

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680037806.1

[51] Int. Cl.

H01L 21/3205 (2006.01)

G02F 1/1343 (2006.01)

G02F 1/1368 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)

H01L 21/336 (2006.01)

H01L 21/768 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 10 月 8 日

[11] 公开号 CN 101283443A

[51] Int. Cl. (续)

H01L 23/52 (2006.01)

H01L 29/786 (2006.01)

[22] 申请日 2006.10.13

[21] 申请号 200680037806.1

[30] 优先权

[32] 2005.10.14 [33] JP [31] 299666/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/320450 2006.10.13

[87] 国际公布 WO2007/043645 日 2007.4.19

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.11

[71] 申请人 三井金属矿业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 久保田高史 松浦宜范

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 冯 雅

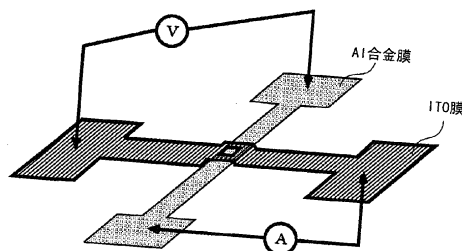
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

元件的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及具备刻蚀铝合金膜而形成配线电路的工序的元件的制造方法，提供极度抑制对铝合金膜造成的破坏，可以实现可靠性高的元件的制造技术。具备在基板上形成铝合金膜，刻蚀该铝合金膜而形成配线电路的工序的元件的制造方法中，形成铝合金膜后，使铝合金膜表面氧化。这时的氧化处理如下进行：以相对于将具备自然氧化被膜的规定厚度的铝合金膜通过铝合金用刻蚀液以总厚度刻蚀时所算出的厚度方向的刻蚀速度，可以确保 80% 以上的刻蚀速度的条件，形成氧化被膜。



1. 元件的制造方法，它是具备在基板上形成铝合金膜，刻蚀该铝合金膜而形成配线电路的工序的元件的制造方法，其特征在于，形成铝合金膜后，使铝合金膜表面氧化。

2. 如权利要求1所述的元件的制造方法，其特征在于，由所述铝合金膜形成的配线电路具有与透明电极层和/或半导体层直接接合的部分。

3. 如权利要求1或2所述的元件的制造方法，其特征在于，铝合金膜表面的氧化处理如下进行：以相对于将具备自然氧化被膜的规定厚度的铝合金膜通过铝合金用刻蚀液以总厚度刻蚀时所算出的厚度方向的刻蚀速度，可以确保80%以上的刻蚀速度的条件，形成氧化被膜。

4. 如权利要求3所述的元件的制造方法，其特征在于，所述铝合金用刻蚀液为以容量比计磷酸:乙二酸:乙酸:水=16:1:2:1的组成，刻蚀时的液温为32℃。

5. 如权利要求1~4中的任一项所述的元件的制造方法，其特征在于，所述铝合金膜包含镍、钴、铁、碳、硼中的至少1种以上的元素，其余部分为铝。

6. 如权利要求1~5中的任一项所述的元件的制造方法，其特征在于，所述氧化处理为退火处理或采用氧气的灰化处理。

元件的制造方法

技术领域

本发明涉及液晶显示器等的显示器件中的元件的制造方法，特别涉及使用铝合金膜作为配线电路材料的元件的制造技术。

背景技术

近年来，液晶显示器被用于各种电子设备的显示，构成该液晶显示器的显示器件的开发日新月异。作为该液晶显示器的显示器件，已知例如薄膜晶体管(Thin Film Transistor，以下简称TFT)，作为构成该TFT的配线材料，采用铝(Al)合金。

制造TFT等显示器件的情况下，配线或构成电极的电极由铝合金膜形成，形成采用该铝合金膜的电极(以下称为铝合金层)时，目前在ITO或IZO等的透明电极层和铝合金层的接合界面设有由Mo或Cr等形成的所谓接触阻挡层(或称为盖层)(例如参照非专利文献1)。

非专利文献1:内田龙男编著，《下一代液晶显示器技术(次世代液晶ディスプレイ技術)》，第一版，株式会社工业调查会，1994年11月1日，p. 36-38

如果介以该接触阻挡层，可以抑制由于铝合金层和透明电极层的氧化还原电位值的差异而产生的电化学反应，防止接合界面的破坏和接触电阻值的增加。但是，设置该接触阻挡层的情况下，显示器件结构本身变得复杂，有导致生产成本的增加的倾向。此外，最近市场也有摒弃构成接触阻挡层的材料中的Cr的使用的趋势，对于接触阻挡层的形成技术开始产生较大的制约。

因此，最近提出了可省去接触阻挡层而将铝合金层和透明电极层直接接合的显示器件结构(例如参照专利文献1、专利文献2)。

专利文献1:日本专利特开2004-214606号公报

专利文献2:日本专利特开2003-89864号公报

然而，这些现有技术所揭示的铝合金材料基本上以铝为主要成分，因此如果直接接触例如显影液、抗蚀膜的剥离液等显示器件的制造工艺中所使用的药液，则容易发生气孔等侵蚀或污染。如果该铝合金层产生气孔等缺陷，则可能会影响元件的电气特性，例如将铝合金层和透明电极层直接接合时的接合特性下降等。即，关于采用铝合金膜的显示器件的元件的制造方法，目前对于更有效的对策还未进行具体的研究。

发明的揭示

本发明是在如上所述的背景下完成的，涉及具备刻蚀铝合金膜而形成配线电路的工序的元件的制造方法，其目的在于提供极度抑制对铝合金膜造成的破坏，可以实现可靠性高的元件的制造技术。

为了解决上述课题，本发明是具备在基板上形成铝合金膜，刻蚀该铝合金膜而形成配线电路的工序的元件的制造方法，其中，形成铝合金膜后，使铝合金膜表面氧化。

形成于基板上的铝合金膜通常在膜形成后通过光刻法被加工成配线电路，但可能会发生这时的抗蚀膜的涂布、抗蚀膜的显影液、抗蚀膜的剥离液等药液与铝合金膜的接触。因此，铝合金膜的表面很可能因与各种药液的接触而产生气孔等侵蚀或表面污染。因此，本发明中，在铝合金膜形成后，主动地将该铝合金膜的表面进行氧化处理，形成作为保护膜的表面氧化被膜。该铝合金膜的氧化被膜主要是铝氧化被膜。该铝氧化被膜的耐腐蚀性良好，因此即使与各种药液接触，也可以抑制铝合金膜的侵蚀和污染。本发明的元件的制造方法中，在基板上形成铝合金膜后进行氧化处理，但也可以铝合金膜形成前在基板上进行其它成膜处理，形成半导体层、绝缘层等。总而言之，铝合金膜形成后，在对铝合金膜进行某种处理之前，先进行氧化处理而在铝合金膜上形成表面氧化被膜即可。此外，铝合金膜的氧化处理可以采用所谓的退火处理、氧气灰化处理等公知的方法。

另外，本发明中，铝合金膜表面的氧化处理理想的是如下进行：以相对于将具备自然氧化被膜的规定厚度的铝合金膜通过铝合金用刻蚀液以总厚度刻蚀时所算出的厚度方向的刻蚀速度可以确保80%以上的刻蚀速度的

条件，形成氧化被膜。该情况下，实施了规定的氧化处理的铝合金膜的刻蚀速度的上限不足自然氧化被膜的刻蚀速度的100%，但需要预先实施实质上表面的氧化程度比自然氧化被膜高，不因与药液的接触而发生铝合金膜表面的侵蚀和污染的程度的氧化处理。具体来说，根据本发明人的研究确认，如果是自然氧化被膜的刻蚀速度的95%以下的氧化处理，则存在不发生药液引起的铝合金膜表面的侵蚀或污染的倾向。

作为表面氧化被膜形成的铝氧化被膜虽然耐腐蚀性良好，同时也兼具电绝缘性。因此，例如与ITO等透明电极层进行直接接合时，如果在该接合界面存在铝氧化被膜，则引起接触电阻的增加，无法制造实用的元件。因此，本发明人对形成于铝合金膜的表面的表面氧化被膜的结构进行了研究。结果发现，通过氧化处理形成了表面氧化被膜的铝合金膜如果是规定的刻蚀速度，则可以在不对元件的电气特性产生大的影响的情况下，实现铝合金膜的保护。

已知自然形成的铝氧化被膜通常具有5~10nm左右的厚度，但已知通过退火处理等强制性的氧化处理形成的表面氧化被膜与自然氧化被膜的厚度相比，其厚度变化不大，铝氧化被膜本身的结构变得致密。即，具有像表面氧化被膜那样的致密性的结构本身的特定不容易进行，因此本发明人着眼于铝合金膜的厚度方向的刻蚀速度。通过铝合金用刻蚀液刻蚀铝合金膜的情况下，进行该刻蚀时的限速过程为刻蚀铝合金膜的表面氧化被膜时。因此，对于相同组成的铝合金膜，厚度方向的刻蚀速度的变化对应于包括其厚度的差异的表面氧化被膜自身结构的不同。由此，本发明的铝合金膜的氧化处理可以基于刻蚀具备自然氧化被膜的规定厚度的铝合金膜时其厚度方向的刻蚀速度进行特定。

更具体来说，在基板上形成1000Å以上的厚度的铝合金膜，不进行任何处理的情况下放置于大气中，使铝合金膜的表面生成自然氧化被膜。对于该具备自然氧化被膜的铝合金膜，使用铝合金用刻蚀液，例如磷酸类混酸刻蚀液(关东化学株式会社(関東化学(株)社)制:铝混酸刻蚀剂，组成(容量比)/磷酸:乙二酸:乙酸:水=16:1:2:1，液温32℃)等可溶解铝合金的溶液，以总厚度刻蚀铝合金膜，算出其厚度方向上的刻蚀速度(在这里称为基准刻

蚀速度)。接着,形成相同厚度的铝合金膜,形成基于规定条件的氧化处理的表面氧化被膜,通过相同的刻蚀液以总厚度刻蚀铝合金膜,算出厚度方向的刻蚀速度。如果该进行规定条件的氧化处理时的刻蚀速度为预先求得的基准刻蚀速度的80%以上的刻蚀速度,则可以在对元件的电气特性不产生大的影响的情况下,形成可实现铝合金膜的保护的表面氧化被膜。

上述的本发明的元件的制造方法理想的是包含镍、钴、铁、碳、硼中的至少1种以上的元素,其余部分为铝的铝合金膜。尤其,铝合金膜为Al-Ni类合金时是有效的。铝中包含镍的Al-Ni类合金的与透明电极层的直接接合的接合特性良好,通过采用本发明的制造方法,能够以低接触电阻值制造直接接合的接合状态良好的元件。如果采用该Al-Ni类合金中的Al-Ni-B合金,则可以制造在与半导体层的直接接合中接合特性也良好的元件。

上述的本发明的氧化处理理想的是通过所谓的退火处理或采用氧气的灰化处理进行。如果是退火处理,理想的是退火气氛以氧分压计为20%~100%。退火温度和退火处理时间根据退火气氛的氧化能力而不同,较好是150℃~不足500℃的退火温度,30分钟~不足24小时的处理时间。此外,灰化处理中,理想的是灰化气氛的氧浓度为80~100%,处理时间为10秒~不足2分钟,灰化时的投入电力为50~300W。如果超出这些氧化处理条件的范围,则存在无法形成适合的氧化被膜或氧化程度过高而直接接合中的接触电阻值升高的倾向。

附图的简单说明

图1为基于四端子法的电阻值测定元件的简图。

图2为200℃退火处理的铝合金膜表面的SEM观察照片。

图3为1分钟氧气灰化处理的铝合金膜表面的SEM观察照片。

图4为未处理的铝合金膜表面的SEM观察照片。

图5为图4的放大SEM观察照片。

实施发明的最佳方式

以下,对本发明所涉及的最佳实施方式进行说明。本实施方式中,铝

合金膜采用Al-0.4at % B-5.0at % Ni的Al-Ni类合金，透明电极层采用ITO(组成 In_2O_3 -10wt % SnO_2)。

首先，对氧化处理和刻蚀速度的关系的调查结果进行说明。铝合金膜的成膜如下方法：溅射条件设为投入电力 $3.0\text{W}/\text{cm}^2$ 、氩气流量 100ccm 、氩气压力 0.5Pa ，通过磁控溅射装置(特机株式会社(トッキ社)制：多室型溅射装置MSL464)，在玻璃基板上使用上述组成的Al合金靶材形成厚 $2000\text{\AA}$ 的铝合金膜。

接着，进行该铝合金膜的各条件的氧化处理。作为氧化处理条件，在大气气氛中进行 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 的退火处理(30分钟)以及氧气灰化处理(氧气流量 50ccm 、压力 10Pa 、投入电力 100W 、室温：处理时间 $1 \sim 3$ 分钟)，从而形成样品。

对于进行了该氧化处理的各样品，被覆抗蚀膜(OFPR800：东京应化工业株式会社(東京応化工業(株)))，配置 $20\mu\text{m}$ 宽电路形成用图案膜，进行曝光处理，用浓度2.38%、液温 23°C 的含氢氧化四甲铵的碱性显影液(以下简称TMAH显影液)进行显影处理。显影处理后，通过磷酸类混酸刻蚀液(关东化学株式会社(関東化学(株)社)制：铝混酸刻蚀剂，组成(容量比)/磷酸：乙二酸：乙酸：水=16:1:2:1，液温 32°C)进行电路形成，通过DMSO(为二甲亚砜的缩写，以下记作DMSO)剥离液进行抗蚀膜的除去，形成 $20\mu\text{m}$ 宽电路。

将进行了这样的电路形成的样品通过上述磷酸类混酸刻蚀液对所有电路进行刻蚀处理，从而测定其刻蚀速度。磷酸类混酸刻蚀液的结果示于表1。另外，铝合金膜形成后，对于仅直接在大气气氛下于室温放置60分钟左右的形成自然氧化被膜的样品(未处理)也进行同样的刻蚀处理，测定其刻蚀速度。

[表1]

氧化 条件	退火处理			氧气灰化处理				未处理
	100°C	200°C	300°C	1分钟	1.5分钟	2分钟	3分钟	自然氧化
1	19.3	18.7	17.5	16.7	16.4	15.7	14.3	20.2
2	19.1	18.3	16.9	17.5	16.2	15.2	14.0	20.2
平均	19.2	18.5	17.2	17.1	16.3	15.5	14.2	20.2
%	95.0	91.6	85.1	84.7	80.7	76.7	70.3	-

(刻蚀速度： $\text{\AA}/\text{秒}$)

如表1所示,刻蚀速度在同一氧化处理条件下对2个样品进行测定。此外,表中,相对于未处理的形成自然氧化被膜的样品的平均刻蚀速度的各氧化处理条件下的平均刻蚀速度的比例以百分比表示。由表1的结果可知,若氧气灰化处理进行2分钟以上,则达到不足自然氧化被膜时的80%的刻蚀速度。

以下,对在进行了透明电极层的直接接合的情况下的各氧化处理及其接触电阻值的调查结果进行说明。测定其接触电阻值的评价样品的制作如下进行。

首先,以与上述相同的溅射条件,在玻璃基板上使用上述组成的Al合金靶材形成厚2000Å的铝合金膜。接着,进行上述的各氧化处理后,通过上述的电路形成条件形成由铝合金膜形成的20 μm宽电路。

接着,将形成了20 μm宽电路的基板进行纯水清洗、干燥处理,在其表面形成SiN_x的绝缘层(厚4200Å)。该绝缘层的成膜使用溅射装置,以投入电力RF3.0W/cm²、氩气流量90ccm、氮气流量10ccm、压力0.5Pa、基板温度300℃的溅射条件进行。

然后,在绝缘层表面被覆正型抗蚀膜(东京应化工业株式会社(東京応化工業(株)社)制:TFR-970),配置10 μm×10 μm正方形的接触孔开口用图案膜,进行曝光处理,通过TMAH显影液进行显影处理。接着,使用CF₄的干法刻蚀气体,形成接触孔。接触孔形成条件在CF₄气体时为CF₄气体流量50ccm、氧气流量5ccm、压力4.0Pa、功率150W。接触孔形成后,通过以下所示的抗蚀膜剥离液DMSO进行抗蚀膜的剥离。进行了抗蚀膜的剥离处理的各评价样品在纯水洗去残存的剥离液后进行干燥处理。

然后,对于该抗蚀膜的剥离处理结束后的各样品,使用ITO靶材(组成In₂O₃-10wt%SnO₂),在接触孔内及其周围形成ITO的透明电极层。透明电极层的形成如下进行:进行溅射(基板温度70℃、投入电力1.8W/cm²、氩气流量80ccm、氧气流量0.7ccm、压力0.37Pa),形成作为透明电极层的厚1000Å的ITO膜。

接着,在该ITO膜表面被覆抗蚀膜(OFPR800:东京应化工业株式会社(東京応化工業(株)社)制),配置图案膜,进行曝光处理,用浓度2.38%、液

温23℃的TMAH显影液进行显影处理，通过乙二酸类混酸刻蚀液(关东化学株式会社(関東化学(株)社)制IT005N)进行20 μ m宽电路的形成，ITO膜电路形成后，通过剥离液(DMSO100wt%)除去抗蚀膜。

对于通过如上的步骤形成接触孔而由铝合金膜形成的电路和透明电极层通过接触孔直接接合的评价样品，测定其接触电阻值。其测定结果示于表2。其接触电阻值的测定方法基于如图1所示的四端子法，将作为评价样品的元件在大气中于250℃进行30分钟退火处理后，进行各评价样品的电阻值测定。另外，该图1所示的四端子法中，从热处理后的评价样品的端子部分连续通电(3mA)，测定其电阻。

[表2]

氧化 条件	退火处理			氧气灰化处理				未处理
	100℃	200℃	300℃	1分钟	1.5分钟	2分钟	3分钟	自然氧化
电阻值	30	57	182	175	198	360	577	13

(Ω)

由表2的结果可知，为了使接触电阻值在200 Ω 以下，采用通过100℃～300℃的退火处理、1.5分钟以下的氧气灰化处理形成表面氧化被膜的情况。

由表1的刻蚀速度的测定结果和表2的接触电阻值的结果可知，如果是可以实现自然氧化被膜的刻蚀速度的80%以上的刻蚀处理的氧化处理(100℃～300℃的退火处理、1分钟或1.5分钟的氧气灰化处理)，可以降低与ITO膜直接接合时的接触电阻值。

接着，对在上述的接触孔形成中的ITO膜形成前的接触孔内的铝合金膜表面的观察结果进行说明。铝合金膜表面的SEM观察照片示于图2～图5。图2表示200℃退火处理的情况，图3表示1分钟氧气灰化处理的情况，图4表示未处理(自然氧化)的情况(倍数5万倍)。

图5中表示图4的放大SEM观察照片(倍数20万倍)，确认自然氧化被膜的情况下的铝合金膜表面形成大量的小气孔。另一方面，图2和图3所示的氧化处理的情况下，铝合金膜表面未发现气孔等侵蚀。由上述结果可知，未处理(自然氧化)的情况下，虽然接触电阻低，但认为由于存在气孔而直接接合的可靠性不好；相反地，如果是本发明的进行氧化处理的情况，满足

实用的接触电阻值的同时，可以实现可靠性高的直接接合结构。

另外，虽然省略了SEM观察照片，但确认100℃的退火处理的情况下的铝合金膜表面形成个数非常少的小气孔。认为氧化处理不到100℃的退火处理的程度的情况下，可能会发生气孔等侵蚀，在直接接合的可靠性方面也不足。根据以上的结果判断，作为表面氧化被膜的形成条件，进行达到自然氧化被膜的刻蚀速度的80%~95%的氧化处理时，可以形成适合于实际使用的元件。

产业上利用的可能性

如上所述，如果采用本发明，则可以在不对铝合金膜造成破坏的情况下制造可靠性高的元件。此外，在使铝合金膜与透明电极层或半导体层直接接合的情况下，如果采用本发明，也可以制造接触电阻值低的元件。

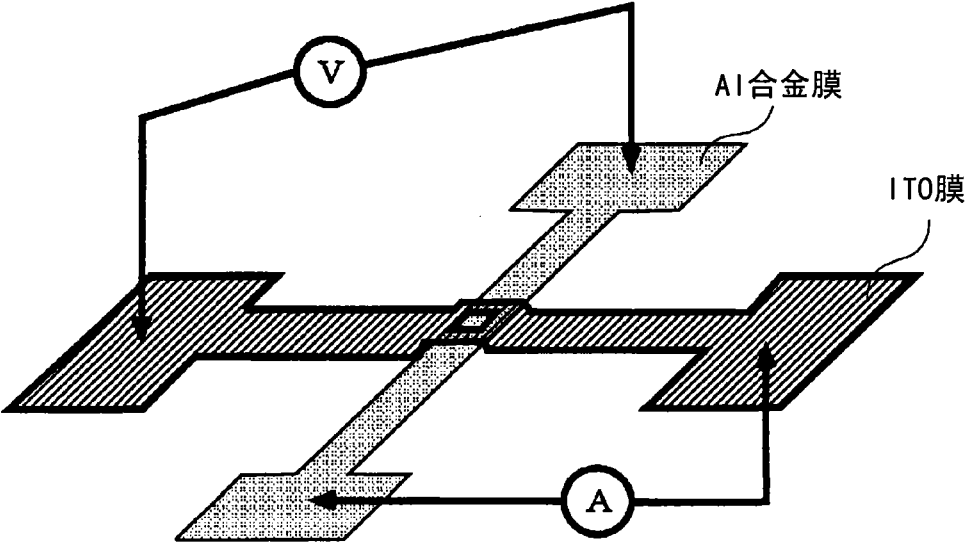


图 1

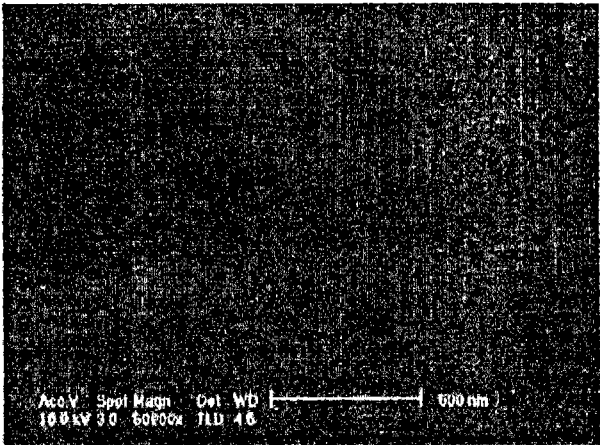


图 2

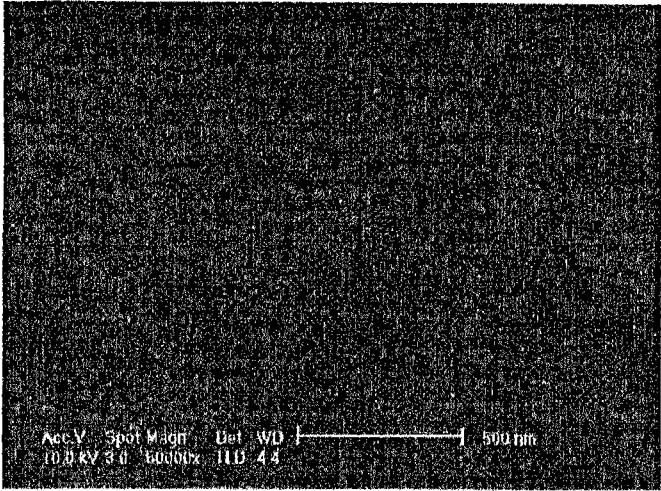


图 3

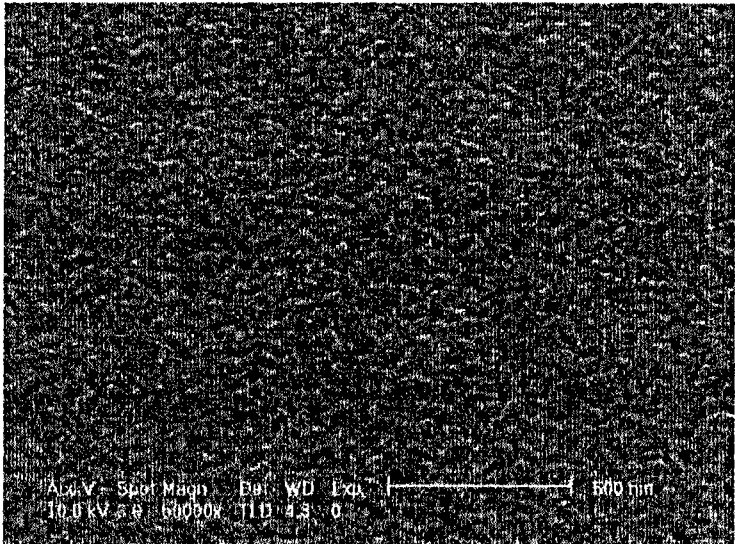


图 4

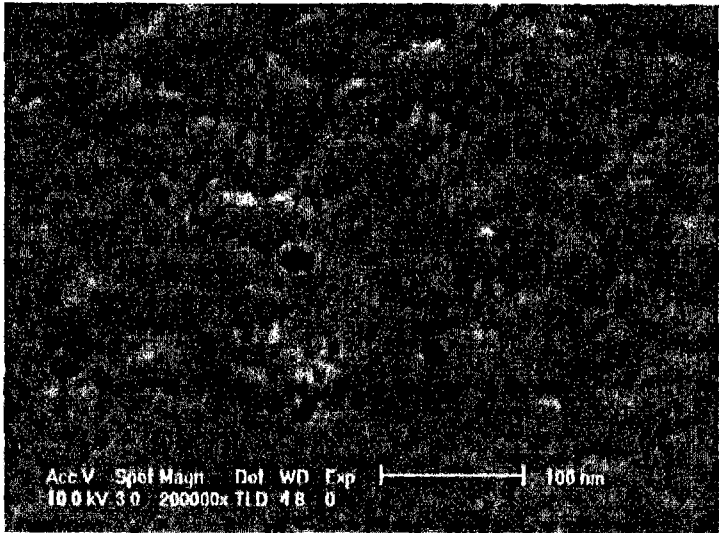


图 5