

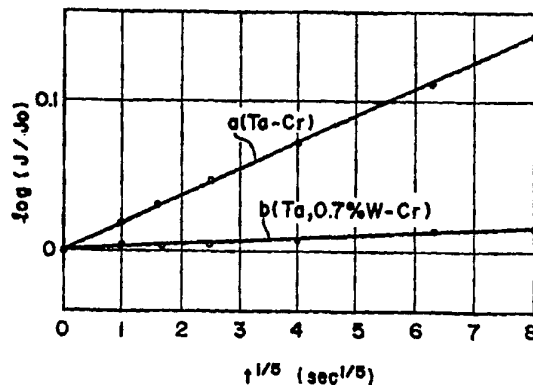


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 G02F 1/136</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 94/18600 (43) 国際公開日 1994年8月18日 (18.08.94)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00204 (22) 国際出願日 1994年2月10日 (10. 02. 94)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平5/22837 1993年2月10日 (10. 02. 93) JP 特願平5/22839 1993年2月10日 (10. 02. 93) JP 特願平5/41449 1993年3月2日 (02. 03. 93) JP 特願平5/106930 1993年5月7日 (07. 05. 93) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP] 〒163 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高原研一 (TAKAHARA, Kenichi) [JP/JP] 居波隆志 (INAMI, Takashi) [JP/JP] 井上 孝 (INOUE, Takashi) [JP/JP] 〒392 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 井上 一, 外 (INOUE, Hajime et al.) 〒167 東京都杉並区荻窪五丁目24番2号 パール荻窪ビル5階 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: NON-LINEAR RESISTANCE ELEMENT, METHOD OF ITS MANUFACTURE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称 非線形抵抗素子およびその製造方法ならびに液晶表示装置



(57) Abstract

This resistance element comprises a first conductive film, an insulating film and a second conductive film. The first conductive film is a metallic film formed by adding, to its principal metallic component such as tantalum, an element whose atomicity is one or more greater than that of this metallic component, preferably tungsten, at a ratio of 0.2 to 6.0 atomic %, more preferably, 0.3 to 6.0 atomic %. The insulating film is an anodic oxide film of the first conducting film. Letting the current density be J_2 when a bias voltage of 10V is applied to this element after a current of a current density of 1A/cm² is injected for 10 seconds, and the current density be J_1 when a bias voltage of 10V is applied without any current injection, the following equation holds approximately: equation (2) $\log (J_2/J_1) = B \times t^{1/n}$, where t is the elapsed time (second) after the bias voltage is applied, and it is desirable that the constant B and n satisfy $|B| \leq 0$, and $n \leq 0$, respectively. This element is particularly useful as a switching element for a liquid crystal display of an active matrix type.

(57) 要約

本発明の非線形抵抗素子は、基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子であって、前記第1導電膜は、例えばタンタルなどの主成分の金属に、この金属より価数が1または2大きい元素、好ましくはタングステンが0.2~6原子%、より好ましくは0.3~6原子%の割合で添加された金属膜であり、前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜である。

この非線形抵抗素子は、素子に、 1 A/cm^2 の電流密度で10秒間の電流注入を行なった後に10Vのバイアス電圧を印加したときの電流密度を J_2 、電流注入を行なわないで10Vのバイアス電圧を印加したときの電流密度を J_1 とすると、近似的に下記式(2)が成立し、この式(2)において、定数Bおよびnについて $|B| \leq 0.2$ および $n \leq 0$ の関係が成立することが望ましい。

$$\text{式(2)} \quad \log(J_2 / J_1) = B \times t^{1/n}$$

ここで、tはバイアス電圧を印加してからの経過時間(秒)を表わす。

この非線形抵抗素子は、アクティブマトリクス方式の液晶表示装置のスイッチング素子として特に有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェッコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明 細 書

非線形抵抗素子およびその製造方法ならびに液晶表示装置

〔技術分野〕

本発明は、ラップトップコンピュータ、エンジニアリングワークステーション（EWS）あるいは液晶テレビなどの液晶表示装置の画素スイッチング素子として好適な非線形抵抗素子、特にMIM素子およびその製造方法に関する。

〔背景技術〕

近年、ラップトップコンピュータやEWSあるいは小型テレビなどにおいては、小型軽量化並びに低消費電力化などの観点から、従来のCRTから液晶表示装置への転換が盛んに試みられている。

この液晶表示装置の画素スイッチング素子としては、ポリシリコンあるいはアモルファスシリコンを用いた3端子の薄膜トランジスタ（TFT）や金属-絶縁膜-金属からなる2端子の非線形抵抗素子（MIM）などが用いられている。TFTなどの3端子素子は製造時において素子の構造上から繰り返し薄膜の形成が必要になるので製造工程が複雑であること、および基板上に信号線の交点を有することなどから、素子の欠陥が生じ易く、製造歩留りが低下するという難点があった。これに対してMIM素子などの2端子素子は3端子素子に比べて製造工程が簡便で製造歩留りの高いこと、および信号線の交点を有さないことなどから、低コスト化および大面積化に有利であるとして注目され、現在、改良、開発が進められてきている。

MIM素子は、絶縁体薄膜を2枚の導電性薄膜でサンドイッチした構造を有しており、導電性薄膜間の電圧-電流特性が非線形性を示すものである。代表的なMIM素子は、 $Ta-Ta_2O_5-Cr$ の構造を有する。このMIM素子は、通常、次の方法で製造される。すなわち、まずガラス基板上にス

パッタリングでTa薄膜を形成した後、タイミング信号線およびMIM素子部分を残してエッチングを行う。次いで、Ta薄膜の表面に陽極酸化法によってTa₂O₅絶縁膜を形成する。陽極酸化法によって形成される絶縁膜は、スパッタリングやCVD（化学的気相成長）などによって作られる絶縁膜に比べて、ピンホールの少ない緻密な膜ができることで有利な方法である。次に、Cr薄膜をスパッタリングで形成した後パターニングし、さらにITOの透明導電膜からなる液晶駆動用の電極パターンが形成される。

このようなMIM素子を用いた液晶パネルにおいて高い画質を実現するためには、一般に以下に示す特性を満足させることが重要である。

- ①素子の容量が液晶の容量に対して十分に小さいこと、
- ②素子の電圧-電流特性において大きな非線形性を有し、ON電流とOFF電流の比が十分に大きいこと、
- ③素子の電圧-電流特性が正電圧側と負電圧側で対称的であること。

また、製造工程の簡便さをさらに追及する技術として、例えば特開昭57-122476号公報に開示されたものがある。この技術においては、上部電極としてITO（Indium Tin Oxide）からなる透明導電膜を用いている。このように上部電極を透明導電膜とすることにより、画素電極である透明電極膜を形成する際に上部電極を同時に形成することができ、従って上部電極の成膜およびそのエッチング工程を減らすことができ、工程をさらに簡便にすることが可能である。しかしながら、ITOからなる上部電極を有するMIM素子においては、正電圧側と負電圧側とでその電圧-電流特性がかなり異なり、良好な電流特性を得ることが困難である。このような正負印加電圧における電圧-電流特性の非対称性は、液晶表示装置における表示画面のちらつき（フリッカー）や液晶材料の劣化の原因となる。

ITO上部電極を用いたMIM素子を液晶表示装置に適用するためには、例えば、MIM素子を逆方向に直列に接続するバックツウバック（Back-to-Back）構造を採用し、正負印加電圧に対して対称な電流特性を得る方法や、駆動方法を制御して、外部からの印加電圧値や波形自体を極性差に合せ

て非対称とする技術 (Katsumi Aota, et al, SID '91 DIGEST, P. 219, 1991) 等が提案されている。しかしながら、前者の方法では、MIM素子の製造プロセスでのコストを著しく増加させてしまい、また後者の場合には、外部電源数の増加やドライバICの大型化ならびに高コスト化を招く。

また、本発明者らによれば、従来のMIM素子における別の問題として、電流注入によって素子の電圧-電流特性が経時的な変化を生ずることを確認している。このような電圧-電流特性の経時変化が大きいと、液晶表示装置をアクティブマトリクス法によって駆動する場合に、例えば残像や表示むらとして現れることがある。

本発明の目的は、前述したMIM素子に要求される一般的な特性に加え、熱や電流注入などの影響による電圧-電流特性の経時変化を抑制し、液晶表示装置のスイッチング素子として好適な非線形抵抗素子およびその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記非線形抵抗素子を用いて構成され、高い画質を長時間にわたって維持することができる液晶表示装置を提供することにある。

[発明の開示]

請求項1に記載の本発明の非線形抵抗素子は、基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子(MIM素子)であって、前記第1導電膜は、主成分の金属に、この金属より価数が1または2大きい元素が0.2~6原子%の割合で添加された金属膜であり、前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜である、ことを特徴とする。

この非線形抵抗素子において、前記第1導電膜を構成する金属としてはタンタル、アルミニウムなどを用いることができるが、特にタンタルが好ましい。また、前記第1導電膜に添加される元素としては、タングステン、クロム、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも一種であることが好ましく、特にタングステンが好ましい。そして、タングステンは酸化タン

グステン (WO_3) の化合物で添加されていてもよい。また、前記第2導電膜を構成する物質としては、クロム、モリブデン、チタン、アルミニウムおよび透明導電膜などを用いることができるが、クロムおよび透明導電膜が好ましく、特にITOからなる透明導電膜が好ましい。

次に、本発明の非線形抵抗素子の電流特性に第1導電膜の添加元素がどのような影響を与えるかについて検討した結果について述べる。具体的には、第1導電膜の金属としてタンタルを用い添加元素としてタングステンを用い、タングステンの濃度の変化に対してMIM素子に流れる電流がどのように影響されるかについて調べたものである。図1は、第2導電膜としてクロムを用いた素子の電流特性を示し、図2は第2導電膜としてITOを用いた素子の電流特性を示す。

サンプル

この実験に用いられたサンプルは以下のようにして形成されたものである。まず、ガラス基板上に、スパッタリングによって膜厚約3500オングストロームのタンタル薄膜もしくはタンタルにタングステンが含まれる薄膜を堆積させて第1導電膜を形成する。次いで、0.01重量%のクエン酸水溶液において、陽極電圧を30Vに設定した定電圧法を用いて2時間の陽極酸化を行ない、厚さ約530オングストロームの絶縁膜を形成する。次いで、窒素ガス雰囲気において温度400℃で約1時間のアニール処理を行う。その後、スパッタリングによってクロムまたはITOを絶縁膜上に堆積して第2導電膜を形成する。このとき、第2電極の厚さは、クロムで1,500オングストローム、ITOで1000オングストロームである。さらに、窒素雰囲気中において温度250℃で1時間のアニール処理を行う。サンプルとしては、タングステン濃度を変えた数種類のものを用意する。また、サンプルのサイズは4 μ m \times 4 μ mである。後述する各実験で使用されるサンプルも上記方法で得られたものである。

そして、各サンプルについて、4Vの電圧を印加したときの電流値ならびに15Vの電圧を印加した時の電流値を求めた。通常、MIM素子を用いた

液晶表示装置においては、MIM素子に印加される電圧は、選択時で10～20V、非選択時では2～6Vである。そこで、本発明においては、これらの電圧範囲のほぼ中央の値を選択し、ON電圧を15V、OFF電圧を4Vと規定し、そのとき流れる電流をそれぞれON電流およびOFF電流と定義する。

図1および図2において、Aで示す曲線は4Vの電圧を印加した時の結果を示し、Bで示す曲線は15Vの電圧を印加した時の結果を示す。また、実線で示されるA1およびB1は第1導電膜にプラスのバイアス電圧を印加した時の結果を示し、破線で示すA2およびB2は第1導電膜にマイナスのバイアス電圧を印加した時の結果を示したものである。

図1より、タングステンを特定の濃度範囲で添加することによりON電流ならびにOFF電流は低下し、特にタングステン濃度が低い場合にその効果が顕著であることが分った。これらの電流が低下するタングステンの濃度範囲は、印加電圧によって異なるが、4Vの印加電圧の場合には約3原子%以下、15Vの印加電圧の場合には約3原子%以下である。特に注目したいのは、OFF電流の低下である。OFF電流が低下することにより、非選択期間における電荷が逃げにくくなるため、液晶表示画像のコントラスト比が上がる。また、図1から、タングステン濃度が約0.2原子%より大きいと正負の電圧極性における電圧-電流曲線がほぼ完全に一致しており、電流特性の対称性が大変良いことが分る。

また、図2から、第2導電膜としてITOを用いた場合にも、タングステンを特定範囲の濃度で加えることによりON電流ならびにOFF電流を低下させることが分った。そして、第1導電膜としてタングステンを添加しないタンタルを用い第2導電膜としてクロムを用いた場合に比較して、ON電流の場合には約4原子%以下で、OFF電流の場合には約4.5原子%以下で電流密度の低下が見られ、特に2原子%以下の低濃度での低減効果が大きいことが分った。ただし、第2導電膜としてITOを用いた場合には、クロムを用いた場合と比較して、タングステン濃度が低い場合には、プラスのバイ

アス電圧を印加したときとマイナスのバイアス電圧を印加したときとは電流密度に違いが見られ、電圧極性における対称性がやや劣っていることが分る。特に、OFF電流においては、タングステンの濃度が約0.5原子%より小さいときに対称性が悪い。

以上のことから、タングステンを添加したタンタル薄膜を陽極酸化することによって形成された絶縁膜は、タングステンを含まない場合に比べてOFF電流を低下させる。そして、第2導電膜としてクロムを用いた場合には最大で約3原子%、第2導電膜としてITOを用いた場合には最大で約4.5原子%のタングステンを添加したときにその低減効果が見られる。このようなOFF電流の低減は、液晶表示画面のコントラストを上げるため、画質の向上に寄与する。

請求項8に記載の非線形抵抗素子は、基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子(MIM素子)であって、前記第1導電膜は、好ましくは主成分のタンタルにタングステンが添加された金属膜であり、前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜であり、前記第2導電膜は、クロム膜および透明導電膜の少なくとも一方であり、かつ、素子に流れる電流密度(J)は近似的に下記式(1)で表わされ、この式(1)における活性化エネルギー(Ea)が0.534eV以下であることを特徴とする。

$$\text{式(1)} \quad J = A \exp(-E_a / kT)$$

ここで、Aは定数、

kはボルツマン定数、

Tは絶対温度

を表わす。

通常、MIM素子は温度変化に対して敏感であり、例えば液晶表示装置のバックライトによる加熱や高温の場所での使用により特性変化が生じ、表示画像のコントラストの低下等を引き起す。このことは、前記式(1)から分るように、素子の電流値は温度依存性を有するからである。また、電流密度

は活性化エネルギー (E_a) の関数でもあり、活性化エネルギーが大きいほど温度依存性が大きく、活性化エネルギーが小さいほど温度依存性が小さいと言える。MIM素子の測定温度を変えてそれぞれ電流-電圧特性を測定し、任意の電圧において電流値と $1/T$ との関係プロットするとグラフはほぼ直線となり、活性化エネルギー (E_a) は、この直線の傾きより求めることができる。

本発明者らの研究によれば、室温 (約 22°C) ~ 80°C の実使用範囲における電流密度 (J)、特にOFF電流の変化量が1.5桁以内であれば、液晶表示装置において表示特性上問題がなく、一方前記変化量が1.5桁を越えると、表示特性、特にコントラストの低下を招くことが確認された。

さらに、本発明者らは、タンタルにタングステンが添加された第1導電膜を陽極酸化することによって得られた絶縁膜においては、タングステンを添加しない場合に比べ、活性化エネルギーがかなり低下することを発見した。そこで、タンタルに添加するタングステンの濃度と活性化エネルギーとの関係を実験によって検討した。その結果を図3および図4に示す。サンプルは前述の方法と同様の方法で形成したものである。図3は、第2導電膜としてクロムを用いた場合、図4は第2導電膜としてITOを用いた場合を示し、図3および図4において E_4 は4Vの電圧 (OFF電圧) を印加した場合、 E_{15} は15Vの電圧 (ON電圧) を印加した場合の、活性化エネルギーとタングステン濃度との関係を示す。

図3および図4より、印加する電圧が大きければ大きいほど活性化エネルギーは小さくなり、また、各電圧においてはタングステンの低濃度側で1つのピークを持ち、それ以降はなだらかに活性化エネルギーが減少していくことが分る。そして、ON電圧 (15V) およびOFF電圧 (4V) のいずれの場合にも活性化エネルギーが 0.534 eV 以下であるためには、第2導電膜としてクロムを用いた場合にはタングステン濃度が約0.8原子%以上であることが必要であり、第2導電膜としてITOを用いた場合にはタングステン濃度が約1.2原子%以上必要であることが分った。

このようにタングステン濃度をコントロールして、前記式(1)における活性化エネルギー(E_a)を 0.534 eV 以下とすることにより、実際に液晶表示装置が使用される温度範囲において、表示特性に最も影響を与えるOFF電流の変化量を約 1.5 桁以内に収めることができる。従ってこの素子を用いた液晶表示装置においては、実使用温度範囲でのコントラストの低下を抑えることができる。

請求項12に記載の非線形抵抗素子は、基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子(MIM素子)であって、前記第1導電膜は、好ましくは主成分のタンタルにタングステンが添加された金属膜であり、前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜であり、前記第2導電膜は、クロム膜および透明導電膜の少なくとも一方であり、かつ、素子に、 1 A/cm^2 の電流密度で10秒間の電流注入を行なった後に10Vのバイアス電圧を印加したときの電流密度を J_2 、電流注入を行なわないで10Vのバイアス電圧を印加したときの電流密度を J_1 とすると、近似的に下記式(2)が成立し、この式(2)において、定数Bおよびnについて $|B| \leq 0.2$ および $n \leq 0$ の関係が成立することを特徴とする。

$$\text{式(2)} \quad \log(J_2/J_1) = B \times t^{1/n}$$

ここで、tはバイアス電圧を印加してからの経過時間(秒)を表わす。

本発明者らの研究によると、上記条件の下において式(2)が近似的に成立し、式(2)において定数Bの絶対値が 0.2 以下およびnが 0 以下の関係が成立することにより、白表示から中間調表示にした画素と黒表示から中間調表示にした画素との輝度の差を低減することができ、この輝度の差を人間の視覚で残像として認識されないか、あるいは実用上問題のない程度とすることができる。また、定数Bの絶対値が 0.1 以下であれば、例えば数 μ 秒～数m秒の短時間で変化する動画表示の場合に残像として認識されないことを確認している。

従来のMIM素子を用いた液晶表示装置においては、白表示から中間調表

示に変えた画素と、黒表示から中間調表示に変えた画素との間に、輝度の差が生じ、この輝度の差が表示上残像として認識され、大きな問題の一つとなっていた。この現象は、白表示から中間調表示に変えた画素のMIM素子に流れる電流と、黒表示から中間調表示に変えた画素のMIM素子に流れる電流とが異なるために、生じる。そして、このような電流値の差は、例えば、数 μ 秒～数m秒の絶縁膜への電流注入により絶縁膜中のトラップに電荷が注入され、電流電圧特性が変化することに起因するものと考えられる。

次に、この現象について行なった実験結果について説明する。

図5は、 1 A/cm^2 の電流注入を10秒間行った後10Vのバイアス電圧を連続的に印加した場合の時間と電流密度との関係（図5においてbで示す）、および電流注入を行わずに10Vのバイアス電圧を連続的に印加した場合の時間と電流密度との関係（図5においてaで示す）を表わしている。図5より、電流注入を行った場合と行わない場合とでは素子に流れる電流値が異なること、およびその相異は電圧の印加の初期において顕著であることが分り、この差が前述の残像に寄与する。

図6は、図5における両者の電流密度の差（ $\log(J_2/J_1)$ ）を時間に対してプロットしたものである。図6より、電流注入を行った場合の電流密度（ $\log J_2$ ）と電流注入を行わなかった場合の電流密度（ $\log J_1$ ）との差が時間の経過と共に小さくなることが分る。このような関係は、第1導電膜としてタンタル、第2導電膜としてクロムを用いた場合のみならず、第2導電膜としてITOを用いた場合ならびに第1導電膜としてタンタルにタングステンを添加した場合などの各MIM素子においても成立することを確認している。

前記式(2)の対数をとると、

式(5)

$J_2 > J_1$ のとき

$$\log \{ \log (J_2 / J_1) \} = \log B + 1/n \log t$$

式(6)

$$\begin{aligned}
 & J_1 > J_2 \text{ のとき} \\
 & \log \{ -\log (J_2 / J_1) \} \\
 & = \log (-B) + 1/n \log t
 \end{aligned}$$

が成立する。例えば $J_1 > J_2$ が成立するいくつかのサンプルについて式(6)に基づいてプロットしたのが図7である。図7において、横軸は $\log t$ (秒)、縦軸は $\log \{ -\log (J_2 / J_1) \}$ を示し、従って縦軸の切片は $\log (-B)$ であり、直線の傾きは $1/n$ を示している。図7においては、第1導電膜と第2導電膜とが、タンタル-クロム (a)、タンタル-ITO (b) および0.4原子%のタングステンを含むタンタル-ITO (c) の例を示している。また、図7中に各サンプルのBおよびnの数値を示す。

次に、図7に示すグラフと同様のグラフを作成して、前記式(2)の定数Bとタングステンの濃度との関係を求めた。その結果を図8および図9に示す。図8および図9において、横軸はタングステンの濃度(原子%)を示し、縦軸は定数Bを示す。図8は、第2導電膜としてクロムを用いた場合であり、図9は第2導電膜としてITOを用いた場合である。

図8より、第2導電膜がクロムの場合には、式(2)における定数Bの絶対値が0.2以下であるためには、タングステンの濃度は0.2原子%以上であれば良く、さらに好ましくは0.3原子%以上である。また、図9より、第2導電膜がITOの場合には、前記定数Bの絶対値が0.2以下であるためには、タングステンの濃度は0.3原子%以上であることが必要であり、さらに好ましくは0.6原子%以上である。言い方を変えれば、第1導電膜のタングステン濃度を上記の範囲に設定することにより、式(2)における定数は絶対値で0.2以下、好ましくは0.1以下となり、その結果液晶表示装置において視覚的に障害となるような残像を生じることがない。

請求項16に記載の非線形抵抗素子は、基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子(MIM素子)であって、前記第1導電膜は、好ましくは主成分のタンタルにタングステンが添

加された金属膜であり、前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜であり、前記第2導電膜は、クロム膜および透明導電膜の少なくとも一方であり、かつ、素子に所定範囲の電圧を印加したときに近似的に下記式(3)が成立し、この式(3)において係数Sは 3.1×10^{-3} 以下であることを特徴とする。

$$\text{式(3)} \quad \log(J/J_0) = S \times t^{1/m}$$

ここで、tは駆動を開始してからの経過時間(秒)、
 Jは経過時間t秒のときの電流密度(A/cm^2)、
 J_0 は経過時間tが1秒のときの電流密度(A/cm^2)、
 mは1以上、好ましくは5

を表わす。

本発明者らの研究によれば、MIM素子において式(3)が近似的に成立し、かつ式(3)において係数Sが 3.1×10^{-3} 以下である場合には、素子を長時間駆動させてもその特性変化($\log(J/J_0)$)が約0.1以下となり、通常の駆動方法例えばアクティブマトリクス駆動法等で少なくとも1万時間にわたってその表示特性を維持できることが確認された。さらに具体的にいえば、前記特性変化が約0.1以下となることにより、例えば数十分以上にわたる長時間の静止画像を表示するときに問題となる残像(焼き付き)を防止することができる。この焼き付き現象は、選択されていたMIM素子の電流電圧特性が長時間の駆動により変化するため、ついで任意の階調表示をしたとき、選択されていた画素と選択されていなかった画素とで素子に流れる電流値が異なり、それによって両者の画素に印加される電圧が異なる結果輝度の差を生じることによって引き起こされるものである。

次に、前記式(3)の導入方法ならびに式(3)における係数とタングステンの濃度との関係について検討した結果について述べる。図10は電流密度の変化と時間との関係を示し、横軸は $\log t$ を、縦軸は $\log(J/J_0)$ を示している。この図において、aで示す曲線は、第1導電膜としてタンタル、第2導電膜としてクロムを用いた素子の測定結果を示し、bで示す曲線は、第1導電膜としてタンタルに0.7原子%のタングステンを添加し

たものを用い、第2導電膜としてクロムを用いた素子の測定結果を示す。そして、図11は、図10に示す曲線a, bより求められたものであり、横軸に $t^{1/5}$ を、縦軸に $\log(J/J_0)$ をとっている。図11から、 $t^{1/5}$ と $\log(J/J_0)$ とがほぼ完全な直線関係にあり、式(3)が成立することが確認された。また、第1導電膜にタングステンを添加することにより電流密度の経時変化($\log(J/J_0)$)が顕著に小さくなり、したがってその電流特性変化が極めて小さくなることも確認された。

前記式(3)の前提条件における「所定範囲の電圧」とは、液晶表示装置を駆動し得るだけの電流密度が得られる電圧範囲であり、MIM素子の電流電圧特性によっても異なるが、一般的には10~20Vである。そして、この電圧範囲におけるMIM素子の電流密度は一般的に $1\text{ mA/cm}^2 \sim 1\text{ A/cm}^2$ 程度であるが、消費電力やドライバICの耐圧から考えると、好ましくは 1 mA/cm^2 程度である。

そこで、次に図11における直線の傾きに相当するSと第1導電膜に添加されるタングステンの濃度との関係をさらに詳しく検討した。すなわち、前記式(3)における電流密度 J_0 が 1 A/cm^2 、 0.1 A/cm^2 、 0.01 A/cm^2 および 0.001 A/cm^2 となる条件下で、係数Sと第1導電膜に添加されるタングステンの濃度との関係を求めた。その結果を図12および図13に示す。図12は、第2導電膜としてクロムを用いた場合を示し、図13は第2導電膜としてITOを用いた場合を示す。

図12および図13から、タングステンの濃度が増加するに従って係数Sが小さくなることが分る。また、係数Sは電流密度、いかえれば印加電圧の大きさにも依存し、印加電圧が小さくなるに従って係数Sが小さくなることが分る。そして、係数Sの値が 3.1×10^{-3} 以下であるためには、例えば電流値が 1 mA/cm^2 (d)の場合を例にとると、第2導電膜がクロムの場合には約0.3原子%以上、第2導電膜がITOの場合には約0.7原子%以上であることが分る。

前記式(3)において係数Sが 3.1×10^{-3} 以下とすることにより、例

例えば液晶表示装置をデューティ比1/200~1/2000、駆動電圧10~20Vの条件で駆動した場合に、長時間表示によるパターンの焼き付きを発生することがなく、例えば1万時間にわたって液晶表示装置の表示特性を良好に維持することができる。

さらに、請求項21に記載の非線形抵抗素子においては、前記式(3)においてmが5であり、かつ係数Sが 3.1×10^{-3} を越えるときには、下記式(4)を満足するように少なくとも時間t秒だけエージングを行うことが必要である。ここで、エージングとは、基板全面に配置されたMIM素子に所定範囲の電圧を一定時間印加することを意味する。

$$\text{式(4)} \quad \log(S/5) - (4/5) \log t < -3.2$$

この式(4)は下記に示すように、式(3)から求められたものである。

$$\log(J/J_0) = S \times t^{1/5}$$

$$d \log(J/J_0) / dt = (S/5) t^{-4/5}$$

式(7)

$$\log \{d \log(J/J_0) / dt\} = \log(S/5) - 4/5 \log t$$

式(7)をグラフ化したものが図14である。すなわち、図14において、横軸は $\log t$ を示し、縦軸は $\log \{d \log(J/J_0) / dt\}$ を示す。図14において縦軸の切片($\log t = 0$)は $\log(S/5)$ を示す。従って、係数Sが 3.1×10^{-3} となるためには、

$$\log(S/5) = \log(3.1 \times 10^{-3}/5) = -3.2$$

となる。そして、式(4)を満たす、エージングに必要な時間tは図14より求めることができる。例えば、図14において直線d(1mA/cm²)をみると、t=1(秒)では、前記式(7)の値は約-3.0となり、前記式(4)を満たさないが、t=2(秒)では約-3.2となり、したがってエージング時間は少なくとも約2秒必要であることが判る。このように前記式(4)を満たすような時間tだけエージングを行うことにより、その後の駆動においては前記式(3)を満たすことができるため、同一画素において同一のパターンを長時間表示しても、パターンの焼き付きを生じることがな

く、良好な表示特性を維持することが可能である。また、本発明者らの研究によれば、本発明のMIM素子においては、このようなエージングを行うことによって得られた特性は長時間維持することができることが確認された。また、第1導電膜にタングステンを添加しない場合には、室温での放置によりエージング前の特性に戻ってしまい、エージングの効果を維持することは困難であることが確認されている。

本発明においては、前記絶縁膜（第1導電膜の陽極酸化膜）における熱刺激電流（TSC電流）の活性化エネルギーが0.7 eVより小さいことが好ましく、さらには前記TSC電流の活性化エネルギーが0.3 eV以下であることが好ましい。またこのような構成を得るためには、第1導電膜にタングステンを0.1～6原子%の割合で添加することが好ましい。TSC電流の活性化エネルギーがタングステンを添加することによって小さくなる理由は必ずしも明らかではないが、タングステンを添加することによって絶縁膜中のトラップ準位が低くなるためと考えられる。

TSC電流の活性化エネルギーは、文献「J. IEE Japan, Vol 108, No. 8, 1988, P. 787-792」に記載された測定方法および近似式によって求められる。

図15において、aで示す領域の測定点は絶縁膜がタンタルのみの陽極酸化膜のものであり、bで示す領域の測定点はタンタルに2原子%のタングステンを添加した膜の陽極酸化膜のものである。

図15から、タングステンが添加された陽極酸化膜においては、TSC電流の活性化エネルギーが顕著に低下していることが分る。また、活性化エネルギーはバイアス温度にあまり依存しないでほぼ一定である。TSC電流の活性化エネルギーが低下することにより、前記式(2)における定数Bの値を小さくすることができる。これは、前記式(2)におけるBの値が絶縁膜中にトラップされる電荷に依存し、タングステンを添加することによってタングステンを添加しない場合に比較してかなり低いトラップ準位を形成することができる、したがって絶縁膜中に注入される電荷が大幅に低減され、その

結果定数Bの値を小さくすることができるものと考えられる。

請求項29に記載の非線形抵抗素子の製造方法は、(a)基板上に、主成分の金属より価数が1または2大きい元素を0.2~6原子%の割合で含む金属膜を、好ましくは1500~5000オングストロームの厚みで堆積させて第1導電膜を形成する工程、(b)前記第1導電膜の表面に、陽極酸化法によって好ましくは厚さ300~750オングストロームの絶縁膜を形成する工程、および(c)前記絶縁膜の表面に、好ましくは厚さ300~2,000オングストロームの第2導電膜を形成する工程、を含むことを特徴とする。

この製造方法において、前記第1導電膜の金属はタンタルが好ましく、かつタンタルより価数が大きい元素としてはタングステン、モリブデン、クロム、レニウム、酸化タングステン等が好ましく、さらにはタングステンが好ましい。また、前記第2導電膜はクロムおよび透明導電膜の少なくとも一方が好ましく、透明導電膜がより好ましい。

この製造方法においては、前記絶縁膜の形成後に、温度300~400℃の第1のアニール処理を行うことが好ましい。さらに、この製造方法においては、前記第2導電膜の形成後に、温度230~260℃で、少なくとも酸素を含む雰囲気中で第2のアニール処理を行うことが好ましい。

特に第1のアニール処理においては、得られるMIM素子のOFF電流がその処理温度に依存するため、温度範囲を適正に設定することは重要である。通常は、陽極酸化後に450℃程度の熱処理を行うことにより陽極酸化膜の安定化を図っているが、例えば基板として従来の非アルカリガラスにかえて安価なソーダガラスを用いることによって製造プロセスの低コスト化を図るためにはプロセス温度の低減が必要とされている。しかし、アニールの処理温度を低くすると、素子のOFF電流が大きくなってしまい、液晶表示装置においてコントラストの低下を招く。例えば、通常のアニール温度である450℃から、ガラスの伸縮やワレ等に影響の少ない300℃に処理温度を下げることによって、タンタルを用いたMIM素子においては約2桁程度のO

OFF電流の上昇が見られる。しかしながら、本発明者らの研究によれば、タンタルにタングステンを添加することによって、このOFF電流の上昇を抑制し、すなわち処理温度を約450℃から約300℃に下げてもOFF電流の変化を約1.5桁以内にすることができ、表示特性にほとんど影響を与えないことが確認された。

次に、このことを示すための実験について説明する。この実験においては、タングステンの濃度および第1のアニール処理の温度を変えて得られた複数の素子サンプルの電流密度を求めたものである。図16および図17は第2導電膜としてクロムを用いた場合のデータであり、図18および19は第2導電膜としてITOを用いた場合のデータである。図16および図18において、横軸はタングステンの濃度、縦軸は電流密度(log J)を示す。また、図17および図19において、横軸はアニール温度を示し、縦軸は電流密度(log J)を示す。

図16および図18から、タンタル膜にタングステンを添加することにより、ある濃度範囲でOFF電流(バイアス電圧:4V)が低下し、かつアニール温度の変化に対する電流密度の変化量が小さくなることが分る。

具体的には、図16から、タングステンを0.2原子%以上添加すると、アニール温度を450℃から300℃に低下させた場合でも電流密度Jの変化量は1.5桁程度に収まり(タングステンを添加しないときは2.5桁に近い)、またアニール温度を400℃から300℃に低下させた場合には電流密度の変化量は1桁内に収まることが分る。

図17から、OFF電流のアニール温度による依存性を小さくできることが分る。具体的には、タングステンを加えない場合(a)には、曲線の傾きは大きく、電流密度(log J)は温度変化に対して大きく変化することが分る。これに対し、タンタルにタングステンを加えると曲線(b)~(f)の傾きは小さくなり、しかもタングステンの濃度が大きくなるにつれて曲線の傾きが小さくなってゆるやかなカーブとなり、その結果OFF電流はアニール温度にあまり依存しないことが分る。

以上の結果から、タンタルにタングステンを約0.2原子%から6原子%の割合で添加させることにより、第1のアニール処理においてアニール温度を300℃程度まで低下させることができる。ただし、アニール温度が300℃を下回ると、MIM素子においてバイアス電圧を印加したときにその極性が変化すると電圧-電流特性に非対称性が見られるため、この温度より低温でのアニール処理は好ましくない。一方、基板として例えば安価なソーダガラスを用いた場合には、熱膨張などの特性を考慮すると、最高でも450℃以下、好ましくは400℃以下の温度でアニール処理することが好ましい。

また、第2導電膜としてITOを用いた場合にも、図18および図19に示すように、第2導電膜としてクロムを用いた場合と同様の傾向が見られる。図18から、タングステンの濃度が0.2原子%以上であればOFF電流の変化量を約1.5桁に抑えることができる。また、図19より、アニール温度が約350℃を越えると曲線の傾きがなだらかになり、OFF電流の変化量がより小さくなることが分る。従って、第2導電膜としてITOを用いた場合には、第1のアニール処理の温度は300℃以上、好ましくは350℃以上で、かつ450℃以下、好ましくは400℃以下である。またこのようなアニール処理を可能にするためには、タングステンの濃度は0.4原子%以上であることは好ましい。ただし、図18から分るように、タングステンの濃度が大きすぎるとOFF電流が上昇するため、タングステンの濃度は例えば3原子%を越えないことが好ましい。

また、本発明の製造方法においては、第2導電膜の形成工程（工程c）において、第2導電膜はITOの薄膜からなり、この薄膜は酸素とアルゴンとの比（酸素/アルゴン）が体積比で $5 \times 10^{-5} \sim 1.2 \times 10^{-2}$ である雰囲気中で、スパッタリングによって形成されることが好ましい。

第2導電膜としてITO薄膜を用いた場合には、その膜質が素子特性に大きな影響を与える。ITO膜の膜質はその形成条件に依存し、具体的にはスパッタリングにおけるパワー、ガス流量、温度および圧力などによって決定される。本発明者らの研究によると、これらの条件のうち、スパッタリング

におけるガス組成がMIM素子に大きな影響を与えることが確認された。具体的には、酸素とアルゴンとの流量比を上記範囲とすることにより、前記式(2)における定数Bの絶対値を0.2以下とすることが可能である。

図20はこのことを確認するために行った実験例のデータを示す図である。図20において、横軸は酸素とアルゴンとの流量比を示し、縦軸は前記式(2)の定数Bを示す。なお、この実験において、スパッタリングの条件は、パワー1.7kW、温度200℃、圧力 5×10^{-1} Pa、およびガスの流量(アルゴン:100sccm, 酸素:0~10sccm)である。図20から、ガスの流量比によって定数Bの値が不連続的に変化することが分る。そして、Bの値を0.2以下とするためには、酸素とアルゴンとの流量比を前記範囲とすることが必要であることが分る。また、前記流量比を 1.6×10^{-4} ~ 1.0×10^{-2} とすることにより、前記定数Bの値を0.1以下とすることができるため、さらに好ましい。

そして、本発明者らの研究によれば、酸素とアルゴンとの流量比がITOの結晶構造に影響を与えることが分かった。具体的には、酸素とアルゴンとの流量比が適正の範囲では、ITOが多角形の粒状結晶を形成し、単一の結晶において長軸と短軸との比(長軸/短軸)が平均的に約3~1であることが確認された。ここにおいて、長軸とは、結晶形状の重心を通る軸で最も長い軸をいい、短軸とは、結晶形状の重心を通る軸で最も短い軸をいう。

図37~40にITO膜の表面の電子顕微鏡写真(SEM)を示す。図37は、酸素とアルゴンとの流量比が 4.0×10^{-4} 、図38は、酸素とアルゴンとの流量比が 5.0×10^{-3} 、図39は、酸素とアルゴンとの流量比が 1.0×10^{-2} 、図40は、酸素とアルゴンとの流量比が 4.0×10^{-2} のときに得られたITO膜表面の電子顕微鏡写真である。図37および38の場合は、酸素とアルゴンとの流量比が好ましい範囲にあり、明瞭な多角形の粒状結晶が認められる。これに対し、図39は酸素とアルゴンとの流量比が本発明の範囲に属するものの境界近辺であり、長軸と短軸との比が大きい細長い粒状結晶であることが確認された。図40は酸素とアルゴンとの流量比

が本発明の範囲より大きく、やはり長軸と短軸との比が大きい細長い粒状結晶であることが確認された。

以上述べた各実験式ならびに製造プロセスの条件を総合的に満足させるためには、前記第2導電膜がクロムから形成されている場合には、前記第1導電膜に添加されるタンゲステンの濃度は、0.2～6原子%、好ましくは0.3～3原子%、より好ましくは0.8～3原子%である。また、前記第2導電膜がITOから形成されている場合には、前記第1導電膜に添加されるタンゲステンの濃度は、0.2～6原子%、好ましくは0.3～4.5原子%、より好ましくは0.5～4.5原子%である。

さらに、本発明によれば、MIM素子の電流特性に対するサイズ依存性を小さくすることができる。このことに関し、以下に説明する。

液晶表示装置の高精細化および大容量化が望まれている中、駆動用のMIM素子においても、微細化が望まれている。ところが、従来のMIM素子（第1導電膜としてタンゲステンを添加しないタンタル膜を用いている素子）においては、素子サイズの依存性が大きいことが本発明者らによって確認された。すなわち、例えば前述のサンプルのサイズ（ $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ ）の素子と $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ のサイズの素子を比較すると、後者は前者より電流密度で約1桁小さくなり、抵抗が大きくなってしまふ。この原因として、MIM素子の平坦部の抵抗と側面部の抵抗が異なり、前記側面部では前記平坦部に比べ電流が流れ難くなっており、素子のサイズを小さくすると側面部の割合が相対的に大きくなるため、素子が微細になるに連れて電流値が小さくなることが考えられる。したがって、素子のサイズを小さくした場合、駆動電圧を高くしたり、ドライバICを高耐圧ものとするなどの工夫が必要であり、消費電力やコストの面からは好ましくない。

ところが、本発明の素子においては、第1導電膜にタンゲステンを添加することによって、上記のようなサイズ依存性を大幅に低減できることが本発明者らによって確認された。図41には、素子面積とON電圧（15V）における電流密度との関係を示している。この図では $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ のサイズ

のMIM素子に流れる電流密度 ($J_{(S-16)}$) を基準とし、この電流密度と各素子の電流密度 (J_s) との比を示したものである。図41においては、タングステンを含まないもの (ラインa)、タングステンの濃度をかえたもの (ラインb~e) が示されている。この図より、タングステンを含まない素子の場合、サイズを $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ に小さくした場合、電流密度は約1桁低下しているが、例えばタングステンを2原子%添加した場合には、同じ条件においても、電流密度の低下はわずか0.05桁である。また、この図から、タングステンの濃度が高くなるほど、微細化に伴う電流密度の低下は小さくなることが分かる。

このように、第1導電膜にタングステンを添加することによって、素子の微細化による電流密度の低下を抑えることができる。

本発明の液晶表示装置は、透明な基板、この基板上に所定のパターンで配設された信号電極、この信号電極に所定のピッチで接続された請求項1ないし請求項29のいずれかに記載の非線形抵抗素子、およびこの非線形抵抗素子の第2導電膜に接続された画素電極を備えた第1電極基板と、前記画素電極に対向する位置に対向信号電極を備えた第2の電極基板と、前記第1の電極基板と前記第2の電極基板との間に封入された液晶層と、を含むことを特徴とする。

[図面の簡単な説明]

図1は、第2導電膜としてクロム膜を用いたときの、タンタル膜に添加されるタングステンの濃度とMIM素子の電流密度との関係を示す図である。

図2は、第2導電膜としてITO膜を用いたときの、タンタル膜に添加されるタングステンの濃度とMIM素子の電流密度との関係を示す図である。

図3は、第2導電膜としてクロムを用いたときの、タンタル膜に添加されるタングステンの濃度と活性化エネルギーとの関係を示す図である。

図4は、第2導電膜としてITO膜を用いたときの、タンタル膜に添加さ

れるタングステンの濃度と活性化エネルギーとの関係を示す図である。

図5は、電流注入を行った場合あるいは電流注入を行わなかった場合の、定電圧駆動における時間とMIM素子の電流密度との関係を示す図である。

図6は、図5の曲線から求められる時間と電流密度の差との関係を示す図である。

図7は、式(2)の定数Bおよびnを求めるための、時間と電流密度の差との関係を示す図である。

図8は、第2導電膜としてクロムを用いたときの、タンタル膜に添加されるタングステンの濃度と式(2)の定数Bとの関係を示す図である。

図9は、第2導電膜としてITOを用いたときの、タンタル膜に添加されるタングステンの濃度と式(2)における定数Bとの関係を示す図である。

図10は、式(3)を導くための、時間とMIM素子の電流密度の差との関係を示す図である。

図11は、図10に示す曲線から求められた、時間($t^{1/5}$)とMIM素子の電流密度の差との関係を示す図である。

図12は、第2導電膜としてクロムを用いたときの、タンタル膜に添加されるタングステンの濃度と式(3)における係数Sとの関係を示す図である。

図13は、第2導電膜としてITOを用いたときの、タンタル膜に添加されるタングステンの濃度と式(3)における係数Sとの関係を示す図である。

図14は、タンタル膜に0.4%のタングステンを添加したときの、時間とMIM素子の電流値の差の傾きとの関係を示す図である。

図15は、絶縁膜におけるTSC測定によるバイアス温度と活性化エネルギーとの関係を示す図である。

図16は、第1のアニール処理の温度を変え、第2導電膜としてクロムを用いたときの、タンタル膜に添加されるタングステンの濃度とのMIM素子の電流密度との関係を示す図である。

図17は、図16に示すデータから得られる、アニール温度とMIM素子の電流密度との関係を示す図である。

図18は、第2導電膜としてITOを用いたときの、タンタル膜に添加されるタングステンの濃度とMIM素子の電流密度との関係を示す図である。

図19は、図18の結果から得られる、アニール温度とMIM素子の電流密度との関係を示す図である。

図20は、第2導電膜としてITOを形成する際の、酸素とアルゴンとの流量比と前記式(2)における係数Bとの関係を示す図である。

図21および図22は、実施例1のMIM素子の製造プロセスを模式的に示す断面図である。

図23は、実施例1のMIM素子を模式的に示す断面図(図24におけるA-A線に沿った断面図)である。

図24は、実施例1のMIM素子が適用されたアクティブマトリクス方式の電極基板を構成する単位電極の平面図である。

図25は、実施例1の製造プロセスにおいて第2のアニール処理の温度を変えたときの、アニール時間と電流密度との関係を示す図である。

図26は、第2のアニール処理において、雰囲気ガスの種類を変えたときの、電圧と電流との関係を示す図である。

図27は、実施例1のMIM素子に印加する電圧の極性を変えたときの、電圧と電流密度との関係を示す図である。

図28は、比較用のMIM素子に印加する電圧の極性を変えたときの、電圧と電流密度との関係を示す図である。

図29は、電流注入を行った場合あるいは電流注入を行わなかった場合の、定電圧駆動における時間とMIM素子の電流密度との関係を示す図である。

図30は、電流注入を行った場合あるいは電流注入を行わなかった場合の、定電圧駆動における時間と比較用のMIM素子の電流密度との関係を示す図である。

図31は、実施例2において陽極酸化の電解液としてタングステン酸アンモニウム水溶液を用いたときの、電圧と電流との関係を示す図である。

図32および図33は、本発明の実施例3の製造プロセスを模式的に示す

断面図である。

図34は、本発明の実施例3のMIM素子を模式的に示す断面図（図35におけるB-B線に沿った断面図）である。

図35は、図34に示すMIM素子を用いた電極基板を構成する単位電極を模式的に示す平面図である。

図36は、本発明のMIM素子を用いたアクティブマトリクス方式の駆動回路を示す図である。

図37～図40は、酸素とアルゴンとの流量比の条件を変えたスパッタリングによって得られたITO膜の表面の電子顕微鏡写真である。

図41は、素子面積とON電圧における電流密度の差との関係を示す図である。

[発明を実施するための最良の形態]

以下、本発明をさらに具体的に説明するために、その好適な実施例について説明する。

(実施例1)

図23は、本発明を適用したMIM素子100の断面を模式的に示したものである。図24は、本実施例のMIM素子を用いた液晶駆動電極の1単位を示す平面図である。図23は、図24におけるA-A線に沿って表されたものである。

MIM素子100は、絶縁性ならびに透明性を有する基板、例えばガラス、プラスチック等からなる基板10と、この基板10の表面に形成され、タンタルにタングステンが0.2～6原子%（本実施例においては約2原子%）の割合で含まれ、1500～5000オングストロームの膜厚を有する第1導電膜12と、この第1導電膜12の表面に陽極酸化法によって形成され、300～700オングストロームの膜厚を有する絶縁膜14と、この絶縁膜14の表面に形成され、300～2000オングストローム程度の膜厚を有する第2導電膜16とから構成されている。

このMIM素子100は、例えば以下のプロセスによって製造される。

(A) まず、基板10上にタンゲステンが所定の濃度で含まれるタンタル膜を堆積させる。このときのタンタル膜の膜厚は、MIM素子の用途によって好適な値が選択され、通常1500～5000オングストローム（本実施例においては3000オングストローム）程度とされる。タンゲステンが含まれるタンタル膜の堆積方法としては、混合ターゲットを用いたスパッタリングあるいは同時スパッタリング等を用いることができ、特に前者が好ましい。タンタルとタンゲステンの混合物ターゲットにおける両者の混合比は、形成すべき第1導電膜での両者の組成比と対応させて設定される。混合物ターゲットとしては、例えばタンタルとタンゲステンとを微小な粒径（例えば500～10000オングストローム、好ましくは1000～3000オングストローム、本実施例では2000オングストローム程度）の粉末にして両者を混合し、さらに300℃以上で焼結させたもの、あるいはタンタルとタンゲステンとを溶融して合金化させたものなどを用いることができる。このように、スパッタリングのターゲットとして混合物ターゲットを用いることにより、個別ターゲットを用いる同時スパッタリングに比べ、第1導電膜の均質化、具体的にはタンゲステンの局在をなくしてその分布を均一にすることができる。

次に、前記タンタル膜を一般に用いられているフォトリソグラフィおよびエッチング技術によってパターンニングし、第1導電膜12およびタイミング信号線22の導電部22aを形成する（図21，図24参照）。パターンニングは、例えば、レジストを基板10の全面に塗布した後、マスクを用いて露光，現像を行いレジストパターンを形成した後、エッチングを行うことにより達成される。エッチングの方法としては、 CF_4 ガスと O_2 ガスを混合して用いたドライエッチングや、フッ酸と硝酸とを混合したエッチング液によるウェットエッチングなどが用いられる。

(B) 次いで、陽極酸化法を用いて前記第1導電膜12の上部を酸化させて絶縁膜14およびタイミング信号線22の絶縁部（22b）を形成する

(図22, 図24参照)。この絶縁膜14も、その用途によって好ましい膜厚とされ、通常300~700オングストローム程度とされる。本実施例においては0.01重量%のクエン酸水溶液中において30Vの定電圧で約2時間にわたって陽極酸化を行うことにより、約530オングストロームの膜厚の絶縁膜を得ることができた。

(C) 次いで、温度約300~400℃(本実施例では400℃)で0.5~2時間(本実施例では1時間)にわたって第1のアニール処理を行った。このアニール処理は通常チッ素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中、あるいは酸素ガスやアルゴン-水素雰囲気中で行われる。

このアニール処理を行うことにより、前記絶縁膜(陽極酸化膜)の化学的構造を安定化することができる。本実施例においては、第1導電膜12に特定濃度のタンゲステンを添加することにより、このアニール処理の温度を通常の温度(約450℃)よりかなり低くすることができる。その結果、例えば基板として、ソーダガラスを用いた場合でも熱による膨張、伸縮の影響を受けにくくすることができる。ただし、アニール温度が300℃より低いと、MIM素子における電流-電圧曲線の対称性が低くなるため好ましくない。

(D) 次いで、スputタリングによってITO膜を300~2000オングストローム程度(本実施例では1000オングストローム)の膜厚で積層し、その後フォトリソグラフィ-およびエッチング技術を用いてパターンニングを行い、第2導電膜16および画素電極20を形成する(図23, 24参照)。前記sputタリングの条件は、パワー1.7KW、温度200℃、圧力 5×10^{-1} Pa、酸素とアルゴンとの流量比 5×10^{-3} である。このように、第2導電膜16をITOによって構成することにより、第2導電膜16の形成と画素電極20の形成を同一工程において行うことができるため、製造プロセスをより簡略化することができる。

(E) その後、温度230~260℃(本実施例においては250℃)で、0.5~4時間(本実施例では2時間)にわたって第2のアニール処理を行った。また、アニーリングは酸素を5~100%、より好ましくは50~1

00%の割合で含む雰囲気中で行うことが好ましい。酸素以外のガスとしては、チッ素ガス、アルゴンガスなどが用いられる。

次に、第2のアニール処理に関する実験結果を説明する。図25は、第2のアニール処理におけるアニール温度および時間と形成されたMIM素子とのOFF電流との関係を示している。実験のサンプルとしては、第2のアニール温度以外の条件は本実施例のプロセスで製造されたものを用い、前記第2のアニール処理は50%の酸素を含む窒素雰囲気中で行った。図25において、aはアニール温度200℃、bは250℃、cは300℃でアニール処理を行ったときのそれぞれのOFF電流の変化を表している。例えば、アニール温度が200℃の場合にはアニーリング時間が長くなるにつれてOFF電流が減少していくが、その減少量は小さくかつ時間の経過に伴って変化し続けて安定したものとならない。アニール温度が300℃の場合には、アニール開始後20~30分程度でOFF電流が一旦下がり、それ以降は上昇し続け、やはり安定した電流特性を有しない。また、アニール温度が250℃の場合には、約1時間の熱処理によりOFF電流が大きく減少しさらにそれ以降はほぼ安定した数値を示している。このような傾向は230~260℃の範囲で確認された。

また、第2のアニール処理における雰囲気について行った実験について述べる。図26は、異なる雰囲気中でアニール処理を行ったときの、電圧と電流との関係を示している。図26において、aはアニール処理を行わなかった場合、bはチッ素ガス雰囲気中でアニール処理を行った場合、およびcは酸素ガス雰囲気中でアニール処理を行った場合の結果を示す。図26から、アニール処理を行った場合はアニール処理を行わない場合に比べて素子のOFF電流が低下し、さらにアニール処理を行う場合でも、酸素ガス雰囲気でのアニールによってOFF電流はチッ素ガス雰囲気中でのアニールよりさらに低下することが確認された。このようなOFF電流の低減は、雰囲気中の酸素原子が熱処理によって絶縁膜ならびに絶縁膜-金属界面まで拡散し、これらの領域のトラップを埋めることによるものと考えられる。

以上のようにして得られるMIM素子のサイズは用途や機能等の点から選択されるが、通常1辺が1～10 μ m程度とされる。本実施例のMIM素子100の場合は、図24においてS1、S2で示すサイズがそれぞれ4 μ mである。

次に、MIM素子100について行った特性試験の結果について説明する。

(1) 極性の異なる電圧を印加したときの対称性

図27は、本実施例のMIM素子について測定した電圧-電流特性を示す。図27中、黒丸でプロットした曲線aはプラスのバイアス電圧を印加した場合、白丸のプロットで示した曲線bはマイナスの印加電圧を印加したときの電圧-電流密度(log J)曲線を示している。図27より、本実施例のMIM素子においては、極性の異なる電圧を印加したときの電圧-電流曲線がほぼ完全に一致し、極めて高い対称性を有することが確認された。このような結果が得られた理由としては、タンタルに特定濃度のタングステンが添加された金属膜の陽極酸化によって絶縁膜を形成することにより、第1導電膜と絶縁膜との界面のバリア高さと、絶縁膜と第2導電膜との界面のバリア高さがほぼ等しくなったことによると考えられる。

また、比較用のサンプルとして、本実施例のMIM素子のタンタル膜にタングステンを添加しないほかは本実施例と同様の方法によりMIM素子を形成し、この素子について同様の電圧-電流特性を求めた。その結果を図28に示す。図28から、タンタル膜にタングステンを添加しない場合には、プラスのバイアス電圧を印加したとき(ラインa)とマイナスのバイアス電圧を印加したとき(ラインb)ではその電圧-電流曲線がかなり大きくシフトしており、良好な対称性が得られないことが確認された。

(2) 短時間の特性変化について

図29は、前記式(2)を本実施例のMIM素子に適用し、図5に対応する時間と電流との関係を求めた図である。図29において、ラインaは、MIM素子に約1 A/cm²の電流注入を10秒間行った後、印加電圧を10 Vに保持した場合の電流値の経時変化を示し、ラインbは、上記の電流注入

を行わずに印加電圧を10Vに保持した場合の電流値の経時変化を示したものである。図29から、電流注入を行った場合と行わない場合とでは、その時間-電流曲線がほぼ完全に一致していることが確認された。この実験結果を検討した結果、前記式(2)における定数Bは0.04、nは-1.64であった。

次に比較のために、本実施例のMIM素子におけるタンタル膜にタングステンを追加しないほかは本実施例と同様の製造方法で形成したMIM素子について同様の測定を行った。その結果を図30に示す。図30において、ラインaは電流注入があった場合、ラインbは電流注入がなかった場合の結果を示す。この時間-電流特性から前記式(2)における定数Bおよびnを求めたところ、Bは0.55、nは-3.25であった。このように定数Bの絶対値が0.2を越える場合にはアクティブマトリクス型液晶表示装置において、例えば動画を表示する場合に残像や表示むらを発生する。

(3) 長時間の特性変化について

本実施例のMIM素子について、前記式(3)に基づいて係数Sを求めたところ、その値は 5.01×10^{-4} であった。したがって、本実施例のMIM素子では、1万時間の駆動においても、素子特性の変化量($\log(J/J_0)$)は約 1.63×10^{-2} に止まり、したがってこの素子を液晶表示装置に用いた場合には、長時間の駆動においても焼き付き現象は認められない。このMIM素子によれば、例えばデューティ比が $1/200 \sim 1/2000$ 、駆動電圧が10~20Vの駆動条件で、少なくとも1万時間にわたって液晶表示装置の表示特性を保証することができる。

また、比較のために、本実施例のタンタル膜にタングステンを含まないサンプルについて、同様に係数Sを求めたところ、 1.41×10^{-2} であった。この素子の場合、1万時間の駆動における素子特性の変化量は約0.46となり、この素子を用いた液晶表示装置では、長時間の駆動により焼き付きの発生が認められた。

(4) エージングについて

また本発明の実施例のMIM素子でも、添加されるタングステン濃度が低い場合には（例えば0.4原子%）、前記式（3）におけるSの値を満足することができず、その値は 5.62×10^{-8} である。したがってこの素子においては、前記式（4）を満足するような時間だけエージングを行うことが必要である。この場合には、前記式（4）より

$$\log (5.62 \times 10^{-8} / 5) - (4/5) \log t < -3.2$$

$$\log t > 0.3135$$

$$t > 2.06$$

となり、少なくとも2.06秒のエージングが必要である。この時間だけエージングをすることにより、その後の長時間の駆動においても焼き付きは認められなかった。また実使用温度範囲で放置しておいても、エージング後の特性は維持されたままであった。一方、前記比較例の場合には、上記と同様にエージング時間を求めると、少なくとも506.7（秒）である。また、この比較用素子は、少なくともエージング直後の駆動においては焼き付きは認められなかった。

（5）活性化エネルギーについて

本実施例のMIM素子について、前記式（1）に基づいて活性化エネルギー E_a を求めたところ、その値はOFF電圧において0.42 eVであった。また、このMIM素子について熱刺激電流（TSC電流）の活性化エネルギーを求めたところ約0.2 eVであった。

このように前記式（1）における活性化エネルギーが0.534 eV以下であることにより、MIM素子の温度依存性を小さくすることができ、したがってこの素子を用いた液晶表示装置は広い温度範囲例えば実用温度範囲（室温～80℃）において、安定した表示特性を維持することができる。また、TSC電流の活性化エネルギーを0.7 eVより小さくすることによって、MIM素子は前記式（2）における係数Bの絶対値を0.2以下にすることができ、この素子を液晶表示装置に用いた場合には、特に動画表示において問題となっていた残像をなくすことが可能である。

以上のように、本実施例のMIM素子は、電圧－電流特性における非線形性および対称性などの基本的特性が優れているだけでなく、熱や電流注入による影響を受けにくく安定した特性を長時間にわたって維持できる。また、このMIM素子は第2導電膜がITOから形成されているため、第2導電膜を画素電極と同時に形成することができ、プロセスを簡略化できる。

(実施例2)

本実施例のMIM素子は、前記実施例1と同様な基本的構成を有するため、構成の記載を省略する。本実施例のMIM素子が前記実施例1のMIM素子と異なる点は、その製造プロセスのうち絶縁膜の形成において、電解液をクエン酸水溶液からタングステン酸アンモニウム水溶液に変えた点にある。すなわち、陽極酸化において用いられる電解液として、0.001～0.05重量%（本実施例では0.005重量%）のタングステン酸アンモニウム水溶液を用いた。陽極酸化におけるその他の条件は実施例1と同様であり、すなわち、20～40V（本実施例では30V）の定電圧法を用いて0.5～4時間（本実施例においては2時間）にわたって陽極酸化を行った。

本実施例のMIM素子は、前記実施例1のMIM素子に比べて電圧－電流特性の急峻性にすぐれていることが確認された。図31に両者の電圧－電流曲線を示す。図31において、ラインaは本実施例の特性曲線を示し、ラインbは陽極酸化の電解液としてクエン酸を用いた場合の特性曲線を示す。図31から、陽極酸化においてタングステン酸アンモニウム水溶液を用いると、クエン酸水溶液を用いた場合に比べて、素子の電圧－電流曲線の急峻性（傾き）が大きく、液晶層への書き込み特性がより良好となることが確認された。また、陽極酸化において用いられる電解液としてリン酸水溶液を用いても同様の特性を示すことが確認されている。

(実施例3)

本実施例のMIM素子400は、前記実施例1のMIM素子を構成する第2導電膜の代わりにクロム、アルミニウム、チタン、モリブデンなどの金属膜（本実施例ではクロム膜）を用いている。MIM素子400の第1導電膜1

2および絶縁膜14の形成方法および構成(図32, 33参照)は前記実施例1と同様であるのでその詳細な説明を省略する。前記第2導電膜18は、例えばスパッタリングによって膜厚500~3000オングストローム(本実施例では1500オングストローム)のクロム膜を形成し、その後通常使用されているフォトリソグラフィおよびエッチング技術を用いてパターンニングされる(図34参照)。ついで、ITO膜をスパッタリングなどによって膜厚300~2000オングストローム(本実施例では500オングストローム)で堆積させ、フォトリソグラフィおよびエッチング技術を用いて所定のパターンを形成して画素電極20を形成する(図34, 35参照)。このようにして得られたMIM素子400は、前記第2導電膜18と前記画素電極20とが重なった状態で接続されている。

このMIM素子400においても、実施例1と同様に各特性において良好な結果が得られた。すなわち、この素子においては、前記式(2)における定数Bの値は0.001、nは-0.78である。また、前記式(3)における係数Sの値は 2.24×10^{-5} であることを確認した。そして、OFF電流の前記式(1)における活性化エネルギーは0.40 eV、およびTSC電流の活性化エネルギーは約0.2 eVであることを確認した。

以上本発明の好適な実施例について説明したが、本発明は、これらに限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内で種々の改変が可能である。例えば、第1導電膜に添加される物質としてタングステンの代りに、モリブデン、ニオブ、レニウムおよび WO_3 等を用いても前記実施例に記載されたと同様の現象が生じる。

図36は、本発明のMIM型非線形抵抗素子を用いたアクティブマトリクス方式の液晶表示装置の等価回路を示す。この等価回路においては、各画素領域300においてタイミング信号線(走査線)Xとデータ信号線Yとの交点にMIM素子100(400)と液晶セル200とが直列に接続されている。そして、タイミング信号線Xおよびデータ信号線Yに印加された信号に基づいて、液晶セル200を表示状態、非表示状態あるいはその中間状態に

切り替えることにより、表示動作を制御する。

本発明のMIM型非線形抵抗素子は、このようなアクティブマトリクス方式の液晶表示装置において特に有用である。

本発明の非線形抵抗素子が適用されるアクティブマトリクス方式の液晶表示装置は、特にその構成において限定されるものではないが、少なくとも、透明な基板、この基板上に所定のパターンで配設された信号電極（タイミング信号線、データ信号線）、この信号電極に所定のピッチで接続された本発明の非線形抵抗素子、およびこの非線形抵抗素子の第2導電膜に接続された画素電極を備えた第1電極基板と、前記画素電極に対向する位置に対向信号電極を備えた第2の電極基板と、前記第1の電極基板と前記第2の電極基板との間に封入された液晶層と、を含み、さらに偏光板、カラーフィルタ等の部材が付加されて表示パネルを構成する。

本発明の液晶表示装置は、あらゆるタイプの液晶表示機器に適用することができ、例えば、液晶テレビ、ビデオゲーム機等の表示装置に用いた場合には、表示性能が高く、また動画において残像のない画像を表示することができる。また、本発明の液晶表示装置をパーソナルコンピュータ、ワークステーション、OA機器等の表示手段に用いた場合にも、表示性能が高く、固定パターンにおいて焼き付きのない画像を表示することができる。

請 求 の 範 囲

(1) 基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子であって、

前記第1導電膜は、主成分の金属に、この金属より価数が1または2大きい元素が0.2～6原子%の割合で添加された金属膜であり、

前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜である、
ことを特徴とする非線形抵抗素子。

(2) 請求項1において、

前記第1導電膜を構成する主成分の金属はタンタルであることを特徴とする非線形抵抗素子。

(3) 請求項1において、

前記第1導電膜に添加された元素は、タングステン、クロム、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも1種であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(4) 請求項3において、

前記元素はタングステンであることを特徴とする非線形抵抗素子。

(5) 請求項1において、

前記第2導電膜は、クロム膜および透明導電膜の少なくとも一方であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(6) 請求項1において、

前記第2導電膜はクロムから形成され、かつ前記第1導電膜に添加された元素はタングステンであって、その濃度は0.3～6原子%であることを特

徴とする非線形抵抗素子。

(7) 請求項1において、

前記第2導電膜は透明導電膜であり、かつ前記第1導電膜に添加された元素はタングステンであって、その濃度は0.3~4.5原子%であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(8) 基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子であって、

前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜であり、

前記第2導電膜は、クロム膜および透明導電膜の少なくとも一方であり、

かつ、素子に流れる電流密度(J)は近似的に下記式(1)で表わされ、この式(1)における活性化エネルギー(E_a)が0.534eV以下であることを特徴とする非線形抵抗素子。

$$\text{式(1)} \quad J = A \exp(-E_a / kT)$$

ここで、Aは定数、

kはボルツマン定数、

Tは絶対温度

を表わす。

(9) 請求項8において、

前記第1導電膜は、主成分のタンタルにタングステンが添加された金属膜であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(10) 請求項8において、

前記第2導電膜はクロムから形成され、かつ前記第1導電膜に添加されたタングステンの濃度は0.8~6原子%であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(11) 請求項8において、

前記第2導電膜は透明導電膜であり、かつ前記第1導電膜に添加されたタングステンの濃度は1.2～6原子%であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(12) 基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子であって、

前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜であり、

前記第2導電膜は、クロム膜および透明導電膜の少なくとも一方であり、

かつ、素子に、 1 A/cm^2 の電流密度で10秒間の電流注入を行なった後に10Vのバイアス電圧を印加したときの電流密度を J_2 、電流注入を行なわないで10Vのバイアス電圧を印加したときの電流密度を J_1 とすると、近似的に下記式(2)が成立し、この式(2)において、定数Bおよびnについて $|B| \leq 0.2$ および $n \leq 0$ の関係が成立することを特徴とする非線形抵抗素子。

$$\text{式(2)} \quad \log(J_2/J_1) = B \times t^{1/n}$$

ここで、tはバイアス電圧を印加してからの経過時間(秒)を表わす。

(13) 請求項12において、

前記第1導電膜は、主成分のタンタルにタングステンが添加された金属膜であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(14) 請求項12において、

前記第2導電膜はクロムから形成され、かつ前記第1導電膜に添加されたタングステンの濃度は0.2～6原子%であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(15) 請求項12において、

前記第2導電膜は透明導電膜であり、かつ前記第1導電膜に添加されたタングステンの濃度は0.3~6原子%であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(16) 基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子であって、

前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜であり、

前記第2導電膜は、クロム膜および透明導電膜の少なくとも一方であり、

かつ、素子に所定範囲の電圧を印加したときに近似的に下記式(3)が成立し、この式(3)において係数Sは 3.1×10^{-8} 以下であることを特徴とする非線形抵抗素子。

$$\text{式(3)} \quad \log(J/J_0) = S \times t^{1/m}$$

ここで、tは駆動を開始してからの経過時間(秒)、

Jは経過時間t秒のときの電流密度(A/cm²)、

J₀は経過時間tが1秒のときの電流密度(A/cm²)、

m ≥ 1

を表わす。

(17) 請求項16において、

前記式(3)におけるmは5であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(18) 請求項16または請求項17において、

前記第1導電膜は、主成分のタンタルにタングステンが添加された金属膜であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(19) 請求項16または請求項17において、

前記第2導電膜はクロムから形成され、かつ前記第1導電膜に添加されたタングステンの濃度は0.3～6原子%であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(20) 請求項16または請求項17において、

前記第2導電膜は透明導電膜であり、かつ前記第1導電膜に添加されたタングステンの濃度は0.7～6原子%であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(21) 基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子であって、

前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜であり、

前記第2導電膜は、クロム膜および透明導電膜の少なくとも一方であり、

かつ、素子に所定の電圧を印加したときに近似的に前記式(3)が成立し、この式においてmが5であり、かつ係数Sが 3.1×10^{-3} を越えるときに、下記式(4)を満足するように少なくとも時間t秒だけエージングが行われることを特徴とする非線形抵抗素子。

$$\text{式(4)} \quad \log(S/5) - (4/5) \log t < -3.2$$

(22) 請求項21において、

前記第1導電膜は、主成分のタンタルにタングステンが添加された金属膜であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(23) 基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子であって、

前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜であり、

前記第2導電膜は、クロム膜および透明導電膜の少なくとも一方であり、

かつ、前記絶縁膜における熱刺激電流(TSC電流)の活性化エネルギー

が0.7 eVより低いことを特徴とする非線形抵抗素子。

(24) 請求項23において、

前記第1導電膜は、主成分のタンタルにタングステンが添加された金属膜であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(25) 請求項23において、

前記活性化エネルギーが0.3 eV以下であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(26) 請求項23において、

前記第2導電膜はクロムから形成され、かつ前記第1導電膜に添加されたタングステンの濃度は0.2~6原子%であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(27) 請求項23において、

前記第2導電膜は透明導電膜であり、かつ前記第1導電膜に添加されたタングステンの濃度は0.2~6原子%であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(28) 基板上に積層された、第1導電膜、絶縁膜および第2導電膜から構成される非線形抵抗素子であって、

前記絶縁膜は、前記第1導電膜の陽極酸化膜であり、

前記第2導電膜は透明導電膜であり、かつこの透明導電膜は粒状の結晶構造を有し、単一の結晶の表面形状において長軸と単軸との比(長軸/単軸)が平均的に3~1である、

ことを特徴とする非線形抵抗素子。

(29) 請求項28において、

前記第1導電膜は、主成分のタンタルにタングステンが0.2～6原子%の割合で添加された金属膜であることを特徴とする非線形抵抗素子。

(30) (a) 基板上に、主成分の金属に、この金属より価数が1または2大きい元素が0.2～6原子%の割合で含まれる金属膜を堆積させて第1導電膜を形成する工程、

(b) 前記第1導電膜の表面に、陽極酸化法によって絶縁膜を形成する工程、および

(c) 前記絶縁膜の表面に、第2導電膜を形成する工程、を含むことを特徴とする非線形抵抗素子の製造方法。

(31) 請求項30において、

前記第1導電膜の金属がタンタルであり、かつ前記元素がタングステンであることを特徴とする非線形抵抗素子の製造方法。

(32) 請求項30または31において、

前記第2導電膜がクロムおよび透明導電膜の少なくとも一方であることを特徴とする非線形抵抗素子の製造方法。

(33) 請求項30において、

工程(b)における絶縁膜の形成後に、温度300～400℃の第1のアニール処理を行い、工程(c)においてクロムからなる第2導電膜を形成することを特徴とする非線形抵抗素子の製造方法。

(34) 請求項30において、

工程(b)における絶縁膜の形成後に、温度350～450℃の第1のアニール処理を行い、工程(c)において透明導電膜からなる第2導電膜を形成することを特徴とする非線形抵抗素子。

(35) 請求項30において、

工程(c)における第2導電膜の形成後に、少なくとも酸素を含む雰囲気中で温度230～260℃の第2のアニール処理を行うことを特徴とする非線形抵抗素子の製造方法。

(36) 請求項30において、

工程(a)において、前記第1導電膜はタンタルおよびタングステンからなる焼結体または溶融体をターゲットとしたスパッタリングによって形成されることを特徴とする非線形抵抗素子の製造方法。

(37) (a) 基板上に金属膜を堆積させて第1導電膜を形成する工程、

(b) 前記第1導電膜の表面に、陽極酸化法によって絶縁膜を形成する工程、および

(c) 前記絶縁膜の表面に、酸素とアルゴンとが体積比(酸素/アルゴン)で $5 \times 10^{-5} \sim 1.2 \times 10^{-2}$ である雰囲気中でスパッタリングによって透明導電膜を堆積させて第2導電膜を形成する工程、

を含むことを特徴とする非線形抵抗素子の製造方法。

(38) 請求項37において、

前記第1導電膜は、主成分の金属に、この金属より価数が1または2大きい元素が0.2～6原子%の割合で含まれる金属膜であることを特徴とする非線形抵抗素子の製造方法。

(39) 請求項38において、

前記第1導電膜を構成する主成分の金属はタンタルであり、前記元素はタングステンであることを特徴とする非線形抵抗素子の製造方法。

(40) 透明な基板、この基板の上に所定のパターンで配設された信号電極、この信号電極に所定のピッチで接続された請求項1ないし請求項29のいずれかに記載の非線形抵抗素子、およびこの非線形抵抗素子の第2導電膜に接続された画素電極を備えた第1電極基板と、

前記画素電極に対向する位置に対向信号電極を備えた第2の電極基板と、
前記第1の電極基板と前記第2の電極基板との間に封入された液晶層と、
を含むことを特徴とする液晶表示装置。

FIG. 1

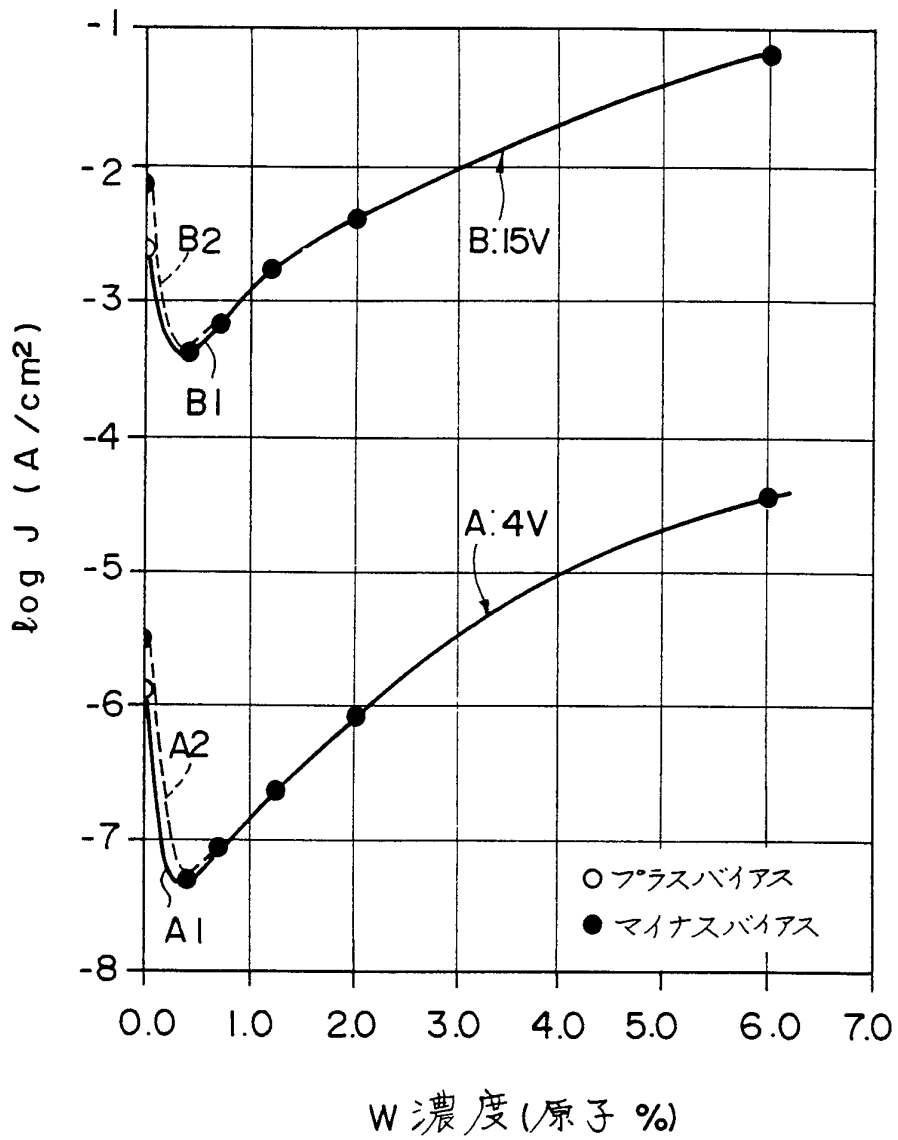


FIG. 2

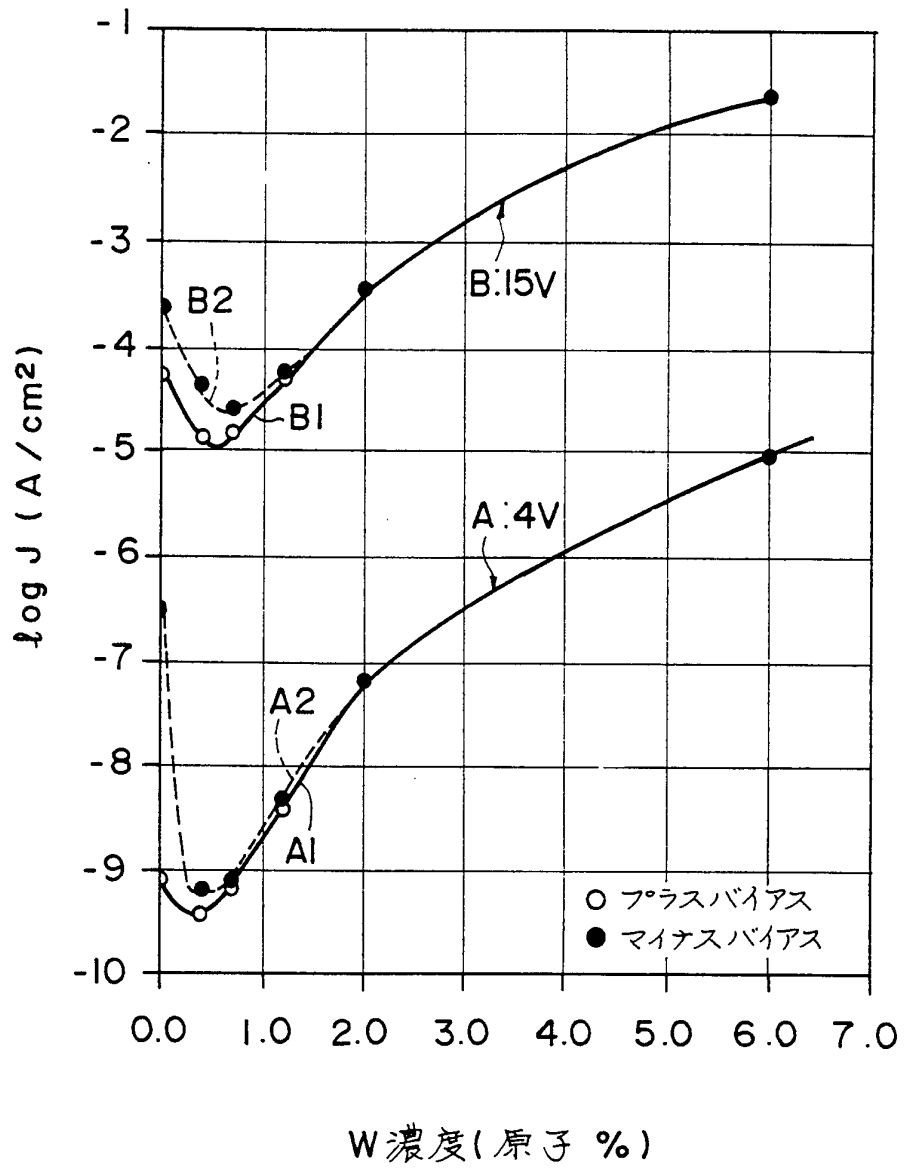


FIG. 3

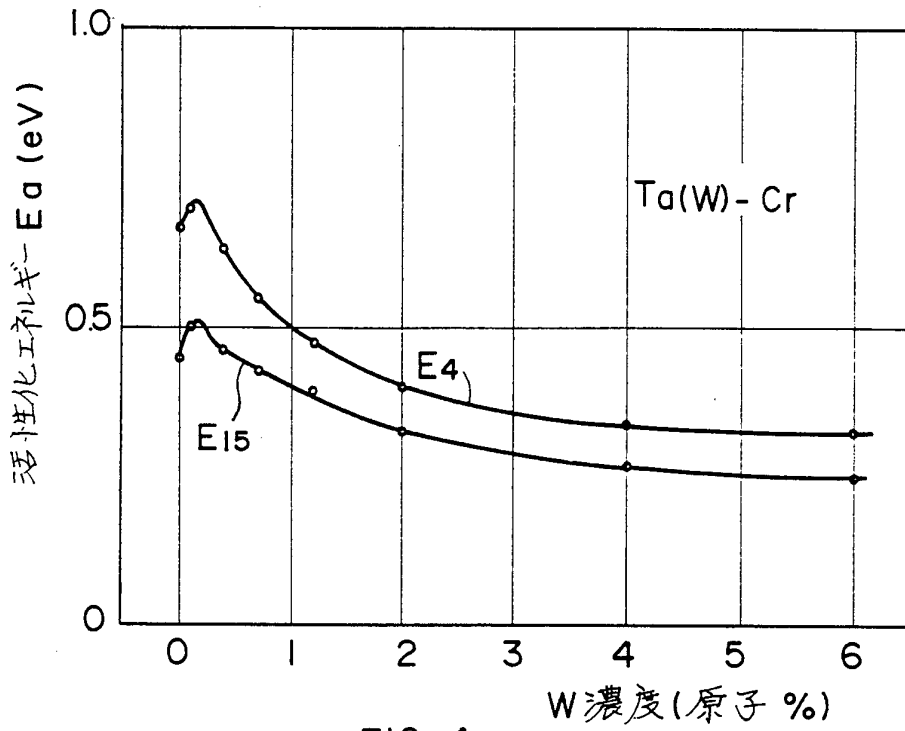


FIG. 4

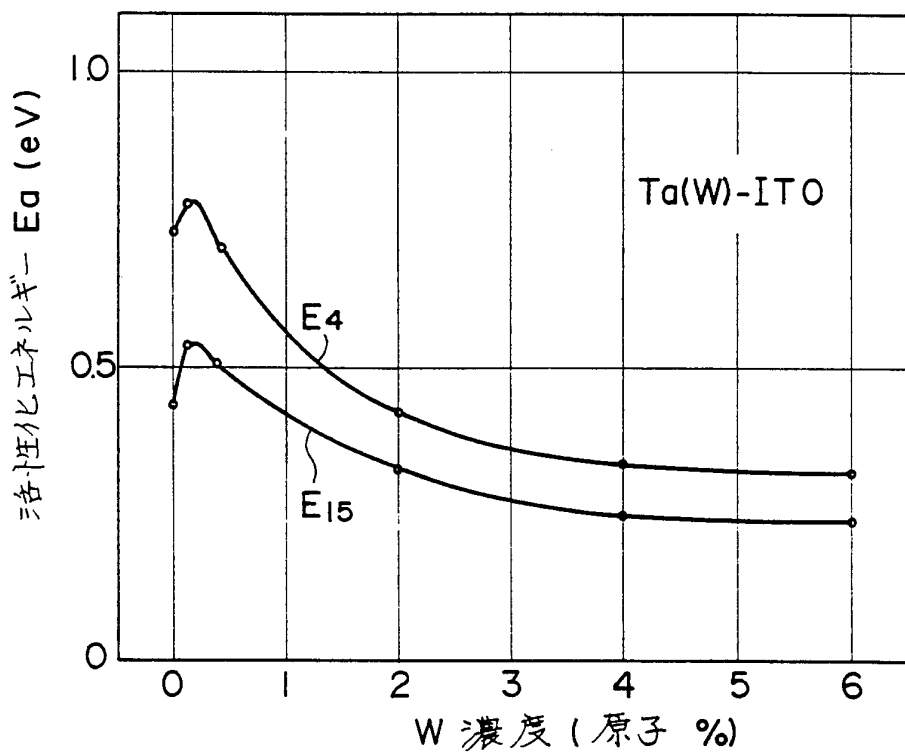


FIG. 5

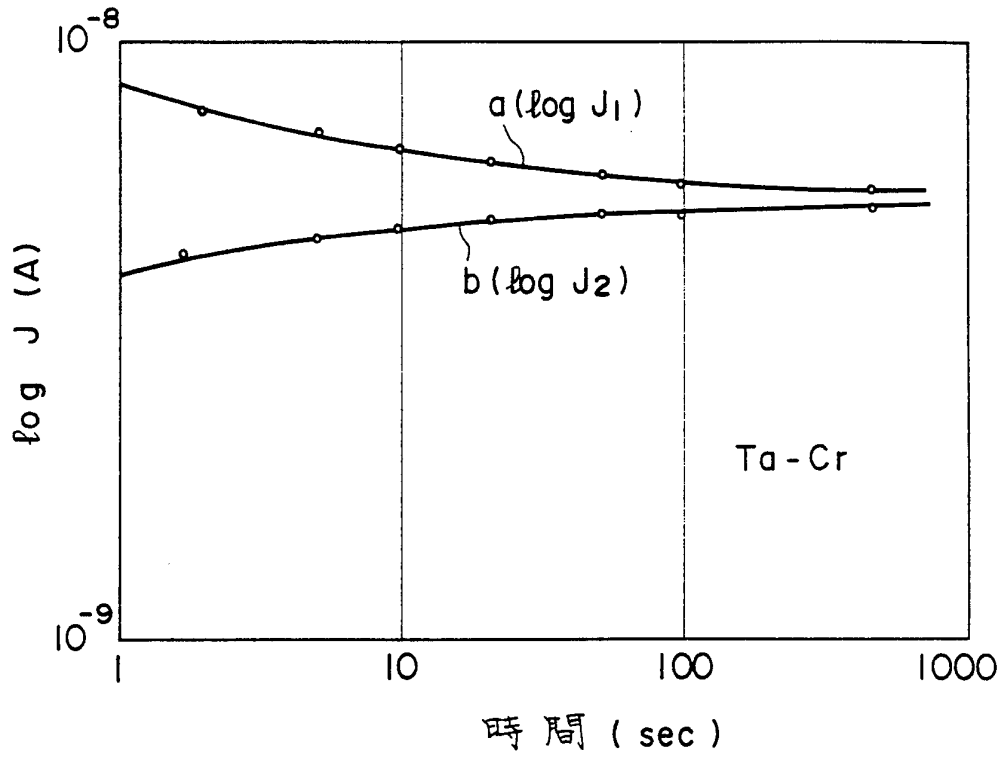


FIG. 6

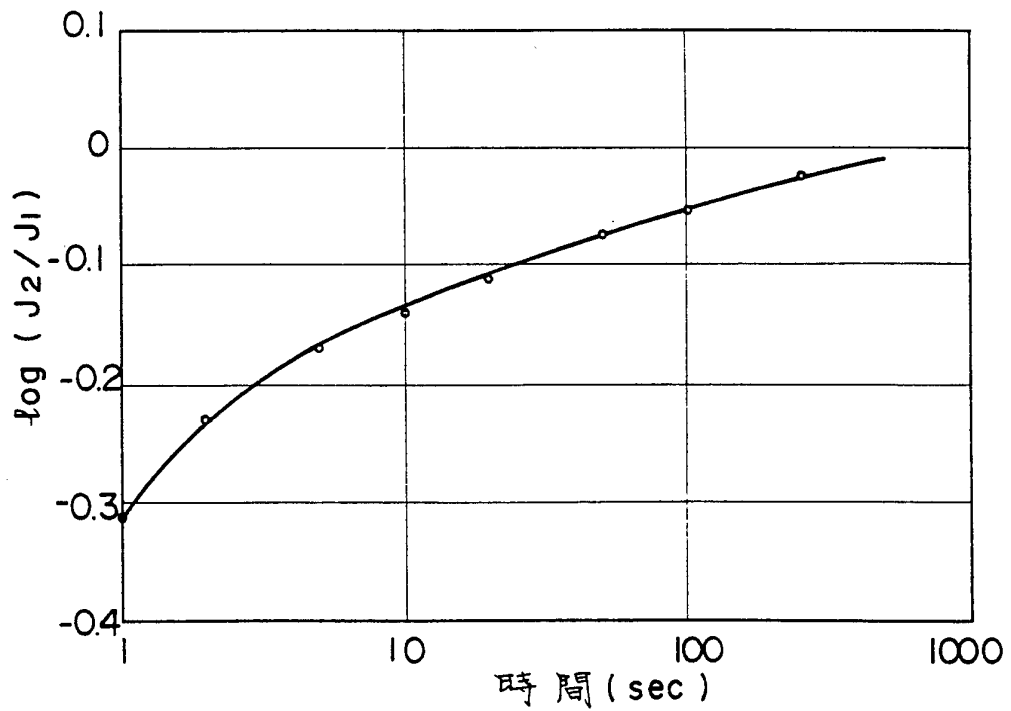


FIG. 7

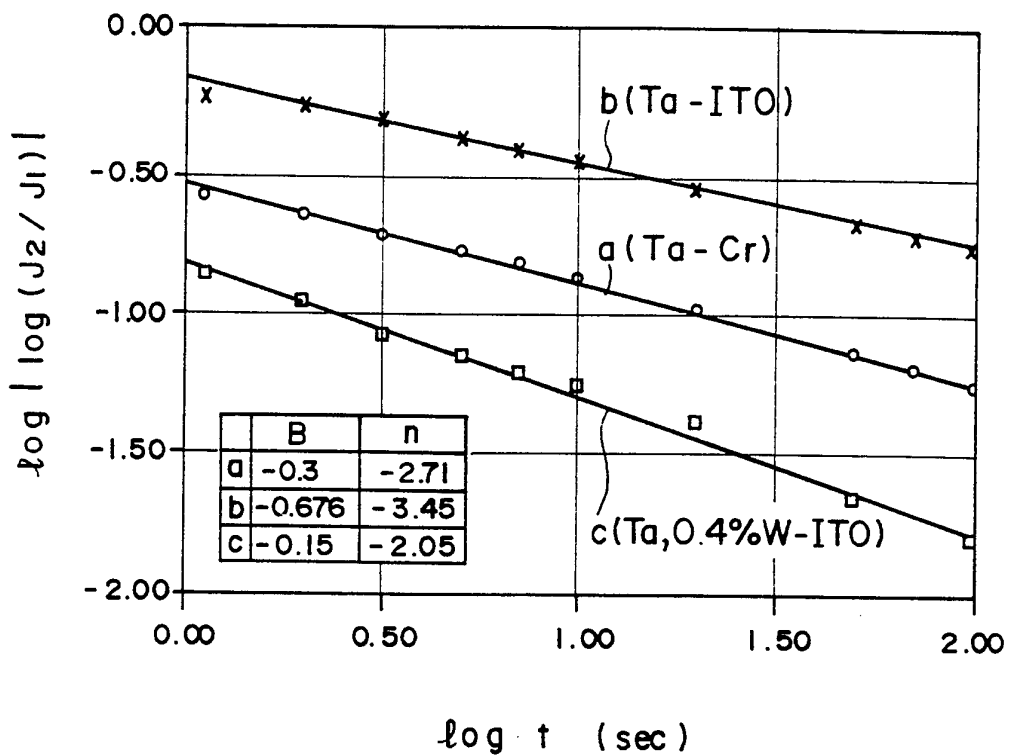


FIG. 8

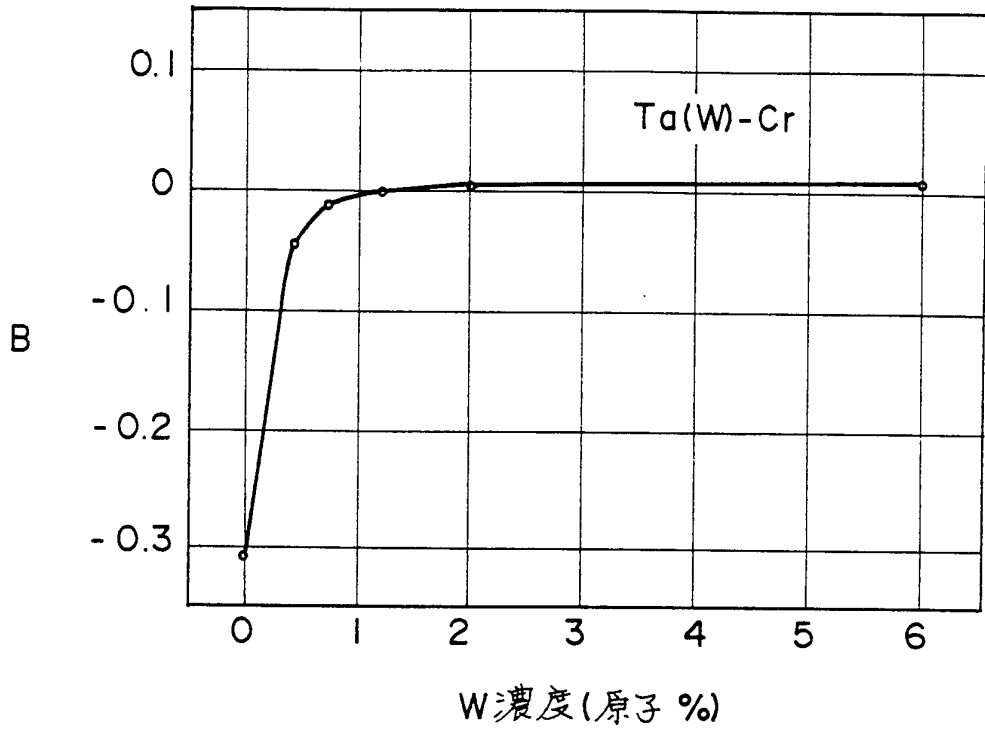


FIG. 9

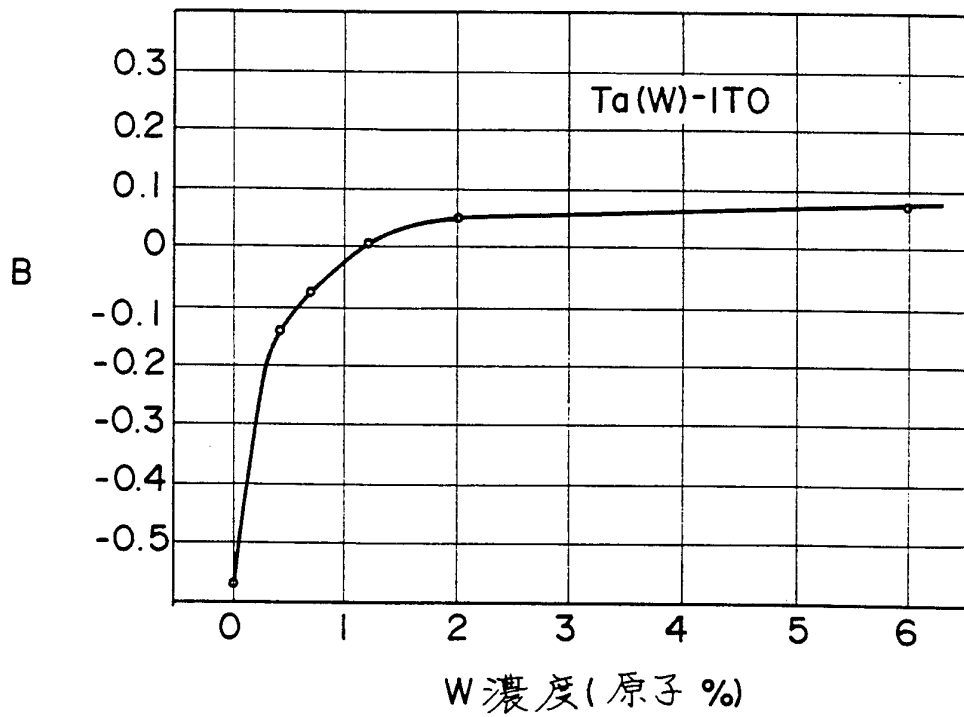


FIG. 10

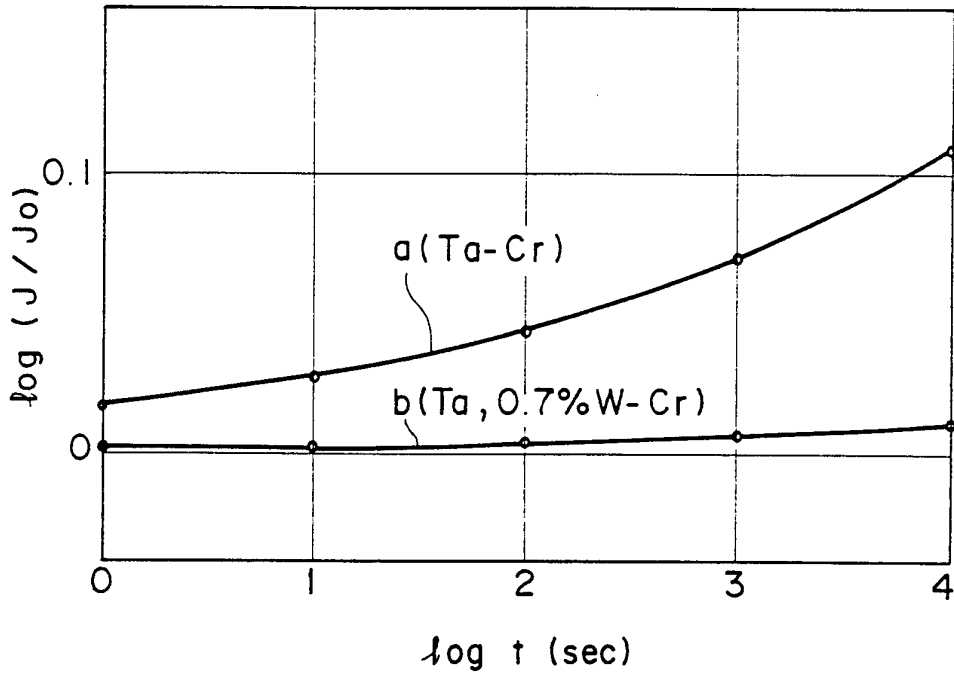


FIG. 11 ✓

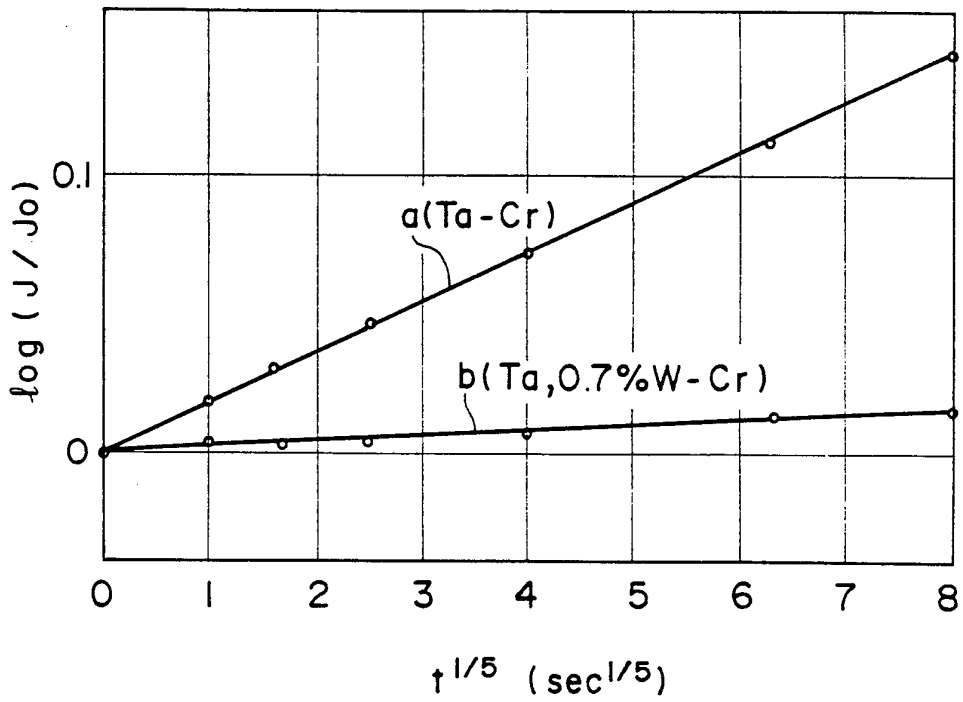


FIG. 12

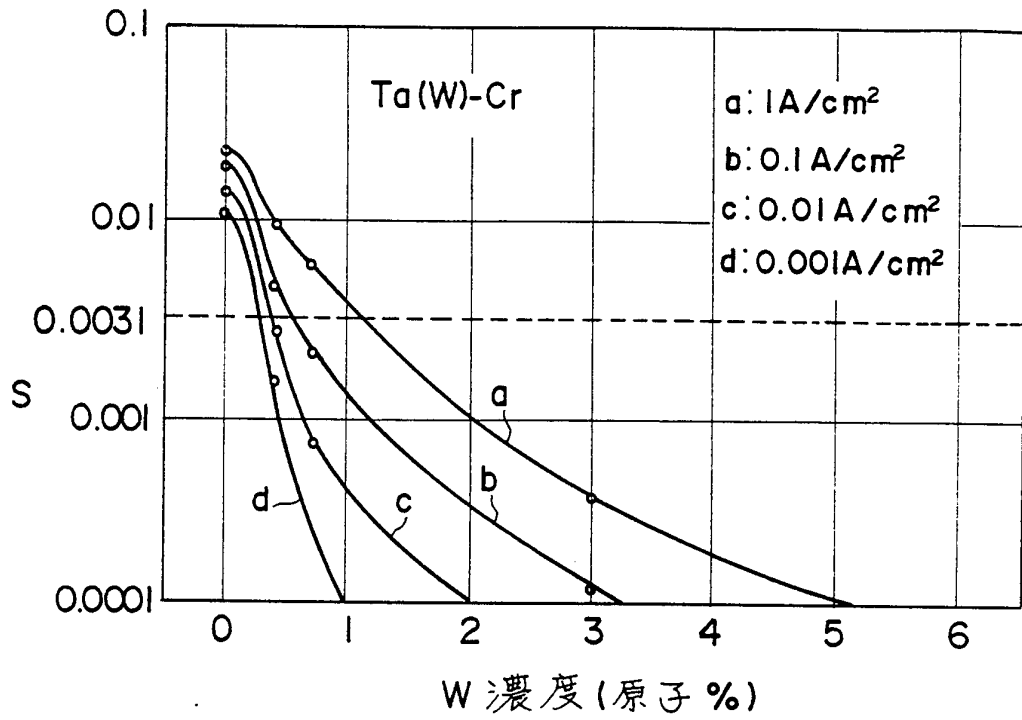


FIG. 13

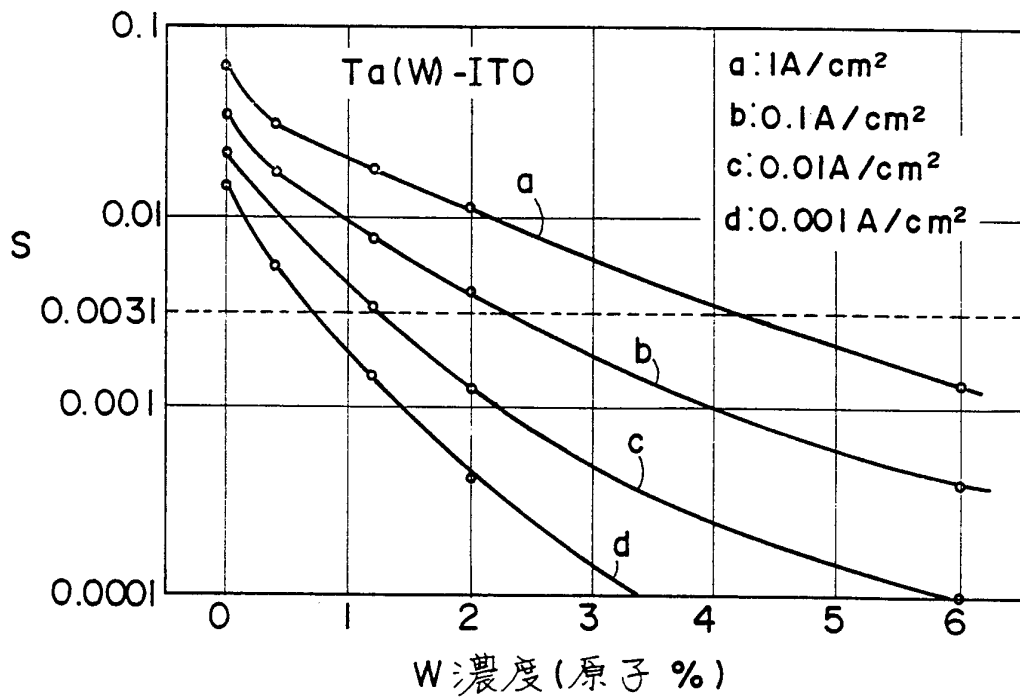


FIG. 14

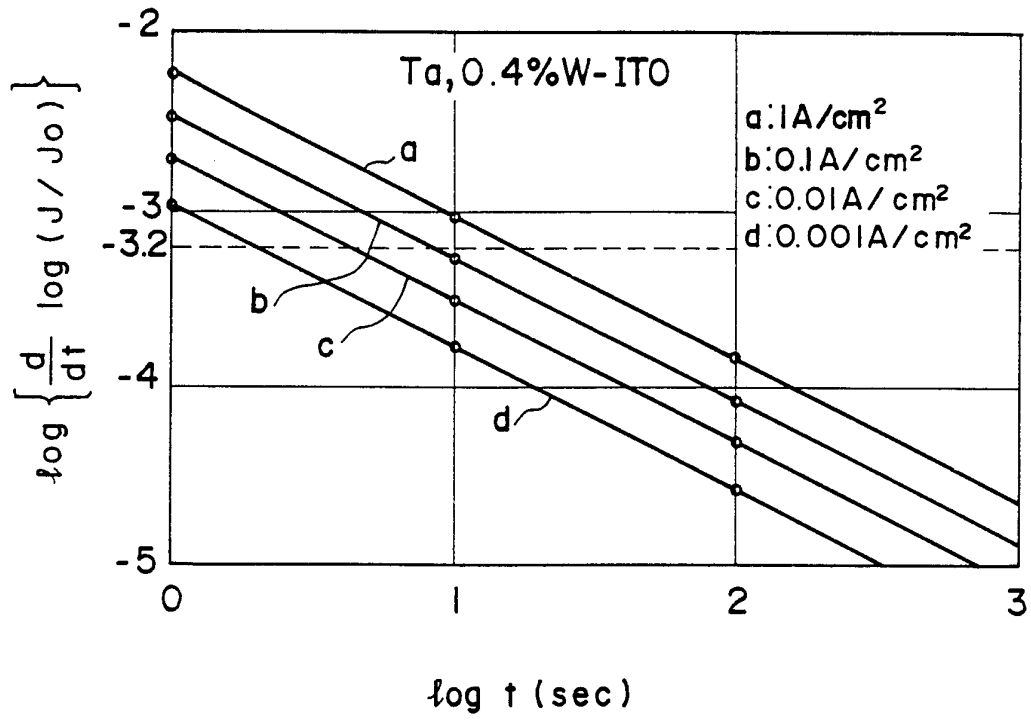


FIG. 15

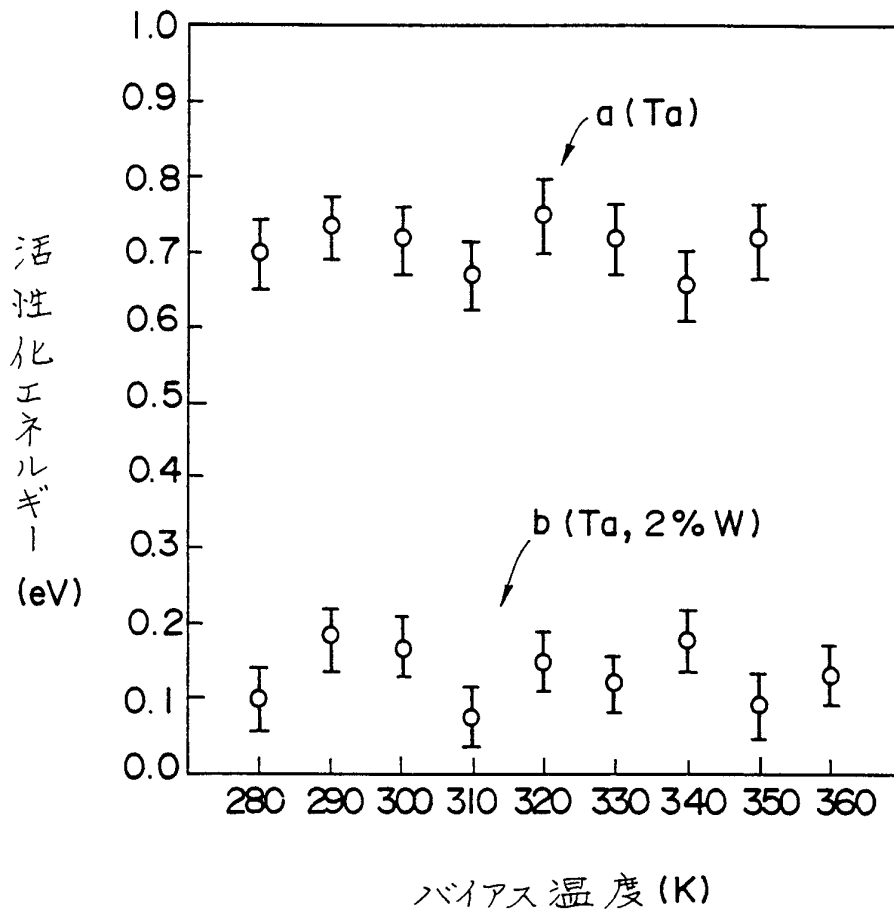


FIG. 16

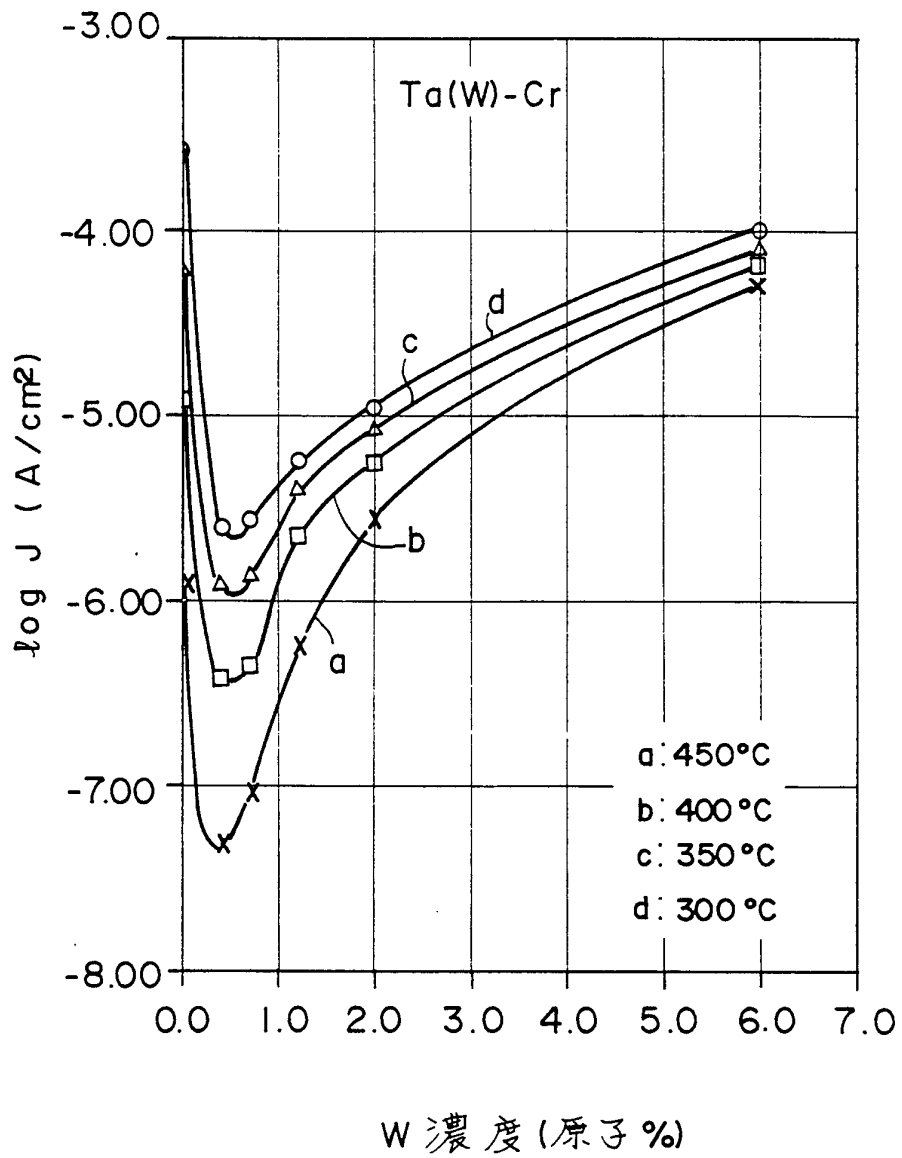


FIG. 17

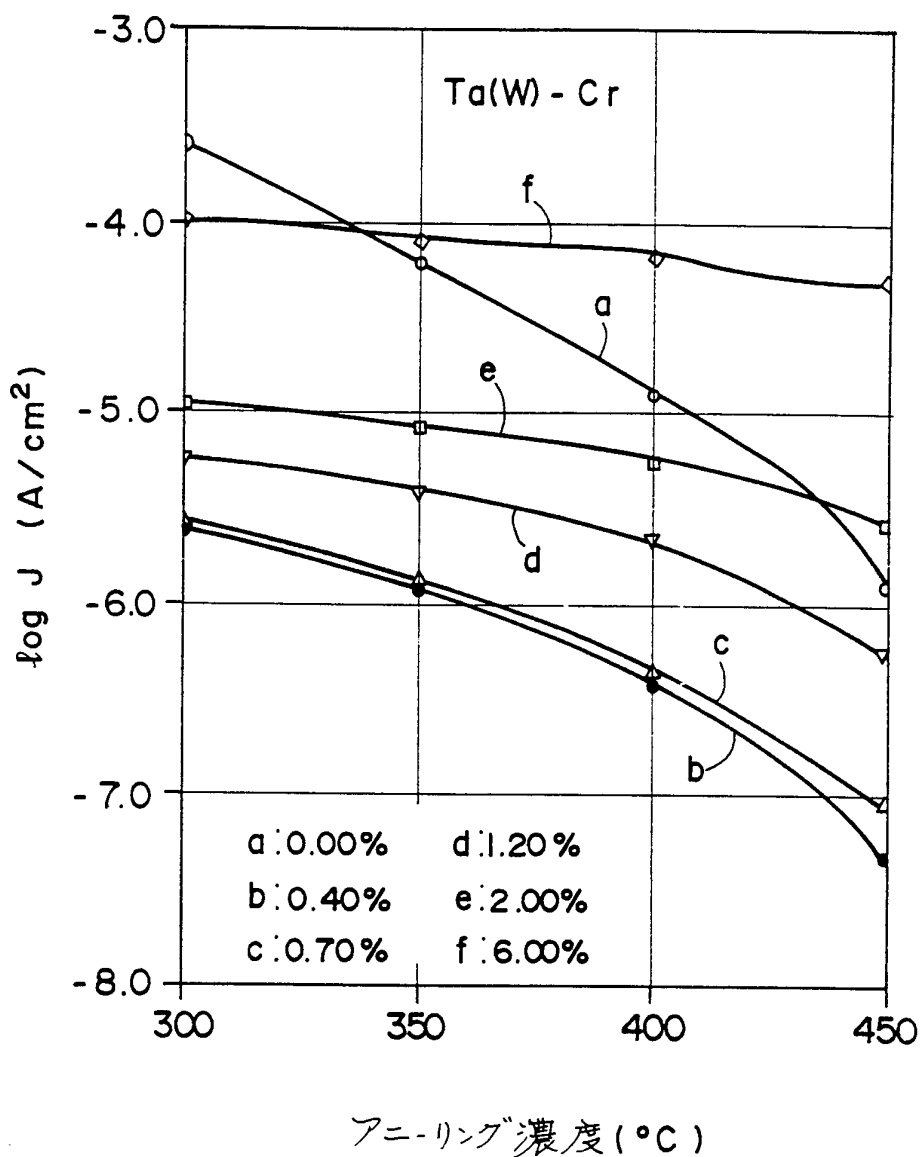


FIG. 18

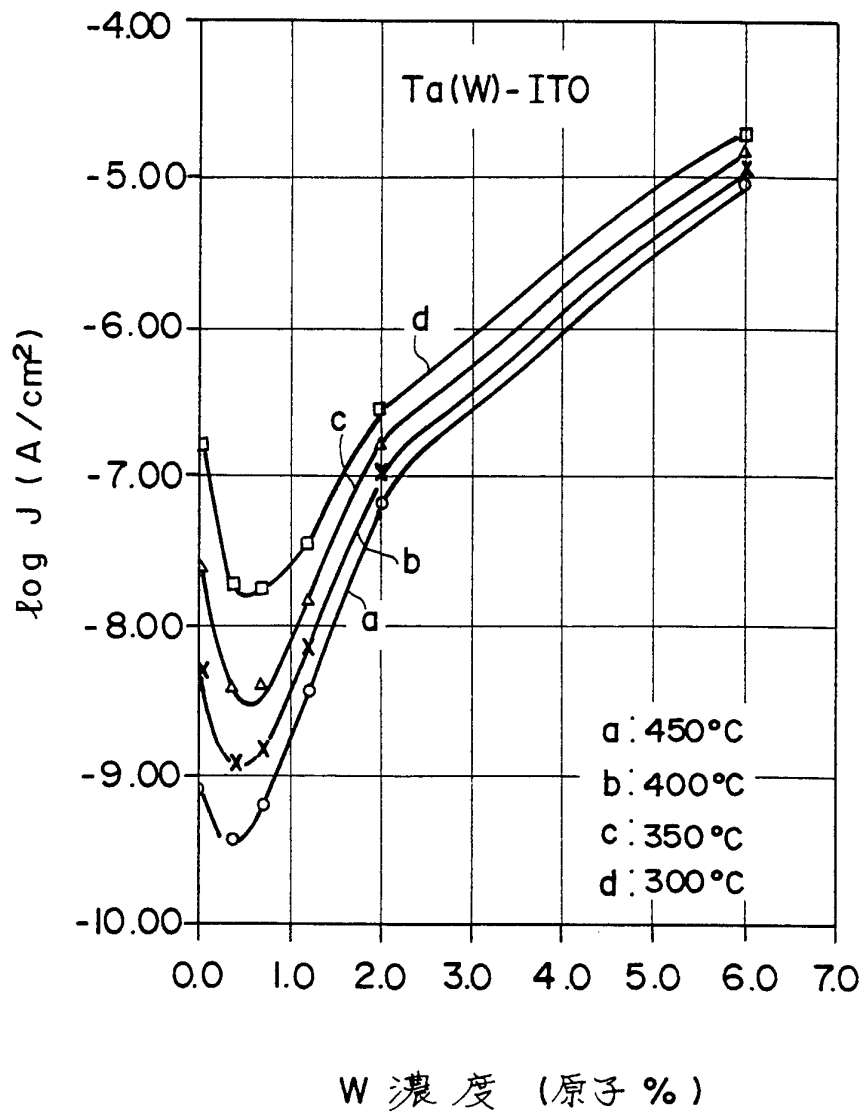


FIG. 19

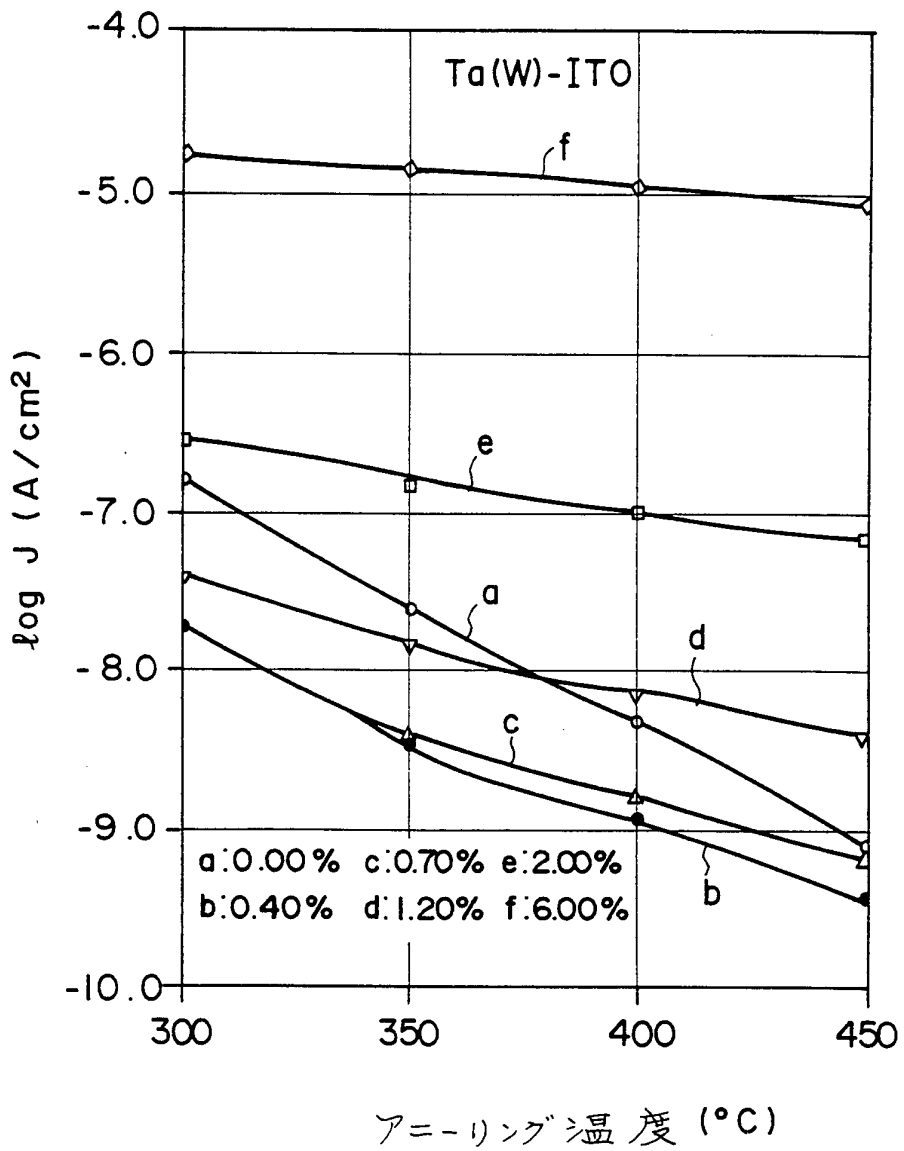


FIG. 20

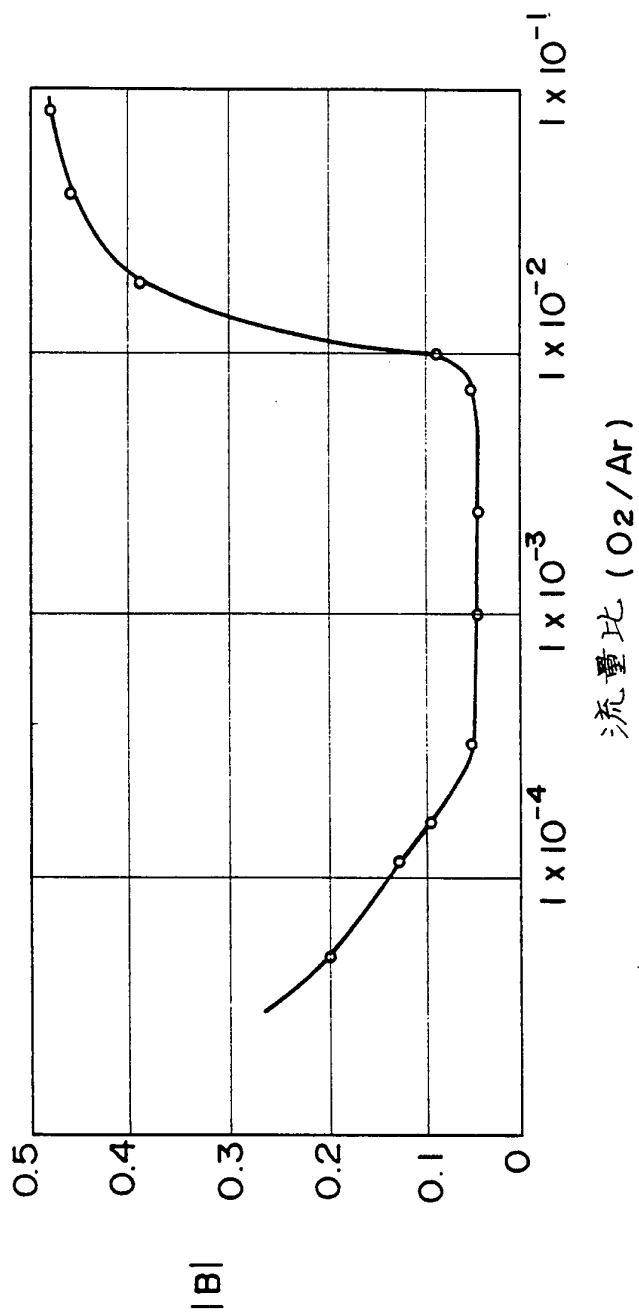


FIG. 21

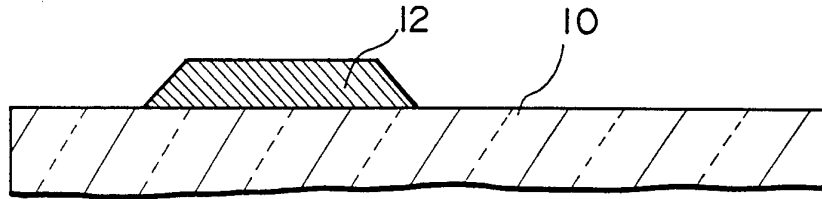


FIG. 22

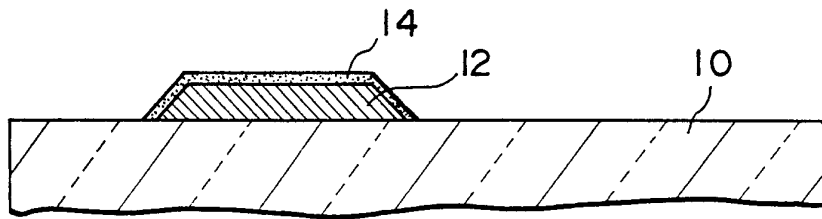


FIG. 23

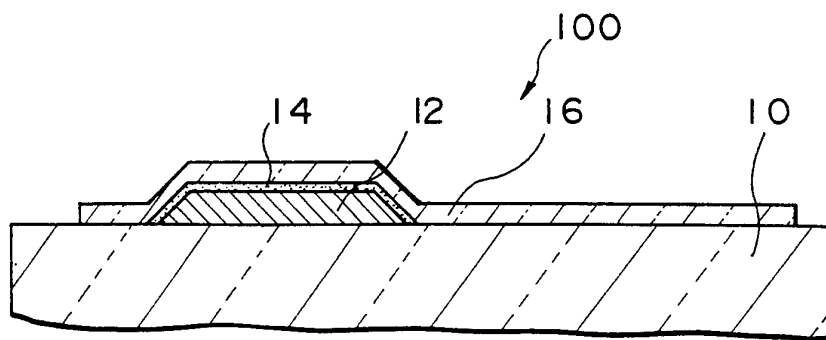


FIG. 24

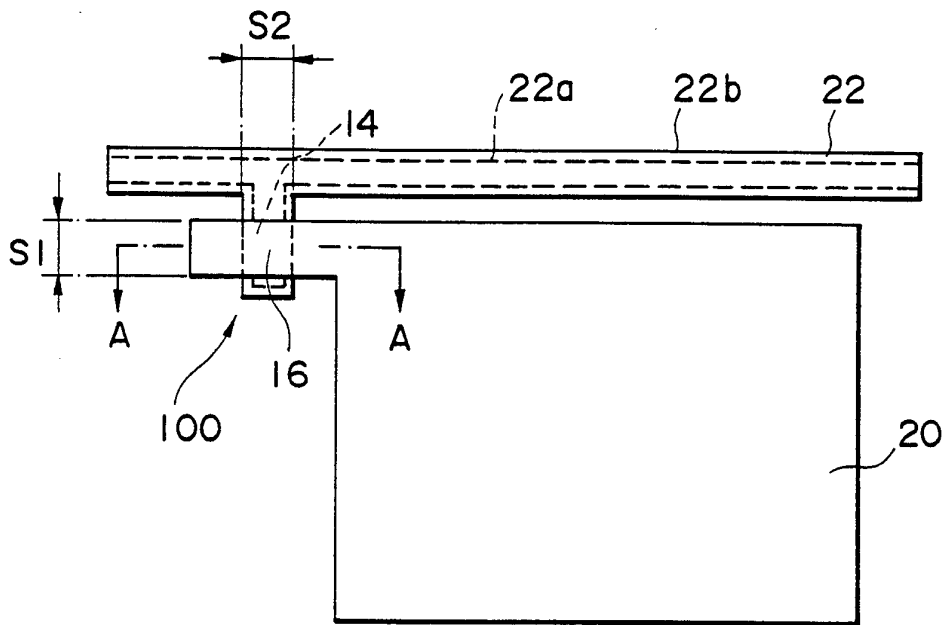


FIG. 25

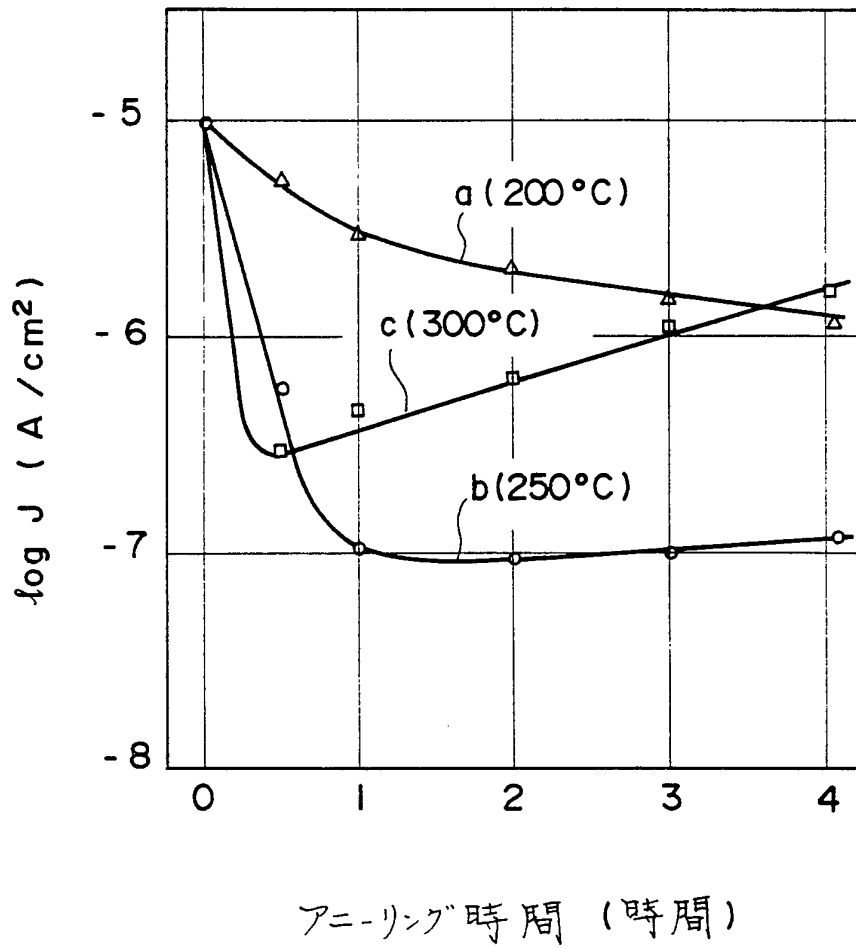


FIG. 26

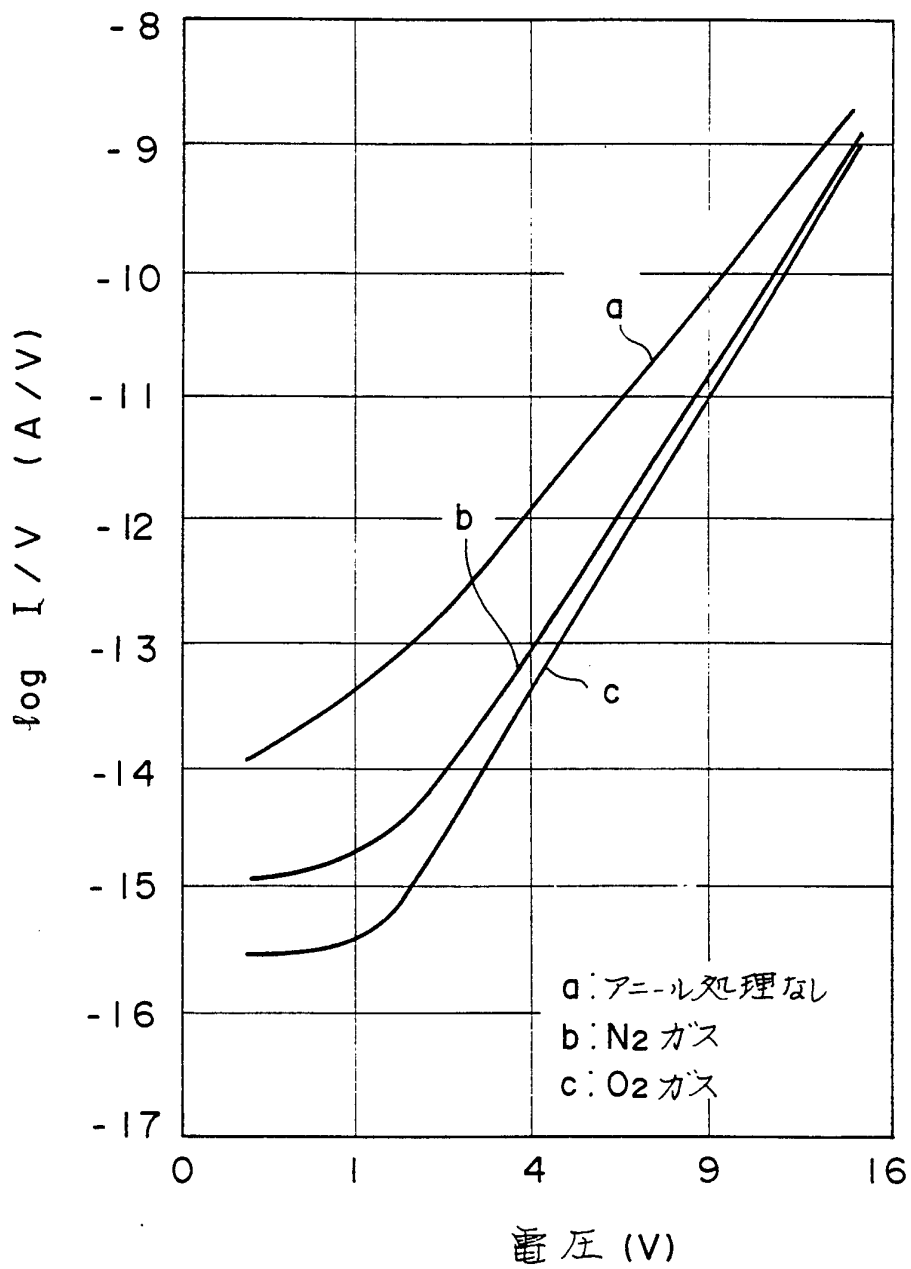


FIG. 27

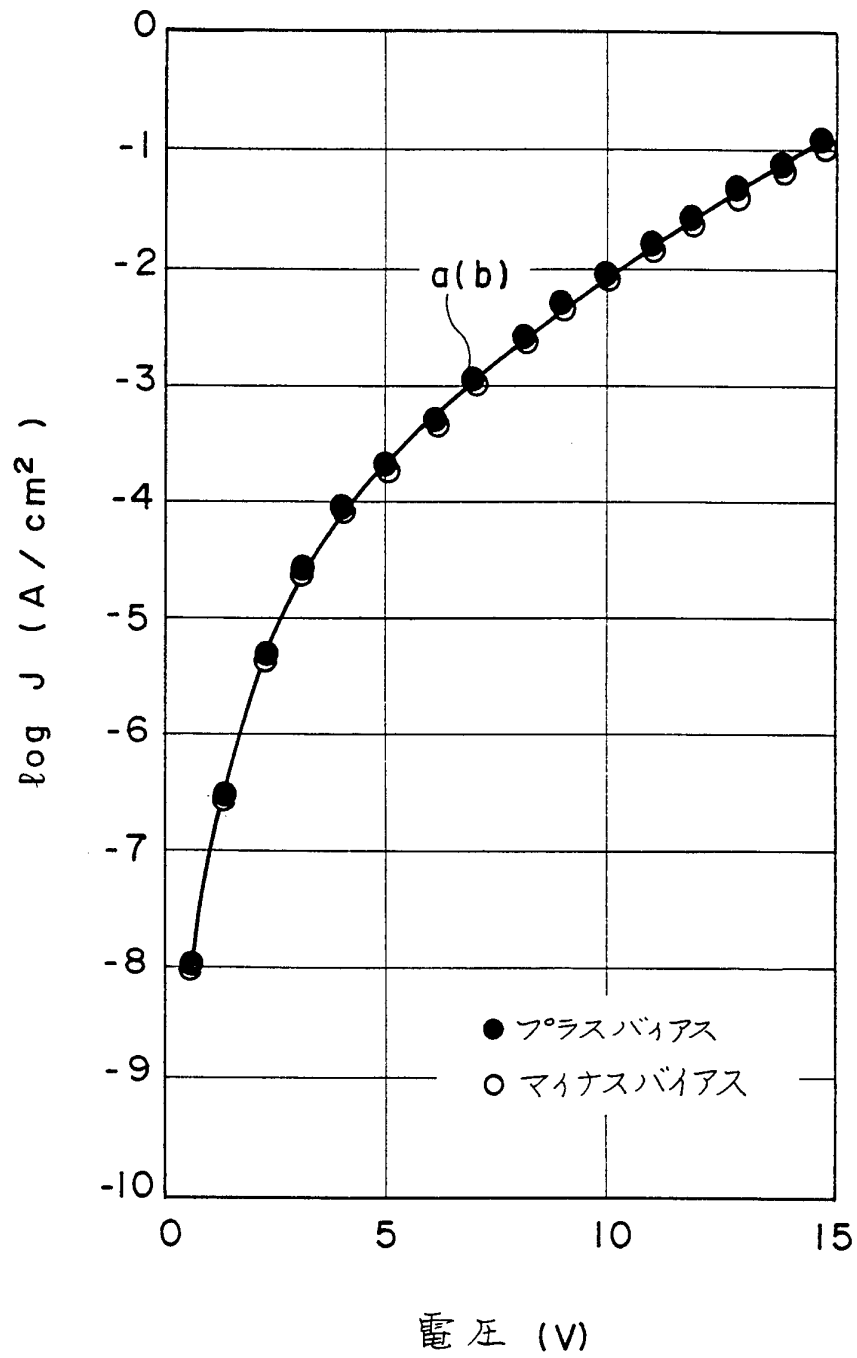


FIG. 28

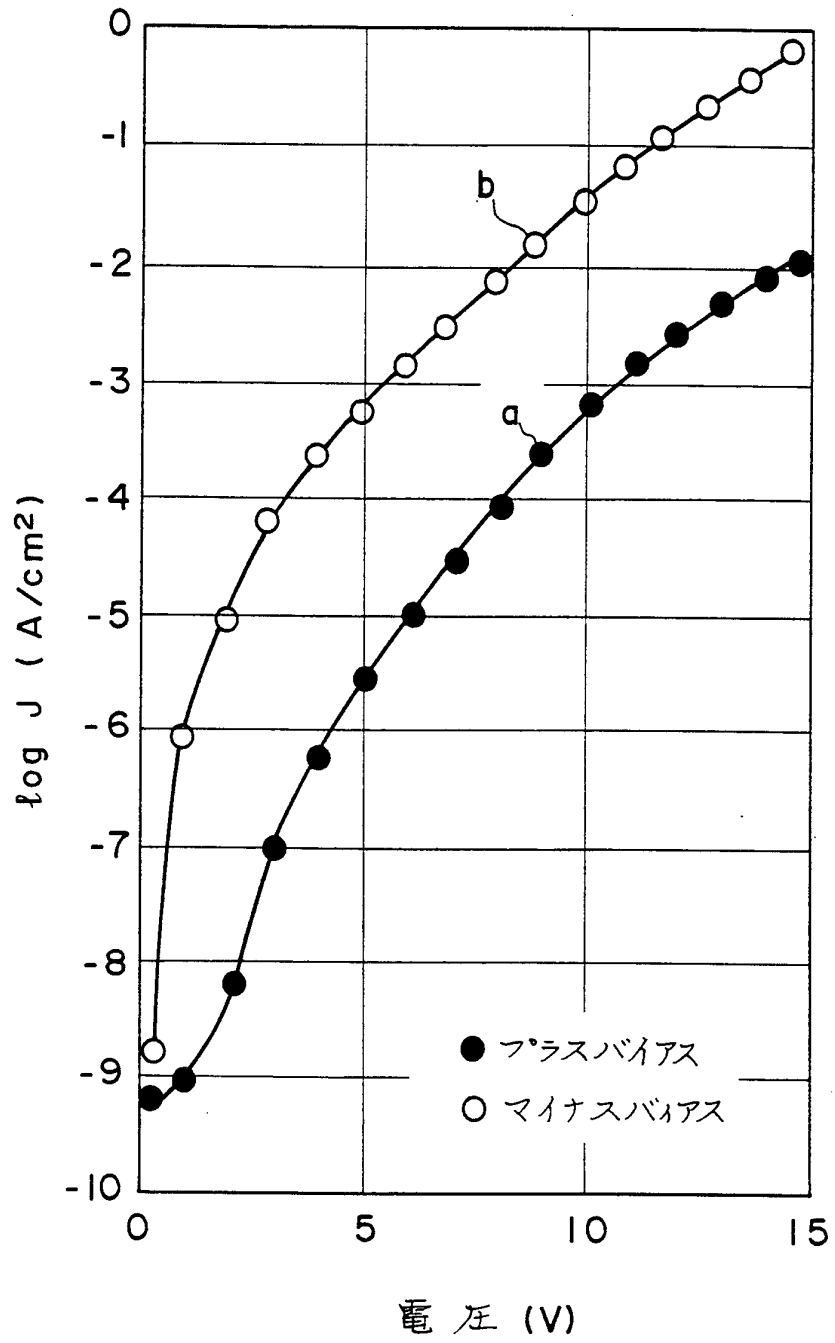


FIG. 29

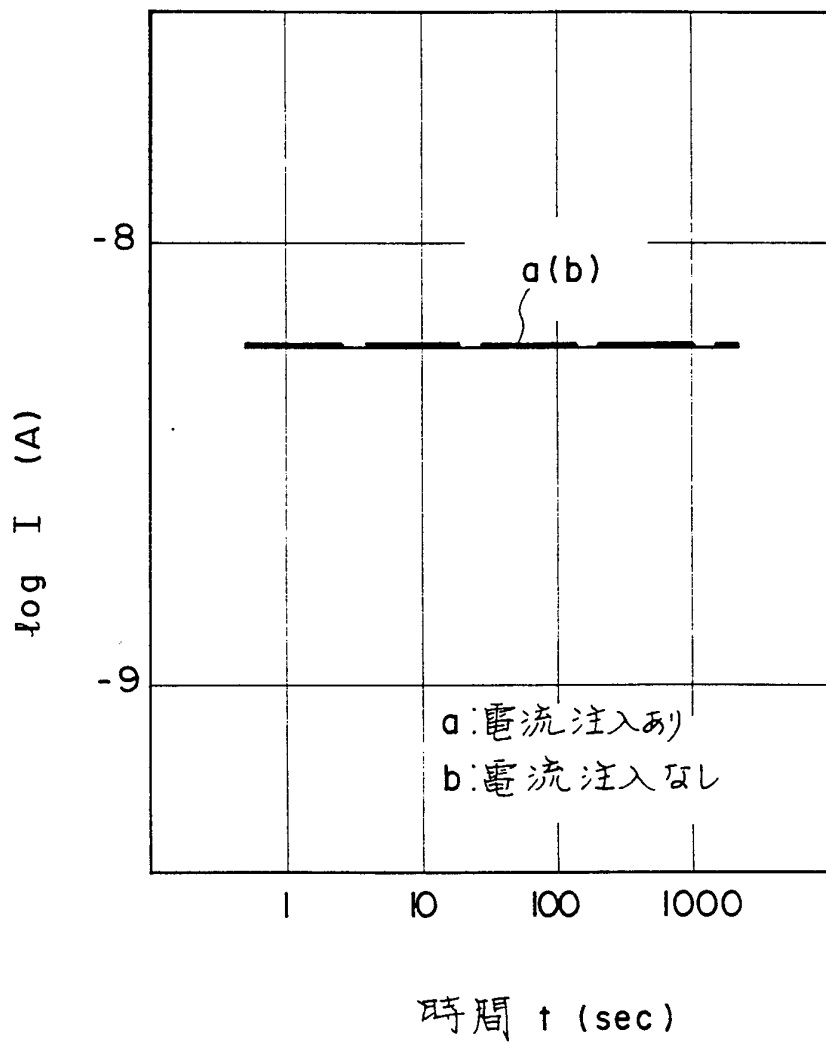


FIG. 30

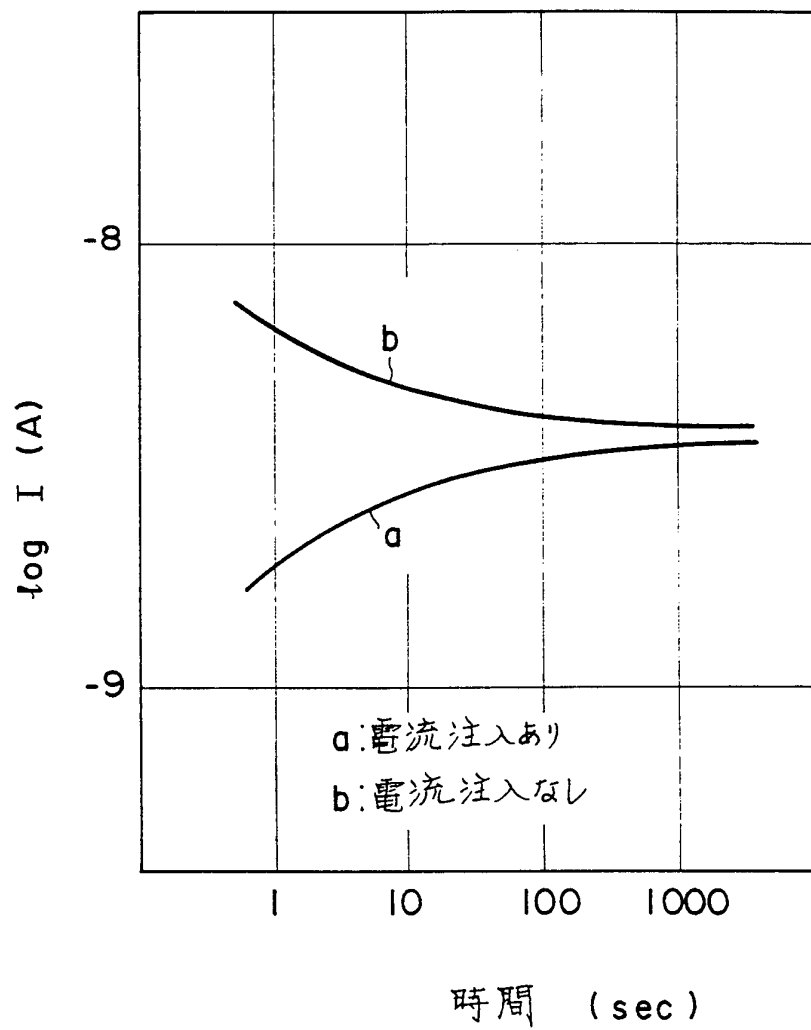


FIG . 31

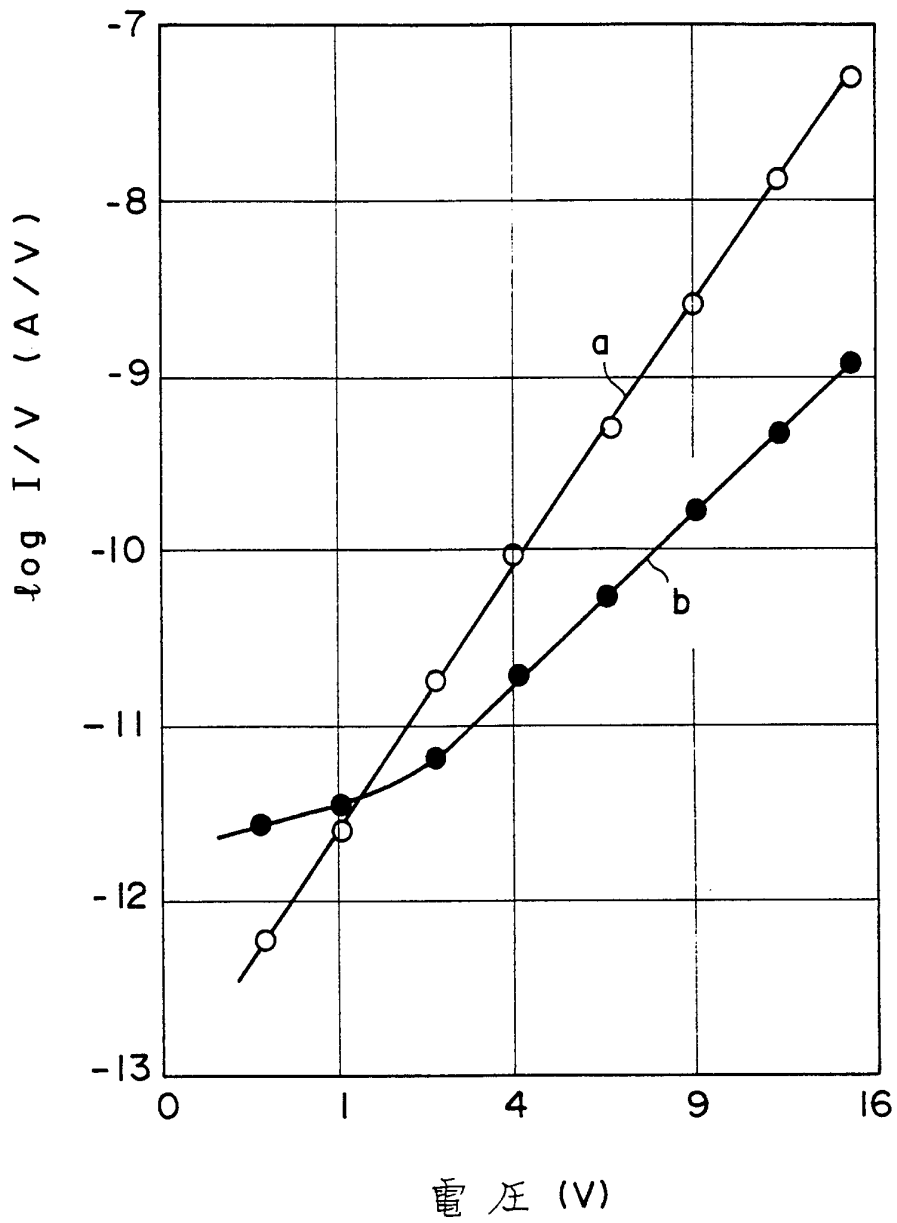


FIG. 32

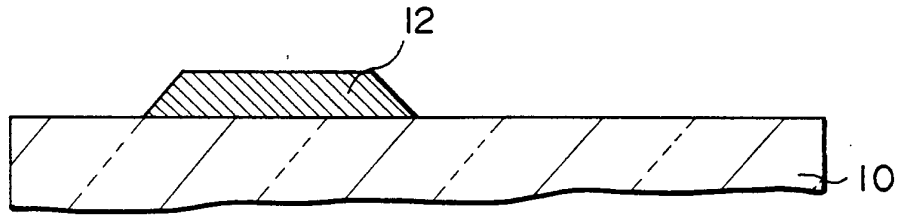


FIG. 33

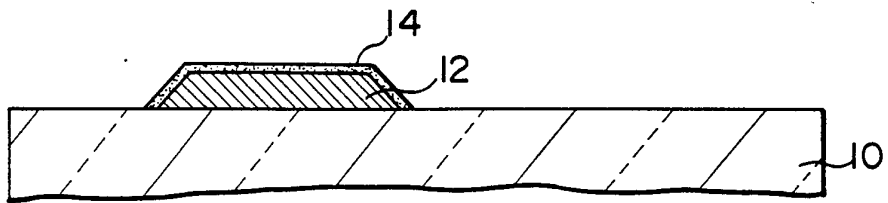


FIG. 34

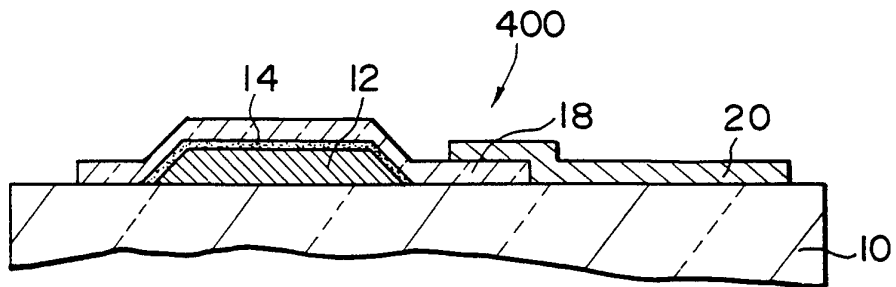


FIG. 35

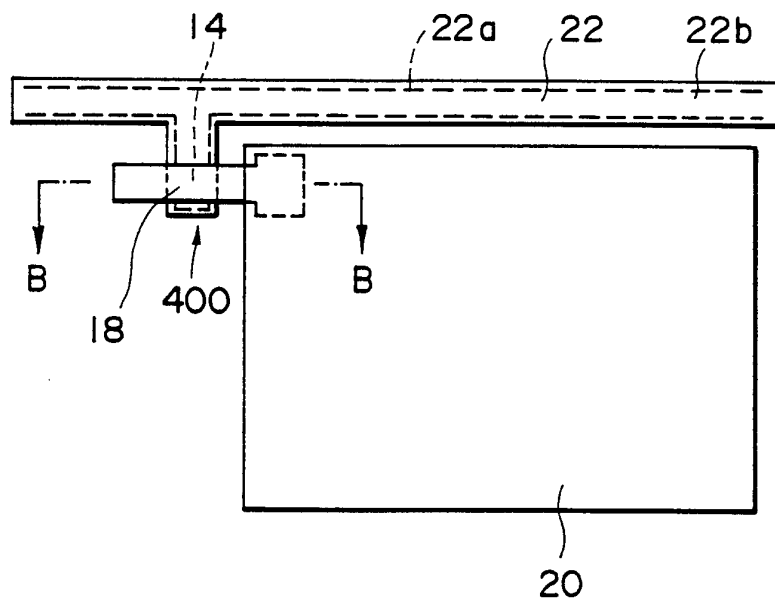


FIG. 36

データ信号線

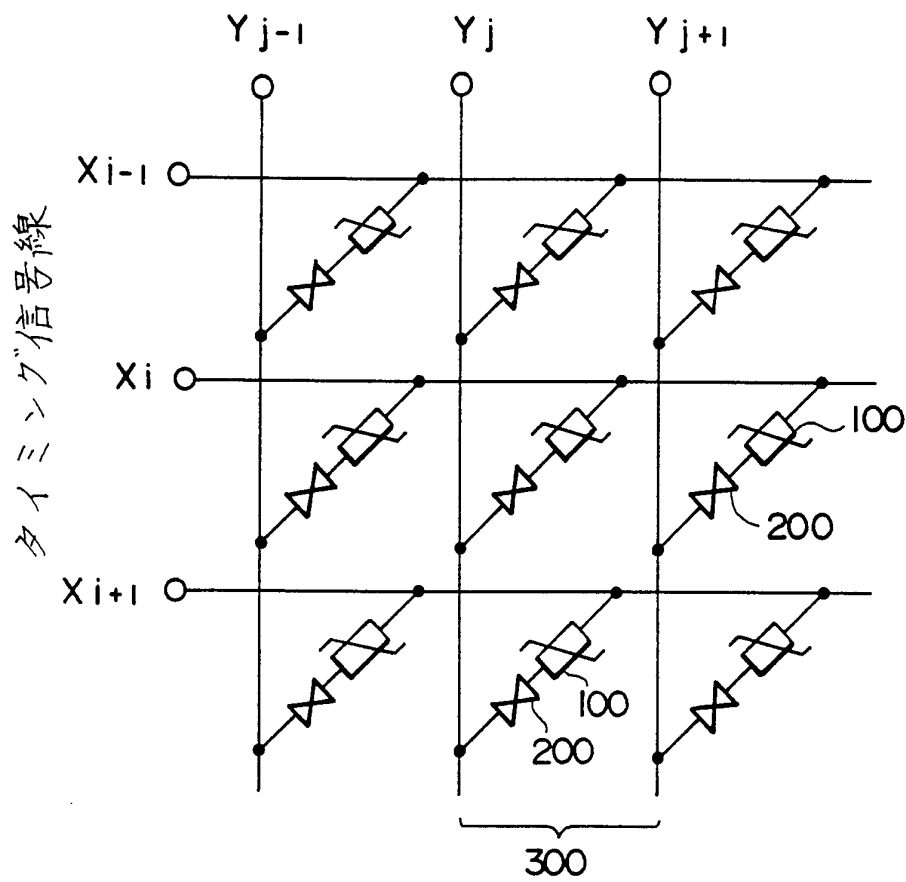
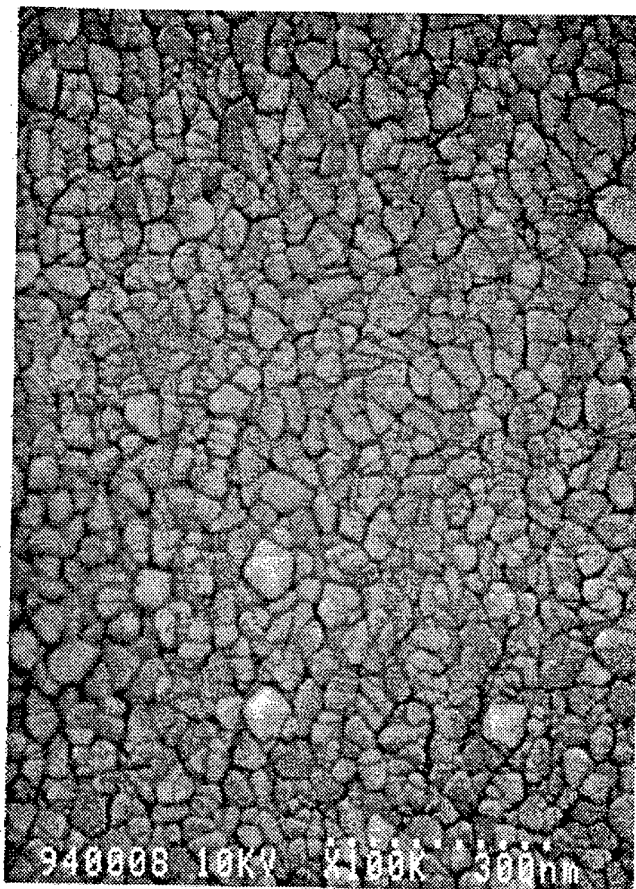


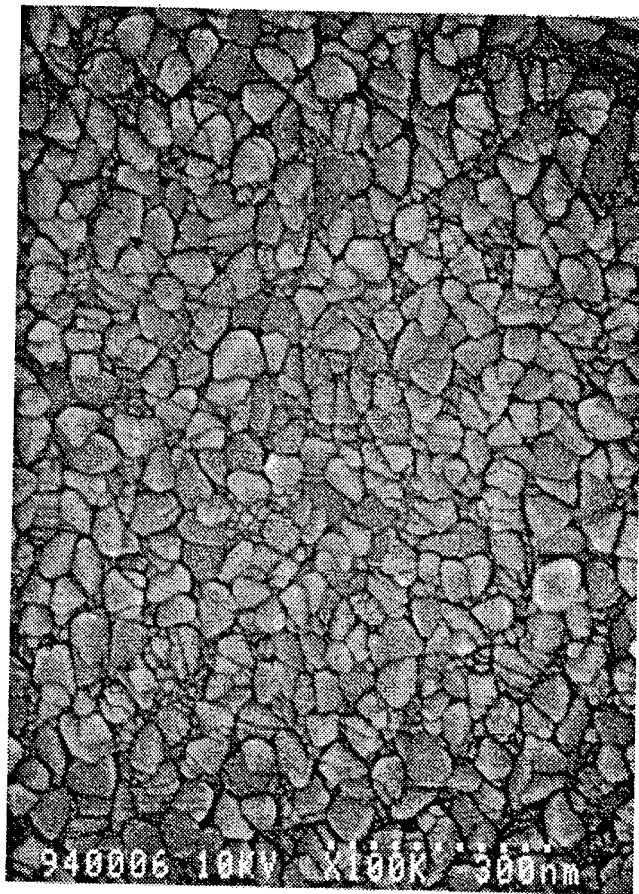
FIG. 37



$O_2 / Ar : 4 \times 10^{-4}$

←→
100nm

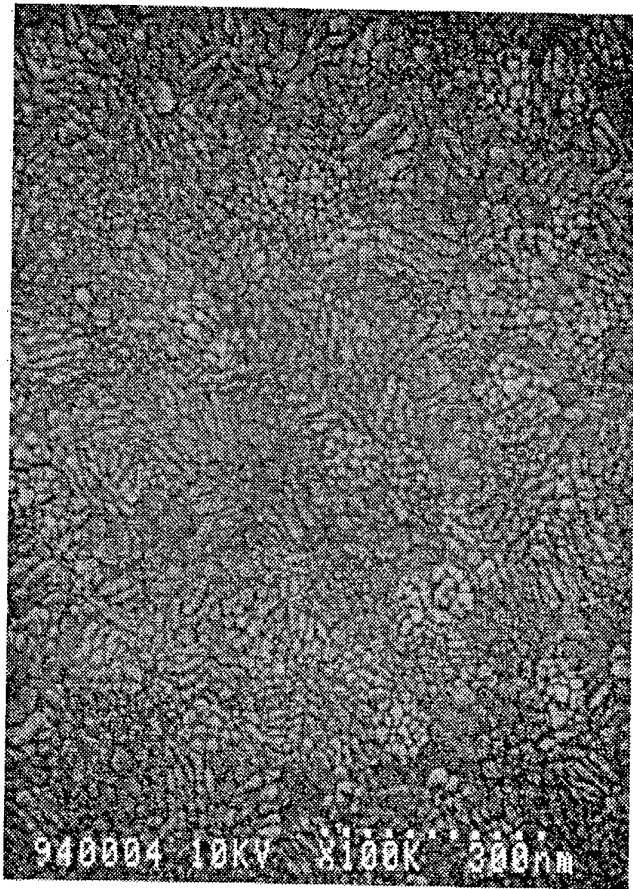
FIG. 38



O₂ / Ar : 5 x 10⁻³

←→
100nm

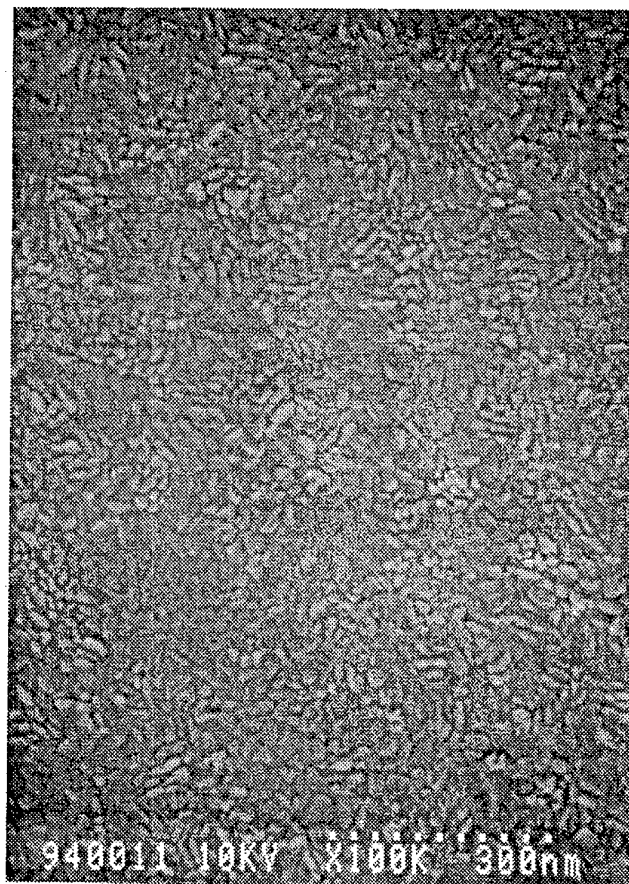
FIG. 39



O₂ / Ar : 1 x 10⁻²

↔
100nm

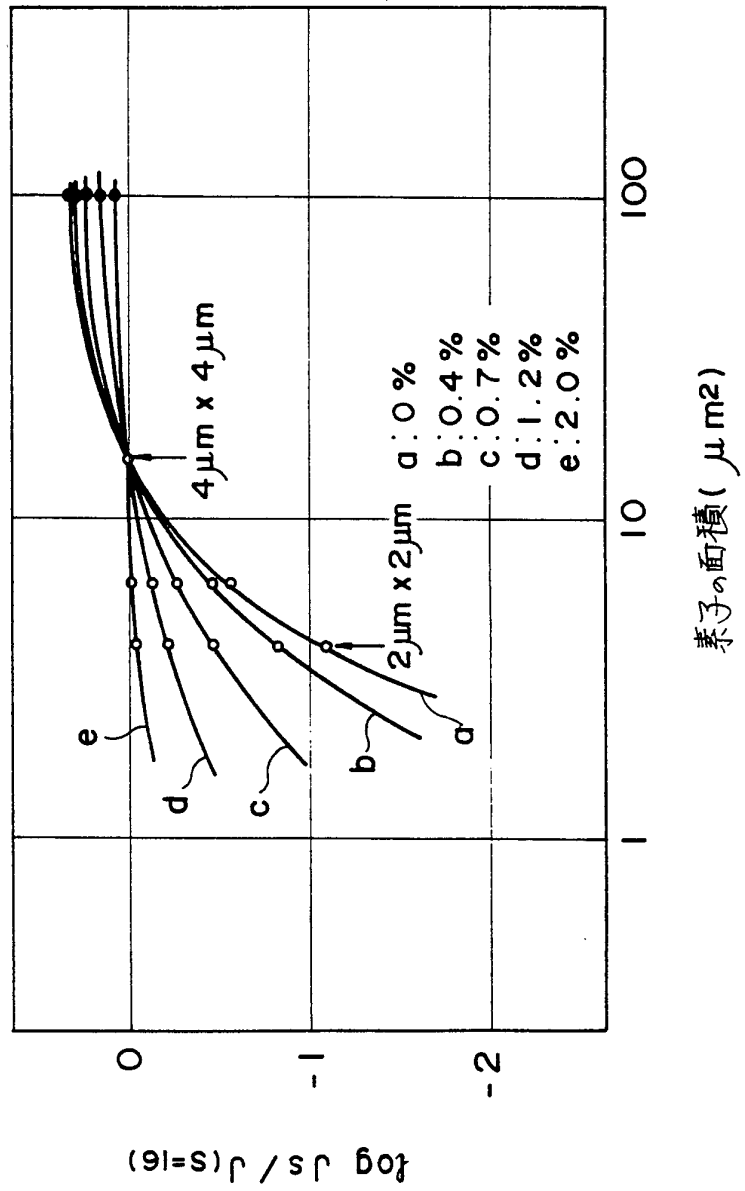
FIG. 40



↔
100nm

$O_2/Ar : 4 \times 10^{-2}$

FIG. 41



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ G02F1/136

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ G02F1/136

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1993
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 1-300226 (Toshiba Corp.), December 4, 1989 (04. 12. 89), Lines 14 to 18, upper right column, page 4, (Family: none)	1-40
Y	JP, A, 3-293329 (Toshiba Corp.), December 25, 1991 (25. 12. 91), Lower left column, page 1, (Family: none)	1-40
Y	JP, A, 1-230023 (Seiko Epson Corp.), September 13, 1989 (13. 09. 89), Lines 16 to 17, lower right column, page 2, (Family: none)	33-35

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 20, 1994 (20. 04. 94)

Date of mailing of the international search report

May 17, 1994 (17. 05. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁵ G 0 2 F 1 / 1 3 6		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁵ G 0 2 F 1 / 1 3 6		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1972-1993年 日本国公開実用新案公報 1972-1993年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 1-300226 (株式会社 東 芝), 4. 12月. 1989 (04. 12. 89), 第4 ページ右上欄第14-18行 (ファミリーなし)	1-40
Y	JP, A, 3-293329 (株式会社 東 芝), 25. 12月. 1991 (25. 12. 91), 第1 ページ左下欄 (ファミリーなし)	1-40
Y	JP, A, 1-230023 (セイコーエプソン株式会社),	33-35
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
20.04.94	17.05.94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 福島 浩 司 ㊟	2 K 9 0 1 8
	電話番号 03-3581-1101 内線	3 2 5 4

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	<p>13. 9月. 1989 (13. 09. 89), 第2 ページ右下欄第16-17行 (ファミリーなし)</p>	