

**МАТЕРИАЛЫ**

УДК 544.653.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНОГО РОСТА ПЛЕНОК  
ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

В.М. ПАРКУН, И.А. ВРУБЛЕВСКИЙ, Е.П. ИГНАШЕВ, М.В. ПАРКУН

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 9 марта 2003*

В работе исследованы основные закономерности объемного роста пленок пористого оксида алюминия в зависимости от плотности тока, напряжения анодирования и температуры электролита. Пористое анодирование пленок алюминия проводили в 4 %-ном растворе щавелевой кислоты в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока 1,6–4,8 мА/см<sup>2</sup> при изменении температуры электролита от 16 до 26°С. С помощью профилометра с компьютерной обработкой сигнала исследован профиль границ раздела структур алюминий–пористый оксид алюминия; алюминий–подложка. Установлено, что коэффициент объемного роста пористого оксида алюминия определяется значением напряжения анодирования. Определено, что эта зависимость имеет линейный характер.

*Ключевые слова:* пористый оксид алюминия, коэффициент объемного роста, профилометр

**Введение**

Пленки пористого оксида алюминия с высокой регулярностью ячеисто-пористой структуры находят все более широкое применение для формирования наноразмерных структур в электронных, магнитных и фотонных приборах [1-3] и поэтому являются предметом интенсивного изучения [4-6].

Как известно, толщина пористой оксидной пленки является функцией плотности тока и времени анодирования в соответствии с законом Фарадея [4]. Коэффициентом пропорциональности в этой зависимости служит коэффициент объемного роста пленок оксида алюминия (отношение толщины образованного слоя оксида алюминия к толщине алюминия, ушедшего на образование оксида). В зависимости от режимов анодирования коэффициент объемного роста пленок оксида алюминия может изменяться от 0,8 до 1,7 [7, 8]. Причинами изменения коэффициента объемного роста пленок оксида алюминия могут быть такие факторы, как электрохимическое растворение у границы оксид/электролит и гидратация оксида в процессе анодирования.

Разрозненные результаты, различные методы формирования оксидных пленок и определения коэффициента объемного роста требуют дополнительных исследований по установлению взаимосвязи объемного роста и режимов анодирования алюминия.

В работе исследованы основные закономерности объемного роста тонких пленок пористого оксида алюминия в зависимости от плотности тока, напряжения анодирования и температуры электролита.

## Методика эксперимента

*Осаждение пленок алюминия.* Для исследований использовали пленки алюминия, полученные вакуумным осаждением алюминия (чистотой 99,99 %) на ситалловые подложки на установке электронно-лучевого испарения "Оратория-9" с планетарным механизмом вращения. Использовали следующий режим осаждения алюминия: температура подложек  $413 \pm 20$  К, скорость осаждения 3 нм/с, остаточное давление в камере —  $7,0 \cdot 10^{-4}$  Па. Контроль толщины пленок алюминия в процессе вакуумного осаждения осуществляли по кварцевому датчику. Пленки алюминия получали толщиной 1,5 и 1,8 мкм. Для измерения толщины осажденной пленки алюминия формировали рельеф поверхности пленки алюминия–подложка химическим травлением с использованием фоторезистивной маски (рис. 1).

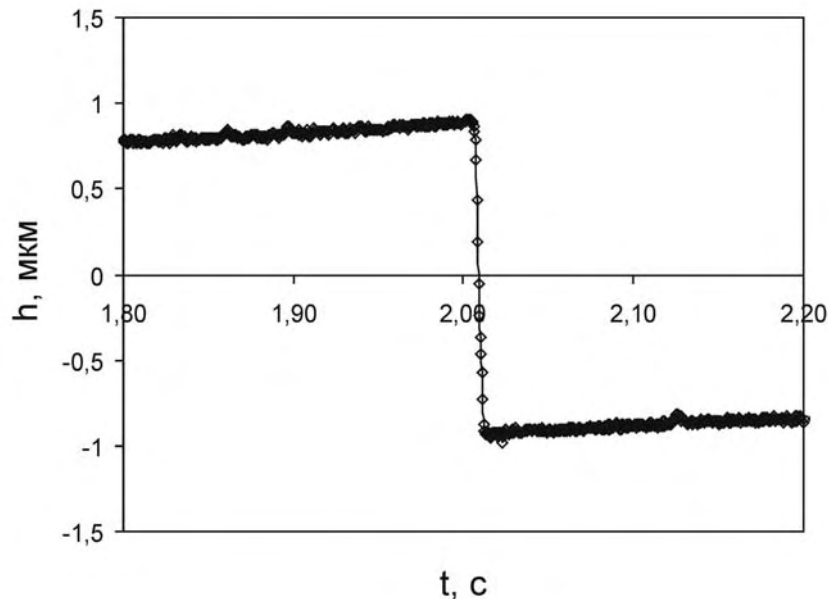


Рис. 1. Рельеф поверхности пленка алюминия–подложка, сформированный химическим травлением

*Формирование маски для локального пористого анодирования.* Образцы для исследования с пористым оксидом алюминия площадью  $0,75 \times 0,75$  см<sup>2</sup> изготавливали, используя плотный оксид в качестве маски при пористом анодировании. Применение в качестве маски плотного оксида алюминия, в отличие от фоторезистивной маски, исключает отслаивание краев маски и позволяет формировать локальные области пористого оксида с воспроизводимой и контролируемой площадью. Это, в свою очередь, гарантирует высокую точность поддержания плотности тока при анодировании. Формирование плотного оксида алюминия осуществляли в 1 %-ном водном растворе лимонной кислоты с применением фоторезистивной маски. Процесс анодирования проводили в комбинированном электрическом режиме: вначале в потенциодинамическом до напряжения 55 В со скоростью развертки напряжения 0,5 В/с, затем при 55 В в потенциостатическом режиме в течение 5 мин. Величина напряжения, равная 55 В, выбрана заведомо большей напряжения пористого анодирования для обеспечения надежного маскирования. После удаления фоторезиста подложки методом скрайбирования разделялись на отдельные чипы для последующего анодирования.

*Формирование пленки пористого оксида алюминия.* Процесс анодирования проводили в двухэлектродной ячейке с танталовым катодом (емкость электролита 3 л) с использованием специализированного источника питания П5827М. Пористое анодирование алюминия проводили в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока 1,6–4,8 мА/см<sup>2</sup> с перемешиванием электролита. В качестве электролита использовали 4 %-ный водный раствор щавелевой кислоты. Температуру электролита в процессе анодирования пленок алюминия поддерживали в диапазоне 16–26°C с точностью  $\pm 0,2$ °C. Процесс полного сквозного анодирования пленки алю-

миния до подложки определяли по резкому росту напряжения анодирования на кинетических зависимостях. По этому скачку фиксировали время сквозного окисления.

*Исследование рельефа поверхности структур и расчет коэффициента объемного роста анодного оксида алюминия.* Исследование рельефа поверхности пленочных структур на границе пористый оксид алюминия–маска плотного оксида алюминия, плотный оксид алюминия–алюминий, пленка алюминия–подложка проводили с помощью профилометра M261 с компьютерной обработкой сигнала. По полученному рельефу исследуемых структур определяли высоту ступенек на границе раздела пористый оксид алюминия–маска плотного оксида алюминия, плотный оксид алюминия–алюминий.

На рис. 2 показана исследуемая пленочная структура с пористым оксидом алюминия на границе с маской плотного оксида алюминия.

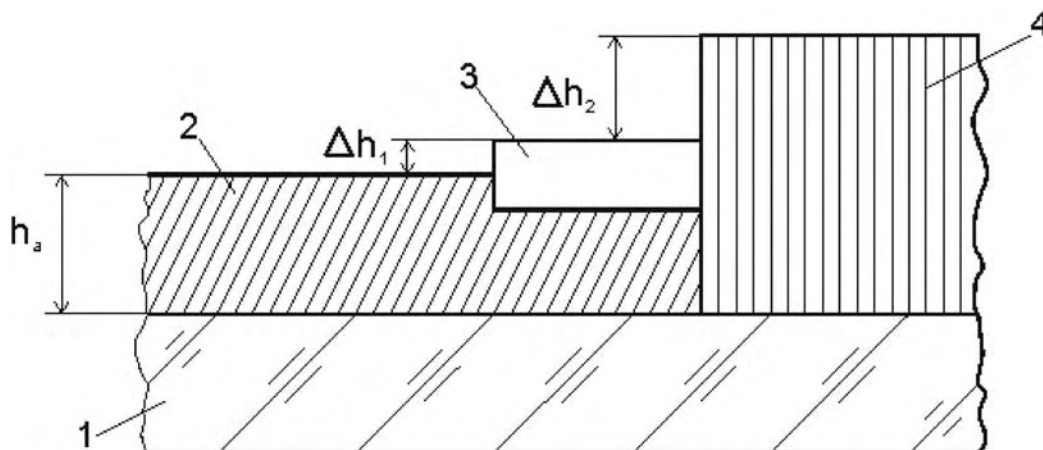


Рис. 2. Схема исследуемой пленочной структуры с пористым оксидом алюминия на границе с плотным оксидом алюминия: 1 — подложка; 2 — пленка алюминия; 3 — плотный оксид алюминия; 4 — пористый оксид алюминия

Коэффициент объемного роста анодного оксида алюминия (рис. 2) можно определить исходя из следующей формулы:

$$k = (h_a + \Delta h_1 + \Delta h_2) / h_a = 1 + (\Delta h_1 + \Delta h_2) / h_a, \quad (1)$$

где  $k$  — коэффициент объемного роста анодного оксида алюминия;  $h_a$  — толщина осажденной пленки алюминия;  $\Delta h_1$  — высота ступеньки плотного оксида над алюминием;  $\Delta h_2$  — высота ступеньки пористого оксида над плотным оксидом алюминия.

### Результаты и их обсуждение

*Исследование рельефа поверхности пленочных структур с оксидом алюминия.* По рельефу на границе раздела поверхность пленки алюминия–подложка (рис. 1, толщина пленки алюминия 1,8 мкм) измерены толщины пленок алюминия на сериях образцов осажденных в двух циклах. Образцы имели толщины соответственно 1,5 и 1,8 мкм. Данные пяти измерений показывают, что погрешность измерения в двух случаях одинакова и равна  $\pm 0,01$  мкм.

На рис. 3 показан рельеф поверхности пленочной структуры на границе раздела алюминий–плотный оксид алюминия. Измеренная высота ступеньки на границе раздела поверхность плотного оксида–алюминий ( $\Delta h_1$ ) составила 0,0270 мкм. Данные пяти измерений свидетельствуют, что в этом случае точность равна  $\pm 0,0015$  мкм.

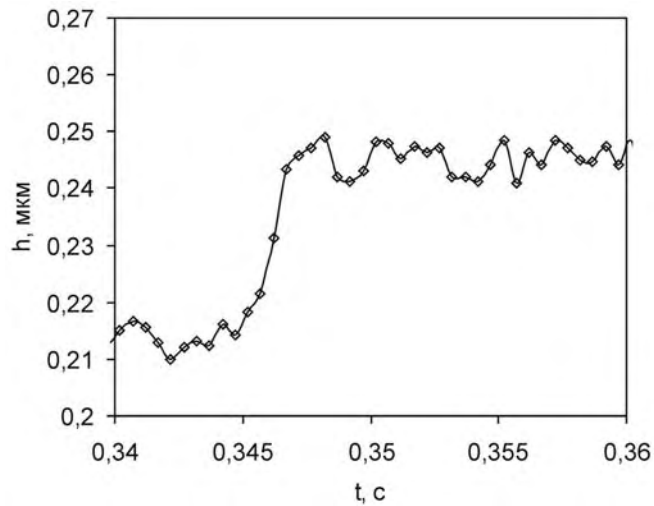


Рис. 3. Рельеф поверхности пленочной структуры на границе алюминий–плотный оксид алюминия (напряжение анодирования 55 В, электролит — 1 %-ный водный раствор лимонной кислоты)

На рис. 4 представлен рельеф поверхности одной из исследуемых пленочных структур на границе раздела плотный оксид–пористый оксид алюминия ( $j=3,73 \text{ mA/cm}^2$ , напряжение анодирования 38,6 В, электролит — 4 %-ный водный раствор щавелевой кислоты, температура электролита 20°C). Как видно из профиля рельефа, поверхность пористого оксида алюминия на границе раздела с маской из плотного оксида имеет вертикальную ступеньку. Наличие такой резкой границы для пористого оксида алюминия позволяет с высокой точностью определять на профилометре высоту ступеньки и рассчитывать коэффициент объемного роста оксида для разных режимов анодирования.

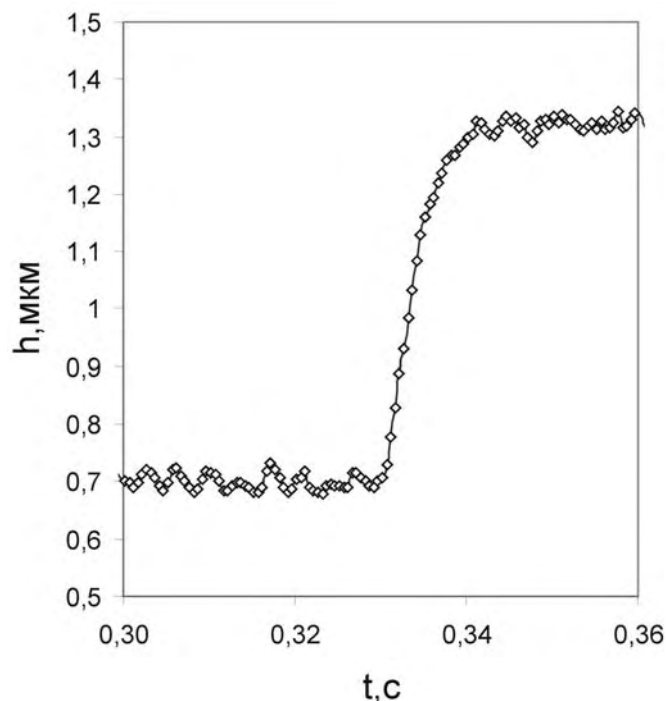


Рис. 4. Рельеф поверхности одной из исследуемых пленочных структур на границе плотный оксид–пористый оксид алюминия ( $j=3,73 \text{ mA/cm}^2$ , напряжение анодирования 38,6 В, электролит — 4 %-ный водный раствор щавелевой кислоты, температура электролита 20°C)

В табл. 1 представлены рассчитанные по результатам измерений значения коэффициентов объемного роста анодного оксида, полученные в различных режимах анодирования пленок алюминия (электролит — 4 %-ный водный раствор щавелевой кислоты,  $T=18$  и  $20^{\circ}\text{C}$ ). Из данных табл. 1 можно сделать вывод, что количество электричества, необходимое для электрохимического окисления алюминия толщиной 1,8 мкм, не зависит от режимов анодирования и равно  $5,3 \text{ Кл/см}^2$ .

Таблица 1. Влияние режимов анодирования на коэффициент объемного роста пленок оксида алюминия (электролит — 4%-ный водный раствор щавелевой кислоты, толщина Al 1,8 мкм)

Температура электролита, $^{\circ}\text{C}$	Плотность тока, $\text{мА/см}^2$	Напряжение анодирования, В	Время анодирования, мин	Коэффициент объемного роста $\pm 0,005$
$T=18^{\circ}\text{C}$	1,62	23,8	54	1,263
	1,96	28,4	44,5	1,293
	2,31	32,0	38	1,317
	2,49	33,1	35	1,326
	2,67	34,7	33	1,342
	3,73	40,1	23,30	1,382
	4,8	44,6	18	1,423
$T=20^{\circ}\text{C}$	1,96	22,8	44	1,243
	2,31	25,4	38	1,267
	2,49	27,2	35	1,275
	2,67	29,9	33	1,307
	2,84	30,5	31	1,311
	3,2	32,6	27,5	1,322
	3,73	38,6	23,5	1,363
	4,8	43,2	18	1,404

В табл. 2 приведены рассчитанные по результатам измерений значения коэффициентов объемного роста пленок оксида алюминия для плотности тока анодирования  $2,49 \text{ мА/см}^2$  при разных температурах электролита от  $16$  до  $26^{\circ}\text{C}$ . Как видно из данных табл. 2, время сквозного анодирования при постоянной плотности тока не зависит от температуры электролита. Количество электричества, необходимого для электрохимического окисления алюминия толщиной 1,5 мкм, равно  $4,2 \text{ Кл/см}^2$ .

Таблица 2. Влияние температуры электролита на коэффициент объемного роста пленок оксида алюминия (электролит — 4%-ный водный раствор щавелевой кислоты, толщина Al 1,5 мкм)

Плотность тока, $\text{мА/см}^2$	Температура электролита, $^{\circ}\text{C}$	Напряжение анодирования, В	Время анодирования, мин	Коэффициент объемного роста $\pm 0,005$
$j=2,49$	16	36,0	28	1,336
	18	30,5	28	1,299
	20	27,8	28	1,272
	22	27,4	28	1,266
	24	23,2	28	1,248
	26	20,1	28	1,229

*Влияние режимов анодирования на коэффициент объемного роста.* Механизмом, регулирующим формирование пористой оксидной пленки, является равновесие между скоростью роста барьерного слоя и скоростью его электрохимического растворения. Как известно, для установившегося процесса роста при постоянной плотности тока анодирования размеры ячеек и толщина барьерного слоя приблизительно постоянны и неизменны и определяются напряжением анодирования [4]. Рассмотрим, как коэффициент объемного роста пленок пористого оксида алюминия зависит от напряжения анодирования.

На рис. 5 представлена зависимость коэффициента объемного роста от напряжения анодирования, установившегося на участке стационарного роста анодного оксида алюминия (температура электролита  $18, 20^{\circ}\text{C}$ ). График на рис. 6 показывает зависимость коэффициента

объемного роста пленок оксида алюминия, формируемых с постоянной плотностью тока  $2,49 \text{ мА/см}^2$ , от напряжения анодирования при изменении температуры электролита от  $16$  до  $26^\circ\text{C}$ .

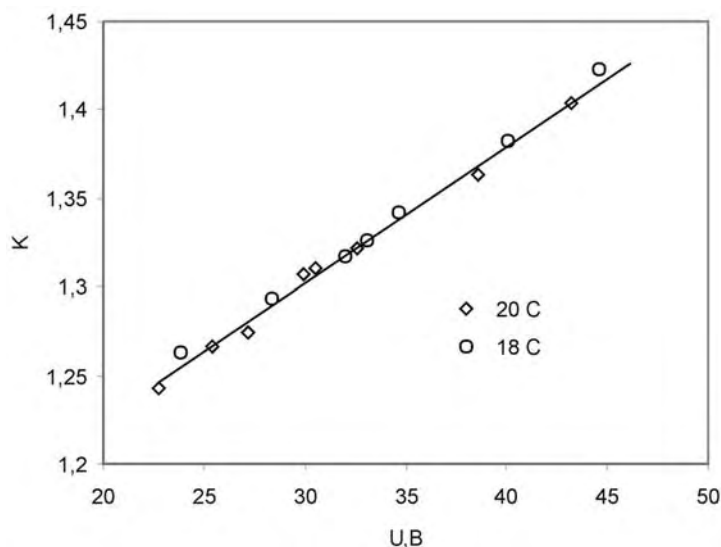


Рис. 5. Зависимость коэффициента объемного роста от напряжения анодирования, установившегося на участке стационарного роста анодного оксида алюминия (температура электролита  $T=18$  и  $20^\circ\text{C}$ )

Как установлено в работе, плотность тока анодирования (рис. 5) и температура электролита (рис. 6) существенно влияют на объемный рост пленок пористого оксида алюминия. Повышение температуры электролита приводит к уменьшению напряжения анодирования и коэффициента объемного роста пленок пористого оксида, а увеличение плотности тока приводит к их увеличению. Сопоставление графиков на рис. 5 и 6 показывает, что в обоих случаях коэффициент объемного роста пленок оксида алюминия  $k$  определяется напряжением анодирования. Эта зависимость имеет линейный характер и описывается общим уравнением вида  $k=1,07+0,0077 \cdot U$ . Таким образом, как размеры ячеек и толщина барьерного слоя пористого оксида алюминия, так и коэффициент объемного роста линейно связаны с напряжением анодирования.

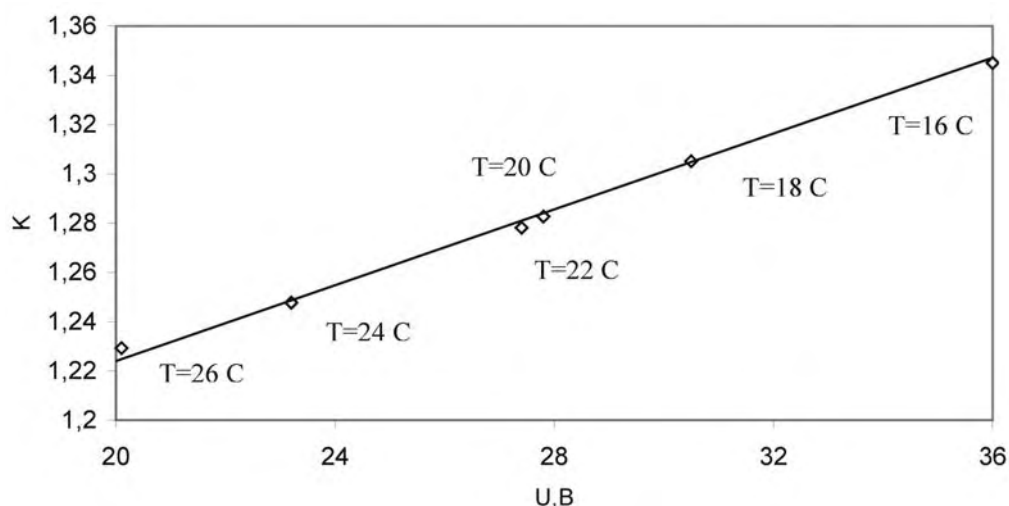


Рис. 6. Зависимость коэффициента объемного роста пленок пористого оксида алюминия, формируемых с постоянной плотностью тока  $2,49 \text{ мА/см}^2$  от напряжения анодирования при изменении температуры электролита от  $16$  до  $26^\circ\text{C}$

### Заклучение

1. Показано, что время сквозного анодирования тонких пленок алюминия при постоянной плотности тока не зависит от температуры электролита. При этом количество электричества, необходимого для электрохимического окисления алюминия равной толщины в различных режимах, постоянно.

2. Выявлено, что увеличение плотности тока анодирования и уменьшение температуры электролита приводит к увеличению коэффициента объемного роста пленок пористого оксида алюминия.

3. Установлено, что зависимость коэффициента объемного роста пленок пористого оксида алюминия от напряжения анодирования имеет линейный характер и описывается общим уравнением вида  $k=1,07+0,0077 \cdot U$ .

## INVESTIGATION OF VOLUME GROWTH OF POROUS ALUMINA

V.M. PARKUN, I.A. VRUBLEVSKI, E.P. IGNASHOV, M.V. PARKUN

### Abstract

The main mechanisms of the volume growth of porous alumina films depending on the current density, the anodization voltage and the electrolyte temperature were investigated. Porous anodization of aluminum films were performed in the galvanostatic regime in the 4 % oxalic acid solution at the current densities from 1,6 to 4,8 mA/cm<sup>2</sup> at the electrolyte temperature ranged from 16 to 26°C. The profiles of the aluminum-porous alumina and aluminum-substrate interfaces were studied with a computerized profilometer. The volume growth coefficient was found to be specified by the anodization voltage. It was determined that this dependence is of a linear character.

### Литература

1. Li A.-P., Mueller F., Birner A., et al. // Adv. Mat. 1999. Vol. 11. P. 483.
2. Nielsch K., Mueller F., Li A.-P. and Goesele U. // Adv. Mat. 2000. Vol. 12. P. 582.
3. Sokol V.A., Kurayev A.A., Sinitsyn A.K., Grinis L.M. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures / Ed: V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. Minsk, Belarus, 1999. P. 280–286.
4. Thompson G.E., Wood G.C. // Treatise on materials science and technology. 1983. Vol. 23. P. 203.
5. Nagayama M., Takahashi H. // J. Metal Finish. Soc. Jap. 1987. Vol. 38, № 10, P. 497.
6. Sokol V., Vorobyova A., Outkina E. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 67. P. 487.
7. Li A.P., Müller F., Birner A. et al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. P. 6023.
8. Jessensky O., Mueller F. and Goesele U. // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145. P. 3735.