

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.382.822

ОСОБЕННОСТИ РОСТА ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В.А. СОКОЛ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники**П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 9 января 2003*

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса зарождения и роста пористого оксида алюминия, широко используемого в технологии изготовления алюминиевых оснований, многоуровневой системы межсоединений и алюминиевых корпусов микроэлектронных многокристалльных модулей.

Ключевые слова: анодирование, пористый оксид, алюминий, микроэлектроника.

Пористый оксид алюминия является одним из основных материалов в электрохимической технологии создания микроэлектронных многокристалльных модулей [1]. Он используется для формирования диэлектрического покрытия (1–150 мкм) алюминиевых оснований, в качестве межэлементной (между дорожками) и межуровневой изоляции в многоуровневых системах межсоединений [1, 2]. На его основе нами разрабатываются датчики температуры, влажности, давления

и магнитных полей, а также технология матричных автоэмиссионных катодов [3].

В этой связи несомненный научный и прикладной интерес представляет установление закономерностей зарождения и роста пористого оксида алюминия с регулярной уникальной морфологией [4].

Пористый оксид формируется в результате электрохимического анодного окисления (анодирования) алюминия в водных растворах кислот, умеренно растворяющих оксид Al_2O_3 (серная, щавелевая, фосфорная, хромовая и др. кислоты). Процесс осуществляется в сосуде с электролитом, в котором размещается анод (алюминий) и катод (инертный проводящий материал), которые подключаются соответственно к положительному и отрицательному выходу управляемого источника питания.

В исходном состоянии поверхность алюминия всегда покрыта естественной окисной пленкой (3–5 нм); которая имеет определенную плотность дефектных мест. Это, как правило, выход краевых дислокаций, плотность которых оценивается величиной в 10^8 мм^2 [5], и границы

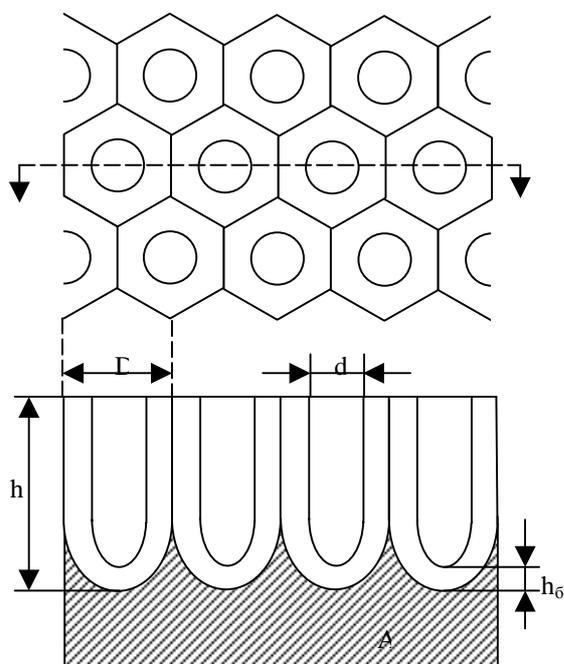


Рис. 1. Поверхность и поперечное сечение пористого оксида алюминия

зерен алюминия, также покрытых окисной пленкой.

При погружении в электролит алюминия (анод), напряжение которого увеличивается от нуля до некоторого постоянного значения, на аноде растет пористый оксид алюминия. Внешний вид поверхности и сечения такого оксида представлен на рис. 1. Оксид представляет сотовую структуру, в центре каждой ячейки диаметром D из оксида алюминия Al_2O_3 формируется пора

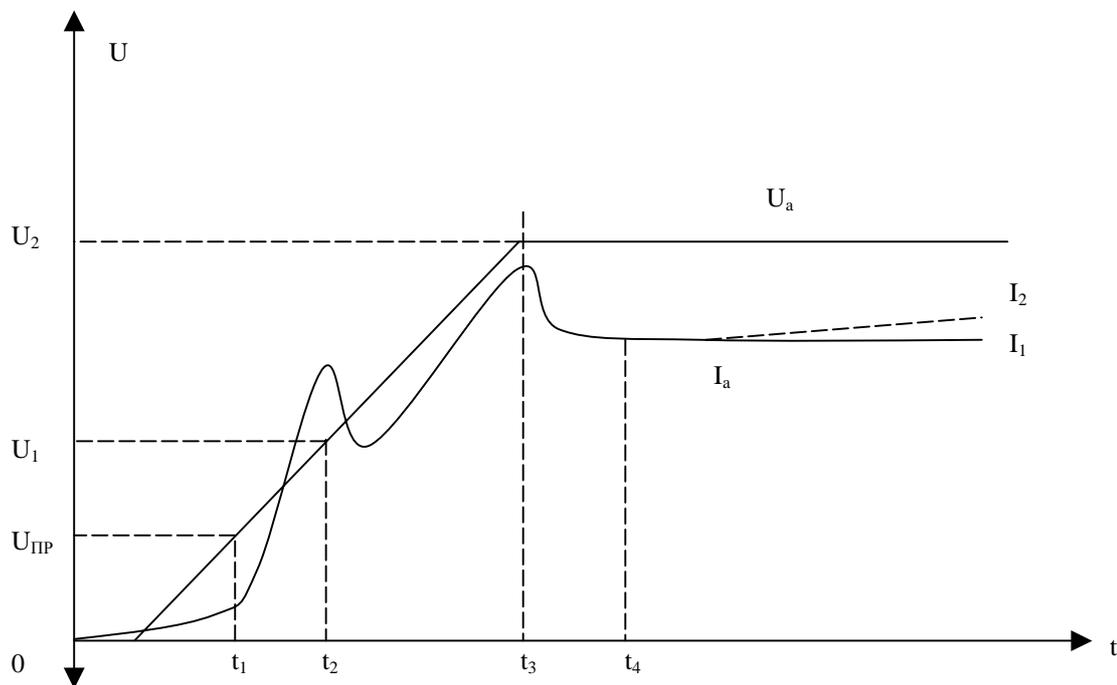


Рис. 2. Кинетика роста пористого оксида алюминия в комбинированном режиме

диаметром d . От алюминиевой основы дна поры отделяет барьерный слой оксида толщиной h_6 . Такой оксид формируется только на алюминии. До приложения внешнего потенциала на аноде, погруженном в электролит, устанавливается равновесное состояние, при котором в зависимости от параметров поверхностной оксидной пленки на аноде устанавливается стационарный электродный потенциал в диапазоне $0,3-0,6$ В. С началом линейной развертки потенциала от внешнего источника через поверхностную оксидную пленку течет лишь электронный ток. С увеличением напряжения при некотором потенциале наступает так называемый электрохимический пробой оксидной пленки, когда через нее начинают двигаться не только электроны, но и ионы, ответственные за увеличение толщины исходной пленки. На рис. 2 представлена кинетика роста пористого оксида в комбинированном режиме изменения напряжения анодирования U_a . Для объяснения дальнейших закономерностей изменения тока анодирования I_a рассмотрим предложенную [6] модель начальной стадии зарождения и развития пор на поверхности естественной оксидной пленки.

Известно, что рост пористых оксидов обусловлен одновременным протеканием электрохимических процессов окисления металла на границе оксид — металл и растворением оксида на границе с электролитом. Рассматривая реальную структуру алюминия как дефектную, а естественную окисную пленку как поверхность, наследующую эти дефекты, можно утверждать, что скорости процессов электрохимического растворения в зависимости от степени дефектности поверхности на разных участках будут различны. Обозначим через v_d скорость электрохимического растворения в дефектных местах, а через v_o — аналогичную скорость на остальной поверхности. На рис. 3 представлены последовательные характерные стадии начального периода роста пористого оксида.

С появлением ионного тока ($t > t_i$) начинается рост и электрохимическое растворение оксидной пленки по всей поверхности, однако в дефектной зоне процесс растворения будет протекать в радиальном направлении с образованием лунки радиусом r_i . Интенсивное растворение оксидной пленки со скоростью v_o происходит преимущественно в области выхода краевых дислокаций. С течением времени напряжение формовки возрастает, и толщина барьерного слоя h_t увеличивается. Однако за это же время произойдет и его электрохимическое растворение на величину h_p (рис. 3, б). В результате видимый радиус поры в плоскости поверхности ($r_n < r_i$) оказывается меньше ожидаемого радиуса r_i .

На этой стадии роста пористого оксида происходит в основном расширение радиуса поры с незначительным увеличением глубины, что часто воспринимается как рост сплошного барьерного слоя [7]. Такой процесс роста пористого оксида, характеризуемый увеличением радиуса поры, ее глубины и барьерного слоя, будет происходить до момента соприкосновения переднего фронта барьерного слоя (граница оксид–металл) соседних пор (рис. 3, в). После этого толщина оксида на границе соприкосновения пор начинает превышать толщину барьерного слоя $H_{II} > h_t$ (рис. 3, г), что приводит к мгновенному прекращению ионного тока в областях между порами и остановке процесса растворения оксида в этой зоне. Он будет продолжаться лишь на дне поры,

что приведет к ее углублению, причем скорость этого углубления относительно поверхности пористого оксида резко увеличится. Если рост напряжения формовки в момент соприкосновения пор остановить, то поры будут продолжать расти вглубь, причем их радиус будет равен достигнутому видимому радиусу в момент соприкосновения.

Этот момент является ключевым в процессе формирования пористого оксида. Радиальный рост диаметра поры до момента соприкосновения приводит к тому, что в этот момент (в идеальном случае) каждая пора (ее стенка) коснется шести соседних, расположенных вокруг рассматриваемой. В это же время произойдет отсечка ионного тока лишь в области соприкосновения стенок соседних пор. В зонах между соседними порами будут продолжаться расширение видимого радиуса и формирование шестигранной границы соприкосновения. В действительности расположение поверхностных дефектов хаотично, и, естественно, расстояние между центрами пор будет различным.

Описанный механизм начальной стадии роста пористого оксида позволяет объяснить отклонение сечения пор от идеального, а также различие в их размерах. В области повышенной плотности дефектов соприкосновение пор произойдет раньше, и диаметр их будет меньше, чем в областях с меньшей плотностью.

С момента соприкосновения стенок пор рост общего тока через пористый оксид должен быть резко замедлен, и из-за отсечки ионного тока в областях между порами он

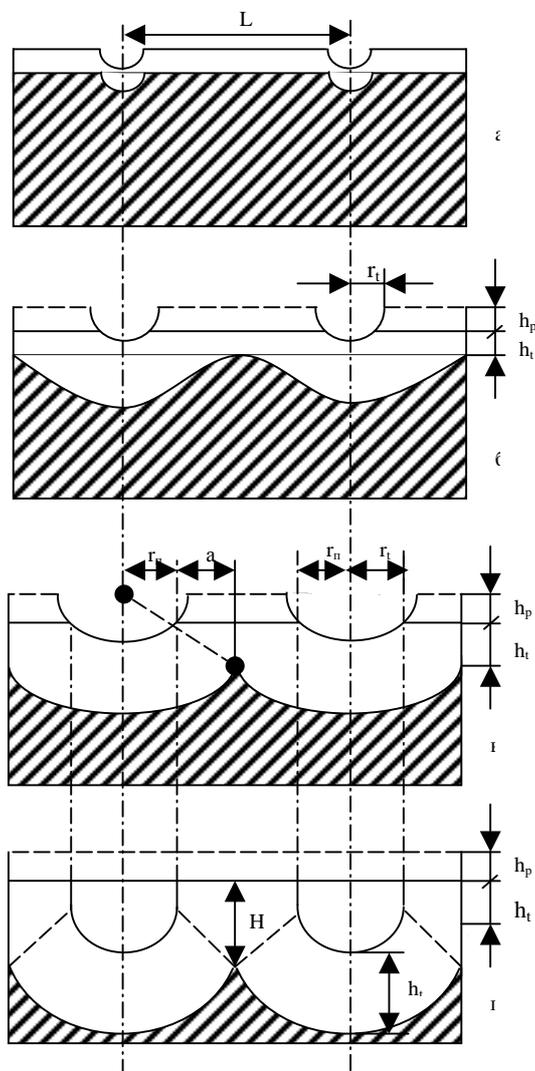


Рис. 3. Характерные стадии начального периода роста пористого оксида

может даже уменьшаться в зависимости от скорости роста напряжения формовки. Это фиксируется первым пиком ($U_{\phi}=2-5$ В) на кривой тока (рис. 2) в момент времени t_2 .

При дальнейшем увеличении напряжения анодирования размер ячеек и пор сложным образом изменяется [1, 6], приводя к их увеличению. Ток анодирования при этом увеличивается и достигает максимального значения в момент t_3 , когда напряжение анодирования становится постоянным. До момента t_4 происходит завершение перестройки ячеек, ток уменьшается и достигает некоторого постоянного значения. На этом заканчивается нестационарная стадия роста пористого оксида. Длительность заключительной стадии перестройки (t_4-t_3) определяется инерционностью процесса перестройки и снижается (в пределе до нуля) при уменьшении скорости развертки напряжения на стадии $0-t_3$.

При $t > t_4$ происходит стационарная стадия роста пористого оксида вглубь металла. На нестационарной стадии пористый оксид представляет губчатую структуру с извилистыми закрытыми и сквозными порами. При анодировании в гальваностатическом или потенциостатическом режиме эта стадия короче и "нарушенный" поверхностный слой тоньше.

Существует большое количество работ по экспериментальному установлению взаимосвязи между размерами ячеек пористого оксида алюминия и условиями его формирования. Суммарное рассмотрение результатов известных работ не позволяет сделать обобщающих выводов о закономерностях формирования размеров ячеек в связи с тем, что в этих работах упускается весьма важный аспект, связанный с установлением взаимосвязи между количеством электричества, расходуемым на формирование пористого оксида, и размерами его ячеек.

В связи с этим были проведены целенаправленные исследования и расчеты [8], базирующиеся на законе Фарадея. Учитывая, что в процессе пористого анодирования общее количество электричества будет затрачиваться на образование оксида, его растворение и некоторые побочные реакции, связанные, например, с наличием и образованием газообразных продуктов, можем записать

$$Q=Q_o+Q_p+Q_n, \quad (1)$$

где Q_o , Q_p , Q_n — количества электричества, расходуемые на образование и растворение оксида на побочные реакции соответственно. В случае чистого алюминия, полученного вакуумным напылением, значением Q_n можно пренебречь. Экспериментальное определение общего количества не составляет особых трудностей. Количественная же оценка составляющих Q_o и Q_p предложена нами и подробно изложена в работах [1, 8], в соответствии с которой наблюдается следующая взаимосвязь между размерами ячеек и пор оксида, составляющими количества электричества и токами анодирования:

$$\gamma^2 = \frac{D^2}{d^2} = \frac{\sigma_o}{\sigma_p} = \frac{I_o}{I_p}, \quad (2)$$

где I_o и I_p — соответственно плотность тока образования и растворения оксида, причем $I_o+I_p=I$ (плотность тока анодирования).

Используя общеизвестную формулу для определения массы вещества, образующегося в результате электрохимического процесса, определяется величина тока I_o :

$$I_o = \frac{\gamma_{\text{окс}} h}{K_{\text{окс}} t_a}, \quad (3)$$

где $\gamma_{\text{окс}}$, h , $k_{\text{окс}}$ — соответственно плотность, толщина и электрохимический эквивалент образования оксида, t_a — время анодирования.

На основе многочисленных экспериментальных данных, расчетов по формуле (3) и учитывая, что $I=I_o+I_p$, нами была определена величина γ , которая составила $\gamma=3,0 \pm 0,2$ независимо от режимов анодирования и электролитов. Таким образом, диаметр ячейки пористого оксида равен трем диаметрам поры и это соотношение представляет загадочную константу для процесса пористого анодирования алюминия.

Важным для теории и практики роста пористых оксидов является вопрос о толщине стенки ячейки и барьерного слоя оксида. Экспериментально надежно установлено, что толщина этого слоя пропорциональна напряжению анодирования и что она всегда больше толщины стенки ячейки. В литературе отсутствует объяснение второго факта, за исключением работы [9], где указывается, что уменьшение толщины стенки связано с электрическим полем, воздействующим на ионы, находящиеся на стыке наружных стенок пор. Основываясь на этой идее, попытаемся количественно оценить величину отношения толщины стенки к толщине барьерного слоя. С этой целью обратимся к рис. 4. Несомненно, что $\beta = (a/b) < 1$ будет лишь в том случае, когда α будет отличен от нуля. В то же время для сохранения пространства скорости роста оксида на границе раздела оксид–металл независимо от угла α необходимо, чтобы скорости перемещения точек $O(U_0)$ и M_1 и $M_2 (U_m)$ были равными и равны векторам U_1 и U_2 . В противном случае фронт окисления исказится, что противоречит многочисленным электронно-микроскопическим данным. Легко показывается, что условие $U_0 = U_m = U_1 = U_2$ выполняется лишь в случае, когда $\alpha = 30^\circ$. Поэтому отношение толщины стенки ячейки к толщине барьерного слоя должно быть $\beta = \cos \alpha = \cos 30^\circ = 0,865$. Для обеспечения равномерного роста соседних пор необходимо, чтобы были равны и векторы напряженности электрического поля в точке O , направление которых совпадает с векторами скоростей U_0, U_1 и U_2 . Любое отклонение от условия равенства скоростей роста точек и напряженностей поля приводит к ускорению или замедлению роста отдельных пор. Это можно легко проследить, рассматривая векторные состояния в точках O_1 и O_2 . Таким образом, осуществляется саморегулирование скоростей продвижения отдельных пор и их разме-

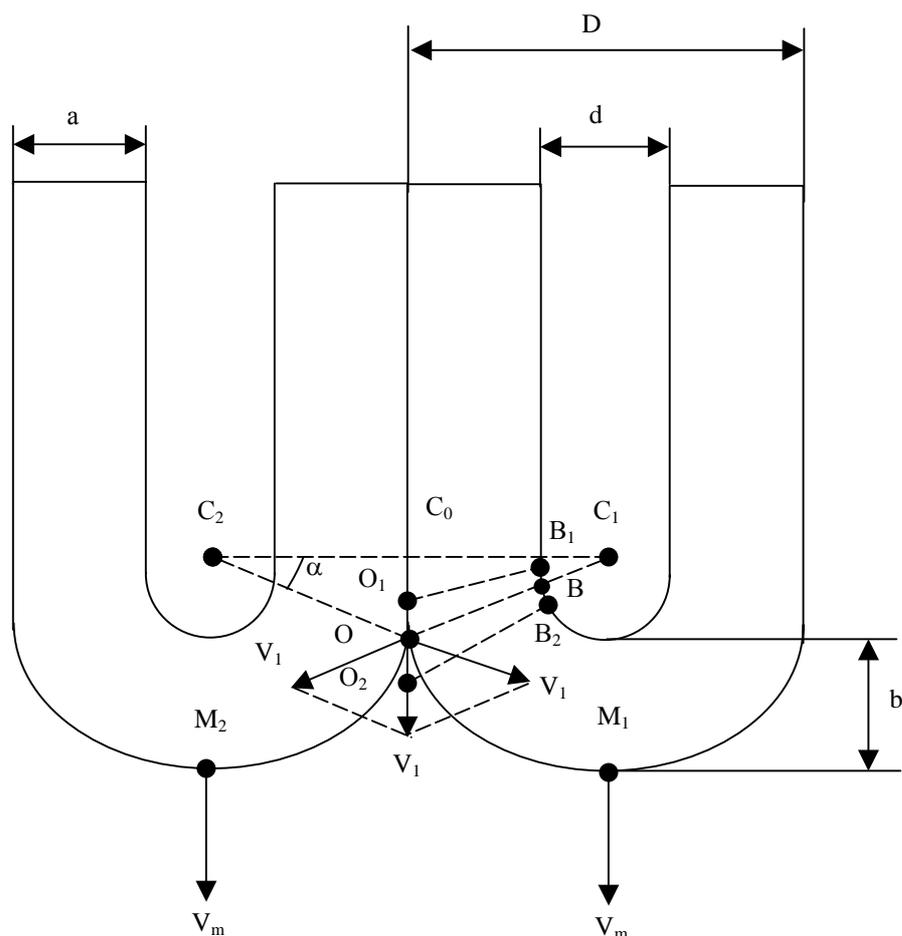


Рис. 4. К определению отношения толщины стенки к толщине барьерного слоя пористого оксида

ров, причем все эти параметры находятся в прямой зависимости от напряжения анодирования. Теперь становится понятным независимость размеров пор от температуры, которая может лишь ускорять химическое (на стенках пор) и электрохимическое (у основания пор) растворение. Однако если при этом поддерживать постоянным напряжением анодирования, то соотношение размеров у барьерного слоя сохранится. Лишь при длительном анодировании растворение стенок пор приводит к клинообразному изменению их канала [10]. Этим можно объяснить и часто противоречивые данные по размерам пор, если они были получены методом реплик с поверхности, а также

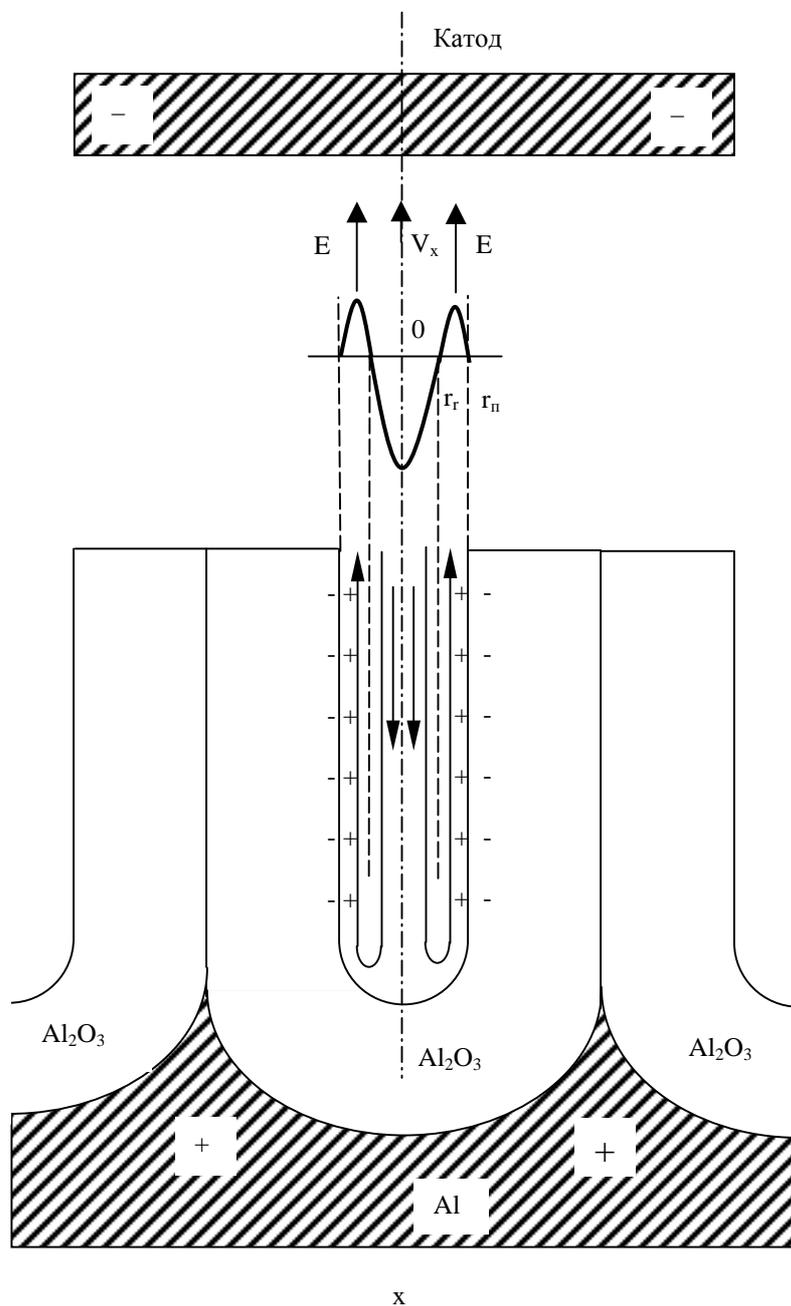


Рис. 5. Движение электролита в поре

данные по пористости, если измерения проводились на тонких пленках оксида, либо не учитывалась клинообразность каналов при значительных температурах и длительностях процесса.

Таким образом, для пористого оксида алюминия наблюдается постоянство соотношения размеров ячеек пор: диаметр поры=толщине стенки=0,865 толщины барьерного слоя и является уникальным свойством алюминия и процесса его пористого анодирования.

Для более детального объяснения имеющихся многочисленных экспериментальных данных по росту и структуре пористых анодных оксидных пленок, а также определения путей повышения их качества важным является выяснение закономерностей движения электролита в замкнутых порах оксида при их росте.

В модельном представлении, основанном на электронно-микроскопических исследованиях, пористый оксид является практически регулярной ячеистой структурой (рис.1). Характерным для пористого оксида алюминия независимо от электролита и режимов анодирования является следующая взаимосвязь между основными геометрическими размерами:

$$I_{\text{п}} \gg D_{\text{яч}} \gg d_{\text{п}}, \quad (4)$$

где $D_{\text{яч}}$ — диаметр ячейки пористого оксида.

В связи с тем что рост пористого оксида определяется двумя взаимосвязанными процессами (ростом оксида на границе оксид–металл и его растворением на дне поры), важным для теории и практики является обмен продуктами химической реакции между основанием поры и основной массой электролита.

Учитывая условие (4), можно пренебречь влиянием обмена электролитом соседних пор и рассматривать задачу о движении электролита для одной поры, которая с гидродинамической точки зрения [11] представляет собой запертый с нижней стороны капиллярный канал в диэлектрической матрице оксида алюминия, заполненный электролитом.

Электрическое поле между анодом и катодом направлено вдоль стенки поры и создает так называемое тангенциальное электрическое поле, численно равное падению напряжения анодирования по длине поры:

$$E_{\tau} = I_{\text{п}} R_{\text{п}} / l_{\text{п}}, \quad (5)$$

где $I_{\text{п}}$; $R_{\text{п}}$ — электрический ток и сопротивление электролита в поре соответственно.

Общеизвестно, что поверхность анодных оксидов заряжена отрицательно, так как здесь содержится значительное количество замороженных отрицательных ионов, непрореагировавших в процессе роста оксида, т. е. стенки поры имеют некоторый поверхностный отрицательный потенциал. Поэтому вблизи стенок пор (в электролите) всегда присутствует диффузный слой, в области которого наблюдается повышенная концентрация положительных сольватированных катионов. Воздействие на них тангенциального электрического поля приводит к направленному движению катионов и, как следствие, электролита в сторону катода. Движение электролита вдоль стенки поры наружу приводит к снижению давления электролита в области ее дна, в результате чего электролит по центру поры движется к ее дну. На рис. 5 представлено движение электролита в поре. В результате такой гидродинамики происходит поступление "свежего" электролита ко дну поры и удаление из этой области продуктов растворения оксида. Такой механизм позволяет снизить концентрационное перенапряжение в области растворения оксида (дно поры) и обеспечить рост поры вглубь металла. В работе [12] нами показано, что максимальная скорость движения электролита в поре равна

$$U_{\text{max}} = A_j, \quad (6)$$

где A — величина, которая сложным образом зависит от параметров электролита, в частности, вязкости, диэлектрической проницаемости растворителя, степени диссоциации компонентов электролита, заряда ионов, участвующих в реакции, и др.

Расчеты, приведенные в [12] для ряда наиболее распространенных электролитов на основе серной, щавелевой, фосфорной и хромовой кислот, показывают, что максимальная скорость движения электролита в порах зависит от электрических режимов и его состава и колеблется от десятков до сотен микрометров в секунду. Учитывая, что скорости роста пористого оксида алюми-

ния колеблются в пределах 0,1–500 мкм, то скорость обмена электролита в каждой отдельной поре вполне достаточна для удаления продуктов реакции и отвода тепла со дна поры.

Следующим важным аспектом в понимании процесса роста пористого оксида алюминия является возникновение и влияние внутренних механических напряжений на границе оксид–алюминий. Эти напряжения возникают из-за трансформации решетки радиуса алюминия в решетку оксида алюминия Al_2O_3 , вызывая увеличение толщины оксида по сравнению с преобразованной толщиной алюминия в 1,5 раза [1]. Увеличение размера оксида лишь по одной координате свидетельствует о том, что рост оксида происходит в направлении движения ионов, т.е. по направлению поля. В работе [1] нами показано, что механические напряжения, возникающие в алюминии на границе раздела оксид–металл превышают предел его текучести ($2,3 \times 10^7$ н/м² [13]) в 2–5 раз и уменьшаются с увеличением плотности тока анодирования. В такой ситуации в алюминии формируется развитая дислокационная структура, вплоть до структуры, характерной для стадии ползучести [14, 15], когда возможно дробление исходных зерен алюминия [15] за счет того, что дислокации в процессе роста оксида движутся не только в пределах одного зерна алюминия, а пересекают и межзеренные границы. Этим, по-видимому, объясняются многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о независимости размеров ячеек пористого оксида от размеров зерен материнского алюминия. Нами показано [16], что ширина зоны, в которой происходят указанные выше процессы, составляет около трех радиусов барьерного слоя ячейки оксида. Таким образом, прилегающую к оксиду зону необходимо рассматривать как двухслойную, а именно, слой пластически деформированного алюминия, непосредственно прилегающий к оксиду, и ниже слой упругодеформированного алюминия, а далее исходный металл. Релаксация упругих напряжений должна неизбежно приводить к увеличению плотности дислокаций на границе раздела металл–оксид и, как результат, к уменьшению энергии ионизации атомов алюминия.

FEATURES OF GROWTH OF POROUS ALUMINIUM OXIDE

V.A. SOKOL

Abstract

The results of theoretical and experimental investigations of origin processes and growth of porous aluminium oxide widely used in the technology of aluminium bases, of multilevel system of interconnection and aluminium packages of microelectronic multichip modules manufacturing are presented.

Литература

1. Сокол В.А. Конструктивно-технологические методы создания гибридных микросхем на основе алюминия и его анодных оксидов: Дис. ... д-ра техн. наук. Мн., 1988.
2. Сокол В.А. // Радиотехника и электроника, Мн., 1999. Вып. 23. С.145-153.
3. Sokol V.A., Kurayev A.A., Sinitsyn A.K., Grinis L.M. // Nanomeeting physics, chemistry and application of nanostructures. Minsk, 1999, P.280–286.
4. Thompson G.F., Furnegus R.C., Wood G.C. // Corrosion Science. 1978. Vol.18. P.481–498.
5. Гурский Л.И., Зеленин В.А. Структура и кинетика взаимодействия металлов с окисляющими средами. Мн., 1981.
6. Сокол В.А. // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1984. №3. С. 99–104.
7. Thompson G.F., Furneaux R.C., Wood G.C. // Nature. 1978. Vol. 272, № 5652. P. 433-435.
8. Сокол В.А. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30, № 3. С. 243–246.
9. O'Sullivan J.P., Wood G.C. // Proc. Roy. Soc. 1970. Vol. A. 317. P. 511–543.
10. Nagayama M., Tamuzo K. // Electrochimica Acta. 1967. Vol. 12. P. 1097–1107.
11. Ньюман Дж. Электрохимические системы. М., 1977.
12. Сокол В.А. // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1983. С. 107–112.
13. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М., 1972.
14. McLean D. // J. Of the Institute of Metals. 1952. Vol. 81. P. 133–144.
15. McLean D. // J. Of the Institute of Metals. 1952. Vol. 81. P. 287-292.
16. Сокол В.А., Сачко В.Н. // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1983. № 4. С. 8–11.