

06

Влияние локальной напряженности электрического поля на формирование упорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия

© С.К. Лазарук, П.С. Кацуба, А.А. Лешок, В.Б. Высоцкий

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
220013 Минск, Белоруссия
e-mail: serg@nano.bsuir.edu.by

(Поступило в Редакцию 28 ноября 2014 г.)

Представлены экспериментальные данные, модель и рассчитано электрическое поле в пористом оксиде алюминия, возникающее при электрохимическом анодном окислении алюминия в электролитах на основе водных растворов щавелевой кислоты при напряжениях от 90 до 250 V. Установлено, что в слоях с пористостью от 1 до 10% напряженность электрического поля в растущем оксиде алюминия достигает $10^9 - 10^{10}$ V/m, что превышает предел электрической прочности этого материала и приводит к появлению на дне пор плазменных образований, излучающих свет видимого диапазона, самоорганизации структуры пористого оксида алюминия и анизотропии локального пористого анодирования. Кроме того, следует ожидать обнаружение других новых эффектов при анодировании алюминия в режимах, обеспечивающих высокие напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида.

Введение

Пористый оксид алюминия используется в микроэлектронике в качестве межуровневого диэлектрика в системах многослойных межсоединений элементов интегральных микросхем [1]. Значительный интерес вызывает и использование упорядоченной ячеистой структуры этого материала в нанoeлектронных системах [2–5]. Самоорганизация структуры пористого оксида алюминия наблюдается при его формировании электрохимическим анодным окислением алюминия при высоких напряжениях формовки [6,7]. При этом в процессе анодирования внутри барьерного слоя пористого оксида на границе с электролитом происходит локальное повышение напряженности электрического поля, что влияет на кинетику анодного процесса и регулярность формируемой пористой структуры. В настоящей работе представлены экспериментальные данные о структуре пористого анодного оксида алюминия, уточнена структурная модель и выполнены расчеты распределения напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида, предложен механизм, объясняющий самоорганизацию гексагональных алюмооксидных ячеек при высоких напряжениях анодного процесса.

Эксперимент

Пленки пористого оксида алюминия формировали в электролитах на основе водного раствора щавелевой кислоты с концентрацией от 0.05 до 1 M при температуре электролита $24 \pm 2^\circ\text{C}$. Анодирование выполняли при высоких напряжениях — от 90 до 250 V, плотность анодного тока составляла от 50 до 200 mA/cm². Для проведения анодного процесса при высоких значениях

напряжения и анодного тока использовали анодирование в менисковой области либо локальное анодирование с фотолитографической маской [8,9]. Геометрические размеры алюмооксидных ячеек определяли при помощи растровой электронной микроскопии.

Модель пористого слоя

Пористый слой представляли в виде плотно упакованных гексагональных алюмооксидных ячеек (рис. 1), каждая из которых состоит из гексагональной призмы с цилиндрической порой в центре и барьерного слоя на границе с металлической поверхностью [10]. Барьерный слой — это пространство между нижним основанием гексагональной призмы и сферическим сегментом. Одиночная ячейка описывается следующими структурными параметрами: R_0 — радиус сферического сегмента дна поры, R_S — радиус сферического сегмента гексагональной ячейки на границе раздела оксид–металл, α_0 — половина угла шарового сектора дна поры, α_S — половина угла шарового сектора границы оксид–металл, L — расстояние между центрами пор, d — диаметр пор.

Развивая эти представления, детализируем ее параметры. Так, угол шарового сектора на границе оксид/металл равен $2\alpha_S$. Для его расчета рассмотрим прямоугольный треугольник с катетом $L/2$ и гипотенузой R_S . Тогда

$$\sin \alpha_S = \frac{L}{2R_S} \quad (1)$$

и соответственно

$$\alpha_S = \arcsin \frac{L}{2R_S}. \quad (2)$$

По аналогии

$$\alpha_0 = \arcsin \frac{d}{2R_0}. \quad (3)$$

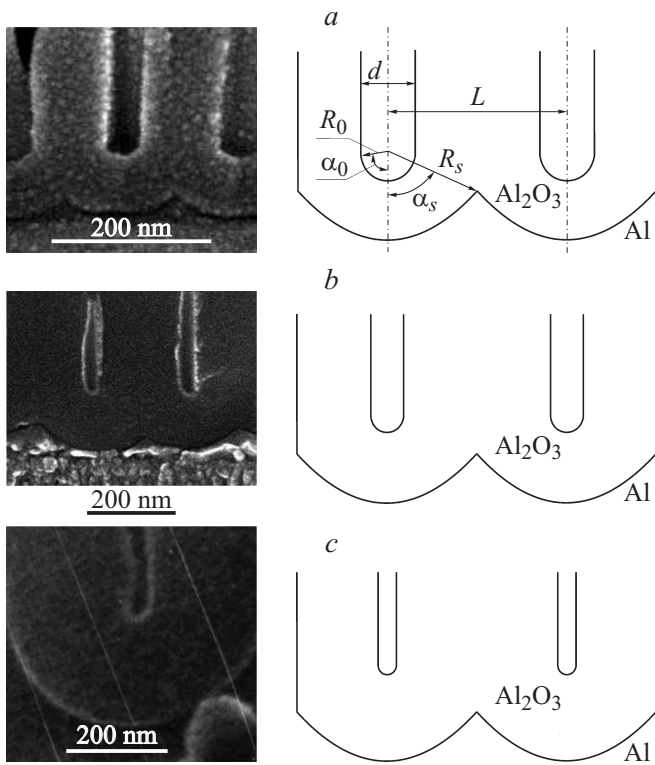


Рис. 1. Микрофотографии и соответствующие схематические изображения поперечного сечения ячеек пористого оксида алюминия, полученных в электролитах щавелевой кислоты различной концентрации: *a* — 1 М H₂C₂O₄, *b* — 0.2 М H₂C₂O₄, *c* — 0.05 М H₂C₂O₄ при напряжениях 90, 160 и 250 В соответственно.

Площадь сферического сегмента (S_{segm}) рассчитывается по формуле

$$S_{\text{segm}} = 2\pi \cdot R_{\text{segm}} h_{\text{segm}}, \quad (4)$$

где h_{segm} — высота сферического сегмента, а R_{segm} — радиус сферического сегмента.

При этом разницей между площадью сферического сегмента и реальной граничной площадью барьерного слоя единичной ячейки (проекция которой на горизонтальную поверхность — шестигранник) пренебрегаем.

Высоту сферического сегмента (h_{segm}) вычисляем через его радиус (R_{segm}) и угол (α_{segm}):

$$h_{\text{segm}} = R_{\text{segm}}(1 - \cos \alpha_{\text{segm}}). \quad (5)$$

Тогда площадь сферического сегмента будет равна:

$$S_{\text{segm}} = 2\pi R_{\text{segm}}^2 (1 - \cos \alpha_{\text{segm}}). \quad (6)$$

Площадь сферического сегмента дна поры будет соответственно

$$S_0 = 2\pi(R_S - R_0)^2(1 - \cos \alpha_0). \quad (7)$$

Минимальное значение напряженности электрического поля в барьерном слое ячеек пористого оксида

алюминия будем оценивать по формуле для однородного поля:

$$E_{\text{min}} = \frac{U_a}{\varepsilon(R_S - R_0)}, \quad (8)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость анодного оксида алюминия, которая имеет значение 8 [10].

Так как все силовые линии электрического поля сходятся на дне поры, то распределение напряженности электрического поля в барьерном слое можно выразить следующей формулой:

$$E(r) = \frac{E_{\text{min}} 2\pi R_{\text{segm}}^2 (1 - \cos \alpha_S)}{S_{\text{pore}}}, \quad (9)$$

где $R_{\text{segm}} = R_S - r$ принимает значения от R_0 до R_S .

Выполняем подстановку и получаем итоговую формулу для расчета распределения напряженности электрического поля внутри барьерного слоя:

$$E(r) = \frac{U_a (R_S - r)^2 (1 - \cos \alpha_S)}{\varepsilon R_0^2 (R_S - R_0) (1 - \cos \alpha_0)}, \quad (10)$$

где r изменяется от 0 до $(R_S - R_0)$.

Для наглядного представления результатов расчета введем новую безразмерную величину Δx , характеризующую положение точки внутри барьерного слоя, начиная от дна поры ($\Delta x = 0$) и заканчивая границей барьерного слоя с алюминием ($\Delta x = 1$) (т.е. Δx — это отношение расстояния от исследуемой точки до дна поры к толщине барьерного слоя):

$$\Delta x = \frac{r}{R_S - R_0}, \quad r = \Delta x (R_S - R_0).$$

Тогда итоговая формула примет вид

$$E(r) = \frac{U_a (R_S - \Delta x (R_S - R_0))^2 (1 - \cos \alpha_S)}{\varepsilon R_0^2 (R_S - R_0) (1 - \cos \alpha_0)}, \quad (11)$$

где Δx изменяется от 0 до 1.

Численные расчеты пространственного распределения напряженности электрического поля в экспериментальных структурах проводили с использованием программного комплекса COMSOL Multiphysics путем решения уравнения Пуассона для заданной конфигурации проводящих и диэлектрических областей, а также путем решения геометрической задачи расчета отношения площадей шаровых сфер барьерного слоя с различными значениями радиусов этих сегментов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены фотографии поперечного сечения ячеек пористого оксида алюминия, полученных в электролитах щавелевой кислоты различных концентраций, которые показывают, что пористость уменьшается при уменьшении концентрации щавелевой кислоты в электролите, что свидетельствует об увеличении локальной

Режимы формовки и структурные параметры пористого оксида алюминия

Электролит	U_a, V	R_s, nm	R_0, nm	L, nm	d, nm	$P, \%$
0.05 М	250	280–320	30–40	480–520	50–70	1–2
0.2 М	160	190–230	30–40	330–370	50–65	2–3
1 М	90	130–150	35–45	210–250	65–75	8–10

напряженности электрического поля внутри анодного оксида алюминия.

На рис. 1, а–с также представлено схематическое изображение ячеек пористого оксида алюминия для трех случаев пористости: 10, 3 и 1%. В таблице приведены режимы формирования и структурные параметры полученных пористых оксидных пленок, которые использовались для расчета распределения напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия с различной конфигурацией гексагональных ячеек. Отметим, что диапазон пористости, получаемой для каждого исследуемого электролита, перекрывает значения 1, 3 и 10% соответственно.

На рис. 2 представлены результаты расчета распределения напряженности электрического поля для трех конфигураций барьерного слоя, параметры которых представлены в таблице (для расчета использовались средние значения). По оси абсцисс приведены значения относительного местоположения исследуемых точек внутри барьерного слоя, где нулевая точка соответствует границе электролит–барьерный слой, а единичное значение соответствует границе раздела металл–барьерный слой.

Результаты расчета показывают, что напряженность электрического поля в барьерном слое на границе с электролитом более чем на порядок превышает аналогичную величину на границе барьерного слоя с алюминием (рис. 2). Таким образом, самым „горячим“ местом является граница раздела барьерный слой–электролит на дне поры.

На рис. 3 представлены результаты расчета электрического поля внутри пористого оксида алюминия с пористостью 1.2%. Расхождение результатов расчетов, выполняемых различными методами, не превышает 10%, что свидетельствует о достаточно высокой достоверности полученных результатов. Кроме того, следует отметить, что пленки пористого оксида алюминия с пористостью 1.2% получены при напряженностях электрического поля около 10^{10} V/m. Такие высокие значения невозможно достичь в объемных материалах. Этот эффект наблюдается только в наноструктурах. В этом случае напряженность электрического поля приближается к напряженности внутриатомного электрического поля ($\sim 10^{11}$ V/m) [10]. В таких наноструктурах возникают принципиально новые эффекты, как это имеет место в нелинейной оптике [11]. В частности, в ходе анодного процесса мы наблюдали микроплазменные образова-

ния, проявляющиеся в виде светящихся точек в поле оптического микроскопа (рис. 4). Время жизни таких микроплазм составляет доли секунды, а плотность их образования увеличивается с ростом напряжения.

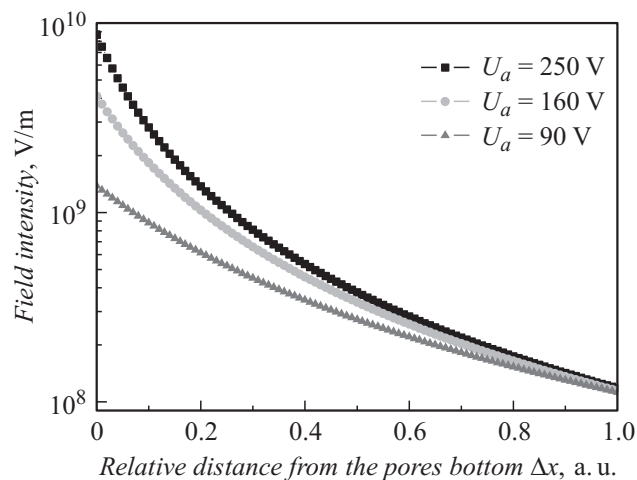


Рис. 2. Распределение напряженности электрического поля в барьерном слое от дна поры (нулевое значение оси абсцисс) до границы оксид–металл (единичное значение оси абсцисс) для структур, параметры которых представлены в таблице.

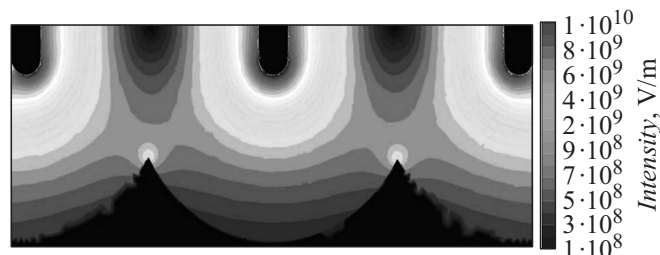


Рис. 3. Схематическое двумерное представление распределения напряженности электрического поля внутри барьерного слоя для поперечного сечения элементарных ячеек пористого оксида алюминия с конфигурацией № 1 из таблицы (масштаб логарифмический, V/m).

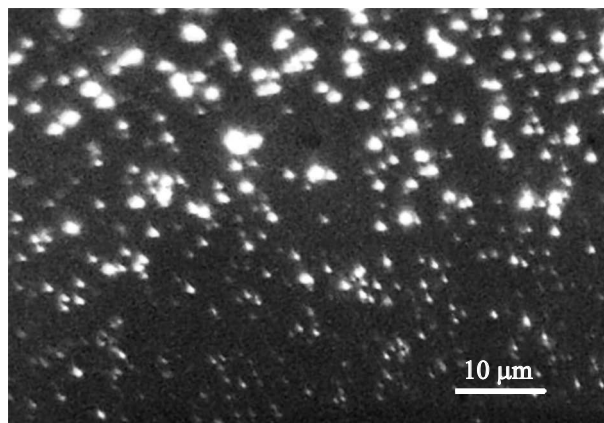


Рис. 4. Микроплазменные образования, наблюдаемые при помощи оптического микроскопа во время пористого анодирования алюминия в 0.05 М $H_2C_2O_4$ при напряжении 270 В.

Отметим, что микроплазменные образования наблюдаются только при формировании оксидов с пористостью менее 1%, когда напряженность электрического поля на дне поры превышает 10^{10} V/m. Целесообразно предположить, что их появлению предшествует образование плазменных нанообластей в местах с высокой напряженностью электрического поля. Эти места расположены в барьерном слое анодного оксида возле дна пор. Мы считаем, что данные микроплазменные образования способствуют самоорганизации процесса пористого анодирования из-за их локализации строго в центрах формируемых гексагональных ячеек. В подтверждение этого предположения свидетельствует то, что максимальная организация формируемых пористых оксидов алюминия наблюдается именно при высоких напряжениях (рис. 5) до появления микроплазменных образований, которые уже локализуются на значительно больших областях, что нарушает наноразмерную самоорганизацию. При этом микроплазменные образования невидимы, так как их размеры меньше, чем предельная разрешающая способность оптической микроскопии. Такие микроплазменные образования способны выполнять роль самофокусирующихся затравок для роста пор, что и обеспечивает самоупорядочивание структуры растущего пористого оксида. При этом можно отметить аналогию с эффектом самофокусировки светового луча в нелинейной оптике при электрических полях $10^{10} - 10^{11}$ V/m.

Еще одним новым эффектом, возникающим при пористом анодировании алюминия с использованием высоких напряжений, является анизотропия анодного роста при локальном анодировании с использованием маскирующего покрытия. Она заключается в заметном различии скорости роста анодного оксида в вертикальном (V_{vert}) и горизонтальном (V_{hor}) направлениях (рис. 6), что обеспечивает минимальные боковые уходы при формировании рисунка, задаваемого маской (маска на рис. 6 удалена). Отметим, что при низких напряжениях процесс пористого анодирования является изотропным,

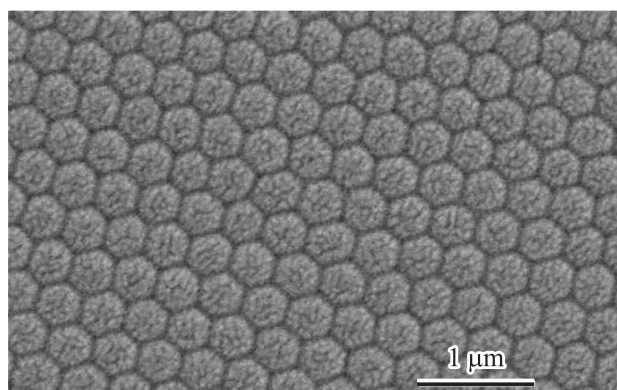


Рис. 5. Фотография фронтальной поверхности пористого оксида алюминия, полученного в 0.05 М $H_2C_2O_4$ при напряжении 200 В.

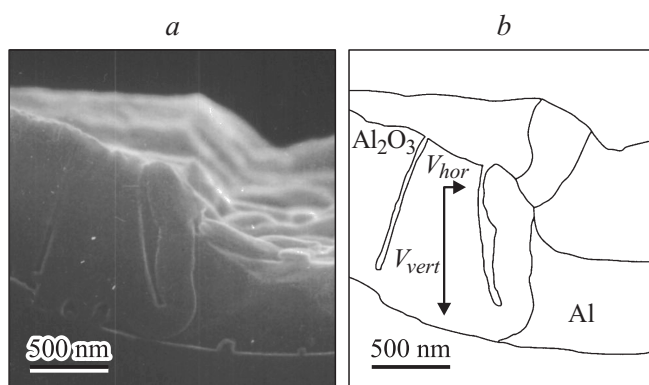


Рис. 6. Фотография поперечного сечения пористого оксида алюминия, полученного локальным анодированием в 0.05 М $H_2C_2O_4$ при напряжении 250 В (а) и схематичное изображение пористого оксида алюминия, демонстрирующее преимущественный рост пор в вертикальном направлении относительно исходной поверхности (б).

т. е. скорость процесса в горизонтальном и вертикальном направлениях практически одинакова [12].

Формирование алюминиевых межсоединений интегральных схем при помощи пористого анодирования алюминия с высокой степенью анизотропии позволяет использовать этот процесс при изготовлении металлизации СБИС с субмикронными размерами элементов [13], а также открывает новые возможности для интеграции оптических и металлических межсоединений на кремниевых чипах [14].

Таким образом, проведенные исследования показали, что при высоких напряжениях в ходе пористого анодирования алюминия напряженность электрического поля в локальных областях внутри оксида достигает величин $10^9 - 10^{10}$ V/m, что способно вызывать принципиально новые эффекты. К таким эффектам можно отнести самоорганизацию пористой структуры, появление светящихся микроплазм и анизотропию пористого анодирования. Кроме того, следует ожидать обнаружение других новых эффектов при анодировании алюминия в режимах, обеспечивающих высокие напряженности электрического поля внутри барьерного слоя пористого оксида.

Заключение

Проведенный расчет электрического поля, создаваемого в оксиде алюминия во время анодирования алюминия, показал высокие значения его напряженности в барьерном слое у границы электролит–оксид для структур с низким значением пористости. Это, как показал эксперимент, приводит к появлению на дне пор плазменных образований, излучающих свет видимого диапазона, самоорганизации структуры пористого оксида алюминия и анизотропии локального пористого анодирования.

Авторы выражают благодарность проф. В.Е. Борисенко за обсуждение настоящей работы и критические замечания, способствовавшие ее совершенствованию.

Работа выполнена в рамках задания 2.4.18 Государственной программы научных исследований „Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы“, Республика Беларусь.

Список литературы

- [1] *Lazarouk S., Katsouba S., Leshok A., Demianovich A., Stanovski V., Voitech S., Vysotski V., Ponomar V.* // *Microelectron. Eng.* 2000. Vol. 50. N 1–4. P. 321–327.
- [2] *Katsuba P., Jaguiro P., Lazarouk S., Smirnov A.* // *Physica. E.* 2009. Vol. 41. N 6. P. 931–934.
- [3] *Lazarouk S.K., Leshok A.A., Labunov V.A., Borisenko V.E.* // *Semiconductors.* 2005. Vol. 39. N 1. P. 149–152.
- [4] *Sulka G.D., Hnida K.* // *Nanotechnology.* 2012. Vol. 23. N 7. P. 075 303.
- [5] *Голицына О.М., Дрождин С.Н., Занин И.Е., Гриднев А.Е.* // *ФТТ.* 2012. Т. 54. Вып. 11. С. 2160–2164.
- [6] *Chu S., Wada K., Inoue S., Isogai M., Yasumori A.* // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. N 17. P. 2115–2119.
- [7] *Cheng C., Ngan A.H.W.* // *Nanotechnology.* 2013. Vol. 24. N 21. P. 215 602.
- [8] *Lazarouk S.K., Sasinovich D.A., Borisenko V.E., Muravski A., Chigrinov V., Kwok H.S.* // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. N 3. P. 033 527.
- [9] *Lazarouk S.K.* *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures.* Singapore: World Scientific Press, 2013. P. 355–358.
- [10] *Юнг Л.* *Анодные оксидные пленки.* Л.: Энергия, 1961. 231 с.
- [11] *Физическая энциклопедия / Под ред. А.М. Прохорова.* Т. 3. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. 672 с.
- [12] *Lazarouk S., Baranov I., Maello G., Proverbio E., De Cesare G., Ferrari A.* // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141. N 9. P. 2556–2559.
- [13] *Lazarouk S., Katsouba S., Demianovich A., Stanovski V., Voitech S., Vysotski V., Ponomar V.* // *Solid State Electron.* 2000. Vol. 44. N 5. P. 815–818.
- [14] *Лазарук С.К., Лешок А.А., Кацуба П.С., Борисенко В.Е.* *Материалы 24-й Международной Крымской конференции „СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии“ (КрыМиКо’2014).* Севастополь: Вебер, 2014. С. 800–802.