(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3711650号

(P3711650)

(45)発行日　平成17年11月2日(2005.11.2)　(24)登録日　平成17年8月26日(2005.8.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H05K 3/06	H05K	3/06	C
G02F 1/1343	G02F	1/1343	
G09F 9/30	G09F	9/30	330
H01L 21/28	H01L	21/28	301Z
H01L 21/306	H01L	21/306	F

請求項の数 4　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平8-242326
(22)出願日　平成8年9月12日(1996.9.12)
(65)公開番号　特開平10-91084
(43)公開日　平成10年4月10日(1998.4.10)
審査請求日　平成14年8月21日(2002.8.21)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　河村　有紀
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　高木　悟
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　佐藤　一夫
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　宮崎　正美
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明導電膜のパターニング方法と透明電極付き基体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

酸に可溶な透明酸化物層と金属層とが基体上に積層されてなる透明導電膜のパターニング方法において、上記基体の透明導電膜をハロゲンイオンを含有する酸性水溶液を用いてエッチングした後、この基体をハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液で処理することを特徴とする透明導電膜のパターニング方法。

【請求項２】

透明導電膜として、酸に可溶な透明酸化物層と金属層とが基体側からこの順に交互に（２ｎ＋１）層（ｎ≧１）で積層されてなる透明導電膜を用い、透明酸化物層が、ＩｎおよびＺｎの酸化物を主成分とする透明酸化物層であり、金属層が、Ａｇを主成分とする金属層である請求項１の透明導電膜のパターニング方法。

【請求項３】

酸性水溶液として、金属層に対して酸化作用を有する物質を含有する水溶液を用いる請求項１または２の透明導電膜のパターニング方法。

【請求項４】

基体上に透明電極を有する透明電極付き基体において、透明電極が請求項１、２または３の透明導電膜のパターニング方法により形成された透明電極であることを特徴とする透明電極付き基体。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】
本発明は、透明電導膜のパターニング方法と、該方法を用いて得られる液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）、プラズマディスプレイ（ＰＤＰ）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ＥＬＤ）などの電子ディスプレイに用いられる透明電極付き基体に関する。
【０００２】
【従来の技術】
現在、ＬＣＤなどの透明電極としてＩＴＯ膜が広く用いられている。特に、ＳＴＮ型のカラーＬＣＤにおいては、その高精細化、大画面化に伴い、液晶駆動用透明電極の線幅もより細く、また長い形状のものが必要となってきている。このため、シート抵抗３Ω／□以下のきわめて低抵抗の透明導電膜が必要とされる。
【０００３】
このシート抵抗を達成するためには、透明導電膜の厚膜化（３００ｎｍ以上）または低比抵抗化（１００μΩ・ｃｍ以下）をはかる必要がある。しかし、厚膜化については、透明導電膜の成膜コストが増加すること、電極パターニングの困難さが増加すること、透明導電極の有無による段差が大きくなり、液晶の配向制御が困難になるなどの問題が生じるため、限界がある。一方、ＩＴＯ膜自体を低比抵抗化する方法も検討されているが、１００μΩ・ｃｍ以下の低抵抗ＩＴＯ膜を安定して生産する方法はまだ確立されていない。
【０００４】
他方、１００μΩ・ｃｍ以下の低抵抗透明導電膜を容易に得る方法としては、Ａｇなどの金属層をＩＴＯなどの透明酸化物層で挟んだ透明酸化物層／金属層／透明酸化物層という構成が知られている。この構成の透明導電膜を電子ディスプレイ用電極として利用するためには、微細な電極パターンを高精度、かつ歩留まり良く形成すること（パターニング）が必要とされる。
【０００５】
このような透明導電膜は、Ａｇなどの金属層に対して酸化作用を有し、Cl^- イオンを含有する酸性水溶液からなるエッチング液を用いることによって、微細な電極パターンを精度良く形成できる。図１に前述のエッチング液を用いた従来のパターニング後の透明導電膜付き基体の断面模式図を示す。１は基体、２は酸に可溶な透明酸化物層、３は金属層、４は酸に可溶な透明酸化物層、１０はエッチング残渣を示す。このように従来のパターニングでは、エッチング残渣１０が生じやすく、エッチング後に５ｋｇ／ｃｍ^2 以上の水圧で水洗を行っても充分ではなく、パターニング工程の歩留まり低下を招いていた。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、従来技術の前述の欠点を解決し、容易に低比抵抗が得られる透明導電膜の微細な電極パターンを高精度、かつ歩留まり良く形成できるパターニング方法、およびその方法によって形成された低抵抗微細電極を有する透明電極付き基体の提供を目的とする。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明は、酸に可溶な透明酸化物層と金属層とが基体上に積層されてなる透明導電膜のパターニング方法において、上記基体の透明導電膜をハロゲンイオンを含有する酸性水溶液を用いてエッチングした後、この基体をハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液で処理することを特徴とする透明導電膜のパターニング方法およびその方法によって形成された透明電極付き基体を提供する。
【０００８】
図２に本発明による３層系透明導電膜付き基板の代表例の断面図を、図３に５層系透明導電膜付き基板の代表例の断面図を示す。図４には、代表的なカラーＬＣＤ用の基板を示す。このように、透明導電膜としては、酸に可溶な透明酸化物層と金属層とが基体側からこの順に交互に（２ｎ＋１）層（ｎ≧１）で積層されてなる透明導電膜を用いることが好ましい。
【０００９】

１は基体、２、４、６は酸に可溶な透明酸化物層、３、５は金属層、７はカラー画素となるカラーフィルタ層、８は透明樹脂保護層、９は無機中間膜層、１１はガラス基板である。

【００１０】

本発明における基体１としては、ガラス板の他、樹脂製のフィルムや板も使用できる。また、図４に示すように、ガラス基板１１上にカラー画素となるカラーフィルタ層７を形成した基体、さらに、該カラーフィルタ層上に、カラーフィルタ層を保護、平滑化するための透明樹脂保護層８を設けることもできる。さらにカラーフィルタ層７や透明樹脂保護層８と透明導電膜との密着性を高めるためのシリカ、SiN_x などの無機中間膜層９を順次積層した基体を用いてもよい。

【００１１】

２、４、６の酸に可溶な透明酸化物層としては、酸に容易に可溶であり、またそれ自身の電気抵抗も低いという理由から、ＩｎおよびＺｎの酸化物を主成分とする透明酸化物層を用いることが好ましい。

【００１２】

In_2O_3 を主成分とする膜としては、Ｉｎに対してＳｎを０～１５原子％含んだ In_2O_3 膜（すなわちＳｎを含まない In_2O_3 も包含する）、またＺｎＯを主成分とする膜としては、Ｚｎに対してＧａやＡｌなどを０～１５原子％含んだＺｎＯ膜（すなわちＧａやＡｌなどを含まないＺｎＯも包含する）が好ましい。

【００１３】

これら酸に可溶な透明酸化物層のそれぞれの膜厚は、特に限定されないが、色調およびより高い可視光透過率を得るために、１０～２００ｎｍが適当である。

【００１４】

３、５の金属層としては、低い抵抗とより高い可視光透過率が得られるという理由から、Ａｇを主成分とする膜が好ましい。特に、Ａｇの凝集現象を防止し、耐久性の高いＡｇ膜が得られるという理由から、０．１～５．０原子％のＰｄやＡｕを添加した合金膜、または０．１～３ｎｍのＰｄやＡｕ膜をＡｇ膜の上層および／または下層に積層したＡｇ膜が好ましい。

【００１５】

３、５の金属層の膜厚は、それぞれ３～２０ｎｍが好ましい。３ｎｍ未満では低いシート抵抗が得られず、２０ｎｍ超過では可視光透過率が低下するので好ましくない。

【００１６】

透明導電膜を構成するそれぞれの層の厚さを前述の範囲内で選択することによって、光学的干渉効果による可視光透過率、色調の調整やシート抵抗値の調整も可能となる。

【００１７】

また、本発明で用いる透明導電膜は、低シート抵抗、高可視光透過率、高耐久性を示すが、さらに特性を向上させるために、成膜後１００～３００℃の加熱処理を行ってもよい。

【００１８】

基体上の透明導電膜のパターニングは、透明導電膜上にフォトリソグラフィ法により所望のレジストパターンを形成した後、ハロゲンイオンを含有する酸性水溶液、好ましくは、透明導電膜を構成する金属層に対して酸化作用を有する物質とハロゲンイオンを含有する酸性水溶液からなるエッチング液を用いてエッチングした後、この基体をハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液で処理する。

【００１９】

ハロゲンイオンを含有する酸性水溶液としては、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、塩化第二鉄を主成分とする水溶液などを用いうる。

【００２０】

また、酸性水溶液としては、ハロゲンイオンを含有していない硝酸、硫酸を主成分とする水溶液でもよく、このとき、酸性水溶液中で金属層に対して酸化作用を有する物質を併用し、その物質がハロゲンイオンを含有していればよい。

【００２１】
酸性水溶液の濃度としては、特に限定されず、おおむね良好な結果が得られるが、エッチング残渣、エッチング速度、および、サイドエッチングの点で、特に好ましい結果が得られることから、０．０５～２規定とすることが好ましい。
【００２２】
また、酸性水溶液中で金属層に対して酸化作用を有する物質としては、亜硝酸、硝酸、過酸化水素、塩化第二鉄、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、ヨウ素酸カリウム、または硝酸第二セリウムアンモニウムなどを用いうる。その濃度としては、特に限定されず、おおむね良好な結果は得られるが、エッチング残渣、エッチング速度、および、サイドエッチングの点で、特に好ましい結果が得られることから、０．００５～０．５規定とすることが好ましい。
【００２３】
前述の酸性水溶液によるエッチングの後、ハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液で処理し、反応生成物と思われるエッチング残渣を効率よく除去する。処理の方法としては、浸漬やスプレーなどが挙げられる。
【００２４】
ハロゲン化アルカリ金属塩としては、塩化カリウム、塩化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ナトリウムなどを用いうる。その濃度としては、特に限定されず、おおむね良好な結果は得られるが、反応生成物の確実な除去という点で、特に好ましい結果が得られることから、０．５Ｍ以上とすることが好ましい。
【００２５】
【作用】
本発明の透明電導膜をパターニングする際、金属イオンとエッチング液中のハロゲンイオンとの反応生成物からなると思われるエッチング残渣が生じやすく、エッチング後に過剰のハロゲンイオンを含有するハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液に浸漬することによって、効果的にエッチング残渣を除去できる。この理由は、必ずしも明らかではないが、過剰のハロゲンイオンが存在する溶液中での溶解平衡が崩れ、金属イオンとハロゲンイオンとの反応生成物が迅速にハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液中に溶解するためと思われる。その結果、ＬＣＤなどに要求される１００μｍオーダーの微細電極加工を歩留まり良く、容易に行うことができる。
【００２６】
【実施例】
ガラス基板１１上に、カラーフィルタ層７、カラーフィルタの保護と平滑下のためのアクリル系樹脂層保護層８、およびシリカ中間層９とがあらかじめ形成された基板（図４）上に、直流スパッタリング法により、Ａｒガス３ｍＴｏｒｒの雰囲気下で、膜厚１６ｎｍのＧａドープＺｎＯ膜（以下、ＧＺＯ膜という）、１１ｎｍのＰｄ－Ａｇ合金膜、３８ｎｍのＧＺＯ膜を順次積層し、図２に示すような３層構成の透明導電膜付き基体を作製した。得られた透明導電膜のシート抵抗値は、３．６Ω／□、可視光透過率は７４．３％であった。
【００２７】
また、上記の３層構成の透明導電膜のかわりに、膜厚４０ｎｍのＧＺＯ膜、１０ｎｍのＰｄ－Ａｇ合金膜、８５ｎｍのＧＺＯ膜、１０ｎｍのＰｄ－Ａｇ合金膜、４０ｎｍのＧＺＯ膜を順次積層した５層構成の透明導電膜を用いた以外は上記同様にして５層構成の透明導電膜付き基体を作製した。得られた透明導電膜のシート抵抗値は、２．４Ω／□、可視光透過率は７３．５％であった。
【００２８】
なお上記で用いたＧＺＯ膜の形成にはＧａを５原子％含むＺｎＯ焼結体ターゲットを用い、Ｐｄ－Ａｇ合金膜の形成には、１原子％のＰｄを含むＰｄ－Ａｇ合金ターゲットを用いた。また、ＧＺＯ膜成膜時のスパッタ電力密度は５．７Ｗ／ｃｍ^2、Ｐｄ－Ａｇ膜成膜時のスパッタ電力密度は０．５７Ｗ／ｃｍ^{2}とし、それぞれの膜厚は成膜時間により調整し

た。

【００２９】

次に、上記で得られたそれぞれの透明導電膜付き基体の透明導電膜上にフォトリソグラフィ法によりライン幅１３０μｍ、スペース幅２５μｍのストライプ状のレジストパターンを形成した後、Ａｇに対して酸化作用を有する０．７５Ｍの塩化第二鉄水溶液を用いてパターニングを行い、続いて表１に示す各種ハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液からなる浸漬液に浸漬した。結果を表１に示す。表１中の１％ＰｄＡｇは、１原子％のＰｄを含むＰｄ－Ａｇ合金膜の意である。

【００３０】

表１に示すように、パターニング後に５ＭのＮａＣｌ、ＫＣｌ、およびＮａＢｒの水溶液に基板を浸漬したものについては、エッチング残渣を生じたものは１枚もなかった。

【００３１】

比較のために、ハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液からなる浸漬液に浸漬しなかった場合の結果を表１に示す。表１に示すように、パターニング後にハロゲン化アルカリ水溶液に浸漬しなかった場合は、１０枚中２～３枚にエッチング残渣が生じた。

【００３２】

【表１】

	膜構成	エッチング後浸漬液	エッチング残渣発生数
実施例１	基体/GZO/1%PdAg/GZO	NaCl 5Ｍ	０／１０枚
実施例２	基体/GZO/1%PdAg/GZO/1%PdAg/GZO	NaCl 5Ｍ	０／１０枚
実施例３	基体/GZO/1%PdAg/GZO	KCl 5Ｍ	０／１０枚
実施例４	基体/GZO/1%PdAg/GZO/1%PdAg/GZO	KCl 5Ｍ	０／１０枚
実施例５	基体/GZO/1%PdAg/GZO	NaBr 5Ｍ	０／１０枚
実施例６	基体/GZO/1%PdAg/GZO/1%PdAg/GZO	NaBr 5Ｍ	０／１０枚
比較例１	基体/GZO/1%PdAg/GZO	なし	２／１０枚
比較例２	基体/GZO/1%PdAg/GZO/1%PdAg/GZO	なし	３／１０枚

【００３３】

【発明の効果】

本発明により、透明酸化物層と金属層の積層体とからなる低比抵抗の透明電導膜を、容易に、数十μｍオーダーでかつ歩留まり良く微細電極加工できる。したがって、ガラス基板上や、成膜温度の低いプラスチック製基板（耐熱温度１００℃以下）やカラーＬＣＤ用のカラーフィルタ付き基板上（耐熱温度２５０℃以下）に、合計膜厚が３００ｎｍ以下で、３Ω／□以下の低抵抗透明電極を形成することが可能となる。

【００３４】

これによりＬＣＤなどの電子ディスプレイの高精細化、大画面化、表示品位の向上実現を容易にする。

【図面の簡単な説明】

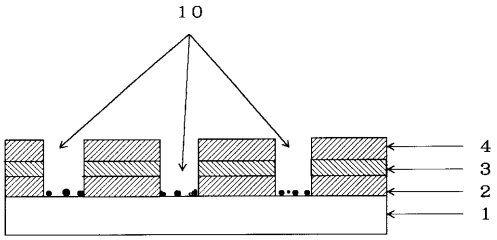
【図１】従来のパターニング後の透明導電膜付き基体の断面模式図

【図２】３層構成透明導電膜付き基板の断面模式図

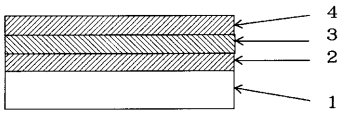
【図３】５層構成透明導電膜付き基板の断面模式図

【図４】代表的なカラーＬＣＤ用基板の断面模式図
【符号の説明】
１：基体
２：酸に可溶な透明酸化物層
３：金属層
４：酸に可溶な透明酸化物層
５：金属層
６：酸に可溶な透明酸化物層
７：カラーフィルタ層
８：樹脂保護層
９：シリカなどの無機中間膜層
１０：エッチング残渣
１１：ガラス基板

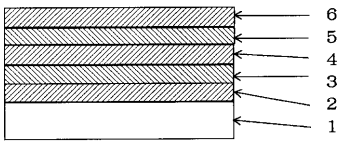
【図１】



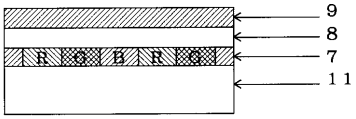
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

審査官　鏡　宣宏

(56)参考文献　特開平８－１９４２３０（ＪＰ，Ａ）
特開平４－６８３１５（ＪＰ，Ａ）
特開平２－２８９３３９（ＪＰ，Ａ）
特開平２－３７３２６（ＪＰ，Ａ）
特開平９－２３０８０６（ＪＰ，Ａ）
特開平９－５９７８７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H05K 3/06
G02F 1/1343
G09F 9/30
H01L 21/28,21/306