

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-532443

(P2017-532443A)

(43) 公表日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/14 (2006.01)	C 2 3 C 14/14 D	4 K O 2 9
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 A	4 M 1 0 4
C 2 2 C 27/04 (2006.01)	C 2 2 C 27/04 1 O 2	
H O 1 L 21/285 (2006.01)	H O 1 L 21/285 S	
	H O 1 L 21/285 3 O 1	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)		

(21) 出願番号	特願2017-509750 (P2017-509750)	(71) 出願人	390040486 ブランゼー エスエー オーストリア国 6600 ロイッテ
(86) (22) 出願日	平成27年8月10日 (2015. 8. 10)	(74) 代理人	100075166 弁理士 山口 巖
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月14日 (2017. 4. 14)	(74) 代理人	100133167 弁理士 山本 浩
(86) 国際出願番号	PCT/AT2015/000106	(72) 発明者	ケステンバウアー、ハラルト オーストリア国 6600 ブライテンヴ ァング、オスタービヒル 6
(87) 国際公開番号	W02016/025968	(72) 発明者	ケステンバウアー、ユーディト オーストリア国 6600 ブライテンヴ ァング、オスタービヒル 6
(87) 国際公開日	平成28年2月25日 (2016. 2. 25)		
(31) 優先権主張番号	GM302/2014		
(32) 優先日	平成26年8月20日 (2014. 8. 20)		
(33) 優先権主張国	オーストリア (AT)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 薄膜部品の金属被覆、その製造方法及びスパッタリングターゲット

(57) 【要約】

本発明は、薄膜部品のための金属被覆、及び金属被覆を製造するための方法に関する。本発明は、更に、Al及びTi並びに通常の不純物を含有するMo基合金からなるスパッタリングターゲット、並びに、Mo基合金からなるスパッタリングターゲットの製造方法に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

薄膜部品用の金属被覆であって、Al 及び Ti 並びに通常の不純物を含有する Mo 基合金からなる少なくとも 1 つの層を含有することを特徴とする金属被覆。

【請求項 2】

前記金属被覆が 350℃ まで、特に有利な実施態様においては 400℃ まで、耐酸化性であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属被覆。

【請求項 3】

前記 Mo 基合金からなる少なくとも 1 つの層が 10～40 原子%の Al 及び 0 を超え 15 原子%までの Ti を含有し、Al 及び Ti の含有量の合計が 50 原子%を超えないことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の金属被覆。

10

【請求項 4】

前記 Mo 基合金からなる少なくとも 1 つの層が 15～30 原子%の Al を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の金属被覆。

【請求項 5】

前記 Mo 基合金からなる少なくとも 1 つの層が 5～10 原子%の Ti を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の金属被覆。

【請求項 6】

前記金属被覆が、更に、Al、Cu、Ag 若しくは Au 又はこれらの金属に基づく合金からなる少なくとも 1 つの金属層を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の金属被覆。

20

【請求項 7】

Mo 基合金からなる前記少なくとも 1 つの層が、基板とは反対側の、Al、Cu、Ag 若しくは Au 又はこれらの金属に基づく合金からなる金属層の面に適用されていることを特徴とする請求項 6 に記載の金属被覆。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の金属被覆の導体トラック又は電極としての使用。

【請求項 9】

薄膜部品用の金属被覆を製造する方法であって、少なくとも下記の工程を有することを特徴とする方法。

30

- －少なくとも 1 つのスパッタリングターゲットの準備、
- －Al 及び Ti 並びに通常の不純物を含有する Mo 基合金の少なくとも 1 つの層の蒸着、
- －少なくとも 1 つのフォトリソグラフィープロセス及びそれに引き続く少なくとも 1 つのエッチング工程に依る金属被覆の構造化。

【請求項 10】

Mo 基合金からなるスパッタリングターゲットであって、Al 及び Ti 並びに通常の不純物を含有することを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 11】

10～40 原子%の Al 及び 0 を超え 15 原子%までの Ti を含有し、Al 及び Ti の合計含有量が 50 原子%を超えないことを特徴とする請求項 10 に記載のスパッタリングターゲット。

40

【請求項 12】

X 線回折 (XRD) によって検出可能な金属間相を如何なる比率でも含有しないことを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 13】

15～30 原子%の Al を含有することを特徴とする請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 14】

5～10 原子%の Ti を含有することを特徴とする請求項 10～13 のいずれか 1 項に

50

記載のスputタリングターゲット。

【請求項15】

硬度が400HV10未満であることを特徴とする請求項10～14のいずれか1項に記載のスputタリングターゲット。

【請求項16】

Mo基合金からなるスputタリングターゲットを製造するための方法であって、少なくとも下記の工程を有することを特徴とする方法。

- －Mo並びにAl及びTiを含有する粉末混合物の準備、
- －適切な支持材料上への前記粉末混合物のコールドガスプレー（CGS）。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜部品の金属被覆及び金属被覆を製造する方法に関する。本発明は、更に、Mo基合金からなるスputタリングターゲット及びMo基合金からなるスputタリングターゲットを製造する方法に関する。

【0002】

薄膜部品の金属被覆は、適切なスputタリングターゲットのスputタリングにより製造することができる。スputタリングは、陰極原子化ともいわれるが、原子が高エネルギーイオンの衝突によりスputタリングターゲットから分離され、ガス相に出ていく物理的プロセスである。

20

【0003】

薄膜部品の金属被覆は、例えば、導体トラック及び電極（例えば、TFT（薄膜トランジスタ）におけるソース、ドレーン及びゲート電極）であってよく、多くの電子機器において、例えば、LCD（液晶ディスプレイ）又はOLED（有機発光ダイオード）ディスプレイにおいて、PC（パーソナルコンピュータ）システムにおいて、又は携帯電話、スマートフォン、タブレットPC、PDA（パーソナルデジタルアシスタント）、携帯音楽プレーヤー、太陽電池等の携帯機器において、用いられる。

【0004】

そのような金属被覆の基本構造は、少なくとも1つの導電層からなり、このものは、例えば導体トラック又は電極として機能する。更に、そのような金属被覆の多層の実施態様が知られている。そのような導電層は、例えば、導電性の良好な金属、例えばAl、Cu、Ag又はAu、を含むかそれからなる。特に、基板への接着性を改善するために、前記少なくとも1つの導電層と基板との間に、Mo、W、Ti、Nb若しくはTa又はこれらの金属に基づく合金からなる金属中間層を設けてもよい。この中間層は、幾つかの用途においては、半導体材料、例えばSi（a-Si／アモルファスSi又はLTSP／低温ポリシリコン層）と直接接触するときに、拡散障壁としての要求性能を満たすことができる。更に、Mo、W、Ti、Nb若しくはTa又はこれらの金属に基づく合金からなる被覆層を追加的に設けてもよい。この被覆層は、（例えば、機械的損傷、腐食、酸化、湿気に対する）保護層及び／又は隣接する導電層若しくは透明導電層（TCO、例えばインジウムスズ酸化物）のための拡散層として役立つ。

30

40

【0005】

そのような金属被覆は、通常、Al、Cu、Ag若しくはAu又はこれらの金属に基づく合金からなる金属層である導電層についても、中間層又は被覆層についても、通常、蒸着法（例えば、スputタリング）に引き続いて、ウェットケミカルエッチング又はドライエッチングを組み合わせたフォトリソグラフィーによって個々の層を構造化することによって提供される。多層金属被覆を製造するには、個々の金属被覆層が、似通ったエッチング速度を有するか同一のエッチング媒体中でエッチングできることが有利である。この場合、エッチングプロセスは、一段階で実施することができ、エッチング媒体は、個々の金属被覆層の構造化に適応させる必要がなく、その結果、製造コストを削減できる。

50

【0006】

上述の十分な導電性及び有利なエッチング挙動のほかに、金属被覆は、更なる特性を必要とする。金属被覆を含有する薄膜部品の製造プロセスの間に、例えばLTPSの製造において又は空気中での中間熱処理が必要な場合に、酸素含有雰囲気中で温度が上昇し得る。これにより、金属被覆の酸化が引き起こされ、金属表面の変色が生じ、これが、導電性の低下又は（自動）光学的品質制御の場合の不良品率の上昇につながる。特に、携帯機器は、操作中、様々な環境（湿気等）の強い影響に曝され、腐食や他の反応による金属被覆の損傷が起こり得る。これにより、また、導電性が低下し、薄膜部品の機能が損なわれ得る。

【0007】

要約すると、薄膜部品の金属被覆は、種々の電氣的、化学的及び光学的要求特性を満たさなければならない。金属被覆は、接触する材料（例えば、半導体材料、透明導電性酸化物（TCO）に対して十分に高い導電性（十分に低い電気抵抗）及び非常に低い遷移抵抗を有しなければならない。金属被覆は、製造プロセス中の損傷を防ぐために高い耐酸化性を有していなければならない。更に、金属被覆は、高い耐腐食性及び外部の影響に対する抵抗性を有していなければならない。一方、同時に、金属被覆のエッチング挙動が優れていることが望ましい。更に、多層金属被覆の場合には、安価に製造するために、個々の層のエッチング速度が同等であるか／似通っていることが必要である。更に、金属被覆は、シリコンの拡散に対する拡散障壁として機能しなければならない。

【0008】

このような金属被覆は、例えば、スパッタリング、例えばマグネトロンスパッタリング、の手段により、消散される適切な金属又は合金からなるスパッタリングターゲットを用いて製造される。その結果、ガス相中に飛び出したスパッタリングターゲットの原子は、塗被すべき基板上に再び蒸着して、対応する層が形成される。

【背景技術】

【0009】

ディスプレイにおける拡散（SiとAlとの間の拡散）障壁を製造するために用いることができるAl合金からなるスパッタリングターゲットが、例えば特許文献1に記載されている。30原子%のMoを含有するAl-Mo合金又はMoと少なくとも1つの元素X（Xは、Mn、Nd、Ni、Mg及びFeである。）とを含有するAl-Mo-X合金の単層を含有するAl合金層における対応する使用が知られている。しかしながら、Alは、Siに対する拡散障壁としては適切ではないので、そのような合金層における過度に高いAl含有量により、その層は、最早、拡散障壁としては適切ではなくなり得る。更に、AlとMoとの間の望ましくない反応が起こり得る。

【0010】

同様に、Al-希土類合金からなるスパッタリングターゲットも、例えば特許文献2から知られている。これらは、Al-X-希土類金属の組成を有し、更に、所望により更にNi、Co、Cu、Geを添加してもよいスパッタリングターゲットである。ここで、Xは、Ta、Nb、Re、Zr、W、Mo、V、Hf、Ti、Cr及びPtからなる群からの少なくとも1つの元素であり、0.1～5原子%の範囲の量で存在する。各希土類金属は、0.1～4原子%の量で存在する。しかしながら、希土類金属を含有するターゲットは、コストが高く入手可能性が限られている故にそれほど有利ではない。更に、そのようなターゲットによって蒸着された層の拡散障壁としての適合性は、群Xの元素の含有量が低いので、限られている。それらは、（半導体材料と接触する）Siの拡散に対しては不適切である。

【0011】

良好なスパッタリング特性（例えば、均一なスパッタリング速度、層の均質性、均一な層厚）を保証するために、スパッタリングターゲットは、高い相対密度を有している必要がある。相対密度が低いと、塗被速度が遅くなり、スパッタリング中の粒子形成の増加につながり、これが、スパッタ層の特性への悪影響（乏しい相均質性）及び塗被プロセスへ

10

20

30

40

50

の悪影響（アーク放電、短絡の高い発生率）を及ぼし得る。

【0012】

98%以上又は99%以上の高い相対密度を有するMo-Al合金スパッタリングターゲット及びW-Alスパッタリングターゲットが特許文献3及び4に記載されている。しかしながら、これらのスパッタリングターゲットは、3～10重量%のMo又はWを含有するに過ぎず、微細構造中に、少なくとも1つの型の金属間相（例えば、MoAl₁₂、MoAl₅、MoAl₄、Mo₃Al₈及びMoAl、又はWAl₁₂、WAl₅及びWAl₄）を有する。

【0013】

しかしながら、そのようなスパッタリングターゲットの微細構造中に存在し得る金属間相は、同様に、スパッタリング中の粒子形成の増加につながり、スパッタ層の特性に逆効果を及ぼす。用語「金属間層」とは、二元、三元又は多元系において発生し得る相であって、その存在範囲が純粋成分にまで存在しない相をいう。それらは、しばしば、純粋成分の結晶構造とは異なる結晶構造及び非金属結合型の部分を有する。金属間相は、特に、異なる価数を有する組成及び限られた均質性範囲、即ち、狭い化学量論組成によって特徴づけられる。金属間相は、しばしば、脆弱であり、即ち、強靱さに乏しく、これがスパッタリングターゲットに悪影響を及ぼす。Al-Mo二元系には、相図（図1）から明確に分かるように、多数の金属間相が可能である。

【0014】

薄膜部品の金属被覆の蒸着に適切なスパッタリングターゲットの製造は、従来の冶金学的ルート又は粉末冶金ルートで実施することができる。

【0015】

粉末冶金ルートによるMo-Wスパッタリングターゲットの製造の例は、例えば特許文献5に記載されている。ここでは、少量のAlの添加により、Mo-Wスパッタリングターゲットの焼結性を改善できると述べられている。記載されているスパッタリングターゲットは、0.1～70重量%のW含有量及び0.1～50重量%のAl含有量を有し、残部はMoであり、Al、W及びMo粉末を混合し、加圧し、1,300～1,600℃で焼結することにより製造される。このようにして製造されたスパッタリングターゲットの微細構造は、Mo-Al合金の粒子の間にAl相の領域を有する。更に、焼結の間に、Alの幾つかの部分がMo-W相中に溶解する。記載されている焼結プロセスは、焼結温度において液相が形成され、AlとMo-Wとの間の強固な望ましくない反応が起きるリスクを冒す。

【0016】

粉末冶金ルートによってスパッタリングターゲットを製造するもう1つの可能な方法が、特許文献6に記載されている。ここでは、スパッタリングターゲットは、金属の群：Nb、Ta、W、Mo、Ti、Zr、Cr、V、Mg、Sn、Pb、Al、Zn、Cu、Rh、Ag、Au、Co、Fe、Ru、Re、Ga、In及びSbからの少なくとも1つの金属からなる粉末又は粉末混合物の動的噴霧又はコールドガススプレーにより製造される。この方法で製造されたスパッタリングターゲットの背面接触層又は障壁層の蒸着への使用も、また、記載されている。記載されている例の1つは、コールドガススプレーにより製造され、2相微細構造を有するMoTiスパッタリングターゲットである。コールドガススプレーのおかげで、Mo及びTiの両方とも、元素相のまま残存していて、相互拡散による合金化が起きていない。しかしながら、記載されている二元系には、要求される特性に適合した組合せが限られた程度にしか設定できないという不利益がある。従って、高い耐腐食性と耐酸化性、優れたエッチング挙動及び拡散障壁としての適切性を同時に達成することは、不可能であるか又は非常に困難である。

【0017】

Mo、Ti又はNi合金からなり、同様に製造されたスパッタリングターゲットが特許文献7に記載されている。ここには、コールドガススプレーに適切な粉末又は粉末混合物のパラメータが示されている。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】特開2011-232654号公報

【特許文献2】米国特許出願公開第2012/0301732A1号明細書

【特許文献3】特開2000-064033号公報

【特許文献4】特開2000-063971号公報

【特許文献5】特開2005-097697号公報

【特許文献6】国際公開第2008/137689A2号パンフレット

【特許文献7】国際公開第2014/073633A1号パンフレット

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

従って、本発明の目的は、薄膜部品の金属被覆であって、上述の要求特性に関して非常に有利な特性の組合せを有する金属被覆を提供することにある。そのような金属被覆は、安価でなければならず、高度の耐腐食性及び耐酸化性、優れたエッチング挙動及び拡散障壁としての良好な適合性の最適な組み合わせを有していなければならない。そのような層の製造方法も、また、提供される。本発明の目的は、更に、前記用途のための上述の不利益のないスパッタリングターゲットを提供することにある。更に、そのようなスパッタリングターゲットの、安価に再生産性よくスパッタリングターゲットの所望の特性を保証する、適切な製造プロセスが提供される。

20

【課題を解決するための手段】

【0020】

上記目的は、独立請求項により達成される。有利な実施態様は、従属請求項に示されている。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】Al-Mo系の相図である（出典：ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams、第2版）

【図2】本発明による少なくとも1つの金属被覆を含有する薄膜部品の可能な構造の断面図である。

30

【図3】耐酸化性の試験（空气中、330℃、1時間）後に調査した層の表面写真である。＊印は、本発明による特に有利な実施態様である。

【図4】耐腐食性の試験（温度及び湿度が制御された小室中、85℃及び相対雰囲気湿度85%、250時間）後に調査した層の表面写真である。＊印は、本発明による特に有利な実施態様である。

【図5】耐腐食性の試験（温度及び湿度が制御された小室中、85℃及び相対雰囲気湿度85%、500時間）後に調査した層の表面写真である。＊印は、本発明による特に有利な実施態様である。

【図6】熱処理温度と熱処理した試験片（シリコン基板上のMo又はMo基合金の50nmの層及びCuの200nmの層）の表面抵抗との関係を示す図である。

40

【図7】20原子%のAl及び5原子%のTiを含有するスパッタリングターゲットの走査型電子顕微鏡写真である。画像の下側の縁の暗い部分：Alからなる支持材料。微細構造中の暗い領域：Al及びTi。明色の領域：Mo。

【図8】20原子%のAl及び5原子%のTiを含有するスパッタリングターゲットのX線回折パターンである。金属間相が検出されない。

【図9】耐酸化性の試験（空气中、400℃、1時間）後に調査した層の表面写真である

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明による薄膜部品の金属被覆は、Al及びTi並びに通常の不純物を含有するMo

50

基合金からなる少なくとも1つの層を含有することを特徴とする。

【0023】

金属被覆に関連して、用語「通常の不純物」とは、金属被覆の蒸着のために用いられるスパッタリングターゲット又はスパッタリング雰囲気起因し得るガス又は随伴元素による、生産関連の汚染をいう。しかしながら、金属随伴元素の含有量は、選択的スパッタリングの場合、用いられるスパッタリングターゲットにおけるそれらの含有量に相関し、通常、 $1,000\mu\text{g/g}$ である。C及びガス(Ar、O、N)の含有量は、スパッタリングプロセス(用いられるプロセスパラメータ、真空)に依り、数原子%までになり得る。

【0024】

本発明の金属被覆は、耐腐食性、耐酸化性及びエッチング挙動のいずれにおいても並外れて優れている。

10

【0025】

エッチング挙動は、工業的に用いられる、リン酸、硝酸及び酢酸の混合物(PAN溶液)によって定まり、本発明による金属被覆の場合に好ましい。Al含有量及びTi含有量を、狙いを定めて、設定することにより、耐腐食性、耐酸化性及びエッチング挙動を更に最適化することができる。拡散障壁としての適合性も、また、Al及びTi含有量を設定することにより、制御することができる。

【0026】

本発明による金属被覆は、 350°C まで、特に有利な態様では 400°C までも、酸化に耐える。

20

【0027】

本発明において、「耐酸化性」とは、酸素含有雰囲気下における高温での金属被覆の表面の耐性をいう。薄くて透明の保護酸化物層の形成は、不利なものではなく、不均一な酸化、酸化による全面的又は部分的な変色及び／又は光学特性の変化の形態での表面の損傷が伴わない限り、多くの場合、むしろ望ましい。そのような不利ではない場合において、金属被覆の表面は、ほぼ不変の表面反射能で特徴づけられる元々の金属光沢を保持する。本発明において、そのような薄くて透明の保護酸化物層の形成は、耐酸化性が低いという意味では損傷だとはみなされない。しかしながら、そのような金属被覆の酸素含有雰囲気下での高温での熱処理の結果、不均一な酸化、酸化による表面(全面であれ部分的であれ)の変色及び／又は反射能の低下が生じると、この金属被覆は、「耐酸化性ではない」と分類される。

30

【0028】

本発明において、「耐腐食性」とは、金属被覆の表面の雰囲気の高湿度に対する耐性である。これを試験するために、試験すべき金属被覆を、温度及び湿度が制御された小室内で250時間及び500時間の間、 85°C 、相対雰囲気湿度85%で貯蔵する。ここでも、表面(全面であれ部分的であれ)の変色及び／又は反射能の低下は、「耐腐食性ではない」と分類される。

【0029】

不十分な耐酸化性及び不十分な耐腐食性は、いずれも、金属被覆の機能を制限することにつながる。

40

【0030】

本発明において、「反射能」とは、反射率とも呼ばれるが、入射光束に対する反射光束の比率である。この反射光束には、拡散反射光及び後方散乱光が含まれる。これは、ヒトの目の波長依存性の感度を考慮した(昼光下又は光学的視野における)層の反射能を特徴づける測光学的パラメータである。検査される金属被覆の反射率を測定するには、 550nm における反射率R(%)が第一近似として、用いられた。この波長において、ヒトの目の感度(明るさに対する感度、Vラムダ曲線)が最大となる。検査される金属被覆の反射能は、その表面上で、パーキンエルマーラムダ950分光光度計により、Wジオメトリ(VW測定アタッチメント)を用いて、直接測定された。

【0031】

50

更に、検査された金属被覆の耐酸化性及び耐腐食性は、電気抵抗測定により、点検された。各場合において、測定は、市場で入手可能なヤンデル（J a n d e l）社からの4点測定ヘッド及びケースレー（K e i t h l e y）社のソースメーターにより、4点法を用いて実施される。この場合、10mAの定常電流を印加し、電圧の低下が測定される。異なる金属被覆間の良好な対比性を達成するために、金属被覆の厚さに無関係な表面抵抗を測定された電圧の低下から計算し、1試料について6測定点から計算して平均した。金属被覆の表面電気抵抗の増加は、酸化又は腐食による損傷を示す。単層金属被覆の場合、比電気抵抗は、その厚さを考慮して、それから計算することもできる。

【0032】

M o及びT iからなるM o基合金の前記少なくとも1層のための二元比較合金は、約25原子%以上のT i含有量において、非常に良好な耐酸化性を示すが、エッチング又は構造化は、ドライエッチングによるか又は例外的な場合にフッ化水素酸を含有するエッチング水溶液中で行なうしかないという大きな不都合を有する。この結果、例えば導電層としての銅を併用するそのような金属被覆を含有する薄膜部品の製造が制約される。銅は、ドライエッチングプロセスでは、エッチング又は構造化するのに、非常な困難を伴う。

【0033】

M o及びA lからなるM o基合金の前記少なくとも1層のための二元比較合金は、比較的良好な耐腐食性及び耐酸化性を示すが、エッチング挙動は、より有利である。しかしながら、A lは、400℃以上の温度でM oと反応して電気抵抗の大きい金属間相を形成するという不利益を有する。更に、M o及びA lからなるM o基合金の層は、S iに対する拡散障壁としては、適合性が限られている。

【0034】

M o基合金の前記少なくとも1つの層へ、A lとT iとを、T i含有量を減らして、組み合わせると、良好な耐腐食性及び耐酸化性が維持され、時には改善される。一方、拡散障壁としての適合性は維持され、本発明の金属被覆は、更に、P A N溶液中での改善されたエッチング挙動をも示す。本発明による金属被覆は、従って、工業的に通常用いられるウェットエッチングプロセスにより、容易にエッチングされ又は構造化することができる。更に、M o及びA lの好ましくない反応は、大幅に抑制することができる。

【0035】

本発明による金属被覆のM o基合金からなる前記少なくとも1つの層は、10～40原子%のA lと0を超え15原子%までのT iとを含有し、A lとT iとの合計含有量は、50原子%を超えない。

【0036】

T i含有量が15原子%を超えると、工業的に通常用いられるウェットエッチングプロセスにおけるエッチング性が顕著に減少する。10原子%以上の好適なA l含有量では、エッチング挙動に非常にプラスの影響が生じる。40原子%を超える含有量では、約400℃の温度で、M oとの望ましくない反応が起きる恐れがある。

【0037】

15～30原子%のA lを含有する本発明による金属被覆のM o基合金からなる少なくとも1つの層が更に好ましい。A l含有量が15～30原子%の範囲にあると、本発明の金属被覆のウェットエッチングプロセスにおける更に最適化されたエッチング挙動並びに優れた耐腐食性及び耐酸化性が保証される。

【0038】

5～10原子%のT iを含有する本発明による金属被覆のM o基合金からなる少なくとも1つの層が更に好ましい。5～10原子%の範囲のT i含有量により、約400℃におけるM oとA lとの反応の抑制の観点で特に適切な金属被覆が与えられることが判明している。更に、拡散障壁としての適合性が維持され、非常に良好なエッチング挙動（良好なエッチング性）が存在する。

【0039】

本発明の金属被覆のM o基合金からなる前記少なくとも1つの層において、15～30

10

20

30

40

50

原子%のAlと5～10原子%のTiとの組み合わせが、更に好ましい。この組み合わせにより、製造の観点（高耐酸化性、エッチング挙動）及び使用の観点（高耐腐食性、低い電気抵抗）の両方から、薄膜部品のための本発明の金属被覆を更に最適化することができる。

【0040】

本発明による金属被覆のMo基合金からなる少なくとも1つの層におけるAl及びTiの合計含有量は、特別に好ましくは30原子%以上である。この場合、Al及びTiの合計含有量は、50原子%を超えない。Al及びTiの合計含有量がこの範囲内にあると、400℃までの温度において、この層の耐酸化性を維持することができる。

【0041】

好適な実施態様において、本発明による金属被覆のMo基合金からなる前記少なくとも1つの層は、50原子%までがAl及びTiの合計からなり、残部は、Mo及び通常の不純物である。本発明による金属被覆のMo基合金からなる前記少なくとも1つの層は、10～40原子%のAl及び0を超え15原子%までのTiからなり、残部は、Mo及び通常の不純物であるものが更に好ましい。本発明による金属被覆のMo基合金からなる前記少なくとも1つの層は、15～30原子%のAl及び5～10原子%のTiからなり、残部は、Mo及び通常の不純物であるものが更に好ましい。

【0042】

本発明による金属被覆のMo基合金からなる前記少なくとも1つの層の厚さは、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.5μm以下である。これらの厚さは、薄膜部品に対応するそのような層の使用に好適に適合する。本発明の金属被覆は、Mo基合金からなる前記少なくとも1つの層に加えて、1以上の材料からなる1以上の更なる層を有していてもよい。

【0043】

図2には、例として、本発明による少なくとも1つの金属被覆2を含有する薄膜部品の構造を断面で示している。金属被覆2は、例えば、導体トラックとして又は薄膜トランジスタ（TFT）の部分である電極として、役立つ。更に、図示された薄膜部品は、例えばガラス、プラスチック又はシリコン製の基板1を含有する。このような基板は、その全体又は部分が、前もって、他の材料からなる1以上の層で塗被されていてもよい。更に、図示した薄膜部品の金属被覆は、Mo基合金の少なくとも1つの層3を含有する。これに加えて、少なくとも1つの被覆層（3，6）及び／又は中間層／拡散障壁（3，5）並びに少なくとも1つの、Al、Cu、Ag若しくはAu又はこれらの金属に基づく合金からなる、金属層4が設けられていてもよい。

【0044】

好ましい変形例において、金属被覆は、複数の層、特に2層又は3層、で構成されている。本発明の金属被覆のこれらの好ましい実施態様において、Mo基合金からなる前記少なくとも1つの層に加えて、Al、Cu、Ag若しくはAu又はこれらの金属に基づく（ここで、「基づく」とは、その合金の主成分の構成要素が50原子%を超える量で存在することを意味する。）合金からなる少なくとも1つの金属層が存在してもよい。その結果、金属被覆の更に高い導電性が達成される。

【0045】

Mo基合金からなる前記少なくとも1つの層は、Al、Cu、Ag若しくはAu又はこれらの金属に基づく合金からなる金属層の、基板とは反対側の面に適用してもよく、金属被覆の耐腐食性及び耐酸化性を保証するための被覆層として役立つ。このような金属被覆の例を図2b、2d及び2eに示す。

【0046】

代替案として、Mo基合金からなる前記少なくとも1つの層は、Al、Cu、Ag若しくはAu又はこれらの金属に基づく合金からなる金属層の、基板に面する面に適用してもよく、例えば基板とAl、Cu、Ag若しくはAu又はこれらの金属に基づく合金からなる金属層との間の拡散を防止し又は制限するための、中間層（拡散障壁）として役立つ。

このような金属被覆の例を図 2 c、2 d 及び 2 f に示す。

【0047】

本発明の金属被覆の更に好ましい態様によれば、被覆層並びに中間層／拡散障壁（これらは、いずれも、上述の Mo 基合金で作成することができる。）が提供される（図 2 d、2 e 及び 2 f）。このとき、同種の被覆層 3、異種の被覆層 6 又は中間層／拡散障壁 5 が、それぞれ、提供される。

【0048】

金属被覆、例えばそこに存在する金属層 4、に用いられる材料及び対応する薄膜部品を含有する電子機器の面積拡張に依って、図 2 a～2 d に示されるような構造が好ましく用いられる。図 2 d に示されるような構造が、更に好ましい。

10

【0049】

本発明による薄膜部品のための金属被覆は、多くの電子機器において、例えば LCD（液晶ディスプレイ）若しくは OLED（有機発光ダイオード）ディスプレイにおいて、PC（パーソナルコンピュータ）システムにおいて、又は携帯電話、スマートフォン、タブレット PC、PDA（パーソナルデジタルアシスタント）、携帯音楽プレーヤー、太陽電池等々の携帯機器において、使用するために、相応しく適合させられる。本発明による薄膜部品のための金属被覆は、好適には、導体トラック又は電極として、好適に、用いられる。

【0050】

本発明による金属被覆は、好適には、LCD（液晶ディスプレイ）若しくは OLED（有機発光ダイオード）ディスプレイにおける薄膜部品用に用いられる。

20

【0051】

本発明による金属被覆は、好適には、金属被覆の 1 以上の層の、PVD（物理的蒸着）のような既知の薄膜塗被技術による、蒸着により製造される。

【0052】

薄膜部品のための金属被覆を製造するための本発明の方法は、少なくとも以下の工程を有する。

－少なくとも 1 つのスパッタリングターゲットの準備

－Al 及び Ti 並びに通常の不純物を含有する Mo 基合金の少なくとも 1 つの層の蒸着

－少なくとも 1 つのフォトリソグラフィープロセス及びそれに引き続く少なくとも 1 つのエッチング工程に依る金属被覆の構造化

30

【0053】

Al 及び Ti を含有する Mo 基合金の少なくとも 1 つの層は、PVD プロセス、好適には、前記少なくとも 1 つのスパッタリングターゲットからのマグネトロンスパッタリングプロセス、により、適切な基板の表面積の少なくとも 50 % に、適用される。

【0054】

前記少なくとも 1 つのスパッタリングターゲットは、例えば、本発明による Al 及び Ti 並びに通常の不純物を含有する Mo 基合金からなり、以下に述べる金属スパッタリングターゲットであってもよい。しかしながら、薄膜部品のための金属被覆を製造するための本発明のプロセスにおいては、他のスパッタリングターゲット、例えば、純金属からなる複数のスパッタリングターゲット、を使用することも可能である。

40

【0055】

適切な基板は、例えば、ガラス又はポリマーフィルムである。そのような基板は、その全体又は部分を、前もって、1 以上の他の材料の層で塗被しておいてもよい。

【0056】

本発明による金属被覆は、更に、少なくとも 1 つのフォトリソグラフィープロセス及び少なくとも 1 つの引き続くエッチング工程により構造化し加工される。前記少なくとも 1 つのエッチング工程は、好適には、工業的に使用されるリン酸、硝酸及び酢酸の混合物（PAN 溶液）を用いて実行されるが、他のエッチング溶液を使用することもできる。引き続くエッチング工程を伴う、そのようなフォトリソグラフィープロセスは、通常、本発明

50

の金属被覆及び所望により存在する更なる層を構造化するために、繰り返される。

【0057】

薄膜部品のための金属被覆を製造するための本発明の方法は、更に、以下の少なくとも1以上の工程を有する。

- － 1以上の有機層の適用
- － 1以上のTCO（透明導電性酸化物）の適用
- － （絶縁層、平坦化層、緩衝層）の群から選ばれる1以上の層の適用
- － レーザー処理
- － 保護フィルム又保護ガラスの貼り合わせ
- － 組み立て

10

【0058】

上述のとおり、Al及びTi並びに通常の不純物を含有するMo基合金からなる本発明のスputタリングターゲットは、薄膜部品の金属薄膜を製造するための本発明の方法に用いることができる。

【0059】

本発明によるスputタリングターゲットは、Mo基合金からなり、Al及びTi並びに通常の不純物を含有することを特徴とする。

【0060】

通常の不純物との表現は、使用する原料に由来するガス又は随伴元素による生産関連の汚染をいう。本発明のスputタリングターゲットにおけるそのような不純物の比率は、好ましくは、C及びガス（H、N、O）について、合計で2,000 $\mu\text{g/g}$ （ppmに対応する）、他の元素について合計で500 $\mu\text{g/g}$ である。化学元素分析の適切な方法は、元素に応じて知られている。本発明のスputタリングターゲットの化学分析は、ICP-OES（誘導結合プラズマ発光分光分析法）、XRF（X線蛍光分析）及びGDMS（グロー放電質量分析法）を用いて実施された。

20

【0061】

本発明のスputタリングターゲットにおける不純物の比率は、好適には、C及びガス（H、N、O）について1,000 $\mu\text{g/g}$ 未満、他の元素について200 $\mu\text{g/g}$ 未満の範囲である。

【0062】

本発明において、Mo基合金との表現は、50原子%以上のMoを含有する合金をいう。

30

【0063】

Mo基合金からなる本発明のスputタリングターゲットは、好ましくは、10～40原子%のAl及びOを超え15原子%までのTiを含有し、ここで、Al及びTiの含有量の合計は、50原子%を超えない。

【0064】

そのようなスputタリングターゲットにより、上述の適切なMo基合金の少なくとも1つの層を含有する本発明による金属被覆を最適の方法で蒸着させることが可能になる。本発明によるスputタリングターゲットの使用は、多数のターゲットの共スputタリングに好適である。というのは、それによって、大面積基板における層の均一性をより良くすることが保証されるからである。それに加えて、Al及びTiのこれらの含有量は、スputタリングターゲットにおいて有利である。というのは、それがターゲットの耐腐食性を大いに向上させるからである。その結果、そのようなスputタリングターゲットの取り扱いがより容易になり、冷却媒体（水等）と接触しているスputタリングユニットにおけるその寿命が延びる。

40

【0065】

更に、本発明のスputタリングターゲットは、好ましくは、それがX線回折（XRD）で検出され得る金属間相を如何なる比率においても含有しないことを特徴とする。

【0066】

50

本発明において、用語「金属間相」は、例えば、Al-Mo相図（図1）における全ての可能な金属間相をいう。ここで、例えばMo-Al-Ti三元系における二元相及び三元相も、同様に、含まれる。金属間相の検出可能な比率の存在は、この場合は、ブラッグ-ブレンターノ光学系（Bragg-Brentano geometry）においてCuK α 放射線を用いるBruker社のD4エンデバー回折計を用いて、X線回折パターンを記録することにより、簡単なやり方で検出することができる。この方法における通常の検出限界は、約3体積%の相含有量である。

【0067】

本発明のスパッタリングターゲットの微細構造における金属間相は、取り分け、そのような相は、通常、硬度が高く靱性が低いことによって、加工性が制限されるので、望ましくない。更に、金属間相は、スパッタリング挙動に悪影響を及ぼし、例えば、粒子又はアーク放電の源となる。これにより、また、蒸着層の品質が低下する。

【0068】

本発明のスパッタリングターゲットは、より好ましくは、15～30原子%のAlを含有する。

【0069】

本発明のスパッタリングターゲットは、より好ましくは、5～10原子%のTiを含有する。

【0070】

この範囲のTi含有量は、コールドガススプレーによるターゲットの製造がより容易になるという追加の利点を有する。Tiは、粉末形状において、より加工しやすく、非常に良好で純粋な品質で得ることができる。

【0071】

本発明のスパッタリングターゲットは、更に好適には、15～30原子%のAl及び5～10原子%のTiを含有する。

【0072】

本発明のスパッタリングターゲットは、更に好適には、30原子%以上の合計比率のAl及びTiを含有する。Al及びTiの含有量の合計は、50原子%を超えない。

【0073】

より好ましい態様において、本発明のスパッタリングターゲットは、合計50原子%までのAl及びTiからなり、残部はMo及び通常の不純物である。本発明のスパッタリングターゲットは、10～40原子%のAl及び0を超え15原子%までのTi、残部Mo及び通常の不純物からなるのがより好ましい。本発明のスパッタリングターゲットは、15～35原子%のAl及び5～10原子%までのTi、残部Mo及び通常の不純物からなるのが、更に好ましい。

【0074】

本発明のスパッタリングターゲットは、400HV10未満の硬度を有するのが好ましい。

【0075】

スパッタリングターゲットが400HV10未満の硬度（DIN EN ISO 6507-1によるヴィッカーズ硬度）を有するとき、最適の機械加工性が保証される。

【0076】

本発明のスパッタリングターゲットは、95%を超える相対密度を有する。97%を超える相対密度が特に有利である。相対密度は、知られているように、浮力法を用いてアルキメデスの原理に従って簡単に決定することができる。

【0077】

スパッタリングターゲットの相対密度が高いほど、スパッタリング挙動の点でその品質がより有利になる。相対密度の低いスパッタリングターゲットは、層における不純物及び粒子の源となり得る細孔の比率が相対的に高い。更に、比較的低い密度の材料のスパッタリング速度は、高い密度の材料よりも低い。

10

20

30

40

50

【0078】

本発明のスパッタリングターゲットの種々の塗被プラントにおける設置や種々の形状の基板の塗被への使用により、本発明のスパッタリングターゲットに対して、幾何学的形状面での種々の要求が生じる。かくして、そのようなターゲットは、平面ターゲットの形状で、例えば平板若しくは円板として、棒として、管状ターゲットとして、又は複雑な形状を有する他の物体として、存在し得る。

【0079】

M o 基合金からなる本発明のスパッタリングターゲットは、本発明のプロセスに依り製造することができる。そのようなM o 基合金からなるスパッタリングターゲットを製造する本発明のプロセスは、少なくとも、以下の工程を有する。

- －M o 並びにA l 及びT i を含有する粉末混合物の準備
- －適切な支持材料上への粉末混合物のコールドガススプレー（C G S）

【0080】

準備される粉末混合物は、純粋な粉末でも前もって予備合金化された粉末でもよい。使用される粉末は、別々に輸送してもよく一緒に輸送してもよい。粉末混合物は、前もって準備してもよく、また、コールドガススプレーに用いられるプラントでのみ、例えば適切なノズルにおいてのみ、準備してもよい。コールドガススプレーのプロセスは、粉末混合物の個々の粉末を別個に輸送することにより、特に良好に制御することができる。

【0081】

スパッタリングターゲットの製造中の熱的エネルギーの注入は、金属間相が形成されないように、低くしなければならない。熱間圧縮又は熱間静水圧圧縮のような代替的生産方法においては、プロセス温度が高く保持時間が長いので、金属間相の形成を防止できないか、防止できても不完全である。従って、そのようなプロセスで製造されたブランクは、通常、過剰に高い硬度と低い靱性を有し、機械的加工は困難を伴う。更に、スパッタリングターゲットの微細構造中の金属間相は、ターゲットの不利なスパッタリング挙動につながる。

【0082】

本発明のプロセスにおいて用いられる適切な支持材料は、例えば、板状又は管状であり、鋼、T i、C u、A l 又はこれらの金属の1つに基づく合金で製造されたものである。

【0083】

- 本発明のプロセスは、好適には、以下の工程を有する。
- －金属結合層の適用

【0084】

コールドガススプレーにより適用された粉末混合物の支持材料への接着性を改善するために、金属結合層、例えばA l、を支持材料に追加的に適用することができる。そのような結合層は、相対的に高い硬度を有する支持材料（T i、鋼）にとって特に有利である。この結合層は、例えば、コールドガススプレーにより同様に適用することができるが、他の手段（例えば、他のスプレー法、スラリーコーティング、張り合わせ、P V Dプロセス、C V D（化学的蒸着）プロセス）も、また、考えられる。

【0085】

スパッタリングターゲットを製造するための本発明の方法は、更に以下の工程の1以上を、個々の要請に適合した順序で、有していてもよい。

- －機械的加工
- －熱処理工程
- －成形工程
- －1以上の支持要素へのはんだ付け（結合）

【0086】

対応する機械的加工は、例えば、1以上の旋削、圧延、研削工程であり、これらの工程において、スパッタリングターゲットの所望の寸法及び／又は表面粗度が設定される。

【0087】

対応する熱処理工程において、例えば、スパッタリングターゲットの残留ストレスを消失させることができる。更に、支持材料への接着性を更に改良するために、拡散プロセスを誘発することも考え得る。

【0088】

対応する成形段階は、例えば、平面状スパッタリングターゲット（平面ターゲット）の場合に圧延により又は環状スパッタリングターゲットの場合に押出により、実施することができる。このような成形工程は、密度を更に増加させ、また、微細構造を更に最適化させ、その結果、スパッタリングターゲットの特性を更に改善することにつながる。

【0089】

本発明によるスパッタリングターゲットは、1以上の支持要素にはんだ付け（結合）することができる。この目的のために、板又は管又は管部分の形状の適切な支持要素が用いられる。低融点のはんだ材料、例えばIn又はIn合金、が、この目的のために好適に使用される。

【実施例】

【0090】

（実施例1）

この実施例では、図2aに示す薄膜部品が構築される。

【0091】

一連の実験において、それぞれ、異なる化学組成のMo基合金層を含有する種々の金属薄膜が製造された。これらの層は、純モリブデン、純アルミニウム、純チタン並びに10原子%のTi及び20原子%のTiを含有するスパッタリングターゲットから蒸着された。Al及びTiを含有するMo基合金からなる層は、2又は3の異なるスパッタリングターゲットの共スパッタリングにより製造された。ここで、層の化学組成は、異なるスパッタリングターゲット及びスパッタリングターゲットに印加されるスパッタリング電圧の組合せにより、変化させられた。これらの層の化学組成を表1に示す。

【0092】

Mo基合金からなる層の被覆層としての適合性を決定するために、ガラス基板（Corning Eagle XG（登録商標）、 $50 \times 50 \times 7 \text{ mm}^3$ ）にMo基合金からなる層を塗被し、次いで、その耐腐食性及び耐酸化性を試験した。耐酸化性の試験において、層を空气中、 330°C で1時間加熱した。耐腐食性の試験のために、温度及び湿度を制御した小室中で、試験片を 85°C 、相対雰囲気湿度85%で、250時間及び500時間、貯蔵した。純Mo、MoTi10及びMoTi20を参照材料として使用した。

【0093】

図3は、耐酸化性試験後の種々の層を示す、参照材料並びに8原子%のAl及び8原子%のTiを含有するMo基合金からなる層は、表面が高度に変色し、従って、耐酸化性が低い。

【0094】

図4は、耐腐食性試験後の種々の層を示す。温度及び湿度を制御した小室中で250時間経過後、参照材料、8原子%のAl及び8原子%のTiを含有するMo基合金からなる層並びに9原子%のAl及び16原子%のTiを含有するMo基合金からなる層は、腐食による損傷を示した。温度及び湿度を制御した小室中の試験で500時間経過後の結果（図5）は、250時間試験の結果に匹敵するものであった。

【0095】

全ての層の反射能を、各層の表面で、パーキンエルマー社ラムダ950分光光度計を用いて、 $250 \sim 850 \text{ nm}$ の波長でWジオメトリ（VW測定アタッチメント）により、直接測定した。結果を同様に表1にまとめた。測定値と（塗被されたままの）初期状態との間の差が大きくなればなるほど、表面の損傷が大きい。3%を超える差異さえ、ヒトの目で認識できる。この実験で、使用可能な限界として、初期状態に対して5%の反射能の低下が、設定された。

【0096】

10

20

30

40

50

表中、*印は、本発明による特に有利な実施態様を示す。

【表 1】

層の組成(原子%)	550nmにおける反射能(%)			
	塗被したまま	330℃ 1時間 空气中	250時間 85℃ 85%相対湿度	500時間 85℃ 85%相対湿度
Mo	59.6	41.8	34.1	5.5
MoTi 10	57.4	28.3	14.0	16.4
MoTi 20	56.6	38.3	40.2	29.7
MoAlTi 8-8	57.1	36.4	27.9	12.9
MoAlTi 16-8*	56.4	53.1	57.2	55.5
MoAlTi 24-6*	55.8	53.8	56.5	55.9
MoAlTi 9-16	56.7	51.4	54.1	51.0
MoAlTi 16-15*	56.2	52.9	56.9	56.0
MoAlTi 24-14*	55.3	53.3	56.3	55.2

10

【0097】

20

各層及び参照材料の比電気抵抗を、耐酸化性試験及び耐腐食性試験後、開始段階で測定した。比電気抵抗の非常に精密な測定を可能にするため、図2に示した構造を選択した。蒸着された層の厚さは、各場合において、300nmであった。測定は、市場で入手可能なヤンデル(Jandel)社からの4点測定ヘッド及びケースレー(Keithley)社のソースメーターにより、4点法を用いて実施した。この時、10mAの定常電流を印加し、電圧の低下を測定した。これから、比電気抵抗/層厚比を計算した。1試験片当たり、6個の測定点を平均した。結果を表2に要約する。耐酸化性試験は、試験した層の導電率(比電気抵抗)にそれほど顕著な影響を与えなかった。しかしながら、(耐腐食性試験で)高度に腐食した試験片は、表面上の絶縁箇所まで不均質な測定値を示した(測定が不可能であった)。Al及びTiの含有量の高い試験片は、参照材料に比較して、顕著に改善された耐腐食性及び耐酸化性を示す。

30

【0098】

表中、*印は、本発明による特に有利な実施態様を示す。

【表 2】

層の組成(原子%)	比電気抵抗(μ Ohm cm)			
	塗被したまま	330℃ 1時間 空气中	250時間 85℃ 85%相対湿度	500時間 85℃ 85%相対湿度
Mo	12	13	不均質	不均質
MoTi 10	28	28	不均質	不均質
MoTi 20	36	41	不均質	不均質
MoAlTi 8-8	100	103	109	不均質
MoAlTi 16-8*	121	122	145	147
MoAlTi 24-6*	149	152	152	148
MoAlTi 9-16	93	96	85	85
MoAlTi 16-15*	124	126	113	111
MoAlTi 24-14*	152	155	148	148

10

【0099】

エッチング挙動を試験するために、それぞれ、300nmの厚さの層を、66重量%のリン酸、10重量%の酢酸及び5重量%の硝酸並びに水（残部）を含有する攪拌下のPAN溶液中でエッチングした。使用したリン酸は、85%力価の水溶液からなり、硝酸は65%力価の水溶液からなり、酢酸は純粋なもの（100%）である。エッチング速度を測定するために、試験片は、5秒間エッチング溶液中に浸漬し、次いで、脱イオン水でリンスし、乾燥した。次に、乾燥した試験片を精密天秤で秤量した。この各段階を、層が全て溶解するまで繰り返した。エッチング速度（ウェットエッチング速度）を質量／エッチング時間比の減少から計算した。結果を表3に要約した。試験した全ての層は、PAN溶液でエッチングすることができるが、エッチング速度は、Ti含有量につれて大幅に減少する。

20

【0100】

表中、*印は、本発明による特に有利な実施態様を示す。

30

【表 3】

層の組成(原子%)	エッチング速度(nm/分)
Mo	1550
MoTi 10	1443
MoTi 20	208
MoAlTi 8-8	1154
MoAlTi 16-8*	842
MoAlTi 24-6*	611
MoAlTi 9-16	180
MoAlTi 16-15*	165
MoAlTi 24-14*	140

【0101】

(実施例 2)

一連の実験において、20原子%のAl及び5原子%のTi(MoAlTi20-5)、25原子%のAl及び5原子%のTi(MoAlTi25-5)並びに25原子%のAl及び10原子%のTi(MoAlTi25-10)を含有するMo基合金からなる層を含有する金属薄膜が製造された。これらの層は、対応する化学組成を有するスパッタリングターゲットから蒸着された。Siに対する拡散障壁としてのMo基合金からなるこれらの層の適合性を試験するために、シリコンウエハー(直径3インチ、厚さ380μm)を、対応するMo基合金からなる層(層3、図2c参照)及びCu層(金属層4、図2c参照)で塗被した。図2cに示す構造を選択した。というのは、層を追加するとCu層の観察が妨げられ得るからである。層厚は、Mo基合金からなる層については50nm、Cu層については200nmである。

【0102】

Mo基合金からなる層の拡散障壁としての適合性を検査するために、金属被覆を減圧(10^{-5} ミリバール)下、種々の温度で、30分間加熱した。純Mo及び50原子%のAlを含有するMo合金を参照材料とした。

【0103】

Cu層の表面が銀色の変色を示すときには、もはや、拡散障壁としての層の適合性は保証されず、電気表面抵抗が顕著に増加する。このことは、Cu及びSiからなる金属間相が形成されていることを示す1つの兆候である。電気表面抵抗を、塗被前(開始状態)及び熱処理後において、計算し、測定した。測定は、4点法(市場で入手可能な4点測定ヘッド)を用いて、実施した。結果を図6にまとめた。

【0104】

20原子%のAl及び5原子%のTiを含有するMo基合金からなる層は、Siに対する拡散障壁としての適合性を約650℃で失う。これは、Mo層を有する参照試験片の場合よりも僅かに低い温度に過ぎない。層中のAl含有量がより高くなると、例えば、50原子%のAlを含有するMo合金の場合、拡散障壁としての適合性は、300℃の低さで

失われる（図6）。Mo基合金からなる層の中のTi含有量を増加させることにより、合金中のAl含有量が相対的に高い場合でも、拡散障壁としての適合性を更に改善することが可能になる（図6におけるMoAlTi25-5とMoAlTi25-10との比較）。斯くして、これらの層は、上述の強化された耐腐食性及び耐酸化性（実施例1参照）の利点とともに、要求される拡散障壁としての適合性を、最適な方法で満足する。

【0105】

（実施例3）

コールドガススプレーに適した市販のMo粉末、Al粉末及びTi粉末を、支持材料としてのAl管に、コールドガススプレーによりスプレーした。これらの粉末は、個々のコンテナから輸送された。化学組成は、個々の粉末の輸送速度により設定した。得られた20原子%のAl及び5原子%のTiを含有するスパッタリングターゲットの微細構造は、図7に断面（走査型電子顕微鏡）で示す。この微細構造は、長軸が支持材料の表面に平行に配列した長軸の粒子であり、コールドガススプレーで製造された材料に典型的なものである。コールドガススプレーの結果、スパッタリングターゲットの製造において金属間相は、図8のX線回折パターンに示されるように、全く形成されていない。このパターンは、ブラッグ-ブレンターノ光学系（Bragg-Brentano geometry）においてCuK α 放射線を用いるBruker社のD4エンデバー回折計を用いて、記録された。

【0106】

（実施例4）

この実施例においては、図2aに示す薄膜部品が構築された。

【0107】

一連の実験において、異なる化学組成を有するMo基合金からなる層を含有する種々の金属薄膜が製造された。Al及びTiを含有するMo基合金からなるこれらの層は、対応する化学組成を有するスパッタリングターゲットから蒸着された。20原子%のAl及び5原子%のTi（MoAlTi20-5）、20原子%のAl及び10原子%のTi（MoAlTi20-10）、25原子%のAl及び5原子%のTi（MoAlTi25-5）並びに25原子%のAl及び10原子%のTi（MoAlTi25-10）を含有するMo基合金からなる層が蒸着された。

【0108】

Mo基合金からなる層の被覆層としての適合性を試験するために、ガラス基板（Corning Eagle XG（登録商標）、50×50×7mm³）にMo基合金からなる層を塗被し、次いで、その耐酸化性を試験した。耐酸化性試験では、空气中、400℃で1時間、層を、加熱した。

【0109】

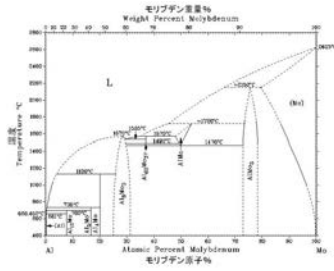
図9は、試験後の種々の層を示す。AlとTiとの合計比率が30原子%以上のMo基合金からなる層は、表面の変色を示さず、従って、400℃まで耐酸化性がある。

【符号の説明】

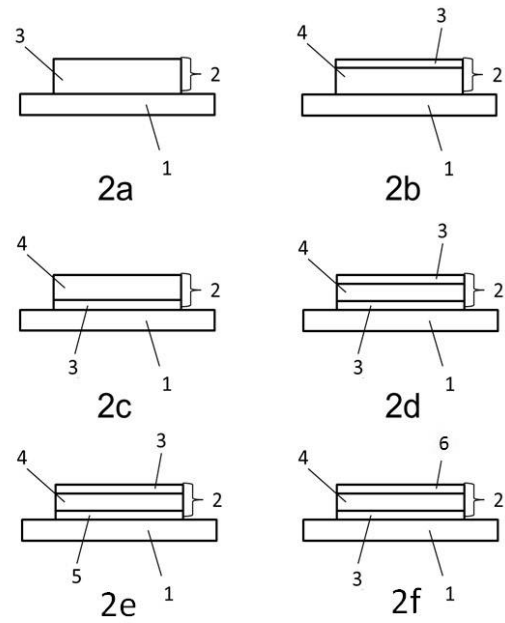
【0110】

- 1：基板
- 2：金属被覆
- 3：Mo基合金の層
- 4：Al、Cu、Ag若しくはAu又はこれらの金属に基づく合金の層
- 5：他の中間層／拡散障壁
- 6：他の被覆層

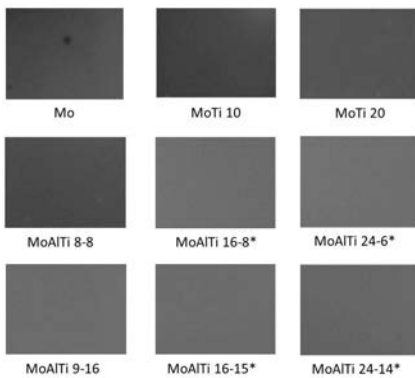
【図 1】



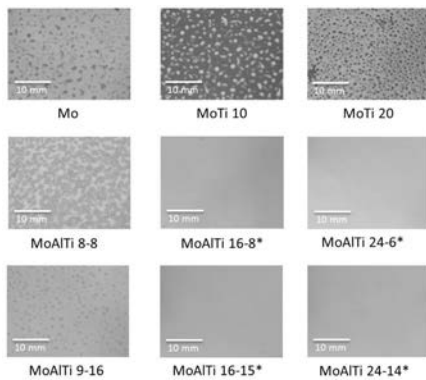
【図 2】



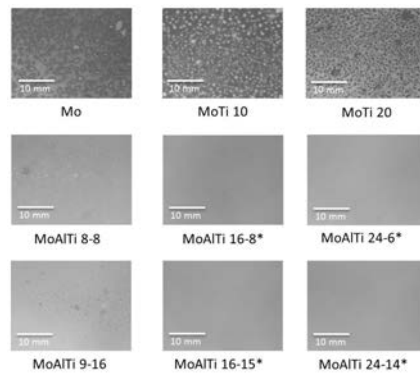
【図 3】



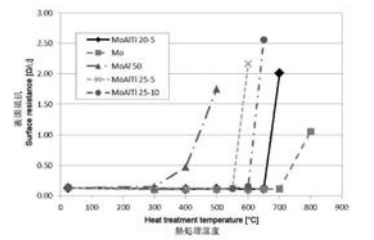
【図 4】



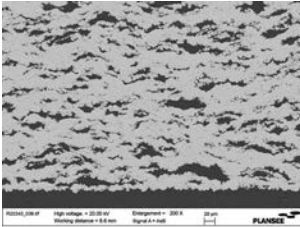
【図 5】



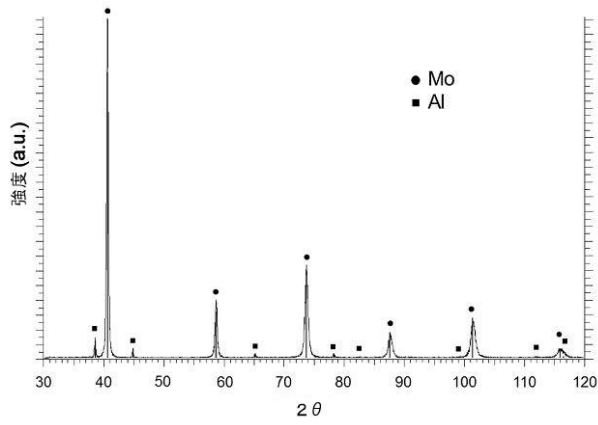
【図 6】



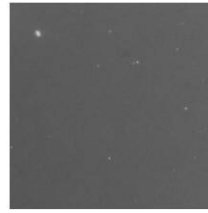
【図 7】



【図 8】



【図 9】



MoAlTi 20-5



MoAlTi 20-10



MoAlTi 25-5



MoAlTi 25-10

【手続補正書】

【提出日】平成29年5月30日(2017.5.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項2】

前記金属被覆が350℃まで耐酸化性であることを特徴とする請求項1に記載の金属被覆。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2015/000106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C14/34 B22F1/00 C22C27/04 H01L21/02 C23C24/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C B22F C22C H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/091397 A1 (AKIMOTO KENGO [JP] ET AL) 4 May 2006 (2006-05-04) paragraph [0251]; figure 24a paragraph [0164] - paragraph [0165]; figure 6A -----	1-16
X	EP 2 690 185 A1 (ALMT CORP [JP]) 29 January 2014 (2014-01-29) paragraph [0068]; figure 1 -----	10
A	WO 2014/073633 A1 (HITACHI METALS LTD [JP]) 15 May 2014 (2014-05-15) cited in the application -----	16
A	US 2004/135143 A1 (HARANO YUICHI [JP] ET AL) 15 July 2004 (2004-07-15) figure 9 -----	6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2015

Date of mailing of the international search report

18/11/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schuhmacher, Jörg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2015/000106

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2006091397	A1	04-05-2006	CN	1808722 A	26-07-2006
			KR	20060052371 A	19-05-2006
			TW	1395028 B	01-05-2013
			US	2006091397 A1	04-05-2006

EP 2690185	A1	29-01-2014	CN	103459631 A	18-12-2013
			EP	2690185 A1	29-01-2014
			JP	5160660 B2	13-03-2013
			JP	2012201930 A	22-10-2012
			KR	20140002010 A	07-01-2014
			US	2014014235 A1	16-01-2014
			WO	2012132489 A1	04-10-2012

WO 2014073633	A1	15-05-2014	JP	5679395 B2	04-03-2015
			WO	2014073633 A1	15-05-2014

US 2004135143	A1	15-07-2004	CN	1517752 A	04-08-2004
			JP	4316896 B2	19-08-2009
			JP	2004214581 A	29-07-2004
			US	2004135143 A1	15-07-2004
			US	2005249525 A1	10-11-2005
			US	2005250273 A1	10-11-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2015/000106

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C23C14/34 B22F1/00 C22C27/04 H01L21/02 C23C24/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C23C B22F C22C H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/091397 A1 (AKIMOTO KENGO [JP] ET AL) 4. Mai 2006 (2006-05-04) Absatz [0251]; Abbildung 24a Absatz [0164] - Absatz [0165]; Abbildung 6A -----	1-16
X	EP 2 690 185 A1 (ALMT CORP [JP]) 29. Januar 2014 (2014-01-29) Absatz [0068]; Abbildung 1 -----	10
A	WO 2014/073633 A1 (HITACHI METALS LTD [JP]) 15. Mai 2014 (2014-05-15) in der Anmeldung erwähnt -----	16
A	US 2004/135143 A1 (HARANO YUICHI [JP] ET AL) 15. Juli 2004 (2004-07-15) Abbildung 9 -----	6
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. November 2015		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 18/11/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schuhmacher, Jörg

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2015/000106

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006091397 A1	04-05-2006	CN 1808722 A KR 20060052371 A TW 1395028 B US 2006091397 A1	26-07-2006 19-05-2006 01-05-2013 04-05-2006
EP 2690185 A1	29-01-2014	CN 103459631 A EP 2690185 A1 JP 5160660 B2 JP 2012201930 A KR 20140002010 A US 2014014235 A1 WO 2012132489 A1	18-12-2013 29-01-2014 13-03-2013 22-10-2012 07-01-2014 16-01-2014 04-10-2012
WO 2014073633 A1	15-05-2014	JP 5679395 B2 WO 2014073633 A1	04-03-2015 15-05-2014
US 2004135143 A1	15-07-2004	CN 1517752 A JP 4316896 B2 JP 2004214581 A US 2004135143 A1 US 2005249525 A1 US 2005250273 A1	04-08-2004 19-08-2009 29-07-2004 15-07-2004 10-11-2005 10-11-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ライヒトフリート、ゲルハルト
オーストリア国 6600 ロイッテ、トレンケヴェーク 20

(72)発明者 ヴィンクラー、イェルク
オーストリア国 6600 ロイッテ、アルヒバツハシュトラーク 25

(72)発明者 フアン、ムー スン
大韓民国 707-1701 キョンギード、ソンナムーシティ、ベクヒュンードン、ベクヒュン
メウル 7番 アパートメント

(72)発明者 カトライン、マルティン
オーストリア国 6600 ロイッテ、ケーク 37 デー

(72)発明者 アイデンベルガー、エリザベート
オーストリア国 6600 ブライテンヴァング、アントニウスヴェーク 9

Fターム(参考) 4K029 AA09 AA24 BA21 BC03 BD02 CA05 DC04 DC07 DC13 DC34
4M104 BB02 BB04 BB08 BB09 BB16 DD34 DD37 DD40 DD64 DD65
FF17