

(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
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/132825 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052110
- (22) 国際出願日: 2016年1月26日(26.01.2016)
- (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 2015-029801 2015年2月18日(18.02.2015) JP
特願 2015-248971 2015年12月21日(21.12.2015) 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). 齋藤 淳(SAITO Atsushi); 〒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).

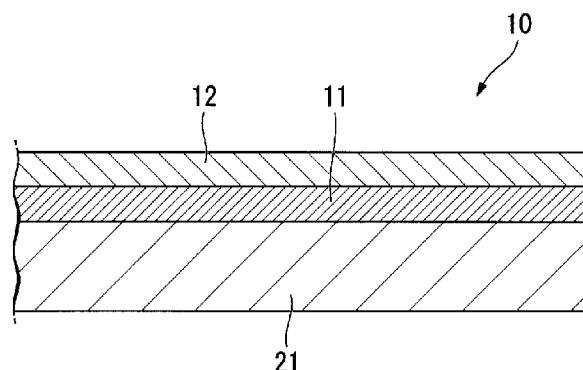
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, 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).

[続葉有]

(54) Title: SPUTTERING TARGET AND LAMINATE FILM

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット、及び、積層膜

【図1】



(57) Abstract: A sputtering target characterized in being obtained from an oxide in which the content ratios of metal component elements are, with respect to the total amount of metal component elements, 0.1 atom% to 15.0 atom% total of Al and/or Ga and 1.0 atom% to 20.0 atom% total of one or more of Y, La, Nd and Bi, the balance being Zn and unavoidable impurities.

(57) 要約: 金属成分元素の含有割合が、全金属成分元素量に対してAl, Gaのうちの少なくとも1種または2種が合計で0.1原子%以上15.0原子%以下、Y, La, Nd, Biのうちの少なくとも1種または2種以上が合計で1.0原子%以上20.0原子%以下、残部がZn及び不可避不純物とされた酸化物からなることを特徴とする。



WO 2016/132825 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：スパッタリングターゲット、及び、積層膜

技術分野

[0001] 本願発明は、酸化物膜を形成する際に用いられるスパッタリングターゲット、及び、酸化物膜と金属膜とを備えた積層膜に関するものである。

本願は、2015年2月18日に日本に出願された特願2015-029801号、および2015年12月21日に日本に出願された特願2015-248971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] 一般に、タッチパネルや太陽電池、有機ELデバイス等の電子デバイスには、パターニングされた配線膜が広く使用されている。

Ag及びAg合金は、優れた導電性と反射率を有し、または薄く成膜した場合には優れた透過率が得られるため、これら電子デバイスの配線膜への応用が期待されている。

[0003] しかしながら、Ag及びAg合金は、ガラス基板や樹脂フィルム基板への密着性が低く、製造プロセス及び使用中の環境の湿気、硫黄等による腐食に起因する特性の劣化、また膜外観の変化(斑点等)が発生しやすいという問題があった。

そこで、Ag及びAg合金等からなる金属膜を保護し、かつ、配線膜として導電性を確保するために、この金属膜の上に透明導電酸化物膜を積層した積層膜が提案されている(特許文献1及び非特許文献1参照)。

[0004] ここで、透明導電酸化物膜としては、ITO、IZOといった酸化インジウムを主体とした透明導電材料や、AZO、GZOといった酸化亜鉛を主体とした透明導電材料が用いられている。

このような透明導電酸化物膜は、スパッタリングターゲットを用いたスパッタ法によって成膜される。例えば、特許文献2、3には、酸化亜鉛に各種元素を添加して特性を向上された透明導電膜材料からなるスパッタリングタ

ターゲットが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2012-246511号公報（A）

特許文献2：日本国特開2009-097088号公報（A）

特許文献3：日本国特開2009-097089号公報（A）

非特許文献

[0006] 非特許文献1：透明導電膜の技術、改訂2版、日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会編、P. 171-172

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、上述のような透明導電酸化物膜をスパッタリングターゲットによって成膜する場合、DC（直流）スパッタが困難であることから、通常、RF（高周波）スパッタを行っている。このRF（高周波）スパッタにおいては、成膜速度が遅いため、積層膜の生産性が悪くなるといった問題があった。

[0008] また、最近では、タッチパネルや太陽電池、有機ELデバイス等の電子デバイスにおいては、配線膜の微細化（幅狭化）が図られており、上述の積層膜においてもエッチングによって配線パターンを形成する必要がある。

このようなエッチング処理を行う場合には、生産性の観点から、上述の積層膜を1回のエッチング処理で加工することが望まれる。

[0009] ここで、ITOやIZOといった酸化インジウムを主体とした透明導電酸化物膜のエッチング液としては、例えばシュウ酸及びカルボン酸を主体とするものが提供されている。

しかし、これらのITO及びIZO用のエッチング液では、Ag又はAg合金からなる金属膜のエッチングは困難である。一方、Ag又はAg合金からなる金属膜のエッチング液としては、リン酸、硝酸、酢酸を主体とするも

のが提供されている。しかし、これらのAg及びAg合金用のエッチング液では、ITOやIZOといった酸化インジウムを主体とした透明導電酸化物膜をエッチングすることは困難であった。あるいは、エッチング速度が遅く工業的には使用できなかった。

このように、ITOやIZOといった酸化インジウムを主体とした透明導電酸化物膜を用いた積層膜では、金属膜と透明導電酸化物膜とを1回のエッチング処理によってエッチングして配線パターンを形成することはできなかった。

[0010] これに対して、GZO、AZO等の酸化亜鉛を主体とした透明導電酸化物膜は、上述したAg及びAg合金用のエッチング液によってエッチングを行うことができることから、GZO、AZO等の酸化亜鉛を主体とした透明導電酸化物膜を用いた積層膜では、金属膜と透明導電酸化物膜とを1回のエッチング処理によってエッチングすることができ、配線パターンを効率良く形成することが可能となる。

[0011] しかしながら、GZO、AZO等の酸化亜鉛を主体とした透明導電酸化物膜は、耐熱性、耐環境性（耐湿環境への耐性）が、ITOに比べて劣っており、金属膜を保護する機能が不足するといった問題があった。

また、エッチング処理を行う場合、マスキング部をアルカリ処理液で剥離することがあるが、GZO、AZO等の酸化亜鉛を主体とした透明導電酸化物膜は、耐アルカリ性が不十分であることから、マスキング部の剥離時に透明導電酸化物膜が変色してしまうおそれがあった。

[0012] 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、DC（直流）スパッタが可能で、エッチング性、耐アルカリ性、耐環境性（耐湿環境への耐性）に優れた透明導電酸化物膜を成膜可能なスパッタリングターゲット、及び、上述の透明導電酸化物膜を有し、金属膜と透明導電酸化物膜とを一括でエッチング処理可能な積層膜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] 上記課題を解決するために、本願発明の一態様のスパッタリングターゲッ

ト（以下、「本願発明のスパッタリングターゲット」と称する）は、金属成分元素の含有割合が、全金属成分元素量に対して Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種が合計で 0.1 原子%以上 15.0 原子%以下、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上が合計で 1.0 原子%以上 20.0 原子%以下、残部が Zn 及び不可避不純物とされた酸化物からなることを特徴としている。

[0014] 本願発明のスパッタリングターゲットによれば、Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種を合計で 0.1 原子%以上含有しているので、導電性が確保され、DC（直流）スパッタによって酸化物膜を成膜することができる。また、成膜された酸化物膜の導電性を確保することができる。

また、Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種の合計含有量が 15.0 原子%以下とされているので、成膜された酸化物膜の結晶性が増加することを抑制でき、均一な酸化物膜を成膜することができる。

[0015] さらに、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上を合計で 1.0 原子%以上含有しているので、耐アルカリ性に優れた酸化物膜を成膜することができる。

また、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上の合計含有量が 20.0 原子%以下とされているので、導電性が確保され、DC（直流）スパッタによって酸化物膜を成膜することができる。また、成膜された酸化物膜の導電性を確保することができる。

[0016] ここで、本願発明のスパッタリングターゲットにおいては、全金属成分元素量に対して、Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種が合計で 0.1 原子%以上 5.0 原子%以下とされていることが好ましい。

この場合、Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種の合計含有量が 5.0 原子%以下とされているので、成膜された酸化物膜の結晶性が増加することを確実に抑制でき、さらに均一な酸化物膜を成膜することができる。

[0017] また、本願発明のスパッタリングターゲットにおいては、全金属成分元素量に対して、更に Sn を 1.0 原子%以上 10.0 原子%以下の範囲内で含

むことが好ましい。

この場合、S nを1.0原子%以上含有しているので、熱湿環境に対する耐性に優れた酸化物膜を成膜することができ、また、Y、La、Nd、Bi原子群との相乗効果で耐アルカリ性に優れた酸化物膜を成膜することができる。

また、S nの含有量は10.0原子%以下とされているので、金属膜との積層膜において一括にエッチングすることが可能となる。

[0018] さらに、本願発明のスパッタリングターゲットにおいては、結晶粒の平均粒径が20 μ m以下とされていることが好ましい。

この場合、結晶粒の平均粒径が20 μ m以下とされているので、DC（直流）スパッタ時における異常放電の発生を抑制でき、酸化物膜の成膜を安定して行うことができる。

[0019] 本願発明の他態様の積層膜（以下、「本願発明の積層膜」と称する）は、Ag又はAg合金からなる金属膜と、この金属膜の片面又は両面に形成された酸化物膜と、を備えた積層膜であって、前記酸化物膜は、金属成分元素の含有割合が、全金属成分元素量に対して、Al、Gaのうちの少なくとも1種または2種が合計で0.1原子%以上15.0原子%以下、Y、La、Nd、Biのうちの少なくとも1種又は2種以上が合計で1.0原子%以上20.0原子%以下、残部がZn及び不可避不純物とされた酸化物からなることを特徴としている。

[0020] 上述の構成の積層膜によれば、酸化物膜が、Al、Gaのうちの少なくとも1種または2種が合計で0.1原子%以上15.0原子%以下、Y、La、Nd、Biのうちの少なくとも1種又は2種以上が合計で1.0原子%以上20.0原子%以下、残部がZn及び不可避不純物とされた酸化物で構成されていることから、耐アルカリ性、耐環境性に優れており、Ag又はAg合金からなる金属膜を保護することができる。

また、酸化物膜がエッチング性に優れているので、酸化物膜と金属膜とを一括してエッチング処理することができ、配線パターンを簡単に形成するこ

とが可能となる。

[0021] ここで、本願発明の積層膜においては、全金属成分元素量に対して、A l, G aのうちの少なくとも1種または2種が合計で0.1原子%以上5.0原子%以下とされていることが好ましい。

この場合、酸化物膜の結晶性が増加することを確実に抑制でき、均一な酸化物膜とすることができる。

[0022] また、本願発明の積層膜においては、全金属成分元素量に対して、更にS nを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含むことが好ましい。

この場合、S nの含有量は1.0原子%以上とされているので、熱湿環境に対する耐性に優れ、かつ、耐アルカリ性に優れた酸化物膜とすることができる。また、S nの含有量は10.0原子%以下とされているので、金属膜と酸化物膜とを一括にエッチングすることが可能となる。

[0023] さらに、本願発明の積層膜においては、前記金属膜におけるA gの含有量が80原子%以上とされていることが好ましい。

この場合、金属膜におけるA gの含有量が80原子%以上とされているので、金属膜の電気抵抗が小さくなり、積層膜全体の導電性を確保することができ、微細パターンの配線膜として使用することができる。

[0024] また、本願発明の積層膜においては、前記酸化物膜の膜厚が5 nm以上100 nm以下の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、前記酸化物膜の膜厚が5 nm以上100 nm以下の範囲内とされているので、金属膜を十分に保護することができるとともに、積層膜全体のエッチング速度を確保することができ、配線パターンの形成を効率良く行うことができる。

[0025] さらに、本願発明の積層膜においては、前記金属膜の膜厚が5 nm以上500 nm以下の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、前記金属膜の膜厚が5 nm以上500 nm以下の範囲内とされているので、積層膜としての導電性を確保できるとともに、金属膜と酸化物膜との密着性を確保することができる。

発明の効果

[0026] 本願発明によれば、DC（直流）スパッタが可能で、エッチング性、耐アルカリ性、耐環境性（耐湿環境への耐性）に優れた透明導電酸化物膜を成膜可能なスパッタリングターゲット、及び、上述の透明導電酸化物膜を有し、金属膜と透明導電酸化物膜とを一括でエッチング処理可能な積層膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本願発明の一実施形態である積層膜の断面説明図である。

[図2]本願発明の他の実施形態である積層膜の断面説明図である。

[図3]実施例における本発明例105のNaOH水溶液中に浸漬後の外観観察写真である。

[図4]実施例における比較例105のNaOH水溶液中に浸漬後の外観観察写真である。

[図5]実施例における本発明例101の恒温恒湿試験（85℃－85％）後の外観観察写真である。

[図6]実施例における本発明例134の恒温恒湿試験（85℃－85％）後の外観観察写真である。

[図7]実施例における発明例134の恒温恒湿試験（60℃－90％）後の外観観察写真である。

[図8]実施例における比較例118の恒温恒湿試験（60℃－90％）後の外観観察写真である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下に、本願発明の一実施形態であるスパッタリングターゲット、および、積層膜10について説明する。

[0029] 本実施形態である積層膜10は、例えば液晶や有機ELパネルなどのフラットパネルディスプレイや、タッチパネル等の電子デバイスの配線膜として用いられるものである。また、本実施形態であるスパッタリングターゲットは、AgまたはAg合金からなる金属膜11の上に酸化物膜12を成膜して

、上述の積層膜 10 を形成する際に使用されるものである。

[0030] 本実施形態であるスパッタリングターゲットは、金属酸化物からなり、この金属酸化物における金属成分元素の含有割合が、全金属成分元素量に対して Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種が合計で 0.1 原子%以上 15.0 原子%以下、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上が合計で 1.0 原子%以上 20.0 原子%以下、残部が Zn 及び不可避不純物とされている。

なお、Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種が合計で 0.1 原子%以上 5.0 原子%以下であることが好ましい。さらに、Sn を 1.0 原子%以上 10.0 原子%以下の範囲内で含んでいることが好ましい。

また、このスパッタリングターゲットにおいては、結晶粒の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下とされている。

[0031] また、本実施形態である積層膜 10 は、図 1 に示すように、基板 21 の上に成膜された金属膜 11 と、この金属膜 11 の上に成膜された酸化物膜 12 と、を備えている。

ここで、基板 21 は、特に限定されるものではないが、フラットパネルディスプレイやタッチパネル等においては、光を透過可能なガラス、樹脂フィルム等からなるものが用いられている。

[0032] 金属膜 11 は、Ag または Ag 合金で構成されており、本実施形態では、Ag の含有量が 80 原子%以上の Ag または Ag 合金で構成されている。

また、金属膜 11 の厚さ A は、 $5\text{nm} \leq A \leq 500\text{nm}$ の範囲内に設定されている。

[0033] 酸化物膜 12 は、上述した本実施形態であるスパッタリングターゲットによって成膜されており、スパッタリングターゲットと同様の組成の酸化物で構成されている。

この酸化物膜 12 の厚さ B は、 $5\text{nm} \leq B \leq 100\text{nm}$ の範囲内に設定されている。

[0034] 以下に、本実施形態であるスパッタリングターゲット及び酸化物膜 12 を

構成する酸化物における金属成分元素の含有割合、スパッタリングターゲットの結晶粒の平均粒径、金属膜 11 の Ag 含有量及び厚さ、酸化物膜 12 の厚さを上述のように規定した理由について説明する。

[0035] (Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種)

Al 及び Ga は、酸化亜鉛 (ZnO) のドーパントとして作用し、電気抵抗を下げる効果を有する元素であることから、これらの元素を添加することにより、スパッタリングターゲット及び酸化物膜 12 の導電性を確保することが可能となる。

ここで、Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種の合計含有量が 0.1 原子%未満の場合には、スパッタリングターゲットの導電性を確保できず、DC (直流) スパッタを行うことができなくなるおそれがある。また、成膜された酸化物膜 12 の導電性が確保できなくなるおそれがある。一方、Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種の合計含有量が 15.0 原子%を超える場合には、成膜された酸化物膜 12 の結晶性が増加し、金属膜 11 との界面の均一性が低下し、積層膜 10 の耐環境性が低下してしまうおそれがある。

このような理由から、本実施形態では、Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種の合計含有量を、0.1 原子%以上 15.0 原子%以下の範囲内に設定している。なお、スパッタリングターゲット及び成膜された酸化物膜 12 の導電性を確実に向上させるためには、Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種の合計含有量の下限を 1.0 原子%以上とすることが好ましく、1.5 原子%以上とすることがさらに好ましい。また、積層膜 10 の耐環境性をさらに向上させるためには、Al, Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種の合計含有量の上限を 5.0 原子%以下とすることが好ましく、3.0 原子%以下とすることがさらに好ましく、2.5 原子%以下とすることがさらに好ましい。

[0036] (Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上)

Y, La, Nd, Bi といった元素は、酸化物膜 12 の耐アルカリ性を向

上させる作用効果を有する元素であることから、これらの元素を添加することにより、エッチング工程で使用したマスキング部をアルカリ処理液で剥離する際に、酸化物膜 1 2 が劣化することを抑制できる。

ここで、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上の合計含有量が 1.0 原子%未満の場合には、成膜された酸化物膜 1 2 の耐アルカリ性を十分に向上させることができないおそれがある。一方、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上の合計含有量が 20.0 原子%を超える場合には、スパッタリングターゲットの電気抵抗が上昇し、DC（直流）スパッタを行うことができなくなるおそれがある。また、成膜された酸化物膜 1 2 の電気抵抗が上昇し、導電性を確保できなくなるおそれがある。

このような理由から、本実施形態では、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上の合計含有量を、1.0 原子%以上 20.0 原子%以下の範囲内に設定している。なお、積層膜 1 0（酸化物膜 1 2）の耐アルカリ性を十分に確保するためには、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上の合計含有量の下限を 2.0 原子%以上とすることが好ましく、4.0 原子%以上とすることがさらに好ましい。また、スパッタリングターゲット及び成膜された酸化物膜 1 2 の導電性を確実に向上させるためには、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上の合計含有量の上限を 16.0 原子%以下とすることが好ましく、12.0 原子%以下とすることがさらに好ましい。

[0037] (Sn)

Sn は、酸化物膜 1 2 のバリア性に寄与し、金属膜に対する保護性能を向上させることで熱湿環境下での積層膜の特性劣化の抑制に対し効果を及ぼす元素であり、また、上記元素群 Y, La, Nd, Bi との相乗効果により酸化物膜 1 2 の耐アルカリ性を更に向上させる効果も有する。このため、要求特性に応じて適宜添加してもよい。

ここで、Sn の添加量が 1.0 原子%未満の場合には、積層膜 1 0 の熱湿

環境下における特性劣化の抑制が十分にできなくなるおそれがあり、また成膜された酸化物膜 1 2 の耐アルカリ性を十分に向上させることができなくなるおそれがある。一方、S n の添加量が 1 0 . 0 原子%を超える場合には、リン酸、硝酸、酢酸の混酸といった A g ・ A g 合金用のエッチング液によってエッチングができなくなり、積層膜が一括でエッチングできなくなるおそれがある。

このような理由から、本実施形態では、S n を添加する場合には、S n の含有量を、1 . 0 原子%以上 1 0 . 0 原子%以下の範囲内に設定している。なお、積層膜 1 0 の熱湿環境下での積層膜の特性劣化の抑制及び耐アルカリ性を十分に確保するためには、S n の添加量の下限を 2 . 0 原子%以上とすることが好ましく、4 . 0 原子%以上とすることがさらに好ましい。また、積層膜を確実に一括でエッチングするためには、S n の添加量の上限を 9 . 0 原子%以下とすることが好ましく、8 . 0 原子%以下とすることがさらに好ましい。

[0038] (スパッタリングターゲットの平均粒径)

D C (直流) スパッタによって酸化物膜 1 2 を成膜する場合、異常放電が発生して、安定して成膜をできなくなることがある。ここで、スパッタリングターゲットの平均粒径を 2 0 μ m 以下と比較的微細とすることにより、異常放電の発生を抑制することが可能となる。

なお、スパッタ時の異常放電を確実に抑制するためには、スパッタリングターゲットの平均粒径を 1 5 μ m 以下とすることが好ましい。

[0039] (金属膜 1 1 の A g 含有量)

積層膜 1 0 全体の導電性を確保するためには、金属膜 1 1 の電気抵抗を低くする必要がある。ここで、金属膜 1 1 における A g 含有量が 8 0 原子%未満となると、金属膜 1 1 における電気抵抗が上昇して導電性を確保できなくなるおそれがある。

このような理由から、本実施形態では、金属膜 1 1 における A g 含有量を 8 0 原子%以上に規定している。なお、積層膜 1 0 の導電性をさらに確保す

るためには、金属膜 11 における Ag 含有量を 90 原子%以上とすることが好ましく、95 原子%以上とすることがさらに好ましい。

[0040] (金属膜 11 の厚さ)

金属膜 11 の厚さ A が 5 nm 未満の場合には、積層膜 10 としての導電性を確保できなくなるおそれがある。一方、金属膜 11 の厚さ A が 500 nm を超える場合には、金属膜 11 の表面粗さが粗くなり、酸化物膜 12 によって金属膜 11 を保護することが困難となり、耐環境性が低下するおそれがある。

このような理由から、本実施形態では、金属膜 11 の厚さ A を、5 nm 以上 500 nm 以下の範囲内に規定している。なお、積層膜 10 における導電性を確実に確保するためには、金属膜 11 の厚さ A の下限を 8 nm 以上とすることが好ましく、20 nm 以上とすることがさらに好ましい。また、金属膜 11 の表面粗さを平滑として積層膜 10 の耐環境性を確実に向上させるためには、金属膜 11 の厚さ A の上限を 200 nm 以下とすることが好ましく、100 nm 以下とすることがさらに好ましい。

[0041] (酸化物膜 12 の厚さ)

酸化物膜 12 の厚さ B が 5 nm 未満の場合には、金属膜 11 を十分に保護することができず、耐環境性を確保できなくなるおそれがある。一方、酸化物膜 12 の厚さ B が 100 nm を超える場合には、酸化物膜 12 のエッチング速度が遅いため、積層膜 10 を一括してエッチング処理して配線パターンを形成する際に、生産効率が低下してしまうおそれがある。

このような理由から、本実施形態では、酸化物膜 12 の厚さ B を、5 nm 以上 100 nm 以下の範囲内に規定している。なお、積層膜 10 における耐環境性を確実に確保するためには、酸化物膜 12 の厚さ B の下限を 10 nm 以上とすることが好ましく、20 nm 以上とすることがさらに好ましい。また、積層膜 10 全体のエッチング速度を確保するためには、酸化物膜 12 の厚さ B の上限を 80 nm 以下とすることが好ましく、50 nm 以下とすることがさらに好ましい。

[0042] (スパッタリングターゲットの製造方法)

次に、本実施形態である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。

酸化亜鉛 (ZnO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ネオジウム (Nd_2O_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3) の粉末を準備し、金属元素の含有割合が上述の範囲内となるように、これらの酸化物元素を選択して秤量する。この秤量した酸化物粉末を混合装置によって混合し、混合粉末を得る。

得られた混合粉末を造粒し、ホットプレス等を用いて焼結して焼結体を得る。この焼結体を機械加工することで、本実施形態であるスパッタリングターゲットが製造される。

[0043] (積層膜 10 の製造方法)

次に、本実施形態である積層膜 10 の製造方法について説明する。

まず、 Ag 又は Ag 合金からなるスパッタリングターゲットを用いて、DC (直流) スパッタにより、基板 21 の上に金属膜 11 を成膜する。

金属膜 11 を成膜後、本実施形態であるスパッタリングターゲットを用いて、DC (直流) スパッタにより、金属膜 11 の上に酸化物膜 12 を成膜する。

以上のようにして、積層膜 10 が形成される。

[0044] 以上のような構成とされた本実施形態であるスパッタリングターゲットにおいては、 Al 、 Ga のうちの少なくとも 1 種または 2 種の合計含有量が 0.1 原子%以上とされるとともに、 Y 、 La 、 Nd 、 Bi のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上の合計含有量が 20.0 原子%以下とされているので、スパッタリングターゲットにおける導電性が確保され、DC (直流) スパッタによって酸化物膜 12 を成膜することが可能となる。よって、酸化物膜 12 の成膜速度が速くなり、積層膜 10 の生産効率を向上させることができる。

[0045] また、本実施形態であるスパッタリングターゲットによれば、Al, Gaのうちの少なくとも1種または2種の合計含有量が15.0原子%以下、好ましくは5.0原子%以下とされているので、成膜された酸化物膜12の結晶性が増加することを抑制し、均一な酸化物膜12を成膜することができる。

さらに、Y, La, Nd, Biのうちの少なくとも1種又は2種以上を合計で1.0原子%以上含有しているので、耐アルカリ性に優れた酸化物膜12を成膜することができる。

[0046] また、本実施形態であるスパッタリングターゲットにおいて、Snを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含む場合には、熱湿環境に対する耐性に優れ、かつ、耐アルカリ性に優れた酸化物膜12を成膜することができる。また、Snの含有量は10.0原子%以下とされているので、金属膜11と一括にエッチングすることが可能な酸化物膜12を成膜することができる。

[0047] また、本実施形態であるスパッタリングターゲットにおいては、結晶粒の平均粒径が20 μ m以下とされているので、DC（直流）スパッタ時における異常放電の発生を抑制でき、酸化物膜12の成膜を安定して行うことができる。

[0048] 本実施形態である積層膜10においては、Al, Gaのうちの少なくとも1種または2種の合計含有量が0.1原子%以上とされるとともに、Y, La, Nd, Biのうちの少なくとも1種又は2種以上の合計含有量が20.0原子%以下とされているので、酸化物膜12における導電性を確保することができる。

また、Al, Gaのうちの少なくとも1種または2種の合計含有量が15.0原子%以下、好ましくは5.0原子%以下とされているので、成膜された酸化物膜12の結晶性が増加することを抑制し、金属膜11との界面の均一性を確保でき、積層膜10の耐環境性を向上させることができる。

[0049] さらに、Y, La, Nd, Biのうちの少なくとも1種又は2種以上を合

計で1.0原子%以上含有しているので、積層膜10の耐アルカリ性を向上させることができる。よって、エッチング処理後にマスキング部をアルカリ処理液で剥離する際に、積層膜10が変色等することを抑制できる。

また、酸化物膜12がエッチング性に優れているので、酸化物膜12と金属膜11とを一括してエッチング処理することができ、配線パターンを簡単に形成することが可能となる。

[0050] さらに、本実施形態である積層膜10において、酸化物膜12が、Snを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含む場合には、熱湿環境に対する耐性に優れ、かつ、耐アルカリ性に優れているとともに、金属膜11と酸化物膜12とを一括にエッチングすることが可能となる。

[0051] さらに、本実施形態である積層膜10においては、金属膜11におけるAgの含有量が80原子%以上とされているので、金属膜11の電気抵抗が小さくなり、積層膜10全体の導電性を確保することができ、微細パターンの配線膜として使用することができる。

また、金属膜11の膜厚Aが5nm以上とされているので、積層膜10としての導電性を確保できる。さらに、金属膜11の膜厚Aが500nm以下とされているので、金属膜11の表面が比較的平滑となり、酸化物膜12によって金属膜11を十分に保護することができる。

[0052] また、本実施形態である積層膜10においては、酸化物膜12の膜厚Bが5nm以上とされているので、金属膜を十分に保護することができ、耐環境性を向上させることができる。さらに、酸化物膜12の膜厚Bが100nm以下とされているので、積層膜10全体のエッチング速度を確保することができ、配線パターンの形成を効率良く行うことができる。

[0053] 以上、本願発明の実施形態について説明したが、本願発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、金属膜の片面に酸化物膜を成膜した構造を例に挙げて説明したが、これに限定されることはなく、金属膜の両面に酸化物を

成膜したものであってもよい。具体的には、図2に示すように、金属膜111の一面側および他面側に、それぞれ酸化物膜112A、112Bを形成した積層膜110であってもよい。この場合、耐環境性をさらに向上させることができる。なお、酸化物膜112Aと酸化物膜112Bとは、互いに異なる組成の酸化物で構成してもよい。

さらに、金属膜と酸化物膜とを4層以上、任意の数だけ積層してもよい。

[0054] また、本実施形態では、スパッタリングターゲットの結晶粒の平均粒径を $20\mu\text{m}$ 以下に規定したもので説明したが、これに限定されることはなく、スパッタ条件等によっては、スパッタリングターゲットの結晶粒の平均粒径が $20\mu\text{m}$ を超えるものであってもよい。

さらに、本実施形態では、金属膜におけるAg含有量を80原子%以上に規定したもので説明したが、これに限定されることはなく、積層膜に対する要求特性によっては、金属膜におけるAg含有量は80原子%未満であってもよい。

[0055] また、本実施形態では、金属膜の厚さを5nm以上500nm以下、酸化物膜の厚さを5nm以上100nm以下に規定したものと説明したが、これに限定されることはなく、積層膜に対する要求特性によっては、金属膜の厚さ及び酸化物膜の厚さが上述の範囲内から外れていてもよい。

実施例

[0056] 以下に、本願発明の有効性を確認するために行った確認実験の結果について説明する。

[0057] (スパッタリングターゲット)

原料粉末として、酸化亜鉛(ZnO :純度99.9mass%)、酸化アルミニウム(Al_2O_3 :純度99.9mass%)、酸化ガリウム(Ga_2O_3 :純度99.9mass%)、酸化イットリウム(Y_2O_3 純度:99.9mass%)、酸化ランタン(La_2O_3 :純度99.99mass%)、酸化ネオジウム(Nd_2O_3 :99.9mass%)、酸化ビスマス(Bi_2O_3 :99.9mass%)、酸化スズ(SnO :99.9mass%)の粉末を

準備し、金属元素の含有割合が表1、表2の範囲内となるように、これらの酸化物を選択して秤量した。

[0058] 秤量した原料粉末を、質量比で原料粉末の3倍のジルコニアボールとともにポリ容器に装入し、ボールミル装置によって16時間湿式混合し、混合粉末を得た。このとき、溶媒としてアルコールを用いた。

得られた混合粉末を乾燥後に造粒し、保持温度800～1300℃、保持時間2～9時間、圧力350kgf/cm²の条件で真空雰囲気（5Pa以下）においてホットプレス（HP）を行い、酸化物焼結体を得た。

得られた酸化物焼結体を機械加工することにより、直径152.4mm×厚さ6mmとされた本発明例及び比較例のスパッタリングターゲットを製造した。なお、表1、表2に示すスパッタリングターゲットの組成は、スパッタリングターゲットから採取した測定試料を用いてICP法によって測定した。

[0059] 本発明例及び比較例のスパッタリングターゲットの結晶粒径をSEMによる結晶解析（EBSD）によって測定した。なお、測定試料は、上記と同様の条件で焼結した直径50mmのサンプル片から採取し、測定領域は80μm×80μmとした。評価結果を表1、表2に示す。

[0060] また、本発明例及び比較例のスパッタリングターゲットを用いて、成膜試験を行った。

マグネトロンスパッタ装置に、はんだ付けした上述のスパッタリングターゲットを取り付け、 1×10^{-4} Paまで排気した後、Arガス圧0.5Pa、直流電力密度2.0W/cm²、ターゲット基板間距離60mmの条件で、DC（直流）スパッタを行い、DC（直流）スパッタの可否を確認した。また、スパッタ時の異常放回数、MK Sインスツルメンツ社製DC電源（型番：RPDG-50A）のアークカウント機能により、放電開始から30分間の発生回数を計測した。結果を表1、表2に示す。

[0061]

[表1]

	ターゲット中の全金属元素に対する金属成分比（原子％）								ターゲット 結晶粒径 （μm）	DC（直流） スパッタ の可否	異常放電 発生回数 （回／時間）
	Zn	Al	Ga	Y	La	Nd	Bi	Sn			
本発明例1	残部	2.0	-	1.2	-	-	-	7.0	12.1	可	2
本発明例2	残部	2.0	-	19.8	-	-	-	7.1	14.5	可	4
本発明例3	残部	-	1.3	1.1	-	-	-	7.1	11.4	可	1
本発明例4	残部	-	1.2	19.9	-	-	-	6.9	15.6	可	4
本発明例5	残部	0.3	-	10.1	-	-	-	6.9	12.1	可	3
本発明例6	残部	2.9	-	9.9	-	-	-	7.0	13.1	可	2
本発明例7	残部	-	0.2	10.1	-	-	-	7.1	12.6	可	3
本発明例8	残部	-	3.0	10.3	-	-	-	7.1	11.1	可	3
本発明例9	残部	1.6	-	-	1.1	-	-	7.0	15.4	可	1
本発明例10	残部	1.7	-	-	19.9	-	-	7.1	15.8	可	5
本発明例11	残部	1.5	-	-	-	1.0	-	6.9	11.4	可	1
本発明例12	残部	1.7	-	-	-	20.0	-	7.1	34.3	可	18
本発明例13	残部	2.0	-	-	-	-	1.2	7.0	14.1	可	2
本発明例14	残部	1.7	-	-	-	-	19.9	7.0	36.7	可	22
本発明例15	残部	1.5	-	10.1	-	-	-	1.2	13.2	可	2
本発明例16	残部	1.4	-	9.9	-	-	-	9.7	14.5	可	3
本発明例17	残部	1.7	-	5.1	5.0	-	-	7.0	13.1	可	2
本発明例18	残部	0.2	0.1	9.9	-	-	-	7.0	15.1	可	4
本発明例19	残部	7.5	-	15.8	-	-	-	6.9	14.4	可	3
本発明例20	残部	-	8.6	16.2	-	-	-	6.8	12.6	可	2
本発明例21	残部	14.9	-	9.8	-	-	-	6.0	13.1	可	2
本発明例22	残部	-	15.0	9.9	-	-	-	6.5	14.5	可	1
本発明例23	残部	2.0	-	1.0	-	-	-	-	12.2	可	2
本発明例24	残部	2.0	-	19.9	-	-	-	-	14.0	可	3
本発明例25	残部	-	1.0	1.0	-	-	-	-	11.1	可	0
本発明例26	残部	-	2.2	20.0	-	-	-	-	15.1	可	2
本発明例27	残部	0.2	-	10.0	-	-	-	-	11.9	可	4
本発明例28	残部	15.0	-	9.7	-	-	-	-	12.3	可	3
本発明例29	残部	-	0.2	10.0	-	-	-	-	12.0	可	2
本発明例30	残部	-	14.9	11.1	-	-	-	-	14.4	可	1
本発明例31	残部	1.4	-	-	1.0	-	-	-	15.0	可	1
本発明例32	残部	1.5	-	-	19.8	-	-	-	14.9	可	4
本発明例33	残部	1.3	-	-	-	1.0	-	-	11.0	可	0
本発明例34	残部	1.5	-	-	-	19.9	-	-	34.2	可	17
本発明例35	残部	1.9	-	-	-	-	1.1	-	11.1	可	4
本発明例36	残部	1.8	-	-	-	-	19.8	-	34.2	可	21
本発明例37	残部	1.5	-	5.0	4.8	-	-	-	12.6	可	2
本発明例38	残部	0.1	0.1	10.1	-	-	-	-	14.5	可	4
本発明例39	残部	2.8	-	15.6	-	-	-	0.1	13.4	可	2

[0062]

[表2]

	ターゲット中の全金属元素に対する金属成分比（原子％）								ターゲット 結晶粒径 (μm)	DC(直流) スパッタ の可否	異常放電 発生回数 (回／時間)
	Zn	Al	Ga	Y	La	Nd	Bi	Sn			
比較例 1	残部	0.03	-	16.1	-	-	-	7.1	15.4	不可	-
比較例 3	残部	-	0.04	15.5	-	-	-	7.0	13.2	不可	-
比較例 5	残部	1.7	-	0.3	-	-	-	7.0	11.1	可	1
比較例 6	残部	1.6	-	28.4	-	-	-	7.0	13.2	不可	-
比較例 7	残部	1.7	-	-	0.2	-	-	7.0	12.0	可	1
比較例 8	残部	1.7	-	-	27.8	-	-	7.2	13.0	不可	-
比較例 9	残部	1.7	-	-	-	0.3	-	6.9	11.3	可	2
比較例 10	残部	1.7	-	-	-	26.8	-	7.1	24.0	不可	-
比較例 11	残部	1.6	-	-	-	-	0.1	6.9	12.1	可	2
比較例 12	残部	1.8	-	-	-	-	25.6	6.9	33.1	不可	-
比較例 14	残部	3.8	-	15.5	-	-	-	15.1	12.6	可	3
比較例 15	残部	18.6	-	15.4	-	-	-	7.1	15.1	可	2
比較例 16	残部	-	19.2	16.0	-	-	-	7.0	15.1	可	1
比較例 17	残部	0.02	-	15.9	-	-	-	-	15.0	不可	-
比較例 18	残部	18.6	-	15.4	-	-	-	-	14.8	可	1
比較例 19	残部	-	0.03	15.1	-	-	-	-	13.9	不可	-
比較例 20	残部	-	19.2	16.0	-	-	-	-	14.1	可	0
比較例 21	残部	1.2	-	0.3	-	-	-	-	12.9	可	0
比較例 22	残部	1.3	-	29.0	-	-	-	-	13.1	不可	-
比較例 23	残部	1.5	-	-	0.1	-	-	-	12.2	可	1
比較例 24	残部	1.5	-	-	28.9	-	-	-	12.4	不可	-
比較例 25	残部	1.3	-	-	-	0.2	-	-	11.0	可	1
比較例 26	残部	1.4	-	-	-	30.1	-	-	25.9	不可	-
比較例 27	残部	1.7	-	-	-	-	0.1	-	22.0	可	1
比較例 28	残部	1.2	-	-	-	-	26.1	-	39.0	不可	-

[0063] Al, Gaのうちの少なくとも1種または2種の合計含有量が0.1原子%未満とされた比較例1、3、17、19においては、DC（直流）スパッタによって成膜することができなかった。

また、Y, La, Nd, Biのうちの少なくとも1種又は2種以上の合計含有量が20.0原子%を超える比較例6、8、10、12、22、24、26、28においては、DC（直流）スパッタによって成膜することができなかった。

[0064] さらに、スパッタリングターゲットの結晶粒の平均粒径が20 μm 以下とされた本発明例1-11、13、15-33、35、37-39においては、結晶粒の平均粒径が20 μm を超える本発明例12、14、34、36に比べて異常放電発生回数が低減されていることが確認された。

[0065] （酸化物膜の組成）

本発明例及び比較例のスパッタリングターゲットを用いて、Si基板上に1000nmの厚さで酸化物膜を形成した。なお、DC（直流）スパッタができなかったスパッタリングターゲットは、RF（高周波）スパッタによって酸化物膜を成膜した。

得られた酸化物膜をSi基板から剥がし、これをICP分析することで、酸化物膜の組成を測定した。評価結果を表3、表4に示す。

[0066]

[表3]

	使用した 酸化物膜形成用 スパッタリングターゲット	酸化物膜中の全金属元素に対する金属成分比 (原子%)							
		Zn	Al	Ga	Y	La	Nd	Bi	Sn
酸化物膜A1	本発明例1	残部	1.7	-	1.0	-	-	-	6.8
酸化物膜A2	本発明例2	残部	2.0	-	19.5	-	-	-	6.7
酸化物膜A3	本発明例3	残部	-	1.1	1.1	-	-	-	7.0
酸化物膜A4	本発明例4	残部	-	1.1	19.5	-	-	-	6.7
酸化物膜A5	本発明例5	残部	0.3	-	9.8	-	-	-	6.6
酸化物膜A6	本発明例6	残部	2.8	-	9.5	-	-	-	7.0
酸化物膜A7	本発明例7	残部	-	0.1	10.0	-	-	-	6.8
酸化物膜A8	本発明例8	残部	-	2.7	9.6	-	-	-	6.9
酸化物膜A9	本発明例9	残部	1.4	-	-	1.0	-	-	6.5
酸化物膜A10	本発明例10	残部	1.5	-	-	19.5	-	-	7.0
酸化物膜A11	本発明例11	残部	1.2	-	-	-	1.0	-	6.5
酸化物膜A12	本発明例12	残部	1.6	-	-	-	19.5	-	7.0
酸化物膜A13	本発明例13	残部	1.5	-	-	-	-	1.0	6.8
酸化物膜A14	本発明例14	残部	1.5	-	-	-	-	19.0	6.5
酸化物膜A15	本発明例15	残部	1.1	-	10.0	-	-	-	1.0
酸化物膜A16	本発明例16	残部	1.2	-	9.5	-	-	-	9.5
酸化物膜A17	本発明例17	残部	1.5	-	4.5	4.4	-	-	6.5
酸化物膜A18	本発明例18	残部	0.1	0.1	9.6	-	-	-	6.8
酸化物膜A19	本発明例19	残部	7.3	-	15.3	-	-	-	6.5
酸化物膜A20	本発明例20	残部	-	8.0	15.6	-	-	-	6.5
酸化物膜A21	本発明例21	残部	14.9	-	9.5	-	-	-	5.9
酸化物膜A22	本発明例22	残部	-	15.0	9.6	-	-	-	6.4
酸化物膜A23	本発明例23	残部	1.8	-	1.0	-	-	-	-
酸化物膜A24	本発明例24	残部	1.7	-	19.8	-	-	-	-
酸化物膜A25	本発明例25	残部	-	0.9	1.1	-	-	-	-
酸化物膜A26	本発明例26	残部	-	2.4	19.9	-	-	-	-
酸化物膜A27	本発明例27	残部	0.1	-	10.1	-	-	-	-
酸化物膜A28	本発明例28	残部	14.8	-	9.9	-	-	-	-
酸化物膜A29	本発明例29	残部	-	0.1	10.1	-	-	-	-
酸化物膜A30	本発明例30	残部	-	15.0	11.0	-	-	-	-
酸化物膜A31	本発明例31	残部	1.2	-	-	0.9	-	-	-
酸化物膜A32	本発明例32	残部	1.2	-	-	19.6	-	-	-
酸化物膜A33	本発明例33	残部	1.1	-	-	-	1.0	-	-
酸化物膜A34	本発明例34	残部	1.3	-	-	-	19.5	-	-
酸化物膜A35	本発明例35	残部	2.0	-	-	-	-	1.1	-
酸化物膜A36	本発明例36	残部	1.6	-	-	-	-	19.8	-
酸化物膜A37	本発明例37	残部	1.4	-	-	4.8	-	-	-
酸化物膜A38	本発明例38	残部	0.1	0.2	10.0	-	-	-	-
酸化物膜A39	本発明例39	残部	2.5	-	15.5	-	-	-	0.05

[0067]

[表4]

	使用した 酸化物膜形成用 スパッタリングターゲット	酸化物膜中の全金属元素に対する金属成分比（原子％）									
		Zn	Al	Ga	Y	La	Nd	Bi	Sn		
酸化物膜B1	比較例 1	残部	0.01	-	15.7	-	-	-	6.7		
酸化物膜B3	比較例 3	残部	-	0.02	15.1	-	-	-	6.5		
酸化物膜B5	比較例 5	残部	1.4	-	0.2	-	-	-	6.5		
酸化物膜B6	比較例 6	残部	1.5	-	28.0	-	-	-	6.9		
酸化物膜B7	比較例 7	残部	1.7	-	-	0.2	-	-	7.0		
酸化物膜B8	比較例 8	残部	1.5	-	-	27.7	-	-	7.0		
酸化物膜B9	比較例 9	残部	1.7	-	-	-	0.1	-	6.9		
酸化物膜B10	比較例 10	残部	1.5	-	-	-	25.3	-	7.1		
酸化物膜B11	比較例 11	残部	1.5	-	-	-	-	0.04	6.9		
酸化物膜B12	比較例 12	残部	1.5	-	-	-	-	25.1	6.9		
酸化物膜B14	比較例 14	残部	3.5	-	15.4	-	-	-	15.0		
酸化物膜B15	比較例 15	残部	18.5	-	15.2	-	-	-	7.1		
酸化物膜B16	比較例 16	残部	-	19.1	15.9	-	-	-	6.9		
酸化物膜B17	比較例 17	残部	0.03	-	15.4	-	-	-	-		
酸化物膜B18	比較例 18	残部	18.4	-	15.1	-	-	-	-		
酸化物膜B19	比較例 19	残部	-	0.02	14.9	-	-	-	-		
酸化物膜B20	比較例 20	残部	-	19.1	16.0	-	-	-	-		
酸化物膜B21	比較例 21	残部	1.1	-	0.2	-	-	-	-		
酸化物膜B22	比較例 22	残部	1.5	-	29.1	-	-	-	-		
酸化物膜B23	比較例 23	残部	1.4	-	-	0.1	-	-	-		
酸化物膜B24	比較例 24	残部	1.2	-	-	29.0	-	-	-		
酸化物膜B25	比較例 25	残部	1.2	-	-	-	0.1	-	-		
酸化物膜B26	比較例 26	残部	1.5	-	-	-	30.2	-	-		
酸化物膜B27	比較例 27	残部	1.6	-	-	-	-	0.1	-		
酸化物膜B28	比較例 28	残部	1.3	-	-	-	-	26.4	-		

[0068]（金属膜の組成）

また、Ag及びAg合金からなるスパッタリングターゲットを準備し、S

i 基板上に1000nmの厚さで金属膜を形成した。得られた金属膜をSi基板から剥がし、これをICP分析することで、金属膜の組成を測定した。評価結果を表5に示す。

[0069]

[表5]

	金属膜に含まれる金属元素の成分比（原子％）									
	Ag	Pd	Cu	Sb	Sn	Ge	Mg	In	Al	Au
金属膜A1	残部	-	-	-	-	-	-	-	-	-
金属膜A2	残部	1.0	0.5	-	-	-	-	-	-	-
金属膜A3	残部	-	4.0	-	1.0	-	-	-	-	-
金属膜A4	残部	-	1.0	-	-	-	-	-	-	0.5
金属膜A5	残部	-	-	0.1	-	-	5.0	-	-	-
金属膜A6	残部	-	-	-	-	1.0	-	0.5	-	-
金属膜A7	残部	-	1.0	-	-	-	-	-	5.0	-
金属膜A8	残部	-	18.0	-	1.5	-	-	-	-	-
金属膜B1	残部	-	-	-	25.0	-	-	-	-	-
金属膜B2	残部	15.0	15.0	-	-	-	-	-	-	-

[0070] (積層膜)

ガラス基板（無アルカリガラス：コーニング社製Eagle XG）の上に、表6、表9に示す構造の積層膜を形成した。なお、酸化物膜及び金属膜の厚みは、断面TEM観察によって確認した。なお、従来例1として、ITO（ $\text{In}_2\text{O}_3 + 10$ 質量％ SnO_2 ）スパッタリングターゲットで成膜したITO膜を形成したもの、従来例2として、AZO（ $\text{ZnO} + 1$ 質量％ Al_2O_3 ）スパッタリングターゲットで成膜したAZO膜を形成したものを準備した。

[0071] ここで、酸化物膜の成膜条件は、Arガス圧0.6Pa、直流電力密度2.0W/cm²、ターゲット基板間距離60mmの条件として、スパッタガスに酸素を1～6体積％含有させた。なお、DC（直流）スパッタができない酸化物膜形成用スパッタリングターゲットを用いる場合には、RF（高周波）スパッタによって酸化物膜を成膜した。

金属膜の成膜条件は、Arガス圧0.6Pa、直流電力密度1.0W/cm²、ターゲット基板間距離60mmの条件とした。

[0072] 得られた積層膜について、比抵抗、耐環境性、耐アルカリ性、エッチング性について以下のようにして評価した。

[0073] (比抵抗)

三菱化学製抵抗測定器ロレスタGPを用いて、四探針法を用いて積層膜の膜抵抗を測定した。そして、下記の式により比抵抗値を算出した。評価結果を表7、表10に示す。

$$(\text{積層膜の比抵抗値}) = (\text{積層膜のシート抵抗}) \times (\text{金属膜の膜厚})$$

[0074] (耐アルカリ性)

積層膜を、40℃の5質量％NaOH水溶液中に10分間浸漬し、積層膜の外観の変化を確認した。評価結果を表7、表10に示す。また、NaOH水溶液浸漬後の積層膜の外観観察結果の一例を図3及び図4に示す。

また、積層膜を、40℃のレジスト剥離液（関東化学製KP-401AG）中に10分間浸漬し、積層膜の外観の変化を確認した。評価結果を表7、

表 10 に示す。

[0075] (エッチング性)

積層膜を成膜した基板を 40℃ に加熱した関東化学製エッチング液 SEA-2 : リン酸・硝酸・酢酸に浸漬し、エッチングを行った。目視観察によって積層膜の溶解の有無を確認した。さらに、浸漬後の積層膜の抵抗値及び光学特性を測定することで、積層膜の溶解の有無を確認した。

浸漬後 3 分以内に溶解したものを A、10 分以内に溶解したものを B、10 分で溶解しなかったものを C と評価した。評価結果を表 7、表 10 に示す。

[0076] (耐環境性)

積層膜を、温度 85℃、湿度 85% の雰囲気中に 250 時間放置する恒温恒湿試験を行い、恒温恒湿試験 (85℃-85%) 後の積層膜の比抵抗を上述のように測定した。そして、恒温恒湿試験 (85℃-85%) 前後における比抵抗の変化率を算出した。評価結果を表 8、11 に示す。

また、恒温恒湿試験 (85℃-85%) 後の積層膜の外観観察を目視で行い、変色や斑点の有無を確認した。評価結果を表 8、11 に示す。また、恒温恒湿試験 (85℃-85%) 後の積層膜の外観観察結果の一例を図 5 及び図 6 に示す。

[0077] さらに、積層膜を、温度 60℃、湿度 90% の雰囲気中に 250 時間放置する恒温恒湿試験を行い、恒温恒湿試験 (60℃-90%) 後の積層膜の比抵抗を上述のように測定した。そして、恒温恒湿試験 (60℃-90%) 前後における比抵抗の変化率を算出した。

評価結果を表 10、11 に示す。

また、恒温恒湿試験 (60℃-90%) 後の積層膜の外観観察を目視で行い、変色や斑点の有無を確認した。評価結果を表 10、11 に示す。また、恒温恒湿試験 (60℃-90%) 後の積層膜の外観観察結果の一例を図 7 及び図 8 に示す。

[0078]

[表6]

	積層膜の構造					
	第1の酸化物膜		金属膜		第2の酸化物膜	
	種類	厚さ (nm)	種類	厚さ (nm)	種類	厚さ (nm)
本発明例101	酸化物膜A1	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A1	40
本発明例102	酸化物膜A2	30	金属膜A 1	8	酸化物膜A2	40
本発明例103	酸化物膜A3	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A3	40
本発明例104	酸化物膜A4	40	金属膜A 1	9	酸化物膜A4	45
本発明例105	酸化物膜A5	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A5	40
本発明例106	酸化物膜A6	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A6	45
本発明例107	酸化物膜A7	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A7	35
本発明例108	酸化物膜A8	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A8	40
本発明例109	酸化物膜A9	40	金属膜A 3	8	酸化物膜A9	40
本発明例110	酸化物膜A10	35	金属膜A 3	10	酸化物膜A10	35
本発明例111	酸化物膜A11	40	金属膜A 3	9	酸化物膜A11	40
本発明例112	酸化物膜A12	30	金属膜A 3	10	酸化物膜A12	40
本発明例113	酸化物膜A13	20	金属膜A 3	8	酸化物膜A13	40
本発明例114	酸化物膜A14	40	金属膜A 3	10	酸化物膜A14	40
本発明例115	酸化物膜A15	20	金属膜A 1	8	酸化物膜A15	40
本発明例116	酸化物膜A16	20	金属膜A 1	8	酸化物膜A16	20
本発明例117	酸化物膜A17	20	金属膜A 1	8	酸化物膜A17	20
本発明例118	酸化物膜A18	20	金属膜A 1	8	酸化物膜A18	20
本発明例119	酸化物膜A5	40	金属膜A 2	10	酸化物膜A5	40
本発明例120	酸化物膜A5	30	金属膜A 4	10	酸化物膜A5	35
本発明例121	酸化物膜A5	30	金属膜A 5	10	酸化物膜A5	40
本発明例122	酸化物膜A5	40	金属膜A 6	10	酸化物膜A5	40
本発明例123	酸化物膜A5	20	金属膜A 7	10	酸化物膜A5	20
本発明例124	酸化物膜A5	40	金属膜A 8	10	酸化物膜A5	30
本発明例125	酸化物膜A1	10	金属膜A 2	100	酸化物膜A 1	10
本発明例126	酸化物膜A1	10	金属膜A 2	500	酸化物膜A 1	10
本発明例127	酸化物膜A6	40	金属膜A7	6	酸化物膜A6	40
本発明例128	酸化物膜A6	10.0	金属膜A 1	100	酸化物膜A6	5
本発明例129	酸化物膜A6	10.0	金属膜A 1	100	酸化物膜A6	100
本発明例130	無し		金属膜A 1	100	酸化物膜A5	10
本発明例131	無し		金属膜A 3	10	酸化物膜A5	40
本発明例132	酸化物膜A1	10	金属膜B 1	100	酸化物膜A1	10
本発明例133	酸化物膜A1	10	金属膜B 2	100	酸化物膜A1	10
本発明例134	酸化物膜A19	35	金属膜A1	10	酸化物膜A19	35
本発明例135	酸化物膜A20	20	金属膜A1	8	酸化物膜A20	35
本発明例136	酸化物膜A21	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A21	40
本発明例137	酸化物膜A22	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A22	40
本発明例138	酸化物膜A23	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A23	40
本発明例139	酸化物膜A24	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A24	40
本発明例140	酸化物膜A25	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A25	40
本発明例141	酸化物膜A26	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A26	40
本発明例142	酸化物膜A27	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A27	40
本発明例143	酸化物膜A28	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A28	40
本発明例144	酸化物膜A29	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A29	40
本発明例145	酸化物膜A30	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A30	40
本発明例146	酸化物膜A31	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A31	40
本発明例147	酸化物膜A32	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A32	40
本発明例148	酸化物膜A33	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A33	40
本発明例149	酸化物膜A34	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A34	40
本発明例150	酸化物膜A35	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A35	40
本発明例151	酸化物膜A36	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A36	40
本発明例152	酸化物膜A37	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A37	40
本発明例153	酸化物膜A38	40	金属膜A 1	10	酸化物膜A38	40
本発明例154	酸化物膜A39	40	金属膜A1	9	酸化物膜A39	40

[表7]

	積層膜の 抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	NaOH水溶液 浸漬後の 外観評価	レジスト剥離液 浸漬後の 外観評価	エッチング の 可否
本発明例101	5.9E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例102	7.4E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例103	6.1E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例104	6.5E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例105	5.7E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例106	6.4E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例107	6.0E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例108	6.3E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例109	1.0E-05	変化無し	変化無し	A
本発明例110	8.9E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例111	9.3E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例112	9.0E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例113	1.1E-05	変化無し	変化無し	A
本発明例114	1.2E-05	変化無し	変化無し	A
本発明例115	6.4E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例116	8.0E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例117	7.5E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例118	7.3E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例119	7.6E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例120	7.5E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例121	8.5E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例122	7.4E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例123	9.5E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例124	1.5E-05	変化無し	変化無し	A
本発明例125	4.7E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例126	4.0E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例127	1.8E-05	変化無し	変化無し	A
本発明例128	2.8E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例129	3.5E-06	変化無し	変化無し	B
本発明例130	2.9E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例131	8.9E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例132	2.1E-05	変化無し	変化無し	A
本発明例133	2.5E-05	変化無し	変化無し	A
本発明例134	6.3E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例135	7.9E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例136	5.9E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例137	5.9E-06	変化無し	変化無し	A
本発明例138	6.1E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例139	6.3E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例140	6.4E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例141	5.8E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例142	6.1E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例143	5.8E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例144	6.1E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例145	5.7E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例146	6.2E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例147	6.0E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例148	6.5E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例149	6.2E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例150	6.4E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例151	5.9E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例152	5.9E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例153	5.7E-06	変色有り	変化無し	A
本発明例154	5.9E-06	変色有り	変化無し	A

[0080]

[表8]

	恒温恒湿試験			
	85℃-85%×250時間		60℃-90%×250時間	
	比抵抗の 変化率 (%)	外観評価	比抵抗の 変化率 (%)	外観評価
本発明例101	8	変化無し	2	変化無し
本発明例102	16	変化無し	5	変化無し
本発明例103	7	変化無し	3	変化無し
本発明例104	15	変化無し	1	変化無し
本発明例105	11	変化無し	1	変化無し
本発明例106	13	変化無し	1	変化無し
本発明例107	9	変化無し	1	変化無し
本発明例108	8	変化無し	2	変化無し
本発明例109	4	変化無し	3	変化無し
本発明例110	3	変化無し	1	変化無し
本発明例111	2	変化無し	2	変化無し
本発明例112	2	変化無し	3	変化無し
本発明例113	3	変化無し	1	変化無し
本発明例114	4	変化無し	2	変化無し
本発明例115	27	少し変色有り	3	変化無し
本発明例116	5	変化無し	1	変化無し
本発明例117	15	変化無し	2	変化無し
本発明例118	17	変化無し	4	変化無し
本発明例119	8	変化無し	1	変化無し
本発明例120	7	変化無し	2	変化無し
本発明例121	8	変化無し	2	変化無し
本発明例122	11	変化無し	1	変化無し
本発明例123	18	変化無し	1	変化無し
本発明例124	12	変化無し	4	変化無し
本発明例125	15	変化無し	3	変化無し
本発明例126	3	変化無し	2	変化無し
本発明例127	25	変化無し	6	変化無し
本発明例128	18	少し変色有り	4	変化無し
本発明例129	9	変化無し	1	変化無し
本発明例130	4	変化無し	4	変化無し
本発明例131	6	変化無し	3	変化無し
本発明例132	3	変化無し	1	変化無し
本発明例133	3	変化無し	3	変化無し
本発明例134	105	変色有り	10	変化無し
本発明例135	97	変色有り	11	変化無し
本発明例136	75	変色有り	3	変化無し
本発明例137	88	変色有り	1	変化無し
本発明例138	118	変色有り	3	変化無し
本発明例139	116	変色有り	4	変化無し
本発明例140	104	変色有り	3	変化無し
本発明例141	121	変色有り	3	変化無し
本発明例142	117	変色有り	6	変化無し
本発明例143	156	変色有り	17	変化無し
本発明例144	129	変色有り	3	変化無し
本発明例145	147	変色有り	15	変化無し
本発明例146	118	変色有り	4	変化無し
本発明例147	123	変色有り	5	変化無し
本発明例148	109	変色有り	1	変化無し
本発明例149	127	変色有り	2	変化無し
本発明例150	117	変色有り	4	変化無し
本発明例151	121	変色有り	2	変化無し
本発明例152	125	変色有り	6	変化無し
本発明例153	116	変色有り	5	変化無し
本発明例154	124	変色有り	9	変化無し

[0081] [表9]

	積層膜の構造					
	第1の酸化物膜			金属膜		
	種類	厚さ (nm)		種類	厚さ (nm)	第2の酸化物膜
比較例101	酸化物膜B1	40		金属膜A1	10	酸化物膜B1
比較例103	酸化物膜B3	40		金属膜A1	8	酸化物膜B3
比較例105	酸化物膜B5	35		金属膜A1	10	酸化物膜B5
比較例106	酸化物膜B6	30		金属膜A1	10	酸化物膜B6
比較例107	酸化物膜B7	40		金属膜A1	9	酸化物膜B7
比較例108	酸化物膜B8	40		金属膜A1	10	酸化物膜B8
比較例109	酸化物膜B9	35		金属膜A1	8	酸化物膜B9
比較例110	酸化物膜B10	35		金属膜A1	8	酸化物膜B10
比較例111	酸化物膜B11	30		金属膜A1	8	酸化物膜B11
比較例112	酸化物膜B12	40		金属膜A1	9	酸化物膜B12
比較例114	酸化物膜B14	40		金属膜A1	9	酸化物膜B14
比較例115	酸化物膜B15	40		金属膜A1	10	酸化物膜B15
比較例116	酸化物膜B16	40		金属膜A1	10	酸化物膜B16
比較例117	酸化物膜B17	40		金属膜A1	10	酸化物膜B17
比較例118	酸化物膜B18	40		金属膜A1	10	酸化物膜B18
比較例119	酸化物膜B19	40		金属膜A1	10	酸化物膜B19
比較例120	酸化物膜B20	40		金属膜A1	10	酸化物膜B20
比較例121	酸化物膜B21	40		金属膜A1	10	酸化物膜B21
比較例122	酸化物膜B22	40		金属膜A1	10	酸化物膜B22
比較例123	酸化物膜B23	40		金属膜A1	10	酸化物膜B23
比較例124	酸化物膜B24	40		金属膜A1	10	酸化物膜B24
比較例125	酸化物膜B25	40		金属膜A1	10	酸化物膜B25
比較例126	酸化物膜B26	40		金属膜A1	10	酸化物膜B26
比較例127	酸化物膜B27	40		金属膜A1	10	酸化物膜B27
比較例128	酸化物膜B28	40		金属膜A1	10	酸化物膜B28
従来例 1	ITO	40		金属膜A1	8	ITO
従来例 2	AZO	40		金属膜A1	8	AZO

[0082]

[表10]

	積層膜の 抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	NaOH水溶液 浸漬後の 外観評価	レジスト剥離液 浸漬後の 外観評価	エッチング の 可否
比較例101	高抵抗のため 測定不可	変化無し	変化無し	A
比較例103	高抵抗のため 測定不可	変化無し	変化無し	A
比較例105	6.7E-06	変色有り	変色有り	A
比較例106	高抵抗のため 測定不可	変化無し	変化無し	A
比較例107	7.1E-06	変色有り	変色有り	A
比較例108	高抵抗のため 測定不可	変化無し	変化無し	A
比較例109	8.0E-06	変色有り	変色有り	A
比較例110	高抵抗のため 測定不可	変化無し	変化無し	A
比較例111	7.9E-06	変色有り	変色有り	A
比較例112	高抵抗のため 測定不可	変化無し	変化無し	A
比較例114	6.9E-06	変色無し	変色無し	C(不溶)
比較例115		変化無し	変化無し	
比較例116		変化無し	変化無し	
比較例117	高抵抗のため 測定不可	変色有り	変化無し	A
比較例118	5.9E-06	変色有り	変化無し	A
比較例119	高抵抗のため 測定不可	変色有り	変化無し	A
比較例120	5.7E-06	変色有り	変化無し	A
比較例121	6.7E-06	変色有り	変色有り	A
比較例122	高抵抗のため 測定不可	変化無し	変化無し	A
比較例123	7.1E-06	変色有り	変色有り	A
比較例124	高抵抗のため 測定不可	変化無し	変化無し	A
比較例125	8.0E-06	変色有り	変色有り	A
比較例126	高抵抗のため 測定不可	変化無し	変化無し	A
比較例127	7.9E-06	変色有り	変色有り	A
比較例128	高抵抗のため 測定不可	変化無し	変化無し	A
従来例 1	7.4E-06	変化無し	変化無し	C(不溶)
従来例 2	7.1E-06	変色有り	変色有り	A

[0083]

[表11]

	恒温恒湿試験			
	85℃－85%×250時間		60℃－90%×250時間	
	比抵抗の 変化率 (%)	外観評価	比抵抗の 変化率 (%)	外観評価
比較例101	－	変化無し	－	変化無し
比較例103	－	変化無し	－	変化無し
比較例105	11	変化無し	4	変化無し
比較例106	－	変化無し	－	変化無し
比較例107	12	変化無し	3	変化無し
比較例108	－	変化無し	－	変化無し
比較例109	9	変化無し	2	変化無し
比較例110	－	変化無し	－	変化無し
比較例111	10	変化無し	6	変化無し
比較例112	－	変化無し	－	変化無し
比較例114	4	変色無し	2	変化無し
比較例115	187	変色有り	127	変色有り
比較例116	176	変色有り	118	変色有り
比較例117	－	変色有り	－	変色無し
比較例118	187	変色有り	122	変色有り
比較例119	－	変色有り	－	変色無し
比較例120	176	変色有り	131	変色有り
比較例121	124	変色有り	5	変化無し
比較例122	－	変色有り	－	変化無し
比較例123	118	変色有り	6	変化無し
比較例124	－	変色有り	－	変化無し
比較例125	116	変色有り	8	変化無し
比較例126	－	変色有り	－	変化無し
比較例127	115	変色有り	7	変化無し
比較例128	－	変色有り	－	変化無し
従来例 1	15	変化無し	2	変化無し
従来例 2	118	変色有り	4	変化無し

[0084] Al, Gaのうちの少なくとも1種または2種の合計含有量が0.1原子%未満とされた比較例101、103、117、119においては、抵抗値が高すぎて測定できなかった。

Al, Gaのうちの少なくとも1種または2種の合計含有量が15.0原子%を超える比較例115、116、118、120においては、恒温恒湿試験（85℃－85%）および恒温恒湿試験（60℃－90%）後の比抵抗の変化率が大きく変色も認められており、耐環境性が不十分であった。

[0085] Y, La, Nd, Biのうちの少なくとも1種又は2種以上の合計含有量

が1.0原子%未満とされた比較例105、107、109、111、121、123、125、127においては、NaOH水溶液浸漬後およびレジスト剥離液浸漬後に変色が認められており、耐アルカリ性が不十分であった。

Y, La, Nd, Biのうちの少なくとも1種又は2種以上の合計含有量が20.0原子%を超える比較例106、108、110、112、122、124、126、128においては、抵抗値が高すぎて測定できなかった。

[0086] Snの含有量が10.0原子%を超える比較例114においては、積層膜をエッチングすることができなかった。

[0087] ITO膜を成膜した従来例1では、積層膜をエッチングすることができなかった。

AZO膜を成膜した従来例2では、恒温恒湿試験でわずかに変色が認められ、NaOH水溶液に浸漬後に変色が認められており、耐環境性及び耐アルカリ性が不十分であった。

[0088] これに対して、本発明例の積層膜においては、比抵抗が低く、耐環境性、耐アルカリ性、エッチング性に優れていることが確認された。

特に、金属膜におけるAgの含有量が80原子%以上とされた本発明例101-131は、金属膜におけるAgの含有量が80原子%未満とされた本発明例132、133に比べて比抵抗値が小さくなっていることが確認された。

本発明例129のエッチング性が△であるのは、酸化物膜が厚く、その分エッチングに時間を要しているためである。

[0089] また、Al, Gaのうちの少なくとも1種または2種の合計含有量が5.0原子%を超える本発明例134-137、143、145においては、60℃-90%の恒温恒湿試験後には変色が認められなかったが、85℃-85%の恒温恒湿試験後には変色が認められた。このため、耐環境性をさらに向上させるためには、Al, Gaのうちの少なくとも1種または2種の合計

含有量を5.0原子%以下に制限することが好ましい。

[0090] さらに、Snを含有しない本発明例138-153及びSnの含有量が0.05原子%と少ない本発明例154においては、弱アルカリであるレジスト剥離液浸漬後には変色は認められなかったが、強アルカリであるNaOH水溶液浸漬後に変色が認められた。また、60℃-90%の恒温恒湿試験後には変色が認められなかったが、85℃-85%の恒温恒湿試験後には変色が認められた。このため、耐アルカリ性および耐環境性をさらに向上させるためには、Snを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲で含むことが好ましい。

産業上の利用可能性

[0091] より高品質な透明導電酸化物膜を、より効率良く成膜することができるスパッタリングターゲットを提供できる。また、この高品質な透明導電酸化物膜を含む積層膜を提供できる。これらによって、タッチパネルや太陽電池、有機ELデバイス等の電子デバイスの性能は向上し、また、その生産性も向上する。

符号の説明

[0092] 10、110 積層膜
11、111 金属膜
12、112A、112B 酸化物膜

請求の範囲

- [請求項1] 金属成分元素の含有割合が、全金属成分元素量に対して Al, Ga のうちの少なくとも1種または2種が合計で0.1原子%以上15.0原子%以下、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも1種又は2種以上が合計で1.0原子%以上20.0原子%以下、残部がZn及び不可避不純物とされた酸化物からなることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 全金属成分元素量に対して、Al, Ga のうちの少なくとも1種または2種が合計で0.1原子%以上5.0原子%以下とされていることを特徴とする請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 全金属成分元素量に対して、更にSnを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 結晶粒の平均粒径が20 μ m以下とされた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スパッタリングターゲット。
- [請求項5] Ag又はAg合金からなる金属膜と、この金属膜の片面又は両面に形成された酸化物膜と、を備えた積層膜であって、
前記酸化物膜は、金属成分元素の含有割合が、全金属成分元素量に対して、Al, Ga のうちの少なくとも1種または2種が合計で0.1原子%以上15.0原子%以下、Y, La, Nd, Bi のうちの少なくとも1種又は2種以上が合計で1.0原子%以上20.0原子%以下、残部がZn及び不可避不純物とされた酸化物からなることを特徴とする積層膜。
- [請求項6] 全金属成分元素量に対して、Al, Ga のうちの少なくとも1種または2種が合計で0.1原子%以上5.0原子%以下とされていることを特徴とする請求項5に記載の積層膜。
- [請求項7] 全金属成分元素量に対して、更にSnを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含むことを特徴とする請求項5または請求項6

に記載の積層膜。

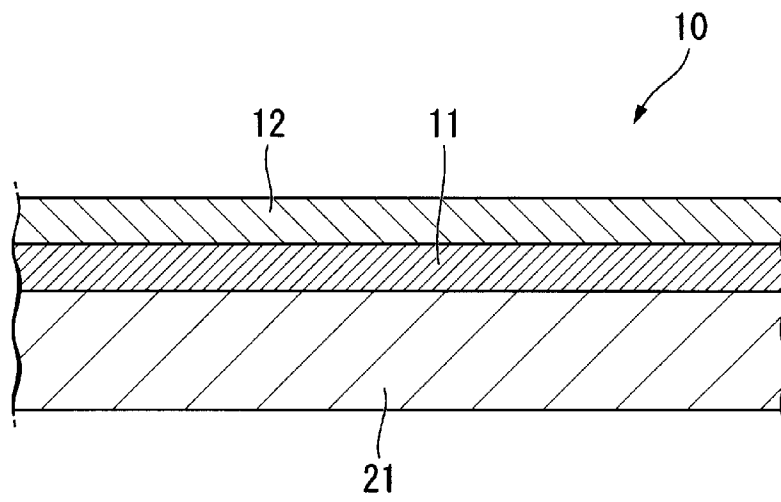
[請求項8] 前記金属膜におけるA gの含有量が80原子%以上とされていることを特徴とする請求項5から請求項7のいずれか一項に記載の積層膜

。

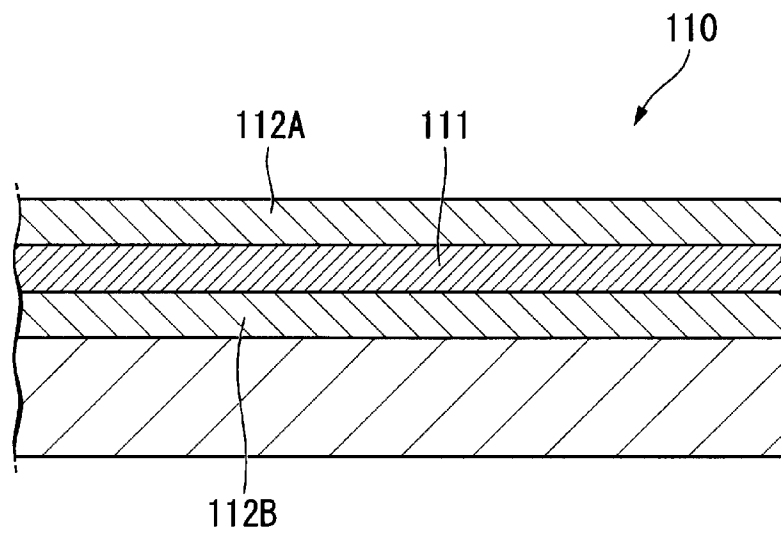
[請求項9] 前記酸化物膜の膜厚が5 nm以上100 nm未満の範囲内とされていることを特徴とする請求項5から請求項8のいずれか一項に記載の積層膜。

[請求項10] 前記金属膜の膜厚が5 nm以上500 nm以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項5から請求項9のいずれか一項に記載の積層膜。

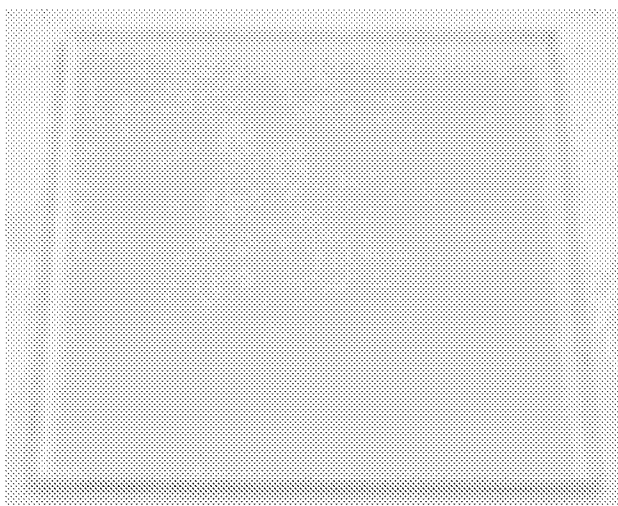
[図1]



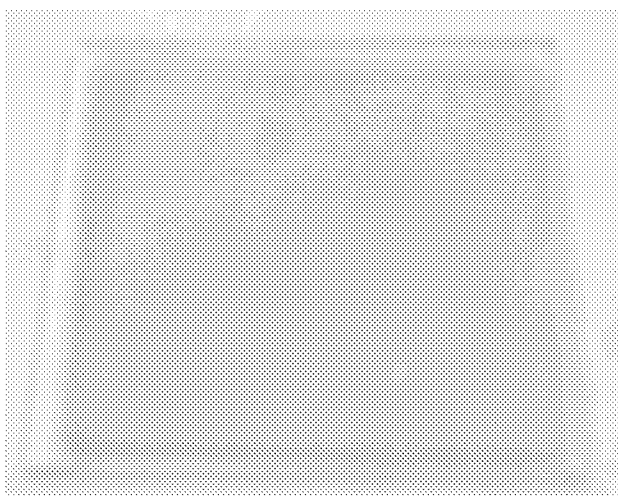
[図2]



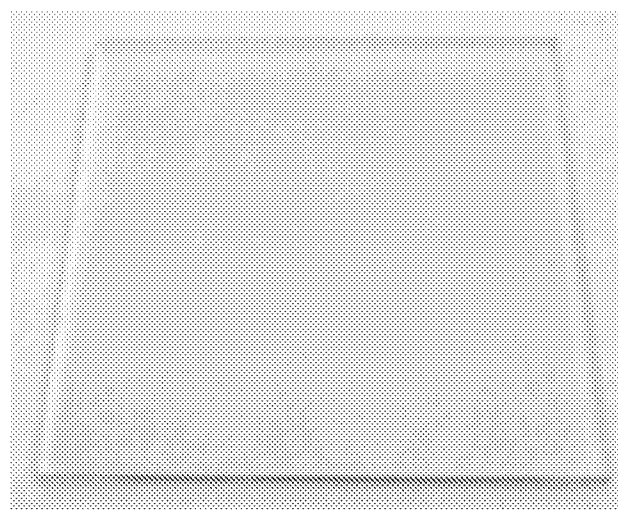
[図3]



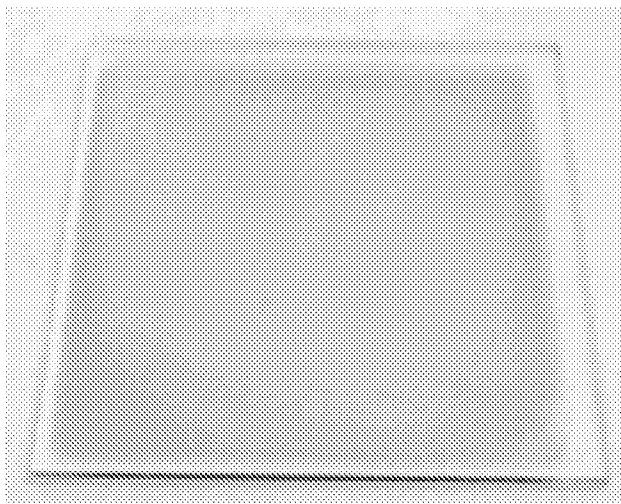
[図4]



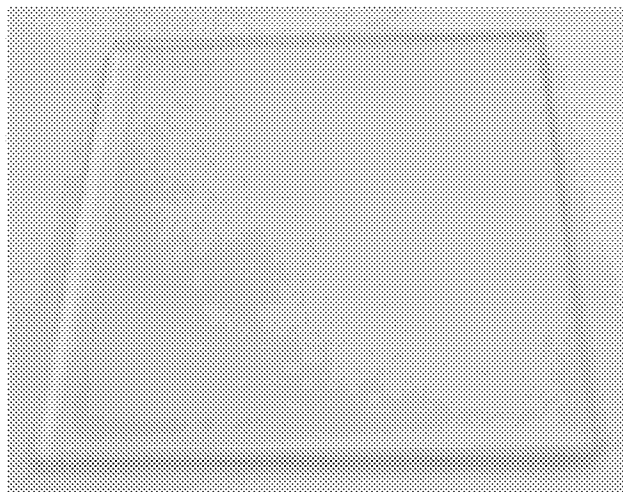
[図5]



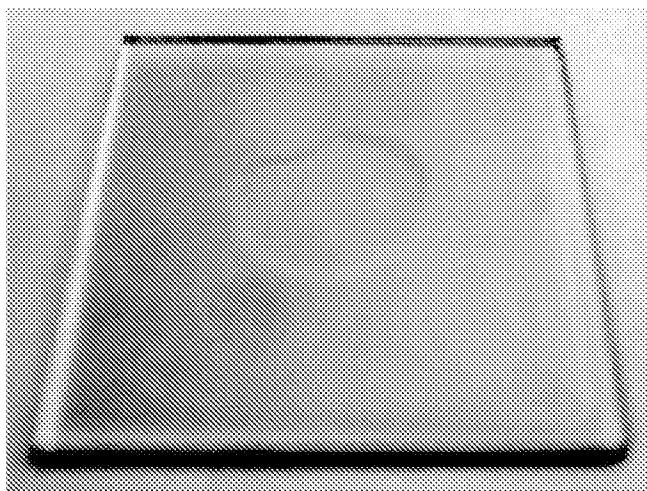
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01) i, C23C14/06(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)

C23C14/34, C23C14/06

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CApus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 99/45163 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 September 1999 (10.09.1999), page 5, lines 1 to 4; page 8, lines 2 to 5; page 9, line 24 to page 10, line 2; examples & US 6596135 B1 & EP 1063317 A1 paragraphs [0039] to [0042], [0061]; examples	1-2, 5-6, 8-10 4 3, 7
X Y A	JP 2009-97088 A (Mitsubishi Materials Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraph [0033]; examples & US 2010/0243966 A1 & US 2012/0119166A1 & EP 2194158 A1 & EP 2508497 A1 claims; paragraph [0033]; examples	1-2 4 3, 5-10

☒ 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
10 March 2016 (10.03.16)

Date of mailing of the international search report
22 March 2016 (22.03.16)

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/JP2016/052110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-97089 A (Mitsubishi Materials Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraph [0033]; examples & US 2010/0243966 A1 & US 2012/0119166 A1 & EP 2194158 A1 & EP 2508497 A1 claims; paragraph [0033]; examples	1-2 4 3, 5-10
X Y A	JP 2009-97090 A (Mitsubishi Materials Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraph [0033]; examples & US 2010/0243966 A1 & US 2012/0119166 A1 & EP 2194158 A1 & EP 2508497 A1 claims; paragraph [0033]; examples	1-2 4 3, 5-10
X Y A	JP 2008-255477 A (Mitsubishi Materials Corp.), 23 October 2008 (23.10.2008), claims; paragraphs [0011] to [0013]; examples (Family: none)	1-2 4 3, 5-10
X Y A	JP 10-88332 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 April 1998 (07.04.1998), claims; examples; table 1 (Family: none)	1-2 4 3, 5-10
Y	JP 11-322332 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 24 November 1999 (24.11.1999), claim 1; paragraph [0015] (Family: none)	4
Y	JP 2014-58415 A (Kobelco Research Institute, Inc.), 03 April 2014 (03.04.2014), claim 1; paragraph [0019] & US 2015/0248996 A1 claim 1; paragraph [0035]	4
A	JP 2007-250430 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims; examples (Family: none)	1-10

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, C23C14/06(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. C23C14/34, C23C14/06

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

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
X Y A	WO 99/45163 A1 (旭硝子株式会社) 1999.09.10, 5頁1行-4行、 8頁2行-5行、9頁24行-10頁2行、実施例 & US 6596135 B1 & EP 1063317 A1, [0039]-[0042], [0061], examples	1-2, 5-6, 8-10 4 3, 7
X Y A	JP 2009-97088 A (三菱マテリアル株式会社) 2009.05.07, 特許請求 の範囲、[0033]、実施例 & US 2010/0243966 A1 & US 2012/0119166 A1 & EP 2194158 A1 & EP 2508497 A1, claims, [0033], examples	1-2 4 3, 5-10

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

10.03.2016

国際調査報告の発送日

22.03.2016

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)

延平 修一

4 G

4034

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
X Y A	JP 2009-97089 A (三菱マテリアル株式会社) 2009.05.07, 特許請求の範囲、[0033]、実施例 & US 2010/0243966 A1 & US 2012/0119166 A1 & EP 2194158 A1 & EP 2508497 A1, claims, [0033], examples	1-2 4 3,5-10
X Y A	JP 2009-97090 A (三菱マテリアル株式会社) 2009.05.07, 特許請求の範囲、[0033]、実施例 & US 2010/0243966 A1 & US 2012/0119166 A1 & EP 2194158 A1 & EP 2508497 A1, claims, [0033], examples	1-2 4 3,5-10
X Y A	JP 2008-255477 A (三菱マテリアル株式会社) 2008.10.23, 特許請求の範囲、[0011]–[0013]、実施例 (ファミリーなし)	1-2 4 3,5-10
X Y A	JP 10-88332 A (旭硝子株式会社) 1998.04.07, 特許請求の範囲、実施例、表1 (ファミリーなし)	1-2 4 3,5-10
Y	JP 11-322332 A (住友金属鉱山株式会社) 1999.11.24, 請求項1、[0015] (ファミリーなし)	4
Y	JP 2014-58415 A (株式会社コベルコ科研) 2014.04.03, 請求項1、[0019] & US 2015/0248996 A1, claim 1, [0035]	4
A	JP 2007-250430 A (住友金属鉱山株式会社) 2007.09.27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10