

UDC : 539.232 : 621.397.31

## 6. ブラックマトリクス用クロム代替メタル膜の開発 Development of Alternative Metal for Chromium Black Matrix

蛭間 武彦\*・宇野 俊之\*\*・赤尾 安彦\*  
Takehiko Hiruma, Toshiyuki Uno and Yasuhiko Akao

We studied alternative metals for the chromium black matrix in terms of lightening environmental load and succeeded in developing the metal materials by adding the third element to nickel-molybdenum alloy (Hastelloy). Aluminum, iron, zirconium and tantalum were investigated as additive, and iron and tantalum showed the appropriate etching-rate and strong corrosion resistance. Nitrogen made etching-rate fast without the worse of corrosion resistance. The alternative metal film adjusted to optimum conditions showed equal optical properties and etching-rate to chromium, and enough

### 1. 緒 言

カラー液晶パネルは、赤、緑、青に塗り分けられた小さな画素が周期的に並んだカラーフィルタを有し、光が各色画素を通過することにより、カラー化を行っている。各色画素の境界では混色が生じコントラストの低下が起こるため、境界をブラックマトリクス (BM) 材料で遮光し、表示性を向上することが一般的に行われている。ブラックマトリクスの材料としては、遮光性、製造の容易性および耐腐食性などの理由により通常金属クロム膜が使用されている。金属クロム膜は遮光性が良い一方で反射率が高く、表示性を損なうという問題があるので、酸化クロム膜等を表示側に設け積層膜とし低反射構造と

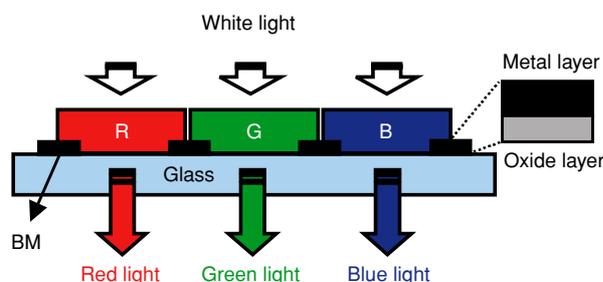


Fig. 1 Schematic view of color filter.

する方法が採られている (Fig. 1)。

ブラックマトリクスは、クロム膜をスパッタ法などによりガラス基板上に成膜し、次いで、フォトリソグラフィ技術によりマトリクス状にクロム膜のパターンを施すことで形成される。クロムは不動態が容易に生成する金属で、それが非常に強い耐食性の理由でもあるが、クロムをエッチング処理するにはその不動態を溶解できる強い酸化剤 (硝酸第2セリウムアンモニウム系エッチャント) が必要となる。

昨今、EUのELV指令、RoHS指令に代表されるように環境負荷低減への社会的な関心が高まっており<sup>(1)</sup>、クロムを代替したメタル材料の提案が行われているが、加工性がクロムと同等でないと言った問題がある<sup>(2)(3)</sup>。

本報告では、耐食性の高い材料であるニッケルモリブデン合金 (ハステロイ) をベースに、第3元素を添加することで、クロムと同等の光学的特性および加工性を有し、また耐食性の高い代替メタル膜の開発を行った結果を示す<sup>(4)</sup>。

### 2. 実 験

成膜は、デポアップ型の直流マグネトロンスパッタ装置を用いて行い、ターゲットには75Ni-25Mo (wt%) ターゲット、73.5Ni-20.5Mo-3Fe-3Ta (wt%)

\*FPDガラス本部技術開発部 \*\*中央研究所

ターゲットおよび72.5Ni-24.5Mo-3Fe (wt%)ターゲットを用いた。また、元素添加試験は、ターゲット上に5mm角のチップを均等に置くことで行い、添加の割合は、ターゲット面積に対する添加チップの合計面積 (area%) で示した。

遮光膜の成膜は、アルゴンガス雰囲気またはアルゴン窒素混合雰囲気で行い、膜厚は約100nmとした。酸化膜の成膜はアルゴン二酸化炭素混合雰囲気またはアルゴン二酸化炭素窒素混合雰囲気で行い、膜厚は適切な反射防止性能となるように調整した (約50nm)。成膜圧力は0.3Paとし、基板の加熱は行わなかった。

基板は、厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板 (AN 100) を用いた。

遮光性能は光学濃度 (OD) を指標とし、マクベス濃度計 (Kollmorgen製、TD-904) で測定を行った。低反射性能は、視感反射率 (Y) を指標とし、分光測色計 (ミノルタ製、CM-2002) で測定を行った。なお、視感反射率はガラス面の反射も含んでいる。

エッチング速度 (E/R) は、硝酸第2セリウムアンモニウム、過塩素酸および水の重量百分率が順に13%、3%、84%のエッチャントを用い膜が溶解するまでの時間を測定して求めた。

耐アルカリ性は、5wt%水酸化ナトリウム水溶液中に75℃で30分サンプルを浸漬し、ODの変化率を測定することで評価した。

耐温水性は、純水中に80℃で1時間サンプルを浸漬し、ODの変化率を測定することで評価した。

耐熱性は、恒温槽 (エスベック製、PMS-P101) を用いて、大気雰囲気下250℃で30分間サンプルを放置後、ODの変化率を測定することで評価した。

耐塩酸性は、5wt%塩酸中に室温で30分サンプルを浸漬し、ODの変化率を測定することで評価した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 遮光膜への元素添加

耐食性の高い材料であるニッケルモリブデン合金をベースに第3元素を添加し、エッチング速度、

耐食性の挙動を評価した。75Ni-25Mo (wt%) ターゲット上に各種チップを置いて成膜することにより元素添加したときの、エッチング速度をFig. 2に示す。なお、成膜はアルゴン雰囲気で行った。

元素を添加していない、ニッケルモリブデン合金のエッチング速度は2.9nm/sでクロム (1.5nm/s) の約2倍とかなり速かった。これに対してアルミニウム、鉄、ジルコニウムまたはタンタルを添加していくといずれもエッチング速度が遅くなり、クロムのエッチング速度に近づくことが分かる。特に、鉄、タンタルを添加したときの速度低下が大きく、タンタル2.2area%の添加では、ほとんどエッチングが進行しなかった。

タンタルは熱力学的には腐食されやすい金属であるが、タンタル酸化物が極めて安定で、タンタル金属を覆うため実験的には耐食性に優れた材料である<sup>(5)</sup>。タンタル添加サンプルでエッチング速度が大きく低下したのは、エッチング過程でタンタル酸化物が表面に濃縮され、不働態被膜を形成するためと考えられる。

各種元素チップを1.1area%添加したときの耐食性の評価結果をFig. 3に示す。比較サンプルのクロム

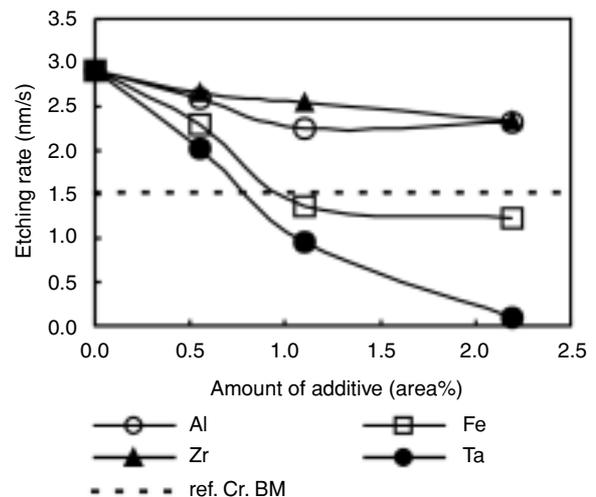


Fig. 2 Etching rate of 75Ni-25Mo(wt%) thin film added the element.

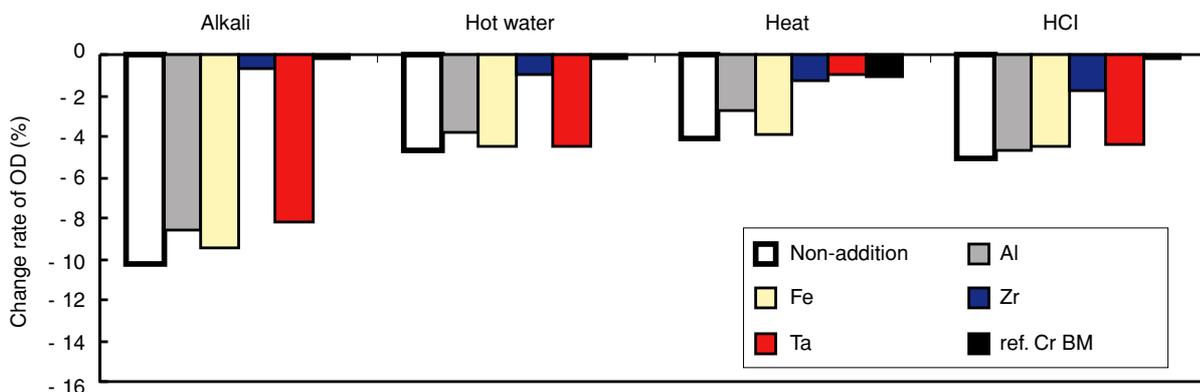


Fig. 3 Corrosion resistance of 75Ni-25Mo(wt%) added the element (1.1 area%).

膜は耐食性が高く、いずれの処理を行っても光学濃度の変化はほとんどない。一方、元素添加のない、ニッケル モリブデン合金はクロムに比べると光学濃度は負に大きく変化しており、各処理により膜の溶出または変質が生じ、遮光性が劣化していることが分かる。光学濃度の変化率は、0% ~ -10%が実用に堪え得る範囲と考えられるが、0% ~ -5%であるのが望まれるところである。

元素添加したものは、いずれも耐食性の改善が見られた。特にジルコニウムの添加により耐食性は大きく改善することが分かる。タンタル添加では耐熱性での改善が大きくクロムと同等の耐熱性が得られている。

ジルコニウムは耐食性の向上に有効な元素であるが、エッチング速度の低下に関してはそれほど有効ではない。またジルコニウム含有ターゲットは、ターゲット製造時に割れ等が発生しやすく加工性が劣るといふ問題がある。一方、鉄およびタンタルは耐食性の改善が見られ、またエッチング速度の低下に有効な元素である。この結果を基に、以降の評価ではNi-Mo-Fe-TaターゲットまたはNi-Mo-Feターゲットを用いて行った。

### 3.2 遮光膜成膜雰囲気の影響

73.5Ni-20.5Mo-3Fe-3Ta (wt%) ターゲットを用いて、成膜時のアルゴンに対する窒素濃度を変えてエッ

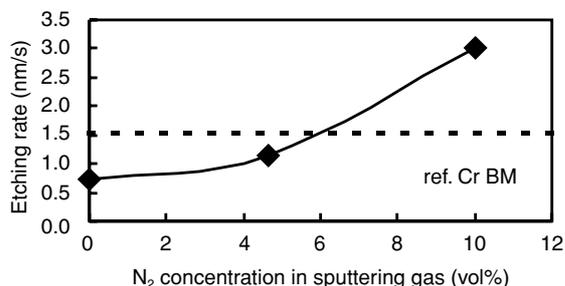


Fig. 4 N<sub>2</sub> concentration dependence of etching rate of 73.5Ni-20.5Mo-3Fe-3Ta (wt%).

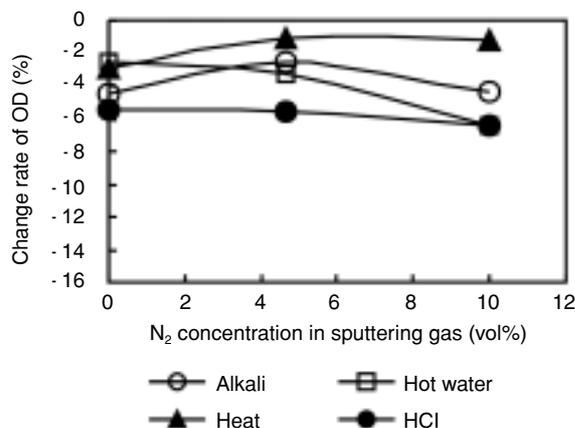


Fig. 5 N<sub>2</sub> concentration dependence of corrosion resistance of 73.5Ni-20.5Mo-3Fe-3Ta (wt%).

チング速度を評価した。その結果をFig. 4に示す。鉄とタンタルを添加した合金であるため、アルゴンのみで成膜すると、エッチング速度は0.7nm/sと遅くなっている。窒素を添加していくと、エッチング速度は上昇していき、6vol%でクロムと同等となり、10vol%まで添加するとクロムの2倍のエッチング速度となることが分かる。メタル材料の窒化により、エッチング時に不働態が形成されにくくなること、速度上昇の原因と推察される。

成膜時の窒素濃度に対する、各種耐食性の評価結果をFig. 5に示す。窒素添加により耐熱性は改善傾向にあり、耐温水性は悪化傾向にある。耐アルカリ性および耐塩酸性についてはほぼ同等の特性と考えられる。

エッチャントの種類および濃度比が変わると、エッチング速度が変化するのは当然であるが、材料によって変化量が異なることが分かっている。つまり、あるエッチャントでクロム膜のエッチング速度に調整したクロム代替膜を、異なるエッチャントで処理すると、クロム膜から大きなずれを生じる。

しかしながら、多種のエッチャントに対応して、所望の速度になるように材料設計したターゲットを多数使用して生産することは、生産性が著しく低下し、またコストアップにつながり望ましくない。

一方、ターゲットを固定化し、窒素添加によりエッチング速度調整を行う場合、より簡便になり、生産性の低下も軽微である。窒素添加により耐温水性が悪化傾向にあるので慎重に条件を決定する必要があるが、エッチング速度調整として窒素の添加は極めて有効な方法と考えられる。

### 3.3 酸化膜の設計

72.5Ni-24.5Mo-3Fe (wt%) ターゲットを用いて、アルゴン 二酸化炭素混合雰囲気中で、最適な低反射性能が得られるように酸化膜の成膜を行い、その上部に遮光膜の成膜を行った。酸化膜成膜時のガス条件、積層膜の視感反射率 (Y)、酸化膜 (単層膜) のエッチング速度 (E/R) および耐食性をTable 1に標

Table 1 Properties of Oxide Film. Y was Measured as Two-layer Film.

	Standard	Nitridation	Peroxidation
Sputtering gas			
CO <sub>2</sub> (%)	68	68	71
N <sub>2</sub> (%)	0	2	0
Y (%)	5.2	5.2	5.4
E/R (nm/s)	2.0	2.5	1.4
Corrosion resistance {Change rate of OD (%)}			
Alkali	-8	-11	-3
Hot water	-90	-89	-42
Heat	-5	-5	-3
HCl	-92	-91	-19

準品として示す。また酸化膜成膜時に窒素を微量加えたときの特性を窒化品として示す。更に、酸化膜を低反射条件よりやや酸化気味にして成膜を行ったときの特性を過酸化品として示す。

視感反射率はいずれのサンプルも5%程度で良い結果が得られている。過酸化品は最適な低反射条件から酸化側にずれて成膜しているが、視感反射率の上昇は軽微である。

標準品のエッチング速度が2.0nm/sに対し、窒化品は2.5nm/sと、遮光膜への窒素添加と同様に速度の上昇が確認された。一方、過酸化品では標準品よりも速度が低下した。酸化膜は低反射性能を持たせるため適切な光学定数に調整する必要があり、実際には不完全な酸化膜となっているが、過酸化品ではより酸素を取り込み完全な酸化膜に近づくことがエッチング速度低下の理由と推察される。

酸化膜の耐食性は高くない。標準品の耐温水性および耐塩酸性は-90%程度であり、膜がほとんど溶出していることに相当する。窒化品でもほとんど差異はなく耐食性が低い。一方、過酸化品の耐食性は、標準品に比べ大きな改善が見られている。エッチング速度同様、酸化膜は不完全な酸化状態であり、過酸化品はより完全な酸化膜となっているためと考えられる。

### 3.4 積層膜の特性

3.3で作製した標準酸化膜の上部に、73.5Ni-20.5Mo-3Fe-3Ta (wt%) ターゲットを用いて、成膜ガスとして窒素を適切に添加し遮光膜の成膜を行い、ブラックマトリクス用クロム代替メタル膜を形成した。その光学濃度(OD)、視感反射率(Y)、エッチング速度(E/R)および耐食性をTable 2に比較としてクロム膜とともに示す。

代替膜の遮光性能および低反射性能はクロムと同等の特性となっていることが分かる。またエッチング速度もクロムとほぼ同等に調整できている。

腐食に極めて強いクロムに比べると、代替膜の各種耐食性は多少見劣りするが、充分実用に堪え得る耐食性を確保していると言える。なお、これはベタ膜の結果であり、主には露出している遮光膜の性能

が寄与していると言える。酸化膜単膜の耐食性は既述したように高くなく、パターンニング処理後のサンプルでは、パターン断面が露出し腐食が懸念される。しかし、実際にパターンニング品について各種耐食性を評価したところ、酸化膜の劣化はほとんど確認されなかった。パターンニング品においても、酸化膜の大部分はガラス面と遮光膜に覆われており、腐食溶液にほとんどさらされないためと考えられる。

## 4. 総括

ハステロイをベースにブラックマトリクス用クロム代替メタル膜の開発を行い、実用レベルの膜材料の開発に至った。元素の添加により耐食性の向上やエッチング速度の調整を実現した。また、成膜ガス雰囲気を選択することにより容易にエッチング速度を制御できることが分かった。

本開発では、クロムと同等の加工性を有することを目的としており、クロム用のエッチャントで加工するという前提に立って行ったが、よりマイルドなエッチャントで加工可能という視点での代替膜材料の開発も今後必要となろう。

### - 参考文献 -

- (1) 小谷卓也, 田野倉保雄, 日経エレクトロニクス, 842, 89 (2003)
- (2) 本多智他, 特開平10-301499.
- (3) 鈴木忠勝, 特開平10-333137.
- (4) 宇野俊之, 赤尾安彦, 特開2002-107537.
- (5) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", p80 (1966), National Association of Corrosion Engineers, Houston.

Table 2 Properties of Two-layer Film.

	Alternative metal	Chromium
OD	4.3	4.2
Y (%)	5.2	4.8
E/R (nm/s)	1.7	1.5
Corrosion resistance		
{Change rate of OD (%)}		
Alkali	- 4	0
Hot water	- 7	0
Heat	- 2	- 1
HCl	- 4	0