



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202000941 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108120573 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : C22C21/12 (2006.01) C23C14/34 (2006.01)
 H01L29/786 (2006.01) H01L21/30 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/28 日本 2018-123157

(71)申請人：日商愛發科股份有限公司 (日本) ULVAC, INC. (JP)
 日本

(72)發明人：氏原祐輔 UJIHARA, YUUSUKE (JP)；小林大士 KOBAYASHI, MOTOSHI (JP)；
 赤松泰彦 AKAMATSU, YASUHIKO (JP)；永田智啓 NAGATA, TOMOHIRO
 (JP)；中村亮太 NAKAMURA, RYOUTA (JP)；新田純一 NITTA, JYUNICHI
 (JP)；中台保夫 NAKADAI, YASUO (JP)

(74)代理人：張耀暉；莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 30 頁

(54)名稱

鋁合金膜、鋁合金膜的製造方法以及薄膜電晶體

(57)摘要

本發明的目的係在於提供一種撓曲抗性及耐熱性優異之鋁合金膜以及具備了該鋁合金膜的薄膜電晶體。為了達成上述目的，本發明的一形態之鋁合金膜係於 Al 純金屬含有從 Zr、Sc、Mo、Y、Nb 及 Ti 之群中所選擇的至少一種第一添加元素。上述第一添加元素之含有量為 0.01 原子%以上至 1.0 原子%以下。此種鋁合金膜具有優異的撓曲抗性且具有優異的耐熱性。又，鋁合金膜也能夠進行蝕刻。

Aluminum alloy film excellent in flexure resistance and heat resistance, and thin film transistor with that aluminum alloy film are provided in this invention. The aluminum alloy film according to an embodiment of this invention is characterised in that at least one first additive element selected from a group consisting of Zr, Sc, Mo, Y, Nb, and Ti is included in a pure metal of Al. The content of the first additive element is more than 0.01 atom% and less than 1.0 atom%. The aluminum alloy film has excellent flexure resistance and excellent heat resistance. The aluminum alloy film can also be etched.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1、2 . . . 薄膜電晶體
- 10、20 . . . 玻璃基板
- 11、21 . . . 活性層
- 12、22 . . . 閘極絕緣膜
- 13、23 . . . 閘極電極
- 15 . . . 保護層
- 16D、26D . . . 汲極電極
- 16S、26S . . . 源極電極

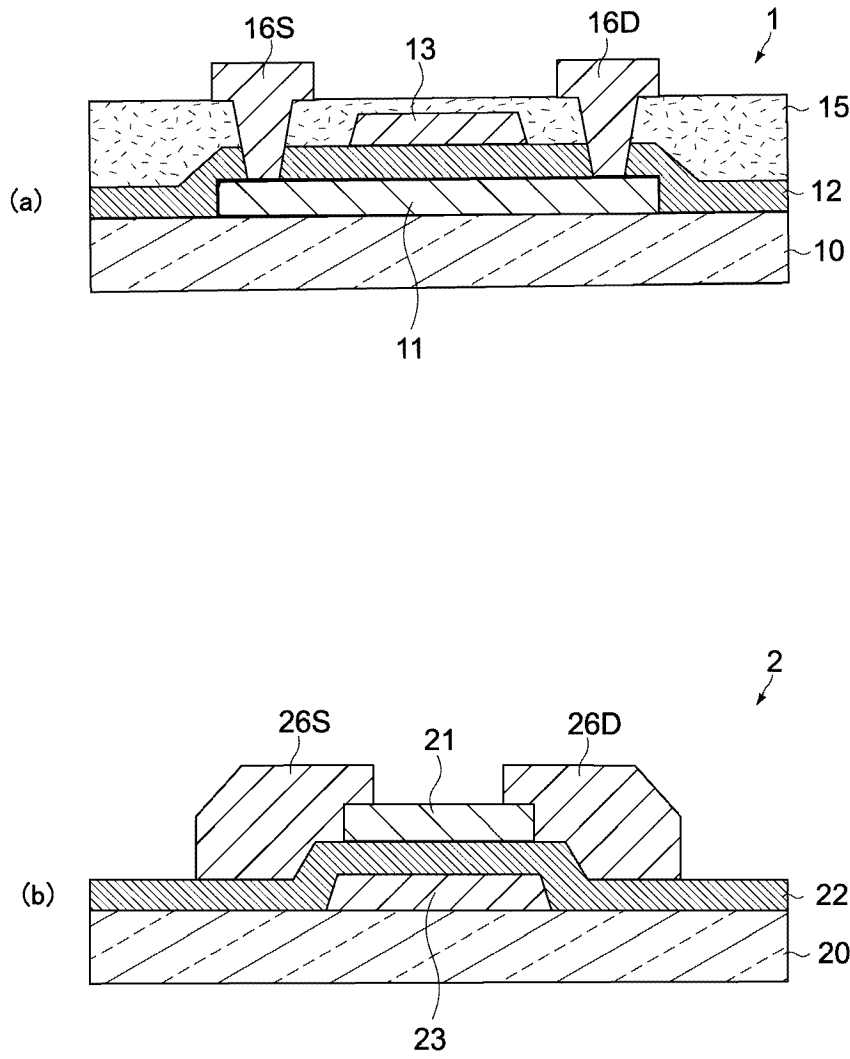


圖1

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋁合金膜、鋁合金膜的製造方法以及薄膜電晶體

【英文發明名稱】 ALUMINUM ALLOY FILM, MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME, AND THIN FILM TRANSISTOR

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種鋁合金膜(aluminum alloy film)、鋁合金膜的製造方法以及具備了鋁合金膜的薄膜電晶體(TFT: Thin Film Transistor)。

【先前技術】

【0002】 在液晶顯示元件、有機EL(electroluminescence; 電致發光)顯示元件等薄膜電晶體中，有例如Al配線被作為低電阻配線材料來使用的情形。

【0003】 但是，在配線之中也有以下情形：閘極(gate)電極因為一般來說係在製造步驟的途中形成，故在閘極電極形成後受到退火(anneal)處理所造成的熱歷程(thermal history)。因此，以作為閘極電極之材料而言，使用能夠承受熱歷程的高熔點金屬(例如Mo)之情形較多(例如參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：日本特開2015-156482號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 然而，在將Mo等高熔點金屬應用於具有曲面形狀之畫面的顯示器(display)或能夠折彎的可摺式顯示器(foldable display)之曲面部的電極之情形下，由於高熔點金屬沒有充分的撓曲抗性，故電極可能會因為撓

曲而破損。

【0006】又，在採用撓曲性優異的電極材來取代高熔點金屬之情形下，電極必須對於熱歷程具備充分的抗性。

【0007】有鑑於以上般的事情，本發明之目的係在於提供一種撓曲抗性及耐熱性優異的鋁合金膜以及具備了該鋁合金膜的薄膜電晶體。

[用以解決課題的手段]

【0008】為了達成上述目的，本發明的一形態之鋁合金膜係於Al純金屬含有從Zr、Sc、Mo、Y、Nb及Ti之群中所選擇的至少一種第一添加元素。

上述第一添加元素之含有量為0.01原子%以上至1.0原子%以下。

這樣的鋁合金膜具有優異的撓曲抗性且具有優異的耐熱性。又，鋁合金膜也能進行蝕刻(etching)。

【0009】在上述鋁合金膜中，也可以進一步地含有從Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag及Ni之群中所選擇的至少一種第二添加元素，且上述第二添加元素之含有量亦可為0.2原子%以上至3.0原子%以下。

這樣的鋁合金膜具有優異的撓曲抗性，進一步地具有優異的耐熱性。又，鋁合金膜也能進行蝕刻。

【0010】為了達成上述目的，本發明的一形態之鋁合金膜係於Al純金屬含有從Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag及Ni之群中所選擇的至少一種第二添加元素。

上述第二添加元素之含有量也可以是0.2原子%以上至3.0原子%以下。

這樣的鋁合金膜具有優異的撓曲抗性，進一步地具有優異的耐熱性。又，鋁合金膜也能進行蝕刻。

【0011】在上述鋁合金膜中，也可以進一步地含有從Ce、Nd、La及Gd之群中所選擇之至少一種第三添加元素，且上述第三添加元素之含有量

亦可為0.1原子%以上至1.0原子%以下。

這樣的鋁合金膜具有優異的撓曲抗性，且藉由在粒界析出第三添加元素而具有優異的耐熱性。又，鋁合金膜也能進行蝕刻。

【0012】 在上述鋁合金膜中，也可以具有於撓曲半徑折彎1mm的情形下能夠承受的撓曲抗性。

【0013】 在上述鋁合金膜中，也可以是能夠進行乾式蝕刻及濕式蝕刻。

【0014】 在上述鋁合金膜中，表面粗糙度P-V值也可以是50 nm以下。

【0015】 在上述鋁合金膜中，比電阻(resistivity)也可以是 $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

【0016】 為了達成上述目的，本發明之一形態之薄膜電晶體係具備由上述鋁合金膜所構成之閘極電極。

【0017】 又，為了達成上述目的，於本發明之一形態係提供有上述鋁合金膜的製造方法。

[發明功效]

【0018】 如以上所述般，依據本發明，提供有一種撓曲抗性及耐熱性優異的鋁合金膜、鋁合金膜的製造方法以及具備了該鋁合金膜的薄膜電晶體。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖1是具有本實施形態之Al合金膜的薄膜電晶體之概略剖視圖。

圖2是用以說明表4所例示的Al合金鑄錠(ingot)之組成分析的觀測點之概念圖。

圖3是表5所示的鋁合金鑄錠之光學顯微鏡像。

圖4是本實施形態之鋁合金鑄錠的電子顯微鏡像。

【實施方式】

【0020】 以下，一邊參照圖式一邊說明本發明的實施形態。於各圖中有導入XYZ軸座標的情形。又，有對相同的構件或具有相同功能的構件附加相同的符號的情形，且在已說明過該構件之後有省略適當說明的情形。

【0021】 (薄膜電晶體)

【0022】 圖1中的(a)及圖1中的(b)是具有本實施形態之Al合金膜的薄膜電晶體之概略剖視圖。

【0023】 圖1中的(a)所示的薄膜電晶體1係頂閘極型(top-gate type)的薄膜電晶體。在薄膜電晶體1中，於玻璃基板(glass substrate)10上積層有活性層(半導體層)11、閘極絕緣膜12、閘極電極13及保護層15。活性層11係例如以LTPS(low temperature poly-silicon；低溫多晶矽)所構成。活性層11係與源極(source)電極16S及汲極(drain)電極16D電性連接。

【0024】 圖1中的(b)所示的薄膜電晶體2係底閘極型(bottom-gate type)的薄膜電晶體。在薄膜電晶體2中，於玻璃基板20上積層有閘極電極23、閘極絕緣膜22、活性層21、源極電極26S及源極電極26D。活性層21係例如以IGZO(In-Ga-Zn-O)系氧化物半導體材料所構成。活性層21係與源極電極26S及汲極電極26D電性連接。

【0025】 閘極電極13、23的厚度係不特別限定，例如為100nm以上至600nm以下，較佳為200nm以上至400nm以下。在未滿100nm之厚度下，閘極電極13、23的低電阻化變得困難。在超過600nm的厚度下，有薄膜電晶體2的撓曲抗性降低的傾向。閘極電極13、23係由本實施形態之Al合金膜所構成。閘極電極13、23(Al合金膜)的比電阻係被設定成例如 $15\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下，較佳為被設定成 $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

【0026】 閘極電極 13、23 係藉由固態狀的 Al 合金膜被以濺鍍 (sputtering) 法成膜後，被圖案化 (patterning) 成預定形狀所形成。濺鍍法係應用例如 DC (direct-current；直流) 濺鍍法、脈衝 (pulse) DC 濺鍍法、RF (radio frequency；射頻) 濺鍍法等。在固態狀的 Al 合金膜之圖案化中係應用濕式蝕刻 (wet etching)、乾式蝕刻 (dry etching) 的任一者。閘極電極 13、23 的成膜及圖案化一般來說係在薄膜電晶體 1、2 之製造步驟的途中進行。

【0027】 例如，在薄膜電晶體 1、2 的製造步驟中，因應需求而施加有加熱處理 (退火)。例如，為了將活性層 11 活性化，有以 550°C 以上至 650°C 以下施加 30 秒以上至 30 分鐘以下之加熱處理的情形。又，在閘極絕緣膜 22 中，為了修補絕緣性，有以 350°C 以上至 450°C 以下施加 30 分鐘以上至 180 分鐘以下之加熱處理的情形。

【0028】 因此，以作為閘極電極 13、23 的材料而言，也有像這樣選擇能夠承受抗熱歷程之高熔點金屬 (例如 Mo) 的手法。

【0029】 但是在近年，薄膜電晶體 1、2 不只是被應用在平坦型的顯示設備，也有被應用在周緣部彎曲的曲線 (curved) 型之顯示設備、能夠折彎成圓弧狀的可彎 (bendable) 型之顯示設備、能夠 180 度摺疊的可摺型之顯示設備等的情形。

【0030】 當把高熔點金屬 (例如 Mo) 為基底 (base) 材料的閘極電極應用在這樣的顯示設備之曲面部時，因為高熔點金屬沒有充分的撓曲抗性，故有閘極電極的一部分會龜裂而該電極會破損的可能性。特別是，因為閘極電極並不單純是流動電流的配線，也身負在對向的半導體層形成通道 (channel) 之任務，故在將閘極電極應用於顯示設備之曲面部的情形下，較佳為閘極電極不會龜裂、破損，具備優異的撓曲抗性。

【0031】 為了應對於此，有將柔軟性優異的 Al 純金屬應用在閘極電極

之材料的方法。但是，若以Al純金屬來構成閘極電極，則有Al的結晶粒徑因加熱處理之歷程而大徑化、在閘極電極內產生應力(壓縮應力、拉伸應力)、於電極表面產生凸起(hillock)的情形。

【0032】當這樣的凸起從閘極電極剝離時，則有閘極電極變得高電阻、或閘極電極斷線的可能性。進一步地，在凸起上形成有別的膜之情形下，會有該膜受到基材的凸起之形狀而變得高電阻、或膜會斷線的可能性。

【0033】又，在閘極電極13、23之圖案化中，由於應用濕式蝕刻及乾式蝕刻中的任一者，故在閘極電極13、23中要求以濕式蝕刻及乾式蝕刻無殘渣地加工。

【0034】如此，以作為構成閘極電極13、23之電極材而言，閘極電極13、23本來就是低電阻，且要求以下情形：具有即使於撓曲半徑折彎1mm也能夠承受的撓曲抗性、具有不易產生凸起之優異的耐熱性、能夠無殘渣地蝕刻加工。

【0035】(Al合金膜)

【0036】在本實施形態中，為了應對上述課題，將以下說明的Al合金膜應用作為閘極電極13、23的材料。

【0037】本實施形態之Al合金膜係將Al純金屬作為基底材料，且於Al純金屬含有從Zr、Sc、Mo、Y、Nb及Ti之群中所選擇的至少一種第一添加元素。此處，在Al合金膜中，第一添加元素的含有量係被調整成例如0.01原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.1原子%以上至0.5原子%以下。

【0038】若為這樣的Al合金膜，則Al合金膜具有優異的撓曲抗性並且發揮因添加第一添加元素所造成的功效。

【0039】例如，以作為添加第一添加元素所引起之作用而言，能夠舉

出即使已對Al合金膜施予加熱處理，由Al與第一添加元素所造成的微小的金屬間化合物(平均粒徑： $1\mu\text{m}$ 以下)也會在Al合金內分散形成之情形。藉此，例如由金屬間化合物所引起的歐羅萬應力(Orowan stress)係作為Al合金中的錯位線(dislocation line)移動之障壁而作用，就算對Al合金膜施予加熱處理，Al合金膜的塑性變形也得以抑制。結果，不易於Al合金膜產生凸起，形成有耐熱性高的Al合金膜。

【0040】特別是，當在顯示設備的製造中於閘極電極13、23產生凸起時，則有可能產生閘極電極13、23及其他配線膜的電性缺陷。在本實施形態中，能夠將閘極電極13、23應用於上述Al合金膜，提供可靠性高的顯示設備。

【0041】此處，當第一添加元素的含有量小於0.01原子%時，則在已對Al合金膜施予加熱處理的情形下，Al合金膜內的金屬間化合物之濃度低，容易在Al合金膜產生凸起。亦即，Al合金膜的耐熱性降低而較不佳。另一方面，當第一添加元素的含有量大於1.0原子%時，雖然耐熱性有維持住，但Al合金膜的撓曲抗性變差，並且Al合金膜的比電阻增加，因此較不佳。

【0042】又，如果是以上述濃度含有第一添加元素之Al合金膜的話，則能夠進行濕式蝕刻、乾式蝕刻的任一者。

【0043】又，以作為Al合金膜而言，也可以在Al純金屬含有從Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag及Ni之群中所選擇的至少一種第二添加元素來取代第一添加元素。在此情形下，在Al合金膜中，第二添加元素的含有量係例如被調整成0.2原子%以上至3.0原子%以下，較佳為被調整成0.5原子%以上至1.5原子%以下。

【0044】若為這樣的Al合金膜，則Al合金膜具有優異的撓曲抗性並且

發揮因添加第二添加元素所造成的功效。

【0045】例如，以作為添加第二添加元素所引起之作用而言，能夠舉出即使已對Al合金膜施予加熱處理，第二添加元素也良好地固溶於Al而抑制Al合金膜的塑性變形之情形。又，也有Al與第二添加元素在Al合金膜內形成金屬間化合物的情形。結果，不易於Al合金膜產生凸起，形成有耐熱性高的Al合金膜。

【0046】此處，當第二添加元素的含有量小於0.2原子%時，則在已對Al合金膜施予加熱處理的情形下，在Al合金膜內的第二添加元素(固溶強化元素)之濃度低，容易在Al合金膜產生凸起。亦即，Al合金膜的耐熱性降低而較不佳。另一方面，當第二添加元素的含有量大於3.0原子%時，雖然耐熱性有維持住，但Al合金膜的撓曲抗性變差並且Al合金膜的比電阻增加，因此較不佳。

【0047】又，如果是以上述濃度含有第二添加元素之Al合金膜的話，則能夠進行濕式蝕刻、乾式蝕刻的任一者。

【0048】又，在Al合金膜中也可以於Al純金屬添加第一添加元素及第二添加元素。

【0049】例如，Al合金膜也可以是以下的膜：於Al純金屬含有從Zr、Sc、Mo、Y、Nb及Ti之群中所選擇的至少一種第一添加元素，且進一步含有從Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag及Ni之群中所選擇的至少一種第二添加元素。在此情形下，於Al合金膜中，第一添加元素的含有量係被調整成例如0.01原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.1原子%以上至0.5原子%以下，第二添加元素的含有量係被調整成例如0.2原子%以上至3.0原子%以下，較佳為被調整成0.5原子%以上至1.5原子%以下。

【0050】若為這樣的Al合金膜，則Al合金膜具有優異的撓曲抗性並且

相輔相成地發揮因添加第一添加元素所造成的功效與因添加第二添加元素所造成的功效。

【0051】 例如，在加熱處理前的Al合金膜中，有金屬間化合物沒充分地分散形成的情形。即使在這樣的情形下，由於在Al合金膜係已經含有第二添加元素(固溶強化元素)，故Al合金膜已經處於不易形成凸起的狀態。另一方面，如果Al合金膜被加熱處理而在Al合金膜中暫時分散形成有金屬間化合物的話，即使應力藉由Al與第二添加元素所致的凝集物而在Al合金膜中產生，錯位線的移動也藉由Al與第一添加元素所致的金屬間化合物而被抑制。因此，不易在Al合金中形成凸起。

【0052】 又，Al合金膜也可以是以下的膜：於Al純金屬含有從Zr、Sc、Mo、Y、Nb及Ti之群中所選擇的至少一種第一添加元素，且進一步含有從Ce、Nd、La及Gd之群中所選擇的至少一種第三添加元素。在此情形下，於Al合金膜中，第一添加元素的含有量係被調整成例如0.01原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.1原子%以上至0.5原子%以下，第三添加元素的含有量係被調整成例如0.1原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.2原子%以上至0.7原子%以下。

【0053】 若為這樣的Al合金膜，則Al合金膜具有優異的撓曲抗性並且相輔相成地發揮因添加第一添加元素所造成的功效與因添加第三添加元素所造成的功效。

【0054】 例如，在含有第一添加元素的Al合金中添加第三添加元素，藉此更促進第一添加元素的功能。例如，若在Al合金中添加第三添加元素，則由Al與第一添加元素所致的金屬間化合物在Al合金中更均勻地分散。

【0055】 進一步地，第三添加元素係具有當被加熱處理時則向粒界析出的性質。藉此，在Al合金膜中，粒界會成為障壁，抑制鄰接的微結晶會

連繫而結晶會粗大化的現象。結果，不易於Al合金膜內產生應力，Al合金膜的耐熱性進一步地提升。

【0056】此處，當第三添加元素的含有量小於0.1原子%時，Al合金膜的耐熱性減低而較不佳。另一方面，當第三添加元素的含有量大於1.0原子%時，在已對Al合金膜施予了濕式蝕刻或乾式蝕刻的情形下，容易產生殘渣而較不佳。

【0057】又，Al合金膜也可以是以下的膜：於Al純金屬含有從Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag及Ni之群中所選擇的至少一種第二添加元素，且進一步含有從Ce、Nd、La及Gd之群中所選擇的至少一種第三添加元素。在此情形下，於Al合金膜中，第二添加元素的含有量係被調整成例如0.2原子%以上至3.0原子%以下，較佳為被調整成0.5原子%以上至1.5原子%以下，第三添加元素的含有量係被調整成例如0.1原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.2原子%以上至0.7原子%以下。

【0058】若為這樣的Al合金膜，則Al合金膜具有優異的撓曲抗性並且相輔相成地發揮因添加第二添加元素所造成的功效與因添加第三添加元素所造成的功效。

【0059】例如，在含有第二添加元素的Al合金中添加第三添加元素，藉此更促進第二添加元素的功能。例如，藉由在Al合金中添加第三添加元素，第二添加元素會在Al合金中更均勻地分散。進一步地，根據第三添加元素藉著加熱處理而朝向粒界的性質，抑制在Al合金膜中鄰接的微粒子會連繫而微粒子會粗大化的現象。結果，不易於Al合金膜內產生應力，Al合金膜的耐熱性進一步地提升。

【0060】又，Al合金膜也可以是以下的膜：於Al純金屬含有從Zr、Sc、Mo、Y、Nb及Ti之群中所選擇的至少一種第一添加元素，進一步地含有從

Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag及Ni之群中所選擇的至少一種第二添加元素，且進一步含有從Ce、Nd、La及Gd之群中所選擇的至少一種第三添加元素。在此情形下，於Al合金膜中，第一添加元素的含有量係被調整成例如0.01原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.1原子%以上至0.5原子%以下，第二添加元素的含有量係被調整成例如0.2原子%以上至3.0原子%以下，較佳為被調整成0.5原子%以上至1.5原子%以下，第三添加元素的含有量係被調整成例如0.1原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.2原子%以上至0.7原子%以下。

【0061】若為這樣的Al合金膜，則Al合金膜具有優異的撓曲抗性並且相輔相成地發揮因添加第一添加元素所造成的功效、因添加第二添加元素所造成的功效與因添加第三添加元素所造成的功效。

【0062】(鋁合金靶)

【0063】由上述Al合金膜所構成的閘極電極13、23係例如在真空槽內藉由濺鍍成膜所形成。以作為在濺鍍成膜所使用的濺鍍靶而言，使用用來形成薄膜電晶體1、2之閘極電極13、23的鋁合金靶(Al合金靶)。

【0064】準備與Al合金膜為相同組成的靶來作為Al合金靶。例如，於純度5N(99.999%)以上的Al純金屬片混合有第一添加元素、第二添加元素及第三添加元素的至少任一者的金屬片、金屬粉等，藉著感應加熱(induction heating)等熔解法將這些混合材料在坩堝內簡便地製作Al合金靶。

【0065】將第一添加元素、第二添加元素及第三添加元素的至少任一者之添加量設定於上述範圍，藉此在金屬化合物之相圖中的固相線與液相線的溫度差變小，形成有金屬間化合物等所致的初晶不易在坩堝內沈降的Al合金鑄錠。亦即，於Al合金鑄錠中係均勻地分散有第一添加元素、第二添加元素及第三添加元素的至少任一者。於Al合金鑄錠係施有鍛造、軋延

(rolling)、壓製(press)等塑性加工，Al合金鑄錠被加工成板狀、圓板狀，藉此製作Al合金靶。

【0066】 例如，於Al合金靶係將Al純金屬當作基底材料，且於Al純金屬含有從Zr、Sc、Mo、Y、Nb及Ti之群中所選擇的至少一種第一添加元素。此處，在Al合金靶中，第一添加元素的含有量係被調整成例如0.01原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.1原子%以上至0.5原子%以下。

【0067】 又，於Al合金靶也可以在Al純金屬含有從Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag及Ni之群中所選擇的至少一種第二添加元素來取代第一添加元素。在此情形下，於Al合金靶中，第二添加元素的含有量係被調整成例如0.2原子%以上至3.0原子%以下，較佳為被調整成0.5原子%以上至1.5原子%以下。

【0068】 又，於Al合金靶也可以在Al純金屬添加第一添加元素及第二添加元素。

【0069】 例如，Al合金靶也可以於Al純金屬含有從Zr、Sc、Mo、Y、Nb及Ti之群中所選擇的至少一種第一添加元素，且進一步含有從Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag及Ni之群中所選擇的至少一種第二添加元素。在此情形下，於Al合金靶中，第一添加元素的含有量係被調整成例如0.01原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.1原子%以上至0.5原子%以下，第二添加元素的含有量係被調整成例如0.2原子%以上至3.0原子%以下，較佳為被調整成0.5原子%以上至1.5原子%以下。

【0070】 又，在Al合金靶中，也可以於Al純金屬含有從Zr、Sc、Mo、Y、Nb及Ti之群中所選擇的至少一種第一添加元素，且進一步含有從Ce、Nd、La及Gd之群中所選擇的至少一種第三添加元素。在此情形下，於Al合金靶中，第一添加元素的含有量係被調整成例如0.01原子%以上至1.0原

子%以下，較佳為被調整成0.1原子%以上至0.5原子%以下，第三添加元素的含有量係被調整成例如0.1原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.2原子%以上至0.7原子%以下。

【0071】又，在Al合金靶中，也可以於Al純金屬含有從Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag及Ni之群中所選擇的至少一種第二添加元素，且進一步含有從Ce、Nd、La及Gd之群中所選擇的至少一種第三添加元素。在此情形下，於Al合金靶中，第二添加元素的含有量係被調整成例如0.2原子%以上至3.0原子%以下，較佳為被調整成0.5原子%以上至1.5原子%以下，第三添加元素的含有量係被調整成例如0.1原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.2原子%以上至0.7原子%以下。

【0072】又，在Al合金靶中，也可以於Al純金屬含有從Zr、Sc、Mo、Y、Nb及Ti之群中所選擇的至少一種第一添加元素，進一步地含有從Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag及Ni之群中所選擇的至少一種第二添加元素，且進一步含有從Ce、Nd、La及Gd之群中所選擇的至少一種第三添加元素。在此情形下，於Al合金靶中，第一添加元素的含有量係被調整成例如0.01原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.1原子%以上至0.5原子%以下，第二添加元素的含有量係被調整成例如0.2原子%以上至3.0原子%以下，較佳為被調整成0.5原子%以上至1.5原子%以下，第三添加元素的含有量係被調整成例如0.1原子%以上至1.0原子%以下，較佳為被調整成0.2原子%以上至0.7原子%以下。

【0073】使用這樣的Al合金靶濺鍍成膜而成的Al合金膜係達成上述的優異功效。

【0074】又，若僅用Al純金屬來製作濺鍍靶，則有Al鑄錠會在鍛造、軋延、壓製等塑性加工中受熱且Al結晶粒在Al鑄錠中成長的情形。變成Al

結晶粒也會存在於由這樣的Al鑄錠所製作的Al靶，Al結晶粒會在成膜中受到來自電漿(plasma)的熱而於Al靶表面形成有突起物。該突起物有可能成為異常放電的原因，或是突起物有可能在成膜中從Al靶飛出。

【0075】相對於此，本實施形態的Al合金靶係以上述添加量於Al純金屬添加有第一添加元素、第二添加元素及第三添加元素的至少任一者。藉此，就算Al合金鑄錠在鍛造、軋延、壓製等塑性加工中受熱，也不易在Al合金鑄錠中成長Al合金結晶粒。因此，即使Al合金靶自電漿受熱，也不易在Al合金靶表面產生突起物，不易發生異常放電、突起物的濺灑(splash)。又，由於抑制異常放電、突起物的濺灑，故也能將Al合金靶應用於高功率的濺鍍成膜應用。

【0076】特別是，在已添加了Ce、Mn及Si之至少任一者的Al合金鑄錠(或Al合金靶)中，在粒子間之粒界中的Ce、Mn及Si之至少任一者的含有量變得比在粒子內的Ce、Mn及Si之至少任一者的含有量還高。此處，粒子的平均粒徑係調製成 $10\mu\text{m}$ 以上至 $100\mu\text{m}$ 以下。平均粒徑係藉由雷射繞射(laser diffraction)法、使用了電子顯微鏡像的圖像解析等來求出。

【0077】藉此，在Al合金鑄錠(或Al合金靶)中，粒界成為障壁，抑制鄰接的微粒子連繫而微粒子會粗大化的現象。結果，Al合金靶的耐熱性係進一步地提升。

[實施例]

【0078】(Al合金膜的具體例)

【0079】Al合金膜的濺鍍成膜條件係如以下所述。

放電方式：DC放電。

成膜溫度：室溫(25°C)。

成膜壓力： 0.3Pa 。

膜厚：200nm。

【0080】 Al合金膜的加熱處理係在氮環境氣體下以400℃進行1小時，進一步地以600℃進行2分鐘。

【0081】 [表1]

N.C. : 無裂痕(no crack), C. : 有裂痕(crack) 半徑=1mm, 單位: at%

材料 次數	Mo	Al	Al -0.3Sc -0.2Zr	Al -0.3Sc -1.2Zr	Al -0.3Sc -3.5Zr	Al -1.0Mn -0.5Si	Al -2.0Mn -0.5Si	Al -3.5Mn -0.5Si	Al -1.0Mn -3.0Si	Al -0.5Ce	Al -2.0Ce	Al -0.3Sc -0.2Zr -0.5Ce	Al -0.3Sc -0.2Zr -0.5Ce -1.0Mn -0.5Si
1	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
1×10 ³	C.	N.C.	N.C.	C.	C.	N.C.	N.C.	C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
1×10 ⁴	C.	N.C.	N.C.	C.	C.	N.C.	N.C.	C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
1×10 ⁵	C.	N.C.	N.C.	C.	C.	N.C.	N.C.	C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.

【0082】 於表1係表示有Mo膜、Al膜及Al合金膜之撓曲特性的一例。濃度的單位是原子%(at%)。

【0083】 使用了兩層構造的SiN膜(200nm)、聚醯亞胺(polyimide)層(25μm)基板作為各樣本的基板。在撓曲試驗用的樣本中，Mo膜、Al膜及Al合金膜分別在SiN膜上濺鍍成膜。撓曲試驗裡的撓曲半徑係1 mm。試驗速度係30 rpm。依序進行了1次、1000次、10000次、100000次作為撓曲次數。裂痕(crack)的有無係以目視從光學顯微鏡的圖像判斷。

【0084】 如表1所示，雖然在Al膜中以到100000次為止的撓曲次數都沒產生裂痕，但在Mo膜中以1000次的撓曲次數產生裂痕。關於Al合金膜，以到100000次為止的撓曲次數沒有產生裂痕。不過，在對Al純金屬添加了高於1.0 at%的1.5 at%之第一添加元素的情形下(Al-1.2 at%Zr-0.3 at%Sc)，與在添加了高於3.0 at%的4.0 at%之第二添加元素的情形下(Al-3.5

at%Mn-0.5 at%Si)，分別以1000次的撓曲次數產生裂痕。

【0085】 [表2]

單位: at%

材料		Al	Al -0.3Sc -0.2Zr	Al -0.3Sc -3.5Zr	Al -1.0Mn -0.5Si	Al -3.5Mn -0.5Si	Al -1.0Mn -3.0Si	Al -0.5Ce	Al -2.0Ce	Al -0.3Sc -0.2Zr -0.5Ce	Al -0.3Sc -0.2Zr -1.0Mn	Al -0.3Sc -0.2Zr -0.5Ce -1.0Mn -0.5Si
		退火										
緊接於 成膜後		3	6	25	15	50	21	8	15	9	15	17
400°C, 1小時	$\mu\Omega\cdot\text{cm}$	3	4	18	5	21	14	4	4	4	5	5
600°C, 2分鐘		3	4	15	5	30	18	4	4	4	6	6
緊接於 成膜後	Rq	3	4	4	2	2	2	3	3	3	2	2
	P-V	30	31	32	15	14	10	21	19	21	12	13
400°C, 1小時	Rq	17	7	6	5	4	6	4	3	5	3	3
	P-V	301	147	132	125	86	131	120	42	65	46	50
600°C, 2分鐘	Rq	21	10	9	9	4	7	6	4	5	3	4
	P-V	371	129	125	131	91	140	100	47	73	50	46

【0086】 於表2係表示有Al膜及Al合金膜的比電阻($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)以及表面粗糙度(nm)之一例。

如表2所示，可以了解到在Al純金屬含有Sc、Zr之第一添加元素0.01 at%以上至1.0 at%以下時Al合金膜的比電阻會成為 $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。又，可以了解到在Al純金屬含有Mn、Si之第二添加元素0.2 at%以上至3.0 at%以下時Al合金膜的比電阻也會成為 $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

【0087】 又，表面粗糙度係以AFM(Atomic Force Microscopy；原子力顯微術)來測定。表面粗糙度的觀測係在緊接於成膜後、以400°C在1小時後、以及以600°C在2分鐘後進行。測定範圍係5 μm 正方形。在各欄上段係顯示有Rq值(nm)，在各欄下段係顯示有P-V值(nm)。此處，Rq值係平方平均數(root mean square)高度，P-V值係最大高處(峰值(peak))與最小低處(谷值(valley))的差。凸起愈成長P-V值就愈傾向於變高。在製造可靠性高的顯示設備時，配線膜的P-V值更小為佳，較佳為50 nm以下是理想的。特別是，

藉由將P-V值為50 nm以下的Al合金膜應用在顯示面板之撓曲部分，就算Al合金膜彎曲，Al合金膜與上層的密合也是良好的。

【0088】如表2所示，在緊接於成膜後，Al膜、Al合金膜皆為表面粗糙度在50 nm以下。但是，在施予了加熱處理後，Al膜的P-V值係超過300 nm。另一方面，在Al合金膜中，P-V值都比Al膜還小。亦即，能夠判斷為與Al膜相比即使在Al合金膜中施予加熱處理亦不易在膜中成長凸起。

【0089】特別是，如Al-0.2 at%Zr-0.3 at%Sc-1.0 at%Mn、Al-0.5 at%Ce-0.2 at%Zr-0.3 at%Sc-1.0 at%Mn-0.5 at%Si般，可以了解到：藉由在Al純金屬一併添加第一添加元素與第二添加元素，就算施予加熱處理，表面粗糙度P-V值也會在50nm以下。這可以認為是：在Al合金膜中第一添加元素與第二添加元素相輔相成地作用，Al合金膜具備優異的對於熱負載之抗性。

【0090】 [表3]

N.R. : 無殘渣(no residue), R. : 有殘渣(residue) 單位: at%

材料	Al	Al -0.3Sc -0.2Zr	Al -0.3Sc -3.5Zr	Al -1.0Mn -0.5Si	Al -3.5Mn -0.5Si	Al -1.0Mn -3.0Si	Al -0.5Ce	Al -2.0Ce	Al -0.3Sc -0.2Zr -0.5Ce	Al -0.3Sc -0.2Zr -0.5Ce -1.0Mn -0.5Si	
	蝕刻 時間/秒										
乾	50	N.R.	N.R.	R.	N.R.	R.	N.R.	N.R.	R.	N.R.	N.R.
	60	N.R.	N.R.	R.	N.R.	R.	N.R.	N.R.	R.	N.R.	N.R.
濕	40	N.R.	N.R.	R.	N.R.	N.R.	R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
	50	N.R.	N.R.	R.	N.R.	N.R.	R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
	60	N.R.	N.R.	R.	N.R.	N.R.	R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.

【0091】於表3係表示有在Al膜及Al合金膜的蝕刻後有無殘渣的一例。

【0092】在乾式蝕刻中，蝕刻氣體係 Cl_2 (50 sccm)、Ar(20 sccm)的混合氣體。蝕刻壓係1.0 Pa。放電電力在基板偏壓(bias)電力為200W之狀態下為400W。使用磷酸、硝酸、乙酸、水的混合溶液(通稱PAN(peroxyacetyl nitrate；過氧乙醯硝酸酯))作為濕式蝕刻液。液溫係 40°C 。

【0093】如表3所示，在含有屬於第三添加元素的Ce 0.5at%之Al合金膜(Al-0.5 at%Ce、Al-0.3 at%Sc-0.2 at%Zr-0.5 at%Ce、Al-0.3 at%Sc-0.2 at%Zr-0.5 at%Ce-1.0 at%Mn-0.5 at%Si)中，都能夠進行無殘渣的乾式蝕刻及濕式蝕刻。另一方面，在Ce的濃度變高且Ce為2.0 at%的Al合金膜(Al-2.0at%Ce)中，乾式蝕刻有殘渣產生。

【0094】另外，可以了解到在乾式蝕刻及濕式蝕刻中都有以下情形：在比較了Al-0.3 at%Sc-0.2 at%Zr與Al-0.3 at%Sc-3.5 at%Zr的情形下，於Zr的含有量多的Al-0.3 at%Sc-3.5 at%Zr中有殘渣產生。又，可以了解到：在乾式蝕刻中，在比較了Al-1.0 at%Mn-0.5 at%Si與Al-3.5 at%Mn-0.5 at%Si的情形下，於Mn的含有量多的Al-3.5 at%Mn-0.5 at%Si中有殘渣產生。另一方面，可以了解到：在濕式蝕刻中，在比較了Al-1.0 at%Mn-0.5 at%Si與Al-1.0 at%Mn-3.0 at%Si的情形下，於Si的含有量多的Al-1.0 at%Mn-3.0 at%Si中有殘渣產生。

【0095】(Al合金靶的具體例)

【0096】例如，在坩堝設置有Al、Sc、Zr、Mn、Si及Ce各自的金屬材料(金屬片、金屬粉)。例如，以Al合金靶的添加元素之成分比成為0.2 at%Sc、0.1 at%Zr、1.0 at%Mn、0.5 at%Si及0.5 at%Ce的方式，在坩堝內設置各自的金屬材料(金屬片、金屬粉)。

【0097】接下來，藉由感應加熱，以比Al合金的熔點(例如 640°C)還高 400°C 以上的熔融溫度(例如 1050°C)對各金屬材料加熱，各金屬材料在坩堝

內熔融。接下來，已熔融的金屬從該熔融溫度冷卻至室溫而形成鋁合金鑄錠。之後，依照需要鍛造鋁合金鑄錠，將鋁合金鑄錠切出成板狀或圓板狀。藉此形成Al合金靶。

【0098】此處，以作為形成濺鍍靶用之合金鑄錠的方法而言有以下方法：以比金屬材料的熔點還高一些的熔融溫度將金屬材料予以熔融，將金屬材料從該比金屬材料的熔點還高一些的熔融溫度開始冷卻，以形成合金鑄錠。這是因為藉由縮短從熔融狀態到冷卻為止的冷卻時間來避免在冷卻過程產生的金屬間化合物的析出。但是，在此方法中，根據將熔融溫度設定成比熔點還高一些的溫度這點，金屬材料有可能無法充分地混合。

【0099】相對於此，在本實施例中，由於是以比Al合金的熔點還高400℃以上的熔融溫度將金屬材料予以加熱熔融，故各個金屬材料充分地互相混合。此處，熔融溫度變得愈高從熔融溫度到室溫為止的冷卻時間就變得愈長，可認為金屬間化合物就愈容易析出。但是，在本實施形態中，以就算Al合金鑄錠從比這樣的Al合金的熔點還高400℃以上之熔融溫度開始冷卻也不易在Al合金鑄錠中析出金屬間化合物之方式調整添加元素的濃度。

【0100】圖2是說明表4所例示之Al合金鑄錠的組成分析之觀測點的概念圖。

表4係表示Al合金鑄錠所含的各元素之濃度分布的一例。

【0101】 [表4]

原子位置	Sc	Zr	Mn	Si	Ce
頂部	0.19±0.02	0.10±0.02	0.96±0.15	0.52±0.18	0.47±0.21
中部	0.20±0.01	0.10±0.02	0.99±0.10	0.54±0.15	0.50±0.11
底部	0.20±0.02	0.10±0.01	1.02±0.11	0.59±0.15	0.53±0.04

【0102】於圖2係例示有將例如圓柱狀的Al合金鑄錠(100mm徑×50mm)分割成兩個而成的半圓柱狀的Al合金鑄錠5。

【0103】以作為在Al合金鑄錠5中的組成分析之觀測點而言，在頂部(top)的位置於橫方向等間隔地選擇九點、在中部(middle)的位置於橫方向等間隔地選擇九點、以及在底部(bottom)的位置於橫方向等間隔地選擇九點，合計選擇二十七點。於表4係表示有在頂部的位置對各元素從九點觀測點所測定的平均值濃度(at%)、在中部的位置對各元素從九點觀測點所測定的平均值濃度(at%)、以及在底部的位置對各元素從九點觀測點所測定的平均值濃度(at%)。於表4也表示有濃度的平均值之偏差 $\pm 3\sigma$ 。

【0104】如表4所示，可以了解到：Al合金鑄錠之添加元素的成分比在頂部、中部及底部之任一位置皆變成Sc為0.2 at%、Zr為0.1 at%、Mn為1.0 at%、Si為0.5 at%、Ce為0.5 at%左右，且在Al合金鑄錠中，各金屬材料在Al合金鑄錠的縱方向及橫方向均勻地分散。

【0105】 [表5]

Al-0.2Sc-3.5Zr 單位: at%

原子 位置	Zr
頂部	0.94±0.21
中部	3.21±1.02
底部	5.31±2.31

【0106】相對於此，將在添加了Sc 0.2 at%、Zr 3.5 at%之情形下的鋁合金鑄錠之Zr濃度分布表示於表5。製造方法係與表4所示的鋁合金鑄錠相同。如表5所示，可以了解到當使Zr濃度增加到3.5 at%時，Zr濃度隨著從鋁合金鑄錠的頂部往底部而變高。將在此情形下的光學顯微鏡像表示於圖3。

【0107】圖3是表5所示的鋁合金鑄錠之光學顯微鏡像。

【0108】如圖3所示，可以了解到在表5所示的鋁合金鑄錠中存在粒徑為數百 μm 左右的結晶粒(金屬間化合物)。

【0109】圖4中的(a)、(b)是本實施形態之鋁合金鑄錠的電子顯微鏡像。

【0110】於圖4中的(a)係表示有表4所示的鋁合金鑄錠之表面電子顯微鏡像。又，於圖4中的(b)係表示有對表4所示的鋁合金鑄錠進行 600°C 、2小時之加熱處理後的鋁合金鑄錠之表面電子顯微鏡像。在圖4中的(a)、(b)中的右圖像是將左圖像的比例(scale)放大而成的圖像。

【0111】如圖4中的(a)左邊所示，緊接在製作了鋁合金鑄錠之後，沒觀察到粒徑為數百 μm 左右的結晶粒(金屬間化合物)。但是，如圖4中的(a)右邊所示，鋁合金鑄錠係由平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 左右的粒子A之群集所構成。接下來，若以EDX(energy dispersive X-ray；能量色散X射線)分析將粒子A間的粒界B之成分予以解析，則在粒界B觀測到Ce、Mn及Si為高濃度。也就是說，可以了解到以下情形：在粒子A間的粒界中的Ce、Mn及Si之至少任一者的含有量係比在粒子A內的Ce、Mn及Si之至少任一者的含有量還高。

【0112】又，將從圖4中的(a)之狀態進行了 600°C 、2小時的加熱處理之圖像表示於圖4中的(b)。在此情形下粒徑也是止於 $10\mu\text{m}$ 左右，沒有粒子A彼此結合而成長為巨大的粒子，或在粒子A內析出新的粒子(例如金屬間化合物)之情形。由此能夠預測：在Al合金鑄錠中粒界B成為障壁，抑制了鄰接的粒子A連繫而粒子粗大化的現象，並且在粒子A內Zr、Sc均勻地分散，粒成長已被抑制。結果，可認為Al合金靶的耐熱性提升了。

【0113】以上，對本發明的實施形態進行了說明，不過本發明並非僅限定於上述實施形態，當然能夠施加各種變更。各實施形態並不限於獨立的形態，只要技術上可能則能夠進行複合。

【0114】 例如，雖然在以上的實施形態中表示了將Al合金膜應用於閘極電極13、23的例子，但也能夠將Al合金膜應用於源極／汲極電極、源極／汲極電極以外的其他電極或配線。

【符號說明】

【0115】

1、2	薄膜電晶體
5	Al合金鑄錠
10、20	玻璃基板
11、21	活性層
12、22	閘極絕緣膜
13、23	閘極電極
15	保護層
16D、26D	汲極電極
16S、26S	源極電極
A	粒子
B	粒界



202000941

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 鋁合金膜、鋁合金膜的製造方法以及薄膜電晶體**【英文發明名稱】** ALUMINUM ALLOY FILM, MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME, AND THIN FILM TRANSISTOR**【中文】**

本發明的目的係在於提供一種撓曲抗性及耐熱性優異之鋁合金膜以及具備了該鋁合金膜的薄膜電晶體。為了達成上述目的，本發明的一形態之鋁合金膜係於 Al 純金屬含有從 Zr、Sc、Mo、Y、Nb 及 Ti 之群中所選擇的至少一種第一添加元素。上述第一添加元素之含有量為 0.01 原子%以上至 1.0 原子%以下。此種鋁合金膜具有優異的撓曲抗性且具有優異的耐熱性。又，鋁合金膜也能夠進行蝕刻。

【英文】

Aluminum alloy film excellent in flexure resistance and heat resistance, and thin film transistor with that aluminum alloy film are provided in this invention. The aluminum alloy film according to an embodiment of this invention is characterised in that at least one first additive element selected from a group consisting of Zr, Sc, Mo, Y, Nb, and Ti is included in an pure metal of Al. The content of the first additive element is more than 0.01 atom% and less than 1.0 atom%. The aluminum alloy film has excellent flexure resistance and excellent heat resistance. The aluminum alloy film can also be etched.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

1、2	薄膜電晶體
10、20	玻璃基板
11、21	活性層
12、22	閘極絕緣膜
13、23	閘極電極
15	保護層
16D、26D	汲極電極
16S、26S	源極電極

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鋁合金膜，係於 Al 純金屬含有從 Zr、Sc、Mo、Y、Nb 及 Ti 之群中所選擇的至少一種第一添加元素；

前述第一添加元素之含有量為 0.01 原子%以上至 1.0 原子%以下。

【第2項】 如請求項 1 所記載之鋁合金膜，其中進一步含有從 Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag 及 Ni 之群中所選擇的至少一種第二添加元素；

前述第二添加元素之含有量為 0.2 原子%以上至 3.0 原子%以下。

【第3項】 一種鋁合金膜，係於 Al 純金屬含有從 Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag 及 Ni 之群中所選擇的至少一種第二添加元素；

前述第二添加元素之含有量為 0.2 原子%以上至 3.0 原子%以下。

【第4項】 如請求項 1 至 3 中任一項所記載之鋁合金膜，其中進一步含有從 Ce、Nd、La 及 Gd 之群中所選擇之至少一種第三添加元素；

前述第三添加元素之含有量為 0.1 原子%以上至 1.0 原子%以下。

【第5項】 如請求項 1 至 3 中任一項所記載之鋁合金膜，其中具有於撓曲半徑折彎 1mm 的情形下能夠承受的撓曲抗性。

【第6項】 如請求項 1 至 3 中任一項所記載之鋁合金膜，其中能夠進行乾式蝕刻及濕式蝕刻。

【第7項】 如請求項 1 至 3 中任一項所記載之鋁合金膜，其中表面粗糙度 P-V 值為 50 nm 以下。

【第8項】 如請求項 1 至 3 中任一項所記載之鋁合金膜，其中比電阻為 10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

【第9項】 一種薄膜電晶體，係具備由請求項 1 至 8 中任一項所記載之鋁

合金膜所構成的閘極電極。

【第10項】一種鋁合金膜的製造方法，係用 Al 合金靶以濺鍍法在基板上製造以下的鋁合金膜：

於 Al 純金屬含有從 Zr、Sc、Mo、Y、Nb 及 Ti 之群中所選擇的至少一種第一添加元素，且前述第一添加元素之含有量為 0.01 原子%以上至 1.0 原子%以下。

【第11項】一種鋁合金膜的製造方法，係用 Al 合金靶以濺鍍法在基板上製造以下的鋁合金膜：

於 Al 純金屬含有從 Mn、Si、Cu、Ge、Mg、Ag 及 Ni 之群中所選擇的至少一種第二添加元素，且前述第二添加元素之含有量為 0.2 原子%以上至 3.0 原子%以下。

【發明圖式】

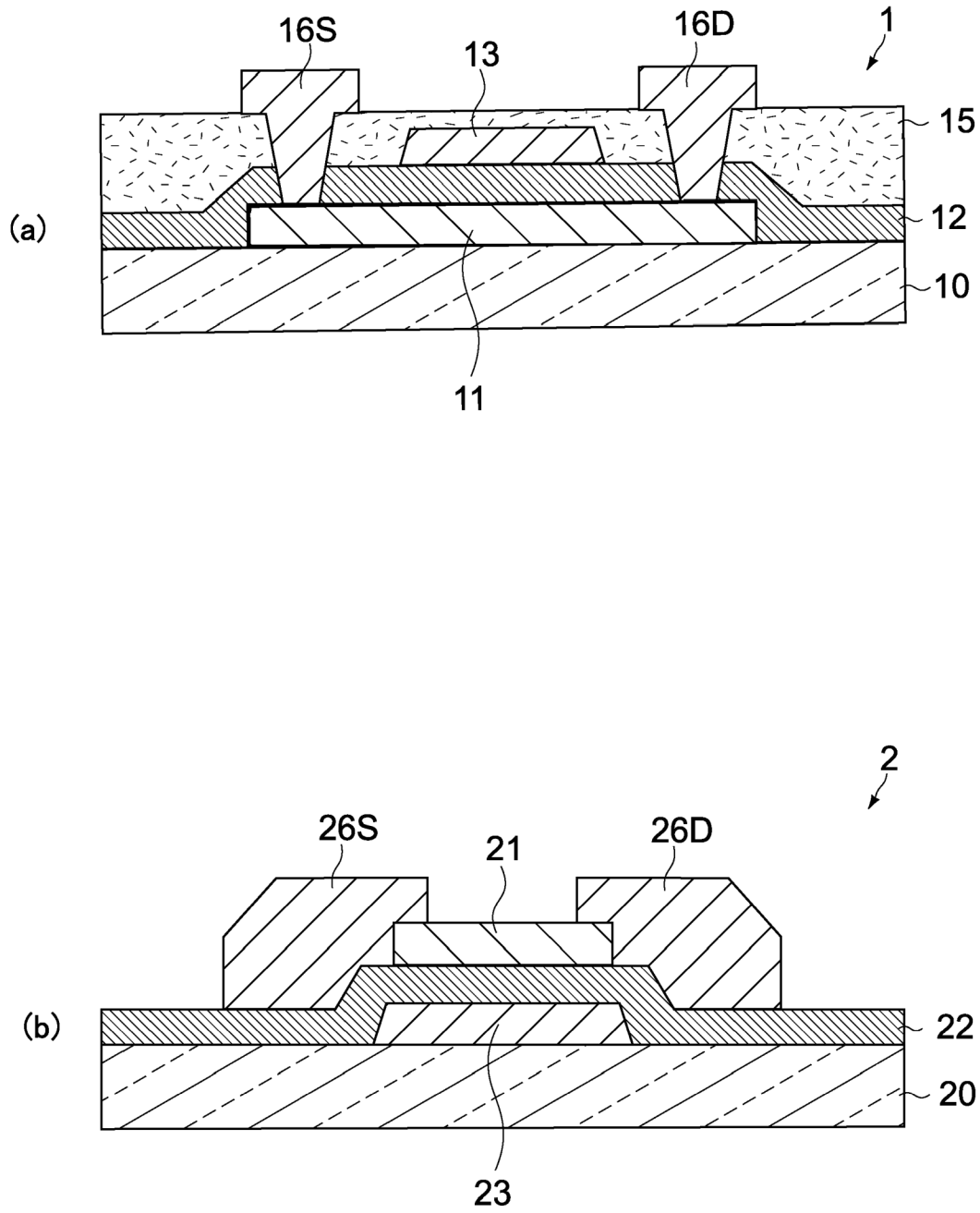


圖1

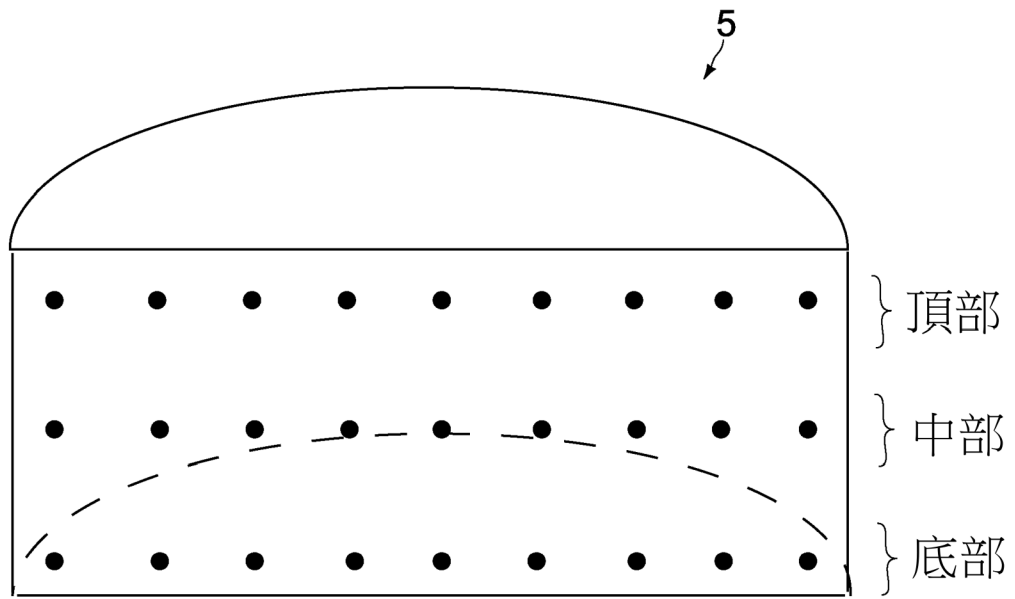


圖2

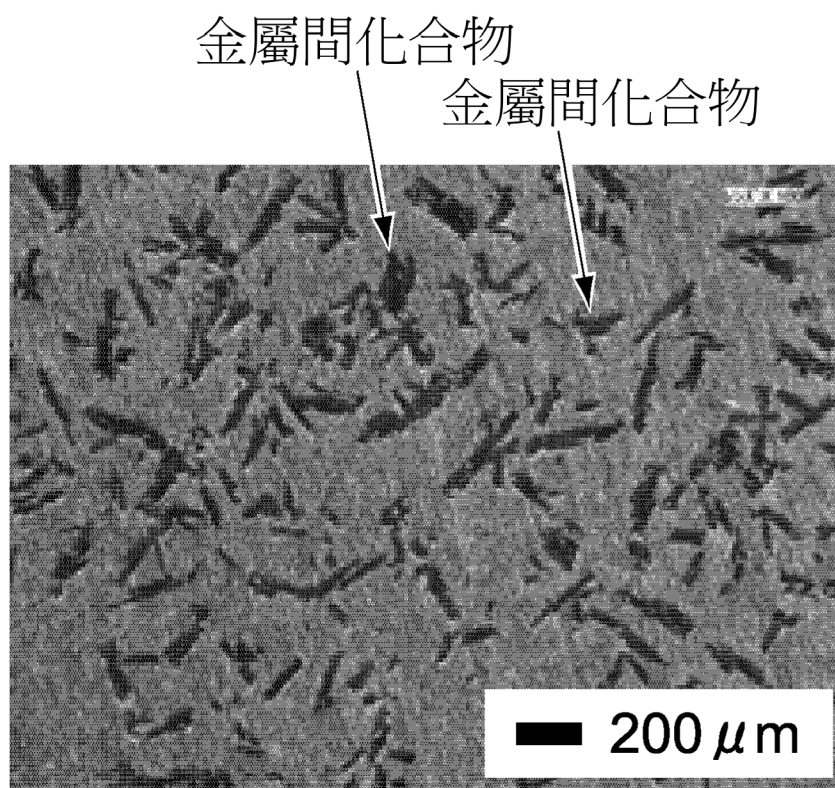


圖3

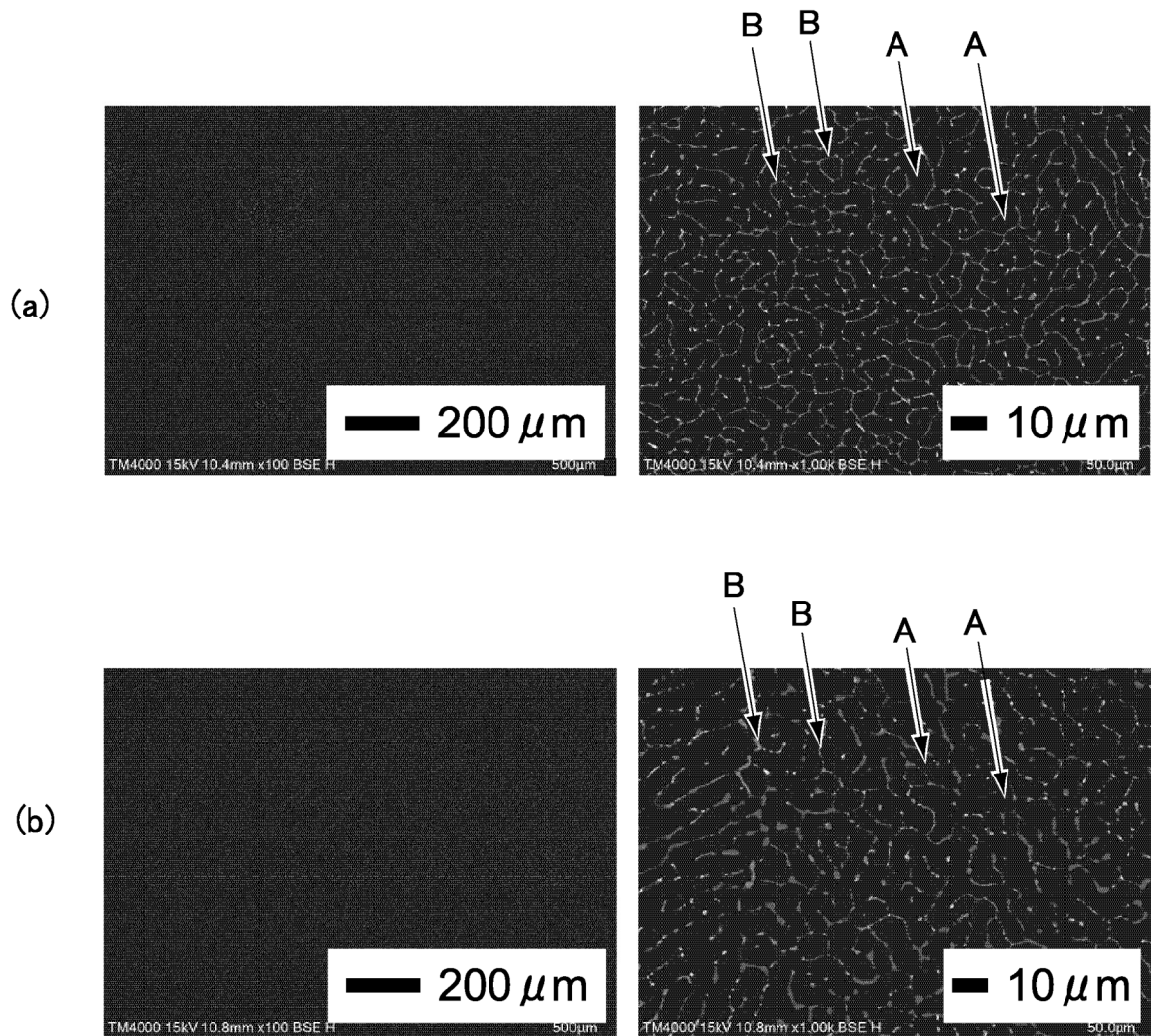


圖4