

(論文)

光ディスク用高耐久性および高反射率Ag-Bi系合金反射膜の開発

Development of Ag-Bi Alloy Reflective Films with Excellent Durability and High Reflectivity for Optical Discs



高木勝寿*
Katsutoshi Takagi



中井淳一*(工博)
Dr. Junichi Nakai



田内裕基*
Yuuki Tauchi



楠本栄典*
Eisuke Kusumoto



佐藤俊樹**
Toshiki Satou

The effect of alloy element additions on halogen resistance, heat resistance, reflectivity and thermal conductivity in Ag-alloy thin films was investigated. Bi additions were found to effectively improve halogen resistance and heat resistance without decreasing reflectivity and thermal conductivity. It was confirmed through XPS and RBS analyses that Ag-Bi alloy thin films had a Bi₂O₃/Ag-Bi dual layer structure. It was concluded that the Bi₂O₃ surface layer suppressed the adsorption of halogen and the surface diffusion of Ag. As a result, Ag-Bi alloy thin films have excellent halogen resistance and heat resistance.

まえがき = 光ディスクは、情報化社会における情報記録媒体として注目されている。近年の情報量増加に伴い、光ディスクは現世代のCD（記録容量 650 MB）、DVD（1層 4.7GB）から、次世代のBlu-ray Disc（1層 23.3～27GB）¹⁾、HD DVD（1層 15～20GB）へと、大記録容量化が進んでいる。また、現世代のDVDに関しては、記録速度が16倍速へと、高倍速記録化が進行している。このような光ディスクの大記録容量化と高倍速記録化に伴い、光ディスクを構成し、情報信号を記録・再生するレーザー光の反射機能を担う反射膜には、さらなる高性能が求められている。

光ディスク用反射膜には、基本性能として高反射率と高熱伝導率が要求されることから、一般的にAg系の薄膜が使用されている。さらに、光ディスク用反射膜には情報信号劣化抑制の観点から、経時劣化に対する高耐久性も要求される。Ag系反射膜では、熱やハロゲンに起因する凝集が生じやすく、表面粗さ増加や反射率低下につながり、光ディスクの情報信号の劣化を引き起こすことが問題となっている。このAg系薄膜特有の凝集、特に熱に起因する凝集を抑制するため、Ndを添加して耐熱性（熱起因の凝集に対する抑制機能）を向上させたAg-Nd系合金が提案されており²⁾、光ディスクの反射膜として、主に4～8倍速DVD-Rに実用化されている。しかしながら、16倍速DVD±Rや片面2層DVD±Rなど、光ディスクのさらなる高倍速記録化あるいは大記録容量化に対して、反射膜用Ag合金の反射率と熱伝導率はより純Agに近付けることが強く要求されている。また、光ディスクにおいて反射膜と接する貼合わせ用接着剤などの有機系樹脂層の種類も多様化しており、その化学成分（特に

ハロゲン）に起因する凝集も問題となってきている。

そこで本研究では、耐ハロゲン性（ハロゲン起因の凝集に対する抑制機能）向上に有効な合金元素として見出したBiに関して、耐ハロゲン性、耐熱性、反射率、熱伝導率に及ぼすBi添加の影響を明らかにする。さらに、耐ハロゲン性と耐熱性に優れ、反射率と熱伝導率が高い、大記録容量および高倍速記録光ディスクの反射膜に最適なAg-Bi系合金薄膜において、優れた反射膜特性が得られる原因を、膜構造の観点から検討する。

1. 実験方法

純AgまたはAg合金のスputteringターゲットと、sputtering装置を使用し、DCマグネトロンスputtering法によって、コーニング製#1737ガラス基板上に膜厚100、200nmの純AgおよびAg合金の薄膜を成膜した。表1にsputtering条件を示す。Ag合金薄膜については、誘導結合プラズマ（ICP: Inductively Coupled Plasma）質量分析装置を使用し、ICP質量分析法によって合金組成を調べた。

耐ハロゲン性は、純AgおよびAg合金薄膜に対して

表1 Sputtering条件
Table 1 Sputtering conditions

Base pressure	<0.27 × 10 ⁻³ Pa
Ar gas pressure	0.27 Pa
Ar gas flow	30 sccm
Sputtering power	200 W
Target-substrate distance	52 mm
Substrate temperature	Room temperature

*技術開発本部 電子技術研究所 **技術開発本部 材料研究所

NaCl 水溶液浸漬（水溶液の NaCl 濃度：0.05M，水溶液温度：22℃，水溶液浸漬時間：5 min）試験を施し，この試験前後の平均表面粗さ Ra を走査型プローブ顕微鏡を用い，原子間力顕微鏡（AFM:Atomic Force Microscope）観察モードによって測定して，試験前後の平均表面粗さ変化量をもとに評価した。耐熱性は，純 Ag および Ag 合金薄膜に対して高温高湿（温度：80℃，湿度：90%RH，保持時間：100h）試験を施し，この試験前後の平均表面粗さ Ra を先と同様の方法によって測定し，試験前後の平均表面粗さ変化量をもとに評価した。反射率は，分光光度計を使用し，可視光領域（波長 400～800nm）における分光反射率を測定した。熱伝導率は，直流式抵抗計を用いて直流四探針法によりシート抵抗 R_s を測定し，電気抵抗率（ $\mu \cdot \text{cm}$ ）〔=シート抵抗 $R_s \times$ 膜厚 t 〕を求め，ヴィーデマン - フランツの法則より絶対温度 300 K（27℃）における熱伝導率（ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ）〔= $2.51 \times$ 絶対温度 T / 電気抵抗率〕を算出した。

Ag 合金薄膜の膜構造，特に膜厚方向の合金元素の分布状態は，X 線光電子分光法（XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy）とラザフォード後方散乱分光法（RBS:Rutherford Back scattering Spectroscopy）によって解析

した。

2. 実験結果

高耐久性 Ag 合金反射膜として開発した Ag-Nd 系合金薄膜³⁾では，Nd 添加によって優れた耐熱性を示すものの，優れた耐ハロゲン性は得られない。そこで，今後の高耐ハロゲン性の要求に応えるべく，純 Ag 薄膜を比較材として，種々の合金元素を添加した Ag 合金薄膜の耐ハロゲン性の評価を行った。その結果，耐ハロゲン性向上に有効な合金元素として Bi を見出した。この Bi に関して，純 Ag 薄膜あるいは高耐熱性 Ag-Nd 系合金薄膜の耐ハロゲン性，耐熱性，反射率，熱伝導率に及ぼす Bi 添加の影響を検討した。

2.1 耐ハロゲン性および耐熱性に及ぼす Bi 添加の影響

図 1 に，NaCl 水溶液浸漬後の純 Ag 薄膜および Ag-Bi-Nd 合金薄膜の AFM 像を示す。また，これらの AFM 像の下に平均表面粗さ Ra を示す。純 Ag 薄膜では，NaCl 水溶液中の Cl に起因する凝集が生じることによって表面が粗くなり，平均表面粗さが 4.9nm まで増加する。これに対して Ag-Bi-Nd 合金薄膜では，Bi 添加量を増加させるにしがって Cl 起因の凝集が抑制され，平均表面粗さの増加が低減される。この実験結果から，Bi 添加が耐ハロゲン性の向上に有効であることが分かる。NaCl 水溶液浸漬後の平均表面粗さ Ra が 2.0nm 以下のものを耐ハロゲン性に優れると設定した場合，Bi 添加量を 0.04 at% 以上としたときに高耐ハロゲン性を示すことが分かる。

図 2 に 80℃-90%RH-100h 保持試験前後の純 Ag および Ag 合金薄膜の AFM 像を示す。また，これらの AFM 像

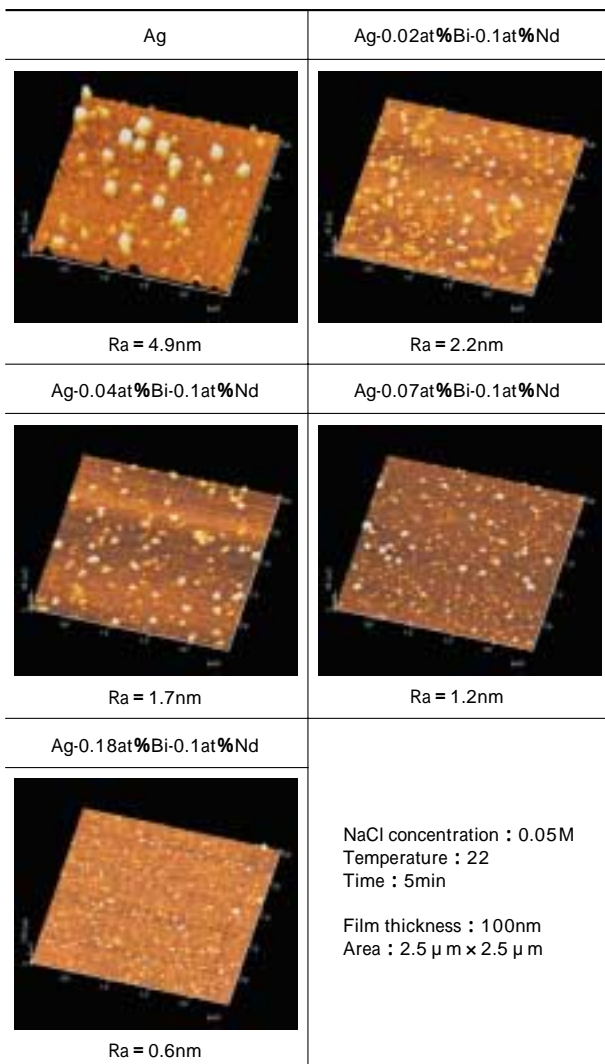


図 1 NaCl 水溶液浸漬後の純 Ag および Ag-Bi-Nd 合金薄膜の AFM 像
Fig. 1 AFM images of pure Ag and Ag-Bi-Nd alloy films after being immersed in NaCl aqueous solution

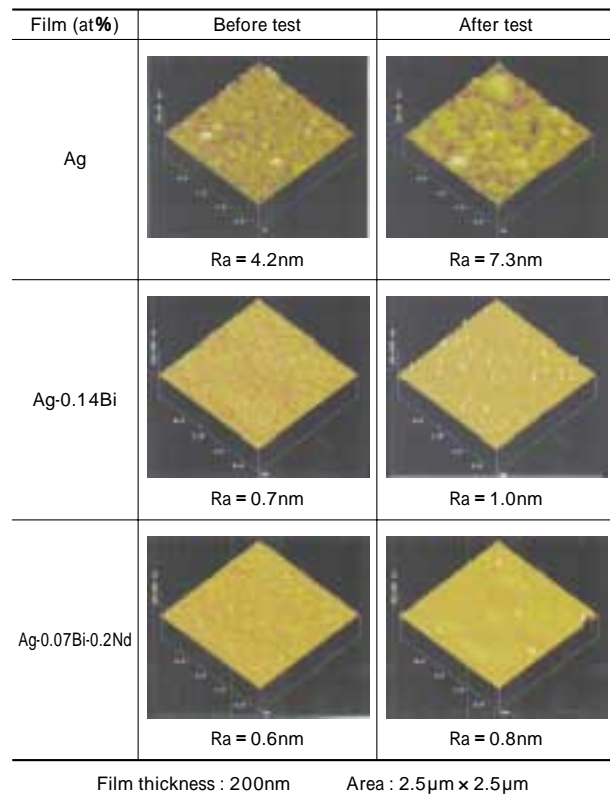


図 2 80℃-90%RH-100h 保持試験前後の純 Ag および Ag 合金薄膜の AFM 像

Fig. 2 AFM images of pure Ag and Ag alloy films before and after 80℃-90%RH-100h test

表 2 80 -90%RH-100h 保持試験前後の純 Ag および Ag 合金薄膜の平均表面粗さと平均表面粗さ変化量

Table 2 Average surface roughnesses and changes in average surface roughness of pure Ag and Ag alloy films before and after 80 -90%RH-100h test

Flim	Average surface roughness Ra (nm)		Change in average surface roughness Ra (nm)
	Before test	After test	
Ag	4.2	7.3	3.1
Ag-0.14at%Bi	0.7	1.0	0.3
Ag-0.07at%Bi-0.2at%Nd	0.6	0.8	0.2

Film thickness : 200nm

の下に平均表面粗さ Ra を示す。さらに、表 2 に 80 -90%RH-100h 保持試験前後の純 Ag および Ag 合金薄膜の平均表面粗さと平均表面粗さ変化量を示す。純 Ag 薄膜の場合、熱に起因する凝集が生じることによって表面が粗くなり、試験後の平均表面粗さが 7.3nm まで増加し、変化量が 3.1nm である。これに対して Ag-Bi 合金薄膜の場合、Bi 添加によって熱起因の凝集が抑制され、試験後の平均表面粗さが 1.0nm、変化量が 0.3nm まで低減される。この実験結果から、Bi 添加が耐熱性の向上にも有効であることが分かる。また、Ag-Bi-Nd 合金薄膜の場合、Bi と Nd の複合添加によって試験後の平均表面粗さと変化量がさらに低減し、耐熱性のさらなる向上が認められることが分かる。

2.2 反射率および熱伝導率に及ぼす Bi 添加の影響

図 3 に純 Ag および Ag 合金薄膜の分光反射率を示す。ここで、分光反射率の測定波長領域は可視光の波長 400 ~ 800nm である。また、表 3 に純 Ag および Ag 合金薄膜の反射率を示す。ここで、反射率の測定波長 400nm は

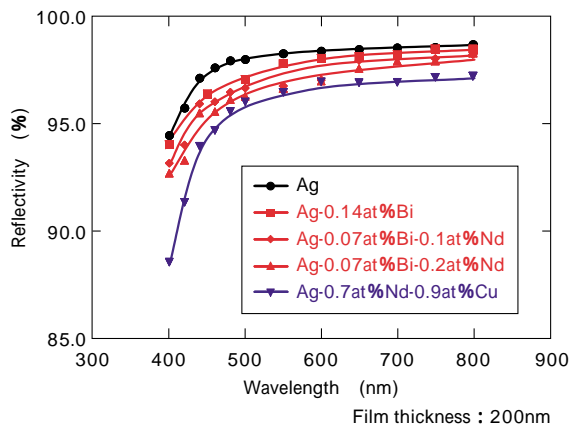


図 3 純 Ag および Ag 合金薄膜の分光反射率
Fig. 3 Spectral reflectivities of pure Ag and Ag alloy films

表 3 純 Ag および Ag 合金薄膜の反射率
Table 3 Reflectivities of pure Ag and Ag alloy films

Flim	Reflectivity (%)	
	Wavelength : 400nm	Wavelength : 650nm
Ag	94.5	98.5
Ag-0.14at%Bi	94.0	98.2
Ag-0.07at%Bi-0.1at%Nd	93.2	98.0
Ag-0.07at%Bi-0.2at%Nd	92.7	97.6
Ag-0.7at%Nd-0.9at%Cu	88.5	97.0

Film thickness : 200nm

表 4 純 Ag および Ag 合金薄膜の熱伝導率
Table 4 Thermal conductivities of pure Ag and Ag alloy films

Flim	Thermal conductivity (W/(m·K))
Ag	314
Ag-0.14at%Bi	199
Ag-0.07at%Bi-0.1at%Nd	210
Ag-0.07at%Bi-0.2at%Nd	185
Ag-0.7at%Nd-0.9at%Cu	129

Film thickness : 200nm

次世代光ディスクで使用される青色レーザの波長、650 nm は DVD で使用される赤色レーザの波長である。既存の Ag 合金薄膜である Ag-0.7at%Nd-0.9at%Cu 合金薄膜では、合金元素添加の影響により可視光領域全域において純 Ag に対する反射率の低下、特に低波長領域で顕著な低下が認められる。これに対して、Ag-Bi 合金薄膜と Ag-Bi-Nd 合金薄膜では、Bi 添加による反射率低下の影響が少なく、高耐ハロゲン性と高耐熱性が得られる Ag-0.14at%Bi 合金薄膜、Ag-0.07at%Bi-0.1at%Nd 合金薄膜、Ag-0.07at%Bi-0.2at%Nd 合金薄膜のいずれも、Ag-0.7at%Nd-0.9at%Cu 合金薄膜より高い反射率を示す。

表 4 に純 Ag および Ag 合金薄膜の熱伝導率を示す。反射率の場合と同様に、既存の Ag 合金薄膜である Ag-0.7at%Nd-0.9at%Cu 合金薄膜では、合金元素添加の影響により純 Ag に対する熱伝導率の低下が認められる。これに対して、高耐ハロゲン性と高耐熱性が得られる Ag-0.14at%Bi 合金薄膜、Ag-0.07at%Bi-0.1at%Nd 合金薄膜、Ag-0.07at%Bi-0.2at%Nd 合金薄膜のいずれも、Ag-0.7at%Nd-0.9at%Cu 合金薄膜より高い熱伝導率を示す。

3. 考察

耐ハロゲン性、耐熱性、反射率、熱伝導率に及ぼす Bi 添加の影響を検討した結果から、耐ハロゲン性と耐熱性に優れ、反射率と熱伝導率が高い、大記録容量および高倍速記録光ディスクの反射膜に最適な Ag 合金薄膜として、Ag-0.07at%Bi-0.1at%Nd 合金薄膜と Ag-0.07at%Bi-0.2at%Nd 合金薄膜を挙げることができる。この Ag-Bi 系合金薄膜において優れた反射膜特性が得られる原因を、膜構造の観点から検討した。

図 4 に、XPS 分析により得られた Ag-Bi 合金薄膜の Bi 4f のモニタージュスペクトルを示す。Ag-Bi 合金薄膜を Ar⁺ でスパッタリングしながら薄膜表面から薄膜 / 基板

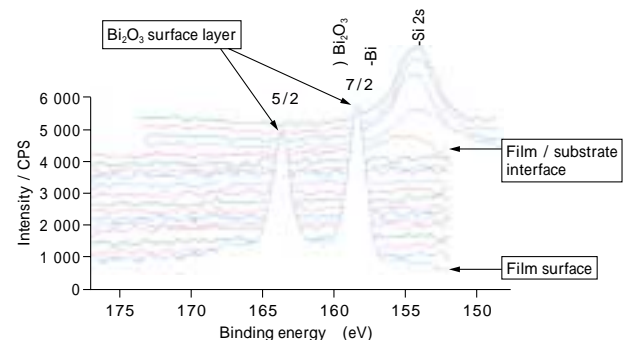


図 4 Ag-Bi 合金薄膜の Bi 4f のモニタージュスペクトル
Fig. 4 Montage spectra of Bi 4f in Ag-Bi alloy films

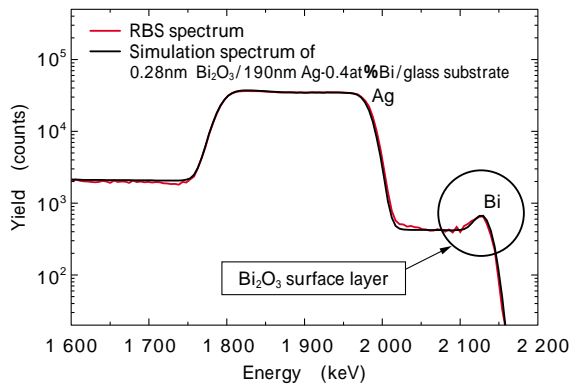


図5 Ag-Bi合金薄膜のRBSスペクトルおよびシミュレーションスペクトル

Fig. 5 RBS spectrum and simulation spectrum of Ag-Bi alloy films

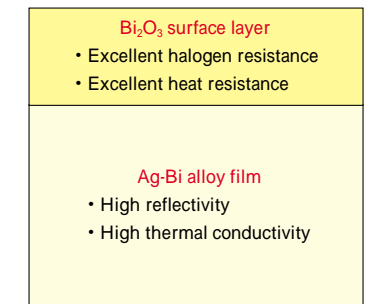


図6 Ag-Bi合金薄膜の膜構造の概略図

Fig. 6 Schematic diagram of film structure of Ag-Bi alloy films

界面へ向って測定したモンタージュスペクトルから、Ag-Bi合金薄膜におけるBiは、薄膜中に均一に含まれているのではなく、薄膜表面にBi₂O₃として濃化していることが分かる。

図5に、Ag-Bi合金薄膜のRBSスペクトルおよびシミュレーションスペクトルを示す。Ag-Bi合金薄膜のRBSスペクトルは、0.28nm Bi₂O₃ / 190nm Ag-0.4at%Bi二層膜のシミュレーションスペクトルとよく一致する。したがって、このAg-Bi合金薄膜は上層が均一薄膜と仮定して膜厚0.28nm相当のBi₂O₃層、下層が膜厚190nmのAg-0.4at%Bi合金薄膜からなる二層膜であることが分かる。

図6にAg-Bi合金薄膜の膜構造の概略図を示す。Ag-Bi系合金薄膜はスパッタ成膜中にBiが膜表面へ拡散し、上層にBi₂O₃表面層、下層にAg-Bi合金薄膜からなる自己二層膜を形成する。Ag-Nd系合金薄膜などの既存のAg合金薄膜では、合金元素の添加に対してトレードオフの関係にある耐ハロゲン性・耐熱性と反射率・熱伝導率との両立が困難となりつつある。これに対して、Ag-Bi系合金薄膜では、上層のBi₂O₃表面層がハロゲンの吸着を抑制することによって耐ハロゲン性を、そしてAgの表面拡散を抑制することによって耐熱性を機能し、下層のAg-Bi系合金薄膜が純Agに近い成分のため高反射率と高熱伝導率を機能して、トレードオフの関係にある特性を上層と下層に分担させることにより、優れた反射膜特性が得られると考えられる。

むすび = 情報化社会における情報記録媒体として注目されている光ディスクの大記録容量化と高倍速記録化に伴い、光ディスクを構成し、情報信号を記録・再生するレーザー光の反射を機能する反射膜には、さらなる高性能化が求められている。反射膜に要求される高反射率と高熱伝導率の基本性能に加え、光ディスクの情報信号の劣化抑制に関わる高耐熱性と高耐ハロゲン性のニーズに対して、Ag-Bi-Nd合金薄膜を開発し、光ディスク用反射膜材料として実用化が進んでいる。今後も、光ディスクの反射膜に要求されるニーズに応える材料の開発に取組み、光ディスクのさらなる大記録容量化と高倍速記録化の実現に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 奥万寿男ほか：OPTRONICS, No.5 (2003) p.114.
- 2) 中井淳一ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.52, No.2(2002) p.12.
- 3) 中井淳一ほか：まてりあ, Vol.42, No.3 (2003) p.245.