

УДК 621.315.592

## ПОРИСТОЕ АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОЛИТОГРАФИЧЕСКОЙ МАСКИ ПРИ ВЫСОКИХ НАПРЯЖЕНИЯХ ФОРМОВКИ

С.К. ЛАЗАРУК

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

*Поступила в редакцию 5 ноября 2012*

Предложен метод локального электрохимического анодирования алюминиевых пленок при высоких напряжениях формовки с отводом выделяемого джоулева тепла через алюминиевые дорожки, граничащие с формируемым пористым оксидом алюминия. Предложенный метод позволяет проводить процесс при рекордно высоких напряжениях формовки, что, в свою очередь, приводит к достижению новых результатов, таких как формирование трубчатой структуры оксида с широким диапазоном внешнего диаметра трубок от 50 до 400 нм, а также обеспечивает высокую анизотропию анодного процесса со степенью анизотропии до 0,8. Отмеченные выше результаты могут быть объяснены реализацией процесса при высокой напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия.

*Ключевые слова:* электрохимическое анодирование, алюминий, пористый оксид алюминия, трубчатая структура оксида, джоулево тепло.

### Введение

Пористое электрохимическое оксидирование алюминия является недорогим методом формирования упорядоченных наноструктур [1]. Самоорганизованное упорядочивание расположения гексагональных ячеек увеличивается при использовании высоких напряжений формовки процесса анодирования [2]. Однако увеличение напряжения формовки ограничено появлением локальных термических пробоев формируемой структуры, связанных с неконтролируемой концентрацией электрического тока в местах локального разогрева растущей пленки [3]. Для предотвращения этого эффекта используются системы охлаждения и перемешивания электролита, тем не менее, за счет теплоотвода через электролит удастся использовать диапазон напряжений формовки до 70 В для электролитов на основе водного раствора серной кислоты [2]. В настоящей работе предложен метод локального электрохимического анодирования алюминиевых пленок при высоких напряжениях формовки с отводом выделяемого джоулева тепла через алюминиевые дорожки, граничащие с формируемым пористым оксидом алюминия.

### Методика проведения эксперимента

В качестве исходных образцов использовали пленки алюминия толщиной 1–2 мкм, осажденные на кремниевые подложки. Поверх алюминия осаждали ниобиевую пленку толщиной 0,2 мкм, после чего при помощи операций фотолитографий и плазмохимического травления ниобия в SF<sub>6</sub> газе формировали ниобиевую маску. Затем при помощи термического отжига при температуре 400 °С в течение 20 мин окисляли ниобиевую пленку в среде воздуха.

Пористое анодирование алюминия проводили в электролитах на основе водных растворов серной, ортофосфорной и щавелевой кислот при напряжениях формовки от 10 до 250 В. Максимальное напряжение формовки ограничивалось появлением локальных термических

пробоев в растущих пленках, которые регистрировались благодаря контролю вольтамперных характеристик, а также благодаря контролю внешнего вида обрабатываемой поверхности.

Структурные параметры формируемых пленок определяли при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ). Анизотропию пористого анодирования оценивали исходя из бокового подтрав под маску, определяемого при помощи РЭМ-исследований поперечного сечения формируемых алюминиевых дорожек [4].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено схематическое изображение процесса пористого анодирования по всей площади обрабатываемой поверхности (рис. 1, а) и процесса локального пористого анодирования с использованием маскирующего покрытия на поверхности алюминиевой маски (рис. 1, б).

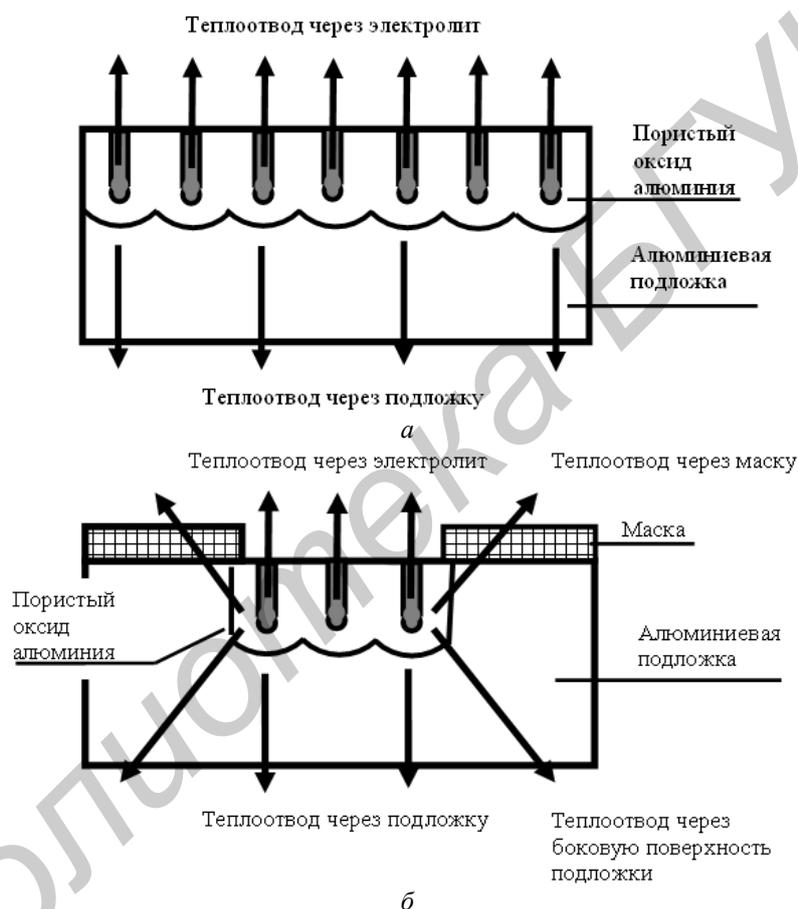


Рис. 1. Схематическое изображение отвода выделяемого джоулевого тепла при пористом анодировании по всей площади обрабатываемой поверхности (а) и при локальном пористом анодировании через маску (б)

При локальном пористом анодировании появляются дополнительные пути отвода джоулевого тепла, выделяемого внутри барьерного слоя пористого оксида. В частности, выделяемое тепло может дополнительно отводиться через алюминиевые дорожки и маску в электролит, а также через алюминиевые дорожки в кремниевую подложку, в то время как при анодировании алюминия по всей площади обрабатываемой поверхности теплоотвод осуществляется непосредственно от пористого оксида в электролит и кремниевую подложку. Очевидно, что теплоотвод в случае локального анодирования будет более эффективным, особенно для маски, площадь которой превышает площадь открытой алюминиевой поверхности.

На рис. 2 представлены вольтамперные характеристики системы алюминиевая пленка (анод) – электролит (2% раствор серной кислоты) – вольфрамовый электрод (катод) для алюминиевой пленки без маски (а) и для алюминиевой пленки с маской, покрывающей 75 и 90 %

поверхности пленки (б, в соответственно). Развертка напряжения формовки проводилась со скоростью 10 В/с. Резкое увеличение плотности тока формовки, представленное прерывистыми кривыми, соответствовало локальному термическому пробую формируемой пленки, что сопровождалось появлением темных точек на обрабатываемой алюминиевой поверхности, фиксируемым при контроле внешнего вида во время анодного процесса.

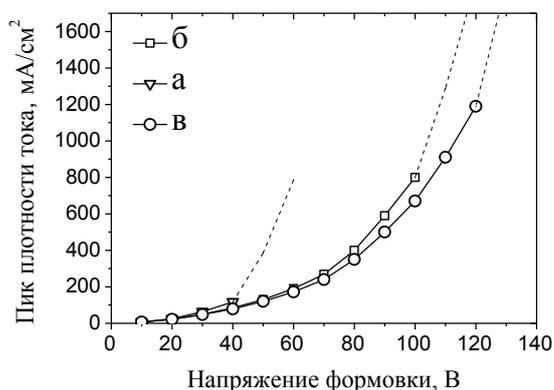


Рис. 2. Зависимость плотности анодного тока от напряжения формовки в системе алюминиевая пленка (анод) – электролит (2 % раствор серной кислоты) – вольфрамовый электрод (катод) для алюминиевой пленки без маски (треугольники) и для алюминиевой пленки с маской, покрывающей 75 и 90 % поверхности пленки (квадраты и круги соответственно)

Как видно из рисунка, более высокие плотности анодного тока при напряжениях формовки до 30 В наблюдались для алюминиевой пленки без маски, что объясняется разогревом алюминия джоулевым теплом, выделяемым внутри барьерного слоя и менее эффективным теплоотводом по сравнению с пленками, подвергаемыми анодированию через маски. По этой причине в алюминиевой пленке без маски появление локальных термических пробоев, приводящих к необратимым эффектам выгорания, наблюдается при напряжениях формовки около 40 В, в то время как этот же эффект на алюминиевых пленках, покрытых маской, наблюдается при более высоких напряжениях. Так, в случае маски, покрывающей 75 % обрабатываемой поверхности, локальные пробои наблюдались при напряжениях формовки около 100 В, а для алюминиевых пленок с маской, закрывающей 90 % обрабатываемой поверхности, эти эффекты наблюдались при напряжениях формовки более 120 В. Следует отметить, что по нашим сведениям, напряжение формовки 120 В при анодировании алюминия в электролитах на основе водного раствора серной кислоты без эффектов выгорания формируемой пленки было достигнуто впервые.

Аналогичные исследования локального пористого анодирования алюминия при высоких напряжениях и токах формовки были проведены в электролитах на основе водных растворов щавелевой либо ортофосфорной кислот. Увеличение теплоотвода за счет использования маски позволило проводить процесс анодирования в электролитах на основе водных растворов щавелевой либо ортофосфорной кислот при напряжениях формовки более 200 В без локальных пробоев анодного оксида. Проведенные исследования показали, что локальное пористое анодирование позволяет получать структуры, которые невозможно получить обычным пористым анодированием, когда фронт анодирования распространяется по всей площади обрабатываемой поверхности. К таким оригинальным структурам можно отнести трубчатый оксид алюминия с диаметром трубок 40 нм, полученный при анодировании алюминия в 6М растворе серной кислоты при напряжении формовки 20 В и плотности анодного тока 120 mA/cm<sup>2</sup> (см. рис. 3). Отметим, что ранее сообщалось о минимальном диаметре трубок 70 нм [2]. Другим значимым результатом является получение трубчатых структур анодного оксида алюминия в электролитах на основе водного раствора ортофосфорной кислоты. Нами были получены трубчатые структуры диаметром от 220 до 400 нм (см. рис. 3, б, в).

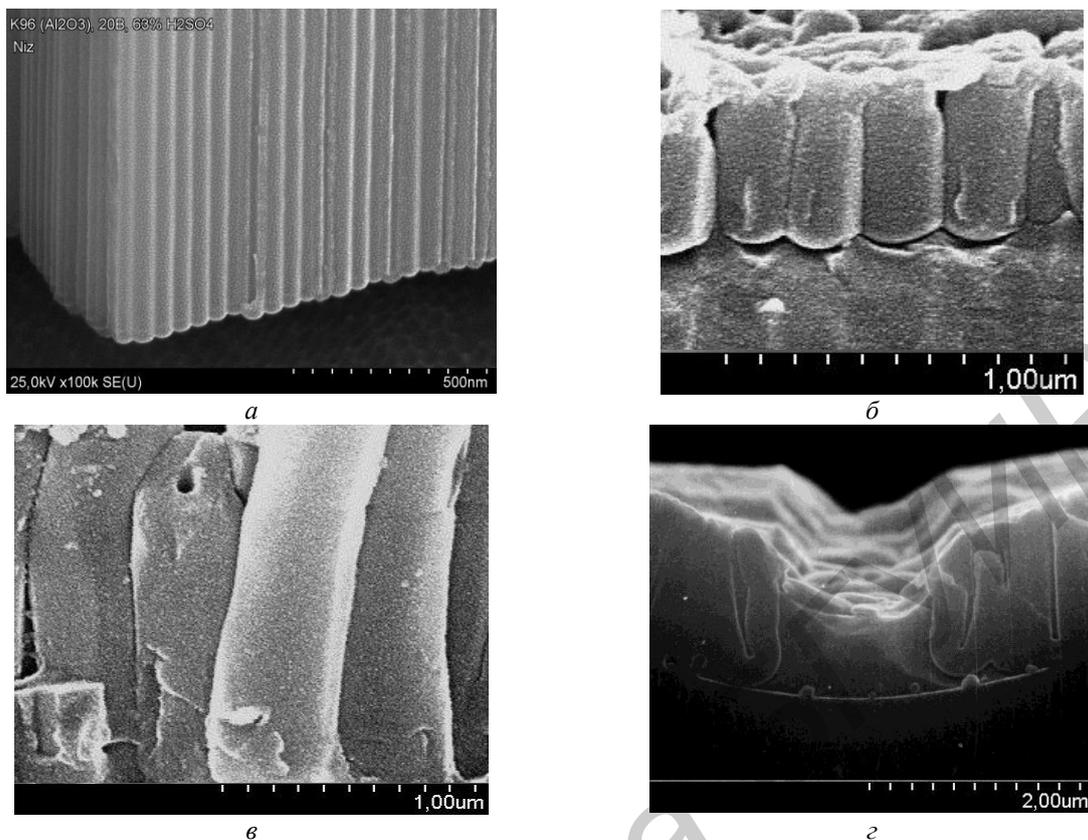


Рис. 3. Микрофотографии пористого оксида алюминия, сформированного локальным анодированием при высоких напряжениях формовки: *a* – 6 М раствор серной кислоты, напряжение формовки 20 В, плотность анодного тока 120 мА/см<sup>2</sup>; *б* – 4 М раствор ортофосфорной кислоты, напряжение формовки 110 В, плотность анодного тока 100 мА/см<sup>2</sup>; *в* – 0,4 М раствор ортофосфорной кислоты, напряжение формовки 170 В, плотность анодного тока 90 мА/см<sup>2</sup>; *г* – 0,1 М раствор щавелевой кислоты, напряжение формовки 250 В, плотность анодного тока 100 мА/см<sup>2</sup>

Процесс формирования трубчатой структуры оксида алюминия на основе водных растворов ортофосфорной кислоты был реализован при использовании предельных токов формовки, что не позволило получить идеально организованные гексагональные ячейки, как это имело место при анодировании в электролитах на основе водных растворов серной кислоты.

При проведении исследований локального пористого анодирования алюминия в электролитах на основе водных растворов щавелевой кислоты были достигнуты напряжения формовки до 250 В без эффектов выгорания формируемых пленок. Однако даже при таких высоких напряжениях трубчатой структуры формируемых оксидов не наблюдалось. Тем не менее, анодирование при высоких напряжениях формовки в электролитах на основе водного раствора щавелевой кислоты позволило достигнуть высокой анизотропии процесса анодирования. То есть скорость анодирования в вертикальном направлении значительно превосходила скорость анодирования в горизонтальном направлении. Нами была достигнута степень анизотропии 0,8, что значительно превосходит ранее опубликованные результаты аналогичных исследований [4].

Таким образом, локальное анодирование через маскирующее покрытие позволяет проводить процесс при более высоких значениях напряжения и тока формовки за счет дополнительного теплоотвода через маску, что в конечном счете позволяет получить оригинальные наноструктуры.

Анизотропия локального пористого анодирования алюминия объясняется следующими механизмами. Напряженность электрического поля и температура внутри барьерного слоя, определяющие скорость анодного процесса, отличаются для ячеек пористого оксида, растущих в вертикальном и горизонтальном направлениях. Различие напряженности электрического поля было описано нами ранее в работе [4]. Более низкая температура ячеек, растущих в горизон-

тальном направлении, т. е. под маску, объясняется дополнительным теплоотводом джоулевого тепла, как это схематично представлено на рис. 1.

Следует отметить, что достижение высокой степени анизотропии при формировании рисунка алюминиевых дорожек открывает новые возможности для использования исследуемого процесса при формировании алюминиевых межсоединений интегральных микросхем [5, 6]. Как видно из фотографий рис. 3, все пористые оксиды алюминия, сформированные при высоких значениях напряжения формовки, имеют малую пористость, достигающую 1 %. Отметим, что ранее сообщалось о предельной пористости анодного оксида 3 % [7].

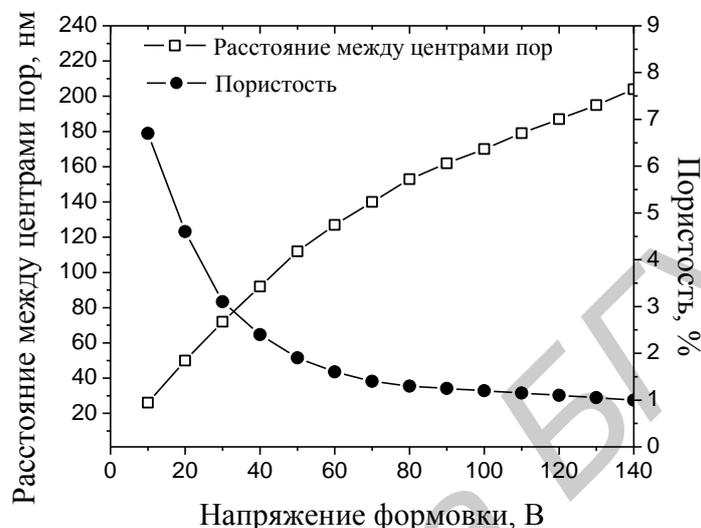


Рис. 4. Зависимости межпорового расстояния и пористости анодного оксида алюминия от напряжения формовки для процесса анодирования в 2 % водном растворе серной кислоты

На рис. 4 представлены зависимости геометрических размеров ячеек пористого оксида алюминия от напряжения формовки анодного процесса. Внешний диаметр ячейки, соответствующий расстоянию между центрами пор, увеличивается с ростом напряжения формовки, в то время как пористость анодных пленок уменьшается. Коэффициент формовки, определяемый отношением расстояния между центрами пор к напряжению формовки при низких напряжениях формовки (15–30 В) составляет 2,5 нм/В при высоких напряжениях (более 80 В) меньше 2 нм/В, достигая минимального значения 1,5 нм/В при 140 В.

Из отмеченного выше следует, что при высоких напряжениях формовки внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия имеют место высокие напряженности электрического поля, расчет которых проводился по методике, описанной в [4]. На рис. 5 представлены результаты расчетов электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида для трех случаев пористости 1, 3 и 10 % оксидов, сформированных в электролите на основе 2 % водного раствора серной кислоты. Следует отметить, что пористость 10 % наблюдается при использовании низких напряжений формовки анодного процесса, в результате чего формируется пористый оксид со структурой типа пчелиных сот. Пористость 3 % наблюдается при напряжениях формовки около 40 В, соответствующих переходу от структуры типа пчелиных сот к трубчатой структуре оксида. Пористость 1% соответствует минимальному значению этого параметра, наблюдаемому в трубчатых структурах, формируемых при максимально допустимых напряжениях формовки. Максимальное значение напряженности электрического поля внутри барьерного слоя ( $10^9$  В/см) наблюдается у границы электролит-оксид в области дна пор и эта величина в ячейках с трубчатой структурой (1 % пористости) на порядок превышает аналогичную величину в ячейках с обычной структурой типа пчелиных сот (10 % пористости). Именно благодаря высокому значению напряженности электрического поля можно объяснить самоорганизацию упорядоченности ячеек с трубчатой структурой, а также высокие значения скорости роста таких оксидов [3].

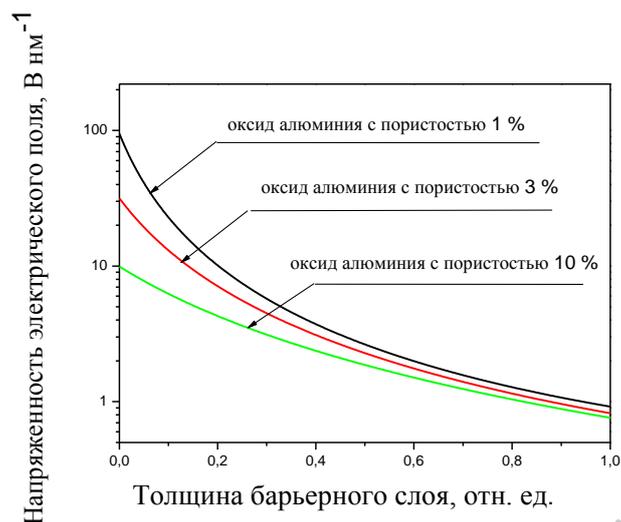


Рис. 5. Результаты расчета электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия для оксидов различной пористости

### Заключение

Пористое анодирование алюминия с использованием фотолитографической маски позволяет проводить процесс при рекордно высоких напряжениях формовки, что в свою очередь приводит к достижению новых результатов, таких как формирование трубчатой структуры оксида с широким диапазоном внешнего диаметра трубок от 50 до 400 нм, а также обеспечивает высокую анизотропию анодного процесса со степенью анизотропии до 0,8. Вышеотмеченные результаты могут быть объяснены реализацией процесса при высокой напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия.

## POROUS ANODISATION OF ALUMINUM FILMS WITH PHOTOLITHOGRAPHIC MASK UNDER HIGH FORMING VOLTAGES

S.K. LAZAROUK

### Abstract

The approach of aluminium porous anodisation has been proposed. Anodisation was realized under high forming voltages with Joule heat sink through aluminium tracks formed by a photolithographic mask. Record high forming voltages have been achieved leads to new tubular oxide structure with wide outer diameter of 50 – 400 nm and the high anodic process anisotropy up to 0,8. The results obtained can be explained by imposing the high electric field in the porous alumina barrier layer.

### Список литературы

1. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Ленинград, 1961
2. Chu S., Wada K., Inoue S. et. al. // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. P. 2115.
3. Lazarouk S., Sasinovich D., Borisenko V. et. al. // J. of Applied Physics. 2010. Vol. 107. P. 033527–1–5.
4. Lazarouk S., Baranov I, Maello G. et. al. // J. of Electrochemical Society. 1994. Vol. 141. P. 2556–2559.
5. Lazarouk S., Katsouba S., Leshok A. et. al.// Microelectronic Engineering. 2000. Vol. 50, № 1-4. P. 321–327.
6. Lazarouk S., Katsouba S., Demianovich A. et. al. // Solid-State Electronics. 2000. Vol. 44. P. 815-818.
7. Lee W// Corrosion 2010. Vol. 62. № 6. P. 57–63.