

УДК 544.654.2

Н. В. Богомазова, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Е. В. Остапенко, аспирант (Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси);
И. М. Андрухович, студент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Исследовано влияние состава комбинированного электролита анодирования с пониженным содержанием органических кислот на скорость формирования, структуру и свойства пленки оксида алюминия. Установлено, что для получения конструктивных элементов электронных устройств с повышенными изоляционными свойствами предпочтительнее использовать растворы с преобладанием менее агрессивной лимонной кислоты. Показано, что кинетические торможения целевого анодного процесса окисления алюминия приводят к повышению плотности барьерного оксида при сохранении скорости роста основного пористого слоя Al_2O_3 .

Influence of structure of the combined electrolyte for anodizing with lowered concentration of organic acids for formation rate, structure and properties of oxide aluminum film is investigated. It is established that for reception of constructive elements of electronic devices with raised dielectrical properties it is more preferable to use solutions with less aggressive lemon acid. It is shown that kinetic braking of target anode process of oxidation of aluminum leads to increase of density barrier oxide at preservation of growth rate of basic porous layer Al_2O_3 .

Введение. Современные направления развития электронных устройств часто сопряжены с реализацией интегрированного подхода при создании и изготовлении новых изделий. Это в полной мере относится, например, к микроэлектромеханическим системам (МЭМС), которые объединяют в себе микроэлектронные, микромеханические, сенсорные и другие компоненты. Эти устройства отличаются многофункциональностью, миниатюрностью, низким энергопотреблением, низкой стоимостью, технологичностью. Создание таких изделий выдвигает новые требования к свойствам используемых диэлектрических конструктивных элементов (подложки, мембраны, прокладки). Традиционно эти элементы формируются на основе таких материалов, как SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 .

В последние десятилетия в микро- и наноэлектронике все более активно используются и совершенствуются электрохимические технологические процессы, которые позволяют формировать сплошные и сегментные пленочные и другие структуры различной химической природы (металлы, простые и сложные оксиды, композиты) и размерности. Электрохимическая технология получения анодного оксида алюминия (АОА) позволяет формировать микро- и наноразмерные устройства с планарными и объемными элементами разнообразной пространственной конфигурации [1]. Важно, что она совместима с интегральной планарной технологией микроэлектроники. АОА представляет собой самоорганизующуюся структуру с пространственными параметрами, недоступными для существующих технологий, например литографических. Пленки, подложки и пластины, сформированные на основе АОА, имеют пространственно-

пористое строение. Наличие большого количества микро- и наноразмерных пор, достаточно однородных, регулируемых в широком интервале размеров, перпендикулярных ограничивающим поверхностям, позволяет использовать АОА как функциональный, а также как модельный материал. Возможность целенаправленного управления процессами фазовых превращений в анодном оксиде алюминия позволяет варьировать эксплуатационные характеристики материалов на его основе. Принципиальное отличие АОА от анодных оксидов других металлов – широкий диапазон толщин пленок от 10 до 500 мкм.

Целью исследований являлось изучение влияния состава комбинированного электролита анодирования Al с пониженным содержанием органических кислот на особенности формирования АОА для электронных устройств.

Основная часть. Формирование образцов пористого АОА осуществлялось по многостадийной технологии. Исходным материалом служил алюминий марки А99 в виде ленты толщиной от 0,08 до 0,1 мм. Подготовка алюминиевых заготовок включала последовательное обезжиривание в кипящем бензине и ацетоне, сушку, планаризирующую рихтовку между плитами, нагретыми до температуры около 200°C, электрополировку в смеси $H_3PO_4 : CH_3COOH = 1 : 1$ и отжиг при температуре 220°C. Следующим этапом получения образцов являлось предварительное анодирование в гальваностатическом режиме в 3%-ном растворе щавелевой кислоты при температуре электролита 45°C и плотности тока 15 мА/см² в течение 50 с. Далее осуществлялось снятие первичной оксидной пленки в хромово-фосфорнокислом растворе.

Окончательное формирование АОА производилось в комбинированных электролитах, включавших более агрессивную щавелевую $C_2H_2O_4$ и менее активную лимонную $C_6H_8O_7$ кислоты в различных соотношениях (табл. 1). По характеру взаимодействия с оксидом алюминия этот электролит относится ко второй группе растворов, слабо растворяющих Al_2O_3 . Такой электролит позволяет наращивать оксиды толщиной 1–300 мкм с высокими диэлектрическими характеристиками [2]. Для использования АОА в качестве диэлектрика необходимо получать оксид с минимально возможным количеством примесей (воды, остатков кислот). Поэтому для процесса анодирования выбран комбинированный электролит при возможно более низких температуре, концентрации кислот и повышенных плотностях тока.

Таблица 1
Содержание кислот в комплексном электролите анодирования

Номер электролита	$C_2H_2O_4$, мас. %	$C_6H_8O_7$, мас. %
1	3	–
2	3	1
3	2	2
4	1	3
5	0,5	1,5
6	0,5	1
7	0,35	1
8	0,2	0,8

Процесс анодирования осуществлялся в опытной ванне с водоохлаждаемой рубашкой и устройством для перемешивания электролита в гальваностатическом режиме при плотности тока 7 мА/см^2 и температуре $11\text{--}12^\circ\text{C}$ в течение 200–230 мин. Средняя скорость роста оксидной пленки при этом составляла $0,23 \text{ мкм/мин}$. В процессе анодирования фиксировались хроновольтаические зависимости (рис. 1).

Отделение пленки АОА от металлической подложки осуществлялось многостадийным химическим травлением обратной стороны сначала в концентрированном растворе $NaOH$, затем в растворе $HCl + CuCl_2$ и далее в HNO_3 для удаления меди. Завершающим этапом формирования образцов пористого АОА являлась термообработка при температуре 900°C с целью кристаллизации изначально аморфного продукта. Толщины полученных образцов АОА определяли с помощью цифрового измерителя толщины с индуктивным преобразователем.

Характер полученных хроновольтаических зависимостей процессов анодирования алюминия в различных электролитах (рис. 1) согласуется с данными для процессов анодирования в

гальваностатическом режиме [3]. В этом случае в электролизере в течение 1–5 мин устанавливается начальное напряжение анодирования, затем крутизна хроновольтаической зависимости уменьшается (первый участок на кривых рис. 1) и далее фиксируется постоянное напряжение анодирования, которое в наших экспериментах составляло порядка 100 В.

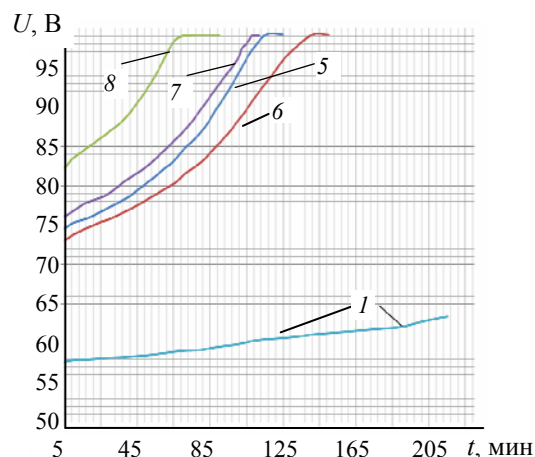


Рис. 1. Хроновольтаические зависимости процесса анодирования в различных электролитах. Номера линий указывают номер электролита по табл. 1

Такой характер зависимостей $U = f(t)$ обусловлен известной структурой анодного оксида, включающего внутренний беспористый и внешний пористый слой оксида. При получении материалов на основе пористого АОА с регулируемыми размерами микропор следует учитывать протекание четырех этапов роста оксида:

- 1) неравномерное образование барьерной непроводящей оксидной пленки ($\Omega = 10^{10}\text{--}10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) на поверхности металла;
- 2) перераспределение напряженности электрического поля по поверхности образца, покрытой неэлектропроводным оксидом;
- 3) селективное растворение формирующегося оксида в центрах, приближенных к поверхности металла, за счет увеличения напряженности электрического поля и/или локального разогрева;
- 4) равномерный рост пористого АОА за счет самокомпенсирующейся конкуренции центров растворения оксида на поверхности.

Таким образом, повышение начального напряжения анодирования, величина которого фактически определяется падением напряжения в непроводящем барьерном оксиде, благоприятно отражается на диэлектрических свойствах пористого АОА. В наших экспериментах повышенные значения начального напряжения анодирования зафиксированы в электролитах,

во-первых, с пониженным общим содержанием кислот и, во-вторых, с преобладанием лимонной кислоты (электролиты № 5–8 из табл. 1). Эти электролиты предпочтительны для получения диэлектрических изолирующих элементов. Вместе с тем для использования АОА в качестве подложек важно обеспечение достаточной толщины материала. С учетом этих требований из полученных образцов можно выделить электролит № 5, в котором при достаточно высоком начальном напряжении анодирования порядка 75 В достигается толщина оксида более 40 мкм.

Таблица 2

**Параметры роста оксидных пленок
в различных электролитах**

Номер электролита	Толщина оксида, мкм	Начальное напряжение анодирования, В
1	45,8	57,6
2	43,3	55,7
3	46,0	57,3
4	44,8	63,8
5	40,1	74,4
6	42,6	73,1
7	33,8	76,2
8	28,8	82,4

Особенности образования пористого АОА в комбинированных электролитах были исследованы с помощью квазистационарных поляризационных кривых. Исследования проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке при помощи трех вольтметров и источника питания в потенциостатическом режиме в диапазоне напряжений 2–48 В. В качестве рабочего электрода выступал исходный алюминий, электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный, вспомогательного электрода – Pt. Измерения проводились в электролитах, позволяющих получать пленки с повышенным электросопротивлением и толщиной, т. е. в электролитах № 5–8 (табл. 1). Полученные анодные поляризационные кривые (рис. 2) почти для всех случаев имеют омический характер, что обусловлено доминирующим вкладом падения напряжения в оксидной пленке по сравнению с электродной поляризацией. Наибольшим кинетическим торможением электрохимической природы характеризуется процесс окисления при использовании электролита № 7, что хорошо согласуется с данными табл. 2. Вероятно, в этом электролите формируется барьерный оксид с низкой электропроводностью, на что указывает повышенное

начальное напряжение анодирования. Вместе с тем кинетические затруднения протекания электродных процессов снижают скорость наращивания барьерного оксида на поверхности металла.

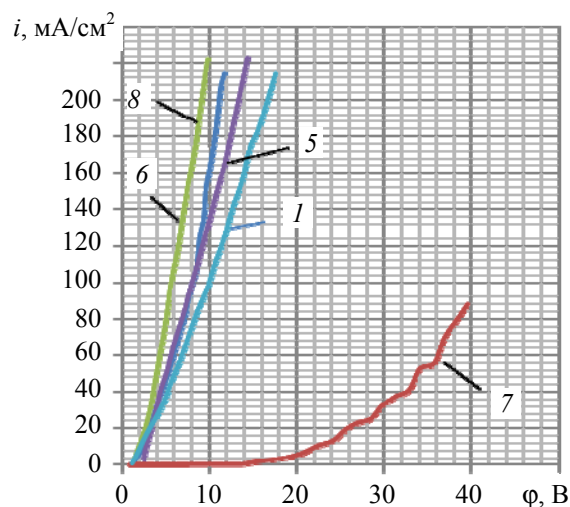


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые алюминиевого электрода в электролитах различного состава. Номера линий указывают номер электролита по табл. 1

Заключение. Исследования процессов формирования анодного оксида алюминия из комбинированных электролитов с пониженным содержанием органических кислот показали, что для получения конструктивных элементов электронных устройств, например, МЭМС, газовых сенсоров, с повышенными изоляционными свойствами предпочтительнее использовать растворы с преобладанием менее агрессивной лимонной кислоты. Кинетические торможения целевого анодного процесса окисления алюминия приводят к повышению плотности барьерного оксида при сохранении скорости роста основного пористого слоя Al_2O_3 .

Литература

1. Мухуров, Н. И. Алюмооксидные микро-наноструктуры для микроэлектромеханических систем / Н. И. Мухуров. – Минск: Бестпринт, 2004. – 166 с.
2. Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
3. Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pret textured alumina / H. Asoh [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2001. – Vol. 148. – P. 152–156.

Поступила 03.03.2012