

## <記事>物理精製研究分野 (1993.1-1993.12) (研究活動報告)

著者	一色 実, 三村 耕司, 石川 幸雄, 竹中 伸也, 川瀬 利博, 青木 善平, 三樹 剛, 李 恩慶, 宋 秀善, 楊 柏梁
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	49
号	1/2
ページ	140-141
発行年	1994-03-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/33886">http://hdl.handle.net/10097/33886</a>

## 研究活動報告

## 物理精製研究分野 (1993. 1~1993.12)

教授：一色 実；助手：三村耕司，石川幸雄  
受託研究員：竹中伸也，川瀬利博，青木善平  
研究生：三樹 剛，李 恩慶，宋 秀 善  
研究留学生：T. Kekesi, D. G. Elanski, 楊 柏 梁

本研究分野は、金属及び半導体を対象として、主として高純度素材の作製及び新しい精製プロセスの開発等の研究を行っている。1993年の研究活動の概略を以下に述べる。

### 1. 減圧水素プラズマ溶解によるレアメタルの精製

水素プラズマ溶解は被溶解金属の脱ガスや脱金属不純物に有効であることが最近の研究から明らかになり、新しい溶解精製法としての期待が高まってきた。しかし、その精製機構に関しては不明な点が多く、また常圧の水素プラズマの製錬・精製についての報告はいくつかはあるが、減圧水素プラズマの精製に関する報告はほとんどない。

そのような背景から、本研究グループでは常圧及び減圧下における水素プラズマ溶解により、実用上からも重要な高融点金属であるIVa, Va族レアメタル中のジルコニウム、バナジウム、チタン、ニオブを取り上げ、脱不純物速度に与える水素分圧、炉内圧力及び母金属元素と不純物との蒸気圧差の影響等について検討を加えることにより、減圧水素プラズマ溶解は、常圧水素プラズマ溶解に較べ極めて大きい脱不純物効果を有することを初めて明かにし、特に高融点金属の精製あるいはリサイクルに対し極めて有効な手段であることを明かにしてきた。

本年は、IVa, Va, VIa族及び鉄族金属の水素プラズマ溶解を試み、GDMS分析により精製効果を調べた。その結果、試料金属の融点の高い金属ほど不純物除去効果が顕著で、高融点金属の精製に極めて有効な手段であることが明かとなった。特にVLSI用高融点金属中の不純物として問題となっているアルカリ金属、遷移金属及びU, Thの放射性不純物の除去に有効で、約60分間常圧Ar-30% $H_2$ アルゴンプラズマ溶解でppbあるいはそれ以下にまで減少した。これまでの高融点金属の高純度化プロセスにおいては、特にU及びThの除去に化学的プロセスアルカリ金属不純物及び鉄族金属不純物の除去に電子ビーム溶解とこれらの重畳が必要であったが、水素プラズマ溶解のみで両者に匹敵する精製効果が得られることが明かとなった。

### 2. 高純度銅の精製

高純度銅は金に代わるボンディングワイヤー用素材として注目されている。Cuの実用化には、ボンディング時に、基板上に形成された絶縁膜の損傷を避けるために柔らかさが必要であり、高純度化のみがその条件を満足させられると考えられている。Cuの高純度化には主として硫酸酸性浴中での電解精製法が用いられているが、その場合、加工性に有害なSの混入が避けられず、さらにSはその後の帯溶融精製で除去し難いという問題がある。本研究グループでは、鉄及びコバルトの精製に有効であった塩酸媒体中での陰イオン交換法、電解採取法及び帯溶融精製法による銅の高純度化プロセスの確立を目指している。

本年はCuCl及びCuCl<sub>2</sub>の二つの状態を利用した陰イオン交換精製プロセスの最適条件を明かにし、各不純物の分離効率の評価によって、ほとんど全ての不純物元素を除去できる可能性が明かとなった。また、塩酸酸性水溶液中における、銅及び典型的な不純物元素イオンの強塩基性陰イオン交換樹脂に対する分配係数の塩酸規定度依存性の測定結果を考察し、クロロ錯体の平均電荷を評価するにいたった。また、銅の純度評価に必要な残留抵抗比の測定のための熱処理温度及び雰囲気の影響を明かにした。

### 3. Znの陰イオン交換精製

Znは短波長域でのオプトエレクトロニクス用材料として最も注目されているワイドギャップⅡ－Ⅵ族化合物半導体用構成元素として非常に重要な金属であり、超高純度化が必要とされている。今まで、真空蒸留法と重複帯溶融精製法からなる精製プロセスで世界最高級のZnを得ることができ、すでに市販され、国内外を問わず、この分野の多くの研究者によって使用されている。更なる高純度化の必要性及び生産性の観点から、Znの陰イオン交換法による精製法の確立を目指し、強塩基性陰イオン交換樹脂における各不純物の分配係数の塩酸濃度依存性の測定及び溶離条件の検討を行い、ほぼ全不純物元素の除去できる条件を明らかにした。

### 4. 高純度Cdの精製

Cdはオプトエレクトロニクス用材料として現在精力的に研究が進められているⅡ－Ⅵ族化合物半導体の構成元素の一つとして重要な金属である。Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体の実用化を阻害している一因として、素材の高純化が遅れていること、固有欠陥制御が不十分であること等が挙げられる。本研究グループでは高純度CdTe単結晶を成長させ不純物及び固有欠陥の制御法を確立するための第一段階として、真空蒸留法と重複帯溶融精製法とからなる精製プロセスでCdの高純度化を試み、GDMS分析による精製効果の評価を行った。分析の結果、すべての金属不純物は、0.1wtppm以下であることが分かった。また、検出された不純物の濃度変化を見ることにより、Al, Ni, Co, Cu, Zn, Tl, Pbは真空蒸留で除去され易いことが明かとなり、Cl, Ba, Sb, Tlについては、帯溶融精製効果が認められた。また、残留抵抗比測定による純度評価を行うための熱処理条件を明かにし、最高値で20000を越える値が得られた。さらに、真空中での加熱処理により塩素が除去される可能性のあることがわかった。現在、このCd素材を用いて、CdTe単結晶の成長を行っている。

### 5. MOCVDホモエピタキシャル成長膜への窒素ドーブ

ZnSeは高効率青色発光用材料としてきわめて有力な化合物である。本研究グループでは、減圧MOCVD法によるZnSe薄膜単結晶のホモエピタキシャル成長を行い、良好なエピタキシャル膜成長の条件を明かにし、アクセプター性不純物である窒素添加に関する実験を行っている。従来、MOCVD法における窒素ドーブには、キャリアガスとして水素、ドーブ源としてアンモニアを使用してきたため有効なドーピングがなされていない。本研究グループでは、アンモニアの分解を促進する目的でヘリウムをキャリアガスに用い窒素ドーブを試みた。フォトルミネッセンススペクトルの解析の結果、明瞭な窒素の発光ピークが観測され、ヘリウムの有効性が確認され、同時に基板純度の影響も明かとなった。今後この発光ピークを基に添加条件の最適化が図れる状況にあり、今まで不明瞭であった窒素の関与する発光及びアクセプター準位等に関する知見が得られる段階にいたった。

### 6. 都市ごみ焼却灰の熱プラズマ溶融処理

現在、都市ごみの焼却灰は埋め立てにより処分している。しかしながら、埋立地の減少により、この焼却灰の処理が社会問題化してきている。本研究グループは、ここ数年、都市ごみ焼却灰の空気プラズマ溶解を実施し、焼却灰の体積の低減化、無害化さらには焼却灰中の主要金属である鉄の回収が可能であること等を明かにし、実プラント建設が予定されるにいたっている。本年は、焼却灰溶融能力24t/dの大型炉について実証試験を行い、物質及び熱収支、排ガス処理、溶融固化スラグの性状、電力原単価等の評価を行い、良好な結果が得られた。