

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Исследована кинетика электрохимического окисления алюминия в щелочном электролите. Определены электрическая прочность и удельное сопротивление анодных пленок в зависимости от режимов анодирования. Установлено, что по электрической прочности анодные пленки, полученные в щелочных электролитах, не уступают пленкам из кислотных электролитов. Удельное сопротивление таких пленок ниже удельного сопротивления пленок из кислотных электролитов.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия; щелочной электролит; электрическая прочность, удельное сопротивление.

Оксидные пленки алюминия находят широкое применение в качестве диэлектрических материалов в приборостроении. Разработана и продолжает совершенствоваться электрохимическая технология создания алюминиевых подложек. Процесс анодирования позволяет получить на поверхности алюминиевой пластины пористый оксид алюминия толщиной от долей до сотен микрометров. Далее поры оксида заполняются диэлектрическим материалом. Такой оксид в зависимости от режимов формирования имеет значение диэлектрической проницаемости в пределах 4 – 9 и пробивное напряжение при толщине оксида 200 мкм составляет 5 – 10 кВ [1]. Анодированные алюминиевые основания могут быть использованы для изготовления гибридных микросхем и многокристальных модулей по любой из известных тонкопленочных и толстопленочных технологий. Применение таких подложек весьма перспективно в устройствах СВЧ. Так же такие основания используются в технологии создания многуровневых систем межсоединений и позволяют создавать подложки со встроенными в их объем пассивными тонкопленочными элементами, резисторами и конденсаторами [2, 3]. Широкая область применения пористых пленок оксида алюминия стимулирует дальнейшие исследования процессов электрохимического анодирования.

Свойства оксидных пленок (удельное сопротивление, электрическая прочность диэлектрическая проницаемость) зависят от природы электролита, его концентрации, температуры и плотности анодного тока.

Известно, что анодирование алюминия в кислотных электролитах может происходить с

различными скоростями, эффективностью и стабильностью, зависящими в общем случае от природы электролита, его концентрации и плотности анодного тока. Традиционными электролитами для получения пористого анодного оксида алюминия являются растворы серной, щавелевой, уксусной, лимонной и др. кислот. В настоящее время известен ряд работ, описывающих получение пористых пленок в щелочных электролитах [4 – 6]. Пленки, полученные в щелочных электролитах, не изучались в широких масштабах. Объем исследований явно не соответствует возможностям анодного окисления алюминия и его сплавов в щелочных средах. Отсутствуют экспериментальные данные по систематизации свойств таких оксидов между собой и с оксидами, полученными в кислых средах. А тем временем анодирование алюминия и его сплавов в щелочных растворах обеспечивает получение безанионного оксида, создает большие возможности набора структурных анионов, разных по природе и, как следствие, изменение функциональных свойств оксидов.

Целью данной работы является исследование кинетики анодирования алюминия в щелочном электролите и определение электрических свойств анодных пленок в зависимости от режимов анодирования.

В качестве образцов были выбраны алюминиевые подложки из листового алюминия с содержанием чистого алюминия 99,6% размером 30? 10? 2 мм. Перед анодированием образцы механически шлифовали, полировали, обезжировали, травили и отмывали. Анодирование проводили в электролитах на основе гидроксида натрия NaOH в потенциостатическом режиме при комнатной температуре. Образцы раз-

мещались на аноде, в качестве катода использовалась свинцовая пластина. Для исследования зависимости электрических свойств от режимов анодирования был проведен ряд процессов в растворе NaOH с концентрациями 0,08 и 0,1 М при напряжениях 10, 20, 25 и 30 В. Время анодирования варьировали от 10 до 120 мин. В течение всего процесса анодирования снимали зависимости силы тока от времени (хроноамперограммы).

По виду хроноамперограмм установлено [7], что в щелочных электролитах возможно формирование как пленок барьерного типа, так и пористых пленок. При низких значениях концентрации электролита формируются барьерные пленки, при увеличении концентрации становится возможным формирование пористого оксида.

Толщину анодной пленки определяли методом светового сечения [8]. Метод основан на определении толщины покрытия путем измерения расстояния между изображениями световых потоков (световой щели), отраженных от поверхности покрытия и поверхности основного металла под покрытием. Для определения толщины применяли двулучевой микроскоп МИС–11. Перемещая винтовой окулярный микрометр микроскопа от нижней границы световой щели до верхней, определяли число делений по барабану окулярного микрометра. Толщину пленки в микрометрах рассчитывали по формуле [8]:

$$d_{ок} = K \cdot n,$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от увеличения, n – число делений окулярного микрометра. Погрешность измерения составила 10%.

На рисунке 1 представлена зависимость толщины анодного оксида алюминия от времени анодирования при концентрации электролита на основе NaOH 0,1 М и напряжении 30 В.

Толщина пленки растет с ростом времени анодирования. В общем случае кинетика процесса окисления алюминия может быть параболической, линейной, логарифмической или смешанной в зависимости от времени анодирования, концентрации и температуры электролита.

В нашем случае график хорошо аппроксимируется линейно–параболической зависимостью вида:

$$y = 1,133x^{\frac{1}{2}} + 0,015x + 1,603.$$

Полученная зависимость имеет большое сходство с кинетической кривой для термического окисления. Это позволяет предположить, что разные виды процессов окисления имеют единый механизм. В частности, основным процессом, который определяет скорость окисления, является диффузия ионов окислителя через растущий оксид к поверхности подложки.

На рисунке 2 представлена зависимость скорости роста анодного оксида алюминия от времени анодирования при концентрации электролита на основе NaOH 0,1 М и напряжении 30 В.

После 80 минут анодирования скорость роста анодного оксида снижается за счет увеличения толщины оксида и, вследствие этого, уменьшения скорости диффузии ионов окислителя к поверхности алюминиевой подложки. При этом скорость растворения алюминия увеличивается за счет увеличения температуры анода [9]. Процесс роста алюминия стабилизируется, и скорость растворения оксида становится равной скорости окисления.

Удельное сопротивление и электрическая прочность являются наиболее важными свойствами, характеризующими изоляционные свойства оксидных пленок.

Электрическую прочность характеризует напряженность электрического поля, при которой происходит резкое увеличение проводимости пленки, пробой. Для определения пробивного напряжения в качестве одного из электродов использовали полусферу, так как при большой площади электродов пробивное напряжение пленки уменьшается из-за наличия дефектов («слабых мест») – неоднородной толщины и шероховатостей на поверхности исследуемого образца. Напряжение, подаваемое на образец, плавно повышали до момента наступления пробоя. Пробивное напряжение определяли в 4–5 местах на поверхности образца. По величине напряжения пробоя определяли электрическую прочность пленки.

На рисунках 3 и 4 показаны зависимости пробивного напряжения и электрической прочности от толщины анодных пленок, полученных анодированием в 0,1 М растворе NaOH при $U = 30 В$.

С ростом толщины оксидной пленки напряжение пробоя увеличивается и эта зависимость нелинейная. Электрическая прочность с ростом толщины уменьшается в результате эффекта электрического упрочнения.

Электрическая прочность анодной пленки уменьшается на 20% с ростом напряжения

аноодирования с 20 В до 30 В. Вероятно, с ростом напряжения увеличиваются размеры пор и, как следствие, в объеме пленки возрастает доля газовых включений. Увеличением размера пор можно объяснить и то, что электрическая прочность уменьшается с ростом концентрации электролита. Так при увеличении кон-

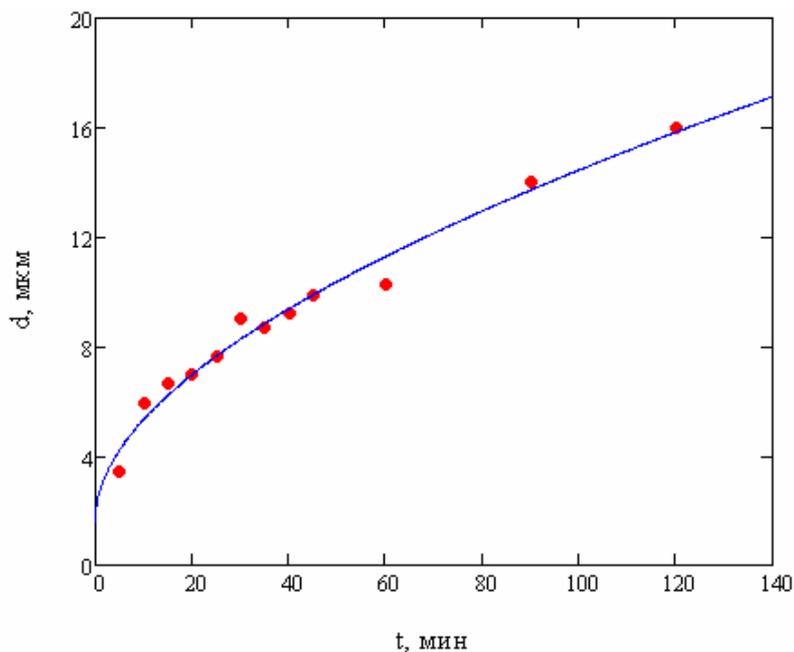


Рисунок 1. Зависимость толщины пленки оксида алюминия от времени анодирования при концентрации раствора NaOH 0,1 М и напряжении 30В

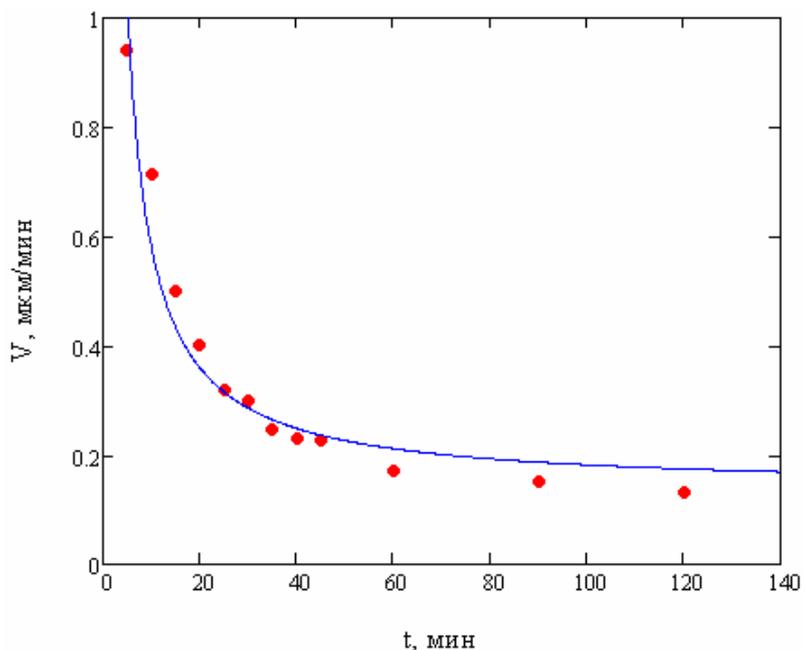


Рисунок 2. Зависимость скорости роста оксида алюминия от времени анодирования при концентрации раствора NaOH 0,1 М и напряжении 30В

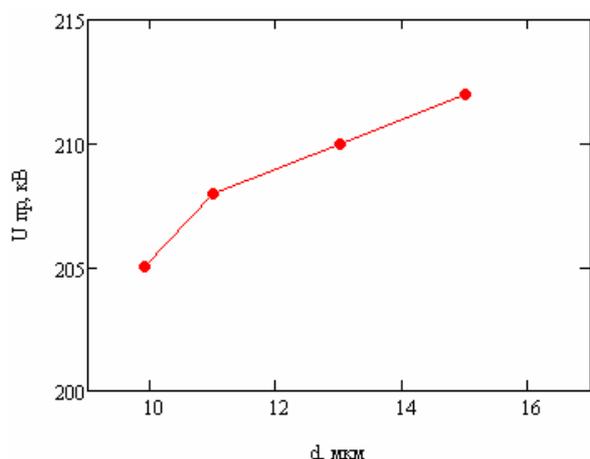


Рисунок 3. Зависимость пробивного напряжения от толщины оксидной пленки (0,1 М раствор NaOH U= 30В)

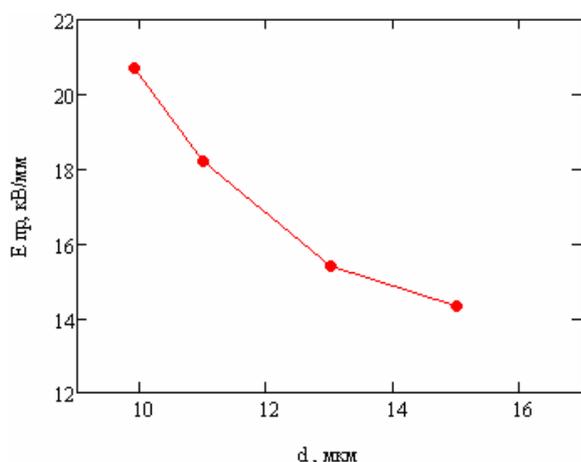


Рисунок 4. Зависимость электрической прочности от толщины оксидной пленки (0,1 М раствор NaOH U= 30В)

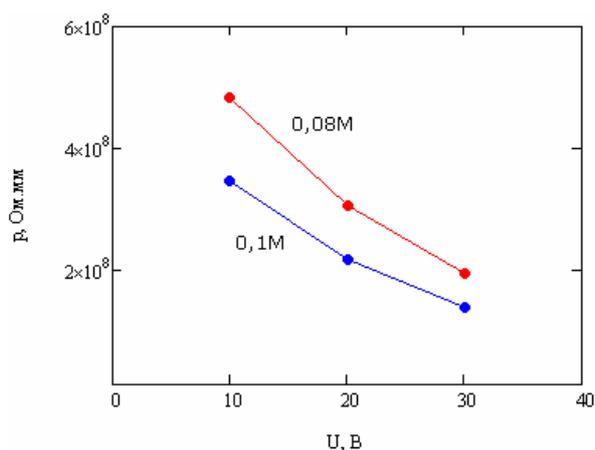


Рисунок 5. Зависимость удельного сопротивления пленки анодного оксида алюминия от напряжения анодирования при концентрациях растворов NaOH 0,08М и 0,1 М

центрации раствора NaOH с 0,08 М до 0,1 М электрическая прочность анодной пленки уменьшилась на 15%.

Удельное сопротивление пленок оценивали по сопротивлению анодированных образцов, измеренному с использованием тераомметра. Для обеспечения надежного контакта использовали фольговые электроды. Зависимость удельного сопротивления пленок от режимов анодирования показана на рисунке 5.

С ростом напряжения удельное сопротивление пленки уменьшается. Такая зависимость является типичной для тонких пленок. Чем больше напряжение анодирования, тем больше толщина пленки [11], тем меньше влияние «размерных эффектов». Аналогично ведет себя пленка и при увеличении концентрации электролита.

Удельное сопротивление пленки, полученной анодированием в растворах NaOH, несколько ниже удельного сопротивления пленок, полученных анодированием в кислотных электролитах (10¹⁰ – 10¹⁶ Ом·мм [9, 10]). Причинами такой особенности могут быть более высокая степень гидратации пленок анодного оксида алюминия, образованных в щелочных электролитах, большой размер пор в анодной пленке [11] и наличие примесей в алюминиевой подложке.

Учитывая ранее изложенное, можно сделать следующие выводы.

Кинетика электрохимического анодирования близка к кинетике термического окисления, что позволяет предположить общую природу механизма роста оксидных слоев.

По электрической прочности анодные пленки, полученные в щелочных электролитах, не уступает пленкам из кислотных электролитов (10-50 кв/мм [1, 9, 10]). Электрическая прочность оксидных пленок растет по мере уменьшения толщины пленки, что может являться результатом эффекта «электрического упрочнения». Электрическая прочность анодной пленки уменьшается на 20% с ростом напряжения анодирования с 20 В до 30 В и на 15% при увеличении концентрации раствора NaOH с 0,08 М до 0,1 М.

12.03.2013

Список литературы:

1. Сокол, В.А. Электрохимическая технология микро- и нанoeлектронных устройств. / В.А.Сокол // Доклады БГУИР. – 2004. – №3. – с. 18 – 26.
2. Mozalev, A. Anodic process for forming nanostructured metal-oxide coatings for large-value precise microfilm resistor fabrication / A. Mozalev, A. Sarganov, S. Magaino // Electrochim. Acta. – 1999. – v. 44. – p. 3891–3898.
3. Сокол, В.А. Многокристалльные модули на анодированной алюминиевой подложке. / В.А.Сокол, А.И. Воробьев // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2002. – №2. – с.40 – 45.
4. Вихарев, А.В. Характеристика некоторых функциональных свойств анодных оксидов алюминия / А.В. Вихарев, А.А. Вихарев // Ползуновский Вестник. – 2008. – №3. – С.248-250.
5. Araoyinbo, A.O. Novel Process to Produce Nano Porous Aluminum Oxide Using Alkaline Sodium Phosphate Electrolyte / A.O. Araoyinbo, M.N. Ahmad Fauzi, S. Sreekantan, A. Aziz // Azian Journal of Materials Science. –2010. – №2. – P. 63 – 68.
6. Moon, Sung-Mo The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminum in alkaline solution / Sung-Mo Moon, Su-II Pyun // Electrochimica Acta/ – 1999. – №44. – P. 2445-2454.
7. Филяк, М.М. Особенности формирования анодного оксида алюминия в щелочных электролитах / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – №1. – С.144-149.
8. ГОСТ 9.031-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия анодно – оксидные полуфабрикатов из алюминия и его сплавов. Общие требования и методы контроля. – Введ. 1975 – 07 – 01. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 14 с.
9. Томашов, Н. Д. Толстослойное анодирование алюминия / Н. Д. Томашов, М. Н. Тюкина, Ф. П. Заливалов. – М.: Машиностроение, 1966. – 216 с.
10. Тушинский, Л.И. Методы исследования материалов: Структура свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. / Л.И.Тушинский, А.В. Плохов, А.О. Токарев, В.И. Сиднев. – М.: Мир, 2004. – 384 с.
11. Филяк, М.М. Кинетика электрохимического окисления алюминия в щелочном электролите / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина, А.С.Васильченко // «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры» Всероссийская научно-методическая конференция (с международным участием); Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ООО ИПК «Университет», 2013. – С. 1143 – 1148.

Сведения об авторах:

Филяк Марина Михайловна, старший преподаватель кафедры ПТРС

Оренбургского государственного университета

Каныгина Ольга Николаевна, декан физического факультета Оренбургского государственного

университета, доктор физико-математических наук, профессор

460000, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе, 5, тел.: (3532) 372556, e-mail: filyak@mail.ru

UDC 539.2;538.9-405;548

Filyak M.M., Kanygina O.N.

Orenburg state university, e-mail: filyak@mail.ru

THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ANODIC ALUMINA

The kinetic of the electrochemical oxidation of aluminum in alkaline electrolyte has been investigated. Dielectric strength and resistivity of anodic films depending on modes of anodizing have been determined. It was stated that the dielectric strength of anodic films obtained in alkaline electrolytes, was not worse than that obtained in acidic electrolytes. The resistivity of these films is lower than the resistivity of films from acidic electrolytes.

Key words: anodic aluminum oxide, alkaline electrolyte, dielectric strength, resistivity.

Bibliography:

1. Socol, V.A. Electrochemical technology for micro- and nanoelectron devices. / V.A. Socol // REPORTS BSUIR. – 2004. – v. 3. – p. 18 – 26.
2. Mozalev, A. Anodic process for forming nanostructured metal-oxide coatings for large-value precise microfilm resistor fabrication /A. Mozalev, A. Sarganov, S. Magaino // Electrochim. Acta. – 1999. – v. 44. – p. 3891–3898.
3. Sokol, V.A. Multi-chip Module on Anodic aluminum oxide template./ V.A. Sokol, A.I. Vorobjov // TKEA. – 2002. – №2. – p.40–45.
4. Vikharev, A. Characteristics of some of the functional properties of anodic aluminum oxide / A. Vikharev, A. Vikharev // Polzunovskii Vestnic. – 2008. – №3. – P.248 – 250.
5. Araoyinbo, A.O. Novel Process to Produce Nano Porous Aluminum Oxide Using Alkaline Sodium Phosphate Electrolyte / A.O. Araoyinbo, M.N. Ahmad Fauzi, S. Sreekantan, A. Aziz // Azian Journal of Materials Science. –2010. – №2. – P. 63 – 68.
6. Moon, Sung-Mo The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminum in alkaline solution / Sung-Mo Moon, Su-II Pyun // Electrochimica Acta/ – 1999. – №44. – P. 2445-2454.
7. Filyak M., The features of formation of porous anodic aluminum oxide in alkaline electrolyte / M. Filyak, O. Kanygina // Vestnic Orenburg State University. – 2013. – №1. – P.144 – 149.
8. GOST 9.031-74. Unified system of corrosion and ageing protection/ Anode-oxide coatings for semifinished products made of aluminium and its alloys. General requirements and methods of control. – Intr. 1975 – 07 – 01. – М.: Publisher standards, 1989. – 14 p.
9. Tomashov, N. D. Thick layer anodizing of aluminum / N. D. Tomashov, M. N. Tjukina, F. P. Zalivalov. – М.: Mashinostroenie, 1966. – 216 с.
10. Tushinskij, L.I. The methods of materials research: Structure, properties and applying inorganic coatings. / L.I. Tushinskij, A.V. Plohov, A.O. Tokarev, V.I. Sidnev. – М.: Mir, 2004. – 384 с.
11. Filyak M., The kinetic of electrochemical oxidation of aluminum in alkaline electrolyte / M. Filyak, O. Kanygina, A.S. Vasilchenko // «The university complex as a regional center of education, science and culture, Russian scientific-methodological conference (with international participation); Orenburg State University. – Orenburg: ООО ИПК «University», 2013. – P. 1143 – 1148.