



(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 202517596 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：113125488 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 08 日

(51)Int. Cl. : C03C3/091 (2006.01) C03C3/085 (2006.01)
C03C3/087 (2006.01) C03C3/093 (2006.01)
C03C8/02 (2006.01)

(30)優先權：2023/07/18 日本 2023-116624

(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：廣瀨将行 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 12 頁

(54)名稱
半導體元件被覆用玻璃及使用其之半導體元件被覆用材料

(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、耐酸性優異、且焙燒溫度較低。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 SiO₂ 35 ~ 65%、ZnO 0 ~ 8%、B₂O₃ 35 ~ 30%、Al₂O₃ 35 ~ 15%、MgO + CaO + SrO + BaO 8 ~ 35%作為玻璃組成，以莫耳比計 ZnO/SiO₂ 為 0 ~ 0.2，且實質上不含有鉛成分。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

半導體元件被覆用玻璃及使用其之半導體元件被覆用材料

【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、耐酸性優異、且焙燒溫度較低。

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SiO₂ 35～65%、ZnO 0～8%、B₂O₃ 5～30%、Al₂O₃ 5～15%、MgO+CaO+SrO+BaO 8～35%作為玻璃組成，以莫耳比計ZnO/SiO₂為0～0.2，且實質上不含有鉛成分。

【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使用其之半導體元件被覆用材料

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種半導體元件被覆用玻璃及使用其之半導體元件被覆用材料。

【先前技術】

【0002】

矽二極體、電晶體等半導體元件中，半導體元件之包含P-N接合部之表面通常由玻璃被覆。藉此，可謀求半導體元件表面之穩定化，抑制經時性之特性劣化。

【0003】

作為對半導體元件被覆用玻璃所要求之特性，可例舉：(1)熱膨脹係數符合半導體元件之熱膨脹係數，以使不產生因與半導體元件之熱膨脹係數差引起之龜裂等；(2)能夠於低溫(例如900℃以下)下進行被覆，以防止半導體元件之特性劣化；(3)不包含對半導體元件表面產生不良影響之鹼性成分等雜質等。

【0004】

先前，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，但當前就作業性之觀點而言，主要為PbO-SiO₂-Al₂O₃系玻璃、PbO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃系玻璃等鉛系玻璃(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】

然而，鉛系玻璃之鉛成分係對環境有害之成分。由於上述鋅系玻璃包含少量之鉛成分或鉍成分，故不能斷言對環境完全無害。

【0007】

又，鋅系玻璃與鉛系玻璃相比，化學耐久性較差，存在如下問題：於形成被覆層後之酸處理步驟中容易被侵蝕。因此，需要於被覆層之表面進一步形成保護膜而進行酸處理。

【0008】

另一方面，若增多玻璃組成中之 SiO_2 之含量，則耐酸性提昇，並且半導體元件之逆耐壓提昇，但由於玻璃之焙燒溫度提高，故於被覆步驟中有使半導體元件之特性劣化之虞。

【0009】

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環境負荷較小、耐酸性優異、且焙燒溫度較低之無鉛半導體元件被覆用玻

璃。

[解決問題之技術手段]

【0010】

本發明人進行了努力研究，結果發現，藉由使用具有特定之玻璃組成之 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系玻璃，能夠解決上述技術課題，從而以本發明之形式提出。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 SiO_2 35~65%、 ZnO 0~8%、 B_2O_3 5~30%、 Al_2O_3 5~15%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 8~35%作為玻璃組成，以莫耳比計 ZnO/SiO_2 為0~0.2，且實質上不含有鉛成分。此處，「實質上不含有」意指並非刻意地添加相應成分作為玻璃成分，並非意指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相應成分之含量未達0.1質量%。又，「 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 」係 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 之含量之合計量。「 ZnO/SiO_2 」係 ZnO 之含量除以 SiO_2 之含量所得之值。

【0011】

如上所述，本發明之半導體元件被覆用玻璃限制了各成分之含有範圍，藉此，環境負荷較小，耐酸性提昇，並且容易降低焙燒溫度。

結果，適於被覆半導體元件。

【0012】

本發明之半導體元件被覆用材料較佳為含有：包含上述半導體元件被覆用玻璃之玻璃粉末75~100質量%、陶瓷粉末0~25質量%。

【0013】

本發明之半導體元件被覆用材料較佳為於30~300℃之溫度範圍內之熱膨脹係數為 $20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 55 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下。此處，「於30~300℃之溫度

範圍內之熱膨脹係數」係指藉由推桿式熱膨脹係數測定裝置所測得之值。

[發明之效果]

【0014】

根據本發明，可提供一種環境負荷較小、耐酸性優異、且焙燒溫度較低之無鉛半導體元件被覆用玻璃。

【實施方式】

【0015】

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 SiO_2 35～65%、 ZnO 0～8%、 B_2O_3 5～30%、 Al_2O_3 5～15%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 8～35%作為玻璃組成，以莫耳比計 ZnO/SiO_2 為0～0.2，且實質上不含有鉛成分。以下，對如上限定各成分之含量之理由進行說明。再者，於以下之各成分之含量之說明中，%表述只要無特別說明，則意指莫耳%。於本說明書中，使用「～」表示之數值範圍意指分別包含「～」前後所記載之數值作為最小值及最大值之範圍。

【0016】

SiO_2 係玻璃之網結構形成成分，係提高耐酸性之成分。其含量為35～65%，較佳為36～62%、37～60%、38～58%、39～56%，尤佳為40～55%。若 SiO_2 之含量過少，則耐酸性容易降低，又，難以玻璃化。另一方面，若 SiO_2 之含量過多，則玻璃之焙燒溫度變高，於被覆步驟中容易使半導體元件之特性劣化。

【0017】

ZnO 係使玻璃穩定化之成分。 ZnO 之含量較佳為0～8%、0～6%，尤佳為0.1～5%。若 ZnO 之含量過少，則熔融時之失透性變強，難以獲得均

質之玻璃。另一方面，若ZnO之含量過多，則於熔融時玻璃容易發生相分離，於焙燒時容易析出晶體，又，耐酸性容易降低。

【0018】

若ZnO/SiO₂過大，則於熔融時玻璃容易發生相分離，於焙燒時容易析出晶體，且耐酸性容易降低，因此ZnO/SiO₂為0～0.2，較佳為0～0.18、0～0.16，尤佳為0～0.14。

【0019】

B₂O₃係玻璃之網結構形成成分，係提高軟化流動性之成分。B₂O₃之含量為5～30%，較佳為8～27%，尤佳為10～25%。若B₂O₃之含量過少，則結晶性變強，因此於被覆時軟化流動性受損，難以對半導體元件表面均勻地被覆。另一方面，若B₂O₃之含量過多，則有耐酸性降低之傾向。

【0020】

Al₂O₃係使玻璃穩定化之成分。Al₂O₃之含量為5～15%，較佳為7～13%，尤佳為9～12%。若Al₂O₃之含量過少，則難以玻璃化。另一方面，若Al₂O₃之含量過多，則有焙燒溫度變得過高之虞。

【0021】

MgO、CaO、SrO、BaO係降低玻璃之黏性之成分。MgO + CaO + SrO + BaO為8～35%，較佳為9～33%，尤佳為11～31%。若MgO + CaO + SrO + BaO過少，則玻璃之軟化溫度容易上升。另一方面，若MgO + CaO + SrO + BaO過多，則有熱膨脹係數變得過高，或耐酸性、絕緣性降低之傾向。

【0022】

再者，MgO、CaO、SrO、BaO之含量之較佳之範圍如下所述。

【0023】

MgO之含量較佳為0～22%、4～22%、8～22%、9～21%，尤佳為10～20%。

【0024】

CaO之含量較佳為0～15%、1～14%、2～13%、3～12%，尤佳為4～11%。

【0025】

SrO之含量較佳為0～10%、0～8%、0～6%、0～4%，尤佳為0.1～2%。

【0026】

BaO之含量較佳為0～10%、0～8%、0～6%、0～4%，尤佳為0.1～2%。

【0027】

除上述成分以外，亦可含有至多7%(較佳為至多3%)之其他成分(例如MnO₂、Bi₂O₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅、CeO₂、Sb₂O₃等)。

【0028】

就環境方面之觀點而言，較佳為實質上不含有鉛成分(例如PbO等)，且實質上亦不含有F、Cl。又，較佳為實質上亦不含有對半導體元件表面造成不良影響之鹼性成分(Li₂O、Na₂O及K₂O)。

【0029】

本發明之半導體元件被覆用玻璃較佳為粉末狀、即玻璃粉末。若加工成玻璃粉末，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。

【0030】

玻璃粉末之平均粒徑 D_{50} 較佳為25 μm 以下，尤佳為15 μm 以下。若玻璃粉末之平均粒徑 D_{50} 過大，則難以進行漿料化。又，亦難以利用電泳法進行漿料塗佈。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 μm 以上。再者，「平均粒徑 D_{50} 」係以體積為基準所測得之值，係指藉由雷射繞射法所測得之值。

【0031】

本發明之半導體元件被覆用玻璃例如可藉由如下方式而獲得：調製各氧化物成分之原料粉末而製成批料，於1500℃左右下熔融約1小時進行玻璃化後，進行成形(其後，視需要進行粉碎、分級)。

【0032】

本發明之半導體元件被覆用材料含有包含上述半導體元件被覆用玻璃之玻璃粉末，但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。陶瓷粉末較佳為堇青石粉末。

【0033】

陶瓷粉末相對於複合粉末100質量%，較佳為25%以下、未達25%，尤佳為未達20%。即，較佳為玻璃粉末75～100質量%且陶瓷粉末0～25質量%、玻璃粉末超過75質量%～100質量%且陶瓷粉末0質量%～未達25質量%，尤佳為玻璃粉末超過80質量%～100質量%且陶瓷粉末0質量%～未達20質量%。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。

【0034】

陶瓷粉末之平均粒徑 D_{50} 較佳為30 μm 以下，尤佳為20 μm 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降低。陶瓷粉末之平均粒徑 D_{50} 之下限並無特別限定，實際上為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上。

【0035】

本發明之半導體元件被覆用材料於 $30\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內之熱膨脹係數較佳為 $20\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}\sim 55\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $30\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}\sim 50\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。若熱膨脹係數處於上述範圍外，則容易產生因與半導體元件之熱膨脹係數差引起之龜裂、翹曲等。

【0036】

本發明之半導體元件被覆用材料較佳為焙燒溫度為 900°C 以下，尤佳為 880°C 以下。若焙燒溫度過高，則於被覆步驟中有損害半導體元件之特性之虞。

[實施例]

【0037】

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

【0038】

表1示出了本發明之實施例(試樣No.1～4)及比較例(試樣No.5～9)。

【0039】

[表1]

玻璃粉末(莫耳%)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
SiO ₂	39	49	54	49	68	55	42	36	54
ZnO	5	0	7	0	0	16	0	8	3
B ₂ O ₃	21	24	12	15	11	10	31	21	12
Al ₂ O ₃	10	12	12	11	11	5	10	10	16
MgO	15	12	10	15	8	12	9	15	10
CaO	10	3	5	10	1	2	5	10	5
SrO	0	0	0	0	1	0	1	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	2	0	0
MgO + CaO + BaO + SrO	25	15	15	25	10	14	17	25	15
ZnO/SiO ₂	0.13	0	0.13	0	0	0.29	0	0.22	0.06
相分離之有無	無	無	無	無	無	有	無	無	無
陶瓷粉末(質量%)	無	無	堇青石5	無	無	無	無	無	無
軟化點(℃)	840	840	880	865	960	-	820	830	890
焙燒溫度(℃)	860	860	900	885	980	-	840	850	910
熱膨脹係數(×10 ⁻⁷ /℃)	44	46	45	48	38	-	44	44	45
耐酸性	○	○	○	○	○	-	×	×	○

【0040】

各試樣係以如下方式製作。首先，以成為表中之玻璃組成之方式調製原料粉末而製成批料，於1500℃下熔融1小時進行玻璃化。繼而，使熔融玻璃成形為膜狀後，藉由球磨機進行粉碎，使用350網目之篩進行分級，獲得平均粒徑D₅₀為12 μm之玻璃粉末。再者，於試樣No.3中，對所獲得之玻璃粉末添加表中所記載之量之堇青石粉末(平均粒徑D₅₀：12 μm)，製成複合粉末。

【0041】

對於各試樣，對軟化點、熱膨脹係數及耐酸性進行評價。將其結果示於表1。

【0042】

軟化點係使用宏觀型示差熱分析計進行測定。具體而言，使用宏觀

型示差熱分析計對各玻璃粉末試樣進行測定而獲得圖，於該圖中將第四拐點之值作為軟化點。再者，焙燒溫度設為比軟化點高 20°C 之溫度。

【0043】

熱膨脹係數係使用推桿式熱膨脹係數測定裝置，於 $30\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內所測得之值。

【0044】

耐酸性係以如下方式進行評價。將各試樣加壓成型為直徑 20 mm 、厚度 4 mm 左右之大小後，於軟化點 $+20^{\circ}\text{C}$ 下進行焙燒而製作燒結體，將燒結體於 25°C 之 30% 硝酸中浸漬1分鐘，根據1分鐘後之質量減少計算出每單位面積之質量變化。再者，將每單位面積之質量變化未達 1.0 mg/cm^2 者設為「○」，將 1.0 mg/cm^2 以上者設為「×」。

【0045】

根據表1可知，試樣No.1～4之熱膨脹係數為 $44\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}\sim 48\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，焙燒溫度為 900°C 以下，且耐酸性之評價亦良好。因此，認為試樣No.1～4適宜作為半導體元件被覆用材料。另一方面，試樣No.5之焙燒溫度較高。試樣No.6於熔融時發生相分離。試樣No.7之耐酸性較低。試樣No.8之耐酸性較低。試樣No.9之焙燒溫度較高。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種半導體元件被覆用玻璃，其特徵在於以莫耳%計含有 SiO_2 35～65%、 ZnO 0～8%、 B_2O_3 5～30%、 Al_2O_3 5～15%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 8～35%作為玻璃組成，以莫耳比計 ZnO/SiO_2 為0～0.2，且實質上不含有鉛成分。

【請求項2】

一種半導體元件被覆用材料，其特徵在於含有：包含如請求項1之半導體元件被覆用玻璃之玻璃粉末75～100質量%、陶瓷粉末0～25質量%。

【請求項3】

如請求項2之半導體元件被覆用材料，其於30～300℃之溫度範圍內之熱膨脹係數為 $20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 55 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。