

明 細 書

発明の名称：

導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機ＥＬ素子の反射電極やタッチパネルの配線膜などの導電性膜を形成するための銀合金スパッタリングターゲットおよびその製造方法に関する。

本願は、２０１３年３月１１日に、日本に出願された特願２０１３－０４８３８８号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ素子は、有機ＥＬ発光層の両側に形成した陽極と陰極の間に電圧を印加し、陽極から正孔を、陰極から電子をそれぞれ有機ＥＬ膜に注入し、有機ＥＬ発光層で正孔と電子が結合する際に発光する原理を使用する発光素子であり、ディスプレイデバイス用として近年非常に注目されている。この有機ＥＬ素子の駆動方式には、パッシブマトリックス方式と、アクティブマトリックス方式とがある。このアクティブマトリックス方式は、画素一つに、一つ以上の薄膜トランジスタを設けることにより高速でスイッチングすることができるので、高コントラスト比、高精細化に有利となり、有機ＥＬ素子の特徴を発揮できる駆動方式である。

また、光の取り出し方式には、透明基板側から光を取り出すボトムエミッション方式と、基板とは反対側に光を取り出すトップエミッション方式とがあり、開口率の高いトップエミッション方式が、高輝度化に有利である。

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

機ＥＬ素子への反射電極膜の形成には、スパッタリング法が採用されており、銀合金ターゲットが用いられている（特許文献１）。

[0004] ところで、有機ＥＬ素子製造時のガラス基板の大型化に伴い、反射電極膜形成に使用される銀合金ターゲットも大型のものが使われるようになってきている。ここで、大型のターゲットに高い電力を投入してスパッタを行う際には、ターゲットの異常放電によって発生する「スプラッシュ」と呼ばれる現象が発生し、溶融した微粒子が基板に付着して配線や電極間をショートさせたりすることにより、有機ＥＬ素子の歩留りが低下する、という問題がある。トップエミッション方式の有機ＥＬ素子の反射電極層では、反射電極層が有機発光層の下地層となるので、より高い平坦性が求められており、よりスプラッシュを抑制する必要がある。

このような課題を解決するため、特許文献２および特許文献３では、ターゲットの大型化に伴い、ターゲットに大電力が投入されてもスプラッシュを抑制することができる有機ＥＬ素子の反射電極膜形成用銀合金ターゲットおよびその製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：国際公開第２００２／０７７３１７号

特許文献２：特開２０１１－１００７１９号公報

特許文献２：特開２０１１－１６２８７６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] これら特許文献２および特許文献３記載の反射電極膜形成用銀合金ターゲットにより、大電力が投入されてもスプラッシュを抑制することができるようになったが、大型銀合金ターゲットではターゲットの消耗に伴って、アーク放電回数が増加し、アーク放電によるスプラッシュが増加する傾向にあり、さらなる改善が求められている。

また、有機EL素子用反射電極膜の他に、タッチパネルの引き出し配線などの導電性膜にも、銀合金膜の適用が検討されている。このような配線膜として、例えば純Agを用いるとマイグレーションが生じて短絡不良が発生しやすくなるため、銀合金膜の採用が検討されている。

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、アーク放電およびスパッシュをより一層抑制することができる導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットおよびそ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

[0008] 本発明者らは鋭意研究の結果、ターゲットの消耗に伴うアーク放電回数の増加をより一層抑制するためには、結晶粒を平均粒径で $30\mu\text{m}$ 未満に微細化し、結晶粒径のばらつきを平均粒径の30%以下に抑えることが有効であるとの知見を得た。

かかる知見の下、本発明の導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットは、Agに固溶する元素であるInおよびSnのうち1種以上を合計で0.1～1.5質量%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる成分組成を有した銀合金スパッタリングターゲットであって、該合金の結晶粒の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 未満であり、前記結晶粒の粒径のばらつきが平均粒径の30%以下であることを特徴とする。

[0009] Inは、Agに固溶してターゲットの結晶粒成長を抑制し、結晶粒を微細化させる効果がある。Inはターゲットの硬さを向上させるので、機械加工時の反りが抑制される。Inは、スパッタにより形成された膜の耐食性および耐熱性を向上させる。

Snは、Inと同様、Agに固溶してターゲットの結晶粒成長を抑制し、結晶粒を微細化させる効果がある。Snはターゲットの硬さを向上させるので、機械加工時の反りが抑制される。Snは、スパッタにより形成された膜の耐食性および耐熱性を向上させる。

InおよびSnのうち1種以上の合計の含有量が0.1質量%未満では、上記効果が得られず、1.5質量%を超えると、膜の反射率や電気抵抗が低

下する。

平均粒径を $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 未満としたのは、 $1\ \mu\text{m}$ 未満は現実的でなく製造コスト増を招くからであり、 $30\ \mu\text{m}$ 以上であると、結晶粒径のばらつきを制御することが難しくなり、結果的にスパッタ時にターゲットの消耗に伴って異常放電が増加する傾向が顕著になるからである。

平均粒径のばらつきが 30% を超えると、スパッタ時にターゲットの消耗に伴って異常放電が増加する傾向が顕著になる。

[0010] 本発明の導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットは、A g に固溶する元素である I n および S n のうち 1 種以上を合計で $0.1\sim 1.5$ 質量%含有し、さらに、A g に固溶する元素である S b、G a のうち 1 種以上を合計で $0.1\sim 2.5$ 質量%含有し、残部が A g および不可避不純物からなる成分組成を有した銀合金スパッタリングターゲットであって、該合金の結晶粒の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 未満であり、前記結晶粒の粒径のばらつきが平均粒径の 30% 以下であることを特徴とする。

[0011] S b および G a は A g に固溶して更に結晶粒成長を抑制する効果を有する。S b および G a は、スパッタにより形成された膜の耐食性および耐熱性をよりいっそう向上させる。特に G a は膜の耐塩化性を向上させる。その含有量が 0.1 質量%未満では、上記効果が得られず、 2.5 質量%を超えると、膜の反射率や電気抵抗が低下するだけでなく、熱間圧延の際に割れが発生する傾向が現れる。

[0012] また、本発明の導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットの製造方法は、I n および S n のうち 1 種以上を合計で $0.1\sim 1.5$ 質量%含有し、残部が A g および不可避不純物からなる成分組成を有した溶解鑄造インゴットに、熱間圧延工程、冷却工程、冷間圧延工程、熱処理工程、機械加工工程をこの順に施すことにより、銀合金スパッタリングターゲットを製造する方法であって、前記熱間圧延工程は、1 パス当りの圧下率が $20\sim 35\%$ でひずみ速度が $3\sim 10\text{ }/\text{s e c}$ の仕上げ熱間圧延をパス後の温度が $400\sim 650^{\circ}\text{C}$ で 1 パス以上含んでおり、前記冷却工程は、 $100\sim 1000^{\circ}\text{C}/$

m i nの冷却速度にて200℃以下まで急冷し、前記冷間圧延工程は、1パス当りの圧下率の全圧延パスの平均値が10～30%でひずみ速度の全圧延パスの平均値が3～10／s e cであり、総圧下率が40～80%にて目標板厚になるまで行い、前記熱処理工程は、350～550℃で1～2時間保持することを特徴とする。

[0013] また、I nおよびS nのうち1種以上を合計で0.1～1.5質量%含有し、さらに、S b、G aのうち1種以上を合計で0.1～2.5質量%含有し、残部がA gおよび不可避不純物からなる成分組成を有した溶解鑄造インゴットに、熱間圧延工程、冷却工程、冷間圧延工程、熱処理工程、機械加工工程をこの順に施すことにより、銀合金スパッタリングターゲットを製造する方法であって、前記熱間圧延工程は、1パス当りの圧下率が20～35%でひずみ速度が3～10／s e cの仕上げ熱間圧延をパス後の温度が400～650℃で1パス以上含んでおり、前記冷却工程は、100～1000℃／m i nの冷却速度にて200℃以下まで急冷し、前記冷間圧延工程は、1パス当りの圧下率の全圧延パスの平均値が10～30%でひずみ速度の全圧延パスの平均値が3～10／s e cであり、総圧下率が40～80%にて目標板厚になるまで行い、前記熱処理工程は、350～550℃で1～2時間保持することを特徴とする。

[0014] 仕上げ熱間圧延の1パス当りの圧下率を20～35%としたのは、圧下率が20%未満では結晶粒の微細化が不十分となり、35%を超える圧下率を得ようとするとは圧延機の負荷荷重が過大となり現実的ではないからである。

また、ひずみ速度を3～10／s e cとしたのは、ひずみ速度が3／s e c未満では、結晶粒の微細化が不十分となり、微細粒と粗大粒との混粒が発生する傾向が現れるからであり、10／s e cを超えるひずみ速度は圧延機の負荷荷重が過大となり現実的ではないからである。

各パス後の温度は、400℃未満では、動的再結晶が不十分となり、結晶粒径のばらつきが増大する傾向が顕著になる。650℃を超えると、結晶粒成長が進行し結晶粒の微細化が達成されない。

そして、この熱間圧延後に急冷することにより結晶粒の成長を抑制し、微細な結晶粒のターゲットを得ることができる。冷却速度が $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 未満では結晶粒の成長が進行するため好ましくない。 $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ を超えても、それ以上の微細化には寄与しない。

冷間圧延の1パス当りの圧下率の全圧延パスの平均値を $10\sim 30\%$ としたのは、 10% 未満では、結晶粒の微細化が不十分となり粒径のばらつきも増大するので好ましくなく、 30% を超える圧下率を得ようとする圧延機の負荷荷重が過大となり現実的でないからである。

冷間圧延の圧延ひずみ速度の全圧延パスの平均値を $3\sim 10/\text{sec}$ としたのは、 $3/\text{sec}$ 未満では結晶粒の微細化が不十分となり、微細量と粗大粒の混粒が発生する傾向が現れるからであり、 $10/\text{sec}$ を超えるひずみ速度では圧延機の負荷荷重が過大となり現実的でないからである。

冷間圧延の総圧下率を $40\sim 80\%$ としたのは、 40% 未満では冷間圧延によるひずみエネルギーの付与が不十分となり、再結晶化による結晶粒の微細化、均一化を達成する事が困難となり、 80% を超える場合は、熱間圧延の圧下率 20% 以上、およびひずみ速度 $3\sim 10/\text{sec}$ を満たす熱間圧延とすることが困難となるからである。

冷間圧延後の熱処理は、温度が 350°C 未満、あるいは時間が1時間未満では再結晶化が不十分であり、粒径のばらつきが増大する。温度が 550°C を越え、あるいは時間が2時間を超えると、結晶粒成長が進行し平均結晶粒径が $30\mu\text{m}$ を超えるようになる。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、スパッタ中に大電力を投入しても、アーク放電およびスプラッシュをより一層抑制することができるターゲットが得られ、このターゲットをスパッタすることにより、反射率が高く、優れた耐久性を有する導電性膜を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットおよびそ

の製造方法の実施形態を説明する。なお、%は特に明記しない限り、単に百分率を示す場合を除いて質量%を表す。

[0017] このターゲットは、ターゲット表面（ターゲットのスパッタリングに供される側の面）が、 0.25 m^2 以上の面積を有し、矩形ターゲットの場合には、少なくとも一辺が 500 mm 以上であり、長さの上限は、ターゲットのハンドリングの観点から、 3000 mm が好ましい。一方、幅の上限は、熱間圧延工程で使用する圧延機で一般的に圧延可能なサイズの上限の観点から、 1700 mm が好ましい。また、ターゲットの交換頻度の観点から、ターゲットの厚さは、 6 mm 以上が好ましく、マグネトロンスパッタの放電安定性の観点から、 25 mm 以下が好ましい。

[0018] 第1実施形態の導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットは、 Ag に固溶する元素である In および Sn のうち1種以上を合計で $0.1\sim 1.5$ 質量%含み、残部が Ag および不可避不純物からなる成分組成を有した銀合金で構成され、その合金の結晶粒の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、結晶粒の粒径のばらつきが平均粒径の 30% 以下である。

[0019] Ag は、スパッタにより形成された有機EL素子の反射電極膜やタッチパネルの配線膜に、高反射率と低抵抗を与える効果を有する。

[0020] In は、ターゲットの硬さを向上させるので、機械加工時の反りが抑制される。特に、ターゲット表面が 0.25 m^2 以上の面積を有した大型ターゲットの機械加工時の反りを抑制することができる。加えて、 In は、スパッタにより形成された有機EL素子の反射電極膜の耐食性、および耐熱性を向上させる効果がある。これは、 In が、膜中の結晶粒を微細化すると共に膜の表面粗さを小さくし、また、 Ag に固溶して結晶粒の強度を高め、熱による結晶粒の粗大化を抑制し、膜の表面粗さの増大を抑制したり、膜の腐食による反射率の低下を抑制したりする効果を有するためである。したがって、この導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットを用いて成膜した反射電極膜または配線膜は、膜の耐食性および耐熱性が向上することから、有機EL素子の高輝度化やタッチパネル等の配線における信頼性の改善に寄与する

。

S n は、I n と同様、A g に固溶してターゲットの結晶粒成長を抑制し、結晶粒の微細化に効果がある。S n はターゲットの硬さを向上させるので、機械加工時の反りが抑制される。S n は、スパッタにより形成された膜の耐食性および耐熱性を向上させる。

[0021] I n および S n のうち 1 種以上の合計の含有量が 0.1 質量%未満では、上記に記載した I n および S n を添加することによる効果が得られず、1.5 質量%を超えて含有すると、膜の電気抵抗が増大したり、スパッタにより形成された膜の反射率や耐食性がかえって低下したりするので好ましくない。したがって、膜の組成は、ターゲット組成に依存するので、銀合金スパッタリングターゲットに含まれる I n および S n のうち 1 種以上の合計の含有量は、0.1～1.5 質量%に設定される。より好ましくは 0.2～1.0 質量%である。

[0022] また、第 2 実施形態の導電性膜形成用合金スパッタリングターゲットは、A g に固溶する元素である I n および S n のうち 1 種以上を合計で 0.1～1.5 質量%含有し、さらに、A g に固溶する元素である S b、G a のうち 1 種以上を合計で 0.1～2.5 質量%含有し、残部が A g および不可避不純物からなる成分組成を有し、その合金の結晶粒の平均粒径が 1 μm 以上 30 μm 未満であり、結晶粒の粒径のばらつきが平均粒径の 30%以下である。

[0023] この第 2 実施形態において、S b および G a は A g に固溶して更に結晶粒成長を抑制する効果を有する。S b および G a は、スパッタにより形成された膜の耐食性および耐熱性をよりいっそう向上させる。特に G a は膜の耐塩化性を向上させる。スパッタにより形成された膜をタッチパネルの引き出し配線膜に用いる場合、タッチパネルは指で触れて操作されるため、人体からの汗に含まれる塩素成分への耐性が配線膜には必要であるが、G a を添加することにより、耐塩化性に優れるものとなる。

これら S b、G a の合計の含有量は、0.1 質量%未満では、上記効果が

得られず、2.5質量%を超えると、膜の反射率や電気抵抗が低下するだけでなく、熱間圧延の際に割れが発生する傾向が現れる。

[0024] 以上の各組成の実施形態において、銀合金スパッタリングターゲット中の銀合金結晶粒の平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。銀合金結晶粒の平均粒径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満とすることは、現実的でなく製造コスト増を招く。また、均一な結晶粒を製造することが難しく、粒径のばらつきが大きくなるので、大電力のスパッタ中に、異常放電が発生しやすくなり、スプラッシュが発生するようになる。一方、平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、結晶粒径のばらつきを制御することが難しくなり、結果的にターゲットがスパッタにより消耗するのに伴い、各々の結晶粒の結晶方位の違いによるスパッタレートの違いに起因して、スパッタ表面の凹凸が大きくなるため、大電力でのスパッタ中に、異常放電が発生し易くなり、スプラッシュが発生し易くなる。

[0025] ここで、銀合金結晶粒の平均粒径は、以下のようにして測定する。

ターゲットのスパッタ面内で均等に16カ所の地点から、一辺が 10 mm 程度の直方体の試料を採取する。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、 $500\times 500\text{ (mm)}$ 以上のスパッタ面、すなわちターゲット表面が 0.25 m^2 以上の面積を有する大型ターゲットを念頭に置いているので、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。

次に、各試料片のスパッタ面側を研磨する。この際、 $\#180\sim\#4000$ の耐水紙で研磨をした後、 $3\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の砥粒でバフ研磨をする。

さらに、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200倍、500倍若しくは1000倍の写真撮影する。写真の倍率は

結晶粒を計数し易い倍率を選択する。

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る。なお、線分の端の結晶粒は、0.5個とカウントする。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) で求める。

次に、求めた平均切片長さ： L (μm) から、試料の平均粒径： d (μm) を、 $d = (3/2) \cdot L$ で算出する。

このように16カ所からサンプリングした試料の平均粒径の平均値をターゲットの銀合金結晶粒の平均粒径とする。

[0026] この銀合金結晶粒の粒径のばらつきが、銀合金結晶粒の平均粒径の30%以下であると、スパッタ時のスプラッシュを、より確実に抑制することができる。ここで、粒径のばらつきは、16カ所で求めた16個の平均粒径のうち、平均粒径との偏差の絶対値 ($|[(16\text{カ所のうちのある1カ所の平均粒径}) - (16\text{カ所の平均粒径})]|$) が最大となるものを特定し、その特定した平均粒径 (特定平均粒径) を用いて下記の様に算出する。

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

[0027] 次に、本実施形態の導電性膜形成用銀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。

第1実施形態の導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットは、原料として純度：99.99質量%以上のAg、純度：99.9質量%以上のIn、Snを用いる。

まず、Agを高真空または不活性ガス雰囲気中で溶解し、得られた溶湯に所定の含有量のInおよびSnのうち1種以上を合計で0.1～1.5質量%となるように添加する。その後、真空または不活性ガス雰囲気中で溶解して、InおよびSnのうち1種以上を0.1～1.5質量%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる銀合金の溶解鑄造インゴットを作製する。

ここで、A g の溶解は、雰囲気を一度真空にした後、アルゴンで置換した雰囲気で行い、溶解後アルゴン雰囲気の中でA g の溶湯にI n およびS n を添加することは、A g とI n およびS n の組成比率を安定する観点から、好ましい。

[0028] 第2実施形態の導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットでは、原料として純度：99.99質量%以上のA g、純度：99.9質量%以上のI n、S n、S b、G aを用い、A g の溶湯に、I n およびS n のうち1種以上を合計で0.1～1.5質量%となるように添加するとともに、S b、G aのうち1種以上を合計で0.1～2.5質量%添加する。その場合も、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I n、S n、S b、G aを添加し、その後、真空または不活性ガス雰囲気中で溶解する。

[0029] また、以上の溶解・鑄造は、真空中または不活性ガス置換の雰囲気中で行うのが望ましいが、大気中溶解炉を用いることも可能であり、大気中溶解炉を用いる場合は、溶湯表面に不活性ガスを吹き付けるか、木炭等の炭素系固体シール材により溶湯表面を覆いながら溶解、鑄造する。これにより、インゴット中の酸素や非金属介在物の含有量を低減することができる。

溶解炉は成分を均一化するため誘導加熱炉が好ましい。

また、角型の鑄型で鑄造し直方体のインゴットを得るのが効率的で望ましいが、丸型の鑄型に鑄造した円柱状のインゴットを加工して概略直方体のインゴットを得ることもできる。

[0030] 得られた直方体状のインゴットを加熱して所定の板厚まで熱間圧延した後、急冷し、冷間圧延、熱処理を施す。

この場合、熱間圧延の最終段階の仕上げ熱間圧延と、急冷後の冷間圧延および熱処理の条件が重要であり、これらの条件を適切に設定することにより、結晶粒が微細で均一な銀合金板を製造することができる。

具体的には、仕上げ熱間圧延においては、1パス当りの圧下率を20～35%でひずみ速度を3～10／sec、各圧延パス後の圧延温度を400～

650℃とする。熱間圧延はこの仕上げ熱間圧延を1パス以上含むものとする。熱間圧延全体としての総圧延率は例えば40%以上とする。

ここで、仕上げ熱間圧延とは、圧延後の板材の結晶粒径に強く影響を及ぼす圧延パスであり、最終圧延パスを含み、必要に応じて、最終圧延パスから2回前までのパスであると考えてよい。

また、ひずみ速度 ε (sec⁻¹) は次式で与えられる。

[0031] [数1]

$$\varepsilon = \frac{2\pi n}{60\sqrt{r'}} \cdot \sqrt{\frac{R}{H_0}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-r'}\right)$$

[0032] 上式において、 H_0 ：圧延ロールに対する入側での板厚 (mm)、 n ：圧延ロール回転速度 (rpm)、 R ：圧延ロール半径 (mm)、 r ：圧下率 (%) であり、 $r' = r/100$ である。

1パス当りの圧下率を20～35%、ひずみ速度を3～10/secとすることにより、比較的低温で大きなエネルギーによって強加工することになり、これにより粗大結晶粒の混在を防止し、動的再結晶により全体として微細で均一な結晶粒を生成することができる。1パス当りの圧下率が20%未満では結晶粒の微細化が不十分となり、35%を超える圧下率を得ようとすると圧延機の負荷荷重が過大となり現実的ではない。また、ひずみ速度が3/sec未満では、結晶粒の微細化が不十分となり、微細粒と粗大粒との混粒が発生する傾向が現れる。10/secを超えるひずみ速度は圧延機の負荷荷重が過大となり現実的ではない。

[0033] 各パス後の圧延温度を熱間圧延としては低温の400～650℃とすることにより、結晶粒の粗大化が抑制される。圧延温度が400℃未満では、動的再結晶が不十分となり、結晶粒径のばらつきが増大する傾向が顕著になる。650℃を超えると、結晶粒成長が進行し平均結晶粒径が30μmを超えるようになる。

この最終の仕上げ熱間圧延を1パスから必要に応じて複数パス行う。

仕上げ熱間圧延のより好ましい範囲は、1パス当りの圧下率が25～35%、ひずみ速度5～10/s e c、パス後の圧延温度500～600℃であり、この仕上げ熱間圧延を3パス以上実施するのが好ましい。

なお、圧延開始温度は400～650℃でなくともよく、最終段階の仕上げ熱間圧延での各パス終了時の温度が400～650℃となるように、圧延開始温度、パススケジュールを設定する。

[0034] そして、このような熱間圧延加工後に、400～650℃の温度から200℃以下の温度になるまで、100～1000℃/m i nの冷却速度で急冷する。この急冷により結晶粒の成長を抑制し、微細な結晶粒の圧延板を得ることができる。冷却速度が100℃/m i n未満では結晶粒の成長を抑制する効果が乏しい。1000℃/m i nを超える冷却速度は、それ以上の微細化には寄与しない。急冷の方法としては、1分間程度、水シャワーするとよい。

[0035] 次に、冷間圧延を、1パス当りの圧下率の全圧延パスの平均値が10～30%でひずみ速度の全圧延パスの平均値が3～10/s e cにて目標板厚になるまで行う。

冷間圧延の1パス当りの圧下率が10%未満では、結晶粒の微細化が不十分となり粒径のばらつきも増大するので好ましくない。1パス当りの圧下率が30%を超える圧下率を得ようとするすると圧延機の負荷荷重が過大となり現実的でない。

冷間圧延の圧延ひずみ速度は、3/s e c未満では結晶粒の微細化が不十分となり、微細粒と粗大粒との混粒が発生する傾向が現れる。10/s e cを超えるひずみ速度は圧延機の負荷荷重が過大となり現実的でない。

なお、冷間圧延時の板材温度は200℃以下である。

冷間圧延後の熱処理では、350～550℃で1～2時間保持する。温度が350℃未満、あるいは時間が1時間未満では再結晶化が不十分であり、粒径のばらつきが増大する。温度が550℃を越え、あるいは時間が2時間を超えると、結晶粒成長が進行し平均結晶粒径が30μmを超えるようにな

る。

[0036] このようにして得られた圧延板を矯正プレス、ローラレベラー等により矯正した後、フライス加工、放電加工等の機械加工で所望の寸法に仕上げる。最終的に得られるスパッタリングターゲットのスパッタ表面の算術平均面粗さ（ R_a ）は0.2～2 μm であることが好ましい。

[0037] このようにして得られた本実施形態の導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットは、スパッタ中に大電力を投入しても、異常放電を抑制し、スプラッシュの発生を抑制することができる。このターゲットをスパッタすることにより、反射率が高く、優れた耐久性を有する導電性膜が得られる。また、この導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットを用いてスパッタすることで、良好な耐食性および耐熱性を有し、さらに低い電気抵抗の導電性膜を得ることができる。特に、ターゲットサイズが、幅：500 mm、長さ：500 mm、厚さ6 mm以上の大型ターゲットである場合に有効である。

実施例

[0038] （実施例1）

純度99.99質量%以上のAgと添加原料として純度99.9質量%以上のIn、Sn、Sb、Gaを用意し、黒鉛るつぼで築炉した高周波誘導溶解炉に装填した。溶解時の総質量は約1100 kgとした。

溶解に際しては、まずAgを溶解し、Agが溶け落ちた後、表1に示すターゲット組成となるように添加原料を投入し、合金溶湯を誘導加熱による攪拌効果により十分に攪拌した後、鋳鉄製の鋳型に鋳造した。

この鋳造により得られたインゴットの引け巣部分を切除し、鋳型に接していた表面を面削除去し、健全部として概略寸法640×640×180（mm）の直方体状のインゴットを得た。

[0039] このインゴットを650℃まで加熱して、途中で圧延方向を変えて板厚67 mmとなるまで複数回の熱間圧延を繰り返した。この熱間圧延のうち、最終パスから2回前までのパスの条件（1パス当りの圧下率、ひずみ速度、パ

ス後の板材温度)を表1の通りとした。

熱間圧延終了後、圧延後の板材を表1に示す条件で200℃以下まで冷却した。

冷却後、複数回の冷間圧延を施し、最終的に1700×2100×20(mm)の寸法の板材とした。この冷間圧延の総圧延率、1パス当たりの圧下率の全圧延パスの平均値、ひずみ速度の全圧延パスの平均値は表1の通りとした。

冷間圧延後の板材に表1に示す条件(温度、時間)で熱処理を施した。

熱処理後の板材をローラレベラーに通してひずみを矯正した後、1600×2000×15(mm)の寸法に機械加工してターゲットとした。

[0040] (実施例2～21、比較例1～11)

実施例1と同様にして、表1に示すターゲット組成、仕上げ熱間圧延の最終熱間圧延パスから2回前までのパスの条件(1パス当りの圧下率、ひずみ速度、パス後の板材温度)、熱間圧延後の冷却速度、冷間圧延条件(冷間圧延の総圧延率、1パス当たりの圧下率の全冷間圧延パスの平均値、ひずみ速度の全冷間圧延パスの平均値)、および冷間圧延後の熱処理条件(温度、時間)の条件で溶解、鋳造、熱間圧延、冷却、冷間圧延、熱処理を実施した後、矯正、機械加工により実施例2～21、比較例1～11のターゲットを製作した。表1中、冷却速度を表記したものは水シャワーにより冷却したものであり、水冷無しは単に放冷したものである。

[0041]

[表1]

	ターゲット組成 (mass%)					仕上げ熱間圧延条件									熱間圧延後の冷却速度 (℃/min)	冷間圧延条件			冷間圧延後の熱処理条件
						最終圧延パスの2回前			最終圧延パスの1回前			最終圧延パス				総圧延率 (%)	ひずみ速度の全パス平均 (%/sec)	圧下率の全パス平均 (%)	
	ひずみ速度 (%/sec)	圧下率 (%)	パス後温度 (℃)	ひずみ速度 (%/sec)	圧下率 (%)	パス後温度 (℃)	ひずみ速度 (%/sec)	圧下率 (%)	パス後温度 (℃)										
実施例1	0.6	0	0	0	残	2.3	15	570	3.3	23	540	3.8	24	510	300	70	4.8	18	480℃, 1時間
実施例2	0.7	0	0	0	残	2.3	17	550	2.9	21	520	3.1	20	500	300	69	3.8	15	500℃, 1時間
実施例3	0.5	0	0	0	残	3.7	31	600	4.4	31	580	5.4	31	550	300	57	4.5	13	480℃, 1時間
実施例4	0.7	0	0	0	残	2.7	17	440	4.0	27	420	4.9	29	400	300	51	4.6	16	450℃, 1時間
実施例5	0.9	0	0	0	残	3.8	29	680	4.5	29	650	6.0	34	630	300	56	5.2	15	480℃, 1時間
実施例6	0.6	0	0	0	残	3.3	26	540	4.3	30	520	5.4	32	500	300	55	3.9	11	500℃, 1時間
実施例7	0.8	0	0	0	残	2.6	16	550	3.8	25	520	5.3	33	500	300	45	3.7	11	510℃, 1時間
実施例8	0.7	0	0	0	残	1.9	17	490	3.1	32	470	3.4	28	450	300	60	3.4	17	480℃, 1時間
実施例9	0.5	0	0	0	残	3.1	21	610	4.2	29	580	5.3	31	550	300	78	7.0	22	390℃, 1時間
実施例10	0.9	0	0	0	残	2.6	20	550	3.7	29	530	4.5	29	510	300	68	4.5	15	540℃, 1時間
実施例11	0.2	0	0	0	残	3.7	20	590	4.3	22	550	5.4	26	520	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
実施例12	1.5	0	0	0	残	3.7	20	580	4.3	22	540	5.4	26	510	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
実施例13	0	1.0	0	0	残	3.7	20	560	4.3	22	530	5.4	26	500	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
実施例14	0.6	0.6	0	0	残	3.7	20	570	4.3	22	540	5.4	26	500	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
実施例15	0.7	0	0.5	0	残	3.7	20	560	4.3	22	530	5.4	26	500	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
実施例16	0.4	0	0	1.5	残	3.7	20	590	4.3	22	560	5.4	26	530	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
実施例17	0	0.5	1.1	0	残	3.7	20	600	4.3	22	560	5.4	26	520	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
実施例18	0	1.5	0	0.5	残	3.7	20	550	4.3	22	530	5.4	26	500	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
実施例19	0.3	0.3	2.3	0	残	3.7	20	560	4.3	22	530	5.4	26	500	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
実施例20	0.6	0.4	0	2.2	残	3.7	20	580	4.3	22	550	5.4	26	520	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
実施例21	0.4	0.4	0.5	0.3	残	3.7	20	580	4.3	22	540	5.4	26	510	300	54	5.2	14	480℃, 1時間
比較例1	0.6	0	0	0	残	1.9	17	540	2.1	18	520	2.3	18	500	300	65	3.1	16	500℃, 1時間
比較例2	0.9	0	0	0	残	2.3	15	380	3.9	30	360	4.1	25	350	300	68	5.2	20	460℃, 1時間
比較例3	0.5	0	0	0	残	2.6	18	730	3.2	20	700	3.6	21	670	300	63	4.6	18	520℃, 1時間
比較例4	0.7	0	0	0	残	2.3	15	650	3.1	22	630	3.6	22	600	水冷無し	72	4.9	19	510℃, 1時間
比較例5	0.6	0	0	0	残	2.0	16	500	2.7	23	470	3.2	24	450	300	55	2.4	9	520℃, 1時間
比較例6	0.8	0	0	0	残	2.4	16	630	3.8	28	610	4.5	29	580	300	38	3.3	11	540℃, 1時間
比較例7	0.5	0	0	0	残	2.7	17	630	3.9	26	610	4.8	29	580	300	60	4.9	17	340℃, 1時間
比較例8	0.7	0	0	0	残	3.1	20	630	3.6	21	610	4.3	23	580	300	58	5.5	19	590℃, 1時間
比較例9	0	0	0	0	残	2.3	15	630	3.9	30	610	4.8	31	580	300	65	4.6	16	490℃, 1時間
比較例10	2.0	0	0	0	残	3.7	20	560	4.3	22	530	5.4	26	500	300	54	5.8	18	480℃, 1時間
比較例11	1.0	0.8	0	0	残	3.7	20	590	4.3	22	530	5.4	26	500	300	54	5.8	18	480℃, 1時間

[0042] 得られたターゲットについて、機械加工後の反り、平均粒径、そのばらつきを測定するとともに、スパッタ装置に取り付けてスパッタ時の異常放電回数

数を測定し、そのスパッタにより得られた導電性膜について、表面粗さ、反射率、耐塩化性、比抵抗を測定した。

(1) 機械加工後の反り

機械加工後の銀合金スパッタリングターゲットについて、長さ 1 m 当りの反り量を測定し、表 2 に、この結果を示した。

(2) 平均粒径、そのばらつき

銀合金結晶粒の粒径測定は、上記のように製造したターゲットから、発明を実施するための形態に記載したように、16カ所の地点から均等に試料を採取して、各試料のスパッタ面から見た表面の平均粒径を測定し、各試料の平均粒径の平均値である銀合金結晶粒の平均粒径と銀合金結晶粒の平均粒径のばらつきを計算した。

[0043] (3) スパッタ時の異常放電回数

上記のように製造したターゲットの任意の部分から、直径：152.4 mm、厚さ：6 mmの円板を切り出し、銅製バックングプレートにはんだ付けした。このはんだ付けしたターゲットを、スパッタ時のスプラッシュ評価用ターゲットとして用い、スパッタ中の異常放電回数の測定を行った。

この場合、はんだ付けしたターゲットを通常のマグネトロンスパッタ装置に取り付け、 1×10^{-4} Paまで排気した後、Arガス圧：0.5 Pa、投入電力：DC 1000 W、ターゲット基板間距離：60 mmの条件で、スパッタを行った。使用初期の30分間についての異常放電回数と、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、その後の30分間についての異常放電回数を測定した。これら異常放電回数は、MKS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計測した。

[0044] (4) 導電膜としての基本特性評価

(4-1) 膜の表面粗さ

前記評価用ターゲットを用いて、前記と同様の条件でスパッタを行い、 20×20 (mm) のガラス基板上に100 nmの膜厚で成膜し、銀合金膜を得た。

さらに、耐熱性の評価のため、この銀合金膜を、250℃、10分間の熱処理を施し、この後、銀合金膜の平均面粗さ (Ra) を原子間力顕微鏡によ

って測定した。

(4-2) 反射率

30×30 (mm) のガラス基板上に前記と同様にして成膜した銀合金膜の波長550nmの絶対反射率を、分光光度計によって測定した。

さらに、耐食性の評価のため、前記と同様にして成膜した銀合金膜の波長550nmにおける絶対反射率を、温度80℃、湿度85%の恒温高湿槽にて100時間保持後、分光光度計によって測定した。

(4-3) 耐塩化性

Ga添加の効果を確認するため、Gaを添加したターゲット（実施例16, 18, 20及び21）を使用して前記と同様にして成膜した銀合金膜の膜面に5重量%のNaCl水溶液を噴霧した。噴霧は膜面から高さ20cm、基板端からの距離10cmの位置から、膜面と平行方向に行い、膜上に噴霧されたNaCl水溶液が極力自由落下して膜に付着するようにした。1分おきに噴霧を5回繰り返した後、純水ですすぎ洗浄を3回繰り返し、乾燥空気を噴射して水分を吹き飛ばし乾燥した。

上記の塩水噴霧後に銀合金膜面を目視で観察し、表面の状態を評価した。耐塩化性の評価基準としては、白濁又は斑点が確認できない又は一部のみに確認できるものを良「○」とすると共に、白濁又は斑点が全面に確認できるものを不良「×」として、2段階で表面の状態を評価した。Ga添加していないターゲットについては評価していないので、「－」と表記した。

(4-4) 膜の比抵抗

前記と同様にして成膜した銀合金膜の比抵抗を測定した。

これらの各評価結果を表2に示す。

[0045]

[表2]

	平均粒径 (μm)	粒径の ばらつき (%)	機械加工 後の反り (mm)	異常放電回数		膜の絶対 反射率 (%)	膜の比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	膜の恒温恒湿 保存後の絶対 反射率 (%)	膜の耐塩化性 評価	膜の熱処 理後の表 面粗さ (nm)
				使用初期 (回)	消耗後 (回)					
実施例1	21	23	0.7	0	0	96.7	4.3	96.4	—	0.8
実施例2	28	26	0.6	1	1	96.5	4.3	96.3	—	0.9
実施例3	18	26	0.5	0	0	96.8	4.2	96.5	—	0.9
実施例4	17	28	0.8	1	2	96.6	4.3	96.4	—	0.8
実施例5	25	23	0.7	0	0	96.4	4.4	96.1	—	0.8
実施例6	27	27	0.5	0	1	96.7	4.2	96.5	—	0.8
実施例7	27	23	0.6	0	0	96.6	4.4	96.3	—	0.9
実施例8	24	27	0.7	0	0	96.7	4.3	96.4	—	0.9
実施例9	3.3	29	0.9	2	4	96.7	4.1	96.5	—	0.8
実施例10	29	19	0.5	1	0	96.3	4.4	96.1	—	0.8
実施例11	28	27	1.3	1	2	97	3.7	96.4	—	1.4
実施例12	19	26	0.6	0	1	95.6	5.8	95	—	0.7
実施例13	21	25	0.8	0	0	95.8	5.2	95.2	—	0.8
実施例14	22	24	0.6	0	0	95.7	5.5	95.1	—	0.7
実施例15	17	24	0.7	0	0	96.5	4.9	96.3	—	0.6
実施例16	16	26	0.6	0	1	94.8	5.8	93.3	○	0.6
実施例17	17	24	0.7	0	0	96	5.7	95.5	—	0.5
実施例18	20	24	0.8	0	0	95.9	6	95.1	○	0.6
実施例19	16	27	0.7	0	1	94.8	7.2	92.8	—	0.5
実施例20	17	27	0.6	1	0	94	7.2	90.2	○	0.5
実施例21	18	26	0.7	0	0	95.3	5.9	94.2	○	0.6
比較例1	36	38	0.8	7	27	96.7	4.3	96.3	—	0.9
比較例2	25	53	0.9	9	40	96.4	4.4	96	—	0.8
比較例3	40	26	0.5	3	21	96.7	4.1	96.5	—	0.9
比較例4	32	27	0.8	1	15	96.6	4.2	96.4	—	0.8
比較例5	35	42	0.6	8	33	96.6	4.2	96.3	—	0.9
比較例6	44	27	0.7	3	20	96.4	4.3	96.1	—	0.8
比較例7	41	60	1	10	45	96.7	4.1	96.5	—	0.9
比較例8	35	26	0.5	3	16	96.5	4.3	96.3	—	0.8
比較例9	36	28	3.1	2	18	97.6	3.2	87.4	—	2.5
比較例10	22	25	0.9	0	0	92.2	7.8	89.1	—	0.6
比較例11	20	27	0.8	0	0	92	7.6	88.9	—	0.8

[0046] 実施例のターゲット材においては、銀合金結晶粒の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 未満の範囲内にあり、銀合金結晶粒の粒径のばらつきは銀合金結晶粒の平均粒径の 30% 以内であった。機械加工後の反りも小さく、スパッタ時の異常放電回数も使用初期だけでなく消耗後においても少ないものであった。また、Sb、Gaを添加したものは、平均結晶粒径が小さくなる傾向に

あり、異常放電回数も1回以下と少ないものであった。

また、実施例のターゲット材により得た導電性膜は、反射率、比抵抗に優れており、表面粗さもR_aが1.4 nm以下と小さいものであった。

また、Gaを添加したターゲットから得られた導電性膜は耐塩化性にも優れており、タッチパネル等の導電性膜に有効であることがわかる。

[0047] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明に係る導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲット、および本発明に係る製造方法で製造した導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットによれば、スパッタ中に大電力を投入しても、アーク放電およびスプラッシュをより一層抑制することができる。この結果、反射率が高く、優れた耐久性を有する導電性膜を形成することができる。

請求の範囲

- [請求項1] A g に固溶する元素である I n および S n のうち 1 種以上を合計で 0. 1 ～ 1. 5 質量％含有し、残部が A g および不可避不純物からなる成分組成を有した銀合金スパッタリングターゲットであって、該合金の結晶粒の平均粒径が 1 μ m 以上 3 0 μ m 未満であり、前記結晶粒の粒径のばらつきが平均粒径の 3 0 % 以下であることを特徴とする導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲット。
- [請求項2] A g に固溶する元素である I n および S n のうち 1 種以上を合計で 0. 1 ～ 1. 5 質量％含有し、さらに、A g に固溶する元素である S b、G a のうち 1 種以上を合計で 0. 1 ～ 2. 5 質量％含有し、残部が A g および不可避不純物からなる成分組成を有した銀合金スパッタリングターゲットであって、該合金の結晶粒の平均粒径が 1 μ m 以上 3 0 μ m 未満であり、前記結晶粒の粒径のばらつきが平均粒径の 3 0 % 以下であることを特徴とする導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲット。
- [請求項3] I n および S n のうち 1 種以上を合計で 0. 1 ～ 1. 5 質量％含有し、残部が A g および不可避不純物からなる成分組成を有した溶解鋳造インゴットに、熱間圧延工程、冷却工程、冷間圧延工程、熱処理工程、機械加工工程をこの順に施すことにより、銀合金スパッタリングターゲットを製造する方法であって、前記熱間圧延工程は、1 パス当りの圧下率が 2 0 ～ 3 5 % でひずみ速度が 3 ～ 1 0 / s e c の仕上げ熱間圧延をパス後の温度が 4 0 0 ～ 6 5 0 $^{\circ}$ C で 1 パス以上含んでおり、前記冷却工程は、1 0 0 ～ 1 0 0 0 $^{\circ}$ C / m i n の冷却速度にて 2 0 0 $^{\circ}$ C 以下まで急冷し、前記冷間圧延工程は、1 パス当りの圧下率の全圧延パスの平均値が 1 0 ～ 3 0 % でひずみ速度の全圧延パスの平均値が 3 ～ 1 0 / s e c であり、総圧下率が 4 0 ～ 8 0 % にて目標板厚になるまで行い、前記熱処理工程は、3 5 0 ～ 5 5 0 $^{\circ}$ C で 1 ～ 2 時間保持することを特徴とする導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲ

ットの製造方法。

[請求項4]

I n および S n のうち 1 種以上を合計で 0. 1 ～ 1. 5 質量%含有し、さらに、S b、G a のうち 1 種以上を合計で 0. 1 ～ 2. 5 質量%含有し、残部が A g および不可避不純物からなる成分組成を有した溶解鑄造インゴットに、熱間圧延工程、冷却工程、冷間圧延工程、熱処理工程、機械加工工程をこの順に施すことにより、銀合金スパッタリングターゲットを製造する方法であって、前記熱間圧延工程は、1 パス当りの圧下率が 2 0 ～ 3 5 % でひずみ速度が 3 ～ 1 0 / s e c の仕上げ熱間圧延をパス後の温度が 4 0 0 ～ 6 5 0 °C で 1 パス以上含んでおり、前記冷却工程は、1 0 0 ～ 1 0 0 0 °C / m i n の冷却速度にて 2 0 0 °C 以下まで急冷し、前記冷間圧延工程は、1 パス当りの圧下率の全圧延パスの平均値が 1 0 ～ 3 0 % でひずみ速度の全圧延パスの平均値が 3 ～ 1 0 / s e c であり、総圧下率が 4 0 ～ 8 0 % にて目標板厚になるまで行い、前記熱処理工程は、3 5 0 ～ 5 5 0 °C で 1 ～ 2 時間保持することを特徴とする導電性膜形成用銀合金スパッタリングターゲットの製造方法。