

(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
2012 年 1 月 5 日 (05.01.2012)(10) 国際公開番号
WO 2012/002174 A1

- (51) 国際特許分類 :
C03C 3/068 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01) H01L 33/52 (2010.01)
H01L 23/29 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/063917
- (22) 国際出願日 : 201 1 年 6 月 17 日 (17.06.201 1)
- (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 2010-150971 2010 年 7 月 1 日 (01.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日
本電気硝子株式会社 (NIPPON ELECTRIC GLASS
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐
2 丁目 7 番 1 号 Shiga (JP).
- (72) 発明者 ;および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 幸市
(HASHIMOTO Koichi) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大
津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式
会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人 : 内藤 照雄 (NAITO Teruo); 〒1050003 東 添付公開書類 :
京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門 - 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- (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, 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, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(54) Title: LEAD-FREE GLASS FOR SEALING SEMICONDUCTOR

(54) 発明の名称 無鉛半導体封入用ガラス

(57) Abstract: Provided is a lead-free glass for sealing a semiconductor, which facilitates automation of external inspection and has excellent clarity and semiconductor element sealing performance. The lead-free glass for sealing a semiconductor has a viscosity of 10^6 dPa·s at a temperature of 670 °C or lower, and has a glass composition comprising 0.01-6 mass% of CeO₂ content and 0.1 mass% or less of Sb₂O₃ content.

(57) 要約: 本発明の技術的課題は、外観検査の自動化が容易であり、しかも清澄性及び半導体素子の封入性に優れた無鉛半導体封入用ガラスを創案することにある。本発明に係る無鉛半導体封入用ガラスは、 10^6 dPa·s の粘度の温度が 670 °C 以下であり、ガラス組成として、CeO₂ の含有量が 0.01 ~ 6 質量% であり、且つ Sb₂O₃ の含有量が 0.1 質量% 以下である。



WO 2012/00217 A1

明 細 書

発明の名称 : 無鉛半導体封入用ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、半導体封入用ガラスに関し、具体的にはサーミスタ、ダイオード、LED等の半導体素子の封入に用いられるガラスに関する。

背景技術

[0002] サーミスタ、ダイオード、LED等の半導体素子は、気密封入が必要になる。従来、半導体素子を気密封入するため、鉛ガラスが使用されてきたが、近年は特許文献1や特許文献2に紹介される無鉛のガラスも知られている。このような半導体封入用ガラスは、ガラス原料を熔融窯で熔融し、熔融ガラスを管状に成形した後、得られたガラス管を長さ約2mm程度に切断して、洗浄して、ビーズと呼ばれる短いガラス管を作製し、次に検査により、ガラス管の欠けや割れを取り除いた上で出荷される。またダイオードの組み立てにおいて端子処理のため酸性のメッキ液やフラックスにガラスがさらされることがある。

[0003] 半導体封入用ガラスには、(1)半導体素子を劣化させないような低温で封入できること、(2)信頼性の高い接着を確保するため、半導体素子のみならず、半導体素子に信号を入出力する金属線の熱膨張係数に整合した熱膨張係数を有すること、(3)ガラスと金属線の接着性が十分に高いこと、(4)体積抵抗が高いこと、(5)耐薬品性が十分に強いこと等の特性が要求される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1 : 日本国特開2002—37641号公報

特許文献2 : 米国特許第6864197号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 従来、半導体素子の封入の際に、ジュメット線等の金属線に過剰な酸化膜を生じさせて、その酸化物をガラスに拡散させることにより、ガラスと金属線の接着性を確保してきた。この際、適正厚みの酸化膜が生成するように、封入温度と封入時間を調整し、具体的には酸化膜の色調が小豆色になるように、封入温度と封入時間を調整する。酸化膜の色調が黒色であると、酸化膜が金属線から剥離して、封入を適正に行うことができない。また、酸化膜が消失して、金属光沢を呈すると、ガラスと金属の接着性が失われて、やはり封入を適正に行うことができない。
- [0006] また、ガラス管にトンネル状の泡が存在すると、ガラス管の内部と外部が繋がり、気密不良が発生するおそれがある。このため、低温封入性を有する半導体素子用ガラスは、通常、低温で清澄効果を発揮する Sb_2O_3 を0.8質量%程度含有している。
- [0007] しかし、 Sb_2O_3 は、還元作用を受けやすく、またガラスに酸素を提供する作用を有するため、 Sb_2O_3 自体が金属まで還元されて、ガラスの内部に Sb 金属微粒子を発生させるおそれがある。この場合、ガラスと半導体素子が接触すると、還元された Sb 金属微粒子が、半導体素子の素子特性に悪影響を及ぼすおそれがある。また、ガラスが還元傾向である場合、金属線の酸化膜の拡散速度が変化して、安定して半導体素子を封入できないおそれもある。
- [0008] このような事態を防止するため、従来、ガラスが還元傾向にならないように、低温で長時間熔融するとともに、硝酸塩等の酸化剤を添加していた。しかし、硝酸塩等の酸化剤は、環境負荷が大きく、また Sb 化合物自体にも環境負荷の懸念があるため、その含有量を低減することが望まれる。
- [0009] さらに近年では、半導体素子の封入に用いられるガラス管は、生産効率を高めるために、外観検査の自動化が要求されている。CCDカメラ等により外観検査を自動化する場合、ガラス管の側面から外観観察することになるため、ガラス管が着色しているか、或いは蛍光を発することが好ましい。
- [0010] そこで、本発明は、外観検査の自動化が容易であり、しかも清澄性及び半

導体素子の封入性に優れた無鉛半導体封入用ガラスを創案することを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[001 1] 本発明者等は、鋭意検討の結果、 PbO を基本的に含有しないガラスで Sb_2O_3 の含有量を0.1質量%以下に制限し、且つ CeO_2 を導入することで上記技術的課題を解決できることを見出した。

[001 2] なお特許文献2には、清澄剤として CeO_2 を使用することが記載されているが、 Sb_2O_3 との共存を許容しており、また Sb_2O_3 の代わりに CeO_2 を使用することによる効果について何ら説明されていない。

[001 3] すなわち、本発明の無鉛半導体封入用ガラスは、 $10^6 dPa \cdot s$ の粘度の温度が $670^\circ C$ 以下であり、ガラス組成として、 CeO_2 の含有量が0.01～6質量%であり、且つ Sb_2O_3 の含有量が0.1質量%以下であることを特徴とする。

なお本発明において「無鉛」とは、ガラス原料として積極的に鉛原料を添加しないという意味であり、不純物等からの混入を完全に排除するものではない。より具体的には、ガラス組成中の PbO の含有量は、不純物等からの混入も含めて1000ppm以下に制限される。

[0014] 本発明においては、 $SiO_2-B_2O_3-R_2O$ （ R はアルカリ金属）系ガラスからなり、 R_2O として Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O のうち2種以上を含有することが好ましい。本発明において「 $SiO_2-B_2O_3-R_2O$ 系ガラス」とは、 SiO_2 、 B_2O_3 及び R_2O （アルカリ金属酸化物）を必須成分として含むガラスを意味する。

[001 5] 上記構成によれば、 $10^6 dPa \cdot s$ の粘度の温度を $670^\circ C$ 以下にすることが容易になる。

[001 6] 本発明においては、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 20～65%、 Al_2O_3 0～10%、 B_2O_3 10～40%、 MgO 0～10%、 CaO 0～10%、 SrO 0～10%、 BaO 0～10%、 ZnO 0～35%、 Li_2O 0.2～10%、 Na_2O 0.5～17%、 K_2O 0

～ 16%、 TiO_2 0～10%、 ZrO_2 0～5%、 Bi_2O_3 0～25%、 La_2O_3 0～10%含有することが好ましい。

[0017] 上記構成に従って各成分の含有量を規制すれば、 Sb_2O_3 を含有しなくても、清澄性、低温封入性、金属線との接着性を両立させることができる。

[0018] 本発明においては、BaOが1質量%未満であることが好ましい。

[0019] 上記構成によれば、ガラス組成中に導入する CeO_2 の含有量を容易に増やすことができる。

[0020] また本発明の半導体封入用外套管は、上記ガラスからなることを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明の無鉛半導体封入用ガラスは、 CeO_2 を含有していることから、ガラスが着色し、また蛍光を発する。このため本発明のガラスにより作製される半導体封入用外套管は、機械による外観検査の自動化が可能である。

[0022] また本発明の無鉛半導体封入用ガラスは、 CeO_2 は清澄剤としても機能することから、 Sb_2O_3 の使用量を削減することができる。それゆえ優れた清澄性を有し、しかもこれを用いて作製した外套管は安定して半導体素子を封入することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の無鉛半導体封入用ガラスは、 $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度の温度が670℃以下である。 $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度の温度は、概ね半導体素子の封入温度に相当する。それゆえ本発明のガラスは、670℃以下で半導体素子を封入することができる。なお $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度の温度を670℃以下とするためには、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の内の2種以上と、 B_2O_3 を必須成分として含む $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$ （Rはアルカリ金属）系ガラスとすることが好ましい。

[0024] また本発明のガラスは、 $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度に相当する温度が670℃以下であることに加え、 $10^5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度に相当する温度が800℃以下、さらには750℃以下、特に730℃以下であることが好ましく、 10^4

dPa・sの粘度に相当する温度が870℃以下、さらには850℃以下、特に800℃以下であることが好ましい。

[0025] また本発明のガラスにおいて、 CeO_2 は、清澄効果を発揮し、また着色や蛍光を発する外套管を得るための成分である。一方で過剰に導入すると CeO_2 自体がガラスから再結晶して失透し、外套管の寸法に悪影響を与える。その含有量は0.01～6質量%、好ましくは0.05～4質量%で、さらに好ましくは0.1～2質量%である。なお CeO_2 は失透性が悪化するという理由から、ガラス中に多量に導入することが困難である。そこで CeO_2 の含有量を増量したい場合には、 BaO の含有量を少なくする、具体的には1質量%未満とすることが好ましい。

[0026] 本発明の無鉛半導体封入用ガラスにおいて、 Sb_2O_3 を使用すると、還元作用を受けてガラスの内部に Sb 金属微粒子を発生させるおそれがある。またガラスが還元傾向である場合、金属線の酸化膜の拡散速度が変化して、安定して半導体素子を封入できないおそれもある。このような事情から、 Sb_2O_3 は、極力添加を避けるべきであり、具体的には0.1質量%以下に制限される。好ましくは0.05質量%以下に制限することが望ましい。

[0027] 上記の半導体封入用ガラスの好適な具体例として、質量%で、 SiO_2 20～65%、 Al_2O_3 0～10%、 B_2O_3 10～40%、 MgO 0～10%、 CaO 0～10%、 SrO 0～10%、 BaO 0～10%、 ZnO 0～35%、 Li_2O 0.2～10%、 Na_2O 0.5～17%、 K_2O 0～16%、 TiO_2 0～10%、 ZrO_2 0～5%、 Bi_2O_3 0～25%、 La_2O_3 0～10%、 CeO_2 0.01～6%、 Sb_2O_3 0～0.1%含有するガラスを使用することが好ましい。

[0028] 本発明の半導体封入用ガラスにおいて、上記のようにガラス組成範囲を限定した理由を以下に説明する。なお、以下の%表示は、特に断りがある場合を除き、質量%を指す。

[0029] SiO_2 は、主成分でありガラスの安定化に重要な成分であるが、封止温度を上昇させる成分でもある。その含有量は20～65%、好ましくは25～

60%、さらに好ましくは30～55%である。 SiO_2 の含有量が少なすぎると、上記した効果を享受し難くなる。一方、 SiO_2 の含有量が多すぎると、低温封入が困難になる。

[0030] Al_2O_3 は、耐薬品性を高める成分であるが、ガラスの粘性を上昇させる成分でもある。 Al_2O_3 の含有量は0～10%、好ましくは0.1～8%、さらに好ましくは0.2～7%である。 Al_2O_3 の含有量が多すぎると、ガラスの粘性が高くなり過ぎ、成形性が低下しやすくなることに加えて、低温封入が困難になる。

[0031] B_2O_3 は、ガラスを安定化させる成分であるとともに、ガラスの粘性を低下させる成分で必須である。また耐薬品性を低下させる成分でもある。その含有量は10～40%、好ましくは12～35%、さらに好ましくは14～30%である。 B_2O_3 の含有量が少なすぎると上記した効果を享受し難くなる。一方、 B_2O_3 の含有量が多すぎると、耐薬品性が悪くなる。

[0032] MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO からなるアルカリ土類金属酸化物 ($\text{R}'\text{O}$) はガラスを安定化させる効果が高いが、ガラスを低温化させる効果は期待できず、むしろ封入温度を上昇させるおそれがある。このため $\text{R}'\text{O}$ は含量で0～10%、特に0～8%、さらには0～6%であることが好ましい。なお各アルカリ土類金属酸化物成分については以下に述べる。

[0033] MgO と CaO は必須成分ではなく、各々0～10%、好ましくは各々0～4%、さらに好ましくは各々0～2%である。 MgO や CaO の含有量が多すぎると、ガラスの粘度が高くなる。なお CaO は上記したアルカリ土類金属酸化物成分共通の効果に加え、耐薬品性を向上させる効果がある。

[0034] SrO は必須成分ではなく、0～10%、好ましくは0～6%、さらに好ましくは0～4%、特に好ましくは0～2%である。 SrO の含有量が多すぎると、ガラスの粘度が高くなつて溶融が困難になる。

[0035] BaO は必須成分ではなく、0～10%、好ましくは0～6%、さらに好ましくは0～4%、特に好ましくは0～2%である。 BaO の含有量が多すぎると、ガラスの粘度が高くなる。特に CeO_2 を多く含有させるためには1

%未満とすることが望ましい。

[0036] ZnO はガラスの粘性を低下させる効果に優れる成分である。 ZnO は必須成分ではないが、上記した効果を得るためには ZnO を1%以上含有することが好ましい。その一方で ZnO は過剰に含有させるとガラスが失透する。 ZnO の含有量は0~35%、好ましくは1~30%、さらに好ましくは2~25%、特に好ましくは10~25%である。特に粘性の低下の効果のために ZnO を用いる場合には、その効果を高めるために ZnO/SiO_2 の比(質量比)を0.02~1、さらに好ましくは0.05~0.8の範囲にすることが望ましい。0.02以上でその効果が期待できるが望ましくは0.05以上であることが望ましい。1以下にすれば失透明を防止する上で望ましい。

[0037] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O からなるアルカリ金属酸化物(R_2O)、を示し、ガラスの粘性を下げたり、膨張を上げたりする効果がある。特に Li_2O や Na_2O はガラスの粘性を低下させる効果が高いことから、上記組成のガラスでは必須成分として使用する。一方、 R_2O の量(アルカリ金属酸化物の含量)が過剰になると、膨張が高くなりすぎてジュメットとの間でクラックを生じる。それゆえ R_2O は含量で8~22%、特に10~20%であることが好ましい。なお各アルカリ金属酸化物成分については以下に述べる。

[0038] Li_2O の含有量は0.2~10%、好ましくは0.4~8%、さらに好ましくは0.8~6%である。 Li_2O の含有量が少なすぎると上記した効果を享受し難くなる。一方、 Li_2O の含有量が多すぎると、失透性が悪くなる。

[0039] Na_2O の含有量は0.5~17%、好ましくは1~15%、さらに好ましくは2~13%である。 Na_2O の含有量が少なすぎると上記した効果を享受し難くなる。一方、 Na_2O の含有量が多すぎると、失透性が悪くなる。

[0040] K_2O は必須成分ではないが、低温化と失透明に対する安定性のため多少含有することが望ましい。 K_2O の含有量は0~16%、好ましくは0.2~13%、さらに好ましくは0.4~12%である。 K_2O の含有量が多すぎると、失透性が悪くなる。

- [0041] TiO_2 は耐薬品性を高めるために添加することができる。 TiO_2 は必須成分ではないが、上記した効果を得るために0.2%以上添加することが好ましい。ただし TiO_2 を過剰に含有すると、金属や耐火物との接触によってガラスが容易に失透し、成形時に寸法上の問題を引き起こす。 TiO_2 の含有量は0~10%、好ましくは0.2~8%、さらに好ましくは0.4~6%である。
- [0042] ZrO_2 は耐薬品性を高めるために添加することができる。 ZrO_2 は必須成分ではないが、上記した効果を得るために0.05%以上含有することが好ましい。ただし ZrO_2 を過剰に含有すると、ガラスの粘度が高く成りすぎる。また金属や耐火物との接触によってガラスが容易に失透し、成形時に寸法上の問題を引き起こす。 ZrO_2 の含有量は0~5%、好ましくは0.05~4%、さらに好ましくは0.1~3%である。
- [0043] Bi_2O_3 は耐薬品性を高めるために含有することができる。ただし Bi_2O_3 を過剰に含有すると、金属や耐火物との接触によってガラスが容易に失透し、成形時に寸法上の問題を引き起こす。 Bi_2O_3 の含有量は0~25%、好ましくは0~20%、さらに好ましくは0~15%である。
- [0044] La_2O_3 は耐薬品性を高めるために含有することができる。ただし La_2O_3 を過剰に含有すると、金属や耐火物との接触によってガラスが容易に失透し、成形時に寸法上の問題を引き起こす。 La_2O_3 の含有量は0~10%、好ましくは0~8%、さらに好ましくは0~6%である。
- [0045] また上記成分以外にも、ガラスの特性を損なわない範囲で種々の成分を添加することができる。例えばガラスの粘性を低下させるためにFを0.5%まで添加することができる。ただし As_2O_3 等環境上好ましくない成分は添加すべきでない。なお As_2O_3 の含有量は Sb_2O_3 同様0.1%以下に制限される。
- [0046] 本発明の無鉛半導体封入用ガラスは、ジュメットとシールするために、ガラスの30℃~380℃間の熱膨張係数が $85\sim105\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0047] またガラスの体積抵抗が低くなってしまうと、例えばダイオードの電極間にわずかに電気が流れるようになり、あたかもダイオードに平行して抵抗体を設置したような回路を生じてしまう。このため、ガラスの体積抵抗は極力高いことが好ましい。具体的には150℃における体積抵抗値が、 $\log p$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) で7以上、好ましくは9以上、さらに好ましくは10以上である。また200℃程度の高温でダイオードを好適に使用する場合には、250℃における抵抗値が $\log p$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) で7以上あることが好ましい。

[0048] 次に本発明の無鉛半導体封入用ガラスからなる半導体封入用外套管の製造方法を説明する。

[0049] 工業的規模での外套管の製造方法は、ガラスを形成する成分を含有する鉱物や精製結晶粉末を計測混合し、炉に投入する原料を調合する調合混合工程と、原料を熔融ガラス化する熔融工程と、熔融したガラスを管の形に成形する成形工程と、管を所定の寸法に切断する加工工程からなっている。

[0050] まずガラス原料を調合混合する。原料は、酸化物や炭酸塩など複数の成分からなる鉱物や不純物からなっており、分析値を考慮して調合すればよく、原料は限定されない。これらを重量で計測し、Vミキサーやロッキングミキサー、攪拌羽根のついたミキサーなど規模に応じた適当な混合機で混合し、投入原料を得る。

[0051] 次に原料をガラス熔融炉に投入し、ガラス化する。熔融炉はガラス原料を熔融しガラス化するための熔融槽と、ガラス中の泡を上昇除去するための清澄槽と、清澄されたガラスを成形に適当な粘度まで下げ、成形装置に導くための通路（フィーダー）よりなる。熔融炉は、耐火物や内部を白金で覆った炉が使用され、バーナーによる加熱やガラスへの電気通電によって加熱される。投入された原料は通常1300℃～1600℃の溶解槽でガラス化され、さらに1400℃～1600℃の清澄槽に入る。ここでガラス中の泡を浮上させて泡を除去する。清澄槽から出たガラスは、フィーダーを通して成形装置に移動するうちに温度が下がり、ガラスの成形に適した粘度 $10^4 \sim 10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ になる。

- [0052] 次いで成形装置にてガラスを管状に成形する。成形法としてはダンナー法、ベロ法、ダウンドロー法、アップドロー法が適用可能である。
- [0053] その後、ガラス管を所定の寸法に切断することにより、半導体封入用外套管を得ることができる。ガラス管の切断加工は、管１本ずつをダイヤモンドカッターで切断することも可能であるが、大量生産に適した方法として、多数の管ガラスを１本に結束してからダイヤモンドホイールカッターで切断し、一度に多数の管ガラスを切断する方法が一般的に用いられている。
- [0054] 次に本発明のガラスからなる外套管を用いた半導体素子の封入方法を述べる。
- [0055] まず外套管内でジュメット線などの電極材料が半導体素子を両側から挟み込んだ状態となるように治具を用いてセットする。その後、全体を670℃以下の温度に加熱し、外套管を軟化変形させて気密封入する。このような方法でシリコンダイオード、発光ダイオード、サーミスタなどの小型の電子部品を作製することができる。
- [0056] なお本発明の半導体封入用ガラスは、ガラス管として使用する以外にも、例えば、粉末状にしてペースト化し、半導体素子に巻き付けて焼成することで半導体素子を封入することもできる。

実施例

- [0057] 以下、実施例に基づいて本発明を説明する。
- [0058] 表１は、本発明の実施例（試料No. １～１０）を示している。
- [0059]

[表 1]

(質量%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	45.7	49.7	32.5	38.7	43.7	47.7	48.7	42.7	42.2	50.0
Al ₂ O ₃	3.5	0.5	1.4	0.5	6.0	2.0	1.5	0.5	1.8	4.0
B ₂ O ₃	20.0	14.5	24.1	24.5	20.0	20.0	20.0	25.0	18.2	21.1
MgO										1.0
CaO		1.0	0.9	1.0				1.0	0.9	1.0
SrO										1.0
BaO									1.8	
ZnO	12.0	12.5	20.3	16.5	13.0	13.0	13.0	10.0	6.4	4.1
Li ₂ O	4.0	2.5	1.6	2.5	4.5	5.0	3.5	3.5	3.7	5.2
Na ₂ O	8.0	5.5	9.3	5.0	10.0	10.0	11.5	3.0	7.3	6.3
K ₂ O	4.0	8.5	4.5	8.0	0.5			11.0	3.7	6.0
TiO ₂	2.5	5.0	0.7	3.0	2.0	2.0	1.5	3.0	3.7	
ZrO ₂			0.2							
Bi ₂ O ₃									10.0	
La ₂ O ₃			4.3							
CeO ₂	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
RO	0.0	1.0	0.9	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	2.7	3.0
R ₂ O	16.0	16.5	15.4	15.5	15.0	15.0	15.0	17.5	14.7	17.5
α ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	92	92	90	88	91	91	89	92	95	93
[30~380°C]										
歪点 (°C)	432	447	439	436	434	438	445	431	433	439
封入温度 (°C)	628	659	622	628	621	626	641	639	624	633
10 ⁵ dP・sの温度(°C)	674	710	663	670	666	670	687	688	668	678
10 ⁴ dP・sの温度(°C)	734	777	714	725	724	728	747	750	723	740
脱泡性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
封入性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
着色性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
蛍光性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
体積抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	11.1	12.5	11.2	12.7	10.3	10.1	10.3	12.6	11.5	10.8
[150°C]										

[0060] 表中に記載のガラス組成になるように、ガラス原料を調合し、白金ホットを用いて1200℃で3時間熔融した。ガラス原料として、珪石粉、酸化アルミニウム、硼酸、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウ

ム、酸化亜鉛、炭酸リチウム、硝酸ソーダ、炭酸カリウム、炭酸カリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ランタン、酸化セリウム等を使用した。その後、熔融ガラスを金属板の上に流し出して、4 mm厚の板状に成形し、適正にアニールした。得られた各試料を用いて、清澄性を評価した。清澄性の評価は、各試料の中央部分（測定面積3 cm角）に存在する0.1 mm以上の泡をカウントして、泡数3個以下を「○」、泡数4個または5個を「△」、泡数6個以上を「×」とした。

[0061] また熱膨張係数及び封入温度を求めた。

[0062] 熱膨張係数 α は、直径約3 mm、長さ約50 mmの円柱状の測定試料を用いて、自記示差熱膨張計により30～380℃の温度範囲における平均線熱膨張係数を測定した値である。

[0063] 歪点、封入温度（ 10^6 dPa・sにおける温度）、 10^5 dPa・sにおける温度、及び 10^4 dPa・sにおける温度は次のようにして求めた。まずASTM C338に準拠するファイバ法により歪点及び軟化点を測定した。次に、白金球引き上げ法により作業点領域の粘度（ 10^4 dPa・s及び $10^{2.5}$ dPa・s）に相当する温度を求めた。最後に、これらの粘度と温度をFulcherの式に当てはめて、 10^6 dPa・s及び 10^5 dPa・sにおける温度を算出した。

[0064] 次に上記と同様にしてガラス原料を熔融した。続いて、熔融ガラスをガラス吹き棒で巻き取って、外径1.4 mm、内径0.8 mmのガラス管を引いた後、1.8 mmに切断した。次に、ジュメット線をガラス管に挿入し、先に求めた封入温度で10分間加熱して、ジュメット封入体試料を得た。この試料を用いて、封入性、着色性および蛍光性を評価した。なお封入性の評価は、ジュメット線の外観を観察することにより評価し、ジュメット線の色調が小豆色であれば「○」、褐色であれば「△」、金属光沢を呈していれば「×」とした。

[0065] 着色性は、ガラス管の外観を目視で観察することにより評価した。

[0066] 蛍光性は、波長365 nmの光源を用い、紫外線をガラス管に照射して評

価した。評価は、ガラス管から強い蛍光が発生したものを「○」、弱い蛍光が発生したもの、或いは蛍光が発生しなかったものを「×」とした。なお、波長254 nmの光源を用いて評価しても良いが、本実施例では波長254 nmの紫外線は目に危険であるため、波長365 nmの光源を使用した。

[0067] 150℃における体積抵抗率は、ASTM C_657に準拠した方法で測定した値である。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明に係るガラスは、サーミスタ、ダイオード、LED等の半導体素子の封入に用いられるガラス外套管材料として好適である。

[0069] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2010年7月1日付で出願された日本特許出願（特願2010-150971）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項 1] $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度の温度が 670°C 以下であり、ガラス組成として、 SiO_2 の含有量が $0.01 \sim 6$ 質量%であり、且つ Sb_2O_3 の含有量が 0.1 質量%以下である無鉛半導体封入用ガラス。
- [請求項 2] $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$ (R はアルカリ金属) 系ガラスからなり、 R_2O として Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O のうち 2 種以上を含有する請求項 1 に記載の無鉛半導体封入用ガラス。
- [請求項 3] ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 $20 \sim 65\%$ 、 Al_2O_3 $0 \sim 10\%$ 、 B_2O_3 $10 \sim 40\%$ 、 MgO $0 \sim 10\%$ 、 CaO $0 \sim 10\%$ 、 SrO $0 \sim 10\%$ 、 BaO $0 \sim 10\%$ 、 ZnO $0 \sim 35\%$ 、 Li_2O $0.2 \sim 10\%$ 、 Na_2O $0.5 \sim 17\%$ 、 K_2O $0 \sim 16\%$ 、 TiO_2 $0 \sim 10\%$ 、 ZrO_2 $0 \sim 5\%$ 、 Bi_2O_3 $0 \sim 25\%$ 、 La_2O_3 $0 \sim 10\%$ 含有する請求項 1 又は 2 に記載の無鉛半導体封入用ガラス。
- [請求項 4] BaO が 1 質量%未満である請求項 1～3 の何れかに記載の無鉛半導体封入用ガラス。
- [請求項 5] 請求項 1～4 の何れかに記載のガラスからなる半導体封入用外套管。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/063917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/068 (2006.01) i, C03C3/095 (2006.01) i, H01L23/29 (2006.01) i, H01L23/31 (2006.01) i, H01L33/52 (2010.01) 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)

C03C1/00—14/00

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-037641 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), paragraph [0001]; examples 1, 15 to 24 & US 2002/0001881 A1 & US 2003/0124774 A1 & EP 1156020 A1	1-5
Y	JP 2010-006627 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0070], [0078] & US 2009/0325349 A1 & WO 2009/157365 A1	1-5
Y	JP 2009-013002 A (AGC Techno Glass Co., Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), paragraph [0024] (Family: none)	1-5



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

"I" 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
03 August, 2011 (03.08.11)

Date of mailing of the international search report
16 August, 2011 (16.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C3/068 (2006. 01) i , C03C3/095 (2006. 01) i , H01L23/29 (2006. 01) i , H01L23/31 (2006. 01) i ,
H01L33/52 (2010. 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. C03C1/00- 14/00

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 1 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)

INTERGLAD

C . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー水	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
Y	JP 2002-037641 A (日本電気硝子株式会社) 2002. 02. 06, [0001] , 実施例 1, 15-24 & US 2002/0001881 AI & US 2003/0124774 AI & EP 1156020 AI	1-5
Y	JP 2010-006627 A (日本電気硝子株式会社) 2010. 01. 14, [0070] , [0078] & US 2009/0325349 AI & wo 2009/157365 AI	1-5
Y	JP 2009-013002 A (AGC テクノグラス株式会社) 2009. 01. 22, [0024] (ファミリーなし)	1-5

 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

IA 「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」
IE 「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」
I 「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)」
IΘ 「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

「」 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
rx 「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」
IY 「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」
I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

0 3 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 8 . 2 0 1 1

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)

山田 貴之

電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

4 4 2 5