

## 強誘電体セラミックターゲット材料の焼結

UMAT株式会社 長山五月

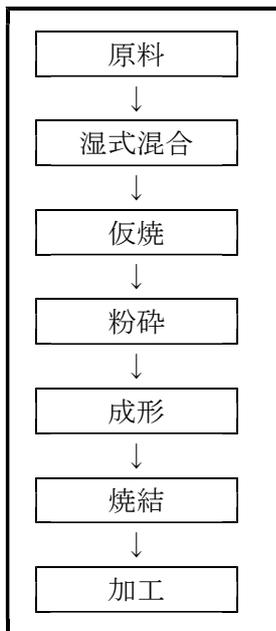
### 1. はじめに

強誘電体材料は磁性材料と良く似たヒステリシス特性を持った材料で組成を変えることでメモリー特性、圧電特性、焦電特性等が得られる用途の広い材料である。その特性を利用した強誘電体メモリー (FRAM) は保持電力の要らないメモリーとして脚光を浴び、非接触ICカードや物流管理システムなどに応用が期待されている。強誘電体の成膜は主にゾルゲル法、CVD法、スパッタリング法で行われているが、今回、量産性や大容量化の観点からスパッタリング法を念頭に置き、そのターゲットの開発を行った。通常スパッタリングターゲット材料における条件として (1) 吸着ガスが少ない (2) 内部からのガスが少ない (3) 熱衝撃に耐える (4) 組成が均一である (5) 結晶粒が均一で小さい (6) 不純物が少ない 事が重要である。これらを踏まえ、今回の研究開発では大型 (~φ350) で高純度 (5N)、高密度 (95%up) スパッタリングターゲットの開発を行った。ここではその製造方法ならびに諸特性について述べる。

### 2. 実験方法

酸化物は一般的に焼結法で製作するが、焼結法にはHIP法, Hot-Press法, 常圧焼結法がある。HIP法はキャニング材との反応性や大型化の問題で少量生産に向かず、Hot-Press法は焼結体の酸欠が起こるということで、容易にできる常圧焼結法を選んだ。

出発原料はPT (PbTiO<sub>3</sub>), PZ (PbZrO<sub>3</sub>), からとする方法もあるが、不純物の観点からPbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>の酸化物粉末を用いた。また目標とする半導体用材料はアルカリ金属などの不純物を極力嫌うために、今回使用する全ての原料は高純度 (4N以上) のものを選んだ。原料粉末の特性は純度, 粒径, 粒度分布が重要であり、その取り扱いには十分慎重を期す必要がある。



PZT製造プロセス

以下のフローチャートに示す工程で、各々原料が規定組成になるように焼結を行った。

混合にはエタノールを使用し、ボールミルにて湿式混合を24Hr行った後、仮焼を800-1000℃にて3Hr行った。

その結果、仮焼ではPbTiO<sub>3</sub>+PZT+PbOの混在した焼結体を得た。

仮焼後ローラーミルにて粉碎、ふるいで30μm以下に分級し、成形を行うために型入れを行った。

成形は2tの冷間等方加圧 (CIP: Cold Isostatic Pressing) を行った。

その後、成型品は焼結炉にて1000-1200℃で焼結し高密度 (95%up) の焼結体を得た。

熱機械的分析 (TMA) 結果より約700℃付近より収縮が始まるのを確認した。

収縮率はこの方法で11%ほどであった。

セッターは最初Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で行ったが反応性が大きく最終的にはMgOセッターとした。

### 3. 特性

#### 3. 1 組成と密度分布

直径300mmの焼結体を十文字に切断し各部所での組成と密度を調べた。(図1, 2)

組成は蛍光X線分析にて行った。前処理としてガラスビードを製作した。ガラスビードはサンプル1gにガラス成分(四ホウ酸リチウムLi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 6g)を白金るつぼで混合し、ビードサンプラでガラスビードを製作した。検量線は標準試料を同様に製作して求めた。図に示すように面内で均一なことを確認した。密度はアルキメデス法にて切片を測定して求めた。また厚さ方向はEPMAにてLine分析を行って調べた。その結果、各元素とも均一であることを確認した。

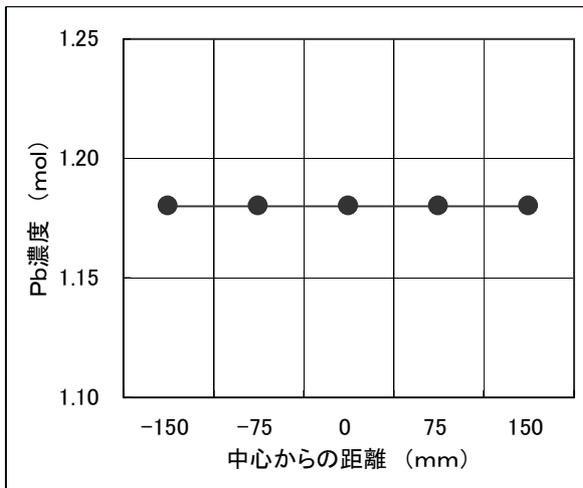


図1 組成分布

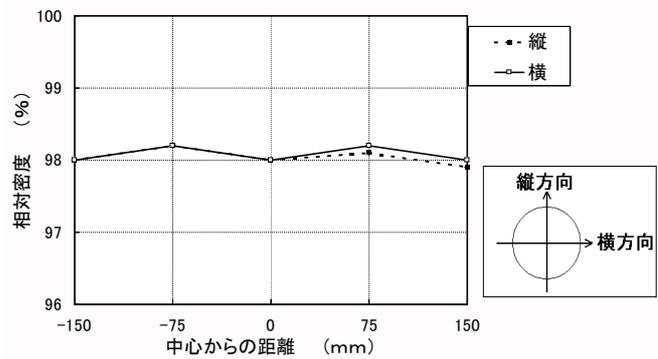


図2 密度分布

#### 3. 2 粒径

化学量論組成のPZTにおいては焼結性が進むにつれ粒成長が著しく大きくなった(写真1)。

1200℃で焼結したものは約20 μmの粒径を示した。

しかしながらLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したものは結晶粒成長を抑え、粒界の結合度が増し、密度も向上した。

その結果、PLZTにおける粒径は1 μm以下であった。

粒径が小さいことはスパッタリング時におけるパーティクルの低減にも寄与するものと思えた。

#### 3. 3 曲げ強さ試験および熱衝撃試験

JIS R1601に則り3点曲げ強さ試験を行った(図3)。曲げ強さは常温では約170MPa, 400℃熱処理後では約160MPaで、ほとんど変化がなかった。また破壊形態も同じく粒界破壊であった。PLZT焼結体を400℃に温め、速やかに水中で急冷することで割れに対する衝撃試験も行ったが、全く割れることはなかった。またLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することで粒成長が抑制され、微細な構造になり、粒界の結合度が高くなることを示した。しかし、PZTにおいてはTi (Zr<Ti)が多くなるに従って結晶異方性が大きくなり、焼結時や加工時に応力の緩和が起こり、格子定数比c/a=1.04以上の焼結体ではマイクロクラックが入り割れる確率が高くなった。

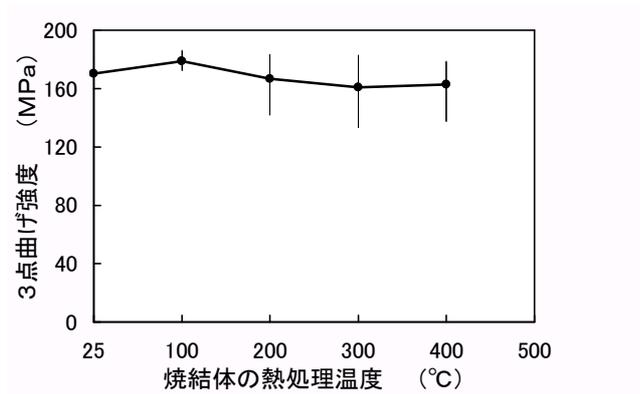


図3 3点曲げ強さ試験

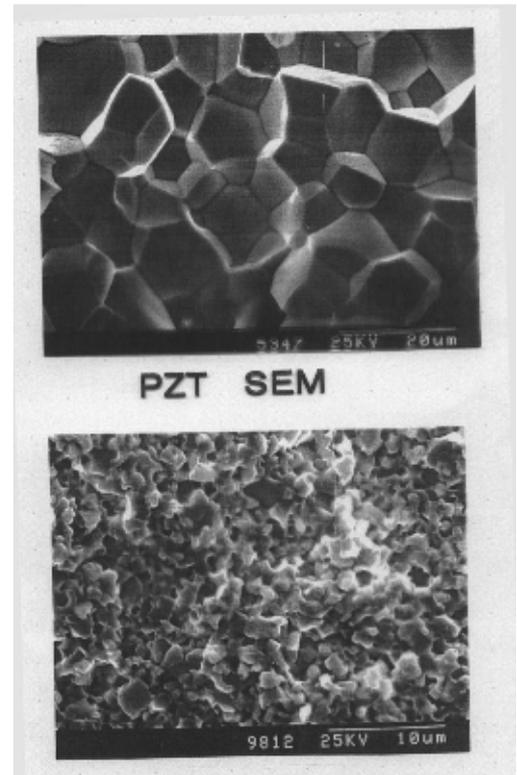


写真1 PLZT SEM

### 3. 4 構造解析

PLZT焼結体はX線回折から完全な正方晶のperovskite構造であることを確認した。また焼結体に温度をかけながらX線回折を取ってみた結果、約250°C付近に相転移のキュリー点があることが分かった(図4)。このキュリー点は大変重要で、その温度以上で特性が無くなることを意味し、割れの起きやすい所でもある。

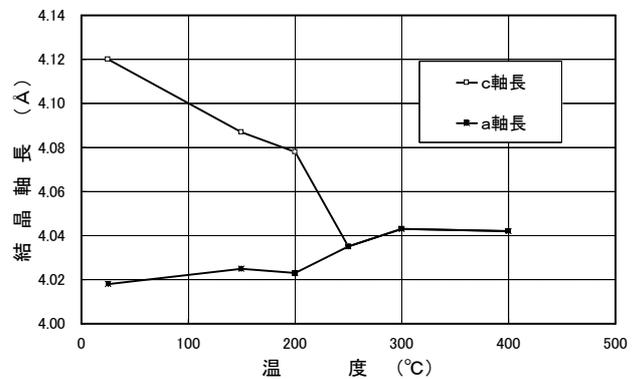


図4 PLZT結晶軸長

### 3. 5 昇温脱離ガス質量分析

高密度焼結品と低密度焼結品における昇温脱離ガス分析結果を図5に示す。

全てのガス成分において低密度品は高いガス脱離が確認された。ガス成分が多いことは成膜特性において悪い影響を与えと言われており、ガス脱離の少ない高密度焼結品の方が良いターゲットであることが分かった。

実際スパッタリング時の温度は250℃付近であり、この付近におけるH<sub>2</sub>OのArで換算した半定量値を比較してみると高密度では1.92E13原子個数/secに対し低密度では8.56E14原子個数/secと約45倍も多いことが分かった。

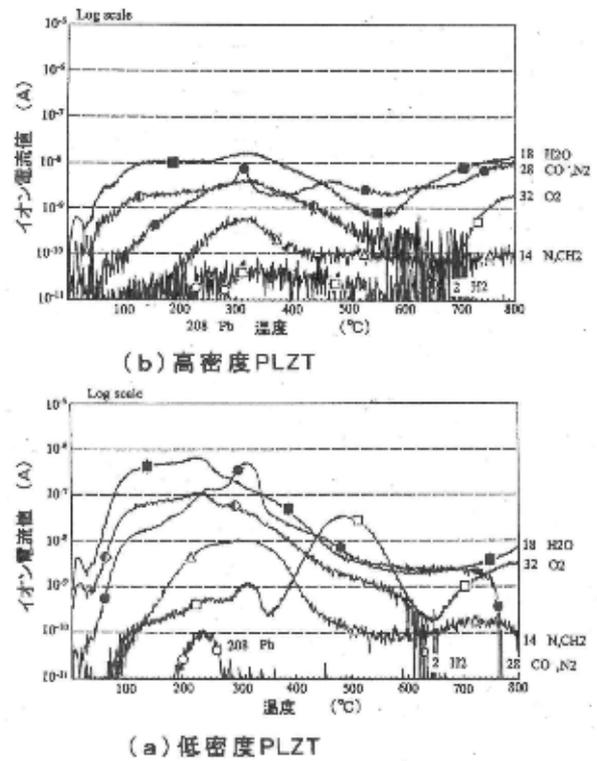


図5 PLZTの昇温脱離ガス質量分析

### 3. 6 不純物

原料はもちろん、各工程において不純物が混入しないように十分配慮し、高純度の焼結体を作ることが出来た。表は不純物の違いを示す。通常金属の場合、不純物は極力少なくした方が良い特性が得られるが、強誘電体セラミックスにおいては不純物が特性に与える影響はまだまだ分からない点があり、今後解明する必要がある。

ただこの不純物が基点になり、パーティクルの原因にもなりかねないので極力少なくした方が良いのではないかと考える。

単位：ppm

	Na	K	Fe	Ni	Cr	Cu	Mg	Al
3N	7	10	109	1	2	-	17	-
4N	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
5N	<2.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0

### 4. まとめ

強誘電体セラミックスは一般的に圧電素子や焦電素子として製造されているが、今まで大きいものはほとんど製造されていなかった。今回、産学官共同研究で大型の焼結体を製造する技術を確認したことで強誘電体の薄膜技術に貢献出来るものと思う。

現在スパッタリングターゲットとしては高純度(5N)、高密度(95%up)、大型のものを開発し、半導体メーカー各社に試作品として提供、評価中である。また、圧電用ターゲットはいろいろな組成のものを開発中で、今後は圧電特性の優れた薄膜素子の開発にも貢献できれば、と考えている。