

半導体ハーメチックシール用ガラス粉末

(株)日立製作所 デバイス開発センター 大塚 寛治

Glass Powder Material for Semiconductor Hermetic Seal

Kanji Otsuka

Hitachi, Ltd., Device Development Center

1. はじめに

ハーメチックシールとはハウジング（容器）を気密に封止することであり、その定義は広い。ここでは用途を半導体に限定し、さらに、材料を低温度軟化の鉛系ガラス（低融点ガラスと半導体分野では呼んでいる）に絞り述べる。半導体素子是一般にシリコンで出来ている。その熱膨張係数は $3.5 \times 10^{-6}/k$ である。この素子を接合するハウジングは熱膨張差をできるだけ小さくしたアルミナセラミック、金属ではコパールや42合金等が用いられる。いずれも $4.5 \sim 6.0 \times 10^{-6}/k$ である。このハウジングを封止するガラスは、従って、このオーダの熱膨張係数を持つことが望ましい。ほう珪酸ガラスが該当する。

一方、半導体素子は電極にアルミニウムを使用している。Si-Alのコンタクト部の共晶温度は $577^{\circ}C$ である。しかし、反応は低温から始まり、 $2 \mu m$ プロセスの半導体素子で耐熱温度は $460^{\circ}C$ 、 $1 \mu m$ プロセスでは $400^{\circ}C$ と云われている。このことから封止温度は $460^{\circ}C$ 以下が必要となる。前述のほう珪酸ガラスは使えない。一方低融点物質は熱膨張係数の大きいことが自然の習いである。この中でどのような工夫をすればよいか、色々と考えられて来た。

第1は低熱膨張係数を持つフィラーを混入する。

第2は結晶化させることにより、低熱膨張化を

計る。

第3はフィラーとの反応による第3成分形成による効果をねらう。

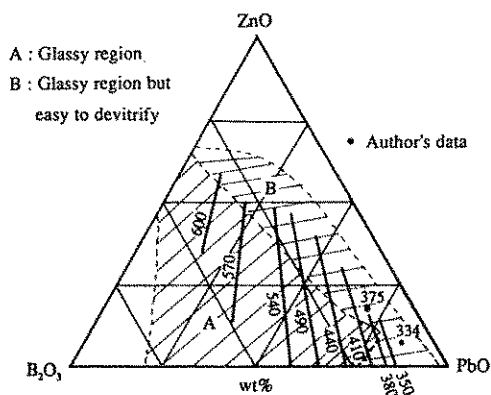
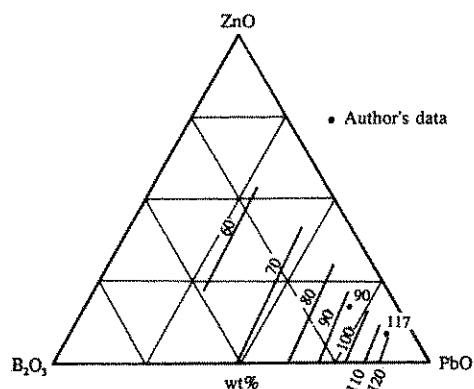
等がある。このように物理的現象に逆って改良していること、粉末にし、有機剤を混合し、ペースト状で作業していることから色々な問題に遭遇する。これらの問題について解説したい。

2. 低温度軟化ガラス成分とその特性

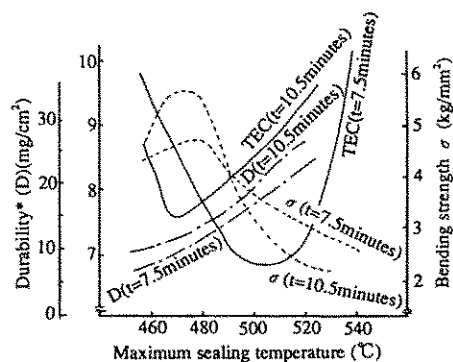
低温度軟化ガラスを半導体封止用として使用し始めて27年になる。カラーTVチューブで使われていたものを流用し、CERDIPパッケージに採用した²⁾。これは $PbO-B_2O_3-ZnO$ 系である。低軟化系ガラスには色々あり、その概要をTable 1に示す。カルコゲナイトガラスもあるが熱膨張係数が $30 \times 10^{-6}/k$ と大きく、対象とならない。可能性のあるものはカラーチューブで検討された $PbO-B_2O_3-ZnO$ 系である。この系は比較的良好に調べられていて、Fig. 1, 2に示すような特性を持っている。当初は鉛リッチのB領域がよく使用されていた。ASF 1450(旭硝子製)もその一つで³⁾、結晶の生長過程の来歴で特性が大きく変る。これを示すとFig. 3のようになる。冷却中の初晶の組成、生長の形状、残留ガラスの成分等が変ることが原因であり、非常に取扱いにくい。このことから、非晶質ガラスがこの用途に使われ、支配的になった。代表的非晶質ガラスの一覧表をTable 2に示す。

Table 1 Low temperature soften glass and its characteristic

Group of composition	Working temp.	TEC	Features
ZnO-V ₂ O ₅ -B ₂ O ₃	min. 550°C	—	Not to be durable
V ₂ O ₅ -BaO	min. 470°C	—	Hard to make glassy state
PbO-V ₂ O ₅ -B ₂ O ₃	min. 470°C	—	Not to be durable
V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ -BaO	min. 460°C	—	Not to be durable
PbO-B ₂ O ₃	min. 350°C	—	Not to be durable
PbO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	min. 360°C	—	Steep raise soften point with SiO ₂
PbO-B ₂ O ₃ -ZnO	280-450°C	$68-124 \times 10^{-7}$	Relative good with balance
PbO-B ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃	min. 365°C	—	α larger than PbO-B ₂ O ₃ -ZnO

Fig. 1 Phase of PbO-B₂O₃-ZnO group and Littleton soften point¹⁾ (°C)Fig. 2 Phase of PbO-B₂O₃-ZnO group and T_{gc}¹⁾ ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)

非晶質ガラスの第1の特徴は軟化点に比べ封止温度は相当高いことである。似たような軟化点のガラスで見ると熱膨張係数の低いもの程、高い封止温度になっている。これはフィラーを多く混合したため、見掛けの粘度、即ち、流動性が悪くな



* Weight loss by unit surface on grazed CERDIP base in 1N HCl solution immersion

t: Soaking time in furnace for over the temperature of (maximum-20°C)

Fig. 3 Characteristic change of devitrified glass by heating condition

ったことが原因である。フィラーは低熱膨張の材料が使用されている。その係数がマイナスで有名なβ-ユークリプタイト、β-スポジュメン、零に近いシリカガラス等がある。封止の流動性を保ちつつ、高含有率にするためには、粒径が大きい方がよい。ところが大粒径の周辺のガラスはその熱膨張差で大きな内部応力が掛り、特に粒子のエッジに応力集中が起り、マイクロクラックの原因となる。抗折強度は一面で、この問題の尺度となる。さして低膨張でないジルコンをフィラーとして入れると、シリコンとガラスの反応生成物(PbZrO₃等)の応力緩和効果でマイクロクラックを防止することができる。この場合は、その性質が基本的に分極作用を利用することから、誘電率が高く、高速LSIの封止材として不向きになる。

非晶質ガラスのもう一つの欠点はFig. 4のよ

Table 2 Commercialized non-devitrified glass and its characteristics

Number (Maker)	Transform ℃	Soften ℃	Sealing ℃	TEC $1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	Young modulus GPa(25℃)	Elements	Bend strength MPa(25℃)	ϵ
LS-0110	320	394	460	5.3*	67.4		54	12
LS-0113	315	400	450	6.4*				
LS-0133		411	450	6.23*	74.1		68	33
LS-0120		485		6.63*				31
LS-0803	285	360	400	6.7*				
LS-2001B	309	390	435	6.61*	69	Pb B Zn Sn Si	49	14
LS-2010		400	430	6.50*	80		71	13
(NEG)								
T-187		342		6.80*	73		72	13
CT-410		337	410	6.95*	69		69	13
(Iwaki Glass)								
XS-1175	300	365	420	6.4**				
(Owens Illinois)								
TG-370L	300	401	420	7.5**		Pb B Zn Si		
(Technology Glass Corp.)								
KC-1	312	426	450	5.3**		Pb B Si Ti		13
KC-1M	305	400	440	7.5**		Pb B Si Ti Zr		21
KC-402	309	350	415	6.7**				
(Kyocera)								

ϵ : Specific dielectric (1MHz), * 30-250℃, **Room temp.-300℃,

Above data are mixed with Catalogue values and author's measurements

うに封止加熱，冷却の際の気圧変化で，封止ガラス中にブローホールが発生する，封止幅がせまい時にこの問題が起きやすい，流動性が非常に良いか，非常に悪い時は起りにくい，この観点からもガラスの選択はされるべきである。

3. 粉末ガラスの問題点

溶融ガラスは冷却ローラーで急冷され，粗粒となる。微粒に粉碎するためにボールミル等が使用されるが，粉碎物の帯電で強固に凝集する，これを避けるため，帯電防止有機物を混入する，これは有極性のため，水溶性であり，水を含んでいる。(低級アルコール等)，破碎新生表面の活性状態はこれらの有極分子を強固に吸着させる働きをする，さらに発熱現象もあり，これらの作用で，いわゆるメカノケミカル反応が起る，例えば水とは $\text{Pb}(\text{OH})_2$ や $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$ の生成等も起る，-OH 基による水素結合から -O-Pb のような配位結合の生成もあろう，Fig. 5 は $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系ガラスのボールミル粉碎条件とガラス粉末の化学吸着の関係を取るため，加熱しながらのガス分析結果を示したものである，200~550℃の間の発生ガスは

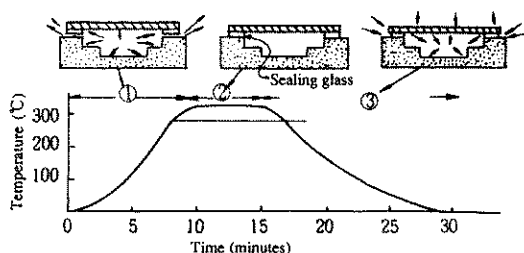


Fig. 4 Changing sealing cavity pressure during furnace heating

化学吸着の証明であり，これが，塗布，再溶融時に発生し，ポーラスな封止状態を作る，B 条件はその発泡で実用に耐えない，化学吸着の形態は A, B, C 共に同じように見える，従って，その量の大小は Fig. 6 に見られるように，粒度分布の差となっている，微粒を作らない粉碎条件にすることが何より重要である。

良好な粉碎条件で作られたガラス粉末をポーラスなガラスにするまでの環境条件を示すと Table 3 のようになる，粉碎終了後で，安定したと思われる粉体表面であっても，比較的短時間で発泡条件となる，保管は十分注意すべきであろう，こ

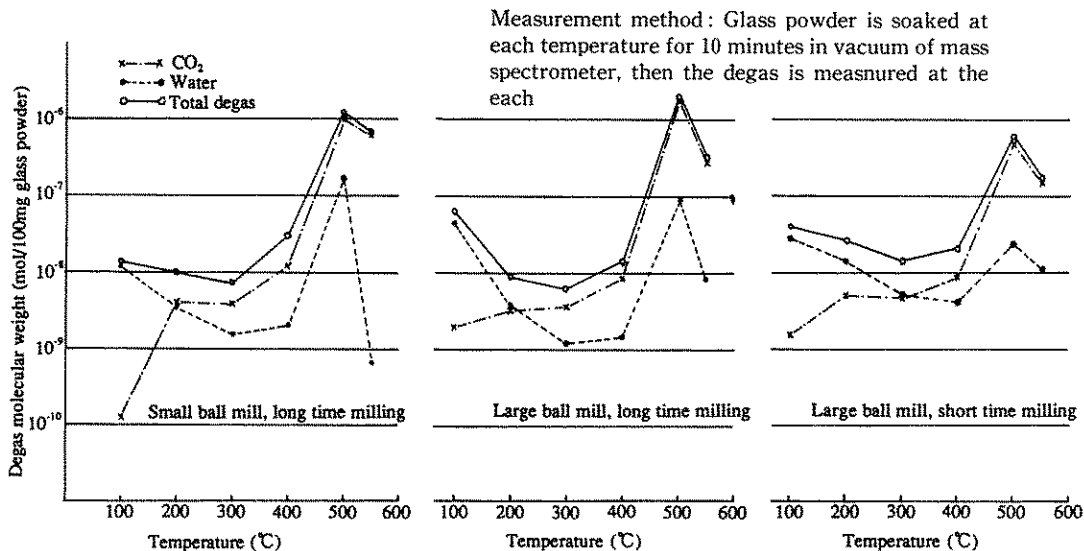


Fig. 5 Degas profile of glass powders depending on milling conditions

Yanagimoto centrifugal precipitation method
Suspended liquid: xyrol with alkyd resin

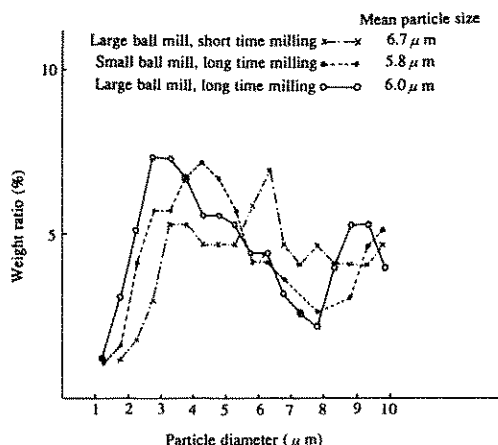


Fig. 6 Glass powder distribution for each milling conditions of Figure 5

これは $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系ガラスが化学的に不安定なことに原因している。これを示すと Fig. 7 のようになる。温水や塩酸で十分溶出する。

以降のフィラー混合過程（フィラー混合後、仮焼し、再粉砕することもある。）も含め、良好な条件で管理しても水分吸着はさけ得ない。また粉末を有機ビークルでペースト状にし、アルミナセラミックに塗布する過程でも同じ現象が起る。従って、塗布し、グレーズ後のベースであっても、Fig.

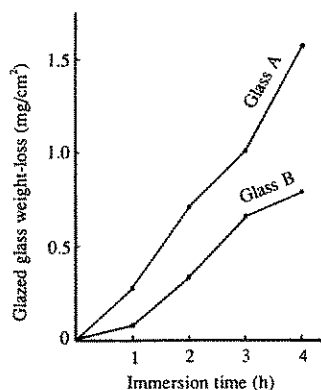
8 のように加熱による水分発生（この図では他の発生ガスの表示を省略した。）がある。この水分発生は封止キャビティにも取り込まれる。これを示したのが Fig. 9 である。初期粉末から一貫して、できるだけ水分の吸着の少ないガラスが望ましい。不活性なガラスを作るという意味では、微粉の少ない破碎条件が重要な製造ポイントとなる。少々高くなるが、Table 3 で示したように有機溶媒中に分散させ、その沈降ガラスのみを使用することもあり得る。なお、Fig. 9 の内部露点 13°C の封止雰囲気は、内部の露結による素子の電流リーク、腐蝕の原因となり、全く使用に耐えない。内部露点は -15°C 以下が必要である。

4. おわりに

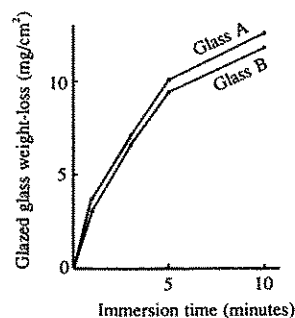
低温度軟化ガラスの半導体封止への適用は、その他の色々な問題を解決して成功している。その問題の一端を紹介すると、リードフレームにはボンディングのためのアルミニウムが表面処理されている。これが封止部から外部にはみ出すと、リードフレームの外部はんだめっき作業時の酸洗いで、アルミニウム溶解で起る水素発生により、ガラス表面が還元される。めっき浴が塩酸や硝酸をベースにしたものはガラスの溶解が激しく使用できない。酸洗は硫酸浴等に限定される。酸素の少

Table 3 Condition of good powdered glass to be porous and restoring condition

Test condition	Testing features	State of bulk glass after sealing
High temp., high humidity	100°C, 95%RH 1h	sealing good
	2h	sealing good
	5h	sealing good but little porous
Room temp., high humidity	25°C, 90%RH 1 day	sealing good
	5 days	sealing good
	10 days	sealing good
	26 days	heavily porous sealing
Immersion in isopropanol	25°C, 1 day	sealing good
	10 days	sealing good
Heating in vacuum for porous glass powder	270°C, 10 ⁻⁴ Torr 6h	still porous sealing
	24h	still porous sealing
Precipitation separation in isopropanol suspension for good glass powder	after 8 h suspension part	porous sealing
	precipitation part	sealing good
	after 24h suspended part	porous sealing
	precipitation part	sealing good

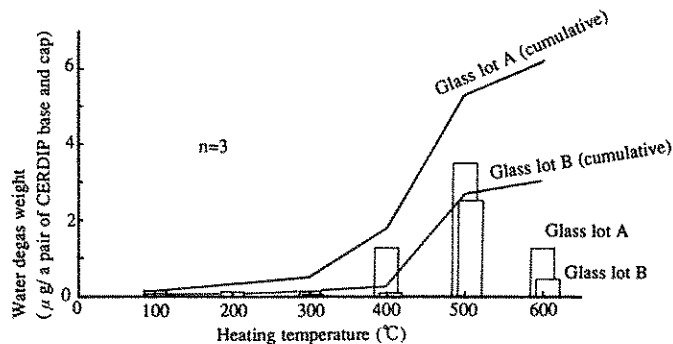


(a) Boiling water durability of PbO-B₂O₃-ZnO group glass



(b) 1N HCl durability of PbO-B₂O₃-ZnO group glass (40°C)

Fig. 7 Chemical durability of grazed glass surface



Measurement method: Grazed base and cap are soaked at each temperature for 10 minutes in vacuum of mass spectrometer, then the degas is measured at the each.

Fig. 8 Water degas from grazed CERDIP in heating temperature

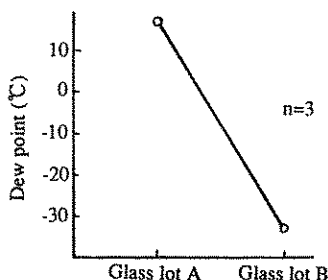


Fig. 9 Dew point in sealing cavity of final produced Cerdip using Figure 8 glasses

ない条件で封止すると、ガラスは吸着有機物の還元作用により、還元され、流動性が悪くなる。一方、酸素リッチでリードフレームの酸化が激しいと、後のめっき前処理で強力な酸洗いをしなければならず、ガラスの表面が変質する。このポーラスな残留物 ($\text{Pb}(\text{OH})_2$ やフィラー等) がガラスの表面に附着していると、表面電流リークが起きやすい等がある。

しかし、比較的安い封止材料として長年使われてきた。最盛期は IC の数で約 1 億個/月の需要があった。最近では半導体素子の耐熱性が低下し、一方において樹脂封止の信頼性が向上して来たため、需用が減少している。一般的な自然現象に遡って、さらに低温度、低膨張のガラスの開発が望まれる所となっている。

参考文献

- 1) 森谷太郎, 成瀬 省, 功刀雅長, 田代 仁編 “ガラス工学ハンドブック”, p 529 (1964), 朝倉書店
- 2) American Ceramic Society Bulletin, 36 [7] p278 (1957)
- 3) 鈴木由郎, 旭硝子研究報告 16, [2], p 77~88, (1966)

〔筆者紹介〕



大塚 寛治 (おおつか かんじ)
1935年生れ, 京都工芸繊維大学窯業科卒, 東京工業大学工博, (株)日立製作所デバイス開発センタ勤務。一貫して半導体パッケージ及びその周辺技術開発に従事。IEEE, ACS, 応物, セラミック協会, 日本化学会, 電情通のメンバー

Abstract

Low temperature soften glass with low thermal expansion coefficient (TEC) is described. Low melting materials have usually large TEC and poor durability, that are a nature of science. While silicon semiconductor devices have the characteristics of low TEC and poor temperature resistance. Thus, the glass for the sealing must provide many novel investigations. A material system of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ is the best for the glass. To reduce the TEC and to improve the durability of this glass, large amount of very low TEC filler is mixed.

There has been a big problem on the glass into powder due to poor durability. That is the very large amount of adsorption of water and organic molecules on the surface of the powder which degases during heating. This results to make high humidity in the sealing cavity or poor porous sealing. Milling condition producing submicron powder should be avoided to measure this.