

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 6426

(13) С1

(51)⁷ H 01L 21/316

(54) **СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК**

(21) Номер заявки: а 19980565

(22) 1998.06.12

(46) 2004.09.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Сокол Виталий Александрович; Пинаева Маргарита Михайловна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(57)

1. Способ формирования диэлектрических пленок, включающий нанесение на поверхность подложки или на один из уровней металлизации пленки вентильного металла или его сплава, его электролитическое анодное оксидирование, **отличающийся** тем, что формирование диэлектрических пленок завершают термообработкой при температуре 180-450 °С в течение 20-100 мин, анодное оксидирование проводят в электролите, содержащем редкоземельный металл в анионно-подвижной форме в количестве 0,03-0,50 мас. %, азотсодержащее соединение основного характера, выбранное из ряда: аммиак, гексаметиленetetрамин, триэтанолламин, в количестве, достаточном для достижения рН электролита 2,5-4,0, и одно-, двух- или трехатомный водорастворимый спирт в количестве 0,01-96,00 мас. %, с выдержкой 5-15 мин при конечном напряжении формовки $U_{\phi} = 180-400$ В.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что после анодного оксидирования проводят дополнительное анодное оксидирование в электролите, содержащем редкоземельный металл в анионно-подвижной форме с концентрацией, составляющей 25 % от 0,03-0,50 мас. %, азотсодержащее соединение основного характера, выбранное из ряда: аммиак, гексаметиленetetрамин, триэтанолламин, в количестве, достаточном для достижения рН электролита 2,5-4,0, и одно-, двух- или трехатомный водорастворимый спирт в количестве 0,01-96,0 мас. %, с выдержкой 5-15 мин при конечном напряжении формовки $(0,7-1,0)U_{\phi}$.

3. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что до или после анодного оксидирования проводят дополнительное анодное оксидирование в электролите на основе водного раствора кислоты, выбранной из ряда: ортофосфорная, серная, щавелевая, с концентрацией 2-20 мас. % при температуре 1-5 °С.

4. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что анодное оксидирование проводят в электролите, который дополнительно содержит водный раствор одной из кислот, выбранной из ряда: ортофосфорная, серная, щавелевая, с концентрацией 2-20 мас. % в объемном соотношении электролита и водного раствора кислоты 3:1 при наложении вращающегося магнитного поля с частотой 100 Гц и магнитным потоком 500 Вб.

(56)

Masakadzu Katsuno at al. Electroluminescence of Europium Ion-Implantation Aluminium during Anodization // Japanese Journal of Applied Physics. - V.25. - № 8. - 1986. - P. 1262-1263.

BY 6426 C1

RU 2060305 C1, 1996.
RU 95111910 A1, 1997.
JP 04368128 A, 1991.
EP 0144752 A1, 1985.

Настоящее изобретение относится к области электронной технологии, в частности к процессу изготовления диэлектрических анодных оксидных пленок (АОП), содержащих редкоземельные металлы (РЗМ), и может быть использовано для изготовления всех видов изделий микроэлектроники, основанных на применении, в частности, в гибридных и полупроводниковых схемах, МДМ-структурах, активных, линейных и нелинейных элементах, СВЧ-устройствах и датчиках излучения в широком диапазоне длин волн.

Известен способ формирования диэлектрических АОП [1], состоящий в следующем: электрически полированные в спиртовом растворе хлорной кислоты алюминиевые пластины анодировали в водном растворе щавелевой кислоты при постоянной плотности тока до толщины АОП 50 мкм, проводили доформовку пленок в том же растворе и в водном растворе серной кислоты. Отделанную АОП погружали в водный раствор Tb (NO₃)₃, сушили на воздухе в течение 10 мин при 550 °С, а затем проводили термическую обработку при 900-1200 °С. АОП превращалась в кристаллический α-Al₂O₃, содержащий 0,018-0,098 мас. % Tb в зависимости от состава формирующего электролита.

К недостаткам описанного способа относятся, во-первых, малое количественное содержание Tb в АОП; в-третьих, полная кристаллизация АОП; в-четвертых, формирование пористой АОП с множеством дефектов. Все это не позволяет использовать указанный способ формирования АОП для получения изделий микроэлектроники.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому изобретению является способ формирования диэлектрических пленок [2], состоящий в имплантации ионов европия в алюминиевую пластину с последующим анодированием ее в 0,1 М растворе пенабората аммония. Недостатками этого метода являются, во-первых, сложность технологического оборудования для имплантации ионов европия, во-вторых, количественное содержание европия не зависит от параметров анодирования, а в-третьих, в пенаборате аммония возможно получение только барьерной АОП.

Все это не позволяет получить широкий ассортимент АОП (РЗМ), необходимых в различных случаях использования их для изготовления изделий микроэлектроники.

Задачей настоящего изобретения является получение технического результата, который выражается в расширении номенклатуры анодируемых материалов, повышении микротвердости, снижении дефектности и степени кристаллизации АОП, снижении объемной пористости.

Поставленная задача решается за счет того, что анодное оксидирование вентильных металлов и их сплавов проводится в электролите, содержащем РЗМ в анионно-подвижной форме в количестве 0,03-0,50 мас. %, азотосодержащее соединение основного характера, выбранное из ряда аммиак, ГМТА, триэтанолламин в количестве до рН электролита 2,5-4,0 и одно-, двух- или трехатомный водорастворимый спирт в количестве 0,01-96 мас. % с последующей термообработкой при температуре 180-450 °С в течение 20-100 мин.

Сущность настоящего изобретения состоит в способе формирования диэлектрических АОП, содержащих РЗМ на поверхности подложки из проводящего, диэлектрического, полупроводникового материала или из одного из уровней металлизации, включающего нанесение на диэлектрическую подложку или один из уровней металлизации пленки вентильного металла или его сплава, проведение процесса барьерного анодного оксидирования в водном растворе, содержащем РЗМ в анионной форме и термообработку при температуре 180-450 °С в течение 20-100 минут.

ВУ 6426 С1

Варианты осуществления способа следующие: 1) формирование барьерных АОП, содержащие РЗМ, проводятся в две стадии в электролитах, содержащих различные РЗМ с различными концентрациями их в электролите; 2) формирование пористых АОП проводится сразу после барьерного анодирования в электролите, содержащем РЗМ; 3) после барьерного и пористого анодирования проводится еще одно барьерное анодирование в электролите, содержащем РЗМ.

Формирование АОП проводится в смеси электролитов для барьерного анодирования с РЗМ и пористого в их объемном соотношении 3-1 при наложении магнитного поля.

В качестве подложки в настоящем изобретении могут использоваться стеклокерамика, металлическое основание с диэлектрическим покрытием и без него, полупроводник, один из уровней металлизации.

В соответствии с настоящим изобретением, пленка вентильного металла или его сплава наносится на диэлектрическую поверхность или на один из уровней металлизации. В случае использования в качестве подложки проводящего или полупроводникового материала операция нанесения пленки вентильного металла может отсутствовать. В обоих случаях формирование АОП производится с использованием электролита, содержащего РЗМ в анионной форме. Электролит для барьерного анодирования готовится с использованием следующих базовых компонентов: оксиды или соли РЗМ и кислота (органическая или неорганическая), при взаимодействии которых образуется комплексопат РЗМ, диссоциирующий в растворе с образованием комплексного аниона, содержащего РЗМ. В зависимости от анодируемого материала и требований, предъявляемых к АОП, связанных с областью их применения, электролит содержит различные РЗМ при различных концентрациях, азотосодержащее соединение основного характера, выбранное из ряда аммиак, ГМТА, триэтаноламин в количестве до рН электролита 2,5-4,0, а также одно-, двух- или трехатомный водорастворимый спирт.

Приготовление электролита осуществляется путем последовательного растворения оксида или солей РЗМ в кислоте, деионизированной воде и введения азотосодержащего соединения и водорастворимого спирта.

По сравнению с барьерными АОП, сформированными в известных традиционных электролитах, АОП, содержащие РЗМ, характеризуются рядом улучшенных характеристик, в частности повышенной в 1,4 раза однородностью по толщине, пониженной дефектностью (поры, толщины), повышенной в 1,5 раза поверхностной микротвердостью, повышенной временной и термической стабильностью (до 400 °С), пониженной (практически до нуля) степенью кристаллизации аморфной АОП. Кроме этого, АОП, содержащие РЗМ, обладают чувствительностью к излучению в широком диапазоне длин волн. Последнее позволяет изготавливать твердотельные датчики излучений миниатюрных размеров (до десятков мкм).

При использовании варианта 1 формирования барьерных АОП в две стадии происходит залечивание дефектов после первого анодирования и устранение избыточности анионов кислорода в поверхностном слое оксида, что приводит к увеличению электрической прочности на 25 % и повышению температурной и временной стабильности в 1,5 раза.

При использовании варианта 2 формируются пористые АОП. При этом непосредственно после получения барьерной АОП, содержащей РЗМ, проводится процесс формирования пористой АОП, в результате чего объемная пористость покрытия снижается на порядок по сравнению с сформированным в традиционных электролитах.

При использовании варианта 3 формирования пористых АОП непосредственно после пористого анодирования проводится дополнительное барьерное анодирование в электролите, содержащем РЗМ, в результате чего происходит заполнение пор диэлектрика, приводящее к существенному улучшению характеристик АОП.

При использовании варианта 4 происходит управление процессом растравливания поры в процессе ее роста в требуемом направлении. Анодирование проводится в смеси элек-

ВУ 6426 С1

тролитов для барьерного, содержащего РЗМ, и пористого анодирования. При приготовлении смеси электролитов необходимо учитывать, во-первых, максимально возможную концентрацию РЗМ в смеси, во-вторых, достаточное количество электролита для пористого анодирования, обеспечивающее приемлемую скорость роста оксида. Под влиянием магнитного поля происходит встраивание РЗМ в боковые стенки поры, что приводит к замедлению на порядок скорости травления стенки поры, тем самым интенсифицируя процесс травления поры в ее глубину. Это позволяет формировать дорожки металлизации микронного размера с прямоугольным профилем.

Термообработка барьерных и пористых АОП, содержащих РЗМ, при температуре 180-450 °С в течение 20-100 минут, необходима для стабилизации их структуры, что приводит к улучшению временных характеристик АОП.

Барьерные и пористые АОП, полученные в соответствии с настоящим изобретением, имеют следующие характеристики.

Относительная диэлектрическая проницаемость - 7,0-10,5.

Поверхностная микротвердость барьерных пленок, кг/мм - 660.

Объемная пористость пористых АОП, % - 0,8-4,0.

Дополнительной характеристикой АОП на алюминии, содержащих РЗМ, является их повышенная температурная стабильность. Термообработка АОП на алюминии при температуре 520 °С в течение 15 часов не разрушает АОП, а лишь незначительно ухудшает ее характеристики.

Пример 1.

На стеклокерамическую подложку при температуре 150 °С и остаточном давлении $1,33 \times 10^{-3}$ Ра напыляли алюминий толщиной 1,0-2,0 мкм. Затем проводили анодирование алюминия при комнатной температуре, скорости развертки напряжения 1 В/с и конечном напряжении формовки 200 В в электролите, содержащем комплексонат европия в количестве 0,06 мас. % в водном растворе лимонной кислоты с концентрацией 0,3 мас. %. В качестве азотосодержащего соединения основного характера использовали триэтанолламин до pH = 3,0. Время выдержки при конечном напряжении формовки 200 В составило 5 минут. После этого АОП подвергали термообработке при температуре 280 °С в течение 30 минут.

Пример 2.

Пример 2 отличается от примера 1 тем, что напыляли тантал толщиной 1 мкм.

Пример 3.

Пример 3 отличается от примера 1 тем, что поверхность подложки из проводящего материала, в частности, сплава марки АМГ-3М анодировали при комнатной температуре, скорость развертки напряжения 0,4 В/с и конечном напряжении формовки 400 В в электролите, содержащем комплексонат иттербия в количестве 0,2 мас. % Vb в водном растворе пиррофосфорной кислоты с концентрацией 0,2 мас. %. В качестве азотосодержащего соединения основного характера использовали аммиак водный 25 % в количестве до pH = 3,5 и этиленгликоль - 90 мас. %. Выдержка в электролите при конечном напряжении формовки 250 В составила 10 минут. После чего АОП подвергали термообработке при температуре 250 °С в течение 60 минут.

Пример 4.

Пример 4 отличается от примера 1 тем, что пленку алюминия напыляли на один из уровней металлизации. Затем стандартным методом фотолитографии формировали защитную маску. После этого проводили анодирование в электролите и условиях, описанных в примере 1.

Пример 5.

Пример 5 отличается от примера 1 тем, что после анодирования в электролите, содержащем комплексонат европия, проводили еще одно анодирование в электролите, содержащем комплексонат гадолиния в количестве 0,0015 мас. % в водном растворе пиррофосфорной кислоты с концентрацией напряжения формовки 180 В. В качестве азотосодержа-

ВУ 6426 С1

шего соединения основного характера использовали аммиак водный 25 % в количестве до pH = 4,0. Время выдержки при конечном напряжении формовки составило 5 минут.

Пример 6.

Пример 6 отличается от 1 тем, что после анодирования в электролите, содержащем комплексонат европия, проводили еще одно анодирование в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты с концентрацией 2 мас. % при постоянной плотности тока 5 мА/см² в течение 10 минут и температуре 1-5 °С.

Пример 7.

Пример 7 отличается от примера 1 тем, что после анодирования в электролите, содержащем комплексонат европия, проводили анодирование в электролите на основе водного раствора щавелевой кислоты с концентрацией 4 мас. % при постоянной плотности тока 5 мА/см² в течение 10 минут при температуре 1-5 °С. Затем проводили еще одно анодирование в электролите, содержащем комплексонат эрбия в количестве 0,05 мас. % в водном растворе лимонной кислоты с концентрацией 0,1 мас. % при скорости развертки напряжения 0,4 В/с и конечном напряжении формовки 400 В. Выдержка в электролите при конечном напряжении формовки составила 15 минут.

Пример 8.

Пример 8 отличается от примера 1 тем, что анодирование проводили при постоянной плотности тока 5 мА/см² в течение 10 минут во вращающемся магнитном поле с частотой 100 Гц и магнитным потоком 500 WB в смеси электролитов: водный раствор комплексоната неодима с концентрацией 0,4 мас. % при добавлении аммиака до pH = 4 и водный раствор щавелевой кислоты с концентрацией 4,0 мас. % в их объемном соотношении 3:1.

Источники информации:

1. М. Мидзуки, С. Морисони, Н. Вава. // Хемен Тидзуцу. - Т. 40, № 12. - 1989. - С. 87-90.
2. Masakazu Katsuno, Shideyoshi Mozisaki // Japanese Journal of Applied Physics). - V. 25, № 8. - 1986. - P. 1262.