

## 硅基底电子束蒸发铝膜阳极氧化特性\*

邹建平 吴俊辉 朱 青 濮 林 朱健民 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** 研究了硅衬底上电子束蒸发铝膜,在  $H_2SO_4$  水溶液中阳极氧化形成硅衬底多孔氧化铝复合结构的过程. 硅衬底电子束蒸发铝膜的阳极氧化过程主要由多孔氧化铝的生长、氧化铝生长向氧化硅生长的过渡和氧化硅生长三个阶段构成. 硅衬底多孔氧化铝复合结构的透射电子显微镜观察表明,在硅衬底上形成了垂直于硅表面的氧化铝纳米孔,而孔底可形成  $SiO_2$  层. 有序结构多孔氧化铝的形成不依赖于铝膜的结晶状态,而是由阳极氧化过程的自组织作用所决定的. 实验表明将多孔氧化铝制备工艺移植到硅基衬底上直接形成硅基衬底多孔氧化铝复合结构是可行的,它也为硅基纳米材料的制备提供了一种新的自组织模板.

**关键词:** 多孔氧化铝, 阳极氧化, 电子束蒸发

**PACC:** 8160, 8245, 8265

**文章编号:** 0253-4177(2000)03-0255-05

## Anodic Characteristic During Anodizing of Electron-beam Evaporation Aluminum Film on Si Substrate\*

ZOU Jian-ping, WU Jun-hui, ZHU Qing, PU Lin, ZHU Jian-min and BAO Xi-mao

(National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics,  
Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Received 20 April 1999, revised manuscript received 1 July 1999

**Abstract** The porous anodizing process of aluminum film deposited by electron beam evaporation on Si substrate is studied. It is found that three stages are involved in the process, i. e. formation of porous alumina, transition stage from alumina growth to oxidation of Si and further oxidation of Si. Cross-sectional TEM analysis of the samples shows nanopore arrays have been fabricated on Si substrate

\* 国家自然科学基金资助项目(No. 59832100)[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 59832100].

邹建平 男, 1975 年出生, 硕士研究生, 专业范围: 半导体物理.

吴俊辉 男, 1972 年出生, 博士研究生, 专业范围: 半导体物理.

鲍希茂 男, 1934 年出生, 教授, 专业范围: 半导体物理.

1999-04-20 收到, 1999-07-01 定稿

separated by a thin SiO<sub>2</sub> layer. Moreover, studies suggest that the ordered pore structure of the alumina film can be formed by self-organization process in a noncrystalline aluminum film. It is possible to transplant the fabrication technology of porous alumina to Si substrate, which can provide a new template for fabrication of Si-based nanostructure materials.

**Key Words:** Porous Alumina, Anodizing, Electron Beam Evaporation

**PACC:** 8160, 8245, 8265

**Article ID:** 0253-4177(2000)03-0255-05

## 1 引言

在纳米结构材料与器件的研究中,多孔型阳极氧化铝膜凭借其生长过程的自组织特性和六度对称的有序多孔结构而受到重视.人们将它作为宿主(Host)或模板(Template)已经制备出了各种光学<sup>[1]</sup>、电学<sup>[2]</sup>、磁学<sup>[3]</sup>纳米结构材料和器件.单晶铝阳极氧化过程的研究工作已经相当多,对于多孔氧化铝这种有序多孔结构的形成机理至今已提出了多种不同的解释. Hoar 和 Mott 等人<sup>[4,5]</sup>认为电场支持下的溶解过程促成了多孔结构的形成. Murphy 等人<sup>[6]</sup>提出的胶体结构模型认为氧化膜是由外力作用下可以自由重排列的胶态颗粒所构成. Heber<sup>[7]</sup>则把在胶态层中的孤立小区域作为氧化核阐述了孔的形成.

光电子技术正向光电子集成,进而将向纳米光电子集成发展,其主要途径将沿用已高度发展的硅基集成技术,关键是要发展性能优良的硅基纳米发光材料.近来,吴俊辉<sup>[8]</sup>等人利用多孔型氧化铝生长过程的自组织特性在硅衬底上直接形成了多孔氧化铝有序结构.若能将其作为模板,利用各种物理和化学方法制备出具有量子点或量子线结构的硅基纳米复合发光材料,这不仅克服了纳米结构材料制备过程中传统刻蚀技术在精度方面的限制,而且为硅基纳米光电子集成提供了可能性.

将多孔氧化铝膜制备工艺移植到硅衬底上,以硅基集成为目的,研制硅衬底多孔氧化铝模板复合结构,这还是一个新课题,而现有的多孔氧化铝制备工艺及其形成机理分析都是以单晶铝为基础,所以必须对硅衬底铝膜的阳极氧化过程作较深入的研究,对硅衬底多孔氧化铝的微结构作细致的分析,并进而探讨其形成机制方面的特点,这正是本文的目的所在.

## 2 实验

在 P 型 100 晶向,电阻率为 0.5Ω·cm 的单晶硅片上用电子束蒸发一层膜厚 450nm 左右的高纯铝膜(99.99%).蒸发条件是:电子枪电流 0.5A,电子枪电压 10kV,真空度 2.5×10<sup>-6</sup>Pa,生长速率 1.5nm/s,蒸发温度为室温. X 射线衍射对形成的铝膜的分析表明,它具有无序结构.由于电子束蒸发的铝膜具有清洁、平整的表面,所以不需要一般铝锭或铝箔所必须的脱脂、机械抛光、电化学抛光等预处理程序,淀积在硅基上的铝膜可直接用于阳极氧化.阳极氧化实验装置如图 1,电解液为具有中等溶解能力的 15wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液,以 Pt 片作为阴极,橡皮垫圈防止电解液渗漏,避免电解液直接与硅衬底接触.实验所用电压恒定在 20V,由直流稳压稳流源提供.在电路中串接了一个参考电阻 R,用 X-Y 函数记录仪测量整个回路的电流密度(*i*)-时间(*t*)曲线.电解液的温度被恒定在 0℃以减弱反应过程中产生的焦耳热对自组织过程的扰动.另外,为了弄清楚硅基铝膜阳极氧化过程是否与硅衬底的阳极氧化有关,我们还测量了 P 型 100 晶向,电阻率为 0.5Ω·cm 的单晶硅片在同样条件下阳极氧化的电流密度(*i*)-时间(*t*)曲线.利用透射电子显微镜(TEM)对硅衬底多孔氧化铝膜的微结构进行了横断面分析.

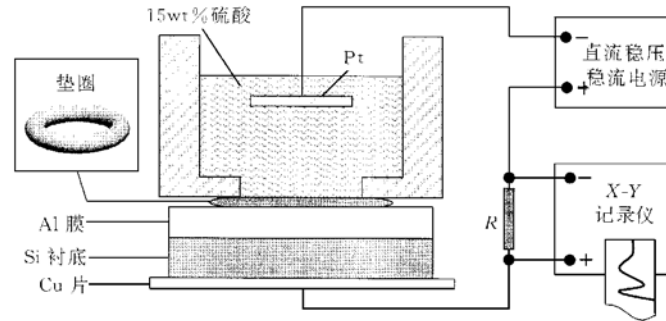


图1 硅基铝膜阳极氧化实验装置

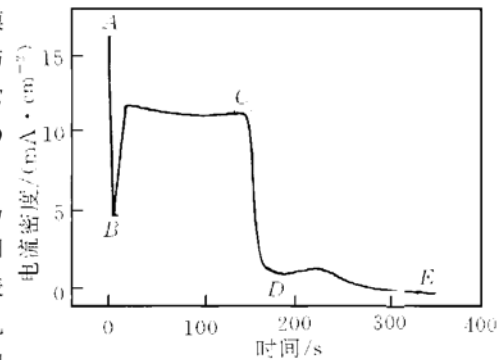
FIG. 1 Cell for Anodization of Si-based Aluminum Film.

### 3 实验结果与讨论

图2给出了实验中测量到的硅衬底电子束蒸发铝膜阳极氧化过程的电流密度( $i$ )-时间( $t$ )曲线. 为了对图2进行分析, 图3(a)给出了引自文献[9]的单晶铝阳极氧化制备多孔型氧化铝时的电流密度( $i$ )-时间( $t$ )曲线, 图3(b)给出的则是我们在15wt%  $H_2SO_4$  水溶液中对单晶硅进行阳极氧化时的电流密度( $i$ )-时间( $t$ )曲线. 对照图3, 可以看出图2中所示的硅衬底铝膜阳极氧化过程主要由三个阶段构成, 第一阶段( $AC$ 段)与多孔氧化铝薄膜的生长有类似的 $i-t$ 曲线; 第三阶段( $DE$ 段)则完全和硅单晶的阳极氧化过程类似; 第二阶段( $CD$ 段)是由氧化铝生长向氧化硅生长的过渡阶段.

图2中 $AC$ 段是Al膜阳极氧化的 $i-t$ 曲线是很容易理解的, 电解液开始只与Al膜接触, Si衬底只是一个阳极,  $i-t$ 曲线只反映Al膜的阳极氧化过程. 单晶铝研究表明, 其阳极氧化过程包括势垒层形成、势垒层溶解和多孔层稳定生长三个主要阶段<sup>[10]</sup>. 与此对应, 在硅衬底铝膜阳极氧化的第一阶段也存在上述三个过程. 当电压刚加到电极两端时, 线路中电阻很低, 电流很高. 在阳极铝膜上开始形成势垒层  $Al_2O_3$ . 势垒层增加了线路的串联电阻, 其电流迅速下降. 随着势垒层的增厚, 电流不断下降, 并达到一个极小值, 即图2中的 $B$ 点. Kleinke 等人<sup>[11]</sup>分析单晶铝电极阳极氧化过程时指出, 在 $B$ 点附近, 势垒层中已经出现了孔的雏形. 由于孔底形成扇贝形几何形状使局域电场增强, 电流密度增大<sup>[4,5]</sup>. 电流密度增大导致局部过热使孔底部的势垒层开始溶解<sup>[10]</sup>. 在溶解的同时, 势垒层/Al膜界面又有新的势垒层形成, 势垒层的溶解和生长将达到动态平衡, 电流密度也趋于稳定. 然而, 在孔壁处的电场较弱, 溶解速率相对较低, 所以, 孔在垂直于衬底表面的纵向形成.

当阳极氧化过程把势垒层推进到Al/Si界面时, Al膜开始耗尽, 电流密度不再维持稳定状态而发生突变, 这种变化通过图2中的电流密度转折区( $CD$ 段)反映出来. 若在 $C$ 点处停止阳极氧化过程, 由于一些残留的Al不能完全氧化, 会留下一些小铝岛(点), 为了防止残留的Al在后处理过程中与衬底Si形成合金, 阳极氧化过程被延续下去. 在 $C$ 点之后, Al膜逐渐耗尽, 电解液中的含氧阴离子在电场力的驱动下穿过势

图2 硅基电子束蒸发铝膜阳极氧化过程的电流密度( $i$ )-时间( $t$ )曲线FIG. 2 Current Density vs Time Transient Curve for a 20V Step Application to Si-Based Aluminum Film in 15wt%  $H_2SO_4$  Solution

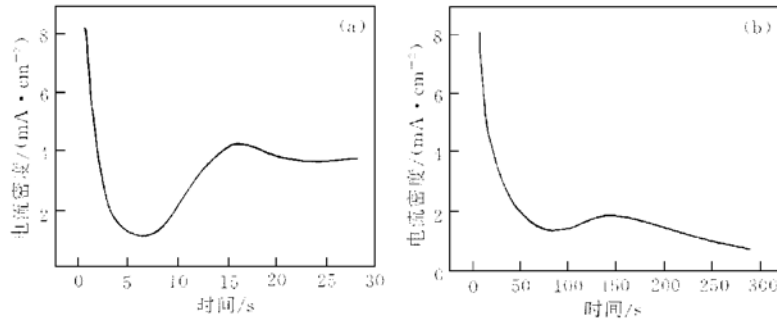


图3 单晶铝和单晶硅阳极氧化过程的电流密度( $i$ )-时间( $t$ )曲线

(a) 单晶铝阳极氧化生长多孔氧化铝过程<sup>[9]</sup>;

(b) P型100单晶硅在20V恒电压, 15wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的阳极氧化过程.

FIG. 3 Current Density vs Time Transient Curves for Anodization

(a) Crystal Aluminum<sup>[9]</sup> and (b) p Type of Si(100) Sample at 20V in 15wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution.

垒层到达 Si 衬底表面, 开始 Si 衬底的氧化过程, 并有硅的阳极氧化产物 SiO<sub>2</sub> 形成, 使界面处电阻升高, 电流密度迅速下降. 原先降在势垒层上的电压将被含 SiO<sub>2</sub> 的界面层分压. 根据势垒层厚度和电压之间的线性关系, 势垒层上的电压降低, 势垒层开始减薄<sup>[10]</sup>, 反过来又使 SiO<sub>2</sub> 分压上升, 厚度再增加, 势垒层继续减薄, 直至势垒层完全消失, 电流密度也降至最小, 即图 2 中的 D 点. 在 D 点完成了阳极氧化从 Al 膜到 Si 衬底的过渡过程, 由图 3(b) 可以看出, 这个过程也即是 Si 阳极氧化的起始阶段. D 点之后则是 Si 阳极氧化过程的继续, 而已形成的多孔氧化铝只为电解液提供通道并限定 Si 的氧化范围.

当孔底部 SiO<sub>2</sub> 形成了连续层时, 主要的电压降转移到 SiO<sub>2</sub> 层上, 电场强度升高, 引发了离子导电, 电解液中的含氧阴离子在强电场的作用下获得足够的能量, 穿过 SiO<sub>2</sub> 层与底层 Si 反应形成新的 SiO<sub>2</sub> 层. 离子导电机制也随着 SiO<sub>2</sub> 层上电场强度的增大而增强, 电流密度因此再次增大. 由于回路的总电压是固定的, 随着 SiO<sub>2</sub> 层厚度不断增加, 其上的电场强度将逐渐减弱, 离子导电电流也逐渐减弱, 回路的电流密度 (如图 2) 将单调地随氧化时间而下降.

完成了整个阳极氧化过程后, 在 Si 衬底上已形成了多孔氧化铝, 在每个孔底又形成了一层 SiO<sub>2</sub>. 图 4



图4 硅基多孔氧化铝复合结构  
横断面 TEM 照片

FIG. 4 Cross-Sectional TEM Micrograph  
of Si-Based Porous Alumina Formed at  
20V in 15wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution

给出了硅基多孔氧化铝复合结构的横断面透射电镜 (TEM) 照片, 上层是多孔氧化铝层, 中间是 SiO<sub>2</sub> 层, 底层是 Si 衬底. 氧化铝层的孔相互平行并垂直于 Si 衬底, 孔的直径约 10nm. 在横断面照片上看到的是被观测样品厚度内许多孔的叠加. 每一个孔的下方形成了一个 SiO<sub>2</sub> 圆包, 由于孔的限制, 这些 SiO<sub>2</sub> 圆包是相互分离的. 而由于 SiO<sub>2</sub> 生长时的横向扩展作用, 致使 SiO<sub>2</sub> 圆包直径大于多孔铝的孔径, 而且形成上尖下宽的馒头状. SiO<sub>2</sub> 的生长前沿却非常整齐, 与 Si 衬底形成一个平整的界面. 这样的结构为上面讨论的硅衬底铝膜阳极氧化过程的分析提供了佐证.

由上述硅衬底铝膜阳极氧化过程的分析 and Si-SiO<sub>2</sub>-多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构的横断面 TEM 观察, 不难看出, 虽然室温电子束蒸发在硅衬底上的铝膜属于无序结构, 但它与单晶铝的阳极氧化过程几乎完全一致, 形成的孔的排列有一定的有序度. 这表明有序结构多孔氧化铝的形成并不

依赖于 Al 或 Si 衬底的有序结晶状态, 而是由阳极氧化过程的自组织作用所决定的<sup>[8]</sup>, 这一点为多孔氧化铝制备工艺向硅基的移植扫平了道路. 此外, 硅衬底铝膜阳极氧化过程的电流密度( $i$ )-时间( $t$ ) 曲线不仅是对这种复合结构阳极氧化过程的描述, 在材料的实际制备时, 可以作为控制其生长过程的依据, 既可以控制多孔结构的厚度, 又可以控制 SiO<sub>2</sub> 的出现及其厚度, 以适应不同的用途.

## 4 结论

硅衬底上电子束蒸发铝膜的阳极氧化过程主要由多孔氧化铝生长、氧化铝生长向氧化硅生长的过渡和氧化硅生长三个阶段构成. 硅衬底多孔氧化铝复合结构的横断面 TEM 分析表明, 将多孔氧化铝制备工艺移植到硅衬底上直接形成了有一定有序度的硅衬底氧化铝纳米孔列阵. 硅衬底氧化铝这种自组织模板为在硅衬底上实现纳米电子集成和纳米光电子集成提供了可能性.

致谢 感谢中华、李勇、贾海涛在样品制备方面的大力帮助.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] M. Saito *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1989, **55**: 607.
- [ 2 ] C. A. Huber *et al.*, Science., 1994, **263**: 800.
- [ 3 ] M. Shiraki *et al.*, IEEE Trans. Mag., 1985, **MAG-21**: 1465.
- [ 4 ] T. P. Hoar and J. F. Mott, J. Phys. Chem. Solids., 1959, **9**: 97.
- [ 5 ] J. P. O'sullivan and G. C. Wood, Proc. Roy. Soc., 1970, **A317**: 511.
- [ 6 ] J. F. Murphy and C. E. Michelson, Proceedings of the Symposium on Anodizing Aluminum, Nottingham University, September 1961. Published by the Aluminum Development Association, London, 1962, 83.
- [ 7 ] K. V. Heber, Electrochem. Acta., 1978, **23**: 127.
- [ 8 ] 吴俊辉, 等, 半导体学报, 1999, **20**: 314 [ WU Junhui *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**: 314 (in Chinese) ].
- [ 9 ] J. W. Diggle *et al.*, Chem. Rev., 1969, **69**: 365.
- [ 10 ] F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 1953, **100**: 411.
- [ 11 ] M. U. Kleinke *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1991, **138**: 2763.