

高密度ZnS-SiO₂ターゲットの開発

望 月 修
益 子 仁
黒 澤 聡

Development of a High-Density ZnS-SiO₂ Target

Osamu MOCHIZUKI
Hitoshi MASHIKO
Satoshi KUROSAWA

A high-density ZnS-SiO₂ target has been developed by the improvement and optimization of the hot pressing process. The relative density of the products was found to increase with the increase in sintering temperatures and a specimen of 99% theoretical density and of homogeneous SiO₂ micrograin structure was obtained under the conditions of 1180 °C and 20 MPa. The bending strength and thermal conductivity of the ZnS-SiO₂ target increased with the increase in density, exhibiting a bending strength up to 82 MPa and a thermal conductivity up to 13 W/k·m. This high-density ZnS-SiO₂ target provided excellent performance for sputtering characteristics; the sputtering rate was stable and the erosion surface was smooth until the end of its life.

1. はじめに

近年、大容量リムーバブル・ドライブ/ディスクのニーズがパーソナルユースでも急速に高まっている。インターネットの普及やデジタルカメラやスキャナーで取り込んだ画像データを手軽に扱えるコンピューター環境が整うにつれ、そのデータを記憶するためのメディアも大容量のものが要求されてきている。すでに現行の3.5インチ型フロッピーディスクでは容量が不足している。書き換え型の大容量リムーバブルディスクとしては、3.5インチ型MOディスク、CD-R/CD-RWディスク、次世代のデータストレージシステムとして期待の大きいDVD-RAMディスクなどの各種規格・方式がある。

なかでも、CD-RWディスクは記録層に相変化材料が用いられ、レーザーパワーの強弱により結晶と非結晶（アモルファス）状態に変化させることで記録あるいは消去を行う、書き換えのできる相変化光ディスクとして'97年に登場した。Fig. 1に相変化光ディスクの断面構造を示す。ポリカーボネート基板上に下部保護層、記録層、上部保護層、反射層がスパッタリング法により成膜されている。ZnS-SiO₂材料は耐熱性および機械的特性が優れているため、上記の相変化光ディスク^{1), 2)} (CD-RWディスク、DVD-RAMディスク)の誘電体保護層材料として広く用いられている。

CD-RWディスクの世界市場規模は発売初年の'97年は200万枚程度であったが'99年には4000万枚まで拡大すると予測されている³⁾。また、CD-RWディスク

と同様の記録方式であるDVD-RAMディスクの市場も急速に立ち上がることが予測されている。相変化光ディスクの市場規模の拡大とともに、誘電体保護層用のZnS-SiO₂ターゲットの需要も高まるものと思われる。

今回、ZnS-SiO₂ターゲットの作製条件の最適化、焼結体特性について検討した結果、優れたスパッタリング特性を有する高密度ZnS-SiO₂ターゲットを開発したので報告する。

2. 実験方法

[1] ZnS-SiO₂ターゲットの焼結特性

ZnS-SiO₂ターゲットの主成分であるZnSは常圧中では焼結しない難焼結性の物質として知られているため^{4), 5)}、焼結時に外部からの圧力によって緻密化を行うホットプレス法を用いた。

Fig. 2にZnS-SiO₂ターゲットの製造プロセスを示す。原料粉末であるZnS(平均粒径: 1 μm、純度: 4 N)とSiO₂(平均粒径: 10 μm、純度: 4 N)とを80:20(mol%)となるように秤量し、ボールミルにより乾式混合後、得られた混合粉末をカーボン製のモールドに充填し、真空中、20MPaの圧力でホットプレス焼結することによりZnS-SiO₂焼結体(75 mm φ × 5 mm)を得た。

焼結体密度はアルキメデス法により測定し、ZnS-SiO₂(SiO₂:20mol%)の真密度を3.67(g/cm³)として算出した。

得られた焼結体はXRD測定による結晶相の同定、SEM、EPMAによる組織観察を行った。焼結温度を変化させることにより、焼結体密度の異なるサンプルを作製し、3点曲げ強度測定とレーザーフラッシュ法

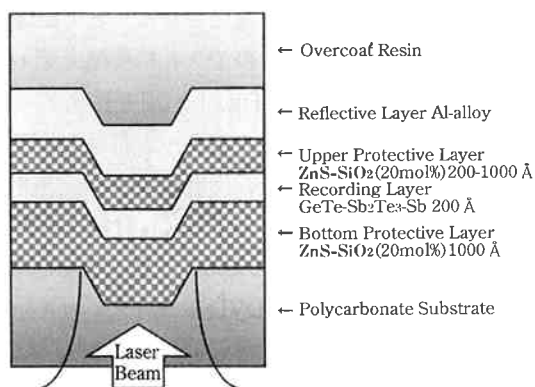


Fig. 1 The cross-sectional view of phase change optical disk.

による熱伝導率測定を行った。さらに、焼結体の不純物分析はICP、原子吸光分析により行った。

[2] スパッタリング特性

焼結体を200mm φ × 6 mmに加工した後、パッキングプレート上にボンディングしてターゲットとした。得られたターゲットはライフエンドまで連続放電を行い成膜速度を測定した。さらにライフエンド時のターゲット表面をSEMにより観察した。

3. 結果および考察

[1] ZnS-SiO₂ターゲットの焼結特性

(1) ZnS-SiO₂ターゲットの基礎物性

1) 焼結体密度の焼結温度依存性

Fig. 3に焼結温度と焼結体密度の関係を示す。焼結温度を高くすると焼結体密度は単調に増加した。焼結温度1180℃で焼結体密度は98%を超えた。さらに焼結温度を上げることで、焼結体密度の増加が見込まれたが、ZnSは1180℃以上で昇華、分解することが知られているため、焼結温度の上限は1180℃と設定した。焼結温度を高くすることで焼結体密度は増加したが、1150℃、1180℃で焼結して得られた95%以上の焼結体には割れが発生した。

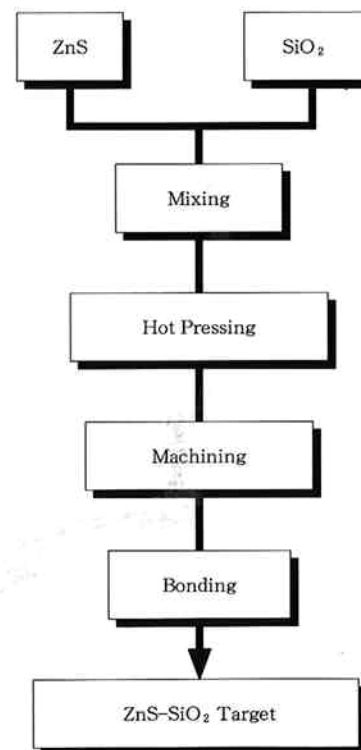


Fig. 2 The flow chart for manufacturing process of ZnS-SiO₂ target.

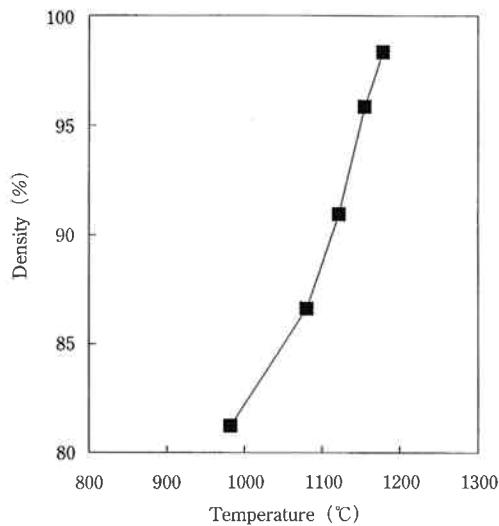


Fig. 3 The relationship between the sintering temperature and relative density.

2) SEM観察、EPMA測定

Fig. 4 に各焼結温度における焼結体の研磨面のSEM写真を示す。焼結温度にかかわらず、マトリックスのZnS中にSiO₂粒子（黒色部分）が均一分散している様子が観察された。焼結体密度の増加とともに、焼結体中の気孔の量が減少している様子が観察された。また、ZnS、SiO₂ともに粒成長は認められなかった。

Fig. 5 に1180°Cで焼結した焼結体密度98.5%の焼結体のSEM写真・EPMA測定結果を示す。SiO₂粒子のまわりにはマイクロクラックの伸展が認められた。この原因としては、焼結過程の圧力解放後の冷却時において、ZnSとSiO₂が異なる熱膨張係数をもっているために収縮の度合いが異なり、両者の間に応力が生じ、クラックが発生したことが考えられる。EPMA測定により構成元素であるZn、S、Si、Oについて面分析を行った結果、ZnSとSiO₂は互いに固溶しないことが確認された。

3) XRD測定

Fig. 6 に980°C、1080°C、1150°Cで焼結した焼結体についてのXRD測定結果およびJCPDS Card記載のZnSのXRDパターンを示す。焼結体のすべてのピークはZnSのピークに帰属された。SiO₂のピークは検出されなかったため、この焼結条件ではSiO₂はアモルファスであると考えられる⁶⁾。

焼結温度が980°Cの焼結体は原料粉末のZnSと同

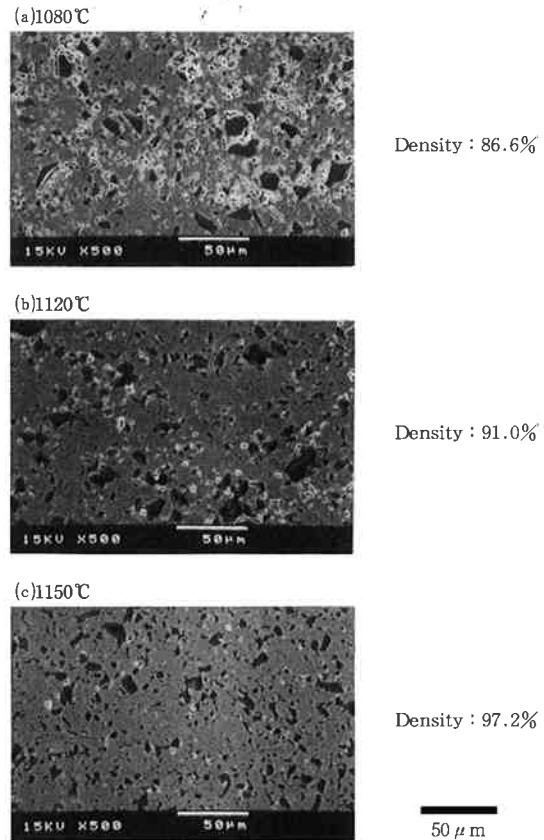


Fig. 4 SEM photographs of ZnS-SiO₂ target, which were sintered at (a)1080°C, (b)1120°C and (c)1150°C respectively.

様の低温安定型結晶構造の閃亜鉛型結晶構造 (β -ZnS)⁷⁾ であることがわかった。1080°C以上で焼結を行うと、高温安定型結晶構造のウルツ鉱型結晶構造 (α -ZnS)⁷⁾ をとることが判明した。ZnSは1024°Cで閃亜鉛型結晶構造からウルツ鉱型結晶構造に相転移することが知られており、本研究でも980°Cと1080°Cとの間で相転移が起きていた。

(2) 高密度ZnS-SiO₂ターゲット

焼結温度1150°Cで焼結体密度が95%以上に増加することが判明したが、得られた焼結体にはマイクロクラック起因の割れが多発することが判明した。そこで割れない高密度の焼結体を得るため、SiO₂原料粉末の分散性の制御、ホットプレス焼結条件の最適化等のターゲット製造プロセスを見直し、あらたにZnSとSiO₂の熱膨張率の差に起因する焼結体中の残留応力が生じないように改良プロセスを考案した。

1) 焼結体密度の焼結温度依存性

改良プロセスにおける焼結体密度の焼結温度依存

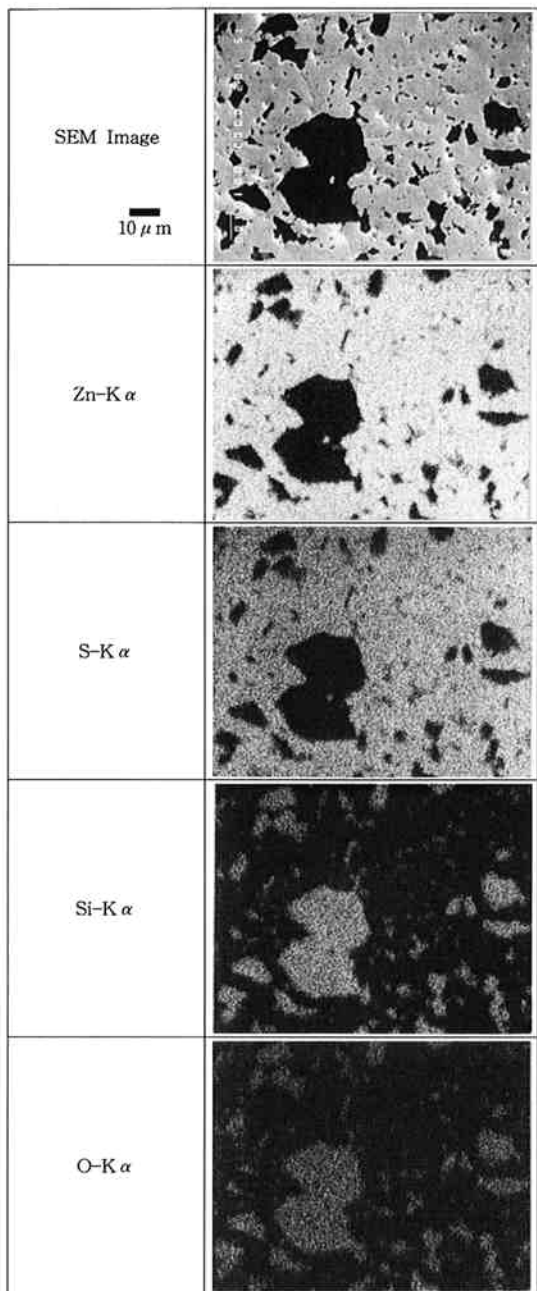


Fig. 5 SEM and EPMA photographs of ZnS-SiO₂ target.

性をFig. 7に示す。従来プロセスに比較して、同じ焼結温度において、相対的に2~3%の焼結体密度の増加がみられ、1180℃焼結では99%以上の焼結体が得られた。また、95%以上の高密度の焼結体にも割れの発生はみられなかった。

2) SEM観察

Fig. 8に改良プロセスで作製した高密度焼結体(99.2%)のSEM写真を示す。マイクロクラックは確認されず、2~10 μmと微細なSiO₂がマトリッ

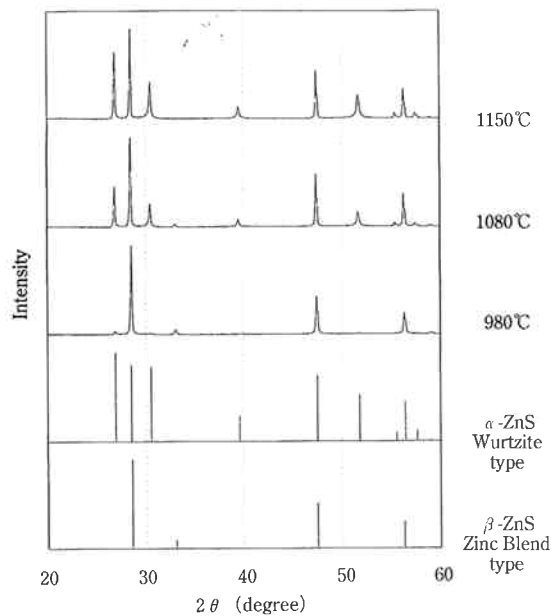


Fig. 6 X-ray diffraction patterns for ZnS-SiO₂ target.

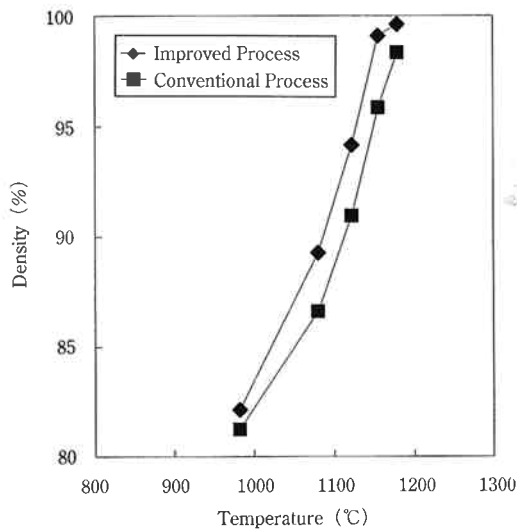


Fig. 7 The relationship between the sintering temperature and relative density.

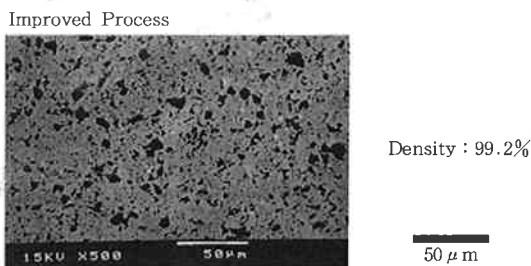


Fig. 8 SEM photograph of improved high density ZnS-SiO₂ target.

クス中に均一に分散している様子が観察された。焼結体密度が高いためSiO₂のマトリックスへの付着力は強く、また、気孔もほとんど観察されなかった。粒子の抜け落ちや気孔がないことから、スパッタリング時に発生するパーティクル量の低減効果が期待される。

3) 3点曲げの強度測定

Fig. 9に3点曲げ強度の焼結体密度依存性を示す。焼結体密度の上昇とともに曲げ強度は増加の傾向を示した。改良プロセスによるマイクロクラックのない高密度焼結体(99%)は、従来プロセスの焼結体(96%)に比較して30%程度、強度が増加していることから、機械衝撃や熱衝撃による割れの抑制が期待される。

4) 熱伝導率測定

Fig. 10に熱伝導率の焼結体密度依存性を示す。3点曲げ強度特性と同様に焼結体密度が上昇するとともに熱伝導率の増加が認められた。改良プロセスによる高密度焼結体(99%)は、従来プロセスの焼結体(96%)に比較して30%程度、熱伝導率が向上した。これは焼結体が高密度になるにつれ、焼結体中に存在する気孔が減少し、熱伝導性が向上したと

考えられる。高密度化することにより、スパッタリング時のターゲット冷却効率の向上が期待でき、高パワーをかけられることから、高速成膜が可能になると期待される。

5) 焼結体の組成分析、不純物分析

Table 1、2に焼結体の組成分析、不純物分析結果を示す。ターゲットの構成元素については原料粉と焼結体との間に組成ずれは認められなかった。また、製造プロセスからの顕著な不純物の混入は認められなかった。

[2] スパッタリング特性

(1) 成膜速度

Fig. 11に今回開発した高密度ターゲット(99%品)を用いて測定したターゲット寿命と成膜速度の関係を示す。ライフエンドまで成膜速度の変化はみられず、ターゲットの放電が安定している様子が観察された。

Table 1 Composition Analysis (wt.%)

	Zn	S	Si
Theoretical	58.13	28.51	6.24
Improved Process	58.2	28.5	6.2

Table 2 Impurities Analysis (ppm)

	Na	K	Ca	Fe	Al	Zr	Cu	C
Improved Process	10	<10	<10	<10	10	10	<10	30

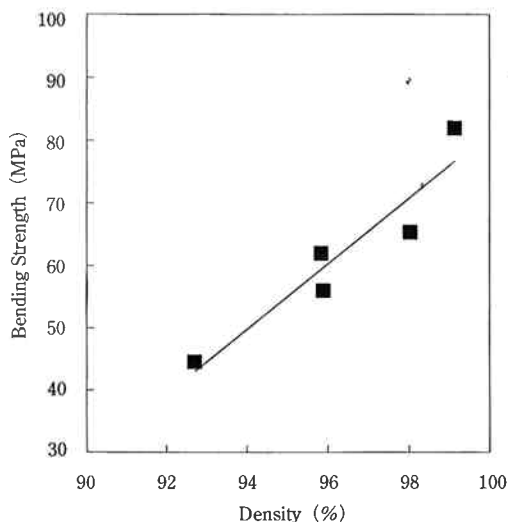


Fig. 9 The dependence of the bending strength on target density.

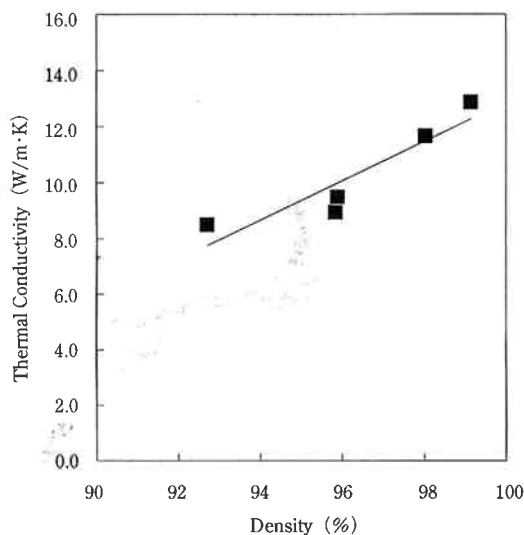


Fig. 10 The dependence of the thermal conductivity on target density.

また、スパッタリング中にターゲットに割れは発生しなかった。

(2) ターゲットの表面観察

Fig. 12にライスエンドまでスパッタリングを行ったターゲット表面のSEM写真を示す。今回開発した微細なSiO₂を均一分散させた高密度ターゲット(99%品)はスパッタリング後においても、表面が非常に滑らかでSiO₂粒子の抜け落ち等は観察されなかった。これに対し比較のため、粒径の大きなSiO₂(10~40 μm)を使用してターゲット(96%品)を作製し、スパッタリング後のターゲット表面を観察したところ、

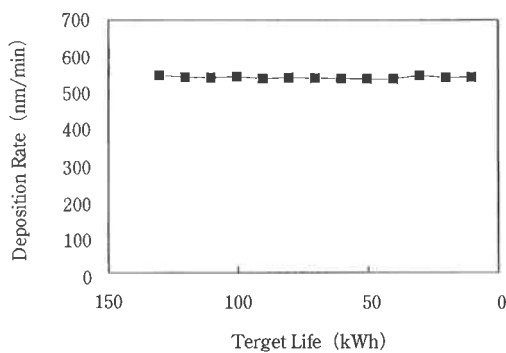
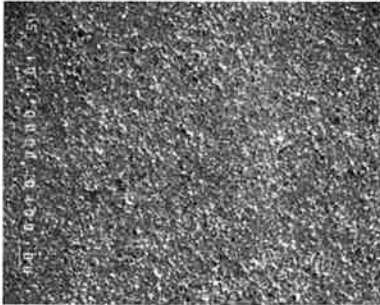
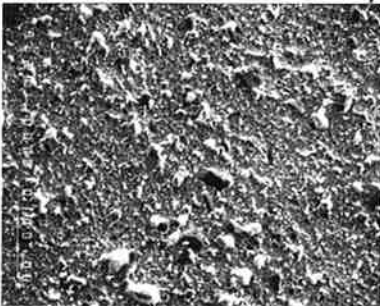


Fig. 11 The relationship between the target life and deposition rate.

(a) SiO₂: 5 μm



(b) SiO₂: 20-50 μm



100 μm

Fig. 12 Surface SEM images of sputtered ZnS-SiO₂ targets with various SiO₂ grains.

(a) Density: 99%, (b) Density: 96%.

表面の粗さが大きく、ZnSとSiO₂とのスパッタリング率の違いを示している様子がみられた。

以上のように今回開発したSiO₂を均一分散させた高密度ターゲット(99%品)は安定したスパッタリング特性を有することが明らかになった。

4. まとめ

ZnS-SiO₂焼結体について、焼結挙動の把握、焼結体組織観察、結晶構造の同定、焼結体物性値の測定、スパッタリング評価を行った結果、以下に示すことが明確になった。

- (1) 焼結温度を1150℃以上に高くすると焼結体に残留応力が発生し、割れが発生することが判明した。ターゲットの製造プロセスを改良することにより、焼結体の耐割れ性の向上とともに、高密度化(99%up)を実現した。
- (2) XRD測定より1080℃以上で焼結した焼結体は高温安定型のウルツ鉱型結晶構造をとることがわかった。
- (3) 焼結体の3点曲げ強度は焼結体密度の上昇とともに増加した。高密度焼結体(99%)の曲げ強度は従来プロセスの焼結体(96%)に比較し、約30%上昇した。
- (4) 焼結体の熱伝導率は焼結体密度の上昇とともに増加した。高密度焼結体(99%)の熱伝導率は従来プロセスの焼結体(96%)に比較し、約30%上昇した。
- (5) 焼結体組織の均一微細化およびターゲットの高密度化がスパッタリング特性の安定化に効果があることが明らかになった。
- (6) 改良プロセスの採用により、熱耐性が大きく、高パワー耐性を持ち、放電安定性に優れた、パーティクル発生が少ない高密度のターゲット(99%品)を作製することが可能となった。

参考文献

- 1) T. Ohta, *ELECTRONIC CERAMICS*, 27, 130, 25 (1996)
- 2) T. Ohta, K. Inoue, S. Furukawa, K. Yoshioka, M. Uchida, *IEICE Technical Report*, 90, 169, 43 (1990)
- 3) Japan Recording-Media Industries Association, *Press Information* (1998.12.3)
- 4) Donald S. Farquhar, Rishi Raj, and S. Leigh

- Phoenix, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 10, 3074 (1990)
- 5) Y. Fujita, T. Nitta, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 2, C18 (1982)
- 6) JCPDS Card:SiO₂ (18-1170, 31-1233, 31-1234, 33-1161)
- 7) JCPDS Card:ZnS (5-0492, 5-0566 10-434, 12-688)



著者
氏名 望月 修
Osamu MOCHIZUKI
入社 平成5年4月1日
所属 東京研究所
無機分野
副主任研究員



著者
氏名 益子 仁
Hitoshi MASHIKO
入社 昭和60年3月16日
所属 東京研究所
無機分野
副主任研究員



著者
氏名 黒澤 聡
Satoshi KUROSAWA
入社 昭和61年4月1日
所属 東京研究所
無機分野
主任研究員