

П.Г. Глоба

МИКРО- И МАКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ И СЕРЕБРА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТОЛСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАСОК¹

*Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,
ул. Академией, 5, MD–2028, г. Кишинев, Республика Молдова*

При электроосаждении металлов, сплавов и полупроводников одной из важных характеристик покрытия является его равномерность по толщине, которая определяется в конечном счете распределением электрического поля в электролизере. Плотность тока, а стало быть, и толщина осадка на участках катода, по-разному удаленных от поверхности анода (или по-разному расположенных по отношению к аноду), оказываются различными. Эта разница зависит как от конфигурации электролизера (ячейки) и системы катод–анод, так и от свойств раствора и границы электрод–раствор. Из нескольких подходящих растворов обычно выбирают тот, который при прочих равных условиях обеспечивает лучшую равномерность распределения тока и металла.

С другой стороны, в последнее время наблюдается повышенный интерес к локализации процессов электроосаждения (растворения) металлов. Локализация электроосаждения (растворения) может быть достигнута разными способами. Одним из них, который будет рассмотрен в настоящей работе, является электроосаждение при использовании масок. Электрохимическая обработка при наличии изолирующих слоев (масок) на поверхности металла приводит к возникновению ряда проблем, основная из которых – равномерность скорости обработки. Применительно к локальному электроосаждению проблема равномерности подразделяется на две – равномерность макрораспределения средних скоростей осаждения (по всей поверхности детали) и микрораспределение – распределение локальных скоростей осаждения на “пробельных” местах, то есть тех местах, на которых осуществляется электроосаждение. В связи с этим большое значение приобретает возможность предсказания распределения скоростей осаждения и способы управления этим распределением.

Решение этой проблемы и разработка методов управления процессами микро- и макрораспределения зависят от многих факторов: толщины изолирующих слоев и их геометрии, гидродинамических условий, кинетических особенностей электроосаждения и зависящего от него типа распределения тока и др. [1]. С этой же проблемой приходится сталкиваться в варианте анодного травления при наличии масок [2 – 5].

Толщина изолирующих слоев (масок) может варьировать от нескольких до 100 и более микрометров. В настоящей работе исследовалось электроосаждение при наличии толстых масок толщиной ~ 100 мкм при безразмерной толщине маски $L_m = h/r = 0,1$ (h – толщина маски, r – радиус “пробельного” места, на котором осуществляется осаждение).

Что касается гидродинамических условий и типа распределения тока, то удобным электродным устройством, обеспечивающим контроль гидродинамических условий и тип распределения тока, является вращающийся дисковый электрод (ВДЭ). Известно, что в условиях контроля скорости электрохимической реакции скоростью ионного массопереноса (то есть при “третичном” распределении тока) поверхность ВДЭ в условиях ламинарного режима течения равнодоступна, то есть на ней наблюдается равномерное распределение скоростей электрохимической реакции [6]. Распределение тока по поверхности ВДЭ в условиях первичного и вторичного распределения также контролируемо и может быть

¹ Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов «Петровские чтения» 24 июня 2003 года.

рассчитано [7]. Поэтому в настоящей работе исследование микро- и макрораспределения скоростей локального осаждения осуществлялось с применением ВДЭ. Электроосаждение меди (из стандартного электролита) и серебра (из комплексного) использовалось в качестве модельных электрохимических процессов.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование микро- и макрораспределения скоростей локального электроосаждения вышеуказанных металлов с использованием толстых полимерных масок при различных величинах пропущенного заряда (различных толщинах электроосажденных слоев) и сравнение полученных значений с расчетными для различных типов распределения тока.

Методика эксперимента

Исследование микро- и макрораспределения проводилось при осаждении на медную подложку из следующих электролитов: электролит А: 0,5М CuSO₄ + 1М H₂SO₄ (для электроосаждения меди); электролит В: 0,25М KAg(CN)₂ + 0,2М K₂CO₃ + 2,5М KSCN (для электроосаждения серебра).

При электроосаждении из электролита А использовался медный анод, а из электролита В – серебряный (серебро, электроосажденное на медную подложку).

Исследования проводились при наличии на поверхности металла макроскопической неоднородности (полимерной маски) с $r = 1$ мм, $h = 90$ мкм, плотностью активных участков 9 отв/см² (степень заполнения изолирующей маской $\theta = 0,72$; $\theta = 1 - S/S_{\text{общ}}$, где S – общая площадь активных участков, $S_{\text{общ}}$ – общая площадь обрабатываемой поверхности). Форма и размеры участков активной поверхности ВДЭ представлены на рис. 1.

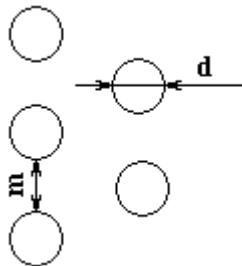
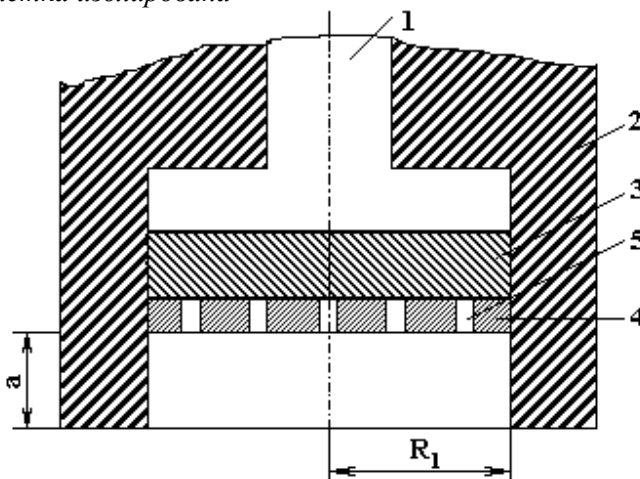


Рис. 1. Форма и расположение активных участков поверхности на исследуемых образцах из меди: $m = 2$ мм; $d = 2$ мм. Поверхность вокруг каждого активного участка изолирована



В исследовании использовался “утопленный” вращающийся дисковый электрод (УВДЭ), то есть ВДЭ, имеющий на периферии вращающегося диска изолирующий буртик высотой $a = 1,5$ мм ($a/R_1 = 0,125$, R_1 – радиус рабочей поверхности ВДЭ). Схема “утопленного” ВДЭ с макроскопически неоднородной рабочей поверхностью приведена на рис. 2. В качестве источника тока использовался потенциостат ПИ-50-1,1 с программатором ПР-8.

Рис. 2. Схема ВДЭ: 1 – токоподвод; 2 – тефлоновая насадка; 3 – ВДЭ из меди; 4 – полимерная маска; 5 – круглые отверстия активной поверхности с начальным радиусом r_0 ; R_1 – радиус ВДЭ; a – высота «буртика» насадки

Электроосаждение серебра и меди при наличии полимерной маски осуществлялось на УВДЭ при скорости вращения $\sqrt{\omega} = 12,5 \text{ с}^{-1/2}$ (ω – угловая скорость вращения), объемной температуре 25⁰С в гальваностатических условиях $I = \text{const}$. Схема электроосаждения при наличии изолирующих полимерных масок представлена на рис. 3.

Для активации поверхности перед обработкой электроды выдерживались в растворе 2М HCl в течение 2 – 3 мин, затем промывались, высушивались и взвешивались. После обработки образцы снова промывались, высушивались и взвешивались, определялся выход по току η . После электроосаждения с образцов удалялась полимерная маска и измерялась толщина осажденного металла с помощью металлографического микроскопа МИМ-7.

Определение микро- и макрораспределения. На УВДЭ эксперименты проводились в интервале безразмерных скоростей электроосаждения $i_{\text{avg}}/i_l = 0,1 - 0,75$ (i_{avg} – среднее значение плотности тока по поверхности УВДЭ, i_l – предельная плотность тока электроосаждения) при различных плотностях

пропущенного заряда Q от 10 до 30 Кл/см² – для электроосаждения серебра и от 20 до 80 Кл/см² – для электроосаждения меди.

Значения i_l для электроосаждения серебра и меди определялись экспериментально. Для определения i_l измеряли поляризационные характеристики электровосстановления из электролитов А и В в потенциодинамических условиях. В качестве электрода сравнения использован насыщенный хлорсеребряный электрод. Электрод сравнения соединялся с капилляром Лугина. Экспериментально получены следующие значения i_l (при $n = 1500$ об/мин, $\sqrt{\omega} = 12,5$ с^{-1/2}): для электроосаждения меди $i_l = 0,459$ А/см², для электроосаждения серебра $i_l = 0,046$ А/см². Значения i_l определялись по величинам достигаемых плотностей тока, при которых в широкой области потенциалов наблюдалась площадка предельного тока (от $-1,08$ до $-1,36$ В для электроосаждения меди, от $-0,3$ до $-0,52$ В для электроосаждения серебра). При $i > i_l$ для электроосаждения серебра на поверхности образовывался черный оксид серебра Ag₂O, а при электроосаждении меди при $i > i_l$ происходило образование порошкообразной меди, вследствие чего выход по току снижался до величин, меньших 100%.

Использование значений плотностей катодных предельных диффузионных токов, полученных на однородном электроде в качестве i_l для участка поверхности макроскопически неоднородного ВДЭ, безусловно, является приближением. Следует учесть, что скорость массопереноса на “утопленном” ВДЭ может отличаться от полученной на однородном. Однако соответствующие оценки (см., например, [8]) показывают, что влияние “краевых” эффектов приводит к увеличению i_l на величину, не превышающую нескольких процентов. С другой стороны, экспериментальные данные работы [9] свидетельствуют о том, что при тех значениях “утопленности” диска, которые использованы в описываемых экспериментах ($a/R_1 = 0,125$), скорость массопереноса на ВДЭ должна снижаться на ~ 10%. Таким образом, можно считать, что скорость массопереноса на неизолированном участке макроскопически неоднородного ВДЭ совпадает со скоростью массопереноса на однородном ВДЭ с точностью 3 – 5%.

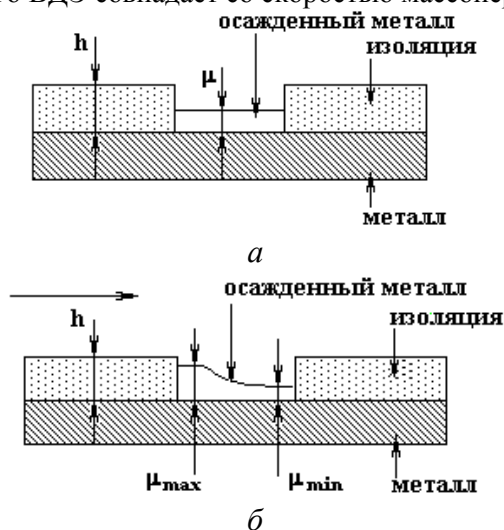


Рис. 3. Схема электроосаждения при наличии изолирующей маски: а – равномерное микрораспределение; б – неравномерное микрораспределение

Макрораспределение скорости осаждения определялось в виде отношения измеренных значений $\mu/\bar{\mu}$ (где μ – локальная толщина осадка, $\bar{\mu}$ – среднее значение толщины осадка по поверхности УВДЭ). Значение $\bar{\mu}$ определялось экспериментально как значение толщины осадка при $r_x/R_1 = 0,87$. Это значение соответствовало $i/i_{cp} = 1$ в условиях первичного распределения тока [5]. Измерения проводились при различных значениях r_x/R_1 (r_x – текущий радиус по поверхности диска, R_1 – радиус рабочей поверхности диска). Исследовалось изменение $\mu/\bar{\mu}$ от r_x/R_1 . Поскольку значения $\mu/\bar{\mu}$ изменялись не только от r_x/R_1 , но и от i_{avg}/i_l , и от μ (пропорциональной величине пропущенного заряда), определялись средние значения $(\mu/\bar{\mu})_{avg}$ и их распределение от r_x/R_1 (макрораспределение). В условиях первичного распределения тока макрораспределение для копланарного дискового электрода, то есть электрода без «буртика» радиуса R_1 имеет вид [7]:

$$\frac{i_{(r_x)}}{i_{(avg)}} = 0,5 \sqrt{\frac{1-r_x^2}{R_1^2}}$$

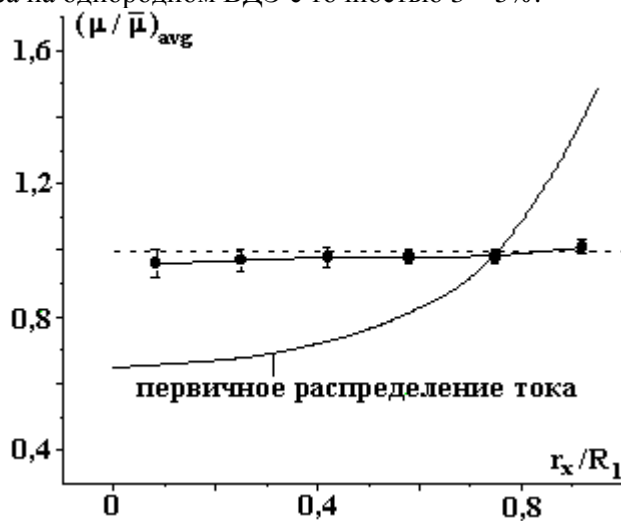


Рис. 4. Макрораспределение скоростей электроосаждения меди из стандартного электролита на вращающемся дисковом электроде: пунктирная линия – третичное распределение тока на ВДЭ

Поскольку в качестве объекта исследования выбран «утопленный» ВДЭ, первичное и вторичное распределение тока отличаются от соответствующих распределений для «копланарного» ВДЭ. УВДЭ существенно выравнивает распределение скоростей электроосаждения (растворения), которое может быть рассчитано для любой геометрии и в зависимости от плотности тока для условий отсутствия маски [9, 10]. Первичное распределение для используемого УВДЭ представлено на рис. 4.

В большинстве экспериментов величина μ внутри полости электроосаждения была постоянной (рис. 3, а). Однако в ряде экспериментов наблюдалось неравномерное микрораспределение (рис. 3, б). В этих случаях определялось μ_{\min} и μ_{\max} (значения *max* и *min* обозначают максимальную и минимальную толщину осадка внутри полости электроосаждения).

Результаты и обсуждение

Электроосаждение меди. Исследование микрораспределения скоростей электроосаждения меди из медносульфатного электролита показало, что оно равномерное (рис. 3, а). Это распределение не зависело от количества пропущенного заряда Q или L ($L = \mu/h$, где μ – толщина осадка, h – толщина изоляции). В описываемых экспериментах толщина осадков была таковой, что L изменялось от 0,13 до 0,5. Микрораспределение скоростей электроосаждения также не зависело от координаты, L и i_{avg}/i_l (рис. 4), то есть было равномерным.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что при электроосаждении меди из медносульфатного электролита и использовании толстой полимерной маски достигается равномерное микро- и макрораспределение, то есть маска является «выравнивающим агентом». Следует подчеркнуть, что этот вывод распространяется на все исследуемые толщины электроосажденных слоев ($L = 0,13 - 0,5$) и скорости обработки ($i_{\text{avg}}/i_l = 0,1 - 0,75$).

Электроосаждение серебра. В случае электроосаждения серебра микрораспределение может быть различным в зависимости от Q и L . Для малых L оно такое же равномерное, как и в случае меди, то есть и в этом случае маска является «выравнивающим агентом». Однако это имеет место только до значений $L \sim 0,15$ ($L = 0,13 - 0,15$) (рис. 5, кривая б).

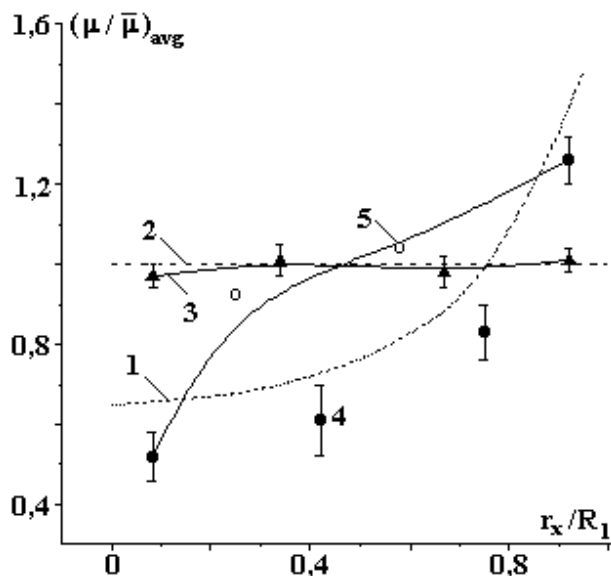


Рис. 5. Макрораспределение скоростей электроосаждения серебра из цианистого электролита на вращающемся дисковом электроде: 1 – первичное распределение тока для «утопленного» ВДЭ; 2 – третичное распределение тока на ВДЭ; 3 – экспериментальное распределение при $L = 0,13$; 4 – экспериментальное распределение при $L = 0,18 - 0,50$, рассчитанное по минимальной толщине покрытия; 5 – экспериментальное распределение при $L = 0,18 - 0,50$, рассчитанное по максимальной толщине покрытия. Данные для $r_x/R_1 = 0,08$ соответствуют равенству толщин электроосажденного слоя для всех L

При более высоких значениях $L(Q)$ наблюдается неравномерность микрораспределения (рис. 5). Условия, при которых она наблюдается (рис. 3, б), зависят от месторасположения «пробельного» места на поверхности ВДЭ (рис. 5, кривая 3). Для участка, находящегося в центре ВДЭ, микрораспределение равномерно, в том числе и при высоких L (рис. 5), значения μ_{\min} и μ_{\max} совпадают. Для участков ВДЭ, находящихся за пределами центрального участка, наблюдается разница между значениями μ_{\min} и μ_{\max} (рис. 5). Причина этого заключается в особых условиях массопереноса на ВДЭ. Известно [6], что гидродинамика ВДЭ такова, что на центральную часть вращающегося диска поступает необедненный поток (определяющую роль играет поток в нормальном направлении к поверхности диска). Для периферийных участков большую роль играет тангенциальная составляющая потока (рис. 3, б). В этом случае при больших $Q(L)$ наблюдается микрораспределение, при котором на участке, близком к центру (с необедненным и малообедненным потоком), толщина осадка большая (μ_{\max}) (рис. 3, б и 5). При этом следует подчеркнуть, что макрораспределение значений μ_{\min} близко к первичному распределению (рис. 5). (Систематическое снижение значений μ в сравнении с рассчитанными в рамках первичного распределения тока может быть обусловлено точностью определения $\bar{\mu}$).

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что при электроосаждении из комплексных электролитов (на примере электроосаждения серебра) возможность равномерного микро- и макрораспределения зависит не только от толщины маски, но и от гидродинамических условий. Для достижения равномерности микро- и макрораспределения при достаточно большой толщине электроосажденного слоя необходимы такие гидродинамические условия, при которых достигается равномерность микрораспределения. Данный вывод подтверждается результатами, которые показывают отсутствие равномерности микрораспределения при больших толщинах слоев для центральной части ВДЭ.

Заключение

Исследование микро- и макрораспределения скоростей локального электроосаждения меди и серебра при использовании толстых полимерных масок показало, что равномерного микро- и макрораспределения при осаждении меди можно достичь из стандартного электролита в широком интервале значений скоростей электроосаждения ($i_{avg}/i_l = 0,1 - 0,75$) и толщин электроосажденных слоев ($L \sim 0,13 - 0,5$, где L – нормированная на толщину маски толщина электроосажденного слоя). Иными словами, во всех исследованных случаях толстая маска является “выравнивающим агентом”.

В случае электроосаждения серебра из комплексных электролитов толстая маска также может играть роль “выравнивающего агента”, обеспечивающего равномерность макрораспределения, но только для малых толщин электроосаждаемых слоев ($L \sim 0,13 - 0,15$). При больших толщинах равномерность микро- и макрораспределения определяется гидродинамическими условиями. Наличие неравномерности микрораспределения приводит к неравномерности макрораспределения, которое становится близким к первичному распределению тока. Устранение неравномерности микрораспределения (а соответственно и макрораспределения) в этом случае возможно использованием специальных гидродинамических условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mehdizadeh S., Ducovic I., Andricacos P.S., Romankiw L.T., Cheh H.I.* The Influence of Lithographic Patterning on Current Distribution in Electrodeposition: Experimental Study and Mass Transfer Effects // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V.140. № 12. P. 3497 – 3505.
2. *Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П. и др.* Микро- и макрораспределение тока и скоростей анодного растворения в условиях электрохимической микрообработки при наличии искусственной изоляции (масок). Современная электротехнология в машиностроении // Сб. трудов конференции. Тула. ТПИ. 4 – 5 июня 2002. С. 94 – 106.
3. *Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П. и др.* Локализация электрохимической микрообработки при наличии изолирующих масок на анодной поверхности: роль гидродинамики и ионного массопереноса при обработке постоянным током // *Электронная обработка материалов.* 2002. № 5. С. 4 – 13.
4. *Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П. и др.* Роль гидродинамических условий в распределении скоростей анодного растворения на участках травления полости при электрохимической микрообработке частично изолированной поверхности // *Электрохимия.* 2003. Т. 32. № 10. С. 1201 – 1206.
5. *Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П.* Макрораспределение скорости анодного растворения на вращающемся дисковом электроде с частично изолированной поверхностью // Там же. С. 1247 – 1250.
6. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М., 1972.
7. *Нюмен Дж.* Электрохимические системы. М., 1977.
8. *Филиновский В.Ю.* Предельный диффузионный ток на макроскопически неоднородный электрод // *Итоги науки и техники. Электрохимия.* М., 1989. Т. 29. С. 3.
9. *Dinan T.E., Matlosz M., Landolt D.* Experimental Investigation of the Current Distribution on a Recessed Rotating Disk Electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. N 10. P. 2947.
10. *West A.C., Newman J.* Current Distribution on Recessed Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. N 6. P. 1620.

Поступила 04.09.03

Summary

We have demonstrated that the micro- and macrodistribution of electrodeposition rates at plating of copper from standard electrolyte in large range of current densities and thickness of electrodeposited layers ($L \sim 0,13 - 0,5$; L – thickness of electrodeposited layer related to mask thickness) is uniform. In the case of plating of silver from complex electrolyte the uniformity of macrodistribution is observed only for small thickness of electrodeposited layers ($L \sim 0,13 - 0,15$). At high thickness of electrodeposited layers the uniformity of the micro- and macrodistribution is determined by hydrodynamic conditions. It is shown that thick mask is like “a leveling agent”, which provides uniformity of treatment rates distribution.