

硅基多孔氧化铝膜的 AES 多层结构分析和生长过程研究

吴俊辉* 邹建平 朱青 鲍希茂

(南京大学物理系 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

摘要 将电子束蒸发在硅衬底(P型, 100 晶向, 0.5 cm)上厚度 400 nm、纯度 99.99 % 的铝膜, 浸入具有中等溶解能力的 15 wt % H_2SO_4 中, DC 恒压 60 V、恒温 0 条件下, 进行多孔型过度阳极氧化处理, 从而在 Si 基上得到包含空隙层的多孔氧化铝膜. 通过对样品 TEM 平面形貌、SEM 横断面形貌观察以及 AES 深度剖析, 研究了样品的多层结构, 并初步讨论了由此揭示出的硅基多孔氧化铝膜的生长过程.

关键词 阳极氧化, 硅基多孔氧化铝, AES, 多层结构

电化学阳极氧化处理铝或铝合金, 在表面得到一层氧化铝钝化膜, 长期以来, 被广泛地应用在防腐、耐磨、装饰、超过滤等实践中. 一般根据使用的电解液对生成的氧化铝的溶解能力大小, 可以得到两种不同结构的氧化铝膜, 阻挡层膜、阻挡层加多孔层的二重膜. 1953 年, Keller 等人^[1]最先对多孔层的几何特征作了比较细致的描述. 他们认为多孔层是一层呈六角蜂窝状排列的竖直孔列阵, 孔的方向垂直于衬底表面, 孔径尺寸分布很窄. Wood G C 等人^[2]进一步研究证明, 孔径大小与阳极极化时施加在阻挡层上的电压满足一线性关系, 比例系数为 1.29 nm. 多孔氧化铝膜一般被认为是自组织作用的结果^[3]. 由于多孔层独特的几何性质, 近年来, 有人利用它作为模板, 然后在孔中填充金属或半导体材料, 用来制备磁记录材料^[4]、功能电极^[5]、电学或光学器件^[6,7]等.

有关多孔氧化铝膜的以往应用研究, 主要集中在单晶铝基上制备多孔氧化铝膜, 然后直接在铝基上或将它从铝基上剥离下来用作模板. 如此势必大大限制了其应用前景. 如果这种自组织结构能被移植到硅基上, 并与传统成熟的硅平面工艺相结合, 必能在未来的纳米电子学和纳米光子学发挥重要作用. 本文报道对电子束蒸发在硅衬底上的铝膜进行多孔型过度阳极氧化处理, 直至氧化铝膜与硅衬底部分或全部分离, 然后采用广泛地应用于材料表面或薄膜组份分析手段—AES, 对样品进行了深度剖析, 再结合 TEM 平面形貌和 SEM 横断面形貌观察, 分析样品的多层结构, 并初步讨论了由此揭示出的硅基多孔氧化铝膜的生长过程, 上述给出的结果, 尚未见报道.

本文 1998-11-30 收到, 1999-05-10 收到修改稿, 国家自然科学基金和国家攀登计划资助项目(批准号: 59832100)

* 通讯联系人

1 实 验

在 P 型 100 晶向, 电阻率 $0.5 \ \Omega \cdot \text{cm}$ 的清洁硅片上, 用电子束蒸发一层 400 nm 膜厚、99.99% 高纯铝膜. 蒸发条件如下: 电子枪电流为 0.5 A, 电子枪电压为 10 kV, 真空度 2.5×10^{-6} Pa, 生长速率 1.5 nm/s. 所得到的铝膜由于具有良好的表面性质, 故不需再经如阳极氧化单晶铝片时所必须的脱脂、机械抛光及电化学抛光等预处理程序, 就直接用于进行多孔型阳极氧化. 实验中选择具有中等溶解能力的 15 wt% H_2SO_4 作为电解液, 以 Pt 片作阴极. 为了保证硅衬底在通电腐蚀铝膜的过程中不被同时氧化, 电解槽被设计成只使镀有铝膜的样片正面与电解液接触. 腐蚀电压由直流稳压稳流源提供, 电压恒定在 60 V. 另外, 为减轻腐蚀过程中焦耳热对自组织膜生长过程的扰动, 电解液的温度通过恒温装置恒定在 $0 \ ^\circ\text{C}$. 实验中通过记录仪, 采集电流密度 i 随时间 t 变化的关系曲线. 控制腐蚀时间使铝膜完全氧化后, 再继续过度氧化至硅衬底. 其中轻过度氧化的氧化铝膜仍部分附着在硅衬底上, 而重过度氧化的氧化铝膜则从硅衬底上解离, 如此得到的氧化铝自支撑膜为 TEM 直接观察其孔分布平面形貌提供了方便. 腐蚀结束后, 样品经去离子水反复淋洗, 然后在 N_2 气中吹干. 利用 JSM-6300 型扫描电子显微镜观察轻过度氧化且包含有硅衬底氧化膜样品的横断面形貌, 利用 JEM-200CX 型透射电子显微镜观察从硅衬底上解离后氧化铝自支撑的平面形貌. 样品的 AES 深度剖析在 PHI550 型多功能电子能谱仪上进行, 采用能量为 4 kV, 束流为 15 mA 的 Ar^+ 离子束轰击样品表面, 逐步溅射刻蚀直到 3 250 s, 在开始 Ar^+ 离子束溅射刻蚀前, 样品真空度抽至 1×10^{-7} Pa 以下.

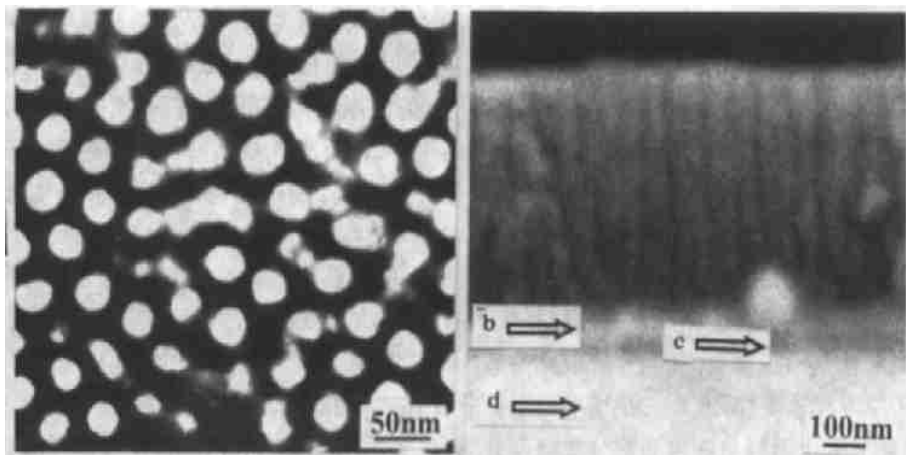


图 1 硅基多孔氧化铝膜 TEM 平面照片 (a) 和 SEM 横断面照片 (b)

Fig. 1 Plan-view TEM (a) and cross-sectional SEM (b) images of Si-based porous alumina films

2 实验结果与讨论

图 1a 是经重过度氧化得到的氧化铝膜自支撑膜的 TEM 平面照片, 图中白色亮点区域对应于电子束透过的地方 (表示孔). 相反, 黑色区域对应于电子束不能透过的孔壁所在处. 图中所示孔的排列具有一定的有序度, 局地地呈六角对称排列. 根据估算, 孔径和孔间距分别约为

33 nm、50 nm 左右,显然,孔径尺寸不满足 1.29 nm/V 关系,这一特殊现象将另文作详细讨论.图 1b 是经过度氧化包含有硅衬底氧化铝样品膜的 SEM 横断面照片,照片中清晰地显示出样品膜存在四层结构(如箭头 a、b、c、d 所示),分别对应于 Al₂O₃ 多孔层、Al₂O₃ 阻挡层、空隙层、以及 Si 衬底层.

图 2 给出了样品 AES 深度剖析结果.根据图中元素深度分布曲线的变化特征,我们可将曲线分为 a、b、c、d 四个特征区域,分别与图 1b SEM 照片中的四层结构相对应.a Al₂O₃ 多孔层,其中除接近于阻挡层 20 nm 左右厚度内含有 2.1% 少量的 Si 成份外,其余部分基本上不含有 Si.由于 a 段的起点和 b 段的终点分别对应于多孔层的外表面以及阻挡层与空隙层的交界面,两者在 AES 测试前,均暴露于空气中,因有从空气中吸附的附加 C 污染,故表现在曲线中的这两处 C 原子浓度均高于其他地方,又因 a 段的起点对应于多孔层的外表面,相应的吸附能力强一些,其污染 C 的原子浓度也相应地高于 b 段终点处.a 线段前一部分 O/Al 原子比约 1.9,此与标准的 Al₂O₃ 的 1.5 存在差异,是由于 H₂O、OH 或者 SO₄²⁻ 引入了附加的 O^[8],从 S 的浓度曲线

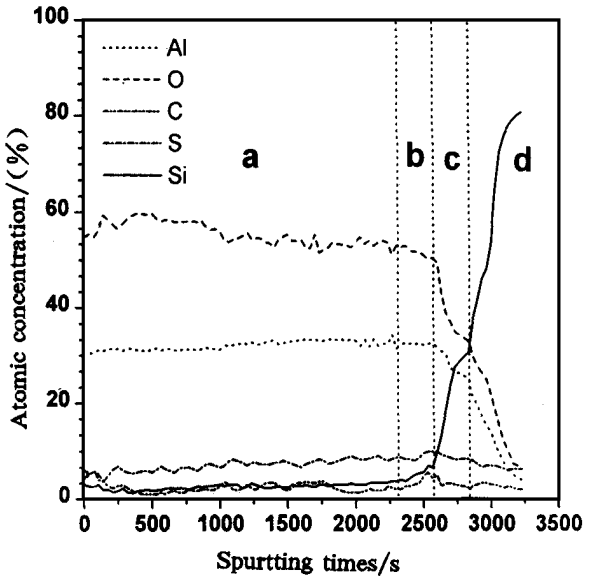


图 2 硅基多孔氧化铝膜样品的俄歇深度剖析结果
Fig. 2 AES depth profile of Si-based porous alumina film

可以看出,S 在样品膜中随深度变化分布均匀,平均原子浓度约为 4.4%. Al 的组份在 a 曲线段呈缓慢上升趋势,相应的 O 呈下降趋势,但 Al 的变化幅度较 O 小.当接近于阻挡层时,由于从硅衬底扩散掺入的 Si 使 O/Al 原子比缓慢下降至 1.6,这儿 Si 的扩散源于蒸镀铝膜时的热扩散,而非阳极氧化过程中,在电场作用下的迁移扩散.因为当多孔型氧化进入稳态阶段后,电流密度很小,约 3.2 mA/cm²,主要包含离子电流和电子电流两部分,其中离子电流部分 30% 来自 Al³⁺ 的贡献^[9],而掺入的 Si 由于不如 Al 原子活泼,在弱电场的作用下不易迁移,但它的最外壳层含有 4 个价电子,很可能对电子电流部分产生贡献.

b 阻挡层,b 曲线段 Al 组份处于平台期,被当作识别阻挡层的依据,因为铝膜被全部氧化时,从而不再有铝离子的来源,这时电场的作用将消除原来在电场方向上的 Al 原子浓度梯度.根据阻挡层的厚度所满足的线性关系 1nm/V^[10],以及 TEM 孔径和孔间距测试结果,若假设刻蚀速率正比于 Al₂O₃ 表面的有效面积,即可通过下式估算多孔层的厚度:

$$d_p = \frac{s_b}{s_p} \times 10 V$$

其中 d_p 、 s_b 、 s_p 分别表示多孔层的厚度以及阻挡层和多孔层的有效面积, V 为降在阻挡层上的电压.

C 空隙层,理论上讲,空隙层经 Ar^+ 刻蚀不该有明显的时间间隔,但是,由于阻挡层与基片相邻的表面存在扇形高低起伏^[11],因此经 Ar^+ 刻蚀后,反应到 Si 的原子浓度变化将是一个缓变过程,这就为我们辨认空隙层提供了便利.空隙层是由于 Al 膜被过度氧化,导致 O^{2-} 离子在电场作用下扩散穿过阻挡层进一步氧化 Si 衬底所致,氧化后的 Si 由于与 Al_2O_3 失配严重,将导致 Al_2O_3 膜与衬底分离,并且 Al 氧化成 Al_2O_3 是晶格膨胀过程,将造成 Al_2O_3 膜中横向内应力和纵向拉应力的积聚,当 Al_2O_3 膜与硅衬底附着解除后将可能导致膜的破裂,使积聚的应力得到释放,这时电解液就有可能沿着裂缝渗入,直接与 Si 衬底接触,如此一来, Al_2O_3 膜这部分电阻将被短路,表现在阳极氧化电流 $I-t$ 曲线上将有一个陡升现象,这已被我们并入氧化回路的 X-Y 数据采集卡观察到,如图 3 中箭头所示.从图 3 的 $I-t$ 曲线中还可发现,Al 被全部氧化到膜破裂所经历的时间很短,约 60 s.

d Si 衬底层,衬底层的内表面是被 Al 扩散过的,并且 O^{2-} 在电场作用下氧化 Si 的过程也是一个扩散过程,因此 Al 和 O 的分布存在一梯度,Al 的原子百分比浓度从 29 % 降到 0 %,O 则从 51 % 降到 0 %,显然,O 的扩散深度超过 Al.

总之,从 AES 深度分布曲线得到的样品膜多层结构信息,比 SEM 横断面结果反映样品膜的内容更为本质.它可以从一个侧面揭示 Si 基多孔 Al_2O_3 膜的生长历程,因为 Si 基多孔 Al_2O_3 膜的生长过程实际上就是电场支持下的 Al^{3+} 、 O^{2-} 的迁移氧化过程^[12],对应于不同的层,必然反应出不同的元素深度分布特征.所以根据图 2 的 AES 深度剖析结果可以说明在 Si 衬底上由电子束蒸发的 Al 膜的多孔阳极氧化过程,开始阶段,Al 膜的氧化类似于体材料铝,满足电场支持下的溶解模型^[13],即通电(阳极氧化)伊始,由于 Al_2O_3 膜的生长速率大于电解液的溶解速率,首先生成阻挡层,当阻挡层达到某一临界值后,这时电解液的溶解作用开始在阻挡层的表面生成孔,相应的 $I-t$ 曲线缓慢上升,之后溶解与生长速率达到平衡,阻挡层的厚度也不再变化,表现在 $I-t$ 曲线为平台期.但当 Al 膜被耗尽后,继续氧化将一方面消除阻挡层中 Al 分布梯度,另一方面, O^{2-} 在电场作用下将穿过阻挡层进一步氧化 Si 衬底,氧化后的 Si 衬底由于电阻率提高,将分掉一部分原来施加在阻挡层上的电压,相应地阻挡层厚度必然减薄.但是这儿发生的孔底部阻挡层减薄过程并不是个均匀过程,而是类似于阳极氧化时的体材料铝,当多孔层进入稳态生长过程后,突然大幅度降低电压,仅是造成一部分孔底的阻挡层减薄^[13],因此实验上依旧能观察到界于多孔层和 Si 衬底间的阻挡层.由于氧化后 Si 衬底同时还增大了与

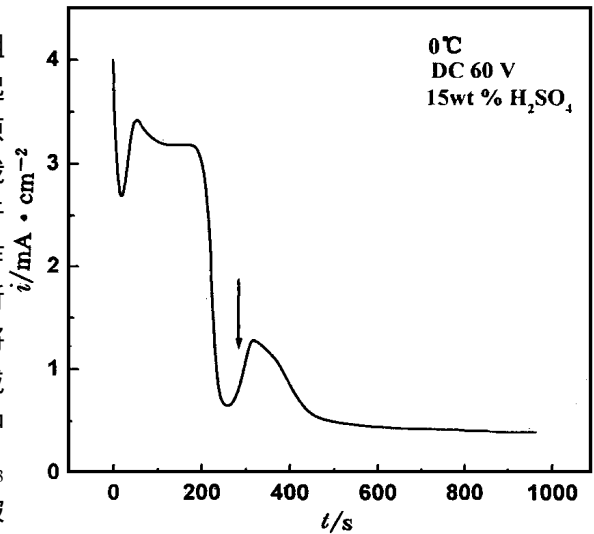


图 3 硅基电子束蒸发铝膜的阳极氧化电流密度-时间曲线

Fig. 3 Current density vs. time curve of the anodic oxidation of Si-based aluminum film

Al_2O_3 膜的失配程度,最终将导致 Al_2O_3 膜与衬底分离.分离的过程中将伴有膜的破裂,使原来由于体膨胀积聚的内应力得到释放.

3 结 论

1) 经多孔型轻过度阳极氧化处理的 Si 基多孔 Al_2O_3 膜,根据 AES 深度剖析,同样可以分辨出与 SEM 横断面照片一致的四层结构,即 Al_2O_3 多孔层、 Al_2O_3 阻挡层、空隙层、以及 Si 衬底层.

2) Si 基 Al 膜氧化为多孔 Al_2O_3 膜的过程满足电场支持下的溶解模型.

3) 当 Al 被完全氧化耗尽后,进一步氧化将消除 Al 在阻挡层中的分布梯度.

4) O^{2-} 在电场的作用下将进一步氧化到 Si 衬底,使 Al_2O_3 膜与衬底分离,中间出现空隙层.

感谢南京半导体 55 所谢中华、李勇、贾海涛在样品制备,以及中科院古生物研究所茅永强在 SEM 测试方面的大力帮助.

AES Multi-layer Structural Analysis of Si-based Anodic Porous Alumina Films and Studies on Its Formation Mechanism

Wu Junhui* Zou Jianping Zhu Qing Bao Ximao

*National Laboratory of Solid State Microstructures and Dept of Phys.,
Nanjing Univ., Nanjing 210093)*

Abstract 400 nm aluminum films were deposited onto a p-type, 0.5 cm, 100 oriented silicon wafers using electron beam evaporation technique. Then, the wafers was immersed in 15 wt % H_2SO_4 for porous-type over-anodization under a constant voltage of DC 60V. During the anodization, the temperature of the electrolyte was maintained at 0 . The obtained samples were investigated by means of transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, and AES depth profile for multi-layer structural information. In addition, the basic anodic formation mechanism of the Si-based aluminum films was briefly discussed.

Key words Anodic oxidation, Si-based porous alumina, AES, Multi-layer structure

References

- 1 Keller F, Hunter M S, Robinson D L. Structural features of oxide coating on aluminum. J. Electrochem. Soc., 1953, 100:411

- 2 Wood G C. Oxides and Oxide Films. Diggle J C. Editor. New York :Marecl Dekker ,Inc. ,1973 ,233
- 3 Hideki Masuda and Kennji Fukuda Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. Science 1995 ,268 :1 466
- 4 Shiraki M ,Wakui Y ,Tokushima T ,Tsuya N. Perpendicular magnetic media by anodic oxidation method and their recording characteristics . IEEE Tran. Magn. 1985 ,MAG-21 :1 465
- 5 Hideki Masuda , Takehiro Mizuno ,Nobuyoshi Baba , Takashi. Ohmori. Fabrication of Pt microporous electrodes from anodic porous aluminum and immobilization of GOD into their micropores. J. Electrochem. Soc. ,1994 ,368 : 333
- 6 Huber C A ,Huber T E ,Sadoqi M ,Lubin J A ,Manalis S ,Prater C B. Nanowire array composites. Science ,1994 , 263 :800
- 7 Saito M ,Kirihara M ,Taniguchi T ,Miyagi M. Micropolarizer made of the anodized aluminum film. Appl. Phys. Lett. ,1989 ,55 :607
- 8 Schnyder B ,Kotz R. Spectroscopic ellipsometry and XPS studies of anodic aluminum oxide formation in sulfuric acid. J. Electroanal. Chem. ,1992 ,339 :167
- 9 Siejka J ,Ortega C. An O^{18} study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide films on aluminum .J. Electrochem. Soc. ,1977 ,124 :883
- 10 Wood G C ,O 'Sullivan J P ,Vaszko B. The direct observation of barrier layers in porous anodic oxide films. J. Electrochem. Soc. ,1968 ,115 :618
- 11 Thompson G E ,Furieux R C ,Wood G C ,Richardson J A ,Gode J S. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminum. Nature ,1978 ,272 :433
- 12 Cherki C ,Siejka J. Study by nuclear microanalysis and O^{18} tracer techniques of oxygen transport processes and the growth laws for porous anodic oxide layers on aluminum. J. Electrochem. Soc. ,1973 ,120 :784
- 13 Wood G C ,O 'Sullivan J P. The anodizing of aluminum in sulphate solutions. Electrochimica Acta ,1970 ,15 : 1 865