

**ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ ТОЛСТОСЛОЙНЫХ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ АНОДИРОВАНИИ ШИРОКОФОРМАТНЫХ
AI-ПОДЛОЖЕК И ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ОСНОВАНИЙ С РАДИАТОРАМИ**

© 2016 г. Д.Л. ШИМАНОВИЧ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск
e-mail: ShDL@tut.by

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 необходимости 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: $T \sim 300^\circ\text{C}$ в течение ~ 2 ч; $T \sim 400^\circ\text{C}$ в течение ~ 1 ч; $T \sim 500^\circ\text{C}$ 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 ($U = 50$ В) в 5 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для различных вариантов температурной обработки Al перед анодированием.

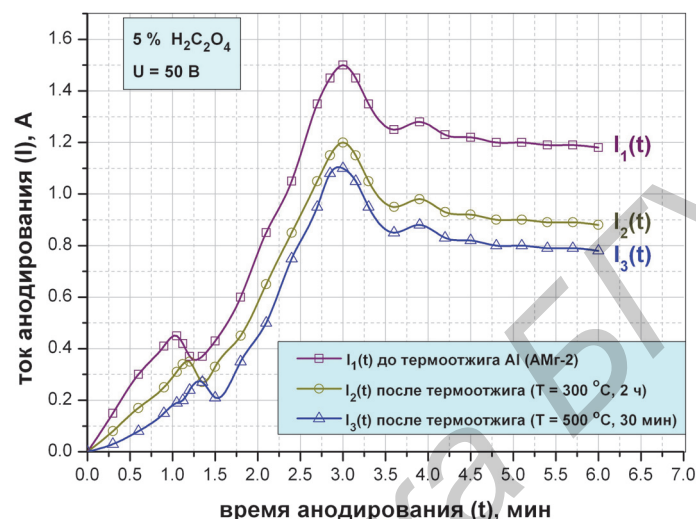


Рис. 1. Кинетические кривые изменения тока при анодировании Al-сплава АМг-2 в потенциостатическом режиме ($U = 50$ В) в 5 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для различных вариантов температурной обработки Al перед анодированием.

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 (рис. 2), позволяющая изолировать от электрохимического окисления радиаторные части, выполненные в виде перпендикулярных к основанию игольчато-штыревых и пластинчатых ребер (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) (рис. 2, в, г).

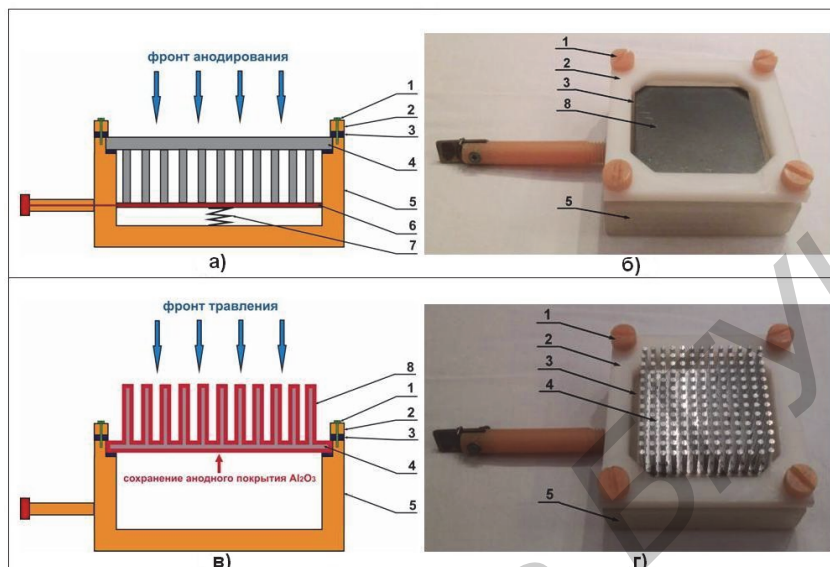
В процессе электрохимических методов анодирования при формировании алюмооксидных подложек и оснований с наличием радиаторных систем для дальнейшей реализации создания на их основе пассивной части многокристалльных модулей использовали следующие варианты электролитов: 1) 5 %; 7 % и 10 % растворы органической щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$); 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 ($5-7^\circ\text{C}$), 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 двухкомпонент-

ных кислотных растворах: 1) 5 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 2 % H_2SO_4 ; 2) 7 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3 % H_2SO_4 ; 3) 5 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и к увеличению параметров термоустойчивости оксида алюминия при длительных процессах термоциклирования.



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

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).

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 μm . За кинетикой процесса анодирования осуществлялся непрерывный контроль. Фотографии образцов со сформированными диэлектрическими Al_2O_3 -покрытиями толщиной 200 μm непосредственно на плоской поверхности радиаторных систем и на отдельных плоских алюминиевых основаниях – подложках представлены на рис. 3.

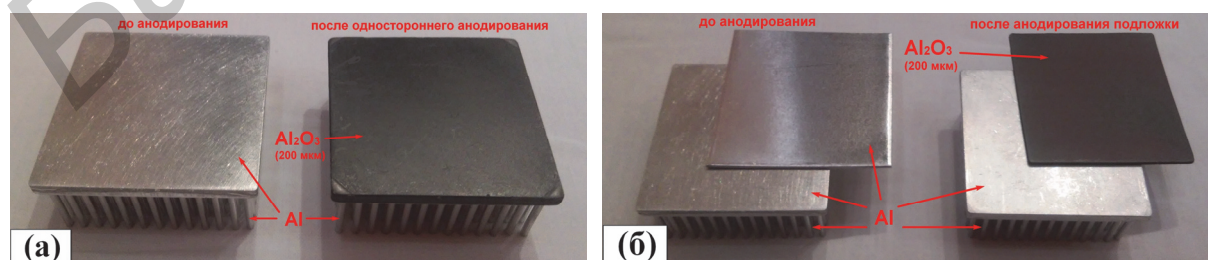


Рис. 3. Фотографии образцов до проведения процесса анодирования и после формирования диэлектрических анодных Al_2O_3 -покрытий толщиной 200 μm непосредственно на поверхности радиаторных систем (а) и отдельно на плоских алюминиевых основаниях (б).

На рис. 4 представлена сравнительная гистограмма влияния различных электрохимических режимов анодирования и предварительной температурной обработки Al на толщину и скорость формирования анодных Al_2O_3 -пленок в течение 6 ч. Установлено, что скорость анодирования замедляется при достижении толщины анодного оксида алюминия $d \sim 150-160$ 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: $T = 300$ °С, 2 ч; $T = 500$ °С, 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 % $H_2C_2O_4$ при напряжении 40 В составляет $\sim 0,472$ и $0,444$ мкм/мин, в 7 % $H_2C_2O_4$ + 3 % H_2SO_4 при напряжении 40 В составляет $\sim 0,542$ и $0,508$ мкм/мин.

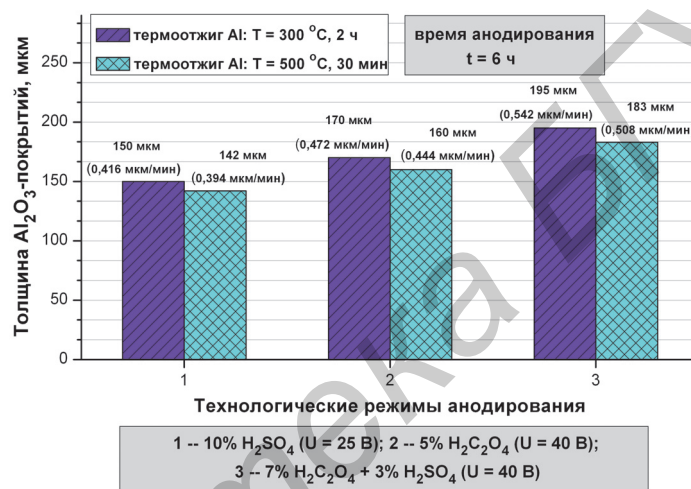


Рис. 4. Сравнительная гистограмма влияния технологических режимов анодирования и предварительной температурной обработки Al (сплав АМг-2) на толщину и скорость формирования анодных Al_2O_3 -покрытий в течение 6 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шиманович Д.Л. Методы создания встроенных алюминиевых коммутационных элементов в объеме свободных анодных Al_2O_3 -оснований // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2013. – Т. 13. – № 3. – С. 186-189.
2. Шиманович Д.Л., Сокол В.А., Литвинович Г.В. Методы формирования алюмооксидных микроструктур для мощных систем электромеханики // *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 // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2013. – Т. 13. – № 3. – С. 182-185.
4. Сокол В.А, Шиманович Д.Л., Литвинович Г.В. Технологические приемы формирования Al- Al_2O_3 микроструктур для мощных электромеханических систем // *Доклады БГУИР*. – 2012. – № 8. – С. 44-49.
5. Шиманович Д.Л., Чушкова Д.И., Сокол В.А. Технологические приемы повышения термической устойчивости при формировании толстослойных нанопористых анодных оксидов алюминия // *Материалы и структуры современной электроники: материалы V междунар. науч. конф.*, Минск, 10-11 окт. 2012 г. / Бел. гос. ун-т. – Минск, 2012. – С. 199-202.