



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0002911
(43) 공개일자 2016년01월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 23/00 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 23/0075 (2013.01)
H01L 21/02046 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7032495
- (22) 출원일자(국제) 2014년04월29일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년11월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/035771
- (87) 국제공개번호 WO 2014/179251
국제공개일자 2014년11월06일
- (30) 우선권주장
61/817,532 2013년04월30일 미국(US)
- (71) 출원인
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
- (72) 발명자
에닉스, 다원 젠
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 테이비스 로드 2152
나카무라, 요시히로
일본, 시주오카 4380026, 이와타-시, 시주오카,
니시카이득카 3511-13
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
청운특허법인

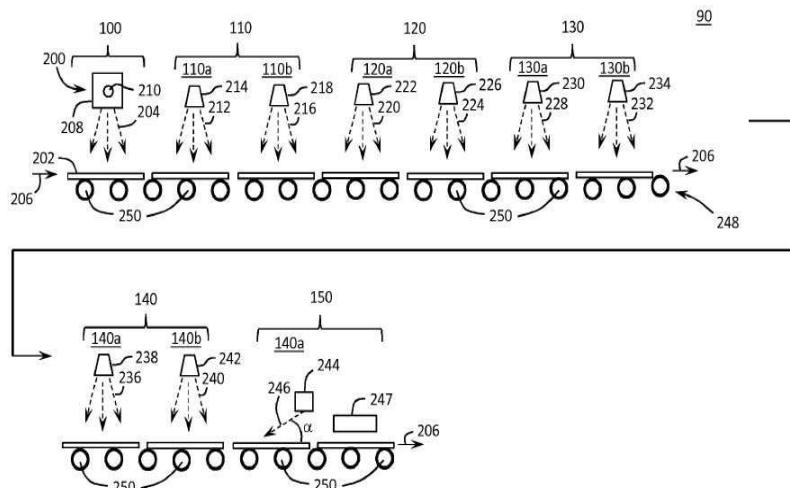
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 유리 기판의 세정방법

(57) 요약

박형 유리 기판을 세정하는 방법은 상기 박형 유리 기판이 운반 방향으로 운반됨에 따라 순차적인 화학 세척 단계를 적용하는 단계를 포함한다. 나아가, 상기 유리 기판의 표면은 상기 유리 기판의 정전 방전 성질을 향상시키기 위하여 처리될 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 21/02052 (2013.01)

(72) 발명자

벤카타칼람, 시바

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 우즈 애지 드
라이브 136

왈크잭, 원더 제니나

미국, 뉴욕 14814, 빅 플래츠, 카운티 라인 드라이
브 2730

왕, 리밍

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 콘혹톤 로드
3545

명세서

청구범위

청구항 1

유리 기판을 운반 방향을 따라 운반 소자로 운반하는 단계를 포함하며, 상기 운반 시 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면에서 다음을 순서대로 포함하는 표면 처리가 수행되는 유리 기판의 표면에서 오염물을 제거하는 인라인 방법:

- a) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 오존화된 물을 포함하는 액체 배출물에 노출시키는 단계;
- b) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제1베이스 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계;
- c) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제2베이스 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계;
- d) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제1산성 용액의 액체 배출물에 노출시켜 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면으로부터 금속 이온을 제거하는 단계, 여기서 상기 제1산성 용액은 HCl을 포함함; 및
- e) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 건조시키는 단계.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

- c) 단계 이후에, 상기 유리 기판을 제2산성 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계를 더욱 포함하는 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 제2산성 용액은 HF를 포함하는 방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 제2산성 용액은 약 0.2 M 내지 약 2 M의 범위의 물 농도를 갖는 암모늄 비플루오라이드 용액을 포함하는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

- e) 단계 이후 상기 유리 기판의 평균 표면 조도 Ra는 약 0.2 nm 이상 내지 약 0.8 nm의 범위인 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제1베이스 용액은 부피비로 약 1:1:5 내지 약 1:2:80 범위의 혼합비를 갖는 NH₄OH:H₂O₂:H₂O를 포함하는 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제1베이스 용액은 약 40°C 내지 약 80°C 범위의 온도에 있고, 상기 유리 기판은 약 1분 내지 약 30분의 범위의 시간동안 상기 제1베이스 용액에 노출되는 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제1베이스 용액의 pH가 약 10을 초과하는 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 제1베이스 용액에 약 20 kHz 내지 약 200 kHz 범위의 주파수에서 초음파 에너지를 적용하는 단계를 더욱 포함하는 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 제2베이스 용액에 약 850 kHz 내지 약 1.2 MHz 범위의 주파수에서 메가소닉 에너지를 적용하는 단계를 더욱 포함하는 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 유리 기판은 e) 단계 이후 상기 적어도 하나의 표면의 5 nm 내에서 1.6×10^{12} 원자/cm² 미만의 Na, K, Fe, Cu 및 Zn을 포함하는 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면은 e) 단계 이후 0.3 마이크론을 초과하는 유효 직경을 갖는 0.02 입자/cm² 미만을 포함하는 방법.

청구항 13

유리 기판을 운반 방향을 따라 운반 소자로 운반하는 단계를 포함하며, 상기 운반 시 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면에서 다음을 순서대로 포함하는 표면 처리가 수행되는 유리 기판의 표면에서 오염물을 제거하는 인라인 방법:

- a) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 오존화된 물을 포함하는 액체 배출물에 노출시키는 단계;
- b) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제1베이스 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계;
- c) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제2베이스 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계;
- d) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제1산성 용액의 액체 배출물에 노출시켜 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면으로부터 금속 이온을 제거하는 단계, 여기서 상기 제1산성 용액은 HCl을 포함함; 및
- e) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 건조시키는 단계, 여기서, 상기 유리 기판은 제2산성 용액의 액체 배출물에 노출됨.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 유리 기판을 제2산성 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계는 c) 단계 이후에 수행되는 방법.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 유리 기판을 상기 제2산성 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계는 c) 단계 이전에 수행되는 방법.

청구항 16

청구항 13에 있어서,

상기 제2산성 용액은 HF를 포함하는 방법.

청구항 17

청구항 13에 있어서,

상기 제2산성 용액은 약 0.2 M 내지 약 2 M의 범위로 물 농도를 갖는 암모늄 비플루오라이드 용액을 포함하는 방법.

청구항 18

청구항 1에 있어서,

상기 유리 기판은 e) 단계 이후에 적어도 하나의 표면의 10 nm 내에서 1.6×10^{12} 미만/cm²의 Na, K, Fe, Cu 및 Zn 을 포함하는 방법.

청구항 19

청구항 1에 있어서,

상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면은 e) 단계 이후에 0.3 마이크론을 초과하는 유효 직경을 갖는 0.02 입자/cm² 미만을 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

우선권

본 출원은 35 U.S.C. § 119 하에 2013년 4월 30일자로 출원된 미국 가출원번호 제61/717532호의 우선권을 주장하며, 이러한 가출원 특허의 전체 내용은 참조로서 본원에 포함된다.

기술분야

본 발명은 일반적으로 유리 제품, 특히 고 성능 디스플레이 패널의 제조에 사용되는 유리 기판의 세정에 관한 것이다.

배경 기술

유리 기판 상의 박막 트렌지스터의 라인 폭이 더 얇아짐에 따라, 오염물의 존재에 의해 트렌지스터가 방해받지 않도록 서브마이크론 크기의 입자를 효율적으로 제거하는 기술에 대한 요구가 증대되어 왔다. 오염물이 블랙 매트릭스 접착 및 결과물인 RGB 픽셀의 온전함에 악영향을 미친다는 것이 알려짐에 따라 컬러 필터 산업에 대해서도 동일한 요구가 있다. 예를 들어, 컬러 필터 산업에서, 블랙 매트릭스 필링 발생이 좀 더 좁은 라인 폭에서 좀 더 빈번하게 일어난다는 점이 알려져 있다.

현재 산업 정보는 필링 발생의 빈도는 19 μm 블랙 매트릭스 라인 폭에 대해 약 2.8% 및 27 μm 라인 폭에 대해 0.3%이다. 이러한 빈도는 라인 폭이 감소함에 따라 증가될 것으로 예상된다. 박막 트렌지스터에서, 이러한 경향은 동일할 것이며, 더욱 작은 입자 오염물의 제거가 좀 더 중요해질 것으로 추가 예상된다. 그럼에도, 반도체 산업에서 존재하는 것과 달리, 디스플레이 유리 산업에서 서브마이크론 입자를 제거하기 위한 어떠한 산업 표준도 존재하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

현재, 평판 산업은 유리를 세정하기 위하여 하나 이상의 기계적 방법, 예를 들어, 초음파, 메가소닉, 브러쉬, 스프레이와 결합된 화학적 세정제로서 주로 세제를 사용한다. 상기 세제의 형태는 변하며, Semiclean KG, Parker 225x, 또는 그 유사품과 같은 상업 제품을 포함할 수 있다. 이러한 세제들은 염 또는 산일 수 있으며,

킬레이터, 계면활성제 및 기타 등록 상표가 붙은(비공지된) 성분을 포함할 수 있다. 세제가 블랙 매트릭스 접착으로 방해하거나 또는 박막 트랜지스터(TFT) 소자에 악영향을 미치는 유동성 이온의 높은 농도로 귀결될 수 있는 잔여물들을 뒤에 남긴다는 것이 알려져 있으므로, 방해하는 잔여물 문제 또는 높은 유동성 이온 농도를 제거하는 개선된 세정 용액이 필요하다. 나아가, 기존의 세정 공정 단계들은 상이한 결점 형태(유기질, 유리에 고착된 또는 금속성의) 또는 다양한 입경(서브마이크론, 마이크론 또는 더 큰)을 제거하는데 최적화되어 있지 않다. 나아가, 다양한 공정 단계들은 오염물을 다시 도입하므로, 공정 시작표, 예를 들어, 연속적인 단계들의 순서로서 단일 위치에서 일반적으로 세정 공정을 수행하기 위한 능력이 유기질, 금속성 및 입자성 오염물을 포함하는 주된 오염물을 실질적으로 함유하지 않는 유리 기판을 초래할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본래 표면(약 0.3 마이크론 크기를 초과하는 유효 직경, 낮은 수준의 금속성 오염물 및 개선된 정전기 성능을 갖는 입자용 낮은 입자 비중)이 생산되도록 유리 기판을 세정하는 공정이 개시된다. 상기 방법은 대형 LCD 기판 세정 및 취급 공정과 결합된 다중 세정 용액을 이용한 화학 유래의 그리고 기계적으로 지원되는 공정이다. 상기 공정은 상기 표면에 대하여 인-라인의 순차적인 처리를 적용함으로써 상기 유리 기판의 표면으로부터 점진적으로 더 작은 유효 직경의 입자가 제거되는 접근법을 이용한다.

[0009] 상기 공정은 모든 유리 조성물(알루미노실리케이트, 소다 라임, 등), 두께(예를 들어 약 3mm 미만) 및 크기(최대 그리고 3.2 미터 × 3.6 미터를 포함하는)에 적용될 수 있다. 상기 공정은 유리 입자, 금속성 오염물, 유기질 오염물 등과 같은 유리 기판의 표면 또는 그 위의(예를 들어, 상기 표면의 약 5 nm 내에서) 다양한 형태의 결함을 감소시키거나 또는 완전히 제거하는 것을 포함할 수 있다. 화학 및 기계적 방법의 조합을 이용하여 약 0.3 μm 내지 약 200 μm 범위의 크기를 갖는 결함을 제거할 수 있다. 상기 공정은 산화 TFT, LTPS, 및 유기 발광 다이오드(OLEDs)용 증착 공정을 포함하는 다운스트림 공정 시 우수한 성능을 확보하기 위하여 조도와 같은 유리의 물리적 성질 및 유리 표면 화학을 최적화한다. 도 1에 참조된 다음의 단계들의 순서에 따라 예시적인 공정 순서를 설명할 수 있다.

[0010] 도 1에 도시된 공정 순서에 따르면, 제1예비-세정 단계(100)에서, 고압 액체 배출물(예를 들어, 탈염수)이 상기 유리 기판의 표면 상에 배치된 크고 성긴 입자들을 제거하는데 사용될 수 있다. 상기 유리 기판 중 양쪽 주면 또는 하나의 주면의 적어도 일부 상에 유기층이 존재하는 경우, 오존화된 물이 상기 액체 배출물에 첨가될 수 있다. 대안적으로, 단계(100)에서 세제가 물의 대체물로서 물과 함께 또는 물 없이 사용되거나 또는 물의 이용 전 또는 이후에 사용될 수 있다.

[0011] 제2단계(110)에서, 큰 유리 입자(>1 μm) 및 유기질 오염물이 제1베이스 용액, 예를 들어, SC1 용액 ($\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$)으로 제거된다. 제1베이스 용액의 초음파 교반(ultrasonic agitation)이 기계적 지원 작용을 제공하는데 사용될 수 있다. 상기 기계적 지원은 또한 브러시를 통해서 독립적으로 또는 제1베이스 용액의 초음파 교반과 조합으로 중 어느 하나일 수 있다.

[0012] 제3단계(120)에서, 서브마이크론 입자 제거(예를 들어, 약 0.3 내지 약 1.0 μm 범위의 유효 직경을 갖는 입자)는 고압 액체 배출물로서 관리되는 SC1과 같은 제2베이스 용액으로 수행되며, 여기서, 입자 제거는 제2베이스 용액의 메가소닉 교반에 의해 선택적으로 지원될 수 있다.

[0013] 제4단계(130)에서, 상기 유리 기판의 보다 나은 정전 방전(ESD) 특성을 위한 표면 처리가 수행된다. 상기 단계에서, 상기 산성 용액이 적용되는 유리 기판 표면의 조도를 증가시키기 위하여, 상기 유리 기판은 산성 용액, 예를 들어, 불화수소산(HF)를 포함하는 산성 용액의 액체 배출물에 노출된다.

[0014] 제5단계(140)에서, 희석된 염산(HCl) 용액을 이용하여 금속성 오염물 제거가 달성된다. 메가소닉 교반에 선택적으로 상기 용액에 적용될 수 있다.

[0015] 제6단계(150)에서, 상기 유리 기판은 기체 방전 나이프 시스템으로 전조되고 상기 유리 기판의 표면은 검사 및 패키징을 위하여 조절된다. 여기서 사용되는 바에 따라, 기체 방전 나이프 시스템은 기체가 고속으로 방전 헤드 내의 좁은 슬롯 또는 슬릿으로부터 방전되는 기체 방전 시스템을 나타낸다. 상기 기체는 예를 들어, 공기일 수 있으나, 질소, 아르곤, 크립톤, 헬륨, 네온 및 이들의 조합을 포함하여 제한 없이, 모든 적합한 불활성 기체가 사용될 수 있다. 공기가 어떠한 이유로 사용될 수 없는 경우, 질소가 공기를 대체하여 비용적으로 효율적이다. 상기 유리 기판은 정전하를 상쇄시키기 위하여 ESD 이온화 장치로 선택적으로 처리될 수 있다.

[0016] 상술한 공정 순서는 차례로 검사되고, 패키징되고 고객에게 전달될 유리 기판 상의 본래 표면을 제공할 수 있거나

나, 또는 상기 공정이 전술한 층의 증착과 같은 추가적인 공정이 발생될 시설 내에서 수행되는 경우, 상기 유리 기판은 추가적인 공정을 위하여 추가적인 스테이션으로 이동될 수 있다.

[0017] 따라서, 유리 기판을 운반 방향을 따라 운반 소자로 운반하는 단계를 포함하며, 상기 운반 시 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면에서 다음을 순서대로 포함하는 표면 처리가 수행되는 유리 기판의 표면에서 오염물을 제거하는 인-라인 방법이 개시된다: a) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 오존화된 물을 포함하는 액체 배출물에 노출시키는 단계; b) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제1베이스 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계; c) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제2베이스 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계; d) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제1산성 용액의 액체 배출물에 노출시켜 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면으로부터 금속 이온을 제거하는 단계, 여기서 상기 제1산성 용액은 HCl을 포함함; 및 e) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 건조시키는 단계. 상기 방법은 단계 c) 이후, 단계 e) 이전에 상기 유리 기판을 제2산성 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

[0018] 일부 구현예에서, 제2산성 용액은 HF를 포함한다. 다른 구현예에서, 제2산성 용액은 약 0.2 M 내지 약 2 M의 범위의 물 농도를 갖는 암모늄 비플루오라이드 용액을 포함한다.

[0019] e) 단계 이후 상기 유리 기판의 평균 표면 조도 Ra는 약 0.2 nm 내지 약 0.8 nm 이상의 범위일 수 있다.

[0020] 제1베이스 용액은 예를 들어, 부피비로 약 1:1:5 내지 약 1:2:200 범위의 혼합비를 갖는 NH₄OH:H₂O₂:H₂O를 포함할 수 있고, 약 40°C 내지 약 80°C 범위의 온도에 있을 수 있다. 상기 유리 기판은 약 1분 내지 약 30분의 범위의 시간동안 상기 제1베이스 용액에 노출될 수 있다. 상기 제1베이스 용액의 pH는 통상적으로 약 10을 초과한다.

[0021] 상기 방법은 상기 제1베이스 용액에 약 20 kHz 내지 약 200 kHz 범위의 주파수에서 초음파 에너지를 적용하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

[0022] 상기 방법은 상기 제2베이스 용액에 약 850 kHz 내지 약 1.2 MHz 범위의 주파수에서 메가소닉 에너지를 적용하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

[0023] 상기 유리 기판은 통상적으로 e) 단계 이후 상기 적어도 하나의 표면의 5 nm 이내에서 1.6×10^{12} 원자/cm² 미만의 Na, K, Fe, Cu 및 Zn을 포함한다.

[0024] e) 단계 이후 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면은 0.3 마이크론을 초과하는 유효 직경을 갖는 0.02 입자/cm² 미만을 포함

[0025] e) 단계 이후 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면은 통상적으로 0.3 마이크론을 초과하는 유효 직경을 갖는 0.02 입자/cm² 미만을 포함한다.

[0026] 또 다른 구현예에서, 유리 기판을 운반 방향을 따라 운반 소자로 운반하는 단계를 포함하며, 상기 운반 시 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면에서 다음을 순서대로 포함하는 표면 처리가 수행되는 유리 기판의 표면에서 오염물을 제거하는 인-라인 방법이 개시된다: a) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 오존화된 물을 포함하는 액체 배출물에 노출시키는 단계; b) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제1베이스 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계; c) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제2베이스 용액의 액체 배출물에 노출시키는 단계; d) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 제1산성 용액의 액체 배출물에 노출시켜 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면으로부터 금속 이온을 제거하는 단계, 여기서 상기 제1산성 용액은 HCl을 포함함; 및 e) 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면을 건조시키는 단계, 여기서, 유리 기판은 e) 단계 이전에 상기 제2산성 용액의 액체 배출물에 노출됨.

[0027] 상기 제2산성 용액의 액체 배출물은 단계 c) 이전 또는 이후에 수행될 수 있다.

[0028] 상기 제2산성 용액은 HF를 포함하거나, 또는 대안적으로, 약 0.2 M 내지 약 2 M의 범위로 물 농도를 갖는 암모늄 비플루오라이드 용액을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 유리 기판은 e) 단계 이후에 적어도 하나의 표면의 10 nm 내에서 1.6×10^{12} 미만/cm²의 Na, K, Fe, Cu 및 Zn을 통상적으로 포함한다.

[0030] 상기 유리 기판의 적어도 하나의 표면은 e) 단계 이후에 0.3 마이크론을 초과하는 유효 직경을 갖는 0.02 입자/cm² 미만을 통상적으로 포함한다.

[0031] 상기 일반적인 설명과 아래 상세한 설명 모두는 단지 예시적인 것이며, 청구범위의 특성과 특질의 전반적인 이해나 또는 개괄적인 이해를 돋기 위한 것임을 알 수 있을 것이다. 첨부한 도면은 이해를 더욱 돋기 위해 포함되어 있고, 본 명세서의 일부를 이룬다. 도면은 하나 이상의 구현예를 나타내고 있고, 상세한 설명과 함께 다양한 구현예의 원리 및 작동을 설명하기 위해 사용된다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 기재의 일 구현예에 따른 유리 기판 제품을 세정하기 위한 공정을 개략적으로 나타낸 다이어그램이며;

도 2는 도 1의 공정을 입면식으로 개략적으로 나타낸 도면이며;

도 3은 본 기재의 일 구현예에 따른 유리 기판의 표면에 액체를 적용하기 위한 이동 액체 배출물 소자를 개략적으로 나타낸 도면이고;

도 4는 수성 HCl 용액에 노출 후 동안 시간의 함수로서 유리 기판의 표면에서 나트륨 및 칼륨 이온의 표준화된 세기를 도시한 그래프이고; 그리고

도 5는 도 1 및 2의 공정을 통해서 유리 기판을 운반하는데 사용되는 운반 소자의 일부를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 첨부된 도면에서 설명되는 실시예인 본 기재의 상세한 설명에서 참조가 이루어질 것이다. 가능하다면, 동일한 참조부호는 동일하거나 유사한 부품을 지시하도록 도면에서 사용된다.

[0034] 액정 또는 다른 형태의 디스플레이의 제조에 적합한 특정 박형 유리 기판을 제조하기 위한 예시적인 공정은 다음의 단계들을 포함할 수 있다: (i) 유리의 박형 리본을 형성하는 단계; (ii) 상기 유리의 박형 리본을 개별적인 유리 기판으로 절단하는 단계; (iii) 형성 공정 동안 상기 박형 유리 리본의 에지를 따라서 전개될 수 있는 비-균일 두께의 영역, 예를 들어, "비드(beads)"를 제거하는 단계; 상기 유리 기판을 요구되는 치수로 크기를 바꾸는 단계; (v) 취급의 용이성을 위하여와 같이, 상기 유리 기판에 부착된 모든 보호 필름을 박리하는 단계; (vi) 비-균일 두께 영역의 제거에서 잔류하는 에지 부분과 같은, 유리 기판의 에지 부분을 그라인딩하고 폴리싱하는 단계; (vii) 상기 유리 기판을 세척하는 단계; (viii) 상기 유리 기판을 검사하는 단계; 및 패키징하는 단계. 각 단계들은 상기 유리 기판 상에서 발견될 수 있는 오염물의 형태, 크기 및 성질에 관련된다. 상기 공정 전체를 통해서 오염물을 방지하고 제거하기 위한 측정이 취해지나, 고객의 예상을 충족시키거나 또는 뛰어넘는 유리 기판에 대한 표면 성질을 제공하고 그리고 제조 공정 중 축적될 수 있는 유리 기판의 오염물의 모든 오염물의 제거가 기대되는 것은 세정 단계이다. 따라서, 유리 기판의 세정 방법은 유리 기판으로부터의 유기질 및 무기질 오염물 모두를 제거하는데 사용될 수 있는 것이 개시된다. 나아가, 여기에 기술된 세정 공정은 상기 유리 기판 상에 연이어서 증착된 전자 부품의 작동을 방해할 수 있는 유리 기판의 표면 충내의 원치않는 이온들을 제거하는데 유익할 수 있다. 이러한 이온은 유리 조성물의 일부를 형성하는 이온을 포함할 수 있다.

[0035] 본 방법에 유익할 수 있는 유리 기판은 약 100 μm 내지 약 3 mm 의 범위, 예를 들어, 약 100 μm 내지 약 1 mm , 또는 약 100 μm 내지 약 500 μm 의 범위의 두께를 갖는다. 그러나, 일부 구현예에서, 상기 유리 기판의 두께는 약 100 μm 보다 얇을 수 있고, 예를 들어, 약 50 μm 내지 약 100 μm 의 범위일 수 있다. 상기 유리 기판은 실질적으로 평행한 주 표면을 갖는 평평한 유리 시트일 수 있다. 상기 유리 시트의 하나의 주 표면 영역은 1 m^2 내지 약 12 m^2 미만의 범위일 수 있다. 그러나, 여기에 기술된 방법은 특히 4 m^2 이상, 예를 들어, 약 4 m^2 내지 약 12 m^2 의 범위의 단일 표면 영역(유리 기판의 폭 \times 길이)을 갖는 유리 기판에 특히 유용할 수 있다. 여기에 기술된 방법은 상기 유리 기판의 크기에 한정되지 않음을 이해하여야 한다. 상기 유리 기판은 플로우트 공정, 업-드로우 및 다운-드로우 공정 및 슬롯 드로우 공정을 포함하여 제한 없이 유리의 시트 제조에 적합한 모든 방법에 의해 형성될 수 있고, 이들 공정들은 당업계에 잘 알려져 있으며, 여기서는 추가로 기술되지 않을 것이다.

[0036] 여기에 기술된 방법으로부터 귀결된 유리 기판은 모든 수의 다운스트림 공정에 사용될 수 있으나, 특히 전자 소자의 제조에 사용하는데 특히 잘 맞는다. 예를 들어, 여기에 기술된 방법으로부터 귀결된 유리 기판은 액정 디스플레이(LCD) 또는 발광 다이오드(예를 들어, 유기 발광 다이오드, OLED) 디스플레이에 사용될 수 있는 바와 같은 영상 디스플레이 패널의 제조에 사용될 수 있다. 이러한 영상 디스플레이 패널은 통신 장치(예를 들어, 휴대폰), 휴대용 컴퓨터(예를 들어, 테블릿, 노트북 컴퓨터 및 랩톱 컴퓨터), 탁상용 컴퓨터, 텔레비전, 및 벽

의 전체 또는 일부를 커버할 수 있는 대형 디스플레이를 포함하여 제한 없이 다양한 전자 소자에 사용될 수 있다.

[0037] 도 1 및 2에 도시된 다음의 단계들은 본 기재에 따른 유리 기판을 세정하기 위한 예시적인 공정(90)을 기술한다. 제1단계(100)에서, 큰 입자(약 1 μ m을 초과하는 크기를 가짐) 및 유기질 오염물은 이동 액체 배출물 소자(200)를 이용하여 세정 액체로 제거될 수 있다. 이동 액체 배출물 소자(200)의 주요 기능은 상기 유리 기판의 표면에 맞서 세정 용액(204) 충돌에 의해 발생된 힘으로 상기 유리 기판(202)의 표면에서 큰 유리 입자를 제거하는 것이다. 도 2는 공정(90)에서 운반 방향(206)으로 운반되는 복수의 유리 기판(202)을 도시한다. 종종, 이러한 큰 유리 입자는 이전 절단 공정의 결과이며, 여기서 큰 유리는 좀 더 작은 유리로 절단된다. 도 3을 참조하면, 상기 힘은 노즐을 포함하는 노즐 바(208)에 전달된 기계적 스윙 작용 및 물의 유속을 증가시키는 노즐(207) 모두에 의해 상기 세정 액체 스프레이에 전달될 수 있다. 상기 기계적 스윙 작용은 상기 노즐 바, 예를 들어, 노즐 바가 축(210)에 대해 회전하도록 상기 노즐 바에 왕복 각 운동을 제공하는 모토 및 레버, 기어, 드라이브 체인, 등(도시되지 않음)에 전달될 수 있다. 예를 들어, 노즐 바(208)는 상기 유리 기판의 평면에 직각에 대해서 약 ± 5 도 내지 약 ± 90 도, 약 ± 10 도 내지 약 ± 80 도, 또는 약 ± 15 도 내지 약 ± 80 도의 원호를 통해서 스윙할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 세정 액체(204)는 물, 예를 들어, 탈염수일 수 있다. 상기 이동 액체 배출물 소자(200)는 또한 유기 오염물 제거를 돋는 상기 세정 액체(204)와 같은 오존화된 탈염수를 사용할 수 있다. 오존화된 탈염수(DIO₃)의 산화 전위는 높아, 상기 유리 기판의 표면 상에 배치된 유기질 물질이 CO₂, H₂O, 등으로 전환된다. 여기서 사용되는 바에 따라, DIO₃은 오존(즉, 오존화된 물)을 포함하는 탈염(DI)수를 나타내며, 예를 들어, 여기서 오존은 사용 전에 상기 탈염수를 통해서 거품이 인다. 일부 구현예에서, 세제가 물(예를 들어, 탈염수 또는 DIO₃)과의 조합으로 사용될 수 있으며, 물 이전에, 물 이후에 또는 물과 동시에 중 어느 하나로 사용될 수 있다. 다른 구현예에서, 세제는 물을 대체할 수 있다.

[0038] 도 1 및 2를 참조하면, 도 1 및 2의 단계(110)로서 일반적으로 기술되는 제2단계에서 이동 액체 배출물 소자(200)가 완력으로 큰 입자를 제거하는 기계적 수단을 대표하는 한편, 화학적 용액은 서브-단계(110a)에서 상기 유리 기판의 표면으로부터 입자를 이송하는데 사용될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 상기 유리 기판은 SC1 용액과 같은 제1베이스 용액(212)에 노출될 수 있다. SC1은 물 내에 NH₄OH and H₂O₂의 높은 pH (> 10) 용액(수산화 암모늄 및 과산화 수소)(NH₄OH:H₂O₂:H₂O)이다. 초음파 교반이 상기 유리 기판의 표면에서 입자를 이송하는 것을 돋기 위하여 제1베이스 용액과 사용될 수 있다. 예를 들어, 초음파 변환기는 상기 유리 기판의 위 또는 아래에 배열된 노즐(214)을 고정할 수 있고, 여기서, 상기 초음파 변환기는 상기 노즐을 빠져나옴에 따라 초음파 에너지(즉, 진동)를 제1베이스 용액 내로 유도하는데 사용된다. 상기 초음파 에너지에 대해 적합한 주파수 범위는 약 20 kHz 내지 약 200 kHz 범위 내일 수 있다. 하나 이상의 노즐(214)이 제1베이스 용액(212)을 배출하는데 사용될 수 있다.

[0039] 입자 제거, 특히, 고착된 유리 입자의 제거는 적용된 화학 용액이 상기 유리 표면과 입자 사이의 경계를 약간 예칭하는 언더컷 작용을 수행함으로써 향상된다. 상기 언더컷 작용은 상기 유리 기판 표면과 상기 입자물 사이의 반데르발스 힘을 깨뜨리는데 도움을 주고, 상기 유리 표면에서 입자들을 이송하며, 이후에 재-증착(재오염)을 방지하기 위하여 상기 유리 기판에서 제거될 필요가 있다. 제1베이스 용액은 SC1을 포함하며, 상기 SC1 용액의 혼합비는 부피비로 약 1:1:5 내지 약 1:2:80의 범위일 수 있다(예를 들어, 부피비로 1부의 NH₄OH 대 1부의 H₂O₂ 대 5부의 H₂O). 예를 들어, 상술한 범위 내의 적합한 혼합비는 제한 없이 1:1:5, 1:2:20, 1:2:40, 및 1:2:80, 1:2:200 또는 그 사이의 모든 범위를 포함한다. 따라서, 적합한 범위는 약 1:1:5와 약 1:2:40 사이, 약 1:1:5와 약 1:2:40 사이, 및 약 1:2:20와 약 1:2:80 사이 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 약 1:2:40의 혼합비가 입자 제거에 특히 효과적인 것으로 나타났다. 상기 유리 기판 표면 상의 제1베이스 용액의 노출 시간은 고착된 유리 입자의 크기 및 수에 따라 달라질 수 있다. 전형적인 노출 시간은 약 1 분 내지 약 30 분의 범위 내일 수 있다. 상기 과산화수소의 존재는 또한 유기질 오염물의 제거에 도움을 줄 수 있는 산화 전위를 제공할 수 있다(통상적으로 유기질 물질의 가벼운 오염물의 제거에 효과적임). 제1베이스 용액(212)의 온도는 약 25°C 내지 80°C, 예를 들어, 약 40°C 내지 약 75°C의 범위 내일 수 있다. 브러시(도시되지 않음)와 같은 기계적 도움이 상기 유리 기판의 표면을 문질러 씻기 위하여 제1베이스 용액과 조합하여 사용될 수 있다.

[0040] 제2서브-단계(110b) 내지 단계(110)에서, 상기 유리 기판은 서브-단계(110a)에서 상기 유리 기판의 표면으로부터 올려진 입자들이 상기 유리 기판의 표면에서 제거되어 상기 유리 기판의 표면 상에 입자의 재-증착이 방지되도록 액체 배출물로서 노즐(218)로부터 상기 유리 기판에 적용된 적합한 행굼 액체(216)로 행굴 수 있다. 행굼

액체(216)는 탈염수일 수 있다.

[0041] 도 1 및 2를 참조하면, 단계(120)로 표시된 제3단계에서, 1 mm 미만 크기의 서브마이크론-크기의 입자가 제거된다. 서브마이크론-크기 입자를 효과적으로 제거하기 위하여, 상기 서브마이크론 크기의 입자와 상기 유리 기판 사이의 경계층이 감소되어야 한다. 이는 제1서브-단계(120a)로 표시된 바와 같이 노즐(222)로부터 제2베이스 용액(220)의 액체 배출물에 상기 유리 기판의 표면을 노출시킴으로써 달성된다. 상기 액체 배출물은 선택적으로 제2베이스 용액의 메조소닉 교반과 조합될 수 있다. 예를 들어, 적합한 제2베이스 용액은 SC1을 포함할 수 있다. 제2 베이스 용액이 SC1을 포함하는 경우, 상기 SC1 용액의 혼합비는 부피비로 약 1:1:5 내지 약 1:2:80 일 수 있다(예를 들어, 부피비로 1부의 NH₄OH 대 1부의 H₂O₂ 대 5부의 H₂O). 예를 들어, 전술한 범위 내의 적합한 혼합비는 제한 없이 1:1:5, 1:2:20, 1:2:40, 1:2:80, 1:2:200 또는 이들 사이의 모든 범위를 포함할 수 있다. 따라서, 적합한 혼합비 범위는 약 1:1:5 내지 약 1:2:40, 약 1:1:5 내지 약 1:2:40, 및 약 1:2:20 내지 약 1:2:80의 범위를 포함할 수 있다. 상기 메조소닉 교반은 예를 들어 노즐(222)과 결합된 압전기 결정 배열 변환기(도시되지 않음)를 사용하여 제공될 수 있으며, 여기서 전기 에너지는 상기 변환기에 의해 기계적 에너지로 전환되고 제2베이스 용액(220)에 변환기-결합 스프레이 노즐에 의해 전송된다. 상기 에너지는 약 850kHz 내지 약 1.2MHz 범위의 주파수를 갖는 음파에 따라 제2베이스 용액을 통해서 상기 유리 기판으로 전송된다. 상기 제2베이스 용액의 액체 배출물은 예를 들어, 상기 유리 기판(202)의 양 표면 또는 하나에 맞서 노즐(222)에 의해 겨냥되는 액체 용액의 커튼 또는 샤워 수단에 의해 수행될 수 있다. 상기 액체 배출물은 예를 들어 압력 하에 수행될 수 있다.

[0042] 제2서브-단계(120b) 내지 단계(120)에서, 탈염수 헹굼(224)은 노즐(226)로부터의 액체 배출물로서 사용되어 상기 유리 기판의 처리된 표면 상에 잔류하는 모든 미량의 제2베이스 용액을 제거할 수 있다. 상기 탈염수 헹굼은 또한 상기 유리 기판 표면으로부터 성긴 입자를 제거하는데 유익할 수 있다.

[0043] 선택적인 단계(130)로 일반적으로 표시된 제4단계에서, 상기 유리 기판의 표면은 원하는 정전 방전(ESD) 특성이 생산되도록 처리될 수 있다. 상기 처리는 최종 사용자 요구에 따라 상기 유리 기판의 표면 모두 또는 하나에 적용될 수 있다. 박막 트랜지스터의 중착과 같은 원(origianl) 장치 제조(OEMs)에 의한 유리 기판의 다운스트림 공정 동안, 상기 유리 기판은 표면을 지지하기 위해 통상적으로 받쳐질 것이다. 상기 유리 기판 및/또는 표면이 추가 공정 동안 전기정전하를 빌드업 하는 경우, 중착된 박막 트랜지스터 성분들 사이의 전기 단락이 일어나 트랜지스터에 유해할 수 있다. 축적된 전기정전하는 또한 손상 없이 지지 표면으로부터 상기 유리 기판의 제거를 어렵게 할 수 있다. 상기 지지체로부터 상기 박형 유리 기판의 제거하기 어려움은 상기 박형 유리 기판의 파손으로 귀결될 수 있으므로, 전기정전하는 매우 박형 유리 기판, 예를 들어, 두께에서 밀리미터 미만의 유리 기판에 특히 문제가 된다. 상기 지지체 표면에 균접할 유리 표면의 접촉 영역을 감소시키거나 또는 텍스처링은 상기 유리 기판의 접촉, 운반, 취급 및 분리 시 정전하 사태를 감소시키는 한편, 추가적으로 물질들 사이의 마찰 계수를 낮추고 내마모성을 연장시켜 소비자 이송 기구 수명을 향상시킨다. 상기 지지체 표면에 의해 지지되는 평판 디스플레이 유리 기판의 표면 상의 정전하는 또한 정전 방전 유전 파괴를 통한 트랜지스터 게이트 손상과 같은 마주보는 표면 상에 문제를 생성시킨다. 표면에 더 많은 전하가 축적될수록 표면 전압이 더욱 높아진다. 정전하는 또한 표면의 오염물인 입자를 당기며, 이에 따라 TFT-LCD 제조 공정 시 낮은 수율을 초래 한다.

[0044] ESD와 관련된 어려움을 경감시키기 위하여, 지지체 표면에 의해 지지될 유리 기판의 표면은 선택적으로 처리되어 유리 기판의 표면 조도를 증가시킴으로써 상기 유리 기판과 지지체 표면 사이의 접촉 및 이들 표면의 정전하를 감소시킬 수 있다. 여기서 처리된 바와 같은 유리 기판은 2 x 2 μm 원자 현미경 (AFM) 스캔용으로 약 0.2 nm, 또는 약 0.15 nm의 표면 조도를 갖는 면과, 약 0.3 nm 내지 약 1.3 nm의 표면 조도를 갖는 또 다른 면을 포함할 수 있다. 예를 들어, 0.2 nm를 초과하는 평균 표면 조도(Ra)는 여기에 기술된 방법을 이용하여 얻어질 수 있으며, 대부분의 경우가 0.2 nm와 0.8 nm 사이가 달성될 수 있다. Ra는 다음과 같이 측정된다:

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

[0045] 여기서 n은 측정이 발생하는 포인트 수이고, Z는 각 포인트에서의 높이이며, Z 바는 선 스캔 내에서 각 포인트에서 수집된 평균 높이이다. Ra는 "평균" 표면 조도로 종종 나타낸다.

[0046] 원하는 ESD 성질을 갖도록 표면을 준비하기 위하여 불화수소산 (HF), 및/또는 다른 산들을 포함하는 제1산성 용액(228)이 선택적인 서브-단계(130a) 동안 노즐(230)을 통해서 적용될 수 있다. 상기 유리 시트는 처리 용액으

로 처리되어 상기 유리 시트의 ESD 성능을 개질할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 처리 용액은 염산(HCl)일 수 있다. HCl의 몰 농도(M, 몰/리터)는 약 0.15 M 내지 약 0.35 M, 또는 약 0.2 M 내지 약 0.3 M, 예를 들어 약 0.25 M일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 처리 용액은 황산(H_2SO_4)과 물의 혼합물일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 황산: 물 혼합물은 1:4 혼합비, 또는 1:3 혼합비일 수 있다. 다른 구현예에서, 황산 및 물의 혼합은 1:2의 혼합비일 수 있다. 일부 구현예에서, 처리 용액은 소다움 플루오라이드(NaF) 및 인산($H_3PO_4^-$)의 희석된 혼합물일 수 있다. NaF 및 $H_3PO_4^-$ 의 예시적인 혼합물은 0.2 몰/리터 NaF 및 1 몰/리터 $H_3PO_4^-$ 의 혼합물일 수 있으며, 이는 4:5의 혼합물의 물로 희석될 수 있다. 또 다른 구현예에서, 상기 처리 용액은 HCl과 불화수소산(HF)의 혼합물일 수 있다. 이러한 구현예에서, 상기 HCl의 몰 농도는 약 0.15 M 내지 약 0.35 M, 또는 약 0.2 M 내지 약 0.3 M일 수 있다. HF는 약 1×10^{-3} M 내지 약 1M, 또는 약 2×10^{-3} M 내지 약 1×10^{-4} M의 농도로 상기 HCl에 첨가될 수 있다. 일부 구현예에서 2.5×10^{-3} M의 HF가 HCl에 첨가될 수 있다. 상기 처리 용액의 다른 제형이 가능할 수 있음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 다른 적합한 산은 HNO_3 , 암모늄 비플루오라이드, 암모늄 플루오라이드, HF:NH₄F, HF:NH₄HF 혼합물, 또는 다른 것들을 포함한다. NH₄HF₂가 나트륨을 포함하지 않으므로 암모늄 비플루오라이드 (NH₄HF₂)는 이후 단계에서 상기 유리 기판에서 제거되어야 할 금속 이온의 양을 감소시키는데 사용될 수 있다. 전술한 산은 물, 예를 들어 탈염수로 희석될 수 있다. HF의 적용은 예를 들어, 반응 시 HF를 생산하는 2개의 화학 화합물들을 혼합함으로써 이루어질 수 있다. 일부 경우에서, 이러한 산의 혼합물은 금속 이온을 함유할 수 있다. 예를 들어, NaF 및 $H_3PO_4^-$ 는 혼합되어 예를 들어, 0.35 몰/리터 NaF 및 1 몰/리터 $H_3PO_4^-$ 와 같은 HF를 형성할 수 있다. 대안적으로, 약 0.2 M 내지 약 2 M의 몰 농도를 갖는 암모늄 비플루오라이드의 수용액이 사용될 수 있다. 제1산성 용액으로의 산 처리 효과는 산이 적용되는 유리 기판 표면의 조도로 귀결된다. 조도 수준은 유리의 조성물, 화학 재료의 농도, 노출 시간, 온도 등에 의해 좌우되며, 제1산성 용액의 농도와 같은 전술한 모든 파라미터를 변화시킴으로써 필요한대로 조절될 수 있다. 예시적인 노출 시간은 약 25°C 내지 약 90°C, 예를 들어 약 40°C 내지 약 65°C 범위에서의 제1산성 용액의 온도로 약 1분 내지 약 60분의 범위일 수 있다.

[0048] 제2서브-단계(130b) 내지 단계(130)에서, 탈염수 헹굼(232)은 산성 용액이 잔류하지 않도록 ESD 처리 후 노출(234)로부터 적용될 수 있다. 추가적으로, 상기 탈염수 헹굼은 상기 유리 기판의 표면 상에 형성될 수 있는 모든 입자 또는 침전물을 제거할 수 있다. 일부 구현예에서, 단계(130)는 ESD에 대한 표면 처리가 서브마이크론 입자 제거용 제2베이스 용액으로 처리하기 이전에 수행되도록 단계(120)와 바뀔 수 있다.

[0049] 제5단계(140)에서, 금속 오염물은 상기 유리 기판의 하나 또는 양 표면으로부터 제거된다. 제1서브-단계(140a)에 따르면, 상기 유리 기판은 희석된 HCl을 포함하는 제2산성 용액(236)에 노출될 수 있다. 약 1:20 내지 약 1:200 (HCl:탈염수) 범위의 혼합비를 갖는 수성 HCl 용액이 사용될 수 있다. 적합한 혼합비의 예는 제한 없이 약 1:20 내지 약 1:80, 약 1:200 내지 약 1:80, 약 1:80 내지 약 1:200, 약 1:80 내지 약 1:120 또는 약 1:80 내지 약 1:140일 수 있다. 제2산성 처리는 노출(238)로부터의 액체 배출물로 수행될 수 있고, 제2산성 용액은 전술한 바와 같은 방법으로 메가소닉 에너지로 교반될 수 있다. 제2산성 용액은 예를 들어 상기 유리 기판의 하나 또는 양 표면 상에 스프레이되어 금속 입자물과 같은 모든 금속 오염물과 반응(산화 환원 반응)을 개시할 수 있다. 제2산성 용액의 온도는 약 25°C 내지 약 80°C의 범위 내일 수 있다.

[0050] 일부 구현예에서, SC2 용액 (HCl:H₂O₂:H₂O)이 희석된 HCl 용액과 함께 사용되거나 또는 희석된 HCl 용액을 대체하여 사용될 수 있다.

[0051] HCl 용액을 희석하기 위한 유리 기판의 노출 효과를 설명하기 위하여, 일 실시예에서, 유리 기판(Corning Incorporated Lotus 유리)의 표면이 Semiclean KG 세제로 세정되고, 헹궈진 후 건조되었다(표면 처리 이전에). 상기 기판 표면은 65°C의 온도에서 5 분 동안 (표면 처리 후) 부피비로 1:200의 비(HCl:탈염수)에서 탈염수 내에 희석된 HCl 용액에 상기 표면을 노출시킴으로써 이어서 처리되었다. 표 1의 결과는 원자/cm² 단위로 나타낸 원소의 이온에 대한 총 수를 나타내며, 여기서 ND는 "검출되지 않음"을 나타낸다. 상기 표면은 드랍 스캔 애치 유도로 결합된 플라즈마 질량 분광학을 통해서 특성화되었다.

표 1

원소	표면 처리 전	표면 처리 후
알루미늄 (Al)	3.20E+14	1.1E+13
칼슘 (Ca)	3.50E+13	1.50E+13
크롬 (Cr)	ND	ND
코발트 (Co)	1.20E+10	ND
구리 (Cu)	4.00E+10	6.00E+10
철 (Fe)	1.30E+12	3.20E+11
리튬 (Li)	ND	ND
마그네슘 (Mg)	1.20E+13	4.50E+12
망간 (Mn)	3.00E+10	ND
몰리브덴 (Mo)	ND	ND
니켈 (Ni)	ND	ND
칼륨 (K)	5.70E+12	1.60E+13
나트륨 (Na)	1.10E+13	3.40E+13
바나듐 (V)	*	*
아연 (Zn)	2.20E+11	2.00E+11
총 농도	3.80E+14	8.10E+13

[0052]

[0053] 제2시험은 또한 다수의 상이한 조건을 이용하여 Corning Lotus 유리의 샘플 상에서 수행되었고, 5개의 금속 이온 - 나트륨, 칼륨, 철, 구리 및 아연 - 의 농도에 대한 결과를 표 2에 나타낸다. 이온 농도는 원자/cm³ (표준 공학 표기법으로, 여기서, 예를 들어, E+12는 1×10^{12} 과 같음)로 나타낸다. 모든 샘플들은 희석된 염산(dHCl)의 수용액으로 처리되었다. 접미사 "Ba"에 의해 나타낸 바와 같은 베이스라인(처리 전) 데이터가 3개의 샘플(S3, S6 및 S9)에 대해 주어진다. 면에 대한 컬럼은 면 A 또는 면 B 중 어느 하나로 나타낸, 상기 유리 기판의 마주 보는 주 표면을 나타낸다. 베이스라인 샘플들은 주변 온도에서 4분 동안 탈염수로 세척되었다. 처리된 샘플에 대한 조건을 표 3에 나타낸다. 표 3에서, 혼합비는 부피비에 의한 HCl 대 탈염수의 비율이며, 온도는 산성 용액의 온도이며, 그리고 시간은 유리 기판이 산성 용액에 노출되는 시간이다. 나타낸 바와 같이, 5개의 금속 이온의 최대 후-처리 농도는 15.1×10^{11} 원자/cm³ (S4, 면 B)이다.

표 2

	면	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

[0054]

표 3

	산	농도	온도	시간
S1	dHCl	1:20	65°C	2 분
S2	dHCl	1:20	65°C	4 분
S3	dHCl	1:200	40°C	2 분
S4	dHCl	1:200	40°C	4 분
S5	dHCl	1:200	65°C	2 분
S6	dHCl	1:200	65°C	4 분
S7	dHCl	1:20	40°C	2 분
S8	dHCl	1:20	40°C	4 분

[0055]

도 4를 참조하면, 상이한 농도의 수성 HCl 용액에 노출될 때 시간의 함수로서, 비행시간형 제2이온 질량 분광학 (TOF-SIMS)에 의해 측정된 바에 따라, 유리 기판의 표면에서 알칼리 금속 이온(나트륨 및 칼륨)의 몇몇 종의 표준화된 세기를 나타낸 그래프가 도시된다. 데이터는 상기 유리 기판이 1:200 (다이아몬드 부호) 및 1:80 (원부호)의 농도에서 HCl:H₂O 용액에 노출될 때 표준화된 나트륨 세기, 유리 기판이 1:200 (사각형 부호) 및 1:80 (더하기 부호)의 농도에서 HCl:H₂O 용액에 노출될 때 표준화된 칼륨 세기를 나타낸다. 상기 데이터는 상기 유리 기판의 표면에서 단지 100초의 시간에 걸쳐 세기에서 대략 400% 하락으로, 알칼리 금속의 양이 HCl 모두의 농도에서, 그리고 알칼리 금속 모두의 농도에서 빠르게 감소함을 나타낸다.

[0057]

여기에 기술된 구현예에 따르면, 제2산성 용액은 약 50°C 내지 약 80°C의 범위, 일부 구현예에서 약 60°C 내지 약 70°C의 범위의 온도로 유지될 수 있다. 상기 유리 기판의 제2산성 용액에의 노출 시간은 약 0 분 내지 약 10 분, 예를 들어, 약 30 초 내지 약 5 분 또는 약 30 초 내지 약 10 분의 범위일 수 있다.

[0058]

제2서브-단계(140b) 내지 단계(140a)에서 탈염수 행굼(240)이 노즐(242)로부터 적용될 수 있다. 상기 최종 행

굵은 고압 액체 배출물의 형태로서 상기 유리 기판 표면의 행굼을 통해 제공되며 그리고 다음에 기술되는 건조 단계를 위한 준비에서 모든 오염물 및/또는 화학 잔여물을 제거할 수 있다.

[0059] 제6단계(150)에서, 상기 유리 기판의 표면이 기체 나이프 소자(244)에 의해 건조되며, 상기 기체 나이프 소자(244)는 제1서브-단계(150a)에서 상기 유리 기판의 표면에 대한 각도 α 에서, 예를 들어, 약 30 도 내지 약 60 도에서 상기 유리 기판을 향하는 박형의 연장된 기체 흐름(246)으로 구성되는 기체 배출물을 생산한다. 상기 유리 기판의 표면에 맞서 향하는 기체는 최종 행굼 단계로부터 남아있는 모든 물을 제거한다. 선택적으로, 제2 서브-단계(150b) 내지 단계(150)에서, 상기 유리 기판의 하나 또는 양 표면은 ESD 이온화 장치(247)로 처리되어 상기 유리 기판의 표면 상에 축적된 모든 정전하를 중성화시킬 수 있다.

[0060] 여기에 기술된 방법을 이용하여, cm^2 당 0.02 입자 미만의 표면 입자 밀도를 갖는 유리 기판이 약 0.3 마이크론 이상의 크기를 갖는 입자에 대해 달성될 수 있다. 나아가, 여기에 기술된 방법을 이용하여, 두께로 10 nm 미만의 유리 기판의 표면 층의 금속 함량은 1×10^{10} 원자/ cm^2 이하일 수 있다.

[0061] 이전에 기술한 대로 그리고 도 2에 나타낸 바와 같이, 상술한 공정은 처리될 유리 기판이 운반 소자(248)에 의해 연속적으로 운반되고, 상기 유리가 운반 방향(206)으로 나아감에 따라 순차적인 방법으로 다양한 앞선 단계들이 수행되는 "인-라인" 공정으로 실시될 수 있다. 예를 들어, 도 2에 도시된 일 구현예에서, 상기 운반 소자(248)는 운반 방향(206)을 따라 상기 유리 시트를 이동시키는 복수의 롤러(250)를 포함할 수 있다.

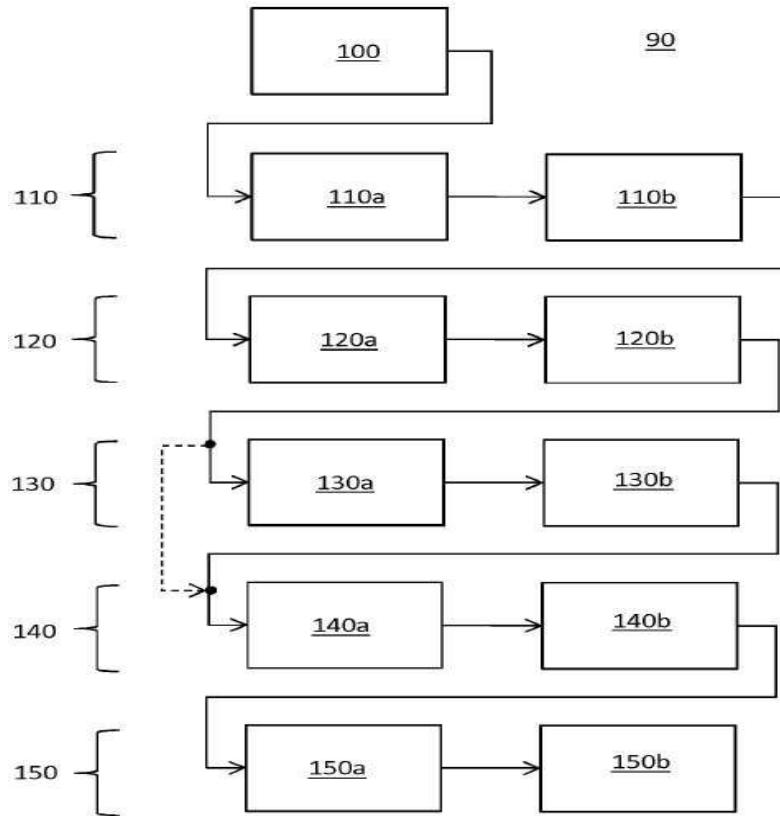
[0062] 운반 방향이 페이퍼에 직각인 통상적인 롤러(250)의 단면을 도시하는 도 5에 도시된 바에 따라, 상기 롤러(250)는 상기 유리 기판의 접촉 표면의 손상을 최소화하는 한편 상기 유리 기판(202)을 접촉하는 탄력 있는 접촉 표면(252)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 접촉 표면(252)은 적합한 고무-유사 물질로부터 형성된 "0-링"을 포함할 수 있다. 상기 0-링이 상기 롤러의 표면 상에서 이동하는 것을 방지하는 롤러에 형성된 그루부 내에 상기 0-링이 위치될 수 있다. 이러한 0-링은 통상적으로 원형의 단면적 형상을 가지며, 따라서 상기 유리 시트의 표면과 접하는 선을 생산한다. 상기 롤러는 주도 롤러(driven rollers)와 비-주도 롤러(non-driven rollers) 모두를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 주도 롤러는 상기 롤러에 회전 운동을 부여하는 파워 소스(도시되지 않음)에 결합된다. 상기 주도 롤러에 의해 나타나는 이러한 회전은 상기 운반 방향(206)을 따라 상기 유리 기판을 이동시킨다. 한편, 비-주도 롤러는 자유롭게 회전하며, 상기 유리 기판이 주도 롤러에 의해 운반 방향을 따라 이동함에 따라 상기 유리 기판을 주로 지지하는 기능을 한다. 본 구현예에서, 상기 유리 기판은 일반적으로 수평 배향으로 운반될 수 있다. 운반의 다른 방법이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 유리 기판은 실질적으로 수직 배향으로 운반될 수 있다.

[0063] 또 다른 구현예에서, 상기 운반 장치는 공기와 같은 기체의 쿠션 상에서 상기 유리 시트를 부상시키는 형태의 하나 이상의 "공기 베어링"을 포함할 수 있다. 이러한 공기 베어링은 상기 유리 시트가 수평 배향으로 운반되도록, 또는 수평면에 상대적인 각도에서 운반되도록 배열될 수 있다. 그러나, 공기 베어링의 사용은 상기 유리 시트의 양 면에의 접근을 방해하므로, 상기 유리 시트의 양 면에 동시에 선행 공정들을 적용하는 능력을 제한할 수 있다. 제한 없이, 상기 유리 기판의 양면에의 접근을 제거하는 오픈 링크 벨트를 포함하는 당업계에 공지된 바와 같은 다른 형태의 운반이 사용될 수 있다.

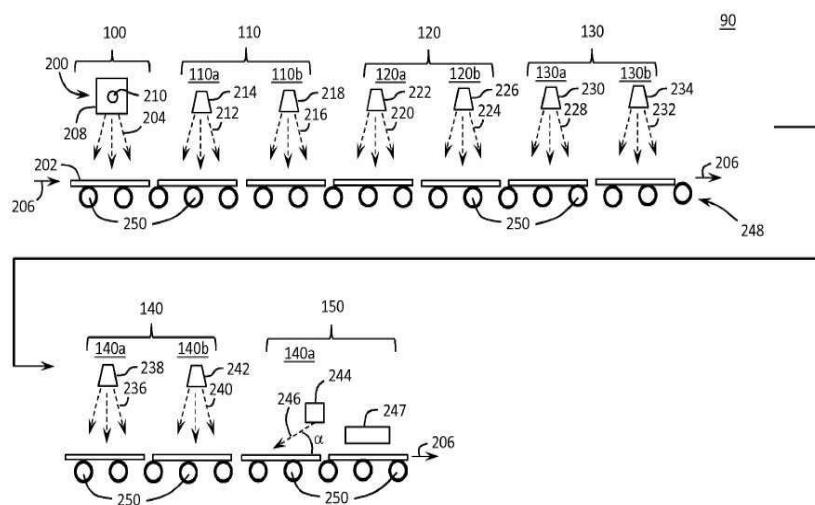
[0064] 본 발명의 기술적 사상 및 다양한 원리를 실질적으로 벗어나지 않고 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다. 이러한 모든 변형 및 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

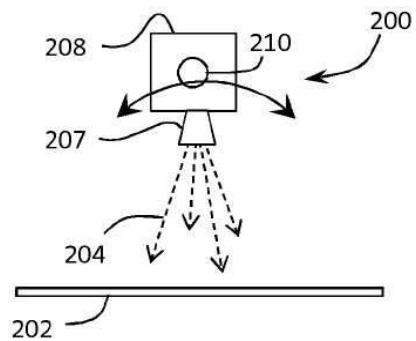
도면1



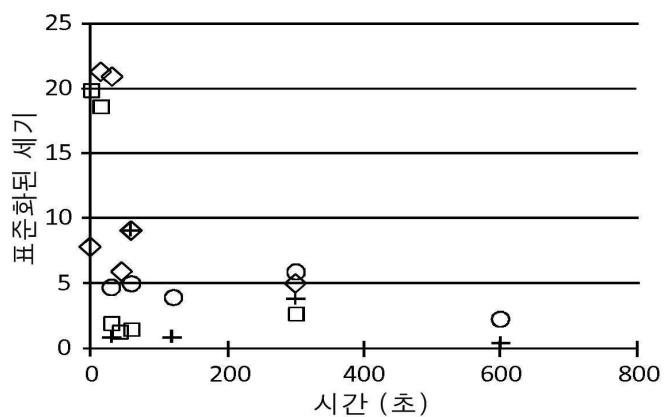
도면2



도면3



도면4



도면5

