



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105324510 B

(45)授权公告日 2018.12.14

(21)申请号 201480035394.2

(22)申请日 2014.06.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105324510 A

(43)申请公布日 2016.02.10

(30)优先权数据

2013-134344 2013.06.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/065518 2014.06.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/208341 JA 2014.12.31

(73)专利权人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县

(72)发明人 志田阳子 后藤裕史 越智元隆

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 张玉玲

(51)Int.Cl.

G23C 14/14(2006.01)

G22C 5/06(2006.01)

G23C 14/34(2006.01)

H01B 1/02(2006.01)

H01B 5/14(2006.01)

H01L 21/28(2006.01)

H01L 21/285(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H05B 33/26(2006.01)

G22F 1/00(2006.01)

G22F 1/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 104040018 A, 2014.09.10,

审查员 杜艳艳

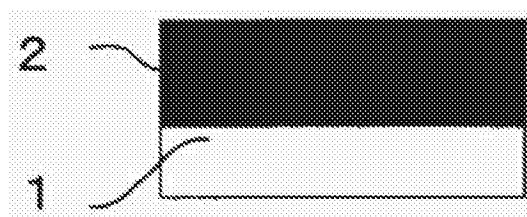
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

反射电极用或布线电极用Ag合金膜、反射电极或布线电极、和Ag合金溅射靶

(57)摘要

一种显示出低电阻率和高反射率,并且对于UV照射、O₂等离子体处理等的清洗处理的耐氧化性优异的反射电极或布线电极所用的Ag合金膜,其中,含有In高于2.0原子%且2.7原子%以下、Bi 0.01~1.0原子%。



1. 一种反射电极用或布线电极用Ag合金膜, 是用于反射电极或布线电极的Ag合金膜, 其特征在于,

含有高于2.0原子%且为2.7原子%以下的In、0.01~1.0原子%的Bi,

其中, 在所述Ag合金膜的表面形成有In含量高于2.0原子%且比Ag合金膜的平均组成多的稠化层,

并且, 在所述Ag合金膜为膜厚100nm的单层膜时, 在N₂气氛下以250℃进行1小时加热处理后以4端子法测量得到的电阻率为 $8.1\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

2. 一种反射电极或布线电极, 其特征在于, 其为仅在权利要求1所述的Ag合金膜的正上方、或在所述Ag合金膜的正上方和正下方形成膜厚为5nm以上且低于25nm的透明导电膜而成。

3. 根据权利要求2所述的反射电极或布线电极, 其中, 所述透明导电膜为ITO或IZO。

4. 一种Ag合金溅射靶的用途, 其特征在于, 是将Ag合金溅射靶用于权利要求1所述的Ag合金膜的成膜的用途, 其中, 所述Ag合金溅射靶含有高于2.0原子%且为2.7原子%以下的In、0.01~2.0原子%的Bi。

5. 一种具备权利要求2所述的反射电极的显示装置。

6. 一种具备权利要求3所述的反射电极的显示装置。

7. 一种具备权利要求2所述的布线电极的触控面板。

8. 一种具备权利要求3所述的布线电极的触控面板。

9. 一种具备权利要求2所述的反射电极的照明装置。

10. 一种具备权利要求3所述的反射电极的照明装置。

反射电极用或布线电极用Ag合金膜、反射电极或布线电极、和Ag合金溅射靶

技术领域

[0001] 本发明涉及反射电极用或布线电极用Ag合金膜、反射电极或布线电极、用于上述反射电极用或布线电极用Ag合金膜的成膜的Ag合金溅射靶,以及具备上述反射电极的显示装置或照明装置、或具备上述布线电极的触控面板。本发明的Ag合金膜显示出低电阻率和高反射率,并且,对于上述显示装置等的制造工序之一,即对于UV照射和O₂等离子体处理等的清洗处理的耐氧化性也优异,因此能够实现展示出良好的显示特性的显示装置等。

背景技术

[0002] 以Ag为主成分的Ag合金膜,在一定膜厚以上显示出可见光的高反射率,并且能够确保低电阻率,因此可期待面向液晶显示器和有机EL显示器等的反射电极的应用。

[0003] 但是,因为Ag合金膜不会形成钝态皮膜,所以容易受到来自外部的影响。具体来说,与硫反应而形成硫化银,或与卤素反应而形成卤化银。另外也有容易因加热而凝集等的缺点。

[0004] 因此,在上述显示器等的制造过程中而受到热历程时,存在高反射率和低电阻这样优异的Ag合金膜本来的特性受损这样的问题。鉴于这样的Ag合金膜的问题,提出了具有与以往不同的合金成分的新的Ag合金膜。

[0005] 例如,在专利文献1中,公开有一种Ag合金膜,通过使之含有从Bi和Sb所构成的群中选择的一种或两种元素,合计量0.01~4原子%,从而一边维持Ag本来的高反射率,一边抑制Ag的凝集和晶粒生长,抑制反射率的随时间降低。

[0006] 另外,在专利文献2中公开的要旨是,构成有机EL显示器用的反射阳极电极的Ag基合金膜,如果使之含有Nd为0.01~1.5原子%,或含有Bi为0.01~4原子%,则Nd和Bi可发挥防止Ag凝集的作用,能够充分地避免有机EL器件的暗点现象。

[0007] 此外,在专利文献3中公开的要旨是,通过使Ag中首先含有Bi,从而抑制容易在Ag合金膜中发生的晶粒生长和凝集,并且以满足规定式的方式添加该Bi、V、Ge和Zn,由此能够得到高反射率。

[0008] 另外,在专利文献4中公开的要旨是,通过添加特定少量的Cu和Te/Se,此外根据需要再In、Sn、Zn、Pd、Au、Pt、Ru、Ir、Fe、Ni、Bi、P,能够得到确保了耐热性和耐腐蚀性的Ag基金属。此外在专利文献5中公开,如果是在Ag中添加特定少量的Bi,并且再使之含有In、Sn、Zn和Au、Pd、Pt的靶,则使用该靶得到的Ag合金膜,耐热性得到改善。

[0009] 可是,在上述显示器等的制造工艺中,在形成Ag合金膜后,一般会进行对于该Ag合金膜进行UV照射和O₂等离子体处理等的清洗处理。但是,存在由于这些清洗处理导致Ag氧化而变黑这样的问题。此变黑的发生是由于UV照射时和O₂等离子体照射时,反应性高的氧基发生,该氧基与Ag反应而造成的。

[0010] 从与基板相反的方向引出光的顶发射型OLED显示器的情况下,在由单层Ag合金膜构成的反射电极或含有Ag合金膜的反射电极之上层叠有有机材料,但为了确保该反射电极

与有机材料的电接合,在上述显示器的制造过程中,必须在有机材料的层叠前,对于上述反射电极的表面实施上述的UV照射和 O_2 等离子体处理等的清洗处理。

[0011] 但是,若如上述这样进行UV照射或 O_2 等离子体处理,则有Ag合金膜变黑(氧化银形成)这样的问题。所形成的氧化银成为元件短路的原因,耐氧化性低时,元件制造的成品率降低。

[0012] 作为该氧化银形成的理由,如上述,可列举是因为Ag不会形成钝态皮膜,所以容易被上述UV照射和 O_2 等离子体而产生的活性氧氧化。

[0013] 为了抑制由该清洗处理造成的劣化(特别是因Ag合金膜的氧化导致的变黑),采用的手段是,将ITO膜等的透明导电膜和氧化膜形成于上述Ag合金膜的正上方和正下方而保护Ag合金膜。但是,即使像这样将ITO膜等层叠于Ag合金膜的上下时,如果ITO膜等的膜厚不均匀或存在小孔,若进行上述的清洗处理,则无法充分发挥保护Ag合金膜的保护效果,Ag合金膜劣化,即,氧化银的形成发生,有招致反射率的降低等的情况。因此,要求Ag合金膜本身对于UV照射和 O_2 等离子体处理等的清洗处理具备优异的耐性(对于活性氧的耐久性,以下称为耐氧化性)。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本国特开2004-126497号公报

[0017] 专利文献2:日本国特开2010-225586号公报

[0018] 专利文献3:国际公开第2009/041529号

[0019] 专利文献4:日本国特开2006-342416号公报

[0020] 专利文献5:日本国特开2005-048231号公报

[0021] 如上述在Ag合金膜中,要求具备作为反射电极或布线电极所需要的低电阻率和高反射率,并且还要求上述耐氧化性优异。但是,至今为止提出的各种Ag合金膜,不能满足上述全部的特性。

发明内容

[0022] 本发明着眼于上述情况而形成,其目的在于,特别是提供一种不仅具有低电阻率和高反射率,而且与纯Ag比较,耐氧化性优异的反射电极用或布线电极用Ag合金膜、和含有上述Ag合金膜的反射电极或布线电极、用于上述反射电极用或布线电极用Ag合金膜的成膜的Ag合金溅射靶,此外,还有具备上述反射电极或布线电极的显示装置、触控面板、照明装置。

[0023] 能够解决上述的课题的本发明的Ag合金膜,是用于反射电极或布线电极的Ag合金膜,含有高于2.0原子%且为2.7原子%以下In、0.01~1.0原子%的Bi。

[0024] 本发明的反射电极或布线电极,仅在上述Ag合金膜的正上方,或在上述Ag合金膜的正上方和正下方,形成有膜厚5nm以上且低于25nm的透明导电膜。

[0025] 在本发明的优选的实施方式中,上述透明导电膜是ITO或IZO。

[0026] 本发明的Ag合金溅射靶,是用于上述任一项所述的Ag合金膜的成膜的溅射靶,其中,含有高于2.0原子%且为2.7原子%以下的In、0.01~2.0原子%的Bi。

[0027] 在本发明中,也包括具备上述任一项所述的反射电极或布线电极的显示装置、触

控面板、照明装置。

[0028] 根据本发明,能够得到维持着低电阻率和高反射率,同时与纯Ag比较,对于UV照射和O₂等离子体处理等的清洗处理的耐氧化性也优异的Ag合金膜。其结果是,如果使用本发明的Ag合金膜,则能够高生产率地制造显示特性等极其优异的显示装置等。

附图说明

[0029] 图1A是表示本发明的反射电极或布线电极的构造的概略剖面图,表示在基板的正上方形成有Ag合金膜的构造。

[0030] 图1B是表示本发明的反射电极或布线电极的构造的概略剖面图,表示在形成于基板上的Ag合金膜的正上方,形成有透明导电膜的构造。

[0031] 图1C是表示本发明的反射电极或布线电极的构造的概略剖面图,表示在形成于基板上的Ag合金膜的正上方和正下方,分别形成有透明导电膜的构造。

[0032] 图2是实施例的No.1(比较例)和No.10(本发明例)中,UV处理后的层叠膜表面的光学显微镜照片(倍率:50倍)。

具体实施方式

[0033] 本发明者们为了在反射电极用或布线电极用Ag合金膜形成后,经由UV照射或O₂等离子体处理等的清洗工序而制造的显示装置、触控面板、照明装置中,得到对于上述清洗工序显示出优异的耐氧化性,而且显示出低电阻率和高反射率的反射电极用或布线电极用Ag合金膜,反复锐意研究。其结果发现,如果使用含有规定量的In和规定量的Bi的Ag合金膜(以下,有简述为Ag-In-Bi合金的情况。),则可达成预期的目的。

[0034] 如前述,例如在OLED显示器用反射电极中,在Ag合金膜的上下层叠透明导电膜来保护Ag合金膜,但即使在层叠有透明导电膜时,如果透明导电膜的膜厚不均匀或存在小孔,若进行UV照射和O₂等离子体处理等的清洗处理,则仍会发生因Ag的氧化带来的黑点状的缺陷。若黑点发生,则OLED的发光层短路,制造的成品率降低。本发明者们发现,作为构成Ag合金膜的元素,在各种合金元素之中,特别是In对于低电阻率和高反射率的确保,以及优异的耐氧化性的确保的全面的实现非常有效,而通过再添加Bi,则能够使耐氧化性进一步提高。

[0035] 还有,本发明者们基于上述认知,在本申请的申请前,已申请了日本国专利申请2012-229083。在日本国专利申请2012-229083中,特别是从确保与纯Ag膜大致同水平的低电阻率和高反射率的观点出发,将In的含量的上限均严格设定为2.0原子%。相对于此,在本发明中,关于电阻率和反射率,从确保可以适用于反射电极或布线电极的最低限度的水平这一观点出发,与其说这些合格标准相比先前申请有一些降低,不如说是将重点置于耐氧化性的提高上,立足于广泛提供在UV照射、O₂等离子体处理等的清洗处理中,作为防氧化膜有用的反射电极用或布线电极用Ag合金膜这一视点,使In含量的下限、上限分别处于与先前申请没有重复的范围,即高于2.0原子%且为2.7原子%以下(In)。

[0036] 如此本发明的反射电极用或布线电极用Ag合金膜,含有规定量的In。如实施例所示,In量越多,越可见耐氧化性改善的倾向,但若过多,则电阻率增加。在本发明中,考虑其平衡,使In的范围为,In:高于2.0原子%且为2.7原子%以下的范围。优选为In:2.5原子%以下。

[0037] 本发明的反射电极用或布线电极用Ag合金膜,也可以还含有Bi。由此,耐氧化性进一步改善。为了有效地发挥Bi添加带来的上述作用,优选Bi量的下限为0.01原子%以上。更优选为0.05原子%以上。但是,若Bi过剩地含有,则与In同样,招致电阻率的增加,因此优选使Bi量的上限为1.0原子%以下。更优选为0.8原子%以下,进一步优选为0.5原子%以下。

[0038] 本发明的Ag合金膜含有上述元素,余量是Ag和不可避免的杂质。

[0039] 另外,本发明者们还发现,在Ag-In-Bi膜(优选为Bi量为0.01~0.5原子%)中,如果在上述Ag合金膜的表面,形成In的含量分别高于2.0原子%比Ag合金膜的平均组成多的区域(稠化层),以该稠化层代替钝态皮膜来保护Ag合金膜表面,则能够赋予Ag合金膜以高耐氧化性。还有,上述所谓“Ag合金膜的平均组成”,是指含稠化层在内的Ag合金膜的平均组成。

[0040] 为了使上述效果充分发挥而得到优异的耐氧化性,所述稠化层的厚度优选距Ag合金膜的最表面在膜厚方向上形成1nm以上。更优选为2nm以上。另一方面,上述稠化层过厚,也难以确保高反射率。根据本发明者们的实验结果判明,相当于本发明的稠化层的氧化锌层的膜厚若超过10nm,则所述反射率低于本发明的合格标准。(本发明的合格标准后述。)因此,上述稠化层的厚度优选为10nm以下。更优选为7nm以下。

[0041] 为了形成上述稠化层,可列举调整Ag合金膜中的In的含量,或使所述Ag合金膜暴露在大气中,但另外还可列举,对于所述Ag合金膜,例如在N₂气氛下,以加热温度:150~350℃、加热时间:0.5~1.5小时的条件进行热处理,而促进稠化层的形成。

[0042] 本发明的Ag合金膜,优选使膜厚为30~200nm的范围。通过使膜厚为30nm以上,能够使Ag合金膜的透射率大体为零而确保高反射率。更优选为50nm以上。另一方面,若Ag合金膜的膜厚过高,则招致膜的剥离,或Ag合金膜的形成费时而容易招致生产率的降低,因此优选为200nm以下。更优选为150nm以下。还有,在此所谓膜厚,是指形成有所述稠化层时,包含稠化层在内的膜厚。

[0043] 上述Ag合金膜,优选以溅射法使用溅射靶形成。这是由于,虽然作为薄膜的形成方法,可列举喷墨涂布法、真空蒸镀法、溅射法等,但其中,溅射法合金化容易度、生产率、膜厚均匀性优异,另外上述的合金元素均匀分散到Ag基体中而能够得到均质的膜,能够得到稳定的所述特性。

[0044] 另外,为了以上述溅射法形成上述Ag合金膜,使用含有从高于2.0原子%且为2.7原子%以下的In的溅射靶。此外,优选使用在上述溅射靶中含有Bi为0.01~2.0原子%的溅射靶。相对于溅射靶中的Bi量,所成膜的Ag合金膜中的Bi量降低。在本发明中,也考虑到溅射靶中能够包含的实用的Bi量等之后,相比Ag合金膜中的Bi量,使大体为2倍左右的Bi量含有在溅射靶内。

[0045] 作为上述溅射靶的制作方法,可列举真空熔炼法和粉末烧结法,但以真空熔炼法进行的制作,能够确保靶面内的成分组成和组织的均匀性,从这一观点出发而优选。

[0046] 其次,对于本发明的反射电极或布线电极进行说明。本发明的反射电极或布线电极,在基板上具有上述Ag合金膜即可,其构成只要是本发明的技术领域通常所用的便没有特别限定。即,本发明的反射电极或布线电极,可是由上述Ag合金膜单层构成,也可以在上述基板上(不限于正上方,也包括介入TFT和作为衬底的ITO膜等的透明导电膜的情况)形成上述的Ag合金膜,且只在该Ag合金膜的正上方(与基板相反侧的正上方)形成透明导电膜

(优选为ITO或IZO)。或者,也可以在上述Ag合金膜的正上方和正下方形成透明导电膜(优选为ITO或IZO)。

[0047] 这些构成作为概略剖面图显示在图1A~1C中。图1A表示在基板1的正上方形成有Ag合金膜2的构造。图1B表示在形成于基板1上的Ag合金膜2的正上方,形成有透明导电膜3的构造。图1C表示在形成于基板1上的Ag合金膜2的正上方和正下方,分别形成有透明导电膜3、4的构造。通过形成上述透明导电膜,能够确保更高的耐氧化性,以及经由该透明导电膜而确保Ag合金膜和其他的层有更高的密接性。上述透明导电膜的成膜方法未特别限定,以一般所进行的条件(例如溅射法)成膜即可。

[0048] 用于本发明的基板,未特别限定,例如可列举由玻璃和PET等的树脂构成。

[0049] 用于本发明的透明导电膜的种类也未特别限定,例如,可列举ITO或IZO。

[0050] 上述透明导电膜的膜厚也未特别限定,能够适用一般的范围。例如,优选为5nm以上(更优选为7nm以上),低于25nm(更优选为20nm以下,进一步优选为15nm以下)的范围。通过使透明导电膜为5nm以上,能够减小后述实施例中测量的UV照射后的缺陷面积等,确保更优异的耐氧化性。另一方面,若膜厚达到25nm以上,则在透明导电膜的光学特性的影响下,反射电极或布线电极的反射率容易降低。因此,优选透明导电膜的膜厚低于25nm。

[0051] 还有,如本发明,反射电极或布线电极采用Ag-In-Bi膜时,有在反射电极或布线电极中的所述Ag合金膜和所述透明导电膜的界面,形成所述稠化层的情况。该所谓“界面”,是指透明导电膜与Ag合金膜接触的面。作为所述稠化层的形成方式,可列举所述图1B的情况,在Ag合金膜2与透明导电膜3之间形成稠化层(未图示)。另外,可列举所述图1C的情况,在Ag合金膜2与透明导电膜3之间形成稠化层(未图示),或,在Ag合金膜2与透明导电膜4之间形成稠化层(未图示)。

[0052] 本发明的反射电极或布线电极的制造方法也没有特别限定,也可以在上述透明导电膜的形成后,实施热处理(后期退火:ポストアニール)。后期退火温度优选为200℃以上,更优选为250℃以上,优选为350℃以下,更优选为300℃以下。后期退火时间,优选为10分钟左右以上,更优选为15分钟左右以上,优选为120分钟左右以下,更优选为60分钟左右以下。

[0053] 在本发明中,为了模拟图1A~C所示的各种反射电极或布线电极的形态,如后述的实施例详述,分别就电阻率、反射率、耐氧化性,使用Ag合金的单层膜和与透明导电膜的(两层或三层)层叠膜这两方进行实验,评价各特性。

[0054] 本发明的各特性的定义如下。

[0055] 在本发明中所谓“电阻率低”,意思是满足下述(1)或(2)的任意一项。

[0056] (1) Ag合金膜单层的情况

[0057] 意思为,准备以后述的实施例所述的方法在玻璃基板上成膜有Ag合金膜(膜厚100nm)的单层膜试样,在N₂气氛下以250℃进行1小时的加热处理后,以4端子法测量电阻率时,电阻率为 $8.1\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

[0058] (2) 使用Ag合金膜和透明导电膜的三层层叠膜的情况

[0059] 意思是,准备以后述实施例所述的方法,在玻璃基板上依次层叠有下层ITO(膜厚10nm)、Ag合金膜(膜厚100nm)、上层ITO(膜厚10nm)的层叠试样,在N₂气氛下以250℃进行1小时的加热处理后,以4端子法测量电阻率时,电阻率为 $6.0\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

[0060] 在本发明中所谓“反射率高”,意思是满足下述(3)或(4)任意一项。

[0061] (3) Ag合金膜单层的情况

[0062] 意思是,准备以后述实施例所述的方法在玻璃基板上,成膜有Ag合金膜(膜厚100nm)的单层试样,测量波长550nm的反射率(初始反射率)时,反射率为90%以上。

[0063] (4) 使用Ag合金膜和透明导电膜的双层层叠膜的情况

[0064] 准备以后述实施例所述的方法,在玻璃基板上依次层叠有Ag合金膜(膜厚100nm)、上层ITO(膜厚7nm)的层叠试样,在N₂气氛下以250℃进行1小时的加热处理后,测量波长550nm下的反射率(初期反射率)时,反射率为80%以上。

[0065] 在本发明中所谓“耐氧化性优异”,意思是满足下述(5)或(6)任意一项。

[0066] (5) Ag合金膜单层的情况

[0067] 以后述实施例所述的方法成膜Ag合金膜(膜厚100nm)后,在室温大气下进行120秒钟UV照射,在UV照射的前后,使用日本分光社制V-570分光光度计,测量波长550nm下的反射率时,反射率的变化量为20%以下(绝对值)。

[0068] (6) 使用Ag合金膜和透明导电膜的双层层叠膜的情况

[0069] 准备在以后述实施例所述的方法,在玻璃基板上依次层叠有Ag合金膜(膜厚100nm)、上层ITO(膜厚7nm)的层叠试样,在N₂气氛下以250℃进行1小时的加热处理后,在室温大气下进行30分钟UV照射,测量UV照射后的缺陷的个数和面积时,一定面积(120mm×90mm)中的缺陷数(黑点数)和缺陷面积满足以下的标准。

[0070] 缺陷数为500个以下(优选为350个以下,更优选为200个以下),并且,以纯Ag膜的缺陷面积(11618像素)为标准时,缺陷面积为5000像素以下(优选为4600像素以下,更优选为4000像素以下,进一步优选为3000像素以下)

[0071] 作为具备本发明的反射电极用或布线电极用Ag合金膜,例如,可列举液晶显示器、有机EL显示器(例如顶发射型OLED显示器)、无机EL显示器等的显示装置;有机EL照明、无机EL照明等的照明装置和触控面板等。

[0072] 具备反射电极或布线电极的显示装置、触控面板、照明装置等,虽然经由各种各样的制造工序,但作为其制造工序之一,是在反射电极或布线电极表面的清洗工序中,进行UV清洗和O₂等离子体清洗。如上述,在该清洗工序中,Ag合金膜容易被氧化,但本发明的Ag合金膜因为显示出高耐氧化性,所以能够抑制元件等的制造的成品率降低。

[0073] 实施例

[0074] 以下,列举实施例更具体地说明本发明,但本发明不受下述实施例限制,在能够符合前·后述的宗旨的范围内也可以加以变更实施,这些均包含在本发明的技术范围内。

[0075] [实施例1]

[0076] (1) 试样的制作

[0077] (1-1) 单层膜试样的制作

[0078] 在玻璃基板(コーニング社制的无碱玻璃#1737,直径:50mm,厚度:0.7mm)上,使用DC磁控管溅射装置,通过溅射法,成膜表1所示的组成的Ag合金膜或纯Ag膜(以下,统称为Ag合金膜。膜厚均为100nm,单层膜)。这时的成膜条件如下述。

[0079] (Ag合金膜成膜条件)

[0080] 基板温度:室温

[0081] 成膜功率:3.08W/cm²

[0082] 成膜气体:Ar

[0083] 气压:1~3mTorr

[0084] 极间距离:55mm

[0085] 成膜速度:7.0~8.0nm/sec

[0086] 到达真空度: 1.0×10^{-5} Torr以下

[0087] 上述成膜中,作为溅射靶,纯Ag膜的情况下使用纯Ag靶。另外,Ag合金膜的情况下,使用通过真空熔炼法制作的与下述表1所示的膜组成为同组成(但是,含有Bi时,相对于膜组含有大致2倍左右的Bi量)Ag合金溅射靶,或者,使用在纯Ag靶的溅射面,粘结由构成下述表1的膜的金属元素所形成的金属碎片的复合靶(尺寸均为直径4英寸),或者,使用构成下述表1所示的膜组成的各金属靶,进行同时放电的共溅射法。无论哪种情况下,靶的尺寸均使用直径4英寸的。

[0088] 如此得到的Ag合金膜的组成,使用岛津制作所制的ICP发光分光分析装置“ICP-8000型”,进行定量分析加以确认。

[0089] (1-2) Ag合金膜和透明导电膜的双层层叠膜试样的制作

[0090] 在由上述(Ag合金膜成膜条件)的方法得到的Ag合金膜之上层叠ITO膜,制作双层层叠膜试样。详细地说,就是在玻璃基板上形成Ag合金膜(膜厚:100nm),之后连续以下述(ITO膜成膜条件)的方法形成ITO膜(膜厚:7nm),得到双层层叠膜试样(玻璃基板\Ag合金膜:100nm\ITO:10nm)。

[0091] (ITO膜成膜条件)

[0092] 基板温度:室温

[0093] 成膜功率:1.85W/cm²

[0094] 成膜气体:5%—O₂混合Ar气体

[0095] 气压:1~3mTorr

[0096] 极间距离:55mm

[0097] 成膜速度:0.2~0.3nm/sec

[0098] 到达真空度: 1.0×10^{-5} Torr以下

[0099] 接着,对于该层叠膜,使用アルパック理工社制RTP-6的红外灯热处理炉,模拟制造过程中的后期退火,实施在氮气氛下以250℃保持1小时的热处理。

[0100] (1-3) Ag合金膜和透明导电膜的三层层叠膜试样的制作

[0101] 在由上述(Ag合金膜成膜条件)的方法得到的Ag合金膜的上下,分别层叠由上述(ITO膜成膜条件)的方法得到的ITO膜,制作三层层叠膜试样。详细地说,就是在玻璃基板上连续形成ITO膜(膜厚:10nm)、Ag合金膜(膜厚:100nm)、ITO膜(膜厚10nm),得到层叠膜(玻璃基板\ITO膜:10nm\Ag合金膜:100nm\ITO膜:10nm)。接着,对于该层叠膜,使用アルパック理工社制RTP-6的红外灯热处理炉,模拟制造过程中的后期退火,实施在氮气氛下以250℃保持1小时的热处理。

[0102] (2) 各种特性的评价

[0103] 使用由上述方法得到的单层膜试样或与透明导电膜的层叠膜试样(双层或三层层叠膜),测量反射率、电阻率和耐氧化性。测量方法的详情如下。

[0104] (2-1) 波长550nm的可见光的反射率的测量

[0105] 使用如上述方式得到的试样,使用日本分光社制V-570分光光度计,测量绝对反射率而求得波长550nm的反射率。在所得到的反射率中,单层膜时为90%以上,层叠膜时为80%以上的,评价为反射率高。

[0106] (2-2)电阻率的测量

[0107] 使用如上述这样得到的试样,以4探针法测量电阻率。在所得到的电阻率中,单层膜时为 $8.1\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下,三层层叠膜时为 $6.0\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下的,评价为电阻率低。

[0108] (2-3)耐氧化性的测量

[0109] 耐氧化性以下述两种方法评价。

[0110] (2-3A) UV处理造成的缺陷发生频度的测量(双层层叠膜试样的情况)

[0111] 对于前述的双层层叠膜试样,以下述的(UV处理条件A)实施UV处理。在该UV处理中,使用GS Yuasa Lighting Ltd.制Deep UV PROCESSOR DUV-800-6。接着,使用soft imagin system社analy SIS,以50倍对于所拍摄的光学显微镜照片进行图像处理,计测UV处理后的层叠膜的缺陷(Ag的氧化造成的黑色的缺陷)的个数和面积。然后,单位面积($120\text{mm}\times 90\text{mm}$)中发生的缺陷数在500个以下,并且,以No.1(纯Ag膜)的缺陷面积(11618像素)为标准时,缺陷面积为5000像素以下的,评价为耐氧化性优异。

[0112] (UV处理条件A)

[0113] 低压水银灯

[0114] 试验气氛:大气下

[0115] 中心波长:254nm

[0116] UV照度: $40\text{mW}/\text{cm}^2$

[0117] 照射时间:30min

[0118] (2-3B) UV照射造成的反射率变化量的测量(单层膜试样的情况)

[0119] 对于前述单层膜试样,使用上述(2-3A)所述的UV处理装置进行UV照射。UV照射条件,如下述(UV处理条件B)。分别对于UV照射前后,使用日本分光社制V-570的分光光度计,测量波长550nm的反射率,计算反射率变化量。所得到的反射率变化量为20%以下(绝对值)的,评价为耐氧化性优异。

[0120] (UV处理条件B)

[0121] 低压水银灯

[0122] 试验气氛:大气下

[0123] 中心波长:254nm

[0124] UV照度: $40\text{mW}/\text{cm}^2$

[0125] 照射时间:60秒

[0126] 这些结果一并记述在表1中。表中,所谓“OK”意思是合格,所谓“NG”意思是不合格。另外,表1的最右栏中设有“综合判定”,满足全部的特性的为“OK”,任意一个不合格(NG)的为“NG”。表中,“-”是未进行测量的例子。

[0127] [表1]

[0128]

No.	备注	组成※	电阻率				反射率				相对于500nm耐氧化性						综合评价	
			单层膜 (1)		三层膜 (2)		单层膜 (3)		三层膜 (4)		单层膜 (5)		三层膜 (6)		单层膜 (7)			
			μΩ·cm	评价	μΩ·cm	评价	%	评价	%	评价	%	评价	%	评价	%	评价		%
			μΩ·cm	评价	μΩ·cm	评价	%	评价	%	评价	%	评价	%	评价	%	评价		%
1	比较例	Ag	2.90	OK	—	—	97.2	OK	97.8	OK	97.2	51.5	45.7	NG	572	11618	NG	NG
2	参考例	Ag-0.8Zn	4.30	OK	—	—	96.9	OK	97.1	OK	—	—	—	—	97	2036	OK	OK
3	参考例	Ag-1.1Zn	4.80	OK	—	—	96.7	OK	97.2	OK	—	—	—	—	175	2337	OK	OK
4	参考例	Ag-1.3Zn	5.00	OK	—	—	96.5	OK	97.0	OK	—	—	—	—	181	2293	OK	OK
5	本发明例	Ag-2.1Zn	6.30	OK	—	—	96.2	OK	96.8	OK	—	—	—	—	231	3901	OK	OK
6	本发明例	Ag-3.2Zn	6.80	OK	—	—	95.9	OK	94.5	OK	—	—	—	—	60	1078	OK	OK
7	比较例	Ag-4.2Zn	8.20	NG	—	—	95.3	OK	93.8	OK	—	—	—	—	78	1223	OK	NG
8	参考例	Ag-0.1Bi-1.6Zn	5.50	OK	—	—	96.5	OK	96.6	OK	—	—	—	—	166	2760	OK	OK
9	参考例	Ag-0.1Bi-1.47Zn	—	—	4.90	OK	95.6	OK	—	—	95.6	81.9	13.7	OK	—	—	OK	OK
10	本发明例	Ag-0.1Bi-2.98Zn	—	—	5.61	OK	93.2	OK	—	—	93.2	79.2	14.0	OK	—	—	OK	OK
11	本发明例	Ag-0.1Bi-3.5Zn	—	—	6.00	OK	92.2	OK	—	—	92.2	81.2	11.0	OK	—	—	OK	OK
12	参考例	Ag-0.5In	4.20	OK	—	—	97.0	OK	97.0	OK	—	—	—	—	136	3548	OK	OK
13	参考例	Ag-1.1In	5.80	OK	—	—	96.4	OK	96.0	OK	—	—	—	—	304	4544	OK	OK
14	本发明例	Ag-2.1In	6.00	OK	—	—	95.2	OK	95.1	OK	—	—	—	—	80	1961	OK	OK
15	比较例	Ag-2.8In	6.80	NG	—	—	94.1	OK	93.8	OK	—	—	—	—	46	1498	OK	NG
16	比较例	Ag-4.0In	8.88	NG	—	—	93.2	OK	93.0	OK	—	—	—	—	41	772	OK	NG
17	比较例	Ag-5.3In	10.45	NG	—	—	92.6	OK	92.7	OK	—	—	—	—	309	5482	NG	NG
18	参考例	Ag-0.1Bi-2.0In	—	—	5.50	OK	95.0	OK	—	—	95.0	76.3	18.7	OK	—	—	OK	OK
19	本发明例	Ag-0.1Bi-2.5In	—	—	5.70	OK	94.5	OK	—	—	94.5	77.7	16.8	OK	—	—	OK	OK
20	比较例	Ag-0.1Bi-3.0In	—	—	6.20	NG	93.7	OK	—	—	93.7	78.5	15.2	OK	—	—	OK	NG
21	比较例	Ag-2.0Ge	10.04	NG	—	—	94.8	OK	92.8	OK	—	—	—	—	157	4139	OK	NG
22	比较例	Ag-3.4Ge	14.81	NG	—	—	93.1	OK	90.6	OK	—	—	—	—	178	5218	NG	NG
23	比较例	Ag-1.0Cu	3.68	OK	—	—	97.3	OK	95.9	OK	—	—	—	—	267	7769	NG	NG
24	比较例	Ag-0.5Bi-0.5Ge	3.40	OK	—	—	96.7	OK	95.8	OK	—	—	—	—	568	13522	NG	NG
25	比较例	Ag-0.5Bi-0.5Ge-0.5Cu	3.80	OK	—	—	94.4	OK	94.9	OK	—	—	—	—	348	6755	NG	NG

※数值表示含量(原子%)。

(1): 基板/Ag100nm

(2): 基板/ITO10nm/Ag100nm/ITO10nm → 热处理

(3): 基板/Ag100nm/ITO7nm → 热处理

[0129] 由表1可知,满足本发明的要件的No.5、6、10、11、14、19,均具有低电阻率和高反射率,并且耐氧化性优异。

[0130] 相对于此,使用了纯Ag的No.1,虽然电阻率和反射率良好,但耐氧化性降低。

[0131] 为了参考,图2中表示在表1的No.1(纯Ag)和No.10(Ag—0.1原子%Bi—2.88原子%Zn)的三层层叠膜试样中,以光学显微镜(倍率50倍)观察UV照射后的各试样的表面的照片。在此,以上述(UV处理条件A)相同的条件进行UV照射。

[0132] 如图2所示,纯Ag膜的情况下,观察到许多因Ag的氧化造成的黑色的缺陷。相对于此,本发明例的No.10中几乎未看到黑点。

[0133] No.2~7是使Ag中的Zn量在表1的范围内变化的例子。若着眼于耐氧化性,则随着Zn量变多,耐氧化性可大体呈现改善的倾向。No.2~7的反射率也全部都高。另一方面,电阻率伴随Zn量的增加而增加。

[0134] No.8~11,是在Ag中添加Zn和Bi的例子,使Ag中的Zn量在表1的范围内变化。若着眼于耐氧化性,则与上述同样,随着Zn量变多,耐氧化性大体呈现改善的倾向。另外,其都具有高反射率和低电阻率。

[0135] No.12~17是使Ag中的In量在表1的范围变化的例子。若着眼于耐氧化性,则随着In量变多,耐氧化性大体呈现改善的倾向,如No.15、16,即使In量超过本发明所规定的上限,也能够得到良好的耐氧化性,但如No.17,若In量变得极多,则耐氧化性劣化。No.12~17的反射率全部都高。另一方面,电阻率随着In量的增加而增加,No.15~17中,电阻率超过本发明的标准。

[0136] No.18~20,是在Ag中添加有In和Bi的例子,使Ag中的In量在表1的范围内变化。若着眼于耐氧化性,则与上述同样,随着In量变多,耐氧化性大体呈现改善的倾向,如No.20,即使In量超过本发明中规定的上限,也能够得到良好的耐氧化性。另外,其全部都具有高反射率。另一方面,若像No.20这样In量超出本发明的上限,则电阻率超过本发明的标准。

[0137] No.21~25是在Ag中添加本发明所规定的元素以外的元素的比较例。如表1所示,在这些比较例中,可知不能确保低电阻率或耐氧化性的至少任意一个。

[0138] 详细地说,No.20、21是添加有前述专利文献3所述的Ge的例子。如果像No.21这样Ge量为2.0原子%,则耐氧化性、反射率良好,但电阻率增加。另外,若像No.22这样Ge量多达3.4原子%,则不仅电阻率的增加,而且耐氧化性也劣化。

[0139] No.24是添加有Bi和Ge两方的例子。如No.24这样Ge量为0.5原子%时,即使添加Bi,也无法确认到Ge添加带来的耐氧化性改善作用。

[0140] No.23是添加有Cu的例子,即使添加Cu,耐氧化性仍劣化。

[0141] No.25是在上述No.24中还添加Cu,含有Bi和Ge和Cu的例子。No.25其耐氧化性也劣化。

[0142] 根据上述No.21~25的结果证实,为了确保良好的耐氧化性,特别是本发明所规定的元素的添加极为有用。

[0143] 详细并参照特定的实施方式说明了本发明,但不脱离本发明的精神和范围而能够进行和种各样的变更和修改,为对于从业者来说很清楚。

[0144] 本申请基于2013年6月26日申请的日本专利申请(专利申请2013-134344),其内容在此参照而援引。

[0145] 产业上的可利用性

[0146] 本发明在面向液晶显示器、有机EL显示器(例如顶发射型OLED显示器)、无机EL显示器等的显示装置;有机EL照明、无机EL照明等的照明装置和触控面板等的应用上有用。

- [0147] 符号的说明
- [0148] 1 基板
- [0149] 2 Ag合金膜
- [0150] 3 透明导电膜 (形成于Ag合金膜的正上方的透明导电膜)
- [0151] 4 透明导电膜 (形成于Ag合金膜的正下方的透明导电膜)

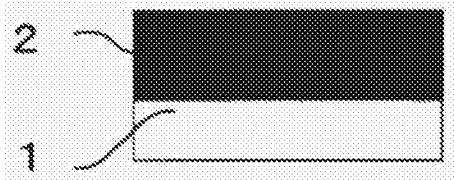


图1A

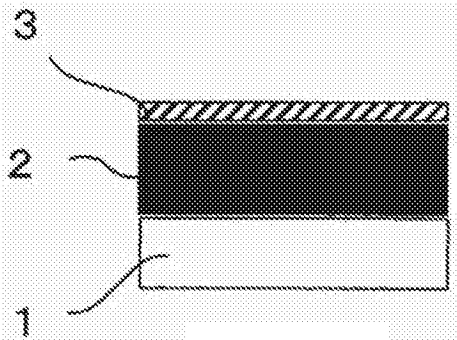


图1B

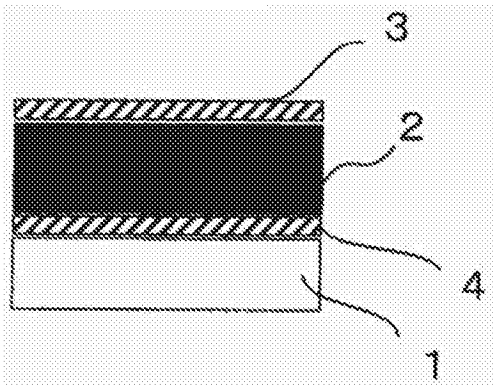


图1C

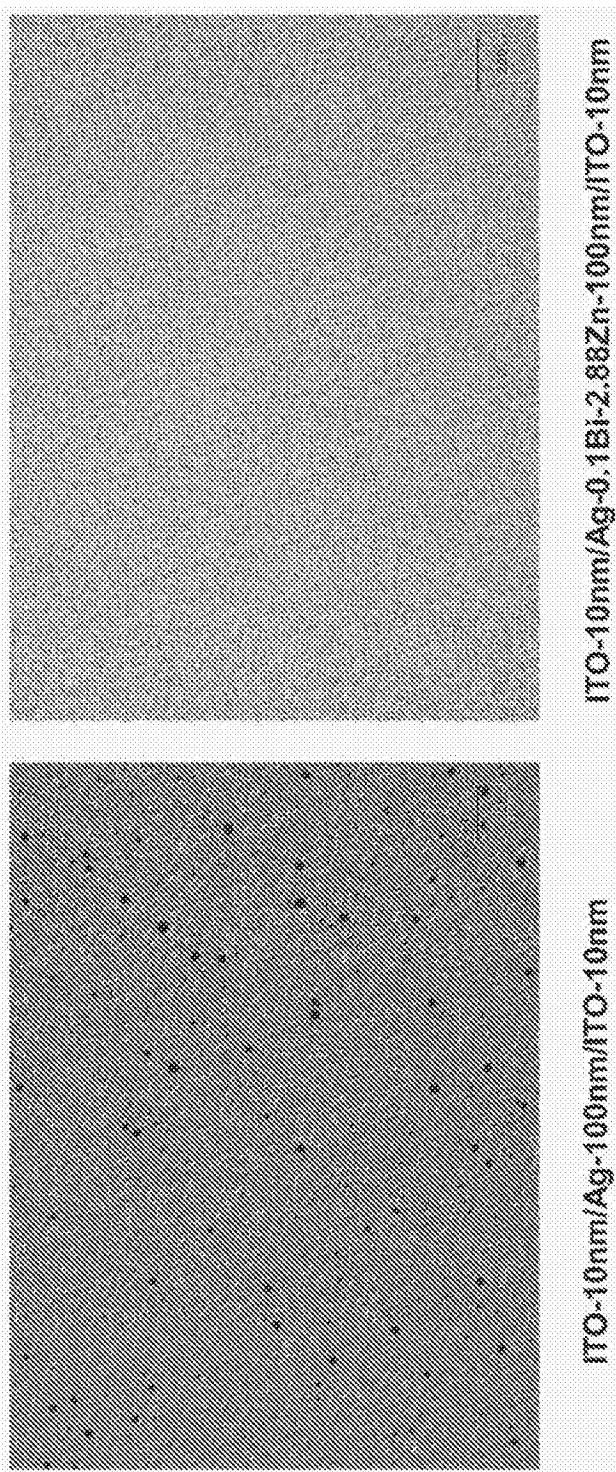


图2