

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

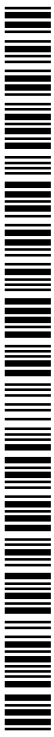
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年3月24日(24.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/043183 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/14 (2006.01)
C22C 5/06 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22F 1/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/076124
- (22) 国際出願日: 2015年9月15日(15.09.2015)
- (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 2014-190278 2014年9月18日(18.09.2014) JP
特願 2015-175725 2015年9月7日(07.09.2015) 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). 野中 荘平(NONAKA Sohei); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 松崎 秀治(MATSUZAKI Hideharu); 〒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))



WO 2016/043183 A1

(54) Title: Ag ALLOY SPUTTERING TARGET, MANUFACTURING METHOD FOR Ag ALLOY SPUTTERING TARGET, Ag ALLOY FILM, AND MANUFACTURING METHOD FOR ALLOY FILM

(54) 発明の名称: A g 合金スパッタリングターゲット、A g 合金スパッタリングターゲットの製造方法、A g 合金膜およびA g 合金膜の製造方法

(57) Abstract: The Ag alloy sputtering target according to the present invention has a composition in which Sn is contained in the range of 0.1 atomic% to 3.0 atomic% (inclusive), Cu is contained in the range of 1.0 atomic% to 10.0 atomic% (inclusive), and the remainder comprises Ag and unavoidable impurities. The Ag alloy film according to the present invention has a composition in which Sn is contained in the range of 0.1 atomic% to 3.0 atomic% (inclusive), Cu is contained in the range of 1.0 atomic% to 10.0 atomic% (inclusive), and the remainder comprises Ag and unavoidable impurities.

(57) 要約: 本発明のA g 合金スパッタリングターゲットは、Snを0.1原子%以上3.0原子%以下、Cuを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含有し、残部がA g 及び不可避不純物からなる組成を有する。また、本発明のA g 合金膜は、Snを0.1原子%以上3.0原子%以下、Cuを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含有し、残部がA g 及び不可避不純物からなる組成を有する。

明 細 書

発明の名称：

A g 合金スパッタリングターゲット、A g 合金スパッタリングターゲットの製造方法、A g 合金膜およびA g 合金膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えばディスプレイあるいはタッチパネル用の透明導電膜や光学機能性フィルムの金属薄膜などに適用可能なA g 合金膜を形成するためのA g 合金スパッタリングターゲット、A g 合金スパッタリングターゲットの製造方法、A g 合金膜およびA g 合金膜の製造方法に関する。

本願は、2014年9月18日に日本に出願された特願2014-190278号、及び2015年9月7日に日本に出願された特願2015-175725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、パターンニングされた透明導電膜が広く使用されている。A g やA g に元素を添加したA g 合金は、優れた電気伝導性を有する材料であり、また薄く成膜した場合には優れた透過率を得ることができるため、これらの電子デバイスの透明導電膜への応用が期待されている（特許文献1参照）。

[0003] また、熱線カットや表示装置等の分野において、光学機能性フィルムが使用されるが、この種の光学機能性フィルムとしては、透明高分子フィルムの片面に、金属酸化物よりなる高屈折率薄膜と金属薄膜とを交互に積層した、いわゆる多層膜タイプと呼ばれる透明積層フィルムが知られている。このような光学機能性フィルムの金属薄膜の材料としてもA g やA g 合金が用いられている（特許文献2参照）。

[0004] しかしながら、A g 及びA g 合金は、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。半透過膜に用いられるような膜厚（15

nm以下)だとそれらが特に顕著に現れ、膜表面にパーティクルが付着することにより起こる膜凝集に起因する斑点の発生も問題となる。

[0005] そこで、特許文献3及び特許文献4には、耐環境性を改善したAg合金膜が提案されている。

特許文献3においては、Agに、白金、パラジウム、金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム等の貴金属を添加したAg合金膜が提案されている。

また、特許文献4においては、Biを含有するとともにZn、Al、Ga、In、Si、Ge、Snから選ばれる少なくとも1種を含有するAg合金膜が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平07-114841号公報
特許文献2：特開2006-328353号公報
特許文献3：再公表WO2006/132413号公報
特許文献4：特開2005-332557号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献3に記載されたAg合金膜においては、添加元素に貴金属を用いているため、材料コストが高いという難点がある。

また、特許文献4に記載されたAg合金膜においては、吸収率が比較的高く、光学特性が不十分である。

特に、最近では、上述の透明導電膜及び光学機能性フィルムの金属薄膜には、さらなる視感透過率の向上が求められており、従来のAg合金膜では対応できなくなっていた。また、有機ELデバイス等の電子デバイスに用いられる透明導電膜には、優れた導電性（電気特性）も要求されている。

[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、電気特性、光学特性及び耐環境性に優れたAg合金膜を成膜できるAg合金スパッタリン

グターゲット、A g合金スパッタリングターゲットの製造方法、A g合金膜およびA g合金膜の製造方法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

[0009] 上記課題を解決するために、本発明の第一の態様に係るA g合金スパッタリングターゲットは、S nを0. 1原子%以上3. 0原子%以下、C uを1. 0原子%以上10. 0原子%以下の範囲内で含有し、残部がA g及び不可避不純物からなる組成を有することを特徴としている。

[0010] 本発明の第一の態様に係るA g合金スパッタリングターゲットによれば、S nを0. 1原子%以上3. 0原子%以下、C uを1. 0原子%以上10. 0原子%以下の範囲内で含有し、残部がA g及び不可避不純物からなる組成を有しているため、A gの凝集を抑制することができ、耐環境性を大幅に改善したA g合金膜を形成することが可能となる。また、S nを含有することにより、熱湿環境下においてA g合金膜の光学特性が低下することを抑制できる。さらに、C uを含有することにより、熱湿環境下においてA g合金膜の電気特性が低下することを抑制できる。

[0011] ここで、本発明の第一の態様に係るA g合金スパッタリングターゲットにおいては、前記不可避不純物のうちN a, S i, V, C r, F e, C oの合計含有量が100質量ppm以下であることが好ましい。

この場合、前記不可避不純物のうちA gに対する固溶度が小さい元素であるN a, S i, V, C r, F e, C oの合計含有量を100質量ppm以下に制限しているため、これらの元素が結晶粒界に偏析することを抑制でき、スパッタ時における異常放電の発生を抑制することができる。

また、成膜されたA g合金膜においても、これらの元素が結晶粒界に偏析することが抑制されることになり、A g合金膜の耐環境性が低下することを抑制できる。

[0012] また、本発明の第一の態様に係るA g合金スパッタリングターゲットにおいては、前記不可避不純物のうちN a, S i, V, C r, F e, C oの各々の含有量が30質量ppm以下とされていることが好ましい。

この場合、A g に対する固溶度が小さい元素である N a , S i , V , C r , F e , C o の各々の元素の含有量を 3 0 質量 p p m 以下に制限しているので、スパッタ時における異常放電の発生を確実に抑制することができる。また、成膜された A g 合金膜においても、耐環境性の低下を確実に抑制することができる。

[0013] さらに、本発明の第一の態様に係る A g 合金スパッタリングターゲットにおいては、スパッタ面における平均結晶粒径が 2 0 0 μ m 以下とされ、さらに C u , S n 又はこれらの金属間化合物からなる偏析部の粒径が 1 μ m 未満とされていることが好ましい。

この場合、平均結晶粒径が 2 0 0 μ m 以下とされているので、スパッタによってスパッタ面が消費された際に結晶方位によるスパッタレートの違いによって生じる凹凸を小さくすることができ、異常放電の発生を抑制することができる。

さらに、C u , S n 又はこれらの金属間化合物からなる偏析部の粒径が 1 μ m 未満とされているので、長時間スパッタ時のスパッタレートおよび成膜した A g 合金膜における成分組成を安定させることができる。なお、この偏析部は、組織中に存在しないことがさらに好ましい。

[0014] また、本発明の第一の態様に係る A g 合金スパッタリングターゲットにおいては、さらに T i を 0 . 1 原子%以上 3 . 0 原子%以下の範囲内で含有することが好ましい。

この場合、T i が 0 . 1 原子%以上添加されているので、成膜された A g 合金膜のケミカルに対する耐性を大幅に向上させることが可能となる。また、T i の添加量が 3 . 0 原子%以下に制限されているので、成膜された A g 合金膜の光学特性及び電気特性の劣化を抑制することができる。

[0015] 本発明の第二の態様に係る A g 合金スパッタリングターゲットの製造方法は、上述の A g 合金スパッタリングターゲット (S n を 0 . 1 原子%以上 3 . 0 原子%以下、C u を 1 . 0 原子%以上 1 0 . 0 原子%以下の範囲内で含有し、残部が A g 及び不可避不純物からなる組成を有し、スパッタ面におけ

る平均結晶粒径が200 μm 以下とされ、さらにCu, Sn又はこれらの金属間化合物からなる偏析部の粒径が1 μm 未満とされたAg合金スパッタリングターゲット)の製造方法であって、Ag合金インゴットを作製する溶解鑄造工程と、得られたAg合金インゴットに圧延を行う圧延工程と、圧延後に熱処理を行う熱処理工程と、を有し、前記熱処理工程における熱処理温度が650 $^{\circ}\text{C}$ 以上750 $^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲内とされていることを特徴としている。

[0016] この構成のAg合金スパッタリングターゲットの製造方法によれば、前記熱処理工程における熱処理温度が650 $^{\circ}\text{C}$ 以上とされているので、Cu, Snを拡散させて偏析を解消することができ、Cu, Sn又はこれらの金属間化合物からなる偏析部を小さくすることができる。また、前記熱処理工程における熱処理温度が750 $^{\circ}\text{C}$ 以下とされているので、結晶粒の粗大化を抑制することができる。

[0017] 本発明の第三の態様に係るAg合金膜は、Snを0.1原子%以上3.0原子%以下、Cuを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含有し、残部がAg及び不可避不純物からなる組成を有することを特徴としている。

この構成のAg合金膜によれば、Snを0.1原子%以上3.0原子%以下、Cuを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含有し、残部がAg及び不可避不純物からなる組成を有しているため、電気特性、耐環境性及び光学特性に優れることになり、透明導電膜や光学機能性フィルムの金属薄膜等として特に適している。

[0018] 本発明の第三の態様に係るAg合金膜においては、視感透過率が70%以上、視感吸収率が10%以下であることが好ましい。

この場合、視認性に優れることになり、各種ディスプレイやタッチパネルの透明導電膜や光学機能性フィルムの金属薄膜として好適に用いることができる。

[0019] 本発明の第三の態様に係るAg合金膜においては、シート抵抗値が40 Ω /□以下であることが好ましい。

この場合、導電性に優れた透明導電膜として、各種ディスプレイやタッチ

パネルの電極膜や配線膜に適用することができる。

[0020] 本発明の第三の態様に係るA g合金膜においては、膜厚が4 n m以上1 0 n m以下の範囲内であることが好ましい。

この場合、A g合金膜の厚みが4 n m以上とされているので、電気抵抗を確実に低くすることができ、導電性を確保できる。また、A g合金膜の厚みが1 0 n m以下とされているので、視感透過率を確実に向上させることができる。

[0021] 本発明の第四の態様に係るA g合金膜の製造方法は、上述の第一の態様に係るA g合金スパッタリングターゲットによって成膜することを特徴としている。

この構成のA g合金膜の製造方法によれば、C u及びS nを含有し、電気特性、耐環境性及び光学特性に優れたA g合金膜を成膜することができる。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、電気特性、光学特性及び耐環境性に優れたA g合金膜を成膜できるA g合金スパッタリングターゲット、A g合金スパッタリングターゲットの製造方法、A g合金膜およびA g合金膜の製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]実施例におけるA g合金スパッタリングターゲットの組織写真である。

(a) が本発明例1のA g合金スパッタリングターゲット、(b) が本発明例26のA g合金スパッタリングターゲットである。

[図2]実施例における恒温恒湿試験後のA g合金膜の外観観察結果である。(a) が「A」と判定されたもの、(b) が「B」と判定されたものである。

発明を実施するための形態

[0024] 以下に、本発明の一実施形態であるA g合金スパッタリングターゲット、および、A g合金膜について説明する。

本実施形態であるA g合金スパッタリングターゲットは、A g合金膜を成膜する際に用いられる。ここで、本実施形態であるA g合金膜は、例えばタ

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透明導電膜、光学機能性フィルムの金属薄膜として使用される。

[0025] <Ag合金スパッタリングターゲット>

本実施形態であるAg合金スパッタリングターゲットは、Snを0.1原子%以上3.0原子%以下、Cuを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含有し、残部がAg及び不可避不純物とされた組成のAg合金で構成されている。

また、本実施形態では、前記不可避不純物のうち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。また、前記不可避不純物のうちNa, Si, V, Cr, Fe, Coの各々の含有量が30質量ppm以下とされている。さらに、必要に応じて、Tiを0.1原子%以上3.0原子%以下の範囲内で含有していてもよい。

[0026] また、本実施形態であるAg合金スパッタリングターゲットにおいては、スパッタ面における平均結晶粒径が200 μ m以下とされ、さらに、Cu, Sn又はこれらの金属間化合物からなる偏析部の粒径が1 μ m未満とされている。

以下に、本実施形態であるAg合金スパッタリングターゲットの組成、結晶組織を上述のように規定した理由について説明する。

[0027] (Sn : 0.1原子%以上3.0原子%以下)

Snは、成膜したAg合金膜の耐環境性を向上させる作用効果を有する元素である。特に、熱湿環境下における光学特性の低下を効果的に抑制する作用効果を有する。

ここで、Ag合金スパッタリングターゲットにおけるSnの含有量が0.1原子%未満の場合には、上述の作用効果を十分に奏功せしめることができないおそれがある。一方、Ag合金スパッタリングターゲットにおけるSnの含有量が3.0原子%を超える場合には、成膜したAg合金膜の電気特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、Ag合金スパッタリングターゲット

トにおけるS nの含有量を0.1原子%以上3.0原子%以下の範囲内に設定している。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、Ag合金スパッタリングターゲットにおけるS nの含有量の下限を0.4原子%以上、上限を2.0原子%以下とすることが好ましい。

[0028] (Cu : 1.0原子%以上10.0原子%以下)

Cuは、成膜したAg合金膜の耐環境性を向上させる作用効果を有する元素である。特に、熱湿環境下における電気特性の低下を効果的に抑制する作用効果を有する。また、熱湿環境下において、成膜したAg合金膜における斑点等の発生を抑制する作用効果を有する。

ここで、Ag合金スパッタリングターゲットにおけるCuの含有量が1.0原子%未満の場合には、上述の作用効果を十分に奏功せしめることができないおそれがある。一方、Ag合金スパッタリングターゲットにおけるCuの含有量が10.0原子%を超える場合には、成膜したAg合金膜の電気特性が低下するおそれがある。また、成膜したAg合金膜の吸収率が増加して光学特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、Ag合金スパッタリングターゲットにおけるCuの含有量を1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内に設定している。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、Ag合金スパッタリングターゲットにおけるCuの含有量の下限を2.0原子%以上、上限を8.0原子%以下とすることが好ましい。

[0029] (Na, Si, V, Cr, Fe, Co : 合計含有量が100質量ppm以下、各々の含有量が30質量ppm以下)

不可避不純物のうちNa, Si, V, Cr, Fe, Coといった元素は、Agに対する固溶度が小さいため、Ag合金スパッタリングターゲットの結晶粒界に偏析し、酸素と反応して酸化物が形成される。Ag合金スパッタリングターゲット中に酸化物が存在することにより、スパッタ中に異常放電及びスプラッシュが発生するおそれがある。また、Na, Si, V, Cr, Fe, Coといった元素は、成膜したAg合金膜においても結晶粒界に偏析し

やすく、熱湿環境下において、これらの元素が酸化してA g合金膜の結晶性が低下し、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、A g合金スパッタリングターゲットにおいて、不可避不純物のうちNa, Si, V, Cr, Fe, Coの合計含有量を100質量ppm以下に制限している。また、よりいっそう、異常放電回数を抑制するために、本実施形態では、不可避不純物のうちNa, Si, V, Cr, Fe, Coの各々の含有量を30質量ppm以下に制限している。なお、不可避不純物のうちNa, Si, V, Cr, Fe, Coといった元素の合計含有量を20質量ppm以下とすることが好ましい。さらに、不可避不純物のうちNa, Si, V, Cr, Fe, Coといった元素の各々の含有量は10質量ppm以下とすることが好ましい。

[0030] (Ti : 0.1原子%以上3.0原子%以下)

Tiを添加することにより、ケミカルに対する耐性が向上する。具体的には、成膜されたA g合金膜の耐硫黄性及び耐塩素性を向上させることが可能となる。

ここで、Tiの含有量が0.1原子%未満の場合には、上述の作用効果を十分に奏功せしめることができないおそれがある。一方、Tiの含有量が3.0原子%を超える場合には、成膜されたA g合金膜の光学特性及び電気特性の劣化するおそれがある。

このような理由から、本実施形態では、Tiを添加する場合にはTiの含有量を0.1原子%以上3.0原子%以下の範囲内に設定している。

[0031] (スパッタ面における平均結晶粒径 : 200 μ m以下)

スパッタレートは、結晶方位によって異なることから、スパッタが進行するとスパッタ面に、上述のスパッタレートの違いに起因して結晶粒に応じた凹凸が生じる。ここで、スパッタ面における平均結晶粒径が200 μ mを超えると、スパッタ面に生じる凹凸が大きくなり、凸部に電荷が集中して異常放電が発生しやすくなる。

このような理由から、本実施形態のA g合金スパッタリングターゲットに

おいては、スパッタ面における平均結晶粒径を $200\mu\text{m}$ 以下に規定している。

なお、スパッタが進行した際のスパッタ面の凹凸を抑えて異常放電を確実に抑制するためには、スパッタ面における平均結晶粒径を $150\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $80\mu\text{m}$ 以下とすることがさらに好ましい。なお、平均結晶粒径の下限値は特に限定されないが、好ましくは $30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\mu\text{m}$ である。

[0032] ここで、本実施形態では、スパッタ面内で均等に16カ所の地点から、一辺が 10mm 程度の直方体の試料を採取し、平均結晶粒径を測定する。具体的には、ターゲットを縦4×横4の16カ所に区分し、各部の中央部から採取する。なお、本実施形態では、大型ターゲットとして一般に用いられる矩形ターゲットからの試料の採取法を記載したが、本発明は、当然に、丸形ターゲットのスプラッシュ発生の抑制にも効果を発揮する。このときには、大型の矩形ターゲットでの試料の採取法に準じて、ターゲットのスパッタ面内で均等に16カ所に区分し、採取する。

[0033] (Cu, Sn又はこれらの金属間化合物からなる偏析部の粒径： $1\mu\text{m}$ 未満)

Snを0.1原子%以上3.0原子%以下、Cuを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含有し、残部がAg及び不可避不純物からなる組成を有するAg合金スパッタリングターゲットにおいては、Cu, Snまたはこれらの金属間化合物からなる偏析部が存在することがある。ここで、上述の偏析部の粒径が $1\mu\text{m}$ 以上であると、長時間スパッタ時のスパッタレートが不安定となったり、成膜したAg合金膜の組成ばらつきが生じたりするおそれがある。

このような理由から、本実施形態のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、Cu, Sn又はこれらの金属間化合物からなる偏析部の粒径を $1\mu\text{m}$ 未満に規定している。

なお、長時間スパッタ時のスパッタレートを確実に安定させるとともに、

成膜したA g合金膜の組成ばらつきを確実に抑制するためには、C u, S n又はこれらの金属間化合物からなる偏析部が組織中に存在しないことがより好ましい。

[0034] <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C u及びS nを準備する。なお、T iを添加する場合には、純度99.9質量%以上のT iを準備する。

ここで、不可避不純物のうちN a, S i, V, C r, F e, C oの含有量を確実に低減するために、A g原料に含まれるこれらの元素をI C P分析等によって分析し、選別して使用する。なお、不可避不純物のうちN a, S i, V, C r, F e, C oの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。

[0035] 選別されたA g原料とC u原料及びS n原料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の含有量のC u及びS n、必要に応じてT i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、S nを0.1原子%以上3.0原子%以下、C uを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含有し、必要に応じてT iを0.1原子%以上3.0原子%以下の範囲内で含有し、残部がA g及び不可避不純物からなるA g合金インゴットを作製する（溶解鑄造工程）。

[0036] 次に、得られたA g合金インゴットに対して、冷間圧延を行う（圧延工程）。この圧延工程における圧延率は60%以上80%以下の範囲内とすることが好ましい。

次に、圧延後に熱処理を行う（熱処理工程）。この熱処理工程における熱処理温度が650℃以上750℃以下の範囲内とされている。なお、この熱

処理温度での保持時間は、60min以上180min以下の範囲内とすることが好ましい。

[0037] その後、機械加工を施すことにより、本実施形態に係るAg合金スパッタリングターゲットが製造される。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。

[0038] <Ag合金膜>

本実施形態であるAg合金膜は、上述した本実施形態であるAg合金スパッタリングターゲットを用いて成膜されたものであり、Ag合金スパッタリングターゲットと同様の成分組成を有している。

Ag合金膜の光学特性として、可視光域における視感透過率が70%以上、視感吸収率が10%以下とされている。

Ag合金膜の電気特性として、シート抵抗値が40Ω/□以下とされている。

[0039] また、本実施形態であるAg合金膜においては、その膜厚が4nm以上10nm以下の範囲内とされている。

ここで、Ag合金膜の膜厚が4nm未満の場合には、電気特性を維持することができなくなるおそれがある。また、膜が凝集しやすくなるため、耐環境性が低下するおそれがある。一方、Ag合金膜の膜厚が10nmを超える場合には、吸収率等の光学特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、Ag合金膜の膜厚を4nm以上10nm以下の範囲内に設定している。なお、Ag合金膜の膜厚の下限は6nm以上とすることが好ましく、Ag合金膜の膜厚の上限は8nm以下とすることが好ましい。

[0040] 本実施形態に係るAg合金膜を成膜する場合、マグネトロンスパッタ方式を適用することが好ましく、電源としては、直流(DC)電源、高周波(RF)電源、中周波(MF)電源、交流(AC)電源のいずれも選択可能である。

成膜する基板としては、ガラス板又は箔、金属板又は箔、樹脂板又は樹脂

フィルム等を用いることができる。また、成膜時の基板の配置については、静止対向方式やインライン方式等を採用することができる。

[0041] 以上のような構成とされた本実施形態であるA g合金スパッタリングターゲットによれば、S nを0.1原子%以上3.0原子%以下、C uを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含有し、残部がA g及び不可避不純物からなる組成を有しているため、耐環境性を大幅に改善したA g合金膜を成膜することが可能となる。具体的には、熱湿環境下においてA g合金膜の光学特性及び電気特性が低下することを抑制できる。

[0042] さらに、本実施形態であるA g合金スパッタリングターゲットによれば、不可避不純物のうち、A gに対する固溶度が小さい元素であるN a, S i, V, C r, F e, C oの合計含有量を100質量ppm以下に制限しているため、これらの元素が結晶粒界に偏析して酸化物を生成することを抑制でき、スパッタ時における異常放電やスプラッシュの発生を抑制することができる。

また、成膜したA g合金膜においても、これらの元素が結晶粒界に偏析することが抑制されることになり、A g合金膜の耐環境性が低下することを抑制できる。

[0043] また、本実施形態であるA g合金スパッタリングターゲットにおいては、不可避不純物のうちN a, S i, V, C r, F e, C oの各々の含有量が30質量ppm以下とされているため、スパッタ時における異常放電及びスプラッシュの発生を確実に抑制することができる。また、成膜したA g合金膜においても、A g合金膜の耐環境性が低下することを抑制できる。

[0044] 本実施形態であるA g合金膜は、上述の本実施形態であるA g合金スパッタリングターゲットによって成膜されており、本実施形態であるA g合金スパッタリングターゲットと同様の成分組成を有しているため、電気特性、耐環境性及び光学特性に優れることになり、透明導電膜や光学機能性フィルムの金属薄膜等として特に適している。

具体的には、光学特性として、視感透過率が70%以上、視感吸収率が1

0%以下とされているので、視認性に優れた透過膜として、本実施形態であるAg合金膜を用いることができる。

また、電気特性として、シート抵抗が40Ω/□以下とされているので、導電性に優れた導電膜として、本実施形態であるAg合金膜を用いることができる。

[0045] さらに、本実施形態であるAg合金膜においては、その膜厚が4nm以上10nm以下の範囲内に設定しているため、膜の凝集を抑制して耐環境性能を確保することができる。また、電気特性及び光学特性を確保することができる。

[0046] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本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、例えば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透明導電膜、光学機能性フィルムの金属薄膜として使用されるものとして説明したが、これに限定されることはなく、その他の用途に用いてもよい。

また、Ag合金膜の膜厚については、本実施形態に限定されることはなく、使用用途に応じて適宜変更してもよい。

実施例

[0047] 以下に、本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。

[0048] <Ag合金膜成形用スパッタリングターゲット>

まず、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Cu, Sn, Tiを準備した。ここで、各不純物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。この精製方法でこれらの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、Na, Si, V, Cr, Fe及びCoの濃度（含有量）の合計量が100pp

m以下かつ各々の元素の濃度が30ppm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た。

[0049] 選別したAg原料と、添加するCu、SnおよびTiを、所定の組成となるように秤量した。次に、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、Cu、SnおよびTiを添加し、高真空または不活性ガス雰囲気中で溶解した。その後、鑄型へと注湯して、Ag合金インゴットを製造した。ここで、Agの溶解時には、雰囲気を一度真空(5×10^{-2} Pa以下)にした後Arガスで置換した雰囲気で行った。また、Cu、SnおよびTiの添加は、Arガス雰囲気中で実施した。

[0050] 次に、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。

その後、大気中において、表2示す温度で1時間保持の熱処理を実施した。そして、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Ag合金スパッタリングターゲットを作製した。

なお、本発明例8~16のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、溶解時にNa、Si、V、Cr、Fe、Coの各元素を意図的に適量添加した。また、本発明例20~23、30、31のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、Ag合金の電解精製及び選別を実施しなかったAg原料を用いた。

[0051] (組成分析)

鑄造後の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。分析結果を表1に示す。

[0052] (結晶粒径)

得られたAg合金スパッタリングターゲットのスパッタ面をその中心を通る線分で8等分に区分し、各部の中央部から試料片を採取した。各試料片のスパッタ面側を研磨する。#180~#4000の耐水紙で研磨をした後、 $3 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ の砥粒でバフ研磨を行う。

次に、光学顕微鏡で粒界が見える程度にエッチングする。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、粒界を現出させる。次に、各試料について、光学顕微鏡で倍率30倍の写真を撮影した。

各写真において、60mmの線分を、格子状に20mm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。線分の端の結晶粒は、0.5個とカウントした。平均切片長さ： L (μm) を、 $L = 60000 / (M \cdot N)$ (ここで、 M は実倍率、 N は切断された結晶粒数の平均値である) で求めた。求めた平均切片長さ： L (μm) から、試料の平均粒径： d (μm) を、 $d = (3/2) \cdot L$ で算出した。評価結果を表2に示す。

[0053] (粒径1 μm 以上の偏析部の有無)

結晶粒径の測定時と同様の方法で試料片を用意し、光学顕微鏡を用いて、倍率1500倍で写真撮影し、粒径1 μm 以上の偏析部の有無を確認した。評価結果を表2に示す。

なお、図1に偏析部の観察結果の一例を示す。図1(a)が本発明例1のAg合金スパッタリングターゲット、(b)が本発明例26のAg合金スパッタリングターゲットの観察結果である。本発明例1のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、偏析部が黒点として観察される。

[0054] (使用初期の異常放電回数)

上述の本発明例及び比較例のAg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、 $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ まで排気した後、Arガス圧： 0.5Pa 、投入電力：直流1000W、ターゲット基板間距離：70mm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インストルメント社製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。評価結果を表2に示す。

[0055] (長時間スパッタ後の異常放電回数)

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。その後更に、上述の条件でスパッタを行い、消耗(20時間のスパッタ)後の1時間に生じた異常放電の回数を測定した。評価結果を表2に示す。

[0056] (長時間スパッタ前後のスパッタレートの変化比)

使用初期においてスパッタレートを測定後、上記と同様に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。その後更にスパッタを行い、スパッタレートの測定を行い、下記の式でスパッタレートの変化比を評価した。評価結果を表2に示す。

スパッタレートの変化比 = 長時間スパッタ後のレート / 使用初期のレート

[0057] (長時間スパッタ前後の膜組成の変化率)

使用初期において成膜されたAg合金膜の組成を測定した。膜組成の測定方法としては、Ag合金膜を3000nm成膜し、その膜をICP分光分析法にて測定した。その後、上記と同様に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。その後更にスパッタを行い、成膜されたAg合金膜の組成の測定を行い、下記の式で膜組成の変化率を評価した。評価結果を表2に示す。

膜組成の変化率(%) = (長時間スパッタ後の添加元素Aの組成 / 使用初期の添加元素Aの組成) × 100

なお、添加元素Aは、各添加元素のうち最も変化率の大きいものとした。

[0058] <Ag合金膜>

上述の本発明例及び比較例の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Ag合金膜を成膜した。

基板：洗浄済みガラス基板(コーニング社製イーグルXG 厚み0.7mm)

到達真空度： 5×10^{-5} Pa以下

使用ガス：Ar

ガス圧：0.5 Pa

スパッタリング電力：直流200W

ターゲット／基板間距離：70mm

[0059] (膜厚の測定)

クロスセクションポリッシャ (CP) によって観察試料を作製し、透過電子顕微鏡 (TEM) によってAg合金膜の断面を観察し、Ag合金膜の膜厚を算出した。膜構造を表3に示す。

[0060] (恒温恒湿試験)

成膜したAg合金膜について、温度85℃、湿度85%の恒温恒湿槽中に250時間放置した。

[0061] (シート抵抗値)

成膜後のAg合金膜のシート抵抗値 R_{s0} 及び恒温恒湿試験後のAg合金膜のシート抵抗値 R_{s1} を、三菱化学製抵抗測定器ロレスタGPによる四探針法により測定した。また、恒温恒湿試験前後の変化率 (%) を以下の式で算出した。測定結果を表3及び表4に示す。

$$\text{変化率 (\%)} = (R_{s1} - R_{s0}) / R_{s0} \times 100$$

[0062] (視感透過率)

Ag合金膜の視感透過率の測定は、分光光度計 (株式会社日立ハイテクノロジーズ製U-4100) を用いて行い、薄膜を形成していない基板の透過率を100として、膜の透過率の相対評価を行った。透過率スペクトル%Tを波長780~380nmの範囲で測定し、このスペクトルから色彩計算プログラム (JIS Z 8722に準拠) を用いて、光源D65及び視野2°におけるXYZ表色系のY値を算出し、計算された値を視感透過率とした。

成膜後のAg合金膜の視感透過率 T_0 及び恒温恒湿試験後のAg合金膜の視感透過率 T_1 を上述のように測定した。また、恒温恒湿試験前後の変化量 T_1

— T_0 を算出した。測定結果を表 3 及び表 4 に示す。

[0063] (視感吸収率)

A g 合金膜の視感吸収率は、上記分光光度で測定した透過率スペクトル% T と、反射率スペクトル% R を波長 780 ~ 380 nm の範囲で測定し、これらのスペクトルから吸収率スペクトル% A を以下の式で算出した。

$$\%A = 100 - (\%T + \%R)$$

このスペクトルから色彩計算プログラム (JIS Z 8722 に準拠) を用いて、光源 D65 及び視野 2° における XYZ 表色系の Y 値を算出し、計算された値を視感吸収率とした。

成膜後の A g 合金膜の視感吸収率 A_0 及び恒温恒湿試験後の A g 合金膜の視感吸収率 A_1 を上述のように測定した。また、恒温恒湿試験前後の変化量 $A_1 - A_0$ を算出した。測定結果を表 3 及び表 4 に示す。

[0064] (恒温恒湿試験後の外観観察)

温度 85°C、湿度 85% の恒温恒湿層中に 250 時間放置した A g 合金膜の外観を目視で観察した。図 2 の (a) に示すように、膜の表面に斑点状の変色が認められなかった A g 合金膜を「A」、図 2 の (b) に示すように、膜の表面に斑点状の変色が認められた A g 合金膜を「B」と評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0065] (耐硫化性試験)

成膜サンプルに対して、室温で 0.01 mass% の硫化ナトリウム水溶液中に 30 分浸漬し、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。これらの試料について、上述と同様にシート抵抗、透過率を測定し、透過率の変化分及びシート抵抗の変化率により耐硫化性の評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

[0066] (耐塩水性試験)

成膜サンプルに対して、室温で、5% NaCl 水溶液中に 24 時間浸漬し、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。これらの試料について、上述と同様にシート抵抗、透過率を

測定し、透過率変化分及びシート抵抗の変化率により耐塩水性の評価を行った。評価結果を表5に示す。なお、表5においては、5%NaCl水溶液に浸漬後に膜が消失したのものについては「測定不可」と表記した。

[0067] [表1]

		Ag合金スパッタリングターゲット										
		組成(原子%)				不純物量(質量ppm)						
		Sn	Cu	Ti	Ag	Na	Si	V	Cr	Fe	Co	合計
本 発 明 例	1	0.22	4.1	-	残部	1	7	2	7	3	1	21
	2	1.53	4.0	-	残部	3	4	1	4	1	1	14
	3	2.90	4.1	-	残部	4	8	3	4	6	1	26
	4	0.52	1.1	-	残部	9	4	1	2	3	3	22
	5	0.54	5.3	-	残部	6	2	3	3	3	1	18
	6	0.55	7.6	-	残部	8	9	1	2	5	1	26
	7	0.51	9.8	-	残部	3	5	1	1	2	0	12
	8	0.43	3.2	-	残部	8	10	9	11	11	13	62
	9	0.46	3.3	-	残部	19	22	21	9	11	13	95
	10	0.41	3.1	-	残部	8	16	20	26	13	6	89
	11	0.54	3.3	-	残部	44	4	1	2	4	3	58
	12	0.53	3.2	-	残部	6	45	3	2	7	1	64
	13	0.51	3.1	-	残部	3	1	51	2	4	4	65
	14	0.49	2.9	-	残部	1	3	1	55	1	3	64
	15	0.48	2.9	-	残部	5	1	2	2	53	1	64
	16	0.49	3.0	-	残部	2	1	1	2	3	61	70
	17	0.51	4.1	0.1	残部	3	2	4	1	1	1	12
	18	0.44	4.1	1.0	残部	1	2	1	1	5	1	11
	19	0.51	3.5	3.0	残部	2	2	2	3	3	3	15
	20	0.44	3.4	-	残部	44	21	24	22	31	13	155
	21	0.45	3.1	-	残部	23	39	22	18	16	28	146
	22	1.50	2.1	-	残部	33	18	48	17	22	50	188
	23	1.60	2.2	-	残部	21	24	21	50	41	22	179
	24	0.30	3.8	-	残部	3	7	1	6	4	2	23
	25	0.32	4.0	0.5	残部	1	6	1	5	3	2	18
	26	0.54	4.1	-	残部	2	5	1	5	1	2	16
	27	0.55	4.1	1.0	残部	3	1	2	4	8	1	19
	28	0.44	2.0	-	残部	1	4	0	3	7	2	17
	29	0.45	2.2	1.0	残部	1	4	1	3	1	2	12
	30	0.92	2.2	-	残部	23	19	23	19	19	3	106
	31	1.10	2.1	1.0	残部	21	18	22	14	15	12	102
比 較 例	1	0.05	3.5	-	残部	1	5	4	7	6	1	24
	2	4.00	3.1	-	残部	4	2	8	4	2	2	21
	3	0.51	0.3	-	残部	9	1	4	2	3	4	23
	4	0.41	11.4	-	残部	7	6	3	3	2	1	22
	5	0.51	3.9	5.5	残部	1	2	1	2	2	2	10

[0068]

[表2]

		結晶 粒径 (μm)	1 μm 以上 の偏析部 の有無	圧延後の 熱処理 温度($^{\circ}\text{C}$)	異常放電回数(回/h)		スパッタ レートの 変化比	膜組成 変化率 (%)
					使用 初期	長時間 スパッタ後		
本発明例	1	60	有	600	0	2	0.87	18
	2	50	有	600	1	3	0.88	14
	3	50	有	600	2	2	0.89	15
	4	100	有	600	0	5	0.85	15
	5	40	有	600	1	1	0.82	14
	6	40	有	600	2	2	0.91	17
	7	30	有	600	1	3	0.87	18
	8	70	有	600	5	4	0.87	15
	9	70	有	600	9	8	0.86	16
	10	80	有	600	11	13	0.88	18
	11	80	有	600	13	15	0.87	20
	12	70	有	600	15	17	0.86	21
	13	80	有	600	13	11	0.87	17
	14	80	有	600	14	13	0.88	14
	15	80	有	600	11	11	0.88	15
	16	70	有	600	12	13	0.86	15
	17	80	有	600	0	0	0.85	15
	18	70	有	600	1	1	0.89	14
	19	80	有	600	1	2	0.90	18
	20	90	有	600	44	56	0.88	15
	21	80	有	600	45	44	0.86	14
	22	70	有	600	41	45	0.87	16
	23	70	有	600	49	47	0.86	16
	24	110	無	650	1	5	0.98	5
	25	120	無	650	0	6	0.97	3
	26	140	無	750	2	4	0.98	5
	27	150	無	750	1	4	0.98	3
	28	220	無	800	0	22	0.96	2
	29	230	無	800	0	25	0.96	1
	30	80	無	650	38	35	0.99	2
	31	70	無	650	39	35	0.98	4
比較例	1	80	有	600	1	1	0.88	14
	2	80	有	600	0	2	0.87	18
	3	70	有	600	2	2	0.86	10
	4	50	有	600	1	1	0.87	13
	5	50	有	600	1	0	0.84	15

[0069]

[表3]

	Ag合金膜		成膜後評価			
	使用ターゲット	膜構造	シート抵抗 (Ω/\square)	視感透過率 (%)	視感吸収率 (%)	
本発明例	101	本発明例1	基板/Ag (6nm)	26.5	79.7	7.6
	102	本発明例2	基板/Ag (6nm)	31.0	78.4	8.4
	103	本発明例3	基板/Ag (6nm)	38.9	76.8	9.0
	104	本発明例4	基板/Ag (6nm)	16.8	81.1	7.3
	105	本発明例5	基板/Ag (6nm)	25.6	78.9	8.4
	106	本発明例6	基板/Ag (6nm)	32.8	77.9	8.6
	107	本発明例7	基板/Ag (6nm)	37.9	77.1	9.0
	108	本発明例8	基板/Ag (6nm)	23.1	78.5	7.7
	109	本発明例9	基板/Ag (6nm)	22.8	78.1	7.5
	110	本発明例10	基板/Ag (6nm)	23.6	77.9	7.8
	111	本発明例11	基板/Ag (6nm)	22.9	77.7	7.7
	112	本発明例12	基板/Ag (6nm)	23.0	78.0	7.6
	113	本発明例13	基板/Ag (6nm)	23.1	77.9	8.0
	114	本発明例14	基板/Ag (6nm)	22.7	78.1	7.9
	115	本発明例15	基板/Ag (6nm)	22.8	77.6	8.1
	116	本発明例16	基板/Ag (6nm)	22.8	77.9	7.9
	117	本発明例17	基板/Ag (6nm)	24.4	77.1	7.8
	118	本発明例18	基板/Ag (6nm)	27.6	76.5	7.9
	119	本発明例19	基板/Ag (6nm)	35.6	77.1	7.9
	120	本発明例20	基板/Ag (6nm)	23.5	78.1	8.8
	121	本発明例21	基板/Ag (6nm)	23.1	77.8	8.6
	122	本発明例22	基板/Ag (6nm)	28.7	78.6	8.3
	123	本発明例23	基板/Ag (6nm)	28.6	78.8	8.1
	124	本発明例24	基板/Ag (6nm)	23.1	77.0	8.3
	125	本発明例25	基板/Ag (6nm)	26.5	76.8	8.8
	126	本発明例26	基板/Ag (6nm)	22.8	77.2	7.6
	127	本発明例27	基板/Ag (6nm)	26.6	75.5	8.2
	128	本発明例28	基板/Ag (6nm)	19.8	77.6	7.6
	129	本発明例29	基板/Ag (6nm)	22.1	78.2	8.7
	130	本発明例30	基板/Ag (6nm)	20.6	78.3	7.5
	131	本発明例31	基板/Ag (6nm)	26.6	75.8	9.0
	132	本発明例1	基板/Ag (10nm)	12.4	70.8	9.5
	133	本発明例1	基板/Ag (4nm)	33.6	82.7	6.6
比較例	101	比較例1	基板/Ag (6nm)	25.5	77.2	7.7
	102	比較例2	基板/Ag (6nm)	42.5	74.9	11.0
	103	比較例3	基板/Ag (6nm)	15.1	81.4	7.6
	104	比較例4	基板/Ag (6nm)	41.8	76.3	9.7
	105	比較例5	基板/Ag (6nm)	54.9	69.8	10.8

[0070] [表4]

		恒温恒湿試験後						外観 観察
		シート抵抗		視感透過率		視感吸収率		
		(Ω/\square)	変化率	(%)	変化量	(%)	変化量	
本 発 明 例	101	29.7	12%	78.0	1.7	9.4	1.8	A
	102	33.1	7%	77.8	0.6	9.7	1.3	A
	103	40.1	3%	76.5	0.3	9.5	0.5	A
	104	21.5	28%	78.8	2.3	9.3	2.0	A
	105	27.1	6%	77.9	1.0	9.5	1.1	A
	106	33.6	2%	77.3	0.6	9.4	0.8	A
	107	38.3	1%	76.7	0.4	9.4	0.4	A
	108	25.8	12%	77.0	1.5	8.8	1.1	A
	109	28.0	23%	76.3	1.8	9.4	1.9	A
	110	28.5	21%	75.7	2.2	9.6	1.8	A
	111	29.4	28%	75.2	2.5	9.7	2.0	A
	112	29.3	27%	75.4	2.6	9.7	2.1	A
	113	29.1	26%	75.7	2.2	9.7	1.7	A
	114	28.8	27%	76.0	2.1	9.9	2.0	A
	115	28.6	25%	75.2	2.4	9.9	1.8	A
	116	29.0	27%	75.4	2.5	9.7	1.8	A
	117	26.0	7%	76.5	0.6	8.9	1.1	A
	118	28.1	2%	76.1	0.4	9.1	1.2	A
	119	38.9	9%	76.4	0.7	9.0	1.1	A
	120	37.8	61%	73.7	4.4	13.7	4.9	A
	121	36.5	58%	73.7	4.1	13.0	4.4	A
	122	46.7	63%	75.3	3.3	12.0	3.7	A
	123	48.9	71%	75.7	3.1	11.5	3.4	A
	124	25.6	11%	76.3	0.7	9.3	1.0	A
	125	27.8	5%	76.2	0.6	9.7	0.9	A
126	24.7	8%	76.4	0.8	8.7	1.1	A	
127	27.8	5%	74.8	0.7	9.3	1.1	A	
128	22.5	14%	77.0	0.6	8.5	0.9	A	
129	25.6	16%	77.7	0.5	9.5	0.8	A	
130	34.3	67%	74.9	3.4	9.7	2.2	A	
131	38.7	45%	72.5	3.3	11.9	2.9	A	
132	13.1	6%	69.7	1.1	9.9	0.4	A	
133	41.1	22%	80.2	2.5	9.1	2.5	A	
比 較 例	101	44.1	73%	67.1	10.1	16.4	8.7	A
	102	43.0	1%	74.6	0.3	11.5	0.5	A
	103	370.9	2356%	76.8	4.6	13.1	5.5	B
	104	41.7	0%	75.9	0.4	10.1	0.4	A
	105	56.9	4%	71.8	0.3	11.1	0.3	A

[0071]

[表5]

		耐硫化性試験後				耐塩水性試験後			
		シート抵抗		視感透過率		シート抵抗		視感透過率	
		(Ω/□)	変化率	(%)	変化量	(Ω/□)	変化率	(%)	変化量
本 発 明 例	101	206.3	678.5%	65.4	14.3	測定不可	-	測定不可	-
	102	207.0	567.6%	65.2	13.2	測定不可	-	測定不可	-
	103	229.4	489.7%	64.5	12.3	測定不可	-	測定不可	-
	104	130.8	678.4%	70.2	10.9	測定不可	-	測定不可	-
	105	207.1	708.9%	67.7	11.2	測定不可	-	測定不可	-
	106	267.8	716.5%	65.9	12.0	測定不可	-	測定不可	-
	107	302.8	699.0%	65.3	11.8	測定不可	-	測定不可	-
	108	151.4	555.3%	65.1	13.4	測定不可	-	測定不可	-
	109	140.1	514.3%	62.6	15.5	測定不可	-	測定不可	-
	110	162.3	587.6%	64.2	13.7	測定不可	-	測定不可	-
	111	162.0	607.4%	62.9	14.8	測定不可	-	測定不可	-
	112	164.5	615.3%	65.5	12.5	測定不可	-	測定不可	-
	113	174.9	657.1%	60.5	17.4	測定不可	-	測定不可	-
	114	182.0	701.8%	65.0	13.1	測定不可	-	測定不可	-
	115	182.0	698.1%	64.4	13.2	測定不可	-	測定不可	-
	116	169.7	644.3%	63.8	14.1	測定不可	-	測定不可	-
	117	32.6	33.5%	74.8	2.3	33.6	37.6	74.3	2.8
	118	34.6	25.4%	74.7	1.8	36.1	30.9	74.0	2.5
	119	42.6	19.8%	76.2	0.9	43.5	22.1	75.1	2.0
	120	156.9	567.7%	66.8	11.3	測定不可	-	測定不可	-
121	180.7	682.1%	63.6	14.2	測定不可	-	測定不可	-	
122	155.4	441.3%	66.3	12.3	測定不可	-	測定不可	-	
123	228.4	698.7%	64.5	14.3	測定不可	-	測定不可	-	
124	197.8	756.4%	63.1	13.9	測定不可	-	測定不可	-	
125	35.7	34.6%	74.4	2.4	35.6	34.5	74.6	2.4	
126	125.7	451.3%	64.4	12.8	測定不可	-	測定不可	-	
127	34.5	29.8%	73.3	2.2	34.5	29.8	73.6	1.9	
128	119.2	501.8%	65.3	12.3	測定不可	-	測定不可	-	
129	27.8	25.6%	76.3	1.9	28.4	28.6	76.4	1.8	
130	123.6	499.9%	65.7	12.6	測定不可	-	測定不可	-	
131	32.8	23.4%	74.1	1.7	33.9	27.4	73.8	2.0	
132	78.6	534.1%	57.8	13.0	測定不可	-	測定不可	-	
133	374.1	1013.4%	69.6	13.1	測定不可	-	測定不可	-	
比 較 例	101	153.4	501.4%	63.2	14.0	測定不可	-	測定不可	-
	102	216.7	409.8%	61.2	13.7	測定不可	-	測定不可	-
	103	120.8	699.9%	67.9	13.5	測定不可	-	測定不可	-
	104	279.0	567.5%	63.2	13.1	測定不可	-	測定不可	-
	105	61.0	11.1%	69.2	0.6	65.3	18.9	68.2	1.6

[0072] Snの含有量が本発明の範囲よりも少ない比較例1のAg合金スパッタリングターゲットを用いて成膜された比較例101のAg合金膜においては、恒温恒湿試験後に視感透過率および視感吸収率が大きく劣化しており、耐環境特性が不十分であった。

S nの含有量が本発明の範囲よりも多い比較例2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た比較例102のA g合金膜においては、成膜後のシート抵抗、及び、視感吸収率が高く、電気特性、光学特性が不十分であった。

[0073] C uの含有量が本発明の範囲よりも少ない比較例3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た比較例103のA g合金膜においては、恒温恒湿試験後にシート抵抗が著しく上昇し、膜表面に斑点が生じており、耐環境特性が不十分であった。

C uの含有量が本発明の範囲よりも多い比較例4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た比較例104のA g合金膜においては、成膜後のシート抵抗が高く、電気特性が不十分であった。

[0074] T iの含有量が本発明の範囲よりも多い比較例5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た比較例105のA g合金膜においては、成膜後のシート抵抗が高く、かつ、視感透過率が低く、電気特性、光学特性が不十分であった。

これに対して、本発明例のA g合金スパッタリングターゲットを用いて成膜されたA g合金膜においては、電気特性、光学特性及び耐環境特性のいずれも優れていた。

[0075] 次に、本発明例20～23、30、31のA g合金スパッタリングターゲットにおいては、不純物元素のうちNa, Si, V, Cr, Fe, Coの合計含有量が100質量ppmを超えており、異常放電回数が多かった。

また、本発明例11～16のA g合金スパッタリングターゲットにおいては、不純物元素のうちNa, Si, V, Cr, Fe, Coのいずれかの含有量が30質量ppmを超えており、やや異常放電回数が多かった。

これに対して、不純物元素のうちNa, Si, V, Cr, Fe, Coの合計含有量が100質量ppm以下であり、Na, Si, V, Cr, Fe, Coの各々の含有量も30質量ppm以下とされた他の本発明例のA g合金スパッタリングターゲットにおいては、異常放電回数が少なかった。

[0076] また、スパッタ面の平均結晶粒径が $200\mu\text{m}$ を超える本発明例28、29のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、長時間スパッタ後の異常放電回数が多くなった。

これに対して、スパッタ面の平均結晶粒径が $200\mu\text{m}$ 以下とされた他の本発明例のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、長時間スパッタ後においても異常放電回数が少なかった。

[0077] さらに、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の偏析部が観察された本発明例1~23のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、長時間スパッタ後のスパッタレートの変化比、膜組成の変化率が比較的大きかった。

これに対して、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の偏析部が観察されなかった他の本発明例のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、長時間スパッタ後のスパッタレートの変化比、膜組成の変化率が抑えられていた。

[0078] また、Tiを含有する本発明例17~19、25、27、29、31のAg合金スパッタリングターゲットにおいては、耐硫化性、耐塩水性に優れることが確認される。

[0079] 以上の確認実験の結果から、本発明例によれば、電気特性、光学特性及び耐環境性に優れたAg合金膜を成膜できるAg合金スパッタリングターゲット及びAg合金膜を提供可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明に係るAg合金スパッタリングターゲットによれば、電気特性、光学特性及び耐環境性に優れたAg合金膜を成膜できるとともに、成膜時の異常放電等の発生を抑制できる。また、本発明に係るAg合金スパッタリングターゲットにより形成されたAg合金膜は、優れた導電性（電気特性）を備えるので、有機ELデバイス等の電子デバイスに好適である。

請求の範囲

- [請求項1] Snを0.1原子%以上3.0原子%以下、Cuを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含有し、残部がAg及び不可避不純物からなる組成を有することを特徴とするAg合金スパッタリングターゲット。
- [請求項2] 前記不可避不純物のうち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請求項1に記載のAg合金スパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記不可避不純物のうちNa, Si, V, Cr, Fe, Coの各々の含有量が30質量ppm以下とされていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のAg合金スパッタリングターゲット。
- [請求項4] スパッタ面における平均結晶粒径が200 μ m以下とされ、さらに、Cu, Snまたはこれらの金属間化合物からなる偏析部の粒径が1 μ m未満とされてい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合金スパッタリングターゲット。
- [請求項5] さらにTiを0.1原子%以上3.0原子%以下の範囲内で含有することを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のAg合金スパッタリングターゲット。
- [請求項6] 請求項4に記載のAg合金スパッタリングターゲットの製造方法であって、
Ag合金インゴットを作製する溶解鑄造工程と、得られたAg合金インゴットに圧延を行う圧延工程と、圧延後に熱処理を行う熱処理工程と、を有し、
前記熱処理工程における熱処理温度が650 $^{\circ}$ C以上750 $^{\circ}$ C以下の範囲内とされていることを特徴とするAg合金スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項7] Snを0.1原子%以上3.0原子%以下、Cuを1.0原子%以上10.0原子%以下の範囲内で含有し、残部がAg及び不可避不純

物からなる組成を有することを特徴とする A g 合金膜。

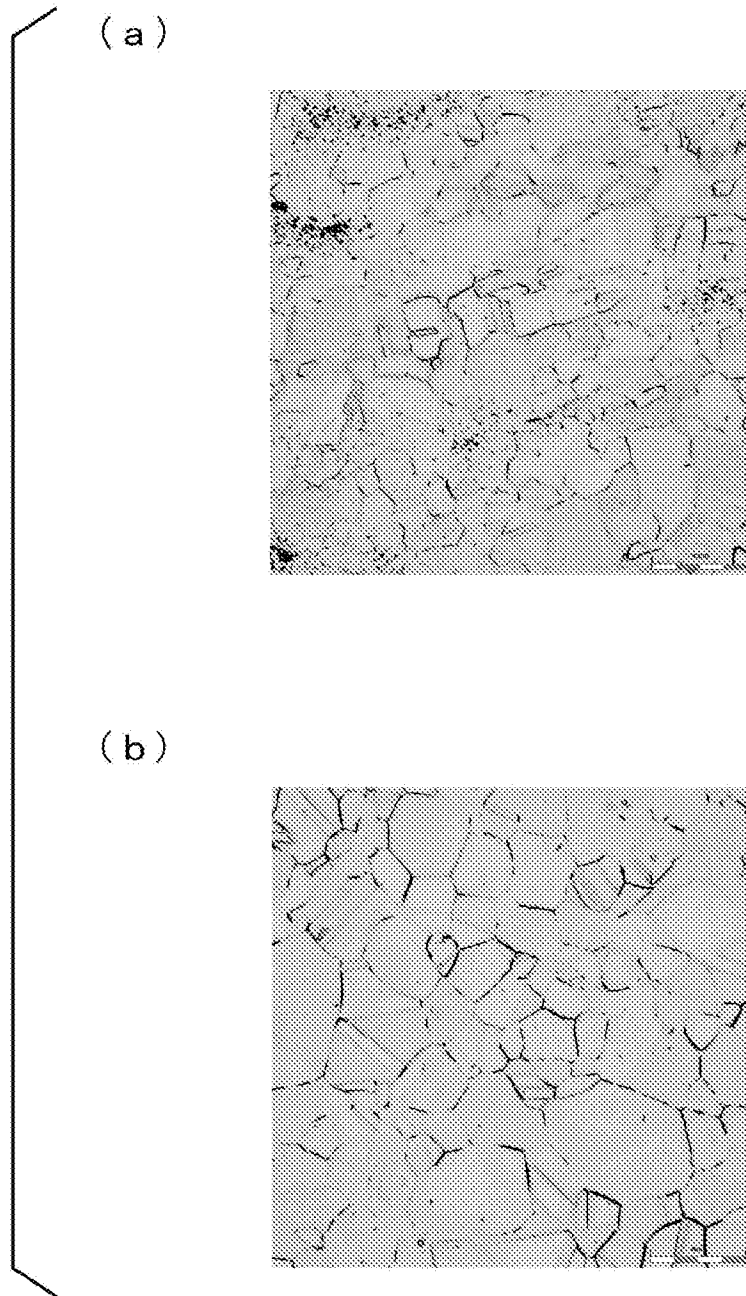
[請求項8] 視感透過率が 70%以上、視感吸収率が 10%以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の A g 合金膜。

[請求項9] シート抵抗値が $40 \Omega/\square$ 以下であることを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の A g 合金膜。

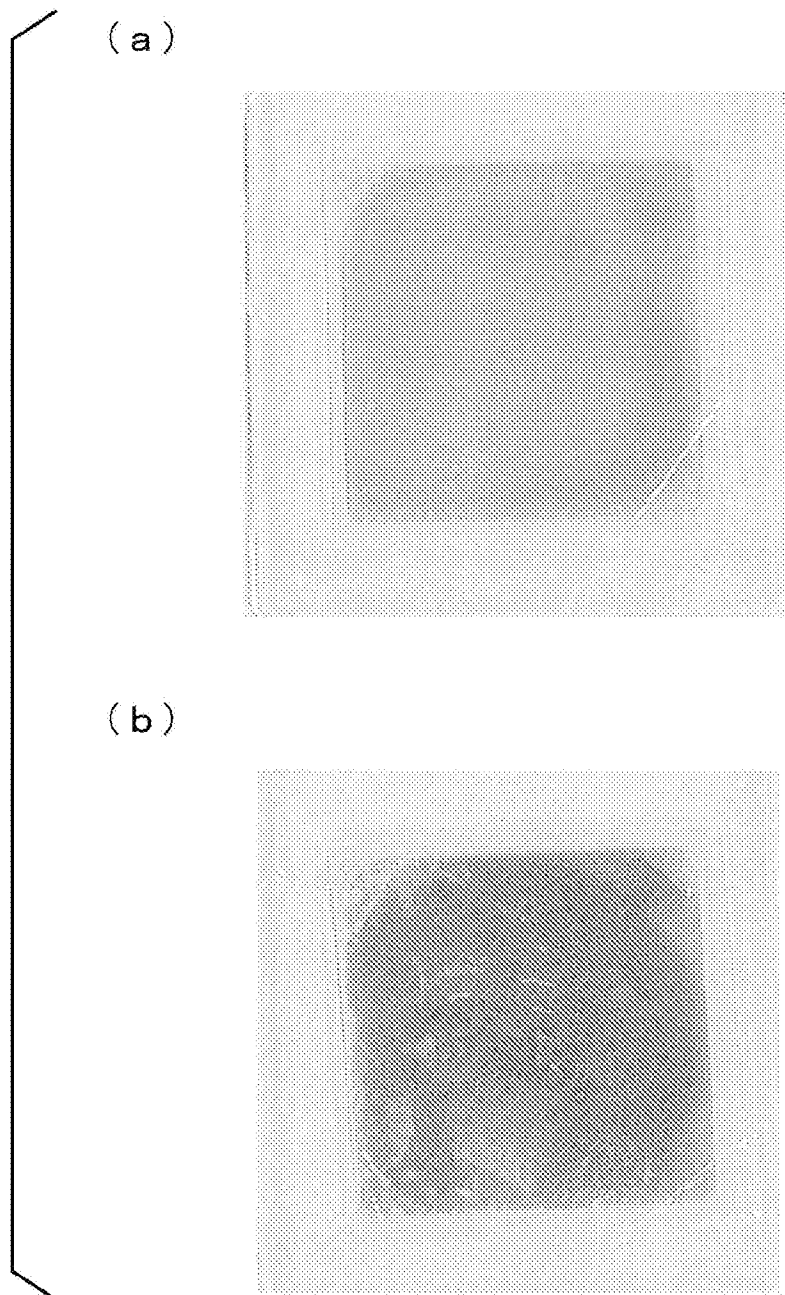
[請求項10] 膜厚が 4 nm 以上 10 nm 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 7 から請求項 9 のいずれか一項に記載の A g 合金膜。

[請求項11] 請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載された A g 合金スパッタリングターゲットによって成膜することを特徴とする A g 合金膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/076124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i, C22C5/06(2006.01)i, C22F1/14(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i, C22F1/00(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)
C23C14/34, C22C5/06, C22F1/14, C23C14/14, C22F1/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X Y	JP 2012-207445 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 25 October 2012 (25.10.2012), paragraphs [0089] to [0093], [0101], [0102], [0130] to [0141], [0151], [0152], [0154] (Family: none)	1, 5, 7-11 2-4, 6
Y	JP 2013-216976 A (Heraeus Materials Technology GmbH & Co. KG), 24 October 2013 (24.10.2013), paragraphs [0031], [0037] & US 2013/0264200 A1 paragraphs [0038], [0050] & EP 2647737 A1 & DE 102012006718 B & KR 10-2013-0112806 A & CN 103361506 A & TW 201400633 A	2-4, 6

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 30 November 2015 (30.11.15)	Date of mailing of the international search report 08 December 2015 (08.12.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C22C5/06(2006.01)i, C22F1/14(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i, C22F1/00(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. C23C14/34, C22C5/06, C22F1/14, C23C14/14, C22F1/00		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
X Y Y	JP 2012-207445 A (東海ゴム工業株式会社) 2012. 10. 25, 段落 0089-0093, 0101, 0102, 0130-0141, 0151, 0152, 0154 (ファミリーなし) JP 2013-216976 A (ヘレーウス マテリアルズ テクノロジー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディートゲゼルシャフト) 2013. 10. 24, 段落 0031, 0037 & US 2013/0264200 A1[0038], [0050] & EP 2647737 A1 & DE 102012006718 B & KR 10-2013-0112806 A & CN 103361506 A & TW 201400633 A	1, 5, 7-11 2-4, 6 2-4, 6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 30. 11. 2015		国際調査報告の発送日 08. 12. 2015
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) 塩谷 領大 電話番号 03-3581-1101 内線 3416
		4G 4665