УПРОЧНЯЮЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ СТОЛБИКОВО-МАТРИЧНЫХ НАНОСТРУКТУР АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ТАНТАЛА

Горох Г.Г.[1], Плиговка А.Н.[1], Лозовенко А.А.[1], Пашечко М.И.[2]
(БГУИР[1], ЛПИ[2],г. Минск[1], г. Люблин[2],Беларусь[1], Польша[2])
Тел.: +375 (17) 2938047; E-mail: gorokh@bsuir.by

Abstract: *The unique planar anodic oxide films with the column-matrix nanostructures were formed by vacuum deposition and electrochemical anodizing layers of aluminium and tantalum. Themorphological, structural and micromechanical propertieswere investigated. It was found that the obtained nanostructures were composed of a continuous layer of anodic tantalum oxide located under the porous anodic alumina with pores filled of tantala columns. It was shown that it is possible to select such modes of vacuum deposition and electrochemical anodizing in which the columns are completely fill the pores of anodic alumina forming a planar nanostructure. The micromechanical properties of composite films were characterized by high hardness characteristics.*
Keywords: *nanoporous anodic alumina, anodic tantala, strengthening coatings, friction coefficient.*

Оксиды тантала и алюминия уже всесторонне изучены, благодаря чему находят широкое применение как однослойные оксидные пленки, а также как композиционные структуры из слоев оксидов алюминия, тантала и других вентильных металлов, которые получают анодным окислением, вакуумным напылением и термическим отжигом в среде кислорода. С распространением использования пористого анодного оксида алюминия в микроэлектронных технологиях, стали развиваться методы формирования наноструктур и наноструктурированных пленок с применением матриц из модифицированного АОА. Ярким примером такого наноструктурирования могут быть способы формирования наносеток [1, 2] и наностолбиков [3, 4, 5] из АОТ. Особый интерес представляют наностолбики АОТ с их уникальной возможностью заполнять поры АОА и управляемо варьировать их морфологически-структурными характеристиками, что позволяет формировать наноматериалы с высокими и контролируемыми электрофизическими и микромеханическими свойствами.

В данной работе с помощью методов вакуумного напыления и электрохимического анодирования были сформированы уникальные анодно-оксидные пленки со столбиково-матричной наноструктурой и исследованы их морфологические, структурные, электрофизические и микромеханические свойства.

Для проведения экспериментальных исследований в качестве исходных образцов использовали двухслойные системы Al/Ta, напыленные на кремниевые пластины. Толщина слоев Ta составляла 22 до 150 нм, толщина слоев Al ~1000 нм. В качестве базового электролита для анодирования Al на подслое Ta был выбран 0,2 М водный раствор щавелевой кислоты (ЩК) [2, 4, 5]. Для плотного анодирования слоев Al использовали 0,5 М водный раствор борной кислоты (БК). Для анодирования применяли специально разработанные электрохимические ячейки цилиндрического типа разного диаметра из фторопласта с токоподводом по кольцевому участку, который не подвергался воздействию электролита во время анодирования. В качестве катода применяли спиральный вольфрамовый электрод. Первый этап анодирования проводили при стационарном напряжении 53 В, что соответствует нормальному росту пленки с оптимальной толщиной и плотностью пор для данного электролита [4]. Затем сформированная пористая пленка была стравлена до оставшегося слоя алюминия. Второй этап анодирования текстурного остатка слоя алюминия проводили в $5 \cdot 10^{-4}$ М водном растворе ЩК, разворачивая напряжения от 0 до 45 В с постоянной скоростью

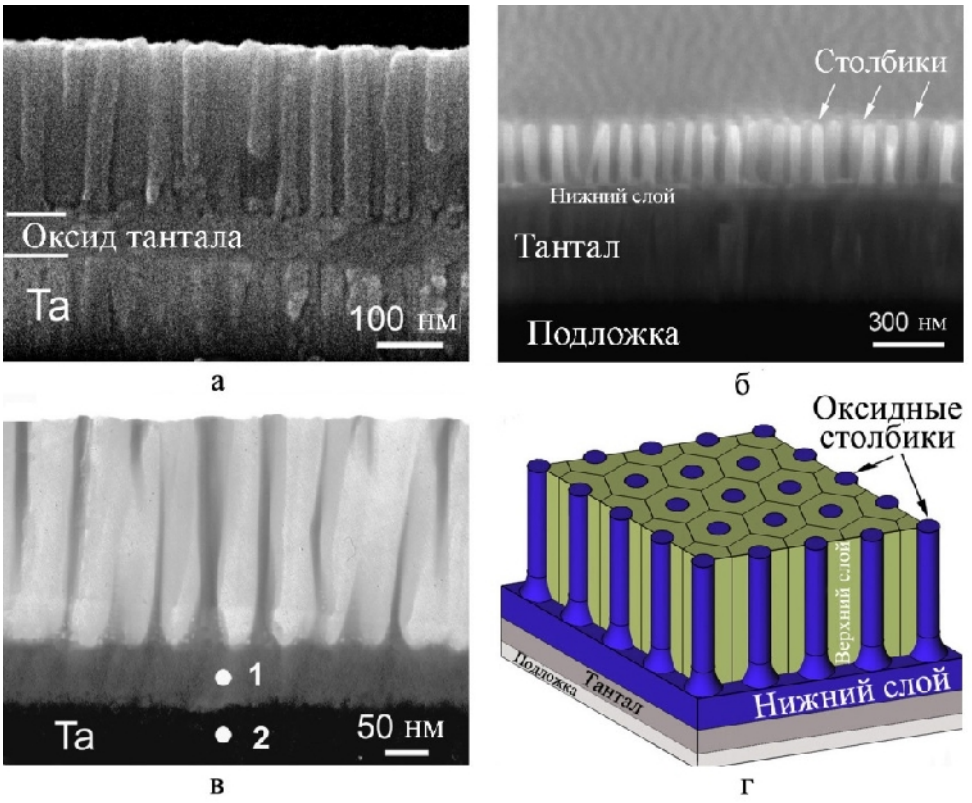
развертки 1 В/с. На этом этапе верхняя часть слоя алюминия с отпечатками пор превратилась в плотный АОА, что подготавливает структуру для дальнейшего анодирования, ограничивая количество зарождающихся пор на алюминиевой поверхности вследствие формирования границы раздела пленка/металл [7]. Третий и последний этап анодирования проводится в 0,2 М водном растворе ЩК при напряжении 53 В до образования пористого АОА через весь оставшийся слой алюминия до подслоя тантала. Как только барьерный слой пористого АОА соприкасается с подслоем тантала, происходит его локальное окисление через поры АОА и продолжается до формирования массива наноструктурных танталовых оксидных островков на границе раздела. Далее образцы реанодировали в 0,5 М водном растворе БК, разворачивая напряжения при постоянном токе со скоростью 0,1 В/с от нуля до более высокого значения (далее напряжение реанодирования, E_r). Высоковольтное реанодирование двухслойной системы Al/Ta локально поглощает оставшийся металлический тантал под порами АОА с одновременным формированием оксидных наностолбиков, заполняющих поры матрицы АОА [5]. На этапе реанодирования в начале развертки напряжения реанодирования ионный ток не течет через сформированный слой пористого АОА вследствие наличия потенциального барьера, создаваемого танталовыми оксидными наноостровками. Однако, когда напряжения реанодирования E_r достигает 45 В, ионный ток через оксидные островки начинает расти. Далее, примерно через 8 мин анодный ток достигает и стабилизируется на значении 160 мкА/см^2. При этом напряжение реанодирования E_r равняется, например, 450 В, а анодирование продолжается в потенциостатическом режиме, пока ток не упадет до значения 20 мкА/см^2 [4].

Электронно-микроскопические изображения матриц АОА с заполненными порами столбиками АОТ, а также их схематическое изображение представлены на рисунке 1. Все изображения скола можно условно разделить на четыре части: верхний слой анодного оксида h_{up}, состоящий из пор АОА, заполненных наноразмерными столбиками АОТ, слой сплошного АОТ h_{low}, слой непроанодированной пленки Та, и кремниевая подложка. Графики зависимости толщины h_{up}, h_{low} и общей толщины сформированной диэлектрической пленки $h_{tot}=h_{up}+h_{low}$ от E_r представлены в работе [5].

Из рисунка 1, а видно, что металлический тантал поликристаллический, с характерными для магнетронного напыления пленок стержнеобразными зернами. На рисунке 1, б представлены изображения с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) нарезанных на ультрамикротоме и специально приготовленных пленок со столбиково-матричной наноструктурой на поверхности алюминиевой фольги. Напыленный алюминий был полностью проанодирован. Темная полоса между металлическим Та и АОА, очевидно, плотный АОТ. Оксидные столбики, отличающиеся по цвету, выходят из темной полосы и заканчиваются у поверхности АОА, полностью заполняя поры. Полоса и столбики представляют собой области, состоящие из оксида Та, определяемые значительным рассеиванием электронов, что и выделяет столбики из АОА.

Некоторые столбики выглядят разорванными или неравномерными по толщине вдоль пор АОА – это последствия приготовления образцов для ПЭМ. Схематический вид планарной пленки с наноразмерной столбиково-матричной внутренней структурой представлен на рисунке 1, г. Из электронных микроизображений рисунка 1 и других многочисленных изображений образцов после реанодирования, не представленных в этой работе, видно, что средний диаметр столбиков (диаметр эквивалентной окружности) составил 50 нм, что в 2,5 раза больше чем средний размер пор для данного АОА (20 нм). Ранее были представлены результаты [5] о соотношении размеров пленок со столбиково-матричной наноструктурой и напряжений реанодирования, однако не были определены соотношения толщин исходных металлов для формирования

полностью беспористых планарных структур.



а, б – сканирующая электронная микроскопия; *в* – просвечивающая электронная микроскопия; *г* – 3D модель

Рис. 1. Изображения столбиково-матричных наноструктур, сформированных методом анодирования двухслойной системы Al/Ta в 0,2 М растворе щавелевой кислоты и реанимированной в 0,5 М растворе борной кислоты

На рисунке 2 представлены зависимости толщины Al от толщины Ta и их зависимость от напряжения реанодирования, при которых без дополнительных операций в результате реанодирования можно сформировать полностью диэлектрическую планарную беспористую структуру.

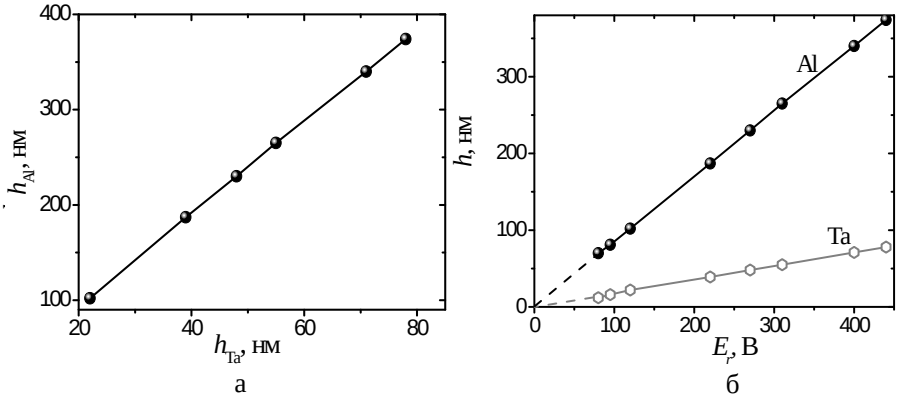


Рис. 2. Зависимость толщиныAl от толщины Ta *(а)* и зависимость толщины Al и Ta от напряжения реанодирования *(б)*

Таким образом, определены условия формирования планарных беспористых

пленок со столбиково-матричной наноструктурой (рисунок 2, *а*):

$$h_{Al}=4{,}8\cdot h_{Ta}-3\ . \quad (1)$$

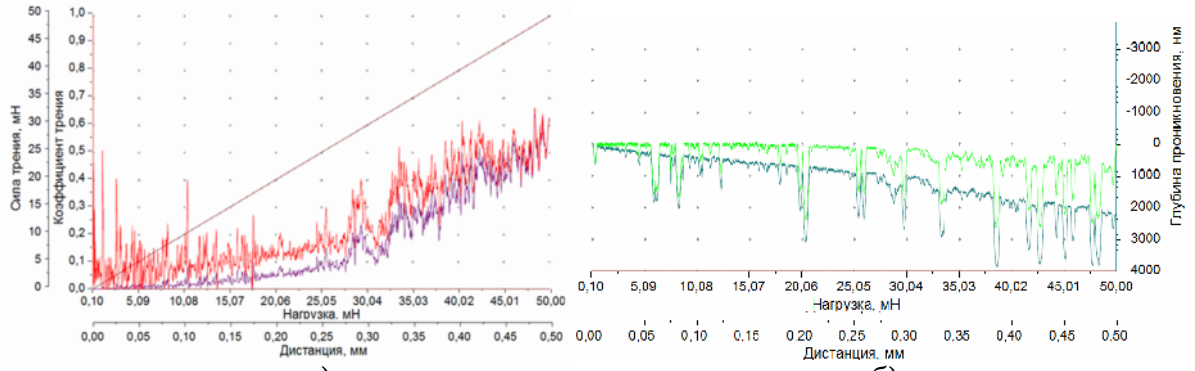
Толщину напыленного алюминия и тантала можно рассчитать в соответствии с графиком на рисунке 2, б через напряжения реанодирования:

$$h_{Al}=0{,}85\cdot E_r-3, \quad (2)$$

$$h_{Ta}=0{,}18\cdot E_r-1\ . \quad (3)$$

Трибологические и механические свойства столбиково-матричных анодных оксидных композитных пленок проводили с использованием NanoScratchTester (NST) и UltraNanoHardnessTester (UNHT) CSM Instruments. Скретч-тестером путем линейного царапания кантилевером ST-322 с алмазным наконечником радиусом 2 мкм, двигающимся вдоль поверхности структуры со скоростью 0,01 мм/с, при возрастающей нагрузке на конце кантилевера от 0,1 до 50 мН со скоростью 1 мН/с проводили измерения силы трения, коэффициента трения, устойчивости поверхности, глубины проникновения кантилевера относительно исходной толщины пленки от нагрузки.

Полученные зависимости силы трения, коэффициента трения и глубины проникновения кантилевера от приложенной нагрузки приведены на рисунке 3.



а) *б)*

Рис. 3. Зависимость силы трения, коэффициента трения *(а)* и глубины проникновения кантилевера *(б)* от приложенной нагрузки после шестого прохода

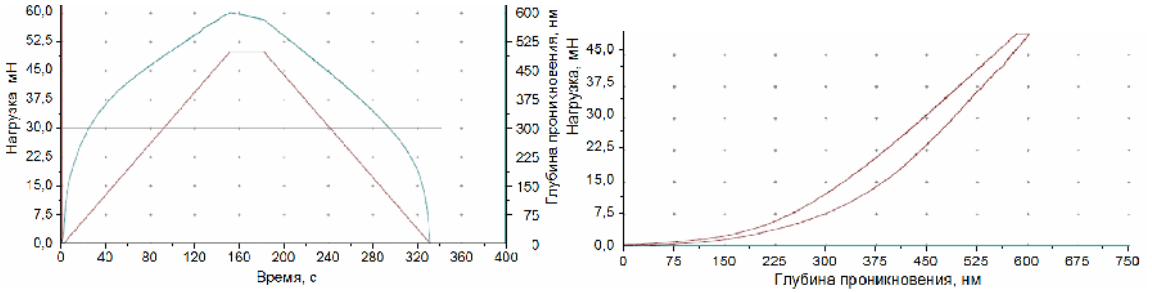
Результаты исследований показали высокую механическую прочность композитных матрично-столбиковых анодных оксидных пленок: при максимальной нагрузке 50 мН глубина проникновения алмазной иглы диаметром 2 мкм не превысила 20% от 1,5 мкм пленки после первого прохода и 50% после шестого прохода. Показана нелинейная зависимость силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения кантилевера от прикладываемой нагрузки, при этом коэффициент трения слабо изменяется при нагрузках до 20 мН.

Наноиндентирование осуществлялось с применением трехгранных алмазных инденторов Берковича. Опыты проводились при максимальных нагрузках P_{max} – 10, 30 и 50 мН. Процедура заключалась в нагружении индентора до P_{max} со скоростью 20 мН/мин и выдержке в течение 30 с и последующей разгрузке. Для каждого значения P_{max} для исследуемого образца выполнялось по 5 уколов для определения среднего значения микротвердости и модуля упругости. Анализ диаграмм наноиндентирования (рисунок 4) проводили по методике Оливера-Фарра [6]. Данные по средним значениям микротвердости и модуля упругости представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Микротвердость (H) и модуль упругости (E_p)

P_{max}	Глубина, h	H, МПа	E_p, ГПа
50 мН	610нм	7056,2	93,5
30 мН	460нм	4983,2	84,9
10 мН	330нм	4630,7	87,0

Из приведенных данных видно, что средние значения модуля упругости и микротвердости практически не менялись при нагрузках 10 и 30 мН, но при нагрузке 50 мН значительно выросло.



а) *б)*

Рис. 4. Кинетика индентирования *(а)* и P-h диаграмма *(б)* анодированной системы Ta/Al

Таким образом, методами вакуумного напыление и электрохимического анодирования в 0,2 М растворе ЩК с последующим реанодированием до более высокого напряжения сформированы анодно-оксидные столбиково-матричные наноструктуры. Установлено, что столбиково-матричная пленка состоит из сплошного слоя плотного АОТ, расположенного под слоем пористого АОА, поры которого заполнены столбиковым АОТ. Высотой АОТ можно управлять через изменение напряжения реанодирования. Определена зависимость между исходными металлическими пленками тантала и алюминия и напряжением реанодирования, при которых столбики АОТ полностью заполняют поры АОА, но не переполняют их, в результате чего получается планарная беспористая наноструктура. Также были получены результаты исследования микромеханических характеристик столбиково-матричных наноструктур, которые оказались сопоставимы со свойствами специальной нанокерамики.

Список литературы: 1. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film / A. Mozalev, M Sakairi, I SaekiH Takahashi // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 48. – P. 3155–3170. **2.** The growth and electrical transport properties of self-organized metal/oxide nanostructures formed by anodizing Ta-Al thin-film bilayers / A. Mozalev, G. Gorokh, M. Sakairi, H. Takahashi // Journal of Materials Science. – 2005. – Vol. 40. – P. 6399-6407. **3.** Anodic film growth on Al layers and Ta–Al metal bilayers in citric acid electrolytes / A. Mozalev, I. Mozaleva, M. Sakairi, H. Takahashi / ElectrochimicaActa. – 2005. – Vol. 50. – P. 5065–5075. **4.** Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si / A. Mozalev, A.J. Smith, S. Borodin, A. Plihauka, A.W. Hassel, M. Sakairi, H. Takahashi // ElectrochimicaActa. – 2009. – Vol. 54. – P. 935-945. **5.** Structure, Morphology, and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta-Al Bilayers / A. Mozalev, M. Sakairi, H. Takahashi // J. Electrochem. Soc. – 2004. – Vol. 151. – P. F257-F268. **6.** Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // Journal of materials research – 1992. – № 6. – P. 1564-1583.