

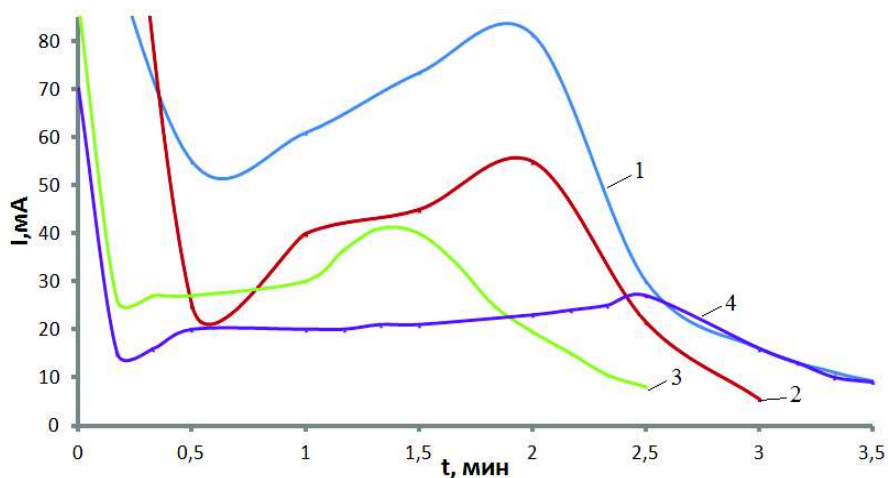
В.В. Жилинский, доц., канд. хим. наук;  
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук;  
Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук;  
В.С. Безбородов, проф., д-р. хим. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

## **ДВУХСТАДИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СЕГМЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

В настоящее время наблюдается чрезвычайно высокий интерес к прозрачным проводящим материалам, который можно объяснить значительным увеличением объемов выпуска и повсеместным применением современной электронной техники на их основе, включая все виды дисплеев, солнечные элементы, сенсорные панели, «умные стекла» и др. [1-3]. Одним из альтернативных электропроводящих материалов для таких устройств является высокоупорядоченная сетчатая наноразмерная структура на основе алюминия. Такая структура может быть сформирована с использованием технологии самоорганизованного роста пористого анодного оксида алюминия (АОА) и последующего его травления [1-3]. Уровень оптического пропускания такой структуры напрямую зависит от степени упорядочивания алюминиевых элементов [3]. В связи с этим целью работы являлось исследование электрохимических и химических методов формирования прозрачных сегментных алюминиевых структур.

Образцами являлись стеклянные подложки с напыленным слоем алюминия толщиной 1 мкм. Исследования включали получение алюминиевых структур при анодировании алюминиевых пленок в растворе щавелевой кислоты (0,5 М) при температуре 40 °С и напряжении 50 В [1]. Анодирование образцов осуществлялось при постоянном напряжении. Для управления структурно-геометрическими параметрами образующейся пленки АОА в электролит добавляли поверхностно-активные вещества. В качестве структурообразователей использовались нематические жидко-кристаллические материалы: 3-(4-гексилфенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммония хлорид (ЖК1) и 3-(4-метоксифенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммония хлорид (ЖК2), а также триметилдодecilаммоний бромид (ТМДДАБ) и диметилбелзилдодecilаммоний бромид (ДМБДДАБ) в количестве от 0,1 г/л до 0,7 г/л. В процессе формирования АОА на пластинах с толщиной алюминия производилась цифровая регистрация хроноамперограмм с

помощью мультиметра APPA 107. Хроноамперограммы получения АОА приведены на рисунке 1.



1 – ЖК1; 2 – ЖК2; 3 – ТМДДАБ; 4 – ДМБДДАБ

**Рисунок 1 – Хроноамперограммы формирования АОА (50 В) в 0,5 М щавелевой кислоте с различными структурообразователями**

С увеличением толщины барьерного слоя АОА растет температура электролита в приэлектродном слое, что способствует повышению растворимости оксидной пленки и увеличению тока. Наличие второго максимума на хроноамперограммах связано с интенсификацией процессов разрастания в порах АОА в условиях локального разогрева истонченного алюминиевого проводника. Замедление процесса анодирования в присутствии ТМДДАБ и ДМБДДАБ происходило ввиду физической блокировки поверхности алюминия молекулами. Поверхностно-активные вещества (ТМДДАБ и ДМБДДАБ) являются амфифильными и при достижении своей критической концентрации мицеллообразования на поверхности пленки формируются мицеллы, определяющие размер пор в матрице АОА.

Оценка размеров сквозных пор осуществлялась методом измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур проводник-диэлектрик-электролит (ПДЭ) при прямом и обратном смещениях в диапазоне напряжений от 0,5 до 9 В с шагом 0,5 В [4]. Для уточнения диапазона доминирующего размера пор осуществлялось снятие вольт-амперных характеристик структуры проводник-диэлектрик-электролит при различных концентрациях КСl в электролите в условиях прямого смещения (6, 7, 8 В).

Методом прямого и обратного смещения установлено, что при содержании в щавелевом электролите добавки ТМДДАБ в количестве от 0,5 до 1,0 г/л наблюдается минимальная плотность тока, а, следовательно, и минимальный диаметр пор, что зафиксировано ме-

тодом электронной микроскопии. В тоже время добавка ЖК1 и ДМБДДАБ незначительно влияло на ход вольт-амперных кривых при прямом и обратном смещении, что указывает на субмикронный размер пор в пористой матрице.

Селективное химическое травление АОА проводилось с целью послойного исследования свойств пленок пористого оксида алюминия, а также с целью вскрытия остовных алюминиевых структур. Большая часть экспериментов проводилась в растворах на основе фосфорной кислоты, где содержание  $H_3PO_4$  варьировалось от 0,3 до 0,6 моль/л, а содержание  $CrO_3$  – от 0,2 до 0,4 моль/л. Травление проводилось при температуре от 40 до 80°C.

В таблице 1 приведены сравнительные данные для образцов, травление которых проводилось при различных температурах в хромо-фосфорнокислом растворе.

**Таблица 1 – Влияние величины температуры и состава травителя на оптические свойства алюминиевых структур**

| Условия анодирования                        | Условия травления                       | Минимальное значение края поглощения, эВ | Максимальное значение края поглощения, эВ | Величина абсолютного пропускания, % |
|---|---|--|---|-------------------------------------|
| 0,5 М $H_2C_2O_4$ +1 г/л ЖК1; 50,0 В; 40°C. | 0,6 М $H_3PO_4$ + 0,2 М $CrO_3$ ; 60°C. | 3,34                                     | 3,41                                      | 61                                  |
|   | 0,6 М $H_3PO_4$ + 0,2 М $CrO_3$ ; 70°C. | 3,30                                     | 3,36                                      | 65                                  |
|   | 0,6 М $H_3PO_4$ + 0,2 М $CrO_3$ ; 80°C. | 3,07                                     | 3,30                                      | 83                                  |

Из данных приведённых в таблице 5.4 можно сделать вывод, что наиболее оптимальные условия процесса травления АОА – это использование раствора травления состава 0,6 М  $H_3PO_4$  + 0,2 М  $CrO_3$  при температуре травления 80°C.

Введение в электролит анодирования добавок ЖК1 позволяет получить оптически прозрачные пленки оксида алюминия с коэффициентом пропускания 50-55% в интервале длин волн 450-650 нм. Применение ЖК2 снижает коэффициент светопропускания на 10 %. Более высокий коэффициент пропускания для образцов с ЖК1 свидетельствует о большей их прозрачности.

Введение в электролит ТМДДАБ и ДМБДДАБ позволяет получать пленки оксида алюминия со степенью пропускания 40 и 35% со-

ответственно. При этом следует отметить, что увеличение концентрации добавок в электролите в интервале значений 0,1 – 0,5 г/л приводит к снижению степени пропускания света для электролита с добавкой ТМДДАБ и увеличению с добавкой ДМБДДАБ.

Электротранспортные свойства остовных алюминиевых структур изучались с помощью двухзондового метода измерения электросопротивления формируемых структур. Установлено, что образец полученный в 0,5 М растворе щавелевой кислоты с 1 г/л ДМБДДАБ является лучшим, так как после травления в растворе 0,6 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0,2 М  $\text{CrO}_3$  его поверхностное электросопротивление лежит в диапазоне от 40 до 100 Ом, во всех трёх точках измерения.

Таким образом, оптимальным методом формирования проводящей и прозрачной алюминиевой матрицы для жидкокристаллических устройств является сквозное анодирование тонких пленок алюминия в 0,5 М растворе щавелевой кислоты с 1 г/л ДМБДДАБ при температуре 40<sup>0</sup>С и последующее травление оксида алюминия растворе 0,6 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0,2 М  $\text{CrO}_3$ . Получаемые таким способом алюминиевые структуры имеют величину коэффициента светопропускания на уровне 40-50%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Design and application of anisotropic nanostructured conductive and alignment coatings / V. Zhylnski [et al.] // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2015. – Vol. 609, N. 3. – P 129-134.

2. Design of Structured Surfaces and Anisotropic Materials for Display and Photonic Applications / V. Bezborodov [et al.] // *Society for information display. SID Symposium Digest of Technical papers. Proceedings: Eurodisplay 2015.* – 2015. – Vol. 46, Iss. 1. – P.93-97.

3. Formation of nanostructured aluminum mesh for display applications / V. Zhylnski [et al.] // *International Conference «Nanomeeting-2015.* – Singapore: Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2015. – P. 560-563.

4 Фогель, В.А. Электрохимический метод контроля защитных плёнок / В.А. Фогель // *Электронная техника. Сер. 2, Полупроводниковые приборы.* – 1971. – Вып. 1 (58). – С.87 – 93.