

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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.

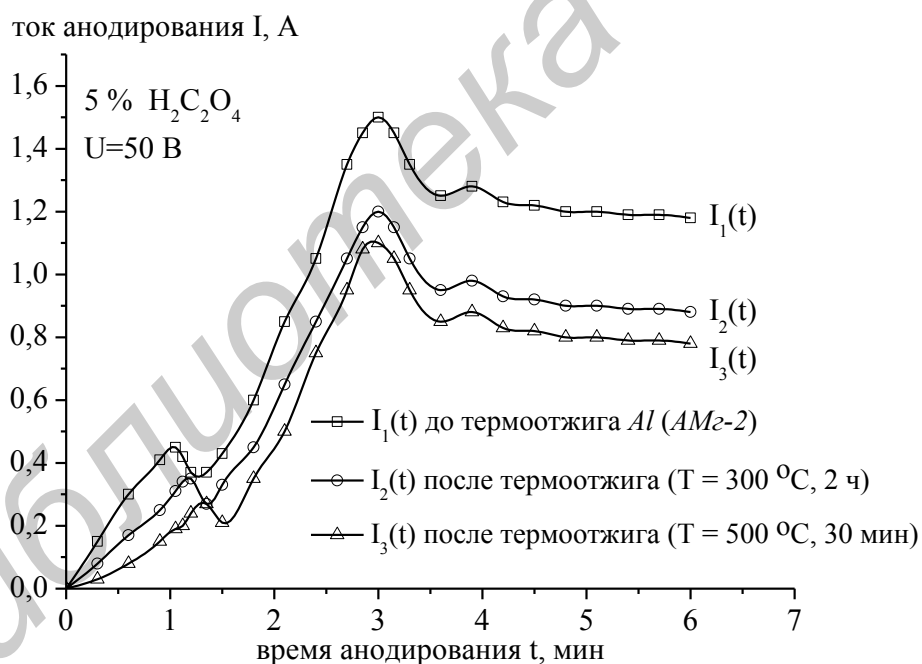


Рис. 1. Кинетические кривые изменения тока при анодировании Al-сплава AM2-2 в потенциостатическом режиме ( $U = 50 \text{ В}$ ) в 5 %  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  для различных вариантов температурной обработки Al перед анодированием.

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).

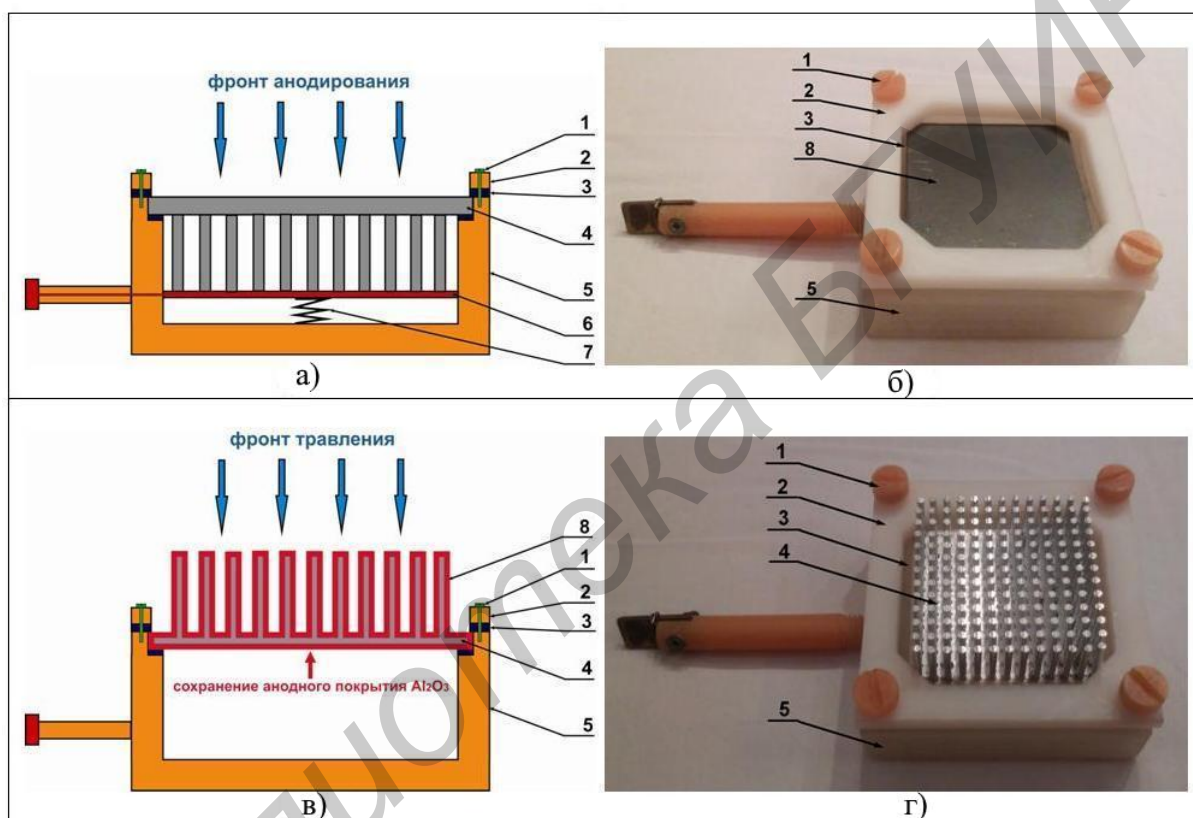


Рис. 2. Схематические изображения и фотографии разработанной оснастки – ячейки для проведения одностороннего электрохимического анодирования плоской поверхности алюминиевого образца с радиаторной системой (а, б) и для химического травления радиаторной части (в, г). 1 – болты из фторопласта; 2 – фторопластовая 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 многокристальных 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  $Al$ .

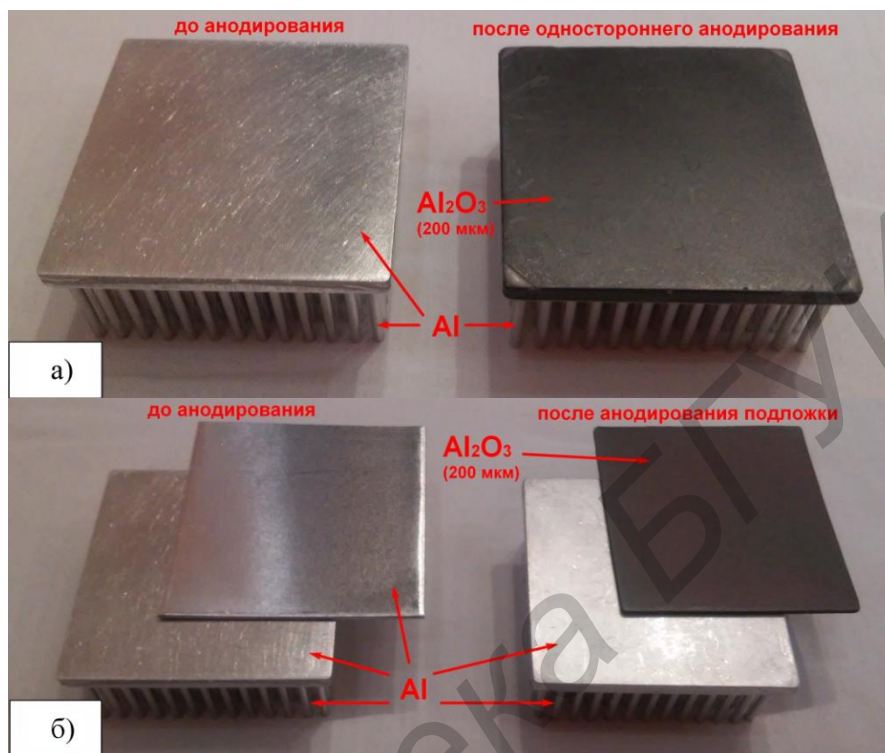


Рис. 3. Фотографии образцов до проведения процесса анодирования и после формирования диэлектрических анодных  $Al_2O_3$ -покрытий толщиной 200 мкм непосредственно на поверхности радиаторных систем (а) и отдельно на плоских алюминиевых основаниях (б).

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  $\sim 200$  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  $\sim 11$  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 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при напряжении 25 В для различных температурных обработок  $\text{Al}$  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 %  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  при напряжении 40 В составляет  $\sim 0,542$  и  $0,508$  мкм/мин.

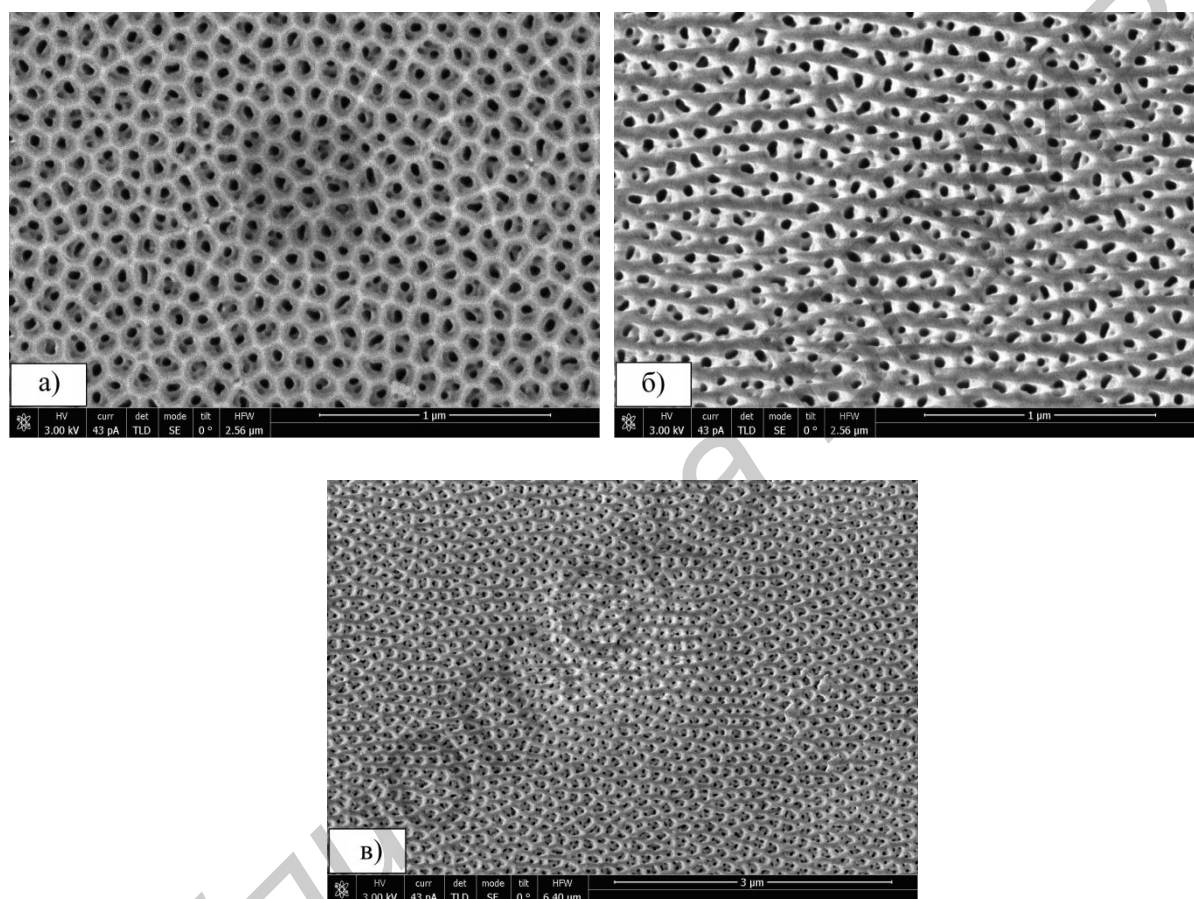


Рис. 4. СЭМ-фото пористых поверхностей, характеризующие структурно-морфологические параметры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 200 мкм, сформированного при анодировании  $\text{Al}$ -сплава ( $\text{AMz-5}$ ) в электролите 5 %  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  с добавлением  $\text{MgSO}_4$  при плотности тока  $30 \text{ mA/cm}^2$  (а), в 7 %  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  с добавлением  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при напряжении 40 В (б) и в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при напряжении 25 В (в).

Таким образом, в результате проведенных исследований были оптимизированы методы формирования толстослойных наноструктурированных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытий при электрохимическом анодировании алюминиевых сплавов в порообразующих электролитах для изготовления широкоформатных алюмооксидных оснований с высокоэффективным теплоотводом.

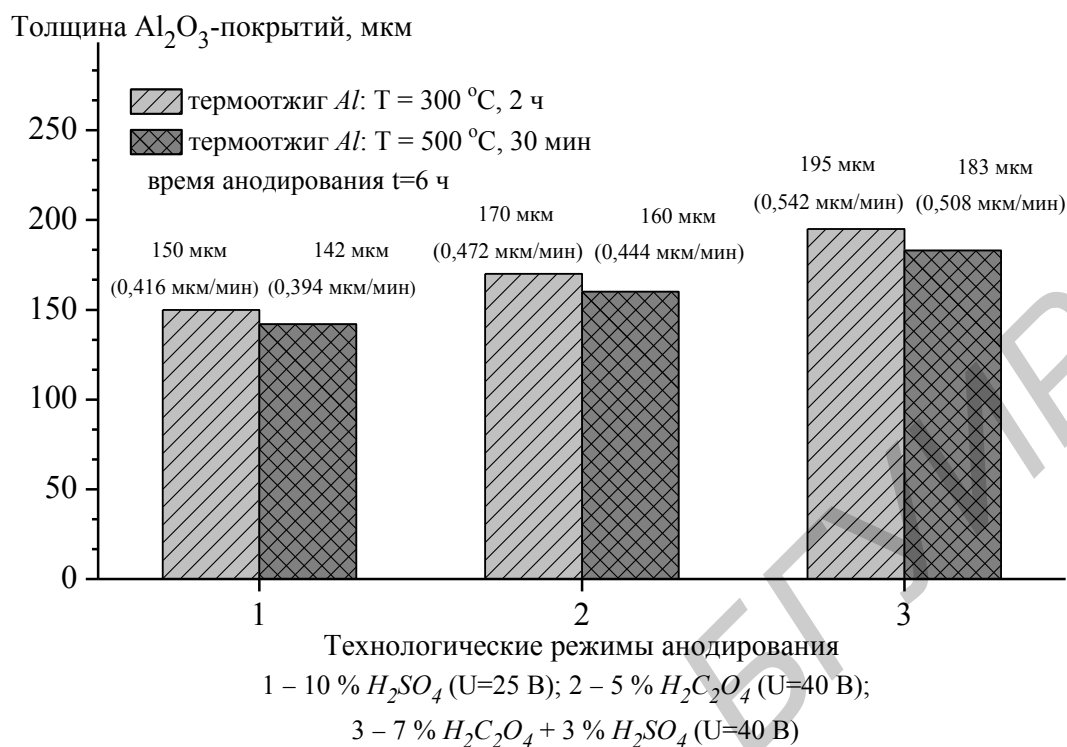


Рис. 5. Сравнительная гистограмма влияния технологических режимов анодирования и предварительной температурной обработки Al (сплав  $AlMg_2$ ) на толщину и скорость формирования анодных  $Al_2O_3$ -покрытий в течение 6 ч.

### 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.