

論文

## スピノングラスを用いたp-n接合形成

加沢エリト\* 上野武司\*

p-n Junction made from spin-on-glass

Elito KAZAWA and Takeshi UENO

**Abstract** Micromachined silicon sensors are designed for various purposes. For example, silicon microfabricated cantilevers with piezoresistive readout are now successfully used in commercial atomic force microscope. These piezoresistors are isolated by using p-n junction which is made by ion implantation. In this paper, a new approach is introduced for making p-n junction with doped spin-on glass. Spin-on glass (SOG) has been widely used in semiconductor microelectronics processes where thin high quality dielectric films are desired. The films can be prepared by spraying, dip-coating, or spinning of an organosilicon on to a solid substrate. The design, fabrication, and experimental characterization is presented.

**Keywords** spin-on-glass, micromachine, p-n junction, photo-sensors

## 1. はじめに

シリコンは電氣的に半導体の性質を有するばかりか、その機械的特性にも優れ、これらの性質を利用してセンサやアクチュエータが作られている。

シリコンに極微量の不純物を添加することで、p,n の異なる伝導形が得られる。p-n 接合を形成することにより、フォトセンサや太陽電池などの光起電力を得られるばかりでなく、 piezo抵抗のアイソレーションや選択エッチングによる立体形状の形成が可能になる。

しかし、一般の半導体製造工程では、取り扱いの危険なシラン系ガスを用いた拡散や、高額なイオン注入装置が用いられており、設備投資が必要である。

そこで、本稿では低廉に p-n 接合を形成できる手法として、スピノングラス(以下 SOG)を用いた固層拡散法を試みた。SOG は、液状の SOG 剤を基板に塗布し、さらに焼成することによって得られるガラス薄膜のことで、半導体部品の層間絶縁材料として使われている。

本稿では SOG に不純物を添加し、基板上に膜形成した後、固相 - 固相拡散を行うことで p-n 接合を形成した。SOG を用いることにより、常温、常圧下で被膜形成ができるため工程を簡素化できる。

さらに、段差のついた基板に p-n 接合を形成することを試みた。p-n 接合の状態は拡散温度と拡散時間で決定され、最初に堆積した不純物濃度にはほとんど依存しないため、段差形状の基板に p-n 接合を形成できる。

## 2. SOG を用いたフォトセンサ作製工程

## 2.1 実験工程

拡散不純物源として SOG を用いてフォトセンサを作製し、製造工程の検証を行った。実験工程を図1に示す。

基板には厚さ 625  $\mu\text{m}$ 、面方位<100>のP型Siウエハを使用した。抵抗率が 5  $\text{cm}$  のものと 20  $\text{cm}$  のものを使用した。厚さ 1.0  $\mu\text{m}$ の熱酸化膜を保護膜として用いている。

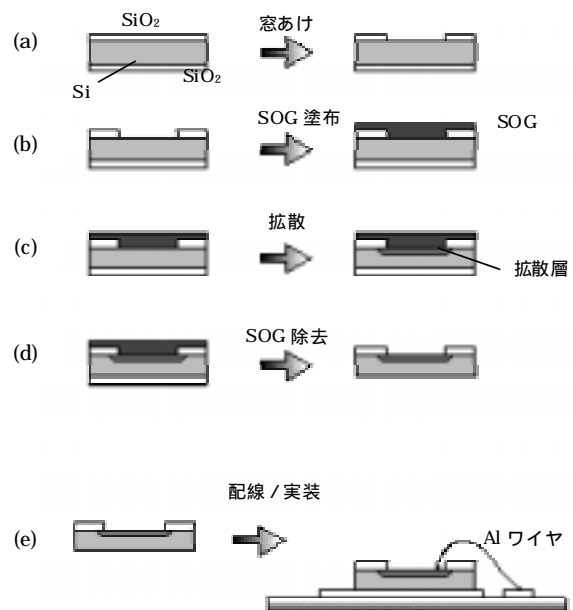


図1 実験工程

\*電子技術グループ

(a) 窓あけ： フォトリソグラフィおよび B-HF エッチングを用いて酸化膜を除去し、パターン形成した。

(b) 不純物塗布： 拡散不純物としてリンを添加した SOG 剤をスピコートし、200 の電気炉で焼成させた。

(c) 熱拡散： 温度 1100 の窒素雰囲気炉を用いて固相拡散させた。

(d) 保護膜除去： 基板裏面の保護膜を B-HF を用いて除去した。エッチング時間は 16 分(室温)である。

不純物膜層除去： 表面の不純物層を B-HF を用いて除去した。エッチング時間は 2 分(室温)である。

本稿で形成した不純物膜層は、厚さが 0.1 μm 以下であり、さらに SOG 膜のエッチングレートが速いため短時間の処理となっている。

(e) テストセル： 導電層には、イオンビームスパッタ法を用いて金属 Al 薄膜を堆積した。スパッタガス種には Ar を使用し、ガス圧  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa、加速電圧 2600V で膜付けを行った。Al 膜厚は 0.3 μm である。次に、フォトリソグラフィ法、および、りん酸によるエッチングを用いて電極パターンを形成した。

テストセルの基本単位を 5 mm 角とし、これらを 6 連として切り出した。切り出し寸法は 5 mm × 30 mm である。切り出したチップとテスト基板のダイボンディングには銀ペーストを使用し、チップ中央部の電極(パッド)とテスト基板の電極間を超音波ボンダを用いてアルミワイヤで結線した。

## 2.2 不純物拡散

本稿に用いた SOG は、ケイ素化合物および添加剤を有機溶剤に溶解したものを塗布、焼成することで得ている。

SOG の特徴は、1) 常温、常圧で容易に皮膜が得られるので量産化が可能、2) 濃度、回転数または引き上げ速度を変えることにより膜厚を自由にコントロールできる、3) 拡散用不純物やガラス質形成剤が自由に選べるので、各種デバイスの特性制御が容易にできる、4) ウエハの大量処理が容易なので、コストダウンができることである。

SOG 剤の成分比は、SiO<sub>2</sub> : 5.9wt%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 1g/100mL で、これを主回転数 4000rpm でスピコートした後、温度 200 の電気炉を用いて 30 分間焼成し SOG 膜を得た。

次にこの基板を窒素雰囲気の熱拡散炉に入れ、固相拡散を行った。拡散温度は 1100 で、拡散時間は 60 分を行った。拡散炉の温度プロファイルを図 2 に示す。

実験に使用した Si 基板の不純物濃度は抵抗率から算定すると約  $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  と求められた。

拡散方程式より、基板表面での不純物固溶度が一定であると仮定すると p-n 接合の深さ  $x_j$  は次式で求められる。

$$x_j = 2(Dt)^{1/2} \text{erfc}^{-1}(N_{bc}/N_0) \dots \text{式(1)}$$

ここで、D は拡散定数、t は時間、erfc() は誤差関数であり、N<sub>bc</sub> はあらかじめドーブされていた不純物の濃度、N<sub>0</sub> は基板表面の不純物濃度である。基板表面の不純物固溶度を一定としたので、N<sub>0</sub> は固溶度に等しい。

温度 1100 におけるりんの拡散定数は  $5 \times 10^{13} \text{cm}^2/\text{s}$ 、固溶度は  $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  である。これらの値から、1100 1 時間の拡散における接合深さは、式(1)により約 1 μm になった。

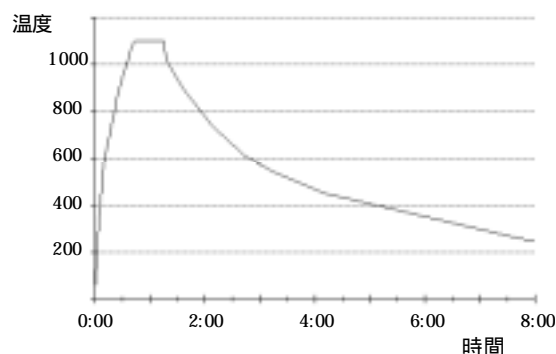


図 2 熱拡散プロファイル

## 3. フォトセンサの電気特性

得られた p-n 接合を評価するためにフォトセンサとしての電気特性を測定した。測定項目は、電流-電圧特性、容量-電圧特性、照度-電流特性、照度-電圧特性である。

### 3.1 電流 - 電圧特性

遮光状態において、直流電源より電圧供給したときのフォトセンサに流れる電流を測定した。測定結果を図 3 に示す。

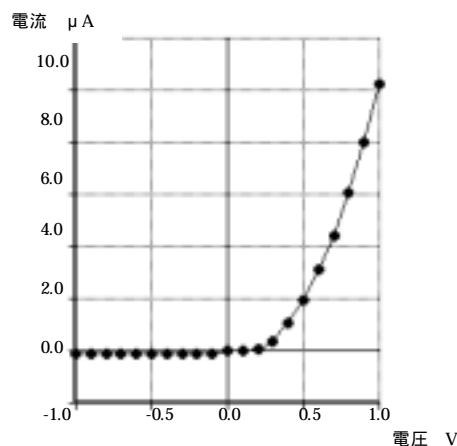


図 3 電流 - 電圧特性

図3は、逆方向電圧印加で導通がなく、正方向電圧印加ではおよそ0.5VでONになっており、整流特性を示している。この結果、Siのp-n接合が形成されていることがわかる。

### 3.2 容量 - 電圧特性

遮光状態における逆バイアス印加時の空乏層容量と印加電圧の関係を調べた。電圧Vに対する $1/C^2$ の変化をプロットすると直線になっている。このことから良好な空乏層が形成されていることが判る。

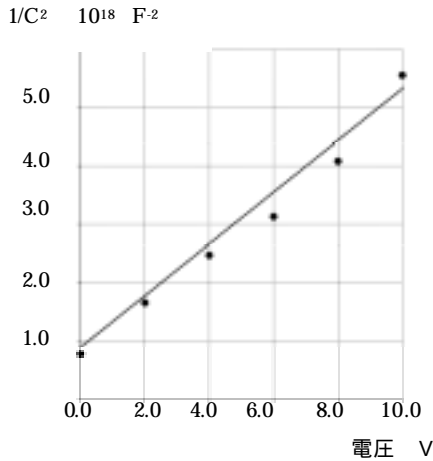


図4 C - V特性

### 3.3 照度 - 電流特性

次に、フォトセンサとしての性能を調べた。ハロゲン電球の変光光源を使用して、素子表面に入射する光量を変化させたときの電流を微小電流計を用いて測定した。測定結果を図5に示す。

照度 - 電流特性は直線性が高く、センサとして使用可能なことが判る。

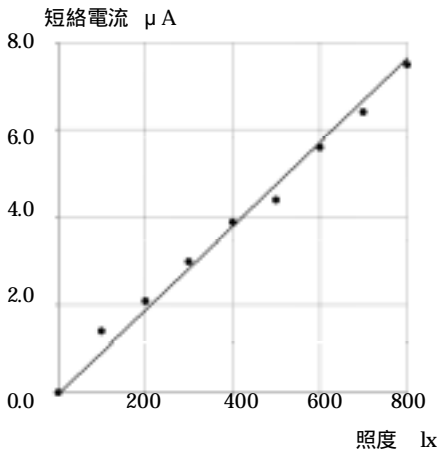


図5 照度 - 電流特性

### 3.4 照度 - 電圧特性

照度 - 電流特性と同様に可変ハロゲン光源を使用して、フォトセンサの開放端電圧を測定した。測定結果を図6に示す。

800lxの照度下において開放端電圧0.4V程度を示しており、これはシリコン太陽電池として標準的な値である。

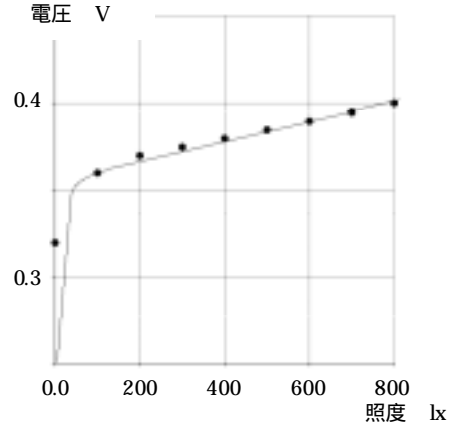


図6 照度 - 電圧特性

## 4. 立体構造へのp-n接合形成

### 4.1 V溝基板へのp-n接合形成

マイクロマシン技術を用いると、シリコン基板を微細に立体加工することが可能となる。これにより、従来のフォトセンサの機能性を強化することが期待できる。

当グループでは、光を用いたセンサの一種であるSPR化学センサの研究を行ってきた。このセンサは液体の識別や抗体反応測定など医療用途に用いられるもので、その構造は、発光部、導波路、受光部よりなる。このSPR化学センサを小型化、一体化をするために光導波路構造と受光部すなわち、フォトセンサを同一基板上に組み上げることを検討している。

本稿では、導波路と一体化するためにシリコン基板を立体加工し、ここにp-n接合を形成することを検討した。

フォトセンサの受光領域にライン・アンド・スペース5 $\mu\text{m}$ のV溝を形成し、これにSOG膜を形成後、熱拡散してp-n接合を形成し特性評価を行った。V溝基板の作製工程を図7に、V溝の外観を図8に示す。

本稿では、シリコン基板に<100>のものを使用しており、<110>方向にライン・アンド・スペースを配置し、異方性エッチングを行うことで常に一定形状のV溝を得ることができる。

V溝エッチングには $\text{KOH}_{aq}$ を使用し、シリコン酸化膜をエッチングマスクとした。 $\text{KOH}$ を用いた異方性エッチ

ングでは、エッチングマスクとなるシリコン酸化膜とシリコンの選択比が100程度で、エッチング過程でシリコン酸化膜も溶解する。この結果、シリコン酸化膜を絶縁膜として利用できなくなってしまう。そこで、選択比を大きく取り、酸化膜の損失を軽減するために低温でのエッチングを行った<sup>1)</sup>。

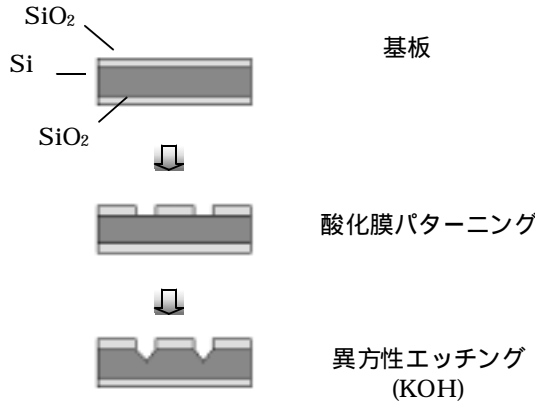


図7 V溝基板の工程

段差のついた基板にスピコートを行うと塗膜むらが生じることは広く知られている。本稿では、数百rpmの低速回転でスピコートすることにより、塗りむらの緩和を行った。この結果、SOG膜の厚さが厚くなるため、拡散後のSOG膜除去工程に時間を要するが、あらかじめ付けてある熱酸化膜の厚みが1.0 μmと厚いので、大きな影響は現れなかった。

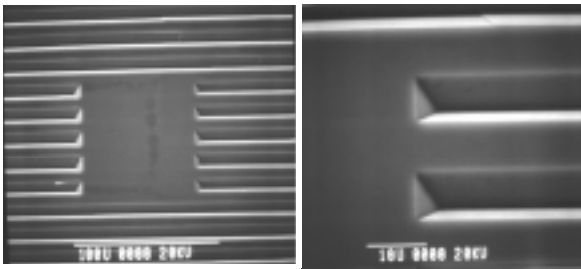


図8 V溝の外観SEM像

#### 4.2 V溝をもつフォトセルの電気特性

表面にV溝構造をもつフォトセンサの電気特性を調べた。電流 - 電圧特性を図9に、照度 - 電流特性を図10に示す。

電流 - 電圧特性曲線からp-n接合が形成されているのが確認でき、照度 - 電流特性から照度にほぼ比例した電流出力が得られることが判る。V溝という微小な3次元構造体の表面下にp-n接合が形成できることが明らかになった。

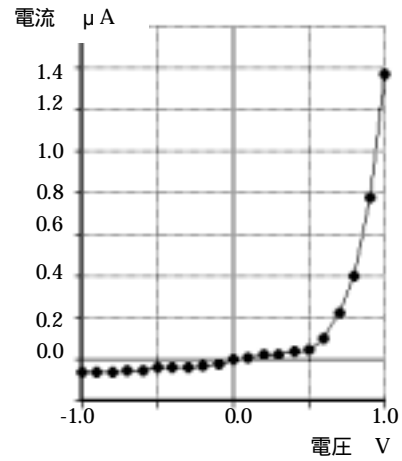


図9 V溝基板の電流 - 電圧特性

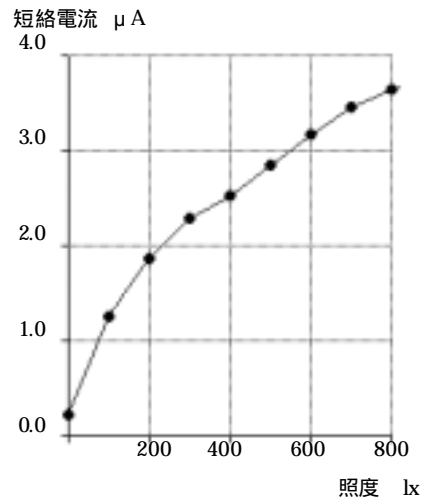


図10 V溝基板の照度 - 電流特性

#### 5. おわりに

SOGを用いたp-n接合形成は廉価でありながら、実用に十分な性能を得ることができた。

さらに、スピニングガラス膜は液状で塗布できるので、段差のついた基板の上にp-n接合を形成することを試みた。

シリコン基板を立体化した後にp-n接合を形成することによって機能化したフォトセンサ等を作製することが期待できる。

#### 参考文献

- 1) H. Seidel: Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions I. Orientation dependence and Behavior of Passivation Layers: J. Electrochem. Soc., vol.137, No.11 (1990).

(原稿受付 平成13年8月1日)