チタンの電解法による高純度化

宮崎 英男* 山越 康廣** 新藤裕一朗***

1. はじめに

高純度 Ti は VLSI 用として TiSi, TiN や W-Ti などの形でゲート電極材, 拡散バリア材, 更に配線材などに実用化が進められている. すなわち LSI の集積度が密になるにしたがって配線幅は狭くなり, 配線長は長くなる. 配線を伝搬する信号の遅延は容量と抵抗の積 CR 値に依存するので低抵抗でかつ耐熱性のある金属が必要となり, 特に Ti は重要な金属である. また VLSI に用いられる高融点金属は純度の面でも厳しい要求を満たさなければならない⁽¹⁾. 特に Na, K などのアルカリ金属, U, Th などの放射性元素, Fe, Ni, Cr などの重金属を十分に除去しなければならない. アルカリ金属はゲート絶縁膜中を容易に移動して素子界面特性を劣化させ, 放射性元素から出される α 線は動作信頼性に多大の影響を与える. また重金属は界面接合部にトラブルを発生させる要因となる. このため VLSI の材料の製造において不純物の分離, 精製工程は非常に重要となる.

2. Ti 電解精製のあゆみ

Ti の高純度化の方法として化学的方法, 例えば電解精製, 熱分解や高純度 Ti 化合物の還元, また物理的方法では高真空溶解, 雰囲気溶解, 浮遊精製, 固相電解などがある⁽²⁾. しかし大半の方法は全元素にいたる分離, 精製は難しく二つ以上の方法の組合せが必要である. 例えば高純度の Ti 化合物を還元剤で還元する方法にしても還元剤の高純度化や還元容

器の材質の問題, また Ti 特有の性質(酸素との親和性の強いことや融点が 1933 K と高いこと)などの理由から, 粗 Ti を原料とした電解精製や $Ti \rightarrow TiI_4 \rightarrow Ti$ という熱分解法が工業的には重要である. Ti の電解については精製方法の一つとして昔から研究が行われてきたが, 広い意味での精製を目的とした研究は 1950 年代から始まっている⁽³⁾. Freedman は 78% K_2TiF_6 と 22% TiF_4 の混合塩を浴として, その共晶点 673 K で Ni や Mo を陰極とし, 陽極に粗 Ti を用いて電解 Ti を得ている. また陽極に TiC を利用した例として, Ervin らは電槽を密閉し $LiCl-KCl$, $NaCl-TiCl_2$, $NaCl-K_2TiF_6$ などの浴を用いて粗い Ti 結晶を得ている. また Nettle らは $TiCl_2$ の形で Ti を 5% 含有する $NaCl$ 浴を用い, 浴温 1123 K で 0.97%O, 0.42%N, 0.016%H, 0.38%Fe などを含む規格外の Ti スクラップを電解精製して 0.01%O, 0.002%N, 0.02%H, 0.02%Fe の金属 Ti を得ている⁽⁴⁾⁽⁵⁾. 研究に用いた装置は図 1 に示すようなもので, 電槽は外側を Cr-Al 合金をスプレーコーティングした軟鋼製で Ti スクラップを鉄製の籠に入れて陽極とし, 陰極は冷間圧延した鋼棒($\phi 19.05$ mm $\times$ 1254 mm)を用いている. 電解精製における不純物元素の挙動についても調べ, O, N, Fe, Mo, Sn, Cr, Al, Zr は除去が容易であり, Mn, V などは除去が困難としている. Vijay らも Zr や Ti スクラップについて同様な実験を行い, 表 1 に示すような結果を得ており精製が可能であることを示している⁽⁶⁾. ガス成分の除去については Suchkov らが O, N, H および C を含む不純 Ti の電解精製を O^{18} を用いて研究し, 陽極中の O 濃度が 1% 以下であれば O は陰極に移動しないことを証明した. 近年, 高純度 Ti が注目されるよう

* 株式会社ジャパンエナジー磯原工場新素材開発センター主席技師長(〒319-15 北茨城市華川町白場187-4)

** 株式会社ジャパンエナジー磯原工場新素材開発センター主任

*** 株式会社ジャパンエナジー総合研究所新材料研究所研究員

Electrorefining of Titanium in Molten Salts; Hideo Miyazaki*, Yasuhiro Yamakoshi**, Yuichiro Shindo***(*, **Ishihara Plant, Japan Energy Corporation, Kita-Ibaragi. ***New Materials Laboratory, Japan Energy Corporation, Toda)

Keywords: titanium, high purity, electrorefining, molten salts, very large scale integration (VLSI)

1993年10月28日受理

図1 Nettle ら⁽⁵⁾の用いた精製電解用電槽.

表1 Vijay ら⁽⁶⁾の電解結果.

不純物元素	原料	電析 Ti
Al	100	50
Ca	—	—
Co	<10	<10
Cu	<50	<50
Cr	225	<25
Fe	1850	<25
Mg	120	<50
Mn	545	<10
Mo	—	—
Ni	345	<25
Pb	<10	<10
Sb	—	<10
Sn	<10	55
V	<50	<25
Hf	<25	—
N	204	34
O	3700	265
C	336	74

になったが、熔融塩電解精製による Ti の高純度化の研究例は少なく、NaCl-KCl 浴での精製例のニュースに止っている⁽⁷⁾。しかし Ti の高純度化の基礎となる精練研究は長谷川らによって行われ、Ti の熔融塩電解に懸濁電解法を適用する際の諸条件について明らかにしている⁽⁸⁾。

3. Ti の電解精製

Ti の熔融塩電解精製法は Ti ハロゲン化物の電気化学的特性を利用した方法であり、原料 Ti(陽極)中に含まれる不純物のうち溶出電位が Ti より貴であれば不純物は溶出せずに

図2 分極測定装置⁽¹⁰⁾.

- A: 熱電対
- B: 電解浴(アルカリ塩化物-TiCl₂-TiCl₃)
- C: 作用極 Pt
- D: 参照極 Ag/AgCl
- E: 対極 C

陽極中に留まり、卑な不純物は溶出しても陰極では貴な金属が析出するので精製が進行する(卑な不純物イオンは電解浴中に蓄積する)⁽⁹⁾。ここで新藤らの実験による浴中 Ti イオンの挙動、Ti 結晶の生成、不純物との分離について述べる⁽¹⁰⁾。熔融塩中の Ti イオンおよび不純物の挙動を把握するために図2に示すような分極測定装置を用いて検討した。参照電極として Ag/AgCl(等モル NaCl-KCl)を、作用電極として Pt 線、対極には大面積をもつグラファイトを使用した。Ti イオンの分極測定での電解浴は NaCl-KCl-TiCl₂-TiCl₃を、不純物の溶出電位測定の場合は作用電極としてその金属線を、電解浴として NaCl-KCl を用いた。図3にサイクリックボルタンメトリーで得られた Ti イオンの電位-電流曲線を示す。還元側で二つのピーク a, b が、酸化側で三つのピーク c, d, e が観察された。塩化物中における Ti イオンの還元挙動は

更にアルカリ金属の発生へと続く。このように Ti は Ti³⁺→Ti²⁺→Ti の経路で電析しているものと推定される。また電析結晶状態については主として浴中 Ti 濃度、電解温度および電流密度が影響を及ぼす。浴中の Ti 濃度については1~5%の範囲で樹枝状の電析 Ti が得られ、低すぎても高すぎても結晶は微細化する。温度の影響については低温側ではスポンジ状であり温度上昇とともに樹枝状、粗大樹枝状、六角

図3 溶融塩におけるTiイオンの分極曲線⁽¹⁰⁾.
掃引速度: 0.1 V/s.
温度: 993 K.

柱状(1073 K 以上)となる。この様子を図4に示す。一般に電流密度が低いときは粗大な樹枝状結晶が得られ易い。Tiの電析結晶の形態については多数の研究があるが、長谷川らの研究では電析結晶の形態は電解浴の水分にもかなり影響され、表2に示すように、電解浴の脱水処理によって大幅に変化する。図5に溶融塩中の不純物の溶出挙動を示す。溶融塩中では一般に金属の過電圧が小さいため、溶出電位がわかれば析出電位も推定可能と思われる。これからCr, Cu, Fe, Niの順にTiとの分離が容易となることが推定できる。さらに主な不純物の溶出電位と精製効果(原料中の不純物濃度/電析物中の不純物濃度の関係)を図示(図6)することができる。この結果からTiと不純物の電位差は精製効果と比例関係にあることがわかる。すなわち不純物の溶出電位がわかれば容易に不純物の精製効果が推定できる。これを式に示すと次のようになる。

$$\log C_{ir}/C_{ie} = \alpha \times nF/RT \times (E_i - E_{Ti})$$

ただし, C_{ir} , C_{ie} : 原料中, 電析物中の不純物濃度

T : 電解温度

F : ファラデー定数

E_i , E_{Ti} : 不純物, Tiの標準電極電位(溶出電位)

n : 不純物の価数

α : 装置や金属に特有の値

4. 高純度Tiの製造工程

溶融塩電解を精製工程とした場合の高純度Tiの製造工程の一例を図7に、電析TiおよびEB溶解Tiの分析値を

図4 電析形態におよぼす電解温度の影響⁽¹⁰⁾.

表2 電解浴の脱水処理とTiの析出状態⁽⁸⁾.

実験番号	真空乾燥 ≤573 K	真空乾燥 ≤823 K	真空 溶解	HCl 吹き込み 773 K	HCl 吹き込み 1023 K	電着状態
30	○					電着せず
31		○				海綿状
34		○	○			海綿状一部樹枝状
35		○	○	○		樹枝状
36		○	○		○	—
37				○		海綿状
39		○	○		○	金属光沢をもった樹枝状

表3に示す。電解精製からの電析Tiは、当然のことながら浴の成分によって汚染されるので真空溶解を行ってこれを除く必要がある。この際、雰囲気によっては多少Oは増加する。

図5 各金属のアノード分極⁽¹⁰⁾.

図6 不純物の溶出電位と精製効果との関係⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

表3 電析 Ti および EB 溶解 Ti の組成⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

(単位: ppm)

不純物	電析 Ti	EB Ti	分析方法他
Na	350	<0.02	FLA
K	520	<0.02	"
U	<0.00001	<0.00001	ICP-MS
Th	<0.00001	<0.00001	"
Fe	<0.05	<0.05	FLA
Cr	0.11	<0.1	"
Ni	<0.02	"	"
Sn	—	<0.1	"
Mn	37	<0.1	"
Cu	<0.1	<0.1	"
Al	—	<0.1	"
Co	—	<0.1	"
Cl	980	<10	—
C	—	<10	高周波加熱燃焼-赤外吸収法
H	—	<10	抵抗加熱溶解-赤外吸収法
O	80	120	抵抗加熱溶解-赤外吸収法

5. ま と め

熔融塩電解精製法による Ti の高純度化について述べてきた。不純物との分離は基本的には Ti と不純物の電位差によるが、電解浴一つとっても水分の問題、塩の種類と混合の組合せなど未知の領域はかなり残されている。これを十分に研究、把握することによって更に効率の良い分離、精製が果たされるものと思われる。また、それに伴って Ti の用途が確立されるものと確信する。

文 献

- (1) 澤田 進: 応用物理学会会報, **57**(1988), 45.
- (2) 南条道夫, 三村耕司, 佐藤修彰: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **42**(1986), 227.
- (3) 友成忠雄: 電気化学, **32**(1964), 572.
- (4) 友成忠雄: 電気化学, **32**(1964), 646.
- (5) J. R. Nettle, D. H. Baxer Jr and F. S. Wartman: Bureau of Mines Report of Investigation, 5315(1957).
- (6) P. L. Vijay, J. G. Serira and C. V. Snudaraw: Transactions of the Indian Institute of Metal, (—), 361.
- (7) American Metals News: July, 24th, (1985).
- (8) 亀谷 博, 長谷川良佑, 小川洋一: 金属材料技術研究所研究報告集, (1982), 292.
- (9) 南条道夫: 金属, **58**(1988), 58.
- (10) Y. Shindou, E. Nishimura and M. Kuroki: "Electro-refining of Titanium in Molten Salt", Proceedings of the Internat. Syn. on Proc. of Rare Metals, (1990).
- (11) 宮崎英男: 学振素材プロセッシング第69回委員会要旨集 "活性金属の高純度化", (1992).

図7 高純度 Ti の製造プロセス⁽¹⁰⁾.