

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146580

( P2002-146580A )

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 2 5 C 7/06	3 0 1	C 2 5 C 7/06	3 0 1 A 4 K 0 0 1
C 2 2 B 9/04		C 2 2 B 9/04	4 K 0 5 8
C 2 5 C 1/00	3 0 1	C 2 5 C 1/00	3 0 1 A
			3 0 1 Z
	1/08	1/08	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-343468(P2000-343468)

(22) 出願日 平成12年11月10日(2000.11.10)

(71) 出願人 591007860

株式会社日鉱マテリアルズ  
東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 新藤 裕一郎

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株  
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(72) 発明者 竹本 幸一

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株  
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(74) 代理人 100093296

弁理士 小越 勇 (外1名)

Fターム(参考) 4K001 AA07 EA02 EA13

4K058 AA12 BA17 BB03 DD22 FA02

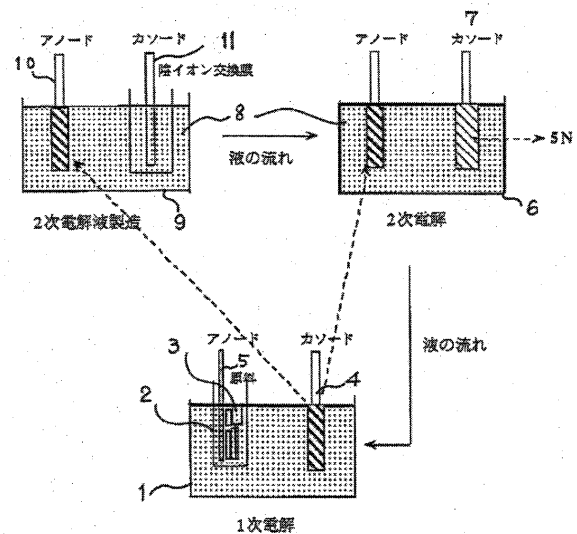
FA19 FA23

(54) 【発明の名称】 金属の高純度化方法

(57) 【要約】

【課題】 複数回の電解工程において製造する電極及び電解液を有効に利用し、かつ電解液の流れを系内で再利用するとともに、有機物に起因する酸素含有量を低減することにより、効率的に高純度金属を製造することができる金属の高純度化方法を提供する。

【解決手段】 一次電解により粗金属原料を電解して一次電析金属を得る工程、前記一次電解工程により得た一次電析金属をアノードとして電気化学的溶解あるいは酸溶解し、二次電解用の純度の高い電解液を得る工程、および該二次電解用の純度の高い電解液を用いかつ前記一次電析金属をアノードとしてさらに二次電解する工程からなり、前記電解液を活性炭槽に液循環させて高純度金属水溶液中の有機物を除去し、該有機物に起因する酸素含有量を30ppm以下とすることを特徴とする金属の高純度化方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次電解により粗金属原料を電解して一次電析金属を得る工程、前記一次電解工程により得た一次電析金属をアノードとして電気化学的溶解あるいは酸溶解し、二次電解用の純度の高い電解液を得る工程、および該二次電解用の純度の高い電解液を用いかつ前記一次電析金属をアノードとしてさらに二次電解する工程からなり、前記電解液を活性炭槽に液循環させて高純度金属水溶液中の有機物を除去し、該有機物に起因する酸素含有量を30ppm以下とすることを特徴とする金属の高純度化方法。

【請求項2】 粗金属が3N以下の純度、一次電析金属が酸素等のガス成分を除き3N～4Nの純度、さらに二次電解によってえられる高純度金属が酸素等のガス成分を除き4N～5N以上の純度をもつことを特徴とする請求項1記載の金属の高純度化方法。

【請求項3】 粗金属が4N以下の純度、一次電析金属が酸素等のガス成分を除き4N～5Nの純度、さらに二次電解によってえられる高純度金属が酸素等のガス成分を除き5N～6N以上の純度をもつことを特徴とする請求項1記載の金属の高純度化方法。

【請求項4】 二次電解工程後の電解液を一次電解液の電解液として循環使用することを特徴とする請求項1～3のそれぞれに記載の金属の高純度化方法。

【請求項5】 一次電解後の電解液は、系外に排出するかあるいは液の精製を行って再利用することを特徴とする請求項1～4のそれぞれに記載の金属の高純度化方法。

【請求項6】 二次電解工程により得た二次電析金属をアノードとして電解あるいは二次電析金属を酸溶解し三次電解用の高純度の電解液を得る工程および該高純度の電解液を用いかつ前記二次電析金属をアノードとして三次電解する工程からなることを特徴とする請求項1～5記載の金属の高純度化方法。

【請求項7】 高純度金属水溶液中のNa、Kなどのアルカリ金属元素の含有量が総計で1ppm以下、U、Thなどの放射性元素の含有量が総計で1ppb以下、Fe、Ni、Cr、Cuなどの遷移金属又は重金属元素が総計で10ppm以下、残部が高純度化する金属及びその他の不可避的不純物であることを特徴とする請求項1～6のそれぞれに記載の金属の高純度化方法。

【請求項8】 C含有量が30ppm以下及びS含有量が1ppm以下であることを特徴とする請求項1～7のそれぞれに記載の金属の高純度化方法。

【請求項9】 電析金属をさらに真空溶解又はAr雰囲気若しくはAr-H<sub>2</sub>雰囲気中で溶解することを特徴とする請求項1～8のそれぞれに記載の金属の高純度化方法。

【請求項10】 高純度化する金属がコバルトであることを特徴とする請求項1～9のそれぞれに記載の金属の

高純度化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、複数回の電解工程において製造する電極及び電解液を有効に利用し、かつ電解液の流れを系内で再利用する一次電解及び二次電解、さらに必要に応じて三次電解することによる金属の高純度化方法であって、有機物に起因する酸素含有量を低減させた金属、特にコバルトの高純度化に有用である高純度化方法に関する。また、同方法において高純度化する金属水溶液中のNa、Kなどのアルカリ金属元素の含有量が総計で1ppm以下、U、Thなどの放射性元素の含有量が総計で1ppb以下、Fe、Ni、Cr、Cuなどの遷移金属又は重金属元素が総計で10ppm以下、残部が高純度する金属及びその他の不可避的不純物である金属の高純度化方法に関する。明細書中で使用する%、ppm、ppbは全てwt%、wtppm、wtppbを示す。

## 【0002】

【従来の技術】従来、4N又は5N(それぞれ99.99wt%、99.999wt%を意味する。)レベルの高純度金属を製造する場合に、多くは電解精製法を用いて製造されているが、目的とする金属を電解する場合に、近似する元素が不純物となって残存するケースが多い。例えば遷移金属である鉄のような場合には、同じく遷移金属であるニッケル、コバルト等の多数の元素が不純物として含まれる。これらの3Nレベルの粗金属を精製する場合、事前に高純度の液を製造して電解を実施している。

【0003】このような電解において、純度の高い金属を得るためには、不純物の少ない電解液を製造できるイオン交換あるいは溶媒抽出の方法を用いることが必要である。このように電解液の製造に際して、電解の前に予め電解液を精製しており、このための作業はコスト高になる欠点を有していた。一方、従来は半導体デバイスにおける電極材料としてポリシリコンが主に用いられてきたが、LSIの高集積化に伴い、モリブデン及びタングステンシリサイド等に利用が進み、さらにチタン及びコバルトシリサイドに関心が集まっている。また、従来から使用されてきたAl、Al合金に替えてコバルトを配線材料として使用する提案もなされている。そして、このような電極又は配線はコバルト等のターゲットをアルゴン等の不活性ガス雰囲気中でスパッタリングすることによって形成される。

【0004】信頼性のある半導体としての動作性能を保証するためには、スパッタリング後に形成される上記のような材料中に半導体デバイスに対して有害である不純物を極力低減させることが重要である。すなわち、Na、K等のアルカリ金属元素、U、Th等の放射性元素

Fe、Ni、Cr、Cu等の遷移金属又は重金属元素C、O等のガス成分元素を極力減少させ、5Nすなわち99.999%（重量）以上の純度をもつことが望ましい。上記不純物であるNa、K等のアルカリ金属は、ゲート絶縁膜中を容易に移動しMOS-LSI界面特性の劣化の原因となり、U、Th等の放射性元素は該元素より放出する線によって素子のソフトエラーの原因となり、さらに不純物として含有されるFe、Ni、Cr等の遷移金属及び重金属は界面接合部のトラブルの原因となることが分かっている。また、一般に無視されがちであるC、O等のガス成分もスパッタリングの際にパーティクル発生原因となるため、好ましくないと考えられる。

【0005】次に、コバルトを例にして説明すると、一般に入手できるコバルト、いわゆる粗コバルト塊は数10ppmのNiを不純物として含有している。このような原材料から高純度コバルトを製造する方法としては、一般に電解精製法が考えられる。しかしながら、電解精製では不純物であるNi及びFeとコバルトとの標準電位が非常に近いので、単なる電解精製法による高純度化は難しい。したがって、電解精製法による高純度化を行うためには、電解液中の不純物を溶媒抽出法等により除去しながら、例えばコバルト濃度が40～60g/Lの場合には、電解液中のNi濃度を平均1.3mg/L以下、そしてFe濃度を平均0.1mg/Lにしながらいわなくてはならず、非常に厳格なコントロールを必要とする。また、溶媒抽出によるNiの除去には、アルキルオキシム等の特殊な溶媒が必要であるとともに、コバルトも共抽出されるため、複雑な操作が必要であり、さらにこの抽出溶媒が電解液中に溶解し、ロスとなるという問題もある。さらに、有機物の使用に起因する酸素含有量の増加の問題がある。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、複数回の電解工程において製造する電極及び電解液を有効に利用し、かつ電解液の流れを系内で再利用するとともに、有機物に起因する酸素含有量を低減することにより、効率的に高純度金属を製造することができる金属の高純度化方法を提供することを目的としたものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するため、一次電解工程により得た一次電析金属をアノードとして電解した電解液を二次電解に使用することにより、電解液の調合を簡素化し、より純度の高い金属を複数回の電解工程により得ることができ、また上記使用する電解液を浄液することにより、有機物に起因する酸素含有量を低減することができるとの知見を得た。この知見に基づき、本発明は

1. 一次電解により粗金属原料を電解して一次電析金属を得る工程、前記一次電解工程により得た一次電析金属

をアノードとして電気化学的溶解あるいは酸溶解し、二次電解用の純度の高い電解液を得る工程、および該二次電解用の純度の高い電解液を用いかつ前記一次電析金属をアノードとしてさらに二次電解する工程からなり、前記電解液を活性炭槽に液循環させて高純度金属水溶液中の有機物を除去し、該有機物に起因する酸素含有量を30ppm以下とすることを特徴とする金属の高純度化方法

2. 粗金属が3N以下の純度、一次電析金属が酸素等のガス成分を除き3N～4Nの純度、さらに二次電解によってえられる高純度金属が酸素等のガス成分を除き4N～5N以上の純度をもつことを特徴とする上記1記載の金属の高純度化方法

3. 粗金属が4N以下の純度、一次電析金属が酸素等のガス成分を除き4N～5Nの純度、さらに二次電解によってえられる高純度金属が酸素等のガス成分を除き5N～6N以上の純度をもつことを特徴とする上記1記載の金属の高純度化方法

4. 二次電解工程後の電解液を一次電解液の電解液として循環使用することを特徴とする上記1～3のそれぞれに記載の金属の高純度化方法

5. 一次電解後の電解液は、系外に排出するかあるいは液の精製を行って再利用することを特徴とする上記1～4のそれぞれに記載の金属の高純度化方法

6. 二次電解工程により得た二次電析金属をアノードとして電解あるいは二次電析金属を酸溶解し三次電解用の高純度の電解液を得る工程および該高純度の電解液を用いかつ前記二次電析金属をアノードとして三次電解する工程からなることを特徴とする上記1～5記載の金属の高純度化方法

7. 高純度金属水溶液中のNa、Kなどのアルカリ金属元素の含有量が総計で1ppm以下、U、Thなどの放射性元素の含有量が総計で1ppb以下、Fe、Ni、Cr、Cuなどの遷移金属又は重金属元素が総計で10ppm以下、残部が高純度化する金属及びその他の不可避的不純物であることを特徴とする上記1～6のそれぞれに記載の金属の高純度化方法

8. C含有量が30ppm以下及びS含有量が1ppm以下であることを特徴とする上記1～7のそれぞれに記載の金属の高純度化方法

9. 電析金属をさらに真空溶解又はAr雰囲気若しくはAr-H<sub>2</sub>雰囲気で溶解することを特徴とする上記1～8のそれぞれに記載の金属の高純度化方法

10. 高純度化する金属がコバルトであることを特徴とする上記1～9のそれぞれに記載の金属の高純度化方法を提供するものである。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明を図1に基づいて説明する。図1に一次電解工程及び二次電解工程と二次電解用電解液の製造の概要を示す。図1に示すように、一次電

解槽 1 においてアノードバスケット 2 に金属スクラップ等の粗原料 ( 3 N 以下又は 4 N 以下の ) 金属 3 を入れ、粗金属原料を電解してカソード 4 に一次電析金属を析出させる。この場合、最初の電解液は、事前に調合する。この一次電解による一次電析金属の純度は酸素等のガス成分を除き 3 N ~ 4 N 又は 4 N ~ 5 N のものが得られる。

【 0 0 0 9 】次に、このカソード 4 に析出した一次電析金属をアノード 5 として、電解槽 6 において電解し、カソード 7 に二次電析金属を得る。この場合の電解液 8 は、二次電解液製造槽 9 において前記一次電析金属をアノード 1 0 とし、電解することによって製造する。この二次電解液製造槽 9 におけるカソード 1 1 はアノード 1 0 からの金属が析出しないように、陰イオン交換膜を用いて遮断する。また、別の容器で一次電析金属を酸溶解し、pH 調整を行っても良い。図 1 に示すように、このようにして製造した電解液 8 を二次電解において使用する。これによって、比較的容易に高純度 ( 酸素等のガス成分を除き 4 N レベル又は 5 N レベル ) の電解液を製造することができ、著しい製造コストを低減できる。また、二次電解槽 6 で使用済みの電解液は、一次電解槽 1 に戻し、一次電解液として使用できる。二次電解槽 6 でカソード 1 1 に析出した金属は 5 N レベル又は 6 N レベルの純度のものが得られる。

【 0 0 1 0 】さらに純度を高める、あるいは上記二次電解による電解精製で目的とする純度が得られない場合、三次電解を行うことができる。この工程は前記二次電解の場合と同様であり、二次電解でカソードに析出した二次電析金属を三次電解槽 ( 図示せず ) のアノードとし、また二次電析金属をアノードとして得た三次電解液を製造し、この三次電解液を三次電解槽の電解液として三次電解槽のカソードに三次電析金属を析出させる。このようにして、逐次電析金属の純度と向上させていく。同様に、使用済みの三次電解液は、二次電解槽又は一次電解槽の電解液として使用することができる。上記の電解液は、全て活性炭槽に液循環させて高純度金属水溶液中の有機物を除去する。これによって、有機物に起因する酸素含有量を 3 0 p p m 以下とすることができる。本発明の電解精製は、鉄、カドミウム、亜鉛、銅、マンガン、コバルト、ニッケル、クロム、銀、金、鉛、錫、インジウム、ビスマス、ガリウム等の金属元素の電解精製に適用できる。特にコバルトの精製に有効である。

#### 【 0 0 1 1 】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。図 1 に示すような電解槽を用い、3 N レベルの塊状のコバルトをアノードとし、カソードに 4 N レベルのコバルトを使用して電解を行った。浴温は 4 0 ° C、塩酸系電解液で pH 2、コバルト濃度 1 0 0 g / L、電流密度 1 A / d m <sup>2</sup>、電解時間 4 0 h r 実施した。これにより、電流効率 9 0 % で電解コバルト ( カソードに析出 ) 約 1 k g を得た。純度は酸素等のガス成分を除き 4 N を達成した。次に、この電解コバルトを塩酸で溶解し、アンモニアで pH 2 に調整し二次電解用の電解液とした。また、前記カソードに析出した 4 N レベルの一次電解コバルトをアノードとして 2 回目の電解 ( 二次電解 ) を実施した。電解条件は、一次電解の電解条件と同一の条件である浴温 4 0 ° C、塩酸系電解液で pH 2、コバルト濃度 1 0 0 g / L で電解を実施した。この結果、電流効率 9 2 % で酸素等のガス成分を除き、純度 5 N レベルの電解コバルトを得た。

【 0 0 1 2 】原料コバルトコバルトの主な不純物の分析結果を表 1 に示す。また、上記一次電解及び二次電解による高純度コバルトの分析結果表 2 に示す。

Na : 1 0 p p m、K : 1 p p m、Fe : 1 0 p p m、Ni : 5 0 0 p p m、Cu : 2 . 0 p p m、Al : 3 . 0 p p m、Cr 0 . 1 p p m、S : 1 p p m、U : 0 . 2 p p b、Th : 0 . 1 p p b が不純物として存在する。これに対し、上記一次電解及び二次電解により、電解コバルトに含有する不純物は、1 p p m を超えるものとして Ti : 1 . 8 p p m、Fe : 1 . 3 p p m、Ni : 4 . 2 p p m が残存するだけとなり、酸素等のガス成分を除き、全て 1 p p m 未満となり不純物が大きく減少した。使用済みの二次電解液は、一次電解液に戻して使用することができた。なお、酸素については同表には示していないが、活性炭により著しく除去され、3 0 p p m 以下となった。以上に示すように、高純度 ( 5 N ) のコバルトが 2 回の電解精製により製造することができ、また電解液の製造が容易であるという優れた結果が得られた。

#### 【 0 0 1 3 】

【表 1】

(U、Th : ppb、他 ppm)

主な不純物	含有量
Na	10
K	1
Fe	10
Ni	500
Cu	2.0
Al	3.0
Cr	0.1
S	1
U	0.2
Th	0.1

【0014】

【表2】

元素	含有量	元素	含有量	元素	含有量
Li	<0.005	As	0.03	Sm	<0.005
Be	<0.005	Se	<0.05	Eu	<0.005
B	<0.01	Br	<0.05	Gd	<0.005
F	<0.05	Rb	<0.005	Tb	<0.005
Na	<0.01	Sr	<0.005	Dy	<0.005
Mg	<0.005	Y	<0.001	Ho	<0.005
Al	0.13	Zr	<0.005	Er	<0.005
Si	0.03	Nb	<0.01	Tm	<0.005
P	0.3	Mo	0.12	Yb	<0.005
S	0.17	Ru	<0.01	Lu	<0.005
Cl	0.05	Rh	<0.01	Hf	<0.005
K	<0.01	Pd	<0.05	Ta	<1
Ca	<0.05	Ag	<0.01	W	<0.05
Sc	<0.001	Cd	<0.05	Re	<0.01
Ti	1.8	In	<0.01	Os	<0.005
V	<0.001	Sn	<0.01	Ir	<0.01
Cr	0.32	Sb	<0.01	Pt	<0.01
Mn	<0.01	Te	<0.05	Au	<0.05
Fe	1.3	I	<0.01	Hg	<0.05
Co	Matrix	Cs	<0.01	Tl	<0.01
Ni	4.2	Ba	<0.05	Pb	<0.01
Cu	0.05	La	<0.1	Bi	<0.005
Zn	0.03	Ce	<0.005	Th	<0.0001
Ga	<0.05	Pr	<0.005	U	<0.0001
Ge	<0.1	Nd	<0.005		

含有量：ppm（重量）

#### 【0015】

【発明の効果】以上に示すように、一次電析金属をアノードとして電解することによって二次電解液を製造し、また該一次電析金属を二次電解アノードとして使用することによって、5N~6Nレベルの高純度の電解精製を可能とするとともに、4N~5Nレベルの二次電解液の製造コストを低減でき、また二次電解槽で使用済みの電解液は一次電解槽に戻し、一次電解液として使用でき、さらに酸素含有量を30ppm以下とすることができるという優れた効果を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

40 【図1】一次電解工程及び二次電解工程と二次電解用電解液の製造工程の概要を示す図である。

#### 【符号の説明】

- 1 一次電解槽
- 2 アノードバスケット
- 3 粗原料金属
- 4 一次電解槽のカソード
- 5 一次電析金属アノード
- 6 二次電解槽
- 7 二次電解槽のカソード
- 50 8 二次電解液製造槽において製造した電解液

9 二次電解液製造槽

\* 11 二次電解液製造槽におけるカソード

10 二次電解液製造槽におけるアノード

\*

【図1】

