

УДК 621.3.049.776

## КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ПЛОТНОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В.А. СОКОЛ, В.А. ЯКОВЦЕВА, Д.И. ЧУШКОВА

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

Поступила в редакцию 30 марта 2012.

В работе представлены обоснование и методика записи кинетических (поляризационных) зависимостей начальной (от  $-2$  В) стадии зарождения и роста плотных оксидов алюминия. Установлено влияние исходного состояния поверхности алюминия на кинетику начальной стадии. Проведен детальный анализ различных стадий кинетики. Приведены результаты измерения удельной емкости и ее изменение в процессе зарождения и роста оксидной пленки.

*Ключевые слова:* плотный оксид, анодирование, алюминий, микроэлектроника.

### Введение

Плотный анодный оксид получают анодированием в растворах, пренебрежимо мало растворяющих оксид: например, в растворах лимонной, винной и борной кислот. Растворы могут быть как водными, так и безводными. В свою очередь разнообразие функциональных назначений плотных оксидов в технологии микро- и нанoeлектроники вызывает необходимость детального изучения особенностей формирования плотных АОП для возможности решения конкретных конструкторско-технологических задач. За счет образования анодного оксида изменяются поверхностные свойства материала: твердость, электрическое сопротивление, термостойкость, износостойкость, каталитическая активность и др. Преимущество анодирования заключается в том, что, во-первых, защитная пленка вырастает непосредственно из «тела» металла. Во-вторых, имеются способы влияния на качество растущей пленки путем изменения природы электролита для анодирования и его количественного состава, варьирования условий процесса. В третьих, имеется возможность управления ростом путем изменения электрических параметров происходящего процесса. Для того, чтобы в полной мере реализовать достоинства метода анодирования, необходимо углубленное и всестороннее изучение кинетики и условий формирования оксида определенного состава и свойств.

Плотные анодные оксидные пленки, толщиной до 30 нм, могут быть использованы в качестве диэлектрика тонкопленочных конденсаторов, межэлементного и межуровневого изоляционного слоя многоуровневых систем межсоединений и поверхностного защитного слоя пассивной части гибридных интегральных микросхем. Незаменима также и роль плотного оксида как маскирующего диэлектрика при формировании элементов и систем межсоединений гибридных интегральных микросхем.

### Обоснование методики исследований

На рис. 1 представлена кинетическая зависимость изменения тока при росте плотной оксидной пленки в 1%-ном растворе лимонной кислоты в комбинированном режиме. Комбинированный режим заключается в начальном линейном увеличении напряжения анодирования с последующим переходом к потенциостатическому режиму.

Как видно из рис. 1, при увеличении напряжения ток вначале увеличивается, затем устанавливается практически постоянным, а с момента перехода к потенциостатическому режиму резко падает. Было установлено, что характер увеличения тока зависит от скорости увеличения напряжения, при скоростях менее 0,1...0,2 В/с увеличение тока приобретает вид, представленный на кривой 2. Важным оказалось и то, что переход к постоянному току всегда происходит при напряжении  $U_0$ , близком к 3...5 В. Детальное изучение кинетических кривых в комбинированном режиме и анализ литературных данных по изучению кинетики роста анодных оксидов в классических гальваностатическом и потенциостатическом режимах привели к выводу о необходимости разбиения всего процесса роста анодной пленки на три характерные стадии [1]. Первая стадия (начальная стадия) характеризуется нестационарным ростом пленки, связанным с процессом зарождения пленки, состоянием поверхности металла, нестационарным ионным переносом, наличием побочных реакций и связанных с этим отклонением производной кинетики тока по времени от нуля. Вторая стадия (стадия стационарного роста) характеризуется тем, что скорость изменения тока равна нулю, процесс установившийся, толщина пленки увеличивается пропорционально количеству электричества, напряженность поля постоянна. Третья стадия (заключительная стадия) характеризуется постоянством напряжения на пленке и спадом тока анодирования. Такое деление всего процесса роста позволяет более детально изучить ответственность каждой стадии за свойства и структуру плотных оксидов, конкретизировать направление и задачи исследований. Ниже приводятся результаты по изучению первой начальной стадии роста плотных АОП.

Как указывалось выше, кинетика роста плотных оксидов алюминия достаточно хорошо изучена с применением классических режимов анодирования – гальваностатического и потенциостатического. Однако, по нашему мнению, этим режимам присущ один весьма существенный недостаток. Этот недостаток связан с тем, что, используя указанные режимы, невозможно детально изучить кинетику изменения тока или напряжения на самой начальной стадии зарождения и роста оксидов из-за того, что в этот период напряжение или ток изменяются скачкообразно. При этом процессы, ответственные за начальную стадию роста, вуалируются побочными процессами: например, заряджением емкости двойного электрического слоя, состоянием исходной оксидной пленки. Другой существенный аспект всех известных исследований связан с подготовкой образцов. Дело в том, что все исследователи для исключения влияния поверхностных загрязнений и шероховатости поверхности проводят либо химическую, либо электрохимическую полировку. При этом считается, что поверхность алюминия становится гладкой и чистой.

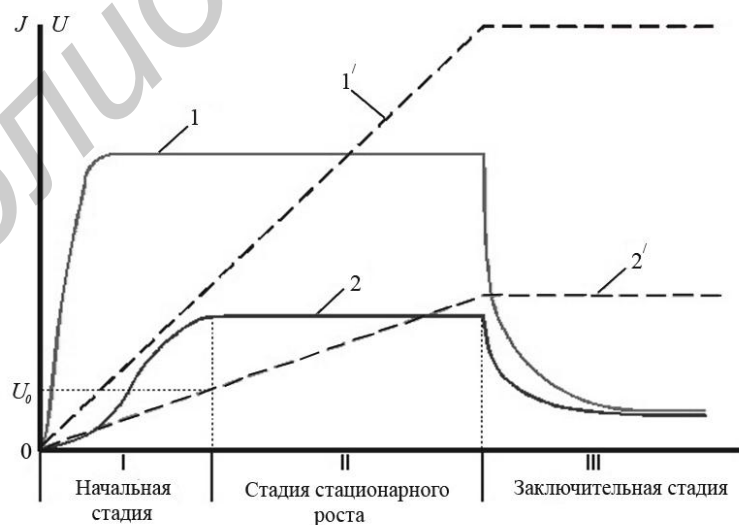


Рис. 1 Кинетические кривые при росте плотных оксидов в комбинированном режиме:  
1, 2 – ток; 1', 2' – напряжение

Однако, как убедительно показано в работах Такахаси [2, 3], после предварительных обработок, связанных с травлением алюминия, на его поверхности остаются оксидные пленки с

высоким содержанием анионов травителя и  $\text{OH}^-$  групп. В то же время установлено [4–8], что от структуры и состава остаточных пленок в сильной степени зависят структура и электрофизические свойства формируемых анодных оксидных пленок. В такой ситуации естественен вывод о необходимости более детального изучения кинетики роста плотных оксидов при отсутствии поверхностных пленок и в режимах, позволяющих фиксировать закономерности изменения тока или напряжения на самых начальных стадиях.

### Методика исследований

С этой целью мы воспользовались общеизвестной методикой для записи поляризационных кривых, в соответствии с которой напряжение на аноде увеличивается со скоростью  $\leq 0,1$  В/с, при этом изменение тока фиксируется через оксид. Для получения исходной поверхности алюминия, свободной от остаточных поверхностных пленок, было предложено перед началом записи поляризационных кривых исследуемый образец включать катодно и выдерживать при потенциалах, превышающих стационарный электродный потенциал алюминия ( $-1,667$  В). При этом на образце происходит интенсивное выделение водорода и, как следствие, повышение щелочности и растворение оксидной пленки, а величина тока и стационарный электродный потенциал зависят от наличия этой пленки. Для определения момента полного растворения были сняты временные зависимости изменения катодного тока от катодного напряжения при травлении термически выращенных оксидных пленок, которые представлены на рис. 2.

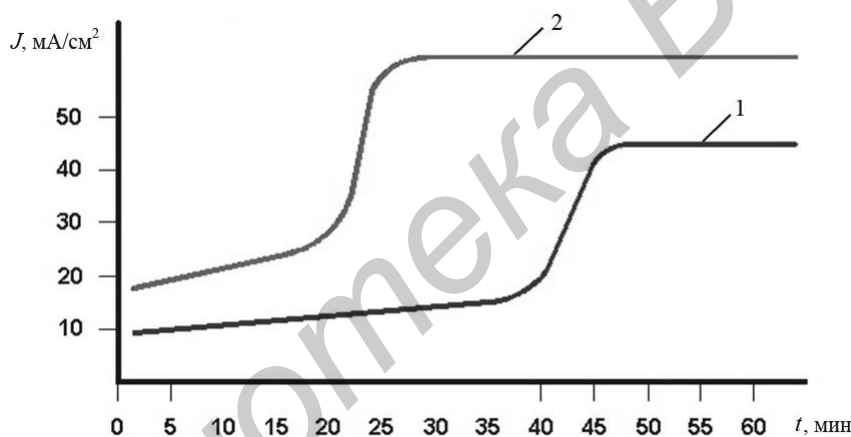


Рис. 2. Зависимость катодного тока от времени травления:  
1 –  $U_{\text{к}} = -2,5$  В; 2 –  $U_{\text{к}} = 4,0$  В

Как видно из рис. 2, момент полного растворения может быть хорошо зафиксирован по резкому увеличению катодного тока и выходу на некоторый стационарный уровень. Скорость травления естественно увеличивается с увеличением катодного напряжения.

С учетом последнего, методика записи поляризационных кривых состояла в предварительном травлении образца в растворе фосфорной кислоты, отмывке в ацетоне, сушке, помещении образца в электролит для исследования, подаче на образец отрицательного потенциала ( $-8,0$  В), выдержке при этом потенциале до резкого увеличения тока и после этого изменение потенциала анода в сторону положительных значений со скоростью  $0,02$  В/с. С момента включения развертки потенциала на самописце записывалось изменение тока, а с помощью цифрового вольтметра фиксировалось напряжение, обратно пропорциональное емкости. Показания вольтметра затем пересчитывались в величину емкости и строилась кинетическая кривая изменения емкости.

### Кинетические зависимости и их анализ

На рис. 3 представлены характерные поляризационные кривые и соответствующие им кривые изменения емкости при анодировании в 1%-ном растворе лимонной кислоты. Кривые 1

и 1' сняты после полного растворения исходной пленки. Кривые 2 и 2' – при времени травления в два раза меньше, чем первые кривые. Кривые 3 и 3' сняты без травления исходной пленки. Для объяснения полученных кривых будем придерживаться основных положений работы [9] и рассмотрим вначале характерные точки кривых 1 и 1'.

На рис. 3 видно, что предварительное катодное травление позволяет полностью удалить поверхностную пленку, о чем свидетельствует точка *A*. Этой точке соответствует равновесный стационарный электродный потенциал алюминия  $-1,667$  В. Участок *AB* с продолжением до точки *C* соответствует логарифмической тафельской зависимости плотности тока от потенциала при растворении алюминия в активном состоянии по реакции



Точка *B* соответствует моменту начала отклонения поляризационной кривой от тафельской зависимости.

Потенциал  $E_b$  соответствует равновесному потенциалу, при котором возможен процесс анодного электрохимического возникновения защитной окисной пленки по реакции:

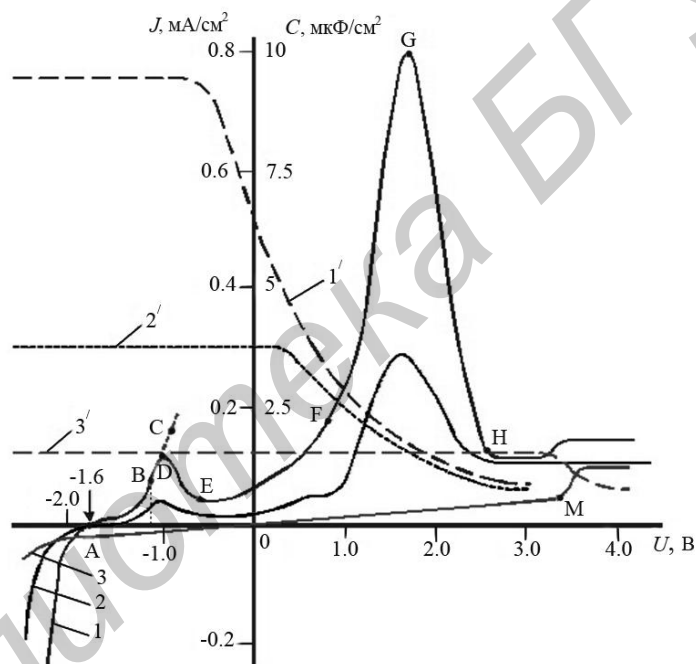


Рис. 3. Поляризационные кривые и кривые изменения емкости на начальной стадии анодирования

Потенциал  $E_b$  часто называют Фладе-потенциалом и в данном случае он оказывается равным  $(-1,16 \pm 0,1)$  В. При смещении потенциала вправо от  $E_b$  на поверхности алюминия протекают два конкурирующих процесса – растворение металла по реакции (1) и образование оксидной пленки по реакции (2). До точки *D* поверхность образца лишь частично покрыта оксидной пленкой. После точки *D* все большая часть поверхности покрывается оксидной пленкой и процесс ее полного образования заканчивается по достижении точки  $E_1$ , т.е. каждому значению потенциала от  $E_b$  до  $E_1$  соответствует вполне определенная степень покрытия поверхности образца оксидной пленкой. Емкость образца при этом изменяется незначительно.

Начиная с точки *E*, ток принимает некоторое постоянное значение, что свидетельствует о том, что скорость процесса на образце уже не зависит от потенциала. На участке *EF* с увеличением анодного потенциала скорость перехода ионов алюминия и анионов электролита сквозь пленку возрастает и происходит ее рост. Об этом свидетельствует и существенное уменьшение емкости (кривая 1'). Однако, начиная с точки *F* при потенциале  $\approx 0,8$  В, ток резко увеличивается. Это соответствует достижению потенциала начала выделения кислорода по реакции:



Ход кривой на участке  $FG$  имеет логарифмическую зависимость, определяемую перенапряжением анодного процесса выделения кислорода на внешней поверхности оксидной пленки. Для протекания реакции (3) необходимо, чтобы через оксидную пленку беспрепятственно проникали электроны. Но на участке  $FG$  происходит дальнейшее увеличение толщины оксидной пленки и к моменту достижения потенциала  $E_G$  толщина этой пленки приближается к критической, когда затрудняется туннелирование электронов. После точки  $G$  при потенциале, превышающем  $E_G \approx 1,7$  В, количество электронов резко сокращается, подавляется процесс выделения кислорода и ток уменьшается. Процесс выделения кислорода, по-видимому, заканчивается по достижении потенциала, соответствующего точке  $H$ . При  $E > E_H \approx 2,6$  В электронный ток становится незначительным, а протекающий ионный ток приводит к дальнейшему росту толщины оксидной пленки (кривая 1'). Характерно, что на основании кривой 1 можно определить толщину оксидной пленки по достижении потенциала  $E_H$ , если принять, что постоянная анодирования для алюминия равна 1,4 нм/В. В этом случае толщина оксидной пленки при  $E = E_H$  будет равна:

$$h_{\text{окс}} = 1,4(E_H - E_E) = 1,4(2,6 + 0,6) = 4,48 \text{ нм},$$

что весьма близко соответствует общеизвестной критической туннельной толщине диэлектрической пленки, оцениваемой величиной в 5 нм.

Рассмотрев основные закономерности поведения поляризационной (кинетической) кривой на самой начальной стадии роста оксидной пленки, можно легко объяснить характер изменения кривых 2 и 3.

Как можно видеть из кривых 2 и 2', частичное удаление исходной оксидной пленки приводит к смещению точки  $A$  вправо, сглаживанию пика в точке  $D$  и  $G$ , постоянству емкости вплоть до положительных значений потенциала, что свидетельствует о более раннем наступлении стадии пассивности и снижению скорости реакции выделения кислорода. При наличии исходной пленки, превышающей туннельную толщину (кривая 3), кинетическая кривая переходит через ноль при  $E = 0$  и до точки  $M$  имеет вид, характерный для вольтамперной характеристики обычного омического сопротивления, когда протекает лишь малый электронный ток. Емкость при этом (кривая 3) имеет постоянную величину.

В момент  $E = E_M$  наступает электрохимический пробой исходной пленки, через нее начинает течь ионный ток, приводящий к дальнейшему увеличению толщины оксидной пленки.

Таким образом, использование предварительного катодного растворения исходной поверхностной пленки позволило записать кинетическую кривую начальной стадии роста плотного оксида алюминия, определить потенциалы характерных точек и установить влияние поверхностной пленки на кинетику начальной стадии роста. Следует отметить, что изменение концентрации электролита для плотного анодирования или его состава качественно не изменяет ход кинетической кривой, но позволяет проследить влияние различных добавок на характерные стадии зарождения и роста плотных оксидов, что весьма важно для получения воспроизводимых результатов по их структуре и свойствам.

### Заключение

Приведены обоснование и методика записи кинетических (поляризационных) зависимостей начальной (от  $-2$  В) стадии зарождения и роста плотных оксидов алюминия, а также соответствующие им кривые изменения емкости при анодировании в 1%-ом растворе лимонной кислоты. Установлено влияние исходного состояния поверхности алюминия на кинетику роста плотного оксида на начальной стадии анодирования. Произведен детальный анализ различных стадий кинетики.

# ORIGIN AND GROWTH KINETICS OF DENSE ANODIC ALUMINA

V.A. SOKOL, V.A. YAKOVITSEVA, D.I. CHUSHKOVA

## Abstract

Grounds for the research presented and the technique for the recording of kinetic (polarization) dependencies of the initial (from  $-2$  V) stage of the origin and growth of dense anodic alumina are discussed. An influence of the starting aluminum surface on the kinetics of the initial stage was determined. The detailed analysis of various kinetic stages was made. Measurement results of the specific capacity and its variation during the oxide film growth are submitted.

## Список литературы

1. Сокол В.А. Анодные оксиды алюминия. Минск, 2011.
2. Такахаси Х., Нагаяма М. // Киндзоку хемэн гидзюцу. 1985. Т. 36, №3. С. 10–17.
3. Такахаси Х., Хирочи Т., Нагаяма М. // Киндзоку хемэн гидзюцу. 1985. Т. 36, №4. С. 11–16.
4. Палеолог Е.Н., Акимов Г.В. // Труды института физической химии. 1951. Вып. 2. С. 5–21.
5. Alwitt R.S. // Electrochem.Soc. 1967. Vol. 114, №8. P. 843–848.
6. Голубкова В.И., Котоусова И.С., Лаверко Е.Н., и др. // Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты. 1979. Вып. 5. С. 16–27.
7. Bernard W.J., Florio S.M. // Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132, №10. P. 2320–2323.
8. Kobayashi K., Shimizu K., Nishibe H. // Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133, № 1. P. 140–141.
9. Томашев Н.Д. // Коррозия металлов и сплавов. 1963. С. 5–43.