

(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
2017年2月2日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/018310 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 5/06 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 5/08 (2006.01) C22F 1/14 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071375
- (22) 国際出願日: 2016年7月21日(21.07.2016)
- (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 2015-148474 2015年7月28日(28.07.2015) JP
特願 2016-131593 2016年7月1日(01.07.2016) 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: 歳森 悠人(TOSHIMORI Yuto); 〒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). 塩野 一郎(SHIONO Ichiro); 〒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). 張 守斌(ZHANG Shoubin); 〒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, 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, ST, 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))

(54) Title: Ag ALLOY FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME, Ag ALLOY SPUTTERING TARGET AND LAMINATED FILM

(54) 発明の名称: A g 合金膜とその製造方法、A g 合金スパッタリングターゲットおよび積層膜

(57) Abstract: This Ag alloy film contains: 0.1 to 5.0 at% of Ti; at least one element selected from Cu, Sn, Mg, In, Sb, Al, Zn, Ge, and Ga in a total amount of at least 0.1 at% such that the combined total amount with the Ti is within a range that is no greater than 10.0 at%; and Ag and inevitable impurities as the balance. The total content of Na, Si, V, Cr, Fe, and Co is 100 ppm by mass or less.

(57) 要約: 本発明のA g 合金膜は、T iを0. 1原子%以上5. 0原子%以下、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0. 1原子%以上かつT iとの総計で10. 0原子%以下となる範囲で含有し、残部がA gと不可避不純物からなり、N a、S i、V、C r、F e、C oの合計含有量が100質量ppm以下である。



WO 2017/018310 A1

明 細 書

発明の名称：

A g 合金膜とその製造方法、A g 合金スパッタリングターゲットおよび積層膜

技術分野

[0001] 本発明は、A g 合金膜とその製造方法、及びそのA g 合金膜の製造に用いることができるA g 合金スパッタリングターゲットに関する。また、本発明は、A g 合金膜を含む積層膜に関する。

本願は、2015年7月28日に日本に出願された特願2015-148474号、及び2016年7月1日に日本に出願された特願2016-131593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] A g 膜は、高い光の反射率と低い抵抗値を示すことから、有機E L素子、反射型液晶ディスプレイ、LED、太陽電池などの反射電極膜として利用されている。また、A g 膜は薄膜化することによって高い透過率を示すことから、薄膜化したA g 膜はタッチパネルの半透明電極膜として利用されている。A g 膜から形成された反射電極膜及び半透明電極膜は、ITO膜やIZO膜などの導電性酸化物との積層膜として利用されることもある。

[0003] A g 膜は、上記のとおり、光の反射率や薄膜化したときの光の透過率が高いという優れた光学特性と、抵抗値が低いという優れた導電性とを有する。しかし、A g 膜は、熱湿環境（高温高湿の環境）においては光学特性と導電性が低下しやすいこと、塩素や硫黄との反応性が高い、即ち塩素や硫黄に対する耐腐食性が低いこと、さらには凝集しやすいことが知られている。そこで、A g 膜の光学特性及び導電性を長期間にわたって安定させること、耐腐食性を向上させること、そして凝集の発生を防止することなどを目的として、A g 膜にA g 以外の金属元素を添加して、A g 合金膜とすることが行われている。

[0004] 特許文献1には、長期間での反射率の維持などを目的として、種々の金属元素を添加した反射膜用のA g合金が記載されている。特許文献2には、耐食性、反射率、抵抗及び耐熱性などの向上を目的として、種々の金属元素を添加したA g合金が記載されている。特許文献3には、反射率の向上、湿度や熱によるA gの凝集の発生防止などを目的として、種々の金属元素を添加したA g合金反射膜が記載されている。特許文献4には、スパッタリングに用いる場合にプリスパッタの回数を低減してプリスパッタ時間を短縮することを目的として、種々の金属元素を添加したA g基合金スパッタリングターゲットが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2005／056849号

特許文献2：特開2004－2929号公報

特許文献3：特開2008－46149号公報

特許文献4：特許第4833942号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、上述のとおり、A g膜にA g以外の金属元素を添加して、A g合金膜とすることが行われているが、金属元素を添加することによって、A gが有する優れた光学特性と導電性が損なわれることがある。また、半透明電極膜として用いるA g合金膜では、透過率の向上のためにさらなる薄膜化が要求されているが、A g膜は厚さが薄くなると、特に厚さが20nm以下の超薄膜となると、凝集して島状になりやすくなるという問題がある。

[0007] さらに、A g合金膜を、ITO膜やIZO膜などの導電性酸化物と積層すると、A g合金膜と導電性酸化膜との間に電位差が生じることによってA g合金膜の腐食が促進されることがあるという問題がある。

[0008] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、成膜直後は優

れた光学特性と導電性とを有し、かつ、熱湿環境下においてもその光学特性と導電性とが大きく変化することがなく、塩素や硫黄による腐食がおこりにくく、さらに超薄膜にしても凝集が起こりにくいA g合金膜とその製造方法、さらにそのA g合金膜の製造に用いることができるA g合金スパッタリングターゲットを提供することにある。さらに、この発明は、A g合金膜の腐食が起こりにくい、A g合金膜と透明導電性酸化物との積層膜を提供することもその目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明のA g合金膜は、T iを0.1原子%以上5.0原子%以下の範囲で含有し、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつT iとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有し、残部がA gと不可避不純物からなり、N a、S i、V、C r、F e、C oの合計含有量が100質量ppm以下であることを特徴としている。

[0010] この構成のA g合金膜はT iを0.1原子%以上含有するので、A g合金膜の耐硫黄性及び耐塩素性が向上する。その理由は明らかでないが、このA g合金膜をスパッタリング法等により成膜すると、T iが膜内部で酸化することで、T iの酸化物が自己形成され、効果の発現に寄与しているものと考えられる。

また、このA g合金膜は、T iの含有量が5.0原子%以下に制限されているので、A gが有する優れた光学特性と導電性を確保できる。さらに、このA g合金膜は、N a、S i、V、C r、F e、C oの合計含有量が100質量ppm以下に制限されている。この制限によって、これらの金属元素が、A g結晶の粒界表面に酸化物として存在する量が少なくなり、T iの酸化物が存在するA g結晶の粒界表面が広くなるので、A g合金膜の耐硫黄性及び耐塩素性が向上する。

[0011] また、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aといった金属元素はA g合金膜中でA g原子の移動（凝集）を抑制するため、これら

の金属元素を0.1原子%以上含有することによって、Ag合金膜の熱湿環境下での光学特性及び導電性の安定性が向上し、またさらにAg合金膜を薄膜にしても凝集が起こりにくくなる。また、これらの金属元素の含有量がTiとの総計で10.0原子%以下となる範囲と制限されているので、成膜直後のAg合金膜の優れた光学特性と導電性を確保できるとともに、熱湿環境下での光学特性及び導電性が大きく変化することを抑制できる。

[0012] ここで、本発明のAg合金膜においては、Tiの含有量Aと、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaの合計含有量Bとの原子比A/Bが、0.1以上6.0以下の範囲にあることが好ましい。

この場合、理由は明らかではないが、Tiの含有量Aと、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaの合計含有量Bとの原子比A/Bが、0.1以上6.0以下の範囲とされているので、Tiがより効果的に作用して、Ag合金膜の耐硫黄性及び耐塩素性が向上する。

[0013] また、本発明のAg合金膜においては、さらに、Pd、Pt、Auから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつTi、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有していてもよい。

この場合、Pd、Pt、Auといった化学安定性の高い貴金属元素が、合計で0.1原子%以上かつTi、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有されるので、Ag合金そのものの化学安定性が向上し、Ag合金膜の耐塩素性及び耐硫黄性が向上する。

[0014] さらに、本発明のAg合金膜においては、膜厚が20nm以下であってもよい。

この場合、Ag合金膜は、膜厚が20nm以下の超薄膜であっても凝集して島状になりにくいので、光の透過率が高くなる。

[0015] 本発明の積層膜は、上記のAg合金膜と、該Ag合金膜の片面または両面に形成された導電性酸化物膜とを備えることを特徴としている。

この構成の積層膜では、A g 合金膜内のA g 結晶の表面あるいは粒界がT i 酸化物によって保護されているので、A g 合金膜と透明導電性酸化物膜との間に生じる電食作用が抑制されて、A g 合金膜の腐食が起こりにくくなる。

[0016] 本発明のA g 合金スパッタリングターゲットは、T i を0.1原子%以上5.0原子%以下、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつT iとの総計が10.0原子%以下となる範囲で含有し、残部がA gと不可避不純物からなり、N a、S i、V、C r、F e、C oの合計含有量が100質量p p m以下であることを特徴としている。

[0017] この構成のA g 合金スパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法によって成膜されたA g 合金膜は、光の反射率あるいは透過率が高く優れた光学特性を有するとともに、抵抗値が低く優れた導電性を有し、かつ、熱湿環境下においてもその光学特性及び導電性が大きく変化することがなく、塩素や硫黄による腐食がおこりにくく、さらに超薄膜にしても凝集が起こりにくくなる。さらに、この構成のA g 合金スパッタリングターゲットは、N a、S i、V、C r、F e、C oの合計含有量が100質量p p m以下に制限されているので、スパッタリング法による成膜時に異常放電が起こりにくくなる。

[0018] ここで、本発明のA g 合金スパッタリングターゲットにおいては、T iの含有量Aと、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aの合計含有量Bとの原子比A／Bが、0.1以上6.0以下の範囲にあることが好ましい。

この場合、このA g 合金スパッタリングターゲットを用いて成膜されるA g 合金膜の耐硫黄性及び耐塩素性が向上する。

[0019] また、本発明のA g 合金スパッタリングターゲットにおいては、さらに、P d、P t、A uから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつT i、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aと

の総計で10.0原子%以下となる範囲で含有していてもよい。

この場合、このAg合金スパッタリングターゲットを用いて成膜されるAg合金膜の耐塩水性及び耐硫化性が向上する。

[0020] さらに、本発明のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、前記Na、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が10質量ppm以下であることが好ましい。

この場合、スパッタリング法による成膜時に異常放電がさらに起こりにくくなる。

[0021] さらにまた、本発明のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、複数のAg合金結晶を含む多結晶体であって、前記Ag合金結晶の粒径を複数の箇所において測定した結果、測定した全てのAg合金結晶の粒径の平均値である平均結晶粒径Cと、測定した各箇所でのAg合金結晶の粒径の平均値Dのうち、前記平均結晶粒径Cの偏差の絶対値が最大となる平均値 D_{max} とから定義されるAg合金結晶粒径のばらつき $E(\%) = (D_{max} - C) / C \times 100$ が20%以内であることが好ましい。

この場合、Ag合金スパッタリングターゲットのAg合金結晶粒径のばらつきが小さいので、スパッタリング法による成膜時に異常放電がさらに起こりにくくなる。

[0022] またさらに、本発明のAg合金スパッタリングターゲットにおいて、前記平均結晶粒径Cは200 μm 以下であることが好ましい。

この場合、スパッタリング法による成膜によってターゲットが消耗しても、スパッタ面に形成される凹凸が小さくなるので、長期間にわたって安定してスパッタリングを行うことができる。

[0023] 本発明のAg合金膜の製造方法は、上述のAg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を行うことを特徴としている。

本発明のAg合金膜の製造方法を用いることによって、成膜直後は優れた光学特性と導電性とを有し、かつ、熱湿環境下においてもその光学特性及び導電性が大きく変化することがなく、塩素や硫黄による腐食がおこりにくく

、さらに超薄膜にしても凝集が起こりにくいA g 合金膜を製造することができる。

[0024] ここで、本発明のA g 合金膜の製造方法においては、不活性ガスの全圧に対して0.5～5%の圧力となる量の酸素を含むガス雰囲気にてスパッタリングを行うことが好ましい。

この場合、成膜時にTiの酸化物をより確実に形成させることができる。このため、熱湿環境下での光学特性及び導電性の変化が小さく、耐塩素性及び耐硫黄性がさらに向上したA g 合金膜を製造できる。

発明の効果

[0025] 以上のように、本発明によれば、成膜直後の光の反射率あるいは透過率が高く優れた光学特性を有するとともに、抵抗値が低く優れた導電性を有し、かつ、熱湿環境下においてもその光学特性及び導電性が大きく変化することがなく、塩素や硫黄による腐食が起こりにくく、さらに超薄膜にしても凝集が起こりにくいA g 合金膜とその製造方法、さらにそのA g 合金膜の製造に用いることができるA g 合金スパッタリングターゲットを提供することが可能になる。さらに、本発明によれば、A g 合金膜の腐食が起こりにくい、A g 合金膜と導電性酸化物との積層膜を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0026] <A g 合金膜>

以下に、本発明の一実施形態であるA g 合金膜について説明する。

本実施形態であるA g 合金膜は、例えば、有機EL素子、反射型液晶ディスプレイ、LED、太陽電池などの反射電極膜、タッチパネルの半透明電極膜として使用できる。また、本実施形態であるA g 合金膜は、導電性酸化物膜との積層膜として利用することができる。

[0027] 本実施形態のA g 合金膜は、膜厚が20nm以下の超薄膜であっても凝集して島状になりにくい。このため、本実施形態のA g 合金膜は、膜厚が20nm以下の半透明電極膜として特に有利に用いることができる。A g 合金膜の膜厚は、5nm以上であることが好ましい。A g 合金膜の厚さが5nm未

満の場合には、導電性を確保できなくなるおそれがある。

[0028] 本実施形態であるA g合金膜は、T iを0.1原子%以上5.0原子%以下、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつT iとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有し、残部がA gと不可避不純物からなり、N a、S i、V、C r、F e、C oの合計含有量が100質量ppm以下である。さらに、P d、P t、A uから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつT i、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有していてもよい。

以下に、A g合金膜の組成、膜厚を上述のように規定した理由について説明する。

[0029] (T i)

T iは、A g合金膜の表面もしくは内部にT iの酸化物として存在していることが好ましい。このT iの酸化物は、A g合金膜を硫黄や塩素から保護する作用がある。すなわち、T iは、A g合金膜の耐硫黄性と耐塩素性を向上させる作用効果を有する元素である。

T i酸化物は、A g合金膜の表面に層状に存在していてもよい。なお、A g合金膜が薄い場合、通常の測定ではT iの酸化物層の存在を確認することが困難になる場合があるが、この場合でも本実施形態のA g合金膜は十分な耐硫黄性及び耐塩素性を示す。測定困難な薄さのT iの酸化物層であっても、効果の発現に寄与するものと考えられる。

ここで、A g合金膜のT i含有量が0.1原子%未満の場合には、耐硫黄性及び耐塩素性が十分に向上しない。一方、T iの含有量が5.0原子%を超えた場合には、成膜直後のA g合金膜の光の透過率または反射率が低下し、また抵抗値が高くなることがある。さらに、T iの含有量が5.0原子%を超えた場合には、T i酸化物の自己形成が阻害されて、耐硫黄性及び耐塩素性が十分に向上しないことがある。

このような理由から、本実施形態のA g合金膜では、T iの含有量を、0.1原子%以上5.0原子%以下の範囲に設定している。なお、上述の作用効果を確実に発揮させるために、A g合金膜におけるT iの含有量は、0.2原子%以上3.0原子%以下の範囲とすることが好ましく、0.5原子%以上2.0原子%以下の範囲とすることがより好ましい。

[0030] (C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G a)

C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aは、主としてA g合金膜内に存在して、成膜されたA g合金膜の熱湿環境下での光学特性及び導電性の安定性を向上させる効果とA g合金膜の凝集の発生を抑える作用効果とがある。

ここで、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aから選ばれる少なくとも1種の元素の合計含有量が0.1原子%未満の場合には、熱湿環境下での光学特性及び導電性の安定性が十分に向上せず、またA g合金膜の凝集の発生が起こりやすくなる。

一方、これらの金属元素の含有量がT iとの総計で10.0原子%を超えると、成膜直後のA g合金膜の光の透過率もしくは反射率が低下し、また抵抗値が高くなることがある。

このような理由から、本実施形態のA g合金膜では、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aから選ばれる少なくとも1種の元素の合計含有量を0.1原子%以上かつT iとの総計で10.0原子%以下となる範囲に設定している。なお、上述の作用効果を確実に発揮させるために、A g合金膜における上記金属元素の合計含有量は、0.2原子%以上かつT iとの総計で7.0原子%以下の範囲とすることが好ましく、0.5原子%以上かつT iとの総計で5.0原子%以下の範囲とすることがより好ましい。

[0031] (N a、S i、V、C r、F e、C o)

N a、S i、V、C r、F e、C oは、不可避不純物として含まれている金属元素である。これらの金属元素は、A gに対する固溶度が小さいため、

A g 合金膜の結晶粒界に偏析しやすく、更にはその元素が溶解雰囲気中の残留酸素と結び付いて酸化物となり、これらの酸化物が A g 合金膜組織中に介在することで T i の酸化膜自己形成を阻害する。このため、これらの金属元素の合計含有量が 1 0 0 質量 p p m を超えると T i による耐食性が十分に発揮されず耐塩素性及び耐硫黄性が不十分となる。

このような理由から、本実施形態の A g 合金膜では、不可避不純物のうち N a、S i、V、C r、F e、C o の合計含有量を 1 0 0 質量 p p m 以下に制限している。上述の作用効果を確実に発揮させるために、A g 合金膜における上記金属元素の合計含有量を 3 0 質量 p p m 以下の範囲とすることが好ましく、1 0 質量 p p m 以下の範囲とすることがより好ましいが、これに限定されない。また、過度な低減は製造コストの増加を招来するため、A g 合金膜における上記金属元素の合計含有量の下限値を 1 質量 p p m とすることが好ましく、5 質量 p p m とすることがより好ましいが、これに限定されない。

なお、N a、S i、V、C r、F e、C o 以外の不可避不純物は T i による耐食性を向上させる効果を阻害しない又はほとんど阻害しないので、これらを過度に低減する必要はなく、その合計含有量を 1 質量 p p m 以上 1 0 0 0 質量 p p m 以下の範囲とすればよいが、これに限定されない。

[0032] (P d、P t、A u)

P d、P t、A u は、主として A g 合金膜内に存在して、成膜された A g 合金膜の耐塩素性、耐硫黄性をより向上させる効果がある。

ここで、P d、P t、A u から選ばれる少なくとも 1 種の元素の合計含有量が 0. 1 原子%未満の場合には、耐塩素性及び耐硫黄性が十分に向上しないおそれがある。一方、これらの金属元素の合計含有量が T i、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G a との総計で 1 0. 0 原子%を超えると、成膜直後の A g 合金膜の光の透過率もしくは反射率が低下し、また抵抗値が高くなるおそれがある。

このような理由から、本実施形態の A g 合金膜では、P d、P t、A u か

ら選ばれる少なくとも1種の元素の合計含有量を、0.1原子%以上かつTi、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaとの総計で10.0原子%以下となる範囲に設定している。なお、上述の作用効果を確実に発揮させるために、Ag合金膜における上記金属元素の合計含有量は、0.2原子%以上であることが好ましく、0.5原子%以上であることがより好ましい。また、Ag合金膜における上記金属元素の合計含有量は、Ti、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaとの総計で7.0原子%以下であることが好ましく、5.0原子%以下であることがより好ましい。

[0033] (膜厚)

本実施形態のAg合金膜は、膜厚が20nm以下の超薄膜であっても凝集して島状になりにくい。このため、本実施形態のAg合金膜は、膜厚が20nm以下の半透明電極膜として有利に用いることができる。

Ag合金膜の膜厚は、5nm以上であることが好ましい。Ag合金膜の厚さが5nm未満の場合には、導電性を確保できなくなるおそれがある。

[0034] <積層膜>

本実施形態の積層膜は、上記の本実施形態のAg合金膜と、該Ag合金膜の片面または両面に形成された導電性酸化物膜とを備える。この構成の積層膜では、Ag合金膜と導電性酸化物膜との間にTi酸化物層が介在することによって、Ag合金と導電性酸化物との間に生じる電食作用が抑制されるので、Ag合金膜の腐食が起こりにくい。

[0035] 導電性酸化物膜は、透明導電性酸化物膜であることが好ましい。透明導電性酸化物膜の例としては、ITO膜（酸化インジウム+酸化錫）、IZO膜（酸化インジウム+酸化亜鉛）、AZO膜（酸化アルミニウム+酸化亜鉛）、GZO膜（酸化ガリウム+酸化亜鉛）を挙げることができる。

[0036] <Ag合金スパッタリングターゲット>

本実施形態であるスパッタリングターゲットは、Tiを0.1原子%以上5.0原子%以下、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、G

aから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつTiとの総計が10.0原子%以下となる範囲で含有し、残部がAgと不可避不純物からなり、Na、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が100質量ppm以下とされている。

[0037] 本実施形態のスputタリングターゲットは、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が100質量ppm以下に制限されているので、スputタリング法による成膜時に異常放電が起こりにくくなる。このスputタリング法による成膜時に異常放電をより確実に抑えるためには、Na、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が10質量ppm以下であることが好ましい。

[0038] 本実施形態であるスputタリングターゲットは、さらに、Pd、Pt、Auから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつTi、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有していてもよい。本実施形態のスputタリングターゲットは、Pd、Pt、Auを上記の範囲で含むので、このAg合金スputタリングターゲットを用いて成膜されるAg合金膜は、耐塩水性及び耐硫化性が向上する。

[0039] 本実施形態であるスputタリングターゲットは、複数のAg合金結晶を含む多結晶体であることが好ましい。この場合、前記Ag合金結晶の粒径を複数の箇所（例えば、16か所）において測定した結果、測定した全てのAg合金結晶の粒径の平均値である平均結晶粒径Cと、測定した各箇所でのAg合金結晶の粒径の平均値Dのうち、前記平均結晶粒径Cの偏差の絶対値が最大となる平均値 D_{max} とから定義されるAg合金結晶粒径のばらつきE（%） $= (D_{max} - C) / C \times 100$ （絶対値）が20%以内であることが好ましい。このAg合金結晶粒径のばらつきを小さくすることによって、スputタリング法による成膜時に異常放電がさらに起こりにくくなる。平均結晶粒径Cは、200nm以下であることが好ましい。

ここで、上記Ag合金結晶粒径のばらつきEを正確に得るために、大きさが $500\mu m \times 500\mu m \sim 1000\mu m \times 1000\mu m$ の複数の領域につ

いてA g合金結晶の粒径を測定することが好ましく、16箇所以上について測定することが好ましいが、これに限定されない。

[0040] <A g合金スパッタリングターゲットの製造方法>

次に、本実施形態に係るA g合金スパッタリングターゲットの製造方法について説明する。

まず、溶解原料として、純度99.9質量%以上のA gと、純度99.9質量%以上のT i、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aを準備する。

[0041] ここで、不可避不純物のうちN a、S i、V、C r、F e、C oの合計含有量を低減する場合には、A g原料に含まれるこれらの元素をI C P（誘導結合プラズマ）分析等によって分析し、後述するA g合金インゴットにおいてこれらの元素の合計含有量が所定の範囲となるようなA g原料を選別して使用する。なお、N a、S i、V、C r、F e、C oの合計含有量を確実に低減するためには、A g原料を硝酸又は硫酸等で浸出した後、所定のA g濃度の電解液を用いて電解精錬することが好ましい。

[0042] 選別されたA g原料と、添加元素（T i、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G a）とを、所定の組成となるように秤量する。次に、溶解炉中において、A gを高真空または不活性ガス雰囲気中で溶解し、得られた溶湯に所定量の添加元素及び硫化銀を添加する。その後、真空または不活性ガス雰囲気中で溶解して、T iを0.1原子%以上5.0原子%以下、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつT iとの総計が10.0原子%以下となる範囲で含有し、残部がA gと不可避不純物からなり、N a、S i、V、C r、F e、C oの合計含有量が100質量ppm以下であるA g合金インゴットを作製する。

[0043] 得られたA g合金インゴットを冷間圧延し、その圧延後のインゴットを熱処理することが好ましい。熱処理は、大気中で500～700℃の温度で行うことが好ましい。熱処理実施後、冷却速度200℃/min以上で圧延インゴ

ットを例えば200℃程度まで急冷することが好ましい。急冷の方法としては、1分程度の水シャワーなどがある。この急冷により結晶粒の成長を抑制し結晶粒径を微細化することができる。こうして得られたAg合金の圧延板を機械加工することにより、本実施形態に係るAg合金スパッタリングターゲットを製造することができる。なお、Ag合金スパッタリングターゲットの形状に特に限定はなく、円板型、角板型でもよいし、円筒型でもよい。

[0044] <Ag合金膜の製造方法>

本実施形態のAg合金膜の製造方法では、Ag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を行う。スパッタ装置としては、マグネトロンスパッタ方式の装置が好ましい。スパッタ装置の電源としては、直流（DC）電源、高周波（RF）電源、中周波（MF）電源、または交流（AC）電源を使用できる。

[0045] 本実施形態のAg合金膜の製造方法では、スパッタ装置のガス雰囲気はArガス雰囲気であることが好ましい。スパッタ装置のガス雰囲気は酸素を含んでいてもよい。酸素の量は、Arガスの全圧に対して0.5～5%の圧力となる量であることが好ましい。酸素を含むガス雰囲気にてスパッタリングを行うことによって、成膜時にTiの酸化物をより確実に形成させることができる。このため、熱湿環境下での光学特性及び導電性の変化が小さく、耐塩素性及び耐硫黄性がさらに向上したAg合金膜を製造できる。

実施例

[0046] 実施例1：Ag合金スパッタリングターゲットの作製

[本発明例1～36、比較例1～14]

溶解原料として、純度99.9質量%以上のAgと、純度99.9質量%以上のTi、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Ga、Pd、Pt、Auを準備した。

ここで、不純物元素の含有量を低減させるために、Ag原料を硝酸又は硫酸で浸出した後、所定のAg濃度の電解液を用いて電解精製する方法を採用した。この精製方法で不純物が低減されたAg原料について、ICP法によ

る不純物分析を実施し、更にNa、Si、V、Cr、Fe、Coの濃度の合計量が100ppm以下であるAg原料を、スパッタリングターゲットの製造原料として選別した。

[0047] 選別したAg原料と、添加するTi及びCu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Ga、Pd、Pt、Auとを、所定の組成となるように秤量した。次に、溶解炉を用いて、Agを高真空または不活性ガス雰囲気中で溶解し、得られたAg溶湯に、所定のTi及びCu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Ga、Pd、Pt、Auを添加し、真空または不活性ガス雰囲気中で溶解した。その後、鋳型へと注湯して、Ag合金インゴット（鋳塊）を製造した。ここで、Agの溶解時には、雰囲気を一度真空（ 5×10^{-2} Pa以下）にしたあとArガスで置換した雰囲気で行った。また、Ti及びCu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Ga、Pd、Pt、Auの添加は、Arガス雰囲気中で実施した。

[0048] 次いで、得られたAg合金インゴットに対して、圧下率70%で冷間圧延を行った後、大気中で500～700℃、1時間保持の熱処理を実施した。熱処理実施後、冷却速度200℃/min以上で圧延インゴットを200℃程度まで急冷した。このようにして得たAg合金の圧延板を矯正プレス、ローラレベラー等により矯正し、次いでフライス加工、放電加工等の機械加工を実施することにより、直径152.4mm、厚さ6mm寸法を有する所定の組成のAg合金スパッタリングターゲットを作製した。

[0049] [比較例15]

溶解原料として、純度99.9質量%以上のAgと、純度99.9質量%以上のTi、Cu、Inを準備した。

Ag原料を電解精製しなかったこと以外は、上記と同様にして、Ag合金スパッタリングターゲットを作製した。

[0050] [組成分析]

ターゲットの組成は、鋳造後のAg合金インゴットより分析用サンプルを採取し、そのサンプルをICP発光分光分析法により分析した。この分析結

果を表 1 A と表 1 B に示す。

なお、以下の各実施例において、膜の組成が用いたターゲットの組成とほぼ同じであることを、ICP 発光分光分析法により確認した。

[0051] [組織分析]

下記の方法により、Ag 合金スパッタリングターゲットの平均結晶粒径と結晶粒径のばらつきを分析した。分析結果を表 2 に示す。

[0052] (平均結晶粒径と結晶粒径のばらつきの測定方法)

ターゲットのスパッタ面内で均等に 16 か所の地点から一辺が 10 mm 程度の立法体の試料片を採取した。次に各試料片のスパッタ面を研磨した。この際、# 180 ~ # 4000 の耐水紙で研磨を行い、次いで $3\ \mu\text{m}$ ~ $1\ \mu\text{m}$ の砥粒でバフ研磨をした。さらに、光学顕微鏡で粒界が見える程度にエッチングした。ここで、エッチング液には、過酸化水素水とアンモニア水との混合液を用い、室温で 1 ~ 2 秒間浸漬し、粒界を現出させた。次に、各試料について、光学顕微鏡で写真を撮影した。写真の倍率は結晶粒を計数し易い倍率 (60 倍 ~ 120 倍) を選択した。各写真において、60 mm の線分を、格子状に (記号 # のように) 20 mm 間隔で縦横に合計 4 本引き、それぞれの直線で切断された結晶粒の数を数えた。なお、線分の端の結晶粒は、0.5 個とカウントした。各箇所について、平均切片長さ: $L\ (\mu\text{m})$ を、 $L = 60000 / (M \cdot N)$ (ここで、 M は実倍率、 N は各直線により切断された結晶粒数の平均値である) で求めた。次に、求めた各箇所の平均切片長さ: $L\ (\mu\text{m})$ から、試料の各箇所の平均粒径: $d\ (\mu\text{m})$ を、 $d = (3/2) \cdot L$ で算出した。このように 16 か所からサンプリングした試料の平均粒径 $d\ (\mu\text{m})$ の平均値をターゲットの銀合金結晶の結晶粒径とした。

粒径のばらつきを、以下のようにして算出した。16 か所で求めた 16 箇所の平均粒径のうち、平均粒径の平均値との偏差の絶対値 ($|[(\text{ある 1 箇所の平均粒径}) - (16 \text{ か所の平均粒径の平均値})]|$) が最大となるものを特定した。次いで、その特定した平均粒径 (特定平均粒径) を用いて、下記の式により粒径のばらつきを算出した。

$$\{ | [(\text{特定平均粒径}) - (16 \text{カ所の平均粒径の平均値})] | / (16 \text{カ所の平均粒径の平均値}) \} \times 100 (\%)$$

[0053] [異常放電試験]

上述の本発明例及び比較例で作製したA g合金スパッタリングターゲットを、無酸素銅製のバックングプレートにインジウム半田を用いて半田付けしてターゲット複合体を作製した。

通常のマグネトロンスパッタ装置に、上述のターゲット複合体を取り付け、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気した後、Arガス圧： 0.5 Pa 、投入電力：直流1000W、ターゲット基板間距離：60mmの条件でスパッタを実施した。スパッタ時の異常放電回数は、MKSインスツルメント社製DC電源（RPDG-50A）のアークカウント機能により、放電開始から1時間の異常放電回数として計測した。また4時間の空スパッタと防着板の交換とを繰り返して、断続的に20時間スパッタすることによりターゲットを消耗させた。その後に更にスパッタを行い、消耗（20時間のスパッタ）後の30分間に生じた異常放電の回数を測定した。放電開始から1時間の異常放電回数を「1時間後異常放電回数」として、消耗後の30分間に生じた異常放電の回数を「消耗後異常放電回数」として、それぞれ表2に示す。

[0054]

[表1A]

組成															
	Ti (原子%)	Cu (原子%)	Sn (原子%)	Mg (原子%)	In (原子%)	Sb (原子%)	Al (原子%)	Zn (原子%)	Ga (原子%)	Ge (原子%)	Pd (原子%)	Au (原子%)	Pt (原子%)	Ag	Na、Si、V、Cr、Fe、Co の合計量(質量ppm)
1	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	7
2	0.1	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	6
3	0.1	9.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	1
4	1.0	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	4
5	5.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	5
6	1.0	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	2
7	1.1	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	4
8	0.9	-	-	-	4.1	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	7
9	1.1	-	-	-	-	4.5	-	-	-	-	-	-	-	残部	8
10	1.1	-	-	-	-	-	4.6	-	-	-	-	-	-	残部	9
11	1.1	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	残部	9
12	1.2	-	-	-	-	-	-	-	3.8	-	-	-	-	残部	9
13	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	4.1	-	-	-	残部	10
14	1.1	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	4
15	1.1	-	-	0.5	-	1.1	-	-	-	-	-	-	-	残部	3
16	1.0	-	1.0	-	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	6
17	1.2	3.0	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	5
18	1.0	-	0.5	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	残部	7
19	1.1	-	-	-	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	残部	3
20	1.0	1.0	-	-	-	1.1	-	-	-	-	-	-	-	残部	8
21	1.1	1.2	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	残部	9
22	1.2	2.0	-	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	残部	12
23	4.0	-	-	-	-	0.5	0.1	-	-	-	-	-	-	残部	5
24	0.9	3.0	0.5	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	残部	3
25	1.1	-	-	-	-	-	2.0	2.0	-	-	-	-	-	残部	29
26	1.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	残部	1
27	1.1	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-	残部	4
28	1.0	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	残部	3
29	1.1	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-	残部	4
30	1.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	残部	1
31	1.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.1	残部	2
32	1.1	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	残部	5
33	1.2	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	1.0	-	-	残部	7
34	1.0	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	残部	7
35	1.0	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	残部	6
36	1.0	-	2.0	-	2.0	-	-	-	-	-	1.0	-	-	残部	1

本発明例

本発明例

[0055]

[表1B]

	Ti (原子%)	Cu (原子%)	Sn (原子%)	Mg (原子%)	In (原子%)	Sb (原子%)	Al (原子%)	Zn (原子%)	Ga (原子%)	Ge (原子%)	Pd (原子%)	Au (原子%)	Pt (原子%)	Ag	Na、Si、V、Cr、Fe、Co の合計量 (質量ppm)
1	0.02	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	4
2	7.0	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	5
3	1.0	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	1
4	1.1	18.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	2
5	1.1	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	7
6	0.9	-	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	8
7	0.9	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	5
8	1.2	-	-	19.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	8
9	1.0	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	6
10	1.1	-	-	-	15.1	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	3
11	1.2	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	残部	5
12	1.1	-	-	-	-	15.1	-	-	-	-	-	-	-	残部	7
13	1.3	-	-	-	-	-	0.01	0.02	-	-	-	-	-	残部	6
14	1.5	-	-	-	-	-	-	-	9.0	9.5	-	-	-	残部	5
15	1.3	3.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	135

比較例

[0056]

[表2]

		組織		異常放電回数	
		平均結晶粒径 (μm)	結晶粒径 ばらつき (%)	1時間後 異常放電回数 (回/h)	消耗後 異常放電回数 (回/30min)
本 発 明 例	1	110	18	0	1
	2	80	16	1	4
	3	60	18	0	3
	4	50	17	1	2
	5	40	15	1	1
	6	70	14	0	1
	7	80	15	0	1
	8	100	10	0	0
	9	90	19	1	1
	10	130	19	0	2
	11	150	15	0	0
	12	100	16	1	1
	13	110	19	0	0
	14	60	15	1	2
	15	80	14	0	3
	16	60	17	2	2
	17	70	12	1	1
	18	100	19	0	2
	19	60	18	0	1
	20	80	17	0	0
	21	100	17	1	1
	22	110	15	3	4
	23	90	15	0	3
	24	80	10	1	2
	25	80	15	10	11
	26	60	11	0	1
	27	70	14	2	1
	28	80	13	0	0
	29	80	16	1	1
	30	60	13	2	0
	31	60	9	0	0
	32	80	13	1	0
	33	90	14	0	0
	34	70	15	0	0
	35	60	12	0	0
	36	60	11	0	0
比 較 例	1	90	21	2	14
	2	40	17	1	2
	3	150	22	3	8
	4	50	10	1	1
	5	120	18	0	1
	6	80	14	0	2
	7	110	20	1	9
	8	80	13	0	2
	9	160	25	3	13
	10	50	15	2	2
	11	110	12	0	1
	12	90	18	0	1
	13	100	16	1	1
	14	60	17	1	1
	15	80	17	34	41

[0057] Na、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が100質量ppmを超える比較例15においては、1時間後異常放電回数が34回/h、消耗後異常放電回数が41回/30minと多くなっており、スパッタを安定して行うことができなかった。また、Na、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が10質量ppmを超える本発明例22、25においては、1時間後異常放電回数と消耗後異常放電回数とが若干多くなることが確認された。さらに、Ag合金結晶粒径のばらつきが20%を超える比較例1、3、9においては、消耗後異常放電回数が若干多くなることが確認された。

[0058] 実施例2：Ag合金膜（半透過膜）の作製

[本発明例101～139、比較例101～115]

実施例1で作製したAg合金スパッタリングターゲットをスパッタ装置に装着し、下記の条件でスパッタリングを実施して、ガラス基板の表面に厚さ10nmのAg合金膜を成膜した。

[0059] （スパッタリングの条件）

成膜に使用したAg合金スパッタリングターゲット：表3に記載

到達真空度： 5×10^{-5} Pa以下

使用ガス：Ar（本発明例101～125、129～139、比較例101～115）

Arと酸素の混合ガス（本発明例126～128）

Arガス圧：0.5 Pa

酸素ガス圧：Arガス圧（0.5 Pa）に対する百分率として表3に記載

電力：直流200W

ターゲット／基板間距離：70mm

[0060] [評価]

（成膜後シート抵抗）

上記のようにして得られたAg合金膜のシート抵抗を、三菱化学製ロレスターGPによる四探針法により測定した。得られたシート抵抗を、「成膜後シート抵抗」として表3に示す。

[0061] (成膜後透過率)

上記のようにして得られたA g合金膜の光透過率を、分光光度計(日立ハイテック社 U-4100)を用いて測定した。得られた光透過率を、「成膜後透過率」として、表3に示す。なお、表に示している数値は波長550nmの光の透過率である。

[0062] (恒温恒湿試験)

上記のようにして得られたA g合金膜を、温度85℃、湿度85%の恒温恒湿槽中に250時間静置し、その後恒温恒湿槽から取り出した。ついで、上記と同様にA g合金膜のシート抵抗と透過率を測定した。シート抵抗の変化率 $[(\text{恒温恒湿試験後のシート抵抗}-\text{成膜後シート抵抗})/\text{成膜後シート抵抗}\times 100]$ と、波長550nmにおける透過率の変化量 $[(\text{恒温恒湿試験後の透過率}-\text{成膜後透過率})]$ 、及び膜の外観(変色・斑点の有無)により恒温恒湿試験での安定性の評価を行った。膜の外観は、恒温恒湿試験後に変色・斑点等が発生していないものを「○」、発生しているものを「×」とした。なお、直径0.5mm以上の斑点が生じた場合に斑点有りと判断した。その結果を、表4に示す。

[0063] (硫化試験)

上記のようにして得られたA g合金膜を、室温で0.01wt%の硫化ナトリウム水溶液中に1時間浸漬し、その後硫化ナトリウム水溶液から取り出して、純水で十分に洗浄した後、乾燥空気を噴射して水分を取り除いた。次いで、上述と同様にA g合金膜のシート抵抗と透過率とを測定した。恒温恒湿試験と同様に、シート抵抗の変化率、波長550nmにおける透過率の変化量及び膜の外観により耐硫黄性の評価を行った。膜の外観は、硫化試験後に変色・斑点等が発生していないものを「○」、発生しているものを「×」とした。その結果を、表4に示す。

[0064] (塩水試験)

上記のようにして得られたA g合金膜を、室温で5%のNaCl水溶液中に10日間浸漬し、その後NaCl水溶液から取り出して、純水で十分に洗

浄した後、乾燥空気を噴射して水分を取り除いた。次いで、上述と同様に A g 合金膜のシート抵抗と透過率を測定した。恒温恒湿試験と同様に、シート抵抗の変化率、波長 5 5 0 n m における透過率の変化量及び膜の外観により耐塩水性の評価を行った。膜の外観は、塩水試験後に変色・斑点等が発生していないものを「○」、A g 合金膜が消失していたものを「膜が消失」とした。その結果を、表 4 に示す。

[0065]

[表3]

		成膜に使用した ターゲット	成膜時酸素圧 (%)	成膜後 シート抵抗 ($\Omega/\square$)	成膜後 透過率 (%)
本 発 明 例	101	本発明例1	0	7.7	67.0
	102	本発明例2	0	11.6	64.5
	103	本発明例3	0	15.0	61.0
	104	本発明例4	0	15.4	62.3
	105	本発明例5	0	22.1	60.1
	106	本発明例6	0	15.7	62.9
	107	本発明例7	0	14.3	63.1
	108	本発明例8	0	14.1	62.5
	109	本発明例9	0	19.9	62.9
	110	本発明例10	0	15.1	62.4
	111	本発明例11	0	13.1	62.1
	112	本発明例12	0	12.1	61.9
	113	本発明例13	0	14.5	62.6
	114	本発明例14	0	12.3	65.0
	115	本発明例15	0	13.1	65.3
	116	本発明例16	0	12.3	65.6
	117	本発明例17	0	18.1	61.2
	118	本発明例18	0	16.7	64.9
	119	本発明例19	0	13.4	64.5
	120	本発明例20	0	15.4	64.8
	121	本発明例21	0	16.1	63.2
	122	本発明例22	0	15.4	63.7
	123	本発明例23	0	26.7	60.0
	124	本発明例24	0	18.5	61.1
	125	本発明例25	0	12.9	62.2
	126	本発明例24	0.5	11.7	62.2
	127	本発明例24	2	11.1	64.0
	128	本発明例24	5	14.5	62.1
	129	本発明例26	0	16.0	62.7
	130	本発明例27	0	21.7	60.6
	131	本発明例28	0	15.9	62.9
	132	本発明例29	0	22.1	60.5
	133	本発明例30	0	15.8	62.9
	134	本発明例31	0	23.0	60.3
	135	本発明例32	0	16.5	62.1
	136	本発明例33	0	15.9	62.5
	137	本発明例34	0	16.8	62.2
	138	本発明例35	0	15.4	62.6
	139	本発明例36	0	16.3	62.0
比 較 例	101	比較例1	0	6.5	67.1
	102	比較例2	0	32.1	56.1
	103	比較例3	0	10.1	63.1
	104	比較例4	0	30.1	58.7
	105	比較例5	0	9.8	62.9
	106	比較例6	0	31.1	57.6
	107	比較例7	0	8.7	62.3
	108	比較例8	0	31.4	58.8
	109	比較例9	0	8.1	63.1
	110	比較例10	0	33.1	57.1
	111	比較例11	0	11.2	63.6
	112	比較例12	0	32.8	56.9
	113	比較例13	0	10.9	63.7
	114	比較例14	0	34.5	57.9
	115	比較例15	0	18.9	62.0

[0066] [表4]

		恒温恒湿試験			硫化試験			塩水試験		
		シート抵抗変化率(%)	透過率変化量	試験後膜外観	シート抵抗変化率(%)	透過率変化量	試験後膜外観	シート抵抗変化率(%)	透過率変化量	試験後膜外観
本発明例	101	22	-2.0	○	22	-1.9	○	23	-2.0	○
	102	15	-1.1	○	29	-2.5	○	31	-2.9	○
	103	7	-0.4	○	30	-2.5	○	33	-2.8	○
	104	13	-1.2	○	21	-1.6	○	25	-1.7	○
	105	11	-0.8	○	11	-1.2	○	19	-0.9	○
	106	8	-0.3	○	22	-2.0	○	26	-2.4	○
	107	14	-1.0	○	21	-2.1	○	25	-2.1	○
	108	15	-1.2	○	19	-2.2	○	24	-2.3	○
	109	13	-1.1	○	22	-2.2	○	25	-2.2	○
	110	17	-1.5	○	23	-2.1	○	27	-2.4	○
	111	13	-1.0	○	22	-2.4	○	25	-2.4	○
	112	20	-1.9	○	21	-2.2	○	24	-2.3	○
	113	19	-1.8	○	23	-2.3	○	25	-1.9	○
	114	22	-2.1	○	24	-2.1	○	26	-2.1	○
	115	16	-1.8	○	20	-1.9	○	25	-2.3	○
	116	14	-1.5	○	18	-2.0	○	24	-2.1	○
	117	9	-0.9	○	17	-1.7	○	21	-1.9	○
	118	18	-1.7	○	17	-1.8	○	22	-2.3	○
	119	17	-1.4	○	25	-1.6	○	25	-2.3	○
	120	19	-1.3	○	23	-1.6	○	21	-2.1	○
	121	16	-1.7	○	26	-1.4	○	22	-2.3	○
	122	15	-2.0	○	22	-1.2	○	23	-2.3	○
	123	16	-1	○	28	-2.6	○	33	-3.0	○
	124	7	-0.9	○	18	-1.8	○	22	-1.8	○
	125	14	-1.2	○	21	-1.9	○	24	-2.1	○
	126	7	-0.5	○	14	-1.4	○	18	-2.1	○
	127	6	-0.5	○	8	-0.5	○	11	-1.1	○
	128	6	-0.2	○	3	-0.3	○	4	-0.6	○
	129	12	-1.1	○	9	-0.4	○	13	-0.8	○
	130	9	-0.8	○	2	-0.1	○	2	-0.4	○
	131	14	-1.2	○	7	-0.5	○	13	-0.9	○
	132	10	-0.7	○	3	-0.1	○	3	-0.2	○
	133	14	-1.1	○	6	-0.3	○	11	-0.5	○
	134	8	-0.9	○	2	-0.2	○	1	-0.2	○
	135	7	-0.3	○	5	-0.3	○	6	-0.4	○
	136	15	-1.3	○	4	-0.4	○	5	-0.6	○
	137	8	-0.4	○	3	-0.2	○	6	-0.5	○
	138	14	-1.4	○	3	-0.2	○	4	-0.3	○
	139	6	-0.3	○	4	-0.3	○	3	-0.1	○
比較例	101	11	-0.5	○	1014	-12.1	×	-	-	膜が消失
	102	8	-0.3	○	456	-7.6	×	-	-	膜が消失
	103	154	-7.7	×	17	-2.2	○	26	-2.5	○
	104	5	-0.4	○	20	-2.0	○	30	-2.4	○
	105	181	-8	×	21	-2.1	○	31	-2.6	○
	106	6	-0.6	○	22	-2.6	○	28	-2.4	○
	107	162	-8.2	×	18	-2.1	○	28	-2.3	○
	108	7	-0.4	○	21	-2.3	○	31	-2.7	○
	109	211	-8.8	×	18	-2.4	○	27	-2.9	○
	110	5	-0.5	○	19	-2.5	○	22	-3.0	○
	111	256	-7.6	×	21	-2.6	○	26	-2.9	○
	112	7	-0.3	○	20	-2.1	○	25	-2.8	○
	113	192	-8.1	×	21	-2.2	○	24	-2.8	○
	114	3	-0.3	○	18	-2.2	○	25	-2.6	○
	115	23	-0.1	○	224	-8.7	×	-	-	膜が消失

- [0067] Tiの含有量が0.1原子%よりも少ないAg合金スパッタリングターゲット（比較例1）を用いた比較例101においては、硫化試験の前後でシート抵抗が大きく増加し、透過率が大きく低下し、硫化試験後のAg合金膜には変色・斑点等が発生していた。さらに、塩水試験後は、Ag合金膜が消失していた。
- [0068] Tiの含有量が5.0原子%よりも多いAg合金スパッタリングターゲット（比較例2）を用いた比較例102においては、硫化試験の前後でシート抵抗が大きく増加し、透過率が大きく低下し、硫化試験後のAg合金膜には変色・斑点等が発生していた。さらに、塩水試験後は、Ag合金膜が消失していた。
- [0069] Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaの合計含有量が0.1原子%よりも少ないAg合金スパッタリングターゲット（比較例3、5、7、9、11、13）を用いた比較例103、105、107、109、111、113においては、恒温恒湿試験の前後でシート抵抗が大きく増加し、透過率が大きく低下し、恒温恒湿試験後のAg合金膜には変色・斑点等が発生していた。
- [0070] Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaの合計含有量がTiとの総計で10.0原子%よりも多いAg合金スパッタリングターゲット（比較例4、6、8、10、12、14）を用いた比較例104、106、108、110、112、114においては、成膜後のシート抵抗が $30\Omega/\square$ （ $\Omega/\text{sq.}$ ）を超えて大きく、かつ透過率が60%よりも低かった。
- [0071] Na、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が100質量ppmよりも多いAg合金スパッタリングターゲット（比較例15）を用いた比較例115においては、硫化試験の前後でシート抵抗が大きく増加し、透過率が大きく低下し、硫化試験後のAg合金膜には変色・斑点等が発生していた。さらに、塩水試験後は、Ag合金膜が消失していた。
- [0072] これに対して、Tiを0.1原子%以上5.0原子%以下の範囲で含有し、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaから選ばれる少

なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつTiとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有し、さらにNa、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が100質量ppm以下であるAg合金スパッタリングターゲット（本発明例1～25）を用いた本発明例101～128においてはいずれも、成膜後のシート抵抗が $30\Omega/\square$ よりも小さく、かつ透過率が60%を超えていた。また、恒温恒湿試験、硫化試験、塩水試験のいずれの試験においても試験の前後でシート抵抗及び透過率は大きく変化せず、さらに試験後のAg合金膜には変色・斑点等が発生せずに安定していた。

[0073] 特に、Arと酸素との混合ガス雰囲気中にて成膜を行った本発明例126～128においては、同じAg合金スパッタリングターゲットを用いてArガス雰囲気中にて成膜を行った本発明例124と比較して、成膜後のシート抵抗が小さく、かつ透過率が高く、さらに、恒温恒湿試験、硫化試験、塩水試験のいずれの試験においても概ねシート抵抗及び透過率の変化が小さく、耐腐食性が向上した。

[0074] また、Pd、Pt、Auから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつTi、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有するAg合金スパッタリングターゲット（本発明例26～36）を用いた本発明例129～139においては、硫化試験と塩水試験の前後でのシート抵抗及び透過率の変化が概ね小さくなった。

[0075] 以上のことから、本発明によれば、抵抗が低く、かつ透過率が高く、さらに、耐熱性、耐湿性、耐硫黄性、耐塩素性に優れ、半透明電極膜として適したAg合金膜を提供可能であることが確認された。

[0076] 実施例3：Ag合金膜（反射膜）の作製

[本発明例140～141、比較例116～117]

実施例1で作製したAg合金スパッタリングターゲットをスパッタ装置に装着し、実施例2と同じ条件でスパッタリングを実施して、ガラス基板の表面に厚さ100nmのAg合金膜を成膜し、実施例2と同様の手順でAg合

金膜を評価した。その内容を表 5 に示す。

ここで、表 5 の「成膜後反射率」は、得られた A g 合金膜の反射率を分光光度計を用いて測定した値である。なお、表に示している数値は波長 5 5 0 n m の光の反射率である。また、「反射率変化量」は、波長 5 5 0 n m における反射率の変化量〔＝各試験後の透過率－成膜後透過率〕である。

[0077]

[表5]

	成膜に 使用した ターゲット	成膜時 酸素圧 (%)	成膜後 シート 抵抗 ($\Omega/\square$)	成膜後 反射率 (%)	恒温恒湿試験			硫化試験			塩水試験		
					シート 抵抗 変化率 (%)	反射率 変化量	試験後 膜外観	シート 抵抗 変化率 (%)	反射率 変化量	試験後 膜外観	シート 抵抗 変化率 (%)	反射率 変化量	試験後 膜外観
本 発 明 例	140 本発明例24	0	1.0	94.5	4	-0.4	○	15	-1.5	○	25	-1.8	○
	141 本発明例24	2	1.0	94.3	3	-0.1	○	5	-0.5	○	14	-0.9	○
比 較 例	116 比較例1	0	0.7	97.1	7	-0.5	○	187	-8.8	×	-	-	膜が消失
	117 比較例2	0	1.7	89.1	2	-0.3	○	98	-7.5	×	-	-	膜が消失

[0078] Tiの含有量が0.1原子%よりも少ないAg合金スパッタリングターゲット（比較例1）を用いた比較例116においては、硫化試験の前後でシート抵抗が大きく増加し、反射率が大きく低下し、硫化試験後のAg合金膜には変色・斑点等が発生していた。さらに、塩水試験後は、Ag合金膜が消失していた。

[0079] Tiの含有量が5.0原子%よりも多いAg合金スパッタリングターゲット（比較例2）を用いた比較例117においては、硫化試験の前後でシート抵抗が大きく増加し、反射率が大きく低下し、硫化試験後のAg合金膜には変色・斑点等が発生していた。さらに、塩水試験後は、Ag合金膜が消失していた。

[0080] これに対して、Tiを0.1原子%以上5.0原子%以下の範囲で含有し、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつTiとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有し、さらにNa、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が100質量ppm以下であるAg合金スパッタリングターゲット（本発明例24）を用いた本発明例140においては、恒温恒湿試験、硫化試験、塩水試験のいずれの試験においても試験の前後でシート抵抗及び反射率は大きく変化せず、さらに試験後のAg合金膜には変色・斑点等が発生せずに安定していた。

[0081] 特に、Arと酸素との混合ガス雰囲気中にて成膜を行った本発明例141においては、同じAg合金スパッタリングターゲットを用いてArガス雰囲気中にて成膜を行った本発明例140と比較して、恒温恒湿試験、硫化試験、塩水試験のいずれの試験においてもシート抵抗及び透過率の変化が小さく、耐腐食性が向上した。

[0082] 以上のことから、本発明によれば、抵抗が低く、かつ透過率が高く、さらに、耐熱性、耐湿性、耐硫黄性、耐塩素性に優れ、反射電極膜として適したAg合金膜を提供可能であることが確認された。

[0083] 実施例4：半透明導電積層膜（導電性酸化物膜／Ag合金膜／導電性酸化

物膜)の作製〔本発明例201～217、比較例201～208〕

実施例1で作製したAg合金スパッタリングターゲットと下記の導電性酸化物成膜用ターゲットをスパッタ装置に装着し、実施例2と同じ条件でスパッタリングを実施して、ガラス基板の表面に厚さ20nmの導電性酸化物(A)の膜と、厚さ10nmのAg合金の膜(半透明膜)と厚さ20nmの導電性酸化物(B)の膜をこの順で積層した半透明導電積層膜を成膜し、実施例2のAg合金膜の評価と同様に半透明導電積層膜を評価した。その内容を表6, 7に示す。

(導電性酸化物成膜用ターゲットの組成)

ITO: 酸化インジウム90mol%、酸化錫10mol%

IZO: 酸化インジウム70mol%、酸化亜鉛30mol%

AZO: 酸化アルミニウム2mol%、酸化亜鉛98mol%

GZO: 酸化ガリウム2mol%、酸化亜鉛98mol%

なお、導電性酸化物膜は2%の酸素を含有するArガス雰囲気中で成膜した。

[0084]

[表6]

		積層膜の構造			
		導電性酸化物 (A)	Ag合金		導電性酸化物 (B)
		酸化物種類	成膜に 使用した ターゲット	成膜時 酸素 導入量 (%)	酸化物種類
本 発 明 例	201	ITO	本発明例2	0	ITO
	202	ITO	本発明例4	0	ITO
	203	ITO	本発明例5	0	ITO
	204	ITO	本発明例14	0	ITO
	205	ITO	本発明例15	0	ITO
	206	ITO	本発明例23	0	ITO
	207	ITO	本発明例25	0	ITO
	208	ITO	本発明例14	0.5	ITO
	209	ITO	本発明例14	2	ITO
	210	ITO	本発明例14	5	ITO
	211	IZO	本発明例14	0	IZO
	212	IZO	本発明例15	0	IZO
	213	AZO	本発明例14	0	AZO
	214	AZO	本発明例15	0	AZO
	215	GZO	本発明例14	0	GZO
	216	GZO	本発明例15	0	GZO
	217	ITO	本発明例27	0	ITO
比 較 例	201	ITO	比較例1	0	ITO
	202	ITO	比較例2	0	ITO
	203	IZO	比較例1	0	IZO
	204	IZO	比較例2	0	IZO
	205	AZO	比較例1	0	AZO
	206	AZO	比較例2	0	AZO
	207	GZO	比較例1	0	GZO
	208	GZO	比較例2	0	GZO

[0085]

[表7]

	成膜後 シート 抵抗 ($\Omega/\square$)	成膜後 透過率 (%)	恒温恒湿試験			硫化試験			塩水試験		
			シート 抵抗 変化率 (%)	透過率 変化量	試験後 膜外観	シート 抵抗 変化率 (%)	透過率 変化量	試験後 膜外観	シート 抵抗 変化率 (%)	透過率 変化量	試験後 膜外観
201	10.8	83.4	5.4	-0.9	○	11.2	-1.2	○	32.1	-3.1	○
202	13.7	82.5	4.3	-0.7	○	7.6	-0.3	○	22.3	-1.7	○
203	18.9	81.0	2.3	-0.3	○	4.4	-0.5	○	18.9	-0.9	○
204	11.3	82.1	6.7	-0.9	○	7.9	-0.3	○	17.9	-1.5	○
205	10.9	82.3	7.1	-0.5	○	8.9	-0.2	○	22.3	-1.8	○
206	24.1	80.5	3.2	-0.7	○	12.1	-1.5	○	33.8	-3.2	○
207	12.1	83.1	4.1	-1.1	○	5.1	-0.6	○	27.8	-2.2	○
208	9.8	82.6	3.3	-0.5	○	4.1	-0.8	○	18.9	-1.4	○
209	8.9	83.0	3.8	-0.8	○	4.7	-0.1	○	15.4	-0.9	○
210	10.8	81.6	2.1	-0.2	○	3.7	-0.2	○	11.8	-0.6	○
211	12.1	82.5	5.1	-0.4	○	5.9	-1.1	○	26.5	-2.2	○
212	11.9	82.0	3.9	-0.5	○	5	-0.8	○	23.8	-2.5	○
213	9.9	82.7	4.0	-0.3	○	5.5	-1.3	○	28.7	-2.4	○
214	9.7	83.0	2.3	-0.3	○	3.9	-1.3	○	28.9	-2.1	○
215	9.6	83.1	2.1	-0.4	○	4.4	-1.6	○	27.5	-2.6	○
216	9.7	83.6	2.2	-0.6	○	4.9	-1.5	○	26.9	-2.2	○
217	20.1	80.9	1.9	-0.5	○	1.1	-0.1	○	3.4	-0.2	○
201	6.4	84.0	5.6	-1.1	○	150.6	-5.6	× (緑が変色)	-	-	Ag膜が消失
202	31.8	78.1	5.4	-0.8	○	99.4	-4.9	× (緑が変色)	-	-	Ag膜が消失
203	6.3	84.1	4.1	-0.5	○	260.8	-6.0	× (緑が変色)	-	-	Ag膜が消失
204	31.6	77.8	6.7	-0.6	○	169.1	-5.6	× (緑が変色)	-	-	Ag膜が消失
205	6.1	83.9	7.8	-0.7	○	560.7	-7.8	× (緑が変色)	-	-	Ag膜が消失
206	30.9	78.1	9.8	-0.4	○	231.9	-6.7	× (緑が変色)	-	-	Ag膜が消失
207	5.9	84.1	11	-1.2	○	456.7	-7.5	× (緑が変色)	-	-	Ag膜が消失
208	30.7	77.7	9.7	-1.4	○	201.6	-6.9	× (緑が変色)	-	-	Ag膜が消失

本発明例

比較例

[0086] Tiの含有量が0.1原子%よりも少ないAg合金スパッタリングターゲット（比較例1）を用いた比較例201、203、205、207においては、導電性酸化物（A）、（B）がいずれであっても、硫化試験の前後でシ

ート抵抗が大きく増加し、透過率が大きく低下し、硫化試験後のA g合金膜の縁が変色していた。さらに、塩水試験後は、A g合金膜が消失していた。

[0087] Tiの含有量が5.0原子%よりも多いA g合金スパッタリングターゲット（比較例2）を用いた比較例202、204、206、208においては、導電性酸化物（A）、（B）がいずれであっても、成膜後のシート抵抗が $30\Omega/\square$ を超えて大きく、かつ透過率が80%よりも低かった。また、硫化試験の前後でシート抵抗が大きく増加し、透過率が大きく低下し、硫化試験後のA g合金膜の縁が変色していた。さらに、塩水試験後は、A g合金膜が消失していた。

[0088] これに対して、Tiを0.1原子%以上5.0原子%以下の範囲で含有し、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつTiとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有し、さらにNa、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が100質量ppm以下であるA g合金スパッタリングターゲット（本発明例2、4、5、14、15、23、25）を用いた本発明例201～216においては、いずれにおいても、成膜後のシート抵抗が $30\Omega/\square$ よりも小さく、かつ透過率が80%を超えていた。また、恒温恒湿試験、硫化試験、塩水試験のいずれの試験においても試験の前後でシート抵抗及び透過率は大きく変化せず、さらに試験後の積層膜には変色・斑点等が発生せずに安定していた。

[0089] 特に、Arと酸素との混合ガス雰囲気中にて成膜を行った本発明例208～210においては、同じA g合金スパッタリングターゲットを用いてArガス雰囲気中にて成膜を行った本発明例204と比較して、成膜後シート抵抗が低く、成膜後透過率が概ね高く、また、恒温恒湿試験、硫化試験、塩水試験のいずれの試験においてもシート抵抗及び透過率の変化が概ね小さく、安定性が向上した。

[0090] また、Pdを含有するA g合金スパッタリングターゲット（本発明例27）を用いた本発明例217においては、硫化試験と塩水試験の前後でのシー

ト抵抗及び透過率の変化が概ね小さくなった。

[0091] 以上のことから、本発明による A g 合金膜は、導電性酸化物膜との半透明導電積層膜として利用しても、腐食が促進されにくく、安定であることが確認された。

[0092] 実施例 5：反射導電積層膜（導電性酸化物膜／A g 合金膜／導電性酸化物膜）の作製〔本発明例 2 1 8～2 1 9、比較例 2 0 9～2 1 0〕

実施例 1 で作製した A g 合金スパッタリングターゲットと下記の導電性酸化物成膜用ターゲットをスパッタ装置に装着し、実施例 4 と同じ条件でスパッタリングを実施して、ガラス基板の表面に厚さ 2 0 n m の導電性酸化物（A）の膜と、厚さ 1 0 0 n m の A g 合金の膜（反射膜）と厚さ 2 0 n m の導電性酸化物（B）の膜をこの順で積層した反射導電積層膜を作成し、実施例 3 の A g 合金膜の評価と同様に反射導電積層膜を評価した。その内容を表 8 に示す。

[0093]

[表8]

		積層構造				成膜後 シート抵抗 ($\Omega/\square$)	成膜後 反射率 (%)	恒温恒湿試験			硫化試験			塩水試験			
		Ag合金		導電性 酸化物 (B)	成膜時 酸素 導入量 (%)			酸化物 種類	シート抵抗 変化率 (%)	反射率 変化量	試験後 膜外観	シート抵抗 変化率 (%)	反射率 変化量	試験後 膜外観	シート抵抗 変化率 (%)	反射率 変化量	試験後 膜外観
		導電性 酸化物 (A)	成膜に 使用した ターゲット														
	218	ITO	本発明例14	0	ITO	0.7	94.4	1.6	-0.1	○	4.5	-0.2	○	15.6	-1.0	○	
	219	ITO	本発明例14	2	ITO	0.6	94.1	0.9	-0.1	○	5.4	-0.1	○	14.5	-0.8	○	
	209	ITO	比較例1	0	ITO	0.7	96.8	3.1	-0.4	○	98.7	-3.0	×	-	-	Ag膜が 消失	
	210	ITO	比較例2	0	ITO	1.7	88.7	1.2	-0.3	○	69.0	-2.8	×	-	-	Ag膜が 消失	

[0094] Tiの含有量が0.1原子%よりも少ないAg合金スパッタリングターゲット（比較例1）を用いた比較例209は、硫化試験の前後でシート抵抗が増加し、反射率が低下し、硫化試験後のAg合金膜の縁が変色していた。さらに、塩水試験後は、Ag合金膜が消失していた。

[0095] Tiの含有量が5.0原子%よりも多いAg合金スパッタリングターゲット（比較例2）を用いた比較例210においては、成膜後シート抵抗が大きく、かつ反射率が低かった。また、硫化試験の前後でシート抵抗が増加し、反射率が低下し、硫化試験後のAg合金膜の縁が変色していた。さらに、塩水試験後は、Ag合金膜が消失していた。

[0096] これに対して、Tiを0.1原子%以上5.0原子%以下の範囲で含有し、Cu、Sn、Mg、In、Sb、Al、Zn、Ge、Gaから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつTiとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有し、さらにNa、Si、V、Cr、Fe、Coの合計含有量が100質量ppm以下であるAg合金スパッタリングターゲット（本発明例14）を用いた本発明例218、219においては、成膜後シート抵抗が小さく、かつ反射率は94%を超えていた。さらに、恒温恒湿試験、硫化試験、塩水試験のいずれの試験においても試験の前後でシート抵抗及び透過率は大きく変化せず、さらに試験後のAg合金膜には変色・斑点等が発生せずに安定していた。

[0097] 以上のことから、本発明によるAg合金膜は、導電性酸化物膜と積層した反射導電積層膜として利用しても、腐食が促進されにくく、安定であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明のAg合金膜は、成膜直後は優れた光学特性と導電性とを有し、かつ、熱湿環境下においてもその光学特性と導電性とが大きく変化することがなく、塩素や硫黄による腐食がおこりにくく、さらに超薄膜にしても凝集が起こりにくいので、反射電極膜や半透明電極膜に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] Ti を 0.1 原子%以上 5.0 原子%以下、 Cu 、 Sn 、 Mg 、 In 、 Sb 、 Al 、 Zn 、 Ge 、 Ga から選ばれる少なくとも 1 種の元素を合計で 0.1 原子%以上かつ Ti との総計で 10.0 原子%以下となる範囲で含有し、残部が Ag と不可避不純物からなり、 Na 、 Si 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Co の合計含有量が 100 質量 ppm 以下であることを特徴とする Ag 合金膜。
- [請求項2] Ti の含有量 A と、 Cu 、 Sn 、 Mg 、 In 、 Sb 、 Al 、 Zn 、 Ge 、 Ga の合計含有量 B との原子比 A/B が、0.1 以上 6.0 以下の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の Ag 合金膜。
- [請求項3] さらに、 Pd 、 Pt 、 Au から選ばれる少なくとも 1 種の元素を合計で 0.1 原子%以上かつ Ti 、 Cu 、 Sn 、 Mg 、 In 、 Sb 、 Al 、 Zn 、 Ge 、 Ga との総計で 10.0 原子%以下となる範囲で含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の Ag 合金膜。
- [請求項4] 膜厚が 20 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の Ag 合金膜。
- [請求項5] 請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の Ag 合金膜と、該 Ag 合金膜の片面または両面に形成された導電性酸化物膜と、を備えることを特徴とする積層膜。
- [請求項6] Ti を 0.1 原子%以上 5.0 原子%以下、 Cu 、 Sn 、 Mg 、 In 、 Sb 、 Al 、 Zn 、 Ge 、 Ga から選ばれる少なくとも 1 種の元素を合計で 0.1 原子%以上かつ Ti との総計が 10.0 原子%以下となる範囲で含有し、残部が Ag と不可避不純物からなり、 Na 、 Si 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Co の合計含有量が 100 質量 ppm 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7] Ti の含有量 A と、 Cu 、 Sn 、 Mg 、 In 、 Sb 、 Al 、 Zn 、 Ge 、 Ga の合計含有量 B との原子比 A/B が、0.1 以上 6.0 以下の範囲にあることを特徴とする請求項 6 に記載の Ag 合金スパッタ

リングターゲット。

[請求項8] さらに、P d、P t、A uから選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.1原子%以上かつT i、C u、S n、M g、I n、S b、A l、Z n、G e、G aとの総計で10.0原子%以下となる範囲で含有することを特徴とする請求項6又は請求項7に記載のA g合金スパッタリングターゲット。

[請求項9] 前記N a、S i、V、C r、F e、C oの合計含有量が10質量ppm以下であることを特徴とする請求項6から請求項8のいずれかの一項に記載のA g合金スパッタリングターゲット。

[請求項10] 複数のA g合金結晶を含む多結晶体であって、前記A g合金結晶の粒径を複数の箇所において測定した結果、測定した全てのA g合金結晶の粒径の平均値である平均結晶粒径Cと、測定した各箇所でのA g合金結晶の粒径の平均値Dのうち、前記平均結晶粒径Cの偏差の絶対値が最大となる平均値 D_{max} とから定義されるA g合金結晶粒径のばらつき $E(\%) = (D_{max} - C) / C \times 100$ が20%以内であることを特徴とする請求項6から請求項9のいずれか一項に記載のA g合金スパッタリングターゲット。

[請求項11] 前記平均結晶粒径Cが、 $200\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項10に記載のA g合金スパッタリングターゲット。

[請求項12] 請求項6から請求項11のいずれか一項に記載のA g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を行うことを特徴とするA g合金膜の製造方法。

[請求項13] 不活性ガスの全圧に対して0.5～5%の圧力となる量の酸素を含むガス雰囲気にてスパッタリングを行うことを特徴とする請求項12に記載のA g合金膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C5/06(2006.01)i, C22C5/08(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/14(2006.01)n

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)

C22C5/06, C22C5/08, C23C14/34, C22F1/00, C22F1/14

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	WO 2006/132415 A1 (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 December 2006 (14.12.2006), paragraphs [0019] to [0036] & EP 1889931 A1 paragraphs [0019] to [0032]	1-9, 12 10-11, 13
Y	JP 2004-43868 A (Hitachi Metals, Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), paragraphs [0035], [0047] (Family: none)	1-9, 12



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
13 October 2016 (13.10.16)

Date of mailing of the international search report
25 October 2016 (25.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071375

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 2014-139339 A (Mitsubishi Materials Corp.), 31 July 2014 (31.07.2014), paragraph [0017] & EP 2937444 A1 paragraphs [0019] to [0020] & WO 2014/097961 A1 & TW 201439339 A & KR 10-2014-0134723 A & CN 104838038 A	1-9, 12
Y	JP 2003-55721 A (Ulvac, Inc.), 26 February 2003 (26.02.2003), paragraphs [0001], [0006] (Family: none)	5
P, X P, A	JP 2016-65308 A (Mitsubishi Materials Corp.), 28 April 2016 (28.04.2016), paragraphs [0003], [0025] to [0045], [0067] to [0071] & WO 2016/043183 A1	1-2, 4-7, 9, 12 3, 8, 10-11, 13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C5/06(2006.01)i, C22C5/08(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/14(2006.01)n

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. C22C5/06, C22C5/08, C23C14/34, C22F1/00, C22F1/14

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	WO 2006/132415 A1（田中貴金属工業株式会社）2006.12.14, 段落0019-0036 & EP 1889931 A1, 段落0019-0032	1-9, 12 10-11, 13
Y	JP 2004-43868 A（日立金属株式会社）2004.02.12, 段落0035、0047（ファミリーなし）	1-9, 12

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

13.10.2016

国際調査報告の発送日

25.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

川村 裕二

4 K

3349

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 2014-139339 A (三菱マテリアル株式会社) 2014. 07. 31, 段落 0017 & EP 2937444 A1, 段落 0019-0020 & WO 2014/097961 A1 & TW 201439339 A & KR 10-2014-0134723 A & CN 104838038 A	1-9, 12
Y	JP 2003-55721 A (株式会社アルバック) 2003. 02. 26, 段落 0001、0006 (ファミリーなし)	5
P, X P, A	JP 2016-65308 A (三菱マテリアル株式会社) 2016. 04. 28, 段落 0003、0025-0045、0067-0071 & WO 2016/043183 A1	1-2, 4-7, 9, 12 3, 8, 10-11, 13