



(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 201525152 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：103131533

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl. : C22B3/46 (2006.01)

C22B30/06 (2006.01)

C22C12/00 (2006.01)

C01G29/00 (2006.01)

(30)優先權：2013/12/24 日本

JP2013-264945

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

日本

(72)發明人：細川侑 HOSOKAWA, YU (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 23 頁

(54)名稱

低 α 射線鈹及低 α 射線鈹之製造方法

(57)摘要

本發明之鈹之特徵在於： α 射線量為 0.007cph/cm^2 以下。本發明之低 α 射線鈹之製造方法之特徵在於：以 α 射線量 0.15cph/cm^2 以下之鈹為原料，藉由電解製作鈹濃度 $5\sim 50\text{g/L}$ 、 pH 值 $0.0\sim 0.4$ 之硝酸鈹溶液，並於該溶液中添加 $20\sim 60\%$ 之氫氧化鈉水溶液，使帶有鈹之沈澱物產生，對其進行過濾而分離成沈澱物 1 與濾液 1，其次對濾液 1 進行電解萃取而回收鈹。最近之半導體裝置受到高密度化及高電容化，故而因來自半導體晶片附近之材料之 α 射線之影響，產生軟錯誤(soft error)之危險變多。尤其是謀求一種靠近半導體裝置而使用之材料，其對焊錫材料之高純度化強烈要求且 α 射線少，因此本發明之課題在於獲得一種使可適合所要求之材料之鈹即降低 α 射線量的高純度鈹。

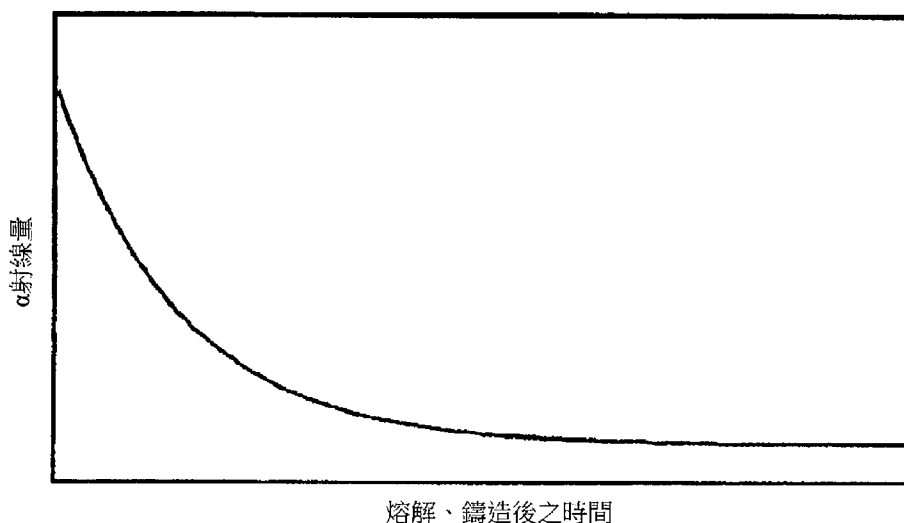


圖2

發明摘要

※ 申請案號：103131533

※ 申請日：103. 9 12

※IPC 分類：

C22B3/46

30/6

C22C12/00

C01F21/00

2006.011

2006.011

2006.011

2006.011

【發明名稱】(中文/英文)

低 α 射線鈹及低 α 射線鈹之製造方法

【中文】

本發明之鈹之特徵在於： α 射線量為 $0.007\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。本發明之低 α 射線鈹之製造方法之特徵在於：以 α 射線量 $0.15\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下之鈹為原料，藉由電解製作鈹濃度 $5\sim 50\text{g}/\text{L}$ 、pH值 $0.0\sim 0.4$ 之硝酸鈹溶液，並於該溶液中添加 $20\sim 60\%$ 之氫氧化鈉水溶液，使帶有鈾之沈澱物產生，對其進行過濾而分離成沈澱物1與濾液1，其次對濾液1進行電解萃取而回收鈹。最近之半導體裝置受到高密度化及高電容化，故而因來自半導體晶片附近之材料之 α 射線之影響，產生軟錯誤（soft error）之危險變多。尤其是謀求一種靠近半導體裝置而使用之材料，其對焊錫材料之高純度化強烈要求且 α 射線少，因此本發明之課題在於獲得一種使可適合所要求之材料之鈹即降低 α 射線量的高純度鈹。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【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)

低 α 射線鈹及低 α 射線鈹之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於半導體之製造等的使 α 射線量得到降低之低 α 射線鈹及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 通常，鈹之熔點較低，為 271°C ，與鉛或錫同樣地被用作焊錫用之材料。焊錫係於製造半導體時，被用於半導體晶片與基板之接合、將 IC 或 LSI 等之 Si 晶片與引線框架或陶瓷封裝接合或密封時、或者 TAB (Tape Automated Bonding，捲帶式自動接合)或倒裝晶片製造時之凸塊形成、半導體用配線材料等。又，近年來，亦推進作為熱電材料之開發。

最近之半導體裝置等由於高密度化及動作電壓或電池電容降低，故而因來自半導體晶片附近之材料之 α 射線之影響，產生軟錯誤 (soft error) 之危險變多。根據此種情況，謀求一種要求上述焊錫材料高純度化且 α 射線少之材料。

【0003】 作為低溫用之低 α 焊錫，研究有錫銮合金、錫鈹合金，但由於銮非常昂貴，故而錫鈹合金被視為最有希望。

然而，於選擇錫鈹合金之材料時，對於錫與鈹兩者，必須使 α 射線量降低。先前，對於錫或鉛，揭示有低 α 化之技術，但對於鈹，現狀為未進

行低 α 化之研究。

【0004】 關於目的在於自錫減少 α 射線之技術存在若干揭示。以下對其進行介紹。於下述專利文獻 1 中記載有如下低 α 射線錫之製造方法：於將錫與 α 射線量為 $10\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下之鉛進行合金化後，進行去除錫中所含之鉛之精煉。該技術之目的係藉由添加高純度 Pb 而稀釋錫中之 ^{210}Pb 從而欲降低 α 射線量者。

然而，該情形時，於添加至錫後，需要必須進一步去除 Pb 之複雜之步驟，又，於精煉錫之 3 年後， α 射線量顯示大幅降低之數值，但亦可被理解為若未經過 3 年則無法使用該 α 射線量得到降低之錫，因此無法說是於產業上效率良好之方法。

【0005】 於下述專利文獻 2 中具有如下記載：若對 Sn-Pb 合金焊錫添加 $10\sim 5000\text{ppm}$ 之選自 Na、Sr、K、Cr、Nb、Mn、V、Ta、Si、Zr、Ba 中之材料，則放射線 α 粒子之計數數量會降低至 $0.5\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。

然而，即便藉由添加此種材料，可減少放射線 α 粒子之計數數量之程度亦在 $0.015\text{cph}/\text{cm}^2$ 等級，未達到作為現今之半導體裝置用材料而可期待之等級。

進而成為問題的是，作為添加之材料，使用有鹼金屬元素、過渡金屬元素、重金屬元素等混入半導體時欠佳之元素。因此，作為半導體裝置組裝用材料，不得不稱之為等級較低之材料。

【0006】 於下述專利文獻 3 中記載有如下情形：將自焊錫極細線所釋出之放射線 α 粒子之計數數量設為 $0.5\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下，而用作半導體裝置等之連接配線用。然而，該程度之放射線 α 粒子之計數數量等級未達到作為

現今之半導體裝置用材料而可期待之等級。

【0007】 於下述專利文獻 4 中記載有如下情形：使用特級硫酸、特級鹽酸等精製度高之硫酸與鹽酸作為電解液，且將高純度之錫用作陽極進行電解，藉此獲得鉛濃度低、鉛之 α 射線計數數量為 $0.005\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下之高純度錫。若不計成本，使用高純度之原材料（試劑），則當然可獲得高純度之材料，但即便如此，專利文獻 4 之實施例所示之析出錫之最低 α 射線計數數量亦為 $0.002\text{cph}/\text{cm}^2$ ，相對於較高之成本，並未達到可期待之等級。又，此係以錫之高純度化為對象者，關於 Bi 並無記載。

【0008】 於下述專利文獻 5 中記載有如下方法：於加入有粗金屬錫之加熱水溶液中添加硝酸，使偏錫酸沈降並進行過濾，將其洗淨，將洗淨後之偏錫酸於鹽酸或氫氟酸中溶解，以該溶解液為電解液並藉由電解萃取而獲得 5N 以上之金屬錫。就該技術而言，雖敘述可實現籠統之作為半導體裝置用之應用，但關於放射性元素及放射線 α 粒子之計數數量之限制並未特別提及，關於該等可謂為關心度較低之等級者。

【0009】 於下述專利文獻 6 中揭示有如下技術：使構成焊錫合金之 Sn 中所含之 Pb 量減少，並使用 Bi 或 Sb、Ag、Zn 作為合金材料。然而，該情形時，即便儘可能地降低了 Pb，亦未特別顯示從根本解決下述問題的手段：將因必然混入之 Pb 所引起之放射線 α 粒子之計數數量的問題。

【0010】 於下述專利文獻 7 中揭示有一種錫，其係使用特級硫酸試劑進行電解而製造的等級為 99.99% 以上、且放射線 α 粒子之計數數量為 $0.03\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下者。該情形時，若亦不計成本地使用高純度之原材料（試劑），則當然可獲得高純度之材料，但即便如此，專利文獻 7 之實施例所示

之析出錫之最低 α 射線計數數量亦為 $0.003\text{cph}/\text{cm}^2$ ，相對於較高之成本，並未達到可期待之等級。

【0011】 於下述專利文獻 8 中記載有一種半導體裝置用硬焊填充金屬（brazing filler metal）用鉛，其具有 4N 以上之等級，放射性同位元素未達 50ppm，且放射線 α 粒子之計數數量為 $0.5\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。又，於下述專利文獻 9 中記載有一種半導體裝置用硬焊填充金屬用錫，其等級為 99.95% 以上，放射性同位元素未達 30ppm，且放射線 α 粒子之計數數量為 $0.2\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。

該等均存在如下問題：放射線 α 粒子之計數數量之容許量寬鬆，未達到作為現今之半導體裝置用材料而可期待之等級。

【0012】 根據此種情況，如下述專利文獻 10 所示，本申請人提出了如下高純度錫、即純度為 5N 以上（其中，不計 O、C、N、H、S、P 之氣體成分）者，其中將作為放射性元素之 U、Th 之各自之含量設為 5ppb 以下，將釋出放射線 α 粒子之 Pb、Bi 之各自之含量設為 1ppm 以下，從而極力排除 α 射線對半導體晶片之影響。該情形時，上述提案係關於實現如下情形之技術：高純度錫係最終進行熔解、鑄造及視需要進行壓延、切斷而製造，且該高純度錫之 α 射線計數數量為 $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。

【0013】 於 Sn 之精製時，Po 之昇華性非常高，若於製造步驟、例如熔解、鑄造步驟中受到加熱則 Po 昇華。可認為，若於製造之初始階段將鉈之同位素 ^{210}Po 去除，則當然既不會引起自鉈之同位素 ^{210}Po 向鉛之同位素 ^{206}Pb 之裂變（disintegration），又不會產生 α 射線。

認為其原因在於，於自該 ^{210}Po 向鉛之同位素 ^{206}Pb 之裂變時製造步驟中

之 α 射線產生。然而，實際上雖認為於製造時 Po 幾乎消失，但仍持續看到 α 射線之產生。因此，僅藉由於製造初始階段使高純度錫之 α 射線計數數量降低，無法說是從根本解決問題。

【0014】 根據此種情況，本發明人開發了一種錫，其熔解、鑄造後之試樣之 α 射線量未達 $0.0005\text{cph}/\text{cm}^2$ (參照專利文獻 11)。可藉由於利用鹽酸或硫酸將純度 3N 等級之原料錫瀝濾後，使用 pH 值 1.0 以下、Sn 濃度 $200\text{g}/\text{L}$ 以下之電解液進行電解精製而獲得。

該技術極為有效，藉此可解決錫之問題，但關於鉍，依然為 α 射線量較高之材料之狀態，從而未達到問題之解決。

【0015】 作為關於鉍之技術，可列舉以下專利文獻。

專利文獻 12 揭示有關於鍍錫－鉍合金用硫酸錫鹽及硫酸鉍鹽之電解製造方法，即一種鍍錫－鉍合金用之硫酸錫鹽或硫酸鉍鹽之電解製造法，其特徵在於由如下方法構成：使用將陽極與陰極以陰離子交換膜、或陰離子交換膜及陽離子交換膜分離之電解槽，使用硫酸溶液作為電解液，使用錫或鉍作為陽極，然後對陽極與陰極施加直流電壓，使錫或鉍溶解於硫酸電解液中；且使用所獲得之錫及鉍鹽進行鍍敷而成之皮膜之放射性 α 粒子之計數數量未達 $0.1\text{cph}/\text{cm}^2$ 。

【0016】 又，於專利文獻 13 中揭示有一種利用使用有含氟矽酸之電解液的電解精製的高純度鉍之製造方法。於專利文獻 14 中記載有一種利用真空熔解、真空蒸餾之高純度鉍之製造方法及製造裝置。於專利文獻 15 中揭示有一種焊錫接合方法及電子裝置。於專利文獻 16 中揭示有一種利用溶劑提取之 Bi-212 之製造方法及裝置以及該等之使用方法。

【0017】 進而，於專利文獻 17 中揭示有關於鉍之電解精製方法，即一種鉍之電解精製方法，其係以預先將鉛等級調整為 1Mass%以下之鉍金屬為陽極，並對陰極使用鈦板，於電解液之鹽酸溶液中，利用將鉍設為 10～30g/L、將電流密度設為 150A/m²以下之條件進行鉍電解精製，藉此可以槽電壓穩定之狀態進行電解，從而獲得陰極電沉積物中之鉛等級為 0.01Mass%以下之精製鉍。

然而，使用有該鹽酸浴之鉍之電解精製法於去除鉛之意義上有效，但由於使用鹽酸濃度高之浴，故而有存在設備之腐蝕之問題。

【0018】 關於以上專利文獻 12～17，亦存在將鉍高純度化之技術，但經高純度化之鉍之 α 射線計數數量為 0.1cph/cm²等級，關於鉍之先前技術係認為此為極限。當然，於使用有該等鉍材料之情形時，具有如下問題：因來自半導體晶片附近之材料的 α 射線之影響，產生軟錯誤之危險性高。

【0019】 又，於下述專利文獻 18 中揭示有如下技術：購入使硝酸鉍之晶體溶解於硝酸水溶液而成之市售品，降低該溶液之硝酸濃度，使硝酸鉍與 α 射線釋出核種共沈澱，藉此去除 α 射線釋出核種。然而，專利文獻 18 有 α 射線量高之問題。

【0020】 又，如下述專利文獻 19 中記載般，通常鉍之精製係以蒸餾法或電解法進行，但於蒸餾法中，必須反覆進行若干次蒸餾，又，若存在共沸混合物則難以進行單離、精製，從而無法使鉛降低至 1ppm 以下之等級。又，於電解法中，使用將六氟矽酸與酸混合並於其中加入有膠等添加劑之電解液。會有自六氟矽酸或添加劑之膠等受到鉛之污染之情形，存在僅可使鉛降低至數 10ppm 等級之極限。

【0021】 對此，於不使用六氟矽酸或添加劑之僅酸（鹽酸或硫酸）之電解液中，控制 pH 值、電解液中之鉍濃度、電解液溫度、電流密度，藉此可使鉛達成 1ppm 以下，使鈾、鈷分別達成 5ppb 以下，使 α 射線量達成 0.01cph/cm² 以下（參照專利文獻 19）。

【0022】 又，本發明人等提供一種發明，即，作為較鹽酸、硫酸更容易處理且對設備之損傷較少之方法，先前提供「一種低 α 射線鉍之製造方法，其於鉍濃度 5~50g/L、pH 值 0.0~0.4 之硝酸溶液插入鈦製之陰極及鉍陽極，於陰極電流密度 0.1~1A/dm² 進行電解精製，進而將藉由電解精製獲得之鉍進行氫還原熔解或真空熔解」，從而可由 α 射線量為 0.05cph/cm² 之原料獲得 α 射線量為 0.01cph/cm² 以下之鉍。

【0023】 然而，於為由以專利文獻 19 及使用有硝酸浴之精製方法所獲得之鉍發出之 α 射線量成為 0.01cph/cm² 以下，但由電解精製所使用之鉍原料中發出之 α 射線量高之材料的情形時，可知於電解精製後產生高於 0.01cph/cm² 之 α 射線量，從而可知必需進一步之改良，以使即便使用 α 射線量更高之原料亦可簡單地低 α 化。

【0024】 又，可知鉍原料中之 α 射線源主要為鈷。鈷係鉍原料中所含之代表性之放射性元素。為了降低 α 射線量而必需使鈷降低，關於該方面，於專利文獻 19 中並未記載。

本案發明係提供如下方法者：即便使用較上述電解精製所使用之鉍原料具有更高之 α 射線量的鉍原料，亦製造更低之 α 射線量之鉍。

【0025】

專利文獻 1：日本專利第 3528532 號公報

專利文獻 2：日本專利第 3227851 號公報

專利文獻 3：日本專利第 2913908 號公報

專利文獻 4：日本專利第 2754030 號公報

專利文獻 5：日本特開平 11－343590 號公報

專利文獻 6：日本特開平 9－260427 號公報

專利文獻 7：日本特開平 1－283398 號公報

專利文獻 8：日本特公昭 62－47955 號公報

專利文獻 9：日本特公昭 62－1478 號公報

專利文獻 10：WO2007－004394 號公報

專利文獻 11：WO2011－114824 號公報

專利文獻 12：日本特開平 8－246200 號公報

專利文獻 13：日本特開 2000－045087 號公報

專利文獻 14：日本特開平 10－158754 號公報

專利文獻 15：日本特開平 11－330678 號公報

專利文獻 16：日本特表 2000－505097 號公報

專利文獻 17：日本特開 2009－97072 號公報

專利文獻 18：日本特開平 9－255339 號公報

專利文獻 19：日本特開 2013－185214 號公報

【發明內容】

【0026】 最近之半導體裝置由於高密度化及動作電壓或電池電容降低，故而因來自半導體晶片附近之材料之 α 射線之影響，產生軟錯誤之危

險變多。尤其是謀求一種靠近半導體裝置使用之材料，其對焊錫材料或錫之高純度化強烈要求且 α 射線少，因此本發明之課題在於闡明鉍之產生 α 射線之現象，並且獲得一種使可適合所要求之材料之鉍即進一步降低 α 射線量的高純度鉍。

【0027】 為了解決上述課題，提供以下發明。

- 1) 一種低 α 射線鉍，其 α 射線量為 $0.007\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。
- 2) 如上述 1) 之低 α 射線鉍，其中，Pb 含量為 0.1ppm 以下。
- 3) 如上述 1) 或 2) 之低 α 射線鉍，其中，U、Th 之含量分別為 5ppb 以下。
- 4) 一種低 α 射線鉍之製造方法，其係以 α 射線量 $0.15\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下之鉍為原料，藉由電解製作鉍濃度 $5\sim 50\text{g}/\text{L}$ 、pH 值 $0.0\sim 0.4$ 之硝酸鉍溶液，並於該溶液添加 $20\sim 60\%$ 之氫氧化鈉水溶液，使帶有鈎之沈澱物產生，對其進行過濾而分離成沈澱物 1 與濾液 1，其次對濾液 1 進行電解萃取而回收鉍。

[發明之效果]

【0028】 最近之半導體裝置由於高密度化及動作電壓或電池電容降低，故而因來自半導體晶片附近之材料之 α 射線之影響，產生軟錯誤之危險變多，但本發明具有能夠提供可適合 α 射線少之材料即鉍之優異效果。藉此，可明顯減少半導體裝置之因 α 射線之影響所致之軟錯誤之產生。

【圖式簡單說明】

【0029】 圖 1 係表示鈾(U)發生衰變至成為 ^{206}Pb 為止之衰變鏈(鈾、

鐳衰變系列)之圖。

圖 2 係表示鉍之熔解、鑄造後隨時間經過的 α 射線量之推移之圖。

【實施方式】

【0030】 產生 α 射線之放射性元素大量存在，但大多由於半衰期非常長或非常短故而實際上不會成為問題，實際上成為問題的是 U 衰變鏈(參照圖 1)中自釷之同位素 ^{210}Po 向鉛之同位素 ^{206}Pb 裂變時產生之 α 射線。

【0031】 鉍全部為放射性同位素，參與 α 射線放射之核種存在多個。可認為由於該等放射性同位素故而 α 射線量較高，為了實現低 α 化而必須將該等參與 α 射線放射之同位素分離、去除，故而認為難以於工業上製造 α 射線量較低之鉍。

參與 α 射線放射且半衰期較長之同位素僅為 ^{209}Bi ，半衰期非常長，為 1.9×10^{19} 年，故而於實用上無害。

【0032】 除 ^{209}Bi 以外，參與 α 射線放射之同位素中半衰期最長的是 ^{210}Bi ，半衰期為 5 天(參照圖 1)。其他參與 α 射線放射之同位素 ^{211}Bi 、 ^{212}Bi 、 ^{214}Bi 之半衰期非常短，分別為 2 分鐘、61 分鐘、20 分鐘，該等之子體核種(daughter nuclide)、孫體核種(granddaughter nuclide)亦同樣地，半衰期非常短，故而於實用上無害。

【0033】 如圖 1 所示， ^{210}Bi 係按 $^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ 裂變，於 ^{210}Po 向 ^{206}Pb 裂變時放射 α 射線。 ^{206}Pb 係穩定同位素。

然而，對自鉍放射之 α 射線量進行調查，結果可知進行其他金屬中觀察不到之鉍特有之 α 射線量變化(參照圖 2)。

【0034】 通常，例如於錫之情形時，剛熔解、鑄造後 α 射線量低，隨著時間之經過而 α 射線量增加。然而，於鉍之情形時，剛熔解、鑄造後 α 射線量高，隨著時間經過而 α 射線量變低。研究之結果可知，參與 α 射線放射之鉍中之放射性元素之大部分為釷。

【0035】 可知由鉍發出之 α 射線之大部分為釷，但即便充分地花費較 ^{210}Po 之半衰期長之時間、即 ^{210}Po 幾乎衰變消失之程度之長時間，鉍之 α 射線量亦不會下降至某固定值以下。可認為其原因在於：鉍中存在 ^{210}Pb ，而引起 $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ 之衰變。

【0036】 即，若材料中含有鉛之同位素 ^{210}Pb （半衰期 22.3 年），則隨著時間之經過而進行 $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi}$ （半衰期 5 天） $\rightarrow ^{210}\text{Po}$ （半衰期 138 天）之裂變（圖 1），衰變鏈經重組並產生 ^{210}Po ，故而因自釷之同位素 ^{210}Po 向鉛之同位素 ^{206}Pb 之裂變導致產生 α 射線。

【0037】 根據以上，不僅降低釷之比率較為重要，而且亦重要的是降低該鉍中之鉛之同位素 ^{210}Pb 之比率，藉由使 Pb 降低至 0.1ppm 以下，作為結果，亦可降低鉛之同位素 ^{210}Pb ，故而可更進一步降低鉍之 α 射線量。

【0038】 通常，鉍之精製係利用蒸餾法或電解法進行。然而，於該蒸餾法中，必須反覆進行若干次蒸餾，又，若存在共沸混合物則難以進行分離、精製，從而無法使鉛降低至 0.1ppm 以下之等級。又，於電解法中，使用將六氟矽酸與酸混合並於其中加入有膠等添加劑之電解液。會有受到自六氟矽酸或添加劑之膠等之鉛之污染之情形，從而存在僅可使鉛降低至數 10ppm 等級之極限。

【0039】 於本案發明之低 α 射線鉍之製造時，以 α 射線量 0.15cph

／ cm^2 以下之鉍為原料，藉由電解製作鉍濃度 $5\sim 50\text{g/L}$ 、pH 值 $0.0\sim 0.4$ 之硝酸鉍溶液，並於該溶液添加 $20\sim 60\%$ 之氫氧化鈉水溶液而使沈澱物產生，對其進行過濾而分離成沈澱物 1 與濾液 1，其次對濾液 1 進行電解萃取而回收鉍。藉此，可製造 α 射線量為 $0.007\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下之低 α 射線鉍。以此種方式獲得之本案發明之高純度鉍具有如下優異之效果：可明顯減少半導體裝置之因 α 射線之影響所致之軟錯誤之產生。

【0040】 為了將鉛設為 0.1ppm 以下，將鈾、鈾分別設為 5ppb 以下，可使用電解。

例如，於僅硝酸浴之電解液中，控制 pH 值、電解液中之鉍濃度、電流密度，藉此可使鉛達成 0.1ppm 以下，使鈾、鈾分別達成 5ppb 以下，使 α 射線量達成 $0.007\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。

【0041】 於製造 Pb、U、Th 經降低之原料鉍時，可使用電解法。該情形時，較理想為將電解液之 Bi 濃度設為 $5\sim 50\text{g/L}$ 。若未達 5g/L 則 Bi 於陰極之電沉積變脆，於操作上不佳。又，精製效果亦降低。若超過 50g/L 則 Bi 氧化物析出於陽極而鈍態化，有阻礙電解之傾向，故而可謂較理想為設為上述範圍。

【0042】 該情形時，電解液溫度較理想為 20°C 左右。若電解溫度過高則 Bi 容易化學性地溶解於電解液，Bi 之濃度管理變得困難，若電解溫度過低則電阻增加。

若陰極電流密度過大則精製效果變差，即，Pb 等雜質無法完全去除而殘留。又，若陰極電流密度高則引起陽極表面鈍態化、電沉積物呈樹枝狀結晶狀地成長等現象，故而較佳為 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 以下。電流密度之下限值並無

特別限制，但若太低則生產性降低，故而設為 $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ 以上即可。

【0043】 若進一步對使 Pb、U、Th 降低之方法進行說明，則 Pb 可利用電解精製去除。即，Pb 相對於 Bi 為賤金屬，故而 Bi 原料中之 Pb 於陽極側溶解並溶入至硝酸溶液，但並未於陰極側析出。關於 Bi 中之 Pb，亦可利用電解萃取而去除。又，可認為，於共沈澱中 Pb 或多或少會被去除，但效果低於利用電解之去除。

【0044】 關於 U、Th 亦與上述 Pb 相同。該等較 Pb 進而為賤金屬，故而分離性非常良好，可利用電解充分去除。

如上所述，Po 係於將 Bi 低 α 化之方面最重要之雜質（理應去除之目標）。其原因在於：可認為實際上原料 Bi 之 α 射線大部分起因於 Po。

【0045】 Po 相對於 Bi 為貴金屬，於原本 Bi 之電解中不會溶解於陽極。然而，Po 容易溶解於鹽酸、硝酸等酸，故而於電解時原料 Bi 中之 Po 以黏質之形式沈澱後，溶解於酸並於陰極析出。因此，Po 必須利用電解以外之方法去除。

【0046】 本案發明之「共沈澱」係為了去除 Po 而進行者。即，若加入鹼（氫氧化鈉）提高 pH 值則硝酸溶液中之 Bi 以鹼性硝酸鉍之形式沈澱，且於該沈澱中夾帶 Po。因此，於沈澱物中包含大量 Po（ α 射線量較高），從而液中之 Po 之量變少。

【0047】 藉由自 Po 較少之硝酸 Bi 溶液利用電解萃取將 Bi 回收，可獲得 Pb、Po 等放射性元素較少（ α 射線量較低）之 Bi。

再者，於測定 α 射線量之情形時有需要注意之情況。需要注意的是自 α 射線測定裝置（機器）會產生 α 射線（以下，視需要使用「背景（BG）」

α 射線」之用語)。

本案發明中上述 α 射線量係將自 α 射線測定裝置產生之 α 射線去除後的實質之 α 量。本案說明書中記載之「 α 射線量」係於該含義下使用。

實施例

【0048】 其次，對本發明之實施例進行說明。再者，本實施例僅為一例，而並不限制於該例。即，於本發明之技術思想之範圍內，包含實施例以外之全部態樣或變形。

【0049】 (實施例 1)

藉由電解將 α 射線量為 $0.105\text{cph}/\text{cm}^2$ 之原料鉍溶解於硝酸溶液，去除電位上貴於鉍之元素。該硝酸鉍溶液之 Bi 濃度為 $36.3\text{g}/\text{L}$ 、pH 值=0.2，使用 100L。

於該硝酸鉍溶液添加氫氧化鈉水溶液 (48%) 2.5L。藉此產生白色之沈澱物。其次，藉由過濾而分離成沈澱物與濾液。分離後之濾液之 Bi 濃度為 $25.8\text{g}/\text{L}$ ，pH 值=0.5。

【0050】 其次，使用 Bi 濃度 $25.8\text{g}/\text{L}$ 、pH 值=0.5 之上述濾液，於 25A、 $0.48\text{A}/\text{cm}^2$ 進行電解萃取而去除電位上賤於鉍之元素，獲得金屬鉍。然後，利用 α 射線測定裝置對金屬鉍測定 α 射線量。將原料鉍之 α 射線量與精製所獲得之鉍之 α 射線量示於表 1。如表 1 所示，原料之表面 α 射線量為 $0.105\text{cph}/\text{cm}^2$ ，但精製後成為 $0.007\text{cph}/\text{cm}^2$ ， α 射線量之降低較為明顯。又，藉由 GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry，輝光放電質譜法) 對所獲得之鉍進行分析，結果 Pb 之含量為 0.1ppm 以下。

【0051】 [表 1]

	表面 α 射線量 (cph/cm ²)
原料	0.105
精製後	0.007

【0052】 (實施例 2)

藉由電解將 α 射線量為 0.143cph/cm² 之原料鉍溶解於硝酸溶液，去除電位上貴於鉍之元素。該硝酸鉍溶液之 Bi 濃度為 42.3g/L、pH 值=0.3，使用 100L。

於該硝酸鉍溶液添加氫氧化鈉水溶液（48%）2.5L。藉此產生白色之沈澱物。其次，藉由過濾而分離成沈澱物與濾液。分離後之濾液之 Bi 濃度為 29.5g/L，pH 值=0.5。

【0053】 其次，使用 Bi 濃度 29.5g/L、pH 值=0.5 之上述濾液，於 20A、0.38A/cm² 下進行電解萃取而去除電位上賤於鉍之元素，獲得金屬鉍。

然後，利用 α 射線測定裝置對金屬鉍測定 α 射線量。將原料鉍之 α 射線量與精製所獲得之鉍之 α 射線量示於表 2。如表 2 所示，原料之表面 α 射線量為 0.143cph/cm²，但精製後成為 0.006cph/cm²， α 射線量之降低較為明顯。又，藉由 GDMS（輝光放電質譜法）對所獲得之鉍進行分析，結果 Pb 之含量為 0.1ppm 以下。

【0054】 [表 2]

	表面 α 射線量 (cph/cm ²)
原料	0.143
精製後	0.006

【0055】（比較例 1）

藉由電解將 α 射線量為 $0.265\text{cph}/\text{cm}^2$ 之原料鉍溶解於硝酸溶液，去除電位上貴於鉍之元素。該硝酸鉍溶液之 Bi 濃度為 $39.6\text{g}/\text{L}$ 、pH 值=0.5，使用 100L。

於該硝酸鉍溶液添加氫氧化鈉水溶液（48%）2.5L。藉此產生白色之沈澱物。其次，藉由過濾而分離成沈澱物與濾液。分離後之濾液之 Bi 濃度為 $22.1\text{g}/\text{L}$ ，pH 值=0.7。

【0056】 其次，使用 Bi 濃度 $22.1\text{g}/\text{L}$ 、pH 值=0.7 之上述濾液，於 30A 、 $0.58\text{A}/\text{cm}^2$ 下進行電解萃取而去除電位上賤於鉍之元素，獲得金屬鉍。

然後，利用 α 射線測定裝置對金屬鉍測定 α 射線量。將原料鉍之 α 射線量與精製所獲得之鉍之 α 射線量示於表 3。如該表 3 所示，原料之表面 α 射線量為 $0.265\text{cph}/\text{cm}^2$ ，但精製後成為 $0.021\text{cph}/\text{cm}^2$ ， α 射線量降低至原料之 $1/10$ 以下，但非上述實施例 1 所示之程度的降低。

【0057】 [表 3]

	表面 α 射線量 (cph/cm^2)
原料	0.265
精製後	0.021

【0058】（比較例 2）

藉由電解將 α 射線量為 $0.093\text{cph}/\text{cm}^2$ 之原料鉍溶解於硝酸溶液，去除電位上貴於鉍之元素。該硝酸鉍溶液之 Bi 濃度為 $37.6\text{g}/\text{L}$ 、pH 值=0.1，使用 100L。

於該硝酸鉍溶液添加氫氧化鈉水溶液（48%）2.5L。藉此產生白色之沈

澱物。其次，藉由過濾而分離成沈澱物與濾液。分離後之濾液之 Bi 濃度為 22.7g/L，pH 值=0.4。

【0059】 其次，於 Bi 濃度 22.7g/L、pH 值=0.4 之上述濾液添加氫氧化鈉水溶液（48%）2.5L。藉此產生白色之沈澱物。藉由過濾將沈澱物分離、回收，並於 320℃、氫氣流中進行還原熔解，獲得金屬鈹。

然後，利用 α 射線測定裝置對金屬鈹測定 α 射線量。將原料鈹之 α 射線量與精製所獲得之鈹之 α 射線量示於表 4。如該表 4 所示，原料之表面 α 射線量為 0.093cph/cm²，但精製後成為 0.013cph/cm²。較原料之 α 射線量稍降低，但其程度較小。

【0060】 藉由 GDMS（輝光放電質譜法）對所獲得之鈹進行分析，結果可知 Pb 之含量成為 0.14ppm，Pb 未被完全去除。如此，儘管使用了 α 射線量較低之原料鈹，但所獲得之鈹之 α 射線量仍較高，可認為其原因在於 Pb 含量較高。

【0061】 [表 4]

	表面 α 射線量 (cph/cm ²)
原料	0.093
精製後	0.013

[產業上之可利用性]

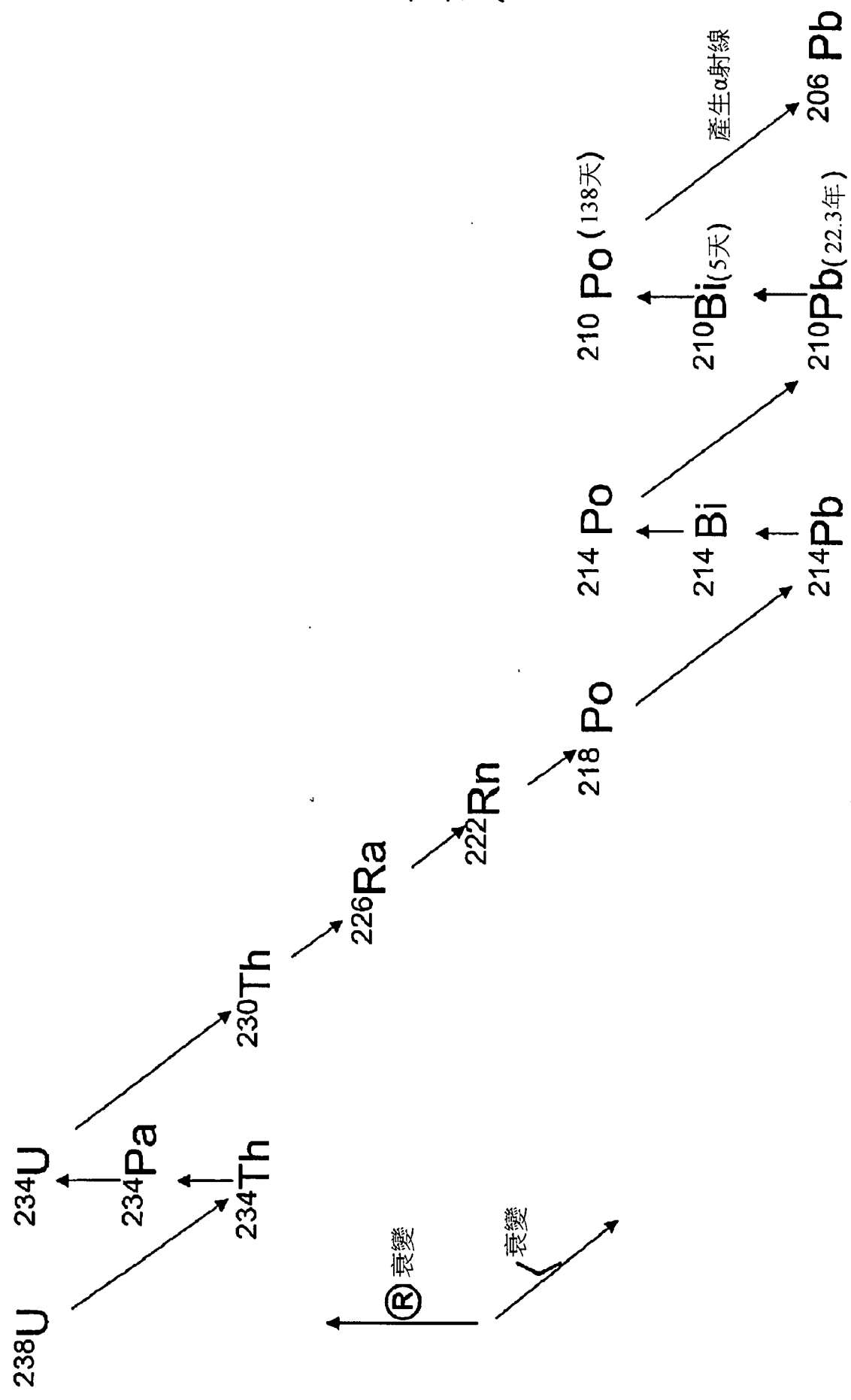
【0062】 如上所述，本發明具有如下優異之效果，即能夠提供一種可適合 α 射線少之材料的鈹，因此可極力排除 α 射線對半導體晶片之影響。因此，可明顯減少半導體裝置之因 α 射線之影響所致之軟錯誤之產生，作為焊錫材料等使用鈹之部位之材料而有用。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種低 α 射線鈾，其 α 射線量為 $0.007\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之低 α 射線鈾，其中，Pb 含量為 0.1ppm 以下。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之低 α 射線鈾，其中，U、Th 之含量分別為 5ppb 以下。
4. 一種低 α 射線鈾之製造方法，其係申請專利範圍第 1、2 或 3 項之低 α 射線鈾之製造方法，其以 α 射線量 $0.15\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下之鈾為原料，藉由電解製作鈾濃度 $5\sim 50\text{g}/\text{L}$ 、pH 值 $0.0\sim 0.4$ 之硝酸鈾溶液，並於該溶液添加 $20\sim 60\%$ 之氫氧化鈉水溶液，使帶有鈾之沈澱物產生，對其進行過濾而分離成沈澱物 1 與濾液 1，其次對濾液 1 進行電解萃取而回收鈾。



圖式

圖1

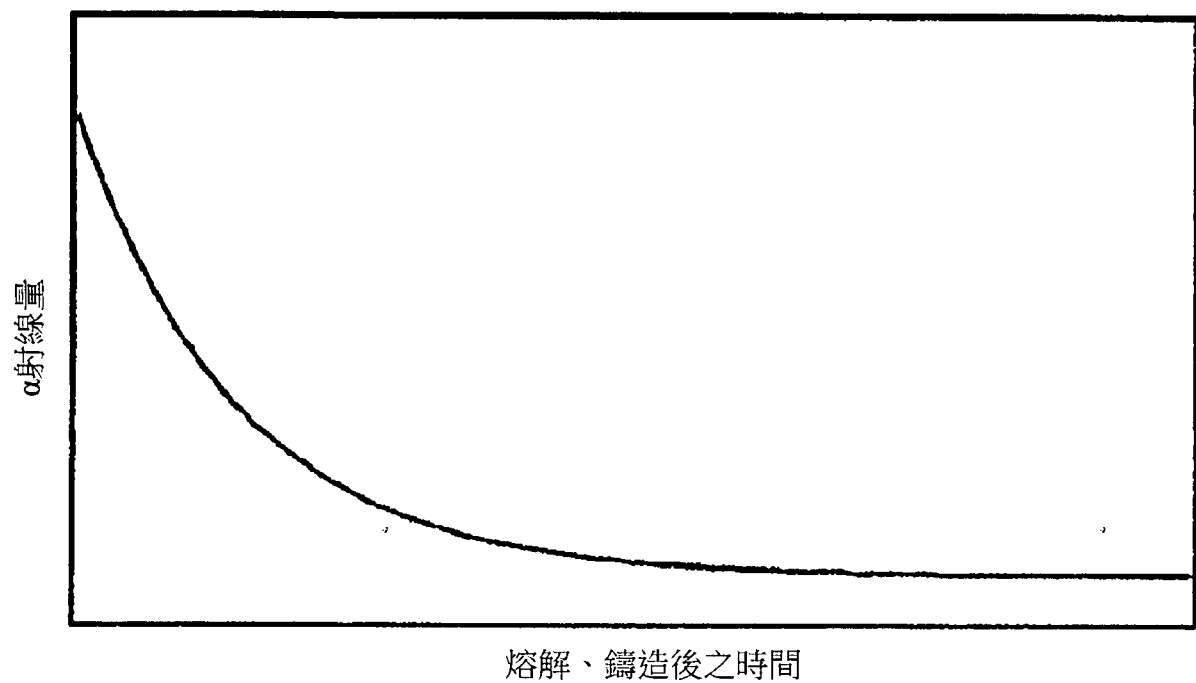


圖2

