

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5631497号
(P5631497)

(45) 発行日 平成26年11月26日 (2014. 11. 26)

(24) 登録日 平成26年10月17日 (2014. 10. 17)

(51) Int. Cl.	F I
CO3C 8/04 (2006.01)	CO3C 8/04
HO1L 21/316 (2006.01)	HO1L 21/316 H
HO1L 29/06 (2006.01)	HO1L 29/06 3O1M
HO1L 29/861 (2006.01)	HO1L 29/91 F
HO1L 29/868 (2006.01)	HO1L 29/48 D

請求項の数 17 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-530477 (P2013-530477)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/059761
 審査請求日 平成25年7月9日 (2013. 7. 9)

(73) 特許権者 000002037
 新電元工業株式会社
 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 (74) 代理人 100104709
 弁理士 松尾 誠剛
 (72) 発明者 伊東 浩二
 埼玉県飯能市南町10番13号 新電元工業株式会社工場内
 (72) 発明者 小笠原 淳
 埼玉県飯能市南町10番13号 新電元工業株式会社工場内
 (72) 発明者 六輪 広野
 埼玉県飯能市南町10番13号 新電元工業株式会社工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

p n 接合が露出する p n 接合露出部を有する半導体素子における p n 接合を保護するガラス層を形成するための半導体接合保護用ガラス組成物であって、

少なくとも ZnO と、SiO₂ と、B₂O₃ と、Al₂O₃ と、BaO、CaO 及び MgO のうち少なくとも 2 つのアルカリ土類金属の酸化物とを以下の含有量で含有し、かつ、Pb と、As と、Sb と、Li と、Na と、K とを実質的に含有しないガラス原料を熔融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなり、かつ、フィラーを含まないことを特徴とする半導体接合保護用ガラス組成物。

- - - - -
- ZnO : 30 mol % ~ 60 mol %
- SiO₂ : 5 mol % ~ 45 mol %
- B₂O₃ : 5 mol % ~ 30 mol %
- Al₂O₃ : 5 mol % ~ 13 mol %
- アルカリ土類金属の酸化物 : 1 mol % ~ 10 mol %
- - - - -

【請求項2】

前記ガラス原料が Bi を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1に記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

【請求項3】

前記ガラス原料がPを実質的に含有しないことを特徴とする請求項2に記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

【請求項4】

前記ガラス原料がニッケル酸化物をさらに含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

【請求項5】

前記ガラス原料がZrO₂をさらに含有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

【請求項6】

前記ガラス層が、絶縁層を介して前記pn接合露出部を覆うように形成されてなるガラス層であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

10

【請求項7】

ガラス転移温度T_gが540~680の範囲内にあることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

【請求項8】

50~500の温度範囲における平均線膨張率が4.5×10⁻⁶~5.8×10⁻⁶の範囲内にあることを特徴とする請求項6に記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

【請求項9】

ZnOの含有量が40mol%~56mol%の範囲内にあり、SiO₂の含有量が8mol%~20mol%の範囲内にあり、B₂O₃の含有量が20mol%~30mol%の範囲内にあり、Al₂O₃の含有量が6mol%~10mol%の範囲内にあり、アルカリ土類金属の酸化物の含有量が2mol%~5mol%の範囲内にあることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

20

【請求項10】

前記半導体素子がSi製の半導体素子であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

【請求項11】

前記半導体素子がファーストリカバリダイオードであることを特徴とする請求項10に記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

30

【請求項12】

前記半導体素子がSiC製の半導体素子であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

【請求項13】

前記半導体素子がGaN製の半導体素子であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の半導体接合保護用ガラス組成物。

【請求項14】

pn接合が露出するpn接合露出部を有する半導体素子を準備する第1工程と、前記pn接合露出部を覆うようにガラス層を形成する第2工程とをこの順序で含む半導体装置の製造方法であって、

40

前記第2工程においては、少なくともZnOと、SiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃と、BaO、CaO及びMgOのうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物とを以下の含有量で含有し、かつ、Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kとを実質的に含有しないガラス原料を熔融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなり、かつ、フィラーを含まない半導体接合保護用ガラス組成物を用いて前記ガラス層を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

- - - - -

- ZnO : 30 mol% ~ 60 mol%
- SiO₂ : 5 mol% ~ 45 mol%
- B₂O₃ : 5 mol% ~ 30 mol%

50

Al₂O₃ : 5 mol % ~ 13 mol %
アルカリ土類金属の酸化物 : 1 mol % ~ 10 mol %

【請求項15】

前記第2工程は、前記pn接合露出部に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜を介して前記pn接合露出部を覆うように前記ガラス層を形成する工程とを含むことを特徴とする請求項14に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】

pn接合が露出するpn接合露出部を有する半導体素子と、
前記pn接合露出部を覆うように形成されたガラス層とを備える半導体装置であって、
前記ガラス層は、少なくともZnOと、SiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃と、BaO、CaO及びMgOのうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物とを以下の含有量で含有し、かつ、Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kとを実質的に含有しないガラス原料を溶解させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなり、かつ、フィラーを含まない半導体接合保護用ガラス組成物を用いて形成されたものであることを特徴とする半導体装置。

10

ZnO : 30 mol % ~ 60 mol %
SiO₂ : 5 mol % ~ 45 mol %
B₂O₃ : 5 mol % ~ 30 mol %
Al₂O₃ : 5 mol % ~ 13 mol %
アルカリ土類金属の酸化物 : 1 mol % ~ 10 mol %

20

【請求項17】

前記ガラス層は、絶縁層を介して前記pn接合露出部を覆うように形成されてなることを特徴とする請求項16に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

メサ型の半導体装置を製造する過程でpn接合露出部を覆うようにパッシベーション用のガラス層を形成する半導体装置の製造方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。この半導体装置の製造方法を用いて、スイッチング特性に優れた半導体装置(ファーストリカバリーダイオード)を製造しようとした場合、以下に示すような製造方法となる。以下、このような製造方法を従来の半導体装置の製造方法ということにする。

【0003】

図16及び図17は、そのような従来の半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。図16(a)~図16(d)及び図17(a)~図17(d)は各工程図である。

40

従来の半導体装置の製造方法は、図16及び図17に示すように、「半導体基体形成工程」、「溝形成工程」、「重金属拡散工程」、「ガラス層形成工程」、「ガラス保護膜形成工程」、「酸化膜除去工程」、「電極形成工程」及び「半導体基体切断工程」をこの順序で含む。以下、従来の半導体装置の製造方法を工程順に説明する。なお、この明細書において、溝を形成する側の主面のことを第1主面といい、その反対側の主面を第2主面ということとする。

【0004】

(a)半導体基体形成工程

50

まず、 n^- 型半導体層 (n^- 型シリコン基板) 910の第2主面側の表面からの n 型不純物の拡散により n^+ 型半導体層914を形成し、第1主面側の表面からの p 型不純物の拡散により p^+ 型半導体層912を形成して主面に平行な pn 接合が形成された半導体基体を形成する。なお、 n^+ 型半導体層 (n^+ 型シリコン基板)に n^- 型半導体層 (n^- 型エピタキシャル層)を形成した後、当該 n^- 型半導体層 (n^- 型エピタキシャル層)の表面からの p 型不純物の拡散により p^+ 型半導体層を形成して主面に平行な pn 接合が形成された半導体基体を形成してもよい。その後、熱酸化により p^+ 型半導体層912及び n^+ 型半導体層914の表面に酸化膜916, 918を形成する(図16(a)参照。)

【0005】

(b) 溝形成工程

次に、フォトリソ法によって、酸化膜916の所定部位に所定の開口部を形成する。酸化膜のエッチング後、引き続き半導体基体のエッチングを行い、半導体基体の第1主面側の表面から pn 接合を超える深さの溝(この場合、 n^- 型半導体層910と n^+ 型半導体層914との境界面をもを超える深さの溝)920を形成する(図16(b)参照。)。このとき、溝の内面に pn 接合露出部Aが形成される。

【0006】

(c) 重金属拡散工程

次に、半導体基体の第2主面側の表面から酸化膜918を除去した後、当該半導体基体の第2主面側の表面に、重金属(例えばPt)をスパッタ法により形成したり、重金属(例えばPt)を溶液にしてスピノンする等の方法により塗布したりして、半導体基体の第2主面側の表面に、重金属拡散源となる層922を形成する。その後、所定の温度で重金属を熱拡散させて半導体基体の内部にキャリアの再結合中心を形成する(図16(c)参照。)。なお、重金属拡散工程は、上記した溝形成工程の前に実施してもよい。

【0007】

(d) ガラス層形成工程

次に、重金属拡散源となる層922を除去した後、溝920の表面に、電気泳動法により溝920の内面及びその近傍の半導体基体表面に半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成するとともに、当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成することにより、パッシベーション用のガラス層926を形成する(図16(d)参照。)。このとき、半導体基体の第2主面側に酸化膜924が形成される。

【0008】

(e) ガラス保護膜形成工程

次に、ガラス層926の表面を覆うようにガラス保護膜(例えばピッチ系ワックス類からなるガラス保護膜)928を形成する(図17(a)参照。)

【0009】

(f) 酸化膜除去工程

次に、ガラス保護膜928をマスクとして酸化膜916のエッチングを行い、電極形成領域930における酸化膜916及び半導体基体の第2主面側の表面に形成されていた酸化膜924を除去する(図17(b)参照。)

【0010】

(g) 電極形成工程

次に、半導体基体にNiめっきを行い、半導体基体の第1主面側の表面における電極形成領域930にアノード電極932を形成するとともに、半導体基体の第2主面側の表面にカソード電極934を形成する(図17(c)参照。)。なお、Niめっきに代えて蒸着、スパッタ等の気相法によりアノード電極及びカソード電極を形成してもよい。

【0011】

(h) 半導体基体切断工程

次に、ダイシング等により、ガラス層926の中央部において半導体基体を切断して半導体基体をチップ化して、メサ型半導体装置(pn ダイオード)900を作製する(図17(d)参照。)

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

以上説明したように、従来の半導体装置の製造方法は、主面に平行な p n 接合が形成された半導体基体の第 1 主面側の表面から p n 接合を超える溝 9 2 0 を形成する工程（図 1 6 (a) 及び図 1 6 (b) 参照。）と、溝 9 2 0 の内部に p n 接合露出部を覆うようにパッシベーション用のガラス層 9 2 6 を形成する工程（図 1 6 (d) 参照。）とを含む。このため、従来の半導体装置の製造方法によれば、溝 9 2 0 の内部にパッシベーション用のガラス層 9 2 6 を形成した後半導体基体を切断することにより、高信頼性のメサ型半導体装置を製造することができる。

【 0 0 1 3 】

また、従来の半導体装置の製造方法は、半導体基体の第 2 主面側の表面から重金属を熱拡散させて半導体基体の内部にキャリアの再結合中心を形成する工程（図 1 6 (c) 参照。）を含む。このため、従来の半導体装置の製造方法によれば、逆回復時間 t_{rr} が短くスイッチング特性に優れた半導体装置を製造することができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 8 7 9 5 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 5 】

20

ところで、パッシベーション用のガラス層に用いるガラス材料としては、(a) 適正な温度で焼成できること、(b) 工程で使用する薬品に耐えること、(c) 優れた絶縁性を有すること、及び(d) 半導体装置の特性を悪くしないことという条件を満たす必要があることから、従来より「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」が広く用いられている。

【 0 0 1 6 】

しかしながら、「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」には環境負荷の大きい鉛が含まれており、近未来にはそのような「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」の使用が禁止されていくことになると考えられる。

【 0 0 1 7 】

なお、このような事情は、メサ型の半導体装置を製造する半導体装置の製造方法の場合だけに存在するのではなく、プレーナ型の半導体装置を製造する半導体装置の製造方法をはじめ p n 接合露出部を覆うようにパッシベーション用のガラス層を形成して高信頼性の半導体装置を製造する半導体装置の製造方法全般に存在する。

30

【 0 0 1 8 】

そこで、本発明は、上記した事情に鑑みてなされたもので、鉛を含まないガラス材料を用いて、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」を用いた場合と同様に高信頼性の半導体装置を製造することを可能とする、半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 9 】

40

[1] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物は、 p n 接合が露出する p n 接合露出部を有する半導体素子における p n 接合を保護するガラス層を形成するための半導体接合保護用ガラス組成物であって、少なくとも ZnO と、 SiO₂ と、 B₂O₃ と、 Al₂O₃ と、 BaO、CaO 及び MgO のうち少なくとも 2 つのアルカリ土類金属の酸化物とを以下の含有量で含有し、かつ、Pb と、As と、Sb と、Li と、Na と、K とを実質的に含有しないガラス原料を溶融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなり、かつ、フィラーを含まないことを特徴とする。

- - - - -

ZnO : 3 0 m o l % ~ 6 0 m o l %

SiO₂ : 5 m o l % ~ 4 5 m o l %

50

B₂O₃ : 5 mol % ~ 30 mol %
 Al₂O₃ : 5 mol % ~ 13 mol %
 アルカリ土類金属の酸化物 : 1 mol % ~ 10 mol %

【 0 0 2 0 】

[2] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、前記ガラス原料が Bi を実質的に含有しないことが好ましい。

【 0 0 2 1 】

[3] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、前記ガラス原料が P を実質的に含有しないことが好ましい。

10

【 0 0 2 2 】

[4] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、前記ガラス原料がニッケル酸化物をさらに含有することを好ましい。

【 0 0 2 3 】

[5] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、前記ガラス原料が ZrO₂ をさらに含有することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

[6] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、前記ガラス層が、絶縁層を介して前記 p n 接合露出部を覆うように形成されてなるガラス層であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

[7] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、ガラス転移温度 T_g が 540 ~ 680 の範囲内にあることが好ましい。

20

【 0 0 2 6 】

[8] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、50 ~ 500 の温度範囲における平均線膨張率が 4.5×10^{-6} ~ 5.8×10^{-6} の範囲内にあることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

[9] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、ZnO の含有量が 40 mol % ~ 56 mol % の範囲内にあり、SiO₂ の含有量が 8 mol % ~ 20 mol % の範囲内にあり、B₂O₃ の含有量が 20 mol % ~ 30 mol % の範囲内にあり、Al₂O₃ の含有量が 6 mol % ~ 10 mol % の範囲内にあり、アルカリ土類金属の酸化物の含有量が 2 mol % ~ 5 mol % の範囲内にあることが好ましい。

30

【 0 0 2 8 】

[10] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、前記半導体素子が Si 製の半導体素子であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

[11] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、前記半導体素子がファーストリカバリダイオードであることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

[12] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、前記半導体素子が SiC 製の半導体素子であることが好ましい。

40

【 0 0 3 1 】

[13] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、前記半導体素子が GaN 製の半導体素子であることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

[14] 本発明の半導体装置の製造方法は、p n 接合が露出する p n 接合露出部を有する半導体素子を準備する第 1 工程と、前記 p n 接合露出部を覆うようにガラス層を形成する第 2 工程とをこの順序で含む半導体装置の製造方法であって、前記第 2 工程においては、少なくとも ZnO と、SiO₂ と、B₂O₃ と、Al₂O₃ と、BaO、CaO 及び MgO のうち少なくとも 2 つのアルカリ土類金属の酸化物とを以下の含有量で含有し、かつ、

50

Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kとを実質的に含有しないガラス原料を熔融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなり、かつ、フィラーを含まない半導体接合保護用ガラス組成物を用いて前記ガラス層を形成することを特徴とする。

 ZnO : 30 mol % ~ 60 mol %
 SiO₂ : 5 mol % ~ 45 mol %
 B₂O₃ : 5 mol % ~ 30 mol %
 Al₂O₃ : 5 mol % ~ 13 mol %
 アルカリ土類金属の酸化物 : 1 mol % ~ 10 mol %

10

【0033】

[15] 本発明の半導体装置の製造方法においては、前記第2工程は、前記pn接合露出部に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜を介して前記pn接合露出部を覆うように前記ガラス層を形成する工程とを含むことが好ましい。

【0034】

[16] 本発明の半導体装置は、pn接合が露出するpn接合露出部を有する半導体素子と、前記pn接合露出部を覆うように形成されたガラス層とを備える半導体装置であって、前記ガラス層は、少なくともZnOと、SiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃と、BaO、CaO及びMgOのうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物とを以下の含有量で含有し、かつ、Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kとを実質的に含有しないガラス原料を熔融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなり、かつ、フィラーを含まない半導体接合保護用ガラス組成物を用いて形成されたものであることを特徴とする。

20

 ZnO : 30 mol % ~ 60 mol %
 SiO₂ : 5 mol % ~ 45 mol %
 B₂O₃ : 5 mol % ~ 30 mol %
 Al₂O₃ : 5 mol % ~ 13 mol %
 アルカリ土類金属の酸化物 : 1 mol % ~ 10 mol %

30

【0035】

[17] 本発明の半導体装置においては、前記ガラス層は、絶縁層を介して前記pn接合露出部を覆うように形成されてなることが好ましい。

【発明の効果】

【0036】

本発明の半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置によれば、後述する実施例からも分かるように、鉛を含まないガラス材料を用いて、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」を用いた場合と同様に高信頼性の半導体装置を製造することが可能となる。

【0037】

また、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置によれば、少なくともZnOと、SiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃と、BaO、CaO及びMgOのうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物とを上記の含有量で含有し、かつ、Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kとを実質的に含有しないガラス原料を熔融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなる半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成することによりガラス層を形成するようにしたことから、半導体接合保護用ガラス組成物のガラス転移温度T_gが540 ~ 680 と低く、後述する実施例からも明らかかなように、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」よりも半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成する際の焼成温度を低くすることが可能となる(例えば600 ~ 760)。

40

50

【0038】

その結果、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置によれば、半導体素子の製造過程（半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程）中にキャリアの再結合中心がアニールされて減少するためにスイッチング特性が悪化し易い半導体装置（例えば逆回復時間 t_{rr} が長くなり易いファーストリカバリーダイオード）を製造する場合であっても、半導体素子の製造過程（半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程）中にスイッチング特性が悪化し難くなり、スイッチング特性の優れた半導体装置を製造することが可能となる。

【0039】

また、上記の結果、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置によれば、半導体素子の製造過程（半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程）中にガラス層が結晶化し難くなり、逆方向リーク電流 I_R の低い半導体装置を製造することが可能となる。この場合、半導体基体とガラス層との間に下地酸化膜を設けなくとも逆方向リーク電流 I_R の低い半導体装置を安定して製造することが可能となる（後述する実施形態4及び実施例2～6参照。）。 10

【0040】

ところで、半導体接合保護用ガラス組成物として、フィラーを含む半導体接合保護用ガラス組成物を用いた場合には、 $p-n$ 接合を覆うように半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成する際に当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を均一に形成することが困難となる場合がある。すなわち、電気泳動法により半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成する場合には、電気泳動の不均一により半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を均一に形成することが困難となり、スピコート法、スクリーン印刷法、ドクターブレード法により半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成する場合には、粒径や比重などの違いにより半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を均一に形成することが困難となる場合がある。 20

【0041】

これに対して、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置によれば、半導体接合保護用ガラス組成物として、フィラーを含まない半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を用いたことから、 $p-n$ 接合を覆うように半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成する際に当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を均一に形成することが可能となる。 30

【0042】

なお、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置において、少なくともある特定成分（ ZnO 、 SiO_2 等）を含有するとは、当該ある特定成分のみを含有する場合のほか、当該ある特定成分に加えて、ガラス組成物に通常含有可能な成分をさらに含有する場合も含む。

【0043】

また、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置において、ある特定元素（ Pb 、 As 等）を実質的に含有しないとは、当該ある特定元素を成分として含有しないという意味であり、ガラスを構成する各成分のガラス原料中に不純物として上記ある特定元素が混入したガラス組成物を排除するものではない。 40

【0044】

また、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置において、ある特定元素（ Pb 、 As 等）を含有しないとは、当該ある特定元素の酸化物、当該ある特定元素の窒化物等を含有しないことをいう。

【0045】

ここで、 Pb を実質的に含有しないこととしたのは、本発明の目的が「鉛を含まないガラス材料を用いて、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」を用いた場合と同様に高信頼性の半導体装置を製造することを可能とする」ことにあるからである。

【0046】

また、Asと、Sbとを実質的に含有しないこととしたのは、これらの成分は毒性を有するため、これらの成分の使用を制限する動きが広がりつつあるからである。

【0047】

また、Liと、Naと、Kとを実質的に含有しないこととしたのは、これらの成分を含有する場合には平均線膨張率や焼成温度の点では有利なのではあるが、絶縁性が低下する可能性があるからである。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】実施形態4に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【図2】実施形態4に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

10

【図3】実施形態5に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【図4】実施形態5に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【図5】実施形態6に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【図6】実施形態6に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【図7】実施形態7に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【図8】実施形態7に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【図9】実施形態7に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【図10】実施形態7に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【図11】実施例の条件及び結果を示す図表である。

【図12】予備評価においてガラス層126の内部に発生する泡bを説明するために示す図である。

20

【図13】本評価においてガラス層126の内部に発生する泡bを説明するために示す写真である。

【図14】実施例3に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いて作製した半導体装置における逆方向電流を示す図である。

【図15】逆回復時間 t_{rr} の測定方法を説明するために示す図である。

【図16】従来の半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【図17】従来の半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0049】

30

以下、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置について、図に示す実施の形態に基づいて説明する。

【0050】

[実施形態1]

実施形態1は、半導体接合保護用ガラス組成物に係る実施形態である。特に、後述する実施例3～6に係る半導体接合保護用ガラス組成物を含む実施形態である。

【0051】

実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、pn接合が露出するpn接合露出部を有する半導体素子におけるpn接合を保護するガラス層を形成するための半導体接合保護用ガラス組成物であって、少なくともZnOと、SiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃と、BaO、CaO及びMgOのうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物と、ZrO₂と、ニッケル酸化物とを以下の含有量で含有し、かつ、Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kとを実質的に含有しないガラス原料を熔融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなり、かつ、フィラーを含まないものである。

40

- - - - -

ZnO : 30 mol % ~ 60 mol %

SiO₂ : 5 mol % ~ 45 mol %

B₂O₃ : 5 mol % ~ 30 mol %

Al₂O₃ : 5 mol % ~ 13 mol %

アルカリ土類金属の酸化物 : 1 mol % ~ 10 mol %

50

ZrO₂ : 0.1 mol% ~ 3.0 mol%
ニッケル酸化物 : 0.01 mol% ~ 2.0 mol%

【0052】

実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物においては、ガラス原料は、アルカリ土類金属の酸化物として、BaO、CaO及びMgOのうちすべてを含有するものであってもよいし、BaO、CaO及びMgOのうち2つ（例えばBaO及びCaO）を含有するものであってもよい。

【0053】

実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物においては、ガラス原料がBi及びPを実質的に含有しないものであることが好ましい。

10

【0054】

実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、ガラス転移温度T_gが540 ~ 680 の範囲内にある。また、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、50 ~ 500 の温度範囲における平均線膨張率が4.5 × 10⁻⁶ ~ 5.8 × 10⁻⁶ の範囲内にある。

【0055】

実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、後述する実施例からも明らかのように、鉛を含まないガラス材料を用いて、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」を用いた場合と同様に高信頼性の半導体装置を製造することが可能となる。

20

【0056】

また、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、少なくともZnOと、SiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃と、BaO、CaO及びMgOのうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物とを上記の含有量で含有し、かつ、Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kとを実質的に含有しないガラス原料を熔融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなる半導体接合保護用ガラス組成物であることから、ガラス転移温度T_gが540 ~ 680 と低く、後述する実施例からも明らかのように、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」よりも半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成する際の焼成温度を低くすることが可能となる（例えば600 ~ 760）。

30

【0057】

その結果、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、半導体素子の製造過程（半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程）中にキャリアの再結合中心がアニールされて減少するためにスイッチング特性が悪化し易い半導体装置（例えば逆回復時間t_{rr}が長くなり易いファーストリカバリダイオード）を製造する場合であっても、半導体素子の製造過程（半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程）中にスイッチング特性が悪化し難くなり、スイッチング特性の優れた半導体装置を製造することが可能となる。

【0058】

また、上記の結果、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、半導体素子の製造過程（半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程）中にガラス層が結晶化し難くなり、逆方向リーク電流I_Rの低い半導体装置を製造することが可能となる。従って、半導体基体とガラス層との間に下地酸化膜を設けなくとも逆方向リーク電流I_Rの低い半導体装置を安定して製造することが可能となる（後述する実施形態4及び実施例3~6参照。）。

40

【0059】

また、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、半導体接合保護用ガラス組成物として、フィラーを含まない半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を用いたことから、pn接合を覆うように半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成する際に当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を均一に形成することが可能となる。

50

【0060】

なお、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物のなかでも、後述する実施例3、4及び6の半導体接合保護用ガラス組成物を含む半導体接合保護用ガラス組成物、すなわち、ZnOの含有量が40mol%～56mol%の範囲内にあり、SiO₂の含有量が8mol%～20mol%の範囲内にあり、B₂O₃の含有量が20mol%～30mol%の範囲内にあり、Al₂O₃の含有量が6mol%～10mol%の範囲内にあり、アルカリ土類金属の酸化物の含有量が2mol%～5mol%の範囲内にある半導体接合保護用ガラス組成物によれば、ガラス転移温度T_gが540～620とより一層低くなり、後述する実施例からも明らかなように、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」よりも半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成する際の焼成温度をより一層低くすることが可能となる（例えば600～730）。

10

【0061】

また、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、50～500の温度範囲における平均線膨張率を半導体材料（Si、SiC、GaN）の線膨張率（Si：3.7×10⁻⁶、SiC：4.4×10⁻⁶、GaN：5.6×10⁻⁶）に近い値（例えば4.8×10⁻⁶～5.8×10⁻⁶）にすることができる。このため、工程中におけるウェーハの反りが小さくなることから、薄型ウェーハを使用して順方向特性に優れた半導体装置を製造することが可能となり、また、ガラス層の厚さを厚くして逆方向特性に優れた半導体装置を製造することが可能となる。

【0062】

ここで、ZnOの含有量を30mol%～60mol%の範囲内としたのは、ZnOの含有量が30mol%未満である場合には、焼成温度が高くなる傾向にあるからであり、ZnOの含有量が60mol%を超える場合には、耐薬品性が低下したり、絶縁性が低下したりする場合があります、さらには、ガラス化の過程で結晶化し易くなる傾向にあるからである。

20

【0063】

また、SiO₂の含有量を5mol%～45mol%の範囲内としたのは、SiO₂の含有量が5mol%未満である場合には、耐薬品性が低下したり、絶縁性が低下したりする場合がありますからであり、SiO₂の含有量が45mol%を超える場合には、焼成温度が高くなる傾向にあるからである。

30

【0064】

また、B₂O₃の含有量を5mol%～30mol%の範囲内としたのは、B₂O₃の含有量が5mol%未満である場合には、焼成温度が高くなる傾向があるからであり、B₂O₃の含有量が30mol%を超える場合には、平均線膨張率が高くなる傾向にあるからである。

【0065】

また、Al₂O₃の含有量を5mol%～13mol%の範囲内としたのは、Al₂O₃の含有量が5mol%未満である場合には、ガラス化の過程で結晶化し易くなる傾向にあるからであり、Al₂O₃の含有量が13mol%を超える場合には、絶縁性が低下する傾向にあるからである。

40

【0066】

また、アルカリ土類金属の酸化物の含有量を1mol%～10mol%の範囲内としたのは、アルカリ土類金属の酸化物の含有量が1mol%未満である場合には、焼成温度が高くなる傾向にあるからであり、アルカリ土類金属の酸化物の含有量が10mol%を超える場合には、耐薬品性が低下したり、絶縁性が低下したりする場合がありますからである。

【0067】

なお、ここで、アルカリ土類金属酸化物として、少なくとも2つのアルカリ土類金属酸化物を含有させたのは、混合アルカリ効果（異なる原子半径を有する原子を複数含有することによりガラス化し易くなる効果）により焼成温度を低くできるからである。

【0068】

50

なお、 ZrO_2 の含有量を0.1mol%～3.0mol%の範囲内としたのは、 ZrO_2 の含有量が0.1mol%未満である場合には、耐薬品性が低下したり、絶縁性が低下したりする可能性があるからであり、 ZrO_2 の含有量が3.0mol%を超える場合には、ガラスの熔融温度が高くなるからである。

【0069】

また、ニッケル酸化物の含有量を0.01mol%～2.0mol%の範囲内としたのは、ニッケル酸化物の含有量が0.01mol%未満である場合には、「半導体接合保護用ガラス組成物からなる層」を焼成する過程で半導体基板との境界面から発生することのある泡の発生を抑制することが困難となる場合があるからであり、ニッケル酸化物の含有量が2.0mol%を超える場合には、ガラス化の過程で結晶化し易くなる傾向にあるからである。

10

【0070】

実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、以下のようにして製造することができる。すなわち、上記した組成比(モル比)になるようにガラス原料(ZnO 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 MgO 、 ZrO_2 及び NiO)を調合し、混合機でよく攪拌した後、その混合したガラス原料を白金ルツボに入れ、電気炉中で所定温度(例えば1250～1350)・所定時間熔融させる。その後、融液を水冷ロールに流し出して薄片状のガラスフレックを得る。その後、このガラスフレックをボールミル等で所定の平均粒径となるまで粉碎して、粉末状のガラス組成物を得る。

【0071】

20

実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、 Si 製の半導体素子、 SiC 製の半導体素子又は GaN 製の半導体素子のいずれの半導体素子にも好適に用いることができる。

【0072】

実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、特に、半導体素子の製造過程(半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程)中にキャリアの再結合中心がアニールされて減少するためにスイッチング特性が悪化し易い半導体装置(例えば逆回復時間 t_{rr} が長くなり易いファーストリカバリーダイオード)に好適に用いることができる。

【0073】

また、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、50～500の温度範囲における平均線膨張率が 4.5×10^{-6} ～ 5.8×10^{-6} の範囲内にあることから、平均線膨張率の比較的高い SiC 製の半導体素子(SiC の線膨張率： 4.4×10^{-6})又は GaN 製の半導体素子(GaN の線膨張率： 5.6×10^{-6})にも好適に用いることができる。

30

【0074】

[実施形態2]

実施形態2は、半導体接合保護用ガラス組成物に係る実施形態である。特に、後述する実施例1に係る半導体接合保護用ガラス組成物を含む実施形態である。

【0075】

実施形態2に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、基本的には実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物と同様の成分を含有するが、ニッケル酸化物を含有しない点で実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物とは異なる。すなわち、実施形態2に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、基本的には実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物と同様の成分を含有するが、少なくとも ZnO と、 SiO_2 と、 B_2O_3 と、 Al_2O_3 と、 BaO 、 CaO 及び MgO のうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物と、 ZrO_2 とを含有し、かつ、 Pb と、 As と、 Sb と、 Li と、 Na と、 K とを実質的に含有しないガラス原料を熔融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなり、かつ、フィラーを含まないものである。

40

【0076】

実施形態2に係る半導体接合保護用ガラス組成物においては、 ZnO の含有量、 SiO

50

B_2O_3 の含有量、 Al_2O_3 の含有量、アルカリ土類金属の酸化物の含有量及び ZrO_2 の含有量は、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同じである。

また、実施形態 2 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合とほぼ同様に、ガラス転移温度 T_g が $540 \sim 680$ の範囲内にあり、 $50 \sim 500$ の温度範囲における平均線膨張率が $4.5 \times 10^{-6} \sim 5.8 \times 10^{-6}$ の範囲内にある。

【0077】

このように実施形態 2 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、ニッケル酸化物を含有しない点で、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物と異なるが、鉛を含まないガラス材料を用いて、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」を用いた場合と同様に高信頼性の半導体装置を製造することが可能となる。

10

【0078】

また、実施形態 2 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、 ZnO の含有量、 SiO_2 の含有量、 B_2O_3 の含有量、 Al_2O_3 の含有量、アルカリ土類金属の酸化物の含有量及び ZrO_2 の含有量が、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同じであることから、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同様に、ガラス転移温度 T_g が $540 \sim 680$ と低く、後述する実施例からも明らかのように、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」よりも半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成する際の焼成温度を低くすることが可能となる（例えば $600 \sim 760$ ）。

20

【0079】

その結果、実施形態 2 に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同様に、半導体素子の製造過程（半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程）中にキャリアの再結合中心がアニールされて減少するためにスイッチング特性が悪化し易い半導体装置（例えば逆回復時間 t_{rr} が長くなり易いファーストリカバリーダイオード）を製造する場合であっても、半導体素子の製造過程（半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程）中にスイッチング特性が悪化し難くなり、スイッチング特性の優れた半導体装置を製造することが可能となる。

【0080】

また、その結果、実施形態 2 に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同様に、半導体素子の製造過程（半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程）中にガラス層が結晶化し難くなり、逆方向リーク電流 I_R の低い半導体装置を製造することが可能となる（後述する実施形態 4 及び 5 参照。）。

30

【0081】

また、実施形態 2 に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、半導体接合保護用ガラス組成物として、フィラーを含まない半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を用いたことから、 pn 接合を覆うように半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成する際に当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を均一に形成することが可能となる。

【0082】

なお、実施形態 2 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、ニッケル酸化物を含有しない点以外の点においては実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物と同様の構成を有するため、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物が有する効果のうち該当する効果を有する。

40

【0083】

なお、 ZnO の含有量、 SiO_2 の含有量、 B_2O_3 の含有量、 Al_2O_3 の含有量、アルカリ土類金属の酸化物の含有量及び ZrO_2 の含有量を上記した範囲内にしたのは、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同様の理由による。

【0084】

また、ニッケル酸化物を含有しないこととしたのは、ニッケル酸化物を含有しない場合

50

であっても、「半導体接合保護用ガラス組成物からなる層」を焼成する過程でシリコン基板との境界面から発生することがある泡の発生を抑制することができる場合があるからである。

【0085】

実施形態2に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、以下のようにして製造することができる。すなわち、上記した組成比(モル比)になるようにガラス原料(ZnO 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 MgO 及び ZrO_2)を調合し、混合機でよく攪拌した後、その混合したガラス原料を白金ルツボに入れ、電気炉中で所定温度(例えば1250 ~ 1350)・所定時間熔融させる。その後、融液を水冷ロールに流し出して薄片状のガラスフレックを得る。その後、このガラスフレックをボールミル等で所定の平均粒径となるまで粉碎して、粉末状のガラス組成物を得る。

10

【0086】

実施形態2に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同様に、 Si 製の半導体素子、 SiC 製の半導体素子又は GaN 製の半導体素子のいずれの半導体素子にも好適に用いることができる。

【0087】

[実施形態3]

実施形態3は、半導体接合保護用ガラス組成物に係る実施形態である。

【0088】

実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、基本的には実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物と同様の成分を含有するが、 ZrO_2 を含有しない点で実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物とは異なる。すなわち、実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、少なくとも ZnO と、 SiO_2 と、 B_2O_3 と、 Al_2O_3 と、 BaO 、 CaO 及び MgO のうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物と、ニッケル酸化物とを含有し、かつ、 Pb と、 As と、 Sb と、 Li と、 Na と、 K とを実質的に含有しないガラス原料を熔融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなり、かつ、フィラーを含まないものである。

20

【0089】

実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物においては、 ZnO の含有量、 SiO_2 の含有量、 B_2O_3 の含有量、 Al_2O_3 の含有量、アルカリ土類金属の酸化物の含有量及びニッケル酸化物の含有量は、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同じである。

30

【0090】

また、実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合とほぼ同様に、ガラス転移温度 T_g が540 ~ 680の範囲内にあり、50 ~ 500の温度範囲における平均線膨張率が 4.5×10^{-6} ~ 5.8×10^{-6} の範囲内にある。

【0091】

このように実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、 ZrO_2 を含有しない点で、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物と異なるが、鉛を含まないガラス材料を用いて、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」を用いた場合と同様に高信頼性の半導体装置を製造することが可能となる。

40

【0092】

また、実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、 ZnO の含有量、 SiO_2 の含有量、 B_2O_3 の含有量、 Al_2O_3 の含有量、アルカリ土類金属の酸化物の含有量及びニッケル酸化物の含有量が、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同じであることから、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同様に、ガラス転移温度 T_g が540 ~ 680と低く、後述する実施例からも明らかなように、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」よりも半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成する際の焼成温度を低くすることが可能となる(例えば600 ~ 760

50

)。

【0093】

その結果、実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同様に、半導体素子の製造過程(半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程)中にキャリアの再結合中心がアニールされて減少するためにスイッチング特性が悪化し易い半導体装置(例えば逆回復時間 t_{rr} が長くなり易いファーストリカバリダイオード)を製造する場合であっても、半導体素子の製造過程(半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程)中にスイッチング特性が悪化し難くなり、スイッチング特性の優れた半導体装置を製造することが可能となる。

【0094】

また、上記の場合、実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同様に、半導体素子の製造過程(半導体接合保護用ガラス組成物を焼成する工程)中にガラス層が結晶化し難くなり、逆方向リーク電流IRの低い半導体装置を製造することが可能となる。この場合、半導体基体とガラス層との間に下地酸化膜を設けなくとも逆方向リーク電流IRの低い半導体装置を安定して製造することが可能となる(後述する実施形態4及び実施例2参照。)。

【0095】

また、実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物によれば、半導体接合保護用ガラス組成物として、フィラーを含まない半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を用いたことから、pn接合を覆うように半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成する際に当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を均一に形成することが可能となる。

【0096】

なお、実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、 ZrO_2 を含有しない点以外の点においては実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物と同様の構成を有するため、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物が有する効果のうち該当する効果を有する。

【0097】

なお、 ZnO の含有量、 SiO_2 の含有量、 B_2O_3 の含有量、 Al_2O_3 の含有量、アルカリ土類金属の酸化物の含有量及びニッケル酸化物の含有量を上記した範囲にしたのは、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同様の理由による。

【0098】

また、 ZrO_2 を含有しないこととしたのは、 ZrO_2 を含有しない場合であっても、十分に優れた耐薬品性を示す場合があるからである。

【0099】

実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、以下のようにして製造することができる。すなわち、上記した組成比(モル比)になるようにガラス原料(ZnO 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 MgO 及び NiO)を調合し、混合機でよく攪拌した後、その混合したガラス原料を白金ルツボに入れ、電気炉中で所定温度(例えば1250 ~ 1350)・所定時間溶融させる。その後、融液を水冷ロールに流し出して薄片状のガラスフレックを得る。その後、このガラスフレックをボールミル等で所定の平均粒径となるまで粉碎して、粉末状のガラス組成物を得る。

【0100】

実施形態3に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合と同様に、Si製の半導体素子、SiC製の半導体素子又はGaN製の半導体素子のいずれの半導体素子にも好適に用いることができる。

【0101】

[実施形態4]

実施形態4は、半導体装置の製造方法に係る実施形態である。

【0102】

実施形態4に係る半導体装置の製造方法は、pn接合が露出するpn接合露出部を有す

10

20

30

40

50

る半導体素子を準備する第1工程と、pn接合露出部を覆うようにガラス層を形成する第2工程とをこの順序で含む半導体装置の製造方法である。そして、当該第2工程においては、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いてガラス層を形成する。第1工程は、主面に平行なpn接合を備える半導体基体を準備する工程と、半導体基体の第1主面側の表面からpn接合を超える深さの溝を形成することにより、溝の内部にpn接合露出部を形成する工程とを含み、第2工程は、溝の内部におけるpn接合露出部を直接覆うようにガラス層を形成する工程を含む。

【0103】

図1及び図2は、実施形態4に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。図1(a)～図1(d)及び図2(a)～図2(d)は各工程図である。

実施形態4に係る半導体装置の製造方法は、図1及び図2に示すように、「半導体基体形成工程」、「溝形成工程」、「重金属拡散工程」、「ガラス層形成工程」、「ガラス保護膜形成工程」、「酸化膜除去工程」、「電極形成工程」及び「半導体基体切断工程」をこの順序で含む。以下、実施形態4に係る半導体装置の製造方法を工程順に説明する。

【0104】

(a) 半導体基体形成工程

まず、n⁻型半導体層(n⁻型シリコン基板)110の第2主面側の表面からのn型不純物の拡散によりn⁺型半導体層114を形成し、第1主面側の表面からのp型不純物の拡散によりp⁺型半導体層112を形成して主面に平行なpn接合が形成された半導体基体を形成する。なお、n⁺型半導体層(n⁺型シリコン基板)にn⁻型半導体層(n⁻型エピタキシャル層)を形成した後、当該n⁻型半導体層(n⁻型エピタキシャル層)の表面からのp型不純物の拡散によりp⁺型半導体層を形成して主面に平行なpn接合が形成された半導体基体を形成してもよい。その後、熱酸化によりp⁺型半導体層112及びn⁺型半導体層114の表面に酸化膜116, 118を形成する(図1(a)参照)。

【0105】

(b) 溝形成工程

次に、フォトリソ法によって、酸化膜116の所定部位に所定の開口部を形成する。酸化膜のエッチング後、引き続いて半導体基体のエッチングを行い、半導体基体の第1主面側の表面からpn接合を超える深さの溝(この場合、n⁻型半導体層110とn⁺型半導体層114との境界面を超える深さの溝)120を形成する(図1(b)参照)。このとき、溝の内面にpn接合露出部Aが形成される。

【0106】

(c) 重金属拡散工程

次に、半導体基体の第2主面側の表面から酸化膜118を除去した後、当該半導体基体の第2主面側の表面に、重金属(例えばPt)をスパッタ法により形成したり、重金属(例えばPt)を溶液にしてスピンオンする等の方法により塗布したりして、半導体基体の第2主面側の表面に、重金属拡散源となる層122を形成する。その後、所定の温度で重金属を熱拡散させて半導体基体の内部にキャリアの再結合中心を形成する(図1(c)参照)。なお、重金属拡散工程は、上記した溝形成工程の前に実施してもよい。

【0107】

(d) ガラス層形成工程

次に、重金属拡散源となる層122を除去した後、溝120の表面に、電気泳動法により溝120の内面及びその近傍の半導体基体表面に半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成するとともに、当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成することにより、パッシベーション用のガラス層126を形成する(図1(d)参照)。従って、溝120の内部におけるpn接合露出部Aはガラス層126により直接覆われた状態となる。なお、半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成する際には、半導体基体の第2主面側に酸化膜124が形成される。

【0108】

(e) ガラス保護膜形成工程

次に、ガラス層 126 の表面を覆うようにガラス保護膜（例えばピッチ系ワックス類からなるガラス保護膜）128 を形成する（図 2（a）参照。）。これにより、後述する電極形成工程において、ガラス層 126 が Ni めっき液に接触しなくなる。

【0109】

（f）酸化膜除去工程

次に、ガラス保護膜 128 をマスクとして酸化膜 116 のエッチングを行い、電極形成領域 130 における酸化膜 116 及び半導体基板の第 2 主面側の表面に形成されていた酸化膜 124 を除去する（図 2（b）参照。）。

【0110】

（g）電極形成工程

次に、半導体基体に Ni めっきを行い、半導体基体の第 1 主面側の表面における電極形成領域 130 にアノード電極 132 を形成するとともに、半導体基体の第 2 主面側の表面にカソード電極 134 を形成する（図 2（c）参照。）。なお、Ni めっきに代えて蒸着、スパッタ等の気相法によりアノード電極及びカソード電極を形成してもよい。

【0111】

（h）半導体基体切断工程

次に、ダイシング等により、ガラス層 126 の中央部において半導体基体を切断して半導体基体をチップ化して、メサ型半導体装置（pn ダイオード）100 を作製する（図 2（d）参照。）。

【0112】

以上のようにして、高信頼性のメサ型半導体装置であって、かつ、スイッチング特性に優れ、逆方向リーク電流 IR の低い半導体装置（実施形態 4 に係る半導体装置）100 を製造することができる。

【0113】

[実施形態 5]

実施形態 5 は、半導体装置の製造方法に係る実施形態である。

【0114】

実施形態 5 に係る半導体装置の製造方法は、実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法と同様に、pn 接合が露出する pn 接合露出部を有する半導体素子を準備する第 1 工程と、pn 接合露出部を覆うようにガラス層を形成する第 2 工程とをこの順序で含む半導体装置の製造方法である。そして、当該第 2 工程においては、実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法の場合とは異なり、絶縁層を介して pn 接合露出部を覆うようにガラス層を形成することとしている。

【0115】

図 3 及び図 4 は、実施形態 5 に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。図 3（a）～図 3（d）及び図 4（a）～図 4（d）は各工程図である。

実施形態 5 に係る半導体装置の製造方法は、図 3 及び図 4 に示すように、「半導体基体形成工程」、「溝形成工程」、「絶縁層形成工程」、「重金属拡散工程」、「ガラス層形成工程」、「ガラス保護膜形成工程」、「酸化膜除去工程」、「電極形成工程」及び「半導体基体切断工程」をこの順序で含む。以下、実施形態 5 に係る半導体装置の製造方法を工程順に説明する。

【0116】

（a）半導体基体形成工程

まず、n⁻型半導体層（n⁻型シリコン基板）110 の第 2 主面側の表面からの n 型不純物の拡散により n⁺型半導体層 114 を形成し、第 1 主面側の表面からの p 型不純物の拡散により p⁺型半導体層 112 を形成して主面に平行な pn 接合が形成された半導体基体を形成する。なお、n⁺型半導体層（n⁺型シリコン基板）に n⁻型半導体層（n⁻型エピタキシャル層）を形成した後、当該 n⁻型半導体層（n⁻型エピタキシャル層）の表面からの p 型不純物の拡散により p⁺型半導体層を形成して主面に平行な pn 接合が形成された半導体基体を形成してもよい。その後、熱酸化により p⁺型半導体層 112 及び n

10

20

30

40

50

+ 型半導体層 114 の表面に酸化膜 116 , 118 を形成する。

【0117】

(b) 溝形成工程

次に、フォトリソ法によって、酸化膜 116 の所定部位に所定の開口部を形成する。酸化膜のエッチング後、引き続いて半導体基体のエッチングを行い、半導体基体の第 1 主面側の表面から p n 接合を超える深さの溝（この場合、n⁻型半導体層 110 と n⁺型半導体層 114 との境界面を超える深さの溝）120 を形成する（図 3（a）参照。）。このとき、溝の内面に p n 接合露出部 A が形成される。

【0118】

(c) 絶縁層形成工程

次に、ドライ酸素（Dry O₂）を用いた熱酸化法によって、溝 120 の内面にシリコン酸化膜からなる絶縁層 136 を形成する（図 3（b）参照。）。絶縁層の厚さは、5 nm から 60 nm の範囲内（例えば 20 nm）とする。絶縁層の形成は、半導体基板を拡散炉に入れた後、酸素ガスを流しながら 900 の温度で 10 分処理することにより行う。絶縁層 136 の厚さが 5 nm 未満であると逆方向電流低減の効果が得られなくなる場合がある。一方、絶縁層 136 の厚さが 60 nm を超えると次のガラス層形成工程で電気泳動法によりガラス組成物からなる層を形成することができなくなる場合がある。

【0119】

(d) 重金属拡散工程

次に、半導体基体の第 2 主面側の表面から酸化膜 118 を除去した後、当該半導体基体の第 2 主面側の表面に、重金属（例えば Pt）をスパッタ法により形成したり、重金属（例えば Pt）を溶液にしてスピンオンする等の方法により塗布したりして、半導体基体の第 2 主面側の表面に、重金属拡散源となる層 122 を形成する。その後、所定の温度で重金属を熱拡散させて半導体基体の内部にキャリアの再結合中心を形成する（図 3（c）参照。）。なお、重金属拡散工程は、上記した絶縁層形成工程又は溝形成工程の前に実施してもよい。

【0120】

(e) ガラス層形成工程

次に、重金属拡散源となる層 122 を除去した後、溝 120 の表面に、電気泳動法により溝 120 の内面及びその近傍の半導体基体表面に半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成するとともに、当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成することにより、パッシベーション用のガラス層 126 を形成する（図 3（d）参照。）。従って、溝 120 の内部における p n 接合露出部 A は絶縁層 136 を介してガラス層 126 により覆われた状態となる。なお、半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成する際には、半導体基体の第 2 主面側に酸化膜 124 が形成される。

【0121】

(f) ガラス保護膜形成工程

次に、ガラス層 126 の表面を覆うようにガラス保護膜（例えばピッチ系ワックス類からなるガラス保護膜）128 を形成する（図 4（a）参照。）。これにより、後述する電極形成工程において、ガラス層 126 が Ni めっき液に接触しなくなる。

【0122】

(g) 酸化膜除去工程

次に、ガラス保護膜 128 をマスクとして酸化膜 116 のエッチングを行い、電極形成領域 130 における酸化膜 116 及び半導体基板の第 2 主面側の表面に形成されていた酸化膜 124 を除去する（図 4（b）参照。）。

【0123】

(h) 電極形成工程

次に、半導体基体に Ni めっきを行い、半導体基体の第 1 主面側の表面における電極形成領域 130 にアノード電極 132 を形成するとともに、半導体基体の第 2 主面側の表面にカソード電極 134 を形成する（図 4（c）参照。）。なお、Ni めっきに代えて蒸着

10

20

30

40

50

、スパッタ等の気相法によりアノード電極及びカソード電極を形成してもよい。

【0124】

(i) 半導体基体切断工程

次に、ダイシング等により、ガラス層126の中央部において半導体基体を切断して半導体基体をチップ化して、メサ型半導体装置(pnダイオード)102を作製する(図4(d)参照。)

【0125】

以上のようにして、高信頼性のメサ型半導体装置であって、かつ、スイッチング特性に優れ、逆方向リーク電流IRの低い半導体装置(実施形態5に係る半導体装置)102を製造することができる。

10

【0126】

[実施形態6]

実施形態6は、半導体装置の製造方法に係る実施形態である。

【0127】

実施形態6に係る半導体装置の製造方法は、実施形態4に係る半導体装置の製造方法と同様に、pn接合が露出するpn接合露出部を有する半導体素子を準備する第1工程と、pn接合露出部を覆うようにガラス層を形成する第2工程とをこの順序で含む半導体装置の製造方法である。そして、当該第2工程においては、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いてガラス層を形成する。但し、実施形態4に係る半導体装置の製造方法の場合とは異なり、第1工程は、半導体基体の表面にpn接合露出部を形成する工程を含み、第2工程は、半導体基体の表面におけるpn接合露出部を覆うようにガラス層を形成する工程とを含む。

20

【0128】

図5及び図6は、実施形態6に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。図5(a)~図5(d)及び図6(a)~図6(c)は各工程図である。

実施形態6に係る半導体装置の製造方法は、図5及び図6に示すように、「半導体基体準備工程」、「p⁺型半導体層形成工程」、「n⁺型半導体層形成工程」、「重金属拡散工程」、「ガラス層形成工程」、「ガラス層エッチング工程」、「電極形成工程」及び「半導体基体切断工程」をこの順序で実施する。以下、実施形態6に係る半導体装置の製造方法を工程順に説明する。

30

【0129】

(a) 半導体基体準備工程

まず、n⁺型半導体層(n⁺型シリコン基板)210上にn⁻型半導体層(n⁻型エピタキシャル層)212が積層された半導体基体を準備する(図5(a)参照。)

【0130】

(b) p⁺型半導体層形成工程

次に、マスクM1を形成した後、当該マスクM1を介してn⁻型半導体層212の表面における所定領域にイオン注入法によりp型不純物(例えばボロンイオン)を導入する。その後、熱拡散することにより、p⁺型半導体層214を形成する(図5(b)参照。)

40

【0131】

(c) n⁺型半導体層形成工程

次に、マスクM1を除去するとともにマスクM2を形成した後、当該マスクM2を介してn⁻型半導体層212の表面における所定領域にイオン注入法によりn型不純物(例えばヒ素イオン)を導入する。その後、熱拡散することにより、n⁺型半導体層216を形成する(図5(c)参照。)

【0132】

(d) 重金属拡散工程

次に、マスクM2を除去した後、当該半導体基体の第2主面側の表面に、重金属(例えばPt)をスパッタ法により形成したり、重金属(例えばPt)を溶液にしてスピノン

50

する等の方法により塗布したりして、半導体基体の第2主面側の表面に、重金属拡散源となる層218を形成する。その後、所定の温度で重金属を熱拡散させて半導体基体の内部にキャリアの再結合中心を形成する(図5(d)参照。)

【0133】

(e) ガラス層形成工程

次に、重金属拡散源となる層218を除去した後、 n^+ 型半導体層212の表面に、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物と有機バインダを混合して得られるペーストを用いてスピンコート法により半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成し、その後、当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成することにより、パッシベーション用のガラス層220を形成する(図6(a)参照。)

10

【0134】

(f) ガラス層エッチング工程

次に、ガラス層220の表面における所定領域にマスクM3を形成した後、ガラス層のエッチングを行う(図6(b)参照。)。これにより、 n^+ 型半導体層212の表面における所定領域にガラス層220が形成されることとなる。

【0135】

(g) 電極形成工程

次に、マスクM3を除去した後、半導体基体の表面におけるガラス層220で囲まれた領域にアノード電極222を形成するとともに、半導体基体の裏面にカソード電極224を形成する(図6(c)参照。)

20

【0136】

(h) 半導体基体切断工程

次に、ダイシング等により、半導体基体を切断して半導体基体をチップ化して、半導体装置(プレーナ型のpnダイオード)200を製造する(図示せず。)

【0137】

以上のようにして、高信頼性のプレーナ型半導体装置(実施形態6に係る半導体装置)200を製造することができる。

【0138】

[実施形態7]

実施形態7は、半導体装置の製造方法に係る実施形態である。

30

【0139】

実施形態7に係る半導体装置の製造方法は、実施形態6に係る半導体装置の製造方法と同様に、pn接合が露出するpn接合露出部を有する半導体素子を準備する第1工程と、pn接合露出部を覆うようにガラス層を形成する第2工程とをこの順序で含む半導体装置の製造方法である。そして、当該第2工程においては、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いてガラス層を形成する。但し、実施形態6に係る半導体装置の製造方法の場合とは異なり、半導体基体として、Si製の半導体基体の代わりにSiC製の半導体基体を用いる。

【0140】

図7~10は、実施形態7に係る半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。図7(a)~図7(c)、図8(a)~図8(c)、図9(a)~図9(c)及び図10(a)~図10(c)は各工程図である。

40

実施形態7に係る半導体装置の製造方法は、図7~図10に示すように、「半導体基体準備工程」、「ガードリング層形成工程」、「不純物活性化工程」、「裏面Niオーミック層形成工程」、「ガラス層形成工程」、「ガラス層エッチング工程」、「バリアメタル層及びアノード電極層形成工程」、「カソード電極層形成工程」及び「半導体基体切断工程」をこの順序で実施する。以下、実施形態7に係る半導体装置の製造方法を工程順に説明する。

【0141】

(a) 半導体基体準備工程

50

n^+ 型半導体層（ n^+ 型の炭化珪素単結晶基板）312（厚さ：400 μm 、不純物（窒素）濃度： $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ）と、 n^+ 型半導体層312の上面に形成された炭化珪素からなる n^- 型半導体層（ n^- 型のエピタキシャル層/ドリフト層）314（厚さ：5 μm 、不純物（窒素）濃度： $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ）を備える半導体基体310を準備する（図7（a）参照。）。

【0142】

（b）ガードリング層形成工程

次に、半導体基体310の表面を清浄化した後、 n^- 型半導体層314の表面に、ガードリング層316に対応する部分に開口を有する酸化珪素マスクM4を形成する。その後、当該酸化珪素マスクM4を介して、 n^- 型半導体層314の所定部位にp型不純物としてのアルミニウムイオンを打ち込んでp型不純物導入層315（深さ：0.7 μm 、p型不純物濃度： $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ）を形成する（図7（b）参照。）。アルミニウムイオンの打ち込みは、 n^- 型半導体層314の表面に異なるエネルギー（30keV、60keV、・・・、700keV。）でもってアルミニウムイオンを多段に打ち込むことにより行う。なお、ガードリング層形成工程においては、マスクM4の開口に薄い酸化珪素膜などが存在する条件下でアルミニウムイオンの打ち込みを行ってもよい。

10

【0143】

（c）不純物活性化焼鈍工程

次に、マスクM4を除去した後、半導体基体310の表面（第1主面）及び裏面（第2主面）に保護レジスト層M5を形成した後（図7（c）参照。）、半導体基体310を1600以上の温度に加熱することによりp型不純物の活性化を行い、その後、この工程で表面の荒れた半導体基体310の表面及び裏面（図8（a）参照。）を酸素雰囲気の下1000以上の温度で犠牲酸化して犠牲酸化膜318を形成する（図8（b）参照。）。

20

【0144】

（d）裏面Niオーミック層形成工程

次に、半導体基体310の裏面の犠牲酸化膜318を除去した後、半導体基体310の裏面にニッケル層（厚さ：50nm）を形成し、その後、半導体基体310を950の温度でアニールすることにより、半導体基体310の裏面にNiオーミック層320を形成する（図8（c）参照。）。

30

【0145】

（e）ガラス層形成工程

次に、半導体基体310の表面の犠牲酸化膜318を除去した後（図9（a）参照。）、半導体基体310の表面に、実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物と有機バインダを混合して得られるペースト用いてスピコート法により半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成し、その後、当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成することにより、パッシベーション用のガラス層322を形成する（図9（b）参照。）。

【0146】

（f）ガラス層エッチング工程

次に、ガラス層322の表面にマスクM6を形成した後、ガラス層322のエッチングを行う（図9（c）参照。）。これにより、半導体基体310の表面における所定領域にガラス層322が形成されることとなる（図10（a）参照。）。

40

【0147】

（g）バリアメタル層及びアノード電極層形成工程

その後、半導体基体310の表面に、バリアメタルとしてのチタン層（100nm）及び表面電極としてのアルミニウム層（2000nm）を順次蒸着により形成した後、エッチングを行って、バリアメタル層324及びアノード電極層326を形成する（図10（b）参照。）。

【0148】

50

(h) カソード電極層形成工程

その後、半導体基体 310 の裏面にチタン層、ニッケル層及び銀層が積層された積層膜からなるカソード電極層 328 を形成する。

【0149】

(i) 半導体基体切断工程

その後、ダイシング等により、半導体基体を切断して半導体基体をチップ化して、半導体装置（プレーナ型のショットキーバリアダイオード）300 を製造する（図10(c)参照。）。

【0150】

以上のようにして、高信頼性のプレーナ型半導体装置（実施形態7に係る半導体装置）300 を製造することができる。

10

【0151】

[実施例]

1. 試料の調整

図11は、実施例の条件及び結果を示す図表である。実施例1～6及び比較例1～2に示す組成比（図11参照。）になるようにガラス原料を調合し、混合機でよく攪拌した後、その混合したガラス原料を白金ルツボに入れ、電気炉中で所定温度（実施例1～6：1250～1350、比較例1及び2：1500～1550）・2時間熔融させた。その後、融液を水冷ロールに流し出して薄片状のガラスフレークを得た。このガラスフレークをボールミルで平均粒径が5μmとなるまで粉碎して、粉末状のガラス組成物を得た。

20

【0152】

なお、実施例において使用したガラス原料は、ZnO、SiO₂、H₃BO₃、Al₂O₃、BaCO₃、CaCO₃、MgO、ZrO₂、NiO及びPbOである。

【0153】

2. 評価

上記方法により得た各ガラス組成物を用いて以下の評価項目により評価した。

【0154】

(1) 評価項目1（環境負荷）

本発明の目的が「鉛を含まないガラス材料を用いて、従来の『珪酸鉛を主成分としたガラス材料』を用いた場合と同様に、高信頼性の半導体装置を製造することを可能とすることにあるため、鉛成分を含まない場合に「○」の評価を与え、鉛成分を含む場合に「×」の評価を与えた。

30

【0155】

(2) 評価項目2（焼成温度）

焼成温度が高すぎると逆回復時間 t_{rr} が長くなるとともに逆方向リーク電流 I_R が大きくなる傾向にあるため、焼成温度が760以下である場合に「○」の評価を与え、焼成温度が760～1100の範囲内にある場合に「○」の評価を与え、焼成温度が1100を超える場合に「×」の評価を与えた。

40

【0156】

(3) 評価項目3（耐薬品性）

ガラス組成物が王水及びめっき液の両方に対して難溶解性を示す場合に「○」の評価を与え、王水及びめっき液の少なくとも一方に対して微溶解性を示す場合に「○」の評価を与え、王水及びめっき液の少なくとも一方に対して溶解性を示す場合に「×」の評価を与えた。

【0157】

なお、実施例1～6に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合、高濃度のZnOを含有することからNiめっき液に若干溶解するために「○」の評価を与えたが、この場合であっても、ガラス層の表面を覆うようにガラス保護膜を形成した状態でNiめっきを行うことにすればNiめっき液と接触しなくなるため大きな問題にはならない。

50

【 0 1 5 8 】

(4) 評価項目 4 (結晶化の有無)

実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法と同様の方法によって半導体装置 (p n ダイオード) を作製した。その結果、ガラス組成物からなる層をガラス化する過程で、結晶化することなくガラス化できた場合に「」の評価を与え、結晶化によりガラス化できなかった場合に「」の評価を与えた。

【 0 1 5 9 】

(5) 評価項目 5 (泡発生の有無)

実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法と同様の方法によって半導体装置 (p n ダイオード) を作製し、ガラス化の過程でガラス層 1 2 6 の内部 (特に、シリコン基板との境界面近傍) に泡が発生しているかどうかを観察した (予備評価) 。また、10 mm 角のシリコン基板上に実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 に係る半導体接合保護用ガラス組成物を塗布して半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成するとともに当該半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成することによりガラス層を形成し、ガラス層の内部 (特に、半導体基体との境界面近傍) に泡が発生しているかどうかを観察した (本評価) 。

【 0 1 6 0 】

図 1 2 は、予備評価においてガラス層 1 2 6 の内部に発生する泡 b を説明するために示す図である。図 1 2 (a) は泡 b が発生しなかった場合の半導体装置の断面図であり、図 1 2 (b) は泡 b が発生した場合の半導体装置の断面図である。図 1 3 は、本評価においてガラス層 1 2 6 の内部に発生する泡 b を説明するために示す写真である。図 1 3 (a) は泡が発生しなかった場合における半導体基体とガラス層との境界面を拡大して示す写真であり、図 1 3 (b) は泡が発生した場合における半導体基体とガラス層との境界面を拡大して示す写真である。実験の結果、予備評価の結果と本発明の評価結果には良好な対応関係があることがわかった。また、本評価において、ガラス層の内部に直径 50 μ m 以上の泡が 1 個も発生しなかった場合に「」の評価を与え、ガラス層の内部に直径 50 μ m 以上の泡が 1 個 ~ 20 個発生した場合に「」の評価を与え、ガラス層の内部に直径 50 μ m 以上の泡が 21 個以上発生した場合に「」の評価を与えた。

【 0 1 6 1 】

なお、実施例 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物の場合、ニッケル酸化物を含有しないことから若干の泡が発生したため、「」の評価を与えたが、ニッケル酸化物を含有しない場合であっても、実施形態 5 に係る半導体装置の製造方法 (すなわち、p n 接合面上に絶縁層を介してガラス層を形成する半導体装置の製造方法) と同様の方法によって半導体装置を作製した場合には、泡は発生しない。

【 0 1 6 2 】

(6) 評価項目 6 (逆方向リーク電流)

実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法と同様の方法によって半導体装置 (p n ダイオード) を作製し、作製した半導体装置の逆方向特性を測定した。図 1 4 は、実施例 3 に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いて作製した半導体装置における逆方向リーク電流を示す図である。その結果、逆方向電圧 V_R を 200 V 印加したとき、逆方向リーク電流が 1 μ A 以下の場合に「」の評価を与え、1 μ A を超える場合に「」の評価を与えた。

【 0 1 6 3 】

(7) 評価項目 7 (逆回復時間 t_{rr})

実施例 4 に係る半導体接合保護用ガラス組成物及び比較例 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用い、実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法と同様の方法によって半導体装置 (p n ダイオード) を作製し、逆回復時間 t_{rr} を測定した。ガラス層の焼成条件は、実施例 4 に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いた場合 720 \pm 15 分とし、比較例 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いた場合 870 \pm 15 分とした。

【 0 1 6 4 】

図 1 5 は、逆回復時間 t_{rr} の測定方法を説明するために示す図である。逆回復時間の

測定は、図 1 5 に示すように、順方向電流を 1 0 0 m A 流したオン状態からスイッチオフ（逆電圧 $V_R = 5 0 V$ ）したときに逆方向電流が最大 1 0 0 m A 流れる条件で半導体装置に駆動電圧を与えることにより行った。その結果、図 1 5 に示すように、スイッチオフ後順方向電流 I_F が 0 m A にまで落ちた「とき」から、逆方向電流 I_R が最大値の 1 0 % にまで減衰した「とき」までの時間（9 0 % 回復時間）を測定することにより行った。

【 0 1 6 5 】

その結果、比較例 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いた場合の逆回復時間 t_{rr} が 4 3 . 6 n s であるのに対して、実施例 4 に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いた場合の逆回復時間 t_{rr} は 3 9 . 6 n s と 1 0 % 程度速くなっていることが分かった。この結果から、実施例 4 に係る半導体接合保護用ガラス組成物に「 」の評価を与え、比較例 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物に「 」の評価を与えた。このことは、実施例 4 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は焼成温度を低くできるため、半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成する際にキャリアの再結合中心がアニールにより減少し難いことを意味する。

【 0 1 6 6 】

(8) 総合評価

(8 - 1) 総合評価 1

上記した評価項目 1 ~ 7 についての各評価がすべて「 」の場合に「 」の評価を与え、各評価のうち 1 つでも「 」がある場合に「 」の評価を与え、各評価のうち 1 つでも「x」がある場合に「x」の評価を与えた。

【 0 1 6 7 】

(8 - 2) 総合評価 2

評価項目 3（耐薬品性）については、ガラス層の表面を覆うようにガラス保護膜を形成した状態で Ni めっきを行うことにすれば Ni めっき液と接触しなくなるため大きな問題にはならないことから、これを考慮して、実施例 2 ~ 6 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、すべての評価項目で問題なしとして「 」の評価を与えた。

【 0 1 6 8 】

(8 - 3) 総合評価 3

上記の総合評価 2 の場合と同様に、評価項目 3（耐薬品性）については、ガラス層の表面を覆うようにガラス保護膜を形成した状態で Ni めっきを行うことにすれば Ni めっき液と接触しなくなるため大きな問題にはならないことから、また、評価項目 6（泡の発生）についても、実施形態 5 に係る半導体装置と同様の方法によって半導体装置を作製した場合には、泡は発生しないことから、これを考慮して、実施例 1 ~ 6 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、すべての評価項目で問題なしとして「 」の評価を与えた。

【 0 1 6 9 】

3 . 評価結果

図 1 1 から分かるように、比較例 1 に係るガラス組成物は、評価項目 2 及び 7 で「 」の評価が得られ、総合評価 1 ~ 3 のいずれの場合も「 」であった。また、比較例 2 に係るガラス組成物は、評価項目 1 で「x」の評価が得られ、評価項目 2 で「 」の評価が得られ、総合評価も「x」であった。

【 0 1 7 0 】

これに対して、実施例 2 ~ 6 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、評価項目 3 の項目で「 」の評価が得られたが（従って、総合評価 1 は「 」であったが）、評価項目 3 以外の項目では「 」の評価が得られた。このことから、実施例 2 ~ 6 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、酸化膜をエッチングする際にガラス保護膜を使用する条件の下で半導体装置を製造すれば、問題なく半導体装置を製造することが可能であることが分かった（従って、総合評価 2 は「 」であった。）。

【 0 1 7 1 】

また、実施例 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、評価項目 3 及び 5 の項目で「 」の評価が得られたが（従って、総合評価 1 は「 」であったが）、評価項目 3 及び 5

10

20

30

40

50

以外の項目では「 」の評価が得られた。このことから、実施例 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、酸化膜をエッチングする際にガラス保護膜を使用し、かつ、pn 接合面上に絶縁層を介してガラス層を形成する条件の下で半導体装置を製造すれば、問題なく半導体装置を製造することが可能であることが分かった（従って、総合評価 3 は「 」であった。）。

【0172】

以上、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置を上記の実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において実施することが可能であり、例えば次のような変形も可能である。

【0173】

(1) 上記の実施形態 4 ~ 6 においては、Si 製の半導体基体を用いた半導体装置の製造方法に本発明を適用した例を説明し、上記の実施形態 7 においては、SiC 製の半導体基体を用いた半導体装置の製造方法に本発明を適用した例を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。GaN 製の半導体基体を用いた半導体装置の製造方法に本発明を適用することもできる。

【0174】

(2) 上記の実施形態 1 及び 3 においては、脱泡剤としてニッケル酸化物を用いたが、本発明はこれに限定されるものではない。ニッケル酸化物に代えて、例えば、銅酸化物、マンガン酸化物又はジルコニウム酸化物を用いてもよい。

【0175】

(3) 本発明は「Pb と、As と、Sb と、Li と、Na と、K とを実質的に含有しない半導体接合保護用ガラス組成物」に関するものであるが、本発明には、「Pb と、P と、As と、Sb と、Li と、Na と、K とを実質的に含有しない半導体接合保護用ガラス組成物」も含まれる。

【0176】

(4) 上記実施形態 4 及び 5 においては、ガラス層形成工程において、電気泳動法により半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成したが、本発明はこれに限定されるものではない。スピコート法、スクリーン印刷法又はドクターブレード法により半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成してもよい。この場合、半導体接合保護用ガラス組成物として、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物と有機バインダとを混合して得られるペーストを用いて半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成する。

【0177】

(5) 上記実施形態 6 及び 7 においては、ガラス層形成工程において、スピコート法により半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成したが、本発明はこれに限定されるものではない。スクリーン印刷法又はドクターブレード法により半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成してもよい。また、電気泳動法により半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成してもよい。後者の場合、半導体接合保護用ガラス組成物として、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物を有機バインダと混合することなく用いて半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を形成する。

【0178】

(6) 上記の各実施形態においては、ダイオード（メサ型の pn ダイオード、プレーナ型の pn ダイオード、プレーナ型のショットキーバリアダイオード）を例にとって本発明を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。pn 接合が露出する半導体装置全般（例えば、サイリスター、パワー MOSFET、IGBT 等。）に本発明を適用することもできる。

【符号の説明】

【0179】

100, 102, 200, 300, 900 ... 半導体装置、110, 910 ... n - 型半導体層、112, 912 ... p + 型半導体層、114, 914 ... n + 型半導体層、116, 1

10

20

30

40

50

18, 124, 916, 918, 924...酸化膜、120, 920...溝、122, 922...重金属拡散源となる膜、126, 926...ガラス層、128, 928...ガラス保護膜、130, 930...電極形成領域、132, 932...アノード電極、134, 934...カソード電極、136...絶縁層、210...n+型半導体層、212...n-型半導体層、214...p+型半導体層、216...n+型半導体領域、218...重金属拡散源となる膜、220...ガラス層、222...アノード電極層、224...カソード電極層、310...半導体基体、312...n+型半導体層、314...n-型半導体層、316...ガードリング層、318...犠牲酸化膜、320...Niオーミック層、322...ガラス層、324...バリアメタル層、326...アノード電極層、328...カソード電極層、M1, M2, M3, M4, M6...マスク、M5...保護レジスト

10

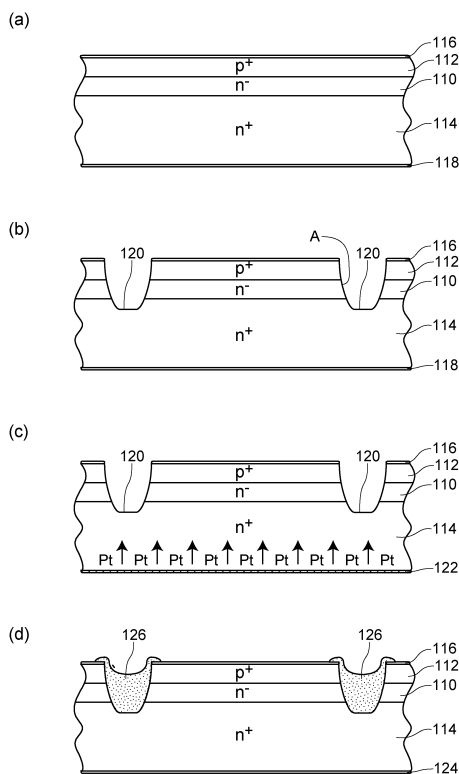
【要約】

本発明の半導体接合保護用ガラス組成物は、pn接合を保護するガラス層を形成するための半導体接合保護用ガラス組成物であって、少なくともZnOと、SiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃と、BaO、CaO及びMgOのうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の氧化物とを所定の含有量で含有し、かつ、Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kとを実質的に含有しないガラス原料を溶融させて得られる融液から作製されたガラス微粒子からなり、かつ、フィラーを含まない半導体接合保護用ガラス組成物である。

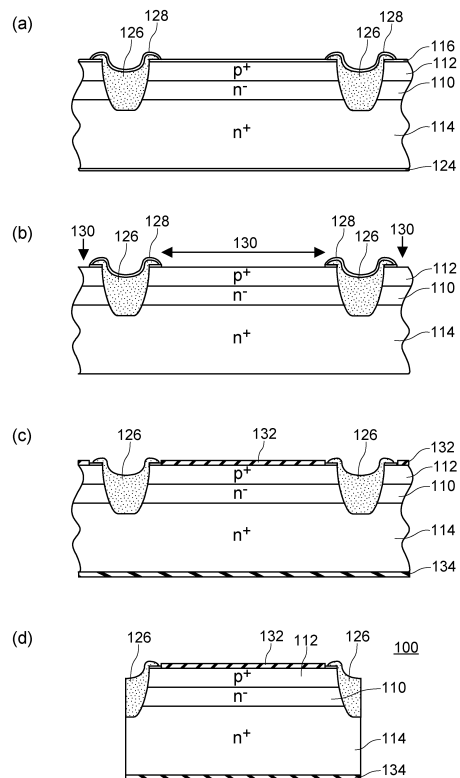
本発明によれば、鉛を含まないガラス材料を用いて、高信頼性の半導体装置を製造することが可能となる。また、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」を用いた場合よりも半導体接合保護用ガラス組成物からなる層を焼成する際の焼成温度を低くすることが可能となり、スイッチング特性に優れた半導体装置を製造することが可能となる。

20

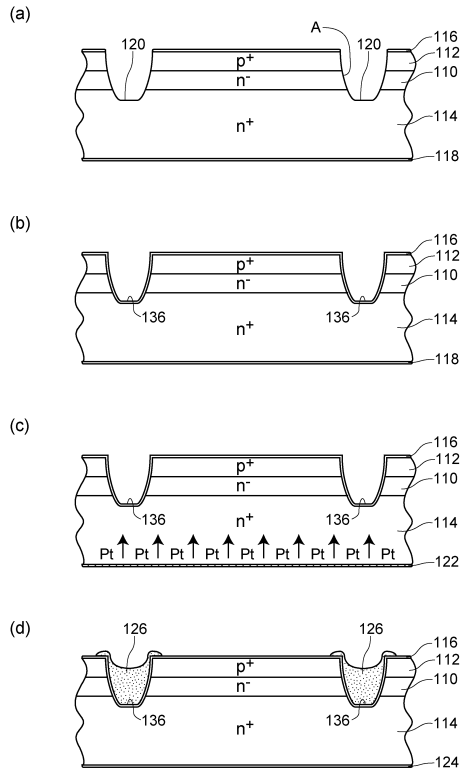
【図1】



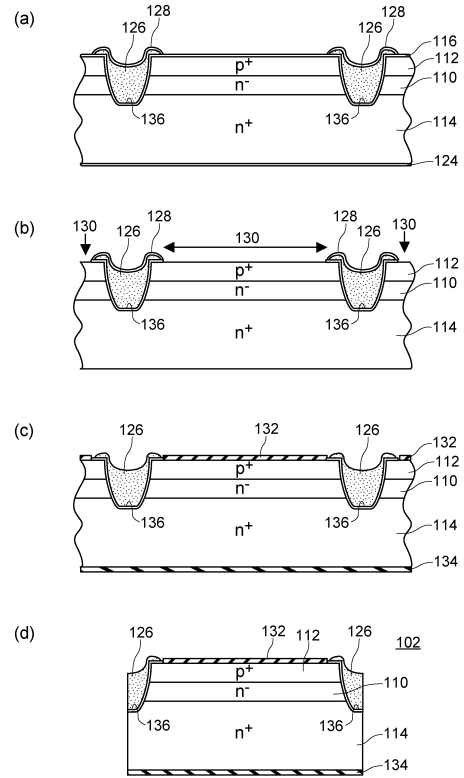
【図2】



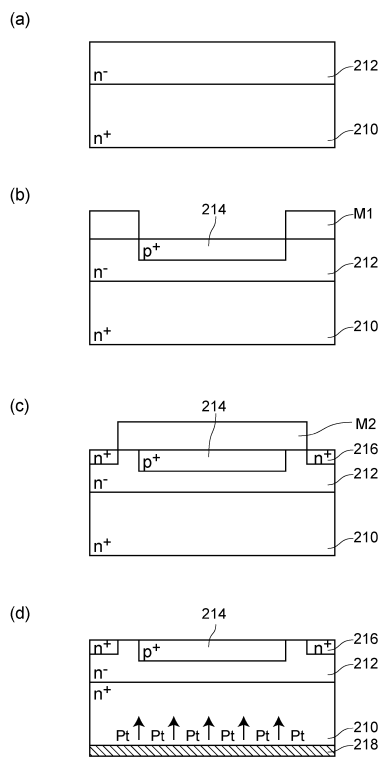
【 図 3 】



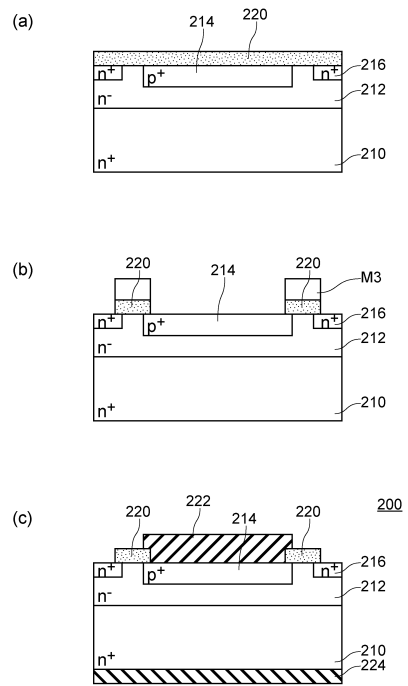
【 図 4 】



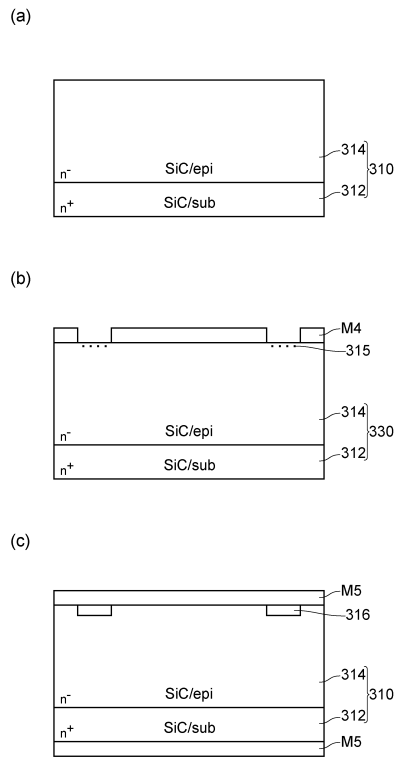
【 図 5 】



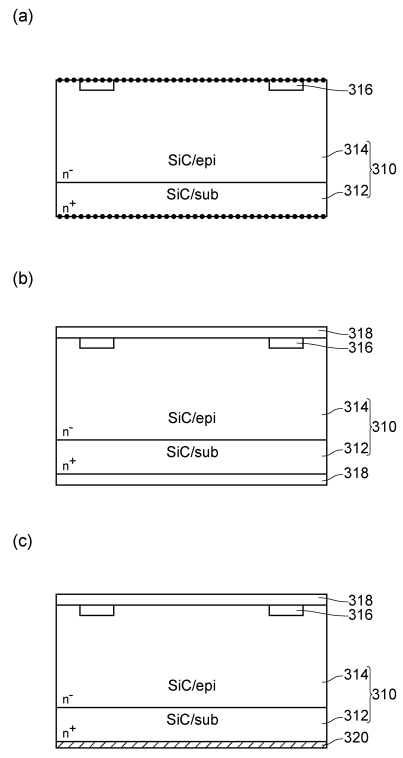
【 図 6 】



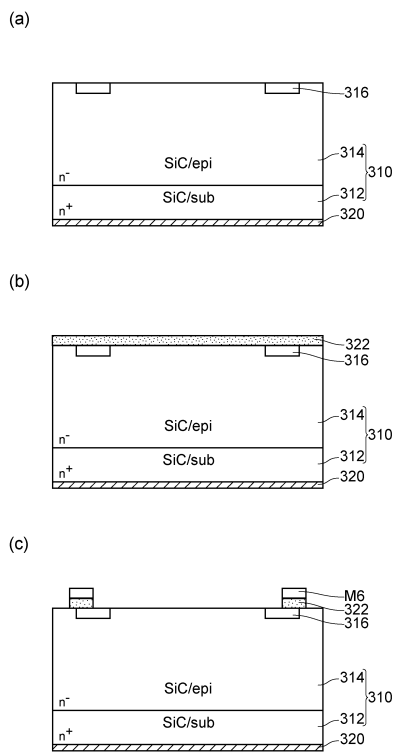
【 図 7 】



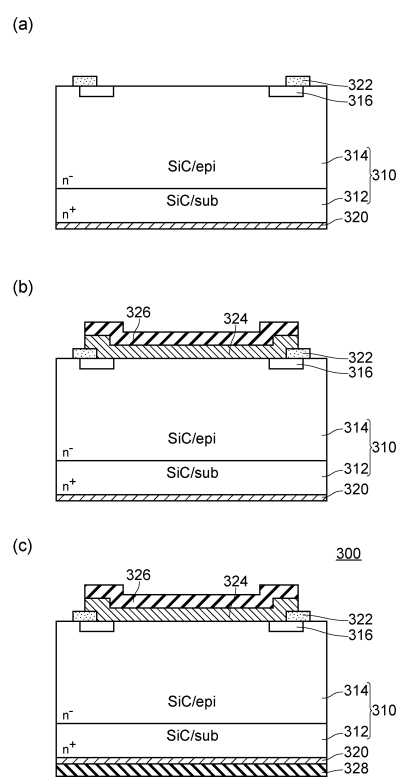
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】

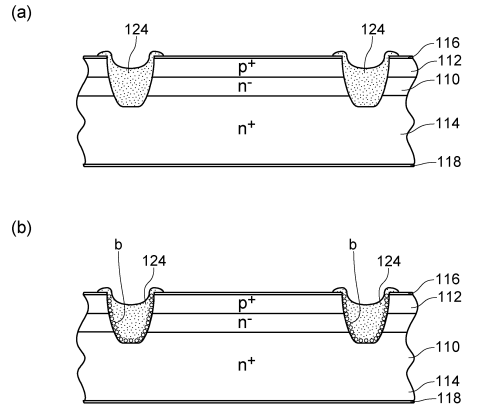


【図11】

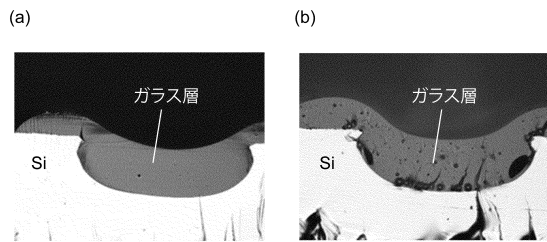
項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2		
組成比 (モル比)	ZnO	53.2	52.9	49.7	44.8	38.3	44.5	9.0	0	
	SiO ₂	9.2	9.2	9.3	15.5	37.8	15.4	58.3	74.8	
	B ₂ O ₃	25.6	25.4	25.8	25.1	10.2	25.0	11.7	0	
	Al ₂ O ₃	8.6	8.6	8.7	8.5	8.2	8.4	12.0	4.7	
	BaO	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	5.0	0	
	CaO	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3	1.2	2.7	0	
	MgO	0	0	0	0	0	0.8	1.3	0	
	ZrO ₂	0	0	2.0	2.2	1.8	2.2	0	0	
	NO	0	0.5	1.1	0.5	0.5	0.5	0	0	
	PbO	0	0	0	0	0	0	0	20.5	
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
	熱特性	線膨張率 (50-500°C)	5.00	5.02	5.30	5.30	4.69	5.22	3.65	4.22
		ガラス転移点 T _g (°C)	570.2	571.6	575.4	596.7	647.3	595.2	695.5	636.0
軟化点 T _s (°C)		624.4	625.4	622.8	649.2	703.9	650.0	788.6	683.0	
溶融点 T _f (°C)		648.0	649.0	650.1	686.5	780.6	687.3	880.0	826.2	
評価項目	評価項目1 (環境負荷)	○	○	○	○	○	○	○	×	
	評価項目2 (焼成温度)	○ (630°C)	○ (630°C)	○ (680°C)	○ (720°C)	○ (750°C)	○ (720°C)	△ (810°C)	△ (870°C)	
	評価項目3 (耐薬品性)	△	△	△	△	△	△	○	○	
	評価項目4 (結晶化の有無)	○	○	○	○	○	○	○	○	
	評価項目5 (泡発生の有無)	△	○	○	○	○	○	○	○	
	評価項目6 (逆方向リーク電流)	○	○	○	○	○	○	○	○	
	評価項目7 (逆回復時間trr)	-	-	-	○ (39.6ns)	-	-	△ (43.6ns)	-	
総合評価 ※1	△	△	△	△	△	△	△	×		
総合評価 ※2	△	○	○	○	○	○	△	×		
総合評価 ※3	○	○	○	○	○	○	△	×		

※1: 条件1 (pn接合面上に直接ガラス層を形成、酸化膜のエッチングの際にガラス保護膜不使用)
 ※2: 条件2 (pn接合面上に直接ガラス層を形成、酸化膜のエッチングの際にガラス保護膜使用)
 ※3: 条件3 (pn接合面上に絶縁層を介してガラス層を形成、酸化膜のエッチングの際にガラス保護膜使用)

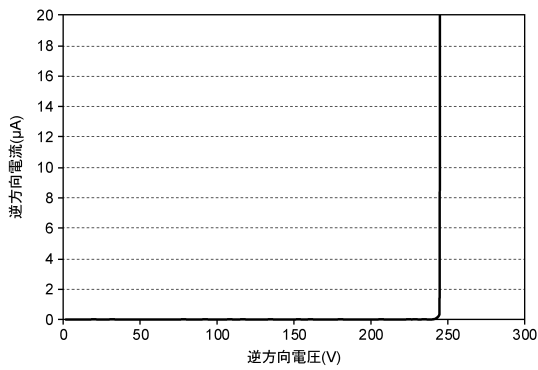
【図12】



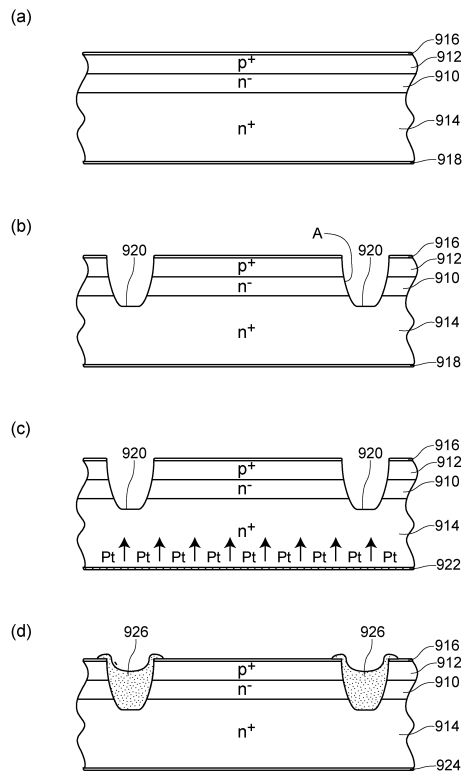
【図13】



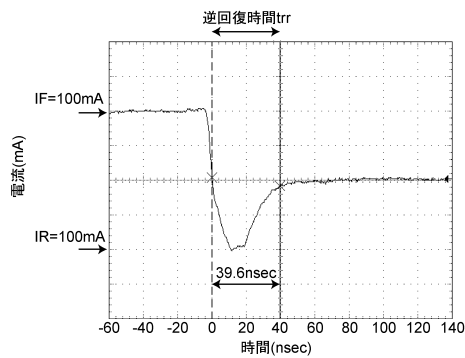
【図14】



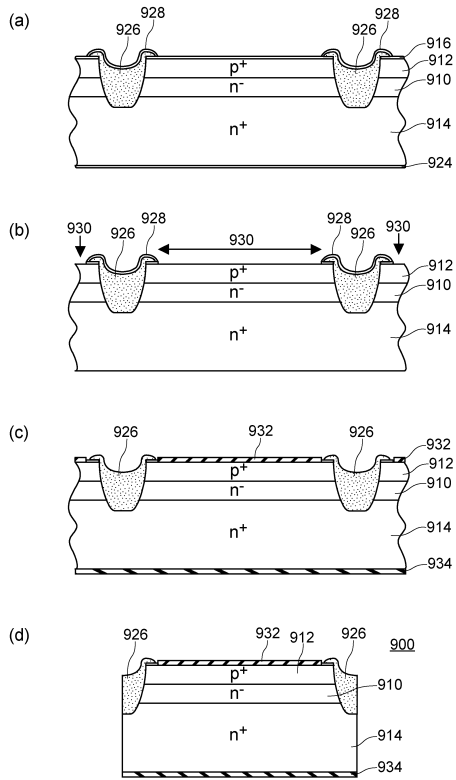
【図16】



【図15】



【 図 17 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 29/47 (2006.01) H 0 1 L 21/90 Q
H 0 1 L 29/872 (2006.01)
H 0 1 L 21/768 (2006.01)

審査官 正 知晃

(56)参考文献 国際公開第2012/160962(WO, A1)
特開2008-162881(JP, A)
特開2012-51761(JP, A)
特開平3-126639(JP, A)
特開昭54-119513(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 3 C 8 / 0 4
H 0 1 L 2 1 / 3 1 6
I N T E R G L A D