

КОМП'ЮТЕРНІ ЗАСОБИ, МЕРЕЖІ ТА СИСТЕМИ

T. Lebyedyeva, P. Shpylovyu

CONTROLLED TECHNOLOGY OF ANODIC ALUMINA POROUS NANOSTRUCTURES

The development of controlled technology, equipped by the in-situ control method for the grooving of porous anodic alumina and alumina nanomesh is described.

Key words: nanostructures, porous alumina, nanomesh.

Описано создание контролируемой технологии, оснащенной in-situ методом контроля для изготовления пористого анодного оксида алюминия и наносетчатых пленок оксида алюминия.

Ключевые слова: наноструктуры, пористый оксид алюминия, наносетчатые пленки.

Описано створення контрольованої технології, оснащеної методом контролю in-situ, для вирощування поруватого анодного оксиду алюмінію та наносітчатих плівок оксиду алюмінію.

Ключові слова: наноструктури, поруватий оксид алюмінію, наносітчаті плівки.

© Т.С. Лебедева, П.Б. Шпильовий,
2017

УДК 535.016

Т.С. ЛЕБЕДЕВА, П.Б. ШПИЛЬОВИЙ

КОНТРОЛЬОВАНА ТЕХНОЛОГІЯ ПОРУВАТИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

Вступ. Тенденції зміни масштабів сучасної електроніки від мікро- до наноелектроніки і пов'язані із цим технологічні проблеми розробки нанорозмірних елементів примушують розробників вивчати нові методи їх створення. Окрім традиційних методів формування розмірів елементів за допомогою літографії, відбувається пошук об'єктів чи процесів, які за своєю фізичною природою відтворюють просторові нанорозмірні характеристики і можуть бути використані у технологічних процесах наноелектроніки. Так процеси рідинного анодного окислення не тільки перетворюють матеріали (вентильні метали, деякі напівпровідники) на оксиди, які використовуються як діелектричні шари в мікроелектроніці, а й за певних умов можуть формувати поруваті оксиди з впорядкованими порами. Найбільшу увагу тут привертає оксид алюмінію, масиви вертикальних пор якого ще з середини минулого сторіччя пропонується використовувати в сенсориці, при каталізі, для запису даних, створенні фільтруючих мембран чи сорбуючих шарів. Відкриття процесу двостадійного анодування алюмінію, дозволило отримувати упорядковані масиви гексагональних пор, орієнтованих перпендикулярно до поверхні металу. Розмір пор та відстань між ними можна коригувати в масштабі від десятків до сотень нанометрів змінюючи напругу анодування чи електроліт. Розтравлення пор після анодування дає можливість збільшити їх діаметр, зменшити товщини та висоту стінок оксиду, ліквідувати шар бар'єрного оксиду на дні пори та відкрити контактний шар металу.

Комп'ютерні засоби, мережі та системи. 2017, № 16

Коригуючи склад травника та його температуру можна добирати товщину стінок пор та аспектне відношення – відношення висоти пори до діаметру. Таким чином, за допомогою вищезначених процесів рідинного анодування та травлення, можна отримувати тривимірні структури поруватого оксиду алюмінію, коригуючи наступні їх параметри: діаметр пор, відстань між ними, товщину поруватого шару (висоту стінок пор), аспектне відношення, конфігурацію стінок дна пори [1–3].

Вивчення процесів, що відбуваються при створенні поруватого анодного оксиду алюмінію (ПАОА) дозволило дослідникам відокремити різні етапи формування пори і ретельно їх дослідити. Так для осаджених на підкладку плівок алюмінію особливу увагу привертає еволюція фронту анодування при його наближенні до підкладки чи додаткового шару металу під плівкою алюмінію. Тут має місце суперпозиція кількох чинників: одночасне просування фронту анодування товщиною один-два атомних шари, спричинене прикладеною напругою, вплив періодичності фронту анодування, зумовлений електрохімічною природою поруватого анодування, вплив зеренної структури плівки алюмінію, різні міграційні властивості атомів різних металів. В ці моменти відбувається формування конфігурації дна пори із взаємним проникненням оксидів різних металів. Ретельне вивчення цих процесів та керування ними відкриває шлях до створення унікальних просторових наноструктур з широким спектром майбутніх застосувань.

Оскільки оксид алюмінію є проникним для оптичного випромінювання, одним із напрямком використання матриць ПАОА стало створення різного роду оптичних пристроїв – сенсорів, біосенсорів, сонячних елементів, нанометрів і т. ін. Часто ці пристрої комбінують у собі тонкоплівкові та напівпровідникові технології, технології електрохімічного осадження. Вирощування наноструктурованих плівок проводиться на твердих або гнучких носіях, що традиційно використовуються в мікроелектроніці. Перевагами ПАОА для практичних застосувань є простота та дешевизна його отримання, можливість формування масивів однорідних пор. Крім того, ПАОА має ряд хімічних, механічних, електричних та оптичних характеристик, зручних для різноманітних застосувань, включаючи високу твердість, термічну стабільність, хімічну стійкість у біологічних середовищах, що важливо, наприклад у біосенсоріці. Однак досі не знайдено способу вирощування масивів упорядкованого ПАОА великої площі із тонких (до 1 мкм) осаджених плівок алюмінію. Стабільний результат по впорядкуванню нанопор дають тільки процеси із попереднім текстуруванням поверхні за допомогою спеціальних штампів [4].

До структур на основі ПАОА належать і наносітчаті плівки алюмінію (НПА), що їх нині розглядають як заміну прозорим провідним плівкам оксидів індію, олова та цинка. НПА мають електричну провідність 10–1000 Ом/□, оптичну прозорість 10–90 % [3] та забезпечують механічну гнучкість. НПА можуть бути використані в оптоелектронних приладах наступного покоління – тонкоплівкових сонячних елементах й гнучких сенсорних дисплеях, де одночас-

но виконуватимуть роль прозорого провідного електрода та орієнтуючої поверхні для нематичних кристалів [3–6].

В цій статті описується створений нами технологічний процес, який дозволяє виготовлення різноманітних структур на основі ПАОА та оснащений методом їх контролю у процесі виготовлення.

Розробка технології ПАОА.

Наноструктурований ПАОА (рис. 1, а) ідеалізовано описують як стільниково-ву структуру, яка складається із шестиграних комірок діаметром D . Зв'язок розміру комірки й напруги анодування приблизно може бути виражено залежністю $D = 2,5 \cdot U$ [7]. На практиці D залежить від режиму анодування – складу електроліту, величини струму чи напруги анодування, часу анодування. В центрі кожної з комірок знаходиться пора діаметром d , на дні – напівсферичний шар бар'єрного оксиду товщиною h_b .

Нами запропонована технологія отримання наноструктурованого ПАОА з осадженої плівки, яка включає у себе наступні етапи (рис. 1, б):

- 1) магнетронне осадження плівок алюмінію з підшаром ніобію на пластини із скла;
- 2) одностадійне або двостадійне анодне окислення для формування ПАОА та наносітчастої напівпрозорої плівки алюмінію;
- 3) хімічне травлення для розширення пор ПАОА з одночасним контролем оптичних параметрів наноструктурованого покриття.

Формування плівок алюмінію здійснювалось шляхом магнетронного розпорошення на постійному струмі мішеней чистотою 99,999 %. Як адгезійний шар на підкладку осаджували тонкий (1 – 2 нм) шар ніобію. Товщина шару осаджуваного алюмінію розраховувалась таким чином, щоб сформувати шар анодного оксиду заданої товщини, наприклад, такого, що забезпечує товщину хвильового шару для першої моди й залишковий шар алюмінію на склі для хвильових сенсорів.

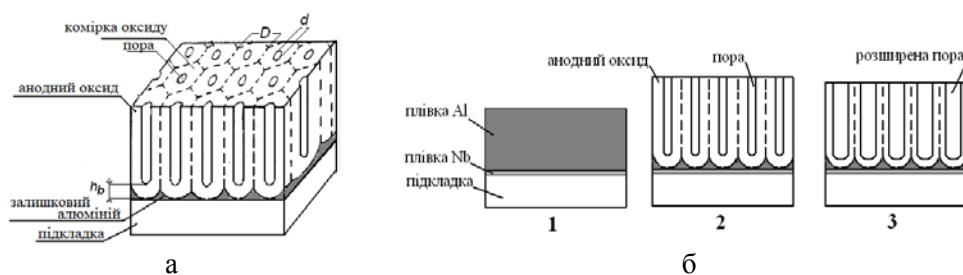


РИС. 1. Схематичне зображення: а – ПАОА на скляній підкладці та б – етапи технологічного процесу його виготовлення

Дослідження анодного окислення алюмінієвих плівок здійснювали на спеціально розробленому стенді з комп'ютерним керуванням, що забезпечує непере-

рвний за часом контроль електрофізичних характеристик процесу анодного окислення і температури та найбільш поширені режими формовки [8]. Анодування проводили в електроліті – 0,3 М водному розчині $H_2C_2O_4$. Тестові області були обмежені маскою з фоторезисту. Для потенціостатичного окислення використовували двоелектродну комірку з протоком електроліту і стабілізацією температури при 18 °С. У гальваностатичному режимі окислення проводили при температурі ємності з електролітом 10 °С, використовуючи капілярну комірку без термостабілізації. Дослідження кінетики формування ПАОА для хвилеводних сенсорів з металевим покриттям з плівок алюмінію товщиною 250 нм на склі приведено у [9].

З метою експрес-контролю оптичних характеристик сенсорних підкладок розроблено оригінальну методику формування ПАОА з одночасним контролем кривих відбиття. На зразок, розташований на призмі приладу «Плазмонтест» [8], встановлювали спеціально розроблену притисну комірку для проведення анодування і травлення. Прилад «Плазмонтест» забезпечував спостереження кривих відбиття для хвилеводних мод після досягнення фронтом окислення товщини алюмінію, що забезпечує проходження світла у хвилеводний шар. Хвилеводний мінімум проявлявся при зменшенні шару алюмінію до 45 нм. В процесі росту пористого шару й зменшенні шару алюмінію мінімум становився більш глибоким, кут мінімуму збільшувався. Після формування ПАОА анодним окисленням здійснювалось розширення пор травленням в 5 % водному розчині H_3PO_4 при кімнатній температурі з одночасним спостереженням кривих відбиття.

Розробка технології наносітчатих плівок алюмінію.

На основі вищезгаданої технології ПАОА нами розроблена технологія наносітчатих плівок алюмінію (НПА). Тут поруватий оксид алюмінію, точніше його придонна частина, використовується як шаблон для отримання наносітки залишкового алюмінію. Розглянемо ретельніше структуру ПАОА в придонній його частині при наближенні фронту анодування до підкладки чи шару адгезивного металу.

Від алюмінієвої основи дно пори відокремлено напівсферичним шаром бар'єрного оксиду товщиною h_0 . Поверхня алюмінію на границі розділу оксид/метал являє собою сукупність увігнутих напівсфер (рис. 2, а). Якщо формувати ПАОА з плівки алюмінію на діелектричній підкладці, то коли нижня поверхня напівсфер досягне підкладки, неперервна плівка алюмінію трансформується в порувату сітчасту плівку алюмінію [2–5, 10] (рис. 2, б).

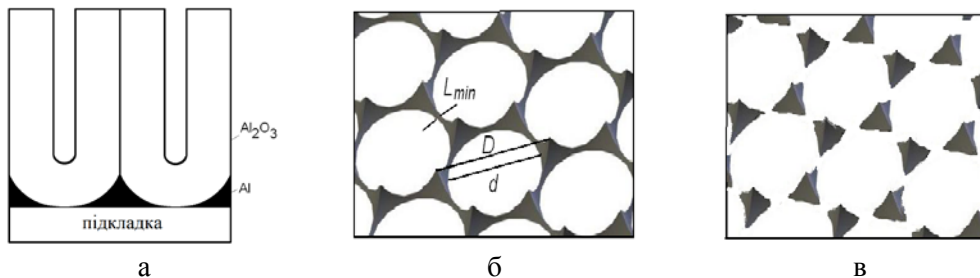


РИС. 2. Структура наносітчатої плівки алюмінію на різних етапах її формування

Після селективного травлювання поруватого оксиду залишиться тільки наносітчаста плівка алюмінію (НПА) (рис. 2, б, в).

Наносітчаста плівка має рельєфну поверхню з опуклостями в місцях, де сходяться комірки ПАОА (рис. 2, а). Розмір комірок НПА D дорівнює розміру комірок ПАОА. Максимальна висота алюмінієвої плівки, розрахована із геометричних побудов, складає $H_{max} = 0,58 \cdot D$ [10]. Діаметр пори d залежить як від напруги анодування, так і від його тривалості. Ширина алюмінієвої сітки в самому вузькому місці $L_{min}(t) = D - d(t)$ зменшується за мірою збільшення діаметра торкання порою поверхні підкладки [2, 10]. Збільшивши час окислення алюмінієвої плівки можна сформувати наноструктуру з окремих нанопірамід алюмінію [11] (рис. 2, в).

Наносітчаста структура із алюмінію має електричну провідність завдяки неперервності алюмінію і оптичну прозорість за рахунок отворів та малої товщини остаточного алюмінію. Використовуючи залежність геометричних параметрів комірки ПАОА від характеристик процесу анодування, можна керувати морфологією НПА та її електричними і оптичними характеристиками [2–5, 10].

Оскільки лінійні розміри елементів НПА складають одиниці-десятки нанометрів, критичним є контроль анодування в момент наближення фронту анодування до підкладки і наступне селективне травлювання ПАОА.

Анодне окислення плівок алюмінію проводили у двоелектродній комірці. Катодом служила плівка золота, напилена у вакуумі на скляну підкладку. Формування ПАОА здійснювалось у потенціостатичному режимі, але спочатку рост окислу проходив у режимі постійного струму щільністю не менш 50 мкА/мм² (рис. 3, а). Площу для формування ПАОА обмежували маскою з фоторезисту. Для запобігання протравлювання поверхні алюмінію лужним проявником для фоторезисту, маску нанесено штампом. Як електроліт використовували 0,3 М розчин щавлевої кислоти. Температура електроліту складала 17 °С, електроліт перемішувався магнітною мішалкою. Приклад хронометричної залежності при одностадійному анодному окисненні плівки алюмінію товщиною 340 нм при напрузі 40 В показано на рис. 3. Анодування зупиняли за досягненням «падіння» струму як показано на рис. 3, б.

З рис. 3 видно, що стаціонарність росту ПАОА на цій плівці алюмінію в даному режимі анодування не досягається. Зниження струму при наближенні фронту анодування до підкладки відбувається дуже швидко.

Важливим моментом при виготовленні НПА є контроль повного травлювання ПАОА й відсутність розтравлювання сітки з алюмінію. Тому бажано було знайти метод контролю травлення *in-situ*, принаймні, для відпрацювання технології. При формуванні наносітчастих структур з алюмінію товщина ПАОА до травлювання складає, як правило, декілька сотень нанометрів. Ефективна товщина плівки алюмінію лежить у нанометровому діапазоні. Такі тонкоплівкові структури ПАОА-АІ проявляють плазмонні та/або хвилеводні властивості. Аналогічні структури є базою для розробки оптичних хвилеводних сенсорів з металевим підшаром (ХСМП) з поруватим сенсорним шаром [9, 10, 12–14]. Кутові

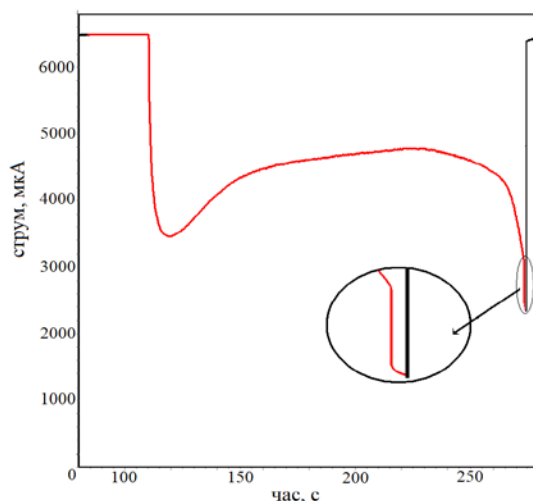


РИС. 3. Хрономперметрична залежність $I(t)$, отримана в процесі наскрізного анодування плівки алюмінію товщиною 340 нм; на вставці – «падіння» струму, що визначає закінчення анодування

залежності кривих відбиття таких структур змінюються як при зміні діелектричного шару, так і при найменшій зміні товщини алюмінію.

Метод оптичного експрес-контролю безпосередньо в процесі виготовлення полягає у відстеженні кутових залежностей відбиття на монохромному випромінненні й використовувався нами раніше при виготовленні тонкоплівкових структур ПАОА-АІ для ХСМП, як при формуванні сенсорних структур анодним окисленням, так і при розширенні пор [8, 14]. В даній роботі ми використали цей метод для контролю з травлювання ПАОА при виготовленні алюмінієвих наносіток на скляних підкладках. З травлювання ПАОА проводили в травнику складу $10\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\% \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при кімнатній температурі (18°C).

Для контролю кривих відбиття використовувався розроблений в Інституті кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України прилад з джерелом світла довжиною хвилі випромінювання 670 нм при p -поляризації з діапазоном кутів падіння світла від 40 до 68 градусів. На рис. 4 показані схема вимірювання кривих відбиття і криві відбиття, отримані при травленні структур ПАОА – наносітчатий АІ. Інтервал часу між кривими складає 30 хв., за винятком кривих 6 і 7, різниця в часі за записом яких складала 10 хв.

В процесі травлення, поруватий оксидний шар поступово з травлюється і перетворюється у сукупність тонкого бар'єрного шару оксиду алюмінію та/або залишків ПАОА у вигляді фрагментів (нанониток), що лежать на поверхні наносітки. Хвилеводний мінімум зсувається вліво (криві 1, 2, 3, 4) і поступово зникає, а в області кутів спостереження являється ліва частина мінімуму поверхневого плазмонного резонансу (ППР) на плівці залишкового поруватого алюмінію з фрагментами оксиду (крива 5).

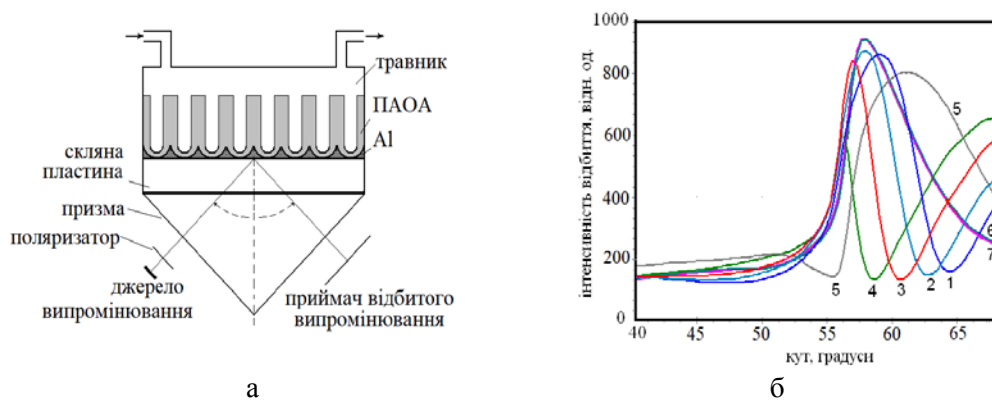


РИС. 4. а – схема вимірювання, б – експериментальні криві відбиття, отримані при травленні структур ПАОА – наносітчатий Al

При продовженні травлення з кривої 5 формується крива 6, що відповідає ППР на наносітчатій плівці алюмінію. Точне положення цього ППР мінімуму ми експериментально визначити не змогли через обмежений діапазон кутів пристрою. Співпадіння кривих 7 і 6 свідчить про те, що ПАОА повністю зтравлений. Лишилась лише наносітка з алюмінію, яка при даному режимі травлення лишається незмінною.

Знімок зразка після з травлювання ПАОА, зроблений на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) показано на рис. 5. На знімку видно, що сітка НПА – неперервна, упорядкованість її незначна. Розмір комірки НПА складає близько 100 нм, ширина ліній алюмінію 10 – 20 нм. В центрі майже кожної пори спостерігається опуклість, очевидно, з анодного оксиду ніобію.

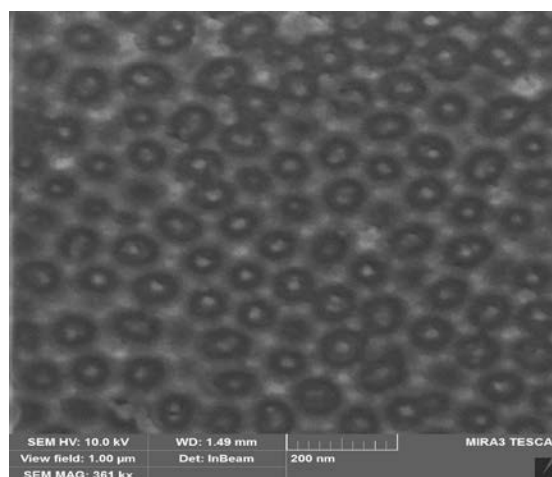


РИС. 5. СЕМ знімок зразка із наносітчастою структурою

На рис. 6 показано розраховані у програмі WinSpall [15] криві відбиття для тонкоплівних систем ПАОА–Al. Для розрахунків взято геометричну модель у відповідності з дослідженнями структури ПАОА, сформованого при напрузі 40 В у 0,5 М електроліті на основі шавлевої кислоти при 17 °С [16] (діаметр комірки ПАОА $D = 105$ нм, початковий діаметр пори $d = 30$ нм, товщина бар'єрного шару $H_b = 50$ нм, початкова поруватість $P = 0,09$). Ефективна товщина нанопоруватого алюмінію була взята у 6 нм, виходячи з мінімального значення відбиття для даної структури. Показник заломлення рідини в розрахунках взято 1,34, що відповідає показнику заломлення травника.

На рис. 6 показані шість розрахункових кривих, на яких показані поляритонні моди (TM0) та 1-і хвилеводні моди (TM1), зміна яких відповідає зменшенню ефективної товщини поруватого шару від 450 нм до 0 нм, зміні його показника заломлення від 1,59 до 1,34, а також зменшенню товщини бар'єрного шару з показником заломлення 1,61 від 50 нм до 0 нм при зтравлюванні хвилеводного шару ПАОА.

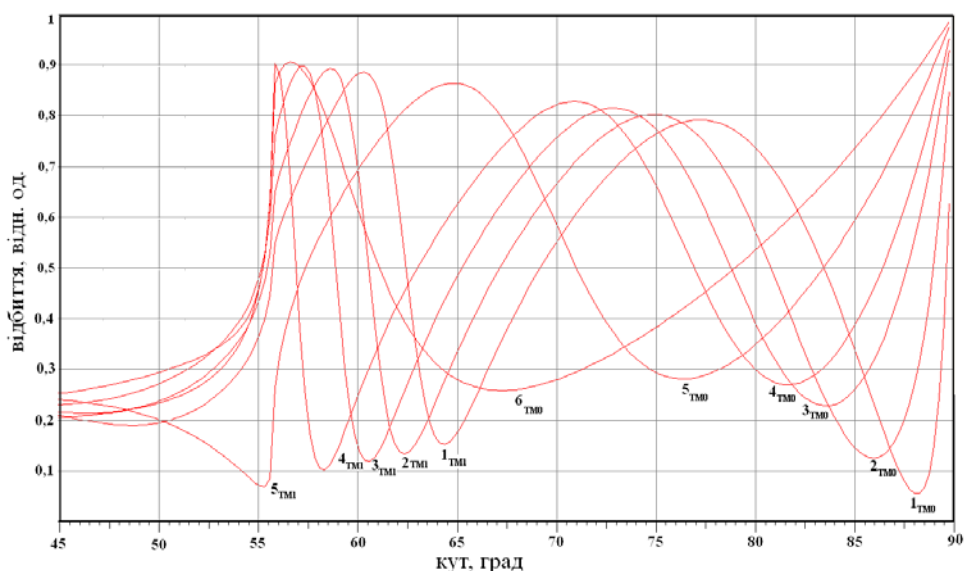


РИС. 6. Розраховані криві відбиття для систем ПАОА–Al, що відповідають зміні тонкоплівкової структури при зтравлюванні поруватого оксиду

Трансформація розрахованих кривих відбиття при моделюванні травлення зразка (рис. 6) добре співпадає з експериментальними даними (рис. 4, б). Неспівпадіння розрахованої кривої 6 на рис. 6, що відповідає ППР для плівки алюмінію товщиною 6 нм і експериментальних кривих 6 і 7 на рис. 4, б, можна пояснити відмінністю реальних оптичних параметрів сітчастої плівки алюмінію і взятих для моделювання параметрів для суцільних тонких плівок алюмінію, а також особливостями ППР на поруватих плівках металів [16].

Суттєвим є те, що процес зривання поруватого оксиду чітко відслідковується за кривими відбиття і, таким чином, реалізується *in-situ* контроль формування наносітчастої плівки оксиду алюмінію.

Висновки. В даній роботі описано розробку комплексної технології створення поруватого анодного оксиду алюмінію і структур на його основі. При виготовленні оптичних структур цю технологію доповнює метод *in-situ* контролю, при якому відслідковується кутова залежність інтенсивності відбитого світла безпосередньо в процесі виготовлення зразків, в процесах електрохімічної обробки плівок алюмінію на склі – росту структур чи їх травлення. За допомогою розробленої технології створено структури з вертикальними матрицями поруватого анодного оксиду алюмінію, що знаходять використання у біосенсорних дослідженнях, а також прозорі і провідні наносітчасті структури для керованих оптичних матриць.

1. Losic D., Santos A. Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications. Springer Series in Materials Science. 2015. Vol. 219.
2. Zaraska L., Stępniewski W.J., Ciepela E., Sulka G.D. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid. Thin Solid Films. 2013. Vol. 534. P. 155 – 161.
3. Nielsch K., Choi J., Schwirn, K., Wehrspohn R. B., Gosele U. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 % porosity rule. Nano Lett. 2002. 2. P. 677 – 680.
4. Choi J., Nielsch K., Reiche M., Wehrspohn R. B. and Gosele U. Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp. Jour. of Vac. and Sci. Technol. B. 2003. Vol. 21. P. 763 – 766.
5. Hubarevich A., Marus M., Stsiapanau A., Smirnov A., Zhao J., Fan W., Wang H. and Sun X. Transparent conductive nanoporous aluminium mesh prepared by electrochemical anodizing. Phys. Status Solidi., A Appl. Mater. Sci. 2015. Vol. 212, N 10. P. 2174 – 2178.
6. Li Y., Chen Y., Qiu M., Yu H., Zhang X., Sun X.W., Chen R. Preparation of Aluminum Nanomesh Thin Films from an Anodic Aluminum Oxide Template as Transparent Conductive Electrodes. Sci. Rep. 2016. Feb. 2:6:20114. doi: 10.1038/srep20114.
7. Kazarkin B., Mohammed A.S., Stsiapanau A., Zhuk S., Satskevich Y. and Smirnov A. Transparent conductor based on aluminum nanomesh. Jour. of Phys. Conf. Series 541. 2014. doi:10.1088/1742-6596/541/1/012027. P. 1 – 7.
8. Smirnov A., Stsiapanau A., Mohammed A., Mukha E., Kwok H.S., Murauski A. Combined nanostructured layers for display applications. Proc. SID Symposium “Display Week-2011”. Los-Angeles. 2011. P. 1385 – 1387.
9. Лебедева Т.С., Минов Ю.Д., Сутковой П.И., Фролов Ю.А., Шпилевой П.Б. Реализация волноводных сенсоров на тонкопленочных структурах нанопористой анодной оксид алюминия – алюминий. *Комп’ютерні засоби мережі та системи*. 2015. № 14. С. 60 – 67.
10. Voitovich I.D., Lebyedyeva T.S., Rachkov O.E., Gorbatiuk O.B., Shpylovy P.B. Anodic alumina-based nanoporous coatings for sensory applications. In: Fesenko O., Yatsenko L., editors. Nanoplasmonics, nano-optics, nanocomposites and surface studies. Springer. 2015. P. 423 – 431.
11. Lebyedyeva T.S., Shpylovy P.B. et.al. Modelling and Data Processing for Thin-Film Optical Sensors. Proc. of 6-th IEEE Intern. Conf. on Intelligent Data Acquisition and Advance Computing System: Technology and Application. Praga, 2011. Vol. 1. P. 119 – 124.

12. Dadivanyan A.K., Belyaev V.V., Chausov D.N., Stepanov A.A., Smirnov A.G., Tsybin A.G., Osipov M.A. Nanomesh Aluminum Films for LC Alignment. Theoretical and Experimental Modeling. *Molec. Cryst. and Liq. Cryst.* 2015. Vol. 611, Iss. 1. <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2015.1030196>.
13. Shingubara S., Murakami Y., Sakaue H., Takahagi T. Formation of Al Dot Hexagonal Array on Si Using Anodic Oxidation and Selective Etching. *Jap. Jour. of Appl. Phys.* 2001. Vol. 41, Part 2. N 3B. P. L340 – L343.
14. Yamaguchi A., Hotta K., Teramae N. Optical waveguide sensor based on a porous anodic alumina/aluminum multilayer film. *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81, N 1. P.105 – 111.
15. Hotta K., Yamaguchi A., Teramae N. Properties of a metal clad waveguide sensor based on a nanoporous metaloxide/metal multilayer film. *Anal. Chem.* Vol. 82, N 14. P. 6066 – 6073.
16. Abdulhalim I., Lakhtakia A., Lahav A., Zhang F., Xu J. Porosity effect on surface plasmon resonance from metallic sculptured thin films [Porosity Effect on Surface Plasmon Resonance from Metallic Sculptured Thin Films]. *Proc. SPIE 7041, Nanostructured Thin Films, 70410C.* September 10, 2008. doi:10.1117/12.794135.

Одержано 29.08.2017