

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6373772号
(P6373772)

(45) 発行日 平成30年8月15日(2018.8.15)

(24) 登録日 平成30年7月27日(2018.7.27)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 5 C 1/22 (2006.01)	C 2 5 C	1/22
C 2 2 B 58/00 (2006.01)	C 2 2 B	58/00
C 2 2 B 3/08 (2006.01)	C 2 2 B	3/08
C 2 2 B 3/10 (2006.01)	C 2 2 B	3/10
C 2 2 B 3/44 (2006.01)	C 2 2 B	3/44 1 O 1 A

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2015-35547 (P2015-35547)
 (22) 出願日 平成27年2月25日(2015.2.25)
 (65) 公開番号 特開2016-156065 (P2016-156065A)
 (43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)
 審査請求日 平成29年8月29日(2017.8.29)

(73) 特許権者 502362758
 J X 金属株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 佐藤 仁
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4
 J X 日鉱日石金属株式会社磯原工場内
 審査官 萩原 周治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インジウム及びガリウムの回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガリウムとインジウムと亜鉛の酸化物を含有する材料を、酸で浸出して、酸浸出液を得る工程、

酸浸出液を電解液として使用して、電解採取を行って、電解採取金属インジウムを得る工程、

電解採取後の電解液を、pH 3 ~ 9 へ調整することによって、ガリウムを含有する水酸化物残渣を得る工程、を含む、インジウムを分離回収し、ガリウムを分離回収する方法。

【請求項2】

ガリウムを含有する水酸化物残渣を得る工程が、

電解採取後の電解液を、pH 7 ~ 8 に調整することによって、ガリウムを含有する水酸化物残渣を得る工程である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

酸浸出に使用される酸が、塩酸又は硫酸であり、

電解液が、pH 1 ~ 2 に調整された電解液である、請求項1又は請求項2に記載の方法。

【請求項4】

酸浸出に使用される酸が、塩酸を含む酸であり、

酸浸出液を得る工程、の後で、

電解採取金属インジウムを得る工程、の前に、

酸浸出液に、別途用意した金属インジウムを浸漬して、不純物金属イオンをインジウム置換により除去する工程、
を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

ガリウムを含有する水酸化物残渣を得る工程、の後に、
ガリウムを含有する水酸化物残渣を、苛性ソーダ溶液に溶解して、亜鉛含有量が低減された、ガリウム苛性ソーダ溶液を得る工程、
を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

ガリウム苛性ソーダ溶液を得る工程、の後に、
ガリウム苛性ソーダ溶液を電解液として使用して、電解採取を行って、電解採取金属ガリウムを得る工程、
を含む、請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 7】

電解採取金属ガリウムを得る工程、の後に、
電解採取金属ガリウムを、酸によって洗浄して、亜鉛含有量が低減された、酸洗浄金属ガリウムを得る工程、
を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

洗浄に使用される酸が、塩酸又は硫酸であり、0.01 ~ 10 N の酸濃度である、請求項 7 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インジウム及びガリウムの回収方法に関し、特にインジウムとガリウムと亜鉛の酸化物からなる材料から、インジウム及びガリウムを回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

IGZO (Indium - Gallium - Zinc - Oxide) 系酸化物半導体の製造用のスパッタリングターゲット材のスクラップからは、レアメタルであるインジウム (In) 及びガリウム (Ga) が回収される。

30

【0003】

特許文献 1 は、粉碎したスクラップを高濃度のアルカリによりガリウムのみ浸出し、ガリウムは溶液の電解により回収し、アルカリ溶解残渣中のインジウムは酸溶解した後に亜鉛置換や電解などの手法により回収する手段を示している。しかし、インジウムを含むスクラップを粉碎して生じる粉塵は、作業環境に好ましくないために、これから作業者を防護するための設備を要し、結果として高価な回収手段となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2007 - 63044 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 に開示された従来技術では、アルカリ浸出の効率を上げるためにスクラップを微細に粉碎すれば、ますます微細な粉塵が増大してしまい、設備投資と保全費用が多額になってしまうという問題がある。

【0006】

そこで、IGZOスクラップの粉碎を行うことなく、効率よくインジウム及びガリウムを回収する手段が求められていた。したがって、本発明の目的は、ガリウムとインジウム

50

と亜鉛の酸化物を含有する材料の粉碎を行うことなく、効率よくインジウム及びガリウムを回収する手段を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、次のような手法を見出した。すなわち、スクラップを塩酸又は硫酸で加熱溶解し、全量溶解後、この液から電解採取することにより、インジウムメタルを得る。更に、インジウムを除去し終わった後の液について、苛性ソーダなどのアルカリで $pH = 3 \sim 9$ 程度に調整することで、ガリウムを水酸化物として沈殿させる。得られた水酸化物スラッジを濾過して回収し、苛性ソーダ水溶液に溶解することで、ガリウムを選択的に溶液化する。得られたガリウム溶液を電解採取

10

【0008】

したがって、本発明は次の(1)以下を含む。

(1)

ガリウムとインジウムと亜鉛の酸化物を含有する材料を、酸で浸出して、酸浸出液を得る工程、

酸浸出液を電解液として使用して、電解採取を行って、電解採取金属インジウムを得る工程、

20

電解採取後の電解液を、 $pH 3 \sim 9$ へ調整することによって、ガリウムを含有する水酸化物残渣を得る工程、を含む、インジウムを分離回収し、ガリウムを分離回収する方法。

(2)

ガリウムを含有する水酸化物残渣を得る工程が、

電解採取後の電解液を、 $pH 7 \sim 8$ に調整することによって、ガリウムを含有する水酸化物残渣を得る工程である、(1)に記載の方法。

(3)

酸浸出に使用される酸が、塩酸又は硫酸であり、

電解液が、 $pH 1 \sim 2$ に調整された電解液である、(1)又は(2)に記載の方法。

(4)

酸浸出に使用される酸が、塩酸を含む酸であり、

酸浸出液を得る工程、の後で、

電解採取金属インジウムを得る工程、の前に、

酸浸出液に、別途用意した金属インジウムを浸漬して、不純物金属イオンをインジウム置換により除去する工程、

を含む、(1)～(3)のいずれかに記載の方法。

30

(5)

ガリウムを含有する水酸化物残渣を得る工程、の後に、

ガリウムを含有する水酸化物残渣を、苛性ソーダ溶液に溶解して、亜鉛含有量が低減された、ガリウム苛性ソーダ溶液を得る工程、

を含む、(1)～(4)のいずれかに記載の方法。

40

(6)

ガリウム苛性ソーダ溶液を得る工程、の後に、

ガリウム苛性ソーダ溶液を電解液として使用して、電解採取を行って、電解採取金属ガリウムを得る工程、

を含む、(5)に記載の方法。

(7)

電解採取金属ガリウムを得る工程、の後に、

電解採取金属ガリウムを、酸によって洗浄して、亜鉛含有量が低減された、酸洗浄金属ガリウムを得る工程、

50

を含む、(6)に記載の方法。

(8)

洗浄に使用される酸が、塩酸又は硫酸であり、0.01~10Nの酸濃度である、(7)に記載の方法。

(9)

(5)に記載された、ガリウムを含有する水酸化物残渣を、苛性ソーダ溶液に溶解して、亜鉛含有量が低減された、ガリウム苛性ソーダ溶液を得る工程、において、苛性ソーダ溶液に溶解しなかった水酸化物残渣を、ガリウムとインジウムと亜鉛の酸化物を含有する材料とあわせて、酸で浸出して、酸浸出液を得る工程、を行う、(5)~(8)のいずれかに記載の方法。

10

(10)

(7)に記載された、電解採取金属ガリウムを、酸によって洗浄して、亜鉛含有量が低減された、酸洗浄金属ガリウムを得る工程、において、洗浄に使用された酸を、酸浸出液へ添加して、酸浸出液として使用する、(7)~(9)のいずれかに記載の方法。

【0009】

本発明は、上記工程を含む、分離回収されたガリウムの製造方法、分離回収されたインジウムの製造方法にも関し、ガリウムの精製方法、インジウムの精製方法にも関し、IGZO系酸化物半導体製造用スパッタリングターゲット用の原材料ガリウム及び原材料インジウムの製造方法にも関する。本発明は、インジウムの分離回収とガリウムの分離回収とを、一連の工程のなかで効率よく組み合わせ実施することができるので、インジウムを分離回収し、ガリウムを分離回収する方法のシステム(系)の発明に関する。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、粉塵の発生を伴うIGZOスクラップの粉碎を行うことなく、効率よく高収率で高純度のインジウム及びガリウムを回収することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に本発明を実施の態様をあげて詳細に説明する。本発明は以下にあげる具体的な実施の態様に限定されるものではない。

【0012】

[インジウムの分離回収方法]

本発明によれば、ガリウムとインジウムと亜鉛の酸化物を含有する材料を、酸で浸出して、酸浸出液を得る工程、酸浸出液を電解液として使用して、電解採取を行って、電解採取金属インジウムを得る工程、を含む方法によって、電解採取金属インジウムとして、インジウムを回収することができる。このインジウム回収方法は、すなわち、回収されたインジウムの製造方法である。この方法によれば、ガリウムとインジウムと亜鉛の酸化物を含有する材料を、粉塵の発生を伴う粉碎を行うことなく、効率よくインジウムを回収することができる。

30

【0013】

好適な実施の態様において、酸浸出液を得る工程、の後で、電解採取金属インジウムを得る工程、の前に、酸浸出液に、別途用意した金属インジウムを浸漬して、不純物金属イオンをインジウム置換により除去する工程、を行うことができる。この場合には、酸として塩酸を含む酸が好適に使用される。塩酸を含む酸として、例えば塩酸を単独で使用でき、あるいは例えば塩酸と硫酸の混合溶液を使用できる。塩酸と硫酸の混合溶液としては、例えば塩酸/硫酸のモル比が3/1よりも大きい混合溶液を使用できる。

40

【0014】

[ガリウムとインジウムと亜鉛の酸化物を含有する材料]

本発明では、ガリウムとインジウムと亜鉛の酸化物を含有する材料を出発材料として使用することができる。このような材料として、IGZO(Indium-Gallium-Zinc-Oxide)系酸化物半導体の製造用のスパッタリングターゲット材のスク

50

ラップ、廃材、製造工程で生じた端材、切粉、平研粉等をあげることができる。

【0015】

[酸浸出の酸]

酸浸出に使用される酸は、塩酸又は硫酸であり、好ましくは塩酸である。酸浸出は、加熱して行うことができ、例えば、20～95、40～90、60～90、80～90で行うことができる。酸の使用量は、過剰量を使用することができるが、例えば、理論量の1.1反応当量程度を目安として、使用することができる。

【0016】

[インジウム置換]

酸浸出液は、別途用意した金属インジウムを浸漬して、例えばSn、Cu等の不純物金属イオンをインジウム置換により除去することができる。浸漬液は、例えばpH1.5以下、好ましくはpH1.0以下とすることができ、酸の濃度として、例えば0.032N～1N、好ましくは0.1N～1Nとすることができ、pH調整は、酸、例えば塩酸、又は塩基、例えば苛性ソーダの添加によって行うことができる。

10

【0017】

[酸浸出液からの電解採取]

酸浸出液は、浸出したインジウム及びガリウムを含み、これを電解液としてここからインジウムを電解採取することができる。好適な実施の態様において、酸浸出液を、pH1～2の範囲、好ましくはpH1.4～1.6の範囲に調整した後に、電解液として使用する。pHの調整は、例えば、苛性ソーダ等の添加によって、行うことができる。pHが低いと電析状態が悪化し脱落しやすくなるため好ましくなく、またpHが高いとガリウムや亜鉛が同時に還元されインジウムに混入することになるため好ましくない。さらに、pHが高いと水酸化ガリウムが発生して後工程での作業性が悪くなるために好ましくない。使用される電流密度は、例えば、0.1～1.5A/dm²、好ましくは0.75～1.25A/dm²とすることができ、1.5A/dm²より大きくなると電析状態が悪化し脱落しやすくなるため、好ましくない。

20

【0018】

[電解採取金属インジウム]

得られる電解採取金属インジウムは、粗製の金属インジウムであり、若干のガリウムや亜鉛等の不純物を含有するが、所望により、さらに公知的手段によって、電解精製を行って、さらに高純度なインジウムを得ることができる。

30

【0019】

[ガリウムの分離回収方法]

本発明によれば、さらに上記のインジウムの回収のための工程に続けて、インジウム回収のための電解採取後の電解液を、pH3～9へ調整することによって、ガリウムを含有する水酸化物として、ガリウムを回収することができる。さらに、電解採取後の電解液を、好ましくは、pH7～8に調整することによって、ガリウムを含有する水酸化物残渣の凝集性が向上し、残渣物を沈殿させ、回収しやすくなるため、好ましい。

【0020】

さらに、本発明によれば、さらに上記のガリウムを含有する水酸化物残渣を得る工程に続けて、ガリウムを含有する水酸化物残渣を、苛性ソーダ溶液に溶解して、亜鉛含有量が低減された、ガリウム苛性ソーダ溶液を得る工程、を行うことによって、苛性ソーダ溶液として、ガリウムを回収することができる。

40

【0021】

さらに、本発明によれば、さらに上記のガリウム苛性ソーダ溶液を得る工程に続けて、ガリウム苛性ソーダ溶液を電解液として使用して、電解採取を行って、電解採取金属ガリウムを得る工程、を行うことによって、電解採取金属ガリウムとして、ガリウムを回収することができる。

【0022】

さらに、本発明によれば、さらに上記の電解採取金属ガリウムを得る工程に続けて、電

50

解採取金属ガリウムを、酸によって洗浄して、亜鉛含有量が低減された、酸洗浄金属ガリウムを得る工程、を行うことによって、酸洗浄金属ガリウムとして、ガリウムを回収することができる。

【0023】

このガリウム回収方法は、すなわち、回収されたガリウムの製造方法である。この方法によれば、ガリウムとインジウムと亜鉛の酸化物を含有する材料を出発材料として、粉塵の発生を伴う粉碎を行うことなく、効率よくガリウムを回収することができる。

【0024】

[pH調整による水酸化物沈殿]

水酸化物沈殿生成のためのpH調整は、pH3～9、好ましくはpH7～8への調整によって行うことができる。pH調整は、例えば、苛性ソーダ等の添加によって行うことができる。この範囲よりpHが高いまたは低いと、ガリウム成分のロスが多くなる。また、得られる水酸化物沈殿は、公知の手段によって濾別して、分離して得ることができるが、pHが7より低いと、スラリーと液の分離性が低下する傾向が出てくる。

【0025】

[苛性ソーダによる溶解]

上記水酸化物沈殿（濾過スラッジ）は、苛性ソーダ溶液に溶解することができ、これによって亜鉛含有量が低減される。溶解は、所望により、加熱して行ってもよい。

【0026】

[苛性ソーダによる溶解残渣]

苛性ソーダに溶解しなかった水酸化物沈殿の残渣は、公知の手段で濾別して、分離できる。得られた溶解残渣は、微量のインジウム、ガリウム及び亜鉛を含むために、これを再び上記の出発材料、すなわちガリウムとインジウムと亜鉛の酸化物を含有する材料とあわせて、再び、酸で浸出して、酸浸出液を得る工程、を行うことができる。このような工程を組み合わせることによって、さらに回収率を向上させることができる。

【0027】

[苛性ソーダ溶液からの電解採取]

苛性ソーダ溶液からの金属ガリウムの電解採取は、例えば0.5～60 A/dm²の電流密度で行うことができる。電解採取時の温度は、特に限定されないが、電析ガリウムを液体金属として得るためには、例えば30 以上で行うことが好ましい。

【0028】

[電解採取金属ガリウムの酸洗浄]

得られた電解採取金属ガリウムは、酸によって洗浄して、不純物として残存した微量の亜鉛をさらに除去して、純度をあげることができる。酸としては、例えば、希塩酸、希硫酸をあげることができる。酸濃度は、例えば、0.01～10 N、0.1～4 N、好ましくは0.1～1 Nとすることができる。この範囲よりも大きいと、ガリウム溶解量増大のためにロスが増える。この範囲よりも小さいと溶解速度低下のために作業効率が悪く、溶解量低下のために洗浄液となる酸の量が増大する。酸洗浄の温度は、例えば30～40 とできる。電解採取金属ガリウムが液体状態となる温度を維持すれば、酸洗浄を効率的に行える。この温度は、不純物による融点上昇を考慮して、純粋な金属ガリウムの融点（29.8 ）より高くする。上記範囲よりも高い温度としてもよいが、洗浄の効果はあまり上昇しない。

【0029】

[酸洗浄の使用済み酸]

酸洗浄の使用された使用済みの酸には、微量のガリウムを含むために、これを再び上記の出発材料、すなわちガリウムとインジウムと亜鉛の酸化物を含有する材料とあわせて、再び、酸で浸出して、酸浸出液を得る工程、を行うことができる。このような工程を組み合わせることによって、さらに回収率を向上させることができる。

【実施例】

【0030】

10

20

30

40

50

以下に実施例をあげて、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0031】

[酸浸出]

$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 焼結体 ($\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : 1$ 、mol比) 10 g を使用して、以下の表1の条件で、酸浸出(酸溶解)を行った。得られた浸出率等は、表1の通りである。

【0032】

【表1】

使用酸	酸投入量 (ml)	純水投入量 (ml)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (hr)	残重量 (g)	浸出率 (%)
96%硫酸	8	32	80	16	0.00	100.0

10

【0033】

[インジウム電解採取]

[塩酸浸出液]

酸浸出液からのインジウムの電解採取として、 $\text{In} 73 \text{ g/L}$ 、 $\text{Ga} 44 \text{ g/L}$ 、 $\text{Zn} 41 \text{ g/L}$ の塩酸溶解液について、以下の表2の条件で、電解採取を行った。電析後の濃度等は、表2の通りである。

20

【0034】

【表2】

pH	電流密度 (A/dm^2)	電析状態	電析Ga濃度 (ppm)	電析Zn濃度 (ppm)
1.0	0.75	脱落	10	10
1.5	0.75	良好	47	21
2.0	0.75	良好	1273	951
1.5	1.25	良好	75	67
1.5	1.5	良好	100	72

30

【0035】

[硫酸浸出液]

酸浸出液からのインジウムの電解採取として、 $\text{In} 91 \text{ g/L}$ 、 $\text{Ga} 55 \text{ g/L}$ 、 $\text{Zn} 52 \text{ g/L}$ の硫酸溶解液について、以下の表3の条件で、電解採取を行った。電析後の濃度等は、表3の通りである。

【0036】

【表3】

pH	電流密度 (A/dm^2)	電析状態	電析Ga濃度 (ppm)	電析Zn濃度 (ppm)
1.0	0.75	脱落	244	181
1.5	0.75	良好	983	710
2.0	0.75	良好	2545	1931
1.5	1.5	脱落	6058	4892

40

【0037】

[pH調整]

塩酸浸出液の電解採取済み液 100 ml ($\text{Ga} 32 \text{ g/L}$ 、 $\text{Zn} 30 \text{ g/L}$) に対し、25% NaOH水溶液を添加してpH調整した。沈殿は固液分離後乾燥し、乾燥物の濃度

50

を分析した。結果は、次の表 4 の通りである。

【 0 0 3 8 】

【表 4】

pH	濾液中Ga量 (mg)	Ga収率 (%)
2.5	520	83.8
3.0	140	95.6
5.0	<1.5	>99.9
7.0	<1.5	>99.9
9.0	80	97.5
9.5	380	88.1

10

【 0 0 3 9 】

[苛性ソーダ溶解]

pH調整して得られた水酸化物 (W e t 換算 G a 濃度 1 4 . 2 %、Z n 濃度 1 3 . 8 %) 1 0 0 g に 2 5 % 苛性ソーダ溶液を加え、加熱攪拌溶解した。攪拌時間は 1 6 時間とした。液濃度を分析し溶解量を算出した。結果は次の表 5 の通りである。

【 0 0 4 0 】

【表 5】

NaOH量 (ml)	純水投入量 (ml)	加熱温度 (℃)	Ga溶解量 (g)	Zn溶解量 (g)	Ga溶解率 (%)
200	0	80	14.3	0.8	100.7

20

【 0 0 4 1 】

[G a 電解採取]

G a 濃度 3 0 g / L の N a O H 溶解液 5 0 0 m l について、電解試験を実施した。通電量は 3 0 A h r とした。結果は次の表 6 の通りである。

【 0 0 4 2 】

【表 6】

電流密度 (A/dm ²)	液温 (℃)	回収量 (g)	電流効率 (%)
5	40	14.96	57.5
60	40	13.06	50.2

30

【 0 0 4 3 】

[G a 酸洗]

電析 G a 1 0 g に硫酸又は塩酸を加え、4 0 で加熱しながら 5 時間液を攪拌し反応させた。固液分離後、液の G a 濃度分析を実施し G a ロス量を算出した。また G a 中の Z n 濃度分析を実施した。結果は次の表 7 の通りである。

40

【 0 0 4 4 】

【表 7】

酸の種類	酸濃度 (N)	Gaロス量 (g)	Gaロス率 (%)	Ga中Zn濃度 (ppm)
硫酸	0.04	0.01	0.1	3900
硫酸	0.36	0.04	0.4	<10
硫酸	3.6	0.18	1.8	<10
塩酸	1.2	0.06	0.6	50

【産業上の利用可能性】

10

【0045】

本発明によれば、IGZOスクラップの粉砕を行うことなく、効率よくインジウム及びガリウムを回収することができる。本発明は産業上有用な発明である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-204673(JP,A)
特開2000-226623(JP,A)
特開2008-088470(JP,A)
特開2014-025141(JP,A)
特開昭63-183138(JP,A)
特開2008-088481(JP,A)
特開2006-206990(JP,A)
特開2005-146420(JP,A)
特開2001-200384(JP,A)
特表2013-531127(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25C 1/00-7/08
C22B 1/00-61/00