

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 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017
© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 621.315

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРИСТОГО
АНОДНОГО Al_2O_3 И ОСАЖДЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ПЛЕНОК**

Д.Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
220013, Республика Беларусь, Минск, П. Бровки, 6*

ShDL@tut.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.529

Аннотация: Исследованы технологические методы и режимы формирования дополнительных неорганических диэлектрических пленок при вакуумном напылении на наноструктурированные пористые алюмооксидные основания. Получены модифицированные многослойные структуры, обладающие закрытой пористостью. Продемонстрировано улучшение теплофизических и электрофизических свойств конечных диэлектрических покрытий на алюминиевых основаниях.

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое анодирование, пористый анодный оксид алюминия, наноструктурированный материал, вакуумное осаждение, теплофизические и электрофизические свойства.

Поскольку толстослойный анодный Al_2O_3 , сформированный электрохимическим анодированием на основаниях из алюминиевых сплавов [1-3], обладает развитой пористой структурой с показателем 18–30%, то важным фактором для улучшения эксплуатационных свойств несущих подложек и многокристальных модулей является необходимость перекрытия пор анодного Al_2O_3 с эффектом их захлопывания при использовании дополнительных диэлектрических материалов с оптимальными значениями температурного коэффициента линейного расширения и адгезионных параметров.

Задачами проводимых исследований являлись исследование технологических методов, отработка соответствующих режимов и моделирование формирования дополнительных неорганических диэлектрических пленок методом вакуумного напыления на пористых алюмооксидных основаниях с целью получения модифицированных многослойных структур, обладающих закрытой пористостью и приводящих к улучшению теплофизических и электрофизических свойств конечных диэлектрических покрытий на алюминиевых основаниях: параметров теплопередачи (эффективности теплоотвода) и электроизоляционной прочности.

На рис. 1 представлено схематическое изображение модели распределения испаряемого материала, т.е. начальной, промежуточной и заключительной стадий вакуумного осаждения диэлектрических пленок на

пористую поверхность алюмооксидных оснований с эффектом захлопывания пор. Общеизвестно, что испарение диэлектрических материалов в вакууме происходит на атомарном уровне, и поэтому при попадании таких частиц в поры наноструктурированного пористого Al_2O_3 их движение в каналах таких пор можно уподобить движению газовых частиц. Подавляющее большинство атомов испаренного материала, входящих в каналы пор, претерпевают столкновения со стенками пор Al_2O_3 . Траектория их движения состоит из некоторых прямолинейных участков с длиной свободного пробега, сравнимой с диаметром пор. До момента захлопывания поры на ее стенках и дне происходит конденсация атомов и рост слоя диэлектрической пленки.

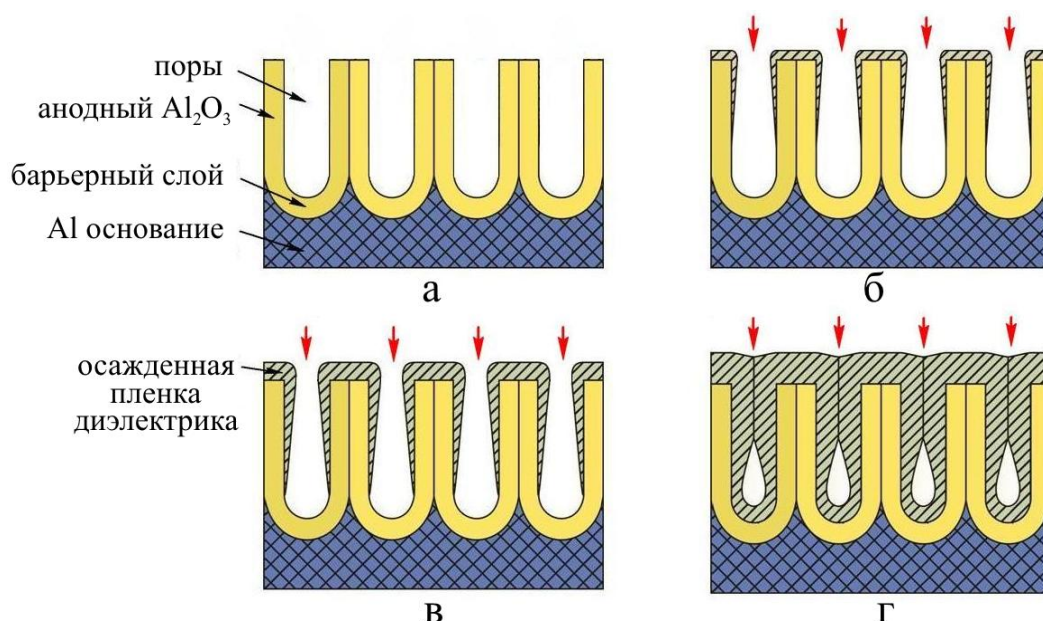


Рис. 1. Схематическое изображение стадий вакуумного осаждения диэлектрических пленок на пористую поверхность алюмооксидных оснований: а – исходная поверхность пористого Al_2O_3 ; б – начальная стадия осаждения; в – промежуточная стадия осаждения; г – заключительная стадия осаждения (захлопывание пор).

В качестве групп тестовых образцов использовались варианты, полученные при различных электрохимических условиях анодирования: алюмооксидные подложки размером 48×60 мм из сплавов Al (АМг-2, АМг-3, АМг-5) толщиной $\sim 1; 2; 3$ мм с покрытиями на основе структурно-модифицированного пористого анодного оксида алюминия толщиной $\sim 50-100$ мкм с каналами нанопор диаметром $\sim 15-65$ нм.

Для формирования на пористой алюмооксидной поверхности дополнительных диэлектрических пленок (Al_2O_3 , SiO_2 , композита на основе Al_2O_3, SiO_2 и MnO) с целью модификации пористой структуры (с перекрытием и захлопыванием пор) для различных вариантов образцов

осуществлялось вакуумное осаждение Al_2O_3 из мишени поликора (BK100–1), SiO_2 из мишени кварца (C5–1) и композита на основе Al_2O_3, SiO_2 и MnO из мишени керамики (22XC) методом электронно-лучевого испарения.

Выбор толщины тонких диэлектрических пленок определялся на основании теоретического моделирования. Режимы осаждения диэлектриков следующие:

- для осаждения Al_2O_3 из мишени поликора (BK100–1): ток $I \sim 0,5–0,7$ А, напряжение $U \sim 6–8$ кВ; температура $T \sim 100–150$ °С; скорость осаждения $v \sim 2,22$ нм/с; время напыления $t \sim 135–900$ с; толщина $Al_2O_3 \sim 300–2000$ нм;
- для осаждения SiO_2 из мишени кварца (C5–1): ток $I \sim 0,4–0,5$ А; напряжение $U \sim 5–6$ кВ; температура $T \sim 100–150$ °С; скорость осаждения $v \sim 1,85$ нм/с; время напыления $t \sim 162–1080$ с; толщина $SiO_2 \sim 300–2000$ нм;
- для осаждения композита на основе Al_2O_3, SiO_2 и MnO из мишени керамики (22XC): ток $I \sim 0,5–0,7$ А; напряжение $U \sim 6–8$ кВ; температура $T \sim 100–150$ °С; скорость осаждения $v \sim 2,82$ нм/с; время напыления $t \sim 106–710$ с; толщина композита $\sim 300–2000$ нм.

На рис. 2 приведены результаты исследований, проведенных с помощью растровой электронной микроскопии (Philips XL 30 S FEG).

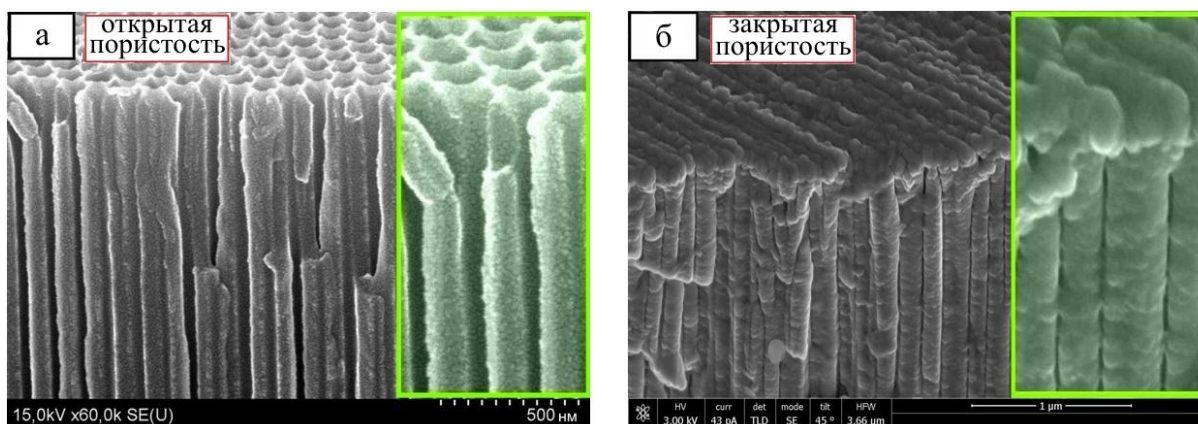


Рис. 2 – РЭМ-фото пористой Al_2O_3 –структуры алюмооксидных оснований до (а) и после (б) модификации дополнительными диэлектрическими пленками на основе Al_2O_3 , полученными вакуумным осаждением из поликоровой мишени.

РЭМ-фото характеризуют эффект достижения закрытой пористости, полученной на исходных Al_2O_3 –структурах тестовых образцов толщиной ~ 70 мкм с диаметром пор $\sim 50–55$ нм (5% $H_2C_2O_4$ при $U \sim 60$ В) после их модификации дополнительными диэлектрическими пленками на основе Al_2O_3 толщиной ~ 1000 нм при их вакуумном осаждении методом электронно-лучевого испарения из поликоровой мишени (BK100–1).

Поверхность конечных Al_2O_3 – покрытий полностью перекрыта сплошным слоем напыленного диэлектрика, хотя внутреннее структурно-морфологическое строение показывает наличие нитевидных каналов диаметром ~ 5 нм, что подтверждает результаты теоретического моделирования, представленные выше.

Теплопроводность пористых материалов зависит от вида вещественного состава материала, показателя пористости и характера пор, влажности и температуры, при которой протекает процесс теплопередачи. Для определения теплопроводности пористых материалов на основе оксида алюминия необходимо учитывать влияние структурных характеристик на теплопроводность. Поскольку поры полученных материалов на основе анодного оксида алюминия имеют нанометровые размеры (~ 15 – 65 нм), то при исследовании теплопередачи можно пренебречь тепловым излучением и конвекцией, и теплопроводность будет определяться кондуктивным переносом тепла через две фазы. Известно, что значения коэффициента теплопроводности алюминиевых сплавов достаточно высокие и лежат в диапазоне ~ 120 – 225 Вт/м·К, а параметры теплопередачи анодного оксида алюминия варьируются в диапазоне ~ 5 – 25 Вт/м·К и значительным образом определяются коэффициентом пористости, т.к. пористая Al_2O_3 – структура содержит газовую фазу с воздушным наполнением и составляющей адсорбированных на стенках пор водяных паров, коэффициенты теплопроводности которых влияют на теплопроводность твердофазной алюмооксида и составляют $\sim 0,022$ Вт/м·К для воздуха и $\sim 0,6$ Вт/м·К для воды.

На рис. 3 представлены результаты измерений, характеризующие зависимость значений коэффициента теплопроводности двухслойной структурной системы «несущий Al – анодный Al_2O_3 » от толщины Al – оснований ($\sim 1; 2; 3$ мм) из сплава АМг-2 для тестовых образцов с различной толщиной анодного Al_2O_3 ($\sim 50; 60; 70; 80; 90; 100$ мкм). Исследования проводились до модификации пористой структуры уплотнением осажденными диэлектрическими пленками. Естественно, что коэффициент теплопроводности Al – оснований из сплава АМг-2 без анодных Al_2O_3 покрытий высокий, лежит в диапазоне ~ 145 – 160 Вт/м·К и возрастает с увеличением толщины подложек. При увеличении толщины сформированного пористого анодного Al_2O_3 наблюдается уменьшение значений коэффициента теплопроводности, что можно объяснить возрастанием объемной доли такой составляющей, как газовая фаза, присутствующая в пористой структуре анодного оксида алюминия и имеющая крайне низкие значения теплопроводности ($\sim 0,022$ – $0,6$ Вт/м·К).

При уменьшении толщины анодных Al_2O_3 – покрытий от ~ 100 до ~ 50 мкм коэффициент теплопроводности увеличивается с ~ 56 до ~ 73 Вт/м·К, с ~ 41 до ~ 52 Вт/м·К, с ~ 34 до ~ 40 Вт/м·К соответственно для тестовых образцов с различной толщиной несущего алюминия $\sim 3; 2; 1$ мм. В этой связи для увеличения эффективности теплоотвода целесообразно использовать более толстые Al – основания (~ 3 мм) и оптимальные (средние) по толщине анодные Al_2O_3 – покрытия (~ 60 – 80 мкм).

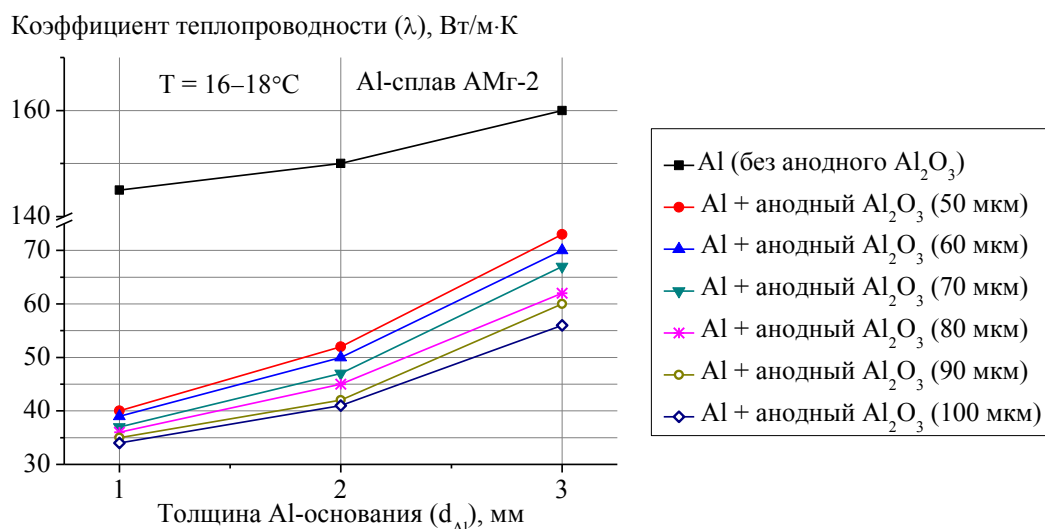


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности структурной системы $Al - Al_2O_3$ (образцов оксидных оснований с различной толщиной анодного Al_2O_3) от толщины Al – оснований из сплава АМГ-2.

На рис. 4 продемонстрировано влияние толщины пористых анодных Al_2O_3 – покрытий на Al – основаниях из сплава АМГ-2 толщиной ~ 2 мм на параметры теплопередачи после осуществленной процедуры модификации пористой поверхности анодного Al_2O_3 при вакуумном осаждении диэлектрических пленок в виде Al_2O_3 (толщиной ~ 1 и 2 мкм); SiO_2 (толщиной ~ 1 и 2 мкм); композита на основе Al_2O_3 , SiO_2 и MnO (22ХС) (толщиной ~ 1 мкм). Как и для немодифицированных покрытий, в случае модифицированного (уплотненного) анодного Al_2O_3 наблюдается увеличение коэффициента теплопроводности многослойной структурной системы «несущий Al – анодный Al_2O_3 – осажденный диэлектрик» при уменьшении толщины такой составляющей этой системы, как анодный Al_2O_3 (от ~ 100 до ~ 50 мкм), однако процедура модификации осажденными диэлектриками позволила увеличить значения коэффициента теплопроводности для одной и той же исходной толщины пористого Al_2O_3 . Видно, что для толщины пористого Al_2O_3 ~ 50 мкм значения коэффициента

теплопроводности возрастают с ~ 82 до ~ 91 Вт/м·К соответственно при увеличении значений толщины осажденного (из мишени поликора (BK100–1)) Al_2O_3 от ~ 1000 до ~ 2000 нм; значения коэффициента теплопроводности возрастают с ~ 75 до ~ 80 Вт/м·К соответственно при увеличении значений толщины осажденного (из мишени кварца (C5–1)) SiO_2 от ~ 1000 до ~ 2000 нм; значение коэффициента теплопроводности составляет ~ 78 Вт/м·К для толщины осажденного композита ~ 1000 нм на основе Al_2O_3 , SiO_2 и MnO (из мишени керамики (22XC)), в то время как параметр теплопередачи для немодифицированного пористого Al_2O_3 такой же толщины (~ 50 мкм) составляет ~ 52 Вт/м·К. Сравнительный анализ показывает, что аналогичные увеличения значений коэффициента теплопроводности для уплотненных структур по сравнению с немодифицированными наблюдаются и для всего исследуемого диапазона толщины (~ 50 – 100 мкм) анодного Al_2O_3 .

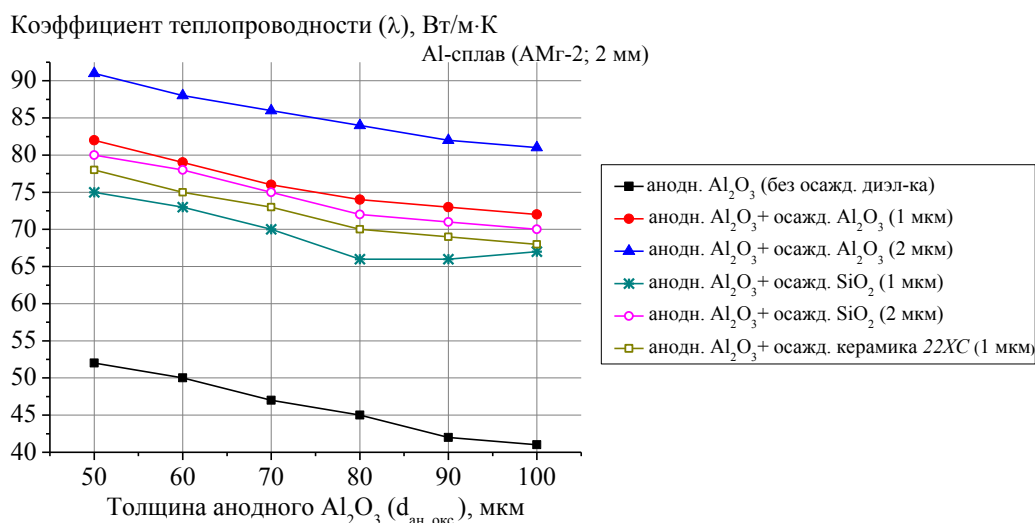


Рис. 4. Влияние толщины пористых анодных Al_2O_3 – покрытий, модифицированных осажденными диэлектрическими пленками (Al_2O_3 , SiO_2 , композит на основе Al_2O_3 , SiO_2 и MnO (22XC)), на параметры теплопередачи.

Предварительно была определена зависимость электроизоляционной прочности немодифицированных анодных Al_2O_3 – покрытий от их толщины при различных вариантах токопроводящего контакта и термообработки. При толщинах анодного Al_2O_3 от ~ 50 до ~ 100 мкм на Al-сплаве АМГ-2 (~ 2 мм) значения U_{cl} варьируются от $\sim 1,6$ кВ до $\sim 3,3$ кВ для прижимного контакта и без термообработки образцов. Был проведен сравнительный анализ (см. рис. 5) и установлено влияние толщины осажденных диэлектрических пленок (Al_2O_3 , SiO_2 , композита на основе Al_2O_3 , SiO_2 и MnO), модифицирующих пористую поверхность алюмооксидных

оснований с различной толщиной анодного Al_2O_3 (~60 и 100 мкм), на пробивные напряжения многослойных покрытий. Показано, что при толщине осажденных диэлектриков (SiO_2 и Al_2O_3) ~2000 нм электроизоляционная прочность покрытий составляет от ~2,9 кВ до ~4,3 кВ, т.е. процедура модификации и перекрытия пор повышает пробивные напряжения на ≥ 1 кВ.

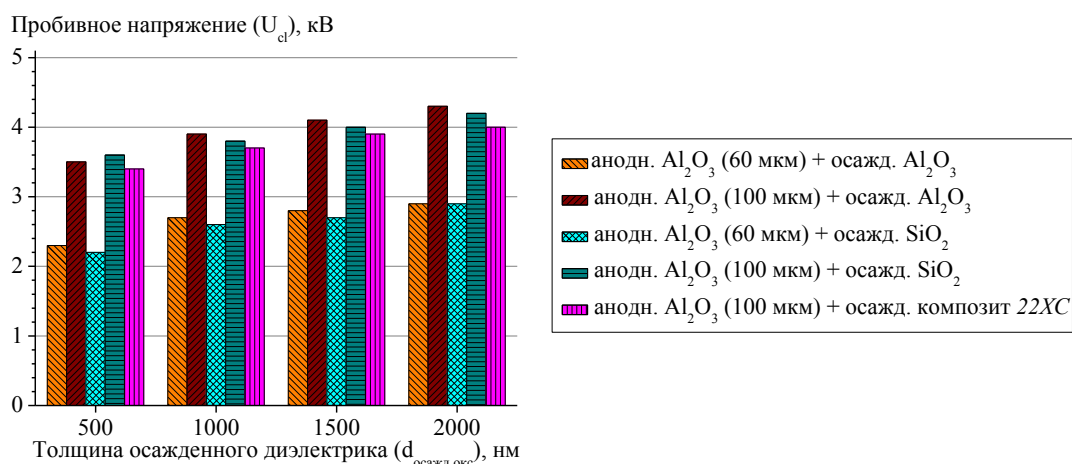


Рис. 5. Гистограмма влияния толщины осажденных диэлектрических пленок (Al_2O_3 , SiO_2 , композит на основе Al_2O_3 , SiO_2 и MnO (22ХС)), модифицирующих пористую поверхность алюмооксидных оснований с различной толщиной анодного Al_2O_3 (~60 и 100 мкм), на пробивные напряжения покрытий.

Таким образом, были разработаны и оптимизированы технологические методы модификации пористых алюмооксидных покрытий посредством вакуумного осаждения дополнительных диэлектрических пленок, обладающих максимальным заполнением и закрытой структурой объема каналов пор и приводящих к увеличению коэффициента теплопроводности и улучшению электроизоляционной прочности конечных структур.

Библиографический список:

1. Шиманович, Д.Л. Оптимизация методов формирования толстослойных диэлектрических покрытий на основе анодного оксида алюминия при электрохимическом анодировании широкоформатных Al -подложек и теплопроводящих оснований с радиаторами / Д.Л. Шиманович // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2016. – Т. 16. – № 3. – С. 116-119.
2. Сокол, В.А. Электрохимическая алюмооксидная технология / В.А. Сокол // *Печатный монтаж*. – 2012. – № 4. – С. 18-20.
3. Сокол, В.А. Стетодиодные устройства на алюминиевом основании / В.А. Сокол, А.С. Турцевич, А.И. Белоус // *Электронная промышленность*. – 2012. – № 1. – С. 11-14.