

КОМП'ЮТЕРНІ ЗАСОБИ, МЕРЕЖІ ТА СИСТЕМИ

Работа посвящена разработке методик контролируемого анодного окисления для исследования кинетики роста и морфологии наноструктурированных анодных окисных пленок, их пористости и контроля высоты пор. Применение контролируемого анодного окисления в качестве метода экспресс-контроля при отработке технологии дало возможность исследовать особенности роста пористых пленок анодного окисла алюминия при различных режимах их формирования.

© Т.С. ЛЕБЕДЕВА, 2002

УДК 583.945, 539.216.2:691.5

Т.С.ЛЕБЕДЕВА

ПРИМЕНЕНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОГО АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНОДНЫХ ПОРИСТЫХ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ

Анодные окисные пленки (АОП) алюминия, полученные путем электрохимического анодного окисления, в зависимости от условий формирования могут быть плотными (барьерными) или пористыми. Плотные пленки оксида алюминия, толщина которых ограничена напряжением формовки и составляет единицы микрон, нашли применение в качестве защитных, изоляционных и туннельных слоев. Пористые пленки анодного оксида алюминия, толщина которых может достигать сотен микрон, давно используются в качестве антикоррозионных, упрочняющих и декоративных покрытий. Возможность получения качественных диэлектрических слоев в широком интервале толщин (10^{-2} - 10^3 мкм) в сочетании термостойкостью и радиационной стойкостью анодного оксида алюминия обуславливает их широкое применение в микроэлектронике [1-3]. Диэлектрические слои из пористых АОП алюминия используются в качестве подложек и изолирующих элементов конструкций электронных приборов, служат основой для многоуровневых плат гибридных полупроводниковых микросхем, терморadiационностойких вакуумных интегральных схем и др. Оптические свойства пористых АОП алюминия вызывают интерес у специалистов по фото- и люминесценции, у разработчиков рассеивающих фильтров в видимой и ближней инфракрасной областях. В последнее время

появились сообщения о возможности формирования на основе АОП алюминия рубиновых пленок, которые в перспективе могут быть использованы при создании тонкопленочных квантовых генераторов [3]. Пористые АОП алюминия находят применение для изготовления тонкопленочных сенсоров [4], в том числе для мультисенсорных систем контроля.

В последнее время внимание специалистов привлекает являющаяся уникальной морфологической системой регулярная сотовая структура пористых АОП алюминия. Варьирование условий формирования пленок позволяет получать системы перпендикулярных к поверхности ячеек с размерами от 20 нм до 1000 нм и размерами пор внутри ячеек от 6 нм до 300 нм [2].

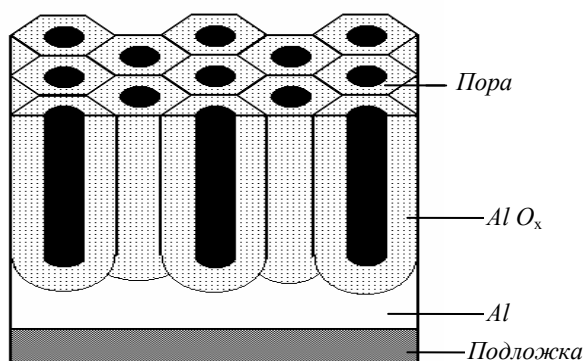


РИС. 1. Схематическое изображение пористой пленки анодного окисла алюминия

АОП алюминия с регулярными массивами пор могут быть использованы в качестве масок для наноразмерных мезоскопических структур («естественная литография») [5-8]. Проводятся исследования по использованию структурированных пор АОП алюминия для получения наноразмерных нитей, точечных и столбиковых структур. Заполнение пор выполняют посредством вакуумного или электрохимического осаждения металлов [2-7], а также выращиванием в порах АОП алюминия анодного окисла другого металла, являющегося подслоем для алюминия [8]. Делаются шаги по использованию таких структур для разработки новых классов электронных устройств – носителей сверхплотной магнитной записи, вакуумных приборов с автоэмиссионными эмиттерами, светоизлучающих диодов, поляризаторов для оптоэлектроники, дисплеев с полевой эмиссией и др.

В связи с вышеизложенным ясен интерес к изучению кинетики роста микроструктурированных пористых АОП алюминия, выяснению взаимосвязи между режимами их формирования и размерными параметрами, разработке методов контроля параметров и электрофизических свойств.

Данная работа посвящена разработке технологии и методов контроля пористых АОП алюминия и наноразмерных структурированных пленок со столбиками анодного окисла ниобия в порах окисла алюминия ($Al_2O_3 - Nb_2O_5$).

Исследования проводились на основе развитого авторами ранее для экспресс-контроля тонкопленочных технологий метода анодной спектроскопии [9-10], который в контексте данной работы более точно называется методом контролируемого анодного окисления.

Метод основан на том, что при проведении анодного окисления в режиме постоянного тока скорость изменения напряжения на ячейке

$$dU/dt = \lambda (M/nZ\rho F)(I/S)E_{dif},$$

где λ – эффективность формовки; $I/S = j$ – плотность тока при анодном окислении, задаваемая стабилизированным током I и окисляемой площадью S ; M – молекулярный вес окисла; ρ – плотность окисла; nZ – валентность реакции окисления; F – число Фарадея; E_{dif} – дифференциальная напряженность поля в анодном окисле.

Контролируя $dU/dt(t)$ или $dU/dt(U)$ в процессе проведения окисления в формирующем пористый окисел электролите, можно легко отследить кинетику перехода от формирования сплошного окисла к формированию пористого и напряжение U_f , при котором устанавливается режим формирования пористой АОП, когда $(dU/dt)_f = 0$, и, в то время, как высота стенок пор нарастает, донная часть пор имеет постоянную толщину $h_f = U_f K$, где $K = 1,4$ нм/в.

Если, сформировав пористый слой окисла алюминия, заменить электролит, на такой, в котором формируется сплошной слой окисла, то толщина окисла при дальнейшем окислении образца будет увеличиваться не по всей поверхности образца, а только на дне пор. При этом ток формовки протекает только по площади, равной сумме площадей пор S_1 , величина $(dU/dt)_1$, пропорциональная плотности тока, относится к величине $(dU/dt)_0$ при формировании плотного окисла на всей площади образца S_0 как S_0/S_1 . Таким образом, измерив dU/dt , мы получаем возможность выяснить, какую часть всей анодируемой поверхности занимает площадь пор. Обычно оценку пористости получают, проводя электронно-микроскопические исследования [3-8], что требует специального оборудования и длительного времени для проведения анализа. Предлагаемый нами метод является простым и быстрым (время выполнения процедуры - несколько минут) методом экспресс-контроля, что особенно важно при отработке технологии.

Для проведения исследований пленки алюминия толщиной 50 нм-1000 нм, а так же пленки алюминия с подслоем ниобия 300 нм осаждались на ситаловые подложки магнетронным распылением на постоянном токе [9-10]. Анодное окисление проводили в капиллярной двухэлектродной электролитической ячейке с платиновым катодом. Тестовые площадки размером 1мм^2 формировались в виде «окон» в фоторезисте или протравливались в виде «флажков». Питание электролитической ячейки и вывод $dU/dt(U)$ и $dU/dt(t)$ на самописец осуществлялись с помощью прибора «Эпсилон» [9]. Для формирования сплошных АОП

использовался электролит на основе пентабората аммония и этиленгликоля [9], а для пористых АОП алюминия – водный 3% раствор щавелевой кислоты.

Профили анодирования при формировании АОП на тонкопленочных структурах Al/Nb в зависимости от тока формовки приведены на рис.2. На профилях анодирования видно, как меняется эффективность формовки при окислении поверхности алюминия вплоть до $(dU/dt)_f = 0$ (формирование пористого окисла алюминия сквозь всю толщину пленки алюминия), как происходит переход к формированию плотного окисла на ниобии.

Заметим, что в связи с инверсией окислов при анодировании наложенных пленок [11] вопрос о кинетике формирования столбиковых структур окисла ниобия в матрице анодного окисла алюминия требует дальнейшего изучения.

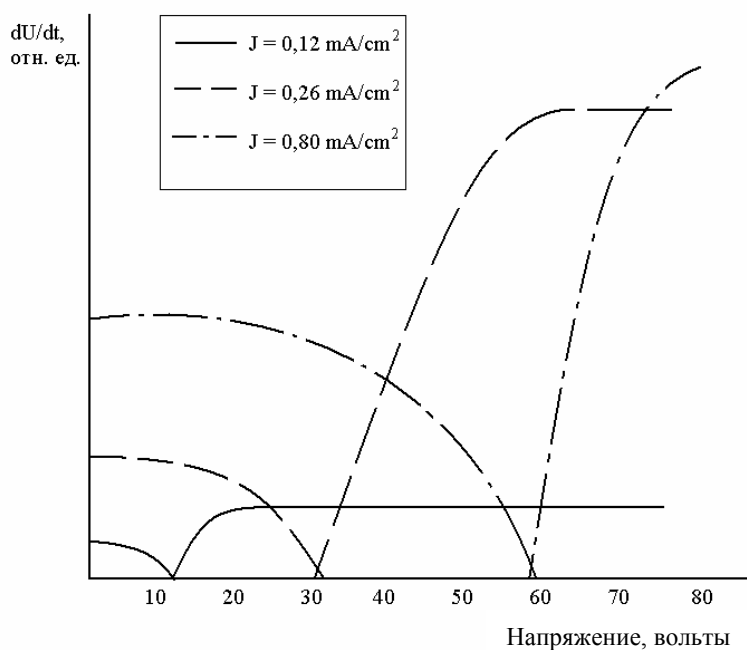


РИС. 2. Профили анодирования структур Al/Nb в 3% щавелевой кислоте

На рис.3 приведены зависимости $dU/dt(U)$, полученные при окислении алюминия со сменой электролита. Кривая *a* соответствует росту сплошного окисла на поверхности алюминия в электролите на основе пентабората аммония. Участок I кривой *b* получен при формировании пористого окисла алюминия в 3% щавелевой кислоте в течении 15 минут. После промывки образца в деионизованной воде и замены электролита проводилось формирование барьерного окисла в порах AlO_x (участок II). Измерение dU/dt на этом участке после установле-

ния стационарного режима дает возможность оценить, какую часть всей поверхности образца составляет поверхность пор $S_1/S_0 = (dU/dt)_0/(dU/dt)_1$. Для данного эксперимента $S_1/S_0 = 0,63$, что соответствует данным, приведенным в [2].

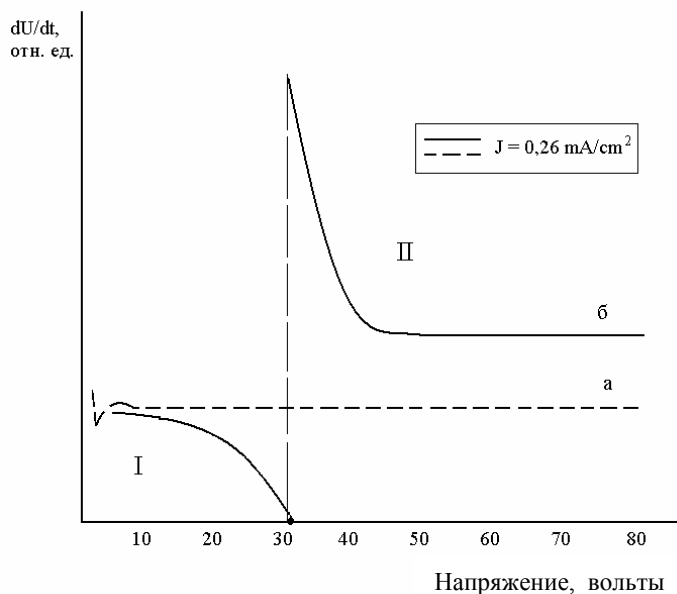


РИС. 3. Профили анодирования Al в электролите на основе пентабората аммония и этиленгликоля (а), и в режиме со сменой электролита (б)

На основе полученных АОП алюминия были сформированы емкостные сенсорные структуры площадью $0,8 \text{ мм}^2$. Исследования показали, что при изменении относительной влажности от 40 % до 100 % (измерения проводились над калибровочными солями) емкость их воспроизводимо увеличивается более чем в три раза и они могут быть использованы для создания датчиков влажности.

Выводы. Приведенные в работе данные показывают, что метод контролируемого анодного окисления в режиме постоянного тока может быть успешно применен для исследования кинетики роста наноструктурированных анодных окисных пленок, их пористости и контроля высоты пор. Применение данного метода в качестве метода экспресс-контроля при отработке технологии дало возможность исследовать кинетику роста и особенности морфологии пористых пленок анодного окисла алюминия при различных режимах их формирования.

1. Мухуров Н.И. Особенности анодного оксида алюминия как диэлектрика для различных приборов микроэлектроники // Микроэлектроника. – 1999 – 4 – С. 75-78.
2. Болтушкин А.В., Шадров В.Г. Пленочные металл-оксидные гетероструктуры на поверхности алюминия для магнитной записи // Успехи современной радиоэлектроники. – 1997. – 11 – С. 51-58.

3. *Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Позняк А.А.* Рубиновые пленки анодного оксида алюминия // Зарубежная электронная техника. – 1998. – 11. – С. 85 - 92.
4. *Арутюнян В.М.* Микроэлектронные технологии – магистральный путь для создания химических твердотельных сенсоров // Микроэлектроника. – 1991. – 4. – С. 337 - 355.
5. *Fabrication of nano-dot and nano-ringrays by nanosphere lithography / M. Winzer, M. Keiber, N. Dix, R. Wiesendanger // Appl. Phys. A. – 1996. – V. 63. – С. 617 - 619.*
6. *Thin-film field-emission microcathode arrays / J.M.Macaulay, I.Brodie, C.A.Spindt, C.E. Holland // Appl. Phys. Lett. – 1992. – V. 61. – P. 997 - 998.*
7. *Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition / A.J. Yin, J. Li, W. Jian, A.J. Bennett, J.M. Xu // Appl. Phys. Lett. – 2001. – 7. – С. 1039 - 1041.*
8. *Воробьева А.И.* Кинетические особенности формирования столбиковых структур методом анодного оксидирования // Микроэлектроника. – 2001. – 6. – С. 445 – 458.
9. *Лебедева Т.С.* Разработка метода анодной спектроскопии и исследование формирования анодных окисных пленок применительно к тонкопленочным технологиям. Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Киев: Ин-ут кибернетики им. В.М. Глушкова НАН Украины. – 1997. – 152 с.
10. *Navala S.Ya. , Shpilevoy P.B., Vojtovich I.D.* Express-control system of superconducting microcircuits fabrication technology by anodization spectroscopy method // J. De Phys IV. – 1998. – V.8. – P. 3 – 309 - 315.
11. *Pringle J.P.S.* The anodic oxidation of superimposed metallic layers: theory // Electrochemica Acta. – 1980. – 25. – P. 1423 - 1437.

Получено 01.07.2002