

廃液フリーで環境に調和した 新規ガリウムリサイクルプロセスの開発

代表研究者 東京大学 生産技術研究所 サステイナブル材料国際研究センター
教授・センター長 岡部 徹

共同研究者 東京大学 生産技術研究所 岡部研 特任助教 野瀬 勝弘
東京大学 生産技術研究所 助教 谷ノ内 勇樹

1. 緒言

レアメタルの一つであるガリウム（元素記号 Ga）は原子番号 31 番、原子量 69.72 の金属元素であり、その語源はラテン語で現在のフランスを意味する「ガリア（Gallia）」に由来するという説が有力である[1]。ガリウムは、1871 年にはメンデレーエフ（Dmitrij Ivanovich Mendelejev）により、アルミニウム（Al）に似た性質を持つ「エカアルミニウム」としてその存在を予言され、1875 年にフランスのボアボードラン（Paul Emile Lecoq de Boisbaudran）によって閃亜鉛鉱（Sphalerite）から分離された。Ga は、その発見の歴史が示すように、化学的性質が Al に酷似しており、両性元素に分類される。融点は 303 K（30 °C）と極めて低いが、沸点は 2676 K（2403 °C）と非常に高く、全元素の中で液体となる温度域が最も広い金属である。

図 1 に示すように、Ga の用途は、15 族元素と組み合わせた化合物半導体としての用途がそのほとんどを占める[2]。その他、CIGS（Copper Indium Gallium Selenium）太陽電池、低融点合金、歯科用合金、スキー用ワックス、希土類磁石への添加用、石油系触媒に利用されている。近年では CIGS 太陽電池の用途以外にも、酸化物単結晶、燃料電池用電解質への強誘電体材料としての Ga 添加などが検討されている。また特殊な利用法として、集束イオンビーム（FIB、Focused Ion Beam）による微細加工など、材料加工においてエッチング用にイオン源として Ga が利用されるほか、液体の温度域の広さから高温温度計や高温装置の潤滑剤にも利用されている。

化合物半導体関連製品としては、Ga は高純度（純度 99.9999 %（6N）以上）に精錬され、主にヒ化ガリウム（GaAs）系、リン化ガリウム（GaP）系、窒化ガリウム（GaN）系として半導体デバイス材料に利用されている。化合物半導体材料としては GaAs の需要が大半を占め、GaAs が直接遷移型かつバンドギャップが 1.44 eV と、間接遷移型で

あるシリコン (Si, 1.12 eV) に比べ大きいことを利用し、各種 LED 及び、伝送用の発光源や CD、DVD ピックアップ用などのレーザ・ダイオード (LD) として、またマイクロ波送信、受信デバイスとして携帯電話や人工衛星、通信基地に利用されている。また GaAs は高変換効率を要する人工衛星用太陽電池にも利用される。GaP (間接遷移型、バンドギャップ 2.26 eV) は市場規模が小さいものの、赤、黄、緑を中心とする一部の LED 向けに根強い需要を持っている。GaN (直接遷移型、バンドギャップ 3.39 eV) は近年青色、照明用白色 LED としての用途が拡大しているほか、次世代の通信用パワーデバイスとしての期待が高まっている。世界有数のハイテク製品生産国である日本は、Ga の消費大国である。2011 年では、世界需要 218 t の約半分が日本の需要であった[2]。

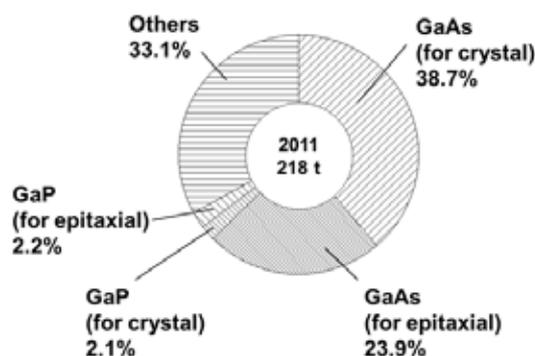


図 1 世界の用途別 Ga 需要[2]。

Ga を含む鉱石としてはガライト(Gallite: CuGaS_2)が存在するが、極めて稀少であり、製錬の原料として経済的に見合わない。Ga はボーキサイトや閃亜鉛鉱に $10^{-4} \sim 10^{-2}$ wt% 含まれるため、工業的には Al や亜鉛(Zn) の副産物として生産される。Ga の年間の生産量はわずか 150 t 程度であり、さらに副産物であるため、急激な需要増に伴う増産が難しい。Ga については、スマートフォンを始めとする高性能携帯電話、照明用白色 LED、CIGS 太陽電池や IGZO (Indium Gallium Zinc Oxide) 向けの需要増が期待される。さらに、こうした需要増を見越した投機、備蓄の動きや、中国国内での需要増加による原料の輸出制限の可能性など、今後も価格の高騰や、それに伴う Ga の供給障害が起こる可能性がある。Ga の一大消費国かつ化合物半導体の生産大国である日本にとって、国内における Ga リサイクルの推進は非常に重要である。

GaAs 系化合物半導体から Ga をリサイクルする手法として、(i)熱分解による乾式分離法[3,4]、(ii)塩化物の蒸気圧の差を利用した乾式分離法[5]、(ii)水溶液中への溶解処理に

よる湿式分離法[6,7]などが過去に研究開発されている。しかし、これらの手法は、表 1 に示すように高いエネルギーコスト、反応物・生成物のハンドリングの難しさ、有害廃液の多量排出といった問題を抱えている。日本はすでに、Ga 供給分の約半分をリサイクルによって賄っている。しかし国内での一次生産をほとんど行っていないことを考えれば、より高い回収率を得られるプロセス、そして低品位スクラップからの Ga 回収プロセスが求められる。同時に世界をリードする技術大国として、また環境規制の厳しい先進国として、As などの毒性元素を安全かつ合理的に処理し、かつ有害廃液などを排出しない環境調和型のプロセス構築が求められる。

表 1 GaAs から Ga を回収する手法 [3-7]。

| | 特徴 | 課題 |
|---------|---------------------------------------|--------------------------|
| 熱分解分離法 | GaAs を酸素雰囲気下あるいは真空中で加熱し、As を優先的に揮発分離。 | エネルギーコストが高い。 砒素の取り扱い。 |
| 塩化蒸留分離法 | 塩素ガス中で GaAs を加熱。塩化物の蒸気圧差で分離 | 塩素の腐食性。 金属塩化物の取り扱い。 |
| 湿式溶解分離法 | 酸化剤を用いて GaAs を湿式溶解。 As を沈殿分離。 | 有害廃液が多量に発生。 砒素の取り扱い。 |

そこで本研究では、GaAs スクラップを対象として、低融点金属を選択的抽出剤として利用することにより、有害廃液フリーかつ効率の良い革新的乾式リサイクルプロセスを実現するための基礎研究を行った。図 2 に、新たなリサイクルプロセスの概要を示す。抽出剤(M)中に GaAs スクラップを浸漬することによって、Ga を熔融金属中に抽出(Ga-M 液体合金の形成)するとともに、有害で扱いが難しい砒素(As)を固体の金属間化合物(As-M 化合物)として固定化する。得られた Ga-M 液体合金からは、冷却によって Ga を濃縮するとともに、電解により高純度の Ga を回収することができる。本プロセスでは抽出剤が循環利用できるため、湿式溶解分離法で問題となるような有害廃液は理論上排出されず、非常に環境に調和したリサイクルプロセスが構築できる。

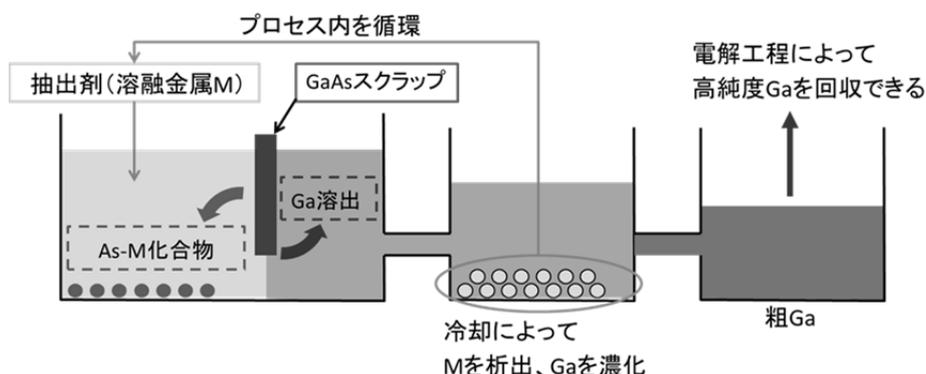


図2 低融点金属を選択的抽出剤として利用した新規乾式リサイクルプロセスの模式図。有害な廃液を排出することなく、GaAs 化合物半導体から Ga を高効率回収するとともに As を安定固定化できる。

2. 熔融 Zn による Ga 抽出の原理、および GaSb による GaAs 代替の検討

Zn は融点が 693 K (420 °C) と低く、かつ比較的安価で毒性が低い金属である。そこで本研究では、Zn を Ga の抽出剤として使用することを検討した。Zn の融点直上、723 K (450 °C) における Ga-As-Zn 三元系状態図を図 3 に示す[8]。723 K において、Ga 及び Zn への As の溶解度は 1%未満と非常に小さい。GaAs を 723 K の液体 Zn 中に浸漬した場合、Ga と As のモル比は $x_{\text{Ga}}:x_{\text{As}} = 1:1$ であることから、全体の組成比は図中の破線上に位置する。図中に示す L + Zn₃As₂ 領域に入るように GaAs と Zn の量比を調節することで、GaAs から Ga のみを熔融 Zn (液相) 中に抽出し、As を Zn との化合物として固液分離することが原理的に可能である。従って Zn を抽出剤とする場合、723 K において GaAs に対し物質質量で 4 倍以上の Zn を使用することで、平衡論的には、Ga と As を効率よく分離回収できると考えられる。

As、As 化合物、および As 含有溶液は、毒性が高いことが多く、実験廃棄物の処理を含め実験室での取り扱いには多くの困難が伴う。そこで、GaAs の代替試料として GaSb の使用を検討した。

Ga とアンチモン (Sb) および Sb-Zn の二元系状態図によると、723 K において、Ga に対する Sb の溶解度は約 3mol%、Zn に対する Sb の溶解度は約 5mol%である[9]。図 4 に、Dervišević らによって計算された 673 K における Ga-Sb-Zn 三元系状態図を示す[10]。温度が異なるものの、2つの三元系状態図が似ていることから、GaAs の代替として GaSb が利用できる。GaAs の場合と同様に、図中に示す L + ε-Zn_{0.57}Sb_{0.43} の領域内に仕込み組

成を調節することで、Ga を液相に分離しつつ、As を Zn との金属間化合物として固定化することが原理的に可能である。

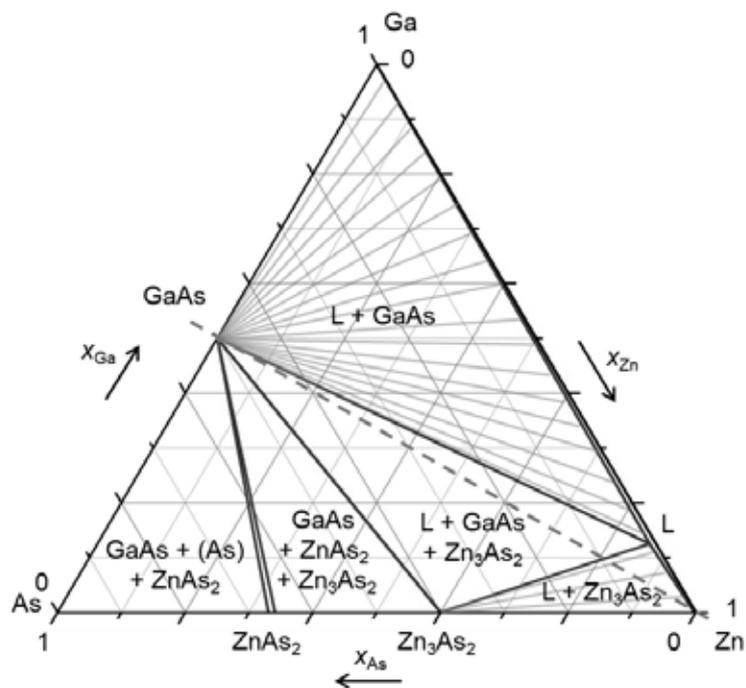


図3 723 K における Ga-As-Zn 三元系状態図[8]。

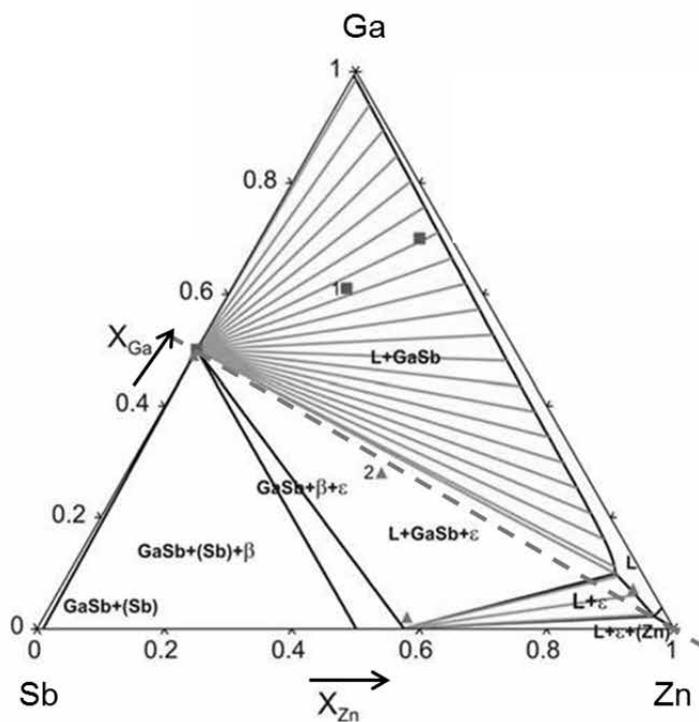


図4 673 K における Ga-Sb-Zn 三元系状態図[10]。

3. GaSb の合成

3.1. 実験方法

透明石英ガラス管（内径 11.5 ± 0.5 mm、肉厚 1.2 ± 0.3 mm）中に、Ga（株式会社サンクト、99.99%）と Sb 粉末（Sigma-Aldrich-Japan、99.5%）を、真空封入してアンプルを作製した。仕込み時における Ga と Sb のモル比は 1:1 である。

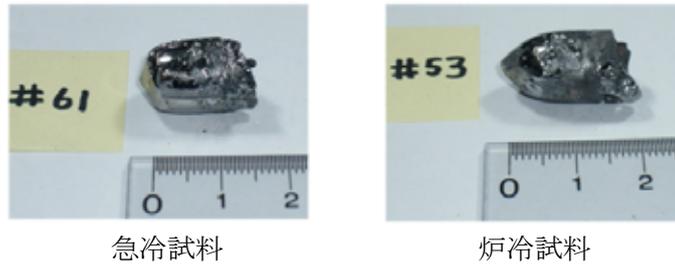
GaSb の融点は 985 K (712 °C) である。そこで作製した石英アンプルは、まず 1023 K に保持した炉内に投入し、6 時間保持した後、2 時間かけて 973 K まで徐冷した。973 K まで徐冷した後は、アンプルを室温まで急冷あるいは炉冷した。

冷却手順の異なる 2 種類の作製試料（急冷試料と炉冷試料）について、粉碎後、粉末 X 線回折法（Rigaku 社製の RINT-2500 を使用）による生成相の同定を行った。また、作製試料を切断・研磨した後、SEM-EDS（JEOL 社製の JSM-6510LV を使用）によって組織観察を行った。

3.2. 実験結果及び考察

得られた試料の外観写真と XRD プロファイルを図 5 に示す。XRD プロファイルより、試料の冷却速度に関わらず GaSb が生成していることが分かる。急冷した試料について SEM-EDS を行ったところ、未反応の Ga (99mol%) が、幅が数十 μm の帯状となって試料中に存在していることが分かった。また、炉冷した試料については未反応の Ga (99mol%) に加えて、未反応の Sb (95 mol%) が幅 5 μm 程度の線状として確認された。未反応ガリウム領域が多く観察された原因としては、石英アンプル作製時に、Sb が揮発し、Ga と Sb の量比のバランスが崩れたためと考えられる。また未反応の Sb が炉冷試料内のみ確認されたのは、冷却速度が遅いため Ga-Sb 相分離が起こったためと考えられる。作製した急冷試料と炉冷試料は、共に GaSb が試料の大部分を占めるため、熔融 Zn による抽出実験に使用可能である。しかし、急冷試料は炉冷試料と比較して試料中にひび割れが多く見られた。反応界面の観察と分析において試料表面のひび割れは好ましくないため、次章に示す Ga の抽出実験ではひび割れの少ない炉冷試料を使用することとした。

(a)



(b)

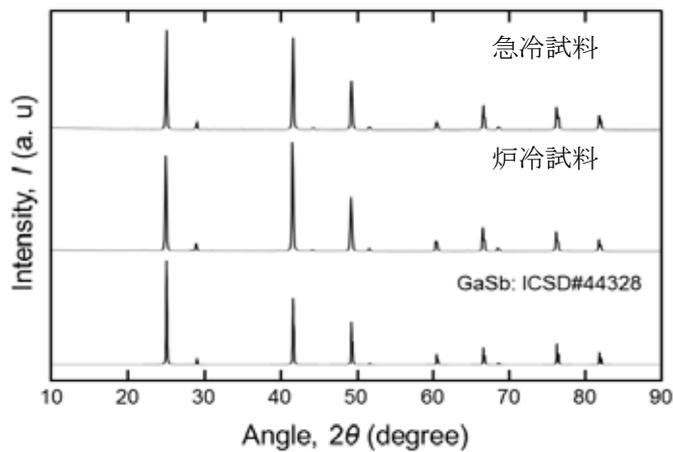


図5 作成した GaSb 試料の(a)外観写真と(b)XRD パターン。

4. 熔融 Zn による Ga の抽出

4.1. 実験方法

前章で作成した GaSb 試料（炉冷試料）を切断、研磨し、GaSb ブロックを準備した。ブロック試料を Zn ショット（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.、99% up）と共に石英アンブルに封入し、所定の温度、保持時間で高温保持を行った後、冷却した。図4に示した Ga-Sb-Zn 三元系状態図を参考に、GaSb と抽出剤である Zn のモル比は $x_{\text{GaSb}} : x_{\text{Zn}} = 1 : 4$ （状態図上において L と ϵ の二相領域となる仕込み組成）に設定した。抽出実験後の試料は水平に切断、研磨した後、GaSb ブロックと Zn との界面を SEM-EDS により観察、分析した。実験装置及び観察面の模式図を図6に示す。

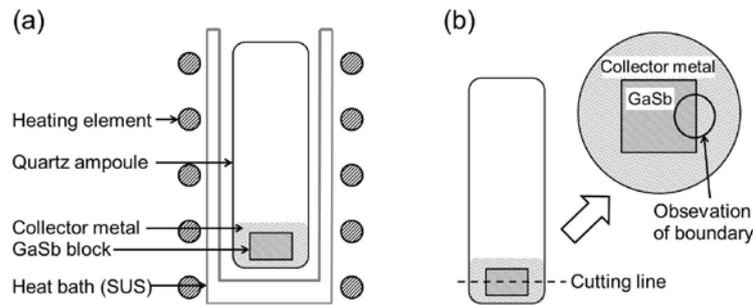


図 6 抽出実験における(a)熱処理装置と(b)分析位置の模式図。

4.2. 実験結果及び考察

723 K (450 °C) で3時間保持した後に、急冷した試料と徐冷した試料を作製した。図7に、GaSbブロックとZn抽出相との界面の反射電子像を示す。さらに図8に示す反射電子像は、723 Kで3時間保持した後、50分で673 Kまで降温し、673 Kで3時間保持するという二段階の抽出の後、徐冷した試料の観察像である。

いずれの試料においても、未反応のGaSbブロックとZn抽出相の間には、図中点線で境界を示した境界層が生成された。この領域において無作為に10点を選択し、EDSにより組成分析した結果を図9に示す。全ての試料において、境界層のZnとSbの物質比がほぼ一致していることが分かる。なお境界層におけるGa濃度は最大で5%程度であり、境界層はSbが濃縮された領域であると言える。二段階抽出を行った試料について、破碎後、粉末XRD測定を行った。その結果、GaSb相とZn相に加えて ϵ -Zn_{0.57}Sb_{0.43}相の存在が同定された。従って、いずれの試料においても境界層は、SbがZnとの金属間化合物である ϵ 相として濃縮・安定化された領域であると考えられる。

SEM-EDSおよびXRD測定より、Zn抽出相中には、Zn相と ϵ 相に加えて、GaSb相も存在することが分かった。Zn相中のGa濃度は、測定位置によるばらつきが大きいものの10~50 mol%程度であることがEDSの点分析により判明した。また、いずれの試料においても、Zn相中のSb濃度は1%未満であり、ZnによってGaが選択的に抽出されていることが確認された。Zn抽出相中の特に境界層に近い領域では、GaSb相も存在していた。このような領域では、ZnとSbが境界層の化合物形成に消費された結果、局所的な平均組成がL+GaSb二相安定領域に位置しているのではないかと推定される。

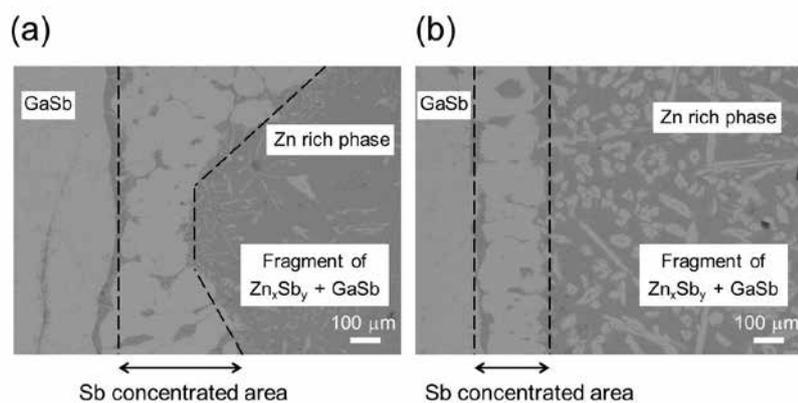


図 7 723 K で 3 時間保持した後に(a)急冷および(b)炉冷した試料における GaSb ブロックと Zn 抽出相との界面組織。

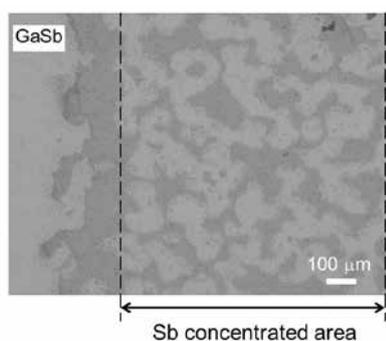


図 8 723 K と 673 K の二段階の温度で抽出した試料における GaSb ブロックと Zn 抽出相との界面組織。

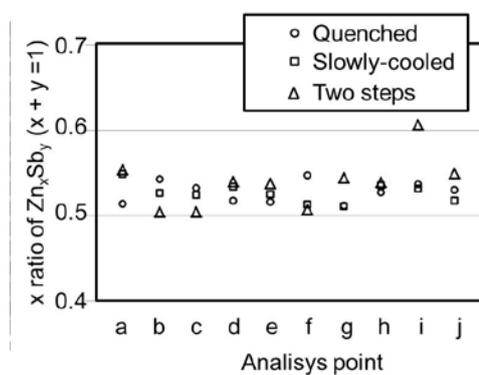


図 9 未反応の GaSb ブロックと Zn 抽出相の間に形成された境界層の組成。無作為に 10 箇所を DES 点分析を行って得られた結果。

5. 結言

本研究では、Zn を抽出剤として GaAs から Ga を分離回収しつつ有害な As を安定固定化する新たな手法を提案した。また、GaAs の代替として GaSb を用いた基礎実験を行い、実際に Ga の選択的な抽出が可能であることを示すことができた。本手法を使用したリサイクルプロセスの一例を図 10 に示す。

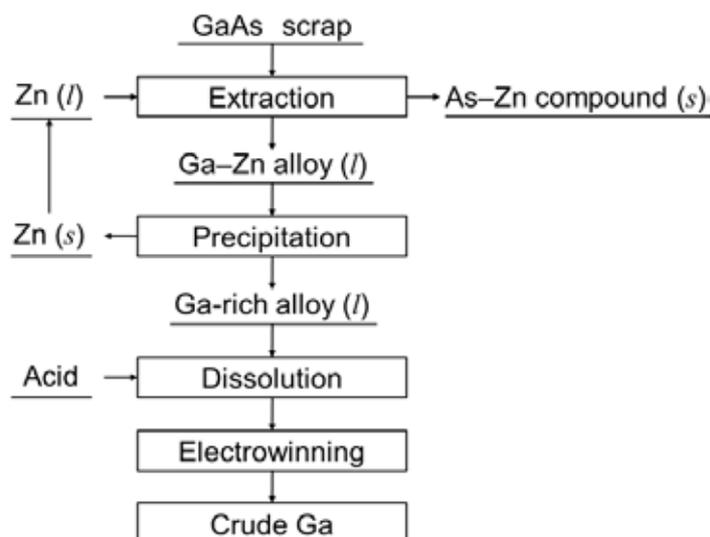


図 10 Zn を抽出剤とした乾式分離法を用いた GaAs スクラップの環境調和型リサイクルプロセス。

本手法では、理想的には有害廃液を排出することなく Ga の抽出と As の安定固定化が可能であるため、効率と環境調和を両立したリサイクルプロセスとしての発展が期待される。また、Zn については、溶融合金の冷却による析出や、真空蒸留による分離などにより、プロセス内の循環利用も可能と予想される。

工業製品のリサイクルによるレアメタルの継続的な入手は、一時的に生じるレアメタルの供給不足や価格高騰に対するバッファとしての役割となるため、我が国の産業競争力や安全保障にとって最重要かつ喫緊の課題である。リサイクル技術の開発、特に我が国では環境調和性に優れた技術の開発が、今後も重要であることは間違いない。本研究を含めたリサイクル技術の開発がさらに発展することによって、日本が技術大国として存続し、国際社会に貢献し続けることを願う。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団より 2013 年度・技術研究助成を受けて行われました。ここに記して、深く感謝の意を表します。また、本研究を遂行するにあたり、東京大学大学院生の山辺博之氏（現、JFE スチール株式会社）が、各種研究支援を行ってくれたことに厚く感謝いたします。

参考文献

- [1] R. R. Moskalyk, “Gallium: the backbone of the electronics industry”, *Minerals Engineering* 16 (2003), pp. 921-929.
- [2] 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 監修, 「レアメタルハンドブック 2012」, 金属時評 (2012).
- [3] 真嶋正利, 稲澤信二, 「ガリウム回収方法」, 特開 2011-74475 (2011).
- [4] Vladimir N. Abrjutin, Vyacheslav P. Ezhkov, Raisa V. Ivanova, Oleg N. Kalashnik, Vyacheslav A. Kirichenko, Alexandr V. Peredereev, Jury G. Pukhov, Arkady A. Belsky, Vladimir V. Kozhemyakin, Galina E. Masjuk, “PROCESS FOR PRODUCING HIGH-PURITY GALLIUM”, U. S. Patent 4362560 (1982).
- [5] 西山豊, 木村悦治, 「高純度ガリウムの回収方法」, 特開昭 64-4434 (1989).
- [6] Charl Thomas L., Redden Robert F., “RECOVERY OF GALLIUM FROM GALLIUM COMPOUNDS”, Canadian Patent No. 1094328 (1981).
- [7] 藤田哲雄, 田口良一, 「ガリウム、インジウムを含有する化合物の処理方法」, 特開 2008-31543, (2008).
- [8] D. Živković, D. Manasijević, Z. Živković, “Thermodynamic study of Ga–Sn and Ga–Zn systems using quantitative differential thermal analysis”, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 74 (2003), pp. 85-96.
- [9] T. B. Massalski, “Binary Alloy Phase Diagrams” Second Edition, ASM international, (1990).
- [10] Irma Dervišević, Andreja Todorović, Nada Talijan, Jelena Djkić, “Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Ga–Sb–Zn phase diagram”, *Journal of Materials Science*, Vol. 45 (2010), pp. 2725-2731.