(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119451920 A
(43)申请公布日 2025.02.14

(21)申请号 202380050977.1
(22)申请日 2023.06.16
(30)优先权数据
2022-104342 2022.06.29 JP
2022-154523 2022.09.28 JP
2023-052803 2023.03.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/022407 2023.06.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/004711 JA 2024.01.04
(71)申请人 日本电气硝子株式会社
地址 日本滋贺县大津市
(72)发明人 广濑将行
(74)专利代理机构 北京奉思知识产权代理有限公司 11464
专利代理师 邹轶鲛 马雯
(51)Int.Cl.
C03C 8/04(2006.01)
C03C 3/062(2006.01)
C03C 3/066(2006.01)
C03C 3/085(2006.01)
C03C 3/087(2006.01)
C03C 3/089(2006.01)
C03C 3/093(2006.01)
C03C 10/04(2006.01)
H01L 21/304(2006.01)
H01L 21/316(2006.01)
H01L 23/29(2006.01)
H01L 23/31(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

半导体元件覆盖用玻璃、半导体元件覆盖用材料和半导体元件覆盖用烧结体

(57)摘要

本发明提供一种环境负荷小、热膨胀系数低、且表面电荷密度低的半导体元件覆盖用玻璃。该半导体元件覆盖用玻璃的特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有:SiO_2 30%~小于53%、ZnO 15%~30%、Al_2O_3 2%~14%、B_2O_3 0~10%、MgO+CaO大于11%且为30%以下,且实质上不含铅成分。

CN 119451920 A

1.一种半导体元件覆盖用玻璃,其特征在于,

作为玻璃组成,以摩尔%计含有:SiO_2 30%～小于53%、ZnO15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0～10%、MgO+CaO大于11%且为30%以下,且实质上不含铅成分。

2.根据权利要求1所述的半导体元件覆盖用玻璃,其特征在于,

在热处理后,所述半导体元件覆盖用玻璃含有Zn_2SiO_4作为主结晶。

3.一种半导体元件覆盖用材料,其特征在于,

所述半导体元件覆盖用材料包含玻璃粉末,所述玻璃粉末含有权利要求1或2所述的半导体元件覆盖用玻璃。

4.根据权利要求3所述的半导体元件覆盖用材料,其特征在于,

热处理后,所述半导体元件覆盖用材料的在30℃～300℃的温度范围内的热膨胀系数为20×10^{-7}/℃以上且48×10^{-7}/℃以下。

5.一种半导体元件覆盖用烧结体,其特征在于,

所述半导体元件覆盖用烧结体含有Zn_2SiO_4作为主结晶,且Zn_2SiO_4的体积比率为10%～40%。

6.一种半导体元件覆盖用烧结体,其特征在于,

所述半导体元件覆盖用烧结体含有Zn_2SiO_4作为主结晶,且气孔率为10%以下。

7.根据权利要求5或6所述的半导体元件覆盖用烧结体,其特征在于,

作为玻璃组成,以摩尔%计含有:SiO_2 30%～小于53%、ZnO15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0～10%、MgO+CaO大于11%且为30%以下,且实质上不含铅成分。

半导体元件覆盖用玻璃、半导体元件覆盖用材料和半导体元件覆盖用烧结体

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体元件覆盖用玻璃、半导体元件覆盖用材料以及半导体元件覆盖用烧结体。

背景技术

[0002] 硅二极管、晶体管等半导体元件通常利用玻璃来覆盖半导体元件的包含P-N结的表面。由此,能够实现半导体元件表面的稳定化,抑制特性经时劣化。

[0003] 作为半导体元件覆盖用玻璃所要求的特性,可以举出:(1)热膨胀系数适合于半导体元件的热膨胀系数,以使得不产生由与半导体元件的热膨胀系数差导致的裂纹等;(2)为了防止半导体元件的特性劣化,可以在低温(例如900℃以下)下进行覆盖;(3)不含有对半导体元件表面造成不良影响的碱成分等杂质等。

[0004] 一直以来,作为半导体元件覆盖用玻璃,已知ZnO-B_2O_3-SiO_2系等锌系玻璃、PbO-SiO_2-Al_2O_3系玻璃、PbO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3系玻璃等铅系玻璃,但现在,从操作性的观点考虑,PbO-SiO_2-Al_2O_3系玻璃、PbO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3系玻璃等铅系玻璃成为主流(例如,参照专利文献1~4)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:特开昭48-43275号公报

[0008] 专利文献2:特开昭50-129181号公报

[0009] 专利文献3:特公平1-49653号公报

[0010] 专利文献4:特开2008-162881号公报

发明内容

[0011] 发明欲解决的技术问题

[0012] 但是,铅系玻璃的铅成分是对环境有害的成分。另外,上述锌系玻璃由于含有少量的铅成分、铋成分,因此不能说对环境完全无害。

[0013] 进而,锌系玻璃存在玻璃的热膨胀系数变高的倾向,在覆盖Si等半导体元件表面时,有可能在半导体元件中产生裂纹、或产生翘曲。

[0014] 另一方面,若增多玻璃组成中的SiO_2的含量,则热膨胀系数降低,并且半导体元件的反向电压变高,半导体元件不易发生故障。但是,若反向电压变高,则产生半导体元件的反向漏电流变大这样的不良情况。特别是在低耐压用的半导体元件中,反向漏电流成为问题,因此需要通过降低玻璃的表面电荷密度来抑制反向漏电流。

[0015] 因此,本发明是鉴于上述情况而完成的,其技术课题在于提供一种环境负荷小、热膨胀系数低且表面电荷密度低的半导体元件覆盖用玻璃。

[0016] 用于解决问题的技术手段

[0017] 本发明人进行了深入研究,结果发现,通过使用具有特定的玻璃组成的SiO_2-ZnO-Al_2O_3系玻璃,能够解决上述技术课题,从而提出了本发明。即,本发明的半导体元件覆盖用玻璃的特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有:SiO_2为30%以上且小于53%、ZnO为15%~30%、Al_2O_3为2%~14%、B_2O_3为0~10%、MgO+CaO大于11%且为30%以下,且实质上不含铅成分。在此,“MgO+CaO”是指MgO和CaO的总量。另外,“实质上不含~”是指不有意地添加该成分作为玻璃成分,并不是指完全排除不可避免地混入的杂质。具体而言,是指包括杂质在内的该成分的含量小于0.1质量%。

[0018] 如上所述,本发明的半导体元件覆盖用玻璃限制了各成分的含量范围。由此,环境负荷小,热膨胀系数低,并且表面电荷密度降低。其结果,能够适用于覆盖低耐压用的半导体元件。

[0019] 本发明的半导体元件覆盖用玻璃优选在热处理后含有Zn_2SiO_4作为主结晶。在此,“热处理”是指以800~1000℃进行10分钟以上的热处理。

[0020] 本发明的半导体元件覆盖用材料优选包含玻璃粉末,所述玻璃粉末含有上述的半导体元件覆盖用玻璃。

[0021] 本发明的半导体元件覆盖用材料优选在热处理后在30℃~300℃的温度范围内的热膨胀系数为20×10^{-7}/℃以上且48×10^{-7}/℃以下。由此,容易避免半导体元件产生裂纹、翘曲的情况。在此,“30℃~300℃的温度范围内的热膨胀系数”是指,通过推杆式热膨胀系数测定装置测定出的值。

[0022] 本发明的半导体元件覆盖用烧结体的特征在于,含有Zn_2SiO_4作为主结晶,Zn_2SiO_4的体积比率为10%~40%。另外,半导体元件覆盖用烧结体是指对半导体元件覆盖用材料进行热处理后的烧结体。

[0023] 本发明的半导体元件覆盖用烧结体的特征在于,含有Zn_2SiO_4作为主结晶,且气孔率为10%以下。

[0024] 本发明的半导体元件覆盖用烧结体中,优选地,作为玻璃组成,以摩尔%计含有:SiO_2 30%~小于53%、ZnO 15%~30%、Al_2O_3 2%~14%、B_2O_3 0~10%、MgO+CaO大于11%且为30%以下,且实质上不含铅成分。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,能够提供环境负荷小、热膨胀系数低、且表面电荷密度低的半导体元件覆盖用玻璃。

具体实施方式

[0027] 本发明的半导体元件覆盖用玻璃的特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有:SiO_2 30%~小于53%、ZnO 15%~30%、Al_2O_3 2%~14%、B_2O_3 0~10%、MgO+CaO大于11%且为30%以下,且实质上不含铅成分。以下说明限定结晶相和各成分的含量的理由。需要说明的是,在以下的各成分的含量的说明中,除非另有说明,否则%表示是指摩尔%。另外,只要没有特别记载,本说明书中使用“~”表示的数值范围是指分别包含“~”前后记载的数值作为最小值和最大值的范围。

[0028] SiO_2是玻璃的网眼形成成分,是提高耐酸性的成分。另外,是Zn_2SiO_4的构成成分。SiO_2的含量为30%以上且小于53%,优选为30%~52%、30%~51%、30%~50%、30%以

上且小于50％、32％～48％，特别优选为35％～45％。若SiO_2的含量过少，则存在热膨胀系数容易上升，另外耐酸性降低的倾向。另外，Zn_2SiO_4难以析出，覆盖材料的热膨胀系数变得过高，导致烧制覆盖材料(日语:焼成被覆)时的翘曲变大。另一方面，若SiO_2的含量过多，则烧制温度变得过高，无法以适当的温度形成覆盖层。

[0029] ZnO是使玻璃稳定化的成分。另外，是Zn_2SiO_4的构成成分。ZnO的含量为15％～30％，优选为17％～28％、19％～26％、19.5％以上且小于25％，特别优选为20％～24％。ZnO的含量过少时，熔融时的失透性变强，难以得到均质的玻璃。另外，Zn_2SiO_4难以析出，覆盖材料的热膨胀系数变得过高，导致烧制覆盖材料时的翘曲变大。另一方面，ZnO的含量过多时，耐酸性容易降低。另外，结晶性变得过强，烧制时粘度急剧升高，覆盖材料中容易内包气泡等缺陷。

[0030] SiO_2+ZnO(SiO_2与ZnO的总量)优选为45％～小于80％、50％～70％，特别优选为55％～小于65％。若SiO_2和ZnO的总量过少，则Zn_2SiO_4难以析出，覆盖材料的热膨胀系数变得过高，导致烧制覆盖材料时的翘曲变大。另一方面，若SiO_2和ZnO的总量过多，则结晶性变得过强，烧制时粘度急剧提高，容易在覆盖材料中内包气泡等缺陷。

[0031] Al_2O_3是使玻璃稳定化并且调整表面电荷密度的成分。Al_2O_3的含量为2％～14％，优选为4％～12％，特别优选为5％～10％。若Al_2O_3的含量过少，则成形时玻璃容易失透。另一方面，若Al_2O_3的含量过多，则表面电荷密度有可能变得过大。

[0032] B_2O_3是玻璃的网眼形成成分，是提高软化流动性的成分。B_2O_3的含量为0～10％，优选为0～7％、0～5％，特别优选为0～3％。若B_2O_3的含量过多，则难以使玻璃结晶化，还存在耐酸性降低的倾向。

[0033] MgO和CaO是降低玻璃粘性的成分。MgO和CaO的总量大于11％且为30％以下，优选为12％～28％、15％～25％，特别优选为16％～24％。MgO和CaO的总量过少时，玻璃的烧制温度容易上升。另一方面，MgO与CaO的总量过多时，有可能热膨胀系数变得过高、耐化学药品性降低、绝缘性降低。

[0034] 从环境方面的观点考虑，优选实质上不含铅成分(例如PbO等)，实质上也不含Bi_2O_3、F、Cl。另外，优选实质上不含对半导体元件表面造成不良影响的碱成分(Li_2O、Na_2O和K_2O)。

[0035] 除了上述成分以外，还可以含有其他成分(例如SrO、BaO、MnO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、CeO_2、Sb_2O_3等)至多为7％(优选至多为3％)。

[0036] 本发明的半导体元件覆盖用玻璃优选在热处理后含有Zn_2SiO_4作为主结晶。Zn_2SiO_4具有与作为本发明玻璃的覆盖对象的硅极其接近的热膨胀系数，具有大幅抑制覆盖后烧制时发生翘曲的作用。另外，除了Zn_2SiO_4以外，也可以同时含有$ZnAl_2O_4$等结晶。

[0037] 另外，Zn_2SiO_4的体积比率优选为10％～40％、12％～35％，特别优选为15％～30％。Zn_2SiO_4的体积比率过小时，覆盖材料的热膨胀系数变得过高，覆盖后烧制时的翘曲变大。另一方面，若Zn_2SiO_4的体积比率过大，则在软化点以上时，玻璃的粘性急剧变高，容易内含气泡等缺陷。“Zn_2SiO_4的体积比率”是指，对通过X射线衍射法得到的Zn_2SiO_4的峰进行背景去除，将结晶相的尖锐峰的积分强度除以非晶质层(玻璃)的宽峰的积分强度，再乘以一百而得到的数值。

[0038] 本发明的半导体元件覆盖用材料优选包含将上述半导体元件覆盖用玻璃加工成

粉末状而得的材料、即玻璃粉末。如果加工成玻璃粉末,则例如可以使用糊剂法、电泳涂布法等容易地进行半导体元件表面的覆盖。然后,通过对半导体元件覆盖用材料进行热处理,从而能够用半导体元件覆盖用烧结体来覆盖半导体元件表面。

[0039] 玻璃粉末的平均粒径D_{50}优选为25μm以下,特别优选为15μm以下。若玻璃粉末的平均粒径D_{50}过大,则难以糊化。另外,利用电泳法进行粉末附着也变得困难。需要说明的是,玻璃粉末的平均粒径D_{50}的下限没有特别限定,现实中为0.1μm以上。需要说明的是,"平均粒径D_{50}"是以体积基准测出的值,是指利用激光衍射法测出的值。

[0040] 玻璃粉末例如可以通过将各氧化物成分的原料粉末调配成批料,并在1500℃左右熔融约1小时而玻璃化,然后进行成型(之后根据需要进行粉碎、分级)而得到。

[0041] 在本发明的半导体元件覆盖用材料中,热处理后,在30℃~300℃的温度范围内的热膨胀系数优选为20×10^{-7}/℃以上、48×10^{-7}/℃以下,特别优选为30×10^{-7}/℃以上、45×10^{-7}/℃以下。若热膨胀系数在上述范围外,则容易产生由与半导体元件的热膨胀系数差引起的裂纹、翘曲等。

[0042] 在本发明的半导体元件覆盖用材料中,热处理后,表面电荷密度例如在覆盖1500V以下的半导体元件表面的情况下,优选为$10\times10^{11}/cm^2$以下,特别优选为$8\times10^{11}/cm^2$以下。若表面电荷密度过高,则耐压性提高,但同时存在漏电流也变大的倾向。需要说明的是,"表面电荷密度"是指,通过后述的实施例部分中记载的方法测定出的值。

[0043] 本发明的半导体元件覆盖用烧结体含有Zn_2SiO_4作为主结晶。另外,优选地,作为玻璃组成,以摩尔%计含有:SiO_2 30%~小于53%、ZnO 15%~30%、Al_2O_3 2%~14%、B_2O_3 0~10%、MgO+CaO大于11%且为30%以下,且实质上不含铅成分。另外,半导体元件覆盖用烧结体的各成分含量的优选范围及Zn_2SiO_4析出量的优选范围与半导体元件覆盖用玻璃相同。

[0044] 本发明的半导体元件覆盖用烧结体中,优选地,气孔率为10%以下、8%以下,特别优选为5%以下。若气孔率过高,则覆盖变得不充分,有可能对耐压性造成不良影响。另外,实际上,气孔率的下限值为0.1%以上。

[0045] 另外,也可以在非晶质玻璃粉末中混合ZnO粉末等成核剂之后,对该混合粉末进行热处理,由此制作含有Zn_2SiO_4作为主结晶的半导体元件覆盖用烧结体。

[0046] 实施例

[0047] 以下,基于实施例对本发明进行详细说明。另外,以下的实施例仅是例示。本发明不受以下实施例的任何限制。

[0048] 表1表示本发明的实施例(试样No.1~No.5)和比较例(试样No.6~No.9)。

[0049] [表1]

[0050]

（摩尔%）	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
SiO_2	41	44	36	48	51	28	38	33	30
ZnO	23	20	28	29	17	20	45	50	35
Al_2O_3	9	7	5	8	8	18	7	8	10
B_2O_3	4	8	8	0	2	18	0	0	8
MgO	13	15	13	8	14	10	7	7	10
CaO	10	6	10	7	8	6	3	2	7
MgO+CaO	23	21	23	15	22	16	10	9	17
Zn_2SiO_4的体积比率(%)	28	22	32	39	17	0	45	47	失透
热膨胀系数（$\times10^{-7}$/℃）	40	42	39	37	41	53	34	34	不能测定
表面电荷密度（$\times10^{11}$/cm^2）	9	7	4	6	7	9	4	7	不能测定
缺陷内包状况	○	○	○	○	○	○	×	×	不能测定
翘曲（μm）	230	290	210	170	250	510	150	150	不能测定
气孔率(%)	3	3	2	3	2	2	25	27	不能测定

[0051] 各试样如下制作。首先,以成为表中的玻璃组成的方式调配原料粉末而制成批料,在1500℃下熔融1小时而玻璃化。接着,将熔融玻璃成形为膜状后,用球磨机粉碎,使用350目的筛进行分级,得到平均粒径D_{50}为12μm的玻璃粉末。

[0052] 对于各试样,评价Zn_2SiO_4的体积比率、热膨胀系数、表面电荷密度、缺陷内包状况、翘曲量及气孔率。将其结果示于表1。

[0053] Zn_2SiO_4的体积比率如下测定。将玻璃粉末成型为纽扣形状,在800～950℃下热处理10分钟,再用乳钵粉碎,用X射线衍射装置得到衍射峰,进行背景去除,然后针对归属于Zn_2SiO_4的峰,将来自结晶的峰的积分强度除以来自玻璃的峰的积分强度,再乘以100。

[0054] 热膨胀系数是将在800～950℃下热处理10分钟后的试样作为测定试样,使用推杆式热膨胀系数测定装置,在30～300℃的温度范围内测出的值。

[0055] 表面电荷密度如下测定。首先,将各试样分散于有机溶剂中,通过电泳而附着于硅基板表面以达到一定膜厚,然后在进行结晶化那样的温度下进行烧制而形成覆盖层。接着,在覆盖层的表面形成铝电极后,使用C-V计测定覆盖层中的电容变化,算出表面电荷密度。

[0056] 缺陷内包状况如下测定。用实体显微镜观察上述烧制成的硅基板上的玻璃,如果未确认到直径10μm以上的气泡,则评价为“○”,如果确认有直径10μm以上的气泡,则评价为“×”。

[0057] 翘曲量如下测定。首先,将上述硅基板以向下凸出的方式放置于平台上,将硅基板的圆周上的任意一点用双面胶带紧贴地固定于平台。接着,使用激光位移计测定高度在通过硅基板的固定点和圆中心的直线上的位移。算出所得到的位移的最高点与最低点的高度之差,将该差作为翘曲量进行评价。另外,如果翘曲量为300μm以下,则可以说翘曲量小。

[0058] 气孔率如下测定。首先,将玻璃粉末和光致抗蚀剂液混合,均匀地涂布在重量已知的平滑的硅基板上。接着,在500℃下烧制1小时,在950℃下烧制20分钟,然后用测微计测定玻璃烧结膜的厚度,并测定重量,由此求出玻璃烧结膜的体积密度。接着,计算“(玻璃的密度-烧结膜的体积密度)/玻璃的密度”,作为气孔率。

[0059] 由表1可知,试样No.1～No.5的热膨胀系数、表面电荷密度和翘曲量表现出所期望的值。另外,缺陷内包状况也良好。因此,认为试样No.1～No.5适合作为在低耐压用半导体元件的覆盖中使用的半导体元件覆盖用材料。

[0060] 另一方面,试样No.6的结晶未析出,热膨胀系数高,翘曲量的评价不良。试样No.7和No.8的结晶性强,烧制时粘度急剧升高,因此内包了缺陷。试样No.9的失透性过强,无法成形为玻璃。