

多孔阳极氧化铝膜 EIS 阻抗谱研究

贺格平¹, 梁燕萍², 刘男²

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055;

2. 西安电子科技大学理学院, 陕西 西安 710071)

[摘要] 为进一步研究多孔氧化铝膜的结构和性能, 采用电化学综合分析仪测量并分析不同工艺条件下所制备的阳极氧化铝膜的电化学交流阻抗 EIS 图谱, 建立了不同工艺条件下制备的阳极氧化铝膜的等效电路模型。结果表明: 在草酸、磷酸电解液中形成的阳极氧化铝膜是多孔双层膜。在硫酸电解液中形成的直流阳极氧化铝膜的等效电路中无多孔层信息。采用直流、交流和脉冲不同电源方式, 在不同电解液中制备的氧化铝膜的 EIS 阻抗谱各不相同, 所模拟的等效电路也有所不同。

[关键词] 阳极氧化铝膜; EIS; 等效电路

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0009-03

Study on the EIS of Porous Anodic Alumina Membranes

HE Ge-ping¹, LIANG Yan-ping², LIU Nan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055,

China; 2. Science School, Xi'an Electronic Science and Technology University, Xi'an 710071, China)

[Abstract] In order to further study the fabrics and properties of porous anodic alumina membranes, EIS of anodic alumina membranes formed on different technical conditions were measured and analyzed by electrochemistry synthetic analysis instrument. The equivalent circuit models corresponding to these anodic alumina membranes were established. The result shows that the anodic alumina membranes produced in oxalic acid or phosphoric acid electrolyte are porous double-layer films. The equivalent circuit models of the anodic alumina membrane made via direct current electrical source in vitriol electrolyte have't the information of porous layer. Since EIS of anodic alumina membranes are different formed in different electrolytes and by different DC, AC and impulse electrical sources, so the equivalent circuit models simulates according to them made some differences.

[Key words] Porous anodic alumina membranes; EIS; Equivalent circuit models

0 引言

交流阻抗法是采用一个小振幅的正弦电流信号对一稳定的电极系统进行激励, 相应地从被测电极和参比电极之间就输出相同角频率的正弦电压响应信号, 得到电极系统的频率响应函数。电极系统的电化学阻抗谱 EIS (electrochemical impedance spectroscopy) 就是在一系列不同角频率下测得一组这种频率响应函数值。EIS 能比较真实地反映电极系统的电化学性能, 可判断出电化学过程包含几个子过程, 并依据对应于各个子过程的阻抗谱特征研究相应子过程的动力学特征^[1]。EIS 这种研究电极反应动力学和电极界面现象的方法, 在电化学研究中发挥着愈来愈大的作用。本文就是测试并分析不同体系形成的阳极氧化铝膜的 EIS 图谱特性, 模拟出不同工艺条件下所成膜的等效电路模型, 有助于对阳极氧化铝膜结构和性能的研究。

1 试验内容

1.1 不同工艺条件下制备阳极氧化铝膜

用阳极氧化法制备氧化铝膜, 试验装置如图 1 所示。

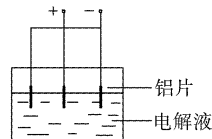


图1 阳极氧化铝膜制备装置

Figure 1 Installation sketch of forming anodic alumina membranes

试验所用的纯铝箔试样先碱洗除油, 再抛光, 然后在如下工艺条件下制备阳极氧化铝膜^[2-4]:

1) 在 25℃、电流密度 2A/dm²、15% H₂SO₄ 溶液、氧化时间 30min 的条件下, 采用直流、交流、脉冲不同电源方式制备阳极氧化铝膜。

2) 在 25℃、电流密度为 2.0A/dm²、电源为直流、氧化时间为 30min 的条件下, 采用 15% H₂SO₄ 溶液、3% H₂C₂O₄ 溶液、4% H₃PO₄ 溶液不同氧化体系制备阳极氧化铝膜。

3) 在电源为直流、15% H₂SO₄ 溶液氧化体系的条件下, 采

[收稿日期] 2007-07-12

[作者简介] 贺格平 (1970-), 男, 陕西富平人, 硕士, 讲师, 主要从事材料表面改性的研究。

用下列不同电流密度、氧化时间、溶液温度制备阳极氧化铝膜:
(1) 25℃、氧化时间为 30min 的条件下,分别采用 1.0、3.0 A/dm² 不同的电流密度;(2) 25℃、电流密度为 2.0 A/dm² 的条件下,分别采用 30、20min 不同的氧化时间;(3) 电流密度为 2.0 A/dm²、氧化时间为 30min 的条件下,分别采用 25、35℃ 不同的温度。

1.2 不同工艺条件氧化铝膜 EIS 阻抗特性测试

用电化学测试系统(包括 TD3691 型恒电位仪、TD1250 频率响应分析仪),采用三电极体系,以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,测定不同工艺条件下形成的阳极氧化铝膜试样在 NaCl 溶液(NaCl 质量分数为 3.5%)中的复数交流阻抗,测试频率范围 0.1 Hz ~ 60 kHz,交流信号幅值 1 V。试样用石蜡进行涂封,用丙酮除去氧化膜开口处未刮净的石蜡,暴露面的尺寸约为 5 mm × 5 mm。试验装置如图 2 所示。

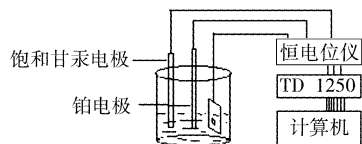


图 2 测量交流阻抗谱试验装置

Figure 2 Experimental installation sketch for EIS measure

2 结果及分析

2.1 氧化铝膜 EIS 阻抗特性

采用不同电源形成的氧化铝膜的电化学阻抗谱 Nyquist 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,不同电源方式制备的氧化铝膜的电化学阻抗谱 Nyquist 图不尽相同。直流、交流制备的氧化铝膜的谱图是一个半径较大的半圆弧,仅表达了氧化铝膜阻挡层的部分信息;脉冲电源方式制备的氧化铝膜的电化学阻抗谱 Nyquist 图分别表达了阻挡层和多孔层的一些信息^[5],表现在图中为高频区半圆弧半径和低频区直线。

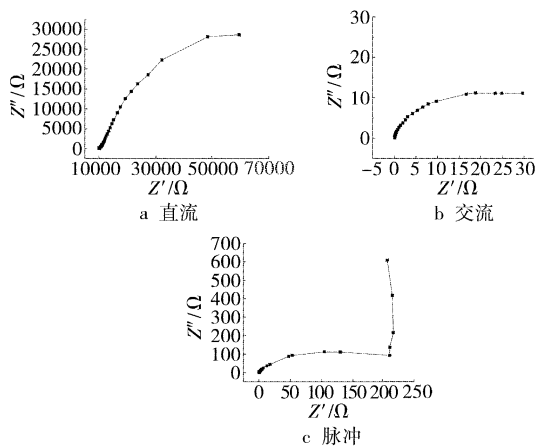


图 3 不同电源方式所得氧化铝膜的 EIS 阻抗谱 Nyquist 图

Figure 3 The EIS Nyquist diagrams of alumina membranes produced by different electrical sources

图 4 为在硫酸、草酸、磷酸不同体系中制备的氧化铝膜的电化学阻抗谱 Nyquist 图。从图 4 中可以看到,不同电解液制备的氧化铝膜的电化学阻抗谱 Nyquist 图差异很大。在硫酸溶液中制备的氧化铝膜的 Nyquist 图出现 1 个容抗弧和 1 段半径很大的

圆弧;在草酸中制备的氧化膜在阻抗平面图上呈现 2 个容抗弧;而在磷酸中制备的氧化膜 Nyquist 图上呈现了 1 个大容抗弧和 1 个感抗弧,表现出明显的感抗部分可能是由于在 Cl⁻ 富集的孔蚀活性点,氧化膜的溶解速度远比在正常状态下氧化膜的溶解速度快得多,也就是说孔蚀活性点处的法拉第导纳要比电极其余表面部分的法拉第导纳大得多^[6]。交流阻抗谱 Nyquist 图上都出现了半径不同的 2 段圆弧,这说明了铝经过阳极氧化处理后形成的氧化膜间存有界面,即可知是双层膜。

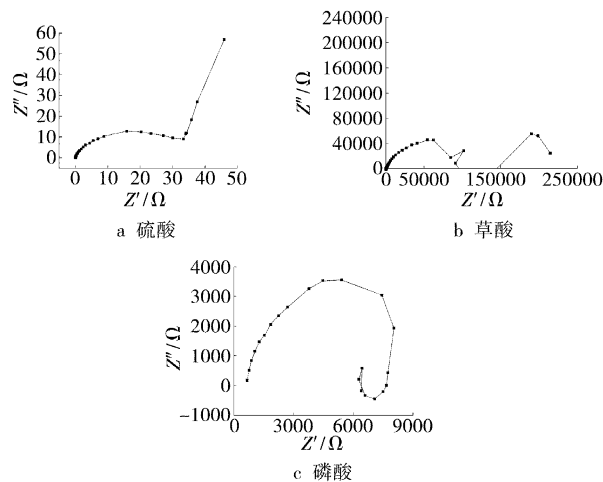


图 4 不同电解液中所制备氧化铝膜的电化学阻抗谱 Nyquist 图

Figure 4 The EIS Nyquist diagrams of alumina membranes produced by different electrolytes

图 5 是在硫酸体系中,采用不同电流密度制备的氧化铝膜的电化学阻抗谱 Nyquist 图。由图 5 可知,1 A/dm² 和 3 A/dm² 两个电流密度下氧化膜的电化学阻抗谱十分相似,存在 1 个半圆弧,即只显示了阻抗层的部分信息。这可能是由于多孔层内的电解液电导率太高,表现的阻抗太低。此外,图中还表达了另外一个信息,即两图虽外形很相似,但数值相差较大,这可能是由阻挡层厚度的不同引起的,阻挡层厚度与氧化电压有关,在不同的电流条件下制备出不同膜厚的氧化膜。

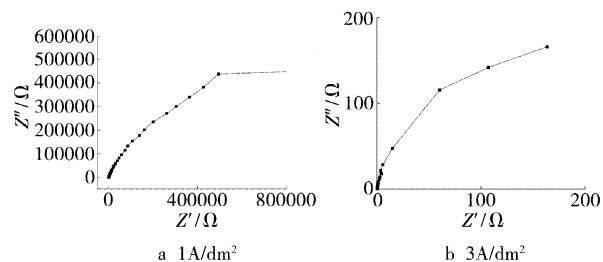


图 5 不同电流密度下所得氧化铝膜的电化学阻抗谱 Nyquist 图

Figure 5 The EIS Nyquist diagrams of alumina membranes formed by different current density

在 25℃、15% 的硫酸体系中,采用直流电源、电流密度 2 A/dm² 进行阳极氧化,不同时间下制备的氧化铝膜的电化学阻抗谱 Nyquist 图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,氧化 20min 和 30min 得到的氧化铝膜的电化学阻抗谱也很相似,但表现出值不同以及半圆弧的半径不同,这也可能是由阻挡层的厚度不同导致的。

在不同溶液温度、15% 的硫酸体系中,用电流密度 2 A/dm²

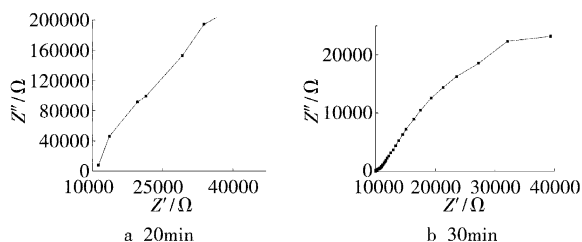


图6 不同氧化时间下制备的氧化铝膜电化学阻抗谱 Nyquist 图
Figure 6 The EIS Nyquist diagrams of alumina membranes formed by different anodic time

的直流电源进行阳极氧化 30min, 制备的氧化铝膜的电化学阻抗谱 Nyquist 图见图 7。从图中我们可以看出, 电解液温度对阳极氧化铝膜的电化学阻抗谱图略有影响。35℃ 电解液中得到的氧化铝膜电化学阻抗谱 Nyquist 图中表现出高频区的 1 个半径较小的半圆弧, 在低频区呈现出类似于斜率为 1 的直线。25℃ 电解液中制备的氧化铝膜阻抗谱图只表现为 1 个半径较大的圆弧。

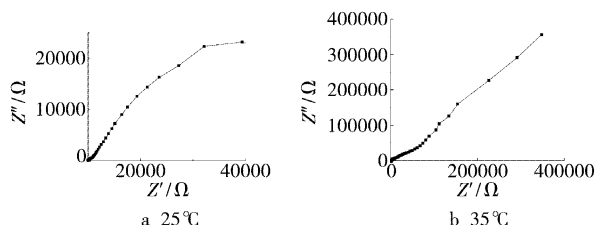


图7 不同温度下制备的氧化铝膜电化学阻抗谱 Nyquist 图
Figure 7 The EIS Nyquist diagrams of alumina membranes formed by different temperature

2.2 氧化铝膜等效电路的建立

阳极氧化铝膜是由厚的多孔层和薄的致密阻挡层组成, 而且多孔层部分由孔和孔壁组成。氧化膜的多孔层和阻挡层都能分别用串联或并联的电阻和电容等元件组成的等效电路来描述其电化学行为。用 R_p 、 C_p 和 L 表示多孔层的电阻、电容和电感, 用 R_b 和 C_b 表示阻挡层的电阻和电容, 用 R_s 来表示溶液的电阻。由 2.1 中所得的电化学阻抗谱 Nyquist 图可推测出在不同氧化体系中形成的氧化铝膜的等效电路, 见图 8。不同电源方式所得氧化铝膜的等效电路如图 9 所示。

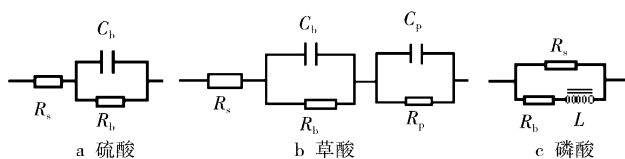


图8 不同电解质溶液中制备的氧化铝膜的等效电路模型
Figure 8 Equivalent circuit models of alumina membranes produced in different electrolytes

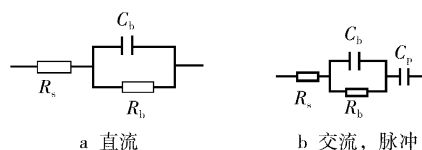


图9 不同电源方式制备的氧化铝膜的等效电路模型
Figure 9 Equivalent circuit models of alumina membranes produced by different electrical sources

3 结 论

1) 采用不同电源方式, 在不同电解液中制备的氧化铝膜的阻抗谱各不相同, 阻抗谱反映出的阻挡层和多孔层的信息不同, 所模拟的等效电路也不同, 这有助于对氧化铝膜层结构和性能的研究。

2) 在草酸、磷酸电解液中所制备的氧化膜的电化学阻抗谱图上, 都出现了半径不同的 2 段容抗或感抗弧, 说明铝经过阳极氧化处理后形成的氧化膜间存有界面, 氧化铝膜是双层膜。

3) 氧化电流、溶液温度影响硫酸中铝直流阳极氧化膜的厚度, 但此阳极氧化膜试样的交流阻抗谱图只呈现出 1 个对应阻挡层信息的容抗弧, 等效电路中无多孔层信息。

[参 考 文 献]

- [1] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 1-5
- [2] 朱祖芳. 脉冲技术在铝合金硬质阳极氧化中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2002, 27(6): 22-26
- [3] 安成强, 崔作兴, 袁艳. 铝阳极氧化厚膜的制备工艺研究[J]. 表面技术, 2002, 31(1): 31-32
- [4] 许岩, 旷亚非, 曾凌三. 铝在磷酸体系中复合阳极氧化研究[J]. 电镀与涂饰, 2000, 20(2): 35-37
- [5] Mansfield F, Chen C, Breslin C B, et al. Sealing of anodized aluminum alloys with rare earth metal salt solutions[J]. Electrochem. Soc, 1998, 145(8): 2792-2798
- [6] 李淑英, 王华, 马力. 微孔阳极氧化铝膜的制备及膜的耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2000, 29(4): 9-11

专利名称: 一种减少金属线 Al 空洞的金属线溅射膜工艺

专利申请号: 200310108273. X 公开号: CN1540030

申请日: 2003-10-30

公开日: 2004-10-27

申请人: 上海集成电路研发中心有限公司; 上海华虹(集团)有限公司

本发明属于半导体集成电路制造工艺技术领域, 具体涉及一种金属线溅射膜工艺。为了有效地解决金属线 Al 空洞问题, 本发明在溅射完 Al 后, 不溅射 Ti, 用 N_2 等离子体处理 Al 表面, 使其表面形成一层薄的 AlN 膜(缓解 Al 和 TiN 之间的应力), 而后直接溅射 TiN 膜, 金属层结构为 Ti/TiN/Al/AlN/TiN; 刻蚀后金属线无需退火, 在进行层间膜通孔刻蚀时, 将 Al 上层表面的 AlN 完全刻掉。该工艺在流程上与 Ti/TiN/Al/AlN/TiN 溅射完全兼容, 无需新的投资。本发明工艺简单, 操作方便, 产量高, 非常适用于大生产。新的金属层结构有效地减少了 Al 空洞的产生, 提高了互连的可靠性, 同时也提高了成品率。