

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621. 315

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЕЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА Al–Al₂O₃
ПРИ ГЛУБОКОМ ЛОКАЛЬНОМ АНОДИРОВАНИИ Al**

В.А. СОКОЛ, Д.Л. ШИМАНОВИЧ, В.С. СЯКЕРСКИЙ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 4 июня 2009*

Представлена теоретическая модель поведения границы раздела плотный–пористый оксид алюминия в процессе роста пористого оксида в присутствии маски из плотного оксида. Исследованы реальные профили бокового ухода под маску на границе раздела Al–Al₂O₃ при глубоком локальном анодировании Al (до 150 мкм). Проведен сравнительный анализ таких профилей бокового ухода в присутствии фоторезистивной маски и маски из плотного анодного оксида. Показано, что маскирование плотным Al₂O₃ является наиболее эффективным и надежным при длительном толстослойном пористом анодировании (боковой уход не превышает 10% от толщины оксида).

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое анодирование, плотный оксид алюминия, пористый оксид алюминия, фотолитографическая маска, коэффициент объемного роста.

Введение

Использование электрохимического процесса анодирования при создании качественных многоуровневых систем межсоединений гибридных интегральных микросхем принципиально отличается от традиционного применения, прежде всего тем, что он должен быть селективным, т.е. образование оксида должно происходить не по всей поверхности подложки, а лишь в строго локализованных местах.

Именно это обстоятельство и подчеркивает, что вопросы, связанные с процессом маскирования, стали одними из определяющих в технологии глубокого локального анодирования. Как известно, обязательны два вида маскирования–маскирование фоторезистом и плотными анодными оксидами. При использовании каждого из них возникают свои специфические проблемы из-за повышенной агрессивности электролитов, наличия электрического поля, положительного коэффициента объемного роста при превращении Al в Al₂O₃ и длительности процесса электрохимического окисления в локализованных местах.

В работе исследованы профили бокового ухода под маску на границе раздела Al–Al₂O₃ при глубоком локальном анодировании Al и проведен сравнительный их анализ в присутствии фоторезистивной маски и маски из плотного анодного оксида.

Теоретическая часть

Рассмотрим маскирование фоторезистивным слоем для формирования в пробельных местах плотного Al₂O₃, т.е. зону раздела "плотный оксид–фоторезист" и рассчитаем коэффициент объемного роста при превращении Al в Al₂O₃. Сформированный плотный Al₂O₃ в дальнейшем будет использоваться в качестве маски при длительном пористом анодировании.

Ввиду того что рост оксида происходит за счет массопереноса под действием электрического поля, можно считать, что увеличение его объема по отношению к объему израсходованного металла будет проявляться лишь в увеличении толщины оксида. В этом случае элементарные объемы металла V_M и выращенного на его основе оксида V_o , будут, соответственно, равны:

$$V_M = a_M^3 \text{ и } V_o = a_M^2 a_o, \quad (1)$$

где a_M — величина грани элементарного кубика металла; a_o — толщина оксида, выращенного на площади a_M^2 из металла, толщиной a_M .

Если обозначить объем атома металла через V_1 , то число атомов в объеме V_M будет равно:

$$n = a_M^3 / V_1. \quad (2)$$

Молекула оксида будет иметь также некоторый объем V_2 и если в ней содержится m атомов металла, то объем оксида, образовавшегося из n атомов металла, будет равен:

$$V_o = V_2 \frac{n}{m} = \frac{V_2 a_M^3}{V_1 m}. \quad (3)$$

Приравнивая (1) и (3), получаем выражение для определения коэффициента линейного роста оксида:

$$\lambda = \frac{a_o}{a_M} = \frac{V_2}{V_1 m}. \quad (4)$$

Объем молекулы Al_2O_3 вычислим как сумму составляющих их "ионных шаров", причем в этом случае необходимо брать не атомные, а ионные радиусы каждого из элементов. Из [1] имеем ионный радиус алюминия $R_{Al}=0,057$ нм при координационном числе 6. Так как для Al_2O_3 координационное число равно 12, то делаем поправку, которая связана с 12%-ным увеличением ионного радиуса [2]. С учетом этого принимаем $R_{Al}=0,06384$ нм. Для кислорода по Поллингу ионный радиус равен $R_o=0,14$ нм. Тогда объем молекулы Al_2O_3 будет равен:

$$V_2 = 2 \frac{4}{3} \pi (R_{Al})^3 + 3 \frac{4}{3} \pi (R_o)^3 = 0,03664 \text{ нм}^3. \quad (5)$$

Учитывая, что атомный радиус алюминия равен 0,143 нм [3], по формуле (4) определяем коэффициент линейного роста оксида, который оказывается равным:

$$\lambda = \frac{0,03664}{\frac{4}{3} \pi (0,143)^3} = 1,4967 \approx 1,5. \quad (6)$$

Таким образом, при формировании плотного оксида алюминия в локальных зонах, не защищенных фоторезистивной маской, величина выступа плотного оксида над поверхностью металла Δd_1 будет составлять половину толщины слоя Al, израсходованного на образование оксида Δd_2 , т.е. после снятия фоторезиста плотный оксид будет выступать над поверхностью металла на 1/3 его общей толщины, а боковой уход под маску Δh_0 при достаточной адгезии фоторезиста сравним с величиной 2/3 толщины плотного оксида. Профиль и боковой уход края маски из плотного оксида подобен профилю и боковому уходу при травлении [4, 5]. Однако ввиду малой толщины маски (150÷200 нм) боковой уход в применении к гибридной технологии оказывается незначительным.

Для установления основных закономерностей роста пористого оксида в присутствии маски из плотного оксида обратимся к рис. 1, где изображены последовательные стадии роста пористого оксида.

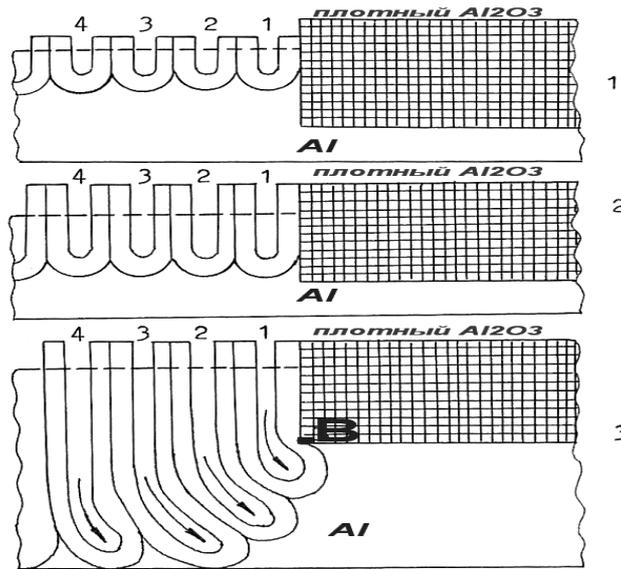


Рис. 1. Последовательные стадии роста пористого оксида в зоне раздела плотный оксид–пористый оксид

Здесь профиль маски из плотного оксида представлен в идеализированном виде для большей наглядности. На первой стадии, когда фронт роста пор не достиг границы раздела плотный оксид–металл, поры растут перпендикулярно поверхности алюминия (стадии 1 и 2). Когда указанная граница раздела достигнута, то крайние поры, начиная с первой, оказываются в необычной ситуации. Так, боковая стенка первой поры (стадия 3) в момент выхода за границу раздела плотный оксид–алюминий (точка В) начинает соприкасаться с металлом. Через боковую стенку, также как и через нижний барьерный слой на дне поры, начинает течь ионный ток. В результате одновременного растворения боковой стенки и ее роста происходит расширение и искривление канала поры в сторону алюминия под плотным оксидом. Искривление канала поры 1 приводит к аналогичному искривлению канала соседней поры 2, затем 3 и т.д. Увеличение площади дна этих пор и искривление канала ведет к усложнению гидродинамического обмена электролитом в реакционной зоне. В этой ситуации поток жидкости уменьшается обратно пропорционально квадрату извилистости [6], которая в данном случае равна отношению истинной длины поры к длине поры в случае ее вертикального роста на эту же глубину. Следовательно, извилистость будет максимальна в случае первой поры, удаление электролита со дна поры практически прекратится и ее рост резко замедлится. По мере удаления от первой поры извилистость уменьшается и на достаточном расстоянии становится равной единице, где поры продолжают расти вертикально. В результате искривления каналов крайних пор и замедления и прекращения их роста формируется своеобразный профиль пористого оксида.

Экспериментальная часть и результаты

На рис. 2,а представлено фото реального профиля, соответствующего зоне раздела плотный оксид–пористый оксид, полученного с помощью методики поперечного микрошлифа [7]. Для повышения разрешающей способности по профилю использовали алюминиевую подложку, на которой выращивали толстый (20 мкм) пористый оксид с последующим плотным анодированием. Этот оксид локально травили [8] до Al с использованием фоторезистивной маски. В локальных местах выращивали пористый оксид также толщиной 20 мкм и готовили поперечный шлиф, который фотографировали с использованием оптического микроскопа.

На рис. 2,б представлен поперечный разрез системы Al–Al₂O₃, полученной на алюминиевой подложке с исходной ее толщиной в 500 мкм после проведения двухстороннего глубокого пористого анодирования в 5%-ном щавелевокислом электролите в динамическом

режиме. С одной стороны анодирование осуществляли локально в зонах, не защищенных плотным Al_2O_3 , который служил маской, с обратной стороны пористое анодирование происходило по всей площади образца. Толщина сформированного пористого Al_2O_3 — 150 мкм. А на рис. 2, в представлен профиль, полученный после селективного к Al_2O_3 травления локально сформированного Al_2O_3 при наличии маски из плотного Al_2O_3 при таком длительном анодировании.

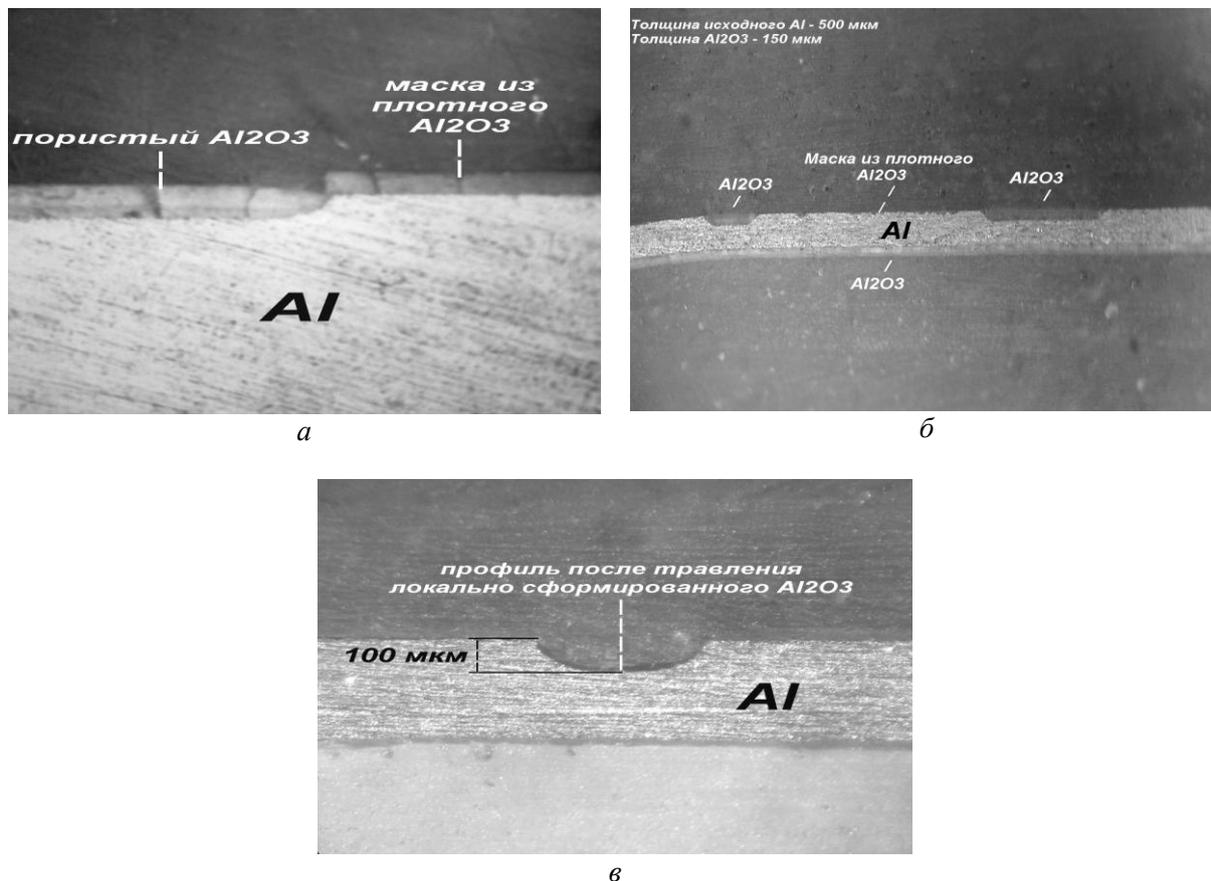


Рис. 2. Микрошлифы при маскировании плотным анодным оксидом

Из фото отчетливо видно, что край пористого оксида при соприкосновении с маской имеет характерный овальный профиль, принципиально отличный от профиля при травлении. Изучение серии аналогичных фотографий, полученных при разной толщине пористого оксида, показало, что боковой уход не превышает 10–12% от толщины оксида и что это в 8–10 раз меньше, чем боковые уходы при обычном химическом травлении. Этот факт убедительно подтверждает влияние искривления пор на краю оксида и замедление их роста, приводящее к резкому сужению зоны поданоирования. Следует, однако, отметить, что при маскировании оксидами значительные механические напряжения также имеют место. Зафиксированы случаи, когда в плотном маскирующем слое в процессе роста пористого оксида образовывались трещины. Через трещины проникал электролит и происходило анодирование под маской. Таких случаев не зафиксировано, когда маска из плотного оксида формировалась анодированием локальных зон, незащищенных фоторезистом, где она несколько "утоплена" в слой металла из-за коэффициента объемного роста. В целом маскирование оксидами является наиболее эффективным и надежным для любых электролитов для пористого анодирования.

Фотографии, представленные на рис. 3 позволяют провести сравнительную оценку бокового ухода границы раздела оксид–металл при длительном локальном анодировании с применением маскирования фоторезистом (даже с использованием адгезионного подслоя из тонкого пористого Al_2O_3 под фоторезистивной маской, который формировали в 5%-ном щавелевокислом электролите при $U=50$ В в течение 25 с) и с применением маскирования плотным Al_2O_3 , который формировали в 1%-ной лимонной кислоте при $U=240$ В. Пористое

аномирование проводили в 5%-ном щавелевокислом электролите в комбинированном режиме: гальваностатическом ($j=50 \text{ мА/см}^2$) и последующем потенциостатическом ($U=150 \text{ В}$) с формированием пористого Al_2O_3 толщиной 100 мкм. Как видно (рис. 3,б), наличие маски из плотного Al_2O_3 позволяет получать четкую границу раздела пористый Al_2O_3 –плотный Al_2O_3 , а значит и Al_2O_3 –Al при формировании систем межсоединений без существенного для гибридной технологии ухода от геометрических размеров элементов (10–12% от толщины оксида). Наблюдается лишь нарушение края фоторезистивной маски, расположенной поверх маски из плотного Al_2O_3 , что еще раз подтверждает проблемность фоторезистивного маскирования при длительном пористом анодировании Al.

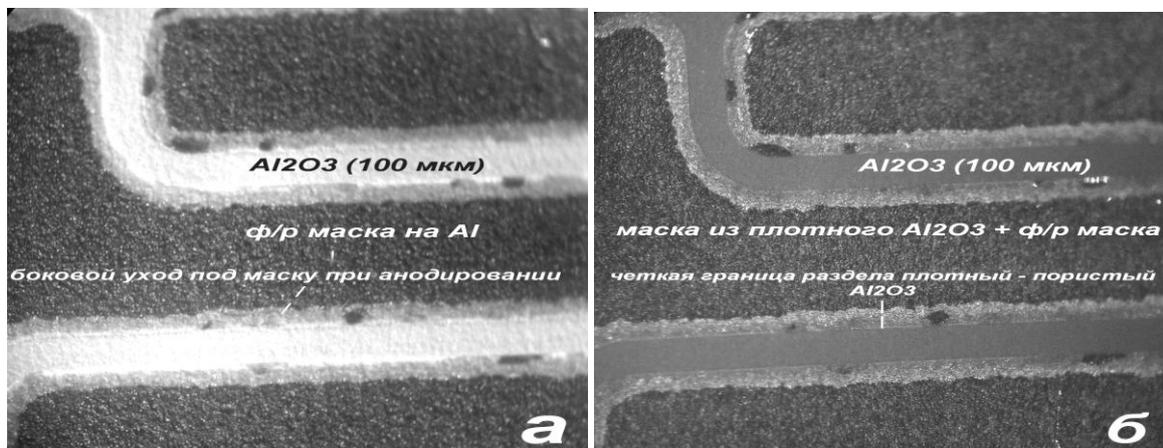


Рис. 3. Сравнительный анализ использования маскирования фоторезистом (а) и плотным Al_2O_3 (б) при глубоком локальном анодировании

Заключение

Исследования профилей бокового ухода под маску при глубоком локальном анодировании Al и анализ технологических способов его уменьшения необходимо учитывать при осуществлении операций сквозного анодирования пленок алюминия между дорожками межсоединений при создании систем межсоединений на основе алюминия и его анодных оксидов. От качества проведения этой операции зависит сопротивление изоляции и пробивные напряжения между дорожками. Достижение высоких электрических параметров изоляции в данном случае не всегда возможно из-за того, что на заключительной стадии сквозного прокисления, когда граница раздела "оксид–алюминий" в процессе анодирования приближается к границе раздела "алюминий–диэлектрическая подложка" происходит уменьшение потенциала анодирования из-за падения напряжения на уменьшающейся по толщине анодируемой пленке алюминия, через которую проводится ток анодирования. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению плотности тока через окисел и снижению скорости его роста. По этой причине следует ожидать, что на участках пленки алюминия, расположенных ближе к границе подвода потенциала анодирования, в данном случае дорожки металлизации, скорость сквозного прокисления будет выше. На заключительной стадии это приведет к отсечке потенциала от более дальних участков, в пределах которых окажется невозможным надежное разделение дорожек межсоединений из-за остатков пленки алюминия. В ряде других проблем, которые являются общими как в полупроводниковой [9, 10], так и гибридной технологии, проблема надежного сквозного окисления пленок алюминия на диэлектрической подложке является одной из основных и специфичных для ГИМС [11].

INVESTIGATION OF Al–Al₂O₃ INTERFACE PROFILES DURING THE DEEP LOCAL ANODIZATION OF Al

V.A. SOKOL, D.L. SHIMANOVICH, V.S. SYAKERSKY

Abstract

Theoretical model of dense alumina-porous alumina interface behavior during the porous oxide growth in the presence of the dense oxide mask has been represented. Real profiles of the oxide lateral drift under the mask at the Al₂O₃–Al interface during the deep local anodization of Al (up to 150 μm) have been investigated. Such lateral drift profiles in the presence of photoresist mask and dense anodic oxide mask have been comparative analyzed. It was shown, that the masking with dense Al₂O₃ is the most effective and reliable technique in the process of long-term thick layer porous anodization (the oxide lateral drift under the mask does not exceed 10–12% of the oxide layer thickness).

Литература

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л., 1978.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М., 1979.
3. Капиллярная химия. / Под ред. К.Тамару. М., 1983.
4. Глэнг Р., Грегор А. Формирование рисунков в тонких пленках. / Справочник. Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга. М., 1977. Т. 1. С. 558–652.
5. Wiesner H.J. // Plating and Surface Finishing, 1979. № 4. P. 52–56.
6. Bradhurst D.H., Llewelyn Leach J.S. // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113. № 12. P. 1245–1249.
7. Мороз А.П. // Электронная техника. Сер. Микроэлектроника, 1978. Вып. 3. С. 24–27.
8. Капе J.M. // Product Finishing, 1977. Vol. 30. № 2. P. 31–34.
9. Shable G.L., Keen R. // Proc. of the IEEE. 1969. Vol. 57. № 9. P. 1570–1577.
10. Lert A.J. // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123. № 6. P. 894–906.
11. Сокол В.А., Можухов А.А., Пархутик В.П. // Радиотехника и электроника. 1978. Вып. 8. С. 133–138.