

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360311

研究課題名（和文）スパッタリング・ターゲット用高融点金属の高純度精製

 研究課題名（英文）Purification of refractory metals used
for the sputtering target

研究代表者

三村 耕司 (MIMURA KOUJI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：00091752

研究成果の概要（和文）：ULSI 等電子デバイス製造に必須なスパッタリング・ターゲット用高純度金属(Mo,V,Zr)を対象に、特殊溶解法[水素プラズマ溶解(HPAM)、電子ビーム溶解(EBM)等]による高純度化を検討した。HPAMは常圧溶解であるにも拘らず、高真空EBMと同様に高蒸気圧の金属不純物(Fe,Al,Cr等)の蒸発除去に優れ、さらに目的の高融点金属の蒸発損失を低く抑えた効率的な高純度精製が可能な事を実証した。また、減圧HPAMでは常圧HPAMより一層精製効果が向上する事を初めて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Purification of refractory metals (Mo,V,Zr), required as the sputtering target for the advanced electronic devices, has been examined using the special melting methods such as hydrogen plasma arc melting (HPAM) and electron beam melting (EBM). Similar to EBM in high vacuum, HPAM under atmospheric pressure is confirmed to be useful for the remarkable reduction of volatile metallic impurities like Fe, Al, Cu and Cr from the melted metals. Also, HPAM is found to be a more practical purification method, due to very low vaporization loss of the melted metal during HPAM, different from EBM with high vaporization loss of the melted metal. Furthermore, it has been first verified in this work that HPAM under the low pressure is more efficient for the purification of refractory metals than HPAM under atmospheric pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2012年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	9,000,000	2,700,000	11,700,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

 キーワード：高純度金属、高純度精製、水素プラズマ溶解、モリブデン、バナジウム
ジルコニウム、減圧水素プラズマ、

1. 研究開始当初の背景

近年、各種電子デバイスの開発や性能向上に伴い、微量不純物とその電気的特性、信頼

性、長寿命化等に悪影響を及ぼすことから、デバイス製造に使用されるスパッタリング・ターゲット用高融点金属に対しても、不

純物が極少ない高純度高融点金属への要望が高まっている。その高融点金属の中で、MoはULSIゲート電極用、Zrはゲート絶縁膜用に、またVは磁気デバイス(記録媒体)などに用いられ、廉価でより高純度化されたターゲット原料が求められている。

ところで、市販されている純度99%以上の高融点金属には、実際にはFe,Al,Cu,Cr,Mn等の金属不純物や酸素、窒素等の非金属不純物が、数mass ppm~数十mass ppm、時に数百mass ppmも含まれている。これら高融点金属の溶解精製・塊状化法として高真空下での電子ビーム溶解法が知られ、世界的に広く使用されている。しかし、高真空溶解では被溶解金属の蒸発ロスが大きく、長時間の高真空保持が必要など実用面での問題点が指摘されている。また、種々な金属不純物および非金属不純物が電子ビーム溶解で何処まで低減されるか、また除去困難な不純物は何かなど、具体的なデータは意外と報告されていない。

これに対し、より簡便で歩留まりが良く(目的金属の蒸発ロスが少なく)、確実に不純物の低減化が可能で実用的な高純度精製法が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが新規開発した、活性水素Hを被溶解金属からの不純物の蒸発除去・低減化に活用した、水素プラズマ溶解法を高融点金属の高純度精製に適用し、その有用性の有無を検証した。具体的には、高融点金属のMo(融点2623°C)、V(融点1917°C)、Zr(融点1855°C)を対象に、精製条件の最適化を図り、種々な金属不純物および非金属不純物が何処まで除去低減が可能かを審らかにした。また比較用に、高融点金属の電子ビーム溶解(10^{-3} ~ 10^{-4} Pa)を実施し、真空溶解による各不純物の除去低減化を明らかにし、精製効果に対する水素プラズマ溶解との比較検討を行った。また、目的金属の蒸発損失等も調査し、高純度精製における両溶解精製法の得失や精製機構に関して考察した。

3. 研究の方法

市販の純度99%以上の高融点金属(Mo,VおよびZr)を原料に、以下に記す常圧および減圧水素プラズマアーク溶解を実施し、プラズマガス水素量、プラズマ出力、溶解時間、溶解時の炉内圧などの精製条件をパラメータに、溶解前後の各高融点金属中の微量不純物濃度を分析し、各不純物が何処まで低減可能か、また不純物の除去低減化に対する精製条件の最適化を図った。同様に電子ビーム溶解も実施し、高真空溶解による精製効果も詳細に調査し、高真空溶解と水素プラズマ溶解との精製効果・効率の相違を明らかにした。ま

たその際、溶解前後の試料重量変化にも注目し、両溶解精製時の目的金属の蒸発損失(試料減量率)と精製効率に関しても比較検討した。

(1) 常圧水素プラズマアーク溶解

小型プラズマアーク溶解炉(最大出力20kW)の水冷銅ルツボ(直径60mm、深さ5mm)上に、対象の高融点金属を20~30gを載置し、プラズマアークで加熱溶解した。プラズマガスにはArおよび1~50% H_2 +Arを用い、ガス流量は毎分5L一定とした。溶解時のプラズマ出力は、被溶解金属の融点に合わせて5~7kWに設定した。溶解時間は片面5~30分、裏返して同一条件で溶解し、合計10~60分とし、更に溶解時間を増す場合には30分×3回で90分まで行った。

(2) 減圧水素プラズマアーク溶解

プラズマ溶解炉の排気系に設置したダイアフラムポンプを使用し、溶解時の炉内ガスを連続排気し、炉内圧を約8kPaの減圧に保持し、(1)と同様に減圧水素プラズマ溶解を実施した。

(3) 電子ビーム溶解

小型電子ビーム溶解炉(最大出力60kW)の水冷銅ハース上に、対象の高融点金属20~30gを載置し、 10^{-5} Pa台に排気後、Moは7.5kW(加速電圧30kV、ビーム電流0.25A)、Vに対しては4.5kW(30kV-0.15A)の電子ビーム出力で加熱溶解した。溶解時の炉内圧は 5×10^{-4} ~ 1.5×10^{-3} Paであった。溶解時間は片面5~15分、裏返して同一条件で溶解し、合計10~30分とした。

(4) 精製金属の純度評価(微量不純物分析)

溶解前後の各金属を所定形状に切断し、化学研磨後、グロー放電質量分析法や不活性ガス融解法等により、金属不純物から酸素、窒素等の非金属不純物までほぼ全ての微量不純物分析を行った。

4. 研究成果

(1) 金属Moの高純度精製

公称純度99.97%以上の市販高純度Mo(O,N,C,Wを除く不純物合計濃度は約150mass ppm)を原料に、約20gを常圧水素プラズマ溶解および電子ビーム溶解し、金属不純物および酸素、窒素など非金属不純物の極低減化による高純度精製を図った。

① 常圧水素プラズマアーク溶解精製

プラズマガス水素量が5%以上で明瞭な精製効果が発現し、約30% H_2 で最も顕著な精製結果が認められた。図1(a),(b)、図2に、30% H_2 +ArプラズマでMoを溶解した時の、主な金属不純物および非金属不純物の濃度変化を溶解時間に対して示す。図1から明らかのように、原料中濃度が1mass ppm以上のFe, Ni, Cr, Mnは迅速に蒸発除去され、溶解時間40分で何れも0.1mass ppm以下に

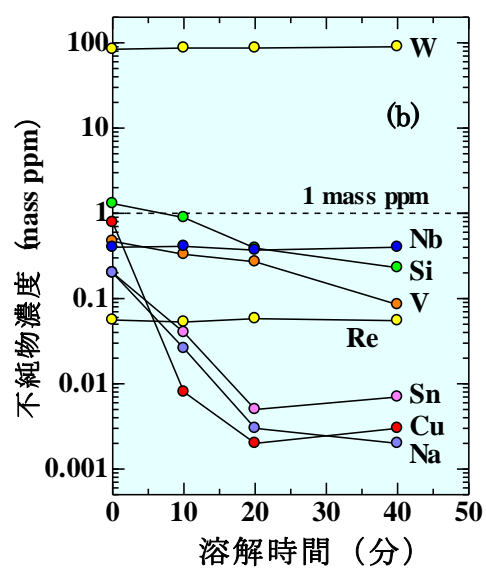
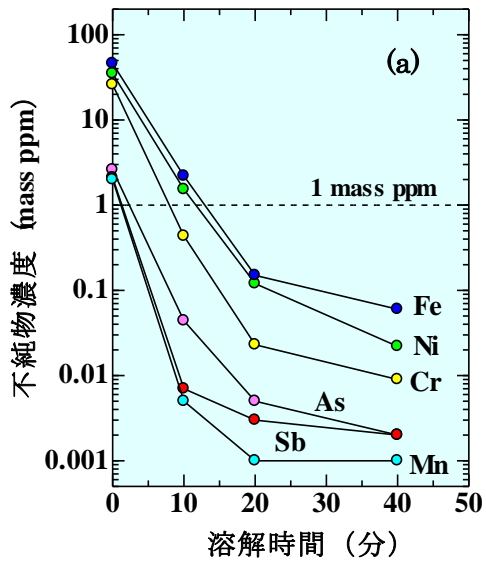


図1 Moの30% H_2 +Arプラズマアーク溶解における主な金属不純物の濃度変化

まで減じ、また元々濃度が低い Sn, Cu 等もさらに 0.01 mass ppm 以下の極低濃度にまで減じ、Mo に比し蒸気圧が高い金属不純物の極低減化に水素プラズマ溶解が有用であることが確認された。一方、Mo より蒸気圧が低い W, Nb, Re などは溶解時間を増しても変化せず、蒸発除去はやはり困難であった。ただし、W以外は初期濃度が 1 mass ppm 以下であり、したがって図1の結果から、W以外の金属不純物が全て 1 mass ppm 以下に低減した高純度 Mo が、水素プラズマ溶解の一工程で得られた。また図2から、N, C に関しては初期濃度が低いので明確な事は言えないが、酸素に関しては迅速に 5 mass ppm 以下

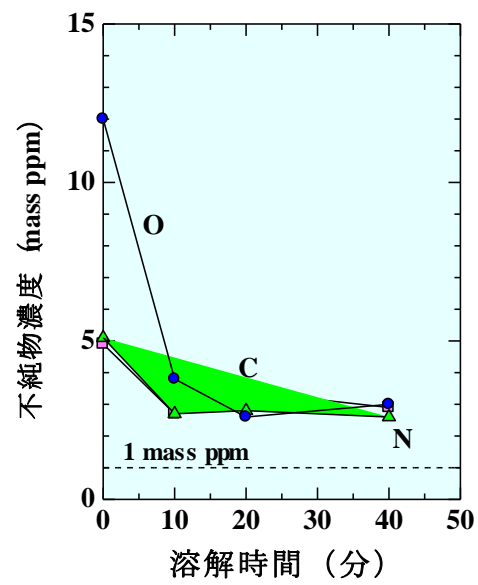


図2 Moの30% H_2 +Arプラズマアーク溶解における酸素、窒素、炭素の濃度変化

に低減し、活性水素 H による良好な脱酸効果 ($O+2H=H_2O \uparrow$) が確認された。

以上の結果、O, N, C, W を除く Mo 中不純物の合計濃度は原料で約 150 mass ppm であったが、20 分程度の 30% H_2 +Ar プラズマ溶解により 5 mass ppm 以下にまで減じ、Mo 純度は 99.9995% 以上に向上した。なお、水素プラズマ溶解精製では、プラズマガス水素量の増加に伴い精製効果の向上が予想された

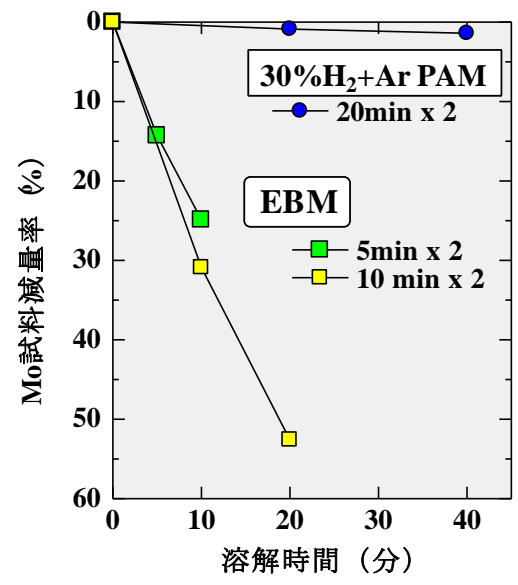


図3 Moの30% H_2 +Arプラズマアーク溶解と電子ビーム溶解における Mo 試料減量率の相違

が、今回の結果では40%以上になると精製効果の減退が観察された。この点に関しては今後検討する必要がある。

②電子ビーム溶解精製

Moの電子ビーム溶解でも、水素プラズマ溶解と同様に蒸気圧が高いFe, Ni, Cr等の金属不純物が迅速に蒸発除去され、溶解時間20分程度で99.9995%以上の高純度Moが得られた。一方、蒸気圧が低いW, Nbは蒸発除去されず、水素プラズマ溶解とは異なり、逆に10~20%程度増加する結果が得られた。これは電子ビーム溶解時の顕著なMo蒸発損失に起因するものであった。そこで図3に、電子ビーム溶解と30% H_2 +Arプラズマ溶解時のMo試料の減量率を示す。水素プラズマ溶解40分の減量率が2%以下と小さいのに対し、電子ビーム溶解20分で減量率は約52%に達し、Moの半分以上が蒸発損失した事が分る。

以上の結果から、電子ビーム溶解に比べ水素プラズマ溶解の精製効果は全く遜色が無く、他方Mo蒸発損失は非常に小さく、水素プラズマ溶解がMoに対して非常に効率的な溶解精製法であることが実証された。

(2) 金属Vの高純度精製

公称純度99.7%以上の2種類の市販金属V〔酸素、窒素ともに100 mass ppm以下の高純度V、酸素=1~2 mass%、N=0.1~0.2 mass%の低純度V〕を原料(約30g)に、常圧水素プラズマ溶解および電子ビーム溶解を実施し、金属不純物と非金属不純物の低減化を図った。

① 常圧水素プラズマアーク溶解精製

原料Vに数十~数百mass ppm含まれた相対的に高蒸気圧の金属不純物(Fe, Al, Cu, Si等)は、10~30% H_2 +Arプラズマ溶解40分以上で、蒸発除去によりほぼ半分程度に減じ、一定の精製効果が確認された。ただし、プラズマガス水素量を50% H_2 に増加し、さらに溶解時間を増しても、Fe, Al等が10mass ppm以下に減じることは無く、先のMoに対するほどの顕著な精製効果は認められなかった。また、非金属不純物に関しては、1 mass%以上の酸素を含む低純度Vで僅かに脱酸が認められた程度で、有効な脱酸、脱窒結果は見られなかった。

② 電子ビーム溶解精製

金属不純物の蒸発除去に関しては、水素プラズマ溶解と同様で、Fe, Al等の金属不純物の極低減化は認められず、Moに対するほどの顕著な金属不純物の低減は見られなかった。一方、非金属不純物の除去に関しては、低純度Vに対し酸素は1.4%から溶解時間10分で0.63%、20分で0.36%に低減し、相応の脱酸効果が確認された。ただし、脱窒は認められなかった。なお、電子ビーム溶解では、溶解時間20分でVの蒸発損失は50%以上に達し、原料Vの半分以上が蒸発消失し、

高真空溶解の問題点が確認された。

③ 金属Vの水素化に対する酸素濃度の影響

前記の通り、金属Vの脱酸に電子ビーム溶解が有用な事を明らかにした。そこで低純度V(O=1.4 mass%)を原料に、溶解時間を変えて電子ビーム溶解を行い、O=0.3~1.2 mass%の金属Vを作製した。これを試料に、Vの水素化および水素化物相中の水素拡散に対する酸素濃度の影響を調査した。その結果、酸素濃度の増加に伴いVの水素吸蔵量が相対的に減少し、またO>0.4 mass%で生成する水素化物相が変化し、水素の拡散が遅延する事を明らかにした。

以上、水素プラズマ溶解及び電子ビーム溶解ともに金属Vの高純度化にある程度有用な事が分ったが、Moに対するほど優れた精製効果は認められなかった。ただしVに対する電子ビーム溶解の脱酸効果から、V水素化に関する酸素濃度の影響を検討する事ができた。

(3) 金属Zrの高純度精製

公称純度99.2%で比較的低純度の市販Zr(O, N, C, Hfを除く不純物合計濃度は約0.6 mass%)を原料に、プラズマ出力5~7kWで約30gを水素プラズマ溶解精製(HPAM)した。また、精製効果の向上を目的に、減圧(約8 kPa)下でのHPAMも実施し、Zr高純化に対する常圧HPAM及び減圧HPAMの精製効果を比較検討した。

① 常圧水素プラズマアーク溶解精製

プラズマガスがArの場合、Zrからの金属不純物の低減は殆ど認められなかったが、水素を加えた常圧HPAMでは、蒸気圧が高い金属不純物(Fe, Al, Ni, Cr, Cu, Sn, Teなど)の蒸発除去が確認された。ただし、プラズマ出力5kWでは水素量増加による精製効果の顕著な向上は見られなかった。これに対し出力を7kWに上げ、水素量を40%に増すことで、金属不純物の蒸発除去速度の急増が認められた。しかし常圧HPAMでは、40% H_2 で溶融Zrからのスプラッシュ(Zr小液滴の飛散)が発生し始め、50% H_2 では激しいスプラッシュによりアークが不安定となり、溶解自体が困難となった。

② 減圧水素プラズマアーク溶解精製

減圧HPAMでは、水素量を50%にしても溶融Zrからのスプラッシュは全く発生せず、安定した溶解精製が可能であった。さらに、常圧HPAMに比べ、プラズマ出力とプラズマガス水素量の増加に伴う精製効果の顕著な向上が認められ、図4(a),(b)に示す様に、Fe, Al, Ni, Cr, Cu, Sn, Te, Ti等の迅速な蒸発除去が確認された。ただし、蒸気圧が低いHf, Nb等の蒸発除去は困難であった。以上の結果、減圧50% H_2 +Arプラズマ溶解(7kW)60分以上で、O, N, C, Hfを除く不純物の合計濃度は約0.6 mass% (原料Zr) から0.05

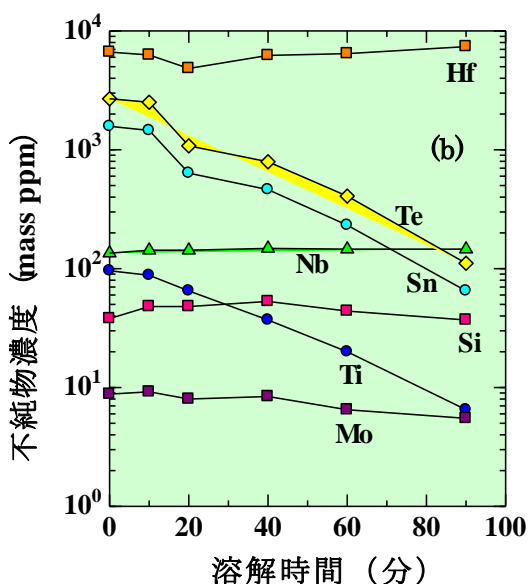
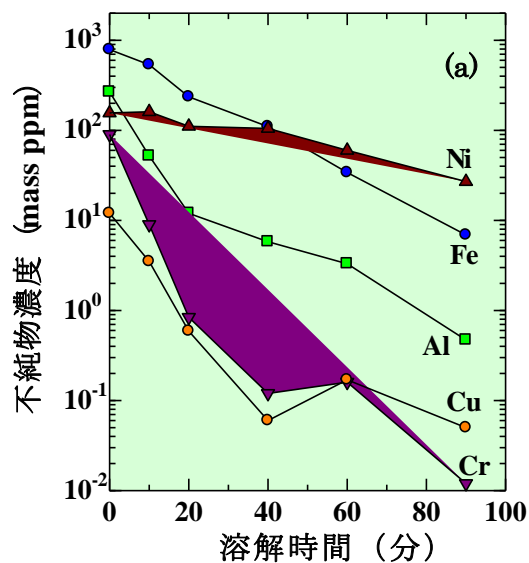


図4 Zrの減圧50% H_2+Ar プラズマアーク溶解における主な金属不純物の低減化挙動

mass%以下に低減され、Zr純度は約99.2%から99.95%以上に向上した。さらに減圧HPAM時の試料減量率（Zrの蒸発損失）を調べた結果、図5に示す様に、常圧に比べ減圧HPAMでは約1/10以下の結果が得られた。通常、プラズマ出力やプラズマガス水素量の増加により、被溶解金属自体の蒸発損失により試料減量率は増加するが、減圧HPAMでは被溶解金属の蒸発損失が非常に少ないという興味深い結果が今回初めて確認された。

以上の結果、99.95%以上のZrが得られた減圧50% H_2+Ar プラズマ溶解では、Zr蒸発損失は1%以下と非常に小さく、高真空・電

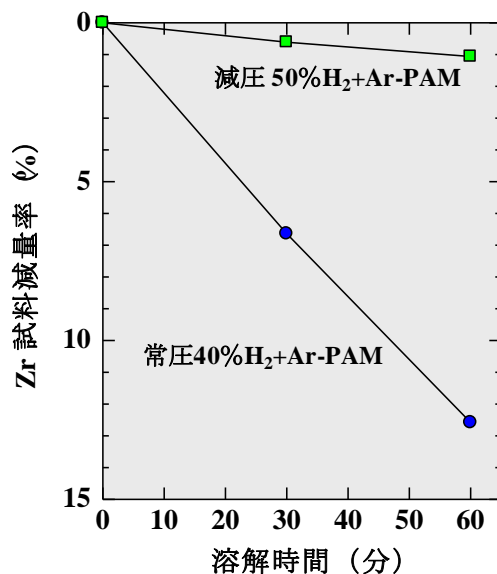


図5 Zrの減圧50% H_2+Ar および常圧40% H_2+Ar プラズマアーク溶解におけるZr試料減量率の相違

子ビーム溶解などと較べても、減圧HPAMは非常に効率的な高純度精製法であることが明らかになった。

(4) 水素プラズマアーク溶解の精製能力

水素プラズマ溶解は常圧であるにも係わらず、高融点金属(Mo, V, Zr)に対し電子ビーム溶解(高真空溶解)と同様な精製効果が、すなわち蒸気圧が相対的に高い金属不純物(Fe, Al, Mn, Ni, Cr, Cuなど)の蒸発除去が確認された。ただし精製結果は対象金属により異なり、Moに対し最も良好な結果が得られ、Fe, Ni, Crなどの不純物は迅速に1 mass ppm以下にまで除かれた。一方、Zrの場合は不純物除去速度が遅くなり、Fe, Niなどを1 mass ppm以下に減じるには長時間の溶解処理が必要と予測された。さらにVの場合は不純物の低減は見られるが、Fe, Al等の不純物を10 mass ppm以下にまで減じるのは困難であった。これらの精製結果の相違は電子ビーム溶解の場合とほぼ同様で、幾つかの理由が考えられる。例えばMoのように溶解時の蒸気圧が低いほど精製結果は向上し、またVのように活性な金属ほど精製は困難であった。ただし電子ビーム溶解と大きく異なり、水素プラズマ溶解では対象金属の蒸発損失が非常に小さく、高真空溶解と同様な精製効果が効率的に進行する事が明らかにされた。

また本研究のZr高純度精製で、減圧水素プラズマ溶解が常圧時よりも溶解精製法として優れている事が初めて明らかにされた。水素プラズマ溶解精製ではプラズマ高温内

で解離生成した活性水素 H が重要な役割を担っている事を既に報告しているが、減圧下で水素の解離反応($H_2 \rightarrow H+H$)が一層促進され、H による精製効果がより増進したものと考えられる。今後、減圧水素プラズマ溶解を活性金属の高純度精製法として適用し、今回精製が困難であった V 等を対象に高純度精製を図る予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 一色実、三村耕司、打越雅仁、Preparation of high purity metals for advanced devices, Thin Solid Films, 査読有、Vol.519, 2011, pp.8451-8455.
(DOI: 10.1016/j.tsf.2011.05.038)
- ② 三村耕司、打越雅仁、一色実、金属の高純度精製プロセス、金属、査読無、81 巻、2011、pp.941-948.
(URL: <http://www.agne.co.jp/kinzoku/>)
- ③ J.W.Lim, 三村耕司, D.Miyawaki, J.M. Oh, G.S.Choi, S.B.Kim, 打越雅仁、一色実、Hydrogen effect on refining of Mo metal by Ar- H_2 plasma arc melting, Materials Letters, 査読有、Vol.64, 2010, pp. 2290-2292.
(DOI: 10.1016/j.matlet.2010.07.067)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 浅野耕太、林繁信、三村耕司、榎浩利、中村優美子、Effect of oxygen content on hydrogenation of vanadium and hydrogen diffusion in the monohydride phase, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012, 2012 年 10 月 21 日、Kyoto, Japan.
- ② 浅野耕太、林繁信、三村耕司、榎浩利、中村優美子、V の水素化反応と 1 水素化物相中の水素の拡散に及ぼす酸素の影響、日本金属学会、2012 年 9 月 18 日、愛媛大学(松山市)
- ③ 三村耕司、宮脇大、打越雅仁、一色実、水素プラズマ溶解による金属 Mo の溶解精製、日本金属学会、2012 年 3 月 29 日、横浜国立大 (横浜市)
- ④ 三村耕司、一色実、Hydrogen plasma arc melting and refining of refractory metals, International Symposium of Materials Integration, 2011 年 12 月 1 日、東北大学(仙台市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三村 耕司 (MIMURA KOUJI)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：00091752

(2) 研究分担者

一色 実 (ISSHIKI MINORU)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：20111247