

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6041201号  
(P6041201)

(45) 発行日 平成28年12月7日(2016.12.7)

(24) 登録日 平成28年11月18日(2016.11.18)

(51) Int.Cl. F I  
**CO3C 3/066 (2006.01)** CO3C 3/066  
**CO3C 3/093 (2006.01)** CO3C 3/093  
**HO1L 25/11 (2006.01)** HO1L 25/14 D

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2012-224863 (P2012-224863)  
 (22) 出願日 平成24年10月10日(2012.10.10)  
 (65) 公開番号 特開2014-76912 (P2014-76912A)  
 (43) 公開日 平成26年5月1日(2014.5.1)  
 審査請求日 平成27年9月4日(2015.9.4)

(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 橋本 幸市  
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
 気硝子株式会社内

審査官 吉川 潤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体封入用無鉛ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス組成として、質量%でSiO<sub>2</sub> 24~46%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1~4.0%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16~35%、ZnO 6~22%、Li<sub>2</sub>O 1~5%、Na<sub>2</sub>O 1~10%、K<sub>2</sub>O 2~12%、TiO<sub>2</sub> 0~2%含有し、Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>Oの比が 1.0であることを特徴とする半導体封入用無鉛ガラス。

【請求項2】

実質的にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有しないことを特徴とする請求項1に記載の半導体封入用無鉛ガラス。

【請求項3】

150における体積抵抗率がLogで12.5(Ω・cm)以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体封入用無鉛ガラス。

【請求項4】

封入温度が650以下であることを特徴とする請求項1~3の何れかに記載の半導体封入用無鉛ガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体封入用無鉛ガラスに関し、具体的にはシリコンダイオード、発光ダイオ

ード、サーミスタ等の半導体素子の封入用外套管材料として用いられる半導体封入用無鉛ガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

シリコンダイオード、発光ダイオード、サーミスタ等の小型の電子部品は、これらの半導体素子をジユメット線等の金属線で両側から挟み、ガラス製の半導体封入用外套管で囲んだ後に所定の温度に加熱し、この外套管を軟化変形させて気密封入した構造（DHD型）が広く採用されている。また、サーミスタには、一方向にリード線を出す構造も存在する。

【0003】

半導体封入用ガラスは、半導体素子が熱劣化しない温度で封入可能であることが要求される。半導体素子の耐熱温度は、種類や設計により異なるが、半導体素子の小型化の傾向に伴い、低下する傾向にある。このため、封入温度はできるだけ低温であることが好ましく、例えば660以下、特に650以下が好ましい。なお、封入温度は、一般的に、ガラスの粘度が $10^6$  dPa・sになる温度を指す。

【0004】

従来、低温封入が可能な半導体封入用ガラスとして、PbOを多量に含む鉛ケイ酸塩ガラスが使用されてきた。その理由は、ガラス組成中のPbOは、ガラス骨格を安定化しつつ、ガラスの粘度を下げる効果が極めて大きいからである。具体的に言えば、PbOを46質量%含む半導体封入用ガラスは、封入温度が約700であり、またPbOを60質量%含む半導体封入用ガラスは、封入温度が約655である。

【0005】

ところが鉛は環境上好ましくない成分であることから、近年では実質的に鉛やその他の有害成分を含まず、環境に配慮した無鉛ガラスからなる半導体封入用ガラスが提案されている（例えば特許文献1～4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-37641号公報

【特許文献2】特開2003-17632号公報

【特許文献3】特開2011-116578号公報

【特許文献4】特開2012-31048号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら特許文献1や特許文献2に記載されたガラスは封入温度が651～710と高く、封入温度の更なる低温化が望まれている現状に対して課題を解決できていない。

【0008】

ところで半導体封入用ガラスには高い体積抵抗率を有することが望まれる。ガラスの体積抵抗率が低いと、電極間に僅かながらも電気が流れてしまい、半導体製品としての電気特性に支障を生じてしまう。しかしながら無鉛ガラスは、従来の鉛ケイ酸塩系ガラスに比べて体積抵抗率が低い傾向にある。

【0009】

無鉛ガラスでありながら、比較的体積抵抗率の高いガラスの例が引用文献3及び引用文献4に開示されている。しかしながら、これらのガラスは、TiO<sub>2</sub>を多量に含んでおり、失透し易いガラスである。また引用文献3の発明は、高価なBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を必須成分として使用しており、原料コストが高いという問題もある。

【0010】

本発明の課題は、650以下の低い温度で封入が可能で、且つ150における体積

10

20

30

40

50

抵抗率が  $10^{12.5}$  ・ cm 以上と高く、しかも耐失透性に優れた半導体封入用無鉛ガラスを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の半導体封入用無鉛ガラスは、ガラス組成として、質量%で  $\text{SiO}_2$  24~46%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.1~4.0%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  16~35%、 $\text{ZnO}$  6~22%、 $\text{Li}_2\text{O}$  1~5%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1~10%、 $\text{K}_2\text{O}$  2~12%、 $\text{TiO}_2$  0~2% 含有し、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  の比が 1.2 であることを特徴とする。なお「無鉛」とは、ガラス原料として、積極的に  $\text{PbO}$  を添加しない趣旨であり、具体的にはガラス組成中の  $\text{PbO}$  の含有量が 2000 ppm 以下の場合を指す。

10

【0012】

また本発明においては、実質的に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を含有しないことが好ましい。なお「実質的に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を含有しない」とは、ガラス原料として、積極的に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を使用しない趣旨であり、具体的にはガラス組成中の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の含有量が 2000 ppm 以下の場合を指す。

【0013】

上記構成によれば、原料コストの高騰を抑制することができる。

【0014】

また本発明においては、150 における体積抵抗率が  $\text{Log}$  で 12.5 ( ・ cm ) 以上であることが好ましい。

20

【0015】

上記構成によれば、電気特性に優れた半導体製品をより確実に製造することが可能になる。

【0016】

また本発明においては、封入温度が 650 以下であることが好ましい。なお本発明における「封入温度」とは、ガラスの粘度が  $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  となる温度を意味する。

【0017】

上記構成によれば、封入される半導体素子の熱劣化を適切に防止することができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明のガラスは、低温で封入が可能で、且つ体積抵抗率が高く、しかも耐失透性に優れる。よってシリコンダイオード、発光ダイオード、サーミスタ等の小型の電子部品の作製に用いる外套管材料として好適である。

30

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の半導体封入用無鉛ガラスの組成範囲を上記のように限定した理由を説明する。なお以下、特に断りのない限り、「%」は質量%を意味する。

【0020】

$\text{SiO}_2$  はガラスの骨格と構成する為に必要な主成分であり、その含有量は 24~46%、好ましくは 30~44%、更に好ましくは 36~42% である。 $\text{SiO}_2$  の含有量が 24% 未満だと実用上必要な耐候性が不十分になる。 $\text{SiO}_2$  の含有量が 46% より多いと封入温度が高くなる。

40

【0021】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  はガラスの耐候性を高める成分であり、その含有量は 0.1~4.0%、好ましくは 0.2~3%、更に好ましくは 0.3~2% である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が 0.1% 未満だと耐候性が不十分になる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が 4.0% より多いと封入温度が高くなる。

【0022】

$\text{B}_2\text{O}_3$  はガラスの骨格を構成し、また熱膨張係数を低下させながら封入温度を低くする成分であり、その含有量は 16~35%、好ましくは 18~30%、更に好ましくは 2

50

0 ~ 25 % である。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有量が 16 % 未満だと封入温度が高くなる。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有量が 35 % より多いと耐水性が悪化する。

【0023】

ZnO は熱膨張係数を低下させながら封入温度を低くする成分であり、その含有量は 6 ~ 22 %、好ましくは 9 ~ 19 %、更に好ましくは 12 ~ 17 % である。ZnO の含有量が 6 % 未満だと封入温度が高くなる。ZnO の含有量が 22 % より多いと失透性が悪化する。

【0024】

Li<sub>2</sub>O は熱膨張係数を高める効果及び封入温度を低下させる効果がそれぞれ最も大きい成分であり、その含有量は 1 ~ 5 %、好ましくは 1.5 ~ 4.5 %、更に好ましくは 2.0 ~ 4.0 % である。Li<sub>2</sub>O の含有量が 1 % 未満だと封入温度が高くなる。Li<sub>2</sub>O の含有量が 5 % より多いと熱膨張係数が大きくなり過ぎる。

10

【0025】

Na<sub>2</sub>O は封入温度を低くする成分であり、その含有量は 1 ~ 10 %、好ましくは 2 ~ 9 %、更に好ましくは 3 ~ 8 % である。Na<sub>2</sub>O の含有量が 1 % 未満だと封入温度が高くなる。Na<sub>2</sub>O の含有量が 10 % より多いと体積抵抗率が低くなり過ぎる。

【0026】

K<sub>2</sub>O は体積抵抗率を高める成分であり、その含有量は 2 ~ 12 %、好ましくは 4 ~ 11 %、更に好ましくは 6 ~ 10 %、特に好ましくは 8.5 ~ 10 % である。K<sub>2</sub>O の含有量が 2 % 未満だと体積抵抗率が低くなり過ぎる。K<sub>2</sub>O の含有量が 12 % より多いと熱膨張係数が高くなり過ぎる。

20

【0027】

TiO<sub>2</sub> は耐酸性を高めるのに有効な成分であり、その含有量は 0 ~ 2 % である。TiO<sub>2</sub> の含有量が 2 % より多いと失透性が悪化する傾向にある。

【0028】

Na<sub>2</sub>O / K<sub>2</sub>O の比は体積抵抗率を高める指標であり、その比率は Na<sub>2</sub>O / K<sub>2</sub>O 1.2、好ましくは Na<sub>2</sub>O / K<sub>2</sub>O 1.1、更に好ましくは Na<sub>2</sub>O / K<sub>2</sub>O 1.0 である。比率が Na<sub>2</sub>O / K<sub>2</sub>O > 1.2 だと体積抵抗率が低くなる。

【0029】

なお上記成分以外にも、溶融性の向上、封入温度の低温化、化学的耐久性の向上、清澄性の改善等の目的で、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SO<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F、Cl 等を適量添加することができる。なお、上記の通り、PbO や Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は添加しないことが好ましい。

30

【0030】

また本発明の半導体素子用無鉛ガラスは、150 における体積抵抗率は、Log (cm) で 12.5 以上、特に 12.7 以上であることが好ましい。150 における体積抵抗率が低くなると、電極間に電気が流れるようになり、ダイオード等に平行して抵抗体を設置したような回路が発生しやすくなる。

【0031】

また本発明の半導体封入用無鉛ガラスは、封入温度が 650 以下、特に 640 以下であることが好ましい。

40

【0032】

また本発明の半導体素子用無鉛ガラスは、30 ~ 380 における熱膨張係数が 85 ~ 105 × 10<sup>-7</sup> / °C、特に 85 ~ 100 × 10<sup>-7</sup> / °C であることが好ましい。このようにすれば、半導体封入用ガラスの熱膨張係数が、ジュメット線等の金属線の熱膨張係数に整合しやすくなり、結果として、電子部品の信頼性を高めることができる。

【0033】

次に、本発明の半導体封入用無鉛ガラス、及びこれをもちいた半導体封入用外套管の製造方法を説明する。

【0034】

まず各種のガラス原料を調合、混合する。ガラス原料は、通常、複数の成分からなる鉱

50

物や不純物を含むが、このような場合、ガラス原料の成分分析値を考慮して、所望のガラス組成になるように調合すればよい。続いて、Vミキサー、ロッキングミキサー、攪拌羽根が付いたミキサー等の混合機で各種のガラス原料を混合し、投入原料を得る。

【0035】

次に、投入原料をガラス溶融炉に投入し、溶融ガラスを得る。ガラス溶融炉は、溶融ガラスを得るための溶融槽と、溶融ガラス中の泡を除去するための清澄槽と、清澄された溶融ガラスを成形に適当な粘度まで下げて、成形装置に導くための通路（フィーダー）等で構成される。ガラス溶融炉は、バーナーまたは電気通電により加熱される。投入原料は、通常1300 ~ 1600 の溶解槽で溶融されて、更に1400 ~ 1600 の清澄槽に入る。清澄槽から出た溶融ガラスは、フィーダーを通して成形装置に移動していく過程で、温度が低下し、成形に適した粘度 $10^4 \sim 10^6$  dPa・sになる。

10

【0036】

次いで、成形装置で溶融ガラスを管状に成形する。成形法として、ダンナー法、ペロ法、ダウンドロー法、アップドロー法等が適用可能である。

【0037】

得られたガラス管を所定の寸法に切断すれば、半導体封入用外套管を作製することができる。ガラス管の切断加工に際し、ガラス管をダイヤモンドホイールカッターで個別に切断することも可能であるが、多数のガラス管を結束させた後にダイヤモンドホイールカッターで切断する方法が大量生産に適している。

【0038】

20

続いて、半導体封入用外套管による半導体素子の封入方法を説明する。

【0039】

最初に、半導体封入用外套管内において、半導体素子を両側から挟み込んだ状態になるように、ジュメット線等の金属線を固定する。次に、650 以下の温度に加熱し、外套管を軟化変形させて半導体素子を封入する。このようにして、シリコンダイオード、発光ダイオード、サーミスタ等の電子部品を作製することができる。

【0040】

なお、本発明の半導体封入用無鉛ガラスは、外套管として使用する以外にも、例えば、粉末状に粉砕した後にペースト化し、これを半導体素子に巻き付けて焼成することにより、半導体素子を封入することもできる。

30

【実施例】

【0041】

以下、実施例に基づいて本発明を詳述する。

【0042】

表1~2は本発明の実施例（No. 1~12）及び比較例（No. 13~14）を示している。

【0043】

【表 1】

(質量%)	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	38.7	40.6	40.7	45.2	38.7	40.2	35.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.5	23.0	24.0	18.0	25.0	23.5	25.5
CaO	1.0	0.5	0.5	1.0		1.0	2.0
SrO	1.0	1.0	1.0				4.0
BaO			1.0	1.5			6.0
ZnO	16.5	15.0	12.0	16.3	14.5	19.0	14.6
Li <sub>2</sub> O	2.5	2.7	2.9	2.5	3.0	2.5	1.9
Na <sub>2</sub> O	5.0	5.7	6.0	5.2	6.3	5.0	4.0
K <sub>2</sub> O	8.0	8.7	9.1	8.0	9.7	8.0	6.0
TiO <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0		
CeO <sub>2</sub>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Na <sub>2</sub> O / K <sub>2</sub> O	0.63	0.66	0.66	0.65	0.65	0.63	0.67
封入温度(°C)	631	626	630	644	616	631	640
熱膨張係数(×10 <sup>-7</sup> /°C)	89.4	94.1	96.9	91.1	98.6	88.4	86.6
歪点	435	432	434	435	428	436	449
徐冷点	463	461	463	465	456	464	478
軟化点	576	572	575	584	564	577	589
成形温度(°C)	732	728	732	758	712	732	732
体積抵抗(Log ρ) 150°C	12.9	12.7	12.8	12.6	12.7	12.8	13.4
10 <sup>8</sup> Ω・cmにおける温度	338	336	338	325	338	334	353
液相温度(°C)	696	692	696	687	694	673	669

10

20

【 0 0 4 4 】

【表 2】

(質量%)	8	9	10	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub>	40.2	24.2	36.7	40.7	36.7	45.8	47.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	1.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.5	30.0	31.0	27.0	27.5	20.0	19.5
CaO	1.0		1.0	0.5	0.5	1.0	
SrO		10.0	0.5	1.0	1.2		
BaO		17.0	1.5	1.5		2.0	
ZnO	19.0	8.0	10.0	10.0	14.5	9.0	12.0
Li <sub>2</sub> O	2.5	4.0	3.5	3.5	2.8	4.0	4.0
Na <sub>2</sub> O	5.0	3.0	3.0	3.5	5.7	8.0	9.5
K <sub>2</sub> O	8.0	3.0	11.0	11.0	8.8	4.0	2.0
TiO <sub>2</sub>			1.0	0.5	1.5	4.0	4.0
CeO <sub>2</sub>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3
Na <sub>2</sub> O / K <sub>2</sub> O	0.63	1.00	0.27	0.32	0.65	2.00	4.75
封入温度(°C)	631	629	619	624	626	633	633
熱膨張係数(×10 <sup>-7</sup> /°C)	89.6	94.3	90.7	94.9	93.8	93.6	91.5
歪点	432	467	432	429	441	439	440
徐冷点	460	490	460	459	469	469	468
軟化点	575	587	568	570	575	579	579
成形温度(°C)	740	693	711	726	716	737	738
体積抵抗(Log ρ) 150°C	12.7	12.8	12.6	12.5	13.0	11.2	10.7
10 <sup>8</sup> Ω・cmにおける温度	327	340	331	327	344	273	257
液相温度(°C)	674	675	682	678	688	717	702

30

40

【 0 0 4 5 】

表中に示すガラス組成になるようにガラス原料を調合し、白金坩堝を用いて1200で4時間30分溶融した後、溶融ガラスを所定の形状に成形、加工して各評価に供した。各試料について熱膨張係数、歪点、徐冷点、軟化点、封入温度、成形温度、150における体積抵抗率、及び10<sup>8</sup>Ω・cmにおける温度及び液相温度について評価した。

【 0 0 4 6 】

なお熱膨張係数は、直径約3mm、長さ約50mmの円柱状の測定試料を用いて、自記示差熱膨張計により30~380の温度範囲における平均熱膨張係数を測定した値であ

50

る。

【0047】

歪点、徐冷点及は、ASTM C336に準拠するファイバー法で測定した。軟化点はASTM C338に準拠するファイバー法で測定した。成形温度は白金球引き上げ法によって $10^4$  dPa・sの粘度に相当する温度を求めた。

【0048】

封入温度は次のようにして求めた。まず上述の方法で求めた歪点、徐冷点、軟化点、成形温度の温度と粘度をFulcherの式に当てはめ、 $10^6$  dPa・sに相当する温度を封入温度とした。

【0049】

150 における体積抵抗率は、ASTM C657に準拠した方法で測定した値である。

【0050】

$10^8$  ・cmにおける温度は、体積抵抗を示す指標であり、数値が大きいほど体積抵抗率が高いことを示す。 $10^8$  ・cmにおける温度は、ASTM C657に準拠した方法で150、250及び350の体積抵抗率を求めた後、横軸に絶対温度の逆数 $1/K$  (Kは絶対温度)、縦軸に体積抵抗率(Log) ・cmをプロットしたグラフの傾きから算出した。

【0051】

液相温度は、標準篩30メッシュ(500 $\mu$ m)を通過し、50メッシュ(300 $\mu$ m)に残るガラス粉末を白金ボートに入れ、温度勾配炉中に24時間保持した後、結晶の析出する温度を測定した値を指す。

【0052】

表1~2から明らかなように、本発明の実施例であるNo.1~12はいずれも封入温度が650以下であり、且つ150における体積抵抗率がLogで12.5(・cm)以上であった。また熱膨張係数が $88\sim 99 \times 10^{-7}$  / の範囲内であり、封入金属であるジュメット線と整合していることが分かった。またTiO<sub>2</sub>の含有量が2%以下である本発明の各実施例は、液相温度が低く、耐失透性に優れていることが確認された。

【0053】

一方、比較例である試料No.13、14は、Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>Oの比が>1.2であり、150における体積抵抗率が12.5未満と低かった。

10

20

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-031048(JP,A)  
特開2003-007421(JP,A)  
特開昭58-099139(JP,A)  
特開2004-137145(JP,A)  
特開2010-248034(JP,A)  
特開2011-230965(JP,A)  
特開2003-017632(JP,A)  
特開昭63-288929(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 3/062 - 3/066  
C03C 3/076 - 3/093  
H01L 23/02 - 23/08  
H01L 25/10 - 25/13  
INTERGLAD  
GAZ