

УДК 621.794.61:543.422

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С УТОЛЩЕННЫМ БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ Al_2O_3 : ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Г.В. ЛИТВИНОВИЧ

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

Поступила в редакцию 14 октября 2011

В работе сформированы пористые пленки анодного оксида алюминия с утолщенным барьерным слоем Al_2O_3 . С помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектрофотометрии осуществлен контроль состава полученных образцов. Исследованы структура пор этих образцов, картина порозаполнения при формировании утолщенного барьерного слоя Al_2O_3 , с привлечением для этой цели высокоразрешающей электронно-растровой микроскопии. Наблюдаемое пассивное усиление яркости в спектрах излучения системы подсветки при использовании сформированных нами пленок Al_2O_3 объяснимо с точки зрения направленного перераспределения видимого электромагнитного излучения при прохождении света через пленку с такой строго упорядоченной нанопористой структурой. В исследуемых образцах измерена величина пробивного напряжения диэлектрической пленки Al_2O_3 и произведено сопоставление ее с результатами, полученными в других электролитах.

Ключевые слова: алюминий, анодное оксидирование, пористые пленки анодного оксида алюминия, барьерный слой плотного Al_2O_3 , порозаполнение, электронно-микроскопические снимки, оптические и рентгеновские спектры, напряжение пробоя пленки анодного оксида Al_2O_3 .

Введение

К диэлектрическим свойствам пористых анодных пленок оксида алюминия (Al_2O_3) предъявляются часто высокие требования, а именно, большое значение пробивного напряжения ($U_{пр.}$), малые токи утечки, устойчивость к высоким температурам и их стабильность и др. [1–3]. Напряжение пробоя пористых анодных пленок Al_2O_3 в диапазоне малых толщин (d), соответствующих нескольким десяткам микрометров, пропорционально величине d . При дальнейшем росте толщины пленки данное увеличение незначительное или даже отсутствует [4]. Известно, что значение пробивного напряжения пористых пленок Al_2O_3 сразу после формирования путем электрохимического окисления (анодирования) алюминиевого образца не превышает 1,0–1,5 кВ. Для увеличения этого значения используются различные методы, скажем, заполнение пор наполнителем, к примеру, полиимидом или др. Учитывая, что при формировании пористой анодной пленки оксида алюминия всегда присутствует тонкий барьерный слой плотного Al_2O_3 , прилегающий к металлу и пористому оксиду алюминия, имеется возможность варьировать его толщиной. Достигается это благодаря пропорциональной зависимости значения этой толщины от величины приложенного напряжения анодирования. С ростом же толщины барьерного слоя Al_2O_3 наблюдается некоторое увеличение значения пробивного напряжения [4]. В данной работе после проведения процесса анодирования исходного алюминиевого образца в серноокислом электролите и получения на поверхности пористой пленки Al_2O_3 заданных параметров, проведена дополнительная операция плотного оксидирования их в электролите барьерного типа. Данная операция преследовала цель максимально увеличить толщину барьерного слоя Al_2O_3 в пористой оксидной пленке алюминия. Процесс формирования таких

пористых анодных пленок оксида алюминия с утолщенным барьерным слоем Al_2O_3 , состав, структура и свойства полученных образцов были исследованы и результат изложен ниже.

Экспериментальная часть

При выполнении эксперимента использовали алюминиевую фольгу А99,99 толщиной $d=100$ мкм с поверхностью ~12 класса чистоты. Из нее вырезали образцы размером 60×60 мм и в них создавали окна 20×35 мм для анодирования, а остальную часть, за исключением еще контактных площадок для токоподвода, маскировали. Электрохимическое окисление образцов проводили в ванне с водным раствором серной кислоты (100 г/л H_2SO_4) при постоянном напряжении формовки 20 В (потенциостатический режим), перемешивании электролита с поддержанием температуры, равной в данном случае $12 \pm 1^\circ\text{C}$. Образец, который служил анодом, крепился в Ti-держателе и перемещался в электролите, катодом же была Ni-пластина. Процесс анодирования осуществлялся только с лицевой стороны образца в его окнах. Временем анодирования задавалась толщина пористой анодной пленки Al_2O_3 и величина ее в наших исследованиях соответствовала ~60 мкм.

По завершении пористого анодирования образцов следовали промывка и дальнейшее плотное оксидирование в 1%-ном водном растворе лимонной кислоты. Напряжение медленно разворачивали до максимально возможной величины, обусловленной технической характеристикой используемого прибора, в нашем эксперименте равной 1100 В, затем образец выдерживали при этом значении до спада тока. Здесь уместно отметить важность выполненной ранее операции маскирования нерабочей части образца по причине возможного локального прогара и его порчи. После окончания процесса плотного оксидирования образец вновь подвергался мойке и с обратной его стороны в окнах удалялись маска и оставшийся слой алюминия.

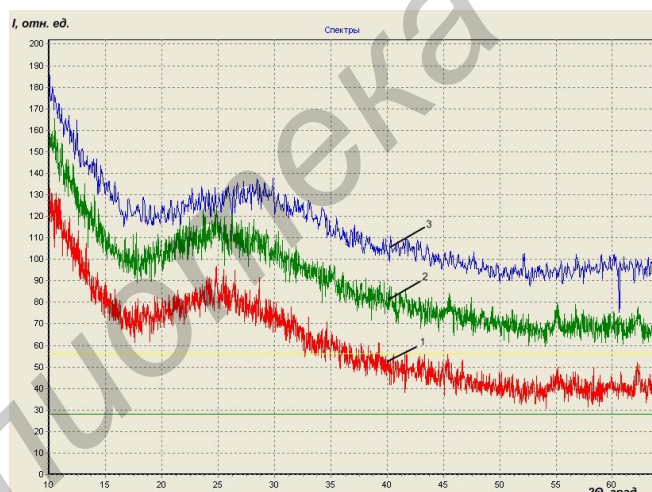


Рис. 1. Рентгеновские спектры пленок Al_2O_3 : 1 – пленка Al_2O_3 после обычного процесса пористого анодирования алюминия; 2 – пористая пленка Al_2O_3 , прошедшая операцию формирования утолщенного барьерного слоя оксида алюминия; 3 – пленка Al_2O_3 толщиной 285 мкм (в ~5 раз большей предыдущих)

Для контроля состава полученных образцов были использованы рентгенофазовый анализ и ИК-спекрофотометрия. Представляло интерес проверить наличие в этих образцах кристаллической фазы и убедиться, насколько использованные методы анализа окажутся чувствительны к столь малым ее возможным дозам. Для этого на приборе Дрон 4–13 в Си-излучении ($K_\alpha=1,54178 \text{ \AA}$) при фокусировке Брэгга-Брентано и скорости развертки 0,5 град/мин в интервале углов $2\theta=10\text{--}70$ град записаны спектры исследуемых образцов.

На рис. 1 приведены эти спектры пленок Al_2O_3 . Визуально очевидно, что представленные на рис.1 спектры не имеют существенных различий и мы фиксируем только характерную, в основном, для процесса анодирования аморфную фазу. Увеличение толщины пленки в ~5 раз (образец 3) не привело к заметным изменениям в спектре, а значит и в ее составе. Также различий не обнаружено в ИК-спектрах в диапазоне длин волн $\lambda=2,5\text{--}25$ мкм, что подтверждает отмеченный выше результат.

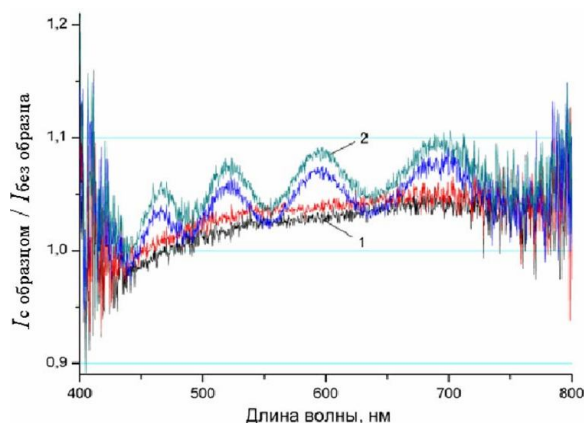


Рис. 2. Дифференциальные спектры излучения системы подсветки с пористыми анодными пленками Al_2O_3 : 1 – пленка Al_2O_3 после обычного процесса пористого процесса анодирования алюминия; 2 – пористая пленка Al_2O_3 , прошедшая операцию формирования утолщенного барьерного слоя оксида алюминия

1,32 мкм (показатель преломления $n=1,56$). Применяемая на практике оценочная формула для толщины барьерного слоя Al_2O_3 [7]:

$$d_{\text{б.с.}} = kU_a,$$

где k – коэффициент пропорциональности, U_a – напряжение анодирования) дает при $k=1,3$ нм/В и $U_a=1100$ В величину $d_{\text{б.с.}}=1,43$ мкм, близкую к рассчитанной выше.

С помощью полученных электронно-микроскопических снимков исследовалась структура сформированных в работе пористых пленок анодного Al_2O_3 . На рис. 3 представлены СЭМ-изображения поперечного сечения пористой анодной пленки Al_2O_3 с дополнительно сформированным утолщенным барьерным слоем (образец 2). Как видно из рис. 3,а, на котором просматривается поперечное сечение всей пленки и приведена ее толщина, хорошо заметен плотный барьерный слой, а под большим углом – пористая сторона образца. Пронизывающие пленку Al_2O_3 вертикальные поры представлены на рис. 3,б: их средний диаметр равен 12 нм, а толщина стенок между порами соответствует приблизительно двум диаметрам пор. Рис. 3,в демонстрирует утолщенный барьерный слой Al_2O_3 в пористой анодной пленке оксида алюминия, измеренная толщина которой равна 1,35 мкм. Эта величина хорошо согласуется со значениями, изложенными ранее. Следует подчеркнуть наличие четко выраженной границы раздела пористый-плотный оксид алюминия в наблюдаемом нами процессе порозаполнения.

Важным фактором из спектров излучения в диапазоне длин волн 0,4-0,8 мкм (рис. 2) является то, что пористая пленка с утолщенным барьерным слоем Al_2O_3 (обр. 2) толщиной 1,35 мкм сохраняет пассивное усиление, аналогично образцу 1. Упомянутый фактор обусловлен, скорее всего, тем, что участие в измерениях пленки (подложки) анодного Al_2O_3 со строго упорядоченной нанопористой структурой приводит к гашению видимого электромагнитного излучения в направлениях, лежащих в плоскости подложки. Этим достигается улучшение экстинкции света с подложки и увеличение направленности распространения света. В целом, подобные сведения приближают нас к окончательному пониманию механизма наблюдаемого эффекта и позволяют найти его оптимальные варианты.

Для измерения напряжения пробоя, важного электрофизического параметра алюминиевых оснований с диэлектрическим слоем анодного Al_2O_3 , использовался прибор, позволяющий фиксировать пробивное напряжение $U_{\text{пр}}$ с рабочим диапазоном до 10 кВ. Прибор представляет собой управляемый высоковольтный источник с возможностью плавно нарастающей развертки напряжения до электрического пробоя, который фиксировался автоматически. Контроль электрического пробоя осуществлялся встроенным и внешним измерительными блоками. Значение пробивного напряжения полученных образцов в сернокислом электролите с последующим порозаполнением за счет роста утолщенного барьерного слоя Al_2O_3 уступают подобным, полу-

На рис. 2 приведены оптические спектры пленок Al_2O_3 в видимом диапазоне $\lambda=0,4-0,8$ мкм, измеренные аналогично работе [2]. Спектры излучения системы подсветки с пленками 1 и 2 записаны при падающем излучении сначала на одну, а затем другую сторону образца, т.е. со стороны открытых пор и барьерного слоя. Рисунок иллюстрирует влияние расположения сторон образца на интенсивность прошедшего сигнала. Подобно ранее изложенным данным [5], для образцов 1 и 2 на выходе мы имеем пассивное усиление интенсивности прошедшего излучения. Кроме того, для образца 2 из-за утолщенного барьерного слоя Al_2O_3 мы наблюдаем интерференцию. Используя формулу расчета [6] и сведения из интерференционной картины вычисленная толщина этого барьерного слоя составила

ченным в щавелевой кислоте, и не превышают ~ 2 кВ. Преобразование аморфной фазы Al_2O_3 исследуемых образцов в кристаллическую γ – Al_2O_3 , которое осуществлялось термообработкой при 830°C продолжительностью 30 мин, ощутимо не сказалось на их токах утечки и $U_{\text{пр}}$.

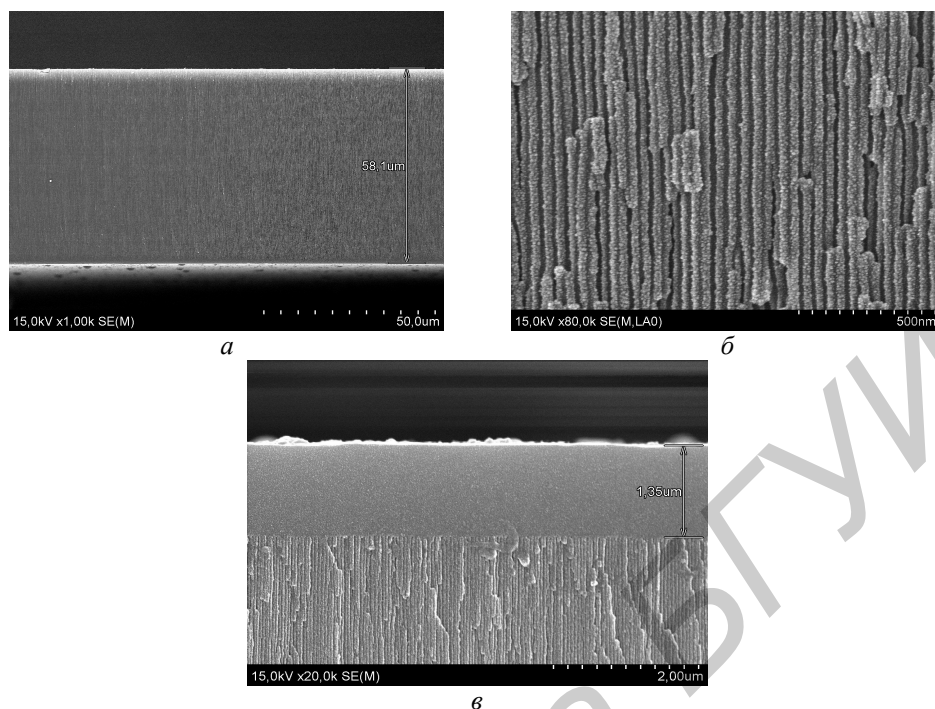


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки поперечного сечения пористых анодных пленок оксида алюминия с утолщенным барьерным слоем Al_2O_3

Результаты и их обсуждение

Изложенные здесь сведения позволяют утверждать, что формирование утолщенного барьерного слоя Al_2O_3 при $U=1100$ В в пористых пленках анодного оксида алюминия не привело к изменению состава (в пределах чувствительности используемых для контроля методов). Если учесть, что эти изменения относятся в первую очередь к тонкому барьерному слою Al_2O_3 , а еще добавить малость самой величины, то сказанное может послужить объяснением конечного результата. При повторном плотном оксидировании алюминия через поры пористого оксида Al_2O_3 мы наблюдаем процесс порозаполнения. При смене электролита и при превышении напряжения формовки U_a пористого оксида начинает увеличиваться толщина барьерного слоя Al_2O_3 [8] и пора начинает заполняться плотным оксидом. Это подтверждается литературными данными, где также в ходе вторичного формирования по мере увеличения продолжительности электролиза отмечается процесс заполнения пор, обусловленный образованием новых порций окислов. В процессе вторичного формирования ионы Al^{3+} переносятся сквозь барьерный слой в направлении металл→раствор, а ионы O^{2-} – в направлении раствор→металл, в результате чего происходит образование окислов на поверхностях раздела раствор – барьерный слой (в донной части пор) и барьерный слой – металл, соответственно. Рассчитанные числа переноса сквозь барьерный слой ионов Al^{3+} и O^{2-} равны 0,4 и 0,6, соответственно. Т.е., проявляется преимущественная роль в процессе переноса отрицательных ионов кислорода.

Следует отметить, что применение строго упорядоченных нанопористых структур типа пористых анодных пленок Al_2O_3 в светоизлучательных приборах позволяет добиваться оптимальной направленности видимого электромагнитного излучения.

Из исследований пробивных напряжений вытекает, что более высокими значениями $U_{\text{пр}}$ обладают пленки, сформированные в водном растворе щавелевой кислоты. Пористые пленки анодного Al_2O_3 , сформированные в сернокислом электролите, имеют малый диаметр каналов, большую активную адсорбирующую поверхность, включая такие встроенные продукты электролиза, как SO_4^{2-} , что в целом приводит к значительным токам утечки и меньшим величинам пробивных напряжений.

Заключение

Таким образом, из выполненных исследований можно видеть, что при вторичном формировании утолщенного барьерного слоя Al_2O_3 в пористой пленке анодного оксида алюминия протекает процесс порозаполнения. Используемые при этом высокие значения напряжения при анодировании не нарушают вначале сформированную аморфную фазу анодного оксида алюминия (в пределах чувствительности применяемых методов контроля). Величины толщин барьерного слоя оксида алюминия, измеренные и расчетные, хорошо согласуются между собой. Одновременно важным моментом в спектрах излучения системы подсветки с исследуемыми образцами для длин волн 0,4–0,8 мкм является пассивное усиление интенсивности прошедшего света и отсутствие, в нашем случае, существенного влияния на него утолщенного барьерного слоя Al_2O_3 . В вопросе, касающемся величины пробивного напряжения анодных пленок Al_2O_3 , в случае необходимости требуется учесть электролит анодирования и метод порозаполнения.

Автор выражает благодарность сотруднику института физики Прислопскому С.Я. за оказанную помощь в получении спектров излучения системы подсветки с исследуемыми образцами.

WITH THICK Al_2O_3 BARRIER LAYER: INVESTIGATIONS OF THEIR COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES

G.V. LITVINOVICH

Abstract

Porous anode alumina oxide films with thick Al_2O_3 barrier layer were formed. The composition of the control sample was performed by means of X-ray-phase and IR-spectrophotometer analysis. The structure of pores in these samples and picture of the filling of pores were studied under formation of the thickened Al_2O_3 barrier layer with use of the electronic-raster microscopy with high resolution. Observed passive reinforcement of intensity in radiation spectrum of the system illumination with formed Al_2O_3 films may be explained with standpoint of the directed redistribution of the visible electromagnetic radiation in the process of the light passing through the film with strictly ordering nanoporous structure. The value of break-voltage was measured and results were compared with these values for other electrolytes.

Список литературы

1. Сокол В.А. Электрохимическая технология гибридных интегральных микросхем. Мн., 2004.
2. Осинский В.И., Вербицкий В.Г., Мацкевич В.М. и др. // Электроника и связь. Тематический выпуск «Проблемы электроники». 2008. Ч 1. С. 92–96.
3. Рахман Танасис // Полупроводниковая светотехника. 2009. №1. С. 24–25.
4. Шиманович Д.Л., Литвинович Г.В., Сокол В.А. // Труды международной научно-технической конференции и молодежной школы-семинара «Нанотехнологии-2010». Таганрог. 2010. Ч.1. С.225–230.
5. Yakovtseva V., Litvinovich G., Sokol V. // «Physics, Chemistry and application of nanostructures». Proceedings of the International Conference Nanomeeting – 2009. Minsk, Belarus 26-29 May 2009. P. 613–616.
6. Васильева И.А., Филаретов Г.А., Яковлев А.С. // Обзоры по электронной технике. 1978. Сер.3 Микроэлектроника. Вып. 4 (603).С. 46.
7. Лыньков Л.М., Мухоров Н.И. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Мн., 2002.
8. Мидзуки И., Кондо Т., Нисио К. и др. // Доклад на 117-ой конференции «Общества изучения технологий обработки поверхностей». 2008. 14В-10. P. 203–204.