

用于溅射靶材的高纯钌粉的制备工艺研究

章德玉¹, 刘伟生²

(1. 天水师范学院, 甘肃 天水 741001)

(2. 兰州大学, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用超重力旋转填料床反应器氧化减压蒸馏装置, 从一次钌盐酸吸收液中氧化蒸馏赶铁、提钌。氧化蒸馏出的 RuO_4 经盐酸吸收还原, 制得纯的钌盐酸溶液; 经氯化铵结晶沉淀, 所得的氯钌酸铵沉淀物在氢气氛围下煅烧还原, 制得高纯海绵钌; 海绵钌经王水与氢氟酸混合酸煮洗, 在氢气氛围下干燥后制得纯钌粉。经辉光放电质谱法——GDMS 分析, 钌粉纯度达到 99.999% 以上, 可直接用于溅射靶材。该工艺采用物理与化学、湿法与火法相结合的提纯技术, 制得用于溅射靶材的高纯钌粉。超重力旋转填料床反应器氧化蒸馏具有可连续化作业、操作时间短、提钌率高、制备高纯含钌盐酸溶液产品质量稳定的特点。

关键词: 超重力旋转填料床反应器; 钌盐酸溶液; 氧化; 蒸馏; 高纯钌

中图分类号: TG146.3⁺8; O658.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1353-04

随着高新技术的发展, 溅射靶材的品种和数量不断增加, 展示了良好的应用前景, 受到世界各国同行的重视。高纯钌溅射靶材作为超大规模集成电路(LSI)铁电体电容器的低电极材料已有研究^[1]。用于溅射靶材的高纯钌粉, 要求钌的纯度至少在 99.995% 以上^[1-3]。靶材的纯度对溅射薄膜的影响很大, 必控的杂质元素及其含量包括: ① Na、K 等碱金属元素, 要求总含量小于 5×10^{-6} , 其单个含量必须在 1×10^{-6} 以下; ② Fe、Ni 等重金属元素, 要求总含量小于 5×10^{-6} , 其单个含量必须在 1×10^{-6} 以下; ③ U、Th 等放射性元素, 要求总含量小于 1×10^{-8} , 其单个含量必须在 5×10^{-9} 以下; ④ 气体杂质元素 C、O、N, 一般总含量小于 5×10^{-4} 。

由于高纯钌溅射靶材的研究刚刚起步, 国内外对高纯钌粉的制备方法的报道很少, 主要有几篇专利报道^[1-6]。以钌的盐酸溶液为原料制备高纯钌, 要求钌原液纯度很高。钌溶液的提纯的主要任务是除去性质相似的铁^[7], 提纯过程分为钌吸收液提纯和制取金属钌 2 个步骤^[8]。分离铁、钌的方法很多, 但铁、钌最独特的特性是能形成挥发性的四氧化物与其他铂族金属以及贱金属分离。因此, 最有效的分离铁、钌的技术是氧化蒸馏-碱液吸收、氧化蒸馏-盐酸吸收^[8]。可用二段氧化蒸馏技术, 用 HNO_3 或 H_2O_2 选择氧化而单独蒸出铁, 钌则留在蒸馏液中, 然后进行二段氧

化蒸钌和去除残留的铁。

随着化工强化传质设备的研究进展, 新型的化工过程强化技术和设备——超重力技术(high gravity rotary device, HGRD)和旋转填料床设备(rotating packed bed, RPB)成为国内外学者运用于化工各个单元操作中的研究热点。该技术具有传质效率高(传递系数提高了 1~3 个数量级), 持液量小, 适用于昂贵物料、有毒物料及易燃易爆物料的处理, 物料停留时间短, 设备体积小, 既易于微型化适用于特殊场合, 又易于工业化放大等特点^[9,10]。因此, 本实验采用旋转填料床反应器(RPBR)作为盐酸吸收液的氧化蒸馏设备制备高纯钌粉, 研究其氧化蒸馏强化效果。

1 实验

实验原料为贵金属矿经氧化蒸馏分离铁、钌所得的一次钌盐酸吸收液(盐酸浓度为 99.9%), 经 ICP-MS 和 ICP-AES 对溶液分析, 其成分见表 1 所示。

试剂为 AR 双氧水、AR 氯酸钠、AR 硫酸、AR 氢氧化钠、GR 盐酸、GR 无水乙醇、MOS 氯化铵、MOS 盐酸、二次蒸馏水、MOS 硝酸、MOS 氢氟酸、AR 硫脲、99.999% 高纯氮气、99.999% 高纯氢气。

实验仪器为 SH-3A 磁力加热搅拌器、SHZ-III B 循环水真空泵、自制旋转填料床及氧化减压蒸馏装置、

收稿日期: 2015-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(20771048)

作者简介: 章德玉, 男, 1969 年生, 博士, 副教授, 天水师范学院化学工程与技术学院, 甘肃 天水 741001, 电话: 0938-8367717, E-mail: zhangdeyudeyu@163.com

表 1 一次钌盐酸吸收液(原液)的 ICP 成分
Table 1 Composition of original ruthenium hydrochloric absorption solution by ICP (mg L⁻¹)

Ru	Os	Pd	Pt	Ir	Rh	Cr	Mo	Fe	Co	Ni	Cu	Al	Si	K	Ca	Na	Mg	U	Th
31530	1.148	0.679	0.271	0.075	0.088	0.032	0.090	0.292	0.822	0.100	0.154	0.043	0.966	0.745	13.148	4.241	1.907	0.020	0.026

环球油浴加热器、SK2 型管式炉。

测试仪器为美国热电公司生产的 ICP-MS X7 分析仪、ICP-AES II 分析仪, OH900 分析仪, GDMS 分析仪。

制备高纯钌粉的工艺流程如图 1 所示。

实验方案简述如下: 以一次钌盐酸吸收液为原料, 在超重力旋转填料床反应器(RPBR)中进行一段氧化减压蒸馏赶钽、二段氧化减压蒸馏提钽、重复一次二段氧化减压蒸馏提钽过程。在真空度为 20 kPa 左右、反应

时间为 20 min 的条件下, 以一次钌盐酸吸收液和 30% 双氧水为原料, 在超重力旋转填料床反应器(RPBR)中进行一段氧化减压蒸馏赶钽实验; 在真空度为 20 kPa 左右、反应时间为硫脲棉球在测气管路中检测不显色为准的条件下, 以赶钽后的一次钌盐酸蒸馏余液、硫酸和氯酸钠为原料, 在旋转填料床反应器(RPBR)中进行二段氧化减压蒸馏提钽实验; 在氧化蒸馏过程中, 逸出的气体进入三级 HCl (3 mol/L HCl+0.5% C₂H₅OH) 吸收瓶吸收挥发出来的 RuO₄ 气体, 再经过一级 NaOH(20% NaOH+0.5% C₂H₅OH) 溶液吸收瓶吸收挥发出来的 OsO₄ 气体。以二次蒸馏提钽后的纯钌盐酸吸收液、氯化铵为原料, 在结晶反应器中进行结晶沉钽实验; 各工序的正交实验因素和水平从略。以正交实验所得的最佳操作条件, 进行经一段氧化减压蒸馏赶钽、二段氧化减压蒸馏提钽、二次蒸馏提钽、氯化铵结晶沉钽实验。将所得的氯钌酸铵结晶沉淀物先后用热的饱和氯化铵溶液和饱和的浓盐酸各洗涤两次, 沉淀经 70 °C 烘干后放置于煅烧还原装置中煅烧、还原, 得到灰黑色的高纯海绵钌。具体煅烧、还原制度为:

室温 $\xrightarrow{2\text{h}}$ 500 ~ 800 °C $\xrightarrow[\text{通氮保护}]{\text{保温}3\sim4\text{h}}$ 500 ~ 800 °C $\xrightarrow{\text{自然降温}}$ 室温
 室温 $\xrightarrow[\text{通氮保护}]{2\text{h}}$ 800 °C $\xrightarrow[\text{通氮保护}]{1\text{h}}$ 800 ~ 1000 °C $\xrightarrow[\text{通氮}]{\text{保温}3\sim4\text{h}}$ 800 ~ 1000 °C $\xrightarrow[\text{氢气保护}]{2\text{h}}$ 400 °C $\xrightarrow{\text{氮气保护}}$ 室温

将煅烧还原得到的高纯海绵钌用王水与氢氟酸混合酸煮洗 1 h 后, 煮洗液经过滤, 滤饼用去离子水洗至中性, 在管式炉内于 250 °C 通氮气 2 h 烘干, 自然降温, 得到最终产品高纯钌粉。

2 结果与讨论

2.1 氧化减压蒸馏赶钽、提钽

将正交实验及其优化实验得出的最优条件运用如下。一段氧化减压蒸馏赶钽的最佳操作条件: 在反应温度 $T=80$ °C、H₂O₂ 反应当量倍数为 1.2 倍、液体流量 $L=0.5$ m³/h、转速 2000 r/min 下赶钽, 赶钽率可达 90% 左右; 二段氧化减压蒸馏提钽的最佳操作条件: 在反应温度 $T=70$ °C、液体流量 $L=2$ m³/h、NaClO₃、H₂SO₄ 反应当量倍数均为 2 倍、转速 3000 r/min 下提钽, 提钽率高达 99.5% 左右。

对二次钌盐酸吸收液(6 L, Ru 浓度 31.381 g/L)再次进行氧化减压蒸馏提钽实验, 提钽率仍可达 99.5% 左右。并对所得三次钌盐酸吸收液(9 L, Ru 浓度 20.823

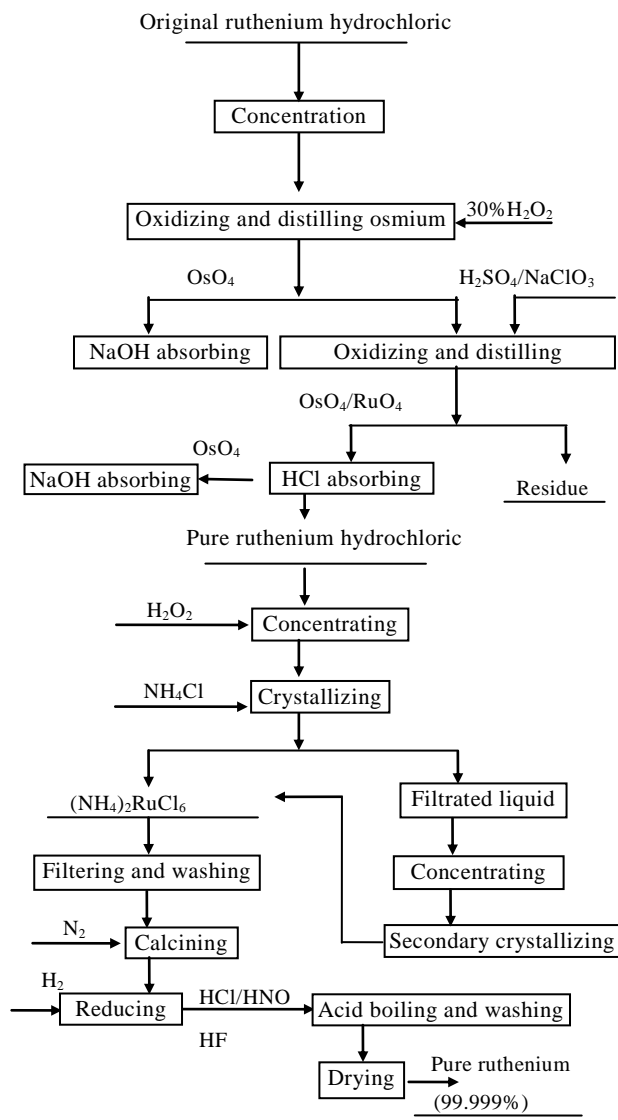


图 1 高纯钌粉生产工艺流程图

Fig.1 Technological process of production of high-purity ruthenium

g/L)的杂质元素进行分析结果如表2所示。

由表2可以看出,所得三次钌盐酸吸收液具有明显的提纯效果,必控杂质元素含量除Na外都有不同程度的降低,尤其铂族金属杂质离子和贱金属杂质离子去除效果明显。钌溶液可直接用于氯化铵结晶沉钌,超标杂质元素可望在沉钌过程中除去。

原因分析:一是由于钌、钌最独特的特性是能形成挥发性的四氧化物与其他铂族金属以及贱金属分离;二是由于超重力旋转填料床是一种新型的过程强化技术,在高速离心力的作用下,反应液体在旋转的填料中受到极大的剪切力的作用,形成微米至纳米级的液膜、液丝和液滴等液体微元,这些液体微元不但产生了巨大的相界面,而且这些相界面受超重力与填料摩擦力的双重作用更新加快,进一步强化了液-液、气-液两相间的微观混合和传质效率,使液-液相间氧化反应快速达到相平衡,脱气液中的气体易于从液膜中逸出,实现在较低的温度、较短的时间内完成氧化蒸馏过程。

2.2 氯化铵结晶沉钌

氯化铵结晶沉钌的最优工艺条件如下:保温温度 $T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 $t\geq 2\text{ h}$ 、反应时间 $t\geq 60\text{ min}$ 、 NH_4Cl 反应当量倍数为3倍,同时在保温过程中加入钌量1.5倍的 H_2O_2 。此时,沉钌率可达99.8%左右。

为测定三次钌盐酸吸收液超标杂质元素含量,对六氯化钌酸铵结晶物进行分析,结果如表3所示。

由表3可以看出,制得的六氯化钌酸铵结晶物纯度很高,可直接用于高纯钌粉的制备。沉淀经冷的饱和的

氯化铵溶液洗涤过滤后,超标杂质元素含量都不同程度地降低,但Fe、Si很难去除,有望在后续酸煮中去除。其原因分析如下:① 结晶沉钌过程中,铂族金属离子均与 NH_4Cl 反应生成不溶于饱和氯化铵溶液的 $(\text{NH}_4)_2[\text{MeCl}_6]$ 络合物沉淀,其他杂质离子不形成沉淀,这样有效地使铂族金属离子同其他杂质离子分离,但微量杂质不可避免地被沉淀夹带而进入 $(\text{NH}_4)_2[\text{MeCl}_6]$ 结晶物中。② $0.5\sim 3\text{ mol/L}$ 盐酸吸收四氧化钌时,主要以 $\text{Ru(IV)}-[\text{RuCl}_6]^{2-}$ 的形态存在^[11]。还含有少量的 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$,加入 H_2O_2 使钌全部以 $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ 的形式存在,加入氯化铵则生成几乎不溶于饱和氯化铵的 $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ 沉淀。③ 钌的盐酸吸收液,除六氯化钌酸离子 $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ 以外,还含有氯配位的一部分成为含水配位基的 $[\text{RuCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-n}$ 离子,并且溶液的温度越低, $[\text{RuCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-n}$ 的比例越高;当保温温度为 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $[\text{RuCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-n}$ 几乎全部转化为 $[\text{RuCl}_6]^{2-}$,能够完全生成六氯化钌酸铵。④ 由于从 $[\text{RuCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-n}$ 向 $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ 的反应速度慢,当保温时间为2 h时,溶液中的 $[\text{RuCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-n}$ 几乎全部转换为 $[\text{RuCl}_6]^{2-}$,延长保温时间无明显效果。⑤ 反应时间过短,不能充分生成六氯化钌酸铵,回收率降低,必须保持反应时间在60 min以上,但反应时间过长没有明显的效果。⑥ 当氯化铵的添加量较小时,不能充分生成六氯化钌酸铵,回收率降低;当 NH_4Cl 的反应当量倍数为3倍时,能充分生成六氯化钌酸铵;当氯化铵的添加量过大时,则析出未反应的氯化铵,既浪费原料,又带来过多杂质离子随其吸附。

表2 三次钌盐酸吸收液的ICP成分

Table 2 Composition of three times ruthenium hydrochloric absorption solution by ICP (mg/L)

Ru	Os	Pd	Pt	Ir	Rh	Cr	Mo	Fe	Co	Ni	Cu	Al	Si	K	Ca	Na	Mg	U	Th
20823	0.022	0.038	0.016	0.007	0.014	0.008	0.010	0.130	0.036	0.017	0.012	0.028	0.783	0.093	0.944	4.522	0.082	0.001	0.001

表3 氯钌酸铵成分

Table 3 Composition of ruthenium ammonium chloride ($\times 10^6$)

Os	Pd	Fe	Co	Al	Si	K	Ca	Na	Mg
0.85	1.61	2.83	0.77	0.65	9.23	1.28	2.04	4.13	1.27

2.3 氯钌酸铵煅烧还原、海绵钌酸煮制钌

在实验制定的氯钌酸铵煅烧还原、海绵钌酸煮制钌条件下,得到最终产品高纯钌粉经GDMS分析仪分析,其成分如表4所示。

从表4可以看出,氯钌酸铵经合理的煅烧、还原,海绵钌经酸煮后可制得纯度大于99.999%的用于溅射靶

材的高纯钌粉。氯化铵分解温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $500\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煅烧,可防止温度过低分解不充分,而含有过量的氧和氯,得不到需要的纯度;温度过高造成因含水率高,而可能导致钌的氧化,且氯化铵烧结很硬等问题。在 $800\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下通氢还原4 h左右,避免温度过高,出现烧结的很硬和还原时间过短,出现还原不充分的问题。对铂族金属而言,王水能溶解铂、钯,而对钌、钌、铑、铱不溶;同时,王水几乎能溶其他杂质离子,尤其对难以去除的Fe杂质离子有很好的去除效果;由于Si的化学性质不活泼,不与任何酸作用,但能溶于HF和 HNO_3 (氧化剂)的混合酸中,生成可溶性的硅氟酸(H_2SiF_6)和易挥发的四氟化硅(SiF_4)。

表 4 高纯钌粉 GDMS 分析结果

Table 4 Composition of high-purity ruthenium by GDMS (K, Pt, Pd, U, Th unit: $\times 10^{-9}$, others unit: $\times 10^{-6}$)

Na	K	Fe	Ni	Os	Rh	Ir	Pt	Pd	Cr	Mo	Al	Si	Co	Cu	Ca	Mg	U	Th	C	Cl	O	N	H
0.63	50.4	0.58	0.24	0.70	0.35	0.82	8.5	56.8	0.18	0.09	0.24	0.65	0.27	0.21	0.75	0.50	1.3	16.4	<20	<10	<50	<10	<10

Ruthenium of at least 99.9993% excluding the gaseous ingredient elements

3 结 论

1) 使用湿法与火法相结合的工艺, 易于制备用于溅射靶材的纯度不小于 99.999% 的高纯钌粉。

2) 采用超重力旋转填料床反应器作为氧化减压蒸馏钌、钌的装置, 从钌盐酸溶液中氧化蒸馏钌、提钌, 制得用于制备高纯钌所需的高纯度的钌的盐酸溶液。

3) 超重力旋转填料床作为氧化蒸馏反应器, 具有能连续化作业、操作时间短、氧化蒸馏效率高、易于工业化放大的特点, 是一种更有效的氧化蒸馏技术。

参考文献 References

- [1] Yuichiro S, Tsuneo S. *US Patent*, US6284013[P], 2001
- [2] Yuichiro S, Tsuneo S. *US Patent*, US6036741[P], 2000
- [3] James E, Len D. *US Patent*, US6458183[P], 2002
- [4] Mori Akira, Uchiyama Naoki. *Japan Patent*, JP08-199350 A [P], 1996
- [5] Mori Akira. *Japan Patent*, JP09-041131A[P], 1997
- [6] Hiroshi N, Tofumi O. *Chinese Patent*, CN1911572A[P], 2007
- [7] Chu Guang(楚 广), Yang Tianzu(杨天足). *Precious Metals (贵金属)*[J], 2005, 26(2): 1
- [8] Li Dingxin(黎鼎鑫), Wang Yonglu(王永录). *Extraction and Refining of Precious Metals(贵金属提取与精炼)*[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 594
- [9] Chen Jianfeng(陈建峰). *High Gravity Technology and Application—Reaction and Separation Technique of New Generation(超重力技术及应用—新一代反应与分离技术)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 3
- [10] Liu Youzhi(刘有智). *Chemical Processes and Technology of High Gravity(超重力化工过程与技术)*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009: 5
- [11] Yu Jianmin(余建民). *Technology of Separation and Refining of Precious Metals(贵金属分离与精炼工艺学)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 24

Preparation Process of High-Purity Ruthenium Used for Sputtering Target

Zhang Deyu¹, Liu Weisheng²

(1. Tianshui Normal University, Tianshui 741001, China)

(2. Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Osmium and ruthenium of oxidation and distillation from ruthenium hydrochloric acid absorption liquid in RPBR (rotating packed bed reactor) was adopted. Ruthenium tetroxide (RuO_4), which formed in the process of oxidation and distillation, was absorbed in a hydrochloric acid solution, and pure ruthenium hydrochloric acid absorption liquid was obtained, and the ammonium ruthenate chloride crystals in a crystalline could be obtained by crystallizing and precipitating the pure ruthenium hydrochloric acid absorption liquid with ammonium chloride. The sponge ruthenium powder was prepared by calcining the resultant ruthenium salt under the optimum operation condition of the calcining and reduction in a hydrogen atmosphere. The sponge ruthenium powder product was washed first by a mixed solution of aqua regia and hydrofluoric acid, and further washed by water before drying. The high-purity ruthenium could be obtained, with purity at least 99.999% excluding the gaseous ingredient elements by GDMS analysis, and could be used for preparing high-purity ruthenium sputtering target. The process for producing high-purity ruthenium and the refinement technology are improved by combination of physics, chemistry, wet metallurgy and fire metallurgy. High gravity-rotating packed bed reactor possesses the advantage of continuous work, short reaction time, high distillation efficiency of ruthenium, and steady high purity of the following ruthenium hydrochloric acid absorption liquid.

Key words: high gravity rotating packed bed reactor; ruthenium hydrochloric acid solution; oxidation; distillation; high-purity ruthenium

Corresponding author: Zhang Deyu, Ph. D., Associate Professor, College of Chemical Engineering and Technology, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, P. R. China, Tel: 0086-938-8367717, E-mail: zhangdeyudeyu@163.com