

## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103415633 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201280012387. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 02. 15

C22B 15/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C22C 9/00 (2006. 01)

2011-049645 2011. 03. 07 JP

C22C 9/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C25C 1/00 (2006. 01)

2013. 09. 09

C25C 1/12 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C25C 7/04 (2006. 01)

PCT/JP2012/053524 2012. 02. 15

H01L 21/60 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02012/120982 JA 2012. 09. 13

(71) 申请人 吉坤日矿日石金属株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 加纳学

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

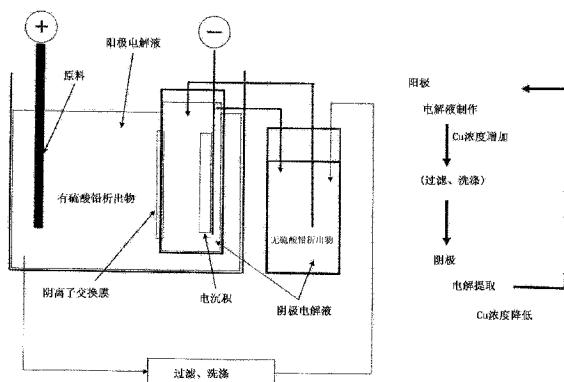
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

## (54) 发明名称

a 射线量少的铜或铜合金及以铜或铜合金作为原料的接合线

## (57) 摘要

一种铜或铜合金，其特征在于， $\alpha$  射线量为 0.001cph/cm<sup>2</sup>以下。最近的半导体器件具有高密度化和高容量化，因此，受到来自于半导体芯片附近的材料的 $\alpha$  射线的影响而发生软错误的危险增多。特别是，对于靠近半导体器件使用的铜或铜合金布线、铜或铜合金接合线、焊锡材料等的铜或铜合金的高纯度化的要求强烈，而且寻求 $\alpha$  射线少的材料，因此，本发明的课题在于阐明铜或铜合金的 $\alpha$  射线产生的现象并且得到能适应于所要求的材料的使 $\alpha$  射线量降低后的铜或铜合金及以铜或铜合金作为原料的接合线。



1. 一种铜或铜合金,其特征在于,熔炼、铸造后的试样的  $\alpha$  射线量为  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$  以下。
2. 一种铜或铜合金,其特征在于,自熔炼、铸造起 1 周后、3 周后、1 个月后、2 个月后、6 个月后以及 30 个月后的试样各自的  $\alpha$  射线量为  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$  以下。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的铜或铜合金,其特征在于,纯度为 4N(99.99%) 以上。
4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的铜或铜合金,其特征在于, Pb 含量为  $0.1\text{ppm}$  以下。
5. 一种接合线,其以权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的铜或铜合金作为原料。

## α 射线量少的铜或铜合金及以铜或铜合金作为原料的接合线

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体的制造等中使用的使 α 射线量降低后的铜或铜合金及以铜或铜合金作为原料的接合线。

### 背景技术

[0002] 一般而言，铜是在半导体的制造中使用的材料，特别是铜或铜合金布线、铜或铜合金接合线、焊锡材料的主要原料。在制造半导体器件时，铜或铜合金布线、铜或铜合金接合线、焊锡 (Cu-Ag-Sn) 用于将 IC 或 LSI 等 Si 芯片接合或密封到引线框架或陶瓷封装体中时、TAB (卷带自动接合) 或倒装芯片制造时的凸点形成、半导体用布线材料等。

[0003] 对于最近的半导体器件而言，高密度化和工作电压或电池的容量下降，因此，受到来自于半导体芯片附近的材料的 α 射线的影响而发生软错误的危险增多。基于这样的情况，需要铜或铜合金的高纯度化，并且需要 α 射线少的材料。

[0004] 虽然是与本申请发明不同的材料，但是公开了使 α 射线减少的技术，即公开了一些以使 α 射线减少为目的的技术。以下对其进行介绍。

[0005] 在下述专利文献 1 中，记载了将锡和 α 射线量为  $10\text{cph}/\text{cm}^2$  以下的铅合金化后进行除去锡中所含的铅的精炼的低 α 射线锡的制造方法。该技术的目的在于通过添加高纯度 Pb 而稀释锡中的  $^{210}\text{Pb}$ ，从而降低 α 射线量。

[0006] 但是，在该情况下，需要在添加到锡中后必须再将 Pb 除去这样繁杂的工序，另外，在将锡精炼 3 年后，α 射线量显示出大幅降低后的数值，但也可以理解为如果不经过 3 年则无法使用该 α 射线量降低后的锡，因此，不能说是产业上效率良好的方法。

[0007] 在下述专利文献 2 中记载了：向 Sn-Pb 合金焊锡中添加  $10 \sim 5000\text{ppm}$  的选自 Na、Sr、K、Cr、Nb、Mn、V、Ta、Si、Zr、Ba 的材料时，放射线 α 粒子的计数降低到  $0.5\text{cph}/\text{cm}^2$  以下。

[0008] 但是，通过添加这样的材料也能减少放射线 α 粒子的计数时，水平为  $0.015\text{cph}/\text{cm}^2$ ，没有达到作为目前的半导体器件用材料可期待的水平。

[0009] 此外，成为问题是使用碱金属元素、过渡金属元素、重金属元素等不希望混入到半导体中的元素作为添加的材料。因此，作为半导体器件组装用材料，不得不说是水平低的材料。

[0010] 在下述专利文献 3 中记载了如下技术：使从焊锡极细线释放的放射线 α 粒子的计数为  $0.5\text{cph}/\text{cm}^2$  以下，并作为半导体器件等的连接布线用途使用。但是，该程度的放射线 α 粒子的计数水平没有达到作为目前的半导体器件用材料可期待的水平。

[0011] 在下述专利文献 4 中记载了如下技术：通过使用特级硫酸、特级盐酸等纯化度高的硫酸和盐酸作为电解液并且将高纯度的锡用于阳极进行电解，得到铅浓度低、铅的 α 射线计数为  $0.005\text{cph}/\text{cm}^2$  以下的高纯度锡。如果不考虑成本而使用高纯度的原料（试剂），当然能得到高纯度的材料，但即使如此，专利文献 4 的实施例中所示的析出锡的最低 α 射

线计数为  $0.002\text{cph}/\text{cm}^2$ , 虽然成本高, 但没有达到可期待的水平。

[0012] 在下述专利文献 5 中记载了如下方法: 向加入粗金属锡的加热水溶液中添加硝酸, 使偏锡酸沉淀, 过滤, 对其进行洗涤, 将洗涤后的偏锡酸用盐酸或氢氟酸溶解, 将该溶解液作为电解液, 通过电解提取得到 5N 以上的金属锡。该技术中笼统地说明了能作为半导体器件用途的应用, 但是关于限定放射性元素和放射线  $\alpha$  粒子的计数, 并没有特别提及, 可以说对于这些的关心程度低。

[0013] 在下述专利文献 6 中公开了使构成焊锡合金的 Sn 中所含的 Pb 的量减少并使用 Bi 或 Sb、Ag、Zn 作为合金材料的技术。但是, 在这种情况下, 即使尽可能降低 Pb, 也并未特别公开根本性地解决由必然混入的 Pb 引起的放射线  $\alpha$  粒子的计数的问题的手段。

[0014] 在下述专利文献 7 中公开了使用特级硫酸试剂进行电解而制造的成色为 99.99% 以上且放射线  $\alpha$  粒子的计数为  $0.03\text{cph}/\text{cm}^2$  以下的锡。在该情况下, 如果不考虑成本而使用高纯度的原料(试剂), 当然能得到高纯度的材料, 但即使如此, 专利文献 7 的实施例中所示的析出锡的最低的  $\alpha$  射线计数也为  $0.003\text{cph}/\text{cm}^2$ , 虽然成本高, 但没有达到可期待的水平。

[0015] 在下述专利文献 8 中记载了具有 4N 以上的成色、放射性同位素低于  $50\text{ppm}$  且放射线  $\alpha$  粒子的计数为  $0.5\text{cph}/\text{cm}^2$  以下的半导体器件用硬钎料用铅。另外, 在下述专利文献 9 中记载了具有 99.95% 以上的成色、放射性同位素低于  $30\text{ppm}$  且放射线  $\alpha$  粒子的计数为  $0.2\text{cph}/\text{cm}^2$  以下的半导体器件用硬钎料用锡。

[0016] 这些技术中均存在放射线  $\alpha$  粒子的计数的容许量宽松、没有达到作为目前的半导体器件用材料可期待的水平的问题。

[0017] 基于上述情况, 如下述专利文献 10 所示, 本申请人提出了如下方案: 一种高纯度锡, 即纯度为 5N 以上(其中, O、C、N、H、S、P 的气体成分除外), 其中, 使作为放射性元素的 U、Th 各自的含量为 5ppb 以下, 使释放放射线  $\alpha$  粒子的 Pb、Bi 各自的含量为 1ppm 以下, 从而尽可能排除  $\alpha$  射线给半导体芯片带来的影响。在该情况下, 高纯度锡最终通过熔炼、铸造、以及根据需要进行压延、切断而制造, 涉及实现该高纯度锡的  $\alpha$  射线计数为  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$  以下的技术。

[0018] 在 Sn 的纯化时, Po 的升华性非常高, 在制造工序例如熔炼、铸造工序中被加热时, Po 发生升华。可以认为, 如果在制造的初期阶段除去钋的同位素  $^{210}\text{Po}$ , 当然不会引起从钋的同位素  $^{210}\text{Po}$  向铅的同位素  $^{206}\text{Pb}$  的衰变, 也不会产生  $\alpha$  射线。

[0019] 这是因为, 认为制造工序中的  $\alpha$  射线是在从该  $^{210}\text{Po}$  向铅的同位素  $^{206}\text{Pb}$  衰变时产生的。但是, 实际上, 虽然认为在制造时 Po 几乎全部消失, 但是观察到持续产生  $\alpha$  射线。因此, 仅在制造初期的阶段使高纯度锡的  $\alpha$  射线计数降低不能从根本上解决问题。

[0020] 上述专利文献专门涉及与锡相关的  $\alpha$  射线, 铜或铜合金作为半导体用途而用于 LSI 的布线材料或连接芯片与引线框架的接合线, 但是, 接合线与引起软错误的存储器部分隔着距离, 因而不太考虑由接合线产生的  $\alpha$  射线量, 认为  $0.5\text{cph} \cdot \text{cm}^2$  以下的程度是充分的(参见下述专利文献 11 的第 0004 段)。

[0021] 此外, 虽然有涉及铜或铜合金接合线的专利文献, 但是没有发现涉及  $\alpha$  射线量的公开。以下列举涉及铜或铜合金接合线的专利文献, 简单地进行说明。

[0022] 在专利文献 12 中, 记载了半导体器件的接合线用高纯度铜的制造方法, 记载了使

不可避免的杂质的总含量为 5ppm 以下、使不可避免的杂质中的 S、Se 和 Te 成分的含量分别为 S :0.5ppm 以下、Se :0.2ppm 以下、Te :0.2ppm 以下并且使维氏硬度、伸长率、断裂强度提高的方法。

[0023] 在专利文献 13 中,作为接合线用铜材料的制造方法,记载了通过电解精炼→真空熔炼→区熔法进行纯化的方法。

[0024] 在专利文献 14 中,记载了含有 Fe、P、In 并含有 Sn、Pb、Sb 中的至少一种以上的接合线。

[0025] 在专利文献 15 中,作为半导体元件用接合线材料的制造方法,记载了调节凝固速度的接合线材料的制造方法。

[0026] 在专利文献 16 中,记载了导线用或电缆用耐弯曲高强度高导电性铜合金,并记载了其含有 Fe、P 并含有选自 In、Sn、Pb、Sb 中的 2 种和 Zr。

[0027] 在专利文献 17 中,记载了耐热高强度高导电性铜合金,并记载了其含有 Fe、P 并含有选自 In、Sn、Pb、Sb 中的 2 种和 Zr。

[0028] 此外,作为铜的纯化方法,在专利文献 18 中,记载了将阳极和阴极用隔膜分离、取出从阳极溶出的含有 Cu 离子的电解液并在将其放入阴极箱之前从约 0.1 μm 的孔径的活性炭过滤器通过的技术;在专利文献 19 中,记载了以通过电解提取或电解纯化进行高纯度化为前提、利用酸和活性炭处理从含铜溶液的阳极电解液中除去杂质并将除去杂质后的高纯度铜液作为阴极电解液使用的技术;在专利文献 20 中,记载了使用将阳极室和阴极室用隔膜分离的隔膜电解槽、使用氯浴中的黄铜矿浸出液作为电解液供给到阴极室并在阴极表面上通过电解还原收集电解铜的技术。

[0029] 但是,在这些铜的纯化方法中,没有公开使 α 射线减少的技术。

[0030] 现有技术文献

[0031] 专利文献

[0032] 专利文献 1 :日本专利第 3528532 号公报

[0033] 专利文献 2 :日本专利第 3227851 号公报

[0034] 专利文献 3 :日本专利第 2913908 号公报

[0035] 专利文献 4 :日本专利第 2754030 号公报

[0036] 专利文献 5 :日本特开平 11-343590 号公报

[0037] 专利文献 6 :日本特开平 9-260427 号公报

[0038] 专利文献 7 :日本特开平 1-283398 号公报

[0039] 专利文献 8 :日本特公昭 62-47955 号公报

[0040] 专利文献 9 :日本特公昭 62-1478 号公报

[0041] 专利文献 10 :W02007-004394 号公报

[0042] 专利文献 11 :日本特开 2005-175089 号公报

[0043] 专利文献 12 :日本特公平 7-36431 号公报

[0044] 专利文献 13 :日本特公平 8-23050 号公报

[0045] 专利文献 14 :日本特公昭 62-56218 号公报

[0046] 专利文献 15 :日本特开昭 63-34934 号公报

[0047] 专利文献 16 :日本特开昭 62-214145 号公报

- [0048] 专利文献 17 :日本特开 61-76636 号公报
- [0049] 专利文献 18 :日本专利 4620185 号公报
- [0050] 专利文献 19 :日本专利 4519775 号公报
- [0051] 专利文献 20 :日本特开 2005-105351 号公报

## 发明内容

- [0052] 发明所要解决的问题

[0053] 对于最近的半导体器件而言,高密度化和工作电压或电池的容量下降,因此,受到来自于半导体芯片附近的材料的  $\alpha$  射线的影响而发生软错误的危险增多。特别是,对于靠近半导体器件使用的铜或铜合金布线、铜或铜合金接合线、焊锡材料等的铜或铜合金的高纯度化的要求强烈,而且寻求  $\alpha$  射线少的材料,因此,本发明的课题在于阐明铜或铜合金的  $\alpha$  射线产生的现象并且得到能适应于所要求的材料的使  $\alpha$  射线量降低的铜或铜合金及以铜或铜合金为原料的接合线。

- [0054] 用于解决问题的手段

- [0055] 为了解决上述问题,提供以下的发明。

[0056] 1) 一种铜或铜合金,其特征在于,熔炼、铸造后的试样的  $\alpha$  射线量为  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$  以下。

[0057] 2) 一种铜或铜合金,其特征在于,自熔炼、铸造起 1 周后、3 周后、1 个月后、2 个月后、6 个月后以及 30 个月后的、各自的  $\alpha$  射线量为  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$  以下。

[0058] 3) 如上述 1) 或 2) 所述的铜或铜合金,其特征在于,纯度为 4N(99. 99%) 以上。

[0059] 在该铜合金的情况下,是包含作为基础的 Cu 和添加元素的纯度。

[0060] 4) 如上述 1) ~ 3) 中任一项所述的铜或铜合金,其特征在于,Pb 含量为 0. 1ppm 以下。

[0061] 5) 一种接合线,其以上述 1) ~ 4) 中任一项所述的铜或铜合金作为原料。

- [0062] 发明效果

[0063] 对于最近的半导体器件而言,高密度化和工作电压或电池的容量下降,因此,受到来自于半导体芯片附近的材料的  $\alpha$  射线的影响而发生软错误的危险增多,但本发明具有能够提供能适应于  $\alpha$  射线少的材料的铜或铜合金及以铜或铜合金为原料的接合线的优良效果。由此,能够显著减少半导体器件的由  $\alpha$  射线的影响引起的软错误的发生。

## 附图说明

- [0064] 图 1 是表示铀 (U) 衰变至  $^{206}\text{Pb}$  的衰变链 (铀・镭衰变系列) 的图。

[0065] 图 2 是表示从几乎不存在钋的同位素  $^{210}\text{Po}$  的状态重构建  $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$  的衰变链而放射的  $\alpha$  射线量的图。

[0066] 图 3 是表示 Cu 中的 Pb 含量与  $\alpha$  射线量的关系的图。

[0067] 图 4 是表示利用隔膜电解法的铅除去工序的概略的图。

## 具体实施方式

- [0068] 虽然存在大量的产生  $\alpha$  射线的放射性元素,但是大部分半衰期非常长或非常短,

因此实际上不会成为问题,成为问题的是 U 衰变链(参见图 1)中从钋的同位素  $^{210}\text{Po}$  衰变为铅的同位素  $^{206}\text{Pb}$  时产生的  $\alpha$  射线。

[0069] 对于靠近半导体器件使用的铜或铜合金布线、铜或铜合金接合线、焊锡材料,开发了以铜或铜合金为原料的材料,并且寻求低  $\alpha$  射线的铜或铜合金材料。

[0070] 例如,作为铜或铜合金接合线的原料,通常使用 4N ~ 5N 的无氧铜,并含有 0.1 重量 ppm 以上的铅,  $\alpha$  射线的产生量也超过 0.001cph/cm<sup>2</sup>。另外,以往认为不需要低  $\alpha$  射线,因此也可以说没有降低  $\alpha$  射线的动机。

[0071] 如上所述,Po 的升华性非常高,在制造工序例如熔炼、铸造工序中加热时,Po 发生升华。认为如果在制造工序中除去钋的同位素  $^{210}\text{Po}$ ,则不会引起从钋的同位素  $^{210}\text{Po}$  向铅的同位素  $^{206}\text{Pb}$  的衰变,也不会产生  $\alpha$  射线(参见图 1 的“U 衰变链”)。

[0072] 但是,在几乎不存在钋的同位素  $^{210}\text{Po}$  的状态下,发生  $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$  的衰变。另外,可知该衰变链达到平衡状态需要约 27 个月(2 年多)(参见图 2)。

[0073] 即,在铜材料中含有铅的同位素  $^{210}\text{Pb}$ (半衰期 22 年)时,随着时间经过,进行  $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi}$ (半衰期 5 天)  $\rightarrow ^{210}\text{Po}$ (半衰期 138 天)的衰变(图 1),衰变链重构而产生  $^{210}\text{Po}$ ,因此,由于从钋的同位素  $^{210}\text{Po}$  向铅的同位素  $^{206}\text{Pb}$  衰变而产生  $\alpha$  射线。

[0074] 因此,即使产品刚制造后  $\alpha$  射线量低,也没有解决问题,并且产生  $\alpha$  射线量随着时间经过而逐渐升高从而引起软错误的危险性增高的问题。上述约 27 个月(2 年多)绝不是短的时间。

[0075] 即使产品刚制造后  $\alpha$  射线量低,  $\alpha$  射线量也会随着时间经过而逐渐升高的问题是由于材料中含有图 1 所示的 U 衰变链的铅的同位素  $^{210}\text{Pb}$ ,如果不尽量减少铅的同位素  $^{210}\text{Pb}$  的含量,则可以说无法解决上述问题。

[0076] 图 3 中示出 Cu 中的 Pb 含量与  $\alpha$  射线量的关系。可知该图 3 所示的直线根据铅的同位素  $^{214}\text{Pb}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{209}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{204}\text{Pb}$  的比例而上下漂移,铅的同位素  $^{210}\text{Pb}$  的比例越大,越向上方漂移。

[0077] 如上所述,重要的是降低该铜中的铅的同位素  $^{210}\text{Pb}$  的比例,另外,通过将 Pb 降低至 0.1ppm 以下,结果,还能够降低铅的同位素  $^{210}\text{Pb}$ ,因此,  $\alpha$  射线量不会随着时间经过而升高。

[0078] 另外,可以认为铅的同位素  $^{206}\text{Pb}$  的存在比少是指图 1 所示的 U 衰变链的比率相对较小,属于该系列的铅的同位素  $^{210}\text{Pb}$  也变少。

[0079] 由此,熔炼、铸造后的铜的  $\alpha$  射线量能够实现 0.001cph/cm<sup>2</sup> 以下。设定为该水平的  $\alpha$  射线量是本申请发明的基本,可以说在现有技术中没有公开或启示具有这样的认识并实现上述目的的记载。

[0080] 具体而言,本发明提供一种铜或铜合金,在自熔炼、铸造起 1 周后、3 周后、1 个月后、2 个月后、6 个月后、以及不存在通过向铅的同位素  $^{206}\text{Pb}$  衰变而产生  $\alpha$  射线的钋的同位素  $^{210}\text{Po}$  的状态下,经过  $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$  的衰变链达到平衡状态的 27 个月后的 30 个月后,各自的  $\alpha$  射线量为 0.001cph/cm<sup>2</sup> 以下。

[0081] 此外,在锡等的低  $\alpha$  化( $\alpha$  射线量的减少化)的电解纯化中使用的盐酸浴中不析出 Pb,因此,利用本申请的隔膜电解法无法除去 Pb。另外,虽然在 Cu 的电解纯化中也使用硝酸浴,但在该情况下不析出 Pb,因此,利用本申请的隔膜电解法无法除去 Pb。在本申请中,

通过使 Pb 析出,利用隔膜电解法除去 Pb,从而实现低  $\alpha$  化 ( $\alpha$  射线量的减少化)。

[0082] 此外,在测定  $\alpha$  射线量时有时需要注意。即,由  $\alpha$  射线测定装置(设备)发出  $\alpha$  射线(以下,必要时使用术语“背景(BG)  $\alpha$  射线”)。在本申请发明中,上述  $\alpha$  射线量是将由  $\alpha$  射线测定装置发出的  $\alpha$  射线除去后的实际的  $\alpha$  射线量。本申请说明书中记载的“ $\alpha$  射线量”在该含义下使用。

[0083] 以上对由铜或铜合金产生的  $\alpha$  射线量进行了说明,但对于含有铜或铜合金的合金而言,也同样强烈受到  $\alpha$  射线量的影响。利用  $\alpha$  射线量少或几乎不产生  $\alpha$  射线量的铜以外的成分,有时也会缓和  $\alpha$  射线量的影响,但在合金成分中至少含有 40% 以上的铜的铜合金的情况下,可以说优选使用  $\alpha$  射线量少的本发明的铜。

[0084] 通过如下所示的隔膜电解法进行铜的纯化。

[0085] 电解液采用硫酸铜溶液,在阳极与阴极之间设置隔膜,将从阳极侧取出的电解液中的析出物、特别是硫酸铅除去后,将电解液供给到阴极侧。

[0086] 本发明的隔膜电解法具有以下特征:使用硫酸铜溶液(例如,Cu 浓度 30 ~ 200g/L),隔膜使用阴离子交换膜使得  $Pb^{2+}$  离子不会通过。即使进行隔膜电解,在使用阳离子交换膜的情况下,  $Pb^{2+}$  离子也会通过,在阴极侧的电沉积铜中混入铅,因此,如上所述,需要使用阴离子交换膜。另外,通过使用过滤器进行过滤来从电解液中除去析出物硫酸铅。

[0087] 如上所述,本申请发明中,通过使用硫酸铜溶液作为电解液并使用阴离子交换膜的隔膜电解法,能够将铅除去至 0.1ppm 的水平。这样得到的本申请发明的铜或铜合金具有如下优良效果:能够显著减少半导体器件的由  $\alpha$  射线的影响引起的软错误的发生。

[0088] 此外,如上所述,使用硫酸铜溶液作为电解液并使用阴离子交换膜的隔膜电解法是有效的方法,但能够容易理解的是,只要是能使  $\alpha$  射线量为 0.001cph/cm<sup>2</sup> 以下的制造方法,则不限定于该方法。

[0089] 实施例

[0090] 接着,对本发明的实施例进行说明。另外,本实施例只是一个例子,并不限于该例子。即,在本发明的技术构思的范围内,包含全部的实施例以外的方式或变形。

[0091] (实施例 1)

[0092] 以铜精炼工序中用转炉纯化后的粗铜(纯度约 99%)作为原料阳极,在硫酸铜溶液中进行电解纯化。粗铜中含有的铅以硫酸铅的形式析出,因此,为了防止析出物介入电沉积,采用使用阴离子交换膜的隔膜电解。

[0093] 在阳极将粗铜电熔,将达到预定的铜浓度的液体用泵抽出,过滤后,将没有析出物的液体送到阴极,得到电沉积物。由此,得到铅浓度低的纯度为 4N 的铜电沉积物。 $Pb$ 、 $U$ 、 $Th$  的含量分别为 <0.1 重量 ppm、<5 重量 ppb、<5 重量 ppb。

[0094] 将回收的电沉积铜洗涤、干燥,在 1200℃ 的温度下熔炼、铸造,熔炼、铸造后立即考察  $\alpha$  射线量的经时变化。对于  $\alpha$  射线测定用试样,将熔炼、铸造后的板压延,使其为约 1.5mm 的厚度,切下 310mm×310mm 的板。其表面积为 961cm<sup>2</sup>。将其作为  $\alpha$  射线测定试样。

[0095]  $\alpha$  射线测定装置使用 Ordela 公司制造的流气式正比计数器型号 8600A-LB。使用气体为 90% 氩气 -10% 甲烷,关于测定时间,背景和试样均为 104 小时,最初的 4 小时作为测定室吹扫所需的时间,从 5 小时后开始至 104 小时后为止为测定时间。即,用于  $\alpha$  射线量计算的数据是在自熔炼、铸造起 1 周后、3 周后、1 个月后、2 个月后、6 个月后的、各自的从 5

小时后开始至 104 小时后为止的数据。

[0096] 关于上述试样,在自熔炼、铸造起 1 周后、3 周后、1 个月后、2 个月后、6 个月后以及不存在通过向铅的同位素  $^{206}\text{Pb}$  衰变而产生  $\alpha$  射线的钋的同位素  $^{210}\text{Po}$  的状态下,在经过  $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$  的衰变链达到平衡状态的 27 个月后的 30 个月后测定  $\alpha$  射线量,结果,  $\alpha$  射线量最大也就为  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$ ,满足本申请发明的条件。

[0097] 另外,在制成铜合金锭的情况下,作为添加的合金元素,通常添加数十至数百重量 ppm 的选自 Al、Ag、B、Ba、Be、Bi、Ca、Ce、Co、Cr、Dy、Eu、Gd、Ge、In、Ir、La、Mg、Mo、Nd、Ni、P、Pd、Pt、Rh、Ru、Sb、Si、Sn、Sr、Y、Ti、Yb、Zn、Zr 中的一种以上。

[0098] 在制造该铜合金的情况下,重要的是在熔炼、铸造时使包含作为基础的 Cu 在内的铜合金中所含的 Pb、U、Th 的含量分别为 <0.01 重量 ppm、<5 重量 ppb、<5 重量 ppb,本实施例中,在制造这些铜合金时,也同样地测定  $\alpha$  射线量,结果,能够实现使  $\alpha$  射线量最大也就为  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$ 。

[0099] (比较例 1)

[0100] 将市售的无氧铜熔炼铸造,通过与实施例 1 同样的方法制作  $\alpha$  射线试样。Pb、U、Th 含量分别为 1 重量 ppm、<5 重量 ppb、<5 重量 ppb。

[0101] 在熔炼铸造后立即考察  $\alpha$  射线量的经时变化,结果,  $\alpha$  射线量在刚熔炼铸造后为  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$  以下,但是逐渐增加。认为这是由于,在熔炼、铸造工序中 Po 蒸发,因此  $\alpha$  射线量暂时变低,但是,由于含有 1 重量 ppm 的 Pb,因而衰变链重新构建,从而  $\alpha$  射线量增加。结果,无法实现本申请发明的目的。

[0102] (比较例 2)

[0103] 以铜精炼工序中用转炉纯化后的粗铜(纯度约 99%)作为原料阳极,在硫酸铜溶液中不使用隔膜进行电解纯化。结果,Pb、U、Th 的含量分别为 0.2 重量 ppm、<5 重量 ppb、<5 重量 ppb。

[0104] 在熔炼铸造后立即考察  $\alpha$  射线量的经时变化,结果,  $\alpha$  射线量在刚熔炼铸造后为  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$  以下,但是逐渐增加。认为这是由于,在熔炼、铸造工序中 Po 蒸发,因此  $\alpha$  射线量暂时变低,但是,由于含有 0.2 重量 ppm 的 Pb,因而衰变链重新构建,从而  $\alpha$  射线量增加。结果,无法实现本申请发明的目的。

[0105] (实施例 2)

[0106] 将通过实施例 1 的方法制作的铜锭通过拉丝制成直径  $25\mu\text{m}$  的线。将其在  $\alpha$  射线测定装置的试样托盘上铺满,通过与实施例 1 同样的方法测定  $\alpha$  射线,结果,  $\alpha$  射线量没有增加,稳定地为  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$  以下。因此,该加工的铜线能有效地用作铜接合线。

[0107] 另外,使用上述实施例 1 中制造的添加有数十至数百重量 ppm 的选自 Al、Ag、B、Ba、Be、Bi、Ca、Ce、Co、Cr、Dy、Eu、Gd、Ge、In、Ir、La、Mg、Mo、Nd、Ni、P、Pd、Pt、Rh、Ru、Sb、Si、Sn、Sr、Y、Ti、Yb、Zn、Zr 中的一种以上的铜合金锭,进行拉丝加工,并测定  $\alpha$  射线,结果,  $\alpha$  射线量没有增加,稳定地得到了  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$ 。重要的是在铜合金的制造阶段中慎重的成分调节,通过使包含作为基础的 Cu 在内的铜合金中所含的 Pb、U、Th 的含量分别为 <0.01 重量 ppm、<5 重量 ppb、<5 重量 ppb,能够实现上述目的。

[0108] (比较例 3)

[0109] 将通过比较例 1 和比较例 2 的方法制作的铜锭通过拉丝加工制成直径  $25\mu\text{m}$  的

线。将其在  $\alpha$  射线测定装置的试样托盘上铺满并进行测定,结果,  $\alpha$  射线量在刚进行拉丝加工后为约  $0.001\text{cph}/\text{cm}^2$ ,但是该  $\alpha$  射线量逐渐增加。因此,不能说该加工的铜线作为铜接合线是有效的材料。

[0110] 产业实用性

[0111] 如上所述,本发明具有能够提供能适应于  $\alpha$  射线少的材料的铜或铜合金及以铜或铜合金为原料的接合线的优良效果,因而能尽可能地排除  $\alpha$  射线给半导体芯片带来的影响。因此,能够显著减少半导体器件的由  $\alpha$  射线的影响引起的软错误的发生,作为铜或铜合金布线、铜或铜合金接合线、焊锡材料等使用铜或铜合金的部位的材料是有用的。

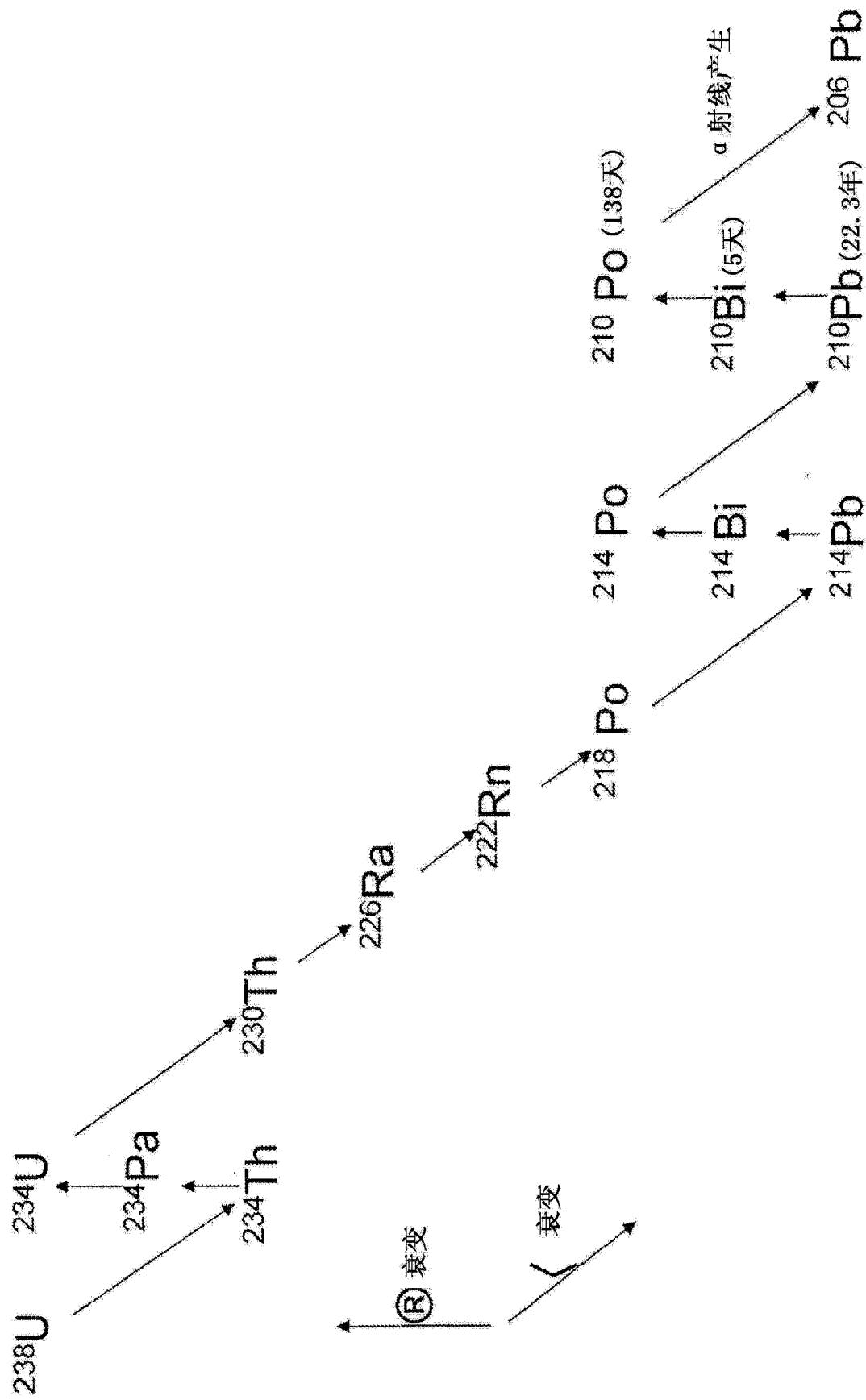


图 1

从不存在  $^{210}\text{Po}$  的状态重构建  $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$   
的衰变链而放射的  $\alpha$  射线量

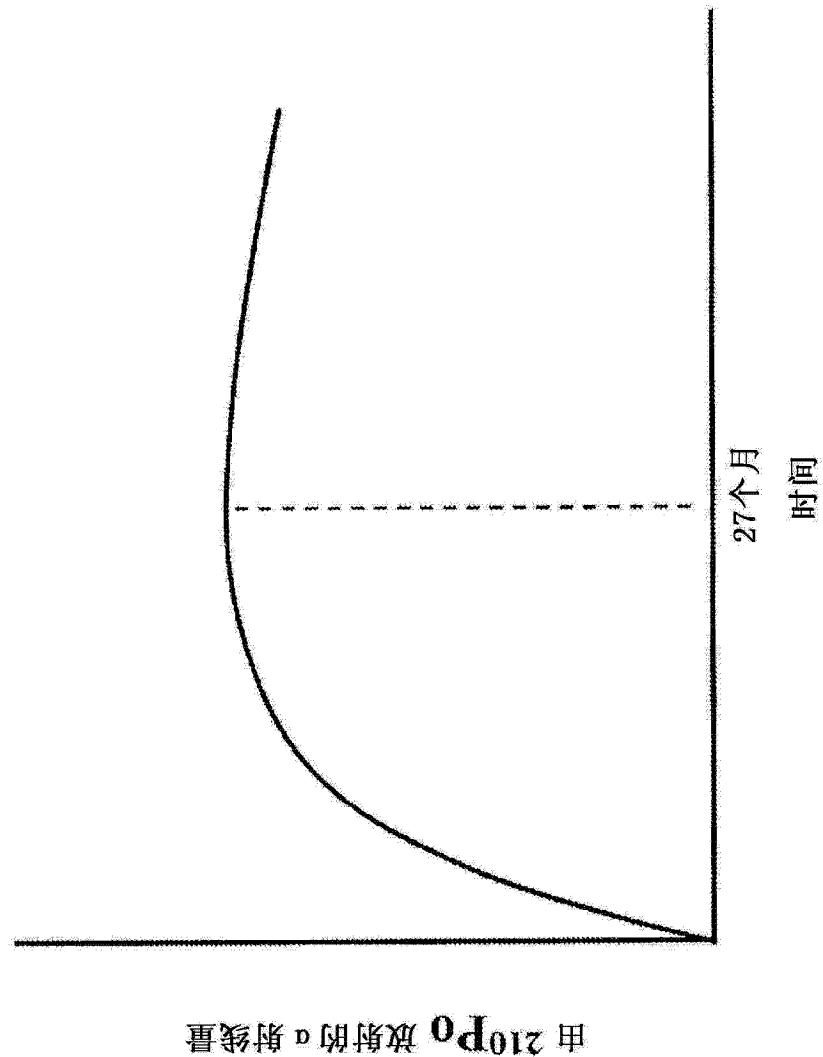


图 2

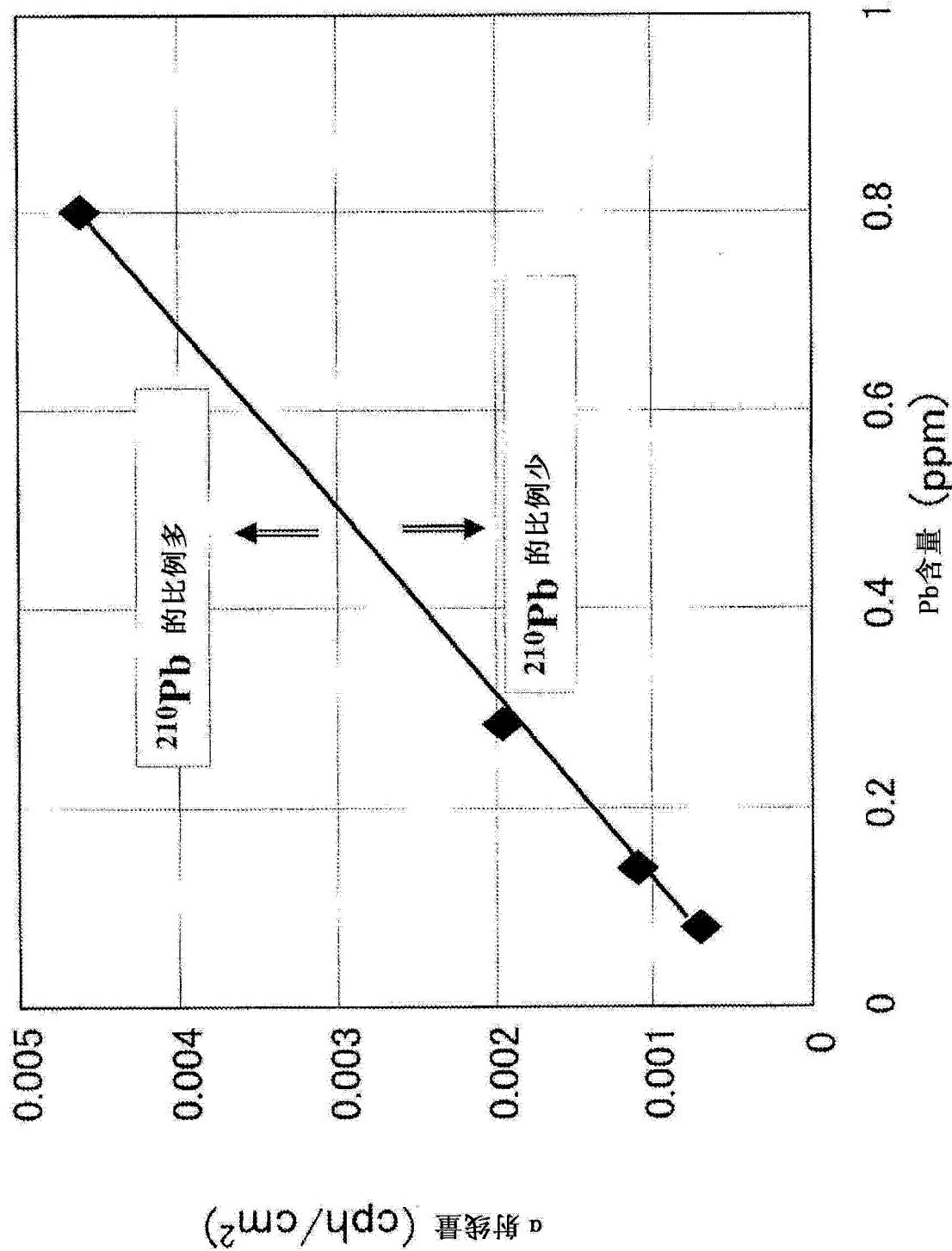


图 3

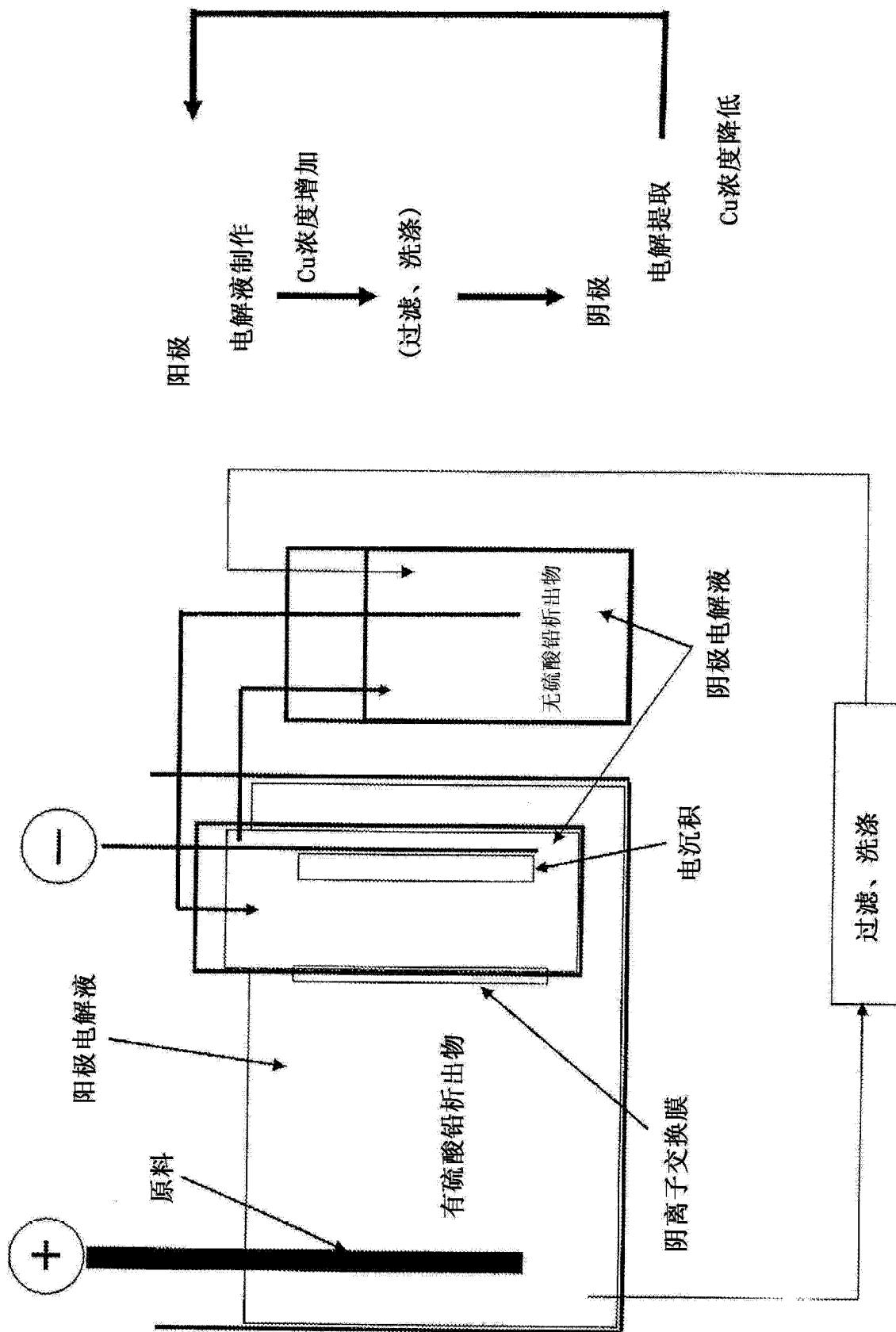


图 4