

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 688**

51 Int. Cl.:

C25C 1/14

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2015** **PCT/US2015/014583**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015** **WO15126631**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2015** **E 15752619 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019** **EP 3108024**

54 Título: **Procedimiento de refinado de metales mejorado que usa electrolito mixto**

30 Prioridad:

20.02.2014 US 201414185341

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.10.2019

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

SILINGER, PAUL P.;
CLARK, BRETT M. y
FERY, MARK B.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 688 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de refinado de metales mejorado que usa electrolito mixto

Campo de la invención

5 La presente divulgación se refiere a un procedimiento de electrorrefinado mejorado para producir estaño de alta pureza para el uso en la fabricación de equipos semiconductores y similares.

Descripción de la técnica relacionada

10 Los materiales metálicos, tales como metales puros y aleaciones metálicas, por ejemplo, se usan típicamente como soldaduras en muchos montajes de dispositivos electrónicos y otras aplicaciones de fabricación electrónicas. Se sabe bien que la emisión de partículas alfa desde ciertos isótopos puede conducir a modificaciones por fenómeno único ("SEUs"), a menudo denominadas errores suaves o modificaciones por errores suaves. La emisión de partículas alfa (también denominada flujo alfa) puede provocar daño a los dispositivos electrónicos montados y, más particularmente, puede provocar modificaciones por errores suaves e incluso un fallo del dispositivo electrónico en ciertos casos. Los problemas relativos a la emisión potencial de partículas alfa aumentan a medida que se reducen los tamaños de los dispositivos electrónicos y los materiales metálicos emisores de partículas alfa se sitúan en mayor proximidad con las posiciones potencialmente sensibles.

15 La investigación inicial que rodea a la emisión de partículas alfa desde materiales metálicos se enfocó a soldaduras basadas en plomo usadas en aplicaciones a dispositivos electrónicos y los esfuerzos consiguientes para mejorar la pureza de estas soldaduras basadas en plomo. Preocupa particularmente la cadena de desintegración del uranio-238 (^{238}U), en la que el ^{238}U se desintegra hasta plomo-210 (^{210}Pb), el ^{210}Pb se desintegra hasta bismuto-210 (^{210}Bi), el ^{210}Bi se desintegra hasta polonio-210 (^{210}Po) y el ^{210}Po se desintegra hasta plomo-206 (^{206}Pb) con liberación de una partícula alfa de 5,304 MeV. Es este último paso de esta cadena de desintegración, a saber, la desintegración de ^{210}Po hasta ^{206}Pb con liberación de una partícula alfa, el que se considera que es el emisor de partículas alfa principal responsable de modificaciones por errores suaves en aplicaciones a dispositivos electrónicos.

20 Más recientemente, ha habido una transición hasta el uso de materiales metálicos sin plomo o "libres de plomo", tales como plata, estaño, cobre, bismuto, aluminio y níquel, por ejemplo, bien como aleaciones o bien como materiales elementales puros. Sin embargo, incluso en materiales metálicos sustancialmente sin plomo, el plomo y/o el polonio están presentes típicamente como impurezas. Estos materiales se pueden refinar para minimizar la cantidad de impurezas en los materiales, pero incluso niveles muy bajos (p. ej., menos de partes por trillón en masa) de impurezas pueden ser potencialmente problemáticos en el contexto de emisiones de partículas alfa. Los procedimientos de refinado tradicionales pueden ser capaces de retirar impurezas de polonio, que generalmente son responsables de emisiones de partículas alfa a corto plazo. Sin embargo, estos procedimientos de refinado pueden no ser capaces de retirar impurezas de plomo, que generalmente son responsables de emisiones de partículas alfa a largo plazo. El documento JPH02228487 divulga un procedimiento para la preparación de estaño mediante el refinado electrolítico de un ánodo de estaño.

Sumario de la invención

25 La presente divulgación proporciona un procedimiento de electrorrefinado para producir estaño de gran pureza que tiene emisiones reducidas de partículas alfa a corto plazo y a largo plazo y niveles de plomo reducidos. El procedimiento puede usar una solución electrolítica ácida mixta que incluye al menos un primer electrolito que proporciona iones sulfato en la solución electrolítica mixta, tal como ácido sulfúrico, y un segundo electrolito que proporciona iones haluro en la solución electrolítica mixta, tal como ácido clorhídrico.

30 La presente divulgación proporciona un método para electrorrefinar estaño. El método incluye proporcionar una solución electrolítica ácida que incluye una primera concentración de iones sulfato, una segunda concentración de iones haluro de 100 ppm a 1500 ppm, en donde el ion haluro se selecciona de cloruro, bromuro y yoduro, y una tercera concentración de iones estannosos. El método también incluye electrodepositar los iones estannosos de la solución electrolítica sobre un sustrato para producir un estaño refinado.

35 En una forma de la misma, la presente divulgación proporciona un método para electrorrefinar estaño. El método incluye proporcionar una solución electrolítica ácida que incluye una primera concentración de iones sulfato, una segunda concentración de iones haluro de 100 ppm a 1500 ppm, en donde el ion haluro se selecciona de cloruro, bromuro y yoduro, y una tercera concentración de iones estannosos que supera 50 g/l. El método también incluye electrodepositar los iones estannosos procedentes de la solución electrolítica sobre un sustrato para producir un estaño refinado.

En otra forma de la misma, la presente divulgación proporciona un método para electrorrefinar estaño. El método incluye proporcionar una solución electrolítica ácida que incluye una primera concentración de iones sulfato, una segunda concentración de iones haluro de 100 ppm a 1500 ppm en donde el haluro se selecciona de cloruro, bromuro y yoduro, en donde la primera concentración de iones sulfato es al menos 50 veces mayor que la segunda concentración de iones haluro, y una tercera concentración de iones estannosos. El método también incluye electrodepositar los iones estannosos procedentes de la solución electrolítica sobre un sustrato para producir un estaño refinado.

Breve descripción de los dibujos

Las susodichas y otras particularidades y ventajas de esta divulgación, y el modo de obtenerlas, se harán más evidentes y la propia invención se entenderá mejor mediante referencia a la siguiente descripción de realizaciones de la invención tomadas junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La FIG. 1 ilustra un sistema esquemático de electrorrefinado de estaño de la presente divulgación; y

la FIG. 2 es un diagrama que muestra datos experimentales para la retirada media de plomo frente a la concentración de cloruro en la solución electrolítica.

Descripción detallada

En referencia a la FIG. 1, se proporciona un sistema 100 de electrorrefinado ejemplar para producir estaño refinado que tiene emisiones de partículas alfa o flujo alfa a corto plazo y a largo plazo reducidos y niveles de plomo reducidos. El estaño refinado puede exhibir emisiones de partículas alfa reducidas a corto plazo inmediatamente o poco después del procedimiento de electrorrefinado, tal como el mismo día que se complete el procedimiento de electrorrefinado o a los 1, 2 o 3 días después del mismo. El estaño refinado puede exhibir emisiones de partículas alfa reducidas a largo plazo a lo largo del tiempo, tal como 30, 60 o 90 días después del procedimiento de electrorrefinado. Las emisiones de partículas alfa a largo plazo también se pueden denominar "deriva alfa".

El sistema 100 de la FIG. 1 incluye un depósito 110 que contiene una solución 112 electrolítica. Uno o más cátodos y uno o más ánodos están situados en el depósito 110. El sistema 100 ilustrativo de la FIG. 1 incluye un primer ánodo 116A y un segundo ánodo 116B situados sobre cualquier cara de un cátodo 114 intermedio, pero el número y la disposición de los cátodos y los ánodos en el depósito 110 puede variar.

El sistema 100 de la FIG. 1 también incluye un rectificador 118 que está conectado al cátodo 114 y los ánodos 116A, 116B para generar una densidad de corriente deseada entre los mismos. En ciertas realizaciones, la densidad de corriente en el cátodo 114 puede ser tan baja como 11, 16, 22, 27, 32 o 38 mA/cm² (10, 15, 20, 25, 30 o 35 ASF) o tal alta como 43, 48, 54, 59, 65, 70 o 75 mA/cm² (40, 45, 50, 55, 60, 65 o 70 ASF) o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. En una realización particular, la densidad de corriente en el cátodo 114 puede ser tan baja como aproximadamente 17, 19 o 22 mA/cm² (16, 18 o 20 ASF) o tan alta como aproximadamente 24, 26 o 28 mA/cm² (22, 24 o 26 ASF) o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. Por ejemplo, la densidad de corriente puede ser aproximadamente 22 mA/cm² (20 ASF) en el cátodo 114, que puede corresponder a una densidad de corriente de aproximadamente 8-11 mA/cm² (7-10 ASF) en los ánodos 116A, 116B. En otra realización particular, la densidad de corriente en el cátodo 114 puede ser tan baja como aproximadamente 39, 41 o 43 mA/cm² (36, 38 o 40 ASF) o tan alta como aproximadamente 45, 47 o 50 mA/cm² (42, 44 o 46 ASF) o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. En otras realizaciones adicionales, la densidad de corriente en el cátodo 114 puede ser tan baja como aproximadamente 81, 108, 135, 161 mA/cm² (75, 100, 125 o 150 ASF) o tan alta como aproximadamente 188, 215, 242, 270, 296 o 323 mA/cm² (175, 200, 225, 250, 275 o 300 ASF) o más o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. La densidad de corriente se puede calcular al medir la corriente (A) en un electrodo y dividir por la superficie eficaz del electrodo (p. ej., cm² o pies²).

En referencia todavía a la FIG. 1, el sistema 100 se puede hacer funcionar para electrodepositar o electrorrefinar estaño. En realizaciones en las que los ánodos 116A, 116B están hechos de estaño, el estaño se puede disolver o lixiviar de los ánodos 116A, 116B a la solución 112 electrolítica. En otras realizaciones, se puede añadir estaño a la solución 112 electrolítica en otras formas, tales como a partir de un polvo metálico o iones acuosos. El estaño en la solución 112 electrolítica se puede denominar en la presente el "estaño de partida". El estaño de partida puede ser estaño disponible comercialmente que tiene un nivel de pureza de aproximadamente 99,0% a 99,999% (2N a 5N) y emisiones de partículas alfa por encima de aproximadamente 0,001, 0,002, 0,005, 0,010, 0,015 o 0,020 recuentos/hora/cm² (cph/cm²) o más, por ejemplo.

Bajo la corriente aplicada desde el rectificador 118, el estaño de partida en la solución 112 electrolítica se puede depositar sobre o plaquear el cátodo 114 mientras que abandona impurezas emisoras de partículas alfa en la

solución 112 electrolítica. De este modo, el cátodo 114 puede servir como un sustrato para el estaño plaqueado. Las impurezas pueden ser impurezas metálicas que bien son capaces de desintegración directa con liberación simultánea de una partícula alfa, tales como impurezas de ^{210}Po , o bien son capaces de producir productos de desintegración intermedios que se desintegran posteriormente con liberación simultánea de una partícula alfa, tales como ^{210}Pb , ^{210}Bi o impurezas de ^{238}U que son capaces de producir impurezas de ^{210}Po intermedias.

El estaño que se deposita sobre el sustrato o cátodo 114 se puede denominar en la presente el "estaño refinado". El estaño refinado puede contener menos impurezas que el estaño de partida y tener emisiones de partículas alfa o flujo alfa a corto plazo y largo plazo reducidos en comparación con el estaño de partida. La reducción global en las emisiones de partículas alfa variará dependiendo de muchos factores incluyendo, pero no limitados a, las emisiones de partículas alfa del estaño de partida. En ciertas realizaciones, las emisiones de partículas alfa a corto plazo y/o a largo plazo del estaño refinado se pueden reducir en al menos 50%, más particularmente al menos 75%, e incluso más particularmente al menos 85%, 90% o 95% en comparación con las emisiones de partículas alfa del estaño de partida. En otras realizaciones, las emisiones de partículas alfa a corto plazo y/o a largo plazo del estaño refinado pueden ser menores de aproximadamente 0,010, 0,005, 0,002 o 0,001 cph/cm², por ejemplo. En ciertas realizaciones, las emisiones reducidas de partículas alfa del estaño refinado que se alcanzan a corto plazo inmediatamente o poco después del procedimiento de electrorrefinado se pueden mantener generalmente a lo largo del tiempo, tal como 30, 60 o 90 días después del procedimiento de electrorrefinado.

La solución 112 electrolítica se puede someter a uno o más procedimientos de purificación opcionales para retirar impurezas y/o componentes contaminantes abandonados del estaño de partida. Esta purificación se puede producir continuamente durante el procedimiento de electrorrefinado y/o después del procedimiento de electrorrefinado. Por ejemplo, la solución 112 electrolítica se puede dirigir a través de un filtro y/o una columna de intercambio iónico. Estos procedimientos de purificación se divulgan en la Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N° 2013/0341196 de Silinger y cols., titulada "Refining Process for Producing Low Alpha Tin,".

La solución 112 electrolítica puede ser una solución ácida mixta que incluye al menos un primer electrolito que proporciona iones sulfato en la solución 112 electrolítica mixta y un segundo electrolito que proporciona iones haluro en la solución 112 electrolítica mixta. La solución 112 electrolítica ácida también puede incluir un disolvente, tal como agua desionizada, así como el estaño de partida.

El primer electrolito en la solución 112 electrolítica mixta puede ser un ácido o una sal soluble basado en sulfato que se desasocie fácilmente para producir iones sulfato en la solución 112 electrolítica mixta. Sales adecuadas pueden incluir metales alcalinos (Grupo I) o metales alcalinotérreos (Grupo II). Primeros electrolitos ejemplares incluyen ácido sulfúrico (H_2SO_4), sulfato sódico (Na_2SO_4) y sulfato potásico (K_2SO_4), por ejemplo.

El segundo electrolito en la solución 112 electrolítica mixta puede ser un ácido o una sal soluble basado en haluro que se desasocie fácilmente para producir iones haluro en la solución 112 electrolítica mixta. Sales adecuadas pueden incluir metales alcalinos (Grupo I) o metales alcalinotérreos (Grupo II). Iones haluro ejemplares incluyen iones cloruro (Cl^-), iones bromuro (Br^-) e iones yoduro (I^-), de modo que segundos electrolitos ejemplares pueden incluir ácido clorhídrico (HCl), cloruro sódico (NaCl), cloruro potásico (KCl), bromuro sódico (NaBr), bromuro potásico (KBr), yoduro sódico (NaI) y yoduro potásico (KI), por ejemplo. Los iones fluoruro (F^-) pueden no tener el mismo efecto que los iones cloruro, bromuro y yoduro (véase el Ejemplo 3 posteriormente).

Según una realización ejemplar de la presente divulgación, el primer electrolito incluye un ácido o una sal basados en sulfato, tales como ácido sulfúrico, y el segundo electrolito incluye un ácido o una base basados en cloruro, tales como ácido clorhídrico.

El primer electrolito en la solución 112 electrolítica mixta se puede dirigir a y reaccionar principalmente con una primera impureza del estaño de partida, y el segundo electrolito en la solución 112 electrolítica mixta se puede dirigir a y reaccionar principalmente con una segunda impureza del estaño de partida. Sin querer limitarse por una teoría, los presentes inventores creen que los iones sulfato procedentes del primer electrolito pueden reaccionar principalmente con impurezas de polonio del estaño de partida, y que los iones haluro del segundo electrolito pueden reaccionar principalmente con impurezas de plomo del estaño de partida. Como resultado, el estaño refinado puede contener menos impurezas de polonio e impurezas de plomo que el estaño de partida.

El contenido de polonio del estaño refinado se puede reducir en al menos 40% o 50%, más particularmente al menos 60% o 70%, y aún más particularmente al menos 80%, 90% o 95% en comparación con el contenido de polonio del estaño de partida. En ciertas realizaciones, el contenido de polonio del estaño refinado puede ser menor de aproximadamente 25, 50 o 100 átomos/cm³ o menor de aproximadamente 1000, 2000 o 3000 átomos/cm³ o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. Al reducir el contenido de polonio del estaño refinado, el estaño refinado puede exhibir emisiones de partículas alfa a corto plazo (p. ej., 0 días) reducidas.

Además, el contenido de plomo del estaño refinado se puede reducir en al menos 40% o 50%, más particularmente al menos 60% o 70%, y aún más particularmente al menos 80%, 90% o 95% en comparación con el contenido de

plomo del estaño de partida. En ciertas realizaciones, el contenido de plomo del estaño refinado puede ser menor de aproximadamente 0,1, 0,3 o 0,5 ppm o menor de aproximadamente 1, 3 o 5 ppm o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. Por ejemplo, el contenido de plomo del estaño refinado puede ser aproximadamente 1 ppm o menos. Al reducir el contenido de plomo del estaño refinado, el estaño refinado puede exhibir emisiones de partículas alfa a largo plazo (p. ej., 30, 60 o 90 días) reducidas.

La concentración de los iones sulfato procedentes del primer electrolito en la solución 112 electrolítica mixta puede superar significativamente la concentración de los iones haluro procedentes del segundo electrolito en la solución 112 electrolítica mixta. Por ejemplo, la concentración de iones sulfato en la solución 112 electrolítica mixta puede ser al menos 50 o 100 veces mayor que la concentración de iones haluro en la solución 112 electrolítica mixta.

La concentración de iones sulfato en la solución 112 electrolítica mixta puede ser tan baja como aproximadamente 20, 30, 40, 50 o 60 g/l o tan alta como aproximadamente 70, 80, 90, 100, 110 o 120 g/l o más o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. En ciertas realizaciones, la concentración de iones sulfato puede ser tan baja como 50, 52, 54, 56, 58, 60 o 62 g/l o tan alta como 64, 66, 68, 70, 72, 74 o 76 g/l, o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. Por ejemplo, la concentración de iones sulfato puede ser de 54 g/l a 72 g/l.

La concentración de iones haluro en la solución 112 electrolítica mixta es tan baja como 0,1 g/l (100 ppm), 0,25 g/l (250 ppm) o 0,5 g/l (500 ppm) o tan alta como 0,75 g/l (750 ppm), 1,0 g/l (1000 ppm), 1,25 g/l (1250 ppm) o 1,5 g/l (1500 ppm), o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. En realizaciones particulares, la concentración de iones haluro puede ser de 100 ppm a 1000 ppm, más específicamente de 250 ppm a 1000 ppm o más específicamente de 500 ppm a 1000 ppm. Por ejemplo, la concentración de iones haluro puede ser aproximadamente 750 ppm.

Según se analiza anteriormente, el segundo electrolito en la solución 112 electrolítica mixta puede ser ácido clorhídrico para producir iones cloruro. En la práctica, el uso de electrolitos de ácido clorhídrico puede afectar negativamente al procedimiento de electrorrefinado de estaño, tal como volviendo a los depósitos de estaño refinado de naturaleza dendrítica y difíciles de recoger. Ventajosamente, las concentraciones de ácido clorhídrico usadas en la presente pueden ser suficientemente bajas para evitar las dificultades asociadas con electrolitos de ácido clorhídrico tradicionales pero suficientemente altas para dirigirse todavía a las impurezas de plomo en el estaño de partida.

La concentración de estaño o iones estannosos en la solución 112 electrolítica mixta se puede controlar para optimizar el procedimiento de electrorrefinado. La concentración de iones estannosos en la solución 112 electrolítica mixta puede superar 50 g/l. La concentración de iones estannosos puede ser tan baja como 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 o 100 g/l o tan alta como 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150 o 155 g/l o más, o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. En una realización particular, la concentración de iones estannosos puede ser tan baja como aproximadamente 90, 92, 94, 96, 98 o 100 g/l o tan alta como aproximadamente 102, 104, 106, 108 o 110 g/l o más, o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes. Por ejemplo, la concentración de iones estannosos en la solución 112 electrolítica mixta puede ser aproximadamente 100 g/l. A bajas concentraciones de iones estannosos, tales como 40, 30 o 20 g/l o menos, las emisiones de partículas alfa del estaño refinado pueden ser más sensibles a la densidad de corriente del procedimiento de electrorrefinado que a concentraciones de iones estannosos superiores.

El pH de la solución 112 electrolítica mixta también se puede controlar para optimizar el procedimiento de electrorrefinado. La solución 112 electrolítica mixta puede tener un pH bajo o ácido de menos de 7. Por ejemplo, la solución 112 electrolítica mixta puede tener un pH de menos de aproximadamente 6, menos de aproximadamente 5, menos de aproximadamente 4, menos de aproximadamente 3, menos de aproximadamente 2 o menos de aproximadamente 1. El pH ácido puede promover la disolución de iones estannosos en la solución 112 electrolítica mixta. En ciertas realizaciones, el primer electrolito basado en sulfato contribuirá a que los protones generen un pH ácido en la solución 112 electrolítica mixta. Por ejemplo, el primer electrolito basado en sulfato puede incluir ácido sulfúrico que genera el pH ácido. En otras realizaciones, el segundo electrolito basado en cloro y/o un ácido auxiliar pueden generar el pH ácido.

La solución 112 electrolítica mixta también puede incluir uno o más aditivos opcionales. Según se usa en la presente, un "aditivo" se refiere a un componente de la solución 112 electrolítica mixta distinto de los electrolitos primero y segundo mixtos, el disolvente, el estaño de partida e impurezas procedentes del estaño de partida. El aditivo puede ser útil para controlar una o más propiedades de la solución 112 electrolítica mixta, el procedimiento de electrorrefinado y/o el producto de estaño refinado. La concentración de cada aditivo en la solución 112 electrolítica mixta puede ser tan baja como aproximadamente 0,05, 0,1, 0,5, 1 o 5 por ciento en volumen o tan alta como aproximadamente 10, 15 o 20 por ciento en volumen o más, o estar dentro de cualquier intervalo delimitado por cualquier par de los valores precedentes.

Un aditivo adecuado incluye un antioxidante, que se puede añadir a la solución 112 electrolítica mixta para evitar la oxidación espontánea de Sn^{2+} en Sn^{4+} durante la electrolisis. Antioxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a,

ácido fenilsulfónico e hidroquinona. Antioxidantes disponibles comercialmente adecuados incluyen Technistan Antioxidant, Techni Antioxidant Number 8 disponibles de Technic, y Solderon BP Antioxidant disponible de Dow Chemical.

Otro aditivo adecuado incluye un refinador del grano orgánico, que se puede añadir a la solución 112 electrolítica mixta para limitar la deposición dendrítica en el cátodo 114. Un refinador del grano orgánico adecuado incluye, pero no se limita a, polietilenglicol. Refinadores del grano orgánicos disponibles comercialmente adecuados incluyen Technistan TP-5000 Additive, Techni Matte 89-TI disponibles de Technic, y Solderon BP Primary disponible de Dow Chemical.

En ciertas realizaciones, se pueden realizar dos o más procedimientos de electrorrefinado. Cada procedimiento de electrorrefinado puede usar soluciones electrolíticas iguales o diferentes. Por ejemplo, cada procedimiento de electrorrefinado puede usar soluciones electrolíticas que tengan electrolitos primero y segundo, aditivos y/o niveles de pH iguales o diferentes. Estos procedimientos de electrorrefinado se pueden efectuar en serie o en sucesión de modo que los iones estannosos se electrodepositen dos o más veces. Por ejemplo, un primer procedimiento de electrorrefinado se puede realizar para depositar estaño procedente de una primera solución electrolítica, el estaño depositado se puede disolver en una segunda solución electrolítica y a continuación se puede realizar un segundo procedimiento de electrorrefinado para depositar estaño procedente de la segunda solución electrolítica. Impurezas y/o componentes contaminantes se pueden retirar en cada procedimiento de electrorrefinado sucesivo.

Las emisiones de partículas alfa del estaño de partida y/o el estaño refinado se pueden medir en diferentes momentos usando detectores de partículas alfa disponibles comercialmente. Detectores disponibles comercialmente adecuados incluyen 1950 Gas Flow Proportional Counter de Alpha Sciences y UltraLo-1800 Alpha Particle Counter de XIA. También está dentro del alcance de la presente divulgación predecir la emisión de partículas alfa del estaño a lo largo de un período según se describe en la Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N° 2013/0292579 de Clark, titulada "Method for Assessing an Alpha Particle Emission Potential of a Metallic Material,"..

Los niveles de oligoelementos en el estaño de partida y/o el estaño refinado se pueden medir usando un espectrómetro, tal como un espectrómetro de plasma acoplado inductivo – emisión atómica (ICP-AES) o un espectrómetro de masas de descarga luminiscente (GDMS). Un espectrómetro disponible comercialmente adecuado es Vista Pro ICP-AES de Varian.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran diversas particularidades y características de la presente invención, que no se debe considerar que se limite a los mismos.

Ejemplo 1

Electrorrefinado de Estaño con Solución Electrolítica de Ácido Sulfúrico y Ácido Clorhídrico Mixta

Se realizó un experimento para evaluar soluciones electrolíticas mixtas que incluyen tanto ácido sulfúrico como ácido clorhídrico. La solución electrolítica incluía 3 por ciento en volumen de ácido sulfúrico en agua desionizada. El estaño de partida se disolvió electrolíticamente en el electrolito de ácido sulfúrico a partir de ánodos de estaño de alta pureza. También se añadieron dos aditivos - un antioxidante y un refinador del grano orgánico – a la solución electrolítica. El antioxidante, específicamente Technistan Antioxidant, tenía una concentración de 1 por ciento en volumen en la solución electrolítica. El refinador del grano orgánico, específicamente Technistan TP-5000, tenía una concentración de 4 por ciento en volumen en la solución electrolítica.

El sistema de electrolisis incluía un depósito de polipropileno de 30 l equipado con una bomba vertical para la agitación y la filtración de la solución. El sistema también incluía un cátodo de titanio central, dos ánodos de estaño dispuestos sobre cada cara del cátodo y una fuente de alimentación de corriente continua conectada al cátodo y los ánodos. La electrolisis se realizó a temperatura ambiente.

Los parámetros de electrorrefinado que se variaban en este experimento incluyen: la concentración de iones cloruro (Cl⁻) en la solución electrolítica (500 ppm o 1000 ppm); la concentración de iones estannosos (Sn²⁺) en la solución electrolítica (50 g/l o 100 g/l); la densidad de corriente (CD) del cátodo (22 o 42 mA/cm²) (20 ASF o 40 ASF); las emisiones de partículas alfa del estaño de partida (0,002 cph/cm² o 0,024 cph/cm²); y el contenido de plomo (Pb) del estaño de partida (3 ppm o 9 ppm). Estos parámetros de electrorrefinado se indican en la Tabla 1 posteriormente.

Tabla 1

Muestra	Cl (ppm)	Sn (g/l)	CD (mA/cm ²)	CD (ASF)	Estaño de partida		Estaño refinado		Cambio	
					Alfa (cph/cm ²)	Pb (ppm)	Alfa (cph/cm ²)	Pb (ppm)	Alfa (%)	Pb (%)
1	500	50	22	20	0,024	9	0,00232	9	-90%	--
2	500	50	43	40	0,002	3	0,00131	4	-35%	+33%
3	500	100	22	20	0,002	3	0,00250	<0,5	+25%	>-83%
4	500	100	43	40	0,024	9	0,00188	10	-92%	+11%
5	1000	50	22	20	0,002	3	0,00107	4	-47%	+33%
6	1000	50	43	40	0,024	9	0,00149	7	-94%	-22%
7	1000	100	22	20	0,024	9	0,00188	5	-92%	-44%
8	1000	100	43	40	0,002	3	0,00156	4	-22%	+33%
9	500	50	22	20	0,024	9	0,00223	9	-91%	--
10	500	50	43	40	0,002	3	0,00129	4	-36%	+33%
11	500	100	22	20	0,002	3	0,00218	<0,5	+9%	>-83%
12	500	100	43	40	0,024	9	0,00339	20	-86%	+122%
13A	1000	50	22	20	0,002	3	0,00110	4	-45%	+33%
13B	1000	50	22	20	0,002	3	0,00116	4	-42%	+33%
14	1000	50	43	40	0,024	9	0,00454	10	-81%	+11%
15	1000	100	22	20	0,024	9	0,00235	6	-90%	-33%
16	1000	100	43	40	0,002	3	0,00117	4	-42%	+33%

Cuando la densidad de corriente del cátodo era 22 mA/cm² (20 ASF), la electrolisis se realizaba durante 48 horas. Cuando la densidad de corriente del cátodo era 43 mA/cm² (40 ASF), la electrolisis se realizaba durante 24 horas.

Después del electrorrefinado, el estaño refinado se recogía de los cátodos y se colaba para producir muestras de estaño refinado. Las muestras de estaño refinado se analizaron con respecto a emisiones de partículas alfa inmediatamente después de la colada usando 1950 Gas Flow Proportional Counter de Alpha Sciences y con respecto a oligoelementos usando Vista Pro ICP-AES de Varian. Los resultados se presentan en la Tabla 1 anteriormente.

En el presente Ejemplo 1, el contenido de plomo de varias muestras de estaño refinado disminuía con relación al estaño de partida (Muestras 3, 6, 7, 11 y 15). Por lo tanto, al añadir ácido clorhídrico al electrolito de ácido sulfúrico, los presentes inventores eran capaces de conseguir la retirada de plomo. Los niveles más significativos de retirada de plomo (83% o más) se observaban cuando la concentración de iones estannosos en la solución electrolítica era 100 g/l y la densidad de corriente era 22 mA/cm² (20 ASF) (Muestras 3 y 11).

Ciertas muestras de estaño refinado exhibían emisiones de partículas alfa incrementadas y/o contenidos de plomo incrementados en comparación con el estaño de partida. Estos incrementos pueden haber sido provocados por la variabilidad en la pureza de los ánodos de estaño de partida. Las emisiones de partículas alfa y los contenidos de plomo presentados en la Tabla 1 representan valores medios para cada ánodo de estaño de partida, pero las emisiones de partículas alfa y los contenidos de plomo reales pueden variar a través del volumen de cada ánodo de estaño de partida. Por ejemplo, si una región externa de un ánodo de estaño de partida es más pura que una región interna del ánodo de estaño de partida, muestras de estaño refinado creadas a partir de la región externa del ánodo de estaño de partida pueden ser más puras que muestras de estaño refinado creadas a partir de la región interna del ánodo de estaño de partida. Además, estos incrementos pueden haber sido provocados por la variabilidad en la pureza de la solución electrolítica a lo largo de la duración del experimento. Por ejemplo, a medida que se acumulan más y más impurezas de plomo en la solución electrolítica antes de que la solución electrolítica se regenere o reemplace, la solución electrolítica se puede saturar con plomo y ser incapaz de capturar más plomo procedente de los ánodos de estaño de partida.

Ejemplo 2

Evaluación de la Concentración de Cloruro en una Solución Electrolítica Mixta de Ácido Sulfúrico y Ácido Clorhídrico

Se realizó otro experimento para evaluar soluciones electrolíticas mixtas que incluyen tanto ácido sulfúrico como ácido clorhídrico. Basándose en el Ejemplo 1 anterior, este experimento se centró en concentraciones de iones estannosos de 100 g/l y densidades de corriente de 22 mA/cm² (20 ASF), debido a que los niveles más significativos de retirada de plomo se alcanzaban con estas condiciones. El parámetro del electrorrefinado que se variaba en este experimento era la concentración de cloruro (Cl-) en la solución electrolítica (250 ppm, 500 ppm, 750 ppm, 1000 ppm, 100.000 ppm o 500.000 ppm). Los parámetros del electrorrefinado se muestran en la Tabla 2 posteriormente.

Tabla 2

Muestra	Cl (ppm)	Sn (g/l)	CD (mA/cm ²)	CD (ASF)	Pb de Partida (ppm)	Pb Refinado (ppm)	Cambio de Pb (%)	Media (%)
17A	500	100	22	20	9	0,22	-97,6%	-95,0%
17B	500	100	22	20	9	0,68	-92,4%	
18A	1000	100	22	20	9	0,36	-96,0%	-94,4%
18B	1000	100	22	20	9	0,46	-94,9%	
19A	1000	100	43	40	9	0,29	-96,8%	
19B	1000	100	43	40	9	0,90	-90,0%	
20A	250	100	22	20	9	0,49	-94,6%	-92,5%
20B	250	100	22	20	9	0,86	-90,4%	
21A	750	100	22	20	9	0,21	-97,7%	-96,5%
21B	750	100	22	20	9	0,42	-95,3%	
22A*	100,000	100	22	20	9	0,43	-95,2%	-93,7%
22B*	100,000	100	22	20	9	0,70	-92,2%	

Muestra	Cl (ppm)	Sn (g/l)	CD (mA/cm ²)	CD (ASF)	Pb de Partida (ppm)	Pb Refinado (ppm)	Cambio de Pb (%)	Media (%)
23A*	500,000	100	22	20	9	0,95	-89,4%	-89,6%
23B*	500,000	100	22	20	9	0,92	-89,8%	
* Muestra de Referencia								

La concentración de cloruro en la solución electrolítica afectaba a la calidad de los depósitos de estaño refinado sobre los cátodos. Cuando la concentración de cloruro en la solución electrolítica era relativamente baja, tal como 250 ppm (Muestras 20A-20B), 500 ppm (Muestras 17A-17B) o 750 ppm (Muestras 21A-21B), los depósitos de estaño refinado eran lisos y uniformes. Sin embargo, cuando la concentración de cloruro en la solución electrolítica era relativamente alta, tal como 1000 ppm y superior (Muestras 18A-19B y Muestras de Referencia 22A-23B), los depósitos de estaño refinado se volvían de naturaleza crecientemente dendrítica y crecientemente difíciles de recoger.

Después del electrorrefinado, el estaño refinado se recogió de los cátodos y se coló para producir muestras de estaño refinado. Las muestras de estaño refinado se analizaron con respecto a los oligoelementos usando GDMS. Los resultados del contenido de plomo se presentan en la Tabla 2 anteriormente y en la FIG. 2. Aunque no se muestra en la Tabla 2, también se analizó el contenido de bismuto de cada muestra de estaño refinado, y todas las muestras tenían contenidos de bismuto de 0,001 ppm.

En todas las muestras de estaño refinado, el contenido de plomo del estaño refinado disminuía en comparación con el estaño de partida. Por lo tanto, al añadir ácido clorhídrico al electrolito de ácido sulfúrico, los presentes inventores eran capaces de conseguir la retirada de plomo. Como se muestra en la FIG. 2, la retirada de plomo más significativa (96,5% de media) se conseguía cuando la concentración de cloruro en la solución electrolítica era 750 ppm (Muestras 21A-21B).

La concentración de cloruro en la solución electrolítica afectaba a la retirada de plomo. Sorprendentemente, como se muestra en la FIG. 2, la retirada de plomo disminuía finalmente cuando se incrementaba la concentración de cloruro, especialmente cuando la concentración de cloruro se incrementaba por encima de 1000 ppm (Muestras de Referencia 22A-23B). Por lo tanto, más allá de un cierto umbral (p. ej., más allá de aproximadamente 1000 ppm), añadir ácido clorhídrico adicional a la solución electrolítica realmente puede dificultar la retirada de plomo. Según se analiza anteriormente, añadir ácido clorhídrico adicional a la solución electrolítica también puede afectar negativamente a la calidad de los depósitos de estaño refinado. Por consiguiente, tanto la calidad de los depósitos de estaño refinado como la retirada de plomo se pueden optimizar al mantener la concentración de cloruro a o por debajo del umbral (p. ej., a o por debajo de aproximadamente 1000 ppm, tal como aproximadamente 750 ppm).

Ejemplo 3

Evaluación de Soluciones Electrolíticas de Ácido Sulfúrico Mixtas con Otros Haluros

Se realizó otro experimento para evaluar soluciones electrolíticas mixtas que incluyen ácido sulfúrico y haluros diferentes al cloruro, específicamente fluoruro, yoduro y bromuro. La concentración de haluro en cada solución electrolítica era 500 ppm. Los otros parámetros del electrorrefinado estaban de acuerdo con el Ejemplo 2 anterior.

Tabla 3

Muestra	Haluro	Pb de Partida (ppm)	Pb Refinado (ppm)	Cambio de Pb (%)	Media (%)
24A	F*	9	20	+122,2%	+37,0%
24B	F*	9	9	--	
24C	F*	9	8	-11,1 %	
25A	I	9	<0,5	>-94,4%	>-94,4%
25B	I	9	<0,5	>-94,4%	
25C	I	9	<0,5	>-94,4%	
26A	Br	9	<0,5	>-94,4%	>-94,4%
26B	Br	9	<0,5	>-94,4%	

Muestra	Haluro	Pb de Partida (ppm)	Pb Refinado (ppm)	Cambio de Pb (%)	Media (%)
26C	Br	9	<0,5	>-94,4%	
* Muestra de Referencia					

Después del electrorrefinado, el estaño refinado se recogió de los cátodos y se coló para producir muestras de estaño refinado. Las muestras de estaño refinado se analizaron con respecto a oligoelementos usando Vista Pro ICP-AES de Varian. Los resultados del contenido de plomo se presentan en la Tabla 3 anteriormente. Aunque no se muestra en la Tabla 3, también se analizó el contenido de bismuto de cada muestra de estaño refinado y todas las muestras tenían contenidos de bismuto de menos de 0,3 ppm.

Cuando se usaban yoduro (Muestras 25A-25C) y bromuro (Muestras 26A-26C) como haluros, el contenido de plomo de cada muestra de estaño refinado disminuía con relación al estaño de partida. Sin embargo, cuando se usaba fluoruro (Muestras 24A-24C) como el haluro, el contenido de plomo de las muestras de estaño refinado se incrementaba realmente de media, con relación al estaño de partida.

Aunque esta invención se ha descrito teniendo un diseño preferido, la presente invención se puede modificar adicionalmente dentro del alcance de esta divulgación. Por lo tanto, esta solicitud está destinada a cubrir cualesquiera variaciones, usos o adaptaciones de la invención usando sus principios generales. Además, esta solicitud está destinada a cubrir estas desviaciones de la presente divulgación que se conocen dentro de la práctica conocida o habitual en la técnica de la que trata esta invención y que se encuentran dentro de los límites de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para electrorrefinar estaño, comprendiendo el método:
proporcionar una solución electrolítica ácida que comprende:
5 una primera concentración de iones sulfato;
una segunda concentración de iones haluro de 100 ppm a 1500 ppm, en donde el ion haluro se selecciona de cloruro, bromuro y yoduro; y
10 una tercera concentración de iones estannosos; y
electrodepositar los iones estannosos procedentes de la solución electrolítica sobre un sustrato para producir un estaño refinado.
15
2. El método según la reivindicación 1, en el que la tercera concentración de iones estannosos supera 50 g/l.
3. El método según la reivindicación 1, en el que la tercera concentración de iones estannosos es de 55 g/l a 155 g/l.
- 20 4. El método según la reivindicación 1, en el que la primera concentración de iones sulfato es de 54 g/l a 72 g/l.
5. El método según la reivindicación 1, en el que la segunda concentración de iones haluro es de 100 ppm a 1000 ppm.
- 25 6. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa de electrodeposición se realiza con una densidad de corriente de 11 mA/cm² (10 A/pie²) a 75 mA/cm² (70 A/pie²) en el sustrato.
7. El método según la reivindicación 1, en el que la primera concentración de iones sulfato es al menos 50 veces mayor que la segunda concentración de iones haluro.
- 30 8. El método según la reivindicación 7, en el que la primera concentración de iones sulfato es de 54 g/l a 72 g/l y la segunda concentración de iones haluro es de 100 ppm a 1000 ppm.
9. El método según la reivindicación 1, en el que la solución electrolítica comprende un primer electrolito que proporciona los iones sulfato y un segundo electrolito que proporciona los iones haluro.
- 35 10. El método según la reivindicación 9, en el que el primer electrolito comprende ácido sulfúrico.

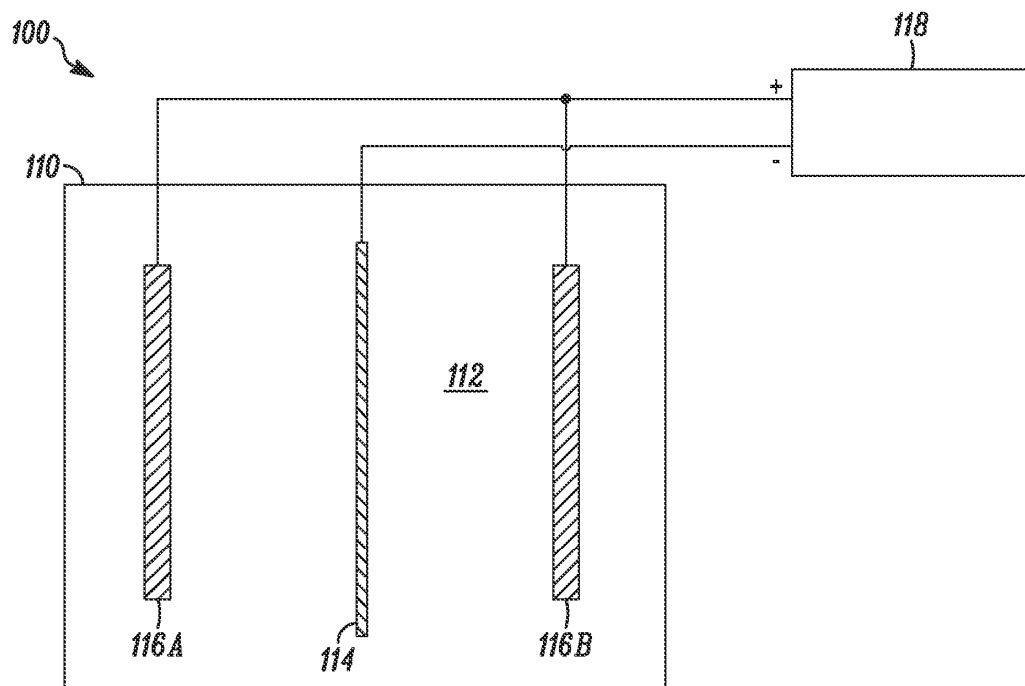


FIG. 1

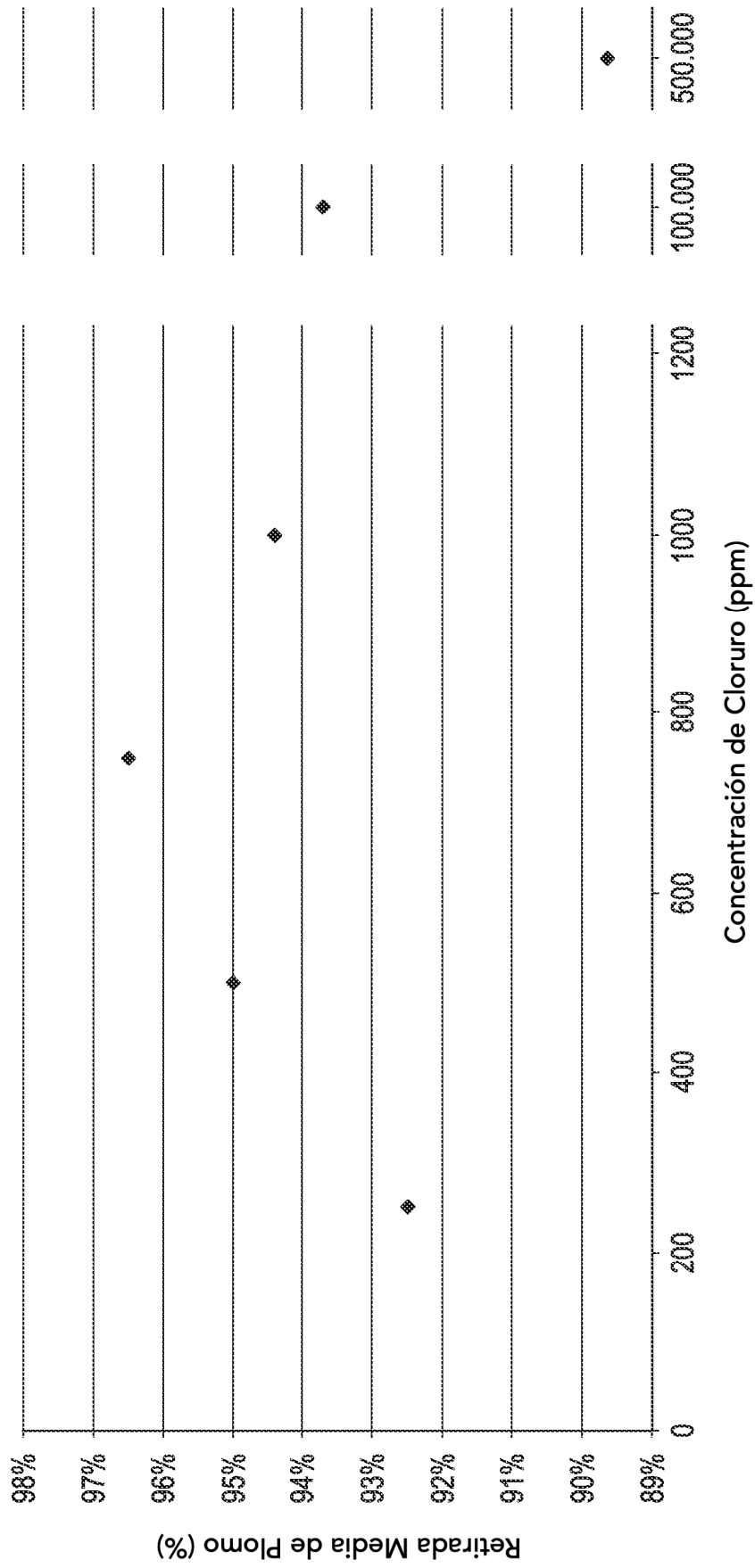


FIG. 2