

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5565747号

(P5565747)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int.Cl. F I
C O 3 C 8/04 (2006.01)
H O 1 L 21/316 (2006.01)

C O 3 C 8/04
H O 1 L 21/316 H

請求項の数 6 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2010-16552 (P2010-16552)
(22) 出願日 平成22年1月28日(2010.1.28)
(65) 公開番号 特開2011-153049 (P2011-153049A)
(43) 公開日 平成23年8月11日(2011.8.11)
審査請求日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(73) 特許権者 000232243
日本電気硝子株式会社
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(72) 発明者 西川 欣克
滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

審査官 相田 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体被覆用ガラスおよびそれを用いてなる半導体被覆用材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、 ZnO 50～65%、 B_2O_3 19～28%、 SiO_2 7～15%、 Al_2O_3 3～12%、 Bi_2O_3 0.1～5%の組成を含有し、鉛成分を実質的に含有しないことを特徴とする半導体被覆用ガラス。

【請求項2】

さらに、 MnO_2 0～5%、 Nb_2O_5 0～5%、 CeO_2 0～3%の組成を含有することを特徴とする請求項1に記載の半導体被覆用ガラス。

【請求項3】

請求項1または2に記載の半導体被覆用ガラスからなることを特徴とする半導体被覆用ガラス粉末。 10

【請求項4】

請求項3に記載の半導体被覆用ガラス粉末を含むことを特徴とする半導体被覆用材料。

【請求項5】

請求項3に記載の半導体被覆用ガラス粉末100質量部に対して、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 $ZnO \cdot B_2O_3$ および $2ZnO \cdot SiO_2$ から選択される少なくとも1種類の無機粉末を0.01～5質量部含有してなることを特徴とする半導体被覆用材料。

【請求項6】

表面電荷密度が $7 \times 10^{11} / cm^2$ 以上であることを特徴とする請求項4または5に記載の半導体被覆用材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はP-N接合を含む半導体装置の被覆用として用いられるガラスおよびそれを用いてなる半導体被覆用材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、シリコンダイオードやトランジスタ等の半導体装置は、外気による汚染を防止する観点から半導体素子のP-N接合部を含む表面がガラスを含む材料により被覆される。これにより半導体素子表面が安定化され、経時的な特性劣化を抑制することができる。

10

【0003】

半導体被覆用材料として用いられるガラスに要求される特性として、(1)被覆時に半導体素子との熱膨張係数差が原因となってクラック等が発生しないように、熱膨張係数が半導体の熱膨張係数に適合すること、(2)半導体素子の特性劣化を防止するため、低温(例えば900℃以下)で被覆できること、(3)半導体素子表面に悪影響を与えるアルカリ成分等の不純物を含まないこと、(4)半導体素子表面被覆後の電気特性として、逆耐圧が高く、漏れ電流が少ないなど高い信頼性を有すること、等が挙げられる。

【0004】

従来、半導体被覆用ガラスとしては、 $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系等の亜鉛系ガラスや、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系或いは $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系等の鉛系ガラスが知られており、作業性の観点から $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系および $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系等の鉛系ガラスが主流となっている(例えば、特許文献1～4参照)。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特公平1-49653号公報

【特許文献2】特開昭50-129181号公報

【特許文献3】特開昭48-43275号公報

【特許文献4】特開2008-162881号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

PbO 等の鉛成分は環境に対して有害な成分であることから、近年、電気および電子機器での使用が禁止されつつあり、各種材料の無鉛化が進んでいる。既述の $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系等の亜鉛系ガラスにも、少量の鉛成分を含有しており環境の面から使用できないものがある。また、無鉛組成であっても、半導体表面被覆後の表面電荷密度が低いものが主流であり、高耐圧用の半導体素子に対応することが困難であった。

【0007】

したがって、本発明は、鉛成分を含有しなくても半導体表面被覆後の表面電荷密度が大きい半導体被覆用ガラスを提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、鋭意検討した結果、特性の組成を有する $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスにより前記課題を解決できることを見出し、本発明として提案するものである。

【0009】

すなわち、本発明は、質量%で、 ZnO 50～65%、 B_2O_3 19～28%、 SiO_2 7～15%、 Al_2O_3 3～12%、 Bi_2O_3 0.1～5%の組成を含有し、鉛成分を実質的に含有しないことを特徴とする半導体被覆用ガラスに関する。

【0010】

50

本発明の半導体被覆用ガラスは、 $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスに対して、 Al_2O_3 および Bi_2O_3 を特定量含有しているため、半導体表面被覆後の表面電荷密度が大きく高耐圧用の半導体素子の被覆に適したものである。また、鉛成分を実質的に含有しないため、環境への負担が小さい。

【0011】

なお本発明において、「鉛成分を実質的に含有しない」とはガラス成分として意図的に添加しないことを意味し、不可避免的に混入する不純物まで完全に排除することを意味するものではない。客観的には、不純物を含めた鉛成分の含有量が0.1質量%未満であることを意味する。

【0012】

第二に、本発明の半導体被覆用ガラスは、さらに、 MnO_2 0～5%、 Nb_2O_5 0～5%、 CeO_2 0～3%の組成を含有することを特徴とする。

【0013】

第三に、本発明は、前記いずれかの半導体被覆用ガラスからなることを特徴とする半導体被覆用ガラス粉末に関する。

【0014】

半導体被覆用ガラスが粉末状であることにより、半導体表面の被覆を容易に行うことができる。

【0015】

第四に、本発明は、前記半導体被覆用ガラス粉末を含むことを特徴とする半導体被覆用材料に関する。

【0016】

第五に、本発明は、前記半導体被覆用ガラス粉末100質量部に対して、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ および $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ から選択される少なくとも1種類の無機粉末を0.01～5質量部含有してなることを特徴とする半導体被覆用材料に関する。

【0017】

特に、 Si 等の半導体素子とガラスの接触面積が非常に大きい場合には、ガラスと Si の熱膨張係数が近いことが望ましい。ガラスの熱膨張係数は、ガラス中に含まれる結晶成分により調整することができるが、ガラス中から析出する結晶の量を適切に制御することは非常に困難である。そこで、半導体被覆用ガラスに対して、上記の無機粉末を適宜添加すれば、これらの無機粉末が核形成剤の役割を果たすため、析出する結晶量を比較的容易に制御できる。結果として、所望の熱膨張係数に容易に調整することが可能となる。

【0018】

第六に、本発明の半導体被覆用材料は、表面電荷密度が $7 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の半導体被覆用ガラスにおいて、各成分を上記の通り規定した理由を説明する。なお、以下の説明において、「%」は特に断りのない限り「質量%」を意味する。

【0020】

ZnO はガラスを安定化する成分である。 ZnO の含有量は50～65%、特に55～63%であることが好ましい。 ZnO の含有量が50%より少ないと、ガラスの熱膨張係数が大きくなって、半導体素子を封止した際に半導体素子との熱膨張差が原因となってクラックが発生するおそれがある。一方、 ZnO の含有量が65%より多いと、結晶化が急速に進行するため、ガラスの流動性不足により半導体素子表面を被覆することが困難になる傾向がある。

【0021】

B_2O_3 はガラスの網目形成成分で、流動性を高める成分である。 B_2O_3 の含有量は19～28%、特に20～25%であることが好ましい。 B_2O_3 の含有量が19%より

10

20

30

40

50

少ないと、結晶性が強くなって流動性が損なわれ、半導体素子表面を被覆することが困難になる傾向がある。一方、 B_2O_3 の含有量が28%より多いと、ガラスの熱膨張係数が大きくなって、半導体素子を封止した際に半導体素子との熱膨張差が原因となってクラックが発生するおそれがある。

【0022】

SiO_2 はガラスの網目形成成分であり、耐酸性を高める成分である。 SiO_2 の含有量は7~15%、特に9~14%であることが好ましい。 SiO_2 の含有量が7%より少ないと、ガラスの熱膨張係数が大きくなって、半導体素子を封止した際に半導体素子との熱膨張差が原因となってクラックが発生するおそれがある。また、ガラスの化学耐久性が低下しやすくなる。 SiO_2 の含有量が15%より多いと、均質なガラスが得られにくく

10

【0023】

Al_2O_3 はガラスの表面電荷密度を大きくする成分である。 Al_2O_3 の含有量は3~12%、特に5~10%であることが好ましい。 Al_2O_3 の含有量が3%より少ないと、前記効果が得られにくい。一方、 Al_2O_3 の含有量が12%より多いと、ガラスが失透しやすくなる。

【0024】

Bi_2O_3 もガラスの表面電荷密度を高くする成分である。 Bi_2O_3 の含有量は0.1~5%、特に0.5~3%であることが好ましい。 Bi_2O_3 の含有量が0.1%より少ないと、前記効果が得られにくい。一方、 Bi_2O_3 の含有量が5%より多いと、ガラスが失透しやすくなる。

20

【0025】

本発明の半導体被覆用ガラスは、上記成分以外に MnO_2 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 を含有することができる。これらの成分は半導体素子の漏れ電流を低下させる効果がある。

【0026】

MnO_2 の含有量は0~5%、特に0.1~3%であることが好ましい。 MnO_2 の含有量が5%より多いと、ガラスの溶融性が低下する傾向がある。

【0027】

Nb_2O_5 の含有量は0~5%、特に0.1~3%であることが好ましい。 Nb_2O_5 の含有量が5%より多いと、ガラスの溶融性が低下する傾向がある。

30

【0028】

CeO_2 の含有量は0~3%、特に0.1~2%であることが好ましい。 CeO_2 が3%より多いと、ガラスの結晶性が強くなりすぎてガラスの流動性が低下する傾向がある。

【0029】

なお本発明の半導体被覆用ガラスは、環境面の観点から実質的に鉛成分(PbO 等)を含有しない。

【0030】

本発明の半導体被覆用ガラスは、半導体素子表面の被覆を容易に行える観点から、粉末状であることが好ましい。半導体被覆用ガラス粉末の平均粒径 D_{50} は25 μm 以下、特に15 μm 以下であることが好ましい。半導体被覆用ガラス粉末の平均粒径 D_{50} が25 μm より大きいと、ペースト化が困難になり半導体表面に均一に被覆しにくくなる。また、電気泳動による被覆も困難になる傾向がある。なお下限は特に限定されないが、現実的には0.1 μm 以上である。

40

【0031】

本発明の半導体被覆用材料は前記半導体被覆用ガラス粉末を含んでなるものである。なお本発明の半導体被覆用材料は、前記半導体被覆用ガラス粉末に対し、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 $ZnO \cdot B_2O_3$ 、 $2ZnO \cdot SiO_2$ から選択された少なくとも1種類の無機粉末を核形成剤として含有してなるものであってもよい。これらの無機粉末の含有量は、半導体被覆用ガラス粉末100質量部に対して0.01~5質量部、特に0.1~3質量部であることが好ましい。無機粉末の含有量が0.01質量部より少ないと、析出す

50

る結晶量が少なく所望の熱膨張係数を達成することが困難となる傾向がある。無機粉末の含有量が5質量部より多いと、析出する結晶量が多くなりすぎて流動性が損なわれ、半導体素子表面の被覆が困難となる傾向がある。

【0032】

なお上記無機粉末の粒度が小さいほど、ガラスから析出する結晶の粒径が小さくなり機械的強度が大きくなる傾向がある。したがって、無機粉末の平均粒径 D_{50} は $5\mu\text{m}$ 以下、特に $3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。下限は特に限定されないが、現実的には $0.1\mu\text{m}$ 以上である。

【0033】

本発明の半導体被覆用材料の表面電荷密度は、電圧 1000V の半導体装置には $7\times 10^{11}/\text{cm}^2$ 以上、 1500V 以上の半導体装置には $10\times 10^{11}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。

【0034】

本発明の半導体被覆用材料の熱膨張係数($30\sim 300^\circ\text{C}$)は、半導体素子の熱膨張係数に応じて、例えば $20\sim 60\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、さらには $30\sim 50\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲で適宜調整される。

【0035】

本発明の半導体被覆用ガラスは、各酸化物成分の原料粉末を調合してバッチとし、 1400°C 前後の温度で約1時間溶融してガラス化した後、成形、粉碎、分級することによって得ることができる。

【実施例】

【0036】

以下、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0037】

表1は本発明の実施例および比較例を示している。

【0038】

【表1】

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
ガラス組成	ZnO	59	59	58	61	60	58	59	63
	B ₂ O ₃	23	20.5	21.5	21.5	21	21.5	23	23
	SiO ₂	12	11	12	10	10	12	10	11
	Al ₂ O ₃	5	7	8	5	7	7	0.5	1.5
	Bi ₂ O ₃	1	2	0.5	2	1	1	—	—
	MnO ₂	—	—	—	0.5	—	—	2	—
	CeO ₂	—	0.5	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5
	Nb ₂ O ₅	—	—	—	—	0.5	—	—	1
PbO	—	—	—	—	—	—	5	—	
核形成剤		—	—	—	—	—	ZnO 1質量部	—	—
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)		43.5	44	42.5	44.5	43.5	42	44	45
表面電荷密度 ($\times 10^{11}/\text{cm}^2$)		8	18	14	17	14	14	5	2

【0039】

以下のようにして各試料を作製した。まず表中のガラス組成となるように原料粉末を調合してバッチとし、 1400°C の温度で1時間溶融してガラス化した。続いてこの溶融ガラスをフィルム状に成形した後、ボールミルにて粉碎し、 $350\mu\text{m}$ の篩を用いて分級し、半導体被覆用ガラス粉末(半導体被覆用材料)を得た(平均粒径 D_{50} : $12\mu\text{m}$)。

【0040】

得られた半導体被覆用ガラス粉末について熱膨張係数と表面電荷密度を測定した。なお、実施例6では、半導体被覆用ガラス粉末100質量部に対してZnO粉末を1質量部添

加したものについて測定した。結果を表1に示す。

【0041】

熱膨張係数はディラトメーターを用いて30～300℃の温度範囲にて測定した値を示す。

【0042】

表面電荷密度は次のようにして測定した。まず、半導体被覆用ガラス粉末を有機溶媒中に分散し、電気泳動によってシリコン表面に一定の膜厚になるように付着させ、次いで焼成を行いガラス層を形成した。ガラス層の上にアルミニウム電極を形成後、ガラス中の電気容量の変化をC-Vメータを用いて測定し、表面電荷密度を算出した。

【0043】

表1から明らかなように、実施例1～6の試料は表面電荷密度が8～18と高かった。これは、 $PbO-SiO_2-Al_2O_3$ 系或いは $PbO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3$ 系の鉛系ガラスとほぼ同等の表面電荷密度である。したがって、実施例1～6の半導体被覆用材料は高耐圧用の半導体素子の被覆に適したものである。

【0044】

一方、比較例1および2の試料は表面電荷密度が低く、高耐圧用の半導体素子の被覆に適さないことがわかる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-19503 (JP, A)
特開平7-196338 (JP, A)
特公昭51-17027 (JP, B1)
特開平3-126639 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 1/00~14/00
INTERGLAD