

蒸发材料用高纯金的制备研究

赵家春, 阳岸恒, 吴跃东, 朱 勇, 童伟锋, 裴洪营*, 董海刚*

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用盐酸+氯酸钠溶解-沉淀除杂-选择性液相还原-煮洗等联合工艺制备蒸发材料用高纯金并进行应用性能分析。结果表明, 溶解后的金溶液采用氢氧化钠调整溶液 pH 值去除部分杂质元素; 金溶液采用还原剂选择性还原; 得到的金粉用稀硝酸、盐酸煮洗, 获得纯度 99.999% 以上, 碳和硫含量均小于 1×10^{-6} 的高纯金; 以制备的高纯金为原料加工的蒸发材料清洁性好, 可作为集成电路芯片制造用蒸发材料。

关键词: 有色金属冶金; 高纯金; 制备; 蒸发材料

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)02-0027-05

Study on preparation of high-purity gold for evaporation materials

ZHAO Jia-chun, YANG An-heng, WU Yue-dong, ZHU Yong, TONG Wei-feng, PEI Hong-ying*, DONG Hai-gang*

(Kunming Institute of Precious Metals, State key Laboratory of Advanced Technology of

Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The combined process of hydrochloric acid and sodium chlorate dissolution-removal of impurities by precipitation-selective liquid phase reduction-boiling washing was used to directly prepare high-purity gold for evaporation materials, and its application performance was analyzed. The preparation process details were as follows: the pH value of the gold solution was first adjusted by sodium hydroxide solution to remove some impurities; then the obtained gold solution was selectively reduced, and the resulted gold powder was further boiled in dilute nitric acid and hydrochloric acid, respectively, and high pure gold with purity of over 99.999% was obtained and the contents of both carbon and sulfur were less than 1×10^{-6} . The prepared high-purity gold have good clean performance, which can be used as the evaporation material for integrated circuit chips manufacturing.

Key words: non-ferrous metallurgy; high-purity gold; preparation; evaporation material

高纯金是电子行业如集成电路、半导体器件等的重要蒸发镀膜基础材料之一。随着集成电路产业的不断发展, 金蒸发材料要求金的纯度(质量分数, 下同)在 99.999% 以上, 且要保证材料的清洁性。因此, 合格的高纯金原料的制备十分重要^[1-3]。目前, 高纯金的制备方法有电解法、溶剂萃取法和化学还原法等^[4-8]。

电解法包括粗金在阳极上的溶解和纯金在阴极上的析出, 在适合的条件下可制备出纯度大于

99.999% 的高纯金。不足之处是生产周期长, 对原料适应性差, 积压资金。化学还原法是将粗金用王水或者氯气、盐酸等溶解, 然后用还原剂选择性还原金, 可制备出纯度大于 99.999% 的高纯金, 生产周期短, 原料适应性强, 适用于各种规模生产。萃取法通常将金原料溶解造液, 再用萃取剂萃取, 反萃后, 再经过还原, 得到高纯金。萃取剂多为有机溶剂, 存在安全生产及环保问题。

前期本课题组采用电解法制备的高纯金作为原

收稿日期: 2020-09-29

基金项目: 云南省科技计划项目(202004AR040005)

第一作者: 赵家春, 男, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: zhaojiachun@ipm.com.cn

*通信作者: 裴洪营, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属提纯加工。E-mail: phy@ipm.com.cn

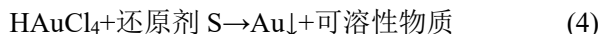
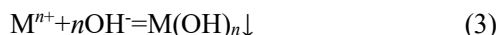
董海刚, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: donghaigang0404@126.com

料加工成蒸发材料分析测试后,蒸发材料的清洁性差,表面有黑色污染物,碳等杂质含量高,达不到集成电路芯片制造用金蒸发材料要求。结合化学还原法的特点,本文提出采用盐酸+氯酸钠溶解-沉淀除杂-还原-洗涤联合工艺制备蒸发材料用高纯金并进行应用性能分析。

1 实验部分

1.1 基本原理

在盐酸+氯酸钠溶液溶金的过程中,金及杂质金属转化为配离子或离子形式进入溶液。溶液添加氢氧化钠调整 pH 值,使杂质生成氢氧化物沉淀除去;除杂后的金溶液加入还原剂 S 还原,得到的金粉用硝酸盐煮洗、去离子水洗涤至中性,干燥后,得到 99.999%高纯金产品。可能发生的化学反应如下:



1.2 实验原料及流程

实验所用的原料为贵研铂业股份有限公司提供的标准金锭,金纯度 99.95%,其他试剂包括硝酸、盐酸、氢氧化钠、还原剂 S 均为优级纯试剂,去离子水电阻率不小于 18 兆欧。实验流程如图 1 所示。主要包括溶解造液、沉淀除杂、还原、洗涤等过程。

2 结果与讨论

2.1 高纯金制备

2.1.1 金的溶解

传统王水溶金过程容易产生有害的 NO_x ,污染环境,同时还需要进行赶硝操作。本研究采用盐酸+氯酸钠溶液溶解金,方法简单,原料适应性强,劳动条件较好。此过程需要控制氯酸钠的加入量及速度、反应温度等,最好在通风橱中用密闭容器进行溶解,以避免氯气溢出。具体操作:将金锭轧成厚度 $<0.5\text{ mm}$ 的薄片,剪成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的方形。取 100 g 置于 2000 mL 三颈瓶中,加入 500 mL 6 mol/L HCl ,加热至 70°C ,搅拌,将 800 mL 200 g/L 氯酸钠溶液在 4 h 内缓慢加入反应器中,继续保温 1 h ,充分溶解,过滤洗涤,获得金溶液 A,定容溶液体积 2 L ,测定该金溶液杂质成分,结果列于表 1。

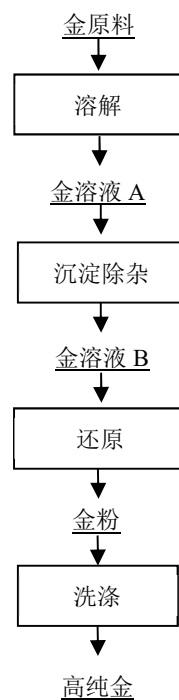


图 1 实验流程

Fig.1 Experimental flowchart

表 1 金溶液主要杂质含量

Ag	Pd	Pb	Cu	Fe	Sn	Co	Al	Na
1.50	2.20	0.14	3.01	4.62	3.20	3.30	3.15	17350

由表 1 可以看出,溶液中杂质金属主要为 Fe、Sn、Al、Co、Cu 等,含量较高,尚不能直接用于制备高纯金,需要通过一定的除杂处理,去除杂质元素,才可能获得高纯金。

2.1.2 沉淀除杂

盐酸+氯酸钠氧化溶解得到的金溶液中,杂质金属离子均以高价态形式存在,例如 Fe^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{2+} 等。因此,选择采用氢氧化钠进行沉淀除杂,此过程的关键是选择合适的 pH 值范围,确保杂质金属离子能够有效沉淀。结合氢氧化物沉淀的溶度积常数 $K_{\text{sp}}^\ominus$ (如表 2 所列)、溶液中杂质金属离子的浓度,可以为沉淀过程 pH 值的选择提供理论指导。

氢氧化物沉淀溶度积常数和 pH 分别为:

$$K_{\text{sp}}^\ominus=c(\text{M}^{n+})\cdot[c(\text{OH}^-)]^n \quad (5)$$

$$\text{pH}=14-\text{pOH} \quad (6)$$

表 2 几种氢氧化物沉淀的溶度积常数(20℃)

Tab.2 K_{sp} of several hydroxide precipitations (20℃)

沉淀	Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃	Co(OH) ₃	Sn(OH) ₄	Cu(OH) ₂
K_{sp}	4×10^{-38}	1.3×10^{-33}	1.6×10^{-44}	1.0×10^{-57}	2.2×10^{-20}

根据金溶液中杂质金属离子的浓度,利用式(1)可以计算出氢氧化物沉淀在溶液达到沉淀溶解平衡时的 OH⁻浓度;再通过式(2)计算出杂质金属离子沉淀时的 pH 值,结果见表 3。

表 3 金属离子沉淀时的 pH 值(20℃)

Tab.3 pH value of metal ions as precipitation(20℃)

离子	Fe ³⁺	Al ³⁺	Co ³⁺	Sn ⁴⁺	Cu ²⁺
pH	2.89	4.35	0.82	0.89	6.40

由表 3 可以看出,控制沉淀过程溶液体系 pH 值为 3,可以有效分离 Fe、Sn、Co 等杂质。对于酸性金溶液,若沉淀除杂时选择溶液 pH 值过高,就需要添加大量的氢氧化钠,且溶解得到的金溶液中钠离子浓度较高,过多的钠离子会影响后续金粉的质量。因此,沉淀过程选择保持溶液 pH 值为 3。同时,由于溶液中杂质金属离子浓度低,生成的沉淀微粒极细,容易穿滤;通过静置足够的时间,使微细粒级沉淀粒子聚集,达到过滤分离的要求,然后采用微孔滤膜微负压抽滤,有效分离杂质沉淀。具体操作为:将金溶液 A 加入 10%氢氧化钠溶液,调整溶液体系的 pH 值为 3,搅拌 2 h,静置 24 h,采用微孔滤膜过滤,得到金溶液 B,其杂质金属离子含量如表 4 所列。

表 4 金溶液主要杂质含量

Tab.4 Main impurity contents in the gold solution /(mg/L)

Ag	Pd	Pb	Cu	Fe	Sn	Co	Al	Na
0.60	1.20	0.14	1.31	0.32	0.20	0.010	1.37	12504

2.1.3 金的还原

为了得到高纯度的金,需要选择合适的还原剂选择性还原,而其他杂质离子不被还原。选择性还原是本发明最关键的环节,需严格控制工艺参数。具体操作为:将除杂后的金溶液 B 用去离子水稀释至 8 L,反应过程用氢氧化钠保持溶液 pH 值为 4,搅拌,缓慢加入优级纯还原剂 S,确保 Au 与还原剂 S 的摩尔比为 1:3,反应 2 h,然后加热溶液至 80℃

反应 1 h,冷却,过滤,去离子水洗涤至中性,得到金粉 95.42 g,金还原率 95.42%;金还原尾液用水合肼还原得到粗金粉 4.48 g,返回溶解段,金的损耗率 0.1%。

2.1.4 金粉洗涤

通常还原得到的金粉中夹杂有一定量的杂质,需要进一步通过洗涤方式去除。将金粉分别采用 500 mL 质量浓度 20%的硝酸、10%的盐酸,加热沸腾煮沸洗各 1 h,用 80℃去离子水充分洗涤至中性,真空干燥,获得高纯金 95.24 g,高纯金成品率 95.24%。3 种洗涤尾液合并后用草酸还原处理,得到粗金 0.15 g。全流程金的损耗率 0.13%。

洗涤前后的金粉采用 Element GD 型辉光放电质谱(GDMS)分析杂质含量,结果列于表 5。采用美国 LECO844 型高精度碳硫分析仪测定高纯金中的碳和硫含量均小于 1×10^{-6} 。

表 5 金粉杂质元素质量分数

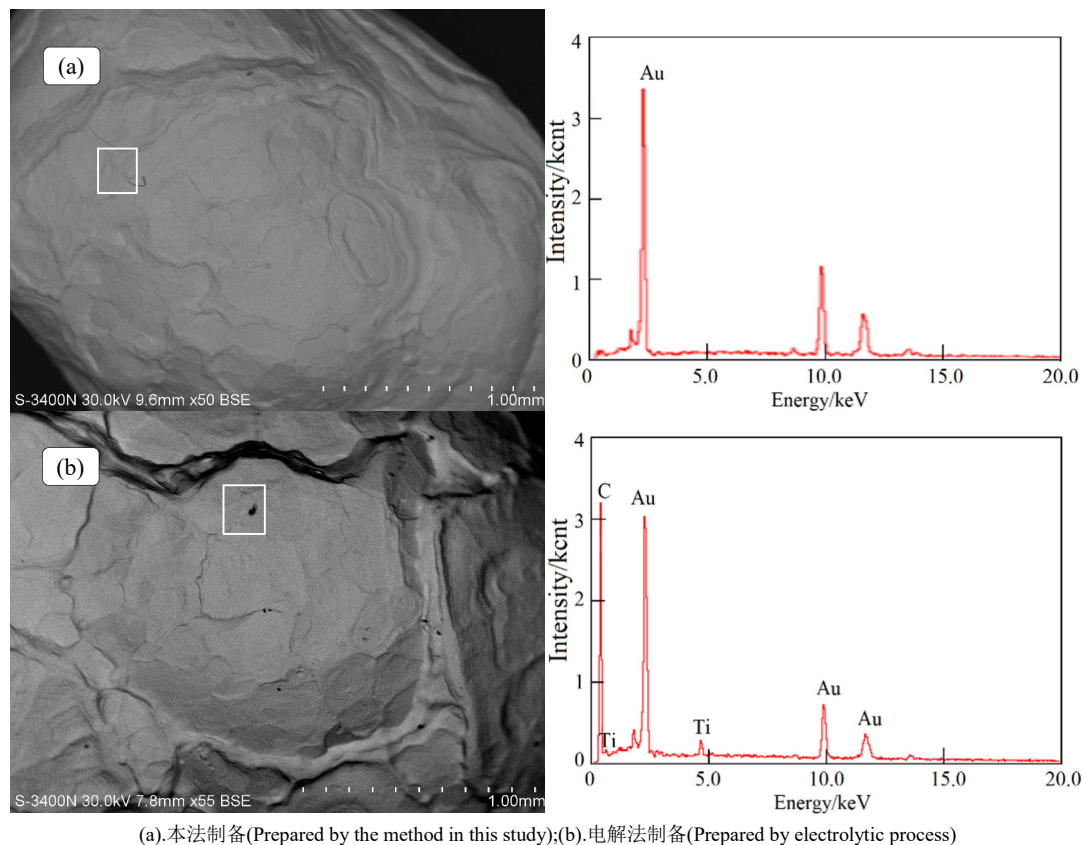
Tab.5 Mass fraction of impurities in gold powder / 10^{-6}

元素	洗涤前	洗涤后	元素	洗涤前	洗涤后	元素	洗涤前	洗涤后
Na	3.420	0.820	Al	0.510	0.300	Ti	0.020	0.020
Ag	0.654	0.660	Ni	0.016	0.015	Cr	0.050	0.050
Pt	0.031	0.030	Bi	0.014	0.130	Cd	0.020	0.020
Pd	0.046	0.050	Zn	0.022	0.020	Mn	0.015	0.015
Ir	0.052	0.050	Pb	0.005	0.005	Mg	0.090	0.090
Rh	0.051	0.005	Sb	0.005	0.005	Ca	0.022	0.020
Cu	0.032	0.050	Sn	0.050	0.050	Be	0.005	0.005
Fe	0.310	0.200	As	0.011	0.010	Si	0.037	0.036

由表 5 可以看出,洗涤前,金粉中杂质元素含量较高,达不到高纯金的质量要求;采用硝酸、盐酸、去离子水洗涤后,钠等杂质金属被溶出,获得的高纯金中杂质元素总含量小于 3×10^{-6} (不计气态杂质元素含量),用减量法衡量,高纯金质量分数大于 99.999%,符合《GB/T25933-2010 高纯金》中化学成分要求。

2.2 高纯金应用性能分析

为了进一步考察所制备的高纯金的应用性能,将高纯金通过熔炼加工制成蒸发材料颗粒进行分析,其杂质含量分析结果见表 6。采用日立 S-3400N 型扫描电镜进行 SEM 及微区能谱 EDAX 进行选区分析,并与电解高纯金为原料熔炼加工成的蒸发材料进行比较,结果如图 2 所示。



(a).本法制备(Prepared by the method in this study);(b).电解法制备(Prepared by electrolytic process)

图 2 不同方法制备的高纯金蒸发材料的 SEM 图像(左)及能谱图(右)

Fig.2SEM (left) and EDAX (right) of high-purity gold evaporation material prepared by different methods

表 6 高纯金蒸发材料杂质元素质量分数

Tab.6 Mass fraction of impurities in high purity gold evaporation

materials								/10 ⁻⁶
Na	Ag	Pt	Pd	Ir	Rh	Cu	Fe	
0.400	0.710	0.029	0.052	0.050	0.003	0.045	0.190	
Al	Ni	Bi	Zn	Pb	Sb	Sn	As	
0.320	0.019	0.001	0.020	0.002	0.001	0.038	0.001	
Ti	Cr	Cd	Mn	Mg	Ca	Be	Si	
0.030	0.05	0.016	0.015	0.080	0.020	0.005	0.030	

由表 6 及图 2 可以看出,以电解高纯金为原料制备高纯金蒸发材料颗粒表面有黑色物质,能谱分析结果可以看出,其中还有碳和钛等杂质元素。以本研究制备的高纯金为原料加工后的高纯金蒸发材料纯度大于 99.999%,颗粒表面清洁性好,微区能谱分析未检测到碳等杂质元素,可用作制造集成电路芯片的蒸发材料。

3 结论

金锭轧片后,采用盐酸+氯酸钠溶液溶解,通过

氢氧化钠调整溶液 pH 值进行除杂,然后用还原剂 S 选择性还原,得到的金粉用稀硝酸、盐酸煮洗,获得纯度 99.999%以上,碳和硫含量均小于 1×10^{-6} 的高纯金。高纯金成品率 95.24%,全流程金的损耗率 0.13%。以此高纯金为原料加工的蒸发材料的清洁性优于电解高纯金原料,满足集成电路芯片制造用蒸发材料的要求。

参考文献:

- [1] 张济祥,谢宏潮,阳岸恒,等.高纯金制备技术研究现状与展望[J].贵金属,2015,36(3):81-85.
ZHANG J X, XIE H C, YANG A H, et al. Status and prospect of preparative methods for high-purity gold[J]. Precious Metals, 2015, 36(3): 81-85.
- [2] 阳岸恒,谢宏潮,贺晓燕.金基蒸发材料应用及生产现状[J].黄金,2010,31(2):6-9.
YANG A H, XIE H C, HE X Y. Application and production situation of gold based evaporation materials[J]. Gold, 2010, 31(2): 6-9.
- [3] 阳岸恒,裴洪营,朱勇,等.一种集成电路用高纯金规则颗粒制备方法:CN108677029A[P].2018-03-28.

- YANG A H, PEI H Y, ZHU Y, et al. Preparation method of high-purity gold regular particles for integrated circuits: CN108677029A[P]. 2018-03-28.
- [4] 刘文, 谭文进. 高纯金制备工艺的研究[J]. 贵金属, 2007, 28(S1): 44-46.
- LIU W, TAN W J. Study on the hydrometallurgy processes of high purity gold[J]. Precious Metals, 2007, 28(S1): 44-46.
- [5] 田治龙, 李中宇. 化学法提取高纯金(>99.995%)的工艺[J]. 贵金属, 2004, 25(3): 11-14.
- TIAN Z L, LI Z Y. A technique for chemical preparation of high-purity gold (>99.995%)[J]. Precious Metals, 2004, 25(3): 11-14.
- [6] 李光胜, 王明双, 马涌. 化学还原法制备高纯金试验研究[J]. 黄金科学技术, 2015, 23(2): 103-106.
- LI G S, WANG M S, MA Y. Experimental study on the preparation of high purity gold by chemical reduction[J]. Gold Science and Technology, 2015, 23(2): 103-106.
- [7] 柳旭, 张国清, 陈怡兰, 等. 国内电解精炼法制备高纯金综述[J]. 贵金属, 2017, 38(4): 87-94.
- LIU X, ZHANG G Q, CHEN Y L, et al. Review on production status in China of high-purity gold by electro-refining[J]. Precious Metals, 2017, 38(4): 87-94.
- [8] 张卜升, 吴永谦, 张科, 等. 高纯金、银制备研究现状及展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2017, 45(6):1-5.
- ZHANG B S, WU Y Q, ZHANG K, et al. Research status and prospect on preparation of high-purity gold and silver[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2017, 45(6):1-5.

【上接第26页】

- [2] 许彦亭, 王一晴, 陈家林, 等. 纯铂在塑性加工过程的微观结构演变及力学性能研究[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 11-16.
- XU Y T, WANG Y Q, CHEN J L, et al. Study on evolution of microstructure and mechanical properties of pure Pt during plastic processing[J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 11-16.
- [3] 张建民, 吴喜军, 黄育红, 等. fcc 金属层错能的 EAM 法计算[J]. 物理学报, 2006, 55(1): 393-397.
- ZHANG J M, WU X J, HUANG Y H, et al. Energy calculation of the stacking fault in fcc metals by embedded-atom method[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(1): 393-397.
- [4] SELLARS C M, MCTEGART W J. On the mechanism of hot deformation[J]. Acta metallurgica, 1966, 14(9): 1136-1138.
- [5] ZENER C, HOLLomon J H. Effect of strain rate upon plastic flow of steel[J]. Journal of Applied Physics, 1944, 15(1): 22-27.
- [6] 孙晓云, 胡贤磊, 冯雪, 等. 纯钼热塑性变形及流变应力行为[J]. 中国钼业, 2014, 38(3): 43-46.
- SUN X Y, HU X L, FENG X, et al. Plastic deformation and flow stress behaviors of pure molybdenum during hot compression[J]. China Molybdenum Industry, 2014, 38(3): 43-46.
- [7] 朱乐乐. 纯镍热变形行为及微观组织演变规律研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- ZHU L L. Hot deformation behavior and microstructure evolution of the pure nickel[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.