

(論文)

# 光ディスク反射膜用Ag合金における添加元素と薄膜微細構造との相関

## Effect of Additional Elements on Microstructure of Ag-alloy Thin Films in Reflective Layer of Optical Disc



中井淳一\*(工博)  
Dr. Junichi Nakai



田内裕基\*  
Yuki Tauchi



藤井秀夫\*  
Hideo Fujii



佐藤俊樹\*  
Toshiki Satou



大西 隆\*(工博)  
Dr. Takashi Onishi



高木勝寿\*\*  
Katsutoshi Takagi

Digital versatile disc (DVD) has been rapidly developed as high density storage media. Ag thin films are applied to be the reflective layer of DVD for its higher reflectivity and thermal conductivity. However, DVD with pure Ag reflective layer shows lower endurance in environment test. In this report, the relationship between additional elements and microstructure of Ag-alloy thin films were discussed. It is revealed that Nd addition is effective for the depression of coarsening of Ag grains, then Ag-Nd-Cu alloy with higher durability in humidity test was developed.

まえがき = 近年、光ディスクはCDからDVDへ、更にはBlu-ray Discへ高密度・大容量化が進んでおり、それに伴いディスクを構成する反射膜に対しても、更なる高性能化が必要とされている。

光ディスクの代表であるDVDには、読み専用のDVD-ROM/Video, 1回のみ記録可能なDVD-R, 繰り返し記録可能なDVD-RAM/-RW/+RW<sup>1)~3)</sup>などがあるが、いずれも反射膜にはAuやAl合金が用いられている。特にDVD-ROM/Video, DVD-Rは耐食性、反射率の要求特性からAuが使用されてきた。ところが、次世代の光ディスクであるBlu-ray Discなどでは、記録再生に用いるレーザが、現状の赤色レーザ(波長650nm)から青紫色レーザ(波長405nm)に変わるため、Auでは十分な反射率を得ることが不可能となる。また一方で、反射膜はレーザ光照射による記録層の熱変化に対するヒートシンクの役割を果たしているが、書き込み速度の向上とともに、現状のAl合金では、熱伝導率が不足する状況になりつつある。このような背景から、短波長領域における優れた反射率を有するとともに、優れた熱伝導率を有するAg系薄膜がクローズアップされている。

さてAgは反射膜材料として非常に優れた特性を有するものの、ディスクの信頼性を決定する環境試験時の耐久性が低いという課題を残している<sup>4)</sup>。

Ag系薄膜の耐久性に関しては、従来はAl合金薄膜と同様に腐食が主たる要因と考えられていた。このため、AgにPdやRhなどの貴金属を加えて耐食性を高めたAg合金が提案されており<sup>5)</sup>、我々もAu及びCuを添加したAg合金が高い耐食性を示すことを見いだしている。

一方でAgは低温の加熱で原子の移動が起こり<sup>6)7)</sup>、特に湿潤雰囲気下では、顕著に凝集が発生することが報告

されている<sup>8)~10)</sup>。DVDを構成する反射膜は、記録再生時のレーザ光による加熱をうけることや、信頼性試験において、温度80・相対湿度90%程度の環境にさらされることから、凝集性も耐久性に影響を及ぼしているものと考えられる。更に、反射膜の表面粗さが再生特性に影響を与えとの報告も有り<sup>11)</sup>、Ag系薄膜の構造変化を抑制することは光ディスクの信頼性向上において必要不可欠と言える。しかしながら、Ag合金薄膜の凝集性に及ぼす添加元素の影響は未だ明らかにされておらず、その抑制に関する知見も明らかにされていない。

そこで本研究では、反射膜用Ag合金において、耐食性の向上に効果のあるAu及びCuの添加量と耐食性との相関を明らかにして、光学特性、耐食性、ならびに材料コストの観点から反射膜としての最適な組成を検討した。更に各種添加元素と凝集性との相関を明らかにするとともに、耐凝集性の向上に効果のある添加元素の抽出を行ったので報告する。

### 1. 実験方法

#### 1.1 成膜条件と試験方法

Ag合金薄膜は、ガラス(コーニング#1737)基板の上にDCマグネトロンスパッタリング法(島津製作所製HSM-552)を用いて作製した。主な成膜条件を表1に示す。

表1 成膜条件  
Table 1 Sputtering conditions

Substrate temperature	RT
Ar gas pressure	$1.5 \times 10^{-5}$ Pa
Base pressure	$< 7.5 \times 10^{-9}$ Pa
Sputtering power density	$1.1$ W/cm <sup>2</sup>
Distance between target and substrate	55 mm

\*技術開発本部・材料研究所 \*\*磯コベルコ科研

純 Ag 及び Ag-Cu-Au, Ag-Nd-Cu 合金ターゲットは真空溶解法により作製した。その他の Ag 合金薄膜は上記溶解ターゲット上に所定の金属片をチップオンして作製した。薄膜試料の合金組成は、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP) により分析した。

Ag 合金薄膜の加熱試験は、真空雰囲気中 ( $< 4.0 \times 10^{-8}$  Pa) で 100 ~ 200 の条件で行った。また環境試験は、温度 80 , 相対湿度 90% の条件下で 48 時間行った。

### 1.2 評価方法

Ag 合金薄膜の分光反射率は、Polar Kerr Scope (日本科学エンジニアリング製 BH-810) を用いて測定した。また組織観察は透過型電子顕微鏡 (TEM, 日立製作所製 HF-2000) を用いて行った。更に、表面モフォロジは原子間力顕微鏡 (AFM, Digital Instruments 社製 Nanoscope ) を用いて評価した。高温 XRD 測定において、サンプルの加熱は試料裏面からランプヒータを用いて行った。各温度の保持時間は 5min とし、温度の測定は試料表面に熱電対を設置して行った。

## 2. 結果及び考察

### 2.1 Ag-Cu-Au 合金の組成最適化

図 1 に Ag-Cu-Au 合金薄膜における波長 650 nm (DVD の録再波長) での初期反射率の Cu 及び Au 添加量依存性を示す。図中で初期反射率は、純 Ag 薄膜と各組成の合金薄膜との差分で示しており、数値の絶対値が大きいほど、反射率が低いことを示している。図より、初期反射率に対する Au 添加量の影響は少ないのに対し、Cu は相対的に低下作用が大きい (約 -0.5% / at% Cu) ことが明らかとなった。図中に表示した等低下率線 (-1.0% 以内の領域をハッチングで表示) から、初期反射率の低下を目標値の -1.0% 以下に抑えるためには、Cu < 2at% , Au < 5at% 程度に抑える必要のあることが分かる。

図 2 には、図 1 と同様の系について、環境試験前後の反射率変化の Cu 及び Au 量依存性を示す。図中数値の絶対値が大きいほど、湿潤雰囲気暴露による薄膜の腐食などにより、反射率の低下が生じていることを示している。環境劣化の抑制に対しては、Au よりは Cu の添加がより効果的であることが分かる。図中に目標値の反射率低下 -1.0% 以下の領域を示すが、Au : 0.5 ~ 4.0at% , Cu : 0.8 ~ 4.5at% の組成域が、環境試験後の反射率低下の抑制に効果的であることが明らかとなった。

図 3 に、種々の組成の Ag-Cu-Au 合金の環境試験後の反射率と純 Ag の初期反射率との差 (初期反射率の低下 + 環境試験後の反射率低下) を示した。図中には図 1, 2 で示した領域も重ねて示しているが、初期反射率及び環境試験後の反射率の低下を合わせて最も反射率の低下の少ない領域は、Cu : 0.8 ~ 2.0at% , Au : 0.5 ~ 3.5at% であることが明らかとなった。一方、経済性の観点からは、Au 添加量の増大は大幅な材料コストの上昇につながるから、できるだけ添加量を少なくすることが好ましい。そこで図中には、材料コストの上限の目安を純 Ag の 2 倍以下とした場合の Au 添加量の上限値として、約 1at% (Ag : 20 円 / g , Au : 1 000 円 / g で試算) のコスト

リミットラインを合わせて記入した。

このように、初期反射率、耐環境性及び材料コストの

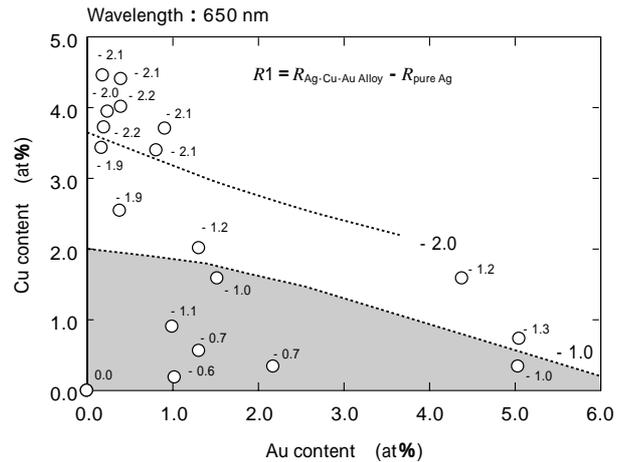


図 1 Ag-Cu-Au 合金薄膜における初期反射率の Cu 及び Au 添加量依存性

Fig. 1 Dependence of reflectivity on Cu and Au contents in Ag-Cu-Au alloy thin films

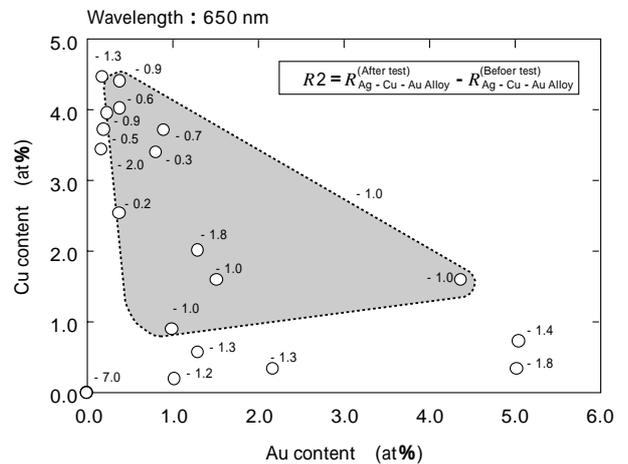


図 2 環境試験 (80 , 90% RH, 48h) 後における反射率低下量の Cu 及び Au 添加量依存性

Fig. 2 Dependence of reduction in reflectivity after humidity test (80 , 90%RH, 48 h) on Cu and Au contents in Ag-Cu-Au alloy thin films

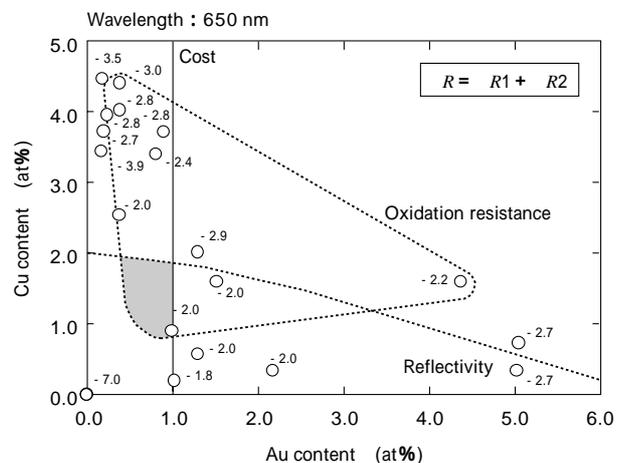


図 3 Ag-Cu-Au 合金薄膜における最適組成域

Fig. 3 Optimization of Cu and Au contents in Ag-Cu-Au alloy system from the view of oxidation resistance, reflectivity and material cost

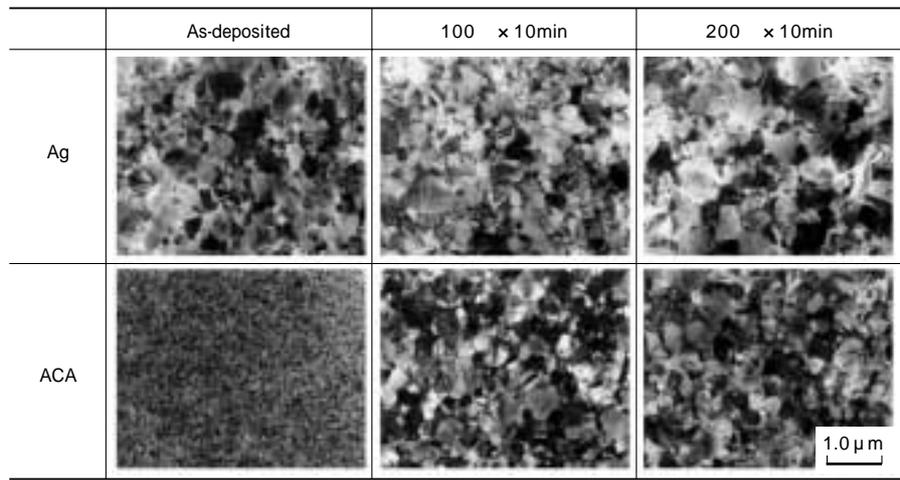


図4 純Ag及びACA薄膜における微細組織(TEM像)と熱処理温度の関係  
 Fig. 4 Relationship between microstructure (TEM) and heat treatment temperature in pure Ag and ACA thin films

Film thickness : 100nm

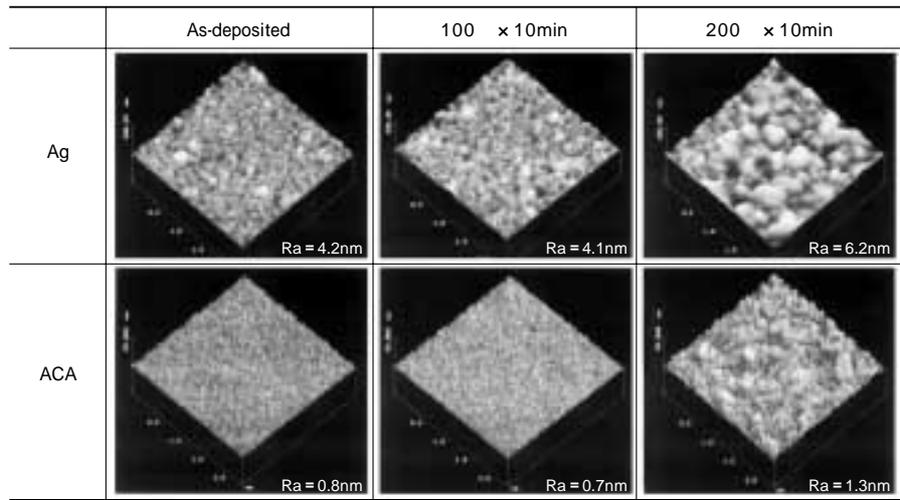


図5 純Ag及びACA薄膜における表面モフォロジ(AFM像)と熱処理温度の関係  
 Fig. 5 Relationship between surface morphology (AFM) and heat treatment temperature in pure Ag and ACA thin films

Film thickness : 100nm

総合的な観点から、Ag-Cu-Au系合金における最適組成として、Ag(0.8~2.0)at% Cu(0.5~1.0)at% Auの領域(図3でハッチングで表示)を得た。

## 2.2 加熱によるAg合金薄膜の微細構造変化と添加元素の関係

図4に、純Ag及びAg-0.9at%Cu-1.0at%Au合金(以下ACAと記す)薄膜におけるミクロ組織(TEM像)と熱処理温度の関係を示す。尚、試料の膜厚は100nmで、熱処理は真空中で行った。純Agにおいては、熱処理温度が高くなるにつれて結晶粒の粗大化と整粒化が認められる。一方、ACA膜においては、成膜後の粒径は、純Agと比較して、非常に微細であるが、100の加熱で急激に結晶粒が粗大化している。このようにAg及びACA膜においては、100程度の比較的低温の加熱によってもAg原子が容易に移動し、粒成長や整粒化の現象が顕著に生じることが明らかとなった。

また、図5には純Ag及びACA膜の表面モフォロジ(AFM像)と熱処理温度の関係を示す。純Ag、ACA共に、100では変化が少ないが、200においては表面粗さが増大していることが明らかになった。

以上の結果から、純Ag及びACA膜においては、100程度の加熱によっても結晶粒の成長及び表面モフォロジの変化が生じることが明らかとなった。

次にACAに種々の元素を添加し、膜組織の変化の抑制

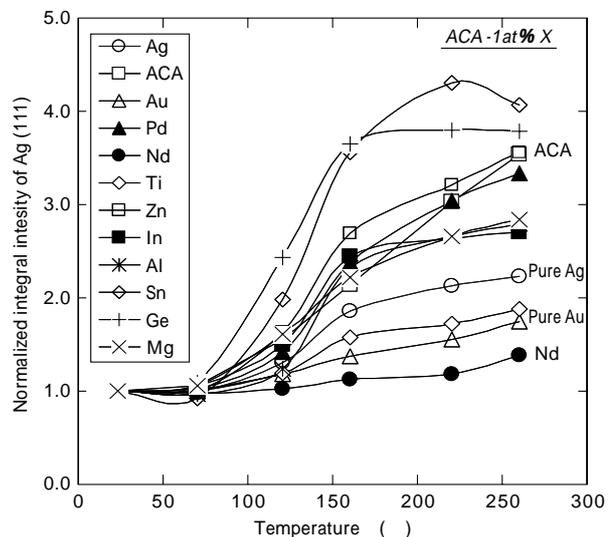


図6 各種元素を添加したACA薄膜におけるAg(111)強度(XRD測定)の温度による変化  
 Fig. 6 Change in Ag(111) intensity obtained from XRD patterns of ACA-1at%X alloy at different temperature

に効果的な元素の抽出を行った。

図6に、種々の元素を添加したACA薄膜について、高温XRD測定を行った結果を示す。図の縦軸はAg(111)の積分強度の相対値を示す(各サンプルに対し、室温でのAg(111)積分強度で規格化)。本図において、加熱温度の上昇にともなう積分強度の相対値の増大は、粒成長

や整粒化により、(111) 配向の結晶粒が増大していることを示している。

比較材としての純 Au 膜では、加熱に対しほとんど積分強度の変化が認められない。一方、粒径の変化が非常に大きな ACA では、積分強度も大きく変化していることが分かる。純 Ag については、成膜直後の粒径が元々大きいため、加熱時の変化も少ないものと考えられる。これらの結果は図 4, 5 に示した TEM の結果と良く対応している。

添加元素の影響については、Nd < Ti の順に積分強度の変化が小さいことが明らかとなった。その他の Mg・In・Zn・Sn・Ge などはほとんど影響しないことが分かる。この結果から、Nd が構造変化抑制に最も効果的な元素であることが判明した。

図 7 に ACA-1.0at% Nd 薄膜の TEM 観察結果を示す。Nd の添加により、200 °C までの熱処理においても加熱時

の粒径変化がほとんどなく、成膜時の微細な結晶粒径を保持することが明らかとなった。また図 8 には ACA-1.0at% Nd 薄膜の AFM 観察結果を示す。TEM 観察結果と対応して、Nd 添加により、加熱時の表面モフォロジの変化も抑制されていることが明らかとなった。

以上の結果から、Ag 合金薄膜における構造変化の抑制には、Nd の添加が効果的であることが明らかとなった。

### 2.3 環境試験における Nd 添加効果

図 9 に Ag-Nd 二元系合金における環境試験時の反射率の変化と Nd 添加量との相関を示す。環境試験時の反射率の変化は、Nd 添加量の増大とともに低減し、約 0.4at% 以上で減少量が約 -1.0 でほぼ飽和した。また図中には、各 Ag-Nd 合金薄膜の環境試験後の AFM 像も合わせて示すが、Nd 量の増大とともに、より平滑な表面を保持することが分かる。これらの結果から、環境試験後の反射率の低下は、表面粗さの増大と相関していることが

図 7 ACA-1.0at% Nd 合金薄膜における微細構造 (TEM 像) と熱処理温度の関係  
Fig. 7 Relationship between microstructure (TEM) and heat treatment temperature in ACA-1.0at%Nd thin films

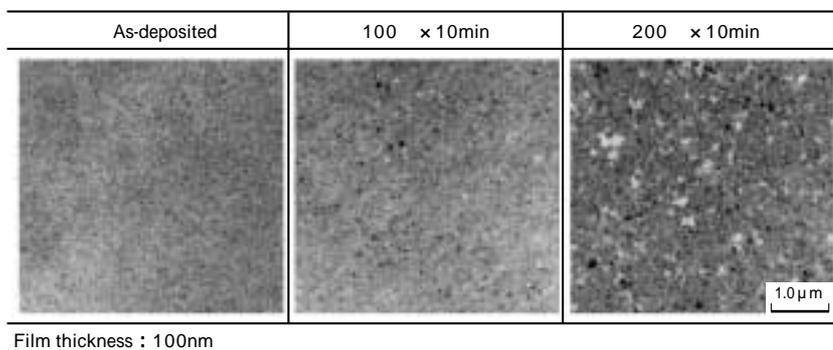


図 8 ACA-1at% Nd 薄膜における表面モフォロジ (AFM 像) と熱処理温度の関係  
Fig. 8 Relationship between surface morphology (AFM) and heat treatment temperature in ACA-1.0at%Nd thin films

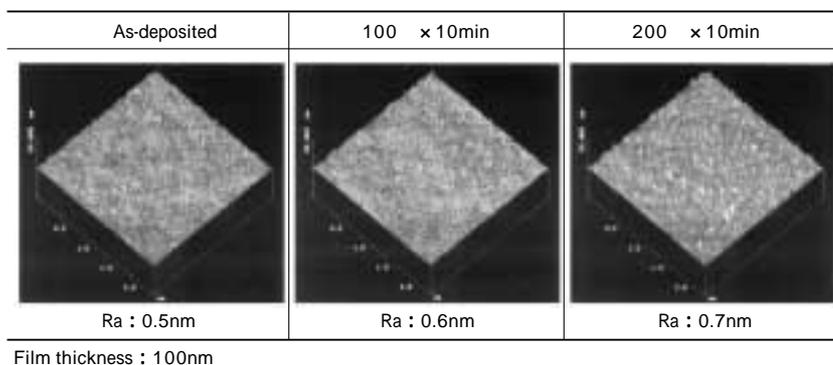
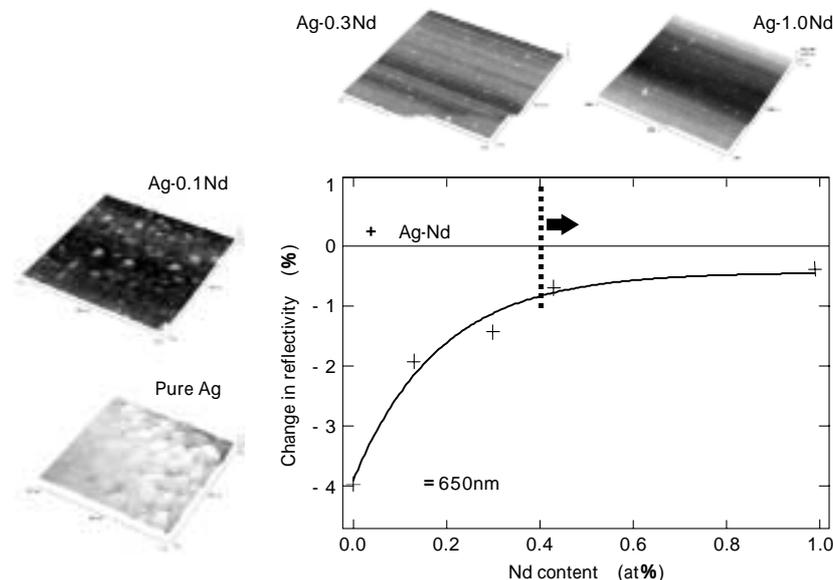


図 9 Ag-Nd 二元系合金薄膜における環境試験による反射率の変化に及ぼす Nd 含有量の影響  
Fig. 9 Dependence of reduction in reflectivity after humidity test on Nd content in Ag-Nd binary alloy thin film



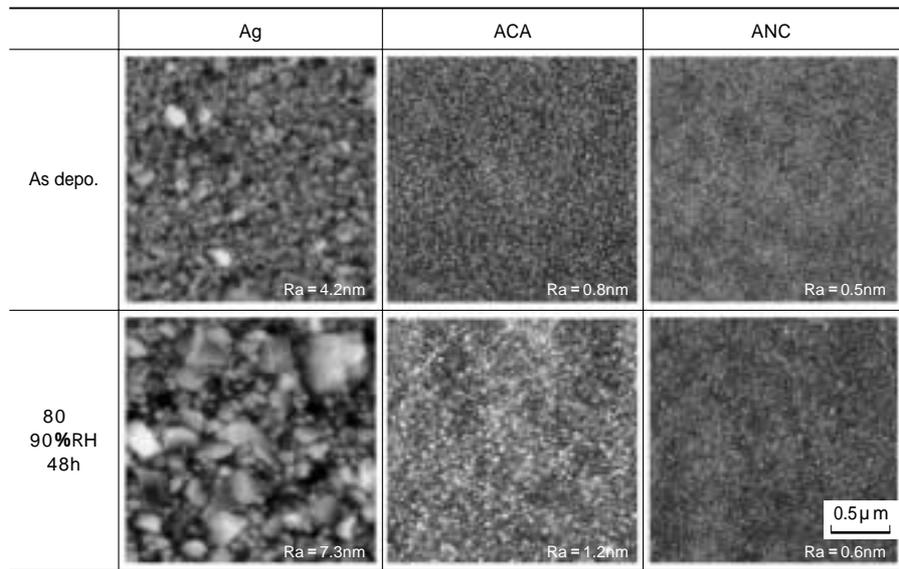


図10 純Ag, ACA及びANC薄膜における環境試験後の表面モフォロジの変化

Fig.10 Change in surface morphology (AFM) after humidity test in pure Ag, ACA and ANC thin films

Film thickness : 100nm

うかがわれ、よってNd添加の反射率低下抑制作用は、表面モフォロジの変化の抑制も一つの要因であるものと考えられる。

図10には、純Ag, ACA (Ag-0.9at%Cu-1.0at%Au)及びACAのAuをNdで置換したAg-0.7at%Nd-0.9at%Cu (ANC)膜の環境試験前後の表面モフォロジの変化をAFMで観察した結果を示す。純Agが環境試験により粗さが大きく変化するのに対し、ACA膜は表面モフォロジの変化がかなり抑制されており、またANC膜ではさらに抑制されていて、ほとんど変化のないことが分かる。

これらの結果から、NdはAg原子の移動を抑制することにより、加熱や環境試験におけるAg合金薄膜の粒成長や表面モフォロジなど、膜組織や構造の変化を抑制する効果を発揮するものと考えられる。また、組織や構造変化の抑制により、環境試験時の反射率の低下が抑制されることになるものと考えられる。

以上の知見を基に、DVD反射膜用の新規Ag合金材料としてAg-Nd-Cu合金を開発した。本材料は、(株)コベルコ科研ターゲット事業本部において新規ターゲット材として商品化している

むすび = 近年、急速に普及が進んでいる光ディスク(DVD)の重要な構成要素である反射膜に関して、耐食性や耐凝集性に優れた新規Ag合金の開発について記述した。高速ネットワーク網など、ますます加速される情報化社会において、情報を伝達するのと同様に必要不可

欠であるのが情報の保存であり、今後データストレージ機器としての光ディスクには更なる高速化・大容量化が求められていく。このような状況の中、光ディスク用反射膜材料としては、その光学的特性、熱的特性からAg以外の材料選択の余地はほとんどなく、今後とも市場ニーズに応えられる新しいAg合金薄膜材料を提供していきたい。

なお、Ag合金薄膜の耐食性、特にハロゲン、硫黄に対する耐食性に関して、そのメカニズムや添加元素の影響についても本誌特集号に別論文として掲載されているので、合わせてご参照頂きたい。

#### 参考文献

- 1) 山田尚志ほか：O plus E, No.199 (1996) p.70.
- 2) 谷口昭史ほか：オプトロニクス, No.9 (1999) p.126.
- 3) 吉田秀美ほか：工業材料, Vol.49, No.8 (2001) p.18.
- 4) 藤森二郎ほか：PIONEER R&D, Vol.6, No.2 (1996) p.74.
- 5) T. Higuchi et al. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39 (2000) p.933.
- 6) R. Dannenberg et al. : Thin Solid Films, 370 (2000) p.54.
- 7) R. Dannenberg et al. : Thin Solid Films, 379 (2000) p.133.
- 8) M. Miyazaki et al. : Journal of Non-Crystalline Solids, 178 (1994) p.245
- 9) E. Ando et al. : Vacuum, 59 (2000) p.792.
- 10) Y. Aoshima et al. : Jpn. J. Appl. Phys. ; Vol.39 (2000) p.4884.
- 11) 大嶋克則ほか：表面技術 ; Vol.52, No.1 (2001) p.149.