

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4042095号  
(P4042095)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int.Cl.

B22F 9/14 (2006.01)

F 1

B22F 9/14

Z

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-63447 (P2002-63447)  
 (22) 出願日 平成14年3月8日 (2002.3.8)  
 (65) 公開番号 特開2003-268422 (P2003-268422A)  
 (43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)  
 審査請求日 平成17年2月21日 (2005.2.21)

(73) 特許権者 000005083  
 日立金属株式会社  
 東京都港区芝浦一丁目2番1号  
 (72) 発明者 千綿 伸彦  
 島根県安来市安来町2107番地2 日立  
 金属株式会社 冶金研究所内  
 (72) 発明者 韓 剛  
 島根県安来市安来町2107番地2 日立  
 金属株式会社 冶金研究所内

審査官 米田 健志

(56) 参考文献 特開2001-020065 (JP, A)  
 特表平11-502760 (JP, A)  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高純度金属粉の製造方法および高純度金属粉の製造装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

RFプラズマ炎中に原料を供給して金属粉を製造する方法において、プラズマ炎の尾部に水素を含む精錬ガスを導入し、プラズマ炎を発生する動作ガス中の水素量が5vol%以下、動作ガスと精錬ガスを含む混合ガスの水素量が10vol%以上であることを特徴とする高純度金属粉の製造方法。

## 【請求項2】

原料の供給位置が精錬ガスの供給位置に対してプラズマ炎の上流側であることを特徴とする請求項1に記載の高純度金属粉の製造方法。

## 【請求項3】

前記高純度金属粉の酸素含有量が500ppm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の高純度金属粉の製造方法。

## 【請求項4】

原料は高融点金属を主とすることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の高純度金属粉の製造方法。

## 【請求項5】

動作ガス供給装置を具備しプラズマ炎を発生するRFプラズマトーチと、プラズマ炎中に金属粉の原料を供給する原料供給装置と、プラズマ炎に精錬ガスを供給する精錬ガス供給装置と、プラズマ炎により加熱された金属粉を冷却するチャンバを具備する高純度金属粉の製造装置であって、精錬ガス供給装置の精錬ガス供給位置はプラズマ炎の尾部に位置し

、原料供給装置の原料供給位置は精錬ガス供給位置に対してプラズマ炎の上流側に位置しており、動作ガス供給装置と精錬ガス供給装置はそれぞれ、動作ガス中の水素量が5vol%以下、動作ガスと精錬ガスを含む混合ガスの水素量が10vol%以上となる動作ガス、精錬ガスを供給することを特徴とする高純度金属粉の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スパッタリングターゲット等に用いられる高純度金属粉の製造方法に関するものである。

【0002】

10

【従来の技術】

RFプラズマを利用した金属粉製造方法は、例えば高純度のスパッタリングターゲットに用いる高純度球状粉末に応用されている。この手法では、原材料粉末を投入するRFプラズマ炎を発生させるプラズマ動作ガスに水素ガスを導入する。このように動作ガス中に水素を導入するのは、プラズマ炎中で水素が活性種として作用し、プラズマ炎に精錬効果を付与するためであり、この技術は例えば特開2001-20065号公報に記載されている。

この水素ガスが活性種として作用することによる精錬メカニズムについては明確となっていないが、水素ガスの導入により蒸気圧の高い不純物金属の含有量が低減し、加えて非処理金属粉中の不純物ガスの含有量が低減することが知られている。

【0003】

20

プラズマ炎中に投入された粉末は瞬時に融解した後、上述のように精錬されながら表面張力によって球状化する。このようにしてできた粉末は、精錬により不純物が低減されることに加えて、溶解炉を用いないため、炉材からの不純物混入が原理的になく、また、水溶液内での析出反応などを利用していないため酸などの残留がない。したがって、本精錬法によって得られた粉末は他の手法によるものよりも高純度の粉末を得ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上述のようにプラズマ炎中に導入された水素は活性種として作用し、プラズマ炎中で溶融した金属粉に対する精錬効果が期待される。しかしながら、動作ガスに水素を添加したプラズマではエネルギー密度が高くなり、またプラズマ炎の領域が狭くなる。エネルギー密度が高いとプラズマ炎の単位体積当たりの精錬効果が高くなるが、同時に金属粉の蒸発量も著しく増大するため、原料の歩留まりが悪くなる。また、プラズマ炎の領域が狭くなると、プラズマ炎中の原料の滞留時間が短くなるため、プラズマ炎全体としての精錬効果は低くなる。したがって、動作ガス中に水素を添加した場合では、十分な精錬効果と歩留まりを同時に得られないという問題を生じる。

30

【0005】

本発明の目的はRFプラズマを利用した高純度金属粉の製造における量産性の低さを解消し、高純度化と量産性を同時に達成することである。

【0006】

40

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記知見に基づき鋭意研究開発を行った結果、動作ガス中の水素量を制限し、プラズマ炎の尾部から精錬ガスを導入することにより、高純度の金属粉を歩留まりよく製造することを見出した。

すなわち、本発明はRFプラズマ炎中に原料を供給して金属粉を製造する方法において、プラズマ炎の尾部に水素を含む精錬ガスを導入し、プラズマ炎を発生する動作ガス中の水素量が5vol%以下、動作ガスと精錬ガスを含む混合ガスの水素量が10vol%以上であることを特徴とする高純度金属粉の製造方法である。

【0007】

本発明では原料の供給位置が精錬ガスの供給位置に対してプラズマ炎の上流側であることが好ましい。

50

また、前記高純度金属粉の酸素含有量は500ppm以下であることが好ましい。

また、原料は高融点金属を主とすることが好ましい。

### 【0008】

また本発明は、動作ガス供給装置を具備しプラズマ炎を発生するRFプラズマトーチと、プラズマ炎中に金属粉の原料を供給する原料供給装置と、プラズマ炎に精鍊ガスを供給する精鍊ガス供給装置と、プラズマ炎により加熱された金属粉を冷却するチャンバを具備する高純度金属粉の製造装置であって、精鍊ガス供給装置の精鍊ガス供給位置はプラズマ炎の尾部に位置し、原料供給装置の原料供給位置は精鍊ガス供給位置に対してプラズマ炎の上流側に位置しており、動作ガス供給装置と精鍊ガス供給装置はそれぞれ、動作ガス中の水素量が5vol%以下、動作ガスと精鍊ガスを含む混合ガスの水素量が10vol%以上となる動作ガス、精鍊ガスを供給する高純度金属粉の製造装置である。

10

### 【0009】

#### 【発明の実施の形態】

上述のように本発明では、RFプラズマ炎中に原料を供給して金属粉を製造する方法において、プラズマ炎の尾部に水素を含む精鍊ガスを導入し、プラズマ炎を発生する動作ガス中の水素量が5vol%以下、動作ガスと精鍊ガスを含む混合ガスの水素量が10vol%以上とすることにより、プラズマ内での被処理金属粉の蒸発を抑制し、同時に水素ガスによる十分な精鍊効果を得る。以下にこれらの規定の理由を説明する。

### 【0010】

なお、本発明で動作ガスとはプラズマを発生させることを目的としてプラズマトーチの電極の上流側から供給するガスでありアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス、もしくはこれらと水素などの活性ガスとを混合したガスを用いることが出来る。

20

また、精鍊ガスとはプラズマ動作ガスとは別に、プラズマ炎の精鍊効果の向上を目的として導入するガスで、水素、もしくは水素とアルゴンなどの不活性ガスを混合したガスである。

また、RFプラズマとはRF(高周波)エネルギーによりプラズマ状態としたものであるが、本発明でRFプラズマを用いるのは、無極性のプラズマであるため電極からの不純物混入が原理的になく高純度化に適しているからである。

### 【0011】

本発明で動作ガス中の水素量を5vol%以下とするのは、5vol%より多いと原料の材料歩留まりが低くなり、またプラズマ炎が不安定となるからである。

30

既述のようにプラズマ中で水素は活性種として働き精鍊効果を促進するため、動作ガス中の水素量を増加するほどプラズマ炎の精鍊効果が向上し、金属粉の高純度化を達成することができる。したがって、プラズマ炎の精鍊効果を向上する点からは動作ガス中の水素量を多くすることが望ましい。しかしながら、動作ガス中の水素量を増加すると、プラズマ炎のエネルギー密度が過度に高くなる。これによりプラズマ内でのマトリックス金属(被処理金属粉)の蒸発量も増加し、原料の歩留まりの低下をもたらす。さらに、プラズマ動作ガスへ過度に水素を添加すると、プラズマ炎の発生自体に影響し、添加の量や増加に伴いプラズマの状態が変化する。その結果、プラズマ領域が減少し、原料がプラズマ炎を通過する時間が短くなり、精鍊効果の低下を招く場合がある。加えて、プラズマ炎自体が不安定となり、場合によってはプラズマ炎の形成自体が困難となる。

40

よって、本発明では動作ガス中の水素量を5vol%以下とする。好ましくは2vol%以下である。

### 【0012】

一方、動作ガス中の水素量を制限すると、本来の目的であるプラズマ炎と水素ガスによる精鍊効果が不十分となり、マトリックス金属の高純度化を達成することが出来ない。そこで本発明では、水素を含む精鍊ガスをプラズマ炎の尾部から導入する。本発明でプラズマ炎の尾部とは、高周波によって発生したプラズマが動作ガスの流れにより伸長されたプラズマ部分で、高周波コイルよりプラズマ下流部分を示す。

### 【0013】

50

プラズマ炎の尾部はプラズマ発生部以降に位置するため、ここから水素を含有する精錬ガスを導入しても、プラズマトーチの高周波コイルの上流側から導入するのと比べてプラズマ炎のエネルギー密度が過度に高くなることがなく、またプラズマ炎の安定性も保たれる。従って、既述の動作ガスの水素量を増加した場合に生ずる不都合を抑えたまま、プラズマ中の水素量の増加が可能となる。

これによりプラズマ炎は十分な精錬効果を有するものとなり、原料の歩留まりの低下を抑え、マトリックス金属の高純度化を達成することができる。この際、動作ガスと精錬ガスを含む混合ガスの水素量が10vol%未満では、水素による精錬効果が十分に得られず、高純度化が達成されない。よって、本発明では動作ガスと精錬ガスを含む混合ガスの水素量は10vol%以上と規定する。好ましくは15vol%以上とする。

10

#### 【0014】

なお、本発明で動作ガスと精錬ガスを含む混合ガスの水素量とは、プラズマ炎に導入される全てのガスの水素濃度、流量から、標準状態でのトータルの水素濃度を算出し、これを体積百分率で表した値である。プラズマ炎内に導入されるガスが、動作ガス、精錬ガスのみである場合には、動作ガス、精錬ガスそれぞれのガスの水素濃度と、流量から算出する水素量であり、動作ガスと精錬ガスの濃度、流量を変えることで所望の混合ガスの水素量を得る。具体的には、例えば、水素量が3vol%、流量が50l/secの動作ガスと、水素量が50vol%、流量が20l/secの動作ガスを用いた場合の動作ガスと精錬ガスを含む混合ガスの水素量は16.4vol%となる。

#### 【0015】

20

本発明では、原料の供給位置は精錬ガスの供給位置に対してプラズマ炎の上流側であることが好ましい。

水素を含むプラズマ中では原料が高温に加熱されているほど精錬効果が高くなる。従って本発明では、原料が十分加熱された状態でプラズマ炎の尾部に供給される事が望ましい。高周波コイル付近のプラズマ発生部はもっとも高温であるので、原料を精錬ガスの供給位置に対してプラズマ炎の上流側より供給することにより、原料はより高温部で加熱された後、精錬ガスを多く含んだ精錬効果の高いプラズマ炎中へ供給することが可能になる。

#### 【0016】

原料の供給位置を精錬ガスの供給位置に対してプラズマ炎の上流側から行う方法として、具体的には、動作ガスをキャリアガスとして用いて動作ガスと同経路で原料をプラズマ炎中に供給する方法と、精錬ガス、動作ガスの供給位置の間に別の原料供給位置を設けて行う方法がある。

30

本発明では、動作ガスの供給経路とは別に原料供給位置を設けてプラズマ炎中に原料を供給することが好ましい。動作ガスと同経路で原料を供給する場合、すべての原料が温度の高いプラズマ炎中を通下するのではなく、プラズマ炎の外周部も通過する。このようにプラズマ炎中を通過しない原料は十分に精錬されないまま凝固し、処理後の金属粉の不純物含有量を増加する。したがって、全ての原料についてプラズマ炎中を通過させが必要であり、そのためには原料をプラズマ炎中に直接供給することが望ましい。これにより、原料がプラズマ炎中に効率よく投入され、原料の精錬効果をより高めることが出来る。

40

#### 【0017】

なお、別の原料供給位置を設ける場合には、動作ガス、精錬ガスに加え原料を移動させるためのキャリアガスも別に必要となる。この場合には混合ガスの水素量は、動作ガス、精錬ガス、キャリアガスの水素濃度、流量で調整する。

#### 【0018】

本発明の高純度金属粉の製造方法は酸素含有量が500ppm以下の、高純度金属粉を製造するのに特に好適である。

半導体メモリ、LSIなどの高集積化が著しい電子部品の製造において用いられるターゲットでは、ターゲット中に含有される不純物の低減が重要な課題である。特にガス成分の不純物については、スパッタ膜の電気特性向上の観点から、酸素含有量を低減することが

50

要求される。

ターゲット中の不純物含有量を低減するには、ターゲットの原料である金属粉を高純度化することが必要であるが、本発明の高純度粉末の製造方法によれば酸素含有量が500ppm以下の高純度金属粉を効率的に製造することが可能となる。

【0019】

また本発明の製造方法では、熱源としてエネルギー密度の高いRF熱プラズマを用いるため、高融点金属粉の製造に好適である。本発明に適する高融点金属粉としては具体的には例えば、W、Pt、Ta、Ru等やそれらの合金の金属粉が挙げられる。

従来、これらの高融点金属粉はEB溶解、凝固、インゴット粉碎等の工程により製造されることが多く、この製造方法では工数が多くかかり、また不純物酸素の含有量も500ppmより多いものであったが、本発明の製造方法によれば高純度な金属粉を効率的に製造することが可能となる。

【0020】

また別の本発明は、上述の製造方法を実施する製造装置であって、動作ガス供給装置を具備しプラズマ炎を発生するRFプラズマトーチと、プラズマ炎中に金属粉の原料を供給する原料供給装置と、プラズマ炎に精錬ガスを供給する精錬ガス供給装置と、プラズマ炎により加熱された金属粉を冷却するチャンバを具備する高純度金属粉の製造装置であって、精錬ガス供給装置の精錬ガス供給位置はプラズマ炎の尾部に位置し、原料供給装置の原料供給位置は精錬ガス供給位置に対してプラズマ炎の上流側に位置しており、動作ガス供給装置と精錬ガス供給装置はそれぞれ、動作ガス中の水素量が5vol%以下、動作ガスと精錬ガスを含む混合ガスの水素量が10vol%以上となる動作ガス、精錬ガスを供給する高純度金属粉の製造装置である。

【0021】

以下に図1に一例を示す本発明の製造装置に基づいて、本発明の高純度金属粉の製造方法および製造装置を説明する。

RFプラズマトーチ13は、動作ガス供給装置11により動作ガス供給位置6から供給される水素量が5vol%以下の動作ガスとコイル7から発生する高周波エネルギーによりプラズマ炎3を発生する。

原料供給装置1（例えば電磁振動原料供給装置）に投入された原料は、キャリアガスと共に原料供給位置2よりプラズマ炎3内部の高温部（5000～100000）に投入する。プラズマ炎中に投入された原料は瞬時に溶融し、表面張力により球状となる。

【0022】

本発明では、精錬ガス供給装置12において動作ガスと精錬ガスとキャリアガスを含む混合ガスの水素量が10vol%以上となるよう調整された精錬ガスが、高周波エネルギーを発生するコイル7に対してプラズマ炎の下流側、すなわちプラズマ炎の尾部に設けられた精錬ガス供給位置8から供給されており、精錬ガス供給位置8より下流側では水素量が多く、かつ安定したプラズマを形成している。

精錬ガス供給位置8に対してプラズマ炎の上流側に位置する原料供給位置2から供給された原料は、十分に加熱、溶融された状態で精錬効果の高いプラズマ部分を通過し、不純物ガス等が低減される。

プラズマ炎内で処理された金属粉はチャンバ4中を落下しながら凝固し、凝固金属粉9として下部の粉末回収部5に集められ、回収される。

以上のようにして、高純度金属粉を歩留まり良く効率的に製造することができる。

【0023】

（実施例1）

図1に示した装置にてルテニウム粉末の処理をおこなった。市販の純度99.9mass%のルテニウム原料粉末をボールミル粉碎により平均粒径10μmとした。本粉末をプラズマ炎中に投入し精錬を実施した。

プラズマ発生条件及び処理結果を表1に纏める。ルテニウム粉末の組成の決定はGDMS（グロー放電質量分析）、ガス成分は赤外線吸収法および熱伝導度法にて測定した。

10

20

30

40

50

【0024】

【表1】

プラズマ発生条件	RF出力	(kW)	原材料	比較例1	比較例2	本発明例1	本発明例2
	動作ガス	水素濃度(vol%)	-	50	50	50	50
		流量(l/min)	-	3	6	3	2
	精錬ガス	水素濃度(vol%)	-	10	50	50	60
		流量(l/min)	-	50	50	50	50
	キャリアガス	水素濃度(vol%)	-	0	0	0	0
		流量(l/min)	-	20	20	20	10
処理結果	混合ガス水素濃度(vol%)	-	4.7	17.3	15.3	10.8	
	処理Ru純度(mass%)	99.91	99.981	99.978	99.999	99.999	
	酸素濃度(ppm)	850	120	360	34	20	
	回収率(%)	-	96	60	94	98	

※ここでの純度はガス成分(O,C,N,H)を除いた純度を示す

【0025】

動作ガス中の水素量が5vol%以下、混合ガスの水素量が5vol%未満である比較例1では、金属粉の回収率は96%と高いものの、十分な精錬効果が得られていない。また、動作ガス中の水素量が5vol%より多く、混合ガスの水素量が5vol%以上である比較例2では、比較例1と比べて混合ガス水素濃度が高いにも関わらず十分な精錬効果が得られていない。これは比較例2では動作ガス中の水素濃度が高いことに起因して、プラズマ領域が狭いためと考えられる。また低い金属粉の回収率となった。これも動作ガス中の水素濃度が高いことに起因してプラズマの温度が過度に高いためと考えられる。

これに対し、本発明例1、2では十分な高純度化効果を得ることが出来た上に、回収率も高く、高純度と量産性の向上を同時に得ることができた。

【0026】

(実施例2)

市販の純度99.9mass%のタンタル粉末(平均粒径50μm)を原料として、プラズマ炎に投入し精錬を実施した。プラズマ発生条件及び処理結果を表2に纏める。実施例1と同様に分析をおこなった。

【0027】

【表2】

プラズマ発生条件	RF出力	(kW)	原材料	比較例3	比較例4	本発明例3	本発明例4
	動作ガス	水素濃度(vol%)	-	50	50	50	50
		流量(l/min)	-	3	6	3	2
	精錬ガス	水素濃度(vol%)	-	10	50	50	60
		流量(l/min)	-	50	50	50	50
	キャリアガス	水素濃度(vol%)	-	0	0	0	0
		流量(l/min)	-	20	20	20	10
処理結果	混合ガス水素濃度(vol%)	-	4.7	17.3	15.3	10.8	
	処理Ta純度(mass%)	99.95	99.9824	9.9998	99.9999	99.9999	
	酸素濃度(ppm)	1350	520	752	320	412	
	回収率(%)	-	96	75	95	96	

※ここでの純度はガス成分(O,C,N,H)を除いた純度を示す

【0028】

タンタルは実施例1で用いたルテニウムと比べて酸素との親和力が高いため全体的に酸素

10

20

30

40

50

含有量が高いものの、表2に示すように処理前後の純度の比較では実施例1と同様の結果となり、本発明例3、4では十分な高純度化効果を得ることが出来た上に、回収率も高く、高純度と量産性の向上を同時に得ることができた。

【0029】

(実施例3)

市販の純度99.9mass%のモリブデン粉末(平均粒径10μm)を原料として、プラズマ炎に投入し精錬を実施した。プラズマ発生条件及び処理結果を表3に纏める。実施例1と同様に分析をおこなった。

【0030】

【表3】

10

プラズマ発生条件	RF出力	(kW)	原材料	比較例5	比較例6	本発明例5	本発明例6
	動作ガス	水素濃度(vol%)	-	3	6	3	2
		流量(l/min)	-	50	50	50	50
	精錬ガス	水素濃度(vol%)	-	10	50	50	60
		流量(l/min)	-	20	20	20	10
	キャリアガス	水素濃度(vol%)	-	0	0	0	0
		流量(l/min)	-	10	10	10	10
混合ガス水素濃度	(vol%)	-	4.4	16.3	14.4	10.0	
処理結果	処理Mo純度	(mass%)	99.91	99.981	99.978	99.999	99.999
	酸素濃度	(ppm)	1530	654	780	327	309
	回収率	(%)	-	87	60	89	90

※ここで純度はガス成分(O,C,N,H)を除いた純度を示す

20

【0031】

モリブデンは実施例1で用いたルテニウムと比べて酸素との親和力が高いため全体的に酸素含有量が高いものの、表2に示すように処理前後の純度の比較では実施例1と同様の結果となり、本発明例5、6では十分な高純度化効果を得ることが出来た上に、回収率も高く、高純度と量産性の向上を同時に得ることができた。

【0032】

30

【発明の効果】

本発明によれば、RFプラズマを用いた高純度金属粉の製造において、原料の歩留まりが高く、高純度化と量産性を同時に達成することが可能となる。

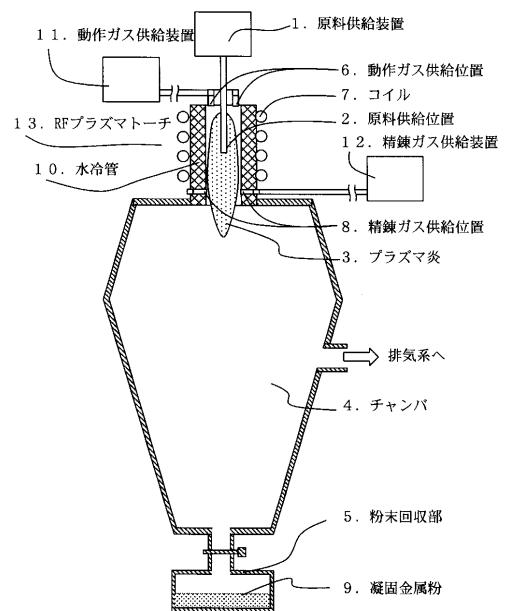
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を実施する装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

1. 原料供給装置、2. 原料供給位置、3. プラズマ炎、4. チャンバ、5. 粉末回収部、6. 動作ガス供給位置、7. コイル、8. 精錬ガス供給位置、9. 凝固金属粉、10. 水冷管、11. 動作ガス供給装置、12. 精錬ガス供給装置、13. RFプラズマトーチ

【図1】



---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B22F 9/00~9/30