

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580032987.4

[51] Int. Cl.

C03C 3/083 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)

[43] 公开日 2007年9月5日

[11] 公开号 CN 101031518A

[51] Int. Cl. (续)

C03C 3/097 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

[22] 申请日 2005.9.29

[21] 申请号 200580032987.4

[30] 优先权

[32] 2004.9.29 [33] JP [31] 285065/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/017972 2005.9.29

[87] 国际公布 WO2006/035882 日 2006.4.6

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.29

[71] 申请人 日本电气硝子株式会社

地址 日本滋贺县

[72] 发明人 斋藤和也 日方元

[74] 专利代理机构 北京泛诚知识产权代理有限公司
代理人 杨本良 文琦

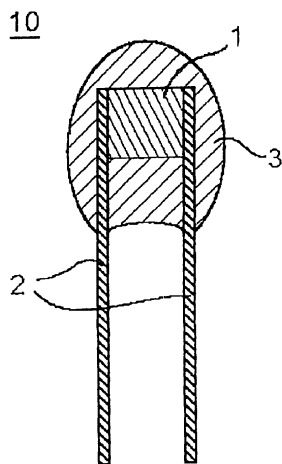
权利要求书4页 说明书25页 附图2页

[54] 发明名称

用于半导体包封的玻璃和用于半导体包封的外管以及半导体电子部件

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种环保的、半导体包封用的玻璃和用于半导体包封的外管，以及允许半导体电子部件具有 700℃ 或更高的耐热性作为普通最高温度，以及提供一种半导体电子部件。根据本发明的半导体包封用的玻璃基本上不包含铅和粘滞度达到 10^{10} dPa·s 时的温度是 700℃ 或更高。根据这种结构，由于玻璃基本上不包含铅，在半导体包封用的外管的制造中和在半导体电子部件的制造中，不会排出有害成分，因此该玻璃是环保的。而且，由于粘滞度达到 10^{10} dPa·s 时的温度是 700℃ 或更高，使用该玻璃的半导体电子部件如珠形热敏电阻具有 700℃ 或更高的耐热性作为普通最高温度。



1. 一种用于半导体封装的玻璃，该玻璃基本上不包含引线，其中粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度是 700°C 或更高。

2. 根据权利要求1的用于半导体封装的玻璃，该玻璃具有 800°C 或更高的软化点（ T_s ）。

3. 根据权利要求1或2的用于半导体封装的玻璃，该玻璃具有 570°C 或更高的应变点（ P_s ）。

4. 根据权利要求1至3的任意一项的用于半导体封装的玻璃，其中粘滞度达到 10^4 dPa·s时的温度和应变点之间的差值($T(10^4)$ - P_s)是 350°C 或以上。

5. 根据权利要求1至4的任意一项的用于半导体封装的玻璃，该玻璃在 30 至 380°C 的温度范围内，具有 60×10^{-7} 至 $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的平均热膨胀系数。

6. 根据权利要求1至5的任意一项的用于半导体封装的玻璃，该玻璃在 30 至 380°C 的温度范围内具有 70×10^{-7} 至 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的平均热膨胀系数。

7. 根据权利要求1至6的任意一项的用于半导体封装的玻璃，按照 $\text{Log } \rho$ ，在 500°C 时，该玻璃具有5或以上的体电阻率（ Ωcm ）。

8. 根据权利要求1至7的任意一项的用于半导体封装的玻璃，包括：

含量为40至80%的 SiO_2 ；

含量为1至20%的 Al_2O_3 ；

含量为0至13%的 B_2O_3 ;
含量为0至10%的 MgO ;
含量为0至10%的 CaO ;
含量为0至20%的 SrO ;
含量为0至20%的 BaO ;
含量为0至10%的 ZnO ;
含量为0至8%的 Na_2O ;
含量为0至18%的 K_2O ; 以及
含量为0至20%的选自由 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 和 Ta_2O_5 构成的组的至少一种成分,

按照质量百分比, 所述玻璃包含总量的3至15%的 Na_2O 和 K_2O , 以及含量为0至40%的选自由 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 和 ZnO 构成的组的至少一种成分。

9. 根据权利要求8的用于半导体封装的玻璃, 按照质量百分比, 该玻璃包含含量为0.01至20%的选自由 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 和 Ta_2O_5 构成的组的至少一种成分。

10. 根据权利要求8或9的用于半导体封装的玻璃, 包括:

含量为50至80%的 SiO_2 ;
含量为1至20%的 Al_2O_3 ;
含量为0至10%的 B_2O_3 ;
含量为0至8%的 MgO ;
含量为0至8%的 CaO ;
含量为0至20%的 SrO ;
含量为0至10%的 BaO ;
含量为0至5%的 ZnO ;
含量为0至4%数量的 Na_2O ; 以及
含量为0至18%数量的 K_2O ,

按照质量百分比, 所述玻璃包含总量的3至15%的 Na_2O 和 K_2O , 含

量为0至40%的选自由MgO、CaO、SrO、BaO和ZnO构成的组的至少一种成分，以及含量为0.1至20%的选自由ZrO₂、Nb₂O₅、WO₃和Ta₂O₅构成的组的至少一种成分。

11. 根据权利要求8至10的任意一项的用于半导体封装的玻璃，包括：

含量为50至70%的SiO₂；

含量为1至10%的Al₂O₃；

含量为0至3%的B₂O₃；

含量为0至8%的MgO；

含量为0至8%的CaO；

含量为4至20%的SrO；

含量为0至6%的BaO；

含量为0至3%的ZnO；

含量为0至4%的Na₂O；以及

含量为3至14%的K₂O，

按照质量百分比，所述玻璃包含总量的3至15%的Na₂O和K₂O，含量为3至20%的选自由ZrO₂、Nb₂O₅、WO₃和Ta₂O₅构成的组的至少一种成分，以及含量为4至20%的选自由MgO、CaO和SrO构成的组的至少一种成分。

12. 根据权利要求8至11的任意一项的用于半导体封装的玻璃，其中按照质量百分比，Al₂O₃/(Na₂O+K₂O)是0.35或以上。

13. 一种用于半导体封装的外管，包括根据权利要求1至12的任意一项的用于半导体封装的玻璃。

14. 一种半导体电子部件，包括：

半导体；

引线；以及

用于覆盖并包封部分半导体和引线的半导体封装用的玻璃，所述玻璃包括根据权利要求1至13的任意一项的用于半导体封装的玻璃。

15. 根据权利要求 14 的半导体电子部件，其中该半导体是高温型热敏电阻芯片，能测量 700°C 或更高的温度。

用于半导体包封的玻璃和用于 半导体包封的外管以及半导体电子部件

技术领域

本发明涉及用于包封半导体以防止其退化的半导体包封用的玻璃，特别涉及可在高温下包封半导体的半导体包封用的玻璃，以及涉及用于半导体包封的外管，以及半导体电子部件。

背景技术

热敏电阻是一种半导体电子部件，并被称为可以通过利用半导体的电阻取决于温度增加而变化的性能（具有负或正温度系数）来测量电阻，从而决定温度的半导体电子部件。

具体，如图1所示，称作珠形热敏电阻（bead thermistor）或玻璃热敏电阻的热敏电阻10包括半导体（热敏电阻芯片）1、引线2、用于半导体包封的玻璃3，热敏电阻芯片1和部分引线2被该用于半导体包封的玻璃（用于热敏电阻芯片包封的玻璃）3包封，该热敏电阻可以在高温和氧化气氛下使用。关于这一点，作为热敏电阻芯片1，有氧化物-基材料和至少一种非氧化物-基材料，该非氧化物-基材料选自由氮化物、碳化物、硼化物和硅化物构成的组，但是氧化物-基材料被广泛地使用，主要由于性能和价格。而且，作为引线2，杜美线（Dumet wire）（用Cu覆盖的Ni-Fe合金）、铂线等等被广泛地使用。

对于热敏电阻芯片包封用的这种玻璃，需要以下条件：（1）在工作温度范围中具有足够高的体电阻率，以免影响热敏电阻芯片的电阻性能；（2）玻璃的热膨胀系数与引线和热敏电阻芯片的热膨胀系数匹配，以便在引线和热敏电阻芯片被包封时不产生断裂；（3）能够在低于引线和热敏电阻芯片的耐热温度的温度下实现包封。

至今，作为用于满足这种需要的热敏电阻芯片的玻璃，已提出了基于 $\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 的高铅含量玻璃（例如，参见专利文献1）和碱硼硅玻璃（例如，参见专利文献2）。

专利文献1：JP-A-8-67534

专利文献2：JP-A-2002-37641

发明内容

本发明解决的问题

近年来，由诸如铅、镉和砷的有害成分所导致的环境污染引起争论。因此，要求工业产品不含这些有害成分。因此，从环保的观点，不能采用专利文献1中描述的玻璃，由于它包含有害成分，大量的氧化铅。

另外，从用于二氧化碳减少和酸雨防止的环境措施的观点，要求发电厂的热源和燃烧系统保持最佳工作状态，以便使 CO_2 和 NO_x 的产生最小化。为了保持热源和燃烧系统的气体、油等等的最佳燃烧状态，必须直接监视和自动地控制燃烧气体的温度。但是，由于使用专利文献1或2所述玻璃的玻璃热敏电阻具有低热电阻，它不可能在温度范围通常为 500 至 600°C 以及有时 700°C 或更高的燃烧气体中使用，因为包封用的玻璃的大的软化程度和变形所导致的玻璃厚度变化影响热敏电阻性能。

考虑到上述情况实现本发明，以及其目的是提供一种环保的、用于半导体包封的玻璃和半导体包封用的外管，以及允许半导体电子部件具有 700°C 或更高的耐热性作为普通最高温度，以及提供一种半导体电子部件。

解决问题的方法

本发明的半导体包封用的玻璃基本上不包含铅以及粘滞度达到

10^{10} dPa·s时的温度是700° C或更高。

根据这种结构，由于该玻璃基本上不包含铅，在用于半导体包封的外管的制造中和在半导体电子部件的制造中，不会排出有害成分，因此该玻璃是环保的。另外，由于在粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度是700° C或更高，使用该玻璃的半导体电子部件如珠形热敏电阻，具有700° C或更高的耐热性作为普通最高温度。

在此情况下，该珠形热敏电阻的耐热性取决于用于包封的玻璃的耐热性，以及可以利用粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度来评估该耐热性。即，粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度是仅仅当施加外力时玻璃变形时的温度。即使当玻璃长时间保持在该温度，玻璃的边缘被略微地软化和变形，但是形状可以被保持，以及玻璃几乎不与引线或热敏电阻芯片起反应。因此，粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度几乎与珠形热敏电阻的普通最高温度相同。当粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度是800° C或更高时，使用该玻璃的半导体电子部件如珠形热敏电阻具有800° C或更高的耐热性作为普通最高温度。

而且，在上述结构中，软化点（Ts）优选是800° C或更高。

在此情况下，使用该玻璃的半导体电子部件如珠形热敏电阻的可以具有800° C或更高的耐热性作为最高工作温度。

即，软化点是玻璃被略微软化和变形时的温度。当玻璃短期保持在该温度，玻璃的边缘被略微地软化和变形，但是形状可以被保持。当它长时间保持在该温度时，玻璃的厚度随玻璃的形状变化而变化，以致有时可能会影响热敏电阻性能。因此，软化点几乎与珠形热敏电阻的最高工作温度相同。当软化点是900° C或更高时，使用该玻璃的半导体电子部件如珠形热敏电阻具有900° C或更高的耐热性作为最高工作温度。

就此而论，上述普通最高温度意味着即使当继续使用热敏电阻时也几乎不损坏性能时的最高温度，以及最大工作温度意味着仅仅当短期使用时热敏电阻才坚固的最高温度。

在上述结构中，应变点（Ps）优选是570° C或更高。

在这种结构中，获得其中粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度是700° C或更高的玻璃是容易的。而且，当应变点是640° C或更高时，获得其中粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度是800° C或更高的玻璃是容易的，以致该情况是更优选的。

在此情况下，应变点优选是750° C或以下。即，在用于包封的玻璃和引线或诸如热敏电阻芯片的半导体之间的界面产生的应力与其间的热膨胀系数的差值和应变点和常温之间差值的乘积成正比。由此，应变点和常温之间的差值越大，上述应力越大。因此，当应变点超出750° C时，用于包封的玻璃和引线或诸如热敏电阻芯片的半导体之间的热膨胀系数的允许差值减小。应变点更优选是710° C或以下。

在上述结构中，优选粘滞度达到 10^{11} dPa·s时的温度是650° C或更高，优选750° C或更高。

在上述结构中，粘滞度达到 10^4 dPa·s ($T(10^4)$) 时的温度和应变点（Ps） ($T(10^4)$ -Ps) 之间的差值优选是350° C或以上。

在这种结构中，作为使用半导体包封用的玻璃制备包封用的外管的方法，Danner方法、Vell方法、Down-Draw方法以及Up-Draw方法是适合的。在这些方法中，便于制造用于包封的外管。即，在用于半导体包封的玻璃中，当 ($T(10^4)$ -Ps) 小于350° C时，在形成温度的变化变大的情况下，玻璃的粘滞度大范围变化。由此，制造具有希望形

状的外管是困难的，结果，存在产量比可能减小的可能性。

而且，在使用外管制造热敏电阻的情况下，当用于半导体包封的玻璃中 $(T(10^4) - P_s)$ 是 350°C 或以上时，在诸如热敏电阻的半导体电子部件中，用于包封的加工是方便的。即，在半导体包封用的玻璃中，当 $(T(10^4) - P_s)$ 小于 350°C 时，在包封温度的变化变大的情况下，玻璃的粘滞度大大地变化。因此，当通过软化该外管熔化包封诸如热敏电阻芯片的半导体时，包封用的玻璃的形状易于变化。当覆盖诸如热敏电阻芯片的半导体的玻璃厚度不均匀时，热传导也改变。由此，诸如热敏电阻的半导体电子部件的性能也改变，结果，诸如热敏电阻的半导体电子部件的产量比减小。具体，当 $(T(10^4) - P_s)$ 是 500°C 或以上时，由于即使当在包封温度提高以缩短包封时间的情况下，包封温度的变化变大时，也可以以恒定形状处理包封用的玻璃而没有玻璃的变形，因此增加包封用的工序的指标（每单位时间的制造量）变为可能。就此而论， $(T(10^4) - P_s)$ 的优选范围是 500 至 830°C 。当 $(T(10^4) - P_s)$ 超过 830°C 时，玻璃的凝固时间到它不变形的这种程度所需的时间太多，由此生产效率变得更坏，以致该情况不是优选的。

此外，在上述结构中，在 30 至 380°C 的温度范围中的平均热膨胀系数优选是 60×10^{-7} 至 $100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

在这种结构中，诸如热敏电阻芯片的半导体或引线的热膨胀系数变为与用于包封的玻璃交叉，由此几乎不产生断裂，因此当引线和诸如热敏电阻芯片的半导体被包封时，玻璃几乎不破裂。而且，在包封时玻璃不破裂的情况下，可能导致强张力，以及当在其使用过程中施加冲击时有断裂的可能性。平均热膨胀系数的优选范围是 70×10^{-7} 至 $90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

在上述结构中，按照 $\text{Log } \rho$ ， 500°C 时的体电阻率 (Ωcm) 优选是 5 或以上。

在这种结构中，玻璃的体电阻率不影响诸如热敏电阻芯片的半导体的电性能。即，当按照 $\text{Log } \rho$ ， 500°C 时玻璃的体电阻率 (Ωcm) 低于5时，在不存在诸如热敏电阻芯片的半导体的位置，电流可能在引线之间略微地流动，因此平行于该半导体产生具有电阻器的电路，由此半导体电子部件的性能变化。

而且，在上述结构中，包封用的玻璃优选是高度耐酸玻璃，在 80°C 在浸入50%质量的含水硫酸溶液中1小时之后，其表面不发暗，以及浸入之前的重量相比较，具有 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 或以下的重量减少。

在这种结构中，即使当使用该玻璃的热敏电阻用于燃烧气氛中时，玻璃也几乎不被 NO_x 或 SO_x 气体腐蚀，因此没有观察到热敏电阻的退化。

此外，在上述结构中，粘滞度达到 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度优选是 1600°C 或更低。

在这种结构中，熔化温度不很高，不消耗大量燃烧能量，熔化炉的寿命被延长，以及熔化效率不减小。

而且，在上述结构中，粘滞度达到 $10^4\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度优选是 1400°C 或更低。

在这种结构中，包封温度不高于引线（例如，铂线、镀Ni的杜美线、Fe-Ni合金线等）的耐热温度，以及包封用的处理效率也不降低。而且，其中粘滞度达到 $10^4\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度是 1400°C 或更低的玻璃具有粘滞度达到 $10^{10}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时温度是 900°C 或更低和软化点是 1000°C 或更低的趋势，以致珠形热敏电阻可以具有 900°C 或以下的耐热性作为普通最高温度和 1000°C 或以下的耐热性作为最高工作温度。

此外，在上述结构中，液相粘滞度优选高于 $10^{4.3}$ dPa·s，更优选高于 $10^{5.0}$ dPa·s。

在这种结构中，在使用Danner方法、Vell方法、Down-Draw方法或Up-Draw方法制造包封用的外管时，晶体几乎不沉淀（几乎不析晶），以致该情况是优选的。即，当晶体沉淀时，附近玻璃的粘滞度增加和外管的尺寸准确度往往变得更坏。

具体地，优选本发明的用于半导体包封的玻璃包括：按照质量百分比，含量为40至80%的 SiO_2 ；含量为1至20%的 Al_2O_3 ；含量为0至13%的 B_2O_3 ；含量为0至10%的 MgO ；含量为0至10%的 CaO ；含量为0至20%的 SrO ；含量为0至20%的 BaO ；含量为0至10%的 ZnO ；含量为0至8%的 Na_2O ；含量为0至18%的 K_2O ；以及含量为0至20%的选自由 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 和 Ta_2O_5 构成的组的至少一种成分，所述玻璃包含总量为3至15%的 Na_2O 和 K_2O ，以及含量为0至40%的选自由 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 和 ZnO 构成的组的至少一种成分。

而且，更优选本发明的用于半导体包封的玻璃包括：按照质量百分比，含量为50至80%的 SiO_2 ；含量为1至20%的 Al_2O_3 ；含量为0至10%的 B_2O_3 ；含量为0至8%的 MgO ；含量为0至8%的 CaO ；含量为0至20%的 SrO ；含量为0至10%的 BaO ；含量为0至5%的 ZnO ；含量为0至4%的 Na_2O ；以及含量为0至18%的 K_2O ，所述玻璃包含总量为3至15%的 Na_2O 和 K_2O ，含量为0至40%的选自由 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 和 ZnO 构成的组的至少一种成分，以及含量为0.1至20%，选自由 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 以及 Ta_2O_5 构成的组的至少一种成分。

此外，还优选本发明的用于半导体包封的玻璃包括：按照质量百分比，含量为50至70%的 SiO_2 ；含量为1至10%的 Al_2O_3 ；含量为0至3%的 B_2O_3 ；含量为0至8%的 MgO ；含量为0至8%的 CaO ；含量为4至20%的 SrO ；含量为0至6%的 BaO ；含量为0至3%的 ZnO ；含量为0至4%的

Na_2O ；以及含量为3至14%的 K_2O ；所述玻璃包含总量为3至15%的 Na_2O 和 K_2O ，含量为3至20%的选自由 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 和 Ta_2O_5 构成的组的至少一种成分，以及含量为4至20%的选自由 MgO 、 CaO 以及 SrO 构成的组的至少一种成分。

用于限制如上所述的每种组分含量的原因如下。

SiO_2 是增加粘滞度达到 $10^{10}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度和应变点的网络前体和组分。其含量40至80%，优选50至80%，进一步优选50至70%。当 SiO_2 的含量是40%或以上时，玻璃的耐化学性，具体，耐酸性，是优异的。而且，当 SiO_2 的含量是80%或以下时，高温粘滞度不大高，以及玻璃的热膨胀系数与引线或半导体的热膨胀系数相配，以便可以获得良好的密封。此外，当 SiO_2 的含量是50%或以上时，粘滞度达到 $10^{10}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度几乎不低于 700°C ，以及玻璃的应变点几乎不低于 570°C ，以及玻璃的耐热性是优异的，以致该情况是优选的。当 SiO_2 的含量是70%或以下时，可溶性（meltability）被提高，以及玻璃几乎不析晶，液相（liquidus）粘滞度被提高，以致该情况是优选的。

Al_2O_3 是增加粘滞度达到 $10^{10}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度和应变点以及提高耐化学性的组分。其含量是1至20%，优选1至10%。当 Al_2O_3 的含量是1%或以上时，粘滞度达到 $10^{10}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度往往是 700°C 或更高，以及玻璃的应变点往往是 570°C 或更高，以及玻璃的耐热性是优异的，即使在高温下和酸气氛下该玻璃既不变形也不腐蚀，因此耐热性和耐酸性是优异的，以致该情况是优选的。当 Al_2O_3 的含量是20%或以下时，玻璃的高温粘滞度几乎不增加，以及可溶性被提高。具体，当 Al_2O_3 的含量是10%或以下时，在外管的制造中，玻璃几乎不析晶，以致该情况是优选的。

B_2O_3 具有降低高温粘滞度以提高玻璃的可塑性和可溶性以及增加体电阻率的效果。其含量是13%或以下，优选10%或以下，进一步优选

3%或以下，以及特别优选，玻璃基本上不包含 B_2O_3 。当 B_2O_3 含量超过13%时，应变点往往低于 $570^\circ C$ ，以致该情况不是优选的。当 B_2O_3 的含量是10%或以下时，粘滞度到达 $10^{10}dPa\cdot s$ 时的温度几乎不低于 $700^\circ C$ 以及 $T(10^4)-Ps$ 的值几乎不低于 $350^\circ C$ ，以致该情况是优选的。此外，当 B_2O_3 的含量是3%或以下时，即使在高温和诸如尾气的酸气氛下，玻璃既不变形也不腐蚀，以致该情况是优选的。

MgO 和 CaO 是降低高温粘滞度以提高玻璃的可塑性和可溶性以及提升粘滞度到达 $10^{10}dPa\cdot s$ 时的温度和应变点的组分。它们每一种的含量是0至10%，优选0至8%。当 MgO 或 CaO 的含量是10%或以下，液相温度几乎不被提升（液相粘滞度几乎不被降低），因此便于外管的制造。而且，当 MgO 或 CaO 的含量是8%或以下时，耐化学性被更加提高，以致该情况是特别优选的。

SrO 提高玻璃的可塑性和可溶性，几乎不降低粘滞度达到 $10^{10}dPa\cdot s$ 时的温度和应变点。而且，与 MgO 和 CaO 相比较，它是允许玻璃几乎不析晶的组分。特别地，当玻璃包含5%或更多数量的 ZrO_2 时，有形成时抑制含 ZrO_2 晶体沉淀的效果（降低液相温度的效果），以致引入 SrO 是更加优选，以便 SrO/ZrO_2 变为1或以上。其含量是0至20%，优选4至20%。当 SrO 的含量是20%或以下时，液相温度几乎不被提升（液相粘滞度几乎不被降低）。此外，当 SrO 的含量是4%或以上时，高温粘滞度被降低，以及提高可溶性的效果被增强，以致该情况是优选的。

BaO 是降低高温粘滞度以提高玻璃的可塑性和可溶性以及与 MgO 和 CaO 相比较允许玻璃几乎不析晶的组分，以及是降低粘滞度达到 $10^{10}dPa\cdot s$ 时的温度和应变点的组分。其含量是0至20%，优选0至10%，更优选0至6%。当 BaO 的含量是20%或以下时，玻璃几乎不析晶，由此便于形成，以及获得具有高尺寸准确度的玻璃形成品，以致该情况是优选的。而且，当 BaO 的含量是10%或以下时，粘滞度达到 $10^{10}dPa\cdot s$ 时的温度几乎不低于 $700^\circ C$ ，以及应变点几乎不低于 $570^\circ C$ ，以致该情

况是优选的。

ZnO是降低玻璃的粘滞度以提高玻璃的可塑性和可溶性的组分。ZnO的含量是0至10%，优选0至5%，进一步优选0至3%。当ZnO的含量是10%或以下时，玻璃几乎不析晶，以及当ZnO的含量是5%或以下时，玻璃的应变点几乎不低于570° C，以致该情况是优选的。此外，当ZnO的含量是3%或以下时，粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度几乎不低于700° C，以致该情况是优选的。

Na₂O是提高玻璃的热膨胀系数和提高玻璃的可溶性、降低包封温度的组分，以及由于Na₂O降低玻璃的粘滞度，从而提高处理能力。Na₂O的含量是0至8%，优选0至4%。当Na₂O的含量是8%或以下时，玻璃的应变点几乎不低于570° C，以致该情况是优选的。此外，当Na₂O的含量是4%或以下时，按照Log ρ ，500° C时的体电阻率 (Ω cm) 往往是5或更多，以致该情况是优选的。

K₂O是提高玻璃的热膨胀系数以及降低玻璃的粘滞度的组分，尽管降低程度不如Na₂O的情况。此外，K₂O具有它不如Na₂O降低体电阻率那么多的性能。其含量是0至18%，优选3至14%。当K₂O的含量是18%或以下时，粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度几乎不低于700° C以及玻璃的应变点几乎不低于570° C。此外，当K₂O的含量是3%或以上时，高温粘滞度被降低，可溶性被提高，以致该情况是优选的。当K₂O的含量是14%或以下时，玻璃的耐化学性几乎不被降低，以致该情况是优选的。

ZrO₂、Nb₂O₅、WO₃和Ta₂O₅提升粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度和应变点，以及还降低玻璃的高温粘滞度，以提高可溶性。特别，ZrO₂是提高玻璃的耐化学性的组分。选自由ZrO₂、Nb₂O₅、WO₃和Ta₂O₅构成的组的至少一种成分的含量是0至20%。当该选自由ZrO₂、Nb₂O₅、WO₃和Ta₂O₅构成的组的至少一种成分的含量是20%或以下时，该玻璃几乎不析晶，以致该情况是优选的。而且，该选自由ZrO₂、Nb₂O₅、

WO₃和Ta₂O₅构成的组的至少一种成分的含量的优选范围是0.01至20%，更优选是3至20%，特别优选是6至11%。当其含量是0.01%或以上时，粘滞度达到10¹⁰dPa·s时的温度几乎不低于700° C以及玻璃的应变点几乎不低于570°C，以致该情况是优选的。当其含量是6%或以上时，耐热性是特别高的。ZrO₂的含量的更优选范围是3至20%，以及进一步优选是6至11%。

P₂O₅具有抑制玻璃析晶的效果。其含量是0至3%，以及优选范围是0.01至1%。当P₂O₅的含量超过3%时，在包封步骤中，玻璃产生相分离以及变得不透明，因此发现包封中的缺陷变得困难，在对半导体电子部件检查时，以致该情况不是优选的。此外，由于析相（phase separation），玻璃的耐酸性往往降低，以致该情况不是优选的。

而且，Na₂O或K₂O是碱金属氧化物，是用于促进玻璃熔化、降低包封温度和保持热膨胀系数处于高级别所必需的组分。因此，Na₂O和K₂O的总量优选是3至15%。即，当其总量小于3%时，热膨胀系数低于60×10⁻⁷/°C，以致该情况不是优选的。而且，当其总量超过15%时，耐化学性和电绝缘能力往往变得更坏以及粘滞度达到10¹⁰dPa·s时的温度往往低于700° C以及玻璃的应变点往往低于570° C，以致该情况不是优选的。就此而论，可以以5%或以下的数量引入Li₂O。但是，由于上述效果与Na₂O和K₂O的情况相比较是更高的，但是它往往损坏耐化学性和电绝缘能力，因此玻璃更优选基本上不包含Li₂O。

此外，由于MgO、CaO、SrO、BaO和ZnO提升热膨胀系数和降低高温粘滞度，它们是能增加玻璃的可溶性、降低包封温度以及促进用于包封的处理的组分。该选自由MgO、CaO、SrO、BaO和ZnO构成的组的至少一种成分的含量优选是0至40%。当该选自由MgO、CaO、SrO、BaO和ZnO构成的组的至少一种成分的含量是40%或以下时，热膨胀系数几乎不高于90×10⁻⁷/°C，以致该情况是优选的。特别，MgO、CaO和SrO是提升粘滞度达到10¹⁰dPa·s时的温度和玻璃的应变点的组分。当选

自由MgO、CaO和SrO构成的组的至少一种成分的含量是4%或更多时，粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度几乎不低于 700°C ，以及玻璃的应变点几乎不低于 570°C ，以致该情况是优选的。当其含量是20%或以下时，玻璃几乎不析晶以及促进形成，以致该情况也是优选的。

此外，按照质量百分比， $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 优选是0.35或更多。如上所述， Al_2O_3 是增加粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度和应变点以及提高耐酸性的组分。相反， Na_2O 和 K_2O 是降低粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度和应变点并损坏耐酸性的组分。因此，当 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 是0.35或更多时，包封用的玻璃的粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度往往是 700°C 或更高，玻璃的应变点往往是 570°C 或更高，以及耐酸性几乎不被降低，以致该情况是优选的。 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 的优选范围是0.4至6。

而且，除上述情况以外，为了控制玻璃的粘滞度以及提高耐化学性、熔化能力、提纯(refining)能力等等，可以添加诸如 SnO_2 、 SO_3 、 Sb_2O_3 、F和Cl的组分，每种按照氧化物，以3%的量。就此而论， As_2O_3 也具有提纯效果，但是从环境观点，其添加不是优选的。 TiO_2 是提高耐化学性的组分并可以以10%或以下的数量引入。

此外，当玻璃中的 Fe^{2+} 离子增加时，玻璃往往吸收红外线和玻璃的温度被不必要地提升，以致该温度不能被正确地测量，因此该情况不是优选的。为此， Fe_2O_3 的含量优选是2%或以下，特别， $\text{Fe}^{2+}/\text{总Fe}$ （质量比）优选是0.4或以下。为了控制 $\text{Fe}^{2+}/\text{总Fe}$ （质量比）为0.4或以下，在氧化气氛中熔化玻璃是合宜的。

此外，本发明的包括半导体包封用的玻璃的用于半导体包封的外管具有如上所述的任意结构。

这种用于半导体包封的外管是环保的，以及使用该外管制造的半导体电子部件可以具有 700°C 或更高的耐热性作为普通最高温度。此

外，由于玻璃的耐酸性和体电阻率较高，以及热膨胀系数与引线和半导体的匹配是优异的，因此可以制造优异的高温型热敏电阻，该热敏电阻能够测量通用的700° C或更高的温度。

而且，本发明的半导体电子部件包括半导体、引线以及用于覆盖和包封该半导体和部分引线的半导体包封用的玻璃，其中包括半导体包封用的玻璃的半导体包封的玻璃具有如上所述的任意结构。

这种半导体电子部件是环保的，以及可以具有700° C或更高的耐热性作为普通最高温度。此外，由于玻璃的耐酸性和体电阻率较高，热膨胀系数与引线和半导体的匹配是优异的，该部件可以是优异的高温型热敏电阻，能够测量通用的700° C或更高温度。

下面将描述根据本发明包括半导体包封用的玻璃的半导体包封用的外管的制造工序。

用于以工业规模制造外管的工序包括混合和掺合步骤，其中包含形成玻璃的组分的矿物质和提纯的晶体粉未被测量并混合，以及将充入熔炉中的原材料被掺合，熔化步骤，其中原材料被熔化并玻璃化，形成步骤，其中熔化玻璃被形成为管形状，以及加工步骤，其中该管被切割为预定尺寸。

首先，玻璃原材料被掺合。包括矿物质的原材料包含多种组分，如氧化物和碳酸盐和杂质。考虑到分析数据它们可以被掺合，以及原材料不被限制。这些在适当的混合器中被重压并混合，根据规模，如V混合器、摇摆混合器，装有搅拌叶片的混合器，以获得装料原材料。

然后，该原材料被充入玻璃熔化炉并玻璃化。该熔化炉包括熔化和使玻璃原材料玻璃化的熔化器槽、用于除去玻璃中的气泡的提纯器槽，以及用于降低所提纯玻璃的粘滞度至用于形成的适当程度并将它

馈送到形成设备中的馈送器。作为熔化炉，使用其内部覆有难熔物或铂的熔炉，通过燃烧器加热或通过电气化为玻璃。在熔化器中，装料原材料被玻璃化，通常在 1300°C 至 1600°C 下，然后被传送到提纯器中，在 1400°C 至 1600°C 。在该提纯器中，玻璃中的气泡被允许来到表面，以除去气泡。在通过馈送器传送到形成设备中的过程中，从提纯器排出的玻璃被冷却，以及其粘滞度变为 10^4 至 $10^6\text{dPa}\cdot\text{s}$ ，该粘滞度适合于形成玻璃。

然后，通过形成设备，玻璃被形成为管形状。作为形成方法，可应用Banner方法、Vell方法、Down-Draw方法以及Up-Draw方法。

此后，可以通过将玻璃管切割为预定尺寸，获得用于半导体包封的外管。对于玻璃管的切割加工，可以利用金刚石切割器一个接一个切割管，但是，作为适合于批量生产的方法，通常使用将大量玻璃管键合到物品中并用金刚石轮切割器切割它，以立刻切割大量玻璃管。

下面将描述使用包括本发明的玻璃的外管包封半导体元件的方法。

首先，使用夹具固定诸如杜美线或铂线的电极材料，以便从外管中的两侧，半导体元件被保持在该材料之间。此后，在 1400°C 或更低的温度下将其全部加热，以软化和使外管变形，由此该元件被气-密包封。以此方式，可以制造小尺寸电子部件如硅二极管、发光二极管或热敏电阻。

就此而论，除用作玻璃管之外，用于半导体包封的玻璃可以被粉碎，以形成糊剂（paste），以及可以通过在半导体元件周围缠绕糊剂烧结玻璃来包封半导体元件。

本发明的优点

如上所述，由于本发明的半导体包封用的玻璃基本上不包含铅以及粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度是 700°C 或更高，它是环保的，以及使用该玻璃制造的半导体电子部件可以具有 700°C 或更高的耐热性作为普通最高温度。

附图说明

图1示出了常规和发明的热敏电阻的说明图。

图2是热阻-评估方法的示意性说明图。

图3示出了热阻-评估方法中的玻璃形状，(A)示出了热处理之前的玻璃形状，以及(B)示出了热处理之后的玻璃形状。

参考数字和符号的描述

- 1 半导体（热敏电阻芯片）
- 2 引线
- 3 用于半导体包封的玻璃（用于热敏电阻芯片包封的玻璃）
- 10 热敏电阻
- 21 圆柱体玻璃
- 21' 热处理之后的玻璃
- 22 铂线
- 23 难熔物

具体实施方式

下面将参考例子详细说明本发明。

例子

表1示出了本发明的例1至5，表2示出了例6至9，表3示出了例10至14，表4示出了例15至19，以及表5示出了例20至23和比较例子。

首先，考虑到产量比和杂质的数量，岩粉、氧化铝、硼酸、氧化镁、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钡、氧化锌、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、

硝酸钾、氧化锆、氧化铈、氧化钨、氧化钽、磷酸盐、氯化钠、硫酸钠、氧化铋以及氧化锡被掺合为预定比率，接着在混合器中充分混合。

在1500° C至1600° C下，在玻璃熔化炉中熔化所得的原材料，并通过Down-Draw方法形成为管形状。此后，它被切割并获得具有适当长度（例如，1m）的玻璃管。在外管用于珠形热敏电阻的情况下，管的内径是0.6至2.1mm，以及厚度是0.2至0.8mm。管的内径和厚度被玻璃的落速、气压以及拉延速度控制。然后，立刻用树脂粘合数百至数千个上述玻璃管，并共同地切割为1mm至4mm的长度。最后，该树脂被除去，以及该管被分为段，以获得玻璃外管。

而且，在每个样品上，测量热膨胀系数、密度、应变点、粘滞度达到 10^{10} dPa·s、 10^4 dPa·s和 $10^{2.5}$ dPa·s时的温度、软化点、从粘滞度达到 10^4 dPa·s时的温度减去应变点的温度、 $(T(10^4) - P_s)$ 以及500° C时的体电阻率。在每个表中示出了这些结果。

表1

(%质量)	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5
SiO ₂	64.2	55.8	62.7	60.0	62.1
Al ₂ O ₃	8.0	6.9	7.2	7.0	7.4
B ₂ O ₃	-	-	-	3.0	-
MgO	3.7	3.4	-	-	1.2
CaO	3.3	4.1	3.9	4.1	2.8
SrO	6.7	8.0	9.7	9.7	7.7
BaO	2.6	5.0	0.1	0.2	0.3
ZnO	-	2.0	-	-	-
Na ₂ O	0.7	3.5	0.5	0.5	0.3
K ₂ O	7.0	8.0	10.5	10.3	9.5
ZrO ₂	3.5	3.0	5.0	4.8	8.0
P ₂ O ₅	0.1	0.1	0.2	0.2	0.5

Cl	-	0.1	-	-	-
SO ₃	0.2	0.1	0.1	0.1	-
Sb ₂ O ₃	-	-	0.1	-	0.2
SnO ₂	-	-	-	0.1	-
Na ₂ O+K ₂ O	7.7	11.5	11.0	10.8	9.8
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	16.3	22.5	13.7	14.0	12.0
Mgo+CaO+SrO	13.7	15.5	13.6	13.8	11.7
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O)	1.04	0.60	0.65	0.65	0.76
热膨胀系数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	60.5	82.3	70.9	69.9	62.2
密度(g/cm ³)	2.612	2.720	2.634	2.632	2.650
应变点($^{\circ}\text{C}$)	678	596	668	631	703
粘滞度达到 10^{11} dPa·s 时的温度($^{\circ}\text{C}$)	786	704	788	755	818
粘滞度达到 10^{10} dPa·s 时的温度($^{\circ}\text{C}$)	826	741	829	798	858
软化点($^{\circ}\text{C}$)	952	851	944	927	980
粘滞度达到 10^4 dPa·s 时的温度($^{\circ}\text{C}$)	1310	1131	1295	1250	1350
粘滞度达到 $10^{2.5}$ dPa·s 时的温度($^{\circ}\text{C}$)	1590	1498	1574	1544	1594
T(10^4)-Ps($^{\circ}\text{C}$)	632	535	627	619	647
液相温度($^{\circ}\text{C}$)	1193	1043	1180	1125	1244
Log 液相粘滞度	4.9	4.8	4.9	5.1	4.8
体电阻率 Log ρ (500 $^{\circ}\text{C}$)	5.4	无数据	无数据	无数据	无数据
耐热性	O	O	O	O	O
耐酸性	O	无数据	无数据	无数据	O

表 2

(%质量)	例 6	例 7	例 8	例 9
SiO ₂	64.3	69.0	75.8	60.7
Al ₂ O ₃	5.8	11.0	4.8	6.9
B ₂ O ₃	—	—	—	—
MgO	1.8	—	-	3.7
CaO	2.3	—	—	3.3
SrO	4.7	4.6	3.1	6.7
BaO	5.6	-	2.2	2.6
ZnO	5.0	-	-	-
Na ₂ O	4.7	4.9	-	0.7
K ₂ O	5.6	9.6	13.4	11.5
ZrO ₂	-	-	0.5	3.5
P ₂ O ₅	-	0.7	-	0.2
SO ₃	0.2	-	-	-
Sb ₂ O ₃	-	-	0.2	0.1
SnO ₂	-	0.2	-	0.1
Na ₂ O+K ₂ O	10.3	14.5	13.4	12.2
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	19.4	4.6	5.3	16.3
MgO+CaO+SrO	8.8	4.6	3.1	13.7
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O)	0.56	0.76	0.36	0.57
热膨胀系数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	72.1	74.4	63.9	75.4
密度(g/cm ³)	2.585	2.448	2.382	2.633
应变点(°C)	571	575	587	642
粘滞度达到 10 ¹¹ dPa·s 时的温度 (°C)	705	724	734	766
粘滞度达到 10 ¹⁰ dPa·s 时的温度 (°C)	737	780	792	805
软化点(°C)	865	950	971	922

粘滞度达到 10^4 dPa·s 时的温度 (°C)	1187	1324	1383	1253
粘滞度达到 $10^{2.5}$ dPa·s 时的温度 (°C)	1502	1540	1588	1537
T(10^4)-Ps(°C)	616	749	796	611
液相温度(°C)	无数据	1226	1265	1094
Log 液相粘滞度	无数据	4.8	4.9	5.3
体电阻率 Log ρ (500°C)	无数据	无数据	无数据	6.1
耐热性	O	O	O	O
耐酸性	无数据	O	O	O

表 3

(%质量)	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14
SiO ₂	61.9	57.1	54.1	61.4	59.9
Al ₂ O ₃	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
B ₂ O ₃	-	-	3.0	-	-
MgO	5.7	-	-	3.7	3.7
CaO	3.3	6.3	6.3	3.3	3.3
SrO	6.7	9.7	9.7	6.7	6.7
BaO	0.6	0.1	0.1	2.6	2.6
ZnO	-	-	-	-	2.0
Na ₂ O	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
K ₂ O	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
ZrO ₂	3.5	8.5	8.5	3.5	3.5
P ₂ O ₅	-	-	-	0.5	-
Cl	-	0.1	-	-	-
SO ₃	0.2	0.1	-	-	-
Sb ₂ O ₃	-	-	0.2	0.1	0.1
SnO ₂	-	-	-	0.1	0.1

Na ₂ O+K ₂ O	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	16.3	16.1	16.1	16.3	18.3
MgO+CaO+SrO	15.7	16.1	16.0	13.7	13.7
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O)	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
热膨胀系数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	71.4	74.5	73.8	72.6	73.5
密度 (g/cm ³)	2.609	2.744	2.742	2.628	2.670
应变点($^{\circ}\text{C}$)	652	695	658	649	641
粘滞度达到 10 ¹¹ dPa·s 时的温度 ($^{\circ}\text{C}$)	772	810	771	772	762
粘滞度达到 10 ¹⁰ dPa·s 时的温度 ($^{\circ}\text{C}$)	812	846	808	813	800
软化点($^{\circ}\text{C}$)	926	950	911	931	917
粘滞度达到 10 ⁴ dPa·s 时的温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1248	1247	1202	1262	1239
粘滞度达到 10 ^{2.5} dPa·s 时的温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1530	1508	1453	1557	1518
T(10 ⁴)-Ps($^{\circ}\text{C}$)	596	552	544	613	599
液相温度($^{\circ}\text{C}$)	1165	1189	1142	1110	1121
Log 液相粘滞度	4.7	4.5	4.5	5.3	5.0
体电阻率 Log ρ (500 $^{\circ}\text{C}$)	无数据	无数据	无数据	无数据	无数据
耐热性	O	O	O	O	O
耐酸性	无数据	无数据	无数据	O	无数据

表 4

(%质量)	例 15	例 16	例 17	例 18	例 19
SiO ₂	56.7	56.7	54.7	55.8	55.7
Al ₂ O ₃	6.9	8.9	6.9	6.9	6.9
MgO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
CaO	-	-	-	-	-

SrO	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
BaO	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
ZnO	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
K ₂ O	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
ZrO ₂	8.5	6.5	8.5	8.5	8.5
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Nb ₂ O ₅	-	-	2.0	-	-
WO ₃	-	-	-	1.0	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	1.0
Cl	-	-	-	-	0.1
SO ₃	-	-	0.2	0.1	0.1
Sb ₂ O ₃	-	0.2	-	-	-
SnO ₂	0.2	-	-	-	-
Na ₂ O+K ₂ O	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3
Mgo+CaO+SrO	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O)	0.57	0.73	0.57	0.57	0.57
热膨胀系数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	73.8	74.7	74.0	73.5	73.2
密度 (g/cm ³)	2.748	2.715	2.790	2.773	2.778
应变点(°C)	691	686	697	694	696
粘滞度达到 10 ¹¹ dPa·s 时的温度(°C)	815	812	819	816	821
粘滞度达到 10 ¹⁰ dPa·s 时的温度(°C)	856	853	858	857	862
软化点(°C)	971	971	968	971	976
粘滞度达到 10 ⁴ dPa·s 时的温度(°C)	1291	1303	1274	1282	1288

粘滞度达到 $10^{2.5}$ dPa·s 时的温度(°C)	1564	1586	1530	1542	1550
T(10^4)-Ps(°C)	600	617	577	588	592
液相温度(°C)	不可 测量	不可 测量	不可 测量	不可 测量	不可 测量
Log 液相粘滞度	不可 测量	不可 测量	不可 测量	不可 测量	不可 测量
体电阻率 Log ρ (500°C)	6.4	无数据	无数据	无数据	无数据
耐热性	O	O	O	O	O
耐酸性	O	无数据	无数据	无数据	无数据

表 5

(%质量)	例 20	例 21	例 22	例 23	比较例子
SiO ₂	56.7	66.5	62.8	54.5	43.1
Al ₂ O ₃	6.9	3.7	7.9	7.1	3.0
B ₂ O ₃	-	-	-	-	15.0
MgO	2.0	6.5	3.6	1.9	2.5
CaO	-	0.1	2.5	2.1	-
SrO	10.7	13.2	6.5	8.9	5.6
BaO	2.6	0.1	0.1	8.5	11.0
ZnO	-	-	-	-	5.5
Li ₂ O	-	-	-	-	3.4
Na ₂ O	0.7	3.2	2.4	5.3	-
K ₂ O	11.5	6.0	12.5	7.0	10.6
ZrO ₂	-	0.5	0.5	4.6	-
P ₂ O ₅	0.2	-	1.0	-	-
Ta ₂ O ₅	8.5	-	-	-	-
Cl	-	0.1	-	-	-
SO ₃	-	0.1	0.2	0.1	-

Sb ₂ O ₃	0.2	-	-	-	0.3
Na ₂ O+K ₂ O	12.2	9.2	14.9	12.3	10.6
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	15.3	19.9	12.7	21.4	24.6
MgO+CaO+SrO	12.7	19.8	12.6	12.9	8.1
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O)	0.57	0.40	0.53	0.58	0.28
热膨胀系数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	77.2	73.1	84.7	87.9	88.0
密度 (g/cm ³)	2.782	2.626	2.533	2.830	2.858
应变点($^{\circ}\text{C}$)	641	588	591	572	475
粘滞度达到 10 ¹¹ dPa·s 时的温度($^{\circ}\text{C}$)	763	700	711	680	530
粘滞度达到 10 ¹⁰ dPa·s 时的温度($^{\circ}\text{C}$)	803	738	753	717	559
软化点($^{\circ}\text{C}$)	918	850	880	825	628
粘滞度达到 10 ⁴ dPa·s 时的温度($^{\circ}\text{C}$)	1255	1181	1227	1132	794
粘滞度达到 10 ^{2.5} dPa·s 时的温度($^{\circ}\text{C}$)	1547	1487	1555	1408	947
T(10 ⁴)-Ps($^{\circ}\text{C}$)	614	593	636	560	319
液相温度($^{\circ}\text{C}$)	1164	1050	1136	1010	822
Log 液相粘滞度	4.7	5.1	4.7	5.1	3.7
体电阻率 Log ρ (500 $^{\circ}\text{C}$)	无数据	无数据	无数据	无数据	无数据
耐热性	O	O	O	O	X
耐酸性	无数据	无数据	无数据	O	X

如由该表可以看到, 在本发明的例1至23的每一个中, 应变点是570 $^{\circ}\text{C}$ 或更高, 以及粘滞度达到10¹⁰dPa·s时的温度是700 $^{\circ}\text{C}$ 或更高, 以致该产品的热阻是优异的, 并适合于700 $^{\circ}\text{C}$ 耐热的高温型热敏电阻。此外, 热膨胀系数、软化点、粘滞度达到10⁴dPa·s时的温度、粘滞度达到10^{2.5}dPa·s时的温度、T(10⁴)-Ps以及500 $^{\circ}\text{C}$ 时的体电阻率满足需要的性能。就此而论, 在每个例子和比较例子中, Fe₂O₃的含量是150至

250ppm。

另一方面，在比较例子中，热膨胀系数和粘滞度达到 10^4 dPa·s和 $10^{2.5}$ dPa·s时的温度满足需要性能，但是耐酸性是低的，以及粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度和应变点是低的，因此耐热性是差的，以致它肯定该情况不宜于700° C的耐热高温型热敏电阻。

就此而论，在评估每个样品的性能时，首先掺合玻璃原材料为表中所示的组分，并使用铂坩埚在1500° C至1600° C的范围内熔化6小时。然后，该熔化液体被形成并加工为预定形状，然后进行评估。

关于热膨胀系数，在玻璃被加工为具有约5mm直径和约20mm长度的圆柱之后，在自动微分膨胀计上测量30至380° C的温度范围内的平均热膨胀系数。

通过Archimedes方法测量密度。

应变点、粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度、软化点、粘滞度达到 10^4 dPa·s和 $10^{2.5}$ dPa·s时的温度被如下决定。首先，根据ASTM C338，通过纤维方法调整应变点和软化点，以及通过铂球上拉方法测量粘滞度达到 10^4 dPa·s和 $10^{2.5}$ dPa·s时的温度。然后，这些温度和粘滞度的值被应用于Fullcher公式，以计算粘滞度达到 10^{10} dPa·s时的温度和粘滞度达到 10^{11} dPa·s时的温度。

关于液相温度，在舟形铂容器中放入粉碎为具有约0.1mm的颗粒直径颗粒的玻璃被并保持在温度梯度炉中24小时。此后，取出玻璃，并在显微镜上观察，以及产生晶体的初始阶段的温度被确定为该温度。就此而论，在例15至19中，没有观察到晶体，因此不可能测量液相温度（液相粘滞度）。

基于玻璃的以上粘滞度和液相温度，计算液相粘滞度。

根据ASTM C657，通过该方法测量500° C时的体电阻率。

关于耐热性，具有0.5mm Φ 直径的铂线22穿过具有2mm Φ 的外径、0.8mm Φ 的内径以及5mm长度的圆柱体玻璃21的内孔；该玻璃被保持在如图2所示变形的铂线22的几乎中心部分22a；铂线22的两端22b被放置在难熔物23的突出部分23a上，以及整体被充入800° C的电炉中，并经受热处理1小时。由于热处理之前圆柱体玻璃21的厚度是均匀的，如图3A所示，a/b等于1.0。但是，当经受热处理时，如图3B所示，玻璃被软化和变形，以及粘附到铂线22的下半部的最大厚度b变得大于粘附到铂线22的上半部的最大厚度a。在以上条件下，在热处理之后的玻璃21'中，由“O”表示a/b \geq 0.7的情况，该情况耐热性是优异的，以及由“X”表示a/b<0.7的情况，该情况耐热性是差的。

关于耐酸性，在包封用的外管被浸于80° C的50%重量的含水硫酸溶液中1小时之后，由“O”表示表面完全没有发暗和与浸入之前的质量相比较质量减少是0.05mg/cm²或以下的情况，在该情况，被评估耐酸性是优异的，以及由“X”表示在表面上产生阴暗或在表面上不产生阴暗但是与浸入之前的质量相比较质量减少超过0.05mg/cm²的情况，在该情况被评估的耐酸性是差的。

工业实用性

如上所述，由于根据本发明的半导体包封用的玻璃是环保的，以及该半导体电子部件具有700° C或更高的耐热性作为普通最高温度，它适合于热敏电阻，特别是高温型热敏电阻。

而且，由于本发明的半导体电子部件是环保的，以及具有700° C或更高的耐热性作为普通最高温度，它可以适用于测量汽车等的机器、锅炉的温度等的热敏电阻。

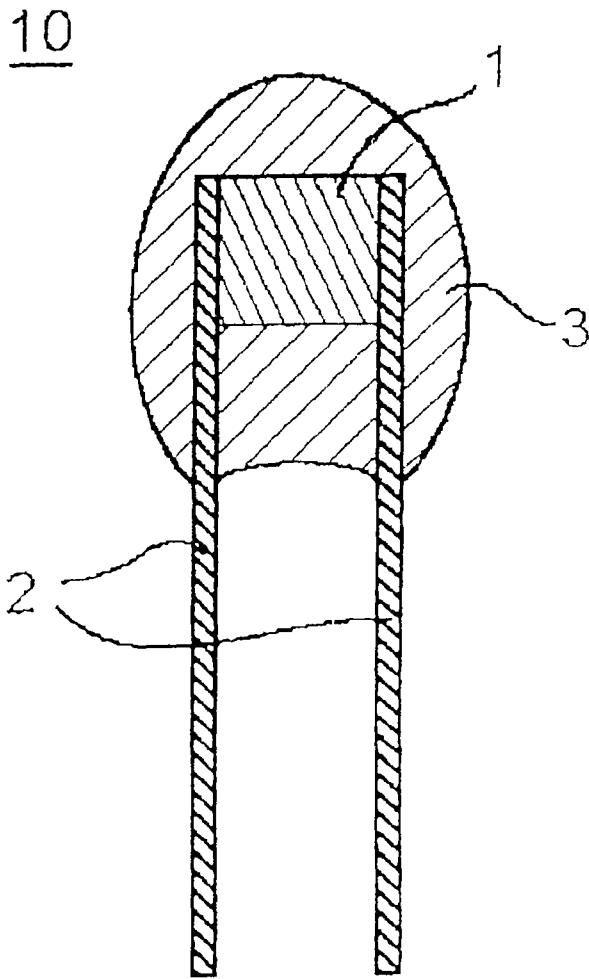


图1

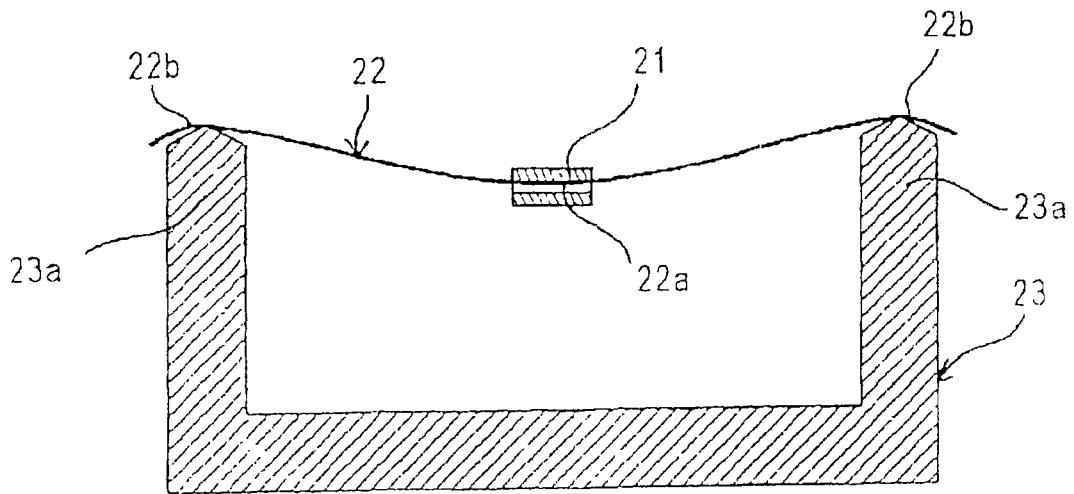


图2

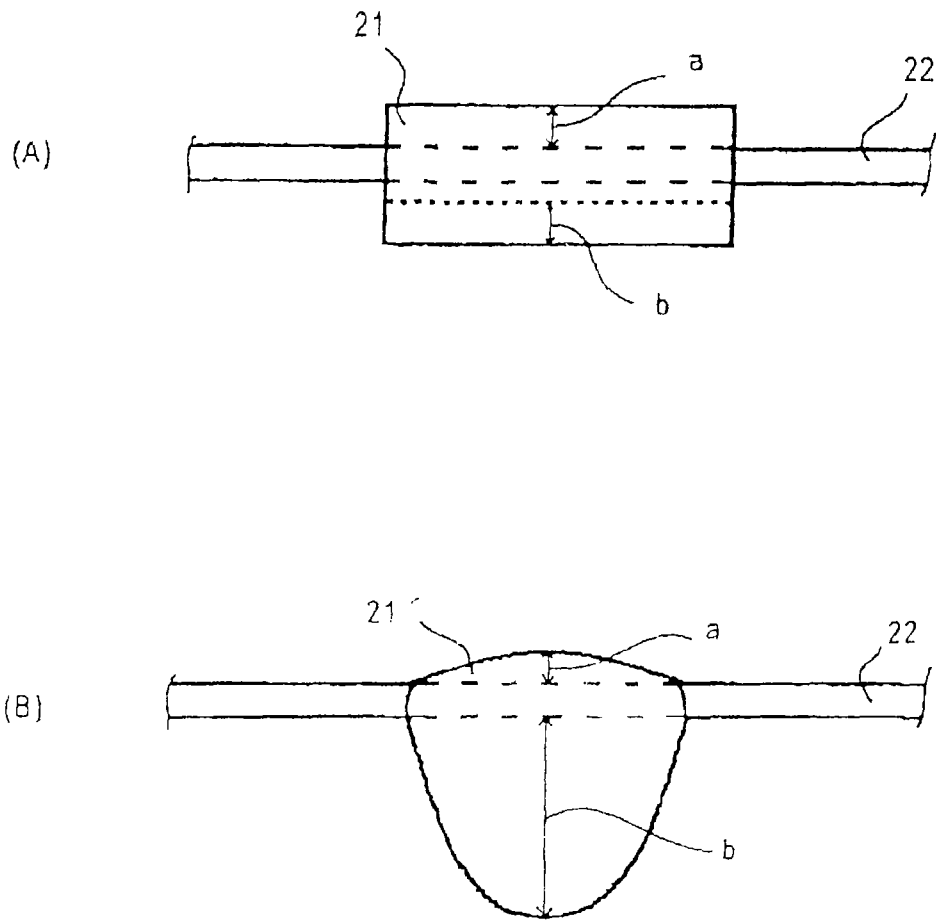


图3