УДК 544.653.22

АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПУТЕМ ПОВТОРНОГО АНОДИРОВАНИЯ В ЭЛЕТКРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Гутковская А.А., Овчинникова Д.А., Биран С.А., Короткевич А.В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, biran@bsuir.by

Аннотация: анодный оксид алюминия широко используется при изготовлении различных изделий микро- и наноэлектроники. При этом, как правило, анодные оксидные пленки модифицируют тем или иным способом в зависимости от конкретного применения. В данной работе представлена недорогая экспресс-методика оценки структуры и морфологии (диаметр пор, толщина барьерного слоя, пористость) пористого анодного оксида алюминия. Она включает дополнительное анодирование в слаборастворяющем электролите (лимонная или борная кислота) (реанодирование) с регистрацией хроновольтамперных характеристик. В работе исследовано влияние выдержки сформированных оксидных пленок в электролитах различного состава. Показано, что напряжение электрохимического пробоя при реанодировании прямо пропорционально толщине барьерного слоя.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия; пористые наноструктуры; электрохимическое анодирование; реанодирование; хроновольтамперометрия.

I. ВВЕДЕНИЕ

Анодный оксид алюминия благодаря своим диэлектрическим свойствам и стабильности является подходящим материалом для применения в различных изделиях микро- и наноэлектроники. Ключевым инструментом разработки таких изделий выступает компьютерное проектирование. Однако точность электрофизических свойств готовых изделий определяется входными данными для проектирования. Теоретические расчеты кинетики роста и свойств диэлектрических пленок оксида алюминия часто не учитывают комплексное влияние реальных технологических факторов: неоднородности пористой структуры, флуктуаций толщины, а также зависимости диэлектрической проницаемости и напряжения пробоя от конкретных режимов электрохимического процесса (плотности тока, состава электролита, температуры). Использование усредненных табличных данных вместо реальных ведет к неточностям при моделировании электрофизических характеристик. Для решения этой задачи необходимо использовать экспериментальные данные при компьютерном моделировании. Данные, полученные в процессе анодирования алюминия необходимы для калибровки, верификации и параметризации компьютерных моделей. Точные данные по таким параметрам, как удельная скорость роста оксида, коэффициент пористости, диэлектрическая проницаемость и пробивное напряжение, позволяет повысить точность электрофизических свойств разрабатываемых структур.

Плёнки анодного оксида алюминия имеют гетерогенное строение с областями, содержащими анионы электролита, наибольшая концентрация анионов в стенках и у дна пор. Для модификации структуры анодного оксида используется ряд методик: длительное анодирование, двухстадийное анодирование, «жёсткое» анодирование (высокая плотность тока и напряжение), анодирование с использованием нанолитографии. Вариация режимов анодирования и последующей электрохимической обработки позволяет получать ячейки диаметром от 50 до 600 нм с порами диаметром от 10 до 250 нм и толщиной барьерного слоя от 0 до 1000 нм. Разработка методов модификации анодных оксидных пленок алюминия позволяет расширить области их применения. Основным методом исследования структуры и морфологии оксидных пленок алюминия является электронная микроскопия, которая не позволяет оперативно получить данные о параметрах пленки и также является дорогостоящей. Экспресс методика оценки структурно-морфологических параметров анодных оксидных пленок алюминия при реанодировании в слаборастворяющих анодный оксид электролитах позволяет оценить изменения в структуре и морфологии оксидной плёнки, а также позволяет уменьшить время и сократить затраты на их исследования [1-4].

II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика исследования структурно-морфологических и электрофизических параметров пористого оксида алюминия основана на снятии хроновольтамперных характеристик при реанодировании в слаборастворяющих анодный оксид электролитах. С помощью хроновольтамперных характеристик можно судить о наличии загрязнений в структуре плёнки пористого анодного оксида алюминия, а также можно определить геометрические параметры поры и ячейки. Исследование свойств пленок анодного оксида алюминия можно разделить на два этапа. На первом этапе осуществляется пористое

анодирование, например, в растворе щавелевой кислоты. Затем образцы подвергаются модификации (отжигу, травлению, облучению и т.д.), после чего проводится повторное анодирование, в слаборастворяющих анодный оксид электролитах, например, в лимонной кислоте, с определением хроноамперных характеристик, по которым можно судить об изменении структуры и морфологии анодных оксидных.

Наличие пиков на начальном анодирования свидетельствует о наличии в структуре оксидной плёнки алюминия анионов. Дальнейший рост кинетики реанодирования характеризует электрохимический пробой барьерного слоя оксидной пленки, по напряжению, при котором он происходит, можно судить о толщине барьерного слоя. О диаметре пор и пористости можно судить по отклонению хроновольтамперной характеристики на участке, после электрохимического пробоя пористой оксидной плёнки, больший ток соответствует большей пористости и, соответственно, большему диаметру пор при том же размере ячейки.

Полученные данные при исследовании позволяют оперативно контролировать свойства модифицированных структур на основе анодного оксида алюминия.

III. ЭКСЕПРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В качестве образцов для исследования структурно-морфологических параметров наноструктурированных пленок пористого оксида алюминия использовали подложки из алюминиевой фольги А99 толщиной 100 мкм. Перед проведением исследований поверхность подложек очищали от органических загрязнений с использованием ацетона. Далее для выравнивания поверхности образцов и снятия внутренних механических напряжений проводили их термический отжиг в муфельной печи при температуре 350 °С в течение 1 часа. После этого производили травление поверхности полученных образцов в растворе гидроксида натрия. Далее для осветления поверхности и удаления продуктов реакции образцы погружали в раствор азотной кислоты на 20 секунд и промывали в дистиллированной воде. После этого покрывали часть поверхности заготовок эпоксидной смолой для защиты границы раздела между воздухом и электролитом. Полученные образцы разделили на 3 группы. Образцы первой группы анодировали в 4%-ом растворе ортофосфорной кислоты в потенциостатическом режиме при напряжении 80 В и 100 В. Образцы второй группы анодировали в 4%-ом растворе щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме при напряжении 60 В. Образцы третьей группы анодировали в 10%-ом растворе серной кислоты в потенциостатическом режиме при напряжении 10 В. Анодирование проводили в электрохимической ячейке с постоянным перемешиванием электролита для равномерного доступа электролита к поверхности образцов, что позволяет получить равномерную толщину оксидной плёнки по всей поверхности.

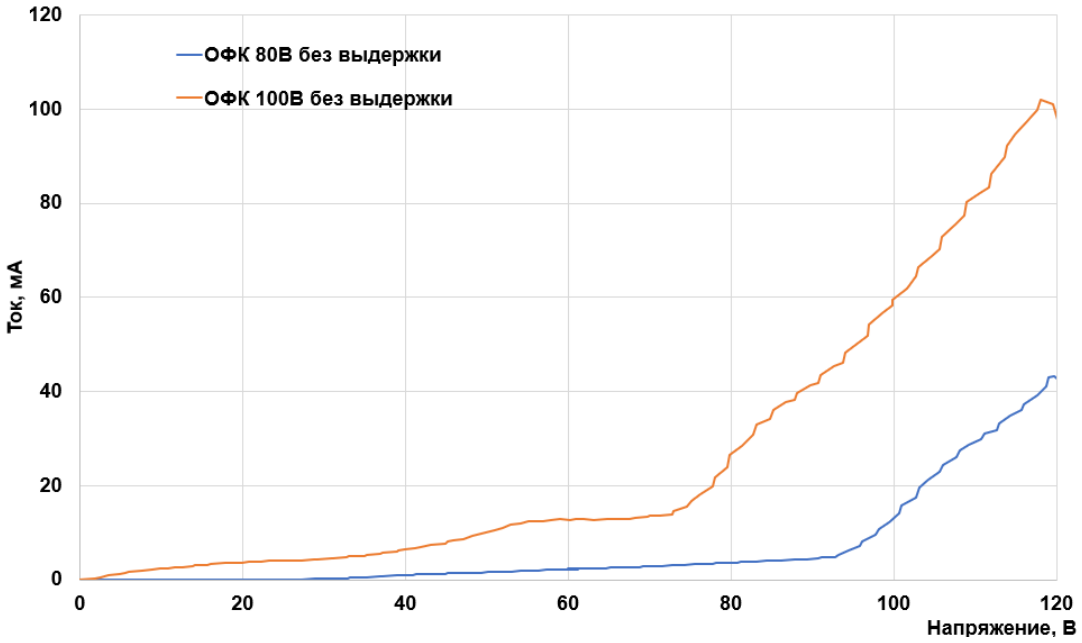


Рисунок 1. Кинетики реанодирования образцов, полученных в электролите на основе ортофосфорной кислоты при напряжении 80 В и 100 В

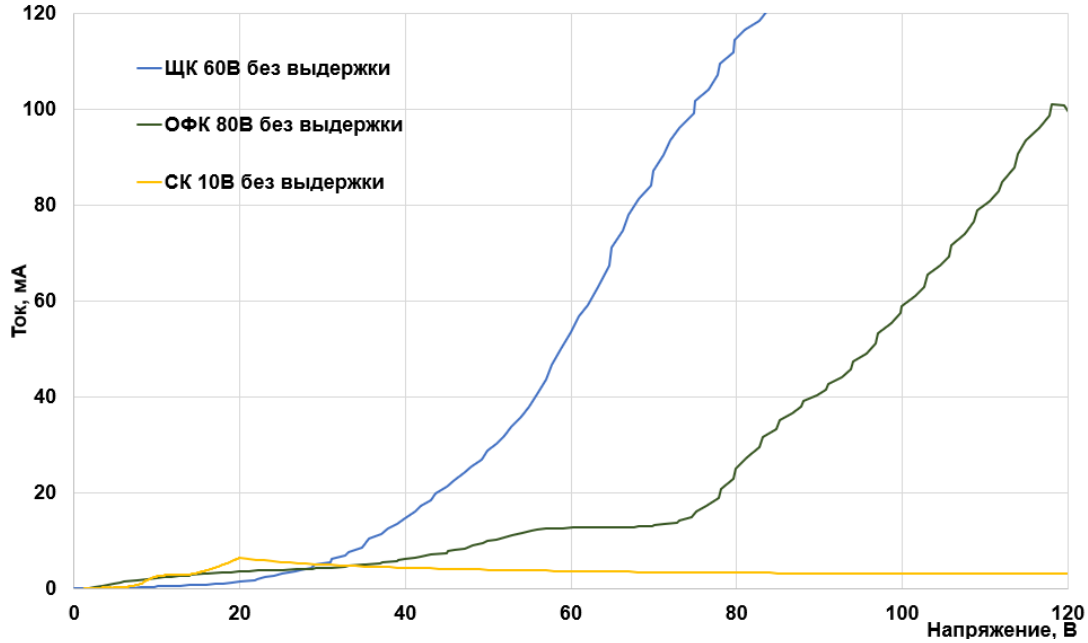


Рисунок 2. Кинетики реанодирования образцов, полученных в электролите на основе щавелевой кислоты, ортофосфорной кислоты и серной кислоты

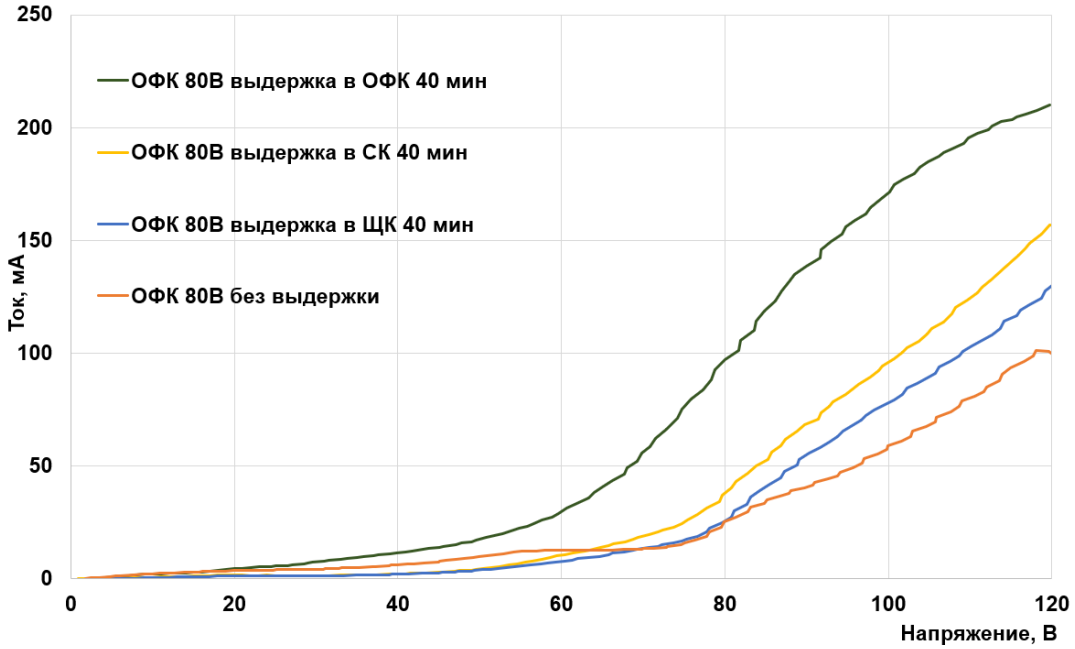


Рисунок 3. Кинетики реанодирования образцов, полученных в электролите на основе ортофосфорной кислоты с дополнительной выдержкой

После формирования и модификации пористых оксидных пленок алюминия проводили их повторное реаноидрование в растворе на основе лимонной кислоты в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки напряжения 1 В/с до 120 В. По полученным хроновольтамперным характеристикам можно судить о структуре и морфологии пористого анодного оксида алюминия, полученного после первоначального анодирования и дополнительных модификаций. При увеличении напряжения первоначального анодирования происходит рост напряжения, при котором происходит электрохимический пробой во время реанодирования, что свидетельствует о прямой пропорциональной зависимости толщины барьерного слоя в пористой пленке от величины напряжения при первичном анодировании (рисунок 1). Толщина барьерного слоя прямо пропорциональна напряжению электрохимического пробоя с коэффициент от 1 до 1,15 нм/В. На рисунке 2 представлены кинетики реаноидрвоания образцов, полученных в различных электролитах. Наибольшая плотность

тока при реанодировании установлена в образцах, полученных в растворе на основе щавелевой кислоты, а наименьшее напряжение электрохимического пробоя в растворе на основе серной кислоты. Дополнительная выдержка в электролите приводит к травлению стенок пор, что приводит к уменьшению напряжения, при котором происходит электрохимический пробой при реанодировании (рисунок 3). Также увеличение значений тока анодирования после дополнительной выдержки свидетельствует об увеличении площади анодирования за счёт растрава стенок пор. По полученным зависимостям так же видно, что скорость травления в электролите на основе ортофосфорной кислоты выше, чем в электролитах на основе серной и щавелевой кислот. Также наблюдается отклонение характеристики образцов выдержанных дополнительно в электролите вверх относительно контрольных. Это связано с подтравом стенок пор и увеличения их диаметра.

Дополнительно проведено исследование влияния температуры электролита при дополнительной выдержке на структурно-морфологические параметры сформированных пленок. Электролит на основе ортофосфорной кислоты при дополнительной выдержке нагревали до 40 °С. При повторном анодировании снимали хроновольтамперные характеристики, по которым можно судить об изменении в морфологии оксидной плёнки. Ток анодирования у образцов, выдержанных при большей температуре, увеличился в среднем на 5-7%, что свидетельствует о большем растраве стенок пор и увеличения их площади.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена экспресс методика оценки структурно-морфологических параметров анодных оксидных пленок алюминия. Показано, что напряжение электрохимического пробоя коррелирует с напряжением анодирования и, следовательно, толщиной анодной оксидной пленки. Показано, что химическое травление путем выдержки анодной оксидной пленки в электролите анодирования уменьшает напряжение электрохимического пробоя и увеличивает ток анодирования после пробоя, что говорит о уменьшении толщины барьерного слоя и увеличении диаметра пор, что полностью согласуется с химическими процессами, происходящими в пленке. Установлено, что наибольшей скоростью травления обладают раствор на основе ортофосфорной кислоты. Увеличение температуры раствора до 40 °С приводит к увеличению скорости травления в среднем на 5-7%.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Сокол, В. А. Многослойность плотных анодных оксидов алюминия = Layered dense anodic alumina / В. А. Сокол // Доклады БГУИР. – 2011. – № 2 (56). – С. 5–12.

[2] Biran S.A, Korotkevich D.A., Garifov K.V., Dashkevich A.D. Influence of radiation exposure on the properties of dielectric layers based on anodic aluminum oxide. Doklady BGUIR. 2021; 19(8): 67-70.

[3] Zaraska, L. The effect of electrolyte change on the morphology and degree of nanopore order of porous alumina formed by two-step anodization / L. Zaraska, A. Brudzisz, E. Wierzbicka, G. D. Sulka // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 198. – P. 259–267.

[4] Nishinaga, O. Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-nm-scale hole diameter by re-anodizing / O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki // Scientific Reports. – 2013. – Vol. 3. – Art. 2748.

ANALYSIS OF ALUMINUM OXIDE MORPHOLOGY THROUGH RE-ANODIZATION IN A CITRIC ACID-BASED ELECTROLYTE

A.A. Gutkovskaya, D.A. Ovchinnikova, S.A. Biran, A.V. Korotkevich

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus, biran@bsuir.by

Abstract: anodic aluminum oxide (AAO) is widely utilized in the fabrication of various micro- and nanoelectronic devices. Typically, anodic oxide films are subjected to specific modifications depending on their intended application. This paper presents a rapid and cost-effective technique for evaluating the structure and morphology (pore diameter, barrier layer thickness, and porosity) of porous anodic aluminum oxide. The proposed method involves secondary anodization (re-anodization) in a weakly dissolving electrolyte (e.g., citric or boric acid), accompanied by the recording of chronoamperometric characteristics. Additionally, this study investigates the effect of immersing the formed oxide films in electrolytes of varying compositions. It is demonstrated that the electrochemical breakdown voltage during re-anodization is directly proportional to the barrier layer thickness.

Keywords: anodic aluminum oxide; porous nanostructures; electrochemical anodization; re-anodization; chronoamperometry.