

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-109916

(P2007-109916A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)	
HO1L 21/3205 (2006.01)	HO1L 21/88	N	2H092
HO1L 23/52 (2006.01)	HO1L 21/90	A	5FO33
HO1L 21/768 (2006.01)	GO2F 1/1343		
GO2F 1/1343 (2006.01)			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-299666 (P2005-299666)	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22) 出願日	平成17年10月14日 (2005.10.14)	(74) 代理人	110000268 特許業務法人 田中・岡崎アンドアソシエイツ
		(72) 発明者	久保田 高史 福岡県大牟田市大字唐船2081番地 三井金属鉱業株式会社機能材料事業本部薄膜材料事業部内
		(72) 発明者	松浦 宜範 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

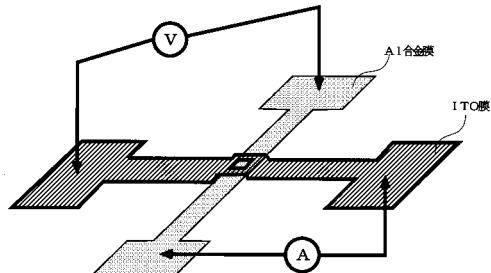
(54) 【発明の名称】素子の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】アルミニウム合金膜をエッチングして配線回路を形成する工程を備える素子の製造方法に関し、アルミニウム合金膜へダメージを与えることを極力抑制し、信頼性の高い素子を実現可能とする製造技術を提供する。

【解決手段】基板上に、アルミニウム合金膜を形成し、当該アルミニウム合金膜をエッチングして配線回路を形成する工程を備える、素子の製造方法において、アルミニウム合金膜を形成後、アルミニウム合金膜表面を酸化させるものとした。この時の酸化処理は、自然酸化被膜を備えた所定厚みのアルミニウム合金膜を、アルミニウム合金用エッチング液にて全厚みをエッチングした際に算出される厚さ方向のエッチング速度に対して、80%以上のエッチング速度が確保できるように酸化被膜を形成するようにする。これによりITO膜と直接接合しても接合特性が低下することがない。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板上に、アルミニウム合金膜を形成し、当該アルミニウム合金膜をエッティングして配線回路を形成する工程を備える、素子の製造方法において、

アルミニウム合金膜を形成後、アルミニウム合金膜表面を酸化させることを特徴とする素子の製造方法。

**【請求項 2】**

前記アルミニウム合金膜により形成される配線回路は、透明電極層および／または半導体層と直接接合される部分を有する請求項 1 に記載の素子の製造方法。

**【請求項 3】**

アルミニウム合金膜表面の酸化処理は、

自然酸化被膜を備えた所定厚みのアルミニウム合金膜を、アルミニウム合金用エッティング液にて全厚みをエッティングした際に算出される厚さ方向のエッティング速度に対して、

80 % 以上のエッティング速度が確保できるように酸化被膜を形成するようにした請求項 1 または請求項 2 に記載の素子の製造方法。

**【請求項 4】**

前記アルミニウム合金用エッティング液は、容量比でリン酸：亜硫酸：酢酸：水 = 16 : 1 : 2 : 1 の組成であり、エッティング時の液温が 32 である請求項 3 に記載の素子の製造方法。

**【請求項 5】**

前記アルミニウム合金膜は、ニッケル、コバルト、鉄、炭素、ボロンのうち少なくとも 1 種以上の元素を含有し、残部がアルミニウムである請求項 1 ~ 請求項 4 いずれかに記載の素子の製造方法。

**【請求項 6】**

前記酸化処理は、アニール処理または酸素ガスによるアッシング処理である請求項 1 ~ 請求項 5 いずれかに記載の素子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、液晶ディスプレイなどの表示デバイスにおける素子の製造方法に関し、特に、配線回路材料としてアルミニウム合金膜を用いた素子の製造技術に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、液晶ディスプレイは、様々な電子機器の表示に使用されており、この液晶ディスプレイを構成する表示デバイスの開発は目覚ましく進行している。この液晶ディスプレイの表示デバイスとしては、例えば薄膜トランジスター (Thin Film Transistor、以下、TFT と略称する) が知られており、この TFT を構成する配線材料としては、アルミニウム (Al) 合金が用いられている。

**【0003】**

TFT などの表示デバイスを製造する場合、配線又は電極を構成する電極はアルミニウム合金膜により形成されるが、このアルミニウム合金膜による電極 (以下、アルミニウム合金層と称す) を形成する際には、従来、ITO や IZO などの透明電極層とアルミニウム合金層との接合界面に、Mo や Cr などからなる、いわゆるコンタクトバリアー層 (あるいは、キャップ層と呼ばれる) が設けられていた (例えば、非特許文献 1 参照)。

【非特許文献 1】内田龍男 編著、「次世代液晶ディスプレイ技術」、初版、株式会社工業調査会、1994年11月1日、p. 36 - 38

**【0004】**

このコンタクトバリアー層を介在させると、アルミニウム合金層と透明電極層との酸化還元電位値の相違により生じる、電気化学的反応を抑制し、接合界面の破壊やコンタクト抵抗値の増加を防止できるのである。しかし、このコンタクトバリアー層を設ける場合、

10

20

30

40

50

表示デバイス構造が自ずと複雑になり、生産コストの増加に繋がる傾向となる。また、最近は、コンタクトバリアー層を構成する材料の中のCrの使用を排除する市場動向もあり、コンタクトバリアー層の形成技術に大きな制約が生じ始めている。

#### 【0005】

そのため、最近では、コンタクトバリアー層を省略し、アルミニウム合金層と透明電極層との直接接合が可能となる、表示デバイス構造が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）

【特許文献1】特開2004-214606号公報

【特許文献2】特開2003-89864号公報

#### 【0006】

しかしながら、これら先行技術に開示されたアルミニウム合金材料は、基本的にはアルミニウムを主成分とするため、表示デバイスの製造工程で使用される薬液、例えば、現像液、レジストの剥離液などに直接接触すると、ピンホールなどの浸食や汚染が生じやすい。このアルミニウム合金層にピンホールなどの欠陥が生じると、素子の電気的特性への影響、例えば、アルミニウム合金層と透明電極層とを直接接合した際の接合特性が低下することなどが懸念される。つまり、アルミニウム合金膜を用いた表示デバイスの素子の製造方法に関し、より有効な対策について具体的な検討を十分にされていないのが現状である。

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明は、以上のような事情を背景になされたものであり、アルミニウム合金膜をエッチングして配線回路を形成する工程を備える素子の製造方法に関し、アルミニウム合金膜へダメージを与えることを極力抑制し、信頼性の高い素子を実現可能とする製造技術を提案することが目的である。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

上記課題を解決すべく、本発明は、基板上に、アルミニウム合金膜を形成し、当該アルミニウム合金膜をエッチングして配線回路を形成する工程を備える、素子の製造方法において、アルミニウム合金膜を形成後、アルミニウム合金膜表面を酸化させるものとした。

#### 【0009】

基板上に形成されるアルミニウム合金膜は、膜形成後、フォトリソグラフィーにより配線回路へと加工されるのが一般的であるが、その際のレジストの塗布、レジストの現像液、レジストの剥離液などの薬液とアルミニウム合金膜とが接触する機会が生じる。そのため、アルミニウム合金膜の表面では様々な薬液との接触により、ピンホールなどの浸食や表面汚染が生じる可能性が非常に高い。そこで、本発明では、アルミニウム合金膜形成後、そのアルミニウム合金膜の表面を積極的に酸化処理をし、保護膜として表面酸化被膜形成させることにしたのである。このアルミニウム合金膜の表面酸化被膜は、主にアルミニウム酸化被膜である。このアルミニウム酸化被膜は、耐食性に優れるため、各種の薬液に接触してもアルミニウム合金膜の浸食や汚染を抑制することができる。本発明の素子の製造方法では、基板上にアルミニウム合金膜を形成した後に、酸化処理をするものとしているが、アルミニウム合金膜形成前に、基板上にその他の成膜処理、半導体層、絶縁層などが形成されてあっても構わない。要は、アルミニウム合金膜の形成後、アルミニウム合金膜に対して何らかの処理を行う前に、酸化処理を行ってアルミニウム合金膜へ表面酸化被膜を形成しておけばよい。また、アルミニウム合金膜の酸化処理は、いわゆるアニール処理、酸素ガスアッシング処理などの周知の手法を採用することができる。

#### 【0010】

そして、本発明では、アルミニウム合金膜表面の酸化処理は、自然酸化被膜を備えた所定厚みのアルミニウム合金膜を、アルミニウム合金用エッチング液にて全厚みをエッチングした際に算出される厚さ方向のエッチング速度に対して、80%以上のエッチング速度

10

20

30

40

50

が確保できるように酸化被膜を形成することが望ましい。この場合において、所定の酸化処理を施したアルミニウム合金膜におけるエッティング速度の上限は、自然酸化被膜のエッティング速度の100%未満となるが、実質的には自然酸化被膜よりも表面の酸化程度が進行しており、薬液との接触によってアルミニウム合金膜表面の浸食や汚染がされない程度の酸化処理が施されておく必要がある。具体的には、本発明者等の研究によると、自然酸化被膜のエッティング速度の95%以下となる酸化処理であると、薬液によるアルミニウム合金膜表面の浸食や汚染が生じない傾向となることを確認している。

#### 【0011】

表面酸化被膜として形成されるアルミニウム酸化被膜は耐食性に優れるものの、同時に電気絶縁性も兼ね備えている。そのため、例えば、ITOなどの透明電極層と直接接合を行う場合、その接合界面にアルミニウム酸化被膜が存在するとコンタクト抵抗の増加を引き起こし、実用的な素子を製造できないこととなる。そこで、本発明者等は、アルミニウム合金膜の表面に形成する表面酸化被膜の構造について検討した。その結果、酸化処理により表面酸化被膜を形成したアルミニウム合金膜が、所定のエッティング速度であれば、素子の電気的特性に大きな影響を与えることなく、アルミニウム合金膜の保護が図れることを見出した。

#### 【0012】

自然に形成されるアルミニウム酸化被膜は、一般的に5~10nm程度の厚みを有することが知られているが、アニール処理などの強制的な酸化処理により形成された表面酸化被膜は、自然酸化被膜の厚みと比較しても、その厚みは大きく変化することなく、アルミニウム酸化被膜自体の構造が緻密となることが知られている。即ち、表面酸化被膜の緻密性のような構造自体を特定することが容易には行えないため、本発明者等はアルミニウム合金膜の厚み方向のエッティング速度に着目したのである。アルミニウム合金用エッティング液により、アルミニウム合金膜をエッティングした場合、そのエッティングが進行する際の律速過程は、アルミニウム合金膜の表面酸化被膜をエッティングする時である。従って、同じ組成のアルミニウム合金膜について、厚み方向のエッティング速度が変化するのは、その厚みの相違を含めて表面酸化被膜自体の構造が異なることに対応するものである。このことから、本発明におけるアルミニウム合金膜の酸化処理は、自然酸化被膜を備えた、所定厚みのアルミニウム合金膜をエッティングした際に、その厚み方向のエッティング速度を基準にして特定したのである。

#### 【0013】

より具体的には、1000以上 の厚みのアルミニウム合金膜を基板上に形成し、何ら処理をすることなく大気中に放置して、アルミニウム合金膜の表面に自然酸化被膜を生成させる。この自然酸化被膜を備えたアルミニウム合金膜に対して、アルミニウム合金用エッティング液、例えば、リン酸系混酸エッティング液（関東化学（株）社製：アルミ混酸エッチャント、組成（容量比）/リン酸：磷酸：酢酸：水=16:1:2:1、液温32）のようなアルミニウム合金を溶解できる溶液を用いて、アルミニウム合金膜の全厚みをエッティングして、その厚み方向におけるエッティング速度（ここでは、基準エッティング速度という）を算出する。そして、同厚みのアルミニウム合金膜を形成し、所定条件の酸化処理による表面酸化被膜を形成して、同じエッティング液にてアルミニウム合金膜の全厚みをエッティングして厚み方向のエッティング速度を求める。この所定条件の酸化処理を行った場合のエッティング速度が、求めめておいた基準エッティング速度の80%以上のエッティング速度であれば、素子の電気的特性に大きな影響を与えることなく、アルミニウム合金膜の保護が図れる表面酸化被膜を形成できる。

#### 【0014】

上述した本発明に係る素子の製造方法は、ニッケル、コバルト、鉄、炭素、ボロンのうち少なくとも1種以上の元素を含有し、残部がアルミニウムであるアルミニウム合金膜が望ましい。特に、アルミニウム合金膜がAl-Ni系合金である場合に有効である。アルミニウムに、ニッケルを含有したAl-Ni系合金は、透明電極層との直接接合における接合特性に優れており、本発明の製造方法を採用することで、低コンタクト抵抗値で、直

10

20

30

40

50

接接合の接合状態が良好な素子を製造することが可能となる。このAl-Ni系合金のなかでもAl-Ni-B合金を採用すると、半導体層との直接接合においても接合特性が優れた素子の製造が可能となる。

#### 【0015】

上記した本願発明の酸化処理は、いわゆるアニール処理や酸素ガスによるアッシング処理により行なうことが望ましい。アニール処理であれば、アニール雰囲気が酸素分圧で20%～100%であることが望ましい。アニール温度やアニール処理時間は、アニール雰囲気の酸化能力で変動するが、好ましくは150～500未満のアニール温度で、30分間から24時間未満の処理時間である。また、アッシング処理においては、アッシング雰囲気の酸素濃度が80～100%で、処理時間は10秒から2分間未満で、アッシング時の投入電力は50～300Wであることが望ましい。これらの酸化処理条件範囲を外れてしまうと、適正な酸化被膜が形成されないか、あるいは、酸化程度が進行しすぎて直接接合におけるコンタクト抵抗値が高くなる傾向となる。

#### 【発明の効果】

#### 【0016】

以上のように、本発明によれば、アルミニウム合金膜へダメージを与えることなく、信頼性の高い素子を製造可能となる。また、アルミニウム合金膜を透明電極層や半導体層と直接接合させる場合であっても、本発明によればコンタクト抵抗値の低い素子を製造可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0017】

以下、本発明に関する最良の実施形態について説明する。本実施形態では、アルミニウム合金膜としてAl-0.4at% B-5.0at% NiのAl-Ni系合金を、また、透明電極層としてITO(組成In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10wt%SnO<sub>2</sub>)を用いた。

#### 【0018】

まず、初めに、酸化処理とエッティング速度との関係を調べた結果について説明する。アルミニウム合金膜の成膜は、ガラス基板上に、上記組成のAl合金ターゲットを用い、スパッタリング条件、投入電力3.0Watt/cm<sup>2</sup>、アルゴンガス流量100ccm、アルゴン圧力0.5Paとしてマグнетロン・スパッタリング装置(トッキ社製:マルチチャンバータイプスパッタ装置MSL464)を用い、厚み2000のアルミニウム合金膜を形成した。

#### 【0019】

そして、このアルミニウム合金膜の各条件の酸化処理を行った。酸化処理条件としては、大気雰囲気中100～300のアニール処理(30分間)、及び酸素ガスアッシング処理(酸素ガス流量50ccm、圧力10Pa、投入電力100Watt、室温:処理時間1～3分間)を行ったサンプルを形成した。

#### 【0020】

この酸化処理した各サンプルに対し、レジスト(OFP800:東京応化工業(株))を被覆し、20μm幅回路形成用パターンフィルムを配置して露光処理をし、濃度2.38%、液温23のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドを含むアルカリ現像液(以下、TMAH現像液と略す)で現像処理をした。現像処理後、リン酸系混酸エッティング液(関東化学(株)社製:アルミ混酸エッチャント、組成(容量比)/リン酸:磷酸:酢酸:水=16:1:2:1、液温32)により回路形成を行い、DMSO(ジメチルスルフォキシドの略、以下DMSOとする)剥離液によりレジストの除去を行って、20μm幅回路を形成した。

#### 【0021】

このような回路形成を行ったサンプルを、上記リン酸系混酸エッティング液により回路全てをエッティング処理することで、そのエッティング速度を測定した。表1にリン酸系混酸エッティング液の結果を示す。尚、アルミニウム合金膜形成後、そのまま大気雰囲気に室温で60分間程度放置しただけの、自然酸化被膜形成のサンプル(未処理)に関しても同様な

エッチング処理を行い、そのエッチング速度を測定した。

【0022】

【表1】

酸化 条件	アニール処理			酸素ガスアッシング処理				未処理 自然酸化
	100°C	200°C	300°C	1分間	1.5分間	2分間	3分間	
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	—

(エッチング速度: Å/秒)

10

【0023】

表1に示すように、エッチング速度は同一酸化処理条件で、2つのサンプルについて行った。また、表中には、未処理の自然酸化被膜形成サンプルにおける平均エッチング速度に対する、各酸化処理条件における平均エッチング速度の割合を百分率で示している。表1の結果より、酸素ガスアッシングを2分間以上行うと、自然酸化被膜の場合よりも80%未満のエッチング速度になることが判明した。

【0024】

次に、透明電極層との直接接合を行う場合において、各酸化処理とそのコンタクト抵抗値について調査した結果について説明する。このコンタクト抵抗値を測定した評価サンプルの作製は次のようにして行った。

【0025】

まず、ガラス基板上に、上記組成のA1合金ターゲットを用い、上述したスパッタリング条件と同じにして、厚み2000のアルミニウム合金膜を形成した。そして、上記した各酸化処理を行った後、上述した回路形成条件により、アルミニウム合金膜からなる20μm幅回路を形成した。

【0026】

次に、20μm幅回路を形成した基板を、純水洗浄、乾燥処理を行い、その表面にSiNxの絶縁層(厚み4200)を形成した。この絶縁層の成膜は、スパッタリング装置を用い、投入電力RF3.0Watt/cm<sup>2</sup>、アルゴンガス流量90ccm、窒素ガス流量10ccm、圧力0.5Pa、基板温度300のスパッタ条件により行った。

【0027】

続いて、絶縁層表面にポジ型レジスト(東京応化工業(株)社製: TFR-970)を被覆し、10μm×10μm角のコンタクトホール開口用パターンフィルムを配置して露光処理をし、TMAH現像液により現像処理をした。そして、CF<sub>4</sub>のドライエッチングガスを用いて、コンタクトホールを形成した。コンタクトホール形成条件は、CF<sub>4</sub>ガスの場合、CF<sub>4</sub>ガス流量50ccm、酸素ガス流量5ccm、圧力4.0Pa、出力150Wとした。コンタクトホール形成後、以下に示すレジスト剥離液DMSOによりレジストの剥離を行った。レジストの剥離処理を行った各評価サンプルは、残存する剥離液を純水洗浄した後、乾燥処理を行った。

【0028】

続いて、このレジストの剥離処理が終了した各サンプルに対し、ITOターゲット(組成In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10wt%SnO<sub>2</sub>)を用いて、コンタクトホール内及びその周囲にITOの透明電極層を形成した。透明電極層の形成は、スパッタリング(基板温度70、投入電力1.8Watt/cm<sup>2</sup>、アルゴンガス流量80ccm、酸素ガス流量0.7ccm、圧力0.37Pa)を行い、透明電極層となる厚み1000のITO膜を形成した。

【0029】

そして、このITO膜表面にレジスト(OFP800:東京応化工業(株)社製)を被覆し、パターンフィルムを配置して露光処理をし、濃度2.38%、液温23のTMAH現像液で現像処理をし、しゅう酸系混酸エッチング液(関東化学(株)社製ITO0

20

30

40

50

5 N)により20μm幅回路の形成を行った。ITO膜回路形成後、剥離液(DMSO 100wt%)によりレジストを除去した。

【0030】

以上のような手順により、コンタクトホールを形成し、コンタクトホールを介してアルミニウム合金膜からなる回路と透明電極層とが直接接合された評価サンプルについて、そのコンタクト抵抗値を測定した。その測定結果を表2に示す。このコンタクト抵抗値の測定法は、図1に示すような四端子法に基づき、評価サンプルである素子を大気中、250、30分間のアニール処理後、各評価サンプルの抵抗値測定を行った。尚、この図1に示す四端子法は、熱処理後の評価サンプルの端子部分から連続通電(3mA)をして、その抵抗を測定するものである。

【0031】

【表2】

酸化条件	アニール処理			酸素ガスアッシング処理				未処理
	100°C	200°C	300°C	1分間	1.5分間	2分間	3分間	
抵抗値	30	57	182	175	198	360	577	13

(Ω)

【0032】

表2の結果より、コンタクト抵抗値が200以下とするためには、100～300のアニール処理、1.5分間以下の酸素ガスアッシング処理によって表面酸化被膜を形成した場合であることが判明した。

【0033】

表1のエッチング速度の測定結果及び表2のコンタクト抵抗値の結果より、自然酸化被膜のエッチング速度の80%以上のエッチング処理が可能であった酸化処理(100～300アニール処理、酸素ガスアッシング1分間或いは1.5分間)であれば、ITO膜と直接接合した場合のコンタクト抵抗値を低くできることが判明した。

【0034】

続いて、上記したコンタクトホール形成において、ITO膜形成前のコンタクトホール内のアルミニウム合金膜表面を観察した結果について説明する。図2～図5に、アルミニウム合金膜表面のSEM観察写真示す。図2が200アニール処理の場合、図3が1分間酸素ガスアッシングの場合、図4は未処理(自然酸化)の場合を示している(倍率5万倍)。

【0035】

図5には、図4の拡大SEM観察写真(倍率20万倍)を示しているが、自然酸化被膜の場合におけるアルミニウム合金膜表面には、多数の小さなピンホールが形成されていることが確認された。一方、図2及び図3に示す酸化処理の場合では、アルミニウム合金膜表面には、ピンホールなどの浸食は認められなかった。以上のことより、未処理(自然酸化)の場合では、コンタクト抵抗は低くなるものの、ピンホールの存在から直接接合の信頼性は良好ではないものと考えられ、これに対し、本願発明の酸化処理を行う場合であれば、実用的なコンタクト抵抗値を満足するとともに、信頼性の高い直接接合構造を実現できることが判明した。

【0036】

さらに、SEM観察写真は省略するが、100のアニール処理の場合におけるアルミニウム合金膜表面には、非常に個数は少ないものの、小さなピンホールが形成されていることが確認された。100のアニール処理程度よりも酸化処理が進行していない場合、ピンホールなどの浸食が発生する可能性があり、直接接合の信頼性の点で今ひとつ不十分と考えられる。以上のことから、表面酸化被膜の形成条件としては、自然酸化被膜のエッチング速度の80%～95%となるような酸化処理を行うことが実用上好適な素子の形成が可能となると判断された。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】四端子法による抵抗値測定素子の概略図。

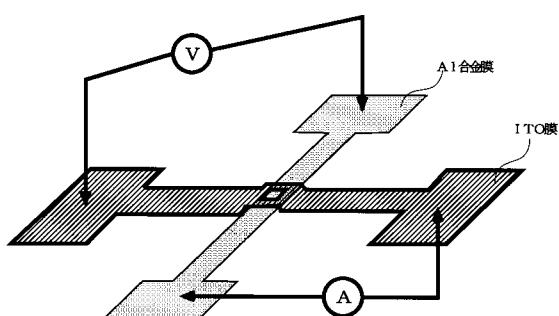
【図2】200アニール処理のアルミニウム合金膜表面のSEM観察写真。

【図3】1分間酸素ガスアッシング処理のアルミニウム合金膜表面のSEM観察写真。

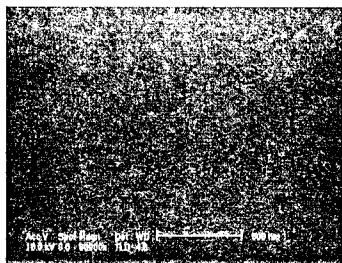
【図4】未処理のアルミニウム合金膜表面のSEM観察写真。

【図5】図4の拡大SEM観察写真。

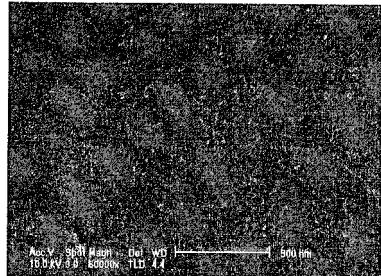
【図1】



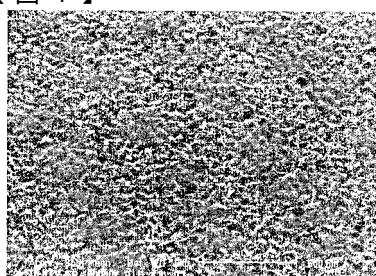
【図2】



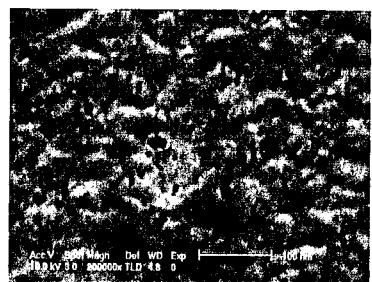
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H092 GA24 GA29 HA06 JA24 JA35 JA39 JA46 KA12 KA18 KB04  
MA05 MA13 MA17 MA19 MA23 NA11 NA25  
5F033 HH38 JJ01 JJ38 KK10 LL02 LL04 MM15 PP15 QQ08 QQ11  
QQ20 QQ37 QQ76 QQ89 RR06 SS08 SS26 SS27 VV15 WW03  
WW04 XX09