

論 文

液晶用ガラス基板の帶電電荷の漏洩特性

高橋秀人*, 佐藤克己*

阪田総一郎*, 岡田孝夫*

(1994年2月4日受理)

Charge Leakage Characteristics of Glass Substrate for LCD

Hideto TAKAHASHI, * Katsumi SATO, * Soichiro SAKATA*

and Takao OKADA*

(Received February 4, 1994)

The effect of moisture and surface contamination on charge leakage characteristics of glass substrate for LCD was discussed in this paper. First, we measured the surface resistivity of glass substrate and the reduction rate of surface charge density varying with moisture. The surface resistivity decreased with a relative humidity increase; the charge reduction rate increased with the relative humidity increase. Secondly, two kinds of glass substrate were positively corona-charged in the same condition: one kind immediately after UV/O₃ cleaning (cleaned sample) and the other left for about one month after UV/O₃ cleaning (uncleaned sample). The surface charge density 5 minutes after the corona-charging was measured as 4.3×10^{-5} Coulomb/m² in the uncleaned sample and less than 4.7×10^{-8} Coulomb/m² in the cleaned sample. The surface resistivity of the uncleaned sample was 10^2 up to 10^5 times greater than that of the cleaned sample. Thirdly, we measured the amount of organic surface contaminant in the cleaned and uncleaned samples using X-ray photoelectron spectroscopy. The organic surface contaminant in the uncleaned sample was approximately three times greater than that of the cleaned sample. It was concluded that the reduction rate of surface charge on glass substrate substantially depended on the relative humidity and also depended on the surface contamination caused by organic compounds in the atmosphere.

1. はじめに

TFT-LCD の歩留まり低下の主因となっている線欠陥・点欠陥は、配線の断線、平行する配線間の短絡、層間絶縁膜欠陥による上下配線間の短絡、表示電極と配線との短絡などに起因し、さらにさかのぼれば製造装置からのパーティクル付着による¹⁾。TFT-LCD 製造工程では、基板材料に絶縁性のガラスが用いられ、基板搬送系で常にいくつかの材料と接触、剝離を繰り返している。そのため、静電気の発生、帯電が不可避であり、パーティクルの吸着や、堆積膜の絶縁破壊を招きやすい¹⁾。

物体表面の帯電を除去する方法には、表面から接地側へ帯電を漏洩する方法と、除電器のコロナ放電で発生する空気イオンによって表面の帯電を中和する方法があ

キーワード: ガラス基板、表面汚染、湿度、帯電電荷、漏洩

* 高砂熱学工業株式会社 (243-02 神奈川県厚木市飯山 3150)
Takasago Thermal Engineering Co., Ltd., 3150,
Iiyama, Atsugi, Kanagawa, 243-02 Japan

る。本研究は、ガラス基板の表面電荷を漏洩によって除去することを目的とし、周囲雰囲気の湿度とガラス表面の汚れが、ガラス基板の帶電電荷の漏洩特性にどのような影響を及ぼすかを調べた。

2. 実験方法

2.1 ガラス基板

実験に使用したガラス基板はすべて、無アルカリガラス CORNING #7059とした。主な特性を表1に示す。

2.2 ガラス基板の洗浄

超純水 ($17\sim18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) で60分間超音波洗浄した後、両面各々10分間UV/O₃洗浄(日本電池 DUV-25×4A)した。以後、この洗浄直後の状態を“洗浄”ガラス基板、またこの洗浄後1か月間クリーンルーム(米国連邦規格 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 粒子径基準 Class 1, 温度 $22.5\pm0.5^\circ\text{C}$, 湿度 $42\pm1\%\text{RH}$)内に放置した状態を“未洗浄”ガラス基板とそれぞれ称する。なお、UV/O₃を利用したドライ洗浄は、湿式洗浄では除去しきれない表面の有機系汚

表 1 ガラス基板 (CORNING #7059) の仕様

Table 1 Specification of glass substrate (CORNING #7059).

Relative dielectric constant	5.84 [-]
Composition	
SiO ₂	49
BaO	25
B ₂ O ₃	15
Al ₂ O ₃	10
Others	1

染物を除去する目的で、TFT 製造工程で利用されている²⁾。

2.3 表面抵抗率の測定

ハイレジスタンスマータ (HP 4339A) のリング電極部 (HP 16008B, 主電極 50 mm², 対電極 70 mm², ガード電極 100×100 mm²) を恒温恒湿槽内に設置し、ガラス基板 (80 mm×80 mm×1.1t mm) の表面抵抗率をさまざまな湿度条件で測定した。まず、温湿度条件 23°C, 40%RH の槽内にガラス基板を置いた。この温湿度条件から所定の温湿度条件に変化するまでの過渡時間は 20 分である。槽内の雰囲気が所定の温湿度条件に到達してから 1 時間後に、ガラス基板をリング電極部に装填し測定を行った。ガラス基板のハンドリングはすべて、槽内外の雰囲気を隔離した状態で槽内において行った。印加電圧は 500 V, 60 秒とした。

2.4 ガラス基板の表面帶電電荷の減衰測定

“洗浄”ガラス基板の帶電電荷の減衰速度の測定は、図 1 に示すような方法により行った。

ITO 膜電極付きガラス基板の接地した ITO 膜面上に、テフロンシート (2 mm×2 mm×0.1t mm) を 4か所に置き、この上にガラス基板 (50 mm×50 mm×1.1t mm) を置いた。ガラス基板中央部上方 2 mm の高さに表面電位計 (MONROE Model 244) のプローブをセットし、表面電位を測定した。ガラス基板表面の隅部に電極針を接触させ、約 +1 kV の直流電圧を印加して帶電させた。このときガラス基板表面上の表面電位値は一様な分布となつた。この状態で電極針を接地し、表面電位の減衰を経時に測定記録した。なお、測定は恒温恒湿槽内で、温度 23°C、相対湿度 40%, 60%, 80% の条件で行った。

2.5 ガラス基板表面の汚染状態の評価

“洗浄”ガラス基板および“未洗浄”ガラス基板表面の汚染状態を評価するために、接触角計 (協和界面科学 CA-S150 型) で接触角を測定した。液滴には超純水を使用した。また、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

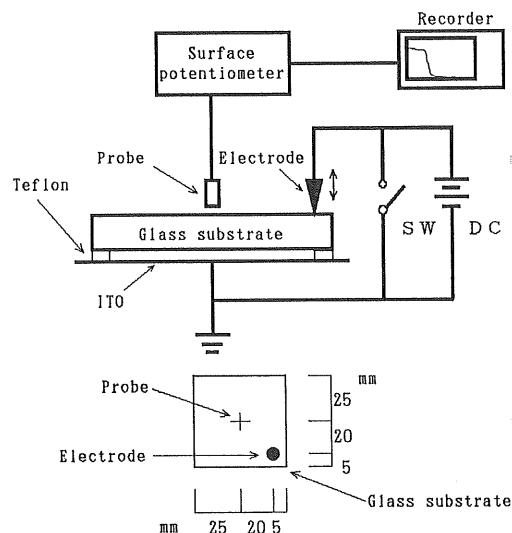


図 1 表面電荷減衰測定の概略図

Fig. 1 Schematic diagram for measuring surface charge decay of glass substrate.

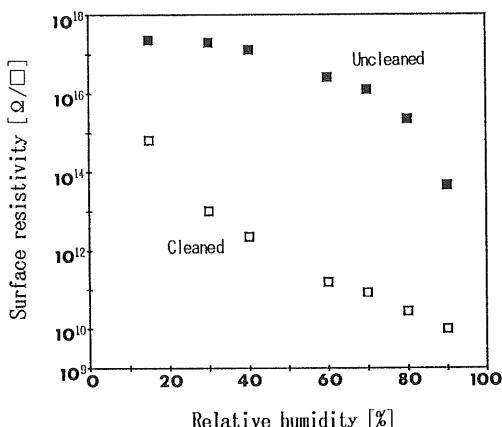


図 2 さまざまな相対湿度におけるガラス基板の表面抵抗率

Fig. 2 Effect of relative humidity on surface resistivity of glass substrate. The temperature was constant at 23°C.

copy, FISONS Instrument INSPECTOR) によっても表面の汚染状態を調べた。束縛エネルギーの基準値は、Cu (2p3) 932.47 eV, Au (4f7) 83.93 eV とした。

3. 結 果

3.1 洗浄ガラス基板の帶電電荷の漏洩特性に及ぼす湿度の影響

3.1.1 表面抵抗率

温度条件 23°C で、さまざまな相対湿度において、“洗浄”ガラス基板の表面抵抗率を測定した (図 2, □)

の記号)。“洗浄”ガラス基板の表面抵抗率は相対湿度が高くなるにつれて減少し、相対湿度が20%上昇すると表面抵抗率は約1/10倍にまで小さくなつた。

3.1.2 帯電電荷の減衰速度

一般的に帯電した材料表面の初期表面電位を V_0 とすると、ある時間 t 経過後の電位 $V(t)$ は次式(1)で表される。

$$V(t) = V_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

$$\tau = CR \quad (2)$$

ここで、

C : 静電容量 [F/cm²]

R : 表面抵抗率 [Ω/\square]

τ : 時定数 [s]

電位の減衰緩和速度は、時定数 $\tau=CR$ の大きさで特徴づけられ、時定数 τ は表面抵抗率に比例して大きくなる関係がある。

相対湿度40%, 60%, 80%の条件で、帯電させた洗浄ガラス基板の電荷減衰の経時変化を測定した結果を図3に示す。図中の塗りつぶしの記号は、ガラス基板表面を接地した場合、白ぬきの記号は、接地しなかつた場合をそれぞれ示している。縦軸は、減衰率(V/V_0)を対数表示している。これらのデータを減衰率が1/10になるまでの範囲で直線回帰した結果、接地、非接地のいずれの場合についても、相対湿度60%, 80%においては、相関係数 r^2 は、0.98よりも大きく、電位は時間に関してほぼ指數関数的に減衰した。しかし、40%においては、 r^2 は、0.3以下であり、電位は式(2)で表されるよ

うな減衰をしなかつた。ここで、減衰率が、 $1/e=0.37$ となるのに要する時間を緩和時間(相対湿度80%, 60%については時定数を示す)とし、各相対湿度条件について、表面抵抗率と緩和時間の結果をまとめたものを図4に示す。周囲霧囲気の湿度が高くなり表面抵抗率が小さくなると、ガラス基板表面を接地した場合、接地しなかつた場合のいずれにおいても、電荷減衰速度も速くなる。しかし、接地しなかつた場合、接地したときよりも約3~10倍減衰速度は遅くなつた。

3.1.3 ガラス基板の水分吸着量

周囲霧囲気の相対湿度が増加したとき、ガラス基板の水分吸着量がどの程度増加するかを測定した。方法は、次のとおりである。電磁力補償方式の機械式マイクロ天秤(METTLER AT20 最小秤量目盛り1μg)を内外の霧囲気を遮断できるチャンバ内に設置した。ガラス基板(50mm×50mm×1.1mm)2枚を同チャンバ内に置き、チャンバ内の湿度が所定の相対湿度条件に達したときに、ガラス基板を天秤にのせ秤量した。まず、通常のクリーンルーム霧囲気である22.5°C, 42%RHに調整したチャンバ内で、UV/O₃洗浄後1時間経過したサンプルの初期重量を測定した。その後、飽和KCl溶液の入ったシャーレをチャンバ内に置き、42%RHから75%RHまで2時間間を要して湿度を徐々に上昇させた。チャンバ内湿度が所定の相対湿度に到達したときにガラス基板の重量を測定した。なお、ガラス基板および天秤のハンドリングはすべてチャンバ内外の霧囲気を隔離した状態で行った。

相対湿度42%におけるガラス基板重量を基準として、湿度が上昇した場合の浮力補正した重量増加分を水分吸

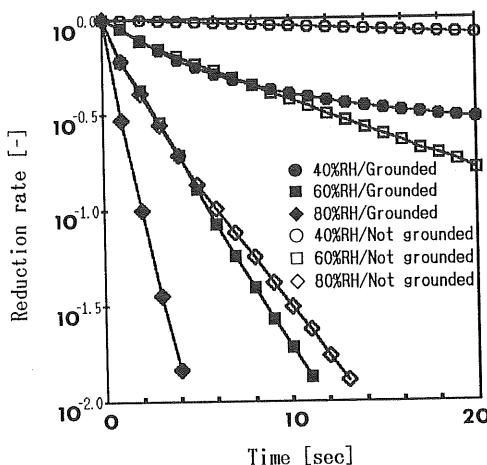


図3 帯電させたUV/O₃洗浄直後のガラス基板の表面電荷減衰率の経時変化

Fig. 3 Time course of surface charge reduction rate (V/V_0) of glass substrate immediately after UV/O₃ cleaning.

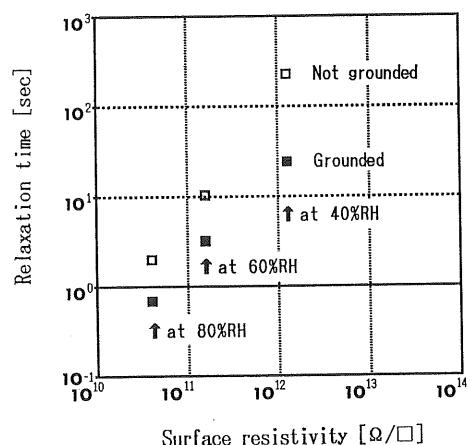


図4 UV/O₃洗浄直後のガラス基板の表面抵抗率と電荷減衰の緩和時間の関係

Fig. 4 Relationship between surface resistivity and relaxation time of charge decay in a glass substrate immediately after UV/O₃ cleaning.

着量とみなした。吸着水の分子間距離を 3\AA (単位体積中の水分子数で表した巨視的密度より算出) として水分吸着量を水分子層数に換算した。相対湿度 42% を基準とした水分子層数の増加量を図 5 に示す。相対湿度が 10% 高くなると、吸着水は約 2 分子層増加すると見積もられる。

3.2 ガラス基板の帶電電荷の漏洩特性に及ぼす表面汚染の影響

3.2.1 表面抵抗率と電荷減衰速度

“未洗浄”ガラス基板（洗浄後 1か月間クリーンルーム内に放置）の表面抵抗率を測定した結果を図 2 中 ■ の記号に示す。未洗浄ガラス基板の表面抵抗率は洗浄ガラス基板に比べて $10^3 \sim 10^5$ 倍程度の大きさであった。

また、図 6 に示すような方法で、洗浄及び未洗浄ガラス基板を接地 ITO 板上に接して置き、正極性にコロナ帯電させてから 5 分後の表面電荷密度を測定した。表面

電位の測定値は次式(3)によって表面電荷密度に換算した。

$$V_s = V_b - V = \sigma d / \epsilon_r \epsilon_0 \quad (3)$$

ここで、

$$\sigma : \text{ガラス基板上面の等価表面電荷密度} \quad [\text{C}/\text{m}^2]$$

$$V_s : \text{ガラス基板厚み分の電位差} \quad [\text{V}]$$

$$V_b : \text{表面電位測定値} \quad [\text{V}]$$

$$V : \text{プローブ-ガラス表面間電位差} \quad [=0\text{ V}]$$

$$\epsilon_r : \text{ガラスの比誘電率} \quad [=5.84]$$

$$\epsilon_0 : \text{空気の誘電率} \quad [=8.85 \times 10^{-12}\text{ F/m}]$$

$$d : \text{ガラス基板の厚み} \quad [=1.1 \times 10^{-3}\text{ m}]$$

なお、測定は、23°C, 43%RH の霧潤気で、基板表面の 25 か所の測定点について繰り返し 5 回行った。表 2 に表面電荷密度の全測定点の平均値を示す。洗浄ガラス基板の平均表面電荷密度が 10^{-8} C/m^2 のオーダーでほとんど帶電していないのに対して、未洗浄ガラス基板は 10^{-5} C/m^2 のオーダーで強く帶電していた。

3.2.2 ガラス基板の表面汚染状態

“洗浄”および“未洗浄”的ガラス基板表面の接触角を測定した結果を表 3 に示す。“未洗浄”的接触角は“洗浄”に比べて明らかに大きくなり、洗浄直後に親水性であったガラス表面は、クリーンルーム霧潤気に長時間曝されると、周囲霧潤気由来の汚染によって、疎水性に変化す

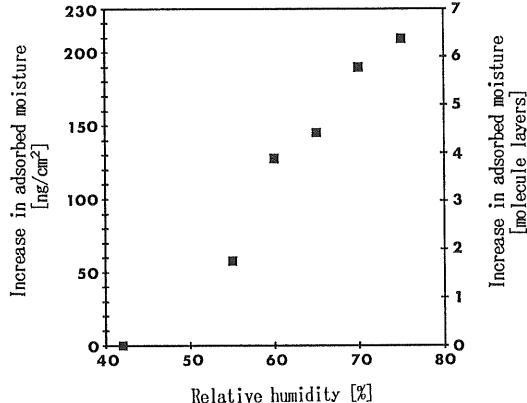


図 5 ガラス基板の 42%RH を基準とした吸着水分量の増加
Fig. 5 Increase in adsorbed moisture on glass surface relative to the adsorbed moisture at 42%RH.

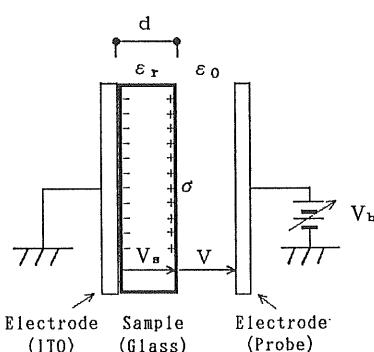


図 6 表面電荷密度の測定法

Fig. 6 Method for measuring surface charge density.

表 2 コロナ帯電から 5 分経過した洗浄および未洗浄ガラス基板の表面電荷密度

Table 2 Surface charge density of glass substrate measured at 5 minutes after corona-charging.

Glass substrate	Charge density (Coulomb/m ²)
Cleaned ^{a)}	$<4.7 \times 10^{-8}$
Uncleaned ^{b)}	4.3×10^{-5}

^{a)} Immediately after cleaning with ultrasonic rinsing and UV/O₃.

^{b)} Left for about one month after the cleaning.

表 3 洗浄および未洗浄ガラス基板の接触角

Table 3 Contact angles on glass surfaces measured with ultra-pure water.

Glass substrate	Contact angle (degree)
Cleaned ^{a)}	4
Uncleaned ^{b)}	70 ± 2 (S.D.)

^{a)} Immediately after cleaning with ultrasonic rinsing and UV/O₃.

^{b)} Left for about one month after the cleaning.

ることがわかった。

さらに、XPS でガラス基板表面の元素構成率を分析した結果を表4に示す。表面から深さ約 80 Åまでの領域を分析した。本分析において、もともとのガラス基板の組成元素である O, Si, Al, Ba の元素組成比は表1のガラス基板製造元仕様値とほぼ一致した。これらの元素のほかに C が検出された。ガラス基板表面の C 原子付着量については、“未洗浄”が“洗浄”的約 3 倍になった。

また、UV/O₃ 洗浄後 15 日間クリーンルーム雰囲気に曝したガラス基板表面を XPS 分析したときの、C(1s) スペクトルを図7に示す。C(1s) ピークから、ガラス基板表面に付着した炭素のはほとんどは、炭化水素基、カルボニル基、ヒドロキシル基を有する有機物であり、金属炭化物、グラファイトに由来するピークは検出されなかった。なお、炭酸由来するピークがごくわずかに検出されたが、これはガラス基板成分中の Ba がわずかに炭

表4 ガラス基板表面の XPS による表面分析結果

Table 4 Results of glass surface analysis with XPS.

Element	Atom% measured with XPS		Atom% calculated from Table 1
	Cleaned	Uncleaned	
C	4.8	15.9	—
O	62.9 (66) ^{a)}	55.7 (66)	67
Si	23.8 (25)	21.3 (25)	19
Al	5.7 (6)	4.2 (5)	5
Ba	2.8 (3)	2.9 (3)	5
B	n.d. ^{b)}	n.d.	5

^{a)} Values in parentheses show atomic% when carbon is excluded.

^{b)} Not detectable.

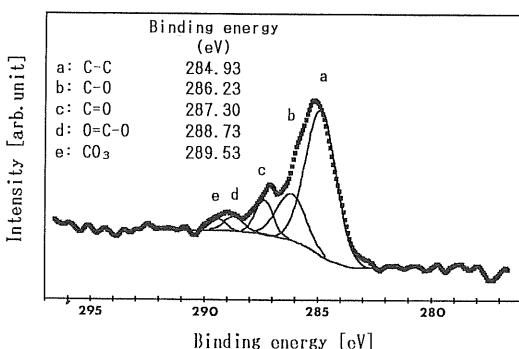


図7 UV/O₃ 洗浄後 15 日間クリーンルーム雰囲気に曝したガラス基板表面を XPS 分析したときの炭素(C 1s)のスペクトル

Fig. 7 XPS spectra of the C 1s peak for the glass substrate exposed to clean room atmosphere for 15 days after UV/O₃ cleaning.

酸塩になっているものと考えられる。

3.2.3 炭素付着量と表面抵抗率の関係

図8に UV/O₃ 洗浄したガラス基板をクリーンルーム雰囲気に曝した場合の有機物付着量(A), 接触角(B), および相対湿度 40%における表面抵抗率(C)の経時変化(それぞれ記号■)を示す。有機物付着量はガラス基板の組成元素である Si 原子数に対する C 原子数の比で示した。接触角と有機物付着量はいずれも、UV/O₃ 洗浄後の時間が経過するほど増加した。また、有機物の再付着によって表面の汚染が進行するにしたがって、表面抵抗率も増加し、UV/O₃ 洗浄したガラス基板をクリーンルーム雰囲気に 24 時間放置した場合、表面抵抗率は洗浄直後の表面抵抗率の約 10 倍になった。

次に、UV/O₃ 洗浄後のガラス基板を、有機物をほとんど含まない精製空気雰囲気中に放置した場合の接触角および表面抵抗率の経時変化を調べた。この精製空気にはクリーンルーム内空気中の不純物をモレキュラーシーブ

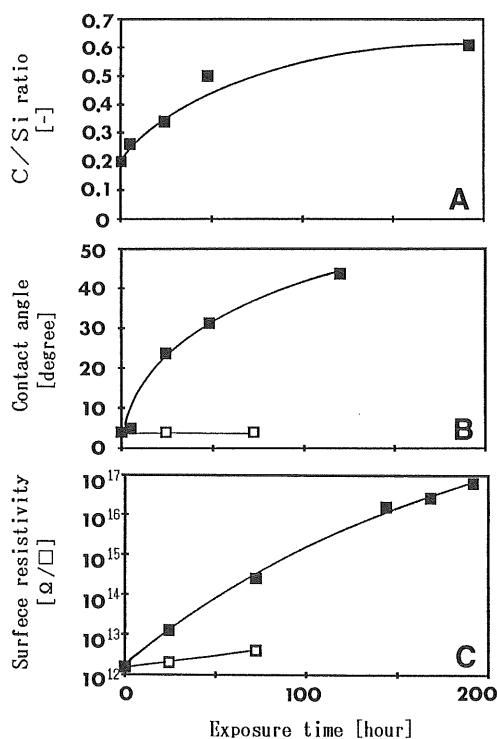


図8 UV/O₃ 洗浄後、クリーンルーム雰囲気(■)または精製空気(□)に曝したガラス基板表面の炭素付着量(A), 接触角(B), および表面抵抗率(C)の経時変化

Fig. 8 Time dependence on (A) the surface atomic C/Si ratio, (B) contact angle, and (C) surface resistivity at 40%RH of the glass substrate exposed to (■) clean room air, or to (□) purified air, after UV/O₃ cleaning.

により除去し、全有機炭素濃度が 10 ppb 以下、水分濃度が 50 ppb 以下になるまで純化したものを用いた。UV/O₃ 洗浄直後のガラス基板を体積 1 l のテフロン製暴露チャンバ内に置き、1 l/min の流量で精製空気をチャンバ内に導入した。接触角および表面抵抗率の測定は、チャンバ外の相対湿度 40% のクリーンルーム雰囲気中で行った。精製空気中に放置した場合、接触角および表面抵抗率はほとんど増加しなかった（図 8、□の記号）。

4. 考 察

4.1 湿度の影響

水中において水分子は、H⁺ と OH⁻ のイオンにわずかながら自発的に解離しており、水中における電荷の移動は、主としてプロトンと会合した水分子 (H₃O⁺, H₉O₄⁺ 等) の移動拡散によって起こる⁹。相対湿度の増加により表面吸着水分子層は増加する。表面に近い下層の水分子は、表面との吸着力により移動しにくいが、上層の水分子は移動しやすいと考えられる。相対湿度増加によって表面抵抗率が減少するのは、上層の移動しやすい水分子が増加するためであると考えられる。

図 5 に示すようにガラス基板の吸着水分量は、周囲気の相対湿度が高くなるにつれて増加した。川崎らによると、ガラス表面の吸着水は、相対湿度が高くなると増加し、水吸着層の数（単分子層以下の場合、被覆率）θ と表面電気伝導との関係は次式(4)で表される¹⁰としている。

$$\log(i/i_0) = \beta\theta \quad (4)$$

ここで、

i : 吸着層が θ のときの伝導電流

i₀ : 吸着していないときの伝導電流

β : 比例定数

相対湿度増加によって、洗浄ガラス基板の表面抵抗率が指数関数的に減少したこと（図 2），また、電荷の減衰速度が、相対湿度が高くなるほど大きくなること（図 4）は、川崎らの理論と矛盾しない。

中川らは、電界研磨したステンレス表面を 25°C で 1.5%，2%，3% の水分を含むアルゴンガス（それぞれ 25°Cにおいて、48%RH, 64%RH, 96% RH に相当する）に曝したときの表面の吸着水分量を、無水フッ酸を用いて測定し、吸着水分子層はそれぞれ約 40 層、90 層、125 層であることを報告している¹¹。湿度上昇による吸着水分量の増加量について、中川らの結果と比べると、本研究の測定結果は 1 オーダー小さくなっている。この理由については、今後の検討課題とした。

洗浄ガラス基板の電荷減衰速度は、表面を接地した場

合と接地しなかった場合のいずれにおいても、相対湿度が高いほど速くなっていた。ガラス基板表面を接地しなかった時の電荷漏洩は、気中¹² またはテフロンシートを伝わって漏洩したと考えられる。UV/O₃ 洗浄直後のガラス基板の場合、表面を接地しなくとも周囲雰囲気の相対湿度を増加することによってある程度の電荷の漏洩が期待できる。しかし、ガラス基板表面を接地したほうが、さらに速い（40%RH で約 10 倍速い）除電が可能となる。

4.2 表面汚染の影響

表面抵抗率は、相対湿度が増加すると、“洗浄”・“未洗浄”を問わず、ともに低下する（図 2）。ところが、表面抵抗率の絶対値は“未洗浄”が“洗浄”の 10²~10⁵ 倍程度の大きさになっている（図 2）。また、“洗浄”ガラス基板の表面電荷密度の減衰速度は、“未洗浄”ガラス基板と比較して著しく速い（表 2）。これらは、接触角の測定と XPS による表面分析の結果（図 8）から、つぎのように説明される。

UV/O₃ 洗浄によって一旦有機系汚染物をガラス基板表面から除去しても、ガラス基板表面をクリーンルーム雰囲気に長時間曝すことによって、再び大気由来の炭化水素成分が表面を汚染する。この汚染は、表面抵抗率を増加させ、表面帶電電荷を漏洩しにくくする。

表面に付着した有機物は、接触角を増加させていることから、アルキル基やベンゼン環等の疎水基を有する有機化合物と考えられる。水に疎水基を有する化合物が溶解すると、疎水基のまわりの水分子は純水中の水分子よりも水素結合性が強まり、分子運動が束縛された状態（疎水性水和）となる¹³。ガラス基板表面に付着した有機物のまわりの水分子についても疎水性水和が起こり、水分子の移動拡散が妨げられることにより電荷の移動が阻害され、表面抵抗率が増加するものと考えられる。

5. ま と め

LCD 用ガラス基板の帶電電荷の漏洩特性に及ぼす周囲雰囲気の湿度と表面汚染の影響について調べた。周囲雰囲気の相対湿度が高くなるほど、ガラス基板の表面抵抗率は小さくなったり、UV/O₃ 洗浄によって一旦ガラス基板表面の有機物を除去しても、再び大気由来の有機物によって汚染が起こり、この有機物による表面汚染はガラス基板の表面抵抗率を増加させた。その結果、表面の汚染状態のちがいによって、同じ相対湿度条件であっても電荷の漏洩速度は異なり、表面が清浄なときほど漏洩速度は速くなったり。ガラス基板表面を清浄に保ちつつ、高湿度条件でガラス基板表面を接地することにより、ガラス基板表面の帶電を数秒で除去できることが明らかにな

った。

参考文献

- 1) 森本光孝: 月刊 Semiconductor World 増刊号 '93 最新液晶プロセス技術 (1993) 39
- 2) 伊東 宏: 月刊 Semiconductor World 増刊号 '93 最新液晶プロセス技術 (1993) 138
- 3) D. Eisenberg and W. Kauzmann (関 集三, 松尾 隆祐 訳): 水の構造と物性, p. 229, みすず書房 (1975)
- 4) 川崎弘司: 水蒸気吸着による固体表面電気伝導の変化と吸着層について, 応用物理, 27 (1958) 216
- 5) 中川佳紀, 泉 浩人, 大見忠弘: 無水HFを用いた固体表面吸着水分量の測定, 第19回超LSIウルトラクリーンシンポジウム 半導体プロセスを高性能化する評価・分析技術III, p. 41, UCSS半導体基盤技術研究会 (1993)
- 6) 村田雄司, 増井典明: 静電荷の気中漏洩, 静電気学会講演論文集 '86, p. 123, 静電気学会 (1986)
- 7) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫: 吸着の科学, p. 27, 丸善 (1991)