



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 08.12.80 (21) 3228287/22-02

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.09.82 Бюллетень № 33

Дата опубликования описания 07.09.82

(11) 956631

(51) М. Кл.³

C 25 D 11/06

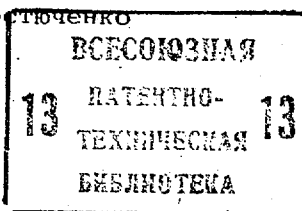
(53) УДК 621.357.
.8(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В.А. Сокол, К.К. Кононович, С.А. Котляченко
и В.Ф. Сурганов

(71) Заявитель

Минский радиотехнический институт



(54) ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ
И ЕГО СПЛАВОВ

1

Изобретение относится к электролитическому нанесению покрытий, в частности к нанесению оксидных пленок на алюминий и его сплавы (анодирование) и может быть использовано в радиоэлектронной промышленности для изготовления диэлектрических температуростойких покрытий на алюминиевых изделиях, например, в технологии изготовления алюминиевых подложек и микроплат для гибридных интегральных микросхем.

В связи с тем, что температурный коэффициент линейного расширения алюминия ($\alpha = 23 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) в пять раз больше, чем температурный коэффициент линейного расширения оксидного слоя ($\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹), то при нагреве, за счет более значительного расширения алюминия, по сравнению с оксидом, в последнем возникают механические напряжения, которые приводят к образованию в оксиде Al_2O_3 трещин и его отслаиванию от алюминия.

Так, например, оксидные пленки, полученные в электролитах на основе серной и хромовой кислот имеют верхний предел температурной стойкости 160-180°С, а в оксидных плен-

2

ках, полученных в щавелевокислом электролите трещины начинают образовываться при 290-320°С, фосфорнокислый электролит обеспечивает температурную стойкость 450-510°С.

5 Температурная стойкость зависит также от структуры пор (размер ячеек, диаметр и длина пор), нарушенной поверхности, неравномерности оксида по толщине. Сернокислый электролит дает минимальный по сравнению с другими электролитами диаметр пор 40-60 Å, электролиты на основе ортофосфорной кислоты - 15 максимальный 250-300 Å.

Обеспечивая высокую температурную стойкость, водный раствор ортофосфорной кислоты не позволяет 20 получить толстые пленки с высокими электроизоляционными свойствами.

Известен электролит для анодирования алюминия и его сплавов, содержащий серную, щавелевую и лимонную кислоты и сернокислый алюминий [1].

25 Данный электролит обеспечивает получение оксидных пленок, которые имеют высокую твердость (680 - 700 кг/мм²), значительную электрическую прочность (75 В/мкм) и удельное 30 объемное сопротивление

($8,5 \cdot 10^{14}$ Ом·см). Однако термостойкость анодных оксидных пленок не превышает 200°C . В этих твердых пленках "волосные" микротрещины начинают образовываться уже при $160-180^\circ\text{C}$.

Наиболее близким к изобретению является известный электролит для анодирования алюминия и его сплавов, содержащий ортофосфорную, серную и лимонную кислоты и изопропиловый спирт [2]. Известный электролит также позволяет получать оксидные покрытия (пленки) с высокими диэлектрическими свойствами.

Однако термостойкость их недостаточна - $230-265^\circ\text{C}$. При нагреве проанодированных образцов выше 250°C происходит отслаивание анодной оксидной пленки. Это связано с тем, что высокая химическая активность электролита и высокие плотности тока в процессе анодирования (используемые для достижения высокой скорости роста оксида), приводят к значительному растравливанию дефектных участков (царапины, выемки, нарушения структуры и т.д.) на поверхности и в глубине алюминия, особенно в первоначальный период анодирования. В дальнейшем электрохимическое окисление алюминия идет преимущественно в области растравленных участков. В свою очередь, преимущественное окисление растравленных участков приводит к неравномерному окислению изделия и к образованию непрокисленных участков. По этой причине при термическом разогреве, в сформированном неравномерном (дефектном) слое оксида Al_2O_3 резко возрастают механические напряжения, приводящие к отслаиванию оксида.

Цель изобретения - повышение термостойкости оксидных покрытий.

Указанная цель достигается тем, что электролит, содержащий ортофосфорную кислоту, лимонную кислоту, изопропиловый спирт и сульфат-ионы, дополнительно содержит щавелевую кислоту, а в качестве источника сульфат-ионов - сернокислый алюминий при следующем соотношении компонентов, г/л:

Ортофосфорная кислота	20-80
Щавелевая кислота	10-40
Лимонная кислота	10-50
Изопропиловый спирт	20-500
Сернокислый алюминий	0,5-2

5

Процесс анодирования проводят в гальваностатическом режиме при плотности тока анодирования $0,5-3,0$ А/дм² и температуре электролита $5-15^\circ\text{C}$ с использованием катода из нержавеющей стали и непрерывного перемешивания электролита механической мешалкой.

10

Электролит готовят путем растворения в деионизованной воде необходимого количества ортофосфорной, щавелевой, лимонной кислот, изопропилового спирта и перемешивания в течение 20 мин. Непосредственно перед анодированием в электролит вводят необходимое количество сернокислого алюминия и перемешивают 10 мин.

15

20

25

30

35

Введение в электролит щавелевой кислоты позволяет увеличить эластичность анодной оксидной пленки (АОП), за счет уменьшения размера ячеек АОП, при одновременном увеличении их количества на единице площади. Количество щавелевой кислоты, вводимой в электролит, определяется составом анодируемого материала. Для алюминия вакуумной плавки АВОО, технически чистого алюминия АД1, сплавов АМг - количество щавелевой кислоты - $10-15$ г/л. При анодировании сплавов алюминия АМц, Д16, АЛ содержание щавелевой кислоты в электролите составляет $20-50$ г/л.

40

45

Введение в электролит сернокислого алюминия препятствует растравливанию поверхности алюминия в начальный период анодирования и уменьшает в дальнейшем растворение оксидной пленки. Это позволяет получать АОП алюминия равномерную по толщине, с улучшенными механическими и диэлектрическими свойствами.

50

Изобретение иллюстрируется несколькими примерами, представленными в таблице.

Состав электролита, г/л; режим и результаты аноди- рования	Известные электролиты			Примеры		
	1	2	3	1	2	3

Ортофосфорная кислота	-	5-12%		20	40	80
Щавелевая кислота	20-150	-		10	25	40
Лимонная кислота	10-100	1-7%		10	20	50
Изопропиловый спирт	-	5-50%		20	200	500
Сернокислая алюминия	0,4-3%	-		0,5	1,5	2,0
Серная кислота	0,1-1,5%	0,4-2%		-	-	-

pH	1,15-1,17	1,1-1,12	1,1-1,12	1,4-1,45	1,38-1,41	1,35-1,38
Температура, °С	10-30	20-30	10	10	10	10
Плотность тока, А/дм ²	3	20-30	1,5-2,5	1,5-2,5	1,5-2,5	1,5-2,5
Напряжение, В	38-72	110-130	130-135	160	172	170
Продолжительность, мин	85-110	15	18-20	12-14	10-11	8-10

Анодируемый материал	АД1	АМГЗ	АМЦ	АД1	АМГЗ	АМЦ	АД1	АМГЗ	АМЦ	АД1	АВ000	А7	АД1	АМГЗ	АМГ6	Д16Г	АМЦ	АД2	
Толщина, мкм	100	105	94	80	82	78	22	22	22	22	22	22	22	22	16	16	14	14	14
Пористость, порн/см ² · 10 ⁶	4	6,5	15	10	12	18	6	20	27	6	1,5	8	6,2	5,8	10	22	7,5	60	60
Угол изгиба, град	0,8	0,6	0,6	1,5	1,3	1,3	2,1	1,8	1,8	3	2,5	3	3	3,5	4	4	3,5	2	2
Удельное электросопротивление, Ом · см · 10 ¹⁴	8,5	7,6	6,8	0,8	0,55	0,3	1,0	0,6	0,25	6,5	8,0	6,0	5,8	2,0	2,0	0,4	2,5	0,9	0,9
Электрическая прочность, В/мм	75	65	64	68	65	62	70	72	66	70	75	70	70	65	68	55	60	55	55
Потенциал пробоа, В	740	675	4200	5440	5300	4800	1540	1600	1410	1540	1650	1540	1120	1040	1080	770	840	770	770
Микротвердость, кг/мм ²	680	700	660	380	390	360	380	400	370	390	385	410	400	410	410	370	420	420	420
Термостойкость, °С	185	185	160	230	240	240	260	265	260	510	500	520	510	530	530	510	530	510	480

В данной таблице для характеристики электроизоляционных свойств используют такой показатель как электрическая прочность. Связано это с тем, что потенциал пробоя зависит не только от электрофизических свойств оксида, но и от его толщины. Электрическая прочность ($E_{пр.} = V_{пр.} / h$, где h - толщина оксида, $V_{пр.}$ - потенциал пробоя) характеризует только электроизоляционные свойства и не зависит от толщины, так как зависимость $E_{пр.} = V_{пр.} / h$ имеет линейный характер.

Пробивное напряжение определяют по напряжению катастрофического пробоя, объемное удельное сопротивление - по току утечки при прикладывае-
мом к образцу напряжению 100 В. Толщину оксидных пленок определяют на профилометре-профилограмме 201ТО на ступеньках окисел-алюминий.

Оценку эластичности анодных оксидных пленок проводят путем изгибания анодированных алюминиевых образцов на специальном приборе до появления на поверхности образцов микротрещин. Угол, при котором появляются микротрещины, считают критерием эластичности АОП.

Термостойкость анодных оксидных пленок определяют по температуре, выдержка образцов при которой в течение 0,5 ч не приводит к нарушению структуры, изменению внешнего вида и ухудшению диэлектрических свойств анодного оксида.

Как видно из таблицы, изобретение позволяет почти в два раза повысить температурную стойкость оксидных покрытий.

Кроме того, оксидные покрытия характеризуются высокой эластичностью.

- 5 Таким образом, исключение из состава электролита серной кислоты и введение добавок щавелевой кислоты и сернокислого алюминия существенно улучшают свойства анодных оксидных пленок. Температурная стойкость для различных сплавов возрастает на 10 200-250°C и достигает 500-530°C. Одновременно наблюдается улучшение электрических характеристик - электрической прочности и удельного сопротивления оксида.

15

Формула изобретения

- 20 Электролит для анодирования алюминия и его сплавов, содержащий ортофосфорную кислоту, лимонную кислоту, изопропиловый спирт и сульфат-ионы, отличающийся тем, что, с целью повышения термостойкости оксидных покрытий, он дополнительно содержит щавелевую кислоту, а в качестве источника сульфат-ионов - сернокислый алюминий при следующем соотношении компонентов, г/л:

30	Ортофосфорная кислота	20-80
	Щавелевая кислота	10-40
	Лимонная кислота	10-50
	Изопропиловый спирт	20-500
	Сернокислый алюминий	0,5-2

Источники информации,

- 35 принятые во внимание при экспертизе
1. Патент Японии № 40404, кл. 12 А 42, 1970.
2. Авторское свидетельство СССР № 767239, кл. С 25 В 11/08, 1978.

Редактор А. Химчук Составитель В. Бобок
Техред Ж. Кастелевич Корректор В. Бутыга

Заказ 6528/9 Тираж 686 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4