

УДК 621.315.592

РАСЧЕТ ДЖОУЛЕВА ТЕПЛА ВНУТРИ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ АНОДИРОВАНИИ

П.С. КАЦУБА, А.А. ЛЕШОК, В.Б. ВЫСОЦКИЙ, С.К. ЛАЗАРУК

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

Поступила в редакцию 17 апреля 2012

Обсуждается выделение джоулева тепла в ходе процесса электрохимического анодирования алюминия в электролитах на основе водных растворов серной и щавелевой кислот. Разработаны модель, алгоритм и проведен расчет тепловой мощности, выделенной в единице объема барьерного слоя оксида алюминия с различной пористостью пленки. Установлено, что при низкой пористости исследуемых структур тепловыделение в области границы дна поры значительно превышает тепловыделение в других областях пористого оксида, что приводит к локальному разогреву этих мест и появлению микроплазменных образований во время процесса анодирования. Приведены рекомендации по увеличению эффективности теплоотвода, позволяющие улучшить равномерность формируемых пористых пленок.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, алюминий, барьерный слой, оксид алюминия, джоулево тепло.

Введение

Пористый оксид алюминия широко используется в микроэлектронных устройствах в качестве внутриуровневого диэлектрика СБИС [1]. Но особый интерес вызывает использование упорядоченной структуры этого материала в наноэлектронных системах [2,3]. Самоорганизация структуры пористого оксида алюминия наблюдается при проведении процесса анодирования при высоких плотностях тока формовки [4]. При этом в процессе анодирования внутри анодного оксида выделяется джоулево тепло, что в значительной степени влияет на кинетику анодного процесса и регулярность формируемой пористой структуры. В данной работе проведен расчет плотности выделяемого джоулева тепла (тепловой мощности, выделенной в единице объема) внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия и даны рекомендации по увеличению эффективности теплоотвода, позволяющие улучшить равномерность формируемых пористых пленок.

Результаты и их обсуждение

Для расчета использовали следующие исходные данные: режимы формирования пористого оксида алюминия и геометрия формируемых пленок, представленные в работах [5,6]. В частности анодирование проводили при плотности тока (j_a) 200...2000 А/м² и напряжении (U_a) 100-200 В в электролитах на основе водных растворов серной и щавелевой кислот.

На рис. 1 приведена конфигурация ячеек пористого оксида алюминия, полученных электрохимическим анодированием, для трех случаев пористости: 1%, 3% и 10%. Обозначим через R_p – радиус сферического сектора дна поры (граница раздела электролит-оксид), R_s – радиус сферического сектора гексагональной ячейки (граница раздела оксид-металл), φ – угол сферического сектора ($\varphi = 2\alpha$), L – расстояние между центрами пор, H – толщину барьерного слоя.

Одиночная ячейка пористого оксида алюминия состоит из гексагональной призмы с цилиндрической порой в центре и барьерного слоя на границе с металлической поверхностью [7]. Барьерный слой – это пространство между сферическими поверхностями шаровых секторов с радиусами R_P и R_S и общим телесным углом 2α .

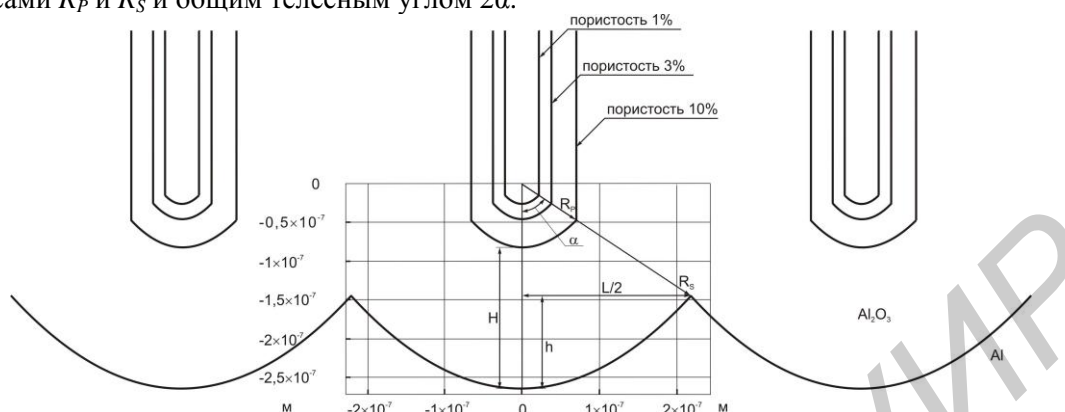


Рис. 1. Поперечное сечение гексагональных ячеек пористого оксида алюминия для пленок с пористостью 1%, 3%, 10% (масштабная сетка показана для пористых оксидов, сформированных при $U_a = 200$ В)

Значения использованных при расчетах параметров соответствовали пленкам, полученным в водном растворе щавелевой кислоты при концентрации от 0,01 до 1,0 моль и составляли: $j_a = 200$ А/м², $U_a = 200$ В, $L = 5 \cdot 10^{-7}$ м, $R_S = 3 \cdot 10^{-7}$ м.

Пористость – это отношение объема внутриворонного пространства к объему всей гексагональной ячейки пористого оксида алюминия. Учитывая то, что толщина пористого оксида алюминия значительно превосходит толщину барьерного слоя, пористость может быть определена из формулы:

$$P = \frac{S_{\text{pore}}}{S_{\text{cell}}}, \quad (1)$$

где S_{pore} – площадь поперечного сечения поры с радиусом R_P ; S_{cell} – площадь поперечного сечения гексагональной ячейки.

Площадь гексагональной ячейки рассчитывали по формуле для площади правильного шестиугольника, где $L/2$ – это радиус вписанной в шестиугольник окружности:

$$S_{\text{cell}} = 2\sqrt{3} \cdot \left(\frac{L}{2}\right)^2 = \frac{\sqrt{3}}{2} L^2. \quad (2)$$

Площадь поперечного сечения поры с радиусом R_P рассчитывали по формуле площади круга:

$$S_{\text{pore}} = \pi \cdot R_P^2, \quad (3)$$

где r – радиус поперечного сечения поры;

Теперь, используя формулы (1–3), можем рассчитать радиус поры (R_P) для любого случая пористости:

$$R_P = L \sqrt{\frac{\sqrt{3} \cdot P}{2\pi}}. \quad (4)$$

Мы будем рассматривать стационарный случай и полагать, что ток равномерно распределяется по всей площади на границе алюминий – анодный оксид алюминия. Соответственно, ток, протекающий через единицу площади, будет также равномерно распределяться на все гексагональные ячейки. Ток в каждой гексагональной ячейке течет через дно поры с площадью S_r (рис. 2), где S_r – площадь сегмента сферы с радиусом r .

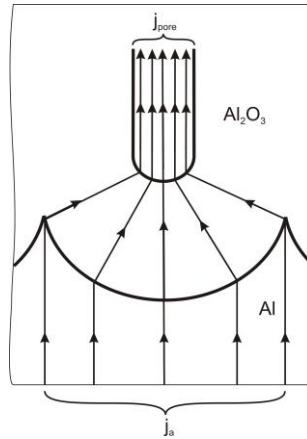


Рис. 2. Схема протекания электрического тока в ячейке пористого оксида алюминия при анодировании

Тогда плотность тока на дне поры (j_{pore}) можно рассчитать следующим образом:

$$j_{\text{pore}} = \frac{j_a \cdot S_{\text{cell}}}{S_{\text{pore}}} = \frac{j_a}{P}. \quad (5)$$

Для того, чтобы рассчитать удельное сопротивление материала барьерного слоя, поделим барьерный слой на сегменты шара с радиусами от R_p до R_s и углом φ , вычислим площадь сферической поверхности каждого сегмента и плотность протекающего через них тока, затем проинтегрируем по всей толщине барьерного слоя.

Согласно принятой нами двумерной модели сферической поверхности шарового сегмента (рис. 1) угол φ равен 2α . Для его расчета рассмотрим прямоугольный треугольник с катетом $L/2$ и гипотенузой R_s . Синус угла равен отношению противолежащего катета к гипотенузе:

$$\sin \alpha = \frac{L}{2R_s}. \quad (6)$$

Тогда

$$\varphi = 2\alpha = 2 \left(\arcsin \frac{L}{2R_s} \right). \quad (7)$$

Площадь сферической поверхности шарового сегмента (S_{segm}) рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{segm}} = 2\pi \cdot r \cdot h, \quad (8)$$

где h – высота шарового сегмента. Высоту шарового сегмента можно вычислить через гипотенузу (r) и угол (α):

$$h = r \cdot (1 - \cos \alpha). \quad (9)$$

Тогда площадь сферической поверхности шарового сегмента будет равна:

$$S_{\text{segm}}(r) = 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha). \quad (10)$$

Плотность тока в шаровом сегменте с радиусом r будет равна отношению площади поперечного сечения поры к площади сегмента радиуса r , умноженного на плотность тока в поре:

$$j_a(r) = j_{\text{pore}} \frac{S_{\text{segm}}(r)}{S_{\text{pore}}}. \quad (11)$$

Рассчитаем удельное сопротивление материала барьерного слоя. Сопротивление проводника длиной l рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S}. \quad (12)$$

Сила тока:

$$I_a = j_a \cdot S. \quad (13)$$

Из формул (12) и (13) получаем:

$$U_a = I_a \cdot R = j_a \cdot \rho \cdot l. \quad (14)$$

Проинтегрировав по всей толщине барьерного слоя получим:

$$\int_0^U dU_a = \int_{R_p}^{R_s} j_a(r) \cdot \rho \, dr, \quad (15)$$

$$\rho = \frac{U_a}{\int_{R_p}^{R_s} j_a(r) \, dr}. \quad (16)$$

Для разных значений пористости мы считали удельное сопротивление материала одинаковым. Тепловую мощность, выделяемую в проводнике длиной l и площадью S , можно рассчитать по формуле:

$$Q = I_a^2 \cdot R = (j_a \cdot S)^2 \cdot \rho \cdot \frac{l}{S} = j_a^2 \cdot \rho \cdot l \cdot S. \quad (17)$$

Для того, чтобы определить тепловую мощность, выделяемую в единицы объема, необходимо общее количество теплоты разделить на длину проводника и на его площадь:

$$Q_{уд} = \frac{Q}{l \cdot S} = j_a^2 \cdot \rho. \quad (18)$$

Для нашего случая значение плотности тока зависит от расстояния до дна поры. Тогда удельное количество теплоты (q), выделяемое в единице объема, можно рассчитать по формуле:

$$q(r) = (j_a(r))^2 \cdot \rho. \quad (19)$$

Построим графики мощности тепловыделения для трех значений пористости: 1%, 3% и 10%. На рис. 3 представлены результаты расчета мощности тепловыделения в единице объема.

По оси координат приведены относительные значения толщины барьерного слоя, где нулевая точка соответствует границе электролит – барьерный слой, а 100%-ное значение соответствует границе раздела металл – барьерный слой.

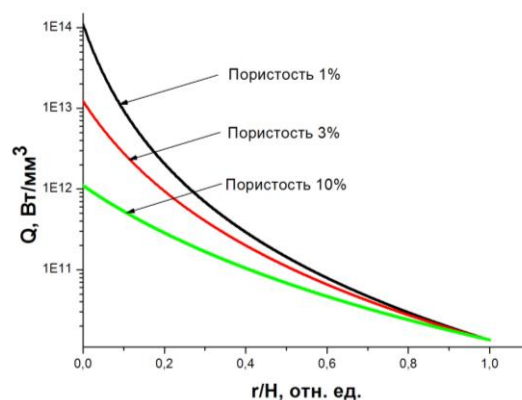


Рис.3. Пространственное распределение тепловой мощности, выделенной внутри барьерного слоя от дна поры (нулевое значение оси координат) до границы оксид-металл (единичное значение оси координат) для пленок различной пористости

Результаты расчета показывают, что плотность выделяемого джоулевого тепла в барьерном слое на границе с электролитом более чем на порядок выше аналогичной величины на границе барьерного слоя с алюминием (см. рис. 4). Таким образом, самым горячим местом является граница раздела барьерный слой – электролит на дне поры.

Учитывая тот факт, что средняя температура барьерного слоя во время процесса анодирования может превышать температуру электролита более чем на 100°C, а температура внутри барьерного слоя линейно зависит от плотности джоулевого тепла, можно предположить, что в локальных областях микроплазменного пробоя температура достигает 1000°C и более. В подтверждение этого свидетельствуют фотографии светоизлучающих точек на поверхности пористого оксида алюминия во время анодного процесса при плотности тока формовки 2000 А/м² (см. рис. 5). Именно при таких режимах средняя температура барьерного слоя превышала 100°C [6], а наблюдаемые в оптическом микроскопе светящиеся точки, по всей видимости, соответствуют микроплазменным образованиям, световая температура которых превышает 1000°C. Время жизни наблюдаемых микроплазменных образований составляет доли секунд. Можно предположить, что появление микроплазм является причиной осцилляций, наблюдаемых другими авторами [8] при проведении анодного процесса при высоких напряжениях формовки.

Наиболее эффективными способами рассеивания выделяемого тепла являются проведение процесса анодирования при низких температурах электролита (в частности при температурах ниже 0°C); интенсивное перемешивание электролита; использование маскирующих покрытий для обрабатываемой поверхности с целью локализации анодного процесса; проведение процесса анодирования в менисковой области электролита.

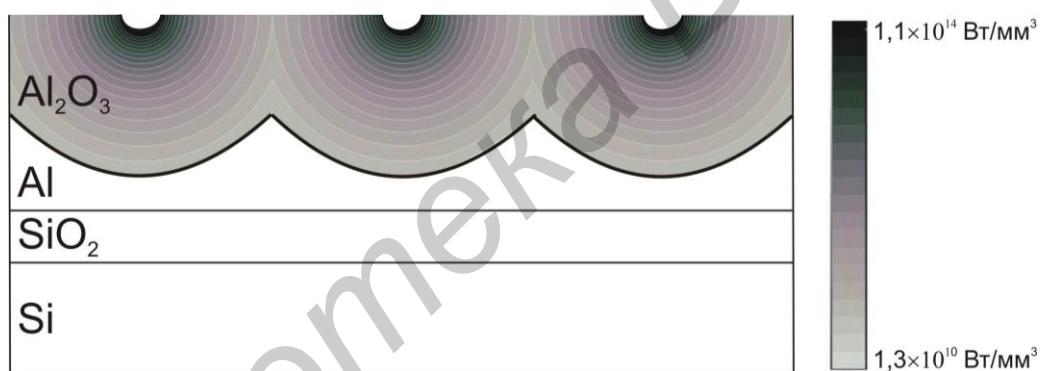


Рис. 4. Схематическое представление объемной мощности тепловыделения внутри барьерного слоя в поперечном сечении элементарных ячеек пористого оксида алюминия.

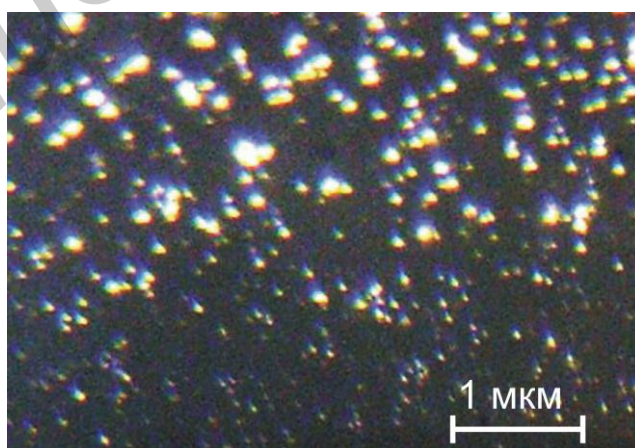


Рис. 5. Микроплазменные образования, наблюдаемые при помощи оптического микроскопа во время пористого анодирования алюминия при плотности тока формовки 2000 А/м².

Заключение

Проведен расчет тепловой мощности, выделенной внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия при анодировании. Полученные результаты показывают, что при низкой по-

ристости оксидов джоулево тепловыделение в области границы дна поры может значительно превышать тепловыделение в других областях пористого оксида, что приводит к локальному разогреву этих мест и появлению микроплазменных образований во время процесса анодирования.

JOULE HEAT CALCULATION IN POROUS ALUMINA BARRIER LAYER DURING ELECTROCHEMICAL ANODIZING PROCESS

P.S. KATSUBA, A.K. LESHOK, V.B. VYSOTSKIY, S.K. LAZAROUK

Abstract

Heat-segregation calculations inside porous alumina barrier layer have been performed. It is shown that Joule heat on pore bottom surface is four orders of magnitude greater than in other porous oxide areas. This effect leads to local heating of this areas and microplasma formations during anodizing process. The recommendations about the heat dissipation efficiency increasing in order to improve the uniformity of the structures have been advised.

Список литературы

1. *Lazarouk S., Katsouba S., Leshok A., et. al.* // *Microelectronic Engineering*. 2000. Vol. 50. №1-4. P. 321–327.
2. *Katsuba P., Jaguiro P., Lazarouk S., et. al.* // *Physica E. Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2009. Vol. 41. P.931–934.
3. *S.K. Lazarouk, A.A. Leshok, V.A. Labunov, et. al.* // *Semiconductors*. 2005. Vol. 39. №1. P. 149–152.
4. *Chu S., Wada K., Inoue S., et. al.* // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 2115.
5. *Lazarouk S., Baranov I, Maello G., et. al.* // *Journal of Electrochemical Society*. 1994. Vol. 141. P. 2556–2559.
6. *Lazarouk S., Sasinovich D., Borisenko V., et. al.* // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 107. P. 1–5.
7. *Юнг Л.* // *Анодные оксидные пленки*. Л., 1961.
8. *Lee W., Kim J., Cosele V.* // *Adv. Funct. Mater.* 2010. Vol. 20. P. 21–27.