

(解説)

# 高性能薄膜及びスパッタリングターゲット材料の開発

## Development of Functional Thin Films and Sputtering Target Materials for Electronic Devices



中井淳一\*(工博)  
Dr. Junichi Nakai



大西 隆\*(工博)  
Dr. Takashi Onishi



楠本栄典\*\*\*  
Eisuke Kusumoto



吉川一男\*\*\*\*  
Kazuo Yoshikawa



米田陽一郎\*\*\*\*  
Yoichiro Yoneda

Sputtering is widely employed in the production of electronic devices such as liquid crystal displays, optical media, magnetic media or semiconductors. The Kobelco Research Institute has been involved in the sputtering target business since 1993. The technical development group at Kobe Steel has developed new materials for the business. In this paper, Al-Nd alloys for LCDs and Al-Nd-Cu alloys for optical media are introduced. A unique spray forming method fabrication for Al alloys is also described.

まえがき = ターゲット材料とは、スパッタリング法にて薄膜を形成する際の原料となる材料である。ターゲット材料事業は、㈱コベルコ科研において1993年より展開しているが、独自に高性能な薄膜材料を開発し、その形成に用いるターゲット材料を提供することを競争力の原点としている。この独自薄膜材料開発は、当社の技術開発本部がその責を担っており、両社の連携により堅実な事業拡大を実現してきている。本稿では、液晶パネル分野及び光ディスク分野でターゲット事業に貢献した、Al-Nd 合金膜及び Ag-Nd-Cu 合金膜の開発の経緯、現状及び今後の展開について述べる。また、Al-Nd ターゲット材料の製造に適用しているスプレイフォーミング法についても紹介する。

ット材料間でプラズマ放電を形成し、イオン化したアルゴンがターゲット材料に衝突するエネルギーでターゲット材料を構成している原子をたたき出し、その原子を基板の上に堆積させて薄膜を形成する手法である。

代表的なターゲット材料の外観と、その適用分野を図2に示す。ターゲット材料は板形状製品が多く、これをユーザから支給される冷却板(バックングプレートと呼ばれる)に全面口付け(ボンディングと呼ばれる)して出荷される。液晶パネル用ターゲット材料のサイズは、大きさが500mmから1300mm角、厚さは6mmから16mmが一般的である。

スパッタリング法は図2に示すように、液晶パネルをはじめ、光ディスク、磁気ディスク、半導体などのエレ

### 1. スパッタリング法とターゲット材料及びその適用分野

#### 1.1 スパッタリング法の原理

スパッタリング法の原理を図1に示す。基板とターゲ

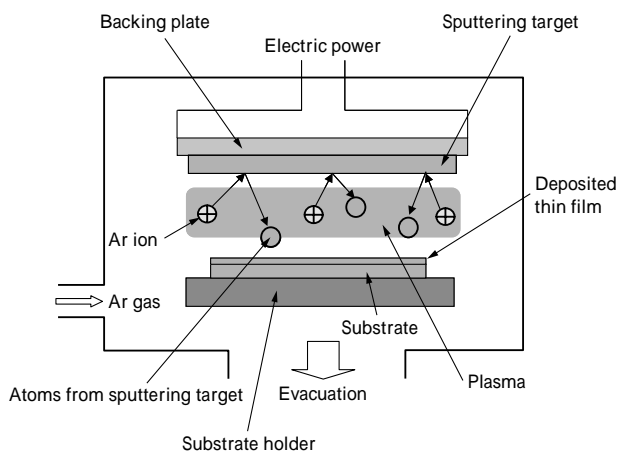


図1 スパッタリング法の原理  
Fig. 1 Sputtering process



図2 ターゲット材料の外観とその適用分野  
Fig. 2 Sputtering target and its application

\*技術開発本部 電子技術研究所 \*\*技術開発本部 材料研究所 \*\*\*㈱コベルコ科研 エレクトロニクス事業部 物理解析部 \*\*\*\*㈱コベルコ科研 ターゲット事業本部 技術部

クトロニクス産業の各分野で幅広く活用されており、我々の日々の活動を支える重要な技術の一つとなっている。

## 1.2 液晶配線膜及び光ディスク反射膜材料の概要

スパッタリング法の応用分野の中でも、液晶パネル分野は、OA 機器あるいは家電製品を中心に今後とも市場の大幅な拡大が期待されている。特に画素に薄膜トランジスタ(TFT)を組み込んだ TFT-LCD は、その応答性と高精細性から液晶パネルの主流となっている<sup>1)</sup>。画素に組み込まれた TFT 制御信号を送るための配線膜には主に Al 合金が用いられるが、その特性は TFT-LCD の性能を左右する重要な因子となっている。配線膜はガラス基板上にスパッタリング法で成膜された後、エッチングで、幅 10 μm、厚さ 0.3 μm 程度のストライプ状にパターンニングされ、液晶パネル外周部に実装される制御 IC と各画素の TFT とをつないでいる。

また近年、従来のビデオテープに替る映像記録媒体として急速に普及が進んでいる光ディスク媒体も、スパッタリング材料の大きなアプリケーションの一つである。光ディスク媒体は現在主流である DVD をはじめ、次世代大容量記録媒体として Blu-ray Disc や HD-DVD が話題となっているが、これらのディスクには Ag 合金を中心とする光反射膜が用いられている。この反射膜は、膜厚が 10 ~ 20nm と超極薄であり、その光学特性や耐久性は媒体の信頼性に多大な影響を及ぼす。

## 2. 液晶パネル配線膜用 Al-Nd 合金の開発

### 2.1 開発の経緯

1989 年ごろ、液晶パネルメーカーでは配線膜の低抵抗化が大きな技術課題となっていた。図 3 に配線膜の抵抗値と制御可能なパネルサイズとの関係を示す。当時は配線膜に純タンタルあるいは純クロムなどの高融点金属が採用されていたが、将来の液晶パネルの大型化を考えると、電気抵抗の低いアルミニウム配線膜の採用が切望されていた。しかし純アルミニウムを配線膜として使用すると、液晶パネルの製造工程中の加熱工程で、配線膜の表面にヒロック(hillock)と呼ばれる微細な突起が発生し、配線膜のショートなどの大きな課題が発生することが確認されていた。

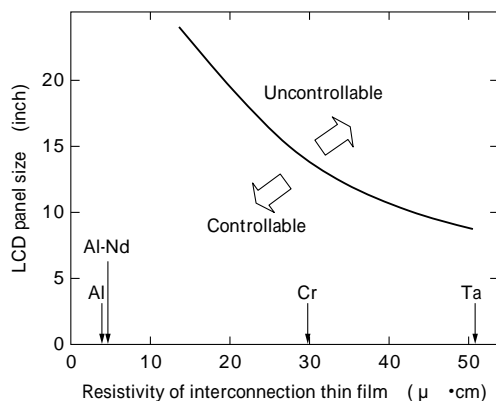


図 3 配線膜の比抵抗と制御可能な液晶パネル寸法

Fig. 3 Resistivity of interconnection thin film and controllable panel size

そこで、実用に耐え得るアルミニウム配線膜材料を開発し、その配線膜を形成するためのターゲット材料を事業に結びつけることを企画し、低抵抗配線膜材料の開発を開始した。開発目標はユーザの要望を集約し、抵抗値を  $6\mu\cdot\text{cm}$  以下、かつ 400 の加熱でヒロックを生じない材料を設定した。

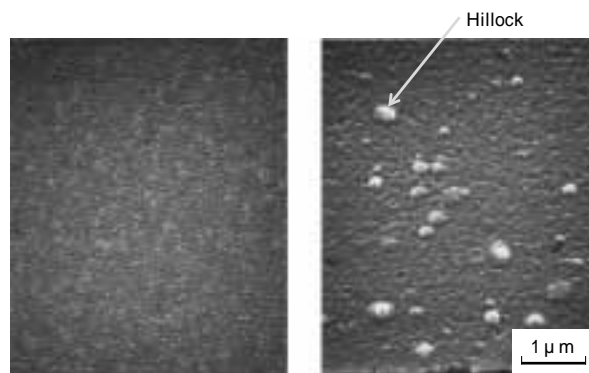
### 2.2 Al-Nd 合金膜の開発

新規 Al 合金配線膜の開発に当たっては、まず最大の課題であったヒロックの形成メカニズムを解析した。その結果、加熱工程においてガラス基板とアルミニウム配線膜との熱膨張係数差により、配線膜に圧縮応力が発生し、この応力が駆動力となって配線膜の結晶粒界に沿った Al 原子の拡散が生じ、ヒロックが形成されることが明らかとなった<sup>2)</sup>。この駆動力となる配線膜の応力制御あるいは Al 原子の粒界拡散は、合金化により抑制することが可能であることを見出した。一方、合金化により配線膜の抵抗値が上昇することが避けられず、このヒロックと抵抗値とのトレードオフの関係が配線膜開発の最大の課題であった。

そこで、加熱工程を抵抗値を下げるための工程として積極的に利用するとの考え方に立ち、合金設計をみなおし、最終的に Al に Nd を添加することにより、低抵抗とヒロック防止を兼備えた配線膜材料を得ることに成功した<sup>3)</sup>。

一般にスパッタリング法で成膜された薄膜では、ほぼ均一な過飽和固溶体が形成される。Nd も平衡状態ではほとんど固溶限を持たないが、Al-Nd 薄膜では、過飽和固溶体を形成している<sup>4)</sup>。このような過飽和固溶体では、加熱工程において粒界に吐出された Nd が Al の粒界拡散を阻害しているとともに、Al-Nd 膜の圧縮応力を均一に緩和していると考えられる。更に一連の熱履歴後には、過飽和に固溶した Nd が金属間化合物 ( $\text{Al}_4\text{Nd}$ ) としてほぼ析出を完了し、純 Al に近い抵抗値まで低減できることを明らかにした。図 4 に Nd 添加によるヒロック発生防止の状況を示す。また図 5 に加熱温度による抵抗値の低下を示す。

表 1 に Nd 添加量とヒロック発生限界温度との関係を示す。液晶パネルの製造工程では、配線膜の成膜後 350



(a) Al-2at%Nd Film thickness : 3 000  
Annealing condition : 400 × 1h  
(b) Pure Al Film thickness : 3 000  
Annealing condition : 300 × 1h

図 4 配線膜表面のヒロック

Fig. 4 Hillocks on thin film surface

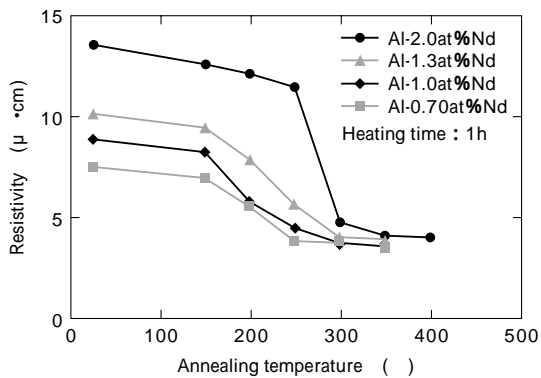


図5 加熱による Al-Nd 配線膜比抵抗の変化

Fig. 5 Decrement of resistivity of interconnection thin film by annealing

表1 ネオジウム添加量とヒロック発生限界加熱温度の関係

Table 1 Relationship between Nd content and hillock free heating temperature

Heating condition	Observation of hillock			
	Al-0.7at%Nd	Al-1.0at%Nd	Al-1.3at%Nd	Al-2.0at%Nd
150 × 1.0h				
200 × 1.0h				
250 × 1.0h				
300 × 1.0h	×	×		
350 × 1.0h	×	×	×	
400 × 1.0h	×	×	×	

○ : Hillock free

× : Hillock is observed

前後の加熱工程が必須であり、また図5に示すように、この温度に加熱後の配線膜の抵抗値はNdの添加量によらずほぼ一定値となることから、Al 2at%Nd合金が最適組成として選定され、現在では配線膜の標準材料として数多くの液晶パネルメーカーで採用されるに至っている。

現在、当社 Al-Nd 合金材料は液晶パネル用配線膜材料としてトップシェアを保持しているが、液晶パネル業界の更なる発展に寄与するために、ドライエッチング対応 Al 合金やダイレクトコンタクト対応 Al 合金など、新しいコンセプトの材料を液晶パネルメーカーに提案し続けていく。

### 3. 光ディスク反射膜用 Ag 合金の開発

#### 3.1 開発の経緯

光ディスク媒体は CD から DVD、更には Blu-ray Disc などへ高密度・大容量化が進んでおり、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。光ディスクの反射膜には、従来 Au や Al 合金が用いられてきたが、光ディスクに用いられる波長領域で金属の中で最も高い反射率と少ない吸収率という優れた光学特性を有する Ag が注目されてきた。しかしながら純 Ag 膜は、ディスクの信頼性を決定する環境試験時の耐久性が純 Au 膜や Al 合金膜に対して非常に低いという課題を残している<sup>5)</sup>。純 Ag 膜の低い耐久性は、低温の加熱で原子の移動が起こり、特に湿潤雰囲気下で顕著に発生する凝集に起因している<sup>6)7)</sup>。

そこで、液晶パネル配線膜用 Al-Nd 合金に続く第2の柱として光ディスクへの本格的参入を企画し、そのメニューとして光学特性と耐凝集性に優れた高耐久性 Ag 合金膜の開発に取り組んだ。開発目標は、反射率 90%以上 (波長 650nm)、80-90%RH の環境試験において凝集が発生しないことに設定した。

#### 3.2 Ag-Nd-Cu 合金膜の開発

新規 Ag 合金の開発に当たって、純 Ag 膜の凝集挙動に関する検討を行った。

図6に、環境試験 (80%RH, 48hrs.) により凝集が発生した純 Ag 膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す (Ag 膜厚 20 nm)。凝集部は純 Ag であり、酸化物などの反応性生成物は形成されていないことから、凝集は Ag 原子の拡散により、連続膜から島状に変化する現象であることが明らかとなった。

純 Ag 膜における凝集が Ag の易動度に起因するとの考えから、Ag 合金膜の組織変化を指標として、添加元素による Ag 合金膜の耐熱性向上を合金開発の指針とした検討を行った結果、Nd 及び Cu の添加が耐熱性向上に非常に効果のあることが明らかとなった<sup>8)</sup>。

図7に、純 Ag 膜及び Ag-0.7at%Nd-0.9at%Cu (以下 ANC と記す) 膜の環境試験前後の表面性状の変化を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察を行った結果を示す。純 Ag 膜は凝集が進行し、表面粗度も増大しているのに

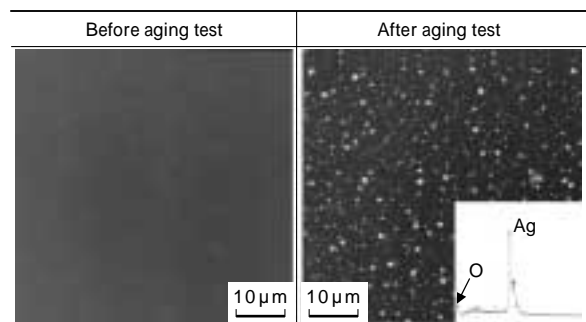
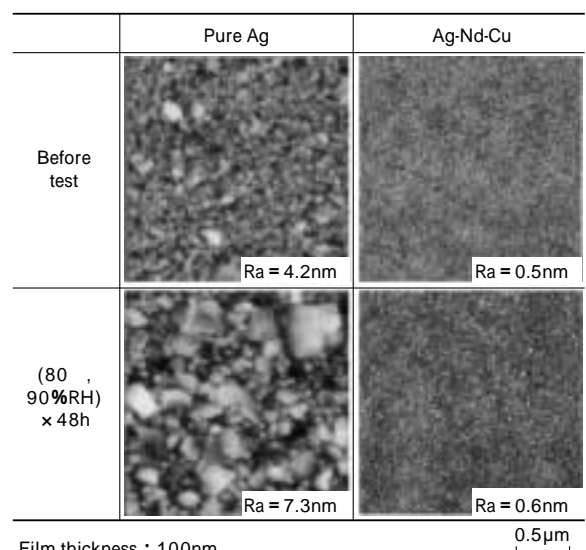


図6 環境試験における Ag 薄膜の凝集  
Fig. 6 Ag aggregation after aging test



Film thickness : 100nm

図7 Nd 添加による凝集抑制効果

Fig. 7 Effect of Nd addition on aggregation in Ag alloy films

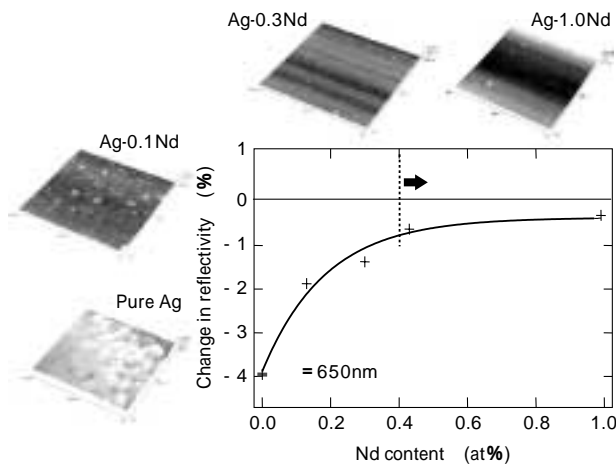


図8 環境試験後の反射率低下とNd添加量との関係  
Fig. 8 Relationship between Nd contents and change in reflectivity after aging test

対し、ANC膜では初期の表面平滑性が高く、さらに試験後もほとんど変化が無いことから、耐凝集性が大きく改善されていることが分かる。また光ディスク用反射膜として、環境試験後の反射率の変化が信頼性に大きく影響することから、試験前後の反射率の変化とNd添加量との関係について検討を行った結果を図8に示す。純Ag膜では、試験後に反射率が大きく低下するのに対し、Ndの添加量の増大と共に反射率の低下は減少し、約0.4at%以上添加で反射率の低下量は飽和する。以上の結果から、Ndの添加量を0.4at%以上にすることで、Ag合金膜の凝集を抑制し、反射率の低下も防止できることが明らかとなった。

これらの結果から、高反射率と耐湿熱性を両立するNdの最適組成域を検討し、Ag-0.7at%Nd-0.9at%Cu合金膜を開発した。本材料は、耐久性に優れたAg合金としてメディアメーカーに認知され、DVD-R、RWやBD-REを中心に量産採用された。現在、次世代メディアを目標に新しいコンセプトを付与した反射膜、さらには記録膜の材料についても取り組んでおり、更なる新メニューの事業化を目指した開発を進めている。

#### 4. スプレイフォーミング法によるターゲット材料の製造

ターゲット材料に要求される特性としては、組成の均一性、組織の微細化、組織の均一性及び純度などが挙げられる。特に液晶パネル用のターゲット材料では、組織の微細化及び均一性が特に重要である。これは、液晶パネル用スパッタ成膜装置のスパッタパワー密度が他の用途のスパッタパワー密度に比較して高く、組織の不均一部分から発生する微細な粒子が基板に付着する現象が顕著に見られることによる。この微細粒子は一般にスプラッシュと称され、液晶パネル製造の歩留まり低下に直接結びつくため、ターゲット材料の組織の微細化と均一性への要求は、ますます強くなってきている。

そこで、組織の微細化と均一性の大幅な改善を目的として、スプレイフォーミング技術の適用を検討し、当社はイギリスのオスプレイ社より1991年に基本技術を導

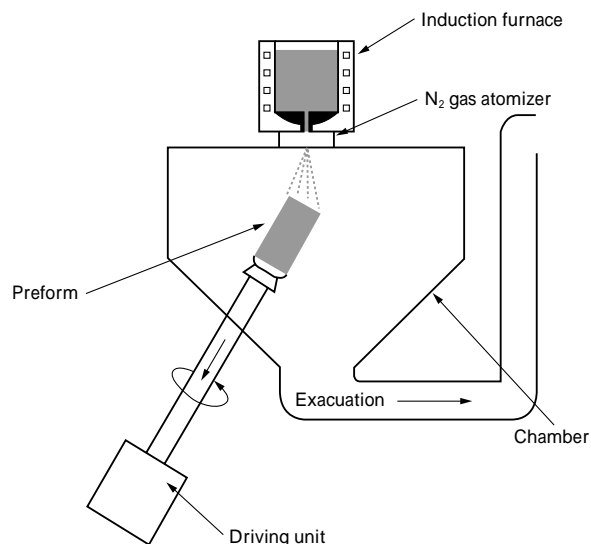


図9 スプレイフォーミング法の概要  
Fig. 9 Schematic diagram of spray forming method

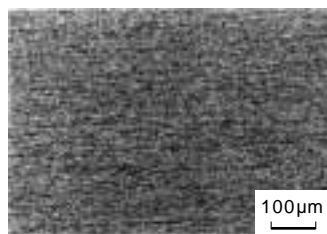
入した。その後当社で、約3年の歳月をかけてアルミニウム合金の製造技術を確立し<sup>9)</sup>、1998年に㈱コベルコ科研に技術移管した。

スプレイフォーミング法の概要を図9に示す。原料を誘導溶解炉で溶解するところは、従来の溶解鑄造法と同様であるが、るつぼの下部に直径5mm程度の穴を設け、この穴から溶湯を流出させる構造としている。流出した溶湯に窒素ガスを吹付け、溶湯を微細な液滴とし、この液滴が凝固する前に、コレクタ上に降積もらせて、インゴット(プリフォーム)を製造する製法である。プリフォームは密度が100%とはならないため、HIPにより緻密化し密度100%としている。

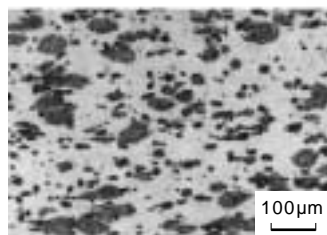
この製法の最大の特徴は、微細な液滴とするため冷却速度が速いこと、及び溶湯の均一性がそのままプリフォームの均一性に反映されることにある。Al-Ndの場合、得られるプリフォームの平均結晶粒径は2μm前後、また含まれるAl-Nd金属間化合物の大きさも1μm前後となる。図10に、各製法で製造されたターゲット材料のマイクロ組織の比較を示す。スプレイフォーミング法で製造されたターゲット材料の組織の微細化と均一性は際立っており、このことがスプラッシュの少ない、使いやすいターゲット材料に結びついている。

これまでアルミニウム合金ターゲット材料の製法としては、溶解鑄造法及び粉末冶金法が一般的に用いられてきた。スプレイフォーミング法の採用により、これらの従来製法に替り、スプラッシュ発生が少ないターゲット材料の製造が可能となった。

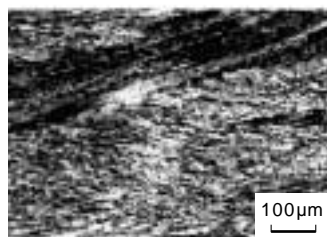
むすび=これまで液晶パネルや光ディスクなどデバイスを構成する薄膜材料は、ユーザが開発することが常であり、材料メーカーは指定された組成の合金の製造技術の開発を行うことが一般的であった。我々はこの構図を打破し、競合他社に負けないナンバーワン、オンリーワンのターゲット材料を開発するために、薄膜そのものの物性評価技術と設計技術を磨いてきた。最近では、さらに膜単体の物性を基にした材料設計から一歩進み、ユーザの



(a) Spray forming



(b) Powder metallurgy



(c) Melting and casting

図10 Al-2at%Nd ターゲット材料組織の各製法による比較

Fig.10 Comparison of microstructure of Al-2at%Nd sputtering target by production method

プロセスやデバイスの特性まで踏込んだ開発を進めている。その中からユーザや競合ターゲットメーカーが驚く新しいコンセプトの製品、液晶パネルや光ディスクの動向をリードするような製品を創出すべく、さらに技術を高めていきたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) たとえば,日経BP社:フラットパネル・ディスプレイ 2002.
- 2) T. Onishi et al.: American Institute of Physics Conference Proceedings, No.418 (1997) p.383
- 3) 大西 隆ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.48, No.3 (1998) p.29.
- 4) T. Onishi et al.: J. Vac. Sci. Technol. A15 (4) Jul/Aug 1997.
- 5) 藤森二郎ほか: PIONEER R&D, Vol.6, No.2 (1996) p.74.
- 6) E. Ando et al.: Vacuum, 59 (2000) p.792.
- 7) Y. Aoshima et al.: Jpn. J. Appl. Phys.; Vol.39 (2000) p.4884.
- 8) 中井 淳一ほか: までりあ 第42巻第3号 (2003) p.245.
- 9) K. Yoshikawa et al.: Powder Metallurgy, Vol.43, No.3 (2000) p.198.