

УДК 621.315.592

НАПРЯЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В БАРЬЕРНОМ СЛОЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ АНОДИРОВАНИИ

С.К. ЛАЗАРУК, П.С. КАЦУБА, А.В. АНДРЕЕНКО,
А.А. ЛЕШОК, А.А. ЯКИМЧУК, В.Б. ВЫСОЦКИЙ

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

Поступила в редакцию 14 января 2013

Представлены результаты расчета электрического поля в пористом оксиде алюминия при электрохимическом анодировании в электролитах на основе водных растворов щавелевой кислоты при напряжениях от 90 до 250 В. Для расчета использовались конфигурации ячеек пористых оксидов алюминия с пористостью от 1 до 10 %. Рассмотрены новые явления и эффекты, возникающие в процессе пористого анодирования алюминия при высоких напряжениях, когда напряженность электрического поля внутри пористого оксида алюминия достигает величин 10^{10} – 10^{11} В/м.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, оксид алюминия, барьерный слой, самоорганизация.

Введение

Пористый оксид алюминия используется в микроэлектронике в качестве внутриуровневого диэлектрика систем металлизации современных ИС [1]. Вместе с тем, значительный интерес вызывает использование упорядоченной структуры этого материала в нанoeлектронных системах [2–4]. Самоорганизация структуры пористого оксида алюминия наблюдается при проведении электрохимического анодирования при высоких напряжениях формовки [5, 6]. При этом в процессе анодирования внутри барьерного слоя пористого оксида на границе с электролитом имеет место концентрация силовых линий электрического поля, что приводит к значительному увеличению локальной напряженности поля, которое влияет на кинетику анодного процесса и регулярность формируемой пористой структуры. В данной работе представлены результаты расчета распределения напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия, на основании чего предложен механизм, объясняющий самоорганизацию гексагональных алюмооксидных ячеек при высоких напряжениях формовки.

Эксперимент

Пленки пористого оксида алюминия формировали в электролитах на основе водного раствора щавелевой кислоты с концентрацией от 0,05 до 1 М, при температуре электролита 24 ± 2 °С. Анодирование выполняли при высоких напряжениях формовки от 90 до 250 В, плотность анодного тока составляла от 50 до 200 мА/см². Для проведения анодного процесса при высоких значениях напряжения формовки и анодного тока использовали анодирование в менисковой области либо локальное анодирование с фотолитографической маской [7–9]. Геометрические размеры алюмооксидных ячеек определяли при помощи растровой электронной микроскопии.

Численные расчеты пространственного распределения напряженности электрического поля в экспериментальных структурах проводили с использованием программного комплекса COMSOL Multiphysics путем решения уравнения Пуассона для заданной конфигурации

проводящих и диэлектрических областей, а также путем решения геометрической задачи расчета отношения площадей шаровых сфер барьерного слоя с различными значениями радиусов этих сегментов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены фотографии поперечного сечения ячеек пористого оксида алюминия, полученных в электролитах щавелевой кислоты различных концентраций. Как видно из рисунка, пористость структуры уменьшается при уменьшении концентрации электролита.

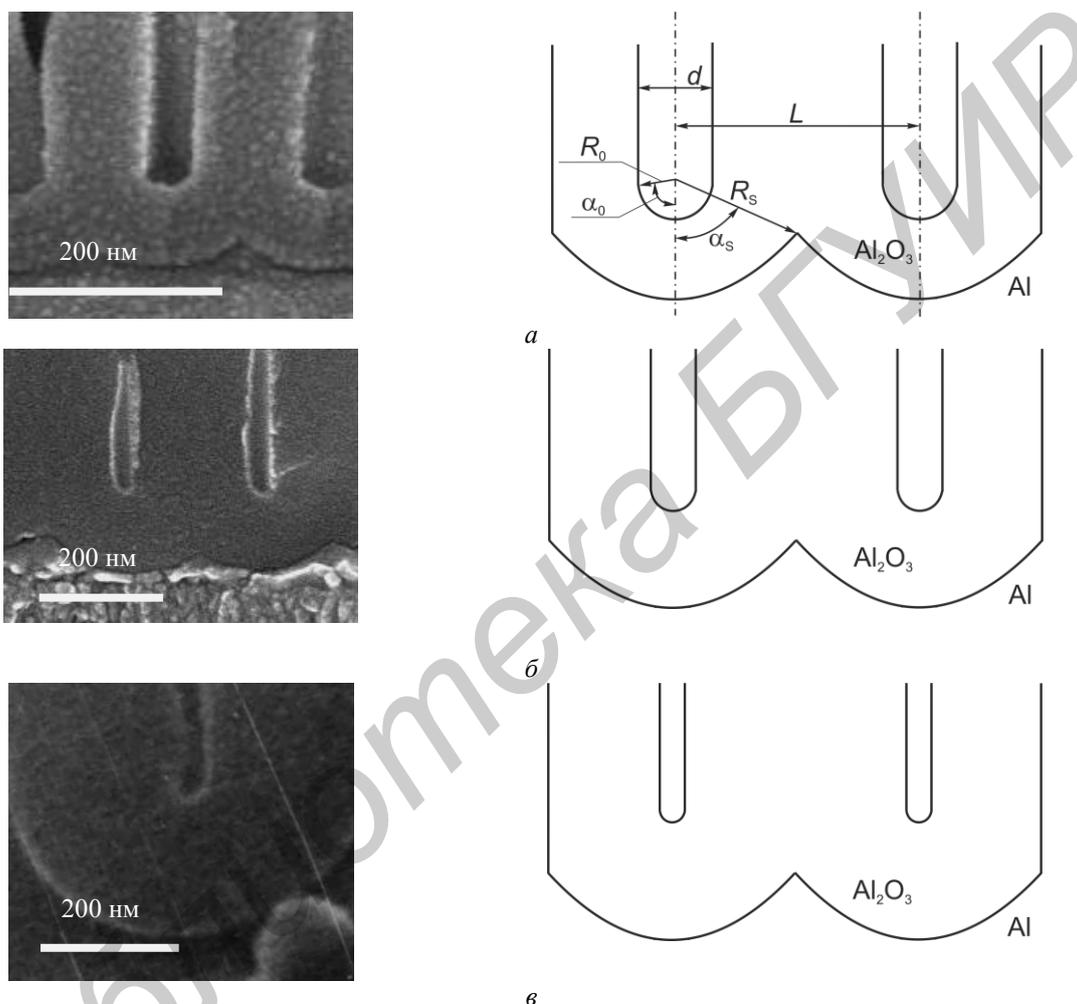


Рис. 1. Микрофотографии и соответствующие схематические изображения поперечного сечения ячеек пористого оксида алюминия, полученных в электролитах щавелевой кислоты различной концентрации: *a* – 1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; *б* – 0,2 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; *в* – 0,05 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, при напряжениях формовки 90, 160 и 250 В соответственно

В одиночной ячейке оценивали следующие структурные параметры: R_0 , R_s , L , α_0 , α_s , d , где R_0 – радиус сферического сегмента дна поры, R_s – радиус сферического сегмента гексагональной ячейки на границе раздела оксид-металл), α_0 – половина угла шарового сектора дна поры, α_s – половина угла шарового сектора границы оксид-металл, L – расстояние между центрами пор, d – диаметр пор (рис. 1).

Одиночная ячейка пористого оксида алюминия состоит из гексагональной призмы с цилиндрической порой в центре и барьерного слоя на границе с металлической поверхностью [10]. Барьерный слой – это пространство между нижними основаниями гексагональных призм и сферическими сегментами с радиусом R_s .

На рис. 1 также представлено схематическое изображение ячеек пористого оксида алюминия для трех случаев пористости: 10, 3 и 1 %, (1, *a*, *б* и *в* соответственно). В таблице приведены режимы формовки и структурные параметры полученных пористых оксидных

пленок, которые использовались для расчета распределения напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия с различной конфигурацией гексагональных ячеек. Отметим, что диапазон пористости, получаемой для каждого исследуемого электролита, перекрывает значения 1, 3 и 10 % соответственно.

Режимы формовки и структурные параметры пористого оксида алюминия

№	Электролит	U_a , В	R_s , нм	R_0 , нм	L , нм	d , нм	P , %
1	0,05 М	250	280–320	30–40	480–520	50–70	1–2
2	0,2 М	160	190–230	30–40	330–370	50–65	2–3
3	1 М	90	130–150	35–45	210–250	65–75	8–10

Согласно описанной модели структуры барьерного слоя [10] (рис. 1) угол шарового сектора на границе оксид-металл равен $2\alpha_s$. Для его расчета рассмотрим прямоугольный треугольник с катетом $L/2$ и гипотенузой R_s . Тогда:

$$\sin\alpha_s = \frac{L}{2R_s}, \quad (1)$$

и, соответственно

$$\alpha_s = \arcsin\frac{L}{2R_s}. \quad (2)$$

По аналогии:

$$\alpha_0 = \arcsin\frac{d}{2R_0}. \quad (3)$$

Площадь сферического сегмента (S_{segm}) рассчитывается по формуле:

$$S_{segm} = 2\pi \cdot R_{segm} \cdot h_{segm}, \quad (4)$$

где h_{segm} – высота сферического сегмента, а R_{segm} – радиус сферического сегмента.

При этом разницей между площадью сферического сегмента и реальной граничной площадью барьерного слоя единичной ячейки (проекция которой на горизонтальную поверхность – шестигранник) пренебрегаем.

Высоту сферического сегмента можно вычислить через его радиус (R_{segm}) и угол (α_{segm}):

$$h_{segm} = R_{segm} (1 - \cos\alpha_{segm}). \quad (5)$$

Тогда площадь сферического сегмента будет равна:

$$S_{segm} = 2\pi R_{segm}^2 (1 - \cos\alpha_{segm}). \quad (6)$$

Площадь сферического сегмента дна поры будет соответственно:

$$S_0 = 2\pi(R_s - R_0)^2 (1 - \cos\alpha_0). \quad (7)$$

Минимальное значение напряженности электрического поля в барьерном слое ячеек пористого оксида алюминия будем оценивать по формуле для однородного поля:

$$E_{min} = \frac{U_a}{R_s - R_0}. \quad (8)$$

Так как все силовые линии электрического поля сходятся на дне поры, то распределение напряженности электрического поля в барьерном слое можно выразить следующей формулой:

$$E(r) = \frac{E_{min} \cdot 2\pi R_{segm}^2 (1 - \cos\alpha_s)}{S_{pore}}, \quad (9)$$

где $R_{segm} = R_s - r$, принимает значения от R_0 до R_s .

Выполняем подстановку и получаем итоговую формулу для расчета распределения напряженности электрического поля внутри барьерного слоя:

$$E(r) = \frac{U_a (R_s - r)^2 (1 - \cos \alpha_s)}{R_0^2 (R_s - R_0) (1 - \cos \alpha_0)}, \quad (10)$$

где r изменяется от 0 до $(R_s - R_0)$.

Для наглядного представления результатов расчета введем новую безразмерную величину Δx , характеризующую положение точки внутри барьерного слоя начиная от дна поры ($\Delta x = 0$) и заканчивая границей барьерного слоя с алюминием ($\Delta x = 1$) (т. е. Δx – это отношение расстояния от исследуемой точки до дна поры к толщине барьерного слоя):

$$\Delta x = \frac{r}{R_s - R_0}; \quad r = \Delta x (R_s - R_0).$$

Тогда итоговая формула примет вид:

$$E(r) = \frac{U_a (R_s - \Delta x (R_s - R_0))^2 (1 - \cos \alpha_s)}{R_0^2 (R_s - R_0) (1 - \cos \alpha_0)}, \quad (11)$$

где Δx изменяется от 0 до 1.

На рис. 2 представлены результаты расчета распределения напряженности электрического поля для трех конфигураций барьерного слоя, параметры которых представлены в таблице (для расчета использовались средние значения). По оси абсцисс приведены значения относительного местоположения исследуемых точек внутри барьерного слоя, где нулевая точка соответствует границе электролит – барьерный слой, а единичное значение соответствует границе раздела металл – барьерный слой.

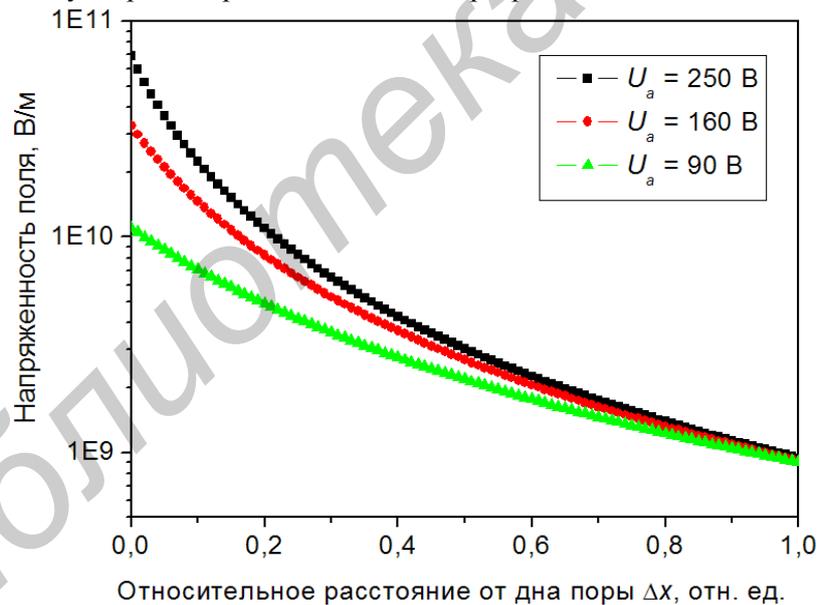


Рис. 2. Распределение напряженности электрического поля в барьерном слое от дна поры (нулевое значение оси абсцисс) до границы оксид-металл (единичное значение оси абсцисс) для структур, параметры которых представлены в таблице

Результаты расчета показывают, что напряженность электрического поля в барьерном слое на границе с электролитом более чем на порядок превышает аналогичную величину на границе барьерного слоя с алюминием (рис. 2). Таким образом, самым «горячим» местом является граница раздела барьерный слой – электролит на дне поры.

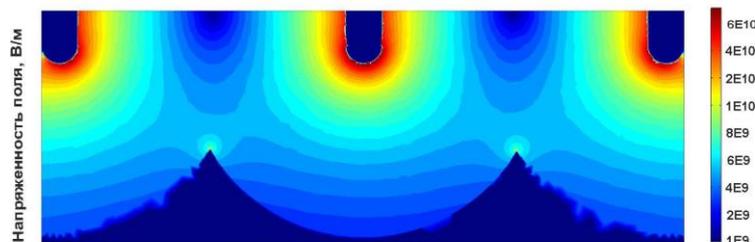


Рис. 3. Схематическое двумерное представление распределения напряженности электрического поля внутри барьерного слоя для поперечного сечения элементарных ячеек пористого оксида алюминия с конфигурацией № 1 таблицы (масштаб логарифмический, В/м)

На рис. 3 представлены результаты расчета электрического поля внутри пористого оксида алюминия с пористостью 1,2 %, полученные при помощи программного комплекса COMSOL Multiphysics. Расхождение результатов расчетов, выполняемых различными методами, не превышает 10 %, что свидетельствует о достаточно высокой достоверности полученных результатов. Кроме того, следует отметить, что пленки пористого оксида алюминия с пористостью 1,2 % получены при напряженностях электрического поля около 10^{11} В/м. Такие высокие значения невозможно достичь в объемных материалах. Этот эффект наблюдается только в наноструктурах. В этом случае напряженность электрического поля сравнима с напряженностью внутриатомного электрического поля ($\sim 10^{11}$ В/м) [11]. В таких наноструктурах возникают принципиально новые явления и эффекты, как это имеет место в нелинейной оптике [11]. В частности, в ходе анодного процесса мы наблюдали микроплазменные образования, проявляющиеся в виде светящихся точек в поле оптического микроскопа (рис. 4). Время жизни таких микроплазм составляло доли секунды, а плотность их образования увеличивалась с ростом напряжения формовки.

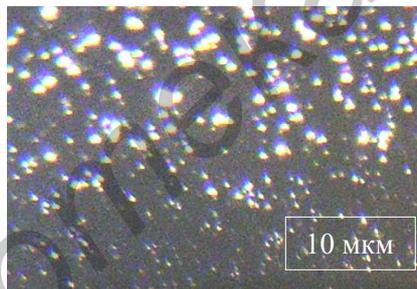


Рис. 4. Микроплазменные образования, наблюдаемые при помощи оптического микроскопа во время пористого анодирования алюминия при плотности тока формовки 200 mA/cm^2

Отметим, что микроплазменные образования наблюдались только при формировании оксидов с пористостью менее 3 %, когда напряженность электрического поля на дне поры превышает 10^{10} В/м. Наблюдаемые микроплазменные образования позволили предположить, что их появлению предшествует образование плазменных нанообластей в местах с высокой напряженностью электрического поля. Эти места расположены в барьерном слое анодного оксида, возле дна пор. Мы считаем, что данные наноплазменные образования обеспечивают максимальную самоорганизацию процесса пористого анодирования при высоких напряжениях формовки. При этом они невидимы, так как их размеры меньше, чем предельная разрешающая способность оптической микроскопии. Такие наноплазменные образования способны выполнять роль самофокусирующихся затравок для роста пор, что и обеспечивает самоупорядочивание структуры растущего пористого оксида. При этом можно отметить аналогию с эффектом самофокусировки светового луча в нелинейной оптике при электрических полях 10^{10} – 10^{11} В/м.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в ходе пористого анодирования алюминия при высоких напряжениях формовки напряженность электрического поля в локальных областях внутри оксида достигает величин 10^{10} - 10^{11} В/м, что способно вызывать принципиально новые явления. К таким явлениям можно отнести самоорганизацию пористой структуры [5], появление светящихся микроплазм и анизотропию пористого анодирования [8, 12]. Кроме того, следует ожидать обнаружения других новых эффектов и

явлений при анодировании алюминия в режимах, обеспечивающих высокие напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида.

Заключение

Проведенный расчет электрического поля внутри пористого оксида алюминия во время анодирования показал высокие значения напряженности внутри барьерного слоя на границе электролит-оксид для структур с низким значением пористости. Высокие значения напряженности электрического поля способны вызывать принципиально новые эффекты и явления, к которым можно отнести появление плазменных образований, излучающих свет видимого диапазона, самоорганизацию структуры пористого оксида алюминия и анизотропию локального пористого анодирования.

THE ELECTRIC FIELD STRENGTH INSIDE BARRIER LAYER OF POROUS ALUMINA DURING ANODIZING

S.K. LAZAROUK, P.S. KATSUBA, A.V. ANDREENKO,
A.A. LESHOK, A.A. YAKIMCHUK, V.B. VYSOTSKIY

Abstract

The electric field strength calculations inside porous alumina barrier layer during electrochemical anodizing in aqueous solutions of oxalic acid at a forming voltage of 90 to 250 V have been performed. The configuration of porous alumina cells with a porosity from 1 to 10 % have been used as the input data for calculations. It is found that the value of electric field strength inside porous alumina reaches 10^{10} – 10^{11} V/m. New phenomena and effects, appeared during alumina anodizing process with high forming voltages, have been analyzed.

Список литературы

1. *Lazarouk S., Katsouba S., Leshok A., et al.* // *Microelectron. Eng.* 2000. Vol. 50(1-4). P. 321–327.
2. *Katsuba P., Jaguiro P., Lazarouk S., et al.* // *Physica E.* 2009. Vol. 41. P. 931–934.
3. *Lazarouk S.K., Leshok A.A., Labunov V.A., et al.* // *Semiconductors.* 2005. Vol. 39(1). P. 149–152.
4. *Sulka G.D., Hnida K.* // *Nanotechnology.* 2012. Vol. 23. 075303.
5. *Chu S., Wada K., Inoue S., et al.* // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 2115.
6. *Cheng C., Ngan A.H.W.* // *Nanotechnology.* 2013. Vol. 24. 215602.
7. *Lazarouk S., Sasinovich D., Borisenko V., et al.* // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. 033527.
8. *Лазарук С.К.* // Докл. БГУИР. 2013. № 3(73). С. 52–57.
9. *Lazarouk S.K.* // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures* (World Scientific Press, Singapore). 2013. P. 355–358.
10. *Юнг Л.* // Анодные оксидные пленки. Л., 1961.
11. *Физическая энциклопедия.* Москва. 1992. Т. 3. С. 294.
12. *Lazarouk S., Baranov I, Maello G., et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141. P. 2556–2559.