

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年6月26日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/097961 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C22C 5/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083334
- (22) 国際出願日: 2013年12月12日(12.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-279065 2012年12月21日(21.12.2012) JP
特願 2013-221977 2013年10月25日(25.10.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野中 荘平(NONAKA Sohei); 〒6691339 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 Hyogo (JP). 小見山 昌三(KOMIYAMA Shozo); 〒6691339 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 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2014/097961 A1

(54) Title: Ag-In ALLOY SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: Ag-In合金スパッタリングターゲット

(57) Abstract: The present invention provides an Ag-In alloy sputtering target for which abnormal discharge and splashing are reduced when sputtering to form a reflector electrode film from an Ag-In alloy. This Ag-In alloy sputtering target has a composition that contains 0.1-1.5 atom% of In, with the remainder consisting of Ag and unavoidable impurities. The content of each of the elements Si, Cr, Fe and Ni is 30 ppm or lower and the total content of these elements is 90 ppm or lower.

(57) 要約: 本発明は、Ag-In合金による反射電極膜を成膜するスパッタリング時に、異常放電やスプラッシュの発生を低減したAg-In合金スパッタリングターゲットを提供する。本発明のAg-In合金スパッタリングターゲットは、In: 0.1~1.5原子%を含有し、残部がAg及び不可避不純物からなる成分組成を有し、元素: Si, Cr, Fe及びNiの各々の含有量が、30ppm以下であり、さらには、その合計含有量が、90ppm以下である。

明 細 書

発明の名称： Ag－In合金スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子や発光ダイオード（LED）に用いられる反射電極膜を成膜形成するためのAg合金スパッタリングターゲットに関する。

本願は、2012年12月21日に日本に出願された特願2012-279065号、及び2013年10月25日に日本に出願された特願2013-221977号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 有機EL表示装置における有機EL素子の光の取り出し方式には、透明基板側から光を取り出すボトムエミッション方式と、基板とは反対側に光を取り出すトップエミッション方式とがあるが、開口率の高いトップエミッション方式が、高輝度化には有利である。従来、トップエミッション方式の有機EL素子では、アノードの金属膜として、Al又はAl合金や、Ag又はAg合金による反射電極膜が用いられており、この反射電極膜と電界発光層との間には、酸化インジウムスズ（ITO）、アルミニウム添加酸化亜鉛（AZO）等の透明導電膜が設けられている（例えば、特許文献1を参照）。この透明導電膜は、仕事関数が高いという特性から、正孔を有機EL層に注入するために設けられている。

[0003] ここで、反射電極膜は、有機EL層で発光した光を効率よく反射するために、高反射率であることが望ましい。また、電極としても、低抵抗であることが望ましい。そのような材料として、Ag合金及びAl合金が知られているが、より高輝度の有機EL素子を得るものとして、可視光反射率が高いことから、Ag合金が優れている。有機EL素子への反射電極膜の形成には、スパッタリング法が採用されており、銀合金スパッタリングターゲットが用いられている（例えば、特許文献2を参照）。

[0004] また、有機EL素子用反射電極膜の他に、タッチパネルの引き出し配線などの導電性膜にも、Ag合金膜が検討されている。このような配線膜として、例えば、純Agを用いるとマイグレーションが生じて短絡不良が発生しやすくなるため、Ag合金膜の採用が検討されている。

[0005] 例えば、反射電極膜材料として、高反射率と低抵抗を有するAgにInを添加したAg合金を用いることが提案されている。Inの添加により、ターゲット素材の硬さが向上するので、機械加工時の反りを抑制できる。特に、大型のスputタリングターゲットの場合には、機械加工時の反りを抑制することが重要である。加えて、Inは、スputタリングにより形成された反射電極膜の耐食性、及び、耐熱性を向上させる効果がある。これは、Inが、反射電極膜中の結晶粒を微細化し、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、結晶粒の再結晶粒化を抑制するので、スputタリングにより形成された反射電極膜の反射率の低下を抑制することができる。反射電極膜の耐食性、及び、耐熱性の向上は、有機EL素子の高輝度化、長寿命化に寄与する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-236839号公報

特許文献2：国際公開第2002/077317号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記従来の技術においても、以下の課題が残されている。有機EL素子においてアノードとなるAg合金膜については、反射電極として低抵抗及び高反射率の特性が求められると共に、上層に形成される透明導電膜の健全性を確保するために、表面粗さが小さいことが求められる。即ち、Ag合金膜の表面粗さが大きいと、Ag合金膜の凹凸により、上層の透明導電膜、さらには、後の工程で形成される有機EL層を含む電界発光層に欠

陥を生じる。これにより有機ELパネルの生産歩留まりが低下することとなる。また、工程雰囲気中に含まれる硫黄分がAg合金膜を硫化し、硫化された領域が欠陥となり、これも歩留まり低下を生じる原因となる。

[0008] この様に、従来技術では、十分な低抵抗と高反射率とを備え、さらに小さい表面粗さ及び高い耐硫化性を有するAg合金膜を得ることができなかった。さらに、導電性膜をLEDの反射膜や反射電極膜等に用いる場合には、LEDの発熱に対して、反射率を良好に維持することができる耐熱性も要求されるが、従来技術によるAg合金膜では、十分な耐熱性が得られないという問題があった。

[0009] そこで、この問題点を解消するため、低抵抗かつ高反射率の特性と共に表面粗さが小さく、高い耐硫化性及び耐熱性を兼ね備えた導電性膜を成膜形成できるAg合金スパッタリングターゲットが提案された。この提案されたAg合金スパッタリングターゲットには、Sbが添加されており、成膜されたAg合金膜の表面に、薄いSb酸化物が形成されることによって、低抵抗かつ高反射率の特性を有しながら、小さい表面粗さと高い耐硫化性及び耐熱性とを達成している。

[0010] ところで、Ag合金スパッタリングターゲット中に、Agへの固溶度が大きい元素、例えば、Sb、Sn、Mg、Pd、Ga、Znなどが、固溶限以内の濃度で添加されている場合には、スパッタリング中に、異常放電が発生することも、スプラッシュが発生することも少ないので、スパッタリングする上では何ら支障がない。しかしながら、Agへの固溶度が小さい元素が存在していると、この元素が酸化され、スパッタリングターゲット中に、酸化物が形成されやすい。この元素を含有するAg-In合金で構成されたAg合金スパッタリングターゲットの場合には、この酸化物に起因して、大電力でのスパッタリング中に、異常放電が発生し易くなり、スプラッシュが発生し易くなるという問題があり、有機ELパネルの一層の精細化に対応できず、歩留まり向上を図れなかった。

[0011] 一方、有機ELディスプレイパネルの製造工程においては、ITO/Ag

合金／ITOの積層膜を使用した反射電極の成膜後、有機物を主成分とする隔壁層を形成し、これを硬化させるためなどの目的で熱処理が行われる。この様に、積層膜が熱処理工程を経た場合には、Ag合金反射膜の反射率が熱処理前後において、低下してしまうという問題があった。

[0012] そこで、本発明は、この問題を解決し、有機ELパネルの一層の精細化と、歩留まり向上という要求に応えることができ、より一層の異常放電及びスプラッシュの低減を図ることができるAg-In合金スパッタリングターゲットを提供することを目的とする。さらに、Ag-In合金薄膜を熱処理した後においても、反射率の低下を抑制することができるAg-In合金スパッタリングターゲット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

[0013] Agへの固溶度が大きい元素をAg合金に添加した場合には、異常放電や、スプラッシュが少ないことについては上述したが、本発明者らは、これとは逆に、Agへの固溶度が小さい元素をAg合金に添加した場合には、その元素が結晶粒界などに偏析しやすく、さらには、その元素が溶解雰囲気中の残留酸素などにより酸化されて酸化物となりやすく、これらの酸化物がAg合金組織中に介在することによって、異常放電やスプラッシュの原因になるという知見を得た。そして、Ag-In合金スパッタリングターゲットを用いて、Ag-In合金により構成された反射電極膜を成膜するとき、スパッタリング時における異常放電やスプラッシュの発生を低減するためには、上記酸化物になりやすい元素、或いは、不純物の含有量を低減することが重要であることが判明した。

[0014] そこで、本発明者らは、スパッタリングターゲットを製造するための原料粉末に含まれており、溶解雰囲気中の残留酸素などにより酸化されて酸化物となる可能性のある元素、即ち、Si、Cr、Fe及びNiに着目し、これらのSi、Cr、Fe及びNiの含有量を低減することにより、Ag合金組織中に介在する酸化物の生成を抑制して、スパッタリング時の異常放電やスプラッシュを低減するようにした。さらに、Ag-In合金にSbを適量添

加すると、熱処理による反射率の低下を抑制することができる。

[0015] 本発明は、上記知見から得られたものであり、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。

(1) 本発明によるAg-In合金スパッタリングターゲットは、In: 0.1~1.5原子%を含有し、残部がAg及び不可避不純物からなる成分組成を有し、元素: Si、Cr、Fe及びNiの各々の含有量が、30ppm以下であることを特徴とする。

(2) 前記(1)のAg-In合金スパッタリングターゲットは、前記元素: Si、Cr、Fe及びNiの各々の合計含有量が、90ppm以下であることを特徴とする。

(3) 前記(1)のAg-In合金スパッタリングターゲットは、前記元素: Si、Cr、Fe及びNiの各々の合計含有量が、60ppm以下であることを特徴とする。

(4) 前記(1)又は(2)のAg-In合金スパッタリングターゲットは、さらに、Sb: 0.2~2.0原子%を含有することを特徴とする。

(5) 前記(1)又は(2)のAg-In合金スパッタリングターゲットは、Sb: 0.4~1.0原子%を含有することを特徴とする。

(6) 前記(1)乃至(3)のいずれかに記載のAg-In合金スパッタリングターゲットは、電解精製したAgを溶解し、溶解されたAg中にInを添加することにより製造されることが好ましい。

(7) 前記(1)又は(2)のAg-In合金スパッタリングターゲットは、電解精製したAgを溶解し、溶解されたAg中にIn及びSbを添加することにより製造されることが好ましい。

[0016] ここで、本発明のAg-In合金スパッタリングターゲットにおける金属成分元素の含有割合を上記のごとく限定した理由は、以下のとおりである。

(1) In:

Inは、合金膜の表面粗さを低減すると共に耐硫化性及び耐熱性を高める効果を有するので添加するが、0.1原子%よりも少ないと、この効果が十

分発揮されず、一方、Inを、1.5原子%を超えて含有させると、反射電極膜の比抵抗が増大し、反射率も低下してしまうので、好ましくない。したがって、この発明のAg-In合金スパッタリングターゲットに含まれる全金属成分元素に占めるInの含有割合をIn:0.1~1.5原子%に定めた。

[0017] (2) Si、Cr、Fe及びNi:

元素: Si、Cr、Fe及びNiは、Agへの固溶度が小さく、結晶粒界などに偏析しやすい。そのため、溶解雰囲気中の残留酸素などにより酸化されて酸化物になりやすく、その酸化物が、Ag合金組織中に介在するように生成される。この酸化物は、異常放電発生、スプラッシュ発生の原因になるので、各元素の含有量をできる限り低減した。

各元素の含有量を低減する方法として、例えば、純度3NレベルのAg原料を硝酸又は硫酸で浸出した後、所定のAg濃度の電解液を用いて電解精製する方法を採用した。この方法によって、Ag原料中に存在する不純物である、Pb、Na、Mg、Al、P、S、Cl、K、Ca、Co、Cu、Pd、Th、Uなどの濃度を低減できる。そこで、この精製方法でこれらの不純物が低減されたAg原料について、ICP（誘導結合プラズマ）法による不純物分析を実施し、Si、Cr、Fe及びNiの濃度（含有量）が、いずれも30ppm以下であるAg原料を、Ag-In合金スパッタリングターゲットの製造原料とした。

[0018] ここで、本発明において、Si、Cr、Fe及びNiの含有量を、いずれも30ppm以下とした理由は、各元素の含有量が30ppmを超えると、Ag合金組織中における酸化物が多く介在し、スパッタリング時の異常放電発生、スプラッシュ発生を抑制できなくなるためである。一層好ましくは、10ppm以下である。さらに、各元素の含有量が30ppm以下であっても、各元素の合計含有量が、90ppmを超えると、Ag合金組織中における酸化物が多く介在するのと変わらないことになるため、その合計含有量を90ppm以下とし、より一層好ましくは、60ppm以下である。

[0019] (3) S b :

A g - I n合金スパッタリングターゲットによりスパッタリング成膜されたA g - I n合金膜では、積層膜形成の過程で熱処理が施されると、その膜表面の粗さが増加する傾向があるので、熱処理後においては、A g - I n合金膜の反射率が、熱処理前に比して低下する。そのため、A g - I n合金スパッタリングターゲットに、さらに、S b : 0. 2 ~ 2. 0原子%を含有させることにより、熱処理前後における反射率の低下を抑制した。この熱処理後の反射率低下抑制の効果は、A g - I n合金スパッタリングターゲットへのS bの添加量として、0. 2原子%未満であっても、また、S bが2. 0原子%を超えて含有させても得られ難いことから、A g - I n合金スパッタリングターゲットへのS bの添加量は、0. 2原子%以上、2. 0原子%以下とした。より一層好ましくは、S bの範囲は、0. 4原子%以上、1. 0原子%以下である。

発明の効果

[0020] 以上の様に、本発明によるA g - I n合金スパッタリングターゲットは、I n : 0. 1 ~ 1. 5原子%を含有し、残部がA g及び不可避不純物からなる成分組成を有し、元素 : S i、C r、F e及びN iの各々の含有量が、30 ppm以下であるため、A g - I n合金で構成された反射電極膜をスパッタリング成膜するとき、より一層の異常放電及びスプラッシュの低減を図れる。さらには、元素 : S i、C r、F e及びN iの各々の合計含有量が90 ppm以下であるため、A g - I n合金で構成された反射電極膜をスパッタリング成膜するとき、異常放電及びスプラッシュをさらに低減することができる。また、前記A g - I n合金スパッタリングターゲットにS bを0. 2 ~ 2. 0原子%添加したので、そのスパッタリングターゲットによりスパッタリング成膜すると、熱処理による反射率の低下を抑制したA g - I n合金膜が得られる。そのため、有機E Lパネルの一層の精細化と、歩留まり向上という要求に応えることができ、表示装置や、タッチパネルなどの生産性向上に寄与する。

発明を実施するための形態

[0021] 次に、本発明による Ag-In 合金スパッタリングターゲットについて、第 1 の実施形態と第 2 の実施形態とに分けて、具体的に、実施例及び比較例を参照しながら、以下に説明する。なお、第 1 の実施形態は、In を含有した Ag 合金であって、Si、Cr、Fe 及び Ni の各々の含有量が、30 ppm 以下であり、その合計含有量が、90 ppm 以下である Ag-In 合金スパッタリングターゲットの場合であり、第 2 の実施形態は、In 及び Sb を含有した Ag 合金であって、Si、Cr、Fe 及び Ni の各々の含有量が、30 ppm 以下であり、その合計含有量が、90 ppm 以下である Ag-In 合金スパッタリングターゲットの場合である。

[0022] [第 1 の実施形態]

先ず、本発明の第 1 の実施形態による Ag-In 合金スパッタリングターゲットを製造するため、原料として、純度 99.9 質量% (3N) 以上の Ag を用意した。この Ag 原料について、上述した精製方法を実施して、形成される Ag-In 合金スパッタリングターゲットに対し Si、Cr、Fe 及び Ni の含有量が、いずれも 30 ppm 以下であり、且つ合計含有量が 90 ppm 以下となる量だけ Si、Cr、Fe 及び Ni を含む Ag 原料を選別した。この選別した Ag 原料と、純度 99.99 質量% 以上の In 原料とを所定の組成となるように秤量した。

[0023] 次に、上記の Ag 原料を高真空又は不活性ガス雰囲気中で溶解し、得られた溶湯に所定の含有量の In 原料を添加する。その後、真空又は不活性ガス雰囲気中で溶解して、In を所定の原子% 含んだ Ag 合金の溶解鑄造インゴットを作製した。

[0024] ここで、Ag の溶解は、雰囲気を一度真空にした後、Ar で置換した雰囲気で行い、溶解後、Ar 雰囲気の中で Ag の溶湯に In を添加することが、Ag と In との組成比率を安定に得る観点から好ましい。

[0025] 得られたインゴットを冷間圧延した後、大気中で例えば 600℃、2 時間保持の熱処理を施し、次いで、機械加工することにより、所定寸法 (直径 1

52.6 mm×厚さ6 mm)の実施例1～15及び比較例1～12のAg-In合金スパッタリングターゲットを作製した。そして、この作製されたスパッタリングターゲットを無酸素銅製のバックングプレートに半田付けした。このスパッタリングターゲットが、直流マグネトロンスパッタ装置内に装着され、Ag-In合金薄膜の成膜に供された。なお、実施例1～15及び比較例1～12のAg-In合金スパッタリングターゲットについて、成分組成分析を行った結果が、表1及び表2に示されている。比較例1～12のAg-In合金スパッタリングターゲットの製造には、上述の条件で選別をしなかったAg原料を用いており、Si、Cr、Fe及びNiの各々の含有量が、本発明の含有量の範囲外であるか、或いは、各々の合計含有量が、本発明の合計含有量の範囲外である。

[0026] 次に、真空排気装置にて直流マグネトロンスパッタ装置内を 5×10^{-5} Pa以下まで排気した後、Arガスを導入して、スパッタガス圧を0.5 Paに調整し、続いて、スパッタリングターゲットに、例えば、250 Wの直流スパッタリング電力を印加し、以下の手順で連続放電とその間の異常放電回数の計測を実施した。

[0027] 上記の装着されたAg-In合金スパッタリングターゲットによるスパッタリング時の異常放電回数を測定するため、先ず、上述の条件で、1時間のプレススパッタリングを実施し、これによりターゲット表面の加工層を除去した。さらに、同条件にて、1時間のスパッタリングを行った。この1時間の間に発生した累積異常放電回数を、使用した直流電源に備えられたアーキングカウント機能を用いて計測した。その測定結果が、表1及び表2の「累積異常放電回数 (/h)」欄に示されている。

[0028]

[表1]

	In (at%)	Si (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Ag (at%)	Si, Cr, Fe, Ni 合計 (ppm)	累積異常 放電回数 (/h)	熱処理 試験前 膜反射率 (%)	熱処理 試験後 膜反射率 (%)
実施例 1	0.4	24	21	16	25	残	86	19	96.2	91.5
実施例 2	0.4	15	20	14	10	残	59	8	95.9	91.3
実施例 3	0.4	11	8	11	10	残	40	3	96.0	91.7
実施例 4	0.4	9	4	6	4	残	23	1	96.3	91.5
実施例 5	0.4	7	1	2	3	残	13	0	96.2	91.6
実施例 6	0.1	23	21	18	24	残	86	18	96.5	91.8
実施例 7	0.1	14	19	16	9	残	58	7	96.7	91.5
実施例 8	0.1	10	8	11	10	残	39	2	96.3	92.0
実施例 9	0.1	8	4	8	5	残	25	1	96.6	91.7
実施例 10	0.1	6	2	3	3	残	14	0	96.8	92.1
実施例 11	1.5	23	22	17	26	残	88	21	95.2	91.1
実施例 12	1.5	16	19	16	9	残	60	9	95.3	91.5
実施例 13	1.5	12	7	11	9	残	39	3	95.4	91.2
実施例 14	1.5	11	4	7	3	残	25	1	95.2	91.1
実施例 15	1.5	9	2	2	2	残	15	0	95.5	91.3

[表2]

	I n (at%)	S i (ppm)	C r (ppm)	F e (ppm)	N i (ppm)	A g (at%)	S i, Cr, Fe, Ni 合計 (ppm)	累積異常 放電回数 (/h)	熱処理 試験前 膜反射率 (%)	熱処理 試験後 膜反射率 (%)
比較例 1	0.4	42	21	16	15	残	94	38	95.8	91.5
比較例 2	0.4	25	39	15	16	残	95	45	96.2	91.2
比較例 3	0.4	20	11	49	19	残	99	52	96.1	91.4
比較例 4	0.4	20	14	22	40	残	96	41	95.8	91.0
比較例 5	0.1	40	22	19	14	残	95	37	96.7	91.8
比較例 6	0.1	23	42	15	18	残	98	45	96.5	91.6
比較例 7	0.1	22	9	47	23	残	101	49	96.6	92.0
比較例 8	0.1	19	14	25	39	残	97	40	96.7	91.9
比較例 9	1.5	41	20	19	13	残	93	40	95.6	91.6
比較例 10	1.5	24	40	15	17	残	96	46	95.8	91.4
比較例 11	1.5	25	10	44	21	残	100	53	95.5	91.5
比較例 12	1.5	18	11	17	49	残	95	44	95.4	90.9

[0030] 表1から分かるように、実施例1～15のAg-In合金スパッタリングターゲットを用いた直流(DC)スパッタリングでは、異常放電回数が低減されており、異常放電が測定された場合でも、実用上、支障がない頻度であることが確認された。これに対して、表2から分かるように、比較例1～12では、Si、Cr、Fe及びNiのいずれかの含有量が、30ppmを超えているため、異常放電が多発していることが確認された。また、Si、Cr、Fe及びNiの合計含有量について、合計含有量が90ppm以下であるが、90ppmに近い実施例1、6、11では、合計含有量が90ppmを大幅に下回る実施例2～5、7～10、12～15よりも異常放電回数が多かった。また、合計含有量が90ppmを超えている比較例1～12では、異常放電回数が実施例1、6、11よりも大幅に増加した。このように、90ppmを境に異常放電回数が大幅に増加していることから、Si、Cr、Fe及びNiの合計含有量が90ppm以下であると、異常放電回数を大幅に低減できると言える。さらに実施例1、6、11では合計含有量が60ppmを超えており、異常放電回数が他の実施例よりも多いことから、合計含有量は60ppm以下であることがより好ましいと言える。

[0031] 以上の様に、実施例1～15のAg-In合金スパッタリングターゲットによれば、Si、Cr、Fe及びNiの各々の含有量が、30ppm以下であり、さらには、その合計含有量が90ppm以下であるので、異常放電の発生を低減できることが確認され、有機ELパネルの一層の精細化と、歩留まり向上に貢献できるものである。

[0032] [第2の実施形態]

次に、本発明の第2の実施形態によるAg-In合金スパッタリングターゲットを製造する場合について、以下に説明する。

第1の実施形態の場合と同様に、ターゲット製造のための原料として、純度99.9質量%(3N)以上のAgを用意し、このAg原料について、上述した精製方法を実施して、形成されるAg-In合金スパッタリングター

ゲットに対しSi、Cr、Fe及びNiの含有量が、いずれも30ppm以下であり、且つ合計含有量が90ppm以下となる量だけSi、Cr、Fe及びNiを含むAg原料を選別した。この選別したAg原料と、純度99.99質量%以上のIn原料及びSb原料とを所定の組成となるように秤量した。

[0033] 次に、上記のAg原料を高真空又は不活性ガス雰囲気中で溶解し、得られた溶湯に所定の含有量のIn原料及びSb原料を添加する。その後、真空又は不活性ガス雰囲気中で溶解して、In及びSbを所定の原子%含んだAg合金の溶解鑄造インゴットを作製した。

[0034] 得られたインゴットを冷間圧延した後、大気中で例えば600℃、2時間保持の熱処理を施し、次いで、機械加工することにより、所定寸法（直径152.6mm×厚さ6mm）の実施例16～32及び比較例13～16のSb含有Ag-In合金スパッタリングターゲットを作製した。そして、この作製されたスパッタリングターゲットを無酸素銅製のバックングプレートに半田付けした。このスパッタリングターゲットが、直流マグネトロンスパッタ装置内に装着され、Ag-In-Sb合金薄膜の成膜に供された。なお、実施例16～32及び比較例13～16のSb含有Ag-In合金スパッタリングターゲットについて、成分組成分析を行った結果が、表3及び表4に示されている。比較例13～16のSb含有Ag-In合金スパッタリングターゲットの製造には、上述の条件で選別をしなかったAg原料を用いており、Si、Cr、Fe及びNiの各々の含有量が、本発明の含有量の範囲外であるか、或いは、各々の合計含有量が、本発明の合計含有量の範囲外である。

[0035] 次に、真空排気装置にて直流マグネトロンスパッタ装置内を 5×10^{-5} Pa以下まで排気した後、Arガスを導入して、スパッタガス圧を0.5 Paに調整し、続いて、スパッタリングターゲットに、例えば、250Wの直流スパッタリング電力を印加し、以下の手順で連続放電とその間の異常放電回数の計測を実施した。

[0036] 上記の装着されたSb含有Ag-In合金スパッタリングターゲットによるスパッタリング時の異常放電回数を測定するため、先ず、上述の条件で、1時間のプレススパッタリングを実施し、これによりターゲット表面の加工層を除去した。さらに、同条件にて、1時間のスパッタリングを行った。この1時間の間には発生した累積異常放電回数を、使用した直流電源に備えられたアーキングカウント機能を用いて計測した。その測定結果が、表3及び表4の「累積以上放電回数（/h）」欄に示されている。

[0037] さらに、実施例1～15及び比較例1～12のAg-In合金スパッタリングターゲットと、実施例16～32及び比較例13～16のSb含有Ag-In合金スパッタリングターゲットとについて、熱処理前後の反射率の変化を測定した。

[0038] 上記熱処理試験を行うにあたり、実施例1～32及び比較例1～16のAg合金スパッタリングターゲットならびに市販の直径152.4mm×直径6mmのITOターゲットを、直流マグネトロンスパッタ装置のチャンバー内に装着して、ITO膜/Ag-In合金膜/ITO膜及びITO膜/Ag-In-Sb合金膜/ITO膜の積層構造をスパッタリングにより作製した。

[0039] 具体的には、真空排気装置にて上記のスパッタ装置内を 5×10^{-5} Pa以下まで排気した後、上記スパッタリングターゲットと平行に配置した50mm角の洗浄済みガラス基板（コーニング社製イーグルXG）に対し、以下に示すスパッタ条件にて、成膜した。その成膜は、ITO膜、Ag-In合金膜又はAg-In-Sb合金膜、ITO膜の順で行われ、真空を破らずに連続で成膜した。ITO膜、Ag-In合金膜、Ag-In-Sb合金膜の成膜条件は次のとおりとした。

<ITO膜>

電力：直流50W

ガス全圧：0.67Pa

ガス：Arガス及びO₂ガス

Ar/O₂流量比：50/1

ターゲットと基板との距離：70mm

基板加熱：なし

膜厚：10nm

<Ag-In合金膜及びAg-In-Sb合金膜>

電力：直流250W

ガス全圧：0.3Pa

ガス：Arガス

ターゲットと基板との距離：70mm

基板加熱：なし

膜厚：350nm

ここで、成膜された実施例1～15及び比較例1～12のAg-In合金膜の組成については、表1及び表2に示す。また、実施例16～32及び比較例13～16のAg-In-Sb合金膜の組成については、表3及び表4に示す。

[0040] <反射率測定>

分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製U-4100）により波長380nm～800nmの範囲で、実施例1～15及び比較例1～12のITO膜/Ag-In合金膜/ITO積層膜（以下、Ag-In合金積層膜という）と、実施例16～30及び比較例13～16のITO膜/Ag-In-Sb合金膜/ITO積層膜（以下、Ag-In-Sb合金積層膜という）とについて、熱処理試験を実施する前と、実施した後における反射率をそれぞれ測定した。ここで、熱処理試験は、大気中において250℃で1時間の熱処理をすることにより行われ、反射率の測定には、可視光（380nm～800nm）の代表的な波長として波長550nmを選択した。測定された反射率は、実施例1～15のAg-In合金積層膜に関して、表1の「熱処理試験前膜反射率（%）」欄及び「熱処理試験後膜反射率（%）」欄に、そして、比較例1～12のAg-In合金積層膜に関して、表2の「熱処理試験

前膜反射率 (%)」欄及び「熱処理試験後膜反射率 (%)」欄にそれぞれ示されている。また、実施例 16～32 の Ag-In-Sb 合金積層膜に関して、表 3 の「熱処理試験前膜反射率 (%)」欄及び「熱処理試験後膜反射率 (%)」欄に、そして、比較例 13～16 の Ag-In-Sb 合金積層膜に関して、表 4 の「熱処理試験前膜反射率 (%)」欄及び「熱処理試験後膜反射率 (%)」欄にそれぞれ示されている。

[0041]

[表3]

	I n (at%)	S b (ppm)	S i (ppm)	C r (ppm)	F e (ppm)	N i (ppm)	A g (at%)	Si, Cr, Fe, Ni 合計 (ppm)	果積異常 放電回数 (/h)	熱処理 試験前 膜反射率 (%)	熱処理 試験後 膜反射率 (%)
実施例16	0.4	0.4	22	19	18	24	残	83	18	95.8	95.0
実施例17	0.4	0.4	18	21	14	15	残	68	10	96.0	94.8
実施例18	0.4	0.4	14	11	9	12	残	46	5	95.5	94.9
実施例19	0.4	0.4	6	4	8	5	残	23	1	95.8	95.1
実施例20	0.4	0.4	5	1	1	3	残	10	0	95.6	95.2
実施例21	0.4	0.8	25	21	18	22	残	86	20	95.5	95.0
実施例22	0.4	0.8	15	15	18	13	残	61	11	95.4	95.1
実施例23	0.4	0.8	7	7	12	13	残	39	4	95.7	95.3
実施例24	0.4	0.8	5	6	8	6	残	25	2	95.3	95.0
実施例25	0.4	0.8	3	2	2	5	残	12	1	95.6	94.0
実施例26	0.4	1.4	25	19	18	21	残	83	20	95.2	93.9
実施例27	0.4	1.4	15	25	14	18	残	72	12	95.3	93.8
実施例28	0.4	1.4	12	8	14	12	残	46	3	95.6	94.2
実施例29	0.4	1.4	10	8	6	5	残	29	2	95.1	93.8
実施例30	0.4	1.4	7	3	4	1	残	15	0	95.5	94.0
実施例31	0.4	0.25	5	3	8	2	残	18	2	96.1	92.4
実施例32	0.4	1.9	2	5	5	3	残	15	1	95.3	93.8

[0042]

[表4]

	I n (at%)	S b (ppm)	S i (ppm)	C r (ppm)	F e (ppm)	N i (ppm)	A g (at%)	Si, Cr, Fe, Ni 合計 (ppm)	累積異常 放電回数 (/h)	熱処理 試験前 膜反射率 (%)	熱処理 試験後 膜反射率 (%)
比較例13	0.4	0.8	42	25	18	15	残	100	47	95.6	95
比較例14	0.4	0.8	25	34	18	16	残	93	43	95.5	94.9
比較例15	0.4	0.8	25	11	36	19	残	91	45	95.6	95.2
比較例16	0.4	0.8	20	17	21	45	残	103	54	95.4	94.9

[0043] 表3から分かるように、実施例16～32のSb含有Ag-In合金スパッタリングターゲットを用いた直流(DC)スパッタリングでは、異常放電回数が低減されており、異常放電が測定された場合でも、実用上、支障がない頻度であることが確認された。このことに加えて、実施例16～32のSb含有Ag-In合金スパッタリングターゲットにより成膜されたAg-In-Sb合金積層膜に関して、熱処理試験前後で反射率低下を抑制できることが確認された。なお、表1に示されるように、Sbを含有していないAg-In合金スパッタリングターゲットの場合には、熱処理試験前後で反射率が低下した。また、表4から分かるように、比較例13～16のSb含有Ag-In合金スパッタリングターゲットでは、Si、Cr、Fe及びNiのいずれかの含有量が、30ppmを超え、その合計含有量も、90ppmを超えており、異常放電が多発していることが確認された。

[0044] 以上の様に、第1の実施形態の場合と同様に、実施例16～32のSb含有Ag-In合金スパッタリングターゲットによれば、Si、Cr、Fe及びNiの各々の含有量が、30ppm以下であり、さらには、その合計含有量が90ppm以下であるので、異常放電の発生を低減できることが確認され、有機ELパネルの一層の精細化と、歩留まり向上に貢献できるものである。

産業上の利用可能性

[0045] 本発明のAg-In合金スパッタリングターゲットによれば、反射電極として低抵抗及び高反射率であり、表面粗さが小さく、高い耐硫化性及び耐熱性を有するAg合金膜を形成することができる。

請求の範囲

- [請求項1] In : 0.1 ~ 1.5 原子%を含有し、残部が Ag 及び不可避不純物からなる成分組成を有し、
元素 : Si 、 Cr 、 Fe 及び Ni の各々の含有量が、30 ppm 以下であることを特徴とする $\text{Ag}-\text{In}$ 合金スパッタリングターゲット。
。
- [請求項2] 前記元素 : Si 、 Cr 、 Fe 及び Ni の各々の合計含有量が、90 ppm 以下であることを特徴とする請求項1に記載の $\text{Ag}-\text{In}$ 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記元素 : Si 、 Cr 、 Fe 及び Ni の各々の合計含有量が、60 ppm 以下であることを特徴とする請求項1に記載の $\text{Ag}-\text{In}$ 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項4] Sb : 0.2 ~ 2.0 原子%を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の $\text{Ag}-\text{In}$ 合金スパッタリングターゲット。
。
- [請求項5] Sb : 0.4 ~ 1.0 原子%を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の $\text{Ag}-\text{In}$ 合金スパッタリングターゲット。
。
- [請求項6] 電解精製した Ag を溶解し、溶解された Ag 中に In を添加することにより製造される請求項1乃至3のいずれかに記載の $\text{Ag}-\text{In}$ 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項7] 電解精製した Ag を溶解し、溶解された Ag 中に In 及び Sb を添加することにより製造される請求項4または5に記載の $\text{Ag}-\text{In}$ 合金スパッタリングターゲット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/083334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01) i, C22C5/06(2006.01) i

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)
C23C14/00-14/58, C22C5/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY(STN), WPIX, Science Direct, Scopus, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), ICIREPAT, CiNi

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/137461 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 11 October 2012 (11.10.2012), claims 1 to 7 & JP 2012-219307 A & JP 2012-219308 A & TW 201305353 A	1-7
A	WO 2005/056848 A1 (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 June 2005 (23.06.2005), claims 1 to 9 & JP 2006-252746 A & US 2006/0093510 A1 & EP 1736558 A1 & TW 288178 B & MY 136711 A	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 January, 2014 (08.01.14)	Date of mailing of the international search report 21 January, 2014 (21.01.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-160859 A (Mitsubishi Materials Corp.), 06 June 2003 (06.06.2003), claims 1, 2; table 2 (Family: none)	1-7
A	WO 2003/100112 A1 (Ishifuku Metal Industry Co., Ltd.), 04 December 2003 (04.12.2003), claims 1 to 7 & JP 4162652 B2 & AU 2003242423 A & TW 283710 B	1-7
A	WO 2002/077317 A1 (Ishifuku Metal Industry Co., Ltd.), 03 October 2002 (03.10.2002), claims 1 to 9 & JP 2004-331990 A & JP 3856386 B2 & US 2004/0055882 A1 & EP 1371749 A1 & DE 60230728 D & TW 575674 B & CN 1458986 A & AT 420219 T	1-7
A	JP 2011-100719 A (Mitsubishi Materials Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), claims 1, 2 & US 2012/0193589 A1 & EP 2487274 A1 & WO 2011/043486 A1 & KR 10-2011-0113214 A & CN 102421931 A	1-7
A	JP 2003-138322 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 14 May 2003 (14.05.2003), claims 1 to 12; paragraphs [0001] to [0003] (Family: none)	1-7
P,A	JP 2013-142163 A (Mitsubishi Materials Corp.), 22 July 2013 (22.07.2013), claims 1 to 5; paragraphs [0043] to [0055] & JP 5159962 B2 & WO 2013/105284 A1	1-7
P,A	WO 2013/099736 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims 1 to 5; paragraph [0021] & JP 2013-151735 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C22C5/06(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C14/00-14/58, C22C5/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY(STN), WPIX, Science Direct, Scopus, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), ICIREPAT, CiNii		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/137461 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2012.10.11, 請求項 1-7 & JP 2012-219307 A & JP 2012-219308 A & TW 201305353 A	1-7
A	WO 2005/056848 A1 (田中貴金属工業株式会社) 2005.06.23, 請求項 1-9 & JP 2006-252746 A & US 2006/0093510 A1 & EP 1736558 A1 & TW 288178 B & MY 136711 A	1-7
A	JP 2003-160859 A (三菱マテリアル株式会社) 2003.06.06, 請求項 1, 2, 表 2 (ファミリーなし)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08.01.2014	国際調査報告の発送日 21.01.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 横山 敏志 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 2927

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2003/100112 A1 (石福金属興業株式会社) 2003. 12. 04, 請求項 1-7 & JP 4162652 B2 & AU 2003242423 A & TW 283710 B	1-7
A	WO 2002/077317 A1 (石福金属興業株式会社) 2002. 10. 03, 請求項 1-9 & JP 2004-331990 A & JP 3856386 B2 & US 2004/0055882 A1 & EP 1371749 A1 & DE 60230728 D & TW 575674 B & CN 1458986 A & AT 420219 T	1-7
A	JP 2011-100719 A (三菱マテリアル株式会社) 2011. 05. 19, 請求項 1, 2 & US 2012/0193589 A1 & EP 2487274 A1 & WO 2011/043486 A1 & KR 10-2011-0113214 A & CN 102421931 A	1-7
A	JP 2003-138322 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2003. 05. 14, 請求 項 1-12, [0001]-[0003] (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 2013-142163 A (三菱マテリアル株式会社) 2013. 07. 22, 請求項 1-5, [0043]-[0055] & JP 5159962 B2 & WO 2013/105284 A1	1-7
P, A	WO 2013/099736 A1 (株式会社神戸製鋼所) 2013. 07. 04, 請求項 1-5, [0021] & JP 2013-151735 A	1-7