陽極酸化アルミニウム膜による片持ち梁の製作

正員 佐藤 洋一 (東海大学短期大学部)
 非会員 岡田 工 (東海大学短期大学部)
 非会員 崔 一煥 (東海大学短期大学部)
 正員 飯田 昌盛 (東海大学工学部)

Fabrication of Micro-Cantilever Beams Using Anodic Oxidized Aluminum

Yoichi Sato, Member, Takumi Okada, Non-member Il Yong Choe, Non-member
 (Tokai University, Jr. College) Masamori Iida, Member (Tokai University)

A new fabrication process of micromachines using anodic oxidized aluminium film has been developed. The aluminium oxide film was made by anodizing evaporated aluminium in H_2SO_4 solution with a constant voltage. For examples, a cantilever beams have been fabricated which is deflectable by electrostatics. And the Young's modulus is determined from the resonance frequency of these beams, $E=327\text{GPa}$. From these results, we therefore conclude that anodic oxidized aluminium film is a good material of micromachines.

キーワード：マイクロマシン, アルミニウム, 陽極酸化, 多孔質, 片持ち梁

1. まえがき

アルミニウムを陽極酸化することによって、その表面に酸化アルミニウム皮膜（アルミナ膜）が生成されることは、アルマイト処理として古くからよく知られていることである⁽¹⁾。

この処理において、使用する溶液によって表面に小さな孔が無数にある多孔質の皮膜を生成する場合と、孔が無く薄く堅い層である無孔質の皮膜を得る場合がある。この皮膜はどちらも絶縁物である。酸性溶液中で処理すると、生成した皮膜の一部は溶解しながら反応が進行するので、多孔質の酸化アルミニウム皮膜ができる。したがって、アルミニウム全部を酸化アルミニウムに変えてしまうような厚い膜を作ることも可能である。また途中で反応を停止することにより、表面から所定の厚さまでを多孔質層にすることも時間の制御で可能である。一方、中性の溶液中で処理すると、生成した皮膜は溶解しないので電流は流れなくなり反応は停止する。これら一連の処理は常温程度の低温での処理が可能である。これらの特徴に着目し、筆者らはアルミニウムの陽極酸化によって得られる酸化アルミニウム膜を、マイクロマシンの構造材料に利用する試みとして片持ち梁を製作、その特性を測定し良好な結果を得たので報

告する。この様な例は報告されておらず、初めての報告である。

2. アルミニウムの陽極酸化と酸化アルミニウム膜の特徴

アルミニウムは柔軟性に富み加工しやすい金属である。このため、集積回路を初め多くの電子素子の形成には必要欠くべからざる金属になっている。アルミニウムは非常に活性な金属でありすぐ酸化物に変わる。酸化物の生成熱は大きい。このことは、酸化アルミニウムが安定であり、アルミニウムはしたがって酸化物になろうとする傾向が極めて強いことを示している。したがって、アルミニウムは空气中で急速に酸化され、表面に薄い酸化アルミニウム皮膜を生成する。すなわちアルミナ膜である。この膜は非常に安定していることから、一旦この膜で覆われたアルミニウムの酸化はこれ以上は進行しない。

この性質を利用して、人工的に酸化アルミニウム膜をアルミニウム表面に生成するのがアルマイト処理である。耐蝕性を増すこの技術はアルミニウムの用途を大きく拡大した。最近、この膜が多孔性であることを利用して、この孔の中に着色料を浸漬させることによってカラーアルミニ

ウムを作り、新素材として建築資材など様々な分野に大量に使用されている⁽²⁾。また、この多孔質膜と無孔質膜とを上手に組み合わせることにより、LSIに必要な多層配線を実現した例⁽³⁾や、液晶用のTFTに利用した例⁽⁴⁾などもある。

無孔性酸化膜の生成は

に従う⁽¹⁾。この反応は化学量論的反応であり、生成する皮膜の厚みは通電量に比例し、以下に示す理論式で表わすことができる。皮膜の厚みを d とすと

$$d = (M / 6F\rho) \times It$$

ここで、 F ：ファラデー定数、 I ：通電量、 ρ ：

Al_2O_3 の密度、 M ： Al_2O_3 の分子量、 t ：

通電時間

で与えられる。⁽¹⁾ 多孔性の酸化膜は、上記の反応で生成した膜が、酸に溶解することで得られるので、アルミニウムを陽極として硫酸、しゅう酸などの酸性溶液中で陽極酸化する。⁽¹⁾ この膜は最初に無孔質層が生じ、その後核となる部分を中心に微細孔が発生し、この孔を通して浴液中のアニオンが下のアルミニウム面に到達してさらに反応が進むと考えられている。このプロセスが継続することで厚い層が得られる。この多孔質層の厚みは全体の厚みの90%以上を占めるほど厚いのが普通である。生成した膜の構造についてはF.Kellerらによりモデルが提案されている⁽⁵⁾。これによると、面に対して垂直な多数の微細孔 (pore) を持つ厚い多孔質層 (Porous layer) と、その下のアルミニウムとの境界に、ち密で極めて薄い無孔性の無孔質層 (活性層、Barrier層などともよばれる) とから成っている。多孔質層は中央に微細孔を持つ長い六角柱のセルが密集している構造を持つ。この微細孔のサイズは、浴液、電流密度、印加電圧などにより一定となると言われている。また、微細孔と微細孔との間隔も一定で、規則正しい配列をしている。

一方、無孔質の活性層のみを得るには、ほう酸アンモニウムのような中性の浴液中で陽極酸化を行う。この場合は、酸による溶解作用が無いので、膜が生成するにつれて供給電流は急速に減少し、やがて反応が終了する。この膜の成長は、印加電圧にほぼ比例し、浴液の濃度や温度、時間には関係しない。単位電圧あたりの厚さは $14 \text{ \AA} / \text{V}$ との報告がある⁽⁵⁾。

以下、筆者らが行った陽極酸化の方法について述べる。

図1に示すように、10%硫酸(重量%)溶液中に、99.99%のアルミニウムが蒸着されたウエハと白金電極とを、間隔約3 cmで対向するようにピーカー中にセットし、10 Vの定電圧を印加した。ウエハ側の電極はアルミニウム表面からとった。ウエハは蒸着してあるアルミニウムの表面からのみ電流が流れ、反応が表面から進行するように、あらかじめウエハ全面を酸化膜で覆った。浴液の温度を $25 \sim 30^\circ\text{C}$ に保ち、照明は通常の室内光で行った。陽極酸化される表面積は 2.25 cm^2 ($1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$)とした。図2に処理電流の時間変化を示すが、電流は反応が進むにつれて減少し、

やがて一定の値となり反応は停止する。反応時にはアルミニウム表面に気泡がつくので、弱い超音波槽に入れるのも効果的である。終了後はただちに純水で十分洗浄する。

図1.陽極酸化の装置

Fig. 1. Experimental setup

図2 陽極酸化電流と処理時間

Fig. 2. Relation between forming current and time.

3. 片持ち梁の製作

片持ち梁はマイクロマシンとして多くの研究報告がなされている⁽⁶⁾。ポリシリコン、シリコン酸化膜、あるいは異方性エッチングを用いてシリコンの単結晶を薄膜状にして梁を作る例、またこれらの材料を組み合わせ例、またシリコンを陽極酸化して得られる多孔質シリコンを利用したブリッジなどの例がある⁽⁷⁾。

筆者らは、これまでに述べた多孔質層の厚い酸化アルミニウムを、マイクロマシンの構造材料として使用する試みとして、静電駆動型の片持ち梁を製作しその振動特性を測定した。図3に製作した片持ち梁の断面形状と代表的な平面形状を示す。梁は同一寸法のもの三本を一組とした。梁の長さは、500、600、700、800、900 μm の5種類とした。梁の幅は80 μm である。

以下、プロセスを図4に示す断面図を用いて説明する。基板にはシリコンウエハを用いた。シリコン基板を酸化し

表裏全面に薄い酸化膜を生成する。この酸化膜は、絶縁性を保つことが目的であるのでそれほどの厳密さは要求されない。ここでは、約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ とした。その後、アルミニウムを約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに抵抗加熱による真空蒸着を行い、ポジ型フォトレジストAZ1350により下部電極となるパターンニングをした。その後、図1の装置を用いてウエハ側を陽極、白金を陰極として10%硫酸中で陽極酸化を行った。印加電圧は10V一定とした。レジストで覆われていた場所はアルミニウムのまま残り、それ以外の部分は透明

図3 片持ち梁の寸法

Fig.3. Dimension of cantilever beams.

な多孔質の膜が生成し絶縁物に変わる。図5に下部電極が完成した写真を示す。さらに中性であるほう酸アンモニウム3% (重量%) 浴液中、電圧80Vで陽極処理した。こうすることによって、アルミニウム電極間の絶縁耐圧は向上する。これはアルミニウムと多孔質層境界部分 (この場合は電極の側面になる) のアルミニウム面に、絶縁性の良い無孔質の層が生成するためである。次に、梁と下部電極の間隙を作るために、ポジ型フォトレジストAZ4620を約 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに塗布した後、片持ち梁の柱となる部分のパターンニングを行った。このフォトレジストは犠牲層にもなるものである。ポジ型レジストを使用したのは、犠牲層としてのレジストを除去するとき、有機溶剤が使用できることを考慮してのことである。つづいてアルミニウムを約 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ真空蒸着し、再び陽極酸化処理により全体を酸化アルミニウム膜に変え、さらに上部の電極となるアルミニウムを約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 蒸着したのち、フォトレジストにより梁形状にパターンニングし、 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ 、液温 60°C のエッチャントにより上部のアルミニウムと、その下の酸化アルミニウム層を同時にエッチングした。その後アセトンに浸漬し犠牲層であるフォトレジストを除去した。図6に完成した片持ち梁を示す。梁の先端が影になっており反り上がっていることが分かる。

図4. 片持ち梁の製作プロセス

Fig. 4. Process sequence of cantilever beams

図5 下部電極

Fig.5. Photograph of under electrodes.

4. 梁の振動特性と解析

試作した片持ち梁の振動特性を測定した。測定は図7に示すように、He-Neレーザを梁に照射し、梁と下部電極間にパルス電圧を印加し梁を振動させ、そのときスケール上に現われる反射光の位置変化を読み取る方法で行った。印加電圧は20Vとし、周波数範囲は $1\text{ Hz} \sim 1\text{ MHz}$ 迄の矩形波とした。発信器と片持ち梁の間に、高耐圧MOSトランジスタを使用したインバータ回路を挿入することで高い電圧を得るようにした。インバータ回路の出力波形

図6 完成した片持ち梁

Fig. 6. Photograph of cantilever beams.

は0~+Vの矩形波であり、1周期で1回の振動が起こる。

図8に梁の長さそれぞれの振動特性を示す。縦軸の振幅を示すスケールは、共振点に達した時に現われる位置変

図7 測定装置

Fig. 7. Measurement set up

図8 振動特性と梁の長さ

Fig.8. Typical vibrational behavior for five beams of different length.

化の最大値を用いて規格化したものである。梁の長さが短くなるにつれて共振周波数が高くなっているのがみられ

る。また、最も短い500 μ mの長さを持つ梁について、共振の鋭さを表わす値であるQ値を推定した。その結果、Q値は約13程度の小さい値を示した。ここでのQ値は半値幅と、共振周波数との比とした。また図9に梁の長さとの共振周波数の関係を示す。横軸は $1/L^2$ にとった。ここでLは梁の長さである。このような片持ち梁の共振周波数は1次モードの場合

$$f = 0.162 t (E/\rho)^{1/2} / L^2$$

ここで、f:振動数、t:梁の厚さ、L:梁の

長さ、E:ヤング率、 ρ :梁材料の密度

で与えられる。⁽⁸⁾ 梁の厚さtは実測1.42 μ mであることから、図9のグラフの傾斜よりヤング率を算出した結果、 $E = 327 \text{ GPa}$ が得られた。本構造では、梁材料は酸化アルミニウム膜と金属アルミニウム膜との複合膜として扱わねばならない。このような複合膜のヤング率については、Kurt E. Petersenらによって解析されているが⁽⁸⁾、本論文では一体化した一つの材料として取り扱った。この場合、上部電極としてのアルミニウムの厚みは、その下の酸化アルミニウム膜の厚さの約1/14であることから、梁材料の密度には酸化アルミニウムの密度を用いた。陽極酸化で作られた酸化アルミニウムの密度に関してはいくつかの報告⁽⁹⁾がなされているが、筆者らの処理条件にできるだけ近いデータとして 3.0 g/cm^3 とした⁽¹⁰⁾。アルミニウムのヤング率は 70.3 GPa ⁽¹¹⁾、酸化アルミニウムのヤング率は、焼結形の高純度アルミナセラミックの値として $350 \sim 400 \text{ GPa}$ ⁽¹²⁾が報告されている。筆者らが得た値はやや小さな値であるが、これに近く妥当な値と考える。なお今後さらに詳細な検討が必要と考えている。

図9 共振周波数と梁の長さ

Fig.9. Relation between resonant frequency and reciprocal of square beam length.

5. むすび

本研究は、蒸着アルミニウムを陽極酸化することで得られた多孔質膜を、マイクロマシンの構造材料として使用することの試みを片持ち梁を製作することで示したものである。この結果、以下に述べる成果を得ることができた。

1. マイクロマシンの構造材料としての使用は可能であること。
2. 犠牲層としてレジストなど有機材料の使用が可能であること。
3. 常温程度の比較的低い温度プロセスが得られること。
4. 片持ち梁として、振動特性を測定し、複合膜としてのヤング率を推定することができた。

また、これまで多く使用されているポリシリコンやシリコン酸化膜などの材料と比較して、アルミニウムの陽極酸化膜をマイクロマシンの構造材料に使用することは多くの利点を有するが、特に以下の3項目が上げられる。

1. これまで犠牲層として多く使われていたシリコン酸化膜に代わって、有機材料などが使用できるので、集積回路との一体化の際に、回路素子表面を保護している酸化膜に損傷を与えることが無く、プロセス設計が容易となる。
2. 低温度プロセスであることから、集積回路と一体化することが容易である。これまで多く使用されているポリシリコン、シリコン酸化膜を材料とすると、その処理温度には数百度以上が必要となる。このことは集積回路との一体化を考えると、プロセス設計の幅がせまくなる。その点この方法はほぼ常温処理なので、プロセス設計の幅が広くとれ有利である。
3. 多孔質のアルミニウム酸化膜は、処理を加えることにより、多くの機能を付加することができ⁽¹³⁾、新しい機能を持つマイクロマシン開発の可能性がある。

など多くの特徴、利点を持っている。

一方、梁の形状を作るエッチング時のサイドエッチ、梁の反り、梁表面の平坦度、犠牲層として用いたレジストの変質程度などの問題があり、これからの課題として残されている。また膜の結晶構造、機械材料としての様々な物性、信頼性などプロセスとの関係が大きく変動することも考えられるが、これらも今後の検討課題である。

最後に、本研究に協力いただいた東海大学研究生長島祥子、東海大学卒研究生竹内利彦（現三益半導体（株））、同卒研究生谷口秀之の諸氏に感謝する。

（平成7年11月24日受付、平成8年3月1日再受付）

文 献

- (1) 社団法人 電気化学協会編：“電気化学便覧”，(1969)
- (2) 神尾彰彦：“アルミニウム新時代”，工業調査会 (1993)
- (3) 野口忠雄、石野寛、佐藤洋一、篠塚勝正：“ミニコンの1ボードCPUの研究について”，電子通信学会技

術研究報告，SSD75-23，(1975)

- (4) 塚田俊久、山本英明：“高歩留まりと低配線抵抗を両立、液晶向け陽極酸化ALゲートTFT”，日経マイクロデバイス，107，3月，(1991)
- (5) F.Keller, M.S.Hunter, D.L.Robinson：“Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium”，J.Electrochem.Soc., 100,9, (1953)
- (6) R.T.Howe and R.S.Muller：“Polycrystalline Silicon Micromechanical Beams”，J.Electrochem.Soc., 130,6, (1983)
- (7) 渡辺一仁、崔一煥、佐藤洋一、飯田昌盛：“酸化多孔質シリコンを用いたマイクロブリッジの製作”，T.IEE Japan, Vol.112-A, NO.12, (1992)
- (8) Kurt E.Petersen and C.R. Guarnieri：“Yong's modulus measurements of thin films using micromechanics”，J. Appl. Phys., 50,11 (1975)
- (9) G.Paolini, M.Masoero, F.Sacchi and M.Paganell：“An Investigation of Porous Anodic Oxide Films on Aluminum by Comparative Adsorption, Gravimetric and Electronoptical Measurements”，J.Electrochem.Soc., 112,32, (1965)
- (10) 海老原 健、高橋 英明、永山 政一：“硫酸中で生成したポーラス型アルミニウムアノード酸化被膜の構造と密度”，金属表面技術，33，4，(1982)
- (11) 東京天文台編纂：“理科年表”，(1993)
- (12) サイエンスフォーラム：“ファインセラミックス利用技術集成—精密加工、設計、評価技術—”，(1982)
- (13) 礪山永三、室岡秀一：“アルミニウムの表面処理”，軽金属，No.6，Vol.40, (1990)

佐藤洋一（正員） 昭和35年3月東北大学理学部物理学科卒業。同年4月沖電気工業（株）入社。平成元年東海大学短期大学部教授。現在に至る。マイクロマシン、半導体デバイスの研究に従事。応用物理学会、応用科学学会会員。

岡田 工（非会員） 昭和41年12月30日生まれ。平成4年3月東海大学大学院工学研究科修士課程終了、同年東海大学短期大学部助手。面発光型半導体レーザ、マイクロマシンの研究に従事。応用物理学会会員。

崔 一煥（非会員） 昭和30年10月11日生。59年3月東海大学大学院工学研究科博士課程終了。同年7月同大学開発技術研究所助手、62年4月同大学短期大学部講師、平成6年4月同助教授、現在に至る。工学博士。深い不純物準位を有するシ

信学会、IEEE 会員。

飯田昌盛 (正員) Vol.112-A,NO.12, (1992)