Доклады БГУИР
2012 *№ 2 (64)*

УДК 621.315

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

В.А. СОКОЛ, В.А. ЯКОВЦЕВА, Д.Л. ШИМАНОВИЧ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 20 ноября 2011

Приводятся результаты использования пористых оксидов алюминия (ПОА), которые формируются с использованием электрохимического процесса анодирования. Широкое применение ПОА находят в микроэлектронике (анодированные алюминиевые основания, системы многоуровневых межсоединений, алюминиевые корпуса для БИС и ГИМС). Эти оксиды также успешно используются для создания прецизионных мембран, световых экранов, светодиодных устройств, биомолекулярных структур, микрополяризаторов, микроканальных электронных умножителей, шаблонов, солнечных элементов и др.

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, мембрана.

Введение

Одной из важнейших областей применения пористых оксидов алюминия (ПОА) является микроэлектроника. Нами разработана и постоянно развивается электрохимическая алюмооксидная технология (ЭЛАТ) изготовления гибридных интегральных микросхем (ГИМС) и многокристальных микроэлектронных модулей (МКМ) [1–7]. В отличие от всех известных, эта технология позволяет в едином технологическом цикле изготавливать все базовые конструктивные элементы МКМ (анодированные алюминиевые основания, многоуровневые системы межсоединений, алюминиевые корпуса) [8]. Основными технологическими процессами ЭЛАТ являются вакуумное напыление металлических пленок, фотолитография и анодирование. В связи с тем, что применение пористых оксидов алюминия в микроэлектронике имеет широкую опубликованность [1–8], более детально рассмотрим другие области их применения.

Исследования и результаты

Технология изготовления и применение мембран на основе ПОА.

Мембраны на основе ПОА, благодаря хорошим электрофизическим (механическим, температурным, коррозионным и др.) свойствам и возможности достаточно просто получать сквозные капиллярные наноканалы и изменять их геометрические параметры (диаметр и длину), находят широкое применение в самых различных и неожиданных областях: микрофильтрации, ультрафильтрации, диализе, электролизе, осмосе, разделении газов и жидкостей и др.

Разработанный нами технологический процесс изготовления мембран на основе анодированных ПОА базируется на следующих технологических операциях: предварительная температурная и химическая обработка (очистка) и электрохимическая полировка исходной Al фольги; электрохимическое двухстороннее анодирование Al (1 стадия); химическое селективное травление сформированного анодного оксида алюминия; электрохимическое одностороннее анодирование Al (2 стадия); химическое селективное травление остаточного Al; химическое травление барьерного слоя Al_2O_3.

В работе [9] исследовалась возможность применения мембран на основе ПОА для фильтрации жидкостей и газов. Использовались два типа мембран – сформированные на основе анодирования в серной кислоте (20%, U=20 В, толщина 65 мкм), и в щавелевой кислоте (4%, U=60 В, толщина 65 мкм). Потоки разных жидкостей, естественно, линейно возрастали с увеличением разницы в давлениях, что подтверждено экспериментально. На рис. 1 представлена зависимость потоков различных по свойствам жидкостей от обратной вязкости. Диаметр пор мембраны 13 нм, толщина 65 мкм, количество пор $4{,}6\cdot10^{10}$ см$^{-2}$. Такие же эксперименты были проведены и с мембранами, сформированными анодированием в щавелевой кислоте. Результаты качественно совпадают и указывают на то, что для характеристики свойств анодной оксидной мембраны (АОМ) требуется небольшое количество параметров, которые технологически хорошо управляемы и воспроизводимы.

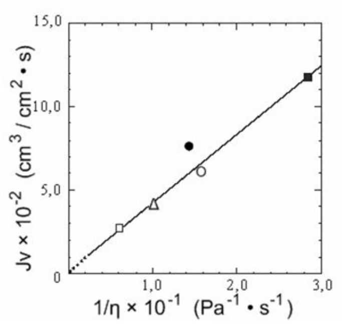


Рис. 1. Зависимость потоков чистых растворителей от обратной вязкости: □ – этанол; ● – бензол; Δ – вода; ○ – метанол; ■ – ацетон; J_V – поток жидкости (см^3/см^2·сек); $P_a = P_1 - P_2$ – разность давлений по обе стороны мембраны; η – вязкость (P_a·сек)

Определенный интерес представляют АОМ в связи с их оптическими свойствами [10–12]. Нами [12] исследована спектральная зависимость прохождения света через АОМ и показано, что светодиодная система подсветки, на поверхности которой расположена мембрана, имеет более высокую интенсивность излучения, максимумы которой находятся в пределах 470 нм и 570 нм.

Своеобразная геометрическая структура ПОА всегда привлекала к себе внимание исследователей с точки зрения их практического применения в качестве промежуточного материала при формировании других регулярных структур, например, металлических мембран, пленок с анизотропной проводимостью, датчиков влажности, мембран для водно-кислородной топливной ячейки [13, 14], матриц металлических нанонитей [15], мембран для композитов с самосмазывающейся поверхностью [16], мембран для селективного пропускания водорода [17, 18], газовых микрофильтров [10, 19, 20], молекулярных фильтров [21–23].

Так, например, нами были получены пленки с анизотропной проводимостью, представляющие собой мембрану, поры которой заполнены металлом (рис. 2). Если измерять проводимость между контактными площадками 1–2, то они оказываются закороченными металлом в порах, а если измерять проводимость между контактными площадками 1–3 или 2–4, то они разделены диэлектриком Al_2O_3.

Аналогично на АОМ были изготовлены малоинерционные датчики влажности (рис. 3).

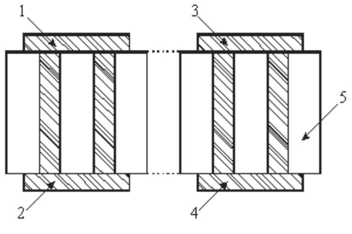


Рис. 2. Пленка с анизотропной проводимостью (1, 2, 3, 4 – контактные площадки, 5 – Al_2O_3)

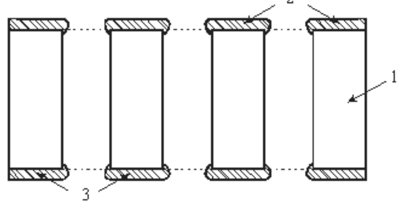


Рис. 3. Малоинерционный датчик влажности (1 – стенка мембраны Al_2O_3, 2 и 3 – соответственно верхняя и нижняя обкладки датчика)

В отличие от «классических» датчиков [24, 25] данный датчик построен на основе свободной мембраны, а не на алюминиевом основании, которое является непроницаемой нижней обкладкой, и поэтому переход от высокого значения влажности к более низкому значению, занимает значительное время из-за трудности удаления влаги из закрытых с одной стороны пор.

Разработан способ [26] изготовления микро- и нанонасосов на основе тонких пленок пористого оксида алюминия. Основной корпус нанонасоса состоит из тонкой пленки пористого оксида алюминия (содержащей наноразмерные каналы 40-300 нм в диаметре) с проводящими поверхностями (например, покрывающими слоями Au) на обеих сторонах пленки. Высокоэффективные микро- и нанонасосы могут быть изготовлены благодаря формированию наноканалов в пленке оксида алюминия и последующим процессам отжига и активации поверхности. Наножидкостный поток через наноканалы в тонких пленках ПОА приводится в действие электрическим полем без каких-либо движущихся частей. Скорость потока (до 50 мл/(мин·см^2) воды через тонкую пленку оксида алюминия может постоянно регулироваться интенсивностью электрического поля, т.е. электрическим потенциалом постоянного тока, приложенным через каналы. Устройство насоса представлено на рис. 4.

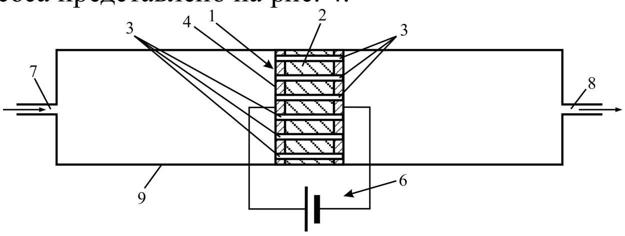


Рис. 4. Устройство насоса: 1 – наружная поверхность; 2 – основа мембраны; 3 – каналы; 4- 1-ый электрод; 5 – 2-ой электрод; 6 – источник питания; 7 – вход; 8 – выход; 9 – корпус

Световые экраны.

В данном случае под световыми экранами мы понимаем устройства, в конструкцию которых обязательно входят такие материалы, как оксид алюминия и электролюминесцентный материал. Таким характерным экраном является экран, описанный в американском патенте [26]. Он состоит из подложки, слоя пористого оксида, содержащего электролюминесцентный материал, два электрода и источник напряжения.

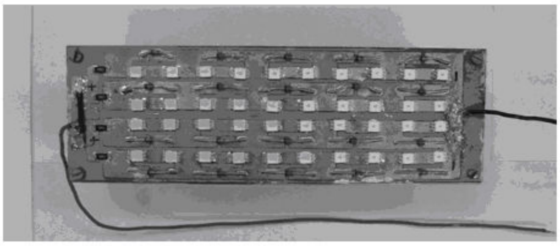
В качестве электролюминесцентного материала может быть выбран органический или металлорганический материал, а также неорганический материал, выбранный среди люминофоров, прямозонных полупроводников и оксидов редкоземельных металлов. Эти материалы могут быть введены в пористый оксид при помощи таких методов, как центрифугирование, испарение, распыление, окунание или золь-гель методом. Основными назначениями пористого оксида в этих конструкциях являются концентрация светового излучения и уменьшение его лепестков, что приводит к увеличению яркости свечения экрана. Аналогичный эффект используется в конструкции, описанной в [27, 28], где пористый оксид не заполняется электролюминесцентным материалом, а располагается на его поверхности. В работе [29] предлагается электролюминесцентный экран, где используется плотный оксид алюминия.

В одном из вариантов мы помещали свободную пленку ПОА между светодиодной панелью подсветки и детектором и измеряли интенсивность проходящего света в зависимости от расстояния между пленкой и панелью подсветки. Эти данные сравнивались с данными, полученными без использования пленок ПОА. Свободные пленки ПОА, сформированные в растворах серной кислоты, обеспечивают усиление интенсивности излучения во всем исследованном диапазоне длин волн. Получено усиление сигнала на детекторе в видимой области спектра в среднем на 11%.

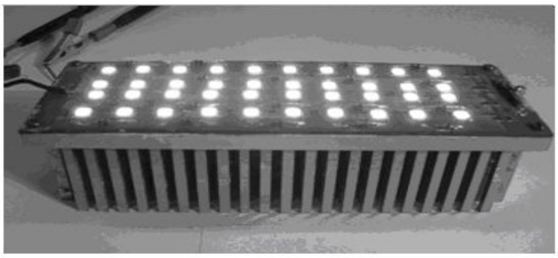
Светодиодные устройства.

На современном этапе наиболее перспективными устройствами освещения являются светодиодные. По конструкции – это некоторые базовые основания с размещенными на них и соответствующим образом соединенными светодиодами определенного количества. Такие светодиодные устройства имеют различное назначение: квартирное и уличное освещение, освещение переходов и зданий, применение на транспорте и в светофорах, в автомобилях, в рекламных устройствах и на посадочных полосах аэродромов и др. Светодиодные устройства обладают неоспоримыми преимуществами перед известными: низкое энергопотребление (в 4–6 раз ниже) при более высокой степени освещенности; экологичность (т.е. выход из строя устройства, его разрушение, брак не связаны с выделение вредных веществ); возможность получения различной цветовой гаммы (например, в светофорах, рекламе и др.); низкое напряжение питания, не превышающее единиц и десятков Вольт; холодное свечение (важно для применения в библиотеках, где имеются дорогостоящие старинные книги, для которых недопустим нагрев страниц).

Нами разработана технология светодиодных устройств на алюминиевом основании. Технология включает последовательно следующие базовые операции: подготовку листового алюминиевого основания нужного размера и конфигурации, обработку поверхности алюминия для исключения ее дефектов (царапин) и уменьшения шероховатости, наращивание диэлектрического слоя методом анодирования, осаждение металла, например, меди на поверхность диэлектрического слоя, формирование рисунка системы межсоединений посадочных мест для светодиодов, монтаж светодиодов. Наращивание диэлектрического слоя толщиной 20–50 мкм осуществляется пористым анодированием алюминия. Такой слой обеспечивает пробивные напряжения более 1 кВ. Формирование рисунка проводится с использованием обычной фотолитографии, а учитывая, что, как правило, рисунок достаточно простой и ширина дорожек 100 мкм и более, возможно использование металлических масок. Осаждение меди производится либо путем предварительного вакуумного напыления тонкого слоя (до 1 мкм) с последующим электрохимическим наращиванием до толщины 20–50 мкм, либо химическим и далее электрохимическим методами. На рис. 5 представлено фото светодиодного устройства для уличного освещения, которое включает анодированное алюминиевое основание, расположенное на алюминиевом радиаторе. На основании имеется диэлектрический слой Al_2O_3 толщиной 50 мкм, медная система межсоединений (30 мкм) и смонтированы 40 светодиодов. Напряжение питания 32 В, максимальный ток 1,5 А.



а



б

Рис. 5. Светодиодное устройство уличного освещения: *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку

Биомолекулярные структуры.

Весьма желанным является применение ПОА в биологии, где ожидается создание протеиновых чипов, биодатчиков и других биоприборов, обладающих новыми функциями, на основе упорядоченных конфигураций из находящихся в управляемом состоянии «живых» молекул. В качестве примера подобного применения в работе [30] приводится упорядоченная конфигурация молекул ДНК, сформированная за счет ее адсорбции, за счет введения в качестве концевых групп СН на золоте, которым заполнены поры Al_2O_3. После «привязывания» Au коллоидов (5÷20 нм) к конфигурации ДНК с помощью сканирующего электронного микроскопа, была проверена конфигурация ДНК. Также сообщается о создании мозаичной структуры, представляющей собой ПОА, внутренняя часть пор которого заполнена попеременно веществами двух видов – Au и Ni. Структуру получали, последовательно проводя селективное травление и заполнение металлами, основываясь на разности толщины барьерного слоя в структуре пор, появление которых индуцируется углублениями, и в случае пор, формируемых самовосстановительным образом. Структуры, в которых периодически располагаются вещества, отличающиеся по наномасштабу, могут быть использованы для формирования упорядоченных конфигураций ферментов различных видов, а также для изготовления разнообразных функциональных наноприборов.

Микрополяризаторы.

Был изготовлен новый тип микрополяризатора на основе алюминия и никеля [31] при помощи методов анодирования и электроосаждения. За счет анизотропной структуры пленки анодированного алюминия в пленке легко создается решетка никелевых колонн, которые работают так же, как проволочный поляризатор. Изготовленный поляризатор проявлял коэффициент затухания более 30 на длине волны 1,3 мкм.

Микрооптические элементы на данный момент вызывают большой интерес для применения в оптической телекоммуникации и оптических сенсорах. Микрополяризатор – один из элементов, необходимых в таких оптических устройствах, как изоляторы и переключатели.

Авторы [31] предложили новый тип микрополяризатора на основе пленки анодированного алюминия (Al_2O_3), который содержит множество цилиндрических микропор, ориентированных параллельно друг к другу. Общеизвестно, что эти поры могут быть заполнены металлическими материалами при помощи электроосаждения. Ожидается, что, имея подобные металлические проводники (Ni) в порах, пленка Al_2O_3 будет работать как проволочный поляризатор, как показано на рис. 6.

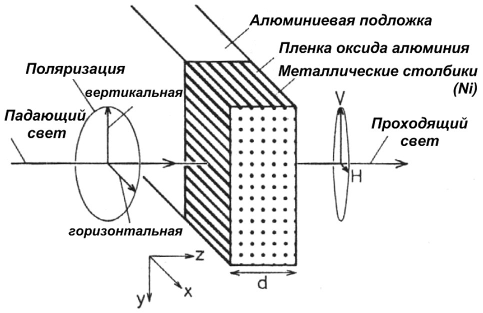


Рис. 6. Тип проволочного поляризатора, созданного на основе пленки оксида алюминия

Анодный Al_2O_3, содержащий микропоры столбчатой структуры, является весьма привлекательным материалом для использования его в оптических приборах. На сегодня анодные Al_2O_3 пленки исследованы в качестве источников для создания композитных материалов. Были осуществлены различные оптические функции, такие как спектральная селекция, поляризация и оптическое переключение, путем заполнения пор такими материалами как металл, полимер.

Недавно было установлено, что анодная Al_2O_3 пленка демонстрирует поляризационную функцию сама по себе без участия заполняющих поры материалов. Поляризационная функция объясняется предположением о наличии частиц неоксидированного Al путем химического анализа анодных Al_2O_3 пленок.

Микроканальные электронные умножители.

В настоящее время микроканальные электронные умножители (или микроканальные пластины (MCP)) широко используются в усилителях яркости, в устройствах навигации, в электронно-оптических преобразователях, в измерительных приборах для научных исследований, в медицинском диагностическом оборудовании, в приборах ночного видения, в детекторах заряженных частиц и гамма-квантов и т.д. MCP обладают хорошими рабочими характеристиками: коэффициент усиления вплоть до 10^6, время отклика 2 нс и менее, пространственное разрешение порядка диаметра канала, чувствительность вплоть до одноэлектронного режима, высокая устойчивость к воздействию радиации, способность работать в сильных магнитных полях.

MCP представляют собой матрицу параллельных микроканалов [32–34]. Каждый микроканал можно рассматривать как непрерывную динодную структуру, обладающую необходимым удельным сопротивлением и свойствами вторичной эмиссии. Авторы предлагают для производства MCP анодный оксид алюминия, который формируется электрохимическим окислением Al в электролитах, слабо растворяющих оксид алюминия, и состоит из регулярно расположенных гексагональных плотноупакованных ячеек, которые параллельны друг другу и перпендикулярны поверхности Al подложки. Каждая ячейка имеет пору, закрытую слоем барьерного оксида со стороны Al анода. Диаметр ячейки определяется главным образом напряжением анодирования и зависит от природы электролита, его температуры и концентрации, плотности тока и других параметров процесса анодирования. Диаметр пор можно также увеличить селективным травлением стенок ячейки. Анодный оксид алюминия является весьма подходящим материалом для микроканальных пластин благодаря наличию естественных микроканалов. Диаметры этих каналов находятся в диапазоне 0,02–0,5 мкм, причем каналы большего размера можно легко получить посредством дополнительной обработки, основанной на внутренней микроканальной структуре. Можно сформировать MCP с диаметрами каналов 0,2–8 мкм и толщиной 40–150 мкм.

Авторы [32–34] разработали способ производства МСР на основе анодного оксида алюминия, который включает следующие этапы: выращивание анодного Al_2O_3 требуемой толщины; отделение пластины Al_2O_3 от Al подложки; осаждение фотолитографической маски; защита нерабочей поверхности; травление Al_2O_3 через защитную маску в многокомпонентных кислотных и щелочных травителях; освобождение матрицы МСР; отжиг матрицы МСР.

Анодный Al_2O_3 представляет собой типичный диэлектрик, поэтому необходимо формировать проводящее и эмиссионное покрытия на стенках каналов МСР, чтобы ее можно было использовать в качестве электронного усилителя (умножителя). Это можно сделать путем осаждения оксидных пленок с подходящими свойствами на стенках каналов МСР.

Пористый оксид как шаблон.

В последние годы возрастает интерес к различным наноструктурным материалам, и, в первую очередь, к углеродным нанотрубочным материалам и металлам. Для изготовления подобных наноструктурных изделий используется метод, заключающийся в том, что в качестве шаблона применяется пористый материал с порами, обладающими наноразмерами. При использовании в качестве шаблона пористого анодного оксида алюминия с порами диаметром в несколько десятков нанометров, с помощью осаждения из газовой фазы (CVD) были синтезированы углеродные нанотрубки. Авторы [35, 36], обратив внимание на то, что в процессе карбонизации, происходящей при нагревании поливинилхлорида (PVC) и поливинилового спирта (PVA) в инертной среде, происходит переход в жидкое состояние, предприняли попытку синтезировать углеродную наноструктуру с помощью жидкофазного процесса путем нагрева пористого анодного оксида алюминия и этих полимеров, в результате чего была получена углеродная наноструктура со специфической ориентированностью.

Одной из многообещающих областей применения высоко упорядоченной матричной структуры ПОА являются функциональные оптические приборы [37, 38]. Среди этих применений значительный интерес вызывает использование идеально упорядоченного пористого оксида алюминия для изготовления двумерных (2D) фотонных кристаллов. 2D фотонные кристаллы, как установлено, обладают пространственно периодическим коэффициентом преломления с постоянной решетки одного порядка с длиной волны света, и потенциальными научными и технологическими возможностями применения, основанными на их уникальных свойствах светопропускания. Высокоупорядоченная нанопористая матричная структура анодного ПОА соответствует такой структуре с пространственно периодическим коэффициентом преломления для 2D фотонных кристаллов. Пористый оксид алюминия является полезным с точки зрения формирования пористой матричной структуры с высоким аспектным отношением, чего невозможно добиться с помощью таких традиционных процессов, как электронно-лучевая литография.

Свойства пропускания 2D фотонных кристаллов с четкой запрещенной зоной в спектре, основанных на высокоупорядоченных матрицах пор с однородным размером и высоким аспектным отношением пористого оксида алюминия, как ожидается, применимы для разработки функциональных оптических приборов, таких как волноводы и лазеры с низкими пороговыми величинами.

APPLICATION FEATURES OF POROUS ALUMINA

V.A. SOKOL, V.A. JAKOVCEVA, D.L. SHIMANOVICH

Abstract

This paper reviews the results of application of porous alumina formed using the electrochemical anodization process. Porous alumina is widely used in the microelectronics (i.e. anodized aluminum bases, systems of multilevel interconnections, aluminum packages for VLSIs and hybrid integrated circuits, etc.). Such oxides are also successfully used to form précised membranes, luminescent displays, light – emitting diode devices, biomolecule structures, micropolarizers, microchannel electron multipliers, templates, solar cells, etc.

Список литературы

1. *Сокол В.А.* Дис. доктора техн. наук. Мн. МРТИ, 1988.
2. *Лабунов В.А., Сокол В.А.* Техника средств связи. 1988. Вып. 3. С. 30–39.
3. *Сокол В.А., Воробьева А.И., Игнашев Е.П.* Патент РБ №1998114. 1998.
4. *Labunov V.A., Sokol V.A., Parkun V.M. et al.* Pat. USA №5580825. 1993.
5. *Lezenes S., Sokol V.A., Labunov V.A.* Pat. USA №6069070. 2000.
6. *Sokol V.A., Parkun V.M., Vorobyova A.I. et al.* Pat. USA №5880021. 1999.
7. *Сокол В.А.* // Докл. БГУИР. 2004. №3. С. 18–26.
8. *Сокол В.А.* // Радиотехника и электроника. 1999. Вып. 23. С. 145–153.
9. *Jtaya K., Sugawara S., Arai K.et al*. // Engineering of Japan. 1984. Vol. 17, №5
10. *Ryo J., Ko E., Kang J. et al.* // Nanotechnol. 2007. №7 (11). P. 4190–4193.
11. *Sokol V., Gaponenko S., Yakovtseva V. et al.* // 12-th Internat. Conf. «Nano-Design, Tecnology, Computer Simulations», June 23–27. 2008.
12. *Yakovtseva V., Litvinovich G., Sokol V.* // «Physics Chemistry and Application of Nanostructures» May 26–29. 2009.
13. *Bocchetta P., Conciauro F., Quarto F. et al.* // Solid State Electrochemistry. 2007. Vol. 11, № 9.
14. *Suheil F. Abdo et al.* Pat. USA №6.299.995. 2001.
15. *Sharma G., Pishko M., Grimes C.* // J. of Materials Science. 2007. Vol. 42, №13.
16. *Hui Wang and Haowei Wang.* Applied Surface Science. Vol. 249, Jssues 1–4, 15 August 2005. P. 151–156.
17. *Уэмия С., Хатакаяма Н., Кадзивара М. и др.* // Хемен гидзюцу. 1997. Т. 48, №4.
18. *Seung-Man Yang et al.* Pat. USA №5.782.959. 1998.
19. *Anthony Yu-Chung Ku et al.* Pat. USA №7.396.382. 2008.
20. *Miller S.J. et al.* Pat. USA №7.138.006. 2006.
21. *Engelen C.W.R., Van Leeuwen W.F.* Pat. USA №5.591.345. 1997.
22. *Kuei-Jang Chao et al.* Pat. USA №6.060.415. 2000.
23. *Kondo M. et al.* Pat. USA №6.159.542. 2000.
24. *Садока Е., Сакан Е.* // Дэнки кагаку. 1982. Т. 50, №2.
25. *Садока Е., Сакан Е.* // Дэнки кагаку. 1983. Т. 51, №1.
26. *Piero Perlo et al.* Pat. USA №7.323.815. 2008.
27. *Imanishi M. et al.* Pat. USA №5.054.889. 1991.
28. *Lambertini V. et al.* Pat. USA №7.075.229. 2006.
29. *Ping Sheng et al*. Pat. USA №5.540.717 B2. 2009.
30. *Масуда Х.* // Осенний симпозиум Электрохимического общества. 2002. Япония. 2К19.
31. *Saito M., Kirihara M., Taniguchi T. et. al.* // Appl. Phys. Lett. 1989. 55(7).
32. *Emel'yanchik F. et al.* // Applied Surface Science. 1997. P. 295–301.
33. *Govyadinov J. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1998. A 419. P. 667–675.
34. *Emeliantchik I.F. et al.* // Selected Scientific papers of BSU. Minsk. 2001. P. 303–322.
35. *Сато С., Хабадзаки Х., Конно Х.* // 107 конференция Общества изучения технологий обработки поверхности. 05.02.2003.
36. *Сато С., Хабадзаки Х., Конно Х.* // 109 конференция Общества изучения технологий обработки поверхности. 06.02.2004.
37. *Такадани К.* // Аруминиуму Кэнкю Кайси. 2003. №8.
38. *Масуда Х., Нисио К., Баба Н.* // Хемен гидзюцу. 1992. Т. 43, №8.