

ЭЛЕКТРОНИКА, РАДИОФИЗИКА, РАДИОТЕХНИКА, ИНФОРМАТИКА

УДК 621.3.049.776

МНОГОСЛОЙНОСТЬ ПЛОТНЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

В.А. СОКОЛ

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

Поступила в редакцию 5 октября 2010

Приведены результаты исследования закономерностей химического травления плотных анодных оксидов алюминия с одновременной записью величины стационарного электродного потенциала и толщины оксидной пленки. Установлено, что пленка имеет до 6 характерных слоев, отличающихся толщиной и скоростью химического растворения. Предложенная методика является быстрым экспресс-методом исследования характерных слоев по толщине оксидных пленок и влиянию на их параметры исходного состава алюминия, состава электролита при анодировании, режимов анодирования и др., а также установление закономерностей влияния параметров указанных слоев на параметры формируемых плотных оксидов, таких, например, как удельная емкость, токи утечки, пробивные напряжения, диэлектрические потери, частотные свойства.

Ключевые слова: плотный анодный оксид алюминия, стационарный электродный потенциал, химическое травление, многослойность.

Введение

Детальное изучение закономерностей роста АОП невозможно без получения достоверной информации о профилях распределения анионов электролита в объеме формирующегося оксида. Широкое распространение для этих целей получили такие методы, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [1], Оже-анализ [2], вторично-ионная масс-спектрометрия и др. [3]. Однако эти методы не являются общедоступными, требуют больших временных затрат и не всегда приемлемы при изучении системы металл-электролит, поскольку необходимо изъятие образца и перенесение его в вакуумную камеру [4]. На практике весьма важно иметь в распоряжении экспресс-метод, который бы позволял надежно регистрировать однородность состава пленки и сам факт присутствия инородных ионов и глубину их проникновения, чтобы в последующем эффективнее и целенаправленнее использовать более дорогостоящие методы. Кроме этого, нужен метод, который бы позволял за разумное время получать информацию о профилях в толстых, более сотен нанометров, слоях.

Поставив задачу разработки такого метода, мы обратили внимание на широко известный метод химического растворения оксидов [5, 6] и тот факт, что наличие оксидной пленки, даже туннельной толщины, на поверхности металла изменяет ее электродный потенциал [7]. Следовательно, если оксидную пленку подвергать химическому травлению и получать непрерывно или периодически информацию о состоянии поверхности травления, то можно получать информационные профили распределения толщин. С этой целью мы использовали тот факт, что при погружении чистого металлического электрода или электрода с оксидом в раствор, на его поверхности устанавливается некоторый вполне определенный, присущий данному металлу в данном растворе, потенциал относительно другого эталонного электрода. Величина этого потенциала зависит от типа и энергетического состояния атомов поверхностного монослоя и представляет собой среднестатистическую величину потенциалов локальных микрорегионов (в

пределе ионов) границы раздела электрод-раствор. Поэтому несомненно, что электродный потенциал чистого оксида будет отличаться от потенциала с внедренными анионами электролита. Следовательно, если поместить образец с оксидом в раствор, умеренно растворяющий этот оксид, и фиксировать во времени изменение электродного потенциала, то можно получить весьма важную информацию о наличии и распределении по толщине оксида внедренных ионов. Сдвиг электронного потенциала от потенциала чистого оксида будет зависеть от концентрации и распределения поверхностных атомов по энергетическим состояниям, которое может быть выражено с помощью так называемой суммы состояний, т.е. просто суммы членов, определяющих число атомов в каждом энергетическом состоянии E_i , взятой по всем энергетическим состояниям [8]: $\sum G_i \exp(-E_i / kT)$, где G_i , E_i – поверхностная концентрация и уровень энергии i -го поверхностного атома.

Таким образом, фиксируя изменение стационарного электродного потенциала (СЭП) при химическом травлении оксида, можно получить некоторый потенциальный профиль практически каждого монослоя.

Методика эксперимента

Для измерения СЭП исследуемый алюминиевый электрод, с оксидной пленкой и эталонный золотой электрод, СЭП которого близок к нулю, подключались на вход вольтметра, входное сопротивление которого более 100 мОм. Со входа вольтметра сигнал поступал на вход «У» самописца, а на вход «Х» – сигнал, пропорциональный толщине оксидной пленки, подвергнутой травлению. Толщина измерялась с помощью специально разработанного устройства, выходное напряжение которого

$$U = A \cdot d, \text{ где } A = \frac{I}{\omega \varepsilon \varepsilon_0} S,$$

где I – переменный измерительный ток через образец частотой 1 кГц, ω – угловая частота измерительного напряжения (1–10 мВ), ε – диэлектрическая проницаемость оксида, S – площадь образца, d – толщина оксида.

В качестве электролита для химического растворения использовались электролиты, традиционно применяемые для формирования пористых оксидов и которые умеренно растворяют оксид Al_2O_3 . Это 4%-ный раствор ортофосфорной и щавелевой кислот и 10%-ный раствор серной кислоты. Для ускорения эксперимента концентрации могут быть увеличены. С помощью системы терморегулирования температура электролита могла изменяться в диапазоне от +10°C до +60°C и поддерживаться с точностью $\pm 0,2^\circ C$. Исследованию подвергались образцы с плотным оксидом, полученным в различных режимах и электролитах на основе лимонной и винной кислот различной концентрации.

Результаты эксперимента

В связи с тем, что качественно результаты исследований для различных электролитов анодирования и травления не различаются, ниже приводятся характерные зависимости, полученные на оксидах, сформированных в лимонной кислоте и подвергавшихся химическому травлению в 4%-ном растворе ортофосфорной кислоты. На рис. 1 представлены временные зависимости стационарного электродного потенциала (φ_c) при травлении плотного оксида алюминия, полученного в комбинированном режиме при напряжении 30 В, причем кривая 1 характерна для образца с удаленным исходным оксидом, а кривая 2 – с исходным термическим оксидом, полученным при 100°C в течение 2 ч. Как видно из рисунка, кривая $\varphi_c = f(t)$ имеет сложный вид и ее ход можно разделить на несколько участков, каждый из которых отличается определенной закономерностью изменения φ_c . Естественно предположить, что непостоянство стационарного электродного потенциала отражает какие-то различия в структуре и составе плотного оксида по толщине, а следовательно, скорость химического травления на таких участках должна быть различна.

На основе этих измерений была построена диаграмма средних скоростей на каждом из участков (рис. 1, б) с указанием толщины. Из диаграммы видно, что скорости травления на участках существенно различны, а на границах раздела «оксид-электролит» и «оксид-металл» различаются примерно в 20 раз. Анализируя известные результаты по определению профилей распределения анионов в плотных оксидах [8–27], можно с уверенностью сказать, что участок ОАВ представляет собой область с внедренными анионами, т.к. отношение толщины этой зоны к общей толщине плотного оксида ($1,4 \text{ нм/В} \times 30 \text{ В} = 42 \text{ нм}$) составляет по данному рисунку $\approx 0,4$ и за ним следует область Ш, где $\varphi_c = \text{const}$, что соответствует области «чистого» оксида. Зона IV является переходной зоной между оксидом и алюминием. Неожиданной оказалась переходная зона на участке DEFG в случае анодирования без предварительного травления термического оксида. Надо отметить, что использование химического травления с регистрацией стационарного электродного потенциала для анодных оксидов дало возможность впервые получить зависимости, представленные на рис. 1, позволившие выявить новые характерные участки локальной неоднородности плотных оксидов по толщине, что не удавалось обнаружить ни методом Оже, ВИМС и электронным отжигом. В этой связи стало ясно, что для более детальной интерпретации результатов и выявления возможностей этого метода нужны дополнительные эксперименты.

Для выяснения возможностей метода и получения дополнительной информации были исследованы термические оксидные пленки на алюминии. С этой целью использовали образцы пленок алюминия, полученных электронно-лучевым напылением на установке «Оратория-9», где напуском воздуха в вакуумную камеру при различных температурах подложки, получали образцы с термическим оксидом, сформированным в диапазоне температур от 20 до 150°C. Образцы при более высокой температуре получали при использовании отжига в печи. На рис. 2 приведена серия кривых для термического оксида алюминия.

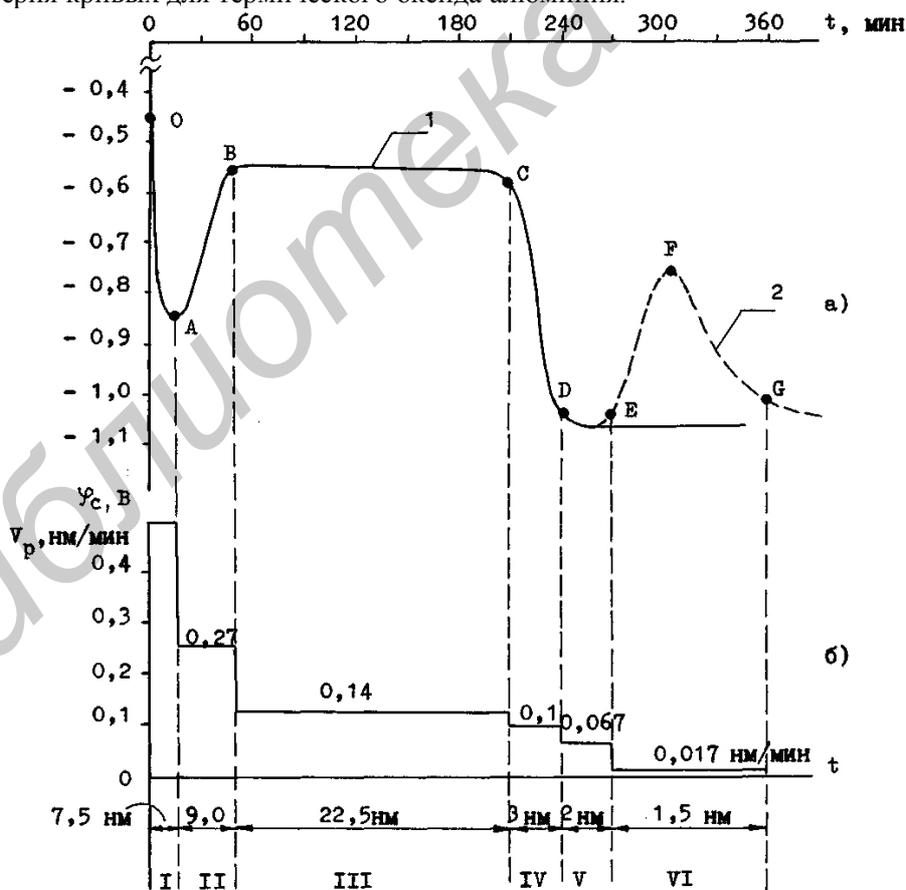


Рис. 1. Временная зависимость СЭП при травлении плотного оксида (1% – лимонная кислота, $U_a=30 \text{ В}$) в 4%-растворе H_3PO_4 (а): 1 – естественный оксид удален, 2 – с исходным термическим оксидом; диаграмма средних скоростей химического травления (б)

Как видно из рисунка, в этом случае изменение толщин существенно отличается. На протяжении всего процесса травления потенциал плавно уменьшается и на границе раздела оксид-металл достигает значения, близкого к $-1,1$ В. Максимальная скорость травления наблюдается начиная с поверхности оксида и снижается с температурой его образования. С приближением к границе раздела оксид-металл скорость травления уменьшается до сотых долей нанометра в минуту. Ход кривых свидетельствует о ярко выраженной неоднородности термического оксида, связанной, по-видимому, с механизмом зародышеобразования таких оксидов и одноионном переносом при его росте [28], и убеждает в высокой информативности кинетических кривых, полученных с использованием химической методики.

Учитывая все это, был проведен комплекс исследований по выяснению влияния наиболее существенных, с практической точки зрения, и контролируемых факторов на однородность и потенциальный профиль плотных оксидов. К числу таких факторов можно отнести: состав, концентрацию и температуру электролитов, напряжение формовки и плотности тока, а также скорость их изменения в процессе роста оксида. Все эти исследования проводились на образцах с предварительно удаленным исходным оксидом путем их катодного включения перед анодированием.

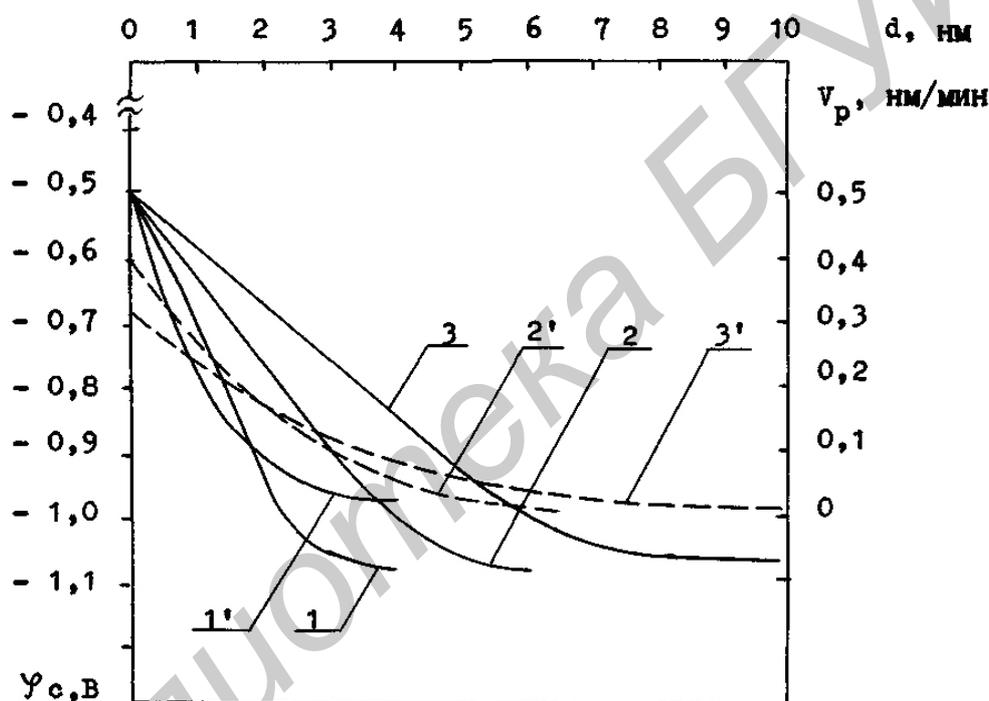


Рис. 2. Зависимость стационарного электродного потенциала (1, 2, 3) и скорости растворения (1', 2', 3') от толщины термической оксидной пленки: 1, 1' — $T=20^\circ\text{C}$; 2, 2' — $T=100^\circ\text{C}$; 3, 3' — $T=500^\circ\text{C}$

В связи с тем, что качественно изменение стационарного электродного потенциала при изменении состава электролита, концентрации и температуры не отличалось от приведенного на рис. 1, а различие состояло лишь в скоростях травления и толщинах каждого из четырех характерных слоев, то результаты этого этапа исследований удобнее представить в виде таблиц.

В табл. 1, 2, 3 толщины отдельных слоев даны в относительных величинах (относительно к общей толщине оксида). Все образцы получали в комбинированном режиме при $U_a=20$ В.

В табл. 1 представлены результаты измерения и скорости растворения плотных оксидов в зависимости от состава и концентрации электролита. Из таблицы видно, что для всех электролитов увеличение концентрации приводит к расширению области оксида с внедренными анионами электролита и увеличению скорости химического растворения оксида в этой области. Область однородного оксида несколько сужается, переходная область на границе оксид-металл остается практически неизменной, также как и скорость химического травления в этих областях. Заметно влияние состава электролита. Для каждого из них характерны свои толщины и скорости травления отдельных слоев, однако общие закономерности перехода от слоя к слою

сохраняются. Очевидно, что добавка этиленгликоля приводит к значительному сужению зон с внедренными анионами.

В табл. 2 приведены данные о влиянии температуры электролита на кинетику изменения стационарного электродного потенциала. Как видно из таблицы, для всех электролитов увеличение температуры приводит к более глубокому внедрению анионов и, по-видимому, увеличению их концентрации, т.к. скорость химического растворения оксида в слоях I и II существенно увеличивается. Увеличение глубины проникновения анионов приводит к сужению зоны стехиометрического оксида. Переходная зона оксид-металл в исследуемом диапазоне температур электролита не претерпевает существенных изменений. Следует указать, что диапазон исследуемых температур 283–303°K выбран в основном из практических соображений. Уход в более высокие или более низкие температуры связан в производстве со значительным усложнением оборудования.

Таблица 1. Толщина характерных слоев плотного оксида и скорости их растворения в зависимости от состава и концентрации электролита

Состав электролита	Концентрация %	Номер слоя (по рис. 1)							
		1		2		3		4	
		$d_{сл}$ отн. ед.	V_P нм/мин	$d_{сл}$	V_P	$d_{сл}$	V_P	$d_{сл}$	V_P
Лимонная кислота (водный раствор)	0,1	0,15	0,44	0,2	0,25	0,59	0,14	0,06	0,017
	1	0,18	0,5	0,22	0,27	0,54	0,14	0,06	0,017
	5	0,2	0,6	0,25	0,3	0,48	0,14	0,07	0,018
Винная кислота (водный раствор)	0,5	0,2	0,58	0,22	0,28	0,5	0,15	0,08	0,18
	2	0,21	0,62	0,24	0,31	0,47	0,15	0,08	0,018
	5	0,24	0,07	0,28	0,34	0,39	0,15	0,09	0,018
Борная кислота (водный раствор)	0,1	0,11	0,43	0,13	0,25	0,07	0,14	0,06	0,017
	1	0,12	0,43	0,13	0,25	0,69	0,14	0,06	0,017
	5	0,14	0,5	0,16	0,28	0,64	0,14	0,06	0,017
Винная кислота + этиленгликоль (1:2) (водный раствор)	2	0,10	0,35	0,12	0,21	0,72	0,14	0,06	0,017

Кроме этого, снижение температуры электролита, приводящее к уменьшению концентрации внедренных анионов, вызывает более раннее развитие кристаллизации оксида [10], что ухудшает его электрофизические свойства, в частности, увеличиваются токи утечки и снижаются пробивные напряжения.

Существенное увеличение температуры приводит к превращению слоев с внедренными анионами в пористый поверхностный слой [9] и резкому сужению слоя стехиометрического оксида и снижению качества плотного оксида в целом [29].

В табл. 3 приведены данные по влиянию напряжения анодирования. Из таблицы видно, что увеличение напряжения анодирования вызывает рост скорости растворения первого и второго слоев, а также увеличение их толщины, что можно объяснить лишь повышением концентрации внедренных анионов электролита. Однако более существенно здесь другое. Скорость травления основного третьего слоя резко уменьшается при увеличении напряжения анодирования выше 50 В. Эта закономерность сохраняется для всех электролитов и может быть легко объяснена началом кристаллизации аморфного оксида в зоне 3 [15, 30, 31]. Появление кристаллического оксида снижает скорость химического травления [32], что надежно фиксируется при использовании данной методики.

Таким образом, использование химического травления плотного оксида в сочетании с регистрацией величины стационарного электродного потенциала позволяет сделать вывод о том, что плотные анодные оксиды алюминия представляют собой не двухслойную систему, как предполагалось в цитированных работах, а как минимум четырехслойную, в случае удаления исходного оксида, или шестислойную, в случае наличия исходного оксида. Несомненно, что каждый из этих слоев должен характеризоваться своим анионным составом и их распределением по толщине.

Таблица 2. Толщина характерных слоев плотного оксида и скорости их растворения в зависимости от температуры электролита

Состав электролита	Температура, К	Номер слоя (по рис. 1)							
		1		2		3		4	
		d_{cl} отн. ед.	V_P нм/мин	d_{cl}	V_P	d_{cl}	V_P	d_{cl}	V_P
Лимонная кислота 1% (водный раствор)	283	0,15	0,44	0,2	0,25	0,59	0,14	0,06	0,017
	293	0,18	0,5	0,22	0,27	0,54	0,14	0,06	0,017
	303	0,2	0,6	0,25	0,3	0,48	0,14	0,07	0,018
Винная кислота 1% (водный раствор)	283	0,2	0,58	0,22	0,28	0,5	0,15	0,08	0,18
	293	0,21	0,62	0,24	0,31	0,47	0,15	0,08	0,018
	303	0,24	0,07	0,28	0,34	0,39	0,15	0,09	0,018
Борная кислота 1% (водный раствор)	283	0,11	0,43	0,13	0,25	0,07	0,14	0,06	0,017
	293	0,12	0,43	0,13	0,25	0,69	0,14	0,06	0,017
	303	0,14	0,5	0,16	0,28	0,64	0,14	0,06	0,017
Винная кислота (2%) + этиленгликоль (1:2) (водный раствор)	283	0,07	0,3	0,1	0,19	0,77	0,14	0,06	0,017
	293	0,10	0,35	0,12	0,21	0,72	0,14	0,06	0,017
	303	0,13	0,41	0,16	0,25	0,65	0,14	0,06	0,017

Таблица 3. Толщина характерных слоев плотного оксида и скорости их растворения в зависимости от напряжения анодирования

Состав электролита	Напряжение анодирования, В	Номер слоя (по рис. 1)							
		1		2		3		4	
		d_{cl} отн. ед.	V_P нм/мин	d_{cl}	V_P	d_{cl}	V_P	d_{cl}	V_P
Лимонная кислота 1% (водный раствор)	20	0,18	0,5	0,22	0,27	0,54	0,14	0,06	0,017
	50	0,19	0,6	0,23	0,30	0,51	0,08	0,07	0,018
	100	0,20	0,8	0,25	0,38	0,46	0,03	0,09	0,02
Винная кислота 2% (водный раствор)	20	0,21	0,62	0,24	0,31	0,47	0,15	0,08	0,018
	50	0,22	0,7	0,25	0,36	0,44	0,10	0,09	0,019
	100	0,24	0,8	0,3	0,40	0,36	0,04	0,10	0,021
Борная кислота 1% (водный раствор)	20	0,12	0,43	0,13	0,25	0,7	0,14	0,06	0,017
	50	0,13	0,5	0,145	0,3	0,655	0,09	0,07	0,018
	100	0,15	0,62	0,16	0,35	0,61	0,03	0,08	0,02
Винная кислота (2%) + этиленгликоль (1:2) (водный раствор)	20	0,10	0,35	0,12	0,21	0,72	0,14	0,06	0,017
	50	0,12	0,4	0,15	0,23	0,66	0,13	0,07	0,018
	100	0,14	0,5	0,18	0,3	0,605	0,05	0,075	0,018

Потенциальный профиль таких оксидов отчетливо свидетельствует о наличии встроенного объемного заряда, однако, в отличие от известных представлений, в данном случае можно говорить о трех характерных областях, где объемные заряды создают внутренние локальные поля. Это область 1, где заряд в точке «0» должен быть более положительным, чем в точке «А», и, следовательно, внутреннее поле этой области направлено навстречу полю при анодировании. В области 2 заряд в точке «В» более положителен, чем в точке «А», и поле здесь совпадает с основным полем. Эта зона двух локальных внутренних полей разделена широкой зоной однородного диэлектрика, в пределах которого вероятность наличия внутреннего поля весьма низка. И только в области 4 можно говорить о локальном поле, направленном навстречу основному полю. В связи с такой ситуацией следует ожидать неравномерного распределения напряженности электрического поля при анодировании и необходимости рассматривать ионный перенос как перенос, контролируемый не одним, а несколькими барьерами. С другой стороны,

наличие локализованных внутренних полей позволяет объяснить униполярность анодного оксида алюминия не представлением его как *p-i-n* перехода, а существованием указанных полей.

Заключение

Приведенные в данном разделе результаты исследований свидетельствуют о ярко выраженной структурной неоднородности плотных анодных оксидов алюминия и ее зависимости от основных параметров анодирования. Показано, что профиль распределения стационарного электродного потенциала при химическом травлении является весьма чувствительным при оценке степени неоднородности оксида и дает возможность количественно определить число неоднородных слоев и соотношение между ними. Наличие такой методики позволяет более гибко подходить к управлению свойствами плотных оксидов и разрабатывать методы повышения их качества.

LAYERED DENSE ANODIC ALUMINA

V.A. SOKOL

Abstract

Regularity of the chemical etching of dense anodic alumina films with the simultaneous recording of a steady-state potential and the film thickness is discussed. The film was determined to have up to 6 characteristic layers differing in the thickness and the chemical dissolution rate. The procedure proposed is the express method for the study of characteristic layers throughout the oxide films thickness. It allows the influence of the initial aluminum composition, the electrolyte composition, anodization regimes, etc. on the dense anodic alumina films to be studied. Moreover, with this method, it is possible to determine dependence of the parameters of the above layers on the dense alumina parameters such as specific capacity, leakage currents, breakdown voltages, dielectric loss, and frequency behavior.

Литература

1. Jouve J., Belkacem Y., Severac C. // *Thin Solid Films*. 1986. №139. P. 67–75.
2. Bador R., Solomon J.S., Baun W.L. // *Mat. Res.* 1977. Vol. 12. P. 197–204.
3. Джайядевайя Т., Ванселова Р. Новое в исследовании поверхности твердого тела М., 1977.
4. Акимов А.Г. // *Защита металлов*. 1986. Т. 22, №6. С. 879–886.
5. Diggle J.W. // *Oxide and Oxide Films*. 1973. Vol. 2. P. 24–57.
6. Pringle J.P.S. // *J. Electrochem. Soc.* 1972. Vol. 119, № 4. P. 482–491.
7. Палеолог Е.Н., Акимов Г.В. // *Труды института физической химии*. 1951. Вып. 2. С. 5–21.
8. Shimizu K., Thompson G.E., Wood G.C. // *Thin Solid Films*. 1981. № 85. P. 53–59.
9. Takahashi H., Nagayama M. // *Electrochimica Acta*. 1978. Vol. 23. P. 279–286.
10. Sharp D.J., Panitz J.K.G., Merrill R.M. et al. // *Thin Solid Films*. 1984. №111. P. 227–234.
11. Skeldon P., Shimizu K., G.E., Wood G.C. // *Surface and Interface Analysis*. 1983. Vol. 5, № 6. P. 252–263.
12. Xu Y., Thompson G.H., Wood G.C. // *J. Electrochem. Soc.* 1983. Vol. 130, №12. P. 2395–2397.
13. Shimizu K., Thompson G.E., Wood G.C. // *Thin Solid Films*. 1981. №77. P. 313–318.
14. Kudo T., Alwitt R.S. // *Electrochimica Acta*. 1977. Vol. 23, №4. P. 341–345.
15. Shimizu K., Tajima S., Thompson G.E. et al. // *Electrochimica Acta*. 1980. Vol. 25. P. 1481–1486.
16. El-mashri S.M., Jones R.S., Forty A.J. // *Philosophical Magazine*. 1983. Vol. 48, № 5. P. 665–683.
17. Skeldon P., Shimizu K., Thompson G.E. et al. // *Thin Solid Films*. 1985.
18. Abd Rabbo M.F., Richardson J.A., Wood G.C. // *Electrochimica Acta*. 1977. Vol. 22, №12, P. 1375–1379.
19. Dorsey G.A. // *J. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116, № 4. P. 466–471.
20. Shimizu K., Kobayashi K., Thompson G.E. et al. // *J. Appl. Electrochem.* 1985. Vol. 15. P. 781–783.
21. Siejka J., Nadai J.P., Amsel G. // *J. Electrochem. Soc.* 1974. Vol. 118, № 5. P. 727–737.
22. Xu Y., Thompson G.E., Wood G.C. // *Trans. Inst. Met. Finishing*. 1985. Vol. 63. P. 98–103.
23. Shimizu K., Thompson G.E., Wood G.C. et al. // *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 88. P. 255–262.
24. Bernard W.J., Florio S.M. // *J. Electrochem. Soc.* 1985. Vol. 132, № 10. P. 2319–2322.

25. Kobayashi K., Shimizu K., Nishibe H. // J. Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133, №1. P. 140–141.
26. Такахаши Х., Сайто Е., Нагаяма М. // Киндзоку хемэн гидзюцу. 1982. Т. 33, №5, С. 43–49.
27. Abd film growth on aluminium in solution of film-promoting and aggressive ions using secondary ion mass spectrometry. Corrosion Science. 1976. Vol. 16. P. 689–702.
29. Panitz J.K.G., Sharp D.J., Haaband D.M. et al. // Thin Solid Films. 1985. Vol. 130. P. 283–295.
30. Striland D.J., Bicknell R.W. // J. Electrochem. Soc. 1959. Vol. 106, № 6. P. 481–485.
31. Исаев Н.И., Яковлев В.Б. // Защита металлов. 1986. Т. 22, №6. С. 938–943.
32. Chari K.S., Mathur V. // Thin Solid Films. 1981. Vol. 81. P. 271–278.