

(S-4)

# 液体中計測可能な半導体集積化センサ向け配線保護膜の長期安定性検討

飛沢 健（豊橋技術科学大学 次世代半導体・センサ科学研究所）

HIZAWA Takeshi : Study of long-term stability of passivation films for integrated semiconductor sensors measuring in liquid

In this study, the long-term stability of passivation films for integrated semiconductor sensors are reported. Samples for evaluating water resistance were fabricated using semiconductor technology and evaluation systems were constructed. The results of measuring 17 days, the SiO<sub>2</sub>, SiN, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on the Si chip samples were not broken, their water resistance was confirmed.

## 1. 背景・目的

本学ではこれまでに、半導体集積回路技術を応用し、細胞内外における微小領域のイオン挙動および微小力の可視化可能な生体計測用イメージセンサの研究開発を行っている<sup>1-6)</sup>。図1は、本学で製作したイオンイメージセンサを用いて最初に生体細胞のイメージングに成功した報告である<sup>2)</sup>。生体計測用イメージセンサは、測定・観察の際、溶液中にセンサを浸漬、または脳に刺入する必要がある。これまでに、筆者が管理運営を行っている本学半導体集積回路製作施設（LSI 工場）において、半導体製造技術によりセンサの試作を行っているが、計測をはじめてすぐにチップが壊れてしまうことがあった。壊れたチップを観察したところ、集積回路上の配線が溶断しているところがあったため、防水が不十分で、耐水性に課題があると考えた。一般的に半導体素子は液体に浸漬することを想定していないものの、LSI 工場でのセンサ試作の際には、耐水性の高いと考えられている材料を採用してきた。しかしながら、その材料の定量的な長期安定性の確認はされていなかった。

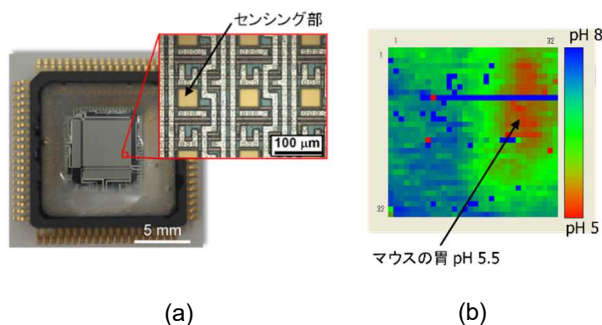


図1. (a)本学で製作したイオンイメージセンサ,  
(b)マウスの胃の観察結果.

そこで、本研究では、配線保護膜の耐水性評価用サンプルを製作するとともに評価システムを構築し、配線保護膜の長期安定性を検討することを目的とした。センサチップそのものを使って評価しなかったのは、製作期間が長く必要なためであり、シンプルな構造を用いること短期間で評価サンプルを製作可能とした。

## 2. 方法

配線保護膜の耐水性を評価するためのサンプルを製作した。図2に配線パターン設計図面を示す。Al配線をスネーク形状に配置し、配線幅を10 μm、抵抗値が約10 kΩになるように設計した。

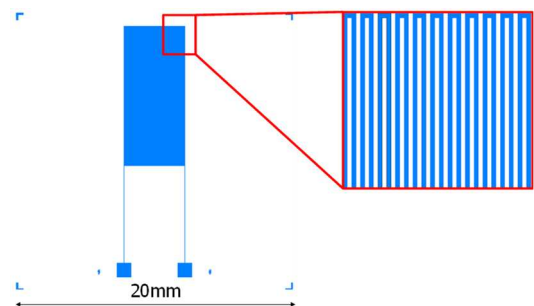


図2. 設計された配線パターン.

製作工程フローを図3に示す。半導体基板を熱酸化して、SiO<sub>2</sub>を500 nm成膜する。次にスパッタ法にて、500 nmのAlを堆積、フォトリソグラフィにより、配線パターンを形成後、ダイシングを行ってチップ化する。チップ化したサンプル上に評価する配線保護膜の候補となる薄膜材料を堆積、パッド部の開口を行うが、材料によってはエッチングが難しい材料があるため、それら材料は先にパッド開口用のフォトリソグラフィを行い、リフトオフを行うこととした。用いた配線保

護膜は、耐水性が高いと報告のある  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜であり、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}$  膜は、プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜はスパッタ法にて成膜を行い、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は成膜および加工後に熱処理を追加で行う。薄膜材料の膜厚は、2種類 100 nm と 200 nm とすることとした。その後、組み立てを行う。表 1 にサンプル条件表を示す。

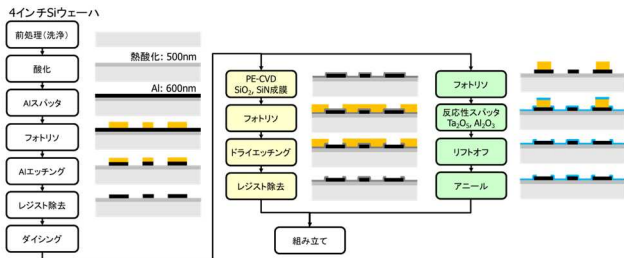


図 3. 製作工程フロー.

表 1. サンプル条件表.

膜種	成膜条件	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)
$\text{SiO}_2$	プラズマCVD ( $\text{SiH}_4/\text{N}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ )	100	200
$\text{SiN}$	プラズマCVD ( $\text{SiH}_4/\text{N}_2$ , $\text{NH}_3$ , $\text{N}_2$ )	100	200
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	反応性スパッタ	100	200
$\text{Al}_2\text{O}_3$	反応性スパッタ	100	200

図 4 に計測システムのブロック図を示す。サンプルは並列に接続し、直流電源 (PMX18-2A@菊水電子工業社製) にて電圧を印加する。それぞれに電位計測用の結線を行い、メモリハイロガー (LR8431@日置電機社製) にて、計測を行うこととした。サンプルは pH 6.86 のリン酸バッファに浸漬させ、配線保護膜の耐水性が不十分な場合は薬液が浸透して Al 配線が溶断するため、電位変化がメモリハイロガーに記録される。

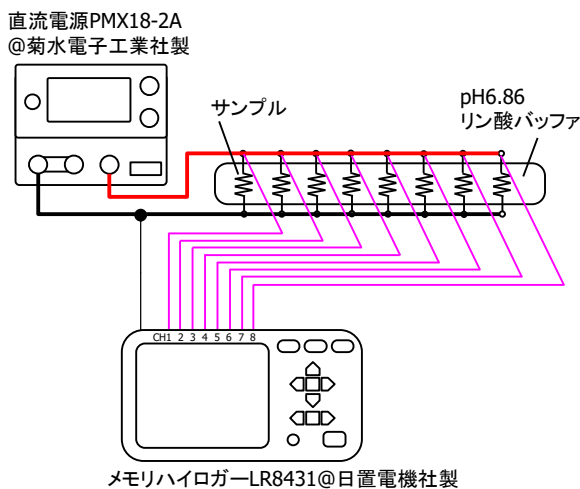


図 4. 測定系ブロック図.

### 3. 結果

製作した評価用サンプルのウェーハレベルの写真、組み立て後の写真を図 5 に、実際の測定の様子を図 6 に示す。配線サンプルを加工する際に、オーバエッチングにより配線が細くなってしまったため、幅  $10\ \mu\text{m}$  の設計値に対し  $6\ \mu\text{m}$  程度、抵抗値が  $16\ \text{k}\Omega$  程度となったが、計測には問題無い程度と判断した。17 日間電圧を  $1\ \text{V}$  継続印加し、メモリハイロガーで記録して、観察したところ、図 7 のようにどの条件も電圧変化は無く、溶断することは無かった。

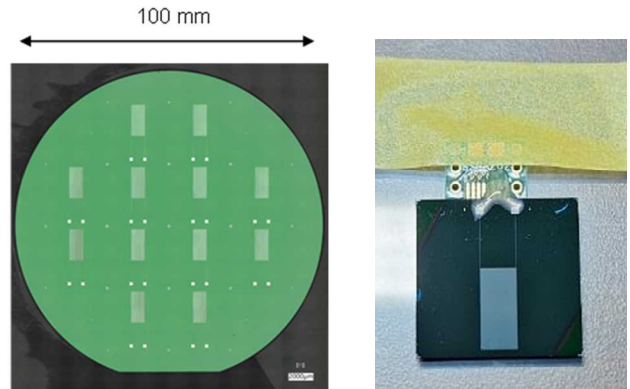


図 5. (a)ウェーハレベルの写真、  
(b)チップ組み立て後の写真.

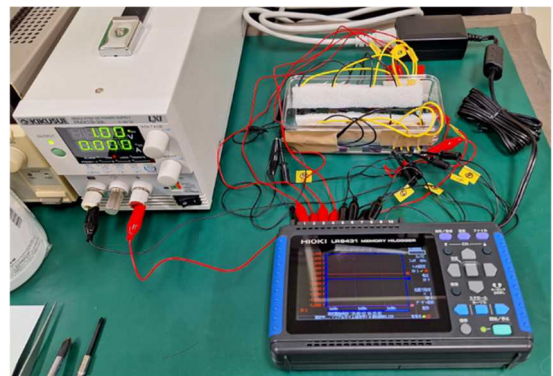


図 6. 測定系の写真.

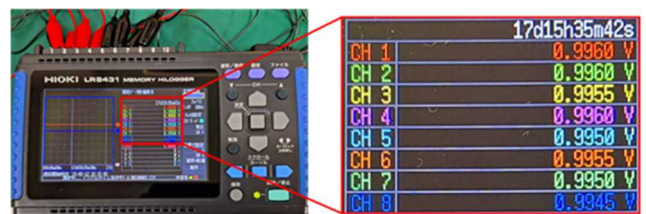


図 7. 計測結果.

### 4. 考察

以前、本学の LSI 工場で作成されたデバイスサンプルの一部の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、プラズマ CVD で成膜した  $\text{SiO}_2$  の端部に

シームが確認された。プラズマ CVD のガス種によっては、反応形態によりシームが発生することが報告されており<sup>7)</sup>、シームが原因でセンサチップが破壊したと考えていた。従って、SiO<sub>2</sub> 膜の耐水性が低いと考えていた。しかしながら、そのような結果ではなかった。200 nm 成膜した各種膜の SEM 観察を行ったところ、図 8 に示すように、どの条件もシームは確認されなかった。イオンイメージセンサは、様々な材料を加工、薄膜を積層して製作されるため、凹凸が形成される。今回のサンプルは、シンプルが構造のため、凹凸が実際とは異なるため、シームが発生していなかったのではないかと考えている。半導体デバイスは、各種材料自体が優れていても実際の構造に適用した場合、構造、応力、その他要因によって、本来の特性が得られない場合がある。今回の結果からは、2 週間程度の計測には今回選定したどの膜も材料自体の耐水性は問題無いことが確認された。実際のセンサに適用する場合は、構造も確認して適用するよう注意すべきと考えられる。

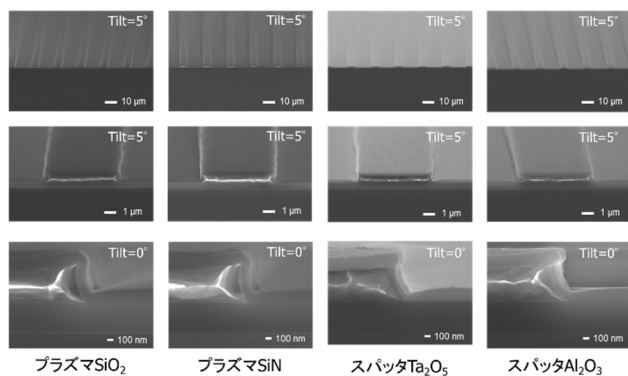


図 8. 断面観察結果.

## 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP24H02556 の助成を受けたものです。

## 参考文献

- [1] T. Hizawa, K. Sawada, H. Takao, M. Ishida, “Fabrication of a two-dimensional pH image sensor using a charge transfer technique”, *Sensors and Actuators B*, Volume 117, Issue 2, pp. 509-515, 2006.
- [2] T. Hizawa, J. Matsuo, T. Ishida, H. Takao, H. Abe, K. Sawada, M. Ishida, “32 × 32 pH image sensors for real time observation of biochemical phenomena”, *Technical Digest of 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems and Eurosensors XXI*,

TRANSDUCERS 2007 & EUROSENSORS XXI, p1311-1312, 2007.

[3] K. Sawada, H. Nakazawa, S. Takenaga, T. Hizawa, M. Futagawa, F. Dasai, T. Sakurai, K. Okumura, T. Hattori, M. Ishida, “Multimodal Bioimage Sensor”, *IEICE TRANSACTIONS ON FUNDAMENTALS OF ELECTRONICS COMMUNICATIONS AND COMPUTER SCIENCES E97A(3)*, p726-733, 2014.

[4] Y. Ogaeri, C. Kawakami, T. Hizawa, E. Shigetomi, Y. Shinozaki, T. Iwata, T. Noda, K. Takahashi, S. Koizumi, K. Sawada, “Hydrogen Ion Image Sensor with Barrel Array Diffusion Suppressor and Hippocampal Slice Imaging”, *Technical Digest of 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems and Eurosensors XXXIII, TRANSDUCERS 2019 and EUROSENSORS XXXIII*, p330-333, 2019.

[5] Y. N. Lee, K. Tanaka, K. Murakami, K. Ogasahara, S. Shimizu, Y. Kimura, T. Horio, T. Hizawa, T. Iwata, K. Takahashi, K. Sawada, “Super Spatial Resolution Pressure Image Sensor Based on a Bonding Technique of PvdF Film on Two Micrometer Pitch CMOS Potentiometric Sensor Array”, *2019 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems and Eurosensors XXXIII, TRANSDUCERS 2019 and EUROSENSORS XXXIII*, p2158-2161, 2019.

[6] K. Sakamoto, M. Madokoro, H. Horiuchi, J. Ishida, T. Horio, Y. Kimura, T. Hizawa, Y. J. Choi, K. Takahashi, T. Noda, J. Nabekura, K. Sawada, “Needle-Type 5-μm Pixel Pitch pH-Image Sensor and Imaging of Proton Emissions in the Cerebral Cortex”, *2021 21st International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, TRANSDUCERS 2021*, 2021.

[7] 菅原活郎, 向喜一郎, 亀井常彰, 大貫仁, 大和田伸郎, “薄膜形成技術”, *日立評論* 1989年5月号, p17-24., 1989.