

**ЭЛЕКТРОНИКА, РАДИОФИЗИКА, РАДИОТЕХНИКА, ИНФОРМАТИКА**

УДК 621.794.61

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА АНОДИРОВАНИЯ  
ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АЛЮМИНИЯ И  
ТАНТАЛА**

А.И. ВОРОБЬЕВА, В.А. СОКОЛ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 30 ноября 2011*

Определены основные закономерности процесса анодирования двухслойных тонкопленочных композиций алюминия и тантала. Приведены результаты исследований композитных анодных оксидных пленок с помощью электронной микроскопии, хроновольтамперометрии и инфракрасной спектроскопии.

*Ключевые слова:* тонкопленочные композиции, анодирование, анодные оксидные пленки, порядок катионов.

**Введение**

Анодные оксидные пленки (АОП) алюминия, тантала и их композиций нашли широкое применение в качестве диэлектрика тонкопленочных конденсаторов (ТПК). Совместное использование пленок алюминия и тантала позволяет создавать ТПК с двухслойным диэлектриком [1], RC-схемы с термокомпенсацией [2], схемы, содержащие встроенные в многоуровневую металлизацию пассивные элементы [3]. По мере расширения областей применения композитных анодных оксидных пленок в микро- и нанoeлектронике [4], возрастает необходимость детального исследования основных закономерностей процесса анодирования многослойных тонкопленочных композиций (МТК), а также микроструктуры и электрофизических свойств полученных композитов. Физико-химическая сущность механизма анодирования многослойных тонкопленочных композиций (МТК) практически не изучена. Противоречивы данные о структуре и свойствах комбинированных оксидов, что обусловлено сложностью их строения и разнообразием условий получения. В связи с этим представляет интерес исследование основных закономерностей формирования композитных анодных оксидных пленок, а также качественный и количественный анализ АОП, полученных анодированием МТК.

Данная работа обобщает результаты исследований процесса анодирования двухслойных тонкопленочных композиций алюминия и тантала с помощью электронной микроскопии (ЭМ), хроновольтамперометрии (ХВА) и инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии).

**Методика**

Экспериментальные образцы представляли собой двухслойные тонкопленочные композиции алюминия и тантала, осажденные на стандартные ( $6,0 \times 4,8 \text{ см}^2$ ) ситалловые или Si/SiO<sub>2</sub> (диаметр 76 мм) подложки в различной последовательности: тантал на алюминии (композиция 1) и алюминий на тантале (композиция 2).

Поликристаллические пленки Al толщиной в диапазоне (500–1500) нм и Ta толщиной в диапазоне (30–200) нм с размерами зерен порядка толщины слоев наносились электронно-

лучевым или магнетронным распылением отдельно или в едином вакуумном цикле. Вакуум при распылении Ta составлял  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па, температура подложки – 523 К, скорость осаждения –  $(1,0 \pm 0,2)$  нм/с. На охлажденные до 423 К подложки в вакууме  $1,4 \cdot 10^{-4}$  Па осаждали Al со скоростью  $(5,0 \pm 0,5)$  нм/с. Толщину пленки Ta контролировали по свидетелю, пленки Al – кварцевым датчиком.

Анодирование образцов с композицией 1 (тантал на алюминии) проводили в одном электролите (1%-ный водный раствор лимонной кислоты) в комбинированном режиме: сначала при постоянной скорости развертки напряжения до напряжения формовки, затем при этом напряжении в течение определенного времени.

Процесс пористого анодирования слоя алюминия на тантале (композиция 1) проводили в комбинированном режиме в электролитах для пористого анодирования (водные растворы серной, щавелевой и ортофосфорной кислот) при различных напряжениях анодирования. После сквозного окисления пленки алюминия продолжали анодное окисление в электролите для плотного анодирования (1%-ный водный раствор лимонной кислоты) в режиме развертки напряжения с постоянной скоростью (от 0,5 до 1,0 В/с) до напряжения формовки (150–250 В).

Управление параметрами процессов анодирования осуществляли с использованием потенциостата П-5827. В ходе анодирования производили синхронную запись изменения основных параметров (напряжения и тока анодирования) во времени, хроновольтамперометрических (ХВА) диаграмм с использованием специально разработанной установки [5].

Микроструктуру полученных композитных пленок изучали с помощью электронного микроскопа JEM-T6 и сканирующих электронных микроскопов JSM-840, JSM-35 с применением селективного химического травления аморфного пористого оксида алюминия в горячей фосфорно-хромовой смеси и концентрированной соляной кислоте.

ИК-спектры отражения  $R(\nu)$  исследуемых образцов получали с помощью отражательного устройства на спектрофотометре Specord 751R с компенсационным самописцем К-201 в диапазоне волновых чисел  $\nu=400-4000$   $\text{см}^{-1}$ . Угол падения луча с плоскостью образца равнялся  $\sim 20$  град, а спектральное разрешение соответствовало  $\pm 1$   $\text{см}^{-1}$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ХВА-зависимости для процесса одновременной анодной обработки тонкопленочной композиции типа 1: Ta ( $55 \pm 5$  нм) на Al ( $1000 \pm 5$  нм) – кривые 1 и 3. На этом же рисунке для сравнения приведена зависимость тока от времени при сквозном анодировании пленки Ta той же толщины в том же режиме без подслоя алюминия – (кривая 2).

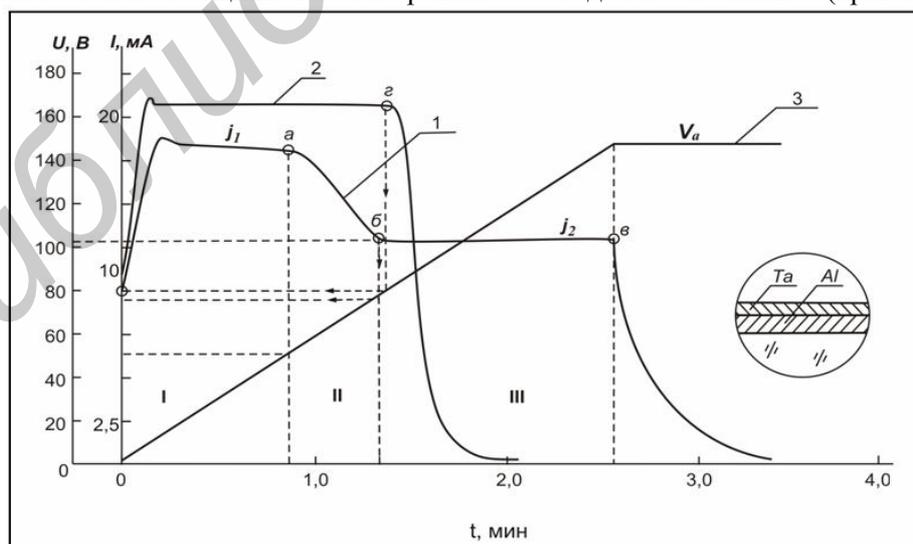


Рис. 1. ХВА-зависимости для процесса одновременной анодной обработки тонкопленочной композиции типа 1: Ta ( $55 \pm 5$  нм) на Al ( $1000 \pm 5$  нм)

Точки *a* и *z* соответствуют началу сквозного окисления Ta на подслое Al и на ситалловой подложке соответственно. Очевидным является то, что напряжение сквозного анодирова-

ния пленки тантала на А1 примерно в (1,2–1,5) раза меньше, чем Та на ситалле. Причем, чем тоньше пленка Та, тем значительнее разница в напряжениях сквозного анодирования. Из этих зависимостей видно, что при приближении фронта анодирования к границе с алюминием ток почти линейно уменьшается, несмотря на то, что напряжение продолжает расти с постоянной скоростью. Известно, что при постоянной плотности тока падение напряжения на АОП возрастает линейно с увеличением ее толщины [6]. Если же поддерживать постоянной величину  $dU/dt$  (например, задавая постоянную скорость развертки потенциала), то плотность тока также будет постоянной и пропорциональной скорости развертки потенциала.

При анодировании двухслойной тонкопленочной композиции Та на А1 плотность тока при переходе от слоя Та к слою А1 уменьшается от одного постоянного значения  $j_1$  (в зоне I) до другого  $j_2$  (в зоне III). Это связано с тем, что анодный оксид Та оказывает меньшее сопротивление прохождению ионного тока, чем анодный оксид алюминия [7]. Однако в пределах каждого слоя плотность тока постоянна, а отношение  $j_2/j_1$  равно отношению напряженностей электрического поля в точках *a* и *b* кинетической кривой. Чтобы получить это отношение, рассмотрим самое общее определение напряженности электрического поля:  $E = dU/dh \approx \Delta U/\Delta h$ , где  $\Delta U$  – изменение напряжения при изменении толщины оксида на  $\Delta h$ . Увеличение толщины оксида Та<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на каждый вольт формовочного напряжения (постоянная анодирования для Та) составляет 1,7 нм/В [8], следовательно, напряженность электрического поля в точке *a* равна:  $E_1 = 1 \text{ В}/1,7 \text{ нм} = 5,9 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ .

Прирост толщины оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на каждый вольт формовочного напряжения (постоянная анодирования А1) – 1,4 нм/В [9], следовательно, напряженность электрического поля в точке *b* составляет:  $E_2 = 1 \text{ В}/1,4 \text{ нм} = 7,14 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ . Отношение  $E_1$  к  $E_2$  равно 0,83 для  $dU/dt = 1 \text{ В/с}$ . Это значение несколько больше отношения  $j_2/j_1 = 0,79$ , что является результатом допускаемой при приближенных расчетах аппроксимацией производной  $dU/dh$  выражением для конечных приращений  $\Delta U/\Delta h$ . Учет этой погрешности вызывает затруднения, так как для численных оценок необходимо знать вид функции  $U(h)$  при произвольном изменении  $U$ . Она всегда имеет положительный знак, т.е. замена производной отношением конечных приращений (отрезков) приводит к завышению рассчитанного значения отношения  $E_1$  к  $E_2$ .

Исходя из полученных результатов, можно предположить следующую последовательность образования анодной пленки из МТК данного типа. Сначала происходит окисление тантала (зона I на рис. 1). Известно, что перенос заряда при этом осуществляется как ионами Та, так и ионами кислорода. Оксид образуется на границах раздела металл (Me)/АОП и АОП-электролит [6]. Частичная замена ионов Та ионами А1 приводит к постепенному уменьшению ионного тока до нового установившегося значения (зона II на рис. 1). Как только фронт анодирования подходит к пленке А1, оксид может расти либо за счет миграции только ионов кислорода (переход 1), либо за счет встречной миграции ионов А1 (переход 2) и кислорода (переход 1). Согласно экспериментально полученному профилю распределения основных компонентов в данной АОП, приведенному в одной из предыдущих работ [10], оксид алюминия на поверхности образца не образуется. Т.е. разрешенными являются только переходы 1. Таким образом, при данном расположении слоев порядок катионов при анодировании не нарушается.

Анодирование композиции типа 2 (А1 на Та) представляет наибольший интерес, так как дает возможность получения нанокомпозитов для различных применений. На рис. 2 представлены ХВА-зависимости для процесса одновременной анодной обработки тонкопленочной композиции типа 2: А1 (1000 ± 5 нм) на Та (200 ± 5 нм) в 4%-ном водном растворе ортофосфорной кислоты – кривые 1, 3 в сравнении с обычным пористым анодированием А1 той же толщины в том же режиме – кривые 2, 4.

Исходя из приведенных зависимостей видно, что процесс состоит из двух стадий: сквозного пористого анодирования пленки алюминия и плотного анодирования пленки Та (в том же или другом электролите) через поры в пористой АОП А1. Переход от одного слоя к другому наглядно фиксируется по ХВА-диаграммам. В области линейной развертки напряжения (зона I) зависимости 1 и 2 почти не отличаются, так как соответствуют обычному пористому анодированию алюминия.

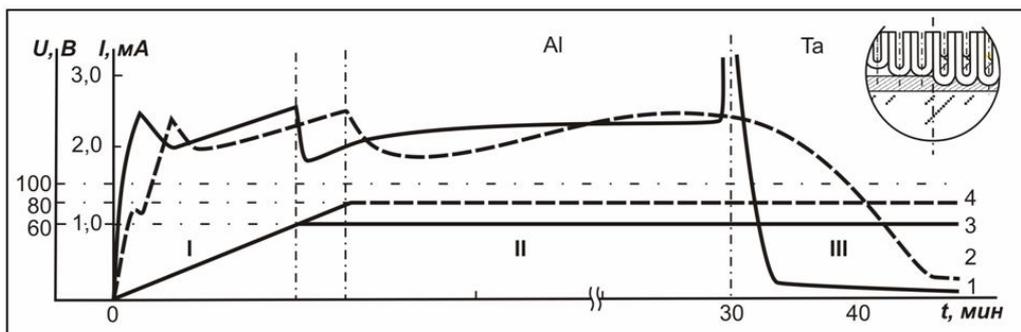


Рис. 2. ХВА-зависимости для процесса одновременной анодной обработки тонкопленочной композиции типа 2: Al ( $1000 \pm 5$  нм) на Ta ( $200 \pm 5$  нм)

В области постоянного напряжения (зона II) влияние тонкого подслоя Ta почти не сказывается, и только в области сквозного окисления алюминия (зона III) при подходе фронта анодирования к пленке Ta наблюдается резкое увеличение тока на кривой тока 1. В этой области при обычном сквозном пористом анодировании алюминия (кривая 2) имеет место плавный спад тока до значения остаточного тока в сформированном пористом оксиде алюминия. Возрастание тока при неизменной напряженности электрического поля может быть связано с увеличением плотности тока, так как реальная площадь поверхности пористой АОП Al с этого момента изменяется в сторону уменьшения за счет заполнения пор растущим оксидом  $Ta_2O_5$ .

Кроме того, снижение уровня энергии активации для ионов Ta при переходе в барьерный слой  $Al_2O_3$  связано с тем, что формирование АОП алюминия происходило при напряженности электрического поля большей, чем та, которая необходима для формирования  $Ta_2O_5$ . Т. е. удельное сопротивление АОП уменьшается при переходе от Al к танталу.

Из работ [7, 11] известно, что если удельное сопротивление АОП подслоя меньше удельного сопротивления АОП верхнего металла, то порядок катионов изменяется. Это соответствует появлению оксида металла подслоя на границе АОП-электролит. Так как в данном случае АОП верхнего металла представляет собой пористый оксид  $Al_2O_3$  сравнительно большой толщины ( $\geq 1200$  нм), АОП металла подслоя формируется частично под пористым  $Al_2O_3$ , частично в порах  $Al_2O_3$  над барьерным слоем ячеек.

На рис. 3 показаны РЭМ-фотографии поверхности (а, б) и скола (в) двухслойной композиции Al на Ta после анодирования и селективного травления  $Al_2O_3$ .

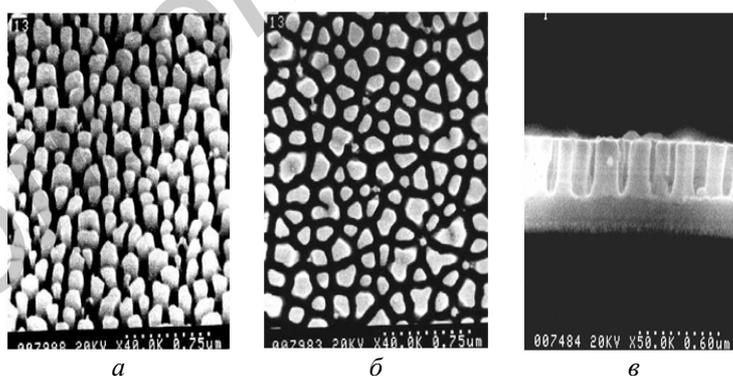


Рис. 3. РЭМ-фотографии поверхности (а, б) и скола (в) двухслойной композиции Al на Ta после анодирования и селективного травления  $Al_2O_3$

Выявлены детали структуры в форме столбиков  $Ta_2O_5$ , имеющие легко измеряемые и довольно однородные геометрические размеры. Пленки  $Al_2O_3$  имеют классическую ячеистую структуру с порой в центре каждой ячейки. Согласно ИК-исследованиям стенки ячеек состоят из аморфного оксида алюминия. В поперечном сечении окисные ячейки являются многогранниками неправильной формы. Полусферические основания ячеек отчетливо видны на угольных репликах поверхности после анодирования пленки Al и селективного травления пленки  $Al_2O_3$ , а также на РЭМ-изображениях поверхности после аналогичной обработки.

Размеры ячеек пропорциональны напряжению формовки пористого оксида. Центральная часть ячеек в поре заполнена аморфной пятиокисью тантала, дифракционная картина кото-

рой в результате кристаллизации под пучком электронов отвечает орторомбической  $\beta$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  с параметрами  $a = 6,18$ ,  $b = 3,66$  и  $c = 3,88$ . Глубина заполнения поры оксидом тантала пропорциональна напряжению формовки при плотном анодировании и зависит также от режимов проведения конечной стадии процесса сквозного окисления пленки алюминия.

Методом линейного анализа по площадям [12] были проанализированы микрофотографии поверхности и сколов полученных микротекстурированных слоев. Определены основные параметры столбиковых структур и зависимость этих параметров от условий анодирования.

Для определения состояния алюминия в оксидах сложного состава были изучены ИК-спектры в области характеристического решеточного поглощения Al–O связи. ИК-спектры, приведенные на рис. 4, характеризуются наличием полос поглощения в областях 590–650, 780–835, 900–960, 1150, 1500–1600 и 475–500  $\text{см}^{-1}$ . Спектры исследованы в диапазоне волновых чисел 400–2000  $\text{см}^{-1}$  из-за отсутствия каких-либо заметных полос при  $\nu > 2000 \text{ см}^{-1}$ . Так для АОП барьерного типа, полученных из первой композиции, не фиксируется водородная связь  $\text{OH}^-$  ( $3500 \text{ см}^{-1}$ ), характеризующая степень гидратации.

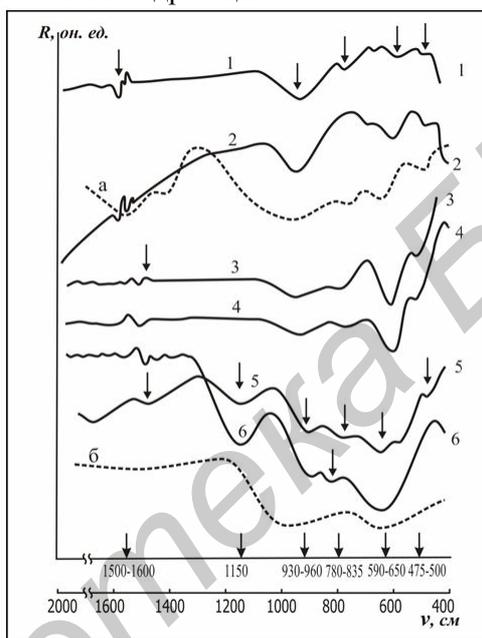


Рис. 4. ИК-спектры отражения оксидов алюминия и композиций алюминия с танталом

Полосу 475–500  $\text{см}^{-1}$  относят к признакам первичного бемита [13]. Слабая размытая полоса с максимумом при 800–835  $\text{см}^{-1}$  является признаком наличия кристаллической модификации  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и относится к вторичным образованиям в анодных оксидах. Поглощение при 1150  $\text{см}^{-1}$  связано с возбуждением колебаний фосфат-ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ . Полосы поглощения 930–960  $\text{см}^{-1}$  и 600–650  $\text{см}^{-1}$  (проявления валентных колебаний) характерны для всех образцов и наиболее сильно выражены в спектрах АОП толщиной около 0,5  $\mu\text{м}$ . Имеет место сходство между R-спектрами АОП алюминия барьерного типа и АОП двухслойных композиций, что говорит об идентичности их фазового состава.

Изложенное позволяет считать, что непосредственным продуктом электрохимического окисления исследуемых композиций является аморфный оксид алюминия, который содержит воду (в молекулярной и связанной форме), производные электролита и структурированные формы оксидов алюминия и тантала. Спектры АОП сложных по составу композиций, (кривые 1, 2, 5 на рис. 4) всегда имеют признаки анодного оксида алюминия, полученного в тех же электролитах, но не являются адаптивной суммой спектров монофаз, каких бы то ни было оксидных, или других модификаций алюминия и тантала. Это следует из сравнения кривых 1, 2, 5 с кривыми 3, 4, 6, а также с литературными данными (штриховые кривые *a* и *б*) [13–15].

Имеет место явное отличие наклона спектров в диапазоне от 400 до 1000  $\text{см}^{-1}$  и от 1000 до 2000  $\text{см}^{-1}$ , что можно объяснить присутствием различного количества аморфной составляющей оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кристаллических включений  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и частичным изменением состояния алюминия в оксидных пленках сложных композиций.

Ослабление поглощения при  $\nu_i^*$  в спектрах барьерных пленок и смещение в область более низких частот может быть связано с влиянием большей диэлектрической постоянной металла, и по мере того, как пленка достигает определенной толщины, достаточной для эффективного экранирования от металлической поверхности, эта полоса усиливается (спектры 3, 4). Влияние показателя преломления на положение, форму и интенсивность полос в R-спектрах тонких АОП на металлических основаниях подробно рассмотрено в [14]. Согласно этой работе, интенсивность поглощения при  $960 \text{ см}^{-1}$  зависит от общей толщины пленки, а не от толщины барьерного слоя. Толщина последнего (спектры 1, 2, 5) примерно одинакова и составляет 300 нм, а для пленок, полученных в ортофосфорной кислоте (спектры 5 и 6), – 60 нм, при общей толщине пленки больше 500 нм. В силу этого поглощение при  $960 \text{ см}^{-1}$  наиболее выражено для толстых пористых слоев и в наименьшей степени для АОП Та на Al. Поглощение на частоте  $650 \text{ см}^{-1}$  также наиболее выражено для более толстых пористых пленок независимо от толщины барьерного слоя. Следовательно, цепочка Al–O–Al является главной структурной единицей как пористых, так и барьерных АОП на алюминии и его композициях с танталом.

### Заключение

Установлены основные закономерности процесса анодирования двухслойных тонкопленочных композиций алюминия и тантала при различной последовательности их осаждения на подложки. Изучены условия формирования композитных анодных оксидных пленок различного состава и проведен качественный и количественный анализ АОП, полученных анодированием МТК.

Анализируя полученные методами ХВА результаты установлено, что при анодировании композиций Та и Al наглядно фиксируются переходы из слоя в слой по вольтамперограммам. При анодировании композиции Та на Al порядок катионов не нарушается, оксид алюминия на поверхности АОП не образуется; четкой границы раздела между оксидами Та и Al для этой композиции не наблюдается. При анодировании композиции Al на Та порядок катионов изменяется; над барьерным слоем ячеек пористого оксида алюминия образуется пленка оксида тантала, которая заполняет поры оксида алюминия. Таким образом, формируется композитная оксидная пленка, состоящая из двух материалов: оксида алюминия и оксида тантала стехиометрического состава.

На основании проведенных электронно-микроскопических исследований установлена взаимосвязь структуры композитных оксидных пленок с условиями их получения. Определены закономерности роста столбиков  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в порах пористого АОА. Оценка геометрических размеров ячеек оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и столбиков  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  методами линейного анализа по площадям [12] подтверждает теоретические предпосылки Келлера и его сторонников, а также результаты расчетов, приведенные в [16]. На основании полученных результатов предложен механизм заполнения пористого оксида при двухстадийном анодировании.

Методом ИК-спектроскопии показано, что общность состава анодных оксидов алюминия и его композиций с танталом, сформированных в различных электролитах, обнаруживается по следующим его составляющим: аморфной основе оксида, первичного бемита и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Специфика оксидов проявляется в наличии различных соотношений указанных составляющих, производных электролита формирования и кристаллических модификаций оксида тантала.

Исследованные тонкопленочные композитные материалы могут быть использованы при изготовлении различных наноструктур: наноточки, нанонити, нанотрубки [17, 18]. Такие наноструктуры предлагается использовать при разработке наноприборов нового поколения, таких как энергоаккумулирующие системы [19], химические и биохимические сенсоры [20], магнитные запоминающие устройства и наноэлектроды для исследования электрохимических процессов в нанометрическом диапазоне [21] и др.

---

\*Частота, связанная с ТО-модой колебаний (поперечная составляющая) Al–O–связи [15].

# THE BASIC LAWS OF ANODIZING PROCESS OF TWO-LAYER THIN-FILM COMPOSITIONS OF ALUMINIUM AND TANTALUM

A.I. VOROBYOVA, V.A. SOKOL

## Abstract

The basic laws of anodizing process of two-layer thin-film compositions of aluminium and tantalum are defined. Results of researches of composite anode oxide films by means of electron microscopy, chronovoltamperometry and infrared spectroscopy are represented.

## Список литературы

1. *Feinstein L. C.* // 30<sup>th</sup> Electron Components Confr. San Francisco, 1980. P. 402.
2. *Kalfass T.* // Thin Solid Films. 1979. №56. P. 357–369.
3. *Воробьева А.И., Москвичев К.В.* // Микроэлектроника. 2000. Т. 29, №6. С. 417–425.
4. *Гаврилов С.А., Белов А.Н.* Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники. М., 2009.
5. *Чукаев С.В., Короткевич А.В., Михайлов Д.Н., Радионов А.А.* // Материалы межд. науч.-техн. конф. «Новые технологии изготовления многокристалльных модулей». Минск. 2000. С.191.
6. Физика тонких пленок / Под ред. Дж. Хасса, М., Т.3. 1968.
7. *Pringle G.P.S.* // Electrochimica Acta. 1980. V. 25. P. 1403.
8. *Muth D.G., Sitarik J.P.* // J. of Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 4941.
9. *Юнг Л.* Анодные оксидные пленки. Ленинград. 1967.
10. *Воробьева А.И., Бондаренко В.П., Сокол В.А.* // Весті АН БССР. 1990. №2. С. 111–118.
11. *Pringle G.P.S.* // Electrochimica Acta. 1980. V. 25. P. 1433.
12. Избранные методы исследования в металлургии / Под ред. Г. Хунгера. М., 1985.
13. *Белов В.Т., Копылова Е.А.* // Электрохимия. 1980. Т. 16, №12. С. 1792–1796.
14. *Maeland A.J., Rittenhouse R.C., Bird K.* // Plating and Surface Finishing. 1976. V. 27. P. 56–63.
15. *Лоусон К.* ИК-спектры поглощения неорганических веществ. М., 1964.
16. *Воробьева А.И.* // Микроэлектроника. 2001. Т. 30, №6. С. 445–458.
17. *Matefi-Tempfli S. et al.* // J. of Materials Science-Materials in Electronics. 2009. V. 20. P. 249.
18. *Cao G.Z., Liu D.W.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. V. 136, №1–2, P. 45.
19. *Parag Banerjee, Israel Perez et al.* // Nature nanotechnology. 2009. V. 37. P. 1–5.
20. *Yogeswaran U, Chen S.M.* // Sensors. 2008. №8 (1). P. 290–313.
21. *Santos A., Vojkuvka L.* // Nanoscale Res Lett. 2009. №4. P. 1021–1028.