

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ АЛЮМООКСИДНЫХ СТРУКТУР С ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫМ ТЕПЛОТВОДОМ

Д. Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 6
E-mail: ShDL@tut.by*

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.

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 [1–2] 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. 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 $\sim 2\text{--}5$ см и с различным шагом расположения ($\sim 0,5\text{--}1$ см) для повышения эффективности отвода тепла.

Образцы отличались вариантами предварительных температурных обработок. Термоотжиг Al-сплавов проводили при следующих режимах: $T \sim 300$ °C в течение ~ 2 ч; $T \sim 400$ °C в течение ~ 1 ч; $T \sim 500$ °C в течение ~ 30 мин для придания пластичности и 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.

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 $10^{11}\text{--}10^{12}$ 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.

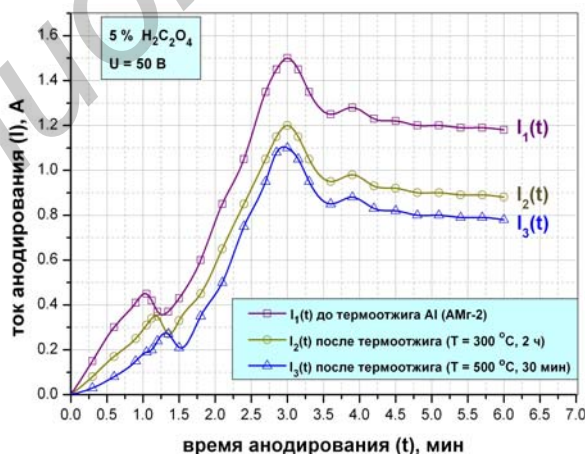
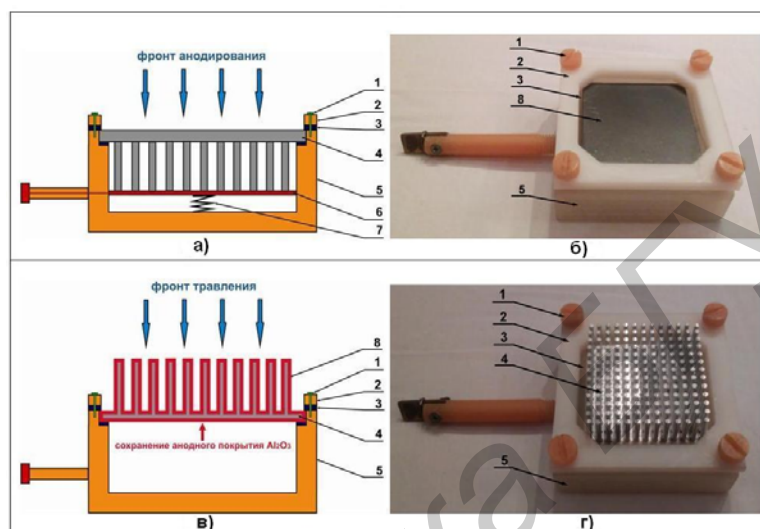


Рис. 1. Кинетические кривые изменения тока при анодировании Al-сплава АМг-2 в потенциостатическом режиме ($U = 50$ В) в 5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для различных вариантов температурной обработки Al перед анодированием

В случае проведения процессов анодирования образцов с наличием радиаторных систем, когда необходимым являлось формирование одностороннего пористого анод-

ного 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 окислирование образцов в целом (с радиаторными частями) (рис. 2, 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

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)

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 [3] и процесс необходимо проводить при низких температурах (5–7 °С), 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 по скорости анодирования 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-Al₂O₃ 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 мА/см² в зависимости от используемых электролитов. Длительность процесса определялась толщиной формируемого анодного Al₂O₃, которая составляла от 50 до 200 мкм. За кинетикой процесса анодирования осуществлялся непрерывный контроль. Фотографии образцов со сформированными диэлектрическими Al₂O₃-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 Al₂O₃, сформированного при анодировании Al-сплава АМг-5 в электролите 5 % H₂C₂O₄ с добавлением MgSO₄ при плотности тока 30 мА/см² (рис. 4, а), в 7 % H₂C₂O₄ с добавлением H₂SO₄ при напряжении 40 В (рис. 4, б) и в 10 % H₂SO₄ при напряжении 25 В (рис. 4, в). Видно, что диаметр пор Al₂O₃ 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.

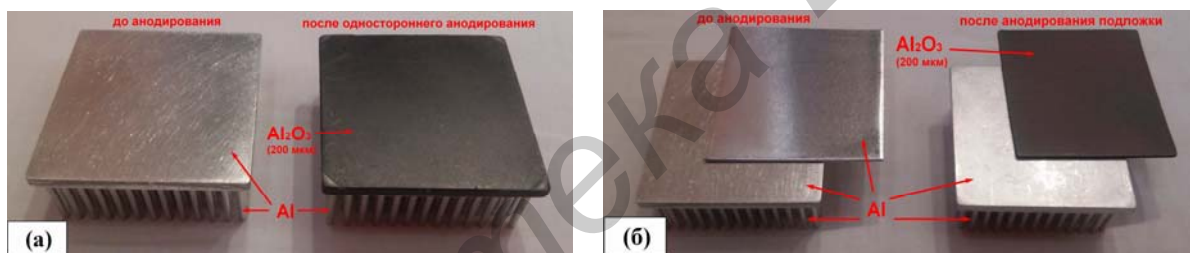


Рис. 3. Фотографии образцов до проведения процесса анодирования и после формирования диэлектрических анодных Al₂O₃-покрытий толщиной 200 мкм непосредственно на поверхности радиаторных систем (а) и отдельно на плоских алюминиевых основаниях (б)

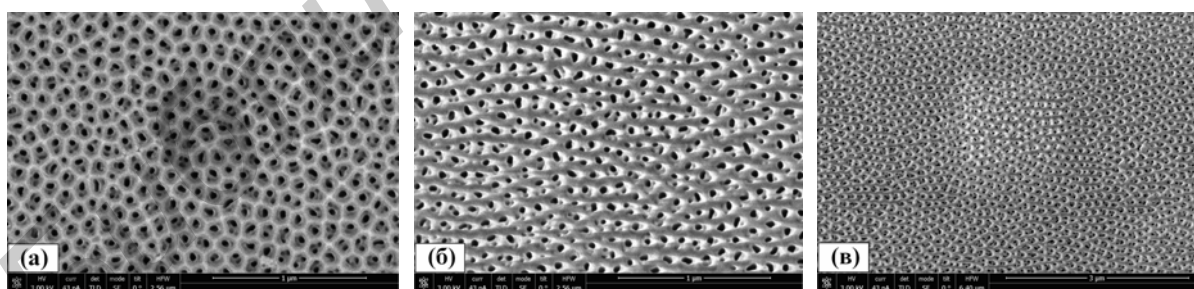


Рис. 4. СЭМ-фото пористых поверхностей, характеризующие структурно-морфологические параметры Al₂O₃ толщиной 200 мкм, сформированного при анодировании Al-сплава (АМг-5) в электролите 5% H₂C₂O₄ с добавлением MgSO₄ при плотности тока 30 мА/см² (а), в 7 % H₂C₂O₄ с добавлением H₂SO₄ при напряжении 40 В (б) и в 10 % H₂SO₄ при напряжении 25 В (в)

На рис. 5 представлена сравнительная гистограмма влияния различных электрохимических режимов анодирования и предварительной температурной обработки Al на толщину и скорость формирования наноструктурированных анодных Al₂O₃-пленок в течение 6 ч. Установлено, что скорость анодирования замедляется при достижении

толщины анодного оксида алюминия $d \sim 150\text{--}160$ 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 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 40 В, в 7 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3$ % 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 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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.

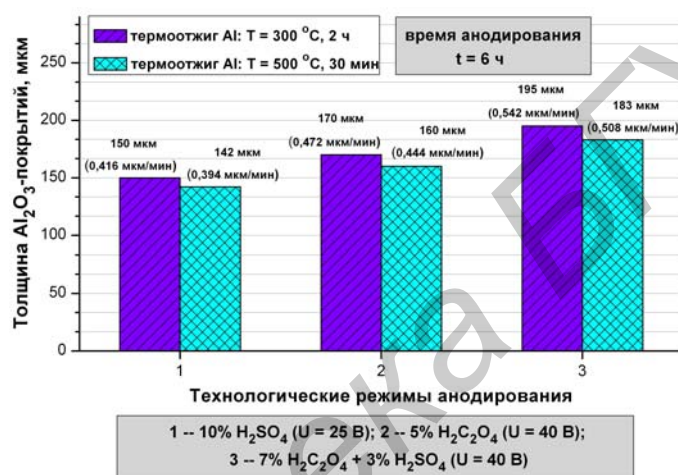


Рис. 5. Сравнительная гистограмма влияния технологических режимов анодирования и предварительной температурной обработки Al (сплав АМг-2) на толщину и скорость формирования анодных Al_2O_3 -покрытий в течение 6 ч

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.

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., 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.