

УДК 66.87.3

## АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА АНОДИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ АЛЮМИНИЯ

Н.И. МУХУРОВ, А.С. МУССКИЙ

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

*Поступила в редакцию 9 апреля 2008*

В статье рассматриваются особенности процесса электрохимического окисления металлов и влияние электрических параметров анодирования на свойства получаемых оксидных пленок. Предлагается автоматизированная установка анодирования, обеспечивающая поддержание заданных режимов и контроль параметров процесса.

*Ключевые слова:* электрохимическое окисление металлов, подложки, тонкие и толстые пленки.

### Введение

Одним из широко применяемых методов модифицирования поверхностей металлов в различных областях науки и техники является электрохимическое окисление (анодирование) [1]. Оно включает обычное анодирование и микродуговое оксидирование. Метод микродугового оксидирования (другие названия: микроплазменное, анодно-искровое, плазменно-электролитическое) наиболее перспективен по сравнению с другими, прежде всего, для формирования покрытий на алюминиевых и магниевых сплавах с высокими механическими, диэлектрическими и термостойкими свойствами [2]. По износостойкости такие композиты превышают все существующие материалы, используемые в современной технике. Например, при одинаковой микротвердости с корундом [3] их износостойкость может быть в несколько раз выше. Основные области применения: нефте- и угледобывающая промышленность, ракетостроение, машиностроение, металлургия, легкая промышленность, медицина. Искровое и микродуговое оксидирование в микроэлектронике перспективны для создания подложек и корпусов с высококачественными изоляционными покрытиями и малоприспособны для формирования планарных наноструктур из-за большой шероховатости поверхности [2].

Отличительная особенность микродугового оксидирования (МДО) заключается в том, что при пропускании тока большой плотности через границу раздела металл-электролит создаются условия, когда напряженность на границе раздела становится выше ее диэлектрической прочности и на поверхности электрода возникают микроплазменные разряды с высокими локальными температурами и давлениями. Результатом действия микроплазменных разрядов является формирование слоя покрытия, состоящего из окисленных форм элементов металла основы и составляющих электролита. В зависимости от режима МДО и состава электролита можно получать керамические покрытия с уникальными характеристиками и широчайшим спектром применения. Покрытия представляют собой керамику сложного состава и образуются за счет окисления поверхности металла, при этом формируются оксидные и гидроксидные формы этого металла. С другой стороны, покрытие растет за счет включения в его состав элементов из электролита. Элементы электролита входят в покрытие в виде солей, оксидов и гидроксидов сложного состава. При необходимости технология МДО позволяет ввести в покрытие любой

нужный химический элемент. Чем больше времени производится обработка детали, тем больше элементов из электролита накапливается в поверхностном слое. Нижний слой покрытия, прилегающий к металлу-основе, состоит преимущественно из его оксидных соединений [2].

В технологии производства радиоэлектронных компонент (от конденсаторов до интегральных схем) широко используется метод электрохимического окисления металлов. Основу его составляет взаимодействие ионов металла и кислорода при их встречном движении в растущем слое оксида под действием приложенного электрического поля [4]. При этом в электролитической ячейке окисляемый металл служит анодом, а в качестве катода применяется другой проводящий материал, химически устойчивый к действию используемого электролита и не разрушающийся при катодном процессе. Пленка оксида растет на аноде в электролитической ванне, поэтому достаточно широко распространено другое название метода — анодирование. Анодирование (чаще всего) проводится в водном растворе кислот, однако возможно использование и других сред, таких, как чистые спирты или расплавы солей, кислородсодержащие анионы которых являются донорами кислорода для реакции окисления. Условия формирования анодных оксидов на современном этапе относительно хорошо изучены в течение последнего полувека [5–11]. В то же время физико-химический механизм анодного окисления алюминия однозначно не установлен. Это связано, в том числе, и с уникальностью состояния поверхности каждого отдельного образца алюминия, играющего одну из важнейших ролей в начальный период анодирования. В результате на поверхности анода происходит окисление металла, а у катода — выделение восстановленного из воды водорода. К металлам, которые можно анодировать с образованием относительно толстой оксидной пленки, относятся Al, Ta, Nb, Ti, Zr [2, 4, 6, 7]. Среди них можно выделить алюминий благодаря возможности получения на нем анодных оксидных пленок двух типов: беспористых плотных тонких пленок толщиной до 1 мкм и пористых пленок и подложек толщиной 1–800 мкм. Тип пленки определяется составом электролита и параметрами процесса анодирования. Беспористые плотные "барьерные" тонкие пленки анодного оксида алюминия формируются в нерастворяющих оксид электролитах (растворы лимонной, борной, винной, малоновой кислот, перманганата калия, буры и т.п.). Пористые пленки и подложки образуются в электролитах (водные растворы серной, фосфорной, щавелевой, хромовой кислот и т.п.), умеренно растворяющих анодные оксиды алюминия. Последние подробные исследования процессов роста беспористых и пористых слоев выполнены в ряде статей английских, немецких, японских и российских исследователей [12–15], применительно к задачам построения микроструктур для микроэлектроники [16–18].

### Электрические режимы формирования анодных оксидов

Известны три режима анодирования металлов — гальваностатический (постоянного тока), потенциостатический (постоянной разности потенциалов) и комбинированный (в начале процесса гальваностатический, а затем потенциостатический) [19]. При потенциостатическом режиме для получения слоя определенной толщины на электрохимическую ячейку подают соответствующую разность потенциалов. Тогда через растущую оксидную пленку протекает ток с начальной плотностью  $J_1$ , которая по мере роста оксидной пленки спадает до некоторой величины  $J_2$  за время  $t$ , после чего рост пленки практически прекращается. При гальваностатическом режиме задают постоянный электрический ток формовки  $I_\phi$ , а электрическое напряжение увеличивается до некоторой величины  $U_\phi$ , пока не наступит насыщение. После этого рост пленки практически прекращается. В комбинированном режиме идет начальное увеличение напряжения до определенной величины  $U_\phi$  (гальваностатический режим), при этом электрический ток формовки увеличивается до установления  $I_\phi$  своего постоянного значения. Затем происходит переход к потенциостатическому режиму анодирования при напряжении  $U_\phi$ , при этом ток начинает резко спадать. Кроме того, выделяется режим анодирования при постоянной мощности тока. При обычных режимах анодирования плотность тока, как правило, все время поддерживается постоянной. Так как клеммовое напряжение во времени возрастает, то затрачиваемая мощность тока будет непрерывно увеличиваться, а, следовательно, будет возрастать и количество выделяющегося при анодировании тепла. Использование режима анодного окисления при постоянной мощности тока должно создавать условия, когда количество джоулева теп-

ла, выделяющегося в единицу времени, будет оставаться постоянным в течение всего процесса анодирования.

К факторам, влияющим на однородность и формируемый профиль плотных оксидов, относятся: состав, концентрация электролита, температура электролита, электрические режимы анодирования. Причем установление последних является весьма важным обстоятельством применения анодных процессов при формировании микроэлектронных структур для получения оксидов с воспроизводимыми линейными размерами (толщиной).

Каждому формирующему напряжению соответствует определенная толщина барьерного слоя анодной пленки, следовательно, задавая в процессе анодирования разные формирующие напряжения (или соответствующие им плотности тока), можно получить различную толщину барьерного слоя. А поскольку толщина барьерного слоя связана с размером окисной ячейки, то изменение режима анодирования должно повлиять и на структуру пористой части анодной пленки [6]. Такая количественная перестройка окисных ячеек при изменении плотности тока предусматривает возможность и качественного их изменения в результате сжатия ячеек в горизонтальной плоскости для создания наиболее плотно упакованной структуры с новыми размерами окисных ячеек. Таким образом, при изменении формирующего напряжения в процессе роста пленки немедленно происходит изменение ячеистой структуры (толщины барьерного слоя, размера ячейки и числа пор) в зоне роста пленки. В тех случаях, когда процесс анодного окисления происходит при постепенно изменяющейся плотности тока, например, при анодировании с постоянным клеммовым напряжением или при постоянной мощности тока, ячеистая структура анодной пленки по мере ее роста не должна оставаться постоянной, поскольку в этом случае формирующее напряжение также будет меняться.

### Структурная схема и принцип работы автоматизированной установки анодирования

В связи с особой важностью электрических параметров анодного окисления предлагается автоматизировать процесс. Установка анодирования (установка) должна в автоматическом режиме задавать режимы анодирования, контролировать параметры и при определенных условиях завершать процесс. Это должно позволить увеличить качество получаемых оксидных пленок и производительность процесса.

Структурная схема установки представлена на рис. 1.

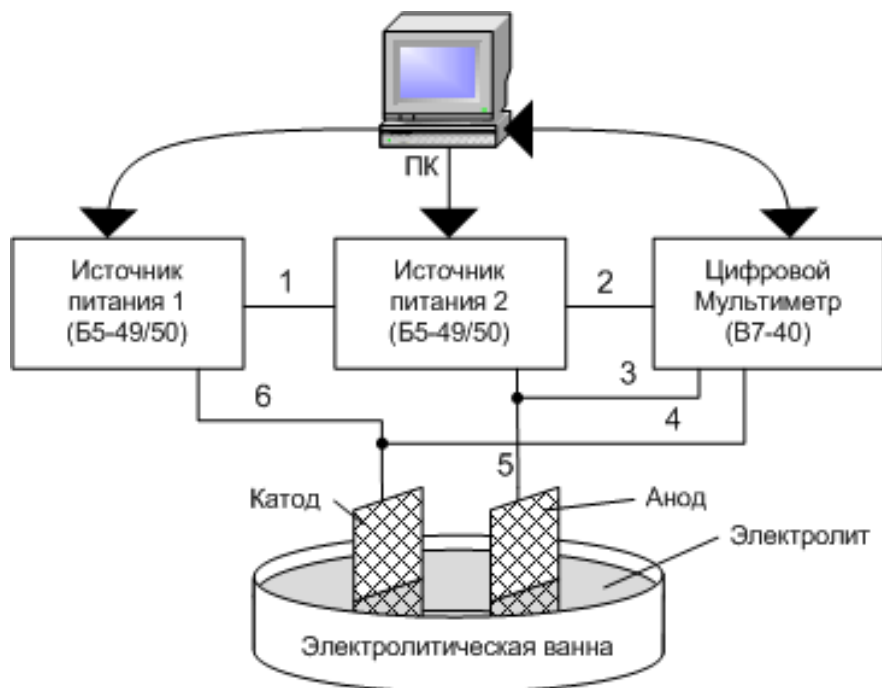


Рис. 1. Структурная схема автоматизированной установки анодирования:  
1–6 — номера электрических цепей

Установка состоит из: персонального компьютера, подключенных к нему через специальный контроллер источников питания и мультиметра, и ванны для анодирования. В установке используются лабораторные источники питания типа Б5-49 и/или Б5-50, которые имеют как ручное, так и дистанционное управление выходными напряжениями и токами. Установка может включать один либо два из указанных приборов в любом сочетании. Выходные электрические характеристики установки представлены в табл. 1.

В качестве измерительного прибора используется цифровой универсальный вольтметр В7-40. Вольтметр обеспечивает дистанционно-программное управление видом и пределами измерений, а также выдачу информации в канал общего пользования согласно ГОСТ 26.003-80. В зависимости от используемого режима анодирования он включается в цепь электродов последовательно либо параллельно. Источники питания, использованные в установке, могут работать в режиме стабилизации тока или напряжения. В связи с этим понятия описанных выше режимов анодирования целесообразно изменить: потенциостатический режим на режим стабилизации напряжения, а гальваностатический режим на режим стабилизации тока. При этом и потенциостатический, и гальваностатический режимы в их первоначальном определении будут являться частным случаем соответствующих режимов при постоянном значении стабилизируемого параметра.

Таблица 1. Выходные электрические характеристики установки анодирования

Тип прибора	Пределы установки выходного напряжения, В	Шаг установки выходного напряжения, В	Пределы установки выходного тока, мА	Шаг установки выходного тока, мА
Б5-49	0–99,9	0,1	0–999	1
Б5-50	0–299	1	0–299	1
2 прибора Б5-49	0–199,8	0,1	0–999	1
2 прибора Б5-50	0–598	1	0–299	1
Б5-49 и Б5-50	398,9	0,1	299	1

Режим стабилизации напряжения — источники питания работают в режиме стабилизации напряжения (табл. 2). Напряжение анодирования поддерживается постоянным или изменяется по заранее установленному закону. Мультиметр включается в цепь электродов последовательно и находится в режиме измерения тока.

Режим стабилизации тока — источники питания работают в режиме стабилизации тока (табл. 2). Плотность тока анодирования поддерживается постоянной или изменяется по заранее установленному закону. Мультиметр включается в цепь электродов параллельно и находится в режиме измерения напряжения.

Таблица 2. Основные данные установки анодирования

Входные данные	
Режим стабилизации напряжения	Режим стабилизации тока
Площадь пластины, см <sup>2</sup>	Площадь пластины, см <sup>2</sup>
Напряжение анодирования (константа либо функция изменения), В	Плотность тока анодирования (константа либо функция изменения), мА/см <sup>2</sup>
Максимально допустимая плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	Максимально допустимое напряжение, В
Время анодирования, с	Время анодирования, с
Параметры остановки процесса	
Достижение необходимого количества электричества, затраченного на анодирование, Кл/см <sup>2</sup>	Достижение необходимого количества электричества, затраченного на анодирование, Кл/см <sup>2</sup>
Определяются функцией изменения напряжения анодирования	Определяются функцией изменения плотности тока анодирования
Достижение максимально допустимой плотности тока, мА/см <sup>2</sup>	Достижение максимально допустимого напряжения, В
Истечение времени анодирования, с	Истечение времени анодирования, с

Программа также позволяет сохранять дополнительные данные о процессе: данные об образце (геометрические параметры и материал) и параметры электролита (состав, концентрация и температура).

Теоретическое количество окисла алюминия, образующегося при анодировании на единице поверхности (при условии, что образованный окисел не растворяется, и отсутствуют побочные процессы), согласно закону Фарадея, зависит от количества пропущенного электричества, т.е. от произведения плотности тока на продолжительность электролиза. Таким образом, контролируя количество электричества, затраченного на анодирование, можно судить о толщине полученного окисла.

Применение в качестве стабилизируемого параметра не константы, а некоторой функции изменения, расширяет возможности установки. В качестве функций изменения напряжения (тока) могут выступать:

- 1) функция линейного изменения во времени;
- 2) функция линейного изменения в зависимости от контролируемого параметра;
- 3) функция, обеспечивающая режим анодирования при постоянной мощности тока.

Упрощенный алгоритм работы программы представлен на рис. 2. Пользователь, исходя из необходимых электрических параметров (табл. 1), выбирает количество и тип источников питания. В соответствии с режимом собирается электрическая схема установки. После чего задаются параметры анодирования, и начинается процесс. Программа каждые 500 мс считывает показания мультиметра, контролирует необходимые параметры и при необходимости вносит корректировку. При достижении определенных условий, либо по причине сбоя процесс завершается с обязательной сигнализацией пользователю о завершении и его причине. При завершении источники питания отключаются, а кривые изменения всех электрических параметров в процессе анодирования выводятся на экран либо печать.

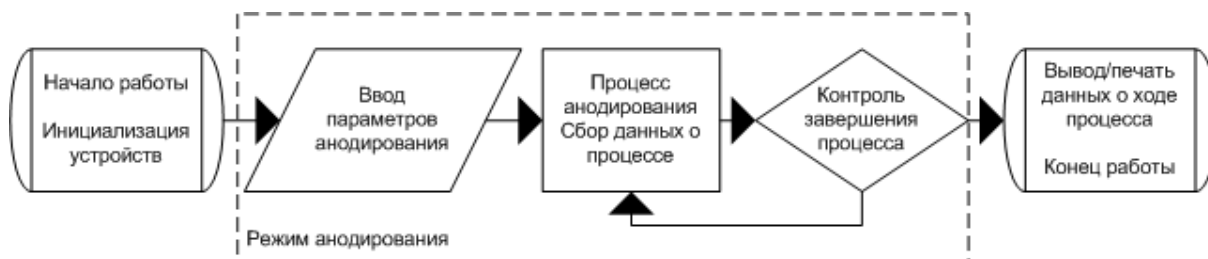


Рис. 2. Алгоритм работы программы

## Заключение

Таким образом, представленная установка анодирования позволяет в автоматическом режиме задавать электрические режимы, контролировать параметры и завершать процесс при достижении необходимых условий. Обеспечивает возможность проведения анодирования с чередованием различных режимов. Это инструмент, при помощи которого, во-первых, исследователю даются новые возможности в изучении влияния электрических параметров на структуру оксидной пленки, а во-вторых, обеспечиваются параметры, которые достаточно трудно осуществить в ручном режиме.

Автоматизация является необходимым условием для использования анодирования в массовом производстве. Она позволяет существенно повысить производительность и эффективность метода, расширить функциональные возможности и обеспечить высокий выход годных изделий со строго заданными и хорошо контролируруемыми параметрами оксидных пленок.

Описанная установка построена на базе лабораторных приборов и является экспериментальной. Следует отметить целесообразность создания специализированных импульсных источников питания для анодирования, с программным управлением от ПК и возможностью измерения их выходных электрических параметров.

# AUTOMATION OF METAL'S ANODIC PROCESS BY THE EXAMPLE OF ALUMINIUM

N.I. MUKHUROV, A.S. MUSSKI

## Abstract

This article features of electrochemical metal oxidation process and influence of electric parameters of anodizing on derivable oxide films properties are considered. Automatic anodizing plant providing required electrical mode keeping and process parameters checkout are proposed.

## Литература

1. *Аверьянов Е.Е.* Справочник по анодированию / Е.Е. Аверьянов. М., 1988.
2. О методе микродугового оксидирования (<http://tte-tomsk.ru/mdo.php>).
3. *Petzold A., Ulbirscht I.* Aluminium oxid: Rohstoff, Werkstoff, Werkstoff komponente. Leipzig: Dt. Verl fur Grundstoffind. 1991.
4. Electrochemistry Encyclopedia (<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>) Anodizing / Robert S. Alwitt Boundary Technology, Inc. Northbrook, IL 60065, USA (December, 2002).
5. *Шрейдер А.В.* Оксидирование алюминия и его сплавов. М., 1960.
6. *Голубев А.И.* Анодное окисление алюминиевых сплавов. М., 1961.
7. *Юнг Д.* Анодные окисные пленки. Л., 1967.
8. *Томашов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П.* Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М., 1968.
9. *Тареев Б.Н., Лернер М.М.* Оксидная изоляция. М., 1975.
10. Анодные окисные покрытия на легких сплавах / Под ред. И.Н. Францевича. Киев, 1977.
11. *Хенли В.Ф.* Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. Пер. с англ. / Под ред. Синявского В.С. М., 1986.
12. *Thompson G.E., Wood G.C.* Porous anodic film formation on aluminium // Nature. 1981. Vol. 290. P. 230–232.
13. *Jessensky O., Muller F., Gosele U.* // Applied Physic Letters. 1998. Vol. 72, N 10. P. 1173–1175.
14. *Asoh H., Nishio K., Nakao M., et al.* // J. of the Electrochemical Soc. 2001. Vol. 148. P. B152–B156.
15. *Яковлева Н.М.* Структурно-морфологические закономерности формирования нанопористых оксидов алюминия. Автореф. дис... д-ра физ.-мат. наук, Воронеж, 2003. 31 с.
16. *Сокол В.А.* Конструктивно-технологические методы создания высокоинтегрированных гибридных интегральных микросхем на основе алюминия и его сплавов. Автореф. дис... д-ра техн. наук, Минск, 1988.
17. *Лыньков Л.М., Мухуров Н.И.* Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Минск, 2002.
18. *Мухуров Н.И.* Алюмооксидные микро-наноструктуры для микроэлектромеханических систем. Минск, 2004.
19. *House D., Dowinic D.* // Electroplating and Metal Finishing. 1976. Vol. 29, N 10. P. 19–24.