



## 低孔隙率阳极氧化铝膜的制备及其高绝缘特性

彭 蓉<sup>1</sup>, 杨武霖<sup>1,2</sup>, 符立才<sup>1</sup>, 朱家俊<sup>1</sup>, 李德意<sup>1</sup>, 周灵平<sup>1,2</sup>

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;

2. 湖南大学 湖南省喷射沉积技术重点实验室, 长沙 410082)

**摘 要:** 采用恒流阳极氧化法, 制备出低孔隙率高绝缘特性的阳极氧化铝膜(AAO 膜), 研究乙二醇(EG)对 AAO 膜显微结构及其绝缘性能的影响。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及绝缘性能测试仪对 AAO 膜的物相组成、显微形貌及其绝缘性能进行测试表征。结果表明, 当 EG 体积分数为 40%时, 可获得孔隙率为 1.0%的 AAO 膜, 此时 AAO 膜绝缘电阻率达到最高值  $5.4 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ; 当 EG 体积分数为 50%时, AAO 膜的击穿场强达到最优值  $44.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。草酸电解液中添加有机物 EG 可极大地降低 AAO 膜多孔层孔隙率, 提高阻挡层厚度, 大幅度提升 AAO 膜的绝缘性能。

**关键词:** 阳极氧化铝; 有机物; 低孔隙率; 绝缘性能

**文章编号:** 1004-0609(2018)-05-0964-07

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

随着电子行业的快速发展, 金属铝基板以其高热导率及机械易加工性在电子封装基板中得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。为了保证电子元器件能够正常工作, 需对金属铝基板进行绝缘化处理。目前, 铝基板表面绝缘化的方法主要有物理气相沉积<sup>[4-6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7-8]</sup>及阳极氧化法<sup>[9-10]</sup>。阳极氧化法相比于其他方法, 所需工艺设备简单, 成本较低, 易实现规模化批量生产, 其制备的薄膜与基体附着力较好, 耐磨损性能好, 所制备膜层的电绝缘特性良好, 成为铝基板表面绝缘化的理想选择。

铝在硫酸、草酸等强酸性电解液中进行阳极氧化可生成多孔型氧化铝绝缘膜<sup>[11]</sup>, 膜厚可达  $20 \sim 50 \mu\text{m}$ , 其绝缘电阻率为  $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ , 击穿场强为  $12.0 \sim 22.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 因此常选用酸性电解液来制备 AAO 绝缘膜<sup>[12-14]</sup>。但采用传统酸性电解质时, 通常会存在膜层孔隙率较高(约为 10%)而导致其绝缘性能下降的问题<sup>[15]</sup>。为了降低膜层孔隙率, 研究人员<sup>[1]</sup>常对草酸溶液中制得的 AAO 膜进行  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$  封孔处理, 其击穿场强可达  $40.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 封孔后膜层绝缘性能得到了提高, 但后续封孔将使工艺成本增加, 因此有必要开发一种能够在酸性电解质中直接生成低孔隙率 AAO 膜的阳极氧化工艺。近年来, 乙二醇(EG)作为一种重要的

有机物添加剂受到众多研究者的关注。如 MARTIN 等<sup>[16]</sup>在硫酸溶液中添加乙二醇(EG)做电解液, 降低了电解液对 AAO 膜的溶解能力, 可制备出孔径小于  $15 \text{ nm}$  的高长径比 AAO 膜; WANG 等<sup>[17]</sup>在柠檬酸溶液中添加乙二醇(EG), 避免了制备过程中膜层受高压而易击穿的问题, 可制备出超大孔间距(约  $1800 \text{ nm}$ )的有序 AAO 膜。但是, 关于添加乙二醇(EG)对 AAO 膜层孔隙率及绝缘性能方面的影响仍鲜见文献报道。

本文作者针对传统酸性电解液中膜层存在孔隙率高的问题, 采用阳极氧化法, 在草酸电解液中添加黏度高、介电常数低的乙二醇(EG), 改变电解液的电学性质, 并系统分析有机物 EG 添加含量对 AAO 膜致密度及其绝缘性能的影响, 获得了一种适用于快速制备高绝缘铝基板生产的阳极氧化工艺, 达到了降低阳极氧化铝膜层孔隙率、提高其绝缘性能的目的。

## 1 实验

### 1.1 试验材料与方法

实验材料为纯铝片(纯度  $\geq 99.96\%$ , 质量分数),

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51675169)

**收稿日期:** 2017-01-13; **修订日期:** 2017-06-13

**通信作者:** 杨武霖, 助理研究员, 博士; 电话: 15116341509; E-mail: hnuywl@hnu.edu.cn;

周灵平, 教授, 博士; 电话: 13975157969; E-mail: lpzhou@hnu.edu.cn

样品尺寸为  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ , 所用化学试剂均为分析纯。首先, 将铝基体机械抛光处理然后依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗各  $20\text{ min}$ , 再将其放置于真空管式炉中氩气气氛下保护  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火  $3\text{ h}$ ; 采用电化学抛光方法对铝基体进行抛光处理, 电化学抛光用电解液由高氯酸( $\text{HClO}_4$ )和乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )组成, 体积比为(1:4), 抛光电压  $20\text{ V}$ , 抛光时间  $3\text{ min}$ , 得到表面平整光亮的铝基体, 然后用去离子水洗净备用; 采用 KXN-3003D 型直流电源对抛光后的铝基体进行氧化, 电流密度为  $1\text{ mA/cm}^2$ , 时间为  $30\text{ min}$ , 电极间距为  $2\text{ cm}$ , 阳极氧化用电解液中草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )溶液浓度为  $0.3\text{ mol/L}$ , EG 体积分数为  $0\sim 60\%$ , 其余为去离子水。阳极氧化过程中采用磁力搅拌器对电解液进行快速搅拌, 电解液温度保持在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 1.2 表征与分析

采用 D5000 型 X 射线衍射仪(XRD)检测 AAO 膜的物相结构; 采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)对 AAO 膜表面形貌及其膜厚进行表征; 采用 DF2682 型绝缘电阻测试仪测量 AAO 膜的绝缘电阻率, 测试电压为  $100\text{ V}$ ; 采用 DF2670B 耐压测试仪对 AAO 膜的击穿场强进行测试, 预置漏电流为  $2\text{ mA}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EG 含量对阳极氧化过程中电压-时间曲线的影响

电解液中添加不同体积分数的 EG 时, 阳极氧化过程中电压-时间( $U-t$ )曲线如图 1 所示。曲线均出现先迅速上升再下降至稳定电压值的变化规律。阳极氧化电压-时间曲线对应阳极氧化反应的 3 个阶段,  $AB$  段电压迅速上升到峰值区间对应 AAO 膜阻挡层形成阶段,  $BC$  段电压值从峰值下降至稳定电压区间对应 AAO 膜微孔形成阶段, 此后  $CD$  阶段为 AAO 膜稳定生长阶段, 电压基本保持不变<sup>[18]</sup>。由图 1 可知, 随着 EG 含量的增加, 所达到的电压峰值也随之增大。这与有机物 EG 具有较高的溶液黏度( $\eta_{\text{H}_2\text{O}}=0.89\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,  $\eta_{\text{EG}}=16.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ )与较低的介电常数(室温下  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}=80.1$ ,  $\epsilon_{\text{EG}}=37$ )<sup>[19]</sup>有关, EG 的加入使电解液中离子迁移受阻, 表现出更高的电阻, 因此, 在恒流氧化模式下, 随着 EG 浓度的增大, 加载在 AAO 膜上的电压更高。在曲线的  $BC$  段中, 随着 EG 浓度的增加, 其电解液黏度增大, 由扩散主导的 AAO 膜化学腐蚀过程减慢, 因此, AAO 膜需要更长时间达到稳定生长状态。

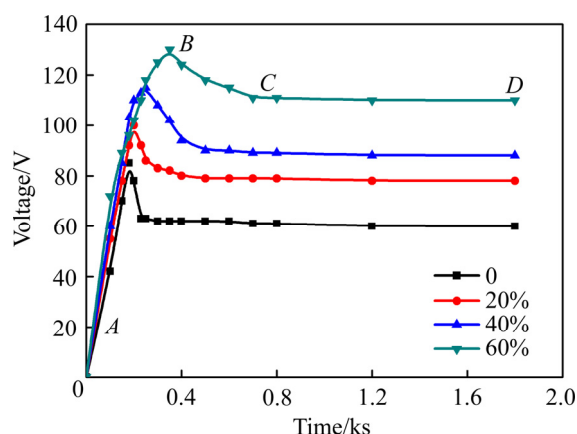


图1 添加不同体积分数的 EG 时阳极氧化  $U-t$  曲线图

Fig. 1 Voltage-time responses for anodic alumina at  $1\text{ mA/cm}^2$  in  $0.3\text{ mol/L}$  oxalic acid aqueous with different volume fractions of EG additive

### 2.2 AAO 膜的晶体结构分析

在  $0.3\text{ mol/L}$  草酸、EG 与去离子水的混合液中所制得 AAO 膜的 XRD 谱如图 2 所示。图谱中出现的 4 个明显衍射峰分别对应纯铝基体的(111)、(200)、(220)和(311)晶面, 在  $2\theta=26^{\circ}$  左右出现非晶态氧化铝的衍射信号。由此可知, 在草酸电解液中加入 EG, 并未改变 AAO 膜的物相组成与非晶态结构。

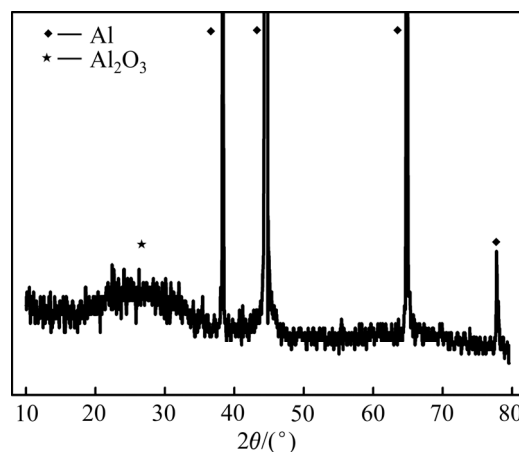


图2 EG 体积分数为 30% 时 AAO 膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of AAO films with 30% EG additive

### 2.3 EG 含量对 AAO 膜孔隙率的影响

电解液中添加不同体积分数的 EG 时所制备的 AAO 膜表面形貌图如图 3 所示。结果表明, 未添加 EG 时, 所制得的 AAO 膜表面凹凸不平, 出现明显孔洞; 适量的 EG 添加, 使得 AAO 膜表面变得平整, 孔洞明显减少。

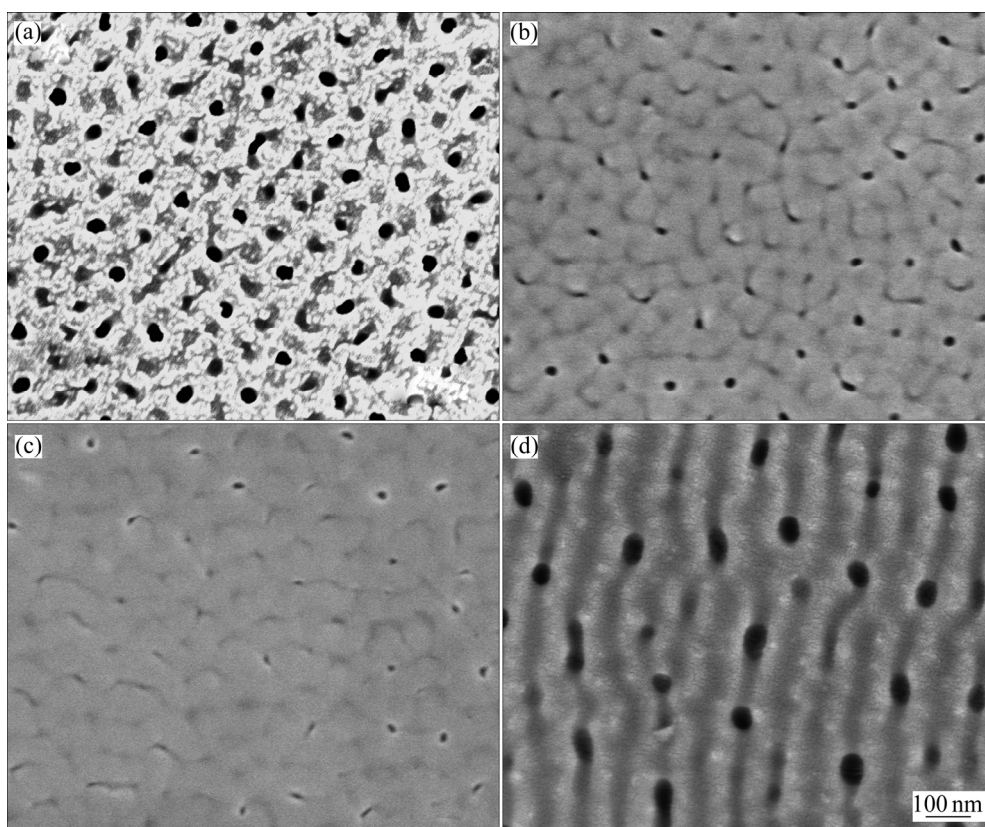


图3 添加不同体积分数的EG时AAO膜形貌变化图

**Fig. 3** Effect of different volume fractions of EG additive on outer surface morphology of AAO films: (a) 0; (b) 20%; (c) 40%; (d) 60%

由斯托克斯-爱因斯坦方程式(1)可知, 电解液黏度( $\eta$ )的增大将会引起溶液中离子扩散系数( $D$ )的降低<sup>[20]</sup>,

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

式中:  $K_B$  表示玻尔兹曼常数;  $T$  表示溶液温度;  $r$  表示溶质粒子半径;

当乙二醇(EG)添加到电解液溶液中时, 将提高电解液的黏度( $\eta$ ), 因此可以推断: 未添加EG时, 电解液扩散容易, 其对膜层的腐蚀速率过快, 导致膜层表面凹凸不平, 而EG的加入, 高黏度的有机电解液使得扩散变得困难, 腐蚀过程较为温和, 因此有足够的反应时间来平衡AAO膜的生长与溶解过程, 获得较为平整的AAO膜<sup>[21]</sup>。采用图像分析软件Image J对不同EG含量下AAO膜的孔径与孔间距进行统计分析, 并根据式(2)与式(3)可计算出不同EG添加含量时AAO膜的孔隙率( $P$ )与孔密度( $\sigma$ )<sup>[15]</sup>:

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left( \frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{2 \times 10^{14}}{\sqrt{3} \times D_{int}^2} \quad (3)$$

式中:  $D_p$  表示AAO膜孔直径大小;  $D_{int}$  表示AAO膜孔间距大小; 统计计算结果如图4所示。

未添加EG时, 其AAO膜的孔径与孔间距分别约为36.4 nm与104.6 nm, 此时AAO膜的孔密度为  $1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , 孔隙率为11.2%; 随着EG浓度的增加, AAO膜孔隙率呈现先减小后增大的趋势, 当EG体积分数为40%时, 此时AAO膜的孔径最小(约13.7 nm), 孔间距约为133.0 nm, 孔密度减少至  $6.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , 孔隙率仅为1.0%。与水溶剂相比, 有机溶剂EG的加入, 减少了电解液中水的含量, 添加的EG可与草酸发生酯化反应, 与 $\text{H}^+$ 具有极强的缔合作用, 从而降低了电解液的pH值(见表1), 由“酸致溶解”理论, 电解液将减弱对阳极AAO膜的溶解能力, 生成的AAO膜孔壁变厚, 孔径减小, 膜层更加均匀致密。当EG体积分数为50%时, 此时EG浓度过高, 电解液电阻过大, 在电化学反应过程中AAO膜表面局部产生的大量热将加快酸对膜层的溶解速率, 导致膜层出现孔径增大, 孔隙率上升。

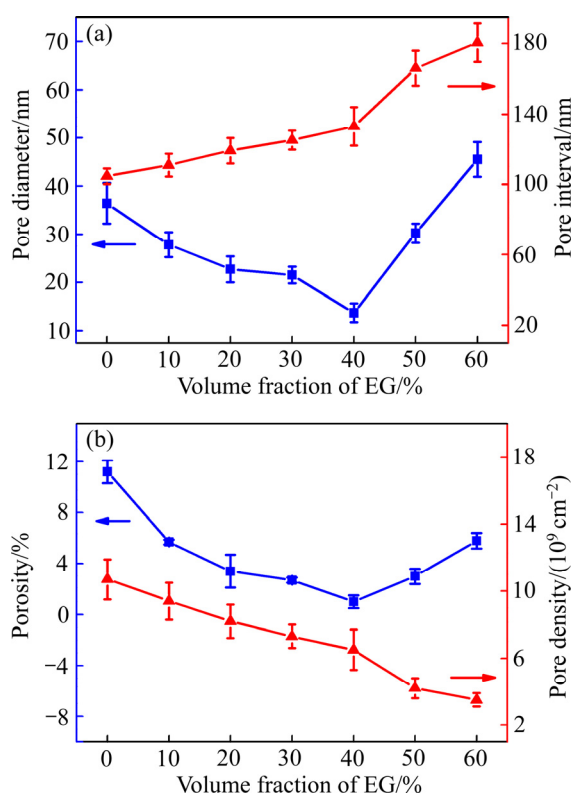


图4 添加不同体积分数的EG时AAO膜形貌参数变化

Fig. 4 Dependence of morphology parameters of films on different volume fractions of EG additive: (a) Pore diameter and pore interval; (b) Porosity and pore density

表1 添加不同体积分数EG时电解液pH值

Table 1 pH value of electrolyte with different volume fractions of EG additive

$\varphi(\text{EG})/\%$	0	10	20	30	40	50	60
pH	1.03	1.05	1.06	1.07	1.08	1.09	1.10

## 2.4 EG含量对AAO膜生长速率的影响

在电解液中添加不同EG含量,氧化时间相同时所制备的AAO膜层厚度与其阻挡层厚度随EG浓度变化的关系规律如图5所示。由图5中(a)曲线所示,随着EG浓度的增加,AAO膜厚度呈现先增加后下降的变化规律。由图5中(b)曲线所示,AAO膜的阻挡层厚度随EG的添加呈现逐渐上升的趋势。未添加EG时,AAO膜层厚度约为24.7  $\mu\text{m}$ ,生长速率为49.4  $\mu\text{m}/\text{h}$ ;当EG体积分数为50%时,膜层厚度约为33.9  $\mu\text{m}$ ,生长速率为67.8  $\mu\text{m}/\text{h}$ ,生长速率相比增加37.2%,表明EG的添加可提高AAO膜生长速率。

在生成多孔型阳极氧化铝膜的情形下,阳极的金属铝表面首先生成附着性良好的非导电性“壁垒型”薄膜(阻挡层),氧化物薄膜继续生长也伴随着膜层的局

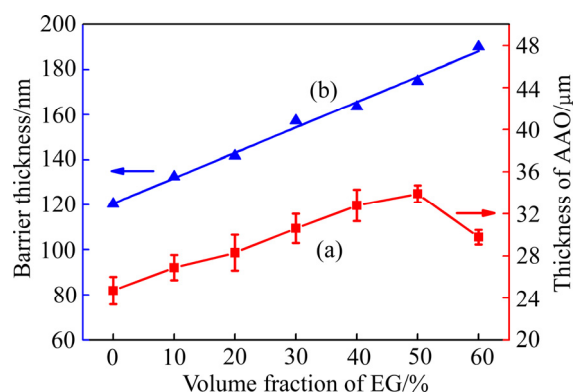


图5 AAO膜层厚度与阻挡层厚度随EG体积分数变化关系曲线

Fig. 5 Dependence of AAO films and barrier thickness on different volume fractions of EG additive

部溶解,随着阳极氧化铝膜原“壁垒膜”上微孔的加深,即氧化膜厚度的增加,AAO膜的生长速度逐渐受到阻滞,当氧化膜生长速度与氧化铝膜的溶解速度相同时,阳极氧化铝膜的厚度不再增长,即这两者反应最终达到平衡,膜厚达到最终值。EG的添加,其较低的介电常数可在相同的电流密度下产生高压环境,促使AAO膜层生长速率加快,且EG的添加可减缓电解液对AAO膜的溶解速率,因此在相同的氧化时间内,EG的添加可获得较厚的AAO膜。然而,当EG体积分数大于50%时,其膜层厚度呈现下降趋势。可能的原因是电解液中EG含量过高,电解液电阻过大,阳极氧化反应过程中产生的大量热量将加速AAO膜的溶解,导致膜厚降低。因此,添加适当的EG,可在较短的时间内提高AAO膜的生长速率,从而产生较厚的膜层。

## 2.5 AAO膜绝缘性能

AAO膜击穿场强与绝缘电阻率随EG含量变化如图6所示。分别由图6(a)和(b)可知,随着EG浓度的增大,击穿场强与绝缘电阻率均呈现先升高后下降的变化趋势;当EG体积分数为50%时,其击穿场强达到最大值44.8 V/ $\mu\text{m}$ ,相比未添加前(24.3 V/ $\mu\text{m}$ )提高84.4%;当EG体积分数为40%时,其绝缘电阻率达到最大值为 $5.4 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ,相比于未添加前的( $6.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ )提高了近一个数量级。

通过向电解液中添加EG来调节AAO膜绝缘性能,本质上是通过调节AAO膜显微结构来实现的。AAO膜多孔层孔隙率与膜层厚度直接影响该薄膜的绝缘性能。

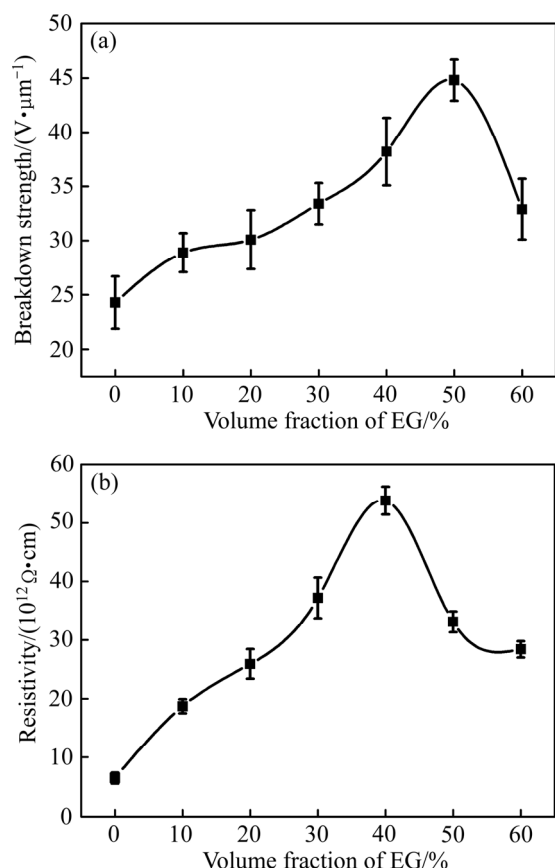


图6 AAO膜绝缘性能随EG体积分数变化关系曲线

Fig. 6 Dependence of insulation property and anodic alumina on different volume fractions of EG additive: (a) Breakdown strength; (b) Resistivity

多孔层孔隙率方面,当EG体积分数小于40%时,EG的添加可使AAO膜孔隙率降低,最低可达到1%,AAO膜的击穿场强与绝缘电阻率均得到优化;随着EG的体积分数继续增加(小于50%时),AAO膜孔隙率上升至3%,此时AAO膜的绝缘电阻率升至最优值后开始下降,击穿场强仍上升;当EG的体积分数大于50%时,AAO膜的孔隙率继续上升,其绝缘电阻率及击穿场强均下降。

在膜层厚度方面,值得注意的是AAO膜阻挡层厚度随着EG浓度的增加而逐渐增厚。均匀致密的阻挡层是有利于AAO膜击穿场强与绝缘电阻率的提升的,然而AAO膜的总厚度并不是随着EG浓度的增加而线性增大的,当EG的体积分数大于50%时,AAO膜总厚度急剧下降,薄膜的击穿场强也随之大幅下降。

综合上述分析,可以获得的结论如下:1) AAO膜的击穿场强更依赖于膜层的总厚度。虽然均匀致密的阻挡层有利于提高AAO膜的击穿场强,但由于其厚度的限制,阻挡层对AAO膜击穿场强的提高是有限

的;2) 相较于膜厚而言,AAO膜绝缘电阻率对膜层孔隙率更为敏感。测试过程中膜层孔隙率越高产生的漏电流越大,绝缘电阻率越低。

### 3 结论

1) 采用恒流阳极氧化法在纯铝基体表面制得AAO绝缘膜,随着EG含量的增加,AAO膜的孔径和孔隙率先减小后增大,其孔密度逐渐降低,当EG体积分数为40%时,AAO膜孔隙率仅为1.0%。

2) 恒流氧化模式下,阳极氧化时间相同时,有机物EG的添加可提高的AAO膜的生长速率,其膜层生长率可达67.8 μm/h,相比于未添加前,增加37.2%;同时,随着有机添加剂EG的增加60%,AAO膜阻挡层厚度由未添加前的120.4 nm逐渐增加至190.1 nm。

3) 草酸电解液中适量添加有机物EG可有效降低膜层孔隙率、增加阻挡层厚度,提高成膜速率,所制备的AAO膜具备优良的电绝缘性能。

### REFERENCE

- [1] 穆道斌, 金莹, 马莒生. 铝金属基板的制备及性能[J]. 稀有金属, 2003, 27(3): 335-338.  
MU Dao-bin, JIN Ying, MA Ju-sheng. Preparation and properties of aluminium metal substrate[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(3): 335-338.
- [2] LEE J, KIM J, KIM D, CHUNG W. Heat dissipation performance of metal-core printed circuit board prepared by anodic oxidation and electroless deposition[J]. Thermochemica Acta, 2014, 589: 278-283.
- [3] 解立川, 彭超群, 王日初, 王小锋, 蔡志勇, 刘兵. 高硅铝合金电子封装材料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(9): 2578-2587.  
XIE Li-chun, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, WANG Xiao-feng, CAI Zhi-yong, LIU Bing. Research progress of high aluminum-silicon alloys in electronic packaging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2578-2587.
- [4] 张庆瑜, 赵文军, 王平生, 王亮, 徐久军, 朱剑豪. 离子束辅助沉积Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的微观状态及其物理特性研究[J]. 真空科学与技术, 2003, 23(2): 123-128.  
ZHANG Qing-yu, ZHAO Wen-jun, WANG Ping-sheng, WANG Liang, XU Jiu-jun, ZHU Jian-hao. Microstructures and physical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films synthesized by ion beam assisted deposition[J]. Vacuum Science and Technology, 2003, 23(2): 123-128.

- [5] MARTINEZ-PERDIGUERO J, MENDIZABAL L, MORANT-MINANA M C, CASTRO-HURTADO I. Electrical insulation and breakdown properties of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin multilayer films deposited on stainless steel by physical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2015(30), 595: 171–175.
- [6] NIU Di, WANG Qiang, ZHANG Cong-chun, CHENG Ping, WANG Yan-lei, ZHANG Jiu-bin, DING Gui-fu, XIE Kai-sheng, SHAO Jing, LIU Yi-shen, DUAN Li. Preparation, characterization and application of high-temperature  $\text{Al}_2\text{O}_3$  insulating film[J]. *Surface & Coating Technology*, 2016, 291: 318–324.
- [7] ATAOGU S, ARDA L, KADIOGLU N, CAKIROGLU O, BULUT O, GULLUOGLU A N, BELENLI I. Preparation and thermal stress analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  insulation coatings on SS-304 tape[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2009, 19(3): 2375–2378.
- [8] MASALSKI J, GLUSZEK J, ZABRZESKI J, NITSCH K, GLUSZEK P. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings deposited by the sol-gel method[J]. *Thin Solid Film*, 1999, 349(1/2): 186–190.
- [9] 刘建华, 刘 洲, 于 美, 李松梅, 陈高红. 3种溶液体系下铝合金阳极氧化膜的性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(7): 2031–2039.
- LIU Jian-hua, LIU Zhou, YU Mei, LI Song-mei, CHEN Gao-hong. Properties of aluminum alloy anodic films formed in three kinds of solutions[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(7): 2031–2039.
- [10] XUE Tao, LIANG Zhi-hu, ZHANG Xiao-ning, LIU Chun-liang. A metal-insulator-metal electron emitter based on a porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(16): 163506.
- [11] KELLER F, HUNTER M S, ROBINSON D L. Structural features of oxide coatings on aluminum[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1953, 100(9): 411–419.
- [12] 方 亮, 钟前刚, 何 建, 刘高斌, 李艳炯, 郭 培. 大功率LED封装用散热铝基板的制备与性能研究[J]. *材料导报 B: 研究篇*, 2011, 25 (1), 130–134.
- FANG Liang, ZHONG Qian-gang, HE Jian, LIU Gao-bin, LI Yan-jiong, GUO Pei. Study on the fabrication and performance of aluminum substrate for heat dissipation of high power LED[J]. *Materials Review B: Research*, 2011, 25(1): 130–134.
- [13] 石绪忠, 陈派明, 王 岳, 余向飞. 5A06 铝合金阳极氧化和微弧氧化膜绝缘性能研究[J]. *材料开发与应用*, 2012, 27(1): 51–55.
- SHI Xu-zhong, CHEN Pai-ming, WANG Yue, YU Xiang-fei. The insulation properties of anodic oxidation and microarc oxidation films on 5A06 aluminum alloy[J]. *Development and Application of Materials*, 2012, 27(1): 51–55.
- [14] TOKUYAMA T, KUSUKAWA J, NAKASTU K. Insulated metal substrate for power modules using anodic oxide film of aluminum[C]// 2014 International Power Electronics Conference (IPEC-Hiroshima 2014-ECCE ASIA). Hiroshima: IEEE, 2014: 2904–2909.
- [15] NIELSCH K, CHOI J, SCHWIRN K, WEHRSPORN R B, GOSELE U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(7): 677–680.
- [16] MARTIN J, MANZANO C V, CABALLERO-CALERO O, MARTIN-GONZALEZ M. High-aspect-ratio and highly ordered 15-nm porous alumina templates[J]. *ACS Applied materials & Interfaces*, 2012, 5(1): 72–79.
- [17] WANG Qing-tao, LONG Yun-ze, SUN Bin. Fabrication of highly ordered porous anodic alumina membrane with ultra-large pore intervals in ethylene glycol-modified citric acid solution[J]. *Journal of Porous Materials*, 2013, 20(4): 785–788.
- [18] SHIMIZU K, KOBAYASHI K, THOMPSON G E, WOOD G C. Development of porous anodic films on aluminium[J]. *Philosophical Magazine A*, 1992, 66(4): 643–652.
- [19] NOREK M, STEPNIOWSKI W J, SIEMIASZKO D. Effect of ethylene glycol on morphology of anodic alumina prepared in hard anodization[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 762: 20–28.
- [20] STEPNIOWSKI W, FORBOT D, NOREK M, MICHALSKA-DOMANSKA M, KROL A. The impact of viscosity of the electrolyte on the formation of nanoporous anodic aluminum oxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133: 57–64.
- [21] 陶 杰, 陶海军, 包祖国, 王 玲. 有机电解液中钛基材表面  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列生长机制的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(6): 967–971.
- TAO Jie, TAO Hai-jun, BAO Zu-guo, WANG Ling. Growth mechanism of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays on titanium substrate in organic electrolyte[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(6): 967–971.

## Preparation of anodic alumina films with low porosity and high insulation property

PENG Rong<sup>1</sup>, YANG Wu-lin<sup>1,2</sup>, FU Li-cai<sup>1</sup>, ZHU Jia-jun<sup>1</sup>, LI De-yi<sup>1</sup>, ZHOU Ling-ping<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Hunan Province Key Laboratory for Spray Deposition Technology and Application,  
Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** Anodic alumina oxide (AAO) films with low porosity and high insulation property were prepared by galvanostatic anodization method. The effects of ethylene glycol (EG) addition on both the morphology and the insulation property of anodic alumina were evaluated. The composition, microstructure and insulation property of the AAO films were detected by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and insulation performance tester, respectively. The results show that when the volume fraction of EG is 40%, the porosity of the AAO film is only 1.0%, and the resistivity reaches  $5.4 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ . When the volume fraction of EG is 50%, the breakdown strength of AAO film reaches 44.8 V/ $\mu\text{m}$ . The proper addition of ethylene glycol in oxalic acid aqueous could greatly reduce the porosity of the porous layer and increase the barrier thickness, which dominates the high density and great insulation property of the films.

**Key words:** anodic alumina; organics; low porosity; insulation property

**Foundation item:** Project(51675169) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2017-01-13; **Accepted date:** 2017-06-13

**Corresponding author:** YANG Wu-lin; Tel: +86-15116341509; E-mail: hnuywl@hnu.edu.cn

ZHOU Ling-ping; Tel: +86-13975157969; E-mail: lpzhou@hnu.edu.cn

(编辑 龙怀中)