# 陽極酸化技術の液晶ディスプレイへの応用

### 水谷 文一・宇恵 誠

三菱化学株式会社筑波研究所 💿 300 0332 茨城県稲敷郡阿見町中央 8 3 1

(2001年1月6日受理)

#### Application of Anodization Technology to Liquid Crystal Displays

Fumikazu MIZUTANI and Makoto UE

Mitsubishi Chemical Corporation, Tsukuba Research Center 8 3 1 Chuo, Ami-Inashiki, Ibaraki 300 0332

(Received January 6, 2001)

Anodization technology used in LCDs (Liquid Crystal Displays) is reviewed. The wet anodization process has an advantage over other dry processes to produce thin oxide films with very smooth surface and less pinholes. Aluminum or its alloy gate lines used in some TFT (Thin Film Transistor)-LCDs are covered with anodic oxide thin films to prevent their hillock formation and corrosion. On the other hand, anodic oxide films of tantalum or its alloys are also used as an insulator of non-linear switching elements in TFD (Thin Film Diode)-LCDs. Anodization is carried out in aqueous or nonaqueous electrolyte solutions. However, only limited electrolyte solutions have been used for manufacturing TFT-LCDs. Here, we introduce our recent results on the anodization of sputtered Al-Nd alloy films in ethylene glycol - based nonaqueous electrolyte solutions.

#### 1.はじめに

最近になって,デジタルテレビや携帯情報端末などの 用途が広がってきたため,高性能な液晶ディスプレイパ ネルの需要が急速に高まりつつある。応答速度の速いア クティブマトリックス型で実用化されている液晶パネル には,TFT-LCD(薄膜・ランジスタ型液晶ディスプレ イ)とTFD-LCD(薄膜ダイオード型液晶ディスプレイ) がある。TFT-LCDでは配線材料にアルミニウムが用い られるようになるにつれて陽極酸化技術が利用されるよ うになってきた。一方,TFD-LCDでは,パネルの性能 を左右する絶縁膜として陽極酸化膜が用いられている。 ここではこれらの液晶ディスプレイに用いられる陽極酸 化技術とその将来展望について紹介する。

#### 2. TFT-LCD

#### 2.1 TFT-LCD の配線材料

TFT-LCD においては,個々の画素の ON-OFF を切り

替えるスイッチング素子である TFT に陽極酸化技術が 用いられている<sup>1,2</sup>。TFT 液晶パネルの基本構造を Fig. 1 に示す。配線材料には,熱に対する安定性や,パター ニングのしやすさから,Ta や Cr といった比較的高い比 抵抗を持つ高融点金属が用いられてきたが,パネルが大 型・高精細化するにつれて,信号遅延の問題が発生する ようになり,AI などの低抵抗材料が必要となってきた。

配線材料に AI を用いる場合の最大の問題は, CVD な どの加熱工程を経ると配線上にヒロックと呼ばれる突起 物が発生し,素子破壊や断線を引き起こすことであるが, AI 配線に陽極酸化処理を行い,酸化物皮膜で覆うこと で,ヒロックが抑制できる<sup>3,4</sup>)。他の方法としては,バ リアメタルなどで覆う方法<sup>5,63</sup>や, AI 中に他の元素を添 加した合金を用いる方法<sup>7-11</sup>が提案されており,合金化 は陽極酸化と併用することが可能である。

AI 合金配線を陽極酸化する方法として,最初に報告 されているのは,集積回路で実用化されていた,Siな いしはCuを添加した系である<sup>12~16</sup>)。しかしながら,AI-Si-Cu系の合金を陽極酸化すると,Fig.2のように不均 ーな酸化物皮膜が形成され,加工上問題があった。他に

E-mail: 3803960@cc.m-kagaku.co.jp



Fig. 1 Structure of TFT-LCD panel.



## 100 nm

Fig. 2 An XTEM image of the anodic film formed on Al-1 wt. % Si-0.5 wt. % Cu alloy. Anodized at 0.1 mA cm<sup>-2</sup> to 100 V in 10 wt. % ammonium tartrate aqueous solution.

は,Ta,Ti,Zrといったバルブ金属を添加した系<sup>16-19)</sup> や,NdやGdなどの希土類元素を添加した系について の報告がある<sup>20-24)</sup>。これらの系についてはAl-Si-Cu系 とは違って,適切な条件で陽極酸化することにより,緻 密で平滑な酸化物皮膜が得られている。Fig.3はAl-Nd 合金を陽極酸化して形成した酸化物皮膜の断面である が,Fig.2のような不均一構造もなく,表面のうねりも 観察されない。

特に,Ndを2at.%添加した合金は,それだけでも, ほとんどヒロックが発生しないが<sup>111)</sup>,陽極酸化により酸





Fig. 3 An XTEM image of the anodic film formed on Al-10 wt. % Nd alloy. Anodized at 1 mA cm<sup>-2</sup> to 100 V in 10 wt. % ammonium tartrate ethylene glycol solution (50 wt. % H<sub>2</sub>O).



**Fig. 4** Typical TFT structure. (a) Top gate type, (b) Bottom gate etching stopper type, (c) Bottom gate channel etching type.

化物皮膜で覆うことによって,耐薬品性を高めることが できる。また,陽極酸化を併用することで,Ndの添加 量を減らすことができ<sup>23,24)</sup>,配線の比抵抗を下げること ができる。最近では,薄いTi層の上に純AIをスパッタ することにより,高配向の膜にしてヒロックを抑える方 法も考案されているが<sup>25)</sup>,これは,パネルをより大型化・ 高精細化するには,Ndを2at.%添加した合金よりもさ らに低抵抗の配線材料が要求されるためである。

#### 2.2 AI 記線の陽極酸化

TFT 液晶パネルの配線材料に AI もしくは AI 合金が用 いられるようになり,陽極酸化の適用が本格的に検討さ れ始めた。代表的な TFT 構造を Fig.4 に示す。陽極酸 化を適用した報告は大部分がボトムゲート型 TFT を用 いたアモルファスシリコン TFT-LCD に関するものであ るが,トップゲート型の低温ポリシリコン TFT-LCD に 適用した報告もなされている<sup>26,27</sup>)。いずれの場合もゲー ト配線に陽極酸化が用いられる。

ボトムゲート型 TFT に陽極酸化を適用する場合は,AI ゲート配線のヒロック抑制や,耐エッチング性の向上ば かりでなく,絶縁特性も重要になってくる。AIの陽極 酸化膜はTaの陽極酸化膜に比べるとかなり絶縁性が高 いが<sup>3,4)</sup>,適切な条件を選択して陽極酸化することで, さらに絶縁特性を向上させることができる。ボトムゲー ト型 TFT のための化成液としては,アンモニア水でpH 調整した酒石酸水溶液とエチレングリコールの混合溶液 が主に検討されてきているが<sup>12,13,20,21,26-32)</sup>,水溶液<sup>16-18)</sup> や有機カルボン酸系の溶質を含む非水溶液<sup>14,15,22-24</sup>等 も検討されている。

一方,トップゲート型 TFT の例では,自己整合型オ フセットゲート構造を形成するプロセスに陽極酸化が適 用されている<sup>26,27)</sup>。ここでは,陽極酸化膜はヒロック抑 制と耐薬品性の付与のために用いられる他,化成電圧に よって膜厚を精密に制御できることを利用して,電極へ のイオンドーピングの際のオフセット形成用マスクとし ての役割も果たしている。保護膜の機能は,酒石酸アン モニウムのエチレングリコール溶液中で形成したパリア 皮膜が受け持っているが,マスク機能には膜厚調整のた めにシュウ酸溶液中で形成したポーラス皮膜も併用され ている。

#### 2.3 化成液成分の取り込みと酸化物皮膜の電子特 性<sup>22,23</sup>)

化成液の組成や化成電流密度などの陽極酸化条件を変 えると,形成される酸化物皮膜への化成液成分の取り込 み量と皮膜の微細構造が変化し,電子特性も異なってく る。次に Al-Nd 合金を,酒石酸アンモニウムのエチレ ングリコール溶液中で陽極酸化して形成した酸化物皮膜 を例に,化成液成分取り込みと電子特性の関係を説明す る。

まず,スパッタリング法により無アルカリガラス基板 上に約400 nmのAl-2 at.%Nd薄膜を固着し,次に,定 電流定電圧(2時間)のプロセスで陽極酸化を行い, 酸化物皮膜を形成した。水分の影響を調べるため,水分 量を変えた溶液(水分量30,50,70,90 wt.%の10 wt %酒石酸アンモニウムのエチレングリコール溶液)中, 定電流(1 mAcm<sup>-2</sup>)で100 Vまで行った。また,化成 電流密度の影響を調べるため,1 wt%酒石酸アンモニウ ムのエチレングリコール溶液(水分量10 wt.%)中で, 電流密度を変えて(1,0.5,0.1,0.05,0.01 mAcm<sup>-2</sup>), 50 Vまで行った。このサンプルを,窒素ガス雰囲気中 で熱処理(300 ,1時間)した後,表面分析(FT-IR, XTEM)および電子特性測定を行った。電子特性の測定 には,対向電極として1mmφのアルミニウム電極を取 り付けた MIM (Metal-Insulator-Metal)素子を用い,静 電容量(真空容器中,1kHz),漏れ電流および耐電圧を 測定した。取り付けた対向電極に0Vから1V刻みで電 圧を印可して漏れ電流,絶縁破壊電圧を求めた。耐電圧 には,正方向,負方向それぞれ10点ずつを平均した値 を用いた。

得られた酸化物皮膜は,Fig.3 に示したように平滑で 緻密である。この皮膜のFT-IR スペクトルを Fig.5 に示 す。960 cm<sup>-1</sup> 付近に Al-O の伸縮振動に起因する大きな ピークが観察されるが,そのピーク位置は化成液の含水 量が少なくなるほど,また,化成電流密度が大きくなる ほど,低波数側にシフトしている。非水系の化成液中で 陽極酸化するとき,化成液の含水量が少ないほど,化成



Fig. 5 FT-IR spectra of the anodic films.

-30-

9.0



Fig. 6 Relationship between relative permittivity and Al-O peak position. : Water content was varied. : Forming current density was varied.

液から取り込まれる炭素の量は多くなるが,同じ含水量 でも,化成電流密度が高くなると,より多くの炭素が取 り込まれる。Fig.6にAI-Oピーク位置と酸化物皮膜の 比誘電率との関係を示す。化成液含水量および化成電流 密度にかかわらず,全体としてAI-Oピーク位置が低波 数にある酸化物皮膜は比誘電率が小さいという傾向が見 られた。

Fig.7に化成液含水量および化成電流密度と漏れ電流の関係を示す。炭素取り込み量が多く,Al-Oの結合強度が弱いと思われる酸化物皮膜ほど漏れ電流が低くなっている。また,Fig.8にAl-Oピーク位置と耐電圧の関係を示す。正負両方向ともAl-Oピーク位置が低波数になるほど耐電圧が高くなり,正方向で約7 MVcm<sup>-1</sup>,負方向(陽極酸化と同じ方向)で約8 MVcm<sup>-1</sup>となっている。耐電圧も炭素取り込み量が多い皮膜の方が高くなっ



Dielectric field / MV cm<sup>-1</sup> 8.0 0 7.0 0 0 6.0 5.0 4.0 965 960 955 950 945 Wavenumber / cm<sup>-1</sup> -9.0 0 0 Dielectric field / MV cm<sup>-1</sup> -8.0 0 -7.0 0 -6.0 -5.0 -4.0 965 960 955 950 945 Wavenumber / cm<sup>-1</sup>

Fig. 7 Leakage currents of the anodic films formed in various conditions.

Fig. 8 Relationship between dielectric strength and Al-O peak position. : Water content was varied. : Forming current density was varied.

ており, Al-O の結合強度との相関が強い。漏れ電流の 低下ないしは耐電圧の向上は,炭素が取り込まれ,酸化 物皮膜のアモルファス構造が安定化しているためと考え られる。

このように,陽極酸化条件のわずかな違いでも,かな り顕著に皮膜の電子特性に影響を及ぼす。ここでは,化 成液水分量と化成電流密度の影響を紹介したが,溶質や 溶媒の種類および濃度といった化成液の組成を変えた場 合にも,皮膜の電子特性が変化すると考えられ,高絶縁 性の酸化物皮膜を形成できる化成液組成を探索する上 で,FT-IRによる Al-Oのピーク位置は有用な情報とな り得る。

#### 2.4 陽極酸化工程に対する課題と将来展望

陽極酸化法によると、絶縁性や耐薬品性も申し分のな い、平坦で均一な酸化物皮膜が形成できるが、工程数が 増加するため、コストアップ要因となる。最近では、液 晶ディスプレイの低価格化競争が激しくなっているた め、できれば工程数の増えないドライプロセスだけにし たいとの要望がある。したがって、陽極酸化でなければ 実現できない平滑で緻密な酸化物皮膜が必要となるか、 歩留まりの向上やデバイス構成の合理化などと総合して コストダウンとならなければ新たに陽極酸化工程を取り 入れることは難しい。しかしながら、これから発展が期 待されている、低温ポリシリコン TFT-LCD では陽極酸 化の利点が再評価される可能性もあるので、さらなる高 絶縁性や耐薬品性の向上などのプレークスルーがあれ ば、積極的に陽極酸化技術が取り入れられていくものと 思われる。

#### 3. TFD-LCD

TFD-LCD は初期には MIM-LCD (Metal-Insulator-Metal LCD)とよばれていたもので,TFD 素子は Fig.9 に示し たような構造をしている。薄膜電極ではさまれた非常に 薄い酸化物皮膜に高電界をかけて電流を流すことにより 画素の ON-OFF を行っており,酸化物皮膜が不均一で あったり,ピンホールがあったりすると,パネルの表示 特性が極端に劣化するので,陽極酸化が必須となる。し たがって,TFD の配線材料として用いられるのは陽極 酸化により均一なバリア皮膜を形成可能な金属であり, これまでにTa を用いたパネルについての報告があ る<sup>33-41</sup>。

Fig. 10 に Ta の陽極酸化膜を用いて作成した MIM 素 子の電流 電圧特性を示す。MIM 素子に印可する電圧を 上げていくと, Poole-Frenkel 効果により電流が流れるよ うになる。この電流が急激に立ち上がるほど画質の良い パネルが得られるため,良い特性を持った酸化物皮膜を



Fig. 10 An I-V characteristics of the MIM element using a Ta anodic film.

得ることが重要である。陽極酸化の化成液としては,ク エン酸水溶液<sup>33-37,41)</sup>,リン酸水溶液<sup>37)</sup>,ホウ酸アンモニ ウム水溶液<sup>37,39-41)</sup>などが報告されている。また,TFD-LCDでは,液晶の信頼性を確保するため交流駆動して いるので,印可する電圧に対して素子特性が対称である ことが望ましく,M/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/M(M:Metal 電極) のように素子を逆極性で直列につないで用いる方法も考 案されている。

以前には TFD-LCD は画質の面で TFT-LCD に劣ると いわれていたが 最近では駆動方法の改良などによって, ほぼ TFT-LCD と同等の画質にまで達している。ただし, 配線材料に Taを用いているので,大型化は難しいと思 われる。そこで,TFT に比べて消費電力が少ないとい う利点に着目して,携帯電話などのモバイル機器の表示 パネルへの利用に活路を見いだそうとしている。

#### 4.ま と め

陽極酸化によって形成した酸化物皮膜は,スパッタや CVD等のドライプロセスで成膜したものと比べて,ピ ンホールが無く緻密で平滑であるという大きな利点があ り,液晶ディスプレイの製造にも一部利用されている。

380

一方で,液晶ディスプレイは現在低コスト化の競争が激 しくなってきているため,陽極酸化をドライプロセスで 代替することが検討されるなど,必ずしもパネルの需要 増加につれて陽極酸化の利用も伸びてゆくという環境に はない。しかしながら,これまでは酒石酸アンモニウム のエチレングリコール溶液を中心とする限られた範囲で 検討されたと考えられるので,今後,新しい化成液の検 討によって,絶縁性や耐薬品性を飛躍的に高める技術が 確立されることも十分に期待できると思われる。

#### 文 献

- 1) 荒井俊明:表面技術 50, 10 (1999).
- 2) 水谷文一, 宇恵 誠: 表面技術 52, 86 (2001).
- H. Yamamoto, H. Matsumaru, K. Shirahashi, M. Nakatani, A. Sasano, N. Konishi, K. Tsutsui and T. Tsukada: Technical Digest, 1990 International Electron Devices Meeting (IEEE, 1990) p. 851.
- T. Tsukada: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 284 (Materials Research Society, 1993) p. 371.
- Y.-W. Ko and D.-H. Choi: J. Korea. Phys. Soc. 33, S 415 (1998).
- E. Iwamura, K. Takagi and T. Ohnishi: Thin Solid Films 349, 191 (1999).
- T. Arai, H. Takatsuji and H. Iiyori: Thin Solid Films 337, 113 (1999).
- E. Iwamura, T. Ohnishi and K. Yoshikawa: Thin Solid Films 270, 450 (1995).
- S. Takayama and N. Tsutsui: J. Vac. Sci. Technol. A 14, 2499 (1996).
- S. Takayama and N. Tsutsui: J. Vac. Sci. Technol. B 14, 3257 (1996).
- T. Onishi, E. Iwamura, K. Takagi and T. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol. A 15, 2339 (1997).
- 12) R.-L. Chiu, P.-H. Chang and C.-H. Tung: J. Electrochem. Soc. 142, 525 (1995).
- 13) R.-L. Chiu, P.-H. Chang and C.-H. Tung: J. Electrochem. Soc. 143, 984 (1996).
- 14) F. Mizutani, S. Takeuchi, T. Nishiwaki, N. Sato and M. Ue: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 500 (Materials Research Society, 1998) p. 113.
- 15)水谷文一,鷹羽 寬,宇恵 誠,西脇哲津夫,佐藤 成昭:表面技術, to be submitted.
- 16) K. Ozawa, K. Miyazaki and T. Majima: J. Electrochem. Soc. 141, 1325 (1994).
- 17) K. Ozawa and T. Majima: J. Appl. Phys. 80, 5828 (1996).
- 18) K. Ozawa and T. Majima: J. Appl. Phys. 85, 1883 (1999).
- 19) M. Yamamoto, I. Kobayashi, T. Hirose, S.M. Bruck, N. Tsuboi, Y. Mino, M. Okafuji and T. Tamura: Proc. IDRC (The Society for Information Display, 1994) p. 142.
- 20) T. Arai and H. Iiyori: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.

500 (Materials Research Society, 1998) p. 119.

- 21) T. Arai and H. Iiyori: Thin Solid Films 318, 257 (1998).
- 22) M. Ue, F. Mizutani, H. Takaha, S. Takeuchi, K. Sugiyama, T. Nishiwaki and N. Sato: Electrochim. Acta., in press.
- 23) F. Mizutani, S. Takeuchi, H. Takaha, M. Ue, K. Sugiyama, T. Nishiwaki, Y. Yoshida and N. Sato: J. Electrochem. Soc., submitted.
- 24) F. Mizutani, H. Takaha, S. Takeuchi, M. Ue, K. Sugiyama, T. Nishiwaki and N. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1, to be submitted.
- 25) A.T. Voutsas, Y. Hibino, R. Pethe and E. Demaray: J. Vac. Sci. Technol. A 16, 2668 (1998).
- 26) Y. Yamamoto, T. Morita, Y. Yamane, F. Funada and K. Awane: Proc. IDRC (Asia Display '95) (The Society for Information Display, 1995) p. 941.
- 27) 藤原正弘,山元良高,山根康邦,土本修平,船田文 明,粟根克昶:電子情報通信学会技術研究報告 95, 125 (1996).
- 28) H. Yamamoto, T. Sawada, S. Arimoto, H. Hasegawa and H. Ohno: Electronics Letters 19, 607 (1983).
- 29) C.-F. Yeh, J.-Y. Cheng and J.-H. Lu: Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1 32, 2803 (1993).
- M.S. Feng, T.C. Luo, C.W. Liang, C.D. Lee, Y.H. Tai and H.C. Cheng:電子情報通信学会技術研究報告 94, 57 (1994).
- 31) C.W. Liang, T.C. Luo, M.S. Feng, H.C. Cheng and D. Su: Materials, Chemistry and Physics 43, 166 (1996).
- 32) T. Arai, Y. Hiromasu and S. Tsuji: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 424 (Materials Research Society, 1997) p. 37.
- 33) D.R. Baraff, J.R. Long, B.K. MacLaurin, C.J. Miner, N. M. Serinken and R.W. Streater: Technical Digest, 1980 International Electron Devices Meeting (IEEE, 1980) p. 707.
- 34) D.R. Baraff, J.R. Long, B.K. MacLaurin, C.J. Miner and R.W. Streater: Proc. SID '81 (The Society for Information Display, 1981) p. 310.
- 35) W. Richard, G.O. Este, S. Maniv, B.K. MacLaurin and C. J. Miner: Digest (SID '82) (The Society for Information Display, 1982) p. 248.
- 36) K. Sunohara and H. Morita: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Regular Papers and Short Notes 30, 3729 (1991).
- 37) T. Hirai, K. Miyake, T. Nakamura, S. Kamagami and H. Morita: Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1, Regular Papers and Short Notes **31**, 4582 (1992).
- 38) H. Huang, D. Zhuang, Y. Liu, M. Zhu, H. Zhang and G. Chen: Proc. SPIE 2892, 129 (1996).
- 39) H. Liu, Y. Wu, J. Yuan, K. Ma and X. Huang: Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1 36, 7334 (1997).
- 40) T. Hirai, M. Tasaka and H. Morita: Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1 38, 6549 (1999).
- 41) T. Hirai, M. Tasaka and H. Morita: Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1 39, 657 (2000).