202411171

(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 202411171 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：112123857 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl.： *C03C3/062 (2006.01)* *C03C3/066 (2006.01)*
C03C3/093 (2006.01) *C03C8/04 (2006.01)*
H01L23/29 (2006.01) *H01L23/31 (2006.01)*

(30)優先權：2022/06/29 日本 2022-104342
2022/09/28 日本 2022-154523
2023/03/29 日本 2023-052803

(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：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 14 頁

(54)名稱

半導體元件覆蓋用玻璃、半導體元件覆蓋用材料以及半導體元件覆蓋用燒結體

(57)摘要

本發明提供一種環境負荷小、熱膨脹係數低、且表面電荷密度低的半導體元件覆蓋用玻璃。一種半導體元件覆蓋用玻璃，其特徵在於，作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO_2 30%～未滿 53%、ZnO 15%～ 30%、Al_2O_3 2%～ 14%、B_2O_3 0%～ 10%、MgO+CaO 超過 11%且等於或小於 30%，實質上不含有鉛成分。

【發明摘要】

【中文發明名稱】半導體元件覆蓋用玻璃、半導體元件覆蓋用材料以及半導體元件覆蓋用燒結體

【中文】

本發明提供一種環境負荷小、熱膨脹係數低、且表面電荷密度低的半導體元件覆蓋用玻璃。一種半導體元件覆蓋用玻璃，其特徵在於，作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO_2 30%～未滿 53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO 超過 11%且等於或小於 30%，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

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】半導體元件覆蓋用玻璃、半導體元件覆蓋用材料以及半導體元件覆蓋用燒結體

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種半導體元件覆蓋用玻璃、半導體元件覆蓋用材料以及半導體元件覆蓋用燒結體。

【先前技術】

【0002】 矽二極體、電晶體等半導體元件一般而言由玻璃覆蓋半導體元件的包含 P-N 接合部的表面。藉此，可謀求半導體元件表面的穩定化，抑制經時的特性劣化。

【0003】 作為對半導體元件覆蓋用玻璃所要求的特性，可列舉：(1)熱膨脹係數適合於半導體元件的熱膨脹係數，以避免產生由與半導體元件的熱膨脹係數差引起的裂紋等，(2)為了防止半導體元件的特性劣化，能夠於低溫（例如 900℃以下）下覆蓋，(3)不包含對半導體元件表面造成不良影響的鹼成分等雜質等。

【0004】 自先前以來，作為半導體元件覆蓋用玻璃，已知有 ZnO-B_2O_3-SiO_2 系等鋅系玻璃、PbO-SiO_2-Al_2O_3 系玻璃、PbO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3 系玻璃等鉛系玻璃，但目前就作業性的觀點而言，PbO-SiO_2-Al_2O_3 系玻璃、PbO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3 系玻璃等鉛系玻璃成為主流（例如，參照專利文獻 1～專利文獻 4）。

[現有技術文獻]

[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】

【0006】 [發明所欲解決之課題] 但是，鉛系玻璃的鉛成分是對環境有害的成分。另外，由於所述鋅系玻璃包含少量的鉛成分或鉍成分，因此無法斷言對環境完全無害。

【0007】 進而，鋅系玻璃具有玻璃的熱膨脹係數變高的傾向，於覆蓋 Si 等半導體元件表面時，有於半導體元件中產生裂紋或產生翹曲之虞。

【0008】 另一方面，若增多玻璃組成中的 SiO_2 的含量，則熱膨脹係數降低，並且半導體元件的反向電壓變高，半導體元件不易發生故障。但是，若反向電壓變高，則產生半導體元件的反向漏電流變大的不良情況。特別是於低耐壓用途的半導體元件中，反向漏電流成為問題，因此需要藉由降低玻璃的表面電荷密度來抑制反向漏電流。

【0009】 因此，本發明是鑒於所述情況而完成，其技術性課題在於提供一種環境負荷小、熱膨脹係數低、且表面電荷密度低的半導體元件覆蓋用玻璃。

[解決課題之手段]

【0010】 本發明者進行了努力研究，結果發現，藉由使用具有特定的玻璃組成的 SiO_2-ZnO-Al_2O_3 系玻璃，可解決所述技術性課題，從而作為本發明提出。即，本發明的半導體元件覆蓋用玻璃的特徵在於，作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO_2 30%～未滿 53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO 超過 11%且等於或小於 30%，實質上不含有鉛成分。此處，「MgO+CaO」是指 MgO 與 CaO 的合計量。另外，所謂「實質上不含有～」是指不有意地添加相符成分作為玻璃成分，並不意味著甚至將不可避免地混入的雜質完全排除。具體而言，是指包含雜質的相符成分的含量未滿 0.1 質量%。

【0011】 如所述般，本發明的半導體元件覆蓋用玻璃對各成分的含有範圍進行限制。藉此，環境負荷小，具有低的熱膨脹係數，並且表面電荷密度降低。結果，能夠較佳地用於低耐壓用途的半導體元件的覆蓋。

【0012】 本發明的半導體元件覆蓋用玻璃較佳為於熱處理後，含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶。此處，所謂「熱處理」是指於 800℃～1000℃下 10 分鐘以上的熱處理。

【0013】 本發明的半導體元件覆蓋用材料較佳為含有包含所述的半導體元件覆蓋用玻璃的玻璃粉末。

【0014】 本發明的半導體元件覆蓋用材料較佳為於熱處理後，於 30℃～300℃的溫度範圍內的熱膨脹係數為 20×10^{-7}/℃以上且 48×10^{-7}/℃以下。藉此，容易避免於半導體元件產生裂紋或翹曲的

情況。此處，「30℃～300℃的溫度範圍內的熱膨脹係數」是指藉由推桿式熱膨脹係數測定裝置進行測定而得的值。

【0015】 本發明的半導體元件覆蓋用燒結體的特徵在於，含有Zn_2SiO_4作為主結晶，Zn_2SiO_4的體積比率為10%～40%。再者，所謂半導體元件覆蓋用燒結體是對半導體元件覆蓋用材料進行熱處理而成者。

【0016】 本發明的半導體元件覆蓋用燒結體的特徵在於，含有Zn_2SiO_4作為主結晶，氣孔率為10%以下。

【0017】 本發明的半導體元件覆蓋用燒結體較佳為作為玻璃組成，以莫耳%計含有SiO_2 30%～未滿53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO超過11%且等於或小於30%，實質上不含有鉛成分。

[發明的效果]

【0018】 藉由本發明，可提供環境負荷小、熱膨脹係數低、且表面電荷密度低的半導體元件覆蓋用玻璃。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0019】 本發明的半導體元件覆蓋用玻璃的特徵在於，作為玻璃組成，以莫耳%計含有SiO_2 30%～未滿53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO超過11%且等於或小於30%，實質上不含有鉛成分。以下說明對結晶相及各成分的含

量進行限定的理由。再者，於以下各成分的含量的說明中，只要無特別說明，則%表達是指莫耳%。另外，只要無特別記載，則於本說明書中使用「～」所表示的數值範圍是指分別包含「～」的前後記載的數值作為最小值及最大值的範圍。

【0020】 SiO_2 是玻璃的網眼形成成分，是提高耐酸性的成分。另外，是 Zn_2SiO_4 的構成成分。SiO_2 的含量為 30%～未滿 53%，較佳為 30%～52%、30%～51%、30%～50%、30%～未滿 50%、32%～48%，特佳為 35%～45%。若 SiO_2 的含量過少，則熱膨脹係數容易上升，另外有耐酸性降低的傾向。另外，Zn_2SiO_4 難以析出，覆蓋材料的熱膨脹係數變得過高，煅燒覆蓋時的翹曲變大。另一方面，若 SiO_2 的含量過多，則煅燒溫度變得過高，無法以適當的溫度形成覆蓋層。

【0021】 ZnO 是使玻璃穩定化的成分。另外，是 Zn_2SiO_4 的構成成分。ZnO 的含量為 15%～30%，較佳為 17%～28%、19%～26%、19.5%～未滿 25%，特佳為 20%～24%。若 ZnO 的含量過少，則熔融時的失透性變強，難以獲得均質的玻璃。另外，Zn_2SiO_4 難以析出，覆蓋材料的熱膨脹係數變得過高，煅燒覆蓋時的翹曲變大。另一方面，若 ZnO 的含量過多，則耐酸性容易降低。另外，結晶性變得過強，煅燒時黏度急遽提高，容易於覆蓋材料中內包氣泡等缺陷。

【0022】 SiO_2+ZnO（SiO_2 與 ZnO 的合計量）較佳為 45%～未滿 80%、50%～70%，特佳為 55%～未滿 65%。若 SiO_2 與 ZnO 的合

計量過少，則 Zn_2SiO_4 難以析出，覆蓋材料的熱膨脹係數變得過高，煅燒覆蓋時的翹曲變大。另一方面，若 SiO_2 與 ZnO 的合計量過多，則結晶性變得過強，煅燒時黏度急遽提高，容易於覆蓋材料中內包氣泡等缺陷。

【0023】 Al_2O_3 是使玻璃穩定化並且調整表面電荷密度的成分。Al_2O_3 的含量為 2%～14%，較佳為 4%～12%，特佳為 5%～10%。若 Al_2O_3 的含量過少，則於成形時玻璃容易失透。另一方面，若 Al_2O_3 的含量過多，則有表面電荷密度變得過大之虞。

【0024】 B_2O_3 是玻璃的網眼形成成分，是提高軟化流動性的成分。B_2O_3 的含量為 0%～10%，較佳為 0%～7%、0%～5%，特佳為 0%～3%。若 B_2O_3 的含量過多，則難以使玻璃結晶化，另外有耐酸性降低的傾向。

【0025】 MgO 與 CaO 是降低玻璃的黏性的成分。MgO 與 CaO 的合計量為超過 11%且等於或小於 30%，較佳為 12%～28%、15%～25%，特佳為 16%～24%。若 MgO 與 CaO 的合計量過少，則玻璃的煅燒溫度容易上升。另一方面，若 MgO 與 CaO 的合計量過多，則有熱膨脹係數變得過高、耐化學品性降低、絕緣性降低之虞。

【0026】 就環境方面的觀點而言，較佳為實質上不含有鉛成分（例如 PbO 等），且實質上亦不含有 Bi_2O_3、F、Cl。另外，較佳為實質上亦不含有對半導體元件表面造成不良影響的鹼成分（Li_2O、Na_2O 及 K_2O）。

【0027】 除了含有所述成分以外，亦可更含有至多 7%（較佳為至

多 3%）的其他成分（例如，SrO、BaO、MnO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、CeO_2、Sb_2O_3 等）。

【0028】 本發明的半導體元件覆蓋用玻璃較佳為於熱處理後，含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶。Zn_2SiO_4 具有非常接近作為本發明玻璃的覆蓋對象的矽的熱膨脹係數，具有大幅度抑制覆蓋後煅燒時的翹曲的產生的作用。再者，除了含有 Zn_2SiO_4 以外，亦可同時含有 $ZnAl_2O_4$ 等結晶。

【0029】 另外，Zn_2SiO_4 的體積比率較佳為 10%～40%、12%～35%，特佳為 15%～30%。若 Zn_2SiO_4 的體積比率過小，則覆蓋材料的熱膨脹係數變得過高，覆蓋後煅燒時的翹曲變大。另一方面，若 Zn_2SiO_4 的體積比率過大，則玻璃的黏性於軟化點以上急遽變高，容易內包氣泡等缺陷。所謂「Zn_2SiO_4 的體積比率」是指對藉由 X 射線繞射法獲得的 Zn_2SiO_4 的波峰進行背景去除，將結晶相的尖銳的波峰的積分強度除以非晶質層（玻璃）的寬廣的波峰的積分強度並加以百倍而得的數值。

【0030】 本發明的半導體元件覆蓋用材料較佳為包含將所述半導體元件覆蓋用玻璃加工成粉末狀而得者，即玻璃粉末。若加工成玻璃粉末，則例如可使用糊劑法、電泳塗佈法等容易地進行半導體元件表面的覆蓋。之後，對半導體元件覆蓋用材料進行熱處理，藉此能夠利用半導體元件覆蓋用燒結體覆蓋半導體元件表面。

【0031】 玻璃粉末的平均粒子徑 D_{50} 較佳為 25 μm 以下，特佳為 15 μm 以下。若玻璃粉末的平均粒子徑 D_{50} 過大，則難以糊劑化。

另外，利用電泳法的粉末附著亦變得困難。再者，玻璃粉末的平均粒子徑 D_{50} 的下限並無特別限定，但實際上為 0.1 μm 以上。再者，「平均粒子徑 D_{50}」是按照體積基準進行測定而得的值，是指利用雷射繞射法進行測定而得的值。

【0032】 玻璃粉末例如可藉由調合各氧化物成分的原料粉末而製成配合料，於 1500℃ 左右下熔融約 1 小時進行玻璃化後，並進行成形（之後，視需要粉碎、分級）來獲得。

【0033】 於本發明的半導體元件覆蓋用材料中，較佳為於熱處理後，於 30℃～300℃ 的溫度範圍內的熱膨脹係數為 20×10^{-7}/℃ 以上且 48×10^{-7}/℃ 以下，特佳為 30×10^{-7}/℃ 以上且 45×10^{-7}/℃ 以下。若熱膨脹係數處於所述範圍外，則容易產生由與半導體元件的熱膨脹係數差引起的裂紋、翹曲等。

【0034】 於本發明的半導體元件覆蓋用材料中，較佳為於熱處理後，例如於覆蓋 1500 V 以下的半導體元件表面的情況下，表面電荷密度為 10×10^{11}/cm^2 以下，特佳為 8×10^{11}/cm^2 以下。若表面電荷密度過高，則耐壓性提高，但同時有漏電流亦變大的傾向。再者，「表面電荷密度」是指藉由後述的實施例的欄中記載的方法進行測定而得的值。

【0035】 本發明的半導體元件覆蓋用燒結體含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶。另外，較佳為作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO_2 30%～未滿 53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO 超過 11%且等於或小於 30%，實質上不含有鉛成分。再

者，半導體元件覆蓋用燒結體的各成分的含量的較佳的範圍、及Zn_2SiO_4的析出量的較佳的範圍與半導體元件覆蓋用玻璃相同。

【0036】 本發明的半導體元件覆蓋用燒結體較佳為氣孔率為 10%以下、8%以下，特佳為 5%以下。若氣孔率過高，則覆蓋變得不充分，有對耐壓性產生不良影響之虞。再者，實際上氣孔率的下限值為 0.1%以上。

【0037】 再者，亦可於非晶質玻璃粉末中混合 ZnO 粉末等成核劑後，對其混合粉末進行熱處理，藉此製作含有Zn_2SiO_4作為主結晶的半導體元件覆蓋用燒結體。

[實施例]

【0038】 以下，基於實施例對本發明進行詳細說明。再者，以下的實施例僅為示例。本發明並不受以下實施例的任何限定。

【0039】 表 1 表示本發明的實施例（試樣 No.1～試樣 No.5）與比較例（試樣 No.6～試樣 No.9）。

【0040】 [表 1]

（莫耳%）	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的體積比率（%）	28	22	32	39	17	0	45	47	失透
熱膨脹係數（$\times10^{-7}$/℃）	40	42	39	37	41	53	34	34	無法測定
表面電荷密度（$\times10^{11}$/cm^2）	9	7	4	6	7	9	4	7	無法測定
缺陷內包狀況	○	○	○	○	○	○	×	×	無法測定
翹曲量（μm）	230	290	210	170	250	510	150	150	無法測定
氣孔率（%）	3	3	2	3	2	2	25	27	無法測定

【0041】 各試樣如以下般製作。首先，以成為表中的玻璃組成的方式調合原料粉末製成配合料，於 1500℃下熔融 1 小時而進行玻璃化。繼而，將熔融玻璃成形為膜狀後，利用球磨機進行粉碎，並使用 350 目的篩進行分級，從而獲得平均粒子徑 D_{50} 為 12 μm 的玻璃粉末。

【0042】 對於各試樣評價 Zn_2SiO_4 的體積比率、熱膨脹係數、表面電荷密度、缺陷內包狀況、翹曲量及氣孔率。將其結果示於表 1。

【0043】 Zn_2SiO_4 的體積比率如以下般進行測定。將玻璃粉末成型為紐扣形狀，利用研缽將於 800℃～950℃下進行 10 分鐘熱處理而得者粉碎，並利用 X 射線繞射裝置獲得繞射波峰，進行背景去除後，關於歸屬於 Zn_2SiO_4 的波峰，源自結晶的波峰的積分強度除以源自玻璃的波峰的積分強度並乘以 100。

【0044】 熱膨脹係數是如下值，即，將於 800℃～950℃下進行 10 分鐘熱處理而得者作為測定試樣，使用推桿式熱膨脹係數測定裝置，於 30℃～300℃的溫度範圍內進行測定而得的值。

【0045】 表面電荷密度如以下般進行測定。首先，將各試樣分散於有機溶媒中，藉由電泳使其以成為一定的膜厚的方式附著於矽基板表面後，於結晶化進行的溫度下煅燒而形成覆蓋層。接下來，於覆蓋層的表面形成鋁電極後，使用 C-V 計測定覆蓋層中的電容的變化，計算出表面電荷密度。

【0046】 缺陷內包狀況如以下般進行測定。利用立體顯微鏡觀察所述中煅燒後的矽基板上的玻璃，若未確認到直徑 10 μm 以上的氣泡則設為「○」，若確認到直徑 10 μm 以上的氣泡則設為「×」。

【0047】 翹曲量如以下般進行測定。首先，將所述矽基板以向下凸出的方式放置於壓盤上，利用雙面膠帶將矽基板的圓周上的任意一點密接固定於壓盤。接下來，使用雷射位移計測定通過矽基板的固定點與圓中心的直線上的高度的位移。計算出所獲得的位移的最高點與最低點的高度之差，將該差評價為翹曲量。再者，若翹曲量為 300 μm 以下，則可以說翹曲量小。

【0048】 氣孔率如以下般進行測定。首先，將玻璃粉末與光阻劑液混合，並均勻地塗佈於重量已知的平滑的矽基板上。接下來，於 500℃下進行 1 小時煅燒，於 950℃下進行 20 分鐘煅燒後，利用測微計測定玻璃燒結膜的厚度，並測定重量，藉此求出玻璃燒結膜的體積密度。接下來，計算出「（玻璃的密度-燒結膜的體積密度）/

玻璃的密度」，作為氣孔率。

【0049】 由表 1 明確，試樣 No.1～試樣 No.5 的熱膨脹係數、表面電荷密度及翹曲量顯示出所期望的值。另外，缺陷內包狀況亦良好。因此，認為試樣 No.1～試樣 No.5 較佳作為用於低耐壓用半導體元件的覆蓋的半導體元件覆蓋用材料。

【0050】 另一方面，試樣 No.6 未析出結晶，熱膨脹係數高，翹曲量的評價不良。試樣 No.7 及試樣 No.8 的結晶性強，於煅燒時黏度急遽提高，因此內包缺陷。試樣 No.9 的失透性過強，無法成形為玻璃。

【符號說明】

【0051】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種半導體元件覆蓋用玻璃，其特徵在於，作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO_2 30%～未滿 53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO 超過 11%且等於或小於 30%，實質上不含有鉛成分。

【請求項2】 如請求項 1 所述的半導體元件覆蓋用玻璃，其中於熱處理後，含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶。

【請求項3】 一種半導體元件覆蓋用材料，其特徵在於，含有包含如請求項 1 或 2 所述的半導體元件覆蓋用玻璃的玻璃粉末。

【請求項4】 如請求項 3 所述的半導體元件覆蓋用材料，其中於熱處理後，於 30℃～300℃的溫度範圍內的熱膨脹係數為 20×10^{-7}/℃以上且 48×10^{-7}/℃以下。

【請求項5】 一種半導體元件覆蓋用燒結體，其特徵在於，含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶，Zn_2SiO_4 的體積比率為 10%～40%。

【請求項6】 一種半導體元件覆蓋用燒結體，其特徵在於，含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶，氣孔率為 10%以下。

【請求項7】 如請求項 5 或 6 所述的半導體元件覆蓋用燒結體，其中作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO_2 30%～未滿 53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO 超過 11%且等於或小於 30%，實質上不含有鉛成分。

【發明說明書】

【中文發明名稱】半導體元件覆蓋用玻璃、半導體元件覆蓋用材料以及半導體元件覆蓋用燒結體

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種半導體元件覆蓋用玻璃、半導體元件覆蓋用材料以及半導體元件覆蓋用燒結體。

【先前技術】

【0002】 矽二極體、電晶體等半導體元件一般而言由玻璃覆蓋半導體元件的包含 P-N 接合部的表面。藉此，可謀求半導體元件表面的穩定化，抑制經時的特性劣化。

【0003】 作為對半導體元件覆蓋用玻璃所要求的特性，可列舉：(1)熱膨脹係數適合於半導體元件的熱膨脹係數，以避免產生由與半導體元件的熱膨脹係數差引起的裂紋等，(2)為了防止半導體元件的特性劣化，能夠於低溫（例如 900℃以下）下覆蓋，(3)不包含對半導體元件表面造成不良影響的鹼成分等雜質等。

【0004】 自先前以來，作為半導體元件覆蓋用玻璃，已知有 ZnO-B_2O_3-SiO_2 系等鋅系玻璃、PbO-SiO_2-Al_2O_3 系玻璃、PbO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3 系玻璃等鉛系玻璃，但目前就作業性的觀點而言，PbO-SiO_2-Al_2O_3 系玻璃、PbO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3 系玻璃等鉛系玻璃成為主流（例如，參照專利文獻 1～專利文獻 4）。

[現有技術文獻]

[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】

【0006】 [發明所欲解決之課題] 但是，鉛系玻璃的鉛成分是對環境有害的成分。另外，由於所述鋅系玻璃包含少量的鉛成分或鉍成分，因此無法斷言對環境完全無害。

【0007】 進而，鋅系玻璃具有玻璃的熱膨脹係數變高的傾向，於覆蓋 Si 等半導體元件表面時，有於半導體元件中產生裂紋或產生翹曲之虞。

【0008】 另一方面，若增多玻璃組成中的 SiO_2 的含量，則熱膨脹係數降低，並且半導體元件的反向電壓變高，半導體元件不易發生故障。但是，若反向電壓變高，則產生半導體元件的反向漏電流變大的不良情況。特別是於低耐壓用途的半導體元件中，反向漏電流成為問題，因此需要藉由降低玻璃的表面電荷密度來抑制反向漏電流。

【0009】 因此，本發明是鑒於所述情況而完成，其技術性課題在於提供一種環境負荷小、熱膨脹係數低、且表面電荷密度低的半導體元件覆蓋用玻璃。

[解決課題之手段]

【0010】 本發明者進行了努力研究，結果發現，藉由使用具有特定的玻璃組成的 SiO_2-ZnO-Al_2O_3 系玻璃，可解決所述技術性課題，從而作為本發明提出。即，本發明的半導體元件覆蓋用玻璃的特徵在於，作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO_2 30%～未滿 53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO 超過 11%且等於或小於 30%，實質上不含有鉛成分。此處，「MgO+CaO」是指 MgO 與 CaO 的合計量。另外，所謂「實質上不含有～」是指不有意地添加相符成分作為玻璃成分，並不意味著甚至將不可避免地混入的雜質完全排除。具體而言，是指包含雜質的相符成分的含量未滿 0.1 質量%。

【0011】 如所述般，本發明的半導體元件覆蓋用玻璃對各成分的含有範圍進行限制。藉此，環境負荷小，具有低的熱膨脹係數，並且表面電荷密度降低。結果，能夠較佳地用於低耐壓用途的半導體元件的覆蓋。

【0012】 本發明的半導體元件覆蓋用玻璃較佳為於熱處理後，含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶。此處，所謂「熱處理」是指於 800℃～1000℃下 10 分鐘以上的熱處理。

【0013】 本發明的半導體元件覆蓋用材料較佳為含有包含所述的半導體元件覆蓋用玻璃的玻璃粉末。

【0014】 本發明的半導體元件覆蓋用材料較佳為於熱處理後，於 30℃～300℃的溫度範圍內的熱膨脹係數為 20×10^{-7}/℃以上且 48×10^{-7}/℃以下。藉此，容易避免於半導體元件產生裂紋或翹曲的

情況。此處，「30℃～300℃的溫度範圍內的熱膨脹係數」是指藉由推桿式熱膨脹係數測定裝置進行測定而得的值。

【0015】 本發明的半導體元件覆蓋用燒結體的特徵在於，含有Zn_2SiO_4作為主結晶，Zn_2SiO_4的體積比率為10%～40%。再者，所謂半導體元件覆蓋用燒結體是對半導體元件覆蓋用材料進行熱處理而成者。

【0016】 本發明的半導體元件覆蓋用燒結體的特徵在於，含有Zn_2SiO_4作為主結晶，氣孔率為10%以下。

【0017】 本發明的半導體元件覆蓋用燒結體較佳為作為玻璃組成，以莫耳%計含有SiO_2 30%～未滿53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO超過11%且等於或小於30%，實質上不含有鉛成分。

[發明的效果]

【0018】 藉由本發明，可提供環境負荷小、熱膨脹係數低、且表面電荷密度低的半導體元件覆蓋用玻璃。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0019】 本發明的半導體元件覆蓋用玻璃的特徵在於，作為玻璃組成，以莫耳%計含有SiO_2 30%～未滿53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO超過11%且等於或小於30%，實質上不含有鉛成分。以下說明對結晶相及各成分的含

量進行限定的理由。再者，於以下各成分的含量的說明中，只要無特別說明，則%表達是指莫耳%。另外，只要無特別記載，則於本說明書中使用「～」所表示的數值範圍是指分別包含「～」的前後記載的數值作為最小值及最大值的範圍。

【0020】 SiO_2 是玻璃的網眼形成成分，是提高耐酸性的成分。另外，是 Zn_2SiO_4 的構成成分。SiO_2 的含量為 30%～未滿 53%，較佳為 30%～52%、30%～51%、30%～50%、30%～未滿 50%、32%～48%，特佳為 35%～45%。若 SiO_2 的含量過少，則熱膨脹係數容易上升，另外有耐酸性降低的傾向。另外，Zn_2SiO_4 難以析出，覆蓋材料的熱膨脹係數變得過高，煅燒覆蓋時的翹曲變大。另一方面，若 SiO_2 的含量過多，則煅燒溫度變得過高，無法以適當的溫度形成覆蓋層。

【0021】 ZnO 是使玻璃穩定化的成分。另外，是 Zn_2SiO_4 的構成成分。ZnO 的含量為 15%～30%，較佳為 17%～28%、19%～26%、19.5%～未滿 25%，特佳為 20%～24%。若 ZnO 的含量過少，則熔融時的失透性變強，難以獲得均質的玻璃。另外，Zn_2SiO_4 難以析出，覆蓋材料的熱膨脹係數變得過高，煅燒覆蓋時的翹曲變大。另一方面，若 ZnO 的含量過多，則耐酸性容易降低。另外，結晶性變得過強，煅燒時黏度急遽提高，容易於覆蓋材料中內包氣泡等缺陷。

【0022】 SiO_2+ZnO（SiO_2 與 ZnO 的合計量）較佳為 45%～未滿 80%、50%～70%，特佳為 55%～未滿 65%。若 SiO_2 與 ZnO 的合

計量過少，則Zn_2SiO_4難以析出，覆蓋材料的熱膨脹係數變得過高，煅燒覆蓋時的翹曲變大。另一方面，若SiO_2與ZnO的合計量過多，則結晶性變得過強，煅燒時黏度急遽提高，容易於覆蓋材料中內包氣泡等缺陷。

【0023】 Al_2O_3是使玻璃穩定化並且調整表面電荷密度的成分。Al_2O_3的含量為2%～14%，較佳為4%～12%，特佳為5%～10%。若Al_2O_3的含量過少，則於成形時玻璃容易失透。另一方面，若Al_2O_3的含量過多，則有表面電荷密度變得過大之虞。

【0024】 B_2O_3是玻璃的網眼形成成分，是提高軟化流動性的成分。B_2O_3的含量為0%～10%，較佳為0%～7%、0%～5%，特佳為0%～3%。若B_2O_3的含量過多，則難以使玻璃結晶化，另外有耐酸性降低的傾向。

【0025】 MgO與CaO是降低玻璃的黏性的成分。MgO與CaO的合計量為超過11%且等於或小於30%，較佳為12%～28%、15%～25%，特佳為16%～24%。若MgO與CaO的合計量過少，則玻璃的煅燒溫度容易上升。另一方面，若MgO與CaO的合計量過多，則有熱膨脹係數變得過高、耐化學品性降低、絕緣性降低之虞。

【0026】 就環境方面的觀點而言，較佳為實質上不含有鉛成分（例如PbO等），且實質上亦不含有Bi_2O_3、F、Cl。另外，較佳為實質上亦不含有對半導體元件表面造成不良影響的鹼成分（Li_2O、Na_2O及K_2O）。

【0027】 除了含有所述成分以外，亦可更含有至多7%（較佳為至

多 3%）的其他成分（例如，SrO、BaO、MnO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、CeO_2、Sb_2O_3 等）。

【0028】 本發明的半導體元件覆蓋用玻璃較佳為於熱處理後，含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶。Zn_2SiO_4 具有非常接近作為本發明玻璃的覆蓋對象的矽的熱膨脹係數，具有大幅度抑制覆蓋後煅燒時的翹曲的產生的作用。再者，除了含有 Zn_2SiO_4 以外，亦可同時含有 $ZnAl_2O_4$ 等結晶。

【0029】 另外，Zn_2SiO_4 的體積比率較佳為 10%～40%、12%～35%，特佳為 15%～30%。若 Zn_2SiO_4 的體積比率過小，則覆蓋材料的熱膨脹係數變得過高，覆蓋後煅燒時的翹曲變大。另一方面，若 Zn_2SiO_4 的體積比率過大，則玻璃的黏性於軟化點以上急遽變高，容易內包氣泡等缺陷。所謂「Zn_2SiO_4 的體積比率」是指對藉由 X 射線繞射法獲得的 Zn_2SiO_4 的波峰進行背景去除，將結晶相的尖銳的波峰的積分強度除以非晶質層（玻璃）的寬廣的波峰的積分強度並加以百倍而得的數值。

【0030】 本發明的半導體元件覆蓋用材料較佳為包含將所述半導體元件覆蓋用玻璃加工成粉末狀而得者，即玻璃粉末。若加工成玻璃粉末，則例如可使用糊劑法、電泳塗佈法等容易地進行半導體元件表面的覆蓋。之後，對半導體元件覆蓋用材料進行熱處理，藉此能夠利用半導體元件覆蓋用燒結體覆蓋半導體元件表面。

【0031】 玻璃粉末的平均粒子徑 D_{50} 較佳為 25 μm 以下，特佳為 15 μm 以下。若玻璃粉末的平均粒子徑 D_{50} 過大，則難以糊劑化。

另外，利用電泳法的粉末附著亦變得困難。再者，玻璃粉末的平均粒子徑 D_{50} 的下限並無特別限定，但實際上為 0.1 μm 以上。再者，「平均粒子徑 D_{50}」是按照體積基準進行測定而得的值，是指利用雷射繞射法進行測定而得的值。

【0032】 玻璃粉末例如可藉由調合各氧化物成分的原料粉末而製成配合料，於 1500℃左右下熔融約 1 小時進行玻璃化後，並進行成形（之後，視需要粉碎、分級）來獲得。

【0033】 於本發明的半導體元件覆蓋用材料中，較佳為於熱處理後，於 30℃～300℃的溫度範圍內的熱膨脹係數為 20×10^{-7}/℃以上且 48×10^{-7}/℃以下，特佳為 30×10^{-7}/℃以上且 45×10^{-7}/℃以下。若熱膨脹係數處於所述範圍外，則容易產生由與半導體元件的熱膨脹係數差引起的裂紋、翹曲等。

【0034】 於本發明的半導體元件覆蓋用材料中，較佳為於熱處理後，表面電荷密度為 10×10^{11}/cm^2 以下，特佳為 8×10^{11}/cm^2 以下。若表面電荷密度過高，則耐壓性提高，但同時有漏電流亦變大的傾向。再者，「表面電荷密度」是指藉由後述的實施例的欄中記載的方法進行測定而得的值。

【0035】 本發明的半導體元件覆蓋用燒結體含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶。另外，較佳為作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO_2 30%～未滿 53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO 超過 11%且等於或小於 30%，實質上不含有鉛成分。再者，半導體元件覆蓋用燒結體的各成分的含量的較佳的範圍、及

Zn_2SiO_4的析出量的較佳的範圍與半導體元件覆蓋用玻璃相同。

【0036】 本發明的半導體元件覆蓋用燒結體較佳為氣孔率為 10%以下、8%以下，特佳為 5%以下。若氣孔率過高，則覆蓋變得不充分，有對耐壓性產生不良影響之虞。再者，實際上氣孔率的下限值為 0.1%以上。

【0037】 再者，亦可於非晶質玻璃粉末中混合 ZnO 粉末等成核劑後，對其混合粉末進行熱處理，藉此製作含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶的半導體元件覆蓋用燒結體。

[實施例]

【0038】 以下，基於實施例對本發明進行詳細說明。再者，以下的實施例僅為示例。本發明並不受以下實施例的任何限定。

【0039】 表 1 表示本發明的實施例（試樣 No.1～試樣 No.5）與比較例（試樣 No.6～試樣 No.9）。

【0040】 [表 1]

（莫耳%）	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的體積比率（%）	28	22	32	39	17	0	45	47	失透
熱膨脹係數（$\times10^{-7}$/℃）	40	42	39	37	41	53	34	34	無法測定
表面電荷密度（$\times10^{11}$/cm^2）	9	7	4	6	7	9	4	7	無法測定
缺陷內包狀況	○	○	○	○	○	○	×	×	無法測定
翹曲量（μm）	230	290	210	170	250	510	150	150	無法測定
氣孔率（%）	3	3	2	3	2	2	25	27	無法測定

【0041】 各試樣如以下般製作。首先，以成為表中的玻璃組成的方式調合原料粉末製成配合料，於 1500℃下熔融 1 小時而進行玻璃化。繼而，將熔融玻璃成形為膜狀後，利用球磨機進行粉碎，並使用 350 目的篩進行分級，從而獲得平均粒子徑 D_{50} 為 12 μm 的玻璃粉末。

【0042】 對於各試樣評價 Zn_2SiO_4 的體積比率、熱膨脹係數、表面電荷密度、缺陷內包狀況、翹曲量及氣孔率。將其結果示於表 1。

【0043】 Zn_2SiO_4 的體積比率如以下般進行測定。將玻璃粉末成型為紐扣形狀，利用研缽將於 800℃～950℃下進行 10 分鐘熱處理而得者粉碎，並利用 X 射線繞射裝置獲得繞射波峰，進行背景去除後，關於歸屬於 Zn_2SiO_4 的波峰，源自結晶的波峰的積分強度除以源自玻璃的波峰的積分強度並乘以 100。

【0044】 熱膨脹係數是如下值，即，將於 800℃～950℃下進行 10 分鐘熱處理而得者作為測定試樣，使用推桿式熱膨脹係數測定裝置，於 30℃～300℃的溫度範圍內進行測定而得的值。

【0045】 表面電荷密度如以下般進行測定。首先，將各試樣分散於有機溶媒中，藉由電泳使其以成為一定的膜厚的方式附著於矽基板表面後，於結晶化進行的溫度下煅燒而形成覆蓋層。接下來，於覆蓋層的表面形成鋁電極後，使用 C-V 計測定覆蓋層中的電容的變化，計算出表面電荷密度。

【0046】 缺陷內包狀況如以下般進行測定。利用立體顯微鏡觀察所述中煅燒後的矽基板上的玻璃，若未確認到直徑 10 μm 以上的氣泡則設為「○」，若確認到直徑 10 μm 以上的氣泡則設為「×」。

【0047】 翹曲量如以下般進行測定。首先，將所述矽基板以向下凸出的方式放置於壓盤上，利用雙面膠帶將矽基板的圓周上的任意一點密接固定於壓盤。接下來，使用雷射位移計測定通過矽基板的固定點與圓中心的直線上的高度的位移。計算出所獲得的位移的最高點與最低點的高度之差，將該差評價為翹曲量。再者，若翹曲量為 300 μm 以下，則可以說翹曲量小。

【0048】 氣孔率如以下般進行測定。首先，將玻璃粉末與光阻劑液混合，並均勻地塗佈於重量已知的平滑的矽基板上。接下來，於 500℃下進行 1 小時煅燒，於 950℃下進行 20 分鐘煅燒後，利用測微計測定玻璃燒結膜的厚度，並測定重量，藉此求出玻璃燒結膜的體積密度。接下來，計算出「（玻璃的密度-燒結膜的體積密度）/

玻璃的密度」，作為氣孔率。

【0049】 由表 1 明確，試樣 No.1～試樣 No.5 的熱膨脹係數、表面電荷密度及翹曲量顯示出所期望的值。另外，缺陷內包狀況亦良好。因此，認為試樣 No.1～試樣 No.5 較佳作為用於低耐壓用半導體元件的覆蓋的半導體元件覆蓋用材料。

【0050】 另一方面，試樣 No.6 未析出結晶，熱膨脹係數高，翹曲量的評價不良。試樣 No.7 及試樣 No.8 的結晶性強，於煅燒時黏度急遽提高，因此內包缺陷。試樣 No.9 的失透性過強，無法成形為玻璃。

【符號說明】

【0051】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種半導體元件覆蓋用玻璃，其特徵在於，作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO_2 30%～未滿 53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO 超過 11%且等於或小於 30%，實質上不含有鉛成分。

【請求項2】 如請求項 1 所述的半導體元件覆蓋用玻璃，其中於熱處理後，含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶。

【請求項3】 一種半導體元件覆蓋用材料，其特徵在於，含有包含如請求項 1 或 2 所述的半導體元件覆蓋用玻璃的玻璃粉末。

【請求項4】 如請求項 3 所述的半導體元件覆蓋用材料，其中於熱處理後，於 30℃～300℃的溫度範圍內的熱膨脹係數為 20×10^{-7}/℃以上且 48×10^{-7}/℃以下。

【請求項5】 一種半導體元件覆蓋用燒結體，其特徵在於，含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶，Zn_2SiO_4 的體積比率為 10%～40%。

【請求項6】 一種半導體元件覆蓋用燒結體，其特徵在於，含有 Zn_2SiO_4 作為主結晶，氣孔率為 10%以下。

【請求項7】 如請求項 5 所述的半導體元件覆蓋用燒結體，其中作為玻璃組成，以莫耳%計含有 SiO_2 30%～未滿 53%、ZnO 15%～30%、Al_2O_3 2%～14%、B_2O_3 0%～10%、MgO+CaO 超過 11%且等於或小於 30%，實質上不含有鉛成分。