

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**к лабораторной работе**

**«Анодное окисление металлов и полупроводников»**  
**по курсам «Технология конструкционных материалов»,**  
**«Физические свойства твердого тела»**

**для студентов физико-технического и**  
**механико-технологического факультетов**

Утверждено  
редакционно-издательским  
советом университета,  
протокол № 2 от 24.12.14

Харьков  
НТУ «ХПИ»

2015

**Методические указания** к лабораторной работе «Анодное окисление металлов и полупроводников» по курсам «Технология конструкционных материалов», «Физические свойства твердого тела» для студентов физико-технического и механико-технологического факультетов / Сост. В.В Стариков. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2015. – 12 с.

Составители: В.В. Стариков

Рецензент В.В. Кондратенко

Кафедра физики металлов и полупроводников

## Вступление

Анодными оксидами или анодными оксидными пленками (АОП) принято называть оксидные слои, которые образуются на поверхности металлов и полупроводников при их анодной поляризации в растворах электролитов, расплавах солей, плазме газового разряда в кислороде и в контакте с некоторыми твердыми электролитами, обладающими ионной проводимостью по кислороду. В электронной промышленности широкое применение находят диэлектрические АОП. Таковыми являются анодные оксиды, образованные на алюминии, тантале, ниобии, кремнии. Эти оксиды в системах металл-оксид-металл (МОМ), металл-оксид-электролит (МОЭ), металл-оксид-полупроводник (МОП) проявляют асимметрию проводимости, т.е. обладают вентильными свойствами. Реально оксиды всех металлов в МОЭ-системах в той или иной степени проявляют вентильные свойства. Тем не менее, исторически «вентильными» называют металлы и полупроводники, на которых образуются АОП с хорошими диэлектрическими свойствами (электрическое сопротивление  $\geq 10^{14}$  Ом·м, электрическая прочность  $\geq 10^8$  В·м<sup>-1</sup>, ширина запрещенной зоны  $> 3$  эВ). Типичными представителями группы вентильных материалов являются металлы Al, Ta, Nb, Zr, Si и полупроводники InSb, InAs, GaAs.

Огромные возможности открываются при оксидировании металлов в растворах электролитов, поскольку применение различных электролитов позволяет варьировать структуру и морфологию пленок и, как следствие, их свойства. При анодном окислении металлов (анодировании) обычно в качестве электролитов используют водные растворы кислот и их солей.

В электролитах, не растворяющих анодный оксид, образуются плотные анодные оксидные пленки, называемые также оксидами барьерного типа. Барьерные пленки могут быть сформированы на Al, Nb, Ti, W, Zr, Hf при соответствующем выборе раствора и параметров электрохимического процесса. Классическим примером металла, образующего плотные оксидные пленки, является тантал, анодная пленка на котором практически нерастворима почти

во всех электролитах; более 99 % тока при анодном оксидировании тантала расходуется на образование АОП. Для других вентильных металлов выход по току реакции оксидирования меньше 100 %, так как часть тока расходуется на компенсацию других, одновременно происходящих процессов, например, растворения оксида.

Посредством многочисленных исследований состава пленок было доказано, что внутренние слои АОП барьерного типа на тантале, ниобии, алюминии состоят практически из чистых оксидов, а внешние части, сформированные на границе оксид/электролит за счет миграции ионов металла, содержат анионы электролита. Причем степень внедрения и толщина слоя, содержащего анионы, зависела от природы электролита и условий анодирования. Чем выше концентрация растворов кислот или солей, используемых при анодировании, тем больше анионов внедряется в оксид.

Кислородные соединения различных элементов, оксиды, чрезвычайно разнообразны по своим свойствам. Широкое применение имеют оксиды в виде сравнительно тонких пленок, которые наносятся на поверхность полупроводников или металлов. Оксидные пленки формируются в результате химических или электрохимических реакций в поверхностном слое металла, а также путем осаждения или напыления на поверхность материала. В последнем случае, как правило, не происходит химической реакции материала подложки с наносимой оксидной пленкой.

В частности, в структуру фотоэлектрических преобразователей и других изделий электронной техники, построенных на основе многослойных гетеросистем, в том числе полупроводниковых интегральных схем, входит диэлектрический слой, выполняющий следующие функции:

- просветление;
- пассивацию и защиту поверхности;
- межслоевую изоляцию;
- термостойкое маскирование при проведении процесса селективной

диффузии.

В большинстве, случаев такой диэлектрический слой представляет собой пленку высшего окисла полупроводника или металла.

Существует два основных метода образования диэлектрической окисной пленки на поверхностях этих материалов: окисление и осаждение оксидного слоя извне. В свою очередь окисление может быть термическим либо электрохимическим – анодным, а осаждение извне – химическим осаждением из газовой фазы либо осаждением продуктов реактивного катодного распыления в атмосфере кислорода.

Термическое окисление проводят в атмосфере сухого или влажного кислорода. В последнем случае окисление протекает быстрее, что используется при получении окисных пленок повышенной толщины. Однако термическое окисление в атмосфере сухого кислорода дает более высококачественную тонкую пленку окисла, что используется в тех случаях, когда к диэлектрическим свойствам окисных пленок предъявляются повышенные требования.

Основной недостаток термического окисления – высокая температура процесса (например, для кремния – порядка 1000 К), приводящая к возникновению структурных дефектов в окисляемом материале, а также к паразитной диффузии в его объем инородных атомов из легированных областей и контактирующих слоев, образованных в ходе предварительных технологических операций.

Анодное окисление (анодирование) является одним из видов электрохимической обработки материалов. Под термином «анодное окисление» подразумевается окисление поверхности электрода (анода) как в жидком электролите, так и в плазме газового разряда. Эти окислительные процессы называют, соответственно, «электролитическое анодирование» и «газовое (плазменное) анодирование».

В настоящей работе изучается процесс электролитического анодирования

металлов ниобия и тантала, который в качественном отношении ничем не отличается от процесса электролитического анодирования полупроводников, например, кремния.

Ниобий и тантал выбраны как анодируемые металлы в связи с их широким применением в конденсаторных структурах металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), а также потому, что анодное окисление ниобия и тантала является одной из основных технологических операций при изготовлении таких структур.

Для проведения электролитического анодирования выбираются специальные составы электролита. Если электролит слабо растворяет окисел анодируемого материала, то можно получить толстые, но пористые окисные пленки. В том случае, если электролит не растворяет окисную пленку, при анодировании получают сплошные окисные пленки с малым количеством дефектов.

Напряжение, падающее в процессе анодирования на слое окисла, определяет его толщину. Это приводит к одному из существенных достоинств анодирования, состоящему в возможности точного контроля толщины окисной пленки по величине анодного напряжения в процессе ее выращивания.

Существует линейная зависимость между толщиной  $t$  окисной пленки и напряжением  $U_a$  анодирования для данного электролита при постоянной температуре:

$$t = \alpha \cdot U_a, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – постоянная анодирования, которая для ниобия и тантала, анодируемых в водном электролите при комнатной температуре, равна  $2,4 \cdot 10^{-9}$  м/В и  $1,6 \cdot 10^{-9}$  м/В соответственно.

Как правило, процесс электролитического анодирования осуществляется в две стадии, именуемые гальваностатической и вольтстатической. На первой стадии анодирования – гальваностатической – ток в электролитической ячейке,

состоящей из анодируемого материала, катода и электролита, поддерживается постоянным. При этом напряжение на электролитической ячейке и, следовательно, толщина окисной пленки монотонно увеличиваются. На второй стадии анодирования – вольтстатической – напряжение на электролитической ячейке поддерживается постоянным, а протекающий через ячейку ток постепенно уменьшается, что связано как с некоторым увеличением толщины окисной пленки, так и с упорядочением ее химического состава.

Максимальная толщина  $t_{max}$  сплошных анодных окисных пленок ограничивается появлением искрения на их поверхности в процессе выращивания. Величина напряжения искрения, а значит и  $t_{max}$  зависят от многих факторов, например, от состава электролита, плотности тока, природы анодируемого материала, температуры электролита и прочего. Среди перечисленных факторов наиболее существенным является природа анодируемого материала. Например, для ниобия и тантала  $t_{max} \approx 300$  нм, для алюминия  $t_{max} \approx 1000$  нм, для кремния  $t_{max} \approx 200$  нм.

### **Цель работы**

Изучение анодного окисления металлов и полупроводников, методов реализации и контроля основных параметров этого процесса.

### **Установка и принадлежности для электролитического анодирования**

Установка для электролитического анодирования (рис. 1) состоит из электролитической ячейки, источника постоянного напряжения 2, вольтметра (измеряющего падение напряжения на электролитической ячейке) и миллиамперметра (измеряющего ток, протекающий через ячейку).

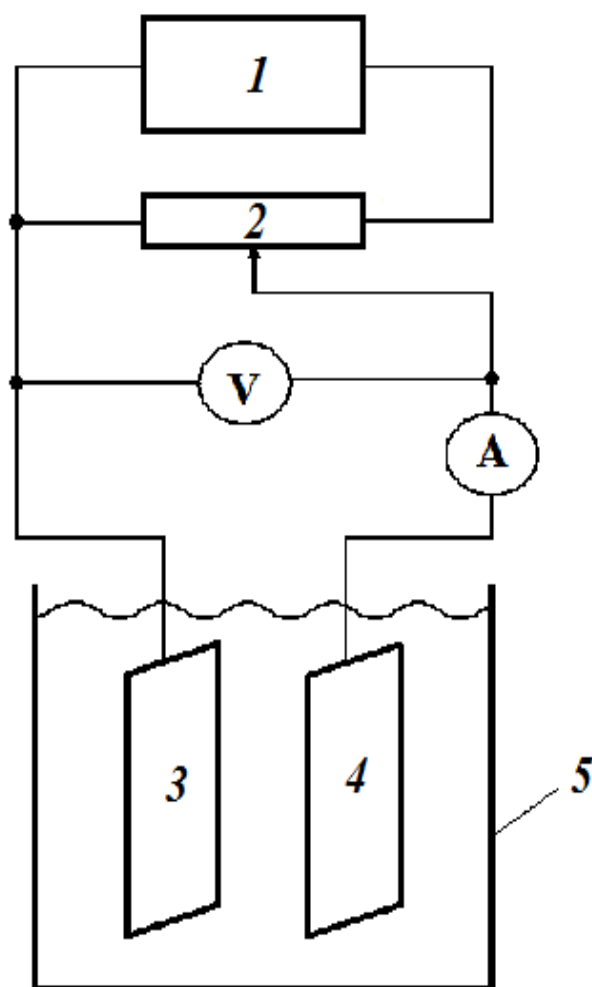


Рисунок 1 – Установка для электролитического анодирования:

- 1 – источник постоянного напряжения; 2 – реостат; 3 – графитовый  
 противозлектрод (катод); 4 – окисляемый образец (анод);  
 5 – ванна с электролитом

Электролитическая ячейка состоит из стеклянной ванны 5 с жидким электролитом и двух электродов: анода 4 и катода 5. В качестве анодов в настоящей лабораторной работе используются окисляемые пластины танталовой и ниобиевой жести, прошедшие предварительное обезжиривание в четырех хлористом углеводе и ацетоне, а затем подвергнутые вакуумному отжигу при температуре 2220 К в течение 30 минут при давлении остаточных газов не выше  $10^{-3}$  Па. К анодам методом точечной сварки приварены выводы

из танталовой проволоки диаметром 0,5 мм.

В качестве жидкого электролита используется 0,01 N водный раствор уксусной кислоты. Такой электролит не токсичен и не требует проведения промывки после анодирования.

Источником постоянного напряжения является стабилизированный выпрямитель типа В-300, позволяющий повышать напряжение анодирования до 300 В. В источник В-300 вмонтированы вольтметр, контролирующий выходное напряжение, и миллиамперметр, контролирующий ток, протекающий через электролитическую ячейку. Для повышения чувствительности по току последовательно с электролитической ячейкой подключается дополнительный цифровой измеритель тока типа Щ 300.

Для фиксации анода и катода в электролитической ячейке на заданной глубине, а также для обеспечения их гальванического контакта с источником напряжения в работе используется специальное приспособление – держатель, представляющий собой вертикальный штатив с укрепленными на имеющем возможность перемещаться вдоль штатива изоляторе двумя металлическими зажимами.

### **Порядок выполнения работы**

1. Извлечь из эксикатора пластину металла, подлежащего анодированию. Во избежание загрязнения пластины ее следует брать пинцетом за вывод.
2. Измерить и записать геометрические размеры пластины.
3. Закрепить пластину выводом в держателе, обеспечив надежный электрический контакт между ними.
4. Закрепить во втором держателе графитовый катод.
5. Заполнить электролитическую ячейку 0,01 N водным раствором уксусной кислоты.

6. Погрузить анодируемую пластину и графитовый катод в электролит, оставив над поверхностью электролита полоску пластины под держателем шириной 5–10 мм.
7. Вычислить площадь погруженной в электролит поверхности анода (при этом учитывать площадь обеих сторон образца).
8. Исходя из заданного значения плотности тока анодирования ( $J = 10 \text{ А/м}^2$ ) и площади погруженной в электролит части образца, вычислить величину тока в цепи электролитической ячейки для реализации гальваностатической стадии анодирования.
9. Включить источник питания. Записать время начала анодирования, установив вычисленное значение тока в цепи электролитической ячейки.
10. Поддерживая постоянным ток в цепи электролитической ячейки, снять зависимость величины напряжения анодирования от времени анодирования в гальваностатическом режиме.
11. При достижении величины напряжения  $U_a = 40 \text{ В}$  перейти к вольтстатическому режиму анодирования. Поддерживая напряжение на электролитической ячейке постоянным, снять зависимость величины тока, протекающего через ячейку, от времени. Вольтстатический режим анодирования поддерживать в течение 10 минут.
12. Поднять образец на 10 мм от положения, соответствующего исходной глубине погружения. Вычислить и записать площадь погруженной в электролит части анода.
13. Вычислить величину тока, протекающего через электролитическую ячейку, соответствующую той плотности тока, при которой проводилось предшествующее анодирование в гальваностатическом режиме.
14. Выполнить работу аналогично описанной в пп.9–11, установив

вычисленное значение тока в цепи электролитической ячейки и доведя напряжение  $U_a$  до величины 60 В.

15. Повторить пп. 12–14, доводя напряжение  $U_a$  до значений 80 и 100 В.

16. Построить графики зависимостей напряжения анодирования и тока, протекающего через электролитическую ячейку, от времени для всех ступеней анодирования. Рассчитать толщины выращенных окисных пленок по значениям напряжений анодирования и сравнить эти толщины с данными эталонной цветовой шкалы.

### **Контрольные вопросы**

1. Как происходит формирование плотных анодных окисных пленок на алюминии?
2. Какую информацию можно получить из кинетических зависимостей роста оксида?
3. Чем ограничена наибольшая толщина плотных анодных окисных пленок?
4. Области применения плотных анодных окисных пленок на алюминии?

### **Литература**

1. Юнг Л. Анодные окисные пленки / Л. Юнг: пер. с англ. – Л.: Энергия, 1967. – 232 с.
2. Дель'Ока С. Дж. Анодные окисные пленки. Физика тонких пленок / С. Дж. Дель'Ока, Д. Л. Пулфри, Л. Юнг: пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 392 с.

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторної роботи

«Анодне окислення металів та напівпровідників»

по курсам «Технологія конструкційних матеріалів»,

«Фізичні властивості твердого тіла»

для студентів фізико-технічного та механіко-технологічного факультетів

Російською мовою

Укладачі: СТАРІКОВ Вадим Володимирович

Відповідальний за випуск проф. Малихін С.В.

Роботу до видання рекомендував К.Т. Лемешівська

Редактор \_\_\_\_\_  
Коректор \_\_\_\_\_

План 2015 р., поз. 122

Підп. до друку 06.03.15. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.  
Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 0,5.  
Обл.-вид. арк. \_\_\_\_\_. Наклад 50 прим. Зам. № \_\_\_\_\_. Ціна договірна.

---

Видавничий центр НТУ «ХП».

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК №116 від 10.07.2000 р.  
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

---

Надруковано ТОВ фірма «СІМ»  
61052, Харків, вул. Карла Маркса, 26  
тел.: (057) 762-91-53; e-mail: tira\_graf@pisem.net