

(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
2022年7月28日(28.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/158231 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 14/14 (2006.01) C22F 1/14 (2006.01)
C22C 5/06 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/047503

(22) 国際出願日: 2021年12月22日(22.12.2021)

(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 2021-009035 2021年1月22日(22.01.2021) JP
特願 2021-177712 2021年10月29日(29.10.2021) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 歳森 悠人 (TOSHIMORI Yuto); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 大谷 智博 (OTANI Tomohiro); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 漆原 誠 (URUSHIHARA Makoto); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 野中 荘平 (NONAKA Sohei); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: AG ALLOY FILM, AND AG ALLOY SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: Ag合金膜、および、Ag合金スパッタリングターゲット

(57) Abstract: This Ag alloy film is composed of an Ag alloy having a composition containing 0.3-3.5 mass% of Ga and the remainder comprising Ag and inevitable impurities, and has, in a surface-side region of the Ag alloy film, a Ga segregated portion in which Ga is concentrated. It is preferable that the length of the Ga segregated portion in the film thickness direction is within the range of 2.0-12.0 nm. In addition, it is preferable that a Ga oxide is present in the Ga segregated portion.

(57) 要約: このAg合金膜は、Gaを0.3質量%以上3.5質量%以下の範囲で含有し、残部がAgおよび不可避不純物からなる組成のAg合金からなり、前記Ag合金膜の表面側領域に、Gaが濃集したGa偏析部を有する。前記Ga偏析部の膜厚方向長さが2.0nm以上12.0nm以下の範囲であることが好ましい。また、前記Ga偏析部には、Ga酸化物が存在することが好ましい。



WO 2022/158231 A1

明 細 書

発明の名称：

A g 合金膜、および、A g 合金スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、G aを含むA g 合金膜、および、このA g 合金膜を成膜する際に用いられるA g 合金スパッタリングターゲットに関するものである。

本願は、2021年1月22日に日本に出願された特願2021-009035号、及び2021年10月29日に日本に出願された特願2021-177712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] 一般に、A g 膜又はA g 合金膜は、光学特性および電気特性に優れていることから、ディスプレイやLED等の反射電極膜、タッチパネル等の配線膜等の各種部品の反射膜及び導電膜として使用されている。

A g 合金膜として、特定の元素を添加して膜の表面に酸化物を形成するなどによって、例えば、反射電極膜として用いた際の反射率、導電率などを改善できることが知られている。

例えば、特許文献1には、A g 合金としてA g S b M gまたはA g S b Z nを用い、S bを酸化物にしたA g 合金膜が記載されている。このようなA g 合金膜は、低抵抗性、耐熱性、および耐塩化性に優れているとされている。

また、例えば、特許文献2には、A g 合金としてA g I nを用い、I nを酸化物にしたA g 合金膜が記載されている。このようなA g 合金膜は、反射率を高めることができるとされている。

また、例えば、特許文献3には、A g 合金としてA g S b A lまたはA g S b M nを用いてS bを酸化物にしたA g 合金膜が記載されている。このようなA g 合金膜は、低抵抗性、耐熱性、および耐塩化性に優れているとされている。

更に、例えば、特許文献4には、A g 合金としてA g S bを用い、S bを酸化物にしたA g 合金膜が記載されている。このようなA g 合金膜は、耐湿性、耐硫化性、耐熱性に優れ、高反射率、かつ低抵抗であるとされている。

ここで、上述の各種A g 合金膜は、A g 合金からなるスパッタリングターゲットによって成膜されている。

[0003] ところで、上述のA g 合金膜においては、製造プロセス中の熱処理時の熱や雰囲気に含まれる微量の硫黄（硫化水素）により、A g 合金膜の表面や端部に突起状の欠陥が生じ、電氣的短絡などの原因となるおそれがあった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-074225号公報

特許文献2：特開2014-019932号公報

特許文献3：特開2014-005503号公報

特許文献4：特開2013-209724号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、耐熱性、耐硫化性に優れたA g 合金膜、およびこのA g 合金膜を成膜するためのA g 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

[0006] 上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、G aを含むA g 合金の表面側領域に、G aが濃集したG a偏析部を形成することによって、A g 合金膜の耐熱性および耐硫化性を向上させることができるとの知見を得た。

[0007] 本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の一態様に係るA g 合金膜は、G aを0.3質量%以上3.5質量%以下の範囲で含有し、残部がA gおよび不可避不純物からなる組成のA g 合金からなるA g

合金膜であって、前記A g 合金膜の表面側領域に、G a が濃集したG a 偏析部を有することを特徴とする。

[0008] 本発明の一態様に係るA g 合金膜によれば、G a を0.3質量%以上3.5質量%以下の範囲で含有し、残部がA g および不可避不純物からなる組成のA g 合金で構成されているので、耐熱性に優れており、例えば反射導電膜用途として特に適している。

そして、前記A g 合金膜の表面側領域に、G a が濃集したG a 偏析部を有しているので、A g 合金膜の耐熱性および耐硫化性を向上させることができる。

[0009] ここで、本発明の一態様に係るA g 合金膜においては、前記A g 合金は、さらに、C u, M g から選択される1種以上を合計で0.5質量ppm以上50.0質量ppm以下の範囲で含んでいてもよい。

この場合、C u, M g を添加することで、A g 原子の熱による拡散移動を抑制でき、A g 合金膜の耐熱性をさらに向上させることができる。

[0010] また、本発明の一態様に係るA g 合金膜においては、前記A g 合金は、さらに、P d, P t, A u, R h から選択される1種又は2種以上を含有しており、P d の含有量が40質量ppm以下、P t の含有量が20質量ppm以下、A u の含有量が20質量ppm以下、R h の含有量が10質量ppm以下、かつ、P d とP t とA u とR h の合計含有量が1質量ppm以上50質量ppm以下とされていることが好ましい。

この場合、P d, P t, A u, R h がA g 中に固溶することで、耐熱性および耐硫化性をさらに向上させることが可能となる。

また、P d, P t, A u, R h は、硝酸の還元反応において触媒として作用するため、これらの元素を多く含むと、成膜したA g 合金膜を硝酸エッチング液でエッチングした際に膜のエッチングレートが高くなるおそれがある。このため、A g 合金にP d, P t, A u, R h が含まれる場合、P d, P t, A u, R h の含有量を上述のように制限することで、硝酸を含むエッチング液を用いてエッチング処理しても、エッチングレートを低く抑えること

が可能となる。

- [0011] また、本発明の一態様に係る A g 合金膜においては、前記 A g 合金は、さらに、C a を 0.005 質量%以上 0.050 質量%以下の範囲で含んでもよい。

この場合、C a が A g の結晶粒界に偏析して存在することにより、A g の粒界拡散を抑制でき、さらに耐熱性を向上させることができる。

- [0012] また、本発明の一態様に係る A g 合金膜においては、前記 A g 合金は、さらに、I n, S n, T i, A l から選択される 1 種又は 2 種以上を合計で 0.1 質量%以上 1.5 質量%以下の範囲で含んでもよい。

この場合、G a と同様に、I n, S n, T i, A l が A g 合金膜の表面側領域に偏析することにより、耐熱性および耐硫化性をさらに向上させることができる。

- [0013] また、本発明の一態様に係る A g 合金膜においては、前記 G a 偏析部の膜厚方向長さが 2.0 nm 以上 12.0 nm 以下の範囲内であることが好ましい。

この場合、前記 G a 偏析部の膜厚方向長さが上述の範囲内とされているので、耐熱性および耐硫化性を十分に向上させるとともに、反射率の低下を防止することができる。

- [0014] また、本発明の一態様に係る A g 合金膜においては、前記 G a 偏析部には、G a 酸化物が存在していてもよい。

この場合、A g 合金膜の表面側領域に形成された前記 G a 偏析部に、G a 酸化物が存在することで、より耐硫化性を向上させることができる。また、G a 酸化物は透明酸化物であるため、A g 合金膜の反射率をさらに向上させることができる。

- [0015] さらに、本発明の一態様に係る A g 合金膜においては、前記 G a 偏析部は、酸化物として結晶粒界に沿い網目状に分布していてもよい。

この場合、A g 合金膜の表面側領域に形成された前記 G a 偏析部が、酸化物として結晶粒界に沿い網目状に分布することで、より耐硫化性を向上させ

ることができるとともに、反射率を向上させることができる。

[0016] 本発明の一態様に係るA g合金スパッタリングターゲットは、Gaを0.3質量%以上3.5質量%以下の範囲で含有し、残部がA gおよび不可避免純物からなる組成のA g合金からなることを特徴とする。

[0017] 本発明の一態様に係るA g合金スパッタリングターゲットによれば、スパッタ成膜することにより、表面側領域にGaが濃集したGa偏析部を有し、耐熱性および耐硫化性に優れたA g合金膜を成膜することができる。

[0018] ここで、本発明の一態様に係るA g合金スパッタリングターゲットにおいては、さらに、Cu, Mgから選択される1種以上を合計で0.5質量ppm以上50.0質量ppm以下の範囲で含んでいてもよい。

この場合、Gaに加えてCu, Mgから選択される1種以上を含み、さらに耐熱性に優れたA g合金膜を成膜することができる。

[0019] また、本発明の一態様に係るA g合金スパッタリングターゲットにおいては、さらに、Pd, Pt, Au, Rhから選択される1種又は2種以上を含有しており、Pdの含有量が40質量ppm以下、Ptの含有量が20質量ppm以下、Auの含有量が20質量ppm以下、Rhの含有量が10質量ppm以下、かつ、PdとPtとAuとRhの合計含有量が1質量ppm以上50質量ppm以下とされていてもよい。

この場合、Gaに加えてPd, Pt, Au, Rhから選択される1種又は2種以上を含有し、さらに耐熱性および耐硫化性に優れたA g合金膜を成膜することができる。

[0020] また、本発明の一態様に係るA g合金スパッタリングターゲットにおいては、さらに、Caを0.005質量%以上0.050質量%以下の範囲で含んでいてもよい。

この場合、Gaに加えCaを含有し、さらに耐熱性に優れたA g合金膜を成膜することができる。

[0021] また、本発明の一態様に係るA g合金スパッタリングターゲットにおいては、さらに、In, Sn, Ti, Alから選択される1種又は2種以上を合

計で0.1質量%以上1.5質量%以下の範囲で含んでいてもよい。

この場合、Gaに加えIn, Sn, Ti, Alから選択される1種又は2種以上を含有し、さらに耐熱性および耐硫化性に優れたAg合金膜を成膜することができる。

[0022] また、本発明の一態様に係るAg合金スパッタリングターゲットにおいては、酸素含有量が0.005質量%以下であることが好ましい。

この場合、酸素含有量が0.005質量%以下に制限されているので、スパッタ成膜時に酸素原子が成長中のAg合金膜に化学吸着することを抑制でき、反射率、耐熱性、耐硫化性が低下することを抑制できる。

[0023] また、本発明の一態様に係るAg合金スパッタリングターゲットにおいては、複数のAg合金結晶粒を含む多結晶体からなり、複数の測定箇所にて測定された前記Ag合金結晶粒の粒径から算出される平均結晶粒径Cが $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲内とされているとともに、それぞれの測定箇所での前記Ag合金結晶粒の粒径の平均値Dのうち前記平均結晶粒径Cとの偏差の絶対値が最大となる平均値を D_{max} とした場合に、 $E(\%) = (D_{\text{max}} - C) / C \times 100$ で定義される前記Ag合金結晶粒の粒径ばらつきEが20%以下であることが好ましい。

この場合、Ag合金結晶粒の粒径ばらつきが小さく、かつ、平均結晶粒径Cが上述の範囲内とされているので、スパッタ成膜時の異常放電の発生を抑制でき、安定してAg合金膜を成膜することができる。

発明の効果

[0024] 本発明の一態様によれば、耐熱性、耐硫化性に優れたAg合金膜、およびこのAg合金膜を成膜するためのAg合金スパッタリングターゲットを提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明例102のAg合金膜（熱処理後）をXPS分析した結果を示すグラフである。

[図2]本発明例102のAg合金膜（熱処理後）の最表面のスペクトル例であ

る。

[図3]本発明例102のAg合金膜（熱処理前）の最表面のスペクトル例である。

[図4A]本発明例120におけるAg合金膜の熱処理後の表面観察結果である。

[図4B]比較例101におけるAg合金膜の熱処理後の表面観察結果である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下に、本発明の一実施形態であるAg合金膜およびこれを成膜するためのスパッタリングターゲットについて説明する。

本発明の一実施形態であるAg合金膜は、反射率、耐熱性、耐硫化性に優れ、例えば、有機EL素子において有機層に接して形成される反射電極膜としての用途に特に適している。

[0027] 本実施形態であるAg合金膜は、Gaを0.3質量%以上3.5質量%以下の範囲で含有し、残部がAgおよび不可避不純物からなる組成のAg合金からなり、Ag合金膜の表面側領域にGaが濃集したGa偏析部が形成されている。

このGa偏析部は、Gaの濃度が、他の部分よりも高くなっている部位である。ここで、このGaの濃度が他の部分よりも高くなっている部位は、Ag合金膜の表面側領域を含む。なお、Ga偏析部は、その周辺の領域との間に明瞭な界面等が存在する層として形成されるものではなく、Ga濃度のピーク位置からその濃度が徐々に変化するGa濃度の濃化部分であり、XPS分析のピーク強度によって特定される。

なお、本実施形態であるAg合金膜は、0.3質量%以上3.5質量%以下の範囲で含有されたGaと、残部としてAgおよび不可避不純物とを含み、Ag合金膜の表面側領域にGaが濃集したGa偏析部が形成されている。

[0028] ここで、本実施形態におけるAg合金膜においては、前記Ag合金膜の膜厚方向の両端部に存在する2つの表面のうち少なくとも一方の表面の表面側領域に、Ga偏析部が形成されている。例えば、基板上にAg合金膜を成膜

した場合には、少なくとも基板とは反対側の表面の表面側領域に G a 偏析部が形成されている。なお、基板側の表面の表面側領域にも G a 偏析部が形成されていてもよい。

また、本実施形態において、A g 合金膜の表面側領域とは、A g 合金膜の表面から厚さ方向に A g 合金膜の全厚の 20% までの領域である。

[0029] 本実施形態である A g 合金膜を構成する A g 合金においては、さらに、C u, M g から選択される 1 種以上を合計で 0.5 質量 ppm 以上 50.0 質量 ppm 以下の範囲で含んでいてもよい。

本実施形態である A g 合金膜を構成する A g 合金においては、さらに、P d, P t, A u, R h から選択される 1 種又は 2 種以上を含有しており、P d の含有量が 40 質量 ppm 以下、P t の含有量が 20 質量 ppm 以下、A u の含有量が 20 質量 ppm 以下、R h の含有量が 10 質量 ppm 以下、かつ、P d と P t と A u と R h の合計含有量が 1 質量 ppm 以上 50 質量 ppm 以下とされていてもよい。

[0030] 本実施形態である A g 合金膜を構成する A g 合金においては、さらに、C a を 0.005 質量% 以上 0.050 質量% 以下の範囲で含んでいてもよい。

本実施形態である A g 合金膜を構成する A g 合金においては、さらに、I n, S n, T i, A l から選択される 1 種又は 2 種以上を合計で 0.1 質量% 以上 1.5 質量% 以下の範囲で含んでいてもよい。

[0031] 本実施形態である A g 合金膜においては、G a 偏析部の膜厚方向長さが 2.0 nm 以上 12.0 nm 以下の範囲内であることが好ましい。

本実施形態である A g 合金膜においては、G a 偏析部に、G a 酸化物が存在していることが好ましい。

本実施形態である A g 合金膜においては、G a 偏析部は、酸化物として結晶粒界に沿い網目状に分布していることが好ましい。また、本実施形態である A g 合金膜においては、G a 偏析部は、A g 合金膜の表面側領域において、酸化物として結晶粒界に沿って全体的に分布してもよいし、酸化物として

結晶粒界に沿って部分的に分布してもよい。

なお、Ga偏析部にGa酸化物が存在している場合、Ag合金膜は、酸素を含むが、酸素の量は不可避不純物レベルである。

[0032] 本実施形態であるAg合金スパッタリングターゲットは、上述の本実施形態であるAg合金膜を成膜するためのものであり、成膜するAg合金膜と同様の組成とされている。

すなわち、Gaを0.3質量%以上3.5質量%以下の範囲で含有し、残部がAgおよび不可避不純物からなる組成のAg合金で構成されている。

[0033] なお、Gaに加えて、Cu, Mgから選択される1種以上を合計で0.5質量ppm以上50.0質量ppm以下の範囲で含んでいてもよい。

また、Gaに加えて、さらに、Pd, Pt, Au, Rhから選択される1種又は2種以上を含有しており、Pdの含有量が40質量ppm以下、Ptの含有量が20質量ppm以下、Auの含有量が20質量ppm以下、Rhの含有量が10質量ppm以下、かつ、PdとPtとAuとRhの合計含有量が1質量ppm以上50質量ppm以下とされていてもよい。

[0034] また、Gaに加えて、さらに、Caを0.005質量%以上0.050質量%以下の範囲で含んでいてもよい。

また、Gaに加えて、さらに、In, Sn, Ti, Alから選択される1種又は2種以上を合計で0.1質量%以上1.5質量%以下の範囲で含んでいてもよい。

[0035] さらに、本実施形態であるAg合金スパッタリングターゲットにおいては、酸素含有量が50質量ppm以下（0.005質量%以下）であることが好ましい。

また、本実施形態であるAg合金スパッタリングターゲットにおいては、複数のAg合金結晶粒を含む多結晶体からなり、複数の測定箇所にて測定された前記Ag合金結晶粒の粒径から算出される前記平均結晶粒径Cが10 μ m以上200 μ m以下の範囲内とされているとともに、それぞれの測定箇所での前記Ag合金結晶粒の粒径の平均値Dのうち前記平均結晶粒径Cとの偏差

の絶対値が最大となる平均値を D_{max} とした場合に、下記の（１）式で定義される前記 A g 合金結晶粒の粒径ばらつき E が 20 % 以下であることが好ましい。

$$(1) \text{ 式: } E (\%) = (D_{max} - C) / C \times 100$$

[0036] 本実施形態において、A g 合金膜の G a 偏析部、A g 合金膜および A g 合金スパッタリングターゲットを構成する A g 合金の組成、A g 合金スパッタリングターゲットの酸素含有量、A g 合金スパッタリングターゲットの結晶組織を、上述のように規定した理由について、以下に説明する。

[0037] (G a 偏析部)

A g 合金膜の表面に、G a が偏析した G a 偏析部が形成されることにより、耐熱性および耐硫化性が向上し、熱処理や硫化雰囲気においても突起状欠陥の発生を抑制することが可能となる。なお、A g 合金膜をスパッタ成膜した後に、例えば 200℃ 以上 300℃ 以下の熱処理を行うことにより、A g 合金膜の表面側領域に G a 偏析部を確実に形成することが可能となる。

[0038] ここで、G a 偏析部の膜厚方向長さが 1.0 nm 以上である場合には、耐熱性および耐硫化性を確実に向上することができる。また、G a 偏析部の膜厚方向長さが 15.0 nm 以下である場合には、反射率を高く維持することが可能となる。

なお、耐熱性および耐硫化性をさらに確実に向上するためには、G a 偏析部の膜厚方向長さの下限を 5.0 nm 以上とすることがより好ましい。また、反射率をさらに確実に高く維持するためには、G a 偏析部の膜厚方向長さの上限を 10.0 nm 以下とすることがより好ましい。

[0039] G a 偏析部に、G a 酸化物が存在する場合には、A g 合金膜の耐硫化性を向上させることができる。A g 合金膜の表面側領域に G a 酸化物が形成されることで、硫黄（硫化水素）に対してより強固なバリアとして働き、A g 合金膜の耐硫化性が向上する。さらに、G a 酸化物は透明酸化物であるため、A g 合金膜の反射率を向上させることができる。

また、G a 偏析部が、酸化物として結晶粒界に沿い網目状に分布している

場合には、A g 合金膜の耐硫化性をさらに向上させることができるとともに、A g 合金膜の反射率をさらに向上させることができる。

[0040] (A g 合金膜およびA g 合金スパッタリングターゲットの組成)

A g 合金膜およびA g 合金スパッタリングターゲットを構成するA g 合金において、G a の含有量が0.3質量%未満の場合には、上述のG a 偏析部を十分に形成できないおそれがある。一方、G a の含有量が3.5質量%を超える場合には、A g 合金膜の反射率が低下するおそれがある。

このため、本実施形態では、A g 合金膜およびA g 合金スパッタリングターゲットを構成するA g 合金におけるG a の含有量を0.3質量%以上3.5質量%以下の範囲内に設定している。

なお、G a の含有量の下限は0.5質量%以上であることが好ましく、1.0質量%以上であることがさらに好ましい。一方、G a の含有量の上限は2.5質量%以下であることが好ましく、2.0質量%以下であることがさらに好ましい。

[0041] また、A g 合金膜およびA g 合金スパッタリングターゲットを構成するA g 合金において、G a に加えて、C u, M g から選択される1種以上を合計で0.5質量ppm以上含有する場合には、A g 原子の熱による拡散を抑制でき、耐熱性をより向上させることが可能となる。一方、C u, M g から選択される1種以上の合計含有量を50.0質量ppm以下に制限することにより、耐硫化性の低下を抑制することが可能となる。

なお、さらなる耐熱性の向上を図るには、C u, M g から選択される1種以上の合計含有量の下限を1.0質量ppm以上とすることがさらに好ましく、2.0質量ppm以上とすることがより好ましい。一方、耐硫化性の低下を確実に抑制するためには、C u, M g から選択される1種以上の合計含有量の上限を20.0質量ppm以下とすることがさらに好ましく、10.0質量ppm以下とすることがより好ましい。

[0042] また、A g 合金膜およびA g 合金スパッタリングターゲットを構成するA g 合金において、G a に加えて、P d, P t, A u, R h から選択される1

種又は2種以上を含有しており、PdとPtとAuとRhの合計含有量が1質量ppm以上とされている場合には、これらの元素がAgに固溶することにより、耐熱性および耐硫化性をより向上させることが可能となる。

なお、Pd、Pt、Au、Rhといった元素は、硝酸の還元反応において触媒として作用するため、Ag合金膜を硝酸エッチング液でエッチングした際に、膜のエッチングレートが高くなり、安定してエッチング処理をできなくなるおそれがある。このため、Pd、Pt、Au、Rhから選択される1種又は2種以上を含有する場合には、Pdの含有量を40質量ppm以下、Ptの含有量を20質量ppm以下、Auの含有量を20質量ppm以下、Rhの含有量を10質量ppm以下、かつ、PdとPtとAuとRhの合計含有量を50質量ppm以下とすることが好ましい。また、Pd、Pt、Au、Rhから選択される1種又は2種以上を含有する場合には、Pdの含有量を40質量ppm以下、Ptの含有量を14質量ppm以下、Auの含有量を13質量ppm以下、Rhの含有量を10質量ppm以下、かつ、PdとPtとAuとRhの合計含有量を50質量ppm以下とすることがさらに好ましい。なお、Pd、Pt、Au、Rhから選択される1種又は2種以上を含有する場合には、PdとPtとAuとRhの合計含有量は50質量ppm以下とすることが好ましく、40質量ppm以下とすることがさらに好ましい。

[0043] ここで、耐熱性および耐硫化性をさらに向上させるためには、PdとPtとAuとRhの合計含有量を2質量ppm以上とすることがさらに好ましく、3質量ppm以上とすることがより好ましい。

また、硝酸エッチング液によるエッチング時のエッチングレートをさらに低く抑えるためには、Pdの含有量を20質量ppm以下、Ptの含有量を10質量ppm以下、Auの含有量を10質量ppm以下、Rhの含有量を8質量ppm以下、かつ、PdとPtとAuとRhの合計含有量を20質量ppm以下とすることがさらに好ましく、Pdの含有量を10質量ppm以下、Ptの含有量を5質量ppm以下、Auの含有量を5質量

p p m以下、R hの含有量含有量を5質量p p m以下、かつ、P dとP tとA uとR hの合計含有量含有量を10質量p p m以下とすることがより好ましい。

P d, P t, A u, R hの含有量の下限值は、限定されないが、P dの含有量を0.2質量p p m以上、P tの含有量を0.01質量p p m以上、A uの含有量を0.2質量p p m以上、R hの含有量を0.01質量p p m以上とすることが好ましい。

[0044] また、A g合金膜およびA g合金スパッタリングターゲットを構成するA g合金において、G aに加えて、さらに、C aを0.005質量%以上含んでいる場合には、添加したC aがA gの粒界に偏析してA gの粒界拡散を抑制し、さらなる耐熱性の向上を図ることが可能となる。一方、C aの含有量を0.050質量%以下に制限することにより、A g合金スパッタリングターゲットを製造する際に割れが発生することを抑制できる。

なお、さらなる耐熱性の向上を図るには、C aの含有量の下限を0.008質量%以上とすることがさらに好ましく、0.010質量%以上とすることがより好ましい。一方、A g合金スパッタリングターゲットを製造する際の割れを確実に抑制するためには、C aの含有量の上限を0.040質量%以下とすることがさらに好ましく、0.030質量%以下とすることがより好ましい。

[0045] また、A g合金膜およびA g合金スパッタリングターゲットを構成するA g合金において、G aに加えて、さらに、I n, S n, T i, A lから選択される1種又は2種以上を合計で0.1質量%以上含有する場合には、G aと同様に、I n, S n, T i, A lがA g合金膜の表面側領域に凝集し、耐熱性および耐硫化性をさらに向上させることが可能となる。一方、I n, S n, T i, A lから選択される1種又は2種以上の合計含有量を1.5質量%以下に制限することにより、反射率を高く維持することが可能となる。

なお、さらなる耐熱性および耐硫化性の向上を図るには、I n, S n, T i, A lから選択される1種又は2種以上の合計含有量の下限を0.2質量

%以上とすることがさらに好ましく、0.3質量%以上とすることがより好ましい。一方、反射率の低減をさらに抑制するためには、In, Sn, Ti, Alから選択される1種又は2種以上の合計含有量の上限を1.0質量%以下とすることがさらに好ましく、0.8質量%以下とすることがより好ましい。

[0046] (Ag合金スパッタリングターゲットの酸素含有量)

本実施形態であるAg合金スパッタリングターゲットにおいて、酸素含有量が0.005質量%以下である場合には、スパッタ成膜時に、酸素元素が成長中のAg合金膜に化学吸着されることを抑制でき、Ag合金膜の結晶性の低下による反射率、耐熱性、耐硫化性の劣化を抑制することができる。

なお、反射率、耐熱性、耐硫化性の劣化をさらに確実に抑制するためには、Ag合金スパッタリングターゲットの酸素含有量は、0.004質量%以下であることがさらに好ましく、0.002質量%以下であることがより好ましい。Ag合金スパッタリングターゲットの酸素含有量の下限値は、0.001質量%以上であることが好ましい。

[0047] (Ag合金スパッタリングターゲットの結晶粒径)

本実施形態であるAg合金スパッタリングターゲットにおいて、複数の箇所測定されたAg合金結晶粒の平均結晶粒径Cと、測定した各箇所でのAg合金結晶粒の粒径の平均値のうち平均結晶粒径Cとの偏差の絶対値が最大となる平均値 D_{max} とから、上記(1)式で定義されるAg合金結晶粒の粒径ばらつきEが20%以下とされている場合には、スパッタが進行してもスパッタ面に凹凸が生じることを抑制でき、スパッタが進行した後もスパッタ時の異常放電の発生を抑制することが可能となる。Ag合金結晶粒の粒径ばらつきEの下限値は、特に限定されないが、0.1%以上であることが好ましい。

また、Ag合金結晶粒の平均結晶粒径Cが $200\mu m$ 以下である場合には、異常放電の発生を抑制することができる。なお、Ag合金結晶粒の平均結晶粒径Cを $10\mu m$ 未満にすることは製造コストが増大するため好ましくな

い。

[0048] ここで、異常放電の発生をさらに抑制するためには、A g 合金結晶粒の粒径ばらつきEを19%以下とすることがさらに好ましく、18%以下とすることがより好ましい。また、A g 合金結晶粒の平均結晶粒径Cを180 μ m以下とすることがさらに好ましく、150 μ m以下とすることがより好ましい。

また、A g 合金スパッタリングターゲットの製造コストをさらに抑制するためには、A g 合金結晶粒の平均結晶粒径Cの下限は、20 μ m以上とすることがさらに好ましく、30 μ m以上とすることがより好ましい。

[0049] 次に、本実施形態であるA g 合金スパッタリングターゲットの製造方法の一例を説明する。

まず、純度が99.99質量%以上のA g 原料と、純度が99.9質量%以上のG a 原料を準備する。また、必要に応じて、純度が99.9質量%以上の各種原料(C u, M g, P d, P t, A u, R h, C a, I n, S n, T i, A l)を準備する。

なお、A g 合金の純度を向上させるために、A g 原料を硝酸または硫酸で浸出し、次いで所定の銀濃度の電解液を用いて電解精錬を行い、精錬したA g 原料の不純物分析を実施する。これらを繰り返し行うことで、A g 原料の不純物量を低減することが好ましい。

[0050] 次に、上述のA g 原料とG a 原料と必要に応じて各種原料を秤量する。そして、A g 原料を、雰囲気溶解炉の坩堝内に装入する。

次いで、高真空下雰囲気又は不活性ガス雰囲気下でA g 原料を溶解し、得られたA g 溶湯に、G a および各種原料を添加し、A g 合金溶湯を得る。このA g 合金溶湯を所定の形状の鋳型に流し込むことでA g 合金インゴットを得る。

[0051] ここで、A g 合金インゴット中の添加元素を均一化するために、高周波で溶湯を攪拌できる高周波誘導溶解炉を用いることが好ましい。

また、A g 合金インゴット中の酸素含有量を低減するためには、易酸化性

の添加元素（Ga, Cu, Mg, In, Sn, Al, Ti, Ca）については、溶解炉に投入する直前まで、真空パック等で大気に晒されない状態としておくことが好ましい。さらに、投入時および溶解時には、溶解炉内を、不活性ガス雰囲気気の置換操作を数回実施した状態としておくことが好ましい。

また、Ag合金インゴットにおける添加元素の偏析や結晶粒径のばらつきを抑制するためには、水冷した鑄型に流し込んで急冷することが好ましい。

[0052] なお、鑄造方法としては、例えば、一方向凝固法を用いて実施することができる。一方向凝固法は、例えば、鑄型の底部を水冷させた状態で、抵抗加熱により予め側面部を加熱した鑄型に、溶湯を鑄込み、その後、鑄型下部の抵抗加熱部の設定温度を徐々に低下させることで実施できる。なお、鑄造方法としては、上記説明した一方向凝固法に替えて、完全連続鑄造法や半連続鑄造法等を用いてもよい。

[0053] 次いで、Ag合金インゴットに対して塑性加工を行い、所定の形状に成形する。なお、塑性加工は、熱間および冷間のいずれで実施してもよい。

本実施形態では、Ag合金インゴットに対して圧延を行い、板材を成形する構成とされている。なお、累計圧延率は70%以上であることが好ましい。また、結晶粒径の微細化の観点から、少なくとも圧延の最後の1パスは、圧下率が20%以上であることが好ましい。

[0054] 次いで、加工硬化の除去および結晶組織の均一化のために、板材に対して熱処理を実施する。熱処理温度は500℃以上700℃以下、保持時間は1時間以上5時間以下とすることが好ましい。また、熱処理後には、空冷又は水冷によって急冷する。なお、熱処理の雰囲気に特に制限はなく、例えば、大気雰囲気、不活性雰囲気であってもよい。

ここで、熱処理温度が500℃未満の場合には、加工硬化を除去する効果が十分ではないおそれがある。一方、熱処理温度が700℃を超える場合には、結晶粒が粗大化したり、液相が出現したりするおそれがある。また、保持時間が1時間未満の場合には、結晶粒径を十分に均一化できないおそれがある。

[0055] 次に、上述の熱処理を施した熱処理材に対して機械加工（切削加工）を行い、所定の形状および寸法に仕上げる。

[0056] 以上のような工程により、本実施形態である A g 合金スパッタリングターゲットが製造される。

[0057] 次に、本実施形態である A g 合金スパッタリングターゲットを用いて、本実施形態である A g 合金膜を成膜する方法について説明する。

まず、本実施形態である A g 合金スパッタリングターゲットをスパッタ成膜装置のターゲットホルダにセットする。そして、成膜する基板を取り付けて、基板上に A g 合金膜を成膜する。

成膜条件の一例を以下に示す。

成膜電力密度：2.0～5.0（W／cm²）

成膜ガス：A r

成膜ガス圧：0.2～0.4（Pa）

ターゲットー基板間距離：60～80（mm）

[0058] 上述した A g 合金スパッタリングターゲットを用い、上述した条件でスパッタリングを行うことにより、G a を含む A g 合金膜の表面側領域に、G a が濃集した G a 偏析部が形成される。

次に、この成膜された A g 合金膜を熱処理することにより、G a 偏析部における G a の酸化を促進させることができる。A g 合金膜を熱処理条件としては、例えば、酸素を含む雰囲気下で 250～300℃で 1～2 時間程度加熱すればよい。酸素を含む雰囲気下としては、酸素を 2%以上含む雰囲気、例えば、空気中での加熱であればよい。

[0059] 以上のような構成とされた本実施形態である A g 合金膜においては、G a を 0.3 質量%以上 3.5 質量%以下の範囲で含有し、残部が A g および不純物からなる組成の A g 合金で構成されているので、耐熱性に優れている。

そして、A g 合金膜の表面側領域に G a が濃集した G a 偏析部を有しているので、A g 合金膜の耐熱性および耐硫化性を向上させることができる。

[0060] 本実施形態のA g合金膜において、G aに加えて、さらに、C u，M gから選択される1種以上を合計で0.5質量ppm以上50.0質量ppm以下の範囲で含んでいる場合には、C u，M gによってA g原子の熱による拡散移動を抑制でき、A g合金膜の耐熱性をさらに向上させることができる。

[0061] 本実施形態のA g合金膜において、G aに加えて、さらに、P d，P t，A u，R hから選択される1種又は2種以上を含有しており、P dの含有量が40質量ppm以下、P tの含有量が20質量ppm以下、A uの含有量が20質量ppm以下、R hの含有量が10質量ppm以下、かつ、P dとP tとA uとR hの合計含有量が1質量ppm以上50質量ppm以下とされている場合には、P d，P t，A u，R hがA g中に固溶することで、耐熱性および耐硫化性をさらに向上させることが可能となるとともに、硝酸を含むエッチング液を用いてエッチング処理しても、エッチングレートを低く抑えることが可能となる。

[0062] 本実施形態のA g合金膜において、G aに加えて、さらに、C aを0.005質量%以上0.050質量%以下の範囲で含んでいる場合には、C aがA gの結晶粒界に偏析して存在することにより、A gの粒界拡散を抑制でき、さらに耐熱性を向上させることが可能となる。

[0063] 本実施形態のA g合金膜において、G aに加えて、さらに、I n，S n，T i，A lから選択される1種又は2種以上を合計で0.1質量%以上1.5質量%以下の範囲で含んでいる場合には、I n，S n，T i，A lが、G aと同様にA g合金膜の表面側領域に偏析することにより、耐熱性および耐硫化性をさらに向上させることができる。

[0064] 本実施形態のA g合金膜において、G a偏析部の膜厚方向長さが2.0nm以上12.0nm以下の範囲内である場合には、耐熱性および耐硫化性を十分に向上させるとともに、反射率の低下を防止することができる。

本実施形態のA g合金膜において、G a偏析部に透明酸化物であるG a酸化物が存在している場合には、A g合金膜の反射率をさらに向上させることができるとともに、より耐硫化性を向上させることができる。

本実施形態のA g合金膜において、G a偏析部が、酸化物として結晶粒界に沿って網目状に分布している場合には、さらに耐硫化性を向上させることができるとともに、さらに反射率を向上させることができる。

[0065] 本実施形態のA g合金スパッタリングターゲットによれば、スパッタ成膜することにより、表面側領域にG aが濃集したG a偏析部を有し、耐熱性および耐硫化性に優れた本実施形態であるA g合金膜を成膜することができる。

[0066] 本実施形態のA g合金スパッタリングターゲットにおいて、G aに加えて、さらに、C u，M gから選択される1種以上を合計で0.5質量ppm以上50.0質量ppm以下の範囲で含んでいる場合には、さらに耐熱性に優れたA g合金膜を成膜することが可能となる。

[0067] 本実施形態のA g合金スパッタリングターゲットにおいて、G aに加えて、さらに、P d，P t，A u，R hから選択される1種又は2種以上を含有しており、P dの含有量が40質量ppm以下、P tの含有量が20質量ppm以下、A uの含有量が20質量ppm以下、R hの含有量が10質量ppm以下、かつ、P dとP tとA uとR hの合計含有量が1質量ppm以上50質量ppm以下とされている場合には、さらに耐熱性および耐硫化性に優れたA g合金膜を成膜することができる。

[0068] 本実施形態のA g合金スパッタリングターゲットにおいて、G aに加えて、さらに、C aを0.005質量%以上0.050質量%以下の範囲で含んでいる場合には、さらに耐熱性に優れたA g合金膜を成膜することができる。

[0069] 本実施形態のA g合金スパッタリングターゲットにおいて、G aに加えて、さらに、I n，S n，T i，A lから選択される1種又は2種以上を合計で0.1質量%以上1.5質量%以下の範囲で含んでいる場合には、さらに耐熱性および耐硫化性に優れたA g合金膜を成膜することができる。

[0070] 本実施形態のA g合金スパッタリングターゲットにおいて、酸素含有量が0.005質量%以下である場合には、スパッタ成膜時に酸素原子が成長中

のA g合金膜に化学吸着することを抑制でき、成膜したA g合金膜の反射率、耐熱性、耐硫化性が低下することを抑制できる。

[0071] 本実施形態のA g合金スパッタリングターゲットにおいて、複数の測定箇所測定された前記A g合金結晶粒の粒径から算出される前記平均結晶粒径Cが $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲内とされているとともに、それぞれの測定箇所での前記A g合金結晶粒の粒径の平均値Dのうち前記平均結晶粒径Cとの偏差の絶対値が最大となる平均値を D_{max} とした場合に、 $E(\%) = (D_{\text{max}} - C) / C \times 100$ で定義される前記A g合金結晶粒の粒径ばらつきEが20%以下とされている場合には、スパッタ成膜時の異常放電の発生を抑制でき、安定してA g合金膜を成膜することが可能となる。

[0072] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的要件を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、板形状のA g合金スパッタリングターゲットとして説明したが、これに限定されることはなく、円筒形状のA g合金スパッタリングターゲットであってもよい。

実施例

[0073] 以下に、本発明の有効性を確認するために行った確認実験の結果について説明する。

[0074] (試料の作製)

純度99.99質量%以上のA g原料を準備し、このA g原料を真空雰囲気下の溶解炉で融解し、溶解炉内の雰囲気気をA rガスに置換する置換操作を3回実施した。次いで純度99.99質量%以上のG aおよび各種原料(C u, M g, P d, P t, A u, R h, C a, I n, S n, T i, A l)を添加し、所定の組成のA g合金溶湯を溶製した。そして、このA g合金溶湯を、鑄造し、次いで水冷してA g合金インゴットを製造した。なお、A g原料は、必要に応じて、発明の実施の形態の欄に記載されたように、電解精錬によってP d, P t, A u, R hの含有量を低減した。

[0075] 得られたA g合金インゴットに対して、冷間圧延（圧下率80%、最終圧下率25%）を行い、その後、熱処理温度600℃、保持時間1時間の条件で熱処理を実施した。そして、熱処理後に機械加工を実施し、直径152.4mm、厚さ6mmの円板形状で表1～3に示すA g合金スパッタリングターゲットを製造した。

[0076] 上記の方法で作製したA g合金スパッタリングターゲットを用いて、次の条件で基板にA g合金膜の成膜を行った。

成膜開始真空度： 7.0×10^{-4} Pa以下

スパッタガス：高純度アルゴン100vol%

チャンバー内スパッタガス圧力：0.4 Pa

直流電力：100W

なお、上述した成膜条件で30分間放電を行った（空スパッタ）。次いで、成膜レートを算出するための成膜を行った。そして、算出した成膜レートから膜厚100nmのA g合金膜を成膜し、表4～6に示すA g合金膜を得た。

[0077] （成分組成）

それぞれのA g合金スパッタリングターゲットから分析用サンプルを切り出し、ICP発光分光分析法によって成分組成を測定した。また、酸素含有量は、分析用サンプルを入れた黒鉛るつぼを高周波加熱し、不活性ガス中で融解させ、赤外線吸収法にて検出して分析を行った。測定結果を表1～3に示す。

[0078] また、A g合金膜については、4インチシリコン基板上に、上述のA g合金スパッタリングターゲットを用いてスパッタ成膜して厚さ500nmのA g合金膜を作製した。このA g合金膜から分析用サンプルを採取して、ICP発光分光分析法によって成分組成を測定した。その結果、成膜に用いたA g合金スパッタリングターゲットと同等の組成であることを確認した。

[0079] （A g合金スパッタリングターゲットの結晶粒径）

スパッタ面内で均等に16か所の地点から一辺が10mm程度の立方体の

試料片を採取した。次に各試料片のスパッタ面を研磨した。この際、# 1 8 0 ~ # 4 0 0 0 の耐水紙で研磨を行い、次いで $3 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ の砥粒でバフ研磨した。さらに、光学顕微鏡で粒界が見える程度にエッチングした。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 秒間浸漬し、粒界を現出させた。次に、各試料について、光学顕微鏡で写真を撮影した。写真の倍率としては、結晶粒を計数し易い倍率を選択した。各写真において、60 mm の線分を、井げた状に 20 mm 間隔で縦横に合計 4 本引き、それぞれの直線で切断された結晶粒の数を数えた。なお、線分の端の結晶粒は、0.5 個とカウントした。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) で求めた。次に、求めた平均切片長さ：L (μm) から、試料の平均粒径：d (μm) を、 $d = (3/2) \cdot L$ で算出した。このように 16 カ所からサンプリングした試料の平均粒径の平均値をターゲットの銀合金結晶の結晶粒径とした。

なお、上記の平均粒径 d は、それぞれの測定箇所での A g 合金結晶粒の粒径の平均値 D であり、16 カ所の平均粒径 d の平均値は、平均結晶粒径 C である。

[0080] そして、複数の箇所で測定された A g 合金結晶粒の平均結晶粒径 C と、それぞれの測定箇所での前記 A g 合金結晶粒の粒径の平均値 D のうち前記平均結晶粒径 C との偏差の絶対値が最大となる平均値 D_{max} とから、前記 A g 合金結晶粒の粒径ばらつき E を算出した。具体的には、16 カ所で求めた 16 個の平均粒径のうち、平均粒径の平均値との偏差の絶対値 ($|[(\text{ある 1 箇所の平均粒径}) - (16 \text{ カ所の平均粒径の平均値})]|$) が最大となるものを特定した。次いで、その特定した平均粒径 (特定平均粒径) を用いて、下記の式により粒径のばらつきを算出した。

$$\{ |[(\text{特定平均粒径}) - (16 \text{ カ所の平均粒径の平均値})]| / (16 \text{ カ所の平均粒径の平均値}) \} \times 100 (\%)$$

[0081] (異常放電発生回数)

スパッタ装置内を $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ まで排気し、次いで Ar ガス圧： 0.4 Pa 、投入電力：直流 500 W 、ターゲット基板間距離： 70 mm の条件で予備スパッタとして 1 時間放電を実施した。次いで、本スパッタとして 6 時間連続放電を実施し、本スパッタ中の異常放電の合計回数を計測した。異常放電の計測には、DC 電源（MKS インストルメント社製 RPG-50A ）のアークカウント機能を用いた。

[0082]（Ga 偏析部の確認）

成膜した Ag 合金膜の表面（この場合、基板とは反対側の面）から基板側の方向（膜厚方向）にかけて、X線光分子分光法（XPS）により深さ方向分析を行った。この分析には、X線光電子分光分析装置（ULVAC-PHI 社製 PHI Quanter a）を用いた。そして、Ga 偏析部の有無を確認し、Ga 偏析部の厚さを算出した。具体的には、まず、 100 nm の Ag を掘りきる時間（スキャン回数）からエッチングレート（ nm/s ）を算出した。次に 100 nm の半分である 50 nm を掘りきるスキャン回数での Ga のピーク位置のピーク強度（カウント数/ s ）を確認し、基準ピーク強度とした。なお、 50 nm を掘りきるスキャン回数での Ga のピーク位置のピーク強度とは、表面から深さ 50 nm の位置での Ga のピーク強度（Ga 量）である。

そして、上述の基準ピーク強度の 2.0 倍以上の Ga のピーク強度が得られているスキャン回数の領域を Ga が濃集している Ga 偏析部とみなし、Ga 偏析部の厚さを前述のスキャン回数 $\times$ エッチングレートにて算出した。

[0083] また、XPS の深さ分析の各検出ピークの位置により、Ga 偏析部の酸化状態を確認した。なお、現実的には、成膜して XPS にて分析するまでには大気搬送や大気熱処理等によって Ga は酸化して Ga 酸化物の Ga_2O_3 になるので、Ga のピーク強度を用いる場合と同様に、 Ga_2O_3 のピーク強度の変化で Ga が濃集している Ga 偏析部の有無を判断してもよい。それぞれの検出ピーク位置は以下のとおりである。

Ga : 1116.5 eV

Ga₂O₃ : 1 1 1 9 . 2 e V

[0084] 図1に本発明例102のAg合金膜（熱処理後）のXPS分析結果を示す。図2に本発明例102のAg合金膜（熱処理後）の最表面のGa 2p 3スペクトル（XPS）を示す。Gaが酸化状態であることが確認される。なお、図1の縦軸の強度（Intensity）に関して、 $a \times 10^b$ の値は、 $a E + b$ と表している。

また、図3に、本発明例102のAg合金膜（熱処理前）の最表面のGa 2p 3スペクトルを示す。金属と酸化物の間にピークを有し、Gaが不完全な酸化状態であることが確認される。

また、Ga酸化物の網目状分布の確認として、走査型オージェ電子分光分析装置（ULVAC-PHI社製PHI700）を用いて、オージェ電子分光分析法（AES）により表面分析を行った。具体的には、100nmのAg膜表面に対して倍率20万倍にてSEM像及びGa元素のオージェマップを取得した。なお、最表層の汚染物を除去する目的でArスパッタリングを500eVで30秒間行い、その後に表面分析を行った。Ga元素のオージェマップからGa酸化物の網目状分布の有無を確認した。

[0085] （反射率）

反射率は分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製U-4100）を用いて測定した。成膜後に、大気中にて250℃で2時間熱処理した。この熱処理後のAg合金膜の反射率を表4～6に示す。なお、表には波長450nmにおける反射率を記載した。

[0086] （耐熱性評価）

成膜後に大気中にて250℃で2時間熱処理した。この熱処理後のAg合金膜について、走査型電子顕微鏡（SEM）により倍率20000倍（観察面積：6000nm×4500nm）にて3箇所観察を行い、直径200nm以上のヒロック（突起）発生の有無（個数）を確認した。評価結果を表4～6に示す。また、観察結果の一例を図4A、図4Bに示す。図4Aが本発明例120のAg合金膜であり、図4Bが比較例101のAg合金膜である。

。比較例 101 では、ヒロック（突起）が多く発生していることが確認される。

[0087] （耐硫化性評価）

耐硫化性評価として、成膜後に大気中にて 250℃で 2 時間熱処理した。この熱処理後の Ag 合金膜をガス腐食試験機にて 25℃－75%RH 雰囲気下にて 3 質量 ppm の H₂S を導入して 1 時間保管した。次いで、分光光度計にて反射率を測定し、硫化処理前後における反射率の変化量を評価した。評価結果を表 4～6 に示す。

[0088] （エッチング特性評価）

ガラス基板上に成膜された厚さ 100 nm の Ag 合金単膜に、フォトリソグラフィーによって配線パターン（配線膜）を形成した。具体的には、成膜した Ag 合金膜上にフォトレジスト剤（東京応化工業株式会社製 OFPR－8600）をスピンコーターにより塗布し、110℃でプリベークした。次いで露光し、その後現像液（東京応化工業株式会社製 NMD－W）によりパターンを現像し、150℃でポストベークを行った。これにより、Ag 合金膜上に幅 100 μm、間隔 100 μm の楕形配線パターンを形成した。そして、上述の Ag 合金膜に対してウェットエッチングを行った。エッチング液としては、関東化学社製 SEA－5 を用い、液温 40℃、浸漬時間 30 秒にてエッチングを行った。以上のようにして得られた配線膜について、配線断面を観察するために基板を劈開し、その断面を、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察した。そして、SEM により観察された Ag 合金膜端部とフォトレジスト端部の平行な位置の差分を Ag 合金膜のオーバーエッチング量として測定した。評価結果を表 4～6 に示す。

[0089]

[表1]

Ag合金スパッタリングターゲットの組成(質量比)																		平均結晶 粒径 (μm)	結晶粒径 ばらつき (%)	異常放電 発生回数 (回)
	Ag	Ga (%)	Cu (ppm)	Mg (ppm)	Pd (ppm)	Pt (ppm)	Au (ppm)	Rh (ppm)	Ca (%)	In (%)	Sn (%)	Al (%)	Ti (%)	酸素 (%)						
本発明例	1	残	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	40	17	0			
	2	残	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	70	11	1			
	3	残	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	120	12	1			
	4	残	3.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	140	14	0			
	5	残	1.3	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	70	12	1			
	6	残	1.3	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	70	12	2			
	7	残	1.3	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	60	12	1			
	8	残	1.3	10	5	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	70	14	0			
	9	残	0.3	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	40	15	1			
	10	残	3.5	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	150	18	1			
	11	残	1.3	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	70	15	1			
	12	残	1.3	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	80	16	1			
	13	残	1.3	-	-	39	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	70	15	1			
	14	残	1.3	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	70	15	1			
	15	残	1.3	-	-	-	-	18	-	-	-	-	-	<0.002	80	16	0			
	16	残	1.3	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-	<0.002	70	17	1			
	17	残	1.3	-	-	15	14	12	9	-	-	-	-	<0.002	80	15	1			
	18	残	0.4	-	-	10	-	4	-	-	-	-	-	<0.002	50	14	0			
	19	残	3.4	-	-	12	1	-	-	-	-	-	-	<0.002	140	18	1			
	20	残	1.3	3	-	2	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	70	15	0			
	21	残	3.1	3	1	3	1	1	1	-	-	-	-	<0.002	130	18	1			

本発明例

[0090]

[表2]

	Ag合金スパッタリングターゲットの組成(質量比)															平均結晶 粒径 (μm)	結晶粒径 ばらつき (%)	異常放電 発生回数 (回)
	Ag	Ga (%)	Cu (ppm)	Mg (ppm)	Pd (ppm)	Pt (ppm)	Au (ppm)	Rh (ppm)	Ca (%)	In (%)	Sn (%)	Al (%)	Ti (%)	酸素 (%)				
本発明例	22	残	1.3	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	-	-	<0.002	70	11	1
	23	残	1.3	-	-	-	-	-	0.013	-	-	-	-	-	<0.002	60	11	1
	24	残	1.3	-	-	-	-	-	0.050	-	-	-	-	-	<0.002	50	12	0
	25	残	1.3	-	-	-	-	-	0.013	-	-	-	-	-	<0.002	60	11	1
	26	残	3.4	-	-	-	-	-	0.013	-	-	-	-	-	<0.002	150	12	0
	27	残	1.3	4	1	-	-	-	0.015	-	-	-	-	-	<0.002	70	11	0
	28	残	1.3	4	-	2	-	-	0.015	-	-	-	-	-	<0.002	70	11	1
	29	残	1.3	3	2	5	5	2	0.015	-	-	-	-	-	<0.002	60	15	1
	30	残	0.8	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	<0.002	50	15	0
	31	残	0.8	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	<0.002	50	14	0
	32	残	0.8	-	-	-	-	-	-	-	1.4	-	-	-	<0.002	40	11	1
	33	残	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	<0.002	50	14	1
	34	残	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	<0.002	50	15	2
	35	残	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	<0.002	50	14	1
36	残	0.8	3	1	-	-	-	-	-	0.2	0.1	-	-	<0.002	50	15	0	
37	残	0.8	-	-	-	-	-	-	0.013	-	0.3	-	-	<0.002	40	14	0	
38	残	0.8	-	-	-	-	-	-	0.013	-	-	0.2	-	<0.002	40	13	1	
39	残	0.8	3	1	-	-	-	-	0.013	-	0.1	0.1	-	<0.002	40	13	1	
40	残	0.8	-	-	2	-	-	-	0.013	-	0.1	-	-	<0.002	60	13	1	
41	残	0.8	3	1	2	1	1	-	0.013	-	0.1	-	-	<0.002	50	12	0	
42	残	1.3	3	-	2	-	-	-	0.013	-	0.2	-	-	<0.002	70	12	0	

本発明例

[0091]

[表3]

		Ag合金スパッタリングターゲットの組成(質量比)														平均結晶 粒径 (μm)	結晶粒径 ばらつき (%)	異常放電 発生回数 (回)
		Ag	Ga (%)	Cu (ppm)	Mg (ppm)	Pd (ppm)	Pt (ppm)	Au (ppm)	Rh (ppm)	Ca (%)	In (%)	Sn (%)	Al (%)	Ti (%)	酸素 (%)			
比較例	1	残	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	90	19	2
	2	残	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	180	18	1
	3	残	1.3	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	70	14	0
	4	残	1.3	-	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.002	70	15	1
	5	残	1.3	-	-	44	15	14	11	-	-	-	-	-	<0.002	70	15	1
	6	残	1.3	-	-	-	-	-	-	0.090	-	-	-	-	<0.002	圧延時板材割れ		
	7	残	1.3	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	<0.002	60	15	1
	8	残	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.1	-	<0.002	60	14	1
	9	残	1.3	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	1.5	<0.002	60	15	1

[0092]

[表4]

	使用した スパッタリング ターゲット	Ga偏析部			ヒロック 発生数 (個)	反射率(%)		オーバー エッチング 量 (μm)
		有無	厚み (nm)	網目状 分布		熱処理後	耐硫化 試験後	
101	本発明例1	有り	3.6	有り	2	86.5	-14.9	0.7
102	本発明例2	有り	7.2	有り	1	84.6	-11.0	0.6
103	本発明例3	有り	8.4	有り	1	90.3	-8.9	0.5
104	本発明例4	有り	12.0	有り	1	81.4	-7.6	0.5
105	本発明例5	有り	7.2	有り	0	84.5	-11.1	0.9
106	本発明例6	有り	7.2	有り	0	84.3	-11.2	0.6
107	本発明例7	有り	7.2	有り	0	83.8	-12.0	0.7
108	本発明例8	有り	7.2	有り	0	84.0	-11.5	0.8
109	本発明例9	有り	2.4	有り	0	86.7	-14.5	0.7
110	本発明例10	有り	12.0	有り	0	81.3	-7.8	0.6
111	本発明例11	有り	7.2	有り	1	83.9	-11.0	0.7
112	本発明例12	有り	7.2	有り	0	83.8	-10.9	0.8
113	本発明例13	有り	7.2	有り	0	84.1	-10.1	1.1
114	本発明例14	有り	7.2	有り	0	83.5	-9.8	1
115	本発明例15	有り	7.2	有り	0	83.1	-9.7	1.2
116	本発明例16	有り	7.2	有り	0	84.5	-9.9	1.4
117	本発明例17	有り	7.2	有り	0	83.2	-9.1	1.5
118	本発明例18	有り	2.4	有り	0	87.0	-13.9	1.1
119	本発明例19	有り	12.0	有り	0	81.1	-6.9	0.9
120	本発明例20	有り	7.2	有り	0	83.7	-10.8	0.8
121	本発明例21	有り	10.8	有り	0	80.4	-7.1	0.8

本発明例

[0093]

[表5]

	使用した スパッタリング ターゲット	Ga偏析部			ヒロック 発生数 (個)	反射率(%)		オーバー エッチング量 (μm)
		有無	厚み (nm)	網目状 分布		熱処理後	耐硫化 試験後	
122	本発明例22	有り	7.2	有り	0	83.4	-11.1	0.7
123	本発明例23	有り	7.2	有り	0	83.5	-11.1	0.7
124	本発明例24	有り	7.2	有り	0	83.6	-11.0	0.6
125	本発明例25	有り	7.2	有り	0	83.1	-10.9	0.7
126	本発明例26	有り	12.0	有り	0	80.2	-7.9	0.8
127	本発明例27	有り	7.2	有り	0	83.8	-11.5	0.7
128	本発明例28	有り	7.2	有り	0	83.7	-11.1	0.8
129	本発明例29	有り	7.2	有り	0	83.7	-10.8	0.8
130	本発明例30	有り	4.8	有り	0	83.5	-10.7	0.7
131	本発明例31	有り	4.8	有り	0	82.1	-9.5	0.7
132	本発明例32	有り	4.8	有り	0	81.2	-7.5	0.7
133	本発明例33	有り	4.8	有り	0	81.6	-6.9	0.8
134	本発明例34	有り	4.8	有り	0	81.7	-7.6	0.6
135	本発明例35	有り	4.8	有り	0	81.2	-7.8	0.7
136	本発明例36	有り	4.8	有り	0	80.8	-7.6	0.8
137	本発明例37	有り	4.8	有り	0	80.9	-7.7	0.7
138	本発明例38	有り	4.8	有り	0	80.8	-8.0	0.7
139	本発明例39	有り	4.8	有り	0	80.7	-7.9	0.6
140	本発明例40	有り	4.8	有り	0	81.1	-7.5	0.8
141	本発明例41	有り	4.8	有り	0	81.2	-7.2	0.8
142	本発明例42	有り	7.2	有り	0	80.7	-5.8	0.8

本発明例

[0094]

[表6]

	使用した スパッタリング ターゲット	Ga偏析部			ヒロック 発生数 (個)	反射率(%)		オーバー エッチング量 (μm)
		有無	厚み (nm)	網目状 分布		熱処理後	耐硫化 試験後	
101	比較例1	無し	0.0	無し	22	75.6	-27.5	0.9
102	比較例2	有り	14.4	有り	0	78.1	-7.1	0.6
103	比較例3	有り	7.2	有り	0	83.2	-21.3	0.7
104	比較例4	有り	7.2	有り	0	83.1	-20.8	0.7
105	比較例5	有り	7.2	有り	0	82.9	-9.8	2.1
107	比較例7	有り	7.2	有り	0	77.6	-7.1	0.7
108	比較例8	有り	7.2	有り	0	77.5	-7.2	0.6
109	比較例9	有り	7.2	有り	0	77.9	-7.4	0.6

[0095] 比較例1のAg合金スパッタリングターゲットで成膜された比較例101のAg合金膜においては、Gaの含有量が本実施形態の範囲よりも少なく、Ag合金膜の表面側領域にGa偏析部が形成されなかった。このため、耐熱性および耐硫化性が不十分であった。

比較例2のAg合金スパッタリングターゲットで成膜された比較例102のAg合金膜においては、Gaの含有量が本実施形態の範囲よりも多く、Ag合金膜の成膜後の反射率が低くなった。

[0096] 比較例3のAg合金スパッタリングターゲットで成膜された比較例103のAg合金膜および比較例4のAg合金スパッタリングターゲットで成膜さ

れた比較例 104 の Ag 合金膜においては、Cu, Mg の合計含有量が本実施形態の範囲よりも多く、耐硫化性が不十分であった。

比較例 5 の Ag 合金スパッタリングターゲットで成膜された比較例 105 の Ag 合金膜においては、Pd と Pt と Au と Rh の合計含有量が本実施形態の範囲よりも多く、オーバーエッチング量が大きくなった。

[0097] 比較例 6 においては、Ca の含有量が本実施形態の範囲よりも多く、圧延加工時に割れが発生し、Ag 合金スパッタリングターゲットを製造することができなかった。

比較例 7 の Ag 合金スパッタリングターゲットで成膜された比較例 107 の Ag 合金膜、比較例 8 の Ag 合金スパッタリングターゲットで成膜された比較例 108 の Ag 合金膜および比較例 9 の Ag 合金スパッタリングターゲットで成膜された比較例 109 の Ag 合金膜においては、In, Sn, Ti, Al の合計含有量が本実施形態の範囲よりも多く、Ag 合金膜の成膜後の反射率が低くなった。

[0098] これに対して、本発明例 1～42 の Ag 合金スパッタリングターゲットにおいては、スパッタ成膜時の異常放電を抑制でき、安定して Ag 合金膜を成膜することができた。

また、本発明例 1～42 の Ag 合金スパッタリングターゲットで成膜された本発明例 101～142 の Ag 合金膜においては、反射率が高く、かつ、耐熱性および耐硫化性に優れていた。また、オーバーエッチング量が少なかった。

[0099] 以上のことから、本発明例によれば、耐熱性、耐硫化性に優れた Ag 合金膜、およびこの Ag 合金膜を成膜するための Ag 合金スパッタリングターゲットを提供可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0100] 本実施形態の Ag 合金膜は、耐熱性、耐硫化性に優れ、ディスプレイや LED 等の反射電極膜、タッチパネル等の配線膜等の各種部品の反射膜及び導電膜として好適に適用される。

請求の範囲

- [請求項1] Gaを0.3質量%以上3.5質量%以下の範囲で含有し、残部がAgおよび不可避不純物からなる組成のAg合金からなるAg合金膜であって、
- 前記Ag合金膜の表面側領域に、Gaが濃集したGa偏析部を有することを特徴とするAg合金膜。
- [請求項2] 前記Ag合金は、さらに、Cu、Mgから選択される1種以上を合計で0.5質量ppm以上50.0質量ppm以下の範囲で含むことを特徴とする請求項1に記載のAg合金膜。
- [請求項3] 前記Ag合金は、さらに、Pd、Pt、Au、Rhから選択される1種又は2種以上を含有しており、Pdの含有量が40質量ppm以下、Ptの含有量が20質量ppm以下、Auの含有量が20質量ppm以下、Rhの含有量が10質量ppm以下、かつ、PdとPtとAuとRhの合計含有量が1質量ppm以上50質量ppm以下とされていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のAg合金膜。
- [請求項4] 前記Ag合金は、さらに、Caを0.005質量%以上0.050質量%以下の範囲で含むことを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のAg合金膜。
- [請求項5] 前記Ag合金は、さらに、In、Sn、Ti、Alから選択される1種又は2種以上を合計で0.1質量%以上1.5質量%以下の範囲で含むことを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のAg合金膜。
- [請求項6] 前記Ga偏析部の膜厚方向長さが2.0nm以上12.0nm以下の範囲であることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載のAg合金膜。
- [請求項7] 前記Ga偏析部には、Ga酸化物が存在することを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか一項に記載のAg合金膜。

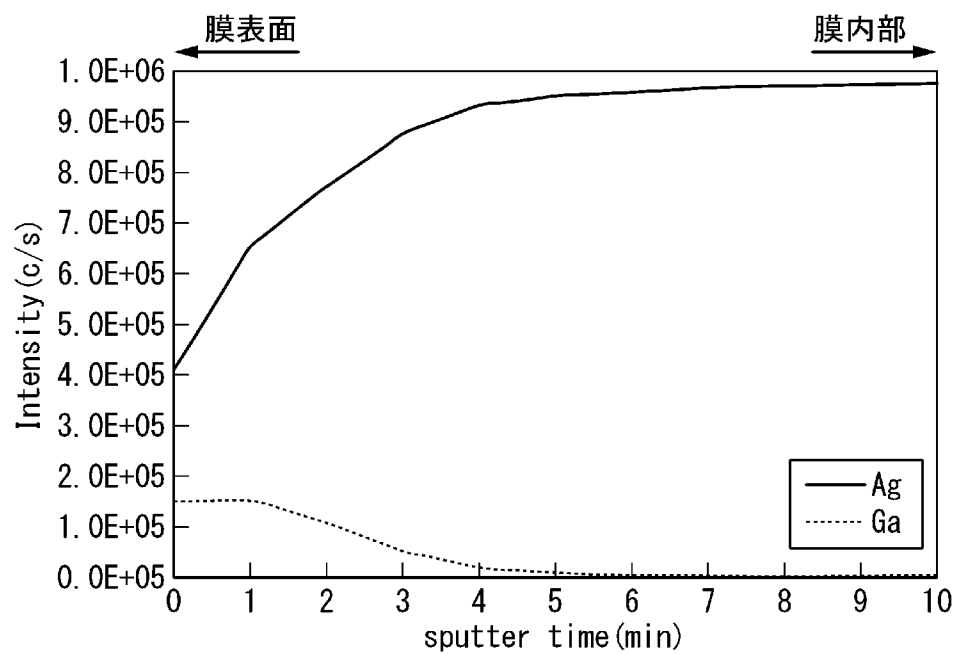
- [請求項8] 前記G a 偏析部は、酸化物として結晶粒界に沿い網目状に分布していることを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか一項に記載のA g 合金膜。
- [請求項9] G a を0.3質量%以上3.5質量%以下の範囲で含有し、残部がA g および不可避不純物からなる組成のA g 合金からなることを特徴とするA g 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項10] さらに、C u, M g から選択される1種以上を合計で0.5質量ppm以上50.0質量ppm以下の範囲で含むことを特徴とする請求項9に記載のA g 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項11] さらに、P d, P t, A u, R h から選択される1種又は2種以上を含有しており、P d の含有量が40質量ppm以下、P t の含有量が20質量ppm以下、A u の含有量が20質量ppm以下、R h の含有量が10質量ppm以下、かつ、P d とP t とA u とR h の合計含有量が1質量ppm以上50質量ppm以下とされていることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載のA g 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項12] さらに、C a を0.005質量%以上0.050質量%以下の範囲で含むことを特徴とする請求項9から請求項11のいずれか一項に記載のA g 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項13] さらに、I n, S n, T i, A l から選択される1種又は2種以上を合計で0.1質量%以上1.5質量%以下の範囲で含むことを特徴とする請求項9から請求項12のいずれか一項に記載のA g 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項14] 酸素含有量が0.005質量%以下であることを特徴とする請求項9から請求項13のいずれか一項に記載のA g 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項15] 複数のA g 合金結晶粒を含む多結晶体からなり、
複数の測定箇所測定された前記A g 合金結晶粒の粒径から算出さ

れる平均結晶粒径 C が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内とされているとともに、

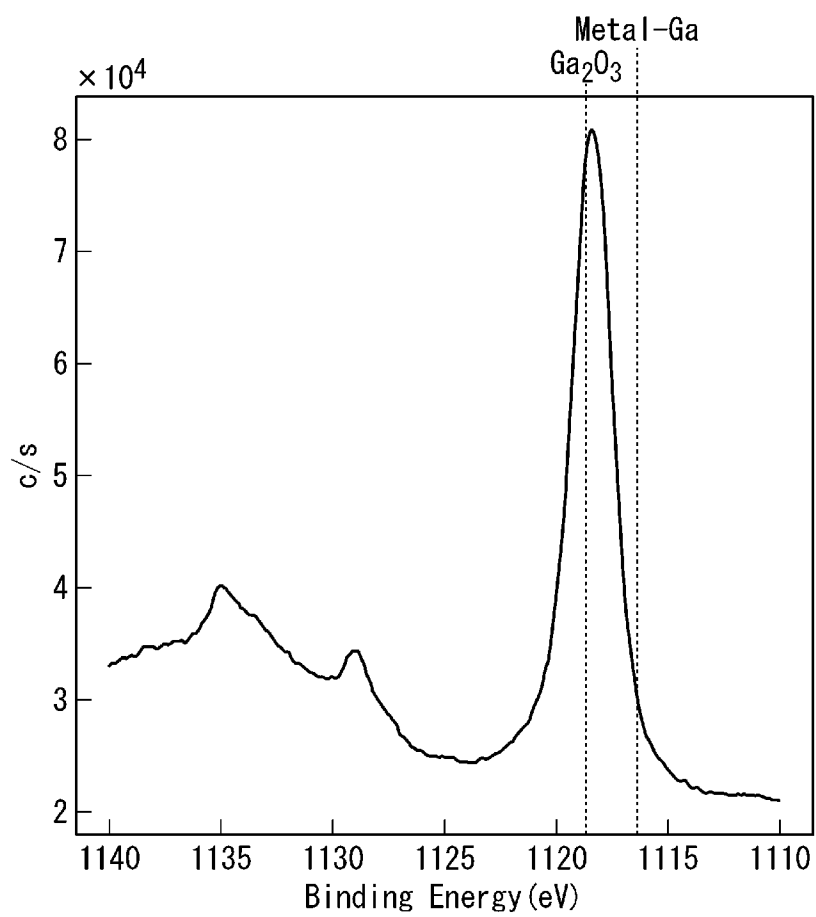
それぞれの測定箇所での前記 $A\ g$ 合金結晶粒の粒径の平均値 D のうち前記平均結晶粒径 C との偏差の絶対値が最大となる平均値を D_{max} とした場合に、下記の式で定義される前記 $A\ g$ 合金結晶粒の粒径ばらつき E が 20% 以下であることを特徴とする請求項 9 から請求項 14 のいずれか一項に記載の $A\ g$ 合金スパッタリングターゲット。

$$E(\%) = (D_{\text{max}} - C) / C \times 100$$

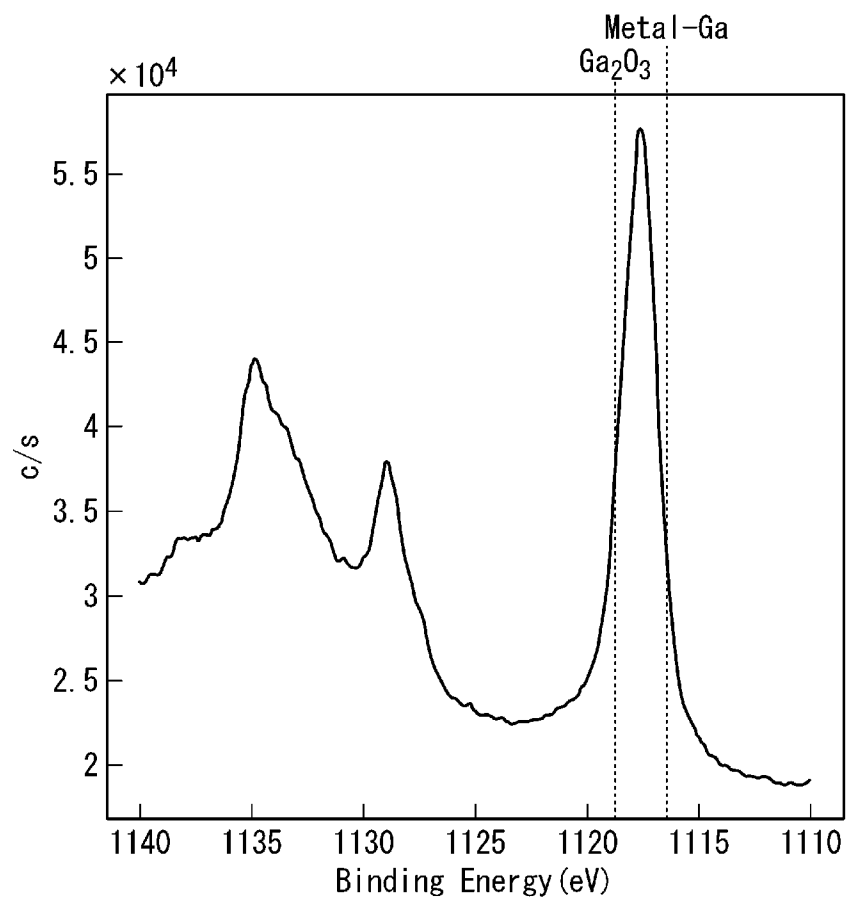
[図1]



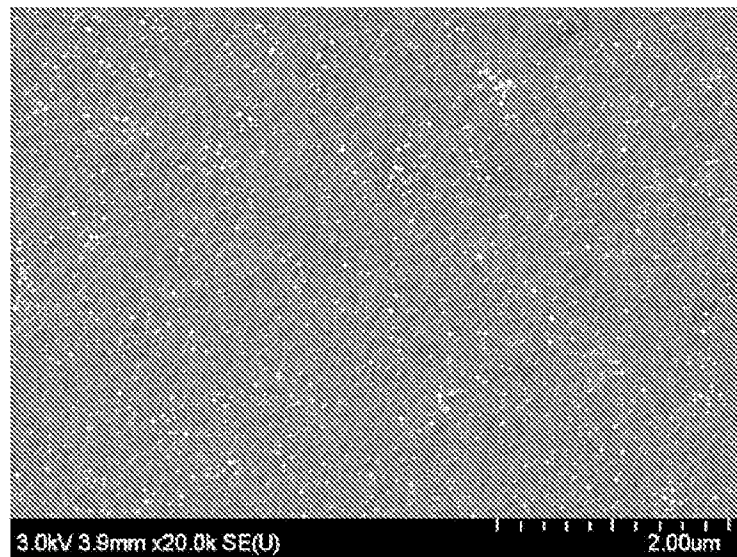
[図2]



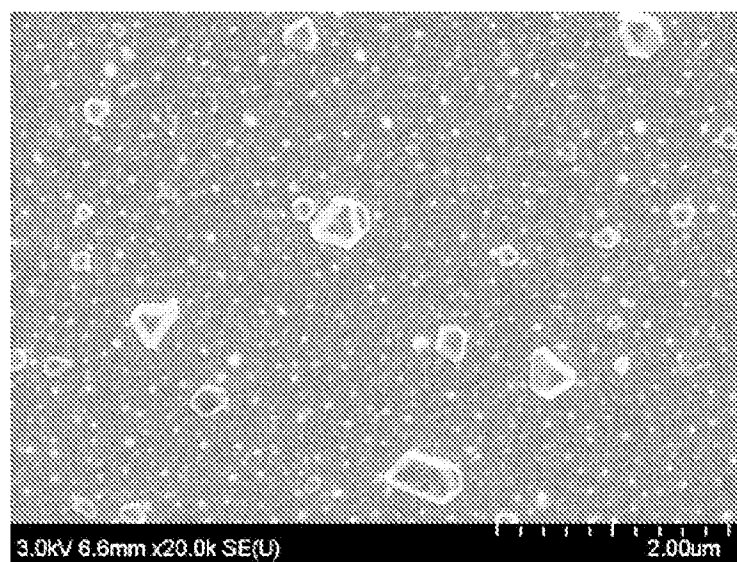
[図3]



[図4A]



[図4B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/047503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 14/14**(2006.01)i; **C22C 5/06**(2006.01)i; **C22F 1/00**(2006.01)i; **C22F 1/14**(2006.01)i; **C23C 14/34**(2006.01)i

FI: C23C14/14 D; C23C14/34 A; C22C5/06 Z; C22F1/14; C22F1/00 683; C22F1/00 685Z; C22F1/00 694A; C22F1/00 684C; C22F1/00 686Z; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/00 692A; C22F1/00 622; C22F1/00 604; C22F1/00 661Z; C22F1/00 613; C22F1/00 640A; C22F1/00 640F; C22F1/00 650A; C22F1/00 623; C22F1/00 661A; C22F1/00 681; C22F1/00 691Z

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)

C23C14/14; C22C5/06; C22F1/00; C22F1/14; C23C14/34

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2017-031503 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 09 February 2017 (2017-02-09) paragraphs [0029], [0039], [0046]-[0075]	1, 5-9, 13-15 2-4, 10-12
X A	JP 2017-088984 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 25 May 2017 (2017-05-25) paragraphs [0032]-[0051]	1, 6-9, 14 2-5, 10-13, 15
X A	JP 2012-219307 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 12 November 2012 (2012-11-12) paragraphs [0048]-[0076]	1, 6-9, 14 2-5, 10-13, 15

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 2022

Date of mailing of the international search report

01 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/047503

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-031503	A	09 February 2017	WO 2017/018310 A1 paragraphs [0029], [0039], [0046]-[0075] TW 201718886 A CN 107709584 A KR 10-2018-0034334 A	
JP	2017-088984	A	25 May 2017	(Family: none)	
JP	2012-219307	A	12 November 2012	WO 2012/137461 A1 paragraphs [0060]-[0109] TW 201305353 A CN 103443323 A SG 193986 A KR 10-2014-0015432 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 14/14(2006.01)i; C22C 5/06(2006.01)i; C22F 1/00(2006.01)i; C22F 1/14(2006.01)i; C23C 14/34(2006.01)i FI: C23C14/14 D; C23C14/34 A; C22C5/06 Z; C22F1/14; C22F1/00 683; C22F1/00 685Z; C22F1/00 694A; C22F1/00 684C; C22F1/00 686Z; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/00 692A; C22F1/00 622; C22F1/00 604; C22F1/00 661Z; C22F1/00 613; C22F1/00 640A; C22F1/00 640F; C22F1/00 650A; C22F1/00 623; C22F1/00 661A; C22F1/00 681; C22F1/00 691Z																							
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）） C23C14/14; C22C5/06; C22F1/00; C22F1/14; C23C14/34 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリ*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-031503 A（三菱マテリアル株式会社）09.02.2017（2017-02-09） [0029], [0039], [0046]-[0075]</td> <td>1, 5-9, 13-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-4, 10-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-088984 A（三菱マテリアル株式会社）25.05.2017（2017-05-25） [0032]-[0051]</td> <td>1, 6-9, 14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-5, 10-13, 15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-219307 A（三菱マテリアル株式会社）12.11.2012（2012-11-12） [0048]-[0076]</td> <td>1, 6-9, 14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-5, 10-13, 15</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリ*	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	X	JP 2017-031503 A（三菱マテリアル株式会社）09.02.2017（2017-02-09） [0029], [0039], [0046]-[0075]	1, 5-9, 13-15	A		2-4, 10-12	X	JP 2017-088984 A（三菱マテリアル株式会社）25.05.2017（2017-05-25） [0032]-[0051]	1, 6-9, 14	A		2-5, 10-13, 15	X	JP 2012-219307 A（三菱マテリアル株式会社）12.11.2012（2012-11-12） [0048]-[0076]	1, 6-9, 14	A		2-5, 10-13, 15
引用文献の カテゴリ*	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																					
X	JP 2017-031503 A（三菱マテリアル株式会社）09.02.2017（2017-02-09） [0029], [0039], [0046]-[0075]	1, 5-9, 13-15																					
A		2-4, 10-12																					
X	JP 2017-088984 A（三菱マテリアル株式会社）25.05.2017（2017-05-25） [0032]-[0051]	1, 6-9, 14																					
A		2-5, 10-13, 15																					
X	JP 2012-219307 A（三菱マテリアル株式会社）12.11.2012（2012-11-12） [0048]-[0076]	1, 6-9, 14																					
A		2-5, 10-13, 15																					
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 “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の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抵触するものではなく、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 10.02.2022		国際調査報告の発送日 01.03.2022																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） ▲高▼橋 真由 4G 4490 電話番号 03-3581-1101 内線 3416																					

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/047503

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-031503	A	09.02.2017	WO 2017/018310 A1 [0029], [0039], [0046]- [0075] TW 201718886 A CN 107709584 A KR 10-2018-0034334 A	
JP	2017-088984	A	25.05.2017	(ファミリーなし)	
JP	2012-219307	A	12.11.2012	WO 2012/137461 A1 [0060]-[0109] TW 201305353 A CN 103443323 A SG 193986 A KR 10-2014-0015432 A	