研究論文

MEMS プロセス技術の開発研究（第 3 報）

佐藤　健*　宮口　孝司*　坂井　朋之*

Development of MEMS Process Technology 3rd Report

SATOU Takeshi*, MIYAGUCHI Takashi* and SAKAI Tomoyuki*

抄　　録

微細パターン描画，スパッタリングやドライエッチングなど，これまでに蓄積してきた MEMS 基本技術を応用し，新規の MEMS 製品の設計・試作を進めてきた。薄膜ガスセンサでは，MEMS 技術を利用し，感ガス材に貴金属触媒と微細形状を付与することにより，ガス感度を向上させた。また，光導波路では，専用 CAD による設計をもとに，レジストマスクを形成し，さらにドライエッチングにより光導波路をシリコン基板上に形成した。

1．緒　　言

MEMS は，フォトリソグラフィーに代表される半導体製造技術などを応用した微細加工技術，もしくはその製品群をいう。

この技術は，機械要素と同時に電子回路も同一チップ上に形成でき，高付加価値な微小部品の製造に有利な技術である。

現在，自動車のエアバッグに使われる加速度センサなど，各種小型センサ，携帯電話部品，インクジェットヘッドなど，様々な製品に応用が拡大している。

本研究は，MEMS プロセスの要素技術を開発し，県内企業へ移転，普及することを目的として行ってきた[1),2)]。

図 1 は，本研究の一環で設計・試作したシリコン電子銃アレイである。シリコン基板上にクロムのマスクを形成し，等方性ドライエッチングを行うことにより，ピッチ 10μm，高さ 5μm の先鋭な形状を形成した。

本研究の進め方としては，このような微細部品の設計・試作を通して，パターン形成，成膜技術，ドライエッチング技術など，MEMS の要素技術を確立し，これらをもとに新規の MEMS 製品への展開を進めている。

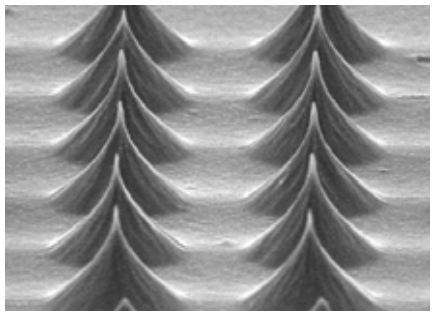


図 1　シリコン電子銃アレイ

本報告では，昨年度から継続して検討してきた薄膜ガスセンサと光導波路について，研究の進捗を報告する。

なお，本研究を進めるにあたっては，財団法人にいがた産業創造機構のナノテク研究センター内に設置されている MEMS 装置を主に利用した。

2．ガスセンサの試作

2.1　ガス検知の原理

アルコールや一酸化炭素など，可燃性ガスの検知方式の一つに，酸化スズなどの酸化物半導体を感ガス材として利用する方法がある。これ

* 研究開発センター
レーザー・ナノテク研究室

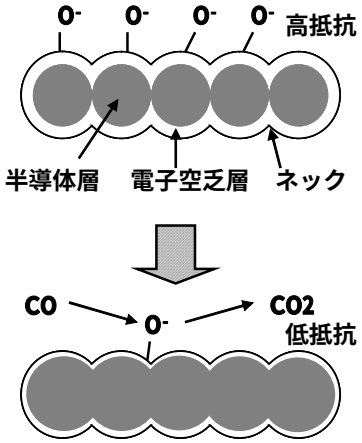


図 2　n 型半導体のガス検知モデル

は，感ガス材の表面でガスが吸着反応することにより生じる電気抵抗変化を利用している。

図 2 にガス検知のメカニズムを模式的に示した。感ガス材は，n 型半導体の酸化物粒子を焼結した多孔質体であるため，ネックと呼ばれる微粒子の結合部が多数存在している。

これを 200～500℃の高温に保持すると，表面に酸素が吸着する。酸素は半導体側から電子を引抜き，負電荷となって吸着するため，n 型半導体の場合，表面に電子空乏層が形成される。特にネック部では，電子の伝導経路が狭い，あるいは，閉じた状態になるため，感ガス材の抵抗は大きい値を示す。

ここに一酸化炭素などの可燃性ガスが流入してくると，表面の吸着酸素が除去されて電気抵抗が著しく低下する。このメカニズムは，“ネック伝導モデル”として広く知られている [3]。抵抗の変化はガス濃度に依存するので検知が可能となる。一般的に粒子径が小さいほどネック密度が高くなるので感度が向上する。

また，半導体ガスセンサでは，感ガス材に貴金属を添加することにより，増感作用とガス選択性が得られることがわかっている [4]。白金，パラジウムなどが主に使用され，センサ材料の第 2，第 3 成分として添加される。

従来この種のセンサは，液相法などで作製した n 型半導体の酸化物微粒子をペースト化し，基板上に塗布・焼結することにより作製されることが多い。この方式は厚膜法（厚膜センサ）と呼ばれている。

一方，スパッタリングやエッチング技術などを利用して作製する方式を薄膜法（薄膜センサ）と呼ぶが，実用化はあまり進んでいないのが現状である [5]。

昨年度から，薄膜法によるガスセンサの試作を進めてきたが，本年度は，スパッタリングによる触媒担持と MEMS プロセスによる微細形状付与を検討し，感度向上を目指した。

2.2　実験

厚さ 1mm のアルミナ基板に芝浦メカトロニクス製スパッタリング装置 CFS-4EP-LL を用いて，表 1 の条件で Pt 電極と SnO_2 の薄膜を形成した。電極間隔と抵抗体幅はそれぞれ 2mm とした。

次に，管状炉（いすず製作所製 EPKRO-14K）を用い，空気中で 650℃-8hour の焼成をして薄膜センサを作製した。

試作したセンサの外観を図 3 に示す。

参照試料として，液相法による SnO_2 粒子を用いた厚膜センサを試作した。作製方法は以下のとおりである。

表 1　スパッタリング条件

	電極	感ガス材
ﾀｰｹﾞｯﾄ材質	Pt	SnO_2
Ar流量(sccm)	25	17.5
O_2流量(sccm)	0	7.5
出力(W)	250	250
時間(min)	10	3
膜厚(nm)	300	80

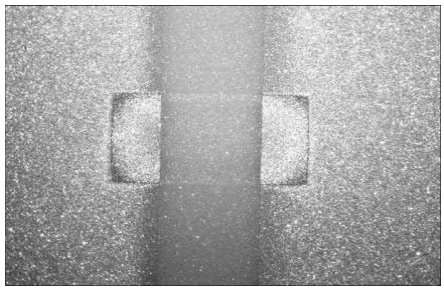


図 3　ガスセンサの外観

塩化スズ五水和物 17.5g を 100ml の純水に溶解させ，撹拌しながら 25%アンモニア水を pH が 10 を超えるまで滴下し，水和酸化スズの分散液を作製した。次に，デカンテーションを 3 回行い，沈殿を自然乾燥した後，500℃-2hour の加熱をして SnO_2 粉末を作製した。

この粉末を乳鉢で純水を少量加えながら粉砕してペースト状にし，上と同じ方法で Pt 電極を形成したアルミナ基板上に厚さ 25μm，幅 2mm で塗布し，650℃-8hour で焼結してセンサを作製した。

作製したセンサは，裏面にセラミックヒーターを取付け，350℃に加熱した状態でガス雰囲気における抵抗値 *Rg* と空気中の抵抗値 *Ra* を測定し，ガス感度 *Ra/Rg* を算出した。

なお，被検ガスには 100ppm と 1000ppm の CO を混合した空気を用いた。

次に，ガス感度への触媒担持の効果を評価するため，スパッタリング成膜した SnO_2 表面に，Pt を膜厚 4nm でスパッタリングした。これを 650℃-8hour で焼成し，ガス感度を測定した。

さらに，ガス感度に対する微細形状付与の効果を評価するため，以下の実験を行った。

アルミナ基板の Pt 電極間に SiO_2 を 100nm スパッタリングした。その上に東京応化工業製フォトレジスト OFPR-800（20cP）を用いて，ライン＆スペース（L/S）5μm のレジストマスクを形成した。L/S パターンは，電極を結ぶ方向に対して直交するようにした。

その上に SiO_2 を再び 100nm スパッタリングし，リフトオフ法により段差形状を形成した。

次に，SnO_2 を 80nm，Pt を 4nm スパッタリングして，650℃-8hour の焼成をしてセンサを作製した。

2.3　実験結果と考察

図 4 に薄膜法と厚膜法によるガスセンサの CO に対するガス感度を示す。図より，厚膜センサのガス感度は大きいが，薄膜センサではほとんどガスを検知しなかった。

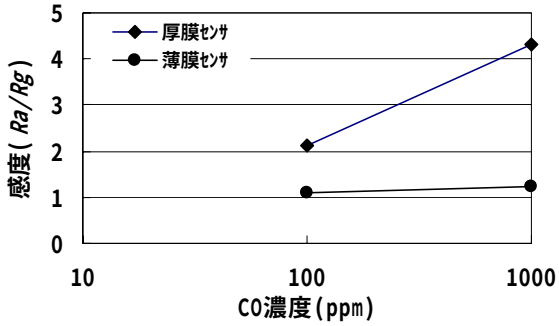
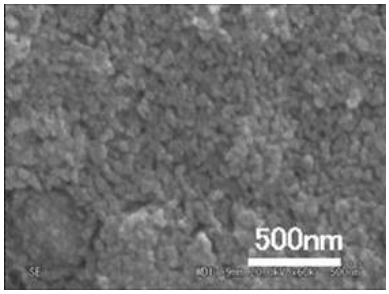
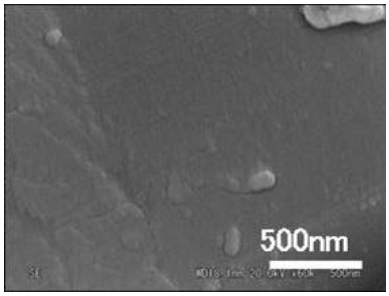


図 4　各センサのガス感度



(a)　液相法による厚膜センサ



(b)　スパッタリングによる薄膜センサ

図 5　各センサの表面状態

図 5 は，それぞれのセンサの感ガス材の表面を SEM で観察したものである。（a）は，液相法で作製した SnO_2 粒子を焼結したものであるので，ネックが多数存在しているのが観察される。前項図 2 のメカニズムにより，大きな感度を示したと考えられる。これに対して（b）のスパッタリングによる薄膜センサは，全体が平坦に成膜されネックが少ない。このため，電子空乏層の減少が電気抵抗の変化に十分反映されず，大きな感度が得られないと考えられる。

図 6 に SnO_2 表面に Pt 触媒をスパッタリングし，焼成した状態を示す。SnO_2 の表面に Pt が微粒化した状態で担持されている。

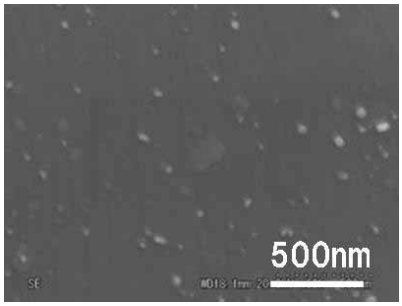
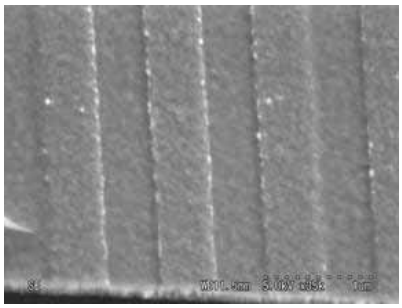


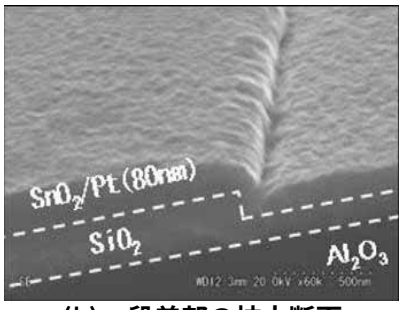
図 6　センサ表面に担持された触媒粒子

図 7 は，SiO_2 で段差形状を形成し，その上から SnO_2 と Pt 触媒をスパッタリングして作製したセンサである。（a）は全体形状，（b）は段差部分の拡大断面を示す。

段差部分で SnO_2 の薄膜にネックに類似した形状が形成されている。



(a)　段差形状外観



(b)　段差部の拡大断面

図 7　段差形状を付与したセンサ

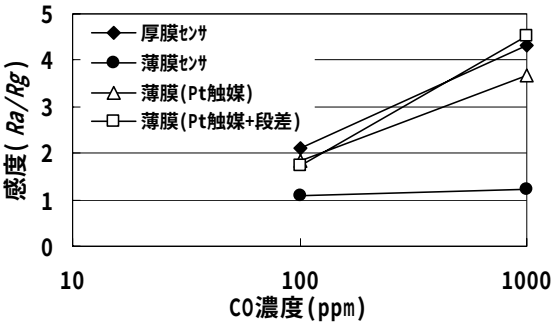


図 8　触媒担時と段差形成の影響

これらのセンサの感度を測定した結果を図 8 に示す。ガス感度は，スパッタリング成膜のみの場合と比較して大きく向上しており，厚膜法で作製したセンサとほぼ同等のガス感度が得られた。

試作した段差は，微粒子から作製した厚膜センサのネックに相当すると考えられる。今回試作した段差は，比較的粗い L/S パターンであり，高さも SnO_2 の膜厚とほぼ同等とした。より感度を向上させるには，ネックに相当する部分が高密度かつ狭くなるような形状の検討が必要と考えられる。

3．光導波路の試作

光集積回路では，光の波長程度の間隔で隣接する導波路間で相互のモードを結合することによって光を他の導波路に導くことができる方向性結合器とよばれる素子が多用される。この素子は信号の遅延やノイズの発生源となる光の反射が無いため，光の結合には最適である。また，シリコン導波路 [6]は光を強く閉じ込めることが可能で，素子の大きさを 10 分の 1 以下にすることが可能であるが，シリコン導波路を用いた方向性結合器では，光導波路の間隔が 0.3μm 程度と非常に狭く，エッチング条件を最適化することが難しい。本研究では，幅 0.3μm，高さ 0.4μm の方形導波路を 0.3μm の間隔で隣接させた方向性結合器モデルを試作した。

3.1　実験

図 9 に実験に用いた SOI 基板の構造を示す。シリコン導波路は Si①層をエッチングすることで作製した。入手した SOI 基板の SiO_2 層は 500μm，Si①層は 5μm であったが，シングルモード条件を満たすシリコン導波路の高さにするため，SF_6 ドライエッチングによって，Si①層の厚さを約 0.4μm まで薄膜化した。Si①層の膜厚は，光学式膜厚計（Filmetrics F20）を用いて測定した。

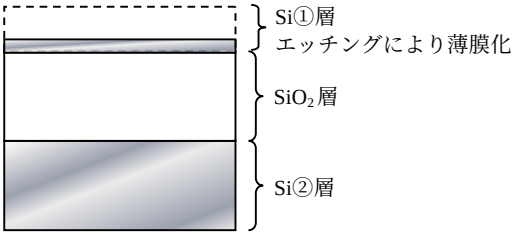


図 9　実験に用いた SOI 基板の構造
（寸法比率は実物と異なる）

SOI 基板に，ネガレジスト（ローム・アンド・ハース　SAL601）を塗布，ベークした後，電子線描画装置（日立ハイテク S-4300SE　東京テクノロジー　Beam Draw）により露光した。露光後，ポストベーク，現像を行い，レジストパターンを形成した。その後，ドライエッチング装置（住友精密工業 Multiplex ASE-HRME）で異方性エッチングを行った。

3.2　実験結果および考察

これまでは，電子線描画装置によって形成したレジストパターンをドライエッチングすると，レジストが分解し，微細なパターンをシリコンに転写することができなかった。レジスト分解の原因は，エッチングの際に流していた O_2 にあると考え，O_2 を使用しないレシピでエッチングを行ったところ，レジストの分解が抑えられることを見出した。図 10 に試作したシリコン導波路モデルを示す。導波路パターンが精度良くシリコンに転写されている。異方性エッチングを行った後，残ったレジストは O_2 プラズマで分解除去した。

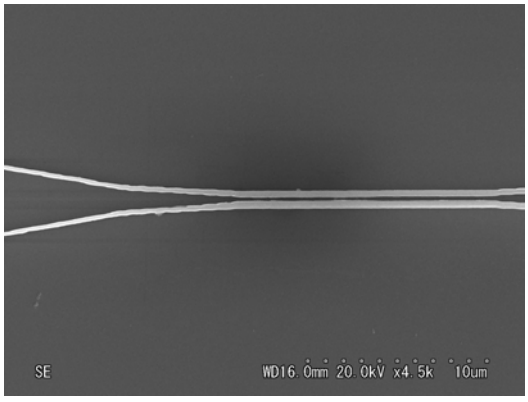


図 10　試作したシリコン導波路モデル

従来，電子線描画装置を用いた，シリコンの微細パターンエッチングでは，SiO_2 薄膜を用いたリフトオフ手法を経由する必要があったが，今回確立したエッチング条件を用いることによって，任意の数百 nm サイズの微細シリコン形状を直接作製することが可能になり，試作時間を削減することができた。さらに，リフトオフ時に発生するパターン端のめくれ等に起因する転写精度低下も防止できることから，転写精度も大幅に向上させることができた。

4．結　　言

(1) 薄膜ガスセンサ試作において，感ガス材である酸化スズ薄膜に白金触媒を担持し，微細形状を付与することにより，一酸化炭素に対する感度が向上することがわかった。

(2)SOI 基板上に，幅 0.3μm，高さ 0.4 μm，間隔 0.3μm の方向性結合器の試作を行い，電子線描画装置による微細パターンをシリコン上に直接加工する手法を確立した。

参考文献

1) 渡邊，坂井，長谷川，佐藤，“ MEMS プロセス技術の開発研究（第 1 報）”，工業技術研究報告書，34，2005，p.17-22.
2) 坂井，長谷川，佐藤，“ MEMS プロセス技術の開発研究（第 2 報）”，工業技術研究報告書，35，2006，p.3-9.
3) 光藤，“ ガスセンサー”，セラミックス，15，5，1980，p.339-345.
4) 片岡ほか，“ センサハンドブック”，培風館，1986，p.525-535.
5) 権田ほか，“ 21 世紀版薄膜作製応用ハンドブック”，NTS，2003，p.1038-1040.
6) 和田，キマリング，“ 高度情報化社会に向けた Si フォトニクスの将来展望”，応用物理，2，2007， p.141-147.