

УДК. 539.216

СТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ АНОДНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

С.К. ЛАЗАРУК, О.В. КУПРЕЕВА, В.Б. ВЫСОЦКИЙ, А.И. ЧЕВЫЧЕЛОВ, А.С. ЛЕТОХО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, 220013, Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 31 октября 2013

Представлены результаты исследования электрохимического анодирования алюминиевой фольги и тонких алюминиевых пленок, осажденных на кремниевые пластины, в сернокислом электролите высокой концентрации при разных напряжениях формовки. Показано, что при увеличении напряжения формовки более 16 В происходит формирование трубчатой структуры анодного оксида, большую часть которого составляет гидроксид алюминия. При этом коэффициент роста толщины анодных пленок увеличивается до 3, а коэффициент формовки гексагональных ячеек снижается до 2,2 нм/В.

Ключевые слова: анодирование, пористый оксид алюминия, наноструктуры, гидроксид алюминия.

Введение

Пористый оксид алюминия привлекает внимание исследователей из-за своей упорядоченной наноструктуры [1, 2], что позволяет его использовать как формозадающую матрицу для формирования наноструктур других материалов. Кроме этого, пористый оксид алюминия может использоваться как внутриуровневый диэлектрик алюминиевой металлизации интегральных микросхем [3] и для формирования ориентирующих пленок в жидкокристаллических дисплеях [4, 5]. Для формирования минимальных размеров гексагональных ячеек пористого оксида алюминия используются электролиты на основе серной кислоты, причем увеличение концентрации сернокислого электролита приводит к уменьшению структурных размеров. Однако большинство исследований проводилось в сернокислых электролитах с концентрацией менее 50 масс. %. В настоящей работе проведено исследование структуры и элементного состава анодных пористых пленок, сформированных анодированием алюминия в сернокислых электролитах с концентрацией более 50 масс. %.

Эксперимент

Алюминиевая фольга (чистота 99,9 %) толщиной 100 мкм и алюминиевые пленки толщиной 0,1 мкм, осажденные на кремниевую подложку магнетронным распылением, использовались для анодирования в электролитах на основе водных растворов серной кислоты с концентрацией более 50 масс. %. Анодирование выполнялось при температуре электролита 20 ± 2 °С. Напряжение формовки линейно увеличивалось до $10 \div 35$ В со скоростью развертки 1 В/с и затем поддерживалось на заданном значении до окончания анодного процесса в течении $5 \div 10$ мин. Окончание анодного процесса для алюминиевых пленок, осажденных на кремниевые пластины, определялось по спаду анодного тока до уровня ниже 50 % от его максимального значения во время анодирования. Тонкопленочные структуры на кремнии использовались для определения коэффициента увеличения толщины анодных пленок.

Структура анодных пленок анализировалась при помощи растровой электронной

микроскопии (РЭМ). Коэффициент увеличения толщины определяли из соотношения толщины анодных оксидных пленок и исходных алюминиевых пленок, осажденных на кремний. Для определения элементного состава анодных оксидных пленок использовали рентгеноспектральный (EDX), Оже и вторичный ионный масс-спектрометрический (ВИМС) анализы.

Результаты и их обсуждение

Исследование процесса пористого анодирования алюминия проводилось в сернокислых электролитах с концентрацией в диапазоне от 50 до 75 масс. %. Исследования показали, что использование концентраций более 70 масс. % нецелесообразно из-за высокой скорости химического травления формируемых оксидов в используемых электролитах. Электрохимическое анодирование в электролитах с концентрацией от 50 до 62 масс. % практически не отличалось от анодного процесса с концентрацией 63 масс. %. Выбор электролита с концентрацией 63 масс. % связан с удобством его приготовления, так как он создается разбавлением исходного раствора концентрированной серной кислоты (87 масс. %) с водой при соотношении объемов 1:1. Проведенные исследования показали, что при формировании пористых пленок толщиной до 10 мкм в 63 % электролите заметных эффектов химического растрывания структурных элементов не наблюдалось.

На рис. 1, *а–в* представлены фотографии поперечного сечения пористых алюмооксидных пленок, сформированных на алюминиевой фольге при напряжениях формовки 12, 15, 25 В. Структура пленки, сформированной при напряжении формовки 12 В, нанопористая, вид сверху которой напоминает пчелиные соты, в то время как структура пленок, сформированных при 25 В, трубчатая. Отличие поперечного сечения нанопористой структуры от трубчатой проявляется в том, что скол нанопористых образцов проходит через середину гексагональных ячеек, т.е. через поры, в то время как скол трубчатых структур проходит в основном вдоль внешних границ гексагональных ячеек, минуя поры. Кроме этого поры первой структуры не расположены строго вертикально и местами как бы огибают алюминиевые зерна, из которых состоит алюминиевая фольга. Поры трубчатой структуры расположены практически перпендикулярно обрабатываемой поверхности и при этом заметна высокая самоорганизация гексагональных алюмооксидных ячеек. Структура пористого оксида, сформированного при напряжении формовки 15 В, состоит из верхнего нанопористого слоя и нижнего трубчатого. Нанопористый слой отмечен на фотографии прямоугольником белого цвета, а область с трубчатой структурой отмечена прямоугольником черного цвета. Отметим, что диаметр формируемых при 15 В трубок составляет 40÷50 нм.

Важно отметить, что проведение анодного процесса на алюминиевой фольге при напряжении формовки 30 В и выше приводит к появлению неконтролируемых локальных пробоев и выгоранию алюминия в месте пробоя. При этом проведение анодного процесса на алюминиевых пленках, осажденных на кремниевые подложки, позволило использовать напряжение формовки до 35 В без заметных локальных пробоев в формируемых пленках. На рис. 1, *г–е* представлены фотографии поперечного сечения пористых алюмооксидных пленок, сформированных анодированием алюминиевых пленок на кремниевых подложках. Так же, как и при анодировании алюминиевой фольги, при напряжении формовки 12 В на алюминиевых пленках формируется нанопористая структура оксида, а при напряжениях более 20 В наблюдается трубчатая структура анодных пленок. Пленки, сформированные при напряжении формовки 15 В, опять-таки имели смешанную структуру: местами нанопористую, местами трубчатую. Наличие трубчатой и нанопористой структур на одном и том же поперечном сечении исследуемых образцов свидетельствует о том, что переход от нанопористого оксида к трубчатому не является резким и может проходить постепенно в определенном диапазоне режимов анодного процесса. Известно [1], что трубчатая структура в отличие от нанопористой формируется при более высоких плотностях анодного тока. На основании этого можно предположить, что в структурах, представленных на фотографиях (*б*) и (*д*), в процессе их формовки происходило локальное увеличение плотности анодного тока, что и привело к локальному формированию трубчатой структуры. Причиной увеличения плотности анодного тока в потенциостатическом режиме может быть увеличение температуры пористого оксида за счет джоулевого тепла, выделяемого внутри барьерного слоя растущего оксида [6].

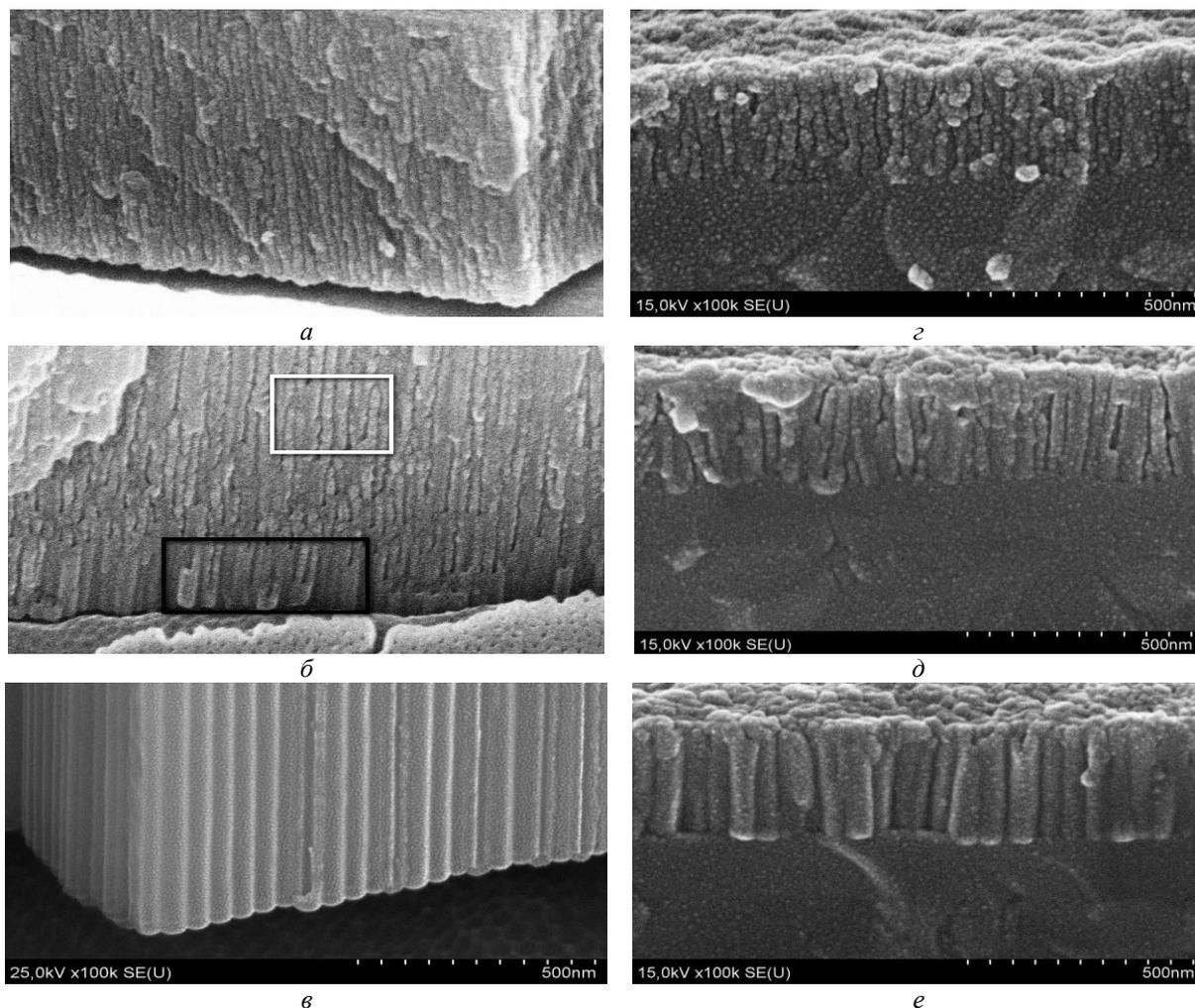


Рис. 1. Микрофотографии поперечного сечения пористых оксидных пленок сформированных анодированием алюминиевой фольги (*a, б, в*) и алюминиевых пленок на кремниевых подложках (*г, д, е*) при напряжениях формовки 12 В (*a, г*), 15 В (*б, д*) и 25 В (*в, е*); внутри белого прямоугольника расположен оксид с пористой структурой, а внутри черного прямоугольника – оксид с трубчатой структурой

Для установления причин, определяющих тип структуры пористых оксидных пленок, была записана вольтамперная зависимость процесса анодирования при скорости линейной развертки напряжения 10 В/с. Результаты измерений представлены на рис. 2. Здесь же показана зависимость сопротивления формируемой пленки от анодного напряжения. Сопротивление формируемой пленки определялось как отношение напряжения формовки к току, протекающему через пленку. При этом, учитывая, что сопротивление электролита значительно меньше сопротивления пленки, влиянием электролита пренебрегали. Как видно из графика, обе зависимости имеют экстремальные точки в области напряжения около 15 В. Именно при этом напряжении формовки происходит переход от нанопористой структуры к трубчатой. Кроме типа структуры происходят и другие изменения в структурных параметрах формируемых пленок. На рис. 3 показаны зависимости коэффициента роста толщины и расстояния между центрами пор формируемых анодных пленок от напряжения формовки процесса анодирования. Отметим, что расстояние между центрами пор соответствует внешнему размеру элементарной ячейки, и в литературе для него используется термин межпоровое расстояние. Как видно из графика рис. 3, при переходе от нанопористой структуры к трубчатой происходит увеличение коэффициента роста толщины от 2 до 2,5 с последующим ростом этого параметра при увеличении напряжения формовки до 3. Как показано в [7], именно механические напряжения, возникающие в процессе анодирования, являются причиной отделения соседних элементарных ячеек оксида друг от друга при раскалывании образцов в вертикальном направлении, что и приводит к формированию трубчатой структуры анодных

пленок. Кроме этого, чем больше коэффициент увеличения толщины, тем выше самоупорядочивание трубчатой структуры [1, 7].

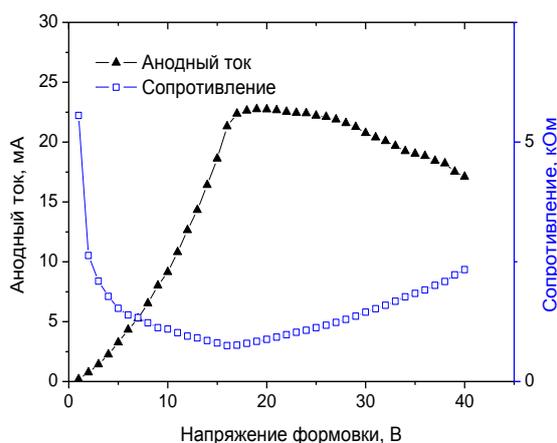


Рис. 2. ВАХ системы алюминий/серноокислый электролит и зависимость сопротивления формируемой пленки от анодного напряжения. Площадь анодируемой алюминиевой поверхности $0,3 \text{ см}^2$

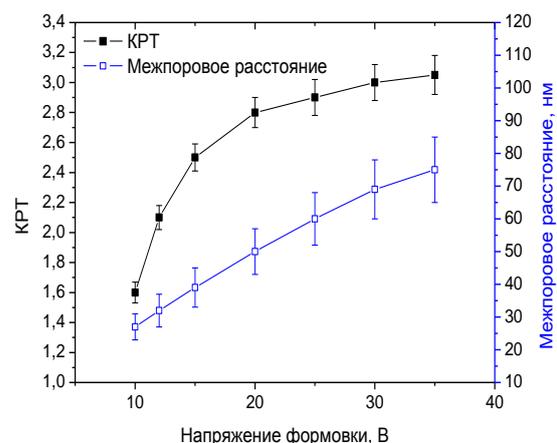


Рис. 3. Зависимости коэффициента роста толщины и расстояния между центрами пор формируемых анодных пленок от напряжения формовки процесса анодирования

Как уже отмечалось выше, в анодных пленках, сформированных при напряжении формовки 15 В, одновременно наблюдаются как нанопористые, так и трубчатые структуры. В связи с тем, что нанопористым структурам соответствует коэффициент увеличения толщины менее 2,2, а в трубчатых структурах этот параметр более 2,5, то между областями с различными типами структуры возникают механические напряжения, что в конечном счете приводит к растрескиванию формируемой пленки по границе раздела между нанопористым и трубчатым слоями.

Еще одним отличием процессов формирования нанопористого и трубчатого анодных оксидов является различие их коэффициентов формовки, определяемых соотношением межпорового расстояния к напряжению формовки анодирования. В частности, для нанопористых пленок этот параметр находится в диапазоне от 2,7 до 2,6 нм/В, в то время как для трубчатых пленок его величина составляет от 2,5 до 2,2 нм/В. Отметим, что величины коэффициентов формовки для электролитов с концентрацией более 50 масс. % превосходят аналогичные величины для электролитов с более низкой концентрацией серной кислоты. Тем не менее, эта закономерность также наблюдалась и в низкоконцентрированных электролитах [7]. Это свидетельствует о том, что внутри барьерного слоя напряженность электрического поля в трубчатых структурах значительно превышает аналогичную величину для нанопористых пленок. Этому еще способствует тот факт, что пористость трубчатых структур меньше пористости обычных нанопористых аналогов [7]. Расчет напряженности электрического поля по методике, описанной в [8], показал, что ее величина на дне пор трубчатых структур может достигать и даже превышать 10^{10} В/м. Такой высокий уровень напряженности электрического поля достижим только в наноразмерных структурах и в объемно-однородных твердых материалах не наблюдается. Это может быть причиной появления новых эффектов и явлений на наноуровне. Поэтому формирование пористых анодных пленок с трубчатой структурой заслуживает тщательного исследования как для практического применения, так и для получения новых фундаментальных знаний.

На рис. 4 представлены результаты исследования элементного состава пленки, сформированной при напряжении 25 В методом рентгеноспектрального анализа. Особый интерес представляет соотношение атомов кислорода к атомам алюминия в исследуемых пленках. Если в нанопористых пленках это соотношение составляет $\sim 1,5$, то в трубчатых $\sim 3,0$. Исследование состава анодного оксида алюминия при помощи ВИМС анализа показало, что в нанопористых алюмооксидных пленках содержание водорода составляет единицы ат. %, в то время как в трубчатых структурах содержание водорода увеличивается более чем на порядок. На основании чего можно сделать вывод, что алюмооксидные нанопористые пленки в

основном состоят из окиси алюминия Al_2O_3 , в то время как анодные пленки с трубчатой структурой в основном состоят их гидроокиси алюминия $Al(OH)_3$. Это объясняет отличия структурных параметров нанопористых и трубчатых структур, таких как пористость и коэффициент увеличения толщины в процессе анодирования.

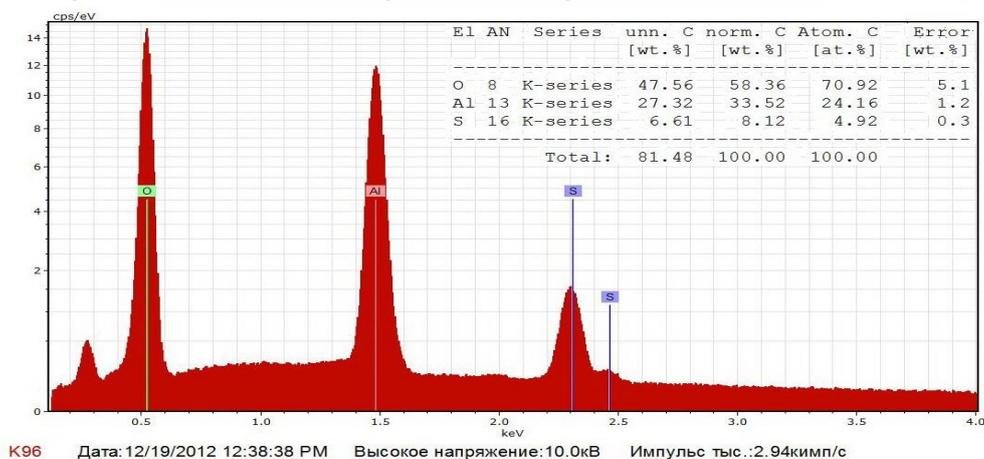


Рис. 4. Результаты исследования элементного состава исследуемой пленки, сформированной при напряжении 25 В методом рентгеноспектрального анализа

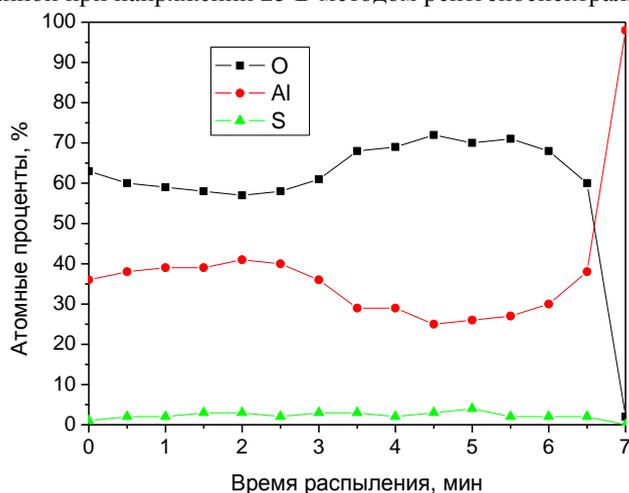


Рис. 5. Результаты Оже-анализа распределения атомов алюминия, кислорода и серы по толщине формируемых пленок

Для того, чтобы выяснить как распределены атомы алюминия и кислорода по толщине формируемых пленок, был проведен Оже-анализ анодных пленок, сформированных при напряжении формовки 15 В на алюминиевой фольге, при послыном ионном распылении исследуемой пленки. Результаты Оже-анализа представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, соотношение атомных процентов кислорода и алюминия составляет $\sim 1,5$ в верхней части пленки, имеющей нанопористую структуру. В нижней части исследуемой пленки эта величина составляет ~ 3 , что свидетельствует о том, что нижняя часть анодной пленки, имеющая трубчатую структуру, в основном состоит из гидроокиси алюминия. При этом распределение атомов алюминия и кислорода довольно равномерное по толщине нанопористого и трубчатого слоев, что свидетельствует о достаточно высокой воспроизводимости анодных процессов. Кроме этого, следует отметить, что содержание атомов серы в нанопористых пленках составляет $2 \div 3$ ат. %, в то время как эта величина в трубчатых структурах составляет $4 \div 5$ ат. %, что свидетельствует о встраивании анионных комплексов электролита в формируемые анодные пленки. При этом в трубчатых пористых оксидных пленках содержание таких остатков анионных комплексов больше, что также способствует увеличению объема анодных пленок.

Проведенные исследования позволяют предложить следующий механизм формирования пористых алюмооксидных пленок в сернокислых электролитах высокой

концентрации. При напряжениях формовки до 12 В наблюдается обычный процесс пористого анодирования, приводящий к формированию анодного оксида алюминия со стехиометрическим составом близким к Al_2O_3 . При напряжениях 12÷15 В уже формируются анодные оксидные пленки Al_2O_3 с увеличением содержания анионных комплексов и гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, в результате чего содержание атомов кислорода увеличивается по сравнению со стехиометрическим Al_2O_3 . Это вызывает уменьшение сопротивления анодных пленок как видно из графика рис. 2. Минимум сопротивления наблюдается при напряжении формовки 16÷17 В, что соответствует формированию анодных пористых пленок с трубчатой структурой, состоящих из гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и примесных анионных комплексов $\text{H}_2(\text{SO}_4)$. Дальнейшее увеличение напряжения формовки приводит к формированию анодных пленок с трубчатой структурой с постепенным увеличением сопротивления формируемых пленок, что объясняется увеличением толщины барьерного слоя трубчатой структуры. Таким образом, минимум сопротивления анодных пленок при напряжении формовки 16÷17 В соответствует переходу от формирования нанопористой структуры к трубчатой, а по элементному составу это явление соответствует переходу от формирования пленок Al_2O_3 к формированию пленок $\text{Al}(\text{OH})_3$, чему способствуют высокие напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористых анодных пленок.

Анодные алюмооксидные пленки, сформированные при высоких напряжениях формовки в сернокислых электролитах высокой концентрации, могут использоваться для изготовления самоупорядоченных структур с размерами элементов до 40 нм, что позволяет создавать на их основе формозадающие матрицы, широкоиспользуемые в нанотехнологии для формирования наноструктур из различных материалов. Отметим, что по нашим сведениям самоупорядоченная трубчатая структура алюмооксидных пленок с межпоровым расстоянием менее 50 нм ранее не наблюдалась. Кроме того, пористое анодирование при высоких напряжениях формовки может быть использовано для формирования алюминиевых межсоединений ИС с субмикронными проектными нормами за счет высокой анизотропии анодного процесса [8]. Пленки, сформированные при высоких напряжениях формовки, могут использоваться для создания планарных алюмооксидных волноводов, обладающих минимальными оптическими потерями благодаря низкой пористости таких пленок [9].

Заключение

Проведенные исследования процесса анодирования алюминия в сернокислом электролите высокой концентрации позволили установить напряжение формовки 16 В, при котором происходит переход от формирования оксида алюминия Al_2O_3 к формированию гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. При этом наблюдается переход от формирования нанопористой структуры типа пчелиных сот к трубчатой структуре. Причинами наблюдаемых явлений являются увеличение напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида при увеличении напряжения формовки анодного процесса.

STRUCTURE AND ELEMENT COMPOSITION OF ANODIC ALUMINA FILMS FORMED IN HIGH CONCENTRATED SULFURIC ELECTROLYTE

S.K. LAZAROUK, O.V. KUPREEVA, V.B. VYSOTSKI, A.I. CHAVYCHELAU, A.S. LETOHO

Abstract

Porous aluminium anodization process has been investigated in 63 wt % sulfuric electrolyte. Porous alumina formed at anodic voltages till 16 V had the «honey comb» cell structure while porous alumina formed at anodic voltages more than 16 V displayed the tubular cell structure with thickness expansion factor more than 2,5. The obtained results can be explained by resulted of $\text{Al}(\text{OH})_3$ formation during anodization process at high electric field inside anodic films.

Список литературы

1. *Chu S., Wada K., Inoue S. et. al. // Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 2115.
2. *Lee W // Corrosion* 2010. Vol. 62. № 6. P. 57–63.
3. *Lazarouk S., Katsouba S., Demianovich A. et. al. // Solid-State Electronics.* 2000. Vol. 44. P. 815-818.
4. *Maeda T., Hiroshima K. // Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) L1004
5. *Lazarouk S., Muravski A., Sasinovich D. et. al. // Japanese Journal of Applied Physics.* 2007. Vol. 46, № 10A. P. 6889–6892.
6. *Кацуба П.С., Лешок А.А., Высоцкий В.Б. и др. // Докл. БГУИР.* 2012. № 69. С. 54–59.
7. *Lazarouk S., Sasinovich D., Borisenko V. et. al. // J. of Applied Physics* 107. 2010. 033527–1–5.
8. *Lazarouk S., Baranov I, Maello G. et. al. // J. of Electrochemical Society.* 1994. Vol. 141. P. 2556–2559.
9. *Лазарук С.К., Лешок А.А., Лабунюв В.А. и др. // Физика и техника полупроводников.* 2005. Т. 39, вып. 1. С. 149–152.