

УДК 621.317.846

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК В УСЛОВИЯХ САМОЛОКАЛИЗАЦИИ ИОННОГО ТОКА ПРИ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ АНОДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

А.М. МОЗАЛЕВ, И.И. МОЗАЛЕВА, А.А. ПОЗНЯК

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 1 июня 2006*

В работе изучены особенности гальваностатического анодирования образцов тонкопленочного алюминия и алюминиевой фольги при специфических условиях в растворах фосфорной кислоты для получения пористых анодных оксидных пленок не наблюдавшейся ранее регулярной морфологии. При выбранных условиях анодирования ионный ток протекает не через всю поверхность алюминиевого образца, а самолокализуется в небольшой области поверхности, так называемой "горящей точке", которая, передвигаясь произвольно, но непрерывно в слое алюминия, постепенно захватывает всю поверхность металла, превращая алюминий в его пористый анодный оксид с необычной пористой структурой. В частности, было обнаружено, что поры в оксиде, сформированном из напыленного алюминия, не являются вертикальными по всей толщине анодной пленки, а регулярно изогнуты в области пленка/подложка в направлении движения "горящей точки".

Ключевые слова: оксид алюминия, пористые анодные оксидные пленки, морфология.

Введение

Анодный оксид алюминия (АОА), получаемый электрохимическим анодированием в водных электролитах, является перспективным материалом для микро-, нано- и оптоэлектроники. АОА обладает уникальной наноразмерной ячеисто-пористой структурой, диэлектрическими и оптическими свойствами, благодаря чему может успешно применяться при создании элементной базы изделий электронной техники [1–9]. В настоящее время одним из активно развиваемых направлений является создание наноразмерных структур и композитных материалов с использованием пористого анодного оксида алюминия в качестве матрицы [6, 8, 10–17]. Опубликовано множество работ по исследованию влияния природы электролита электрических режимов анодирования на параметры ячеисто-пористой структуры и свойства АОА [8, 18–23]. Известно, что гальваностатическое анодирование алюминия в кислотных электролитах может происходить с различными скоростью, эффективностью и стабильностью, зависящими в общем случае от природы электролита, его концентрации и плотности анодного тока [18–20]. При этом толщина формируемой пленки АОА превышает толщину слоя окисленного алюминия; данное явление получило название объемного роста АОА [21]. Однако встречающиеся в литературе экспериментальные данные носят разрозненный и зачастую противоречивый характер и нуждаются в уточнении, дополнении и систематизации. К настоящему времени авторами данной работы и их коллегами был предпринят ряд экспериментальных исследований механизма образования, растворения и роста АОА в растворах щавелевой (ЩК) [24, 25], ортофосфорной (ОФК) [26, 27], малоновой (МК) [28, 29], серной (СК) [30], винной (ВК) [31] и лимон-

ной (ЛК) [32] кислот. Из опубликованных результатов следует, что максимальные плотности тока стационарного гальваностатического анодирования алюминия ограничиваются в зависимости от природы и концентрации электролита значениями не более 10–15 мА/см². В то же время проведение анодного процесса при плотностях тока порядка десятков и сотен мА/см² представляет интерес с разных точек зрения. Во-первых, интересна сама возможность осуществления процесса анодирования при высоких плотностях тока, механизмы токопереноса при прохождении больших зарядов через систему анодная пленка — электролит, необычные структурные характеристики и морфологические особенности получаемых анодных пленок на алюминии. Во-вторых, достижение высоких плотностей тока актуально с практической точки зрения: сокращения времени анодирования в производственных условиях. Недавние исследования, проведенные японскими учеными [33], показали, что высокие плотности тока при прочих равных условиях потенциостатического анодирования приводят к увеличению степени упорядоченности ячеисто-пористой структуры АОА на границе раздела оксид–металл. В прежних работах авторов настоящей статьи [8, 34] было впервые показано, что в ОФК и МК электролитах по достижении плотностью тока определенных высоких значений процесс анодирования необычным образом переходит из стационарного, развивающегося равномерно на всей поверхности алюминиевого образца, в неравномерный, локализованный лишь на отдельных участках поверхности алюминия, погруженного в электролит (явление, впоследствии получившее название "горение"). Несмотря на уникальность анодирования методом "горения", особенности формирования, состава и структуры получаемого таким образом пористого АОА до сих пор практически не исследованы. Попытки получить равномерные слои пористого АОА методом "горения" в условиях потенциостатического анодирования, сделанные авторами работы [33], трудно считать успешными из-за невозможности контролировать кинетику протекания данного процесса при попытках стабилизации потенциала. Очевидно, что воспроизводимое и контролируемое получение слоев пористого АОА методом "горения" может быть обеспечено лишь гальваностатическим анодированием алюминия при сверхвысоких величинах анодного тока.

В данной работе, в продолжение начатых исследований [8, 29, 34], изучены закономерности протекания гальваностатического анодирования алюминия в растворах ОФК различных концентраций при высоких плотностях анодного тока, вызывающих явление "горения", а также приведены экспериментальные данные об особенностях ячеисто-пористой структуры получаемых этим методом анодных оксидных пленок.

Экспериментальная часть

Экспериментальные образцы получали из алюминиевой фольги (99,95%) толщиной $h_{Al}=10,5$ мкм и тонкопленочного алюминия (99,99%) нанесенного на ситалловые или кремниевые подложки методом электронно-лучевого напыления в вакууме толщиной от 1 до 3 мкм. Анодирование проводили в стеклянной электрохимической ячейке с алюминиевым катодом. Электролит перемешивали магнитной мешалкой и поддерживали температуру раствора в диапазоне 279 – 281 К. Приконтактную область образца во избежание менискового эффекта маскировали плотным анодным оксидом, сформированным в 1%-ном растворе ЛК при постоянном напряжении 290 В. Площадь анодируемой поверхности составляла 1–4 см². Анодирование осуществляли при помощи потенциостата П-5827 М в гальваностатическом режиме, варьируя плотность тока j_a . В качестве электролитов анодирования использовали водные растворы ОФК следующих молярных концентраций: 0,1 0,4 и 2,0. Процесс прекращали при полном прокислении фольги в период ускоренного возрастания анодного напряжения E_a . Кинетику анодирования (зависимость анодного напряжения от времени анодирования) регистрировали самописцем. Измеряли время полного окисления алюминиевой фольги τ и вычисляли скорость анодирования алюминия $V_a = h_{Al}/\tau$ (мкм·с⁻¹). Толщину исходной алюминиевой фольги h_{Al} и сформированного из нее анодного оксида h_{AOA} определяли с помощью сканирующего элек-

тронного микроскопа. По результатам измерений вычисляли коэффициент объемного роста АОА $K_p = h_{AOA} / h_{Al}$ с абсолютной погрешностью 0,02 [25, 27].

Результаты и обсуждение

Таблица 1. Пороговые значения плотностей анодного тока, при которых возникает явление самолокализации анодного тока ("горящая точка") в растворах ОФК

Концентрация ОФК, М	$j_{пор}$, мА/см ²
0,1	8
0,4	10
2,0	13

Было установлено, что при гальваностатическом анодировании алюминия в растворах ОФК с увеличением плотности тока характер процесса анодного окисления существенно изменяется. Так, при "традиционном" электрохимическом анодном окислении алюминия фронт анодирования движется нормально к поверхности анодируемого образца, равномерно продвигаясь вглубь и со временем прокисляя алюминий на всю его толщину. Скорость анодирования при этом, как известно [25, 27, 29, 30], возрастает пропорционально плотности анодного тока; увеличивается также коэффициент объемного роста анодного оксида. Однако, начиная с некоторых пороговых значений плотности тока $j_{пор}$, зависящих, в частности, от концентрации кислоты (табл. 1), кардинально изменяется характер анодного процесса. Фронт анодирования начинает распространяться не перпендикулярно, а параллельно поверхности образца, захватывая одновременно не всю его площадь, а самоконцентрируясь в пределах некоторого участка поверхности с физическими размерами в несколько квадратных миллиметров. При этом вся остальная поверхность образца перестает анодироваться, а весь анодный ток оказывается сосредоточен в одном локализованном участке на образце. Этот участок локализации тока, самоорганизованно перемещаясь по образцу, оставляет за собой полосу проанодированного на всю толщину алюминия, захватывая все новые и новые участки металла вплоть до полного прокисления всего металла. В месте локализации тока визуально наблюдается искрение и движение перегретого электролита. Явление сопровождается характерным потрескиванием, громкость которого зависит от величины тока анодирования.

Следует отметить, что подобный феномен был ранее обнаружен при анодировании алюминия в растворах малоновой кислоты, однако пороговые плотности тока для возникновения этого явления, например, в 0,6 М растворе МК составляли десятки (для 10-микронной фольги) и сотни мА/см² (для тонкопленочного алюминия) [8, 29]. В настоящей работе было экспериментально установлено, что явление локализации тока при анодировании алюминия возникает также и в других растворах кислотных электролитов, например, ЩК, ВК, ЛК и СК, при различных пороговых величинах тока и со специфическими особенностями для каждого конкретного случая (природа и концентрация электролита, характеристики исходного алюминия). Так, например, в растворах ЩК пороговая плотность тока оказывается особенно высока (не менее 400 мА/см²) по сравнению с растворами других, прежде всего неорганических, кислот.

Тщательное изучение описанного феномена, развивающегося в растворах ОФК, показало, что при критических плотностях тока локализация процесса окисления (называемое в дальнейшем "горящая точка") возникает не в начальный момент подачи напряжения на ячейку, а спустя некоторое время, а именно, когда анодное напряжение достигнет своего максимального значения $E_{a\max}$, свойственного установленной плотности тока. В момент возникновения явления анодное напряжение скачком уменьшается и остается на примерно постоянном уровне в течение всего процесса движения "горящей точки". На рис. 1 изображены типичные зависимости анодного напряжения от времени анодирования алюминиевой фольги (кинетики анодирования) при различных пороговых плотностях тока. Из рис. 1 видно что после возникновения

"горящей точки" анодирования напряжение на ячейке колеблется около некоторого стационарного значения E_a "г.т.", причем E_a "г.т." $< E_{a \max}$.

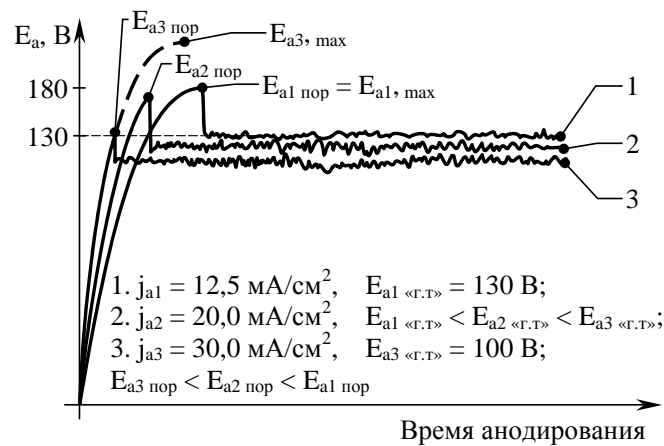


Рис. 1. Типичные зависимости напряжения от времени анодирования (кинетики анодирования) тонкопленочного алюминия в условиях самолокализации анодного тока ("горящая точка") в растворе ОФК

С увеличением плотности анодного тока появление "горящей точки" происходит все раньше, т.е. анодное напряжение не успевает достичь своего максимального, соответствующего выбранной плотности тока значения (обозначим его $E_{a \text{ пор}}$). Как показано на рис. 1, с увеличением плотности анодного тока время возникновения "горящей точки" и среднее значение стационарного напряжения E_a "г.т." уменьшаются. В наших исследованиях значение E_a "г.т." изменялось от 130 до 110 В при увеличении плотности тока от 12,5 до 30,0 мА/см². Оказалось также, что ширина получаемой дорожки прокисления алюминия и скорость продвижения "горящей точки" вдоль поверхности образца увеличивались с ростом плотности анодного тока.

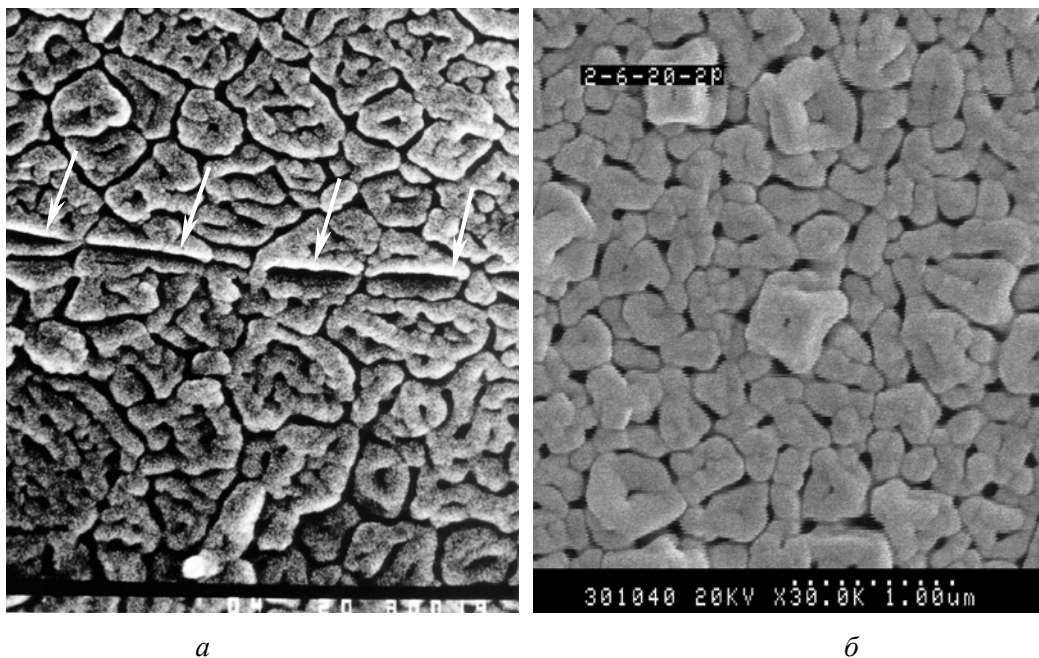


Рис. 2. Типичные микрофотографии поверхности образца АОА, полученного из тонкопленочного алюминия в условиях самолокализации анодного тока ("горящая точка") в растворе ОФК при плотностях тока, равных 8 (а) и 13 мА/см² (б)

Была изучена также морфология поверхности и сколов как образцов фольги, так и тонкопленочного алюминия в условиях самолокализации анодного тока при анодировании. На

рис. 2 представлены типичные микрофотографии поверхности образцов пористого АОА, полученных в результате анодирования тонкопленочного алюминия при различных плотностях анодного тока. Из микрофотографий видно, что морфология поверхности больше напоминает оксид, полученный в растворах малоновой кислоты [35], т.е. электролита, существенно слабее растворяющего алюминий в процессе анодирования [8, 26, 29, 36, 37, 38]. Это может наводить на мысль о том, что растворение алюминия с анодируемой поверхности при "самолокализованном" анодировании существенно меньше, чем при "традиционном". Обращает на себя внимание узкая полоса (показана стрелками), которая, однако, не является границей между дорожками, оставленными "горящей точкой". Предполагается, что это скопление пор, выстроенных в одну линию, происхождение этого феномена пока не ясно. Интересно также, что границы дорожек, проложенных "горящей точкой" в алюминиевом образце, обнаружить на электронно-микроскопических фотоснимках поверхности не удалось.

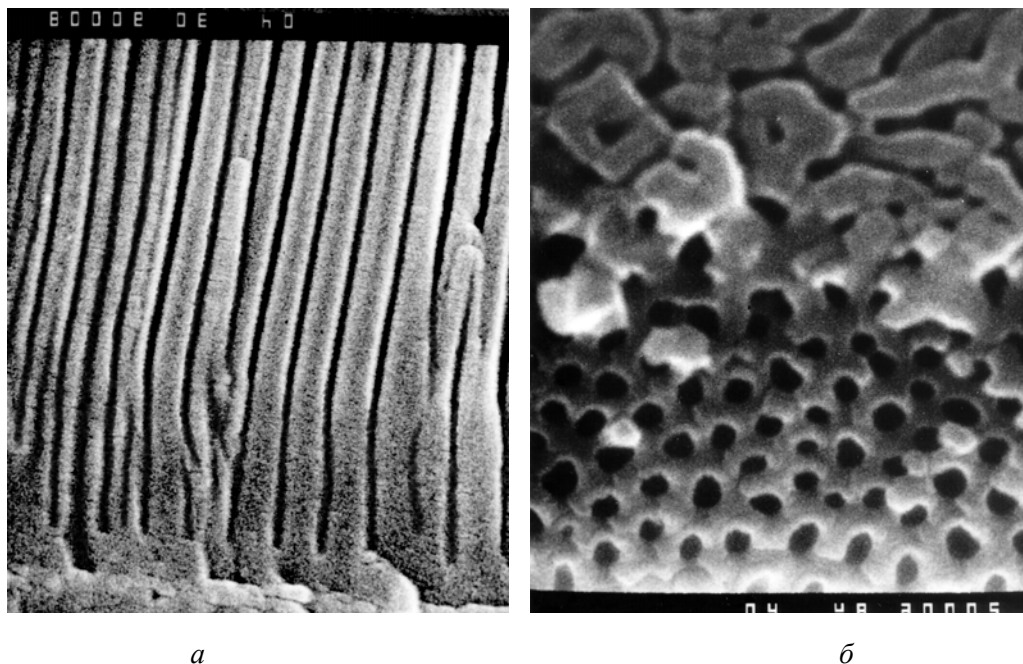


Рис. 3. Микрофотографии поперечного (а) и "ступенчатого" (б) сколов образцов АОА, полученных из тонкопленочного алюминия в условиях самолокализации анодного тока ("горящая точка") в растворе ОФК при 13 mA/cm^2

Рассмотрение множества поперечных сколов АОА, сформированных данным методом, показало, что формы пор данного типа АОА отличаются от пор оксида, получаемого в растворах ОФК обычным анодированием (рис. 3). Во-первых, поры формируются таким образом, что их оси ориентированы строго под одним и тем же углом к поверхности образца в верхней части оксидной пленки (к границе раздела оксид — электролит), т.е. поры оказываются свободными от традиционных приповерхностных ответвлений и значительной разупорядоченности. Во-вторых, в нижней части оксидной пленки практически все поры оказываются одинаковым образом наклонены по отношению к границе раздела оксид–металл, но уже под другим углом, то есть, на некотором расстоянии между границами раздела оксид–электролит и оксид–металл все поры одинаковым образом изогнуты. Этот феномен также до сих пор нигде не наблюдался, в том числе и у пористого оксида, полученного аналогичным способом в растворах МК [8, 28]. Электронно-микроскопическая фотография, показанная на рис. 3,а отчетливо иллюстрирует обнаруженное явление. Наблюдаемое характерное изменение наклона пор предположительно является результатом самоорганизованного движения "горящей точки" вдоль поверхности подложки (или фольги) при прокислении металла. В-третьих, диаметр пор оказывается больше такового для "традиционного" оксида (размер и расположение пор внутри оксида и на его поверхности могут быть сопоставлены на микрофотографии на рис. 3,б, на которой отчетливо видны одновременно и поверхность оксида (верхняя часть фото), и участок внутри оксида

(нижняя часть фото). Видно также, что внутренний диаметр пор больше диаметра их "устьев". Данная микрофотография была получена в результате случайного отшелушения приповерхностного слоя АОА при изломе оксидной пленки во время приготовления образцов для электронно-микроскопических исследований.

Определение коэффициента объемного роста образцов, полученных в результате электрохимического анодирования алюминиевой фольги, показало, что при переходе процесса анодирования в режим "самолокализованного" анодирования, K_p резко возрастает и принимает значения порядка 3, что является нетипично высоким значением [8, 25, 27, 29, 30]. Этот факт косвенно подтверждает высказанное выше предположение о том, что для анодирования методом "горящей точки" характерно незначительное растворение с поверхности образца.

Выводы

1. Обнаружено явление самолокализации анодного тока при электрохимическом анодировании алюминия в водных растворах органических (щавелевая, малоновая, винная и лимонная) и неорганических (серная и ортофосфорная) кислот, возникающее в гальваностатическом режиме при превышении плотностью анодного тока порогового значения, зависящего от природы и концентрации электролита и характеристик анодируемого алюминия.

2. Явление самолокализации анодного тока возникает не с момента подачи анодного напряжения на образец, а спустя некоторое время, которое тем меньше, чем более плотность анодного тока превышает пороговое значение. При пороговом значении плотности анодного тока переход в режим "самолокализованного" анодирования происходит при достижении анодным напряжением максимального значения, соответствующего данной плотности тока; при плотностях тока, превышающих пороговое значение, напряжение перехода к "самолокализованному" анодированию уменьшается с ростом плотности тока. В течение "самолокализованного" анодирования анодное напряжение колеблется около некоторого стационарного значения, которое тем меньше, чем выше плотность анодного тока.

3. При возникновении явления самолокализации анодного тока фронт анодирования распространяется параллельно поверхности образца, самоконцентрируясь в пределах некоторого участка поверхности, при этом весь анодный ток сосредоточивается в одном участке образца. Этот участок, самоорганизованно перемещаясь, захватывает все новые и новые площади и оставляет за собой полосу проанодированного на всю толщину алюминия вплоть до полного прокисления всего металла. В месте локализации тока визуально наблюдается искрение, движение перегретого электролита; явление сопровождается характерным потрескиванием. Это позволило назвать участок самолокализации анодного тока "горящей точкой".

4. Изучение морфологии анодных оксидных пленок, полученных методом "горящей точки" в растворе ортофосфорной кислоты, показало следующее:

а) поверхность анодного оксида не похожа на оксид, получаемый в таком же электролите в "традиционном" режиме, а напоминает оксид, полученный в растворах малоновой кислоты в "традиционных" режимах;

б) на поверхности оксида образуются узкие полосы, предположительно являющиеся скоплением пор, выстроенных в одну линию, в то время как следов дорожек, прокладываемых в образце "горящей точкой", обнаружить не удалось;

в) поры отличаются высокой степенью упорядоченности и ранее никем не наблюдавшимся характерным изгибом, который, предположительно, является результатом движения "горящей точки" вдоль поверхности образца при прокислении металла и отсутствует у пор, образующихся в аналогичных режимах в растворах малоновой кислоты;

г) внутренний диаметр пор выше, чем диаметр их "устьев", и превышает диаметр пор в оксиде, полученном в таком же электролите, но в "традиционном" режиме.

5. Коэффициент объемного роста оксида, полученного в ортофосфорной кислоте, в режиме "самолокализованного" анодирования принимает значение порядка 3.

THE FORMATION OF POROUS OXIDE FILMS IN THE CIRCUMSTANCES OF SELF-LOCALISATION OF THE IONIC CURRENT DURING GALVANOSTATIC ALUMINIUM ANODISING IN PHOSPHORIC ACID SOLUTIONS

A.M. MOZALEV, I.I. MOZALEVA, A.A. POSNJAK

Abstract

Galvanostatic anodising of magnetron-sputtered and rolled aluminium has been performed in phosphoric acid solutions at high current densities in order to initiate the formation of porous anodic films of a unique, not previously observed morphologies. At the commencement of this anodising, the ionic current does not flow across the whole sample surface but self-localizes in a smaller area, so-called 'burning dot', which then moves spontaneously but continuously along the film surface steadily consuming the aluminium metal in the local area under the dot and thus forming a porous anodic film of an unusual, steady morphology from the whole aluminium specimen regardless of the initial film surface area. In particular, it was found that the pores in the anodic films formed from the sputtered aluminium were not straight through the film thickness but bent regularly towards the direction of 'traveling' of the burning dot during the anodizing.

Литература

1. Khanna V.K., Nahar R.K. // International Journal of Electronics. 1982. V. 52. N 6. P. 557–567.
2. Furneaux R.C., Rigby W.R., Davidson A.P. // Nature. 1989. V. 337, N 6203. P. 147.
3. Оно С., Баба Н. // Keikinzoku. 1990. V. 40. N 10. P. 729–736.
4. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М. // Зарубежная электронная техника. 1993. № 1–2. С. 40–55.
5. Сокол В.А., Игнашев Е.П., Паркун В.М. // Современные средства связи: Материалы международной НТК / БГУИР. Минск, 1995 С. 247–249.
6. Сурганов В.Ф., Коркин Н.И., Позняк А.А. // Изв. Белорус. инж. акад. 1996. № 1 (1). С. 6–9.
7. Sarganov V., Mozalev A. // Materials for Advanced Metallization "MAM'97". European Workshop: Book of Abstracts, Villard-de-Lans, France, March 16–19, 1997 / Societe Francaise de Vide. Paris, 1997. P. 91–92.
8. Позняк А.А. Формирование модифицированного анодного оксида алюминия для светоизлучающих структур: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск, 2002. 184 с.
9. Сокол В.А., Волчек С.А. // Изв. Белорус. инж. акад. 2005. № 1 (19)/5. С. 53–55.
10. Schlottig F., Textor M., Spencer N.D., Sekinger K. et al. // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 1998. V. 361, № 6–7. P. 684–686.
11. Shi G., Mo C.M., Cai W.L., Zhang L.D. // Solid State Communications. 2000. V. 115. № 5. P. 253–256.
12. Jiang K., Wang Y., Dong J., Gui L. et al. // Langmuir. 2001. V. 17, № 12. P. 3635–3638.
13. Sander M.S., Tan L.-S. // Advanced Functional Materials. 2003. V. 13, № 5. P. 393–397.
14. Xu H., Qin D.-H., Yang Z., Li H.-L. // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 80, № 2. P. 524–528.
15. Chen Z., Lei Y., Chew H.G., Teo L.W. et al. // Journal of Crystal Growth. 2004. V. 268, № 3–4. P. 560–563.
16. Врублевский И.А., Паркун В.М., Радионов А.А. // Изв. Белор. инж. акад. 2005. № 1 (19)/5. С. 39–41.
17. Соловей Д.В., Мозалев А.М., Горох Г.Г., Боровикова О.А. и др. // Изв. Белорус. инж. акад. 2005. № 1 (19)/5. С. 46–48.
18. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л., 1967.
19. Томашов Н.Д., Токина М.Н., Заливанов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М., 1968.
20. Diggle J., Downie T., Goulding C. // Chem. Rev. 1969. V. 69, № 3. P. 365–405.
21. Wood G.C. // Oxides and oxide films. New York: Marcell Dekker. Inc., 1973. P. 167–279.
22. Y.C. Sui, B.Z. Cui, L. Martinez, R. Perez et al. // Thin Solid Films. 2002. V. 406, № 1–2. P. 64–69.
23. Girginov A.A., Zahariev A.S., Machkova M.S. // Materials Chemistry and Physics. 2002. V. 76. № 3. P. 274–278.
24. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г., Мозалев А.М., Позняк А.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. № 6. С. 61–65.
25. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Мозалева И.И. // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68. № 10. С. 1638–1642.
26. Сурганов В.Ф., Позняк А.А. // ЖПХ. 1991. Т. 64, № 8. С. 1756–1758.
27. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Мозалева И.И. // ЖПХ. 1997. Т. 70, № 2. С. 267–272.
28. Сурганов В.Ф., Позняк А.А. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 2. С. 221–224.
29. Головатая С.В., Мозалев А.М., Позняк А.А. // Изв. Белорус. инж. акад. 2005. № 1(19)/5. С. 49–52.
30. Головатая С.В., Резванова М.О., Мозалев А.М., Позняк А.А. // Изв. Белорус. инж. акад. 2004. № 2(18)/2. С. 7–9.
31. Сурганов В.Ф., Позняк А.А. // ЖПХ. 1992. Т. 65, № 11. С. 2592–2594.
32. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г. // ЖПХ. 1993. Т. 66, № 3. С. 683–685.
33. Оно С., Saito M., Ishiguro M., Asoh H. // Journal of The Electrochemical Society. 2004. V. 151. Iss. 8. P. B473–B478.
34. Мозалев А.М. Электрохимическая и плазмохимическая обработка алюминия тантала и их анодных оксидов для изготовления планарной многоуровневой металлизации СБИС. Дис. ... канд. техн. наук. Минск. 1992. 212 с.
35. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г., Мозалев А.М., Долгоруков Б.А. // ЖПХ. 1989. Т. 62, № 6. С. 1376–1378.
36. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г., Позняк А.А., Мозалев А.М. // ЖПХ. 1988. Т. 61, № 9. С. 2011–2014.
37. Сурганов В.Ф., Позняк А.А., Горох Г.Г. // ЖПХ. 1989. Т. 62, № 12. С. 2670–2673.
38. Сурганов В.Ф., Позняк А.А. // ЖПХ. 1990. Т. 63, № 9. С. 2060–2062.