



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월28일
 (11) 등록번호 10-1467152
 (24) 등록일자 2014년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/34 (2006.01) *B21C 1/00* (2006.01)
B21C 23/00 (2006.01) *B21C 23/08* (2006.01)
C22C 5/06 (2006.01) *C22F 1/14* (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7004114
 (22) 출원일자(국제) 2012년11월14일
 심사청구일자 2014년02월18일
 (85) 번역문제출일자 2014년02월18일
 (65) 공개번호 10-2014-0029549
 (43) 공개일자 2014년03월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/079485
 (87) 국제공개번호 WO 2013/145424
 국제공개일자 2013년10월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-071328 2012년03월27일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060026964 A*
 JP2001192752 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 마테리알 가부시카가이샤
 일본국 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 3방 2고
 (72) 발명자
고미야마 쇼조
 일본 효고켄 산다시 테쿠노과쿠 12-6 미쓰비시 마
 테리알 가부시카가이샤 산다고쵸 나이
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 백영환

(54) 발명의 명칭 **은계 원통 타깃 및 그 제조 방법**

(57) 요약

이 은계 원통 타깃은, 은 또는 은에 첨가 성분이 고용된 단상의 은 합금으로 이루어지는 원통 타깃으로서, 원통의 중심축을 포함하는 단면에 있어서 상기 중심축을 따른 방향의 결정립의 직경 A 와 상기 중심축에 직교하는 방향의 상기 결정립의 직경 B 의 비 A/B 가 0.8 ~ 1.2 이고, 산소 함유량이 100 ppm 이하, 비금속 개재물의 함유량이 20 ppm 이하인 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

은 또는 은에 첨가 성분이 고용된 단상의 은 합금으로 이루어지는 원통 타깃으로서, 원통의 중심축을 포함하는 단면에 있어서 상기 중심축을 따른 방향의 결정립의 직경 A 와 상기 중심축에 직교하는 방향의 상기 결정립의 직경 B 의 비 A/B 가 0.8 ~ 1.2 이고, 산소 함유량이 100 질량 ppm 이하, 비금속 개재물의 함유량이 20 질량 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 은계 원통 타깃의 제조 방법으로서,

은 또는 은과 상기 첨가 성분을, 진공 또는 불활성 가스 분위기, 또는 대기 중 용해로를 사용하여 용탕 표면에 불활성 가스를 내뿜거나, 탄소계 고체 시일재에 의해 용탕 표면을 덮으면서 흑연 도가니 내에서 용해시키고, 그 용탕으로부터 주괴를 얻는 주조 공정과, 상기 주괴를 압출비가 4 이상 15 이하로 되고, 압출 직후의 재료 온도가 500 °C 이상 800 °C 이하로 되는 조건으로 원통상으로 압출 가공하는 열간 압출 공정과, 그 열간 압출 공정 후의 원통체를 압출 후 10 분 이내에 200 °C 이하의 온도까지 냉각시키는 냉각 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 은계 원통 타깃의 제조 방법.

청구항 5

은 또는 은에 첨가 성분이 고용된 단상의 은 합금으로 이루어지는 원통 타깃으로서, 원통의 중심축을 포함하는 단면에 있어서 상기 중심축을 따른 방향의 결정립의 직경 A 와 상기 중심축에 직교하는 방향의 상기 결정립의 직경 B 의 비 A/B 가 0.8 ~ 1.2 이고, 산소 함유량이 100 질량 ppm 이하, 비금속 개재물의 함유량이 20 질량 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 은계 원통 타깃의 제조 방법으로서,

은 또는 은과 상기 첨가 성분을, 진공 또는 불활성 가스 분위기, 또는 대기 중 용해로를 사용하여 용탕 표면에 불활성 가스를 내뿜거나, 탄소계 고체 시일재에 의해 용탕 표면을 덮으면서 흑연 도가니 내에서 용해시키고, 그 용탕으로부터 주괴를 얻는 주조 공정과, 상기 주괴를 압출비가 4 이상 15 이하로 되고, 압출 직후의 재료 온도가 500 °C 이상 800 °C 이하로 되는 조건으로 원통상으로 압출 가공하는 열간 압출 공정과, 그 열간 압출 공정 후의 원통체를 가공률 20 % 이상으로 인발 가공하는 냉간 인발 공정과, 그 냉간 인발 공정 후의 원통체를 450 °C 이상 650 °C 이하의 온도에서 유지하는 열처리 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 은계 원통 타깃의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 유기 EL 소자의 반사 전극이나 터치 패널의 배선막 등의 도전성막을 형성하기 위한 은계 원통 타깃 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2012년 3월 27일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2012-071328호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

[0003] 원통 타깃을 사용하는 스퍼터링 장치는 대면적 성막에 적합하며, 타깃의 사용 효율이 매우 높다는 특징이 있다. 일반적으로 평판 타깃은 수십 % ~ 30 % 정도의 사용 효율이지만, 원통 타깃에서는 그것을 회전시키면서 스퍼터함으로써 약 80 % 의 매우 높은 사용 효율이 얻어진다. 또한, 원통 타깃은 냉각 효율이 높기

때문에, 타깃에 높은 전력을 인가하여 높은 성막 속도로 막을 형성할 수 있다. 이와 같은 원통 타깃은, 종래에는 주로 건재 유리에 대한 표면 코팅용 성막 장치로서 사용되어 왔지만, 엄밀한 성막 분위기의 관리가 요구되는 전자 부품의 제조에 적용되는 경우는 거의 없었다.

- [0004] 최근, 태양 전지나 플랫 패널 디스플레이 등, 대형의 전자 부품의 제조용의 회전 캐소드형 스퍼터링 장치가 개발되어, 원통 타깃의 요구가 높아지고 있다.
- [0005] 그 플랫 패널 디스플레이 중 하나로서 유기 EL 소자를 사용한 디스플레이가 있고, 이 유기 EL 디스플레이의 반사막으로는, 알루미늄계 반사막이 사용되는 것 외에, 디스플레이 패널의 고휘도화나 고효율화에 유리한 은계 반사막도 사용되고 있다.
- [0006] 이 유기 EL 소자용의 반사막에는, 매우 높은 평탄성이 필요하지만, 스퍼터 중에 마이크로 아크 방전이 발생하면, 타깃재가 국소적으로 용융되고, 용융물이 비말이 되어 파티클을 발생시키고, 기관에 도달함으로써 막의 평탄성을 현저하게 저해하여, 패널의 양품률을 저하시킨다. 특히 대전력을 투입하는 회전 캐소드형의 원통 타깃에 있어서는, 마이크로 아크의 발생이 조장되기 때문에, 마이크로 아크가 잘 발생하지 않는 원통 타깃이 요구된다.
- [0007] 특허문헌 1 에는, 스퍼터링 동안의 소모시에 생산 수율을 악화시키는 입자 (파티클) 를 가능한 한 형성시키지 않도록 한 TFT 디스플레이용 타깃으로서, 적어도 1 개의 상이 결정립 구조를 갖는, 적어도 2 상 또는 적어도 2 성분을 갖는 재료로 이루어지는 스퍼터 타깃이 개시되어 있다. 이 스퍼터 타깃에 있어서, 적어도 1 개의 상의 결정립 구조는, 최대 직경의, 이 최대 직경에 대해 수직 방향의 직경에 대한 직경비가 2 보다 크고, 또한 이론 밀도의 적어도 98 % 의 밀도를 갖는다. 또, 그 재료로서, Cu 또는 Ag 를 베이스로 하고, Cr, Mo, W, Ti 의 난용성의 상이 혼재된 것이 기재되어 있다. 제조 방법으로는, 제 1 공정에서 타깃 재료로부터 1 개 또는 복수의 원주 또는 원통을 제조하고, 제 2 공정에서 상기 재료를 적어도 50 % 의 변형비로 변형시켜 타깃관을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 2009-512779호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2011-100719호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2011-162876호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 유기 EL 용 디스플레이의 반사막은, 유기 EL 층에서 발광한 광을 효율적으로 반사하기 위하여, 고반사율이고 내식성이 높은 것이 요망되고 있고, 스퍼터링시에 있어서의 파티클의 저감이 액정 디스플레이 이상으로 엄격하게 요구되고 있다.
- [0010] 본 발명은, 특히 유기 EL 용 디스플레이의 반사막을 스퍼터링에 의해 형성할 때의 보다 나은 파티클의 저감을 도모한 은계 원통 타깃 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 스퍼터링시에 있어서의 파티클의 저감에 대해 예의 연구한 결과, 이하의 지견을 얻었다.
- [0012] 특허문헌 1 에 기재된 발명은, 난용성의 상이 존재하는 타깃 (Ag-Cr, Ag-Mo, Ag-W, Ag-Ti 등) 에 있어서의 파티클의 저감을 목적으로 하고 있고, 난용성의 상과 베이스의 상 (매트릭스) 의 결합을 충분히 실시함으로써 해결을 도모하는 것이다. 그러나, 난용성의 상과 매트릭스상에서는 재료의 비저항이 상이하고, 이와 같은 비저항의 불균일성에 의해, 대전력이 인가되면 마이크로 아크 방전이 일어나기 쉬워진다.
- [0013] 이 마이크로 아크 방전을 한층 더 저감시키기 위해서는, 결정립은 재결정화된 것이 필요하다는 것을 알 수 있었

다. 결정화되어 있기 때문에, 입자 형상은 등방적으로 된다. 또, 재료 중에 산소 및 비금속 개재물이 많이 함유되면, 마이크로 아크 방전이 발생하기 쉬운 것을 알 수 있었다.

- [0014] 본 발명은, 이와 같은 지견 하, 이하의 해결 수단으로 하였다.
- [0015] 즉, 본 발명의 은계 원통 타깃은, 은 또는 은에 첨가 성분이 고용된 단상(單相)의 은 합금으로 이루어지는 원통 타깃으로서, 원통의 중심축을 포함하는 단면(斷面)에 있어서 상기 중심축을 따른 방향의 결정립의 직경 A와, 상기 중심축에 직교하는 방향의 상기 결정립의 직경 B의 비 A/B가 0.8 ~ 1.2 이고, 산소 함유량이 100 ppm 이하, 비금속 개재물의 함유량이 20 ppm 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 순은 또는 단상의 은 합금으로 이루어지기 때문에, 비저항이 재료 내에서 균일해져, 마이크로 아크 방전이 잘 일어나지 않게 된다. 결정립은, 그 직경비 A/B가 0.8 ~ 1.2의 범위로부터 벗어나 편평화되면, 스퍼터의 계속에 의해 소모됨에 따라, 타깃의 스퍼터면의 요철이 커져, 마이크로 아크 방전이 증대된다.
- [0017] 또, 산소 함유량이 100 ppm을 초과하거나, 또는, 비금속 개재물이 20 ppm을 초과하면, 스퍼터시의 마이크로 아크 방전이 현저하게 나타난다.
- [0018] 본 발명의 은계 원통 타깃에 있어서, 상기 결정립의 평균 입경이 30 μm 이상 400 μm 이하이고, 상기 결정립의 입경의 편차가 상기 평균 입경의 20 % 이내이면 된다.
- [0019] 본 발명의 은계 원통 타깃에 있어서, 은 합금으로 이루어지고, 그 첨가 성분은, Mg, Al, Zn, Ga, Pd, In, Sn, Sb, Au 중 적어도 하나로 이루어지면 된다.
- [0020] 이들 Mg, Al, Zn, Ga, Pd, In, Sn, Sb, Au는, Ag에 고용되어 결정립 성장을 억제하는 효과가 있다. 이들 중 적어도 하나를 첨가함으로써, 스퍼터에 의해 형성된 막의 내식성 및 내열성을 한층 더 향상시킨다.
- [0021] 이들 중 Au와 Pd는 Ag에 전체율로 고용하는 원소로, 다른 원소의 Ag에 대한 고용량은 각각, Mg는 200 °C에서 약 5 질량%, Al은 200 °C에서 약 2.5 질량%, Zn은 200 °C에서 약 25.6 질량%, Ga는 200 °C에서 약 8.0 질량%, In은 300 °C에서 약 20.1 질량%, Sb는 300 °C에서 약 6.2 질량%, Sn은 200 °C에서 약 10.2 질량%이다. 그러나, 첨가 성분량이 지나치게 많으면, 반사율이 저하되거나 비저항이 증가하기 때문에, 은계 재료의 본래의 특징이 발휘되지 않게 되어, 바람직하지 않다.
- [0022] 또, 상기의 원소 이외에도 은에 고용하는 범위 내에서 소량 첨가하는 것은, 스퍼터 성막시의 마이크로 아크 방전을 증대시키는 것은 아니다.
- [0023] 본 발명의 은계 원통 타깃의 제조 방법은, 은 또는 은에 첨가 성분을 고용시킨 단상의 은 합금으로 이루어지는 은계 원통 타깃의 제조 방법으로서, 은 또는 은과 상기 첨가 성분을, 진공 또는 불활성 가스 분위기, 또는 대기 중 용해로를 사용하여 용탕 표면에 불활성 가스를 내뿜거나, 탄소계 고체 시일재에 의해 용탕 표면을 덮으면서 흑연 도가니 내에서 용해시키고, 그 용탕으로부터 주괴를 얻는 주조 공정과, 상기 주괴를 압출비가 4 이상 15 이하로 되고, 압출 직후의 재료 온도가 500 °C 이상 800 °C 이하로 되는 조건으로 원통상으로 압출 가공하는 열간 압출 공정과, 그 열간 압출 공정 후의 원통체를 압출 후 10 분 이내에 200 °C 이하의 온도까지 냉각시키는 냉각 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 열간 압출 공정에 의해, 주조 조직이 파괴되고, 동적 재결정에 의해 미세화된다. 압출 직후의 재료 온도가 500 °C 미만, 또는 압출비가 4 미만에서는, 재결정이 진행되지 않는다. 압출 직후의 재료 온도가 800 °C를 초과하면, 평균 결정 입경 및 그 편차가 증대되는 경향이 나오기 때문에 바람직하지 않고, 압출비가 15를 초과하는 압출 가공은 압출 하중이 증대되기 때문에, 압출 컨테이너의 내하중의 제한에 의해 현실적인 조건은 아니다.
- [0025] 그리고, 그 압출 가공 후 10 분 이내에 200 °C 이하의 온도까지 냉각시킴으로써, 결정립의 성장을 억제하여, 미세화된 결정립의 원통 타깃을 얻을 수 있다.
- [0026] 본 발명의 은계 원통 타깃의 제조 방법에 있어서, 은 또는 은에 첨가 성분을 고용시킨 단상의 은 합금으로 이루어지는 은계 원통 타깃의 제조 방법으로서, 은 또는 은과 상기 첨가 성분을, 진공 또는 불활성 가스 분위기, 또는 대기 중 용해로를 사용하여 용탕 표면에 불활성 가스를 내뿜거나, 탄소계 고체 시일재에 의해 용탕 표면을 덮으면서 흑연 도가니 내에서 용해시키고, 그 용탕으로부터 주괴를 얻는 주조 공정과, 상기 주괴를 압출비가 4 이상 15 이하로 되고, 압출 직후의 재료 온도가 500 °C 이상 800 °C 이하로 되는 조건으로 원통상으로 압출 가공하는 열간 압출 공정과, 그 열간 압출 공정 후의 원통체를 가공률 20 % 이상으로 인발 가공하는 냉간 인발

공정과, 그 냉간 인발 공정 후의 원통체를 450 °C 이상 650 °C 이하의 온도에서 유지하는 열처리 공정을 가져도 된다.

[0027] 냉간 인발 공정에 의해 원통 타깃의 치수 정밀도를 높일 수 있고, 그 냉간 가공에 의해 변형한 결정립을 그 후의 열처리에 의해 재결정시켜 미세화할 수 있어, 이 제조 방법으로 함으로써, 치수 정밀도가 높은 원통 타깃을 얻을 수 있다.

[0028] 가공률이 20 % 미만인 인발 가공에서는, 열처리 후의 결정 입경의 편차가 커져, 스퍼터시의 마이크로 아크 방전이 증대되기 때문에 바람직하지 않다. 열처리 온도가 450 °C 미만에서는 결정립의 등방성이 낮아져, 결정 입경의 편차도 커진다. 또, 열처리 온도가 650 °C 를 초과하면, 평균 결정 입경이 증대된다.

[0029] 소정 시간으로는, 0.5 시간 이상 2 시간 이하가 바람직하고, 0.5 시간 미만에서는 결정립의 등방성이 낮아져, 결정 입경의 편차도 커지기 쉽다. 또, 2 시간을 초과하면, 평균 결정 입경이 증대되는 경향이 된다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 의하면, 스퍼터 중에 대전력을 투입해도, 파티클의 발생을 한층 더 억제할 수 있는 원통 타깃이 얻어진다. 특히 유기 EL 용 디스플레이의 반사막을 이 타깃을 스퍼터하여 형성함으로써, 반사율이 높고, 내식성이 우수한 것을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명의 은계 원통 타깃 및 그 제조 방법의 실시형태를 설명한다. 또한, % 는 특별히 나타내지 않는 이상 또 수치 고유의 경우를 제외하고 질량% 이다.

[0032] 이 은계 원통 타깃은, 은 또는 은에 첨가 성분이 고용된 단상의 은 합금으로 이루어지고, 원통의 중심축을 포함하는 단면에 있어서 중심축을 따른 방향의 결정립의 직경 A 와 중심축에 직교하는 방향의 결정립의 직경 B 의 비 A/B 가 0.8 ~ 1.2 이고, 산소 함유량이 100 ppm 이하, 비금속 개재물의 함유량이 20 ppm 이하이다. 원통 타깃의 크기는 한정되지 않지만, 예를 들어, 외경이 145 ~ 165 mm, 내경이 135 mm, 길이가 1 ~ 3 m 로 된다.

[0033] 은 합금으로 하는 경우의 첨가 성분은, Mg, Al, Zn, Ga, Pd, In, Sn, Sb, Au 중 적어도 하나에서 선택된다.

[0034] 은은, 스퍼터에 의해 형성된 막에 고반사율과 저저항을 부여하는 효과를 갖는다. 은은 또는 단상의 은 합금으로 이루어지고, 입자 형상이 등방적이기 때문에, 매우 균질한 타깃으로 되어 있다. 원통의 중심축을 따른 방향의 직경 A 와 중심축에 직교하는 방향의 직경 B 의 비 A/B 가 0.8 미만, 또는 1.2 를 초과하는 결정립의 경우, 평편 형상이 되어, 스퍼터의 계속에 의해 소모됨에 따라, 스퍼터면의 요철이 커져 마이크로 아크 방전이 증대된다.

[0035] 또, 산소 함유량은 100 ppm 을 초과하면, 스퍼터시의 마이크로 아크 방전이 현저하게 나타난다. 이것은, 스퍼터시에 국소적인 가스 방출이 일어나, 그 가스 방출이 마이크로 아크 방전의 발생원이 되는 것에 의한 것으로 생각된다.

[0036] 또, 비금속 개재물도 20 ppm 을 초과하면, 스퍼터시의 마이크로 아크 방전이 현저하게 나타난다. 비금속 개재물은 용해 주조시에 노(爐)의 내화물이나 첨가 성분의 산화물을 말려들게 함으로써 함유되는 것으로 생각되고, 도전 물질 중에 국소적으로 절연물로서의 비금속 개재물이 존재하기 때문에, 스퍼터시에 마이크로 아크 방전이 발생하는 것으로 생각된다.

[0037] 첨가 성분으로서 선택되는 Mg, Al, Zn, Ga, Pd, In, Sn, Sb, Au 는, 모두 Ag 에 고용되어 결정립 성장을 억제하는 효과, 및 타깃의 경도를 향상시키기 때문에, 기계 가공시의 변형을 억제하는 효과가 있다. 이들 중 적어도 하나를 첨가함으로써, 스퍼터에 의해 형성된 막의 내식성 및 내열성을 한층 더 향상시킨다.

[0038] 특히, In, Sn 의 첨가는, 스퍼터에 의해 형성된 유기 EL 소자의 반사 전극막의 내식성 및 내열성을 향상시키는 효과가 있다. 이것은, 막 중의 결정립을 미세화함과 함께 막의 표면 조도를 작게 하고, 또, Ag 에 고용되어 결정립의 강도를 높이고, 열에 의한 결정립의 조대화를 억제하여, 막의 표면 조도의 증대를 억제하거나 막의 황화에 의한 반사율의 저하를 억제하거나 하는 효과를 갖기 때문이다.

[0039] 이들 성분을 첨가하는 경우, 첨가량으로는, 그 효과를 유효하게 발휘시키기 위하여, 합계로 0.1 질량% 이상 2.5 질량% 이하가 바람직하다. 첨가량이 지나치게 많으면, 막의 반사율이나 전기 저항을 저하시키는 경우

가 있다.

- [0040] 또, 결정립의 평균 입경은 30 μm 이상 400 μm 이하, 결정립의 입경의 편차가 평균 입경의 20 % 이내이면 된다.
- [0041] 평균 입경이 30 μm 미만은 현실적이지 않고 제조 비용 증대를 초래하며, 또 재결정화도 불충분해지고, 입경의 편차도 커져 마이크로 아크 방전을 억제하는 것이 어렵다. 한편, 400 μm 를 초과하면, 스퍼터시에 타깃의 소모에 수반하여 스퍼터 표면의 요철이 커져, 마이크로 아크 방전이 증가하는 경향이 있다. 편차가 평균 입경의 20 % 를 초과하여도, 스퍼터시에 타깃의 소모에 수반하여 마이크로 아크 방전이 증가하는 경향이 있다. 보다 바람직한 결정 입경은 250 μm 이하이다.
- [0042] 결정립에 있어서의 원통 타깃의 중심축을 따른 방향의 직경 A 와 중심축에 직교하는 방향의 직경 B 의 비 A/B, 및 평균 결정 입경과 그 편차는, 이하와 같이 하여 측정한다.
- [0043] 타깃의 스퍼터면 내에서 균등하게 16 개 지점으로부터, 한 번이 10 mm 정도인 직방체의 시료를 채취한다. 구체적으로는, 원통 타깃의 중심축을 따른 길이 방향으로 균등하게 배분한 4 개 지점의 위치에 있어서 폭 10 mm 정도의 링상의 시료를 잘라내고, 또한 각각의 링상 시료로부터 원주 방향으로 균등하게 4 개 지점의 위치로부터 한 번이 10 mm 정도인 개략 직방체의 시료를 채취한다.
- [0044] 다음으로, 각 시료편의 원통 타깃의 중심축을 포함하는 면에서 절단된 절단면측을 연마한다. 이 때, #180 ~ #4000 의 내수지로 연마를 한 후, 3 μm ~ 1 μm 의 지립으로 버프 연마를 한다.
- [0045] 또한, 광학 현미경으로 입계가 보일 정도로 예칭한다. 예칭액에는, 과산화수소수와 암모니아수의 혼합액을 사용하고, 실온에서 1 ~ 2 분간 침지하여, 입계를 현출(現出) 시킨다. 다음으로, 각 시료에 대해, 광학 현미경으로 배율 60 배 또는 120 배의 사진을 촬영한다. 사진의 배율은 결정립을 계수하기 쉬운 배율을 선택한다.
- [0046] 각 사진에 있어서, 원통 타깃의 중심축을 따른 방향으로 60 mm 의 선분을 20 mm 간격으로 2 개 긋고, 각각의 직선으로 절단된 결정립의 수를 센다. 또한, 선분의 끝의 결정립은 0.5 개로 카운트한다. 평균 절편 길이 : L (μm) 을, $L = 60000 / (M \cdot N)$ (M 은 실배율, N 은 절단된 결정립 수의 평균치이다) 으로 구한다.
- [0047] 다음으로, 구한 평균 절편 길이 : L (μm) 로부터, 시료의 결정립에 있어서의 원통 타깃의 중심축을 따른 방향의 직경 : dp (μm) 를, $dp = (3/2) \cdot L$ 로 산출한다.
- [0048] 이와 같이 16 개 지점으로부터 샘플링한 각 시료의 결정립에 있어서의 직경 : dp (μm) 를 평균하여, 원통 타깃의 중심축을 따른 방향의 직경의 평균치 : dpa (μm) 를 구한다.
- [0049] 또한, 각 사진에 있어서 중심축에 직교하는 방향으로 60 mm 의 선분을 2 개 긋고, 동일한 순서로 각 시료의 결정립에 있어서의 중심축에 직교하는 방향의 직경 dv (μm) 를 산출하여, 그 평균치 dva (μm) 를 구한다.
- [0050] 결정립에 있어서의 원통 타깃의 중심축을 따른 방향의 직경과 중심축에 직교하는 방향의 직경의 비 : R 은, $R = dpa / dva$ 에 의해 산출한다.
- [0051] 각 시료의 평균 결정 입경 : d (μm) 는 dpa 와 dva 의 평균치 $d = (dpa + dva) / 2$ 에 의해 산출하고, 16 개 지점의 d 값의 평균치를 타깃의 평균 결정 입경 da (μm) 로 하고, 그 편차 : S (%) 는, 16 개 지점에서 구한 16 개의 평균 결정 입경 중, 타깃의 평균 결정 입경과의 편차의 절대치 (| [(어느 1 개의 지점의 평균 결정 입경) - da] |) 가 최대가 되는 것을 특정하고, 그 특정한 평균 결정 입경 (특정 평균 결정 입경) 을 사용하여 하기와 같이 산출한다.
- [0052] $S = | [(특정 평균 결정 입경) - da] | / da \times 100$
- [0053] 다음으로, 본 실시형태의 은계 원통 타깃의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0054] [주조 공정]
- [0055] 먼저, 주조에 의해 은 또는 은 합금으로 이루어지는 원주상의 빌릿을 제작한다. 이 경우, 원료로서 순도 : 99.99 질량% 이상의 Ag 를 사용하고, 이 Ag 를 고진공 또는 불활성 가스 분위기 중에서 용해시킨다. 은 합금을 제작하는 경우에는, 얻어진 Ag 의 용탕에 Mg, Al, Zn, Ga, Pd, In, Sn, Sb, Au 에서 선택되는 첨가 성분을 소정의 함유량 첨가하고, 그 후, 진공 또는 불활성 가스 분위기 중에서 용해시켜, 은 합금의 용해 주조 빌릿을 제작한다.

- [0056] 또한, Ag 의 용해를, 분위기를 한 번 진공으로 한 후, 아르곤으로 치환한 분위기에서 실시하고, 용해 후 아르곤 분위기 중에서 Ag 의 용탕에 첨가 성분을 첨가하는 것은, Ag 와 첨가 성분의 조성 비율을 안정적으로 하는 관점에서 바람직하다.
- [0057] 또, 이상의 용해·주조는, 진공 중 또는 불활성 가스 치환의 분위기 중에서 실시하는 것이 바람직하지만, 대기 중 용해로를 사용할 수도 있다. 대기 중 용해로를 사용하는 경우에는, 용탕 표면에 불활성 가스를 내뿜거나, 목탄 등의 탄소계 고체 시일재에 의해 용탕 표면을 덮으면서 용해, 주조한다. 이로써, 빌릿 중의 산소나 비금속 개재물의 함유량을 저감시킬 수 있다.
- [0058] 용해로는 성분을 균일화하기 위하여 유도 가열로가 바람직하다.
- [0059] [열간 압출 공정]
- [0060] 원주상의 빌릿을 압출 장치의 컨테이너에 장전할 수 있는 치수로 기계 가공한다. 이 때, 압출 장치의 맨드릴을 삽입할 수 있는 구멍 가공을 실시하는 것이, 압출 후의 은관의 편육(偏肉)을 저감시키는 관점에서 바람직하다.
- [0061] 다음으로, 얻어진 빌릿을 가열로에서 가열하고, 압출 장치의 컨테이너 내에 장전하고, 빌릿을 압출 장치의 다이스와 맨드릴 사이에 형성되는 링상 개구로부터 압출하여 원통상으로 형성한다. 이 때, 가열 온도는, 다이스와 맨드릴 사이로부터 압출된 직후의 원통상 압출재(원통체)의 온도가 500 ℃ 이상 800 ℃ 이하의 온도가 되도록 조정하고, 압출비가 4 이상 15 이하가 되는 조건으로 압출 가공한다. 압출비는 (압출 컨테이너에 충전된 원통상 또는 원주상 소재의 압출 가공 전의 단면적) ÷ (압출 가공 후의 원통상 압출재의 단면적)에 의해 구해진다.
- [0062] 압출 직후의 온도가 500 ℃ 보다 낮으면 재결정화가 불충분하고 마이크로 아크 방전을 억제하는 것이 곤란해지므로 바람직하지 않다. 또, 압출 직후의 온도가 800 ℃ 보다 높으면 압출 후의 결정립이 조대화되고, 원통 타격을 스퍼터하여 소모됨에 따라 스퍼터 표면의 요철이 커져, 마이크로 아크 방전이 증대되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0063] 압출비는 4 미만에서는 재결정화가 불충분하고 마이크로 아크 방전을 억제하는 것이 곤란해지고, 15 를 초과하는 압출비에서는 가공이 곤란하다.
- [0064] [냉각 공정]
- [0065] 다음으로, 이 열간에서의 압출 가공 후 10 분 이내에 200 ℃ 이하의 온도까지 원통체를 급랭시킨다. 10 분 이내에 200 ℃ 이하의 온도까지 냉각시킴으로써, 압출 후의 결정립의 성장을 억제하여, 미세화된 결정립의 원통 타격을 얻을 수 있다. 냉각까지의 시간이 10 분을 초과하면, 결정립의 조대화를 초래한다.
- [0066] 급랭의 방법으로는, 1 분간 정도 워터 샤워하면 된다.
- [0067] 냉각 후, 필요에 따라, 교정 가공, 선삭 가공 등의 기계 가공으로 원통 타격을 원하는 치수로 마무리한다. 최종적으로 얻어지는 스퍼터링 타격의 스퍼터 표면의 산술 평균면 조도(Ra)는 0.2 ~ 2 μm 인 것이 바람직하다.
- [0068] 기계 가공 후의 원통 타격은 배킹 튜브에 본딩되어, 스퍼터링에 제공된다. 배킹 튜브에 본딩할 때에, 짧은 원통 타격을 연결하여 긴 타격을 제작할 수도 있지만, 이음매 부분이 이상 방전의 기점이 되기 때문에, 일체물의 원통 타격을 본딩하는 것이 바람직하다.
- [0069] 이와 같이 하여 제조된 은계 원통 타격은, 은 또는 은에 상기 서술한 첨가 성분이 고용된 단상의 은 합금으로 이루어지고, 그 결정립은, 원통의 중심축을 포함하는 단면에 있어서 중심축을 따른 방향의 직경 A 와 중심축에 직교하는 방향의 직경 B 의 비 A/B 가 0.8 ~ 1.2 라는 등방적인 결정립이고, 또한, 결정립의 평균 입경이 30 μm 이상 400 μm 이하, 입경의 편차가 평균 입경의 20 % 이내인 미세하고 균질한 것으로 되어 있다. 또, 산소 함유량이 100 ppm 이하, 비금속 개재물의 함유량이 20 ppm 이하인 불순물이 적은 원통 타격을 얻을 수 있다.
- [0070] 따라서, 스퍼터 중에 대전력을 투입해도, 마이크로 아크 방전을 억제하고, 특히 유기 EL 용 디스플레이의 반사막을 형성할 때, 한층 더 파티클의 저감을 도모할 수 있고, 고반사율이고 내식성이 높은 우수한 품질의 반사막을 얻을 수 있다.

- [0071] 또한, 원통 타깃의 치수 정밀도를 더욱 향상시키기 위하여, 열간 압출 공정 후의 원통체를 추가로 냉간에서 인발 가공하고, 그 후 열처리를 가하도록 해도 된다.
- [0072] [냉간 인발 공정]
- [0073] 원통체를 인발 가공하는 경우에 있어서, 예를 들어, 확관 인발을 실시하는 경우, 원통체의 내측에 플러그를 삽입한 상태에서 다이스에 통과시키면서 뽑아냄으로써 실시된다. 이 냉간 인발 공정은, 총 가공률 20 % 이상으로 실시함으로써, 인발 공정 후의 열처리 공정을 거쳐 균일하게 재결정시킬 수 있다. 또한, 인발 공정에서 재료가 과단되지 않도록 복수 회의 인발 패스를 실시함으로써, 총 가공률 20 % 이상을 달성하면 된다. 총 가공률 20 % 미만의 인발 가공에서는 열처리 후의 결정 입경의 편차가 커져, 스퍼터시의 마이크로 아크 방전이 증대되기 때문에 바람직하지 않다. 총 가공률 : P (%) 는 인발 전의 원통체의 외경 : D, 두께 : H, 최종 인발 후의 외경 : d, 두께 : h 로 하여 이하의 식에 의해 구하였다.
- [0074]
$$P = [1 - \{D^2 - (D - h)^2\} / \{d^2 - (d - H)^2\}] \times 100$$
- [0075] [열처리 공정]
- [0076] 인발 가공 후의 원통체를 450 ℃ 이상 650 ℃ 이하의 온도에서 0.5 시간 이상 2 시간 이하의 시간 유지한다. 냉간 인발 공정을 거쳐, 결정립이 변형되었기 때문에, 이것을 열처리에 의해 재결정시켜 미세화함으로써, 등방적인 결정립을 얻을 수 있다.
- [0077] 실시에
- [0078] (실시에 1, 2)
- [0079] 순도 99.99 질량% 이상의 Ag 를 흑연 도가니로 축로 (築爐) 한 고주파 유도 용해로에 장전하였다. 용해시의 총 질량은 약 700 kg 으로 하고, 주철제의 주형에 주조하였다.
- [0080] 이 주조에 의해 얻어진 잉곳의 잉곳 파이핑 부분을 절제하고, 주형에 접하고 있던 표면을 면삭 제거하여, 건전 부로서 개략 치수, 외경 350 mm, 길이 470 mm 의 원통체상의 빌릿을 얻었다. 실시예 2 에 대해서는, 이 구멍이 없는 빌릿을 압출 가공에 제공한다. 한편, 실시예 1 에 대해서는, 중심부를 제거하여 140 mm 구멍을 뚫고, 외경 350 mm, 내경 140 mm, 길이 470 mm 의 원통체상의 빌릿으로서 압출 가공에 제공한다.
- [0081] 이들 빌릿을 750 ℃ 까지 가열하여 각각 압출 장치의 컨테이너 내에 장전하고, 압출 가공하여 워터 샤워에 의해 냉각시켰다. 교정을 실시한 후, 표면을 수 mm 절삭 가공하여 은 원통체를 제작하였다. 스테인리스제 배킹 튜브를 준비하고, In 뿔을 사용하여 은 원통체를 분당하여 원통 타깃으로 하였다. 열간 압출 공정시의 압출비, 압출 직후의 원통체의 온도, 200 ℃ 이하로 냉각시킬 때까지의 시간은 표 1 에 나타내는 바와 같이 하였다.
- [0082] (실시에 3 ~ 12, 비교예 1, 2)
- [0083] 순도 99.99 질량% 이상의 Ag 와 각종 첨가 원료를 준비하고, 흑연 도가니로 축로한 고주파 유도 용해로에 장전하였다. 용해시의 총 질량은 약 400 kg 으로 하였다.
- [0084] 용해시에는, 먼저 Ag 를 용해시키고, Ag 가 용락된 후, 표 1 에 나타내는 타깃 조성이 되도록 첨가 원료를 투입하고, 합금 용탕을 유도 가열에 의한 교반 효과에 의해 충분히 교반한 후, 주철제의 주형에 주조하였다.
- [0085] 주조에 의해 얻어진 잉곳으로부터 외경 265 mm, 내경 140 mm, 길이 490 mm 의 원통상의 빌릿을 제작하고, 압출 가공에 의해 원통체를 얻었다. 이 열간 압출 공정시의 압출비, 압출 직후의 원통체의 온도는 표 1 에 나타내는 바와 같이 하였다. 표 1 중, 200 ℃ 로 냉각시킬 때까지의 시간을 표기한 예는 워터 샤워에 의해 냉각시킨 것이고, 시간 표기가 없는 예는 수행없이 단순히 방랭시킨 것이다. 실시예 1 과 마찬가지로 교정하고, 절단하고, 절삭 가공하여 은 합금 원통체를 제작하고, 이것을 배킹 튜브에 분당하여 원통 타깃으로 하였다.
- [0086] (비교예 3)
- [0087] 순도 99.99 질량% 이상이고, 입자경 100 μm 이하의 Ag 분말과, 순도 99.9 질량% 이상이고, 입자경 100 μm 이하의 Cr 분말을 표 1 에 기재된 비율로 혼합하여 스테인리스 캔에 투입하고, 탈가스, 진공 봉입하고, 150 MPa, 650 ℃ 에서 HIP 처리를 실시하여, AgCr 합금괴를 제작하였다. 이후, 실시예 3 ~ 5 및 비교예 1, 2 와 마찬가지로 하여, 원통 타깃을 제작하였다.

- [0088] (실시예 13 ~ 19, 비교예 4, 5)
- [0089] 실시예 3 ~ 12 및 비교예 1, 2 와 마찬가지로 하여, 용해 주조, 압출 가공에 의해 원통체를 제작한 후, 냉간에서 2 패스의 확관 인발 가공을 실시하고, 그 후 열처리를 실시하고, 기계 가공하여 원통 타깃을 얻었다.
- [0090] 냉간 인발 가공의 가공률, 열처리의 온도, 시간은 표 1 에 나타내는 바와 같이 하였다.
- [0091] (비교예 6)
- [0092] Ag 합금의 용해에 대기 중 유도 용해로를 사용하고, 일련의 용해 주조 공정에 있어서 불활성 가스, 또는 목탄 등에 의한 용탕 표면의 피복을 실시하지 않은 것 이외에는, 실시예 3 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3 과 마찬가지로 하여, 표 1 에 나타내는 조건으로 원통 타깃을 제작하였다.
- [0093] (비교예 7)
- [0094] Ag 합금 용해 도가니로서 알루미늄질 스템프제를 소성한 도가니를 사용한 것 이외에는, 실시예 3 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3 과 마찬가지로 하여, 표 1 에 나타내는 조건으로 원통 타깃을 제작하였다.

표 1

실시예/비교예	평균 원소(원료) 종류	용가 원소(원료) 량(질량%)		압출 직후의 온도(℃)		압출비(%)	냉각까지의 시간(분)	인발 가공의 가공률(%)	열처리	
		Sn	In	온도(℃)	시간(hr)				온도(℃)	시간(hr)
실시예1	-	-	-	570	-	9.8	7	-	-	-
실시예2	-	-	-	670	-	14.9	8	-	-	-
비교예1	Sn	0.5	-	480	-	6.3	6	-	-	-
실시예3	In	1.0	-	510	-	6.3	6	-	-	-
실시예4	In	0.5	-	650	-	6.3	6	-	-	-
실시예5	Sb	2.0	-	780	-	6.3	6	-	-	-
실시예6	In	1.5	-	830	-	6.3	6	-	-	-
실시예7	Sn	0.3	-	590	-	6.3	없음	-	-	-
비교예2	Sb	1.5	-	580	-	3.9	7	-	-	-
비교예3	Cr	1.5	-	590	-	6.3	7	-	-	-
실시예8	Sn	2.3	-	570	-	4.6	7	-	-	-
실시예9	Mg	1.0	-	580	-	4.6	7	-	-	-
실시예10	Al	0.3	-	580	-	4.6	7	-	-	-
실시예11	Zn	0.5	-	570	-	4.6	7	-	-	-
실시예12	Ga	2.3	-	570	-	4.6	7	-	-	-
실시예13	Au	1.5	-	580	-	8.4	6	-	-	-
실시예14	-	-	-	560	-	7.5	-	32.3	460	2.0
실시예15	In	0.5	-	570	-	7.5	-	32.3	550	1.0
실시예16	Sb	3.0	-	570	-	7.5	-	32.3	650	0.5
비교예4	In	3.0	-	560	-	7.5	-	32.3	400	1.5
실시예17	In	0.7	-	580	-	7.5	-	32.3	700	1.0
실시예18	Sn	3.5	-	540	-	7.0	-	22.0	580	1.0
실시예19	Pd	1.0	-	550	-	7.0	-	22.0	630	1.0
비교예5	Sn	1.5	-	550	-	7.0	-	22	530	1.5
비교예6	Sb	1.5	-	540	-	7.0	-	18.0	500	1.0
비교예7	Mg	0.8	-	570	-	7.0	6	-	-	-
비교예8	Pd	2.0	-	590	-	7.0	6	-	-	-

- [0095]
- [0096] 얻어진 원통 타깃에 대해, 결정립의 등방성, 평균 입경, 그 편차를 측정함과 함께, 산소 함유량, 비금속 개재물의 함유량을 측정하고, 스퍼터 장치에 장착하여 스퍼터시의 마이크로 아크 발생 횟수를 측정하였다.
- [0097] (1) 결정립의 등방성, 평균 입경, 그 편차
- [0098] 상기와 같이 제조한 원통 타깃으로부터, 발명을 실시하기 위한 형태에 기재한 바와 같이, 16 개 지점으로부터

균등하게 시료를 채취하여, 원통의 중심축을 따른 방향의 직경과 중심축에 직교하는 방향의 직경을 측정하고, 그 등방성(직경비), 직경의 평균치(평균 입경), 그 편차를 계산하였다.

[0099]

(2) 스퍼터시의 마이크로 아크 발생 횟수

[0100]

상기와 같이 제조한 원통 타깃을 스테인리스제 배킹 튜브에 납땜하고, 스퍼터 중의 마이크로 아크 발생 횟수의 측정을 실시하였다.

[0101]

이 경우, 납땜한 타깃을 스퍼터 장치에 장착하고, 3×10^{-4} Pa 까지 배기한 후, Ar 가스압 : 0.5 Pa, 투입 전력 : DC 15 kW, 타깃 기관간 거리 : 200 mm 의 조건으로 스퍼터를 실시하였다. 사용 초기의 30 분간에 대한 마이크로 아크 발생 횟수와, 4 시간의 공(空) 스퍼터와 방작관의 교환을 반복하며, 단속적으로 20 시간 스퍼터함으로써 타깃을 소모시키고, 그 후의 30 분간에 대한 마이크로 아크 발생 횟수를 측정하였다. 이들 마이크로 아크 발생 횟수는, DC 전원의 아크 카운트 기능에 의해 측정하였다.

[0102]

(3) 스퍼터막의 반사율, 비저항

[0103]

상기의 스퍼터 조건으로, 30 mm × 30 mm 의 유리 기관에 은 스퍼터막, 및 은 합금 스퍼터막을 성막하여, 막의 절대 반사율을 분광 광도계에 의해 측정하고, 막의 비저항치를 4 탐침법에 의해 측정하였다. 파장 550 nm 에 있어서의 반사율과 막의 비저항치를 표 2 에 나타낸다.

[0104]

이상의 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

	결정립 형상의 등방성 축 방향 입경/ 직경 방향 입경	산소량 (질량ppm)	비금속 개체물량 (질량ppm)	입경 (μ m)	입경 편차 (%)	마이크로 아크 발생 횟수 (회)		막의 반사율 (%)	막의 비저항 (μ Ω·cm)
						사용 초기	소모 후		
실시예1	1.1	10	3	120	16	3	5	97.7	3.2
실시예2	1.0	10	3	200	12	4	6	97.6	3.3
비교예1	1.5	20	2	40	30	11	33	96.7	4.2
실시예3	1.2	10	3	60	18	5	7	95.9	4.5
실시예4	1.0	20	4	180	14	2	6	96.1	5.1
실시예5	1.0	20	3	350	12	3	10	94.2	7.0
실시예6	0.9	10	2	440	12	8	24	95.5	5.9
실시예7	1.1	10	3	410	25	9	22	97.2	4.0
비교예2	1.5	10	2	230	35	15	36	95.3	5.8
비교예3	1.8	90	13	150	15	25	238	93.2	8.2
실시예8	1.1	20	2	120	15	3	3	93.8	7.8
실시예9	1.1	10	4	140	16	2	4	96.1	4.8
실시예10	1.1	10	4	130	16	3	4	96.6	4.3
실시예11	1.2	20	2	110	17	3	5	94.0	7.3
실시예12	1.0	10	2	140	16	3	4	94.7	6.5
실시예13	1.2	20	2	80	18	4	3	97.7	3.2
실시예14	1.1	10	2	130	14	2	3	96.7	4.3
실시예15	1.1	10	3	300	13	2	4	92.5	8.9
비교예4	1.8	20	3	120	38	18	29	92.7	8.6
실시예16	1.0	10	2	450	11	2	23	96.5	4.4
실시예17	1.1	10	4	150	16	3	5	91.9	9.2
실시예18	1.0	10	3	170	17	3	7	95.4	4.6
실시예19	1.2	20	3	230	19	7	12	92.3	8.8
비교예5	1.3	10	2	280	25	9	27	96.1	4.5
비교예6	1.1	140	15	150	15	30	55	90.3	10.7
비교예7	1.1	20	24	140	14	26	81	93.5	7.7

[0105]

[0106]

실시예의 원통 타깃에 있어서는, 그 결정립은, 원통의 중심축을 포함하는 단면에 있어서 중심축을 따른 방향의

직경 A 와 중심축에 직교하는 방향의 직경 B 의 비 A/B 가 0.8 ~ 1.2 라는 등방적인 결정립이고, 또한, 결정립의 평균 입경이 30 μm 이상 400 μm 이하, 입경의 편차가 평균 입경의 20 % 이내였다. 또, 실시예의 원통 타깃은, 산소 함유량이 100 ppm 이하, 비금속 개재물의 함유량이 20 ppm 이하인 불순물이 적은 것이었다. 이 때문에, 스퍼터시의 마이크로 아크 발생 횟수는 사용 초기뿐만 아니라 소모 후에 있어서도 적었다.

[0107] 또한, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서 여러 가지의 변경을 가하는 것이 가능하다.

[0108] 산업상 이용가능성

[0109] 본 발명은, 유기 EL 소자의 반사 전극이나 터치 패널의 배선막 등의 도전성막을 형성하기 위한 은계 원통 타깃 및 그 제조 방법에 이용할 수 있다.