

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6236145号
(P6236145)

(45) 発行日 平成29年11月22日(2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I
C O 3 C 23/00 (2006.01)	C O 3 C 23/00 A
C O 3 C 15/00 (2006.01)	C O 3 C 15/00 B
B O 8 B 3/08 (2006.01)	B O 8 B 3/08 A
B O 8 B 3/02 (2006.01)	B O 8 B 3/02 B
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304 6 4 3 B
請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-511790 (P2016-511790)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成26年4月29日 (2014. 4. 29)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2016-523792 (P2016-523792A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8
(43) 公表日	平成28年8月12日 (2016. 8. 12)		3 1 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/035771		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02014/179251	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成26年11月6日 (2014. 11. 6)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成29年4月21日 (2017. 4. 21)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	61/817, 532		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成25年4月30日 (2013. 4. 30)	(72) 発明者	エニックス, ダーウィン ジーン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8
早期審査対象出願			7 0 ペインテッド ポスト オーヴァー
			ブルック ロード 2 2
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス基板洗浄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ディスプレイ用ガラス基板を洗浄するためのインライン方法において、
 前記ガラス基板を、搬送装置により、搬送方向に沿って搬送する工程、
 を含み、
 前記搬送する工程中に、前記ガラス基板の少なくとも一方の表面が、順次に、
 a) オゾン水を含む液体噴射に前記ガラス基板の前記少なくとも一方の表面をさらす工程、
 b) 第1のアルカリ性溶液の液体噴射に前記ガラス基板の前記少なくとも一方の表面を
 さらす工程であって、20 kHz から 200 kHzの範囲にある周波数において、前記第
 1のアルカリ性溶液に超音波エネルギーが印加される工程、
 c) 第2のアルカリ性溶液の液体噴射に前記ガラス基板の前記少なくとも一方の表面を
 さらす工程、
 d) 前記ガラス基板の前記少なくとも一方の表面から金属イオンを除去するため、第1
 の酸性溶液の液体噴射に前記ガラス基板の前記少なくとも一方の表面をさらす工程、前記
 第1の酸性溶液はHClを含む、
 e) 前記ガラス基板を第2の酸性溶液の液体噴射にさらすことにより、前記ガラス基板
 の平均表面粗さを増大させる工程であって、該ガラス基板を該第2の酸性溶液の液体噴射
 にさらした後の該ガラス基板の前記平均表面粗さRaが、0.2 nm以上で0.8 nmま
での範囲にあるようになす工程、及び

10

20

f) 前記ガラス基板の前記少なくとも一方の表面を乾燥させる工程、を含む、表面処理にかけられる、ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記第 2 の酸性溶液が H F を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 2 の酸性溶液が、0.2 M から 2 M の範囲にあるモル濃度を有する、重フッ化アンモニウム溶液を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 のアルカリ性溶液が、体積で 1 : 1 : 5 から 1 : 2 : 80 の範囲にある混合比を有する、 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ を含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 5】

前記第 1 のアルカリ性溶液が 40 から 80 の範囲の温度にあり、前記ガラス基板が前記第 1 のアルカリ性溶液に 1 分から 30 分 の範囲の時間さらされることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記第 1 のアルカリ性溶液の pH が 10 より高いことを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

20

850 kHz から 1.2 MHz の範囲にある周波数において、前記第 2 のアルカリ性溶液にメガソニックエネルギーを印加する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記ガラス基板が、前記工程 f) 後に、前記少なくとも一方の表面の 5 nm 以内に 1.6×10^{12} 原子/ cm^2 より少ない Na, K, Fe, Cu 及び Zn を含むことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記ガラス基板の前記少なくとも一方の表面が前記工程 f) 後に有する、実効直径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ より大きい粒子が、 0.02 粒子/ cm^2 より少ないことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

本出願は、2013 年 4 月 30 日に出願された米国仮特許出願第 61 / 817532 号の米国特許法第 119 条の下の特許優先権の恩恵を主張する。本明細書は上記仮特許出願の明細書の内容に依存し、上記仮特許出願の明細書の内容はその全体が参照として本明細書に含められる。

【技術分野】

【0002】

40

本発明は全般にはガラス品の、特に高性能ディスプレイパネルの製造に用いられるガラス基板の、洗浄に関する。

【背景技術】

【0003】

ガラス基板上の薄膜トランジスタの線幅が細くなるにつれて、サブミクロン径の粒子を、トランジスタがそのような汚染物によって妨害されないように、除去する技術が益々必要とされている。カラーフィルタ業界についても、汚染物はブラックマトリクス of 接着及び得られる RGB ピクセルの完全性に悪影響を与えることが知られているから、同じことがいえる。例えば、カラーフィルタ業界については線幅が狭くなるほどブラックマトリクス剥がれ事故が一層頻繁に起こることが知られている。現時点での業界情報は、剥がれ事

50

故の頻度が $19\ \mu\text{m}$ のブラックマトリクス線幅に対しては約 2.8% であり、線幅 $27\ \mu\text{m}$ では 0.3% であることを示している。そのような頻度は線幅が縮小するにつれて高まるであろうと推定される。さらに、薄膜トランジスタについてもこの傾向は同じであろうし、次第に小さくなる微粒子汚染物の除去が一層重要になるであろうと考えられる。それにもかかわらず、サブミクロン粒子除去に対する業界標準が、半導体業界にはある一方で、ディスプレイガラス業界にはない。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

現在、フラットパネル業界は化学洗浄剤として主に洗剤を、1つ以上の機械的方法、例えば、超音波、メガソニック（高周波超音波）、ブラシ、スプレー、等と組合せて用いている。洗剤のタイプは様々であり、Semiclean KG, Parker 225x、等のような市販製品を含めることができる。これらの洗剤はアルカリ性または酸性であり、キレート剤、界面活性剤及び独自の（したがって不明の）化合物を含み得る。洗剤はブラックマトリクス接着を妨げ得る残渣を残すかまたは高濃度の、薄膜トランジスタ（TFT）に有害な、可動イオンを生じ得ることが知られているから、煩わしい残渣問題または高い可動イオン濃度を排除する、改善された洗浄溶液が必要とされている。さらに、既存の洗浄プロセス工程は異なる欠陥タイプ（有機、付着したガラスまたは金属）または様々な粒径（サブミクロン、ミクロンないしさらに大きい）の除去に最適化されていない。さらに、様々な処理工程が汚染物を再導入し得るから、例えば連続工程のシーケンスとしての、プロセスタイムラインにおいて全体に一カ所で洗浄プロセスを実施できる能力は、有機、金属及び微粒子の汚染物を含む、主要な汚染物が実質的に無いガラス基板をもたらすことができる。

【0005】

本明細書には、ガラス基板に対する、清純な（実効直径が約 $0.3\ \mu\text{m}$ より大きい粒子に対する粒子密度が低く、金属汚染物レベルが低く、改善された静電気性能を有する）表面が得られるような、洗浄プロセスが開示される。方法は、大寸LCD基板の洗浄及びハンドリングプロセスと組み合わせられた、複数の洗浄溶液を用いる、化学的に推進されて機械的に補助されるプロセスである。プロセスは、表面にインライン順次処理を施すことにより、実効直径が漸次に小さくなる粒子がガラス基板の表面から除去される手法を用いる。

【0006】

プロセスは、いかなる組成のガラス（アルミノケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、等）にも、（例えば、約 3mm より薄い）厚さにも、また寸法（ $3.2\text{m} \times 3.6\text{m}$ を含んで、 $3.2\text{m} \times 3.6\text{m}$ まで）にも、適用することができる。プロセスは、ガラス粒子、金属汚染物、有機汚染物、等のようなガラス基板の表面上または表面に（例えば、表面の約 5nm 以内に）ある様々なタイプの欠陥を低減するかまたは完全に除去する工程を含むことができる。プロセスは、化学的方法と機械的方法の組合せを用いて、約 $0.3\ \mu\text{m}$ から約 $200\ \mu\text{m}$ の範囲にある寸法を有する欠陥を除去することもできる。プロセスは、酸化物TFT, LTPS（低温多結晶シリコン）及び有機発光ダイオード（OLED）のための堆積プロセスを含む、下流のプロセス中の優れた性能を保証するため、ガラス表面の化学的特性及び、粗さのような、物理的特性を最適化する。以下の工程シーケンスにしたがい、図1を参照して、一例のプロセスシーケンスを説明することができる。

【0007】

図1に示されるプロセスシーケンスにしたがえば、第1の予備洗浄工程100において、ガラス基板の表面に付着している大きく緩い粒子を除去するために、高圧液体（例えば、脱イオン水）噴射を用いることができる。ガラス基板の一方またな両方の主表面の少なくとも一部上に有機層が存在していれば、噴射液にオゾン水を添加することができる。あるいは、水の代わりとして、あるいは工程100での水の使用の前または後に、水を含めるかまたは含めずに洗剤を用いることができる。

【 0 0 0 8 】

第2の工程110において、大きな ($> 1 \mu\text{m}$) ガラス粒子及び有機汚染物が第1のアルカリ性溶液、例えばSC1溶液 ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) によって除去される。機械的補助作用を与えるため、第1のアルカリ性溶液の超音波撹拌を用いることができる。機械的補助は、第1のアルカリ性溶液の超音波撹拌とは独立にまたはこれと組み合わせて、ブラシによることもできる。

【 0 0 0 9 】

第3の工程120において、高圧液体噴射として与えられる、SC1のような、第2のアルカリ性溶液により、サブミクロン粒子 (例えば、実効直径が約 $0.3 \mu\text{m}$ から約 $1.0 \mu\text{m}$ の範囲にある粒子) 除去が実施され、粒子除去は、必要に応じて、第2のアルカリ性溶液のメガソニック撹拌によって補助することができる。

10

【 0 0 1 0 】

必要に応じて第4の工程130において、ガラス基板の静電放電 (ESD) 特性を向上させるための表面処理が実施される。この工程において、ガラス基板は酸性溶液、例えばフッ酸 (HF) を含む酸性溶液の液体噴射に、酸性溶液が与えられるガラス基板表面の粗さを大きくするため、さらされる。

【 0 0 1 1 】

第5の工程140において、金属汚染物除去が希塩酸 (HCl) 溶液を用いて達成される。必要に応じて、メガソニック撹拌を溶液に適用することができる。

【 0 0 1 2 】

20

第6の工程150において、ガラス基板はガス噴射ナイフシステムによって乾燥され、ガラス基板の表面は検査及び梱包のために状態調整される。本明細書に用いられるように、ガス噴射ナイフシステムは、ガスが噴射ヘッドの狭いスロットまたはスリットから高速度で噴射される、ガス噴射システムを指す。ガスは、例えば空気とすることができるが、窒素、アルゴン、クリプトン、ヘリウム、ネオン及びこれらの組合せを含むがこれらには限定されない、いずれか適する不活性ガスを用いることができる。何らかの理由のために空気をを用いることができない場合には、窒素がコスト効率の高い代替である。ガラス基板は、必要に応じて、静電荷を中和するため、ESDイオナイザで処理することができる。

【 0 0 1 3 】

上記のプロセスシーケンスはガラス基板に清純な表面を与えることができ、続いて、ガラス基板は検査され、梱包されて顧客に出荷されることができるか、あるいは、上述した層の被着のような、さらなる処理を行い得る施設内でプロセスが実施されていれば、ガラス基板をさらなる処理のための別のステーションに移動させることができる。

30

【 0 0 1 4 】

したがって、ガラス基板を搬送装置によって搬送方向に搬送する工程を含み、搬送中にガラス基板の少なくとも一方の表面が、順次に、a) オゾン水を含む液体噴射にガラス基板の少なくとも一方の表面をさらす工程、b) 第1のアルカリ性溶液の液体噴射にガラス基板の少なくとも一方の表面をさらす工程、c) 第2のアルカリ性溶液の液体噴射にガラス基板の少なくとも一方の表面をさらす工程、d) ガラス基板の少なくとも一方の表面から金属イオンを除去するため、第1の酸性溶液の液体噴射にガラス基板の少なくとも一方の表面をさらす工程、第1の酸性溶液はHClを含む、及びe) ガラス基板の少なくとも一方の表面を乾燥させる工程を含む、ガラス基板の表面から汚染物を除去するインライン方法が本明細書に開示される。方法は、工程c) 後に、ただし工程e) 前に、第2の酸性溶液の液体噴射にガラス基板をさらす工程をさらに含むことができる。

40

【 0 0 1 5 】

いくつかの実施形態において、第2の酸性溶液はHFを含む。別の実施形態において、第2の酸性溶液は、モル濃度が約 0.2 M から約 2 M の範囲にある、重フッ化アンモニウムを含む。

【 0 0 1 6 】

工程e) 後のガラス基板の平均表面粗さ R_a は約 0.2 nm 以上で約 0.8 nm までの範

50

囲にあり得る。

【0017】

第1のアルカリ性溶液は、例えば、混合比が体積で約1:1:5から約1:2:200の範囲にある NH_4OH : H_2O_2 : H_2O を含むことができ、温度は約40から約80の範囲とすることができる。ガラス基板は第1のアルカリ性溶液に、約1分から約30分の時間、さらすことができる。第1のアルカリ性溶液のpHは一般に約10より高い。

【0018】

方法はさらに約20kHzから約200kHzの範囲にある周波数において第1のアルカリ性溶液に超音波エネルギーを印加する工程を含むことができる。

10

【0019】

方法はさらに約850kHzから約1.2MHzの範囲にある周波数において第2のアルカリ性溶液にメガソニックエネルギーを印加する工程を含むことができる。

【0020】

ガラス基板が一般に、工程e)後に、少なくとも1つの表面の5nm以内に有するNa, K, Fe, Cu及びZnは 1.6×10^{12} 原子/cm²より少ない。

【0021】

ガラス基板の少なくとも1つの表面が一般に、工程e)後に、有する実効直径が0.3μmより大きい粒子は0.02粒子/cm²より少ない。

【0022】

20

別の実施形態において、ガラス基板の表面から汚染物を除去するインライン方法は、ガラス基板を搬送装置によって搬送方向に搬送する工程を含み、搬送中にガラス基板の少なくとも一方の表面が、順次に、a)オゾン水を含む液体噴射にガラス基板の少なくとも一方の表面をさらす工程、b)第1のアルカリ性溶液の液体噴射にガラス基板の少なくとも一方の表面をさらす工程、c)第2のアルカリ性溶液の液体噴射にガラス基板の少なくとも一方の表面をさらす工程、d)ガラス基板の少なくとも一方の表面から金属イオンを除去するため、第1の酸性溶液の液体噴射にガラス基板の少なくとも一方の表面をさらす工程、第1の酸性溶液はHClを含む、及びe)ガラス基板の少なくとも一方の表面を乾燥させる工程を含む、表面処理にかけられ、ガラス基板は工程e)前に第2の酸性溶液の液体噴射にさらされる。

30

【0023】

第2の酸性溶液の液体噴射は工程c)の前または後に実施することができる。

【0024】

第2の酸性溶液はHFを含むことができ、あるいは、第2の酸性溶液はモル濃度が約0.2Mから約2Mの範囲にある重フッ化アンモニウムを含むことができる。

【0025】

ガラス基板が一般に、工程e)後に、少なくとも1つの表面の10nm以内に有するNa, K, Fe, Cu及びZnは 1.6×10^{12} 原子/cm²より少ない。

【0026】

ガラス基板の少なくとも1つの表面が一般に、工程e)後に、有する実効直径が0.3μmより大きい粒子は0.02粒子/cm²より少ない。

40

【0027】

上記の全般的説明及び以下の詳細な説明のいずれもが本発明の例示に過ぎず、特許請求されるような本発明の本質及び特質を理解するための概要または枠組みの提供が目的とされていることを理解すべきである。添付図面は本発明のさらに深い理解を提供するために含められ、本明細書に組み入れられて本明細書の一部をなす。図面は本発明の様々な実施形態を示し、記述とともに、本発明の原理及び動作の説明に役立つ。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】図1は本開示の一実施形態にしたがうガラス基板製品を洗浄するためのプロセス

50

の図式表示である。

【図2】図2は図1のプロセスの簡略な立面図である。

【図3】図3は本明細書に説明される一実施形態にしたがうガラス表面に液体をかけるための可動液体噴射装置の略図である。

【図4】図4はHCl水溶液への曝露開始後の時間の関数としてのガラス基板の表面にあるナトリウムイオン及びカリウムイオンの規格化強度を示すグラフである。

【図5】図5は図1及び図2のプロセスにより基板を搬送するために用いられる搬送装置の一部の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

それらの例が添付図面に示される、本開示の実施形態例をここで詳細に参照する。可能であれば必ず、全図面を通して同じ参照数字が同じかまたは同様の要素を指して用いられる。

【0030】

ガラス基板、特に液晶またはその他のタイプのディスプレイの製造に適する薄ガラス基板を製造するためのプロセス例は以下の、(i)薄ガラスリボンを形成する工程、(ii)薄ガラスリボンを個別のガラス基板に切り分ける工程、(iii)形成プロセス中に薄ガラスリボンの縁端に沿って形成されていることがあり得る厚さが不均一な領域、例えば「ビード」を除去する工程、(iv)ガラス基板を所要の寸法に整える工程、(v)ハンドリングの容易さのためのような、ガラス基板に張り付けられていることがあり得るいかなる保護フィルムも剥がす工程、(vi)厚さが不均一な領域を除去する工程で取り残された縁端部分のような、ガラス基板の縁端部分を研削及び研磨する工程、(vii)ガラス基板を洗浄する工程、(viii)ガラス基板を検査する工程、及び(ix)梱包する工程を含むことができる。それぞれの工程は、ガラス基板上に見られ得る汚染物のタイプ、大きさ及び性質に関係する。製造プロセス全体を通して汚染物を防止及び制御するための手段がとられるが、製造プロセス中に蓄積され得るガラス基板上の汚染物の全てを除去する及び顧客の期待を満たすかまたは上回るガラス基板の表面品質を提供すると期待されるのは、洗浄工程である。したがって、ガラス基板から有機及び無機の汚染物のいずれも除去するための、ガラス基板を洗浄する方法が本明細書に開示される。さらに、本明細書に説明される洗浄プロセスは、その後にガラス基板上に載せられる電子コンポーネントの動作を妨害し得る、ガラス基板の表面層内の好ましくないイオンの除去においても有益であり得る。そのようなイオンはガラス組成の一部を形成するイオンを含み得る。

【0031】

本明細書に説明される方法が有利であり得るガラス基板は、約100 μm から約3 mmの範囲にある、例えば、約100 μm から約1 mmまたは約100 μm から約500 μm の範囲にある、厚さを有することができる。しかし、いくつかの実施形態において、ガラス基板の厚さは約100 μm より薄く、例えば、約50 μm から約100 μm の範囲内とすることができる。ガラス基板は、実質的に平行な主表面を有する平ガラス板とすることができる。ガラス板の一方の主表面の面積は1 m^2 より下から約12 m^2 までの範囲にあることができる。しかし、本明細書に説明される方法は、4 m^2 以上、例えば、約4 m^2 から約12 m^2 の範囲にある、一面表面積(ガラス基板の長さ×幅)を有するガラス基板に特に有用であり得る。本明細書に開示される方法がガラス基板の大きさによって制限されないことを理解すべきである。ガラス基板は、フロートプロセス、アップドロー及びダウンドロープロセス、及びスロットドロープロセスを含むがこれらには限定されないガラス板の作製に適するいずれの方法によっても作成することができる。上記のプロセスは技術上周知であり、本明細書でさらに説明されることはない。

【0032】

本明細書に説明される方法で得られるガラス基板はいくつもの下流プロセスに用いることができるが、電子デバイスの製造に用いるに特によく適している。例えば、本明細書に説明される方法で得られるガラス基板は、液晶ディスプレイ(LCD)または発光ダイオ

10

20

30

40

50

ード（例えば、有機発光ダイオードOLED）ディスプレイに用いることができるから、表示装置パネルの製造に用いることができる。そのような表示装置パネルは、モバイル通信デバイス（例えば携帯電話）、携帯型コンピュータ（例えば、タブレット、ノートブックコンピュータ及びラップトップコンピュータ）、デスクトップコンピュータ及びテレビジョンを、さらには壁面の全部または一部を覆い得る大型ディスプレイも、含むがこれらには限定されない、様々な電子デバイスに用いることができる。

【0033】

図1及び2に示される、以下の工程は、本開示にしたがってガラス基板を洗浄するための一例のプロセス90を表す。第1の工程100において、（ $1\mu\text{m}$ より大きな径を有する）大径粒子及び有機汚染物が、可動液体噴射装置200を用い、洗浄液によって除去され得る。可動液体噴射装置200の主な機能はガラス基板の表面に打ち当たる洗浄液204によって発生される力でガラス基板の表面から大径ガラス粒子を除去することである。図2はプロセス90において搬送方向206に搬送されている複数枚のガラス基板202を示す。多くの場合、そのような大径ガラス粒子は前の、大寸ガラス基板が小寸ガラス基板に切り分けられる、切断プロセスの結果である。図3を参照すれば、力は水の流速を高めるノズル207及びノズルを含むノズルバー208に与えられる機械的スイング動作の両者によって洗浄液に与えることができる。機械的スイング動作は、例えば、ノズルバーが軸210の周りで回転するようにノズルバーに往復角運動を与えるモーター及びレバー、ギア、駆動チェーン、等（図示せず）によって、ノズルバーに与えることができる。例えば、ノズルバー208はガラス基板の平面の法線に対して、約 $\pm 5^\circ$ から約 $\pm 90^\circ$ 、約 $\pm 10^\circ$ から約 $\pm 80^\circ$ または約 $\pm 15^\circ$ から約 $\pm 60^\circ$ の弧にかけてスイングすることができる。いくつかの実施形態において、洗浄液は水、例えば脱イオン水とすることができる。可動液体噴射装置200は洗浄液204として、有機汚染物の除去に役立つ、オゾン化脱イオン水を用いることもできる。オゾン化脱イオン水（ DIO_3 ）は酸化能力が高く、よってガラス基板の表面に付着している有機材料は、 CO_2 、 H_2O 、等に変換される。本明細書に用いられるように、 DIO_3 は、例えば、使用前にオゾンが脱イオン（DI）水を通してバブリングされた、オゾンを含む脱イオン水（すなわち、オゾン水）を表す。いくつかの実施形態において、洗剤を水（例えば、DI水または DIO_3 ）と組み合わせる用いることができ、洗剤は、水の前に、水の後に、あるいは水と同時に、用いることができる。別の実施形態において、洗剤を水の代わりにすることができる。

【0034】

図1及び2をまた参照すれば、可動液体噴射装置200は大径粒子を力づくで除去する機械的手段を表すが、図1及び2で全体として工程110と称される第2の工程においては、サブ工程110aで、ガラス基板の表面から粒子を取り除くために化学溶液を用いることができる。いくつかの実施形態にしたがえば、SC1溶液のような、第1のアルカリ性溶液212にガラス基板をさらすことができる。SC1は NH_4OH 及び H_2O_2 （水酸化アンモニウム及び過酸化水素）の高（ >10 ）pHの水溶液（ $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ ）である。ガラス基板の表面からの粒子の除去を補助するため、超音波撹拌を第1のアルカリ性溶液とともに用いることができる。例えば、ガラス基板の上方または下方に配置されたノズル214に超音波トランスデューサを取り付けることができ、超音波トランスデューサは第1のアルカリ性溶液がノズルを出る際に第1のアルカリ性溶液に超音波エネルギー（すなわち、振動）を誘起するために用いられる。超音波エネルギーに適する周波数範囲は約20kHzから約200kHzの範囲にあり得る。第1のアルカリ性溶液212を噴射するために1つより多くのノズル214を用いることができる。

【0035】

粒子除去、特に付着したガラス粒子の除去は、与えられた化学溶液がガラス表面と粒子の間の境界を僅かにエッチングするアンダーカット作用を行うことで強められる。アンダーカット作用はガラス基板表面と粒子の間のファンデルワールス力を断つに役立ち、粒子をガラス表面から浮き上がらせる。その後、再付着（再汚染）を避けるため、粒子をガラス基板から離れさせる必要がある。第1のアルカリ性溶液がSC1を含んでいる場合、S

10

20

30

40

50

C 1 溶液の混合比は体積で約 1 : 1 : 5 から約 1 : 20 : 80 の範囲（例えば、体積で、1 部の NH_4OH 対 1 部の H_2O_2 対 5 部の H_2O ）とすることができる。例えば、上記の範囲内の適する混合比には、限定ではなく、1 : 1 : 5 , 1 : 2 : 20 , 1 : 2 : 40 , 1 : 2 : 80 及び 1 : 2 : 200 またはこれらの間のいずれかの範囲がある。したがって、適する範囲には、約 1 : 1 : 5 と約 1 : 20 : 40 の間、約 1 : 1 : 5 と約 1 : 2 : 40 の間及び約 1 : 2 : 20 と約 1 : 2 : 80 の間の範囲を含めることができる。例えば、約 1 : 2 : 40 の混合比は粒子除去に特に有効であることが示されている。ガラス基板表面の第 1 のアルカリ性溶液への曝露時間は付着粒子の大きさ及び数に応じて変えることができる。一般的な曝露時間は約 1 分から約 30 分の範囲内に入り得る。過酸化水素の存在は有機汚染物の除去に役立ち得る酸化能力を提供することもできる（通常、有機材料による軽い汚染の除去に有効である）。第 1 のアルカリ性溶液 212 の温度は約 25 から約 80 、例えば、約 40 から約 75 の範囲とすることができる。ガラス基板の表面をこすり洗いするため、ブラシ（図示せず）のような、機械的補助を第 1 のアルカリ性溶液と組み合わせて用いることができる。

【0036】

工程 110 の第 2 のサブ工程 110 b において、サブ工程 110 a でガラス基板の表面から浮き上がらされた粒子がガラス基板の表面上への粒子の付着を防止するためにガラス基板の表面から除去されることを保証するため、液体噴射としてノズル 218 からガラス表面に与えられる、適するリンス液 216 でガラス基板をリンスすることができる。リンス液 216 は脱イオン水とすることができる。

【0037】

図 1 及び 2 をまだ参照すれば、全体として工程 120 と表される、第 2 の工程において、大きさが約 $1\ \mu\text{m}$ より小さいサブミクロン径粒子が除去される。サブミクロン径粒子を効率的に除去するためには、サブミクロン径粒子とガラス基板の間の境界層が減じられなければならない。これは、第 1 のサブ工程 120 a で表されるような、ノズル 222 からの第 2 のアルカリ性溶液 220 の液体噴射にガラス基板の表面をさらすことで達成される。液体噴射は、第 2 のアルカリ性溶液のメガソニック攪拌と必要に応じて組み合わされてもよい。例えば、適する第 2 のアルカリ性溶液は SC 1 を含むことができる。第 2 のアルカリ性溶液が SC 1 を含んでいる場合、SC 1 溶液の混合比は体積で約 1 : 1 : 5 から約 1 : 20 : 80 の範囲（例えば、体積で、1 部の NH_4OH 対 1 部の H_2O_2 対 5 部の H_2O ）とすることができる。例えば、上記の範囲内の適する混合比には、限定ではなく、1 : 1 : 5 , 1 : 2 : 20 , 1 : 2 : 40 , 1 : 2 : 80 及び 1 : 2 : 200 またはこれらの間のいずれかの範囲がある。したがって、適する範囲には、約 1 : 1 : 5 から約 1 : 20 : 40 、約 1 : 1 : 5 から約 1 : 2 : 40 及び約 1 : 2 : 20 から約 1 : 2 : 80 の範囲を含めることができる。例えば、ノズル 222 に結合された圧電結晶アレイトランスデューサ（図示せず）を用いることで、電気エネルギーがトランスデューサによって機械エネルギーに変換され、トランスデューサが結合されたスプレーノズルによって第 2 のアルカリ性溶液 220 に伝えられる、メガソニック攪拌を適用することができる。このエネルギーは、第 2 のアルカリ性溶液を介してガラス基板に、周波数が約 850 kHz から約 1.2 MHz の範囲にある、音響波として伝わる。第 2 のアルカリ性溶液の液体噴射は、例えば、ノズル 222 によってガラス基板 202 の一方または両方に表面に向けられる第 2 のアルカリ性溶液のカーテンまたはシャワーによって実施することができる。液体噴射は、例えば、圧力の下で実施することができる。

【0038】

工程 120 の第 2 のサブ工程 120 b において、処理されたガラス基板表面上に残留するいかなる極微量の第 2 のアルカリ性溶液も除去するため、脱イオン水リンス 224 をノズル 226 からの液体噴射として用いることができる。脱イオン水リンスはガラス基板表面からの解放粒子の除去にも有益であり得る。

【0039】

全体として工程 130 と表される、必要に応じる第 4 の工程において、ガラス基板の表

10

20

30

40

50

面は所望の静電放電（ESD）特性が得られるように処理することができる。処理は、エンドユーザの要求に応じて、ガラス基板の一方または両方の表面に施すことができる。相手先商標製造会社（OEM）による薄膜トランジスタの搭載のようなガラス基板の下流処理中、ガラス基板は通常、支持面に保持されるであろう。ガラス基板及び／または支持面が以降の処理中に静電荷を蓄積すると、搭載された薄膜トランジスタのコンポーネント間に、トランジスタに有害な電氣的短絡がおり得る。蓄積静電荷は損傷させずに支持面からガラス基板を取り外すことも困難にする。静電荷は非常に薄いガラス基板、例えば厚さが1 mmより薄いガラス基板に対し、支持面からの薄いガラス基板の取外しの困難さが薄いガラス基板の破壊を生じさせ得るから、特に問題である。支持面に隣接するであろうガラス表面のテクスチャリングまたは接触面積の低減は、接触、搬送、ハンドリング及びガラス基板の分離中の静電荷電事故を減じ、さらに、材料間の摩擦係数を低め、耐摩耗性を大きくすることで顧客の搬送機器寿命を向上させる。支持面で支持されるフラットパネルディスプレイガラス基板の表面の静電荷電は裏面上で、静電放電誘電破壊によるトランジスタゲート損傷のような問題もおこす。表面に蓄積する電荷が多くなるほど、表面電圧が高くなる。静電荷は、表面を汚染し、続いてTFT-LCD製造プロセス中の歩留低下を生じさせる、粒子も引き付けることができる。

10

【0040】

ESDにともなう困難を軽減するため、支持面で支持されるであろうガラス基板の表面は、必要に応じて、ガラス基板の表面粗さを大きくし、よってガラス基板と支持面の間の接触及びこれらの面の静電荷電を小さくするために処理することができる。本開示で処理されるようなガラス基板は、 $2 \times 2 \mu\text{m}$ の原子間力顕微鏡（AFM）スキャンに対して、約0.2 nm、さらには約0.15 nmの表面粗さを有する面及び約0.3 nmから約1.3 nmの表面粗さを有する別の面を有し得る。例えば、本明細書に説明される方法を用いて、0.2 nmより大きい平均表面粗さ（Ra）が達成可能であり、多くの場合、0.2 nmと0.8 nmの間のRaが達成され得る。Raは、

20

【0041】

【数1】

$$R_a = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_i - \bar{Z}|}$$

30

【0042】

として計算される。ここで、nは測定がなされる点の数、Zはそれぞれの点における高さ、 \bar{Z} はラインスキャンにおいてそれぞれの点で集められた高さの平均値である。Raは「平均」表面粗さと呼ばれることが多い。

【0043】

所望のESD特性を有する表面を作製するため、必要に応じるサブ工程130a中に、フッ酸（HF）またはその他の酸を含む第1の酸性溶液228を、ノズル230を通して与えることができる。ガラス板は、ガラス板のESD性能を改変するために、処理溶液で処理することができる。いくつかの実施形態において、処理溶液は塩酸（HCl）とすることができる。HClのモル濃度（M：モル/リットル）は、約0.15 Mから約0.35 M、さらには約0.2 Mから約0.3 M、例えば約0.25 Mとすることができる。いくつかの実施形態において、処理溶液は硫酸（ H_2SO_4 ）と水の混合液とすることができる。いくつかの実施形態において、硫酸と水の混合液の混合比は、1：4、さらには1：3とすることができる。別の実施形態において、硫酸と水の混合液の混合比は1：2とすることができる。いくつかの実施形態において、処理溶液はフッ化ナトリウム（NaF）とリン酸（ H_3PO_4 ）の希釈混合液とすることができる。一例のNaFと H_3PO_4 の混合液は0.2 モル/リットルのNaFと1 モル/リットルの H_3PO_4 の混合液とすることができ、これを水で4：5の混合液に希釈することができる。また別の実施形態において

40

50

、処理溶液はHClとフッ酸(HF)の混合液とすることができる。これらの実施の形態において、HClのモル濃度は約0.15Mから約0.35M、さらには約0.2Mから約0.3Mとすることができる。約 1×10^{-3} Mから約1M、さらには約 2×10^{-3} Mから約 1×10^{-4} Mの濃度でHFをHClに加えることができる。いくつかの実施形態において、 2.5×10^{-3} MのHFをHClに加えることができる。処理溶液の他の配合が可能であり得ることを理解すべきである。例えば別の適する酸には、 HNO_3 、重フッ化アンモニウム、フッ化アンモニウム、 $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{HF}:\text{NH}_4\text{HF}$ 混合液またはその他がある。重フッ化アンモニウム(NH_4HF_2)はナトリウムを含んでいないから、後の工程でガラス基板から除去されなければならない金属イオンの量を低減するために NH_4HF_2 を用いることができる。上記の酸は水、例えば脱イオン水で希釈することができる。HFの適用は、例えば、反応するとHFを発生する2つの化合物を混合することで行うことができる。いくつかの場合、そのような2つの酸の混合液は金属イオンを含むことがあり得る。例えば、HFを形成するため、NaFと H_3PO_4 を、例えば0.35モル/リットルのNaFと1モル/リットルの H_3PO_4 のように、混合することができる。あるいは、約0.2Mから約2Mのモル濃度を有する重フッ化アンモニウムの水溶液を用いることができる。

【0044】

第1の酸性溶液による酸処理の効果は、酸処理が施されたガラス基板表面の粗化をもたらす。粗化のレベルは、ガラスの組成、化学成分の濃度、曝露時間、温度、等に依存し、必要に応じて、第1の酸性溶液の濃度のような、上記のパラメータのいずれかを変えることで調節することができる。曝露時間の例は、約25 から約90 、例えば、約40 から約65 の範囲にある第1の酸性溶液の温度の下で、約1分から約60分の範囲とすることができる。

【0045】

工程130の第2のサブ工程130bにおいて、ESD処理後、酸性溶液の残りがいないことを保証するため、脱イオン水リンス232をノズル234から与えることができる。さらに、脱イオン水リンスはガラス基板の表面上に形成されていることがあるいかなる粒子または析出物も除去することができる。いくつかの実施形態において、サブミクロン粒子除去のための第2のアルカリ性溶液による処理の前にESDのための表面処理が実施されるように、工程130を工程120と入れ換えることができる。

【0046】

第5の工程140において、ガラス基板の一方または両方の表面から金属汚染物が除去される。第1のサブ工程140aにしたがえば、希HClを含む第2の酸性溶液236にガラス基板をさらすことができる。約1:20から約1:200(HCl:DI水)の混合比を有するHCl水溶液を用いることができる。適する混合比は、限定ではなく、約1:20から約1:80、約1:80から約1:200、約1:80から約1:120または約1:80から約1:140とすることができる。第2の酸性溶液処理はノズル238からの液体噴射によって実施することができ、第2の酸性溶液は先述したような態様でメガソニックエネルギーにより攪拌することができる。第2の酸性溶液は、例えば、金属粒子のような、いずれかの金属汚染物との反応(酸化還元反応)を開始するため、ガラス基板の一方または両方の表面にスプレーすることができる。第2の酸性溶液の温度は約25 から約80 の範囲とすることができる。

【0047】

いくつかの実施形態において、希HCl溶液とともに、または希HCl溶液の代わりとして、SC2溶液(HCl:H₂O₂:H₂O)を用いることができる。

【0048】

希HCl溶液へのガラス基板の曝露の有効性を示すために、一実施形態において、ガラス基板(コーニング社(Corning Incorporated)のLotusガラス)の表面をSemiClean KG洗剤で洗浄して、リンスし、次いで乾燥させた(表面処理前)。続いて、基板表面を、比(HCl:DI水)が体積で1:200の、DI水で希釈したHClの溶

10

20

30

40

50

液に、65 の温度で5分間さらした（表面処理後）。表1の結果は、示された元素のイオンについての総カウントを原子/cm²単位で表し、NDは「不検出」を示す。表面はドロップスキャンエッチング誘導結合プラズマ質量分光法によって特性評価した。

【0049】

【表1】

表 1

元素	表面処理前	表面処理後
アルミニウム (Al)	3.20E+14	1.1E+13
カルシウム (Ca)	3.50E+13	1.50E+13
クロム (Cr)	ND	ND
コバルト (Co)	1.20E+10	ND
銅 (Cu)	4.00E+10	6.00E+10
鉄 (Fe)	1.30E+12	3.20E+11
リチウム (Li)	ND	ND
マグネシウム (Mg)	1.20E+13	4.50E+12
マンガン (Mn)	3.00E+10	ND
モリブデン (Mo)	ND	ND
ニッケル (Ni)	ND	ND
カリウム (K)	5.70E+12	1.60E+13
ナトリウム (Na)	1.10E+13	3.40E+13
バナジウム (V)	*	*
亜鉛 (Zn)	2.20E+11	2.00E+11
総濃度	3.80E+14	8.10E+13

【0050】

コーニングLotusガラスの試料について、多くの異なる条件を用いて第2の実験も行った。5つの金属 - ナトリウム、カリウム、鉄、銅及び亜鉛 - のイオンの濃度についての結果を表2に示す。イオン濃度は（例えば、E+12が 1×10^{12} に等しい、標準の工学的表記の）原子/cm²で示される。全ての試料は希塩酸（希HCl）の水溶液内で処理した。ベースライン（処理前）データが、添字「Ba」で示されるように、3つの試料（S3、S6及びS9）について与えられている。面につての列は、面Aまたは面Bと表されているような、ガラス基板試料の表裏をなす主表面を示す。ベースライン試料はDI水において室温で4分間洗っている。処理した試料についての条件が表3に与えられる。表3において、混合比は体積でのDI水に対するHClの比であり、温度は酸性溶液の温度であり、時間はガラス基板が酸性溶液にさらされた時間である。示されるように、5つの金属イオンの最大処理後濃度は 15.1×10^{11} 原子/cm²である（S4、面B）。

【0051】

【表 2】

表 2

	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

【 0 0 5 2 】

【表 3】

表 3

	酸	混合比	温度	時間
S1	希 HCl	1:20	65°C	2 分
S2	希 HCl	1:20	65°C	4 分
S3	希 HCl	1:200	40°C	2 分
S4	希 HCl	1:200	40°C	4 分
S5	希 HCl	1:200	65°C	2 分
S6	希 HCl	1:200	65°C	4 分
S7	希 HCl	1:20	40°C	2 分
S8	希 HCl	1:20	40°C	4 分

【 0 0 5 3 】

図 4 を参照すれば、飛行時間 - 二次イオン質量分光法 (TOF-SIMS) で測定されるような、ガラス基板の表面におけるいくつかのアルカリ金属イオン種 (ナトリウム及びカリウム) の規格化強度を、異なる濃度の HCl 水溶液にさらしたときの時間の関数として示すグラフが示されている。データは、ガラス基板が 1 : 200 の濃度 () 及び 1 : 80 の濃度 () の HCl : H₂O 溶液にさらされたときの規格化ナトリウム強度及びガラス基板が 1 : 200 の濃度 () 及び 1 : 80 の濃度 (+) の HCl : H₂O 溶液にさらされたときの規格化カリウム強度について示されている。データは、ガラス基板の表面にあるアルカリ金属の量がいずれの HCl 濃度についても、いずれのアルカリ金属につい

10

20

30

40

50

ても、急速に減少し、僅か 100 秒の間に強度がほぼ 400 % 低下することを示す。

【0054】

本明細書に開示される実施形態にしたがえば、第2の酸性溶液は約50 から約80 の範囲、いくつかの実施形態においては約60 から約70 の範囲の温度に維持することができる。第2の酸性溶液へのガラス基板の曝露時間は約0分から約10分の範囲、例えば、約30秒から約5分の範囲または約30秒から約10分の範囲とすることができる。

【0055】

工程140の第2のサブ工程140bにおいて、脱イオン水リンス240をノズル242から与えることができる。この最終リンスは、次に説明される乾燥工程への準備として、ガラス基板表面の完全なリンスを提供し、いかなる汚染物及び/または化学薬品残りも除去するため、高圧液体噴射の形態にあることができる。

【0056】

第6の工程150において、ガラス基板202の表面が、第1のサブ工程150aで、ガラス基板の表面に対して、例えば約30°から約60°の角度をなしてガラス基板に向けられる、狭幅で細長いガス流246として構成された、ガス噴射を生じるガスナイフ装置244によって乾燥される。ガラス基板の表面に当てられたガスは最終リンス工程後に残っているいかなる水も追い払う。必要に応じ、工程150の第2のサブ工程150bにおいて、ガラス基板の表面上のいかなる蓄積静電荷も中和するため、ESDイオナイザ247でガラス基板の一方または両方の表面を処理することができる。

【0057】

本明細書に説明される方法を用いれば、粒径が約0.3 μm以上の粒子について表面粒子密度が0.02粒子/cm²より低いガラス基板を達成することができる。さらに、本明細書に説明される方法を用いれば、ガラス基板の、厚さが10nmより薄い表面層の金属含有量は1×10¹⁰原子/cm²以下になり得る。

【0058】

先に説明され、図2に示されるように、上述したプロセスは、処理されるべきガラス基板が搬送装置248によって連続的に搬送され、ガラスが搬送方向206に進むにつれて様々な前述の工程が順次態様で実施される「インライン」プロセスにおいて、実行される。例えば、図2に示される一実施形態において、搬送装置248は、搬送方向206に沿ってガラス板を移動させる、複数のローラー250を備えることができる。

【0059】

代表的なローラー250の断面図、搬送方向は紙面に垂直である、を示す図5に示されるように、ローラー250は、ガラス基板202に接触するがガラス基板の接触面の損傷を最小限に抑える、弾力的接触面252を有することができる。例えば、接触面252は適するゴム様材料で形成された「リング」を含むことができる。リングはローラーに形成された、ローラーの表面上でのリングの移動を防止する、溝内に配置することができる。そのようなリングは一般に円形の断面を有し、したがってガラス基板の表面と線接触をなす。ローラーは駆動ローラー及び非駆動ローラーのいずれも含むことができ、駆動ローラーはローラーに回転運動を与える動力源(図示せず)に結合される。駆動ローラーによって示されるそのような回転は、搬送方向206に沿ってガラス基板を移動させる。他方で、非駆動ローラーは自由に回転し、主として、ガラス基板が駆動ローラーにより搬送方向に沿って移動されている間、ガラス基板を支持するためにはたらく。本実施形態において、ガラス基板は概ね水平方向に搬送されるであろう。他の搬送方法を用いることもできる。例えば、ガラス基板は実質的に垂直方向に搬送され得る。

【0060】

また別の実施形態において、搬送装置は1つ以上の、空気のような、気体のクッション上にガラス板を浮かせるタイプの「空気ベアリング」を備えることができる。そのような空気ベアリングは、ガラス板が水平方向に、または水平面に対してある角度で、搬送されるように配置することができる。しかし、空気ベアリングの使用はガラス板の両面へのア

10

20

30

40

50

クセスを妨げ、よってガラス板の両面に前述の工程を同時に適用できる能力を制限する。ガラス基板の両面へのアクセスを提供する、スタッドなしリンクベルトを含むがこれには限定されない、技術上既知であるような他の搬送形態を用いることもできる。

【 0 0 6 1 】

本発明の範囲を逸脱することなく本発明に様々な改変及び変形がなされ得ることが当業者には明らかであろう。したがって、本発明の改変及び変形が添付される特許請求項及びそれらの等価形態の範囲内に入れば、本発明はそのような改変及び変形を包含するとされる。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 2 】

9 0	洗浄プロセス	
2 0 0	可動液体噴射装置	
2 0 2	ガラス基板	
2 0 4	洗浄液	
2 0 7 , 2 1 4 , 2 1 8 , 2 2 2 , 2 2 6 , 2 3 0 , 2 3 4 , 2 3 8 , 2 4 2	ノズル	10
2 0 8	ノズルバー	
2 1 0	軸	
2 1 2 , 2 2 0	アルカリ性溶液	
2 1 6 , 2 2 4 , 2 3 2 , 2 4 0	リンス液	20
2 2 8 , 2 3 6	酸性溶液	
2 4 4	ガスナイフ装置	
2 4 6	ガス流	
2 4 7	E S D イオナイザ	
2 4 8	搬送装置	
2 5 0	ローラー	
2 5 2	接触面	

【 図 1 】

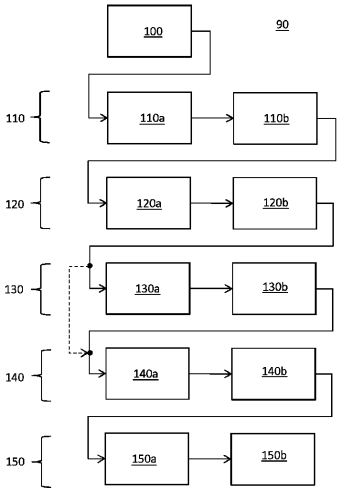


FIG. 1

【 図 2 】

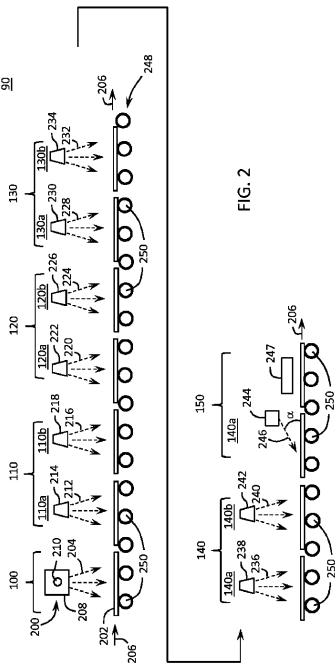


FIG. 2

【 図 3 】

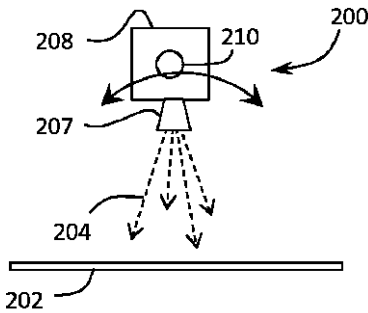


FIG. 3

【 図 5 】

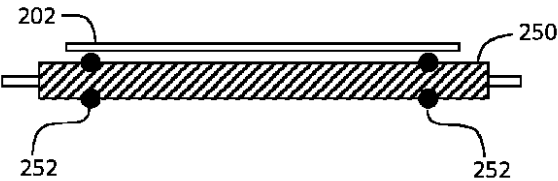
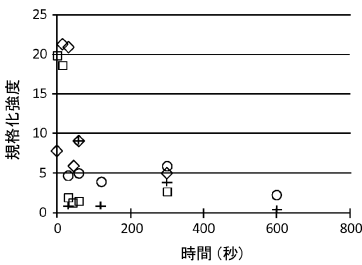


FIG. 5

【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z

(72)発明者 中村, 好寛

日本国 4 3 8 - 0 0 2 6 静岡県磐田市西貝塚 3 5 1 1 - 1 3

(72)発明者 ヴェンカタチャラム, シヴァ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト ウッズ エッジ ドライ
ヴ 1 3 6

(72)発明者 ワルチャク, ワンダ ジャニナ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 1 4 ビッグ フラッツ カウンティ ライン ドライ
ヴ 2 7 3 0

(72)発明者 ワン, リーミン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト コンホクトン ロード
3 5 4 5

審査官 飯濱 翔太郎

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 0 0 1 9 2 4 (W O , A 1)

特開 2 0 0 5 - 0 2 8 3 2 7 (J P , A)

米国特許第 0 6 2 3 0 7 2 0 (U S , B 1)

国際公開第 2 0 1 1 / 1 2 5 9 0 2 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 2 / 1 3 3 3 7 4 (W O , A 1)

特開 2 0 1 2 - 0 7 9 3 6 3 (J P , A)

特表 2 0 1 1 - 5 1 5 8 7 2 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 2 3 3 0 6 3 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 1 3 7 6 7 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 3 C 1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0

G 1 1 B 5 / 8 4 - 5 / 8 5 8

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4