



(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 I527912 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：103121716

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl. : *C22C5/06 (2006.01)* *H01B5/14 (2006.01)*
 C23C14/14 (2006.01) *C23C14/34 (2006.01)*
 G02F1/1343 (2006.01) *G09F9/00 (2006.01)*
 H05B33/26 (2006.01)

(30)優先權：2013/06/26 日本 2013-134344

(71)申請人：神戶製鋼所股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOB
STEEL, LTD.) (JP)
日本

(72)發明人：志田陽子 SHIDA, YOKO (JP)；後藤裕史 GOTO, HIROSHI (JP)；越智元隆 OCHI,
MOTOTAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN	1483852A	CN	102165846A
JP	2004-131747A	JP	2012-219308A

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 32 頁

(54)名稱

反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜，反射電極或配線電極，及 Ag 合金濺鍍靶材

(57)摘要

一種用於反射電極或配線電極之 Ag 合金膜，係展現出低電阻率及高反射率，且對於 UV 照射或 O₂ 電漿處理等洗淨處理之耐氧化性優良，其含有下述至少其中一者：In 超過 2.0 原子%且 2.7 原子%以下，Zn 超過 2.0 原子%且 3.5 原子%以下。上述 Ag 合金膜亦可更含有 0.01~1.0 原子%之 Bi。

發明摘要

※申請案號：103121716

C22C 5/06 (2006.01)

H01B 5/14 (2006.01)

※申請日：103 年 06 月 24 日

※IPC 分類：

C23C 14/14 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

G02F 1/1343 (2006.01)

G09F 9/00 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜，反射電極或配
線電極，及 Ag 合金濺鍍靶材

【中文】

一種用於反射電極或配線電極之 Ag 合金膜，係展現出低電阻率及高反射率，且對於 UV 照射或 O₂ 電漿處理等洗淨處理之耐氧化性優良，其含有下述至少其中一者：In 超過 2.0 原子% 且 2.7 原子% 以下，Zn 超過 2.0 原子% 且 3.5 原子% 以下。上述 Ag 合金膜亦可更含有 0.01~1.0 原子% 之 Bi。

【英文】

【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)

反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜，反射電極或配線電極，及 Ag 合金濺鍍靶材

【技術領域】

[0001] 本發明係有關反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜，反射電極或配線電極，上述反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜的成膜所使用之 Ag 合金濺鍍靶材，以及具備上述反射電極之顯示裝置或照明裝置，或具備上述配線電極之觸控面板。本發明之 Ag 合金膜，展現出低電阻率與高反射率，且對於上述顯示裝置等的製造工程之一即 UV 照射或 O₂ 電漿處理等洗淨處理亦有優良的耐氧化性，故能實現展現良好顯示特性之顯示裝置等。

【先前技術】

[0002] 以 Ag 為主成分之 Ag 合金膜，達一定膜厚以上會展現出對可視光的高反射率，且能確保低電阻率，故備受期待運用在液晶顯示器或有機 EL 顯示器等之反射電極。

[0003] 但，由於 Ag 合金膜不會形成鈍化 (passivation) 皮膜，故容易受到外部的影響。具體而言，會與硫反應形成硫化銀，或與鹵素反應形成鹵素化銀。此外，還有容

易因加熱而凝集等之缺點。

[0004] 故，上述顯示器等的製程中，在承受熱歷程時，可能會有損及上述高反射率或低電阻率這類 Ag 合金膜原本的優良特性之問題。對於這樣的 Ag 合金膜的問題，有人提出一種新的 Ag 合金膜，其含有不同於習知之合金成分。

[0005] 舉例來說，專利文獻 1 中揭示，從 Bi 及 Sb 所構成之群組中選擇 1 種或 2 種元素，做成含有合計量 0.01~4 原子%之 Ag 合金膜，藉此，能夠維持 Ag 原本的高反射率，同時會抑制 Ag 的凝聚或晶粒成長，抑制反射率隨時間經過而降低。

[0006] 此外，專利文獻 2 中揭示，構成有機 EL 顯示器用的反射陽極電極之 Ag 基合金膜中，若使 Nd 含有 0.01~1.5 原子%、或使 Bi 含有 0.01~4 原子%，則 Nd 與 Bi 會發揮防止 Ag 凝集之作用，能夠充分避免有機 EL 裝置的暗點（dark spot）現象。

[0007] 又，專利文獻 3 中揭示，先使 Ag 中含有 Bi，藉此抑制 Ag 合金膜容易發生之晶粒成長或凝集，並添加該 Bi 與 V、Ge、Zn 使其滿足規定式子，便能得到高反射率。

[0008] 此外，專利文獻 4 中揭示，添加特定少量的 Cu 與 Te/Se，進一步視必要添加 In、Sn、Zn、Pd、Au、Pt、Ru、Ir、Fe、Ni、Bi、P，藉此便能得到確保耐熱性與耐蝕性之 Ag 基合金。又，專利文獻 5 中揭示，在 Ag

中添加特定少量的 Bi，且進一步做成含有 In、Sn、Zn，或含有 Au、Pd、Pt 之靶材，則使用該靶材而得到之 Ag 合金膜，耐熱性會改善。

[0009] 不過，上述顯示器等的製程中，形成 Ag 合金膜後，一般來說會對該 Ag 合金膜進行 UV 照射或 O₂ 電漿處理等洗淨處理。但，由於該些洗淨處理，會有 Ag 氧化而變黑這類問題。該變黑情形，是由於 UV 照射時或 O₂ 電漿照射時會產生反應性高的氧自由基，該氧自由基與 Ag 反應而發生。

[0010] 在將光從與基板相反方向取出之上發光（top emission）型 OLED 顯示器的情形中，會在 Ag 合金膜單層所構成之反射電極或含有 Ag 合金膜的反射電極上層積有機材料，但為了確保該反射電極與有機材料之間的電性接合，在上述顯示器的製造過程中，必然會在有機材料層積前，對上述反射電極表面施以上述 UV 照射或 O₂ 電漿處理等洗淨處理。

[0011] 但，如上述般若進行 UV 照射或 O₂ 電漿處理，則會有 Ag 合金膜變黑（形成氧化銀）之問題。所形成的氧化銀會造成元件短路，當耐氧化性低的情形下，元件製造的良率會降低。

[0012] 該氧化銀形成的理由，可舉出如上述般由於 Ag 不會形成鈍化皮膜，故容易因為上述 UV 照射或 O₂ 電漿而產生之活性氧而被氧化。

[0013] 為了抑制該洗淨處理造成之劣化（特別是 Ag

合金膜的氧化造成之變黑），所採用之手段為，將 ITO 膜等透明導電膜或氧化膜形成於上述 Ag 合金膜的相鄰上方或相鄰下方，以保護 Ag 合金膜。但，即使像這樣將 ITO 膜等層積於 Ag 合金膜的上下的情形下，若在 ITO 膜等的膜厚不均一或有針孔（pinhole）存在的情況下進行上述洗淨處理，則 Ag 合金膜的保護效果無法充分保護，而會發生 Ag 合金膜的劣化，即氧化銀的形成，而有招致反射率降低等之虞。故，需要求 Ag 合金膜本身對於 UV 照射或 O₂ 電漿處理等洗淨處理具有優良耐性（對於活性氧之耐久性，以下或稱耐氧化性）。

先前技術文獻

專利文獻

[0014]

專利文獻 1：日本國特開 2004-126497 號公報

專利文獻 2：日本國特開 2010-225586 號公報

專利文獻 3：國際公開第 2009／041529 號

專利文獻 4：日本國特開 2006-342416 號公報

專利文獻 5：日本國特開 2005-048231 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

[0015] 對於上述這樣的 Ag 合金膜，要求其具備身為反射電極或配線電極所必須之低電阻率及高反射率，且更要求上述耐氧化性優良。但，過去所提出之各種 Ag 合

金膜，無法滿足上述所有特性。

[0016] 本發明係著眼於上述事態而研發，其目的特別在於提供不僅具有低電阻率及高反射率，且相較於純 Ag 而言耐氧化性優良之反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜，及包含上述 Ag 合金膜之反射電極或配線電極，上述反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜的成膜所使用之 Ag 合金濺鍍靶材，以及具備上述反射電極或配線電極之顯示裝置、觸控面板、照明裝置。

解決問題之技術手段

[0017] 能夠解決上述問題的本發明之 Ag 合金膜，係用於反射電極或配線電極之 Ag 合金膜，其含有下述至少其中一者：In 超過 2.0 原子% 且 2.7 原子% 以下，Zn 超過 2.0 原子% 且 3.5 原子% 以下。

[0018] 本發明的較佳實施形態中，上述 Ag 合金膜更含有 Bi 達 0.01~1.0 原子%。

[0019] 本發明之反射電極或配線電極，是僅在上述 Ag 合金膜的相鄰上方，或在上述 Ag 合金膜的相鄰上方及相鄰下方，形成有膜厚為 5nm 以上未滿 25nm 之透明導電膜者。

[0020] 本發明的較佳實施形態中，上述透明導電膜為 ITO 或 IZO。

[0021] 本發明之 Ag 合金濺鍍靶材，係用於如上述任一項所述 Ag 合金膜的成膜之濺鍍靶材，其含有下述至少

其中一者：In 超過 2.0 原子% 且 2.7 原子% 以下，Zn 超過 2.0 原子% 且 3.5 原子% 以下。

[0022] 本發明的較佳實施形態中，上述 Ag 合金濺鍍靶材更含有 Bi 達 0.01~2.0 原子%。

[0023] 本發明中，還包含具備上述任一項所述之反射電極或配線電極的顯示裝置、觸控面板、照明裝置。

對照先前技術之功效

[0024] 按照本發明，能夠得到一種 Ag 合金膜，其維持低電阻率及高反射率，同時相較於純 Ag 而言，對於 UV 照射或 O₂ 電漿處理等洗淨處理亦具有優良耐氧化性。其結果，只要使用本發明之 Ag 合金膜，便能以良好的生產性製造出顯示特性等極為優良之顯示裝置等。

【圖式簡單說明】

[0025]

[圖 1A] 本發明之反射電極或配線電極的構造示意概略截面圖，揭示在基板的相鄰上方形成有 Ag 合金膜之構造。

[圖 1B] 本發明之反射電極或配線電極的構造示意概略截面圖，揭示在形成於基板上之 Ag 合金膜的相鄰上方，形成有透明導電膜之構造。

[圖 1C] 本發明之反射電極或配線電極的構造示意概略截面圖，揭示在形成於基板上之 Ag 合金膜的相鄰上方

及相鄰下方，分別形成有透明導電膜之構造。

[圖 2] 實施例的 No.1 (比較例) 與 No.10 (本發明例) 中，UV 處理後的層積膜表面之光學顯微鏡照片 (倍率：50 倍)。

【實施方式】

[0026] 本發明團隊針對形成反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜後，經由 UV 照射或 O₂ 電漿處理等洗淨工程而製造出之顯示裝置、觸控面板、照明裝置，為了獲得一種對於上述洗淨工程展現出優良耐氧化性，且展現出低電阻率及高反射率之反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜，而進行了反覆研究。其結果發現，只要使用含有規定量的 In 及 Zn 的至少其中一者之 Ag 合金膜 (以下或略稱為 Ag-In/Zn 合金)，或是更使用含有規定量的 Bi 之 Ag 合金膜 (以下或略稱為 Ag-In/Zn-Bi 合金)，便可達成所需目的。

[0027] 如前述般，例如 OLED 顯示器用反射電極中，會在 Ag 合金膜的上下層積透明導電膜以保護 Ag 合金膜，但即使在層積有透明導電膜的情形下，當在透明導電膜的膜厚不均一或有針孔存在的情況下進行 UV 照射或 O₂ 電漿處理等洗淨處理，則會發生 Ag 氧化而造成黑點狀的缺陷。一旦發生黑點，則 OLED 的發光層會短路，製造良率會降低。本發明團隊發現，以構成 Ag 合金膜的元素而言，在各種合金元素當中特別以 In 及 Zn 非常有助於完

整實現低電阻率及高反射率的確保、及優良耐氧化性的確保，更藉由添加 Bi，能使耐氧化性進一步提升。

[0028] 另，本發明團隊基於上述見解，於本案申請前業已申請了日本國特願 2012-229083。日本國特願 2012-229083 中，特別是從確保和純 Ag 膜幾乎相同水準的低電阻率及高反射率之觀點看來，將 In、Zn 的各含有量上限均嚴格設定為 2.0 原子%。相對於此，本發明中，針對電阻率及反射率，從確保可運用於反射電極或配線電極的最低限度水準的觀點看來，將它們的合格基準相較於前案略微放寬，反而是將重點放在耐氧化性的提升，而欲廣範圍地提供一種在 UV 照射或 O₂ 電漿處理等洗淨處理中可有效作為氧化防止膜之反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜，站在這樣的立場，將 In、Zn 的各含有量下限、上限分別訂為不與前案重複之範圍，即超過 2.0 原子%且 2.7 原子%以下（In）、超過 2.0 原子%且 3.5 原子%以下（Zn）。

[0029] 像這樣，本發明之反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜，係含有規定量的 In、Zn 的至少其中一者。如實施例所示，In 量及 Zn 量愈多，則可看出耐氧化性愈有改善的傾向，但若過多則電阻率會增加。本發明中，考量它們的平衡，將 In 及 Zn 的範圍分別訂為，In：超過 2.0 原子%且 2.7 原子%以下；Zn：超過 2.0 原子%且 3.5 原子%以下之範圍。較佳是 In：2.5 原子%以下；Zn：3.0 原子%以下。

[0030] 本發明之反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜，亦可更含有 Bi。如此一來，耐氧化性會進一步改善。為了有效發揮 Bi 添加所造成之上述作用，較佳是將 Bi 量的下限訂為 0.01 原子%以上。更佳是 0.05 原子%以上。但，如果 Bi 含有過多，那麼如同上述 In 或 Zn 般，會招致電阻率增加，故將 Bi 量的上限訂為 1.0 原子%以下為佳。更佳是 0.8 原子%以下，再更佳是 0.5 原子%以下。

[0031] 本發明之 Ag 合金膜含有上述元素，剩餘部分為 Ag 及不可避免雜質。

[0032] 此外，本發明團隊還發現，在 Ag-In/Zn-Bi 膜（較佳是 Bi 量為 0.01~0.5 原子%）中，只要在上述 Ag 合金膜的表面形成 In、Zn 含有量分別為超過 2.0 原子%且比 Ag 合金膜的平均組成還多之區域（濃化層），而藉由該濃化層來代替鈍化皮膜以保護 Ag 合金膜表面，則便能對 Ag 合金膜賦予高耐氧化性。另，上述所謂「Ag 合金膜的平均組成」，是指包含濃化層在內之 Ag 合金膜的平均組成。

[0033] 為了充分發揮上述效果而獲得優良耐氧化性，較佳是，前述濃化層的厚度為從 Ag 合金膜的最表面起算朝膜厚方向形成 1nm 以上。更佳為 2nm 以上。另一方面，若上述濃化層過厚，同樣會難以確保高反射率。按照本發明團隊之實驗結果，證實相當於本發明濃化層之氧化鋅層的膜厚若超過 10nm，則前述反射率便會低於本發明的合格基準。（本發明的合格基準後述之）故，上述濃

化層的厚度較佳為 10nm 以下。更佳為 7nm 以下。

[0034] 欲形成上述濃化層，舉例來說可調整 Ag 合金膜中的 In 及／或 Zn 之含有量，或將前述 Ag 合金膜曝露於大氣，但除此之外，舉例來說可對前述 Ag 合金膜例如在 N₂ 環境下以加熱溫度：150～350℃、加熱時間：0.5～1.5 小時的條件做熱處理，來促進濃化層的形成。

[0035] 本發明之 Ag 合金膜，膜厚訂為 30～200nm 之範圍為佳。藉由將膜厚訂為 30nm 以上，能夠使 Ag 合金膜的穿透率幾近為零，以確保高反射率。更佳為 50nm 以上。另一方面，若 Ag 合金膜的膜厚過高，那麼會招致膜的剝離，或形成 Ag 合金膜需花費時間而容易招致生產性降低，故訂為 200nm 以下為佳。更佳為 150nm 以下。另，此處所謂膜厚，當形成前述濃化層的情形下，是指包含濃化層在內的膜厚。

[0036] 上述 Ag 合金膜，理想是以濺鍍法使用濺鍍靶材來形成。其理由是，薄膜的形成方法雖可舉出噴墨塗布法、真空蒸鍍法、濺鍍法等，但其中濺鍍法在合金化的容易性或生產性、膜厚均一性上均優良，此外上述合金元素會均一地分散於 Ag 基質中而能得到均質的膜，能夠獲得穩定的前述特性。

[0037] 此外，欲以上述濺鍍法形成上述 Ag 合金膜，係使用含有從超過 2.0 原子% 且 2.7 原子% 以下的 In、超過 2.0 原子% 且 3.5 原子% 以下的 Zn 所成之群組中選擇之至少 1 種的濺鍍靶材。又，較佳是使用在上述濺鍍靶材

中含有 Bi 為 0.01~2.0 原子 % 之濺鍍靶材。相對於濺鍍靶材中的 Bi 量而言，成膜出的 Ag 合金膜中的 Bi 量會降低。本發明中，將濺鍍靶材中可含有之實用的 Bi 量等併予納入考量後，係使濺鍍靶材內含有相較於 Ag 合金膜中的 Bi 量為大約 2 倍程度的 Bi 量。

[0038] 上述濺鍍靶材之製作方法，例如有真空熔解法或粉末燒結法，但以真空熔解法來製作，從能夠確保靶材面內的成分組成或組織均一性的觀點看來較為理想。

[0039] 接著，說明本發明之反射電極或配線電極。本發明之反射電極或配線電極，只要在基板上具有上述 Ag 合金膜即可，其構成凡是本發明技術領域慣常使用者，則並無特別限定。也就是說，本發明之反射電極或配線電極，可藉由上述 Ag 合金膜單層來構成，亦可在上述基板上（不限定於相鄰上方，隔著 TFT 或作為基底之 ITO 膜等透明導電膜之情形亦包括在內）形成上述 Ag 合金膜，且僅在 Ag 合金膜的相鄰上方（與基板相反側的相鄰上方）形成有透明導電膜（較佳為 ITO 或 IZO）。或是，亦可在上述 Ag 合金膜的相鄰上方及相鄰下方形成有透明導電膜（較佳為 ITO 或 IZO）。

[0040] 該些構成如圖 1A~1C 中概略截面圖所示。圖 1A 揭示在基板 1 的相鄰上方形成有 Ag 合金膜 2 之構造。圖 1B 揭示在形成於基板 1 上之 Ag 合金膜 2 的相鄰上方，形成有透明導電膜 3 之構造。圖 1C 揭示在形成於基板 1 上之 Ag 合金膜 2 的相鄰上方及相鄰下方，分別形成

有透明導電膜 3、4 之構造。藉由形成上述透明導電膜，能夠確保更高的耐氧化性，或透過該透明導電膜來確保 Ag 合金膜與其他層之間的更高的密合性。上述透明導電膜之成膜方法並無特別限定，以一般進行條件（例如濺鍍法）成膜即可。

[0041] 本發明中使用之基板並無特別限定，例如可舉出由玻璃或 PET 等樹脂所構成者。

[0042] 本發明中使用之透明導電膜的種類亦無特別限定，例如可舉出 ITO 或 IZO。

[0043] 上述透明導電膜的膜厚亦無特別限定，可適用一般的範圍。例如，較佳是訂為 5nm 以上（更加為 7nm 以上）、未滿 25nm（更佳為 20nm 以下、再更佳為 15nm 以下）之範圍。藉由將透明導電膜訂為 5nm 以上，能夠減小後述實施例所測定之 UV 照射後的缺陷面積等，而確保更優良的耐氧化性。另一方面，若膜厚達 25nm 以上，則受到透明導電膜的光學特性影響，反射電極或配線電極的反射率容易降低。故，透明導電膜的膜厚較佳是訂為未滿 25nm。

[0044] 另，如本發明般採用 Ag-In/Zn-Bi 膜作為反射電極或配線電極的情形下，反射電極或配線電極中，在前述 Ag 合金膜與前述透明導電膜之交界面，可能會形成前述濃化層。所謂該「交界面」，是指透明導電膜與 Ag 合金膜接觸之面。前述濃化層的形成形態，在前述圖 1B 的情形下，可例舉在 Ag 合金膜 2 與透明導電膜 3 之間形

成濃化層（未圖示）。此外，在前述圖 1C 的情形下，可例舉在 Ag 合金膜 2 與透明導電膜 3 之間形成濃化層（未圖示），或在 Ag 合金膜 2 與透明導電膜 4 之間形成濃化層（未圖示）。

[0045] 製造本發明之反射電極或配線電極的方法亦無特別限定，但上述透明導電膜形成後，亦可施以熱處理（後退火，post-annealing）。後退火溫度較佳為 200℃ 以上，更佳為 250℃ 以上，較佳為 350℃ 以下，更佳為 300℃ 以下。後退火時間較佳為 10 分鐘左右以上，更佳為 15 分鐘左右以上，較佳為 120 分鐘左右以下，更佳為 60 分鐘左右以下。

[0046] 本發明中，為了模擬圖 1A~C 所示各種反射電極或配線電極的態樣，如後述實施例詳述，針對電阻率、反射率、耐氧化性各者，利用 Ag 合金的單層膜及其與透明導電膜之（二層或三層）層積膜這兩者來進行實驗，以評估各特性。

[0047] 本發明中各特性的定義如下。

[0048] 本發明中所謂「電阻率低」，意指滿足下述（1）或（2）的其中一者。

[0049]

（1）Ag 合金膜單層之情形

意指：後記實施例所記載之方法中，備妥在玻璃基板上成膜有 Ag 合金膜（膜厚 100nm）之單層膜試料，並於 N₂ 環境下以 250℃ 進行 1 小時之加熱處理後，以 4 端子法

測定電阻率時，電阻率為 $8.1\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下者。

[0050]

(2) 使用 Ag 合金膜與透明導電膜的三層層積膜之情形

意指：後記實施例所記載之方法中，備妥在玻璃基板上依序成膜有下層 ITO（膜厚 10nm）、Ag 合金膜（膜厚 100nm）、上層 ITO（膜厚 10nm）之層積試料，並於 N_2 環境下以 250°C 進行 1 小時之加熱處理後，以 4 端子法測定電阻率時，電阻率為 $6.0\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下者。

[0051] 本發明中所謂「反射率高」，意指滿足下述 (3) 或 (4) 的其中一者。

[0052]

(3) Ag 合金膜單層之情形

意指：後記實施例所記載之方法中，備妥在玻璃基板上成膜有 Ag 合金膜（膜厚 100nm）之單層膜試料，並測定在波長 550nm 下的反射率（初始反射率）時，反射率為 90% 以上者。

[0053]

(4) 使用 Ag 合金膜與透明導電膜的二層層積膜之情形

意指：後記實施例所記載之方法中，備妥在玻璃基板上依序成膜有 Ag 合金膜（膜厚 100nm）、上層 ITO（膜厚 7nm）之層積試料，並於 N_2 環境下以 250°C 進行 1 小時之加熱處理後，測定在波長 550nm 下的反射率（初始反射率）時，反射率為 80% 以上者。

[0054] 本發明中所謂「耐氧化性優良」，意指滿足

下述 (5) 或 (6) 的其中一者。

[0055]

(5) Ag 合金膜單層之情形

後記實施例所記載之方法中，將 Ag 合金膜（膜厚 100nm）成膜後，於室溫大氣下進行 120 秒之 UV 照射，並在 UV 照射前後，利用日本分光公司製 V-570 分光光度計測定在波長 550nm 下的反射率時，反射率的變化量滿足 20% 以下（絕對值）者。

[0056]

(6) 使用 Ag 合金膜與透明導電膜的二層層積膜之情形

滿足：後記實施例所記載之方法中，備妥在玻璃基板上依序成膜有 Ag 合金膜（膜厚 100nm）、上層 ITO（膜厚 7nm）之層積試料，並於 N₂ 環境下以 250℃ 進行 1 小時之加熱處理後，於室溫大氣下進行 30 分鐘之 UV 照射，測定 UV 照射後的缺陷個數及面積時，每一定面積（120mm×90mm）之缺陷數（黑點數）及缺陷面積滿足以下基準者。

[0057] 缺陷數為 500 個以下（較佳為 350 個以下、更佳為 200 個以下），且以純 Ag 膜的缺陷面積（11618 像素）為基準時，缺陷面積為 5000 像素以下（較佳為 4600 像素以下、更佳為 4000 像素以下、再更佳為 3000 像素以下）

[0058] 具備本發明反射電極用或配線電極用 Ag 合金膜之物，例如可例舉液晶顯示器、有機 EL 顯示器（例如

上發光型 OLED 顯示器)、無機 EL 顯示器等顯示裝置;有機 EL 照明、無機 EL 照明等照明裝置或觸控面板等。

[0059] 具備反射電極或配線電極之顯示裝置、觸控面板、照明裝置等，需經歷各種製造工程，而其中的一個製造工程中，於反射電極或配線電極表面之洗淨工程，會進行 UV 洗淨或 O_2 電漿洗淨。如上述般，該洗淨工程中 Ag 合金膜容易被氧化，但由於本發明之 Ag 合金膜展現出高耐氧化性，故能抑制元件等製造良率降低。

實施例

[0060] 以下舉出實施例進一步具體說明本發明，但本發明當然不因下述實施例而受限，在切合前後文要旨之範圍內，亦可加以變更並實施，而它們均包含於本發明之技術範圍內。

[0061]

[實施例 1]

(1) 試料之製作

(1-1) 單層膜試料之製作

在玻璃基板 (Corning 公司製無鹼玻璃 # 1737、直徑: 50mm、厚度: 0.7mm) 上，將表 1 所示組成之 Ag 合金膜或純 Ag 膜 (以下或統稱為 Ag 合金膜，膜厚均為 100nm，單層膜)，利用 DC 磁控管濺鍍裝置，以濺鍍法成膜。此時之成膜條件如下所述。

[0062]

(Ag 合金膜成膜條件)

基板溫度：室溫

成膜功率：3.08W / cm²

成膜氣體：Ar

氣體壓力：1 ~ 3mTorr

極間距離：55mm

成膜速度：7.0 ~ 8.0 nm / sec

極限真空度：1.0×10⁻⁵Torr 以下

[0063] 上述成膜中，作為濺鍍靶材，在純 Ag 膜的情形下係使用純 Ag 靶材。此外，在 Ag 合金膜的情形下，係使用藉由真空溶解法製作之，與下述表 1 所示膜組成為相同組成（但當含有 Bi 時，相對於膜組成而言約含有 2 倍左右的 Bi 量）之 Ag 合金濺鍍靶材、或使用在純 Ag 靶材的濺鍍面上，黏著有由構成下述表 1 所示膜的金屬元素所構成之金屬薄片（chip）而成之複合靶材（尺寸均為直徑 4 英吋）、或使用構成下述表 1 所示膜組成之各金屬靶材而以同時放電來進行共濺鍍法。任一種情形下，靶材尺寸均使用直徑 4 英吋者。

[0064] 如此得到的 Ag 合金膜之組成，係利用島津製作所公司製之 ICP 發光分光分析裝置「ICP-8000 型」，以定量分析確認。

[0065]

(1-2) Ag 合金膜與透明導電膜的二層層積膜試料之製作

在依上述（Ag 合金膜成膜條件）方法而得到之 Ag 合

金膜上層積 ITO 膜，製作出二層膜試料。詳細來說，是在玻璃基板上形成 Ag 合金膜（膜厚：100nm），其後連續依下述（ITO 膜成膜條件）之方法形成 ITO 膜（膜厚：7nm），而得到二層層積膜試料（玻璃基板\Ag 合金膜：100nm\ITO：10nm）。

[0066]

（ITO 膜成膜條件）

基板溫度：室溫

成膜功率：1.85W/cm²

成膜氣體：5%-O₂ 混合 Ar 氣體

氣體壓力：1~3mTorr

極間距離：55mm

成膜速度：0.2~0.3nm/sec

極限真空度：1.0×10⁻⁵Torr 以下

[0067] 接著針對該層積膜，利用 ULVAC-RIKO 公司製 RTP-6 紅外線燈熱處理爐，於氮氣環境中施以 250℃ 保持 1 小時之熱處理，以模擬製造過程中之後退火。

[0068]

（1-3）Ag 合金膜與透明導電膜的三層層積膜試料之製作

在依上述（Ag 合金膜成膜條件）方法而得到之 Ag 合金膜的上下，分別層積依上述（ITO 膜成膜條件）方法而得到之 ITO 膜，製作出三層膜試料。詳細來說，是在玻璃基板上連續形成 ITO 膜（膜厚：10nm）、Ag 合金膜（膜厚：100nm）、ITO 膜（膜厚 10nm），得到層積膜（玻璃

基板 \ ITO 膜 : 10nm \ Ag 合金膜 : 100nm \ ITO 膜 : 10nm) 。接著針對該層積膜 , 利用 ULVAC-RIKO 公司製 RTP-6 紅外線燈熱處理爐 , 於氮氣環境中施以 250℃ 保持 1 小時之熱處理 , 以模擬製造過程中之後退火。

[0069]

(2) 各種特性之評估

利用依上述方法得到之單層膜試料或其與透明導電膜的層積膜試料 (二層或三層層積膜) , 測定反射率、電阻率、及耐氧化性。測定方法詳如下述。

[0070]

(2-1) 波長 550nm 可見光之反射率測定

使用如上述般得到之試料 , 利用日本分光公司製 V-570 分光光度計 , 測定絕對反射率而求得在波長 550nm 下的反射率。對於得到的反射率 , 當為單層膜的情形下達 90% 以上、當為層積膜的情形下達 80% 以上者 , 便評估其反射率高。

[0071]

(2-2) 電阻率測定

使用如上述般得到之試料 , 以 4 探針法測定電阻率。對於得到的電阻率 , 當為單層膜的情形下達 $8.1\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、當為三層層積膜的情形下達 $6.0\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下者 , 便評估其電阻率低。

[0072]

(2-3) 耐氧化性測定

耐氧化性係以下述二種方法評估。

[0073]

(2-3A) 因 UV 處理所致之缺陷發生頻率的測定 (二層層積膜試料之情形)

對於前述二層層積膜試料，依下述 (UV 處理條件 A) 施以 UV 處理。該 UV 處理中，係使用 GS Yuasa Lighting Ltd. 製 Deep UV PROCESSOR DUV-800-6。接著，UV 處理後之層積膜缺陷 (因 Ag 氧化所致之黑色缺陷) 的個數及面積，係利用 soft imagin system 公司之 analySIS，對 50 倍攝影之光學顯微鏡照片做圖像處理並計測之。然後，對於每單位面積 (120mm×90mm) 發生之缺陷數在 500 個以下，且以 No.1 (純 Ag 膜) 的缺陷面積 (11618 像素) 為基準時，缺陷面積為 5000 像素以下者，評估其耐氧化性優良。

[0074]

(UV 處理條件 A)

低壓水銀燈

試驗環境：大氣下

中心波長：254nm

UV 照度：40mW/cm²

照射時間：30min

[0075]

(2-3B) 因 UV 照射所致之反射率變化量的測定 (單層膜試料之情形)

對於前述單層膜試料，利用上述（2-3A）記載之 UV 處理裝置做 UV 照射。UV 照射條件如下述（UV 處理條件 B）。分別針對 UV 照射前後，利用日本分光公司製 V-570 分光光度計測定在波長 550nm 下的反射率，算出反射率變化量。對於得到的反射率變化量為 20% 以下（絕對值）者，評估其耐氧化性優良。

[0076]

（UV 處理條件 B）

低壓水銀燈

試驗環境：大氣下

中心波長：254nm

UV 照度：40mW/cm²

照射時間：60 秒

[0077] 該些結果併記於表 1。表中，「OK」意指合格，「NG」意指不合格。此外，表 1 最右欄中設置「總合判定」欄位，將滿足所有特性者標為「OK」，有任一項不合格（NG）者標為「NG」。表中，「-」為未進行測定的例子。此外，表 1 中設置備註欄，將滿足本發明要件者標為「本發明例」、未滿足本發明任一要件者標為「比較例」、滿足前述前案之範圍者標為「參考例」。

[0078]

[表1]

No.	備註	組成※	電阻率			反射率			對UV處理之耐氧化性							總合判定		
			單層膜 ⁽¹⁾ μΩ・cm	評估	三層層積膜 ⁽²⁾ μΩ・cm	評估	單層膜 ⁽¹⁾ %	二層層積膜 ⁽³⁾ %	評估	單層膜 ⁽¹⁾			二層層積膜 ⁽³⁾					
										成膜後一刻UV照射後的反射率	反射率的變化量	評估	缺陷數 個	面積 μm ²	評估			
1	比較例	Ag	2.90	OK	—	—	97.2	OK	97.8	OK	97.2	51.5	45.7	NG	572	11618	NG	NG
2	參考例	Ag-0.8Zn	4.30	OK	—	—	96.9	OK	97.1	OK	—	—	—	—	97	2036	OK	OK
3	參考例	Ag-1.1Zn	4.80	OK	—	—	96.7	OK	97.2	OK	—	—	—	—	175	2337	OK	OK
4	參考例	Ag-1.3Zn	5.00	OK	—	—	96.5	OK	97.0	OK	—	—	—	—	181	2293	OK	OK
5	本發明例	Ag-2.1Zn	6.30	OK	—	—	96.2	OK	96.6	OK	—	—	—	—	231	3901	OK	OK
6	本發明例	Ag-3.2Zn	6.60	OK	—	—	95.9	OK	94.5	OK	—	—	—	—	60	1078	OK	OK
7	比較例	Ag-4.2Zn	8.20	NG	—	—	95.3	OK	93.6	OK	—	—	—	—	78	1223	OK	NG
8	參考例	Ag-0.1Bi-1.6Zn	5.50	OK	—	—	96.5	OK	96.6	OK	—	—	—	—	166	2760	OK	OK
9	參考例	Ag-0.1Bi-1.47Zn	—	—	4.90	OK	95.6	OK	—	—	95.6	81.9	13.7	OK	—	—	OK	OK
10	本發明例	Ag-0.1Bi-2.88Zn	—	—	5.61	OK	93.2	OK	—	—	93.2	79.2	14.0	OK	—	—	OK	OK
11	本發明例	Ag-0.1Bi-3.5Zn	—	—	6.00	OK	92.2	OK	—	—	92.2	81.2	11.0	OK	—	—	OK	OK
12	參考例	Ag-0.5In	4.20	OK	—	—	97.0	OK	97.0	OK	—	—	—	—	136	3548	OK	OK
13	參考例	Ag-1.1In	5.80	OK	—	—	96.4	OK	96.0	OK	—	—	—	—	304	4544	OK	OK
14	本發明例	Ag-2.1In	8.00	OK	—	—	95.2	OK	95.1	OK	—	—	—	—	80	1961	OK	OK
15	比較例	Ag-2.8In	9.80	NG	—	—	94.1	OK	93.8	OK	—	—	—	—	46	1488	OK	NG
16	比較例	Ag-4.0In	8.88	NG	—	—	93.2	OK	93.0	OK	—	—	—	—	41	772	OK	NG
17	比較例	Ag-5.3In	10.45	NG	—	—	92.6	OK	92.7	OK	—	—	—	—	309	5482	NG	NG
18	參考例	Ag-0.1Bi-2.0In	—	—	5.50	OK	95.0	OK	—	—	95.0	76.3	18.7	OK	—	—	OK	OK
19	本發明例	Ag-0.1Bi-2.5In	—	—	5.70	OK	94.5	OK	—	—	94.5	77.7	16.8	OK	—	—	OK	OK
20	比較例	Ag-0.1Bi-3.0In	—	—	6.20	NG	93.7	OK	—	—	93.7	78.5	15.2	OK	—	—	OK	NG
21	比較例	Ag-2.0Ge	10.04	NG	—	—	94.8	OK	92.8	OK	—	—	—	—	157	4139	OK	NG
22	比較例	Ag-3.4Ge	14.81	NG	—	—	93.1	OK	90.5	OK	—	—	—	—	178	5218	NG	NG
23	比較例	Ag-1.0Cu	3.58	OK	—	—	97.3	OK	95.9	OK	—	—	—	—	267	7769	NG	NG
24	比較例	Ag-0.5Bi-0.5Ge	3.40	OK	—	—	95.7	OK	95.8	OK	—	—	—	—	568	13522	NG	NG
25	比較例	Ag-0.5Bi-0.5Ge-0.5Cu	3.80	OK	—	—	94.4	OK	94.9	OK	—	—	—	—	348	6755	NG	NG

※數值表示含有量(原子%)。
(1):基板\Ag100nm
(2):基板\ITO10nm\Ag100nm\ITO10nm →熱處理
(3):基板\Ag100nm\ITO7nm →熱處理

[0079] 由表 1 可知，滿足本發明要件之 No.5、6、10、11、14、19，均具有低電阻率及高反射率，且耐氧化性優良。

[0080] 相對於此，使用純 Ag 之 No.1，雖電阻率及反射率良好，但耐氧化性降低。

[0081] 為供參考，圖 2 揭示針對表 1 之 No.1（純 Ag）及 No.10（Ag-0.1 原子% Bi-2.88 原子% Zn：本發明例）的三層層積膜試料，以光學顯微鏡（倍率 50 倍）觀察 UV 照射後的各試料表面之照片。此處，係依如同上述（UV 處理條件 A）之條件進行了 UV 照射。

[0082] 如圖 2 所示，純 Ag 膜的情形下，觀察到多數個因 Ag 氧化所致之黑色缺陷。相對於此，本發明例之 No.10 中幾乎見不到黑點。

[0083] No.2~7 為將 Ag 中的 Zn 量依表 1 範圍而改變者。若著眼於耐氧化性，則隨著 Zn 量變多，可看出耐氧化性大致有改善的傾向，即使如 No.7 般 Zn 量超過本發明所規定上限，仍得到良好的耐氧化性。No.2~7 的反射率亦皆高。另一方面，電阻率伴隨 Zn 量的增加而增加，No.7 中電阻率超過了本發明基準。

[0084] No.8~11 為在 Ag 中添加了 Zn 及 Bi 之例子，並將 Ag 中的 Zn 量依表 1 範圍而改變者。若著眼於耐氧化性，則如同上述般，隨著 Zn 量變多，可看出耐氧化性大致有改善的傾向，即使如 No.11 般 Zn 量為本發明所規定上限，仍得到良好的耐氧化性。此外，它們全都具有高

反射率及低電阻率。

[0085] No.12~17 為將 Ag 中的 In 量依表 1 範圍而改變者。若著眼於耐氧化性，則隨著 In 量變多，可看出耐氧化性大致有改善的傾向，即使如 No.15、16 般 In 量超過本發明所規定上限，仍得到良好的耐氧化性，但若如 No.17 般 In 量極端地變多，則耐氧化性會劣化。No.12~17 的反射率皆高。另一方面，電阻率伴隨 In 量的增加而增加，No.15~17 中電阻率超過了本發明基準。

[0086] No.18~20 為在 Ag 中添加了 In 及 Bi 之例子，並將 Ag 中的 In 量依表 1 範圍而改變者。若著眼於耐氧化性，則如同上述般，隨著 In 量變多，可看出耐氧化性大致有改善的傾向，即使如 No.20 般 In 量超過本發明所規定上限，仍得到良好的耐氧化性。此外，它們全都具有高反射率。另一方面，若如 No.20 般 In 量超過本發明上限，則電阻率超過了本發明基準。

[0087] No.21~25 為在 Ag 中添加了本發明所規定元素以外的元素之比較例。如表 1 所示，可知該些比較例中，至少無法確保低電阻率或耐氧化性的其中一者。

[0088] 詳細來說，No.20、21 為前述專利文獻 3 記載之添加了 Ge 的例子。如 No.21 般，若 Ge 量為 2.0 原子%，則耐氧化性、反射率雖良好，但電阻率增加。此外，如 No.22 般，若 Ge 量多達 3.4 原子%，則不僅電阻率增加，耐氧化性亦劣化。

[0089] No.24 為添加了 Bi 及 Ge 兩者之例子。如

No.24 般，若 Ge 量為 0.5 原子%，則即使添加 Bi，仍看不出 Ge 添加所造成之耐氧化性改善作用。

[0090] No.23 為添加了 Cu 之例子，即使添加 Cu，耐氧化性仍劣化。

[0091] No.25 為在上述 No.24 中更添加 Cu，而含有 Bi 及 Ge 及 Cu 之例子。No.25 耐氧化性亦劣化。

[0092] 由上述 No.21～25 的結果證實，若欲確保良好的耐氧化性，則尤其是添加本發明所規定之元素，極為有效。

[0093] 雖已詳細且參照特定的實施態樣說明了本發明，但在不脫離本發明精神與範圍內，所屬技術領域者自可施加各種變更或修正。

本申請案係以 2013 年 6 月 26 日申請之日本發明專利申請案（特願 2013-134344）為基礎，其內容被援引於此以作為參照。

產業利用性

[0094] 本發明可有效運用於液晶顯示器、有機 EL 顯示器（例如上發光型 OLED 顯示器）、無機 EL 顯示器等顯示裝置；有機 EL 照明、無機 EL 照明等照明裝置或觸控面板等。

【符號說明】

[0095]

1：基板

2：Ag 合金膜

3：透明導電膜（形成於 Ag 合金膜的相鄰上方之透明導電膜）

4：透明導電膜（形成於 Ag 合金膜的相鄰下方之透明導電膜）

申請專利範圍

1. 一種反射電極或配線電極用 Ag 合金膜，係用於反射電極或配線電極之 Ag 合金膜，其特徵為，含有下述至少其中一者：

In 超過 2.0 原子%且 2.7 原子%以下；

Zn 超過 2.0 原子%且 3.5 原子%以下；

更含有 0.01~1.0 原子%之 Bi。

2. 一種反射電極或配線電極，其特徵為：僅在如申請專利範圍第 1 項之 Ag 合金膜的相鄰上方、或在前述 Ag 合金膜的相鄰上方及相鄰下方，形成有膜厚 5nm 以上未滿 25nm 之透明導電膜者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之反射電極或配線電極，其中，前述透明導電膜為 ITO 或 IZO。

4. 一種 Ag 合金濺鍍靶材，係用於如申請專利範圍第 1 項之 Ag 合金膜的成膜之 Ag 合金濺鍍靶材，其特徵為，含有下述至少其中一者：

In 超過 2.0 原子%且 2.7 原子%以下；

Zn 超過 2.0 原子%且 3.5 原子%以下；

更含有 0.01~2.0 原子%之 Bi。

5. 一種顯示裝置，其特徵為：具備如申請專利範圍第 2 項之反射電極。

6. 一種顯示裝置，其特徵為：具備如申請專利範圍第 3 項之反射電極。

7. 一種觸控面板，其特徵為：具備如申請專利範圍

第 2 項之配線電極。

8. 一種觸控面板，其特徵為：具備如申請專利範圍

第 3 項之配線電極。

9. 一種照明裝置，其特徵為：具備如申請專利範圍

第 2 項之反射電極。

10. 一種照明裝置，其特徵為：具備如申請專利範圍

第 3 項之反射電極。

圖式

圖 1A

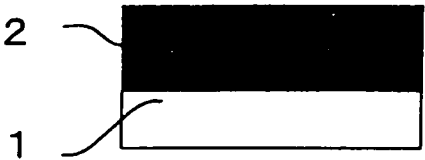


圖 1B

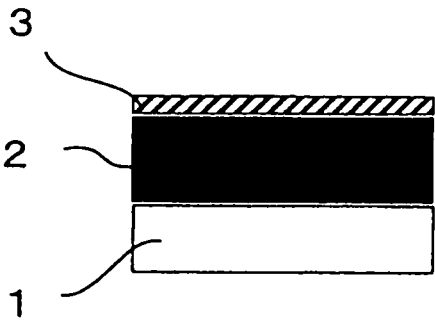


圖 1C

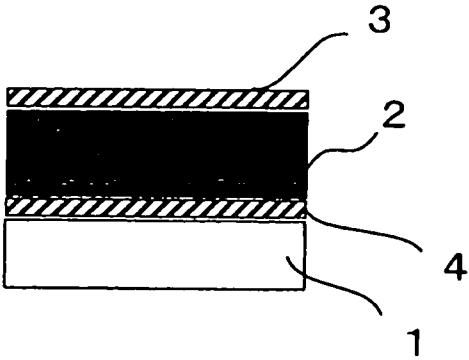


图 2



ITO-10nm/Ag-100nm/ITO-10nm



ITO-10nm/Ag-0.1Bi-2.88Zn-100nm/ITO-10nm