

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-177667

(P2013-177667A)

(43) 公開日 平成25年9月9日(2013.9.9)

(51) Int.Cl.	F 1			テーマコード (参考)
C 22 C 5/06 (2006.01)	C 22 C 5/06	Z		4 K 018
B 22 F 1/00 (2006.01)	B 22 F 1/00	K		4 K 029
H 01 B 5/14 (2006.01)	H 01 B 5/14	Z		5 G 301
H 01 B 5/00 (2006.01)	H 01 B 5/14	A		5 G 307
C 23 C 14/14 (2006.01)	H 01 B 5/00	F		

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-171487 (P2012-171487)	(71) 出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番 4号
(22) 出願日	平成24年8月1日 (2012.8.1)	(74) 代理人	100075409 弁理士 植木 久一
(31) 優先権主張番号	特願2012-21158 (P2012-21158)	(74) 代理人	100129757 弁理士 植木 久彦
(32) 優先日	平成24年2月2日 (2012.2.2)	(74) 代理人	100115082 弁理士 菅河 忠志
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100125243 弁理士 伊藤 浩彰
		(74) 代理人	100125173 弁理士 竹岡 明美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】反射膜および／または透過膜、もしくは電気配線および／または電極に用いられるA g 合金膜、並びにA g 合金スパッタリングターゲットおよびA g 合金フィラー

(57) 【要約】

【課題】配線として必要な低い電気抵抗率が純A g 膜とほぼ同レベルであると共に、従来のA g 合金膜よりも耐久性（具体的には、耐塩水性や耐ハロゲン性）および基板との密着性に優れています。好ましくは上記A g 合金膜をスパッタリング法によって成膜するときにはスパッタリング時の成膜速度が純A g 並みに速いA g 合金膜を提供する。

【解決手段】本発明に係る、反射膜および／または透過膜、もしくは電気配線および／または電極に用いられるA g 合金膜は、P d、A u、およびP tよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.1～1.5原子%と；希土類元素の少なくとも一種以上、B i、およびZ nよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.02～1.5原子%と、を含み、残部はA g および不可避不純物からなる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板上に設けられ、反射膜および／または透過膜、もしくは電気配線および／または電極に用いられるAg合金膜であって、

前記Ag合金膜は、Pd、Au、およびPtよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.1～1.5原子%と；希土類元素の少なくとも一種以上、Bi、およびZnよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.02～1.5原子%と、を含み、残部はAgおよび不可避不純物からなることを特徴とするAg合金膜。

【請求項 2】

前記希土類元素はNd、La、Gd、およびCeよりなる群から選択される少なくとも一種以上である請求項1に記載のAg合金膜。 10

【請求項 3】

更に他の元素として、Mg、Cu、Zn、Ge、InおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を0.1～2.0原子%含有する請求項1または2に記載のAg合金膜。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載のAg合金膜の形成に用いられるスパッタリングターゲットであって、

Pd、Au、およびPtよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.1～1.3原子%と；希土類元素の少なくとも一種以上、Bi、およびZnよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.1～1.5原子%と、を含み、残部はAgおよび不可避不純物からなることを特徴とするAg合金スパッタリングターゲット。 20

【請求項 5】

前記希土類元素はNd、La、Gd、およびCeよりなる群から選択される少なくとも一種以上である請求項4に記載のAg合金スパッタリングターゲット。

【請求項 6】

更に他の元素として、Mg、Cu、Zn、Ge、InおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を0.1～2.0原子%含有する請求項4または5に記載のAg合金スパッタリングターゲット。 30

【請求項 7】

請求項1～3のいずれかに記載のAg合金膜の形成に用いられるAg合金フィラーであって、

Pd、Au、およびPtよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.1～1.3原子%と；希土類元素の少なくとも一種以上、Bi、およびZnよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.02～1.5原子%と、を含み、残部はAgおよび不可避不純物からなることを特徴とするAg合金フィラー。

【請求項 8】

前記希土類元素はNd、La、Gd、およびCeよりなる群から選択される少なくとも一種以上である請求項7に記載のAg合金フィラー。

【請求項 9】

更に他の元素として、Mg、Cu、Zn、Ge、InおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を0.1～2.0原子%含有する請求項7または8に記載のAg合金フィラー。 40

【請求項 10】

Ag合金ナノ粒子からなる請求項7～9のいずれかに記載のAg合金フィラー。

【請求項 11】

請求項1～3のいずれかに記載のAg合金膜を有する電子デバイス。

【請求項 12】

請求項1～3のいずれかに記載のAg合金膜を有する電磁波吸収体。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の Ag 合金膜を有する帯電防止フィルム。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の Ag 合金膜を有する減光フィルムまたは断熱フィルム

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、反射膜および / または透過膜、もしくは電気配線および / または電極用の Ag 合金膜、並びに上記 Ag 合金膜を形成するための Ag 合金スパッタリングターゲットおよび Ag 合金フィラーに関するものである。詳細には、純 Ag 膜とほぼ同レベルの低い電気抵抗率を示すと共に、耐塩水性などの耐久性に優れ、且つ、上記 Ag 合金膜を好ましくはスパッタリング法によって成膜するときには純 Ag と同程度の速いスパッタリング成膜速度で成膜することが可能な Ag 合金膜に関するものである。

10

【背景技術】

【0 0 0 2】

純 Ag 膜は、ある膜厚以上で可視光の高い反射率を示し、かつ低い電気抵抗を確保できることから、表示装置などの電子デバイスの薄膜トランジスタ (TFT) 基板、タッチパネル、太陽電池、発光表示素子等における配線や電極；照明装置、電磁波吸収体、帯電防止フィルム等における反射膜（反射電極を含む）や透過膜（透過電極を含む）などへの適用が期待されている。

20

【0 0 0 3】

しかしながら純 Ag 膜は、Cl のようなハロゲン元素と反応したり、100 程度の加熱処理が施されたり、また高温高湿条件下にさらされることによって白濁が生じ、上記反射率が低下する（即ち、耐ハロゲン性、耐熱性や耐環境性に劣る）といった問題がある。更に純 Ag 膜は、基板との密着性が、既に配線材料として広く用いられている Al 系膜と比較して、基板の種類を問わず低い、といった問題もある。

【0 0 0 4】

上記純 Ag 膜の耐熱性や耐環境性等を改善した技術として次の様な技術が挙げられる。

【0 0 0 5】

即ち、特許文献 1 には、Bi および Sb よりなる群から選ばれた 1 種または 2 種の元素を合計量で 0.01 ~ 4 原子 % 含む Ag 合金膜とすることによって、Ag 本来の高反射率を維持しながら、Ag の凝集や結晶粒成長を抑制し、反射率の経時低下を抑制できることが示されている。

30

【0 0 0 6】

特許文献 2 には、絶縁性基板上に形成される配線及び / または電極を構成する銀合金材料を、少なくとも、錫、亜鉛、鉛、ビスマス、インジウム、ガリウムから選ばれる 1 種類以上の元素を含む材料とすれば、低電気抵抗を示し、かつ、耐熱性や、ガラス基板への付着力、耐プラズマ性等のプロセス耐性が高い配線及び / または電極が得られる旨示されている。

【0 0 0 7】

また特許文献 3 には、Ag に、0.05 ~ 2.0 mass % の In および 0.05 ~ 2.0 mass % の Sn から選ばれる少なくとも 1 種の金属成分 (A) を合計で 0.05 ~ 2.0 mass % と、0.1 ~ 4.9 mass % の Pd および 0.1 ~ 0.9 mass % の Pt から選ばれる少なくとも 1 種の金属成分 (B) を合計で 0.1 ~ 4.9 mass % と、Cu を 0.05 ~ 2.0 mass % 含有せしめてなり、金属成分 (A) と金属成分 (B) と Cu の合計含有量が 0.2 ~ 5.0 mass % である Ag 合金からなる薄膜が、耐食性（特に、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性）に優れている旨示されている。

40

【0 0 0 8】

更に特許文献 4 には、Nd を 0.1 ~ 1.5 at % 含有し、残部実質的に Ag からなる Ag 基合金で形成されたフラットパネルディスプレイの配線電極膜が示されている。詳細

50

には、NdをAgに添加することによって、微細加工性を改善できること、また、高温加熱を受けてもAgの凝集による表面粗さの増加が抑制されて、耐熱性を向上できること、更には低電気抵抗率を示すことが記載されている。

【0009】

しかしながら、上記Ag合金膜を、例えばタッチパネルにおける配線や電極に適用した場合、デバイスの使用環境の違い等に起因して、上述した白濁が生じやすいといった問題がある。

【0010】

また、上記Ag合金膜は、好ましくはスパッタリング法によって成膜されるが、生産性を考慮すると、スパッタリング時の成膜速度が速くて、しかも、上記白濁なども生じず、耐久性に優れた技術の提供が望まれている。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2004-126497号公報

【特許文献2】特開2005-054268号公報

【特許文献3】特許第3855958号公報

【特許文献4】特開2005-187937号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、配線として必要な低い電気抵抗率が純Ag膜とほぼ同レベルであると共に、従来のAg合金膜よりも耐久性（具体的には、耐塩水性や耐ハロゲン性）および基板との密着性に優れており、好ましくは上記Ag合金膜をスパッタリング法によって成膜するときにはスパッタリング時の成膜速度が純Ag並みに速い反射膜および／または透過膜、もしくは電気配線および／または電極に用いられるAg合金膜、並びに上記Ag合金膜を形成するためのAg合金スパッタリングターゲットおよびAg合金フィラーを提供することにある。20

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決し得た本発明に係る、反射膜および／または透過膜、もしくは電気配線および／または電極に用いられるAg合金膜は、Pd、Au、およびPtよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.1～1.5原子%と；希土類元素の少なくとも一種以上、Bi、およびZnよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.02～1.5原子%と、を含み、残部はAgおよび不可避不純物からなるところに要旨を有するものである。30

【0014】

本発明の好ましい実施形態において、上記希土類元素はNd、La、Gd、およびCeよりなる群から選択される少なくとも一種以上である。

【0015】

本発明の好ましい実施形態において、上記Ag合金膜は、更に他の元素として、Mg、Cu、Zn、Ge、InおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を0.1～2.0原子%含有する。40

【0016】

また、上記課題を解決し得た本発明のAg合金スパッタリングターゲットは、上記Ag合金膜の形成に用いられるスパッタリングターゲットであって、Pd、Au、およびPtよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.1～1.5原子%と；希土類元素の少なくとも一種以上、Bi、およびZnよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.02～1.5原子%と、を含み、残部はAgおよび不可避不純物からなるところに要旨を有するものである。50

【0017】

本発明の好ましい実施形態において、上記希土類元素はNd、La、Gd、およびCeよりなる群から選択される少なくとも一種以上である。

【0018】

本発明の好ましい実施形態において、上記Ag合金スパッタリングターゲットは、更に他の元素として、Mg、Cu、Zn、Ge、InおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を0.1～2.0原子%含有する。

【0019】

また、上記課題を解決し得た本発明のAg合金フィラーは、上記Ag合金膜の形成に用いられるAg合金フィラーであって、Pd、Au、およびPtよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.1～1.5原子%と；希土類元素の少なくとも一種以上、Bi、およびZnよりなる群から選択される少なくとも一種以上を0.1～1.5原子%と、を含み、残部はAgおよび不可避不純物からなるところに要旨を有するものである。10

【0020】

本発明の好ましい実施形態において、上記希土類元素はNd、La、Gd、およびCeよりなる群から選択される少なくとも一種以上である。

【0021】

本発明の好ましい実施形態において、上記Ag合金フィラーは、更に他の元素として、Mg、Cu、Zn、Ge、InおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を0.1～2.0原子%含有する。20

【0022】

本発明の好ましい実施形態において、上記Ag合金フィラーは、Ag合金ナノ粒子からなるものである。

【0023】

本発明には、上記Ag合金膜を有する製品（例えば、反射電極または透過電極、有機ELや無機ELなどの表示装置、照明装置、入力装置、タッチパネル、配線基板、フィルム型ケーブル、フィルム型アンテナ、太陽電池などの電子デバイス類のほか、電磁波吸収体、帯電防止フィルム、減光フィルムまたは断熱フィルムなど）も本発明の範囲内に包含される。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、純Ag膜とほぼ同レベルの電気抵抗率を示すと共に、従来のAg合金膜よりも耐久性に優れ、且つ、基板との密着性に優れたAg合金膜を提供することができる。また、上記Ag合金膜を好ましくはスパッタリング法によって成膜するときには、スパッタリング時の成膜速度が純Ag並みに速いため、生産性に非常に優れている。本発明のAg合金膜は、反射膜および／または透過膜、もしくは電気配線および／または電極として有用であり、これらが適用される種々の用途に好適に用いることができる。例えばタッチパネル等の配線や電極に適用した場合に上記の優れた特性を発揮する。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明者らは、例えば、使用環境に起因して耐久性の低下しやすいタッチパネル等の配線・電極；更には反射膜や透過膜に適用した場合であっても、純Ag膜とほぼ同レベルの電気抵抗率およびスパッタリング時の成膜速度を示すと共に、耐久性（具体的には、耐塩水性や耐ハロゲン性）および基板との密着性に優れたAg合金膜を提供するため、鋭意研究を重ねた。

【0026】

その結果、Pd、PtおよびAuよりなる群（X群と呼ぶ場合がある。）から選択される少なくとも一種以上の元素（X群元素で代表させる場合がある。）と；希土類元素の少なくとも一種以上、Bi、およびZnよりなる群（Z群と呼ぶ場合がある。）から選択される少なくとも一種の元素（Z群元素で代表させる場合がある。）との組み合わせからな4050

り、各元素の含有量が適切に制御されたものは、純 Ag 膜とほぼ同レベルの低い電気抵抗率およびスパッタリング時の成膜速度の確保に有効であると共に、従来の Ag 合金膜よりも格段に優れた耐久性および基板との密着性の確保に有効であることを見出し、本発明を完成了。

【0027】

すなわち、本発明の Ag 合金膜は、Ag - X 群元素 - Z 群元素合金膜で表現することができる。上記 Ag 合金膜は、電気抵抗率およびスパッタリング時の成膜速度が純 Ag と同程度の特性を有するにもかかわらず、耐久性（具体的には、耐塩水性や耐ハロゲン性）に優れ、且つ、基板との密着性も良好であるため、生産性を損なうことなく、上記特性を改善できるものとして極めて有用である。後記する実施例で実証したように、X 群元素、Z 群元素のいずれかのみを含むものは、これらの特性をすべて具備させることはできない。また、本発明で規定する X 群元素および Z 群元素以外の元素を含むものは、やはり、所望とする特性が得られないことが判明した。

10

【0028】

以下、本発明の Ag 合金膜を構成する各元素について説明する。

【0029】

X 群元素は、Pd、Pt および Au よりなる X 群から選択される少なくとも一種以上の元素であり、主に、耐塩水性または耐ハロゲン性の向上、更には基板との密着性向上に寄与する元素である。後記する実施例に示すように、X 群元素を含有しないものは、これらの特性に劣っている。X 群元素は単独で添加しても良いし、二種以上を併用しても良い。好みしい X 群元素は、Au、Pd であり、より好みしくは Pd である。

20

【0030】

このような効果を有効に発揮させるためには、X 群元素の含有量（単独で含むときは単独の量であり、二種以上を併用するときは合計量である。）を 0.1 原子%以上とする。耐久性向上の観点からは X 群元素の含有量は多い程よく、好みしくは 0.3 原子%以上である。なお、X 群元素の含有量の上限は、上記特性向上の観点からは特に限定されないが、含有量が多過ぎると電気抵抗率が増加するようになる。また、高価な貴金属であるため、製造コストなども考慮して適切に制御することが好みしい。詳細には、上記 X 群元素の添加による電気抵抗率増加の影響は、後述する Z 群元素よりも小さいが、過剰に含まれると電気抵抗率の増加を招きやすいため、その上限を 1.5 原子%以下とする。好みしくは 1.0 原子%以下である。

30

【0031】

Z 群元素は、希土類元素（REM）の少なくとも一種以上、Bi、および Zn よりなる群から選択される少なくとも一種以上の元素であり、主に、基板との密着性およびスパッタリング時の成膜速度の向上に寄与する元素である。後記する実施例に示すように、Z 群元素を含有しないものは、基板との密着性やスパッタリング時の成膜速度に劣っている。なお、基板との密着性向上効果を有効に発揮させるためには、上記 X 群元素と組合わせて添加することが不可欠であり、Z 群元素のみを単独で添加しても、所望とする効果を有効に発揮させることはできない。Z 群元素は単独で添加しても良いし、二種以上を併用しても良い。好みしい Z 群元素は、Nd、Gd、La であり、より好みしくは Nd である。

40

【0032】

ここで希土類元素（REM）とは、ランタノイド元素（La から Lu までの 15 元素）、Sc（スカンジウム）および Y を意味する。本発明では、REM を単独で添加しても良いし、二種以上の REM を併用してもよい。上記 REM の含有量は、REM を単独で含有する場合は単独の量であり、REM を併用する場合はその合計量を意味する。好みしい REM は、Nd、La、Gd、または Ce である。

【0033】

このような効果を有効に発揮させるためには、Z 群元素の含有量（単独で含むときは単独の量であり、二種以上を併用するときは合計量である。）を 0.02 原子%以上とする。上記特性向上の観点からは、Z 群元素の含有量は多い程よく、好みしくは 0.05 原子

50

%以上、より好ましくは0.1原子%以上、更に好ましくは0.15原子%以上である。なお、Z群元素の含有量の上限は、上記特性の観点からは特に限定されないが、含有量が多く過ぎると電気抵抗率が増加するようになるため、1.5原子%以下とする。好ましくは1.0原子%以下であり、より好ましくは0.7原子%以下であり、更に好ましくは0.5原子%以下である。

【0034】

本発明に係るAg-X群元素-Z群元素合金膜の好ましい組み合わせとしては、Ag-Nd-Pd、Ag-La-Pd、Ag-Nd-Au等が挙げられる。

【0035】

本発明のAg合金膜の成分は上記の通りであり、残部はAgおよび不可避不純物からなる。

10

【0036】

また、上記元素に加えて更に、下記に示す通りMg、Cu、Zn、Ge、InおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を適量含有させることもできる。Mg、Cu、Zn、Ge、In、Caは、耐久性を更に高める効果を発揮する元素である。この効果を十分発揮させるには、上記元素の含有量（複数の元素からなる場合は合計量をいう。以下同じ。）を0.1原子%以上含有させることが好ましい。より好ましくは0.3原子%以上である。しかしこれらの元素が過剰に含まれると、電気抵抗率が高まるところから、上記元素の含有量は2.0原子%以下とすることが好ましい。より好ましくは1.0原子%以下である。

20

【0037】

またAg合金膜の膜厚は50～500nmの範囲とすることが好ましい。膜厚を50nm以上とすることによって、配線抵抗を低減できると共に、耐久性を更に高めることができる。より好ましくは150nm以上である。一方、膜厚が厚すぎると配線形状の悪化や微細加工が困難になるので、500nm以下とすることが好ましい。より好ましくは400nm以下である。

【0038】

本発明で用いる基板は、特に限定されず、例えばガラスやPET等の樹脂等からなるものが挙げられる。本発明のAg合金膜はこれらの基板と密着性が良好である。

30

【0039】

上記Ag合金膜は、スパッタリング法にてスパッタリングターゲット（以下「ターゲット」ということがある）を用いて形成するか、Ag合金フィラー（好ましくはAg合金ナノ粒子からなるAg合金フィラー）を用いて形成することが望ましい。薄膜の形成方法としてインクジェット塗布法、真空蒸着法、スパッタリング法等が挙げられるが、このうちスパッタリング法が、合金化の容易さや膜厚均一性に優れているため好ましい。また、Ag合金フィラー（好ましくはAg合金ナノ粒子からなるAg合金フィラー）を含む分散液を用いたインクジェット法は、生産性に優れているため望ましい。

【0040】

上記スパッタリング法で上記Ag合金膜を形成する場合、上記X群元素と上記Z群元素とをそれぞれ、所定量含むAgスパッタリングターゲットの使用が有用である。基本的には、これらの元素を含み、所望のAg合金膜と同一組成のAg合金スパッタリングターゲットを用いれば、組成ズレの恐れがなく、所望とする成分組成のAg合金膜を形成することができる。但し、Biは、Ag合金膜の表面近傍に濃化し易い元素であるため、Ag合金膜中のBi量に対して、おおむね、5倍程度のBiをスパッタリングターゲット中に含有させることが好ましい。

40

【0041】

上記スパッタリングターゲットの作製方法として、真空溶解法や粉末焼結法が挙げられるが、特に真空溶解法での作製が、ターゲット面内の組成や組織の均一性を確保できる観点から望ましい。

【0042】

50

また上記 A g 合金フィラー（好ましくは A g 合金ナノ粒子からなる A g 合金フィラー）の作製方法として、例えば上記 A g 合金を湿式粉碎法や乾式粉碎法、気相法等で微粒子状にするなどして得る方法が挙げられる。

【0043】

本発明では、A g 合金膜の特性として、電気抵抗率がおおむね、 $6.0 \mu \text{ cm}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $5.5 \mu \text{ cm}$ 以下、更に好ましくは $5.0 \mu \text{ cm}$ 以下、特に好ましくは $4.0 \mu \text{ cm}$ 以下である。

【0044】

本発明の A g 合金膜は、耐久性に優れるのみならず、A g 合金が本来有する優れた特性（高い反射率、低い電気抵抗）をそのまま具備しているため、A g 合金膜が適用される様々な用途（代表的には、電子デバイス類の反射膜（反射電極）、透過膜（透過電極）、電気配線、電極など）に好適に用いられる。例えば、照明装置、入力装置などの反射膜および／または透過膜；有機 E L や無機 E L などの表示装置、タッチパネル、配線基板（F P R、R F - I D タグ、携帯電話、カーナビ等における配線基板）、フレキシブル配線基板、フィルム型ケーブル、フィルム型アンテナ、太陽電池、電磁波吸収体、帯電防止フィルム、減光フィルムまたは断熱フィルムなどの配線および／または電極として有用である。

10

【実施例】

【0045】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されず、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

20

【0046】

実施例 1

ガラス基板（コーニング社製の無アルカリガラス # 1737、直径：50 mm、厚さ：0.7 mm）上に、表 1 に示す組成の純 A g 膜または A g 合金膜（膜厚はいずれも 100 nm、単層膜）を、D C マグнетロンスパッタリング装置を用い、スパッタリング法により成膜した。このときの成膜条件は、下記の通りとした。

30

【0047】

（成膜条件）

基板温度：室温

成膜パワー：D C 15 W / cm²

A r ガス圧：1 ~ 3 m Torr

極間距離：55 mm

成膜速度：7.0 ~ 8.0 nm / sec

到達真空度： 1.0×10^{-5} Torr 以下

【0048】

また上記成膜には、スパッタリングターゲットとして、純 A g ターゲット（純 A g 膜の成膜の場合）、または真空溶解法により作製した下記表 1 に示す膜組成と同組成である A g 合金スパッタリングターゲット（サイズは、直径 4 インチ）を用いた。

40

【0049】

上記方法で得られた純 A g 膜または A g 合金膜を用いて、耐久性（耐塩水性、耐ハロゲン性）、基板との密着性、電気抵抗率、および波長 450 nm の可視光の吸収率を測定した。測定方法の詳細は下記の通りである。

【0050】

尚、得られた A g 合金膜の組成は、I C P 発光分光分析装置（島津製作所製の I C P 発光分光分析装置「I C P - 8000 型」）を用い、定量分析して確認した。これは、後記する実施例 2 も同様である。

【0051】

< 塩水試験（耐久性（耐塩水性、耐ハロゲン性）の評価）>

基板とその基板上の純 A g 膜または A g 合金膜とからなる試料を、常温（25℃）の 5

50

質量% 塩化ナトリウム水溶液に3時間浸漬し、取り出し後、純水で洗浄し、次いで乾燥し、塩水試験後の純A g膜またはA g合金膜の白濁の程度を目視で確認した。そして白濁がない場合を「なし」(耐久性が高い)、やや白濁している場合を「小」、白濁が著しい場合を「大」(耐久性に劣る)と評価した。

【0052】

<密着性評価試験>

密着性はテープによる剥離試験で評価した。詳細には、純A g膜またはA g合金膜の表面にカッターナイフで1mm間隔の碁盤目状の切込みを入れた。次いで、住友3M社製テープ(スコッチ(登録商標)600)を上記A g合金膜上にしっかりと貼り付け、上記テープの引き剥がし角度が60°になるように保持しつつ、上記テープを一挙に剥がし、上記テープにより剥離した碁盤目の区画数をカウントして全区画との比率(膜剥離率)を求めた。測定は3回行い、3回の平均値を各試料の膜剥離率とした。そして膜剥離率が25%以下の場合を「良(基板との密着性が良)」と評価し、膜剥離率が25%超の場合を「不良(基板との密着性が不良)」と評価した。

10

【0053】

<電気抵抗率の測定>

上記得られたA g合金膜に対し、4探針法で電気抵抗率を測定した。そして、 $6.0 \mu \Omega \cdot cm$ 以下の場合を電気抵抗率が小さいと評価した。

これらの結果を表1に示す。

【0054】

20

【表1】

No.	膜組成※	膜組成の内訳			塩水試験後の白濁の程度	基板との密着性	電気抵抗率 [$\mu \Omega \text{cm}$]
		X群元素	Z群元素	その他			
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	—	なし	良	3.2
4	Ag-0.15Nd-0.3Pd	0.3Pd	0.15Nd	—	なし	良	3.4
5	Ag-0.25Nd-0.5Pd	0.5Pd	0.25Nd	—	なし	良	4.1
6	Ag-0.35Nd-0.7Pd	0.7Pd	0.35Nd	—	なし	良	4.4
7	Ag-0.5Nd-1.0Pd	1.0Pd	0.5Nd	—	なし	良	5.1
8	Ag-0.7Nd-1.4Pd	1.4Pd	0.7Nd	—	なし	良	6
9	Ag-0.5La-1.0Pd	1.0Pd	0.5La	—	なし	良	5.2
10	Ag-0.5Gd-1.0Pd	1.0Pd	0.5Gd	—	なし	良	5.1
11	Ag-0.5Ce-1.0Pd	1.0Pd	0.5Ce	—	なし	良	5.2
12	Ag-0.25Nd-0.25La-1.0Pd	1.0Pd	0.25Nd-0.25La	—	なし	良	5.1
13	Ag-0.25Nd-0.25Gd-1.0Pd	1.0Pd	0.25Nd-0.25Gd	—	なし	良	5.1
14	Ag-0.5Nd-1.0Au	1.0Au	0.5Nd	—	なし	良	5.2
15	Ag-0.5Nd-1.0Pt	1.0Pt	0.5Nd	—	なし	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	1.0Au	—	1.0Cu	なし	不良	3.2

※数値の単位は、原子%である。

【0055】

表1より次の様に考察できる。

【0056】

まず、本発明で規定するように Pd、Au、Ptよりなる群から選択される少なくとも

一種の X 群元素と ; 希土類元素の少なくとも 1 種とを含む Ag - X 群元素 - Z 群元素合金膜 (No. 2 ~ 15) は、塩水試験後の白濁が抑えられて耐久性に優れており、基板との密着性も良好で、且つ、電気抵抗率も低めであることが分かる。

【0057】

これに対し、純 Ag 膜 (No. 1) は、塩水試験後の白濁が著しく、且つ、基板との密着性も確保できていない。

【0058】

また、No. 16 は、本発明で規定する X 群元素および Z 群元素以外の元素 (ここでは In) を含む例であり、基板との密着性は良好であるが、塩水試験後の白濁が上記純 Ag まくと同様に顕著に見られた。

10

【0059】

また、No. 17 は、上記 Z 群元素と、X 群元素の代わりに本発明で規定しない元素である Cu を含む例であり、塩水試験後の白濁が著しく、且つ、基板との密着性も低下した。この結果より、基板との密着性向上には、X 群元素と Z 群元素の両方を添加することが不可欠であることが確認されると共に、Cu は、基板との密着性向上に悪影響を及ぼすことが示唆される。

【0060】

No. 18 は、上記 Z 群元素を含み、X 群元素を含まない例であり、塩水試験後の白濁が著しく、且つ、基板との密着性も低下した。この結果より、上記 No. 17 と同様、基板との密着性向上には、X 群元素と Z 群元素の両方を添加することが不可欠であることが確認された。

20

【0061】

No. 19 は、上記 X 群元素と、Z 群元素の代わりに本発明で規定しない元素である Cu を含む例であり、塩水試験後の白濁は生じなかったが、基板との密着性が低下した。この結果より、上記 No. 17 および No. 18 と同様、基板との密着性向上には、X 群元素と Z 群元素の両方を添加することが不可欠であることが確認された。

20

【0062】

実施例 2

ガラス基板 (コーニング社製の無アルカリガラス # 1737、直径 : 50 mm、厚さ : 0.7 mm) 上に、表 2 に示す組成の純 Ag 膜または Ag 合金膜 (膜厚はいずれも 100 nm、単層膜) を、DC マグнетロンスパッタリング装置を用い、スパッタリング法により成膜した。このときの成膜条件は、下記の通りとした。

30

【0063】

(成膜条件)

基板温度 : 室温

成膜パワー : DC 2.55 W / cm²

Ar ガス圧 : 1.9 Pa

極間距離 : 120 mm

到達真空度 : 4.0 × 10⁻⁵ Pa 以下

【0064】

また上記成膜には、スパッタリングターゲットとして、純 Ag ターゲット (純 Ag 膜の成膜の場合)、または真空溶解法により作製した下記表 2 に示す膜組成と同組成である Ag 合金スパッタリングターゲット (サイズは、直径 4 インチ) を用いた。

40

【0065】

上記方法で得られた純 Ag 膜または Ag 合金膜を用いて、上記実施例 1 と同様にして耐久性 (耐塩水性、耐ハロゲン性) を測定すると共に、スパッタリング時の成膜速を以下のようにして測定した。測定方法の詳細は下記の通りである。

【0066】

<スパッタリング時の成膜速度>

上記方法で得られた Ag 膜または Ag 合金膜の膜厚を触針式段差計 (KLA-Tencor)

50

o r 製、A l p h a - s t e p) で測定し、成膜速度を求めた。膜厚の測定は、薄膜の中心部から半径方向に向って 5 mm 間隔ごとに合計 3 点の膜厚を測定し、その平均値を「薄膜の膜厚」(nm)とした。このようにして得られた「薄膜の膜厚」を、スパッタリング時間(分)で除して、平均成膜速度(nm / 分)を算出した。

【 0 0 6 7 】

本実施例では、純 A g スパッタリングターゲットを用いて薄膜を成膜したときの平均成膜速度を基準とし、各組成の A g 合金スパッタリングターゲットを用いて薄膜を成膜したときの平均成膜速度との成膜速度比を算出した。このようにして得られる成膜速度比が大きい程、成膜速度が高いことを意味する。本実施例では、純 A g 比で 0 . 9 0 以上のものを、スパッタリング時の成膜速度に優れると評価した。10

【 0 0 6 8 】

これらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 9 】

【表2】

No.	膜組成※	膜組成の内訳			塩水試験後の白濁の程度	成膜速度 (純Ag比)
		X群元素	Z群元素	その他		
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	—	なし	0.98
4	Ag-0.2Nd-0.3Pd	0.3Pd	0.2Nd	—	なし	1.00
5	Ag-0.25Nd-0.5Pd	0.5Pd	0.25Nd	—	なし	0.99
6	Ag-0.35Nd-0.7Pd	0.7Pd	0.35Nd	—	なし	0.95
7	Ag-0.5Nd-1.0Pd	1.0Pd	0.5Nd	—	なし	0.90
8	Ag-0.7Nd-1.4Pd	1.4Pd	0.7Nd	—	なし	0.92
9	Ag-0.5La-1.0Pd	1.0Pd	0.5La	—	なし	0.91
10	Ag-0.5Gd-1.0Pd	1.0Pd	0.5Gd	—	なし	0.91
11	Ag-0.25Nd-0.25La-1.0Pd	1.0Pd	0.25Nd-0.25La	—	なし	0.91
12	Ag-0.25Nd-0.25Gd-1.0Pd	1.0Pd	0.25Nd-0.25Gd	—	なし	0.91
13	Ag-0.5Nd-1.0Au	1.0Au	0.5Nd	—	なし	0.90
14	Ag-0.5Nd-1.0Pt	1.0Pt	0.5Nd	—	なし	0.91
15	Ag-0.85Bi-1.0Pd	1.0Pd	0.85Bi	—	なし	0.93
16	Ag-0.85Bi-1.0Au	1.0Au	0.85Bi	—	なし	0.92
17	Ag-0.85Bi-1.0Pt	1.0Pt	0.85Bi	—	なし	0.91
18	Ag-1.3Zn-0.5Pd	0.5Pd	1.3Zn	—	なし	0.93
19	Ag-1.3Zn-0.5Au	0.5Au	1.3Zn	—	なし	0.93
20	Ag-1.3Zn-0.5Pt	0.5Pt	1.3Zn	—	なし	0.91
21	Ag-1.0Pd	1.0Pd	—	—	なし	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	なし	0.75
26	Ag-1.0Au-0.9Cu	1.0Au	—	0.9Cu	なし	0.87

※数値の単位は、原子%である。

【0070】

表2より次の様に考察できる。

【0071】

まず、本発明で規定するように P d、A u、P t よりなる群から選択される少なくとも一種の X 群元素と；希土類元素の少なくとも 1 種、B i、Z n よりなる群から選択される少なくとも一種の Z 群元素とを含む Ag - X 群元素 - Z 群元素合金膜（No. 2 ~ 20）は、塩水試験後の白濁が抑えられて耐久性に優れており、且つ、スパッタリング成膜速度も純 Ag と同程度であることが分かる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 2 】

これに対し、純 Ag 膜（No. 1）は、成膜速度は速いが、塩水試験後の白濁が著しい。

【 0 0 7 3 】

また、X 群元素のみを含み、Z 群元素を全く含まない Ag 合金膜（No. 21）では、塩水試験後の白濁が抑えられるものの、成膜速度の低下が大きいことがわかる。

【 0 0 7 4 】

一方、Z 群元素のみを含み、X 群元素を全く含まない Ag 合金膜（No. 22、23）は、成膜速度の低下は抑えられるが、塩水試験後の白濁が著しい。

【 0 0 7 5 】

これらの結果から、本発明では、所定の特性を満足させるためには、X 群元素と Z 群元素の両方を添加することが不可欠であることが分かる。

【 0 0 7 6 】

一方、合金元素として、上記 Z 群元素と、X 群元素の代わりに本発明で規定しない元素である Cu を含む Ag 合金膜（No. 24）は、塩水試験後の白濁、および成膜速度の低下が顕著に見られた。この例では、Z 群元素として Nd を所定量添加したにもかかわらず、成膜速度が低下したが、これは、添加元素の合計量が多かったためと推察される。

【 0 0 7 7 】

また、合金元素として、上記 X 群元素と、Z 群元素の代わりに本発明で規定しない元素である Cu を含む Ag 合金膜（No. 25、26）は、塩水試験後の白濁は見られなかつたものの、成膜速度の低下が著しく、Ag 本来の速い成膜速度を実現することができなかつた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 14/34 H 0 1 B 1/02	C 2 3 C 14/14 C 2 3 C 14/34 H 0 1 B 1/02	D A Z

(72)発明者 田内 裕基
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 志田 陽子
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 奥野 博行
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

F ターム(参考) 4K018 BA01 BB05 KA29 KA32
4K029 AA09 AA11 AA24 AA25 BA22 BC07 BD09 CA05 DC04 DC08
DC34 DC39
5G301 AA01 AA02 AA05 AA08 AA11 AA12 AA16 AA17 AA23 AB20
AD10
5G307 AA08 FA01 FA02 FB02 FC05 GA06 GC02