



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 36 224 T2 2007.05.10**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 836 653 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C23C 14/34 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 36 224.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/10462**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 919 465.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1997/001654**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.06.1996**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **16.01.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.04.1998**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **07.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.05.2007**

(30) Unionspriorität:

| | | |
|---------------|-------------------|-----------|
| 473190 | 29.06.1995 | US |
| 576925 | 22.12.1995 | US |

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:

Corning Inc., Corning, N.Y., US

(72) Erfinder:

**BELSCHER, Kay, Bath, NY 14810, US; MORSE, R.,
LeRoy, Campbell, NY 14821, US; OKAMOTO,
Fumio, Kanagawa 248, JP; STERLACE, Jean, B.,
Painted Post, NY 14870, US**

(74) Vertreter:

**PAe Reinhard, Skuhra, Weise & Partner GbR,
80801 München**

(54) Bezeichnung: **ADHÄSION VON METALL AUF GLASS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Verfahren des Verbesserns des Anhaltens eines Metallfilms, der auf einem Glassubstrat abgeschieden ist, insbesondere für elektronische Anwendungen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Herstellung von elektronischen und optoelektronischen Vorrichtungen kann die Abscheidung eines Metallfilms auf einem Glassubstrat erforderlich machen. Diese Anforderung ist bei der Herstellung von Vorrichtungen, die in dem schnell wachsenden Gebiet der Bildschirmtechnologie verwendet werden, weit verbreitet.

[0003] Eine Anwendung ist die Herstellung von Dünnschichttransistoren (TFTs) für Flüssigkristallanzeige(LCD)-Vorrichtungen, insbesondere Aktivmatrix-(AMLCD)-Vorrichtungen. Bei diesen Anwendungen werden die TFTs auf einem Glaspanel der Bildschirmvorrichtung hergestellt. Eine andere Anwendung in der Bildschirmtechnologie sind AMLCDs, bei denen das aktive Element eine Diode des Metall-Isolator-Metall-(MIM)-Typs ist.

[0004] Die typische amorphe Silicium-TFT-Konfiguration, die in AMLCDs verwendet wird, ist die Bottom-Gate invertierte Struktur. Der erste Schritt bei der Herstellung einer solchen TFT-Konfiguration besteht aus dem Abscheiden einer Sperr- oder Barrierschicht auf einer Seite einer dünnen Glasplatte, die ein Panel in der AMLCD-Vorrichtung bildet, und dann das Abscheiden eines Metallfilms auf der Barrierschicht. Der Metallfilm wird dann durch selektives Ätzen strukturiert, um Reihen leitender Bahnen auszubilden, die als Gate-Leitungen bezeichnet werden. Diese Leitungen werden elektrisch mit einem Treiberchip verbunden, der mit der Glasplatte verbunden ist.

[0005] Der Metallfilm kann durch irgendein zu diesem Zweck bekanntes Verfahren abgeschieden werden. Zum Beispiel ist ein Verfahren zum Abscheiden des Metallfilms für diesen Zweck durch Sputtern. Metall kann durch ein DC-Magnetron gesputtert werden, um einen Film auf einem Glaspanel abzuschneiden, wobei das Glas während des Verfahrens auf eine Temperatur von 200°C-300°C ansteigt. Ein Metallfilm kann mit einer Rate von mehr als ungefähr 30 nm/Minute durch Sputtern in einer Argonatmosphäre bei einem Druck von weniger als 10 mT abgeschieden werden.

[0006] Die fortgeschrittene Flachbildschirmindustrie drängt fortwährend und aggressiv zu geringeren Kosten und höherer Leistung bei Bildschirmzeugnissen. Als ein Ergebnis suchen AMLCD-Hersteller aggressiv nach Mitteln, um Verfahrensschritte zu vermeiden und die Produktivität einer Linie zu erhöhen. Ein Beispiel ist die Vermeidung einer Oxidbarrierschicht zwischen dem Substrat und den darauf liegenden TFT-(Dünnschichttransistor)-Vorrichtungen, die durch die kommerzielle Verfügbarkeit von „alkalifreien“ Glassubstraten ermöglicht wird. Um höhere Produktivitäten in kapitalintensiven TFT-Produktionslinien zu erzielen, werden die Substrate und TFT-Strukturen darüber hinaus härteren Verfahrensbedingungen in sowohl chemischer als auch thermischer Hinsicht unterworfen.

[0007] Gleichzeitig ist eine erhöhte Bildschirmauflösung ein wichtiger Leistungstrend, insbesondere wenn feinere TFT-Schaltungsstrukturen benötigt werden. Um eine angemessene Leitfähigkeit bei Gate-Leitungen beizubehalten, sind dickere Metallstrukturen wünschenswert.

[0008] Einige dieser sich ergebenden TFT-Flachbildschirmdesign- und -verfahrenstrends können irgendwann einmal höhere Anforderungen an das Glassubstrat und die darüber liegenden Schichten der Vorrichtung stellen. Es wäre daher wünschenswert, die Anhaftungsfestigkeit von Gate-Leitungen, die direkt auf den Glassubstraten abgeschieden werden müssen, zu erhöhen, und dadurch dem AMLCD-Hersteller eine größere Freiheit bei der Gestaltung und dem Verfahren zum Vermindern von Kosten und Verbessern der Bildschirmleistung zu geben.

[0009] Es wäre des Weiteren wünschenswert, diese Ergebnisse zu erreichen, ohne sichtbar die Qualität des Glases zu beeinflussen. Folglich sollte die Lichttransmission der resultierenden Glasplatte so hoch wie möglich bleiben, während die Lichtstreuung, die der Glasplatte inhärent ist, so gering wie möglich gehalten werden sollte. Aus diesem Grund sollten Verfahren, die die Rauheit der Glasplatte bedeutend erhöhen, wie z.B. solche Verfahren, die mechanischen Abrieb an der Oberfläche anwenden, vermieden werden. Insbesondere sollten bevorzugt diejenigen Verfahren vermieden werden, die zu einer RMS-Oberflächenrauheit von mehr als 0,04

µm führen. Am bevorzugtesten sollten RMS-Oberflächenrauheiten von mehr als 0,025 µm bevorzugt vermieden werden.

[0010] Die US 4,946,546 beschreibt ein Verfahren zum Anhaften eines Metalls an eine Oberfläche eines Substrats aus Siliciumoxid, Quarz, Glas oder Saphir. Die Oberfläche, die metallisiert werden soll, wird zuerst durch mechanischen Abrieb aufgeraut, um eine Rauigkeit, die zwischen 0,2 µm und 0,7 µm liegt, zu erhalten, und wird dann einer chemischen Behandlung eines Ätzens durch Eintauchen in eine wässrige HF-Lösung unterworfen. Das Verfahren umfasst des Weiteren das Ionenätzen der Oberfläche bis zu einer Tiefe von weniger als 30 nm und dann das Aufbringen einer ersten metallischen Anhaftungsschicht auf die Oberfläche durch Kathodensputtern.

[0011] Die vorliegende Erfindung vereinfacht die Herstellung solcher Displays durch Verwenden eines Silicatglases und chemisches Behandeln der Oberfläche des Glases, um die Anhaftung des Metallfilms zu verbessern. Dadurch stellt sie ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Bildschirmvorrichtungen, wie z.B. diejenigen, die einen Dünnschichttransistor auf einem Glassubstrat verwenden, bereit. Die vorliegende Erfindung erreicht dies, ohne auf Behandlungen zurückgreifen zu müssen, die zu relativ schwerer, chemischer oder mechanischer Aufrauung führen, wie das bei den meisten Verfahren des Standes der Technik der Fall war.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die Erfindung liegt in einem Verfahren zum Verbessern des Anhaftens eines Metallfilms, der direkt auf einem Silicatglassubstrat für ein Bildschirmpanel abgeschieden ist, umfassend das Verändern der Oberfläche des Silicatglassubstrates durch chemische Behandlung und Abscheiden des Metallfilms auf der chemisch veränderten Oberfläche des Silicatglassubstrates. Unter Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung können diese Wirkungen erreicht werden, ohne sichtbar das Erscheinungsbild des Glases zu verändern. Zusätzlich werden diese Ergebnisse erreicht, ohne diejenigen mechanischen Abriebverfahren zu verwenden, die zu einem schweren Abrieb der Oberfläche des Glases führen, z.B. diejenigen, die eine RMS-Oberflächenrauheit von mehr als 0,04 µm hervorrufen würden. Es sollte natürlich erwähnt werden, dass die Erfindung dennoch auf Glas anwendbar ist, das mechanisch oberflächenpoliert wurde (wie es oft für Fensterglas für Flachbildschirmdisplayanwendungen der Fall ist), solange die Oberflächenrauheit des Glases nach dem Polieren nicht zu groß ist, um es für Flachbildschirmanwendungen unbrauchbar zu machen.

[0013] Demgemäß offenbart die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Verbessern der Anhaftung eines Metallfilms, der direkt auf einem Silikatglassubstrat für ein Bildschirmpanel abgeschieden wird, umfassend: Aussetzen des Silikatglassubstrates gegenüber einer schwachen, wässrigen Säurelösung, die Fluor enthaltende Ionen enthält, die ausreichend ist, die Anhaftung von Metall, das abgeschieden werden soll, zu verbessern, ohne sichtbar die Transmissionsqualität des Silikatglassubstrates zu beeinträchtigen, indem die Oberfläche des Silikatglassubstrates nach dem Aussetzen eine RMS-Oberflächenrauheit besitzt, die weniger als 0,04 µm beträgt; Sputterabscheidung des Metallfilms auf der Oberfläche des Silikatglassubstrates; dadurch gekennzeichnet, dass:

- (a) die schwache, wässrige Säurelösung in dem Schritt des Aussetzens mindestens eine Verbindung umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Fluorphosphorsäure, Fluorphosphatsalz, Fluorkieselsäure, Fluorsilikatsalz, Fluorborsäure, Fluorboratsalz, Hexafluoraluminatsalz, Zinndifluorid, Zinntetrafluorid und Mischungen davon; oder
- (b) der Schritt des Aussetzens das Aussetzen des Substrates gegenüber einer Mischung einer Fluor enthaltenden Verbindung und einer schwachen Säure, die eine Dissoziationskonstante von weniger als 10^{-1} besitzt, umfasst, wobei die Konzentration der Fluor enthaltenden Verbindung in der vermischten Lösung 0,005 bis 0,6 M beträgt, und die Konzentration der schwachen Säure in der Lösung 0,01 bis 2 M beträgt, wobei die Fluor enthaltende Verbindung und die schwache Säure unterschiedlich sind.

[0014] Bevorzugt umfasst der Schritt des Aussetzens das Aussetzen des Substrates gegenüber einer Mischung einer Fluor enthaltenden Verbindung und einer schwachen Säure, die eine Dissoziationskonstante von weniger als 10^{-1} besitzt, wobei die Konzentration der Fluor enthaltenden Verbindung in der vermischten Lösung 0,01 bis 0,1 M und die Konzentration der schwachen Säure in der Lösung 0,1 bis 0,5 M beträgt.

[0015] Die Erfindung liegt des Weiteren in einem Verfahren zur Herstellung eines Dünnschichttransistors für einen Flachpanelbildschirm durch Herstellen eines Silikatglaspanels mit einem darauf abgeschiedenen Metallfilm durch das oben definierte Verfahren und Strukturieren des Metallfilms, um elektrisch leitende Gate-Leitungen auszubilden, wodurch der Dünnschichttransistor für einen Flachpanelbildschirm bereitgestellt wird.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden von Metallfilmen auf Glassubstraten. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist für die Abscheidung solcher Filme auf allen der typischen Glasoberflächen, die derzeit in der LCD-Industrie in Verwendung sind, verwendbar, einschließlich sowohl derart ausgebildete als auch polierte Glasoberflächen.

[0017] Flachglas, hergestellt durch das Dockerty-Verfahren (welches z.B. in den US-Patenten Nr. 3,338,696 und Nr. 3,682,609 (Dockerty) beschrieben ist), ist höchst wünschenswert, da ein relativ dünnes Blatt mit einer reinen Oberfläche hergestellt werden kann. Dies minimiert das Gewicht in einem Gegenstand, wie z.B. einem LCD-Panel, und verwendet das Bedürfnis teurer Endbearbeitungsschritte, wie z.B. Polieren. Flachglas, das durch andere Verfahren hergestellt wurde, wie z.B. dasjenige, das als Float-Verfahren bekannt ist, ist dicker. Es neigt auch dazu, durch das Metall, auf dem es fließt, kontaminiert zu sein. Folglich muss es geschliffen und poliert werden, wie es derzeit hergestellt wird, um ein adäquates Panel herzustellen.

[0018] Es war bei der LCD-Vorrichtungsherstellung übliche Praxis, eine Barrierschicht über der Glasoberfläche aufzubringen, um die Wanderung von Alkalimetallionen zu vermeiden, die dazu neigen, die LCD-Vorrichtung zu degenerieren. Primär waren die angewandten Grenzschichten Siliciumoxid oder Aluminiumoxidfilme. Das Aufkommen von Flachglaszusammensetzungen, die im Wesentlichen frei von Alkalimetallionen sind, hat jedoch zu einem Bedürfnis geführt, den Barrierschichtfilm auszulassen, um Verfahrensschritte und die damit verbundenen Kosten bei der TFT-Herstellung zu beseitigen.

[0019] Ein Standard-ASTM-Test Nr. D3359-87 wurde verwendet, um die Anhaftungsrobustheit des Films zu bestimmen. Dieser relativ schwere Test, der Oberflächenbedingungen simuliert, bei denen mechanische Defekte bestehen, schließt das Anritzen eines jeden Films ein, um ein Gitter kleiner Quadrate auszubilden. Die mikroskopische Untersuchung der geritzten Ecken offenbarte, dass die Anhaftung von der Knickbeanspruchung des Metallfilms abhängt. Es wurde angenommen, dass dies ein Ergebnis der Druckbelastung ist, die in dem Metallfilm während des Abscheidens und Abkühlens entsteht.

[0020] Wir haben nun herausgefunden, dass die Anhaftung von Metallfilmen, die auf Glas abgeschieden sind, durch zuerst Aussetzen des Glases gegenüber einer schwachen, wässrigen Säurelösung, die Fluor enthaltende Ionen enthält, verbessert werden kann. Unter einer schwachen Säurelösung soll verstanden werden, dass die verwendete Säure nicht stark dissoziiert. Die Dissoziationskonstante einer solchen Säure beträgt weniger als 10^{-1} . Bevorzugt liegt der pH-Wert solcher Säurelösungen zwischen 1 und 6. Wir glauben, dass als Konsequenz aus dem höheren pH-Wert keine wesentliche Auswaschung von Metallbestandteilen aus dem Glas auftritt.

[0021] Solche schwachen Säurelösungen können in einer Vielzahl von Arten erreicht werden. Z.B. können Medien mit einem einzigen Reagenz erzielt werden durch Verwendung von Mischungen einzelner Verbindungen und Wasser, wie z.B. Fluorphosphorsäure oder Fluorphosphatsalzen (z.B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniummonofluorophosphate oder Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhexafluorophosphate), Fluorkieselsäure oder Fluorsilikatsalze, Fluorborsäure oder Fluorboratsalze, Fluoraluminatsalze, Zinndifluorid und Zinntetrafluorid. In solchen Medien interagiert das einzige, selbst ausreichende Reagenz mit dem Wasser, um sowohl das aktive, Fluor enthaltende Ion als auch die schwach sauren Bestandteile zu ergeben. Selbstverständlich können auch Kombinationen der obigen Bestandteile verwendet werden.

[0022] Alternativ können geeignete schwache Säuremischungen durch Kombinieren eines Fluor enthaltenden Materials mit mindestens einer schwachen Säure, wie z.B. den organischen schwachen Säuren (z.B. Zitronen-, Wein-, Oxal-, Phthal-, Ameisen-, Essigsäure) sowie auch den anorganischen schwachen Säuren (z.B. Bor-, HF-, Kiesel- und Phosphorsäure), erhalten werden.

[0023] Beispiele geeigneter, Fluor enthaltender Verbindungen schließen HF, NH_4F , NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, NH_4PF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4BF_4 , SnF_2 , SnF_4 und $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ein. Die bevorzugten Fluor enthaltenden Verbindungen sind jedoch Fluor enthaltende Salze, wie z.B. NaF , ZnF_2 , AlF_3 , CeF_3 , CeF_4 , TaF_5 . Die Fluor enthaltende Verbindung und die schwache Säure sollten jedoch unterschiedlich sein.

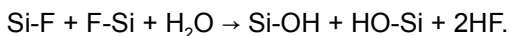
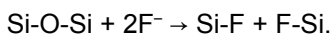
[0024] Die schwach sauren Lösungen der vorliegenden Erfindung verwenden bevorzugt eine Konzentration der Fluor enthaltenden Verbindung in der gemischten Lösung von 0,005 bis 0,6 M, bevorzugter ungefähr 0,01 bis 0,1 M und am bevorzugtesten ungefähr 0,01 bis 0,05 M. Die schwache Säure in den Lösungen liegt in den Lösungen bevorzugt in einer Konzentration von ungefähr 0,05 bis 0,2 M, bevorzugter von 0,1 bis 0,5 M und

am bevorzugtesten von ungefähr 0,1 bis 0,3 M, vor.

[0025] In der bevorzugtesten Ausführungsform werden eine Mischung einer Fluor enthaltenden Verbindung und einer von entweder Essigsäure, Zitronensäure oder Phosphorsäure miteinander vermischt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird beispielsweise 0,01 bis 0,06 M NaF mit 0,05 bis 2 M H₃PO₄, bevorzugter 0,02 bis 0,05 M NaF mit 0,1 bis 0,3 M H₃PO₄, vermischt.

[0026] Die Säurelösungen sollten bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung angewandt werden, sodass sie nicht sichtbar die Transmissions- oder die Lichtstreuungseigenschaften des Glases verändern. Die Lichtstreuung sollte weniger als 1,0%, bevorzugt weniger als 0,5%, sein, sodass keine sichtbare Trübung offensichtlich wird. Nach dem Aussetzen des Glases gegenüber der Säuremischung zeigt das Glas bevorzugt eine RMS-Oberflächenrauheit, die weniger als ungefähr 0,025 µm, bevorzugter weniger als ungefähr 0,01 µm und am bevorzugtesten weniger als ungefähr 0,009 µm, beträgt. Zum Vergleich besitzt Corning Incorporated Code 1737 Glas typischerweise eine wie ausgebildete RMS-Oberflächenrauheit von ungefähr 0,0003 bis 0,0005 µm. Poliertes Flachglas, das in LCD-Anwendungen verwendet wird, besitzt typischerweise eine RMS-Oberflächenrauheit zwischen 0,001 bis 0,0012 µm.

[0027] Wir glauben, dass, wenn die sauren Lösungen der vorliegenden Erfindung mit solchen Gläsern kontaktiert werden, die aktive Fluorverbindung die Glasoberfläche angreift, wodurch seine chemische Natur verändert wird. Eine mögliche Änderung schließt die Umwandlung von Si-O-Bindungen zu Si-OH-Bindungen ein. Dies kann auch als das Brechen einer verbrückenden Sauerstoffbindung zwischen zwei Siliciumatomen ausgedrückt werden, um zwei Silanol-(Si-OH)-Gruppen auszubilden. Das Brechen der Sauerstoffbindung kann als katalysiert durch das aktive Fluor verstanden werden. Schematisch kann dies folgendermaßen gezeigt werden:



[0028] Es erscheint, dass das Metall besser an die chemisch veränderte Oberfläche anhaftet, möglicherweise aufgrund der Erzeugung einer Gradientengrenzfläche oder einer Metalloxidzwischen-schicht.

[0029] Wir glauben, dass die Wirkung des schwachen Säurebestandteils hauptsächlich ist, einen bevorzugten pH-Wert zu bewirken, der die Reaktivität der Fluorionen verbessert. Es kann sein, dass der höhere pH-Wert das chemische Gleichgewicht zwischen Fluorionen und Wasser in Richtung der Bildung von Bifluorid-(HF₂⁻)-Ionen eher als Fluorid-(F⁻)-Ionen verschiebt. In jedem Fall wird die Druckbelastung zwischen dem Metallfilm und dem Glas in irgendeiner Art und Weise gelindert oder aufgenommen.

[0030] Eine ähnliche Wirkung kann unter Verwendung einer Mischung einer Fluor enthaltenden Verbindung und einer sehr verdünnten Konzentration einer starken Säure, z.B. 0,02 M HF und 0,01 M HCl erreicht werden, sodass das wünschenswerte, geringer aktive Fluorid und höhere pH-Wert-Bereiche simuliert werden. Solche Behandlungen sind jedoch bei Herstellungsanwendungen im großen Maßstab aufgrund des häufigen Bedürfnisses zum Überwachen und Anpassen nicht wünschenswert.

[0031] Die Behandlung von Glassubstratoberflächen mit gemischten Säuren gemäß der vorliegenden Erfindung verbessert die Anhaftungsrobustheit von Gate-Metallen, die direkt auf dem Glas abgeschieden werden, und erlaubt dadurch größere Design- und Verfahrensfreiheiten bei der Herstellung von Aktivmatrixflüssigkristallanzeigen (AM-LCDs). Die fluorierte, schwache Säurebehandlung, die bevorzugt weiter durch die Verwendung von chemisch beständigerem Glas unterstützt wird, verbessert die Anhaftungsrobustheit sowohl anfänglich als auch im Verlauf der Zeit.

[0032] Eine jüngere Publikation von I-Wei Wu in Journal of the SID, 2/1, 1994, betitelt mit „High-Definition Displays and Technology Trends in TFT-LCDs“, berichtet von Metallen, die von verschiedenen Herstellern bei der Herstellung von Gate-Leitungen für AMLCD-Vorrichtungen verwendet wurden. Diese Metalle schließen Aluminium, Chrom, Tantal, Molybdän und deren Legierungen ein.

[0033] Die Analyse von Glasproben, auf denen solche Metalle nach der Behandlung mit Säurelösungen der vorliegenden Erfindung durch Sputterabscheidung abgeschieden wurde, zeigen, dass eine Metalloxidschicht während des anfänglichen Stadiums der Sputterabscheidung ausgebildet wurde. Es wird angenommen, dass diese anfängliche Oxidschicht aufgrund des Veränderns der Oberflächenchemie, die oben diskutiert wurde,

stattfindet. Bevorzugt ist die Dicke dieser Oxidschicht zwischen ungefähr 30 und 1000 Ångström, bevorzugt von ungefähr 50 bis 300 Ångström, und am bevorzugtesten von ungefähr 50 bis 150 Ångström. Nach der Behandlung des Glases unter Verwendung der fluorierten, schwachen Säurelösungen gemäß der vorliegenden Erfindung können Oxidschichten in diesen Dickenbereichen unter Verwendung von Metallen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Chrom, Tantal und Molybdäntantallegierungen durch Sputtern abgeschieden werden. Überraschenderweise können diese Oxidschichten unter Verwendung von Sputteratmosphären mit weniger als 2%, sogar mit weniger als 1 % Sauerstoff (bevorzugt werden diese Schichten in einer sauerstofffreien Atmosphäre abgeschieden) abgeschieden werden. Die Tatsache, dass solche Oxidschichten ohne eine stark oxidierende Atmosphäre abgeschieden werden können, unterstützt weiter die Theorie, dass die Chemie der Glasoberfläche mit den fluorierten, schwachen Säurelösungen der vorliegenden Erfindung verändert wurde. Wir haben herausgefunden, dass die beschichteten Glaserzeugnisse, die solche anfänglichen Metalloxidschichten besitzen, eine stark verbesserte Anhaftung im Vergleich mit Erzeugnissen besitzen, die keine haben.

[0034] In einer Ausführungsform wird das Metall direkt nach der Behandlung abgeschieden. Mit „direkt danach“ soll verstanden werden, dass das Metall abgeschieden wird, bevor irgendwelche anderen Verfahren, die im Wesentlichen die Oberflächenchemie des Glases (z.B. Ionenätzen) verändern würden, angewandt werden. Auf diese Art und Weise wird die veränderte Oberflächenchemie, die durch den Kontakt mit den Säurelösungen erzeugt wurde, zumindest im Wesentlichen vor dem Metallabscheidungsverfahren beibehalten. Ein Beispiel eines nachfolgenden Verfahrens, das die Oberflächenchemie im Wesentlichen nicht verändern würde, ist das Waschen mit Wasser.

[0035] Ein Eignungstest für die anfängliche Anhaftung von Metall an Glas schließt das Sputterabscheidens eines Metallfilms auf einer sauberen Glasoberfläche bis zu einer erforderlichen Dicke ein, z.B. 300 oder 500 nm Dicke. Dieser Film wird mit einem scharfen Instrument eingeritzt, um ein Gitter kleiner Quadrate auszubilden. Ein Streifen aus Cellophanband mit einer Zugkraft von mehr als 25 Unzen wird dann fest auf das Gitter gedrückt und weggezogen. In Abhängigkeit von der Anzahl der Metallquadrate, die von dem Gitter entfernt werden, wird die Anhaftung von 0 (> 65% entfernt) bis 5 (keines entfernt) bewertet.

[0036] Eine Bedingung von sowohl erhöhter Temperatur als auch Feuchtigkeit als Mittel wurde verwendet, um verzögerte Delaminierung zu beschleunigen und gealterte Anhaftung unter erschwerten Bedingungen zu untersuchen. Bei diesen Untersuchungen wird eine geritzte Probe in einen Testofen über 24 Stunden eingebracht. Der Ofen wird bei 852°C mit einer Atmosphäre von 854% relativer Feuchtigkeit beibehalten. Die Probe wird dann entfernt und mit dem Band wie oben untersucht. Alternativ wird die Probe mit einer Vergrößerung fotografiert, sodass die Ecken der geritzten Linien in dem vergrößerten Foto auf die Beanspruchung hin untersucht werden können. Die Erfindung wird im Folgenden durch die folgenden Beispiele dargestellt, die lediglich darstellend sein sollen und nicht in irgendeiner Form beschränkend für die beanspruchte Erfindung. Beispiel 1 dient vergleichenden Zwecken.

Beispiel 1

[0037] Proben für Glasuntersuchungen wurden aus 1,1 mm dickem Corning Code 1737 Flachglas hergestellt, das nach dem Dockerty-Downdraw-Verfahren hergestellt wurde. Zur Behandlung dieser Glasproben wurden Säurelösungen hergestellt, die Fluorwasserstoffsäure in Stärken variierend von 0,05 bis 0,6 Molar und Chlorwasserstoffsäure in Stärken variierend von 0,1 bis 5,0 Molar enthalten. Die Glasproben wurden in die Säuremischungen über Zeiträume im Bereich von 5 bis 25 Minuten eingetaucht. Die Zeit der Behandlung kann durch Erhitzen des Behandlungsbades oder Rühren des Bades verkürzt werden. Auf den Proben wurden dann Metallfilme mit Absicht mit einer größeren Dicke als normal von ungefähr 600 nm abgeschieden und wie oben beschrieben angeritzt.

[0038] Die nachfolgende Untersuchung zeigte, dass die Konzentration von HF in den chemischen Mischungen wesentlich verdünnt werden konnte mit gleich wirksamen Ergebnissen. Daher wurden Lösungen, in denen die HF-Stärke so gering wie 0,01 M betrug, erfolgreich angewendet.

[0039] Um die gemischten Säurelösungen in einem kommerziellen Maßstab zu untersuchen, wurden Panele in kommerzieller Größe, die breiter als 300 mm und länger als 400 mm bei 1,1 mm Dicke waren, verwendet. Diese Panele wurden gereinigt und in gemischten Säurebädern über Zeiten von 2 bis 10 Minuten bei Umgebungstemperatur (ungefähr 25°C) eingetaucht. Diese Panele wurden in Säurelösungen mit Konzentrationen von 0,01 bis 0,05 M HF und 1,0 bis 2,5 M HCl eingetaucht.

[0040] Einzelablaufpläne, die bei den Untersuchungen verwendet wurden, sind in TABELLE 1, unten, dargestellt.

TABELLE 1

| Probe | Molare Konzentration | | Zeit (Minuten) |
|-------|----------------------|-----|-------------------|
| | HF | HCl | |
| 1 | 0,01 | 1,0 | 8 |
| 2 | 0,01 | 2,0 | 8 |
| 3 | 0,03 | 1,5 | 8 |
| 4 | 0,05 | 1,5 | 8 |
| 5 | 0,03 | 2,0 | 8 |
| 6 | 0,05 | 2,0 | 8 |
| 7 | 0,05 | 2,5 | 8 |
| 8 | 0,05 | 2,0 | 2 |
| 9 | 0,05 | 2,0 | 4 |
| 10 | 0,05 | 2,0 | 6 |
| 11 | 0,05 | 2,0 | 10 |

[0041] Alle diese Proben führten zu einer annehmbaren Anhaftung, wobei es keinen Hinweis auf entweder sofortige oder verzögerte Delaminierung gab. Wenn Corning Code 1737 Glas mit der Lösung des Beispiels 6 behandelt wurde, betrug die RMS-Oberflächenrauheit üblicherweise zwischen ungefähr 0,0006 und 0,0008 µm.

[0042] Während es in der Tat überraschend ist, dass die obigen Konzentrationen so erfolgreich funktionierten, wie sie es taten, ohne die optischen Qualitäten des Glases zu beeinträchtigen, so ist es sogar noch überraschender, dass die viel weniger korrosiven, schwachen Säurelösungen der Erfindung ebenso wirksam arbeiten, wie es in dem folgenden Beispiel gezeigt ist.

Beispiel 2

[0043] Es wurden wieder Proben für Glasuntersuchungen aus 1,1 mm dickem Corning Incorporated Code 1737 Flachglas, hergestellt nach dem Dockerty-Downdraw-Verfahren, hergestellt. Zur Behandlung dieser Glasproben wurden Säurelösungen hergestellt, die eine Fluor enthaltende Verbindung (NaF) und eine aus entweder Zitronen- oder Phosphorsäure enthalten. Die Glasproben wurden in die Säuremischungen für Zeiten im Bereich von 1 bis 10 Minuten eingetaucht. Die Zeit zur Behandlung kann durch Erhöhen der Konzentration des Fluor enthaltenden Bades, Erhitzen des Behandlungsbades oder Rühren des Bades verkürzt werden. Auf den Proben wurden dann Metallfilme absichtlich mit einer Dicke, die größer als normal war, von ungefähr 600 nm abgeschieden und wie oben beschrieben eingeritzt.

[0044] Um die gemischten Säurelösungen in einem kommerziellen Maßstab zu untersuchen, wurden Panele mit kommerzieller Größe, die breiter als 300 mm und länger als 400 mm bei ungefähr 0,7 bis 1,1 mm Dicke waren, verwendet. Diese Panele wurden gereinigt und in gemischten Säurebädern über Zeiten von 2 bis 10 Minuten bei Temperaturen zwischen ungefähr 20°C bis 65°C eingetaucht.

[0045] Einzelablaufpläne, die bei der Untersuchung verwendet wurden, sind in TABELLE 2, unten, dargestellt.

TABELLE 2

| Probe | Molare Konzentration | | Zeit (Minuten) | Temperatur (°C) |
|-------|----------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------|
| | NaF | Zitronensäure | | |
| 1 | 0,01 | 0,2 | 5 | 62 |
| 2 | 0,02 | 0,2 | 5 | 62 |
| 3 | 0,05 | 0,2 | 5 | 62 |
| 4 | 0,02 | 0,2 | 5 | 35 |
| | NaF | H ₃ PO ₄ | (Minuten) | (°C) |
| 5 | 0,1 | 0,5 | 5 | 22 |
| 6 | 0,02 | 0,2 | 2 | 35 |
| 7 | 0,02 | 0,2 | 5 | 35 |
| 8 | 0,04 | 0,2 | 2 | 35 |
| 9 | 0,04 | 0,2 | 5 | 35 |

[0046] All die obigen Beispiele führten zu extrem guter Anhaftung des aufgesputterten Films an dem Glassubstrat. Probe 9 aus Beispiel 2 ist die bevorzugteste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0047] Die Verfahren der vorliegenden Erfindung haben sich bei einer Vielzahl von kommerziellen Substraten als wirksam erwiesen, unabhängig davon, ob diese Glasoberflächen wie ausgebildet oder oberflächenpoliert waren. Die Untersuchung des Verfahrens mit unterschiedlichen Gläsern zeigt, dass die Eigenschaften des Glassubstrates einen Einfluss auf die Wirksamkeit des Verfahrens besitzen können. Insbesondere scheint die inhärente chemische Beständigkeit einer gegebenen Glasoberfläche wichtig zu sein. Die Beständigkeit bezieht sich in diesem Fall auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber Glasauflösung, die durch eine Gewichtsänderung in einem beschleunigten Säuretest gezeigt werden kann.

[0048] Eine Messung einer Glasbeständigkeit ist der Verlust an Gewicht, der auftritt, wenn eine Testprobe eines Glases in einer 5 gewichtsprozentigen Lösung von HCl über 24 Stunden bei 95°C eingetaucht wird. Die Beständigkeit des Corning Code 1737 Glases, das in den Untersuchungen verwendet wurde, die oben dargestellt wurden, wurde zu ungefähr 0,5 mg/cm² bestimmt, ein sehr bevorzugter Wert. Wie dargestellt, stellte dieses Glas durchwegs ausgezeichnete Metallanhaftung nach der chemischen Behandlung seiner Oberfläche bereit. In Anbetracht solcher Untersuchungen ist unser Verfahren bei Gläsern mit Beständigkeitswerten unter 5 mg/cm² erfolgreich.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verbessern der Anhaftung eines Metallfilms, der direkt auf ein Silikatglassubstrat für ein Anzeigefeld abgeschieden ist, umfassend:

Aussetzen des Silikatglassubstrates gegenüber einer schwachen, wässrigen Säurelösung, die Fluor enthaltende Ionen enthält, die ausreichend ist, die Anhaftung von Metall, das abgeschieden werden soll, zu verbessern, ohne sichtbar die Transmissionsqualität des Silikatglassubstrates zu beeinträchtigen, indem die Oberfläche des Silikatglassubstrates nach dem Aussetzen eine RMS-Oberflächenrauheit besitzt, die weniger als 0,04 µm beträgt;

Sputterabscheidung des Metallfilms auf der Oberfläche des Silikatglassubstrates; **dadurch gekennzeichnet**, dass:

(a) die schwache, wässrige Säurelösung in dem Schritt des Aussetzens mindestens eine Verbindung umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Fluorphosphorsäure, Fluorphosphatsalz, Fluorkieselsäure, Fluorsilikatsalz, Fluorborsäure, Fluorboratsalz, Hexafluoraluminatsalz, Zinnfluorid, Zinntetrafluorid und Mischungen davon; oder

(b) der Schritt des Aussetzens das Aussetzen des Substrates gegenüber einer Mischung einer Fluor enthaltenden Verbindung und einer schwachen Säure, die eine Dissoziationskonstante von weniger als 10⁻¹ besitzt, umfasst, wobei die Konzentration der Fluor enthaltenden Verbindung in der vermischten Lösung 0,005 bis 0,6

M beträgt, und die Konzentration der schwachen Säure in der Lösung 0,01 bis 2 M beträgt, wobei die Fluor enthaltende Verbindung und die schwache Säure unterschiedlich sind.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Schritt des Aussetzens das Aussetzen des Glases gegenüber einer schwachen Säurelösung mit einem pH zwischen 1 und 6 umfasst.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die schwache Säure in dem Schritt des Aussetzens eine Säure umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zitronensäure, Essigsäure und Phosphorsäure.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis, wobei die Fluor enthaltend Verbindung ein Fluor enthaltendes Salz ist.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die schwache Säure Phosphorsäure in einer Konzentration von 0,05 bis 2,0 M ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei der Schritt des Aussetzens das Aussetzen des Silikatglassubstrates gegenüber einer Lösung durch Eintauchen des Substrates in ein Bad der Lösung über 1 bis 25 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20 und 65°C umfasst.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei bei dem Schritt des Aussetzens die Konzentration der Fluor enthaltenden Verbindung in der vermischten Lösung 0,01 bis 0,1 M und die Konzentration der schwachen Säure in der Lösung 0,01 bis 0,5 M beträgt.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Schritt des Aussetzens das Aussetzen des Glases gegenüber einer Mischung einer Fluor enthaltenden Verbindung und einer zweiten Säure, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zitronensäure, Essigsäure und Phosphorsäure, umfasst, wobei die Mischung ausreicht, die Anhaftung des Metalls, das abgeschieden werden soll, zu erhöhen, während die Lichttransmissionsqualität des Glassubstrates nach wie vor ausreichend ist, um es für LCD-Anwendungen geeignet zu machen.

9. Verfahren für die Herstellung eines Dünnschichttransistors für einen Flachbildschirm, das die Herstellung eines Silikatglaspanels mit einem darauf gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 abgeschiedenen Metallfilm und strukturieren des Metallfilms, um den Dünnschichttransistor für den Flachbildschirm herzustellen, umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Metall, das auf dem Silikatglassubstrat abgeschieden ist, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Chrom, Tantal, Molybdän und deren Legierungen.

11. Verfahren zur Herstellung eines Metall beschichteten Glases für die Verwendung bei Informationsanzeigeanwendungen, das die Herstellung eines Silikatglases mit einem Metallfilm, der darauf nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 abgeschieden ist, umfasst, wobei vor der Sputterabscheidung des Metallfilms eine Metalloxidschicht mit einer Dicke von 50 bis 500 Ångström direkt auf das Glas abgeschieden wird, so dass das Metall auf dem Metalloxid mit Sputtern abgeschieden wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Metalloxidschicht durch Sputtern als eine Metalloxidschicht mit einer Dicke von 50 bis 150 Ångström in einer Atmosphäre mit weniger als 2% Sauerstoff abgeschieden wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen