

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 9 月 13 日 (13.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/102207 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 58/00 (2006.01) *C22B 3/46* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304455
- (22) 国際出願日: 2006 年 3 月 8 日 (08.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 - 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 赤堀 道弘 (AKA-HORI, Michihiro) [JP/JP]; 〒7250025 広島県竹原市塩町 1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 中吉 康隆 (NAKAYOSHI, Yasutaka) [JP/JP]; 〒7250025 広島県竹原市塩町 1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 矢野 正和 (YANO, Masakazu) [JP/JP]; 〒7250025 広島県竹原市塩町 1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 竹内 三郎, 外 (TAKEUCHI, Saburo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 2 丁目 6 番 4 号 虎ノ門 1 1 森ビル 2 F 竹内国際特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING INDIUM-CONTAINING METAL

(54) 発明の名称: インジウム含有メタルの製造方法

(57) Abstract: A process for recovering indium from an indium-containing solution obtained by collecting indium-containing matter having scattered during the production of ITO thin film to thereby produce an indium-containing metal, which process comprises neutralizing the indium-containing solution; immersing any resultant neutralization deposits in a liquid in which indium is insoluble to thereby dissolve passivation causing ions in the liquid; washing the passivation causing ions; dissolving a washing product in an acid to thereby obtain an acid solution; immersing a metal plate therein to thereby effect precipitation of spongy indium; and producing an indium metal from the spongy indium.

(57) 要約: ITO 薄膜製造時に飛散したインジウム含有物を回収して得られるインジウム含有溶液から、インジウムを回収してインジウム含有メタルを製造する方法として、前記インジウム含有溶液を中和し、得られた中和沈澱物を、インジウムが溶解しない液体に浸漬させて不動態形成原因イオンを該液体中に溶解させ、不動態形成原因イオンの洗浄処理を行った後、洗浄処理済物を酸により溶解させて酸溶解液とし、この中に金属板を浸してスポンジインジウムを析出させ、該スポンジインジウムからインジウムメタルを製造する。



WO 2007/102207 A1

明 細 書

インジウム含有メタルの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、主としてITO薄膜製造時に飛散したITOの回収物、廃棄ITOターゲット、ITOを含むスクラップ等を溶解してなるインジウム含有溶液からインジウム含有メタルを製造する方法に関する。

背景技術

- [0002] インジウムは、光学材料、光電子材料、化合物半導体、ろう材等各種の分野で活用されている金属であり、最近では、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)等の電極材料原料等として広く利用されているが、インジウムは高価であるため、インジウムを含む回収物や廃棄物等からインジウムを再利用することが求められている。
- [0003] インジウムスズ酸化物(ITO)からなるITO薄膜は、高い導電性と可視光透過性を併せ持つため、太陽電池や液晶表示デバイス、タッチパネル、窓ガラス用結露防止発熱膜等、様々な透明導電膜用途に使用されている。
- [0004] ITO薄膜を製造する方法としては、スパッタリング、真空蒸着、ゾル・ゲル法、クラスタービーム蒸着、PLD等の方法を挙げることができるが、中でもスパッタリング法は、大面積基板上に低抵抗な薄膜を比較的低温で作製できるため工業的に広く使用されている。
- [0005] スパッタリング法によってITO薄膜を製造する場合、酸化インジウムと酸化スズとの混合物を焼結して得られるITO焼結体をターゲットとしてプラズマ等を照射してITOをスパッタさせ、基板上にITO薄膜を蒸着形成するのが一般的であるが、この際、スパッタさせたITOが基板上に蒸着せず、周囲に飛散するITOが発生するため、飛散したITOを回収して再びITO原料等として再利用することが求められている。
- [0006] この種のインジウム含有物からインジウム(In)を再利用する方法としては、従来、酸溶解法、イオン交換法、溶媒抽出法等の湿式精製を組み合わせた方法が知られているほか、新たな提案が幾つか為されている。

- [0007] 例えば、特開平5-156381号公報には、Inのほかに不純物としてSn、Pb、Cu、Agを含むIn電解スライムを塩酸で浸出し、アルカリ剤でpH0.5～2.0に調整した後、不溶解残渣を分離し、次いで還元剤を添加し、生成した沈澱物を分離後、還元剤を添加して電解用粗インジウムを回収する方法が開示されている。
- [0008] 特開平5-311267号公報には、Inのほかに不純物としてAs及びMnを含むIn含有物に、過酸化水素水及び硫酸を添加して金属塩を溶解し、その後アルカリ剤を添加してpH4.5～6.0に調整し、次いで濾過処理してAs及びInが共存する沈澱物を得ると共に中和後液にMn、Znを移行させ、その後前記沈澱物からAsを除去することを特徴とするインジウムの回収方法が開示されている。
- [0009] 特開平9-268334号公報には、インジウム含有塊状物を粉碎処理し、該粉碎物を過酸化水素の存在下で酸性水溶液中で浸出処理し、該浸出液中にアルミニウム板を浸して置換反応によりアルミニウム板上にスポンジインジウムを析出させ、次いで該スポンジインジウムをアルカリ熔鑄してインジウムメタルを得るインジウムの回収方法が開示されている。
- [0010] 特開2002-201026号公報には、インジウムを含有する塩酸溶液を溶媒和抽出型の抽出剤で抽出し、次にこれを希酸で逆抽出して回収したインジウム溶液を電解採取するか、或いは中和して水酸化物とし、カーボン若しくは水素により還元するか又は硫酸で溶解し電解してインジウムを回収する方法が開示されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、ITO薄膜製造時に飛散したITO等のインジウム含有物を酸に溶解し回収して得られるインジウム含有溶液を出発原料として、インジウムを効率良く高収率かつ高純度のインジウム含有メタルを製造することができる新たなインジウム含有メタルの製造方法を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、インジウム含有溶液を中和し(；中和工程)、得られた中和沈澱物を、インジウムが溶解されない液体に浸漬させて、後の置換析出工程で金属板上に不動態を形成する原因となるイオン(以下「不動態形成原因イオン」という)を該液体中に

溶解させ、この溶解液を除去する不動態形成原因イオン洗浄処理を1回以上行い(；不動態形成原因イオン洗浄工程)、得られた洗浄処理済物を酸により溶解させて酸溶解液とし(；酸溶解工程)、該酸溶解液中に金属板を浸して当該金属との置換反応によりスポンジインジウムを析出させ(；置換析出工程)、このスポンジインジウムからインジウム含有メタルを得る(；メタル化工程)ことを特徴とするインジウム含有メタルの製造方法を提供する。

[0013] 本発明の製造方法によれば、ITO薄膜製造時に飛散したITOを回収して得られるインジウム含有溶液等から簡単な操作で効率良く、且つ純度の高いインジウム含有メタルを製造することができる。

[0014] なお、本発明でいう「インジウム含有メタル」とは、金属塊状のインジウム含有物(インジウム純度80質量%以上、好ましくは90質量%以上)の意味である。

[0015] また、本発明の製造方法において、不動態形成原因イオン洗浄工程は、不動態形成原因イオン(特に硝酸イオン)を中和沈澱物から洗浄除去する工程であり、この処理を十分に行わないと、置換析出工程の際に、金属板の金属とインジウムとが置換せず、スポンジインジウムがほとんど析出しないようになることが確かめられている。また、不動態形成原因イオン洗浄処理を行うことにより、後の酸溶解工程で用いる酸の種類が広がり、塩酸、硫酸等の酸であっても酸溶解できるようになる。

[0016] また、本発明において、「スポンジインジウム」とは、金属との置換反応によって析出したスポンジ状のインジウム含有物の意味である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、実施形態に基づいて本発明を説明するが、本発明が下記実施形態に限定されるものではない。

[0018] 本実施形態では、少なくとも次の工程を経てインジウム含有溶液からインジウム含有メタルを製造する。すなわち、

インジウム含有溶液を中和し(；中和工程)、

得られた中和沈澱物をインジウムが溶解されない液体で洗浄することにより、後の置換析出工程で不動態を形成する原因イオンを除去し(；不動態形成原因イオン洗浄工程)、

得られた洗浄処理済物を酸により溶解させて酸溶解液とし(;酸溶解工程)、
該酸溶解液中に金属板を浸し置換反応させて該金属板上にスポンジインジウムを
析出させ(;置換析出工程)、
得られたスポンジインジウムからインジウム含有メタルを得る(;メタル化工程)。

[0019] (インジウム含有物)

原料としてのインジウム含有物の由来は特に制限するものではない。例えばITO薄膜製造時に飛散したITOの回収物、廃棄ITOターゲット、ITOやインジウム合金のスクラップ、或いはLCDやPDPのスクラップ、インジウムを含有する半導体の回収物など、使用済あるいは本来の使用用途から外れたインジウム含有物を回収したものを挙げることができる。中でも、ITO薄膜製造時に飛散したITOを回収して得られるインジウム含有物、例えば酸化インジウムと酸化スズとの混合物を焼結して得られるITO焼結体をターゲットとしてプラズマ等を照射してITOをスパッタさせた際に、基板上に蒸着せずに周囲に飛散したITOを回収して得られるインジウム含有物は好ましい一例である。

[0020] (インジウム含有溶液)

インジウム含有溶液は、上記のインジウム含有物を酸に溶解したものであるのが好ましい。

[0021] インジウム含有溶液におけるインジウム含有量や溶液の種類を限定するものではないが、インジウム含有溶液に含まれるインジウム(イオン)濃度は $1\text{g/L} \sim 80\text{g/L}$ 、中でも $5\text{g/L} \sim 30\text{g/L}$ になるように調整するのが好ましい。

[0022] また、スズに関しては、インジウム含有量の10%未満であるのが好ましい。また、インジウム及びスズ以外の金属に関しては、置換析出に用いる金属(例えばアルミニウム又は亜鉛等)を除いて、その総量がインジウム含有量の10%未満であるのが好ましい。これらをインジウム含有量の10%以上含んでも本発明の製造方法が不可能になる訳ではないが、特に置換析出工程における効率及びインジウム純度が低下するのでインジウム含有量の10%未満であるのが好ましい。

[0023] インジウム含有物を溶解する酸の種類は特に限定するものではないが、本発明に適しているのは、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、硝フッ酸等の無機酸であり、中でも硝酸

が好ましい。

[0024] 次工程の中和処理する前に水等を加えて、インジウム含有溶液のpHは2以下、中でも1以下であると生産効率の観点から好ましい。

[0025] このとき、インジウムやその他の金属の定量はICP発光分光法等により、また、硝酸イオン等の陰イオン濃度はイオンクロマト法等の分析法により測定することができる。

[0026] (中和工程)

中和工程では、インジウム含有溶液中のインジウムイオンを中和沈澱物、すなわち水酸化インジウムとして析出させる。中和工程によってインジウム含有溶液のpHを3.5以上5以下、特に4.0以上4.7以下、中でも特に4.2以上4.5以下に調整すると、不純物が沈澱せず、インジウム品位をより一層高めることができる。

[0027] 中和剤としては、例えばアンモニア、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、その他アルカリ化合物や、又はそれらの水溶液を使用することが可能であるが、中でもアンモニア水或いは水酸化ナトリウム水溶液が好ましく、その中でも特にアンモニア水が好ましい。

[0028] 中和剤として、例えばナトリウムイオンを含有する中和剤を用いた場合、回収原料がインジウム含有硝酸溶液であると、溶液中のナトリウムイオン及び硝酸イオン濃度によっては、硝酸ナトリウム塩を形成し、これが後工程において固液分離や不動態形成原因イオンを洗浄する際の妨げとなり、洗浄処理をより多く繰り返さなければならなくなることもある。一方、アンモニア水の場合にはこのようなことがなく、洗浄処理をより円滑に行うことができる。ただし、アンモニア水は凝集剤としても機能するため、中和剤としてアンモニア水を用いる場合には、アンモニア水の添加開始から酸溶解終了までの処理を24時間以内、中でも12時間以内に行うことが望ましい。それ以上の時間が経過すると、作業効率が悪化する傾向がある。

[0029] 中和剤の添加は、pHを上記範囲となるように管理しながら添加すればよく、バッチ式、半連続式、連続式で行うことができる。例えば、予め中和槽にインジウム含有溶液を所定量張込み、攪拌下、アルカリ化合物又はその水溶液を添加するようにしてもよいし、中和槽にインジウム含有溶液とアルカリ化合物又はその水溶液とを同時に添加するようにしてもよい。また、一旦アルカリ溶液の添加を中断し、十分に析出するよ

うに熟成したり、別途種晶として水酸化インジウム結晶を添加したりすると、良好な水酸化インジウム結晶を得ることができる。

[0030] 中和工程は、中和熱の発生により系内の温度が上昇するが、20℃～80℃の温度範囲で行うのがよく、必要に応じて加熱・冷却の温度調節を行うとよい。また、中和終了時、5℃程度まで冷却して析出を促すようにしてもよい。

[0031] なお、中和剤を添加する際には、溶液を十分に攪拌しながら中和すると、系内の急激なpHの変動や中和熱の発生を抑制することができ、良好な水酸化インジウム結晶を得ることができる。

[0032] 中和処理によって、インジウム(イオン)は、水酸化インジウムとして析出するので、この析出した中和沈澱物を固液分離して湿結晶の水酸化インジウムとして回収する。この際の固液分離方法は、特に限定されるものではなく、例えば吸引濾過等の真空濾過、フィルタープレス等の加圧濾過、デカンターや遠心分離等の固液分離方法を採用することができる。

[0033] (不動態形成原因イオン洗浄工程)

次に、中和工程後に回収した中和沈澱物を、インジウムが溶解されない液体(「浸漬液」ともいう)に浸漬させ、後の置換析出工程で金属板上に不動態を形成する原因となるイオン(不動態形成原因イオン)を該液体中に溶解させて、この溶解液を除去するという処理を1回以上行うことにより、中和沈澱物表面に付着した母液や中和沈澱物の凝集体内部に取り込まれた母液を浸漬液に置換させるようにして不動態形成原因イオンを洗浄除去する。不動態形成原因イオンを洗浄除去することによって、後の置換析出工程を効率的に行うことができる。

[0034] ここで、不動態形成原因イオンとしては、In以外の金属、例えばFe、Co、Cr、Ni等の金属のイオン、並びに、これら金属イオンと塩を形成する硝酸イオン(NO_3^-)、フッ化物イオン(F^-)等の陰イオンを挙げることができる。出発原料としてインジウム含有硝酸溶液を用いる場合には主に硝酸イオン(NO_3^-)が不動態形成原因イオンとなり、インジウム含有フッ酸溶液を用いる場合には主にフッ素イオン(F^-)及びフッ化水素イオン(HF_2^-)等が不動態形成原因イオンとなる。

[0035] また、インジウムが溶解されないが、不動態形成原因イオンは溶解する浸漬液とし

ては、水、メタノールやエタノールといった低級アルコール、又はそれらの混合物等を挙げるができるが、最も好ましいのは水である。

[0036] 不動態形成原因イオン洗浄処理は、少なくとも1回以上行えばよく、2回以上に分けて行くと、浸漬液の使用量を低減することができる点や、不動態形成原因イオンを短時間で除去することができる点で効率的である。また、中和沈澱物を浸漬液に投入して適宜時間攪拌するようにすればよい。

[0037] また、不動態形成原因イオン洗浄処理で使用する浸漬液の量や処理時間は、特に限定するものではない。また、溶解する際の浸漬液の温度は、特に制限するものではないが、効率の観点から室温程度からさらに加温するようにしてもよい。

[0038] この際、不動態形成原因イオンの除去の程度としては、次工程において洗浄処理済物を酸で溶解した酸溶解液中の硝酸イオン濃度が26000ppm未満、中でも25000ppm以下、特に10000ppm以下、中でも特に5000ppm以下になるように行うのが好ましい。溶解液中の硝酸イオン濃度が26000ppm未満であれば、後の置換析出工程において、金属板の金属イオンとの置換によってスポンジインジウムが析出するようになり、中でも25000ppm以下、特に10000ppm以下、中でも特に5000ppm以下であれば好適にスポンジインジウムの析出を促すことができる。

[0039] (酸溶解工程)

次に、上記不動態形成原因イオン洗浄処理で得られた洗浄処理済物を酸によって溶解させる。

[0040] 不動態形成原因イオン洗浄処理を行うことにより、本工程で用いることができる酸の種類が広がり、硫酸、塩酸等の無機酸を用いることができる。中でもインジウムの溶解度が高く、溶解時の安定性に優れ安価である点で無機酸を用いるのが好ましく、その中でも特に硫酸を用いるのが好ましい。

[0041] 用いる酸の濃度は特に限定するものではないが、溶解性の観点で10～500g/Lの範囲に調整するのが好ましい。硫酸を用いる場合にはpHを1以下、好ましくはpH 0.5以下の硫酸とするのがよい。

[0042] また、酸溶解の温度は、酸を添加する際の溶解熱の他、温度調節をして40℃以上に調整するのが好ましく、効率的には55～60℃の範囲であるのが好ましい。

[0043] なお、浸出処理を実施する際に攪拌を行うのが好ましい。

[0044] 酸溶解して得られる液は、必要に応じて、適宜時間例えば1時間程度攪拌した後、必要に応じて適宜静置し、固液分離により溶解残渣を除去して酸溶解液を回収する。

[0045] (置換析出工程)

次に、上記工程で得られた酸溶解液を反応槽に入れ、金属板、好ましくはアルミニウム板を浸し、該金属板の金属(例えばアルミニウム)と置換反応させてスポンジインジウムを析出させるようにする。

[0046] 置換反応させる際の酸溶解液のpHは0.5よりも低いか或いは1.5よりも高いと、インジウムと金属、例えばアルミニウムとの置換反応性が低下するので、酸溶解液のpH値は、例えばアルカリ化合物や水等を添加することによって0.5～1.5の範囲内に調整することが好ましい。この際、添加するアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、又はこれらの水溶液等を挙げることができる。また、水を添加してpHを調整する場合は、酸溶解液中のインジウム濃度が低下し過ぎないようにするとよい。

[0047] インジウムと金属、例えばアルミニウムとの置換反応は、液の温度が40℃よりも低くなるにつれて急激に低下する傾向があり、その結果としてスポンジインジウムの析出量が低下する。逆に、温度が高くなり過ぎると、作業性、熱エネルギーの損失等の点で問題となる。従って、この置換反応を実施する際の温度は、好ましくは40℃以上であり、より好ましくは45℃～60℃の範囲である。

[0048] なお、粉末状や粒状の金属、好ましくは亜鉛粉末(粒状)を添加し、該粉末状や粒状の金属(例えば亜鉛)と置換反応させてスポンジインジウムを析出させることも可能である。

[0049] (メタル化工程)

次いで、上記のようにして得られたスポンジインジウムをメタル化して塊状のインジウム含有メタルを得る。

[0050] メタル化の具体的方法は特に限定するものではないが、アルカリ熔鑄するのが好ましい。スポンジインジウムは酸化され易いが、アルカリ熔鑄を行うことにより、即ち、少

なくともインジウムの融点(156℃)以上に加熱したアルカリ溶液中で鑄造することにより酸化を防止することができ、さらにはスポンジインジウムの表面に存在していた酸化被膜並びにスポンジインジウム中の不純物を分離、除去することもできる。

[0051] アルカリ溶鑄に使用するアルカリ化合物については特には限定されないが、工業的には水酸化ナトリウムを用いるのが好ましい。このアルカリ溶鑄により得られるインジウム含有メタルは、インジウム品位が高いものとなる。

[0052] なお、上記説明した実施形態は本発明の一例であって、本発明による効果を妨げない限り、上記工程に別の工程を挿入したり、各工程の順序を入れ替えたりすることも可能である。

実施例

[0053] (分析方法)

インジウムやその他の金属の定量はICP発光分光法により、また、硝酸イオン濃度の定量はイオンクロマト法により分析した。

[0054] (回収原料)

以下の試験で用いた回収原料は、ITO薄膜製造時に飛散したITO粉末を硝酸に溶解し回収して得られたインジウム含有硝酸溶液(pH=0)を用いた。このインジウム含有硝酸溶液をイオンクロマトで分析したところ、In24g/L、Sn0.06g/L、Al10g/L、Mg0.23g/L、Zn0.03g/L、Fe0.04g/L、Cr0.01g/L未満を含んでいた。

[0055] (試験1)

上記インジウム含有硝酸溶液2500mLに室温(20℃)の水500mLを加え、さらに25%アンモニア水を加えてpH4.5に調整した後、0.5時間攪拌し、次いで0.5時間静置して水酸化インジウムを析出させスラリーを得た。このスラリーをヌッチェ(濾紙:東洋濾紙(株)社製No.4A、φ150mm)を用い、ヌッチェにスラリーを投入してから2時間吸引濾過を行って1300gの中和沈澱物(含水率60%)を回収した。この時、分離した母液中の硝酸イオン(NO_3^-)濃度は、140000ppmであった。

[0056] 次に、この中和沈澱物1300gを2000mLの水(20℃)に投入して10分間攪拌した後、攪拌を止め0.5時間静置しデカンテーションにより水相を除去するという洗浄処

理を2回繰り返した。洗浄処理済物を1800mLの水に投入し、濃硫酸を加えてpH0.5に調整して酸溶解させた。このときの硝酸イオン(NO_3^-)濃度は4600ppmであった。

[0057] 次いで、酸溶解液が60℃を超えないように温度制御しながら1時間攪拌し、ヌッチェ(濾紙:東洋濾紙(株)社製No. 4A、 ϕ 150mm)を用いて濾過して未溶解の固体残渣を除去し、酸溶解液を回収した。

[0058] 酸溶解液をpH0.7に調整した後、幅100mm、長さ300mm、厚さ6mmのアルミニウム板を浸漬させ、液温を50℃になるように温度制御しながら、攪拌下、8時間置換反応を継続した。そして、置換反応によって析出したスポンジインジウムを回収し、水分等を除去した後、水酸化ナトリウムを用いてアルカリ熔鑄を行い、インジウムメタルを金型に抜き出し、インジウム含有メタルを得た。

[0059] こうして得られたインジウム含有メタルの量は58gであった。このインジウム含有メタルのインジウム品位は97%で、回収原料に含まれていたインジウムからのインジウム採取率は94%であった。

[0060] (試験2)

試験1同様に中和沈澱物(含水率60%)1300gを得た。この時、分離した母液中の硝酸イオン(NO_3^-)濃度は、140000ppmであった。

[0061] 次に、試験1の洗浄処理に換えて、一回目の洗浄は2000mLの水(20℃)に投入して10分間攪拌した後、攪拌を止め0.5時間静置しデカンテーションにより水相を除去した後、二回目の洗浄として1000mLの水(20℃)に投入して15分間攪拌した後、攪拌を止め0.5時間静置しデカンテーションにより水相を除去した。洗浄処理済物を1800mLの水に投入し、濃硫酸を加えてpH0.5に調整して酸溶解させた。このときの硝酸イオン(NO_3^-)濃度は9000ppmであった。

[0062] 次いで、酸溶解液が60℃を超えないように温度制御しながら1時間攪拌し、ヌッチェ(濾紙:東洋濾紙(株)社製No. 4A、 ϕ 150mm)を用いて濾過して未溶解の固体残渣を除去し、酸溶解液を回収した。

[0063] 酸溶解液をpH0.7に調整した後、幅100mm、長さ300mm、厚さ6mmのアルミニウム板を浸漬させ、液温を50℃になるように温度制御しながら、攪拌下、8時間置換

反応を継続した。そして、置換反応によって析出したスポンジインジウムを回収し、水分等を除去した後、水酸化ナトリウムを用いてアルカリ熔鑄を行い、インジウムメタルを金型に抜き出し、インジウム含有メタルを得た。

[0064] こうして得られたインジウム含有メタルの量は55gであった。このインジウム含有メタルのインジウム品位は95%で、回収原料に含まれていたインジウムからのインジウム採取率は87%であった。

[0065] (試験3)

試験1同様に中和沈澱物(含水率60%)1300gを得た。この時、分離した母液中の硝酸イオン(NO_3^-)濃度は、140000ppmであった。

[0066] 次に、試験1の洗浄処理に換えて、一回目の洗浄は2000mLの水(20℃)に投入して10分間攪拌した後、攪拌を止め0.5時間静置しデカンテーションにより水相を除去した後、二回目の洗浄として1000mLの水(20℃)に投入して10分間攪拌した後、攪拌を止め0.5時間静置しデカンテーションにより水相を除去した。洗浄処理済物を1800mLの水に投入し、濃硫酸を加えてpH0.5に調整して酸溶解させた。このときの硝酸イオン(NO_3^-)濃度は10000ppmであった。

[0067] 次いで、酸溶解液が60℃を超えないように温度制御しながら1時間攪拌し、ヌッチェ(濾紙:東洋濾紙(株)社製No. 4A、φ150mm)を用いて濾過して未溶解の固体残渣を除去し、酸溶解液を回収した。

[0068] 酸溶解液をpH0.7に調整した後、幅100mm、長さ300mm、厚さ6mmのアルミニウム板を浸漬させ、液温を50℃になるように温度制御しながら、攪拌下、8時間置換反応を継続した。そして、置換反応によって析出したスポンジインジウムを回収し、水分等を除去した後、水酸化ナトリウムを用いてアルカリ熔鑄を行い、インジウムメタルを金型に抜き出し、インジウム含有メタルを得た。

[0069] こうして得られたインジウム含有メタルの量は54gであった。このインジウム含有メタルのインジウム品位は95%で、回収原料に含まれていたインジウムからのインジウム採取率は86%であった。

[0070] (試験4)

試験1同様に中和沈澱物(含水率60%)1300gを得た。この時、分離した母液中の

硝酸イオン(NO_3^-)濃度は、140000ppmであった。

[0071] 次に、試験1の洗浄処理に換えて、一回目の洗浄は2000mLの水(20℃)に投入して15分間攪拌した後、攪拌を止め0.5時間静置しデカンテーションにより水相を除去した。洗浄処理済物を1800mLの水に投入し、濃硫酸を加えてpH0.5に調整して酸溶解させた。このときの硝酸イオン(NO_3^-)濃度は25000ppmであった。

[0072] 次いで、酸溶解液が60℃を超えないように温度制御しながら1時間攪拌し、ヌッチェ(濾紙:東洋濾紙(株)社製No. 4A、φ150mm)を用いて濾過して未溶解の固体残渣を除去し、酸溶解液を回収した。

[0073] 酸溶解液をpH0.7に調整した後、幅100mm、長さ300mm、厚さ6mmのアルミニウム板を浸漬させ、液温を50℃になるように温度制御しながら、攪拌下、8時間置換反応を継続した。このとき、置換反応によって析出したスポンジインジウム量が不十分であったため、さらに24時間置換反応を延長した。そして、析出したスポンジインジウムを回収し、水分等を除去した後、水酸化ナトリウムを用いてアルカリ熔鑄を行い、インジウムメタルを金型に抜き出し、インジウム含有メタルを得た。

[0074] こうして得られたインジウム含有メタルの量は17gであった。このインジウム含有メタルのインジウム品位は80%で、回収原料に含まれていたインジウムからのインジウム採取率は23%であった。

[0075] (試験5)

試験1同様に中和沈澱物(含水率60%)1300gを得た。この時、分離した母液中の硝酸イオン(NO_3^-)濃度は、140000ppmであった。

[0076] 次に、試験1の洗浄処理に換えて、一回目の洗浄は2000mLの水(20℃)に投入して10分間攪拌した後、攪拌を止め0.5時間静置しデカンテーションにより水相を除去した。洗浄処理済物を1800mLの水に投入し、濃硫酸を加えてpH0.5に調整して酸溶解させた。このときの硝酸イオン(NO_3^-)濃度は26000ppmであった。

[0077] 次いで、酸溶解液が60℃を超えないように温度制御しながら1時間攪拌し、ヌッチェ(濾紙:東洋濾紙(株)社製No. 4A、φ150mm)を用いて濾過して未溶解の固体残渣を除去し、酸溶解液を回収した。

[0078] 酸溶解液をpH0.7に調整した後、幅100mm、長さ300mm、厚さ6mmのアルミニ

ウム板を浸漬させ、液温を50℃になるように温度制御しながら、攪拌下、8時間置換反応を継続した。このとき、置換反応によってスポンジインジウム析出を目視にて確認できなかったため、さらに24時間置換反応を延長したが、スポンジインジウムは析出しなかった。

請求の範囲

- [1] インジウム含有溶液を中和し、得られた中和沈澱物を、インジウムが溶解されない液体に浸漬させて、後の置換析出工程で金属板上に不動態を形成する原因となるイオンを該液体中に溶解させ、この溶解液を除去する不動態形成原因イオン洗浄処理を1回以上行い、得られた洗浄処理済物を酸に溶解させて酸溶解液とし、該酸溶解液中に金属板を浸して当該金属との置換反応によりスポンジインジウムを析出させ、このスポンジインジウムからインジウム含有メタルを得ることを特徴とするインジウム含有メタルの製造方法。
- [2] 不動態形成原因イオン洗浄処理は、酸溶解液中の硝酸イオン濃度が26000ppm未満になることを目安として行うことを特徴とする請求項1に記載のインジウム含有メタルの製造方法。
- [3] スポンジインジウムをアルカリ熔鑄してインジウム含有メタルを得ることを特徴とする請求項1又は2に記載のインジウム含有メタルの製造方法。
- [4] インジウム含有溶液を中和する際、中和剤としてアンモニア水を用いることを特徴とする請求項1又は2に記載のインジウム含有メタルの製造方法。
- [5] アンモニア水で中和する場合において、アンモニア水の添加開始から酸溶解終了までの処理を24時間以内に行うことを特徴とする請求項4に記載のインジウム含有メタルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B58/00 (2006.01), **C22B3/46** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B1/00 (2006.01) - **C22B61/00** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-269570 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims; Par. Nos. [0015] to [0018] (Family: none)	1-5
A	JP 9-268334 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1-5
A	JP 2002-201025 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 16 July, 2002 (16.07.02), Claims (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March, 2006 (29.03.06)

Date of mailing of the international search report

11 April, 2006 (11.04.06)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-348632 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 08 December, 2001 (08.12.01), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 61-257438 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 14 November, 1986 (14.11.86), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 63-140047 A (Japan Energy Corp.), 11 June, 1988 (11.06.88), Claims (Family: none)	1-5
A	WO 2005/095659 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims & JP 2005-314786 A	1-5
A	US 4309215 A (KLOCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ AG.), 05 January, 1982 (05.01.82), Claims; column 1 & JP 54-145305 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C22B58/00(2006. 01), C22B3/46(2006. 01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C22B1/00 (2006. 01)～C22B61/00 (2006. 01)			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 0 6 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 0 6 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 0 6 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 11-269570 A（同和鉱業株式会社）1999. 10. 05, 特許請求の範囲、 【0015】～【0018】（ファミリーなし）	1-5	
A	JP 9-268334 A（三井金属鉱業株式会社）1997. 10. 14, 特許請求の範 囲、【0014】（ファミリーなし）	1-5	
A	JP 2002-201025 A（株式会社日鉱マテリアルズ）2002. 07. 16, 特許 請求の範囲（ファミリーなし）	1-5	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 9 . 0 3 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 1 1 . 0 4 . 2 0 0 6	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 近野 光知 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 3 5	4 K 9 2 6 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-348632 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2001.12.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 61-257438 A (住友金属鉱山株式会社) 1986.11.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 63-140047 A (日本鉱業株式会社) 1988.06.11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2005/095659 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2005.10.13, 請求の範囲 & JP 2005-314786 A	1-5
A	US 4309215 A (KLOCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ AG) 1982.01.05, クレーム、第1欄 & JP 54-145305 A	1-5