

## Fe 及び Co の高純度精製

著者	打越 雅仁
号	51
学位授与番号	3693
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/37361">http://hdl.handle.net/10097/37361</a>

氏名	うちこし まさひと 打越 雅 仁		
授与学位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成18年9月13日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻		
学位論文題目	Fe 及び Co の高純度精製		
指導教員	東北大学教授 一色 実		
論文審査委員	主査	東北大学教授 一色 実	東北大学教授 板垣 乙未生
		東北大学教授 鈴木 茂	

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

近年の最先端電子産業では、デバイスに使用される材料は純度が重要であるとの認識が高まりつつある。1990年代より環境半導体である  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が注目を集め、2000年代に品質の高い薄膜の作製が可能となっている<sup>1)</sup>。しかしながら室温において強い発光を得たという報告は少なく<sup>2)</sup>、これは結晶に含まれる不純物が大きな要因であると考えられる。しかし、化合物半導体の材料として要求される純度を充たす Fe は市場に存在しない。また、LSI のゲート電極材料は、配線幅が 180nm を下回る領域に入ると、CoSi<sub>2</sub> が TiSi<sub>2</sub> の代替材料として着目されるようになった<sup>3)</sup>。そこで、CoSi<sub>2</sub> の原料である Co にも高純度化が要求されるようになった。

本研究では金属の高純度化に有用であると報告されている陰イオン交換法を用いたカラム法による Fe 及び Co の精製工程の構築、新たに開発したプラズマアーク熔融酸化精製法による O との親和力の強い不純物除去の検討を行い、最終的には水素プラズマアーク熔融法による脱酸を施して、超高純度 Fe 及び超高純度 Co の作製する事を目的とした。

### 第2章 HCl 溶液中における陰イオン交換樹脂に対する各元素の平衡分配係数

陰イオン交換精製法の基礎となる平衡分配係数は、Kraus らによって精力的に調査された<sup>4)</sup>。彼らは溶質に同位体元素を使用し、溶質濃度の分析は同位体が放出する  $\beta$  線量により行なっているため、値の正確さには疑問がある。そこで、より正確な平衡分配係数を得る為に、溶質濃度の定量に誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES) を採用したバッチ法による試験を実施した。

溶液中イオンの価数及び濃度を制御した溶液 30 cm<sup>3</sup> と三菱化学製強塩基性陰イオン交換樹脂 DIAION SA10A 10 cm<sup>3</sup> を樹脂製容器に入れ、平衡状態に達するまで振盪させた。その後、溶液のみを取り出し、樹脂と接触させていない溶液と共に ICP-AES によりイオン濃度を測定した。平衡分配係数  $D$  は初期溶液中及び平衡後の金属イオン濃度  $c_{0,sol}$  及び  $c_{e,sol}$  から次式により求める事が出来る。ここで  $V_{sol}$  及び  $V_{resin}$  はそれぞれ溶液容量、樹脂容量を示す。

$$D = \frac{c_{e,resin}}{c_{e,sol}} = \frac{V_{sol}(c_{0,sol} - c_{e,sol})}{V_{resin}c_{e,sol}}$$

得られた各元素の平衡分配係数を Fig. 1 に示す。HCl 規定度が大きくなるに従い、平衡分配係数は大きくなり、ある規定度で極大を示した後、徐々に小さくなっていく。この極大を示す HCl 規定度が元素によって異なり、大別して 0~2N-HCl で極大を示すもの、6~9N-HCl で極大を示すものがあった。0~2N-HCl で極大を示す元素の平衡分配係数の最大値は 1000 程度或は 1000 を大きく超えるような値を示したのに対し、6~9N-HCl で極大を示す元素ではおよそ 100 程度が最大値であった。吸着の傾向は Kraus らの報告と良い一致を見せているが、平衡分配係数は全体的に小さい値となった。

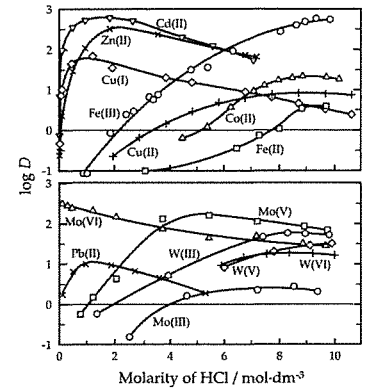


Fig. 1. Anion-exchange distribution functions.

### 第3章 Fe 及び Co の陰イオン交換精製

第2章で得られた結果を基に Fe 及び Co の陰イオン交換精製工程の構築を行なった。従来報告されている Fe 及び Co の陰イオン交換精製法では、Cu の除去に関して再現性を得る事が困難である事、各不純物の除去効率が不充分である事が問題であった<sup>15,6)</sup>。そこで、本章では新たに価数制御陰イオン交換精製法を開発し、従来法の問題点を解決する事を目的とした。

強塩基性陰イオン交換樹脂 300 cm<sup>3</sup> をアスペクト比 1:20 となるようにカラムに充填し、原料液を導入した。カラムより流出する溶液を分取し、ICP-AES により金属イオン濃度を測定して溶離曲線を作成した。不純物元素の挙動を調べるために Fe 或いは Co に対して 1 mass% を原料液に添加した。通液速度は 550mm·hour<sup>-1</sup> とした。

Fig. 2. に Co の価数制御陰イオン交換精製の溶離曲線を示す。図の上側が Cu の完全除去を目的とした第一段階、下側がその他の全ての不純物を除去する事を目的とした第二段階である。第一段階では溶液中の Cu イオンを 1 価に還元して精製を行なった。HCl 規定度が 1.5N 付近では、Co イオンは樹脂にほとんど吸着しないのに対し、Cu(I)イオンは強く吸着するため、それぞれの溶出ピークは完全に分離しており、Co からの Cu の除去に成功している事を示している。第二段階では、9N-HCl による洗浄により樹脂に吸着しない元素

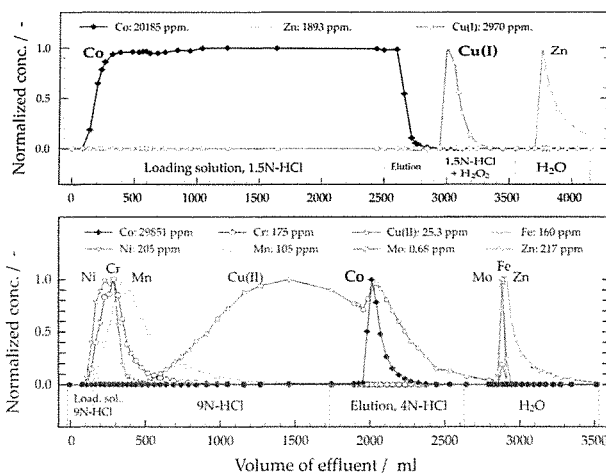


Fig. 2. Elution curves of valence controlled anion-exchange separation for cobalt purification.

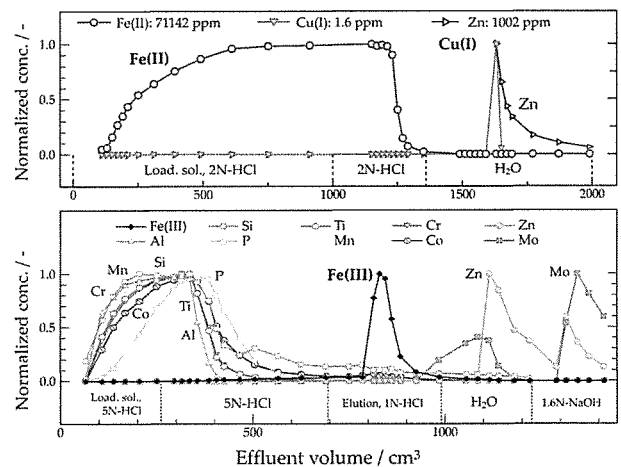


Fig. 3. Elution curves of valence controlled anion-exchange separation for iron purification.

をカラムより流出させた後、4N-HClによりCoを溶出させている。従来法では洗浄工程が短く、CrやMnの除去が不十分なままCoの溶離を実施していたが、洗浄工程を2倍にする事でCoの溶離開始前にCrやMnの流出を完了させる事が可能となり、精製効率の向上を実現した。

Fig. 3.にFeの価数制御陰イオン交換精製の溶離曲線を示す。上側が第一段階、下側が第二段階である。第一段階では溶液中のFeイオン及びCuイオンをそれぞれ2価、1価に還元して精製を行なった。Coの場合と同様、HCl規定度が2N付近ではFe(II)イオンは樹脂にほとんど吸着しないのに対し、Cu(I)イオンは強く吸着するため、それぞれの溶出ピークは完全に分離しており、FeからのCuの除去に成功している事を示している。次に第二段階では、従来法では洗浄工程に8N-HCl、5N-HClを使用していたのに対し、5N-HClのみでの洗浄を実施した。図から明らかな通り、5N-HClのみによる洗浄でも不純物の除去は充分行なわれており、精製に必要なHCl量の削減を達成した。

以上から、価数制御陰イオン交換精製法によるCo及びFeからの全金属性不純物の除去に成功した事を確認した。

#### 第4章 プラズマアーク熔融酸化精製

Ar-H<sub>2</sub>プラズマアーク熔融による金属の精製に関するこれまでの報告によれば、OやNの除去に効果を持つ事が分かっており、非常に大きな脱酸速度、脱窒速度が得られている<sup>17)</sup>。この場合、プラズマガス-熔融Fe相との境界が存在し、プラズマガス中の活性化したHにより熔融Fe相の周囲は強還元雰囲気となっている。逆に、熔融Fe相の周囲を酸化性の状態にしてみた場合、各不純物がどのような挙動を示すかは興味のあるところである。単純に考えれば、母相であるFeやCoと比較してOとの親和力の強いとされる元素は、熔融Fe、熔融Co中で酸化物を形成し、浮揚するか、もしくは平衡蒸気圧の高いものであれば蒸発除去が可能ではないかと予測される。

試料には市販の99.9%のFe及びCoを使用した。酸素の供給は、それぞれの金属の酸化物を被熔融試料に添加する事による。試料をプラズマアーク熔融炉の水冷銅坩堝上にセットし、プラズマ生成ガスに流量83.3 cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup> (5 l·min<sup>-1</sup>)のArを用い、出力3.5~4.2 kWにより、300 s (5 min.)の熔融を表裏の2回繰り返した。熔融後、表面に付着している酸化物層は60°Cに加熱した2~4 NのHClにより溶解除去し、試料に大量に残存しているOを、83.3 cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>のAr-10 vol.%H<sub>2</sub>混合ガスをプラズマ生成ガスとして、出力3.5~4.2 kWにより、600 s (10 min.)の熔融を表裏の2回繰り返して除去した。その後、グロー放電質量分析法(GDMS)による不純物分析を行なった。

その結果、Fe及びCoについてSi、Alの除去効果を確認した。Si、Al共に10 mass ppm前後あった含有量が0.5 mass ppm程度まで低減していた。但し、熔融前後のSi及びOの含有量からは、熔融Fe中においてSiO<sub>2</sub>が生成する事は考え難く、実際には予測とは別の機構による除去が行なわれている可能性が高い。この除去機構の解明については今後の研究に期待される。

#### 第5章 高純度Fe及び高純度Coの作製

Fe及びCoの高純度精製工程図をFig. 4.に示す。原料には99.9%Fe或いは市販CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oを用い、これを所定濃度のHCl溶液に溶解した。陰イオン交換精製に使用した硬質透明塩化ビニル製カラムは、内径13 cm、高さ300 cmで、実験室規模の試験の1000倍の陰イオン交換樹脂30 dm<sup>3</sup>を

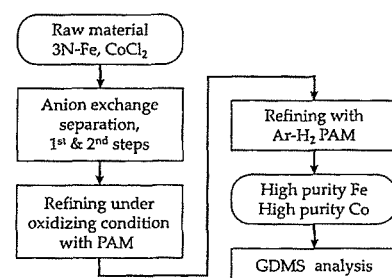


Fig. 4. Manufacturing flow.

アスペクト比1:20に充填した。樹脂層を1000倍にした事に伴い、洗浄液、溶離液等も実験室規模の1000倍の容量を通液させた。但し、通液速度のみ $660\text{ mm}\cdot\text{hour}^{-1}$ とした。熔融酸化精製では、還元工程中に得られるFeO 或いはCoOを酸化剤として添加し精製を行なった。熔融酸化精製及びこれに続くAr-H<sub>2</sub>プラズマアーク熔融工程の熔融条件は、不純物除去効果を確認した時と同じである。最後にGDMSによる不純物分析を行い、本工程の精製効果を確認した。

Table 1、Table 2に高純度Fe及び高純度CoのGDMS分析結果をそれぞれ示す。表に

記載していない元素の含有量は概ね10 mass ppb未満である。Fe、Co共に純度99.9998 mass%を達成し、本工程による精製効果が非常に高い事が確認出来た。但し、Feに関してはSi、P、S、Ti、Co、Cu、Mo、Wが、Coに関してはAl、Si、Fe、Cuが若干残存しており、これらの元素を更に低減する事で純度99.9999 mass%に到達出来る可能性がある。

## 第6章 結論

本研究は、近年半導体電子産業等の先端技術分野において更なる高純度化が要求されており、かつ学術的に重要なFe及びCoに注目して、陰イオン交換精製法、熔融酸化精製及びAr-H<sub>2</sub>プラズマアーク熔融を組み合わせた精製プロセスを構築し、半導体グレードの超高純度Fe、超高純度Coの精製プロセスを確立する事を目的として行なわれた。その結果、Fe、Coとも純度99.9998 mass%以上というほぼ99.9999 mass%に近い世界最高レベルの純度を量産可能な装置により作製する事に成功した。

今後の課題としては、更なる高純度化を目指して浮遊帯熔融精製を施す事が考えられる。

本研究において、Fe及びCoの高純度化は一定の成功を修め、学術的、工業的な発展の基礎を築く事が出来た。今後は、高純度Fe及び高純度Coの物理的、化学的特性を明らかにし、この成果を社会に還元し、更なる発展に貢献する事を希望する。

## 参考文献

- [1] S. Y. Ji, G. M. Lalev, J. F. Wang, M. Uchikoshi and M. Isshiki: *Mater. Lett.*, **59** (2005), 2370.
- [2] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000), L1013.
- [3] K. Maex: *Mater. Sci. and Eng.*, **R11** (1993), 53.
- [4] K.A. Kraus, F. Nelson: *Proc. Int. Conf. On the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 7 (1956) 113.
- [5] M. Isshiki and K. Igaki: *Trans. JIM*, **18** (1977), 412.
- [6] K. Mimura, M. Uchikoshi, T. Kékesi and M. Isshiki: *Mater. Sci. Eng. A*, **A334** (2002), 127.
- [7] 三村耕司, 斎藤浩一, 一色実: 日本金属学会誌, **63** (1999), 1181.

Table 1. GDMS results of high purity iron.

/ mass ppm			
Ele.	Conc.	Ele.	Conc.
Al	0.027	Zn	0.030
Si	0.13	Mo	0.25
P	0.14	W	0.26
S	0.19	Pb	<0.002
Cl	(0.045)	Th	<0.0001
Ti	0.53	U	<0.0001
Cr	0.004		
Mn	0.005	C	8.9
Co	0.24	N	(0.83)
Ni	0.081	O	0.41
Cu	0.50		
		<b>Fe 99.9998%</b>	

Table 2. GDMS results of high purity cobalt.

/ mass ppm			
Ele.	Conc.	Ele.	Conc.
Al	0.31	Zn	<0.004
Si	0.22	Mo	0.003
P	0.061	W	0.005
S	0.014	Pb	<0.001
Cl	(0.024)	Th	<0.0001
Ti	<0.001	U	<0.0001
Cr	0.023		
Mn	0.013	C	4.0
Fe	0.25	N	(2.0)
Ni	0.060	O	0.5
Cu	0.65		
		<b>Co 99.9998%</b>	

# 論文審査結果の要旨

近年、耐環境性に優れた赤外域の受発光素子として $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>が注目されてきている。しかしながら、市販高純度鉄の純度は99.99%(4N)程度しかなく、半導体グレードの高純度鉄に対する要求が高まっている。一方で、ゲート電極材料としてCoSi<sub>2</sub>が注目されており、Coについても高純度材料に対する要求が大きい。特に、これまで市販高純度品の純度は酸素等ガス不純物は考慮されていない。ガス不純物をも考慮した6Nに近い純度の鉄あるいはコバルトの量産プロセスの開発が必要とされている。本論文は、価数制御陰イオン交換法および酸化精製法を新たに開発し、水素プラズマ溶解を加えた量産規模の高純度化プロセスを開発した経緯を纏めたものであり全6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章は陰イオン交換法による不純物分離を行う上で最も重要な基礎データである、各イオンの塩酸酸性水溶液中における陰イオン交換樹脂への分配係数の値を再評価している。従来の報告値に対しFe(III)あるいはGa(III)では小さい値が得られるなど、不純物分離を考慮する上で信頼性のある値を得ている。

第3章では、実験室規模での鉄及びコバルトの陰イオン交換精製プロセスを確立している。従来報告されているクロマトグラムの分離法では、Cuの分離効率に問題があり、結果として回収率の低下をもたらすことを明らかにした。その解決法として、Cuの価数を制御する新たなイオン交換精製法を提案し、その有効性を明らかにしている。

第4章では、高純度化プロセスにおいて最も汚染の可能性の高いSiおよびAlの簡易除去法として酸化精製法を提案し、その効果を明らかにした。

第5章では、実験室的に開発された鉄およびコバルトの精製プロセスを基にパイロットプラントをによる精製を試み各精製工程の精製効果を確かめている。結果として、鉄およびコバルトともガス不純物濃度の考慮した純度として99.9998%以上という6Nに近い世界最高純度の量産プロセスの構築に成功した。

第6章は結論で、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本研究は、鉄およびコバルトの精製手法を確立すると共に、実用規模での高純度化プロセスの開発に成功したもので、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。