中国科学: 化学 2023 年 第 53 卷 第 10 期: 2079 ~ 2088
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 芯片制造电子电镀表界面科学基础专刊

大尺寸高端显示器件用薄膜晶体管Al–Mo复合电极坡度的形成过程与可控调节

刘丹[1,3], 欧忠文[2*], 方亮[1,5*], 黄中浩[3], 李砚秋[4], 熊永[3], 林鸿涛[4], 欧影轻[1], 刘璐[1]

1. 软凝聚态物理及智能材料研究重庆市重点实验室, 重庆大学物理学院, 重庆 400044
2. 中国人民解放军陆军勤务学院, 重庆 401331
3. 重庆京东方光电科技有限公司, 重庆 400700
4. 北京京东方显示技术有限公司, 北京 100176
5. 重庆大学溧阳智慧城市研究院, 江苏 213300
*通讯作者, E-mail: ouzhongwen@sina.com; lfang@cqu.edu.cn

收稿日期: 2023-07-08; 接受日期: 2023-08-14; 网络版发表日期: 2023-09-04
四川省科技攻关项目(2022YFSY0042, 2022YFQ0019)、中央高校项目基础研究基金项目(2022CDJQY-007)、重庆京东方光电科技有限公司科技项目(No.12927)、腐蚀与防护四川省重点实验室开放课题(2022CL25)、重庆大学大型仪器开放基金课题(202303150164, 202303150169, 202303150178)资助项目

摘要 栅极坡度角(PA)对薄膜晶体管(TFT)性能和良率具有重要影响, 如何将坡度角调节到合适的范围是TFT量产中关键技术之一. 本文以大尺寸高端显示器件用a-Si TFT的Al/Mo、Mo/Al/Mo电极在磷酸系溶液下刻蚀得到的坡度角为研究对象, 探究了膜层结构、Mo厚度、刻蚀时间对坡度角的影响. 结果表明: 在Al/Mo结构中, 随着顶Mo厚度增加, Al与光刻胶之间的间隙增加, 刻蚀液更易侵入, 侧向刻蚀增强, 坡度角减小; 在Mo/Al/Mo三层电极结构中, 随着底Mo厚度增加, 底Mo和中间临近的Al侧壁发生电偶腐蚀, Al侧壁上形成氧化物钝化层, Al刻蚀速率减慢, 坡度角变小. 水池效应将导致刻蚀液残留在电极底部, 阻碍新鲜刻蚀液与底部接触, 底部刻蚀速率低于顶部; 故当刻蚀时间延长时, 底部和顶部刻蚀速率差进一步增大, 导致坡度角减小. 得到了Mo/Al/Mo坡度角与顶Mo和底Mo厚度回归方程, 为调节坡度角和优选Mo厚度提供了依据. 此电极坡度角的调节技术可为确保TFT的良率和性能提供参考.

关键词 薄膜晶体管, Al电极, 坡度角, 叠层结构, 水池效应, 电偶腐蚀

1 引言

薄膜晶体管液晶显示器(Thin Film Transistor Liquid Crystal Display, TFT–LCD)因其功耗低、轻便、可靠性高等优势, 已取代传统阴极射线管(Cathode Ray Tube, CRT)显示技术, 成为了平板显示(Flat Panel Display, FPD)的主流技术, 应用于手机、笔记本电脑、大屏幕电视等显示产品. TFT-LCD由背光源和显示屏组成, 其中, 显示屏依次由下偏光片、阵列(Array)基板、液晶盒、彩膜(Color Filter, CF)基板、上偏振片

引用格式: Liu D, Ou Z, Fang L, Huang Z, Li Y, Xiong Y, Lin H, Ou Y, Liu L. Formation process and adjustment of the profile angle of Al–Mo composite electrodes in thin-film transistors for large-size premium displays. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 2079–2088, doi: 10.1360/SSC-2023-0138

© 2023 《中国科学》杂志社

构成. 阵列基板上布局着TFT和驱动电路, 是TFT–LCD中最复杂、技术难度最大的构件[1,2]. 近年来, TFT-LCD不断和量子点(Quantum Light Emitting Diode, QLED)背光源、Mini-LED背光源、蓝相液晶等技术融合, 显示品质不断提升[3].

TFT由栅极(Gate)、栅极绝缘层(Gate Insulator, GI)、有源层(Active, 通常是非晶硅或IGZO等非晶氧化物)、源/漏极(Source和Drain, SD电极)、钝化层(Passivation, PVX层)、像素电极和公共电极组成. Gate、有源层、GI、SD电极构成晶体管器件, PVX层覆盖在器件上起到保护作用. 像素电极和公共电极均由ITO制成, 像素电极和漏极连接, 接收TFT的电信号; 公共电极则提供参考电位, 和像素电极形成电势差, 产生电场驱动液晶偏转[4~6].

TFT的栅、源、漏三个电极, 一般采用导电性好的金属制备. 其中, Al因导电性好、易制备、成本低廉等优势, 被广泛用作TFT器件的栅极和源/漏极的材料. 但由于Al和玻璃基板的膨胀系数差异较大, 导致在加热过程中Al膜内产生压应力, 该应力在释放过程中, 导致Al膜层在表面形成小丘, TFT行业称之为Hillock[7]. 当栅极采用Al电极时, Al产生的Hillock可能会刺穿GI层, 导致栅和源/漏电极发生短路, 造成器件失效. 为了抑制Hillock, TFT行业采取了一系列措施, 如: 在Al膜层顶部覆盖一定厚度的Mo, 从上部压住Al层; 采用Nd、La等金属与Al形成合金; 采用电化学方法, 对Al电极进行阳极氧化, 电极表面形成氧化层; 调节Al成膜和退火参数, 适度抑制Hillock[8~18]. 当源/漏电极也采用Al时, Al可能会向非晶硅、IGZO等有源层扩散, 造成TFT性能劣化[19]. 为避免Al的扩散, 常在Al和有源层之间增加一层扩散阻挡层, 如Mo、MoN、N等离子体处理的Si等[20~23]. TFT的栅电极需同公共电极相连、漏电极需同像素电极相连; 因此, 需对TFT的PVX、GI层进行开通孔, 然后往通孔内填充ITO薄膜, 从而, 在通孔位置顶部, 栅电极与漏电极通过ITO分别和像素电极、公共电极实现连接[24,25]. 然而, ITO中的O易向Al中扩散, 形成AlO_x绝缘层, 影响ITO和Al之间形成良好的欧姆接触. 为降低过孔电阻, 常需在Al和ITO之间沉积Mo作为O扩散的阻挡层; 或电极材料采用Al–Ni合金, 利用Ni抑制AlO_x层的生成, 降低过孔电阻[23,26,27].

为了达到便于大规模量产、工艺可靠、成本可控的目的, 在TFT行业中, 栅电极主要采用Al/Mo和Mo/Al/Mo叠层结构, 源/漏极主要采用Mo/Al/Mo叠层结构, 这些叠层电极一般通过磁控溅射法进行成膜, 然后依次进行光刻、湿法刻蚀而制成[5,28]. Al电极常采用H_3PO_4、CH_3COOH、HNO_3组成的PAN型三酸溶液进行刻蚀. 其中, HNO_3主要负责将Al氧化为Al_2O_3, H_3PO_4溶解Al_2O_3, 而CH_3COOH起调节刻蚀液粘度及Al电极截面粗糙程度的作用[29~34].

经过湿法刻蚀后, 电极在截面方向上形成梯形, 其锥角即为电极的坡度角(Profile angle, 简称PA, 有的也称为Taper Angle, 简称TA). 对于底栅型TFT器件, 栅电极坡度角PA尤为重要: 若PA过大, GI层的覆盖率低, GI层有被顶穿的风险[35]; 若PA过小, 栅和漏电极交叠面积增加, C_{gs}寄生电容增大, 显示屏幕有发生闪烁的风险[36,37]; 同时, 栅电极的截面积减小, 电阻增加, 显示器有信号延迟大的风险[38].

为确保量产TFT的性能和良率, 需掌握Al电极坡度角的调节方法, 因此, 国内外研究者对影响坡度角的因素均开展过研究, 有一些报道. 如Tsujimura等人[39]发现布线密度增加, 坡度角减小; Kim等人[40]报道, 刻蚀液组分中硝酸浓度增加, 侧向刻蚀增强, 电极坡度角减小. 此外, 喷淋型刻蚀条件下, 坡度角相对较大; 在浸没型刻蚀下, 坡度角相对较小[41]. 在PAN刻蚀液刻蚀下, 刻蚀时间延长, Al电极坡度角逐渐增大[42]. CH_3COOH具有缓蚀功能, CH_3COOH浓度增加, 电极坡度角增大[33]. 刘丹等人[28]研究了光刻、刻蚀条件对Al电极坡度角的影响, 发现当光刻胶和膜层粘附力增加, 坡度角增大; 当刻蚀程度增加, 坡度角减小. 在刻蚀液中添加螯合剂, 螯合剂吸附在电极侧壁阻碍刻蚀, 最终使得刻蚀后的坡度角增大[43]. 但上面这些工作, 大多是针对Al单层电极的刻蚀而开展的, 得到的结果多是单个或几个特殊刻蚀条件下的结果, 没有给出坡度角与刻蚀条件之间的定量表达式, 难以精准预测或调节坡度角; 同时, 对于Al/Mo和Mo/Al/Mo多层电极坡度角的研究相对较少, 尤其是顶部和底部Mo层厚度对坡度角的影响, 鲜见报道.

为此, 本文拟以大尺寸高端显示器件用8.5代a-Si TFT生产线的栅极工艺为基础, 通过深入研究Al/Mo和Mo/Al/Mo叠层电极坡度角与电极堆叠结构、Mo厚度和蚀刻时间的关系, 开发一套适合大规模生产的Al电极坡度角调节技术, 为确保TFT的良率和性能提供参考.

2　实验部分

TFT器件结构如图1a所示，其中在玻璃基板上依次制备栅极(Gate)、栅极绝缘层(GI)、非晶硅、源极–漏极(SD电极)、像素电极(1ITO)、钝化层(PVX)和公共电极(2ITO). Gate和SD电极均由Al制成. Gate有两种类型的堆叠结构，Al/Mo和Mo/Al/Mo，分别如图1b、c所示.

2.1　试剂与仪器

玻璃基板(Eagle玻璃，康宁公司)、Al靶材(99.99%，ULVAC公司)、Mo靶材(99.9%，HITACHI公司)、光刻胶(DSP-B81，东进世美肯公司)、刻蚀液(MA-CA03，住友化工公司，质量百分比：HNO_3 3.2 wt%、H_3PO_4 69 wt%、CH_3COOH 10 wt%)、剥离液(DPS-BOS-1000R, 东进世美肯公司).

2.2　实验方法

TFT产线上，栅的制备流程如图2所示. 首先清洁玻璃基板，然后通过磁控溅射在基板上沉积Al/Mo或Mo/Al/Mo堆叠结构膜；沉积之后，对光刻胶(Photo-resist，PR)进行光刻形成图案；然后使用湿法蚀刻将PR的图案转移到Al膜层上. 湿法蚀刻后，剥离PR，并使用光学测试设备(CDHT-8504，SNU Precision Co., Ltd., PR Korea)测量电极的最终关键尺寸(Final Inspection Critical Dimension，FICD)，并使用扫描电子显微镜(QQSEM-01，Hitach，Japan)观察电极的截面形貌并测量坡度角.

Al/Mo和Mo/Al/Mo堆叠结构的沉积参数见表1. 对于Al/Mo膜层，首先沉积240~280 nm的Al，然后沉积80~120 nm的顶部Mo. 对于Mo/Al/Mo结构，首先沉积15~45 nm的底部Mo，然后沉积280 nm的铝，再沉积80~120 nm的顶部Mo. 两种堆叠结构的光刻条件保持不变，以形成相同的PR图案. 采用PAN刻蚀液(MA-CA03，日本住友化工公司)对金属膜层进行湿法蚀刻，刻蚀条件(酸浓度、温度、喷雾流速)保持不变，仅调整蚀刻时间，见表1. 样品S1至S3的蚀刻时间为A. 样品S4至S7对应于顶部Mo和底部Mo厚度的全因子实验，蚀刻时间为A+, A+的蚀刻时间长于A. 刻蚀完成后，进行光刻胶剥离，然后测试样品的FICD(测量54个点，求均值)和坡度角(测量13个位置，求均值).

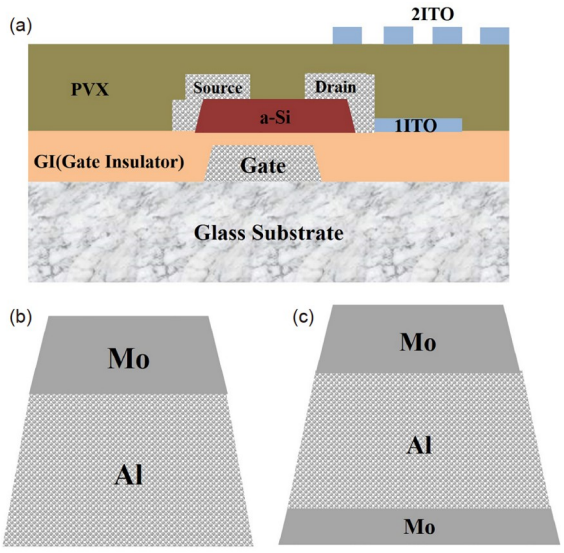


图 1　TFT器件及gate电极的两种叠层结构. (a) TFT器件结构; (b) Al/Mo双层电极; (c) Mo/Al/Mo三层电极 (网络版彩图)

Figure 1　TFT and two kinds of gate electrode with stacking structure. (a) TFT structure; (b) Al/Mo dual-layer; (c) Mo/Al/Mo triple-layer (color online).

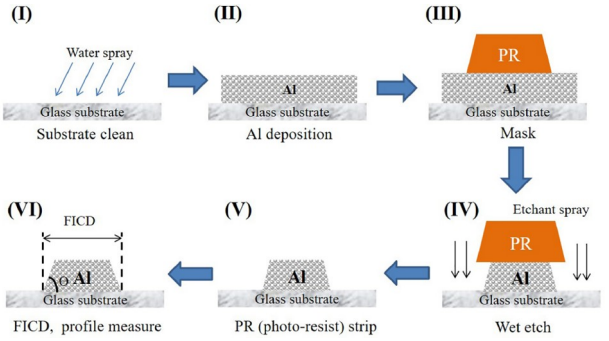


图 2　TFT器件的栅电极制备流程 (网络版彩图)

Figure 2　The fabrication process of gate electrodes in TFT devices (color online).

顶部Mo厚度对Al/Mo坡度角的影响通过比较S1和S2得出；Al/Mo和Mo/Al/Mo堆叠结构之间的轮廓差异，通过比较S1和S3得出；S4~S7全因子实验的结果，可确定顶部Mo和底部Mo厚度对Mo/Al/Mo电极形貌的影响；Mo/Al/Mo电极坡度角随蚀刻时间的变化，通过比较S3和S6得到.

此外，A1和Mo的腐蚀电位由电化学工作站(CHI660E)进行测量. 将Al (280 nm厚)、Mo (120 nm厚)沉积在玻璃基板上，然后切成5 cm×5 cm的样品，样品的极化曲线采用三电极系统进行测量，其中，Al和

Mo样品为工作电极(1 cm×1.5 cm)、饱和甘汞电极和铂(2 cm×2 cm)分别为参比电极和辅助电极, 刻蚀介质为MA-CA03 PAN型刻蚀液.

3 结果与讨论

不同Mo厚的Al/Mo和Mo/Al/Mo堆叠电极在不同刻蚀时间刻蚀后, 截面的微观形貌如图3所示, 相应的FICD和坡度角的结果见表1. 可见: (1) S1与S2相比, Al/Mo总厚度不变, 顶部Mo厚度比例增加, FICD和坡度角均减小; (2) S1与S3相比, 增加底Mo膜层后, FICD和坡度角均下降; (3) S4~S7对应不同顶Mo和底Mo厚度的全因子实验, 可见: FICD变化较小, 但坡度角变化较大; (4) S3与S6相比, 刻蚀时间延长, FICD与坡度角均减小.

3.1 顶Mo厚度对Al/Mo电极坡度角的影响

如表1所示, S1和S2样品均是Al/Mo结构电极, 膜层总厚度为360 nm. 当顶Mo厚度增加, 电极FICD和坡度角均下降. 在量产刻蚀条件下, Mo、Al刻蚀速率分别为9.3 nm s^{-1}和4.2 nm s^{-1}, Mo刻蚀速率高于Al (图4). 当Al/Mo总厚度不变, 增加顶Mo厚度, 电极整体刻蚀速率增加, 故在相同刻蚀时间下, 顶Mo厚度比例增加, FICD减小. 随着刻蚀进行, 顶部未覆盖PR的Mo被刻蚀, 在PR和Al之间形成间隙(图5), 刻蚀液将沿着该间隙渗入. 当顶Mo厚度增加, 间隙空间增加, 刻蚀液渗入增多; 即侧向刻蚀增强, 坡度角减小.

3.2 Al/Mo、Mo/Al/Mo刻蚀过程与坡度角的差异

对比表1中S1和S3的实验结果, 可见: Al/Mo电极增加底Mo后, 相同刻蚀时间下, FICD和坡度角均下降,

表 1 不同Mo厚度及刻蚀时间下Al/Mo及Mo/Al/Mo复合电极的FICD和坡度角

Table 1 FICD and PAs of Al/Mo and Mo/Al/Mo electrode after etching with different Mo thickness and etching time

Electrode structure	No.	Bottom Mo (nm)	Al (nm)	Top Mo (nm)	Etch time (s)	FICD (μm)	PA (°)
Al/Mo	S1	0	280	80	A	4.044	63.82
	S2	0	240	120	A	3.678	45.16
Mo/Al/Mo	S3	15	280	80	A	3.714	58.75
	S4	45	280	120	A+	3.457	47.84
	S5	45	280	80	A+	3.486	50.99
	S6	15	280	80	A+	3.532	52.62
	S7	15	280	120	A+	3.595	50.30

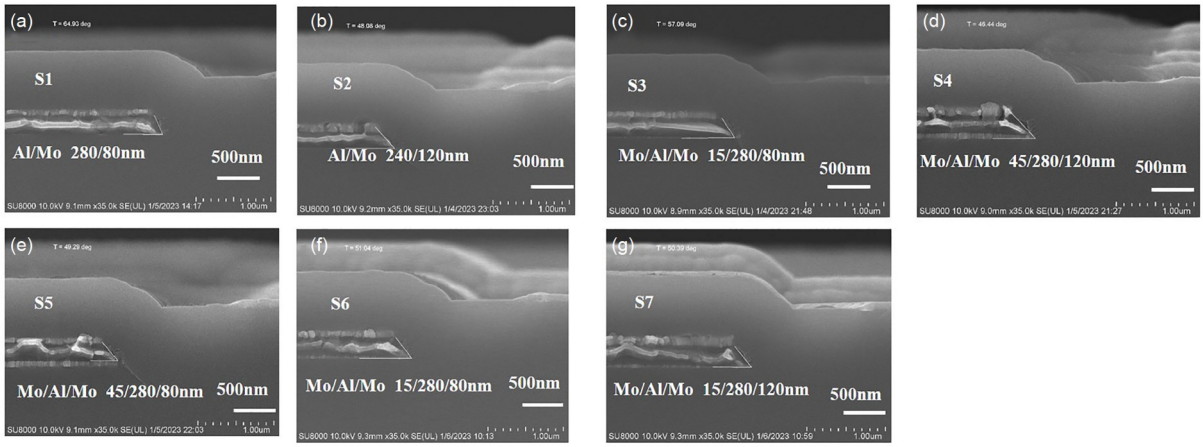


图 3 不同条件下电极刻蚀形貌的SEM图: (a, b) Al/Mo电极, (c~g) Mo/Al/Mo电极

Figure 3 SEM images of electrode morphology after etching under different conditions. (a, b) Al/Mo electrode, (c–g) Mo/Al/Mo electrode.

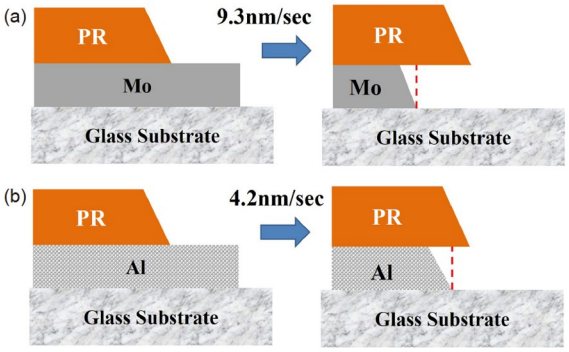


图 4　刻蚀速率示意图. (a) Mo; (b) Al (网络版彩图)

Figure 4　Schematic etching rate. (a) Mo etching; (b) Al etching (color online).

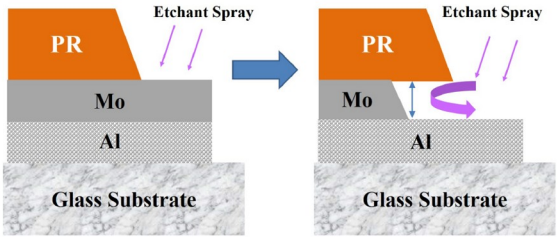


图 5　顶Mo刻蚀后，Al膜层和光刻胶之间间隙的形成过程(网络版彩图)

Figure 5　Gap formation process between Al and PR after the top Mo etching (color online).

表明Mo/Al/Mo三层与Al/Mo双层结构的刻蚀过程是不相同的. 图6是两种结构电极刻蚀和坡度角形成过程示意图. 从图6a可见: Al/Mo电极在刻蚀过程中，未被光刻胶覆盖的膜层被完全刻蚀，电极的侧壁、玻璃基板均暴露于刻蚀液. 对于Mo/Al/Mo电极，如图6b所示，顶Mo和Al被刻蚀之后，还需刻蚀底Mo. 由于Mo的刻蚀速率比Al快，底Mo在刻蚀中内缩，这样导致Al膜层的侧壁和底部暴露于刻蚀液环境，即Al膜层与刻蚀液接触面积增加, 刻蚀程度增强, 最终FICD减小.

Al和Mo在PAN刻蚀液中的极化曲线如图7所示，可见Al、Mo的腐蚀电位分别为−0.719 V和−0.083 V, Al的腐蚀电位比Mo低，因此，在刻蚀过程中，Al和Mo可形成原电池，形成电偶腐蚀，其中，Al做阳极; Mo作为阴极. 这种电偶腐蚀，将影响Mo/Al/Mo电极的刻蚀过程.

当顶Mo和Al被刻蚀完时，底Mo暴露于刻蚀液，如图8a所示，大面积的底Mo和Al接触，两者可形成原电池. 如图8b所示，Al作为阳极，发生氧化反应，失去电

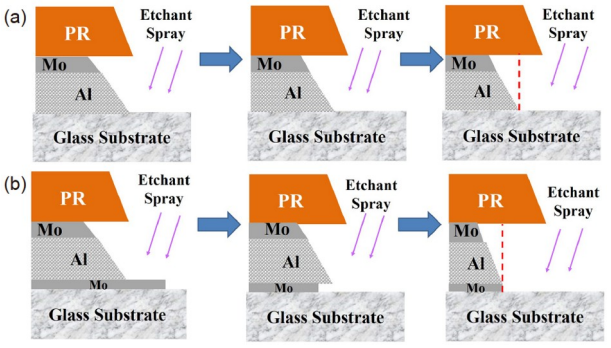


图 6　电极刻蚀和坡度角形成过程示意图. (a) Al/Mo电极; (b) Mo/Al/Mo电极 (网络版彩图)

Figure 6　Schematic electrode etching and formation process of profile angles. (a) Al/Mo electrode; (b) Mo/Al/Mo electrode (color online).

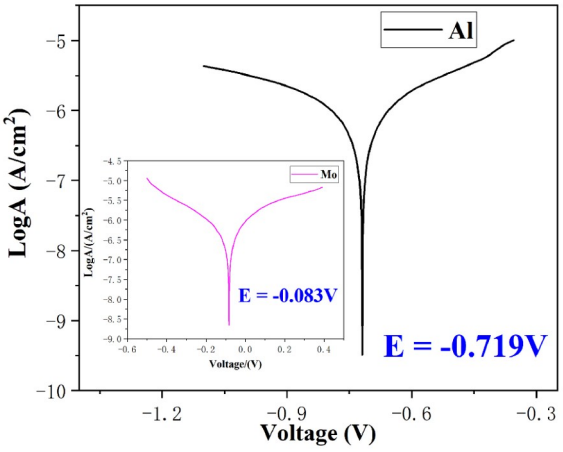


图 7　Al和Mo在PAN刻蚀液中的极化曲线 (网络版彩图)

Figure 7　Polarization curves of Al and Mo in the PAN etchant (color online).

子; Mo作为阴极，获得电子. 底Mo的面积远大于Al膜层侧壁，因此，Al侧壁的电流密度大，Al氧化后的产物吸附在靠近底Mo位置的侧壁形成钝化层，如图8c、d所示. 即Al膜层在底部形成钝化层，刻蚀速率下降; 而在顶部，刻蚀却正常进行; 顶部和底部Al刻蚀速率不同，顶部侧向刻蚀相对增强，最终导致坡度角下降.

3.3　顶/底Mo膜厚对Mo/Al/Mo电极坡度角的影响

表1中S4~S7样品对应Mo/Al/Mo电极顶Mo、底Mo厚度的全因子实验，可见: FICD变化不大，坡度角有波动. 将顶Mo厚度、底Mo厚度作为自变量，坡度角作为因变量，可获得坡度角与Mo厚度的变化关系，如

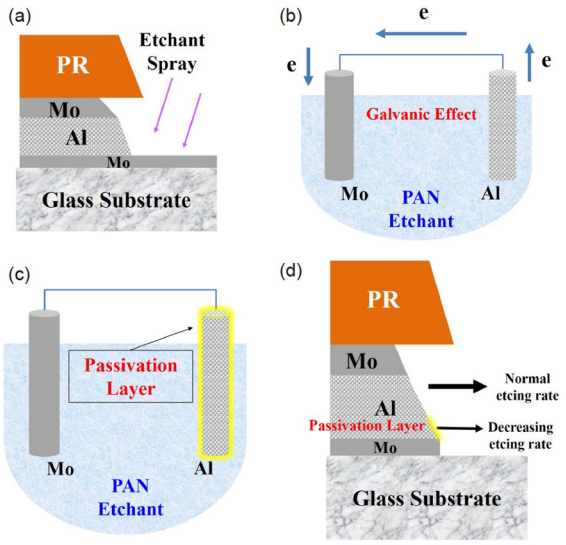


图 8　Mo/Al/Mo刻蚀过程中的电化学效应. (a) 底Mo暴露于刻蚀液, (b) Mo和Al形成原电池, (c) Al侧壁形成钝化层, (d) 顶部和底部Al层刻蚀速度差异 (网络版彩图)

Figure 8　Galvanic effects during Mo/Al/Mo etching. (a) Bottom Mo exposures to etchant. (b) Bottom Mo and Al sidewalls are connected to form a primary cell. (c) The passivation layer is formed on the Al sidewall. (d) The difference in the etching rate between the top and bottom of the Al layer (color online).

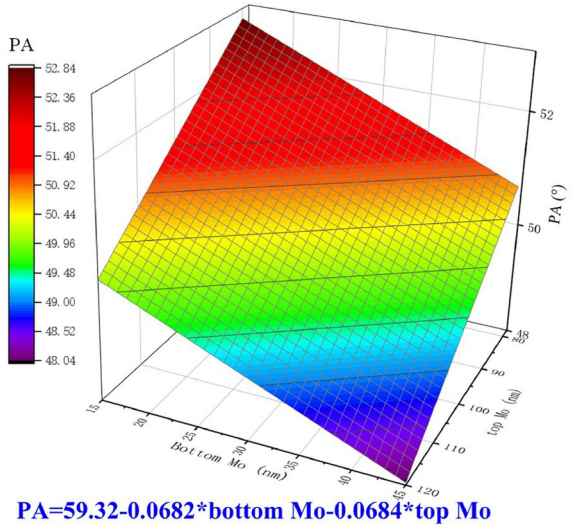


图 9　顶Mo和底Mo厚度对Mo/Al/Mo坡度角的影响及回归方程 (网络版彩图)

Figure 9　Effect of top and bottom Mo thickness on Mo/Al/Mo profile angles and the regression equation (color online).

图9所示: 当Al厚度保持不变时, 随顶部或底部Mo厚度增加, 坡度角均减小, 相应的机理分别如图5或图8所示. 在Mo/Al/Mo结构中, 由于底Mo和Al侧壁在刻蚀过程形成原电池, 靠近底Mo的Al侧壁形成钝化层. 即当底Mo厚度增加, 电偶腐蚀持续的时间延长, 坡度角减小. 由图9, 可获得坡度角与顶Mo厚度、底Mo厚度的回归方程: PA(°)=59.32–0.0682×Mo_{bottom}–0.0684×Mo_{top}. 根据此方程, 可由顶Mo、底Mo厚度预测刻蚀坡度角; 同时, 也可根据期望的坡度角设计所需的顶Mo和底Mo厚度.

3.4　刻蚀时间对Mo/Al/Mo电极坡度角的影响

表1中S3和S6均为Mo/Al/Mo结构, S6的刻蚀时间更长, FICD和坡度角均更小. 对于湿法刻蚀, 刻蚀液喷淋速率决定着刻蚀液更新速率, 进而影响刻蚀速率. 为确保刻蚀速率, 刻蚀液常以雾化形式喷淋基板[44,45], 但仍会有部分刻蚀液残留在基板上形成液膜, 阻碍新鲜刻蚀液与基板接触, 此种现象被称作水池效应或布丁效应. 将基板以适度角度倾斜或竖立, 可促进刻蚀液流动, 抑制水池效应[46,47].

水池效应的影响如图10所示: 在湿法蚀刻中, 由于水池效应, 刻蚀液残留在衬底上. 蚀刻剂以倾斜角度喷射, 但蚀刻剂不能直接接触底部电极, 而是需要穿透残留的蚀刻剂来接触底部电极. 这导致底部的刻蚀液更新变慢, 底部位置的蚀刻率降低. 将刻蚀液喷淋沿水平和竖直方向分解, 沿水平方向, 刻蚀液可直接接触顶部电极, 即顶部的蚀刻剂交换速率正常, 蚀刻速率稳定; 但在竖直方向上, 喷淋受到阻碍, 导致电极底部的蚀刻速率低于顶部, 因此, 随着蚀刻时间的延长, 坡度角逐渐减小.

3.5　Al、Mo的刻蚀机理概述与坡度角调控的多因素考虑

PAN型三酸混合溶液刻蚀Al的机理已有很多研究[29~34], 在此不再赘述. 简要说明如下: HNO_3、H_3PO_4、CH_3COOH刻蚀Al的主要作用分别为: HNO_3将Al氧化为Al_2O_3, H_3PO_4溶解Al_2O_3, CH_3COOH起缓蚀调节作用[30,34]. 具体而言, H_3PO_4中的H^+与Al反应生成Al^{3+}和H_2, $H_2PO_4^-$与Al反应生成可溶性$Al(H_2PO_4)^-$, 随H_3PO_4浓度和温度增加, 刻蚀速率增加[29,30]. H_3PO_4与HNO_3组成混合酸刻蚀Al时, H_3PO_4刻蚀Al的化学反应继续存在; 此外, HNO_3将Al氧化物Al_2O_3, Al_2O_3与H^+反应生成Al^{3+}, Al_2O_3可与$H_2PO_4^-$与反应生成可溶性

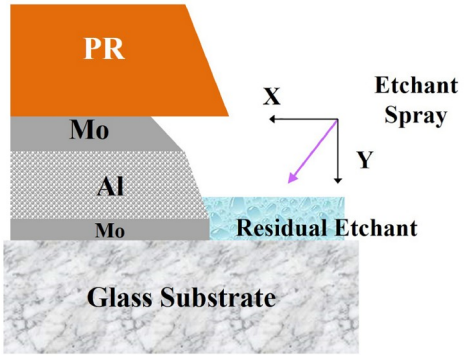


图 10　湿法刻蚀中的水池效应导致刻蚀液残留在电极底部(网络版彩图)

Figure 10　Pudding effect in wet etching electrodes, causing the etchant remaining at the bottom of the electrode (color online).

$Al(H_2PO_4)^-$ [29]. 王怡珍等人[31,32]研究了H_3PO_4与HNO_3组成混酸协同刻蚀Al/Mo叠层膜层的作用, 发现: 在酸性溶液下, Al和H^+生成Al(OH)O和吸附H, 从外向内形成刻蚀液/Al(OH)O、Al(OH)O/Al两个界面. 在Al(OH)O/Al界面存在吸附H, 当向H_3PO_4加入HNO_3时, NO_3^-离子从刻蚀液/Al(OH)O界面扩散至Al(OH)O/Al界面并与吸附H反应生成N_2O^-和H_2O, 进而促进反应进行, 产生协同效应. 当加入的HNO_3量越多, 刻蚀速率越快. Mo则在NO_3^-氧化下生成MoO_3, MoO_3在PO_4^{3-}作用下, 生成可溶性$[P(MoO_3)_{12}O_4]^{3-}$.

Al、Mo在PAN刻蚀液中的主要反应方程式有:

$$2Al+6H^+ \leftrightarrow 2Al^{3+}+3H_2 \quad (1)$$

$$2Al+2H^++2H_2PO_4^- \leftrightarrow 2Al(H_2PO_4)^{2+}+H_2 \quad (2)$$

$$2Al+4NO_3^-+6H^+ \leftrightarrow 2Al_2O_3+4HNO_2+H_2O \quad (3)$$

$$Al_2O_3+6H^+ \rightarrow 2Al^{3+}+3H_2O \quad (4)$$

$$Al_2O_3+6H^++2H_2PO_4^- \rightarrow 2Al(H_2PO_4)^{2+}+3H_2O \quad (5)$$

$$Mo+6HNO_3 \rightarrow MoO_3+3H_2O \quad (6)$$

$$12MoO_3+xH_3PO_4^{3-} \rightarrow (PO_4)_x \cdot 12MoO_3^{3x-}+2xH^+ \quad (7)$$

基于这些化学反应, 本文前面对Al/Mo电极叠层结构、Mo厚度、刻蚀时间影响这些化学反应的速率, 进而影响坡度角的原因进行了初步分析, 对实验结果进行了合理解释.

但需要指出, 除上述讨论的因素以外, 坡度角是多因素耦合作用的结果, 需要进一步深入探讨的因素有:

(1) 光刻胶与顶部电极金属之间的界面润湿问题. 光刻胶一般为疏水的有机油性物质, 而电极金属一般为亲水物质, 两者亲/疏水特性的不同, 导致其界面结合较弱, 刻蚀液容易侵入界面, 影响刻蚀性能. 提高顶层Mo和光刻胶之间的粘附力, 可增大坡度角, 具体措施上, 调整光刻胶组分或电极顶部采用疏水的Mo合金, 均可增加PR/Mo粘附力.

(2) 电偶腐蚀的控制问题. 多层金属构成复合电极时, 不同金属之间电偶腐蚀的程度、腐蚀的产物对刻蚀性能有重要影响. 一般而言, 抑制电偶腐蚀, 可调节坡度角. 有三类具体措施: (i) 改变电极成分, 调节合金腐蚀电位, 如将Mo金属更换为Mo合金; (ii) 优化电极结构, 通过调节不同金属层的厚度比例, 控制电偶腐蚀的严重程度; (iii) 刻蚀液组成的设计与优化, 刻蚀液中的稳定剂、缓蚀剂、螯合剂等, 会影响腐蚀反应的进程及产物, 如有或无钝化层的形成, 对坡度角有严重影响.

(3) 刻蚀液的流动问题. 刻蚀液流动不畅时, 将带来三方面的不良结果: (i) 新鲜刻蚀液不能与刻蚀对象直接接触, 将导致后面的样品刻蚀速率变慢, 出现负载效应[48]; (ii) 所需刻蚀时间变长, 光刻胶有脱落的风险; (iii) 由于水池效应导致的顶部和底部刻蚀速率之间的差异, 随刻蚀时间延长而增大, 对刻蚀轮廓的影响增大. 因此, 在设计刻蚀方案时, 应有充分促进刻蚀液流动、优化流动路径的考虑.

4　结论

研究了磷酸系刻蚀液条件下, a-Si TFT中Al基栅电极的叠层结构、Mo厚度和蚀刻时间对坡度角的影响, 获得的主要结果如下: (1) 对于Al/Mo电极, 电极总厚度不变时, 随着顶部Mo厚度增加, Al膜层和光刻胶之间的间隙增大, 刻蚀液更易从顶部侵入, 侧向刻蚀增强, 故坡度角和FICD均减小. (2) 在Al/Mo双层结构基础上增加底Mo膜层, 形成Mo/Al/Mo三层结构电极后, FICD和坡度角均减小. (3) 在Mo/Al/Mo叠层结构中, 顶Mo和底Mo厚度对FICD的影响较小, 对坡度角的影响较大, 坡度角随顶Mo或底Mo厚度的增大而减小; 随刻蚀时间延长, FICD与坡度角均减小. (4) 在PAN刻蚀液条件下, Al的腐蚀电位低于Mo, 两者之间会形成电偶腐蚀. 当顶Mo和Al沿厚度方向被刻蚀, 大面积的底Mo暴露, 底Mo和靠近底Mo的Al侧壁形成原电池, Al

作为阳极发生氧化形成钝化层, 阻碍刻蚀, 使靠近底部Mo的Al刻蚀减慢. 底部与顶部Al正常刻蚀速率的差异造成Mo/Al/Mo电极坡度角小于Al/Mo; 对于Mo/Al/Mo电极, 增加顶部或底部Mo厚度, 均可降低坡度角. (5) 湿法刻蚀中, 水池效应导致刻蚀液残留于基板, 阻碍刻蚀液与底部接触, 造成底部刻蚀速率下降; 而电极顶部受到的阻碍程度较小, 顶部刻蚀速率正常. 当刻蚀时间延长, 顶部和底部刻蚀速率之差进一步增大, 导致坡度角减小. (6) 获得了Mo/Al/Mo三层电极结构坡度角与顶部和底部Mo层厚度的关系式: PA(°)=59.32–0.0682×Mo_{bottom}–0.0684×Mo_{top}, 为定量调节Al电极坡度角提供了参考. (7) 坡度角是多因素耦合后共同作用的结果, 需要进一步深入考虑光刻胶与顶部电极金属之间的界面结合、电偶腐蚀的控制、刻蚀液的流动问题. 电极成分、复合电极结构、刻蚀液配方等是未来需要进一步重点关注和研究的内容.

参考文献

1 Li JJ, Nie XM, Li GS, Wang AX, Zhang WG, Lang FC, Yang LX. *Chin Opt*, 2018, 11: 695–710 (in Chinese) [李继军, 聂晓梦, 李根生, 王安祥, 张伟光, 郎风超, 杨连祥. 中国光学, 2018, 11: 695–710]

2 Li JJ, Nie XM, Zhen W, Du YG. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2018, 33: 75–84 (in Chinese) [李继军, 聂晓梦, 甄威, 杜云刚. 液晶与显示, 2018, 33: 75–84]

3 Wu SC. *Optoelectronic Technology*, 2018, 38: 145–148 (in Chinese) [吴诗聪. 光电子技术, 2018, 38: 145–148]

4 Liu D, Huang Z, Liu Y, Wu X, Min T, Guan F, Fang L, Qi C, Shen W, Zhao Y, Ning Z, Fang H. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2022, 37: 1317–1325 (in Chinese) [刘丹, 黄中浩, 刘毅, 吴旭, 闵泰烨, 管飞, 方亮, 齐成军, 谌伟, 赵永强, 宁智勇, 方皓岚. 液晶与显示, 2022, 37: 1317–1325]

5 Liu D, Huang S, Huang ZH, Liu Y, Chen QC, Wu X, Wu LD, Min TY, Wang C, Fan C, Zhang SF, Fang L. *Semiconductor Optoelectronics*, 2021, 42: 504–510 (in Chinese) [刘丹，黄晟，黄中浩，刘毅，陈启超，吴旭，吴良东，闵泰烨，王灿，樊超，张淑芳，方亮. 半导体光电, 2021, 42: 504–510]

6 Liu D, Liu Y, Huang Z, Wu Q, Wu X, Tian M, Ning Z, Guan F, Zhang C, Wang Z, Min T, Feng J, Fan C, Fang L. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2021, 36: 549–559 (in Chinese) [刘丹, 刘毅, 黄中浩, 吴青友, 吴旭, 田茂坤, 宁智勇, 管飞, 张超, 王兆君, 闵泰烨, 冯家海. 液晶与显示, 2021, 36: 549–559]

7 Wang G, Liu HY, Zhao C. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2000, 15: 92–100 (in Chinese) [王刚, 刘宏宇, 赵超. 液晶与显示, 2000, 15: 92–100]

8 彭军. 纯铝磁控溅射小丘的改善方法研究, 广州: 华南理工大学, 2019

9 罗东向. 新型金属氧化物薄膜晶体管的性能研究及工艺开发, 广州: 华南理工大学, 2014

10 Hwang SJ, Lee JH, Jeong CO, Joo YC. *Scripta Mater*, 2007, 56: 17–20

11 Iwamura E, Takagi K, Ohnishi T. *Thin Solid Films*, 1999, 349: 191–198

12 Onishi T, Iwamura E, Takagi K, Watanabe T. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 1997, 15: 2339–2348

13 Arai T, Makita A, Hiromasu Y, Takatsuji H. *Thin Solid Films*, 2001, 383: 287–291

14 Liu XW, Guo HB, Li LL, Guo ZJ, Hao ZH. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2014, 29: 548–552 (in Chinese) [刘晓伟, 郭会斌, 李梁梁, 郭总杰, 郝昭慧. 液晶与显示, 2014, 29: 548–552]

15 Xiao Liang, Zhang XZ, Piao XX. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2017, 32: 104–109 (in Chinese) [肖亮, 张勋泽, 朴祥秀. 液晶与显示, 2017, 32(2): 104-109]

16 Shih PS, Chang TC, Chen SM, Feng MS, Peng DZ, Chang CY. *Surf Coatings Tech*, 1998, 108-109: 588–593

17 Kim DS, Chung KS. *Journal of the Korean Vacuum Society*, 1999, 8: 245–248

18 Li TC, Kao MT, Lin JF. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2014, 25: 4425–4433

19 Zhang JX, Wang YK, Lu K, Zhang W, Wang F, Ji X, Wang L, Zhang J, Wang Q, Liu K, Li LJ, Li JP. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2017, 33: 433–437 (in Chinese) [张家祥, 王彦强, 卢凯, 张文余, 王凤涛, 冀新友, 王亮, 张洁, 王琪, 刘琨, 李良杰, 李京鹏. 液晶与显示, 2017, 33: 433–437]

20 Xu H, Lan L, Xu M, Zou J, Wang L, Wang D, Peng J. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 253501

21 Choe HH, Kim SG. *Semicond Sci Technol*, 2004, 19: 839–845

22 Lu HH, Ting HC, Shih TH, Chen CY, Chuang CS, Lin Y. *SID Symposium Digest*, 2010, 41: 1136–1138

23 Kugimiya T, Yoneda Y, Yoshikawa K, Gotoh H, Kawakami N. *SID Symposium Digest Technical Papers*, 2007, 38: 1713–1716

24 Tian MK, Dong XN, Huang ZH, Wang J, Wang SJ, Zhao YL, Min TY, Yuan JF, Sun LL, Chen W, Wang K, Wu X. *Chin J Liquid Cryst Displays*,

2020, 34: 564–569 (in Chinese) [田茂坤, 董晓楠, 黄中浩, 王骏, 王思江, 赵永亮, 闵泰烨, 袁剑峰, 孙耒来, 谌伟, 王恺, 吴旭. 液晶与显示, 2019, 34: 564–569]
25 Liu H, Chang W, Wang Z, Liu B. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2020, 35: 1234–1239 (in Chinese) [刘浩, 常维, 王志强, 刘勃. 液晶与显示, 2020, 35: 1234–1239]
26 Liu PT, Chou YT, Hsu TH, Fuh CS. *Electrochem Solid-State Lett*, 2011, 14: H57
27 Seo HS, Choi JB, Yun DC, Kim CD, Soh HS. *SID Symposium Digest*, 1998, 29: 375–378
28 Liu D, Qin G, Cai WC, Wang BQ, Zhou Y, Rao Y, Li CY, Liu T, Duan HY, Fan GR, Lv RJ. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2017, 32: 877–885 (in Chinese) [刘丹, 秦刚, 蔡卫超, 王百强, 周禹, 饶毅, 李晨雨, 刘涛, 段海洋, 樊根瑞, 吕俊君. 液晶与显示, 2017, 32: 877–885]
29 Burokas V, Martushene A, Bikul'chyus G, Ruchinskene A. *Russ J Appl Chem*, 2009, 82: 1835–1839
30 Lv WX, Taipei: "National" Taiwan University, 2005 (in Chinese) [吕文雄. 铝在磷酸溶液中之电化学行为及其蚀刻研究, 台北: "国立"台湾大学, 2005]
31 Wang YC, Lu WH, Chen HB, Yen SC. *J Electrochem Soc*, 2011, 159: D103–D107
32 王怡珍. 铝和钼/铝在磷酸-硝酸溶液的蚀刻研究与镍钛合金表面阳极处理改质, 台北: "国立"台湾大学, 2012
33 吴国庆. TFT-LCD湿刻工艺中Mo/Al薄膜刻蚀液的配方及其优化, 杭州: 浙江工业大学, 2019
34 Takatsuji H, Arai T. *Vacuum*, 2000, 59: 606–613
35 Liu D, Liu Y, Huang Z, Gao K, Wu X, Tian M, Wang K, Zhang C, Wang R, Min T, Feng J, Fang L. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2020, 35: 1026–1035 (in Chinese) [刘丹, 刘毅, 黄中浩, 高坤坤, 吴旭, 田茂坤, 王恺, 张超, 王瑞, 闵泰烨, 冯家海, 方亮. 液晶与显示, 2020, 35: 1026–1035]
36 Song Y, Zou XC. *Chinese Chin J Semicond*, 2003, 24: 391–395 (in Chinese) [宋跃, 邹雪城. 半导体学报, 2003, 24: 391–395]
37 Ma ZJ. *Advanced Display*, 2009, 99: 19–27 (in Chinese) [马占洁. 现代显示, 2009, 99: 19–27]
38 Kim DE, Cho SW, Kim SC, Kang WJ, Cho HK. *IEEE Trans Electron Devices*, 2017, 64: 447–454
39 Tsujimura T, Makita A. *J Vacuum Sci Tech B-MicroElectron Nanometer Struct Processing Measurement Phenomena*, 2002, 20: 1907–1913
40 Kim IS, Chon SW, Kim KS, Jeon IC. *Bull Korean Chem. Soc*., 2003, 24: 1613–1617
41 洪大伟. 铝钕与钼铌双层闸极结构在蚀刻机制之边缘轮廓及倾斜角研究, 台北: "国立"台北科技大学, 2006
42 Ryu SH, Park YC, Mativenga M, Kang DH, Jang J. *ECS Solid State Lett*, 2012, 1: Q17–Q19
43 Park YC, Um JG, Mativenga M, Jang J. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2015, 4: Q124–Q129
44 王孝瑄. 液体雾化对流场表现之影响, 新竹: 淡水大学, 2012
45 朱哲民. 喷头高度对液体雾化流场表现之影响, 新竹: 淡水大学, 2013
46 蔡明翰. 印刷电路板铜蚀刻制程之均匀化改进研究: 水坑效应排除与非等向性提升, 新竹: "国立"清华大学, 2007
47 Lee SH, Park IS, Choe HH, Hong MP, Seo JH, Kim P. *J Soc Inf Display*, 2011, 19: 380–386
48 Liu D, Huang ZH, Huang S, Fang L, Chen QC, Guan F, Wu LD, Wu X, Li YQ, Lin HT. *Chin J Liquid Cryst Displays*, 2023, 38: 1054–1061 (in Chinese) [刘丹, 黄中浩, 黄晟, 方亮, 陈启超, 管飞, 吴良东, 吴旭, 李砚秋, 林鸿涛. 液晶与显示, 2023, 38: 1054–1061]

Formation process and adjustment of the profile angle of Al–Mo composite electrodes in thin-film transistors for large-size premium displays

Dan Liu[1,3], Zhongwen Ou[2*], Liang Fang[1,5*], Zhonghao Huang[3], Yanqiu Li[4], Yong Xiong[3], Hongtao Lin[4], Yingqing Ou[1], Lu Liu[1]

[1]*Chongqing Key Laboratory of Soft Condensed Matter Physics and Smart Material, College of Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China*
[2]*The Army Logistic University of PLA, Chongqing 401331, China*
[3]*Chongqing BOE Optoelectronics Technology Co., Ltd., Chongqing 400700, China*
[4]*Beijing BOE Display Technology Co., Ltd., Beijing 100176, China*
[5]*Institute for Smart City of Chongqing University, Liyang 213300, China*
**Corresponding authors (email: ouzhongwen@sina.com; lfang@cqu.edu.cn)*

Abstract: The profile angle (PA) of gate electrodes has a significant impact on thin film transistor (TFT) performance and yield. The influence of film structure, Mo thickness, and etching time on the PAs of Al/Mo and Mo/Al/Mo electrodes of a-Si TFT etched in phosphoric-based acid solution was investigated. The results showed that in the Al/Mo dual-layer structure, the PAs decrease with the increase of the thickness of the top Mo layer, owing to the enhanced lateral etching caused by the easier invasion of the etching solution as the gap between Al and photoresist (PR) increases. In the Mo/Al/Mo three-layer electrode structure, as the thickness of the bottom Mo increases, the galvanic corrosion occurs between the bottom Mo and the adjacent middle Al sidewalls. An oxide passivation layer is formed on the Al sidewalls, which slows down the etching of Al and reduces the PAs. Due to the pool effect, the residual etchant at the bottom of the electrode hinders the contact between the fresh etchant and the bottom metal, resulting in a lower etching rate at the bottom than that at the top; thus as the etching time is extended, the difference in the etching rate between the bottom and top further increases, leading to a decrease of PAs. The regression equation between PA and the thickness of top and bottom Mo layers was obtained, providing a basis for adjusting PAs and optimizing Mo thickness. The proposed adjustment technology of electrode PAs may provide a reference for ensuring the yield and performance of TFTs.

Keywords: TFT, Al electrode, profile angle, stacking structure, pool effect, galvanic corrosion

doi: 10.1360/SSC-2023-0138