

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6475997号  
(P6475997)

(45) 発行日 平成31年2月27日 (2019.2.27)

(24) 登録日 平成31年2月8日 (2019.2.8)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/28 (2006.01)

H O 1 L 21/28 3 O 1 R

H O 1 L 21/285 (2006.01)

H O 1 L 21/285 S

H O 1 L 21/3205 (2006.01)

H O 1 L 21/88 N

H O 1 L 21/768 (2006.01)

H O 1 L 21/88 R

H O 1 L 23/532 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 2 C

請求項の数 8 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-22470 (P2015-22470)  
 (22) 出願日 平成27年2月6日 (2015.2.6)  
 (65) 公開番号 特開2015-165563 (P2015-165563A)  
 (43) 公開日 平成27年9月17日 (2015.9.17)  
 審査請求日 平成29年9月1日 (2017.9.1)  
 (31) 優先権主張番号 特願2014-22822 (P2014-22822)  
 (32) 優先日 平成26年2月7日 (2014.2.7)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001199  
 株式会社神戸製鋼所  
 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番  
 4号  
 (74) 代理人 110002000  
 特許業務法人栄光特許事務所  
 (72) 発明者 後藤 裕史  
 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所  
 内  
 (72) 発明者 岩成 裕美  
 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所  
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラットパネルディスプレイ用配線膜、およびAl合金スパッタリングターゲット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に形成されるフラットパネルディスプレイ用の配線膜であって、  
 前記配線膜は、Mo、Ti、Cr、W、およびTaよりなる群から選択される少なくとも  
 も一種以上の高融点金属を含む第一層と；

希土類元素及びCoをそれぞれ0.01原子%以上含み、かつ前記希土類元素及びCo  
 の合計の含有量が0.055原子%以下であるAl合金からなる第二層とが積層された積  
 層構造からなることを特徴とするフラットパネルディスプレイ用配線膜。

【請求項2】

前記第一層と前記第二層との界面に、前記高融点金属の少なくとも1種とAlとを含む  
 反応層を有するものである請求項1に記載のフラットパネルディスプレイ用配線膜。

【請求項3】

前記反応層は、400以上、500以下の熱履歴によって形成されるものである請  
 求項2に記載のフラットパネルディスプレイ用配線膜。

【請求項4】

前記希土類元素は、Nd、La、Gd、Dy、Y、およびCeよりなる群から選択され  
 る少なくとも一種以上である請求項1～3のいずれかに記載のフラットパネルディス  
 プレイ用配線膜。

【請求項5】

前記反応層は、AlとMoの化合物を含むものである請求項2又は3に記載のフラット

10

20

パネルディスプレイ用配線膜。

【請求項 6】

基板側から順に、前記第一層および前記第二層の積層構造の配線膜がこの順序で形成されているか、または、前記第二層および前記第一層の積層構造の配線膜がこの順序で形成されている請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフラットパネルディスプレイ用配線膜。

【請求項 7】

基板側から順に、前記第一層、前記第二層、および前記第一層の積層構造の配線膜がこの順序で形成されており、前記第一層と前記第二層との界面には、いずれも、前記反応層が形成されている請求項 2、3 又は 5 のいずれかに記載のフラットパネルディスプレイ用配線膜。

10

【請求項 8】

請求項 1 に記載のフラットパネルディスプレイ用配線膜の形成に用いられるスパッタリングターゲットであって、

前記スパッタリングターゲットは、希土類元素及び Co をそれぞれ 0.01 原子% 以上含み、前記希土類元素及び Co の合計の含有量が 0.055 原子% 以下であって、残部：Al および不可避不純物である Al 合金スパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フラットパネルディスプレイ用配線膜、および当該配線膜の形成に用いられる Al 合金スパッタリングターゲットに関する。

20

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、タッチパネルなどのフラットパネルディスプレイの電極材料に用いられる配線膜には、電気抵抗率の低い Al 薄膜が使用されている。しかし、Al は融点が低くて耐熱性が小さい。更に Al は、大気中で酸化されて不動態皮膜を容易に形成する。そのため、Al 薄膜が半導体層または透明画素電極と直接接続しても、その界面に生成される Al 酸化物の絶縁層によって接触抵抗が上昇して画面の表示品位が低下するという問題がある。

【0003】

30

これらの問題点については、これまで、以下の対策が講じられてきた。まず、耐熱性については、Al の表面に、Mo、Ti、Cr、W、および Ta などの高融点金属からなるバリアメタル層を介在させて積層構造とする。機械強度の高いバリアメタル層を介在させることで、基板と Al の熱膨張係数差によって応力が集中して発生する、半球状突起物であるヒロックを押さえ込む。また、Al 酸化物の形成を防ぎ、電気的な接続を可能にする目的のために、Al 薄膜と、半導体層または透明画素電極との間に、上記バリアメタル層を介在させる。具体的には、Al 薄膜の上および/または下に、上記バリアメタル層が形成された積層配線膜が使用されている。

【0004】

一方、フラットパネルディスプレイの高精細化や低消費電力化の要求に伴い、スイッチングマトリクスとして用いられる薄膜トランジスタ (TFT: Thin Film Transistor) に使用される材料も検討されている。例えば従来のアモルファスシリコンから、より高性能化を目的として、低温ポリシリコン半導体などのポリシリコン半導体や酸化物半導体などが使われる。これらの半導体材料は、高いキャリア移動度を有し、光学バンドギャップが大きく、低温で成膜できるため、大型・高解像度・高速駆動が要求される次世代ディスプレイや、耐熱性の低い樹脂基板などへの適用が期待されている。

40

【0005】

低温ポリシリコン半導体は、非単結晶性のアモルファスシリコンや微結晶シリコンの半導体薄膜を用い、おおむね、400 ～ 500 程度の結晶化アニール、および不純物注入後の活性化アニールなどの加熱プロセスを経て作製される。具体的には、例えば、CVD

50

法によって基板上に形成されたアモルファスシリコンや、粒径が約  $0.1 \mu\text{m}$  以下と比較的小さな微結晶シリコンなどの半導体薄膜にレーザー光を照射する。該レーザー光を照射して半導体薄膜を局部的に加熱し、少なくとも部分的に熔融させた後、その冷却過程で半導体薄膜を約  $0.3 \mu\text{m}$  以上の比較的粒径の大きな多結晶に結晶化する。このようなレーザー光照射による結晶化アニールにより、薄膜半導体装置の低温プロセス化が可能になり、耐熱性に優れた高価な石英基板だけでなく、安価なガラス基板を使用できるようになる。また、活性化アニールでは、ポリシリコン薄膜に注入した不純物と Si との結合を促進させ、キャリア濃度を制御すると共に、イオン注入により破壊された結晶を回復させるための処理を兼ねる。

【0006】

10

このように低温ポリシリコンの作製に当たっては、結晶化アニールや活性化アニールのために  $400 \sim 500$  程度の熱履歴に曝されることから、アモルファスシリコンに比べてプロセス温度が比較的高くなる。

【0007】

また、酸化物半導体においても、レーザーアニールや、 $350 \sim 500$  程度の高温アニールを施して結晶性の膜質へと改善し、半導体の移動度や TFT のしきい値電圧などの性能を向上させている。

【0008】

従来のアモルファスシリコンを用いた TFT は、TFT の製造工程中で加わる熱履歴は最大で  $350$  程度であったため、前述した、高融点金属と Al 薄膜を積層した配線薄膜を、問題なく使用することができた。ところが、低温ポリシリコンや酸化物半導体のように  $400 \sim 500$  程度の熱履歴に曝される半導体材料を TFT に適用すると、この高い熱履歴によって、Al と Mo などの高融点金属との間で相互拡散が生じ、配線抵抗が増加するなどの問題が生じる。或いは、高い熱履歴によって基板と配線薄膜の応力が大きくなり、高融点金属を突き破るほど Al の応力拡散が促進されて配線薄膜の表面にヒロックが生じる。また配線薄膜の側壁部分では、高融点金属に覆われていない部分でサイドヒロックが生じるなどの問題も生じる。このように、 $400$  以上の熱処理では、 $400$  未満の熱処理とは異なる挙動が生じるため、 $400$  以上の熱処理に対応した配線膜が必要となる。

20

【0009】

30

そのため、低温ポリシリコンや酸化物半導体などを TFT の半導体層に適用するときは、アモルファスシリコンを用いたときのように高融点金属と Al 薄膜との積層配線膜を用いるのではなく、高融点金属の単層配線薄膜が使用されてきた。しかし、高融点金属は電気抵抗率が高いという問題がある。

【0010】

発明者らは、これまでに、 $400$  までの耐熱性、すなわち、ヒロック発生の防止に優れた耐熱性配線材料として、特許文献 1 に Nd、Gd、Dy の一種以上を合計で  $1.0$  原子%超、 $15$  原子%以下の範囲で含有する Al 合金膜を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0011】

【特許文献 1】特許第 2733006 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら特許文献 1 は、実質的にアモルファスシリコンを対象とした技術に関するものである。すなわち、特許文献 1 は TFT 製造プロセス上不可避である電極膜形成後の  $250 \sim 400$  程度の加熱工程における耐熱性および低比抵抗の実現を目指すものであって、それよりも高温での上記特性改善を図ったものではない。

【0013】

50

本発明は上記事情に着目してなされたものであって、その目的は、400 以上500 以下の高温の熱履歴を受けたとしても、配線抵抗の上昇が抑えられ、ヒロックなどの発生もなく耐熱性に優れたフラットパネルディスプレイ用配線膜、および当該配線膜の形成に用いられるスパッタリングターゲットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記課題を解決し得たフラットパネルディスプレイ用配線膜は、基板上に形成されるフラットパネルディスプレイ用の配線膜であって、前記配線膜は、Mo、Ti、Cr、W、およびTaよりなる群から選択される少なくとも一種以上の高融点金属を含む第一層と；  
希土類元素及びCoをそれぞれ0.01原子%以上含み、かつ前記希土類元素及びCoの合計の含有量が0.055原子%以下であるAl合金からなる第二層とが積層された積層構造からなるところに要旨を有する。

10

【0015】

前記第一層と前記第二層との界面に、前記高融点金属の少なくとも1種とAlとを含む反応層を有するものであることも好ましい実施態様である。

【0017】

本発明の好ましい実施形態において、上記反応層は、400 以上、500 以下の熱履歴によって形成されるものである。

【0018】

本発明の好ましい実施形態において、上記希土類元素は、Nd、La、Gd、Dy、Y、およびCeよりなる群から選択される少なくとも一種以上である。

20

【0019】

本発明の好ましい実施態様において、反応層は、AlとMoの化合物を含むものである。

【0020】

本発明の好ましい実施態様において、基板側から順に、前記第一層および前記第二層の積層構造の配線膜がこの順序で形成されているか、または、前記第二層および前記第一層の積層構造の配線膜がこの順序で形成されている。

【0021】

本発明の好ましい実施態様において、基板側から順に、前記第一層、前記第二層、および前記第一層の積層構造の配線膜がこの順序で形成されており、前記第一層と前記第二層との界面には、いずれも、前記反応層が形成されている。

30

【0022】

また、上記課題を解決し得た本発明のスパッタリングターゲットは、上記フラットパネルディスプレイ用配線膜の形成に用いられるスパッタリングターゲットであって、上記スパッタリングターゲットは、希土類元素及びCoをそれぞれ0.01原子%以上含み、前記希土類元素及びCoの合計の含有量が0.055原子%以下であって、残部：Alおよび不可避不純物であるAl合金スパッタリングターゲットで構成されている。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、400 以上500 以下の高温での熱履歴を受けても電気抵抗率の上昇が抑えられ、ヒロックの発生も認められず、低い配線抵抗と高い耐熱性を兼ね備えたフラットパネルディスプレイ用配線膜を提供できる。また本発明によれば当該配線膜の形成に用いられるスパッタリングターゲットを提供できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、実施例No. 1の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】図2は、実施例No. 2の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、実施例No. 3の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】図4は、実施例No. 4の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

50

【図 5】図 5 は、実施例 No. 1 の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 6】図 6 は、実施例 No. 2 の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 7】図 7 は、実施例 No. 4 の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 8】図 8 は、実施例の三層構造からなる種々の積層配線膜において、熱処理温度と各配線膜の電気抵抗率との関係を示すグラフである。

【図 9】図 9 は、実施例 No. 5 の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 10】図 10 は、実施例 No. 5 の断面の走査型透過電子顕微鏡写真である。

【図 11】図 11 は、実施例 No. 6 の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 12】図 12 は、実施例 No. 6 の断面の走査型透過電子顕微鏡写真である。

【図 13】図 13 は、実施例 No. 5 の第二層の平面の透過型電子顕微鏡写真である。

10

【図 14】図 14 は、実施例 No. 5 の第二層の平面の走査型透過電子顕微鏡写真である。

【図 15】図 15 は、実施例 No. 6 の第二層の平面の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 16】図 16 は、実施例 No. 6 の第二層の平面の走査型透過電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明者らは、400 以上 500 以下の高温の熱履歴を受けたとしても、配線抵抗の上昇が抑えられ、ヒロックなどの発生もなく耐熱性に優れたフラットパネルディスプレイ用配線膜を提供するため、検討を重ねてきた。その結果、Mo などの高融点金属層と Al 配線の積層構造からなる配線膜において、Al 配線材料として、Nd、La、Gd、Dy、Y、Ce などの希土類元素（以下、「REM」(rare earth metal)）とすることがある）、Ni、Co のうち少なくとも一種以上の合金元素を従来よりも極く低量で含む Al 合金を用いればよいことを見出した。すなわち、該合金元素添加による耐熱性向上作用を有効に発揮させつつ、しかも、Al と高融点金属の相互拡散を防止するバリア層として機能する反応層がその界面に形成され、拡散経路となる粒界密度が低くなるために配線抵抗の上昇が抑えられることを見出し、本発明を完成した。

20

【0027】

本発明に到達した経緯は以下のとおりである。まず、Mo などの高融点金属と Al 配線との相互拡散については、Al 配線を構成する組織が微細で粒界密度が高い程、上記の相互拡散が促進され、配線抵抗の上昇率が大きいことが分かった。組織が最も粗大で、粒界密度が低いものは純 Al であるが、純 Al は耐熱性に劣っている。そのため高融点金属を積層した状態で、400 以上の熱履歴を受けると後記する実施例でも示すようにサイドヒロックが生じる。サイドヒロックが生じると、上層のゲート絶縁膜や保護膜を突き破るため、電流リークが生じ、TFT 素子の特性が劣化するなどの問題が生じる。

30

【0028】

そこで本発明者らは、高融点金属と Al 配線との相互拡散による配線抵抗の上昇を抑制でき、しかも、耐熱性に優れた Al 合金とすべく、合金元素に着目した。その結果、希土類元素、Ni、および Co のうち少なくとも一種以上を合計含有量が 0.2 原子%未満となるように添加した Al 合金は、組織の結晶粒が比較的大きくて純 Al に近くなり、粒界密度を低くできることがわかった。

40

【0029】

これに、400 以上の高い熱履歴が加わると、該 Al 合金からなる第二層と接触している高融点金属を含む第一層から第二層側に、主に Al 粒界を通じた高融点金属の拡散、すなわち、粒界拡散が生じる。Al 合金では、結晶粒の内部を拡散する粒内拡散よりも、粒界を拡散する粒界拡散の方が大きい。このため、本発明で規定するように Al 合金の合金元素の合計含有量を上記のように著しく低減した Al 合金を用いると、上記の粒界拡散が若干進むものの、粒界拡散と競合して第一層と第二層との界面にも、少なくとも Al と高融点金属を含む反応層形成が進み、結果的に界面の反応層形成が先行して終了する。この反応層が、Al と高融点金属との相互拡散を防止するためのバリア層として有効に機能

50

し、上記粒界拡散が止まる。その結果、配線抵抗の上昇が抑えられると推察される。

#### 【0030】

また実験結果から配線抵抗について以下のことがわかった。配線膜の電気導電性は、添加元素に起因する電子の不純物散乱と、粒界によって生じる粒界散乱によって阻害されることが知られている。実験3に用いたNo. 5、6の第二層のみの電気抵抗率を比べると、NiとLaを含むAl合金を用いたNo. 6は、純Alを用いたNo. 5と比べると高い電気抵抗率を示す。しかしながらNo. 6のAl合金はMoと積層構造にして450で熱処理を行うと純Al薄膜単層と同等以下の電気抵抗率を示した。No. 5、6の結晶粒径を調べたところ、No. 5は図5に示すように200nm程度であるのに対して、No. 6は図7に示すように500nm以上と結晶粒径が大きかった。このことからAl合金を用いたNo. 6の電気抵抗率が低くなった理由は、Al結晶粒の粗大化によって粒界密度が低減して粒界散乱が抑制されたためであると考えられる。

10

#### 【0031】

なお、No. 6の結晶粒径が大きくなった理由は、Niの添加効果であると考えられる。他の遷移金属、あるいは希土類元素のみを添加した場合と比べると、特にNiはAl結晶粒の増大効果が大きかった。更にNiは添加量を適切に制御すれば、電気抵抗率の増加を抑制しつつAl結晶粒の増大効果を発揮することができた。

#### 【0032】

また耐熱性については以下のことがわかった。No. 6は450の高温熱処理でもヒロックは生じなかったが、このような優れた耐熱性は合金元素の添加や積層構造にすることによる効果だけではなく、Al粒界を通じたMoの拡散による効果との相乗効果であると考えられる。積層構造と耐熱性との関係は、基板と第二層の間に下地層としてMoを含む第一層を設けることでAl結晶粒の配向性が向上して優れた耐熱性が得られると共に、更に基板と反対側の第二層にMoを含む第三層を設けることで概ね350まではヒロックの発生を抑えることができる。また合金元素と耐熱性の関係は、上記したように第二層を所定のAl合金とすることで耐熱性向上効果が得られる。更にMoの粒界拡散と耐熱性との関係は、熱処理温度が350以上になるとMoの粒界拡散が開始され、400以上になると粒界拡散がより一層進行する。350以上の高温でも優れた耐熱性を有する理由は以下のように考えられる。合金元素を添加すると粒界密度が増加し、それに伴ってMoの拡散も促進される。そのため合金元素を適量添加することでMoの拡散によって合金元素自体の耐熱性向上効果を凌駕する耐熱性が得られるとともに、抵抗の上昇も抑制される。また熱処理温度が400を超えると、既に粒界を拡散しているMoによってヒロックの発生を抑えることができる。

20

30

#### 【0033】

なお、No. 5は第二層が純Alのため300付近でヒロックが発生してしまい、Moの粒界拡散による耐熱性向上効果が得られなかったと推測される。一方、No. 6では上記複合的な耐熱性向上効果が得られており、熱処理温度を高くしても純Alのように耐熱性が途切れることはない。このようにNo. 6では添加元素の種類を適切に選択すると共に、Moとの積層構造とすることで粒界拡散による耐熱性向上効果も得られ、純Alと同程度以下の優れた電気抵抗率と純Alを凌駕する高い耐熱性を兼備できる。

40

#### 【0034】

上記したように配線抵抗低減の観点からは反応層の生成を促進させてMoなどの高融点金属の粒界拡散を抑制することが好ましい。一方、粒界拡散が進行することで好ましくは350以上、より好ましくは400以上での耐熱性を向上できる。本発明では高融点金属の粒界拡散による配線抵抗と耐熱性のバランスを考慮して第二層を構成するAl合金の合金元素やその添加量、及び積層させる第一層の高融点金属を適切に制御する必要がある。

#### 【0035】

本発明の配線膜は、Mo、Ti、Cr、W、およびTaよりなる群から選択される少なくとも一種以上の高融点金属を含む第一層と；希土類元素、Ni、およびCoのうち少な

50

くとも一種以上を0.01原子%以上、0.2原子%未満を合金元素として含むAl合金の第二層とが積層された積層構造を有しているところに特徴がある。

【0036】

まず、配線膜を最も特徴付ける第二層を構成するAl合金について説明する。

【0037】

[希土類元素、Ni、およびCoのうち少なくとも一種以上を0.01原子%以上、0.2原子%未満]

希土類元素、Ni、およびCoは、いずれもAlの耐熱性向上に寄与する元素であり、後記するように第一層と積層することによって更に400以上500以下の高温域での耐熱性向上に寄与する。

【0038】

本発明に用いられる希土類元素とは、LaからLuまでの15元素で構成されるランタノイド元素、Sc、およびYを意味する。好ましい希土類元素は、Nd、La、Gd、Dy、Y、またはCeであり、これらを、単独で、または二種以上併用して用いることができる。より好ましくはNd、La、Gd、Dyであり、更に好ましくはNd、Laである。

【0039】

上記効果を発現するためには、本発明のAl合金に、これら希土類元素、Ni、Coのうち少なくとも一種以上の合金元素を0.01原子%以上含有させる必要があり、好ましくは0.02原子%以上、より好ましくは0.05原子%以上である。

【0040】

一方、耐熱性向上の観点からは合金元素の含有量が多い方が望ましいが、合金元素の含有量が過剰になると結晶粒が小さくなり粒界密度が増えるため、粒界に沿って第二層内に拡散する高融点金属が増加するため、配線抵抗が著しく増加する。したがってAl合金に含まれる上記合金元素の合計含有量は、0.2原子%未満とする必要があり、好ましくは0.15原子%以下、より好ましくは0.12原子%以下である。

【0041】

優れた耐熱性向上効果を得る観点からは希土類元素量は、好ましくは0.01原子%以上である。一方、希土類元素含有量の上限は、耐熱性の観点から合金元素含有量の上限である0.2原子%未満まで許容できるが、400以上500以下の高温域における配線抵抗をより一層低減する観点から好ましくは0.05原子%以下である。希土類元素含有量は、より好ましくは0.02原子%以上、更に好ましくは0.035原子%以上であって、より好ましくは0.15原子%以下、更に好ましくは0.10原子%以下である。ここで希土類元素含有量とは、希土類元素を単独で含むときは単独の量であり、希土類元素を二種以上を併用するときは合計量である。

【0042】

また耐熱性向上効果、および配線抵抗上昇抑制効果を十分に発揮させる観点からはNiおよびCoの少なくとも一種以上(以下、単に「Ni、Co」ということがある)の含有量は、好ましくは0.01原子%以上、より好ましくは0.02原子%以上である。一方、Ni、Coの含有量の上限は、耐熱性の観点から合金元素含有量の上限0.2原子%未満まで許容できるが、過剰に含有させると配線抵抗がかえって高くなるため、好ましくは0.1原子%以下、より好ましくは0.08原子%以下である。Ni、Coは単独で添加しても良いし、両方を併用してもよい。Ni、Coはいずれか一方を含むときはその量であり、両方を含むときは合計量である。

【0043】

本発明では、合金元素を単独で添加してもよいし、二種以上の合金元素を併用してもよい。Al合金中の合金元素は、上記範囲で含まれていれば、耐熱性向上効果が得られる。より優れた耐熱性向上効果を得るためには好ましくは、希土類元素と、NiおよびCoの少なくとも一種以上と、を含むことが推奨される。特にNiとCoはAl結晶粒の増大効果が大きいいため、より好ましくは、Ni、Coの少なくとも一方を含む。

10

20

30

40

50

## 【0044】

本発明に用いられるAl合金は、上記のとおり希土類元素、Ni、およびCoのうち少なくとも一種以上を0.01原子%以上、0.2原子%未満の範囲で含み、残部：Alおよび不可避不純物である。好ましくは、希土類元素と、少なくともNi、またはCoのいずれか一方と、を含み、残部：Alおよび不可避不純物である。

## 【0045】

更に本発明のAl合金には、本発明の作用を損なわない範囲で、(i)Mo、Ti、Cr、W、およびTaよりなる群から選択される少なくとも一種以上；(ii)CuおよびGeの少なくとも一種以上；を含んでもよい。

## 【0046】

(i)Mo、Ti、Cr、W、およびTaよりなる群から選択される少なくとも一種以上は、0.01原子%以上であれば400 以上500 以下の高い熱履歴においてAl合金の耐熱性を向上させてヒロックやAl酸化物の形成抑制に有効に作用する。またこれら合金元素の含有量が0.05原子%未満の少量であれば、合金化しても配線抵抗を低く抑えることができる。更に上記反応層の形成によって、第一層から高融点金属がAl粒界を通じて拡散することも抑制できることから、相互拡散に起因する配線抵抗の上昇も抑えることができると推察される。

## 【0047】

Mo、Ti、Cr、W、およびTaよりなる群から選択される少なくとも一種以上の含有量は、好ましくは0.01原子%以上、より好ましくは0.02原子%以上であって、好ましくは0.05原子%未満、より好ましくは0.03原子%以下である。これらの合金元素は単独で添加してもよいし、複数を併用してもよい。いずれかを単独で含むときはその量であり、複数を含むときは合計量である。

## 【0048】

(ii)CuおよびGeは、上述した希土類元素やNi、Coよりも低温で析出する元素であり、また粒界密度に悪影響を及ぼさないため、配線抵抗の上昇を抑制できる。このような効果を得るためには、CuおよびGeの少なくとも一種以上の含有量は、好ましくは0.01原子%以上、より好ましくは0.02原子%以上である。一方、CuやGeの含有量が多くなりすぎるとかえって配線抵抗が上昇するため、好ましくは0.05原子%以下、より好ましくは0.03原子%以下である。Cu、Geは、単独で添加してもよいし、両方を併用してもよい。いずれか一方を含むときはその量であり、両方を含むときは合計量である。

## 【0049】

なお、(i)Mo、Ti、Cr、W、およびTaよりなる群から選択される少なくとも一種以上；(ii)CuおよびGeの少なくとも一種以上；を含む場合でも、Al合金に含まれる合金元素、すなわち、希土類元素、Ni、Coおよび上記(i)、(ii)の合計量は0.2原子%未満に制御する必要がある。合計量が0.2原子%以上になると、加熱後の配線抵抗が上昇するなどの問題が生じることがある。合計量の好ましい範囲は上記したとおりである。

## 【0050】

以上、第二層を構成するAl合金について説明した。以下、本発明の配線膜について説明する。

## 【0051】

本発明の配線膜は、Mo、Ti、Cr、W、およびTaよりなる群から選択される少なくとも一種以上の高融点金属を含む第一層と上記Al合金からなる第二層とが積層された積層構造である。具体的には基板側から順に、上記第一層および上記第二層がこの順序で積層された二層構造であってもよいし、また、上記第二層および上記第一層がこの順序で積層された二層構造であってもよい。或いは、上記第二層の上下に上記第一層が配置された三層構造であってもよい。すなわち、基板側から順に、上記第一層、上記第二層、および上記第一層がこの順序で積層された三層構造でもよい。なお、本発明では、三層構造と

10

20

30

40

50



する場合、第二層からみて基板側と反対側に積層させた第一層を第三層ということがある。

【 0 0 5 2 】

特に三層構造とすると、第二層である A l 合金の耐酸化性が向上すると共に、耐熱性がより一層向上するため望ましい。

【 0 0 5 3 】

本発明の第一層に用いられる高融点金属は、フラットディスプレイの技術分野においてバリア層として通常用いられるものである。高融点金属は A l 粒界に沿って拡散して耐熱性向上に寄与する。具体的には、M o、T i、C r、W、および T a を一種、または二種以上含む合金元素として用いることができる。上記第二層の上下に上記第一層を配置する場合は、上側の第一層と下側の第一層は同じ組成であってもよいし、異なってもよい。また第一層は高融点金属以外の元素を含んでいてもよいが、好ましくは任意の上記高融点金属と、残部：不可避不純物である。

【 0 0 5 4 】

本発明の配線膜は、いずれの積層構造を有するにしろ、上記第一層と上記第二層との界面、更に三層構造とした場合には上記第二層と第三層との界面に、A l と高融点金属を少なくとも含む反応層が形成されている。本発明における反応層とは、低温ポリシリコンや酸化物半導体が曝される高温の熱履歴、好ましくは 4 0 0 以上、5 0 0 以下によって形成されるものである。熱履歴の上限を 5 0 0 以下とすることにより、上記反応層がそれ以上に成長せず、界面に留まるため、電気抵抗の上昇を効果的に抑えることができる。上記反応層には、例えば、A l と高融点金属の化合物、具体的には A l と M o の化合物を含むものが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

反応層は、実施例で示すように熱処理後の積層構造を有する配線膜の断面を透過型電子顕微鏡（以下、「T E M」（T r a n s m i s s i o n E l e c t r o n M i c r o s c o p e）ということがある。）で観察すれば確認できる。

【 0 0 5 6 】

本発明に用いられる基板は、フラットパネルディスプレイの分野に通常用いられるものであれば特に限定されず、例えばガラス、石英、シリコン、S U S、T i 箔などの金属からなるものが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

本発明のフラットパネルディスプレイは、上述した本発明の配線膜を備えたものであり、例えば、液晶ディスプレイ、有機 E L ディスプレイ、タッチパネル、フィールドエミッションディスプレイ、真空蛍光管ディスプレイ、プラズマディスプレイなどが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

上記フラットパネルディスプレイにおいて、薄膜トランジスタの半導体層は、低温ポリシリコンまたは酸化物で構成されていることが好ましい。前述したように、これらは、その作製過程または膜質改善などの目的で、4 0 0 以上 5 0 0 以下の高温熱履歴を受けることがあるが、本発明の配線膜を用いれば、耐熱性や配線抵抗に悪影響を及ぼすことなく、これらの半導体層材料によるメリットを最大限に享受することができる。上記酸化物としては特に限定されず、例えば通常用いられる I n、Z n、G a、および S n よりなる群から選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

本発明を特徴付ける上記 A l 合金薄膜は、スパッタリング法にてスパッタリングターゲット（以下「ターゲット」ということがある）を用いて形成することが好ましい。薄膜の形成方法として、例えばインクジェット塗布法、真空蒸着法、スパッタリング法などが挙げられるが、このうちスパッタリング法が、合金化の容易さや膜厚均一性に優れているため好ましい。

【 0 0 6 0 】

上記スパッタリング法で上記Al合金膜を形成する場合、上記スパッタリングターゲットとして、希土類元素、Ni、およびCoのうち少なくとも一種以上を所定量含み、所望のAl合金膜と同一組成のAl合金スパッタリングターゲットを用いれば、組成ズレの恐れがなく、所望の成分組成のAl合金膜を形成することができる。所望の成分組成のAl合金膜となるように複数のスパッタリングターゲットを用いて共蒸着させてもよい。

#### 【0061】

第一の配線膜の形成に用いられるスパッタリングターゲットは、希土類元素、Ni、およびCoのうち少なくとも一種以上を0.01原子%以上、0.2原子%未満含み、残部：Alおよび不可避不純物であるAl合金スパッタリングターゲットである。好ましくは希土類元素を0.01原子%以上と、Ni、およびCoのうち少なくとも一種以上を0.01原子%以上と、を含み、合計合金元素含有量が、0.2原子%未満であって、残部：Alおよび不可避不純物であるAl合金スパッタリングターゲットである。

10

#### 【0062】

スパッタリングターゲットには、発明の作用を損なわない範囲で、(i)Mo、Ti、Cr、W、およびTaよりなる群から選択される少なくとも一種以上；(ii)CuおよびGeの少なくとも一種以上；を前述した量で含んでもよい。

#### 【0063】

上記スパッタリングターゲットの作製方法として、真空溶解法や粉末焼結法が挙げられるが、特に真空溶解法での作製が、ターゲット面内の組成や組織の均一性を確保できる観点から望ましい。

20

#### 【0064】

本発明の配線膜の配線抵抗は、フラットパネルディスプレイの構造、配線ルールなどによって異なるが、おおむね5.5μm以下であり、好ましくは5.0μm以下の電気抵抗率である。

#### 【実施例】

#### 【0065】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

30

#### 【0066】

##### 実験1（耐熱性評価）

ガラス基板上に、基板側から順に、Moからなる膜厚70nmの第一層、表1に示す組成を有する膜厚300nmのAl-Ni-La合金からなる第二層、Moからなる膜厚70nmの第一層（以下、「第三層」という）を順次、スパッタリング法を用いて積層した。なお、No.2～No.4の第二層は、膜に対応した組成を有するスパッタリングターゲットを用いて蒸着させた。この際、第二層が表1に示す組成となるようにDCパワーの比率を制御した。またNo.1の第二層は純Alスパッタリングターゲットを用いて膜厚300nmの純Al膜を成膜した。第二層の組成は、ICP発光分光分析装置を用い、定量分析して確認した。なお、表中、at%は原子%を意味する。

40

#### 【0067】

スパッタリング条件は以下のとおりである。

DCマグネトロンスパッタ装置

ターゲットサイズ：4インチ × 5mm t

Arガス圧：2mTorr

DCパワー：250W

極間距離：100mm

基板温度：室温

#### 【0068】

次に、フォトリソグラフィおよびエッチングにより、5μm幅のラインアンドスパー

50

スパターンに形成した後、赤外線加熱により、窒素雰囲気中にて400、450の各温度で1時間の熱処理を行なった。

【0069】

得られた各試料の耐熱性を評価した。詳細には熱処理後の積層配線の斜め上方向から試料断面を走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）で観察し、サイドヒロックの有無を調べた。倍率は3000～10000倍の範囲で行い、サイドヒロックの生成が見られたものを×、サイドヒロックの生成が見られないものを○とした。その結果を表1に示す。

【0070】

【表 1】

No.	第一層／第二層／第三層	ヒロック発生の有無	
		400℃	450℃
1	Mo/Al/Mo	×	×
2	Mo/Al-0.02at%Ni-0.035at%La/Mo	○	○
3	Mo/Al-0.04at%Ni-0.07at%La/Mo	○	○
4	Mo/Al-0.08at%Ni-0.14at%La/Mo	○	○

## 【0071】

表1より、No. 2～4は、いずれの加熱温度においても、サイドヒロックの発生は見られなかった。また配線端部にもサイドヒロックは見られなかった。一方、No. 1は、いずれの加熱温度においても、配線端部にサイドヒロックと呼ばれる突起が高密度で形成されることが確認された。

## 【0072】

図1～4は450℃に加熱した後のNo. 1～4のSEM写真であるが、図1に示すよ

10

20

30

40

50

うに No. 1 は配線端部からサイドヒロックに相当する突起 1 が生じていることが確認できた。一方、図 2 ~ 4 に示すように No. 2 ~ 4 では突起は生じていなかった。

【 0 0 7 3 】

更に 450 に加熱した後の積層配線の断面を TEM 暗視野像で観察した結果を図 5 ~ 7 に示す。図 5 ~ 7 に示すように第一層 3 と第二層 4、第二層 4 と第三層 5 の間に Mo - Al の反応層 2 が確認された。なお、図 5 ~ 7 は、夫々 No. 1、2、4 であるが、No. 1、2、4 と合金元素の添加量が多くなるほど、反応層の領域が広がっていることがわかった。

【 0 0 7 4 】

実験 2 ( 配線抵抗評価 )

10

幅 100  $\mu$ m、長さ 10 のラインアンドスペースパターンを形成した以外は、上記実験 1 と同様にして各試料を作製した。なお、本実施例では極間距離を通常の 55 mm ではなく、100 mm に設定したスパッタ装置を用いた。そのため、本実施例では 55 mm の極間距離で成膜した場合と比べて膜中に取り込まれるスパッタチャンバー内に残留する主として酸素、窒素、水分などのガス成分が多くなり、電気抵抗率が 2 割程度高くなる傾向を示した。

【 0 0 7 5 】

得られた積層配線における第二層の電気抵抗率を 4 端子法で測定して配線抵抗を評価した。配線抵抗は Mo と Al の並列抵抗と考え、Mo の抵抗率は熱処理前後で 12  $\mu$  cm の並列抵抗とし、積層配線の膜厚比で抵抗を分配して差し引くことで上記 Al 合金の電気抵抗率を算出した。参考のため、上記加熱処理前における 24 での第二層の電気抵抗率も同様にして測定した ( 表中、「 a s d e p o 」欄 )。本実施例では、電気抵抗率が 5 . 5  $\mu$  cm 以下を配線抵抗に優れており合格、5 . 5  $\mu$  cm 超を配線抵抗が高く不合格と評価した。

20

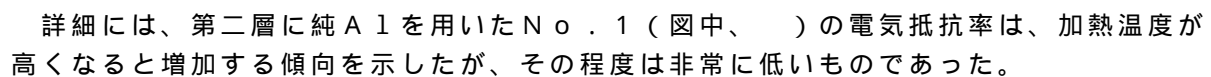
【 0 0 7 6 】

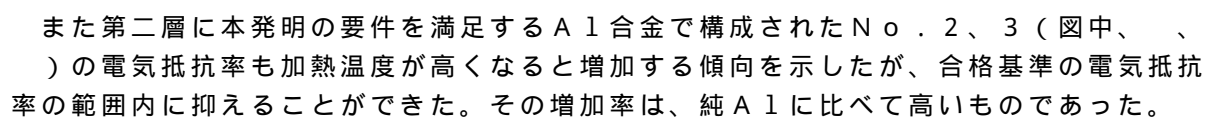
【表 2】

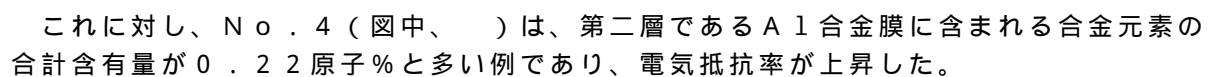
No.	第一層／第二層／第三層	電気抵抗率 ( $\mu\Omega\text{cm}$ )		
		asdepo	400°C	450°C
		3.7	4.2	4.6
		4.3	4.7	4.9
1	Mo/Al/Mo	4.7	5.4	5.5
2	Mo/Al-0.02at%Ni-0.035at%La/Mo	5.3	6.6	7.9
3	Mo/Al-0.04at%Ni-0.07at%La/Mo			
4	Mo/Al-0.08at%Ni-0.14at%La/Mo			

## 【0077】

これらの結果を図8に示す。図8より、No. 1～3を用いたときは、加熱温度が400、450のいずれでも、電気抵抗率を5.5  $\mu\text{cm}$ 以下に低く抑えることができた。

詳細には、第二層に純Alを用いたNo. 1（図中、)の電気抵抗率は、加熱温度が高くなると増加する傾向を示したが、その程度は非常に低いものであった。

また第二層に本発明の要件を満足するAl合金で構成されたNo. 2、3（図中、)の電気抵抗率も加熱温度が高くなると増加する傾向を示したが、合格基準の電気抵抗率の範囲内に抑えることができた。その増加率は、純Alに比べて高いものであった。

これに対し、No. 4（図中、)は、第二層であるAl合金膜に含まれる合金元素の合計含有量が0.22原子%と多い例であり、電気抵抗率が上昇した。

## 【0078】

以上の実験1、2の結果より、本発明で規定するAl合金を含むNo. 2、3の配線膜を用いた場合、400以上500以下の高温熱履歴を受けたとしても、配線抵抗の上

10

20

30

40

50

昇が抑えられ、サイドヒロックなどの発生もなく耐熱性に優れたフラットパネルディスプレイが得られることが確認された。

【0079】

一方、純Alを用いたNo. 1では、加熱処理後の電気抵抗率は、加熱温度が400を超えると徐々に増加する傾向が見られたが、その程度は、非常に低いものであった。しかしながら、純Alを用いると耐熱性が低下し、純Alを用いたときは、加熱処理後にサイドヒロックの発生が見られた。

【0080】

No. 4は合金元素含有量が過剰なAl合金を第二層に用いた例である。No. 4は加熱処理でサイドヒロックの発生は見られず、耐熱性は良好であったが、図8に示すように、加熱処理後の電気抵抗率は、加熱温度が400を超えると著しく増加し、その増加率は純Alと比べて非常に高いものであった。

【0081】

### 実験3

No. 5、6はガラス基板上に、基板側から順に、Moからなる膜厚70nmの第一層、膜厚1000nmの第二層、Moからなる膜厚70nmの第三層を順次、スパッタリング法を用いて積層した。なお、No. 5の第二層は純Al膜であり、No. 6の第二層はAl-0.02at%Ni-0.04at%La合金膜である。夫々の膜に対応した組成を有するスパッタリングターゲットを用いて蒸着させた。スパッタリング条件は実験1と同じである。また第二層の組成は実験1と同様にして確認した。

【0082】

次に、赤外線加熱により、窒素雰囲気中にて450の温度で1時間の熱処理を行なって試料を作成した。

【0083】

得られた各試料を様々な角度から観察した。まず、熱処理後の各試料の断面をTEM暗視野像で観察した結果を図9、11に示す。また該TEM観察断面と同じ断面をSTEM(Scanning Transmission Electron Microscope: 走査型透過電子顕微鏡)観察した結果を図10、12に示す。

【0084】

No. 5について図9、10に示す。図10に示されているように粒界部分には、第一層から第二層方向にコントラストの明るい部分が存在しており、この箇所をエネルギー分散型X線分析(Energy Dispersive X-ray Spectrometry: EDS)によって調べた結果、Moが粒界に沿って拡散していることが確認できた。また第一層と第二層の界面にもコントラストの明るい部分が存在しており、この箇所を電子回折によって調べた結果、AlとMoが反応して形成されたAl<sub>12</sub>Moであり、反応層が確認できた。

【0085】

No. 6について図11、12に示す。図11に示されているように第二層の粒界部分には、第一層から第二層方向にコントラストの明るい部分が存在しており、Moが粒界に沿って拡散していることが確認できた。また第一層と第二層の界面にもコントラストの明るい部分が存在しており、AlとMoが反応して形成されたAl<sub>12</sub>Moであり、反応層が確認できた。

【0086】

また図9～12に基づいてNo. 5とNo. 6のAlの結晶粒の大きさを比べた結果、No. 6の方が大きかった。

【0087】

次にNo. 5、No. 6について、第二層部分を水平方向に切断して露出した平面をTEM暗視野像で観察した結果を夫々図13、15に示す。図13、15に基づいてNo. 5とNo. 6のAlの結晶粒の大きさを比べた結果、No. 6の方が大きかった。

【0088】

また上記No. 5とNo. 6の第二層部分を水平方向に切断して露出した平面をTEM観察した箇所をSTEM観察した結果を夫々図14、16に示す。図14に示すように粒界部分に沿ってコントラストの明るい部分、すなわちMoが粒界に沿って拡散したMo拡散層が確認できた。同様に図16でもMo拡散層が確認できた。また図14、16に基づいてMo拡散層の面積率を比べると、図16に示すNo. 6の方が大きかった。

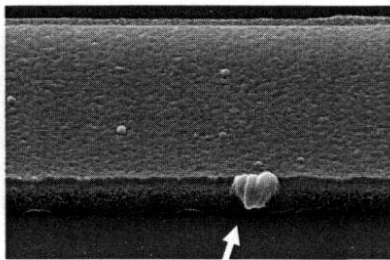
【符号の説明】

【0089】

- 1 サイドヒロックに相当する突起
- 2 反応層
- 3 第一層
- 4 第二層
- 5 第三層
- 6 Mo反応層
- 7 Mo拡散層

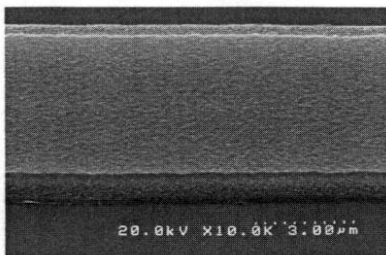
10

【図1】

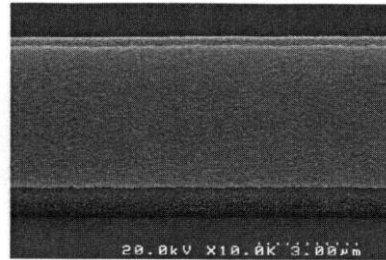


1

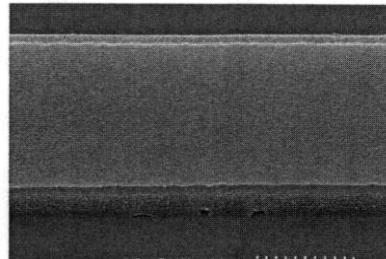
【図2】



【図3】

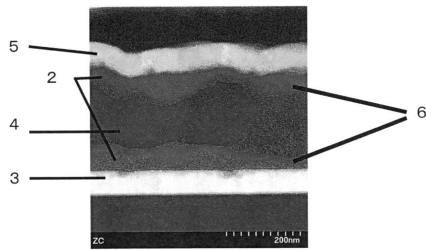


【図4】

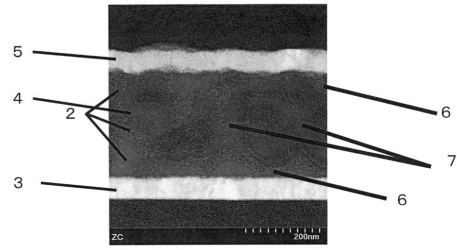




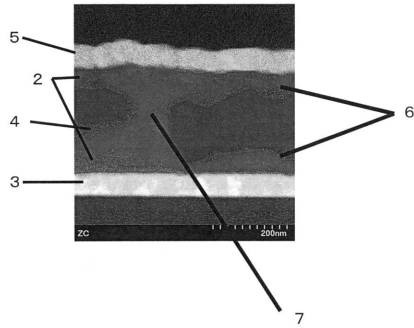
【図 5】



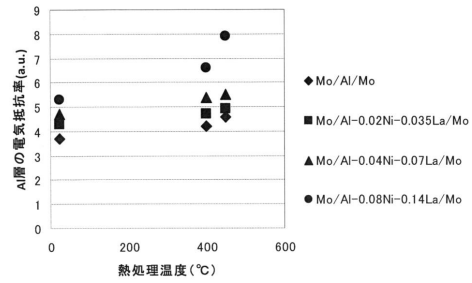
【図 7】



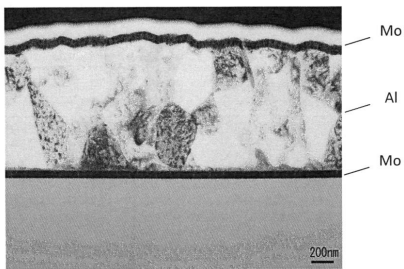
【図 6】



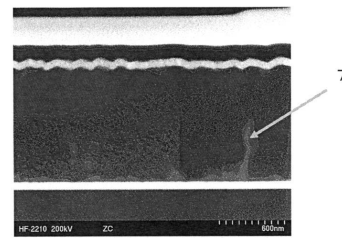
【図 8】



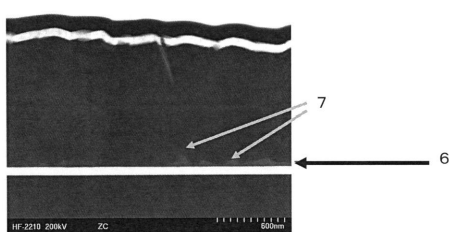
【図 9】



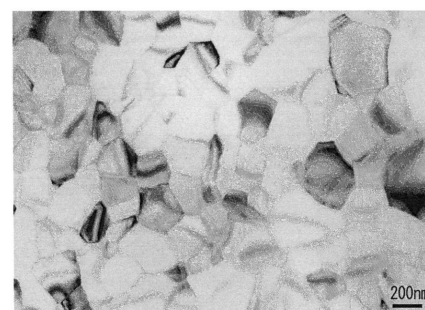
【図 12】



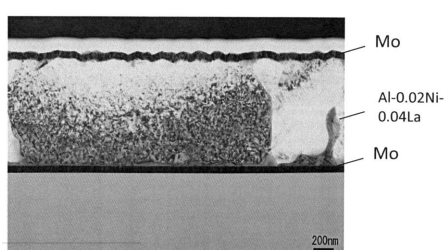
【図 10】



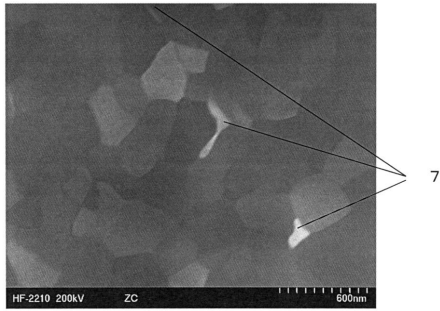
【図 13】



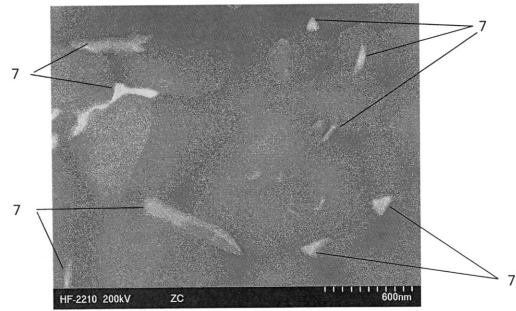
【図 11】



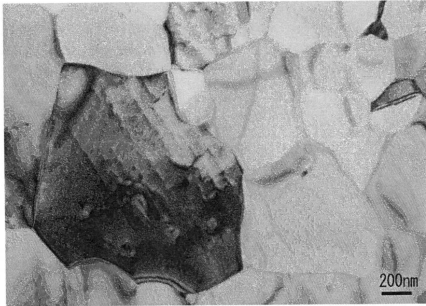
【図 14】



【図 16】



【図 15】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 L	29/786	(2006.01)	C 2 3 C	14/14	G
C 2 3 C	14/14	(2006.01)	C 2 3 C	14/14	B
C 2 3 C	14/34	(2006.01)	C 2 3 C	14/34	A
C 2 2 C	21/00	(2006.01)	C 2 2 C	21/00	A

審査官 早川 朋一

- (56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 2 6 2 9 9 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 0 8 7 0 6 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 1 0 7 5 7 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 0 0 8 7 7 0 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 3 / 0 4 7 0 9 5 ( W O , A 1 )  
 特開平 0 1 - 1 3 4 4 2 6 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 0 7 3 8 1 0 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 3 2 0 5 - 2 1 / 3 2 1 5  
 H 0 1 L 2 1 / 7 6 8  
 H 0 1 L 2 3 / 5 2  
 H 0 1 L 2 3 / 5 2 2 - 2 3 / 5 3 2  
 H 0 1 L 2 1 / 2 8 - 2 1 / 2 8 8  
 H 0 1 L 2 1 / 4 4 - 2 1 / 4 4 5  
 H 0 1 L 2 9 / 4 0 - 2 9 / 5 1  
 H 0 1 L 2 1 / 3 3 6  
 H 0 1 L 2 9 / 7 8 6