

(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  
2015 年 5 月 7 日(07.05.2015)



(10) 国際公開番号

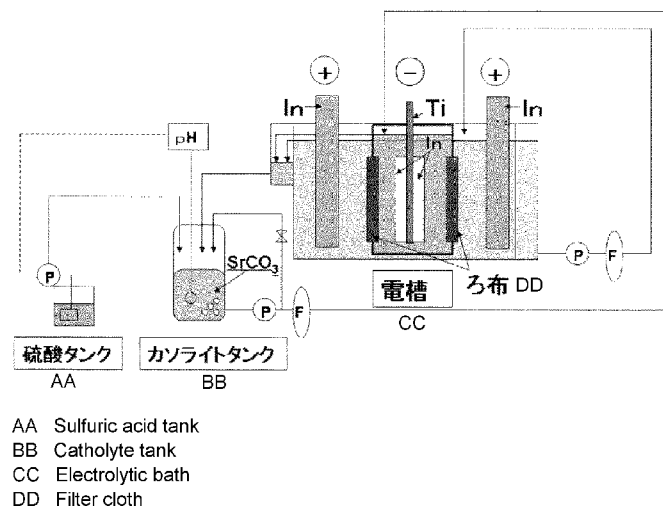
WO 2015/064201 A1

- (51) 国際特許分類:  
C25C 1/22 (2006.01) C22C 28/00 (2006.01)  
C22B 58/00 (2006.01) C25C 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073029
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 2 日(02.09.2014)
- (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 2013-227881 2013 年 11 月 1 日(01.11.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 日野 英治(HINO Eiji); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 大部裕史(OBU Hirohumi); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 J X 日鉱日石ファウンダリー株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇, 外(OGOSHI Isamu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 2 丁目 9 番 1 4 号 発明会館 5 階 小越国際特許事務所 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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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).

[続葉有]

(54) Title: HIGHLY PURE In AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 高純度 In 及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is highly pure In having a purity of 8N (99.999999%) or higher. Also provided is a production method that uses electrolysis to produce highly pure In and that is characterized in that: In having a purity of 5N (99.999%) is used as a starting material; and when using this starting material and performing electrolytic refining, the content of Pb within the electrolytic solution is reduced by adding highly pure  $\text{SrCO}_3$  to the electrolytic solution, electrodeposited In is separated from a cathode plate and accommodated in a crucible, the In is melted in atmospheric air or under an oxygen-containing atmosphere, and the molten result is subsequently stirred for 1-5 minutes and cast in order to obtain a purity of 8N (99.999999%) or higher. There is a possibility that the demand for In for use in LEDs such as InGaN, AlInGaP, and the like will grow and there will be a need to produce In in large quantities at a low cost in the future. The invention of the present application provides a technique that makes it possible to respond to this demand.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/064201 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

8 N (99.999999%) 以上の純度を有する高純度 I n。電解により高純度 I n を製造する方法であって、5 N (99.999%) の I n を原料とし、この原料を用いて電解精製する際に、電解液に高純度 S r C O<sub>3</sub> を添加して電解液中の P b の含有量を低減させ、さらに、電着 I n を陰極板から剥離してるつば内に收容し、大気中もしくは酸素含有雰囲気下で I n を溶解した後、溶湯を 1 ～ 5 分間攪拌し、さらにこれを鑄造して、8 N (99.999999%) 以上の純度とすることを特徴とする高純度 I n の製造方法。I n G a N、A l I n G a P などの L E D 用の I n 需要が伸びていくという可能性があり、今後大量にかつ安価に製造することが要求されるが、本願発明はこれに対応できる技術を提供する。

## 明 細 書

発明の名称：高純度  $\text{In}$  及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、リン化インジウム ( $\text{InP}$ ) の原料として特に有用である  $8\text{N}$  以上の純度を持つ高純度インジウム ( $\text{In}$ ) 及びそれを製造する方法を提供するものであり、さらに従来技術よりも安価に製造することができるという特徴を持つ電解精製による高純度  $\text{In}$  の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 一般に、 $3-5$  族化合物半導体の 1 つである  $\text{InP}$  のような化合物半導体単結晶の製造には、高純度の原料が使用されており、高純度の  $\text{In}$  の製造方法には、蒸留、ゾーン精製等の乾式法により、 $4\text{N}$  から  $6\text{N}$  以上に精製され、特許文献としては以下が挙げられる。

下記特許文献 1 には、 $1250^\circ\text{C}$  で蒸留することが、特許文献 2 には、ベーキング後にゾーンメルトすることが、特許文献 3 には、塩素ガスと反応させて蒸留し、塩化  $\text{In}$  を蒸留水と不均化反応させることが、特殊な例として特許文献 4 に蒸留した  $\text{In}$  を連続して鑄造する方法が記載されている。

[0003] 一方、湿式精製における従来技術を見ると、特許文献 5 に  $\text{In}$  の精製方法が記載されている。その具体的内容は、次の通りである。

$\text{Cd}$  を  $10\text{ppm}$  未満、かつ  $\text{Ti}$  を  $1\text{ppm}$  未満含有する粗  $\text{In}$  を原料として、これをアノードとして塩酸浴で  $\text{In}$  濃度： $100\sim300\text{g/L}$ 、 $\text{pH}$ ： $0.5\sim2$ 、電流密度： $0.5\sim2\text{A/dm}^2$  で電解精製を行っている。

隔膜によって陽極室と陰極室を分けて電解精製を行い、電解後は陽極室の電解液を抜き取って濾過後、陰イオン交換樹脂と接触させることにより浄液を行っている。更に電流密度  $0.3\sim2.5\text{A/dm}^2$  での電解により電解液中の  $\text{In}$  より貴な不純物を除去し、これを陰極室に供給して電解精製を行っている。

[0004] 隔膜の材質としては、例として綿等の天然繊維、ポリエチレン、ポリプロ

ピレン、ポリエステル等の合成繊維の織布、不織布が挙げられ、十分に小さな通孔を有するものが好ましいとされ、実施例ではテトロン濾布が使用されている。

フィルターについては、濾過ができれば良いという程度で、実施例ではカートリッジフィルターを使用している。

しかし、この特許文献5は、高価な陰イオン交換樹脂を使用しなければならないという問題及び電解液の浄液のため、不純物を除去する電解を行う必要があるという問題がある。

[0005] 下記特許文献6は、Inの精製方法の記載がある。これは、前記特許文献5の改良版と考えられる。実施例では4～5 Nの純度であるが、特許文献5よりも不純物の多い粗Inを原料として、これをアノードとして塩酸浴でIn濃度：100～200 g/L、pH：1.5～2.5、電流密度：0.5～2 A/dm<sup>2</sup>で電解精製を行っている。

[0006] 隔膜によって陽極室と陰極室を分けて電解精製を行い、電解後は陽極室の電解液を抜き取り、陰イオン交換樹脂と接触させることにより浄液を行っている。更に電流密度：0.3～2.5 A/dm<sup>2</sup>での電解、及び金属Inと電解液を接触することにより、電解液中のInより貴な不純物を除去し、これを陰極室に供給して電解精製を行っている。また、セラミックフィルター等を使用した隔膜電解により、Inイオンを電解液に補給する方法も記載されている。

[0007] 隔膜の材質としては、例として綿等の天然繊維、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の合成繊維の織布、不織布が挙げられ、十分に小さな通孔を有するものが好ましいとなっている。実施例ではテトロン濾布を使用している。

濾過については必要に応じて行うこともできるという程度で、実施例ではカートリッジフィルターを使用している。

しかし、この特許文献6は、特許文献5と同様に、高価な陰イオン交換樹脂を使用しなければならないという問題及び電解液の浄液のため不純物を除

去する電解を行う必要があるという問題がある。

[0008] 下記特許文献7には、高純度金属Inとその製造方法及び用途の記載がある。具体的内容は、次の通りである。

2段階の電解精製を行い、2段目の電解精製で得られた電析Inを鑄造する際に不活性ガスを吹き込むことで残留揮発分を除去することにより精製を行っている。この特許文献7の達成純度は「6N水準」であるとしている。

[0009] 電解は塩酸浴でも硫酸浴でも良く、In濃度：20～80g/L、pH：1.0～2.5が好ましいとなっており、隔膜は使用していない。第1電解と第2電解の合計電流密度が100～500A/m<sup>2</sup>（1～5A/dm<sup>2</sup>）であること、第1電解よりも第2電解の電流密度を低くしている。鑄造時にフラックスとして水酸化Na、または水酸化Naと硝酸Naの混合物を添加してClを0.03ppm以下、Sを0.01ppm以下としている。

[0010] 実施例1は不活性ガス吹き込みなし、実施例2は不活性ガス吹き込み、実施例3～5はフラックスを使用して不活性ガスを吹き込んだ結果である。この特許文献7は、2段階での電解のためコスト高になるという問題があり、また1段目と2段目の間にアノード作製のための鑄造を行う必要があり、工程が複雑になるという問題がある。

[0011] 特許文献8には、Inの精製方法において、陽極室から電解液を抜き取り、ろ過後、この電解液を陰イオン交換樹脂と接触させる工程、電解質が隔膜により陽極室と陰極室に隔てられた電解浄液槽の陰極室に供給して電解液を浄液する工程からなる精製方法が記載されている。この場合も、高価な陰イオン交換樹脂を使用しなければならないという問題及び電解液の浄液のため不純物を除去する電解を行う必要があるという問題がある。そして、達成している純度は6Nレベルに過ぎない。

[0012] 特許文献9には、In含有物を塩酸で溶解し、この溶解液にアルカリを加えてpHが0.5～4の範囲内の所定の値になるように中和し、溶解液中の所定の金属イオンを水酸化物として析出させて除去し、次いで、これに硫化水素ガスを吹き込み、次工程の電解に有害な金属イオンを硫化物として析出除

去した後、この溶解液を電解元液としてInメタルを電解精製する。

[0013] この方法によって、ITOターゲット層から純度99.999%以上のInを回収できるとする記載がある。しかし、この場合は、5Nレベルの純度を有するInの回収方法に過ぎない。

[0014] 特許文献10には、後述する本願発明で使用する高純度炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )の製造方法が開示されているので、参考までに掲示する。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2002-212647号公報  
特許文献2：特開平04-026728号公報  
特許文献3：特開平01-156437号公報  
特許文献4：特開平10-121163号公報  
特許文献5：特開平01-031988号公報  
特許文献6：特開平01-219186号公報  
特許文献7：特開2005-179778号公報  
特許文献8：特開昭64-31988号公報  
特許文献9：特開2007-131953号公報  
特許文献10：特開平9-77516号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明は、特にInPの原料として有用である8N以上の純度を持つ高純度In及びそれを製造する方法を提供することを課題とし、さらに従来技術よりも安価に製造することができる電解精製による製造方法を提供することを課題とする。InGaN、AlInGaPなどのLED用のInの需要が伸びていくという可能性があり、今後大量にかつ安価に製造することが要求されるが、本願発明はこれに対応できる技術を提供する。

### 課題を解決するための手段

[0017] 以上から、本出願は、次の発明を提供する。

尚、本発明において、ガス成分元素である炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）を除き、各元素濃度の分析値は、GDMS（Glow Discharge Mass Spectrometry）法によって分析した値である。また、本発明で使用する「ppm」の単位表記は、「wt ppm」を意味する。

1) 8N（99.999999%）以上の純度を有する高純度In。

2) 硫黄（S）の含有量が0.01ppm未満であることを特徴とする上記1)記載の高純度In。

3) 鉛（Pb）及び亜鉛（Zn）の含有量が、GDMS分析において検出限界値未満である上記1)又は2)に記載の高純度In。

4) 鉄（Fe）、錫（Sn）及びシリコン（Si）の含有量が、GDMS分析において検出限界値未満である上記1)～3)のいずれか一項に記載の高純度In。

[0018] 5) 電解により高純度Inを製造する方法であって、5N（99.999%）のInを原料とし、この原料を用いて電解精製する際に、電解液に高純度SrCO<sub>3</sub>を添加して電解液中のPbの含有量を低減させ、さらに、電着Inを陰極板から剥離してるつぼ内に収容し、大気中もしくは酸素含有雰囲気下でInを170～190℃で溶解した後、溶湯を1～5分間攪拌し、さらにこれを鋳造して、8N（99.999999%）以上の純度とすることを特徴とする高純度Inの製造方法。

6) アノード液（アノライト）とカソード液（カソライト）を5cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>sec以下の通気性をもつ隔膜で仕切り、カソードに接する電解液を予め0.5μm以下の細孔を持つフィルターで濾過し、精製することを特徴とする上記5)に記載の高純度Inの製造方法。

7) 電解精製による高純度Inの製造方法であって、アノード液（アノライト）とカソード液（カソライト）を、5cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>sec以下の通気性を持つ隔膜で仕切り、さらに、カソライトの一部を電解槽とは異なるカソライトタンクに取り出し、カソライトタンク中のカソライトに高純度SrCO<sub>3</sub>

を添加することにより、カソライト中のPbを除去し、該Pbを除去したカソライトを細孔 $0.5\mu\text{m}$ 以下のフィルターに通液して濾過した後、電解槽中のカソードボックスに再び戻すように循環供給しながら電解精製し、8N（99.999999%）以上の純度とすることを特徴とする高純度Inの製造方法。

8）電解液を硫酸とし、pH：0.5～1.5で電解することを特徴とする上記5）～7）のいずれか一項に記載の高純度Inの製造方法。

9）電流密度： $1\sim 5\text{ A/dm}^2$ で電解することを特徴とする上記5）～8）のいずれか一項に記載の高純度Inの製造方法。

[0019] 10）電解液中のIn濃度： $65\sim 120\text{ g/L}$ 、Cl濃度： $11\sim 15\text{ g/L}$ として電解することを特徴とする上記5）～9）のいずれか一項に記載の高純度Inの製造方法。

11）高純度 $\text{SrCO}_3$ を $0.1\sim 2.0\text{ g/L}$ を添加して精製することを特徴とする上記5）～10）のいずれか一項に記載の高純度Inの製造方法。

12）上記5）～11）のいずれか一項に記載の高純度Inの電解精製方法で製造された高純度Inを陰極板から剥離し、大気中もしくは酸素含有雰囲気下で鑄造する際、 $170\sim 190^\circ\text{C}$ で鑄造することを特徴とする高純度Inの製造方法。

13）上記5）～12）のいずれか一項に記載の高純度Inの電解精製方法により8N（99.999999%）以上の純度とすることを特徴とする高純度In。

14）硫黄（S）の含有量が $0.01\text{ ppm}$ 未満とすることを特徴とする上記13）記載の高純度In。

15）鉛（Pb）及び亜鉛（Zn）の含有量が、GDMS分析において検出限界値未満とすることを特徴とする上記13）又は14）に記載の高純度In。

16）鉄（Fe）、錫（Sn）及びシリコン（Si）の含有量が、GDM

S分析において検出限界値未満とすることを特徴とする上記13)～15)のいずれか一項に記載の高純度In。

17) 電解液に添加される上記高純度SrCO<sub>3</sub>中の不純物元素であるSi、S、Ca、Fe、Ni、Pbが、それぞれSi:0.51ppm以下、S:4.9ppm以下、Ca:50ppm以下、Fe<0.5ppm、Ni<0.5ppm、Pb<0.1ppmであることを特徴とする上記5)～16)のいずれか一項に記載の高純度Inの製造方法。

### 発明の効果

[0020] 本願発明は、特にInPの原料として有用である8N以上の純度を持つ高純度In及びそれを製造する方法を提供することができる優れた効果を有する。また、本発明の電解精製による製造方法は、従来技術よりも安価に製造することができるという特徴を持つ。InGaN、AlInGaPなどのLED用のInの需要が急速に伸びており、今後大量にかつ安価に製造することが要求されるが、本願発明はこれに対応できる技術を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本願発明の電解精製による高純度Inの製造において使用する電解槽の説明図である。

### 発明を実施するための形態

[0022] 本発明の理解を容易にするために、試験の内容を説明する。

これまで、InPウェハーの原料であるInは、例えば4NのInをベーキング(1000℃)及び蒸留(1050℃)で6Nとする乾式法により精製されていた。しかし、乾式法は設備コスト及び製造コストがかかり、8N以上の高純度Inを増産するには、ベーキング工程と蒸留工程を複数回繰り返す必要もあり、多額の設備投資が必要である。そこで、湿式精製でInPに使用可能な高純度Inが得られるかを検討した。

また、従来技術では、6N以上という記載はあっても、実際は6NレベルのInしか達成しておらず、さらに高純度化が必要であった。本願発明は、

目標純度は8 N以上とし、硫酸浴での電解精製による試験を行った。

[0023] 本発明の電解精製による高純度Inの製造は、図1に示すような装置を用いて行なう。図1について説明すると、電解槽（電槽）中に陰極板となるチタン（Ti）製の金属板が配置され、陽極には純度5 NのInのインゴットが設置されている。カソードとアノードとの間には、隔壁の役割をする濾布を備えたカソードボックスが配置され、両電極板が仕切られている。

ここで、該濾布の細孔の規格は通気性というJIS L 1096で規格化されており、本発明では、124.5 Paにおいて、 $5\text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{ sec}$ 以下の通気性を有する濾布を使用して、アノライト中の浮遊物等の不純物がカソライト中に混同することを防いでいる。

[0024] さらに、電解槽の外側に、カソライトタンクを配置し、カソードボックス内の電解液の一部をカソライトタンクに導入し、この中に高純度 $\text{SrCO}_3$ を添加する。この処理を行うことによって、カソライト中に含有される鉛（Pb）を $\text{PbCO}_2\text{--O--CO}_2\text{Sr}$ としてカソライトタンクの底部に沈殿させ、Pbを除去したカソライトを電槽内のカソードボックス内に戻すことで、Pb除去されたカソライトが循環して使用される。

[0025] ここで、カソライトタンク内でPb除去されたカソライトは、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔を持つフィルターで濾過され、精製されることで、カソードボックス内へのPbの混入を防いでいる。フィルターの細孔は、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ であることが、より好ましい。

原料となるInは、5 N（99.999%）のInをアノードとして使用する。5 NレベルのInは蒸留法を単独で用いることにより容易に製造でき、市販品の材料を使用できる。

[0026] 前記蒸留法を単独で用いることにより製造した5 NのInの主たる不純物は、Pb（鉛）、Zn（亜鉛）、Sn（錫）であり、特に、Pbは1 ppm程度含有する。電解精製法で、Sn、Fe（鉄）、Ni（ニッケル）などの不純物は低減できるが、最も問題となるのは、Pbの除去であり、このPbを簡便に除去することが大きな課題となる。8 Nという純度の向上は、極め

て難しく、従来技術では、前記純度まで達成できなかったのが実情である。

[0027] 本願発明では、電解精製工程において硫酸溶液を使用しており、前記蒸留法によって製造された5 NのI n原料中のS（硫黄）は、0.005 ppmであるが、電解精製後に0.05 ppmに増加し、8 NのI nを製造するためには、電解精製後のS分の低減が必要となる。

さらに、Z nについても、前記蒸留法で製造された5 NのI n原料中にはZ nが0.1 ppm含有されており、電解精製後0.05 ppmに低減できているが、8 NのI nを製造するためには、不純物の低減化と工程中の不純物の混入防止という、さらに厳しい条件下で低減する必要がある。

[0028] 本発明の高純度I nの製造に際して、5 N（99.999%）のI nを使用し、かつ電解により精製しようとするものであるが、図1に示すような装置のカソライトタンク中の電解液に高純度S r C O<sub>3</sub>を添加してP bを低減させる。これが、本願発明の大きな特徴の一つである。基本は電解精製にあるので、乾式法による精製の1/5～1/6のコストで達成できるという優れた生産性向上の利点がある。

[0029] 高純度S r C O<sub>3</sub>の作製について説明すると、まず、特級硝酸ストロンチウム（S r（N O<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）を純水に溶解し、その液に特級炭酸アンモニウムを1.4倍当量添加したものを用いる。その反応式を、下記に示す。



この反応により、難溶性のS r C O<sub>3</sub>を沈殿させる。この後、さらに純度を上げるために、リパルプ洗浄を行い、次に固液分離のろ過を行い、これを乾燥させて、高純度のS r C O<sub>3</sub>を作製する。

このS r C O<sub>3</sub>の高純度化の技術は、上記特許文献10（特開平9-77516号公報）により作製することができる。

[0030] 電解精製は硫酸溶液中で行ない、カソードの周囲を取り巻くように前記カソードボックスが配置され、カソードボックスはアノード板に対向する面に濾布を張り、アノライト中の浮遊物等の不純物がカソライト中に混同することを防ぐようにした。

この濾布は、上記の通り、通気性  $5 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \text{ sec}$  以下、さらに好ましくは  $1 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \text{ sec}$  以下のものを使用した。電解槽内にあり、カソードボックスの外側に、 $5 \text{ N}$  の  $\text{In}$  を配置する。電解槽の外側には、カソライトタンクを配置し、カソードボックス内のカソライトの一部をカソライトタンクに導入し、この中に高純度  $\text{SrCO}_3$  を添加する。

[0031] 電解に際しては、電解液を硫酸とし、 $\text{pH } 0.5 \sim 1.5$  で電解する。 $\text{pH } 0.5$  未満では水素発生により電流効率が低下し、 $\text{pH } 1.5$  を超えると電解電圧が高くなるためである。

さらに、電流密度： $1 \sim 5 \text{ A} / \text{dm}^2$  で電解する。これは、 $1 \text{ A} / \text{dm}^2$  未満では生産性が悪く、 $5 \text{ A} / \text{dm}^2$  を超えると電解電圧が高くなるためである。またデンドライトが発生しやすく、電解精製においては  $\text{In}$  よりも貴な不純物がカソードに析出しやすいためである。

[0032] カソードに接する電解液（カソライト）中の  $\text{In}$  濃度： $65 \sim 120 \text{ g} / \text{L}$ 、 $\text{Cl}$  濃度： $11 \sim 15 \text{ g} / \text{L}$  として電解する。 $\text{In}$  濃度： $65 \text{ g} / \text{L}$  未満では、特に電解精製では水素発生により電流効率が低下し、 $120 \text{ g} / \text{L}$  を超えると高価な  $\text{In}$  の工程内在庫が増えるためである。

また、 $\text{Cl}$  濃度  $11 \text{ g} / \text{L}$  未満では  $\text{In}$  の電着がデンドライト状に析出して隔膜を破損し、 $\text{In}$  の純度を  $8 \text{ N}$  以上にすることができなくなる。 $15 \text{ g} / \text{L}$  を超えると、周辺機器の腐食を加速させるため好ましくない。 $8 \text{ N}$  以上の高純度化を達成し、かつ効率的な  $\text{In}$  の高純度化のためには、 $\text{Cl}$  濃度： $11 \sim 15 \text{ g} / \text{L}$  として電解することが必要である。

[0033] 高純度  $\text{SrCO}_3$  については、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g} / \text{L}$  をカソライトタンク中のカソライトに添加して、 $\text{Pb}$  を  $\text{PbCO}_2 - \text{O} - \text{CO}_2\text{Sr}$  としてカソライトタンクの底部に沈殿させる。 $\text{Pb}$  を沈殿させたカソライトタンク中のカソライトは、 $\text{PbCO}_2 - \text{O} - \text{CO}_2\text{Sr}$  を含まないように、細孔  $0.5 \mu\text{m}$  以下のフィルターを通して、カソードボックス内の電解液中に戻すことで、カソライトが循環して使用される。

[0034] 以上の工程によって、カソライトタンク中のカソライトに高純度  $\text{SrCO}_3$

を添加することにより、 $Pb^{2+}$ は $PbCO_2-O-CO_2Sr$ として析出させ、カソライトタンクの底部に沈殿するので、電解液中の $Pb$ が低減でき、電解精製される $In$ から $Pb$ を除去することが可能となる。 $SrCO_3$ の濃度 $0.1g/L$ 未満では $Pb$ の除去効果が低減し、 $2.0g/L$ を超えるとフィルターが目詰まりし、フィルターの交換頻度が高くなる。

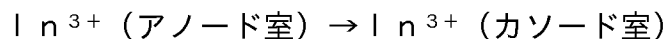
[0035] 本願発明による電解精製を行うと、アノードとして使用する原料 $In$ は電解液（アノライト）に溶解する。適正な電解条件では、 $In$ よりも貴な不純物はカソードに電着せず、アノード表面に残るか、電解液中に微細な浮遊物として混入するが、浮遊物となった場合はカソードに電着する $In$ に混入する可能性がある。したがって、電解精製の場合は、十分に小さい細孔を持つ隔壁を、アノードとカソードの間に配置することが好ましい。

[0036] (電極反応)

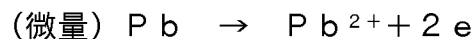
カソード反応は、次の通りである。



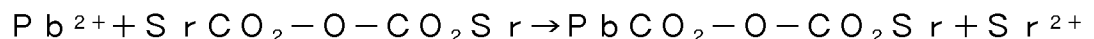
濾布膜



アノード反応は、次の通りである。



(カソライトタンク)



[0037] 上記カソライトタンク内の反応に示すように、 $SrCO_3$ の添加により $Pb^{2+}$ は $PbCO_2-O-CO_2Sr$ として析出するので、除去が可能となる。該 $Pb$ を除去したカソライトは、細孔 $0.5\mu m$ 以下のフィルターに通液して $PbCO_2-O-CO_2Sr$ を濾過した後、再び、カソードボックスに戻し、 $Ti$ 電極上にはカソライト中の $In$ が析出し、 $8N$ 以上の純度を有する $In$ を得ることができる。

[0038] 本発明において、カソライトタンクへ導入する高純度  $\text{SrCO}_3$  中の不純物は、 $\text{Si} : 0.51 \text{ ppm}$  以下、 $\text{S} : 4.9 \text{ ppm}$  以下、 $\text{Ca} : 50 \text{ ppm}$  以下、 $\text{Fe} < 0.5 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ni} < 0.5 \text{ ppm}$ 、 $\text{Pb} < 0.1 \text{ ppm}$  を使用することができる。なお、ここで使用される高純度  $\text{SrCO}_3$  中の不純物は、カソライト中で希釈されるので、実際に  $\text{In}$  中へ混入する量は、実施例に示すように、さらに低減される。

参考までに、市販の特級の  $\text{SrCO}_3$  の不純物は、 $\text{Si} : 8.4 \text{ ppm}$ 、 $\text{S} : 290 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ca} : 500 \text{ ppm}$ 、 $\text{Fe} : 6.5 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ni} < 6 \text{ ppm}$ 、 $\text{Pb} < 0.1 \text{ ppm}$  であり、 $\text{Pb}$  以外の不純物濃度は、本願発明において使用する高純度  $\text{SrCO}_3$  に比べて、およそ一桁以上高い。

[0039] 図1では、硫酸を使用した例を示しているが、塩酸浴での電解精製の場合、アノードからの塩素ガス発生を防ぎたいのであれば、特開平08-060264号公報（特許3089595号公報）の電解採取による  $\text{In}$  の回収方法（日鉱金属）のようにアノードボックスを設置して、アノードを硫酸と接触させるとよい。

[0040] 電解後、カソードから電析  $\text{In}$  を剥離し、 $170 \sim 190^\circ\text{C}$  で溶解・鋳造してインゴットを作製する。この溶解・鋳造の際に、陰極板から剥離した電着  $\text{In}$  をるつぼ内に収容し、大気中もしくは酸素含有雰囲気下で  $\text{In}$  を溶解した後、溶湯を1～5分間かけて十分に攪拌し、さらにこれを鋳造して、 $8\text{N}$ （ $99.999999\%$ ）以上の高純度  $\text{In}$  を得る。

前記大気中もしくは酸素含有雰囲気下で溶解することにより、 $\text{Zn}$ 、 $\text{S}$  等の酸化物が形成され、固体（亜鉛酸化物）又は気体（硫黄酸化物）の状態で、 $\text{In}$  中から分離、除去することができる。なお、上記酸素含有ガスとしては、高純度アルゴンと高純度酸素の混合ガスや酸素富化空気等が使用できる。

[0041] 上記の製造方法により、硫黄（ $\text{S}$ ）の含有量を  $0.01 \text{ ppm}$  未満に、鉛（ $\text{Pb}$ ）及び亜鉛（ $\text{Zn}$ ）の含有量をGDMS分析において検出限界値未満とし、さらに鉄（ $\text{Fe}$ ）、錫（ $\text{Sn}$ ）及びシリコン（ $\text{Si}$ ）の含有量もGD

MS分析において検出限界値未満とすることができ、8N（99.999999%）以上の純度を有する高純度Inを得ることができる。

## 実施例

[0042] 次に、本願発明の実施例及び比較例について説明する。

（実施例1）

実施例1として硫酸浴を用いた電解精製（図1に示す装置を使用）について説明する。カソードボックスで仕切られたアノライトとカソライトの間には、通気性 $5\text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{ sec}$ 以下の濾布が配置され、アノライト中に存在する浮遊物等の不純物がカソライト側へ混入することを防止した。なお、電解精製の条件については、カソライト中In濃度： $80\text{ g/L}$ 、pH：1.2、高純度 $\text{SrCO}_3$ ： $0.5\text{ g/L}$ 、電流密度： $3\text{ A/dm}^2$ 、カソライト中Cl濃度を $11\text{ g/L}$ とした。

[0043] カソライトタンクへ添加した高純度 $\text{SrCO}_3$ 中に含まれる不純物の含有量は、Si： $0.51\text{ ppm}$ 、S： $4.9\text{ ppm}$ 、Ca： $50\text{ ppm}$ 、Fe： $<0.5\text{ ppm}$ 、Ni： $<0.5\text{ ppm}$ 、Pb： $<0.1\text{ ppm}$ であった。

この高純度 $\text{SrCO}_3$ を使用して、カソライトタンク中のカソライトへ高純度 $\text{SrCO}_3$ を $0.5\text{ g/L}$ の濃度となるように添加し、Pbを $\text{PbCO}_2\text{--O--CO}_2\text{Sr}$ として沈殿させ、細孔 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のフィルターを通して濾過し、濾過後のカソライトを再びカソードボックスへ戻すように循環供給しながら、電解精製を実施した。電解精製後の電析したInをカソードのTi電極板から剥離し、不純物を分析した結果を表1に示す。

[0044] その結果、電解精製後のIn中の不純物は、Pb： $0.005\text{ ppm}$ 未満（検出限界値未満）に低減でき、Sn： $0.01\text{ ppm}$ 未満（検出限界値未満）、Ni： $0.006\text{ ppm}$ 、Fe： $0.001\text{ ppm}$ に低減できた。また、Znも $0.05\text{ ppm}$ に低減できたが、この含有量では、8Nの純度を達成できるものではなく、さらに、Sは蒸留法で製造した5NのIn原料中では $0.005\text{ ppm}$ であったが、電解精製後では電解液中の硫酸からのS分が混入して $0.05\text{ ppm}$ に増加し、8NのInを製造するためには、低

減しなくてはならないことになる。

[0045] 次に、電解精製後の電析したInをカソード板から剥離し、これをつば内に收容し、大気中でInを180℃で溶解した後、溶湯を3分間攪拌し、さらにこれを大気中で鑄造した。

その結果、鑄造後のIn中の不純物は、表1に示すように、Pbについては、電解精製後の含有量が維持され、0.005ppm未満（検出限界値未満）となっており、またSは0.008ppmとなり、電解精製後に0.05ppmに増加したが、鑄造工程によって大気中酸素と反応して酸化物を形成し、硫黄酸化物の気体状態となり、溶解しているInから分離、除去されたことで低減した。

[0046] さらに、鑄造工程後のZnは0.001ppm未満（検出限界値未満）となっているが、電解精製後には0.05ppm含有していたが、鑄造工程によって大気中酸素と反応して酸化物（スラグ）を形成して個体（浮遊物）の状態となり、鑄型に溶湯を流し込む際に鑄型に浮遊物が入らないようにして、Inから分離、除去され、検出限界値未満まで低減した。その他、電解精製後に、僅かではあるが、ある程度の含有量を示していたNa、Ca、Fe、Niについては、GDMSの検出限界値未満にまで低減した。

[0047] また、本実施例1では、上記以外の不純物として、Li、Be、B、F、Mg、Al、P、Cl、K、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Ga、Ge、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sb、Te、I、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Bi、Th、Uの元素の含有濃度は、GDMSの検出限界値未満なので、これらの元素は除く。以下の実施例においても、同様である。

以上の実施例の結果から明らかなように、電解精製および鑄造処理によって、いずれも不純物は低減し、特にPb、Zn、S、Fe、Sn、Siの不純物の極限までの低減ができ、8N純度のInが製造できた。また、歩留り

は 98%以上であった。

[0048]

[表1]

|            |  | 電解液中<br>SrCO <sub>3</sub> 濃度<br>(g/L) | 電解液中<br>Cl濃度<br>(g/L) | 鑄造温<br>度<br>(°C) | Na     | Si     | S     | Ca     | Fe     | Ni     | Zn     | Sn    | Pb     |
|------------|--|---------------------------------------|-----------------------|------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
|            |  | 単位 wtppm                              |                       |                  |        |        |       |        |        |        |        |       |        |
| 原料 (5N-In) |  | -                                     |                       | -                | 0.001  | 0.005  | 0.005 | 0.005  | 0.05   | 0.08   | 0.1    | 0.01  | 1.0    |
| 電解後        |  | 0.5                                   | 11.0                  | -                | 0.006  | <0.005 | 0.05  | 0.01   | 0.001  | 0.006  | 0.05   | <0.01 | <0.005 |
| 鑄造後        |  | -                                     |                       | 180              | <0.001 | <0.005 | 0.008 | <0.005 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.01 | <0.005 |

## [0049] (比較例 1)

次に、比較例 1 として、上記実施例 1 において、カソライトタンク内の電解液中へ高純度  $\text{SrCO}_3$  を添加する工程を無くし、電解液中の  $\text{Cl}$  濃度を  $8 \text{ g/L}$  とした。それ以外は、全て実施例 1 と同様の条件で  $\text{In}$  の電解精製を行った。

また、溶湯の鑄造時に実施例では大気中で溶湯をるつぼ内で攪拌して、溶湯中の不純物の酸化を促進させる工程を設けたが、この比較例 1 では、溶湯の攪拌工程を設けることなく、 $170^\circ\text{C}$  の溶湯温度で鑄造した。

この結果を表 2 に示す。比較例 1 の条件で電解精製し、鑄造された  $\text{In}$  中には、 $\text{Pb}$  が  $0.5 \text{ ppm}$ 、 $\text{S}$  :  $0.03 \text{ ppm}$ 、 $\text{Zn}$  :  $0.02 \text{ ppm}$  含有しており、 $8 \text{ N}$  の純度を達成することはできなかった。

その他の不純物については、実施例 1 と同等の含有量に低減できていた。すなわち、 $\text{Na}$  :  $0.001 \text{ ppm}$ 、 $\text{Si}$  :  $<0.005 \text{ ppm}$  (検出限界値未満)、 $\text{Ca}$  :  $0.004 \text{ ppm}$ 、 $\text{Fe}$  :  $0.001 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ni}$  :  $0.001 \text{ ppm}$ 、 $\text{Sn}$  :  $<0.01 \text{ ppm}$  (検出限界値未満) であった。

## [0050]

[表2]

|            | 電解液中<br>SrCO <sub>3</sub> 濃度<br>(g/L) | 電解液中<br>Cl濃度<br>(g/L) | 鑄造温<br>度 (°C) | Na    | Si     | S     | Ca    | Fe    | Ni    | Zn   | Sn    | Pb  |
|------------|---------------------------------------|-----------------------|---------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-----|
|            |                                       |                       |               |       |        |       |       |       |       |      |       |     |
| 原料 (5N-In) | -                                     | -                     | -             | 0.001 | 0.005  | 0.005 | 0.005 | 0.05  | 0.08  | 0.1  | 0.01  | 1.0 |
| 電解後        | 0.0                                   | 8.0                   | -             | 0.005 | <0.005 | 0.05  | 0.01  | 0.001 | 0.008 | 0.05 | <0.01 | 0.5 |
| 鑄造後        | -                                     | -                     | 170           | 0.001 | <0.005 | 0.03  | 0.004 | 0.001 | 0.001 | 0.02 | <0.01 | 0.5 |

単位 wtppm

## [0051] (実施例2)

実施例2として、カソライトタンク中への高純度 $\text{SrCO}_3$ の添加濃度を $0.1\text{ g/L}$ とし、カソライト中の $\text{In}$ 濃度： $65\text{ g/L}$ 、 $\text{pH}$ ： $0.5$ 、電流密度： $1\text{ A/dm}^2$ 、カソライト中 $\text{Cl}$ 濃度を $13\text{ g/L}$ とした。実施例1との電解精製条件との大きな相違点は、カソライト中の高純度 $\text{SrCO}_3$ の添加濃度を実施例1よりも低濃度とし、電解液中の $\text{Cl}$ 濃度を $11\text{ g/L}$ から $13\text{ g/L}$ へと高くした点にある。

[0052] カソライトタンクへ添加した高純度 $\text{SrCO}_3$ の不純物の含有量は、 $\text{Si}$ ： $0.51\text{ ppm}$ 、 $\text{S}$ ： $4.9\text{ ppm}$ 、 $\text{Ca}$ ： $50\text{ ppm}$ 、 $\text{Fe}$ ： $<0.5\text{ ppm}$ 、 $\text{Ni}$ ： $<0.5\text{ ppm}$ 、 $\text{Pb}$ ： $<0.1\text{ ppm}$ であった。

上記の条件で電解精製を行い、電解精製で電析した $\text{In}$ をカソード板から剥離し、これをるつぼ内に収容し、大気中で $\text{In}$ を $170^\circ\text{C}$ で溶解した後、溶湯を3分間攪拌し、さらにこれを大気中で鑄造した。この結果を、表3に示す。

[0053] この結果、鑄造後の $\text{In}$ 中の不純物は、表3に示すように、 $\text{Pb}$ については、電解精製後の含有量が維持され、 $0.005\text{ ppm}$ 未満（検出限界未満）となっており、また $\text{S}$ は電解精製後に $0.05\text{ ppm}$ に増加したが、鑄造工程によって大気中の酸素と反応して硫酸化物の気体となり、溶解している $\text{In}$ から分離、除去され、 $0.007\text{ ppm}$ に低減した。

[0054] さらに、 $\text{Zn}$ は電解精製後に $0.05\text{ ppm}$ 含有していたが、鑄造工程によって大気中の酸素と反応して酸化物（スラグ）を形成し、個体（浮遊物）の状態となり、鑄型に溶湯を流し込む際に鑄型に浮遊物が入らないようにして、 $\text{In}$ から分離、除去され、 $0.001\text{ ppm}$ 未満（検出限界値未満）まで低減した。その他、電解精製後に、僅かではあるが、ある程度の含有量を示していた $\text{Na}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ については、GDMSの検出限界値未満にまで低減した。

以上により、 $8\text{ N}$ の純度を有する $\text{In}$ が製造できた。また、歩留りは $98\%$ 以上であった。

[0055]

[表3]

| 單位 wtppm   |                                       |                       |                  |        |        |       |        |        |        |        |       |        |
|------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
|            | 電解液中<br>SrCO <sub>3</sub> 濃度<br>(g/L) | 電解液中<br>Cl濃度<br>(g/L) | 鑄造溫<br>度<br>(°C) | Na     | Si     | S     | Ca     | Fe     | Ni     | Zn     | Sn    | Pb     |
| 原料 (5N-In) | -                                     | -                     | -                | 0.001  | 0.005  | 0.005 | 0.005  | 0.05   | 0.03   | 0.1    | 0.01  | 1.0    |
| 電解後        | 0.1                                   | 13.0                  | -                | 0.006  | <0.005 | 0.05  | 0.01   | 0.001  | 0.006  | 0.05   | <0.01 | <0.005 |
| 鑄造後        | -                                     | -                     | 170              | <0.001 | <0.005 | 0.007 | <0.005 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.01 | <0.005 |

## [0056] (実施例3)

実施例3として、カソライトタンク中への高純度 $\text{SrCO}_3$ の添加濃度を $2.0\text{ g/L}$ とし、カソライト中の $\text{In}$ 濃度： $120\text{ g/L}$ 、 $\text{pH}$ ： $1.5$ 、電流密度： $5\text{ A/dm}^2$ 、カソライト中 $\text{Cl}$ 濃度を $15\text{ g/L}$ とした。実施例1、2との電解精製条件との大きな相違点は、カソライト中の高純度 $\text{SrCO}_3$ の添加濃度を実施例1、2よりも高濃度とし、電解液中の $\text{Cl}$ 濃度を $15\text{ g/L}$ と高くした点にある。

[0057] カソライトタンクへ添加した高純度 $\text{SrCO}_3$ 中に含有されている不純物は、 $\text{Si}$ ： $0.51\text{ ppm}$ 、 $\text{S}$ ： $4.9\text{ ppm}$ 、 $\text{Ca}$ ： $50\text{ ppm}$ 、 $\text{Fe}$ ： $<0.5\text{ ppm}$ 、 $\text{Ni}$ ： $<0.5\text{ ppm}$ 、 $\text{Pb}$ ： $<0.1\text{ ppm}$ であった。

上記の条件で電解精製を行い、電解精製で電析した $\text{In}$ をカソード板から剥離し、これをつぼ内に収容し、大気中で $\text{In}$ を $190^\circ\text{C}$ で溶解した後、溶湯を3分間攪拌し、さらにこれを大気中で鑄造した。この結果（ $\text{In}$ 中の不純物濃度の結果）を表4に示す。

[0058] この結果、鑄造後の $\text{In}$ 中の不純物は、表4に示すように、 $\text{Pb}$ については、電解精製後の含有量が維持され、 $0.005\text{ ppm}$ 未満（検出限界未満）となっており、また $\text{S}$ は電解精製後に $0.05\text{ ppm}$ に増加したが、鑄造工程によって大気中の酸素と反応して硫酸化物の気体となり、溶解している $\text{In}$ から分離、除去され、 $0.006\text{ ppm}$ に低減した。

[0059] さらに、 $\text{Zn}$ は電解精製後に $0.05\text{ ppm}$ 含有していたが、鑄造工程によって大気中の酸素と反応して酸化物（スラグ）を形成し、個体（浮遊物）の状態となり、溶解している $\text{In}$ から分離、除去され、 $0.001\text{ ppm}$ 未満（検出限界値未満）まで低減した。その他、電解精製後に、僅かではあるが、ある程度の含有量を示していた $\text{Na}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ については、 $\text{GDMS}$ の検出限界値未満にまで低減した。

以上により、 $8\text{ N}$ の純度を有する $\text{In}$ が製造できた。また、歩留りは $98\%$ 以上であった。

[0060]

[表4]

|            |  | 電解液中<br>SrCO <sub>3</sub> 濃度<br>(g/L) | 電解液中<br>Cl濃度<br>(g/L) | 鑄造溫<br>度<br>(°C) | Na     | Si     | S     | Ca     | Fe     | Ni     | Zn     | Sn    | Pb     |
|------------|--|---------------------------------------|-----------------------|------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 原料 (5N-In) |  | -                                     | -                     | -                | 0.001  | 0.005  | 0.005 | 0.005  | 0.05   | 0.03   | 0.1    | 0.01  | 1.0    |
| 電解後        |  | 2.0                                   | 15.0                  | -                | 0.006  | <0.005 | 0.05  | 0.01   | 0.001  | 0.006  | 0.05   | <0.01 | <0.005 |
| 鑄造後        |  | -                                     | -                     | 190              | <0.001 | <0.005 | 0.006 | <0.005 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.01 | <0.005 |

單位 wtppm

## [0061] (比較例2)

次に、比較例2は、上記実施例1の内容の多くを前提とするが、カソライ  
トタンク内の電解液中へ $\text{SrCO}_3$ を添加する際に、従来の市販品である特級  
の $\text{SrCO}_3$ を添加した場合である。他は、実施例1同条件とした。ここで使  
用した $\text{SrCO}_3$ 中の不純物濃度は、 $\text{Si} : 8.4 \text{ ppm}$ 、 $\text{S} : 290 \text{ ppm}$   
、 $\text{Ca} : 500 \text{ ppm}$ 、 $\text{Fe} : 6.5 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ni} : 4.6 \text{ ppm}$ 、 $\text{Pb} <$   
 $0.1 \text{ ppm}$ であり、 $\text{Pb}$ 以外の不純物濃度は、本願発明において使用する  
高純度 $\text{SrCO}_3$ に比べて、およそ一桁以上高いものである。

[0062] 上記の条件で $\text{In}$ の電解精製を行った結果を、表5に示す。比較例2の条  
件で精製された $\text{In}$ 中には、 $\text{Pb}$ が $0.005 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ca} < 0.005 \text{ p}$   
 $\text{pm}$  (検出限界値未満)、 $\text{Zn} < 0.001 \text{ ppm}$ 未満 (検出限界値未満)  
であったが、 $\text{Na} : 0.002 \text{ ppm}$ 、 $\text{Si} : 0.03 \text{ ppm}$ 、 $\text{S} : 0.0$   
 $1 \text{ ppm}$ 、 $\text{Fe} : 0.002 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ni} : 0.002 \text{ ppm}$ であり、全体  
的に不純物が多くなり、本願発明で企図する $8\text{N}$  ( $99.999999\%$ )  
の純度を達成することはできなかった。

[0063]

[表5]

|           |  | 電解液中<br>SrCO <sub>3</sub> 濃度<br>(g/L) | 電解液中<br>Cl濃度<br>(g/L) | 鑄造温<br>度<br>(°C) | Na    | Si    | S     | Ca     | Fe    | Ni    | Zn     | Sn   | Pb    |
|-----------|--|---------------------------------------|-----------------------|------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|------|-------|
| 原料(5N-In) |  | -                                     | -                     | -                | 0.001 | 0.005 | 0.005 | 0.005  | 0.05  | 0.08  | 0.1    | 0.01 | 1.0   |
| 電解後       |  | 0.5                                   | 11.0                  | -                | 0.006 | 0.05  | 0.1   | 0.01   | 0.02  | 0.03  | 0.05   | 0.01 | 0.005 |
| 鑄造後       |  | -                                     | -                     | 180              | 0.002 | 0.03  | 0.01  | <0.005 | 0.002 | 0.002 | <0.001 | 0.01 | 0.005 |

※ 特級SrCO<sub>3</sub>を使用

単位 wtppm

## 産業上の利用可能性

[0064] 本発明は、硫黄（S）の含有量が0.01ppm未満である8N（99.999999%）以上の高純度インジウム（In）であり、鉛（Pb）及び亜鉛（Zn）の含有量がGDMS分析において検出限界値未満である8N（99.999999%）以上の高純度In、さらには鉄（Fe）、錫（Sn）及びシリコン（Si）の含有量がGDMS分析において検出限界値未満である8N（99.999999%）以上の高純度Inと、その製造方法を提供するものである。InGa<sub>N</sub>、AlInGaPなどのLED用のIn需要が伸びていくという可能性があり、今後大量にかつ安価に製造することが要求されるが、本願発明はこれに対応できる技術を提供する。さらに、乾式精製法に比べて、効果な設備費を必要とせず、またランニングコストも低減できるので、コスト低減を図ることができるという効果を有する。

## 請求の範囲

- [請求項1] 8 N ( 9 9 . 9 9 9 9 9 %) 以上の純度を有する高純度インジウム ( I n ) 。
- [請求項2] 硫黄 ( S ) の含有量が 0 . 0 1 p p m 未満であることを特徴とする請求項 1 記載の高純度 I n 。
- [請求項3] 鉛 ( P b ) 及び亜鉛 ( Z n ) の含有量が、G D M S 分析において検出限界値未満である請求項 1 又は 2 に記載の高純度 I n 。
- [請求項4] 鉄 ( F e ) 、錫 ( S n ) 及びシリコン ( S i ) の含有量が、G D M S 分析において検出限界値未満である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の高純度 I n 。
- [請求項5] 電解により高純度 I n を製造する方法であって、5 N ( 9 9 . 9 9 9 %) の I n を原料とし、この原料を用いて電解精製する際に、電解液に高純度 S r C O <sub>3</sub> を添加して電解液中の P b の含有量を低減させ、さらに、電着 I n を陰極板から剥離してるつぼ内に収容し、大気中もしくは酸素含有雰囲気下で I n を溶解した後、溶湯を 1 ～ 5 分間攪拌し、さらにこれを鑄造して、8 N ( 9 9 . 9 9 9 9 9 %) 以上の純度とすることを特徴とする高純度 I n の製造方法。
- [請求項6] アノード液 ( アノライト ) とカソード液 ( カソライト ) を 5 c m <sup>3</sup> / c m <sup>2</sup> s e c 以下の通気性をもつ隔膜で仕切り、カソードに接する電解液を予め 0 . 5 μ m 以下の細孔を持つフィルターで濾過し、精製することを特徴とする請求項 5 に記載の高純度 I n の製造方法。
- [請求項7] 電解精製による高純度 I n の製造方法であって、アノード液 ( アノライト ) とカソード液 ( カソライト ) を、5 c m <sup>3</sup> / c m <sup>2</sup> s e c 以下の通気性を持つ隔膜で仕切り、さらに、カソライトの一部を電解槽とは異なるカソライトタンクに取り出し、カソライトタンク中のカソライトに高純度 S r C O <sub>3</sub> を添加することにより、カソライト中の P b を P b C O <sub>2</sub> - O - C O <sub>2</sub> S r として沈殿させた後、そのカソライトを細孔 0 . 5 μ m 以下のフィルターを通して濾過し、濾過後のカソ

ライトを再びカソードボックスへ戻すように循環供給しながら電解精製し、電着 I n を陰極板から剥離してるつぼ内に收容し、大気中もしくは酸素含有雰囲気下で I n を溶解した後、溶湯を 1 ～ 5 分間攪拌し、さらにこれを鑄造して、8 N ( 9 9 . 9 9 9 9 9 9 % ) 以上の純度とすることを特徴とする高純度 I n の製造方法。

[請求項8] 電解液を硫酸とし、pH : 0 . 5 ～ 1 . 5 で電解することを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれか一項に記載の高純度 I n の製造方法。

[請求項9] 電流密度 : 1 ～ 5 A / d m <sup>2</sup> で電解することを特徴とする請求項 5 ～ 8 のいずれか一項に記載の高純度 I n の製造方法。

[請求項10] 電解液中の I n 濃度 : 6 5 ～ 1 2 0 g / L 、C l 濃度 : 1 1 ～ 1 5 g / L として電解することを特徴とする請求項 5 ～ 9 のいずれか一項に記載の高純度 I n の製造方法。

[請求項11] 高純度の S r C O <sub>3</sub> を 0 . 1 ～ 2 . 0 g / L を添加して精製することを特徴とする請求項 5 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の高純度 I n の製造方法。

[請求項12] 上記請求項 5 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の高純度 I n の電解精製方法で製造された高純度 I n を陰極板から剥離し、大気中もしくは酸素含有雰囲気下で鑄造する際、1 7 0 ～ 1 9 0 ° C で鑄造することを特徴とする高純度 I n の製造方法。

[請求項13] 上記請求項 5 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の高純度 I n の電解精製方法により製造された 8 N ( 9 9 . 9 9 9 9 9 9 % ) 以上の純度とすることを特徴とする高純度 I n 。

[請求項14] 硫黄 ( S ) の含有量が 0 . 0 1 p p m 未満とすることを特徴とする請求項 1 3 記載の高純度 I n 。

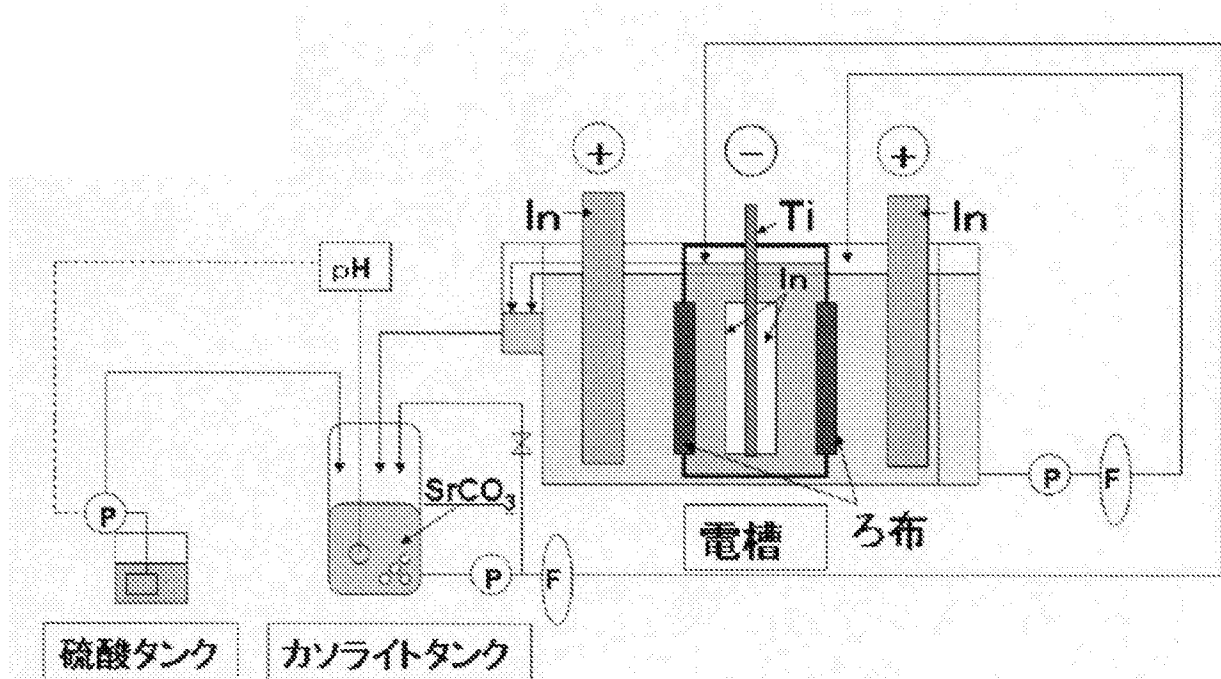
[請求項15] 鉛 ( P b ) 及び亜鉛 ( Z n ) の含有量が、G D M S 分析において検出限界値未満とすることを特徴とする請求項 1 3 又は 1 4 に記載の高純度 I n 。

[請求項16] 鉄 ( F e ) 、錫 ( S n ) 及びシリコン ( S i ) の含有量が、G D M

S分析において検出限界値未満とすることを特徴とする請求項13～15のいずれか一項に記載の高純度In。

[請求項17] 電解液に添加する前記高純度 $\text{SrCO}_3$ 中の不純物の含有量が、それぞれ、Si：0.51ppm以下、S：4.9ppm以下、Ca：50ppm以下、Fe<0.5ppm、Ni<0.5ppm、Pb<0.1ppmであることを特徴とする請求項5～12のいずれか一項に記載の高純度Inの製造方法。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073029

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25C1/22(2006.01)i, C22B58/00(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, C25C7/04(2006.01)i

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)

C25C1/22, C22B58/00, C22C28/00, C25C7/04

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2009-242911 A (DOWA Metals & Mining Co., Ltd.),<br>22 October 2009 (22.10.2009),<br>paragraph [0038]<br>(Family: none)                | 1-4, 13-16            |
| X         | JP 2005-179778 A (Mitsubishi Materials Corp.),<br>07 July 2005 (07.07.2005),<br>claims 1, 6; paragraphs [0019], [0020]<br>(Family: none) | 1-4, 13-16            |
| X         | JP 2006-283192 A (Dowa Mining Co., Ltd.),<br>19 October 2006 (19.10.2006),<br>claim 1; paragraph [0020]<br>(Family: none)                | 1-4, 13-16            |

☒ 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  
02 December, 2014 (02.12.14)

Date of mailing of the international search report  
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 10-121163 A (Dowa Mining Co., Ltd.),<br>12 May 1998 (12.05.1998),<br>claim 1; paragraph [0019]<br>(Family: none)                                                                                    | 1-4, 13-16            |
| A         | JP 2004-43946 A (Nikko Materials Co., Ltd.),<br>12 February 2004 (12.02.2004),<br>paragraphs [0004], [0007] to [0010], [0023];<br>fig. 1<br>& WO 2003/097903 A1 & TW 252875 B                          | 5-12, 17              |
| A         | JP 2009-215623 A (DOWA Metals & Mining Co.,<br>Ltd.),<br>24 September 2009 (24.09.2009),<br>claims 1, 8; paragraphs [0014] to [0018]<br>(Family: none)                                                 | 5-12, 17              |
| A         | JP 2013-36075 A (JX Nippon Mining & Metals<br>Corp.),<br>21 February 2013 (21.02.2013),<br>paragraphs [0022], [0029] to [0033]<br>(Family: none)                                                       | 5-12, 17              |
| A         | ZHI-HUA ZHOU et.al., Preparation of 6N high-<br>purity indium by method of physical-chemical<br>purification and electrefining, Journal of<br>Materials Science, 2005.12, Vol.40.No.24,<br>p.6529-6533 | 1-17                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25C1/22(2006.01)i, C22B58/00(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, C25C7/04(2006.01)i

## 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. C25C1/22, C22B58/00, C22C28/00, C25C7/04

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 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2009-242911 A（DOWAメタルマイン株式会社）<br>2009.10.22, [0038]（ファミリーなし）                     | 1-4, 13-16     |
| X               | JP 2005-179778 A（三菱マテリアル株式会社）2005.07.07,<br>[請求項1], [請求項6], [0019], [0020]（ファミリーなし） | 1-4, 13-16     |
| X               | JP 2006-283192 A（同和鉱業株式会社）2006.10.19,<br>[請求項1], [0020]（ファミリーなし）                    | 1-4, 13-16     |

☒ 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

の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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 2 . 2 0 1 4

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）

今井 拓也

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

9 1 6 9

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                           |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X                     | JP 10-121163 A (同和鉱業株式会社) 1998. 05. 12,<br>[請求項 1], [0019] (ファミリーなし)                                                                                                                                      | 1-4, 13-16     |
| A                     | JP 2004-43946 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2004. 02. 12,<br>[0004], [0007]-[0010], [0023], [図 1]<br>& WO 2003/097903 A1 & TW 252875 B                                                                                 | 5-12, 17       |
| A                     | JP 2009-215623 A (DOWA メタルマイン株式会社) 2009. 09. 24,<br>[請求項 1], [請求項 8], [0014]-[0018] (ファミリーなし)                                                                                                             | 5-12, 17       |
| A                     | JP 2013-36075 A (J X 日鉱日石金属株式会社) 2013. 02. 21,<br>[0022], [0029]-[0033] (ファミリーなし)                                                                                                                         | 5-12, 17       |
| A                     | ZHI-HUA ZHOU et.al., Preparation of 6N high-purity indium by<br>method of physical-chemical purification and electrorefining,<br>Journal of Materials Science, 2005. 12, Vol. 40. No. 24,<br>p. 6529-6533 | 1-17           |