

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年6月11日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/083405 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 30/06 (2006.01) C22B 9/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073332
- (22) 国際出願日: 2014年9月4日(04.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-249948 2013年12月3日(03.12.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 細川 侑(HOSOKAWA Yu); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇, 外(OGOSHI Isamu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門2丁目9番14号 発明会館5階 小越国際特許事務所 Tokyo (JP).

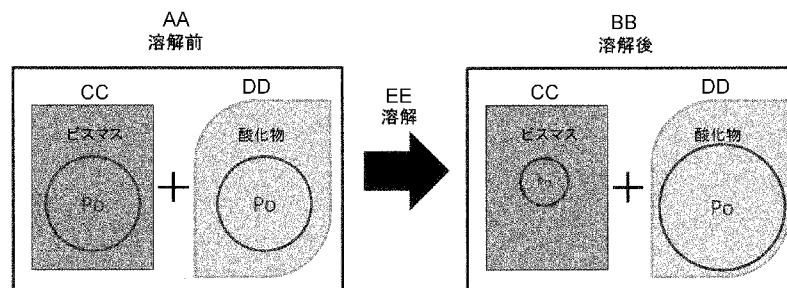
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LOW-ALPHA-RADIATION BISMUTH AND LOW-ALPHA-RADIATION BISMUTH

(54) 発明の名称: 低 α 線ビスマスの製造方法及び低 α 線ビスマス



AA Before melting
BB After melting
CC Bismuth
DD Oxide
EE Melting

(57) Abstract: Provided are: a method for manufacturing a low-alpha-radiation bismuth, characterized in that a bismuth raw material and an oxide raw material are blend-melted and elements that are sources of alpha radiation in the bismuth raw material are transferred to the oxide, reducing alpha radiation from the bismuth; and a low-alpha-radiation bismuth. Because recent semiconductor devices have increased density and volume, the risk of software errors occurring due to the impacts of alpha radiation from materials in the vicinity of semiconductor chips has been increasing. In particular, the need for higher purity in soldering materials used in the proximity of a semiconductor device is strong and materials with low alpha radiation are desired. The present invention elucidates the phenomenon of bismuth alpha radiation generation and provides a high-purity bismuth for which the bismuth alpha radiation quantity has been reduced and which can be adapted as the needed material, and also provides a method for manufacturing such a high-purity bismuth.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/083405 A1



ビスマス原料と酸化物原料を混合溶解し、ビスマス原料中の α 線の原因となる元素を酸化物中へ移動させ、ビスマスの α 線を低減させることを特徴とする低 α 線ビスマスの製造方法及び低 α 線ビスマス。最近の半導体装置は、高密度化及び高容量化されているので、半導体チップ近傍の材料からの α 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。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 α 線の少ない材料が求められている。本発明は、ビスマスの α 線発生現象を解明すると共に、要求される材料に適応できるビスマスの α 線量を低減させた高純度ビスマス及びその製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：低 α 線ビスマスの製造方法及び低 α 線ビスマス

技術分野

[0001] この発明は、半導体の製造等に使用する、 α 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 α 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バンプ形成、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ので、半導体チップ近傍の材料からの α 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 α 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 α 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。

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、 α 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 α 化する技術が開示されているが、ビスマスについては、低 α 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 α 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 α 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 α 線量が 10 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 α 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}Pb を希釈して α 線量を低減しようとするものである。

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 α 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 α 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 α 粒子のカウント数が 0.5 cph/cm^2 以下に低下するという記載がある。

しかし、このような材料の添加によっても放射線 α 粒子のカウント数を減少できたのは 0.015 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 α 粒子のカウント数を 0.5 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 α 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。

[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 α 線カウント数が 0.005 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 α 線カウント数が 0.002 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。

[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 α 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 α 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。

[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 α 粒子のカウント数が 0.03 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 α 線カウント数が 0.003 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 α 粒子のカウント数が 0.5 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、9

9. 95%以上の品位で、放射性同位元素が30ppm未満、放射線 α 粒子のカウント数が0.2cpm/cm²以下である、半導体装置用ろう材用錫が記載されている。

これらはいずれも、放射線 α 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 α 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 α 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 α 線カウント数が0.001cpm/cm²以下であることを実現する技術に関するものである。

[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²¹⁰Poが除去されていれば、当然ながらポロニウムの同位体²¹⁰Poから鉛の同位体²⁰⁶Pbへの壊変も起こらず、 α 線も発生しないと考えられる。

製造工程での α 線の発生は、この²¹⁰Poから鉛の同位体²⁰⁶Pb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 α 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 α 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 α 線量が0.0005cpm/cm²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200g/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、ビスマスについては依然として、 α 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 1 2 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 α 粒子のカウント数が 0.1 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。

[0016] また、特許文献 1 3 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 1 4 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 1 5 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 1 6 には、溶媒抽出による B i - 2 1 2 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 1 7 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 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。

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 α 線カウント数は 0.1 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 α 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。

[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 α 線放出核種を共沈させ、これにより α 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 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 ppm レベルまでしか低減できないという限界がある。

[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 ppm 以下、ウラン、トリウムをそれぞれ 5 ppb 以下、 α 線量を 0.01 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方法として、先に「ビスマス濃度 $5 \sim 50 \text{ g/L}$ 、 $\text{pH} 0.0$

～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0.1～1 A/dm²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 α 線ビスマスの製造方法」を提供し、 α 線量が0.05 cph/cm²の原料から α 線量が0.01 cph/cm²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 α 線量は0.01 cph/cm²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 α 線量が高い材料の場合には、電解精製後に0.01 cph/cm²より高い α 線量が発生されることがわかり、より高い α 線量の原料を用いても簡便に低 α 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。

[0024] また、ビスマス原料中の α 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。 α 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 α 線量を有するビスマス原料からでも、より低い α 線量のビスマスを製造する方法を提供するものである。

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

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ので、半導体チップ近傍の材料からの α 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 α 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応できるビスマスの α 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) ビスマス原料と酸化物原料を混合にして加熱溶解し、ビスマス原料中の α 線の原因となる元素を酸化物中へ移動させ、ビスマスの α 線を低減させることを特徴とする低 α 線ビスマスの製造方法。

2) 酸化物原料の α 線量をビスマス原料の α 線量の3倍以下とする上記1)に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。

3) 酸化物原料の重量をビスマス原料の重量の1倍以上5倍以下とする上

記1)～2)のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。

4) ビスマス原料の α 線量を 0.1 cph/cm^2 以下する上記1)～3)のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。

5) 酸化物原料を酸化ビスマスとする上記1)～4)のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。

6) ステンレス又グラファイト製の容器に、ビスマス原料と酸化物を導入し、不活性ガス雰囲気中で、 $850 \sim 950^\circ \text{C}$ の温度に加熱し、双方を溶解することを特徴とする上記1)～5)のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。

7) 加熱溶解を $0.5 \sim 3$ 時間かけて行い、ビスマスと酸化物を二相分離させ、その後、温度を降下させて酸化物を凝固させると共に、溶解しているビスマスのみを容器から分離することを特徴とする上記6)に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。

8) 上記1～7)のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法により得られた低 α 線ビスマス。

9) α 線量が 0.008 cph/cm^2 以下である上記1)～7)のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法によって得られた低 α 線ビスマス。

10) 原料ビスマス中のポロニウムを低減させた上記8)～9)のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマス。

11) α 線量が 0.008 cph/cm^2 以下であることを特徴とする低 α 線ビスマス。

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 α 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 α 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 α 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。

図面の簡単な説明

[0029] [図1] U崩壊チェーンを示す図である。

[図2] ビスマス原料と酸化物を混合溶解した場合のポロニウム (Po) の異相間分配によるビスマス中のポロニウムの低減化を示す図である。

[図3] ビスマス特有の α 線量変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0030] α 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 崩壊チェーンにおける、ポロニウムの同位体 ^{210}Po から鉛の同位体 ^{206}Pb に壊変する時に発生する α 線である。

半導体用 Pb フリーはんだ材料は、ビスマス及びビスマス-錫合金等の低 α の材料が求められている。

[0031] ビスマスは全て放射性同位体であり、 α 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 α 線量が高いと考えられており、低 α 化のためにはこれら α 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 α 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。

[0032] しかし、ビスマスから放射される α 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 α 線量変化をすることが分かった (図 3 参照)。

通常、例えば錫の場合は溶解・鋳造直後は α 線量が低く、時間の経過と共に α 線量が増加する。しかし、ビスマスの場合は溶解・鋳造直後に α 線量が高く、時間が経過すると α 線量が低くなる。検討した結果、 α 線放射に関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。

[0033] Bi で半減期が長い同位体は ^{209}Bi のみで、半減期は 1.9×10^{19} 年と非常に長いので、実用上無害である。

^{209}Bi 以外で α 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}Bi で半減期は 5 日である (図 1 参照)。他の α 線放射に関与する同位体 ^{210}Po

^{210}Bi 、 ^{212}Bi 、 ^{214}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。

したがって、製造工程でポロニウムの同位体 ^{210}Po が除去されれば、ポロニウムの同位体 ^{210}Po から鉛の同位体 ^{206}Pb への壊変が起こらず、 α 線は発生しないと考えられる（図1の「U崩壊チェーン」参照）。

[0034] 低 α 線ビスマスの製造に際しては、ビスマス原料と酸化物とを混合・溶解し、ビスマス中の α 線の原因となる元素を酸化物中へ移動させ、ビスマスの α 線を低減させることを基本とする。これは、溶解した物質間で、そこに存在する物質（元素）の異相間の分配（法則）に基づく。

図2は、ビスマス原料と酸化ビスマスを混合溶解した場合のポロニウム（ Po ）の異相間分配によるビスマス中のポロニウムの低減化の概要を説明する図である。この場合、ポロニウムが該当するが、ポロニウムと同等の性質を有するものは、同様に低減化が可能である。

本発明のビスマス中のポロニウムの低減方法は、ビスマス中の他の不純物元素を除去する工程の、前又は後のいずれにおいても可能である。

[0035] 処理容器に特に制限はないが、汚染の少ないステンレス又はグラファイト製の容器を使用することができる。また、ビスマス原料と酸化ビスマスをこれらの容器に導入し、不活性ガス雰囲気中で、 $850\sim 950^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱し、双方を溶解する。ビスマスの融点が 271°C 、酸化ビスマスの融点が 820°C なので、 820°C 以上の加熱が必要である。余り高温に加熱するとビスマスの揮発が発生し、好ましくない。また、コスト的にも無駄になる。通常 $850\sim 950^{\circ}\text{C}$ の温度が良いと言える。

しかし、この温度条件は、効率の良い温度条件を示したもので、この範囲を超えるものを排除するものではない。製造条件によって、温度範囲を調整できることは言うまでもない。

[0036] 前記加熱・溶解を0.5～3時間かけて行い、ビスマスと酸化ビスマスを二相分離させる。上記時間は、このための好ましい時間である。0.5時間

未満であるとビスマスと酸化ビスマスを二相分離させるのに十分ではなく、また、3時間を超えると、無駄が多くなり、コストの増加となる。またビスマスの揮発が発生し、好ましくない。この時間は、溶融温度に達してからの温度を意味する。なお、溶解する量が増加した場合には、上記の温度及び時間を超えて加熱・溶解する場合もあるので、好ましい範囲という意味である。

[0037] 加熱・溶解後、ステンレス又はグラファイト製の容器内の溶解したビスマス及び酸化ビスマスの温度を降下させ、酸化ビスマスの融点（ 820°C ）以下にする。これによって、酸化ビスマスを凝固させ、溶解しているビスマスを容器から分離させることが可能となる。そして、酸化ビスマス中にポロニウムを増加させ、ポロニウム等の元素が低下した高純度のビスマス、すなわち、低 α 線ビスマスを得ることができる。

[0038] 酸化物原料の α 線量はビスマス原料の α 線量の3倍以下とすることが好ましい。酸化物原料の α 線量がビスマス原料の α 線量の3倍を超えると、酸化物原料中の α 線源に関与するポロニウム等の不純物濃度が高いために、加熱・溶融後に酸化物中のポロニウム等の不純物元素がビスマス原料中に拡散するか、若しくはビスマス原料中のポロニウム等の不純物が酸化物原料の方に十分に移動させることができないことになり、加熱処理後のビスマスの α 線量が増加するか、若しくは十分に低減することができなくなるからである。

しかし、この数値の条件は、効率の良い数値の条件を示したもので、この範囲を超えるものを排除するものではない。製造条件によって、上記の数値を調整できることは言うまでもない。

[0039] 酸化物原料の重量はビスマス原料の重量の1倍以上5倍以下とすることが好ましい。1倍未満ではポロニウム等の α 線源に関与する不純物を十分に酸化物中へ移動させることができず、また、5倍を超えると、酸化物量が多くなりすぎて、加熱・溶解後に酸化物とビスマスを分離するのが困難になるためである。

この場合も、上記数値の条件は、効率の良い最適な数値の条件を示したも

ので、この範囲を超えるものを排除するものではない。製造条件によって、原料の配分を調整できることは言うまでもない。

[0040] 溶解前のビスマス原料の α 線量は 0.1 cph/cm^2 以下とすることが好ましい。該ビスマス原料の α 線量が 0.1 cph/cm^2 を超えると、加熱・溶解後、 α 線源に関与する不純物元素が酸化物中に移動し、 α 線量を低減させることはできても、目的レベルの α 線量である 0.008 cph/cm^2 以下を達成できないため、できるだけ上記の数値の範囲とするのが好ましい。

しかし、上記数値の条件は、効率の良い条件を示したもので、この範囲を超えるものを排除するものではない。製造目的や条件によって、調整できることは言うまでもない。

実施例

[0041] 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。

[0042] (比較例1)

グラファイト製容器に、原料としてビスマス（融点 271°C ）：762gと酸化ビスマス（ 820°C ）：204gを入れ、Ar雰囲気中、 830°C で、4時間加熱し溶融させた。原料の、加熱処理前のビスマスの α 線量は 0.21 cph/cm^2 であり、酸化ビスマスの α 線量は 0.78 cph/cm^2 であった。加熱溶融処理により、ビスマスと酸化ビスマスは溶解して二相に分離した。

[0043] この後、溶融したビスマスと酸化ビスマスの試料を約 300°C に降温し、固体状態の酸化ビスマスと溶融状態のビスマスを分離した。この分離したビスマスの α 線量を測定した。この結果、ビスマスの α 線量は 0.24 cph/cm^2 となった。この結果を、表1に示す。

この表1に示すように、加熱溶融処理前のビスマスの α 線量： 0.21 c

$\text{p h} / \text{c m}^2$ に対して、加熱溶融処理後のビスマスの α 線量は： $0.24 \text{ c p h} / \text{c m}^2$ になり、 α 線量が増加してしまった。

[0044] [表1]

(比較例1)

		ビスマス	酸化ビスマス
加熱処理前	α 線量(cph/cm ²)	0.21	0.78
	重量(g)	762	204
加熱処理後	α 線量(cph/cm ²)	0.24	

[0045] (比較例2)

ステンレス製容器に、原料としてビスマス（融点 271°C ）： 495 g と酸化ビスマス（ 820°C ）： 450 g を入れ、 Ar 雰囲気中、 840°C で、4時間加熱し溶融させた。原料の、加熱処理前のビスマスの α 線量は $0.21 \text{ c p h} / \text{c m}^2$ であり、酸化ビスマスの α 線量は $0.78 \text{ c p h} / \text{c m}^2$ であった。加熱溶融処理により、ビスマスと酸化ビスマスは溶解して二相に分離した。

[0046] この後、溶融したビスマスと酸化ビスマスの試料を約 300°C に降温し、固体状態の酸化ビスマスと溶融状態のビスマスを分離した。この分離したビスマスの α 線量を測定した。この結果、ビスマスの α 線量は $0.12 \text{ c p h} / \text{c m}^2$ となった。この結果を、表2に示す。

この表2に示すように、加熱溶融処理前のビスマスの α 線量： $0.21 \text{ c p h} / \text{c m}^2$ に対して、加熱溶融処理後のビスマスの α 線量は： $0.12 \text{ c p h} / \text{c m}^2$ になり、減少効果があったが、得られたビスマスの α 線量は十分に低いとは言えなかった。

[0047] [表2]

(比較例2)

		ビスマス	酸化ビスマス
加熱処理前	α 線量(cph/cm ²)	0.21	0.78
	重量(g)	495	450
加熱処理後	α 線量(cph/cm ²)	0.12	

[0048] (比較例3)

ステンレス製容器に、原料としてビスマス（融点 271°C ）：500g と酸化ビスマス（ 820°C ）：301g を入れ、Ar 雰囲気中、 840°C で、5時間加熱し溶融させた。加熱処理前のビスマスの α 線量は 0.11 cph/cm^2 であり、酸化ビスマスの α 線量は 0.35 cph/cm^2 であった。加熱溶融処理により、ビスマスと酸化ビスマスは溶解して二相に分離した。

[0049] この後、溶融したビスマスと酸化ビスマスの試料を約 300°C に降温し、固体状態の酸化ビスマスと溶融状態のビスマスを分離した。この分離したビスマスの α 線量を測定した。この結果、ビスマスの α 線量は 0.07 cph/cm^2 となった。この結果を、表3に示す。

この表3に示すように、加熱溶融処理前のビスマスの α 線量： 0.11 cph/cm^2 に対して、加熱溶融処理後のビスマスの α 線量は： 0.07 cph/cm^2 になり、減少効果（40%程度）があったが、得られたビスマスの α 線量は十分に低いとは言えなかった。

[0050] [表3]

(比較例3)			
		ビスマス	酸化ビスマス
加熱処理前	α 線量(cph/cm ²)	0.11	0.35
	重量(g)	500	301
加熱処理後	α 線量(cph/cm ²)	0.07	

[0051] (実施例1)

ステンレス製容器に、原料としてビスマス（融点 271°C ）：201g と酸化ビスマス（ 820°C ）：801g を入れ、Ar 雰囲気中、 950°C で、0.5時間加熱し溶融させた。上記の通り酸化ビスマスの量をビスマスの4倍にした。加熱処理前のビスマスの α 線量は 0.09 cph/cm^2 であり、酸化ビスマスの α 線量は 0.26 cph/cm^2 であった。加熱溶融処理により、ビスマスと酸化ビスマスは溶解して二相に分離した。

[0052] この後、溶融したビスマスと酸化ビスマスの試料を約 300°C に降温し、固体状態の酸化ビスマスと溶融状態のビスマスを分離した。この分離した

ビスマスの α 線量を測定した。この結果、ビスマスの α 線量は 0.007 cph/cm^2 となった。この結果を、表4に示す。この表4に示すように、加熱溶融処理前のビスマスの α 線量： 0.09 cph/cm^2 に対して、加熱溶融処理後のビスマスの α 線量は： 0.007 cph/cm^2 になり、大幅（92%程度）な減少効果があり、酸化ビスマス量を増やすことにより、得られたビスマスの α 線量を 0.01 cph/cm^2 以下とすることができた。

[0053] [表4]

(実施例1)

		ビスマス	酸化ビスマス
熱処理前	α 線量(cph/cm ²)	0.09	0.26
	重量(g)	201	801
熱処理後	α 線量(cph/cm ²)	0.007	

[0054] (実施例2)

ステンレス製容器に、原料としてビスマス（融点 271°C ）： 400 g と酸化ビスマス（ 820°C ）： 501 g を入れ、 Ar 雰囲気中、 900°C で、1.5時間加熱し溶融させた。加熱処理前のビスマスの α 線量は 0.07 cph/cm^2 であり、酸化ビスマスの α 線量は 0.12 cph/cm^2 であった。上記の通りビスマス原料の α 線量を 0.10 cph/cm^2 以下にした。加熱溶融処理により、ビスマスと酸化ビスマスは溶解して二相に分離した。

[0055] この後、溶融したビスマスと酸化ビスマスの試料を約 300°C に降温し、固体状態の酸化ビスマスと溶融状態のビスマスを分離した。この分離したビスマスの α 線量を測定した。この結果、ビスマスの α 線量は 0.008 cph/cm^2 となった。この結果を、表5に示す。

この表5に示すように、加熱溶融処理前のビスマスの α 線量： 0.07 cph/cm^2 に対して、加熱溶融処理後のビスマスの α 線量は： 0.008 cph/cm^2 になり、大幅（89%程度）な減少効果があり、ビスマス原料の α 線量を下げることにより、得られたビスマスの α 線量を 0.01 cph/cm^2 以下とすることができた。

[0056] [表5]

(実施例2)

		ビスマス	酸化ビスマス
熱処理前	α 線量(cph/cm ²)	0.07	0.12
	重量(g)	400	501
熱処理後	α 線量(cph/cm ²)	0.008	

[0057] (実施例3)

ステンレス製容器に、原料としてビスマス（融点271°C）：160gと酸化ビスマス（820°C）：751gを入れ、Ar雰囲気中、900°Cで、2時間加熱し溶融させた。加熱処理前のビスマスの α 線量は0.10 cph/cm²であり、酸化ビスマスの α 線量は0.08 cph/cm²であった。上記の通り酸化ビスマスの α 線量をビスマス原料の α 線量の3倍以下にした。加熱溶融処理により、ビスマスと酸化ビスマスは溶解して二相に分離した

[0058] この後、溶融したビスマスと酸化ビスマスの試料を約300°Cに降温し、固体状態の酸化ビスマスと溶融状態のビスマスを分離した。この分離したビスマスの α 線量を測定した。この結果、ビスマスの α 線量は0.007 cph/cm²となった。この結果を、表6に示す。

この表6に示すように、加熱溶融処理前のビスマスの α 線量：0.10 cph/cm²に対して、加熱溶融処理後のビスマスの α 線量は：0.007 cph/cm²になり、大幅（93%程度）な減少効果があり、ビスマス原料の α 線量を下げることにより、得られたビスマスの α 線量を0.01 cph/cm²以下とすることができた。

[0059] [表6]

(実施例3)

		ビスマス	酸化ビスマス
熱処理前	α 線量(cph/cm ²)	0.10	0.08
	重量(g)	160	751
熱処理後	α 線量(cph/cm ²)	0.007	

[0060] (実施例4)

ステンレス製容器に、原料としてビスマス（融点 271°C ）： 400g と酸化ビスマス（ 820°C ）： 400g を入れ、 Ar 雰囲気中、 850°C で、3時間加熱し溶融させた。加熱処理前のビスマスの α 線量は $0.07\text{cph}/\text{cm}^2$ であり、酸化ビスマスの α 線量は $0.08\text{cph}/\text{cm}^2$ であった。加熱溶融処理により、ビスマスと酸化ビスマスは溶解して二相に分離した

[0061] この後、溶融したビスマスと酸化ビスマスの試料を約 300°C に降温し、固体状態の酸化ビスマスと溶融状態のビスマスを分離した。この分離したビスマスの α 線量を測定した。この結果、ビスマスの α 線量は $0.008\text{cph}/\text{cm}^2$ となった。この結果を、表7に示す。

この表7に示すように、加熱溶融処理前のビスマスの α 線量： $0.07\text{cph}/\text{cm}^2$ に対して、加熱溶融処理後のビスマスの α 線量は： $0.008\text{cph}/\text{cm}^2$ になり、大幅（ 89% 程度）な減少効果があり、ビスマス原料の α 線量を下げることにより、得られたビスマスの α 線量を $0.01\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下とすることができた。

[0062] [表7]

(実施例4)

		ビスマス	酸化ビスマス
熱処理前	α 線量(cph/cm ²)	0.07	0.08
	重量(g)	400	400
熱処理後	α 線量(cph/cm ²)	0.008	

産業上の利用可能性

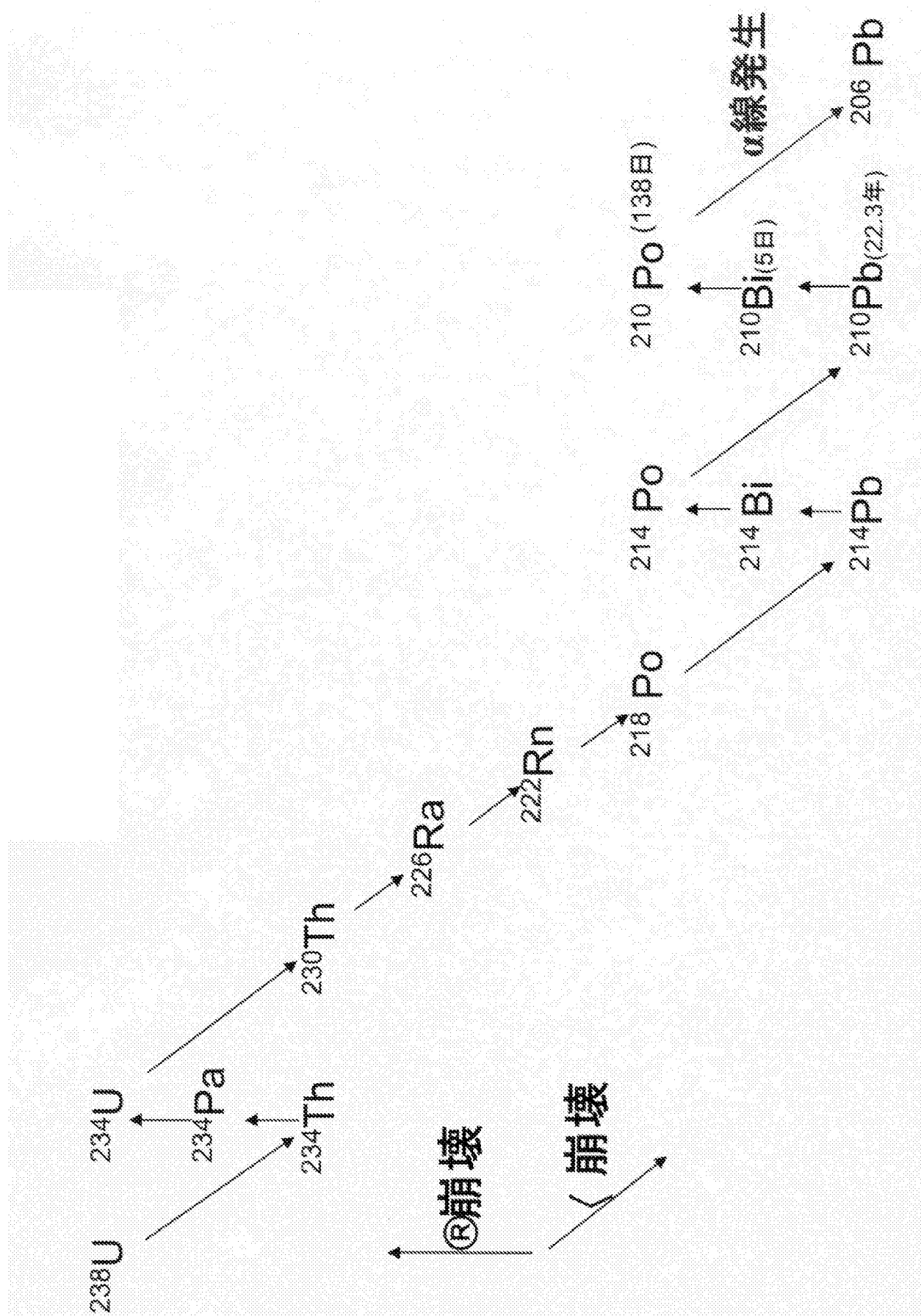
[0063] 上記の通り、本発明は α 線の少ない材料に適応できるビスマスを提供できる。最近の半導体装置は、高密度化及び動作電圧やセルの容量が低下しており、半導体チップ近傍の材料からの α 線の影響により、ソフトエラーが発生する危険が多くなってきているが、 α 線の少ないビスマスを使用することにより、半導体装置の α 線の影響によるソフトエラーの発生を減少できる効果を有する。特に、 α 線の少ない材料であるビスマスを、はんだ材等の錫を使用する材料として有用である。

請求の範囲

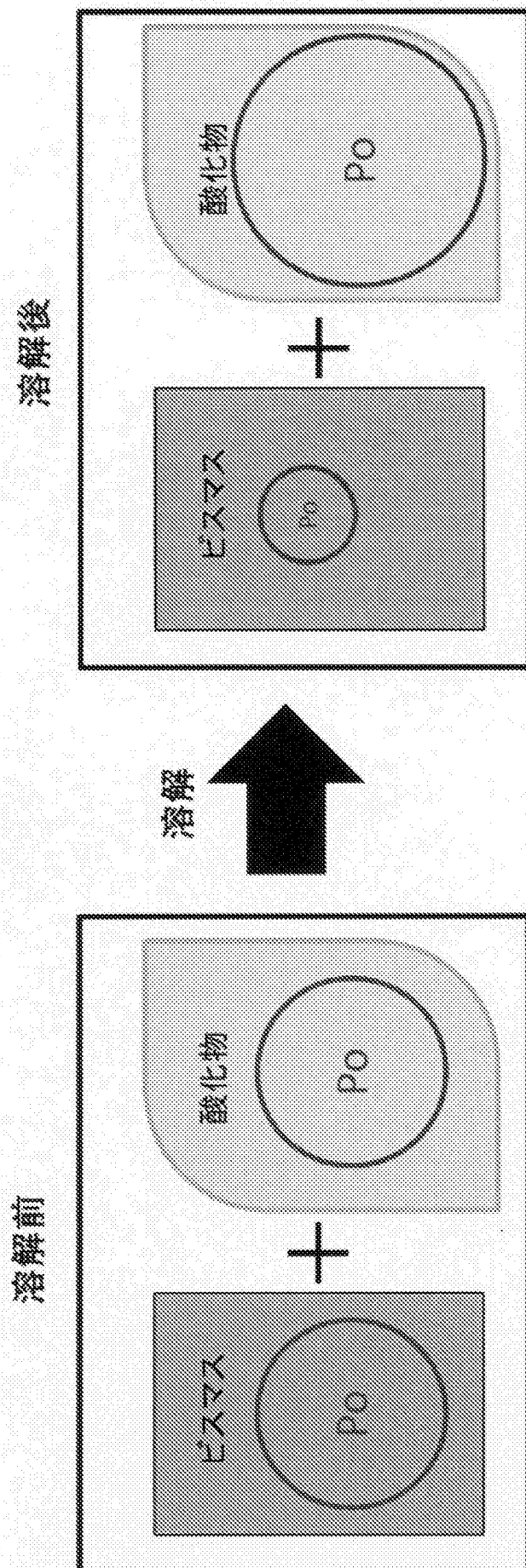
- [請求項1] ビスマス原料と酸化物原料を混合にして加熱溶解し、ビスマス原料中の α 線の原因となる元素を酸化物中へ移動させ、ビスマスの α 線を低減させることを特徴とする低 α 線ビスマスの製造方法。
- [請求項2] 酸化物原料の α 線量をビスマス原料の α 線量の3倍以下とする請求項1に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。
- [請求項3] 酸化物原料の重量をビスマス原料の重量の1倍以上5倍以下とする請求項1～2のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。
- [請求項4] ビスマス原料の α 線量を 0.1 cph/cm^2 以下とする請求項1～3のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。
- [請求項5] 酸化物原料を酸化ビスマスとする請求項1～4のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。
- [請求項6] ステンレス又グラファイト製の容器に、ビスマス原料と酸化物を導入し、不活性ガス雰囲気中で、 $850 \sim 950^\circ \text{C}$ の温度に加熱し、双方を溶解することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。
- [請求項7] 加熱溶解を $0.5 \sim 3$ 時間かけて行い、ビスマスと酸化物を二相分離させ、その後、温度を降下させて酸化物を凝固させると共に、溶解しているビスマスのみを容器から分離することを特徴とする請求項6に記載の低 α 線ビスマスの製造方法。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法により得られた低 α 線ビスマス。
- [請求項9] α 線量が 0.008 cph/cm^2 以下である請求項1～7のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマスの製造方法によって得られた低 α 線ビスマス。
- [請求項10] 原料ビスマス中のポロニウムを低減させた請求項8～9のいずれか一項に記載の低 α 線ビスマス。
- [請求項11] α 線量が 0.008 cph/cm^2 以下であることを特徴とする低

α 線ビスマス。

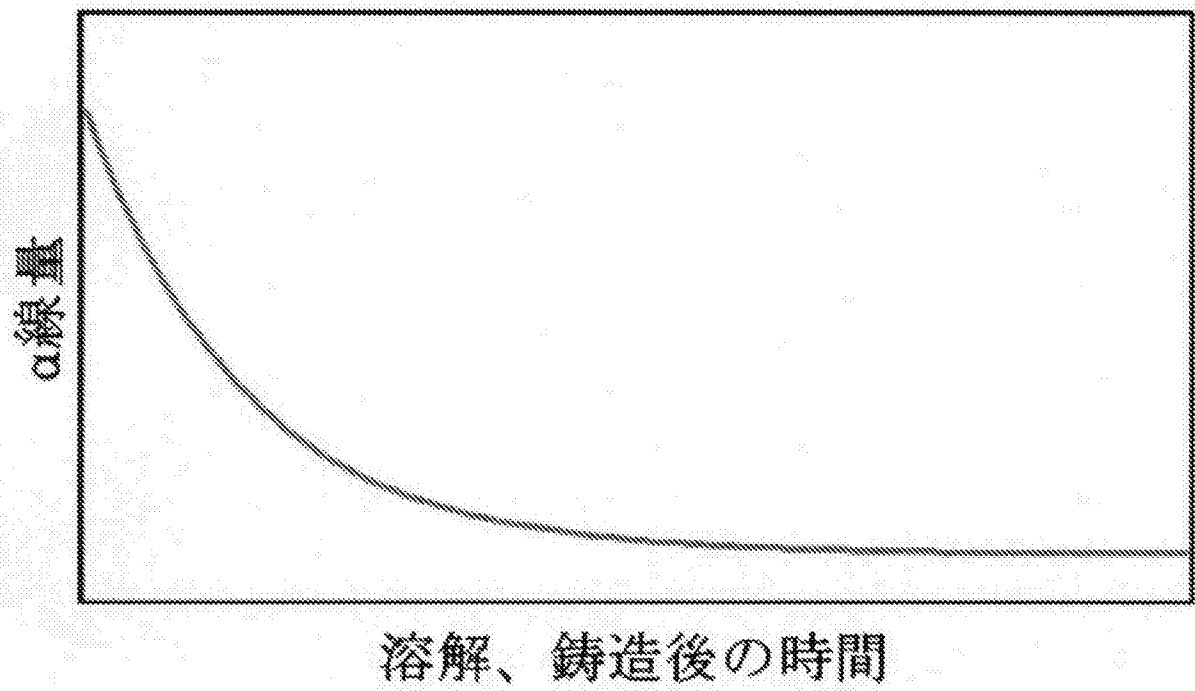
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B30/06(2006.01)i, C22B9/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B30/06, C22B9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>A</u>	JP 2013-185214 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 19 September 2013 (19.09.2013), claims; paragraphs [0036], [0048] (Family: none)	8-11 <u>1-7</u>
A	JP 2000-45087 A (Kamioka Kogyo Kabushiki Kaisha), 15 February 2000 (15.02.2000), claims; paragraph [0021] (Family: none)	1-11
A	JP 10-158754 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 16 June 1998 (16.06.1998), claims (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 December, 2014 (01.12.14)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073332

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-255339 A (Toagosei Co., Ltd.), 30 September 1997 (30.09.1997), claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B30/06(2006.01)i, C22B9/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B30/06, C22B9/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X <u>A</u>	JP 2013-185214 A（J X日鉱日石金属株式会社）2013. 09. 19, 特許請求の範囲、【0 0 3 6】、【0 0 4 8】 (ファミリーなし)	8-11 <u>1-7</u>
A	JP 2000-45087 A（神岡鉱業株式会社）2000. 02. 15, 特許請求の範囲、【0 0 2 1】 (ファミリーなし)	1-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

向井 佑

4 E

5 0 7 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-158754 A (同和鉱業株式会社) 1998. 06. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 9-255339 A (東亜合成株式会社) 1997. 09. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11