



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104093865 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201380007803. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 01. 22

G22C 5/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B22F 1/00 (2006. 01)

2012-021158 2012. 02. 02 JP

G23C 14/14 (2006. 01)

2012-171487 2012. 08. 01 JP

G23C 14/34 (2006. 01)

H01B 5/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01B 5/14 (2006. 01)

2014. 08. 01

H01B 7/08 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/051152 2013. 01. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/115002 JA 2013. 08. 08

(71) 申请人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县

(72) 发明人 田内裕基 志田阳子 奥野博行

(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 雒运朴

权利要求书1页 说明书10页

按照条约第19条修改的权利要求书1页

(54) 发明名称

用于反射膜和 / 或透射膜、或者用于电气布线和 / 或电极的 Ag 合金膜、以及 Ag 合金溅射靶及 Ag 合金填料

(57) 摘要

本发明提供一种 Ag 合金膜,其表现出与纯 Ag 膜几乎相同水平的低电阻率,且与以往的 Ag 合金膜相比耐久性(具体而言,耐盐水性、耐卤素性)及与基板的密合性优异,此外,在通过溅射法使上述 Ag 合金膜成膜时,溅射时的成膜速度与纯 Ag 一样快。本发明的上述 Ag 合金膜用于反射膜和 / 或透射膜、或者用于电气布线和 / 或电极,含有选自由 Pd、Au 及 Pt 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 1.5 原子%、和选自由稀土元素的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素 0.02 ~ 1.5 原子%,余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

1. 一种 Ag 合金膜,其特征在于,其是设置于基板上,用于反射膜和 / 或透射膜、或者用于电气布线和 / 或电极的 Ag 合金膜,

所述 Ag 合金膜含有:选自由 Pd、Au 及 Pt 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 1.5 原子%,和选自由稀土元素的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素 0.02 ~ 1.5 原子%;余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

2. 根据权利要求 1 所述的 Ag 合金膜,其中,所述稀土元素是选自由 Nd、La、Gd 及 Ce 组成的组中的至少 1 种元素。

3. 根据权利要求 2 所述的 Ag 合金膜,其还含有选自由 Mg、Cu、Zn、Ge、In 及 Ca 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 2.0 原子%作为其他元素。

4. 一种 Ag 合金溅射靶,其特征在于,其是用于权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜的形成的溅射靶,

所述 Ag 合金溅射靶含有:选自由 Pd、Au 及 Pt 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 1.5 原子%,和选自由稀土元素的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 1.5 原子%;余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

5. 根据权利要求 4 所述的 Ag 合金溅射靶,其中,所述稀土元素是选自由 Nd、La、Gd 及 Ce 组成的组中的至少 1 种元素。

6. 根据权利要求 5 所述的 Ag 合金溅射靶,其还含有选自由 Mg、Cu、Zn、Ge、In 及 Ca 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 2.0 原子%作为其他元素。

7. 一种 Ag 合金填料,其特征在于,其是用于权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜的形成的 Ag 合金填料,

所述 Ag 合金填料含有:选自由 Pd、Au 及 Pt 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 1.5 原子%,和选自由稀土元素的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素 0.02 ~ 1.5 原子%;余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

8. 根据权利要求 7 所述的 Ag 合金填料,其中,所述稀土元素是选自由 Nd、La、Gd 及 Ce 组成的组中的至少 1 种元素。

9. 根据权利要求 8 所述的 Ag 合金填料,其还含有选自由 Mg、Cu、Zn、Ge、In 及 Ca 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 2.0 原子%作为其他元素。

10. 根据权利要求 7 所述的 Ag 合金填料,其包含 Ag 合金纳米粒子。

11. 根据权利要求 8 所述的 Ag 合金填料,其包含 Ag 合金纳米粒子。

12. 一种电子器件,其具有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜。

13. 一种电磁波吸收体,其具有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜。

14. 一种抗静电膜,其具有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜。

15. 一种减光膜或隔热膜,其具有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜。

用于反射膜和 / 或透射膜、或者用于电气布线 and / 或电极的 Ag 合金膜、以及 Ag 合金溅射靶及 Ag 合金填料

技术领域

[0001] 本发明涉及用于反射膜和 / 或透射膜、或者用于电气布线和 / 或电极的 Ag 合金膜、以及用于形成上述 Ag 合金膜的 Ag 合金溅射靶及 Ag 合金填料。详细而言,涉及下述 Ag 合金膜:表现出与纯 Ag 膜几乎相同水平的低电阻率,并且耐盐水性等耐久性优异,且将上述 Ag 合金膜优选通过溅射法成膜时,能以与纯 Ag 相同程度的较快的溅射成膜速度成膜。

背景技术

[0002] 由于纯 Ag 膜在某膜厚以上可以表现出对可见光的高反射率且确保低电阻,因此期待其应用于显示装置等电子器件的薄膜晶体管(TFT)基板、触控面板、太阳能电池、发光显示元件等中的布线、电极,照明装置、电磁波吸收体、抗静电膜等中的反射膜(包括反射电极)、透射膜(包括透射电极),等。

[0003] 但是纯 Ag 膜存在与 Cl 之类的卤元素反应、或实施 100℃左右的加热处理、或暴露于高温高湿条件下而发生白浊,上述反射率降低(即,耐卤素性、耐热性或耐环境性差)这样的问题。纯 Ag 膜还存在与已经作为布线材料广泛使用的 Al 系膜相比,不管基板的种类,与基板的密合性低这样的问题。

[0004] 作为改善上述纯 Ag 膜的耐热性、耐环境性等的技术,可举出如下的技术。

[0005] 即,在专利文献 1 中示出了:通过制成以合计量计含有选自 Bi 及 Sb 组成的组中的 1 种或两种元素 0.01 ~ 4 原子%的 Ag 合金膜,从而可以维持 Ag 本来的高反射率,同时抑制 Ag 的凝聚、晶粒成长,抑制反射率的经时降低。

[0006] 在专利文献 2 中示出了:若将构成在绝缘性基板上形成的布线和 / 或电极的银合金材料设为至少含有选自锡、锌、铅、铋、铟、镓中的 1 种以上的元素的材料,则可以得到表现出低电阻,且耐热性、对玻璃基板的附着力、耐等离子体性等工艺耐性高的布线和 / 或电极。

[0007] 另外,在专利文献 3 中示出了一种由 Ag 合金形成的薄膜,其耐腐蚀性(特别是耐卤素性、抗氧化性、耐硫化性)优异,所述 Ag 含有:以合计计选自 0.05 ~ 2.0mass% 的 In 及 0.05 ~ 2.0mass% 的 Sn 中的至少 1 种金属成分(A)0.05 ~ 2.0mass%;以合计计选自 0.1 ~ 4.9mass% 的 Pd 及 0.1 ~ 0.9mass% 的 Pt 中的至少 1 种金属成分(B)0.1 ~ 4.9mass%;0.05 ~ 2.0mass% 的 Cu;且金属成分(A)、金属成分(B)和 Cu 的合计含量为 0.2 ~ 5.0mass%。

[0008] 在专利文献 4 中还示出了:含有 0.1 ~ 1.5at% 的 Nd、余量实质由包含 Ag 的 Ag 基合金形成的平板显示器的布线电极膜。详细而言,记载了:通过在 Ag 中添加 Nd,可以改善微细加工性,另外,即使受到高温加热,Ag 的凝聚导致的表面粗糙度的增加也被抑制,能够提高耐热性,还表现出低电阻率。

[0009] 但是,将上述 Ag 合金膜应用于例如触控面板中的布线、电极时,由于器件的使用环境的不同等,存在易发生上述的白浊这样的问题。

[0010] 另外,Ag 合金膜优选通过溅射法来成膜,但若考虑生产率,则期望提供溅射时的成膜速度快、而且还不会发生上述白浊等的耐久性优异的技术。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1:日本特开 2004-126497 号公报

[0014] 专利文献 2:日本特开 2005-054268 号公报

[0015] 专利文献 3:日本专利第 3855958 号公报

[0016] 专利文献 4:日本特开 2005-187937 号公报

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 本发明着眼于如上的情况而完成,其目的在于提供 Ag 合金膜、以及用于形成上述 Ag 合金膜的 Ag 合金溅射靶及 Ag 合金填料,就所述 Ag 合金膜而言,作为布线所需要的低电阻率与纯 Ag 膜处于几乎相同的水平,并且与以往的 Ag 合金膜相比耐久性(具体而言,耐盐水性、耐卤素性)及与基板的密合性优异,优选在通过溅射法使上述 Ag 合金膜成膜时溅射时的成膜速度与纯 Ag 一样快,可用于反射膜和/或透射膜、或者用于电气布线和/或电极。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 能够解决上述课题的本发明的 Ag 合金膜可用于反射膜和/或透射膜、或者用于电气布线和/或电极,所述 Ag 合金膜具有下述要点,其含有:选自由 Pd、Au 及 Pt 组成的组中的至少 1 种元素 0.1~1.5 原子%,和选自由稀土元素的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素 0.02~1.5 原子%;余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

[0021] 在本发明的优选的实施方式中,上述稀土元素是选自由 Nd、La、Gd 及 Ce 组成的组中的至少 1 种元素。

[0022] 在本发明的优选的实施方式中,上述 Ag 合金膜还含有选自由 Mg、Cu、Zn、Ge、In 及 Ca 组成的组中的至少 1 种元素 0.1~2.0 原子%作为其他元素。

[0023] 另外,能够解决上述课题的本发明的 Ag 合金溅射靶是用于上述 Ag 合金膜的形成的溅射靶,所述 Ag 合金溅射靶具有下述要点,其含有:选自由 Pd、Au 及 Pt 组成的组中的至少 1 种元素 0.1~1.5 原子%,和选自由稀土元素的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素 0.1~1.5 原子%;余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

[0024] 在本发明的优选的实施方式中,上述稀土元素是选自由 Nd、La、Gd 及 Ce 组成的组中的至少 1 种元素。

[0025] 在本发明的优选的实施方式中,上述 Ag 合金溅射靶还含有选自由 Mg、Cu、Zn、Ge、In 及 Ca 组成的组中的至少 1 种元素 0.1~2.0 原子%作为其他元素。

[0026] 另外,能够解决上述课题的本发明的 Ag 合金填料是用于上述 Ag 合金膜的形成的 Ag 合金填料,所述 Ag 合金填料具有下述要点,其含有:选自由 Pd、Au 及 Pt 组成的组中的至少 1 种元素 0.1~1.5 原子%,和选自由稀土元素的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素 0.02~1.5 原子%;余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

[0027] 在本发明的优选的实施方式中,上述稀土元素是选自由 Nd、La、Gd 及 Ce 组成的组中的至少 1 种元素。

[0028] 在本发明的优选的实施方式中,上述 Ag 合金填料还含有选自 Mg、Cu、Zn、Ge、In 及 Ca 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 2.0 原子%作为其他元素。

[0029] 在本发明的优选的实施方式中,上述 Ag 合金填料包含 Ag 合金纳米粒子。

[0030] 在本发明中,具有上述 Ag 合金膜的制品(例如,反射电极或透射电极、有机 EL 或无机 EL 等显示装置、照明装置、输入装置、触控面板、布线基板、膜型电缆、膜型天线、太阳能电池等电子器件类,以及电磁波吸收体、抗静电膜、减光膜或隔热膜等)也包含在本发明的范围内。

[0031] 发明效果

[0032] 根据本发明,可以提供表现出与纯 Ag 膜几乎相同水平的电阻率,并且与以往的 Ag 合金膜相比耐久性优异且与基板的密合性优异的 Ag 合金膜。另外,使上述 Ag 合金膜优选通过溅射法进行成膜时,溅射时的成膜速度与纯 Ag 一样快,因此生产率非常优异。本发明的 Ag 合金膜作为反射膜和 / 或透射膜、或者电气布线和 / 或电极而有用,可以优选用于它们所适合的各种用途。例如在应用于触控面板等的布线、电极时发挥出上述优异的特性。

具体实施方式

[0033] 本发明人等为了提供下述 Ag 合金膜而反复潜心研究,所述 Ag 合金膜例如即使应用于因使用环境而耐久性易降低的触控面板等的布线・电极、以及应用于反射膜或透射膜时,也表现出与纯 Ag 膜几乎相同水平的电阻率及溅射时的成膜速度,并且耐久性(具体而言,耐盐水性、耐卤素性)及与基板的密合性优异。

[0034] 其结果是发现:包含选自 Pd、Pt 及 Au 组成的组(有时称为 X 组。)中的至少 1 种元素(有时用 X 组元素代表。)、和选自稀土元素的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组(有时称为 Z 组。)中的至少 1 种元素(有时用 Z 组元素代表。)的组合,且适当地控制了各元素的含量的 Ag 合金膜可以实现与纯 Ag 膜几乎相同水平的低电阻率及溅射时的成膜速度,并且与以往的 Ag 合金膜相比表现出格外优异的耐久性及与基板的密合性,从而完成了本发明。

[0035] 即,本发明的 Ag 合金膜可以用 Ag-X 组元素-Z 组元素合金膜表示。上述 Ag 合金膜不仅具有电阻率及溅射时的成膜速度与纯 Ag 处于相同程度的特性,而且耐久性(具体而言,耐盐水性、耐卤素性)也优异。此外,与基板的密合性也良好,因此不会损害生产率,可以改善上述特性,极为有用。像在后述的实施例中证实的那样,仅含有 X 组元素、Z 组元素中的任一种的 Ag 合金膜无法全部具备这些特性。另外,明确了含有本发明中规定的(X 组元素及 Z 组元素)以外的元素的 Ag 合金膜不能获得所希望的特性。

[0036] 以下,对构成本发明的 Ag 合金膜的各元素进行说明。

[0037] X 组元素是选自 Pd、Pt 及 Au 组成的 X 组中的至少 1 种元素,主要是有助于耐盐水性或耐卤素性的提高、还有助于与基板的密合性提高的元素。如后述的实施例所示,不含 X 组元素的 Ag 合金膜的这些特性差。可以单独添加 X 组元素,也可以并用两种以上。优选的 X 组元素为 Au、Pd,更优选为 Pd。

[0038] 为了有效地发挥出这样的效果,将 X 组元素的含量(单独含有时为单独的量,并用两种以上时为合计量。以下相同)设为 0.1 原子%以上。从耐久性提高的观点考虑,X 组元素的含量越多越好,优选为 0.3 原子%以上。需要说明的是,从上述特性提高的观点考虑,

X 组元素的含量的上限没有特别限定,但若该含量过多则电阻率增加。另外,由于是昂贵的贵金属,因此优选也考虑制造成本等而适当地进行控制。详细而言,上述 X 组元素的添加所导致的电阻率增加的影响比后述的 Z 组元素小。但是若过量地含有 X 组元素则易导致电阻率的增加,因此将 X 组元素的含量的上限设为 1.5 原子%以下。优选设为 1.0 原子%以下。

[0039] Z 组元素是选自稀土元素 (REM) 的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素,是主要有助于与基板的密合性及溅射时的成膜速度的提高的元素。如后述的实施例所示,不含 Z 组元素的 Ag 合金膜与基板的密合性、溅射时的成膜速度差。需要说明的是,为了有效地发挥与基板的密合性提高效果,必须与上述 X 组元素组合来添加,即使单独添加 Z 组元素,也无法有效地发挥所希望的效果。Z 组元素可以单独添加,也可以并用两种以上。优选的 Z 组元素为 Nd、Gd、La,更优选为 Nd。

[0040] 此处稀土元素 (REM) 是指镧系元素 (从 La 到 Lu 的 15 种元素)、Sc (钪) 及 Y。在本发明中,可以单独添加 REM,也可以并用两种以上的 REM。上述 REM 的含量在单独含有 REM 时为单独的量,在并用多种 REM 时为其合计量。优选的 REM 为 Nd、La、Gd 或 Ce。

[0041] 为了有效地发挥出上述 Z 组元素的效果,将 Z 组元素的含量 (单独含有时为单独的量,并用两种以上时为合计量。以下相同) 设为 0.02 原子%以上。从上述特性提高的观点考虑, Z 组元素的含量越多越好,优选为 0.05 原子%以上,更优选为 0.1 原子%以上,进一步优选为 0.15 原子%以上。需要说明的是,从上述特性提高的观点考虑 Z 组元素的含量的上限没有特别限定,但若该含量过多则电阻率增加,因此设为 1.5 原子%以下。优选设为 1.0 原子%以下,更优选设为 0.7 原子%以下,进一步优选为 0.5 原子%以下。

[0042] 作为本发明的 Ag-X 组元素-Z 组元素合金膜的优选的组合,可举出 Ag-Pd-Nd、Ag-Pd-La、Ag-Au-Nd 等。

[0043] 本发明的 Ag 合金膜的成分如上所述,余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

[0044] 另外,除了上述元素以外,如下所示还可以适量含有选自 Mg、Cu、Zn、Ge、In 及 Ca 组成的组中的至少 1 种元素。Mg、Cu、Zn、Ge、In、Ca 是发挥出进一步提高耐久性的效果的元素。为了充分发挥出该效果,优选将上述元素的含量 (单独的元素时指单独的量,包含多种元素时指合计量。以下相同。) 设为 0.1 原子%以上,更优选设为 0.3 原子%以上。但是若过量地含有这些元素,则电阻率提高,因此优选将上述元素的含量设为 2.0 原子%以下,更优选设为 1.0 原子%以下。

[0045] 另外,优选将 Ag 合金膜的膜厚设为 50 ~ 500nm 的范围。通过将膜厚设为 50nm 以上,可以降低布线电阻并且进一步提高耐久性。上述膜厚更优选为 150nm 以上。另一方面,若上述膜厚过厚,则布线形状恶化、或微细加工变困难,因此优选将上述膜厚设为 500nm 以下,更优选设为 400nm 以下。

[0046] 本发明中使用的基板没有特别限定,例如可举出包含玻璃、PET 等树脂等的基板。本发明的 Ag 合金膜与这些基板的密合性良好。

[0047] 优选通过溅射法使用溅射靶 (以下有时称为“靶”) 来形成 Ag 合金膜,或使用 Ag 合金填料 (优选为包含 Ag 合金纳米粒子的 Ag 合金填料) 来形成上述 Ag 合金膜。作为薄膜的形成方法,可举出喷墨涂布法、真空蒸镀法、溅射法等,其中,因为溅射法在合金化的容易程度、膜厚均匀性方面优异因此优选。另外,使用了含有 Ag 合金填料 (优选为包含 Ag 合金纳米粒子的 Ag 合金填料) 的分散液的喷墨法的生产率优异,因而优选。

[0048] 通过上述溅射法形成上述 Ag 合金膜时,分别含有规定量的上述 X 组元素和上述 Z 组元素的 Ag 合金溅射靶的使用是有用的。基本地,若使用含有这些元素、与所希望的 Ag 合金膜相同组成的 Ag 合金溅射靶,则无需担心组成偏差,可以形成所希望的成分组成的 Ag 合金膜。但是,Bi 是在 Ag 合金膜的表面附近易富集的元素,因此对于 Ag 合金膜中的 Bi 量而言,优选在溅射靶中含有大概 5 倍左右的 Bi。

[0049] 作为上述溅射靶的制作方法,可举出真空熔解法、粉末烧结法。特别是从可以确保靶面内的组成、组织的均匀性的观点考虑,优选通过上述真空熔解法进行制作。

[0050] 另外,作为上述 Ag 合金填料(优选为包含 Ag 合金纳米粒子的 Ag 合金填料)的制作方法,例如可举出通过湿式粉碎法、干式粉碎法、气相等将上述 Ag 合金制成微粒状等来得到的方法。

[0051] 在本发明中,作为 Ag 合金膜的特性,优选电阻率为 $6.0 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下。上述电阻率更优选为 $5.5 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下,进一步优选为 $5.0 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下,特别优选为 $4.0 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下。

[0052] 本发明的 Ag 合金膜不仅耐久性优异,并且仍然具备 Ag 合金本来所具有的优异的特性(高反射率、低电阻),因此能够适合用于 Ag 合金膜所应用的各种用途(作为代表,电子器件类的反射膜(反射电极)、透射膜(透射电极)、电气布线、电极等)。例如,作为照明装置、输入装置等的反射膜和/或透射膜、有机 EL 或无机 EL 等显示装置、触控面板、布线基板(FPR、RF-ID 标签、手机、汽车导航系统等中的布线基板)、柔性布线基板、膜型电缆、膜型天线、太阳能电池、电磁波吸收体、抗静电膜、减光膜或隔热膜等的布线和/或电极而有用。

[0053] 实施例

[0054] 以下,举出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,在能与上述、后述的宗旨符合的范围内也能适当地加以变形来实施,它们皆包含于本发明的技术的范围内。

[0055] 实施例 1

[0056] 在玻璃基板(道康宁公司制的无碱玻璃 #1737,直径:50mm,厚度:0.7mm)上,使用 DC 磁控溅射装置,通过溅射法使表 1 所示的组成的纯 Ag 膜或 Ag 合金膜(膜厚皆为 100nm,单层膜)成膜。此时的成膜条件如下所述。

[0057] (成膜条件)

[0058] 基板温度:室温

[0059] 成膜功率:DC15W/cm²

[0060] Ar 气压:1 ~ 3mTorr

[0061] 电极间距:55mm

[0062] 成膜速度:7.0 ~ 8.0nm/sec

[0063] 极限真空度: 1.0×10^{-5} Torr 以下

[0064] 另外,在上述成膜中,作为溅射靶,使用了纯 Ag 靶(使纯 Ag 膜成膜时)、或通过真空熔解法制作的与下述表 1 所示的膜组成相同组成的 Ag 合金溅射靶(靶的尺寸皆为直径 4 英寸)。需要说明的是,在表 1 的 No. 18 中,使用了 Bi 量为膜组成的 Bi 量的约 5 倍的 Ag 合金溅射靶。

[0065] 测定了通过上述方法得到的纯 Ag 膜或 Ag 合金膜的耐久性(耐盐水性、耐卤素性)、与基板的密合性、电阻率及波长 450nm 的可见光的吸收率。测定方法的详细情况如下

所示。

[0066] 需要说明的是,使用 ICP 发光光谱分析装置(岛津制作所制的 ICP 发光光谱分析装置“ICP-8000 型”),定量分析并确认了得到的 Ag 合金膜的组成。后述的实施例 2 也相同。

[0067] < 盐水试验(耐久性(耐盐水性、耐卤素性)的评价)>

[0068] 将包含基板和该基板上的纯 Ag 膜或 Ag 合金膜的试样浸渍于常温(25℃)的 5 质量%氯化钠水溶液 3 小时,取出后,用纯水清洗,然后干燥,目视确认了盐水试验后的纯 Ag 膜或 Ag 合金膜的白浊的程度。然后将没有白浊的情况评价为“无”(耐久性高),将有一点白浊的情况评价为“小”,将白浊明显的情况评价为“大”(耐久性差)。

[0069] < 密合性评价试验 >

[0070] 通过基于胶带的剥离试验评价了密合性。详细而言,在纯 Ag 膜或 Ag 合金膜的表面用切割刀切割出 1mm 间隔的棋盘格状的切口。然后,将住友 3M 公司制胶带(Scotch(注册商标)600)牢固地粘贴在上述 Ag 合金膜上,保持上述胶带的剥离角度使其为 60°,同时一举将上述胶带剥离。然后,数出由上述胶带剥离的棋盘格的区块数,求出与总区块的比率(膜剥离率)。每个各试样进行 3 次测定,将 3 次的平均值作为各试样的膜剥离率。然后将膜剥离率为 25%以下的情况评价为“良(与基板的密合性良)”,将膜剥离率超过 25%的情况评价为“不良(与基板的密合性不良)”。

[0071] < 电阻率的测定 >

[0072] 对上述得到的纯 Ag 膜或 Ag 合金膜通过 4 探针法测定电阻率。然后,将 $6.0 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下的情况评价为电阻率小。

[0073] 将这些结果表示于表 1 中。

[0074]

表1

No.	膜组成※	膜组成的明细			盐水试验后的 白油程度	与基板的 密合性	电阻率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
		X组元素	Z组元素	其他			
1	Ag	—	—	—	大	不良	2.8
2	Ag-0.05Nd-0.1Pd	0.1Pd	0.05Nd	—	小	良	3
3	Ag-0.1Nd-0.2Pd	0.2Pd	0.1Nd	—	无	良	3.2
4	Ag-0.15Nd-0.3Pd	0.3Pd	0.15Nd	—	无	良	3.4
5	Ag-0.25Nd-0.5Pd	0.5Pd	0.25Nd	—	无	良	4.1
6	Ag-0.35Nd-0.7Pd	0.7Pd	0.35Nd	—	无	良	4.4
7	Ag-0.5Nd-1.0Pd	1.0Pd	0.5Nd	—	无	良	5.1
8	Ag-0.7Nd-1.4Pd	1.4Pd	0.7Nd	—	无	良	6
9	Ag-0.5La-1.0Pd	1.0Pd	0.5La	—	无	良	5.2
10	Ag-0.5Gd-1.0Pd	1.0Pd	0.5Gd	—	无	良	5.1
11	Ag-0.5Ce-1.0Pd	1.0Pd	0.5Ce	—	无	良	5.2
12	Ag-0.25Nd-0.25La-1.0Pd	1.0Pd	0.25Nd-0.25La	—	无	良	5.1
13	Ag-0.25Nd-0.25Gd-1.0Pd	1.0Pd	0.25Nd-0.25Gd	—	无	良	5.1
14	Ag-0.5Nd-1.0Au	1.0Au	0.5Nd	—	无	良	5.2
15	Ag-0.5Nd-1.0Pt	1.0Pt	0.5Nd	—	无	良	5.1
16	Ag-1.0In	—	—	1.0In	大	良	4.3
17	Ag-0.5Nd-1.0Cu	—	0.5Nd	1.0Cu	大	不良	5
18	Ag-0.5Nd-1.0Bi	—	0.5Nd-1.0Bi	—	大	不良	5.1
19	Ag-1.0Pd-1.0Cu	1.0Pd	—	1.0Cu	无	不良	3.2

※数值的单位为原子%。

[0075] 可以根据表1如下考察。

[0076] 首先,可知:像本发明中规定的那样含有选自由Pd、Au、Pt组成的组中的至少1种X组元素、和稀土元素的至少1种的Ag-X组元素-Z组元素合金膜(No. 2~15)抑制盐水试

验后的白浊,耐久性优异,与基板的密合性也良好,并且电阻率也低。

[0077] 与此相对,纯 Ag 膜 (No. 1) 的盐水试验后的白浊明显,且也不能确保与基板的密合性。

[0078] 另外, No. 16 是含有本发明中规定的 (X 组元素及 Z 组元素) 以外的元素 (此处为 In) 的例子,虽然与基板的密合性良好,但盐水试验后的白浊与上述纯 Ag 膜同样明显。

[0079] 另外, No. 17 是含有上述 Z 组元素、和代替 X 组元素的在本发明中为非必需元素的 Cu 的例子,盐水试验后的白浊明显,且与基板的密合性也降低。根据该结果,确认了为了提高与基板的密合性,必须添加 X 组元素和 Z 组元素的两组,并且启示了 Cu 对与基板的密合性提高带来不良影响。

[0080] No. 18 是含有上述 Z 组元素、不含 X 组元素的例子,盐水试验后的白浊明显,且与基板的密合性也降低。根据该结果,确认了与上述 No. 17 同样地,为了提高与基板的密合性,必需添加 X 组元素和 Z 组元素的两组。

[0081] No. 19 是含有 X 组元素、和代替上述 Z 组元素的在本发明中为非必需元素的 Cu 的例子,虽然未发生盐水试验后的白浊,但与基板的密合性降低。根据该结果,确认了与上述 No. 17 及 No. 18 同样地,为了提高与基板的密合性,必须添加 X 组元素和 Z 组元素的两组。

[0082] 实施例 2

[0083] 在玻璃基板 (道康宁公司制的无碱玻璃 #1737, 直径 :50mm, 厚度 :0.7mm) 上,使用 DC 磁控溅射装置,通过溅射法使表 2 所示组成的纯 Ag 膜或 Ag 合金膜 (膜厚皆为 100nm, 单层膜) 成膜。此时的成膜条件如下所述。

[0084] (成膜条件)

[0085] 基板温度 :室温

[0086] 成膜功率 :DC2.55W/cm²

[0087] Ar 气压 :1.9Pa

[0088] 电极间距 :120mm

[0089] 极限真空度 : 4.0×10^{-5} Pa 以下

[0090] 另外,在上述成膜中,作为溅射靶,使用了纯 Ag 靶 (纯 Ag 膜的成膜的情况)、或通过真空熔解法制作的与下述表 2 所示膜组成相同组成的 Ag 合金溅射靶 (靶的尺寸皆为直径 4 英寸)。需要说明的是,在表 2 的 No. 15 ~ 17 及 22 中,使用了 Bi 量为膜组成的 Bi 量的约 5 倍的 Ag 合金溅射靶。

[0091] 使用通过上述方法得到的纯 Ag 膜或 Ag 合金膜,与上述实施例 1 同样地评价耐久性 (耐盐水性、耐卤素性),并且如下测定溅射时的成膜速度。测定方法的详细情况如下所示。

[0092] < 溅射时的成膜速度 >

[0093] 通过触针式段差计 (KLA-Tencor 制, Alpha-step) 测定通过上述方法得到的纯 Ag 膜或 Ag 合金膜的膜厚,求出成膜速度。就膜厚的测定而言,从薄膜的中心部向半径方向每隔 5mm 间隔测定合计 3 点的膜厚,将其平均值作为“薄膜的膜厚” (nm)。将这样得到的“薄膜的膜厚”除以溅射时间 (分钟),算出平均成膜速度 (nm/分钟)。

[0094] 在本实施例中,将使用纯 Ag 溅射靶使薄膜成膜时的平均成膜速度作为基准,算出与使用各组成的 Ag 合金溅射靶使薄膜成膜时的平均成膜速度的成膜速度比。这样得到的

成膜速度比越大则成膜速度越快。在本实施例中,将以纯 Ag 比计为 0.90 以上的情况评价为溅射时的成膜速度快。

[0095] 在表 2 中表示这些结果。

[0096]

表 2

No.	膜组成※	膜组成的明细			盐水试验后的 白油程度	成膜速度 (纯Ag比)
		X组元素	Z组元素	其他		
1	Ag	—	—	—	大	1.00
2	Ag-0.05Nd-0.1Pd	0.1Pd	0.05Nd	—	小	0.99
3	Ag-0.1Nd-0.2Pd	0.2Pd	0.1Nd	—	无	0.98
4	Ag-0.2Nd-0.3Pd	0.3Pd	0.2Nd	—	无	1.00
5	Ag-0.25Nd-0.5Pd	0.5Pd	0.25Nd	—	无	0.99
6	Ag-0.35Nd-0.7Pd	0.7Pd	0.35Nd	—	无	0.95
7	Ag-0.5Nd-1.0Pd	1.0Pd	0.5Nd	—	无	0.90
8	Ag-0.7Nd-1.4Pd	1.4Pd	0.7Nd	—	无	0.92
9	Ag-0.5La-1.0Pd	1.0Pd	0.5La	—	无	0.91
10	Ag-0.5Gd-1.0Pd	1.0Pd	0.5Gd	—	无	0.91
11	Ag-0.25Nd-0.25La-1.0Pd	1.0Pd	0.25Nd-0.25La	—	无	0.91
12	Ag-0.25Nd-0.25Gd-1.0Pd	1.0Pd	0.25Nd-0.25Gd	—	无	0.91
13	Ag-0.5Nd-1.0Au	1.0Au	0.5Nd	—	无	0.90
14	Ag-0.5Nd-1.0Pt	1.0Pt	0.5Nd	—	无	0.91
15	Ag-0.85Bi-1.0Pd	1.0Pd	0.85Bi	—	无	0.93
16	Ag-0.85Bi-1.0Au	1.0Au	0.85Bi	—	无	0.92
17	Ag-0.85Bi-1.0Pt	1.0Pt	0.85Bi	—	无	0.91
18	Ag-1.3Zn-0.5Pd	0.5Pd	1.3Zn	—	无	0.93
19	Ag-1.3Zn-0.5Au	0.5Au	1.3Zn	—	无	0.93
20	Ag-1.3Zn-0.5Pt	0.5Pt	1.3Zn	—	无	0.91
21	Ag-1.0Pd	1.0Pd	—	—	无	0.87
22	Ag-1.0Bi	—	1.0Bi	—	大	0.92
23	Ag-0.5Nd	—	0.5Nd	—	大	1.21
24	Ag-0.7Nd-0.9Cu	—	0.7Nd	0.9Cu	大	0.84
25	Ag-1.0Pd-1.0Cu	1.0Pd	—	1.0Cu	无	0.75
26	Ag-1.0Au-0.9Cu	1.0Au	—	0.9Cu	无	0.87

※ 数值的单位为原子%。

[0097] 可以根据表 2 如下考察。

[0098] 首先,可知:像本发明中规定的那样含有选自 Pd、Au、Pt 组成的组中的至少 1 种 X 组元素、选自自由稀土元素的至少 1 种、Bi、Zn 组成的组中的至少 1 种 Z 组元素的 Ag-X 组元素-Z 组元素合金膜 (No. 2 ~ 20) 抑制盐水试验后的白浊且耐久性优异,并且溅射成膜速度也与纯 Ag 处于相同程度。

[0099] 与此相对,虽然纯 Ag 膜 (No. 1) 的成膜速度快,但盐水试验后的白浊明显。

[0100] 另外,可知:仅含有X组元素、完全不含Z组元素的Ag合金膜(No. 21)虽然抑制盐水试验后的白浊,但成膜速度大幅降低。

[0101] 另一方面,仅含有Z组元素、完全不含X组元素的Ag合金膜(No. 22, 23)虽然抑制了成膜速度的降低,但盐水试验后的白浊明显。

[0102] 根据这些结果,可知:在本发明中,为了满足规定的特性,必须添加X组元素和Z组元素的两者。

[0103] 另一方面,就作为合金元素而含有上述Z组元素、和代替X组元素的在本发明中为非必需元素的Cu的Ag合金膜(No. 24)而言,明显观察到盐水试验后的白浊及成膜速度的降低。在该例中,虽然添加了规定量的Nd作为Z组元素,但成膜速度降低,推测是因为添加元素的合计量多。

[0104] 另外,就作为合金元素而含有上述X组元素、和代替Z组元素的在本发明中为非必需元素的Cu的Ag合金膜(No. 25、26)而言,虽然未观察到盐水试验后的白浊,但成膜速度名下降低,无法实现Ag本来的快的成膜速度。

[0105] 本申请主张基于2012年2月2日申请的日本专利申请第2012-021158号及2012年8月1日申请的日本专利申请第2012-171487号的优先权的利益。援引2012年2月2日申请的日本专利申请第2012-021158号的说明书的全部内容以及2012年8月1日申请的日本专利申请第2012-171487号的说明书的全部内容来用于本申请的参考。

1. (修改后) 一种 Ag 合金膜, 其特征在于, 其是设置于基板上, 用于反射膜和 / 或透射膜、或者用于电气布线和 / 或电极的 Ag 合金膜,

所述 Ag 合金膜含有: 选自由 Au 及 Pt 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 1.5 原子%, 和选自由选自 La、Gd 及 Ce 中的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素 0.02 ~ 1.5 原子%; 余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

2. (删除)

3. (修改后) 根据权利要求 2 所述的 Ag 合金膜, 其还含有选自由 Mg、Cu、Ge、In 及 Ca 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 2.0 原子% 作为其他元素。

4. (修改后) 一种 Ag 合金溅射靶, 其特征在于, 其是用于权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜的形成的溅射靶,

所述 Ag 合金溅射靶含有: 选自由 Au 及 Pt 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 1.5 原子%, 和选自由选自 La、Gd 及 Ce 中的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 1.5 原子%; 余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

5. (删除)

6. (修改后) 根据权利要求 5 所述的 Ag 合金溅射靶, 其还含有选自由 Mg、Cu、Ge、In 及 Ca 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 2.0 原子% 作为其他元素。

7. 一种 Ag 合金填料, 其特征在于, 其是用于权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜的形成的 Ag 合金填料,

所述 Ag 合金填料含有: 选自由 Pd、Au 及 Pt 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 1.5 原子%, 和选自由稀土元素的至少 1 种、Bi 及 Zn 组成的组中的至少 1 种元素 0.02 ~ 1.5 原子%; 余量包含 Ag 及不可避免的杂质。

8. 根据权利要求 7 所述的 Ag 合金填料, 其中, 所述稀土元素是选自由 Nd、La、Gd 及 Ce 组成的组中的至少 1 种元素。

9. (修改后) 根据权利要求 8 所述的 Ag 合金填料, 其还含有选自由 Mg、Cu、Ge、In 及 Ca 组成的组中的至少 1 种元素 0.1 ~ 2.0 原子% 作为其他元素。

10. 根据权利要求 7 所述的 Ag 合金填料, 其包含 Ag 合金纳米粒子。

11. 根据权利要求 8 所述的 Ag 合金填料, 其包含 Ag 合金纳米粒子。

12. 一种电子器件, 其具有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜。

13. 一种电磁波吸收体, 其具有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜。

14. 一种抗静电膜, 其具有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜。

15. 一种减光膜或隔热膜, 其具有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 合金膜。