

621.396.6 (07)

М 545

№ 1053

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

ТАГАНРОГСКИЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. В. Д. КАЛМЫКОВА

Кафедра технологии радиоэлектронной



аппаратуры
1053

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по изучению курса

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ТЕХНОЛОГИИ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ
АППАРАТУРЫ**

п о т е м е

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ТЕХНОЛОГИИ РЭА**

Часть 1

**АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ
МЕТАЛЛОВ**

Для студентов специальности 0705



Таганрог 1985

УДК 621.396.6.002:541.13(07.07)+
+541.13:621.396.6.002(07.07)+621.794.61(07.07)

Сорокин И. Н., Сеченов Д. А., Милешко Л. П. Методические указания по изучению курса «Физико-химические процессы в технологии радиоэлектронной аппаратуры» по теме «Электрохимические процессы в технологии РЭА». Ч. I. Анодное окисление металлов. — Таганрог: ТРТИ, 1985. — 64 с.

Настоящая работа посвящена физико-химическим и технологическим особенностям электролитического анодирования металлов. Основное внимание уделено анодному окислению алюминия как материалу, наиболее широко применяемому в технологии РЭА.

Указания предназначены для студентов специальности 0705.01 и используются при изучении курса «Физико-химические процессы в технологии РЭА», а также могут быть полезными для преподавателей и сотрудников, работающих в области технологии РЭА.

Табл. 8, ил. 17, библиогр. 23.

Рецензент Е. Т. Замков, канд. техн. наук, доцент кафедры КРЭА ТРТИ.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое применение методов прикладной электрохимии в различных областях современной науки и техники в последние десятилетия способствовало интенсификации экспериментальных исследований кинетики и механизма процессов, протекающих на электродах под действием внешнего электрического поля, приложенного к твердотельным электродам, находящимся в растворе или расплаве электролитов, т.е. в процессах электролиза.

В свою очередь дальнейший прогресс внедрения электрохимических процессов в производственную технологию машиностроения, металлургии, приборостроения, радио- и электронной промышленности и другие отрасли народного хозяйства неразрывно связано с фундаментальными научными разработками во всех областях теоретической электрохимии.

За период становления и развития прикладной электрохимии начиная от первых опытов по электролизу, поставленных в начале XIX века, и к настоящему времени накоплен огромный фактический материал в таких направлениях прикладной электрохимии, как гидроэлектрометаллургия, гальванотехника, электросинтез органических и неорганических веществ, анодная обработка и защита металлов от коррозии, хемотроника и др. [1].

В последние годы наряду с традиционными областями использования электрохимических процессов сформировалось новое научное направление, имеющее свою специфику - электрохимические процессы в технологии полупроводниковых приборов, интегральных схем и микроэлектронной аппаратуры [2,3].

В технологии изготовления радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) электрохимические способы очистки и покрытия деталей и узлов РЭА применяются уже давно, практически с самого начала разработки промышленных методов создания ее пассивных и активных элементов, но главным образом для вспомогательных целей, не влияющих существенно на электрические характеристики РЭА в целом. С появлением полупроводниковой электроники электрохимические процессы выступают в качестве самостоятельного технологического направления, как совокупность однородных физико-химических способов изменения геометрии, состава и свойств, определяющих электрофизические параметры формируемых структур.

В связи с этим возникла необходимость усиления подготовки инженеров-конструкторов-технологов РЭА в области электрохимии.

Отсутствие учебников и учебно-методической литературы по этому разделу затрудняет ее реализацию.

С целью устранения этого пробела нами предпринята попытка написать настоящие методические указания, которые позволят более подробно ознакомить студентов, обучающихся по специальности "Конструирование и производство радиоаппаратуры" с электрохимическими процессами при изучении курса "Физико-химические процессы в технологии РСА".

Учитывая обширность и разрозненность литературных источников и сознавая сложность и ответственность поставленной задачи, которую, очевидно, можно полностью охватить только в ряде фундаментальных обзоров, мы сделали попытку изложить узловые вопросы без привлечения широкого круга экспериментальных данных.

Такой подход, на наш взгляд, достаточен для первоначальной ориентации технологов, начинающих заниматься разработкой технологических процессов изготовления полупроводниковых приборов и микросхем с применением электрохимических методов.

В первой части указаний освещены основы теории и технологические аспекты анодного окисления металлов.

В первом разделе отражено физико-химическое содержание технологических процессов электролитического анодирования металлов.

Во втором разделе приведены справочные данные, представляющие интерес при курсовом и дипломном проектировании.

Процессы формирования анодных оксидных пленок на полупроводниковых материалах, электроссаждения металлов, электрохимического травления металлов и полупроводников будут рассмотрены во 2, 3 и 4-й частях методических указаний соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач современной технологии РСА является дальнейшее повышение эффективности технологических процессов (ТП). В связи с этим на этапе разработки технологии изготовления изделий первостепенное значение приобретают технико-экономические показатели ТП, которые характеризуют их качество в целом (например, материалоемкость и энергоемкость). Подтверждением этому является сложившаяся в последние годы тенденция к использованию низкотемпературных процессов, а также тенденция к их интеграции и интенсификации.

Особенно возрос интерес к нетермическим методам стимуляции физико-химических процессов (окисление, диффузия, эпитаксия) при воздействии электрических и магнитных полей и коротковолновых излучений, а также к электрохимическим процессам в растворах.

В 50-е годы электрохимические процессы довольно широко применялись в производстве сплавных диодов и транзисторов [4,5]. Электрохимическое травление полупроводников использовали для выявления р-п-переходов и дефектов структуры, резки монокристаллов, вытравливания углублений и отверстий и др. Методом электроосаждения получали омические и выпрямляющие контакты на полупроводниках.

Однако после разработки газофазных и вакуумных методов планарной технологии, позволяющих осуществлять групповую обработку подложек, общая доля электрохимических процессов в технологии полупроводниковых приборов заметно уменьшилась.

Использование газофазных и вакуумных методов связано с применением довольно сложного и дорогостоящего оборудования. При этом большая часть общего времени технологических процессов расходуется на создание разреженной атмосферы и высокой температуры в рабочей зоне реактора, что снижает производительность труда и увеличивает энергоемкость процессов.

Кроме того, значительная часть материалов нерационально расходуется за счет осаждения на стенке вакуумной системы или реактора.

Отсутствие таких недостатков у электрохимических процессов в растворах вследствие их физико-химической природы, а также непрерывный рост требований к параметрам полупроводниковых приборов и микросхем способствовали в последнее время значительному повышению внимания к этим процессам.

Под электрохимическими процессами (ЭХП) понимают технологические процессы, основанные на электрохимических реакциях, происходящих при электролизе жидких растворов. ЭХП отличаются простотой аппаратного оформления.

Электролиз (от электро... и греч. *lysis* - разложение, распад) - это совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих на погруженных в электролит электродах при пропускании через него электрического тока.

Процессы восстановления и окисления протекают на электродах, соединенных с отрицательным и положительным полюсами источника тока, т.е. на катоде и аноде соответственно.

В результате электродных реакций, вызываемых электрическим

током, электроны на катоде связываются, т.е. переходят от катода к реагирующим частицам, а на аноде освобождаются, т.е. переходят от реагирующих частиц к аноду.

Таким образом, в отличие от обычных химических реакций, которые протекают во всем объеме раствора, электрохимические реакции происходят на межфазной границе электрод-раствор, т.е. являются гетерогенными. При этом катодные реакции восстановления и анодные реакции окисления пространственно отделены друг от друга.

Скорость гетерогенных электрохимических реакций зависит от плотности тока, величины электродного потенциала, температуры и состава электролита.

Зависимость скорости электрохимических реакций от электродного потенциала делает ЭХП технологичными, контролируемыми и воспроизводимыми так как, изменяя потенциал электрода, можно управлять ходом ТП. В общем случае электрохимические реакции включают следующие основные стадии:

- 1) подвод реагентов к границе электрод-раствор путем диффузии, миграции или конвекции;
- 2) адсорбция или хемосорбция реагентов на поверхности электродов;
- 3) перенос заряженных частиц через двойной электрический слой (ДЭС), т.е. электрохимическая стадия;
- 4) химическое взаимодействие с материалом электродов-стадия, предшествующая или следующая за электрохимической;
- 5) десорбция продуктов реакции с поверхности электродов;
- 6) перенос продуктов реакции от границы электрод-раствор.

Большое влияние имеет строение ДЭС и распределение потенциала на границе фаз.

Таким образом, при внедрении электрохимических методов необходимы глубокие знания основных разделов теоретической электрохимии - кинетики, электродики и особенно электрохимической кинетики.

Именно благодаря успехам, достигнутым в познании закономерностей кинетики электродных процессов, стало возможным практическое осуществление автоматизации управления электрохимическими процессами, уровень которой является, по-видимому, одним из главных показателей степени совершенства производственных процессов.

В результате взаимодействия вещества твердого электрода (проводника I рода) с электролитом (проводником II рода) может происходить:

- удаление исходного вещества (анодное растворение);
- нанесение нового вещества без изменения исходного (катодное осаждение);
- образование нового вещества с участием исходного (анодное окисление);
- внедрение вещества из электролита (электрохимическое легирование).

Универсальность электрохимических методов позволяет использовать их на различных стадиях изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем (рис. I), начиная от подготовки подложек (электрополировка кремния и полупроводников типа A^3B^5) до формирования выводов микросхем и включая промежуточные стадии создания сложных полупроводниковых структур (диффузия примесей в кремнии из легированных анодных пленок), получение диэлектрических слоев (анодное окисление алюминия, тантала и других металлов) и на контрольных операциях (выявление границ $n-n^+$ структур и транзисторов с повышенными токами утечки, контроль распределения примесей в диффузионных слоях и др.).

Процессы удаления вещества (локального, селективного и тотального), используемые для полировки подложек и создания рельефных рисунков на их поверхности, а также при формировании металлизации ИС на основе многослойных композиций, основаны на реакциях анодного растворения (электрохимического травления).

Механизм анодного растворения заключается в ионизации атомов исходной твердой фазы, в отщеплении и сольватации ионов.

Преимущество электрохимического травления перед химическим состоит в том, что процесс травления легко управляем. Кроме того, его можно использовать для материалов, не поддающихся химическому травлению.

Применение электрохимической (тотальной) полировки кремниевых пластин на завершающем этапе подготовки рабочей поверхности обеспечивает более качественную обработку поверхности, чем химико-динамическая полировка.

Преимущество локальной электрополировки кремния перед локальным химическим травлением заключается в возможности получения профилей со строго заданной глубиной и плоским дном, что особенно

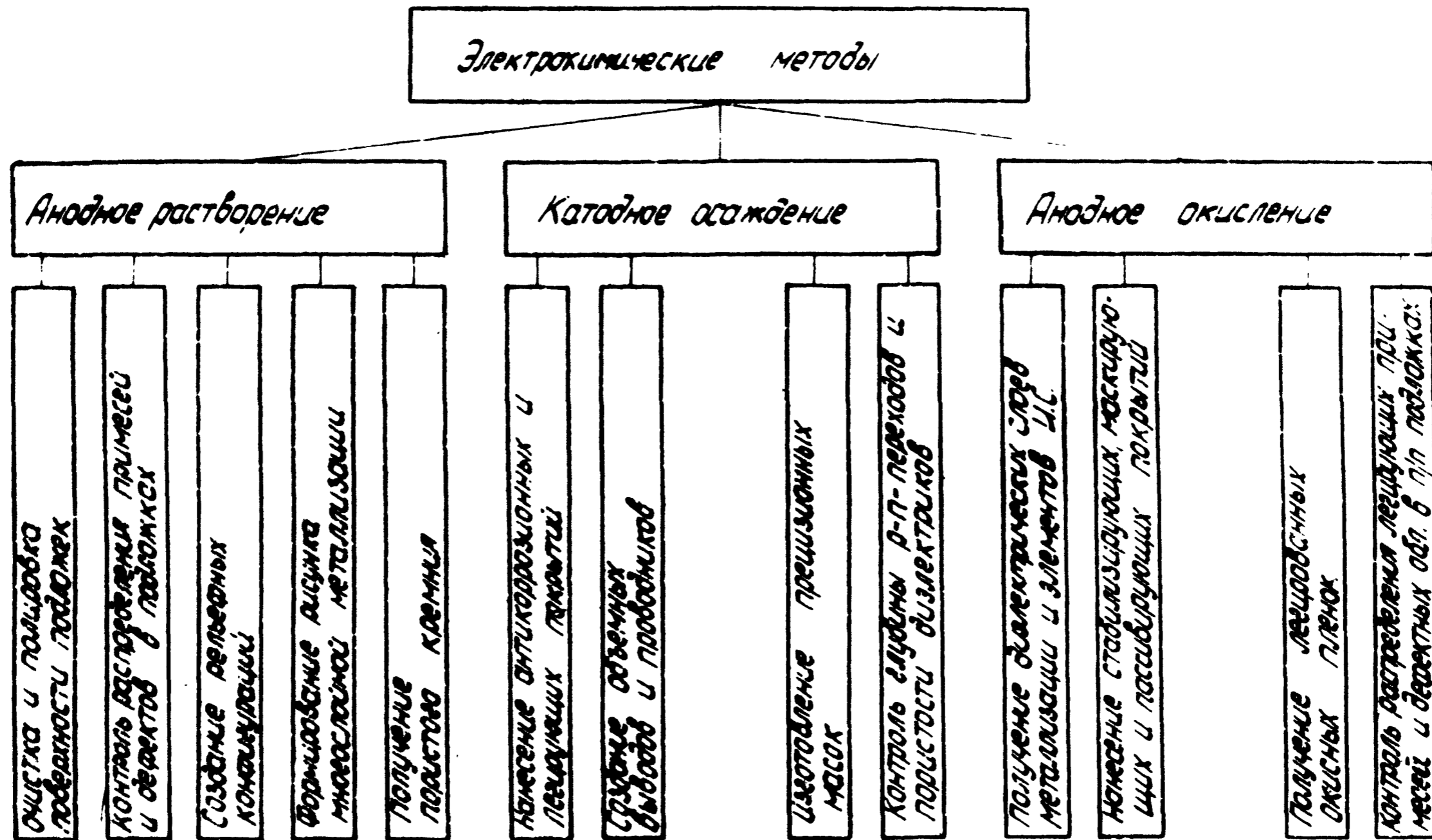


Рис. 1. Основные направления использования электрохимических процессов в технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем

важно при формировании областей интегральных схем с диэлектрической изоляцией по элик-процессу.

Селективное анодное травление кремния может быть использовано для изготовления приборов на тонких монокристаллических пленках. Селективное электрорастворение металлических пленок позволяет увеличить число металлов, используемых для формирования металлизации ИС.

Катодное осаждение заключается в десольватации или дегидратации катионов металлов при прохождении через ДЭС, их нейтрализации вследствие перехода электронов на катод и электрокристаллизации.

При изготовлении полупроводниковых приборов и микросхем методы вальваностегии и гальванопластики получили применение для создания объемных выводов (сферических и балочных), нанесения рисунка металлизации и прецизионных масок, получения магнитных сплавов и др.

Достоинство гальванического наращивания металлов — это возможность получения толстых слоев проводника в локальных областях.

Внедрение примесей в исходное вещество (следует отличать от внедрения легирующей примеси в растущий анодный оксид металла или полупроводника) при электрохимической обработке в настоящее время мало изучено.

Электролитические процессы, протекающие без изменения исходного вещества (выделение пузырьков газа), нашли применение для неразрушающего контроля дефектности диэлектрических слоев на проводящих основаниях.

Особое место среди всех известных ЭХП занимают процессы нанесения (превращения) вещества при помощи реакций анодного окисления полупроводников и металлических пленок в водных и неводных электролитах.

Электролитическое анодирование кремния, алюминия и других полупроводников и металлов позволяет решить ряд технологических задач (защита, пассивация и стабилизация поверхности р-п-переходов при низких температурах, выращивание легированных оксидных пленок в локальных областях, формирование безрельефной многоуровневой металлизации, низкотемпературное диэлектрическое разделение элементов ИС и др.), которые трудно осуществить другими способами.

По классификации физико-химических процессов технологии

микроэлектроники Ю.Д.Чистякова анодное окисление металлов относится к классу процессов нанесения вещества и входит в группу методов неориентированного нарастания пленок при физико-химическом взаимодействии с подложкой. Химическое и высокотемпературное окисление металлов также входит в эту группу методов [2] .

Электролитическое анодирование в производстве РЭА используется при изготовлении конденсаторов микросборок, а также в качестве защитных, диэлектрических и декоративных покрытий металлических конструкций.

I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

Под термином "анодное окисление" понимают процесс формирования оксидных слоев на поверхности твердотельного анода в растворах электролитов или кислородной плазме (рис.2) путем реакционной диффузии с участием исходного вещества подложки. Этот процесс стимулируется внешним электрическим полем [2,6]. В соответствии с этим различают электролитическое и плазменное анодирование.

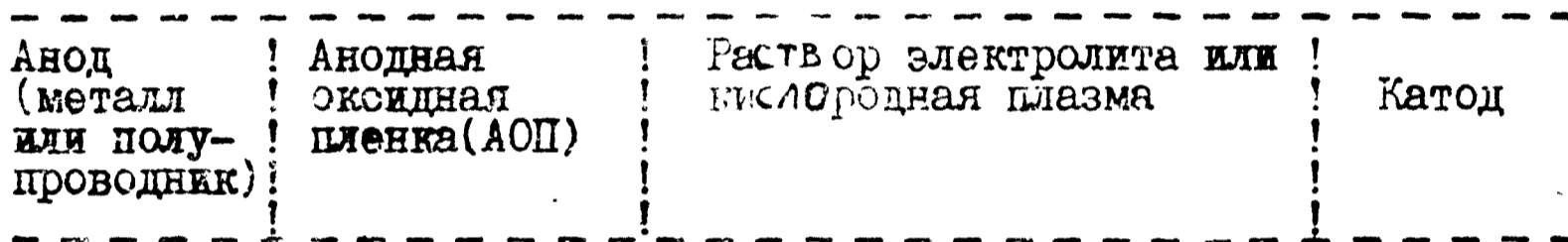


Рис.2. Схема анодирования [4]

Свойства анодных оксидных пленок алюминия (АОПА), на образование которых указал Е. Буфф в 1857 г. впервые были исследованы талантливым русским ученым, профессором физики Казанского университета Николаем Петровичем Слугиновым. На заседании Русского физико-химического общества в 1877 г. он сформулировал основные свойства АОПА [7]. Анодированием в водных растворах электролитов он получил оксиды алюминия, меди, висмута и других металлов.

Интенсивное исследование как самого процесса электролитического анодирования (ЭА), так и свойств АОПА началось после появления в 1926 г. первого патента на способ оксидирования алюминия и широкого внедрения анодированных алюминиевых изделий.

Метод плазменного анодирования был запатентован в 1968 г.

Сравнительно недавно Е.Е. Аверьяновым был разработан новый способ - плазменно-электролитическое анодирование, на который в 1975 г. было выдано авторское свидетельство СССР.

Особенностью плазменно-электролитического метода является то, что окисляемый образец - анод опускают в электролит, а катод располагают над анодом выше электролита. Процесс проводят в камере, в

которой создается пониженное давление [8] .

Большой вклад в теорию и практику анодирования внесли советские ученые А.Ф. Богоявленский, Г.В.Каданер, И.М.Колотыркин, Б.А. Лабуннов, Н.Д. Тамашов, А.Н. Шаталов, А.В. Шрейдер и др.

Физико-химическая характеристика механизма процесса анодного окисления введена Ю.Д.Чистяковым [2] в определение термина "анодное окисление" [6] .

Это определение подчеркивает общую особенность анодного фазообразования по сравнению с катодным (газовыделение и электрокристаллизация) наличием массопереноса во вновь растущей окисной фазе и влиянием внутренней границы раздела фаз, а также синтезирует в себе частные особенности протекания анодного окисления в процессе электрохимического оксидирования металлов и полупроводников, что будет показано ниже на примере алюминия.

1.1. Режимы и особенности кинетики анодного окисления

Процесс ЭА может осуществляться в гальваностатическом режиме, т.е. при постоянной плотности тока, в потенциостатическом режиме, т.е. при постоянном напряжении формирования, в комбинированном режиме при сочетании первого и второго режимов.

Анодное окисление в гальваностатическом режиме проводится до получения заданного напряжения анодирования (меньшего напряжения искрения), а в потенциостатическом режиме - до уменьшения плотности тока анодирования до требуемой величины - обычно более чем на порядок.

Принято считать, что в потенциостатическом режиме анодирования заживают слабые места пленок, например, трещины. Залечивание наиболее вероятно в тех случаях, когда электролит в небольшой степени растворяет пленку. Однако формовка при постоянном напряжении обуславливает в первый момент протекание через пленку токов большой плотности. Это может привести к необратимым изменениям свойств АОП. Поэтому на практике чаще используется комбинированный режим. Сначала формируют АОП в гальваностатическом режиме, затем при достижении заданного напряжения формирования процесс проводят в потенциостатическом режиме до спада плотности тока до требуемого конечного значения. В этом случае обеспечивается высокая воспроизводимость результатов (наименьший разброс по толщине АОП от опыта к опыту), наименьшая пористость АОП

и в большинстве случаев наилучшие электрофизические свойства анодных покрытий, в том числе наименьший ток утечки.

При формовке постоянным током приращению толщины окисного слоя на величину $d\delta$ соответствует увеличение напряжения на величину dU . В этом случае напряженность поля в оксиде и, следовательно, сила тока постоянны. Величину $dU/d\delta = E_d$ называют дифференциальной напряженностью поля [9]. Если падение напряжения на уже образовавшемся АОП не изменяется в процессе формовки, то величина $dU/d\delta$ будет точно определять напряженность поля в растущей части слоя. Обычно отношение $dU/d\delta$ не изменяется с увеличением толщины оксида при постоянной плотности ионного тока, но для некоторых металлов оно может возрасти или убавиться.

Связь между скоростью увеличения напряжения и плотностью тока легко устанавливается из законов Фарадея.

Скорость увеличения толщины описывается уравнением:

$$d\delta/dt = i_+ \mathcal{E} / F d_{ок},$$

где δ - толщина слоя оксида;

t - время роста слоя;

i_+ - плотность ионного тока;

F - число Фарадея;

\mathcal{E} - химический эквивалент;

$d_{ок}$ - плотность оксида.

При постоянстве дифференциальной напряженности поля E_d скорость роста напряжения равна:

$$\frac{dU}{dt} = E_d \frac{d\delta}{dt} = \frac{E_d \mathcal{E}}{F d_{ок}} i_+.$$

Толщина АОП определяется выражением

$$\delta = \eta Q \mathcal{E} / S F d_{ок},$$

где Q - прошедший заряд;

S - площадь образца;

η - коэффициент полезного использования тока, т.е. часть общего заряда, не затрачиваемая на побочные реакции.

Величина $\eta < 1$ означает потерю заряда на побочные реакции,

например, на выделение кислорода или на окисление других веществ, присутствующих в электролите.

Типичные кинетические кривые анодного окисления вакуумно-напыленного алюминия в гальваностатическом режиме приведены на рис.3.

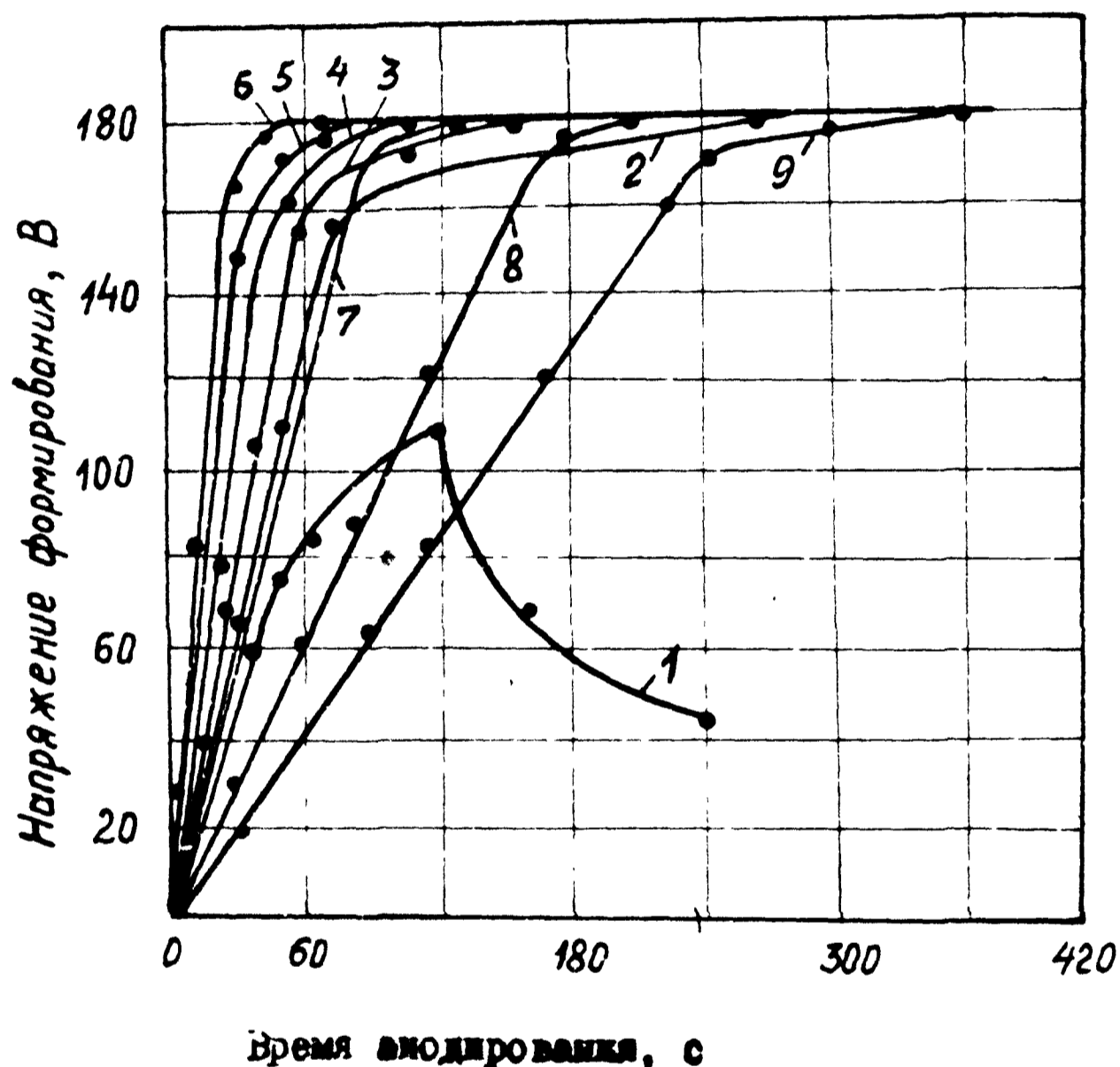


Рис.3. Зависимость напряжения формирования от времени гальваностатического анодирования вакуумно-напыленного алюминия в 3%-ном растворе виннокислого аммония в смеси этиленгликоля и воды (1:1) при различных плотностях тока:

1 - 80; 2 - 34; 3 - 30; 4 - 20; 5 - 15;
6 - 10; 7 - 5; 8 - 3; 9 - 2,5 mA/cm^2 [10]

Из рис.3 видно, что оптимальная плотность тока составляет $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$. При больших плотностях тока напряжения на ванне возрастает медленнее. Это, вероятно, вызвано наличием большого

числа подвижных ионов на границе АОПА-электролит в большем электронном током по сравнению с ионным. Кроме того, на границе анод-электролит возникает перенапряжение, которое при плотности тока 80 mA/cm^2 приводит к пробое и прекращению образования диэлектрической пленки. Понижение плотности тока стабилизирует процесс формовки, однако при плотностях тока, меньших 10 mA/cm^2 , процесс анодирования алюминия замедляется. Например, при плотности тока $2,5 \text{ mA/cm}^2$ напряжение формирования 180 В достигается в 7 раз медленнее.

Качественные АОПА получают при напряжении формовки, не достигающем напряжения искрения ($U_{иск}$), которое, как следует из рис.4, не зависит от плотности тока [10].

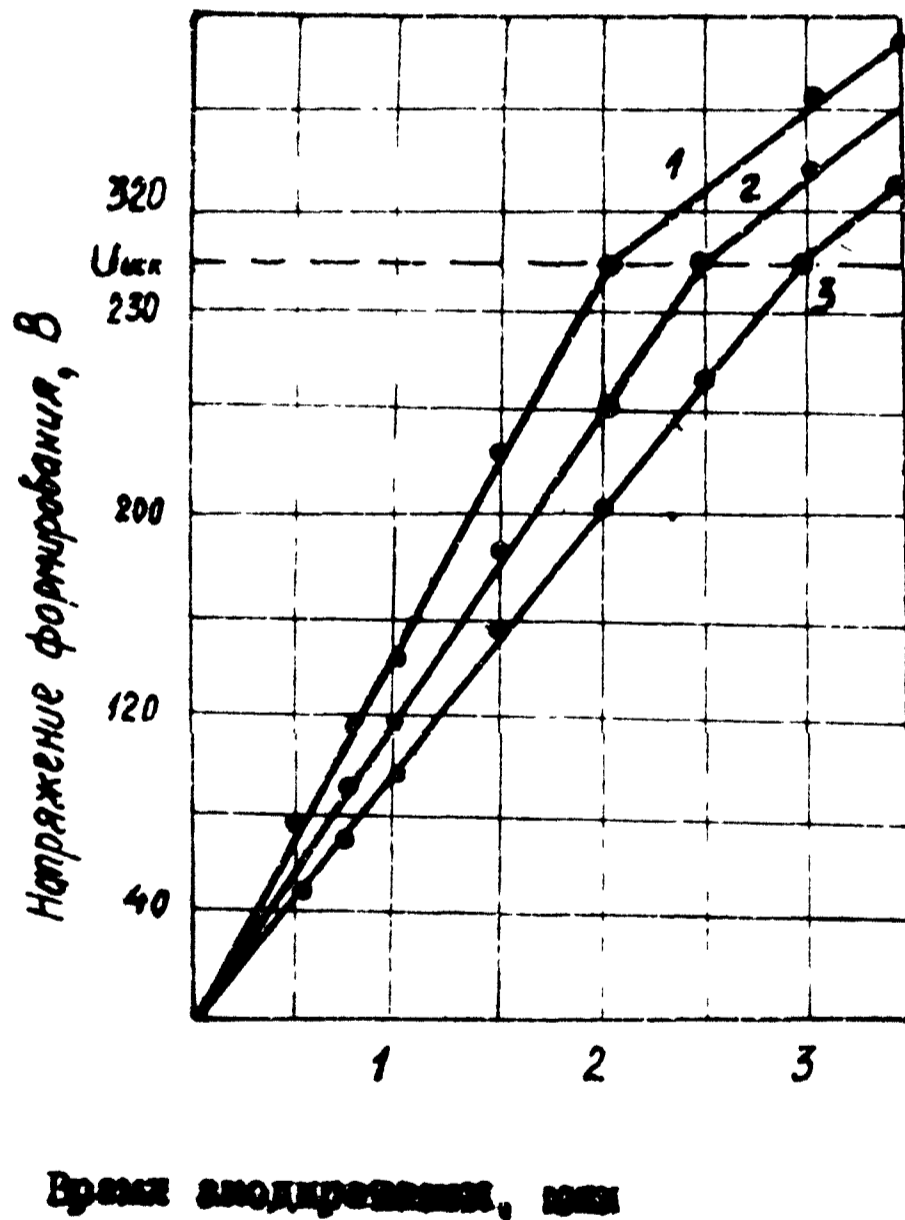


Рис.4. Зависимость напряжения формирования от времени гальваностатического анодирования вакуумно-напыленного алюминия при плотностях тока: 1 - 25, 2 - 10, 3 - 5 mA/cm^2 (состав электролита тот же, что и в случае рис.3) [10]

При постоянном напряжении формирования рост толщины пленок вызывает постепенное уменьшение напряженности поля. Следовательно, убывает и ионный ток. По мере уменьшения напряжения снижается и скорость падения тока (рис.5). В конечном счете скорость роста пленок становится настолько малой, что толщину пленок можно считать достигшей своего предельного значения.

В комбинированном режиме анодирования (рис.6) соблюдаются наиболее благоприятные условия как на начальной стадии зарождения АОП, так и на конечном этапе, при ее доуплотнении [II] . Общая

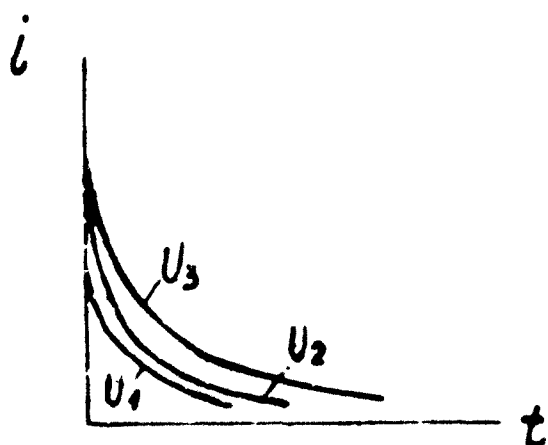


Рис.5. Типичный вид кинетических кривых при анодном окислении в потенциостатическом режиме ($U_1 < U_2 < U_3 = const$) [II]

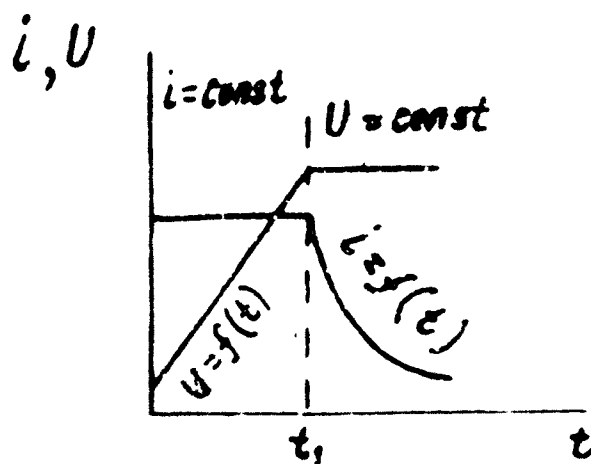


Рис.6. Кинетические кривые анодного окисления в комбинированном режиме [II]

толщина оксида формируется, главным образом, при гальваностатическом режиме. Поэтому изменением времени t_1 , можно регулировать толщину АОП (с учетом предельного характера гальваностатических кривых, обусловленного искривлением).

Соотношение между i и t в потенциостатическом режиме можно получить, используя уравнение Гунтершульце и Бетца. Приближенно: $i_+ = i_0 \exp(B_+ U / \delta)$, где i_0 и B_+ — постоянные величины.

Следовательно,

$$(di_+/dt)_U = -(i_+ B_+ U / \delta^2) d\delta/dt = -i_+^2 \chi B_+ U / \delta^2$$

Величина χ определяется из уравнения $i_+ \chi = d\delta/dt$. Считая, что $\delta = \text{const}$, получаем [6]:

$$1/i_+ = \text{const} + (B + U\chi/\delta^2) t.$$

График зависимости обратной плотности тока от времени t представляет собой прямую линию. Этот закон выполняется в области токов, превышающих ток утечки.

Типичные зависимости толщины АОП от времени анодирования металлов в электролитах для получения тонких и толстых пленок приведены на рис. 7 и 8 соответственно.

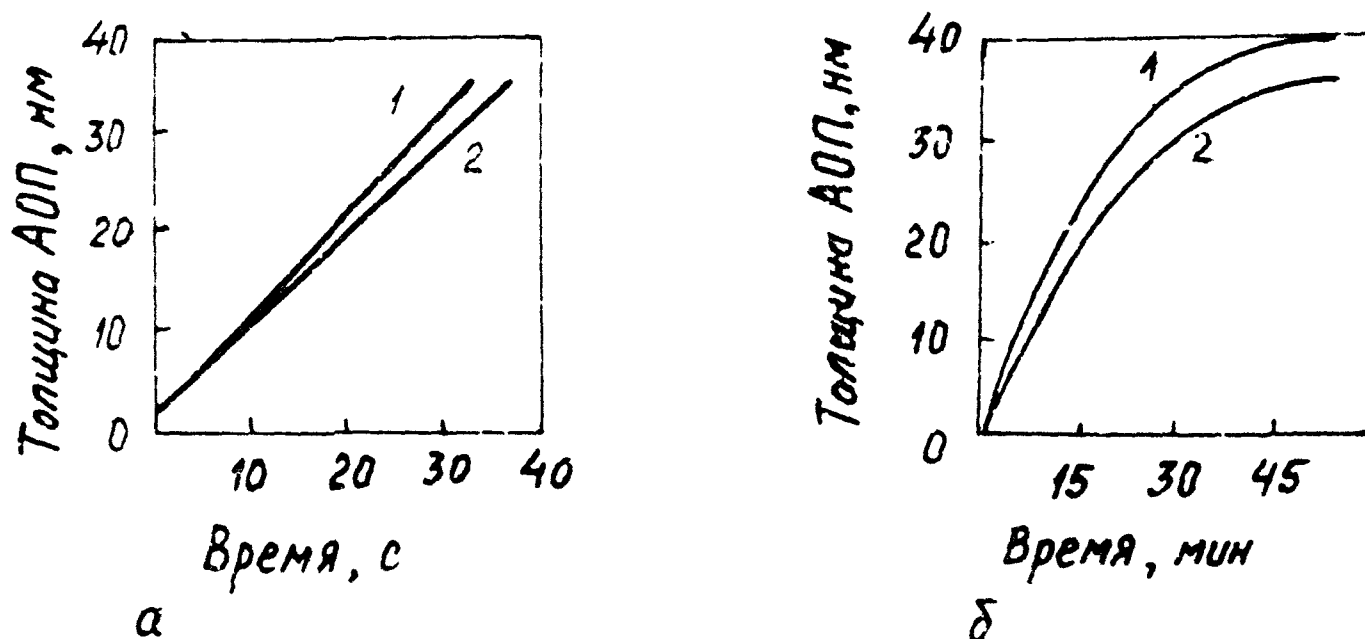


Рис. 7. Зависимости толщины АОПА от времени анодирования вакуумно-напыленного алюминия (1) и тантала (2): а) в гальваностатическом режиме при плотности тока 2 mA/cm^2 ; б) в потенциостатическом режиме при напряжении 30 В, в электролите для получения тонкослойных анодных покрытий [12]

Необходимо отметить, что зависимости толщины АОП от времени, показанные на рис. 7, б, подобны зависимостям толщины окисных пленок от времени при термическом окислении.

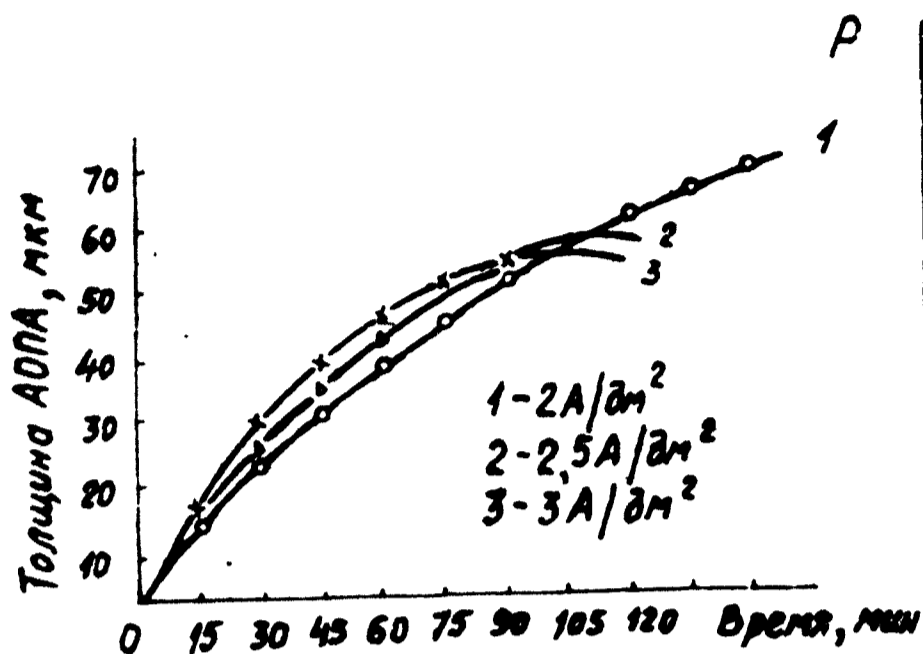


Рис. 8. Зависимость толщины АОПА от времени гальваностатического анодирования сплава АМІ-3 в электролите, содержащем шавелевую, борную и лимонную кислоты [13]

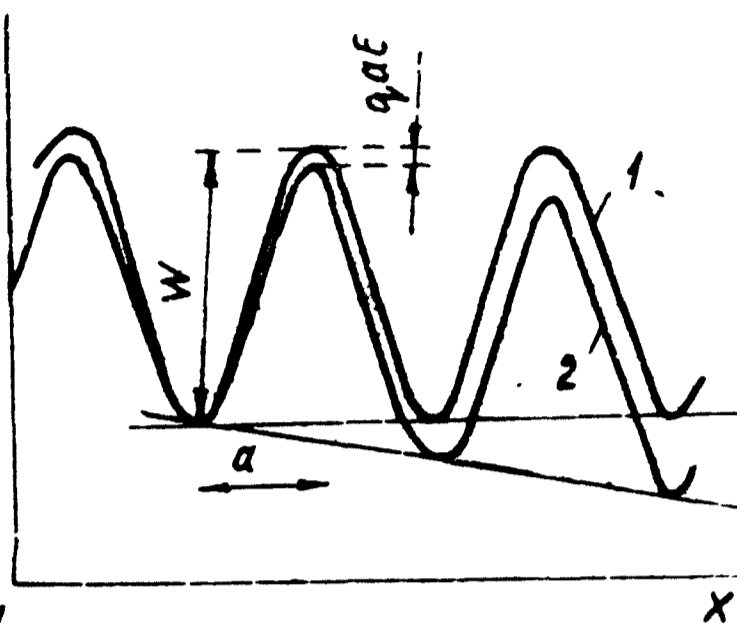


Рис. 9. Потенциальная энергия иона ρ в функции от координаты x при отсутствии (1) и при наличии (2) внешнего электрического поля

1.2. Механизм образования, структура и состав анодных оксидных пленок

В основе процесса анодного окисления лежит механизм переноса ионов металла или кислорода через растущий оксидный слой под действием электрического поля, возникающего в пленке при приложении напряжения.

Электрическое поле E изменяет потенциальную энергию иона на величину $E q x$ (рис. 9), где x — координата иона (считается, что поле совпадает с направлением оси x), q — заряд иона (рис. 9). Если a — расстояние между соседними минимумом и максимумом потенциальной энергии иона, то наименьшая энергия, необходимая для "прыжка" иона через потенциальный барьер, в первом приближении равна $W - q a E$. Ион рассматривается как гармонический осциллятор, слабо связанный с решеткой. Тогда при температуре T вероятность получения ионом энергии $W - q a E$ выражается формулой $\exp\{-[(W - q a E)/kT]\}$. В достаточно сильных полях, когда вероятность прыжков ионов против поля можно пренебречь, плотность ионного тока определяется выражением [6, 9]

$$i_+ = 2qan\gamma \exp\left\{-\frac{(W - q_0E)}{kT}\right\},$$

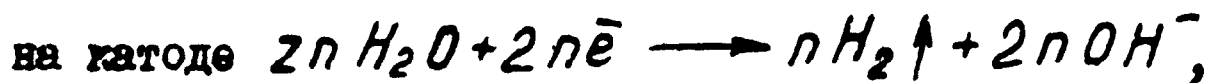
где n - концентрация дефектов; k - постоянная Больцмана;

γ - частота колебаний иона относительно среднего положения.

Вервей впервые применил эту теорию к АОП на алюминии. Он предполагал, что структура пленки соответствует фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в которой вакансии ионов металла равномерно распределены по узлам решетки шпинели.

Однако Мотт и Кабрерра считали, что основной барьер, который должны преодолевать ионы при движении в оксидной пленке, сосредоточен на границе металл - оксид. По их мнению, этот барьер имеет максимальную высоту и лимитирует скорость процесса. Уравнения, описывающие ионный перенос в этой модели, идентичны предыдущим. Отличие состоит лишь в том, что по модели Мотта и Кабрерры скорости ионного переноса в пленках, выращенных на различных кристаллографических гранях кристалла, должны быть различными.

Основное уравнение, соответствующее процессу электролитического анодирования металла, записывается следующим образом:



где Me - металл.

Из уравнений видно, что основным поставщиком кислорода для образования АОП является вода.

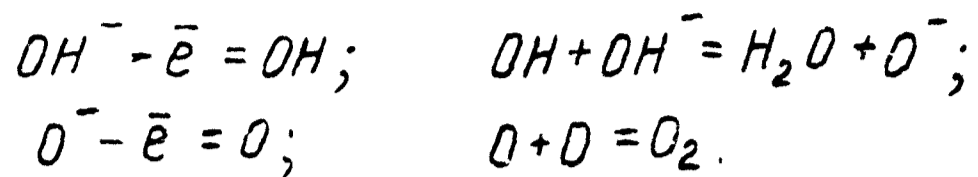
Направление развития анодной реакции определяется значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала данного металла, а также величиной pH раствора.

Для некоторых металлов направление реакции может не совпадать с анодированием - металл анода переходит в раствор или выделяется свободный кислород [12].

Процесс анодного окисления алюминия можно выразить уравнением



Предполагается, что при ЭА алюминия выделение кислорода происходит по следующей схеме, предложенной А.И.Красильщиковым:



Причем до момента выделения молекулярного кислорода формирование оксида на аноде может происходить за счет гидроксильных ионов.

В результате многочисленных исследований в настоящее время однозначно установлено, что АОПА состоят в общем случае из двух слоев: так называемого барьерного слоя, имеющего плотное строение и непосредственно примыкающего к окисленному металлу, и внешнего пористого слоя [9].

АОПА, применяемые в электролитических и тонкопленочных конденсаторах, состоят из одного барьерного слоя. Поэтому их называют барьерными, или конденсаторными, пленками. Формирование таких пленок осуществляется в электролитах, почти не растворяющих оксид алюминия (борная кислота, борная кислота с бурой, цитраты и т.п.), в режиме непрерывно растущего напряжения на ванне, которое может достигать 300 В и больше. Конденсаторные пленки имеют толщину не более 1 мкм: при увеличении толщины вследствие электрического пробоя пленки разрушаются [7].

Для роста барьерного слоя необходимо, чтобы ионы алюминия прошли через слой уже образовавшегося оксида на его внешнюю сторону, встретились с ионами $(\text{OH})^-$, O^- , $\text{O}^{\cdot-}$ и чтобы образовался оксид алюминия Al_2O_3 .

Для этого необходимо, также, чтобы энергия, подводимая извне и равная aqE , была больше некоторой величины φ , представляющей собой разность потенциальной энергии иона в металле и оксиде и энергии активации, необходимой для обеспечения движения иона через пленку оксида.

Как было показано Гюнтершульцем и Бетцем, плотность анодного тока как функция напряженности электрического поля меняется по экспоненциальному закону:

$$i_+ = A_+ \exp(B_+ E), \quad (I)$$

где A_+ и B_+ — постоянные величины, значения которых для данного металла зависят от природы электролита; A_+ — плотность тока при

нулевой напряженности электрического поля; произведение $B_+ E$ характеризует понижение активационного барьера перемещения ионов под влиянием наложенного электрического поля.

Из выражения (1) находим [7]:

$$\ln i_+ = \ln A_+ + B_+ E = \ln A_+ + B_+ \frac{U}{\delta}, \quad (2)$$

где U — падение напряжения на пленке.

Тогда из уравнения (2) получаем

$$\delta = \frac{B_+ U}{\ln i_+ - \ln A_+} = m_{\delta c} U, \quad (3)$$

где $m_{\delta c}$ — коэффициент пропорциональности, представляющий собой эффективность роста барьерной пленки.

Выражение (3) показывает, что в гальваностатическом режиме (т.е. при постоянстве ионного тока) толщина барьерной АОПА прямо пропорциональна приложенному напряжению [7].

АОПА, формируемые в анодирующих растворах, умеренно растворяющих окись алюминия (серная, щавелевая, хромовая, сульфаминовая, фосфорная кислоты, смеси серной и щавелевой, серной и сульфосалициловой, щавелевой и лимонной, щавелевой и муравьиной кислот и др.), состоят из тонкого барьерного и растущего на нем пористого слоев [7]. Барьерный слой в этих электролитах образуется в начальный период процесса окисления (до 15 с). По своей структуре и свойствам этот слой по существу не отличается от барьерных слоев, образующихся в электролитах, не растворяющих оксидную пленку. В дальнейшем начинает формироваться пористая часть покрытия.

В процессе ЭА анодное пространство подкисляется, pH среды около пленки понижается. При этом барьерный слой несколько уменьшается по толщине под влиянием усиливающегося растворяющего действия электролита, а затем в течение длительного времени (15 мин и более) остается стабильным при поддержании постоянного напряжения на ванне и температуры электролита. Если толщина конденсаторных пленок достигает 1 мкм, то толщина барьерных слоев в пористых АОПА составляет 0,3 мкм [7].

Относительно механизма образования АОПА со времени возникновения первой гипотезы (1932 г.) до настоящего момента не

существует единой теории.

Наиболее существенный вклад в исследование структуры АОПА внесло применение электронной микроскопии.

Результаты этих исследований, выполненных Келлером, Хантером, Робинсоном, Н.Д. Томашовым с сотрудниками, позволили на основании физико-геометрических представлений предложить так называемую идеальную модель пористой АОПА.

Согласно этой модели в начальной стадии анодирования на алюминии образуется беспористый барьерный слой, формирование которого связано с определенными активными центрами окисления на поверхности металла. На центрах формируются зародыши. Из этих зародышей вырастают полусферические, линзообразные микроячейки, вначале изолированные, затем срастающиеся и заполняющие поверхность металла с образованием сплошного барьерного слоя. В результате локальных воздействий ионов электролита в барьерном слое начинают зарождаться поры, количество которых связано с величиной напряжения, формирующего оксид. Образование пор уменьшает толщину барьерного слоя в данной точке, что приводит к возрастанию тока и повышению скорости образования оксида. Рост температуры, сопровождающий этот процесс, способствует вытравливанию пор. В результате образуется окисная ячейка, по форме приближающаяся к сферическому сегменту, центр которого лежит в области пористого слоя. Схемы идеальной структуры ячеек АОПА, полученные в 4%-ном растворе H_3PO_4 и в серной кислоте представлены рис. 10 и 11 соответственно.

Таким образом, основные положения физико-геометрической модели строения АОПА пористого типа состоят в следующем.

1. Пористая АОПА представляет собой плотно "упакованные" окисные ячейки, имеющие форму гексагональных призм, спаянных между собой по боковым граням. Размер (диаметр вписанной окружности) пористых ячеек C пропорционален напряжению формирования пленки:

$C = 2 m_{nc} U$, где m_{nc} - эффективность роста стенки ячейки пористого слоя, nm/V .

Окисные ячейки направлены нормально к поверхности металла и параллельны друг другу.

3. В центре каждой ячейки имеется одна пора, представляющая собой цилиндрический канал, диаметр которого незначительно зависит от времени и плотности тока анодирования и определяется в основном природой электролита и составом анодируемого сплава.

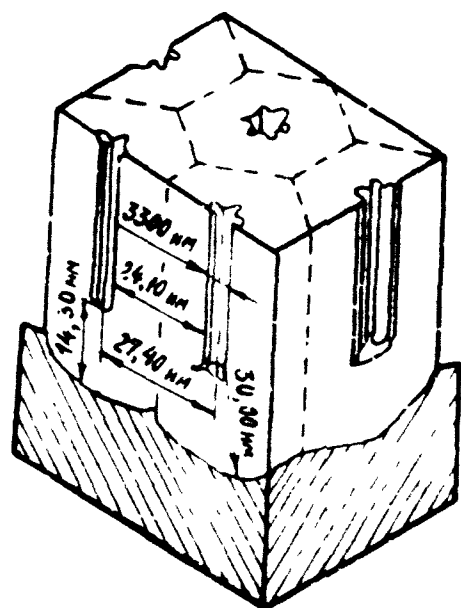


Рис. IО. Схема по Келлеру ячейистой структуры анодной оксидной пленки, полученной при анодировании алюминия в 4%-ной фосфорной кислоте

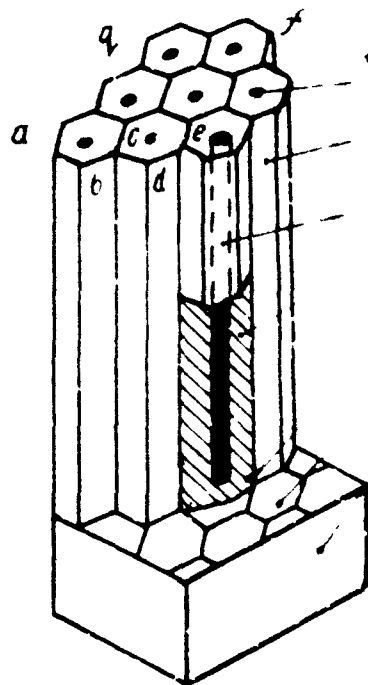


Рис. II. Схема структуры анодной пленки, полученной при анодировании алюминия в серной кислоте: 1 - пора; 2 - пористая оксидная ячейка; 3 - стенка пористой оксидной ячейки; 4 - беспористый оксидный слой (барьерный); 5 - отпечатки оснований оксидных ячеек на поверхности алюминия после растворения анодной пленки; 5 - алюминий

4. Основанием пористых оксидных ячеек является беспористый барьерный слой, примыкающий к металлу и также имеющий ячейистую структуру. Толщина барьерного слоя пропорциональна формирующему напряжению $\delta = m_{\delta c} U$. Размеры ячеек пористого и барьерного слоев совпадают.

5. Формирование оксидных ячеек начинается с образования барьерного слоя, который со временем переходит в пористый, а под его ячейками продолжается образование нового барьерного слоя. С течением времени поры удлиняются, так как дно пор (наружная часть барьерного слоя) со временем подвергается подтравливающему действию электролита. Рост пленки происходит на границе раздела металл - оксид. На этой границе поверхность каждой формирующейся ячейки представляет собой вогнутую полусферу, соответствующую

экипотенциальным поверхностям поля, создаваемого зарядами ионов.

Недостаток физико-геометрической теории строения АОПА заключается в том, что она не учитывает сложной взаимосвязи между составом и структурой барьерного и пористого слоев.

В основу другой модели положена теория, разработанная А.Ф.Богоявленским [14]. Она рассматривает анодные оксиды как коллоидные образования ориентированной структуры (рис.12).

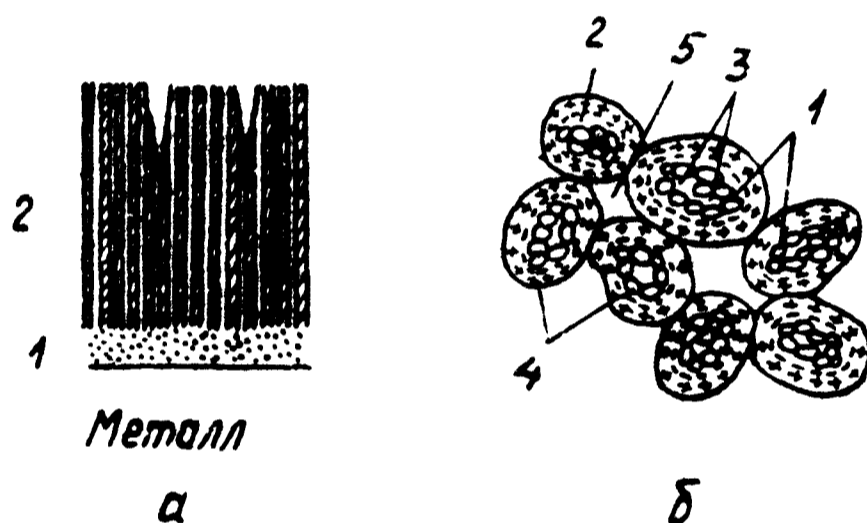


Рис.12. Упрощенная схема строения анодного оксида алюминия по А.Ф. Богоявленскому:

а. - наличие двух слоев в оксиде:

1 - барьерного (слой монон); 2 - внешнего пористого ("частокол" мицелл с микро- и макропорами); б - вид оксида сверху;

1 - мононы; 2 - агломерат монон (полионы);

3 - субмикропоры (между точками соприкосновения монон); 4 - мицеллы, составляющие оксид;

5 - микропоры (между соприкасающимися мицеллами)

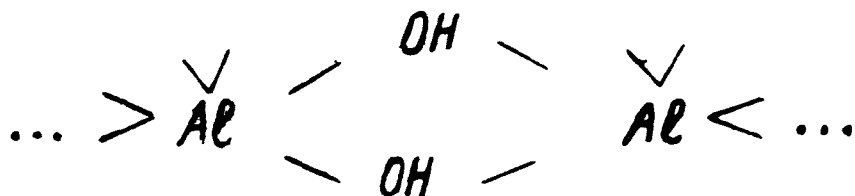
А.Ф. Богоявленский полагает, что элементарные плотноупакованные частицы анодного оксида, интерпретированные Келлером как

сотообразные структуры, состоящие из шестигранных ячеек, представляют собой фактически мицеллы, ориентированные электрическим полем нормально к поверхности металла [14].

Согласно коллоидно-электрохимической теории, сначала на активных центрах анодируемой поверхности алюминия в результате встречи потоков ионов металла (Al^{3+}), ионов окислителя (OH^- , O^{2-} , O^-) и гидратированных анионов электролита ($AN \cdot n H_2O$) возникают мельчайшие частицы (мононы)-зародыши будущих мицелл. Адсорбция анионов и воды обуславливает отрицательный заряд мицеллы, прижимающий их к аноду. Последние, достраиваясь, превращаются в палочкообразные мицеллы-полионы, образующие нормально ориентированный электрическим полем скелет геля окиси алюминия.

Внутренний барьерный слой представляется состоящим из мононов, а внешний пористый слой - это "частокол" мицелл, составляющих оксид. Субмикропоры и микропоры образуют межмономерные и межмицеллярные пространства, по которым в дальнейшем происходит движение ионов окислителя и анионов электролита. С точки зрения коллоидно-электрохимической теории АОП на алюминии состоят в основном из частиц гидратированного оксида алюминия коллоидной степени дисперсности, образующих, по существу, неорганический полимер.

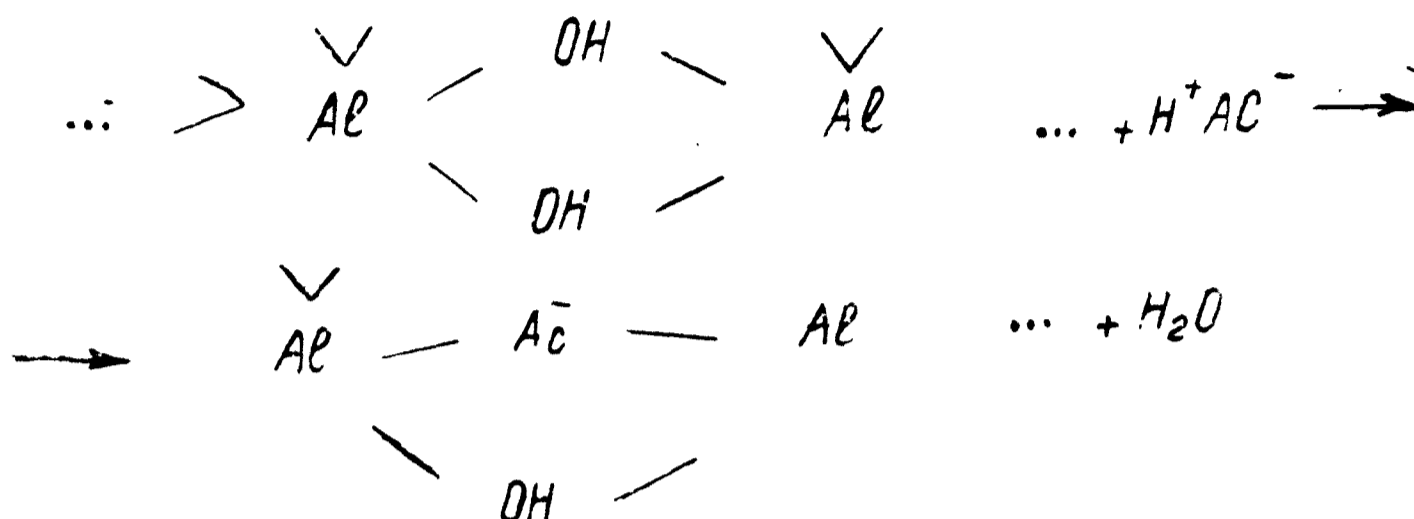
Мицеллы геля $Al(OH)_3$ имеют цилиндрическую форму, образуются из простейших мицелл (мононов) шарообразной (эллиптической) формы размером 0,1 - 0,2 мкм, и их можно рассматривать как полимерные оксосоединения, в которых координационные места заняты. То есть предполагается, что ионы, рассматриваемые обычно как адсорбированные, входят в состав мицеллы). Расположение отдельных групп может быть представлено в виде



Дипольная связь обуславливает устойчивость агрегата молекул, составляющих полимерное ядро ориентированной коллоидной частицы АОПА.

Наличие в АОПА анионов электролита и воды позволяет предполагать, что концевые оловне группы полимерных частиц ядер мицелл в анодном оксиде частично замещаются хемосорбированными анионами или водой, а перенос гидратированных анионов в толще оксида в зону

формирования ядер частиц (под током) происходит по концевым оловым группам, на которых осуществляется предварительная адсорбция анионов:



Толкование механизма роста АОПА с позиций коллоидной химии позволяет предвидеть ряд особенностей самой пленки: внедрение в ее структуру анионов и катионов компонентов электролита в виде потенциал-определяющих ионов и противоионов; внедрение в пленку отдельных составляющих оксидируемого металла; влияние поглощенных ионов на свойства пленок, например, на склонность ее к старению; связь дисперсности скелета геля пленки с напряжением формирующего тока и т.п.

Работы А.Ф. Богоявленского и его учеников позволили установить, что присутствие анионов анодирующего раствора в АОПА закономерно обусловлено физическими и электрохимическими параметрами процесса ЭА.

Поглощенные анодным оксидом при его формировании ионы не удаляются из него длительной промывкой в воде (при высокой температуре) и различных растворителях, что свидетельствует о прочности их связи с веществом АОПА.

Количество анионов электролита, сорбированных из формируемых растворов серной, фосфорной, щавелевой и других кислот, различно.

Изучение распределения анионов по толщине оксидов показало, что можно выделить три области:

- 1) прилегающую к поверхности, которая содержит наибольшее количество анионов;
- 2) среднюю (содержит некоторое среднее количество анионов, остающееся неизменным в значительной области толщины пленки);
- 3) прилегающую к поверхности металла толщиной менее 0,1

всей толщины АОПА. Она характеризуется резко уменьшающимся в ней содержанием анионов с увеличением толщины слоя).

Особенности распределения, внедрения и поведения анионов в оксиде дало основание разделить их на две группы:

1) анионы, капиллярно удерживаемые порама (50 – 60% от общего количества поглощенных анионов);

2) анионы структурные, прочно связанные с веществом оксида и равномерно распределенные по большей части его толщины.

Таким образом, формирование АСП на алюминии тесно связано с природой анионов формирующих растворов и во многом определяется их способностью мигрировать в порах анодного оксида в направлении к металлу.

Различные внедрения ионов в анодные пленки можно объяснить, исходя из процесса внедрения их на поверхности, где происходят процессы адсорбции и химического взаимодействия, а также из механизма разряда ионов. Ионы электролита принимают участие в процессе электрохимического разряда в виде гидратных комплексов анионов. Разряд и образование кислорода, вероятно, происходит вследствие диссоциации и разряда молекул воды, составляющих гидратную оболочку анионов.

В первую очередь и в большем количестве будут внедряться при электрохимическом процессе те ионы, гидратные комплексы которых разряжаются легче. Следовательно, наряду с влиянием характера химического взаимодействия электролита с оксидом пленки большую роль играет стадия дегидратации иона в процессе разряда молекул воды гидратной оболочки. Чем больше энергия гидратации иона, тем больше деформация молекул воды, следовательно, тем легче будет происходить разряд такого гидратного комплекса. Освободившись от гидратной оболочки, ионы могут под действием электростатического поля анода внедряться в пленку.

Общая картина механизма формирования анодной оксидной пленки при ЭА алюминия была дана А.В. Шрейдером в виде наглядной таблицы I [15].

Таблица I

Элементарные ступени и реакции анодного процесса
при электрохимическом оксидировании алюминия [15]

Последовательные ступени		Параллельно протекающие реакции		
№ ступени	Локализация	№ реакции в ступени	Сущность процесса	Химическое уравнение
I	Поверхность металла	I ^x	Ионизация алюминия и отрыв ионов из кристаллической решетки металла	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$
		2 ^{xx}	Восстановление водорода алюминием при взаимодействии с кислотой на незакрытых оксидом участках поверхности	$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$
		3 ^{xx}	Восстановление анионов электролита алюминием	
II	Внутри барьерного слоя	I	Миграция ионов Al^{3+} и O^{2-} на встречу друг другу сквозь материал барьерного слоя	
III	Внутри барьерного слоя непосредственной близости к наружной (образующей дно пор) его поверхности	I	Формирование первичного оксида	$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3$

Продолжение табл. I

Последовательные ступени		Параллельно протекающие реакции		
№ ступени	Локализация	№ реакции в ступени	Сущность процесса	Химическое уравнение
IV	На наружной поверхности барьерного слоя (на дне пор)	I	Растворение образовавшегося оксида	$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$
		2	Расщепление гидроксидов	$B(OH)_3 \rightarrow BO_2 + 3H_2O$
V	На стенках пор	I	Гидратация оксида до богемиита	$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O$
		2	Гидратация оксида до гидраргиллита	$Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
		3	Растворение гидратированного оксида	
		4 ^x	Окисление анионов	$4OH^- \rightarrow 2H_2O + 4e^-$ $[(COO)_2]^- \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$
		5	Адсорбция анионов электролита и продуктов их превращений	
VI	В каналах пор	I	Диффузия и миграция реагентов	
		2	Удаление газообразных продуктов и продуктов реакции: IV-1,2; V-3,4	

x) Под действием приложенного извне тока

xx) В результате сопутствующего анодному процессу микроэлектрохимического процесса окисления алюминия при деполяризации иснами

1.3. расчет параметров уравнения Гюнтершульце и Бетца

Время-временные зависимости гальваностатического анодирования алюминия, ниобия и др. металлов в определенном интервале плотности тока имеют линейные участки, отвечающие постоянной скорости анодного окисления. Если последнюю представить в виде функции величины $i \rho g i$, как это сделано при построении графиков (рис.13), в пределах изученного интервала плотности тока получаются прямые.

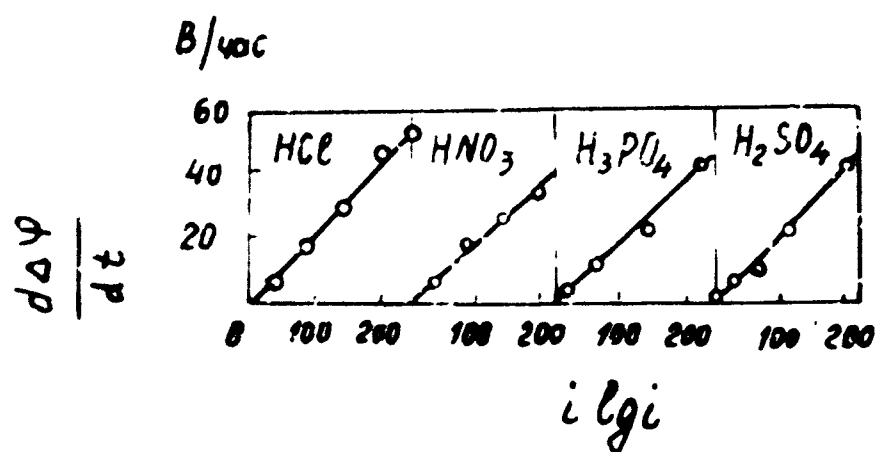


Рис.13. Зависимость скорости анодирования ниобия в $1N$ растворах кислот от величины $i \rho g i$ (i - плотность тока в $\text{мкА}/\text{см}^2$ [13])

Основанием для такого способа изображения служит экспоненциальное уравнение Гюнтершульце и Бетца

$$i_+ = \sigma i_0 \exp(B_+ E), \quad (1.3.1)$$

где σ - фактор шероховатости, i_0 и B_+ - постоянные, значения которых для данного металла зависят от природы электролита;
 E - напряженность электрического поля в растущей оксидной пленке.

Пусть $\Delta \varphi$ означает приращение потенциала анода вследствие окисления, приводящего к увеличению толщины пленки на $\rho i t / \sigma$, где ρ - объем оксида, образованного при пропускании единицы количества электричества (в случае ЭА алюминия $\rho \approx 7,04 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$); i - плотность тока; значение σ прежнее.

Заменяв напряженность поля в АОП отношением $\Delta\varphi/\Delta\delta$, после некоторого преобразования (I.3.1) для случая анодирования с выходом по току, близким к 100% будем иметь

$$\frac{d\Delta\varphi}{dt} = \frac{r}{\sigma B_+} i \ln \frac{i}{\sigma i_0}. \quad (I.3.2)$$

Уравнение (I.3.2) выражает скорость анодного окисления в виде функции величины $i \ln i$.

Таким образом, параметр B может быть найден графически посредством представления стационарной скорости анодного окисления в виде функции величины $i \ln i$.

Если аппроксимировать экспериментальную зависимость $\frac{d\Delta\varphi}{dt} (i \ln \frac{i}{\sigma i_0})$ уравнением прямой методом наименьших квадратов, то при $\sigma = 1$ для расчета B_+ получим выражение

$$B_+ = r \frac{N \cdot \sum_{k=1}^N (i_k \ln i_k)^2 - \left(\sum_{k=1}^N i_k \ln i_k \right)^2}{N \cdot \sum_{k=1}^N (i_k \ln i_k) \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt} \right)_k - \sum_{k=1}^N i_k \ln i_k \cdot \sum_{k=1}^N \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt} \right)_k}, \quad (I.3.3)$$

где N - число опытов.

Значения $\left(\frac{d\Delta\varphi}{dt} \right)_k$ определяют графическим путем на линейных участках вольт-временных зависимостей анодирования алюминия в гальваностатическом режиме.

Для расчета i_0 определяют значение:

$$E_d = \frac{\Delta\varphi}{\Delta\delta} = \frac{U_1 - U_2}{\delta_1 - \delta_2},$$

где U_1, U_2 и δ_1, δ_2 - значения напряжения формирования и соответствующие им значения толщины АОП.

Подставляя найденные значения B_+ (см/В) и E_d (В/см) в уравнение (I.3.1), определяют значение параметра i_0 .

2. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

2.1. Составы электролитов для анодного окисления алюминия и его сплавов

В простейшем случае АОП на металлах можно выращивать в водных растворах электролитов, обладающих достаточной электропроводностью. Однако в большинстве случаев анодные оксиды, полученные в водных растворах, имеют пористую структуру и неудовлетворительные диэлектрические свойства. Поэтому для формирования плотных АОП используют электролиты на основе неводных растворителей (например, этиленгликоля), которые позволяют проводить анодирование до более высоких напряжений формирования.

Необходимо отметить сложность получения в одном электролите толстых (> 5 мкм) и беспористых АОП на алюминии.

Эту задачу решают путем анодирования в смешанных электролитах, содержащих нерастворяющие и растворяющие компоненты. При этом сочетаются сравнительно высокая скорость роста и хорошие электрические свойства АОП.

В качестве электролита при ЭА алюминия часто используется 20%-ный раствор серной кислоты при температуре около 20°C . Если увеличивается концентрация H_2SO_4 и повышается температура, при прочих равных условиях возрастает скорость растворения и пористость АОПА и уменьшается их толщина. Поэтому, когда наращивают толстые пленки, процесс ведут, как правило, при более низкой температуре. Скорость формирования оксидной пленки возрастает в случае повышения плотности тока. Однако при увеличении плотности тока выше допустимого предела при определенных условиях скорость формирования уменьшается вследствие увеличения температуры в зоне роста пленки [1].

Оксидные пленки, полученные в сульфатном электролите, обладают высокими защитными свойствами, большой твердостью и хрупкостью, хорошо окрашиваются, используются как подслои лакокрасочных покрытий [17].

Таблица 2

Составы электролитов и режимы анодного окисления
алюминия и его сплавов [17]

№ п/п	Электролит		Режим анодирования				Толщина АОП, мкм	Материал катода	Примечание
	Состав	Концентрация, г/л	Плотность тока, А/дм ²	Напряже- ние, В	Темпера- тура, °С	Продолжи- тельность, мин			
I. Защитные и защитно-декоративные покрытия									
1	Серная кислота <i>H₂SO₄</i>	180-200	1-1,5	13-24	13-25	20-35	6-12	ρ ₆ или сталь 12x18 Н10Т	Для обшивки из листовых плакированных материалов, покрываемых бесцветным лаком
2	Серная кислота <i>H₂SO₄</i>	120-150	1,2-2,0	17-28	13-25	20-40	5-15	" "	Для создания грунта под лакокрасочные покрытия у де- формируемых сплавов. Ток переменный
3	Хромовый ангид- рид <i>CrO₃</i>	30-35	0,2-0,6	0-40	40-2	60	3-3,5	Сталь	Покрытие свет- лое, прозрач- ное. Для дета- лей с полиро- ванной поверх- ностью на гомо- генных сплавах <i>pH=0,7-0,9</i>

Продолжение табл.2

№ п/п	Электролит		Режим анодирования				Толщина АОП, мкм	Материал катода	Примечание
	Состав	Концентрация, г/л	Плотность тока, $\frac{A}{\text{дм}^2}$	Напряже- ние, В	Темпера- тура, °С	Продол- житель- ность, мин			
4	Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	30-50 50-100	1,0-2,0 1,0-2,5	30-35 50-65	20 30	20-30 10-30	8-15 15	Свинец или гравит	Покрyтие желтое, твер- дое. Цвет определяется условиями электролиза, толщиной пленки. Для сплавов алю- миния АОО, АДІ, АМГ, В95, ДІ6
5	Ортофосфорная кислота H_3PO_4	150-250	1,5-3,0	45-50	20-25	1-10	0,3-3,0		Используется как подслоу под гальвано- покрyтия
6	Сульфаминовая кислота NH_2SO_3H	100-200	1,0	5-45	30-45	30-45	10-14	Свинец или сталь 12Х 18Н10Т	Покрyтие бес- цветное, кор- розионно-стой- кое, стойкое к истиранию, плохо поддает- ся окраске

Продолжение табл.2

№ п/п	Электролит		Режим анодирования				Толщина АОП, мкм	Материал катода	Примечание
	Состав	Концентрация, г/л	Плотность тока, А/дм ²	Напряжение, В	Температура, °С	Продолжительность, мин			
			2. Износостойкие и электроизоляционные покрытия						
7	Серная кислота	180-210	3-6	Конечное	10-30	25-70	30-140	Пробивное напряжение 950-1700 В, микротвердость 3300-5200 мПа	
	Щавелевая кислота	17-20		35-60	35-60				
	Этиловый спирт	40-100							
8	Щавелевая кислота	40-60	2,5	50-90	10-40	180-240	80	Покрытие обладает высокими электроизоляционными свойствами. Цвет от светлорычневого до черного. Для сплавов Д16, АМЦ, АМГ	
	Лимонная кислота	10-30							
	Борная кислота	3-10							
			3. Эмаль-покрытия						
9	Хромовый ангидрид	100-110	0,7-1,4	40-45	41-48	50-60	7-15	Сталь 12х18Н10Т	Для сплавов А5, АД, АМГ2, АМГ5, АМЦ, АД1, Д16, АК6, АЛ28 и т.п. рН=0,2+0,9
	Борная кислота H ₃ BO ₃	3-4							
10	Оксалат калия титана	40-42	3-1	Начальное	60-80	90-120	25-32	- " -	Для всех марок алюминиевых сплавов; хорошо переносят термоудары
	Щавелевая кислота	1-3		60-80					
	Лимонная кислота	1-1,5		Конечное					
	Борная кислота	8-10		115-125					

20

Продолжение табл.2

№ п/п	Электролит		Режим анодирования			Толщина АОП, мкм	Материал катода	Примечание
	Состав	Концентрация, г/л	Плотность тока, А/дм ²	Напряжение, В	Температура, °С			
			4. Тонкослойные покрытия					
II	Лимонная кислота $C_2H_8O_7 \cdot H_2O$	0,5-0,8	-	500-600	90	20-30	0,1-0,2	Для конденсаторов используется также и другие органические кислоты с электропроводностью около 500 Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ рН=5+6
I2	Сульфосалициловая кислота $C_{17}H_{16}O_6S \cdot 2H_2O$ Борная кислота H_3BO_3 Серная кислота	70-90 0,1-1,0 4-5	1,3-2,0	85-80	20-23	35-50	0,2-0,4	Для защиты вакуумно-напыленного алюминия; рН=5,5
I3	Аммоний виннокислый Этиленгликоль	30 500	1,0	до 220	20-23			Для получения пленочных конденсаторов; рН=5,5

Продолжение табл.2

№ п/п	Электролит		Режим анодирования			Толщина АОП, мкм	Материал катода	Примечание	
	Состав	Концентрация, г/л	Плотность тока А/дм ²	Напряжение, В	Температура, °С				Продолжительность, мин
14	Борная кислота Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	90-150 2,5	-	230-300	90-95	25-35	0,2-0,3	Сталь 18х18Н10Т	Для конденса- торов. Электро- проводность электролита 2000-3000 Ом ⁻¹ .см ^{*1}
5. Цветные покрытия									
15	Щавелевая кислота	30-50	2,5-3	Конечное 90-100	30	60-120	25-40	Pb или сталь 12х18Н10Т	Покрyтие жел- тое или под бронзу
16	Малеиновая кислота $C_2H_2(COOH)_2$	100-100 1-10	2	-	25	30	-		Покрyтие золо- тисто-коричне- вых тонов
17	Серная кислота Сульфосалици- ловая кислота Щавелевая кислота Серная кислота	100 30 3	1,5-3,0	60-75	15-25	60-120	20-30		Покрyтие черное на АМГ, серое на АМЦ, серо- голубое на ДГТ

Для анодирования деталей с точными размерами из литейных сплавов применяется хромовая кислота, при этом на пленке выявляются дефекты поверхности металлов (трещины, участки с различной твердостью, дефекты полировки), не обнаруживаемые простым глазом. Покрытие обычно не уплотняется.

Твердые и электроизоляционные защитно-декоративные покрытия получают в растворе щавелевой кислоты. В щавелевой кислоте обрабатывают также сплавы алюминия, содержащие до 5% меди или до 4% кремния [17].

Тонкослойные покрытия на алюминиевой фольге или вакуумно-напыленных пленках алюминия формируются в боратных, цитратных и других электролитах.

Улучшение адгезии гальванических покрытий достигают применением подслоя, анодированного в растворе фосфорной кислоты.

Эмаль-покрытия — это защитно-декоративные непрозрачные анодные оксиды, обладающие высокой твердостью, прочностью и большим удельным сопротивлением. Их получают в комбинированных электролитах на основе хромовой и щавелевой кислот или их солей.

В табл.2 приведены состав электролитов и режимы анодного окисления алюминия и его сплавов для получения АОП различного назначения.

2.2. Расчет выхода по току

Между количеством электричества, прошедшего через электрохимическую ячейку, и количеством прореагировавших на электродах веществ существует зависимость, установленная М.Фарадеем в 1833 году.

Согласно первому закону Фарадея, количество прореагировавших на электродах веществ пропорционально количеству прошедшего через электрохимическую систему электричества. Согласно второму закону, при прохождении одинакового количества электричества через электролиты различного состава на электродах выделяется масса веществ, пропорциональная их химическим эквивалентам.

Первый и второй закон Фарадея объединяет уравнение

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} It, \quad (2.2.1)$$

где m - масса вещества (г), выделившегося на электроде при электролизе; \mathcal{E} - химический эквивалент вещества (г), F - число Фарадея ($96491,4 \approx 96500$ К); I - сила тока (А); t - время (с).

На окисление или восстановление 1 г. экв. вещества (1 г. экв. Al_2O_3 равен $101,96$ г/6 $\approx 17,00$) необходимо затратить IF электричества, что эквивалентно $6,02296 \cdot 10^{23}$ электронов.

При анодном окислении на аноде кроме образования АОП происходят побочные процессы. В результате суммарное количество электричества, затрачиваемое на образование АОП, иногда превышает количество электричества, рассчитанное по закону Фарадея.

Это явление характеризуется коэффициентом полезного использования тока, или выходом по току, который определяется отношением

$$\eta = \frac{Q_T}{Q_n} 100\% = \frac{m_\phi}{m_T} 100\%, \quad (2.2.2)$$

где Q_T , Q_n - количества электричества, теоретически (по закону Фарадея) и практически расходуемые на единицу продукта соответственно; m_ϕ , m_T - количества вещества, фактически и теоретически выделившиеся на электроде соответственно.

Количество электричества Q_T (К), теоретически расходуемое на образование АОП массой m_ϕ , равно

$$Q_T = \frac{96500}{17,0} m_\phi.$$

Согласно (2.2.1) масса теоретически образующейся АОП m_T (г) равна

$$m_T = \frac{17,0}{96500} i S t,$$

где i - плотность тока анодирования алюминия в гальваностатическом режиме; S - площадь анодируемой поверхности; t - время анодирования.

Практически расходуемое количество электричества Q_n может быть измерено кулонометром

Масса образовавшейся АОП равна

$$m_\phi = m_2 - m_1,$$

где m_1 и m_2 – массы образца до и после анодирования соответственно.

2.3. Методы контроля толщины и качества анодных оксидных покрытий

При исследовании кинетики любого процесса образования пленок весьма существенным моментом является измерение их толщины.

Для определения толщины АОП на металлах и полупроводниках используются следующие основные методы [9]:

1) методы, основанные на законе Фарадея. Если выход формирования АОП по току меньше 100%, то необходимо его точное определение, что ограничивает возможности применения этого метода в случае материалов, анодируемых с низким использованием тока;

2) весовые методы. Для определения толщины должны быть известны состав и плотность АОП; определение плотности материала пленки часто затруднено из-за его малого объема;

3) емкостные методы требуют точного знания эффективного значения диэлектрической проницаемости на частоте измеряемой емкости конденсаторной структуры в АОП в качестве диэлектрической прокладки);

4) оптические методы.

2.3.1. Измерение толщины АОП оптическими методами

Метод основан на измерении уступа, образованного краем покрытия с металлом, при помощи оптических микроскопов. Его применяют для контроля толщины покрытий от 1 до 40 мкм с коэффициентом отражения не менее 0,3.

Измерение толщины АОПА производится путем измерения расстояния между изображениями световых потоков, отраженных от поверхности покрытия и от поверхности металла.

При толщине пленок 0,03 – 1 мкм применяется метод двухлучевой интерферометрии, осуществляемый с помощью микроинтерферометра Линника типа МИИ-4.

Уступ может быть получен двумя способами:

1) в процессе формирования АОПА путем изоляции любым методом небольшого участка анодируемой поверхности (толщина АОПА измеряется после удаления изоляционного материала);

2) после формирования АОПА путем растворения небольшого участка пленки с предварительной изоляцией остальной части поверхности (например, при помощи химически стойкого лака).

Травление проводят при температуре 363 - 373 К в растворе следующего состава: ортофосфорная кислота ($d = 1,73 \text{ г/см}^3$) - 35 мл/л; хромовый ангидрид - 20 г/л.

2.3.2. Гравиметрический метод контроля толщины

Этот метод основан на определении массы АОПА путем взвешивания образцов на аналитических весах типа БЛН-20-М:

1) до и после формирования пленки;

2) до и после растворения пленки.

Расчет средней толщины АОПА (δ_{cp} , мм) проводят по формуле

$$\delta_{cp} = \frac{(m_2 - m_1) 10^3}{d_{ок} \cdot S},$$

где m_2 - масса образца после получения пленки, г;

m_1 - масса образца до формирования или после растворения пленки, г;

S - площадь анодируемой поверхности, см^2 ;

$d_{ок}$ - плотность вещества АОПА, г/см^3 .

Таблица 3

Плотность гидроксидов и оксида алюминия

Вещество	$d_{ок}$, г/см^3
Гидроксид (бемит) $Al_2O_3 \cdot H_2O$	3,01
Гидроксид (диаспор) $Al_2O_3 \cdot H_2O$	3,3 - 3,5
Гидроксид (гипсбит) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	2,42
Оксид (корунд) Al_2O_3	3,96

2.3.3. Определение толщины барьерного слоя в пористых анодных пленках

Изучение толщины барьерного слоя в электролитах различного состава имеет большое значение, поскольку толщина барьерного слоя оказывает существенное влияние на физико-химические свойства АОПА.

Толщину барьерного слоя в пористых оксидных пленках определяют электрохимическим методом по Хантеру и Фоулю. Электрическая схема установки аналогична установкам, используемым для анодирования. Анодом в данном случае является образец, анодированный в исследуемом электролите. На клеммах ячейки с электролитом (раствор винно-кислого аммония с $\text{pH}=5,5$) постепенно повышают напряжение и наблюдают увеличение так называемого тока утечки, протекающего в цепи ячейки через оксидную пленку.

Постепенно повышая напряжение с интервалом $0,5-1$ В, достигают такого положения, при котором первоначально медленно возрастающий ток утечки становится заметным. Дальнейшее незначительное повышение напряжения вызывает скачкообразное увеличение тока в цепи.

Граничное значение напряжения определяют путем построения вольт-амперной характеристики (рис.14). Толщина барьерного слоя

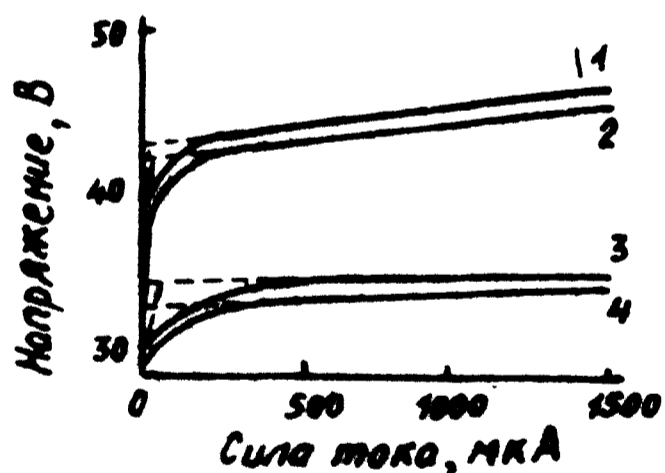


Рис.14. Влияние формирующего напряжения на толщину барьерного слоя в анодных оксидных пленках, полученных на алюминии (99,99%):

1 - 45 В, 20°C; 2 - 45 В, 30°C; 3 - 35 В, 20°C;
4 - 35 В, 30°C. 1 и 3 - вольт-амперная характеристика для пленок, полученных в щавелевой кислоте, 30 г/л; 2 и 4 ВАХ для пленок, полученных в электролите СЭС 100-30-3 (состав № 17 в табл.2)

соответствует произведению напряжения на постоянную величину

$$m_{\delta c} = 1,4 \text{ нм/В.}$$

С помощью данного метода удается определить толщину барьерного слоя с точностью порядка 1,0 – 1,5 нм.

2.3.4. Определение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного сопротивления

Диэлектрическую проницаемость ϵ АОПА рассчитывают по формуле

$$\epsilon = \frac{11,3 \delta C_{\text{ср}}}{S},$$

где δ – толщина пленки, см;

$C_{\text{ср}}$ – средняя емкость МПП-структур, пф;

S – площадь верхней обкладки МПП-структуры, см².

Верхние обкладки МПП-структур получают вакуум-термическим напылением через свободную маску (трафарет) пленки меди (с подслоем хрома или ванадия) или алюминия толщиной $1,0 \pm 0,2$ мкм.

Емкость МПП-структур измеряют при помощи универсального моста Е7-4 (Е12-2). Одновременно измеряют тангенс угла потерь $\text{tg } \delta$.

Удельное сопротивление ρ_v изоляции замеряют при помощи тераомметра-пикоамперметра ЕК6-11:

$$\rho_v = U_s / J \delta,$$

где U – напряжение между электродами, В;

J – ток между электродами, А.

2.3.5. Измерение пробивного напряжения

Напряжение пробоя $U_{\text{пр}}$ измеряют двумя методами:

1) проводят локальное удаление АОПА с поверхности образца и один из электродов подводят к месту зачистки, а второй – к контролируемому покрытию. Напряжение, при котором происходит пробой, равно напряжению, зафиксированному прибором;

2) измерение производят без повреждения пленки, электроды располагают на расстоянии 2 – 3 см друг от друга.

В последнем случае пробой происходит в двух точках покрытия. Величина пробивного напряжения равна половине напряжения, зафиксированного прибором.

Измерительные электроды выполняют из твердого сплава с радиусом закругления 1,5 мм.

Электроды необходимо закреплять в заземленную головку-держатель.

Усиление прижима электродов к контролируемому покрытию составляет 50–75 г.с.

Измерение проводят при напряжении, постоянно возрастающем от 0 до заданных пределов измерения. Скорость возрастания не должна превышать 25 В/с.

На результат измерения принимают среднее арифметическое значение пяти измерений.

Электрическую прочность E_{np} (В/см) определяют по формуле

$$E_{np} = \frac{U_{np}}{\delta}$$

3.6. Контроль пористости

Метод наложения паст основан на химическом взаимодействии основного металла с реагентом в местах пор и других несплошностей покрытий с образованием окрашенных соединений.

Для определения пористости покрытий на образцах из алюминия и его сплавов готовят смесь посредством введения двуокиси титана в 2%-ный водный раствор алюминия (15–20 г на 10 мл раствора) и в 20–25%-ный раствор перекиси водорода. Соотношение объемов растворов алюминия и перекиси водорода равно 1:0,5 [18]. Смесь тщательно перемешивают.

Пасту на поверхность обезжиренных образцов наносят кистью или окунанием и выдерживают при температуре 18–30°C не более 10 минут.

Число пор $N_{обш}$ на контролируемой при помощи микроскопа поверхности равно числу красных точек.

По результатам подсчета рассчитывают среднее число пор, используя формулу

$$N_{пр} = N_{общ} / S,$$

где S - площадь контролируемой поверхности.

2.3.7. Измерение микротвердости

Микротвердость определяют методом вдавливания алмазной квадратной пирамиды. Алмазный наконечник вдавливается в испытуемый образец под действием нагрузки P . После снятия нагрузки измеряют диагональ d квадратного отпечатка на поверхности образца. Микротвердость $H_{кв}$ (в кгс/мм²) определяют при помощи прибора ПМТ-3 путем деления нагрузки P на условную площадь S боковой поверхности отпечатка.

Нагрузку выбирают таким образом, чтобы минимальная толщина АОПА была в 1,5 раза больше длины отпечатка. Расстояние от центра отпечатка до края образца должно быть не меньше двойной длины диагонали отпечатка, а расстояние от центра отпечатка до края - не меньше двойной длины диагонали отпечатка большого размера.

Микротвердость рассчитывается по формуле

$$H_{кв} = \frac{P}{S} = \frac{2 S \sin \alpha / 2}{d^2} \approx 1,85 P / d^2,$$

где d - диагональ отпечатка; α - пространственный угол в вершине;

P - нормальная нагрузка в H (или кг), приложенная к алмазному наконечнику.

2.4. Примеры использования электролитического анодирования в технологии РЭА

С помощью анодного окисления можно изменять такие свойства поверхности металлов, как прочность, твердость, износостойкость, термостойкость, электроизоляционные характеристики, каталитическую активность и др.

С семидесятых годов АОП металлов использовались в технологии микросхем в основном в качестве диэлектрика тонкопленочных конденсаторов. Электрофизические свойства АОП некоторых металлов приведены в табл.4.

Таблица 4

Электрические характеристики АОП некоторых металлов [2]

диэлектрик	ϵ	$E_{пр} \times 10^6, \frac{В}{см}$	$tg \delta \times 10^{-3}$ (1 кГц)	$C_{уд}, \frac{мкФ}{см^2}$	$ТКЕ \times 10^{-6}, 1/К$
TiO_2	40-140	1	20-30	0,23-1	300
Ta_2O_5	21-27	3-6	0,1-50	0,1	200-300
$У_2O_3$	17,1	4,4	8	-	-
Al_2O_3	8-10	4-6	5-17	0,1 - 0,2	400-450

Оксидные пленки титана и тантала, полученные электролитическим анодированием имеют более высокое качество, чем оксиды этих металлов, сформированные другими способами, но частотный предел их ограничен, что значительно ухудшает добротность конденсаторов. Кроме того, у анодных пленок Ta_2O_5 сильно выражена полярность.

Электрохимическое окисление тантала используется также для подгонки сопротивления танталовых резисторов до номинального значения.

Заслуживают внимания анодные окисные пленки редкоземельных металлов, так как они обладают рядом ценных свойств. В настоящее время ведется интенсивное изучение возможностей применения их в технологии МЭ.

На рис.15 приведена схема технологического процесса формирования АОП для конденсаторов тонкопленочных микросборок.

Пленки алюминия и тантала на ситалловые (поликоровые) подложки наносят вакуум-термическим и катодным распылением соответственно.

Типовой технологический процесс.
 Электрохимическое анодирование [19]

№ пере- хода	Переходы	Оборудование, технологическая оснастка, измери- тельные приборы	Материалы	Режимы		Дополнительные указания
				Плот- ность тока, А/м ²	Темпера- тура, °С	
I	Закрепить плату в за- жиме и проверить нали- чие контакта в цепи плата - зажим	Шкаф вытяжной. Зажим лабора- торный. Пер- чатки резино- вые	-	-	-	Электрохимическое аноди- рование производить для слоев алюминия и тантала. Режим уточнять при проб- ном анодировании. Допус- кается использование других растворов
2	Поместить плату в раствор в качестве анода и произвести анодирование	Установка для анодирования типа АПТ-1	Раствор для ано- дирова- ния	30 ± 1	20 ± 5	Приведены режимы анодиро- вания алюминия. Анодирова- ние производить при пос- тоянном напряжении 50 В.
				100	20 ± 5	Приведены режимы анодиро- вания тантала. Анодирова- ние производить при пос- тоянном напряжении 140 В. В первые 10 мин анодирова- ние вести при постоянной начальной плотности тока, после чего продолжить ано- дирование при постоянном напряжении. Плотность ос- таточного тока 1 А/м ² .

Типовой технологический процесс.
 Электрохимическое анодирование [19]

№ пере- хода	Переходы	Оборудование, технологическая оснастка, измери- тельные приборы	Материалы	Режимы		Дополнительные указания
				Плот- ность тока, А/м ²	Темпера- тура, °С	
I	Закрепить плату в за- жиме и проверить нали- чие контакта в цепи плата - зажим	Шкаф вытяжной. Зажим лабора- торный. Пер- чатки резино- вые	-	-	-	Электрохимическое аноди- рование производить для слоев алюминия и тантала. Режим уточнять при проб- ном анодировании. Допус- кается использование других растворов
2	Поместить плату в раствор в качестве анода и произвести анодирование	Установка для анодирования типа АПТ-1	Раствор для ано- дирова- ния	30 ± 1	20 ± 5	Приведены режимы анодиро- вания алюминия. Анодирова- ние производить при пос- тоянном напряжении 50 В.
				100	20 ± 5	Приведены режимы анодиро- вания тантала. Анодирова- ние производить при пос- тоянном напряжении 140 В. В первые 10 мин анодирова- ние вести при постоянной начальной плотности тока, после чего продолжить ано- дирование при постоянном напряжении. Плотность ос- таточного тока 1 А/м ² .

Продолжение таблицы 5

№ пере- хода	Переходы	Оборудование, технологическая оснастка, измери- тельные приборы	Материалы	Режим		Дополнительные указания
				Плот- ность тока, А/м ²	Темпера- тура, °С	
3	Установить плату на тарелку центрифуги, отмыть в воде и просушить	Полуавтомат проявления фоторезиста типа ППФ-2 или виброцентрифуга типа ВЦ-3. Перчатки резиновые	Вода дистиллированная	-	20 ± 5	Отмывку плат на установке типа ППФ-2 производить при частоте вращения от 2 до 3 с ⁻¹ , время отмывки 3 ± 1 мин
4	Контролировать визуально качество анодирования	Установка визуального контроля типа УВК-2. Перчатки резиновые	-	-	-	Контроль проводить при 25-кратном увеличении. Изоляционные и защитные слои не должны иметь пор и инородных включений

Обезжиривание подложек перед анодированием осуществляют кипячением в трихлорэтане или в толуоле в течение 10–15 минут в вытяжном шкафу.

Контактное, навешивающее приспособление должно быть изготовлено из алюминиевого сплава. В случае применения другого металла почти весь ток будет проходить через подвеску вследствие большого сопротивления оксидной пленки



Рис.15. Схема технологического процесса получения тонких АОП для конденсаторов тонкопленочных микросборок

Приготовление раствора для анодирования алюминия [19]

Состав:

Кислота павелевая, г	- 58,8;
Вода дистиллированная, л	- 1,4;
Этиленгликоль, л	- 0,602.

В 1,4 л дистиллированной воды при постоянном перемешивании растворить 58,8 г павелевой кислоты. Полученный раствор отфильтровать. В отфильтрованный раствор при постоянном перемешивании влить 0,602 л этиленгликоля.

Приготовление раствора для анодирования тантала [19]

Состав:

Кислота щавелевая, г	- 100;
Вода дистиллированная, л	- 0,22;
Этиленгликоль, мл	- 300

В 0,22 л дистиллированной воды, нагретой до 70–80°C, при постоянном перемешивании растворить 100 г щавелевой кислоты. Полученный раствор отфильтровать. В отфильтрованный раствор влить 300 мл этиленгликоля.

В одной ванне с раствором объемом 2 л анодировать не более 100 образцов. Хранить электролиты в сосуде с притертой пробкой не более 6 суток.

Работы по приготовлению растворов производить в вытяжном шкафу в резиновых перчатках.

В работе [20] приведены результаты исследований влияния плотности тока при формовке в гальваностатическом (ГСТ) режиме и конечной плотности тока при формовке в комбинированном режиме на свойства АОПА, получаемых анодированием в электролитах слоев алюминия, нанесенных методом вакуумно-термического напыления на ситалловые подложки.

Пленки алюминия наносили при температуре подложки 250°C. Электролит – 0,5%-ный раствор винной кислоты в смеси воды и этиленгликоля (1:1 по объему). Температура электролита 5°C при интенсивном перемешивании. Заформованные образцы промывали в деионизованной воде с последующей сушкой в парах этилового спирта; в качестве верхней обкладки конденсаторов использовался никель, напыленный при комнатной температуре. Толщина АОПА для ГСТ-режима составляла 75 нм, а при использовании комбинированного режима – 75 – 81 нм. Измерение электрических характеристик проводили на конденсаторных структурах площадью 1 мм².

В табл. 6 представлены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ сопротивления изоляции $R_{из}$ и напряжения первого микропробоя $U_{1пр}$ при положительном и отрицательном потенциалах на нижней обкладке исследуемых конденсаторных структур от плотности тока при формировании АОПА в ГСТ-режиме. Кроме того, в таблице приведены значения коэффициентов асимметрии свойства АОПА:

$$K_1 = \frac{R_{H3}^+}{R_{H3}^-},$$

$$K_2 = \frac{U_{1мпр}^+}{U_{1мпр}^-}.$$

Таблица 6

Свойства АОПА, полученных в ICT-режиме при различных плотностях тока формирования [20]

$i_0,$ мА/см ²	$\operatorname{tg} \delta$ (1 кгц)	$R_{H3} \cdot 10^{-8}, \text{ Ом}$		K_1	$U_{1мпр}, \text{ В}$		K_2
		+	-		+	-	
0,3	0,02	600	16	38	48	30	1,6
0,5	0,025	350	14	24	37	28	1,3
1	0,03	300	13	23	24	22	1,2
2	0,04	130	12	11	16	14	1,1
5	0,065	46	8	5,7	14	12	1,1
10	0,07	5	1,5	3,3	11	10	1,1

Из табл. 6 видно, что с увеличением плотности тока ухудшаются все свойства АОПА. При этом следует отметить ярко выраженное уменьшение асимметрии свойств АОПА.

Как видно из табл. 7, с уменьшением $i_{\text{ф.к.}}$ улучшается качество оксида по всем параметрам. Кроме того, уменьшение $i_{\text{ф.к.}}$ приводит к повышению асимметрии свойств оксида (K_1 и K_2 увеличиваются с уменьшением значения $i_{\text{ф.к.}}$).

Таким образом, с увеличением плотности тока в ICT-режиме и конечной плотности тока в комбинированном режиме ухудшаются электрические характеристики АОПА, а коэффициенты асимметрии при этом уменьшаются.

Таблица 7

Свойства АОПА, полученных в комбинированном режиме при различных конечных плотностях тока формовки [20]

$i_{ф.к'}$ мкА/см ²	$tg\delta$ (1кГц)	$R_{из} \cdot 10^{-8} \text{ Ом}$		K_1	$U_{1мпр}, \text{ В}$		K_2
		+	-		+	-	
300	0,020	800	23	35	45	27	1,6
200	0,018	1630	36	45	48	29	1,6
100	0,012	2350	42	56	50	31	1,6
50	0,008	3240	47	70	52	32	1,6
20	0,005	3460	49	71	60	35	1,7
10	0,003	3580	51	72	69	40	1,7
2	0,002	3640	55	74	76	44	1,7

Влияние плотности тока на свойства АОПА объясняют наличием в оксиде "замороженных" ионов, количество которых определяется плотностью тока, при которой заканчивается анодирование.

Для получения высококачественных АОПА процесс формовки необходимо заканчивать при минимально возможных плотностях тока [20].

Анодированные сплавы алюминия (АМГ-2, АМГ-3) применяются в качестве оснований печатных плат и подложек мощных ГИС, что обеспечивает эффективный отвод тепла и их высокие механические свойства при достаточно хороших диэлектрических свойствах (табл.8).

На рис.16 приведена схема технологического процесса получения толстых АОП на алюминиевых подложках.

Требуемый профиль подложки из сплавов алюминия АМГ-2, АМГ-3 или др. формируется с помощью механического штампа. При этом в отличие от подложек из стекла, ситалла и керамики достаточно просто достигается любой профиль основания, включая отверстия [13].

Формирование диэлектрического покрытия на подложке проводится

Характеристики подложек для ГИС из различных материалов [13]

Материал подложки	Диэлектрическая постоянная	$\operatorname{tg} \delta \times 10^4$ (при 1 МГц; 25°C)	Теплопроводность, $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$	ТКЛР 10^{-6} , град $^{-1}$	Модуль упругости, 10^5 кг/см^2	Прочность на растяжение, кг/см^2	Средняя шероховатость поверхности, мкм	Плотность, г/см^3	Относительная стоимость*
Стекло С-48-3	5-6	10	0,012	4,8-5,0	6	500-800	0,025	2,7	0,1
Ситал СТ-50-1	6-8,5	10-15	0,029	4,6-5,1	18	$(1,5-2) \cdot 10^3$	0,02	3,1	0,2
Керамика "Поликор" (99,7% окиси алюминия)	8,3-10,0	1-3	0,3	6,4-6,7	37	$(3-3,4) \cdot 10^3$	0,3	3,9	1,0
Керамика из окиси берилля	6,3-6,6	6	2,0	6,1	30,0	1000	2,0	2,9	5,0
Анодированный алюминий	6,0-7,0**	6	2,0-3,0	16-18	1000	150000	2,0-3,0	2,8	0,1

* - за единицу стоимости металла принята стоимость пластины из поликора размером 24x30 мм

** - приведены диэлектрические свойства покрытия

Таблица 8

Характеристики подложек для ГИС из различных материалов [13]

Материал подложки	Диэлектрическая постоянная	$\operatorname{tg} \delta \times 10^4$ (при 1 МГц; 25°C)	Теплопроводность, $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$	ТКЛР $10^{-6}, \text{град}^{-1}$	Модуль упругости, 10^5 кг/см^2	Прочность на растяжение, кг/см^2	Шероховатость поверхности, мкм	Плотность, г/см^3	Относительная стоимость*
Стекло С-48-3	5-6	10	0,012	4,8-5,0	6	500-800	0,025	2,7	0,1
Ситалл СТ-50-1	6-8,5	10-15	0,029	4,6-5,1	18	$(1,5-2) \cdot 10^3$	0,02	3,1	0,2
Керамика "Поликор" (99,7% окиси алюминия)	8,3-10,0	1-3	0,3	6,4-6,7	37	$(3-3,4) \cdot 10^3$	0,3	3,9	1,0
Керамика из окиси берилля	6,3-6,6	6	2,0	6,1	30,0	1000	2,0	2,9	5,0
Анодированный алюминий	6,0-7,0**	6	2,0-3,0	16-18	1000	150000	2,0-3,0	2,8	0,1

* - за единицу стоимости металла принята стоимость пластины из поликора размером 24x30 мм

** - приведены диэлектрические свойства покрытия

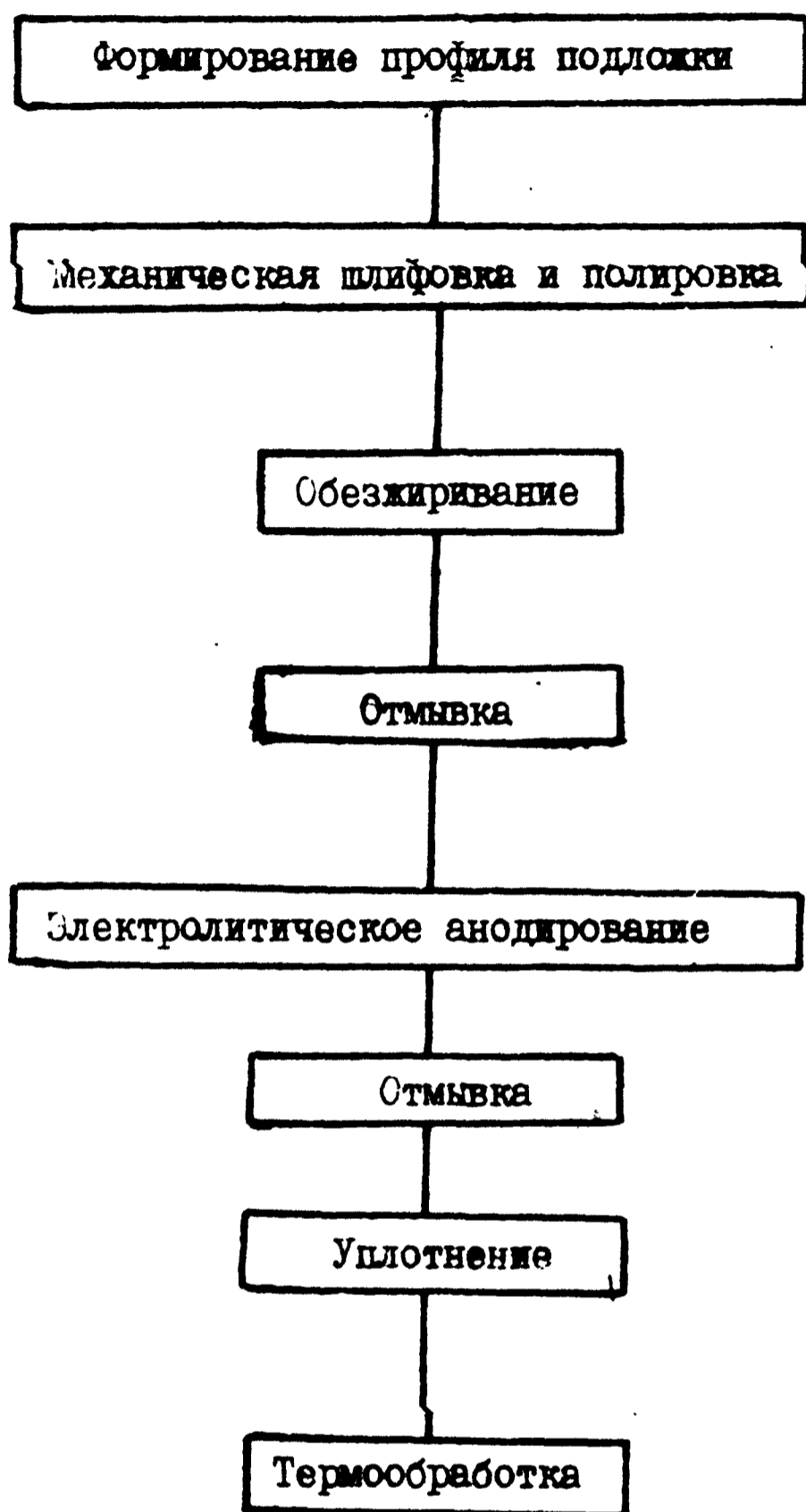


Рис.16. Схема технологического процесса получения тонких АОПА при изготовлении печатных плат и подложек для ...

в гальваностатическом или комбинированном режиме: сначала в гальваностатическом режиме в электролите для получения толстых пленок пористого типа, например в электролите состава № 8 (табл.2), затем в потенциостатическом режиме в электролите для получения пленок барьерного типа, например, в электролите состава № II (табл.2).

Оптимальная толщина АОП на подложках из сплава АМГ-3 составляет 20–30 мкм.

Уплотнение толстых пористых АОПА осуществляется кипячением образца в воде в течение 10–20 минут или обработкой в парах кипящей воды под высоким давлением. При этом происходит гидратация оксида и поры смыкаются, а при обработке хроматами, кроме того, образуются соединения типа $(AlO)_2 CrO_4$.

В процессе термообработки при нагреве до 300°C из АОПА удаляется вода, удерживаемая за счет сил физической адсорбции.

Для увеличения электрической прочности, химической стойкости и сглаживания рельефа АОПА после термообработки покрывают эмалью или полиимидом.

Использование анодного окисления вакуумнонапыленных пленок алюминия позволило разрешить проблему сглаживания ступеней между уровнями многослойной металлизации микросхем, снижающих их надежность вследствие разрывов межуровневых соединений.

В работе [21] описан процесс формирования планарной 2-уровневой металлизации плотным и пористым анодным окислением алюминия и его сплавов с медью и кремнием.

Добавки меди и кремния изменяют ход процесса анодирования алюминия и свойства получаемого оксида. Медь растворяется в электролитах, используемых для формирования плотного барьерного слоя и пористой пленки оксида. Поэтому на пленке легированного медью алюминия нельзя получить плотный барьерный слой, а в сформированных на основе $Al-Cu$ пористых пленках оксида образуются разрывы.

С целью получения более плотного покрытия Al_2O_3 предлагается перед анодированием дополнительно создавать на слое $Al-Cu$ тонкое покрытие из чистого алюминия.

Расширение анодируемого металла можно компенсировать двумя способами:

1) селективно растворять поверхностный слой металла на участках, подлежащих анодированию;

2) растворять поверхностный слой сформированного оксида после анодирования.

Первый способ требует точного контроля в процессе травления, так как поверхность металла в результате травления становится неравной. Второй способ не эффективен, так как скорость растворения анодного оксида алюминия непостоянна.

Известно, что толщина пористой пленки оксида, формируемой из пленки чистого алюминия, уменьшается со снижением плотности тока анодирования и увеличением температуры электролита. Это оказывается справедливым и в отношении сплавов алюминия. Можно было бы подобрать такие условия анодного окисления, чтобы толщина пленки диэлектрика не отличалась от толщины исходной пленки металла, однако практически это трудно реализовать.

Вскрытие контактных окон до первого слоя алюминия в пленке Al_2O_3 проводится с применением травителя, содержащего 35 мл H_3PO_4 , 20 г CrO на 1000 мл воды и имеющего скорость травления приблизительно равную 0,75 мкм/мин.

Чередование операций локального окисления тонких слоев пленки металла с растворением оксида позволяет точно и качественно уменьшить толщину пленки алюминия перед анодированием. При этом целесообразно применять легированные металлические пленки.

В качестве электролита для пористого анодирования используется 8%-ный водный раствор щавелевой кислоты, которая не воздействует на фоторезист и разлагается при сушке анодного оксида. Плотный барьерный слой формируется в 30%-ном растворе бората аммония в этиленгликоле. Последовательность операций формирования планарных межсоединений показана на рис.17.

Для получения проводящих и изолирующих пленок первого уровня металлизации толщиной около 2 мкм на кремниевую подложку со слоем пассивирующего материала, в котором вытравлены контактные окна, последовательно наносят слой $Al/Al-Cu(Si)$ и чистого алюминия (1). Формируют пористый тонкий поверхностный слой оксида для улучшения адгезии фоторезиста. Затем наносят фоторезист, вскрывают окна в местах расположения межуровневых соединений (2) и создают в окнах барьерный слой при плотности тока I мА/см², после чего фоторезист удаляют термодеструкцией. Последующим анодированием толщину тонкого пористого слоя оксида доводят до 0,54 мкм, при этом плотный барьерный слой предохраняет металл от окисления в местах межсоединений (3). Вновь наносят фоторезистивную маску, защищающую металл на участках подложки, где будут формироваться межсоединения (4). Слой оксида на незащищенных участках растворяют

в Р-С-травителе, и проводят сквозное анодирование металлической пленки на полную толщину (5) при постоянной плотности тока. Анодирование прерывают после полного прокисления металла по краям каждого прибора, чтобы проводники не были короткозамкнутыми. Фоторезист удаляют, подложку отжигают (30 мин при температуре 450°C для высушивания и разложения остатков электролита) и катодным распылением наносят слой диоксида кремния, разделяющего уровни металлизации (6). Вытравливают контактные окна к нижнему уровню и наносят слой металла второго уровня (7).

Пористый оксид не пригоден для разделения уровней металлизации, так как имеет высокое значение диэлектрической постоянной и вследствие значительной пористости не обеспечивает защиты металлизации нижнего уровня в процессе анодирования верхнего слоя металла. Толщина разделяющего слоя диоксида кремния определяется не требованиями сглаживания ступенек, а необходимой величиной межуровневой емкости и плотностью дефектов в пористом анодном слое.

Испытания тестовых структур с промежутками между проводниками около 6 мкм, выполненные при температуре 85°C , влажности 85% и напряжении 20 В, показали, что за 2000 часов отклонение тока утечки от исходного уровня (10–20 нА) практически отсутствует.

Рассмотренный метод обеспечивает планарность структуры и высокую точность геометрических параметров всех элементов.

Создание пористого анодного оксида на поверхности пленки путем анодирования в 5%-ных растворах щавелевой кислоты исследовано в работе [22]. Режим анодирования: напряжение 0,5–3 В, плотность тока 0,14 мА/см²; скорость роста оксида 3,3–3,8 нм/мин. Для получения угла скоса на ступени $25\text{--}45^{\circ}$ толщина выращенного анодного слоя должна превышать 0,1 мкм. Эффект сглаживания ступеней $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивается различием скоростей травления окисной пленки и алюминия.

Пористый оксид создает также анодированием алюминиевой пленки в 4%-ном растворе фосфорной кислоты. При напряжении 52,5 В и плотности тока от 4 до 6 мА/см² за 20–30 минут полностью анодируется пленка алюминия толщиной 1 мкм. Для более равномерного распределения тока анодирования по площади пластины рекомендуется с обратной стороны прикладывать проводящую пластину-шунт с площадью, чуть большей чем рабочая.

Существенным недостатком описанных выше процессов является то, что в толще пористого анодного слоя обычно наблюдаются частицы неокисленного алюминия, которые снижают надежность микросхем.

В работе [23] описана технология изготовления алюминиевых выступов, соединяющих соседние уровни большой многоуровневой ИС. Изоляция между столбиками осуществляется пористым анодным оксидом алюминия, в котором практически отсутствуют неокисленные частицы алюминия. Это достигается использованием подслоя гафния. Основные этапы процесса показаны на рис. 18.

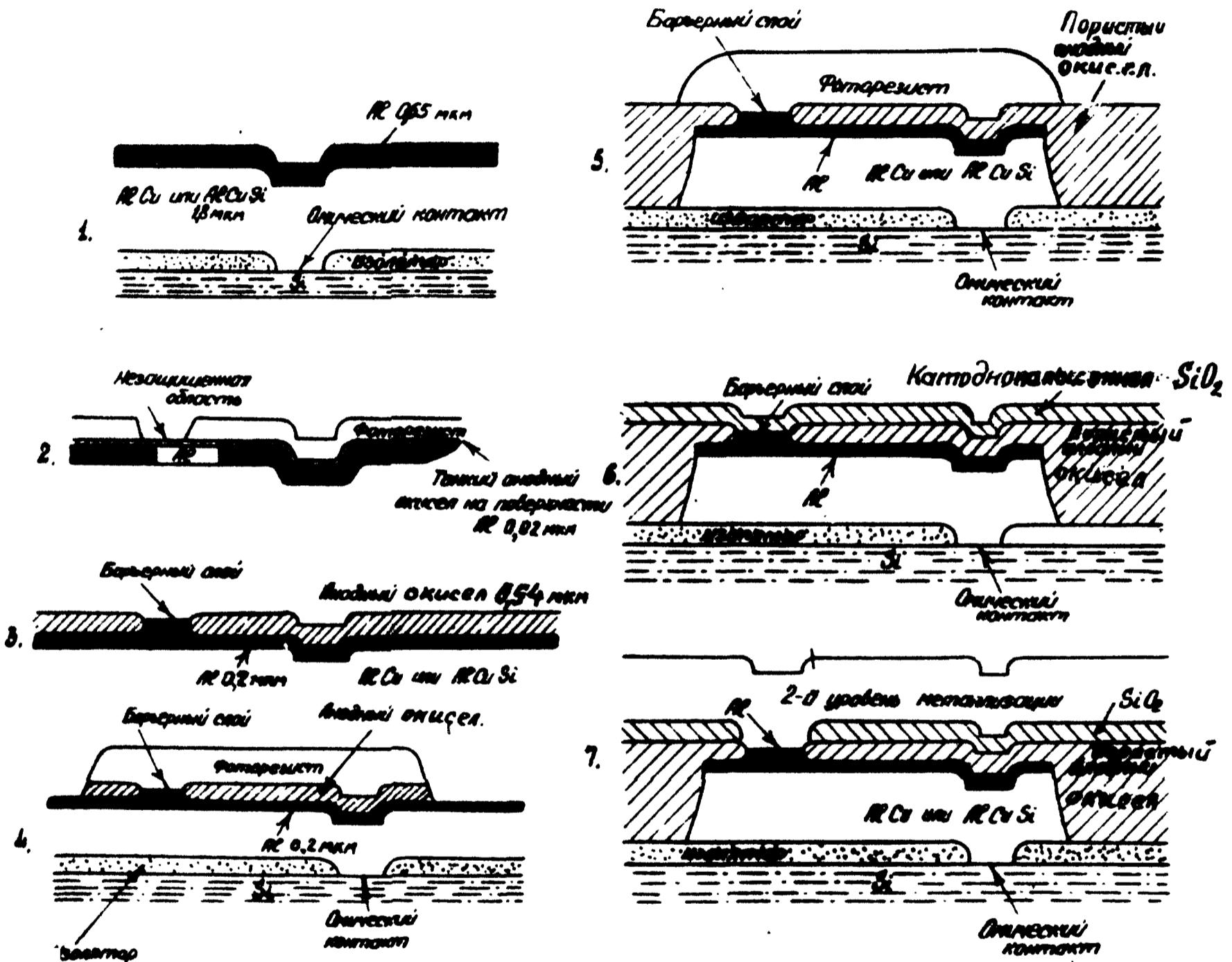


Рис.17. Основные этапы формирования планарной двухуровневой металлизации

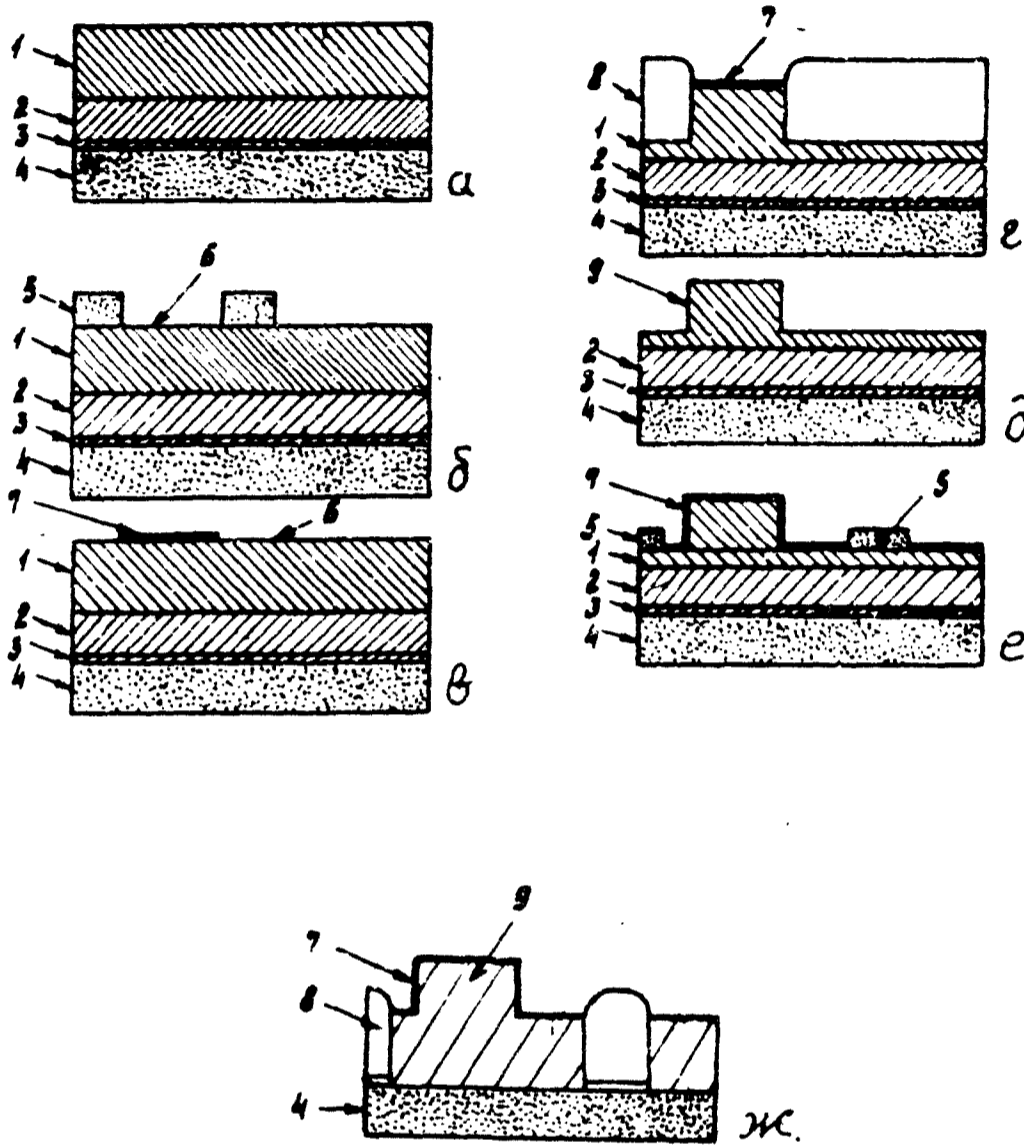


Рис.18. Основные этапы создания выступов для соединения нижнего и верхнего уровней металлизации

1 - чистый Al;
 2 - сплав Al-Cu(Si);
 3 - пленка галлия;
 4 - подложка;
 5 - фоторезист;

6 - тонкий пористый анодный оксид;
 7 - плотный барьерный оксид;
 8 - пористый анодный оксид;
 9 - соединительный выступ.

На полупроводниковую подложку последовательно наносят подслои из гафния, обеспечивающий токсподвод для полного прокисления алюминия, затем сплав на основе алюминия и верхний слой алюминия (а). Следующая операция заключается в образовании тонкого пористого слоя анодного оксида на поверхности алюминия, который улучшает адгезию фоторезиста, необходимого для формирования последующих слоев (б). Затем структуру частично покрывают слоем плотной анодной пленки, а фоторезист удаляют (в). На следующем этапе производят пористое анодирование алюминиевой пленки в местах, не покрытых защитным плотным слоем окиси алюминия (г). Далее пористый анодный окисел удаляют, в результате чего образуется алюминиевый выступ (д), который вновь защищают плотной пленкой оксида алюминия (е). На заключительном этапе области, закрытые плотным слоем, изолируют между собой пористым анодным слоем. Подготовленную таким образом структуру, покрывают полиимидной пленкой и подвергают высокочастотному травлению, в результате которого вскрывается площадка на алюминиевом соединительном выступе (ж).

Таким образом, рассмотренные примеры иллюстрируют возможность весьма эффективного использования электрохимического окисления металлов, особенно алюминия и его сплавов, в технологии изготовления современной РЭА.

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под термином "анодное окисление"?
2. Для каких целей применяется электролитическое анодирование металлов?
3. В каких режимах проводится анодное окисление?
4. Каковы особенности кинетики электролитического анодирования в гальваностатическом режиме?
5. Каковы особенности кинетики анодного окисления в потенциостатическом режиме?
6. Как образуются анодные оксидные пленки алюминия пористого типа с позиций физико-геометрической модели и в чем заключаются ее основные особенности?
7. Как формируются анодные оксидные пленки алюминия с точки зрения коллоидно-электрохимической теории?
8. Какие электролиты используются для получения тонких (барьерного типа) и толстых (пористого типа) анодных оксидных пленок на алюминия?
9. Как определяются параметры уравнения Гунтершюльце и Бетца и какой физический смысл они имеют?
10. Как объяснить различие процессов внедрения разных ионов из электролита в анодные пленки?
11. Из каких элементарных стадий состоит процесс анодного окисления алюминия и где они протекают?
12. Как измеряются толщина, электрофизические свойства, пористость и микротвердость анодных оксидных покрытий?

Список литературы

1. Прикладная электрохимия/ Под ред. Н.Т. Кудрявцева.-М.: Химия, 1975.- 552 с.
2. Чистяков Ю.Д., Райнова К.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. - М.: Металлургия, 1979.- 408 с.
3. Иванов-Есипович Н.К. Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры.- М.: Высшая школы, 1979.- 205 с.
4. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Электрохимия германия и кремния.- М.: Госхимиздат, 1963.- 180 с.
5. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников.- М.: Наука, 1965.- 335 с.
6. Дель Ока С.Д., Пулфри Д.А., Янг Л. Анодные окисные пленки.- В кн.: Физика тонких пленок. Т.6/ Под ред. М.Х. Франкомба, Р.У.Геймана; пер. с англ.-М.: Мир, 1973, с.7-96.
7. Францевич И.Н., Лавренко В.И., Пилянкевич А.Н. и др. Анодные окисные покрытия на легких сплавах/ Под ред. И.Н. Францевича.- Киев: Наукова думка, 1977.- 259 с.
8. Аверьянов Е.Е. Плазменное анодирование в радиоэлектронике.- М.: Радио и связь, 1983. - 80 с.
9. Юнг Л. Анодные окисные пленки/ Пер.с англ.-Л.: Энергия, 1967.- 232 с.
10. Меллиоранская С.В. Получение пленочных конденсаторов с максимальной удельной емкостью на основе анодированного алюминия. В кн.: Радиофизика и микроэлектроника. - Воронеж, 1970, с.79-85.
11. Ансхин В.З., Гончаров Е.Г., Кострюкова Е.П. и др. Практикум по химии и технологии полупроводников/ Под ред. Я.А. Утая. М.: Высшая школа, 1978.- 191 с.
12. Технология тонких пленок: Справочник. Т.2/Пер. с англ. под ред. Л.Майсела, Р.Глэнга.- М.: Сов.радио, 1977.- 644 с.
13. Блинов Г.А., Бутузов С.С., Вожегин И.Н. Изготовление анодированных алюминиевых подложек ГИС. Электронная промышленность 1976, вып. 5(53), с.27-29.

14. Богоявленский А.Ф. О механизмах образования анодной окисной пленки на алюминии: Обзор теорий. - В кн.: Анодная защита металлов.- М.:Машиностроение, 1964, с.22-34.

15. Шрейдер А.Б. Об энергии активации и механизме процесса анодного оксидирования алюминиевых сплавов. Там же, с.35-47.

16. Шаталов А.Я., Бондарева Т.П. Кинетика анодного оксидирования ниобия. ДАН, 1962, т.147, № 5, с.1137-1165.

17. Справочник по электрохимии/ Под ред.А.М.Сухотина.- Л.: Химия, 1981.-488 с.

18. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении.- М.: Машиностроение, 1979.- 296 с.

19. ОСТ 4 ГО. 054.238. Микросборки. Платы тонкопленочные. Типовые технологические процессы, 1980.

20. В.А. Лабунюв, В.И.Курмашев, Л.Б. Кожитов, Л.М. Ракиевич, Исследование электрических режимов получения анодных оксидных пленок алюминия.- Электронная техника. Сер. Материалы, 1977, вып.5 с.94-102.

21. *Schwartz G. C. Platter V. An anodic process for forming planar interconnection metallization for multilevel LSI - J. Electrochem Soc, 1975, Vol, 122, N11, 1508 - 1516.*

22. *Adatsuma T., Kikuchi A., Nakoda K. and Beveling aluminum in multilayer metal circuits. - J. Electrochem. Soc., 1975, Vol. 122, N6, p. 825 - 829.*

23. *Schwartz G. C. Platter V. Monolithic Studs as interlevel connectors in planar multilevel. - J. Electrochem. Soc., 1976., Vol. 123, N2, p. 300 - 301*

Отглавление

Введение	4
I. Физико-химические аспекты электролитического анодирования металлов.....	11
1.1. Режимы и особенности кинетики анодного окисления...	12
1.2. Механизм образования, структура и состав анодных оксидных пленок.....	18
1.3. Расчет параметров уравнения Гюнтершульце и Бетца...	30
2. Особенности технологии электрохимического окисления.....	32
2.1. Составы электролитов для анодного окисления алюминия и его сплавов.....	32
2.2. Расчет выхода по току.....	38
2.3. Методы контроля толщины и качества анодных оксидных покрытий.....	40
2.4. Примеры использования электролитического анодирова- ния в технологии РЭА.....	45
Вопросы для самоконтроля.....	61
Список литературы.....	62

**Сорокин Игорь Николаевич,
Сеченов Дмитрий Акимович,
Милешко Леонид Петрович**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ИЗУЧЕНИЮ КУРСА
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ
РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ»
ПО ТЕМЕ
«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ РЭА»
ЧАСТЬ I
АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
Для студентов специальности 0705**

Ответственный за выпуск Милешко Л. П.

Редактор Маньч Э. П.

Корректор Проценко И. А.

Подписано к печати 16.02.1985 г.

Формат 60 × 84^{1/16}. Бумага оберточная.

Офсетная печать. Усл. п. л. — 4,1. Уч.-изд. л. — 3,5.

Заказ № 732. Тир. 300 экз.

Бесплатно

Редакционно-издательский отдел Таганрогского радиотехнического
института им. В. Д. КАЛМЫКОВА
Таганрог, 15, Некрасовский переулок, 44
Типография ТРТИ
Таганрог 15, Энгельса, 1.