

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственной
университет, 2016

УДК 621.315

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОЛСТОСЛОЙНЫХ Al_2O_3 -
ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ
ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ОСНОВАНИЙ**

Д.Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, Республика Беларусь, Минск, П. Бровки, д. 6
ShDL@tut.by*

Аннотация: Оптимизированы методы электрохимического анодирования алюминиевых сплавов в однокомпонентных и двухкомпонентных порообразующих электролитах для изготовления широкоформатных алюмооксидных оснований (в том числе с наличием радиаторных систем) с односторонними и двухсторонними диэлектрическими покрытиями из анодного оксида алюминия на плоских поверхностях. Представлен сравнительный анализ влияния электрохимических режимов анодирования и предварительной температурной обработки Al на толщину и скорость формирования наноструктурированных анодных Al_2O_3 -пленок.

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое анодирование, пористый анодный оксид алюминия, наноструктурированный материал, скорость анодирования, основание, радиаторная система теплоотвода.

Решить проблему теплоотвода и охлаждения при интеграции мощных кристаллов в матричные системы и многокристальные модули в реальных условиях можно лишь посредством высокоэффективного теплоотвода от нагреваемой области в более прохладную окружающую среду. В ситуации ограниченных возможностей диэлектрических подложек в обеспечении тепловых характеристик и электрофизических свойств и в связи с необходимостью использования подложек с более высокой механической и электрической прочностью, теплопроводностью, термоустойчивостью, повышенной рассеиваемой мощностью и более низкой стоимостью не существует альтернативы переходу на металлические подложки и, при необходимости, на металлические основания, изготовленные монолитно с радиаторными системами различных геометрических конфигураций.

Для изготовления широкоформатных алюмооксидных оснований (в том числе с наличием радиаторных систем) с односторонними и двухсторонними диэлектрическими покрытиями из анодного оксида алюминия на плоских поверхностях были отработаны методы электрохимических процессов анодирования алюминиевых сплавов в однокомпонентных и двухкомпонентных порообразующих электролитах.

Предварительно были исследованы многие доступные промышленные сплавы алюминия с различным содержанием легирующих

добавок, которые могут влиять на процессы электрохимического анодирования [1-4]. Алюминиевые сплавы оценивались в основном по электрофизическим параметрам диэлектрических слоев, формируемых на их поверхности (предельной толщине, термостойкости, пробивным напряжениям, токам утечки), а также по скорости анодирования. Было установлено, что сплавы, содержащие более 5 % примесей не пригодны, в зависимости от вида примеси, в качестве оснований по одному или нескольким указанным выше параметрам. Элементы примеси, присутствующие в алюминии даже в небольших количествах, концентрируются в поверхностных продуктах реакции окисления и существенно влияют на последующие процессы и свойства формируемых оксидных пленок. Вместе с тем, в результате действия поверхностных сил малая концентрация элементов может стать на поверхности алюминия значительно большей.

Было показано, что в качестве исходного материала для изготовления алюмооксидных оснований необходимо использовать промышленные алюминиевые сплавы российского производства: *А0*; *А5*; *АМг-2*; *АМг-3*; *АМг-5*. Для формирования плоских оснований использовали листовые прокатные заготовки толщиной ~1; 2; 3 мм и размерами, соответствующими площадям плоских частей радиаторных систем (~50×50; 60×60; 70×40; 70×65; 70×75; 100×100; 50×200 мм). Основания радиаторов имели толщину ~3–5 мм, а радиаторы были выполнены в виде перпендикулярных к основанию игольчато-штыревых и пластинчатых ребер длиной ~2–5 см и с различным шагом расположения (~0,5–1 см) для повышения эффективности отвода тепла.

Образцы отличались вариантами предварительных температурных обработок. Термоотжиг *Al*-сплавов проводили при следующих режимах: $T = 300^\circ\text{C}$ в течение ~2 ч; $T = 400^\circ\text{C}$ в течение ~1 ч; $T = 500^\circ\text{C}$ в течение ~30 мин для равномерного распределения примесей по объему.

Установлено, что при потенциостатическом режиме анодирования существуют различия во временных изменениях тока анодирования (кривых кинетики) для алюминиевых сплавов, прошедших термоотжиг, которые заключались в уменьшении количественных амплитудных значений и во времени появления характерных пиков. На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения тока на начальном этапе анодирования *Al*-сплава *АМг-2* в потенциостатическом режиме ($U = 50\text{ В}$) в 5 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для различных вариантов температурной обработки *Al* перед анодированием.

До напряжения 5–10 В через тонкую плотную пленку Al_2O_3 , существующую на поверхности исходного сплава алюминия, протекает

лишь незначительный электронный ток, определяющийся величиной ее сопротивления и не приводящий к росту ее толщины. При дальнейшем увеличении напряжения начинается так называемый электрохимический пробой исходной диэлектрической пленки, в результате которого через нее начинает течь ионный ток, величина которого значительно выше электронного тока и который ответственен за появление зародышей пор в исходной пленке и рост ее толщины. Зарождение пор, т.е. начало травления исходной пленки, начинается в дефектных местах поверхности поликристаллического алюминия, в основном в местах выхода дислокаций, плотность которых составляет $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$. До первого пика поры растут не только в глубину, но и их диаметр расширяется в пределах поверхности. Первый пик соответствует моменту, когда стенки соседних пор начинают соприкасаться. При этом наблюдается некоторое снижение тока с последующим его увеличением с ростом напряжения. В случае отожженных образцов начало электрохимического пробоя и первый пик смещаются в область более высоких напряжений, что связано с увеличением толщины исходной термической пленки.

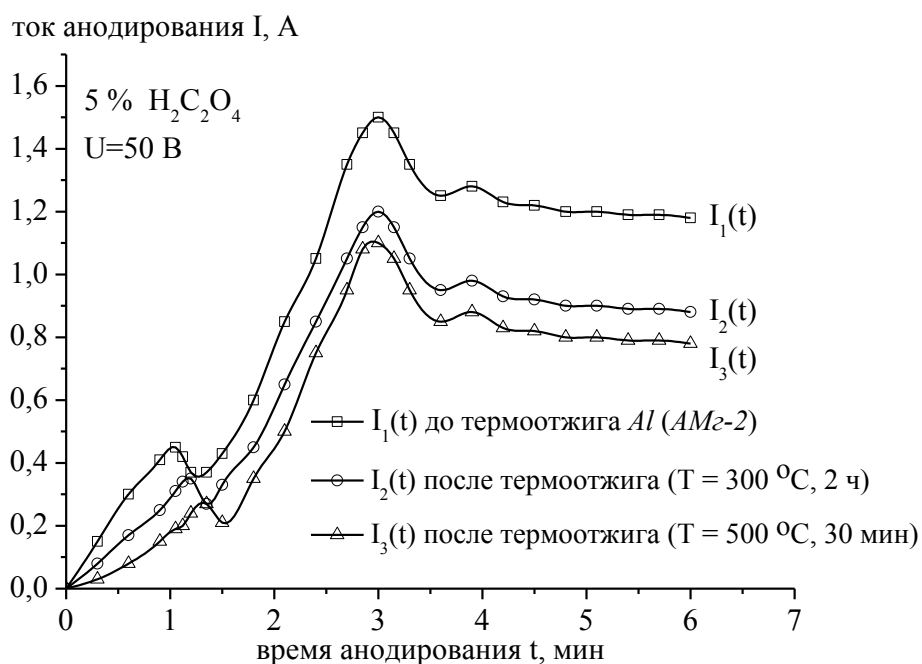


Рис. 1. Кинетические кривые изменения тока при анодировании Al-сплава AM2-2 в потенциостатическом режиме ($U = 50 \text{ В}$) в 5 % $H_2C_2O_4$ для различных вариантов температурной обработки Al перед анодированием.

В случае проведения процессов анодирования образцов с наличием радиаторных систем, когда необходимым являлось формирование одностороннего пористого анодного оксида алюминия только на поверхности плоских оснований, была разработана специальная оснастка —

ячейка (см. рис. 2), позволяющая изолировать от электрохимического окисления радиаторные части, выполненные в виде перпендикулярных к основанию игольчато-штыревых и пластинчатых ребер (см. рис. 2 а, б). Кроме того, указанную ячейку можно использовать для химического травления сформированного в процессе анодирования пористого Al_2O_3 на радиаторных частях образцов в том случае, если первоначально осуществлялось двухстороннее оксидирование образцов в целом (с радиаторными частями) (см. рис. 2 в, г).

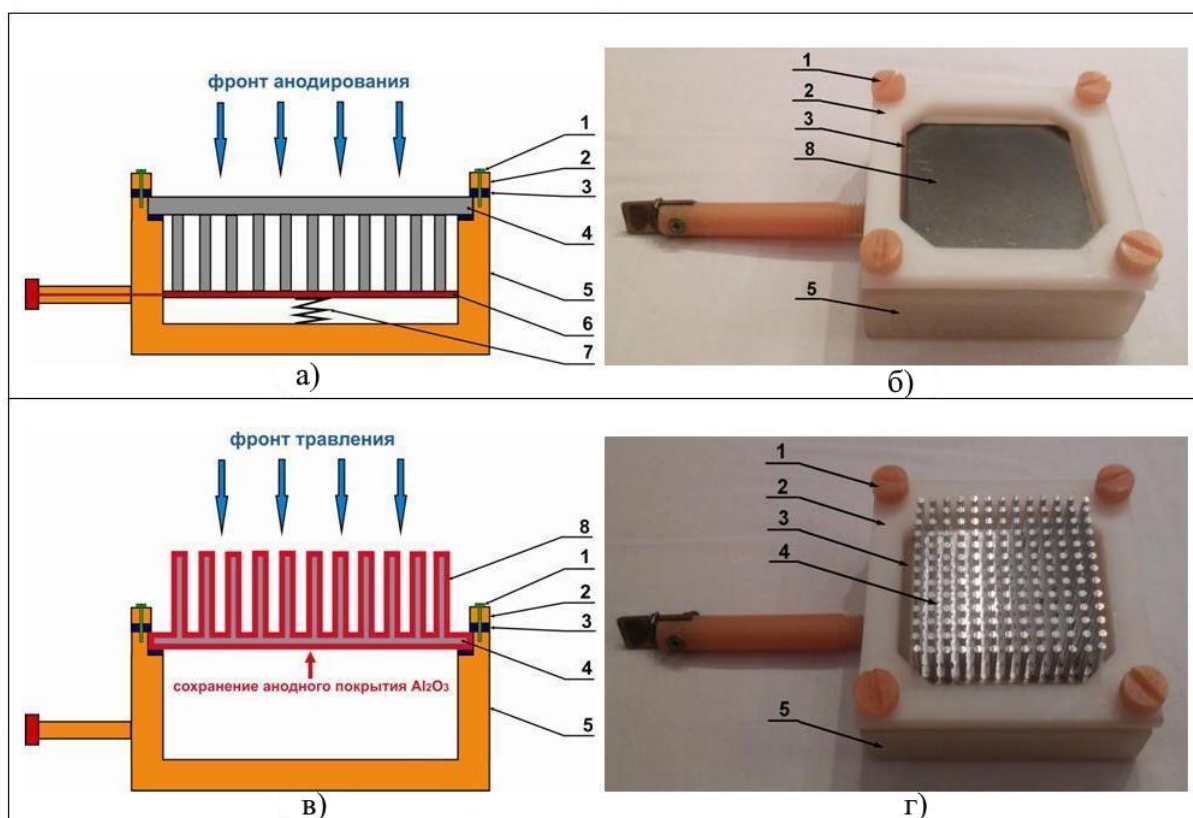


Рис. 2. Схематические изображения и фотографии разработанной оснастки – ячейки для проведения одностороннего электрохимического анодирования плоской поверхности алюминиевого образца с радиаторной системой (а, б) и для химического травления радиаторной части (в, г). 1 – болты из фторопласта; 2 – фторопластовая крышка (рамка); 3 – резиновые уплотнители; 4 – алюминиевый образец с радиатором; 5 – фторопластовый корпус; 6 – медная контактная пластина; 7 – пружина; 8 – анодный Al_2O_3 .

В процессе электрохимических методов анодирования при формировании алюмооксидных подложек и оснований с наличием радиаторных систем для дальнейшей реализации создания на их основе пассивной части многокристалльных модулей использовали следующие варианты электролитов: 1) 5 %; 7 % и 10 % растворы органической

щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$); 2) 10 % и 15 % растворы серной кислоты (H_2SO_4); 3) 3 % и 5 % растворы фосфорной кислоты (H_3PO_4).

Было установлено, что в растворах серной кислоты (H_2SO_4) пористые оксиды алюминия являются менее термостойкими [5] и процесс необходимо проводить при низких температурах ($5-7^\circ C$), а в растворах фосфорной кислоты (H_3PO_4) весьма низкая скорость электрохимического анодирования (более чем в 10 раз ниже по сравнению со щавелевокислыми растворами) и необходимо использовать более высокие напряжения анодирования (100–120 В).

Кроме того, с целью определения явных преимуществ для выполнения данной работы были проведены исследования по анодированию в следующих двухкомпонентных кислотных растворах: 1) 5 % $H_2C_2O_4$ +2 % H_2SO_4 ; 2) 7 % $H_2C_2O_4$ +3 % H_2SO_4 ; 3) 5 % $H_2C_2O_4$ с добавлением соли $MgSO_4$ в количестве 10 г/л.

Было установлено, что добавление серной кислоты в щавелевокислый электролит позволяет увеличить скорость анодирования на 20 %, а применение добавки в виде сульфата магния приводит к снижению внутренних напряжений в формируемой системе $Al-Al_2O_3$ и к увеличению параметров термоустойчивости оксида алюминия при длительных процессах термоциклирования.

Поверхность образцов подвергалась анодированию как с двух сторон, так и с одной стороны. Анодирование образцов проводилось или в потенциостатическом режиме при напряжении 25;40;50;60 В, или в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока от 10 до 40 mA/cm^2 в зависимости от используемых электролитов. Длительность процесса определялась толщиной формируемого анодного Al_2O_3 , которая составляла от 50 до 200 мкм. За кинетикой процесса анодирования осуществлялся непрерывный контроль. Фотографии образцов со сформированными диэлектрическими Al_2O_3 -покрытиями толщиной 200 мкм непосредственно на плоской поверхности радиаторных систем и на отдельных плоских алюминиевых основаниях – подложках представлены на рис. 3.

На рис. 4 продемонстрированы СЭМ-фото, указывающие на структурно-морфологические параметры толстослойного Al_2O_3 , сформированного при анодировании Al -сплава $AMz-5$ в электролите 5 % $H_2C_2O_4$ с добавлением $MgSO_4$ при плотности тока 30 mA/cm^2 (см. рис. 4 а), в 7 % $H_2C_2O_4$ с добавлением H_2SO_4 при напряжении 40 В (см. рис. 4 б) и в 10 % H_2SO_4 при напряжении 25 В (см. рис. 4 в). Видно, что диаметр пор Al_2O_3 составляет ~55 нм, ~40 нм и ~25 нм соответственно для каждого

технологического варианта формирования, что можно учитывать в дальнейшем для улучшения электрофизических параметров наноструктурированных диэлектрических покрытий на Al .

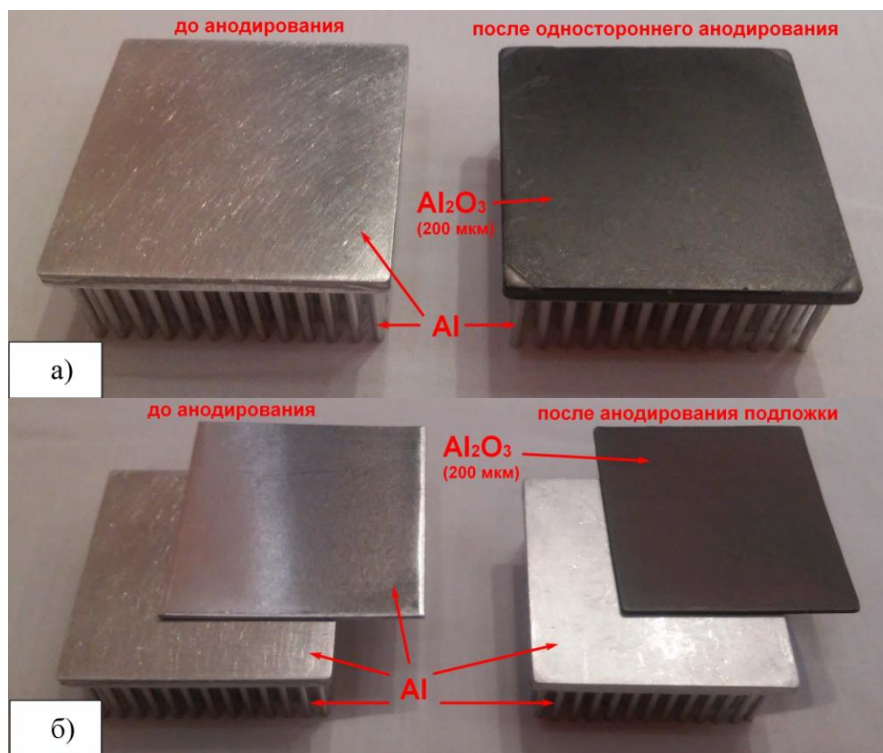


Рис. 3. Фотографии образцов до проведения процесса анодирования и после формирования диэлектрических анодных Al_2O_3 -покрытий толщиной 200 мкм непосредственно на поверхности радиаторных систем (а) и отдельно на плоских алюминиевых основаниях (б).

На рис. 5 представлена сравнительная гистограмма влияния различных электрохимических режимов анодирования и предварительной температурной обработки Al на толщину и скорость формирования наноструктурированных анодных Al_2O_3 -пленок в течение 6 ч. Установлено, что скорость анодирования замедляется при достижении толщины анодного оксида алюминия $d = 150-160$ мкм, а при значениях $d > 210$ мкм процесс роста Al_2O_3 практически останавливается, сопровождаясь травлением оксида. Для формирования диэлектрических Al_2O_3 -покрытий толщиной ~ 200 мкм в 10 % H_2SO_4 при напряжении 25 В, в 5 % $H_2C_2O_4$ при напряжении 40 В, в 7 % $H_2C_2O_4 + 3$ % H_2SO_4 при напряжении 40 В, необходимо соответственно ~ 11 ч; 8 ч 10 мин; 6 ч 15 мин. Кроме того, замечено, что помимо электрохимических режимов анодирования на скорость проведения оксидирования влияет предварительный температурный отжиг алюминиевых образцов

(рассмотрены варианты: $T = 300^\circ\text{C}$, 2 ч; $T = 500^\circ\text{C}$, 30 мин). Скорость анодирования в 10 % H_2SO_4 при напряжении 25 В для различных температурных обработок Al составляет соответственно $\sim 0,416$ и $0,394$ мкм/мин, в 5 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 40 В составляет $\sim 0,472$ и $0,444$ мкм/мин, в 7 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\%$ H_2SO_4 при напряжении 40 В составляет $\sim 0,542$ и $0,508$ мкм/мин.

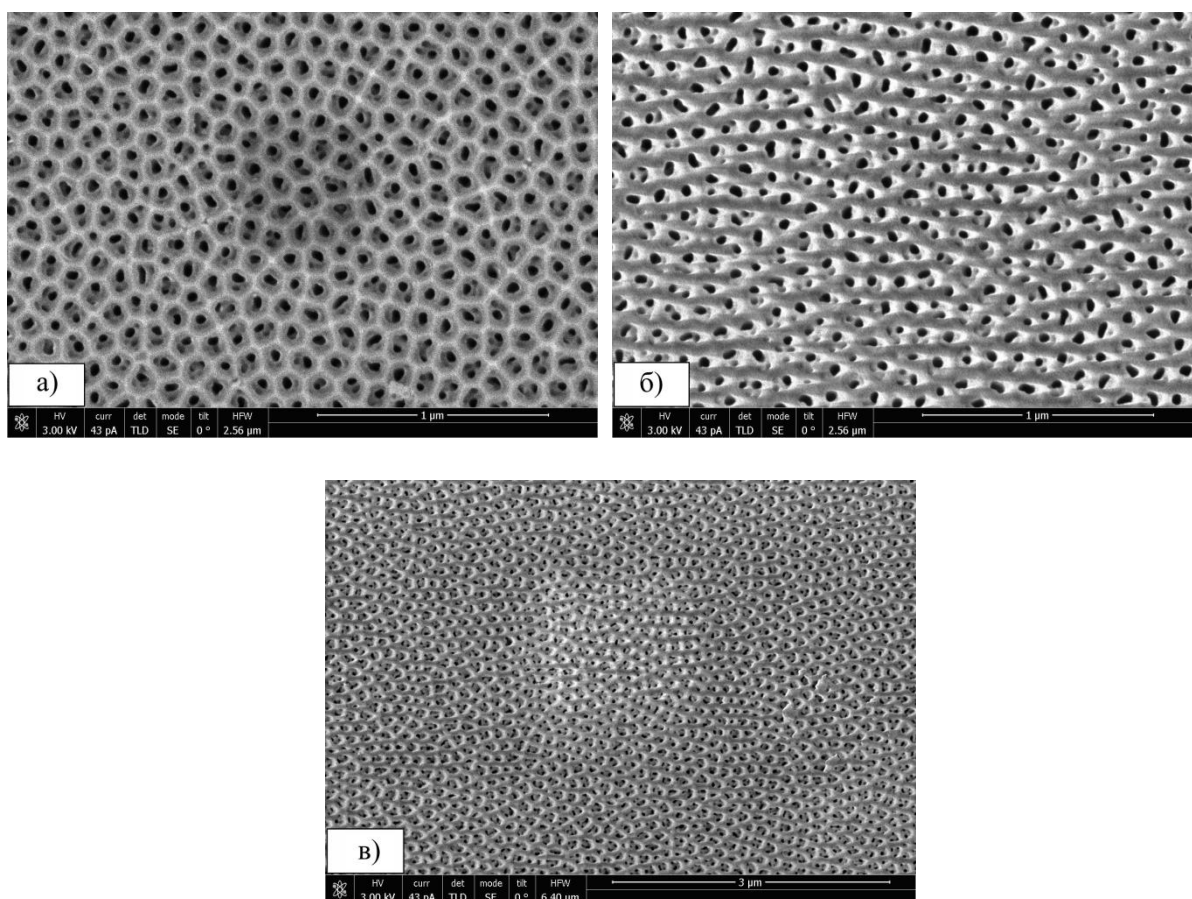


Рис. 4. СЭМ-фото пористых поверхностей, характеризующие структурно-морфологические параметры Al_2O_3 толщиной 200 мкм, сформированного при анодировании Al -сплава (AMz-5) в электролите 5 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с добавлением MgSO_4 при плотности тока 30 mA/cm^2 (а), в 7 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с добавлением H_2SO_4 при напряжении 40 В (б) и в 10 % H_2SO_4 при напряжении 25 В (в).

Таким образом, в результате проведенных исследований были оптимизированы методы формирования толстослойных наноструктурированных Al_2O_3 -покрытий при электрохимическом анодировании алюминиевых сплавов в порообразующих электролитах для изготовления широкоформатных алюмооксидных оснований с высокоэффективным теплоотводом.

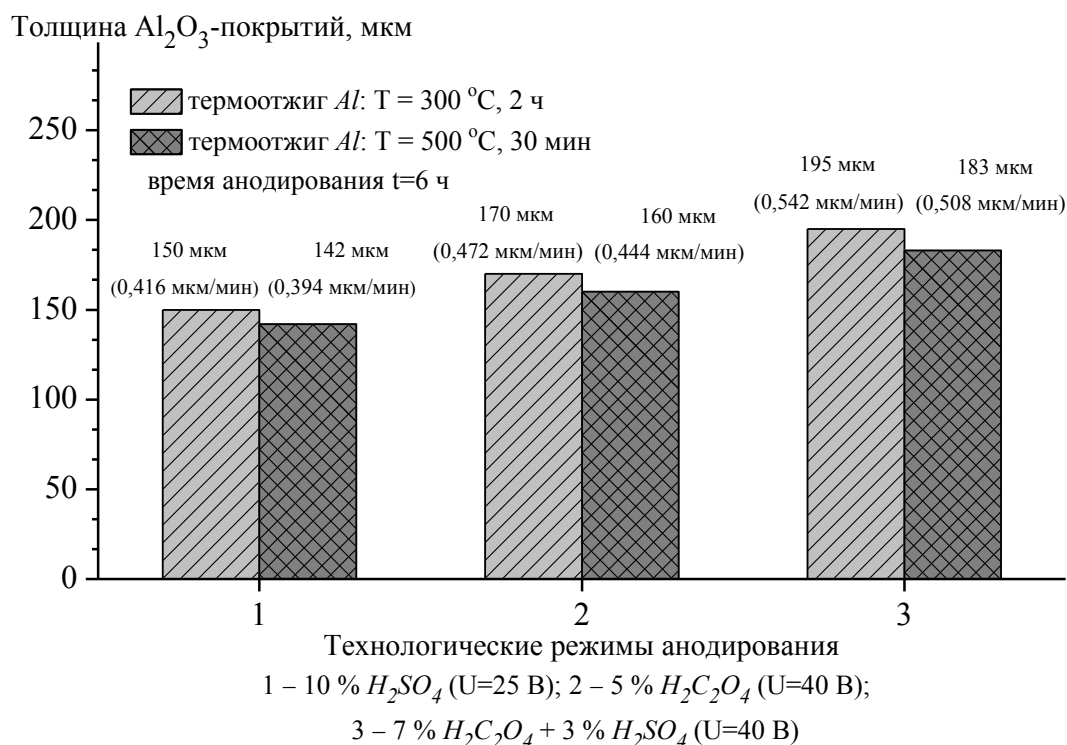


Рис. 5. Сравнительная гистограмма влияния технологических режимов анодирования и предварительной температурной обработки Al (сплав $AMz-2$) на толщину и скорость формирования анодных Al_2O_3 -покрытий в течение 6 ч.

Библиографический список:

1. Шиманович, Д.Л. Методы создания встроенных алюминиевых коммутационных элементов в объеме свободных анодных Al_2O_3 -оснований / Д.Л. Шиманович // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2013. – Т. 13. – № 3. – С. 186-189.
2. Шиманович, Д.Л. Методы формирования алюмооксидных микроструктур для мощных систем электромеханики / Д.Л. Шиманович, В.А. Сокол, Г.В. Литвинович // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 170-173.
3. Шиманович, Д.Л. Электрохимический синтез свободных двухслойных Al_2O_3 -пластин для СВЧ-систем / Д.Л. Шиманович // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2013. – Т. 13. – № 3. – С. 182-185.
4. Сокол, В.А. Технологические приемы формирования $Al-Al_2O_3$ микроструктур для мощных электромеханических систем / В.А. Сокол, Д.Л. Шиманович, Г.В. Литвинович // Доклады БГУИР. – 2012. – № 8. – С. 44-49.
5. Шиманович, Д.Л. Технологические приемы повышения термической устойчивости при формировании толстослойных нанопористых анодных оксидов алюминия / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // Материалы и структуры современной электроники: материалы докладов V международной научной конференции, Минск, 10-11 октября 2012 года. – Минск: Белорусский государственный университет, 2012. – С. 199-202.