

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19360339  
 研究課題名(和文) 高誘電率ゲート絶縁膜用ターゲット金属の高純度精製  
 研究課題名(英文) Purification of sputtering target metals for high-*k* insulator films of MOSFET devices  
 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等デバイス製造に不可欠なスパッタ・ターゲット金属 Hf,Zr,Ti,Ce,La の高純度化を図った。Hf,Zr,Ti に対しては水素プラズマ溶解を適用し、Hf,Zr,Ti に比し蒸気圧が相対的に高い Fe,Al,Cu,Cr,Mn 等不純物を迅速に極低減化し、原料(99~99.9%)に対し1~2桁以上の純度向上を達成した。Ce,La に対してはプラズマ帯溶解を適用し、従来にない優れた偏析効果で Fe,Al 等不純物の始端側での低減、Ca,Mn 等高蒸気圧不純物の蒸発除去、O,N,C の低減、により高純度 La,Ce を得た。

## 研究成果の概要(英文)：

Purification of Hf, Zr, Ti, La and Ce, needed as the sputtering target metals for the advanced electronic devices, was examined by means of thermal plasma arc techniques. For purification of Hf, Zr and Ti, hydrogen plasma arc melting (HPAM) was used and, then, their high purity metals were obtained by the remarkable reduction of many volatile metallic impurities like Fe, Al, and Cu during HPAM under atmospheric pressure. On the other hand, for purification of La and Ce, plasma arc zone melting (PZM) was applied and, then, high purity both metals were prepared by the excellent segregation of several metallic impurities like Fe and Al and, furthermore, the vaporization reduction of volatile impurities like Ca and Mn during PZM of La and Ce rods.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	9,800,000	2,940,000	12,740,000

研究分野：高純度材料研究

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、帯溶解、ハフニウム、ジルコニウム、希土類金属、チタン

## 1. 研究開始当初の背景

半導体集積回路(LSI)は素子の微細化によ

り急速に発展してきたが、今後さらに高集積化・高性能化を図るにはゲート絶縁膜の一層の極薄化が必須である。それに伴い、従来のSiO<sub>2</sub>絶縁膜に比し、より誘電率の大きなゲート絶縁膜の開発が急務となっている。その中で、高誘電率のZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>等が有望材料として注目され、その高誘電率ゲート絶縁薄膜の開発が世界中で精力的に行われている。その際、不純物が絶縁膜の誘電特性や高信頼性、長寿命化に悪影響を及ぼすことから、原料スパッタ・ターゲット用金属のHf, Zr, La, Ceに対し、不純物が極少ない高純度品の要望が高まっている。

しかし、Hf, Zr, La, Ceは活性で高純度化が困難であり、また、従来高純度品の需要が余り無かったため、現在市場で容易に入手可能な高純度Hf, Zr, La, Ceの公称純度は99.8~99.9%程度と低い。これに対し、よく知られる高真空溶解精製法(電子ビーム溶解等)を用いても、全ての金属不純物を10 mass ppm(以後 ppm と略す)以下にすることは難しい。また、沃化物-熱分解法による高純度Hfも市販されているが、GDMSで分析したところ、Fe, Ti, Snが未だ20 ppm以上も含まれ、十分に精製されていないことが判った。したがって、実用的で不純物の極低減化が確実に可能な高純度精製法を用い、これら金属の高純度化を達成することが重要である。

## 2. 研究の目的

研究代表者等が開発した、活性水素Hを精製に応用した常圧または減圧での水素プラズマ溶解精製法およびプラズマを加熱源に用いたプラズマ帯溶融精製法を適用し、Hf, Zr, La, Ce, Tiの高純度精製試験を実施し、精製条件の最適化を図り、各不純物の極低減化を目指す。具体的には、原料に用いる市販高純度Hf, Zr, La, Ce, Tiの純度は98~99.9%程度であるから、各金属中の不純物の低減化を図り、純度を1~2桁以上向上し、99.9~99.999%以上の高純度化を達成する。また、水素プラズマ溶解の精製機構についても検討し、審らかにする。

## 3. 研究の方法

Hf, Zr, Tiに対しては水素プラズマアーク溶解法を、La, Ceに対してはプラズマ帯溶融法を使用し、高純度化を図った。また、不純物を所定量添加したHf希薄合金を溶解原料に水素プラズマ溶解を行い、プラズマガス水素量の影響を求め、その精製機構を検討した。

### (1) 常圧水素プラズマアーク溶解精製

プラズマアーク溶解炉(最大出力 20kW)内の水冷銅ルツボ(直径 45 mm, 深さ 5mm)上に、公称純度が98~99.9%程度を対象金属を各々20~30 g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、5~20%

H<sub>2</sub>+Arを用い、ガス流量5 L/min、プラズマ出力は各溶解金属の融点に合わせ3.4~5.2 kWの範囲に設定した。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分とした。

### (2) 減圧水素プラズマアーク溶解精製

プラズマ溶解炉・排気系に設置したダイアフラムポンプを駆動し、ポンプ前方のニードルバルブで調整し、10~30kPaの減圧下で(1)と同様に減圧水素プラズマ溶解を実施した。

### (3) プラズマ帯溶融精製

市販La, Ce小塊をアーク炉で溶解しフィンガー状ロッド(長さ約65-70mm、直径約15mm、25~28g)を作製後、図1のプラズマ帯溶融装置内の水冷銅ハース上に3本直列に置き、Arプラズマで溶接し、1本のロッド(長さ約200mm、75~80g)を作製した。これを出発原料に、Ar、5H<sub>2</sub>+Arプラズマアーク(3.4kW, 5L/min)でロッドの一端から加熱溶融し、ハースを一定速度3mm/minで横方向に移動し、帯溶融を行った。溶融帯の長さは約20mmであった。なお、ハース接触部は溶融しないので、パス1回毎にロッド上下を裏返し、パス回数は2~20回とした。

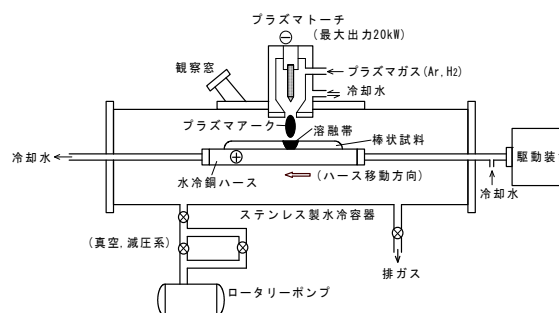


図1 当所で開発したプラズマ帯溶融装置

### (4) 精製金属の純度評価(微量不純物分析)

精製処理後の各金属の不純物分析には、グロー放電質量分析(GDMS)装置を用いた。なお、帯溶融精製では、試料ロッドを長さ方向に5等分し、その中央部を分析し、長さ方向に対する各不純物濃度分布を求めた。

## 4. 研究成果

### (1) Hfの水素プラズマ溶解精製

純度の異なる2種類のHf(公称純度99.7%の高純度Hf、98%の低純度Hf)を対象に、水素プラズマ溶解を行い、Hfの高純度化を検討した。O, N, C, Zrを除いた不純物の合計濃度は、原料の高純度Hfで約100 ppm、低純度Hfで約900 ppmであり、これら不純物の極低減化を図った。

なお当初、減圧水素プラズマ溶解精製も実施したが、常圧時と比べ精製効果に大きな差が認められず、したがって、主に常圧水素プラズマ溶解でHfの高純度化を目指した。

① 高純度 Hf の水素プラズマ溶解精製

Hf より蒸気圧が高い多くの不純物が蒸発除去され、またプラズマガス水素量を増すことで蒸発除去速度は顕著に増加した。したがって、20% $H_2$ +Ar プラズマ溶解において最も良好な精製効果が認められた。

図 2 (a)(b)に、20% $H_2$ +Ar プラズマで溶解した時の、主な不純物の濃度変化を溶解時間に対して示す。Al,Fe,Si,Cr,Ni,Co は、何れも溶解時間 20~40 分程度で 1 ppm 以下に減じ、

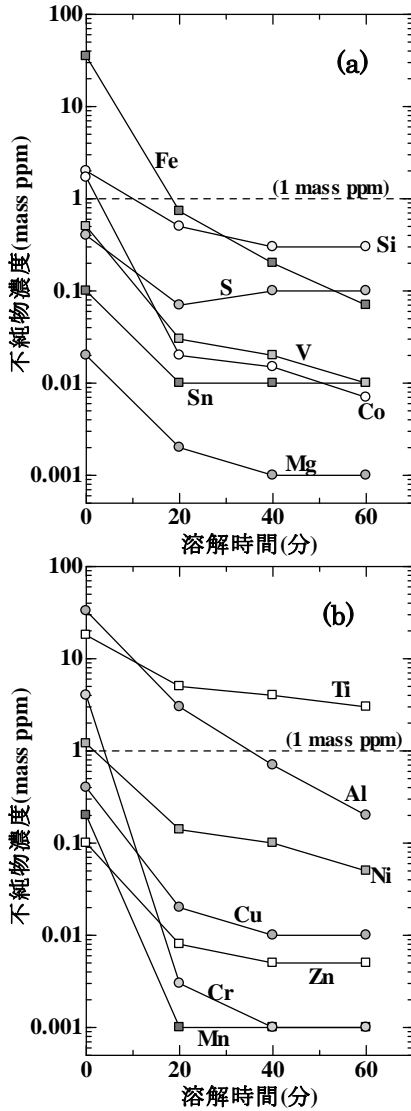


図 2 Hf の 20% $H_2$ +Ar プラズマアーク溶解に於ける主な不純物の濃度変化

また原料中濃度が 1ppm 以下だった Mn,Sn,Cu 等も更に低減された。具体的には、溶解時間 60 分で、Fe は 35→0.1ppm 以下、Cr は 4→0.01ppm 以下、また Hf と同族で除去が困難と予測された Ti の場合も 18ppm→5 ppm 以下にまで低減された。ただし、Hf と同族で蒸気圧に近い Zr に関しては、殆ど除去されなかった。

以上、O,N,C,Zr を除く不純物の合計濃度は、原料の約 100ppm から、溶解時間 60 分で 5 ppm 以下にまで減じ、Hf 純度は、99.99% から 99.9994%以上と一桁以上向上し、溶解精製一工程だけで、5N以上の高純度 Hf を得ることができた。

②低純度 Hf の水素プラズマ溶解精製

前記・高純度 Hf に比べ、相当に不純物濃度が高い低純度 Hf を原料に、水素プラズマ溶解を行い、不純物濃度が高い場合に於いても、蒸発除去・低減効果が十分に働くか検討した。

その結果、原料濃度が 100ppm 以上と相当に高い Fe, Al の場合でも、迅速に蒸発除去され、溶解時間 60 分で Fe は約 500ppm→5ppm 以下、Al は 100 ppm 以上→0.1ppm 以下にまで低減された。その他の多くの不純物 (Cr, Mn, Sn, Ti, Ni,Cr,Cu 等) 関しても、相対的に Hf よりも蒸気圧が高い不純物ほど迅速に蒸発除去され、低濃度レベルまで減じた。

以上の結果から、不純物の合計濃度(O, N, C, Zr を除く)は、原料で約 900ppm であったが、溶解時間 60 分で 20ppm 程度にまで減じ、Hf 純度は 99.9%から 99.998%以上と、2 桁近い向上が確認された。

なお、水素プラズマ溶解時の Hf 自体の蒸発損失は、Hf の高真空溶解等で報告されている結果と較べても相当に小さく、溶解時間 60 分で Hf 回収率は 99.5%以上と良好であった。これは実用化に際し、常圧水素プラズマ溶解精製の優れた特徴と言える。

(2) Zr の水素プラズマ溶解精製

公称純度 99.5%以上の Zr を原料に、常圧での水素プラズマ溶解による高純度化を検討した。

① 各不純物の低減化挙動

原料 Zr の主な不純物 Fe=340, Al=60, Cr=38, Hf=26, Ti=16, Mn=11, Si=6, Ni=8, Cu=6 mass ppm の低減化を図った。

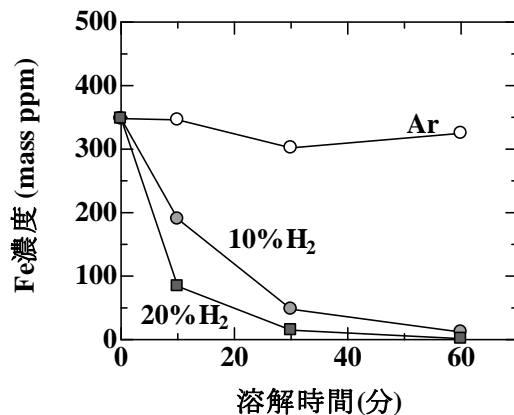


図 3 Zr の Ar および 10%, 20% $H_2$ +Ar プラズマ溶解における Fe 濃度変化

図 3 に、Ar と水素プラズマ溶解における Fe 濃度変化を、溶解時間に対して示す。Ar では殆ど除去されないが、プラズマガスに水素を加えることで顕著に Fe は減少し、また 10%H<sub>2</sub> から 20%H<sub>2</sub> に水素量を増すことで、除去速度が向上し、1 ppm 程度にまで低減された。同様に、Al, Cr, Ni, Cu, Mn も 20%H<sub>2</sub>+Ar プラズマ溶解で迅速に蒸発除去され、何れも 3 ppm 以下に低減した。ただし、蒸気圧が Zr に近い Ti, Hf は低減困難であった。

### ② Zr 純度の向上

20%H<sub>2</sub>+Ar プラズマアーク溶解により、Fe, Al, Cr, Mn 等の金属不純物が迅速に蒸発除去された。その結果、溶解時間 60 分で Zr 純度 (O, N, C を除く) は原料の 99.95 % から 99.992% に増加し、Zr 純度を 1 桁以上向上することができた。

その後、減圧水素プラズマ溶解により、Zr の一層の高純度精製を図ったが、何故か減圧下で水素プラズマアークが不安定となり、常圧水素プラズマ溶解以上の精製効果は認められなかった。

### (3) La のプラズマ帯熔融精製

当初、水素プラズマ溶解による La の高純度精製を図ったが、プラズマガスに水素を少量添加した時点で、アークが不安定となり、水素プラズマによる La の溶解精製は困難であった。したがって、Ar プラズマを熱源とする帯熔融精製により主に La の高純度精製を図った。

#### ① 金属不純物の低減化挙動

原料 La に数十～数百 mass ppm と多量含まれる Fe, Cu, Al, Si 等の多くの金属不純物が、プラズマ帯熔融により終端側に偏析し、始端側で顕著に低減した。一例として、図 4 にパス 2～20 回後の La ロッドの長さ方向に対する Fe 濃度分布を示す。6 パス以上で明瞭な

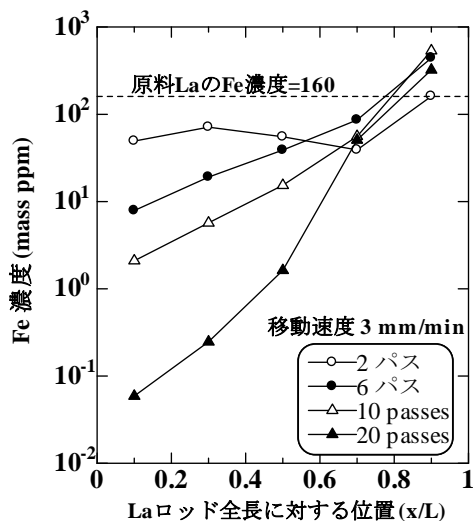


図 4 La ロッドのプラズマ帯熔融後の長さ方向に対する Fe 濃度分布

終端側への偏析が認められ、20 パス後には始端側で 0.1ppm (原料 Fe 濃度 160ppm) にまで低減し、終端側では増加した。同様に、Cu, Si, Al も始端側で 0.2～2mass ppm にまで減じる事ができた。

一方、La に比し蒸気圧が相当に高い Ca, Mg, Zn 等の金属不純物は、パス回数増に伴い La ロッド全体で顕著に減少し、10 パス後には何れも 1 mass ppm 以下にまで低減された。これは、帯熔融時に熔融帯から蒸発除去されたものと考えられる。

#### ② 非金属不純物(O,N,C,S)の低減化挙動

O, N はパス回数増に伴い、終端側での減少が認められ、実効分布係数は 1 以上であった。また、パス回数増に伴い La ロッド全体で O, N は減少し、O は原料に約 4,800 ppm 含まれたものが 1,000 ppm 以下に、N は原料に約 930 ppm 含まれたが 200 ppm 以下にまで低減された。

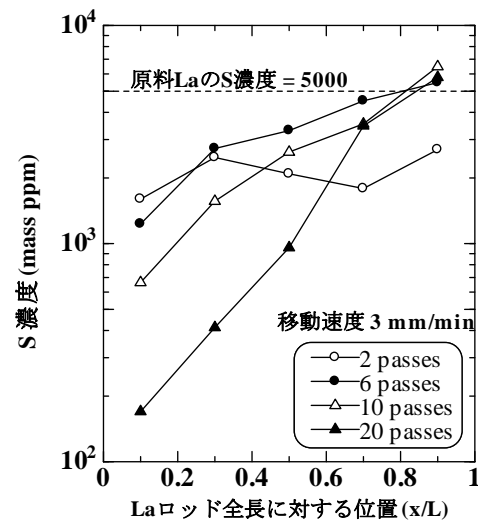


図 5 La ロッドのプラズマ帯熔融後の長さ方向に対する硫黄濃度分布

一方、S, C はパス回数増に伴い、良好な偏析により始端側で顕著な減少が見られた。図 5 に S の結果を示す。原料の S 濃度は約 5,000 ppm であったが、始端側で S は 200 ppm 以下に、また C も 100 ppm (原料 C 濃度=約 1,900 ppm) 以下に減じ、実効分布係数<1 の良好な偏析による精製が認められた。

#### ③ La 純度の向上

以上、La に対するプラズマ帯熔融の優れた精製効果が確認され、原料 La 純度約 98.6% に対し、20 パス後には始端側で La 純度は 99.8 % 以上に向上した。

#### (4) Ce のプラズマ帯熔融精製

La と同様に水素プラズマ溶解による高純度化は困難であった。したがって、Ar プラズマを熱源とする帯熔融精製により、Ce の高

純度精製を図った。

### ① 金属不純物の低減化挙動

原料 Ce に数十～数百 ppm と多量含まれる Fe, Cu, Al, Si 等の多くの金属不純物が、プラズマ帯溶解により終端側に偏析し、始端側で顕著に低減した。例えば図 6 に示した Fe の場合、原料では約 400 ppm 含まれたが、20 パス後には始端側で 20 ppm にまで低減さ

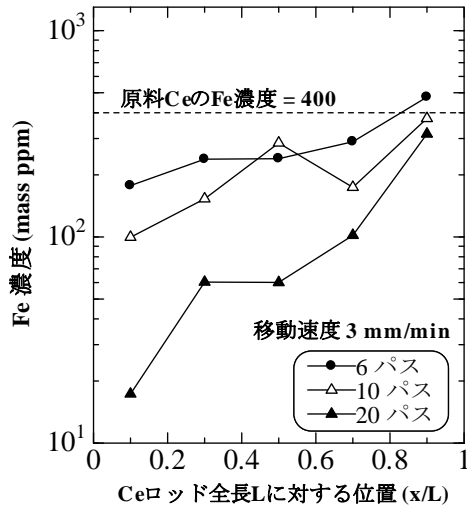


図 6 Ce ロッドのプラズマ帯溶解後の長さ方向に対する Fe 濃度分布

れた。ただし Ce の場合、La ほどの大きな偏析傾向は見られなかった。

次に、Ce の場合も La と同様に、蒸気圧が高い Ca, Mg, Zn 等の金属不純物は蒸発除去され、10 パス後には Ce ロッド全体で何れも 1 ppm 以下に減じた。

### ② 非金属不純物 (O, N, C, S) の低減化

O, C, N, S 何れも終端側で若干低下し、これらの実効分布係数は 1 以上であった。ただし、この偏析による低減効果は小さかった。ところが、O, N, C, S は何れもパス回数増に伴い、Ce ロッド全体で減少する傾向が認められた。その結果、20 パス後には何れも原料濃度に対し 1/5 以下に減じ、優れた脱非金属不純物効果が認められた。

### ③ Ce 純度の向上

以上、Ce に対するプラズマ帯溶解の優れた精製効果が確認され、原料 Ce 純度約 99.4% に対し、20 パス後には始端側で Ce 純度は 99.8% 以上に向上した。

### (5) Ti の水素プラズマ溶解精製

水素プラズマ溶解は Hf, Zr の高純度化に対し非常に有用なことが明らかになった。そこで、その汎用性を検証するため、スパッタターゲット用に高純度品が求められている Ti の水素プラズマ溶解精製も検討した。

#### ① 不純物の低減化挙動

公称純度 99.7% 以上のスポンジ Ti (約 30g、

主な不純物は Fe=210, Al=77, Cl=63, Mn=35, Si=7, Cu=5, Ni=3 ppm) を原料に、高純度化を図った。

図 7 に、Ar と 10% H<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub>+Ar プラズマ溶解による Fe 濃度変化を示す。Ar だけで

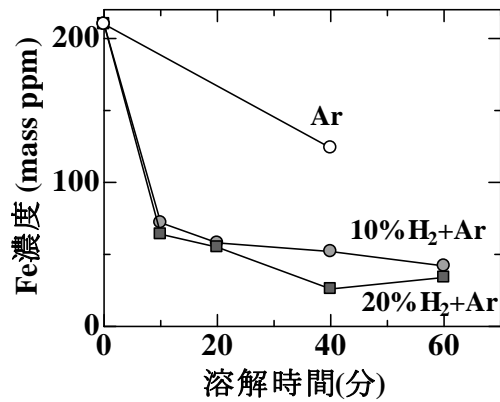


図 7 Ti の Ar および 10%, 20% H<sub>2</sub>+Ar プラズマ溶解における Fe 濃度変化

も若干減少するが、水素量の増加でより顕著に蒸発・除去され、溶解時間 60 分に Fe < 40 ppm にまで低減した。同様に Al, Cl, Mn, Si, Cu も効率的に蒸発除去され、水素プラズマ溶解が Hf, Zr と同じく Ti の高純度化に対しても有用であることが確認された。

#### ② Ti 純度の向上

Ti に比し高蒸気圧の Fe, Al, Cl, Mn, Si, Cu 等が迅速に蒸発除去・低減され、O, N, C を除く不純物の合計濃度は、20% H<sub>2</sub>+Ar プラズマ溶解 60 分で、約 410 ppm から 60 ppm 台に低減され、Ti 純度 (O, N, C を除く) は 99.9% 台から 99.99% 以上に向上した。

### (6) 水素プラズマ溶解精製機構の検討

Hf, Zr, Ti で確認された水素プラズマ溶解時の優れた不純物除去・精製効果では、プラズマガス水素量が重要な精製因子であることが判った。そこで、高純度 Hf に試験不純物 5 元素 (Al, Cu, Cr, Fe, Ti) を Hf に対して各 0.1% を添加し、Hf 希薄合金を作製後、これを原料に 5~20% H<sub>2</sub>+Ar プラズマ溶解を行い、各添加元素の除去速度とプラズマガス水素量との関係を調べ、その精製機構を考察した。

その結果、図 8 に示すように、添加 5 元素の各蒸発除去速度の見掛けの速度定数 k と (%H<sub>2</sub>) との間には直線関係が認められ、その傾きから、各添加元素の蒸発除去速度は水素量の 0.5~1 乗に比例することが分かった。

このように蒸発除去速度が (%H<sub>2</sub>) に明瞭に依存することから、不純物の蒸発除去にはプラズマ高温内で解離生成した「活性水素 H」が関与すると予測された。具体的には「ガス側境界層内での物質移動の促進、即ち熔融金属表面からガス相への不純物蒸気の移動が

H により促進される(H がキャリアとして働く)のような精製機構が考察された。この精製機構により、高真空溶解と同等またはそれ以上の精製効果が、常圧の水素プラズマ溶解で発現したものと思われる。

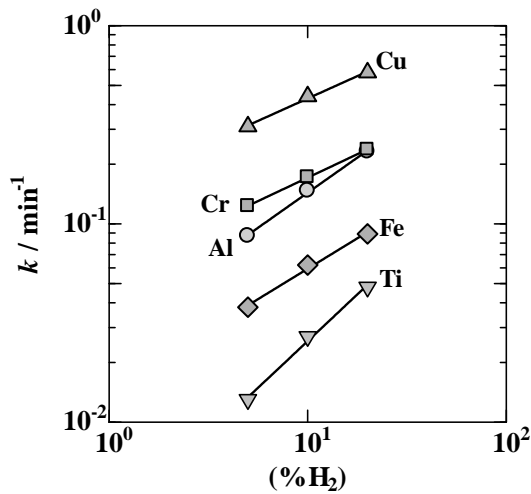


図8 添加元素の蒸発除去の見掛けの速度定数  $k$  とプラズマガス水素量の関係

#### (7) 本研究成果の総括

Hf,Zr,Tiの水素プラズマ溶解では、Hf,Zr,Tiに比し蒸気圧が相対的に大きな金属不純物が迅速かつ効率的に低濃度まで低減され、常圧溶解であるにも関わらず、水素プラズマ溶解は高真空溶解精製と同等またはそれ以上の精製結果が得られた。その結果、水素プラズマ溶解工程で、原料純度に対し容易に1~2桁以上の純度向上が可能で、特に、融点が高く、溶解時の蒸気圧が低いHfの場合、99.999%以上のHfが回収され、実用的な溶解精製法であることが実証された。将来的には、Hf,Zr以外にも他の高融点金属等の高純度精製法の一要素技術として期待される。

一方、La,Ceの場合は、プラズマ帯溶解によりFe,Al,Cu,Sなど多くの不純物が偏析効果により始端側で低減化され、またCa,Mnなど高蒸気圧不純物が迅速に蒸発除去し、さらに一般的に分離除去が非常に難しいと言われるO,N,C等が低減化され、始端側で高純度La,Ceを得ることができた。

これまで、高周波加熱等によるLa,Ceの帯溶解が幾つか報告されているが、これほど良好な偏析傾向やCa等の蒸発除去およびO,N,Cの低減は報告されていない。したがって、これら希土類金属に対するプラズマ帯溶解の優れた精製効果が今回確認されたわけで、今後の実用化が期待される。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ①三村耕司, J.W.Lim, J.M.Oh, G.S.Choi, S.W.Cho, 打越雅仁, 一色実, Refining effect of hydrogen plasma arc melting on titanium sponges, *Materials Letters*, 査読有, Vol.64, 2010, pp.411-414,
- ②三村耕司, 佐藤貴則, 一色実, Purification of lanthanum and cerium by plasma arc zone melting, *Journal of Materials Science*, 査読有, Vol.43, 2008, pp.2721-2730,

[学会発表] (計3件)

- ①三村耕司, J.W. Lim, G.S. Choi, 一色実, 水素プラズマアーク溶解によるTi及びTi合金の精製, 日本金属学会, 2009年9月16日, 京都大学(京都市)
- ②三村耕司, 一色実, Refining and Purification of Rare Metals using Plasma Arc Heating, *Symposium on the Development and Applications of Rare Metals*, 2008年5月22日, 大田(韓国)
- ③三村耕司, Plasma Arc Melting and Refining of Titanium and Hafnium, *International Symposium of Resource Recycling 2007* 2007年11月28日, 済州島(韓国)

#### 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