

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年11月14日(14.11.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/168238 A1

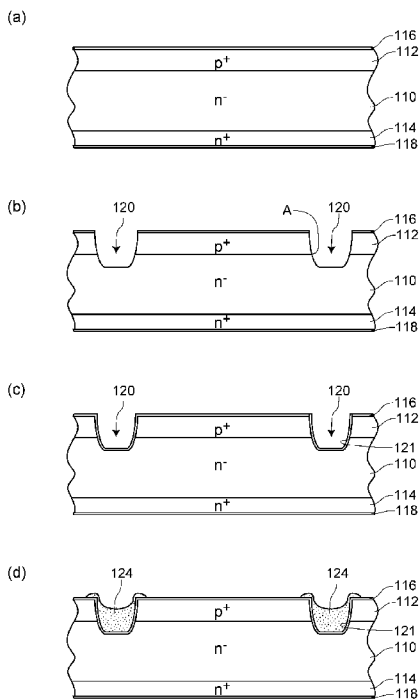
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) H01L 29/861 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01) H01L 29/868 (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061778
- (22) 国際出願日: 2012年5月8日(08.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新電元工業株式会社(SHINDENGEN ELECTRIC MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 伊東 浩二 (ITO, Koji) [JP/JP]; 〒3578585 埼玉県飯能市南町10番13号 新電元工業株式会社工場内 Saitama (JP). 小笠原 淳 (OGASAWARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒3578585 埼玉県飯能市南町10番13号 新電元工業株式会社工場内 Saitama (JP). 伊藤 一彦 (ITO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒3578585 埼玉県飯能市南町10番13号 新電元工業株式会社工場内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 松尾 誠剛 (MATSUO, Nobutaka); 〒3990214 長野県諏訪郡富士見町落合9862番地60 めぶき特許事務所 Nagano (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: GLASS COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR JUNCTION PROTECTION, METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(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

[図5]



(57) Abstract: A glass composition for semiconductor junction protection characterized by at least containing SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, and an oxide of at least two alkali earth metals selected from among CaO, MgO and BaO, and by essentially not containing Pb, As, Sb, Li, Na, K, and Zn. It is possible to produce a semiconductor device by using a glass material that does not contain lead by means of this glass composition for semiconductor junction protection, the aforementioned semiconductor device exhibiting high resistance to pressure similar to when conventional "glass materials containing lead silicate as the main component" were used. Moreover, the chemical resistance properties (especially hydrofluoric acid resistance properties) improve because the aforementioned glass composition does not essentially contain Zn, thereby being able to produce a highly-reliable semiconductor device. Additionally, it is possible to simplify the steps because there is no longer the need to protect a glass layer with a resist during a step for removing a silicon oxide film by etching.

(57) 要約: 少なくともSiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃と、CaO、MgO及びBaO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含有し、かつ、Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kと、Znとを実質的に含有しないことを特徴とする半導体接合保護用ガラス組成物。本発明の半導体接合保護用ガラス組成物によれば、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、高耐圧の半導体装置を製造することが可能となる。また、Znを実質的に含有しないことから、耐薬品性(特に耐フッ酸性)が高くなり、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、シリコン酸化膜をエッチング除去する工程などでガラス層をレジストで保護する必要がなくなるため、工程を簡略化できるという効果も得られる。

WO 2013/168238 A1

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

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
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。

背景技術

[0002] メサ型の半導体装置を製造する過程で 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。）。

[0003] 図 1 4 及び図 1 5 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 1 4 (a) ~ 図 1 4 (d) 及び図 1 5 (a) ~ 図 1 5 (d) は各工程図である。

従来の半導体装置の製造方法は、図 1 4 及び図 1 5 に示すように、「半導体基体形成工程」、「溝形成工程」、「ガラス層形成工程」、「フォトレジスト形成工程」、「酸化膜除去工程」、「粗面化領域形成工程」、「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。

[0004] (a) 半導体基体形成工程

まず、n 型半導体基板（n 型シリコン基板）9 1 0 の一方の表面からの p 型不純物の拡散により p + 型拡散層 9 1 2、他方の表面からの n 型不純物の拡散により n + 型拡散層 9 1 4 を形成して、主面に平行な p n 接合が形成された半導体基体を形成する。その後、熱酸化により p + 型拡散層 9 1 2 及び n + 型拡散層 9 1 4 の表面に酸化膜 9 1 6、9 1 8 を形成する（図 1 4 (a) 参照。）。

[0005] (b) 溝形成工程

次に、フォトエッチング法によって、酸化膜 9 1 6 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、半導体基体の一方の表面からpn接合を超える深さの溝920を形成する（図14（b）参照。）。

[0006] （c）ガラス層形成工程

次に、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924を形成する（図14（c）参照。）。

[0007] （d）フォトレジスト形成工程

次に、ガラス層924の表面を覆うようにフォトレジスト926を形成する（図14（d）参照。）。

[0008] （e）酸化膜除去工程

次に、フォトレジスト926をマスクとして酸化膜916のエッチングを行い、Niめっき電極膜を形成する部位930における酸化膜916を除去する（図15（a）参照。）。

[0009] （f）粗面化領域形成工程

次に、Niめっき電極膜を形成する部位930における半導体基体表面の粗面化処理を行い、Niめっき電極と半導体基体との密着性を高くするための粗面化領域932を形成する（図15（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、粗面化領域932上にアノード電極934を形成するとともに、半導体基体の他方の表面にカソード電極936を形成する（図15（c）参照。）。

[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924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を作成する（図15（d）参照。）。

[0012] 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一方の表面から p n 接合を超える溝 920 を形成する工程（図 14（a）及び図 14（b）参照。）と、当該溝 920 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 924 を形成する工程（図 14（c）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 920 の内部にパッシベーション用のガラス層 924 を形成した後半導体基体を切断することにより、高耐圧のメサ型半導体装置を製造することができる。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開 2004-87955 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 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（王水、めっき液及びフッ酸）に耐えること、（c）工程中におけるウェーハの反りを防止するためシリコンの線膨張率に近い線膨張率を有すること（特に 50℃～550℃における平均線膨張率がシリコンの線膨張率に近いこと）及び（d）優れた絶縁性を有する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。

[0015] 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。

[0016] 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、高耐圧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

- [0017] [1] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物は、少なくとも SiO_2 と、 B_2O_3 と、 Al_2O_3 と、 CaO 、 MgO 及び BaO 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含有し、かつ、 Pb と、 As と、 Sb と、 Li と、 Na と、 K と、 Zn とを実質的に含有しないことを特徴とする。
- [0018] [2] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、 $50^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ の温度範囲において、平均線膨張率が $3.23\times 10^{-6}\sim 4.23\times 10^{-6}$ の範囲内にあることが好ましい。
- [0019] [3] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、前記アルカリ土類金属の酸化物として、 CaO 、 MgO 及び BaO のすべてを含有することが好ましい。
- [0020] [4] 本発明の半導体接合保護用ガラス組成物においては、ニッケル酸化物、銅酸化物、マンガン酸化物及びジルコニウム酸化物よりなる群から選択された少なくとも1つの金属酸化物をさらに含有することが好ましい。
- [0021] [5] 本発明の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、前記第2工程においては、少なくとも SiO_2 と、 B_2O_3 と、 Al_2O_3 と、 CaO 、 MgO 及び BaO 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含有し、かつ、 Pb と、 As と、 Sb と、 Li と、 Na と、 K と、 Zn 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を用いて前記ガラス層を形成することを特徴とする。
- [0022] [6] 本発明の半導体装置の製造方法においては、前記第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、前記半導体基体の一方の表面から前記 pn 接合を超える深さの溝を形成することにより、前記溝の内部に前記 pn 接合露出部を形成する工程とを含み、前記第2工程は、前記溝の内部における前記 pn 接合露出部を覆うように前記ガラス層を形成す

る工程を含むことが好ましい。

[0023] [7] 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、前記溝の内部における前記p n接合露出部を直接覆うように前記ガラス層を形成する工程を含むことが好ましい。

[0024] [8] 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、前記溝の内部における前記p n接合露出部上に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜を介して前記p n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。

[0025] [9] 本発明の半導体装置の製造方法においては、前記第1工程は、半導体基体の表面に前記p n接合露出部を形成する工程を含み、前記第2工程は、前記半導体基体の表面における前記p n接合露出部を覆うように前記ガラス層を形成する工程を含むことが好ましい。

[0026] [10] 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、前記半導体基体の表面における前記p n接合露出部を直接覆うように前記ガラス層を形成する工程を含むことが好ましい。

[0027] [11] 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、前記半導体基体の表面における前記p n接合露出部上に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜を介して前記p n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。

[0028] [12] 本発明の半導体装置の製造方法におては、前記半導体接合保護用ガラス組成物は、 $50^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、平均線膨張率が $3.23\times 10^{-6}\sim 4.23\times 10^{-6}$ の範囲内にあることが好ましい。

[0029] [13] 本発明の半導体装置の製造方法においては、前記半導体接合保護用ガラス組成物は、前記アルカリ土類金属の酸化物として、CaO、MgO及びBaOのすべてを含有することが好ましい。

[0030] [14] 本発明の半導体装置の製造方法においては、前記半導体接合保護用ガラス組成物は、ニッケル酸化物、銅酸化物、マンガン酸化物及びジルコニウム酸化物よりなる群から選択された少なくとも1つの金属酸化物をさらに

含有することが好ましい。

[0031] [15] 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SiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃と、CaO、MgO及びBaO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含有し、かつ、Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kと、Zn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を用いて形成されたものであることを特徴とする。

[0032] [16] 本発明の半導体装置においては、前記半導体接合保護用ガラス組成物は、50℃～550℃の温度範囲において、平均線膨張率が 3.23×10^{-6} ～ 4.23×10^{-6} の範囲内にあることが好ましい。

[0033] [17] 本発明の半導体装置においては、前記半導体接合保護用ガラス組成物は、前記アルカリ土類金属の酸化物として、CaO、MgO及びBaOのすべてを含有することが好ましい。

[0034] [18] 本発明の半導体装置においては、前記半導体接合保護用ガラス組成物は、ニッケル酸化物、銅酸化物、マンガン酸化物及びジルコニウム酸化物よりなる群から選択された少なくとも1つの金属酸化物をさらに含有することが好ましい。

発明の効果

[0035] 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明らかなように、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耐圧の半導体装置を製造することが可能となる。

[0036] 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、半導体接合保護用ガラス組成物がZnを実質的に含有しないことから、後述する実施例からも明らかなように、耐薬品性（特に耐フッ酸性）が高くなり、高信頼性の半導体装置を製造することが可能となる。この場合、耐フッ酸性が高くなると、工程中でシリコン酸化膜をエッチ

ング除去する工程（後述する図1（d）参照。）などでガラス層をレジストで保護する必要がなくなるため、工程を簡略化できるという効果も得られる。

[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、半導体接合保護用ガラス組成物がCaO、MgO及びBaOのうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物を含有するとともにZnを実質的に含有しないことから、後述する実施例からも明らかなように、ガラス化の過程で結晶化し難くなる。

[0038] 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、半導体接合保護用ガラス組成物がCaO、MgO及びBaOのうち少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物を含有するとともにZnを実質的に含有しないことから、後述する実施例からも明らかなように、ガラス化の過程で結晶化し易くない範囲で、50℃～550℃における平均線膨張率をシリコンの線膨張率に近接できるようになる。このため、薄型ウェーハを使用したときでも工程中におけるウェーハの反りを防止することが可能となる。また、ガラス層を厚く堆積した場合であっても、工程中におけるウェーハの反りを防止することが可能となるため、より逆耐圧の高い半導体装置を製造することが可能となる。

[0039] 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耐圧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。

[0040] 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。

[0041] 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有利であるが、絶縁性が低下する場合があるからである。

[0042] 本発明の発明者らの研究により、これらの成分（すなわち、P bと、A sと、S bと、L iと、N aと、Kと、Z n。）を実質的に含有しない場合であっても、少なくともS i O₂と、B₂O₃と、A l₂O₃と、C a O、M g O及びB a O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含有するガラス組成物は、半導体接合保護用ガラス組成物として使用可能であることが分かった。すなわち、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物によれば、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耐圧の半導体装置を製造することが可能となる。

[0043] なお、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物において、少なくともある特定成分（S i O₂、B₂O₃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。

[0044] また、本発明の半導体接合保護用ガラス組成物において、ある特定元素（P b、A s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。本発明の半導体装置の製造方法及び半導体装置においても同様である。

[0045] また、本発明のように半導体接合保護用ガラス組成物がいわゆる酸化物系のガラス組成物である場合、ある特定元素（P b、A s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などを含有しないことをいう。

図面の簡単な説明

[0046] [図1]実施形態2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2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]実施形態3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3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6]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7]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8]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9]実施例の条件及び結果を示す図表である。

[図10]エッチング部と非エッチング部との段差を示す図である。

[図11]試験方法1及び試験方法2の結果を示す図表である。

[図12]予備評価においてガラス層124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13]本評価においてガラス層124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]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15]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

[0047] 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。

[0048] [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。

[0049] 実施形態1に係る半導体接合保護用ガラス組成物は、少なくとも SiO_2 と、 B_2O_3 と、 Al_2O_3 と、 CaO 、 MgO 及び BaO のうちすべて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、 Zn とを実質的に含有しないものである

- 。
- [0050] なお、この場合において、ある特定成分を含有するとは、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。また、ある特定元素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。また、ある特定元素を含有しないとは、当該ある特定元素の酸化物、当該ある特定元素の窒化物などを含有しないことをいう。
- [0051] 具体的には、 SiO_2 の含有量が58.0mol%~72.0mol%の範囲内にあり、 B_2O_3 の含有量が6.8mol%~16.8mol%の範囲内にあり、 Al_2O_3 の含有量が7.0mol%~17.0mol%の範囲内にあり、アルカリ土類金属の酸化物の含有量が5.7mol%~15.7mol%の範囲内にあり、ニッケル酸化物の含有量が0.01mol%~3.0mol%の範囲内にある。そして、アルカリ土類金属の酸化物のうち、 CaO 含有量が2.8mol%~7.8mol%の範囲内にあり、 MgO 含有量が1.1mol%~3.1mol%の範囲内にあり、 BaO 含有量が1.7mol%~4.7mol%の範囲内にある。
- [0052] 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耐圧の半導体装置を製造することが可能となる。
- [0053] 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、 Zn を実質的に含有しないことから、後述する実施例からも明らかのように、耐薬品性（特に耐フッ酸性）が高くなり、高信頼性の半導体装置を製造することが可能となる。この場合、耐フッ酸性が高くなると、工程中でシリコン酸化膜をエッチング除去する工程（後述する図1（d）参照。）などでガラス層をレジストで保護する必要がなくなるため、工程を簡略化できるという効果

も得られる。

- [0054] また、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成によれば、CaO、MgO 及び BaO のうち少なくとも 2 つ（この場合 3 つ）のアルカリ土類金属の酸化物を含有するとともに Zn を実質的に含有しないことから、後述する実施例からも明らかなように、ガラス化の過程で結晶化し難くなる。
- [0055] 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、CaO、MgO 及び BaO のうち少なくとも 2 つ（この場合 3 つ）のアルカリ土類金属の酸化物を含有するとともに Zn を実質的に含有しないことから、後述する実施例からも明らかなように、ガラス化の過程で結晶化し易くならない範囲で、50℃～550℃における平均線膨張率をシリコンの線膨張率に近接できるようになる。このため、薄型ウェーハを使用したときでも工程中におけるウェーハの反りを防止することが可能となる。また、ガラス層を厚く堆積した場合であっても、工程中におけるウェーハの反りを防止することが可能となるため、より高耐压の半導体装置を製造することが可能となる。
- [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、半導体接合保護用ガラス組成物がニッケル酸化物を含有するため、後述する実施例からも明らかなように、電気泳動法により形成した「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体（シリコン）との境界面から発生することがある泡の発生を抑制して、半導体装置の逆方向特性が劣化するという事態の発生を抑制することが可能となる。
- [0057] ここで、SiO₂の含有量を 58.0mol%～72.0mol%の範囲内としたのは、SiO₂の含有量が 58.0mol%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るからであり、SiO₂の含有量が 72.0mol%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。
- [0058] また、B₂O₃の含有量を 6.8mol%～16.8mol%の範囲内としたのは、B₂O₃の含有量が 6.8mol%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 16.8mol%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。

[0059] また、 Al_2O_3 の含有量を7.0mol%~17.0mol%の範囲内としたのは、 Al_2O_3 の含有量が7.0mol%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、 Al_2O_3 の含有量が17.0mol%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。

[0060] また、アルカリ土類金属の酸化物の含有量を5.7mol%~15.7mol%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5.7mol%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15.7mol%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可能性があるからである。

[0061] また、アルカリ土類金属の酸化物のうち、 CaO の含有量を2.8mol%~7.8mol%の範囲内としたのは、 CaO の含有量が2.8mol%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、 CaO の含有量が7.8mol%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可能性があるからである。

[0062] また、 MgO の含有量を1.1mol%~3.1mol%の範囲内としたのは、 MgO の含有量が1.1mol%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、 MgO の含有量が3.1mol%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可能性があるからである。

[0063] また、 BaO の含有量を1.7mol%~4.7mol%の範囲内としたのは、 BaO の含有量が1.7mol%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、 BaO の含有量が4.7mol%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可能性があるからである。

[0064] また、ニッケル酸化物の含有量を0.01mol%~3.0mol%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、電気泳動法により形成した「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体（シリコン）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3.0mol%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。

[0065] 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）になるように原料（ SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 、 MgO 、 BaCO_3 及び NiO ）を調合し、混合機でよく攪拌した後、その混合した原料を電気炉中で所定温度（例えば1550℃）に上昇させた白金ルツボに入れ、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ークを得る。その後、このガラスフレークをボールミルなど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。

[0066] [実施形態2]

実施形態2は、半導体装置の製造方法に係る実施形態である。

[0067] 実施形態2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、少なくとも SiO_2 と、 B_2O_3 と、 Al_2O_3 と、 CaO 、 MgO 及び BaO のうちすべて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、 Zn 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（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、半導体基体の一方の表面から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。

[0068] 図1及び図2は、実施形態2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2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」、「ガラス層形成工程」、「フォトレジスト形成工程」、「酸化膜除去工程」、「粗面化領域形成工程」、「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2に係る半導体装置の製造方法を工程順に説明する。

[0069] (a) 半導体基体形成工程

まず、 n^- 型半導体基板(n^- 型シリコン基板)110の一方の表面からの p 型不純物の拡散により p^+ 型拡散層112、他方の表面からの n 型不純物の拡散により n^+ 型拡散層114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。その後、熱酸化により p^+ 型拡散層112及び n^+ 型拡散層114の表面に酸化膜116, 118を形成する(図1(a)参照。)

[0070] (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、半導体基体の一方の表面から pn 接合を超える深さの溝120を形成する(図1(b)参照。)

[0071] (c) ガラス層形成工程

次に、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実施形態1に係る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124を形成する(図1(c)参照。)。従って、溝120の内部における pn 接合露出部はガラス層124により直接被覆された状態となる。

[0072] (d) フォトレジスト形成工程

次に、ガラス層 124 の表面を覆うようにフォトレジスト 126 を形成する（図 1（d）参照。）。

[0073] （e）酸化膜除去工程

次に、フォトレジスト 126 をマスクとして酸化膜 116 のエッチングを行い、Niめっき電極膜を形成する部位 130 における酸化膜 116 を除去する（図 2（a）参照。）。

[0074] （f）粗面化領域形成工程

次に、Niめっき電極膜を形成する部位 130 における半導体基体表面の粗面化処理を行い、Niめっき電極と半導体基体との密着性を高めるための粗面化領域 132 を形成する（図 2（b）参照。）。

[0075] （g）電極形成工程

次に、半導体基体にNiめっきを行い、粗面化領域 132 上にアノード電極 134 を形成するとともに、半導体基体の他方の表面にカソード電極 136 を形成する（図 2（c）参照。）。

[0076] （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 124 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）を作製する（図 2（d）参照。）。

[0077] 以上のようにして、高耐圧のメサ型半導体装置（実施形態 2 に係る半導体装置）100 を製造することができる。

[0078] 実施形態 2 に係る半導体装置の製造方法によれば、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いて半導体装置を製造するため、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耐圧の半導体装置を製造することが可能となる。

[0079] なお、実施形態 2 に係る半導体装置の製造方法によれば、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物を用いて半導体装置を製造するため、実施形態 2 に係る半導体装置の製造方法によって製造された半導体装置は、実施形態 1 に係る半導体接合保護用ガラス組成物の有する効果のうち該当する効

果を有する。

[0080] [実施形態3]

実施形態3は、半導体装置の製造方法に係る実施形態である。

[0081] 実施形態3に係る半導体装置の製造方法は、実施形態2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2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接合露出部を直接覆うようにガラス層を形成する工程を含む。

[0082] 図3及び図4は、実施形態3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(c)及び図4(a)～図4(c)は各工程図である。

実施形態3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、「半導体基体準備工程」、「p⁺型拡散層形成工程」、「n⁺型拡散層形成工程」、「ガラス層形成工程」、「ガラス層エッチング工程」及び「電極形成工程」をこの順序で実施する。以下、実施形態3に係る半導体装置の製造方法を工程順に説明する。

[0083] (a) 半導体基体準備工程

まず、n⁺型シリコン基板210上に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3(a)参照。)

[0084] (b) p⁺型拡散層形成工程

次に、マスクM1を形成した後、当該マスクM1を介してn⁻型エピタキシャル層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⁺型拡散層214を形成する(図3(b)参照。)

[0085] (c) n⁺型拡散層形成工程

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⁻型エピタキシャル層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⁺型拡散層216を形成する（図3（c）参照。）。

[0086] (d) ガラス層形成工程

次に、マスクM2を除去した後、n⁻型エピタキシャル層212の表面に、スピコート法により、実施形態1に係る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215を形成する（図4（a）参照。）。

[0087] (e) ガラス層エッチング工程

次に、ガラス層215の表面にマスクM3を形成した後、ガラス層のエッチングを行う（図4（b）参照。）。これにより、n⁻型エピタキシャル層212の表面における所定領域にガラス層217が形成されることとなる。

[0088] (f) 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217で囲まれた領域にアノード電極218を形成するとともに、半導体基体の裏面にカソード電極220を形成する（図4（c）参照。）。

[0089] 以上のようにして、高耐圧のプレーナ型半導体装置（実施形態3に係る半導体装置）を製造することができる。

[0090] 実施形態3に係る半導体装置の製造方法によれば、実施形態2に係る半導体装置の製造方法の場合と同様に、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半導体装置を製造するため、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耐圧の半導体装置を製造することが可能となる。

[0091] なお、実施形態3に係る半導体装置の製造方法は、プレーナ型半導体装置を製造する方法である点以外は、実施形態2に係る半導体装置の製造方法と

同様であるため、実施形態 2 に係る半導体装置の製造方法の有する効果のうち該当する効果を有する。

[0092] [実施形態 4]

実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法は、実施形態 2 に係る半導体装置の製造方法と同様に、 $p-n$ 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、 $p-n$ 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においては、実施形態 2 に係る半導体装置の製造方法の場合とは異なり、第 2 工程が、溝の内部における $p-n$ 接合露出部上に絶縁膜を形成する工程と、当該絶縁膜を介して $p-n$ 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。実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法においては、半導体装置としてメサ型の $p-n$ ダイオードを製造する。

[0093] 図 5 及び図 6 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 5 (a) ~ 図 5 (d) 及び図 6 (a) ~ 図 6 (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 5 及び図 6 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」、「ガラス層形成工程」、「フォトリソ形成工程」、「酸化膜除去工程」、「粗面化領域形成工程」、「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 4 に係る半導体装置の製造方法を工程順に説明する。

[0094] (a) 半導体基体形成工程

まず、 n -型半導体基板 (n -型シリコン基板) 110 の一方の表面からの p 型不純物の拡散により p +型拡散層 112、他方の表面からの n 型不純物の拡散により n +型拡散層 114 を形成して、主面に平行な $p-n$ 接合が形成された半導体基体を形成する。その後、熱酸化により p +型拡散層 112 及び n +型

型拡散層 114 の表面に酸化膜 116, 118 を形成する (図 5 (a) 参照。)。

[0095] (b) 溝形成工程

次に、フォトエッチング法によって、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、半導体基体の一方の表面から p n 接合を超える深さの溝 120 を形成する (図 5 (b) 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。

[0096] (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 121 を形成する (図 5 (c) 参照。)。絶縁層 121 の厚さは、5 nm ~ 60 nm の範囲内 (例えば 20 nm) とする。絶縁層の形成は、半導体基体を拡散炉に入れた後、酸素ガスを流しながら 900 °C の温度で 10 分処理することにより行う。絶縁層 121 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 121 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。

[0097] (d) ガラス層形成工程

次に、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実施形態 1 に係る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 124 を形成する (図 5 (d) 参照。)。なお、溝 120 の内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際には、溝 120 の内面を絶縁層 121 を介して被覆するようにガラス層 124 を形成する。従って、溝 120 の内部における p n 接合露出部は絶縁層 121 を介してガラス層 124 により被覆された状態となる。

[0098] (e) 酸化膜除去工程

次に、ガラス層 124 の表面を覆うようにフォトレジスト 126 を形成した後、当該フォトレジスト 126 をマスクとして酸化膜 116 のエッチングを行い、Niめっき電極膜を形成する部位 130 における酸化膜 116 を除去する（図 6（a）参照。）。

[0099] （f）粗面化領域形成工程

次に、Niめっき電極膜を形成する部位 130 における半導体基体表面の粗面化処理を行い、Niめっき電極と半導体基体との密着性を高くするための粗面化領域 132 を形成する（図 6（b）参照。）。

[0100] （g）電極形成工程

次に、半導体基体にNiめっきを行い、粗面化領域 132 上にアノード電極 134 を形成するとともに、半導体基体の他方の表面にカソード電極 136 を形成する（図 6（c）参照。）。

[0101] （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 124 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、半導体装置（メサ型のpnダイオード）102 を製造する（図 6（d）参照。）。

[0102] 以上のようにして、実施形態 4 に係る半導体装置 102 を製造することができる。

[0103] 実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法によれば、実施形態 2 に係る半導体装置の製造方法の場合と同様に、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半導体装置を製造するため、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耐圧の半導体装置を製造することが可能となる。

[0104] また、実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法によれば、半導体基体とガラス層 124 との間に絶縁層 121 が介在することになることから、絶縁性が向上し、ガラス層の組成や焼成条件によらず、逆方向電流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。

[0105] また、実施形態 4 に係る半導体装置の製造方法によれば、得られる半導体

装置を樹脂でモールドして樹脂封止型半導体装置としたときに、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」を用いて得られる半導体装置を樹脂でモールドして樹脂封止型半導体装置としたものよりも、高温逆バイアス耐量を高くすることができるという効果も得られる。

[0106] また、実施形態4に係る半導体装置の製造方法によれば、ガラス層124が半導体基体よりも濡れ性の高い絶縁層121と接触するようになるため、ガラス組成物からなる層を焼成してガラス層を形成する過程で半導体基体とガラス層との境界面から泡が発生し難くなる。このため、そのような泡の発生を、ニッケル酸化物等の脱泡作用のある成分を添加することなく又は添加するとしても少ない添加量（例えば2.0mol%以下）で、抑制することが可能となる。

[0107] なお、実施形態4に係る半導体装置の製造方法は、第2工程が、溝の内部におけるpn接合露出部上に絶縁膜を形成する工程と、当該絶縁膜を介してpn接合露出部を覆うようにガラス層を形成する工程とを含む点以外は、実施形態2に係る半導体装置の製造方法と同様であるため、実施形態2に係る半導体装置の製造方法の有する効果のうち該当する効果を有する。

[0108] [実施形態5]

実施形態5に係る半導体装置の製造方法は、実施形態3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5に係る半導体装置の製造方法においては、実施形態3に係る半導体装置の製造方法の場合とは異なり、第2工程が、半導体素子におけるpn接合露出部上に絶縁膜を形成する工程と、当該絶縁膜を介してpn接合露出部を覆うようにガラス層を形成する工程とを含む。実施形態5に係る半導体装置の製造方法においては、半導体装置としてプレーナー型のpnダイオードを製造する。

[0109] 図7及び図8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7(a)～図7(d)及び図8(a)～図8(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7及び図8に示すように、「半導体基体準備工程」、「p⁺型拡散層形成工程」、「n⁺型拡散層形成工程」、「絶縁層形成工程」、「ガラス層形成工程」、「エッチング工程」及び「電極形成工程」をこの順序で実施する。以下、実施形態2に係る半導体装置の製造方法を工程順に説明する。

[0110] (a) 半導体基体準備工程

まず、n⁺型シリコン基板210上に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7(a)参照。)

[0111] (b) p⁺型拡散層形成工程

次に、マスクM1を形成した後、当該マスクM1を介してn⁻型エピタキシャル層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⁺型拡散層214を形成する(図7(b)参照。)

[0112] (c) n⁺型拡散層形成工程

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⁻型エピタキシャル層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⁺型拡散層216を形成する(図7(c)参照。)。このとき、半導体基体の表面にpn接合露出部Aが形成される。

[0113] (d) 絶縁層形成工程

次に、マスクM2を除去した後、ドライ酸素(DryO₂)を用いた熱酸化法によって、n⁻型エピタキシャル層212の表面(及びn⁺型シリコン基板210の裏面)にシリコン酸化膜からなる絶縁層218を形成する(図7(d)参照。)。絶縁層218の厚さは、5nm～60nmの範囲内(例えば20nm)とする。絶縁層218の形成は、半導体基体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218の厚さが5nm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218の厚さが60nm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。

[0114] (e) ガラス層形成工程

次に、電気泳動法により、絶縁層218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220を形成する(図8(a)参照。)

[0115] (f) エッチング工程

次に、ガラス層220の表面にマスクM3を形成した後、ガラス層220のエッチングを行い(図8(b)参照。)、引き続き、絶縁層218のエッチングを行う(図8(c)参照。)。これにより、n⁻型エピタキシャル層212の表面における所定領域に絶縁層218及びガラス層220が形成されることとなる。

[0116] (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8(d)参照。)

[0117] (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(プレーナー型のpnダイオード)202を製造する。

[0118] 以上のようにして、実施形態5に係る半導体装置202を製造することができる。

[0119] 実施形態5に係る半導体装置の製造方法によれば、実施形態3に係る半導体装置の製造方法の場合と同様に、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半導体装置を製造するため、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耐圧の半導体装置を製造することが可能となる。

[0120] また、実施形態5に係る半導体装置の製造方法によれば、半導体基体とガラス層220との間に絶縁層218が介在することになることから、絶縁性が向上し、ガラス層の組成や焼成条件によらず、逆方向電流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。

[0121] また、実施形態5に係る半導体装置の製造方法によれば、得られる半導体装置を樹脂でモールドして樹脂封止型半導体装置としたときに、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」を用いて得られる半導体装置を樹脂でモールドして樹脂封止型半導体装置としたものよりも、高温逆バイアス耐量を高くすることができるという効果も得られる。

[0122] また、実施形態5に係る半導体装置の製造方法によれば、ガラス層220が半導体基体よりも濡れ性の高い絶縁層218と接触するようになるため、ガラス組成物からなる層を焼成してガラス層を形成する過程で半導体基体とガラス層との境界面から泡が発生し難くなる。このため、そのような泡の発生を、ニッケル酸化物等の脱泡作用のある成分を添加することなく又は添加するとしても少ない添加量（例えば2.0mol%以下）で、抑制することが可能となる。

[0123] なお、実施形態5に係る半導体装置の製造方法は、第2工程が、半導体素子におけるpn接合露出部上に絶縁膜を形成する工程と、当該絶縁膜を介してpn接合露出部を覆うようにガラス層を形成する工程とを含む点以外は、実施形態3に係る半導体装置の製造方法と同様であるため、実施形態3に係る半導体装置の製造方法の有する効果のうち該当する効果を有する。

[0124] [実施例]

1. 試料の調整

図9は、実施例の条件及び結果を示す図表である。実施例1～2及び比較例1～9に示す組成比（図9参照。）になるように原料を調合し、混合機でよく攪拌した後、その混合した原料を電気炉中で所定温度（1350℃～1

550℃)まで上昇させた白金ルツボに入れ、2時間溶融させた。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となるまで粉砕して、粉末状のガラス組成物を得た。

[0125] なお、実施例において使用した原料は、SiO₂、H₃BO₃、Al₂O₃、ZnO、CaCO₃、MgO、BaCO₃、NiO、ZrO₂及びPbOである。

[0126] 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。なお、評価項目1～7のうち評価項目5～7については、実施例1及び比較例1～9は、シリコン基板上に直接ガラス層を形成し、実施例2は、絶縁層上にガラス層を形成した。

[0127] (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耐圧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。

[0128] (2) 評価項目2 (焼成温度)

焼成温度が高すぎると製造中の半導体装置に与える影響が大きくなるため、焼成温度が1000℃以下である場合に「○」の評価を与え、焼成温度が1000℃を超える場合に「×」の評価を与えた。

[0129] (3) 評価項目3 (耐薬品性)

ガラス組成物が王水、めっき液及びフッ酸のすべてに対して難溶性を示す場合に「○」の評価を与え、王水、めっき液及びフッ酸の少なくとも一つに対して溶解性を示す場合に「×」の評価を与えた。このうち、フッ酸に対して難溶性を示すか否かの試験は、以下の2つの試験方法(試験方法1及び2)により実施した。

[0130] (3-1) 試験方法1

それぞれのガラス組成物を用いて電気泳動法により鏡面のシリコンウエー

ハの表面にガラス層を形成し、焼成した後、10mm×10mmのサイズに切り出して試験片とした。その後、各試験片をフッ酸溶液（6%）に5分間浸漬し、浸漬前後の重量変化を測定した。その結果、試験片の重量変化が1.5mg以下の場合に「○」の評価を与え、試験片の重量変化が1.5mgを超える場合に「×」の評価を与えた。

[0131] (3-2) 試験方法2

それぞれのガラス組成物を用いて電気泳動法により鏡面のシリコンウェーハの表面にガラス層を形成し、焼成した後、10mm×10mmのサイズの試料を作製した。その後、これらの試料のガラス層形成面に4mmφの開口を有するレジストを形成し、これを試験片とした。その後、各試験片をフッ酸溶液（6%）に5分間浸漬した後、レジストを除去し、エッチング部と非エッチング部との段差（4箇所）を焦点深度法により測定した。図10は、エッチング部と非エッチング部との段差を示す図である。その結果、測定した4箇所における段差の平均値が5.0μm以下の場合に「○」の評価を与え、測定した4箇所における段差の平均値が5.0μmを超える場合に「×」の評価を与えた。

[0132] (3-3) 評価項目3における総合評価

上記した試験方法1及び試験方法2についての各個別評価がすべて「○」の場合に「○」の評価を与え、各個別評価のうち1つでも「×」がある場合に「×」の評価を与えた。図11に、試験方法1及び試験方法2の結果を示す。なお、図9中、「-」は評価未実施を示す。

[0133] (4) 評価項目4（平均線膨張率）

上記した「1. 試料の調整」の欄で得られた融液から薄片状のガラス板を作製し、当該薄片状のガラス板を用いて、50℃～550℃におけるガラス組成物の平均線膨張率を測定した。平均線膨張率の測定は、島津製作所製の熱機械分析装置TMA-60を用いて、長さ20mmのシリコン単結晶を標準試料として、全膨張測定法（昇温速度10℃/分）により行った。その結果、50℃～550℃におけるガラス組成物の平均線膨張率とシリコンの線

膨張率 (3.73×10^{-6}) との差が「 0.5×10^{-6} 」以下の場合に「○」の評価を与え、当該差が「 0.5×10^{-6} 」を超える場合に「×」の評価を与えた。なお、図9の評価項目4の欄中、括弧内の数字は、 $50^{\circ}\text{C} \sim 55^{\circ}\text{C}$ におけるガラス組成物の平均線膨張率 $\times 10^{+6}$ の値を示す。

[0134] (5) 評価項目5 (絶縁性)

実施形態2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 (pn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。その結果、半導体装置の逆方向特性が正常範囲にある場合に「○」の評価を与え、半導体装置の逆方向特性が正常範囲にない場合に「×」の評価を与えた。

[0135] (6) 評価項目6 (結晶化の有無)

実施形態2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 (pnダイオード) を作製する過程で、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。

[0136] (7) 評価項目7 (泡発生の有無)

実施形態2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 (pnダイオード) を作製し、ガラス層124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、 10mm 角のシリコン基板上に実施例1~2及び比較例1~9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、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 (本評価)。

[0137] 図12は、予備評価においてガラス層124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12(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12(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13は、本評価においてガラス層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13(a)は泡bが発生しなかった場合におけるシリコン基板とガラス層との境界面を拡大して示す図であり、図13(b)は泡bが発生した場合におけるシリコン基板とガラス層との境界面を拡大して示す図である。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。

[0138] (8) 総合評価

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「△」又は「×」がある場合に「×」の評価を与えた。

[0139] 3. 評価結果

図9からも分かるように、比較例1~9に係るガラス組成物はいずれも、いずれかの評価項目で「×」の評価があり、「×」の総合評価が得られた。すなわち、比較例1, 2, 4, 5, 6に係るガラス組成物は、評価項目3で「×」の評価が得られた。また、比較例3に係るガラス組成物は、評価項目3及び4で「×」の評価が得られた。また、比較例7~9に係るガラス組成物は、評価項目6で「×」の評価が得られた。

[0140] これに対して、実施例1~2に係るガラス組成物はいずれも、すべての評価項目(評価項目1~7)について「○」の評価が得られた。その結果、実施例1~2に係るガラス組成物はいずれも、鉛を含有しないガラス組成物でありながら、(a)適正な温度(例えば1000℃以下)で焼成できること、(b)工程で使用する薬品(王水、めっき液及びフッ酸)に耐えること、(c)シリコンの線膨張率に近い線膨張率を有すること(特に50℃~550℃における平均線膨張率がシリコンの線膨張率に近いこと)及び(d)優れた絶縁性を有することという条件をすべて満たし、さらには、(e)ガラ

ス化の過程で結晶化しないこと、及び、（f）電気泳動法により形成した「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体（シリコン）との境界面から発生することがある泡の発生を抑制して、半導体装置の逆方向耐圧特性が劣化するという事態の発生を抑制することを可能とする、ガラス組成物であることが分かった。

[0141] なお、別の実験により、溝の内部におけるpn接合露出部上に絶縁膜を形成し、その後、当該絶縁膜を介してpn接合露出部を覆うように実施例2に係るガラス組成物を用いてガラス層を形成することにより作製した半導体装置は、絶縁性が向上し、ガラス層の組成や焼成条件によらず、逆方向電流の低い半導体装置となることが分かった。

[0142] また、このようにして作製した半導体装置においては、ガラス層がシリコン基板よりも濡れ性の高い絶縁層と接触するようになるため、ガラス組成物からなる層を焼成してガラス層を形成する過程でシリコン基板とガラス層との境界面から泡が発生し難くなる。実験の結果、そのような泡の発生を、ニッケル酸化物等の脱泡作用のある成分を添加することなく又は添加するとしても少ない添加量（例えば2.0mol%以下）で、抑制することが可能となることが分かった。

[0143] また、上記のようにして作製した半導体装置を樹脂でモールドして樹脂封止型半導体装置としたときに、従来の「珪酸鉛を主成分としたガラス材料」を用いて得られる半導体装置を樹脂でモールドして樹脂封止型半導体装置としたものよりも、高温逆バイアス耐量が高くなることも分かった。

[0144] 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。

[0145] （1）上記の実施形態2～5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したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、請求項1の範囲に入る別の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してもよい。

- [0146] (2) 上記の実施形態1においては、「少なくとも2つのアルカリ土類金属の酸化物」として、CaO、MgO及びBaOのすべてを含有する半導体接合保護用ガラス組成物を用いたが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、CaO及びMgOを含有する半導体接合保護用ガラス組成物、CaO及びBaOを含有する半導体接合保護用ガラス組成物又はMgO及びBaOを含有する半導体接合保護用ガラス組成物を用いてもよい。
- [0147] (3) 上記の実施形態1においては、「ニッケル酸化物、銅酸化物、マンガニ酸化物及びジルコニウム酸化物よりなる群から選択された少なくとも1つの金属酸化物」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。例えば、銅酸化物、マンガニ酸化物又はジルコニウム酸化物を用いてもよい。また、「ニッケル酸化物、銅酸化物、マンガニ酸化物及びジルコニウム酸化物よりなる群から選択された少なくとも1つの金属酸化物」を用いないこととしてもよい。
- [0148] (4) 上記の実施形態2～5においては、電気泳動法を用いてガラス層を形成したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、スピコート法、スクリーン印刷法、その他のガラス層形成方法によりガラス層を形成してもよい。
- [0149] (5) 上記の実施形態4及び5においては、絶縁層の厚さを5nm～60nmの範囲内とした上で電気泳動法を用いてガラス層を形成したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、絶縁層の厚さを5nm～100nmの範囲内とした上でスピコート法、スクリーン印刷法、その他のガラス層形成方法によりガラス層を形成してもよい。この場合、絶縁層の厚さが5nm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、絶縁層の厚さが100nmを超えると次のガラス層形成工程でスピコート法、スクリーン印刷法、その他のガラス層形成方法により高品質の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。
- [0150] (6) 上記の各実施形態4及び5においては、ドライ酸素(DryO₂)を用

いた熱酸化法によってシリコン酸化膜からなる絶縁層を形成したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、ドライ酸素及び窒素 ($D r y O_2 + N_2$) を用いた熱酸化法によってシリコン酸化膜からなる絶縁層を形成してもよいし、ウェット酸素 ($W e t O_2$) を用いた熱酸化法によってシリコン酸化膜からなる絶縁層を形成してもよいし、ウェット酸素及び窒素 ($W e t O_2 + N_2$) を用いた熱酸化法によってシリコン酸化膜からなる絶縁層を形成してもよい。また、CVDによりシリコン酸化膜からなる絶縁層を形成してもよい。さらにまた、シリコン酸化膜以外の絶縁層 (例えば、シリコン窒化膜からなる絶縁層) を形成してもよい。

[0151] (6) 上記の実施形態2～5においては、ダイオード (メサ型のpnダイオード、プレーナー型のpn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など。) に本発明を適用することもできる。

[0152] (7) 上記の実施形態2～5においては、半導体基板としてシリコンからなる基板を用いたが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、SiC基板、GaN基板、GaO基板などの半導体基板を用いることもできる。

符号の説明

[0153] 100, 102, 200, 202, 900…半導体装置、110, 910… n^- 型半導体基板、112, 912… p^+ 型拡散層、114, 914… n^- 型拡散層、116, 118, 916, 918…酸化膜、120, 920…溝、121, 218…絶縁層、124, 215, 217, 220, 924…ガラス層、126, 926…フォトレジスト、130, 930…Niめっき電極膜を形成する部位、132, 932…粗面化領域、134, 934…アノード電極、136, 936…カソード電極、210… n^+ 型半導体基板、212… n^- 型エピタキシャル層、214… p^+ 型拡散層、216… n^+ 型拡散層、222…アノード電極層、224…カソード電極層、b…泡

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも SiO_2 と、 B_2O_3 と、 Al_2O_3 と、 CaO 、 MgO 及び BaO 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含有し、かつ、 Pb と、 As と、 Sb と、 Li と、 Na と、 K と、 Zn とを実質的に含有しないことを特徴とする半導体接合保護用ガラス組成物。
- [請求項2] $50^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ の温度範囲において、平均線膨張率が $3.23\times 10^{-6}\sim 4.23\times 10^{-6}$ の範囲内にある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] 前記アルカリ土類金属の酸化物として、 CaO 、 MgO 及び BaO のすべてを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体接合保護用ガラス組成物。
- [請求項4] ニッケル酸化物、銅酸化物、マンガン酸化物及びジルコニウム酸化物よりなる群から選択された少なくとも1つの金属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] 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、
前記第2工程においては、少なくとも SiO_2 と、 B_2O_3 と、 Al_2O_3 と、 CaO 、 MgO 及び BaO 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含有し、かつ、 Pb と、 As と、 Sb と、 Li と、 Na と、 K と、 Zn 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。
- [請求項6] 前記第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、前記半導体基体の一方の表面から前記pn接合を超える

深さの溝を形成することにより、前記溝の内部に前記 p n 接合露出部を形成する工程とを含み、

前記第 2 工程は、前記溝の内部における前記 p n 接合露出部を覆うように前記ガラス層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項 7] 前記第 2 工程は、前記溝の内部における前記 p n 接合露出部を直接覆うように前記ガラス層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項 8] 前記第 2 工程は、前記溝の内部における前記 p n 接合露出部上に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜を介して前記 p n 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 6 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項 9] 前記第 1 工程は、半導体基体の表面に前記 p n 接合露出部を形成する工程を含み、

前記第 2 工程は、前記半導体基体の表面における前記 p n 接合露出部を覆うように前記ガラス層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項 10] 前記第 2 工程は、前記半導体基体の表面における前記 p n 接合露出部を直接覆うように前記ガラス層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

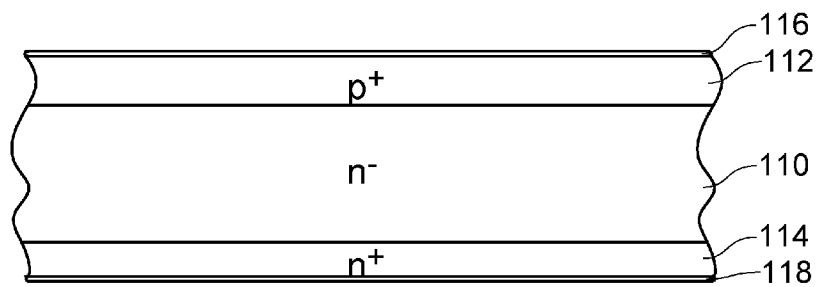
[請求項 11] 前記第 2 工程は、前記半導体基体の表面における前記 p n 接合露出部上に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜を介して前記 p n 接合露出部を覆うように前記ガラス層を形成する工程とを含むことを特徴とする請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項 12] 前記半導体接合保護用ガラス組成物は、 $50^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、平均線膨張率が $3.23 \times 10^{-6} \sim 4.23 \times 10^{-6}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項 5 ～ 11 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

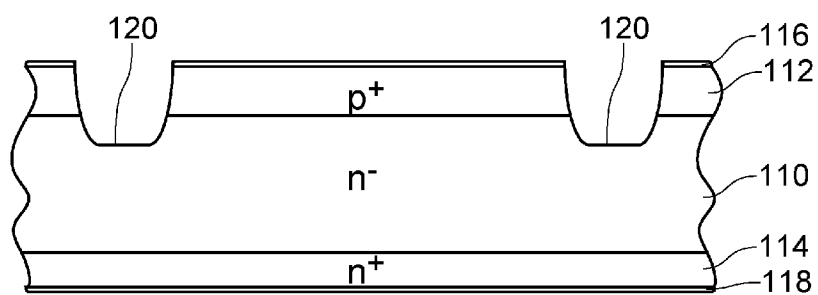
- [請求項13] 前記半導体接合保護用ガラス組成物は、前記アルカリ土類金属の酸化物として、CaO、MgO及びBaOのすべてを含有することを特徴とする請求項5～12のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項14] 前記半導体接合保護用ガラス組成物は、ニッケル酸化物、銅酸化物、マンガン酸化物及びジルコニウム酸化物よりなる群から選択された少なくとも1つの金属酸化物をさらに含有することを特徴とする請求項5～13のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項15] p n接合が露出するp n接合露出部を有する半導体素子と、
前記p n接合露出部を覆うように形成されたガラス層とを備える半導体装置であって、
前記ガラス層は、少なくともSiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃と、CaO、MgO及びBaO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含有し、かつ、Pbと、Asと、Sbと、Liと、Naと、Kと、Zn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。
- [請求項16] 前記半導体接合保護用ガラス組成物は、50℃～550℃の温度範囲において、平均線膨張率が $3.23 \times 10^{-6} \sim 4.23 \times 10^{-6}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項15記載の半導体装置。
- [請求項17] 前記半導体接合保護用ガラス組成物は、前記アルカリ土類金属の酸化物として、CaO、MgO及びBaOのすべてを含有することを特徴とする請求項15又は16に記載の半導体装置。
- [請求項18] 前記半導体接合保護用ガラス組成物は、ニッケル酸化物、銅酸化物、マンガン酸化物及びジルコニウム酸化物よりなる群から選択された少なくとも1つの金属酸化物をさらに含有することを特徴とする請求項15～17のいずれかに記載の半導体装置。

[図1]

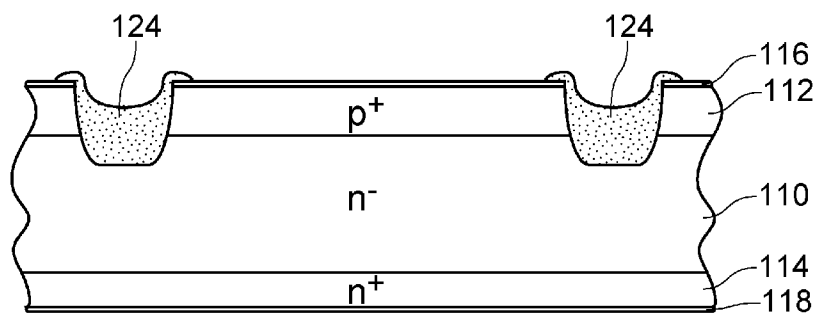
(a)



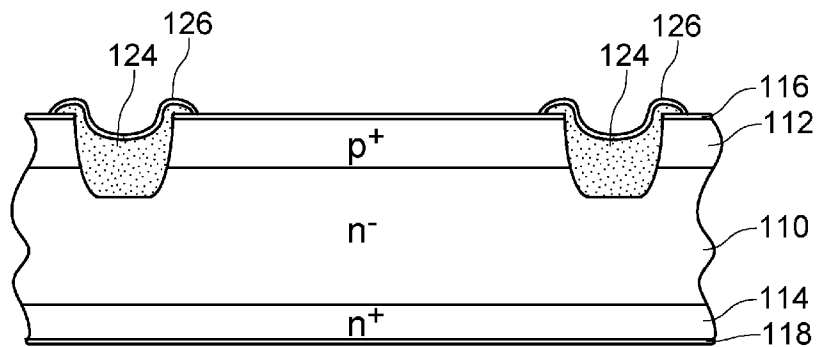
(b)



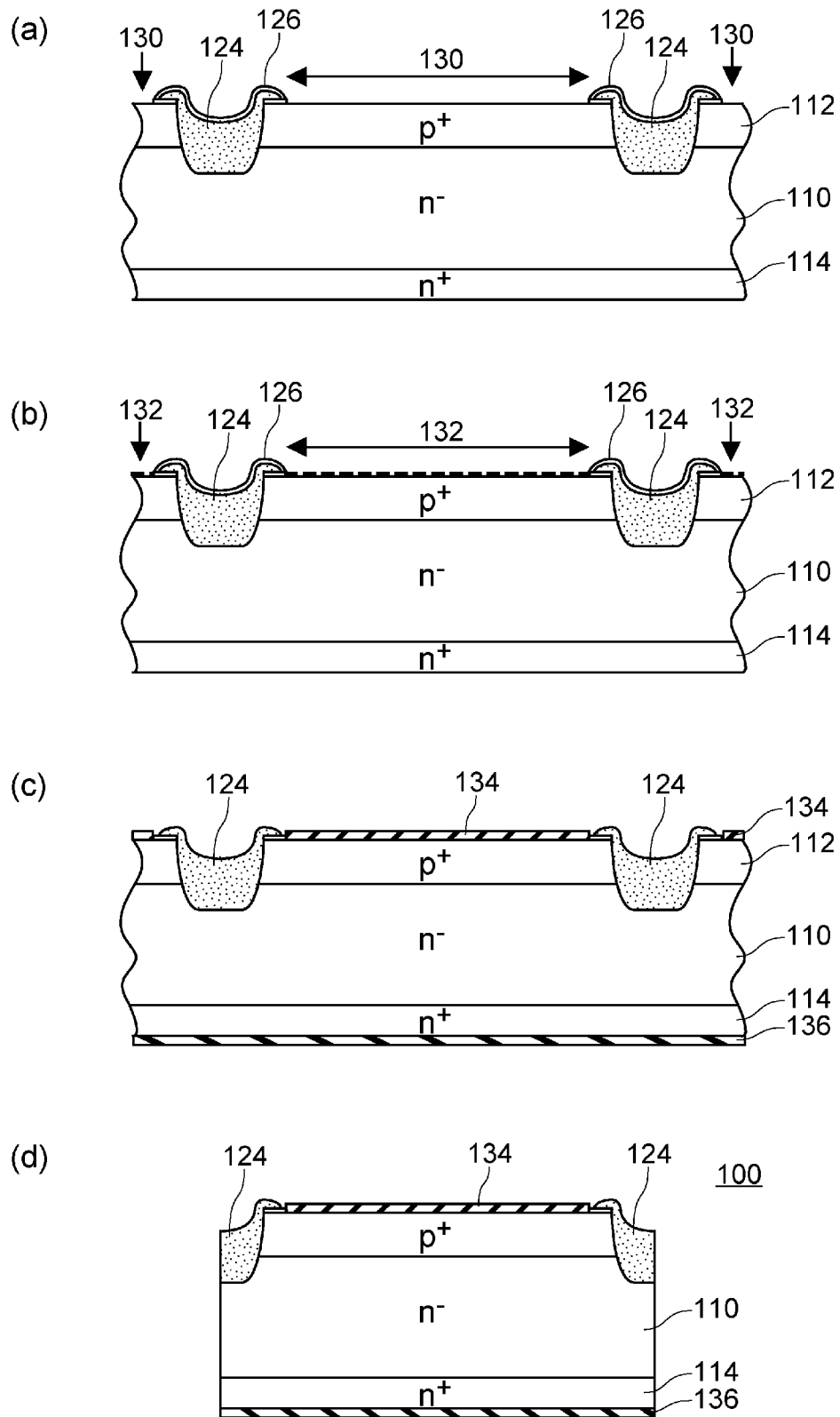
(c)



(d)



[図2]

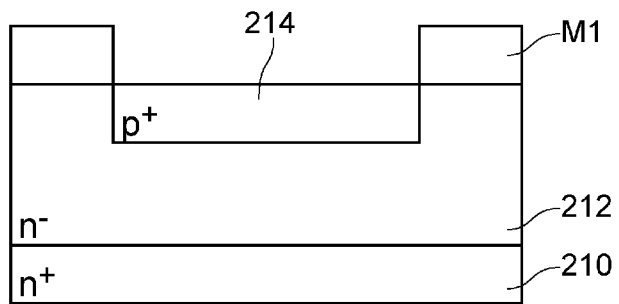


[図3]

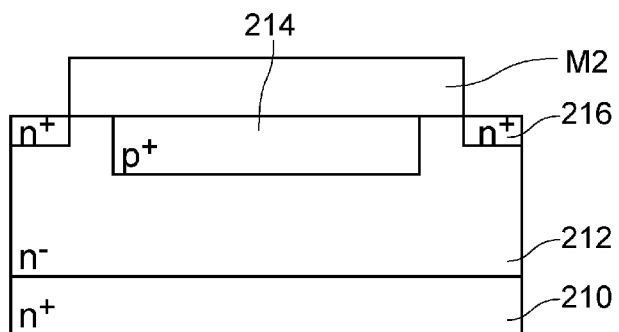
(a)



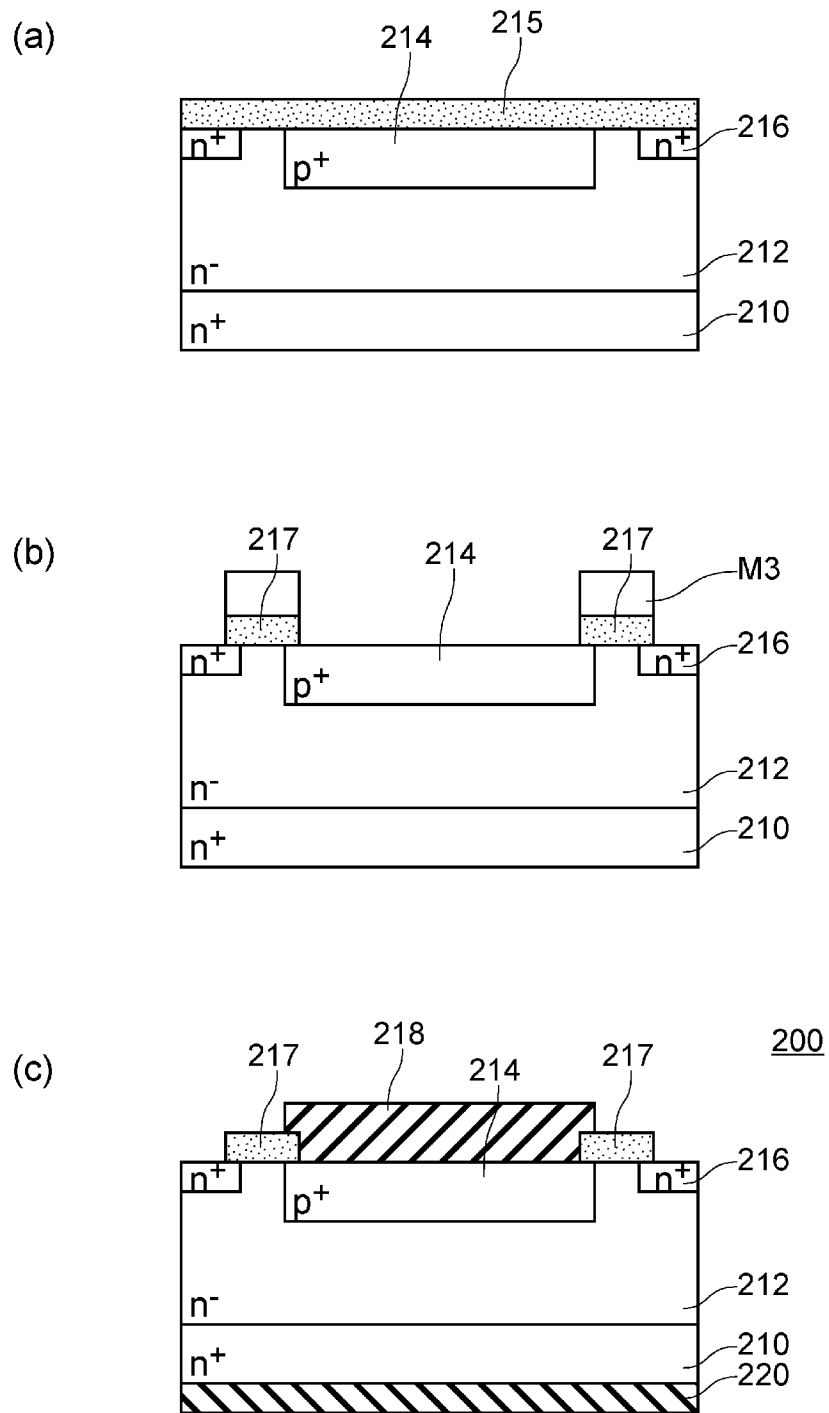
(b)



(c)

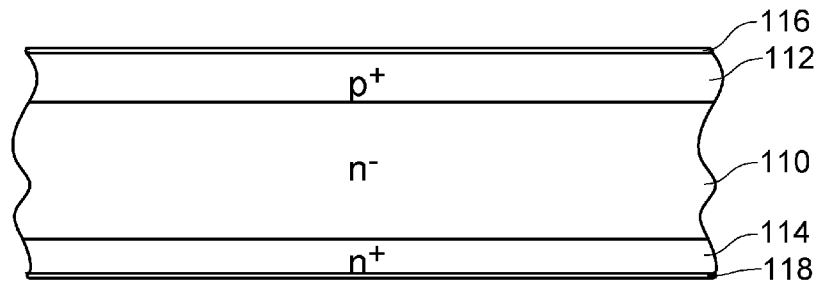


[図4]

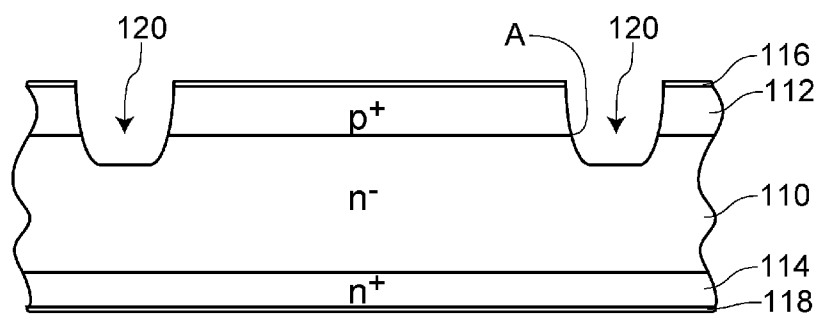


[図5]

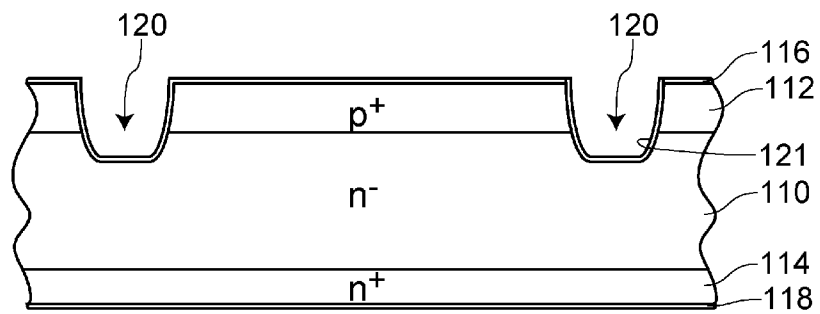
(a)



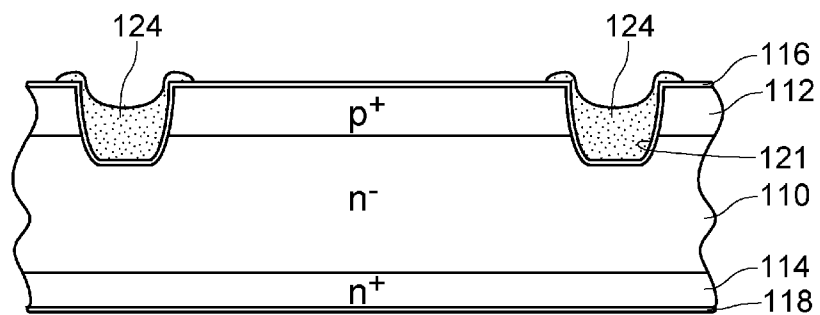
(b)



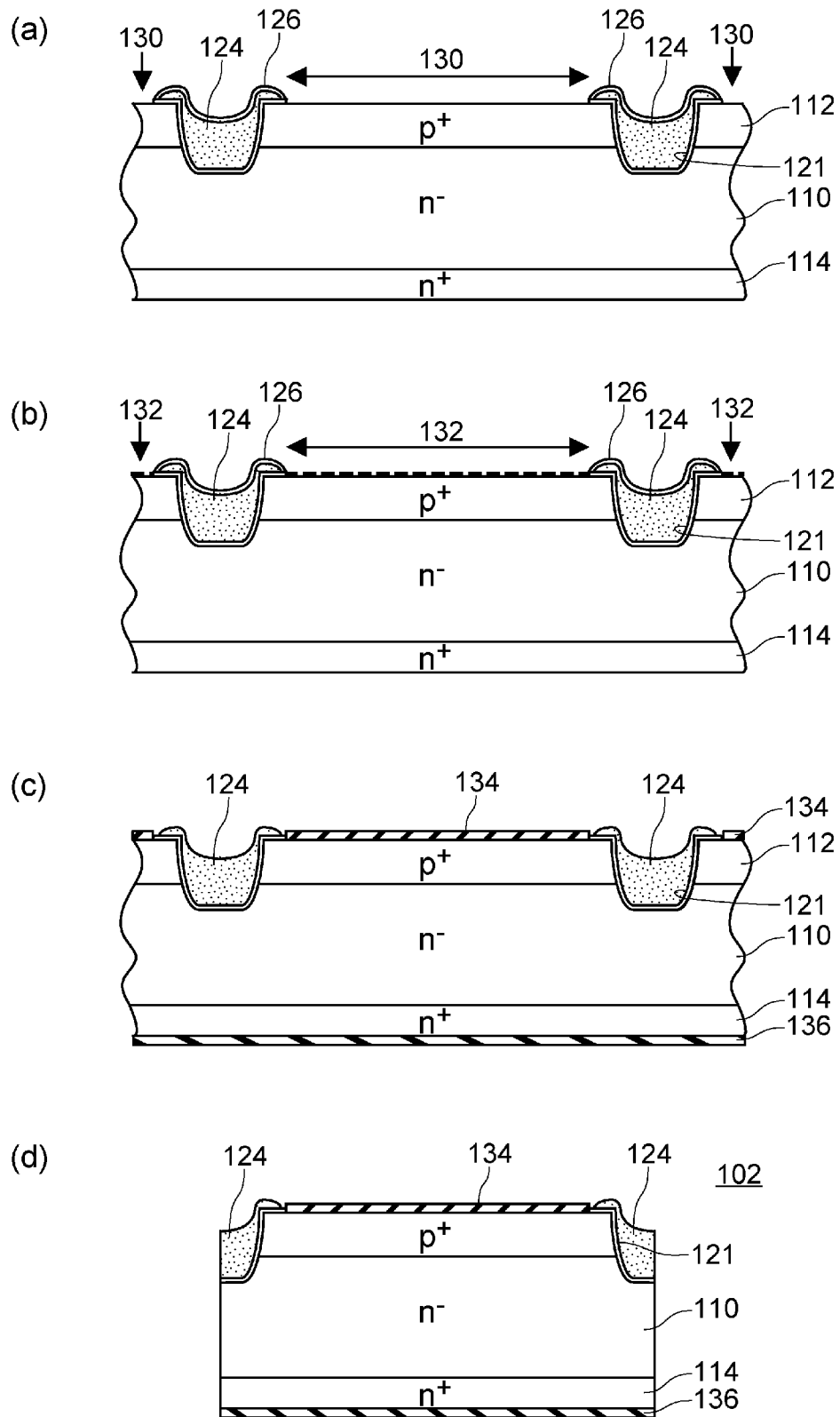
(c)



(d)

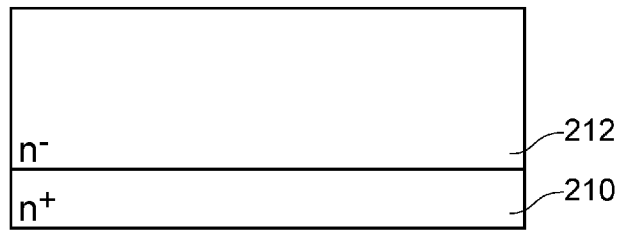


[図6]

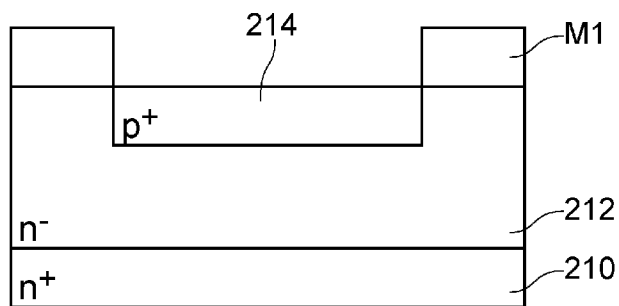


[図7]

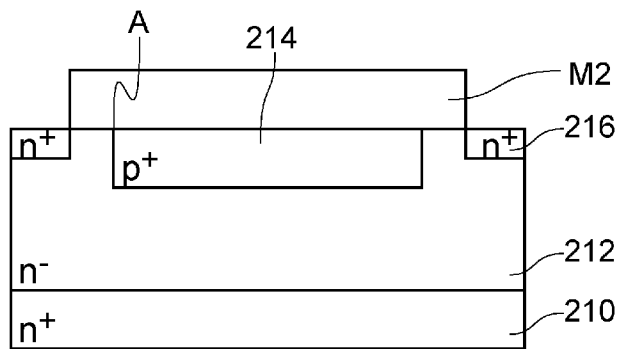
(a)



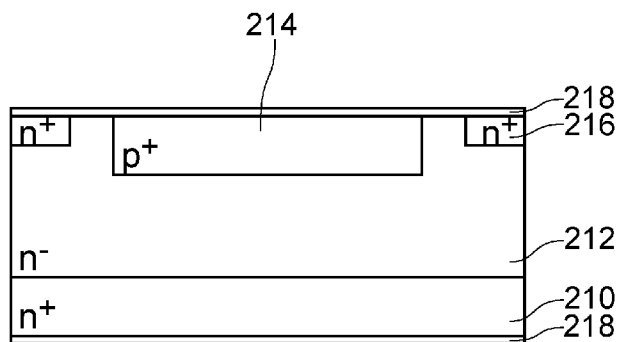
(b)



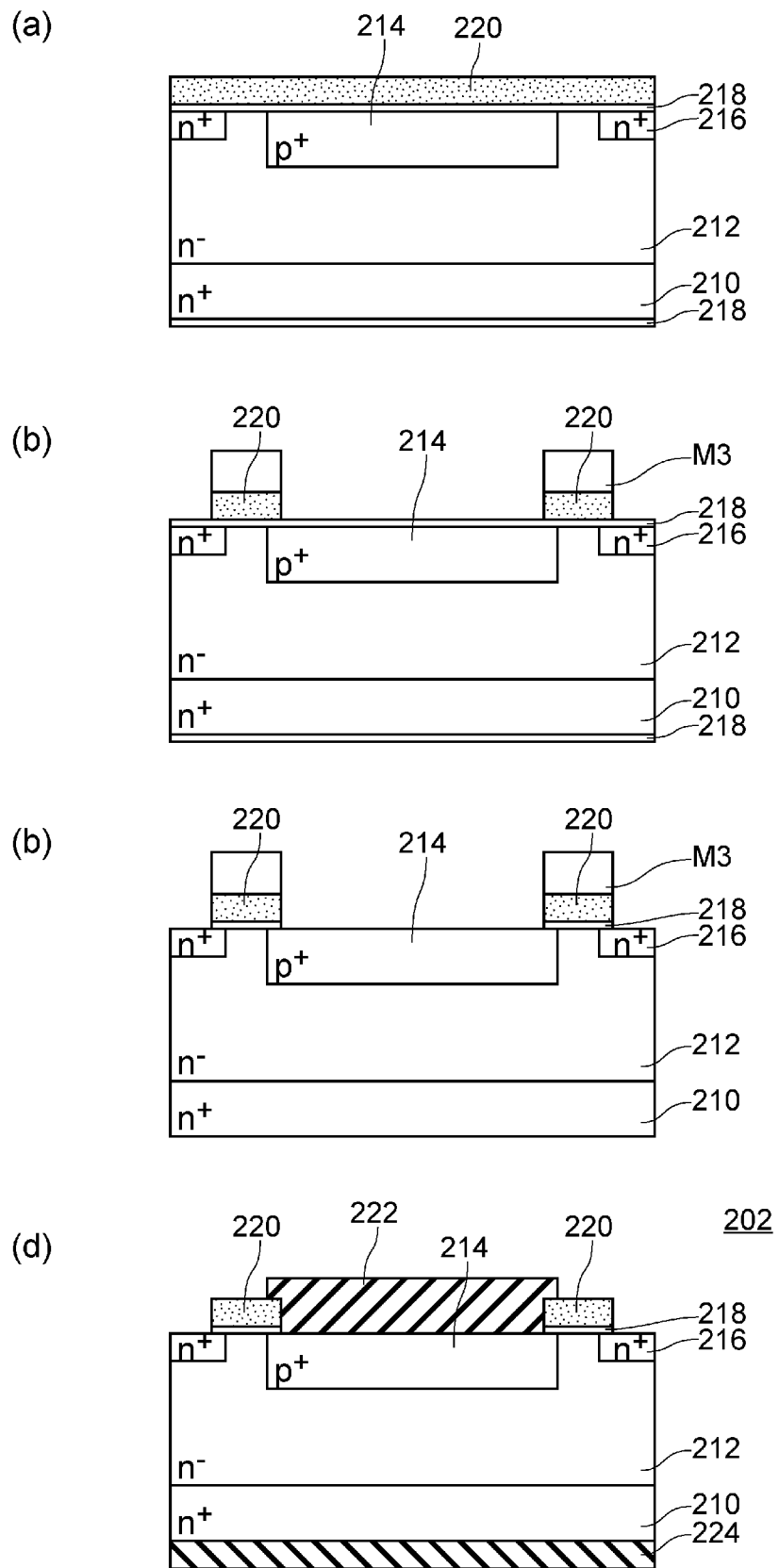
(c)



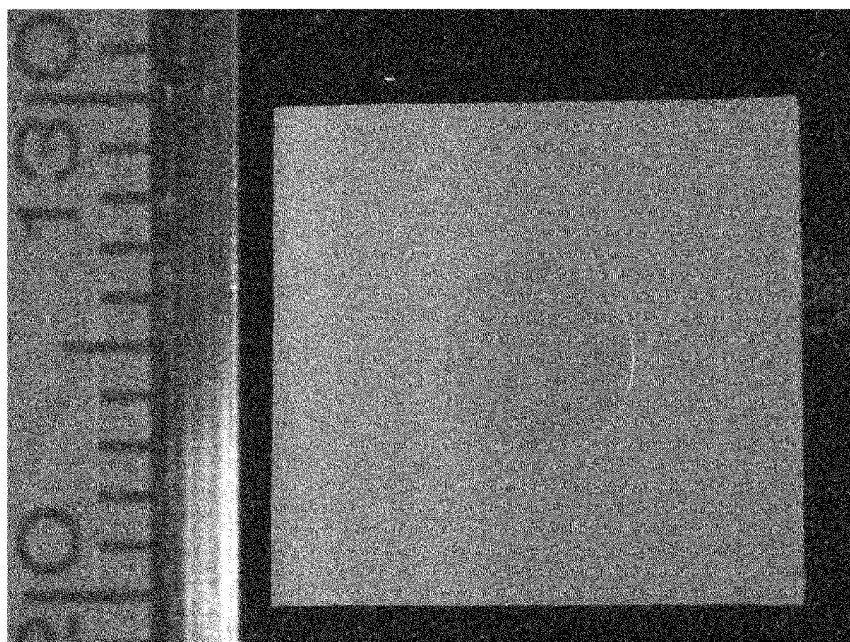
(d)



[図8]



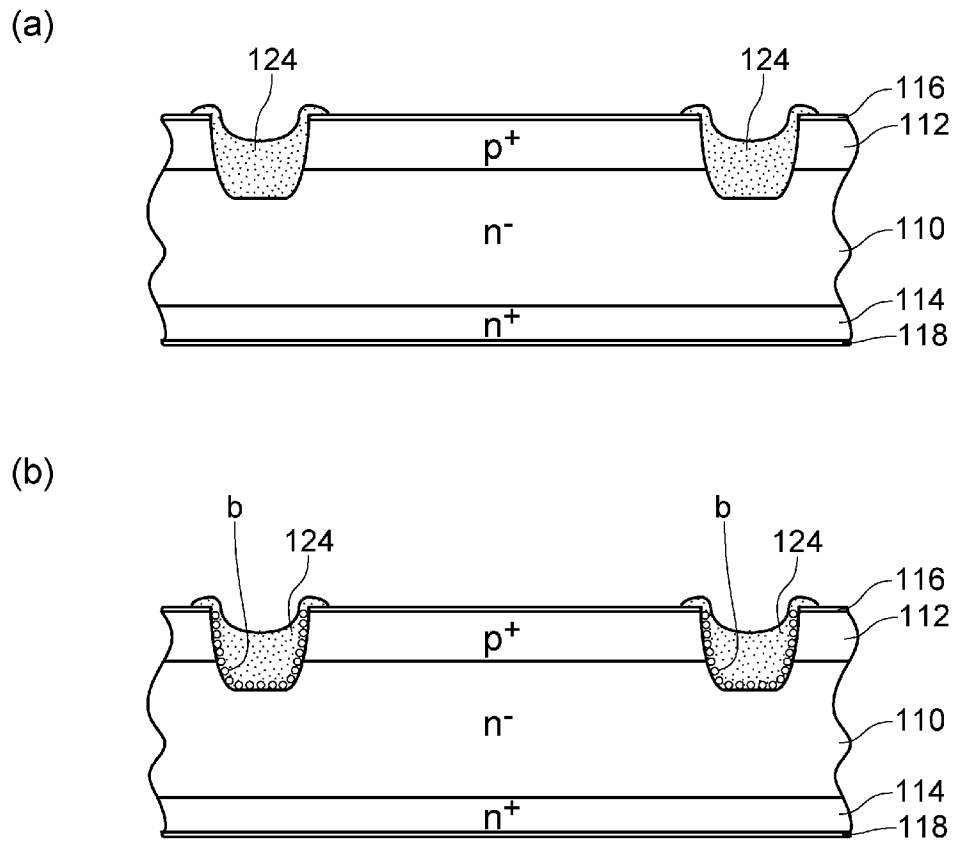
[図10]



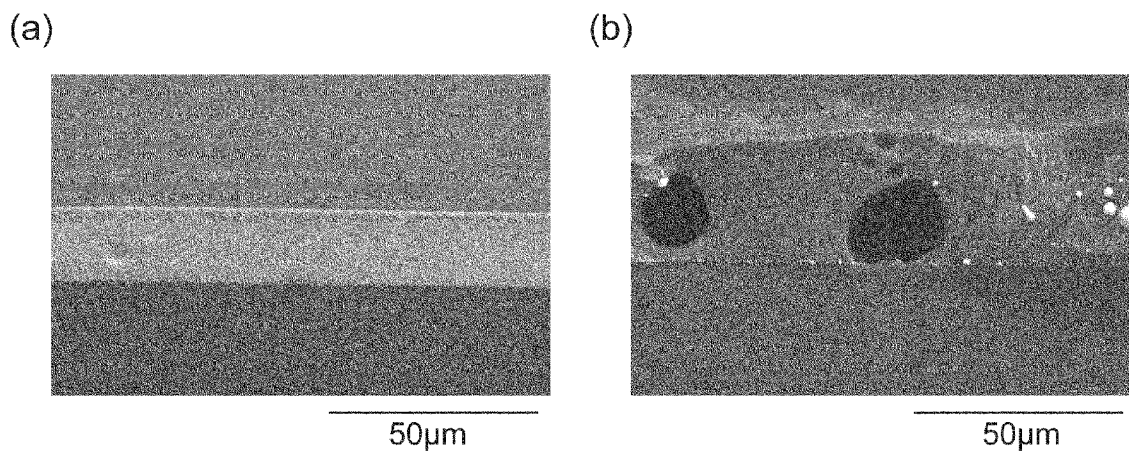
[図11]

種別	試験方法1				試験方法2		総合評価
	試験前	試験後	重量減少	個別評価	平均段差	個別評価	
	mg	mg	mg		μm		
実施例1	76.4	75.4	1.0	○	3.8	○	○
比較例1	77.9	76.2	1.7	×	6.7	×	×
比較例2	84.1	77.2	6.9	×	16.6	×	×
比較例3	82.1	78.4	3.6	×	10.6	×	×
比較例4	79.8	75.9	3.9	×	10.0	×	×
比較例5	80.2	76.0	4.2	×	11.8	×	×
比較例6	77.6	73.6	4.0	×	12.5	×	×

[図12]

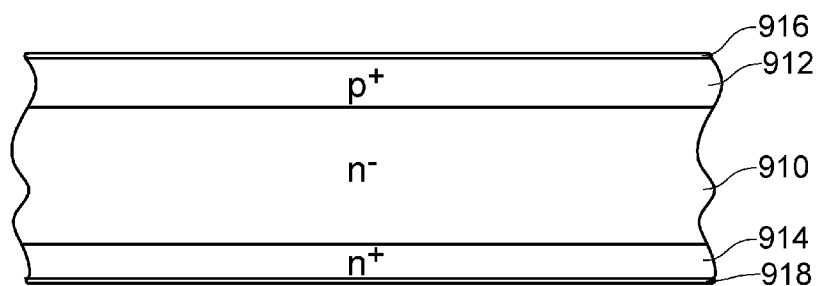


[図13]

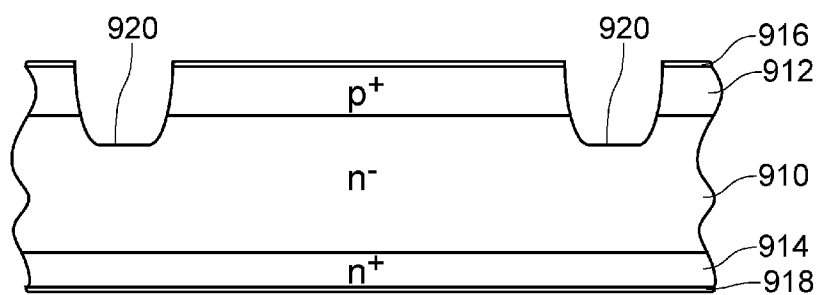


[図14]

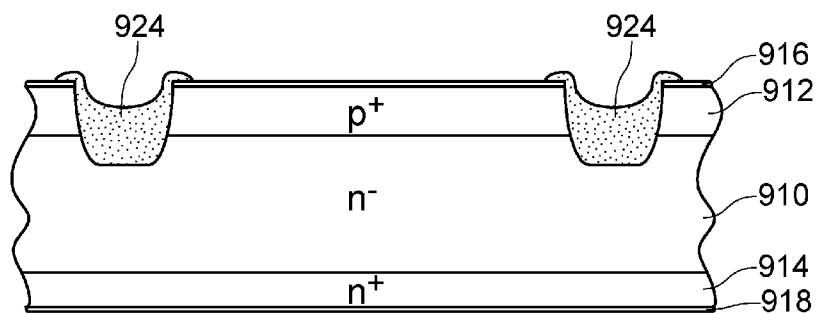
(a)



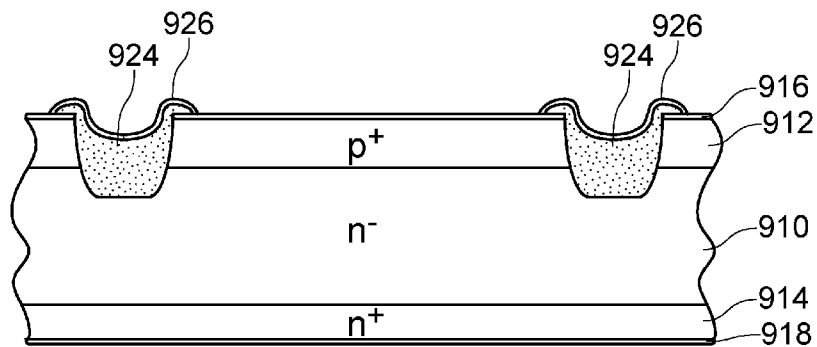
(b)



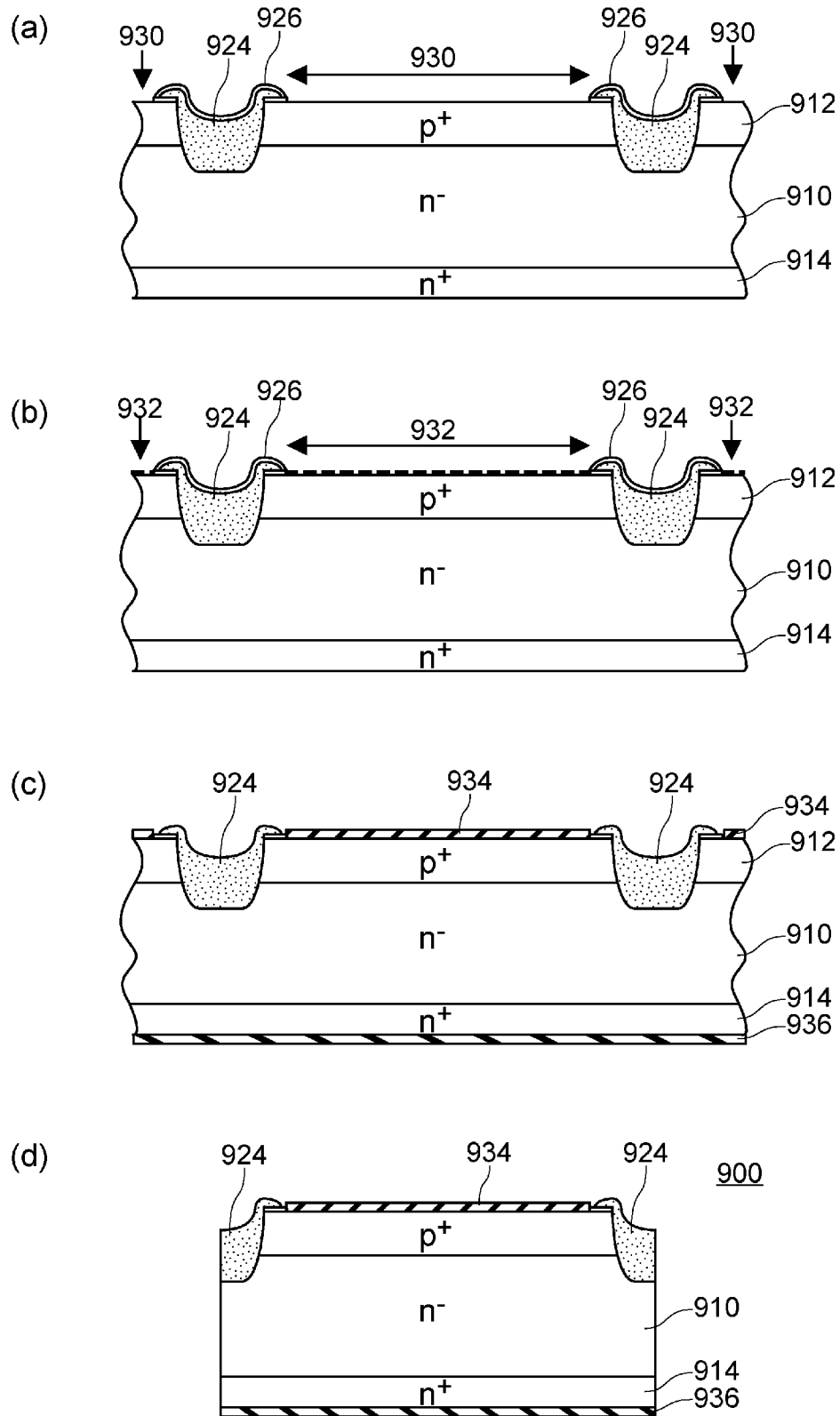
(c)



(d)



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/316(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i,
H01L29/861(2006.01)i, H01L29/868(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/316, C03C3/091, C03C3/093, H01L29/861, H01L29/868

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-16272 A (Kyocera Corp.), 18 January 2002 (18.01.2002), paragraph [0023] & US 2002/0023674 A1	1-18
A	JP 4927237 B1 (Shindengen Electric Mfg. Co., Ltd.), 17 February 2012 (17.02.2012), paragraphs [0048] to [0059]; fig. 1 (Family: none)	1-18
A	JP 2011-20864 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), paragraph [0104] (Family: none)	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 July, 2012 (11.07.12)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2012 (24.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061778

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-92687 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 April 1994 (05.04.1994), paragraph [0040] (Family: none)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061778

<Regarding Coverage of Search>

The inventions of claims 1-4 include "glass compositions for semiconductor junction protection" that are considered to be glass compositions for protecting any semiconductor junctions. Only glass compositions for protecting a pn junction exposed portion of a semiconductor device are, however, disclosed within the meaning of PCT Article 5. Consequently, the inventions of claims 1-4 are not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

This international search report therefore covers those supported and disclosed by the description, namely glass compositions for protecting a pn junction exposed portion of a semiconductor device.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/316(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, H01L29/861(2006.01)i, H01L29/868(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/316, C03C3/091, C03C3/093, H01L29/861, H01L29/868

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-16272 A (京セラ株式会社) 2002.01.18, 【0023】 & US 2002/0023674 A1	1-18
A	JP 4927237 B1 (新電元工業株式会社) 2012.02.17, 【0048】 - 【0059】, 【図1】 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2011-20864 A (日本電気硝子株式会社) 2011.02.03, 【0104】 (ファミリーなし)	1-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.07.2012

国際調査報告の発送日

24.07.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷部 智寿

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

4R

4862

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 6-92687 A (電気化学工業株式会社) 1994. 04. 05, 【0040】 (ファミリーなし)	1-18

・調査の対象について

請求項1-4に係る発明は、「半導体接合保護用ガラス組成物」という、半導体のあらゆる接合を保護するガラス組成物を包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、半導体装置のpn接合露出部を保護するガラス組成物のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、半導体装置のpn接合露出部を保護するガラス組成物について行った。