

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4611418号
(P4611418)

(45) 発行日 平成23年1月12日 (2011. 1. 12)

(24) 登録日 平成22年10月22日 (2010. 10. 22)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 9 F 9/30 (2006. 01)

G 0 9 F 9/30 3 4 9 D

G 0 2 F 1/1335 (2006. 01)

G 0 9 F 9/30 3 3 6

G 0 2 F 1/1343 (2006. 01)

G 0 2 F 1/1335 5 2 0

G 0 2 F 1/1343

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2008-324374 (P2008-324374)
 (22) 出願日 平成20年12月19日 (2008. 12. 19)
 (65) 公開番号 特開2009-175720 (P2009-175720A)
 (43) 公開日 平成21年8月6日 (2009. 8. 6)
 審査請求日 平成21年1月9日 (2009. 1. 9)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-335004 (P2007-335004)
 (32) 優先日 平成19年12月26日 (2007. 12. 26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000001199
 株式会社神戸製鋼所
 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目 1 〇 番 2
 6 号
 (74) 代理人 100075409
 弁理士 植木 久一
 (74) 代理人 100129757
 弁理士 植木 久彦
 (74) 代理人 100115082
 弁理士 菅河 忠志
 (74) 代理人 100125243
 弁理士 伊藤 浩彰
 (74) 代理人 100125173
 弁理士 竹岡 明美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化物透明導電膜の上に反射電極用の A l 合金膜が直接接続されてなる構造を備えた表示装置の製造方法であって、

基板上に前記酸化物透明導電膜を形成する第 1 の工程と、

前記酸化物透明導電膜上に前記 A l 合金膜を形成する第 2 の工程と、

前記 A l 合金膜を加熱する第 3 の工程と、を包含し、

前記 A l 合金膜は、N i を 1 ~ 4 原子%、および L a を 0 . 1 ~ 2 原子%の範囲で含有する A l - N i - L a 合金からなり、

前記第 3 の工程における加熱温度を、下記 (1) ~ (3) のように、前記 A l - N i - L a 合金膜の N i 含有量及び前記第 2 の工程における基板温度に応じて定まる下限値以上に設定することを特徴とする表示装置の製造方法。

(1) 基板を加熱しないときは、加熱温度の下限を 2 0 0 ~ 2 5 0 に設定すると共に、

N i 含有量が 1 原子%以上 3 原子%未満のときは加熱温度の下限を 2 5 0 に設定し、
 N i 含有量が 3 原子%以上のときは加熱温度の下限を 2 0 0 に設定する。

(2) 基板温度が 1 0 0 以上 1 5 0 未満のときは、加熱温度の下限を 1 0 0 ~ 2 0 0 に設定すると共に、

N i 含有量が 1 原子%以上 2 原子%未満のときは加熱温度の下限を 2 0 0 に設定し、
 N i 含有量が 2 原子%以上 3 原子%未満のときは加熱温度の下限を 1 5 0 に設定し、

10

20

Ni含有量が3原子%以上のときは加熱温度の下限を100に設定する。

(3) 基板温度が150以上250以下のときは、加熱温度の下限を100~150に設定すると共に、

Ni含有量が1原子%以上2原子%未満のときは加熱温度の下限を150に設定し、

Ni含有量が2原子%以上のときは加熱温度の下限を100に設定する。

【請求項2】

酸化物透明導電膜の上に反射電極用のAl合金膜が直接接続されてなる構造を備えた表示装置の製造方法であって、

基板上に前記酸化物透明導電膜を形成する第1の工程と、

前記酸化物透明導電膜上に前記Al合金膜を形成する第2の工程と、

前記Al合金膜を加熱する第3の工程と、を包含し、

前記Al合金膜は、Niを1~4原子%、Laを0.1~2原子%、およびCuを0.1~2原子%の範囲で含有するAl-Ni-La-Cu合金からなり、

前記第3の工程における加熱温度を、下記(4)~(6)のように、前記Al-Ni-La-Cu合金膜のNi含有量及び前記第2の工程における基板温度に応じて定まる下限値以上に設定することを特徴とする表示装置の製造方法。

(4) 基板を加熱しないときは、加熱温度の下限を100~250に設定すると共に、

Ni含有量が1原子%以上2原子%未満のときは加熱温度の下限を200に設定し、

Ni含有量が2原子%以上3原子%未満のときは加熱温度の下限を150に設定し、

Ni含有量が3原子%以上のときは加熱温度の下限を100に設定する。

(5) 基板温度が100以上150未満のときは、加熱温度の下限を100~200に設定すると共に、

Ni含有量が1原子%以上2原子%未満のときは加熱温度の下限を150に設定し、

Ni含有量が2原子%以上のときは加熱温度の下限を100に設定する。

(6) 基板温度が150以上250以下のときは加熱温度の下限を室温以上150以下に設定すると共に、

Ni含有量が1原子%以上2原子%未満のときは加熱温度の下限を100に設定し、

Ni含有量が2原子%以上のときは加熱温度の下限を室温に設定する。

【請求項3】

酸化物透明導電膜の上に反射電極用のAl合金膜が直接接続されてなる構造を備えた表示装置の製造方法であって、

基板上に前記酸化物透明導電膜を形成する第1の工程と、

前記酸化物透明導電膜上に前記Al合金膜を形成する第2の工程と、

前記Al合金膜を加熱する第3の工程と、を包含し、

前記Al合金膜は、Niを0.5~4原子%、Laを0.1~2原子%、およびGeを0.1~2原子%の範囲で含有するAl-Ni-La-Ge合金からなり、

前記第3の工程における加熱温度を、下記(7)~(9)のように、前記Al-Ni-La-Ge合金膜のNi含有量及び前記第2の工程における基板温度に応じて定まる下限値以上に設定することを特徴とする表示装置の製造方法。

(7) 基板を加熱しない場合、

Ni含有量が0.5原子%以上1原子%未満のときは加熱温度の下限を250に設定し、

Ni含有量が1原子%以上のときは加熱温度の下限を200に設定する。

(8) 基板温度が100以上150未満である場合、

Ni含有量が0.5原子%以上のときは加熱温度の下限を150に設定する。

(9) 基板温度が150以上250以下である場合、

Ni含有量が0.5原子%以上1原子%未満のときは加熱温度の下限を150に設定し、

Ni含有量が1原子%以上のときは加熱温度の下限を100に設定する。

【請求項 4】

前記第 3 の工程における加熱温度の上限は 350 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

前記酸化物透明導電膜が、酸化インジウムスズ (ITO) または酸化インジウム亜鉛 (IZO) である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の表示装置の製造方法。

【請求項 6】

酸化物透明導電膜の上に反射電極用の Al 合金膜が直接接続されてなる構造を備えた表示装置における、Al 合金膜の腐食防止方法であって、

基板上に前記酸化物透明導電膜を形成する第 1 の工程と、

前記酸化物透明導電膜上に前記 Al 合金膜を形成する第 2 の工程と、

前記 Al 合金膜を加熱する第 3 の工程と、を包含し、

前記 Al 合金膜は、Ni を 1 ~ 4 原子%、および La を 0.1 ~ 2 原子% の範囲で含有する Al - Ni - La 合金からなり、

前記第 3 の工程における加熱温度を、下記 (1) ~ (3) のように、前記 Al - Ni - La 合金膜の Ni 含有量及び前記第 2 の工程における基板温度に応じて定まる下限値以上に設定することを特徴とする Al 合金膜の腐食防止方法。

(1) 基板を加熱しないときは、加熱温度の下限を 200 ~ 250 に設定すると共に、

Ni 含有量が 1 原子% 以上 3 原子% 未満のときは加熱温度の下限を 250 に設定し、

Ni 含有量が 3 原子% 以上のときは加熱温度の下限を 200 に設定する。

(2) 基板温度が 100 以上 150 未満のときは、加熱温度の下限を 100 ~ 200 に設定すると共に、

Ni 含有量が 1 原子% 以上 2 原子% 未満のときは加熱温度の下限を 200 に設定し、

Ni 含有量が 2 原子% 以上 3 原子% 未満のときは加熱温度の下限を 150 に設定し、

Ni 含有量が 3 原子% 以上のときは加熱温度の下限を 100 に設定する。

(3) 基板温度が 150 以上 250 以下のときは、加熱温度の下限を 100 ~ 150 に設定すると共に、

Ni 含有量が 1 原子% 以上 2 原子% 未満のときは加熱温度の下限を 150 に設定し、

Ni 含有量が 2 原子% 以上のときは加熱温度の下限を 100 に設定する。

【請求項 7】

酸化物透明導電膜の上に反射電極用の Al 合金膜が直接接続されてなる構造を備えた表示装置における、Al 合金膜の腐食防止方法であって、

基板上に前記酸化物透明導電膜を形成する第 1 の工程と、

前記酸化物透明導電膜上に前記 Al 合金膜を形成する第 2 の工程と、

前記 Al 合金膜を加熱する第 3 の工程と、を包含し、

前記 Al 合金膜は、Ni を 1 ~ 4 原子%、La を 0.1 ~ 2 原子%、および Cu を 0.1 ~ 2 原子% の範囲で含有する Al - Ni - La - Cu 合金からなり、

前記第 3 の工程における加熱温度を、下記 (4) ~ (6) のように、前記 Al - Ni - La - Cu 合金膜の Ni 含有量及び前記第 2 の工程における基板温度に応じて定まる下限値以上に設定することを特徴とする Al 合金膜の腐食防止方法。

(4) 基板を加熱しないときは、加熱温度の下限を 100 ~ 250 に設定すると共に、

Ni 含有量が 1 原子% 以上 2 原子% 未満のときは加熱温度の下限を 200 に設定し、

Ni 含有量が 2 原子% 以上 3 原子% 未満のときは加熱温度の下限を 150 に設定し、

Ni 含有量が 3 原子% 以上のときは加熱温度の下限を 100 に設定する。

(5) 基板温度が 100 以上 150 未満のときは、加熱温度の下限を 100 ~ 200 に設定すると共に、

Ni 含有量が 1 原子% 以上 2 原子% 未満のときは加熱温度の下限を 150 に設定し、

Ni 含有量が 2 原子% 以上のときは加熱温度の下限を 100 に設定する。

(6) 基板温度が150 以上250 以下のときは、加熱温度の下限を室温以上150 以下に設定すると共に、

Ni含有量が1原子%以上2原子%未満のときは加熱温度の下限を100 に設定し、
Ni含有量が2原子%以上のときは加熱温度の下限を室温に設定する。

【請求項8】

酸化物透明導電膜の上に反射電極用のAl合金膜が直接接続されてなる構造を備えた表示装置における、Al合金膜の腐食防止方法であって、

基板上に前記酸化物透明導電膜を形成する第1の工程と、

前記酸化物透明導電膜上に前記Al合金膜を形成する第2の工程と、

前記Al合金膜を加熱する第3の工程と、を包含し、

前記Al合金膜は、Niを0.5~4原子%、Laを0.1~2原子%、およびGeを0.1~2原子%の範囲で含有するAl-Ni-La-Ge合金からなり、

前記第3の工程における加熱温度を、下記(7)~(9)のように、前記Al-Ni-La-Cu合金膜のNi含有量及び前記第2の工程における基板温度に応じて定まる下限値以上に設定することを特徴とするAl合金膜の腐食防止方法。

(7) 基板を加熱しない場合、

Ni含有量が0.5原子%以上1原子%未満のときは加熱温度の下限を250 に設定し、

Ni含有量が1原子%以上のときは加熱温度の下限を200 に設定する。

(8) 基板温度が100 以上150 未満である場合、

Ni含有量が0.5原子%以上のときは加熱温度の下限を150 に設定する。

(9) 基板温度が150 以上250 以下である場合、

Ni含有量が0.5原子%以上1原子%未満のときは加熱温度の下限を150 に設定し、

Ni含有量が1原子%以上のときは加熱温度の下限を100 に設定する。

【請求項9】

前記第3の工程における加熱温度の上限は350 である請求項6~8のいずれかに記載の腐食防止方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶ディスプレイや有機エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイなどに代表される表示装置の製造方法に関するものである。詳細には、本発明は、酸化物透明導電膜と反射電極用のAl合金膜が直接接続されてなる構造を備えた表示装置の製造方法であって、該Al合金膜のパターニング時のアルカリ腐食を有効に防止できる表示装置の製造方法に関するものである。以下では、液晶ディスプレイを代表例として挙げて説明するが、これに限定する趣旨ではない。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイは、液晶パネルの背後に設置された照明装置(バックライト)からの光を光源として用いる透過型表示装置と、周囲光を用いる反射型表示装置と、透過型と反射型の両タイプを兼ね備えた半透過型表示装置と、に大別される。

【0003】

このうち、透過型表示装置は、液晶パネルの後面から照射されたバックライトを液晶パネルやカラーフィルターに通過させて表示を行なうものであり、使用環境に左右されずに高コントラスト比の表示を行なうことができるという利点があり、テレビやパソコンモニタなどのような大型で輝度が必要な電子機器に汎用されている。しかし、バックライトの電力が必要になるため、携帯電話などの小型機器にはやや不向きである。

【0004】

一方、反射型表示装置は、自然光や人工光などを液晶パネル内で反射させ、その反射光

10

20

30

40

50

を液晶パネルやカラーフィルターを通して表示を行なうものであり、バックライトを必要としないために消費電力が小さく、電卓や時計などを中心に汎用されている。しかし、反射型表示装置は、使用環境によって表示の明るさやコントラスト比が大きく左右され、特に、暗くなると見え難くなるという欠点がある。

【 0 0 0 5 】

これに対し、半透過型表示装置は、昼間は反射電極を利用して消費電力を節約し、室内や夜間では必要に応じてライトを点灯して使用して表示を行なうなど、使用環境に応じて、透過モードによる表示装置と反射モードによる表示を行なうことができるため、周辺環境に制約されずに消費電力を節約でき、しかも明るい高コントラスト比の表示が得られるという利点がある。半透過型表示装置は、モバイル機器に最適に用いられ、特に、カラー

10

【 0 0 0 6 】

図 1 および図 2 を参照しながら、代表的な半透過型液晶表示装置の構成および動作原理を説明する。なお図 1 および図 2 は、後記する特許文献 3 に開示された図 1 および図 2 に対応する。

【 0 0 0 7 】

図 1 に示すように、半透過型液晶表示装置 11 は、薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor、以下「TFT」と呼ぶ。) 基板 21 と、TFT 基板 21 に対向して配置された対向基板 15 と、TFT 基板 21 と対向基板 15 との間に配置され、光変調層として機能する液晶層 23 とを備えている。対向基板 15 は、ブラックマトリクス 16 を含むカラーフィルター 17 を含み、カラーフィルター 17 上には、透明な共通電極 13 が形成されている。一方、TFT 基板 21 は、画素電極 19、スイッチング素子 T、および走査線や信号線を含む配線部を有している。配線部には、複数個のゲート配線 5 と複数個のデータ配線 7 とが互いに垂直に配列されており、ゲート配線 5 とデータ配線 7 とが交差する部分にはスイッチング素子の TFT (図中、T) がマトリクス状に配置されている。

20

【 0 0 0 8 】

図 2 に詳しく示すように、画素電極 19 の画素領域 P は、透過領域 A と反射領域 C とから構成されており、透過領域 A は透明画素電極 19a を、反射領域 C は透明画素電極 19a と反射電極 19b を備えている。透明画素電極 19a と反射電極 19b との間には、Mo、Cr、Ti、W などの高融点金属からなるバリアメタル層 51 が形成されている。例えば、特許文献 1 ~ 特許文献 3 では、Al 系合金膜と酸化物透明導電膜との間に Mo や Cr などのバリアメタル層 51 を介在させている。

30

【 0 0 0 9 】

図 1 に示す半透過型液晶表示装置 11 について、図 2 を参照しながら、透過モードおよび反射モードの動作原理を説明する。

【 0 0 1 0 】

まず、透過モードの動作原理を説明する。

透過モードでは、TFT 基板 21 の下部に配置されたバックライト 41 の光 F を光源として使用する。バックライト 41 から出射した光は、透明画素電極 19a および透過領域 A を介して液晶層 23 に入射し、透明画素電極 19a と共通電極 13 との間に形成される電界によって液晶層 23 における液晶分子の配列方向が制御され、液晶層 23 を通過するバックライト 41 からの入射光 F が変調される。これにより、対向基板 15 を透過する光の透過量が制御されて画像が表示される。

40

【 0 0 1 1 】

一方、反射モードでは、外部の自然光または人工光 B が光源として利用される。対向基板 15 に入射した光 B は、反射電極 19b に反射され、反射電極 19b と共通電極 13 との間に形成される電界によって液晶層 23 における液晶分子の配列方向が制御され、液晶層 23 を通過する光 B が変調される。これにより、対向基板 15 を透過する光の透過量が制御されて画像が表示される。

50

【0012】

画素電極19は、透明画素電極19aと反射電極19bとから構成されている。このうち、透明画素電極19aは、代表的には、酸化インジウム(In_2O_3)中に酸化錫(SnO)を10質量%程度含む酸化インジウム錫(ITO)や、酸化インジウムに酸化亜鉛を10質量%程度含む酸化インジウム亜鉛(IZO)などの酸化物透明導電膜から形成されている。

【0013】

また、反射電極19bは、反射率の高い金属材料で構成されており、代表的には、純AlやAl-NdなどのAl合金(以下、これらをまとめて「Al系合金」と呼ぶ。)が用いられている。Al系合金は、電気抵抗率も低いため、配線材料として極めて有用である。

10

【0014】

ここで、図2や、前述した特許文献1~3のように、反射電極19bを構成するAl系合金膜と、透明画素電極19aを構成するITOやIZOなどの酸化物透明導電膜との間にMoなどの高融点金属バリアメタル層51を形成する理由は、これらを直接接続して反射領域を形成すると、ガルバニック腐食などによって接触抵抗が上昇し、画面の表示品位が低下するからである。

【0015】

ガルバニック腐食は、例えば、ITOなどの酸化物透明導電膜とAl系合金膜のように、異種金属間の電極電位差が大きい場合に生じるといわれている。例えば、フォトレジストのアルカリ現像液である水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液中のAg/AgCl標準電極に対する電極電位は、アモルファス-ITOが約0.17V、ポリ-ITOが約-0.19Vであるのに対し、純Alは約-1.93Vと非常に低い。更に、Al系合金は非常に酸化され易い。そのため、Al系合金膜を酸化物透明導電膜の上に直接形成してパターニングする際、TMAH水溶液中での浸漬中にAl系合金膜と酸化物透明導電膜の界面にAl酸化物の絶縁層が生成し、腐食が発生する。TMAH水溶液は、Al系合金膜に生じたピンホールや貫通粒界に沿って酸化物透明導電膜との界面まで侵入し、その界面でガルバニック腐食が発生すると、様々な不具合、例えば酸化物透明導電膜の黒化、それによる画素の黒化、配線細り・断線などのパタン形成不良、Al合金膜と酸化物透明導電膜との接触抵抗の増大、それによる表示(点灯)不良などが生じる。

20

30

【0016】

しかしながら、バリアメタル層を介在させる方法は、製造工程が煩雑になって生産コストの上昇を招くなどの問題がある。

【0017】

そこで、バリアメタル層の形成を省略でき、Al合金膜を透明画素電極に直接接触させることが可能な「ダイレクトコンタクト技術」が検討されている。ダイレクトコンタクト技術では、高い表示品位の表示装置が得られるように、電極材料であるAl合金膜と透明画素電極との接触抵抗が低く、耐熱性に優れていることが要求される。

【0018】

本出願人も、本願発明のように、酸化物透明導電膜の上に反射電極用のAl合金膜が直接接続された構造を備えた表示装置を対象とするものではないが、関連のダイレクトコンタクト技術として、特許文献4に記載の方法を提案している。特許文献4には、Au、Ag、Zn、Cu、Ni、Sr、Ge、Sm、およびBiよりなる群から選ばれる少なくとも一種の合金元素を0.1~6原子%含むAl合金膜の配線材料が開示されている。上記のAl合金膜を用いれば、当該Al合金膜と透明画素電極との界面に導電性の合金元素含有析出物が形成され、酸化アルミニウム等の絶縁物質の生成が抑制されるため、接触抵抗を低減することができる。また、合金元素の添加量が上記範囲内であれば、Al合金自体の電気抵抗率も低く抑えられる。また、上記のAl合金膜にNd、Y、Fe、Coの少なくとも一種の合金元素を更に添加すれば、ヒロック(コブ状の突起物)の生成が抑えられ、耐熱性が向上する。上記合金元素の析出物は、基板上にAl合金膜をスパッタリング法

40

50

などによって成膜した後、150～400（好ましくは200～350）で15分～1時間程度加熱（アニーリング）処理することによって得られる。

【特許文献1】特開2004-144826号公報

【特許文献2】特開2005-91477号公報

【特許文献3】特開2005-196172号公報

【特許文献4】特開2004-214606号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明の目的は、酸化物透明導電膜の上に反射電極用のAl合金膜が直接接続された構造を備えた表示装置において、TMAH水溶液などのアルカリ現像液中での腐食が生じ難く、Al系合金膜の腐食を有効に防止することが可能な表示装置の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

上記課題を解決し得た本発明に係る表示装置の製造方法は、酸化物透明導電膜の上に反射電極用のAl合金膜が直接接続されてなる構造を備えた表示装置の製造方法であって、基板上に前記酸化物透明導電膜を形成する第1の工程と、前記酸化物透明導電膜上に前記Al合金膜を形成する第2の工程と、前記Al合金膜を加熱する第3の工程と、を包含し、前記Al合金膜は、Ni及び/又はCoを0.1～4原子%、およびグループXから選択される少なくとも一種の元素を総量で0.1～2原子%の範囲で含有するAl-(Ni/Co)-X合金膜からなり、前記Xは、La、Mg、Cr、Mn、Ru、Rh、Pt、Pd、Ir、Ce、Pr、Gd、Tb、Dy、Nd、Ti、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Y、Fe、Sm、Eu、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuからなり、前記Al-(Ni/Co)-X合金膜のNi含有量に応じて、前記第2の工程における基板の温度および前記第3の工程における加熱温度を制御するところに要旨を有するものである。

【0021】

好ましい実施形態において、前記Al合金膜は、Ni及び/又はCoを0.5～4原子%含有する。

【0022】

好ましい実施形態において、前記Al合金膜は、Niを0.5～4原子%含有する。

【0023】

好ましい実施形態において、前記第2の工程における基板の温度および前記第3の工程における加熱温度は、前記Al合金膜のNi含有量（原子%、[Ni]）に応じて、下記（1）～（3）のように制御されるものである。

（1）前記第2の工程において基板を加熱しない場合は、前記第3の工程における加熱温度を、（4-[Ni]）に応じて設定される50以下の温度を200にプラスした温度の範囲内に制御する。

（2）前記第2の工程において基板の温度を100以上150未満に制御する場合は、前記第3の工程における加熱温度を、（4-[Ni]）に応じて設定される100以下の温度を100にプラスした温度の範囲内に制御する。

（3）前記第2の工程において基板の温度を150以上250以下に制御する場合は、前記第3の工程における加熱温度を、（4-[Ni]）に応じて設定される100以下の温度を100にプラスした温度の範囲内に制御する。

【0024】

好ましい実施形態において、前記Al-(Ni/Co)-X合金膜は、0.1～4原子%のNi及び/又はCoと、0.1～2原子%のLa及び/又はNdと、を含有する。

【0025】

好ましい実施形態において、前記Al-(Ni/Co)-X合金膜は、更に0.1～2原子%のZ（Zは、Ge、Cu、およびSiよりなる群から選択される少なくとも一種の

10

20

30

40

50

元素である。)を含有する。

【0026】

好ましい実施形態において、前記Al-(Ni/Co)-X合金膜は、0.1~4原子%のNi及び/又はCoと、0.1~2原子%のLa及び/又はNdと、0.1~2原子%のGe及び/又はCuと、を含有する。

【0027】

本発明の製造方法では、Al合金膜のパターニング時に、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液を用いることが好ましい。また本発明の製造方法において好ましい酸化物透明導電膜は、酸化インジウムスズ(ITO)または酸化インジウム亜鉛(IZO)である。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、反射電極であるAl合金膜の熱履歴(詳しくは、成膜時の基板温度および成膜後の加熱温度)をAl合金膜に含まれるNi量及び/又はCo量に応じて適切に制御しているため、パターニングの際にTMAH水溶液などのアルカリ現像液中に浸漬してもAl合金膜の腐食が抑えられ、酸化物透明導電膜とAl合金膜との接触抵抗を低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明者らは、酸化物透明導電膜の上に反射電極用のAl合金膜が直接接続されてなる構造を備えた表示装置において、Al合金膜をパターニングする際、TMAH水溶液などに代表されるフォトリソグのアルカリ現像液を用いたときなどに生じるAl合金膜の腐食(ガルバニック腐食)を防止するため、検討を重ねてきた。その結果、Al合金膜のNi含有量に応じて、Al合金膜の成膜時における基板温度およびAl合金成膜後の加熱温度を適切に制御する方法、詳細には、成膜後の加熱温度を、成膜時の基板温度との関係で、Al合金膜中のNi量を考慮しつつ制御する方法を採用すれば、所期の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0030】

更に、上記Al合金膜として、Niの代わりにCoを用いても良く、CoはNiと同様の作用を有する同効元素であることも判明した。NiおよびCoは、単独で用いても良いし、併用しても良い。従って、Al合金膜がCoのみを含有する場合はCo量に応じて、一方、Al合金膜がNiとCoの両方を含有する場合はNi量およびCo量に応じて、Al合金膜の成膜時における基板温度およびAl合金成膜後の加熱温度を適切に制御すれば良いことを見出した。更に、本発明の方法は、上記Al合金膜において、0.1~2原子%のグループZ(グループZは、Ge、Cu、およびSiよりなる群から選択される少なくとも一種の元素である。)を更に含有する場合にも適用可能であることを見出した。

【0031】

以下では、Ni及び/又はCoと、グループXの少なくとも一種と、を含むAl合金を、Al-(Ni/Co)-X合金と呼ぶ場合がある。また、上記Al-(Ni/Co)-X合金中に、グループZの少なくとも一種を更に含むAl合金を、Al-(Ni/Co)-X-Z合金と呼ぶ場合がある。また、Al合金膜中のNi、Co、グループZの各量を[Ni]、[Co]、[Z]で表す。[Z]は、グループZの元素を単独で含有する場合は単独の量を、グループZの元素を2種以上含有する場合は合計の量を、意味する。

【0032】

以下、本発明の製造方法を詳しく説明する。以下では、説明の便宜上、本発明に用いられるAl合金膜として、(i)Al-(Ni/Co)-X合金膜を用いる場合と、(ii)Al-(Ni/Co)-X-Z合金膜を用いる場合とに分けて説明する。

【0033】

(i)Al-(Ni/Co)-X合金膜を用いる場合

本発明の製造方法は、酸化物透明導電膜の上に反射電極用のAl合金膜が直接接続され

10

20

30

40

50

てなる構造を備えた表示装置の製造方法であって、基板上に前記酸化物透明導電膜を形成する第1の工程と、前記酸化物透明導電膜上に前記Al合金膜を形成する第2の工程と、前記Al合金膜を加熱する第3の工程と、を包含している。上記Al合金膜は、Ni及び/又はCoを0.1~4原子%、およびグループXから選択される少なくとも一種の元素を総量で0.1~2原子%の範囲で含有するAl-(Ni/Co)-X合金からなり、Xは、La、Mg、Cr、Mn、Ru、Rh、Pt、Pd、Ir、Ce、Pr、Gd、Tb、Dy、Nd、Ti、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Y、Fe、Sm、Eu、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuからなる。

【0034】

そして、本発明の特徴部分は、上記Al-(Ni/Co)-X合金膜のNi含有量及び/又はCo含有量に応じて、上記第2の工程における基板の温度および上記第3の工程における加熱温度を制御したところにある。まず、上記の特徴部分について説明する。

【0035】

上述したように、本発明では、ガルバニック腐食防止（耐アルカリ腐食性）のために考慮すべき因子として、上記第2の工程における基板の温度（すなわち、Al合金膜の成膜時における基板温度）、上記第3の工程における加熱温度（すなわち、Al合金成膜後の加熱温度）、およびAl合金膜中のNi量（[Ni]）及び/又はCo量（[Co]）を挙げている。ここで、NiおよびCoの含有量を挙げたのは、これらの元素はいずれもAlと結合して、ガルバニック腐食の防止に有用な、微細な金属間化合物を形成すると考えられるからである。微細な金属間化合物の生成により、Al合金膜を貫通するピンホールなどが少なくなるため、結果的に、耐アルカリ腐食性が向上する。また、ガルバニック腐食の防止に有用な、微細な金属間化合物が界面に形成されることにより、酸化物透明導電膜とAl合金膜との接触抵抗も低く抑えられる。これら元素の作用は、後でも詳しく説明する。

【0036】

具体的には、Al合金膜中のNi及び/又はCoの量（単独で含有する場合は単独の量であり、両方を含有する場合は合計量である。）に応じて、基板の温度およびその後の加熱温度を、下記（1）~（3）のように制御すれば良い。

（1）前記第2の工程において基板を加熱しない場合は、前記第3の工程における加熱温度を、 $\{4 - ([Ni] + [Co])\}$ に応じて設定される50 以下の温度を200 にプラスした温度の範囲内に制御する。

（2）前記第2の工程において基板の温度を100 以上150 未満に制御する場合は、前記第3の工程における加熱温度を、 $\{4 - ([Ni] + [Co])\}$ に応じて設定される100 以下の温度を100 にプラスした温度の範囲内に制御する。

（3）前記第2の工程において基板の温度を150 以上250 以下に制御する場合は、前記第3の工程における加熱温度を、 $\{4 - ([Ni] + [Co])\}$ に応じて設定される100 以下の温度を100 にプラスした温度の範囲内に制御する。

【0037】

例えば、Al合金膜がNiのみを含有する場合（すなわち、Al-Ni-X合金膜の場合）は、Al合金膜中のNi量（[Ni]）に応じて、基板の温度およびその後の加熱温度を、下記（1A）~（3A）のように制御すれば良い。

（1A）前記第2の工程において基板を加熱しない場合は、前記第3の工程における加熱温度を、 $(4 - [Ni])$ に応じて設定される50 以下の温度を200 にプラスした温度の範囲内に制御する。

（2A）前記第2の工程において基板の温度を100 以上150 未満に制御する場合は、前記第3の工程における加熱温度を、 $(4 - [Ni])$ に応じて設定される100 以下の温度を100 にプラスした温度の範囲内に制御する。

（3A）前記第2の工程において基板の温度を150 以上250 以下に制御する場合は、前記第3の工程における加熱温度を、 $(4 - [Ni])$ に応じて設定される100 以下の温度を100 にプラスした温度の範囲内に制御する。

【0038】

上記(1)～(3)は、要するに、基板温度を上記(1)のように低い室温(約25近傍)に設定して成膜を行なった場合はAl合金成膜後の加熱温度を高く設定できるし、一方、基板温度を上記(3)のように約250と高く設定して成膜を行なった場合は成膜後の加熱温度を低く設定できること、しかも、これら基板温度と加熱温度の設定(調整)は、Al合金膜に含まれるNi量を考慮しながら設定できる、ということを意味している。上記(1A)～(1C)も同様である。

【0039】

ここで、基板温度を上記(1)～(3)の3パターンに分類したのは、「基板温度の上昇程度(上げ幅)に応じて成膜後の加熱温度の下降程度(下げ幅)を制御する」という本発明の製造方法(調整手段)は、おおむね、上記の3パターンに整理できるという本発明者らの基礎実験に基づくものである。

10

【0040】

なお、本発明における「基板温度」とは、基板全体の温度を意味する。従って、基板温度を200に制御したい場合には、基板全体の温度が200以上になるよう、成膜工程の間200で保持すればよい。

【0041】

また、上記(1)～(3)における「 $\{4 - ([Ni] + [Co])\}$ 」の要件は、基板温度と加熱温度は、Al合金膜に含まれるNi量([Ni])及び/又はCo量([Co])に応じて(考慮して)、制御し調整できることを便宜的に簡易に表現したものである。上記要件中の係数は、基板温度や加熱温度、更には使用するAl合金膜の組成などにより任意に調整することができる。また、上記要件中の「4」は、上記Al合金膜に含まれ得るNi及び/又はCoの量の上限(4原子%)であり、4原子%の範囲内で、これらの元素量を制御し得ることを表している。現実にはどのように制御したら良いかは、当業者の創作能力の範囲内であり、当業者であれば、後記する実施例の結果などを参考にし、酸化物透明導電膜とAl合金膜を直接接続させたときの接触抵抗や耐アルカリ腐食性の程度などを考慮して、適切に定めることができる。

20

【0042】

以下、図10～図12を参照しながら、本発明の製造方法をより詳しく説明する。

【0043】

30

(図10～図12について)

図10～図12は、後記する実施例の結果を用い、上記(1)～(3)で規定する基板温度ごとにNi量と加熱温度との関係を整理し、これらが耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を調べたものである。ここでは、Al-x原子%Ni-0.35原子%La合金膜を用い、Niの含有量(x)は図10～図12に示すように0～3原子%の範囲内である。図10は、基板温度を室温にして成膜したときの結果[上記(1)に相当]であり、図11は、基板温度を100に高めて成膜したときの結果[上記(2)に相当]であり、図12は、基板温度を更に150および250まで高めて成膜したときの結果[上記(3)に相当]を示している。図中、○は耐アルカリ腐食性に優れることを意味し、△は耐アルカリ腐食性に劣ることを意味する。後記する図13～18においても同様である。なお、耐アルカリ腐食性の評価方法の詳細は後述する。

40

【0044】

図10～図12を対比すると、基板温度が低い場合には、加熱温度は総じて高くしないとアルカリ腐食を有効に防止することができないが、基板温度が高い場合には、加熱温度は低くしてもアルカリ腐食を抑えられることが分かる。しかも、基板温度と加熱温度の調整幅(例えば、基板温度を上げた場合には加熱温度を下げられるという、基板温度の上げ幅および加熱温度の下げ幅)は、Al合金膜中のNi量に応じて決定されることも分かる。

【0045】

例えば、Al合金膜中のNi量が2原子%の場合について考察すると、基板温度を室温

50

としたときは、加熱温度を、おおむね、250 以上に制御することが好ましいが、基板温度を100 に制御したときは、加熱温度の好ましい下限を下げることができ、おおむね、150 以上に加熱するだけで耐アルカリ腐食性が向上する。更に、基板温度を150 ~ 250 に制御したときは、加熱温度の好ましい下限をより下げることができ、おおむね、100 以上に加熱するだけで良好な耐アルカリ腐食性が得られる。

【0046】

このように本発明は、前述した特許文献4のように成膜後の加熱温度を一律に制御するのではなく、成膜時の基板温度との関係で、Al合金膜中のNi量を考慮しつつ制御する方法を採用したところに技術的思想を有している。

【0047】

前述した特許文献4は、本願発明と表示装置の構成は相違しているが、Al合金膜を成膜した後に加熱を行なうダイレクトコンタクト技術である点で、本発明と共通している。しかしながら、特許文献4では、成膜時の基板温度について何ら考慮しておらず、基板温度との関係で成膜後の加熱温度を制御するという思想もなく、Ni量を考慮しつつ、加熱温度や基板温度を制御するという思想もない点で、本発明と相違している。

【0048】

なお、図10 ~ 図12は、Al合金膜としてAl - Ni - X合金膜を用いた結果を示しているが、Niの代わりにCoを用いたとき、すなわち、Al - Co - X合金膜を用いたときも、上記と同様の傾向が見られることを実験により確認している。また、Niの代わりに、NiおよびCoの両方を用いたとき、すなわち、Al - (Ni + Co) - X合金膜を用いたときも、上記と同様の結果が得られることを実験により確認している。

【0049】

なお、加熱温度の上限は、耐アルカリ腐食性の観点からは特に限定されないが、高すぎるとAl合金膜にヒロックなどが発生するため、好ましくは350 以下、より好ましくは300 以下である。

【0050】

具体的には、上記の加熱処理は、真空雰囲気または不活性雰囲気下（例えば窒素雰囲気下）で所定時間行うことが好ましい。上記(1) ~ (3)の各基板温度における、それぞれの好ましい加熱条件は、下記(ア) ~ (ウ)のとおりである。実際には、Al合金膜中のNi量及び/又はCo量(0.5 ~ 4原子%)に応じて、加熱温度を適切に調整すれば良い。

(ア) 上記(1)のように基板温度が室温の場合、好ましい加熱温度は約200 ~ 250 であり、好ましい加熱時間は約30 ~ 60分である。

(イ) 上記(2)のように基板温度が100 以上150 未満の場合、好ましい加熱温度は約100 ~ 200 であり、好ましい加熱時間は約30 ~ 60分である。

(ウ) 上記(3)のように基板温度が150 以上250 以下の場合、好ましい加熱温度は約100 ~ 200 であり、好ましい加熱時間は約30 ~ 60分である。

【0051】

本発明の方法によってAl合金膜のアルカリ腐食を防止できるメカニズムは詳細には不明であるが、加熱によってAlと、Ni及び/又はCoとの微細な金属間化合物が、ITO膜などの酸化物透明導電膜とAl合金膜との界面に集まり、界面でイオン化傾向の小さいニッケルの濃度が高まるため、Al合金膜の電極電位が正側にシフトし、ITO膜などの酸化物透明導電膜との接触電位差が小さくなることが考えられる。その結果、リソグラフィ法の際に用いる現像液やエッチング液に起因するガルバニック腐食が生じにくくなる。特に、本発明者の実験によれば、ガルバニック腐食の防止に有用な上記「Alと、Ni及び/又はCoとの微細な金属間化合物」の生成は、成膜後の加熱温度だけでなく成膜時の基板温度によっても影響を受けると推察される。

【0052】

本発明の製造方法によれば、Al合金膜と酸化物透明導電膜との電極電位差を、おおむね、1.55V以下、好ましくは1.5V以下に低く抑えることができる。

【0053】

参考のため、図3に、TMAH水溶液中に浸漬したときの浸漬時間と浸漬電位との関係を示す。ここでは、Al-2原子%Ni-0.35原子%LaのAl合金膜を用い、成膜時の基板温度を室温 加熱なしの試料と、成膜時の基板温度を室温 200 で加熱をした試料の2種類を用いた。

【0054】

図3より、成膜後の加熱を行なった試料では、成膜後の加熱を行なわない試料に比べ、浸漬直後(約0.1分)の浸漬電位は約100mV(0.1V)高くなっており、しかも、この状態は、浸漬後約0.7分まで維持されていることが分かる。この結果は、加熱を行った方が、ITO膜の浸漬電位との差を長い間小さく抑えられることを意味し、ガルバニック腐食を有効に抑えられることを示唆している。

10

【0055】

本発明に用いられるAl合金膜は、Ni及び/又はCoを0.1~4原子%、およびグループXから選択される少なくとも一種の元素を総量で0.1~2原子%の範囲で含有するAl-(Ni/Co)-X合金からなり、前記Xは、La、Mg、Cr、Mn、Ru、Rh、Pt、Pd、Ir、Ce、Pr、Gd、Tb、Dy、Nd、Ti、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Y、Fe、Sm、Eu、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuからなる。

【0056】

ここで、NiおよびCoは、酸化物透明導電膜との接触抵抗の低減作用を有するほか、耐アルカリ腐食性の向上作用も有している(後記する実施例を参照)。Al合金膜にNi及び/又はCoを添加することによって、酸化物透明導電膜との接触抵抗が低下する理由は、詳細には不明であるが、Al合金膜と酸化物透明導電膜との界面(接触界面)に、Alの拡散を防止し得るNi及び/又はCo含有析出物若しくはNi及び/又はCo濃化層が形成されるためであると考えられる。Al合金膜中には、NiおよびCoのいずれか一方を含んでいても良いし、両方を含んでいてもよい。

20

【0057】

Al-(Ni/Co)-X合金膜中の(Ni/Co)の含有量(単独で含有する場合は単独の量であり、両方を含有する場合は合計量である。)は、上述した接触抵抗の低減作用および耐アルカリ腐食性向上作用を有効に発揮させるため、0.1原子%以上であることが必要である。一方、後記する図4に示すように、Ni及び/又はCoの含有量が4原子%を超えると、Al合金膜の反射率および電気抵抗率が高くなり、実用に供し得なくなる。そこでAl合金膜中のNi及び/又はCoの含有量を、0.1原子%以上(好ましくは0.5原子%以上、より好ましくは1原子%以上、更に好ましくは2原子%以上)、4原子%以下(好ましくは3原子%以下)と定めた。

30

【0058】

また、グループXの元素(特にLaおよびNd)は、Al合金膜の耐熱性向上に寄与する元素(耐熱性向上元素)である。詳しくは、グループXの少なくとも1種を含有させることによって、加熱時に、Al合金膜表面のヒロック(コブ状の突起物)の形成を有効に防止することができる。これらの元素は、単独で添加しても良く、2種以上を併用してもよい。2種以上の元素を含有させるときは、各元素の総量が下記範囲を満足するように制御すればよい。

40

【0059】

このような耐熱性向上作用を充分に発揮させるために、グループXに属する元素の含有量は0.1原子%以上であり、好ましくは0.2原子%以上である。しかし、これら元素の含有量が過剰になると、Al-(Ni/Co)-X合金膜自体の電気抵抗率が上昇する。そこで、これら元素の含有量は2原子%以下、好ましくは0.8原子%以下である。

【0060】

耐熱性および電気抵抗率などの特性を考慮すると、グループXに属する元素の中でも、La、Nd、Gd、TbおよびMnが好ましく、LaおよびNdがより好ましい。

50

【0061】

本発明において、Al - (Ni / Co) - X合金膜の残部は、実質的にAlおよび不可避免不純物からなる。

【0062】

(ii) Al - (Ni / Co) - X - Z合金膜を用いる場合

次に、Al合金膜として、Al - (Ni / Co) - X - Z合金膜を用いたときの製造方法を説明する。このAl合金膜は、前述した(i)のAl - (Ni / Co) - X合金膜に、更に、グループZの元素(Ge、Cu、およびSiよりなる群から選択される少なくとも一種の元素)を0.1~2原子%含有するものであり、これにより、接触抵抗の低減、および耐熱性が一層向上するようになる。上記Zのうち、透明導電膜との接触抵抗の低減および耐アルカリ性向上の観点から好ましいのはGeおよびCuである。GeおよびCuの添加によって耐アルカリ性が向上することは、後記する図13~図15(Cu添加例)および図16~図18(Ge添加例)において示している。また、これらの図において、(耐アルカリ腐食性が良好)の例は、いずれも、接触抵抗が $1500 / \text{cm}^2$ 以下と、低く抑えられていた(図には示さず)。よって、本発明では、上記Al - (Ni / Co) - X - Z合金膜として、0.1~2原子%のNi及び/又はCoと、0.1~2原子%のLa及び/又はNdと、0.1~2原子%のGe及び/又はCuを含む合金膜を用いることが最も好ましい。

10

【0063】

上記Zの含有量が0.1原子%未満の場合、上記作用を有効に発揮することができない。一方、上記Zの含有量が2原子%を超えると、上記作用は向上する反面、反射率の低下や電気抵抗率の増大を招く。Zの含有量は、0.2原子%以上0.8原子%以下であることが好ましい。Zに属するGe、Cu、Siの各元素は、単独で添加しても良く、2種を併用してもよい。2種以上の元素を添加するときは、各元素の合計の含有量が上記範囲を満足するように制御すればよい。

20

【0064】

上記Al - (Ni / Co) - X - Z合金膜を用いたときの製造方法の設計指針(基本的な考え方)は、前述した(i)のAl合金膜を用いたときと同じであり、Al合金膜中のNi量([Ni])及び/又はCo量([Co])、並びにグループZの元素の量([Z])に応じて、基板の温度およびその後の加熱温度を適切に制御すれば良い。具体的には、基板温度を前述した上記(1)のように低い室温(約25℃近傍)に設定して成膜を行なった場合はAl合金成膜後の加熱温度を高く設定できるし、一方、基板温度を前述した上記(3)のように約250℃と高く設定して成膜を行なった場合は成膜後の加熱温度を低く設定できること、しかも、これら基板温度と加熱温度の設定(調整)は、Al合金膜に含まれる(Ni / Co)の量およびグループZの量を考慮しながら設定できる、というものである。

30

【0065】

上記Al合金膜を用いる場合、ガルバニック腐食防止(耐アルカリ腐食性)のために考慮すべき因子として、前述したNiおよびCoの含有量のほかに、グループZの元素も挙げたのは、グループZの元素も上記Ni、Coと同様、Alと結合して、ガルバニック腐食の防止に有用な、微細な金属間化合物を形成すると考えられるからである。微細な金属間化合物の生成により、Al合金膜を貫通するピンホールなどが少なくなるため、結果的に、耐アルカリ腐食性が向上する。また、ガルバニック腐食の防止に有用な、微細な金属間化合物が界面に形成されることにより、酸化物透明導電膜とAl合金膜との接触抵抗も低く抑えられる。

40

【0066】

このように、グループZの元素を含むAl - (Ni / Co) - X - Z合金膜を用いたときは、基板温度と加熱温度の設定(調整)は、Al合金膜中のNi量及び/又はCo量だけでなく、グループZの元素の量(単独量または合計量)も考慮しながら設定することが好ましい。このことを、図13~図15(グループZの元素としてCuを含有する)およ

50

び図16～図18（グループZの元素としてGeを含有）を用いて、詳しく説明する。

【0067】

（図13～図15について）

まず、図13～図15を参照する。ここでは、 $\text{Al}-x\text{原子}\% \text{Ni}-0.35\text{原子}\% \text{La}-0.5\text{原子}\% \text{Cu}$ 合金膜[Niの含有量(x)は図13～図15に示すように0～3原子%の範囲内である。]を用い、上記(1)～(3)で規定する基板温度ごとにNi量と加熱温度との関係を整理し、これらが耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を調べたものである。図13は、基板温度を室温にして成膜したときの結果[上記(1)に相当]であり、図14は、基板温度を100に高めて成膜したときの結果[上記(2)に相当]であり、図15は、基板温度を更に150および250まで高めて成膜したときの結果[上記(3)に相当]を示している。

10

【0068】

Cuの添加効果を示すため、これらの図13、図14、図15には、上記Al合金膜を用いたときの結果(、)と共に、前述した図10、図11、図12(いずれもCuなし)の結果(、)も並べて記載している。図13～図15では、両者が重ならないように、横にずらして記載しており、同一のNi量において、右側の、はCu添加例であり、左側の、はCu無添加例である。更に両者の違いが一層分かるように、プロットのサイズも変えており、のサイズが大きいものはCu添加例であり、のサイズが小さいものはCu無添加例である。なお、図14および図15には、Cu無添加の例として、Ni量が1原子%の結果も追加している。

20

【0069】

図13～図15より、Al合金膜として、グループZのCuを更に含む $\text{Al}-\text{Ni}-\text{La}-\text{Cu}$ 合金膜を用いたときも、前述した $\text{Al}-(\text{Ni}/\text{Co})-\text{La}$ 合金膜を用いたときと同様の傾向が見られることが分かった。すなわち、基板温度が低い場合には、加熱温度は総じて高くしないとアルカリ腐食を有効に防止することができないが、基板温度が高い場合には、加熱温度は低くしてもアルカリ腐食を抑えられることが分かる。しかも、基板温度と加熱温度の調整幅(例えば、基板温度を上げた場合には加熱温度を下げられるという、基板温度の上げ幅および加熱温度の下げ幅)は、Al合金膜中のNi量やCu量に応じて決定されることも分かった。

30

【0070】

また、Cu添加ありとCu添加なしの結果を対比すると明らかなように、Cu添加によって耐アルカリ腐食性が更に向上するため、Ni量および基板温度が同じ場合には、加熱温度の好ましい下限を更に下げることができるとも分かった。

【0071】

詳細には、まず、図13(基板温度=室温)において、Al合金膜中のNi量が2原子%の場合について考察する。基板温度を室温としたとき、Cuを含まない $\text{Al}-2\text{原子}\% \text{Ni}-0.35\text{原子}\% \text{La}$ 合金膜を用いたときは、加熱温度を、おおむね、250以上に制御することが好ましいが、Cuを含む $\text{Al}-2\text{原子}\% \text{Ni}-0.35\text{原子}\% \text{La}-0.5\text{原子}\% \text{Cu}$ 合金膜を用いたときは、加熱温度の好ましい下限を下げることができ、おおむね、150以上に加熱するだけで耐アルカリ腐食性が向上する。これと同じ傾向は、Ni量が3原子%の場合、およびNi量が1原子%のすべての場合に見られた。よって、基板温度を室温としたとき、Cu含有Al合金膜を用いると、Cuを含有しないAl合金膜を用いた場合に比べ、加熱温度の好ましい下限を下げられることが実証された。

40

【0072】

図13には、基板温度を室温としたときの結果が示されているが、これと同様の傾向は、基板温度を変えた図14(基板温度=100)および図15(基板温度=150および250)においても見られた。

【0073】

以上の結果より、基板温度と加熱温度の調整幅は、Al合金膜中のNi量だけでなくCu量も寄与していることが推察される。

50

【 0 0 7 4 】

(図 1 6 ~ 図 1 8 について)

次に、図 1 6 ~ 図 1 8 (グループ Z の元素として G e を含有) について考察する。

【 0 0 7 5 】

ここでは、A l - x 原子 % N i - 0 . 2 原子 % L a - 0 . 5 原子 % G e 合金膜 [N i の含有量 (x) は図 1 6 ~ 図 1 8 に示すように 0 ~ 1 原子 % の範囲内であり、N i = 0 . 2 原子 %、0 . 5 原子 %、1 原子 % である。] を用い、基板温度ごとに N i 量と加熱温度との関係を整理し、これらが耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を調べた。図 1 6 は、基板温度を室温にして成膜したときの結果 [上記 (1) に相当] であり、図 1 7 は、基板温度を 1 0 0 に高めて成膜したときの結果 [上記 (2) に相当] であり、図 1 8 は、基板温度を更に 1 5 0 および 2 5 0 まで高めて成膜したときの結果 [上記 (3) に相当] を示している。

10

【 0 0 7 6 】

G e の添加効果を示すため、これらの図 1 6、図 1 7、図 1 8 (いずれも G e あり) には、それぞれ、前述した図 1 0、図 1 1、図 1 2 (いずれも G e なし、ただし、L a 量は 0 . 3 5 原子 %) の結果 (、) も並べて記載している。図 1 6 ~ 図 1 8 では、両者が重ならないように、プロットを横にずらして記載しており、同一の N i 量において、右側の 、 は G e 添加例であり、左側の 、 は G e 無添加例である。更に両者の違いが一層分かるように、プロットのサイズも変えており、 、 のサイズが大きいものは G e 添加例であり、 、 のサイズが小さいものは G e 無添加例である。

20

【 0 0 7 7 】

図 1 6 ~ 図 1 8 より、A l 合金膜として、グループ Z の G e を更に含む A l - N i - L a - G e 合金膜を用いたときも、前述した A l - N i - L a 合金膜 (G e なし) を用いたときとほぼ同様の傾向が見られることが分かった。すなわち、基板温度が低い場合には、加熱温度は総じて高くしないとアルカリ腐食を有効に防止することができないが、基板温度が高い場合には、加熱温度は低くしてもアルカリ腐食を抑えられることが分かる。しかも、基板温度と加熱温度の調整幅は、A l 合金膜中の N i 量や G e 量に応じて決定されることも分かった。

【 0 0 7 8 】

また、G e 添加ありと G e 添加なしの結果を対比すると明らかなように、G e 添加によって耐アルカリ腐食性が更に向上するため、N i 量および基板温度が同じ場合には、加熱温度の好ましい下限を更に下げることができるとも分かった。特に G e の添加効果は、一律には整理できないものの、概ね、N i 量が約 1 原子 % 以下の低濃度のときに顕著に発揮される傾向があることも分かった。

30

【 0 0 7 9 】

詳細には、まず、図 1 6 (基板温度 = 室温) において、A l 合金膜中の N i 量が 1 原子 % の場合について考察する。基板温度を室温としたとき、G e を含まない A l - 1 原子 % N i - 0 . 2 原子 % L a 合金膜を用いたときは、加熱温度を 2 5 0 に設定しないと良好な耐アルカリ腐食性が得られなかったのに対し、G e を含む A l - 1 原子 % N i - 0 . 2 原子 % L a - 0 . 5 原子 % G e 合金膜を用いたときは、2 0 0 以上に加熱するだけで耐アルカリ腐食性が向上することが分かった。同様の傾向は A l 合金膜中の N i 量が 0 . 5 原子 % の場合にも見られ、G e を含まない A l - 0 . 5 原子 % N i - 0 . 2 原子 % L a 合金膜を用いたときは、加熱温度を 2 5 0 に設定しても良好な耐アルカリ腐食性は得られなかったのに対し、G e を含む A l - 0 . 5 原子 % N i - 0 . 2 原子 % L a - 0 . 5 原子 % G e 合金膜を用いたときは、2 5 0 に加熱すると耐アルカリ腐食性が向上した。

40

【 0 0 8 0 】

次に図 1 7 (基板温度 = 1 0 0) において、A l 合金膜中の N i 量が 1 原子 % の場合について考察する。基板温度を 1 0 0 としたとき、G e を含まない A l - 1 原子 % N i - 0 . 2 原子 % L a 合金膜を用いたときは、加熱温度を 2 0 0 に設定しないと良好な耐アルカリ腐食性が得られなかったのに対し、G e を含む A l - 1 原子 % N i - 0 . 2 原子

50

% L a - 0 . 5 原子 % G e 合金膜を用いたときは、150 以上に加熱するとだけで、耐アルカリ腐食性が向上することが分かった。これと同様の傾向は、N i 量が 0 . 5 原子 % および 0 . 2 原子 % のときにも見られ、G e 含有 A l 合金膜を用いると、G e を含有しない A l 合金膜を用いた場合に比べ、加熱温度の好ましい下限を下げられることが分かった。

【0081】

更に、図18（基板温度 = 150 および 250 ）においても、上記と同様、N i 量が 1 原子 % および 0 . 2 原子 % のときに G e の添加効果が見られ、G e 含有 A l 合金膜を用いると、G e を含有しない A l 合金膜を用いた場合に比べ、加熱温度の好ましい下限を下げられることが分かった。

10

【0082】

上記図16～図18の結果を勘案すると、（ア）基板温度と加熱温度の調整幅は、A l 合金膜中の N i 量だけでなく G e 量も寄与していると思われること、（イ）G e の添加効果は、N i 量や基板温度によっても若干相違するが、概ね、N i 量が約 1 原子 % 以下の低濃度の場合に、概して、顕著に認められる傾向にあることも分かった。

【0083】

以上、本発明を特徴付ける工程について説明した。

【0084】

本発明は、上記のように N i 及び / 又は C o の量（グループ Z の元素を含むときは、Z の量も含む）に応じて基板温度と加熱温度を適切に制御したところに最大の特徴があり、上記以外の成膜工程は特に限定されず、通常、用いられる手段を採用することができる。従って、基板上に酸化物透明導電膜を形成する第1の工程や、酸化物透明導電膜上に A l 合金膜を形成する第2の工程（基板温度を除く）は、公知の方法を適切に選択して用いれば良い。

20

【0085】

A l 合金膜の成膜方法としては、代表的には、スパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法が挙げられる。スパッタリング法とは、基板と、形成しようとする薄膜と同種の材料から構成されるスパッタリングターゲット（ターゲット材）との間でプラズマ放電を形成し、プラズマ放電によってイオン化した気体をターゲット材に衝突させることによってターゲット材の原子をたたき出し、基板上に積層させて薄膜を作製する方法である。スパッタリング法は、真空蒸着法やアークイオンプレーティング（AIP: Arc Ion Plating）法と異なり、ターゲット材と同じ組成の薄膜を形成できるというメリットを有している。特に、スパッタリング法で成膜された A l 合金膜は、平衡状態で固溶し得ない N d などの合金元素を固溶でき、薄膜として優れた性能を発揮するなどの利点を有している。ただし、本発明は上記に限定する主旨ではなく、A l 合金膜の成膜方法に通常用いられる方法を適宜採用することができる。

30

【0086】

本発明において、パターニングの順序は特に限定されない。例えば、基板の上に酸化物透明導電膜および A l 合金膜を順次、スパッタリング法などを用いて成膜した後、リソグラフィ法とエッチングによって上記の酸化物透明導電膜および A l 合金膜をパターニングしても良い。あるいは、基板の上に酸化物透明導電膜を成膜し、パターンニングした後に、A l 合金膜を成膜し、パターニングをしてもよい。

40

【0087】

また、酸化物透明導電膜を構成する I T O 膜は、加熱を加える前はアモルファスの状態であり、りん酸を主成分とするアルミニウム用のエッチング液に溶解するが、200 の熱を加えると結晶化するので、アルミニウム用のエッチング液に対して選択性がある。そのため、酸化物透明導電膜をパターニングした後に A l 合金膜を成膜し、エッチングする際、既に形成された酸化物透明導電膜を不必要にエッチングしてしまうことを防止することができる。

【0088】

50

ただし、Al とのエッチング選択性を求めない場合は、酸化物透明導電膜としてIZO膜を使用してもよい。また、ITO膜以外にAlエッチャントとの選択性のある酸化物透明導電膜も問題なく使用できる。本発明は、酸化物透明導電膜の種類を限定するものではない。

【実施例】

【0089】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、上記・下記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0090】

実施例1

基板（無アルカリ硝子板、板厚0.7mm、4インチサイズ）上に、酸化物透明導電膜（透明画素電極）として、SnOを約10質量%含むITO膜（膜厚：約50nm）をスパッタリング法によって形成し、フォトリソグラフィによってパターニングした。このときのスパッタリング条件は、アルゴン雰囲気下、圧力：約3mTorrである。

【0091】

上記のようにしてパターニングを行なったITO膜の上に、反射電極として、純Al膜およびAl-Ni-La合金膜（以下「Al系合金膜」と呼ぶ。膜厚：100nm）をスパッタリング法によって形成した。スパッタリング時の基板温度は、下記表1および表2に示すとおりであり、スパッタリング条件は、アルゴン雰囲気下、圧力：約2mTorrである。

【0092】

次いで、窒素雰囲気下で、表1および表2に示す加熱温度で30分間、熱処理を施した。なお、比較のために、熱処理を施さなかったものも用意した。その後、Al系合金膜にレジストを塗布し露光した後、2.38質量%のTMAH水溶液（20℃）に1分間浸漬することで現像した。なお、本実施例では、上記の加熱処理を窒素雰囲気下で行なったが、これに限定されず、公知の雰囲気条件（例えば、真空度 3×10^{-4} Pa程度の真空雰囲気下）で行なってもよい。

【0093】

（耐アルカリ腐食性）

各Al系合金膜のアルカリ腐食性は、上記のTMAH水溶液中で、測定対象となるAl系合金膜の電極と銀-塩化銀参照電極を短絡させて、電圧計で電位差を測定して評価した。比較のため、poly-ITO膜の電極電位も測定した。本実施例では、後記する図7～図8に示すようにTMAH水溶液浸漬後の光学顕微鏡観察および透過電子顕微鏡観察を行なったときに腐食が見られず、且つ、アモルファス-ITOとの電極電位差が1.55V以下を満足するものを（耐アルカリ腐食性に優れる）と評価し、上記のいずれかの要件を満足しないものを×（耐アルカリ腐食性に劣る）と評価した。

【0094】

（接触抵抗）

図9に示すケルビンパターン（コンタクトホールサイズ、20、40および80μm角）を用いた4端子法にて、Al系合金膜とITO膜を直接接続させた場合の接触抵抗を測定した。接触抵抗は、Al系合金膜とITO膜との間に電流を流し、別の端子でITO-Al合金間の電圧降下を計測することにより調べた。具体的には、図9のI₁-I₂間に電流Iを流し、V₁-V₂間の電圧Vをモニターすることにより、コンタクト部Cの接触抵抗Rを $[R = (V_1 - V_2) / I_2]$ として求めた。本実施例では、接触抵抗が1500 / cm²以下のものを接触抵抗が低い（合格）と評価した。

【0095】

また、Al系合金膜の合金元素の含有量は、ICP発光分析（誘導結合プラズマ発光分析）法によって求めた。

【0096】

10

20

30

40

50

これらの結果を表 1 および表 2 に示す。また、表 1 の N o . 1 (純 A l 膜) および N o . 1 9 (A l - 2 原子% N i - 0 . 3 5 原子% L a) について、上記のようにして測定した電極電位の結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 7 】

【表 1】

No.	基板温度 (°C)	加熱 温度(°C)	Ni/La組成 (原子%)	耐アルカリ 腐食性	接触抵抗値 ($\mu\Omega/\text{cm}^2$)
1	室温	250	(純Al)	×	>3000
2	室温	—	3/0.35	×	>3000
3	室温	100	3/0.35	×	>3000
4	室温	150	3/0.35	×	>3000
5	室温	200	3/0.35	○	700~1500
6	室温	250	3/0.35	○	700~1200
7	100	—	3/0.35	×	>3000
8	100	100	3/0.35	○	600~1100
9	100	150	3/0.35	○	400~900
10	100	200	3/0.35	○	200~700
11	150	—	3/0.35	×	>3000
12	150	100	3/0.35	○	500~1000
13	150	150	3/0.35	○	300~700
14	150	200	3/0.35	○	200~600
15	200	—	3/0.35	×	>3000
16	200	100	3/0.35	○	400~900
17	200	150	3/0.35	○	100~400
18	200	200	3/0.35	○	50~300
19	室温	—	2/0.35	×	>3000
20	室温	100	2/0.35	×	>3000
21	室温	150	2/0.35	×	>3000
22	室温	200	2/0.35	×	>3000
23	室温	250	2/0.35	○	800~1500
24	100	—	2/0.35	×	>3000
25	100	100	2/0.35	×	>3000
26	100	150	2/0.35	○	500~1000
27	100	200	2/0.35	○	300~800
28	150	—	2/0.35	×	>3000
29	150	100	2/0.35	○	800~1500
30	150	150	2/0.35	○	400~800
31	150	200	2/0.35	○	100~500
32	200	—	2/0.35	×	>3000
33	200	100	2/0.35	○	500~1000
34	200	150	2/0.35	○	200~500
35	200	200	2/0.35	○	50~400

【 0 0 9 8 】

【表 2】

No.	基板温度 (°C)	加熱 温度(°C)	Ni/La組成 (原子%)	耐アルカリ 腐食性	接触抵抗値 ($\mu\Omega/\text{cm}^2$)
36	室温	—	1/0.35	×	>3000
37	室温	100	1/0.35	×	>3000
38	室温	150	1/0.35	×	>3000
39	室温	200	1/0.35	×	>3000
40	室温	250	1/0.35	○	1000~1500
41	室温	250	0.5/0.35	×	>3000
42	100	—	0.5/0.35	×	>3000
43	100	100	0.5/0.35	×	>3000
44	100	150	0.5/0.35	×	>3000
45	100	200	0.5/0.35	○	500~1000
46	150	—	0.5/0.35	×	>3000
47	150	100	0.5/0.35	×	>3000
48	150	150	0.5/0.35	○	500~1000
49	150	200	0.5/0.35	○	300~800
50	200	—	0.5/0.35	×	>3000
51	200	100	0.5/0.35	×	>3000
52	200	150	0.5/0.35	○	300~800
53	200	200	0.5/0.35	○	200~700

【 0 0 9 9 】

【表 3】

試料	電位 (V)
純 Al	-1.93
Al-2原子%Ni-0.35原子%La	-1.26
p-ITO	-0.19
a-ITO	-0.17
IZO	-0.57

【 0 1 0 0 】

表 1 および表 2 の結果から明らかなように、本発明の方法によって製造した Al 系合金膜（表 1 の No. 5、6、8~10、12~14、16~18、23、26、27、29~31、33~35、表 2 の No. 40、45、48、49、52、53）は、いずれも、耐アルカリ腐食性に優れ、且つ、Al 系合金膜と ITO 膜との接触抵抗値も低い。

【 0 1 0 1 】

また、表 3 より、本発明に用いられる Al-Ni-X 合金膜を使用すれば、純 Al（No. 1）に比べ、ITO 膜との電極電位差を小さく抑えられることも分かった。

【 0 1 0 2 】

参考のため、Al-2 原子%Ni-0.35 原子%La 合金を用い、基板温度を室温加熱を行なわなかった No. 19（比較例）と、同じ合金を用い、基板温度を室温 250 で加熱を行なった No. 23（本発明例）の腐食状況を図 5~図 8 に示す。詳細には、図 5 および図 6 は、表 1 の試料 No. 19 について、TMAH 水溶液浸漬後の光学顕微鏡写真および透過型電子顕微鏡断面写真（FE-TEM、日立製作所製の型名：「HF2000」を使用）である。また、図 7 および図 8 は、試料 No. 23 について、TMAH 水溶液浸漬後の光学顕微鏡写真および透過型電子顕微鏡断面写真である。なお、透過型電子顕微鏡による観察では、電子励起型 X 線分析によって膜組成を同定した。

【 0 1 0 3 】

これらの図を比較すると明らかなように、加熱を行なわなかった試料 No. 19 では、TMAH 浸漬による腐食が見られた（図 5 および図 6 を参照）のに対し、所定の加熱を行なった試料 No. 23 では腐食は観察されなかった（図 7 および図 8 を参照）。

【0104】

更に、Al合金膜中のNi含有量が反射率に及ぼす影響を調べた。

【0105】

具体的には、Al-x原子%Ni-0.35原子%La(xは1~5.5原子%)のAl合金を用い、成膜時の基板温度を室温とし、成膜後の加熱温度を約250、加熱時間を約30分に制御して成膜した試料の反射率を測定した。反射率は、日本分光株式会社製の可視・紫外分光光度計「V-570」を用い、測定波長：1000~250nmの範囲における分光反射率を測定した。具体的には、基準ミラーの反射光強度に対して、試料の反射光高度を測定した値を「分光反射率」とした。

【0106】

図4は、各試料の反射率の推移(波長：850~250nm)を示すグラフである。550nmでの反射率を基準としてみると、Ni量が1~4原子%と本発明の範囲を満足する試料では、約88%超~92%程度の高い反射率が得られたのに対し、Ni量が5.5原子%と本発明の範囲を超える試料では、反射率は概ね84%に低下した。

【図面の簡単な説明】

【0107】

【図1】図1は、代表的な半透過型液晶表示装置の構成を示す分解斜視図である。

【図2】図2は、代表的な半透過型液晶表示装置の断面を模式的に示す図である。

【図3】図3は、スパッタリング時の基板温度を変化させて成膜したAl合金膜(Al-2原子%Ni-0.35原子%La)の浸漬電位を示すグラフである。

【図4】図4は、純Al膜およびNi量を変化させたAl-Ni-La合金膜(反射電極)の反射率を示すグラフである(グラフ中の組成単位は原子%である)。

【図5】図5は、実施例でTMAH水溶液に浸漬した後の試料No.19(Al-2原子%Ni-0.35原子%La膜、基板温度=室温、熱処理なし)の光学顕微鏡写真である。

【図6】図6は、実施例でTMAH水溶液に浸漬した後の試料No.19の透過型電子顕微鏡写真である。

【図7】図7は、実施例でTMAH水溶液に浸漬した後の試料No.23(Al-2原子%Ni-0.35原子%La膜、基板温度=室温、熱処理温度=250)の光学顕微鏡写真である。

【図8】図8は、実施例でTMAH水溶液に浸漬した後の試料No.23の透過型電子顕微鏡写真である。

【図9】図9は、Al合金膜と酸化物透明導電膜(ITO膜)との間の接続抵抗の測定に用いたケルビンパターン(TEGパターン)を示す図である。

【図10】図10は、Al-Ni-La合金膜において、基板温度を室温で成膜したとき、成膜後の加熱温度およびNi量が耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を示すグラフである。

【図11】図11は、Al-Ni-La合金膜において、基板温度を100に高めて成膜したとき、成膜後の加熱温度およびNi量が耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を示すグラフである。

【図12】図12は、Al-Ni-La合金膜において、基板温度を150および250に高めて成膜したとき、成膜後の加熱温度およびNi量が耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を示すグラフである。

【図13】図13は、Al-Ni-La-Cu合金膜において、基板温度を室温で成膜したとき、成膜後の加熱温度およびNi量が耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を示すグラフである。

【図14】図14は、Al-Ni-La-Cu合金膜において、基板温度を100に高めて成膜したとき、成膜後の加熱温度およびNi量が耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を示すグラフである。

【図15】図15は、Al-Ni-La-Cu合金膜において、基板温度を150および250に高めて成膜したとき、成膜後の加熱温度およびNi量が耐アルカリ腐食性に

10

20

30

40

50

及ぼす影響を示すグラフである。

【図 1 6】図 1 6 は、A l - N i - L a - G e 合金膜において、基板温度を室温で成膜したとき、成膜後の加熱温度および N i 量が耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を示すグラフである。

【図 1 7】図 1 7 は、A l - N i - L a - G e 合金膜において、基板温度を 1 0 0 に高めて成膜したとき、成膜後の加熱温度および N i 量が耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を示すグラフである。

【図 1 8】図 1 8 は、A l - N i - L a - G e 合金膜において、基板温度を 1 5 0 および 2 5 0 に高めて成膜したとき、成膜後の加熱温度および N i 量が耐アルカリ腐食性に及ぼす影響を示すグラフである。

10

【符号の説明】

【 0 1 0 8 】

5 ゲート配線

7 データ配線

1 1 半透過型液晶表示装置

1 3 共通電極

1 5 対向基板

1 6 ブラックマトリックス

1 7 カラーフィルター

1 9 画素電極

20

1 9 a 透明画素電極

1 9 b 反射電極

2 1 T F T 基板

2 3 液晶層

4 1 バックライト

5 1 バリアメタル層

T スイッチング素子 (T F T)

P 画素領域

A 透過領域

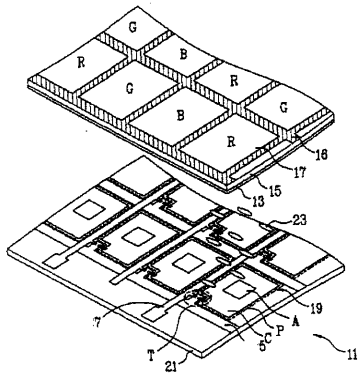
B 周囲光 (人工光源)

30

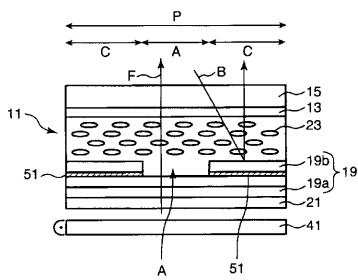
C 反射領域

F バックライトからの光

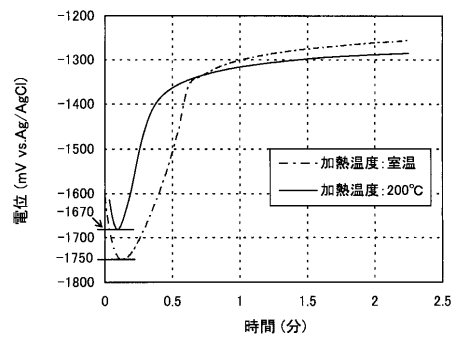
【図 1】



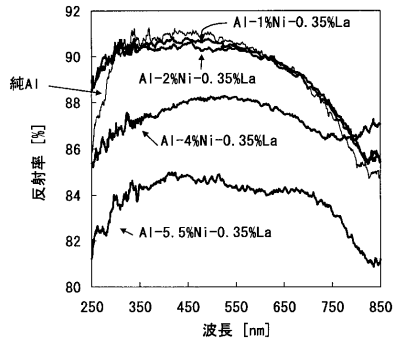
【図 2】



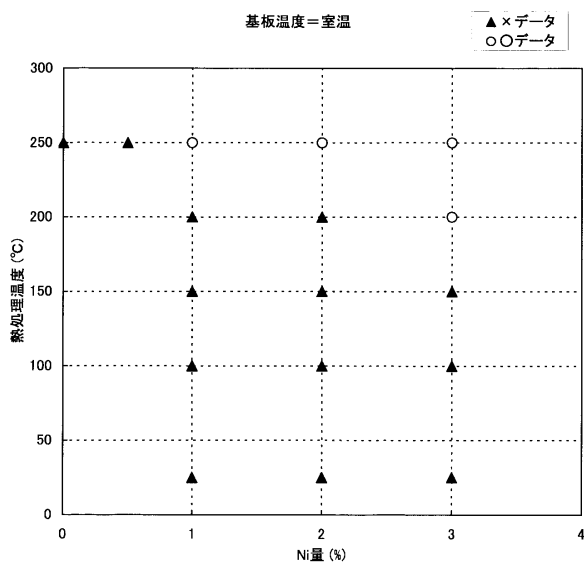
【図 3】



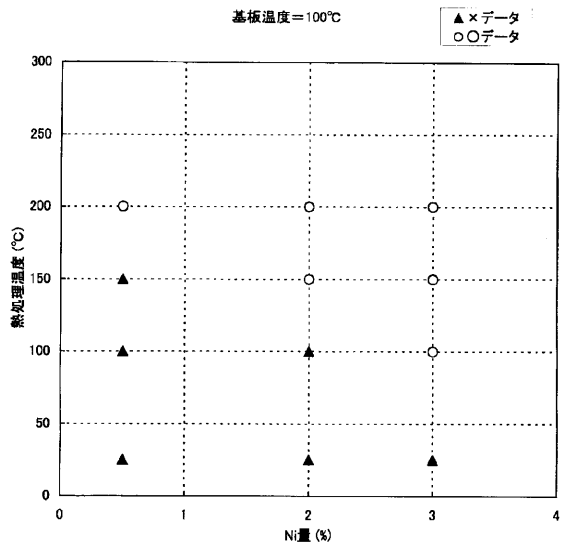
【図 4】



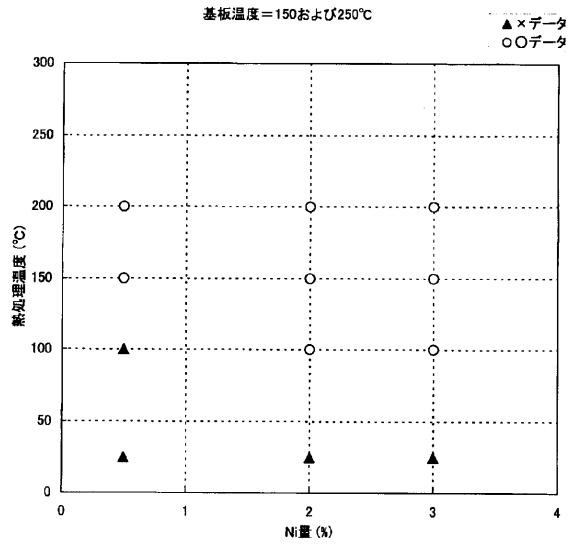
【図 10】



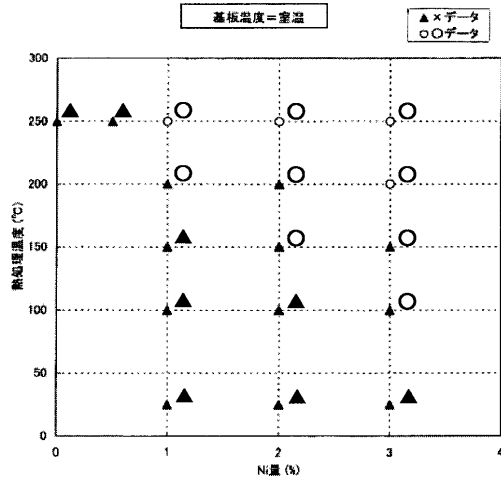
【図 11】



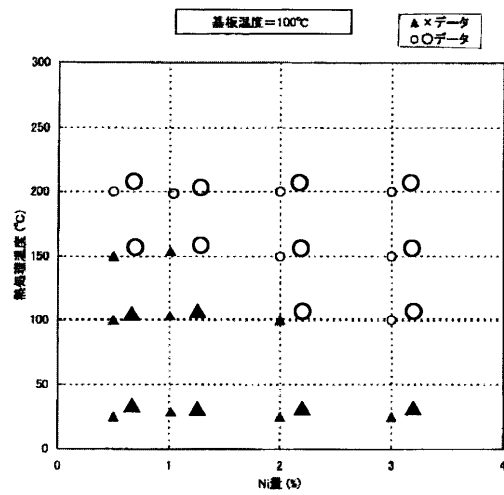
【図 12】



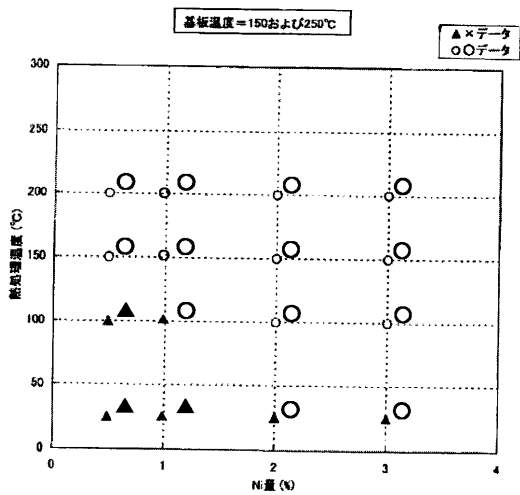
【図 13】



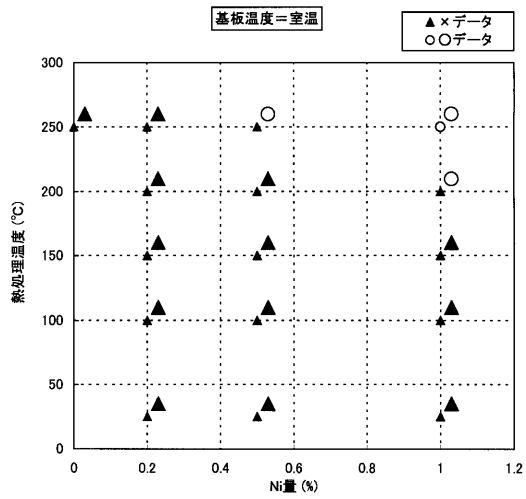
【図 14】



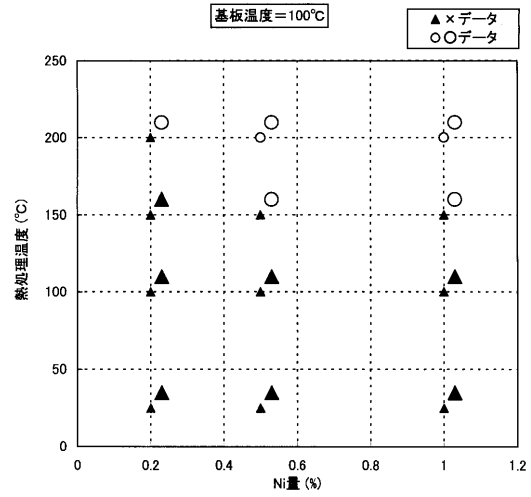
【図 15】



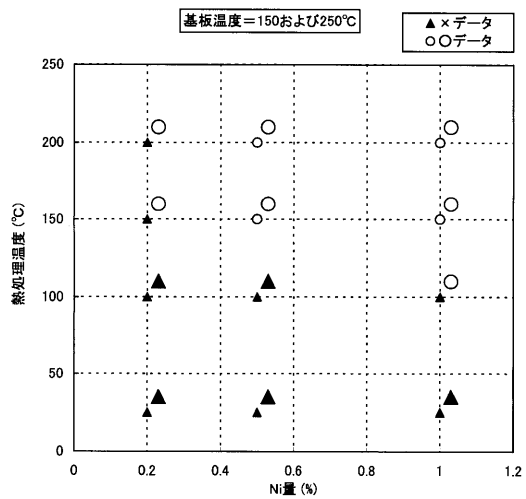
【図 16】



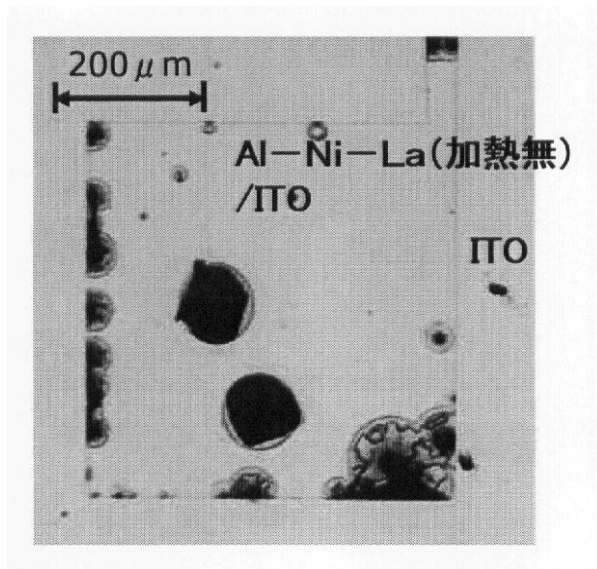
【図 17】



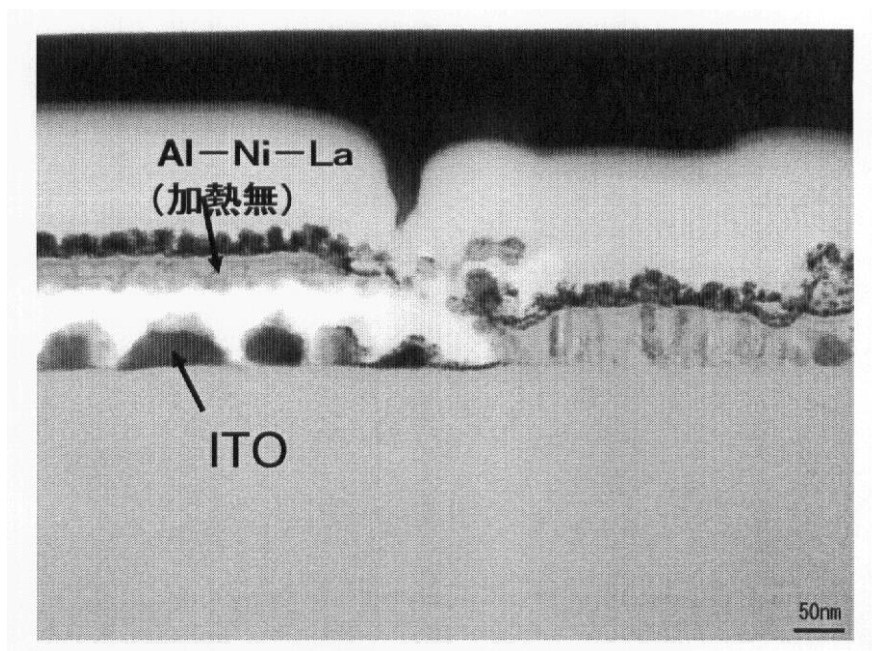
【図 18】



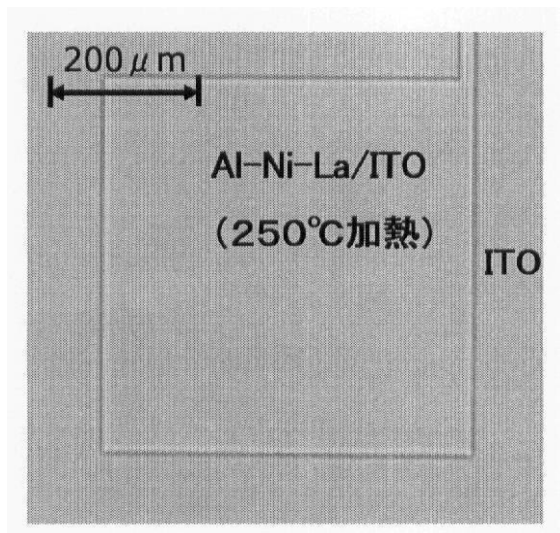
【図 5】



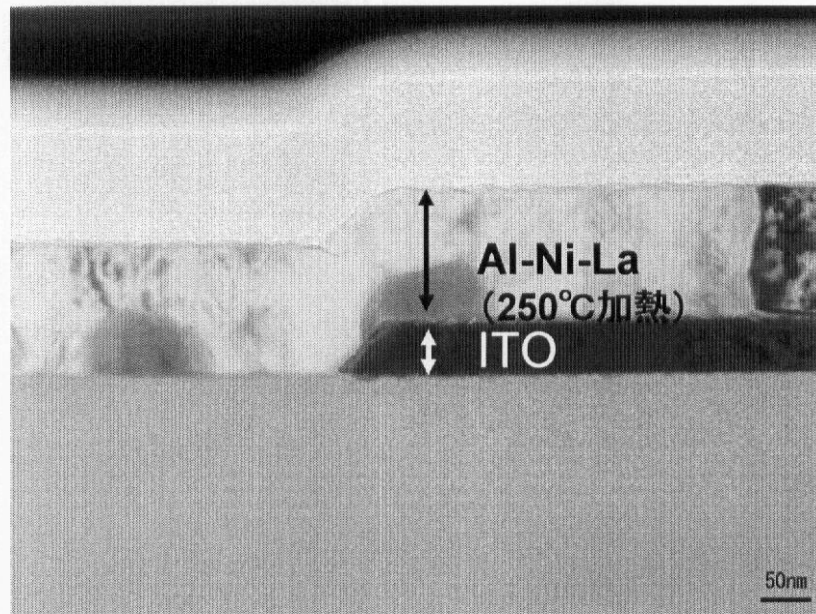
【図 6】



【図 7】

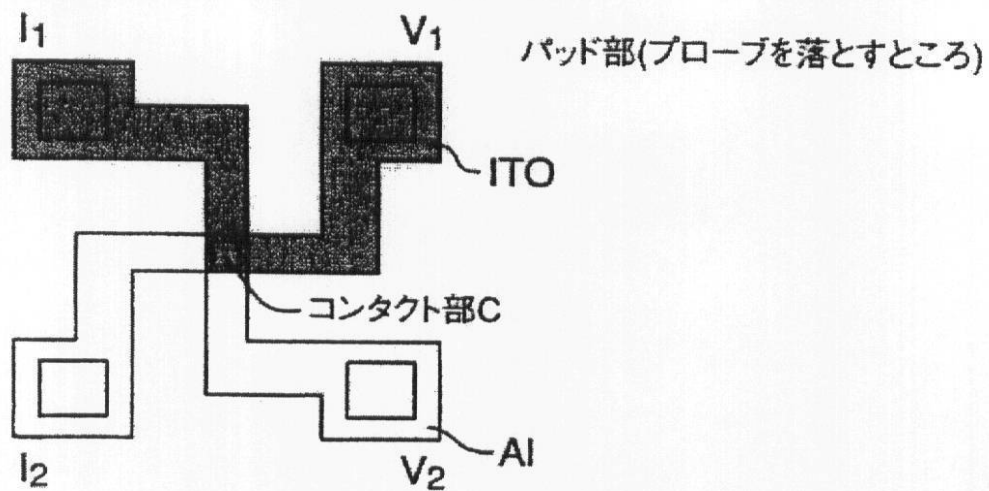


【図 8】



【図 9】

ケルビンパターン(TEGパターン)



フロントページの続き

(72)発明者 越智 元隆

神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

(72)発明者 後藤 裕史

神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

審査官 小林 紀史

(56)参考文献 特開平 0 7 - 0 9 0 5 5 2 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 2 1 4 6 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 9 F 9 / 0 0 - 9 / 4 6

G 0 2 F 1 / 1 3 4 3 - 1 / 1 3 4 5

G 0 2 F 1 / 1 3 5 - 1 / 1 3 6 8