

УДК 544.65:544.4:661

А. С. Письменская, А. А. Черник, В. В. Жилинский, Н. В. Богомазова, В. С. Безбородов
Белорусский государственный технологический университет

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК

Статья посвящена изучению процесса формирования прозрачной наноструктурированной сетки алюминия методом анодирования тонкого слоя алюминия с последующим химическим удалением пористого оксидного слоя. Установлено, что максимальный коэффициент светопропускания (70%) наблюдается для наноструктурированной сетки алюминия, полученной методом самоорганизованного роста пористого оксида алюминия в щавелевой кислоте при напряжении 80 В. Экспериментально показано, что формирование упорядоченной наноструктуры на основе алюминия может рассматриваться как альтернативный, более простой и экономичный метод формирования прозрачных электродов для ориентации жидких кристаллов по сравнению с традиционными методами производства дисплейных устройств.

Ключевые слова: прозрачная наноструктурированная сетка алюминия, анодирование алюминия, пористый оксид алюминия, электронная микроскопия, коэффициент светопропускания.

A. S. Pismenskaya, A. A. Chernik, V. V. Zhyllinski, N. V. Bogomazova, V. S. Bezborodov
Belarusian State Technological University

FORMATION OF ALUMINUM NANOSTRUCTURED FILMS

The paper studies the process of forming a transparent nanostructured aluminum mesh by anodizing a thin aluminum layer, followed by chemical removal of the porous oxide layer. It is found that the maximum transmittance (70%) is observed for nanostructured aluminum mesh obtained by self-organized growth of porous aluminum oxide in oxalic acid at voltage of 80 V. It is experimentally shown that the formation of ordered nanostructures based on aluminum may be regarded as an alternative, more simple and economical method for forming transparent electrodes for liquid crystal orientation when compared to traditional methods of production of display devices.

Key words: transparent nanostructured aluminum mesh, anodized aluminum, porous aluminum oxide, electron microscopy, light transmittance.

Введение. Промышленное производство всех типов дисплейных устройств с ежегодным объемом выпуска в сотни миллионов штук (активно-матричные жидкокристаллические дисплеи для телевизионной и компьютерной техники, мобильные телефоны и др.) основано на использовании прозрачного проводящего оксида In_2O_3 , легированного оловом или цинком, с оптическим пропусканием на уровне 80–85% и поверхностным сопротивлением менее 50 Ом/□ [1, 2]. Разведанные мировые запасы исходных материалов, прежде всего индия, весьма ограничены и в ближайшие несколько лет промышленность неизбежно столкнется с их существенным дефицитом. В связи с этим поиск новых альтернативных материалов с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками, а также экономическими показателями, является актуальной и практически важной задачей. Одним из направлений дальнейшего развития производства дисплейных устройств является разработка технологии формирования прозрачного слоя наноструктурированного алюминия с использованием технологии формирования нанопористого анодного оксида алюминия на поверхности стеклянной подложки [1].

Цель исследования – изучение закономерностей формирования упорядоченной наноразмерной структуры на основе алюминия методом анодирования и последующего химического удаления сформированного оксида алюминия.

Методика эксперимента. Процесс формирования пористого оксида алюминия осуществляли с помощью электрохимической установки, включающей двухэлектродную электрохимическую ячейку с графитовым катодом, источник постоянного тока марки DC POWER SUPPLY HY3020, термостат 50К-20/0 05СИ-03 и универсального мультиметра. В качестве анода использовали стеклянные пластины размером 1×2 см со слоем алюминия толщиной 1 мкм, нанесенного на поверхность методом магнетронного напыления. Предварительная подготовка образцов перед анодированием включала трафаретное нанесение химически стойкого лака по контуру пластины; сушку лака в течение 30 мин; обезжиривание в 70%-ном этиловом спирте в ультразвуковой ванне (ВУ-09-«Я-ФП»-02) в течение 60 с. Анодирование образцов осуществляли в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при температуре от 4 до 20°C и напряжении от 30 до 80 В. Морфологические и структурные особенности пористых

оксидных пленок исследовались с помощью растрового электронного микроскопа JEOL (Япония), а также электрохимическим методом [3].

Сформированный анодный оксид алюминия подвергался ступенчатому растворению в растворе, содержащем, г/л: CrO_3 – 18; H_3PO_4 – 60 ($\rho = 1,69 \text{ г/см}^3$) при температуре 80°C , до установления постоянной массы образцов. Продолжительность каждой ступени травления составляла 15–20 с. Исследования топологии поверхности наноструктурированной пленки алюминия проводили с помощью профилографа-профилометра Абрис-ПМ7. Спектрофотометрические исследования полученных размерных алюминиевых структур выполняли при помощи спектрофотометра Metertech UV/VIS SP8001.

Основная часть. Данные хроноамперометрии указывают на то что зависимости (рис. 1, *a* и *б*) силы тока от продолжительности анодирования содержат два пика. Первый пик обусловлен развитием поверхности Al при анодировании в результате формирования слоя барьерного оксида алюминия при анодной поляризации электрода. С ростом толщины барьерного анодно-оксидного слоя увеличивается электросопротивление анода, что вызывает падение тока в ходе анодирования. При этом усиливается процесс выделения джоулевого тепла, что вызывает локальный разогрев истончающегося слоя алюминия и увеличивает скорость химического растворения оксида алюминия в щавелевой кислоте.

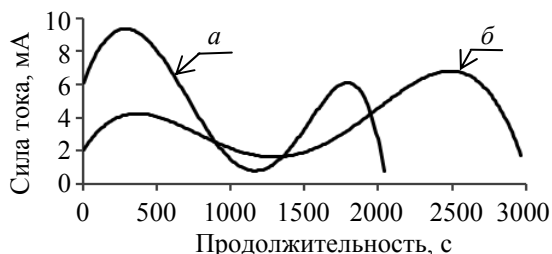


Рис. 1. Хроноамперограммы анодирования тонких пленок алюминия (1 мкм) в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при температуре 10°C и напряжении 50 (*a*) и 60 В (*б*)

Наличие второго пика на хроноамперограммах может быть связано с локальным разрушением барьерного оксида при возникновении градиентов температур на поверхности анодно-оксидной пленки и соответствующее увеличению тока окисления алюминия. Повышение напряжения анодирования с 50 до 60 В уменьшает высоту первого пика, что связано с повышенной скоростью анодного растворения алюминия на начальной стадии анодирования при формировании барьерного слоя и самоструктурировании пористого оксидного слоя. Дальнейшее повы-

шение напряжения анодирования до 80 В и температуры до 15°C приводит к исчезновению второго пика на хроноамперограммах (рис. 2), что возможно при отсутствии локального нагрева тонкого слоя проводника на завершающей стадии анодирования, и приводит к формированию однородной пористой матрицы.

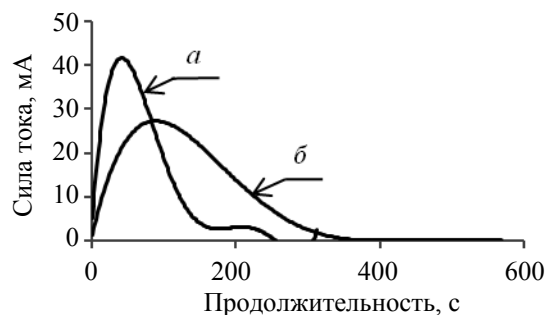
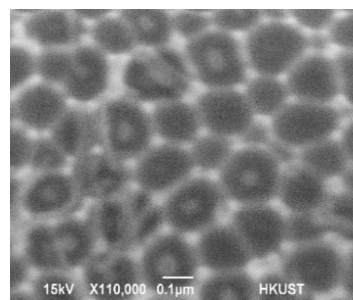
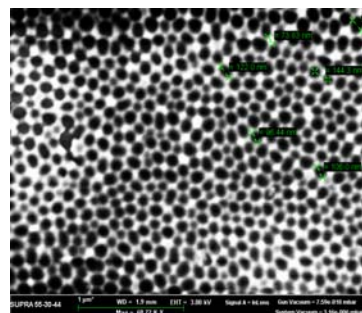


Рис. 2. Хроноамперограммы анодирования тонких пленок алюминия (1 мкм) в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 80 В и температуре 15°C (*a*) и 10°C (*б*)

Электронномикроскопические исследования слоев пористого оксида алюминия (рис. 3) показали, что с ростом температуры анодирования от 10 до 15°C наблюдается увеличение среднего диаметра пор с 98 до 213 нм и уменьшение их полидисперсности, это связано с влиянием процесса химического растворения оксида алюминия в щавелевой кислоте.



a



б

Рис. 3. Микрофотографии поверхности анодированной алюминиевой пленки при напряжении 80 В, температуре 10°C (*a*) и 15°C (*б*)

При исследовании структурных особенностей пористых пленок анодированного алюминия электрохимическим методом получены вольт-амперные характеристики с высоким коэффициентом асимметричности, равным 65,3 при напряжении ± 8 В (рис. 4). Кроме того, сублинейный характер концентрационной зависимости прямого тока в цепи $Al / Al_2O_3 / p-p$ KCl (нас.) / Pt позволяет подтвердить данные электрономикроскопических исследований о том, что в соответствующих условиях диаметр пор анодного оксида алюминия не превышает 100 нм.

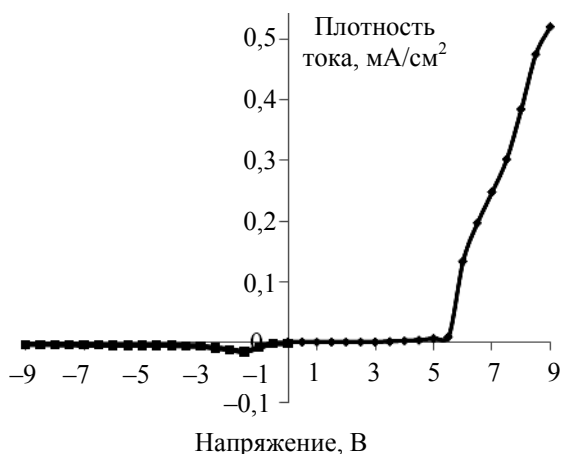


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика анодированных тонких пленок алюминия (80 В, 10°C, 0,3 М H₂C₂O₄) в 3%-ном растворе NaCl

С помощью профелометрических измерений установлено, что наноструктурированные алюминиевые пленки, полученные после травления анодного оксида алюминия, характеризуются шероховатостью $R_z = 70,6$ нм, и максимальная глубина проникновения алмазного щупа — 30 нм.

Спектрофотометрическим методом установлено, что полученные наноструктурированные пленки алюминия обеспечивают оптическое пропускание в видимой области спектра на уровне 40–70% (рис. 5). Наибольшее оптическое пропускание наблюдается для пленок, полученных при использовании анодирования алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 80 В и температуре 10°C. Показано, что уменьшение напряжения с 80 до 50 В

проводит к существенному понижению пропускательной способности образцов, это может быть связано с разупорядочением профилированной алюминиевой структуры.

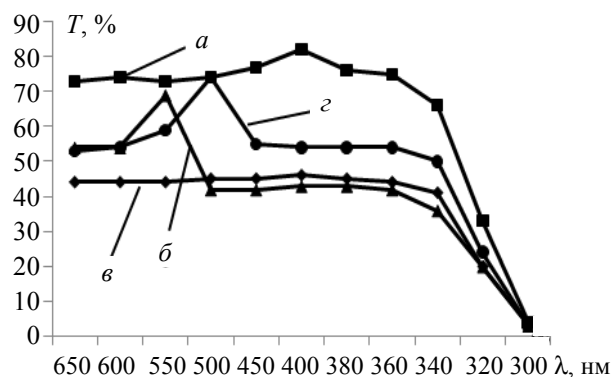


Рис. 5. Спектры оптического пропускания образца после травления: *a* — наноструктурированная сетка алюминия, полученная анодированием при 80 В и 10°C; *б* — наноструктурированная сетка алюминия, полученная анодированием при 50 В и 10°C; *в* — наноструктурированная сетка алюминия, полученная анодированием при 60 В и 10°C; *г* — наноструктурированная сетка алюминия, полученная анодированием при 80 В и 15°C

Выводы. Проведенные эксперименты по получению наноструктурированных алюминиевых пленок с использованием процесса самоорганизованного роста пористых, упорядоченных оксидных пленок при анодировании металлов показали, что повышение напряжения анодирования от 50 до 80 В при повышении температуры от 10 до 15°C приводит к увеличению характерных размеров профилированной структуры от 98 до 213 нм и повышению ее геометрической однородности. Наиболее благоприятные условия анодирования в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 80 В и температуре 10°C обеспечивают получение нанопрофилируемой алюминиевой пленки, характеризующейся шероховатостью 70,6 нм и оптическим пропусканием видимой области спектра 70%. Полученные наноструктурированные пленки алюминия имеют перспективы использования при производстве «умных» стекол, электрооптических устройств памяти, дисплейной техники различного назначения.

Литература

1. Мухин И. А. Развитие жидкокристаллических мониторов // Телевидение и радиовещание. 2006. № 4(48). С. 71–73.
2. Самарин А. В. Жидкокристаллические дисплеи: схемотехника, конструкция, применение. М.: 2002. 310с.
3. Фогель В. А. Электрохимический метод контроля защитных пленок // Электронная техника. 1971. Сер. 2, Полупроводниковые приборы. Вып. 1 (58). С. 87–93.

References

1. Mukhin I. A. Development of liquid-cristal monitors. *Televidenie i radioveshchanie* [Television and broadcast]. 2006, no. 4(48), pp. 71–73 (In Russian).
2. Samarin A. V. *Zhidkokristallicheskie displei: skhemitekhnika, konstruktsiya, primeneniye* [LSDs: circuit design, construction, use]. Moscow, 2002. 310 p.
3. Fogel' V. A. Electrochemical method of control of protective tape. *Yelektronnaya tekhnika* [Electronic technique], 1971, ser. 2, Poluprovodnikovye pribory, vol. 1 (58), pp. 87–93 (In Russian).

Информация об авторах

Письменная Александра Сергеевна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: new260693@bk.ru

Черник Александр Александрович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии электрохимических процессов и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alexachernik@belstu.by

Жилинский Валерий Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии электрохимических процессов и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhilinski@yandex.ru

Богомазова Наталья Валентиновна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии электрохимических процессов и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nbogom@belstu.by

Безбородов Владимир Степанович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_bezborodov@belstu.by

Information about the authors

Pismenskaya Aleksandra Sergeevna – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: new260693@bk.ru

Chernik Aleksandr Aleksandrovich – PhD, Chemistry Assistant Professor, Head of the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexachernik@belstu.by

Zhylinski Valery Viktorovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhilinski@yandex.ru

Bogomazova Natal'ya Valentinovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nbogom@belstu.by

Bezborodov Vladimir Stepanovich – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_bezborodov@belstu.by

Поступила 19.02.2016