

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4978286号  
(P4978286)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl.

C 2 2 C 5/06 (2006.01)

F 1

C 2 2 C 5/06

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2007-107317 (P2007-107317)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成19年4月16日(2007.4.16)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2008-266671 (P2008-266671A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成20年11月6日(2008.11.6)	(74) 代理人	100122884
審査請求日	平成22年3月17日(2010.3.17)		弁理士 角田 芳末
		(74) 代理人	100133824
			弁理士 伊藤 仁恭
		(72) 発明者	香取 健二
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内
		(72) 発明者	須藤 業
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀系薄膜合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$A g_{(1-x-y-z)} P d_x A u_y H f_z$  の化学組成を有し、  
かつ、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  が

0.03  $x$  0.10

0.02  $y$  0.07

0.03  $z$  0.08

の範囲からなる

ことを特徴とする銀系薄膜合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀系薄膜合金に関する。

【背景技術】

【0002】

銀は、高い光反射率を有し、電気抵抗も低いため、薄膜材料としても、導電性材料及び光反射膜としてもその検討が続けられている。しかしながら、これら銀薄膜は耐食性、耐硫化性等に問題があり、その改善が求められている。

【0003】

特許文献1には、高い反射率を維持しながら、耐食性が改善された Ag 合金からなる薄

膜形成用スパッタリングターゲット材及び、このスパッタターゲット材を用いて形成された薄膜について記載されている。この特許文献 1 に記載された A g 合金は、特に、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性を改善する為に、A g に、特定少量の、G e、G a、S b の少なくとも 1 種と、特定少量の A u、P d、P d の少なくとも一種を添加され、組成されている。

#### 【0004】

また、特許文献 2 にも優れた耐食性、高い反射率、電氣的に低抵抗及び優れた耐熱性の特性を有する銀合金について記載されており、A g を主成分とし、T i、Z r、H f、V、N b、T a、C r、M o、W、F e、R u、C o、R h、I r、N i、P d、P t、C u、A u、Z n、A l、G a、I n、S i、G e 及び S n からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を含有する銀合金が提供されている。

10

#### 【0005】

以上のように、従来から、高い反射率及び優れた耐食性を有する A g 合金を構成するために、A g に対して様々な特性を有する元素を添加する試みがなされている。しかしながら、特許文献 1 及び 2 では、耐食性を評価する試験において、24 時間程度の間における耐食性しか評価されておらず、A g 合金において十分な耐食性を有しているとはいえない。

【特許文献 1】特開 2002 - 332568 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 2929 号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

ところで、A g は、耐食性の問題に加え、C u 等に比べてエレクトロマイグレーション現象が起こりやすいという問題があることが知られている。A g における耐食性の問題や、エレクトロマイグレーションの問題は、A g の自己拡散が多いことと関係している。エレクトロマイグレーションは、電界の影響で、金属の原子配列が乱れ、金属成分が非金属媒体の上や中を横切って移動する現象である。A g の原子の配列において、欠陥があった場合、その欠陥、すなわち転位の移動により自己拡散が生じる。即ち、A g において自己拡散を防止しすることにより、耐食性、及びエレクトロマイグレーションを改善することが期待されている。さらに、このような A g 系金属を薄膜として基板上に形成する場合、基板との密着性も十分に優れていることが期待される。また、A g 系金属において、長期的な信頼性が保たれることも重要な課題となる。

30

#### 【0007】

本発明は、上述の点に鑑み、反射率、耐食性、密着性、エレクトロマイグレーションに優れた銀系金属薄膜合金であり、厳しい環境あるいは長期的な信頼性が要求される分野においても応用が可能な銀系金属薄膜合金を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

上記課題を解決し、本発明の目的を達成するため、本発明の銀系薄膜合金は、 $A g_{(1-x-y-z)} P d_x A u_y H f_z$  の化学組成を有し、かつ、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $0.03 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.07$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.08$  の範囲からなることを特徴とする。

40

#### 【0009】

本発明の銀系薄膜合金では、上記の組成により、高い光反射率であり、低抵抗率である銀系薄膜合金が形成される。

【発明の効果】

#### 【0010】

本発明の銀系薄膜合金によれば、 $A g_{(1-x-y-z)} P d_x A u_y H f_z$  の化学組成を有し、かつ、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $0.03 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.07$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.08$  の範囲から銀系薄膜合金が構成されることによって、反射率、耐

50

食性、密着性、エレクトロマイグレーションに優れ、かつ、それらにおいて長期的な信頼性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0012】

まず、本発明の一実施形態に係る銀系薄膜合金を構成する材料について説明する。

耐食性及びエレクトロマイグレーションの原因となるAgの自己拡散を防止するために、Agの結晶格子中に導入される有効な添加物としては、Agの原子半径と大きさが異なる原子半径を有する元素が望ましい。このような元素をAgの結晶格子中に導入することによって、原子の転位がトラップされ転位の移動がなされることによるAg元素の拡散が妨げられる。このように、Agの原子半径と大きさが異なる原子半径を有し、さらにそれ自身が安定な元素としては、Hfが第1候補として挙げられる。

【0013】

また、Hfは、電気陰性度、すなわち分子内において原子が電子を引きつける力が低い。通常、電気陰性度が小さい物質は密着性が高いために、HfをAgに添加することにより、Ag合金の基板等への密着性も高めることができる。

【0014】

しかし、Agは、他の物質と固溶体を作りにくい材料であり、わずかのHfを添加しただけでも相分離を起こしてしまう。Ag合金が相分離をして2相となると、液体が接した場合にそこで局所的な電池が生じ、結果的に耐食性が著しく劣化する。

このため、相分離を生じさせることなく、HfのようなAgと原子半径が大きく異なる材料を導入する必要がある。

【0015】

そこで、本実施形態では、Agに、Au及びPdを導入することによって、HfのAgへの固溶範囲を広げる。Agに対して全率固溶の元素はAu及びPdに限られるが、これらAu及びPdを所定の割合でAgに導入することで、Hfを添加した場合でも2層分離を起こさない。従って、本実施形態の銀系薄膜合金は、Ag, Au, Pd, Hfの4元素で構成される。

【0016】

次に、本実施形態の銀系薄膜合金の組成について説明する。本実施形態の銀系薄膜合金は、 $Ag_{(1-x-y-z)}Pd_xAu_yHf_z$ の化学組成を有し、かつ、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ が、 $0.03 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.07$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.08$ の範囲からなる。

本実施形態では、以上のような条件の組成を有する銀系薄膜合金の試料を作成し、塩水試験及び薄膜スクラッチ試験により評価した。

【0017】

この銀系薄膜合金の試料は、Agスパッターターゲット上に、Pd, Au, Hfのチップを置き、これらをスパッタすることによりガラス基板上に金属膜として成膜し、作成した。

Hfは基本的にAgとは非固溶系であるので、上記組成はバルク状態では得られず、強制固溶体とする必要がある。本実施形態のように銀の複合ターゲットとして銀合金を得るか、或いは粉末冶金法等により合金ターゲットを作成してスパッタ等PVD (Physical Vapor Deposition) により、銀系薄膜合金を得ることもできる。または、多元同時蒸着、多元同時スパッタ等により成膜しても良い。

【0018】

このようにして作成された組成の異なる金属膜の試料とそれぞれの試料による、薄膜スクラッチ試験及び塩水試験を行った。

薄膜スクラッチ試験では、金属膜の成膜後、塩水試験前において、ガラス基板に対する金属膜の初期密着性評価するために、臨界剥離荷重測定を行った。

塩水試験では、銀系薄膜合金による金属膜が形成された試料を 10 wt % の食塩水に 1 ヶ月浸漬した後、目視による表面状態の確認と、反射率測定を行った。

#### 【0019】

反射率測定では、塩水に浸漬する前の試料における、波長 800 nm での初期光反射率  $R_1$  (%) と、1 ヶ月浸漬後の試料における、波長 800 nm での反射率  $R_2$  (%) を測定した。

また、薄膜スクラッチ試験においては、臨界剥離荷重を測定することにより、金属膜とガラス基板との密着強度を評価した。特に、この薄膜スクラッチ試験では、1  $\mu$ m 以下の薄い薄膜を対象とした評価法が用いられた。本実施形態では、ガラス基板上に 100 nm 成膜した金属膜の臨界剥離荷重  $F$  (mN) を測定した。

10

#### 【0020】

表 1 には、それぞれの試料 1 ~ 3 の組成と、塩水試験後の目視による表面状態の様子、塩水試験前後の反射率  $R_1$ 、 $R_2$  及び、塩水試験前における臨界剥離荷重  $F$  を示す。試料 1 ~ 3 はそれぞれ、 $0.03 \times 0.10$ 、 $0.02 \ y \ 0.07$ 、 $0.03 \ z \ 0.08$  の範囲内で組成された銀系薄膜合金  $Ag(1-x-y-z)Pd_xAu_yHf_z$  である。

#### 【0021】

#### 【表 1】

	組成	膜状態	反射率		臨界剥離荷重 $F$ (mN)
			$R_1$ (%)	$R_2$ (%)	
試料1	Ag 0.87 Pd 0.05 Au 0.03 Hf 0.05	金属光沢	90	89	50
試料2	Ag 0.92 Pd 0.03 Au 0.02 Hf 0.03	金属光沢	92	91	45
試料3	Ag 0.75 Pd 0.10 Au 0.07 Hf 0.08	金属光沢	88	87	55

20

#### 【0022】

まず、 $Ag \ 0.87 \ Pd \ 0.05 \ Au \ 0.03 \ Hf \ 0.05$  の組成からなる試料 1 は、塩水試験前における薄膜スクラッチ試験において、臨界剥離荷重  $F$  が 50 (mN) であり、ガラス基板との密着性が良好であった。また、塩水試験前における金属膜の反射率  $R_1$  も 90 % と良好であった。試料 1 を 10 wt % の食塩水に 1 ヶ月浸漬させた塩水試験後において、目視による金属膜の膜状態は、金属光沢を有しており、反射率  $R_2$  も 89 % と良好であった。従って、試料 1 の組成では、ガラス基板との密着性及び耐食性が確認された。

30

次に、 $Ag \ 0.92 \ Pd \ 0.03 \ Au \ 0.02 \ Hf \ 0.03$  の組成からなる試料 2 は、塩水試験前における薄膜スクラッチ試験において、臨界剥離荷重  $F$  が 45 (mN) であり、ガラス基板との密着性が良好であった。また、塩水試験前における金属膜の反射率  $R_1$  も 92 % と良好であった。次に試料 2 を 10 wt % の食塩水に 1 ヶ月浸漬させた塩水試験後において、目視による金属膜の膜状態は、金属光沢を有しており、反射率  $R_2$  も 91 % と良好であった。従って、試料 2 の組成でも、試料 1 と同様、良好なガラス基板との密着性及び耐食性が確認された。

40

そして、 $Ag \ 0.75 \ Pd \ 0.20 \ Au \ 0.07 \ Hf \ 0.08$  の組成からなる試料 3 は、塩水試験前における薄膜スクラッチ試験において、臨界剥離荷重  $F$  が 55 (mN) であり、ガラス基板との密着性が良好であった。また、塩水試験前における金属膜の反射率  $R_1$  も 88 % と良好であった。次に試料 3 を 10 wt % の食塩水に 1 ヶ月浸漬させた塩水試験後において、目視による金属膜の膜状態は、金属光沢を有しており、反射率  $R_2$  も 87 % と良好であった。従って、試料 3 の組成でも試料 1 及び 2 と同様、良好なガラス基板との密着性及び耐食性が確認された。

#### 【0023】

以上のように、本実施形態における試料 1 ~ 3 の組成では、1 ヶ月後も良好な金属光沢

50

が維持されたままであり、食塩水への浸漬前後の反射率も 1 % 程度の減少に抑えられた。また、塩水試験前におけるガラス基板と金属膜の初期密着性においては、臨界剥離荷重が 45 mN 以上であり、十分な密着性を有しているといえる。

【0024】

表 2 に、比較例として、ガラス基板上に Ag 単層による金属膜を形成した試料（試料 4）、ガラス基板上に Ti による金属膜を形成した後に Ag 膜を成膜した試料（試料 5）、ガラス基板上に Ni による金属膜を形成した試料（試料 6）をそれぞれ 10 wt % の食塩水に 1 ヶ月以上浸漬した場合の目視による膜状態の観察結果を示す。

【0025】

【表 2】

10

	組成	膜状態
試料4	Ag 単層膜	膜剥がれ
試料5	Ag / Ti 膜	膜剥がれ
試料6	Ni 膜	変色

試料 4 及び試料 5 においては、完全に膜剥がれが生じ、試料 6 においては、金属膜が変色する結果となった。

20

【0026】

さらに表 3 に他の比較例として、上記の規定値の範囲外、すなわち、 $0.03 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.07$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.08$  の範囲外における  $Ag_{(1-x-y-z)}Pd_xAu_yHf_z$  からなる試料での試験結果を示す。この比較例においても、塩水試験後の目視による表面状態の確認と、塩水試験前後の反射率測定及び、塩水試験前のガラス基板と金属膜の初期密着性を評価するための薄膜スクラッチ試験による臨界剥離荷重測定を行った。比較例における塩水試験及び薄膜スクラッチ試験も前述と同様であるから重複説明を省略する。

【0027】

30

試料 8 は、Pd の値が規定値以下で、試料 9 は、Au の値が規定値以下で、試料 10 は、Hf の値が規定値以下である。また、試料 11 は、Hf の値が規定値以上で、試料 12 は、Pd の値が規定値以上で、試料 13 は、Au の値が規定値以上である。

【0028】

【表 3】

	組成	膜状態	反射率		臨界剥離荷重 F (mN)
			R1(%)	R2(%)	
試料7	Ag 0.90 Pd 0.02 Au 0.03 Hf 0.05	変色	90	30	50
試料8	Ag 0.89 Pd 0.05 Au 0.01 Hf 0.05	変色	90	20	50
試料9	Ag 0.90 Pd 0.05 Au 0.03 Hf 0.02	膜剥がれ および 変色	94	剥離	35
試料10	Ag 0.82 Pd 0.05 Au 0.03 Hf 0.10	膜剥がれ および 変色	85	10	55
試料11	Ag 0.80 Pd 0.12 Au 0.03 Hf 0.05	膜剥がれ	90	剥離	35
試料12	Ag 0.81 Pd 0.05 Au 0.09 Hf 0.05	膜剥がれ	90	剥離	40

40

【0029】

50

表 3 に示すように、試料 7 ～ 12 において、塩水試験後の膜状態は、変色が起こるか、膜剥れが起こる結果となった。そのため、塩水試験後の金属膜の反射率 R2 は、著しく減少する結果となった。また、塩水試験前における薄膜スクラッチ試験における金属膜とガラス基板との密着性は、試料 9 及び試料 11 において臨界剥離荷重 F が規定範囲内での組成である試料 1 ～ 3 より低い結果となり、本実施形態の試料 1 ～ 3 における金属膜とガラス基板の密着性がよいことがわかる。

また、試料 12 より、貴金属の含有量が多い場合には、塩水試験中の膜剥れが生じ易くなることわかる。

【 0 0 3 0 】

また、Ag の原子半径と異なる原子半径を持つ Hf を添加することにより、Ag のエレクトロマイグレーションを改善することが期待されるが、試料 9 と試料 10 の結果により、Hf においては、過剰添加の場合においても耐食性が劣化することがわかる。

また、比較例としては表記しないが、本実施形態の組成以外の従来知られている耐食性の銀合金においてもこのような 1 ヶ月という厳しい塩水試験では膜剥れあるいは変色が観察された。

【 0 0 3 1 】

以上より、本実施形態の規定範囲内の割合で Pd、Au 及び Hf を Ag に添加することにより、耐食性、エレクトロマイグレーション、密着性が改善されることがわかった。

そして、本実施形態の規定範囲内の割合で Pd、Au、Hf が添加された Ag 合金では、2 相分離することが無く、1 ヶ月という長期間にわたる塩水試験に耐えうる耐食性を得ることができる。従って、厳しい環境或いは長期的な信頼性が要求される分野において接点材料、または光反射膜等に応用が可能となる。

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 本村 勇人  
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 浅井 雅弘

(56)参考文献 特開2004-002929(JP,A)  
国際公開第2005/056851(WO,A1)  
国際公開第2006/132413(WO,A1)  
国際公開第2006/132417(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C22C 5/06