(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 1 月 22 日(22.01.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/008540 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
C22C 5/06 (2006.01) *H05B 33/24* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063946

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 27 日(27.05.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-150311 2013 年 7 月 19 日(19.07.2013) JP
特願 2014-056037 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒 1008117 東京都千代田区大手町一丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 野中 荘平(NONAKA Sohei); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク１２－６ 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 小見山昌三(KOMIYAMA Shozo); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク１２－６ 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒 1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/008540 A1

(54) **Title**: Ag ALLOY SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称 : Ａｇ合金スパッタリングターゲット

(57) **Abstract**: The present invention provides an Ag alloy sputtering target by which it is possible to perform stable DC sputtering. This Ag alloy sputtering target contains 0.1-1.5 mass% In, the balance being a composition comprising Ag and unavoidable impurities, the concentration of oxygen being 50 mass ppm or less. In the entire area in the direction of thickness of the target, the proportion of area of a crushed void portion measured by an ultrasonic damage detection device is 1.0×10^{-4} or less in relation to the area of the sputtering surface.

(57) 要約: 本発明は、ＤＣスパッタリングを安定して行えるＡｇ合金スパッタリングターゲットを提供する。本発明によるＡｇ合金スパッタリングターゲットは、Ｉｎ：０．１～１．５質量%を含有し、残部がＡｇ及び不可避不純物からなる組成を有し、酸素濃度が５０質量ｐｐｍ以下であって、ターゲットの厚さ方向全域において、超音波探傷装置で測定されるボイド圧潰部の面積率が、スパッタリング表面の面積に対して１．０×１０$^{-4}$以下である。

明　細　書

発明の名称 ： Ａｇ合金スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、有機ＥＬ素子の反射電極膜やタッチパネルの配線膜などの導電性膜を形成するためのＡｇ合金スパッタリングターゲットであって、特に、大面積のスパッタリング表面を有する大型のＡｇ合金スパッタリングターゲットに関する。

本願は、２０１３年７月１９日に、日本に出願された特願２０１３－１５０３１１号、および２０１４年３月１９日に出願された特願２０１４－０５６０３７号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ素子は、有機ＥＬ発光層の両側に形成した陽極と陰極の間に電圧を印加し、陽極より正孔を、陰極より電子をそれぞれ有機ＥＬ膜に注入し、有機ＥＬ発光層で正孔と電子が結合する際に発光する原理を使用する発光素子であり、ディスプレイデバイス用として、近年非常に注目されている。この有機ＥＬ素子の駆動方式には、パッシブマトリックス方式と、アクティブマトリックス方式とがある。このアクティブマトリックス方式は、画素一つに、一つ以上の薄膜トランジスタを設けることにより高速でスイッチングすることができるため、高コントラスト比、高精細化に有利となり、有機ＥＬ素子の特徴を発揮できる駆動方式である。また、光の取り出し方式には、透明基板側から光を取り出すボトムエミッション方式と、基板とは反対側に光を取り出すトップエミッション方式とがあり、開口率の高いトップエミッション方式が、高輝度化に有利である。

[0003] このトップエミッション構造における反射電極膜は有機ＥＬ層で発光した光を効率よく反射するために、高反射率で耐食性の高いことが望ましい。また、電極として低抵抗であることも望ましい。そのような材料として、Ａｇ合金及びＡｌ合金が知られているが、より高輝度の有機ＥＬ素子を得るため

には、可視光反射率が高いことから、Ａｇ合金が優れている。ここで、有機ＥＬ素子への反射電極膜の形成には、スパッタリング法が採用されており、Ａｇ合金スパッタリングターゲットが用いられている（例えば、特許文献１を参照）。

[0004] ところで、Ａｇは高い導電性や反射率を有する金属であり、これらの特性を活かし、近年では有機ＥＬパネルの反射電極膜として使用されている。純Ａｇ膜は高い導電性、反射率を有する反面、耐食性(特に、耐硫化性)や熱的な安定性に欠けるため、上記用途に適用するにはこれらの特性を改善する必要がある。このため、ＡｇにＩｎを添加した合金とそのスパッタリングターゲットが提案されている（例えば、特許文献２、３を参照）。

[0005] 一方、有機ＥＬ素子製造時のガラス基板の大型化に伴い、反射電極膜形成に使用されるＡｇ合金スパッタリングターゲットも大型のものが使われるようになってきている。ここで、生産性を向上するため、大型のスパッタリングターゲットに高い電力を投入してスパッタリングを行うと、異常放電が起きて、「スプラッシュ」と呼ばれる現象が発生し、溶融した微粒子が基板に付着してしまう。その結果、その微粒子によって、配線や電極間がショートし、有機ＥＬ素子の歩留りを低下させる、という問題がある。トップエミッション方式の有機ＥＬ素子の反射電極層では、有機発光層の下地層となるため、より高い平坦性が求められており、よりスプラッシュを抑制する必要がある。

[0006] このような問題を解決するため、上記特許文献２、３のＡｇ合金スパッタリングターゲットでは、合金の結晶粒の平均粒径を、１５０～４００μｍとし、前記結晶粒の粒径のばらつきを、平均粒径の２０％以下として、スパッタリングターゲットの大型化に伴ったスパッタリングターゲットへの大電力投入がされても、スプラッシュが抑制されるようにしている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第２００２／０７７３１７号

特許文献2：日本国特開２０１１－１００７１９号公報（Ａ）

特許文献3：日本国特開２０１１－１６２８７６号公報（Ａ）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記特許文献２及び３に開示されたＡｇ合金スパッタリングターゲットを用いたスパッタリング成膜において、大電力が投入されてもスプラッシュを抑制しながら、反射電極膜を形成できるようになった。ここで用いられる大型のＡｇ合金スパッタリングターゲットは、次のようにして製造されている。

[0009] 先ず、Ａｇを高真空又は不活性ガス雰囲気中で溶解し、得られた溶湯に所定の含有量のＩｎを添加し、その後、真空又は不活性ガス雰囲気中で溶解して、Ａｇ－Ｉｎ合金の溶解鋳造インゴットを作製する。次に、Ａｇ－Ｉｎ合金結晶粒の平均粒径を所定値にするために、溶解鋳造インゴットを熱間鍛造する。熱間鍛造では、鍛錬成形比１／１．２～１／２の据込鍛造が、鍛造方向を９０度ずつ転回しながら繰り返される。この鍛造後のインゴットを所望の厚さになるまで、複数パスによって冷間圧延し、板材にする。そして、熱処理が施された後の板材を、所望の寸法まで、フライス加工、放電加工等の機械加工により、大型のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットが製造される。

[0010] しかしながら、上述した製造方法では、スパッタリングターゲット製造用の板材は、Ａｇ－Ｉｎ合金の溶解鋳造インゴットから、熱間鍛造と冷間圧延との工程を経て製造されているが、このインゴットには、鋳造過程でボイドが発生してしまう。また、Ａｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットの製造のためのＡｇ原料中には、元々、酸素（Ｏ）が微量ながら存在し、さらには、鋳造工程中においても、酸素が取り込まれる可能性がある。これらの酸素は一部、インゴットに固溶して存在することになる。これらの固溶酸素は、ボイドで固定化される傾向がある。

[0011] そして、ボイド中の酸素若しくはインゴット中の固溶酸素は、ＩｎをＩｎ

酸化物に変えてしまう結果、ボイド周辺には高抵抗物質が偏析してしまうことになる。このボイド自体は、冷間圧延の工程で、押し潰されてボイド圧潰部を形成し、スパッタリングターゲット製造後においても、この高抵抗物質の介在物が残存することになる。この高抵抗物質の介在物が、スパッタリング成膜時に、スプラッシュ現象を生じさせてしまうという問題がある。

この問題があるため、有機ＥＬ素子の生産歩留まりが十分高まっているとは言えず、さらなる改善が求められている。

なお、上述のボイド圧潰部には、ボイドが完全に押し潰されて閉じたものや、ボイドが完全に閉じなくとも、押し潰されて変形したものも含まれる。

[0012] 本発明は、ターゲット中に内包されるボイド圧潰部の生成をできるだけ低減して、スパッタリング時のスプラッシュ発生をより一層抑制することができる大型のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲット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

[0013] 上述したように、一つの溶解鋳造インゴットから、一つの大型Ａｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットを作製しようとすると、その鋳造インゴットの形成過程で、微細なボイドの発生は避けられないため、作製された大型Ａｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットには、ボイドが押し潰されたボイド圧潰部が内包されてしまう。そこで、スパッタリング時のスプラッシュ発生をより一層抑制するには、鋳造インゴット中に存在する酸素の量をできるだけ低減して、ボイド発生を低減して、このボイド圧潰部の生成を抑制すれば良いという知見が得られた。

[0014] したがって、本発明は、上記知見から得られたものであり、前記課題を解決するために以下の態様を有する。

（１）Ｉｎ：０．１～１．５質量％を含有し、残部がＡｇ及び不可避不純物からなり、不可避不純物として酸素濃度が５０質量ｐｐｍ以下からなる組成を有するＡｇ合金スパッタリングターゲットであって、ターゲットの厚さ方向全域において、超音波探傷装置で測定されるボイド圧潰部の面積率が、ス

パッタリング表面の面積に対して１．０×１０$^{-4}$以下であることを特徴とするＡｇ合金スパッタリングターゲット。

（２）さらに、Ｓｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎのうちの１種以上を、０．０２～２．０質量％含有することを特徴とする前記（１）記載のＡｇ合金スパッタリングターゲット。

（３）前記スパッタリング表面の面積が、０．２５ｍ^{2}以上であることを特徴とする前記（１）又は（２）記載のＡｇ合金スパッタリングターゲット。

[0015] 以上の様に、本発明のＡｇ合金スパッタリングターゲットに係るＡｇ合金板材における組成は、Ｉｎ：０．１～１．５質量％を含有し、残部がＡｇ及び不可避不純物からなるとし、或いは、さらに、Ｓｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎのうちの１種以上を、０．０２～２．０質量％含有するとした。Ｉｎは、スパッタ膜の表面に酸化被膜を形成しやすく、これにより耐硫化性を向上させる効果があるが、０．１以下では、耐硫化性が向上せず、また、１．５以上では、成膜された膜の反射率が低下するので、Ｉｎの含有量は、０．１～１．５質量％とすることが好ましい。さらに、Ａｇ－Ｉｎ合金に、Ｓｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎのうちの１種以上を、０．０２～２．０質量％添加することにより、成膜されたＡｇ合金薄膜の耐熱性、耐湿性、耐食性（耐硫化性、耐塩水性）がさらに向上し、成膜後の処理工程（熱処理、薬品を使用したエッチングなど）中や、製品として出荷された後で生じるＡｇ合金薄膜の変質（熱による凝集や腐食）による特性の低下をより一層抑制することができる。これらの含有量が、０．０２質量％未満であると、上記の各特性が得られず、一方、その含有量が、２．０質量％を超えると、成膜されたＡｇ合金薄膜の電気抵抗が高くなり過ぎ、或いは、反射率が低下する。また、本発明のＡｇ合金スパッタリングターゲットに係るＡｇ合金板材は、酸素濃度が５０質量ｐｐｍ以下であるとしたが、酸素濃度が５０質量ｐｐｍを超えると、ボイド圧潰部周辺に形成されるＩｎの酸化物粒子が多くなってしまうため、スパッタリング時において、異常放電、スプラッシュの発生原因となる。スパッタリングターゲットの製造コストと得られる効果とを考慮する

と、好ましい上記酸素濃度の下限値は２質量ｐｐｍであるが、これに限定されることはない。

[0016] なお、Ａｇ－Ｉｎ合金に、Ｓｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎのうちの１種以上の元素を添加すると、これらの元素がＩｎより易酸化性を示す場合には、その元素は、Ｉｎに代わって、ボイド中の酸素若しくはインゴット中の固溶酸素と反応して、当該元素酸化物に変える作用をする。ここで、Ａｇ－Ｉｎ合金に、Ｓｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎのうちの１種以上の元素を添加する際に、膜の耐熱性、耐湿性、耐食性（耐硫化性、耐塩水性）のより一層の向上や、出荷された後のＡｇ合金膜の変質（熱による凝集や腐食）による特性の低下をより一層抑制することを図るため、添加されるＳｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎの元素毎に、組成範囲を限定することがより好ましい。具体的には、Ｓｂ：０．１～２質量%、Ｍｇ：０．０２～０．５質量%、Ｐｄ：０．１～２．０質量%、Ｃｕ：０．２～１．５質量%、Ｓｎ：０．１～２．０質量%である。これらの各範囲の下限に満たない場合には、上記効果が得られず、一方、各範囲の上限を超える場合には、成膜されたＡｇ合金膜の電気抵抗が高くなり過ぎ、或いは、その反射率が低下することがある。

[0017] Ａｇ－Ｉｎ合金に、Ｓｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎのうちの１種以上の元素を添加することについて上述したが、これらの元素が添加されたＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットを用いたスパッタリングで成膜されたＡｇ合金薄膜では、例えば、Ｓｂの添加により、耐熱性、耐湿性を向上でき、また、Ｍｇの添加により、耐熱性、耐塩水性を、Ｐｄの添加により、耐湿性、耐硫化性、耐塩水性を、Ｃｕの添加により、耐熱性、耐硫化性を、そして、Ｓｎの添加により、耐熱性、耐湿性、耐硫化性をそれぞれ向上できることが分かっている。

[0018] この様に、ボイド圧潰部周辺にＩｎ酸化物が形成されるため、本発明では、ボイド圧潰部の面積率を、１．０×１０$^{-4}$以下とした。面積率が、１．０×１０$^{-4}$を超えると、異常放電やスプラッシュの発生を抑制できなくなる。スパッタリングターゲットの製造コストと得られる効果とを考慮すると、好

ましい上記面積率の下限値は２×１０$^{-6}$であるが、これに限定されることはない。

また、通常、スパッタリングターゲットを大型化すると、異常放電などの不具合が生じやすいが、本発明のＡｇ合金スパッタリングターゲットによれば、その表面積が０．２５ｍ^{2}以上の大型でも、スプラッシュを抑制しながら、大電力が投入されたスパッタリング成膜を可能とし、反射電極膜を形成することができる。スパッタリングターゲットの製造コストと得られる効果とを考慮すると、好ましい上記表面積の上限値は６ｍ^{2}であるが、これに限定されることはない。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、スパッタリング中に大電力を投入しても、異常放電及びスプラッシュをより一層抑制することができるＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットが得られ、このＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲット、或いは、Ｓｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎのうちの１種以上を含有させたＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすることにより、反射率が高く、優れた耐熱性、耐湿性、耐食性（耐硫化性、耐塩水性）を有する導電性膜を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]冷間圧延、機械加工後のターゲット素材に係る超音波探傷検査の画像を示す。

[図2]Ａｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットの一具体例における欠陥部断面についてＥＰＭＡ測定した各元素の元素分布像である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットの実施形態について、実施例を参照して説明する。なお、本発明のスパッタリングターゲットの形状は、平板であっても、また、円筒であってもよい。より具体的には、円盤板形状、短形板形状、多角形板形状、および楕円板形状等の板状、または円筒形状であってもよい。

本明細書中でスパッタリングターゲットの厚さ方向とは、スパッタリング時にイオン化された元素が衝突される面からの深さ方向を意味する。すなわち、スパッタリングターゲットが平板状であれば、平板の厚さ方向を意味し、スパッタリングターゲットが円筒状であれば、周壁の厚さ方向を意味する。

実施例

[0022] 本発明のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットの製造手順は、次のとおりである。

先ず、本発明のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットを製造するための原料として純度：９９．９９質量％以上のＡｇ、純度：９９．９質量％以上のＩｎ、及び純度９９．９質量％のＳｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎを用意した。

高周波真空溶解炉に、表１に示す質量比で、Ａｇと、Ｉｎと、Ｓｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎのうちから選択された１種以上とを原料として装填した。溶解するときの総質量は、約３００ｋｇとした。真空チャンバー内を真空排気後、Ａｒガス置換して、Ａｇを溶解した後、Ａｒ雰囲気の中で、Ｉｎを、さらには、Ｓｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎのいずれかを添加し、合金溶湯を黒鉛製鋳型に鋳造した。溶解後の鋳造は、一方向凝固により実施した。この一方向凝固は、鋳型の底部を水冷した状態で、側面は抵抗加熱によりあらかじめ加熱し、この鋳型に溶湯を鋳込み、その後、鋳型下部の抵抗加熱部の設定温度を徐々に低下させることにより実施した。鋳造後、溶湯表面に浮上した酸化膜などの異物を含むインゴット上部の引け巣部分を切断して除去し、健全部として約２６０ｋｇの次工程に使用するＡｇ－Ｉｎ合金インゴット（φ２９０×３７０ｍｍ）とした。本実施例では、不活性ガス雰囲気中で溶解したが、真空雰囲気での溶解でも同様な効果が得られる。

また、本実施形態では、一方向凝固により鋳造を行ったが、完全連続鋳造法又は半連続鋳造法などを用いても同様の効果を得ることができる。

[0023] 次に、Ａｇ－Ｉｎ合金結晶粒の平均粒径を所定値にするために、溶解鋳造

インゴットを熱間鍛造した。熱間鍛造は、８００℃で２時間加熱した後、鍛造方向を９０度ずつ転回することを繰り返して、鋳造方向：ｚ、ｚ方向に対して９０度の任意の方向：ｘ、ｚ方向及びｘ方向に対して９０度の方向：ｙのすべての方向に対して、鍛造した。より詳しくは、円柱状に鋳造されたインゴットを、先ず、角形に鍛造した。その後、角形のインゴットを、前回の鍛造方向と９０度回転させ、鍛造を繰り返した。このとき、角形インゴットの縦、横、高さ方向のすべての向きで鍛造を行うように回転させた。一回当たりの鍛錬成型比は１／１．２～１／２とし、向きを変えて１５回の据込鍛造を繰り返した。１６回目の鍛造で展伸し、およそ６００×９１０×４５（ｍｍ）の寸法に成形した。このように鍛造を繰り返すことで、Ａｇ－Ｉｎスパッタリングターゲットの Ａｇ－Ｉｎ合金結晶粒の平均粒径を所望値にし、かつ、Ａｇ－Ｉｎ合金結晶粒の粒径のばらつきを制御した。

[0024] 次に、鍛造後のインゴットを所望の厚さになるまで、冷間圧延し、およそ１２００×１３００×１６（ｍｍ）の板材とした。この冷間圧延での１パス当たりの圧下率は、５～１０％とし、計１０パス行った。総圧下率：｛（冷間圧延前のインゴットの厚さ）－（冷間圧延後のインゴットの厚さ）｝／（冷間圧延前のインゴットの厚さ）を６４％とした。圧延後、板材を６００℃で２時間加熱保持し、再結晶化処理を施した。

[0025] 次に、得られた板材を、１１００×１２００×１２（ｍｍ）の寸法に機械加工し、大型の実施例１～２１のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットを作製した。

比較例

[0026] 本発明と比較するため、実施例１～２１のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットと同様の製造手順に従って、比較例１～６のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットを作製した。ただし、溶解後の鋳造については一方向凝固ではなく、通常の黒鉛製鋳型に鋳込むことで行った。比較例１では、Ｉｎの添加量は、実施例２の場合と同様であるが、ボイド圧潰部が存在しないターゲット健全部における酸素濃度を、８０質量ｐｐｍとして作製した。比

較例２では、ＩｎとＳｂの添加量は、実施例５の場合と同様であるが、ターゲット健全部における酸素濃度を、７５質量ｐｐｍとして作製した。比較例３では、ＩｎとＭｇの添加量は、実施例８の場合と同様であるが、ターゲット健全部における酸素濃度を、８５質量ｐｐｍとして作製した。比較例４では、ＩｎとＰｄの添加量は、実施例１１の場合と同様であるが、ターゲット健全部における酸素濃度を、９０質量ｐｐｍとして作製した。比較例５では、ＩｎとＣｕの添加量は、実施例１４の場合と同様であるが、ターゲット健全部における酸素濃度を、７０質量ｐｐｍとして作製した。さらに、比較例６では、ＩｎとＳｎの添加量は、実施例１７の場合と同様であるが、ターゲット健全部における酸素濃度を、８０質量ｐｐｍとして作製した。

[0027] ＜ターゲット中のボイド圧潰部の観察＞

超音波探傷装置(クラウトクレーマー社製、ＰＤＳ－３４００)を用いて、Ａｇ－Ｉｎ合金によるターゲット内部に残存するボイド圧潰部について観察した。一方向凝固により鋳造した場合と、通常の鋳造を行った場合とにおけるボイド圧潰部分の存在を観察したところ、一方向凝固鋳造の場合と、通常鋳造の場合の両方ともにボイド圧潰部と見られる反射が確認された。

[0028] ＜ターゲット中の酸素濃度の計測＞

以上の様に作製した実施例１～２１及び比較例１～６のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットにおけるターゲット中の酸素濃度について計測した。その結果が、表１に示されている。

この酸素濃度の計測にあたっては、上述したように鋳造により製造したインゴットから、機械加工により、切り屑を採取し、この切り屑について、酸素ガス分析装置（堀場製作所製、ＥＭＧＡ－５５０）により分析し、酸素濃度を求めた。

[0029] ＜ボイド圧潰部の面積率の計測＞

以上の様に作製した実施例１～２１及び比較例１～６のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットにおけるボイド圧潰部の面積率について計測した。その結果が、表１に示されている。

この面積率の計測においては、上記超音波探傷装置を用いて、Ａｇ－Ｉｎ合金によるスパッタリングターゲットについて、全面に渡り探傷を行った。この際の超音波の周波数は、１０ＭＨｚ、ゲインは、４０ｄＢとした。図１に示される探傷結果となる画像を得た。

探傷で得られた実際の画像では、カラー表示され、超音波の反射を検出できた部分（表面反射、底面反射を除く）については、赤く表示される。図１に示した画像では、このカラー画像を白黒表示しているため、この検出部分は、白い斑点として現れる。この白い斑点部分をボイド圧潰部と判定した。

得られた探傷結果の画像を二値化し、市販のＰＣ用画像処理ソフトウェアにより、ボイド圧潰部分の全体に対する面積率を計測した。ボイド圧潰部の面積率：（斑点部面積）／（ターゲットのスパッタされる面の面積）とした。

[0030] ＜異常放電回数の計測＞

上記実施例１～２１及び比較例１～６のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング成膜したとき、異常放電回数の計測を行った。

実施例１～３及び比較例の各ターゲット板材におけるボイド圧潰部と見られる反射が検出された部分から、直径１５２．４ｍｍの円盤を切り出して、機械加工により厚さを６ｍｍとし、これを無酸素銅製のバッキングプレートにＩｎはんだを用いて接合し、評価用の各スパッタリングターゲットを作製した。

[0031] これらの評価用スパッタリングターゲットをスパッタリング装置に装着し、直流１０００Ｗの電力、Ａｒガス圧０．５Ｐａの条件にて、１時間のスパッタリング放電を実施し、この放電中に発生する異常放電の回数を直流電源に搭載されている、異常放電の検知機能を用いて計測した。その結果が、表１に示されている。

[0032] ＜ボイド圧潰部の観察＞

試験後、これらの評価用スパッタリングターゲットをバッキングプレート

から剥がし、切断して、超音波探傷の結果より鋳造欠陥が存在すると考えられる部分から試験片を切り出し、樹脂埋め、研磨を行ったあと、ＥＰＭＡにて断面観察と、元素分析(面分析)を行った。

[0033] 図２には、Ａｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットの一具体例における欠陥部断面についてＥＰＭＡ測定した各元素の元素分布像が示されている。この元素分布像によれば、元々存在していた思われるボイドが、冷間圧延などで潰されてボイド圧潰部分として筋状になっていることが観察される。その欠陥部分にＩｎが筋状に偏析し、酸素（Ｏ）の濃度も、このＩｎの筋に沿って高いことが観察される。これらのことから、ボイド圧潰部では、偏析したＩｎがボイド中の酸素（Ｏ）で酸化され、Ｉｎ酸化物として筋状に存在することが分かる。

[0034]

[表1]

	ターゲット組成（質量%）							ターゲット中酸素濃度（質量ppm）	ボイド圧潰部面積率	異常放電回数（回）
	In	Sb	Mg	Pd	Cu	Sn	Ag			
実施例1	1.5	—	—	—	—	—	残	40	6.1×10-5	7
実施例2	1.0	—	—	—	—	—	残	30	3.9×10-5	4
実施例3	0.5	—	—	—	—	—	残	10	8.4×10-6	2
実施例4	1.0	2.0	—	—	—	—	残	20	3.1×10-5	2
実施例5	1.0	1.0	—	—	—	—	残	35	5.9×10-5	5
実施例6	1.0	0.1	—	—	—	—	残	15	1.5×10-5	1
実施例7	1.0	—	0.5	—	—	—	残	30	5.2×10-5	6
実施例8	1.0	—	0.1	—	—	—	残	10	9.5×10-6	0
実施例9	1.0	—	0.02	—	—	—	残	20	3.3×10-5	3
実施例10	1.0	—	—	2.0	—	—	残	10	9.8×10-6	0
実施例11	1.0	—	—	1.0	—	—	残	45	7.2×10-5	8
実施例12	1.0	—	—	0.1	—	—	残	25	1.9×10-5	1
実施例13	1.0	—	—	—	1.5	—	残	35	6.0×10-5	5
実施例14	1.0	—	—	—	1.0	—	残	25	4.5×10-5	4
実施例15	1.0	—	—	—	0.2	—	残	15	1.0×10-5	2
実施例16	1.0	—	—	—	—	2.0	残	5	9.1×10-6	0
実施例17	1.0	—	—	—	—	1.0	残	30	5.0×10-5	5
実施例18	1.0	—	—	—	—	0.1	残	45	7.5×10-5	10
実施例19	1.0	0.5	0.02	—	—	—	残	15	1.2×10-5	2
実施例20	1.0	—	0.04	0.2	—	—	残	20	1.6×10-5	5
実施例21	1.0	—	—	—	0.5	0.2	残	10	9.2×10-6	1
比較例1	1.0	—	—	—	—	—	残	80	1.5×10-4	92
比較例2	1.0	1.0	—	—	—	—	残	75	1.6×10-4	95
比較例3	1.0	—	0.1	—	—	—	残	85	2.2×10-4	109
比較例4	1.0	—	—	1.0	—	—	残	90	2.5×10-4	105
比較例5	1.0	—	—	—	1.0	—	残	70	1.1×10-4	90
比較例6	1.0	—	—	—	—	1.0	残	80	2.2×10-4	94

[0035] この結果によれば、ターゲット中の酸素濃度が低い実施例１～２１のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットでは、ボイド圧潰部の面積率が小さく、スパッタリング時の異常放電回数が、ＤＣスパッタリングにおいて支障がない程度に低いことが確認された。

これに対して、ターゲット中の酸素濃度が高い比較例１～６のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットでは、ボイド圧潰部の面積率が大きくなり、スパッタリング時の異常放電回数も多いことが確認され、ＤＣスパッタリングに支障があった。

[0036] 以上の様に、本発明によれば、スパッタリング成膜において、大電力が投

入されてもスプラッシュを抑制して、反射電極膜を形成できるようになった大型のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットが得られることが確認された。

産業上の利用可能性

[0037] 本発明のＡｇ－Ｉｎ合金スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすることにより、有機ＥＬ膜の歩留まりを向上させることができる。

請求の範囲

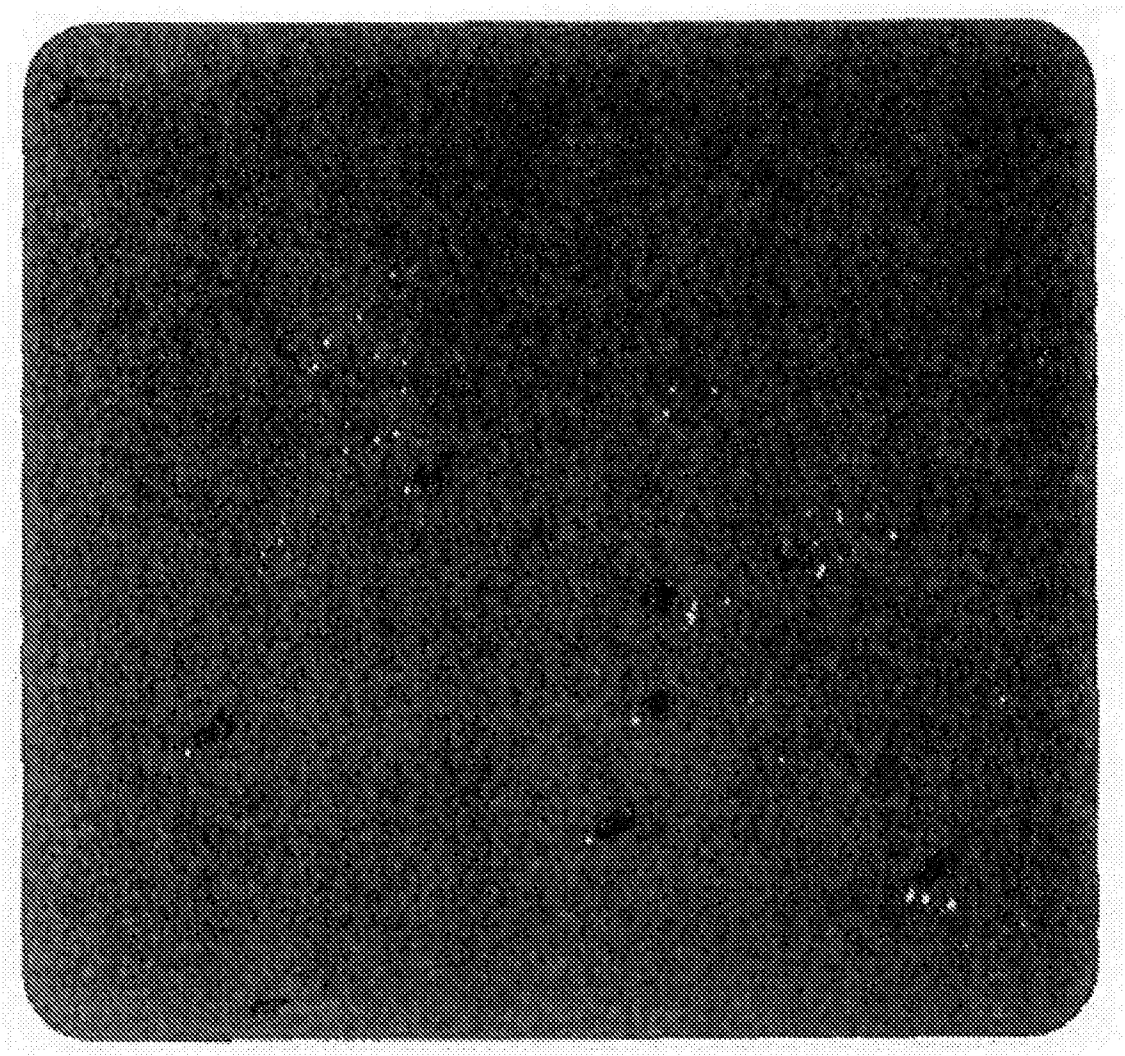
[請求項1] Ｉｎ：０．１～１．５質量％を含有し、残部がＡｇ及び不可避不純物からなり、不可避不純物として酸素濃度が５０質量ｐｐｍ以下からなる組成を有するＡｇ合金スパッタリングターゲットであって、

ターゲットの厚さ方向全域において、超音波探傷装置で測定されるボイド圧潰部の面積率が、スパッタリング表面の面積に対して１．０×１０$^{-4}$以下であることを特徴とするＡｇ合金スパッタリングターゲット。

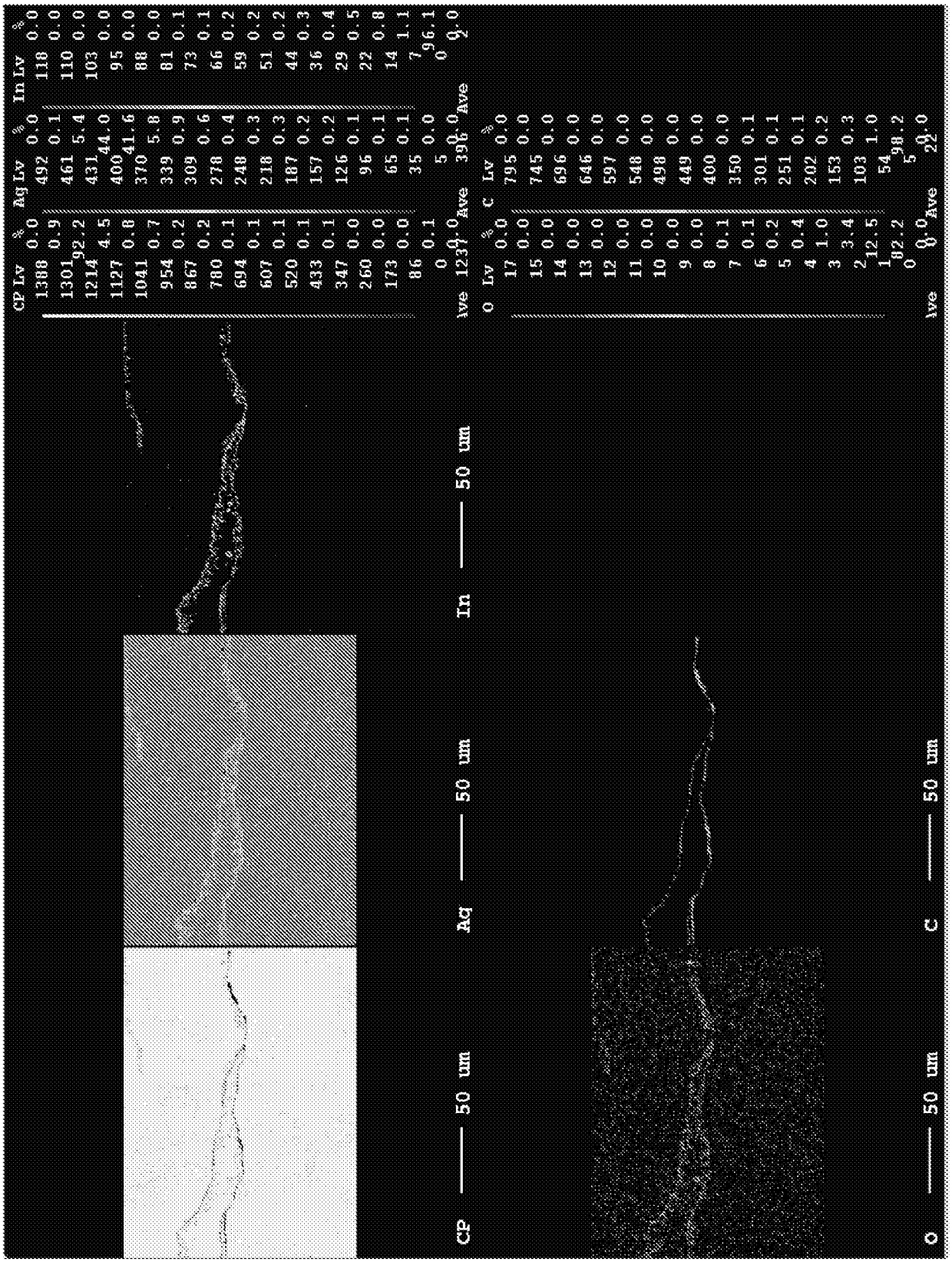
[請求項2] さらに、Ｓｂ、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｃｕ及びＳｎのうちの１種以上を、０．０２～２．０質量％含有することを特徴とする請求項１に記載のＡｇ合金スパッタリングターゲット。

[請求項3] 前記スパッタリング表面の面積が、０．２５ｍ^{2}以上であることを特徴とする請求項１又は２に記載のＡｇ合金スパッタリングターゲット。

[図1]



[図2]


CP Lv % Ag Lv % In Lv %
1388 0.0 492 0.0 118 0.0
1301 0.9 461 0.1 110 0.0
1214 92.2 431 5.4 103 0.0
1127 4.5 400 44.0 95 0.0
1041 0.8 370 41.6 88 0.0
954 0.7 339 5.8 81 0.1
867 0.2 309 0.9 73 0.1
780 0.2 278 0.6 66 0.2
694 0.1 248 0.4 59 0.2
607 0.1 218 0.3 51 0.2
520 0.1 187 0.2 44 0.3
433 0.1 157 0.2 36 0.4
347 0.1 126 0.1 29 0.5
260 0.0 96 0.1 22 0.8
173 0.0 65 0.1 14 1.1
86 0.1 35 0.0 7 96.1
0 0.0 Ave 1237 5 0.0 Ave 396 0 0.0 Ave 9
O Lv % C Lv %
17 0.0 795 0.0
15 0.0 745 0.0
14 0.0 696 0.0
13 0.0 646 0.0
12 0.0 597 0.0
11 0.0 548 0.0
10 0.0 498 0.0
9 0.0 449 0.0
8 0.0 400 0.0
7 0.1 350 0.1
6 0.1 301 0.1
5 0.2 251 0.1
4 0.4 202 0.2
3 1.0 153 0.3
2 3.4 103 1.0
1 12.5 54 98.2
0 82.2 Ave 5 0.0 Ave 22
CP 50 um
Aq 50 um
In 50 um
O 50 um
C 50 um

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i, *C22C5/06*(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i, *H05B33/10*(2006.01)i, *H05B33/24*(2006.01)i, *H05B33/26*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C14/00-14/58, C22C5/06, H01L51/50, H05B33/10, H05B33/24, H05B33/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-100719 A (Mitsubishi Materials Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), claims; paragraphs [0016] to [0042] & US 2012/0193589 A1 & EP 2487274 A1 & WO 2011/043486 A1 & KR 10-2011-0113214 A & CN 102421931 A & TWB 00I385263	1-3
Y	JP 2001-357559 A (Kobe Steel, Ltd.), 26 December 2001 (26.12.2001), paragraph [0033] & TW 236672 B & KR 10-2002-0055357 A	1-3
Y	JP 2003-064473 A (Toshiba Corp.), 05 March 2003 (05.03.2003), paragraph [0031] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 June, 2014 (26.06.14)	Date of mailing of the international search report 08 July, 2014 (08.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063946

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-088014 A (Tosoh Corp.), 05 April 2007 (05.04.2007), paragraphs [0024], [0029] (Family: none)	1-3
Y	JP 2003-293054 A (Hitachi Metals, Ltd.), 15 October 2003 (15.10.2003), paragraphs [0031], [0008] (Family: none)	1-3
Y	JP 2004-149861 A (Hitachi Metals, Ltd.), 27 May 2004 (27.05.2004), paragraphs [0032], [0006] (Family: none)	1-3
Y	WO 02/077317 A1 (Ishifuku Metal Industry Co., Ltd.), 03 October 2002 (03.10.2002), page 2, line 2 to page 7, line 27; examples 1-1 to 1-7 & JP 2004-331990 A & JP 3856386 B & US 2004/0055882 A1 & EP 1371749 A1 & DE 60230728 D & TW 575674 B & CN 1458986 A & AT 420219 T	2,3
P,X	JP 2013-204052 A (Mitsubishi Materials Corp.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims; examples 3, 4, 14, 16 & WO 2013/145424 A1	1-3
P,X	JP 2013-216976 A (Heraeus Materials Technology GmbH & Co. KG), 24 October 2013 (24.10.2013), claims; tests 2, 3, 5, 8 (Family: none)	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６３９４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/34(2006.01)i, C22C5/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/24(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/00-14/58, C22C5/06, H01L51/50, H05B33/10, H05B33/24, H05B33/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2011-100719 A（三菱マテリアル株式会社）2011.05.19, 特許請求の範囲、段落【００１６】～【００４２】 & US 2012/0193589 A1 & EP 2487274 A1 & WO 2011/043486 A1 & KR 10-2011-0113214 A & CN 102421931 A & TWB 00I385263	1-3
Y	JP 2001-357559 A（株式会社神戸製鋼所）2001.12.26, 段落【００３３】 & TW 236672 B & KR 10-2002-0055357 A	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２６．０６．２０１４	国際調査報告の発送日 ０８．０７．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　４４８９ 伊藤　光貴 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2003-064473 A (株式会社東芝) 2003.03.05, 段落【００３１】（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2007-088014 A (東ソー株式会社) 2007.04.05, 段落【００２４】、【００２９】（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2003-293054 A（日立金属株式会社）2003.10.15, 段落【００３１】、【０００８】（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2004-149861 A（日立金属株式会社）2004.05.27, 段落【００３２】、【０００６】（ファミリーなし）	1-3
Y	WO 02/077317 A1（石福金属興業株式会社）2002.10.03, 第２頁第２行～第７頁第２７行、実施例１－１～１－７ & JP 2004-331990 A & JP 3856386 B & US 2004/0055882 A1 & EP 1371749 A1 & DE 60230728 D & TW 575674 B & CN 1458986 A & AT 420219 T	2,3
P,X	JP 2013-204052 A（三菱マテリアル株式会社）2013.10.07, 特許請求の範囲、実施例３，４，１４，１６ & WO 2013/145424 A1	1-3
P,X	JP 2013-216976 A（ヘレーウス　マテリアルズ　テクノロジー　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング　ウント　コンパニー　コマンディートゲゼルシャフト）2013.10.24, 特許請求の範囲、試験２，３，５，８（ファミリーなし）	1-3