

文章编号:1007-2780(2009)04-0528-05

大屏幕场致发射显示器薄膜型精细金属电极的研制

张永爱,许华安,郭太良

(福州大学 场致发射显示技术教育部工程研究中心,福建 福州 350002, E-mail:yongaizhang@fzu.edu.cn)

摘 要: 在洁净的玻璃基底溅射 Cr-Cu-Cr 复合薄膜,利用光刻和湿法刻蚀技术制备了大屏幕场致发射显示器薄膜型精细金属电极。讨论了不同腐蚀液对金属 Cr 刻蚀的影响,借助视频显微镜和台阶仪测试刻蚀后的电极形貌,结果表明,用质量比为 6:3:100 的 KMnO_4 、 NaOH 和 H_2O 的混合液腐蚀 Cr 膜的刻蚀速率平稳,刻蚀后的 Cr 电极边缘整齐,内向侵蚀少。此外,分析了 FeCl_3 刻蚀液对 Cu 膜的刻蚀机理,讨论了刻蚀液在静置和循环条件下对制备 FED 薄膜型精细电极的影响,借助视频显微镜测试刻蚀后的电极形貌,结果表明, FeCl_3 刻蚀液在循环条件下刻蚀 Cu 膜速度均匀,刻蚀后电极边缘整齐。

关 键 词: FED;大屏幕;精细电极;湿法刻蚀

中图分类号: TN873⁺.95 **文献标识码:** A

1 引 言

场致发射显示器(FED)是利用阴极发射电子轰击阳极荧光粉而发光的一种新型平板显示器件^[1-5],是显示技术与真空微电子相结合的产物,是发光原理最接近 CRT 的一种平板显示器,因其结合了 CRT 的高画质和 LCD 薄型低功耗的双重优势而成为平板显示领域研究开发的热点。

目前,场致发射显示器的电极有厚膜型和薄膜型两种^[6]。厚膜型电极是采用丝网印刷方法将银浆印制在衬底上制备而成的,优点是工艺简单、设备投资少;缺点是电极难以做到精细化、电极表面不平整、材料成本高、对环境有污染等。薄膜型电极是采用热蒸发、溅射等真空技术制备金属薄膜,采用光刻方法形成电极图形制备而成的,其制造技术成熟,广泛应用于 LCD、OLED 等平板显示器中。薄膜型电极应用于 FED,具有电极表面平整、有利于提高电子发射均匀性的优点,还可以做到高分辨率。常用的薄膜型金属电极由电导率高的金属如 Al、Cu、Ag 等材料组成^[7-9]。

高开口率是提高显示器亮度的前提条件。为研制高清晰 FED 就必须制备高精细电极。本文

利用光刻和湿法刻蚀技术制作了应用于大屏幕场致发射显示器的 Cr-Cu-Cr 复合薄膜型精细金属电极,对不同刻蚀液在不同状态下对金属 Cr 膜和 Cu 膜的刻蚀机理进行了分析。

2 实 验

在洁净的玻璃基底上,采用真空溅射的方法制备 Cr-Cu-Cr 复合薄膜。因为 Cu 在玻璃上的附着性较差,所以为了增加电极与玻璃的附着力,在玻璃表面先溅射一层金属 Cr,膜厚为 30 nm,起可靠连接过渡的作用;Cu 膜厚度为 500 nm,它的电导率高,是场致发射显示器 Cr-Cu-Cr 复合薄膜型电极的主要导电层,在场致发射显示器中起促进电子发射的作用;因为 Cu 容易氧化,所以在 Cu 表层再溅射一层厚度为 30 nm 的 Cr 膜,以保护 Cu 膜不被氧化和损伤。

在 Cr-Cu-Cr 复合薄膜上涂敷光刻胶,利用光刻技术形成电极图案,采用湿法刻蚀方法形成金属电极。由于 Cr-Cu-Cr 电极是由 3 层薄膜复合而成,所以刻蚀时需选择 2 种或 3 种不同的刻蚀液,刻蚀 Cr 膜时,其刻蚀液对 Cu 膜不能有影响,反之亦然。

收稿日期:2009-01-19; 修订日期:2009-02-26

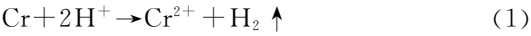
基金项目:国家“863”计划平板显示重大专项(No. 2008AA03A313);福建省科技厅资助省属高校项目(No. 2008F5001);福州大学科技发展基金(No. 2008-XY-11)

3 结果与讨论

3.1 Cr 刻蚀液对金属电极的影响

3.1.1 盐酸刻蚀金属 Cr

金属 Cr 是中等活泼的金属,其单质除可以用硫酸高铈和硝酸混合液或硝酸铈铵与冰乙酸混合液刻蚀^[10,11],还能与一定浓度的盐酸发生反应,其反应机理如下:



不同盐酸浓度与金属 Cr 膜反应速率不同,如图 1 所示,当 HCl(AR,37%):H₂O(去离子水)=

1:1 时,Cr 膜的刻蚀速率可达 60 nm/min,反应较快,1 min 内即可将 Cr 膜完全刻蚀;而当刻蚀液的配比为 V(HCl)(AR,37%):V(H₂O)(去离子水)=3:7 时,Cr 膜刻蚀速率相对缓慢,需 10 min 方可刻蚀完毕。图 2 是不同盐酸体积分数下刻蚀 Cr 后的金属电极,由图可看出,金属 Cr 与盐酸反应后电极钻蚀较大,反应时间越长,金属电极钻蚀越大。

当盐酸的体积分数小于 50% 时,反应速度慢,刻蚀时间长;当盐酸的体积分数大于 50% 时,Cr 膜与盐酸反应速度快,不易控制。盐酸容易挥发,一方面污染环境,另一方面随着反应的进行,会因挥发而导致盐酸体积分数下降,影响反应速率。另外,金属 Cr 易被氧化,会在表面形成一层致密的钝化层,其氧化物(Cr₂O₃)与 HCl 不反应。因此,盐酸不适用于刻蚀金属 Cr。

3.1.2 强氧化剂和强碱混合溶液刻蚀金属 Cr

Cr 氧化物(Cr₂O₃)与 HCl 不反应,但易与强碱(NaOH、KOH)反应,因此,金属 Cr 可用强氧化剂(如 KMnO₄)和强碱(如 NaOH)按一定比例配成混合溶液刻蚀,其反应机理如下:

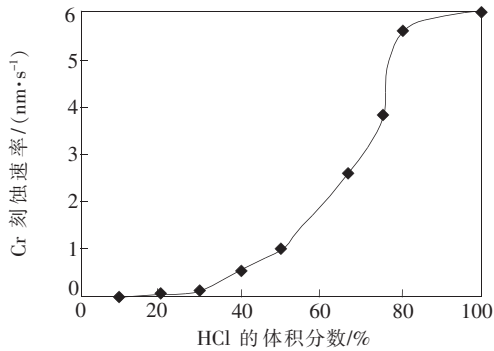


图 1 盐酸浓度与 Cr 膜刻蚀速率的关系
Fig. 1 Relationship between the concentration of HCl etchant and etching ratio of Cr film

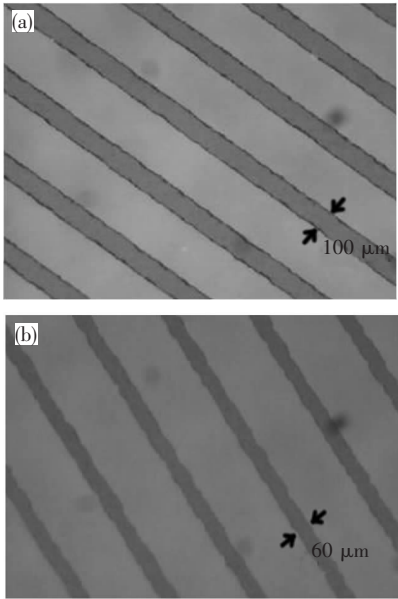


图 2 不同盐酸浓度下刻蚀的金属电极的视频形貌。(a) V(HCl):V(H₂O)=1:1;(b)V(HCl):V(H₂O)=3:7.
Fig. 2 Video microscopy images of metal electrode fabricated at different concentration of HCl etchant. (a) V(HCl):V(H₂O)=1:1;(b)V(HCl):V(H₂O)=3:7.

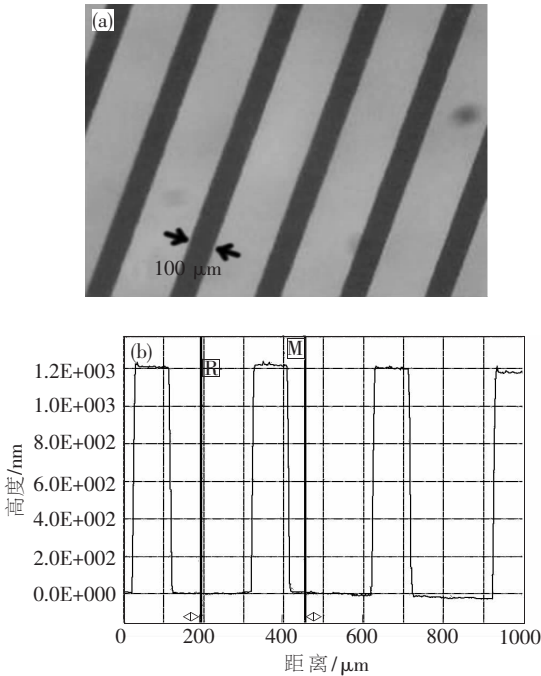
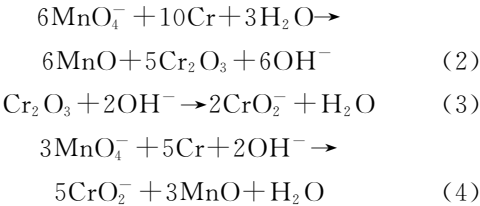


图 3 薄膜型精细金属电极的形貌图。(a)金属电极的视频显微图;(b)金属电极的台阶仪图。
Fig. 3 Image of fine thin-metal electrode. (a) Video microscopy image of metal electrode;(b) Profilometer image of metal electrode.

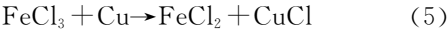


由反应方程式可看出, KMnO_4 先将金属 Cr 氧化变成 Cr_2O_3 , Cr_2O_3 再与 NaOH 反应。但这种刻蚀液应用于光刻技术存在问题。由于光刻胶耐碱性差, 所以若采用碱性刻蚀液需改变后烘温度和时间来提高光刻胶的耐碱性, 同时需严格控制混合刻蚀液中 NaOH 的含量。此外, KMnO_4 是强氧化剂, 也容易对光刻胶保护层造成破坏, 所以 KMnO_4 的含量也需严格控制。图 3 是用质量比为 6 : 3 : 100 的 KMnO_4 、 NaOH 和 H_2O 的混合液腐蚀 Cr 膜所制备的 FED 精细电极的形貌图。从图 3 可看出, 电极的边缘整齐、无锯齿, 刻蚀后电极宽度与 MASK 图形基本吻合。

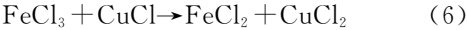
3.2 Cu 刻蚀液对金属电极的影响

Cu 单质的刻蚀方法主要有两种: 一种是酸和 H_2O_2 , 另一种是 FeCl_3 溶液(可添加少量 HCl)。前一种刻蚀方法的刻蚀速度较快, 但 H_2O_2 易挥发, 刻蚀液容易失效, 不适用于大面积刻蚀及多次刻蚀; 后一种刻蚀液成本低, 常温下就能刻蚀 Cu , 且溶 Cu 量大, 刻蚀液可回收, 对环境污染小。因此, 本文选用 FeCl_3 刻蚀液来刻蚀 FED 的电极。

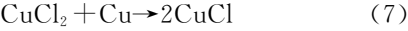
FeCl_3 对 Cu 的刻蚀利用的是 Fe^{3+} 的强氧化性。在蚀刻液中, Cu 被 Fe^{3+} 离子氧化成 CuCl , 同时铁被还原成 Fe^{2+} 离子:



在溶液中, Cu^+ 离子进一步被氧化成 Cu^{2+} 离子:



随着反应进行, 溶液中 Cu^{2+} 离子逐渐积累并与铜发生氧化还原反应, 生成 Cu^+ 离子:



根据上述反应方程式和图 4 分析, 新配制的溶液在上述反应中, Fe^{3+} 对 Cu 及 Cu^+ 离子的反应占主体, 而 Cu^{2+} 对 Cu 的蚀刻则是次要的; 随着反应的进行, 溶液中 FeCl_3 的消耗不断增加, 其蚀刻作用不断发生减弱, 当 FeCl_3 的消耗量超过约 40% 后, 刻蚀液对 Cu 的溶解速度下降, 如图 5 所示。

随着反应不断进行, 在溶液中将逐渐积累 CuO

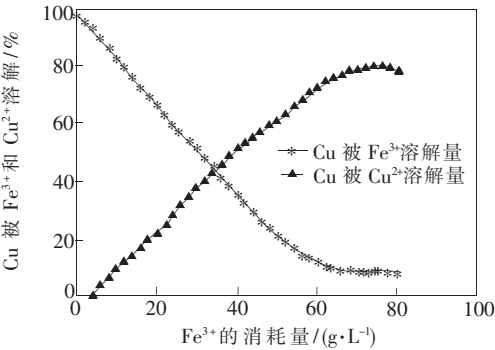


图 4 Fe^{3+} 的消耗量与 Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 溶 Cu 量的关系
Fig. 4 Relationship between the consumption of Fe^{3+} ion and the etching of Cu by Fe^{3+} and Cu^{2+} ion

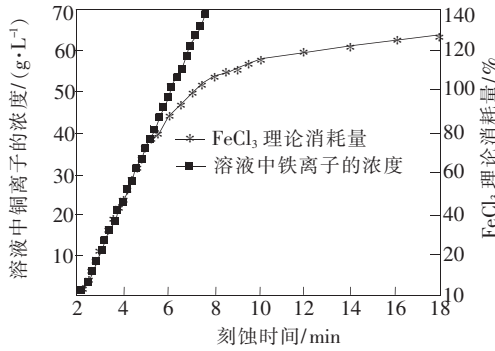
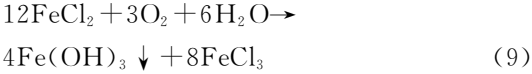
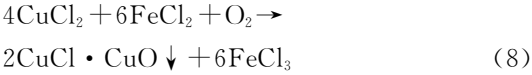


图 5 FeCl_3 消耗量与 Cu^{2+} 浓度随刻蚀时间的变化曲线
Fig. 5 Curves of FeCl_3 consumption and Cu^{2+} concentration with etching time

和 CuCl 沉淀而覆盖在 Cu 膜表面。 CuO 和 CuCl 的增多将阻碍反应进行, 所以 Cu 离子浓度的上升速度开始逐渐下降, 远小于 FeCl_3 的消耗量, 表明被 FeCl_3 置换出来的 Cu 单质有很大一部分都变成了铜化合物沉淀下来了。沉淀物主要包括由氧化铜(CuO)和氯化亚铜(CuCl)组成的复盐以及氢氧化铁, 如式(8)、式(9)所示, 它们会沉积在基片表面, 使得溶液迅速由棕色变成黑色而失效, 阻止反应的继续进行。



因此, 在制备场致发射显示器薄膜型精细电极时, 为了防止反应速度减慢, 刻蚀基片应倒扣在刻蚀槽中, 刻蚀液中适量添加少量 HCl 溶液, 同时应保证刻蚀液处于循环状态下反应或采用喷淋技术刻蚀。图 6 是刻蚀基片倒扣在刻蚀槽中, 刻蚀液在静置和循环条件下 Cu 膜刻蚀速度与蚀刻

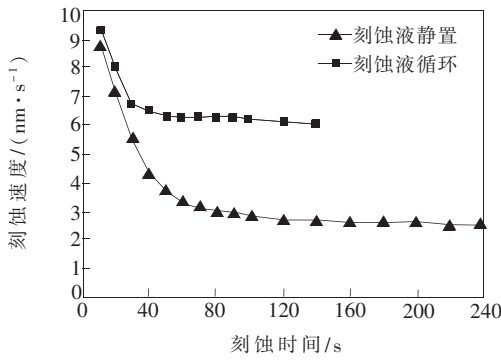


图 6 刻蚀液不同状态下刻蚀速度与刻蚀时间的关系
Fig. 6 Relationship between etching ratio and etching time in the recurrent and quiescent etchants

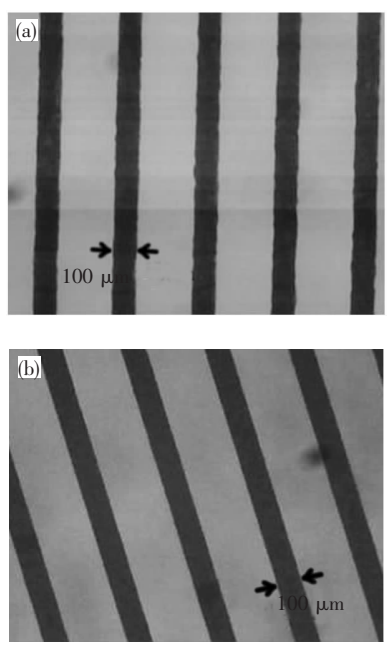


图 7 刻蚀液在不同状态下刻蚀的金属电极视频显微镜图。(a)刻蚀液静置;(b)刻蚀液循环。
Fig. 7 Video microscopy images of metal electrodes in the recurrent and quiescent etchants. (a) In quiescent etchants; (b)In recurrent etchants.

参 考 文 献:

[1] Guo T L, Huang Z W, Wu X K, *et al.* Novel 20-inch color field emission display prototype [C]//*SID'00 Digest*, California:Society for Information Display, 2000: 416-419.

[2] Hironobu A, Hisatoshi K, Isamu M. Tiled display device utilizing PDP discharge for large area full-color flat screen [C]//*IDW'99*, Sendai, Japan:The Sixth International Display Workshops, 1999:1117-1118.

[3] 郭太良,林志贤,吴新坤,等. 新型可印刷 FED 场致发射显示器的研制 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5):404-408.

[4] Talin A A, Dean K A, Jaskie J E. Field emission displays: a critical review [J]. *Solid-State Electronics*, 2001, 45

时间的关系。

表层 Cr 膜刻蚀后,Cu 裸露出来并氧化,由于刻蚀液中加入少量 HCl,所以在反应开始阶段的刻蚀速率很快,如图 6 所示。随着反应的进行,Cu 金属薄膜在刻蚀液静置下反应速度趋于缓慢,因为反应时会产生难溶于水的 CuCl 附着在铜的表面,阻碍 Fe³⁺ 向 Cu 表面扩散,导致刻蚀速度变慢^[12]。如果刻蚀的是较厚的 Cu 膜,那么刻蚀后的金属电极边缘会出现不整齐现象。在循环刻蚀液中,刻蚀液的循环流动加快了钝化膜 CuCl 的转移,使得新鲜的刻蚀液能与铜表面充分均匀接触,反应速度均匀加快,刻蚀后电极边缘整齐。图 7 是刻蚀液在不同状态下蚀刻的金属电极视频显微图。从图 6 和图 7 可看出,刻蚀液在静置状态时,刻蚀后的金属电极边缘不整齐,刻蚀相同厚度的 Cu 膜所需的蚀刻时间长;而在循环刻蚀液中,电极制作时间短,刻蚀后电极边缘整齐。

4 结 论

在洁净的玻璃基底溅射 Cr-Cu-Cr 复合薄膜,利用光刻和湿法刻蚀技术制备了大屏幕场致发射显示器薄膜型精细金属电极。实验结果表明:盐酸可用于腐蚀复合薄膜 Cr-Cu-Cr 中的 Cr 金属,但刻蚀速度不易控制,刻蚀后电极边缘有锯齿,不适合用于场致发射显示器薄膜型精细金属电极制备;用质量比为 6:3:100 的 KMnO₄、NaOH 和 H₂O 的混合液腐蚀 Cr 膜,其刻蚀速率平稳,刻蚀后的 Cr 电极边缘整齐,内向侵蚀少,是一种适合于场致发射显示器薄膜型精细金属电极制作的刻蚀液;Cu 膜在静置的 FeCl₃ 刻蚀液中刻蚀速率慢,刻蚀时间长;而在循环的 FeCl₃ 刻蚀液中刻蚀 Cu 膜速度均匀,刻蚀后电极边缘整齐。本文的实验结果为研制高清晰大屏幕场致发射显示器提供了一定的工艺基础。

(6);963-976.

[5] 林志贤, 徐胜, 郭太良. 大屏幕低逸出功印刷型 VGA 级 FED 显示系统的研制 [J]. 液晶与显示, 2008, 23(1): 58-62.

[6] 雷晓阳. FED 显示电极制备及其缺陷检测技术研究 [D]. 福州:福州大学微电子与固体电子学, 2006.

[7] Shang S G, Zhu C C, Liu W H. Fabrication and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{InSnO}_3$ multilayer cathode electrodes in carbon nanotube field emission display [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(15): 5127-5132.

[8] 张树人, 陈国良, 郭太良. 高性能导电薄膜的制备 [J]. 真空, 2007, 44(3):24-27.

[9] 王大海, 杨柏梁, 吴渊. TFT 阵列金属电极的制备与性能 [J]. 液晶与显示, 2000, 15(4):260-267.

[10] 李兆泽, 徐超, 吴学忠, 等. Cr 薄膜的沉积与湿法刻蚀工艺研究 [J]. 传感技术学报, 2006, 19 (5):1437-1440.

[11] 张云生, 李丙旺. 薄膜金属腐蚀及相关工艺研究 [J]. 集成电路通讯, 2005, 23(1):41-44.

[12] 蔡坚, 马莒生, 汪刚强, 等. FeCl_3 溶液中影响 Cu 蚀刻速度的因素 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(增 1):61-65.

Fabrication on Fine Thin-Metal Electrode of Large Screen Field Emission Display

ZHANG Yong-ai, XU Hua-an, GUO Tai-liang

(Engineering Research Center of Field Emission Display Technology,
Ministry of Education, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China, E-mail: yongaizhang@fzu.edu.cn)

Abstract

Cr-Cu-Cr composite films were deposited on the surface of clean glass substrates by magnetron sputtering, and the fine thin-metal electrodes of large screen field emission display (FED) were fabricated by photolithography and wet chemical etching techniques. The influence of different etchants on the etching ratio of Cr film was discussed and the electrode image was observed by video microscopy and profilometer. It showed that the etching ratio of Cr film was steady and the electrode with less erosion was neatly in the mixture etchants of potassium permanganate, sodium hydroxide and water with the mass ratio of 6:3:100. In addition, the etching mechanism of FeCl_3 etching Cu film was analyzed. The recurrent and quiescent etchants affected on the preparation of fine thin-metal electrode was discussed and measured by video microscopy. The result showed that the etching ratio of Cu film was symmetrical and the edge of electrode was tidy in the recurrent etchants.

Key words: FED; large screen; fine electrode; wet chemical etching

作者简介:张永爱(1977—),男,江西吉安人,助理研究员,博士研究生,主要从事平板显示技术和精细金属电极制备研究。