



(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 202502677 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：113121211 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 07 日

(51)Int. Cl. : C03C3/066 (2006.01) C03C3/087 (2006.01)
C03C8/04 (2006.01) H01B3/08 (2006.01)
H01L23/08 (2006.01) H01L23/29 (2006.01)
H01L23/31 (2006.01)

(30)優先權：2023/06/08 日本 2023-094622

(71)申請人：日商日本電氣硝子股份有限公司 (日本) NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.
(JP)
日本

(72)發明人：廣瀨將行 HIROSE, MASAYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 11 頁

(54)名稱
半導體元件被覆用玻璃及半導體元件被覆用燒結體

(57)摘要

本發明提供一種半導體元件被覆用玻璃，其環境負荷較小，且於熔融步驟中不易失透。
本發明之半導體元件被覆用玻璃之特徵在於：作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO₂ + ZnO 40 ~ 75%、B₂O₃ 0 ~ 20%、Al₂O₃ 5 ~ 15%、及 MgO + CaO 8 ~ 22%，且以莫耳比計 Al₂O₃/(SiO₂ + ZnO)為 0.2 以下，且實質上不含鉛成分。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

半導體元件被覆用玻璃及半導體元件被覆用燒結體

【中文】

本發明提供一種半導體元件被覆用玻璃，其環境負荷較小，且於熔融步驟中不易失透。

本發明之半導體元件被覆用玻璃之特徵在於：作為玻璃組成，以莫耳%計含有 $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 40～75%、 B_2O_3 0～20%、 Al_2O_3 5～15%、及 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 8～22%，且以莫耳比計 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{ZnO})$ 為0.2以下，且實質上不含鉛成分。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

半導體元件被覆用玻璃及半導體元件被覆用燒結體

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種半導體元件被覆用玻璃及半導體元件被覆用燒結體。

【先前技術】

【0002】

矽二極體、電晶體等半導體元件中，一般而言，半導體元件之包含P-N接面部之表面由玻璃被覆。藉此，可實現半導體元件表面之穩定化，抑制經時性之特性劣化。

【0003】

作為半導體元件被覆用玻璃所要求之特性，可例舉如下等特性：(1)熱膨脹係數與半導體元件之熱膨脹係數適配，以防因與半導體元件之熱膨脹係數差而產生裂縫等；(2)能夠於低溫(例如900℃以下)下進行被覆，以防半導體元件之特性劣化；(3)不含對半導體元件表面產生不良影響之鹼性成分等雜質。

【0004】

一直以來，作為半導體元件被覆用玻璃，已知有ZnO-B₂O₃-SiO₂系等鋅系玻璃、PbO-SiO₂-Al₂O₃系玻璃、PbO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃系玻璃等鉛系玻璃，但基於作業性之觀點而言，目前PbO-SiO₂-Al₂O₃系玻璃、PbO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃系玻璃等鉛系玻璃成為主流(例如，參照專利文獻1～

4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開昭48-43275號公報

[專利文獻2]日本專利特開昭50-129181號公報

[專利文獻3]日本專利特公平1-49653號公報

[專利文獻4]日本專利特開2008-162881號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

但是，鉛系玻璃之鉛成分係對環境有害之成分。上述鋅系玻璃由於含有少量之鉛成分或鉍成分，因此無法斷言對環境完全無害。

【0007】

又，與鉛系玻璃相比，鋅系玻璃存在於熔融步驟中容易失透之問題。

【0008】

因此，本發明係鑒於上述情況而完成者，其技術課題在於提供一種半導體元件被覆用玻璃，其環境負荷較小，且於熔融步驟中不易失透。

[解決問題之技術手段]

【0009】

本發明人經過銳意研究，結果發現玻璃熔融步驟中所產生之失透物係鋅尖晶石(ZnAl_2O_4)， SiO_2 - ZnO - Al_2O_3 系玻璃中，藉由限制 Al_2O_3 之含量與 SiO_2 及 ZnO 之合計含量之比率，於玻璃熔融步驟中不易產生鋅尖晶石，

從而提出本發明。即，本發明之半導體元件被覆用玻璃之特徵在於：以莫耳%計含有 $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 40～75%、 B_2O_3 0～20%、 Al_2O_3 5～15%、及 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 8～22%，且以莫耳比計 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{ZnO})$ 為0.2以下，且實質上不含鉛成分。此處，「 $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 」係指 SiO_2 與 ZnO 之合計含量。「 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 」係指 MgO 與 CaO 之合計含量。「 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{ZnO})$ 」係指 Al_2O_3 之含量除以 SiO_2 與 ZnO 之合計含量所得之值。又，「實質上不含～」意指不會刻意地添加該成分作為玻璃成分，並不意在完全排除不可避免地混入之雜質。具體而言，意指包含雜質在內之該成分之含量未達0.1質量%。

【0010】

本發明之半導體元件被覆用玻璃於30～300℃之溫度範圍內之熱膨脹係數較佳為 $20 \sim 55 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。此處，「於30～300℃之溫度範圍內之熱膨脹係數」係指利用推桿式熱膨脹係數測定裝置測得之值。

[發明之效果]

【0011】

根據本發明，可提供一種半導體元件被覆用玻璃，其環境負荷較小，且於熔融步驟中不易失透。

【實施方式】

【0012】

本發明之半導體元件被覆用玻璃之特徵在於：作為玻璃組成，以莫耳%計含有 $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 40～75%、 B_2O_3 0～20%、 Al_2O_3 5～15%、及 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 8～22%，且以莫耳比計 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{ZnO})$ 為0.2以下，且實質上不含鉛成分。以下，對限定各成分之含量之理由進行說明。再者，以下各

成分之含量之說明中，只要無特別說明，則%表述意指莫耳%。本說明書中使用「 $\sim$ 」所表示之數值範圍意指分別包含「 $\sim$ 」之前後所記載之數值作為最小值及最大值之範圍。

【0013】

SiO_2 及 ZnO 係使玻璃變得穩定之成分。 $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 為40 $\sim$ 75%，較佳為45 $\sim$ 70%、50 $\sim$ 68%、53 $\sim$ 65%、尤其是55 $\sim$ 64%。若 $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 過少，則熔融步驟中容易析出鋅尖晶石。另一方面，若 $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 過多，則玻璃之軟化點容易大幅上升。

【0014】

SiO_2 之含量較佳為25 $\sim$ 40%、22 $\sim$ 38%、24 $\sim$ 36%、尤其是26 $\sim$ 34%。

【0015】

ZnO 之含量較佳為15 $\sim$ 40%、22 $\sim$ 38%、24 $\sim$ 36%、尤其是26 $\sim$ 34%。

【0016】

B_2O_3 係玻璃網絡之形成成分，係提高軟化流動性之成分。 B_2O_3 之含量為0 $\sim$ 20%，較佳為0 $\sim$ 18%、尤其是0 $\sim$ 16%。若 B_2O_3 之含量過多，則存在熱膨脹係數不合理地變高，或耐酸性下降之傾向。

【0017】

Al_2O_3 係使玻璃變得穩定之成分。 Al_2O_3 之含量為5 $\sim$ 15%，較佳為6 $\sim$ 14%、7 $\sim$ 13%、8 $\sim$ 12%、8 $\sim$ 11%、尤其是9 $\sim$ 10%。若 Al_2O_3 之含量過少，則玻璃化變得困難。另一方面，若 Al_2O_3 之含量過多，則熔融步驟中容易析出鋅尖晶石。又，玻璃之軟化點容易大幅上升。

【0018】

以莫耳比計 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{ZnO})$ 為0.2以下，較佳為0.19以下、尤其是0.18以下。若 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{ZnO})$ 過大，則熔融步驟中容易析出鋅尖晶石。 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{ZnO})$ 之下限並無特別限定，實際上為0.07以上。

【0019】

MgO 及 CaO 係降低玻璃之黏性之成分。 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 為8～22%，特佳為10～20%。若 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 過少，則玻璃之軟化溫度容易上升。另一方面，若 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 之含量過多，則存在熱膨脹係數變得過高，或耐酸性下降，或絕緣性下降之顧慮。

【0020】

MgO 之含量較佳為2～20%、3～15%、尤其是4～13%。

【0021】

CaO 之含量較佳為2～20%、3～15%、尤其是4～13%。

【0022】

除了上述成分以外，亦可含有至多7%(較佳為至多3%)之其他成分(例如 SrO 、 BaO 、 MnO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、 Sb_2O_3 等)。

【0023】

基於環境方面之觀點而言，較佳為實質上不含鉛成分(例如 PbO 等)，且實質上亦不含 Bi_2O_3 、 F 、 Cl 。又，較佳為實質上亦不含對半導體元件表面產生不良影響之鹼性成分(Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O)。

【0024】

本發明之半導體元件被覆用玻璃於30～300℃之溫度範圍內之熱膨脹係數較佳為 $20 \sim 55 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、尤其是 $30 \sim 50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。若熱膨脹係數為上

述範圍外，則容易因與半導體元件之熱膨脹係數差而產生裂縫、翹曲等。

【0025】

本發明之半導體元件被覆用玻璃較佳為粉末狀。若加工成粉末，則例如可使用漿料法、電泳塗佈法等容易地進行半導體元件表面之被覆。

【0026】

玻璃粉末之平均粒徑 D_{50} 較佳為 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、尤其是 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下。若玻璃粉末之平均粒徑 D_{50} 過大，則漿料化變得困難。而且，亦難以利用電泳法來進行漿料塗佈。再者，玻璃粉末之平均粒徑 D_{50} 之下限並無特別限定，實際上為 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上。再者，「平均粒徑 D_{50} 」係基於體積基準測得之值，係指利用雷射繞射法測得之值。

【0027】

本發明之半導體元件被覆用玻璃亦可視需要與陶瓷粉末混合，而製成複合粉末。若添加陶瓷粉末，則容易調整熱膨脹係數。

【0028】

相對於玻璃粉末100質量份，陶瓷粉末較佳為未達25質量份、尤其是未達20質量份。若陶瓷粉末之含量過多，則玻璃之軟化流動性受損，半導體元件表面之被覆變得困難。

【0029】

陶瓷粉末之平均粒徑 D_{50} 較佳為 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、尤其是 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下。若陶瓷粉末之平均粒徑 D_{50} 過大，則被覆層之表面平滑性容易下降。陶瓷粉末之平均粒徑 D_{50} 之下限並無特別限定，實際上為 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上。

【0030】

接下來，對本發明之半導體元件被覆用玻璃、半導體元件被覆用燒結

體之製造方法之一例進行說明。

【0031】

首先，使調配為所需玻璃組成之原料粉末於1300～1550℃下熔融1～2小時，直至獲得均質玻璃。接下來，使所獲得之熔融玻璃成形為膜狀等後，進行粉碎並分級，從而製作粉末狀之半導體元件被覆用玻璃。

【0032】

接下來，例如，使用漿料法、電泳塗佈法等，使粉末狀之半導體元件被覆用玻璃被覆半導體元件表面。其後，藉由進行熱處理，從而使被覆半導體元件表面之半導體元件被覆用玻璃成為未析出結晶之半導體元件被覆用燒結體。再者，半導體元件被覆用燒結體較佳為具有與半導體元件被覆用玻璃之玻璃組成相同之組成範圍。

[實施例]

【0033】

以下，基於實施例，對本發明詳細地進行說明。再者，以下之實施例僅為例示。本發明並不受以下之實施例任何限定。

【0034】

表1中示出了本發明之實施例(試樣No.1～4、9、10)與比較例(試樣No.5～8)。

【0035】

[表1]

莫耳%	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
SiO ₂	30	28	50	32	30	29	25	50	31	35
ZnO	27	30	18	20	23	23	25	15	18	20
B ₂ O ₃	16	15	0	20	17	16	18	0	20	11
Al ₂ O ₃	10	10	12	10	13	15	13	15	9	10
MgO	8	9	10	10	8	9	9	10	11	11
CaO	9	8	10	8	9	8	10	10	11	11
SiO ₂ +ZnO	57	58	68	52	53	52	50	65	49	55
MgO+CaO	17	17	20	18	17	17	19	20	22	22
Al ₂ O ₃ /(SiO ₂ +ZnO)	0.18	0.17	0.18	0.19	0.25	0.29	0.26	0.23	0.18	0.18
耐失透性	○	○	○	○	×	×	×	×	○	○
焙燒溫度(℃)	800	780	880	850	820	810	770	910	770	800
熱膨脹係數(×10 ⁻⁷ /℃)	44	45	40	43	43	44	51	35	46	47

【0036】

各試樣係以如下方式進行製作。首先，以成為表中之玻璃組成之方式調配原料粉末而製得批料，於1500℃下使其熔融1小時而玻璃化。接下來，使熔融玻璃成形為膜狀後，利用球磨機進行粉碎，使用350目之篩進行分級，獲得平均粒徑D₅₀為12 μm之玻璃粉末。

【0037】

對各試樣之熱膨脹係數、耐失透性進行評價。將其結果示於表1中。

【0038】

熱膨脹係數係使用推桿式熱膨脹係數測定裝置，於30～300℃之溫度範圍內測得之值。

【0039】

耐失透性係以如下方式進行評價。將各試樣之玻璃膜100 g裝入鉑坩堝中，於1150℃下保持24小時後，目視確認析出了失透物(鋅尖晶石)。其後，於1400℃下保持10分鐘後，若目視未確認到失透物(鋅尖晶石)，則記

為「○」，若確認到失透物(鋅尖晶石)，則記為「×」。再者，利用X射線繞射裝置對失透物進行測定，確認其係鋅尖晶石。

【0040】

根據表1可明確，試樣No.1～4、9、10之耐失透性為○，熱膨脹係數亦為 $20 \sim 55 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。再者，於表中所記載之溫度下對試樣No.1～4進行10分鐘焙燒，結果並未析出結晶。

【0041】

另一方面，試樣No.5～8由於 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{ZnO})$ 過大，因此耐失透性為×，認為其係可能會阻礙熔融步驟之玻璃。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種半導體元件被覆用玻璃，其特徵在於：作為玻璃組成，以莫耳%計含有 $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 40～75%、 B_2O_3 0～20%、 Al_2O_3 5～15%、及 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 8～22%，且以莫耳比計 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{ZnO})$ 為0.2以下，且實質上不含鉛成分。

【請求項2】

如請求項1之半導體元件被覆用玻璃，其於30～300℃之溫度範圍內之熱膨脹係數為 $20 \sim 55 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

【請求項3】

一種半導體元件被覆用燒結體，其特徵在於：作為組成，以莫耳%計含有 $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 40～75%、 B_2O_3 0～20%、 Al_2O_3 5～15%、及 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 8～22%，且以莫耳比計 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{ZnO})$ 為0.2以下，且實質上不含鉛成分。