

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4482912号
(P4482912)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.

F I

B 8 1 C 99/00 (2010.01)

B 8 1 C 5/00

請求項の数 16 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-553802 (P2004-553802)	(73) 特許権者	000102511
(86) (22) 出願日	平成15年11月17日(2003.11.17)		S M C株式会社
(65) 公表番号	特表2006-506239 (P2006-506239A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公表日	平成18年2月23日(2006.2.23)	(74) 代理人	100077665
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/036669		弁理士 千葉 剛宏
(87) 国際公開番号	W02004/047148	(72) 発明者	ハリス, ジェイムズ・エム
(87) 国際公開日	平成16年6月3日(2004.6.3)		アメリカ合衆国カリフォルニア州9402
審査請求日	平成17年7月15日(2005.7.15)		5, メンロ・パーク, ローズ・アベニュー
(31) 優先権主張番号	10/298,847		969
(32) 優先日	平成14年11月18日(2002.11.18)	(72) 発明者	パテル, サプナ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国カリフォルニア州9453
			8, フレモント, ハート・コモン 341
			0
		審査官	馬場 進吾
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン・デバイスの耐食性チャネルの製造および試験の方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素原子による腐食からシリコン・デバイスの湿潤経路を保護するため、および前記保護の妥当性を試験するための方法であって、

フッ素原子によって不活性化される材料で前記湿潤経路をコートするステップと、

前記材料を不活性化し且つ湿潤経路の何れの露出したシリコンも腐食する、フッ素原子を含むガス環境に、前記湿潤経路を暴露するステップと、

前記湿潤経路内にコートされた前記材料と前記ガスとが反応して保護膜が形成された後に、前記シリコン・デバイスを動作させるステップと、

前記シリコン・デバイスが正常に動作する場合に前記湿潤経路がフッ素原子による腐食から保護されていると判定するステップと、

を備え、

前記ガス環境が、有効フッ素対炭素比 > 2 のフッ素化炭化水素を含む、方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、前記材料が、シリコンと共晶結合を形成することができる材料である、方法。

【請求項3】

請求項1に記載の方法であって、前記シリコン・デバイスが、その少なくとも1つがシリコンである結合した2つのウェハの少なくとも一部からなり、前記ウェハを結合する前に、前記湿潤経路に対応する前記ウェハの領域に前記材料がコートされる、方法。

10

20

【請求項 4】

請求項 3 に記載の方法であって、前記材料が、シリコンと共晶結合を形成することができる材料である、方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、前記ウェハの 1 つのウェハの結合領域も前記材料でコートされ、2 つの前記ウェハが共晶結合により共に結合される、方法。

【請求項 6】

請求項 1 または 5 に記載の方法であって、前記材料がアルミニウムである、方法。

【請求項 7】

請求項 1 または 5 に記載の方法であって、前記材料がニッケルである、方法。

10

【請求項 8】

フッ素原子による腐食からシリコン・デバイスの湿潤経路を保護するため、および前記保護の妥当性を試験するための方法であって、

フッ素原子によって不活性化される材料で前記湿潤経路をコートするステップと、

前記材料を不活性化し且つ湿潤経路の何れの露出したシリコンも腐食する、フッ素原子を含むガス環境に、前記湿潤経路を暴露するステップと、

前記湿潤経路内にコートされた前記材料と前記ガスとが反応して保護膜が形成された後に、前記シリコン・デバイスを動作させるステップと、

前記シリコン・デバイスが正常に動作する場合に前記湿潤経路がフッ素原子による腐食から保護されていると判定するステップと、

20

を備え、

前記ガス環境が、プラズマ放電によって活性化された CF_4 である、方法。

【請求項 9】

フッ素原子による腐食からシリコン・デバイスの湿潤経路を保護するため、および前記保護の妥当性を試験するための方法であって、

フッ素原子によって不活性化される材料で前記湿潤経路をコートするステップと、

前記材料を不活性化し且つ湿潤経路の何れの露出したシリコンも腐食する、フッ素原子を含むガス環境に、前記湿潤経路を暴露するステップと、

前記湿潤経路内にコートされた前記材料と前記ガスとが反応して保護膜が形成された後に、前記シリコン・デバイスを動作させるステップと、

30

前記シリコン・デバイスが正常に動作する場合に前記湿潤経路がフッ素原子による腐食から保護されていると判定するステップと、

を備え、

前記材料を不活性化した後に、前記湿潤経路を流体による腐食から更に保護するために、前記湿潤経路を、有効フッ素対炭素比 2 のフッ素化炭化水素ガスに暴露する、方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法であって、前記フッ素化炭化水素ガスが C_4F_8 である、方法。

【請求項 11】

流体による腐食からシリコン・デバイスの湿潤経路を保護するため、および前記保護の妥当性を試験するための方法であって、

40

前記流体による腐食からシリコンを保護し且つフッ素によって不活性化され、又はフッ素に対して抵抗性を有する有機化合物で、前記湿潤経路をコートするステップと、

前記湿潤経路の何れの露出したシリコンも腐食する、フッ素原子を含むガス環境に、前記湿潤経路を暴露するステップと、

前記湿潤経路内にコートされた前記材料と前記ガスとが反応して保護膜が形成された後に、前記シリコン・デバイスを動作させるステップと、

前記シリコン・デバイスが正常に動作する場合に前記湿潤経路がフッ素原子による腐食から保護されていると判定するステップと、

を備え、

前記ガス環境が、プラズマ放電によって活性化された CF_4 である、方法。

50

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載の方法であって、前記シリコン・デバイスが少なくとも 2 つのシリコン・ウェハからなり、2 つの前記ウェハが前記有機化合物で結合される、方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法であって、前記有機化合物がベンゾシクロブテンである、方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 1 に記載の方法であって、前記湿潤経路が前記有機化合物をコートされた後に、前記湿潤経路を前記流体による腐食から更に保護するために、前記湿潤経路を、有効フッ素対炭素比 2 のフッ素化炭化水素ガスに暴露する、方法。

10

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の方法であって、前記フッ素化炭化水素ガスが C_4F_8 である、方法。

【請求項 1 6】

流体による腐食からシリコン・デバイスの湿潤経路を保護するため、および前記保護の妥当性を試験するための方法であって、

前記流体による腐食からシリコンを保護し且つフッ素によって不活性化され、又はフッ素に対して抵抗性を有する有機化合物で、前記湿潤経路をコートするステップと、

前記湿潤経路の何れの露出したシリコンも腐食する、フッ素原子を含むガス環境に、前記湿潤経路を暴露するステップと、

前記湿潤経路内にコートされた前記材料と前記ガスとが反応して保護膜が形成された後に、前記シリコン・デバイスを動作させるステップと、

20

前記シリコン・デバイスが正常に動作する場合に前記湿潤経路がフッ素原子による腐食から保護されていると判定するステップと、

を備え、

前記ガス環境が、有効フッ素対炭素比 > 2 のフッ素化炭化水素を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にシリコン・デバイス（MEMS デバイスを含む）に関し、より具体的には、シリコン・デバイスの耐食性チャネルを作製および試験する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

半導体産業における比較的最近の進歩は、半導体及び医薬品製造プロセスにおいて微小電気機械システム（MEMS）を使用することである。MEMS デバイスは、通常、アクチュエータ、ミラー、レバー、ダイヤフラム、又はセンサなどの小型化された機械部品を含むシリコン・チップである。MEMS デバイスは、電子回路も含むことができる。

【0003】

MEMS デバイスが半導体及び医薬品製造プロセスで使用される場合、それらは、こうしたプロセスで使用される化学的及び生化学的な物質に暴露される。動作中に流体（即ち、ガス又は液体）に暴露される MEMS デバイスの部分は、通常「湿潤経路（wetted path）」と呼ばれる。湿潤経路は、主流路（即ち、流体が移動することを意図された経路）とは異なる可能性がある。何故なら、流体は、しばしば「デッド・ボリューム」と呼ばれる、主流路ではないオープン・スペースに入り込む可能性があるからである。

40

【0004】

湿潤経路を形成する MEMS デバイスの材料は、このデバイスを流れる流体からの腐食又は攻撃に耐えることができないなければならない。腐食性の流体が存在するところでの用途では、湿潤経路内の材料が肝心であり、存在するすべての材料の適合性が不可欠である。半導体又は医薬品の産業で使用されるような高純度を要する製品では、わずかな腐食でも許容できない。

【0005】

50

通常MEMSデバイスは少なくとも部分的にシリコン・ウェハによって構成されているので、多くのMEMSデバイスでは、湿潤経路はシリコン・チャンネルから形成される。それぞれ「オン」及び「オフ」の状態にある、図1のA及びBに示されたマイクロバルブは、湿潤経路にシリコンを有するMEMSデバイスの一例である。このバルブは、流体の流れを微細に制御するのに使用される。マイクロバルブは、ヒータ・プレート22、ダイヤフラム・プレート28、及びチャンネル・プレート30を含む。

【0006】

シリコン・ウェハから形成されているチャンネル・プレート30は、入口ポート32及び出口ポート34を含む。図示されたバルブは、図1Aに示されたように、入口ポート32に入る流体が通常はバルブ100を通して自由に移動でき、出口ポート34を介して出て行くことができるという点で、常時開バルブである。常時閉バルブの一例は、米国特許第6149123号（「123特許」）に記載されており、その内容が本明細書に完全に開示された如くに、その内容を参照により本明細書に組み込む。

【0007】

ダイヤフラム・プレート28は、熱空気（thermopneumatic）液体を保持する空胴41を含む。熱空気液体は、ヒータ・プレート22のチャンネル56を通して延在している。バルブに関連した制御回路（図示せず）がバルブを閉じることを指示すると、ヒータ・プレート22が熱空気液体を暖める。シリコン・ウェハから形成されるダイヤフラム・プレート28は、可撓性のダイヤフラム44を含む。熱空気液体は加熱されると膨張して、ダイヤフラム44を曲げさせて入口ポート32をふさぐ。図1Bに示されるように、入口ポート32が閉鎖されると、バルブが閉じられ、流体の流れは極度に制約される（例えば、1sccm未満）。

【0008】

バルブ100の湿潤経路は、空胴43、入口ポート及び出口ポート32、34、並びにこれらの周りの露出される面であり、その全てはチャンネル・プレート30及びダイヤフラム・プレート28から形成される。これら2つのプレート28、30はシリコン・ウェハから作られるので、湿潤経路はシリコン・チャンネルである。

【0009】

バルブ100に動作が類似のバルブが、米国特許第4996646号（「646特許」）に記載されている。常時開バルブの別の例が、米国特許第6129331（「331特許」）に記載されている。この「646特許及び「331特許の内容は、それらが本明細書に完全に開示された如くに、参照により本明細書に組み込まれる。

【0010】

上記の如く、図1A及びBに示されたバルブなどのMEMSデバイスを通じて流れる流体は、デバイスを腐食してはならない。例えば、流体が図1A及びBのバルブを十分に腐食するものである場合は、シリコンの薄層から成るダイヤフラム44は、動作中に壊れることになる。更に、半導体又は医薬品プロセスの清潔度が、こうした流体とシリコンとの反応による生成物によって損なわれる恐れがある。シリコンは殆どのプロセス・ガス及び単成分の酸とは反応しないが、原子状フッ素F、及び自然に原子状フッ素に解離することができる他の化合物とは、反応する。シリコン原子Siは、フッ素原子と反応してSiF₄を形成する。SiF₄は、表面から蒸発する揮発性成分であり、シリコンを腐食する。従って、湿潤経路をフッ素から保護する必要がある。

【0011】

更に、液状塩基（例えば、pH>8）又は混酸の中には、シリコンを腐食するものがある。従って、こうした流体から湿潤経路を保護する必要もある。

【0012】

フッ素でシリコンをエッチングする半導体製造プロセスでは、エッチングが望まれないウェハ部分を覆うために、マスクを使用することが多い。こうしたマスクは、フッ素と反応しない又は非常にゆっくり反応する材料から成る。こうした材料の例は、SiO₂、Si₃N₄、フォトレジスト、又はアルミニウムまたはニッケルの金属膜である。しかし、

10

20

30

40

50

これらのマスク及び対応するプロセスは、シリコンを選択的にエッチングするために使用されており、MEMSデバイスの湿潤経路をフッ素又は他の元素による腐食から長期的に保護するために使用されたものではない。更に、こうした方法は、保護材料の被覆が不十分なデバイスを識別するための手段を提供しない。

【0013】

更に、こうした方法は、通常、アルミニウムまたはニッケル層を CF_3 ガスまたは F_2 ガスに暴露することによって、アルミニウムまたはニッケルの保護金属膜を作製することを伴う。この場合、これらのガス中のフッ素が金属と反応して、非揮発性のフッ素化合物から成る膜を金属上に形成する。膜の形成が、アルミニウムまたはニッケル上に「不活性化層」を提供する。フッ素が反応して不揮発性化合物を作るアルミニウム及びニッケルなどの材料は、これらの不活性化層を形成することが知られている。 CF_3 または F_2 を使用することに伴う問題は、こうしたガスが腐食性及び著しい毒性を有し、不活性化プロセスを危険で困難で高価なものにしていることである。例えば、シリコンを CF_3 に暴露すると、著しい熱が発生し、MEMSデバイス及び関連する装置の破滅的な故障を引き起こす恐れがある。

10

【0014】

アルミニウム、ニッケル、または他の保護層等の材料を多層シリコンMEMSデバイスの湿潤経路に適用することは、別の課題を呈する。バルブ100などのMEMSデバイスの中には、融着結合された2又は複数のシリコン・ウェハからなるものがある。融着結合は、従来の蒸着または電気めっき技術を用いて接するのが困難な隠された流路を作る。従って、こうした技術は多層MEMSデバイスには適切でない。原子層堆積（「ALD」）プロセスは、こうした隠された流路へより容易に届くことができるが、既知の真のALD技術は、アルミニウムなどの材料を、シリコンを適切に保護するのに十分な厚みの層に堆積させることができない。

20

【0015】

MEMSデバイスの隠された経路は、湿潤経路の完全な保護を確実にすることについての課題も提起する。保護膜の潜在的な欠陥を耐環境で使用する前に排除することは、非常に重要である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0016】

従って、耐フッ素（及び/又は耐塩基または耐混酸）材料を、単一または多層のMEMSデバイスの湿潤経路に堆積し、不活性化し、試験する方法であって、信頼性があり、完全であり、不活性化層を得るために好ましくは CF_3 または F_2 よりも毒性及び腐食性が低い化合物を使用する方法が、必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0017】

一実施形態によれば、MEMSデバイスの湿潤経路には、フッ素によって不活性化できる材料がコートされる。次いで、このデバイスは、自然に、又は、好ましくは、プラズマまたは他のエネルギー源によって活性化されると、活性フッ素成分に分解するガスに、暴露される。こうしたガスの一例は CF_4 である。このガスは、 CF_3 などの反応性ガスよりも容易に安全に扱える、不活性のガスである。このガスは、この材料を不活性化し、どんな露出したシリコンも腐食する。デバイスは、湿潤経路のどのような許容できない腐食でもデバイスを故障させるようなやり方で、試験される。デバイスが正常に動作するなら、湿潤経路はフッ素による腐食に抵抗性があると考えられる。

40

【0018】

上述のように、多くのMEMSデバイスは、結合された2つのウェハからなる。一実施形態では、各ウェハの少なくとも一部分に、結合前に、フッ素によって不活性化でき且つシリコンと共晶結合を形成することができる材料がコートされる。次いで、ウェハは、 CF_4 または他の類似のガスに暴露される前に、この材料とシリコンとの間の共晶結合によ

50

って取り付けられる。

【 0 0 1 9 】

選択された材料を結合前に適用することによって、おそらくは、結合後に形成される隠れた流路を含めての湿潤経路に相当する全ての部分にこの材料が適切にコートされる。更に、シリコンと共晶結合を形成することができる材料を選ぶということは、この材料の融点よりも低い温度で結合が得られるということであり、それにより、材料を壊すこと無く確実にウェハを取り付けることができる。アルミニウム及びニッケルは、フッ素の不活性化に利用することができ且つシリコンと共晶結合を形成することができる材料の例である。

【 0 0 2 0 】

10

別の実施形態では、金属ではなく有機結合化合物が、湿潤経路に相当するウェハの領域に堆積される。有機化合物は、湿潤経路のシリコンの上に高分子膜を作り（フッ素又は他の化合物に対するバリアーとしての役割を果たす）、多層における用途では、これは、ウェハを共に結合するために使用することができる。こうした有機結合化合物の一例は、ベンゾシクロブテン（BCB）である。有機結合化合物を適用した後のステップ（例えば、 CF_4 またはフッ素を有する他のガスへの暴露）は、上記と同じである。

【 0 0 2 1 】

上記の何れの方法にも追加することができるオプションのステップは、処理され結合されたウェハ構造をプラズマ活性化 C_4F_8 ガスまたは同様の化合物の中に配置することである。このステップは、好ましくはフッ素系ガスへの暴露の後に行われるのが好ましく、フッ素化合物によるシリコンへの攻撃に対する更なるバリアーとして働くテフロン（R）状の保護膜を形成する。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 2 】

図 2 は、本発明の一実施形態に従った、シリコン・デバイスの耐食性の湿潤経路を作製および試験する方法を示す。湿潤経路が形成されているシリコン・ウェハ（1 または複数）から始めると、少なくとも湿潤経路に相当するシリコン・ウェハ（1 または複数）の部分に、保護材料がコートされる（210）。以下に更に詳細に記述するように、こうした保護材料の例としては、（1）フッ素化合物によって不活性化できる、アルミニウムやニッケルなどの金属、又は（2）フッ素に抵抗性があるか又はフッ素によって不活性化できる、BCB などの有機化合物が挙げられる。

30

【 0 0 2 3 】

次いで、ウェハ（または、適用可能な場合には、多層ウェハ構造）を、自然に、又はプラズマまたは他のエネルギー源によって活性化されると、活性フッ素化合物に分解するガスに、暴露する（220）。 CF_4 などのフッ素化合物に分解するのにエネルギー源を必要とする反応性の低いガスを使用する利点は、これらのガスは、通常、自然に分解するガスよりも安全であり且つ取扱いが容易である、ということである。ガスに暴露させる目的は、（1）堆積した材料を不活性化すること（有機化合物の中には、不活性化せずともフッ素に対して反応しないものもあるので、それに該当する場合）と、（2）堆積した材料で保護されていない湿潤経路の何れのシリコン領域でも故障を引き起こさせることとである。ガス暴露の条件は、シリコンをエッチングするために最適化されることが好ましい。これにより、暴露されたシリコンは何れも確実に攻撃されて、完成したウェハの検査または試験によって確実に識別できるようになる。ガスへの暴露は、その後の検査または試験中に、不活性化材料によって保護されていないシリコン領域の故障を引き起こすのに十分な長さであることが、望ましい。

40

【 0 0 2 4 】

使用できるガスの例は、 CF_4 、 SF_6 、 NF_3 、及び ClF_3 であるが、当分野の技術者は、ある種のフッ素化炭化水素（特に、有効フッ素対炭素比 > 2 であるもの）等の、幾つかの他のフッ素系ガスも、活性フッ素化合物へと分解するものであり、堆積した金属を不活性化し、暴露された何れのシリコンもエッチングする、ということを理解するであ

50

ろう。参考のためであるが、半導体製造装置材料協会 (Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI)) の「 Guidelines for Gas Compatibility with Silicon MEMS Devices (シリコン MEMS デバイスとのガス適合性の指針) 」と題する 2002 年 9 月 24 日付けの草案文書 3520 は、多くの既知のフッ素化炭化水素を挙げている。当分野の技術者は、これらの幾つかがシリコンをエッチングし、アルミニウムやニッケル等の金属を不活性化することを理解するであろう。1981 年の「 Plasma Chemistry and Plasma Processing 」の第 1 (4) 巻、317 頁の D . H . Flamm (ディー・エッチ・フラム) その他による論文「 The Design of Plasma Etchants (プラズマ・エッチング液の設計) 」も、選択されたフッ素化炭化水素のエッチングの特性を載せている。上記の Flamm その他による論文及び SEMI の草案文書 3520 の両方は、本明細書に完全に開示された如くに、参照により本明細書に組み込まれる。

【 0025 】

ウェハは、ガスに暴露された後に、湿潤経路の許容できない腐食がおそらくはデバイスの故障を引き起こすような方法で、引き続き試験される (230) 。湿潤経路が適切に保護されていないと、ガス暴露中にフッ素化合物により腐食され、試験時にデバイスは正常に動作しないであろう。デバイスが正常に動作する場合は、湿潤経路はフッ素に対して (また、堆積した保護材料の種類に応じて、恐らくは他の流体に対しても) 抵抗性があると考えられる。

【 0026 】

上記の如く、堆積される保護材料の例としては、 (1) フッ素で不活性化できる金属 (例えば、アルミニウム、ニッケル) 、及び (2) B C B 等の有機化合物が挙げられる。上記の方法は、保護材料として金属又は有機化合物を使用することに関して、以下に更に詳細に説明される。

【 0027 】

1 . 金属膜

図 3 は、本発明の一実施形態に従った、湿潤経路に金属層をコートして不活性化することによって、MEMS デバイス (または他のシリコン・デバイス) をフッ素化合物による腐食から保護する方法を示す。この方法は、単一ウェハに関して説明されるが、この方法は、単一層または多層のウェハのシリコン・デバイスの何れにも適用することができる。この方法は以下の如くである。

【 0028 】

a . 完全に処理されたウェハ (即ち、湿潤経路の保護以外は完了) から開始すると、ウェハは、通常の技術を用いて、何れの酸化膜や窒化膜も取り除かれ、清浄される (305) 。次いで、厚みが少なくとも 5 ナノメートル ([nm]) の SiO_2 層を、ウェハの両側に成長させる (310) 。 SiO_2 層の最大厚みは必ずしも重要なことではなく、作製されるデバイスが正常に動作するためにウェハに厚みの制約があるかどうか、に左右される。しかし、この酸化物層は、その暴露された領域を除去することによって以下に述べるように作製される金属膜を損傷するほどの厚みがないことが、望ましい。

【 0029 】

b . 通常の物理蒸着 (「 PVD 」) または他の周知の技術を用いて、少なくとも 50 nm の金属層をウェハ上に堆積する (320) 。上記のように、こうした金属は、フッ素化合物によって不活性化できるものである。金属は、少なくとも、フッ素原子による腐食から保護する必要があるウェハの面に堆積される。各ウェハ上に堆積される金属層の最大厚みは、デバイスの動作要件によってのウェハに対しての厚みの制約があれば、それに左右される。

【 0030 】

使用できる金属の例は、アルミニウムやニッケルである。アルミニウムは、フッ素分子と反応して AlF_3 を生成する ($\text{Al} + 3 / 2 \text{F}_2 \rightarrow \text{AlF}_3$) 。 AlF_3 は不揮発性化

10

20

30

40

50

合物であり、アルミニウム上に膜を形成し、それにより、アルミニウムを（従って、シリコンも）フッ素化合物と完全に反応することから保護する。ニッケルもフッ素分子と反応して保護膜を形成するが、ニッケルの膜はアルミニウムの膜ほどシリコンに接着しないので、ニッケルよりアルミニウムの方が好ましい。

【0031】

c. その他の必要なウェハ段階の処理を完了する（330）。

【0032】

d. 金属層を堆積した後の適当と考えられる時（ステップ330の前も含めて）に、ウェハ構造を、活性フッ素化合物へと分解するガスに暴露する（340）。上記のように、一例はプラズマ放電における CF_4 ガスであるが、その他にも、堆積した金属を不活性化し、暴露されたシリコンをエッチングする他のフッ素系ガスがある。

10

【0033】

暴露中に、活性フッ素化合物は、湿潤経路内の堆積した材料と反応して不揮発性化合物を生成し、これが、堆積した材料の上に保護膜を形成する。活性フッ素化合物は、保護膜で覆われていない露出したシリコンとも反応する。従って、選択されたガス、及びガスへの暴露の条件は、このガスが、堆積した金属を不活性化し、且つ露出したシリコンをエッチングするようにする、というものである。

【0034】

e. ウェハ構造は、湿潤経路の許容できない何れの腐食もおそらくはデバイスの故障を引き起こす、というような方法で、試験される（350）。湿潤経路が適切に保護されていないと、フッ素がこれを腐食し、試験時にデバイスは正常に動作しないであろう。デバイスが正常に動作する場合は、湿潤経路はフッ素による腐食に対して抵抗性があると考えられる。ウェハ構造は、堆積した材料の範囲にある隙間を目視で検査することもできる。

20

【0035】

別の実施形態では、好ましくはステップ（d）の後でありステップ（e）の前に、ウェハは、 C_4F_8 のプラズマ活性化ガスの中に置かれる。このプロセスは、ウェハの上及び隠れたチャンネル内に、テフロン（R）状の膜であるポリマーを生成する。この膜は、フッ素化合物による攻撃に対する追加のバリアーを提供する。このステップ中、ウェハの温度は50より下に保持される。一般に、有効フッ素対炭素比2を有する他のフッ素化炭化水素を C_4F_8 の代わりに使用することができる（例えば、 CHF_3 とアルゴンの混合物。これは、比率を決める際に水素原子が炭素のように扱われるので、有効フッ素対炭素比は2である）。例えば、ヘレン・アンダーソン、ウーター・バン・デル・ウィジngaart、パトリック・グリス、フランク・ニクラウス、およびゴラン・ステンメ（Helene Andersson, Wouter van der Wijngaart, Patrick Griss, Frank Niklaus, Goran Stemme）による2000年10月16日付けの「DRIEチャンネルのプラズマ堆積されたオクタフルオロシクロブタンの疎水性バルブ（Hydrophobic valves of plasma deposited octafluorocyclobutane in DRIE channels）」と題する論文（「アンダーソンその他による論文」）は、シリコン上に C_4F_8 を堆積する効果の幾つかを記述しており、その内容は完全に開示された如くに参照により本明細書に組み込まれるものとする。

30

40

【0036】

図4は、図1A及びBに示したバルブなどのような多層ウェハ・マイクロバルブの製造に対しての、図3の方法の適用を示す。マイクロバルブへの適用は単なる一例であり、図4に関して説明する方法は、2以上のウェハを有する他の多層デバイスに適用することができる。参考として、図5は、図1A及びBに示したマイクロバルブ100に対応するシリコン・メンブレン及びチャンネル・プレートのウェハの部分を示す。この方法は以下の如くである。

【0037】

50

a. 結合の前に、完成したメンブレン・ウェハ 5 2 8 及び下部ウェハ 5 3 0 は、従来の技術を用いて、酸化膜や窒化膜が取り除かれ、清浄される (4 0 0)。次いで、メンブレン・ウェハ 5 2 8 の両側に 5 ~ 5 0 nm の SiO_2 の層を成長させる (4 0 5)。メンブレン・ウェハ 5 2 8 上の SiO_2 の厚みは、ダイヤフラム 5 4 4 の可撓性を損なわないように、5 0 nm を越えないことが好ましい。下部ウェハ 5 3 0 (チャネル・プレート) の両側には、厚み 5 nm 以上の SiO_2 層を成長させる (4 1 0)。

【0 0 3 8】

b. 5 0 ~ 3 0 0 nm の適切な金属 (即ち、フッ素で不活性化できるもの、好ましくはアルミニウム) を、好ましくはシャドウ・マスクで保護される結合領域を除いて、メンブレン・ウェハ 5 2 8 の流れ側の全ての部分に堆積する (4 1 5)。3 0 0 nm を超えて堆積させると、ダイヤフラム 5 4 4 が動いたときに、不活性化した金属膜の剥離を引き起こす恐れがあり、また、ダイヤフラム 5 4 4 自体の動きを損なう恐れがある。

【0 0 3 9】

下部ウェハ 5 3 0 上には、5 0 nm 以上の金属を、ウェハの両側に均一に堆積する (4 2 0)。垂直チャネルの全てを完全に覆うように注意を払う。金属は、従来の PVD または他の周知の技術を用いて、ウェハにつけることができる。

【0 0 4 0】

シリコン・ウェハを共に結合する前に金属を付けることによって、湿潤経路に対応する全ての部分が、おそらくはこの材料で適切にコートされることになる。金属は結合前に適用されるので、アルミニウムやニッケルなどのような、シリコンと共晶結合を形成することができる金属を選択することが有利である。こうした金属は、融接 (fusion bonding) せずにウェハを結合することを可能にする。一般に融接は 9 0 0 を超える温度を必要とし、フッ素に対して不活性化するための好ましい金属は、このような温度では溶けてしまう。共晶結合は、金属及びシリコンの融点より低い温度で生じる。例えば、アルミニウムとシリコンは、~ 5 7 7 で共晶結合を形成するが、これは、アルミニウムの融点 (~ 6 6 0) 及びシリコンの融点 (1 4 3 0) よりも低く、アルミニウムとシリコンとの何れをも損なわずに、ウェハの結合を可能とする。

【0 0 4 1】

ステップ 4 1 5 及び 4 2 0 において、下部ウェハの結合領域に金属を適用し、メンブレン・ウェハには適用しない、ということの目的は、金属 - シリコン共晶結合によってこの 2 つのウェハを結合することを可能にすることである。このマイクロバルブの例では、ウェハは共晶結合されるが、一般には、湿潤経路に堆積した金属を結合プロセスにより破壊しないのであれば、有機結合する化合物などのような別の方法でウェハを結合することもできる。ウェハが共晶結合以外の手段によって結合される場合においては、選択された結合プロセスにより必要とされない限り、何れのウェハの結合領域にも金属を堆積しない。

【0 0 4 2】

c. 次いで、メンブレン・ウェハ 5 2 8 の結合領域内の露出した SiO_2 を、共晶結合ステップの直前に、従来のウェットまたはドライ技術によって除去する (4 2 5)。メンブレン・ウェハ 5 2 8 上に堆積したアルミニウムを全くまたは殆ど除去しないように、注意が払われる。その後、必要に応じて、ウェハ 5 2 8、5 3 0 は、従来の技術を用いて清浄される (4 3 0)。

【0 0 4 3】

d. これら 2 つのウェハを位置合わせし、共晶結合プロセスによって結合する (4 3 5)。結合は、炉内で、非酸化性で、好ましくは還元性雰囲気 (典型的には、酸化を防止するためにガス流に水素を添加することによって得られる) で行われる。ウェハを炉内の平坦な面上に置き、ウェハ上面に追加の重り、例えば 1 ポンド (約 4 5 4 グラム) のクォーツ板を載せることにより、結合ステップを促進させることができる。アルミニウムについては、5 7 7 より高く 6 6 0 より低い温度が好ましく、ウェハの平坦性及びウェハに適用される重りに応じて、必要となり得る。

【0 0 4 4】

10

20

30

40

50

メンブレン・ウェハと下部ウェハとを結合するための例としての幾つかの加工ステップは、ウェハの位置合わせを行うステップ、それらのウェハを接触させて配置するステップ、ウェハ対を炉内の平坦な面上に、ウェハ上面に重りを置いて、挿入するステップ、不活性ガスで炉をバージするステップ、フォーミングガス（窒素中水素 10 %）等の還元性（爆発性ではない）ガスで炉をバージするステップ、炉を 1 分間以上 577 から 650 の間に加熱するステップ、それに次いで、結合したウェハを取り出すステップを含む。

【0045】

e. マイクロバルブの加熱ユニットを含むパイレックス（登録商標）層（例えば、ヒータ・プレート 22）を、従来の技術を用いて、結合されたウェハ構造に陽極結合する（anodically bonded）（440）。また、その他の必要なウェハ段階の処理があれば、それを完了する。

10

【0046】

f. 図 3 のステップ 340 に関して上述したものと同ジステップ。一実施形態では、ウェハ構造をプラズマ・リアクタに装填し、350 ワットで 1 時間 2 トルで CF₄ に暴露する（445）。

【0047】

g. 正常な動作を確実なものとするために、ウェハ構造のマイクロバルブを試験する（450）。一実施形態では、試験は、ウェハが個々のバルブにダイシングされた後に行う。湿潤経路が保護膜によって適正かつ完全に保護されていない場合は、フッ素系ガス暴露中にフッ素化合物が湿潤経路内のシリコンを腐食する。ダイヤフラム 544 は薄いので、著しく腐食されると動作中に壊れることになる。一実施形態では、メンブレンを、空気圧で 200 psig（約 14 kg/cm²）以上にして伸長させることにより、バルブ・ダイを試験する。試験時に正常に動作するマイクロバルブは、フッ素化合物による腐食を阻止したと考えられる。一実施形態では、バルブは、保護材料の被覆範囲にある隙間を視覚的にも検査する。

20

【0048】

参考のために、図 7a および図 7b には、図 4 に示した実施形態によるマイクロバルブを作製するための、ウェハ及びチップ段階での、プロセス・フローのより詳細な例を示す。「共晶結合処理の流れ」と題されたセクションから下のステップは、湿潤経路の保護に関する。「上部シリコン処理」及び「下部シリコン処理」のセクションのステップは、ウェハのエッチングに関するものであり、湿潤経路の保護に関するものではない。

30

【0049】

2. 有機結合化合物

別の実施形態では、シリコンで形成された湿潤経路は、結合前にウェハに有機結合化合物を適用することによって、腐食性流体から保護される。この化合物は、湿潤経路内のシリコン上に高分子膜を生成し、多層の用途では、ウェハ同士を結合する。こうした有機結合化合物の一例はベンゾシクロブテン（BCB）である。

【0050】

有機結合化合物は、フッ素以外の流体に対する保護に使用することができる。pH > 8 の液体環境及び混酸は、シリコンを腐食する。金属膜とは異なり、BCB 等の化合物は、こうした酸及び塩基に対して湿潤経路を保護するが、こうした有機結合化合物は、フッ素による攻撃には金属膜ほど強くないことが多い。

40

【0051】

図 6 に示したように、BCB 等の有機結合化合物は、少なくとも湿潤経路に対応するシリコン・ウェハの領域に適用される（610）。多層の用途では、有機結合化合物は、結合領域を含めてのウェハの全てに適用することができる。例えば、マイクロバルブに関する用途では、有機結合化合物は、メンブレン・ウェハの流れ側及び下部ウェハの両側に均一に堆積され、下部ウェハの垂直チャネルが完全に覆われるように注意がはられる。有機結合化合物は、被覆範囲に関して妥協することなしに、或いはウェハ間の気密封止を形成する能力に関して妥協することなしに、容易に行えるような薄さで付けられる。一実施

50

形態では、有機化合物の厚さは約2ミクロンである。

【0052】

シリコン・ウェハに有機結合化合物を適用する方法は、当分野の技術者には公知である。参考として、こうした方法の1つが、2000年1月23～27日の日本の宮崎における、「微小電気機械システムに関する第13回IEEE会議(the 13th IEEE Conference on Microelectromechanical Systems)」の247～252頁に呈示された、フランク・ニクラウス、ピーター・エノクソン、エドバルド・カルベストン、ゴラン・ステンメ(Frank Niklaus, Peter Enoksson, Edvard Kalveston, Goran Stemme)による論文「ボイド・フリー完全ウェハ接着結合(Void-Free Full Wafer Adhesive Bonding)」に記載されている。その内容が本明細書に完全の開示された如くに、その内容を参照により本明細書に組み込む。ダウ・ケミカル社(Dow Chemical Company)も、そのBCB化合物「CYCLOTENE」の使用方法を公に利用可能にしており、「CYCLOTENE」は使用できるBCBの1種である。

10

【0053】

多層の用途では、有機結合化合物を用いてウェハ同士を結合することができる(620)。更なる気密性が必要な場合、有機結合化合物は、米国特許第6325886号B1の教示に従って密封用エポキシ化合物で境界を囲まれる。この特許の内容が本明細書に完全の開示された如くに、その内容を参照により本明細書に組み込む。

20

【0054】

その後、自然に、又はプラズマまたは他のエネルギー源によって活性化されたときに活性フッ素化合物に分解するガスに、ウェハ構造を暴露する(630)。詳細に上述したように、こうしたガスの一例は CF_4 (プラズマ放電におけるもの)であるが、使用できるフッ素系ガスは他にもある。ガスへの暴露の条件は、シリコンをエッチングするために好適に最適化され、暴露された何れのシリコンも確実に腐食させるようにする。一実施形態では、ウェハ構造をプラズマ・リアクタに装填し、350ワットで1時間2トルで CF_4 に暴露する。

【0055】

有機結合化合物が適正かつ完全にウェハに適用されると、これは、フッ素化合物と湿潤経路のシリコンとの間のバリヤーとしての役割を果たす。詳細には、有機結合化合物は、使用される個々の有機化合物に応じて、フッ素によって不活性化されるか、フッ素と反応しないか、或いは、フッ素とゆっくり反応する(十分に遅いので、ステップ630におけるガスへの暴露中のフッ素からの攻撃に耐える)。完全な保護を保証するために、湿潤経路の著しい腐食がデバイスの故障を引き起こすような手法で、ウェハ構造を試験する(640)。デバイスが正常に動作する場合、有機結合化合物が湿潤経路を完全に覆っていると推定される。マイクロバルブの用途の一実施形態では、試験は、ウェハをバルブへとダイシングした後に行う。バルブは、適切な最低圧力(例えば、200 psig(約14 kg/cm²))で空気圧でメンブレンを伸長することによって、試験される。ウェハ構造は、有機結合化合物の被覆範囲にある隙間を視覚的に検査することもできる。

30

40

【0056】

特定の有機化合物が(本質的に反応しないこととは対照的に)ゆっくりとフッ素化合物と反応する場合、こうした有機結合化合物は、おそらくはフッ素以外の流体に対して湿潤経路を保護するために使用される。しかし、ウェハ(1または複数)をフッ素系ガスに暴露する前述の方法は、有機化合物の被覆範囲に隙間があるかどうかを判断する方法として、依然として適用することができる(ただし、有機化合物とフッ素化合物との反応が、こうした暴露中の攻撃に耐えるほど十分遅いものでなければならない)。しかしながら、ステップ630は、このような場合のフッ素系ガスに必ずしも限定されていない。なぜなら、このステップは、シリコンを腐食するが有機結合化合物を腐食しない別の種類の流体にウェハを暴露することによっても、実現することができるからである。

50

【 0 0 5 7 】

別の実施形態では、好ましくはステップ 6 3 0 の後であり試験ステップの前に、ウェハは、 C_4F_8 のプラズマ活性化ガスの中に置かれる。このプロセスは、テフロン (R) 状の膜であるポリマーをウェハに生成する。この膜は、フッ素化合物による攻撃に対する追加のバリヤーを提供する。このステップ中、ウェハ温度は 5 0 より下に保持される。上記の如く、一般に、実際のまたは等価のフッ素対炭素比 2 を有する他のフッ素化炭化水素を C_4F_8 の代わりに使用することができる (例えば、 CHF_3 とアルゴンの混合物)。

【 0 0 5 8 】

上記の方法は、MEMS デバイスに関して記述されているが、当分野の技術者は、こうした方法が他のシリコン・デバイスにも適用できることを理解するであろう。更に、当分野の技術者が理解する如く、本発明は、その精神または本質的特徴を逸脱することなしに、他の特定の形態で具現化することができる。従って、本発明の開示は、例示を意図したものであり、本発明を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 9 】

【図 1】図 1 の A および B は、それぞれ、「開」状態および「閉」状態にある既知の MEMS マイクロバルブの断面図を示す。

【図 2】図 2 は、本発明の一実施形態に従った、耐食性シリコン・デバイスを作製および試験する方法を示す。

【図 3】図 3 は、本発明の一実施形態に従った、保護金属層を用いた耐食性シリコン・デバイスを作製および試験する方法を示す。

【図 4】図 4 は、本発明の一実施形態に従った、耐食性マイクロバルブを作製および試験する方法を示す。

【図 5】図 5 は、マイクロバルブに対応する上部及び下部ウェハの部分を示す。

【図 6】図 6 は、本発明の一実施形態に従った、有機結合化合物を用いた耐食性シリコン・デバイスを作製および試験する方法を示す。

【図 7 a】図 7 a は、図 4 に示した方法に従った、耐食性マイクロバルブを作製するためのプロセス・フローの一例を示す。

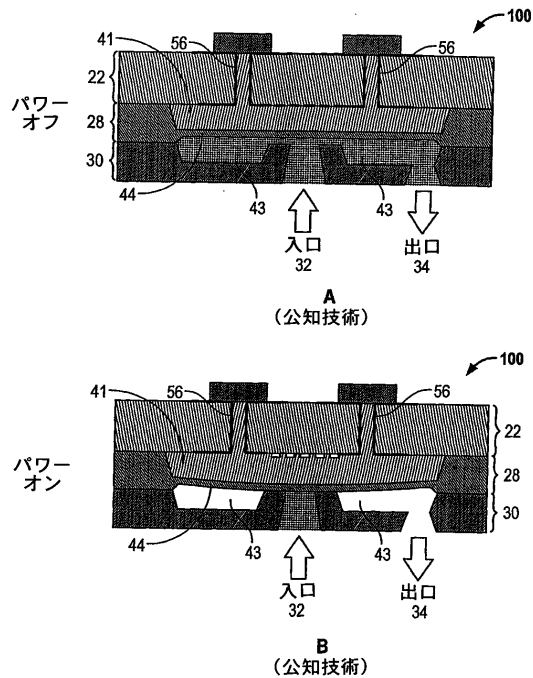
【図 7 b】図 7 b は、図 4 に示した方法に従って、耐食性マイクロバルブを作製するためのプロセス・フローの一例を示す。

10

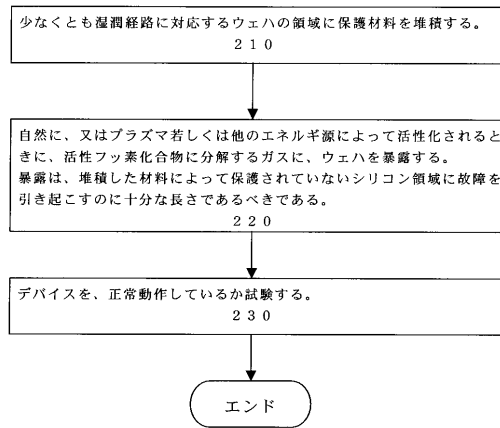
20

30

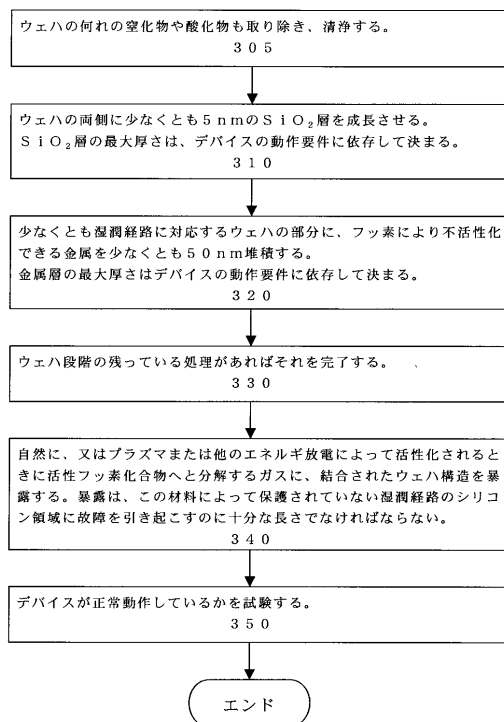
【図 1】



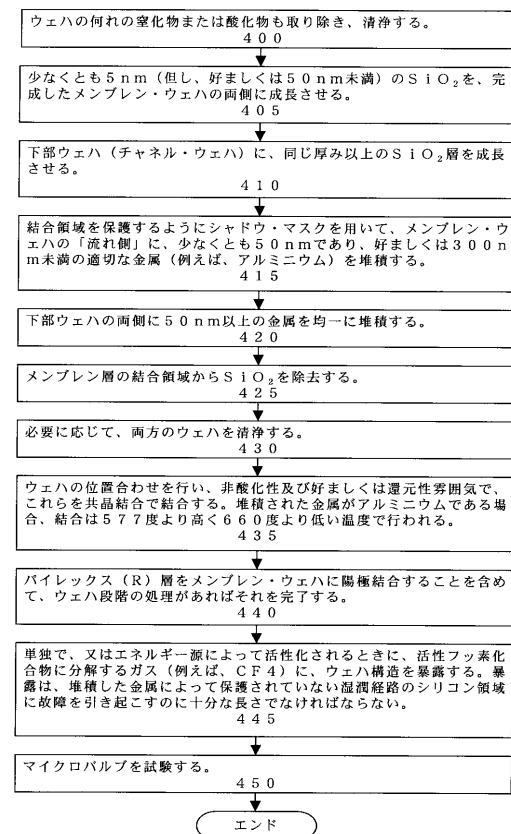
【図 2】



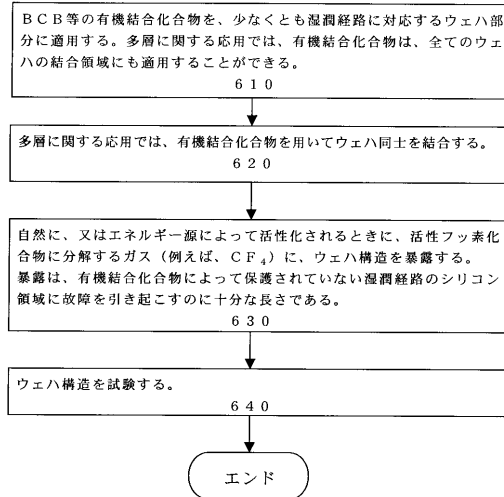
【図 3】



【図 4】



【図 6】



【図 7 a】

処理の流れ	
上部シリコン処理	
1	1. 5 μm のフィールド酸化と500 μm を選択
2	両面の位置合わせ及び暴露
3	酸化膜6:1BOEをエッチング、30 $\pm$ 5℃、10分、ダンプ・リンス5サイクル
4	KOH1のエッチング
5	酸化膜6:1BOEを除去
6	フィールド酸化、1100℃
7	酸化膜堆積、2000 Å
8	位置合わせ及び暴露
9	酸化膜をプラズマ・エッチング
10	酸化膜6:1をエッチング
11	片面KOHエッチング・プロセス
12	片面パターン形成
13	位置合わせ及び暴露
14	酸化膜をプラズマ・エッチング
15	酸化膜6:1BOEをエッチング、30 $\pm$ 5℃、10分、ダンプ・リンス5サイクル
16	50 $\pm$ 2 μm のダイヤフラムへの急速シリコン・エッチング
17	結合前在庫へ輸送、結合前に酸化膜/酸化膜の除去が必要

下部シリコン処理	
1	1. 5 μm のフィールド酸化膜及び2000 Åの酸化膜と400 μm のシリコンDSPを選択
2	両面の位置合わせ及び暴露
3	酸化膜をプラズマ・エッチング、100℃で前加熱、スクラム除去3分、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ を20分
4	酸化膜6:1BOEをエッチング、30 $\pm$ 5℃、10分、ダンプ・リンス5サイクル
5	KOH1のエッチング
6	酸化膜6:1BOEをエッチング、30 $\pm$ 5℃、10分、ダンプ・リンス5サイクル
7	KOH2のエッチング・プロセス:
8	100 sec cm下部シリコンとして在庫

共晶結合処理の流れ	
1	メンブレン及び下部シリコン・ウェハを選択
2	酸化膜及び酸化膜を除去
3	ウェハを洗浄
4	両ウェハに50 nmの SiO_2 を酸化
5	メンブレン・ウェハの流れ側に、シャドウ・マスクを位置合わせ
6	メンブレン・ウェハの流れ側に、200 nmのアルミニウムを堆積
7	下部シリコン・ウェハの両側に200 nmのアルミニウムを堆積

【図 7 b】

8	メンブレン・ウェハの結合領域から SiO_2 を除去
9	メンブレンと下部シリコン・ウェハを互いに位置合わせ
10	位置合わせが適正かを検査
11	ウェハを常温の炉へ装填し、温度を上昇;必要に応じて加重
12	サイクルの終わりに、炉をターンオフし、炉が冷えたらウェハを移動させる
13	共晶結合が適正かを検査

陽極結合処理	
1	陽極結合前にシリコン・ウェハを洗浄
2	結合されたシリコン・ウェハを120℃の炉に配置して乾燥
3	陽極結合前にバイレックス(R)・ウェハを洗浄
4	バイレックス(R)層をメンブレン・ウェハの上面に位置合わせ
5	陽極結合
6	アニール
7	結合が適正かを検査
8	バイレックス(R)層の上面に必要な金属を付加(例えば、電気リード)

アルミニウム・パッシベーション及びシリコン・エッチングの処理	
1	プラズマ・リアクタにウェハを装填
2	350ワットで、2トルで60分間 CF_4 に暴露
3	ウェハを取り出す
4	検査

バルブ・ダイシング工程	
1	テープの取り付け
2	ウェハをダイシング
3	良いダイスを取り外してワッフル・バック
4	空気圧を200 psi程度としてメンブレンを伸長することにより良いダイスを試験

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 0 8 9 8 4 0 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 2 6 1 6 0 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 4 0 0 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 2 6 7 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B81B 1/00-7/04
B81C 1/00-5/00
G01N 35/00-37/00
B01J 10/00-12/02
B01J 14/00-19/32