

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Определена электрическая прочность, тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость пористого анодного оксида алюминия, полученного анодированием в электролитах на основе гидроксида натрия. Исследована связь указанных величин с режимами анодирования и морфологией анодной пленки. Установлено, что меньшая величина диэлектрической проницаемости и повышенные потери связаны с особенностью морфологии анодной пленки из щелочного электролита.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, щелочной электролит, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

Пористый анодный оксид алюминия используется как матрица для создания наноразмерных структур и композитных материалов. Процесс анодирования позволяет получать на поверхности алюминиевой пластины пористый оксид алюминия толщиной от долей до сотен микрометров. Путем встраивания в поры оксида алюминия металлических или полупроводниковых нанокристаллов возможно создание материалов с уникальными свойствами. Заполнение пор оксида алюминия диэлектрическими материалами позволяет получить пленку с низкой диэлектрической проницаемостью. Применение таких материалов в качестве подложек интегральных микросхем позволит значительно снизить емкостные связи между элементами и, тем самым, повысить быстродействие разрабатываемых приборов [1].

Пленки оксида алюминия, полученные путем электрохимического окисления, могут быть плотными (барьерными) или пористыми. Признано, что характер электролита используемого для анодирования является ключевым фактором, который определяет тип оксида, выращенного на поверхности алюминия. Традиционно пористые анодные пленки получают в растворах кислот (серной, фосфорной, щавелевой и др.)

Пленки, полученные в щелочных электролитах, практически не применяются и не изучаются в широких масштабах. В настоящее время известен ряд работ, описывающих получение пористых пленок в щелочных электролитах [2]–[4]. Лишь в отдельных случаях оценивали коррозионную стойкость, износостойкость, электрические характеристики [5], [6]. Объем и систематичность исследований не соответствуют возможностям формирования

анодного оксида в щелочных электролитах. Анодирование алюминия в щелочных растворах обуславливает особую структуру пленки и, как следствие, специфические электрофизические и механические свойства. Пленки из щелочных электролитов отличаются не только пористостью и объемными изменениями в процессе анодирования [7], [8], но и природой аниона раствора электролита, поэтому закономерно ожидать, что применение растворов с высоким уровнем рН обеспечит получение пленок с особым спектром функциональных свойств.

Целью данной работы является определение электрических свойств анодных пленок, полученных в щелочных электролитах, в зависимости от режимов анодирования.

В качестве образцов использовались алюминиевые подложки из листового алюминия с содержанием чистого алюминия 99,6% размером $30 \times 10 \times 2$ мм. Перед анодированием образцы механически шлифовали, полировали, обезжиривали, травили и отмывали. Анодирование проводили в электролитах на основе гидроксида натрия NaOH в потенциостатическом режиме при комнатной температуре. Образцы размещали на аноде, в качестве катода использовали свинцовую пластину. 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 20, 25 и 30 В. Время анодирования варьировали от 60 до 150 мин.

Электрическую прочность характеризует напряженность электрического поля, при которой происходит резкое увеличение проводимости пленки – пробой. Определение пробивного напряжения проводилось на установке АМИ-

60. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 1.

Пленки анодного оксида алюминия обладают заметной структурной неоднородностью (газовые включения в порах, дефекты, локальные изменения толщины). Это затрудняет измерение пробивного напряжения, приводит к некоторому снижению электрической прочности и к заметному разбросу величин пробивных напряжений.

Чтобы уменьшить влияние этих факторов, в качестве одного из электродов использовали полусферу, поскольку под контактом малой площади меньше вероятность нахождения «слабых мест». Вторым электродом являлась алюминиевая подложка. Так как для получения поля, близкого к однородному, размер нижнего электрода должен не менее чем в три раза превышать размер верхнего электрода. Полусферу выбирали в качестве электрода еще и потому, что при этом величина прижимного усилия практически не влияет на пробивное напряжение, а образец достаточно далеко выходит за края электродов, что исключает возможность поверхностного пробоя по воздуху.

Напряжение, подаваемое на образец, плавно повышали до момента наступления пробоя. Пробивное напряжение определяли в 4–5 точках на поверхности образца. Число измерений ограничивается площадью образца, так как при пробое твердый диэлектрик не восстанавливается после снятия напряжения. Относительная погрешность определения величины пробивного напряжения не превышала 10%.

На рисунке 2 представлена зависимость пробивного напряжения от толщины анодных пленок. На малых толщинах (до ~ 9 мкм). Зависимость $U_{пр}$ от d хорошо аппроксимируется линейной зависимостью вида:

$$U = 12 \cdot d + 86 \quad (1)$$

На этих толщинах уравнения (1) может служить модельной зависимостью для определения толщины анодной пленки.

По величине напряжения пробоя определяли электрическую прочность пленки по формуле:

$$E_{пр} = \frac{U_{пр}}{d} \quad (2)$$

где $U_{пр}$ – пробивное напряжение,

d – толщина анодной пленки.

По литературным данным электрическая прочность анодных пленок, сформированных в кислотных электролитах, составляет 10–80 кВ/мм

[9]. Таким образом, полученные в растворе NaOH пленки (рисунок 3) по величине электрической прочности не уступают пленкам из кислотных электролитов.

С ростом толщины оксидной пленки (рисунок 2) напряжение пробоя увеличивается. Электрическая прочность с ростом толщины уменьшается (рисунок 3). Такие зависимости являются типичными для пленочных образцов.

На рисунках 4 и 5 представлены зависимости пробивного напряжения и электрической прочности от толщины анодных пленок, полу-

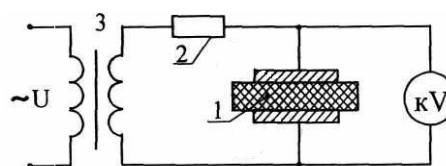


Рисунок 1. Схема установки для определения пробивного напряжения: 1 – пленка анодного оксида алюминия, 2 – защитный резистор, ограничивающий ток при пробое диэлектрика, 3 – автотрансформатор

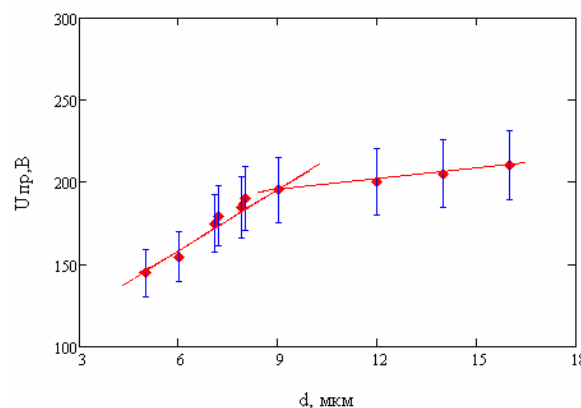


Рисунок 2. Зависимость пробивного напряжения от толщины оксидной пленки

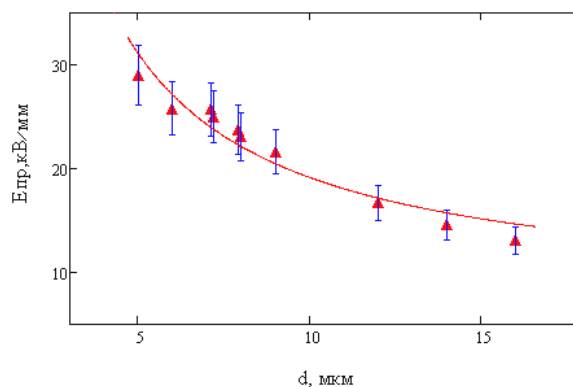


Рисунок 3. Зависимость электрической прочности от толщины оксидной пленки

ченных в одинаковых режимах: 0,1М растворе NaOH при $U = 30В$.

Зависимости пробивного напряжения и электрической прочности от толщины анодной пленки сохраняется и становится более выраженными. Следовательно, на величину электрической прочности и пробивного напряжения основное влияние оказывает толщина анодной пленки, и уже во вторую очередь пористость и степень гидратации.

Пленки анодного оксида алюминия обладают хорошими диэлектрическими свойствами: диэлектрическая проницаемость ϵ может принимать значения от 4 до 9 [1].

Для измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь использовали измеритель добротности Е4-7. Принципиальная схема прибора представляет собой последовательный колебательный контур, состоя-

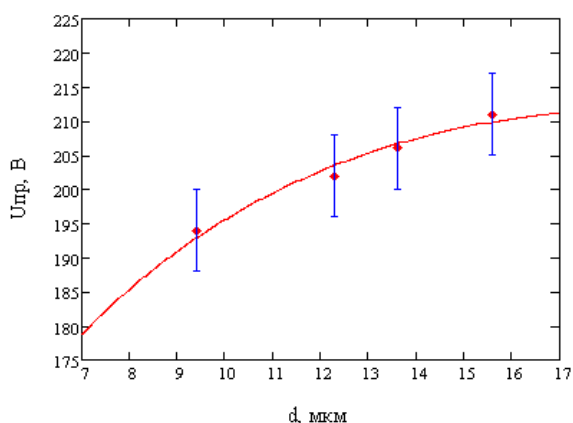


Рисунок 4. Зависимость пробивного напряжения от толщины оксидной пленки (0,1 М раствор NaOH $U = 30В$)

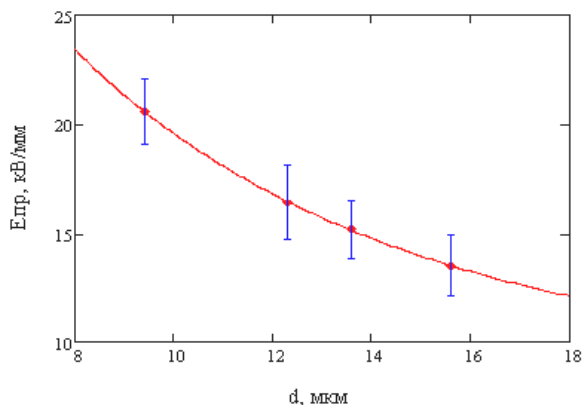


Рисунок 5. Зависимость электрической прочности от толщины оксидной пленки (0,1 М раствор NaOH $U = 30В$)

щий из катушки индуктивности L и встроенного конденсатора C_x (рисунок 6).

Параллельно к зажимам C_x присоединяли тестовые структуры: конденсаторы, одной обкладкой которых являлась подложка алюминия, другая обкладка площадью $25 \cdot 10^{-6} м^2$ изготавливалась из фольгированного текстолита.

Для определения ϵ и $tg\delta$ диэлектрика использовали метод любого полного сопротивления. Диэлектрическую проницаемость ϵ образцов определяли по формулам:

$$\epsilon = \frac{C_{оксид}}{C_0} \quad (3)$$

$$C_{оксид} = C_1 - C_2 \quad (4)$$

где C_1 – емкость встроенного конденсатора без исследуемого образца, пФ; C_2 – емкость встроенного конденсатора при подключенном исследуемом образце, пФ; $C_{оксид}$ – емкость исследуемого образца, пФ; C_0 – емкость исследуемого образца с воздухом, пФ.

В зависимости от режимов анодирования, ϵ исследуемых пористых анодных оксидов принимает значения от 3,5 до 5. Сравнительно низкое значение ϵ анодных пленок, полученных в щелочных электролитах, объясняется большим размером пор.

Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta$ образцов определяли по формуле:

$$tg\delta = \frac{C_1 \cdot (Q_1 - Q_2)}{Q_1 \cdot Q_2 \cdot (C_1 - C_2)} \quad (5)$$

где C_1 – емкость встроенного конденсатора без исследуемого образца; C_2 – емкость встроенного конденсатора при подключенном исследуемом образце; Q_1 – добротность контура без образца; Q_2 – добротность контура с образцом.

Тангенс угла диэлектрических потерь исследуемых пленок составил порядка 10^{-2} , что

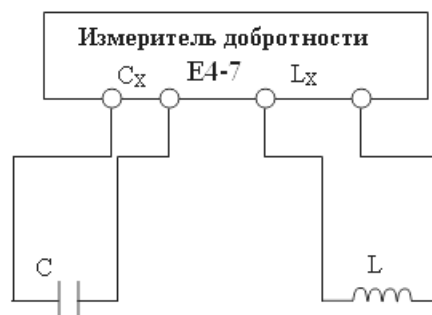


Рисунок 6. Схема измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь

больше, чем у пленок из кислотных электролитов (10^{-3}) [10]. Это связано с повышенным содержанием воды в пленках и большим размером пор. В результате чего, кроме потерь на электропроводность, которые преобладают в ионном диэлектрике с плотной упаковкой ионов (Al_2O_3), в полученных пленках наблюдаются релаксационные потери (H_2O) и ионизационные потери (воздух в порах).

Применение анодированного алюминия в качестве подложек микросхем и многокристальных модулей делает актуальным исследование частотной зависимости диэлектрической проницаемости. В этом случае пользуются понятием комплексной диэлектрической проницаемости.

Комплексная диэлектрическая проницаемость записывается в виде:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (6)$$

где ϵ' – действительная часть имеет физический смысл относительной диэлектрической проницаемости ϵ , а ϵ'' – мнимая часть называется коэффициентом диэлектрических потерь:

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot tg\delta = \epsilon \cdot tg\delta \quad (7)$$

Наличие воды в структуре анодной пленки придает исследуемым образцам анодного оксида алюминия свойство полярного диэлектрика. Такие диэлектрики обладают одновременно электронной и дипольно-релаксационной поляризациями. Диэлектрическая проницаемость

этих материалов (действительная часть) зависит от частоты. Зависимость от частоты обнаруживает и мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых пленок, которая отражает наличие релаксационных потерь в полярном диэлектрике.

Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости и коэффициента потерь для разных режимов анодирования приведены на рисунке 7.

Как было установлено [8], с увеличением напряжения растет степень гидратации анодных пленок. Следовательно, полярные свойства оксида алюминия усиливаются. Частотная зависимость как ϵ , так и ϵ'' становится более выраженной. В частности, о наличии молекул воды в составе пленки свидетельствует уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом частоты.

Анализируя вышеизложенное, можно сделать следующие выводы.

По величине электрической прочности пленки из щелочных электролитов не уступают пленкам из кислотных электролитов

Тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость анодной пленки, полученной в щелочных электролитах, отличаются от пленок из кислотных электролитов вследствие большего размера пор и значительного вклада воздуха в порах.

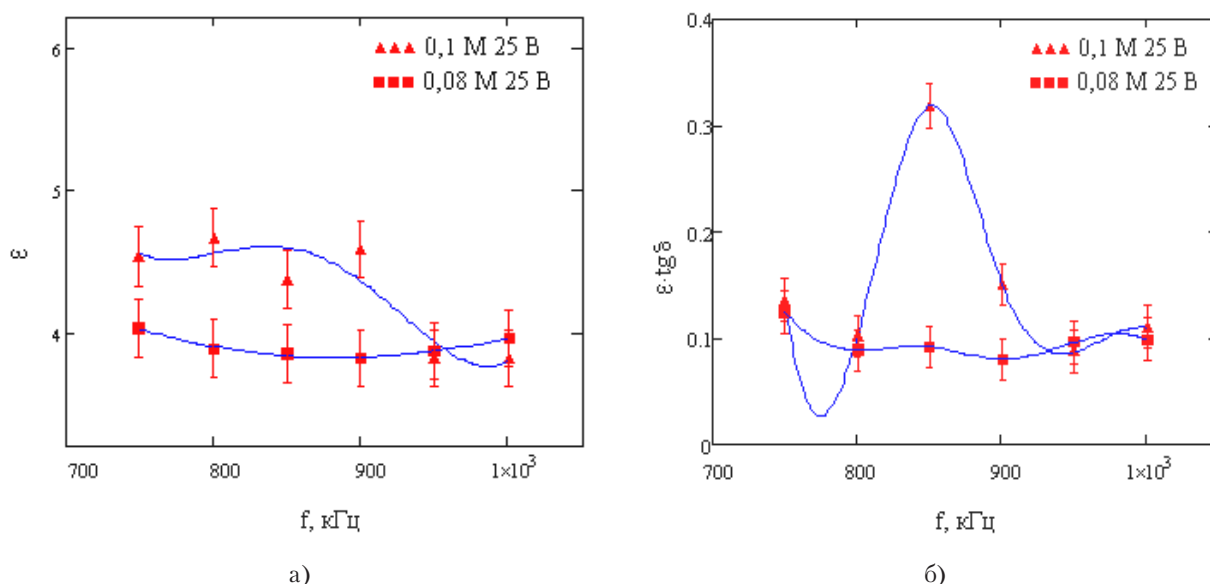


Рисунок 7. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и коэффициента потерь (б) для пленок анодированных при 25 В в 0,1 М и 0,08 М растворе NaOH

Установленные ранее больший размер пор и повышенная гидратация анодных пленок, сформированных в щелочных электролитах [7],

[8], экспериментально подтверждаются измеренными электрофизическими параметрами.

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. Вихарев, А.В. Характеристика некоторых функциональных свойств анодных оксидов алюминия / А.В. Вихарев, А.А. Вихарев // Ползуновский Вестник. – 2008. – №3. – С. 248–250.
3. Novel Process to Produce Nano Porous Aluminum Oxide Using Alkaline Sodium Phosphate Electrolyte / A.O. Aroyinbo [и др.] // Azian Journal of Materials Science. – 2010. – №2. – P. 63–68.
4. 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.
5. Грызлов, В.Н. Получение и свойства анодных оксидных пленок на алюминии из карбонатных растворов / В.Н.Грызлов, А.А. Романенко // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1987. – Т. 30, В. 7. – С. 72–74.
6. Исследование анодного оксида алюминия полученного, в щелочном электролите. / А.А. Вихарев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химические технологии. – 2004. –Т. 47, №7. – С. 34–36.
7. 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». Материалы Всероссийской научно-методической конференции (с международным участием); Оренбург, ООО ИПК «Университет». – 2013. – С. 1143–1148.
8. Филяк, М.М. Закономерности роста анодного оксида алюминия в щелочных электролитах / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Том 10, №2. – С. 209–213.
9. Томашов, Н.Д. Толстослойное анодирование алюминия / Н.Д. Томашов, М.Н. Тюкина, Ф.П. Заливалов. – М.: Машиностроение, 1966. – 216 с.
10. Горюх, Г.Г. Диэлектрические пленки анодного оксида алюминия с пониженной диэлектрической проницаемостью / Г.Г. Горюх, Р.Э. Фейзуллаев, Ю.А. Кошин // «Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники»: 7 международная научно-техническая конференция; Таганрог 2000. – С. 252–255.

Сведения об авторах:

Филяк Марина Михайловна, старший преподаватель кафедры проектирование и технологии радиоэлектронных средств
Оренбургского государственного университета

460018, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе, 5, ауд. 14402, e-mail: filyak@mail.ru

Каныгина Ольга Николаевна, декан физического факультета
Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор

460000, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе, 5, тел.: (3532) 372556