



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101298365 B

(45) 授权公告日 2011.04.27

(21) 申请号 200810036190.7

CN 1087883 A, 1994.06.15,

(22) 申请日 2008.04.17

CN 1830856 A, 2006.09.13,

(73) 专利权人 东华大学

JP 昭 56-84340 A, 1981.07.09,

地址 201620 上海市松江区人民北路 2999 号

CN 1067032 A, 1992.12.16,

审查员 赵华英

(72) 发明人 韩文爵 王海风 罗春炼 田海兵

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 翁若莹

(51) Int. Cl.

C03C 8/24 (2006.01)

C03C 12/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6355586 B1, 2002.03.12, 说明书第 1 栏
倒数第 3 行至第 14 栏表 3.

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉的
制备和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉的制备和应用,包括下列步骤:将 ZnO, B₂O₃, SiO₂, Pb₃O₄ 等组分原料按重量百分比称量,搅拌均匀,熔炼成玻璃液,轧成碎薄片,烘干过筛,制得微晶玻璃粉,在 ZrO₂ 胶体中掺入 Y₂O₃ 制备超细 ZrO₂ 粉;再将玻璃粉和超细 ZrO₂ 粉按一定比例混和,制得改性锌硼硅铅系玻璃粉。将改性玻璃粉调和成浆料,再将浆料均匀地涂封在电子、半导体器件 P-N 结合面处,烧结固化。本发明的优点是:提供的改性锌硼硅铅系玻璃,具有足够的强度,断裂韧性和抗折强度,抗热震性好,低膨胀性、与晶体管硅单晶有良好的匹配性及优良的电学性,具有更高的抗高低温冲击强度。

1. 一种电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉的制备,其特征在于,包含下列步骤:

(1) 在石英坩埚或白金坩埚中,将下列各组份原料按重量百分比称量,混合,搅拌均匀;

ZnO 56-63 ;

B₂O₃ 20-25 ;

SiO₂ 6-10 ;

Pb₃O₄ 4-7 ;

混合料 AA 或混合料 BB 4-7,

所述混合料 AA 由下列各组份原料按其占 AA 重量百分比称量:

Al₂O₃ 8.0-10.5 ;

Bi₂O₃ 45.5-49.0 ;

CeO 29.0-30.5 ;

Nb₂O₃ 13.0-16.0,

所述混合料 BB 由下列各组份原料按其占 BB 重量百分比称量:

Al₂O₃ 7.2-8.5 ;

Bi₂O₃ 41.0-45.0 ;

CeO 26.8-27.5 ;

Nb₂O₃ 13.2-14.9 ;

Sb₂O₃ 5.5-8.3,

(2) 使用高温熔炉在 1300-1380℃将所述石英坩埚或白金坩埚中配合料熔炼成均匀玻璃液;

(3) 使用耐热不锈钢水冷连续轧片机将玻璃液轧成 0.5mm 的碎薄片,淬碎,烘干;

(4) 再使用钢玉罐球磨机粉碎,将上述步骤 (3) 玻璃碎片粉碎,过 200-250 目筛子,制得玻璃粉;

(5) 使用溶胶-凝胶法在 ZrO₂ 胶体中掺入 Y₂O₃ 制备超细 ZrO₂ 粉,其中 Y₂O₃ 重量为超细 ZrO₂ 粉重量的 5.2±0.5% ;

(6) 球磨机粉碎含有 Y₂O₃ 的超细 ZrO₂ 粉,使其颗粒度 D₅₀ = 1.8-2.5 μm ;

(7) 再将步骤 (4) 制备的玻璃粉,以及步骤 (6) 制备的超细 ZrO₂ 粉,超声波混合,加球,搅拌均匀,其中步骤 (6) 制备的超细 ZrO₂ 粉的重量为玻璃粉重量的 5-16%,制得电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉。

2. 一种如权利要求 1 所述的电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉的应用,其特征在于,包含下列步骤:

(1) 将电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉,用 10 兆以上的去离子水调和成浆料,再将浆料均匀地涂封在电子、半导体器件 P-N 结合面处;

(2) 置于氮气保护的电炉中在 700-750℃烧结 10-30 分钟,固化封装。

电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉的制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电子、半导体器件钝化封装材料技术领域,特别是涉及一种高可靠适应高低温骤变的电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉的制备和应用。

背景技术

[0002] 随着半导体技术的发展,电子、半导体器件的钝化封装也越来越受到重视,ZnO-B₂O₃-SiO₂-PbO 锌硼硅铅系微晶玻璃由于其同单晶硅有良好的热膨胀匹配系数,体积小、耐高温、耐疲劳性好,能有效阻止外界杂质的影响,降低 Na⁺ 的迁移率,而成为一种良好的封装材料。但是由于该材料本身属脆性材料,韧性的不足使其容易在高低温骤变冲击使用中炸裂而使电子、半导体器件失效或大幅度降低性能。

[0003] 用含 Y₂O₃ 超细 ZrO₂ 粉改善锌硼硅微晶玻璃材料的抗热震性能的研究尚未见报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种用含 Y₂O₃ 超细 ZrO₂ 改性的抗高低温骤变的锌硼硅铅系电子、半导体器件钝化封装玻璃粉,作为一种具有封装、固化、保护、促进作用的新型功能材料,该玻璃粉可广泛应用于航天航空、飞行器、船舶,军工装备等行业的电子功率器件、密封器件上。

[0005] 为达到上述目的,本发明所采取的技术方案如下:当锌硼硅铅系玻璃粉中引入含 Y₂O₃ 超细 ZrO₂ 粉后,由于单斜的 m-ZrO₂ 转变到四方的 t-ZrO₂ 转化晶格常数变化很大,伴随有像碳素钢中的奥氏体与马氏体之间的转变相似的体积效应约 5%。根据 ZrO₂ 相变特点,如果 ZrO₂ 晶粒从高温冷却下来时,因滞后效应,材料中一部分的 ZrO₂ 就能以稳定的 ZrO₂ 的形式保存下来,并在基体中储存了相变弹性压应变能。当受到外力作用时,基体对 ZrO₂ 压抑作用得到松弛,ZrO₂ 颗粒就发生四方到单斜的相转变,并在机体中引起微裂纹,它吸收了裂纹扩展的能量,削弱或阻止了裂纹的扩展,达到增韧补强的目的。

[0006] 电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉的制备步骤:

[0007] (1) 在石英坩埚或白金坩埚中,将下列各组分原料按重量百分比称量,混合,搅拌均匀;

[0008] ZnO 56-63 ;

[0009] B₂O₃ 20-25 ;

[0010] SiO₂ 6-10 ;

[0011] Pb₃O₄ 4-7 ;

[0012] 混合料 AA 或混合料 BB 4-7,

[0013] 所述混合料 AA 由下列各组分原料按其占 AA 重量百分比称量混合:

[0014] Al₂O₃ 8.0-10.5 ;

[0015] Bi₂O₃ 45.5-49.0 ;

[0016] CeO 29.0-30.5 ;

- [0017] Nb_2O_3 13.0-18.5,
- [0018] 所述混合料 BB 由下列各组分原料按其占 BB 重量百分比称量混合：
- [0019] Al_2O_3 7.2-8.5；
- [0020] Bi_2O_3 41.0-45.0；
- [0021] CeO 26.8-27.5；
- [0022] Nb_2O_3 13.2-14.9；
- [0023] Sb_2O_3 5.5-8.3。
- [0024] (2) 使用高温熔炉在 1300-1380℃ 将所述石英坩埚或白金坩埚中混合料熔炼成均匀玻璃液；
- [0025] (3) 使用耐热不锈钢水冷连续轧片机将玻璃液轧成 0.5mm 的碎薄片，淬碎，烘干；
- [0026] (4) 再使用钢玉罐球磨机粉碎，将上述步骤 (3) 玻璃碎片粉碎，过 200-250 目筛子，制得玻璃粉；
- [0027] (5) 使用熔胶-凝胶法在 ZrO_2 胶体中掺入 Y_2O_3 制备超细 ZrO_2 粉，其中 Y_2O_3 重量为超细 ZrO_2 粉重量的 $5.2 \pm 0.5\%$ ；
- [0028] (6) 球磨机粉碎含有 Y_2O_3 的超细 ZrO_2 粉，使其颗粒度 $D_{50} = 1.8-2.5 \mu\text{m}$ ；
- [0029] (7) 再将步骤 (4) 制备的玻璃粉，以及步骤 (6) 制备的超细 ZrO_2 粉，放入 YCQ100 超声波振荡器中加球混和，混合搅拌均匀，其中步骤 (6) 制备的超细 ZrO_2 粉的重量为玻璃粉重量的 5-16%，制得电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉；
- [0030] 电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉的应用步骤：
- [0031] (1) 将电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉，用 10 兆以上的去离子水调和成浆料，再将浆料均匀地涂封在电子、半导体器件 P-N 结合面处；
- [0032] (2) 置于氮气保护的电炉中在 700-750℃ 烧结 10-30 分钟，固化封装。
- [0033] 本发明的优点是：提供的电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃，具有足够的强度，断裂韧性、抗折强度高，低膨胀性、抗热震性好，与晶体管硅单晶有良好的匹配性及优良的电学性；具有更高的抗高低温冲击强度。

具体实施方式

- [0034] 下面结合实施例，对本发明作进一步阐述。
- [0035] 实施例一
- [0036] 电子器件钝化封装改性锌硼硅铅系玻璃粉的制备步骤：
- [0037] (1) 在石英坩埚或白金坩埚中，将下列各组分原料按重量百分比称量，混合，搅拌均匀；
- [0038]

成分	ZnO	B_2O_3	SiO_2	Pb_3O_4	AA	外加含 Y_2O_3 的超细 ZrO_2 粉
含量(wt%)	57.8	24.2	7.0	4.2	6.8	10.0

- [0039] 所述混合料 AA 由下列各组分原料按其占 AA 重量百分比称量混合：
- [0040]

成分	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	CeO	Nb ₂ O ₃
含量 (wt%)	8.3	46.7	29.0	16.0

[0041] (2) 使用高温熔炉在 1360℃ 将所述石英坩埚或白金坩埚中混合料熔炼成均匀玻璃液；

[0042] (3) 使用耐热不锈钢水冷连续轧片机将玻璃液轧成 0.5mm 的碎薄片，淬碎，烘干；

[0043] (4) 再使用钢玉罐球磨机粉碎，将上述步骤 (3) 玻璃碎片粉碎，过 200 目筛子，制得玻璃粉；

[0044] (5) 使用熔胶-凝胶法在 ZrO₂ 胶体中掺入 Y₂O₃ 制备超细 ZrO₂ 粉，其中 Y₂O₃ 重量为超细 ZrO₂ 粉重量的 5.2±0.5%；

[0045] (6) 球磨机粉碎含有 Y₂O₃ 的超细 ZrO₂ 粉，使其颗粒度 D₅₀ = 2.5 μm；

[0046] (7) 再将步骤 (4) 制备的玻璃粉，以及步骤 (6) 制备的超细 ZrO₂ 粉，放入 YCQ100 超声波振荡器中加球混和，混合搅拌均匀，其中步骤 (6) 制备的超细 ZrO₂ 粉的重量为玻璃粉重量的 10%，制得改性铋硼硅铅系电子器件钝化封装玻璃粉；

[0047] 电子器件钝化封装改性铋硼硅铅系玻璃粉的应用步骤：

[0048] (1) 将改性铋硼硅铅系电子器件钝化封装玻璃粉，用 10 兆以上的去离子水调和成浆料，再将浆料均匀地涂封在电子、半导体器件 P-N 结合面处；

[0049] (2) 置于氮气保护的电炉中在 720℃ 烧结 15 分钟，固化封装。

[0050] 实施例二

[0051] 按实施例一中步骤进行，在步骤 (1)，

[0052]

成分	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Pb ₃ O ₄	AA	外加含 Y ₂ O ₃ 的超细 ZrO ₂ 粉
含量 (wt%)	57.8	24.2	7.0	4.2	6.8	15.0

[0053] 所述混合料 AA 由下列各组分原料按其占 AA 重量百分比称量混合：

[0054]

成分	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	CeO	Nb ₂ O ₃
含量 (wt%)	9.2	47.4	30.2	13.2

[0055] 在步骤 (2)，熔制温度 1380℃，在步骤 (4)，过 250 目筛子，在步骤 (6)，筛分得颗粒度 D₅₀ = 2.1 μm，在步骤 (7)，超细 ZrO₂ 粉的重量为玻璃粉重量的 15%；在应用部分步骤 (2)，电炉温度 700℃ 烧结 20 分钟，按钝化封装工艺固化。测试各种性能，参见性能比较表。

[0056] 实施例三

[0057] 按实施例一中步骤进行，在步骤 (1)，

[0058]

成分	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Pb ₃ O ₄	BB	外加含Y ₂ O ₃ 的超细ZrO ₂ 粉
含量(wt%)	62.0	21.7	7.2	4.8	4.3	10.0

[0059] 所述混合料 BB 由下列各组分原料按其占 BB 重量百分比称量混合：

成分	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	CeO	Nb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
含量(wt%)	7.6	44.9	27.2	14.2	6.1

[0061] 在步骤 (2), 熔制温度 1340℃, 在步骤 (4), 过 200 目筛子, 在步骤 (6), 筛分得颗粒度 $D_{50} = 2.0 \mu\text{m}$, 在步骤 (7), 超细 ZrO₂ 粉的重量为玻璃粉重量的 10%; 在应用部分步骤 (2), 电炉温度 740℃ 烧结 20 分钟, 按钝化封装工艺固化。测试各种性能, 参见性能比较表。

[0062] 实施例四

[0063] 按实施例一中步骤进行, 在步骤 (1),

[0064]

成分	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Pb ₃ O ₄	BB	外加含Y ₂ O ₃ 的超细ZrO ₂ 粉
含量(wt%)	62.0	21.7	7.2	4.8	4.3	15.0

[0065] 所述混合料 BB 由下列各组分原料按其占 BB 重量百分比称量混合：

成分	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	CeO	Nb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
含量(wt%)	8.3	42.8	27.2	13.8	7.9

[0067] 在步骤 (2), 熔制温度 1340℃, 在步骤 (4), 过 250 目筛子, 在步骤 (6), 筛分得颗粒度 $D_{50} = 1.8 \mu\text{m}$, 在步骤 (7), 超细 ZrO₂ 粉的重量为玻璃粉重量的 15%; 在应用部分步骤 (2), 电炉温度 750℃ 烧结 30 分钟, 按钝化封装工艺固化。测试各种性能, 参见性能比较表。

[0068] 实施例五

[0069] 按实施例一中步骤进行, 在步骤 (1),

[0070]

成分	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Pb ₃ O ₄	BB	外加含Y ₂ O ₃ 的超细ZrO ₂ 粉
含量(wt%)	57.8	22.2	9.0	4.2	6.8	5.0

[0071] 所述混合料 BB 由下列各组分原料按其占 BB 重量百分比称量混合：

成分	Al_2O_3	Bi_2O_3	CeO	Nb_2O_3	Sb_2O_3
[0072] 含量(wt%)	7.8	43.0	26.9	14.2	8.1

[0073] 在步骤(2),熔制温度 1320°C ,在步骤(4),过 250 目筛子,在步骤(6),筛分得颗粒度 $D_{50} = 1.8 \mu\text{m}$,在步骤(7),超细 ZrO_2 粉的重量为玻璃粉重量的 5%;在应用部分步骤(2),电炉温度 750°C 烧结 20 分钟,按钝化封装工艺固化。测试各种性能,参见性能比较表。

[0074] 性能比较表

[0075]

测试名称	实施例一	实施例二	实施例三	实施例四	实施例五	未改性微晶玻璃
膨胀系数 ($^{\circ}\text{C}$)	37.5×10^{-7}	37.1×10^{-7}	37.6×10^{-7}	37.2×10^{-7}	39.0×10^{-7}	41.0×10^{-7}
抗热震性 ($^{\circ}\text{C}$)	0-220	0-240	0-220	0-240	0-190	0-180
断裂韧性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)	1.56	1.65	1.57	1.65	1.26	0.965
抗折强度 (MPa)	67	65	68	65	75	55

[0076] 所使用的测试仪器为：万能试验机，TC-100 常温接触式导热系数测定仪，402ES-3 电子热膨胀仪，DC-4006 高低温恒温槽。

[0077] 所采用的测试标准为国标 GB1970-94 标准。

[0078] 经使用实测材料的断裂韧性从 $0.965 \text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 提高到 $1.685 \text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ，提高了 60% 左右，抗折强度从 55MPa 提高到 75MPa，提高了 30% 左右，抗热震性从 0°C - 180°C 提高到

0℃ -260℃,提高了 30%左右,导热系数和热膨胀系数均有 3-8%的下降,有利于抗冷热骤变性能提高。