

高精細ディスプレイ用ガラス基板の構造緩和変形

Dimensional Change due to Structural Relaxation of Glass Substrate for High Resolution Display

秋山順*・林和孝*・櫛田昌也**

Jun Akiyama, Kazutaka Hayashi, and Masaya Kunigita

LTPS-TFTアレイ工程プロセスにおけるガラス基板の熱収縮量と製造時の徐冷プロセス、及び前処理工程プロファイルの関係について明らかにするため、実測に基づくガラスの構造緩和モデルを構築し、定量的な検討を実施した。

Numerical simulations based on a model of structural relaxation in glasses were used to quantify the dimensional stability of alkali-free aluminosilicate glass substrates during heat treatment. The optimal heating conditions to be applied during the glass manufacturing and low-temperature poly-Si(LTPS) TFT array fabrication stages were investigated.

*旭硝子株式会社 技術本部 商品開発研究所新商品第2グループ

**旭硝子株式会社 電子カンパニー

1. 緒言

スマートフォンやタブレットPCを購入する際に必ず目にするスペックの一つとして挙げられるのがディスプレイの解像度ではないだろうか。近年では400 ppi (pixel per inch : 1インチにいくつのピクセルが表示できるかを表す) 以上のフルHD液晶ディスプレイを搭載したスマートフォンが数多くのベンダーから販売され、高精細ディスプレイを搭載したモバイル機器はもはやありふれたものとなった。一方でハイスペックの追及は未だ留まるところを知らない状況にあり、2016年初頭には解像度801 ppiの4Kディスプレイを搭載したモデルが世界で初めて発売されるなど更なる超高精細化への流れは続いている。これら高精細ディスプレイを駆動する薄膜トランジスタ (TFT) として、ガラス基板上に多結晶シリコンを比較的低温で形成させる低温多結晶シリコン (Low Temperature Poly-Si, LTPS) が広く採用されている。従来のアモルファスシリコンプロセス (200℃~350℃) と比較し LTPSプロセスで実施される熱処理は550℃~600℃と高いことから (Fig.1)、同温度域において形状安定性の高い、すなわちガラスの構造緩和に起因する熱収縮

(コンパクション) の小さいガラス基板が求められる。AGC旭硝子の無アルカリガラス基板であるAN100は、その低収縮性によりLTPS-TFTおよび酸化物TFT用基板として幅広く用いられている^[1,2]。しかしながら400ppi以上の超高精細ディスプレイの製造プロセスではトータルピッチに対する寸法許容差が一層厳格化されることから、より構造緩和収縮の小さいガラス基板が好ましい。このような背景から、我々は世界最高の形状安定性を有する新しい無アルカリガラス基板“AN Wizus”を2013年に上市した^[3,4]。それぞれのガラス基板の熱特性をTable.1に示す。AN Wizusは、AN100と比較し約50℃高いガラス転移温度および歪点となっており、600℃、10min保持の条件におけるAN Wizusの構造緩和収縮量はAN100の約1/5である。このような低熱収縮性の要因は、高歪点を実現する組成系であることと同時に、ガラス製造工程における冷却速度制御が比較的容易なフロート成形法の特長を活かしたものである。本稿ではAN100およびAN Wizusについて、LTPS-TFTアレイ工程におけるガラス基板の熱収縮量を独自の構造緩和モデルにより計算し、製造条件およびプレアニール工程との相関について検討した結果を報告する。

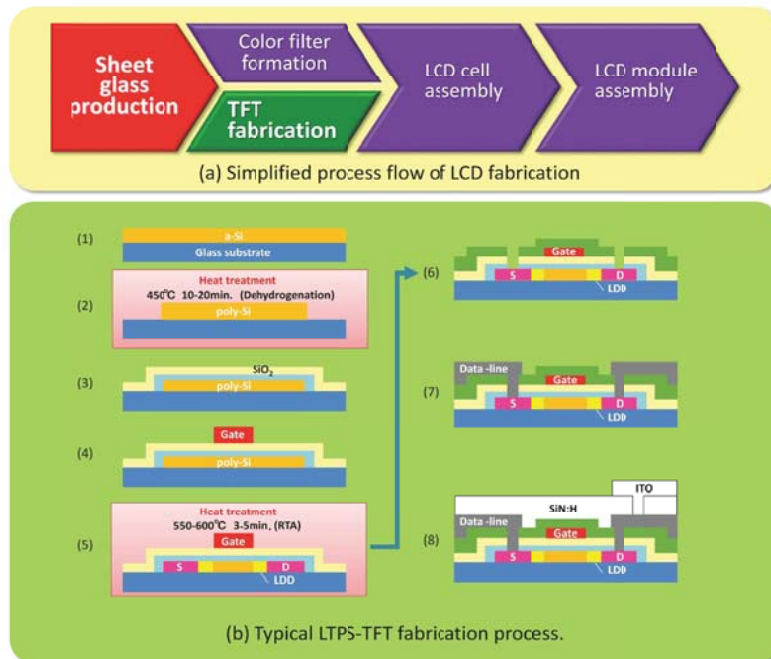


Fig.1 (a) Simplified process flow of LCD fabrication.
 (b) Typical LTPS-TFT fabrication process.
 Process (2) and (5) need relatively high temperature.

Table 1 Typical thermal properties of glass substrates investigated in this study.

	AN100	AN Wizus
Density(g/cm ³)	2.51	2.59
Tg (°C)	720	770
Strain point (°C)	670	715
Thermal expansion coefficient (×10 ⁻⁷ /°C)	38	39

2. 構造緩和モデル

はじめにガラス基板の収縮量 C (ppm) を式(1)で定義する。ここで L (m) は熱処理前のガラス基板の任意の2点間の距離、 ΔL (m) は熱処理前後における L の寸法変化量を表す (Fig.2)。等方性材料の場合、 C の値は熱処理前の密度 ρ_0 (g/cm³) および熱処理後の密度 ρ (g/cm³) を用いて記述できる。

$$C(\text{ppm}) = 10^6 \times \frac{\Delta L}{L} = 10^6 \times \left[1 - \sqrt[3]{\frac{\rho_0}{\rho}} \right] \quad (1)$$

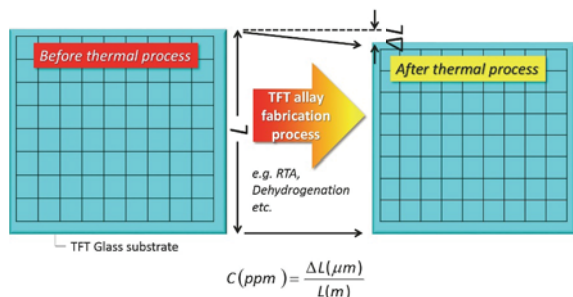


Fig.2 Definition of thermal shrinkage.

次にガラスの構造緩和を記述する Kohlrausch-Williams-Watts 関数を式 (2) に示す^[1]。式 (2-1) において $M(\xi)$ は規格化された緩和進行度 ($0 < M(\xi) < 1$) を表し、 $t = 0$ (初期条件) において $M(\xi) = 1$ 、緩和が完全に完了した状態が $M(\xi) = 0$ となる。式 (2-2) および (2-3) において、 ρ_E は平衡状態における密度、 ρ_0 は初期密度、 ρ は任意の時間における密度、 ξ は代表時間を表す。

ゆえにガラスの構造緩和現象は密度 (仮想温度) 変化に対する時定数 τ_R および緩和モードの広がりにより由来するパラメータ b により表され、密度変化を実測することによって得られる組成毎に固有の緩和パラメータを用いた数値計算を実行することにより、任意の熱処理プロファイルにおける基板収縮量の経時変化を計算により求めることが可能となる。

$$M(\xi) = \exp\left[-\left(\frac{\xi}{\tau_R}\right)^b\right] \quad (0 < b \leq 1) \quad (2-1)$$

$$M(\xi) = \left(\frac{\rho_E - \rho}{\rho_E - \rho_0}\right) \quad (2-2)$$

$$\xi = \int_0^t \frac{\tau_R}{\tau} dt \quad (2-3)$$

ここで、AN100 および AN Wizus を種々の冷却速度条件で徐冷した際の密度変化に関する実測値および同モデルを用いた数値計算結果を Fig.3 に示す。実験は9mm 四方、厚さ0.5mm の試験片を赤外線ゴールドイメージ炉 (アルバック理工 RHL-MR39) にて900~950℃に加熱し、1min 保持した上で所定の冷却速度で冷却したものである。図中のプロットは実測値、実線は計算値を表している。冷却速度 $10 < q < 900$ °C/min の範囲において、実測値と計算値の差異は 1×10^3 g/cm³ 以内となり両者は良く一致した。ゆえに同モデルは冷却過程における構造緩和に起因する密度変化を高精度で予測し得ることが確認された。なお、ここでは単純な冷却プロファイルを想定したが、本モデルはガラス製造工程における複雑な徐冷プロファイルや多段階熱処理工程を模擬することが可能である。

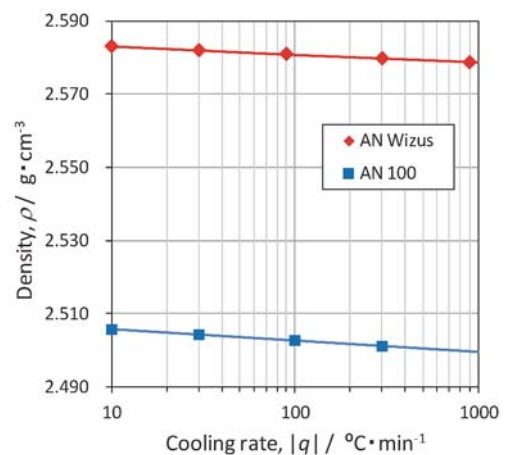


Fig.3 Densities of AN100 and AN Wizus glass substrates following cooling at different rates. The solid lines show simulated values while the experimental values are represented by solid squares.

3. LTPS-TFTアレイ工程における構造緩和収縮現象

TFT アレイプロセスにおけるガラス基板の構造緩和収縮は、製造工程における徐冷条件から同工程に至るまでの全ての熱履歴に依存する^[5-10]。定性的に言えば、製造プロセスにて徐冷されたガラス基板はその過程で構造緩和が顕著に進行し、冷却完了時に仮想温度が低い状態となることから TFT アレイ工程における収縮量は小さい。反対に、急冷された基板は相対的に仮想温度の高い状態でガラス構造が凍結しているため、TFT アレイ工程内で構造緩和が進行しやすく、相対的に大きな寸法変化が生じる。いずれにしても異なる工程条件下における基板ガラスの熱収縮率を精度良く予測し、それが許容レンジに収まるように基板製造時の徐冷条件あるいはオフアニール条件を決定しそれを管理することは、いずれも極めて重要な課題である。

しかしながら、TFT アレイ工程で生じる構造緩和起因の熱収縮現象を実験的手法のみによって解析することは大きな困難を伴う。実プロセスにおいて工程収縮量が 1ppm 以下となるケースが存在すること、また工程条件が複雑であることから、精密かつ多段階プロセスを対象とした実験と解析が求められるからである。一方で一連の工程条件における構造緩和現象を数値計算により明らかにできれば、ガラス基板の熱収縮挙動を迅速かつ簡便に予測することが出来るため、非常に有用である^[11-15]。

ここでは数値計算による構造緩和予測技術の応用例として、TFT アレイ工程の前にオフアニールを実施することを想定し、その最適条件を数値計算により明らかにする。すなわちガラス基板を TFT アレイ工程前に加熱し、ある一定の温度域内で徐冷すれば製造プロセス時の徐冷に近い効果が得られることになり、TFT アレイ工程内の寸法変化を抑制することが可能と考えられる。本稿ではガラス基板製造プロセス、前熱処理工程、TFT アレイ工程の各条件における熱収縮量を数値計算により明らかにすることで最適操作条件の探索を試みた。試算に用いる TFT アレイ工程温度プロファイルを Fig.4 に示す。対象とするガラス基板は AN100 および AN Wizus とした。加熱工程は3つのステージに区分し、それぞれ (A) ガラス基板製造工程における徐冷、(B) オフアニール工程、(C) LTPS-TFT アレイ製造工程とする。

(A) ガラス基板製造プロセスにおける数値計算開始温度は 1000℃、徐冷速度 q_M は 10, 100, 900℃/min の等速度プロファイルとした。なお、実プロセスにおける平均冷却速度 q_M の範囲は、フロート法で 10~100℃/min、ダウンドロー法では 100~800℃/min が一般的である。

(B) プレアニール工程は TFT アレイ工程における収縮量を低減する目的で導入する。プレアニール温度 T_{PH} は 500℃、600℃、700℃、保持時間 t_{PH} は 0min (プレアニール処理無し) から 10min、冷却速度 q_{PH} は 20, 40, 80℃/min とした。

(C) LTPS-TFT アレイ工程は、高温プロセスである脱水素工程 C_1 (450℃、15min) および RTA 工程 C_2 (600℃、5min) の2工程を模擬し、昇降温速度はそれぞれ 200℃/min と設定した。

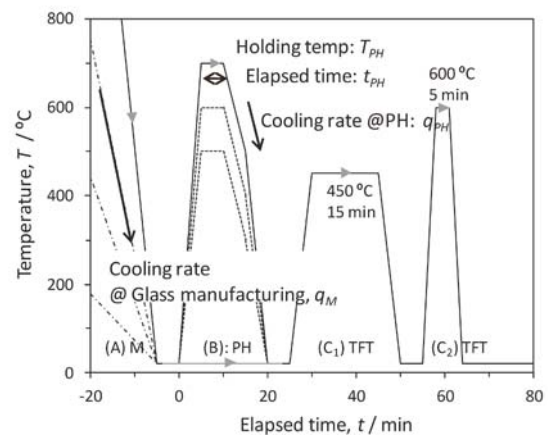


Fig.4 Simplified thermal profiles simulated here for the glass manufacturing, preheating, and TFT-array forming processes.

- (A) Glass manufacturing process
- (B) Preheating process
- (C) Representative TFT-array fabrication processes
 C_1 : dehydrogenation, C_2 : rapid thermal annealing

4. 結果および考察

最初にプレアニール工程における保持温度 T_{PH} と収縮量 C_{PH} の関係を Fig.5 (a) および (b) に示す。 C_{PH} 収縮量はすべてのガラス製造工程条件においてプレアニール温度が高いほどアニール工程内における収縮量は単調増加した。例えば AN100、 $T_{PH}=700℃$ の場合、900℃/min 冷却の収縮量は 600ppm、100℃/min 冷却は 100ppm であり、特に急冷ガラスにおいて C_{PH} に対する T_{PH} の依存性が顕著であった。また、AN Wizus の各条件における収縮量はいずれも AN100 の 1/5 程度となった。

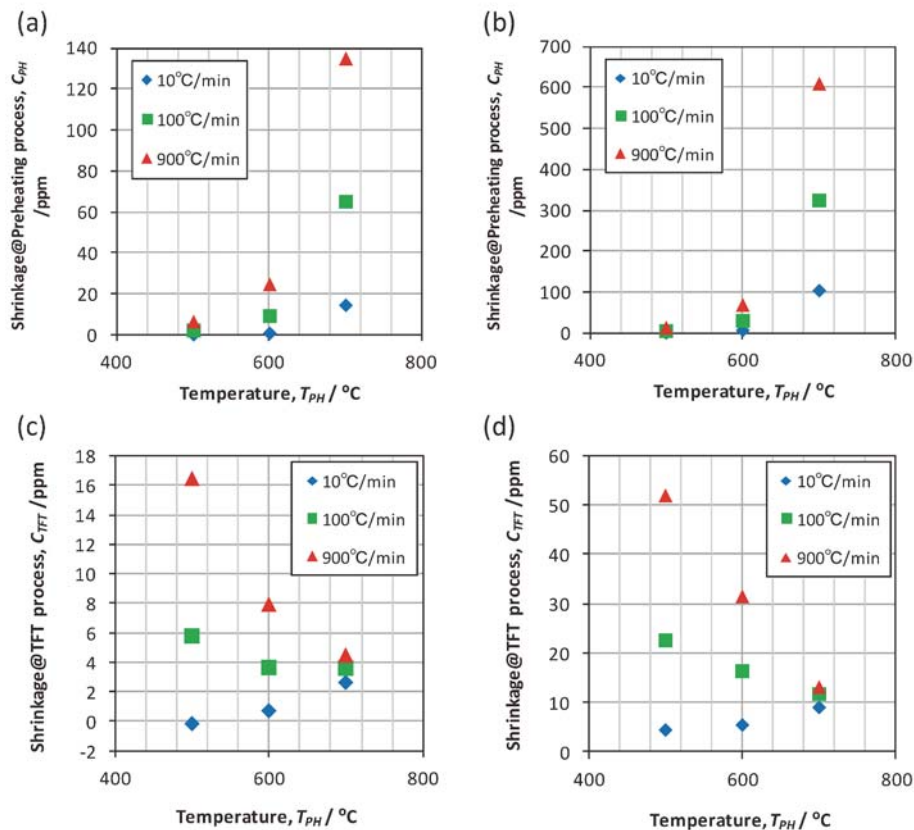


Fig.5 Thermal shrinkage, C_{PH} , for $t_{PH} = 5$ min and $q_{PH} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$ as a function of the preheating temperature T_{PH} , for the following samples and processes.
 (a) AN Wizus during preheating
 (b) AN 100 during preheating
 (c) AN Wizus during TFT-array fabrication
 (d) AN 100 during TFT-array fabrication

一方、TFT アレイ工程における収縮量の大きさは必ずしもプレアニール工程温度に依存しないことが明らかになった。Fig.5 (c)、および (d) に TFT アレイ工程における収縮量 C_{TFT} とプレアニール工程温度 T_{PH} の関係を示す。 $q_M = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ で徐冷されたガラス基板は T_{PH} の上昇と共に、収縮量 C_{TFT} が増加す

る傾向となった。一方、 $q_M = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ および $900^\circ\text{C}/\text{min}$ のガラス基板は逆の傾向となり、高温におけるアニールが有効であった。これらの結果は、徐冷したガラスの場合、高温のプレアニール工程が必ずしも TFT アレイ工程の収縮量低減に寄与しないケースが存在することを示している。

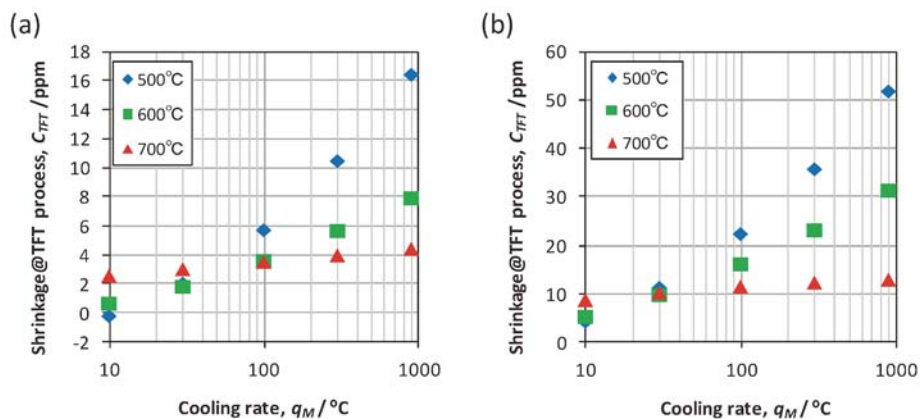


Fig.6 Thermal shrinkage during the TFT process, C_{TFT} , in (a) AN Wizus and (b) AN 100 glasses as a function of the cooling rate used during the glass manufacturing process, for $t_{PH} = 5$ min and $q_{PH} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$.

次に、ガラス製造工程における冷却速度 q_M と TFT アレイ工程における収縮量 C_{TFT} をプレアニール温度 T_{PH} 毎にプロットした結果を Fig.6 に示す。 q_M が高い領域においてはプレアニール工程の温度が高いほど C_{TFT} の値が低減する。例えば $30^\circ\text{C}/\text{min} < q_M$ の場合、 700°C のプレアニール工程を施した場合の工程収縮量が最も小さい。ところが $q_M = 30^\circ\text{C}/\text{min}$ では 600°C のプレアニール工程が最も効果的となり、更に低い徐冷速度域では 500°C が最適となる。AN Wizus の熱収縮量は、AN100 のおよそ 1/3 となるが、クロスオーバーが生じる徐冷速度は AN100 とほぼ同じ $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 付近となった。以上の結果から、TFT アレイ工程における最適な熱処理条件は組成によって一義的に決まるものではなく、各工程における熱処理履歴により異なることがわかる。特にガラス製造工程においてよく徐冷された基板は、プレアニールによって TFT アレイ工程にて膨張モードとなる緩和成分を

導入することが可能であり、それによって C_{TFT} をさらに低減することが可能であることが示唆される。

プレアニール工程における種々の保持時間および冷却速度に対する計算結果を Fig.7 に示す。 $q_M = 900^\circ\text{C}/\text{min}$ の場合、TFT アレイ工程の収縮量はプレアニール工程の保持時間と冷却速度に大きく依存する一方、 q_M が $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の領域ではそれらに対する依存性が低かった。

また、熱処理工程における温度擾乱に対し基板の寸法安定性が高いことが実プロセスにおいて重要なファクターとなる。Fig8 (a) は TFT アレイ工程における熱処理温度 $T_{RTA} = 600 \pm 10^\circ\text{C}$ に対し、収縮量の変化を計算したものであり、Fig8 (b) に dC/dT の値を示す。AN Wizus は AN100 と比較し、温度変化に対する収縮量変化率が小さく、形状安定性の高いことが示された。

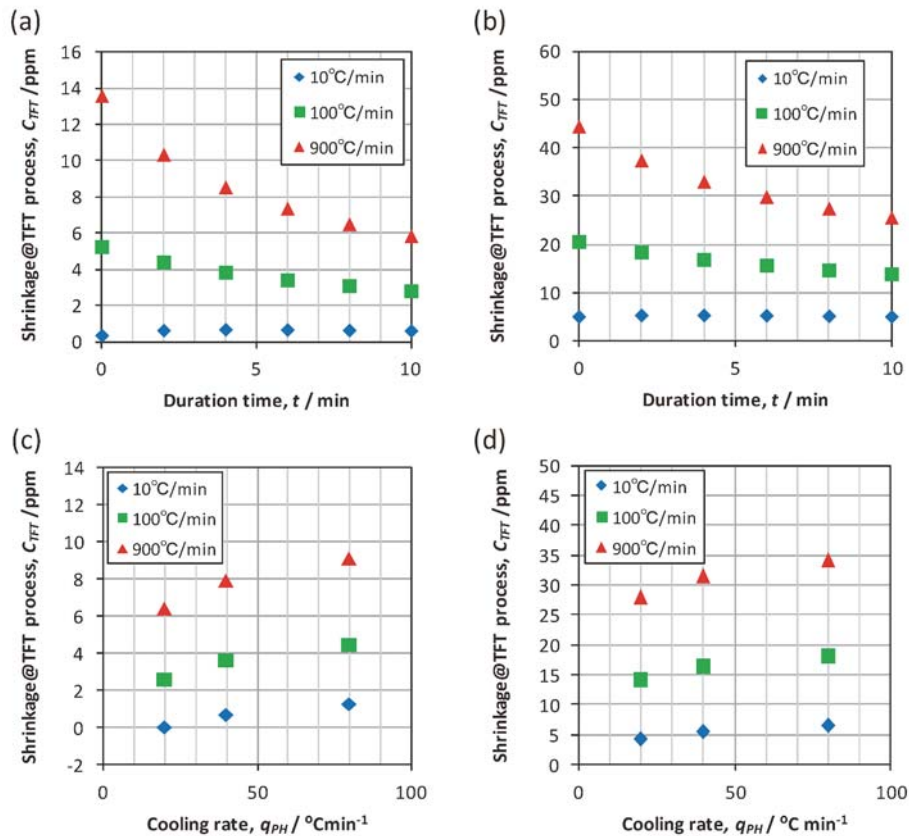


Fig.7 Thermal shrinkage, G_{FT} , as a function of (a, b) the preheating time t_{PH} and (c, d) the cooling rate q_{PH} from $T_{PH} = 600^\circ\text{C}$ down to room temperature, for (a, c) AN Wizus and (b, d) AN 100 glasses.

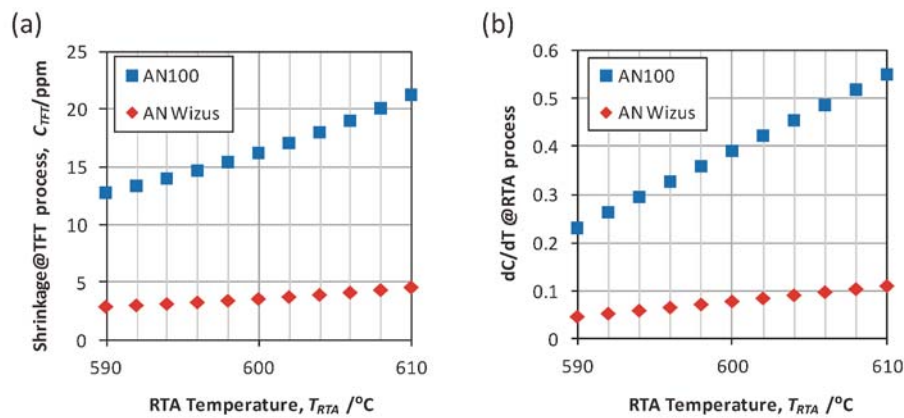


Fig. 8 (a) Thermal shrinkage, C_{TFT} , as a function of the heat treatment temperature, T_{RTA} , for AN Wizus and AN 100 glasses with $q_M = 100^\circ\text{C}/\text{min}$, $q_{PH} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_{PH} = 600^\circ\text{C}$ and $t_{PH} = 5\text{ min}$.
 (b) Stability of AN Wizus and AN 100 glasses against fluctuations in the heat treatment temperature, as measured by the slope of the shrinkage curves of Fig. 8 (a) at each point.

5. 結言

我々は無アルカリガラスの構造緩和現象に対するシミュレーションモデルを構築し、TFTアレイ工程プロセスにおけるガラス収縮現象の予測に活用している。本稿ではLTPS-TFTアレイ工程およびそのプレアニール工程におけるAN100およびAN Wizusのコンパクションについて報告した。ここで得られた知見について以下にまとめる。

- 1) TFTアレイ工程におけるガラス基板の収縮量はガラス製造工程における徐冷プロファイルに強く依存する。すなわち徐冷速度が速いほど工程収縮量は顕著となる。
- 2) プレアニール工程の保持温度とTFTアレイ工程における基板収縮量は必ずしも相関関係にない。ガラス製造プロセスにおける徐冷速度が高い基板については高温のプレアニール工程が有効である一方、フロートガラスのように製造工程で徐冷されたガラス基板は、600°C付近のプレアニール工程が最も有効である。なお、フロートガラスのプレアニール処理には時定数の比較的短い緩和膨張モードの存在が深く関与していると思われる。
- 3) TFTアレイ工程における収縮量は同工程以前の全ての熱処理プロセスに依存することから、その最適条件はプロセス全体のバランスによって決定づけられる。ゆえに構造緩和モデルを用いた数値計算による検討が有用である。

—References—

[1] H. Ishikawa, "FPD Glass Substrates; Up to Now and Future", Res. Reports Asahi Glass Co., Ltd., 57 pp.37-44 (2007).
 [2] J. Akiyama, K. Hayashi, M. Nishizawa, A. Koike, "Optimization of Heat Treatment Profile Prior to Low Temperature Poly-Si TFT Fabrication Process", IDW'13 Technical Digest, pp.606-609.
 [3] A. Koike, M. Nishizawa, H. Tokunaga, J. Akiyama, T. Tsujimura, K. Hayashi, "Invited Novel Non-Alkaline Glass Sub-

strate with Ultra-Low Thermal Shrinkage for Higher Resolution Active Matrix Displays", IDW'13 Technical Digest, pp.496-499.

- [4] K. Hayashi, J. Akiyama, M. Kunigita, "Evaluation of Dimensional Stability during Low-Temperature Poly-Si TFT Fabrication Process Using an Ultra-Low Thermal-Shrinkage Glass Substrate", SID 14 Digest, pp. 1752-1756.
 [5] O.V. Mazurin, "Relaxation phenomena in glass" J. Non-Cryst. Solids 25 pp.130-169 (1977).
 [6] O.S. Narayanaswamy, "Stress and structural relaxation in tempering glass", J. Am. Ceram. Soc. 61, pp.146-152 (1978).
 [7] G. W. Scherer and S. M. Rekhson, "Model of Structural Relaxation in Glass with Variable Coefficients", J. Am. Ceram. Soc., 65 C-94 (1982).
 [8] G.W. Scherer, "Relaxation in Glass and Composites", John Wiley and Sons, New York (1986).
 [9] O.S. Narayanaswamy, "Material models of glass in the simulation of the tempering process", Ceram. Trans. 29, pp.315-328 (1992).
 [10] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, S.W. Martin, "Relaxation in glass forming liquids and amorphous solids", Appl Phys Rev., 88 pp.3113-3157 (2000).
 [11] R. Gardon and O.S. Narayanaswamy, "Stress and volume relaxation in annealing flat glass", J. Am. Ceram. Soc. 53, pp.380-385 (1970).
 [12] O.S. Narayanaswamy, "A model of structural relaxation in glass", J. Am. Ceram. Soc. 54, pp.491-498 (1971).
 [13] G. W. Scherer, "Use of the Adam-Gibbs Equation in the Analysis of Structural Relaxation", J. Am. Ceram. Soc., 67 504 (1984).
 [14] M. Anma, "Thermal dimensional stability of glass substrates for poly-Si TFT-LCD application", J. of the SID 9, pp.95-98 (2001).
 [15] J.H. Kim, J. Kong, K. Chung, "Analysis of annealing processes of glass sheets based on structural relaxation model", International Journal of Mechanical Sciences 66, pp.249-259 (2013).