



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I589711 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：102146896 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 18 日

(51) Int. Cl. : C22C5/06 (2006.01) C23C14/34 (2006.01)
H05B33/24 (2006.01)

(30) 優先權：2012/12/21 日本 2012-279065
2013/10/25 日本 2013-221977

(71) 申請人：三菱綜合材料股份有限公司 (日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION
(JP)
日本

(72) 發明人：野中莊平 NONAKA, SOHEI (JP) ; 小見山昌三 KOMIYAMA, SHOZO (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW	200536949A	TW	200847159A
US	2004/0226818A1	US	2011/0042135A1

審查人員：林瑜堅

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 24 頁

(54) 名稱

Ag - In 合金濺鍍靶

AG-IN ALLOY SPUTTERING TARGET

(57) 摘要

本發明提供一種在製成 Ag-In 合金所構成的反射電極膜之濺鍍時，可降低異常放電及飛濺之發生的 Ag-In 合金濺鍍靶。本發明之 Ag-In 合金濺鍍靶係含有 In：0.1~1.5 原子%，殘餘部份具有由 Ag 及不可避免的雜質所成之組成成分，且元素：Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含量為 30ppm 以下，進而其合計含量為 90ppm 以下。

The present invention relates to an Ag-In alloy sputtering target. The sputtering target can be used in sputtering to form a reflection electrode film of Ag-In alloy so as to reduce abnormal electrical discharge or splashing. The sputtering target includes 0.1 to 1.5 at% of In and the balance Ag and inevitable impurities. The amount of each of Si, Cr, Fe and Ni are equal to or less than 30ppm and the sum of their amounts is equal to or less than 90ppm.



發明摘要

※申請案號：102146896

※申請日：102 年 12 月 18 日

※IPC 分類：

C22C5/26 (2006.01)
C23C14/34 (2006.01)
H45B33/24 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

Ag-In 合金濺鍍靶

Ag-In alloy sputtering target

【中文】

本發明提供一種在製成 Ag-In 合金所構成的反射電極膜之濺鍍時，可降低異常放電及飛濺之發生的 Ag-In 合金濺鍍靶。本發明之 Ag-In 合金濺鍍靶係含有 In：0.1~1.5 原子%，殘餘部份具有由 Ag 及不可避免的雜質所成之組成成分，且元素：Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含量為 30ppm 以下，進而其合計含量為 90ppm 以下。

【英文】

The present invention relates to an Ag-In alloy sputtering target. The sputtering target can be used in sputtering to form a reflection electrode film of Ag-In alloy so as to reduce abnormal electrical discharge or splashing. The sputtering target includes 0.1 to 1.5 at% of In and the balance Ag and inevitable impurities. The amount of each of Si, Cr, Fe and Ni are equal to or less than 30ppm and the sum of their amounts is equal to or less than 90ppm.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

Ag-In 合金濺鍍靶

Ag-In alloy sputtering target

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種 Ag 合金濺鍍靶，其係用來製成有機電致發光 (EL) 元件或發光二極管 (LED) 中所使用之反射電極膜的 Ag 合金濺鍍靶。

本案係基於 2012 年 12 月 21 日於日本提出申請之特願 2012-279065 號專利申請案，及 2013 年 10 月 25 日於日本提出申請之特願 2013-221977 號專利申請案來主張優先權，於此處適用其內容。

【先前技術】

[0002] 在有機 EL 顯示裝置中，有機 EL 元件的光之取出方式，雖然有由透明基板側取出光之底發射方式，以及在與基板相反之側取出光之頂發射方式，但開口率高的頂發射方式對於高亮度化是有利的。以往在頂發射方式之有機 EL 元件中，作為陽極之金屬膜，使用 Al 或 Al 合金，或者 Ag 或 Ag 合金所構成之反射電極膜，此反射電極膜與電致發光層之間，設置氧化銦錫 (ITO)、添加鋁之氧化鋅 (AZO) 等透明導電膜 (例如參照專利文獻

1)。因透明導電膜的高功函數之功能，故為了使正孔注入至有機 EL 層，而設置此電膜。

[0003] 此處，反射電極膜為了要效率高地反射在有機 EL 層發出的光，以高反射率者較佳。並且，作為電極亦以低電阻為較佳。作為這樣的材料，雖已知有 Ag 合金及 Al 合金，但作為可得到更高亮度的有機 EL 元件，因可見光反射率很高，所以 Ag 合金是優異的。在對有機 EL 元件形成反射電極膜時，採用濺鍍法，使用銀合金濺鍍靶（例如參照專利文獻 2）。

[0004] 此外，除了有機 EL 元件用反射電極膜以外，在觸控面板拉出配線等導電性膜，亦檢討使用 Ag 合金膜。作為這樣的配線膜，例如若使用純銀會產生遷移，且容易發生短路不良，所以檢討 Ag 合金膜的採用。

[0005] 作為反射電極膜材料，例如有提案使用添加了 In 至具備高反射率與低電阻之 Ag 中之 Ag 合金。因添加了 In，而提升靶材料的硬度，可抑制機械加工時的翹曲。特別是大型的濺鍍靶時，抑制機械加工時的翹曲是重要的，另外，還有 In 具有使藉由濺鍍所形成之反射電極膜的耐腐蝕性及耐熱性提升的效果。此是因 In 使反射電極膜中的結晶粒微細化，並減小膜的表面粗糙度，另外，會固溶於 Ag 中，並提高結晶粒的強度，而抑制結晶粒的再結晶粒化，所以可抑制藉由濺鍍所形成之反射電極膜之反射率的降低。反射電極膜的耐腐蝕性及耐熱性的提高對於有機 EL 元件之高亮度化、長壽命化有貢獻。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1] 日本特開 2006-236839 號專利申請案公報

[專利文獻 2] 國際公開第 2002/077317 號專利申請案

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

[0007] 然而，上述以往技術中留下了以下課題。關於有機 EL 元件中成為陽極之 Ag 合金膜，為了作為反射電極所需求之低電阻及高反射率的特性，以及確保形成於上層之透明導電膜的健全性，而需求較小的表面粗糙度。亦即，若 Ag 合金膜的表面粗糙度較大時，由於 Ag 合金膜的凹凸，會使上層的透明導電膜，進而在含有以稍後步驟所形成之有機 EL 層的電致發光層產生缺陷。因此造成有機 EL 面板的生產成品率降低。另一方面，步驟環境中包含之硫成分會硫化銀合金膜，經硫化之領域會有缺陷，此亦成為產生成品率降低的原因。

[0008] 如此在以往技術中，無法得到具備充分的低電阻及高反射率，進而具有較小表面粗糙度及高耐硫化性的 Ag 合金膜。再者，將導電性膜使用於 LED 的反射膜或反射電極膜等時，雖亦需求對 LED 的發熱可維持良好反射率的耐熱性，但在以往技術所成之 Ag 合金膜，有無法

得到充分的耐熱性之問題。

[0009] 於是，為了解決此問題點，提案一種 Ag 合金濺鍍靶，其可製成低電阻且高反射率的特性之同時，表面粗糙度小、且兼具高耐硫化性及高耐熱性的導電性膜。在此提案的 Ag 合金濺鍍靶有添加 Sb，藉由使薄 Sb 氧化物形成於經成膜的 Ag 合金膜之表面，而具有低電阻且高反射率的特性，而達成表面粗糙度小、高耐硫化性及高耐熱性。

[0010] 另外，在 Ag 合金濺鍍靶中以固溶限度以內的濃度添加對 Ag 固溶度較大的元素，例如 Sb、Sn、Mg、Pd、Ga、Zn 等時，因在濺鍍產生的異常放電，以及產生的飛濺皆較少，在濺鍍上並沒有任何妨礙。然而，若對 Ag 固溶度較小的元素存在時，則此元素會被氧化，且氧化物容易形成於濺鍍靶中。以含有此元素的 Ag-In 合金所構成之 Ag 合金濺鍍靶時，起因於此氧化物在大電力的濺鍍中，有容易發生異常放電及飛濺的問題，無法對應有機 EL 面板的更精細化，而無法實現成品率的提高。

[0011] 另一方面，有機 EL 顯示面板的製造步驟中，使用了 ITO/Ag 合金/ITO 之層合膜的反射電極在成膜以後，形成有機物為主要成分的分隔壁層，而以使此硬化等為目的來進行熱處理。如此，在經熱處理步驟的層合膜時，有在熱處理前後，Ag 合金反射膜的反射率會降低的問題。

[0012] 於是，本發明解決此問題，目的為提供可滿

足有機 EL 面板的更精細化和更提高成品率之要求，且可實現更減低異常放電及飛濺的 Ag-In 合金濺鍍靶。進而其另一目的為提供即使熱處理 Ag-In 合金薄膜後，亦可抑制反射率降低的 Ag-In 合金濺鍍靶。

[解決問題的手段]

[0013]關於將對 Ag 固溶度大的元素添加到 Ag 合金時，異常放電或飛濺會較少之事實如上述，但本發明者們得到與此相反之以下見識，將對 Ag 固溶度小的元素添加到 Ag 合金時，該元素容易在結晶粒界等偏析，進而，該元素會被溶解環境中之殘留氧等氧化而容易成為氧化物，且由於此等該氧化物介入 Ag 合金組織中，而變成異常放電或飛濺的原因。此外，發現使用 Ag-In 合金濺鍍靶，製成以 Ag-In 合金所構成的反射電極膜時，為了減低濺鍍時的異常放電或飛濺的發生，減低容易成為上述氧化物之元素、或雜質的含量是重要的。

[0014]於是，本發明者們矚目於包含於用來製造濺鍍靶之原料粉末中，且具有被溶解環境中的殘留氧等氧化成氧化物之可能性之元素，亦即，Si、Cr、Fe 及 Ni，並藉由減低該 Si、Cr、Fe 及 Ni 的含量，來抑制介入 Ag 合金組織中之氧化物的生成，而減低濺鍍時的異常放電或飛濺。再者，在 Ag-In 合金適量地添加 Sb 時，可抑制熱處理所造成之反射率的降低。

[0015]本發明係由上述見識所得者。為了解決前述

問題，而採用以下的構成。

(1) 藉由本發明之 Ag-In 合金濺鍍靶，其特徵為含有 In：0.1~1.5 原子%，殘餘部分具有由 Ag 及不可避免的雜質所成之組成成分，且元素：Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含量為 30ppm 以下。

(2) 如 (1) 之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中前述元素：Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個合計含量為 90ppm 以下。

(3) 如 (1) 之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中前述元素：Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個合計含量為 60ppm 以下。

(4) 如 (1) 或 (2) 之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中進而含有 Sb：0.2~2.0 原子%。

(5) 如 (1) 或 (2) 之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中含有 Sb：0.4~1.0 原子%。

(6) 如 (1) ~ (3) 項中任一項之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中藉由溶解已電解而純化之 Ag，並在經溶解之 Ag 中添加 In 來製造為佳。

(7) 如 (1) 或 (2) 之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中藉由溶解已電解而純化之 Ag，並在經溶解之 Ag 中添加 In 及 Sb 來製造為佳。

[0016] 此處，如上述所限定本發明的 Ag-In 合金濺鍍靶中之金屬成分元素的含有比率之理由，係如下所示。

(1) In：

雖然 In 是在減低合金膜之表面粗糙度的效果之同

時，亦具有提高耐硫化性及耐熱性的效果而添加。但未達 0.1 原子%時，則無法充分的發揮此效果。另一方面，超過 1.5 原子%含有 In 時，反射電極膜的比電阻會增大，反射率亦降低，而不佳。因此，將此發明的 Ag-In 合金濺鍍靶中所含有之全金屬成分元素中 In 占有的含有比率設定為 In：0.1~1.5 原子%。

[0017]

(2) Si、Cr、Fe 及 Ni：

元素：Si、Cr、Fe 及 Ni 對 Ag 的固溶度小，容易在結晶粒界等等偏析。因此，容易被溶解環境中之殘留氧等氧化成氧化物，且該氧化物介入 Ag 合金組織中而生成。由於此氧化物會成為異常放電、飛濺的發生之原因，故盡量減低各元素的含量。

作為減低各元素的含量之方法，採用例如以硝酸或硫酸浸出純度 3N 級的 Ag 原料後，使用所特定之 Ag 濃度的電解液來電解純化之方法。藉此方法可減低存在於 Ag 原料中之雜質的 Pb、Na、Mg、Al、P、S、Cl、K、Ca、Co、Cu、Pd、Th、U 等濃度。於是，至於以此純化方法經雜質減低的 Ag 原料，實施以 ICP（感應耦合等離子）法的雜質分析後，將 Si、Cr、Fe 及 Ni 的濃度（含量）皆為 30ppm 以下之 Ag 原料，作為 Ag-In 合金濺鍍靶的製造原料。

[0018] 此處，本發明中將 Si、Cr、Fe 及 Ni 的含量皆設為 30ppm 以下的理由，係各元素的含量超過 30ppm

時，很多氧化物會介入 Ag 合金組織中，而無法抑制濺鍍時之異常放電、飛濺的發生。更佳為 10ppm 以下。再者，即使各元素的含量為 30ppm 以下，各元素的合計含量超過 90ppm 時，與很多氧化物會介入 Ag 合金組織中的情形沒有變化，故將其合計含量作為 90ppm 以下，更佳為 60ppm 以下。

[0019]

(3) Sb :

藉由 Ag-In 合金濺鍍靶製成濺鍍的 Ag-In 合金膜中，在形成層合膜之過程中實施熱處理時，會有增加其膜的表面粗糙度之傾向，故在熱處理後，相較於熱處理前，Ag-In 合金膜的反射率較低。因此，藉由 Ag-In 合金濺鍍靶進而含有 Sb : 0.2 ~ 2.0 原子%，可抑制熱處理前後之反射率的降低。抑制此熱處理後之反射率降低的效果，係作為對 Ag-In 合金濺鍍靶之 Sb 的添加量，即使未達 0.2 原子%，又，即使所含有的 Sb 超過 2.0 原子%亦難以得到，而設定成對 Ag-In 合金濺鍍靶之 Sb 的添加量係 0.2 原子%以上，且 2.0 原子%以下。更佳為 Sb 的範圍係 0.4 原子%以上，且 1.0 原子%以下。

[發明的效果]

[0020] 如以上，因本發明之 Ag-In 合金濺鍍靶含有 In : 0.1 ~ 1.5 原子%，殘餘部分具有 Ag 及不可避免的雜質所成之組成成分，且元素 : Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含

量為 30ppm 以下，故濺鍍製成以 Ag-In 合金所構成之反射電極膜時，可實現更減低異常放電及飛濺。進而因元素：Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個合計含量為 90ppm 以下，濺鍍製成以 Ag-In 合金所構成之反射電極膜時，可進一步再減低異常放電及飛濺。又，由於將 0.2~2.0 原子%之 Sb 添加到前述 Ag-In 合金濺鍍靶，藉由濺鍍靶來製成濺鍍膜時，可得到藉由熱處理而抑制反射率的降低之 Ag-In 合金膜。因此，可滿足更精細化和更提高成品率的有機 EL 面板之要求，且賦予顯示裝置或觸控面板等生產性的提升。

【實施方式】

[實施發明的最佳形態]

[0021] 接著，關於本發明之 Ag-In 合金濺鍍靶，分成第 1 實施形態和第 2 實施形態，具體地一邊參照實施例及比較例，一邊說明如下。尚且，第 1 實施形態係含有 In 之 Ag 合金，Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含量為 30ppm 以下，且其合計含量為 90ppm 以下之 Ag-In 合金濺鍍靶時，第 2 實施形態係含有 In 及 Sb 之 Ag 合金，Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含量為 30ppm 以下，且其合計含量為 90ppm 以下之 Ag-In 合金濺鍍靶的情形。

[0022]

[第 1 實施形態]

首先，為了製造本發明之第 1 實施形態的 Ag-In 合金濺鍍靶，作為原料，準備了純度 99.9 質量% (3N) 以上

的 Ag。關於此 Ag 原料，實施上述純化方法，選出對於所形成之 Ag-In 合金濺鍍靶，Si、Cr、Fe 及 Ni 之含量皆為 30ppm 以下，且含有合計含量僅為 90ppm 以下的量之 Si、Cr、Fe 及 Ni 的 Ag 原料。此選出的 Ag 原料與純度 99.99 質量% 以上的 In 原料為所特定組成的方式來進行稱量。

[0023] 接著，將上述 Ag 原料溶解於高真空或惰性氣體環境中，將特定的含量之 In 原料添加於所得熔融金屬中。之後，再溶解於高真空或惰性氣體環境中，而製作含有特定原子% 的 In 之 Ag 合金的溶解鑄造錠。

[0024] 此處，Ag 的溶解係在將環境一旦設為真空後，在經 Ar 置換的環境下進行溶解後，從安定地得到 Ag 與 In 之組成比率來看，在 Ar 環境中將 In 添加於 Ag 的熔融金屬為佳。

[0025] 冷間壓延所得錠後，於大氣中施予保持於例如 600°C、2 小時的熱處理。接著，藉由機械加工製作特定尺寸（直徑 152.6mm×厚度 6mm）之實施例 1~15 及比較例 1~12 的 Ag-In 合金濺鍍靶。並且，將所製作之濺鍍靶焊接於無氧銅製之背墊板。將此濺鍍靶安裝於直流磁控濺渡裝置內，而供給至 Ag-In 合金薄膜之成膜。尚且，對實施例 1~15 及比較例 1~12 的 Ag-In 合金濺鍍靶進行成分組成分析的結果表示在表 1 及表 2。在比較例 1~12 之 Ag-In 合金濺鍍靶的製造時，使用以上述條件沒有選別的 Ag 原料，且 Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含量為本發明的含

量之範圍外，或每個的合記含量為本發明的合記含量之範圍外。

[0026] 其次，藉由真空排氣裝置，將直流磁控濺渡裝置內排氣到 $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下為止後，導入 Ar 氣將濺鍍氣壓調整至 0.5Pa ，接著，對濺鍍靶施加例如 250W 的直流濺鍍電力，而以下述順序實施連續放電與其之間的異常放電次數之測定。

[0027] 為了測定上述經安裝之 Ag-In 合金濺鍍靶之濺鍍時的異常放電次數，首先以上述條件實施 1 小時的預濺鍍，藉此去除靶表面的加工層。進而以同樣的條件再進行 1 小時的濺鍍。使用具備之電弧放電計數器功能所用的直流電源中所具備之電弧放電計數器功能，來測定此 1 小時之間發生的累積異常放電次數。表 1 及表 2 的「累積異常放電次數 (/h)」之欄中表示其測定結果。

[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 放電次數 (/h)	熱處理 試驗前的 膜反射率 (%)	熱處理 試驗後的 膜反射率 (%)
實施例 1	0.4	24	21	16	25	殘餘部分	86	19	96.2	91.5
實施例 2	0.4	15	20	14	10	殘餘部分	59	8	95.9	91.3
實施例 3	0.4	11	8	11	10	殘餘部分	40	3	96.0	91.7
實施例 4	0.4	9	4	6	4	殘餘部分	23	1	96.3	91.5
實施例 5	0.4	7	1	2	3	殘餘部分	13	0	96.2	91.6
實施例 6	0.1	23	21	18	24	殘餘部分	86	18	96.5	91.8
實施例 7	0.1	14	19	16	9	殘餘部分	58	7	96.7	91.5
實施例 8	0.1	10	8	11	10	殘餘部分	39	2	96.3	92.0
實施例 9	0.1	8	4	8	5	殘餘部分	25	1	96.6	91.7
實施例 10	0.1	6	2	3	3	殘餘部分	14	0	96.8	92.1
實施例 11	1.5	23	22	17	26	殘餘部分	88	21	95.2	91.1
實施例 12	1.5	16	19	16	9	殘餘部分	60	9	95.3	91.5
實施例 13	1.5	12	7	11	9	殘餘部分	39	3	95.4	91.2
實施例 14	1.5	11	4	7	3	殘餘部分	25	1	95.2	91.1
實施例 15	1.5	9	2	2	2	殘餘部分	15	0	95.5	91.3

[0029]

[表2]

	In (at%)	Si (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Ag (at%)	Si, Cr, Fe, Ni 合計 (ppm)	累積異常 放電次數 (/h)	熱處理 試驗前的 膜反射率 (%)	熱處理 試驗後的 膜反射率 (%)
比較例 1	0.4	42	21	16	15	殘餘部分	94	38	95.8	91.5
比較例 2	0.4	25	39	15	16	殘餘部分	95	45	96.2	91.2
比較例 3	0.4	20	11	49	19	殘餘部分	99	52	96.1	91.4
比較例 4	0.4	20	14	22	40	殘餘部分	96	41	95.8	91.0
比較例 5	0.1	40	22	19	14	殘餘部分	95	37	96.7	91.8
比較例 6	0.1	23	42	15	18	殘餘部分	98	45	96.5	91.6
比較例 7	0.1	22	9	47	23	殘餘部分	101	49	96.6	92.0
比較例 8	0.1	19	14	25	39	殘餘部分	97	40	96.7	91.9
比較例 9	1.5	41	20	19	13	殘餘部分	93	40	95.6	91.6
比較例 10	1.5	24	40	15	17	殘餘部分	96	46	95.8	91.4
比較例 11	1.5	25	10	44	21	殘餘部分	100	53	95.5	91.5
比較例 12	1.5	18	11	17	49	殘餘部分	95	44	95.4	90.9

[0030] 如由表 1 可知，確認了使用實施例 1~15 之 Ag-In 合金濺鍍靶的直流 (DC) 濺鍍時，可減低異常放電次數，即使有測定出異常放電的情形，在實用上並為沒有妨礙頻率。相對於此等，如由表 2 可知，確認了因比較例 1~12，Si、Cr、Fe 及 Ni 之任一者的含量皆超過 30ppm，故頻繁發生異常放電。又，至於 Si、Cr、Fe 及 Ni 之合計含量，雖合計含量為 90ppm 以下，但相較於合計含量大幅低於 90ppm 之實施例 2~5、7~10、12~15，在近 90ppm 之實施例 1、6、11 中異常放電次數較多。又，相較於實施例 1、6、11 中，合計含量超過 90ppm 之比較例 1~12 之異常放電次數大幅增加。如此，因 90ppm 為邊界而大幅增加異常放電次數，故 Si、Cr、Fe 及 Ni 之合計含量為 90ppm 以下時，認為可大幅減低異常放電次數。進而因實施例 1、6、11 中合計含量係超過 60ppm，較其它實施例異常放電次數多，而可認為合計含量係 60ppm 以下為更佳。

[0031] 如以上，根據實施例 1~15 之 Ag-In 合金濺鍍靶，Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含量為 30ppm 以下，進而確認了因其合計含量為 90ppm 以下，可減低異常放電的發生，可滿足貢獻於更精細化和更提高成品率的有機 EL 面板。

[0032]

[第 2 實施形態]

接著，以下說明關於藉由本發明之第 2 實施形態來製

造 Ag-In 合金濺鍍靶的情形。

作為為了製造靶的原料，與第 1 實施形態同樣地準備了純度 99.9 質量% (3N) 以上的 Ag，關於此 Ag 原料，實施上述純化方法，對所形成之 Ag-In 合金濺鍍靶，選出 Si、Cr、Fe 及 Ni 之含量皆為 30ppm 以下，且含有合計含量僅為 90ppm 以下的量之 Si、Cr、Fe 及 Ni 的 Ag 原料。此選出的 Ag 原料與純度 99.99 質量% 以上的 In 原料與 Sb 原料為所特定組成的方式來進行稱量。

[0033] 接著，將上述 Ag 原料溶解於高真空或惰性氣體環境中，將特定的含量之 In 原料與 Sb 原料添加於所得熔融金屬中。之後，再溶解於高真空或惰性氣體環境中，而製作含有所特定原子% 的 In 與 Sb 之 Ag 合金的溶解鑄造錠。

[0034] 冷間壓延所得錠後，於大氣中施予保持於例如 600°C、2 小時的熱處理。接著，藉由機械加工製作特定尺寸（直徑 152.6mm×厚度 6mm）之實施例 16~32 及比較例 13~16 的含有 Sb 之 Ag-In 合金濺鍍靶。並且，將所製作之濺鍍靶焊接於無氧銅製之背墊板。將此濺鍍靶安裝於直流磁控濺渡裝置內，而供給至 Ag-In-Sb 合金薄膜膜。尚且，對實施例 16~32 及比較例 13~16 的含有 Sb 之 Ag-In 合金濺鍍靶進行成分組成分析的結果表示在表 3 及表 4。在比較例 13~16 的含有 Sb 之 Ag-In 合金濺鍍靶的製造時，使用以上述條件沒有選別 Ag 原料，且 Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含量為本發明的含量之範圍外，或每

個的合記含量為本發明的合記含量之範圍外。

[0035] 其次，藉由真空排氣裝置，將直流磁控濺渡裝置內排氣到 $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下為止後，導入 Ar 氣將濺鍍氣壓調整至 0.5Pa ，接著，對濺鍍靶施加例如 250W 的直流濺鍍電力，而以下述順序實施連續放電與其之間的異常放電次數之測定。

[0036] 為了測定上述經安裝之 Ag-In 合金濺鍍靶之濺鍍時的異常放電次數，首先以上述條件實施 1 小時的預濺鍍，藉此去除靶表面的加工層。進而以同樣的條件再進行 1 小時的濺鍍。使用具備電弧放電計數器功能所用的直流電源中所具備電弧放電計數器功能，來測定此 1 小時之間發生的累積異常放電次數。表 3 及表 4 的「累積異常放電次數 (/h)」之欄中表示其測定結果。

[0037] 此外，至於實施例 1~15 及比較例 1~12 的 Ag-In 合金濺鍍靶，與實施例 16~32 及比較例 13~16 之含有 Sb 的 Ag-In 合金濺鍍靶，測定熱處理前後之反射率的變化。

[0038] 在進行如上述熱處理試驗時，將實施例 1~32 及比較例 1~16 之 Ag 合金濺鍍靶，以及市售之直徑 $152.4 \text{mm} \times$ 直徑 6mm 的 ITO 靶安裝於直流磁控濺渡裝置的腔內，藉由濺鍍製作層合構造的 ITO 膜/Ag-In 合金膜/ITO 膜及 ITO 膜/Ag-In-Sb 合金膜/ITO 膜。

[0039] 具體而言，藉由真空排氣裝置，將上述濺渡裝置內排氣到 $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下為止後，對與上述濺鍍靶配置

成為平行之 50mm 方形之經洗淨的玻璃基板（陶康寧股份有限公司製 EAGLE XG），以下述濺條件製成膜。該製成之膜係以 ITO 膜、Ag-In 合金膜或 Ag-In-Sb 合金膜、ITO 膜的順序進行製成，且不貫通真空而連續地製成膜。製成 ITO 膜、Ag-In 合金膜、Ag-In-Sb 合金膜之膜的條件係如下。

< ITO 膜 >

電力：直流 50W

總氣壓：0.67Pa

氣體：Ar 氣體及 O₂ 氣體

Ar/O₂ 流量比：50/1

靶與基板之距離：70mm

基板加熱：沒有

膜厚：10nm

< Ag-In 合金膜及 Ag-In-Sb 合金膜 >

電力：直流 250W

總氣壓：0.3Pa

氣體：Ar 氣體

靶與基板之距離：70mm

基板加熱：沒有

膜厚：350nm

此處，表 1 及表 2 表示關於所製成之膜的實施例 1~

15 及比較例 1~12 之 Ag-In 合金膜的組成。又，表 3 及表 4 顯示實施例 16~32 及比較例 13~16 之 Ag-In-Sb 合金膜的組成。

[0040]

< 反射率測定 >

至於實施例 1~15 及比較例 1~12 之 ITO 膜/Ag-In 合金膜/ITO 層合膜（以下稱為 Ag-In 合金層合膜），與實施例 16~30 及比較例 13~16 的 ITO 膜/Ag-In-Sb 合金膜/ITO 層合膜（以下稱為 Ag-In-Sb 合金層合膜），藉由分光光度計（日立高技術貿易股份有限公司製 U-4100），在波長 380nm~800nm 的範圍分別測定熱處理試驗之實施前和實施後的反射率。此處，熱處理試驗係藉由大氣中予以於 250℃、1 小時的熱處理來進行，於反射率的測定作為可見光（380nm~800nm）的代表波長選擇波長 550nm。所測定之反射率分別顯示於表 1 的「熱處理試驗前膜反射率（%）」之欄中和「熱處理試驗後膜反射率（%）」之欄中的關於實施例 1~15 之 Ag-In 合金層合膜，以及，表 2 的「熱處理試驗前膜反射率（%）」之欄中和「熱處理試驗後膜反射率（%）」之欄中的關於比較例 1~12 之 Ag-In 合金層合膜。又，表 3 的「熱處理試驗前膜反射率（%）」之欄中和「熱處理試驗後膜反射率（%）」之欄中的關於實施例 16~32 的 Ag-In-Sb 合金層合膜，以及表 4 的「熱處理試驗前膜反射率（%）」之欄中和「熱處理試驗後膜反射率（%）」之欄中的關於比較

例 13~16 之 Ag-In-Sb 合金層合膜。

[0041]

	In (at%)	Sb (原子%)	Si (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Ag (at%)	Si, Cr, Fe, Ni 合計 (ppm)	累積異常 放電次數 (/h)	熱處理 試驗前的 膜反射率 (%)	熱處理 試驗後的 膜反射率 (%)
實施例 16	0.4	0.4	22	19	18	24	殘餘部分	83	18	95.8	95.0
實施例 17	0.4	0.4	18	21	14	15	殘餘部分	68	10	96.0	94.8
實施例 18	0.4	0.4	14	11	9	12	殘餘部分	46	5	95.5	94.9
實施例 19	0.4	0.4	6	4	8	5	殘餘部分	23	1	95.8	95.1
實施例 20	0.4	0.4	5	1	1	3	殘餘部分	10	0	95.6	95.2
實施例 21	0.4	0.8	25	21	18	22	殘餘部分	86	20	95.5	95.0
實施例 22	0.4	0.8	15	15	18	13	殘餘部分	61	11	95.4	95.1
實施例 23	0.4	0.8	7	7	12	13	殘餘部分	39	4	95.7	95.3
實施例 24	0.4	0.8	5	6	8	6	殘餘部分	25	2	95.3	95.0
實施例 25	0.4	0.8	3	2	2	5	殘餘部分	12	1	95.6	94.0
實施例 26	0.4	1.4	25	19	18	21	殘餘部分	83	20	95.2	93.9
實施例 27	0.4	1.4	15	25	14	18	殘餘部分	72	12	95.3	93.8
實施例 28	0.4	1.4	12	8	14	12	殘餘部分	46	3	95.6	94.2
實施例 29	0.4	1.4	10	8	6	5	殘餘部分	29	2	95.1	93.8
實施例 30	0.4	1.4	7	3	4	1	殘餘部分	15	0	95.5	94.0
實施例 31	0.4	0.25	5	3	8	2	殘餘部分	18	2	96.1	92.4
實施例 32	0.4	1.9	2	5	5	3	殘餘部分	15	1	95.3	93.8

[表3]

[0042]

[表4]

	I n (at%)	S b (原子%)	S i (ppm)	C r (ppm)	F c (ppm)	N i (ppm)	A g (at%)	Si, Cr, Fe, Ni 合計 (ppm)	累積異常 放電次數 (/h)	熱處理 試驗前的 膜反射率 (%)	熱處理 試驗後的 膜反射率 (%)
比較例 13	0.4	0.8	42	25	18	15	殘餘部分	100	47	95.6	95
比較例 14	0.4	0.8	25	34	18	16	殘餘部分	93	43	95.5	94.9
比較例 15	0.4	0.8	25	11	36	19	殘餘部分	91	45	95.6	95.2
比較例 16	0.4	0.8	20	17	21	45	殘餘部分	103	54	95.4	94.9

[0043] 如由表 3 可知，確認了使用實施例 16~32 之 Ag-In 合金濺鍍靶的直流 (DC) 濺鍍時，除了可減低異常放電次數，即使有測定出異常放電之情形，在實用上並沒有妨礙頻率，還有關於藉由實施例 16~32 之含有 Sb 的 Ag-In 合金濺鍍靶所成膜之 Ag-In-Sb 合金層合膜，確認了在熱處理試驗前後可抑制反射率的降低。尚且，如顯示在表 1，不含有 Sb 之 Ag-In 合金濺鍍靶的情形，係在熱處理試驗前後反射率會降低。又，如由表 4 可知，確認了在比較例 16~32 之含有 Sb 之 Ag-In 合金濺鍍靶中，Si、Cr、Fe 及 Ni 之任一者的含量係超過 30ppm，且其合計含量亦超過 90ppm，而頻繁發生異常放電。

[0044] 如以上，根據實施例 16~32 之含有 Sb 的 Ag-In 合金濺鍍靶，與第 1 實施形態的情形同樣地確認了因 Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含量為 30ppm 以下，進而其合計含量為 90ppm 以下，可減低異常放電的發生，而可滿足貢獻於更精細化和更提高成品率的有機 EL 面板。

[產業上之利用可能性]

[0045] 根據本發明之 Ag-In 合金濺鍍靶，作為反射電極，係低電阻及高反射率，表面粗糙度小，且可形成具有高耐硫化性及耐熱性之 Ag 合金膜。

申請專利範圍

1. 一種 Ag-In 合金濺鍍靶，其特徵為含有 In：0.1~1.5 原子%，殘餘部份具有由 Ag 及不可避免的雜質所成之組成成分，且元素：Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個含量為 30ppm 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中前述元素：Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個合計含量為 90ppm 以下。
3. 如申請專利範圍第 1 項之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中前述元素：Si、Cr、Fe 及 Ni 之各個合計含量為 60ppm 以下。
4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中含有 Sb：0.2~2.0 原子%。
5. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中含有 Sb：0.4~1.0 原子%。
6. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中藉由溶解已電解而純化之 Ag，並在經溶解之 Ag 中添加 In 來製造。
7. 如申請專利範圍第 4 項之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中藉由溶解已電解而純化之 Ag，並在經溶解之 Ag 中添加 In 及 Sb 來製造。
8. 如申請專利範圍第 5 項之 Ag-In 合金濺鍍靶，其中藉由溶解已電解而純化之 Ag，並在經溶解之 Ag 中添加 In 及 Sb 來製造。