

УДК 544.653.22

## ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ МАТРИЦ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ЗАДАННОЙ ТОЛЩИНЫ И МОРФОЛОГИИ

Д.В. СОЛОВЕЙ, А.М. МОЗАЛЕВ, Г.Г. ГОРОХ

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

*Поступила в редакцию 27 марта 2008*

Разработан и исследован трехстадийный электрохимический метод формирования высокоупорядоченных матриц анодного оксида алюминия (АОА) заданной толщины и поверхностной морфологии на тонких пленках алюминия. Преимущества метода продемонстрированы на примере формирования низкопрофильных матриц АОА толщиной 850 нм в щавелевокислом электролите. Электронно-микроскопические исследования показали, что созданные матрицы представляют собой регулярный близкий к идеальному массив вертикально ориентированных пор диаметром 70 нм. Предложен механизм упорядочения ячеисто-пористой структуры АОА в процессе ее формирования. Изготовленные матрицы предназначены для создания упорядоченных массивов низкоразмерных структур.

*Ключевые слова:* анодный оксид алюминия, упорядоченные диэлектрические матрицы, наноструктуры, электрохимические процессы.

### Введение

В технологии создания наноструктур широкое распространение получили нелитографические методы формирования наноразмерного рисунка, основанные на использовании самоформирующихся масок в качестве шаблонов, так называемых темплатов [1–6], для последующего осаждения в них других материалов или обработки через эти маски поверхности. Особое место среди таких материалов занимает пористый анодный оксид алюминия (АОА), представляющий собой, в идеальном случае, массив гексагональных плотноупакованных оксидных ячеек, в центре каждой из которых располагается полый диэлектрический канал [7, 8]. Основное достоинство пористого АОА в том, что, контролируемо изменяя электрохимические условия, можно управляемо варьировать параметрами его наноструктуры — диаметрами пор и оксидных ячеек в достаточно широком диапазоне (от 500 нм до 5 нм и менее) [9, 10]. Однако высокоупорядоченная структура АОА, близкая к идеальной, образуется только после длительного анодирования алюминиевого проката или отожженной алюминиевой фольги. Для получения высокоупорядоченной поверхности АОА применяют метод, состоящий из двух стадий анодирования [11, 12]. В результате первого многочасового анодирования на границе раздела АОА-алюминий образуется упорядоченный оксид, который потом селективно удаляют, а на структурированной поверхности создают новый слой оксида требуемой толщины, который затем отделяют от алюминия, удаляют барьерный оксидный слой и накладывают на обрабатываемую поверхность. Применение таких мембран в качестве темплатов для формирования наноструктур ограничено из-за трудоемких методик утонения мембран, удаления в них барьерного слоя и нанесения на подложки. В нанотехнологии наиболее предпочтительны методы формирования тонких масок из АОА непосредственно на поверхности полупроводниковых и металлических оснований путем анодирования тонких пленок алюминия, нанесенных в вакууме. Однако, так

как зарождение и рост АОА на вакуумно напыленных пленках происходит преимущественно по границам кристаллитов и дефектам [13–15], то реальные пленки АОА на тонких пленках алюминия отличаются высокой разупорядоченностью оксида в приповерхностной области. В таком оксиде количество зародившихся пор на поверхности оксидной пленки оказывается больше количества пор в ее объеме в 1,5–2 раза в зависимости от электролита анодирования. Это приводит к тому, что морфология приповерхностного слоя оксида содержит дефекты и несовершенства структуры, в том числе углубления в местах неразвившихся пор, укороченные поры, прекратившие рост в результате "конкурентной борьбы", при этом выходы большинства пор искривлены и частично заужены. Из-за ограниченности по толщине тонких пленок применение двухстадийного анодирования для упорядочения структуры АОА не дает желаемых результатов. Формирование идеально упорядоченной структуры АОА на тонких пленках возможно с применением методик, основанных на наноиндентации поверхности алюминия (формирования углублений на поверхности алюминия, получаемых путем отпечатка на ней штампа с наноразмерными выступами) [16, 17]. Но создание таких штампов — задача сама по себе очень трудоемкая и дорогостоящая, и технология, основанная на наноиндентации поверхности алюминия, не получила широкого применения.

Таким образом, так как анодные оксидные пленки, образуемые на тонкопленочном алюминии, имеют внешний неупорядоченный слой, сохраняющий морфологию кристаллитов и дефектов исходной пленки алюминия, и плохо упорядоченный внутренний слой АОА, который в процессе самоорганизации не успевает упорядочиться из-за малой толщины пленки, то для устранения ограничения применения АОА в технологии формирования функциональных наноструктур необходимы специальные режимы и методы, позволяющие создавать матрицы АОА с низким профилем (низкий коэффициент отношения длины поры к ее диаметру), минимальной дисперсией диаметров пор при максимальном их упорядочении, а также определенным образом модифицированы: они должны иметь требуемый профиль, заданный размер пор, удаленный барьерный оксидный слой и т.д. В настоящей работе предложен метод формирования высокоупорядоченных матриц анодного оксида алюминия заданной толщины и морфологии, состоящий из трех процессов анодирования: первого пористого анодирования пленок алюминия на заданную толщину в режиме, обеспечивающем требуемую морфологию пленки, селективного удаления образованной пленки АОА, плотного анодирования структурированной поверхности алюминия и повторного пористого анодирования по рельефу отпечатков оксидных ячеек, покрытых плотным оксидом. Данный метод не требует продолжительного первого анодирования и позволяет получать высокоупорядоченные ультратонкие матрицы на тонких пленках Al в различных по составу электролитах.

### Экспериментальная часть

В качестве экспериментальных образцов использовали тонкие пленки Al (99,99%) толщиной 2 мкм, нанесенные методом магнетронного напыления в вакууме на кремниевые пластины (100 мм) *n*-типа проводимости. Первую стадию анодирования проводили в 0,1 М щавелевокислом электролите ( $H_2C_2O_4$ ) в гальваностатическом режиме при плотности анодного тока  $12,8 \text{ mA/cm}^2$ , при напряжении стационарного анодирования 66 В. Затем сформированный слой пористого АОА селективно удаляли в нагретой до  $60^\circ\text{C}$  смеси хромовой и фосфорной кислот, получая структурированную отпечатками оксидных ячеек поверхность оставшегося алюминия. Время первого анодирования должно быть достаточным для достижения определенной упорядоченности АОА на границе раздела оксид-алюминий, и таким, чтобы из непроанодированной части алюминия можно было бы сформировать низкопрофильную матрицу требуемой толщины. На второй стадии процесса проводили плотное анодирование структурированной поверхности фольги в  $1 \cdot 10^{-4}$  М растворе щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме с быстрой разверткой напряжения. Напряжение анодирования ( $E_n$ ) варьировали в диапазоне от 20 до 70 В. Повторное пористое анодирование структурированной и покрытой плотным оксидом поверхности оставшегося алюминия осуществляли в потенциостатическом режиме при 66 В в 0,1 М растворе щавелевой кислоты, выдерживая в режиме стационарного роста пористого анодного оксида (третья стадия процесса) до спада анодного тока. После частичного расширения пор в течение 30 мин в 2 М нагретом до  $50^\circ\text{C}$  растворе серной кислоты поверхности и поперечные

сколы образцов наблюдали в сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-806 при ускоряющем напряжении 20 кВ. На рис. 1 представлено схематическое изображение технологического процесса предлагаемого метода.

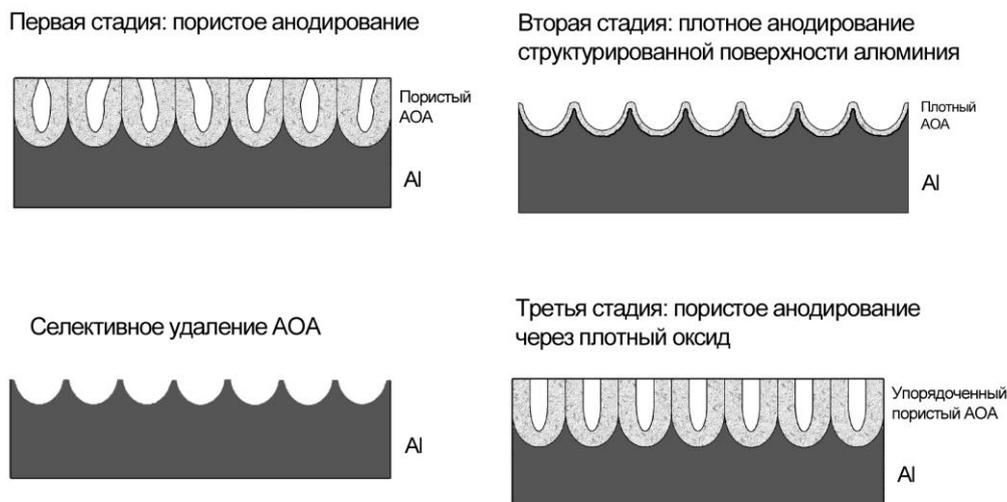


Рис. 1. Схематическое изображение технологического процесса трехстадийного метода упорядочения АОА

### Результаты и обсуждение

Ячеисто-пористая структура АОА после первой стадии анодирования тонких пленок алюминия не успевает самоупорядочиться из-за малой продолжительности процесса. Она состоит из внешнего неупорядоченного слоя, характеризующегося высокой плотностью поверхностных дефектов, и внутреннего, частично упорядоченного слоя, состоящего из скопления еще неодинаковых по размерам оксидных ячеек (ОЯ). После селективного удаления первого слоя АОА на поверхности оставшейся части алюминия остается микрорельеф отпечатков этих неодинаковых и нерегулярных ячеек, но их количество уже практически стабилизировалось и стало соответствовать числу ОЯ в упорядоченном оксиде. Последующее плотное анодирование позволяет создать тонкую пленку плотного анодного оксида на структурированной оксидными ячейками поверхности алюминия, в результате чего минимизируется разброс в размерах отпечатков ОЯ и расстояниях между центрами зарождения будущих ячеек при повторном анодировании. Суть предлагаемого метода может быть понята из следующей модели. На рис. 2 показана схематическая модель, иллюстрирующая процесс формирования плотных слоев АОА на структурированной поверхности тонкой пленки алюминия.

При построении модели мы руководствовались следующими допущениями: постоянная роста плотного анодного оксида составляет 1,3 нм/В, при этом 38% толщины оксида, вследствие объемного роста, прирастает вверх от границы раздела, а 62% уходит вглубь от исходной границы раздела. Параметры структурированной поверхности следующие: диаметр отпечатка ОЯ — 150 нм, высота пика составляет  $\frac{1}{4}$  от этой величины и равна 37,5 нм. Слой плотного АОА на структурированной поверхности алюминия можно представить как конденсаторную структуру, в которой силовые линии электрического поля направлены перпендикулярно поверхности в каждой точке. Расчетные толщины плотных оксидов, покрывающих отпечатки ОЯ в зависимости от варьирования напряжения плотного анодирования в диапазоне 20–70 В, изменялись от 26 до 91 нм. При напряжении 20 В пленка равномерно покрывает поверхность отпечатка как во впадине, так и на пике (рис. 2), но уже при 30 В происходит смыкание силовых линий электрического поля под пиками ОЯ. Это указывает на то, что непосредственно под пиками весь исходный алюминий должен прокислиться, а рост плотного оксида вверх на пике отпечатка прекратиться, в результате чего в дальнейшем будет происходить только расширение контуров пика за счет бокового анодирования и роста плотного оксида. Модель иллюстрирует

изменение толщин пленок плотного оксида на структурированной поверхности при различных напряжениях, а также показывает, как меняется морфология поверхности на дне отпечатков ОЯ. С увеличением напряжения анодирования размеры впадины отпечатка значительно уменьшаются, контуры пика — расширяются, и при напряжении 70 В поверхность пленки практически планаризуется.

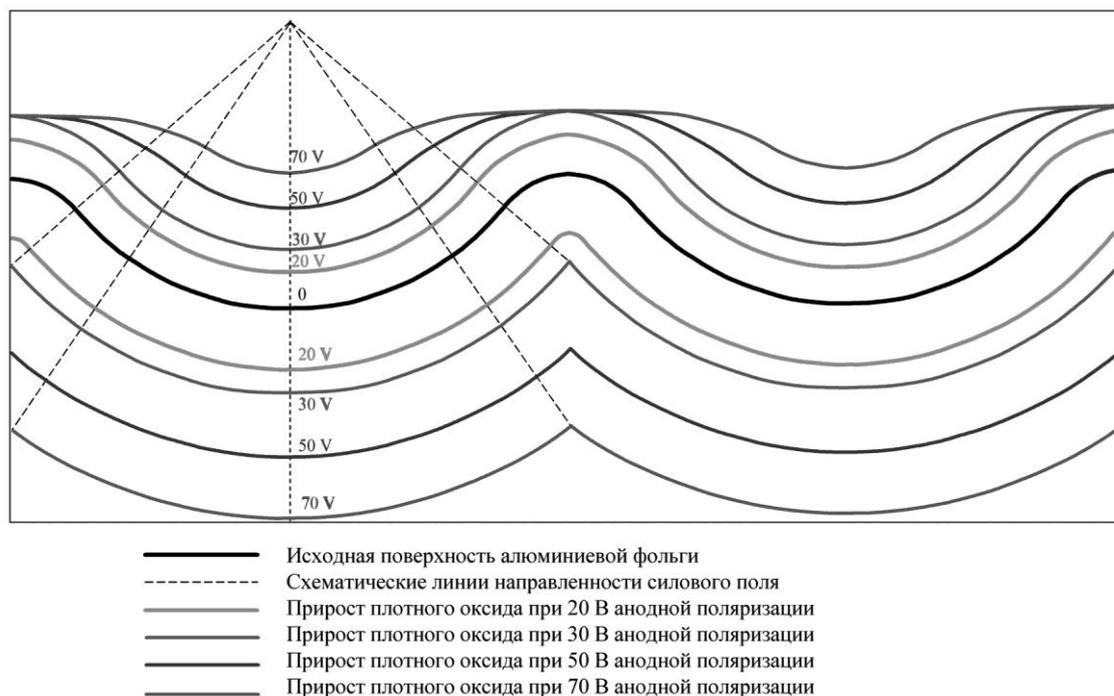


Рис. 2. Схематическая модель роста плотного оксида на поверхности алюминиевой фольги, структурированной отпечатками пористого оксида

При последующем пористом анодировании через плотный оксид (третья стадия) линии электрического поля будут концентрироваться на узких участках на дне отпечатков ОЯ, покрытых плотным оксидом, что приведет сначала к локальному электрохимическому растворению этих областей плотного оксида, возрастающему числу туннелирующих анионов электролита сквозь растворяющийся плотный оксид и последующему росту пористого оксида с центрами ОЯ в этих местах. Данный процесс будет сопровождаться постепенным возрастанием и восстановлением анодного тока в системе. Плотный оксид в данной системе сужает области вероятного зарождения пор, значительно снижает вероятность появления поверхностных морфологических дефектов и улучшает регулярность структуры приповерхностного слоя пористого АОА. Кроме того, по мере роста  $E_n$  будет происходить скругление острых углов внутри многогранных отпечатков оксидных ячеек, что будет также способствовать смещению центров зарождения пор к центральной части отпечатков, и, следовательно, уменьшению числа ложных пор.

Для проверки описанной модели были проведены экспериментальные исследования данного метода и оптимизированы электрические режимы плотного анодирования, при которых при повторном пористом анодировании образуется максимально упорядоченная структура АОА. Для этого структурированные тонкие пленки алюминия были сначала подвергнуты плотному анодированию при разных напряжениях, а затем пористому анодированию по тонкой пленке плотного оксида. Микрофотографии поверхностей образцов после третьей стадии анодирования показаны на рис. 3.

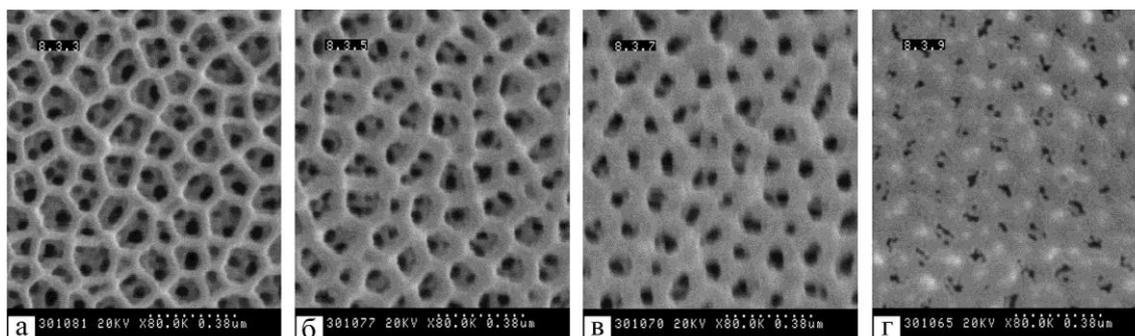


Рис. 3. Микроснимки поверхности упорядоченных пленок АОА после 30 минут растравливания в 2 М нагретом растворе серной кислоты: *а* — сформированных при 20 В плотного анодирования; *б* — при 40 В; *в* — при 50 В; *г* — при 70 В

На представленных снимках видны следующие морфологические элементы поверхности АОА: 1) истинные поры (черные области), т.е. поры, рост которых не был прерван в результате конкурентной борьбы на поверхности пленки; 2) ложные поры (серые области), т.е. поры, прекратившие рост на поверхности пленки; 3) контуры оксидных ячеек (ОЯ), которые были сформированы на первой стадии и окислены до различной степени на второй стадии анодирования. Результаты анализа фотографий и соответствующих измерений количества отпечатков ОЯ и пор в объеме и на поверхности пленок, сформированных при различных величинах  $E_n$ , представлены на рис. 4 (количество пор в объеме оксидной пленки определяли по числу отпечатков ОЯ на алюминии после селективного удаления АОА, сформированного на третьей стадии процесса).

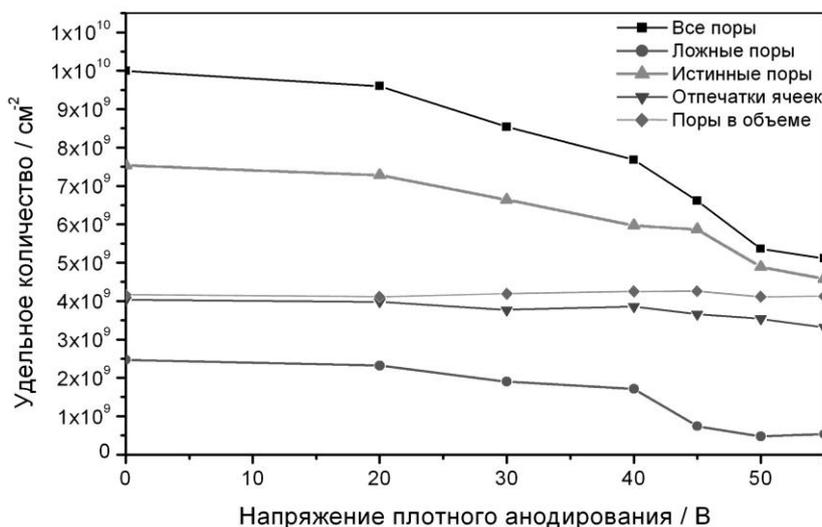


Рис. 4. Зависимость параметров ячеисто-пористой структуры пленок АОА от напряжения плотного анодирования.

Из рис. 4 видно, что с ростом  $E_n$  от 20 до 55 В происходит монотонное уменьшение количества как ложных, так и истинных пор на поверхности АОА. Это свидетельствует о росте степени упорядоченности поверхностной морфологии оксидных пленок вследствие плотного анодирования образцов на второй стадии процесса. Однако, при дальнейшем росте  $E_n$  (до 70 В) и, следовательно, толщины плотного оксида, морфология поверхности оксидной пленки существенно изменяется, что выражается в практически полном исчезновении контуров ОЯ и сужении выходов всех пор на поверхность пленки (рис. 3,г). Тенденция к уменьшению числа истинных и ложных пор на поверхности анодных пленок (рис. 4) объясняется тем, что с ростом  $E_n$  имеет место специфическое набухание и расширение контуров оксидных ячеек в результате неравномерного роста плотного оксида на поверхности полусферических отпечатков ОЯ, полученных после первой стадии анодирования и удаления пористого оксида.

Постепенный рост плотного оксида позволяет также "зарастить" самые маленькие отпечатки, которые полностью покрываются им и перестают инициировать дальнейшее зарождение и развитие пор (см. сокращение числа отпечатков ОЯ на рис. 4), а дальнейшее уширение контуров отпечатков оксидных ячеек (рис. 3,2) сопровождается общей планаризацией поверхности фольги и пленки плотного оксида. С ростом напряжения плотного анодирования происходит утолщение контуров отпечатков оксидных ячеек, расширение пиков отпечатков и значительное уменьшение площади внутри отпечатка для зарождения пор при последующем анодировании. Пленка плотного оксида на поверхности алюминия приводит к утолщению стенок пористой структуры у поверхности АОА, причем это утолщение увеличивается с ростом напряжения плотного анодирования. В дальнейшем рост зарождающихся пор при стационарных условиях идет перпендикулярно поверхности оксида без видимых искривлений и разветвлений, что свидетельствует об образовании упорядоченного анодного оксида.

В результате обработки экспериментальных данных были определены оптимальные условия проведения плотного анодирования, при которых в процессе последующего анодирования на пленке плотного оксида вырастает максимально упорядоченный пористый АОА. Минимальный разброс между количеством пор в объеме АОА и рассчитанным количеством истинных пор получается при толщине плотного оксида около 70 нм, образованном при напряжении равном 55 В. Именно при этих условиях формирования плотного оксида при последующем пористом анодировании образуется наиболее регулярная ячеисто-пористая структура пористого АОА. На рис. 5 представлена микрофотография поверхности пленки анодного оксида, полученной при данных режимах и подвергнутой порорасширению в 2 М нагретом до 50°C растворе серной кислоты в течение 45 мин.

Разработанный метод весьма удобен для формирования низкопрофильных матриц заданной толщины, имеющих низкий и заранее определенный коэффициент отношения длины пор к ее диаметру. Параметры ячеисто-пористой структуры — диаметр оксидной ячейки и их поверхностная плотность будут определяться исходными электрохимическими условиями анодирования. Для того, чтобы создать низкопрофильную матрицу АОА с заданным коэффициентом отношения толщины оксида к диаметру ячейки, достаточно знать скорость анодирования алюминия и коэффициент объемного роста оксида алюминия в данных условиях. Взаимосвязь изменения этих параметров от электрохимических условий анодирования в настоящее время хорошо изучена для электролитов на основе щавелевой [18, 19], ортофосфорной [13] и серной кислот [20]. Для примера рассчитаем время первого анодирования по предлагаемому методу, если необходимо создать упорядоченную матрицу АОА с отношением толщины матрицы к диаметру ОЯ равным 5, в электрохимических условиях, описанных в экспериментальной части. Диаметр ОЯ для оксида, сформированного в 0,1 М щавелевокислом электролите при 66 В, составляет около 175 нм. Таким образом, толщина матрицы должна составлять около 875 нм, из которой 70 нм будет составлять плотный оксид. Из [19] определяем коэффициент объемного роста АОА для данных условий: он составляет примерно 1,45. Разделив толщину пористого оксида на этот коэффициент, определим толщину алюминия, которая останется после плотного анодирования, и она составит около 550 нм. Если, как в нашем случае, исходная пленка алюминия составляет 2 мкм, то определив из [19] скорость анодирования при данных условиях, которая составляет 4,1 нм/с, легко рассчитать время первого анодирования. Проведя простые расчеты, находим, что для формирования упорядоченной матрицы с заданной структурой оксида и толщиной необходимо проводить процесс первого пористого анодирования в течение 340 с. На рис. 6 показана микрофотография сечения низкопрофильной матрицы АОА, сформированной на кремниевой пластине *n*-типа проводимости в указанных условиях и режимах.

Данная матрица была подвергнута модификации, в ней в процессе анодирования удален барьерный слой, расширены поры и она подготовлена для электрохимического осаждения в них металлических нанопроводников.

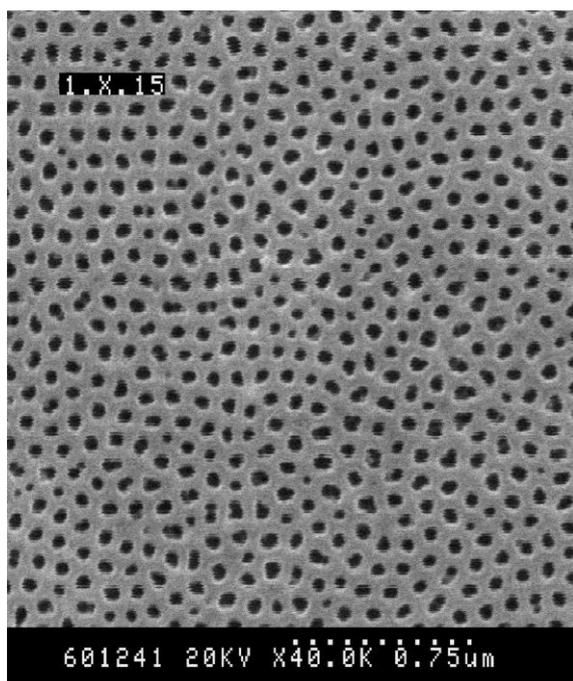


Рис. 5. Микрофотография поверхности упорядоченного АОА после длительного расширения пор

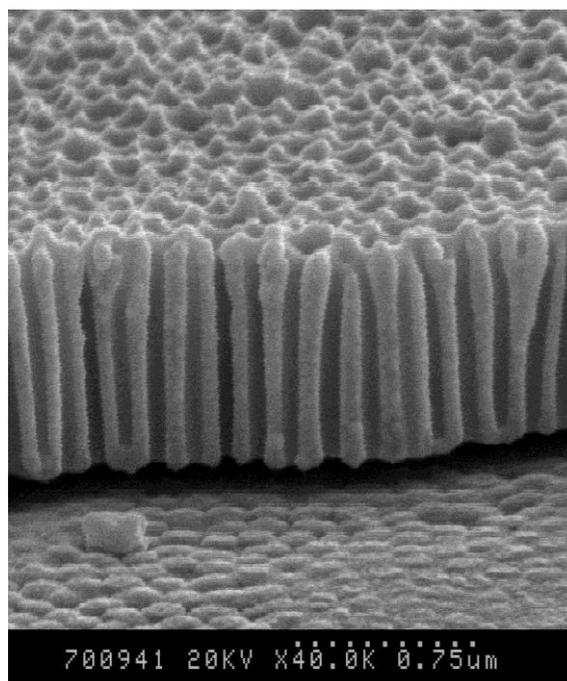


Рис. 6. Микрофотография сечения низкопрофильной матрицы АОА

### Заключение

Разработан и исследован новый трехстадийный метод формирования низкопрофильных упорядоченных нанопористых матриц на основе пленок анодного оксида алюминия с заданной морфологией, ячеисто-пористой структурой и толщиной. Метод представляет последовательность трех процессов анодирования: первого пористого анодирования пленок алюминия на контролируемую толщину в режиме, обеспечивающем заданную морфологию пленки; селективного удаления образованной пленки АОА; плотного анодирования структурированной оксидными ячейками поверхности оставшегося алюминия и повторного пористого анодирования по рельефу отпечатков оксидных ячеек, покрытых плотным оксидом. Проведены исследования по минимизации поверхностной неупорядоченности пористых пленок АОА, сформированных на структурированной поверхности алюминия, и определены оптимальные условия проведения плотного анодирования, при которых в процессе последующего анодирования на пленке плотного оксида вырастает максимально упорядоченный пористый АОА. Данный метод позволяет добиться значительного повышения вероятности зарождения в каждом отпечатке оксидной ячейки по одной поре. Приведены примеры формирования низкопрофильных матриц непосредственно на кремниевой подложке с заданной микрогеометрией структуры. Предлагаемый метод не требует длительной первой стадии анодирования и поддержания высокостабильных условий роста оксида, что позволяет адаптировать его для формирования упорядоченных матриц пористого АОА на тонких пленках алюминия в различных по составу электролитах.

# FORMATION OF HIGH ORDERED MATRIXES OF ANODIC ALUMINA WITH NECESSARY THICKNESS AND MORPHOLOGY

D.V. SOLOVEI, A.M. MOZALEV, G.G. GOROKH

## Abstract

An original, three-step electrochemical method has been developed for ordering the nanoporous structure of anodic films grown on sputter-deposited aluminium layers of various thicknesses and grain morphologies. The advantageous of the method have been demonstrated for the case of a 850-nm anodic film grown on a sputtered aluminium layer in oxalic acid electrolyte. Scanning electron microscopy has shown that the film is composed of a nearly ideal array of about 70-nm pores extended vertically right from the film top to the film/substrate interface, which is impossible to achieve by normal anodizing aluminium films. A mechanism explaining the growth of the ordered anodic films has been proposed.

## Литература

1. Routkevitch D., Tager A.A., Haruyama J., et al. // IEEE T Electron. Dev. 1996. Vol. 43. P. 1646–1658.
2. Masuda H., Yasui K., Nishio K. // Adv. Mater. 2000. Vol. 12. P. 1031–1033.
3. Hulteen J.C., Martin C.R. // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. P. 1075–1087.
4. Li F., Zhang L., Metzger R.M. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 2470–2480.
5. Meng G.W., Jung Y.J., Cao A.Y., et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. Vol. 102. P. 7074–7078.
6. Cao H.Q., Xu Z., Sang H., et al. // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. P. 121–123.
7. Keller F., Hunter M.S., Robinson D.L. // J. Electrochem. Soc. 1953. Vol. 100. P. 411–419.
8. Thompson C.E., Wood G.C. // Academic Press. 1983. Vol. 35. P. 205–329.
9. Jessensky O., Muller F., Gossele U. // Appl Phys Lett. 1998. Vol. 72. P. 1173–1175.
10. Li A.P., Muller F., Birner A., et al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. P. 6023–6026.
11. Masuda H., Fukuda K. // Science. 1995. Vol. 268. P. 1466–1468.
12. Masuda H., Satoh M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. Vol. 35. P. L126–129.
13. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г. // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 8. С. 1227–1230.
14. Surganov V., Gorokh G. // Materials Letters. 1993. Vol. 17, N 3/4. P. 121–124.
15. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г. // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 1. С. 110–113.
16. Masuda H., Yamada H., Satoh M., Asoh H. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 2770–2772.
17. Masuda H., Yasui K., Sakamoto Y., et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. Vol. 40. P. L1267–1269.
18. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г. // Защита металлов. 1987. Т. 23, № 4. С. 695–698.
19. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Мозалева И.И. // Журн. прикладной химии. 1995. Т. 68, № 10. С. 1638–1642.
20. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Мозалева И.И. // Журн. прикладной химии. 1997. Т. 70. № 2. С. 267–272.