

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.02.009

电子器件功率模块用铝基板草酸阳极氧化工艺参数优化

杜相如^{1*}, 付巍²

(1. 山西工程职业学院, 山西 太原 030009; 2. 中北大学 电气与控制工程学院, 山西 太原 030000)

摘要: 采用草酸阳极氧化工艺对电子器件功率模块用铝基板进行表面处理, 并考察了电解液温度、电流密度和氧化时间对氧化膜的厚度及腐蚀失重的影响。结果表明: 电流密度从 1 A/dm^2 增加到 3 A/dm^2 , 氧化时间从 35 min 延长到 75 min, 氧化膜厚度都呈先增加后降低的趋势并且伴随着腐蚀失重先降低后增加。采用单一变量法得到铝基板草酸阳极氧化的最佳工艺参数为: 电解液温度 25°C 、电流密度 2 A/dm^2 、氧化时间 55 min。在最佳工艺参数下生成的氧化膜完整且均匀, 呈蜂窝状多孔结构, 厚度达到 $18.2 \mu\text{m}$ 且腐蚀失重最低, 为 2.72 mg/cm^2 , 能对铝基板起到良好的腐蚀防护作用。

关键词: 草酸阳极氧化; 铝基板; 电解液温度; 电流密度; 氧化时间

中图分类号: TN41

文献标识码: A

Optimization of Process Parameters for Oxalic Acid Anodic Oxidation of Aluminum Substrates for Electronic Devices Power Module

DU Xiangru^{1*}, FU Wei²

(1. Shanxi Engineering Vocational College, Taiyuan 030009, China; 2. School of Electrical and Control Engineering, North University of China, Taiyuan 030000, China)

Abstract: Aluminum substrate for electronic devices power module was treated by oxalic acid anodic oxidation, and the influences of electrolyte temperature, current density and oxidation time on the thickness and corrosion weight loss of the oxidation films were investigated. The results showed that as the electrolyte temperature increased from 15°C to 35°C , the current density increased from 1 A/dm^2 to 3 A/dm^2 and the oxidation time prolonged from 35 min to 75 min, the thickness of oxidation films increased at first and then decreased, and decreased first and then increased with corrosion weight loss. The optimal process parameters for oxalic acid anodic oxidation of aluminum substrates were obtained by single variable method as follows: electrolyte temperature 25°C , current density 2 A/dm^2 , oxidation time 55 min. And the oxidation film formed under the optimal process parameters was complete and uniform, with a honeycomb porous structure. The thickness of optimal oxidation film reached $18.2 \mu\text{m}$ and the corrosion weight loss was the lowest of 2.72 mg/cm^2 , it could play a good role in the corrosion protection of aluminum substrates.

Keywords: oxalic acid anodic oxidation; aluminum substrates; electrolyte temperature; current density; oxidation time

收稿日期: 2021-04-19

修回日期: 2021-05-14

通信作者: 杜相如(1975—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向: 电子技术、功能材料等, email: edu1400du@126.com

基金项目: 国家级职业教育教师教学创新团队 2020 课题研究项目(YB2020010302)

铝基板是电子器件功率模块的关键零部件之一,其主要功能是实现元器件之间的电绝缘^[1-2]。随着电子器件功率模块向着微型化、高度集成化等方向发展,对铝基板的电绝缘性能提出了更高要求。为了更好地满足应用要求,对铝基板进行表面处理已成为首选措施。在工业中常采用硫酸阳极氧化工艺对铝基板进行表面处理,能够生成一层不导电且耐高温隔热的阳极氧化膜,赋予铝基板表面良好的电绝缘特性。然而,硫酸阳极氧化工艺尚存在一些问题,比如硫酸电解液对阳极氧化膜的溶解作用较强,导致容易开裂使其性能不稳定,同时也会降低铝基板的疲劳强度^[3-8]。

草酸阳极氧化工艺虽然不如硫酸阳极氧化工艺应用广泛,但草酸电解液对阳极氧化膜的溶解作用较弱使其不易开裂,有利于保持良好的电绝缘特性,同时也不影响铝基板的疲劳强度^[9-12],因此在铝基板表面处理中的应用前景值得期待,研究铝基板草酸阳极氧化工艺具有重要意义。笔者采用草酸阳极氧化工艺对电子器件功率模块用铝基板进行表面处理,并考察电解液温度、电流密度和氧化时间对阳极氧化膜性能的影响,旨在对铝基板草酸阳极氧化工艺参数进行优化。

1 实验

1.1 材料

实验选用48 mm×25 mm×2.2 mm的铝基板,按照如下流程进行前处理:抛光→丙酮超声波清洗→水洗→碱洗(质量浓度45 g/L的氢氧化钠溶液,60℃)→水洗→浸蚀(体积分数30%的氢氟酸)→水洗→出光(体积分数20%的硝酸)→水洗→吹干。

1.2 草酸阳极氧化

使用草酸电解液,由分析纯草酸和去离子水按照一定比例配成,其中草酸的质量浓度为50 g/L。电解液温度分别控制在15、20、25、30、35℃,阳极氧化的电流密度设为1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 A/dm²,氧化时间分别为35、45、55、65、75 min。采用单一变量法,对电解液温度、电流密度和氧化时间进行优化。

1.3 氧化膜性能测试

采用德国卡尔·蔡司股份公司的EV018型扫描电子显微镜观察氧化膜的微观形貌,并用北京时代创合科技有限公司的TT260型涡流测厚仪测量氧化膜的厚度,每个试样各测5个点(呈十字交叉形分

布),取平均值。

依照GB/T 10125-2012进行铜盐加速乙酸盐雾实验,先配制质量浓度50 g/L的氯化钠溶液,然后加入0.26 g/L氯化铜,调节溶液pH在3.0~3.3范围内,实验环境温度控制在(50±2)℃。采用上海精科天美仪器有限公司的FA2004B型精密天平测定盐雾实验前后试样的质量,分别用 $m_{前}$ 、 $m_{后}$ 表示,试样表面积用 S 表示,氧化膜的腐蚀失重 $\Delta m=(m_{前}-m_{后})/S$ 。采用上海辰华仪器有限公司的CHI760型电化学工作站测试氧化膜的极化曲线,腐蚀介质为质量浓度3.5 g/L的氯化钠溶液,三电极体系采用常规配置。在开路电位下进行测试,扫描速率为1 mV/s。根据测得的极化曲线,采用塔菲尔外推法得到氧化膜的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})。

2 结果与讨论

2.1 电解液温度对氧化膜厚度及腐蚀失重的影响

电流密度2.0 A/dm²、氧化时间55 min保持不变的前提下,考察电解液温度对氧化膜厚度及腐蚀失重的影响,结果如图1、2所示。由图1和图2可知,随着电解液温度从15℃升高到35℃,氧化膜厚度先增加后降低的同时伴随着腐蚀失重先降低后增加,当电解液温度为25℃时,氧化膜最厚(18.2 μm)且腐蚀失重最低(2.72 mg/cm²),说明其耐腐蚀性能良好。这是由于较厚的氧化膜能够延长腐蚀介质向其内部渗透扩散的路径,使腐蚀阻力增大,承受腐蚀的能力增强。但继续提高电解液温度,由于氧化膜遭受的溶解程度加重,导致厚度降低,承受腐蚀的能力减弱,因此腐蚀失重呈增加的趋势。

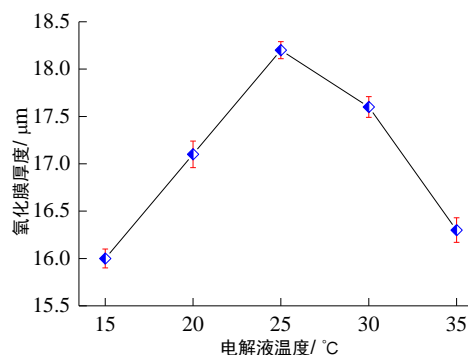


图1 电解液温度对氧化膜厚度的影响

Fig.1 Influence of electrolyte temperature on the thickness of oxidation films

2.2 电流密度对氧化膜厚度及腐蚀失重的影响

在电解液温度 25 ℃、氧化时间 55 min 保持不变的前提下,考察电流密度对氧化膜厚度及腐蚀失重的影响,结果如图 3、4 所示。由图 3 和图 4 可知,随着电流密度从 1.0 A/dm² 增加到 3.0 A/dm²,氧化膜厚度先增加后降低的同时也伴随着腐蚀失重先降低后增加。这是由于在一定范围内提高电流密度使生成氧化膜的速度快于溶解速度,表现为氧化膜厚度逐渐增加,承受腐蚀介质侵蚀的能力增强,因此腐蚀失重降低。但当电流密度超出该范围,继续提高电流密度会增强电场的助溶作用^[13],使得氧化膜遭受更大程度的溶解,因此厚度降低,腐蚀失重增加。

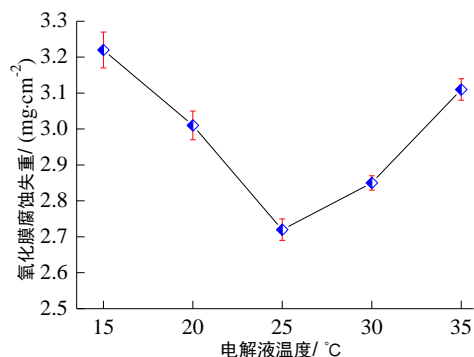


图 2 电解液温度对氧化膜腐蚀失重的影响

Fig.2 Influence of electrolyte temperature on the corrosion weight loss of oxidation films

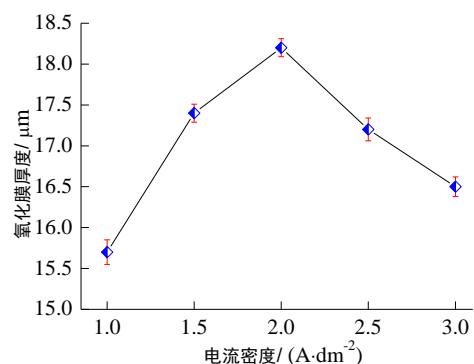


图 3 电流密度对氧化膜厚度的影响

Fig.3 Influence of current density on the thickness of oxidation films

2.3 氧化时间对氧化膜厚度及腐蚀失重的影响

电解液温度 25 ℃、电流密度 2.0 A/dm² 保持不变的前提下,考察氧化时间对氧化膜厚度及腐蚀失重的影响,结果如图 5、6 所示。由图 5 可知,随着氧化时间从 35 min 延长到 75 min,氧化膜厚度的变化趋势与随着电解液温度升高及电流密度增加的变化

趋势相同。在一定范围内延长氧化时间使成膜过程持续进行,且生成氧化膜的速度快于溶解速度,因此厚度逐渐增加。但氧化膜不会无限制的增厚^[14-15],当厚度达到极限值,继续延长氧化时间会使氧化膜持续的遭受腐蚀介质侵蚀而厚度降低。由图 6 可知,随着氧化时间从 35 min 延长到 75 min,氧化膜腐蚀失重的变化趋势也与随着电解液温度升高及电流密度增加的变化趋势相同。在一定范围内延长氧化时间使氧化膜承受腐蚀介质侵蚀的能力增强,因此腐蚀失重降低。但当氧化时间超出该范围,继续延长氧化时间使氧化膜不再增厚反而持续的遭受侵蚀,因此腐蚀失重增加。

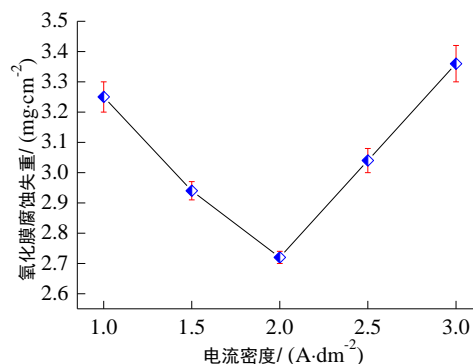


图 4 电流密度对氧化膜腐蚀失重的影响

Fig.4 Influence of current density on the corrosion weight loss of oxidation films

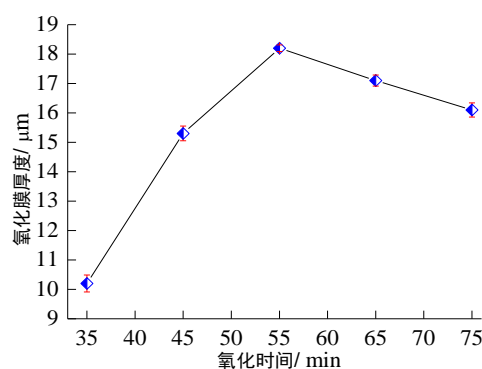


图 5 氧化时间对氧化膜厚度的影响

Fig.5 Influence of oxidation time on the thickness of oxidation films

综合以上分析,在本文实验条件下,电解液温度 25 ℃、电流密度 2.0 A/dm²、氧化时间 55 min 时,氧化膜最厚且腐蚀失重最低,其耐腐蚀性能良好,因此得到了铝基板草酸阳极氧化的最佳工艺参数,生成的氧化膜称为最佳氧化膜。

2.4 最佳工艺参数验证

图7、8所示分别为铝基板及最佳氧化膜的宏观形貌、微观形貌。由图7可见,草酸阳极氧化后铝基板表面呈灰色略微泛黄,其光泽度降低,但成膜完整且均匀。由图8可见,铝基板表面较平整,附着的自然氧化膜被去除。最佳氧化膜呈蜂窝状多孔结构,孔洞排列整齐,大小基本一致(孔径约20 nm)。通过对比图8(a)和8(b),证实了在最佳工艺参数下生成的氧化膜完整且均匀。

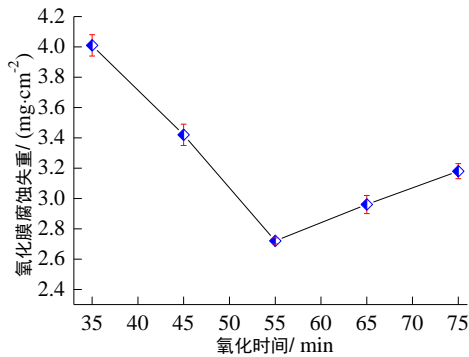
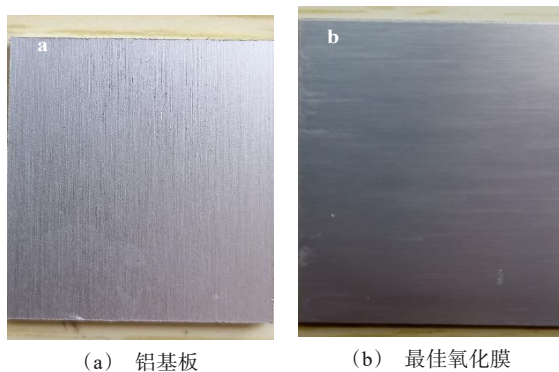


图6 氧化时间对氧化膜腐蚀失重的影响

Fig.6 Influence of oxidation time on the corrosion weight loss of oxidation films



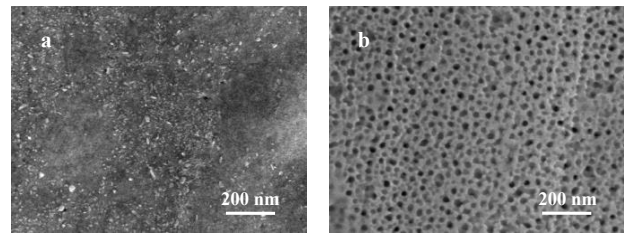
(a) 铝基板 (b) 最佳氧化膜

图7 铝基板及最佳氧化膜的宏观形貌

Fig.7 Macro-morphology of aluminum substrate and optimal oxidation film

为了验证采用单一变量法得到的最佳工艺参数是否准确可靠,进一步分析了最佳氧化膜的极化曲线,并随机选取电流密度2.5 A/dm²、电解液温度25℃、氧化时间55 min时生成的氧化膜(称为对比氧化膜1)和电解液温度20℃、电流密度2.0 A/dm²、氧化时间65 min时生成的氧化膜(称为对比氧化膜2)作为对比试样。

图9所示为不同氧化膜的极化曲线,表1所示为根据极化曲线得到的腐蚀电位和腐蚀电流密度。由图9和表1可见,最佳氧化膜的腐蚀电位更正,相比于对比氧化膜1和对比氧化膜2分别正移了55 mV、29 mV,腐蚀电流密度也更低,相比于对比氧化膜1和对比氧化膜2分别降低了约45%、32%,这说明最佳氧化膜的腐蚀倾向更弱且腐蚀速率更低,展现出良好的阻挡腐蚀介质并延缓腐蚀介质与铝基板接触的能力,从而对铝基板起到良好的腐蚀防护作用,这也证实了采用单一变量法得到的最佳工艺参数准确可靠。



(a) 铝基板 (b) 最佳氧化膜

图8 铝基板及最佳氧化膜的微观形貌

Fig.8 Micro-morphology of aluminum substrate and optimal oxidation film

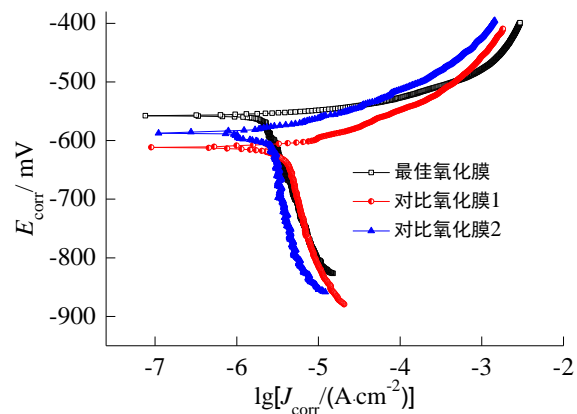


图9 不同氧化膜的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of different oxidation films

表1 根据极化曲线得到的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Tab.1 Corrosion potential and corrosion current density obtained according to the polarization curves

不同氧化膜	腐蚀电位/mV	腐蚀电流密度/(A·cm ⁻²)
最佳氧化膜	-557.3	2.12×10 ⁻⁶
对比氧化膜1	-612.3	3.85×10 ⁻⁶
对比氧化膜2	-586.6	3.11×10 ⁻⁶

3 结论

(1)随着电解液温度升高(15~35 ℃)、电流密度增加(1.0~3.0 A/dm²)及氧化时间延长(35~75 min),氧化膜厚度都呈先增加后降低的趋势并且伴随着腐蚀失重先降低后增加,铝基板草酸阳极氧化的最佳工艺参数为:电解液温度 25 ℃、电流密度 2.0 A/dm²、氧化时间 55 min。

(2)单一变量法得到的草酸阳极氧化的最佳工艺参数准确可靠,在最佳工艺参数下生成的氧化膜最厚且腐蚀失重最低,其耐腐蚀性能良好,能对铝基板起到良好的腐蚀防护作用。

参考文献

- [1] 王勇涛,张军,徐文.高导热阳极氧化铝陶瓷膜铝基板的研制[J].绝缘材料,2015,48(8):19-22.
Wang Y T, Zhang J, Xu W. High thermal conductive MCPCB based on anodized oxide aluminum film [J]. Insulating Materials, 2015, 48(8): 19-22 (in Chinese).
- [2] 王焕.智能功率模块用铝基板微弧氧化工艺研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [3] 张国元.铝基板表面氧化膜的制备及其绝缘导热性能研究[D].西安:西安理工大学,2019.
- [4] Dukhnovskii M P, Vedenev A S, Gudkov V A, et al. Nanostructured layers of anodic aluminum oxide on insulating substrates [J]. Journal of Communications Technology and Electronics, 2012, (57): 91-94.
- [5] Qiao N N, Nong Y L, Liang Y. Heterogeneous catalyst of porous anodic aluminum oxide with Al substrate supported metal nanoparticles [J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 225(1): 458-463.
- [6] 黄凯龄,陈冠刚,麦东厂,等.铝基板阳极氧化膜工艺及影响其绝缘性的因素[J].印制电路信息,2019,27(4): 28-32.
Huang K L, Chen G G, Mai D C, et al. Anodic oxidation process and influential factors to insulated function of anodic oxidation film [J]. Printed Circuit Information, 2019, 27(4): 28-32 (in Chinese).
- [7] Sun C X, Hao S Z, Wang Z J, et al. Rapid fabrication of iridescent alumina films supported on an aluminium substrate by high voltage anodization [J]. Optical Materials, 2020, (104): 109937.
- [8] 王帅星,赵晴,杜楠,等.铈盐对铝合金硼酸-硫酸阳极氧化膜的封闭效应[J].中国有色金属学报,2012,22(4): 1132-1141.
Wang S X, Zhao Q, Du N, et al. Sealing effect of cerium salt on boric-sulfuric acid anodic film of aluminum alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1132-1141 (in Chinese).
- [9] 任雅勋.铝及其合金常温草酸绝缘阳极氧化工艺[J].材料保护,2002,35(9): 31-32.
Ren Y X. Oxalic acid insulation anodizing of aluminum and its alloy at room temperature [J]. Journal of Materials Protection, 2002, 35(9): 31-32 (in Chinese).
- [10] 刘莉,张鲲,熊辉辉,等.阳极氧化工艺对 6061 铝合金草酸氧化膜耐磨耐蚀性的影响[J].材料热处理学报,2015,36(11):225-232.
Liu L, Zhang K, Xiong H H, et al. Effect of anodizing process on corrosion and wear resistance of 6061 alloy anodic oxide films formed in oxalic acid [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(11): 225-232 (in Chinese).
- [11] Yang Y S, Cheng J, Liu S L, et al. Effect of NaAlO₂ sealing on corrosion resistance of 2024 aluminum alloy anodized film [J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(1): 120-127.
- [12] Abdullah M M, Jamaludin L, Razak R A, et al. Effect of concentration of oxalic acid on the synthesis of porous anodic alumina (PAA) on aluminum alloy AA6061 [J]. Materials Science Forum, 2016, (857): 281-285.
- [13] 周雅,周佳,江溢民.2024-T3 铝合金硫酸、草酸和酒石酸常温硬质氧化工艺[J].材料保护,2012,45(2): 45-48.
Zhou Y, Zhou J, Jiang Y M. Technology for room-temperature hard anodizing of aluminum alloy in mixed electrolyte consisting of sulfuric acid-oxalic acid-tartaric acid [J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45(2): 45-48 (in Chinese).
- [14] 吴璐莹.压铸铝合金环保型阳极氧化膜的制备与性能研究[D].广州:华南理工大学,2010.
- [15] 王海潮,彭乔,王啸宇.铝阳极氧化膜极限厚度的研究及氧化膜微观结构的表征[J].材料保护,2006,39(7): 17-19.
Wang H C, Peng Q, Wang X Y. Limit thickness of aluminum anodic oxidation film and its microstructure [J]. Journal of Materials Protection, 2006, 39(7): 17-19 (in Chinese).