

シリコンマイクロマシニング構造体への炭素の拡散による 微細炭化珪素型の開発

山口大学工学部 機械工学科

教授 南 和幸

(平成 14 年度研究開発助成 AF-2002010)

キーワード：シリコン、微細構造体、炭素拡散

1. 研究の目的と背景

光ファイバーを用いた情報通信技術の発達、家庭への光ファイバー通信の普及目的のため、ガラスやプラスチック製の微小な光学素子を大量かつ安価に製造するための塑性加工（モールドによる転写加工）による大量生産技術が必要とされている。耐熱性、耐摩耗性などが高い材料にセラミックスがあるが、じん性が低い、加工が難しい、などの問題があり、利用分野が限られている。特に微細なパターン、形状の型を作ることは困難である。

一方、シリコンマイクロマシニング（微細加工）技術の発達により、単結晶シリコンをエッチングで加工して、マイクロメートル、ナノメートルオーダーの微小・微細な構造体が製作可能になっている。単結晶シリコンは欠陥が少ないため疲労強度が高いため、機械の構造材料としても注目されている。このシリコン製微細構造体は、プラスチックモールドの型としての応用が期待されるが、シリコン単体では耐摩耗性が低くて実用的ではない。この対策として、表面の耐摩耗性向上のために耐摩耗コーティングを施す方法があるが、折角の型の微細構造を埋めてしまう欠点がある。

筆者らはシリコンに直接炭素を拡散させることにより、硬度の高い炭化珪素を形成する試みを行ってきた。これまで硬度の高い層の形成が確認されたが、炭化珪素形成は未確認であった。本論文では、炭素拡散源の比較ならびに炭化珪素形成の確認を行ったので報告する。

2. 炭素拡散源の形成方法

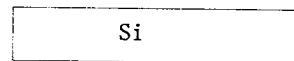
2.1 ポリイミドを用いた炭化膜の形成

シリコンに炭素を拡散させるためには、炭素拡散源をシリコン表面に、できれば拡散したい部分にだけ、形成する必要がある。図 1 にポリイミド薄膜を材料とした炭素拡散源の形成プロセスを示す。

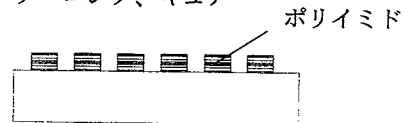
(1) シリコン基板洗浄後、(2) ポリイミド前駆体をスピコートする。感光性のある前駆体を使用することにより、フォトリソグラフィと同様に紫外線露光によりパターンを転写できる。これにより炭素拡散源のある場所と無い場所を作り、拡散層の形成確認を行う場合の比較対象を作ることができる。これをキュア（加熱脱水重合）させることにより、ポリイミド膜が形成される。キ

ュア後の膜厚が $1.5\mu\text{m}$ になるようにスピコート条件を設定した。(3) ポリイミド膜を真空中で 900°C 、3 時間加熱することにより炭化させる。真空炭化には後述の炭素拡散にも用いる自作の真空熱処理装置を用いた。

(1) Si 基板洗浄



(2) ポリイミド前駆体スピコート、 パターニング、キュア



(3) 真空炭化

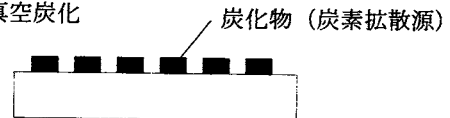


図 1 ポリイミド炭化による炭素拡散源の形成プロセス

いくつかのサンプルについて炭化前後の膜厚を測定した。測定結果を表 1 に示す。炭化により膜厚がほぼ半分になることが分かる。色もポリイミド特有の黄褐色から黒色に変化することが観察された。

表 1 炭化前後の膜厚変化

サンプル No.	場所	炭化前	炭化後
1	A	$1.1\mu\text{m}$	$0.5\mu\text{m}$
	B	$2.3\mu\text{m}$	$1.0\mu\text{m}$
2	A	$1.0\mu\text{m}$	$0.5\mu\text{m}$
	B	$2.5\mu\text{m}$	$1.0\mu\text{m}$

2.2 スパッタ炭素膜の形成

別の炭素拡散源として、マグネトロンスパッタリング

により堆積した炭素膜を用いた。炭素膜堆積条件を表2に示す。炭素膜厚は $0.5\mu\text{m}$ とした。基板をスパッタ装置にセットする直前に希フッ酸で酸化膜を除去した。

表2 炭素膜のスパッタ堆積条件

ガス種、流量	Ar, 20SCCM
圧力	3Pa
RF 電力	300W
スパッタ時間	90分
炭素膜厚	$0.5\mu\text{m}$

炭素膜はパターンニングし難いため、堆積時に基板の半分を別のシリコンまたはガラス基板で覆うことにより、炭素が堆積された部分とシリコンが露出した部分を形成した。

3. 炭素拡散実験

3.1 基板上的炭素源を用いた炭素拡散

ポリイミドの炭化膜およびスパッタ炭素膜を用いた炭素拡散を行った。拡散には図2に示す真空加熱装置を用いた。真空チャンバ内には通電加熱のタンタルヒータがあり、ヒーターと Si 基板が直接接触することを防ぎかつ均熱効果のある SiC 基板を介して Si 基板が置かれている。基板の温度測定には放射温度計を用いる。真空度

表3 炭素拡散条件

サンプル No.	拡散源	拡散条件
1	ポリイミド炭化膜	1100°C 、10 時間
2	ポリイミド炭化膜	1009°C 、10 時間
3	炭素スパッタ膜	1300°C 、10 時間

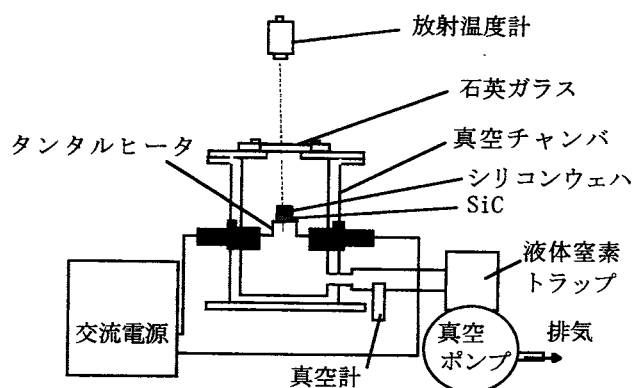


図2 真空熱処理装置

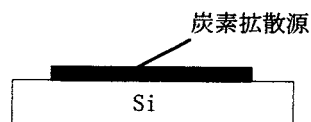
は 5×10^{-3} Torr で行った。図3に炭素拡散プロセスチャートを示す。またサンプルにより拡散条件を変えた。拡散条件の一覧を表3に示す。

拡散後に炭素膜の厚さの減少量を測定した。表4に示すようにいずれの試料についても減少していた。また、熱酸化で炭化膜の除去を行い、酸化膜除去後で段差を測定したところほとんど消失していた。

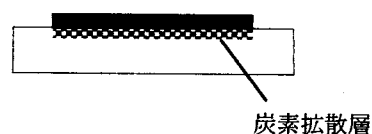
表4 炭素膜の厚さ変化

サンプル No.	拡散後の炭素膜厚変化 (μm)	
	位置	変化量
1	A	-0.1
	B	-0.2
2	A	-0.1
	B	-0.2
3	-0.25	

(1) 試料基板



(2) 高温真空中で炭素拡散 圧力 5×10^{-3} Torr



(3) Dry 熱酸化による炭素膜除去 (酸素雰囲気中 900°C 1 時間)、酸化膜除去



図3 炭素拡散プロセスチャート

3.2 ガス浸炭法による炭素拡散

一般の鋼製部品の浸炭に用いられているガス浸炭法の適用を試みた。浸炭には最高温度 960°C で 47 時間保持するレシピを用いた。拡散される部分とされない部分を分けるため、図4に示すように基板の一部を熱酸化膜で

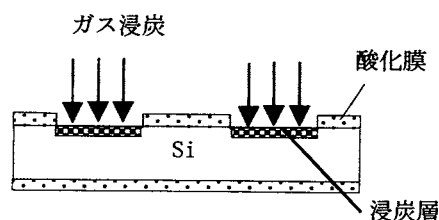


図4 ガス浸炭用試料

保護した試料を用いた。

浸炭後に図3(3)の炭化膜ならびに酸化膜の除去プロセスを行った。このサンプルをNo.4とした。

3. 拡散層の評価

3.1 シリコンエッチャントによるエッチング速度評価

炭素拡散した表面の一部をワックス等で保護し、シリコンエッチャント (HF系) に浸漬する。炭化珪素はシリコンエッチャントには溶けないので、炭化珪素が形成されていれば図5のようにシリコンだけがエッチングされて炭化珪素の下がえぐられるようにエッチングされるはずである。

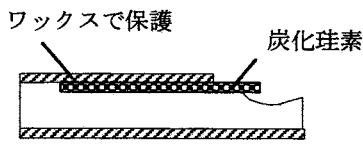
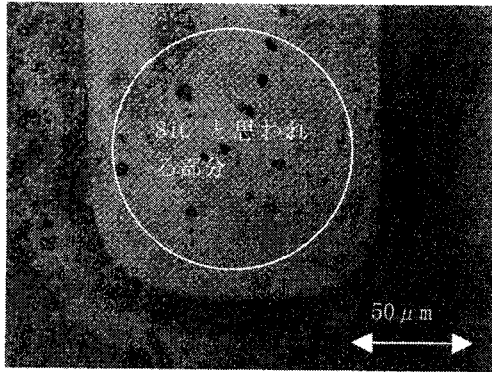
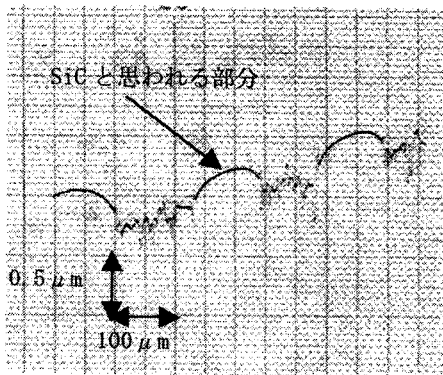


図5 シリコンの選択エッチング

サンプル No. 1-4 について、検討を行った結果、サンプル No. 1, 2, 3 について選択的なエッチングが確認された。顕微鏡観察写真と断面プロファイルの測定結果を図6~8に示す。SiCと思われる部分はエッチングが進ま



(a) 顕微鏡写真



(b) 断面プロファイル

図6 サンプル No. 1

ず、無拡散の部分との境界に段差が出来ていることが分かる。

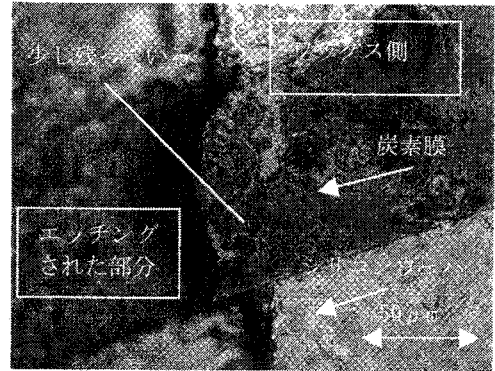
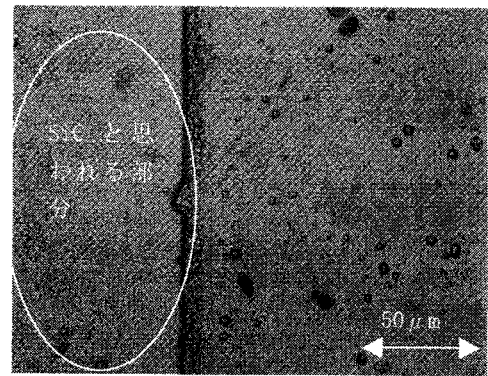
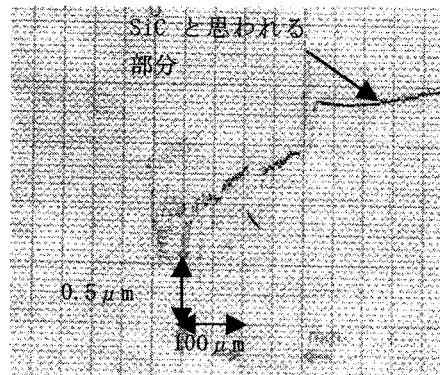


図7 サンプル No. 2



(a) 顕微鏡写真



(b) 断面プロファイル

図8 サンプル No. 3

3.2 電子プローブマイクロアナライザーによる組成・結合分析

SiC が形成されていると思われる部分、およびその周辺部について電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて、組成分析、化学結合状態の分析を行った。

サンプル1、サンプル3に関しては金属シリコンのみが検出され、炭素は検出されなかった。サンプル2に関しては SiC の形成が確認できた。サンプル2の測定個所

を図9に示す。図中 a 点について SiC に近似した X 線スペクトルが得られた。X 線スペクトルの測定結果を図 10 に示す。1 つのラインが SiC を形成しているときの Si のスペクトルで、もう一つのラインがサンプル 2 の a 点での Si のスペクトルである。金属 Si のスペクトルとは明らかに違い、SiC が形成されていると見なすことが出来る。



(a) 光学顕微鏡写真



(b) 電子顕微鏡写真 (反射電子像)

図 9 EPMA 測定箇所

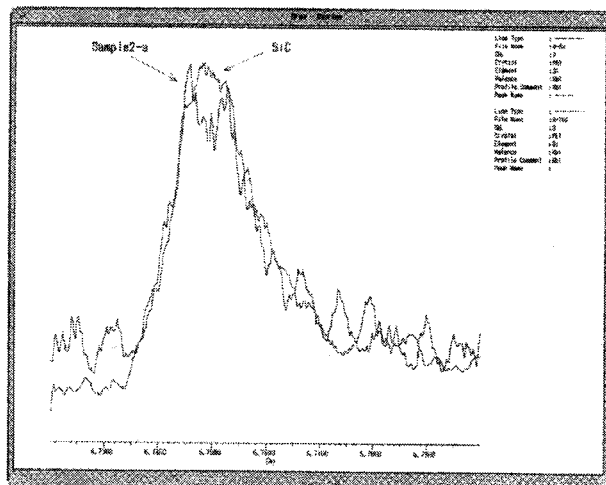


図 10 X 線スペクトル

SiC が検出できたのは a 点の局所的な部分であり、同じパターンの上でも他の点では SiC のスペクトルを検出できなかった。

3.3 考察

サンプル 1、3 においては、SiC が検出されなかったもののシリコンエッチングにより拡散部と非拡散部で明確な差が出ている。サンプル 2 の a 点以外では SiC のスペクトルが得られなかった場合と同じである。恐らく SiC の形成層は極めて薄かったか、あるいは熱酸化の行程により SiC のほとんどが SiO_2 になって除去され、EPMA では下地の金属シリコンのスペクトルに隠れて見えなかったものと考えられる。今後は炭素除去行程には酸素プラズマエッチングなどの SiC 層にダメージを与えない方法を検討する必要がある。

4. シリコンマイクロマシニングによる微細構造体の製作

2 つのシリコン微細構造体の製作を試みている。その 1 つを図 11 に示す。直径 $60\mu\text{m}$ のお椀型のくぼみを付けたシリコン構造体であり、パターンニングしたポリイミド炭化膜をマスクにして、シリコンを等方エッチングすることにより製作する。これは微小なガラスレンズ群を製作するためのシリコン型であり、このシリコン型に炭素拡散層を形成した後、高温でガラスを押しつけることによりレンズ形状をガラスに転写する。

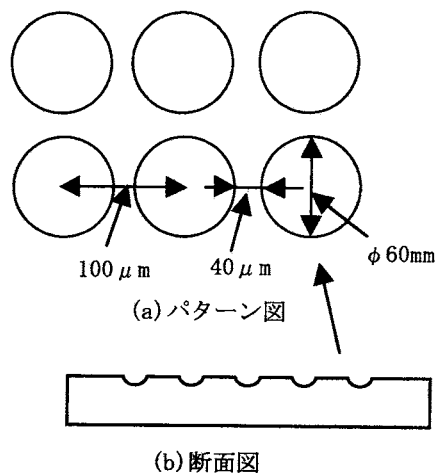


図 11 微小レンズモールド用 Si 構造体

また、原子レベルで尖ったシリコン微小パイロの製作するための結晶異方性エッチングを用いた製作プロセスも開発中である。

5. まとめ

本研究において、シリコンに炭素を拡散するプロセスを検討し、ポリイミド炭化膜では炭化珪素を形成できることが示された。また、炭素スパッタ膜でも炭化珪素が形成できる可能性が示された。しかし、炭化

膜除去法に問題があり、その炭化珪素形成条件、空間選択的形成方法などを確立することができなかった。

今後は、炭化膜の除去法などのプロセスの改良により、形成できた炭化珪素を確実に表面に残す方法を確立すると共に、拡散条件と炭化珪素膜厚の関係などを明確にして行く予定である。

謝辞

炭化珪素の形成を確認するための EPMA において、島津製作所 元森氏のご協力いただいた。またガス浸炭では (株) オーネックス山口 井本氏のご協力をいただいた。ここに感謝の意を表す。