

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5472353号  
(P5472353)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月14日(2014.2.14)

(51) Int.Cl.	F 1
C 23 C 14/34	(2006.01) C 23 C 14/34 A
C 22 C 5/06	(2006.01) C 22 C 5/06 Z
C 22 F 1/14	(2006.01) C 22 F 1/14
H 01 L 51/50	(2006.01) H 05 B 33/14 A
H 05 B 33/10	(2006.01) H 05 B 33/10

請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-71328 (P2012-71328)
(22) 出願日	平成24年3月27日 (2012.3.27)
(65) 公開番号	特開2013-204052 (P2013-204052A)
(43) 公開日	平成25年10月7日 (2013.10.7)
審査請求日	平成25年11月28日 (2013.11.28)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
(72) 発明者	小見山 昌三 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱 マテリアル株式会社 三田工場内

審査官 安齋 美佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】銀系円筒ターゲット及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

銀又は銀に添加成分が固溶した単相の銀合金からなる円筒ターゲットであり、結晶粒が円筒の中心軸を含む断面において前記中心軸に沿う方向の直径と前記中心軸に直交する方向の直径との比が0.8~1.2であり、酸素含有量が100 ppm以下、非金属介在物の含有量が20 ppm以下であることを特徴とする銀系円筒ターゲット。

## 【請求項 2】

前記結晶粒の平均粒径が30 μm以上400 μm以下であり、前記結晶粒の粒径のばらつきが前記平均粒径の20%以内であることを特徴とする請求項1記載の銀系円筒ターゲット。

10

## 【請求項 3】

銀合金からなり、その添加成分は、Mg, Al, Zn, Ga, Pd, In, Sn, Sb, Auのうちの少なくとも一つからなることを特徴とする請求項1記載の銀系円筒ターゲット。

## 【請求項 4】

銀又は銀に添加成分を固溶させた単相の銀合金からなる銀系円筒ターゲットの製造方法であって、銀又は銀と前記添加成分とを、真空または不活性ガス雰囲気、もしくは大気中溶解炉を用いて溶湯表面に不活性ガスを吹き付けるか、炭素系固体シール材により溶湯表面を覆いながら黒鉛るつぼ内で溶解し、その溶湯から鋳塊を得る鋳造工程と、前記鋳塊を押出比が4以上15以下となり、押出直後の材料温度が500以上800以下となる

20

条件で円筒状に押出加工する熱間押出工程と、該熱間押出工程後の円筒体を押出後10分以内に200℃以下の温度まで冷却する冷却工程とを有することを特徴とする銀系円筒ターゲットの製造方法。

#### 【請求項5】

銀又は銀に添加成分を固溶させた単相の銀合金からなる銀系円筒ターゲットの製造方法であって、銀又は銀と前記添加成分とを、真空または不活性ガス雰囲気、もしくは大気中溶解炉を用いて溶湯表面に不活性ガスを吹き付けるか、炭素系固体シール材により溶湯表面を覆いながら黒鉛るつぼ内で溶解し、その溶湯から鋳塊を得る鋳造工程と、前記鋳塊を押出比が4以上15以下となり、押出直後の材料温度が500℃以上800℃以下となる条件で円筒状に押出加工する熱間押出工程と、該熱間押出工程後の円筒体を加工率20%以上で引抜加工する冷間引抜工程と、該冷間引抜工程後の円筒体を450℃以上650℃以下の温度で保持する熱処理工程とを有することを特徴とする銀系円筒ターゲットの製造方法。

10

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、有機EL素子の反射電極やタッチパネルの配線膜などの導電性膜を形成するための銀系円筒ターゲット及びその製造方法に関する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

20

円筒ターゲットを用いるスパッタリング装置は大面積の成膜に適しており、ターゲットの使用効率が非常に高いという特長がある。一般に平板ターゲットは十数%～30%程度の使用効率であるが、円筒ターゲットではそれを回転させながらスパッタすることにより約80%の非常に高い使用効率が得られる。さらには、円筒ターゲットは、冷却効率が高いので、ターゲットに高い電力を印加して高い成膜速度で膜を形成することが可能である。このような円筒ターゲットは、従来では、主に、建材ガラスへの表面コーティング用の成膜装置として使用されてきたが、厳密な成膜雰囲気の管理が要求される電子部品の製造に適用されることはほとんどなかった。

##### 【0003】

近年、太陽電池やフラットパネルディスプレイなど、大型の電子部品の製造に向けた回転カソード型のスパッタリング装置が開発され、円筒ターゲットのニーズが高まっている。

30

そのフラットパネルディスプレイの一つとして有機EL素子を用いたディスプレイがあり、この有機ELディスプレイの反射膜としては、アルミニウム系反射膜が用いられるほか、ディスプレイパネルの高輝度化や高効率化に有利な銀系反射膜も用いられている。

この有機EL素子用の反射膜には、非常に高い平坦性が必要であるが、スパッタ中にマイクロアーク放電が発生すると、ターゲット材が局所的に溶融し、溶融物が飛沫となってパーティクルを発生し基板に到達することによって膜の平坦性を著しく損ない、パネルの良品率を低下させる。特に大電力を投入する回転カソード型の円筒ターゲットにおいては、マイクロアークの発生が助長されるため、マイクロアークを発生しにくい円筒ターゲットが求められる。

40

##### 【0004】

特許文献1には、スパッタリングの間の消耗の際に生産歩留りを悪化させる粒子（パーティクル）をできる限り形成させないようにしたTFTディスプレイ用ターゲットとして、少なくとも1つの相が結晶粒構造を有する、少なくとも2相又は少なくとも2成分を有する材料からなるスパッタターゲットにおいて、少なくとも1つの相の結晶粒構造は、最大直径対この最大直径に対して垂直方向の直径の直径比が2より大で、かつ理論密度の少なくとも98%の密度を有するターゲットが開示されている。また、その材料として、Cu又はAgをベースとし、Cr、Mo、W、Tiの難溶性の相が混在したものが記載されている。製造方法としては、第1の工程でターゲット材料から1つ又は複数の円柱又は円

50

筒を製造し、第2の工程で前記材料から変形により少なくとも50%の変形比でターゲット管を作成する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2009-512779号公報

【特許文献2】特開2011-100719号公報

【特許文献2】特開2011-162876号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

有機EL用ディスプレイの反射膜は、有機EL層で発光した光を効率よく反射するために、高反射率で耐食性が高いものが望まれており、スパッタリング時におけるパーティクルの低減が液晶ディスプレイ以上に厳しく求められている。

【0007】

本発明は、特に有機EL用ディスプレイの反射膜をスパッタリングにより形成するに際してのより一層のパーティクルの低減を図った銀系円筒ターゲット及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

20

本発明者らは、スパッタリング時におけるパーティクルの低減について鋭意研究した結果、以下の知見を得た。

特許文献1記載の発明では、難溶性の相が存在するターゲット(Ag-Cr, Ag-Mo, Ag-W, Ag-Tiなど)におけるパーティクルの低減を目的としており、難溶性の相と地の相(マトリックス)との結合を十分に行うことにより解決を図るものであるが、難溶性の相とマトリックス相とでは材料の比抵抗が異なっており、このような比抵抗の不均一性は、大電力が印加されるとマイクロアーク放電が起こり易くなる。

このマイクロアーク放電を一層低減するためには、結晶粒は再結晶化していることが必要であることがわかった。結晶化しているので、粒子形状は等方的になる。また、材料中に酸素及び非金属介在物が多く含有されると、マイクロアーク放電が発生し易いことがわかった。

30

本発明は、このような知見の下、以下の解決手段とした。

【0009】

すなわち、本発明の銀系円筒ターゲットは、銀又は銀に添加成分が固溶した単相の銀合金からなる円筒ターゲットであり、結晶粒が円筒の中心軸を含む断面において前記中心軸に沿う方向の直径と前記中心軸に直交する方向の直径との比が0.8~1.2であり、酸素含有量が100ppm以下、非金属介在物の含有量が20ppm以下であることを特徴とする。

【0010】

純銀又は単相の銀合金からなるので、比抵抗が材料内で均一になり、マイクロアーク放電が起こりにくくなる。結晶粒は、その直径比が0.8~1.2の範囲から外れて扁平化すると、スパッタの継続によって消耗するのに伴い、ターゲットのスパッタ面の凹凸が大きくなり、マイクロアーク放電が増大する。

40

また、酸素含有量が100ppmを超える、あるいは、非金属介在物が20ppmを超えると、スパッタ時のマイクロアーク放電が顕著に現れる。

【0011】

本発明の銀系円筒ターゲットにおいて、前記結晶粒の平均粒径が30μm以上400μm以下であり、前記結晶粒の粒径のばらつきが前記平均粒径の20%以内であるとよい。

【0012】

本発明の銀系円筒ターゲットにおいて、銀合金からなり、その添加成分は、Mg, Al

50

, Zn, Ga, Pd, In, Sn, Sb, Auのうちの少なくとも一つからなる。

これらMg, Al, Zn, Ga, Pd, In, Sn, Sb, Auは、Agに固溶して結晶粒成長を抑制する効果がある。これらのうちの少なくとも一つを添加することにより、スパッタにより形成された膜の耐食性および耐熱性をより一層向上させる。

これらのうちAuとPdはAgに全率で固溶する元素であり、他の元素のAgへの固溶量はそれぞれ、Mgは200で約5質量%、Alは200で約2.5質量%、Znは200で約25.6質量%、Gaは200で約8.0質量%、Inは300で約20.1質量%、Sbは300で約6.2質量%、Snは200で約10.2質量%であるが、添加成分量が多くなりすぎると、反射率が低下したり、比抵抗が増加するため、銀系材料の本来の特長が発揮されなくなり、好ましくない。

また、上記の元素以外であっても銀に固溶する範囲内で少量添加することは、スパッタ成膜時のマイクロアーク放電を増大させるものではない。

#### 【0013】

本発明の銀系円筒ターゲットの製造方法は、銀又は銀に添加成分を固溶させた単相の銀合金からなる銀系円筒ターゲットの製造方法であって、銀又は銀と前記添加成分とを、真空または不活性ガス雰囲気、もしくは大気中溶解炉を用いて溶湯表面に不活性ガスを吹き付けるか、炭素系固体シール材により溶湯表面を覆いながら黒鉛るつぼ内で溶解し、その溶湯から鋳塊を得る鋳造工程と、前記鋳塊を押出比が4以上15以下となり、押出直後の材料温度が500以上800以下となる条件で円筒状に押出加工する熱間押出工程と、該熱間押出工程後の円筒体を押出後10分以内に200以下の温度まで冷却する冷却工程とを有することを特徴とする。

熱間押出工程により、鋳造組織が破壊され、動的再結晶により微細化される。押出直後の材料温度が500未満、あるいは押出比が4未満では、再結晶が進まない。押出直後の材料温度が800を超えると、平均結晶粒径およびそのばらつきが増大する傾向があるので好ましくなく、押出比が15を超える押出加工は押出荷重が増大するため、押出コンテナの耐荷重の制限により現実的な条件ではない。

そして、その押出加工後10分以内に200以下の温度まで冷却することにより、結晶粒の成長を抑制し、微細化した結晶粒の円筒ターゲットを得ることができる。

#### 【0014】

本発明の銀系円筒ターゲットの製造方法において、銀又は銀に添加成分を固溶させた単相の銀合金からなる銀系円筒ターゲットの製造方法であって、銀又は銀と前記添加成分とを、真空または不活性ガス雰囲気、もしくは大気中溶解炉を用いて溶湯表面に不活性ガスを吹き付けるか、炭素系固体シール材により溶湯表面を覆いながら黒鉛るつぼ内で溶解し、その溶湯から鋳塊を得る鋳造工程と、前記鋳塊を押出比が4以上15以下となり、押出直後の材料温度が500以上800以下となる条件で円筒状に押出加工する熱間押出工程と、該熱間押出工程後の円筒体を加工率20%以上で引抜加工する冷間引抜工程と、該冷間引抜工程後の円筒体を450以上650以下の温度で保持する熱処理工程とを有してもよい。

冷間引抜工程により円筒ターゲットの寸法精度を高めることができ、その冷間加工により変形した結晶粒をその後の熱処理によって再結晶させて微細化することができ、この製造方法とすることにより、寸法精度の高い円筒ターゲットを得ることができる。

加工率が20%未満の引抜加工では、熱処理後の結晶粒径のばらつきが大きくなり、スパッタ時のマイクロアーク放電が増大するので好ましくない。熱処理温度は450未満では結晶粒の等方性が低くなり、結晶粒径のばらつきも大きくなる。また、熱処理温度が650を超えると、平均結晶粒径が増大する。

所定時間としては、0.5時間以上2時間以下が好ましく、0.5時間未満では結晶粒の等方性が低くなり、結晶粒径のばらつきも大きくなり易い。また、2時間を超えると、平均結晶粒径が増大する傾向となる。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

10

20

30

40

50

本発明によれば、スパッタ中に大電力を投入しても、パーティクルの発生をより一層抑制することができる円筒ターゲットが得られ、特に有機EL用ディスプレイの反射膜をこのターゲットをスパッタして形成することにより、反射率が高く、耐食性に優れたものを得ることができる。

**【発明を実施するための形態】**

**【0016】**

以下、本発明の銀系円筒ターゲットおよびその製造方法の実施形態を説明する。なお、%は特に示さない限り、また数値固有の場合を除いて質量%である。

**【0017】**

この銀系円筒ターゲットは、銀又は銀に添加成分が固溶した単相の銀合金からなり、結晶粒が円筒の中心軸を含む断面において中心軸に沿う方向の直径と中心軸に直交する方向の直径との比が0.8～1.2であり、酸素含有量が100ppm以下、非金属介在物の含有量が20ppm以下である。円筒ターゲットの大きさは限定されるものではないが、例えば、外径が145～165mm、内径が135mm、長さが1～3mとされる。10

銀合金とする場合の添加成分は、Mg, Al, Zn, Ga, Pd, In, Sn, Sb, Auのうちの少なくとも一つから選択される。

**【0018】**

銀は、スパッタにより形成された膜に高反射率と低抵抗を与える効果を有する。純銀又は単相の銀合金からなり、粒子形状が等方的であるため、極めて均質なターゲットとなっている。円筒の中心軸に沿う方向の直径と中心軸に直交する方向の直径との比が0.8未満、あるいは1.2を超える結晶粒の場合、扁平形状となり、スパッタの継続によって消耗するのに伴い、スパッタ面の凹凸が大きくなつてマイクロアーク放電が増大する。20

**【0019】**

また、酸素含有量は100ppmを超えると、スパッタ時のマイクロアーク放電が顕著に現れる。これは、スパッタの際に局所的なガス放出が起こり、そのガス放出がマイクロアーク放電の発生源となることによると考えられる。

また、非金属介在物も20ppmを超えると、スパッタ時のマイクロアーク放電が顕著に現れる。非金属介在物は溶解鑄造の際に炉の耐火物や添加成分の酸化物を巻き込むことにより含有されるものと考えられ、導電物質中に局所的に絶縁物が存在するため、スパッタ時にマイクロアーク放電が発生すると考えられる。30

**【0020】**

添加成分として選択されるMg, Al, Zn, Ga, Pd, In, Sn, Sb, Auは、いずれもAgに固溶して結晶粒成長を抑制する効果、およびターゲットの硬さを向上させるので、機械加工時の変形を抑制する効果がある。これらのうちの少なくとも一つを添加することにより、スパッタにより形成された膜の耐食性および耐熱性をより一層向上させる。

特に、In, Snの添加は、スパッタにより形成された有機EL素子の反射電極膜の耐食性および耐熱性を向上させる効果がある。これは、膜中の結晶粒を微細化すると共に膜の表面粗さを小さくし、また、Agに固溶して結晶粒の強度を高め、熱による結晶粒の粗大化を抑制し、膜の表面粗さの増大を抑制したり、膜の硫化による反射率の低下を抑制したりする効果を有するためである。40

これらの成分を添加する場合、添加量としては、その効果を有效地に発揮させるために、合計で0.1質量%以上2.5質量%以下が好ましい。添加量が多過ぎると、膜の反射率や電気抵抗を低下させるおそれがある。

**【0021】**

また、結晶粒の平均粒径は30μm以上400μm以下、結晶粒の粒径のばらつきが平均粒径の20%以内であるとよい。

平均粒径が30μm未満は現実的でなく製造コストを増すを招き、また再結晶化も不十分となり、粒径のばらつきも大きくなつてマイクロアーク放電を抑制することが難しい。一方、400μmを超えると、スパッタ時にターゲットの消耗に伴つてスパッタ表面の凹凸が

大きくなり、マイクロアーク放電が増加する傾向がある。ばらつきが平均粒径の20%を超えて、スパッタ時にターゲットの消耗に伴ってマイクロアーク放電が増加する傾向がある。より好ましい結晶粒径は、250μm以下である。

### 【0022】

ここで、結晶粒における円筒ターゲットの中心軸に沿う方向の直径と中心軸に直交する方向の直径との比、および平均結晶粒径とそのばらつきは、以下のようにして測定する。

ターゲットのスパッタ面内で均等に16カ所の地点から、一辺が10mm程度の直方体の試料を採取する。具体的には、円筒ターゲットの中心軸に沿う長さ方向に均等に配分した4箇所の位置において幅10mm程度のリング状の試料を切り出し、更に各々のリング状試料から円周方向に均等に4箇所の位置から一辺が10mm程度の概略直方体の試料を採取する。  
10

次に、各試料片の円筒ターゲットの中心軸を含む面で切断された切断面側を研磨する。この際、#180～#4000の耐水紙で研磨をした後、3μm～1μmの砥粒でバフ研磨をする。

さらに、光学顕微鏡で粒界が見える程度にエッチングする。ここで、エッチング液には、過酸化水素水とアンモニア水との混合液を用い、室温で1～2分間浸漬し、粒界を現出させる。次に、各試料について、光学顕微鏡で倍率60倍もしくは120倍の写真を撮影する。写真の倍率は結晶粒を計数し易い倍率を選択する。

各写真において、円筒ターゲットの中心軸に沿う方向に60mmの線分を20mm間隔で2本引き、それぞれの直線で切断された結晶粒の数を数える。なお、線分の端の結晶粒は、0.5個とカウントする。平均切片長さ：L(μm)を、 $L = 60000 / (M \cdot N)$ （ここで、Mは実倍率、Nは切断された結晶粒数の平均値である）で求める。  
20

次に、求めた平均切片長さ：L(μm)から、試料の結晶粒における円筒ターゲットの中心軸に沿う方向の直径：d<sub>p</sub>(μm)を、 $d_p = (3/2) \cdot L$ で算出する。

このように16カ所からサンプリングした試料の結晶粒における円筒ターゲットの中心軸に沿う方向の直径の平均値：d<sub>pa</sub>(μm)を求める。

更に、各写真において中心軸に直交する方向に60mmの線分を2本引き、同様の手順で各試料の結晶粒における中心軸に直交する方向の直径d<sub>v</sub>(μm)を算出し、その平均値d<sub>va</sub>を求める。

結晶粒における円筒ターゲットの中心軸に沿う方向の直径と中心軸に直交する方向の直径の比：Rは、 $R = d_{pa} / d_{va}$ により算出する。  
30

各試料の平均結晶粒径：d(μm)はd<sub>pa</sub>とd<sub>va</sub>との平均値 $d = (d_{pa} + d_{va}) / 2$ により算出し、16箇所のd値の平均値をターゲットの平均結晶粒径d<sub>a</sub>(μm)とし、そのばらつき：S(%)は、16箇所で求めた16個の平均結晶粒径のうち、ターゲットの平均結晶粒径との偏差の絶対値 $|[(ある1個の箇所の平均結晶粒径) - d_a]|$ が最大となるものを特定し、その特定した平均結晶粒径（特定平均結晶粒径）を用いて下記の様に算出する。

$$S = |[(特定平均結晶粒径) - d_a]| / d_a \times 100$$

### 【0023】

次に、本実施形態の銀系円筒ターゲットの製造方法について説明する。  
40

#### [鋳造工程]

まず、鋳造により銀又は銀合金からなる円柱状のビレットを作製する。この場合、原料として純度：99.99質量%以上のA gを用い、このA gを高真空または不活性ガス雰囲気中で溶解する。銀合金を作製する場合は、得られたA gの溶湯にM g, A l, Z n, G a, P d, I n, S n, S b, A uから選択される添加成分を所定の含有量添加し、その後、真空または不活性ガス雰囲気中で溶解して、銀合金の溶解鋳造ビレットを作製する。

ここで、A gの溶解は、雰囲気を一度真空にした後、アルゴンで置換した雰囲気で行い、溶解後アルゴン雰囲気の中でA gの溶湯に添加成分を添加することは、A gと添加成分の組成比率を安定する観点から、好ましい。  
50

## 【0024】

また、以上の溶解・鋳造は、真空中または不活性ガス置換の雰囲気中で行うのが望ましいが、大気中溶解炉を用いることも可能であり、大気中溶解炉を用いる場合は、溶湯表面に不活性ガスを吹き付けるか、木炭等の炭素系固体シール材により溶湯表面を覆いながら溶解、鋳造する。これにより、ビレット中の酸素や非金属介在物の含有量を低減することができる。

溶解炉は成分を均一化するため誘導加熱炉が好ましい。

## 【0025】

## [熱間押出工程]

円柱状のビレットを押出装置のコンテナに装填できる寸法に機械加工する。この時、押出装置のマンドレルが挿入できる穴加工を行うことが、押出後の銀管の偏肉を低減する観点から、好ましい。10

次に、得られたビレットを加熱炉で加熱し、押出装置のコンテナ内に装填して、ビレットを押出装置のダイスとマンドレルとの間に形成されるリング状開口から押し出して円筒状に形成する。このとき、加熱温度は、ダイスとマンドレルとの間から押し出された直後の温度が500以上800以下の温度となるように調整し、押出比が4以上15以下となる条件で押出加工する。押出比は、(押出コンテナに充填された円筒状又は円柱状素材の押出加工前の断面積) ÷ (押出加工後の円筒状押出材の断面積)により求められる。

## 【0026】

押出直後の温度が500より低いと、再結晶化が不十分でマイクロアーク放電を抑制することが困難となり、押出直後の温度が800より高いと、押出後の結晶粒が粗大化し、円筒ターゲットをスパッタし消耗するのに伴いスパッタ表面の凹凸が大きくなり、マイクロアーク放電が増大するようになるので好ましくない。20

押出比は4未満では再結晶化が不十分でマイクロアーク放電を抑制することが困難となり、15を超える押出比では加工が困難である。

## [冷却工程]

そして、この熱間での押出加工後10分以内に200以下の温度まで急冷する。10分以内に200以下の温度まで冷却することにより、押出後の結晶粒の成長を抑制し、微細化した結晶粒の円筒ターゲットを得ることができる。冷却までの時間が10分を超えると、結晶粒の粗大化を招く。30

急冷の方法としては、1分間程度、水シャワーするとよい。

冷却後、必要に応じて、矯正加工、旋削加工等の機械加工で所望の寸法に仕上げる。最終的に得られるスパッタリングターゲットのスパッタ表面の算術平均面粗さ( $R_a$ )は0.2~2 $\mu m$ であることが好ましい。

機械加工後の円筒ターゲットは、バッキングチューブにボンディングされ、スパッタリングに供される。バッキングチューブにボンディングする際に、短い円筒ターゲットをつなげて長いターゲットを作製することもできるが、継ぎ目部分が異常放電の起点となるため、一体ものの円筒ターゲットをボンディングすることが好ましい。

## 【0027】

このようにして製造された銀系円筒ターゲットは、銀又は銀に前述の添加成分が固溶した単相の銀合金からなり、その結晶粒は、円筒の中心軸を含む断面において中心軸に沿う方向の直径と中心軸に直交する方向の直径との比が0.8~1.2という等方的な結晶粒であり、かつ、結晶粒の平均粒径が30 $\mu m$ 以上400 $\mu m$ 以下、粒径のばらつきが平均粒径の20%以内の微細で均質なものとなっている。また、酸素含有量が100ppm以下、非金属介在物の含有量が20ppm以下の不純物の少ない円筒ターゲットを得ることができる。

したがって、スパッタ中に大電力を投入しても、マイクロアーク放電を抑制し、特に有機EL用ディスプレイの反射膜を形成するに際して、より一層のパーティクルの低減を図ることができ、高反射率で耐食性の高い優れた品質の反射膜を得ることができる。

## 【0028】

なお、円筒ターゲットの寸法精度をさらに向上させるために、熱間押出工程後の円筒体をさらに冷間で引抜加工し、その後熱処理を加えるようにしてもよい。

#### [冷間引抜工程]

円筒体を引抜加工する場合、例えば、拡管引抜を実施する場合、円筒体の内側にプラグを挿入した状態でダイスに通しながら引き抜くことにより行われる。この冷間引抜工程は、総加工率20%以上で行うことにより、引抜工程後の熱処理工程を経て均一に再結晶させることができる。なお、引抜工程で材料が破断しないように複数回の引抜パスを行うことによって、総加工率20%以上を達すればよい。総加工率20%未満の引抜加工では熱処理後の結晶粒径のばらつきが大きくなり、スパッタ時のマイクロアーク放電が増大するので好ましくない。総加工率:P(%)は引抜前の円筒体の外径:D、厚み:H、最終引抜後の外径:d、厚み:hとして、以下の式により求めた。10

$$P = [1 - \{D^2 - (D - h)^2\} / \{d^2 - (d - H)^2\}] \times 100$$

#### [熱処理工程]

引抜加工後の円筒体を450以上650以下の温度で0.5時間以上2時間以下の時間保持する。冷間引抜工程を経て、結晶粒が変形しているので、これを熱処理によって再結晶させて微細化することにより、等方的な結晶粒を得ることができる。

#### 【実施例】

##### 【0029】

###### (実施例1, 2)

純度99.99質量%以上のAgを黒鉛るつぼで築炉した高周波誘導溶解炉に装填した。溶解時の総質量は約700kgとし、鑄鉄製の鋳型に鋳造した。20

この鋳造により得られたインゴットの引け巣部分を切除し、鋳型に接していた表面を面削除去し、健全部として概略寸法、外径350mm、長さ470mmの円筒体状のビレットを得た。実施例2については、この孔のないビレットを押出加工に供する。一方、実施例1については、中心部を除去して140mm孔をあけ、外径350mm、内径140mm、長さ470mmの円筒体状のビレットとして押出加工に供する。

##### 【0030】

これらのビレットを750まで加熱してそれぞれ押出装置のコンテナ内に装填し、押出加工して、水シャワーにより冷却した。矯正を施した後、表面を数mm切削加工して銀円筒体を作製した。ステンレス製のバッキングチューブを用意し、Inはんだを用いて銀円筒体をボンディングして、円筒ターゲットとした。熱間押出工程時の押出比、押出直後の円筒体の温度、200まで冷却するまでの時間は表1に示す通りとした。30

##### 【0031】

###### (実施例3~12、比較例1, 2)

純度99.99質量%以上のAgと各種添加原料を用意し、黒鉛るつぼで築炉した高周波誘導溶解炉に装填した。溶解時の総質量は約400kgとした。

溶解に際しては、まずAgを溶解し、Agが溶け落ちた後、表1に示すターゲット組成となるように添加原料を投入し、合金浴湯を誘導加熱による攪拌効果により十分に攪拌した後、鑄鉄製の鋳型に鋳造した。

鋳造により得られたインゴットから外径265mm、内径140mm、長さ490mmの円筒状のビレットを作製し、押出加工により円筒体を得た。この熱間押出工程時の押出比、押出直後の円筒体の温度は表1に示す通りとした。表1中、200まで冷却するまでの時間を表記したものは水シャワーにより冷却したものであり、水冷無しは単に放冷したものである。実施例1と同様に矯正し、切断し、切削加工して銀合金円筒体を作製し、これをバッキングチューブにボンディングして円筒ターゲットとした。40

##### 【0032】

###### (比較例3)

純度99.99質量%以上で、粒子径100μm以下のAg粉末と純度99.9質量%以上で、粒子径100μm以下のCr粉末を表1に記載の比率で混合し、ステンレス缶に投入し、脱ガス、真空封入し、150MPa、650でHIP処理を行い、Ag-Cr合50

金塊を作製した。以後、実施例 3～5 及び比較例 1～3 と同様にして、円筒ターゲットを作製した。

【0033】

(実施例 13～19、比較例 4, 5)

実施例 3～12 及び比較例 1, 2 と同様にして、溶解铸造、押出加工により円筒体を作製した後、冷間で 2 パスの抜管引抜加工を施し、その後熱処理を施し、機械加工して円筒ターゲットを得た。

冷間引抜加工の加工率、熱処理の温度、時間は表 1 に示す通りとした。

【0034】

(比較例 6)

10

A g 合金の溶解に大気中誘導溶解炉を用い、一連の溶解铸造工程において不活性ガス、または木炭等による溶湯表面の被覆を行わなかった以外は、実施例 3～5 及び比較例 1～3 と同様にして、表 1 に示す条件で円筒ターゲットを作製した。

【0035】

(比較例 7)

A g 合金溶解るつぼとして、アルミナ質のスタンプ材を焼成したるつぼを用いた以外は、実施例 3～5 及び比較例 1～3 と同様にして、表 1 に示す条件で円筒ターゲットを作製した。

【0036】

【表1】

	添加元素(原料) 種類	量(質量%)	押出直後の 温度(°C)	押出比(%)	冷却までの 時間(分)	引抜加工の 加工率(%)	熱処理 温度(°C)	時間(hr)
実施例1	-	-	570	9.8	7	-	-	-
実施例2	-	-	670	14.9	8	-	-	-
比較例1	Sn	0.5	480	6.3	6	-	-	-
実施例3	In	1.0	510	6.3	6	-	-	-
実施例4	In Sb	0.5 1.0	650	6.3	6	-	-	-
実施例5	Sb	2.5	780	6.3	6	-	-	-
実施例6	In	1.5	830	6.3	6	-	-	-
実施例7	Sn	0.3	590	6.3	なし	-	-	-
比較例2	Sb	1.5	580	3.9	7	-	-	-
比較例3	Cr	1.5	590	6.3	7	-	-	-
実施例8	Sn	2.3	570	4.6	7	-	-	-
実施例9	Mg	1.0	580	4.6	7	-	-	-
実施例10	Al Zn	0.3 0.5	580	4.6	7	-	-	-
実施例11	Ga	2.3	570	4.6	7	-	-	-
実施例12	Au	1.5	580	8.4	6	-	-	-
実施例13	-	-	560	7.5	-	32.3	460	2.0
実施例14	In	0.5	570	7.5	-	32.3	550	1.0
実施例15	Sb	3.0	570	7.5	-	32.3	650	0.5
比較例4	In	3.0	580	7.5	-	32.3	400	1.5
実施例16	In	0.7	580	7.5	-	32.3	700	1.0
実施例17	Sn	3.5	540	7.0	-	22.0	580	1.0
実施例18	Pd	1.0	550	7.0	-	22.0	630	1.0
実施例19	Sn Sb	1.5 1.5	550	7.0	-	22	530	1.5
比較例5	Sn	1.0	540	7.0	-	18.0	500	1.0
比較例6	Mg	0.8	570	7.0	6	-	-	-
比較例7	Pd	2.0	590	7.0	6	-	-	-

## 【0037】

得られた円筒ターゲットについて、結晶粒の等方性、平均粒径、そのばらつきを測定するとともに、酸素含有量、非金属介在物の含有量を測定し、スパッタ装置に取り付けてスパッタ時のマイクロアーク発生回数を測定した。

## (1) 結晶粒の等方性、平均粒径、そのばらつき

上記のように製造した円筒ターゲットから、発明を実施するための形態に記載したよう元、16カ所の地点から均等に試料を採取して、円筒の中心軸に沿う方向の直径と中心軸

に直交する方向の直径とを測定し、その等方性（直径比）、直径の平均値（平均粒径）、そのばらつきを計算した。

#### 【0038】

##### (2) スパッタ時のマイクロアーク発生回数

上記のように製造した円筒ターゲットを銅製バッキングプレートにはんだ付けし、スパッタ中のマイクロアーク発生回数の測定を行った。

この場合、はんだ付けしたターゲットをスパッタ装置に取り付け、 $3 \times 10^{-4}$  Paまで排気した後、Arガス圧：0.5 Pa、投入電力：DC 15 kW、ターゲット基板間距離：200 mmの条件で、スパッタを行った。使用初期の30分間についてのマイクロアーク発生回数と、4時間の空スパッタと防着板の交換とを繰り返して、断続的に20時間スパッタすることによりターゲットを消耗させ、その後の30分間についてのマイクロアーク発生回数を測定した。これらマイクロアーク発生回数は、DC電源のアークカウント機能により計測した。10

##### (3) スパッタ膜の反射率、比抵抗

上記のスパッタ条件で、30 mm × 30 mmのガラス基板に銀スパッタ膜、および銀合金スパッタ膜を成膜し、膜の絶対反射率を分光光度計によって測定し、膜の比抵抗値を四探針法により測定した。波長550 nmにおける反射率と膜の比抵抗値を表2に示す。これらの結果を表2に示す。

#### 【0039】

【表2】

	結晶粒形状の等方性 軸方向粒径／径方向粒径	酸素量 (質量ppm)	非金属 介在物量 (質量ppm)	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒径 ばらつき (%)	マイクロアーク発生回数 (回)		膜の反射率 (%)	膜の比抵抗 ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )
						使用初期	消耗後		
実施例1	1.1	10	3	120	16	3	5	97.7	3.2
実施例2	1.0	10	3	200	12	4	6	97.6	3.3
比較例1	1.5	20	2	40	30	11	33	96.7	4.2
実施例3	1.2	10	3	60	18	5	7	95.9	4.5
実施例4	1.0	20	4	180	14	2	6	96.1	5.1
実施例5	1.0	20	3	350	12	3	10	94.2	7.0
実施例6	0.9	10	2	440	12	8	24	95.5	5.9
実施例7	1.1	10	3	410	25	9	22	97.2	4.0
比較例2	1.5	10	2	230	35	15	36	95.3	5.8
比較例3	1.8	90	13	150	15	25	238	93.2	8.2
実施例8	1.1	20	2	120	15	3	3	93.8	7.8
実施例9	1.1	10	4	140	16	2	4	96.1	4.8
実施例10	1.1	10	4	130	16	3	4	96.6	4.3
実施例11	1.2	20	2	110	17	3	5	94.0	7.3
実施例12	1.0	10	2	140	16	3	4	94.7	6.5
実施例13	1.2	20	2	80	18	4	3	97.7	3.2
実施例14	1.1	10	2	130	14	2	3	96.7	4.3
実施例15	1.1	10	3	300	13	2	4	92.5	8.9
比較例4	1.8	20	3	120	38	18	29	92.7	8.6
実施例16	1.0	10	2	450	11	2	23	96.5	4.4
実施例17	1.1	10	4	150	16	3	5	91.9	9.2
実施例18	1.0	10	3	170	17	3	7	95.4	4.6
実施例19	1.2	20	3	230	19	7	12	92.3	8.8
比較例5	1.3	10	2	280	25	9	27	96.1	4.5
比較例6	1.1	140	15	150	15	30	55	90.3	10.7
比較例7	1.1	20	24	140	14	26	81	93.5	7.7

## 【0040】

実施例の円筒ターゲットにおいては、円筒の中心軸を含む断面において中心軸に沿う方向の直径と中心軸に直交する方向の直径との比が0.8~1.2という等方的な結晶粒であり、かつ、結晶粒の平均粒径が30  $\mu\text{m}$ 以上400  $\mu\text{m}$ 以下、粒径のばらつきが平均粒径の20%以内であった。また、酸素含有量が100 ppm以下、非金属介在物の含有量が20 ppm以下の不純物の少ないものであった。このため、スパッタ時のマイクロアーク発生回数も使用初期だけでなく消耗後においても少ないものであった。

**【 0 0 4 1 】**

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 5 B	33/26	(2006.01)	H 0 5 B	33/26 Z
B 2 1 C	1/00	(2006.01)	B 2 1 C	1/00 L
B 2 1 C	23/08	(2006.01)	B 2 1 C	23/08 A
B 2 1 C	23/00	(2006.01)	B 2 1 C	23/00 A
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F	1/00 6 1 2
			C 2 2 F	1/00 6 0 4
			C 2 2 F	1/00 6 8 1
			C 2 2 F	1/00 6 8 2
			C 2 2 F	1/00 6 8 3
			C 2 2 F	1/00 6 8 5 Z
			C 2 2 F	1/00 6 9 1 B
			C 2 2 F	1/00 6 9 1 C
			C 2 2 F	1/00 6 9 2 B
			C 2 2 F	1/00 6 9 2 A
			C 2 2 F	1/00 6 9 4 A
			C 2 2 F	1/00 6 9 4 B
			C 2 2 F	1/00 6 1 3

(56)参考文献 特開2005-36291 (JP, A)

特開2004-84065 (JP, A)

特表2009-512779 (JP, A)

特開2004-339585 (JP, A)

特開2011-100719 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C	1 4 / 3 4
B 2 1 C	1 / 0 0
B 2 1 C	2 3 / 0 0
B 2 1 C	2 3 / 0 8
C 2 2 C	5 / 0 6
C 2 2 F	1 / 1 4
H 0 1 L	5 1 / 5 0
H 0 5 B	3 3 / 1 0
H 0 5 B	3 3 / 2 6
C 2 2 F	1 / 0 0