

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5960341号  
(P5960341)

(45) 発行日 平成28年8月2日(2016.8.2)

(24) 登録日 平成28年7月1日(2016.7.1)

(51) Int.Cl. F I  
**C 2 5 C 1/22 (2006.01)** C 2 5 C 1/22  
**C 2 2 C 43/00 (2006.01)** C 2 2 C 43/00  
**C 2 2 C 12/00 (2006.01)** C 2 2 C 12/00

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2015-503702 (P2015-503702)  
 (86) (22) 出願日 平成26年9月4日(2014.9.4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/073337  
 (87) 国際公開番号 W02015/102062  
 (87) 国際公開日 平成27年7月9日(2015.7.9)  
 審査請求日 平成27年1月20日(2015.1.20)  
 (31) 優先権主張番号 特願2014-360 (P2014-360)  
 (32) 優先日 平成26年1月6日(2014.1.6)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 502362758  
 J X 金属株式会社  
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号  
 (74) 代理人 100093296  
 弁理士 小越 勇  
 (74) 代理人 100173901  
 弁理士 小越 一輝  
 (72) 発明者 細川 侑  
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4  
 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内

審査官 長谷部 智寿

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低α線ビスマスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

線量が  $0.2 \text{ cph/cm}^2$  以下であるビスマスを原料とし、電気分解によりビスマス濃度を  $5 \sim 50 \text{ g/L}$ 、 $\text{pH} 0.0 \sim 0.4$  の硝酸ビスマス溶液を作製し、この溶液に吸着材を添加してポロニウムを吸着させ、これをろ過して吸着材とろ液に分離し、次に、このろ液を電解採取してビスマスを回収することを特徴とする低線金属ビスマスの製造方法。

【請求項2】

吸着材として、活性炭、ゼオライト、酸化チタン、酸化アルミニウムのいずれか1つ以上を使用することを特徴とする請求項1に記載の低線金属ビスマスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、半導体の製造等に使用する、線量を低減させたビスマスの製造方法及びそれによって得られた低線ビスマスに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、ビスマスは融点が  $271$  と低く、鉛や錫と同様にはんだ用の材料として用いられる。はんだは、半導体を製造する際に、半導体チップと基板との接合、ICやLSI等のSiチップをリードフレームやセラミックスパッケージにボンディングし又は封止す

る時や、TAB（テープ・オートメイトド・ボンディング）やフリップチップ製造時のパンプ形成、半導体用配線材等に使用されている。また近年では、熱電材料としての開発も進められている。

最近の半導体装置等は、高密度化及び動作電圧やセルの容量が低下しているため、半導体チップ近傍の材料からの線の影響により、ソフトエラーが発生する危険が多くなってきた。このようなことから、前記はんだ材料の高純度化の要求があり、また線の少ない材料が求められている。

#### 【0003】

主な半導体用鉛フリーはんだ材料はいくつか考えられるが、低温用の低はんだとしては、錫・インジウム合金、錫・ビスマス合金が検討されている。しかし、インジウムは非常に高価であるため、錫・ビスマス合金が有力視されている。

10

しかしながら、錫・ビスマス合金の材料を選択した場合には、錫とビスマスの双方について、線量を低下させることが必要である。従来、錫や鉛については、低化技術が開示されているが、ビスマスについては、低化の研究がなされていないのが現状である。

#### 【0004】

本願発明は、低線ビスマスを提供することを課題としているが、その大きな用途がはんだ材料なので、はんだ材料としての錫の線を減少させる技術に関して、参考までに紹介する。

下記特許文献1には、錫と線量が $10\text{ cph/cm}^2$ 以下の鉛を合金化した後、錫に含まれる鉛を除去する精錬を行う低線錫の製造方法が記載されている。この技術の目的は、高純度Pbの添加により錫中の $^{210}\text{Pb}$ を希釈して線量を低減しようとするものである。

20

しかし、この場合、錫に添加した後で、Pbをさらに除去しなければならないという煩雑な工程が必要であり、また錫を精錬した3年後には線量が大きく低下した数値を示しているが、3年を経ないとこの線量が低下した錫を使用できないというようにも理解されるので、産業的には効率が良い方法とは言えない。

#### 【0005】

下記特許文献2には、Sn-Pb合金はんだに、Na、Sr、K、Cr、Nb、Mn、V、Ta、Si、Zr、Baから選んだ材料を $10\sim 5000\text{ ppm}$ 添加すると、放射線粒子のカウント数が $0.5\text{ cph/cm}^2$ 以下に低下するという記載がある。

30

しかし、このような材料の添加によっても放射線粒子のカウント数を減少できたのは $0.015\text{ cph/cm}^2$ レベルであり、今日の半導体装置用材料としては期待できるレベルには達していない。

さらに問題となるのは、添加する材料としてアルカリ金属元素、遷移金属元素、重金属元素など、半導体に混入しては好ましくない元素が用いられていることである。したがって、半導体装置組立て用材料としてはレベルが低い材料と言わざるを得ない。

#### 【0006】

下記特許文献3には、はんだ極細線から放出される放射線粒子のカウント数を $0.5\text{ cph/cm}^2$ 以下にして、半導体装置等の接続配線用として使用することが記載されている。しかし、この程度の放射線粒子のカウント数レベルでは、今日の半導体装置用材料としては期待できるレベルには達していない。

40

#### 【0007】

下記特許文献4には、特級硫酸、特級塩酸などの精製度の高い硫酸と塩酸を使用して電解液とし、かつ高純度の錫を陽極に用いて電解することにより鉛濃度が低く、鉛の線カウント数が $0.005\text{ cph/cm}^2$ 以下の高純度錫を得ることが記載されている。コストを度外視して、高純度の原材料（試薬）を使用すれば、高純度の材料が得られることは当然であるが、それでも特許文献4の実施例に示されている析出錫の最も低い線カウント数が $0.002\text{ cph/cm}^2$ であり、コスト高の割には、期待できるレベルには達していない。

50

## 【0008】

下記特許文献5には、粗金属錫を加えた加熱水溶液に硝酸を添加してメタ錫酸を沈降させ、ろ過し、これを洗浄し、洗浄後のメタ錫酸を塩酸又は弗酸で溶解し、この溶解液を電解液として電解採取により5N以上の金属錫を得る方法が記載されている。この技術には漠然とした半導体装置用としての適用ができると述べているが、放射性元素及び放射線粒子のカウント数の制限については、特に言及されておらず、これらについては関心が低いレベルのものと言える。

## 【0009】

下記特許文献6には、はんだ合金を構成するSn中に含まれるPbの量を減少させ、合金材としてBi又はSb、Ag、Znを用いるとする技術が示されている。しかし、この場合、たとえPbをできるだけ低減したとしても、必然的に混入してくるPbに起因する放射線粒子のカウント数の問題を根本的に解決する手段は、特に示されていない。

10

## 【0010】

下記特許文献7には、特級硫酸試薬を用いて電解して製造した、品位が99.99%以上であり、放射線粒子のカウント数が $0.03 \text{ cph/cm}^2$ 以下である錫が開示されている。この場合も、コストを度外視して、高純度の原材料(試薬)を使用すれば、高純度の材料が得られることは当然ではあるが、それでも特許文献7の実施例に示されている析出錫の最も低い線カウント数が $0.003 \text{ cph/cm}^2$ であり、コスト高の割には、期待できるレベルには達していない。

## 【0011】

下記特許文献8には、4ナイン以上の品位を有し、放射性同位元素が50ppm未満、放射線粒子のカウント数が $0.5 \text{ cph/cm}^2$ 以下である、半導体装置用ろう材用鉛が記載されている。また、下記特許文献9には、99.95%以上の品位で、放射性同位元素が30ppm未満、放射線粒子のカウント数が $0.2 \text{ cph/cm}^2$ 以下である、半導体装置用ろう材用錫が記載されている。

20

これらはいずれも、放射線粒子のカウント数の許容量が緩やかで、今日の半導体装置用材料としては期待できるレベルには達していない問題がある。

## 【0012】

このようなことから、本出願人は下記特許文献10に示すように、高純度錫、すなわち純度が5N以上(但し、O、C、N、H、S、Pのガス成分を除く)であり、その中でも放射性元素であるU、Thのそれぞれの含有量が5ppb以下、放射線粒子を放出するPb、Biのそれぞれの含有量が1ppm以下とし、半導体チップへの線の影響を極力排除する提案を行った。この場合、高純度錫は最終的には、溶解・鑄造及び、必要により圧延・切断して製造されるもので、その高純度錫の線カウント数が $0.001 \text{ cph/cm}^2$ 以下であることを実現する技術に関するものである。

30

## 【0013】

Snの精製の際に、Poは非常に昇華性が高く、製造工程、例えば溶解・鑄造工程で加熱されるとPoが昇華する。製造の初期の段階でポロニウムの同位体 $^{210}\text{Po}$ が除去されていれば、当然ながらポロニウムの同位体 $^{210}\text{Po}$ から鉛の同位体 $^{206}\text{Pb}$ への壊変も起こらず、線も発生しないと考えられる。

40

製造工程での線の発生は、この $^{210}\text{Po}$ から鉛の同位体 $^{206}\text{Pb}$ への壊変時と考えられたからである。しかし、実際には、製造時にPoが殆ど消失したと考えられていたのに、引き続き線の発生が見られた。したがって、単に製造初期の段階で、高純度錫の線カウント数を低減させるだけでは、根本的な問題の解決とは言えなかった。

## 【0014】

このようなことから、本発明者は、溶解・鑄造した後の試料の線量が $0.0005 \text{ cph/cm}^2$ 未満である錫を開発した(特許文献11参照)。純度3Nレベルの原料錫を塩酸又は硫酸で浸出した後、pH1.0以下、Sn濃度 $200 \text{ g/L}$ 以下の電解液を用いて電解精製することにより得ることができる。

この技術は極めて有効であり、これにより、錫については解決できたが、ビスマスにつ

50

いては依然として、線量が高い材料のままであり、問題の解決には至っていない。

【0015】

一方、ビスマスに関する技術としては、以下の特許文献を挙げることができる。

特許文献12は、錫-ビスマス合金めっき用硫酸錫塩及び硫酸ビスマス塩の電解製造方法に関し、陽極と陰極をアニオン交換膜か又はアニオン交換膜及びカチオン交換膜で分離した電解槽を使用し、電解液として硫酸溶液を使用し、陽極として錫又はビスマスを使用し、しかして直流電圧を陽極と陰極に印加して硫酸電解液中に錫又はビスマスを溶解させることからなり、かつ得られた錫及びビスマス塩を用いてめっきした皮膜の放射性粒子のカウント数が $0.1\text{ cph/cm}^2$ 未満であることを特徴とする錫-ビスマス合金めっき用の硫酸錫塩又は硫酸ビスマス塩の電解製造法が開示されている。

10

【0016】

また、特許文献13に、珪弗酸を含む電解液を用いた電解精製による高純度ビスマスの製造方法が開示されている。特許文献14には、真空溶解・真空蒸留による高純度ビスマスの製造方法及び製造装置が記載されている。特許文献15には、半田接合方法及び電子装置が開示されている。特許文献16には、溶媒抽出によるBi-212の製造方法及び装置並びにそれらの使用方法が開示されている。

【0017】

さらに、特許文献17に、ビスマスの電解精製方法に関するもので、鉛品位を $1\text{ Mass}\%$ 以下に予め調整したビスマスメタルをアノードにし、カソードにチタン板を用い、電解液は、塩酸溶液中にビスマスを $10\sim 30\text{ g/L}$ 、電流密度を $150\text{ A/m}^2$ 以下とした条件でビスマスの電解精製を行うことで、槽電圧の安定した状態で電解を行うことができ、カソード電着物中の鉛品位が $0.01\text{ Mass}\%$ 以下の精製ビスマスを得るビスマスの電解精製方法が開示されている。

20

しかし、この塩酸浴を使用したビスマスの電解精製法は、鉛の除去という意味では有効であるが、塩酸濃度が高い浴を使用するために設備の腐食があるという問題がある。

【0018】

以上の特許文献12～17については、ビスマスを高純度化する技術もあるが、高純度化したビスマスの線カウント数は $0.1\text{ cph/cm}^2$ レベルであり、ビスマスに関する従来技術は、これが限界と考えられていた。当然ながら、これらのビスマス材料を使用した場合には、半導体チップ近傍の材料からの線の影響により、ソフトエラーが発生する危険性が高いという問題を有している。

30

【0019】

また、下記特許文献18には、硝酸ビスマスの結晶を硝酸水溶液に溶解させた市販品を購入し、この溶液の硝酸濃度を低下させてオキシ硝酸ビスマスと線放出核種を共沈させ、これにより線放出核種を除去するという技術が開示されている。しかし、ビスマスも消失するので、効率の悪さを必然的に伴うために生産効率が悪いという問題が存在する。

【0020】

また、下記特許文献19に記載のように、通常、ビスマスの精製は、蒸留法又は電解法で行われるが、蒸留法では、何回も繰り返し蒸留を行わなければならない、また、共沸混合物があると単離・精製することが難しく、鉛を $1\text{ ppm}$ 以下のレベルまで低減することはできない。また、電解法では、ヘキサフルオロケイ酸と酸とを混合し、これにニカワ等の添加剤を加えた電解液を用いる。ヘキサフルオロケイ酸や添加剤のニカワ等から鉛の汚染を受けることがあり、鉛を数 $10\text{ ppm}$ レベルまでしか低減できないという限界がある。

40

【0021】

これに対して、ヘキサフルオロケイ酸や添加剤を用いない、酸（塩酸又は硫酸）のみの電解液において、pH、電解液中のビスマス濃度、電解液温度、電流密度を制御することで、鉛を $1\text{ ppm}$ 以下、ウラン、トリウムをそれぞれ $5\text{ ppb}$ 以下、線量を $0.01\text{ cph/cm}^2$ 以下を達成することが可能となった（特許文献19参照）。

【0022】

また、本発明者らは、塩酸、硫酸よりも取扱いが容易で、かつ、設備への損傷の少ない

50

方法として、先に「ビスマス濃度5～50g/L、pH0.0～0.4の硝酸溶液にチタン製のカソードおよびビスマスアノードを挿入し、カソード電流密度0.1～1A/dm<sup>2</sup>で電解精製を行うこと、さらに電解精製によって得たビスマスを水素還元溶解又は真空溶解する低線量ビスマスの製造方法」を提供し、線量が0.05cph/cm<sup>2</sup>の原料から線量が0.01cph/cm<sup>2</sup>以下であるビスマスを得ることが可能である発明を提供している。

【0023】

しかし、特許文献19および硝酸浴を用いた精製方法で得られるビスマスから発せられる線量は0.01cph/cm<sup>2</sup>以下となっているが、電解精製に使用されるビスマス原料中から発する線量が高い材料の場合には、電解精製後に0.01cph/cm<sup>2</sup>より高い線量が発生されることがわかり、より高い線量の原料を用いても簡便に低化できるようにさらなる改良が必要であることがわかった。

10

【0024】

また、ビスマス原料中の線源は主にポロニウムであることがわかってきた。ポロニウムはビスマス原料に含まれる代表的な放射性元素である。線量を低減するためには、ポロニウムの低減化が必要であり、その点については、特許文献19には記載されていない。

本願発明は、上記電解精製に使用されたビスマス原料よりもさらに高い線量を有するビスマス原料からでも、より低い線量のビスマスを製造する方法を提供するものである。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0025】

- 【特許文献1】特許第3528532号公報
- 【特許文献2】特許第3227851号公報
- 【特許文献3】特許第2913908号公報
- 【特許文献4】特許第2754030号公報
- 【特許文献5】特開平11-343590号公報
- 【特許文献6】特開平9-260427号公報
- 【特許文献7】特開平1-283398号公報
- 【特許文献8】特公昭62-47955号公報
- 【特許文献9】特公昭62-1478号公報
- 【特許文献10】WO2007-004394号公報
- 【特許文献11】WO2011-114824号公報
- 【特許文献12】特開平8-246200号公報
- 【特許文献13】特開2000-045087号公報
- 【特許文献14】特開平10-158754号公報
- 【特許文献15】特開平11-330678号公報
- 【特許文献16】特表2000-505097号公報
- 【特許文献17】特開2009-97072号公報
- 【特許文献18】特開平9-255339号公報
- 【特許文献19】特開2013-185214号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0026】

最近の半導体装置は、高密度化及び動作電圧やセルの容量が低下しているため、半導体チップ近傍の材料からの線の影響により、ソフトエラーが発生する危険性が多くなってきている。特に、半導体装置に近接して使用される、はんだ材料に対する高純度化の要求が強く、また線の少ない材料が求められている。本発明は、はんだ材料としての要求に適應できるビスマスの線量を低減できるビスマスの製造方法を提供することを課題とす

50

る。

【課題を解決するための手段】

【0027】

上記の課題を解決するために、以下の発明を提供するものである。

1) 線量が $0.005 \text{ cph/cm}^2$ 以下であることを特徴とする低線ビスマス。  
2) Pb含有量が $0.1 \text{ ppm}$ 以下であることを特徴とする上記1)に記載の低線ビスマス。

3) U、Thの含有量が、それぞれ $5 \text{ ppb}$ 以下であることを特徴とする上記1)又は2)に記載の低線ビスマス。

4) 線量が $0.2 \text{ cph/cm}^2$ 以下であるビスマスを原料とし、電気分解によりビスマス濃度を $5 \sim 50 \text{ g/L}$ 、 $\text{pH} 0.0 \sim 0.4$ の硝酸ビスマス溶液を作製し、この溶液に吸着材を添加してポロニウムを吸着させ、これをろ過して吸着材とろ液に分離し、次にこのろ液を電解採取してビスマスを回収することを特徴とする低線ビスマスの製造方法。

10

5) 吸着材として、活性炭、ゼオライト、酸化チタン、酸化アルミニウムを使用することを特徴とする上記4)に記載の低線ビスマスの製造方法。

【発明の効果】

【0028】

本発明は、最近の半導体装置は、高密度化及び動作電圧やセルの容量が低下しており、半導体チップ近傍の材料からの線の影響により、ソフトエラーが発生する危険性が多くなっているが、従来技術に比べて線の少ない材料に適応できるビスマス及びビスマス合金を提供できるという優れた効果を有する。これにより、半導体装置の線の影響によるソフトエラーの発生を著しく減少できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】ウラン(U)が崩壊し、 $^{206}\text{Pb}$ に至るまでの崩壊チェーン(ウラン・ラジウム崩壊系列)を示す図である。

【図2】ビスマスの溶解・鑄造後の時間経過による線量の推移を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

線を発生する放射性元素は数多く存在するが、多くは半減期が非常に長いか非常に短いために実際には問題にならず、実際に問題になるのはU崩壊チェーン(図1参照)における、ポロニウムの同位体 $^{210}\text{Po}$ から鉛の同位体 $^{206}\text{Pb}$ に壊変する時に発生する線である。

30

【0031】

ビスマスは全て放射性同位体であり、線放射に関与する核種は複数存在する。これらの放射性同位体のために線量が高いと考えられており、低化のためにはこれら線放射に関与する同位体を分離・除去しなければならず、工業的に線量の低いビスマスを製造することは無理だと考えられていた。

線放射に関与する同位体で半減期が長い同位体は $^{209}\text{Bi}$ のみで、半減期は $1.9 \times 10^{19}$ 年と非常に長いので、実用上無害である。

40

【0032】

$^{209}\text{Bi}$ 以外で線放射に関与する同位体の中で最も半減期が長いのは、 $^{210}\text{Bi}$ で半減期は5日である(図1参照)。他の線放射に関与する同位体 $^{211}\text{Bi}$ 、 $^{212}\text{Bi}$ 、 $^{214}\text{Bi}$ は半減期がそれぞれ2分、61分、20分と非常に短く、これらの娘核種、孫核種も同様に半減期が非常に短いので、実用上無害である。

【0033】

図1に示すように、 $^{210}\text{Bi}$ は、 $^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$ と壊変し、 $^{210}\text{Po}$ が $^{206}\text{Pb}$ に壊変する時に線が放射される。 $^{206}\text{Pb}$ は安定同位体である。

50

しかし、ビスマスから放射される線量を調査した結果、他の金属では見られないビスマス特有の線量変化をすることが分かった(図2参照)。

【0034】

通常、例えば錫の場合は溶解・鑄造直後は線量が低く、時間の経過と共に線量が増加する。しかし、ビスマスの場合は溶解・鑄造直後に線量が高く、時間が経過すると線量が低くなる。検討した結果、線放射に關与するビスマス中の放射性元素の大部分はポロニウムであることが分かった。

【0035】

ビスマスから発せられる線の大部分はポロニウムであることがわかったが、 $^{210}\text{Po}$ の半減期よりも充分に長い時間、すなわち $^{210}\text{Po}$ がほとんど崩壊してなくなるほどの長時間かけてもビスマスの線量はある一定以下には下がってこない。これはビスマス中に $^{210}\text{Pb}$ が存在し、 $^{210}\text{Pb}$   $^{210}\text{Bi}$   $^{210}\text{Po}$   $^{206}\text{Pb}$ の崩壊が起こることによるものと考えられる。

10

【0036】

すなわち、材料中に鉛の同位体 $^{210}\text{Pb}$ (半減期22.3年)が含有されていると、時間の経過とともに $^{210}\text{Pb}$   $^{210}\text{Bi}$ (半減期5日)  $^{210}\text{Po}$ (半減期138日)の壊変(図1)が進み、崩壊チェーンが再構築されて $^{210}\text{Po}$ が生じるために、ポロニウムの同位体 $^{210}\text{Po}$ から鉛の同位体 $^{206}\text{Pb}$ への壊変による線が発生するのである。

【0037】

以上から、ポロニウムだけでなく、このビスマス中の鉛の同位体 $^{210}\text{Pb}$ の割合を低減することも重要であり、Pbを0.1ppm以下にまで低減することにより、結果として、鉛の同位体 $^{210}\text{Pb}$ も低減できるため、ビスマスの線量をより一層低減することができる。

20

【0038】

。低線ビスマスの製造に際しては、線量が $0.2\text{cph/cm}^2$ 以下であるビスマスを原料とする。原料自体の線量が高い場合には、Poの分離が難しくなるので、ある程度線量が低い、すなわち $0.2\text{cph/cm}^2$ 以下の原料を用いることが必要である。

【0039】

電気分解により、ビスマス濃度が $5\sim 50\text{g/L}$ 、 $\text{pH}0.0\sim 0.4$ の硝酸ビスマス溶液を作製する。ビスマス濃度を $5\sim 50\text{g/L}$ とする理由は、ビスマス濃度が $5\text{g/L}$ よりも低いと生産効率が悪く、 $50\text{g/L}$ よりも多くするとビスマス化合物の沈澱が生じ、歩留りが悪くなるからであり、またpHを $0.0\sim 0.4$ とする理由はpHが $0.0$ よりも低いと多くの薬品量が必要となり、 $0.4$ よりも高いとビスマスの溶解度が下がり、充分なビスマス濃度を得ることが難しくなるからである。

30

【0040】

次に、この硝酸溶液に吸着材を添加してポロニウムを吸着させ、これをろ過して吸着材とろ液に分離する。そして、このろ液を電解採取してビスマスを回収する。これにより、Poを効果的に除去することができ、線量の低いビスマスを製造することができる。

40

好適な吸着材としては、活性炭、ゼオライト、酸化チタン、酸化アルミニウム等があるが、Poを吸着できるものであれば、他の吸着材を使用することもできる。

【0041】

これにより、線量が $0.005\text{cph/cm}^2$ 以下である低線ビスマスが得られる。このビスマスは、さらにPb含有量が $0.1\text{ppm}$ 以下、U、Thの含有量が、それぞれ $5\text{ppb}$ 以下とすることができ、本願発明は、これらを包含する。

【実施例】

【0042】

次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、本実施例と比較例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内

50

で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。また、比較例は、本願発明の条件外であるが、本願発明の効果を容易に理解するために作成したものである。

【0043】

(実施例1)

線量が  $0.192 \text{ cph/cm}^2$  である原料ビスマスを経電分解により硝酸溶液に溶解し、ビスマスよりも電位的に貴な元素を除去した。この硝酸ビスマス溶液は、Bi濃度  $39.2 \text{ g/L}$ 、 $\text{pH} = 0.3$ 、 $100 \text{ L}$ を用いた。

この硝酸ビスマス溶液に、吸着材として活性炭を  $2000 \text{ g}$  添加し、 $19 \text{ h}$  攪拌した。次に、ろ過により吸着材とろ液1に分離した。

【0044】

次に、上記ろ液1を用いて、 $25 \text{ A}$ 、 $0.48 \text{ A/cm}^2$  で電解採取してビスマスよりも電位的に卑な元素を除去し、金属ビスマスを得た。

そして、金属ビスマスを線測定装置で線量を測定した。原料ビスマスの線量と精製して得られたビスマスの線量を表1に示す。

表1に示すように、原料の表面線量は  $0.192 \text{ cph/cm}^2$  であったが、精製後は  $0.005 \text{ cph/cm}^2$  となり、線量の低下は顕著であった。

また、GDMS(グロー放電質量分析法)により得られたビスマスを分析したところ、Pbの含有量は  $0.1 \text{ ppm}$  以下であった。

【0045】

【表1】

	表面 $\alpha$ 線量 ( $\text{cph/cm}^2$ )
原料	0.192
精製後	0.005

【0046】

(実施例2)

線量が  $0.091 \text{ cph/cm}^2$  である原料ビスマスを電分解により硝酸溶液に溶解し、ビスマスよりも電位的に貴な元素を除去した。この硝酸ビスマス溶液は、Bi濃度  $42.5 \text{ g/L}$ 、 $\text{pH} = 0.3$ 、 $100 \text{ L}$ を用いた。

この硝酸ビスマス溶液に、吸着材として活性炭を  $500 \text{ g}$  添加し、 $19 \text{ h}$  攪拌した。次に、ろ過により、吸着材とろ液2に分離した。

【0047】

次に、上記ろ液2を用いて、 $50 \text{ A}$ 、 $0.97 \text{ A/cm}^2$  で電解採取してビスマスよりも電位的に卑な元素を除去し、金属ビスマスを得た。

そして、金属ビスマスを線測定装置で線量を測定した。原料ビスマスの線量と精製して得られたビスマスの線量を表2に示す。表2に示すように、原料の表面線量は  $0.091 \text{ cph/cm}^2$  であったが、精製後は  $0.004 \text{ cph/cm}^2$  となり、線量の低下は顕著であった。

また、GDMS(グロー放電質量分析法)により得られたビスマスを分析したところ、Pbの含有量は  $0.1 \text{ ppm}$  以下であった。

【0048】

【表2】

	表面 $\alpha$ 線量 ( $\text{cph/cm}^2$ )
原料	0.091
精製後	0.004

10

20

30

40

50

## 【0049】

(比較例1)

線量が  $0.781 \text{ cph/cm}^2$  である原料ビスマスを経電分解により硝酸溶液に溶解し、ビスマスよりも電位的に貴な元素を除去した。この硝酸ビスマス溶液は、Bi濃度  $41.3 \text{ g/L}$ 、 $\text{pH} = 0.3$ 、 $100 \text{ L}$ を用いた。

この硝酸ビスマス溶液に、吸着材として活性炭を  $2000 \text{ g}$  添加し、 $19 \text{ h}$  攪拌した。次に、ろ過により吸着材とろ液3に分離した。

## 【0050】

次に、上記ろ液3を用いて、 $50 \text{ A}$ 、 $0.97 \text{ A/cm}^2$  で電解採取してビスマスよりも電位的に卑な元素を除去し、金属ビスマスを得た。

そして、金属ビスマスを線測定装置で線量を測定した。原料ビスマスの線量と精製して得られたビスマスの線量を表3に示す。

表3に示すように、原料の表面線量は  $0.781 \text{ cph/cm}^2$  であったが、精製後は  $0.014 \text{ cph/cm}^2$  となり、線量は低下したが、充分ではなかった。この場合、原料ビスマスの線量が多すぎたために、十分な精製効果が得られなかったと考えられる。

## 【0051】

【表3】

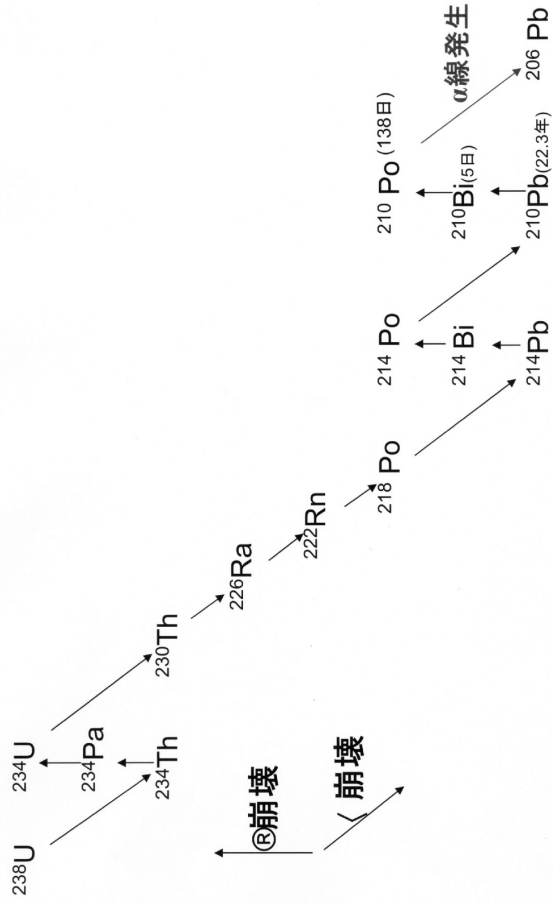
	表面α線量 (cph/cm <sup>2</sup> )
原料	0.781
精製後	0.014

## 【産業上の利用可能性】

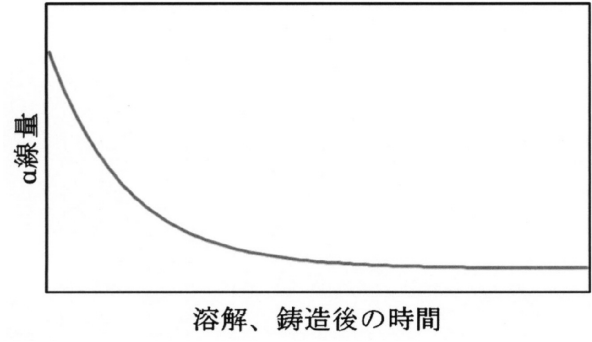
## 【0052】

上記の通り、本発明は線の少ない材料に適応できるビスマスを提供できる。最近の半導体装置は、高密度化及び動作電圧やセルの容量が低下しており、半導体チップ近傍の材料からの線の影響により、ソフトエラーが発生する危険が多くなってきているが、線の少ないビスマスを使用することにより、半導体装置の線の影響によるソフトエラーの発生を減少できる効果を有する。特に、線の少ない材料であるビスマスを、はんだ材等の錫を使用する材料として有用である。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2013-185214(JP,A)  
特開平10-158754(JP,A)  
ロシア国特許出願公開第02436856(RU,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25C	1/22
C22C	12/00
C22C	43/00
C22B	30/06
C22B	3/24