



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88109264.9

[51]Int.Cl⁵

C03C 17 / 34

[45]授权公告日 1994 年 4 月 27 日

[24]颁证日 94.1.23

[21]申请号 88109264.9

[22]申请日 88.12.23

[30]优先权

[32]87.12.23[33]JP[31]327663 / 87

[73]专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

[72]发明人 原久人 菅原彰

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C03C 17 / 30

代理人 肖掬昌 曹济洪

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 在玻璃基底上产生薄膜图形的方法

[57]摘要

一种导电图形的制备方法, 该方法是采用激光划线技术在钠钙玻璃基底上产生图形, 可运用于液晶装置。在此玻璃基底上形成的一层 ITO 膜的一些部分通过激光脉冲照射而被除去。可用一种激元激光器来产生该种脉冲激光束, 激光的照射不应损害介于 ITO 膜和玻璃基底之间的离子阻挡膜, 而此离子阻挡膜是由不掺杂的二氧化硅制得, 它可以防止碱金属离子从玻璃基底中扩散出来。

1. 一种在玻璃基底上形成的薄膜中产生传导性图形的方法，该方法包含下面步骤：

用不掺杂的二氧化硅在所述基底上形成一层50-1500Å厚的离子阻挡膜：

在所述离子阻挡膜上形成一层1000-3000Å厚的传导性薄膜；以及用一种脉冲激光束，其中所述激光束的波长不大于400 毫微米，在所述传导性薄膜上根据预定图形除去所说传导性薄膜的一些部分，而所述离子阻挡膜的下面部分仍然留下来作为下面的玻璃基底的覆盖层，以使得所述基底的表面不会通过所说图形而裸露出来。

2. 根据权利要求1 的方法，其中所说传导性薄膜是由铟锡氧化物制得的。

3. 根据权利要求1 的方法，其中所述玻璃基底是钠钙玻璃基底。

4. 根据权利要求1 的方法，其中所述离子阻挡膜的制备是先涂覆一种含有二氧化硅的液相化合物，然后将所说液相化合物进行加热处理，以使其转变成固相二氧化硅膜。

5. 根据权利要求4 的方法，其中所说的液相化合物是硅氧烷。

6. 根据权利要求4 的方法，其中所说的液相化合物是烷氧基硅烷的乙醇溶液。

7. 根据权利要求1 的方法，其中所述激光束的脉冲宽度不大于50 毫微米。

8. 根据权利要求1 的方法，另外还包含在除去所说传导性薄膜后的清除残余物的步骤。

9. 根据权利要求8 的方法，其中所述清除残余物的步骤是用盐酸进

行的。

10. 一种在玻璃基底上形成的薄膜中产生传导性图形的方法，该方法包含下面步骤：

在所述基底上用不掺杂的氮化硅为材料形成一离子阻挡膜；

在所述离子阻挡膜上形成一层传导性薄膜； 以及

用一种激元脉冲激光束在所述传导性薄膜上根据预定图形除去所述传导性薄膜的一些部分，而所述离子阻挡膜的下面部分仍然留下覆盖着下面的玻璃基底，以使所述的基底的表面部分不会通过所说图形而裸露出来。

在玻璃基底上产生薄膜图形的方法

本发明涉及在玻璃基底上产生薄膜图形的方法。

摄影术是人们熟知的一种能使在基底上形成的薄膜中产生图形的技术。如希望除去需加工薄膜的一些部分，而又不引起底层表面的损伤，则这种技术是既方便又先进的。然而，采用这种方法完成图形的制作需要很多步骤。也就是说，在基底上制成需加工的薄膜之后，把一层光刻胶涂覆其上并使之产生图形，然后用一种蚀刻剂透过作为掩护的光刻胶膜上的图形来蚀刻薄膜，最后，将光刻胶膜除去。

本领域的技术人员皆知道，激光刻线技术可作为一种低成本并能够进行高速刻线的刻图方法。YAG（钇铝石榴石）激光器（红外光源，1.06微米）是一种已普遍用于此用途的典型的激光器。因为这种激光器的光能仅有1.23电子伏特，而锡氧化物、铟氧化物（或称为ITO），ZnO等等的光能隙为大约3到4电子伏特，因而使用YAG激光器不能有效地将其加工。而透光的传导性氧化物膜（CTO）通常是由这类材料制备成的。

这种激光刻线方法还有另一缺点。为了使涂覆在钠钙玻璃基底上的透光传导性薄膜产生图形，需将薄膜的一些部分除去，在这时候，离子阻挡层和玻璃基底也部分地被除去了，因此玻璃基底的表面就裸露出来。结果，在制造液晶装置时，装置中的液晶材料被来自玻璃基底中的钠离子所污染。另外，这种刻线操作使上面的表面变得不平整并使残余物滞留在去除部位的边缘处，这些残余物可堆积至0.5~1微米厚。这种不平整性不仅对应用液晶的装置是不希望的，而且对制造包括积层工艺的普通电子装置也是不希望的。这种不平整表面可能

会引起处于不同水平上的层体和叠加在其上面而与其不连接的电路图形之间发生电流短路。

本发明的一个目的是提供一种形成于玻璃基底上的薄膜图形并能使得几乎没有污染物从基底扩散出来。

根据本发明的一个较佳实施方案，先用溅射法在玻璃基底上覆盖一层阻挡碱金属离子的二氧化硅膜，接着再覆盖一层ITO膜（铟锡氧化物）。然后用激光刻线方法加工该ITO膜使之产生ITO膜的图形。与此相关的为改善该图形轮廓的几个关键问题列举如下。

热传导是形成沟槽清晰边缘的主要障碍。当激光照射的部分被加热到其沸点时，它的相邻部分也必然被加热，发生软熔并在紧挨沟槽处形成隆起的边缘，为了使隆起部分减少到最低限度，防止它和覆盖在其上面的薄膜发生接触，必须在该ITO膜上所说的相邻部分受热之前就使被去除部位的温度提高到其沸点。用短波长和窄脉冲宽度的激光束可完成这一过程。所选择的波长不大于400毫微米（ 3.1×10^{-7} ）。该脉冲宽度不大于50毫微秒。广泛地用于该领域的YAG激光器不能放出这种能量集中的激光脉冲。本申请人发现激光激光器可用于此目的。在这方面，当激光刻线时，离子阻挡膜是否会被破坏在很大程度上取决于它的热导率。如果它的热导率很低，则此离子阻挡膜的升温速度很慢，这样就几乎不受覆盖于其上面的ITO膜所带来的热的影响。

此离子阻挡膜和此ITO膜的熔点是极其重要的。如果离子阻挡膜易于熔化，就可能在离子阻挡膜形成豁口，结果玻璃表面就通过沟槽而裸露出来。在这方面，最好选择ITO和不掺杂的 SiO_2 ，因为前者和后者的熔点分别为890℃和1700℃。 SiO_2 膜的熔

点也显著地高于玻璃基底。它们的能隙亦适合于这一目的。 SiO_2 的能隙为 7 至 8 eV, 因而几乎不吸收这种短波长的激光束, 而 ITO 的能隙为 3 eV。

这种用激光刻线来选择性地除去 ITO 薄膜的方法的优点是可使图形的表面光滑和平整。即使根据本发明的方法, 在除去 ITO 膜后仍会有残余物留下。然而, 这些残余物可容易地用 HCl 浸蚀除去, 因为它是由多孔结构的 InO_x 和 SnO_x 组成的。与此不同的是, 现有技术的方法采用 YAG 激光器, 结果是 SiO_2 膜部分地被除掉, 其残余物有一些同 ITO 剩余部分积累在一起, 这种残余物由铟或锡的合金组成, 而这种合金是与离子阻挡层下面所含的硅混杂在一起的。这种残余物不能通过 HCl 浸蚀除去而需用 HF 浸蚀, 即使用 HF 浸蚀也不能选择性地单独把残余物除去而只留下 ITO 膜的剩余部分, 由于 HF 的浸蚀, 该剩余部分很易与覆盖在上面的 ITO 膜一起部分地被除掉。

该离子阻挡膜并不限于用溅射方法形成的 SiO_2 膜, 也可以用其它材料来制备, 只要满足上述所列举的条件即可。例如, 该离子阻挡膜可用化学气相沉积法 (CVD) 来形成 SiO_2 或 Si_3N_4 膜, 或用溅射一个热阻玻璃靶子, 例如石英的方法来形成该膜。无论何种方法, 制膜操作皆在低于玻璃基底软化点的温度下进行。

图 1 是一个示意图, 它示出根据本发明用于激光制图的激光刻线组合装置。

图 2 (A) 到图 2 (D) 是一些解释性的视图, 它们以横截面图形来示出根据本发明的激光束的形成工艺。

图 3 (A) 到图 3 (B) 是一些平面图和截面图, 它们示出根据

本发明的薄膜图形制备工艺。

图 5 (A) 和图 5 (B) 是一些显微照片, 它们示出由激光刻线法形成的沟槽。

图 6 (A) 和图 6 (B) 是对图 4 (A) 和 4 (B) 示出的图形所取的截面图。

图 4 (A) 到 4 (D) 是一些截面图, 它们示出根据本发明在一玻璃基底上产生一适合于液晶显示用的薄膜图形的制造工艺。

参照图 1, 其中示出了根据本发明的激光刻线组合装置。该激光器的组合装置是由 KrF 激光 14 (波长 = 248 nm, $E_g = 5.0 \text{ eV}$, 效率 = 3%, 输出能量 = 350 mJ)、射线放大器 15、掩膜 16、人造石英制成的凸形柱状透镜 17 和基底夹具 10。基底夹具 10 采用如图所示的垂直方向滑动机构, 以便于改变安装在夹具上的钠钙玻璃基底 1 的位置。在基底 1 上制成一层 $50 \sim 1500 \text{ \AA}$, 例如, $200 \text{ \AA}$ 厚的离子阻挡膜, 它是由几乎不含磷、钠和硼等杂质离子的二氧化硅组成; 还制成一层厚度为 $1000 \sim 3000 \text{ \AA}$ 的透光传导性薄膜, 这种膜由 ITO、锡氧化物、锌氧化物组成或是由它们组成的层压物。该透光传导性薄膜 4 可以用铬或钼薄膜涂覆于其上而制得。根据这种情况, 在必要时可在该导电膜的上面或下面制造一层绝缘的或半导体的薄膜。

如图 2 (A) 所示, 刚从激光 14 射出的激光束 21 的高度和宽度分别为 16 mm 和 20 mm。如图 2 (B) 所示, 使用射线射束放大器 15, 可使此激光束的宽度 21 放大到 300 mm, 而它的高度仍不改变。经放大后, 它的能量密度变为 $5.6 \times 10^{-2} \text{ mJ/mm}^2$ 。放大的射线 22 的边缘部分被掩膜 16 遮挡掉, 结果

使它的高度变为 2 mm ，正如图 2 (c) 所示。遮掉此放大激光束的边缘部分是为了减少由后面的柱状透镜 17 所产生的象差效应。扁平的激光束 23 被压缩并聚焦在基底 1 的表面上，如在图 1 和图 2 (D) 中所示。此激光束在基底 1 表面上的高度是 10 微米 。在实际应用中，需在基底上形成的沟槽宽度范围为 2 微米 到 200 微米 ，例如 50 微米 、 20 微米 、 10 微米 、 5 微米 和 3 微米 ，这取决于应用时的需要。

激光束以脉冲的形式反复地投射在基底 1 上，而基底 1 相对于激光射线滑动。脉冲持续时间是 20 毫微秒 ，频率是 $1-100\text{ Hz}$ ，例如， 10 Hz ，于是沟槽 35、36、37、…就形成了，如图 3 (A) 和 3 (B) 所示。相邻沟槽之间的距离是 15 mm 。残余物留在沟槽的周围和内部。这种残余物可用酸有选择地清除，例如，用氯化氢或氟化氢（用水稀释至 $1/10$ ）或用一种氟化物溶液的混合物，例如，酸性氟化铵，接着用丙酮和纯水以超声波（ 29 KHz ）漂洗。

如果本发明用于制造液晶装置，这种液晶材料需要很高的纯度，则应有效地防止它受钠离子的污染，否则此材料长时间使用时，钠离子将从钠钙玻璃扩散出来而造成污染。另外，如果它被用做图象传感器、太阳能电池和类似物的基底的话，非晶态半导体膜也需防止受钠离子的影响，这种影响将易导致光电转换能力的衰减和半导体向 n-型半导体的转变。

离子阻挡膜可用任何已知的技术来制备，如溅射、化学气相沉积和类似的方法。离子阻挡膜的涂覆最好在其起始时用流体形式的物质涂覆于基底上，例如用有机硅液体化合物，象硅氮烷、乙醇的烷氧基硅烷、或其它适宜的含有硅氧化物的液体化合物。旋涂器可用于这种涂覆操作。另外，网印技术、喷雾技术或其他涂覆方法皆可以使

用。然后把此先驱膜加热，使其转变成固态二氧化硅。无论采用何种方法，使用这种液态先驱膜皆可获得表面光滑和平整的离子阻挡膜。此先驱膜的厚度是 $50 \sim 2500 \text{ \AA}$ 。

参照图 4 (A) 至图 4 (D)，其中描述一种用于液晶显示的玻璃基底的制造方法。用不掺杂的二氧化硅在钠钙玻璃 101 表面上制成由液态先驱物构成的上述基底不仅可以制得光滑平整的表面，而且也省去了抛光玻璃基底上表面的步骤，此阻挡膜的厚度为 $200 \text{ \AA}$ 。

ITO 膜 105 用溅射方法来沉积，使其厚度达到 $0.1 \sim 2$ 微米。如图 1 所示，由激光激光器中射出的一连串激光脉冲打在 ITO 膜 105 上，同时基底 101 随夹具 10 沿图 6 (B) 的横向滑动。脉冲发射和基底 101 的滑动是同步的，以使得发射的脉冲打在被照射的 ITO 膜 105 上能产生 390 微米的间距。对 ITO 膜的表面扫描三次。相应地激光脉冲的能量需这样来选择，使得在三次照射后能去除整个厚度的 ITO 膜而同时不会使下面的阻挡膜 103 受到实质性的损伤。虽然沟槽可仅用一次激光脉冲照射就可形成，但最好使用多次照射，以达到精确地控制激光刻线效果和改进图形的轮廓。最后，沟槽边缘的残余物 109 用稀释的 HF 浸蚀除去，如图 4 (D) 所示。

图 5 (A) 是在 ITO 膜中形成一个沟槽的显微照片，根据本发明，用一中间层的二氧化硅阻挡膜来把玻璃基底与 ITO 膜隔开。该二氧化硅膜形成时几乎不带任何杂质离子。图 6 (A) 是一示意图，它表示图 5 所示实物的横截面视图。由图中可见，沟槽的边界很清晰，没有残余物滞留。

图 5 (B) 是 ITO 膜沟槽的显微照片，该 ITO 膜是在玻璃基

底上形成，并以一层掺杂磷的 SiO_2 膜将二者隔开。图 6 (B) 是一示意图，它表示图 5 (B) 所示实物的横截面视图。由于磷离子的掺杂而使得二氧化硅膜的熔点变低，所以二氧化硅膜在形成沟槽的过程中熔化并在沟槽边缘处形成隆起部分。隆起部分是由二氧化硅和 ITO 的混合物一起形成的，要将它除去将是困难的，而玻璃基底就穿过沟槽裸露出来。

从图 5 (A)、5 (B)、6 (A) 和 6 (B) 可以理解，杂质的掺杂是不希望的，而二氧化硅的纯度是很重要的。

对每个沟槽施加 50 V 直流电压来检测电流的泄漏。这一检测是通过 100 个长 30 厘米、宽 10 微米的沟槽来进行的。结果，所有电流的泄漏都在 1×10^{-9} A 到 2×10^{-9} A 范围内。在用掺杂磷的 SiO_2 膜代替无掺杂的 SiO_2 阻挡膜来重复上述试验。结果，观察到有少量的电流泄漏。

尽管几个实施方案已专门进行了阐述，但是可以认为本发明并不限于所述的特定实施例，在不偏离所附权利要求所确定的本发明范围的情况下可进行各种改进和变化。实施例列举如下。

构成颜色过滤器的绝缘膜可以在透光的传导性薄膜上面或下面完整地形成。

虽然该传导性薄膜可用透光的传导性材料如 ITO、 SiO_2 或 ZnO 膜来制备，而金属的薄膜，例如铬和钼也可按相同的方式使用。

尽管根据较佳的实施方案，与剩余的透光的传导性薄膜相比，沟槽是很窄的，而在被除去的 400 微米宽的那些部分之间有一些 20 微米宽的狭带留下，这是在使基体逐渐移动的情况下同时使用一连串的激光脉冲连续地照射在基底上所产生的。

图 1

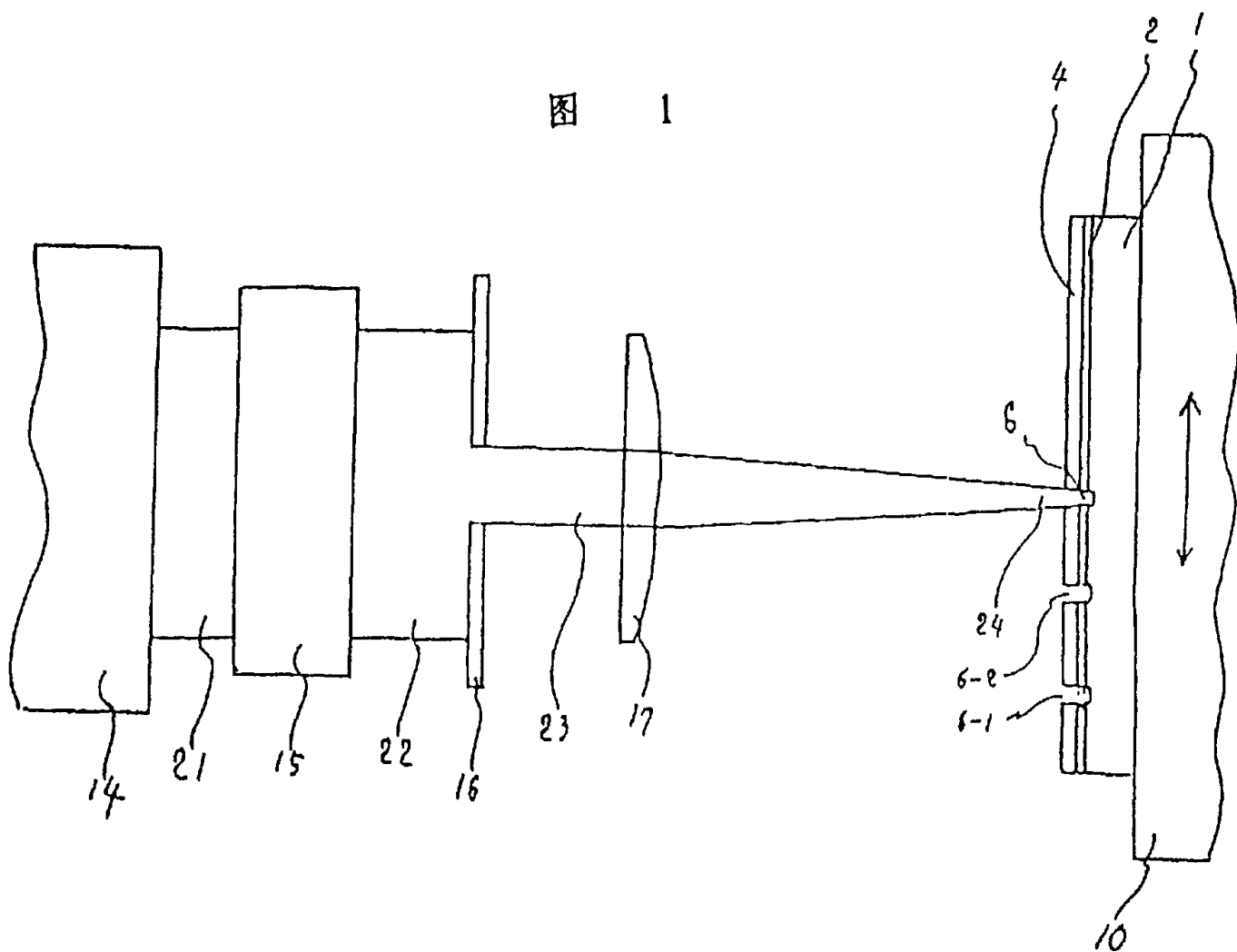


图 2 A



图 2 B



图 2 C



图 2 D



图 3 A

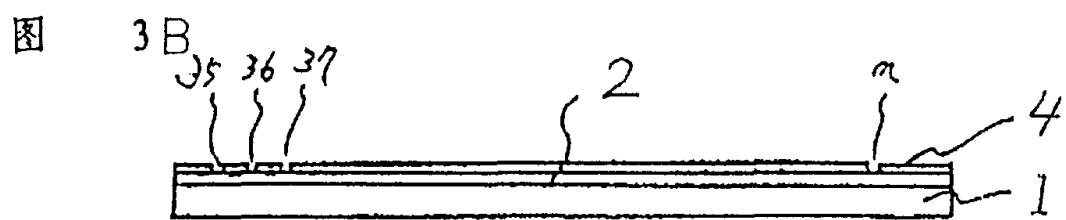
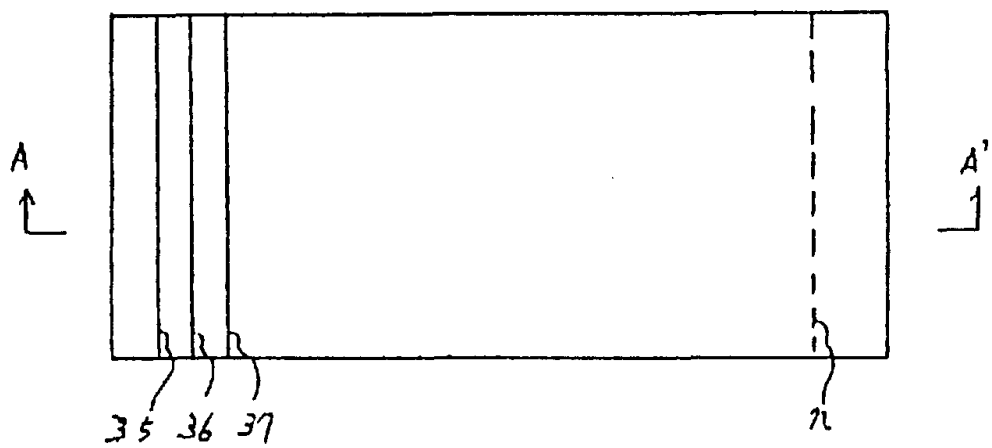


图 4A

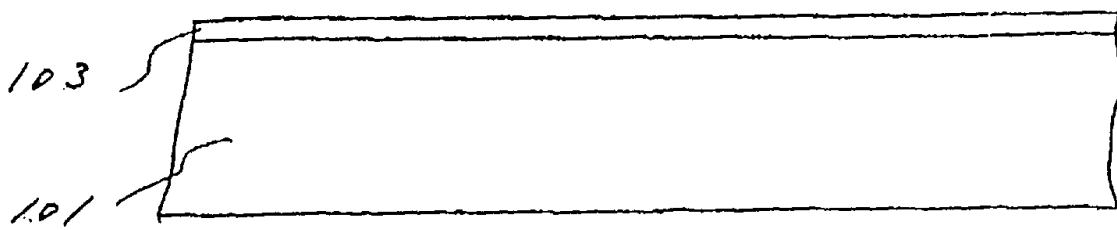


图 4B

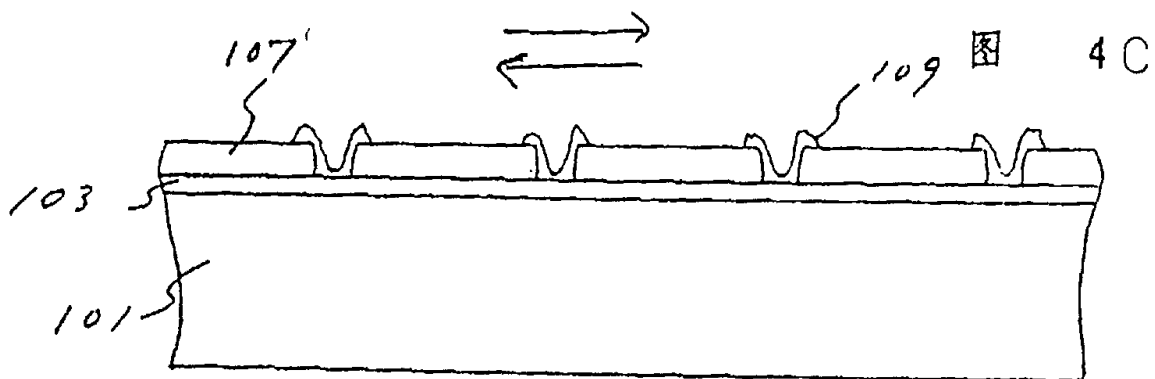
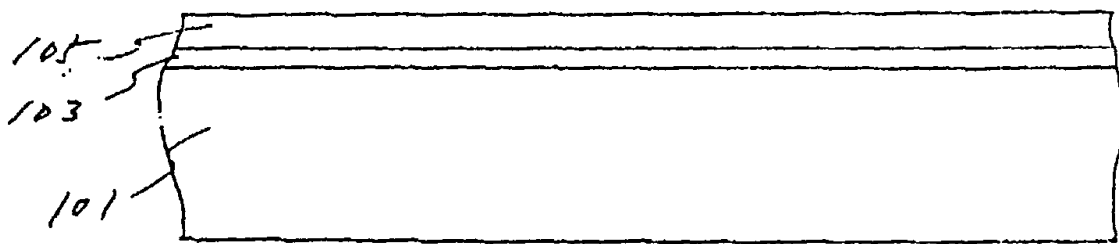


图 4D

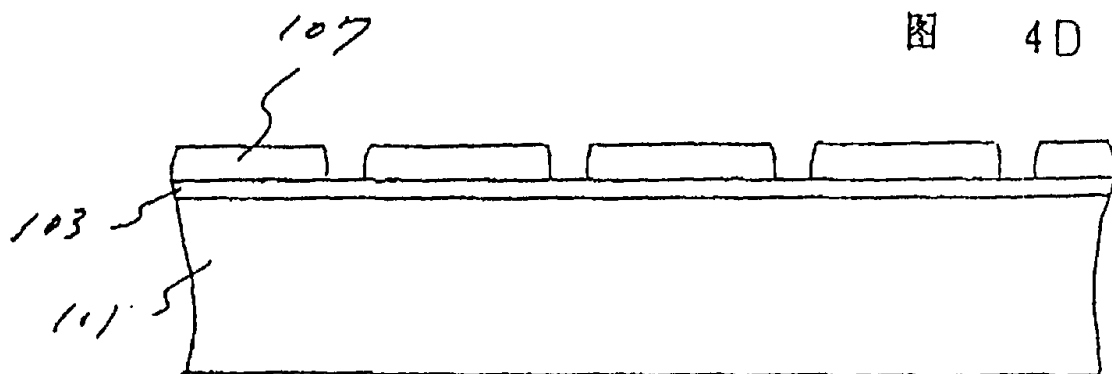


图 5A

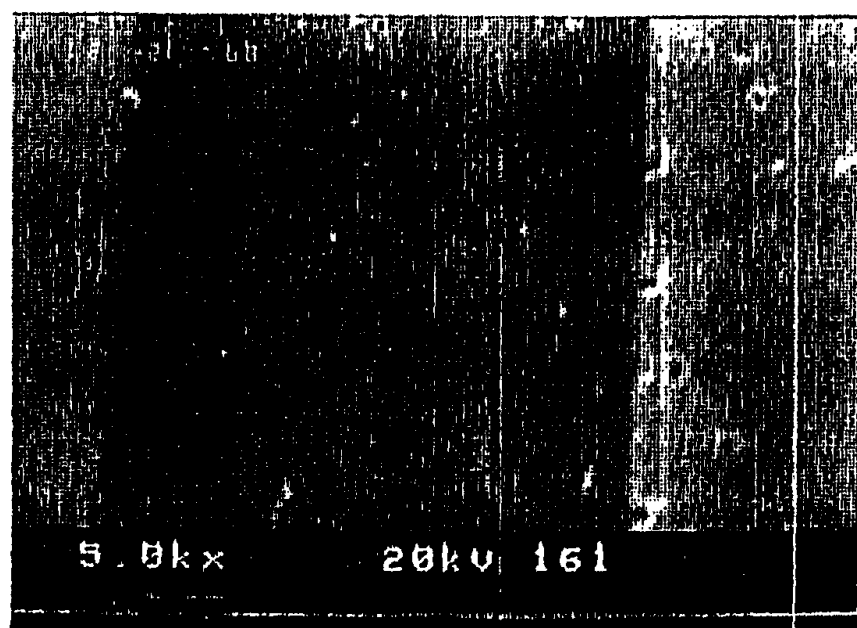


图 5B

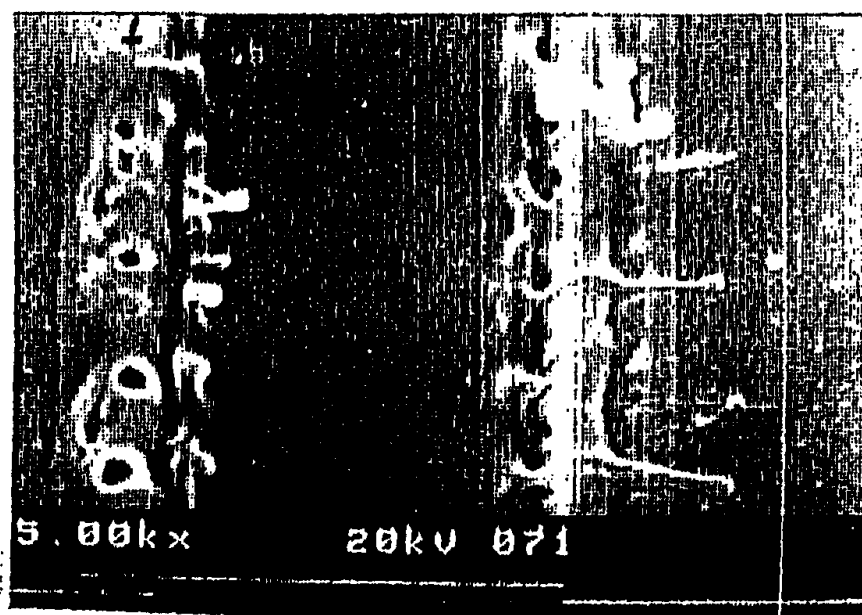


图 6A

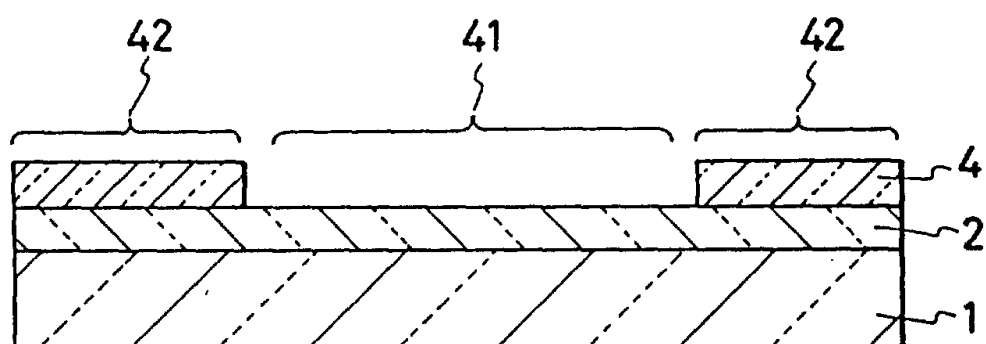


图 6B

