

# 粉末ガラス

日本電気硝子(株)技術部 松浦 一郎

## Powder glass

**Ichiro Matsuura**

*Nippon Electric Glass Co., Ltd., Technical Division*

ガラスは加熱すると軟化流動し、金属やセラミックスと融着し、冷却後は高い気密性と絶縁性を示す。粉末ガラスは、このガラス特有の性質を利用して、電子部品やデバイスの封着、被覆、および結合の目的で広く使用されている。

Fig. 1 に粉末ガラスの使用方法を示す。白金ポットや小型タンク炉で溶融されたガラスは、ロー

ラーで薄片にされ、これをボールミルで粉砕し、ふるい分級で所定の粒度にする。とくに微粒子の粉末ガラスは、気流分級や湿式粉碎でつくられる。造粒、印刷、シート成形、塗布あるいは電着をするために、粉末ガラスは溶媒や有機樹脂（バインダー）と共に、一旦ペースト、スラリーあるいは懸濁液にされる。ペーストはエチルローズやアク

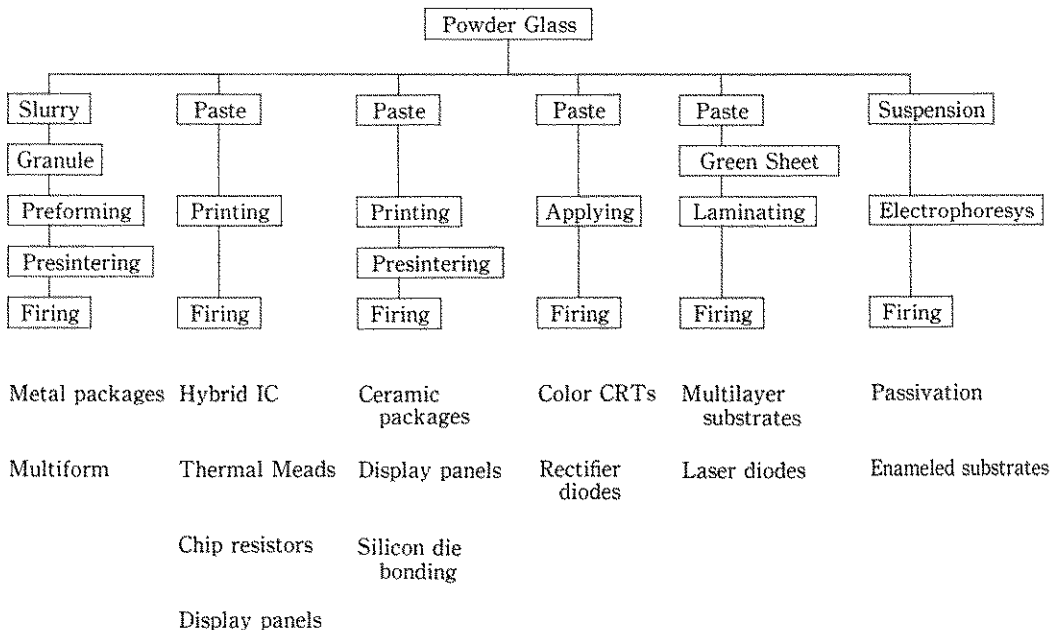


Fig. 1 Application method of powder glass

リル樹脂をテルピネオールやブチルカルビトールアセテートに溶かした粘調な液体（ビークル）と微粒子の粉末ガラスを三本ローラーなどで混練してつくる。造粒用のスラリーにはポチエチレングリコールの水溶液が、また電着液には電解質と界面活性剤を溶解させたイソプロピルアルコールが用いられる。

Table 1 には粉末ガラスの種類、特長、および用途を示す。粉末ガラスは非晶性、結晶性、複合系の3種に分類される。非晶性ガラスは加熱時の流動性がよく、焼成後の表面が平滑になるため、主として被覆の目的で使用されている。結晶性ガラスは加熱によってまず流動し、次に多くの微結晶が融液から析出して結晶化する。結晶化後は非晶性ガラスよりも機械的強度が大きく、当初の焼成温度まで再加熱しても軟化変形しない特長がある。コーニング社によって開発されたカラーCRT封着用のパイロセラムセメントがその代表的な例である。複合系ガラスは、非晶性または結晶性粉末ガラスとセラミック粉末（フィラー）を均一にブレンドしたものである。これは流動性が良好で、熱膨張係数が小さく、封着強度が結晶性ガラスと同等以上に大きいという特長がある。フィラーに

は負膨張性のユークリプタイト、チタン酸鉛や低膨張性のコーディエライト、ジルコンなどが用いられる。とくに日本電気硝子によって実用化された複合系低融点ガラスは、ICパッケージやディスプレイパネルなどの封着材として広く普及している。

### 1. 封着用ガラス

ガラスはぜい性を有し、とくに引張りひずみに弱い。そのため封着に用いる場合には、相手材料との封着ひずみが許容範囲を越えないように熱膨張特性を設定する必要がある。

Fig. 2 に並板ガラスと複合系低融点ガラスの封着部における熱間ひずみと熱膨張曲線を示す。封着部のひずみは温度と共に増大するが、低融点ガラスの転移点付近で消失する。これより同ガラスの固着温度（ひずみが発生し始める温度、 $T_{set}$ ）は転移点付近にあることが判る。

封着体に生じるひずみ ( $S$ ) は次式で表わされる。

$$S = K(\alpha_A - \alpha_B)(T_{set} - T)$$

ここで  $K$  は定数、 $\alpha_A$  および  $\alpha_B$  は、例えば、並板ガラスと低融点ガラスの  $T_{set}$  までの膨張係数、 $T$

Table 1 Types and application of powder glass

Type	Vitreous	Devitrifiable	Composite
Glass type	PbO · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO · ZnO · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZnO · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>	PbO · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PbTiO <sub>3</sub> (Filler)
Features	Flatness Fluidity	Strength Thermal endurance after firing	Strength Fluidity
Application	Sealing	Metal packages	Color CRTs
	Coating	Thermal heads Chip resistors Passivation (Lead)	Ceramic packages Display panels
	Binding	Multiform	Passivation (Zinc) Enameled substrates Rectifier diodes (Stacked) Crossover layer
			Multilayer substates Silicon die bonding

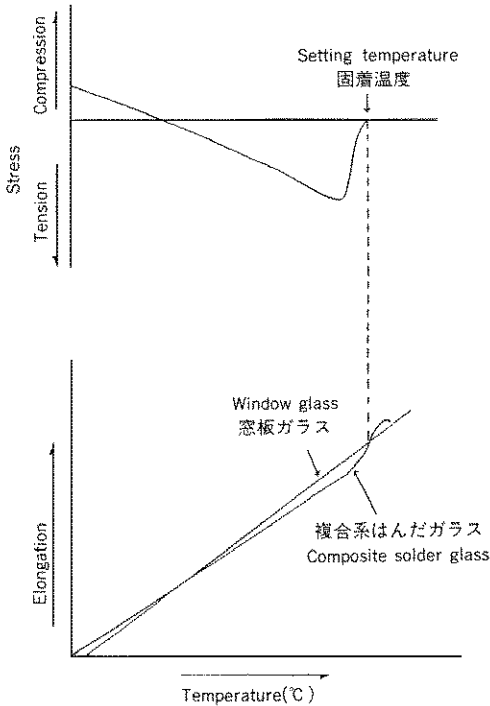


Fig. 2 Relationship between stress and thermal expansion curves

は封着体の温度である。シリコン ( $\alpha: 30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) とアルミナ ( $\alpha: 70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) のように膨張係数の相当に異なる材料を低融点ガラスで封着する場合、転移点の低い低融点ガラスを用いるほど ( $T_{\text{set}} - T$ ) が小さくなり、封着ひずみを小さくすることができる。Table 2 に各種の封着用ガラスの特性を示す。

### 1.1 気密端子用

Fig. 3 に示すような金属のシェルとリードをガラスで封着した気密端子が、水晶振動子、冷凍機、整流器などに使われている。金属にコバルトを用いたものを整合封着 (マッチングシール)、シェルが鉄 ( $\alpha: 130 \sim 140 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) でリード線に鉄・ニッケル ( $\alpha: 9 \sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) や鉄・クロムを用いたものを圧縮封着 (コンプレッションシール) という。整合封着用には  $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{R}_2\text{O} \cdot \text{BaO}$  系ガラス ( $\text{R}_2\text{O}$ ・アルカリ金属酸化物) が、圧縮封着用には、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{R}_2\text{O}$  系ガラスが用いられる。気密端子に素子をマウントし、金属キャップを溶接したメタルパッケージは高い信頼性をも

Table 2 Powder glasses for sealing

ガラス	メーカー	組成系		熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	転移点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	用途
BH-W 7052	N	$\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{R}_2\text{O}$	非	46	470	980	気密端子整合封着
	C	$\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{R}_2\text{O}$	非	46	480	1000	
ST-W ASF-200	N	$\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{R}_2\text{O}$	非	95	450	980	気密端子圧縮封着
	A	$\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{R}_2\text{O}$	非	92	435	980	
LS-0113	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	複	64	315	450	サーディップ
LS-2001B	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	複	67.5	310	430	
LS-2010	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	複	65	313	430	
T-187	I	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	複	68	308	430	
XS-1175	O	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	複	64	300	430	
LS-0118	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	複	72.5	317	430	
LS-0206	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	複	72	325	450	表示管
IWF7575	I	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$	結	94	320	450	
ASF-1307	A	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$	結	99	320	440	カラー CRT
CV-1608	O	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$	結	99	320	440	

メーカー N: 日本電気硝子, A: 旭硝子, C: コーニング, I: 岩城硝子, O: オーエンスイリノイ  
組成系 R: アルカリ, 非: 非晶性, 結: 結晶性, 複: 複合系

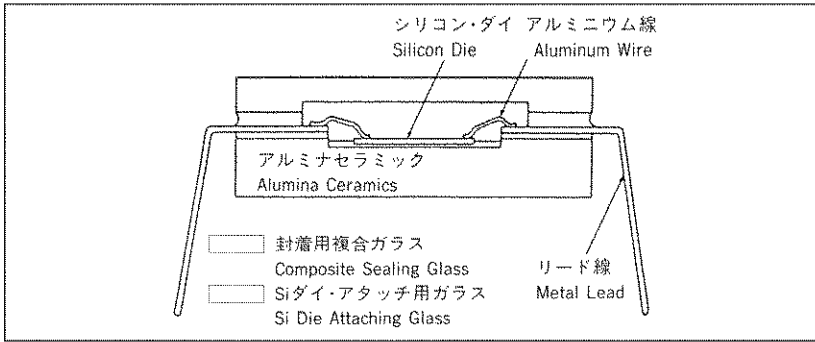


Fig. 3 Structure of cerdip

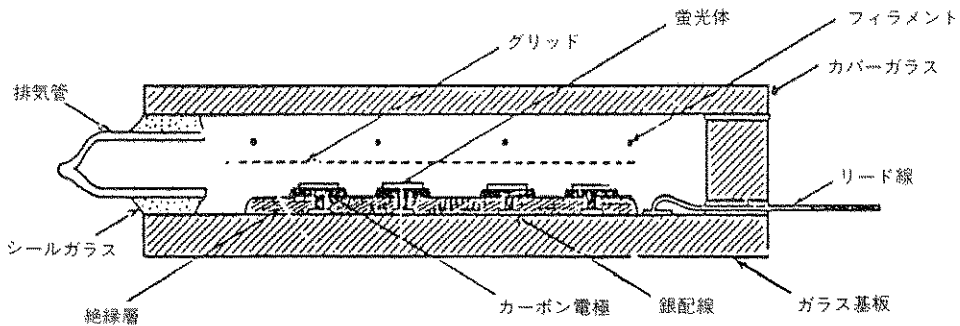


Fig. 4 Structure of fluorescent display tube

っている。

### 1.2 ICパッケージ用

Fig. 4に代表的なICパッケージであるサーディップ (Cerdip) の構造を示す。アルミナセラミックスのベースとキャップがリードフレームとともにガラスで封着されている。リードフレームとベースに固定されたICチップはアルミニウムワイヤでボンディングされている。サーディップが開発された当初は、封着温度が500~530°Cの結晶性低融点ガラスが封着材として用いられた。その後低融点、高膨張のPbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスにベータユークリプタイトやチタン酸鉛などの低膨張フィラーを30~50%ブレンドした複合系低融点ガラスが開発された。結晶性ガラスよりも低温(450~410°C)で封着でき、気密性も高いため、ICパッケージには複合系ガラスが用いられるようになった。

現在、ICチップの高集積化やパッケージの多ピ

ン化に対応して、封着温度が400°C以下、誘電率が10以下のガラスが必要とされている。また、AlNやSiCなどのパッケージを封着するために膨張係数が $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下の複合系低融点ガラスも開発されている。

### 1.3 蛍光表示管用

Fig. 4に蛍光表示管 (VFD) の構造を示す。2枚の並板ガラスを複合系低融点ガラスで封着(430°C, 10分)した構造である。最近、封着温度380°C以下の複合系ガラスを塗布した金属板を、排気工程中にVFDの排気孔に封着することが行なわれている。これによってFig. 4に示す排気管が除かれ、VFDが一層コンパクトになった。Fig. 5に示すプラズマディスプレイにも、VFD用の複合系低融点ガラスが主として用いられている。

### 1.4 カラーCRT用

前述のようにPbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO系の結晶性低融点ガラスは、元来、カラーCRTのパネルとファン

ネルの封着用に開発されたものである。カラー CRT パネルは、蛍光体を塗布後にシャドウマスクが取り付けられ、シールエッジに結晶性低融点ガラスを塗布したファンネル上に置いて電気炉を通して封着が行なわれる。従って封着用ガラスには、1) パネルとファンネルの歪点 (460~470°C) 以下の温度で封着できること、2) 熱膨張係数がパネルとファンネルの値 ( $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) と同等か少し小さいこと、3) 封着後は、排気工程のベーキング

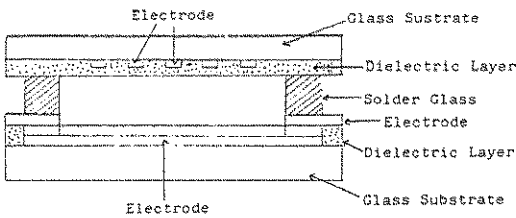


Fig. 5 Structure of plasma display panel (AC type)

温度 (約 410°C) で軟化しないこと、が要求されている。最近では、カラー CRT の大型化に対応して、封着強度のより大きな結晶性低融点ガラスが開発されている。

## 2. 被覆用ガラス

電子回路や個別半導体の高い信頼性を維持するために、それらの表面はガラスで被覆 (コーティング) される。とくにハイブリッド技術の発展・普及は被覆用ガラスの用途を拡げている。Table 3 と Table 4 に被覆用ガラスの特性を示す。

### 2.1 ハイブリッド IC 用

Fig. 6 は 2 層の回路からなるハイブリッド IC の例である。アルミナ基板に密着した回路とその上の回路の間がクロスオーバー層であり、ガラスペーストを約 850°C で焼成してつくられる。クロスオーバー層にはピンホールがなく絶縁性が高いことが要求され、また導体や抵抗体を印刷・焼成する

Table 3 Glass pastes for coating

ガラスペースト	メーカー	組成系		熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	転移点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	用途
PLS-3123	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	非	67	435	520	ハイブリッド IC オーバーコート
AP-5436	A	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	非	72	400	520	
9137	D	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	非	72	400	520	
PLS-3310	N	$\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	結	73	670	850	クロスオーバー
AP-5576	A	$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	結	50	670	850	//
5704	D	$\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	複	69	610	850	多層絶縁
PLS-3143	N	$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{BaO}$	非	66	670	1250	サーマルヘッド
PLS-3146	N	$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{BaO}$	非	64	750	1300	アンダーグレース
AP-5588	A	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	複	55	570	830	オーバーコート
PLS-3150	N	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	非	67	460	600	チップ抵抗 オーバーコート
AP-5210	A	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	非	57	470	600	
I-9551	S	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	非	65	460	600	
PLS-3108A	N	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	非	65	460	590	蛍光表示管
PLS-2401	N	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	非	78	440	550	絶縁グレース
PLS-3130	N	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	非	82	410	580	PDP 誘電体

メーカー D: デュボン, S: 住友金属鉱山, その他は Table 1 参照

際の再加熱でわずかの軟化変形も許されない。したがってクロスオーバー層には、 $\text{SiO}_2\text{-ZnO-MgO}$ 系や、 $\text{SiO}_2\text{-ZnO-CaO}$ 系の結晶性ガラスが用いられる。

ハイブリッドICの最上層に用いるオーバグレイズでは、導体や抵抗体を環境から保護するために、厚さ $10\mu$ の膜の中にピンホールのないことが要求される。このガラスには、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の非晶性のものが使用される。

最近、Fig. 6のAg/Pd電極の代りに、Cuを用いたハイブリッドICが普及してきた。Cuは安価で、しかもAgのようなエレクトロマイグレーションの恐れがなく、ハンダ付け性も良好なためである。しかし、Cuは容易に酸化し、抵抗が高くな

るため、焼成を窒素雰囲気中に行なう必要がある。したがって、この回路に用いられるクロスオーバーとオーバグレイズ用のペーストには、窒素中でも熱分解・蒸発し残査が残らないバインダが使用される。またガラスは還元されやすいPbOなどの含有量が少ないか全く含有しないものが選ばれる。ガラスの還元を防止するために酸化剤を添加することもある。

## 2.2 サーマルヘッド用

Fig. 7-aに感熱記録ヘッドの薄膜タイプを、Fig. 7-bに厚膜タイプを示す。いずれのタイプにもアンダーグレイズ層には被覆用ガラスペーストが用いられている。

薄膜タイプでは、薄膜回路(厚さ $0.05\sim 1\mu\text{m}$ )

Table 4 Pocder glasses for coating

ガラス	メーカー	組成系	熱膨張係数( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	転移点( $^\circ\text{C}$ )	焼成温度( $^\circ\text{C}$ )	用途	
GP-030	N	$\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	非	44	535	680	Siパシベーション
GP-190	N	$\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	非	43.5	625	850	〃
IP-760	F	$\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$	非	45	475	730	〃
ASF-1400	A	$\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	非	45	545	690	低圧整流ダイオード
SM-512	N	$\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	非	44	540	690	〃
SM-36A	N	$\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	結	36	535	720	高圧整流ダイオード
GA-30	N	$\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	結	135	—	850	ほうろう基板

メーカー F: フェロー, その他は Table 1 参照

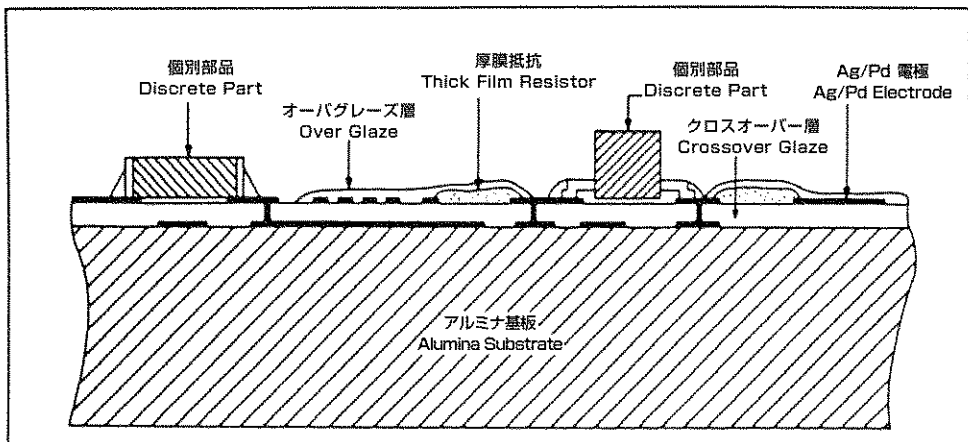


Fig. 6 Structure of hybrid IC

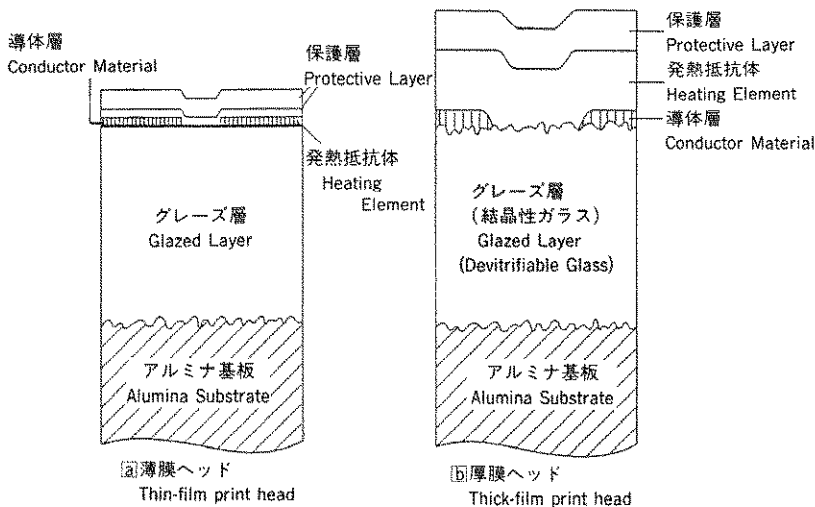


Fig. 7 Structure of thermal heads

をつけるためにグレーズ層の表面は極めて平滑であることが要求され、 $RO-Al_2O_3-SiO_2$ 系(Rはアルカリ土類金属)の軟化点が約 $850^{\circ}C$ の非晶性ガラスが用いられている。

厚膜タイプでは、酸化ルテニウム抵抗体や銀、パラジウム導体などの回路を約 $850^{\circ}C$ でグレーズ層に焼付けるため、結晶性ガラスが用いられてきた。最近では厚さ $1\mu m$ 以下の金レジネートが導体として使われはじめたので、グレーズ層には軟化点が $900^{\circ}C$ 以上の非晶性ガラスが用いられている。結晶性ガラスのグレーズ層では表面粗さが回路形成に適さなくなったためである。

### 2.3 チップ抵抗用

Fig. 8くに示すように、チップ抵抗器はアルミナ基板、抵抗体、ガラス保護層および電極から構成されている。保護層には通常、レーザートリミングのできる緑色のアンダーコート、黒色の二次コート、および抵抗値表示用のマーキングの三種類のガラスペーストが使用されており、いずれのペーストにも、耐酸性のよい $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系のガラスが用いられている。チップサイズの小型化と共に、ペーストには印刷性や表面平滑性の向上が求められている。

### 2.4 蛍光表示管用

Fig. 4に示す蛍光表示管の回路では、銀または

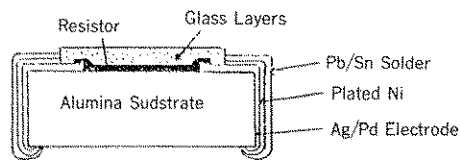


Fig. 8 Structure of chip resistor

アルミニウムの下電極とカーボン電極はガラス絶縁層のピアホールによって接続した構造となっている。絶縁用には $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系の非晶性ガラスが用いられるが、銀電極基板には焼成温度が $590^{\circ}C$ のもの、アルミナ電極基板には約 $560^{\circ}C$ のものが使われている。

### 2.5 プラズマディスプレイ用

Fig. 5はAC型プラズマディスプレイの構造を示している。板ガラス内面の電極上には $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの誘電体層が駆動電圧を下げる目的で設けられている。誘電体が12~13で、透明な層であることが要求される。

### 2.6 パシベーション用

半導体チップでは表面に露出したPN接合部を雰囲気の影響から保護し、表面電荷の分布状態を安定化する膜がつけられている。これがパシベーションとよばれるもので、半導体チップの電気特性安定化に不可欠のものである。

低圧で作動するシリコンチップのパスベーションは、シリコン樹脂などの有機膜や、シリカ (SiO<sub>2</sub>) などの無機膜で行なわれる。一方、高圧が印加されるパワートランジスタ、サイリスタ、およびダイオードなどのパワーデバイスでは、ガラスによるパスベーションが行なわれる。

Fig. 9 にダイオードチップの断面図を示す。シリコンチップの上下面に電極がつけられ、周囲の溝 (メサ溝) には厚さ 20~80 μm の特殊なガラス膜が焼きつけられている。ガラス粉末を電気泳動法 (電着) やフォトスピン法などでシリコン表面につけて焼成する。パスベーションガラスには、鉛系 (PbO・SiO<sub>2</sub>, PbT・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>) と亜鉛系 (ZnO・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>) がある。これらは半導体特性を低下させるアルカリ成分を含まぬこと、半導体表面に最適の電荷密度を形成すること、および熱膨張係数がシリコンと適合することが必要である。鉛系ガラスは耐酸性が大きいのでデバイスの製造工程が単純化できる。一方、亜鉛系ガラスは耐酸性が弱いためにデバイスの製造工程は複雑になるが、高信頼性が得られるという利点がある。

## 2.7 整流ダイオード用

耐熱性と信頼性がとくに高いシリコン整流ダイオードでは、シリコンチップと電極が直接ガラスで包まれる構造となっている。Fig. 10・A はシリコンチップが 1 枚の低圧ダイオード、Fig. 10・B はチップが多数重ねられた高圧ダイオードを示す。これらに用いる ZnO・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub> 系ガラスの熱膨張係数は、低圧用がモリブデンに近い約 50×10<sup>-7</sup>/°C、高圧用がシリコンとタングステンに近い約 36×10<sup>-7</sup>/°C である。

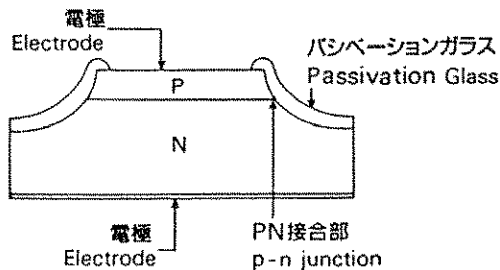


Fig. 9 Structure of diode chip

## 2.8 ホーロー基板用

鉄板やステンレス板に結晶性ガラスを電着し、グレーズしたホーロー基板は、アルミナ基板と比較して、大型のものができる。曲げ加工や複雑な形状のものができるなどの利点があり、一部の回路基板に使用されるようになった。ガラスとしては、結晶化後の熱膨張係数が 120~130×10<sup>-7</sup>/°C の SiO<sub>2</sub>・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・MgO・BaO 系のものが用いられる。

## 3. 結合用ガラス

粉末ガラスは金属とセラミック、金属と金属の接着に用いられるとともに、焼結助剤的な使われ方もされている。Table 5 にこれらの例を示す。

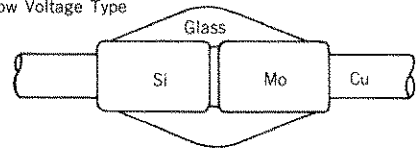
### 3.1 シリコンダイ接着

Fig. 3 に示すサーディップでは、シリコンチップ (ダイ) をセラミックのベースに接着させるために当初から金ペーストが用いられてきた。これは金とシリコンの共晶点が約 400°C と低いためである。しかし民生用サーディップのシリコンダイ (約 2 mm 角) 接着は、高価な金に代って複合系低融点ガラスで行なわれるようになった。最近では低膨張の複合系ガラスが開発され、膨張係数がシリコンに近くなったため、大きなシリコンダイ (5 mm 角以上) も接着できるようになっている。

### 3.2 マルチフォーム用

ブラウン管の電子銃 (エミッタ) を構成する電極を支持するために、Fig. 1 に示す工程で成形したマルチフォームが用いられている。マルチフォームの棒は所定の箇所を水素パーナで約 1300°C

A. Low Voltage Type



B. High Voltage Type

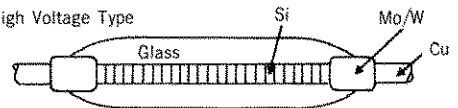


Fig. 10 Rectifier diode



Table 5 Powder glasses for binding

ガラス	メーカー	組成系		熱膨張係数( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	転移点( $^{\circ}\text{C}$ )	焼成温度( $^{\circ}\text{C}$ )	用途
LS-0109	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	複	67	320	450	シリコンダイ接着
CF-5	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	複	47	310	420	〃
CF-8	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	複	43	307	430	〃
BO-9	N	$\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$	非	24	495	1300	マルチフォーム
ASF102	A	$\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$	非	27	480	1300	〃
GA-8	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	非	81	400	560	導体・抵抗体バイнда
GA-9	N	$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	非	90	360	520	〃
GA-12	N	$\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$	非	73	460	690	〃
ASF1370	A	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	非	50	455	750	〃
MLS-25	N	$\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$	複	42	500	850	低温焼成多層基板
MLS-19	N	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$	複	60	565	900	〃

メーカー Table 1 参照

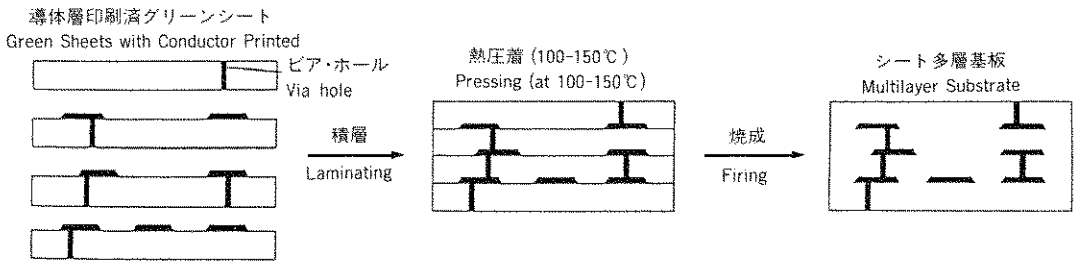


Fig. 11 Manufacturing process of multilayer substrate

まで加熱し、その後、所定の間隔で保持された電極のピンをマルチフォームの軟化した箇所に入らせ固定する。苛酷なサーマルショックに耐え、電極間を絶縁するために、低膨張 ( $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) の硼珪酸ガラス ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) が用いられている。

### 3.3 バインダ用

回路形成に用いる導体ペースト (金, 銀, 銅など) や抵抗体ペースト (酸化ルテニウム, グラファイトなど) には, 非晶性粉末ガラスがバインダとして添加されている。一般に,  $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  系ガラスが金, 銀, 酸化ルテニウムペースト用に, また  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  系ガラスがグラファイトペーストに使われている。

### 3.4 低温焼成多層基板用

ガラスの結合力を利用した新しい用途として, 低温焼成多層基板がある。  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  系や  $\text{CaO} \cdot \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  系などの粉末ガラスに, フィラーとして, アルミナ, ムライトあるいはコーディエライトなどをブレンドした複合系粉末ガラスは, Fig. 1 に示すように揮発性の溶剤を用いたピークルでペースト化される。これをドクターブレード法で 0.1~0.3 mm のグリーンシートにし, その上に金, 銀または銅ペーストを印刷して微細な回路パターンを形成する。さらに Fig. 11 に示すように, グリーンシートを必要枚数熱圧着した後, 約 900°C で焼成し, 一体化して基板をつくる。低温焼成多層基板はハイブリッド IC の 10 倍近い多層化が可能なこと, アルミナ多層基板が高抵抗

のタングステンやモリブデン・マンガンの導体しか使えないのに対し、前述のように金、銀、銅といった低抵抗導体を使えることが特長である。特性面でも、アルミナに匹敵する強度 (3000 kg/cm<sup>2</sup>) をもつものや、低誘電率 (4.5) でシリコンに近い膨張係数の低温焼成多層基板がすでに開発されている。

- 参考文献 1) 河村勲, エレクトロニクス・セラミックス, 1989年1月号, 48頁  
2) 和田正道, 松浦一郎, ガラスの事典(作花済夫編), 朝倉書店 (1985), 134頁  
3) P&P 14 (1985), 日本電気硝子  
4) P&P 15 (1986), 日本電気硝子  
5) RCA Review, June 1981, Vol. 42, No. 2  
6) 大塚晃, M&E, 1989年11月号, 120頁

#### [筆者紹介]

松浦 一郎 (まつうら いちろう)  
昭和41年 横浜国立大学工学部工業化学科卒  
同 年 日本電気硝子(株)入社  
現 在 同社技術本部技術部部長代理

#### Abstract

Powder glass is widely used for sealing, coating and bonding application in electronic components requiring a high degree of reliability. As types of electronic components vary considerably, so do glass properties and application methods. Powder glass can be classified into vitreous, devitrifiable and composite types. Vitreous powder glass flows well when heated and forms a mirror smooth surface after firing. In contrast, when devitrifiable powder glass is heated, it first begins to melt and flow and then crystallizes. The emerging minute crystals provide a greater strength and the devitrified glass does not soften or deform when reheated up to crystallizing temperature. Composite powder glass is a mixture of either vitreous or devitrifiable powder glass with special ceramic powder (for filler additive). This type of glass possesses good flow characteristics, a low thermal expansion coefficient and greater mechanical strength after firing.