

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-79130
(P2005-79130A)

(43) 公開日 平成17年3月24日(2005.3.24)

(51) Int.Cl.⁷

H01L 21/3205
G09F 9/30
H01L 29/786
H05B 33/14
H05B 33/26

F 1

H01L 21/88
G09F 9/30
H05B 33/14
H05B 33/14
H05B 33/26

N
330Z
A
Z
Z

テーマコード(参考)

2H092
3K007
5C094
5F033
5F110

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-304255 (P2003-304255)

(22) 出願日

平成15年8月28日 (2003.8.28)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 村田 英夫

島根県安来市安来町2107番地2 日立
金属株式会社冶金研究所内

F ターム(参考) 2H092 GA24 KA18 KB04 MA18 NA17
NA25 NA29
3K007 AB11 AB12 AB13 AB14 CC00
DB03 FA01
5C094 AA33 AA38 BA27 BA43 DA13
EA04 EA07 FB12 JA01
5F033 HH07 HH08 LL09 MM05 PP15
QQ08 QQ19 WW04 XX18

最終頁に続く

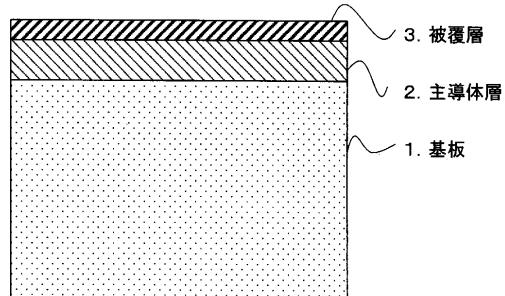
(54) 【発明の名称】薄膜配線層

(57) 【要約】

【課題】 平面表示装置用の配線層として有効な、ウェットエッティング性と耐熱性とを確保しつつ、耐湿性をも改善できる薄膜配線層を提供する。

【解決手段】 基板上に形成される薄膜配線層であって、A1を主成分とする主導体層と該主導体層を覆う被覆層からなり、該被覆層は、(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W)から選択される1種または2種以上の添加元素を7~15原子%含有し、残部が実質的にNbからなる合金層である配線層である。好ましくは、被覆層を少なくともNbを1~7原子%含有し、かつMoおよび/またはWをNbとの合計で7~10原子%含有するものとする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板上に形成される薄膜配線層であって、Alを主成分とする主導体層と該主導体層を覆う被覆層からなり、該被覆層は、(Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W)から選択される1種または2種以上の添加元素を3~15原子%含有し、残部が実質的にNiからなる合金層であることを特徴とする薄膜配線層。

【請求項 2】

添加元素は、(V、Nb、Ta)から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜配線層。

【請求項 3】

添加元素として、少なくともNbを1~7原子%含有し、かつMoおよび/またはWをNbとの合計で3~10原子%含有すること特徴とする請求項1に記載の薄膜配線層。

【請求項 4】

ガラス基板上に形成する配線層であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の薄膜配線層。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、基板上に薄膜を形成して製造される平面表示装置(Flat Panel Display、以下、FPDという)等に用いられる薄膜配線層に関するものである。 20

【背景技術】**【0002】**

例えば、ガラス基板またはSiウェハ-上に薄膜を積層して製造されるFPDには液晶ディスプレイ(以下、LCDという)、プラズマディスプレイパネル(以下、PDPという)、フィールドエミッショナディスプレイ(以下、FEDという)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(以下、ELDという)、電子ペーパー等種々の新規製品が活発に研究、開発がされている。

【0003】

FPDの導電膜には、透明導電膜である酸化物のITO(Indium-Tin-Oxide)や、より高精細な表示の必要な場合にはITOを表示電極としてより低抵抗であり基板との密着性、耐熱性、優れる高融点金属であるCrやTaおよびその合金膜が用いられている。また、さらに低抵抗が要求される場合には、これらの高融点金属膜とAlやAl合金とを積層した薄膜配線層が用いられている。

この中で、Cr膜は耐食性、耐熱性に優れ、薬液を用いたウェットエッチングが可能であり、ガラス基板やSiウェハ-等の基板に対する密着性が高く、薄膜材料として特に有益な材料である。そのためCrは、AlやAl合金等の下地層や上覆層等の被覆層として用いることが可能である。しかし、近年では、Cr膜は平面表示素子を製造する際や廃棄、再生する場合に六価Crを含んだ廃液が発生する等の問題があり、地球規模の環境保全のために、使用を削減する必要がある。

【0004】

このため、Crに変わる信頼性の高い材料の開発が望まれている。Crを代替する材料として抵抗値が同等以下の材料としてMo合金が提案されている。

MoはCrと同様に高融点材料であるために耐熱性は高く、平面表示装置用のガラス基板やSiウェハ-等との密着性も良好である。さらに、ウェットエッチングが可能という利点も有する。なお、純Moではなく、Mo合金が提案されているのは、Moは腐食されやすい金属であるため、ウェットエッチング時のAl等の主配線層とのエッチング速度差を緩和することと、フッ素系ガス、及び塩素系ガスといったドライエッチングガスに対する耐性を改善するためであり、具体的な添加元素としては、Cr, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta等が提案されている。(特許文献1、2、3等参照)

【特許文献2】特開2001-242483号公報

【特許文献3】特開2001-350159号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記のMo合金の適用は、Moによるウェットエッチング性と耐熱性の確保により、信頼性の高い配線層を得ることができ、平面表示装置の薄膜配線層として有効である。

ところで、液晶表示装置等の平面表示装置の製造においては、ウェットエッチング性だけではなく、環境雰囲気、特に湿度に対する耐性も重要な特性となってきた。これは、湿度の影響で膜が変質すること、簡単に言えば酸化により錆びてしまうという現象により、電気的な接点として特性（コンタクト性）の劣化が起こるというものである。

本発明者は、Mo合金の耐湿性を検討したが、Moベースであるため、著しい耐湿性の改善には至らなかった。

【0006】

本発明の目的は、ウェットエッチング性と耐熱性とを確保しつつ、耐湿性をも改善できる新規の薄膜配線層を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、検討の結果、Moをベースとするのではなく、Niをベースとして、特定の元素を添加することで、上記目的を達成することができることを見いだした。

すなわち本発明は、基板上に形成される薄膜配線層であって、Alを主成分とする主導体層と該主導体層を覆う被覆層からなり、該被覆層は、（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W）から選択される1種または2種以上の添加元素を3～15原子%含有し、残部が実質的にNiからなる合金層である配線層である。

【0008】

本発明において、添加元素としては（V、Nb、Ta）から選択される1種又は2種以上が好ましく、より好ましくは、少なくともNbを1～7原子%含有し、かつMoおよび/またはWをNbとの合計で3～10原子%とする。

【0009】

本発明においては、平面表示装置用に一般に用いられるガラス基板上に形成する薄膜配線層として有効であり、より具体的には、液晶ディスプレイ、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ等の薄膜トランジスタ（TFT）用の配線層として有効である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の配線層は、ウェットエッチング性と耐熱性を確保しつつ、耐湿性をも改善できるため、特に高速駆動が必要で薄膜の特性の変化を嫌う平面表示装置用のTFTの配線層として極めて有効なものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の重要な特徴は、主導体層と該主導体層を覆う被覆層からなる構造の配線層に従来適用されていたMo合金層に代えてNi合金層を適用したことにある。

以下本発明に適用するNi合金層について説明する。

【0012】

Niは、電極電位が高く酸化されにくいためMoに比べて著しく優れた耐湿性を確保することができる。この点が本発明の最も重要な特徴である。

また、Niは被覆層として、1400近辺の融点を持つため、Alを主成分とする主導体層の耐熱性をある程度確保することができる。

さらに、ウェットエッチング性においては、Niは一般的なエッチング液である磷酸・硝酸・酢酸混合水溶液に可溶であるという特徴を持っているので、Alを主成分とする主

10

20

30

40

50

導体層との同時エッチングが可能である。

【0013】

なお、純Niでは、Moと同様、主配線層であるAlもしくはAl合金に対してウェットエッチング時の溶解速度が速く、腐食されやすいために、オーバーエッチングとなり、パタニング性に問題がある。また、純Niは耐熱性の点では高融点金属であるMoに劣るため、加熱時の膜の変質を抑えるための添加元素の使用が有効である。

本発明では、これらの特性改善のために、Niに(Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W)から選択される1種または2種以上の添加元素を3~15原子%含有させる。

これらの元素は、エッチング耐性を高める性質があり、純Niで問題であったウェットエッチング時にNiが腐食されすぎるという現象を緩和することができ、Alを主成分とする主配線層との同時ウェットエッチングによるパタニングが可能となる。また、耐熱性も改善される。

【0014】

本発明において、添加元素が3原子%未満では、ウェットエッチング時に主配線層に比べて被覆層がエッチングされすぎ、また、15原子%を超えると逆にエッチング出来なくなってしまうためである。好ましくは、5原子%~10原子%、より好ましくは7原子%~10原子%とする。

なお、配線層形成にスパッタリング法を使用する場合には、被覆層と同組成のタ-ゲット材が必要となるが、Niは磁性体であり、マグネットロンスパッタリングの効率が悪いという問題がある。本発明の添加元素はNiの磁性を低減する効果もあり、磁性を低減もしくは消失することは、Ni合金膜の形成速度向上と、タ-ゲット材の使用効率向上の効果により製造効率に対する利点にもなる。磁性を消失するという観点からは、添加元素としては7原子%以上が望ましい。

【0015】

また、添加元素の中でV、Nb、Taは、Mo、Wの5A族元素に比べて添加による抵抗率の上昇が少なく、Ti等の3A族よりも、Niに対する固溶域が広く、耐熱性をより高めることができるためである。また、Vの添加では、酸化雰囲気で酸化の進行が止まらないため、V、Nb、Taの中では、Nb、Taが望ましく、コストの面からはNbが好ましい。

また、Mo、Wは、上述した添加元素のうち最も固溶域が広く、薄膜組織を微細にする効果が最も高い。そのため、添加元素として、少なくともNbを1~7原子%含有し、かつMoおよび/またはWをNbとの合計で3~10原子%含有することで、Nbのエッチング性を高める効果と、Moおよび/またはWによる膜微細化によるパターン精度向上効果を両立できる。

【0016】

本発明の薄膜配線層を形成する基板は、特に限定されるものではなく、シリコン基板、Al基板、ガラス基板、樹脂基板等に適用できる。特にガラス基板上に形成する配線層とする場合、密着性を高める効果により、特に好適である。

本発明の薄膜配線層における、主導電層および被覆層は、各層と実質同一の組成を有するタ-ゲット材を用いたスパッタリング法により成形することができる。

【0017】

また、本発明における配線層としての典型的な形態は、図1に示すように基板1上に形成した主導体層2の上側に位置するカバー層となる被覆層3であるが、基板1と主導体層2の間に設ける下地層としても有効である。

本発明のNi合金膜は各種基板との密着性にも優れるため、主配線層であるAlを主成分とする膜の下地膜として使用することができる。またAlを主成分とする膜との密着性の低い樹脂基板や、Alを主成分とする膜に拡散しやすく抵抗値が増加するシリコン基板に適応することも有効である。また、平面表示装置等を製造する工程上でAlを主成分とする膜との電気的コンタクト性が得られない透明電極膜であるITOとの電気的

10

20

30

40

50

コンタクトを得る下地膜として使用することも可能である。

【実施例1】

【0018】

高純度電解Niに、高純度金属原料のNb、Wを所定の重量加えて、真空誘導溶解炉にて溶解して、厚み50mm、幅200mm、高さ300mmの金属製鋳型に鋳造して表1に示す組成のインゴットを作製した。その後1150で固溶体化処理を行った後、塑性加工により板状にし、さらに機械加工を施して所定のサイズとして、種々組成のタ-ゲット材を作製した。そのタ-ゲット材をマグнетロンスパッタ装置に取り付けて、アルゴン圧力0.5Pa、投入電力は500Wで、0.7mm(t)×100mm×100mmのコーニング社製1737ガラス基板上に膜厚100nmのNi合金膜を形成した試料を作製した。
10

また、比較例として同様にして、Mo-8原子%Nb、Mo-10原子%Wのタ-ゲット材を作製して、同様の膜サンプルを得た。

【0019】

本発明の基本的な耐湿性試験は、温度85、相対湿度85%の環境下に240時間放置する試験により行なった。結果を表1に示す。

その結果Mo系の比較例は、いずれも紫色の明確な変色が確認されたが、Ni系合金は変色もなく、耐湿性にすぐれることを確認した。

【0020】

【表1】

20

85°Cx85%

No	組成(at%)	耐湿性試験後	
1	Ni - 8 Nb	変化無し	本発明
2	Ni - 8 W	変化無し	本発明
21	Mo - 8 Nb	紫色変色	比較例
22	Mo - 10 W	紫色変色	比較例

【実施例2】

【0021】

以下、表2に示す合金組成の薄膜サンプルを実施例1と同様に作製し、膜サンプルを得た。なお、評価はマグネットロンスパッタ装置を使用したため、タ-ゲット材としての磁性が消える7原子%以上の添加元素合計量がタ-ゲット材の使用効率が良好なものとなることを確認している。
30

また、表2に示すサンプルにおいては、表1と同様の耐湿性試験を行ったが、純Niを含むすべてのサンプルにおいて、変色等は認められず、良好な耐湿性を有することが確認された。

【0022】

以下、抵抗特性、耐熱性を測定した結果を示す。

ここで、比抵抗値は、形成したNi合金膜の膜特性としては導電性に関与する比抵抗値(μ cm)を、4端子薄膜抵抗率計(三菱油化製、MCP-T400)を用いて測定した。
40

耐熱性試験としては、各試料をクリーンオーブン中で温度300、1時間の大気加熱を行った。

【0023】

【表2】

No	組成 原子%	添加 元素 合計	成膜時 比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)	耐熱性試験後		備考
				比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)	膜表面	
1	Ni - 8 Nb	8	55	48	良好	本発明
2	Ni - 8 W	8	59	54	良好	本発明
3	Ni - 12 Ti	12	74	66	良好	本発明
4	Ni - 9 Zr	9	84	75	良好	本発明
5	Ni - 15 Hf	15	135	114	良好	本発明
6	Ni - 10 V	10	69	63	良好	本発明
7	Ni - 3 Nb	3	36	32	良好	本発明
8	Ni - 15 Nb	15	116	101	良好	本発明
9	Ni - 8 Ta	8	89	81	良好	本発明
10	Ni - 9 Mo	9	58	51	良好	本発明
11	Ni - 7 Nb - 2 V	9	78	72	良好	本発明
12	Ni - 6 Nb - 2 Zr	8	72	69	良好	本発明
13	Ni - 3 Nb - 4 Mo	7	68	65	良好	本発明
14	Ni - 3 Nb - 7 W	10	72	70	良好	本発明
15	Ni - 5 Nb - 3 Mo - 3 W	11	86	83	良好	本発明
23	Ni - 17 Nb	17	148	137	良好	比較例
24	純Ni			16	14	白点 比較例

10

20

30

【0024】

表2に示すように、純Niでは比抵抗は低いが、耐熱性試験後膜表面に白点が生ずる、本発明のNi合金膜では添加量が増加すると比抵抗値は増加するが、膜表面の白点等の発生が抑制されることがわかる。しかし、各添加元素量が15原子%による多くなると比抵抗値は100 μcm を超えるため導電膜としては望ましくはない。なお、白点とは部分的な膜の粒成長や酸化等により膜表面の盛り上がった部分であり、白点が生じるとFPDの次工程での電気的な短絡や断線、あるいは表示装置としたときの視覚的な欠陥につながるため、発生しないことが望ましい。

【実施例3】

【0025】

ウェットエッチングにおけるパタニング性を評価するために、A1を主成分とする各主配線層を200nm基板上に形成し、その上に実施例2と同様の組成のNi合金膜を30nm形成した図1の構成を持つ配線層を形成した。基板材質は上述のガラス基板、表面に熱酸化を施したSiウェハー、さらに樹脂基板としてポリカーボネイト基板を用いた。

【0026】

Ni合金膜上に東京応化製OFPF-800ポジ型レジストをスピンドルにより形成し、フォトマスクを用いて紫外線でレジストを露光後、有機アルカリ現像液NMD-3で現像し、ラインアンドスペース(L/S)で25 μm のレジストパターンを作製した。その後、磷酸と硝酸と酢酸の混合水溶液を用いてレジストパターンのない部分が溶解し透過するまでエッチングした後、レジストパターンとその周囲の残渣とパターンエッジの形状、パターン幅のずれ等を光学顕微鏡で観察した。その時、配線パターンが形成できており、残渣が無いものを良好と評価した。また、パターン形状において、エッジ部は直性であることが最も望ましいが、エッジ直進性が低く最大幅と最小幅の差が3 μm を越える物を×、1.5~3 μm の物を△、1.5 μm 以下を○とした。また、さらに1 μm 以下の物を△として評価した。

【0027】

また、その後、有機溶剤に浸漬し、純水洗浄、スピンドル乾燥後、酸素アッティングを行うことでレジストを除去した後の積層膜パターンを光学顕微鏡により観察し、その形状、変色のない物を良好とした。結果を表3に示す。

【0028】

40

50

【表3】

No	被覆層組成 原子%	主配線層 組成 原子%	エッチング 評価	エッチング後 の外観 残差 エッジ直 進性	レジストパターン との幅差 (μm)	レジストパターン 除去後の外観	基板材質	備考
1	Ni - 8 Nb	純Al Al-2.0Sm Al-0.5Ge -0.3Ni	良好 良好 良好 良好	なし なし なし なし	○ ○ ○ ○	-1.3 -1.5 -1.3	良好 良好 良好	ガラス基板 ガラス基板 ガラス基板 ガラス基板
2	Ni - 8 W	純Al Al-2.0Sm	良好 良好	なし なし	○ ○	-2.1 -2.2	良好 良好	ガラス基板 ガラス基板
3	Ni - 12 Ti	純Al	良好	なし	△	0.8	逆テ-ハ-	ガラス基板
4	Ni - 9 Zr	純Al	良好	なし	△	0.7	逆テ-ハ-	ガラス基板
5	Ni - 15 Hf	純Al	良好	なし	△	0.4	逆テ-ハ-	ガラス基板
6	Ni - 10 V	純Al	良好	なし	△	-2	白点あり	ガラス基板
7	Ni - 3 Nb	純Al	良好	なし	○	-1.8	良好	ガラス基板
8	Ni - 15 Nb	純Al	良好	なし	○	-0.3	良好	ガラス基板
9	Ni - 8 Ta	純Al	良好	なし	○	0.3	良好	ガラス基板
10	Ni - 9 Mo	純Al	良好	なし	○	-2.5	良好	ガラス基板
11	Ni - 7 Nb - 2 V	純Al	良好	なし	○	-1.1	良好	ガラス基板
12	Ni - 6 Nb - 2 Zr	純Al	良好	なし	○	-1.2	良好	ガラス基板
13	Ni - 3 Nb - 4 Mo	純Al Al-2.0Sm -0.3Ni	良好 良好 良好	なし なし なし	○ ○ ○	-0.3 -0.4	良好 良好 良好	ガラス基板 ガラス基板 ガラス基板
14	Ni - 3 Nb - 7 W	純Al	良好	なし	○	-0.3	良好	ガラス基板
15	Ni - 5 Nb - 3 Mo - 3 W	純Al	良好	なし	○	-0.5 -0.7	良好	ガラス基板 ガラス基板
16	Ni - 8 Nb	純Al	良好	なし	○	-1.1	良好	Siウェハ
17	Ni - 8 Nb	純Al	良好	なし	○	-1	良好	樹脂基板
18	Ni - 3 Nb - 4 Mo	純Al	良好	なし	○	-0.3	良好	Siウェハ
23	Ni - 17 Nb	純Al	不良	残差有り	×	評価不可	ガラス基板	比較例
24	純Ni	純Al	不良	なし	×	-6.3	変色、白点有り	ガラス基板

【0029】

A1を主成分とする膜上に(Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W)から選択された添加元素を含有するNi合金膜を形成した積層膜をエッチングした際に良好な薄膜パターンが得られている。純Niではエッチング速度が早く、サイドエッチングが大きく、そのパターン形状も不均一となっている。このため、A1膜表面の被覆が十分でなく、

レジスト剥離工程を通過した後に膜表面が変質している。本発明の Ni 合金膜では残差も発生せずパタニング性も良好であり、レジスト除去後の膜表面の変色等は起きていない。その改善効果は添加量は 3 原子%未満では不充分であり、15 原子%を越えるとパタニング性が低下し、エッチングが出来なかったり、残差が生じ実用に耐える薄膜パターンが得られない。このため、添加量としては 3 ~ 15 原子%が望ましいことがわかる。

【0030】

上述のように本発明の薄膜配線層は耐湿性とパタニング性を兼ね備えた薄膜パターンを得ることができる。さらに FPD の高精細化や高輝度化を行うために、薄膜配線はより狭幅化が必要であり、特に 10 μm 幅以下の薄膜配線層ではそのパターン形状の精度と安性も重要となってくる。それに対応するには、Ni に加える添加元素もより厳選する必要がある。表 3 に示すように、添加元素の中では V、Nb、Ta はレジストパターンとの差が少ないがパターンエッジの直線性は、Mo、W にやや劣る。また、V ではレジスト除去後に白点が発生する場合がある。また、Ti、Zr、Hf では、直進性は少し劣るとともに、パターン幅が広くなり逆テープになる傾向にある。逆テープ形状は保護膜を形成する場合に段差角が急峻となり好ましくない場合がある。また、Mo、W はエッジの直進性は良好であるがオーバーエッチングが大きくパターン幅が狭くなる傾向にある。

【0031】

さらに、パターン精度が良好な Nb と、パターン形状が良好な Mo、W を組み合わせることで、パターン精度、パターン形状とも良好な Ni 合金 / Al 積層膜が得られることがわかる。この場合、実施例 2 と合わせて考慮すると、添加量としては 10 原子%以下でより耐熱性、耐湿性、パタニング性と低い抵抗値を兼ね備えていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明によれば、薄膜配線層として高い信頼性が確保できるため、各種 FPD、特に車載等のモバイル機器に適用する配線として広く使用されることが期待される。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図 1】本発明における配線層としての典型的な形態の一例を示す図である。

【符号の説明】

【0034】

1 : 基板

2 : 主導体層

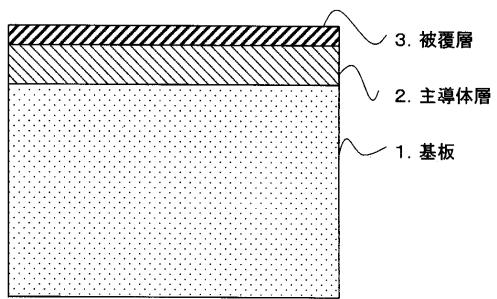
3 : 被覆層

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
// G 02 F 1/1343 H 01 L 21/88 R
G 02 F 1/1345 H 01 L 29/78 6 12 C
G 02 F 1/1343
G 02 F 1/1345

F ターム(参考) 5F110 AA26 BB01 DD01 DD02 DD05 DD13 EE03 EE06 EE11 EE14
EE44 HK03 HK06 HK17 HK21 HK33