



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201736604 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：106107206

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 06 日

(51) Int. Cl. : C22B25/00 (2006.01)

C22B25/08 (2006.01)

C25B1/14 (2006.01)

(30) 優先權：2016/03/09 日本

JP2016-046060

(71) 申請人：J X 金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION

(JP)

日本

(72) 發明人：伊森徹 IMORI, TORU (JP)；竹本幸一 TAKEMOTO, KOICHI (JP)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 31 頁

(54) 名稱

高純度錫及其製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種高純度錫，其純度為 5N(99.999 質量%)以上，且藉由粒徑為 0.5 μ m 以上之微粒於 1g 中為 50,000 個以下之高純度錫而微粒得到抑制。

發明摘要

※ 申請案號：106107206

※ 申請日：106/03/06

G22B 25/00 (2006.01)

※IPC 分類：**G22B 25/08** (2006.01)

G25B 1/14 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

高純度錫及其製造方法

【中文】

本發明提供一種高純度錫，其純度為 5N (99.999 質量%) 以上，且藉由粒徑為 0.5 μm 以上之微粒於 1 g 中為 50,000 個以下之高純度錫而微粒得到抑制。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

高純度錫及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種微粒較少之高純度錫(Sn)及製造其之方法。

【先前技術】

【0002】 市售可獲取之高純度錫之製造方法一般為胺基磺酸錫、硫酸錫、氯化錫等之利用酸性電解浴之電解法。

【0003】 例如，於日本特公昭 62-1478 號公報(專利文獻 1)中記載有如下方法：以低 α 射線化為目的，以 99.95 重量%以上之錫作為陽極，以溶液組成為 Sn：30~150 g/L、幾乎不含有放射性同位素之胺基磺酸 30~200 g/L，且電解條件為陰極電流密度：0.5~2.0 Amp/dm²、溶液溫度：15~50°C 進行電解(專利文獻 1 之請求項 2)。

【0004】 於日本專利第 2754030 號公報(專利文獻 2)中記載有一種錫之製造方法，其特徵在於：以低 α 射線化為目的，於含有至少符合 JIS K 8951 所規定之試劑一級硫酸之規格之硫酸 90~240 g/L、及至少符合 JIS K 8180 所規定之試劑一級鹽酸之規格之鹽酸 10~50 g/L 的電解液中，將純度為 99.97 重量%以上之錫用於陽極而進行電解(專利文獻 2 之請求項 1)。

【0005】 於日本專利第 3882608 號公報(專利文獻 3)中記載有一種

藉由金屬錫中之雜質之電解精製進行之去除鉛之方法。具體而言，記載有一種高純度錫之電解精製方法，其特徵在於：於使用由硫酸與氟矽酸之混合酸所構成之電解液之錫的電解精製中，將錫電解液自電解槽中抽出並導入至沈澱槽，於沈澱槽中向電解液添加碳酸鋇並於 35°C 以下之液溫下使液體中之鉛沈澱化，繼而，將包含該沈澱物之電解液導入至過濾器中而將沈澱物過濾分離，使去除沈澱物後之電解液返回至電解槽中而進行錫之電解精製（專利文獻 3 之請求項 1）。

【0006】 於日本專利第 5296269 號公報（專利文獻 4）中記載有如下方法：藉由酸、例如硫酸使成為原料之錫滲出後，將該滲出液作為電解液，使雜質之吸附材料懸浮於該電解液中，使用原料 Sn 陽極進行電解精製；且記載有藉此可獲得純度為 5N 以上（其中，O、C、N、H、S、P 之氣體成分除外）之高純度錫。具體而言，記載有如下方法：使用 3N 級之錫作為陽極，於硫酸浴或鹽酸浴中，在電解溫度 10~80°C、電流密度 0.1~50 A/dm² 之條件下進行電解精製。記載有雜質之吸附係使氧化鈦、氧化鋁、氧化錫等氧化物、活性炭、碳懸浮於電解液中而進行。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本特公昭 62-1478 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 2754030 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 3882608 號公報

[專利文獻 4]日本專利第 5296269 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 根據先前技術中所揭示之製法，可獲得經高純度化之錫。然而，可知即便為如先前技術中所記載之高純度之錫，作為極微細配線用焊錫材料亦未發揮充分之特性；或者於在 LSI 等超微細加工裝置中使用本發明之高純度金屬作為熔液之情形時，微細之流路因熔液中存在之微粒而發生堵塞，對超微細加工步驟造成阻礙。

【0009】 本發明係鑒於上述情況而創造者，其目的之一在於提供一種微粒得到抑制之高純度錫。又，本發明之另一目的在於提供一種製造微粒得到抑制之高純度錫之方法。

[解決課題之技術手段]

【0010】 本發明者對其原因進行研究，結果發現與氧（O）、硫（S）等氣體成分元素進行化合之氧化錫（SnO、SnO₂）或硫化錫（SnS、SnS₂）、進而二氧化矽（SiO₂）等來自系統外之混入物為微粒之原因物質，從而完成了本發明。

根據本發明者之研究結果，就有效地抑制微粒之方面而言，於使錫高純度化時，採用於硫酸浴中進行電解精製後，進而於鹽酸浴中進行電解精製之 2 階段精製；於第 1 階段之硫酸浴電解精製中，將藉由隔膜而分隔陽極陰極間之電解槽中之陽極側電解液抽出，於去除所抽出之電解液中之鉛或氧化物污泥後使之循環至電解槽之陰極側，並且於電解液中添加平滑劑而使電沈積錫板狀化，藉此降低電沈積錫之表面積；將藉由第 1 階段之硫酸浴電解精製所獲得之一次精製錫自電解槽中取出，進行熔解鑄造而獲得

陽極板。此時，平滑劑成分之碳被蒸發去除。其次，為了進行第 2 階段之電解精製，使用與第 1 階段之電解槽不同之另一電解槽，進行鹽酸浴電解精製，為了防止於電沈積錫中夾帶平滑劑成分，可知有效的是進行如下操作：不使用平滑劑，將電解槽中之電解液抽出，於去除所抽出之電解液中之粒子後再次循環至電解槽中，進而於還原性氣體環境下將於第 2 階段之鹽酸浴中進行電解精製所獲得之二次精製錫進行熔解鑄造，藉此將精製錫中所包含之成為微粒之原因之氧化物還原而去除氧。

【0011】 本發明係基於上述見解而完成者，於一態樣中，為一種高純度錫，其純度為 5N (99.999 質量%) 以上，且粒徑為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上之微粒於 1 g 中為 50,000 個以下。

【0012】 於本發明之高純度錫之一實施形態中，粒徑為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上之微粒於 1 g 中為 10,000 個以下。

【0013】 於本發明之高純度錫之另一實施形態中，鐵、銅、鉛及硫之含有濃度分別為 0.5 質量 ppm 以下。

【0014】 於本發明之高純度錫之又一實施形態中，銻之含有濃度為 1 質量 ppm 以下。

【0015】 於本發明之高純度錫之又一實施形態中，氧之含有濃度未達 5 質量 ppm。

【0016】 本發明於另一態樣中，為一種高純度錫之製造方法，其包含以下步驟：

步驟 1，其於使用硫酸酸性硫酸錫溶液作為電解液，藉由於陽極與陰極之間配置隔膜而分為陽極室及陰極室之電解槽中，以鉛含量為 20 質量 ppm

以下、鐵含量為 5 質量 ppm 以下、銅含量為 0.5 質量 ppm 以下、銻含量為 5 質量 ppm 以下且銀、砷、鉍、鎘、銅、鐵、銻、鎳、鉛、銻及鋅之合計含量為 30 質量 ppm 以下之原料錫作為陽極，在至少於陰極室中添加有用以降低電沈積錫之表面積之平滑劑之狀態下進行電解精製，藉此於陰極之表面上獲得純度經提高之一次精製電沈積錫，且包含以下操作：抽出陽極室側之上述硫酸錫溶液之至少一部分，去除所抽出之上述硫酸錫溶液中之鉛及氧化物污泥，將去除鉛及氧化物污泥後之硫酸錫溶液送至陰極室；

步驟 2，其於以上述一次精製電沈積錫、或將上述一次精製電沈積錫進行加熱熔解及鑄造後之鑄造錫作為陽極，使用鹽酸酸性氯化錫溶液作為電解液之電解槽中進行電解精製，藉此於陰極之表面上獲得針狀之二次精製電沈積錫，且包含以下操作：將上述氯化錫溶液之至少一部分自電解槽中抽出，去除上述氯化錫溶液中之粒子、及自步驟 1 引入之平滑劑之殘留成分後，使去除粒子及平滑劑之殘留成分後之氯化錫溶液再次返回至電解槽；及

步驟 3，其包含以下操作：於還原性氣體環境下將上述針狀之二次精製電沈積錫進行熔解鑄造。

【0017】 於本發明之高純度錫之一實施形態中，平滑劑包含非離子性界面活性劑，該非離子性界面活性劑由具有 1 個或多個羥基經由一個或多個亞甲基及/或一個或多個環氧乙烷基與芳基鍵結或者直接與芳基鍵結之結構的化合物所構成。

【0018】 於本發明之高純度錫之另一實施形態中，平滑劑包含聚氧乙烷烷基苯醚。

【0019】 於本發明之高純度錫之又一實施形態中，於上述步驟 1 中，包含於上述硫酸錫溶液中，與上述平滑劑一起進而添加抗氧化劑之步驟。

[發明之效果]

【0020】 本發明之高純度錫於以熔液之形式使用之情形時，極度降低氧、硫、矽，可抑制不期望之微粒之形成，不會使微細之流路發生堵塞，可抑制對超微細加工步驟造成阻礙。根據本發明，進行於在硫酸浴中進行精製後，進而於鹽酸浴中進行精製之 2 階段精製，藉此可減少藉由硫酸浴之 1 階段精製中難以去除之硫，且藉由於第 1 階段之硫酸浴電解液中添加平滑劑，可降低電沈積錫之表面積而抑制表面氧化物之生成，進而過濾第 2 階段之鹽酸浴電解液而去除成為微粒原因之物質，進而於還原環境下將於鹽酸浴中針狀地析出之電沈積錫進行熔解鑄造，藉此可使非金屬夾雜物極少。具體而言，可獲得粒徑為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上之微粒於 1 g 中為 50,000 個以下之高純度金屬錫。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖 1 係表示用以實施步驟 1 來製造一次精製電沈積錫之電解精製裝置之構成例。

圖 2 係表示用以實施步驟 2 來製造二次精製電沈積錫之電解精製裝置之構成例。

圖 3-1 係表示實施例及比較例中之精製錫之元素分析結果及微粒數測定結果。

圖 3-2 係表示實施例及比較例中之精製錫之元素分析結果及微粒數測定結果（圖 3-1 之接續）。

【實施方式】

【0022】 （步驟 1）

以下，對本發明之高純度錫之製造方法之實施形態進行說明。本發明之高純度錫之製造方法於一實施形態中包含步驟 1，該步驟 1 於使用硫酸酸性硫酸錫溶液作為電解液，藉由於陽極與陰極之間配置隔膜而分為陽極室及陰極室之電解槽中，以原料錫作為陽極進行電解精製，藉此於陰極之表面上獲得純度經提高之電沈積錫。

【0023】 步驟 1 例如可使用圖 1 所示之電解精製裝置實施。如圖 1 所示，電解精製裝置具備：電解槽 1；淨液槽 2，其抽出電解槽 1 中之電解液之至少一部分而清洗電解液；過濾裝置 3，其與淨液槽 2 連接；儲槽 5，其保管淨化後之電解液；及送液管線 4a~4d，其輸送電解液。

【0024】 於電解槽 1 配置有陰極 11 及陽極 12。電解槽 1 內係藉由隔膜 14 而分隔為配置有陰極 11 之陰極室 13、及配置有陽極 12 之陽極室 15。隔膜 14 為了抑制自陽極 12 產生之雜質離子析出至陰極 11，而配置於陰極 11 與陽極 12 之間。作為隔膜 14，可較佳地使用離子交換膜。

【0025】 為了進一步降低電沈積錫之鉛含量，陽極 12 中使用之原料錫較理想為鉛含量為 20 ppm 以下，較佳為 10 ppm 以下，進而較佳為 5 ppm 以下。該原料錫較理想為鐵含量為 5 ppm 以下，較佳為 1 ppm 以下；較理想為銻含量為 5 ppm 以下，較佳為 1 ppm 以下；且較理想為銀、砷、銻、鎘、

銅、鐵、銻、鎳、鉛、銻及鋅之合計含量為 30 ppm 以下，較佳為 10 ppm 以下。作為陰極 11，可使用錫、鋁、不鏽鋼、鈦等之金屬板、或石墨板。

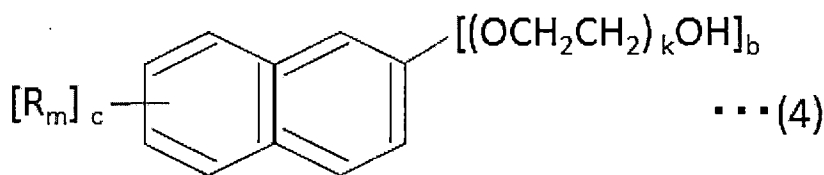
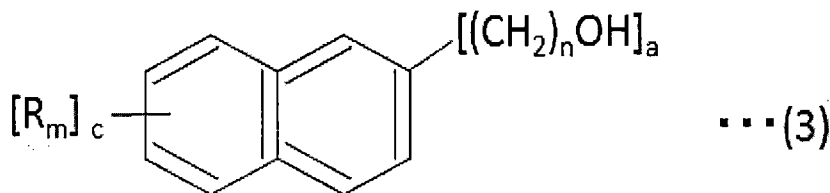
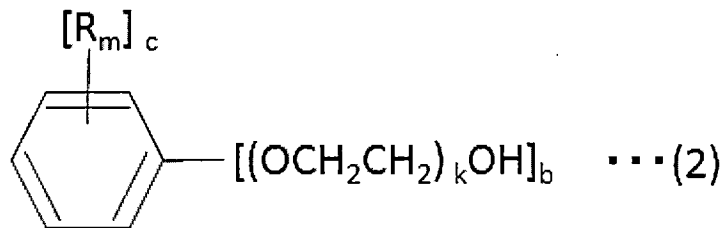
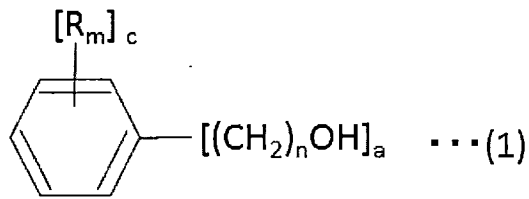
【0026】 該原料錫若純度過低則對精製步驟造成負擔，故而較佳為 99.9 質量% (3N) 以上之純度，更佳為 99.995 質量% (4N5) 以上之純度。但是，若使用純度過高之原料錫則經濟性變差，故而典型之原料錫之純度為 99.95~99.99 質量% (3N5~4N)，更典型之原料錫之純度為 99.99~99.995 質量% (4N~4N5)。

【0027】 再者，原料錫中所包含之雜質元素之測定方法係與下述高純度錫相同。

【0028】 較佳為於電解液中添加用以改善電沈積錫之表面性狀之平滑劑。作為平滑劑，較佳為使用非離子性界面活性劑，該非離子性界面活性劑由具有 1 個或多個羥基經由一個或多個亞甲基及/或一個或多個環氧乙烷基與芳基鍵結之結構的化合物所構成。

【0029】 藉由使用具有直接或間接地鍵結於芳基之 1 個或多個羥基之化合物作為平滑劑，與不具有該結構之化合物相比，電解中之平滑劑之分解得到抑制，故而可長期穩定地獲得平滑劑之效果。於加入平滑劑之情形時，由於錫與鉛之電位差變小，故而難以獲得高純度之電沈積錫，但本發明者發現，藉由於陽極與陰極之間設置隔膜，可防止自陽極溶出之鉛直接析出至陰極。進而，去除蓄積於陽極室側之電解液中之鉛離子，將去除鉛離子後之電解液供給至陰極室，藉此可解決錫與鉛之電位差之問題，與此同時提昇之後之熔解鑄造步驟中之鑄造產率，並且可獲得高純度且表面性狀良好之電沈積錫。

【0030】 作為平滑劑，可較佳地使用以下之化學式(1)～(4)所表示之化合物：



(式(1)～(4)中， m 、 n 分別表示0～12之整數， a 、 b 、 c 分別表示1～3之整數， k 表示4～24之整數， R 表示氫或者經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之芳烷基等有機基(典型而言為碳數1～3))。

【0031】 更佳為作為平滑劑，可使用選自由 α -萘酚、 β -萘酚、 α -萘酚之EO(環氧乙烷)加成物、 β -萘酚之EO加成物及聚氧乙烯烷基苯醚所組成之群中之1種以上。其中，可較佳地使用 β -萘酚及聚氧乙烯壬基苯醚。另一方面，不具有芳基且具有羥基之鏈狀化合物由於在電解中發生分解，故而有就壽命、穩定性之方面而言不適於本實施形態之情形。

【0032】 電解液中之平滑劑之含量至少於陰極室中較佳為 1~20 g/L，更佳為設為 3~10 g/L。於平滑劑之含量極低之情形時，難以獲得電沈積錫之表面性狀之改善效果。又，若平滑劑之含量過量，則不僅經濟上無益，而且有機物於電沈積錫中之夾帶亦增加，導致氧之增加。平滑劑例如可由將電解液循環供給至陰極室 13 內之儲槽 5 進行添加。再者，除平滑劑以外，亦可於電解液中加入 1~10 g/L 左右、更佳為 4~6 g/L 之對苯二酚等抗氧化劑。藉由添加抗氧化劑，可抑制溶解於電解液中之錫離子自+2 價氧化為+4 價，並抑制於電解液中析出、沈澱，可防止電解精製效率之降低。

【0033】 若參照圖 1，則送液管線 4a~4d 係用以抽出電解槽 1 內之電解液，進行淨化精製，並使精製後之電解液再次返回至電解槽 1 內之送液管線。通過送液管線 4a，對淨液槽 2 供給自電解槽 1 抽出之電解液。於淨液槽 2 中，去除所抽出之電解液中之鉛。藉由使用原料錫之鉛含量為 20 ppm 以下之陽極 12，鉛之溶出較少，但即便如此，因長時間之電解精製而鉛蓄積於電解液中，故而較理想為自電解液中去除鉛。作為鉛之去除方法，可藉由使用萃取劑之鉛離子之溶劑萃取、藉由離子交換樹脂等之吸附去除、藉由添加硫化物之難溶性硫化物鹽析出、藉由添加銻及鋇等鹼土金屬之鹽等共沈澱劑之共沈澱等而進行。例如，於進行使用銻之共沈澱之情形時，於淨液槽 2 設置未圖示之攪拌手段，一面進行攪拌一面添加碳酸銻等共沈澱劑，藉此自電解液生成包含鉛之硫酸銻 (SrSO_4) 之沈澱物。作為共沈澱劑，亦可利用碳酸鋇等鹼土金屬鹽。攪拌時間只要考慮鉛之含量進行適當調整即可，例如可設為 1~24 小時。共沈澱劑之添加量較佳為 1~30 g/L，更佳為 3~20 g/L，進而較佳為設為 3~10 g/L。

【0034】 自淨液槽 2 抽出之電解液係經由送液管線 4b 送至壓濾機等過濾裝置 3 中，進行固液分離。藉此，電解液中之包含氧化錫之氧化物污泥及貴金屬（銅、鉛等）等固形雜質被去除。又，於在淨液槽 2 中使用碳酸鋇等共沈澱劑使電解液中生成沈澱物之情形時，電解液中所包含之鉛夾帶於硫酸鋇而被去除。藉由固液分離，電解液中之鉛濃度能夠降低至典型地為 0.2 mg/L 以下、更典型地為 0.1 mg/L 以下。藉由固液分離所獲得之濾液係作為精製電解液經由送液管線 4c 送至儲槽 5，並經由送液管線 4d 送至電解槽 1 之陰極室 13，藉此進行循環。於儲槽 5 中，於電解液中可進而添加平滑劑及視需要添加之硫酸及抗氧化劑等而調整電解液之組成。

如此，供給至陰極室 13 內之電解液係藉由淨液槽 2 去除鉛，並藉由過濾裝置 3 去除氧化物等固形雜質，故而電沈積錫析出時之鉛離子及氧化物之夾帶變少。

【0035】 送液管線 4a 較佳為與電解槽 1 之陽極室 15 連接，將含有自構成陽極 12 之原料錫溶出之鉛之陽極室 15 內的電解液（陽極液）抽出。如此，抽出陽極室 15 內之電解液（陽極液），於淨液槽 2 中對其去除電解液中之鉛及氧化物污泥，使去除鉛及氧化物污泥後之電解液循環至陰極室 13 側而作為陰極室 13 內之電解液（陰極液）進行再利用，藉此補充新電解液之頻度變少，故而可謀求電解液之有效利用，可提昇高純度錫之生產效率。

【0036】 進而，於供給至陰極室 13 內之電解液中添加有平滑劑，可使習知為針狀之陰極 11 之表面上析出之電沈積錫的表面性狀進一步平坦化，故而可獲得板狀之電沈積錫。其結果為，與利用習知之針狀之電沈積錫之情形相比，提拉電沈積錫時之電解液對電沈積錫之夾帶亦變少，使電

解液之補充變少，並且亦可提昇其後進行熔解鑄造而製造金屬錫時之鑄造產率，進而，亦可抑制作為電解液之主成分之硫成分混入至電沈積錫，可謀求高純度錫之生產性之提昇。

【0037】 若電解液中之錫濃度過高，則超過飽和溶解度導致錫離子析出。另一方面，若過低，則自陰極板之氫產生變多，妨礙錫之析出，故而較佳為 1~100 g/L 左右，更佳為 30~100 g/L。

【0038】 若電解液之 pH 過高，則因水解而錫離子以氫氧化物之形式析出，錫濃度降低。另一方面，若過低，則自陰極板之氫產生變多，妨礙錫之析出，故而 pH 較佳為 0~1.0，更佳為 0.3~0.8。

【0039】 若電解液之液溫過高，則對設備之機械負荷增加。另一方面，若過低，則無益地消耗能量，故而較佳為設為 10~40°C。

【0040】 電解精製時之陰極電流密度較佳為設為 1~5 A/dm²，更佳為 2~3 A/dm²。若電流密度過小，則生產性較低，若電流密度過高，則電解電壓變高，故而有平滑劑之效果減弱導致錫針狀地析出之情形。

【0041】 較佳為於在硫酸浴中進行電解精製後，自電解槽提拉析出於陰極表面之板狀一次精製電沈積錫並進行回收，藉由純水充分地清洗回收後之板狀一次精製電沈積錫後，進行乾燥。若乾燥溫度過低則需要時間，另一方面，若過高則有產生因熱所引起之錫之過度氧化之虞，故而較佳為於 60~100°C 進行乾燥，更佳為於 80~100°C 進行乾燥。

【0042】 (步驟 2)

本發明之高純度錫之製造方法於一實施形態中包含步驟 2，該步驟 2 於以藉由步驟 1 所獲得之一次精製電沈積錫、或將上述一次精製電沈積錫進

行加熱熔解及鑄造後之鑄造錫作為陽極，使用鹽酸酸性氯化錫溶液作為電解液之電解槽中進行電解精製，藉此於陰極表面上獲得針狀之二次精製電沈積錫。

【0043】 步驟 2 例如可使用圖 2 所示之電解精製裝置實施。如圖 2 所示，電解精製裝置具備：電解槽 21；過濾器 22，其抽出電解槽 21 中之電解液之至少一部分而過濾電解液；及送液管線 24a~24b，其輸送電解液。

【0044】 於電解槽 21 配置有陰極 25 及陽極 23。於電解槽 21 內配置電解液 26。電解液 26 可使用藉由鹽酸使步驟 1 中進行電解精製所獲得之一次精製電沈積錫滲出之鹽酸酸性氯化錫溶液。

【0045】 陽極 23 中使用之原料錫較佳為使用將步驟 1 中進行電解精製所獲得之電沈積錫進行清洗後，於大氣或真空中進行熔解鑄造而成者。作為陰極 25，可使用錫、鋁、不鏽鋼、鈦等之金屬板、或石墨板。

【0046】 為了防止氯化錫溶液中之粒子被引入至電沈積之錫，較佳為將電解液自電解槽中抽出至少一部分，進行固液分離。作為固液分離之方法，可較佳地使用藉由通過過濾器而進行過濾之方法。過濾中使用之過濾器之較佳條件可列舉：使用聚乙烯、聚丙烯、氟樹脂等耐酸性基材；有效過濾面積較大；容易藉由筒型進行交換；微細粒子之捕獲效率較高（例如，孔之大小為 $0.05\sim 10\ \mu\text{m}$ 之精密過濾膜（MF 膜））；液體透過阻力較低等。又，於使用藉由鹽酸使步驟 1 中進行電解精製所獲得之一次精製電沈積錫滲出之鹽酸酸性氯化錫溶液之情形時、或於在 300°C 以上之溫度下鑄造一次精製錫而將平滑劑成分（有機物）以氧化物之形式去除時，其一部分可能會被引入至鑄造物中，僅藉由固液分離無法去除可能自步驟 1 引入之平滑

劑之殘留成分，故而較佳為進而去除平滑劑之殘留成分（主要為碳及氧）。作為去除平滑劑之殘留成分之方法，並無限定，可列舉通過活性碳過濾器之方法。又，亦可列舉如下方法：將預先藉由鹽酸及硫酸等酸而萃取去除金屬成分後之高純度之粉末活性碳投入至電解槽中，攪拌一定時間後，進行固液分離，藉此去除平滑劑之殘留成分。此外，認為精密過濾等亦有效。固液分離製程及平滑劑之去除製程可藉由個別之製程進行，亦可藉由同一製程進行。

【0047】 於鹽酸浴電解精製中，為了避免因平滑劑夾帶於電沈積金屬中所引起之粒子之混入，較佳為不添加平滑劑。因此，鹽酸浴中之電沈積錫金屬成為針狀。

【0048】 若電解液中之錫濃度過高則比重變大，循環電解液之送液泵之負荷增加，而無益地消耗能量。又，加工步驟增加且無益。另一方面，若過低則電解液之電阻變高，與錫電解析出競爭之氫產生變多，妨礙錫之析出，故而較佳為 10~150 g/L 左右，更佳為 30~100 g/L。

【0049】 若電解液之 pH 過高，則錫離子因水解而以氫氧化物之形式析出，錫濃度降低。另一方面，若過低則自陰極板之氫產生變多，妨礙錫之析出，故而較佳為 pH 0.0~1.0，更佳為 pH 0.01~0.8。

【0050】 若電解精製時之液溫過高，則對設備之機械負荷增加，另一方面，若過低則無益地消耗能量，故而較佳為設為 10~40°C。

【0051】 電解精製時之陰極電流密度較佳為設為 1~10 A/dm²，更佳為 2~8 A/dm²。若電流密度過小則生產性較低，若電流密度過高則電解電壓變高，故而氫產生變多，電流效率降低，而浪費電力。

【0052】 於在鹽酸浴中進行電解精製後，自電解槽提拉析出於陰極之表面之針狀電沈積錫並進行回收，藉由純水充分地清洗回收後之針狀電沈積錫後，進行乾燥。若乾燥溫度過低則耗費時間，另一方面，若過高則有產生因熱所引起之錫之過度氧化之虞，故而較佳為於 60~100°C 進行乾燥，更佳為於 80~100°C 進行乾燥。

【0053】 (步驟 3)

本發明之高純度錫之製造方法於一實施形態中，包含於還原性氣體環境下將步驟 2 中所獲得之針狀之二次精製電沈積錫進行熔解鑄造之操作。於氫氣、一氧化碳等還原性氣體環境下於 500~1,000°C 將乾燥後之針狀電沈積錫進行熔解鑄造，藉此製造高純度錫。針狀之電沈積錫由於表面非常大，故而若於大氣中進行加熱則大部分發生氧化。藉由於氫氣等還原性環境下進行熔解鑄造，而去除成為微粒原因之氧，故而所獲得之高純度錫之微粒粒徑及個數降低。又，由於可防止針狀電沈積錫之氧化，避免良率之降低，故而結果可將生產成本抑制為較低，可提昇高純度錫之生產性。

【0054】 (高純度錫)

藉由本發明之一實施形態之上述高純度錫之製造方法所獲得之高純度錫(精製電沈積錫)之純度係藉由輝光放電質譜法(GDMS: Glow Discharge Mass Spectrometry)進行評價。又，氧濃度係藉由非分散型紅外線吸收法進行評價。再者，本發明中使用之「ppm」之單位記載意指「質量 ppm (mass ppm)」。

【0055】 本發明之高純度錫之純度係於一實施形態中，可設為 5N 以上、典型地為 6N 以上、更典型地為 7N 以上。關於該高純度錫中所包含之

雜質元素之測定，若以錫作為基質並以元素符號記載雜質，則意指以 Li、Be、B、F、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、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、Pb、Bi、Th、U 作為對象，藉由 GDMS 法進行分析而獲得之結果。再者，原料錫及比較例 1 係表示藉由 GDMS 法測定所有元素 73 種成分所獲得之結果。

【0056】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果鐵之含有濃度為 0.5 ppm 以下，較佳為可設為 0.05 ppm 以下，更佳為可設為未達 0.005 ppm。

【0057】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果銅之含有濃度為 0.5 ppm 以下，較佳為可設為 0.05 ppm 以下，更佳為可設為未達 0.005 ppm。

【0058】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果銻之含有濃度為 1.0 ppm 以下，較佳為可設為未達 0.5 ppm。

【0059】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果鉛之含有濃度為 0.5 質量 ppm 以下，較佳為可設為 0.1 ppm 以下，更佳為可設為未達 0.01 ppm。

【0060】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果硫之含有濃度為 0.5 ppm 以下，較佳為可設為 0.1 ppm 以下，更佳為可設為未達 0.01 ppm。

【0061】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由非分散型紅外線吸收法進行質量分析，結果氧之含有濃度為 10 ppm 以下，較佳為可設為未達 5 ppm。

【0062】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果 Li、Be、B、F、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、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、Pb、Bi、Th、U 均未達檢測極限值。

【0063】 於本發明中，「未達檢測極限值」，意指 Sc、V 未達 0.001 ppm，Li、Be、B、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Ga、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Rh、Pd、Ag、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Th、U 未達 0.005 ppm，Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Co、Ni、Zn、Ge、Se、Mo、Ru、Eu、Hf、W、Re、Os、Ir、Pt、Pb 未達 0.01 ppm，Tl 未達 0.02 ppm，F、Br、Cd、I、Cs、Au、Hg 未達 0.05 ppm，Te、Ba、La、Pr 未達 0.1 ppm，Sb 未達 0.5 ppm，In 未達 1 ppm，Ta 未達 5 ppm。

【0064】 於本發明之高純度錫之一實施形態中，可使粒徑為 0.5 μm 以上之微粒於錫 1 g 中為 50,000 個以下，較佳為可設為 40,000 個以下，更佳為可設為 30,000 個以下，進而更佳為可設為 10,000 個以下，例如可設為未達 5000~50,000 個。

【0065】 於本發明中，該微粒之數量係定義為與不溶解性殘渣粒子數 (LPC) 相同含義。不溶解性殘渣粒子數 (LPC) 係作為電子裝置用金屬原

料評價法之一而受到重視之參數，意指於使金屬進行酸溶解時檢測之不溶解性殘渣粒子數，於該 LPC 值與電子材料之好壞之間、尤其與以使用濺鍍靶進行濺鍍之情形時之微粒之產生為代表之濺鍍成膜的不良率之間，確認到非常好之相關性。

【0066】 再者，由於在 LPC 之測量中使用濕式雷射測量器（LPC；Liquid Particle Counter），故而使用將不溶解性殘渣粒子數稱為「LPC」之簡稱。

【0067】 若具體地說明不溶解性殘渣粒子數（LPC）之測定方法，則於類別 100（美國 209E 基準）之潔淨室內採集試樣 5 g，歷時 1 小時投入濃度 6N 之鹽酸 200 mL，其後，加熱至 140°C 並保持 48 小時，將該等完全溶解。將其放冷 1 小時，進而以成為 500 mL 之方式藉由純水將其進行稀釋。取 10 mL 該溶液，藉由液中微粒計數器並依據 JIS B9925：2010 測定上述溶液中之微粒。例如，於微粒個數為 1000 個/mL 之情形時，於 10 mL 中測定 0.1 g 之樣本，故而微粒成為 100,000 個/g。

[實施例]

【0068】 以下，以實施例及比較例進行說明，但該等係用以便於理解發明，本發明並不受實施例或比較例限定。

【0069】 （實施例 1）

（步驟 1）

使用圖 1 所示之構成之電解精製裝置，於藉由陰離子交換膜（旭硝子公司製造之 Selemion AMV）分隔陽極與陰極而成之電解槽之陽極側放入 pH 0.6 之稀硫酸溶液，於陰極側放入與在陽極發生溶解之錫進行反應所需之量

之硫酸溶液。將自原料錫鑄造之陽極及鈦製陰極分別配置於電解槽內，於陰極電流密度 2 A/dm^2 、液溫 30°C 之條件下進行電解滲出而製作硫酸錫電解液（錫濃度 98 g/L ）。

此處，將原料錫（原料）之分析結果示於圖 3-1 及圖 3-2。關於分析，氧係藉由非分散型紅外線吸收法測定品質，除此以外之元素係藉由 GDMS 法測定品質。再者，於電解精製時，於陽極側添加作為抗氧化劑之對苯二酚 5 g/L 。

於電解滲出後，將陽極室電解液及陰極室電解液均總量抽出。關於陽極室電解液，放入至去除鉛之淨液槽中，於其中對電解液添加碳酸鋇 5 g/L 並攪拌 16 小時，藉由壓濾機（過濾壓力 0.4 MPa ，壓縮壓力 0.7 MPa ，濾布材質：聚丙烯製，濾布透氣度 $100 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{min}$ ）將攪拌後之電解液進行固液分離，將電解液中之鉛以及氧化物污泥及固形雜質去除，將去除後之電解液投入至陰極側。去除鉛後之鉛濃度係藉由 ICP 發射光譜分析法進行測定，結果未達 0.1 mg/L 。

進而，於陰極側之電解液中添加聚氧乙烯（10）壬基苯醚 5 g/L 。又，於陽極側重新加入 pH 0.6 之稀硫酸溶液。於該狀態下，於陰極電流密度 2 A/dm^2 、pH 0.6、液溫 30°C 之條件下，進行電解析出直至陰極側電解液之錫濃度自 98 g/L 變成 40 g/L ，自電解槽提拉陰極。剝離陰極上析出之電沈積錫，藉由純水進行清洗、乾燥，獲得一次精製電沈積錫。

【0070】 （步驟 2）

將步驟 1 中所獲得之一次精製電沈積錫於大氣中加熱至 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 進行熔解鑄造，獲得鑄造錫。使鑄造錫之一部分於濃度 6N 鹽酸中滲出，獲得

錫濃度 60 g/L、pH 0.2 之氯化錫溶液。使用圖 2 所示之構成之與步驟 1 不同之電解精製裝置，同樣以鑄造錫之一部分作為陽極，與鈦製陰極一起分別配置於電解槽內，於電流密度 4 A/dm²、pH 0.2、液溫 25°C 之條件下，於該氯化錫溶液中進行電解精製。於電解中，以 1~10 L/分鐘之循環流量抽出電解液 (100 L) 之一部分，於前段設置 ADVANTEC 公司製造之 TCC-A1-S0CO 之活性炭過濾器，於後段設置 ADVANTEC 公司製造之 TCPD-01A-SIFE (1 μm 粒子捕獲效率 99.9%) 之過濾器而進行兩個階段過濾後，循環至電解槽中。於持續進行電解液之循環之狀態下進行特定之時間之電解，自電解槽提拉陰極。剝離陰極上析出之電沈積錫，藉由純水充分地進行清洗直至清洗水顯現中性，於設為 95°C 之乾燥機內乾燥 16 小時。如此獲得針狀之二次精製電沈積錫。

【0071】 (步驟 3)

於還原爐內，於氫氣流量 1 L/分鐘、溫度 800°C 之條件下將進行 2 階段精製之錫之電沈積物 1,000 g 加熱溶解 (氫熱處理) 4 小時後，進行鑄造而獲得高純度錫。

【0072】 (評價)

使用所獲得之高純度錫之一部分，藉由 GDMS 法測定雜質。將測定結果示於圖 3。如圖 3-1 及圖 3-2 所示，於所有元素中雜質均未達定量下限。同樣地，使用所獲得之高純度錫之一部分，藉由非分散型紅外線吸收法測定氧品質，結果未達定量下限之 5 ppm。

【0073】 使用所獲得之高純度錫之一部分並藉由上述方法，藉由液體用光散射式自動粒子計數器 (Kyushu Rion 股份有限公司製造之 KS-42B) 測

定不溶解性殘渣粒子數。其結果為，錫 1 g 中存在之粒徑為 0.5 μm 以上之微粒為 5,170 個。該精製錫係雜質足夠少，且微粒亦極少者。

【0074】 (實施例 2~3)

變更以下之表 1 中記載之條件，除此以外，進行與實施例 1 相同之步驟，獲得實施例 2 及實施例 3 之高純度錫。

【0075】 [表 1]

因素	實施例 1	實施例 2	實施例 3
硫酸浴電解電流密度 (電解析出時)	2 A/dm ²	1.5 A/dm ²	2.2 A/dm ²
硫酸浴電解 pH (電解析出時)	pH 0.6	pH 0.6	pH 0.8
硫酸浴電解 陰極側電解液錫濃度	98→40 g/L	96→36 g/L	95→32 g/L
鹽酸浴電解電流密度	4 A/dm ²	4 A/dm ²	3.5 A/dm ²
鹽酸浴電解 pH	pH 0.2	pH 0.2	pH 0.1
鹽酸浴電解錫濃度	60 g/L	63 g/L	64 g/L
氫熱處理溫度	800°C	600°C	600°C

【0076】 使用所獲得之高純度錫之一部分，藉由 GDMS 法測定雜質。將測定結果示於圖 3-1 及圖 3-2。如圖 3-1 及圖 3-2 所示，實施例 2、3 均於所有元素中雜質未達定量下限。同樣地，使用所獲得之高純度錫之一部分並藉由上述方法測定氧品質，結果實施例 2、3 均未達定量下限之 5 ppm。

使用所獲得之高純度錫之一部分並藉由上述方法，測定不溶解性殘渣粒子數。其結果為，錫 1 g 中存在之粒徑為 0.5 μm 以上之微粒於實施例 2 中為 9,060 個，於實施例 3 中為 13,800 個。實施例 2、3 均為該高純度錫之雜質足夠少，且微粒亦極少者。

【0077】 (比較例 1)

不將實施例 1 中所獲得之硫酸浴電解之一次精製錫進行二次精製而直接進行與實施例 1 之高純度錫相同的評價。將結果示於圖 3-1 及圖 3-2。作為雜質，檢測到微量之鐵、銅、銀，又，亦檢測到氧。微粒係與實施例 1~3 相比非常多之值。

【0078】 （比較例 2）

將實施例 1 中所獲得之鹽酸浴電解之二次精製錫進行大氣鑄造而不進行還原環境鑄造。其大部分發生氧化而僅獲得極少量之金屬錫。對氧化物及分離回收之金屬錫進行與實施例 1 之高純度錫相同之評價。將結果示於圖 3-1 及圖 3-2。雜質檢測到微量之磷及氯，又，亦大量地檢測到氧。微粒亦為與實施例 1~3 相比非常多之值。

【符號說明】

【0079】

1：電解槽

2：淨液槽

3：過濾裝置

5：儲槽

4a~4d：送液管線

11：陰極

12：陽極

13：陰極室

14：隔膜

15：陽極室

21：電解槽

22：過濾器

23：陽極

24a~24b：送液管線

25：陰極

26：電解液

申請專利範圍

1. 一種高純度錫，其純度為 5N (99.999 質量%) 以上，且粒徑為 0.5 μm 以上之微粒於 1 g 中為 50,000 個以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之高純度錫，其中，粒徑為 0.5 μm 以上之微粒於 1 g 中為 10,000 個以下。
3. 如申請專利範圍第 1 項之高純度錫，其中，鐵、銅、鉛及硫之含有濃度分別為 0.5 質量 ppm 以下。
4. 如申請專利範圍第 1 項之高純度錫，其中，銻之含有濃度為 1 質量 ppm 以下。
5. 如申請專利範圍第 1 項之高純度錫，其中，氧之含有濃度未達 5 質量 ppm。
6. 一種申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之高純度錫之製造方法，其包含以下步驟：

步驟 1，其於使用硫酸酸性硫酸錫溶液作為電解液，藉由於陽極與陰極之間配置隔膜而分為陽極室及陰極室之電解槽中，以鉛含量為 20 質量 ppm 以下、鐵含量為 5 質量 ppm 以下、銅含量為 0.5 質量 ppm 以下、銻含量為 5 質量 ppm 以下且銀、砷、銻、鎘、銅、鐵、銻、鎳、鉛、銻及鋅之合計含量為 30 質量 ppm 以下之原料錫作為陽極，在至少於陰極室中添加有用以降低電沈積錫之表面積之平滑劑之狀態下進行電解精製，藉此於陰極之表面上獲得純度經提高之一次精製電沈積錫，且包含以下操作：抽出陽極室側之上述硫酸錫溶液之至少一部分，去除所抽出之上述硫酸錫溶液中之鉛及氧化物污泥，將去除鉛及氧化物污泥後之硫

酸錫溶液送至陰極室；

步驟 2，其於以上述一次精製電沈積錫、或將上述一次精製電沈積錫進行加熱熔解及鑄造後之鑄造錫作為陽極，使用鹽酸酸性氯化錫溶液作為電解液之電解槽中進行電解精製，藉此於陰極之表面上獲得針狀之二次精製電沈積錫，且包含以下操作：將上述氯化錫溶液之至少一部分自電解槽中抽出，去除上述氯化錫溶液中之粒子、及自步驟 1 引入之平滑劑之殘留成分後，使去除粒子及平滑劑之殘留成分後之氯化錫溶液再次返回至電解槽；及

步驟 3，其包含以下操作：於還原性氣體環境下將上述針狀之二次精製電沈積錫進行熔解鑄造。

7. 如申請專利範圍第 6 項之高純度錫之製造方法，其中，平滑劑包含非離子性界面活性劑，該非離子性界面活性劑由具有 1 個或多個羥基經由一個或多個亞甲基及/或一個或多個環氧乙烷基與芳基鍵結或者直接與芳基鍵結之結構的化合物所構成。
8. 如申請專利範圍第 6 項之高純度錫之製造方法，其中，平滑劑包含聚氧乙烯烷基苯醚。
9. 如申請專利範圍第 6 項之高純度錫之製造方法，其中，於上述步驟 1 中，包含於上述硫酸錫溶液中，與上述平滑劑一起進而添加抗氧化劑之步驟。

圖式

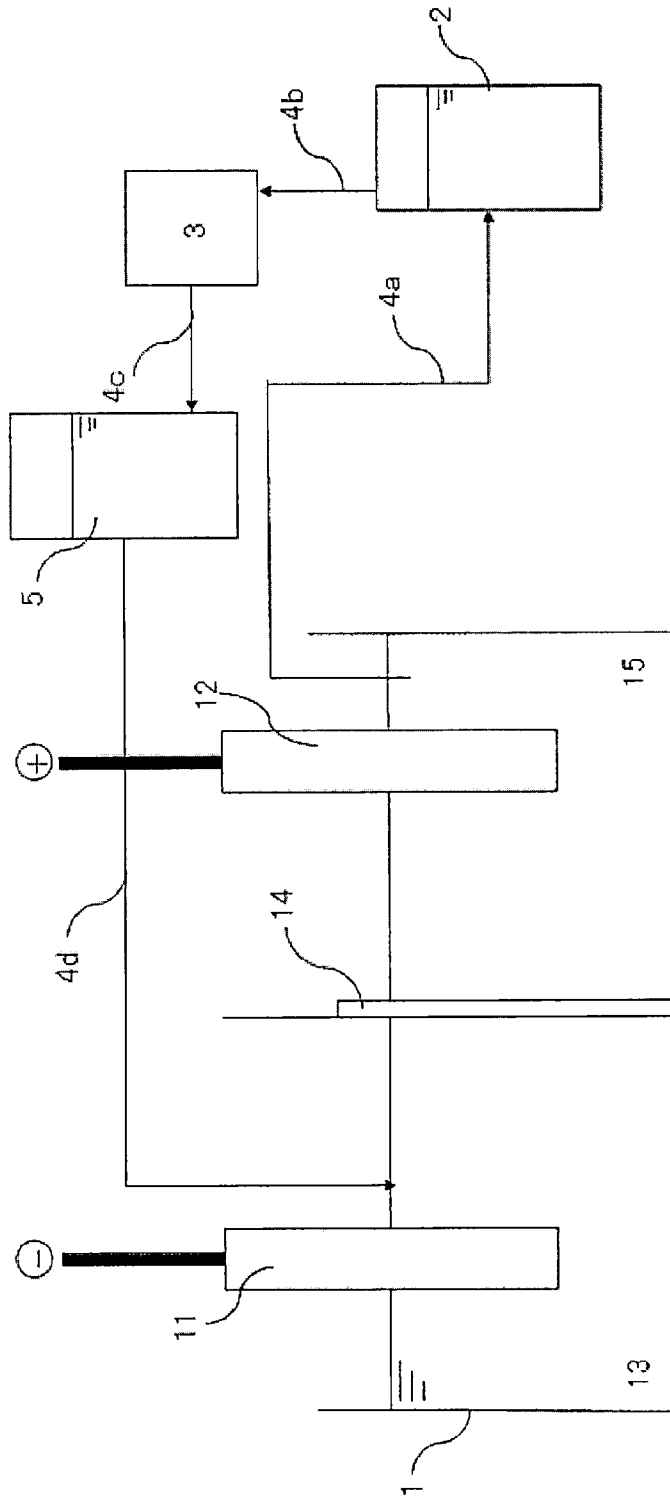


圖1

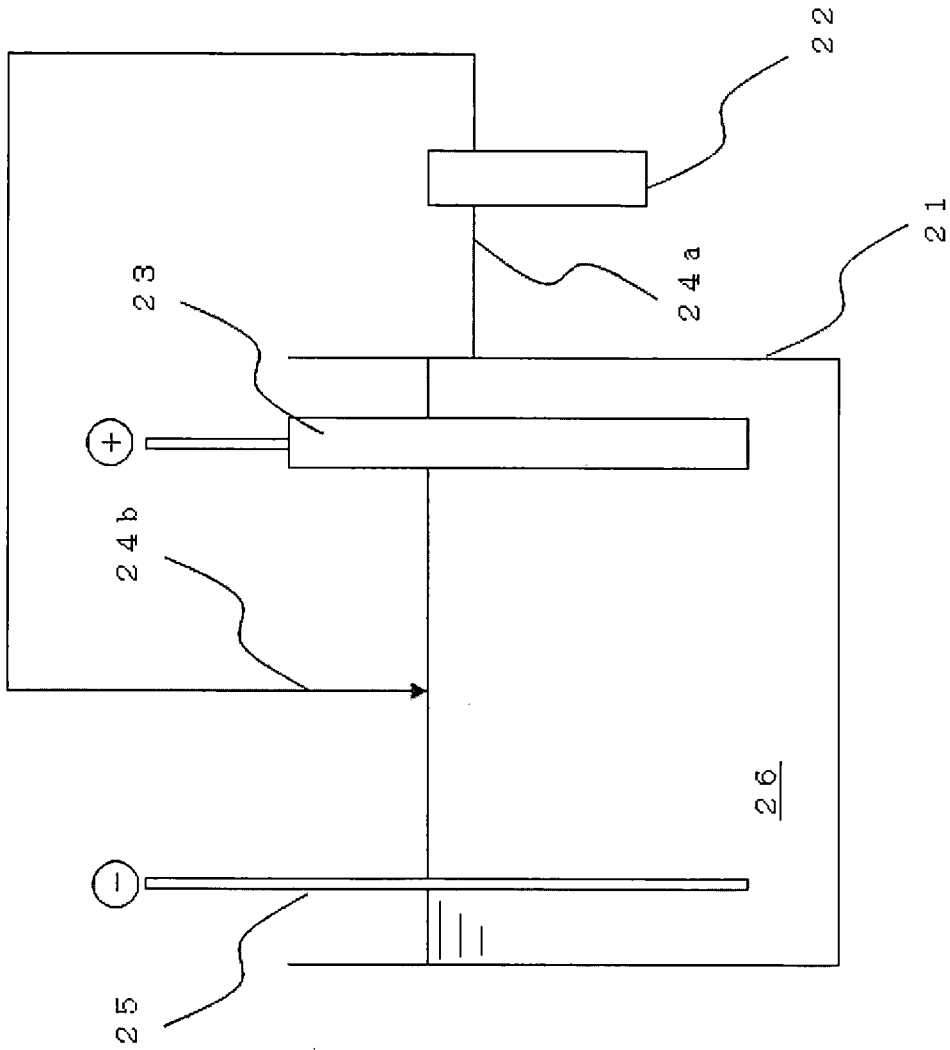


圖2

批號	原料	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2
單位	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
基質	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn
元素	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度
Li	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Be	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
B	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
F	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Na	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Al	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Si	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
P	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
S	4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cl	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.8
K	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Sc	< 0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ti	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
V	< 0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cr	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Mn	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Fe	1.51	<0.005	<0.005	<0.005	0.049	<0.005
Co	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ni	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	0.03	<0.005	<0.005	<0.005	0.014	<0.005
Zn	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ga	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Ge	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
As	0.01	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Se	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Br	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Rb	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Sr	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Y	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Zr	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Nb	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Mo	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ru	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Rh	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Pd	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005

圖3-1

批號	原料	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2
單位	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
基質	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn
元素	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度
Ag	0.13	<0.005	<0.005	<0.005	0.019	<0.005
Cd	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
In	< 1	<1	<1	<1	<1	<1
Sn	基質	基質	基質	基質	基質	基質
Sb	0.93	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Te	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
I	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cs	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ba	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
La	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ce	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Pr	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Nd	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Sm	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Eu	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Gd	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Tb	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Dy	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Ho	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Er	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Tm	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Yb	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Lu	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Hf	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ta	< 5	<5	<5	<5	<5	<5
W	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Re	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Os	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ir	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pt	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Au	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Hg	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Tl	< 0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Pb	7.8	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Bi	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Th	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
U	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
O	230	<5	<5	<5	40	120
LPC(cnts/g)	>100,000	5,170	9,060	13,800	71,800	75,800

圖3-2

以下、鐵含量為 5 質量 ppm 以下、銅含量為 0.5 質量 ppm 以下、銻含量為 5 質量 ppm 以下且銀、砷、鉍、鎳、銅、鐵、銻、鎳、鉛、銻及鋅之合計含量為 30 質量 ppm 以下之原料錫作為陽極，在至少於陰極室中添加有用以降低電沈積錫之表面積之平滑劑之狀態下進行電解精製，藉此於陰極之表面上獲得純度經提高之一次精製電沈積錫，且包含以下操作：抽出陽極室側之上述硫酸錫溶液之至少一部分，去除所抽出之上述硫酸錫溶液中之鉛及氧化物污泥，將去除鉛及氧化物污泥後之硫酸錫溶液送至陰極室；

步驟 2，其於以上述一次精製電沈積錫、或將上述一次精製電沈積錫進行加熱熔解及鑄造後之鑄造錫作為陽極，使用鹽酸酸性氯化錫溶液作為電解液之電解槽中進行電解精製，藉此於陰極之表面上獲得針狀之二次精製電沈積錫，且包含以下操作：將上述氯化錫溶液之至少一部分自電解槽中抽出，去除上述氯化錫溶液中之粒子、及自步驟 1 引入之平滑劑之殘留成分後，使去除粒子及平滑劑之殘留成分後之氯化錫溶液再次返回至電解槽；及

步驟 3，其包含以下操作：於還原性氣體環境下將上述針狀之二次精製電沈積錫進行熔解鑄造。

【0017】 於本發明之高純度錫之一實施形態中，平滑劑包含非離子性界面活性劑，該非離子性界面活性劑由具有 1 個或多個經基經由一個或多個亞甲基及/或一個或多個環氧乙烷基與芳基鍵結或者直接與芳基鍵結之結構的化合物所構成。

【0018】 於本發明之高純度錫之另一實施形態中，平滑劑包含聚氧乙烷烷基苯醚。

【0019】 於本發明之高純度錫之又一實施形態中，於上述步驟 1 中，包含於上述硫酸錫溶液中，與上述平滑劑一起進而添加抗氧化劑之步驟。

[發明之效果]

【0020】 本發明之高純度錫於以熔液之形式使用之情形時，極度降低氧、硫、矽，可抑制不期望之微粒之形成，不會使微細之流路發生堵塞，可抑制對超微細加工步驟造成阻礙。根據本發明，進行於在硫酸浴中進行精製後，進而於鹽酸浴中進行精製之 2 階段精製，藉此可減少藉由硫酸浴之 1 階段精製中難以去除之硫，且藉由於第 1 階段之硫酸浴電解液中添加平滑劑，可降低電沈積錫之表面積而抑制表面氧化物之生成，進而過濾第 2 階段之鹽酸浴電解液而去除成為微粒原因之物質，進而於還原環境下將於鹽酸浴中針狀地析出之電沈積錫進行熔解鑄造，藉此可使非金屬夾雜物極少。具體而言，可獲得粒徑為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上之微粒於 1 g 中為 50,000 個以下之高純度金屬錫。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖 1 係表示用以實施步驟 1 來製造一次精製電沈積錫之電解精製裝置之構成例。

圖 2 係表示用以實施步驟 2 來製造二次精製電沈積錫之電解精製裝置之構成例。

【實施方式】

【0022】 (步驟 1)

以下，對本發明之高純度錫之製造方法之實施形態進行說明。本發明之高純度錫之製造方法於一實施形態中包含步驟 1，該步驟 1 於使用硫酸酸性硫酸錫溶液作為電解液，藉由於陽極與陰極之間配置隔膜而分為陽極室及陰極室之電解槽中，以原料錫作為陽極進行電解精製，藉此於陰極之表面上獲得純度經提高之電沈積錫。

【0023】 步驟 1 例如可使用圖 1 所示之電解精製裝置實施。如圖 1 所示，電解精製裝置具備：電解槽 1；淨液槽 2，其抽出電解槽 1 中之電解液之至少一部分而清洗電解液；過濾裝置 3，其與淨液槽 2 連接；儲槽 5，其保管淨化後之電解液；及送液管線 4a~4d，其輸送電解液。

【0024】 於電解槽 1 配置有陰極 11 及陽極 12。電解槽 1 內係藉由隔膜 14 而分隔為配置有陰極 11 之陰極室 13、及配置有陽極 12 之陽極室 15。隔膜 14 為了抑制自陽極 12 產生之雜質離子析出至陰極 11，而配置於陰極 11 與陽極 12 之間。作為隔膜 14，可較佳地使用離子交換膜。

【0025】 為了進一步降低電沈積錫之鉛含量，陽極 12 中使用之原料錫較理想為鉛含量為 20 ppm 以下，較佳為 10 ppm 以下，進而較佳為 5 ppm 以下。該原料錫較理想為鐵含量為 5 ppm 以下，較佳為 1 ppm 以下；較理想為銻含量為 5 ppm 以下，較佳為 1 ppm 以下；且較理想為銀、砷、鉍、鎘、銅、鐵、銻、鎳、鉛、銻及鋅之合計含量為 30 ppm 以下，較佳為 10 ppm 以下。作為陰極 11，可使用錫、鋁、不鏽鋼、鈦等之金屬板、或石墨板。

【0026】 該原料錫若純度過低則對精製步驟造成負擔，故而較佳為 99.9 質量% (3N) 以上之純度，更佳為 99.995 質量% (4N5) 以上之純度。

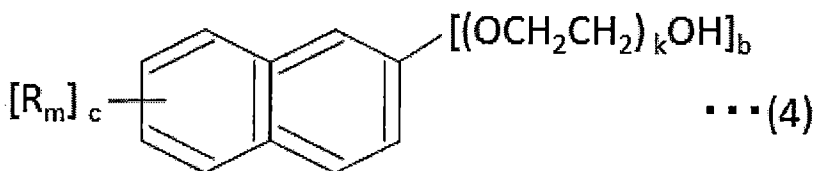
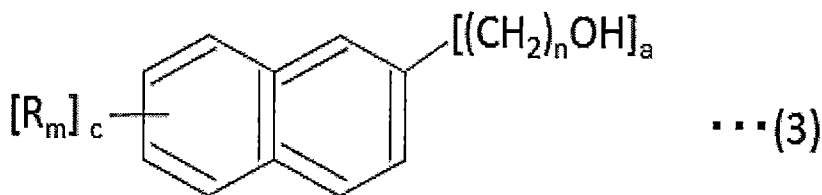
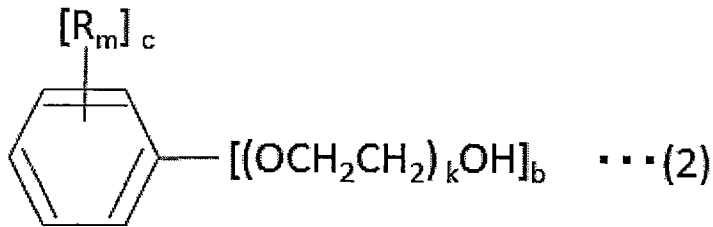
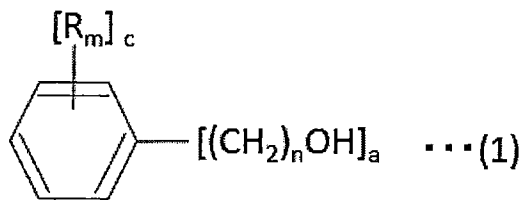
但是，若使用純度過高之原料錫則經濟性變差，故而典型之原料錫之純度為 99.95~99.99 質量% (3N5~4N)，更典型之原料錫之純度為 99.99~99.995 質量% (4N~4N5)。

【0027】 再者，原料錫中所包含之雜質元素之測定方法係與下述高純度錫相同。

【0028】 較佳為於電解液中添加用以改善電沈積錫之表面性狀之平滑劑。作為平滑劑，較佳為使用非離子性界面活性劑，該非離子性界面活性劑由具有 1 個或多個羥基經由一個或多個亞甲基及/或一個或多個環氧乙烷基與芳基鍵結之結構的化合物所構成。

【0029】 藉由使用具有直接或間接地鍵結於芳基之 1 個或多個羥基之化合物作為平滑劑，與不具有該結構之化合物相比，電解中之平滑劑之分解得到抑制，故而可長期穩定地獲得平滑劑之效果。於加入平滑劑之情形時，由於錫與鉛之電位差變小，故而難以獲得高純度之電沈積錫，但本發明者發現，藉由於陽極與陰極之間設置隔膜，可防止自陽極溶出之鉛直接析出至陰極。進而，去除蓄積於陽極室側之電解液中之鉛離子，將去除鉛離子後之電解液供給至陰極室，藉此可解決錫與鉛之電位差之問題，與此同時提昇之後之熔解鑄造步驟中之鑄造產率，並且可獲得高純度且表面性狀良好之電沈積錫。

【0030】 作為平滑劑，可較佳地使用以下之化學式 (1) ~ (4) 所表示之化合物：



(式 (1) ~ (4) 中, m 、 n 分別表示 0~12 之整數, a 、 b 、 c 分別表示 1~3 之整數, k 表示 4~24 之整數, R 表示氫或者經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之芳烷基等有機基 (典型而言為碳數 1~3))。

【0031】 更佳為作為平滑劑, 可使用選自由 α -萘酚、 β -萘酚、 α -萘酚之 EO (環氧乙烷) 加成物、 β -萘酚之 EO 加成物及聚氧乙烯烷基苯醚所組成之群中之 1 種以上。其中, 可較佳地使用 β -萘酚及聚氧乙烯壬基苯醚。另一方面, 不具有芳基且具有羥基之鏈狀化合物由於在電解中發生分解, 故而有就壽命、穩定性之方面而言不適於本實施形態之情形。

【0032】 電解液中之平滑劑之含量至少於陰極室中較佳為 1~20 g/L, 更佳為設為 3~10 g/L。於平滑劑之含量極低之情形時, 難以獲得電沈

積錫之表面性狀之改善效果。又，若平滑劑之含量過量，則不僅經濟上無益，而且有機物於電沈積錫中之夾帶亦增加，導致氧之增加。平滑劑例如可由將電解液循環供給至陰極室 13 內之儲槽 5 進行添加。再者，除平滑劑以外，亦可於電解液中加入 1~10 g/L 左右、更佳為 4~6 g/L 之對苯二酚等抗氧化劑。藉由添加抗氧化劑，可抑制溶解於電解液中之錫離子自+2 價氧化為+4 價，並抑制於電解液中析出、沈澱，可防止電解精製效率之降低。

【0033】 若參照圖 1，則送液管線 4a~4d 係用以抽出電解槽 1 內之電解液，進行淨化精製，並使精製後之電解液再次返回至電解槽 1 內之送液管線。通過送液管線 4a，對淨液槽 2 供給自電解槽 1 抽出之電解液。於淨液槽 2 中，去除所抽出之電解液中之鉛。藉由使用原料錫之鉛含量為 20 ppm 以下之陽極 12，鉛之溶出較少，但即便如此，因長時間之電解精製而鉛蓄積於電解液中，故而較理想為自電解液中去除鉛。作為鉛之去除方法，可藉由使用萃取劑之鉛離子之溶劑萃取、藉由離子交換樹脂等之吸附去除、藉由添加硫化物之難溶性硫化物鹽析出、藉由添加鋇及鋇等鹼土金屬之鹽等共沈澱劑之共沈澱等而進行。例如，於進行使用鋇之共沈澱之情形時，於淨液槽 2 設置未圖示之攪拌手段，一面進行攪拌一面添加碳酸鋇等共沈澱劑，藉此自電解液生成包含鉛之硫酸鋇 (SrSO_4) 之沈澱物。作為共沈澱劑，亦可利用碳酸鋇等鹼土金屬鹽。攪拌時間只要考慮鉛之含量進行適當調整即可，例如可設為 1~24 小時。共沈澱劑之添加量較佳為 1~30 g/L，更佳為 3~20 g/L，進而較佳為設為 3~10 g/L。

【0034】 自淨液槽 2 抽出之電解液係經由送液管線 4b 送至壓濾機等過濾裝置 3 中，進行固液分離。藉此，電解液中之包含氧化錫之氧化物污

泥及貴金屬（銅、鉛等）等固形雜質被去除。又，於在淨液槽 2 中使用碳酸鋇等共沈澱劑使電解液中生成沈澱物之情形時，電解液中所包含之鉛夾帶於硫酸鋇而被去除。藉由固液分離，電解液中之鉛濃度能夠降低至典型地為 0.2 mg/L 以下、更典型地為 0.1 mg/L 以下。藉由固液分離所獲得之濾液係作為精製電解液經由送液管線 4c 送至儲槽 5，並經由送液管線 4d 送至電解槽 1 之陰極室 13，藉此進行循環。於儲槽 5 中，於電解液中可進而添加平滑劑及視需要添加之硫酸及抗氧化劑等而調整電解液之組成。

如此，供給至陰極室 13 內之電解液係藉由淨液槽 2 去除鉛，並藉由過濾裝置 3 去除氧化物等固形雜質，故而電沈積錫析出時之鉛離子及氧化物之夾帶變少。

【0035】 送液管線 4a 較佳為與電解槽 1 之陽極室 15 連接，將含有自構成陽極 12 之原料錫溶出之鉛之陽極室 15 內的電解液（陽極液）抽出。如此，抽出陽極室 15 內之電解液（陽極液），於淨液槽 2 中對其去除電解液中之鉛及氧化物污泥，使去除鉛及氧化物污泥後之電解液循環至陰極室 13 側而作為陰極室 13 內之電解液（陰極液）進行再利用，藉此補充新電解液之頻度變少，故而可謀求電解液之有效利用，可提昇高純度錫之生產效率。

【0036】 進而，於供給至陰極室 13 內之電解液中添加有平滑劑，可使習知為針狀之陰極 11 之表面上析出之電沈積錫的表面性狀進一步平坦化，故而可獲得板狀之電沈積錫。其結果為，與利用習知之針狀之電沈積錫之情形相比，提拉電沈積錫時之電解液對電沈積錫之夾帶亦變少，使電解液之補充變少，並且亦可提昇其後進行熔解鑄造而製造金屬錫時之鑄造產率，進而，亦可抑制作為電解液之主成分之硫成分混入至電沈積錫，可

謀求高純度錫之生產性之提昇。

【0037】 若電解液中之錫濃度過高，則超過飽和溶解度導致錫離子析出。另一方面，若過低，則自陰極板之氫產生變多，妨礙錫之析出，故而較佳為 1~100 g/L 左右，更佳為 30~100 g/L。

【0038】 若電解液之 pH 過高，則因水解而錫離子以氫氧化物之形式析出，錫濃度降低。另一方面，若過低，則自陰極板之氫產生變多，妨礙錫之析出，故而 pH 較佳為 0~1.0，更佳為 0.3~0.8。

【0039】 若電解液之液溫過高，則對設備之機械負荷增加。另一方面，若過低，則無益地消耗能量，故而較佳為設為 10~40°C。

【0040】 電解精製時之陰極電流密度較佳為設為 1~5 A/dm²，更佳為 2~3 A/dm²。若電流密度過小，則生產性較低，若電流密度過高，則電解電壓變高，故而有平滑劑之效果減弱導致錫針狀地析出之情形。

【0041】 較佳為於在硫酸浴中進行電解精製後，自電解槽提拉析出於陰極表面之板狀一次精製電沈積錫並進行回收，藉由純水充分地清洗回收後之板狀一次精製電沈積錫後，進行乾燥。若乾燥溫度過低則需要時間，另一方面，若過高則有產生因熱所引起之錫之過度氧化之虞，故而較佳為於 60~100°C 進行乾燥，更佳為於 80~100°C 進行乾燥。

【0042】 (步驟 2)

本發明之高純度錫之製造方法於一實施形態中包含步驟 2，該步驟 2 於以藉由步驟 1 所獲得之一次精製電沈積錫、或將上述一次精製電沈積錫進行加熱溶解及鑄造後之鑄造錫作為陽極，使用鹽酸酸性氯化錫溶液作為電解液之電解槽中進行電解精製，藉此於陰極表面上獲得針狀之二次精製電

沈積錫。

【0043】 步驟 2 例如可使用圖 2 所示之電解精製裝置實施。如圖 2 所示，電解精製裝置具備：電解槽 21；過濾器 22，其抽出電解槽 21 中之電解液之至少一部分而過濾電解液；及送液管線 24a~24b，其輸送電解液。

【0044】 於電解槽 21 配置有陰極 25 及陽極 23。於電解槽 21 內配置電解液 26。電解液 26 可使用藉由鹽酸使步驟 1 中進行電解精製所獲得之一次精製電沈積錫滲出之鹽酸酸性氯化錫溶液。

【0045】 陽極 23 中使用之原料錫較佳為使用將步驟 1 中進行電解精製所獲得之電沈積錫進行清洗後，於大氣或真空中進行熔解鑄造而成者。作為陰極 25，可使用錫、鋁、不鏽鋼、鈦等之金屬板、或石墨板。

【0046】 為了防止氯化錫溶液中之粒子被引入至電沈積之錫，較佳為將電解液自電解槽中抽出至少一部分，進行固液分離。作為固液分離之方法，可較佳地使用藉由通過過濾器而進行過濾之方法。過濾中使用之過濾器之較佳條件可列舉：使用聚乙烯、聚丙烯、氟樹脂等耐酸性基材；有效過濾面積較大；容易藉由筒型進行交換；微細粒子之捕獲效率較高（例如，孔之大小為 0.05~10 μm 之精密過濾膜（MF 膜））；液體透過阻力較低等。又，於使用藉由鹽酸使步驟 1 中進行電解精製所獲得之一次精製電沈積錫滲出之鹽酸酸性氯化錫溶液之情形時、或於在 300°C 以上之溫度下鑄造一次精製錫而將平滑劑成分（有機物）以氧化物之形式去除時，其一部分可能會被引入至鑄造物中，僅藉由固液分離無法去除可能自步驟 1 引入之平滑劑之殘留成分，故而較佳為進而去除平滑劑之殘留成分（主要為碳及氧）。作為去除平滑劑之殘留成分之方法，並無限定，可列舉通過活性碳過濾器

之方法。又，亦可列舉如下方法：將預先藉由鹽酸及硫酸等酸而萃取去除金屬成分後之高純度之粉末活性碳投入至電解槽中，攪拌一定時間後，進行固液分離，藉此去除平滑劑之殘留成分。此外，認為精密過濾等亦有效。固液分離製程及平滑劑之去除製程可藉由個別之製程進行，亦可藉由同一製程進行。

【0047】 於鹽酸浴電解精製中，為了避免因平滑劑夾帶於電沈積金屬中所引起之粒子之混入，較佳為不添加平滑劑。因此，鹽酸浴中之電沈積錫金屬成為針狀。

【0048】 若電解液中之錫濃度過高則比重變大，循環電解液之送液泵之負荷增加，而無益地消耗能量。又，加工步驟增加且無益。另一方面，若過低則電解液之電阻變高，與錫電解析出競爭之氫產生變多，妨礙錫之析出，故而較佳為 10~150 g/L 左右，更佳為 30~100 g/L。

【0049】 若電解液之 pH 過高，則錫離子因水解而以氫氧化物之形式析出，錫濃度降低。另一方面，若過低則自陰極板之氫產生變多，妨礙錫之析出，故而較佳為 pH 0.0~1.0，更佳為 pH 0.01~0.8。

【0050】 若電解精製時之液溫過高，則對設備之機械負荷增加，另一方面，若過低則無益地消耗能量，故而較佳為設為 10~40°C。

【0051】 電解精製時之陰極電流密度較佳為設為 1~10 A/dm²，更佳為 2~8 A/dm²。若電流密度過小則生產性較低，若電流密度過高則電解電壓變高，故而氫產生變多，電流效率降低，而浪費電力。

【0052】 於在鹽酸浴中進行電解精製後，自電解槽提拉析出於陰極之表面之針狀電沈積錫並進行回收，藉由純水充分地清洗回收後之針狀電沈

積錫後，進行乾燥。若乾燥溫度過低則耗費時間，另一方面，若過高則有產生因熱所引起之錫之過度氧化之虞，故而較佳為於 60~100°C 進行乾燥，更佳為於 80~100°C 進行乾燥。

【0053】 （步驟 3）

本發明之高純度錫之製造方法於一實施形態中，包含於還原性氣體環境下將步驟 2 中所獲得之針狀之二次精製電沈積錫進行熔解鑄造之操作。於氫氣、一氧化碳等還原性氣體環境下於 500~1,000°C 將乾燥後之針狀電沈積錫進行熔解鑄造，藉此製造高純度錫。針狀之電沈積錫由於表面非常大，故而若於大氣中進行加熱則大部分發生氧化。藉由於氫氣等還原性環境下進行熔解鑄造，而去除成為微粒原因之氧，故而所獲得之高純度錫之微粒粒徑及個數降低。又，由於可防止針狀電沈積錫之氧化，避免良率之降低，故而結果可將生產成本抑制為較低，可提昇高純度錫之生產性。

【0054】 （高純度錫）

藉由本發明之一實施形態之上述高純度錫之製造方法所獲得之高純度錫（精製電沈積錫）之純度係藉由輝光放電質譜法（GDMS：Glow Discharge Mass Spectrometry）進行評價。又，氧濃度係藉由非分散型紅外線吸收法進行評價。再者，本發明中使用之「ppm」之單位記載意指「質量 ppm（mass ppm）」。

【0055】 本發明之高純度錫之純度係於一實施形態中，可設為 5N 以上、典型地為 6N 以上、更典型地為 7N 以上。關於該高純度錫中所包含之雜質元素之測定，若以錫作為基質並以元素符號記載雜質，則意指以 Li、Be、B、F、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、

Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、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、Pb、Bi、Th、U 作為對象，藉由 GDMS 法進行分析而獲得之結果。再者，原料錫及比較例 1 係表示藉由 GDMS 法測定所有元素 73 種成分所獲得之結果。

【0056】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果鐵之含有濃度為 0.5 ppm 以下，較佳為可設為 0.05 ppm 以下，更佳為可設為未達 0.005 ppm。

【0057】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果銅之含有濃度為 0.5 ppm 以下，較佳為可設為 0.05 ppm 以下，更佳為可設為未達 0.005 ppm。

【0058】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果銻之含有濃度為 1.0 ppm 以下，較佳為可設為未達 0.5 ppm。

【0059】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果鉛之含有濃度為 0.5 質量 ppm 以下，較佳為可設為 0.1 ppm 以下，更佳為可設為未達 0.01 ppm。

【0060】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果硫之含有濃度為 0.5 ppm 以下，較佳為可設為 0.1 ppm 以下，更佳為可設為未達 0.01 ppm。

【0061】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由非分散型紅外線吸收法進行質量分析，結果氧之含有濃度為 10 ppm 以下，較佳為可設為未

達 5 ppm。

【0062】 本發明之高純度錫係於一實施形態中，藉由 GDMS 法進行質量分析，結果 Li、Be、B、F、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、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、Pb、Bi、Th、U 均未達檢測極限值。

【0063】 於本發明中，「未達檢測極限值」，意指 Sc、V 未達 0.001 ppm，Li、Be、B、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Ga、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Rh、Pd、Ag、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Th、U 未達 0.005 ppm，Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Co、Ni、Zn、Ge、Se、Mo、Ru、Eu、Hf、W、Re、Os、Ir、Pt、Pb 未達 0.01 ppm，Tl 未達 0.02 ppm，F、Br、Cd、I、Cs、Au、Hg 未達 0.05 ppm，Te、Ba、La、Pr 未達 0.1 ppm，Sb 未達 0.5 ppm，In 未達 1 ppm，Ta 未達 5 ppm。

【0064】 於本發明之高純度錫之一實施形態中，可使粒徑為 0.5 μm 以上之微粒於錫 1 g 中為 50,000 個以下，較佳為可設為 40,000 個以下，更佳為可設為 30,000 個以下，進而更佳為可設為 10,000 個以下，例如可設為未達 5000~50,000 個。

【0065】 於本發明中，該微粒之數量係定義為與不溶解性殘渣粒子數 (LPC) 相同含義。不溶解性殘渣粒子數 (LPC) 係作為電子裝置用金屬原料評價法之一而受到重視之參數，意指於使金屬進行酸溶解時檢測之不溶解性殘渣粒子數，於該 LPC 值與電子材料之好壞之間、尤其與以使用濺鍍

靶進行濺鍍之情形時之微粒之產生為代表之濺鍍成膜的不良率之間，確認到非常好之相關性。

【0066】 再者，由於在 LPC 之測量中使用濕式雷射測量器（LPC；Liquid Particle Counter），故而使用將不溶解性殘渣粒子數稱為「LPC」之簡稱。

【0067】 若具體地說明不溶解性殘渣粒子數（LPC）之測定方法，則於類別 100（美國 209E 基準）之潔淨室內採集試樣 5 g，歷時 1 小時投入濃度 6N 之鹽酸 200 mL，其後，加熱至 140°C 並保持 48 小時，將該等完全溶解。將其放冷 1 小時，進而以成為 500 mL 之方式藉由純水將其進行稀釋。取 10 mL 該溶液，藉由液中微粒計數器並依據 JIS B9925：2010 測定上述溶液中之微粒。例如，於微粒個數為 1000 個/mL 之情形時，於 10 mL 中測定 0.1 g 之樣本，故而微粒成為 100,000 個/g。

[實施例]

【0068】 以下，以實施例及比較例進行說明，但該等係用以便於理解發明，本發明並不受實施例或比較例限定。

【0069】 （實施例 1）

（步驟 1）

使用圖 1 所示之構成之電解精製裝置，於藉由陰離子交換膜（旭硝子公司製造之 Selemion AMV）分隔陽極與陰極而成之電解槽之陽極側放入 pH 0.6 之稀硫酸溶液，於陰極側放入與在陽極發生溶解之錫進行反應所需之量之硫酸溶液。將自原料錫鑄造之陽極及鈦製陰極分別配置於電解槽內，於陰極電流密度 2 A/dm²、液溫 30°C 之條件下進行電解滲出而製作硫酸錫電解

液（錫濃度 98 g/L）。

此處，將原料錫（原料）之分析結果示於表 2-1 及表 2-2。關於分析，氧係藉由非分散型紅外線吸收法測定品質，除此以外之元素係藉由 GDMS 法測定品質。再者，於電解精製時，於陽極側添加作為抗氧化劑之對苯二酚 5 g/L。

於電解滲出後，將陽極室電解液及陰極室電解液均總量抽出。關於陽極室電解液，放入至去除鉛之淨液槽中，於其中對電解液添加碳酸鋇 5 g/L 並攪拌 16 小時，藉由壓濾機（過濾壓力 0.4 MPa，壓縮壓力 0.7 MPa，濾布材質：聚丙烯製，濾布透氣度 $100 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{min}$ ）將攪拌後之電解液進行固液分離，將電解液中之鉛以及氧化物污泥及固形雜質去除，將去除後之電解液投入至陰極側。去除鉛後之鉛濃度係藉由 ICP 發射光譜分析法進行測定，結果未達 0.1 mg/L。

進而，於陰極側之電解液中添加聚氧乙烯（10）壬基苯醚 5 g/L。又，於陽極側重新加入 pH 0.6 之稀硫酸溶液。於該狀態下，於陰極電流密度 $2 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、pH 0.6、液溫 30°C 之條件下，進行電解析出直至陰極側電解液之錫濃度自 98 g/L 變成 40 g/L，自電解槽提拉陰極。剝離陰極上析出之電沈積錫，藉由純水進行清洗、乾燥，獲得一次精製電沈積錫。

【0070】（步驟 2）

將步驟 1 中所獲得之一次精製電沈積錫於大氣中加熱至 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 進行熔解鑄造，獲得鑄造錫。使鑄造錫之一部分於濃度 6N 鹽酸中滲出，獲得錫濃度 60 g/L、pH 0.2 之氯化錫溶液。使用圖 2 所示之構成之與步驟 1 不同之電解精製裝置，同樣以鑄造錫之一部分作為陽極，與鈦製陰極一起分別

配置於電解槽內，於電流密度 4 A/dm^2 、pH 0.2、液溫 25°C 之條件下，於該氯化錫溶液中進行電解精製。於電解中，以 1~10 L/分鐘之循環流量抽出電解液 (100 L) 之一部分，於前段設置 ADVANTEC 公司製造之 TCC-A1-S0CO 之活性炭過濾器，於後段設置 ADVANTEC 公司製造之 TCPD-01A-SIFE ($1 \mu\text{m}$ 粒子捕獲效率 99.9%) 之過濾器而進行兩個階段過濾後，循環至電解槽中。於持續進行電解液之循環之狀態下進行特定之時間之電解，自電解槽提拉陰極。剝離陰極上析出之電沈積錫，藉由純水充分地進行清洗直至清洗水顯現中性，於設為 95°C 之乾燥機內乾燥 16 小時。如此獲得針狀之二次精製電沈積錫。

【0071】 (步驟 3)

於還原爐內，於氫氣流量 1 L/分鐘、溫度 800°C 之條件下將進行 2 階段精製之錫之電沈積物 1,000 g 加熱溶解 (氫熱處理) 4 小時後，進行鑄造而獲得高純度錫。

【0072】 (評價)

使用所獲得之高純度錫之一部分，藉由 GDMS 法測定雜質。將測定結果示於表 2。如表 2-1 及表 2-2 所示，於所有元素中雜質均未達定量下限。同樣地，使用所獲得之高純度錫之一部分，藉由非分散型紅外線吸收法測定氧品質，結果未達定量下限之 5 ppm。

【0073】 使用所獲得之高純度錫之一部分並藉由上述方法，藉由液體用光散射式自動粒子計數器 (Kyushu Rion 股份有限公司製造之 KS-42B) 測定不溶解性殘渣粒子數。其結果為，錫 1 g 中存在之粒徑為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上之微粒為 5,170 個。該精製錫係雜質足夠少，且微粒亦極少者。

【0074】 (實施例 2~3)

變更以下之表 1 中記載之條件，除此以外，進行與實施例 1 相同之步驟，獲得實施例 2 及實施例 3 之高純度錫。

【0075】 [表 1]

因素	實施例 1	實施例 2	實施例 3
硫酸浴電解電流密度 (電解析出時)	2 A/dm ²	1.5 A/dm ²	2.2 A/dm ²
硫酸浴電解 pH (電解析出時)	pH 0.6	pH 0.6	pH 0.8
硫酸浴電解 陰極側電解液錫濃度	98→40 g/L	96→36 g/L	95→32 g/L
鹽酸浴電解電流密度	4 A/dm ²	4 A/dm ²	3.5 A/dm ²
鹽酸浴電解 pH	pH 0.2	pH 0.2	pH 0.1
鹽酸浴電解錫濃度	60 g/L	63 g/L	64 g/L
氫熱處理溫度	800°C	600°C	600°C

【0076】 使用所獲得之高純度錫之一部分，藉由 GDMS 法測定雜質。將測定結果示於表 2-1 及表 2-2。如表 2-1 及表 2-2 所示，實施例 2、3 均於所有元素中雜質未達定量下限。同樣地，使用所獲得之高純度錫之一部分並藉由上述方法測定氧品質，結果實施例 2、3 均未達定量下限之 5 ppm。

使用所獲得之高純度錫之一部分並藉由上述方法，測定不溶解性殘渣粒子數。其結果為，錫 1 g 中存在之粒徑為 0.5 μ m 以上之微粒於實施例 2 中為 9,060 個，於實施例 3 中為 13,800 個。實施例 2、3 均為該高純度錫之雜質足夠少，且微粒亦極少者。

【0077】 (比較例 1)

不將實施例 1 中所獲得之硫酸浴電解之一次精製錫進行二次精製而直接進行與實施例 1 之高純度錫相同的評價。將結果示於表 2-1 及表 2-2。作

為雜質，檢測到微量之鐵、銅、銀，又，亦檢測到氧。微粒係與實施例 1～3 相比非常多之值。

【0078】（比較例 2）

將實施例 1 中所獲得之鹽酸浴電解之二次精製錫進行大氣鑄造而不進行還原環境鑄造。其大部分發生氧化而僅獲得極少量之金屬錫。對氧化物及分離回收之金屬錫進行與實施例 1 之高純度錫相同之評價。將結果示於表 2-1 及表 2-2。雜質檢測到微量之磷及氯，又，亦大量地檢測到氧。微粒亦為與實施例 1～3 相比非常多之值。

[表 2-1]

批號	原料	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2
單位	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
基質	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn
元素	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度
Li	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Be	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
B	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
F	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Na	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Al	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Si	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
P	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
S	4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cl	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.8
K	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Sc	< 0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ti	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
V	< 0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cr	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Mn	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Fe	1.51	<0.005	<0.005	<0.005	0.049	<0.005
Co	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ni	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	0.03	<0.005	<0.005	<0.005	0.014	<0.005
Zn	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ga	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Ge	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
As	0.01	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Se	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Br	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Rb	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Sr	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Y	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Zr	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Nb	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Mo	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ru	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Rh	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Pd	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005

[表 2-2]

批號	原料	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2
單位	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
基質	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn
元素	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度
Ag	0.13	<0.005	<0.005	<0.005	0.019	<0.005
Cd	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
In	< 1	<1	<1	<1	<1	<1
Sn	基質	基質	基質	基質	基質	基質
Sb	0.93	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Te	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
I	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cs	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ba	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
La	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ce	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Pr	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Nd	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Sm	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Eu	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Gd	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Tb	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Dy	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Ho	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Er	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Tm	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Yb	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Lu	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Hf	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ta	< 5	<5	<5	<5	<5	<5
W	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Re	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Os	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ir	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pt	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Au	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Hg	< 0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Tl	< 0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Pb	7.8	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Bi	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Th	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
U	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
O	230	<5	<5	<5	40	120
LPC(cnts/g)	>100,000	5,170	9,060	13,800	71,800	75,800

【符號說明】

【0079】

- 1：電解槽
- 2：淨液槽
- 3：過濾裝置
- 5：儲槽

4a~4d：送液管線

11：陰極

12：陽極

13：陰極室

14：隔膜

15：陽極室

21：電解槽

22：過濾器

23：陽極

24a~24b：送液管線

25：陰極

26：電解液

圖式

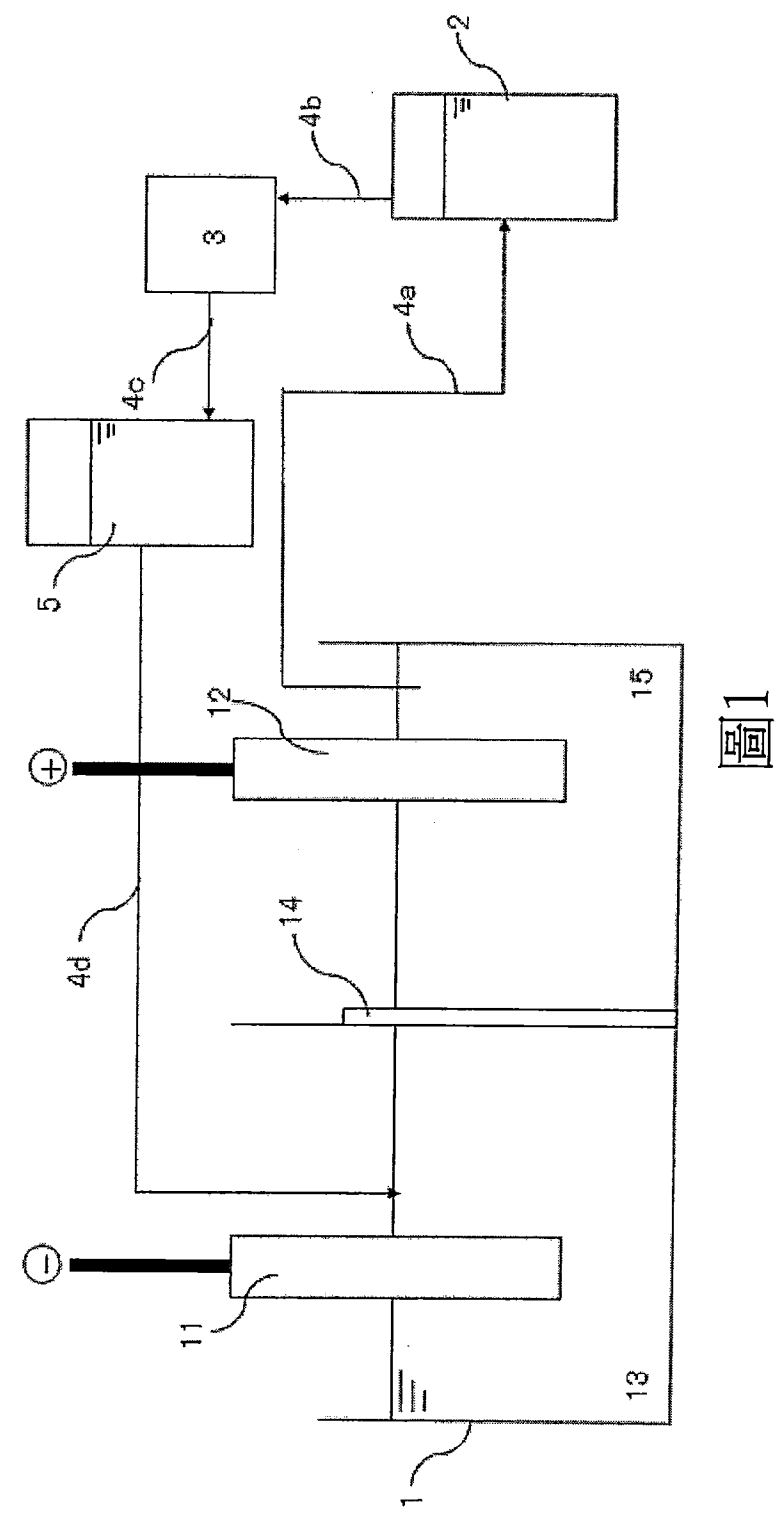


圖1

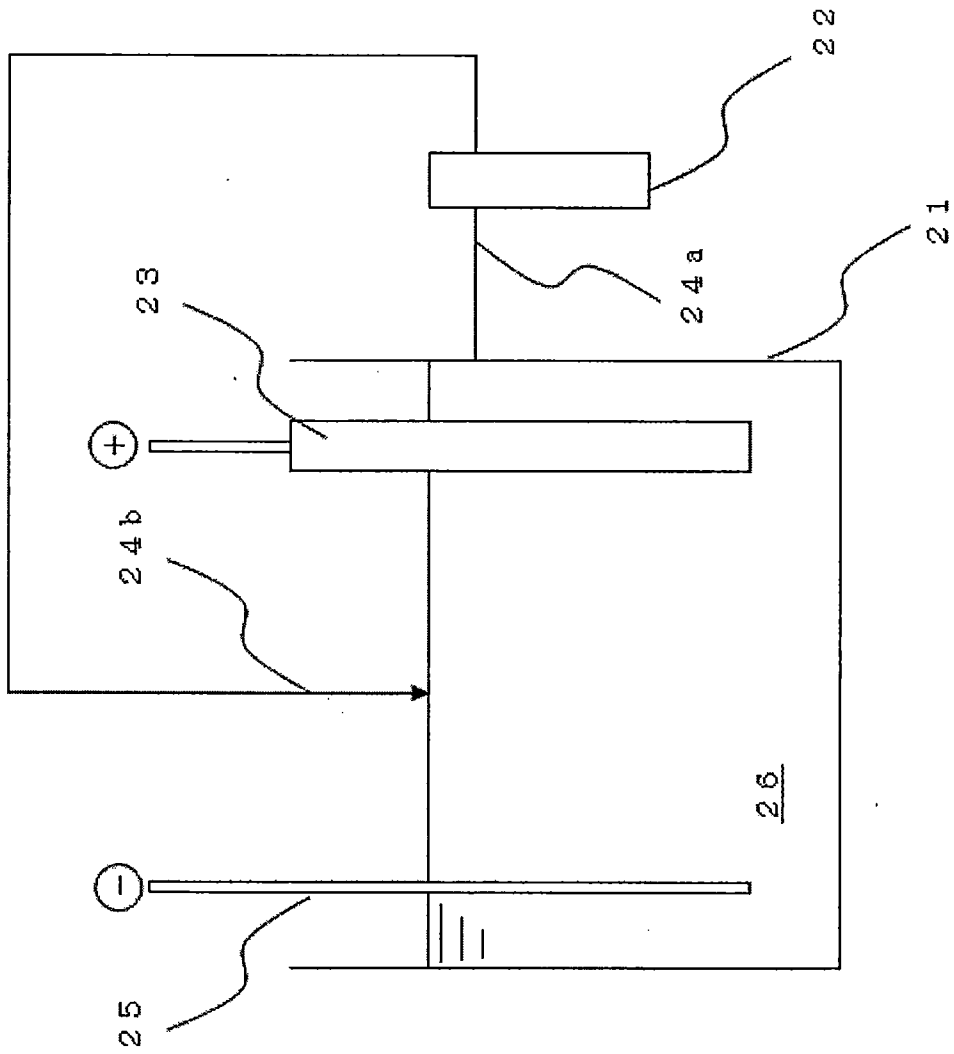


圖2