

明 細 書

発明の名称：

A g 合金膜及びA g 合金膜形成用スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、ディスプレイやLED等の反射電極膜、タッチパネル等の配線膜、透明導電膜等に用いられるA g 合金膜、及び、このA g 合金膜を形成するためのA g 合金膜形成用スパッタリングターゲットに関する。

本願は、2014年4月9日に、日本に出願された特願2014-080354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、ディスプレイやLED等の反射電極膜、タッチパネル等の配線膜、及び透明導電膜等には、比抵抗値の低いA g 膜が用いられている。例えば、特許文献1には、半導体発光素子の電極の構成材料として、高効率で光を反射するA g 膜またはA g 合金膜を用いることが開示されている。また、特許文献2には、有機EL素子の反射電極の構成材料としてA g 合金を用いることが開示されている。さらに、特許文献3には、タッチパネルの引き出し配線として、A g 合金膜を用いることが開示されている。これらのA g 膜及びA g 合金膜は、A g 又はA g 合金からなるスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすることで成膜されている。

[0003] 近年、有機EL素子、タッチパネル用配線等を製造する際のガラス基板の大型化（大面積化）が進められている。これに伴い、大面積基板に成膜する際に使用されるスパッタリングターゲットも大型化している。ここで、大型のスパッタリングターゲットに対して高い電力を投入してスパッタリングを実施する際には、ターゲットの異常放電によって“スプラッシュ”と呼ばれる現象が発生するおそれがあった。このスプラッシュ現象が発生した場合には、溶融した微粒子が基板に付着して配線や電極間を短絡させ、歩留りが大幅に低下するといった問題が生じる。

[0004] ここで、例えば特許文献4には、A g合金の組成を規定することによって“スプラッシュ”の発生の抑制を図った大型のスパッタリングターゲットが提案されている。

[0005] ところで、最近では、ディスプレイ、LED、タッチパネル、有機EL素子等においては、電極パターン及び配線パターンの微細化が進められている。ここで、A g膜は、マイグレーション現象が発生しやすいことから、微細化された電極パターン及び配線パターンにおいて短絡が発生するおそれがあった。このため、耐マイグレーション性に特に優れたA g合金膜が求められている。

[0006] また、大型のスパッタリングターゲットを用いて大面積基板にA g合金膜を形成する場合には、A g合金膜の特性が面内でばらつくことがないように、A g合金に含有される成分元素が均一に分布していることが求められる。

一方、A gは硫黄と反応しやすい。ディスプレイパネル等の製造工程、例えばパターニングのためのフォトリソの塗布や剥離の工程で使用される化学薬品や、製造工程や使用環境における雰囲気中に硫黄成分が含まれる。これら硫黄成分によりA gが硫化され、特性劣化や歩留まりの低下を生じることがある。従って電極及び配線として用いられるA g合金膜には、耐硫化性が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2006-245230号公報
特許文献2：特開2012-059576号公報
特許文献3：特開2009-031705号公報
特許文献4：特開2013-216976号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[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、耐マイグレー

ション性及び耐硫化性に優れたA g合金膜、及び、大面積基板に膜形成した場合であっても面内の特性が安定したA g合金膜を成膜可能なA g合金膜形成用スパッタリングターゲット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] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るA g合金膜は、I nを0.1質量%以上1.5質量%以下、C uを1質量ppm以上50質量ppm以下含有し、残部がA gと不可避不純物とからなる組成を有する。

[0010] このような構成とされた本発明の一態様に係るA g合金膜においては、C uを2質量ppm以上20質量ppm以下の範囲内で含有しているので、A gのイオンマイグレーション現象の発生を抑制でき、耐マイグレーション性を大幅に向上できる。

また、I nを0.1質量%以上1.5質量%以下の範囲内で含有しているので、膜の耐硫化性を向上させることができる。従って、製造工程中や使用環境下において特性が劣化することを抑制できる。

[0011] ここで、本発明の一態様に係るA g合金膜は、さらに、S bを0.01質量%以上1.0質量%以下含有することが好ましい。

上述のディスプレイやLEDにおいては、その製造過程で高温の熱処理が行われることがあるため、ディスプレイやLEDの電極及び配線として用いられるA g合金膜には、熱処理後においても特性が劣化しない耐熱性が求められる。そこで、本発明の一態様に係るA g合金膜においては、さらにS bを0.01質量%以上1.0質量%以下含有することにより、膜の耐熱性を向上させ、熱処理後に特性が劣化することを抑制できる。従って、ディスプレイやLEDの電極及び配線として用いられるA g合金膜として特に適している。

[0012] また、本発明の一態様に係るA g合金膜は、さらに、C aを0.5質量ppm以上50質量ppm以下含有することが好ましい。

この場合、C aを0.5質量ppm以上50質量ppm以下含有しているので、C uとの相互作用により、A gのイオンマイグレーション現象の発生

を確実に抑制でき、耐マイグレーション性を大幅に向上できる。

- [0013] 本発明の一態様に係るA g合金膜形成用スパッタリングターゲットは、I nを0.1質量%以上1.5質量%以下、C uを1質量ppm以上50質量ppm以下含有し、残部がA gと不可避不純物とからなる組成を有し、酸素濃度が50質量ppm未満であり、スパッタ面の面積が0.25m²以上であるととともに、以下の式(1)によって定義されるC uの面内濃度分布D_{Cu}が40%以下であることを特徴としている。

$$D_{Cu} = (\sigma_{Cu} / \mu_{Cu}) \times 100 [\%] \quad (1)$$

但し、式(1)中の μ_{Cu} は、前記スパッタ面の複数の箇所においてC u濃度を分析して得られたC u濃度分析値の平均値であり、 σ_{Cu} は、前記C u濃度分析値の標準偏差である。

- [0014] このような構成とされた本発明の一態様に係るA g合金膜形成用スパッタリングターゲットにおいては、I nを0.1質量%以上1.5質量%以下、C uを1質量ppm以上50質量ppm以下含有しているので、耐マイグレーション性及び耐硫化性に優れたA g合金膜を形成することができる。

また、スパッタ面の面積が0.25m²以上とされるときとも、前記スパッタ面におけるC u濃度分析値の平均値 μ_{Cu} 及びC u濃度分析値の標準偏差 σ_{Cu} によって定義されるC uの面内濃度分布D_{Cu}(= $(\sigma_{Cu} / \mu_{Cu}) \times 100$ [%])が40%以下である。このため、大面積基板にA g合金膜を形成した場合であっても、A g合金膜においてC u濃度が均一化することになり、面内で特性が安定したA g合金膜を成膜することができる。

さらに、酸素濃度が50質量ppm未満であることから、酸化によるC uの偏析を抑制することができ、上述のC uの面内濃度分布D_{Cu}を40%以下とすることができる。

- [0015] ここで、本発明の一態様に係るA g合金膜形成用スパッタリングターゲットにおいては、さらに、S bを0.1質量%以上3.5質量%以下含有することが好ましい。

この構成のA g合金膜形成用スパッタリングターゲットによれば、S bを

0.1質量%以上3.5質量%以下含有しているので、成膜されたAg合金膜の耐熱性を向上させることができる。なお、成膜されたAg合金膜におけるSb含有量はスパッタリング条件によって変動する。このため、成膜するAg合金膜の目標とするSb含有量及びスパッタリング条件に応じて、Ag合金膜形成用スパッタリングターゲットにおけるSb含有量を上述の範囲内で調整することが好ましい。

[0016] また、本発明の一態様に係るAg合金膜形成用スパッタリングターゲットにおいては、さらに、Caを0.5質量ppm以上50質量ppm以下含有し、以下の式(2)によって定義されるCaの面内濃度分布 D_{Ca} が40%以下であることが好ましい。

$$D_{Ca} = (\sigma_{Ca} / \mu_{Ca}) \times 100 [\%] \quad (2)$$

但し、式(2)中の μ_{Ca} は、前記スパッタ面の複数の箇所においてCa濃度を分析して得られたCa濃度分析値の平均値であり、 σ_{Ca} は、前記Ca濃度分析値の標準偏差である。

この構成のAg合金膜形成用スパッタリングターゲットによれば、大面積基板にAg合金膜を形成した場合であっても、Ag合金膜においてCu濃度及びCa濃度が均一化することになり、面内で特性が安定したAg合金膜を成膜することができる。

発明の効果

[0017] 以上のように、本発明によれば、耐マイグレーション性、耐熱性、及び耐硫化性に優れたAg合金膜、及び、大面積基板に膜を形成する場合であっても、面内の特性が安定したAg合金膜を成膜可能なAg合金膜形成用スパッタリングターゲットを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一実施形態に係るAg合金膜形成用スパッタリングターゲット(平板型ターゲット)の模式図であり、(a)が平面図、(b)が側面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るAg合金膜形成用スパッタリングターゲット

(円筒型ターゲット)の模式図であり、(a)が側面図、(b)が(a)におけるX-X断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係るAg合金膜形成用スパッタリングターゲットの素材となるAg合金インゴットを製造する際に使用される一方向凝固装置の概略説明図である。

[図4]実施例におけるマイグレーション評価試験の試料採取位置を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明の一実施形態であるAg合金膜、及び、Ag合金膜形成用スパッタリングターゲットについて説明する。

本実施形態であるAg合金膜は、例えばディスプレイやLED等の反射電極膜、タッチパネル等の配線膜、透明導電膜等として使用されるAg合金導電膜である。

[0020] <Ag合金膜>

本実施形態であるAg合金膜は、Inを0.1質量%以上1.5質量%以下、Cuを1質量ppm以上50質量ppm以下含有し、残部がAgと不可避不純物とからなる組成を有する。

また、本実施形態であるAg合金膜は、さらにSbを0.01質量%以上1.0質量%以下含有していてもよい。

さらに、本実施形態であるAg合金膜は、さらにCaを0.5質量ppm以上50質量ppm以下含有していてもよい。

以下に、本実施形態であるAg合金膜の組成を上述のように規定した理由について説明する。

[0021] (In: 0.1質量%以上1.5質量%以下)

Inは、Ag合金膜の耐硫化性を向上させる作用効果を有する元素である。

ここで、Inの含有量が0.1質量%未満では、耐硫化性の向上の効果を得られなくなるおそれがある。一方、Inの含有量が1.5質量%を超える

場合には、比抵抗値が上昇し、導電膜としての特性を確保できなくなるおそれがある。また、反射率も低下することから、反射導電膜としての特性も確保できなくなるおそれがある。

このような理由から、本実施形態においては、A g 合金膜における I n の含有量を 0. 1 質量%以上 1. 5 質量%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、A g 合金膜における I n の含有量を、0. 3 質量%以上 1. 1 質量%以下の範囲内とすることが好ましい。

[0022] (C u : 1 質量 p p m 以上 5 0 質量 p p m 以下)

C u は、A g のイオンマイグレーション現象を抑制する作用効果を有する元素である。

ここで、C u の含有量が 1 質量 p p m 未満では、A g のイオンマイグレーション現象を十分に抑制することができないおそれがある。一方、C u の含有量が 5 0 質量 p p m を超えると、A g 合金膜を熱処理した際に、C u が膜表面に凝集して微細な突起物（異物）を形成してしまい、電極や配線の短絡を生じさせるおそれがある。

このような理由から、本実施形態においては、A g 合金膜における C u の含有量を 1 質量 p p m 以上 5 0 質量 p p m 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、A g 合金膜における C u の含有量を、2 質量 p p m 以上 2 0 質量 p p m 以下の範囲内とすることが好ましい。

[0023] (S b : 0. 0 1 質量%以上 1. 0 質量%以下)

S b は、A g 合金膜の耐熱性を向上させる作用効果を有する元素であることから、求められる特性に応じて適宜添加することが好ましい。

ここで、A g 合金膜における S b の含有量が 0. 0 1 質量%未満の場合には、耐熱性をさらに向上させる作用効果を得ることができないおそれがある。一方、A g 合金膜における S b の含有量が 1. 0 質量%を超えた場合には、比抵抗値が上昇し、導電膜としての特性を確保できなくなるおそれがある。

。また、反射率も低下することから、反射導電膜としての特性も確保できなくなるおそれがある。

このような理由から、本実施形態のA g合金膜においてS bを含有する場合には、A g合金膜におけるS bの含有量を0.01質量%以上1.0質量%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、A g合金膜におけるS bの含有量を0.02質量%以上0.5質量%以下の範囲内とすることが好ましい。

[0024] (C a : 0.5質量ppm以上50質量ppm以下)

C aは、C uとの相互作用によってA g合金膜の耐マイグレーション性をさらに向上させる作用効果を有する元素であることから、求められる特性に応じてC aを適宜添加することが好ましい。

ここで、C aの含有量が0.5質量ppm未満では、耐マイグレーション性をさらに向上させる作用効果を得ることができないおそれがある。一方、C aの含有量が50質量ppmを超えると、A g合金膜が硬くなるため、A g合金膜の剥離が生じるおそれがある。特に、微細化された配線パターンや電極パターンにおいては、膜の剥離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合金膜においてC aを含有する場合には、A g合金膜におけるC aの含有量を0.5質量ppm以上50質量ppm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、A g合金膜におけるC aの含有量を、1質量ppm以上20質量ppm以下の範囲内とすることが好ましい。

[0025] <A g合金膜形成用スパッタリングターゲット>

本実施形態であるA g合金膜形成用スパッタリングターゲット10は、上述のA g合金膜を成膜する際に用いられる。また、本実施形態であるA g合金膜形成用スパッタリングターゲット10は、例えば、図1に示すように外形が平板状である平板型スパッタリングターゲット10A、及び、図2に示すように外形が円筒状である円筒型スパッタリングターゲット10Bとされている。

[0026] 本実施形態であるA g合金膜形成用スパッタリングターゲット10は、I nを0.1質量%以上1.5質量%以下、C uを1質量ppm以上50質量ppm以下含有し、残部がA gと不可避不純物とからなる組成を有する。さらに、酸素濃度が50質量ppm以下である。

また、本実施形態であるA g合金膜形成用スパッタリングターゲット10は、さらにS bを0.1質量%以上3.5質量%以下含有していてもよい。

さらに、本実施形態であるA g合金膜形成用スパッタリングターゲット10は、さらにC aを0.5質量ppm以上50質量ppm以下含有していてもよい。

[0027] ここで、A g合金膜形成用スパッタリングターゲット10におけるI n、C u、S b、C aの各元素の含有量は、上述した成分組成のA g合金膜を成膜できるように規定されている。I n、C u、C aの各元素に関して、A g合金膜形成用スパッタリングターゲット10における含有量とA g合金膜における含有量が大きく変動しないことから、上述の範囲に設定されている。一方、S bに関して、スパッタリング条件によって、A g合金膜形成用スパッタリングターゲット10におけるS b含有量とA g合金膜におけるS b含有量が大きく変動するおそれがあることから、A g合金膜形成用スパッタリングターゲット10におけるS bの含有量を、A g合金膜におけるS bの含有量よりも多くしている。

[0028] そして、本実施形態であるA g合金膜形成用スパッタリングターゲット10においては、スパッタ面11の面積が0.25m²以上であるとともに、C uの面内濃度分布D_{Cu}が40%以下である。

ここで、C uの面内濃度分布D_{Cu}は、以下の式(1)によって定義される。

$$D_{Cu} = (\sigma_{Cu} / \mu_{Cu}) \times 100 [\%] \quad (1)$$

但し、式(1)中の μ_{Cu} は、前記スパッタ面11の複数の箇所においてC u濃度を分析して得られたC u濃度分析値の平均値であり、 σ_{Cu} は、前記C u濃度分析値の標準偏差である。

また、C_aを含有する場合には、C_aの面内濃度分布D_{C_a}が40%以下である。

ここで、C_aの面内濃度分布D_{C_a}は、以下の式(2)によって定義される。

$$D_{C_a} = (\sigma_{C_a} / \mu_{C_a}) \times 100 \text{ [\%]} \quad (2)$$

但し、式(2)中の μ_{C_a} は、前記スパッタ面11の複数の箇所においてC_a濃度を分析して得られたC_a濃度分析値の平均値であり、 σ_{C_a} は、前記C_a濃度分析値の標準偏差である。

[0029] ここで、図1に示す平板型スパッタリングターゲット10Aにおいては、スパッタ面11におけるC_u濃度の分析位置を、スパッタ面11の中心位置C1、角部から対角線に沿って中心方向に50mmの位置C2、C3、C4、C5の5か所とする。この5か所のC_u濃度分析値の平均値 μ_{C_u} 及びC_u濃度分析値の標準偏差 σ_{C_u} から、C_uの面内濃度分布 $D_{C_u} = (\sigma_{C_u} / \mu_{C_u}) \times 100 \text{ [\%]}$ を算出している。

また、C_aの面内濃度分布 $D_{C_a} = (\sigma_{C_a} / \mu_{C_a}) \times 100 \text{ [\%]}$ についても、上述の5か所でC_a濃度を測定する。この5か所のC_a濃度分析値の平均値 μ_{C_a} 及びC_a濃度分析値の標準偏差 σ_{C_a} から算出している。

[0030] 一方、図2に示す円筒型スパッタリングターゲット10Bにおいては、スパッタ面11におけるC_u濃度の分析位置を、軸線O方向中心位置C1、中心位置C1から円周方向に90°の位置C2、中心位置C1から円周方向に270°の位置C3、軸線Oに沿った中心位置C1の延長線上で端部から50mmの位置C4、C5の5か所とする。この5か所のC_u濃度分析値の平均値 μ_{C_u} 及びC_u濃度分析値の標準偏差 σ_{C_u} から、C_uの面内濃度分布 $D_{C_u} = (\sigma_{C_u} / \mu_{C_u}) \times 100 \text{ [\%]}$ を算出している。

また、C_aの面内濃度分布 $D_{C_a} = (\sigma_{C_a} / \mu_{C_a}) \times 100 \text{ [\%]}$ についても、上述の5か所でC_a濃度を測定する。この5か所のC_a濃度分析値の平均値 μ_{C_a} 及びC_a濃度分析値の標準偏差 σ_{C_a} からD_{C_a}を算出している。

なお、C_u濃度及びC_a濃度は、ICP発光分析法によって分析する。分

析の手順は以下のように行う。

試料を量り取って、ビーカーに移し入れ、希硝酸を加えて分解し、穏やかに煮沸して酸化窒素を追い出す。常温まで冷却し、次いでメスフラスコに純水を用いて移し入れる。溶液を振り混ぜながら希塩酸を少量ずつ加えて塩化銀の沈澱を生成させ、更に十分にかき混ぜる。常温まで冷却し、次いで純水で薄めて振り混ぜ、一夜間静置する。乾燥したビーカーに、ろ紙を用いてろ過を行う。この溶液をアルゴンプラズマ中に噴霧して各成分の発光強度を測定し、並行測定して得られた検量線から各成分の含有量を求める。

[0031] ここで、本実施形態である A g 合金膜形成用スパッタリングターゲット 10 において酸素濃度を 50 質量 p p m 未満とすることにより、微量に含有された C u や C a の濃度ばらつきを抑制している。すなわち、酸素濃度が 50 質量 p p m 以上である場合には、微量に含有された C u 及び C a が酸化によって偏析してしまい、上述する C u の面内濃度分布 D_{Cu} (C a の面内濃度分布 D_{Ca}) を得ることができないおそれがある。

なお、C u 及び C a の酸化による偏析を確実に抑制するためには、酸素濃度を 30 質量 p p m 未満とすることが好ましい。

[0032] 本実施形態においては、A g 合金膜形成用スパッタリングターゲット 10 における酸素濃度を低減するために、例えば図 3 に示す一方向凝固装置 20 を用いて、ターゲット素材となる A g 合金インゴットを製造している。

図 3 に示す一方向凝固装置 20 は、A g 合金溶湯 L が貯留されるルツボ 30 と、このルツボ 30 が載置されるチルプレート 22 と、このチルプレート 22 を下方から支持する床下ヒータ 23 と、ルツボ 30 の上方に配設された天井ヒータ 24 と、を備えている。また、ルツボ 30 の周囲には、断熱材 25 が設けられている。

チルプレート 22 は、中空構造とされており、供給パイプ 26 を介して内部に A r ガスが供給される構成とされている。

[0033] 次に、この一方向凝固装置 20 を用いてターゲット素材となる A g 合金インゴットを製造する方法について説明する。

まず、ルツボ30内に溶解原料を装入し、天井ヒータ24と床下ヒータ23とに通電して加熱する。これにより、ルツボ30内に、Ag合金溶湯Lが貯留されることになる。

ここで、In、Cu、Sbについては、溶解原料として、単体金属原料、またはAgを主成分とする母合金として添加する。

一方、Caを添加する場合には、金属Caを用いることなく、Agを主成分とする母合金（例えばAg-3～10質量%Ca）を作製し、これを10mm以下の細粒として、Ag溶解後に添加することが好ましい。

[0034] 次に、床下ヒータ23への通電を停止し、チルプレート22の内部に供給パイプ26を介してArガスを供給する。これにより、ルツボ30の底部を冷却する。さらに、天井ヒータ24への通電を徐々に減少させることにより、ルツボ30内のAg合金溶湯Lは、ルツボ30の底部から冷却され、底部から上方に向けて伸びる柱状晶Cが成長して一方向凝固し、Ag合金インゴットが得られる。

このとき、Ag合金溶湯L中の酸素は、上方へと移動して溶湯面から放出することになり、Ag合金インゴット中の酸素濃度が大幅に低減されることになる。これにより、Ag合金インゴット中のCu及びCaの酸化が抑制され、Cu及びCaの酸化による偏析を抑制することが可能となる。

[0035] このようにして得られたAg合金インゴットに対して、圧延や押出等の塑性加工、熱処理、機械加工等を行うことにより、図1に示す平板型スパッタリングターゲット10A又は図2に示す円筒型スパッタリングターゲット10Bが製造される。

[0036] 以上のような構成とされた本実施形態であるAg合金膜によれば、Cuを1質量ppm以上50質量ppm以下の範囲内で含有しているので、Ag合金膜の耐マイグレーション性を向上させることができる。従って、本実施形態のAg合金膜を用いて、微細化された電極パターンや配線パターンを形成する場合であっても、Agのイオンマイグレーションによる短絡の発生を抑制できる。

また、Inを0.1質量%以上1.5質量%以下の範囲内で含有しているので、Ag合金膜の耐硫化性を向上させることができる。よって、製造工程や使用環境中の雰囲気に含まれる硫黄成分に曝されても、比抵抗値や反射率が劣化することが少なく、電極膜や配線膜として安定した特性を維持することができる。

[0037] また、本実施形態のAg合金膜において、さらにSbを0.01質量%以上1.0質量%以下含有する場合には、Ag合金膜の耐熱性を向上させることができる。よって、熱処理後において特性が劣化することを抑制できる。

さらに、本実施形態のAg合金膜において、さらにCaを0.5質量ppm以上50質量ppm以下含有する場合には、Cuとの相互作用により、Ag合金膜の耐マイグレーション性をさらに向上させることができる。

[0038] 本実施形態であるAg合金膜形成用スパッタリングターゲット10によれば、Inを0.1質量%以上1.5質量%以下、Cuを1質量ppm以上50質量ppm以下含有しているので、上述のように、耐マイグレーション性、耐硫化性に優れたAg合金膜を成膜することができる。

また、Ag合金膜形成用スパッタリングターゲット10において、Sbを0.1質量%以上3.5質量%以下含有している場合には、さらに耐熱性に優れたAg合金膜を成膜することができる。

さらに、Ag合金膜形成用スパッタリングターゲット10において、Caを0.5質量ppm以上50質量ppm以下含有する場合には、さらに耐マイグレーション性に優れたAg合金膜を成膜することができる。

また、本実施形態であるAg合金膜形成用スパッタリングターゲット10においては、酸素濃度が50質量ppm未満であることから、酸化によるCu及びCaの偏析を抑制することができる。

[0039] さらに、本実施形態であるAg合金膜形成用スパッタリングターゲット10においては、スパッタ面11の面積が 0.25 m^2 以上であるとともに、スパッタ面11におけるCu濃度分析値の平均値 μ_{Cu} 及びCu濃度分析値の標準偏差 σ_{Cu} によって定義されるCuの面内濃度分布 D_{Cu} ($= (\sigma_{Cu} / \mu_{Cu})$)

× 100 [%]) が 40%以下である。このため、大面積基板に Ag 合金膜を形成した場合であっても、Ag 合金膜において Cu 濃度が均一化することになり、局所的に特性がばらつくことがなく、特性が安定した Ag 合金膜を成膜することができる。

[0040] 同様に、Ca を含有する場合に、スパッタ面 11 における Ca 濃度分析値の平均値 μ_{Ca} 及び Ca 濃度分析値の標準偏差 σ_{Ca} によって定義される Ca の面内濃度分布 D_{Ca} ($= (\sigma_{Ca} / \mu_{Ca}) \times 100$ [%]) が 40%以下である。このため、大面積基板に Ag 合金膜を形成した場合であっても、Ag 合金膜において Ca 濃度が均一化することになり、局所的に特性がばらつくことがなく、特性が安定した Ag 合金膜を成膜することができる。

[0041] また、本実施形態では、図 3 に示す一方向凝固装置 20 を用いてターゲット素材となる Ag 合金インゴットを製造しているので、Ag 合金膜形成用スパッタリングターゲット 10 中の酸素濃度を低減させることができ、Cu 及び Ca の酸化による偏析を抑制することが可能となる。

さらに、本実施形態では、Ca の添加する場合に、Ag-3~10 質量% Ca 母合金を作製し、これを 10mm 以下の細粒として Ag 合金溶湯 L 中に添加しているので、Ca を均一に溶解させることができる。

[0042] 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、その発明の要件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、ディスプレイや LED 等の反射電極膜、タッチパネル等の配線膜、透明導電膜等として使用される Ag 合金導電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、その他の用途に適用してもよい。

[0043] また、本実施形態では、一方向凝固装置を用いて、ターゲット素材となる Ag 合金インゴットを製造する方法を説明したが、これに限定されることはなく、半連続 casting 装置や連続 casting 装置を用いて Ag 合金インゴットを製造してもよい。得られた Ag 合金インゴットから作製された Ag 合金膜形成用スパッタリングターゲットにおいて酸素濃度が 50 質量 ppm 未満とされてい

ればよい。

なお、本実施形態の A g 合金膜形成用スパッタリングターゲットでは、A S T M E - 1 1 2 に示される切断法により測定した平均結晶粒径が 6 0 0 μ m 以下であり、不純物として、5 0 質量 p p m 未満の F e、5 0 質量 p p m 未満の B i、5 0 質量 p p m 未満の P b を有している。また、ターゲット材のスパッタ面の表面粗さとして、5 μ m 以下の算術平均粗さ (R a) を有している。

実施例

[0044] 以下に、本発明に係る A g 合金膜及び A g 合金膜形成用スパッタリングターゲットの作用効果について評価した評価試験の結果について説明する。

[0045] < A g 合金膜形成用スパッタリングターゲット >

溶解原料として、純度 9 9 . 9 質量 % 以上の A g と、純度 9 9 . 9 質量 % 以上の C u、S b と、A g - 7 質量 % C a 母合金 (粒径 1 0 m m 以下) と、を準備し、表 1 に示す所定の組成となるように秤量した。

次に、図 3 に示す一方向凝固装置を用いて、A g を不活性ガス雰囲気中で溶解し、得られた A g 合金溶湯に S b、A g - 7 質量 % C a 母合金を添加し、不活性ガス雰囲気中で溶解して A g 合金溶湯を得た。そして、この A g 合金溶湯を一方向凝固させて A g 合金インゴットを製造した。

[0046] 次いで、一方向凝固法によって製造された A g 合金インゴットに対して、圧下率 7 0 % で冷間圧延を行って板材を得た。次いで、大気中で 6 0 0 $^{\circ}$ C、2 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、5 7 0 m m $\times$ 6 9 0 m m $\times$ 厚さ 8 m m の寸法を有する本発明例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 6 の組成のスパッタリングターゲット (平板型スパッタリングターゲット) を作製した。

[0047] また、一方向凝固法によって製造された A g 合金インゴットに対して、押出比 7、押出直後の材料温度が 6 5 0 $^{\circ}$ C となる条件で熱間押出加工を行い、円筒体を得た。押出加工後、この円筒体を 1 0 分以内に 2 0 0 $^{\circ}$ C 以下の温度まで冷却した。さらに熱間押出工程後の円筒体に対し、加工率 3 0 % で冷間

引抜き加工を実施した。冷間引抜き工程後の円筒体を 550°C の温度で保持する熱処理を行った。この円筒体に対して機械加工を施すことにより、外径 155 mm 、内径 135 mm 、軸線方向長さ 650 mm の寸法を有する本発明例 $11\sim 18$ 及び比較例 $11\sim 16$ の組成のスputタリングターゲット（円筒型スputタリングターゲット）を作製した。

[0048] さらに、比較例 7 及び比較例 17 として、一方向凝固装置を用いずに、所定形状のキャビティを有する鋳型に Ag 合金溶湯を注湯することによって Ag 合金インゴットを作製した。そして、 Ag 合金インゴットに対して、上述した製造工程を施し、 $570\text{ mm}\times 690\text{ mm}\times$ 厚さ 8 mm の寸法を有する平板型スputタリングターゲット（比較例 7 ）、外径 155 mm 、内径 135 mm 、軸線方向長さ 650 mm の寸法を有する円筒型スputタリングターゲット（比較例 17 ）を作製した。

[0049] <酸素濃度>

上述のようにして得られたスputタリングターゲットについて酸素濃度を分析した。酸素濃度の分析は、堀場製酸素窒素分析装置 $\text{EMGA}-550$ を用い、不活性ガス—インパルス加熱融解法（非分散赤外線吸収法）により分析した。測定結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0050] <面内濃度分布>

次に、上述のようにして得られたスputタリングターゲットについて、実施の形態の欄で記載した方法によって、 Cu の面内濃度分布 D_{Cu} を算出した。また、 Ca を含有する場合には Ca の面内濃度分布 D_{Ca} を算出した。算出結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0051] < Ag 合金膜>

上述した本発明例 $1\sim 8$ 、比較例 $1\sim 6$ のスputタリングターゲット（平板型スputタリングターゲット）を用いて、以下の条件で本発明例 $51\sim 58$ 、比較例 $51\sim 56$ の Ag 合金膜を成膜した。

本発明例 $1\sim 8$ 、比較例 $1\sim 6$ のスput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。これをスパッタ装置に装着し、ガラス基板との距離：70 mm、電力：直流5.5 kW、到達真空度： 5×10^{-5} Pa、Arガス圧：0.5 Paの条件でスパッタリングを実施し、ガラス基板の表面に、厚さ：100 nmを有するAg合金膜を形成した。なお、ガラス基板としては、370 mm×470 mmの大型基板を用いた。また、このスパッタリングによる成膜においてはターゲット上で基板を静止対向させて行った。

[0052] また、上述した本発明例11～18、比較例11～16のスパッタリングターゲット（円筒型スパッタリングターゲット）を用いて、以下の条件で本発明例61～68、比較例61～66のAg合金膜を成膜した。

本発明例11～18、比較例11～16のスパッタリングターゲットをステンレス製のバックリングチューブ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。これをスパッタ装置に装着し、ガラス基板との距離：60 mm、電力：直流1.0 kW、到達真空度： 5×10^{-5} Pa、Arガス圧：0.5 Paの条件でスパッタリングを実施し、ガラス基板の表面に、厚さ：100 nmを有するAg合金膜を形成した。またスパッタ放電中カソード中のマグネットは固定させ、このマグネットの周囲で円筒ターゲットを10 rpmの回転数で回転させながらスパッタを行った。ガラス基板としては、370 mm×470 mmの大型基板を用いた。なおこのスパッタリングによる成膜においては、ターゲット上で基板を搬送移動させながら成膜するインライン方式を採用した。このときの搬送速度は10 mm/秒とし、1パスの搬送により100 nmのAg合金膜を形成した。

[0053] <Ag合金膜の組成分析>

上述のようにして得られたAg合金膜の組成は、以下の方法によって求めた。

同一のスパッタリングターゲットを用いて、上記と同様の条件でガラス基板上に膜厚0.5 μmの厚膜を形成した。この厚膜基板を複数作製し、これらの厚膜を全量溶解してI PC発光分光分析法により分析することによって組成を求めた。Ag合金膜の組成の分析結果を表3及び表4に示す。

[0054] <比抵抗値の測定>

上述のようにして得られた成膜後の A g 合金膜のシート抵抗値を四探針法によって測定し、比抵抗値を算出した。得られた成膜後の比抵抗値を表 5 及び表 6 に示す。

[0055] <反射率の測定>

上述のようにして得られた成膜後の A g 合金膜の波長 5 5 0 n m における反射率を分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製 U-4 1 0 0）によって測定した。得られた成膜後の反射率を表 5 及び表 6 に示す。

[0056] <熱処理>

A g 合金膜を成膜したガラス基板から、一辺が 1 0 0 m m の正方形の試料を切り出し、大気中で温度 2 5 0 °C、保持時間 1 時間の熱処理を行った。

熱処理後の膜表面をオージェ電子分光法によって観察し、膜表面の突起物の有無を確認した。観察結果を表 5 及び表 6 に示す。

また、熱処理後の A g 合金膜の比抵抗値及び波長 5 5 0 n m における反射率を上述と同様の方法で測定した。評価結果を表 5 及び表 6 に示す。

[0057] <硫化試験>

A g 合金膜を成膜したガラス基板から、一辺が 5 0 m m の正方形の試料を切り出し、室温にて濃度 0. 0 1 質量%の N a₂ S 水溶液中に 1 時間浸漬した。

浸漬後の A g 合金膜の波長 5 5 0 n m における反射率を上述と同様の方法で測定し、これを耐硫化性の指標とした。測定結果を表 5 及び表 6 に示す。

[0058] <耐マイグレーション評価>

A g 合金膜を成膜したガラス基板において、図 4 に示す 9 箇所の位置から、一辺が 1 0 0 m m の正方形の試料を切り出した。この試料にポジ型レジストを塗布し、露光処理、現像処理を行った。次いで、レジストを剥離し、1 0 0 μ m 間隔のくし型電極パターンを作製した。

このくし型電極パターンのパッド部に、C u テープを貼り、C u テープ上に導線をはんだ付けし、イオンマイグレーション測定システム（エスベック

社製AMI-50-U)に試料を接続した。

この試料を温度85℃、湿度85%の恒温恒湿条件下で電極間に10Vの電圧をかけて電流値を測定、記録した。この状態で100時間、試料を保持し、各測定位置で電極間が短絡しているかどうかを確認した。9箇所の測定位置のうち、短絡している箇所数を表5及び表6に示す。

[0059] <密着性試験>

上記マイグレーション試験用の試料と同様に、成膜したガラス基板上のAg合金膜をパターンニングして、100μm間隔のくし型電極パターンを作製した。これに市販のセロハンテープ(3M社製スコッチテープ375)を貼り付けて密着させた。これをゆっくりと剥がした。次いで、くし型電極を光学顕微鏡により観察し、櫛形電極部の剥離の有無を確認した。結果を表5及び表6に示す。

[0060]

[表1]

	ターゲットの成分組成						面内濃度分布		
	I n 質量%	C u 質量ppm	S b 質量%	C a 質量ppm	酸素 質量ppm	A g	D _{Cu} %	D _{Ca} %	
本 発 明 例	1	0.10	5.0	-	-	20	残部	28	-
	2	1.50	4.0	-	-	18	残部	31	-
	3	0.60	1.0	-	-	21	残部	25	-
	4	0.40	50.0	-	-	15	残部	22	-
	5	0.70	15.0	0.10	-	20	残部	32	-
	6	0.50	12.0	3.50	-	25	残部	36	-
	7	0.80	10.0	-	0.5	15	残部	24	32
	8	1.10	7.0	-	50.0	22	残部	30	36
比 較 例	1	0.030	8.0	-	-	30	残部	34	-
	2	2.00	6.0	-	-	18	残部	24	-
	3	0.50	0.1	-	-	33	残部	31	-
	4	1.20	55.0	-	-	20	残部	23	-
	5	0.30	16.0	4.00	-	25	残部	27	-
	6	0.50	2.0	-	60.0	23	残部	32	38
	7	0.70	3.0	-	-	65	残部	53	-

[0061]

[表2]

	ターゲットの成分組成						面内濃度分布	
	I n 質量%	C u 質量ppm	S b 質量%	C a 質量ppm	酸素 質量ppm	A g	D _{Cu} %	D _{Ca} %
本 発 明 例	11	0.10	3.0	-	25	残部	24	-
	12	1.50	5.0	-	21	残部	25	-
	13	0.50	1.0	-	30	残部	35	-
	14	0.60	50.0	-	24	残部	22	-
	15	0.80	7.0	-	18	残部	25	-
	16	1.00	20.0	-	22	残部	28	-
	17	0.40	11.0	0.5	22	残部	24	27
	18	0.50	6.0	50.0	28	残部	34	33
比 較 例	11	0.05	10.0	-	30	残部	38	-
	12	1.90	20.0	-	19	残部	28	-
	13	0.60	70.0	-	25	残部	32	-
	14	0.50	0.3	-	17	残部	25	-
	15	0.40	5.0	-	28	残部	35	-
	16	0.90	8.0	70.0	32	残部	33	30
	17	1.10	10.0	-	60	残部	55	-

[0062]

[表3]

		ターゲット	膜の成分組成				
			I n 質量%	C u 質量ppm	S b 質量%	C a 質量ppm	A g
本発明例	51	本発明例 1	0.11	5.0	—	—	残部
	52	本発明例2	1.40	4.0	—	—	残部
	53	本発明例3	0.65	1.0	—	—	残部
	54	本発明例4	0.38	49.0	—	—	残部
	55	本発明例5	0.61	13.0	0.01	—	残部
	56	本発明例6	0.44	12.0	0.94	—	残部
	57	本発明例7	0.84	9.0	—	0.5	残部
	58	本発明例8	1.00	7.0	—	49.0	残部
比較例	51	比較例1	0.03	7.0	—	—	残部
	52	比較例2	1.88	6.0	—	—	残部
	53	比較例3	0.45	0.1	—	—	残部
	54	比較例4	1.22	54.0	—	—	残部
	55	比較例5	0.31	15.0	1.40	—	残部
	56	比較例6	0.53	2.0	—	57.0	残部

[0063]

[表4]

		ターゲット	膜の成分組成				
			I n 質量%	C u 質量ppm	S b 質量%	C a 質量ppm	A g
本発明例	61	本発明例11	0.10	3.0	—	—	残部
	62	本発明例12	1.40	4.0	—	—	残部
	63	本発明例13	0.45	1.0	—	—	残部
	64	本発明例14	0.56	49.0	—	—	残部
	65	本発明例15	0.81	6.0	0.015	—	残部
	66	本発明例16	0.92	20.0	0.920	—	残部
	67	本発明例17	0.36	11.0	—	0.51	残部
	68	本発明例18	0.47	5.0	—	48.00	残部
比較例	61	比較例11	0.052	7.7	—	—	残部
	62	比較例12	1.88	19.0	—	—	残部
	63	比較例13	0.63	0.2	—	—	残部
	64	比較例14	0.48	70.0	—	—	残部
	65	比較例15	0.37	4.8	2.000	—	残部
	66	比較例16	0.91	7.2	—	63.00	残部

[0064]

[表5]

	比抵抗値 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		波長550nmにおける反射率 (%)			熱処理後の膜観察 (突起物の有無)	密着性試験 (剥がれの有無)	耐マイグレーション 評価 (短絡箇所数)
	成膜後	熱処理後	成膜後	熱処理後	硫化試験			
本 発 明 例	51	3.2	4.6	97.0	82.3	57.6	無	2
	52	5.3	7.7	95.1	85.0	69.2	無	3
	53	4.2	6.1	96.3	84.7	64.5	無	3
	54	3.9	5.7	96.8	83.4	62.2	無	2
	55	4.3	4.1	96.1	95.5	63.8	無	3
	56	7.2	4.3	95.3	95.0	63.4	無	2
	57	4.8	7.0	95.7	84.6	63.5	無	0
	58	4.9	7.1	95.5	85.2	64.1	無	0
比 較 例	51	3.1	4.5	96.9	77.4	47.9	無	2
	52	6.1	8.8	94.4	84.9	70.3	無	1
	53	3.9	5.7	96.4	85.0	62.8	無	9
	54	5.0	7.3	95.3	85.3	68.6	有	1
	55	8.1	4.4	94.1	94.0	63.0	無	2
	56	4.0	5.8	96.0	85.1	63.7	無	0
							有	
							無	

[0065]

[表6]

	比抵抗値（ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ）		波長550nmにおける反射率（%）			熱処理後 の膜観察 （突起物の有無）	密着性試験 （剥がれの有無）	耐マイグレーション 評価 （短絡箇所数）
	成膜後	熱処理後	成膜後	熱処理後	硫化試験			
本発明例	61	3.3	4.8	97.1	81.2	58.3	無	1
	62	5.3	7.7	95.2	84.8	69.5	無	1
	63	3.9	5.7	96.8	85.5	63.4	無	4
	64	4.1	5.9	96.5	85.2	63.8	無	1
	65	4.7	3.9	96.4	96.6	63.2	無	3
	66	7.9	4.0	95.6	95.3	63.5	無	2
	67	3.7	5.4	96.9	85.5	62.6	無	0
	68	4.0	5.8	96.9	85.2	63.9	無	0
比較例	61	3.1	4.5	97.2	78.5	47.6	無	1
	62	6.2	9.0	94.3	84.2	71.8	無	2
	63	4.4	6.4	96.3	84.9	64.5	無	9
	64	4.1	5.9	96.9	85.5	64.0	有	2
	65	9.1	3.8	94.1	92.5	63.2	無	3
	66	4.8	7.0	95.5	83.7	64.2	有	0

[0066] Inの含有量が本実施形態の範囲よりも少ない比較例1及び比較例11のスパッタリングターゲットによって成膜された比較例51及び比較例61のAg合金膜においては、硫化試験後に反射率が大きく低下した。

Inの含有量が本実施形態の範囲よりも多い比較例2及び比較例12のスパッタリングターゲットによって成膜された比較例52及び比較例62のAg合金膜においては、成膜後の比抵抗値が高く、導電性が不十分であった。

[0067] Cuの含有量が本実施形態の範囲よりも少ない比較例3及び比較例13のスパッタリングターゲットによって成膜された比較例53及び比較例63のAg合金膜においては、耐マイグレーション性に劣っていた。

Cuの含有量が本実施形態の範囲よりも多い比較例4及び比較例14のスパッタリングターゲットによって成膜された比較例54及び比較例64のAg合金膜においては、熱処理後に突起物が観察された。

[0068] Sbの含有量が本実施形態の範囲よりも多い比較例5及び比較例15のスパッタリングターゲットによって成膜された比較例55及び比較例65のAg合金膜においては、成膜後の比抵抗値が高く、導電性が不十分であった。

Caの含有量が本実施形態の範囲よりも多い比較例6及び比較例16のスパッタリングターゲットによって成膜された比較例56及び比較例66のAg合金膜においては、密着性試験において剥がれが確認された。

[0069] また、酸素含有量が本実施形態の範囲を超える比較例7及び比較例17のスパッタリングターゲットにおいては、表1及び表2に示すように、Cuの面内濃度分布 D_{Cu} が40%を超えており、スパッタ面においてCu濃度が均一化されていないことが確認された。

[0070] これに対して、In、Cu、Sb、Caの含有量が本実施形態の範囲内とされた本発明例1～8及び本発明例11～18のスパッタリングターゲットによって成膜された本発明例51～58及び本発明例61～68のAg合金膜においては、成膜後の比抵抗値が低く、導電性に優れている。また、熱処理後においても比抵抗値及び反射率が大きく劣化しておらず耐熱性を有している。さらに、硫化試験後においても反射率が大きく劣化しておらず耐硫化

性を有している。また、耐マイグレーション評価も良好であった。

また、酸素含有量が50質量ppm未満とされた本発明例1～8及び本発明例11～18のスputタリングターゲットにおいては、Cuの面内濃度分布 D_{Cu} 、Caの面内濃度分布 D_{Ca} が低く、スパッタ面においてCu濃度及びCa濃度が均一化されていることが確認された。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明のAg合金膜は、耐マイグレーション性、耐熱性、及び耐硫化性に優れる。本発明のスputタリングターゲットは、大面積基板に膜を形成する場合であっても、面内の特性が安定したAg合金膜を成膜できる。このため、本発明のAg合金膜及びスputタリングターゲットは、ディスプレイやLED等の反射電極膜、タッチパネル等の配線膜、透明導電膜等に用いられるAg合金膜及びその製造工程に好適に適用できる。

符号の説明

[0072] 10 Ag合金膜形成用スputタリングターゲット
11 スパッタ面

請求の範囲

[請求項1] In を0.1質量%以上1.5質量%以下、 Cu を1質量ppm以上50質量ppm以下含有し、残部が Ag と不可避不純物とからなる組成を有することを特徴とする Ag 合金膜。

[請求項2] さらに、 Sb を0.01質量%以上1.0質量%以下含有することを特徴とする請求項1に記載の Ag 合金膜。

[請求項3] さらに、 Ca を0.5質量ppm以上50質量ppm以下含有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の Ag 合金膜。

[請求項4] In を0.1質量%以上1.5質量%以下、 Cu を1質量ppm以上50質量ppm以下含有し、残部が Ag と不可避不純物とからなる組成を有し、酸素濃度が50質量ppm未満であり、

スパッタ面の面積が0.25 m^2 以上であるとともに、以下の式(1)によって定義される Cu の面内濃度分布 D_{Cu} が40%以下であることを特徴とする Ag 合金膜形成用スパッタリングターゲット。

$$D_{\text{Cu}} = (\sigma_{\text{Cu}} / \mu_{\text{Cu}}) \times 100 [\%] \quad (1)$$

但し、式(1)中の μ_{Cu} は、前記スパッタ面の複数の箇所において Cu 濃度を分析して得られた Cu 濃度分析値の平均値であり、 σ_{Cu} は、前記 Cu 濃度分析値の標準偏差である。

[請求項5] さらに、 Sb を0.1質量%以上3.5質量%以下含有することを特徴とする請求項4に記載の Ag 合金膜形成用スパッタリングターゲット。

[請求項6] さらに、 Ca を0.5質量ppm以上50質量ppm以下含有し、以下の式(2)によって定義される Ca の面内濃度分布 D_{Ca} が40%以下であることを特徴とする請求項4又は請求項5に記載の Ag 合金膜形成用スパッタリングターゲット。

$$D_{\text{Ca}} = (\sigma_{\text{Ca}} / \mu_{\text{Ca}}) \times 100 [\%] \quad (2)$$

但し、式(2)中の μ_{Ca} は、前記スパッタ面の複数の箇所において Ca 濃度を分析して得られた Ca 濃度分析値の平均値であり、 σ_{Ca}

σ_a は、前記 C_a 濃度分析値の標準偏差である。