

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年7月27日(27.07.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/126442 A1

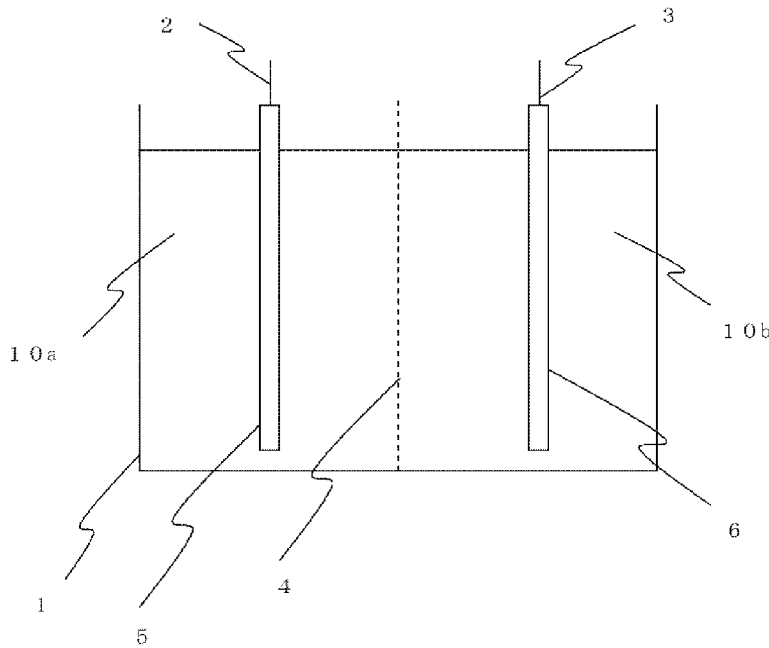
- (51) 国際特許分類:
C01G 53/09 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
C25B 1/26 (2006.01) C23C 16/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001085
- (22) 国際出願日: 2017年1月13日(13.01.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-010031 2016年1月21日(21.01.2016) JP
- (71) 出願人: J X 金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 秀行(TAKAHASHI, Hideyuki); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 竹本 幸一(TAKEMOTO, Kouichi); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ANHYDROUS NICKEL CHLORIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 無水塩化ニッケル及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is an anhydrous nickel chloride which has a content of impurity elements other than gas components of less than 10 wtppm, and the content of boron, sodium, magnesium, aluminum, potassium, calcium, titanium, chromium, manganese, iron, copper, zinc, arsenic, silver, cadmium, indium, tin, thallium, and lead of less than 1 wtppm, the anhydrous nickel chloride produced by a method for producing the anhydrous nickel chloride which includes: a step of performing ion exchange membrane electrolysis by separating an anolyte and a catholyte with an anion-exchange membrane, and obtaining a nickel chloride solution as the anolyte, using metallic nickel as an anode, a conductive material as a cathode, and high purity hydrochloric acid as an electrolyte; a step of heating the nickel chloride solution under atmospheric pressure to 80 to 100°C and concentrating the same to obtain a concentrated nickel chloride solution; and a step of heating the obtained concentrated nickel chloride solution in an oxygen-free atmosphere under atmospheric pressure to 180 to

220°C and drying the same to obtain the anhydrous nickel chloride.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/126442 A1



アノードとして金属ニッケル、カソードとして導電性材料、電解液として高純度塩酸を使用し、アノライトとカソライトを陰イオン交換膜で分離してイオン交換膜電解を行って、アノライトとして塩化ニッケル溶液を得る工程、塩化ニッケル溶液を、大気圧下で80～100℃に加熱して濃縮し、濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程、得られた濃縮塩化ニッケル溶液を、無酸素雰囲気中、大気圧下で180～220℃に加熱して乾燥し、無水塩化ニッケルを得る工程、を含む、無水塩化ニッケルの製造方法によって、ガス成分以外の不純物元素含有量が10wtppm未満であり、硼素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、ヒ素、銀、カドミウム、インジウム、錫、タリウム、鉛含有量が1wtppm未満である無水塩化ニッケルを提供する。

明 細 書

発明の名称：無水塩化ニッケル及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機金属気相成長法（以下MO-CVD：Metal Organic Chemical Vapor Deposition）および原子層堆積法（以下ALD：Atomic Layer Deposition）のプリカーサー原料用に適した無水塩化ニッケル及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 次世代超高密度半導体デバイス（ULSI）の製造に使用されるニッケル薄膜は、MO-CVDまたはALDにより製膜されるが、この原料ガスとして有機金属錯体が前駆体（プリカーサー）として使用される。このプリカーサー用原料となる無水塩化ニッケルは高純度であることが求められ、幾つかの製造方法が提案されている（特許文献1、特許文献2、特許文献3）。特許文献1は、塩化ニッケルを240～250℃で1段目乾燥、300～340℃で2段目乾燥することで、無水塩化ニッケルを水分0.2～0.3wt%として製造する方法を開示している。特許文献2は、金属ニッケルを塩酸で溶解し、不純物除去し、塩化ニッケル溶液を脱水／乾燥、造粒することで無水塩化ニッケルを製造する方法を開示している。また、粒径4mm以上の粒子が1質量%以下で、かつ、0.3mm以下の粒子が60質量%以下であること、嵩密度が1.5～0.9kg/Lであること、実施例で無水塩化ニッケル中、水分0.1wt%、鉄10～40wtppmとしたことを開示している。特許文献3は、塩化ニッケル六水塩を、大気圧又は100torrで160～200℃で熱処理し、NiO含有率0.1～1wt%の無水塩化ニッケルを製造する方法を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第4918194号公報

特許文献2：特許第4127477号公報

特許文献3：特開平11-263625号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来の製造方法では、製造された無水塩化ニッケルには、鉄が50wtppm程度残存し、また無水塩化ニッケル以外の成分が1wt%程度含まれるものであった。本発明者の知見によれば、このような不純物成分が残存する無水塩化ニッケルを、MO-CVDまたはALD用プリカーサーの原料として半導体ウエハ上でデバイス作製に使用した場合には、得られるニッケル膜は、膜抵抗の増大やゲート電圧の不安定化をもたらすという問題がある。さらにこのような不純物成分が残存する無水塩化ニッケルを使用した場合には、CVD原料のプリカーサーを合成する際の収率が低くなるという問題がある。

[0005] したがって、本発明の目的は、従来よりも高純度で、不純物成分の含有量が低減された、無水塩化ニッケル及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、鋭意検討の結果、金属ニッケルを原料として、イオン交換膜電解法によって塩化ニッケル水溶液を作製し、必要に応じて主な不純物である鉄イオンを除去し、その後、濃縮、脱水工程において外来不純物が少なくなる環境を整えることによって、高純度無水塩化ニッケルが得られることを見出して、本発明に到達した。

[0007] したがって、本発明は次の(1)以下を含む。

(1)

ガス成分以外の不純物元素の含有量合計が10wtppm未満であり、硼素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、ヒ素、銀、カドミウム、インジウム、錫、タリウム、鉛含有量がそれぞれ1wtppm未満であり、珪素、コ

バルト含有量がそれぞれ5 w t p p m未満である、無水塩化ニッケル。

(2)

酸素含有量が350 w t p p m未満（又は、含水率0.5 w t %未満）である無水塩化ニッケル。

(3)

粒径4 mm以上の粒子合計が10 w t %以上、好ましくは50 w t %以上で、かつ、粒径0.3 mm以下の粒子が30 w t %以下、好ましくは10 w t %以下である、(1)又は(2)に記載の無水塩化ニッケル。

(4)

かさ密度が1.5~3.0 g / c m³、タップ密度が2.0~3.3 g / c m³である事を特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の無水塩化ニッケル。

[0008] さらに、本発明は次の(11)以下を含む。

(11)

アノードとして原料金属ニッケルを使用し、カソードとして導電性材料を使用し、電解液として高純度塩酸を使用し、アノライトとカソライトを陰イオン交換膜で分離してイオン交換膜電解を行って、アノライトとして塩化ニッケル溶液を得る工程、

得られた塩化ニッケル溶液を、大気圧下で80~100℃に加熱して濃縮し、濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程、

得られた濃縮塩化ニッケル溶液を、大気圧下で180~220℃に加熱して乾燥脱水し、無水塩化ニッケルを得る工程、

を含む、無水塩化ニッケルの製造方法。

(12)

アノライトとして塩化ニッケル溶液を得る工程の後に、

以下の(a)~(c)のいずれかの工程が設けられ：

(a) 塩化ニッケル溶液を、溶媒抽出剤と接触させた後に分離して、鉄除去された塩化ニッケル溶液を得る工程；

(b) 塩化ニッケル溶液を、イオン交換樹脂と接触させた後に分離して、鉄除去された塩化ニッケル溶液を得る工程；

(c) 塩化ニッケル溶液に対して、過酸化水素水を添加し、又は酸素含有気体を吹き込んで、酸化還元電位を700 mV以上へとすることによって、鉄イオンを3価へと酸化して、析出沈殿させた後に分離して、鉄除去された塩化ニッケル溶液を得る工程、

さらに、上記設けられた(a)～(c)のいずれかの工程の後に、鉄除去された塩化ニッケル溶液を塩化ニッケル溶液として使用して、

得られた塩化ニッケル溶液を、大気圧下で80～100℃に加熱して濃縮し、濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程、が行われる、(11)に記載の方法。

(13)

濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程において、得られた塩化ニッケル溶液が、石英容器中で、加熱して濃縮される、(11)又は(12)に記載の方法。

(14)

濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程において、加熱が大気中で行われる、(11)～(13)のいずれかに記載の方法。

(15)

無水塩化ニッケルを得る工程において、得られた濃縮塩化ニッケル溶液が、石英容器上で、加熱して乾燥脱水される、(11)～(14)のいずれかに記載の方法。

(16)

無水塩化ニッケルを得る工程において、乾燥が不活性ガス雰囲気中で行われる、(11)～(15)のいずれかに記載の方法。

(17)

無水塩化ニッケルを得る工程が、得られた濃縮塩化ニッケル溶液を、大気圧下で180～220℃に加熱して乾燥脱水しながら粉碎して、粉末の無水

塩化ニッケルを得る工程である、(11)～(16)のいずれかに記載の方法。

(18)

ガス成分以外の不純物元素の含有量合計が10wtppm未満であり、硼素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、ヒ素、銀、カドミウム、インジウム、錫、タリウム、鉛含有量がそれぞれ1wtppm未満であり、珪素、コバルト含有量がそれぞれ5wtppm未満である、(11)～(17)のいずれかに記載の無水塩化ニッケルの製造方法。

(19)

酸素含有量が350wtppm未満（又は、含水率0.5wt%未満）である、(11)～(18)のいずれかに記載の無水塩化ニッケルの製造方法。

(20)

無水塩化ニッケルが、粒径4mm以上の粒子合計が10wt%以上、好ましくは50wt%以上で、かつ、粒径0.3mm以下の粒子が30wt%以下、好ましくは10wt%以下である、(11)～(19)のいずれかに記載の無水塩化ニッケルの製造方法。

(21)

かさ密度が1.5～3.0g/cm³、タップ密度が2.0～3.3g/cm³である事を特徴とする、(11)～(20)のいずれかに記載の無水塩化ニッケルの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、従来よりも高純度で、不純物成分の含有量が低減された、無水塩化ニッケルを得ることができる。この高純度無水塩化ニッケルを、半導体ウエハ上でデバイス作製に使用した場合には、仕事関数に影響を与える遷移金属不純物が少ないため、安定したゲート電圧が実現できる。また、高純度であるために、ニッケルシリサイドの形成においても、不純物による

抵抗上昇が少なくなる。また、高純度であるために、CVD原料のプリカーサーを合成する際の収率が向上する。また、本発明の製造方法では、高濃度の強酸による溶解を含まないために、従来よりも環境負荷が小さく、簡便な設備で製造できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は電解合成に使用される電解槽の構成を示す説明図である。

[図2]図2は電解合成に使用される、アノードバスケットを備えた電解槽の構成を示す説明図である。

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。本発明は以下に挙げる具体的な実施の態様に限定されるものではない。

[0012] [無水塩化ニッケルの製造]

本発明の無水塩化ニッケルは、アノードとして原料金属ニッケルを使用し、カソードとして導電性材料を使用し、電解液として高純度塩酸を使用し、アノライトとカソライトを陰イオン交換膜で分離して、イオン交換膜電解を行って、アノライトとして塩化ニッケル溶液を得る工程、得られた精製塩化ニッケル溶液を、大気圧下で80～100℃に加熱して濃縮し、濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程、得られた濃縮塩化ニッケル溶液を、大気圧下で180～220℃に加熱して乾燥脱水し、無水塩化ニッケルを得る工程、を含む方法によって、製造することができる。尚、精製塩化ニッケル溶液を前記加熱濃縮する場合、80℃より低い温度で処理すると濃縮に非常に時間がかかるため好ましくなく、100℃より高温で処理すると液が沸騰するため好ましくない。また、濃縮された塩化ニッケル溶液を乾燥脱水する場合、180℃より低温で処理すると乾燥に非常に時間がかかるため好ましくなく、220℃より高温で処理すると加熱装置の制約や取扱いが危険になるため好ましくない。

[0013] [鉄除去工程]

上記製造方法において、得られる塩化ニッケル溶液に不純物となる鉄イオ

ンが混入している場合がある。好適な実施の態様において、鉄イオンを除去する工程を行うことができる。この鉄除去工程は、上記のアノライトとして塩化ニッケル溶液を得る工程の後に行うことができ、鉄除去されて精製された塩化ニッケル溶液を、上記の大気圧下で80～100℃に加熱して濃縮し濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程の材料として使用することができる。この鉄除去工程として、以下に挙げる「溶媒抽出」、「イオン交換」又は「鉄酸化」の工程を使用することができる。

[0014] [溶媒抽出]

好適な実施の態様において、鉄除去工程として、溶媒抽出の工程を行うことができる。溶媒抽出工程では、塩化ニッケル溶液に溶媒抽出剤を接触させて、鉄イオンを抽出除去する。溶媒抽出剤としては、例えば2-エチルヘキシルホスホン酸水素2-エチルヘキシル、リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸をあげることができ、2-エチルヘキシルホスホン酸水素2-エチルヘキシルが好ましい。溶媒抽出剤は、塩化ニッケル溶液と分離して、除去することができ、所望により活性炭等の公知の手段によって、除去を完全なものとするすることができる。

[0015] [イオン交換]

好適な実施の態様において、鉄除去工程として、イオン交換の工程を行うことができる。イオン交換工程では、イオン交換樹脂と接触させて鉄イオンをイオン交換除去する。イオン交換樹脂としては、例えば強塩基性陰イオン交換樹脂、キレート樹脂をあげることができ、強塩基性陰イオン交換樹脂が好ましい。

[0016] [鉄酸化]

好適な実施の態様において、鉄除去工程として、鉄酸化の工程を行うことができる。鉄酸化工程では、鉄イオンを酸化して塩化ニッケル溶液中の鉄イオンを3価にして析出沈殿させ、これを濾過分離する。鉄イオンの酸化は、塩化ニッケル溶液中へ、過酸化水素水を添加する、又は、酸素含有気体を吹き込み、酸化還元電位を700mV以上にして、行うことができる。

[0017] [原料金属ニッケル]

原料金属ニッケルとしては、4 N (99.99%) 以上の純度を有するものであれば制限無く使用できるが、さらに高純度な例えば5 N (99.999%)、あるいは6 N (99.9999%) の純度を有するものを用いれば主な不純物である鉄を除く工程を省略出来る為、より好ましい。

原料金属ニッケルは、電解を行うために、電解状態を安定化するため平坦かつ平滑な形状を有するものが好ましい。本発明における4 N (99.99%) の金属ニッケルとは、水素、炭素、窒素、酸素等のガス成分を除いて検出された不純物の含有量の合計が0.01%未満である純度の金属ニッケルをいう。

[0018] [アノード]

ニッケルを電気分解するにあたっては、直接ニッケルをアノードとする方法か、又は不溶性電極を介してニッケルに通電する方法がある。不溶性電極を用いる場合は、一般的なものであれば制限無く使用できるが、例えば白金又は白金めっきをしたチタン、あるいは白金族酸化物を塗布焼成したチタン等が好ましい。

[0019] [カソード]

カソードとしては、導電性があれば制限無く使用できるが、例えばチタン、ニッケルあるいは黒鉛が好ましい。

[0020] [電解液]

電解液としては高純度なものであれば制限無く使用できるが、特級、又は電子工業用高純度の塩酸が使用でき、使用時にこれを純水で希釈して、例えば濃度0.1~6.0規定の希塩酸として使用できる。

[0021] [陰イオン交換膜]

陰イオン交換膜としては、公知の陰イオン交換膜が使用できる。

[0022] [塩化ニッケル溶液]

アノライトとして得られる塩化ニッケル溶液は、ガス成分を除いて、既に高純度なものである。したがって、本発明は、高純度塩化ニッケル溶液、及

びその製造方法にもある。

[0023] [加熱濃縮]

塩化ニッケル溶液を、加熱濃縮して、濃縮塩化ニッケル溶液が得られる。加熱濃縮は、大気圧下で、80～100℃、好ましくは90～100℃に加熱して行われる。好適な実施の態様において、加熱濃縮は、大気中で行われる。好適な実施の態様において、塩化ニッケル溶液（塩化ニッケル希塩酸溶液）が、石英容器中で、加熱濃縮される。

[0024] [加熱乾燥脱水]

濃縮塩化ニッケル溶液を加熱脱水乾燥して、無水塩化ニッケルが得られる。加熱脱水乾燥は、大気圧下で180～220℃、好ましくは190～210℃に加熱して行われる。好適な実施の態様において、加熱乾燥は不活性ガス中で行われる。好適な実施の態様において、濃縮塩化ニッケル溶液が石英容器上で加熱乾燥される。

[0025] [粉碎]

好適な実施の態様において、濃縮塩化ニッケル溶液を加熱乾燥しながら粉碎して、粉末の無水塩化ニッケルを得ることができる。好適な実施の態様において、この粉碎は石英容器上で行うことができる。

[0026] [無水塩化ニッケル]

得られた無水塩化ニッケルは、ガス成分以外の不純物元素の総含有量合計が10wtppm未満であり、硼素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、ヒ素、銀、カドミウム、インジウム、錫、タリウム、鉛含有量がそれぞれ1wtppm未満であり、珪素、コバルト含有量がそれぞれ5wtppm未満である。

尚、本明細書において、ガス成分元素とは、酸素、窒素、水素、炭素をいう。ガス成分元素以外の不純物元素の含有量は、グロー放電質量分析法（以下GD-MS: Glow Discharge Mass Spectrometry）によって測定した値をいう。

[0027] [無水塩化ニッケル粉末]

好適な実施の態様において、無水塩化ニッケルは粉末として得られる。好適な実施の態様において、無水塩化ニッケル粉末は粒径4 mm以上の粒子合計が例えば10質量%以上、好ましくは50質量%以上で、粒径0.3 mm以下の粒子が30質量%以下、好ましくは10質量%以下である。これらの粒径と含有割合は、篩別によって測定することができる。

[0028] [CVD原料]

本発明による高純度無水塩化ニッケルは、優れたCVD（化学気相法）原料となる。したがって、本発明は、高純度無水塩化ニッケルを使用したCVD原料、該CVD原料によって形成されたニッケル膜又はニッケル微粉にもあり、該ニッケル膜又はニッケル微粉によって形成された半導体デバイス、電子回路又は電子デバイス等にもあり、これらの製造方法にもある。

実施例

[0029] 以下に実施例を挙げて、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。

[0030] [実施例1]

イオン交換膜（炭化水素系陰イオン交換膜）を取り付けた電解槽を用意し、アノライトには純水で濃度1規定に希釈した高純度塩酸、カソライトには同様に濃度6規定塩酸を夫々8 L入れた。アノードとして導線を取り付けた純度5 Nのニッケル2,409 gを、カソードにはチタン板を用意した。アノード、カソード間に直流電源を接続し、電流値を5 A定電流として、120時間通電した。その間、電圧は1.4~2.8 Vの間で変動した。液温度は開始時30°Cが最高35°Cまで上昇した。電解後、ニッケル重量を測定した所、1,736 gに減少しており、溶解重量は673 gであった。このようにして、電解合成によって塩化ニッケル溶液を得た。

当該溶液の濃度分析をした所、ニッケル濃度は84 g/L、鉄濃度は0.1 mg/L以下であった。

[0031] 次に、当該溶液の一部1.5 Lを石英容器に入れ、ホットプレート上で1

00℃まで加熱し、水分を蒸発させた。水分がなくなった所で（すなわち、シャーベット状となったところで）、大気中でさらに温度を180℃まで上げて2時間保持した。出来上がった結晶を回収した所、270g得られた。

これを窒素雰囲気中で石英製容器を用いて粉砕、篩分けをして、塩化ニッケル粉末を得た。

該塩化ニッケル粉末をエックス線回折で結晶構造を解析した所、無水塩化ニッケルが出来ていることを確認した。

該無水塩化ニッケル結晶をGD-MS分析で不純物品位定量を行った所、表1の結果であった。又、篩を用いた粒度の測定、かさ密度、タップ密度を調べた結果も併せて表1に示す。

[0032] [比較例1]

実施例1で電解工程終了後に得られた塩化ニッケル溶液1.5Lを石英容器に入れ、ホットプレート上で90℃まで加熱し、水分を蒸発させた。水分がなくなった所で、大気中でさらに温度を160℃まで上げて2時間保持した。出来上がった結晶を回収した所、285g得られた。

これを窒素雰囲気中で石英製容器を用いて粉砕、篩分けをして、塩化ニッケル粉末を得た。

該塩化ニッケル粉末をエックス線回折で結晶構造を解析した所、無水塩化ニッケル以外に塩化ニッケル六水和物が出来ていることを確認した。

該無水塩化ニッケル結晶をGD-MS分析で不純物品位定量を行った所、表1の結果であった。又、篩を用いた粒度の測定、かさ密度、タップ密度を調べた結果も併せて表1に示す。

[0033] [実施例2]

実施例1と同様の電解槽を用意し、アノライト、カソードも同様の塩酸を入れた。アノードとして導線を取り付けた純度4Nの市販ニッケル2.520gを、カソードにはチタン板を用意した。アノード、カソード間に直流電源を接続し、電流値を5A定電流として、120時間通電した。その間、電圧は1.5～3.2Vの間で変動した。液温度は開始時28℃が最高36

℃まで上昇した。電解後、ニッケル重量を測定した所、1,840gに減少しており、溶解重量は680gであった。このようにして、電解合成によって塩化ニッケル溶液を得た。

当該溶液の濃度分析をした所、ニッケル濃度は86g/L、鉄濃度は0.6mg/Lであった。

[0034] 電解工程終了後に得られた塩化ニッケル溶液1.5Lに、当該溶液の一部1.0Lと、ノルマルパラフィン830mLと溶媒抽出剤(2-エチルヘキシルホスホン酸水素2-エチルヘキシル)を170mL混合した溶媒抽出剤を同一容器に入れて30分間攪拌した後、1時間静置し、上層に分離した溶媒抽出剤を分離して、下層の塩化ニッケル溶液を回収した。次に該塩化ニッケル溶液に活性炭を20g添加し、1時間攪拌後濾過して、該塩化ニッケル溶液中に残った溶媒抽出剤を除去した。このように溶媒抽出処理して、精製した塩化ニッケル溶液を得た。

[0035] 次に該塩化ニッケル溶液を石英容器に入れ、ホットプレート上で90℃まで加熱し、水分を蒸発させた。水分がなくなった所で、大気中でさらに温度を200℃まで上げて2時間保持した。出来上がった結晶を回収した所、278g得られた。

これを窒素雰囲気下で石英製容器を用いて粉碎、篩分けをして、塩化ニッケル粉末を得た。

該塩化ニッケル粉末をエックス線回折で結晶構造を解析した所、無水塩化ニッケルが出来ていることを確認した。

該無水塩化ニッケル結晶をGD-MS分析で不純物品位定量を行った所、表1の結果であった。又、篩を用いた粒度の測定、かさ密度、タップ密度を調べた結果も併せて表1に示す。

[0036] [実施例3]

実施例2で電解工程終了後に得られた塩化ニッケル溶液1.5Lに高純度塩酸を入れて液中の酸濃度を6規定にした。該塩化ニッケル溶液を、三菱化学株式会社製強塩基性陰イオン交換樹脂を0.5L充填したカラムに、空間

速度SV5～10で通液させた。このように陰イオン交換処理して、精製した塩化ニッケル溶液を得た。

[0037] 次に該塩化ニッケル溶液を石英容器に入れ、ホットプレート上で80℃まで加熱し、水分を蒸発させた。水分がなくなった所で、大気中でさらに温度を220℃まで上げて2時間保持した。出来上がった結晶を回収した所、276g得られた。

これを窒素雰囲気下で石英製乳鉢を用いて粉碎、篩分けをして、塩化ニッケル粉末を得た。

該塩化ニッケル粉末をエックス線回折で結晶構造を解析した所、無水塩化ニッケルが出来ていることを確認した。

該無水塩化ニッケル結晶をGD-MS分析で不純物品位定量を行った所、表1の結果であった。又、篩を用いた粒度の測定、かさ密度、タップ密度を調べた結果も併せて表1に示す。

[0038] [比較例2]

実施例2で電解工程終了後に得られた塩化ニッケル溶液1.5Lを、鉄を除去する精製工程を行わず、そのまま用いた以外は、実施例2と同じ結晶生成工程を行い、塩化ニッケル粉末を得た。

該塩化ニッケル粉末をエックス線回折で結晶構造を解析した所、無水塩化ニッケルが出来ていることを確認した。

該無水塩化ニッケル結晶をGD-MS分析で不純物品位定量を行った所、鉄が7wtppm含まれていた。他の成分も含めた結果を表1に示す。又、篩を用いた粒度の測定、かさ密度、タップ密度を調べた結果も併せて表1に示す。

[0039]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
原料ニッケル純度	5 N	4 N	4 N	5 N	4 N
鉄除去工程	無し	溶媒抽出	イオン交換	無し	無し
結晶化温度 (乾燥脱水温度)	180℃	200℃	220℃	160℃	200℃
硼素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、銅、亜鉛、ヒ素、銀、カドミウム、インジウム、錫、タリウム、鉛 (wt ppm)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
鉄 (wt ppm)	< 1	< 1	< 1	< 1	7
珪素、コバルト (wt ppm)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
六水塩有無	無し	無し	無し	有り	無し
粒径 4 mm 以上 (wt %)	63	58	74	55	72
粒径 0.3 mm 以下 (wt %)	6	9	6	10	8
かさ密度 (g/cm ³)	2.0	1.8	2.9	2.1	1.4
タップ密度 (g/cm ³)	2.5	2.3	3.2	2.6	1.9

[0040] 実施例 1～3 及び比較例 1、2 の無水塩化ニッケル結晶について、ドライルーム中で示差熱-熱重量同時測定 (TG-DTA) 装置によって測定して、含水率を求めた。それぞれの値は、以下の通りである。

実施例 1 : 0.4 実施例 2 : 0.3 実施例 3 : 0.3 比較例 1 : 15.3 比較例 2 : 0.3 (wt %)

[0041] 電解合成は、図 1 に示す装置を用いて行った。電解槽 1 は、陰イオン交換膜 4 で仕切られており、陽極側の内部は、アノライト 10 a、陰極側はカソ

ライト10bで満たされている。アノライト10aにはアノード2が取り付けられ、アノライトに浸漬させる状態で、原料ニッケル5が取り付けられている。また、カソライト10bにはカソード3が取り付けられ、カソライト10bに浸漬させる状態で、導電性材料6が取り付けられている。

[0042] 図2は、別の形態の装置を示している。カソード側は図1と同様だが、アノード側は原料ニッケル5がアノードバスケット50に入れられている。アノードバスケット50のカソード3を向いた面には開口部が設けられ、内部の原料ニッケル5が出ない様、その面を濾布51で閉じている。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明によれば、従来よりも高純度で、特に鉄成分の含有量が低減された、無水塩化ニッケルを、従来よりも低環境負荷の工程によって得ることができる。本発明は産業上有用な発明である。

符号の説明

- [0044] 1…電解槽
2…アノード
3…カソード
4…イオン交換膜
5…原料ニッケル
6…導電性材料
10a…アノライト
10b…カソライト
50…アノードバスケット
51…濾布

請求の範囲

- [請求項1] ガス成分以外の不純物元素の含有量合計が10wtppm未満であり、硼素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、ヒ素、銀、カドミウム、インジウム、錫、タリウム、鉛含有量がそれぞれ1wtppm未満であり、珪素、コバルト含有量がそれぞれ5wtppm未満である、無水塩化ニッケル。
- [請求項2] 酸素含有量が350wtppm未満（又は、含水率0.5wt%未満）である無水塩化ニッケル。
- [請求項3] 粒径4mm以上の粒子合計が10wt%以上で、かつ、粒径0.3mm以下の粒子が30wt%以下である、請求項1又は請求項2に記載の無水塩化ニッケル。
- [請求項4] かさ密度が1.5～3.0g/cm³、タップ密度が2.0～3.3g/cm³である事を特徴とする、請求項1～3に記載の無水塩化ニッケル。
- [請求項5] アノードとして原料金属ニッケルを使用し、カソードとして導電性材料を使用し、電解液として高純度塩酸を使用し、アノライトとカソライトを陰イオン交換膜で分離してイオン交換膜電解を行って、アノライトとして塩化ニッケル溶液を得る工程、
得られた塩化ニッケル溶液を、大気圧下で80～100℃に加熱して濃縮し、濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程、
得られた濃縮塩化ニッケル溶液を、大気圧下で180～220℃に加熱して乾燥脱水し、無水塩化ニッケルを得る工程、
を含む、無水塩化ニッケルの製造方法。
- [請求項6] アノライトとして塩化ニッケル溶液を得る工程の後に、
以下の（a）～（c）のいずれかの工程が設けられ：
（a）塩化ニッケル溶液を、溶媒抽出剤と接触させた後に分離して、鉄除去された塩化ニッケル溶液を得る工程；

(b) 塩化ニッケル溶液を、イオン交換樹脂と接触させた後に分離して、鉄除去された塩化ニッケル溶液を得る工程；

(c) 塩化ニッケル溶液に対して、過酸化水素水を添加し、又は酸素含有気体を吹き込んで、酸化還元電位を700mV以上へとすることによって、鉄イオンを3価へと酸化して、析出沈殿させた後に分離して、鉄除去された塩化ニッケル溶液を得る工程、

さらに、上記設けられた(a)～(c)のいずれかの工程の後に、鉄除去された塩化ニッケル溶液を塩化ニッケル溶液として使用して、

得られた塩化ニッケル溶液を、大気圧下で80～100℃に加熱して濃縮し、濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程、が行われる、請求項5に記載の方法。

[請求項7] 濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程において、得られた塩化ニッケル溶液が、石英容器中で、加熱して濃縮される、請求項5又は請求項6に記載の方法。

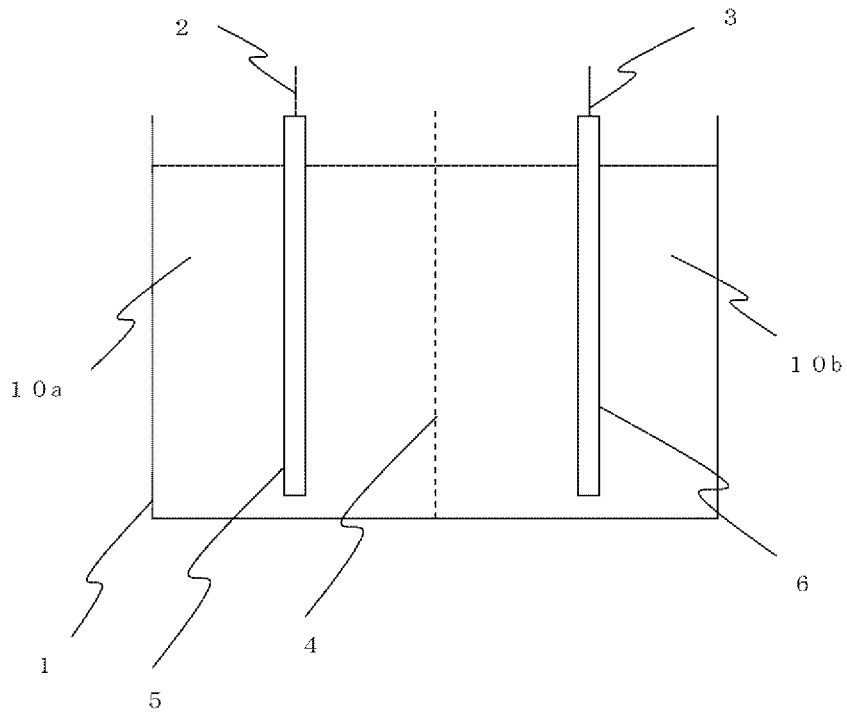
[請求項8] 濃縮塩化ニッケル溶液を得る工程において、加熱が大気中で行われる、請求項5～7のいずれかに記載の方法。

[請求項9] 無水塩化ニッケルを得る工程において、得られた濃縮塩化ニッケル溶液が、石英容器上で、加熱して乾燥脱水される、請求項5～8のいずれかに記載の方法。

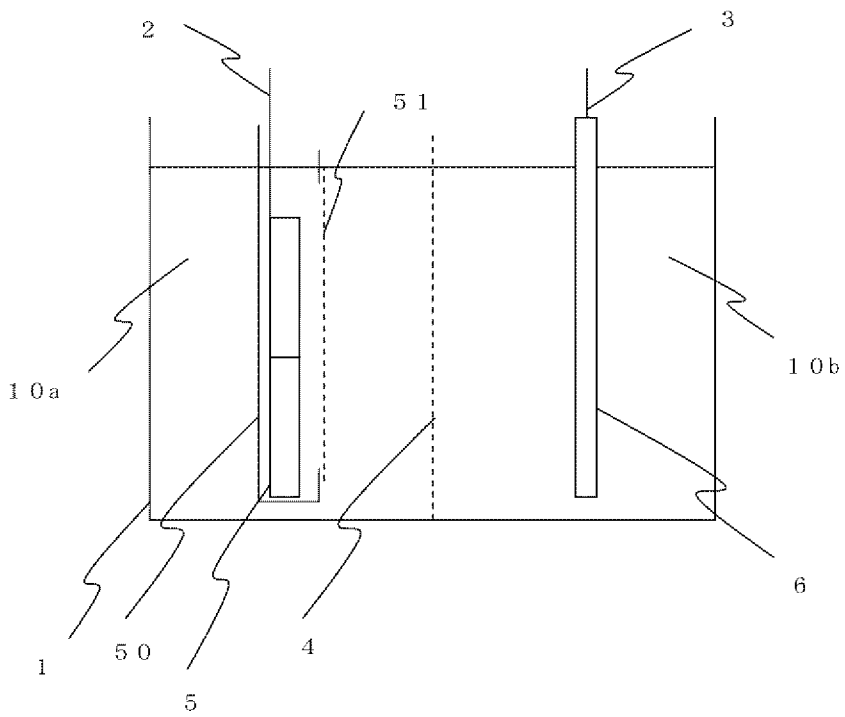
[請求項10] 無水塩化ニッケルを得る工程において、乾燥が不活性ガス雰囲気中で行われる、請求項5～9のいずれかに記載の方法。

[請求項11] 無水塩化ニッケルを得る工程が、得られた濃縮塩化ニッケル溶液を、大気圧下で180～220℃に加熱して乾燥脱水しながら粉碎して、粉末の無水塩化ニッケルを得る工程である、請求項5～10のいずれかに記載の方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/001085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G53/09(2006.01)i, C25B1/26(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, C23C16/14(2006.01)n

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)
C01G53/09, C25B1/26, H01L21/285, C23C16/14

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-348122 A (Kawatetsu Mining Co., Ltd.), 04 December 2002 (04.12.2002), claims; paragraph [0015] (Family: none)	1, 2, 4 3, 5-11
Y	JP 6-32618 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 08 February 1994 (08.02.1994), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4
Y	JP 2007-290937 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02 March 2017 (02.03.17)	Date of mailing of the international search report 14 March 2017 (14.03.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001085

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-248043 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraph [0007]; examples (Family: none)	1, 2, 4 3, 5-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C01G53/09(2006.01)i, C25B1/26(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, C23C16/14(2006.01)n

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（IPC））
 Int.Cl. C01G53/09, C25B1/26, H01L21/285, C23C16/14

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2017年
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年
 日本国登録実用新案公報 1994-2017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）
 JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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 請求項の番号
Y A	JP 2002-348122 A (川鉄鉱業株式会社) 2002.12.04, 特許請求の範囲、[0015] (ファミリーなし)	1, 2, 4 3, 5-11
Y	JP 6-32618 A (住友金属鉱山株式会社) 1994.02.08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4
Y	JP 2007-290937 A (住友金属鉱山株式会社) 2007.11.08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.03.2017	国際調査報告の発送日 14.03.2017
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 小野 久子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	4035
---	--	----	------

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 請求項の番号
Y A	JP 2010-248043 A (住友金属鉱山株式会社) 2010. 11. 04, 特許請求 の範囲、[0007]、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3, 5-11