



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105340057 B

(45)授权公告日 2018.01.16

(21)申请号 201480024558.1

W·J·瓦尔扎克 L·王

(22)申请日 2014.04.29

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105340057 A

代理人 陈哲锋 项丹

(43)申请公布日 2016.02.17

(51)Int.Cl.

H01L 21/00(2006.01)

(30)优先权数据

B08B 7/00(2006.01)

61/817,532 2013.04.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/035771 2014.04.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/179251 EN 2014.11.06

(73)专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(56)对比文件

US 6230720 B1,2001.05.15,

US 2011/0272625 A1,2011.11.10,

CN 101901743 A,2010.12.01,

CN 1216059 A,1999.05.05,

CN 101946310 A,2011.01.12,

US 2005/0241667 A1,2005.11.03,

US 2004/0000324 A1,2004.01.01,

CN 1638058 A,2005.07.13,

审查员 霍淑利

(72)发明人 D·G·阿尼克斯 中村吉弘

S·文卡塔查拉姆

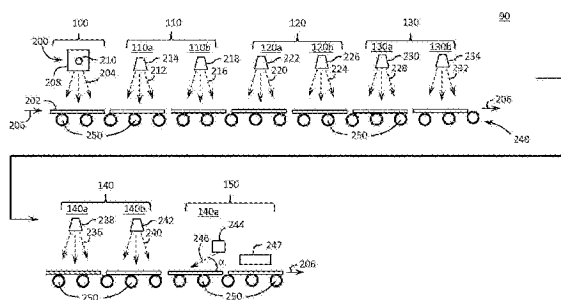
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

清洁玻璃基材的方法

(57)摘要

一种清洁薄玻璃基材的方法,该方法包含当沿着传送方向传送薄玻璃基材时,施加一系列的化学洗涤步骤。此外,可处理玻璃基材表面,来增强玻璃基材的静电放电性质。



1. 一种从玻璃基材表面除去污染物的方法,所述方法包含下述步骤:

使用传送装置沿着传送方向传送所述玻璃基材,其中在传送时对所述玻璃基材的至少一个表面进行表面处理,所述表面处理依次包含:

- a) 将所述玻璃基材的至少一个表面暴露于包含臭氧化的水的液体排放;
- b) 将所述玻璃基材的至少一个表面暴露于第一碱溶液的液体排放,其中,向所述第一碱溶液施加频率20kHz-200kHz的超声能量;
- c) 将所述玻璃基材的至少一个表面暴露于第二碱溶液的液体排放,其中,向所述第二碱溶液施加频率850kHz-1.2MHz的兆声波能量;
- d) 将所述玻璃基材的至少一个表面暴露于第一酸溶液的液体排放,以从所述玻璃基材的至少一个表面除去金属离子,其中所述第一酸溶液包含HCl;和
- e) 干燥所述玻璃基材的至少一个表面。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,还包含在步骤c)之后,将所述玻璃基材暴露于第二酸溶液的液体排放,以增加施加所述第二酸溶液的玻璃基材表面的粗糙度。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述第二酸溶液包含HF。

4. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述第二酸溶液包含氟化氢铵溶液,其摩尔浓度是0.2M-2M。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在增加所述玻璃基材表面的粗糙度之后,所述玻璃基材的平均表面粗糙度Ra是等于或大于0.2nm-0.8nm。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一碱溶液包含 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$,其以体积计的混合物比例为1:1:5-1:2:80。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一碱溶液的温度为40℃-80℃,且将所述玻璃基材暴露于所述第一碱溶液1分钟-30分钟的时间。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一碱溶液的pH大于10。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤e)之后,在至少一个表面的5nm之内,所述玻璃基材包含小于 1.6×10^{12} 个原子/ cm^2 的Na,K,Fe,Cu和Zn。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤e)之后,所述玻璃基材的至少一个表面包含小于0.02个颗粒/ cm^2 ,所述颗粒的有效直径大于0.3微米。

11. 一种从玻璃基材表面除去污染物的方法,所述方法包含下述步骤:

使用传送装置沿着传送方向传送所述玻璃基材,其中在传送时对所述玻璃基材的至少一个表面进行表面处理,所述表面处理依次包含:

- a) 将所述玻璃基材的至少一个表面暴露于包含臭氧化的水的液体排放;
- b) 将所述玻璃基材的至少一个表面暴露于第一碱溶液的液体排放;
- c) 将所述玻璃基材的至少一个表面暴露于第二碱溶液的液体排放;
- d) 将所述玻璃基材的至少一个表面暴露于第一酸溶液的液体排放,以从所述玻璃基材的至少一个表面除去金属离子,其中所述第一酸溶液包含HCl;
- e) 干燥所述玻璃基材的至少一个表面;和

其中,通过将所述玻璃基材暴露于第二酸溶液的液体排放来增加所述玻璃基材的平均表面粗糙度。

12. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,在步骤c)之后,实施将所述玻璃基材暴露

于所述第二酸溶液的液体排放。

13. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,在步骤c)之前,实施将所述玻璃基材暴露于所述第二酸溶液的液体排放。

14. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,所述第二酸溶液包含HF。

15. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,所述第二酸溶液包含氟化氢铵溶液,其摩尔浓度是0.2M-2M。

16. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,在步骤e)之后,在10nm的至少一个表面之内,所述玻璃基材包含小于 1.6×10^{12} 个原子/cm²的Na,K,Fe,Cu和Zn。

17. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,在步骤e)之后,所述玻璃基材的至少一个表面包含小于0.02个颗粒/cm²,所述颗粒的有效直径大于0.3微米。

清洁玻璃基材的方法

[0001] 优先权

[0002] 本申请根据35U.S.C.§119,要求2013年04月30日提交的美国临时申请系列第61/817532号的优先权,本文以该申请的内容为基础并通过参考将其完整地结合于此。

[0003] 背景

[0004] 领域

[0005] 本发明总体涉及清洁玻璃制品,尤其是用于制造高性能显示面板的玻璃基材。

背景技术

[0006] 随着玻璃基材上的薄膜晶体管的线宽变得更薄,日益需要有效地除去亚微米尺寸的颗粒从而使晶体管不受存在的这些污染物的干扰的技术。对于滤色镜工业亦是如此,因为已知污染物不利地影响黑色矩阵粘附和所得的RGB像素完整性。例如,对于滤色镜工业,已知线宽越小,发生黑色矩阵剥离事件的频率越高。现有的工业信息表明对于19微米的黑色矩阵线宽,剥离事件发生的频率是约2.8%,对于27微米的线宽,频率是0.3%。预期这些频率将随着线宽的降低而增加。对于薄膜晶体管,还预期这种趋势将会相同,且除去日益更小的微粒污染物变得更重要。然而,对于亚微米颗粒除去,不像半导体工业存在工业标准那样,显示玻璃工业不存在工业标准。

[0007] 概述

[0008] 目前,平板工业主要利用洗涤剂作为化学清洁试剂,并与一种或多种机械方法例如超声波、兆声波、刷、喷涂等结合来清洁玻璃。洗涤剂的种类可变化并且可包含市售产品如Semiclean KG,Parker 225x等。这些洗涤剂可为碱或酸,并且可包含螯合剂、表面活性剂和其它专有(因此是未知的)组分。因为已知洗涤剂留下残留物,该残留物可干扰黑色矩阵粘附或导致更高浓度的对薄膜晶体管(TFT)装置有害的移动离子,需要改善的清洁溶液,其消除令人不安的残留物问题或者更高的移动离子浓度。此外,现有的清洁过程步骤没有进行优化来除去不同类型的缺陷(有机,粘附的玻璃或金属)或不同的粒度(亚微米,微米或更大)。此外,因为不同的加工步骤可再次引入污染物,能总体在加工时间线的单一位置处例如作为连续步骤的一个序列实施清洁过程,可得到基本上不含主污染物的玻璃基材,该主要污染物包含有机,金属和微粒污染物。

[0009] 本文所述的是一种用于玻璃基材的清洁过程,从而制备原始的表面(有效直径大于约0.3微米尺寸的颗粒的颗粒密度低,金属污染物浓度低和具有改善的静电性能)。该方法是化学驱动的和机械辅助的过程,其使用多种清洁溶液以及大尺寸LCD基材清洁和加工过程。该过程利用一种方法,其中通过向表面施加在线的相继的处理,从玻璃基材表面除去有效直径逐渐更小的颗粒。

[0010] 该过程可施加到任意玻璃组成(铝硅酸盐,钠钙等),任意厚度(例如小于约3mm)和任意尺寸(最高达和包含3.2米×3.6米)。该过程可包含减少或完全除去玻璃基材表面上或表面处(例如在约5nm表面之内)的各种类型的缺陷,例如玻璃颗粒,金属污染物,有机污染物等。使用化学和机械方法的组合,该过程还可除去尺寸为约0.3微米-约200微米的缺陷。

该过程优化玻璃表面化学和玻璃的物理性质例如粗糙度,以确保在下游的工艺中具有优异的性能,包括用于氧化物TFT,LTPS,和有机发光二极管(OLED)的沉积工艺。示例过程顺序可根据下述步骤顺序和参考图1来描述。

[0011] 根据图1所示的过程顺序,在第一预清洁步骤100中,可使用高压液体排放(例如去离子水)来除去设置在玻璃基材表面上的大的和松散的颗粒。如果有机层出现在玻璃基材的一个或两个主表面的至少一部分上,可将臭氧化的水添加到液体排放。或者,可在步骤100中使用水之前和之后,使用洗涤剂,该洗涤剂可与水一起使用或不与水一起使用或者替代水使用。

[0012] 在第二步骤110中,使用第一碱溶液,例如SC1溶液($\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$),除去大的玻璃颗粒(>1微米)和有机污染物。可使用第一碱溶液的超声搅拌来提供机械辅助作用。机械辅助还可通过刷来提供,该刷可单独使用或者与超声搅拌第一碱溶液组合使用。

[0013] 在第三步骤120中,使用通过高压液体排放注射的第二碱溶液例如SC1实施除去亚微米颗粒(例如有效直径为约0.3-约1.0微米的颗粒),其中可任选地通过兆声波(megasonic)搅拌第二碱溶液来辅助除去颗粒。

[0014] 在任选的第四步骤130中,实施为了玻璃基材的更好的静电放电(ESD)特征的表面处理。在该步骤中,将玻璃基材暴露于酸溶液例如包含氢氟酸(HF)的酸溶液的液体排放,以增加施加该酸溶液的玻璃基材表面的粗糙度。

[0015] 在第五步骤140中,使用稀盐酸(HCl)溶液实现除去金属污染物。可任选地向溶液施加兆声波搅拌。

[0016] 在第六步骤150中,使用气体排放刀系统干燥玻璃基材,并调整玻璃基材表面用于检查和封装。如本文所使用,气体排放刀系统指气体排放系统,其中从排放头的狭窄的槽或缝高速排放气体。气体可为例如空气,但可使用任意合适的惰性气体,包括但不限于氮气、氩气、氦气、氖气及其组合。如果因为某种原因不能使用空气,氮气是空气的成本有效的替代。玻璃基材可任选地用ESD离子化仪进行处理,来中和静电。

[0017] 上述的过程顺序可在玻璃基材上提供原始的表面,其随后可进行检查、封装和运输到客户,或者如果在其中可进行额外的加工(如沉积上述的层)的工厂中实施该过程,可将玻璃基材移动到额外的工位用于进一步加工。

[0018] 因此,本文所述的是一种从玻璃基材表面除去污染物的在线方法,所述方法包含下述步骤:使用传送装置沿着传送方向传送玻璃基材,其中在传送时对该玻璃基材的至少一个表面进行表面处理,该表面处理依次包含:a)将该玻璃基材的至少一个表面暴露于包含臭氧化的水的液体排放;b)将该玻璃基材的至少一个表面暴露于第一碱溶液的液体排放;c)将该玻璃基材的至少一个表面暴露于第二碱溶液的液体排放;d)将该玻璃基材的至少一个表面暴露于第一酸溶液的液体排放,以从该玻璃基材的至少一个表面除去金属离子,其中第一酸溶液包含HCl;和e)干燥该玻璃基材的至少一个表面。所述方法还可包含在步骤c)之后但在步骤e)之前,将玻璃基材暴露于第二酸溶液的液体排放。

[0019] 在一些实施方式中,第二酸溶液包含HF。在其它实施方式中,第二酸溶液包含氟化氢铵溶液,其摩尔浓度是约0.2M-约2M。

[0020] 在步骤e)之后,玻璃基材的平均表面粗糙度 R_a 可为等于或大于约0.2nm-约0.8nm。

[0021] 例如,第一碱溶液可包含 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$,其以体积计的混合物比例为约1:1:5-约

1:2:200,和温度为约40℃-约80℃。可将玻璃基材暴露于第一碱溶液约1分钟-约30分钟的时间。第一碱溶液的pH通常大于约10。

[0022] 所述方法还可包含向第一碱溶液施加超声波能量,其频率是约20kHz-约200kHz。

[0023] 所述方法还可包含向第二碱溶液施加兆声波能量,其频率是约850kHz-约1.2MHz。

[0024] 在步骤e)之后,在5nm至少一个表面之内,玻璃基材通常包含小于 1.6×10^{12} 原子/ cm^2 的Na,K,Fe,Cu和Zn。

[0025] 在步骤e)之后,该玻璃基材的至少一个表面通常包含小于0.02个颗粒/ cm^2 ,该颗粒的有效直径大于0.3微米。

[0026] 在另一种实施方式中,一种从玻璃基材表面除去污染物的在线方法,所述方法包含下述步骤:使用传送装置沿着传送方向传送玻璃基材,其中在传送时对该玻璃基材的至少一个表面进行表面处理,该表面处理依次包含:a)将该玻璃基材的至少一个表面暴露于包含臭氧化的水的液体排放;b)将该玻璃基材的至少一个表面暴露于第一碱溶液的液体排放;c)将该玻璃基材的至少一个表面暴露于第二碱溶液的液体排放;d)将该玻璃基材的至少一个表面暴露于第一酸溶液的液体排放,以从该玻璃基材的至少一个表面除去金属离子,其中第一酸溶液包含HCl;e)干燥该玻璃基材的至少一个表面;和其中在步骤e)之前,将玻璃基材暴露于第二酸溶液的液体排放。

[0027] 可在步骤c)之前和之后,实施第二酸溶液的液体排放。

[0028] 第二酸溶液可包含HF,或者,第二酸溶液可包含氟化氢铵溶液,其摩尔浓度为约0.2M-约2M。

[0029] 在步骤e)之后,在10nm至少一个表面之内,玻璃基材通常包含小于 1.6×10^{12} 原子/ cm^2 的Na,K,Fe,Cu和Zn。

[0030] 在步骤e)之后,该玻璃基材的至少一个表面通常包含小于0.02个颗粒/ cm^2 ,该颗粒的有效直径大于0.3微米。

[0031] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述都只是本发明的示例,用来提供理解要求保护的本发明的性质和特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对本发明的进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图举例说明了本发明的各种实施方式,并与描述一起用来解释本发明的原理和操作。

[0032] 附图简要说明

[0033] 图1示意性地显示根据本发明的一种实施方式的清洁玻璃基材产品的过程;

[0034] 图2是图1的过程的示意正视图;

[0035] 图3示意性地显示根据本发明的实施方式的移动液体排放装置来将液体施加到玻璃基材的表面;

[0036] 图4是图表,显示在暴露于水性HCl溶液之后玻璃基材表面处的钠离子和钾离子标准化强度随时间的变化;和

[0037] 图5是一部分传送装置的横截面视图,其用来传送玻璃基材通过图1和2所示的过程。

[0038] 详细描述

[0039] 下面详细参考本发明的示例实施方式,这些实施方式的例子在附图中示出。只要可能,在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部分。

[0040] 一种制造玻璃基材特别是制造适用于制造液晶或其它类型显示器的薄玻璃基材的示例过程可涉及下述步骤: (i) 形成薄玻璃带 (ribbon), (ii) 将薄玻璃带切割成单独的玻璃基材, (iii) 除去非均匀的厚度的区域, 例如“珠 (beads)”, 其可在形成过程中沿着薄玻璃带的边缘形成, (iv) 将玻璃基材整形 (sizing) 到所需尺寸, (v) 剥离可能已经连接到玻璃基材的任何保护膜, 例如为了便于加工的保护膜, (vi) 研磨和抛光玻璃基材的边缘部分, 例如除去非均匀的厚度区域剩余的边缘部分, (vii) 洗涤玻璃基材, (viii) 检查玻璃基材, 和 (ix) 封装。每一个步骤都对玻璃基材上可能发现的污染物的类型、尺寸和性质有影响。虽然在整个制造过程中都采取措施来防止和控制污染, 但正是预期清洁步骤除去玻璃基材在制造时可能累积的全部污染物, 并向玻璃基材提供满足或超过消费者预期的表面质量。因此, 本文描述一种清洁玻璃基材的方法, 其可用于从玻璃基材除去有机和无机污染物。此外, 本文所述的清洁过程可有助于除去玻璃基材的表面层中的不想要的离子, 该离子可能干扰后续地沉积在玻璃基材上的电子组件的操作。这种离子可包含形成一部分玻璃组合物的离子。

[0041] 可受益于本文所述的方法的玻璃基材的厚度可为约100微米-约3mm, 例如约100微米-约1mm, 或约100微米-约500微米。然而, 在一些实施方式中, 玻璃基材的厚度可薄于约100微米, 例如约50微米-约100微米。玻璃基材可为平坦的玻璃板, 其具有基本上平行的主表面。玻璃板的一个主表面的面积可为小于1平方米 (m^2)-约12平方米。然而, 本文所述的方法可特别适用于下述玻璃基材, 其单一表面积 (玻璃基材的长度乘以宽度) 等于或大于4平方米, 例如是约4平方米-约12平方米。应理解, 本文所述的方法不受限于玻璃基材的尺寸。可通过任意合适的用于生产玻璃板的方法来形成玻璃基材, 包括但不限于浮法、上拉法和下拉法和狭缝拉制法, 这些方法是本技术领域所公知的且在这里不再进一步描述。

[0042] 由本文所述的方法得到的玻璃基材可用于任何种类的下游工艺, 但尤其良好地适用于制造电子装置。例如, 由本文所述的方法得到的玻璃基材可用于制造视觉显示面板, 其可用于液晶显示器 (LCD) 或发光二极管 (例如有机发光二极管, OLED) 显示器。这样的视觉显示面板可用于各种电子设备, 包括但不限于移动通信设备 (如手机), 便携式计算机 (如平板电脑、笔记本电脑和手提电脑), 台式电脑, 电视机, 甚至可以覆盖墙的全部或一部分的大尺寸显示器。

[0043] 下面的步骤 (如图1和2所述) 描述根据本发明的清洁玻璃基材的示例过程90。在第一步骤100中, 使用利用移动液体排放装置200的清洁液体, 可除去大颗粒 (尺寸大于约1微米) 和有机污染物。移动液体排放装置200的主要作用是使用通过清洁液体204贴着玻璃基材表面撞击形成的力, 从玻璃基材202的表面除去大玻璃颗粒。图2描述在过程90中沿着传送方向206传送多个玻璃基材202。通常, 这种大玻璃颗粒是之前的切割过程的结果, 其中将大玻璃基材切割成更小的玻璃基材。参考图3, 可通过喷嘴207将力赋予清洁液体喷涂来增加水的流速, 也可将机械摆动作用赋予包含喷嘴的喷嘴杆208。例如, 可通过电机和杠杆、齿轮、传动链等 (未显示) 将机械摆动作用赋予喷嘴杆, 其向喷嘴杆提供往复式角运动, 从而喷嘴杆绕着轴线210旋转。例如, 喷嘴杆208可通过相对于玻璃基材的平面垂直的方向以约 ± 5 度-约 ± 90 度, 约 ± 10 度-约 ± 80 度, 或约 ± 15 度-约 ± 60 度的弧度摆动。在一些实施方式中, 清洁液体204可为水, 例如去离子水。移动液体排放装置200还可将臭氧化的去离子水用作清洁液体204, 这有助于除去有机污染物。臭氧化的去离子水 ($DI O_3$) 的氧化电势较高, 因此

将设置在玻璃基材表面上的有机材料转化成 CO_2 , H_2O 等。如本文所使用, DIO_3 表示包含臭氧的去离子(DI)水(即臭氧化的水), 例如其中在使用之前通过DI水鼓入臭氧。在一些实施方式中, 可将洗涤剂与水(例如DI水或 DIO_3)组合使用, 且可在水之前和之后或与水同时使用。在其它实施方式中, 可使用洗涤剂替代水。

[0044] 再次参考图1和2, 虽然移动液体排放装置200表示通过强力除去大颗粒的机械装置, 但在图1和2中概括称作步骤110的第二步骤中, 于子步骤110a中可使用化学溶液来从玻璃基材表面举起颗粒。根据一些实施方式, 可将玻璃基材暴露于第一碱溶液212, 例如SC1溶液。SC1是高pH(>10) NH_4OH 和 H_2O_2 (氢氧化铵和过氧化氢)在水中的溶液($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$)。可与第一碱溶液一起使用超声搅拌, 来辅助从玻璃基材表面举起颗粒。例如, 可将超声传感器固定到设置在玻璃基材上方或下方的喷嘴214, 其中超声传感器用来在第一碱溶液排出喷嘴时向第一碱溶液引入超声能量(即, 振荡)。用于超声能量的合适的频率可为约20kHz-约200kHz。可使用多于一个喷嘴214来排放第一碱溶液212。

[0045] 通过实施根切(undercutting)作用增强颗粒除去特别是除去粘附的玻璃微粒, 其中施加的化学溶液稍稍蚀刻玻璃表面和颗粒之间的边界。根切作用有助于破坏玻璃基材表面和微粒之间的范德华力, 并将颗粒从玻璃表面举起, 然后需要移动颗粒远离玻璃基材来避免再次沉积(再次污染)。如果第一碱溶液包含SC1, SC1溶液的混合物比例以体积计可为约1:1:5-约1:2:80(例如, 以体积计1份 NH_4OH 比1份 H_2O_2 比5份 H_2O)。例如, 上述范围之内的合适的混合物比例范围包括但不限于1:1:5, 1:2:20, 1:2:40, 和1:2:80, 1:2:200或它们之间的任意范围。因此, 合适的范围可包含约1:1:5-约1:2:40, 约1:1:5-约1:2:40, 和约1:2:20-约1:2:80的范围。例如, 已显示约1:2:40的混合物比例对于颗粒除去是特别有效的。第一碱溶液在玻璃基材表面上的暴露时间可根据粘附的玻璃颗粒的尺寸和数目而变化。典型的暴露时间可为约1分钟-约30分钟。存在过氧化氢还可提供氧化电势, 其可有助于除去有机污染物(通常有效地用于除去轻度污染的有机材料)。第一碱溶液212的温度可为约25℃-约80℃, 例如, 约40℃-约75℃。可将例如刷子(未显示)的机械辅助与第一碱溶液组合使用来洗擦玻璃基材表面。

[0046] 在步骤110的第二子步骤110b中, 可使用作为液体排放物从喷嘴218施加到玻璃基材的合适的淋洗液体216来淋洗玻璃基材, 以确保子步骤110a中从玻璃基材表面举起的颗粒被除去远离玻璃基材表面, 从而防止颗粒再次沉积到玻璃基材表面上。淋洗液体216可为去离子水。

[0047] 还参考图1和2, 在概括称作步骤120的第三步骤中, 除去尺寸小于约1微米的亚微米尺寸的颗粒。为了有效地除去亚微米尺寸的颗粒, 必须减少亚微米尺寸的颗粒和玻璃基材之间的边界层。这通过将玻璃基材表面暴露于来自喷嘴222的第二碱溶液220的液体排放来实现, 如由第一子步骤120a所示。液体排放可任选地与第二碱溶液的兆声波搅拌结合。例如, 合适的第二碱溶液可包含SC1。如果第二碱溶液包含SC1, SC1溶液的混合物比例以体积计可为约1:1:5-约1:2:80(例如, 以体积计1份 NH_4OH 比1份 H_2O_2 比5份 H_2O)。例如, 上述范围之内的合适的混合物比例范围包括但不限于1:1:5, 1:2:20, 1:2:40, 1:2:80, 1:2:200或它们之间的任意范围。因此, 合适的混合物比例范围可包含约1:1:5-约1:2:40, 约1:1:5-约1:2:40, 和约1:2:20-约1:2:80的范围。可通过例如使用结合到喷嘴222的压电晶体阵列传感器(未显示)来提供兆声波搅拌, 其中通过传感器将电能转化成机械能, 并通过传感器-结合的

喷涂喷嘴传输到第二碱溶液220。这种能量作为声波通过第二碱溶液转移到玻璃基材,其频率为约850kHz-约1.2MHz。例如由喷嘴222引导的贴着玻璃基材202的一个或两个表面的液体溶液的幕或浴,来实施第二碱溶液的液体排放。例如,液体排放可在压力下实施。

[0048] 在步骤120的第二子步骤120b中,可将去离子水淋洗224用作来自喷嘴226的液体排放,以除去处理的玻璃基材表面上的任何剩余的痕量第二碱溶液。去离子水淋洗还可有助于从玻璃基材表面除去松散的颗粒。

[0049] 在概括称作步骤130的任选的第四步骤中,玻璃基材表面可进行处理来形成所需的静电放电(ESD)特征。取决于终端用户的要求,可在玻璃基材的一个或两个表面施加处理。在由原始设备制造商(OEM)对玻璃基材进行的下游加工中,例如沉积薄膜晶体管,通常将玻璃基材固定到支撑表面。如果在后续的加工中,玻璃基材和/或支撑表面累积静电电荷,那么沉积的薄膜晶体管的组件之间可出现电气短路,这对于晶体管而言是有害的。积累的静电电荷还可使得难以在不损坏的情况下,从支撑表面移除玻璃基材。对于非常薄的玻璃基材,例如厚度小于1毫米的玻璃基材,静电电荷尤其是个问题,因为从支撑移除薄玻璃基材的难度可导致使薄玻璃基材破碎。纹理化或减少邻近支撑表面的玻璃表面的接触面积,减少了在接触、传送、加工和分离玻璃基材时静电带电事件的发生,同时还额外地通过降低材料之间的摩擦系数和延长耐磨损性来改善客户转移设备寿命。由支撑表面支撑的平板显示器玻璃基材表面上的静电带电还可在相对的表面形成问题,例如通过静电放电介电破坏造成的晶体管门损坏。表面积累的电荷越多,表面电压越高。静电电荷还可吸引污染表面的颗粒,这进而在TFT-LCD制造过程中导致较低产率。

[0050] 为了缓解与ESD相关的困难,可任选地处理由支撑表面支撑的玻璃基材表面以增加玻璃基材的表面粗糙度,由此减少玻璃基材和支撑表面之间的接触以及这些表面的静电带电。如本文所处理的玻璃基材可包含对于2x2微米原子力显微镜(AFM)扫描而言表面粗糙度为约0.2nm,或甚至约0.15nm的侧面,且另一侧面的表面粗糙度为约0.3nm-约1.3nm。例如,使用本文所述的方法可获得大于0.2nm的平均表面粗糙度(Ra),在大多数情况下可实现0.2nm-0.8nm的平均表面粗糙度(Ra)。按照下式计算Ra:

$$[0051] \quad R_a = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_i - \bar{Z}| \right)} \quad (1)$$

[0052] 其中n是进行测量的点的数目,Z是各点的高度, $\bar{Z}$ 是线扫描中在各点收集的平均高度。Ra常常称作“平均”表面粗糙度。

[0053] 为了使表面具有所需的ESD性质,可在任选的子步骤130a中通过喷嘴230施加包含氢氟酸(HF),和/或其它酸的第一酸溶液228。可使用处理溶液处理玻璃板来改变玻璃板的ESD性能。在一些实施方式中,处理溶液可为盐酸(HCl)。HCl的摩尔浓度(M,摩尔/升)可为约0.15M-约0.35M,或甚至约0.2M-约0.3M,例如约0.25M。在一些实施方式中,处理溶液可为硫酸(H₂SO₄)和水的混合物。在一些实施方式中,硫酸:水混合物可为1:4混合物比例,或甚至1:3混合物比例。在其它实施方式中,硫酸和水的混合物可为1:2混合物比例。在一些实施方式中,处理溶液可为稀释的氟化钠(NaF)和磷酸(H₃PO₄)的混合物。一种NaF和H₃PO₄的示例混合物可为0.2摩尔/升NaF和1摩尔/升H₃PO₄的混合物,其可水中以4:5混合物来稀释。又在其它实施方式中,处理溶液可为HCl和氢氟酸(HF)的混合物。在这些实施方式中,HCl的摩尔浓度

可为约0.15M-约0.35M,或甚至约0.2M-约0.3M。可以下述浓度将HF添加到HCl:约 1×10^{-3} M-约1M,或甚至约 2×10^{-3} M-约 1×10^{-4} M。在一些实施方式中,可将 2.5×10^{-3} M的HF添加到HCl。应理解,还可使用其它配方的处理溶液。例如,其它合适的酸包含 HNO_3 ,氟化氢铵,氟化铵,HF: NH_4F ,HF: NH_4HF 混合物,或其它。氟化氢铵(NH_4HF_2)可用来减少在后续步骤中必须从玻璃基材除去的金属离子的量,因为 NH_4HF_2 不包含钠。上述酸可用水例如DI水稀释。可通过例如混合在发生反应之后生成HF的两种化学化合物来实施施加HF。在一些情况下,这两种酸的混合物可包含金属离子。例如,可混合NaF和 H_3PO_4 来形成HF,例如,混合0.35摩尔/升NaF和1摩尔/升 H_3PO_4 。或者,可使用摩尔浓度为约0.2M-约2M的氟化氢铵的水性溶液。

[0054] 使用第一酸溶液的酸处理的效果导致粗糙化施加酸的玻璃基材表面。粗糙化的水平取决于玻璃的组成、化学成分的浓度、暴露时间、温度等,且如有需要,可通过改变上述参数中的任一项例如第一酸溶液的浓度来进行调节。示例性暴露时间可为约1分钟-约60分钟,且第一酸溶液的温度为约25℃-约90℃,例如为约40℃-约65℃。

[0055] 在步骤130的第二子步骤130b中,可在ESD处理之后,施加来自喷嘴234的去离子水淋洗232,以确保不存在残留的酸溶液。此外,去离子水淋洗可除去可能在玻璃基材表面上形成的任何颗粒或沉淀物。在一些实施方式中,步骤130可与步骤120转换,从而在使用第二碱溶液用于亚微米颗粒除去的处理之前,实施用于ESD的表面处理。

[0056] 在第五步骤140中,从玻璃基材的一个或两个表面除去金属污染物。根据第一子步骤140a,可将玻璃基材暴露于包含稀HCl的第二酸溶液236。可使用水性HCl溶液,其混合物比例为约1:20-约1:200(HCl:DI水)。合适的混合物比例的示例可为但不限于约1:20-约1:80,约1:200-约1:80,约1:80-约1:200,约1:80-约1:120或约1:80-约1:140。可使用来自喷嘴238的液体排放实施第二酸处理,并可以如上所述的方式使用兆声波能量搅拌第二酸溶液。例如,可将第二酸溶液喷涂到玻璃基材的一个或两个表面上,以引发与金属污染物例如金属微粒的反应(氧化还原反应)。第二酸溶液的温度可为约25℃-约80℃。

[0057] 在一些实施方式中,SC2溶液($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$)可与稀HCl溶液联用,或取代稀HCl溶液。

[0058] 为了显示将玻璃基材暴露于稀HCl溶液的有效性,在一实施例中,使用Semiclean KG洗涤剂清洁玻璃基材表面(康宁有限公司(Corning Incorporated)莲花(Lotus)玻璃),淋洗并随后干燥(在表面处理之前)。然后通过下述处理基材表面:在65℃的温度下,将表面暴露于以体积计按照比例(HCl:DI水)1:200在DI水中稀释的HCl溶液,保持5分钟(表面处理之后)。表1中的结果描述所示元素的离子的总计数,其单位是原子/ cm^2 ,其中ND表示“不可检测”。通过滴扫描蚀刻电感耦合等离子体质谱仪表征表面。

[0059] 表1

[0060]

元素	表面处理之前	表面处理之后
铝(Al)	3.20E+14	1.1E+13
钙(Ca)	3.50E+13	1.50E+13
铬(Cr)	ND	ND
钴(Co)	1.20E+10	ND
铜(Cu)	4.00E+10	6.00E+10

铁 (Fe)	1.30E+12	3.20E+11
锂 (Li)	ND	ND
镁 (Mg)	1.20E+13	4.50E+12
锰 (Mn)	3.00E+10	ND
钼 (Mo)	ND	ND
镍 (Ni)	ND	ND
钾 (K)	5.70E+12	1.60E+13
钠 (Na)	1.10E+13	3.40E+13
钒 (V)	*	*
锌 (Zn)	2.20E+11	2.00E+11
总浓度	3.80E+14	8.10E+13

[0061] 还使用多种不同条件,在康宁莲花玻璃样品上进行第二个实验,用于5种金属离子-钠、钾、铁、铜和锌的浓度的结果见表2。离子浓度以原子/cm²表示(使用标准技术符号,例如,E+12等于1x10¹²)。所有样品都在稀盐酸(dHCl)的水性溶液中处理。给出了3个样品(S3,S6和S9)的基线(处理之前)数据,如前缀“Ba”所示。侧面的栏表示玻璃基材样品的相反的主表面,分别称为侧面A或侧面B。在环境温度下,于去离子水中将基线样品洗涤4分钟。处理样品的条件见表3。在表3中,混合物比例是以体积计的HCl和DI水的比例,温度是酸溶液的温度,和时间是玻璃基材暴露于酸溶液的时间。如表所示,5种金属离子的最大处理后浓度是15.1x10¹¹原子/cm²(S4,侧面B)。

[0062] 表2

	侧面	Na	K	Fe	CU	Zn
S3-Ba	A	8.3E+12	7.1E+12	1.1E+12	9.8E+09	1.1E+10
	B	8.4E+12	8.7E+12	1.0E+12	<8E+09	1.0E+10
S6-Ba	A	9.4E+12	8.4E+12	1.2E+12	9.4E+09	1.2E+10
	B	9.9E+12	1.0E+13	1.1E+12	<8E+09	9.8E+09
S9-Ba	A	8.7E+12	7.7E+12	1.6E+12	8.4E+09	1.0E+10
	B	9.8E+12	1.0E+13	1.6E+12	<8E+09	3.0E+10
S1	A	6E+11	7.7E+11	5.9E+10	<8E+09	<8E+09
	B	7.4E+11	1.1E+11	1.4E+11	<8E+09	1.1E+10
S2	A	1.1E+12	1.6E+11	7.8E+10	<8E+09	<8E+09
	B	8.3E+11	1.4E+11	5.9E+10	<8E+09	<8E+09
S3	A	1.6E+12	3.6E+11	8.6E+10	<8E+09	<8E+09
	B	1.7E+12	5.3E+11	1.1E+11	<8E+09	<8E+09
S4	A	2.5E+12	9.3E+11	1.3E+11	<8E+09	<8E+09
	B	3.0E+12	1.1E+12	1.5E+11	<8E+09	2.6E+11
S5	A	6.6E+11	9.8E+10	3.9E+10	<8E+09	<8E+09
	B	6.5E+11	1.3E+11	4.7E+10	<8E+09	1.1E+10
S6	A	1.0E+12	2.3E+11	5.6E+10	<8E+09	<8E+09
	B	1.0E+12	2.4E+11	6.3E+10	<8E+09	1.2E+10
S7	A	1.6E+12	2.7E+11	8.8E+10	<8E+09	9.9E+09
	B	1.5E+12	3.5E+11	8.3E+10	<8E+09	1.7E+10
S8	A	1.9E+12	5.1E+11	9.6E+10	<8E+09	9.9E+09
	B	2.2E+12	7.0E+11	1.1E+11	<8E+09	<8E+09

[0063]

[0064] 表3

[0065]

	酸	浓度	温度	时间
S1	dHCl	1:20	65℃	2分钟
S2	dHCl	1:20	65℃	4分钟
S3	dHCl	1:200	40℃	2分钟
S4	dHCl	1:200	40℃	4分钟
S5	dHCl	1:200	65℃	2分钟
S6	dHCl	1:200	65℃	4分钟
S7	dHCl	1:20	40℃	2分钟
S8	dHCl	1:20	40℃	4分钟

[0066] 参考图4,显示了图表,其描述了暴露于不同浓度的水性HCl溶液时,如通过飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)所测量的在玻璃基材表面处几种碱金属离子(钠和钾)物质的标准化强度随时间的变化。显示玻璃基材暴露于浓度为1:200(菱形符号)和1:80(圆圈符号)的HCl:H₂O溶液时的标准化钠强度,并显示玻璃基材暴露于浓度为1:200(正方形符号)和1:80(加号符号)的HCl:H₂O溶液时的标准化钾强度。数据表明对于两种浓度的HCl和两种碱金属,在玻璃基材表面处的碱金属的量快速下降,在仅仅100秒的跨度中强度下降约400%。

[0067] 根据本文所述的实施方式,可将第二酸溶液保持在约50℃-约80℃的温度,和在一些实施方式中保持在约60℃-约70℃的温度。玻璃基材与第二酸溶液的暴露时间可为约0分钟-约10分钟,例如约30秒-约5分钟或约30秒-约10分钟。

[0068] 在步骤140的第二子步骤140b中,可从喷嘴242施加去离子水淋洗240。这个最终淋洗可为高压液体排放的形式,以提供全面淋洗玻璃基材表面和除去任何污染物和/或化学残留物,准备用于如下所述的干燥步骤。

[0069] 在第六步骤150中,通过气体刀装置244干燥玻璃基材表面,其形成气体排放,该气体排放构造成薄的细长的气体246流,其在第一子步骤150a中于玻璃基材202处相对于玻璃基材表面以角度 α 引导,例如约30度-约60度。贴着玻璃基材表面引导的气体驱除从最终淋洗步骤剩余的水。任选地,在步骤150的第二子步骤150b中,可使用ESD离子化仪247处理玻璃基材的一个或两个表面,以中和玻璃基材表面上的任何积累的静态电荷。

[0070] 使用本文所述的方法,对于尺寸等于或大于约0.3微米的颗粒而言,可取得表面颗粒密度小于0.02颗粒每 cm^2 的玻璃基材。此外,使用本文所述的方法,厚度小于10nm的玻璃基材的表面层的金属含量可等于或小于 1×10^{10} 原子/ cm^2 。

[0071] 如上所述和如图2所示,可以“在线”工艺实施如上所述的过程,其中通过传送装置248连续地传送要处理的玻璃基材,且当玻璃沿着传送方向206移动时,以连续的方式实施各种前述步骤。例如,在图2所示的一种实施方式中,传送装置248可包含多个辊250,其沿着传送方向206移动玻璃板。

[0072] 如图5所示,其显示典型辊250的横截面视图,其中传送方向垂直于纸张,辊250可包含弹性接触表面252,其接触玻璃基材202同时最小化接触的玻璃基材表面的污染。例如,接触表面252可包含由合适的橡胶状材料形成的“O形环”。O形环可设置在辊中形成的凹槽

之内,其防止O形环在辊表面移动。这种O形环通常具有圆形横截面形状,因此与玻璃板的表面形成线接触。辊可包含驱动辊和非驱动辊,其中驱动辊连接到动力来源(未显示),其赋予辊旋转运动。由驱动辊呈现的这种转动沿着传送方向206移动玻璃基材。另一方面,非驱动辊自由旋转,并主要用来在玻璃基材由驱动辊沿着传送方向移动时支撑玻璃基材。在本实施方式中,以基本上水平的取向传送玻璃基材。还可使用其它传送方法。例如,可以基本上垂直的取向传送玻璃基材。

[0073] 又在另一种实施方式中,传送设备可包含使玻璃板在缓冲气体例如空气上浮起类型的一个或多个“空气轴承”。可设置这种空气轴承,从而沿着水平取向或者相对于水平平面以一定角度传送玻璃板。但是,使用空气轴承妨碍达到玻璃板的两个侧面,因此限制将上述过程同时应用到玻璃板的两个侧面的能力。还可使用本技术领域所公知的其它形式的传送,包括但不限于开放链条带,其提供达到玻璃基材的两个表面。

[0074] 对本领域的技术人员而言,显而易见可以在不偏离本发明范围的情况下对本发明进行各种修改和变动。因此,本发明人意图是本发明包括本发明的修改和变化,只要这些修改和变化落在所附的权利要求和它们的等同内容的范围内。

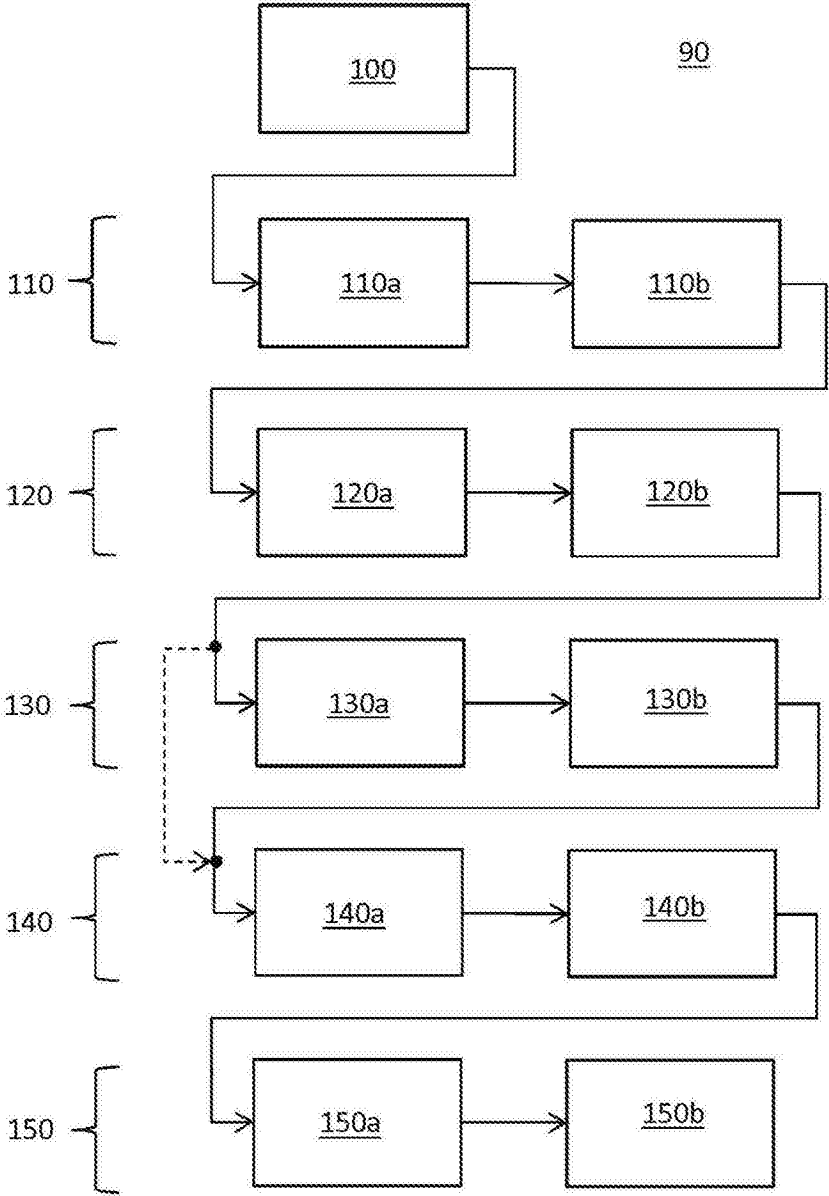


图1

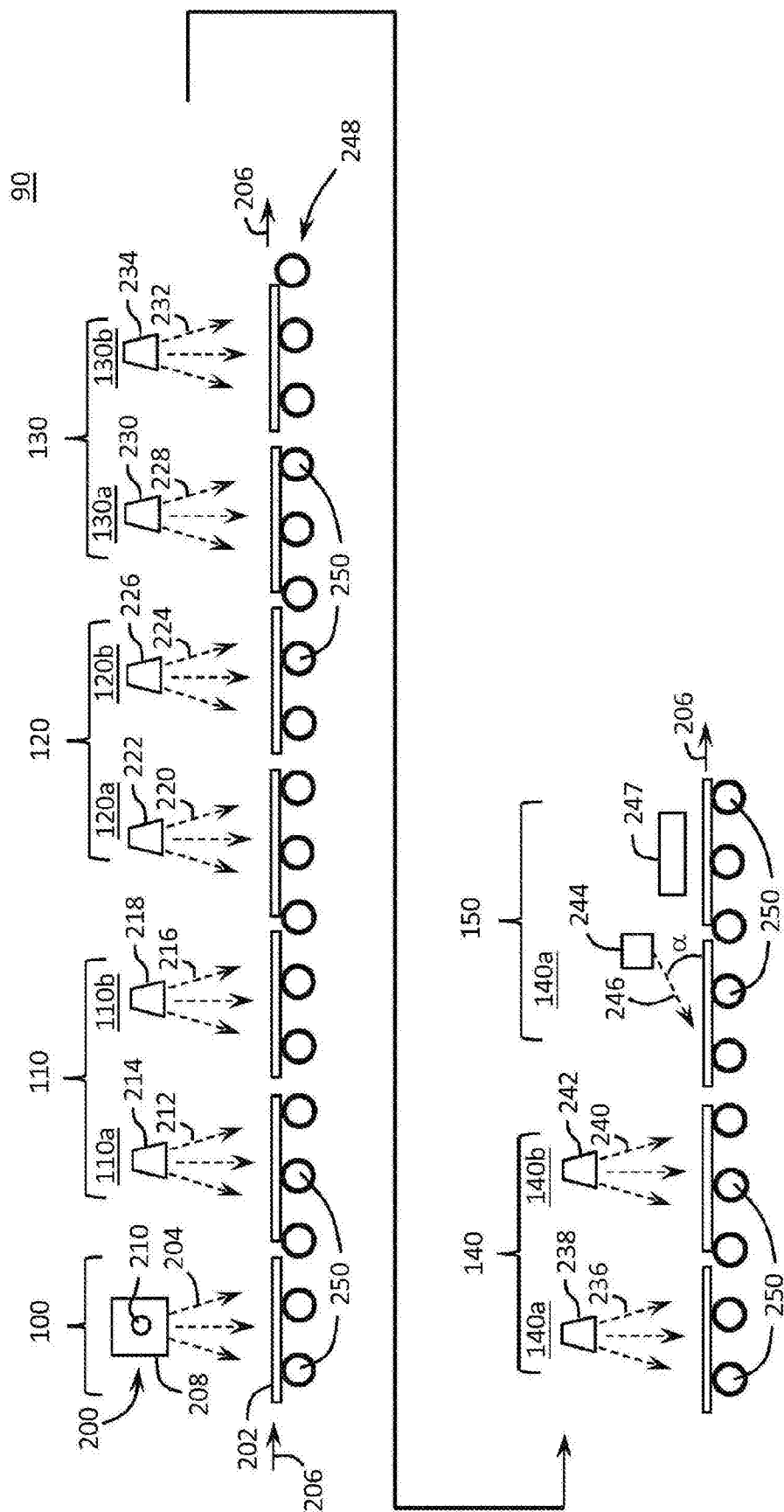


图2

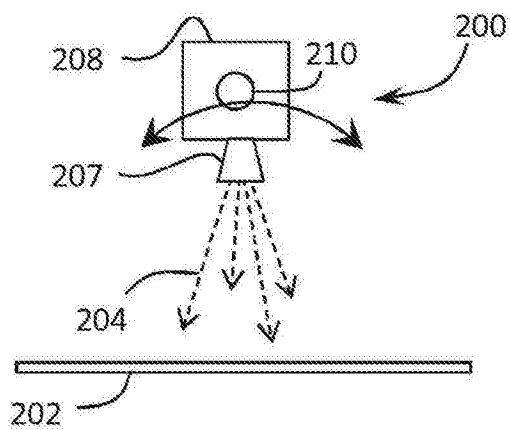


图3

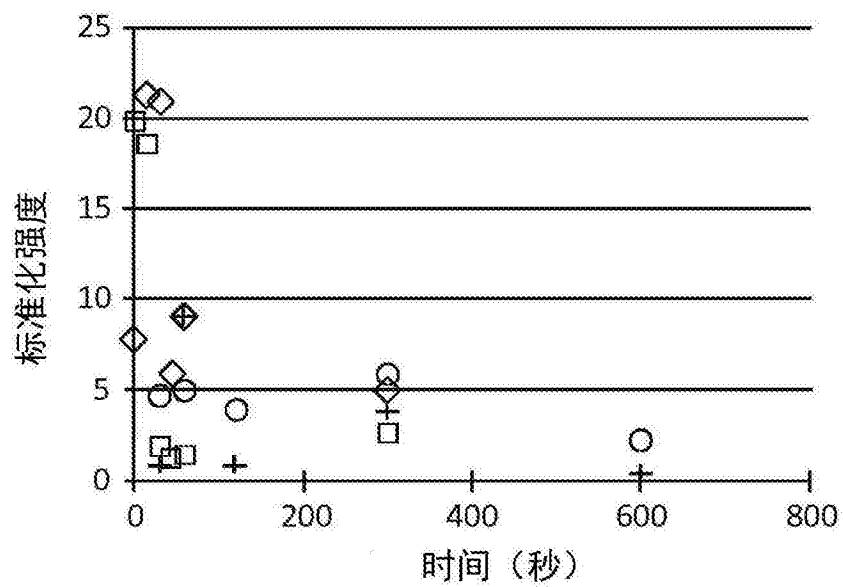


图4

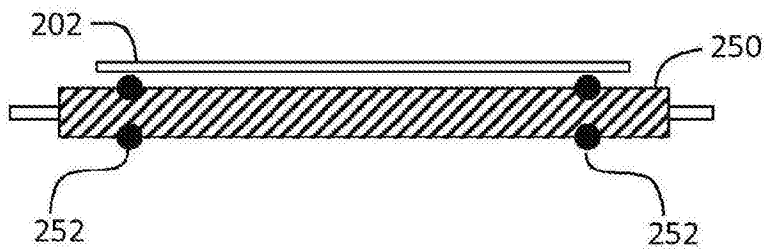


图5