

10. 'Surface finishing' (гальваника и анодирование)

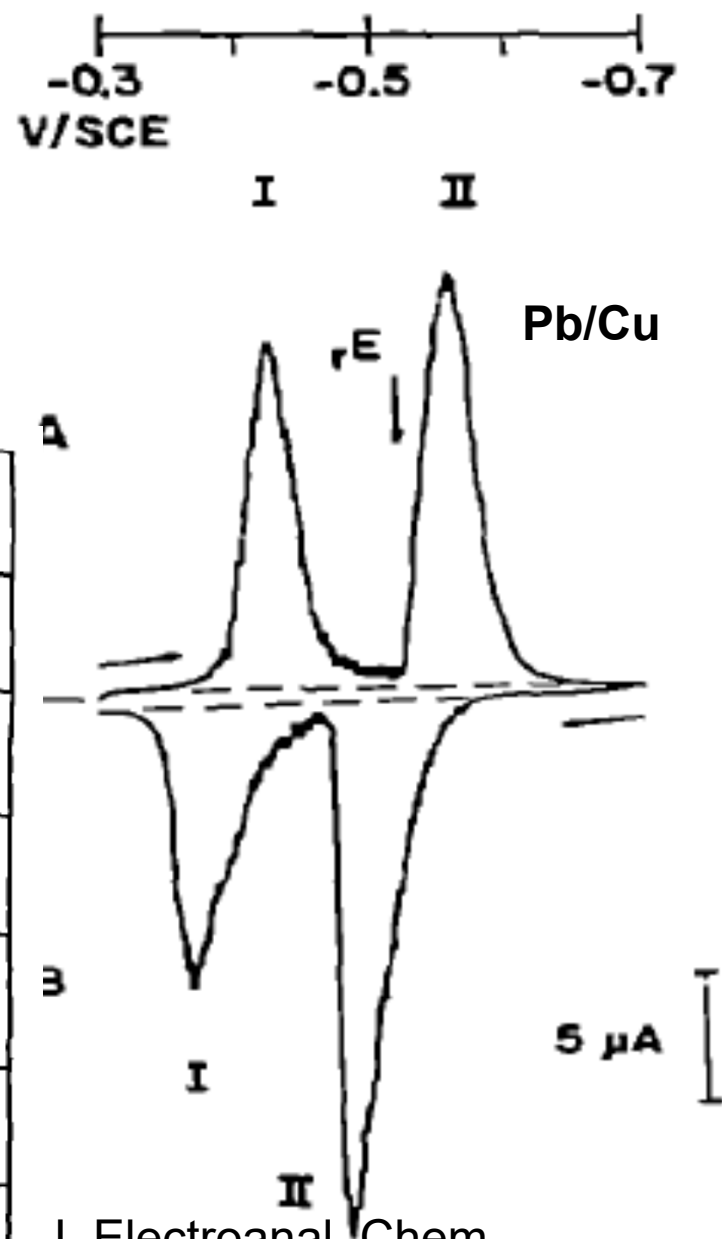
- начальные стадии электроосаждения (адатомы)
- нуклеация и рост на ранних стадиях осаждения
- параллельные процессы и парциальные токи
- распределение линий тока и равномерность покрытий
- активное растворение и пассивация
- селективное растворение

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/kinetics/>

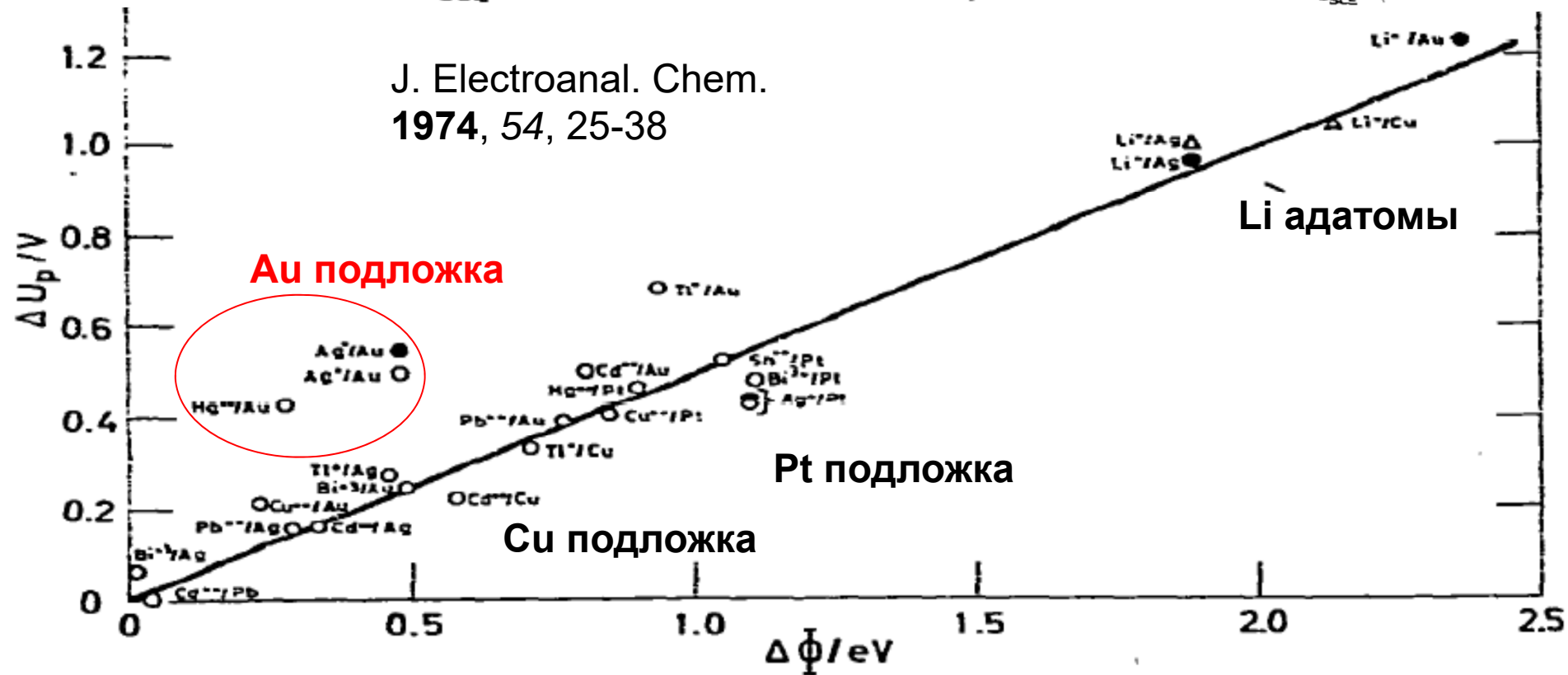
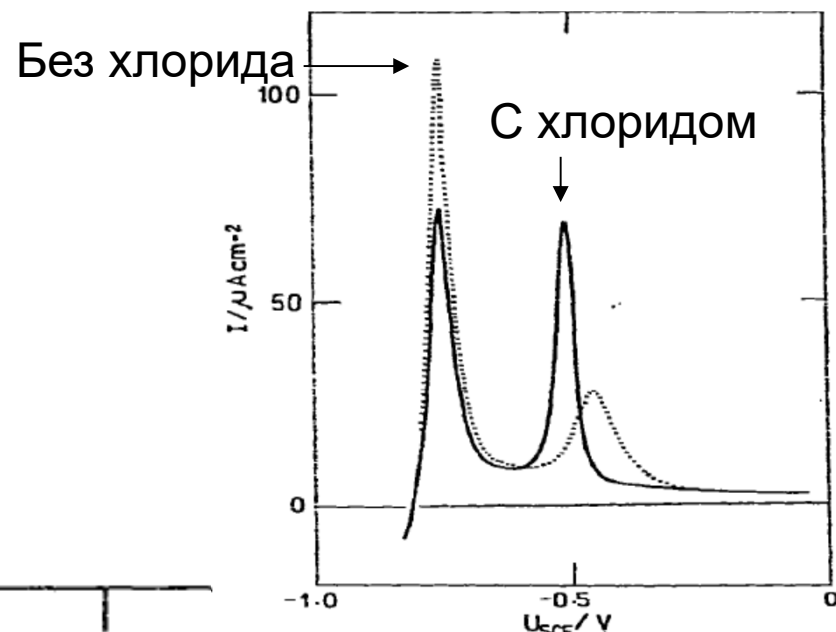
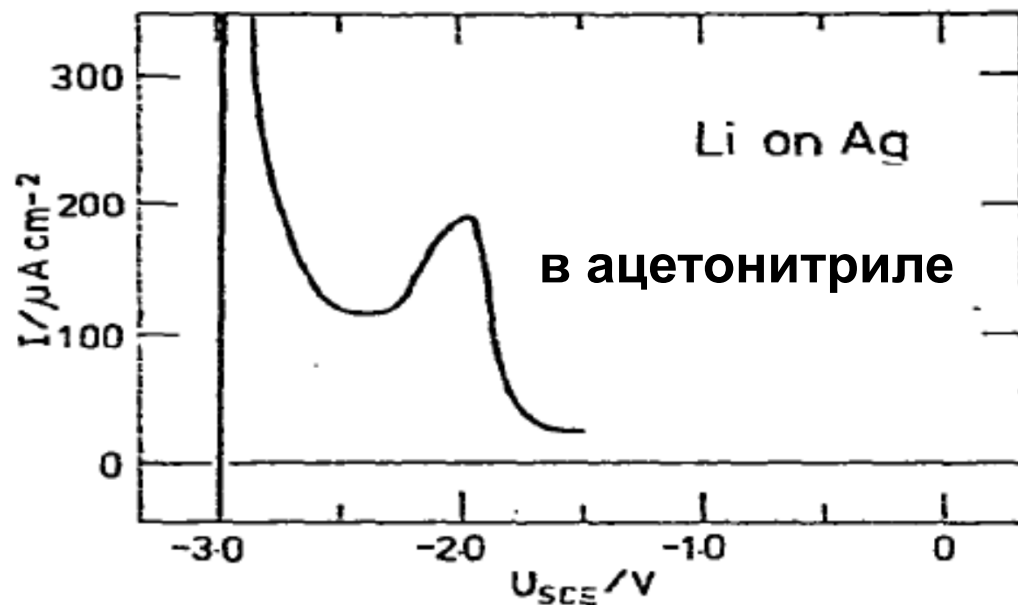
'Underpotential deposition' (образование адатомов)

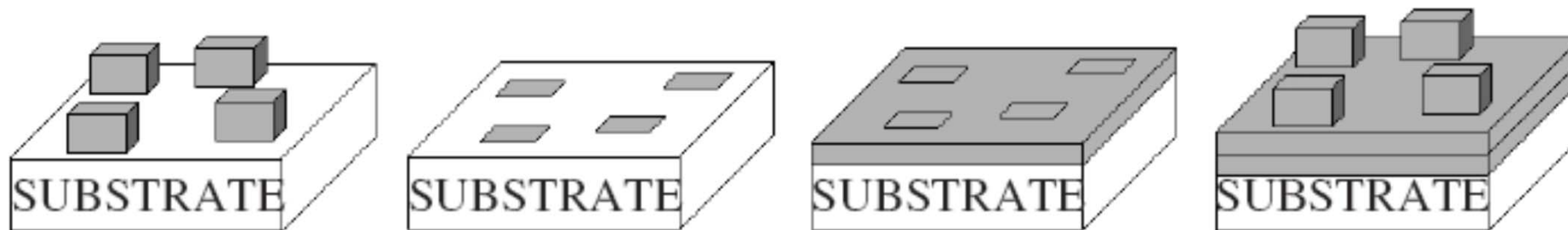
При потенциалах положительнее равновесного если процесс катодный; отрицательнее – если процесс анодный (например, адатомы хлора).

Depolarisator Grundmetall	Bi	Pb	Sn	Tl	Cd
Au	V	V	V	O	M/V
Ag	O	O	M	O	M
Cu	—	O	M	O	M/V
Bi		M	O	M/V	O
Pb	—		—	M	O
Sn	—	—		O	O



J. Electroanal. Chem.
1966, 12, 300-319

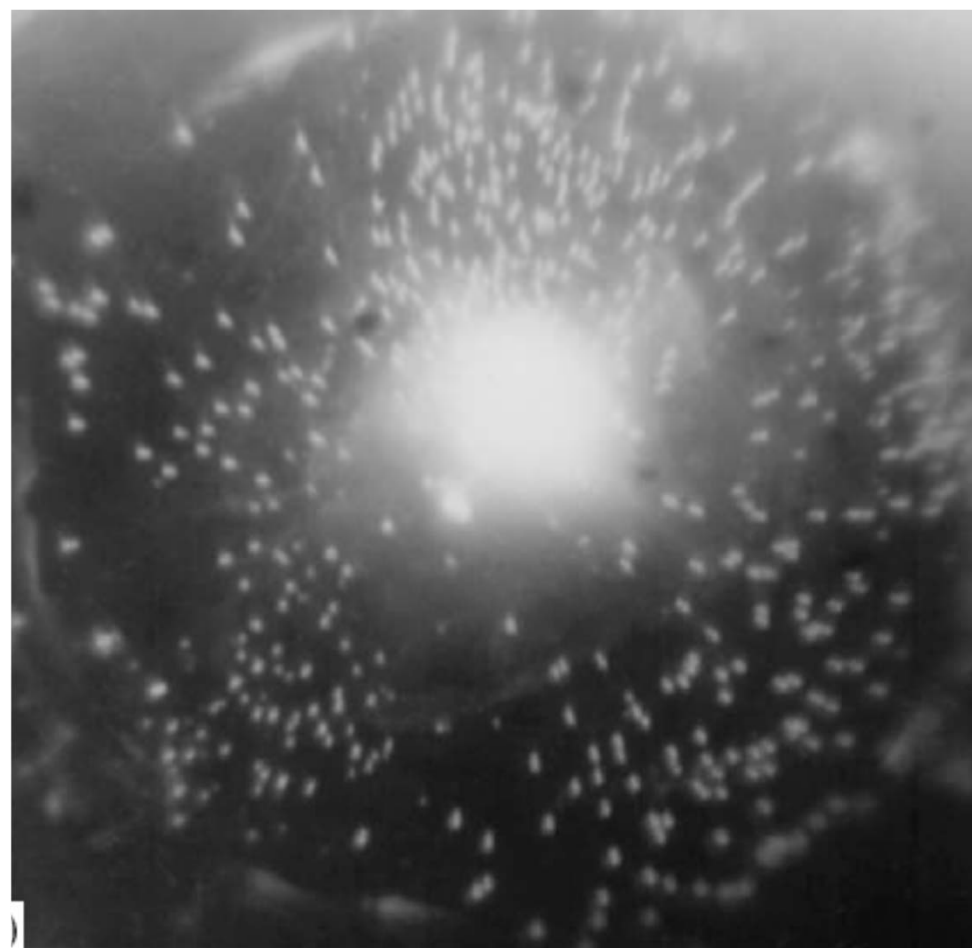
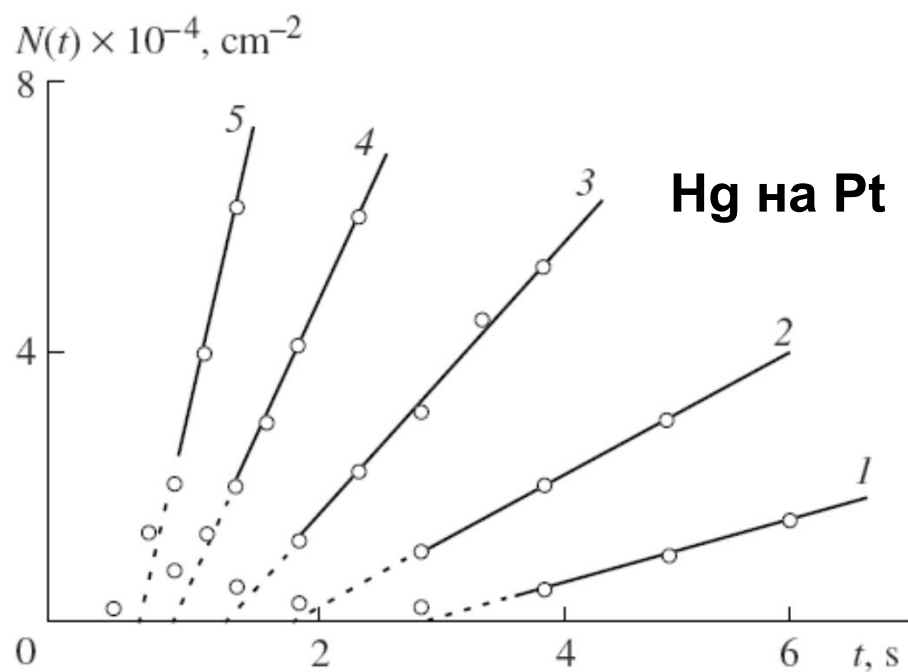




Нуклеация – на инородной подложке или на слое адатомов



Пример «прогрессирующей»
нуклеации:

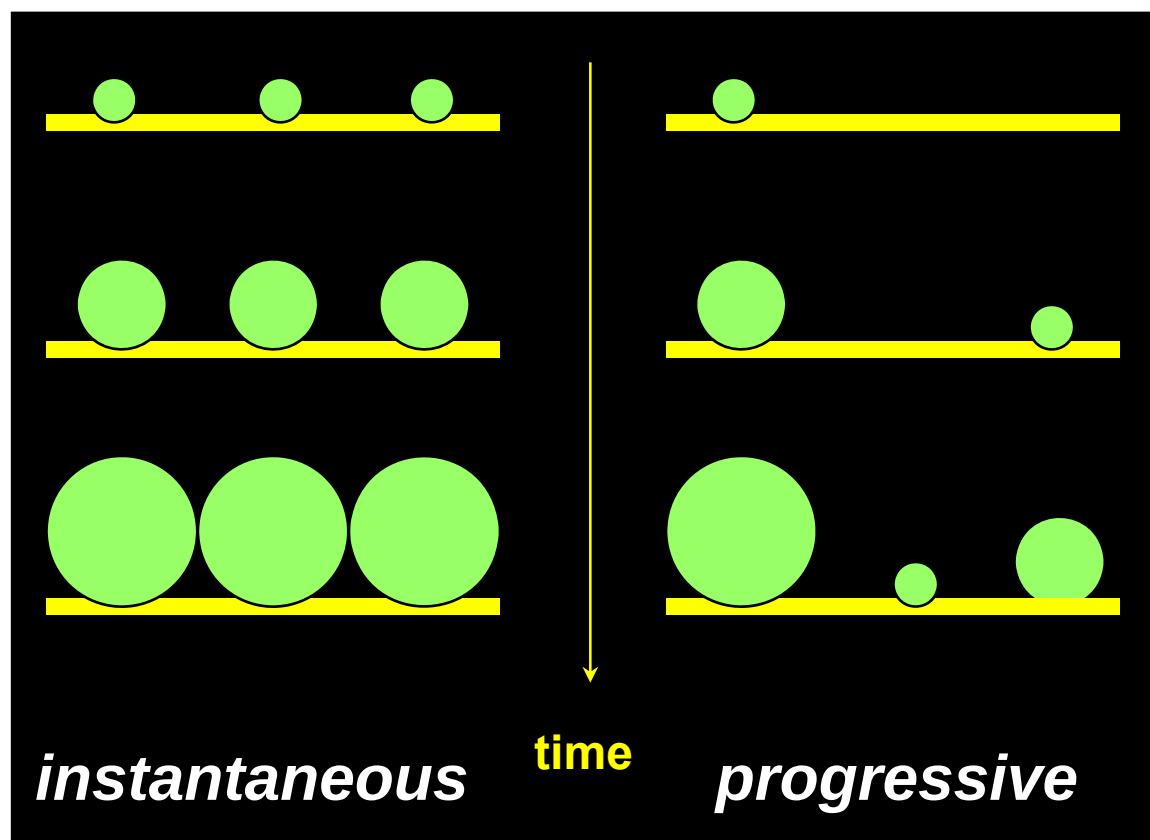


Активные центры

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \longrightarrow I = nFkS(t).$$

Перекрытие

$$I = \text{const} \cdot t^n \exp(-\text{const}' \cdot t^m)$$



$M(t)$ – по закону
Фарадея

Зависимость от потенциала E

Замедлена стадия
переноса электрона

$$E = a + b \log i$$

Замедлена стадия
подвода реагента

$$i = i_{dif}(c_{local})$$

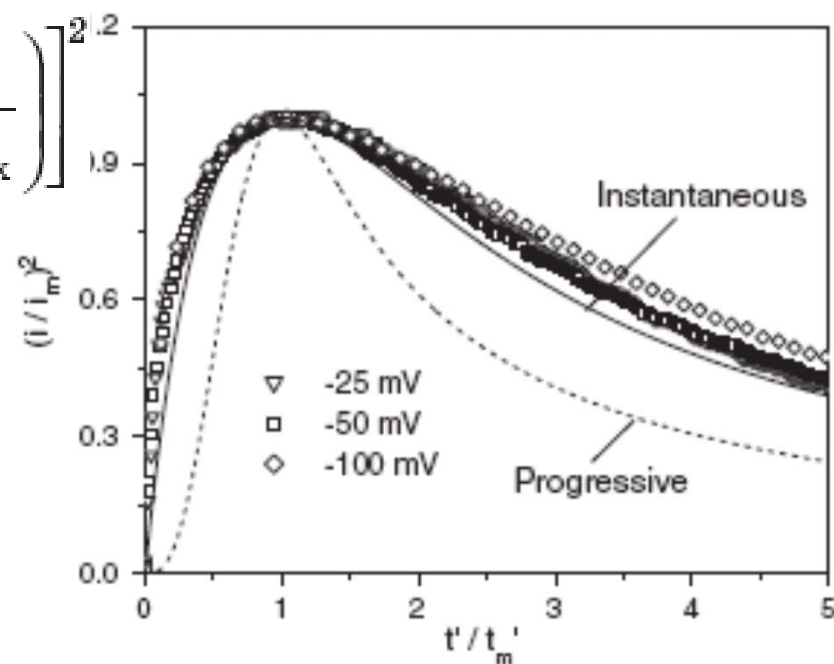
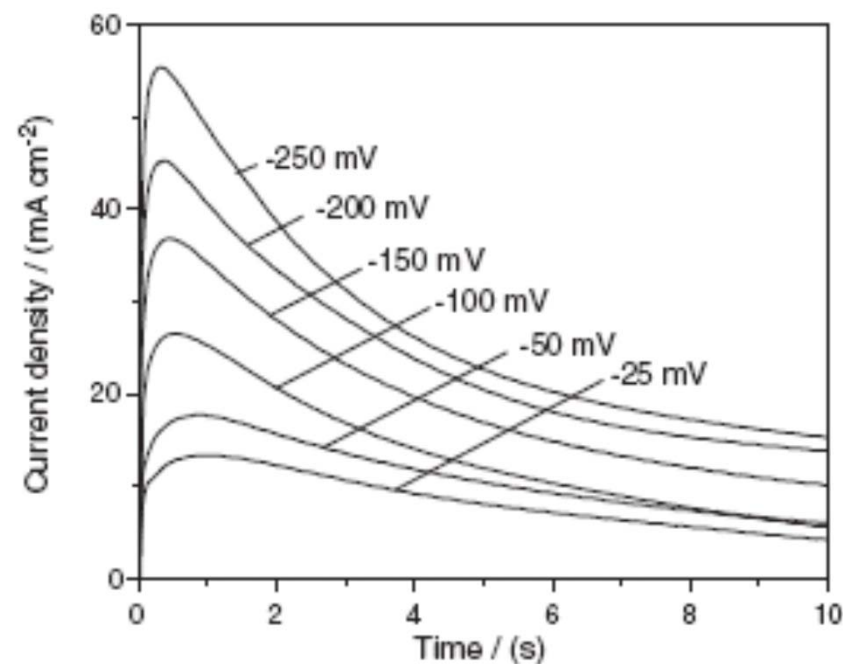
Скорость процесса
(плотность тока)

$$i = I/S$$

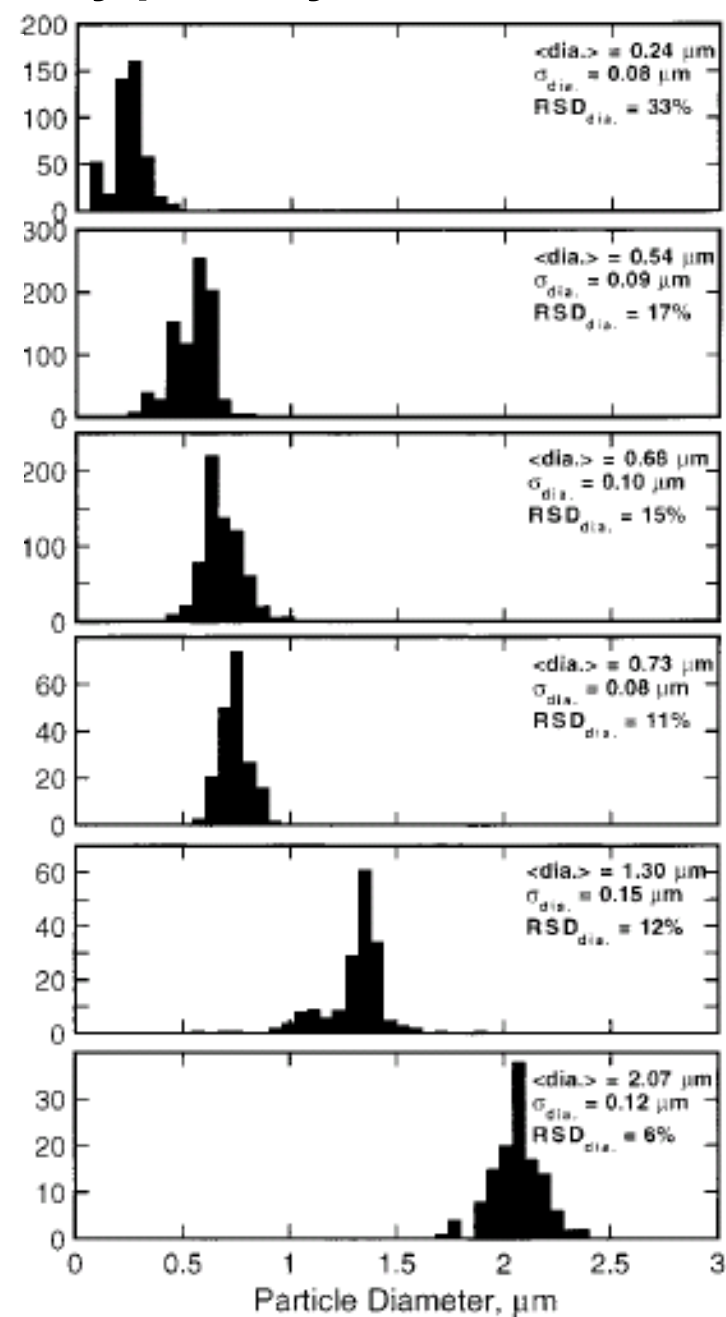
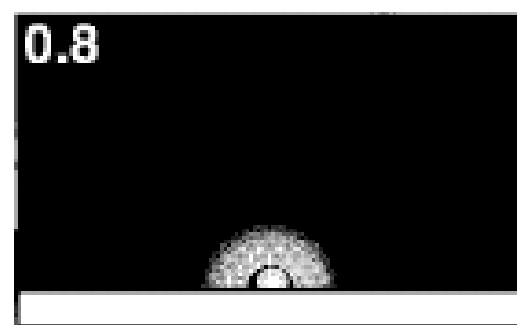
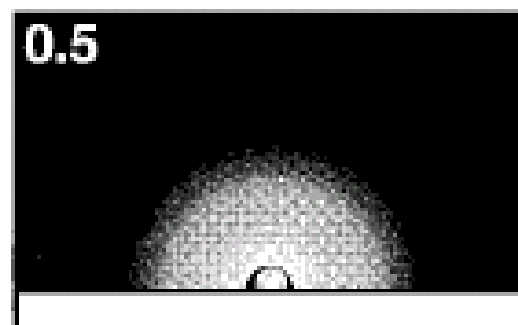
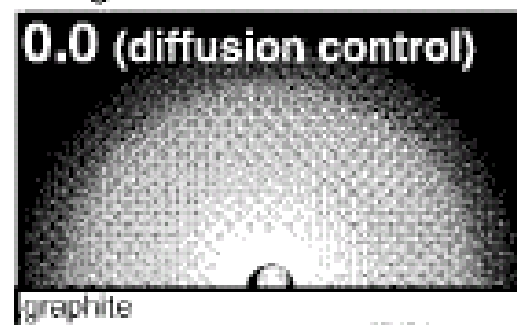
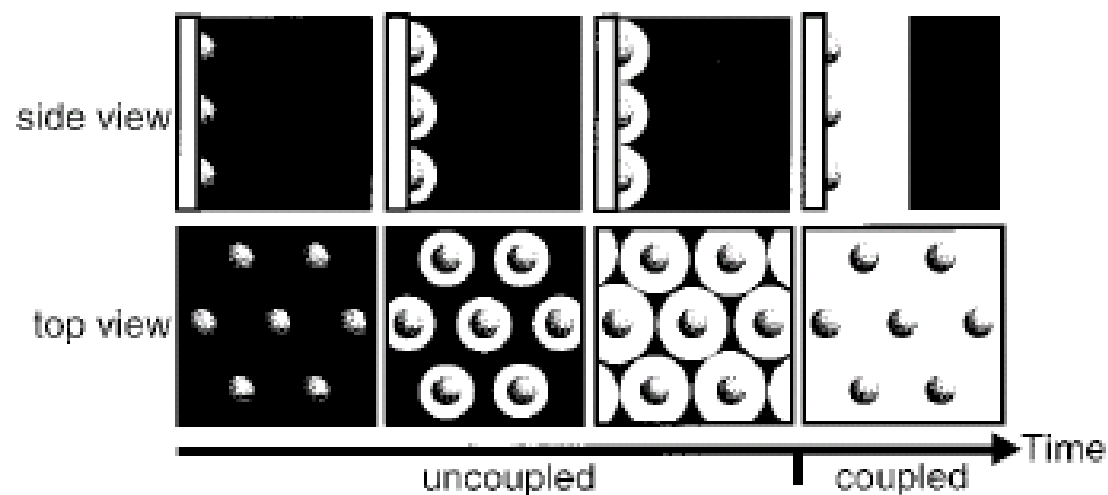
$$\left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^2 = 1,9542 \frac{t_{\max}}{t} \cdot \left[1 - \exp \left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2$$

Вид приведенного транзientа
зависит от

- природы медленной стадии
- геометрии зародыша
- геометрии роста



Переход от диффузионного к кинетическому режиму



Промышленные электролиты (пример)

Состав электролита (г/л):

оксид цинка — 6-10

гидроксид натрия — 90-150

блескообразующая добавка "ЭКОМЕТ-Ц1"
(марка "А" — для полублестящего цинка
или "Б" — для блестящего) — 3-4 мл/л



Режим осаждения:

плотность тока — 0,5-20 А/дм²

температура электролита — 20-35 °С

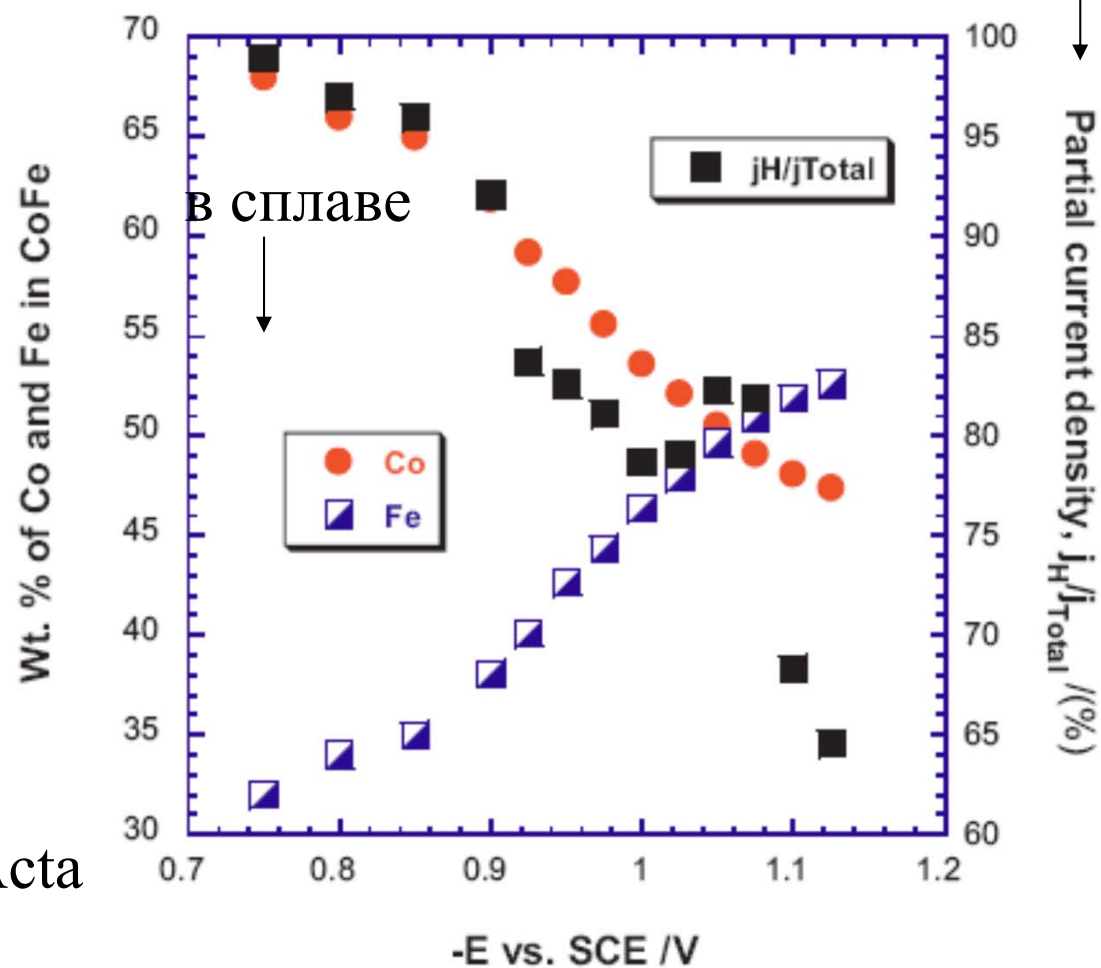
выдерживает перегрев до 50 °С



Composition of the plating solution.

Compound/condition	Value
NH ₄ Cl	0.3 M
H ₃ BO ₃	0.4 M
Saccharin as Na-salt	0.004 M
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.05 M
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.0072–0.065 M
pH	2.3 ± 0.02
Temperature	23 ± 0.5 °C

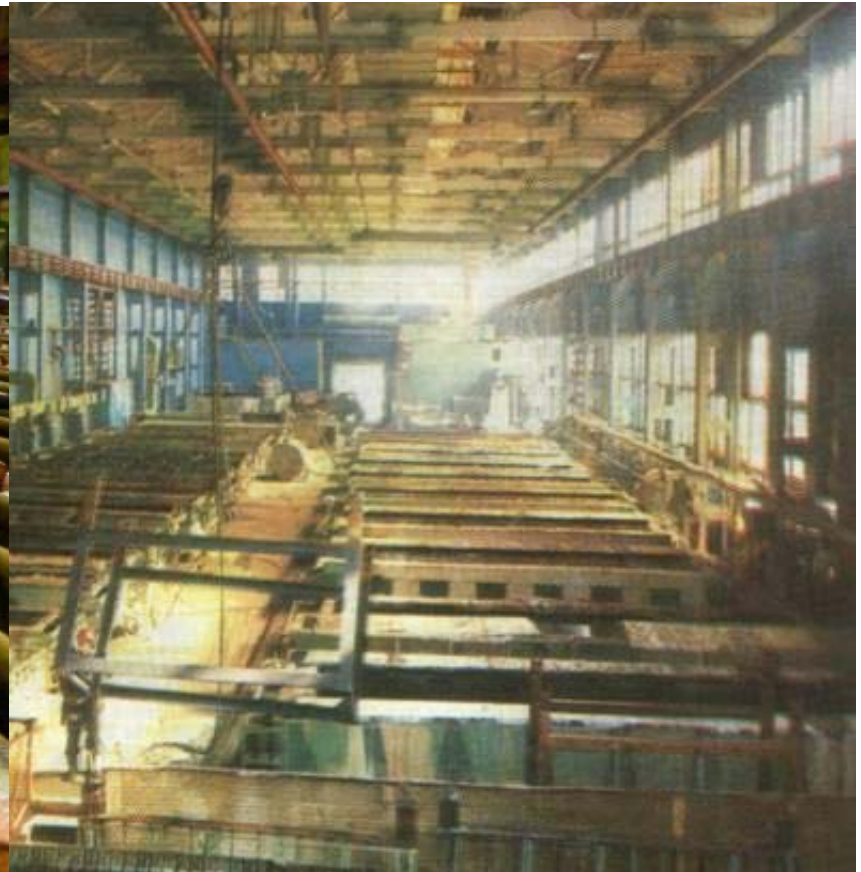
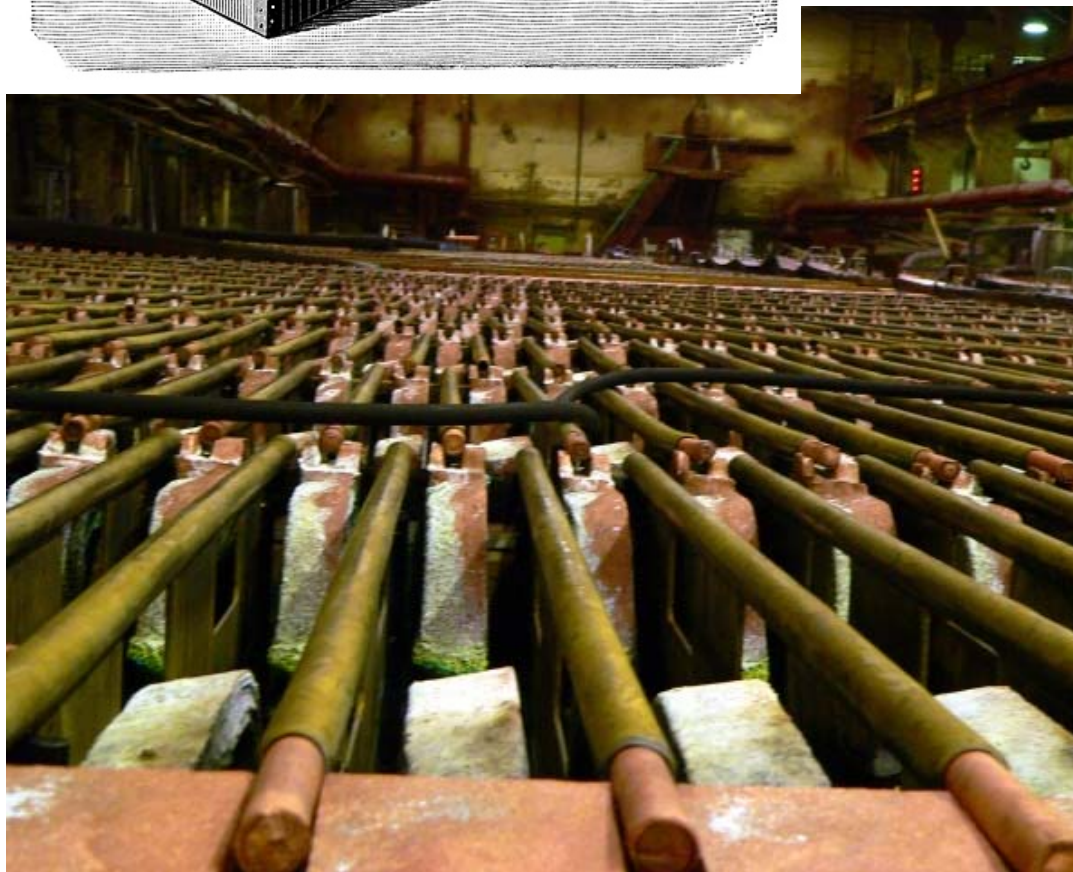
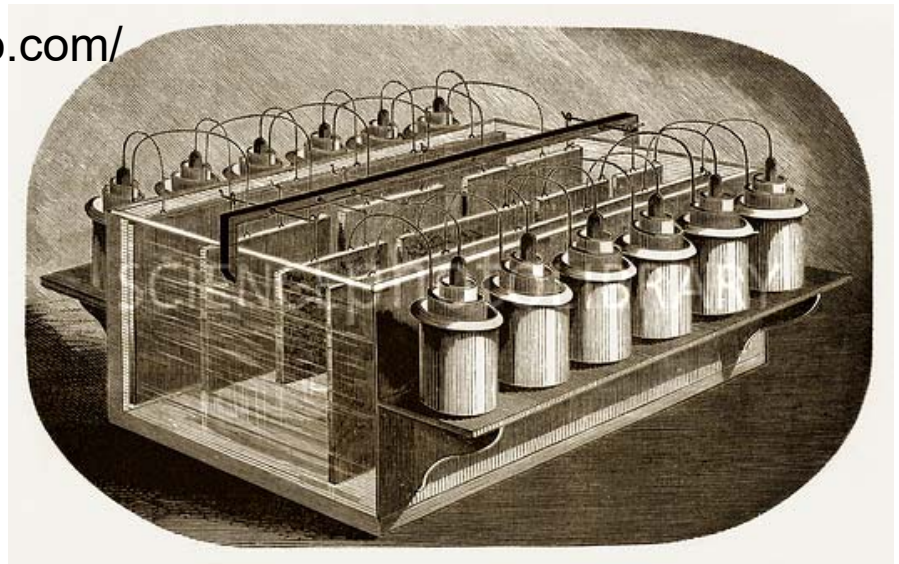
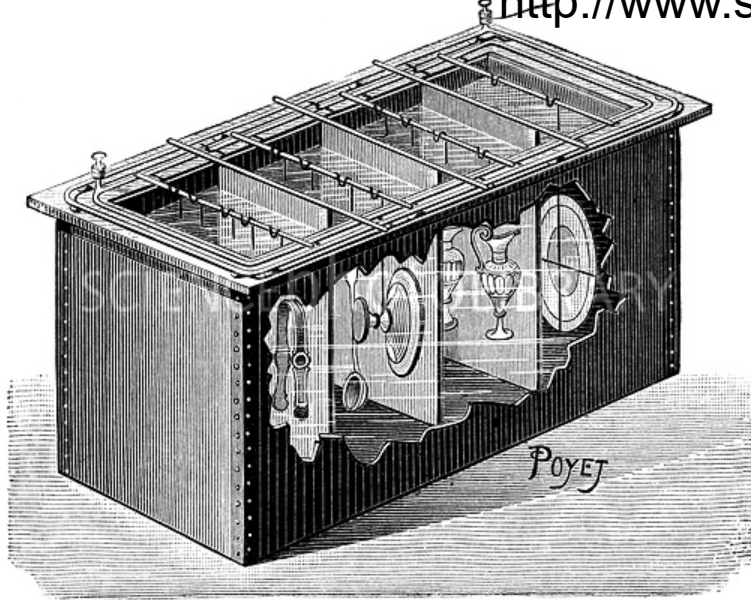
Параллельный процесс:
выделение водорода



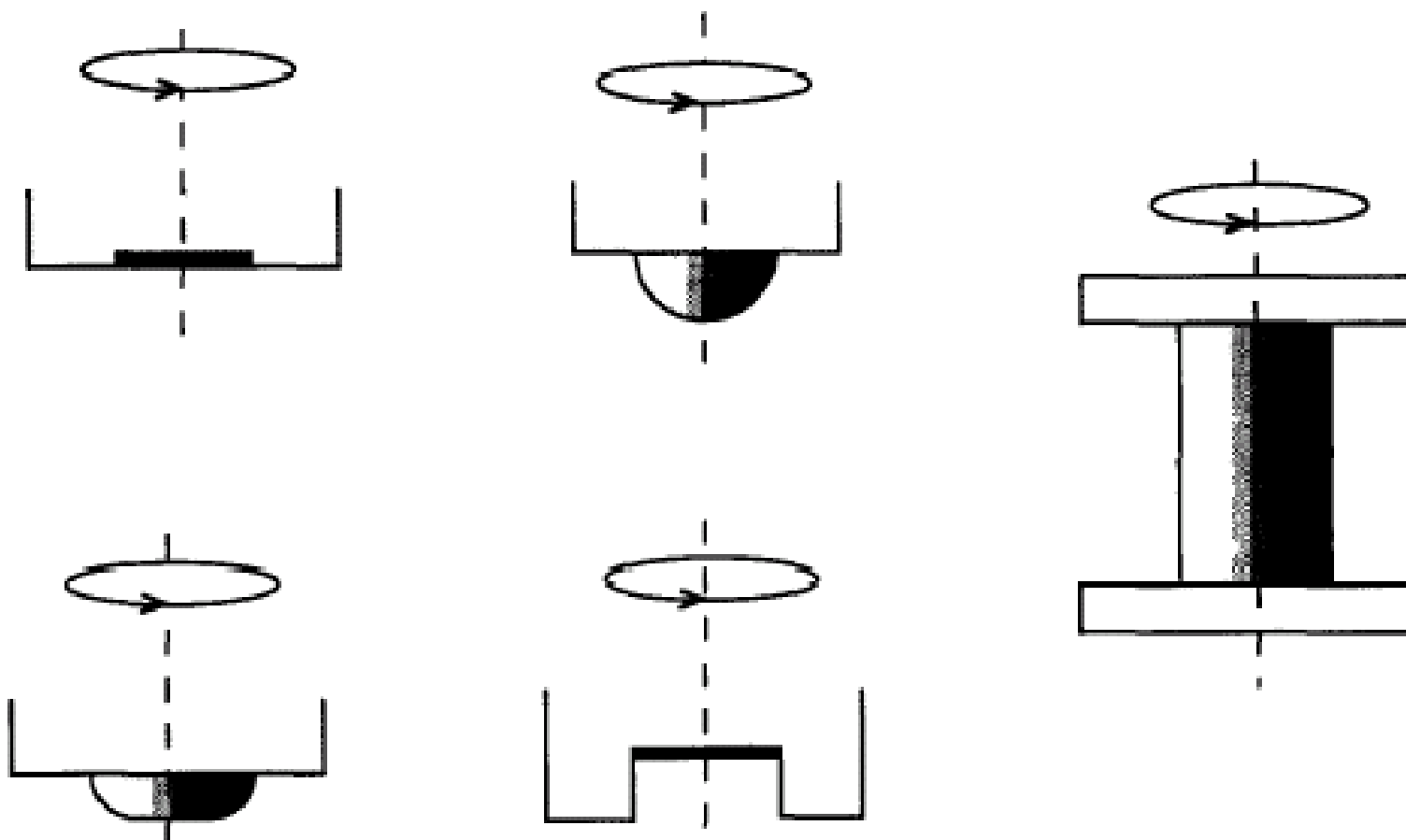
Electrochimica Acta
58 (2011) 25– 32

пример

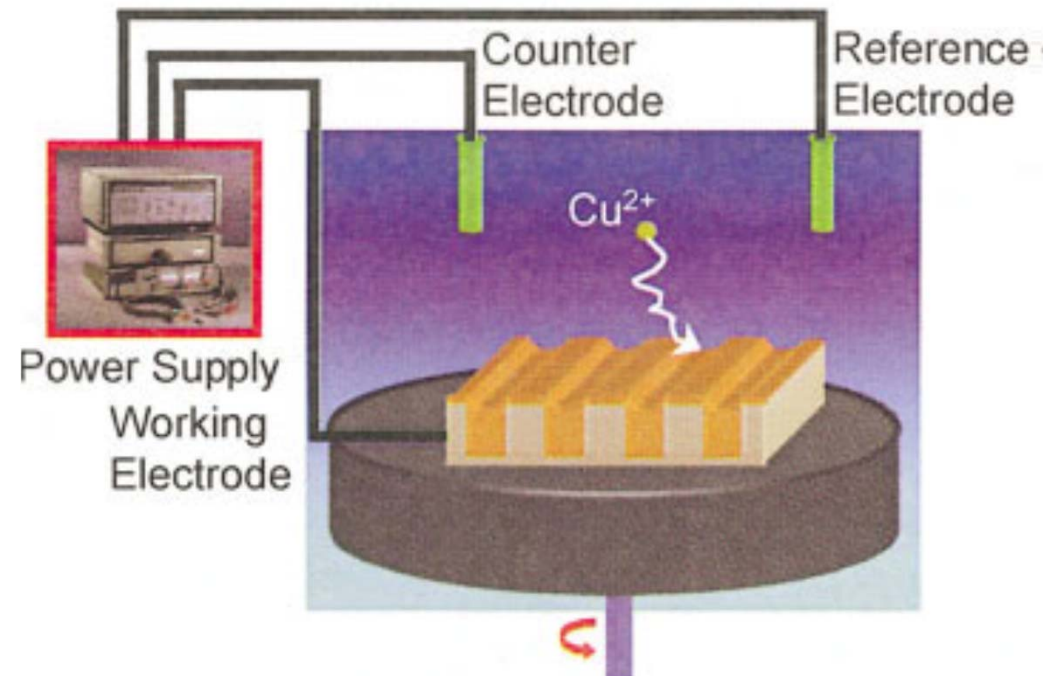
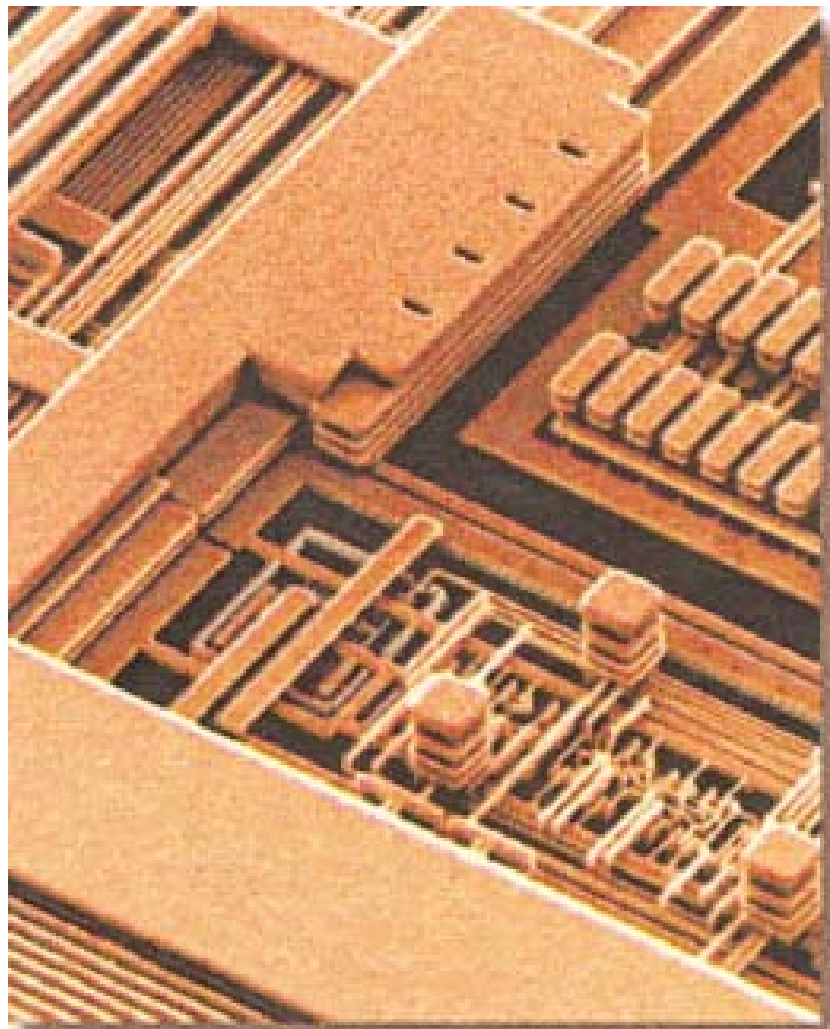
<http://www.sciencephoto.com/>



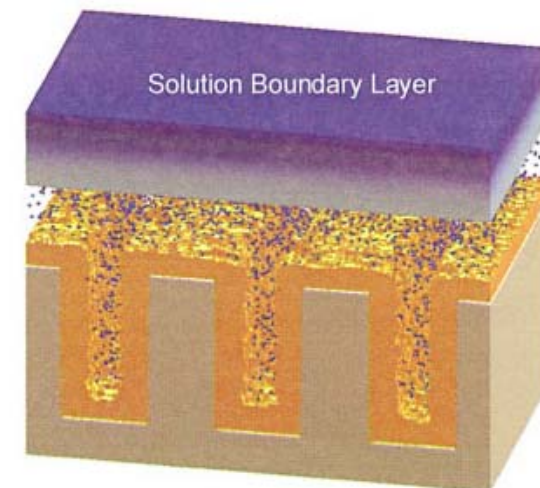
Конфигурации рабочих электродов для равномерного осаждения



**Альтернатива –
-симметричный вспомогательный электрод большей площади
или большего размера**



Electrochemical process for manufacturing on-chip interconnects, in which a rotating disk creates a boundary layer above the wafer surface (not drawn to scale).



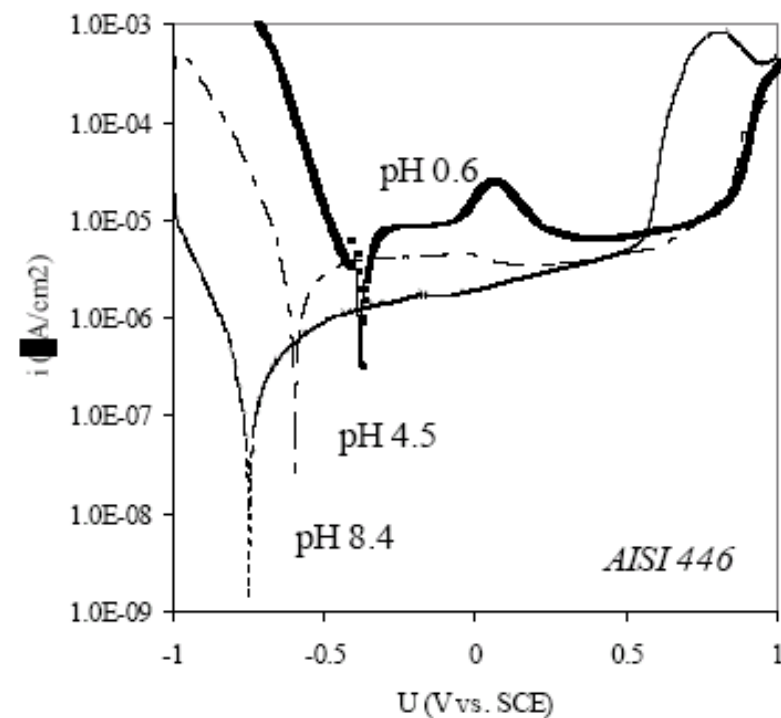
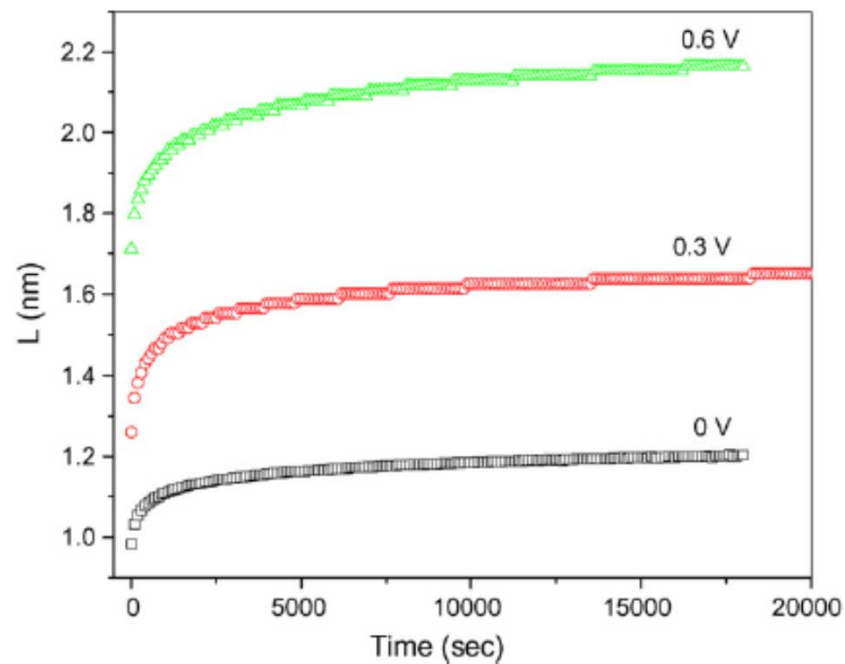
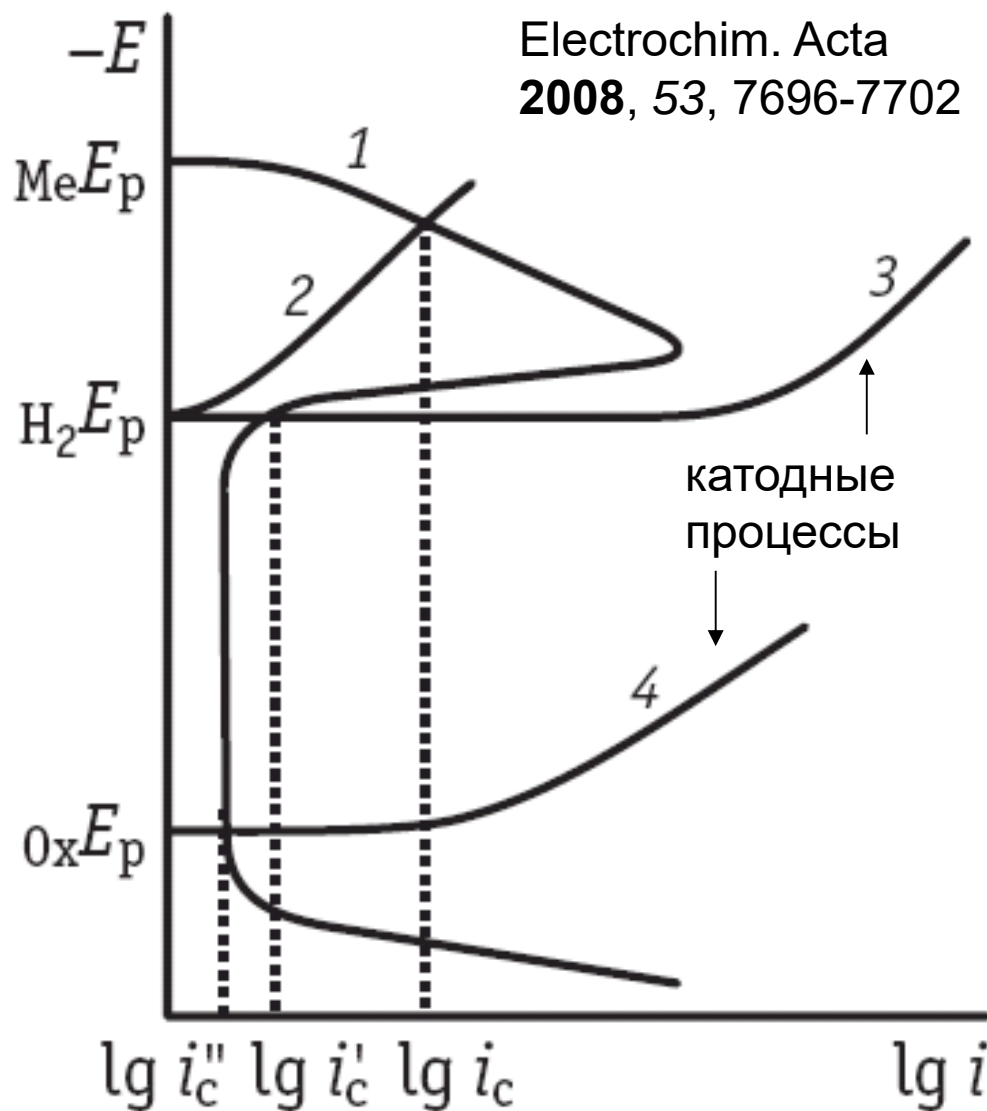
Multiple layers of electrodeposited copper wires (the non-copper materials have been etched away) that provide the on-chip 3-D network for interconnecting the transistors.

Copper interconnect technology was introduced by IBM in 1998, and is now widely used throughout the industry.

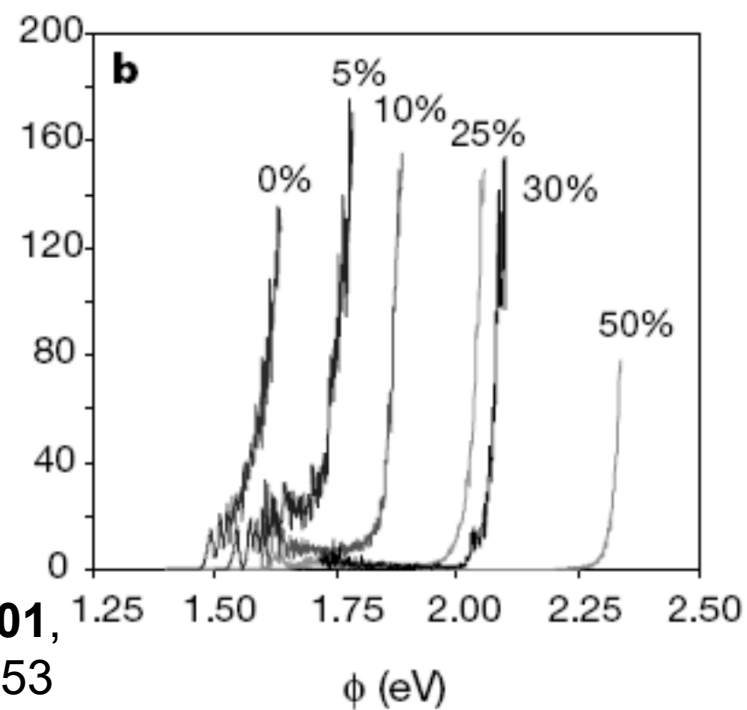
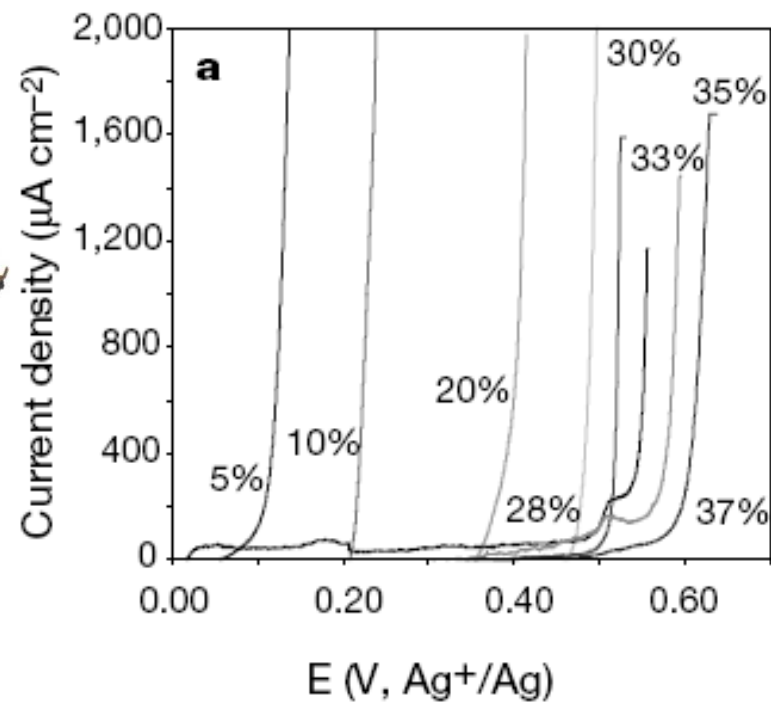
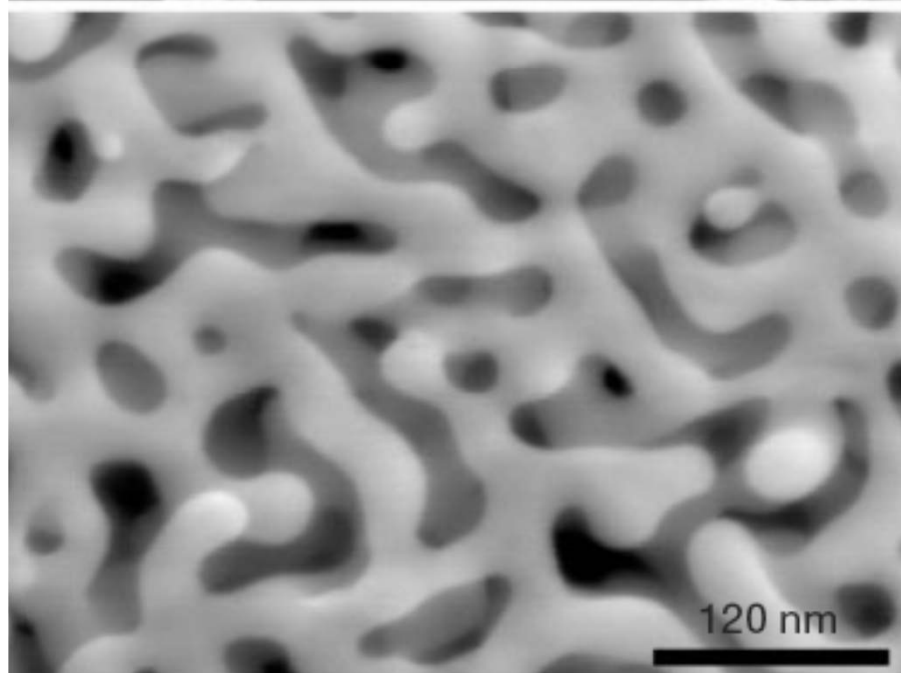
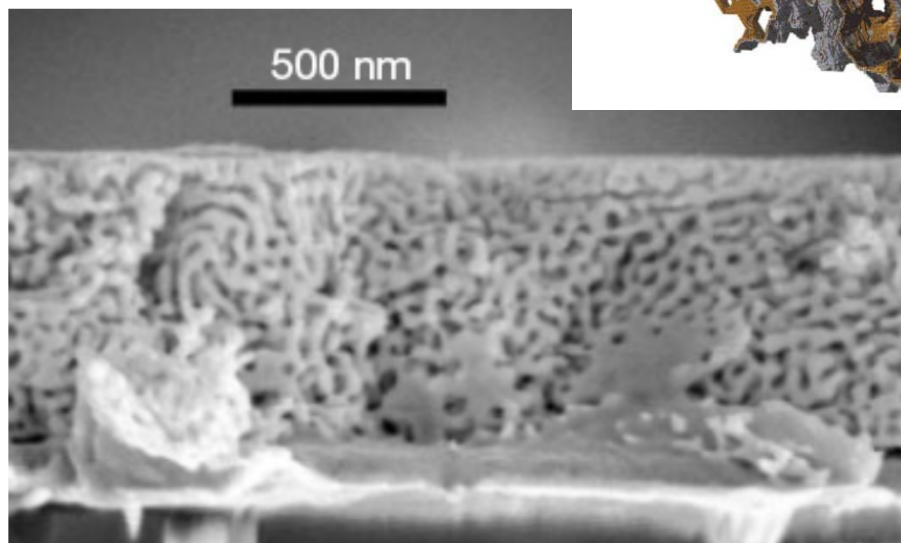
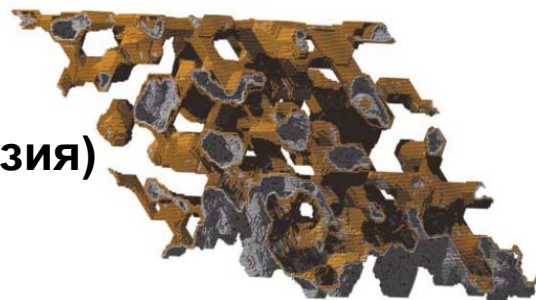
Пассивация

Fe/боратный буфер,
эллипсометрия

Electrochim. Acta
2008, 53, 7696-7702



Селективное
растворение (важна
поверхностная диффузия)



Nature, **2001**,
410, 450-453

Электрополировка (селективное растворение выступов)

Альтернатива – анодирование с последующим удалением оксида

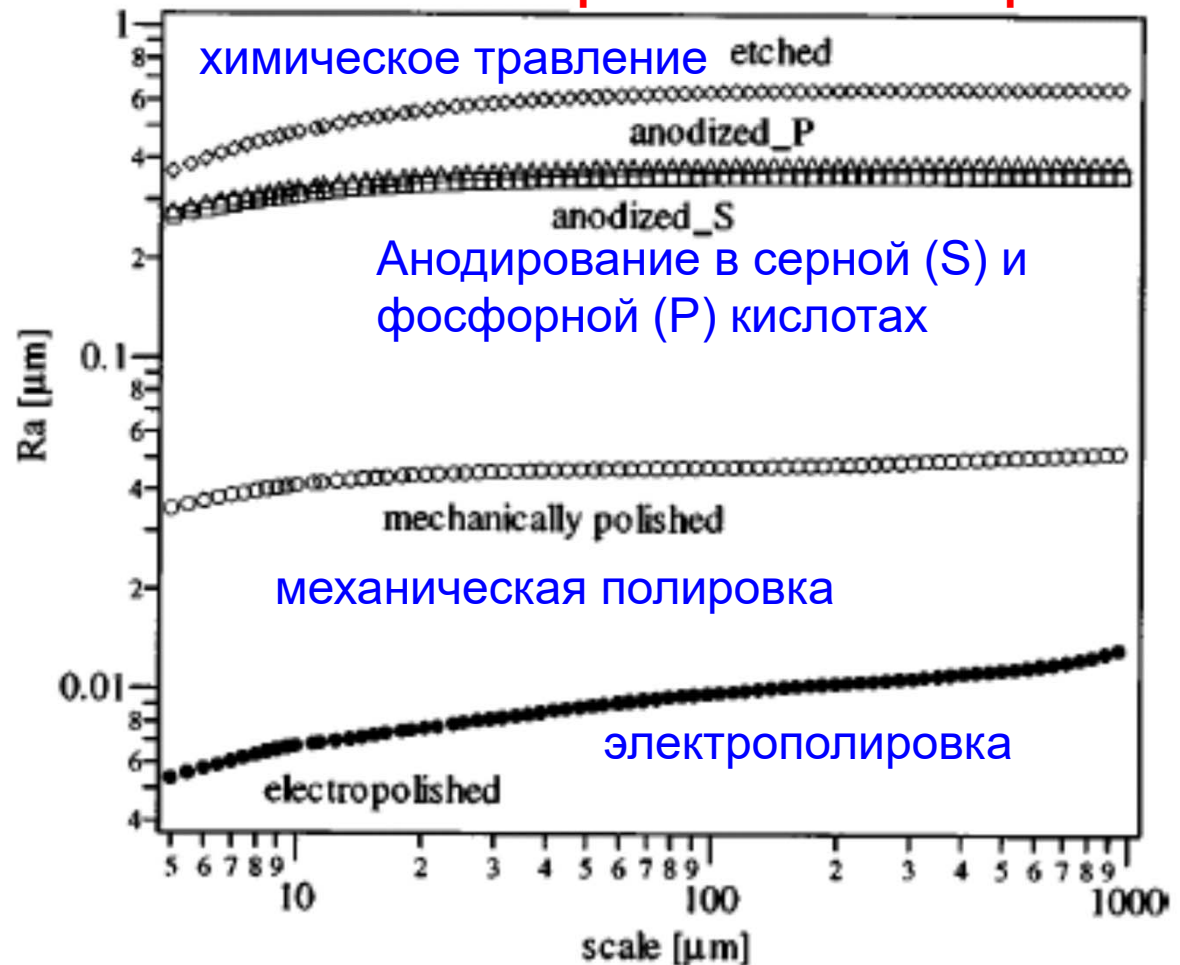
Типичные растворы: неорганические кислоты 1 – 5 моль/л
в спиртовых средах (температуры ниже 0°C)

Electropolisher:

циркуляция электролита,
охлаждение,
регулирование режимов



Шероховатость поверхности



Полезные ссылки

M. Fleischmann, H.R.Thirsk, Metal Deposition and Electrocrystallization, in Adv. Electrochem. Sci. Eng. (Ed. P.Delahay), 1963, Ch.3, 124-210.

Ю.Д.Гамбург, Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов,— М, Янус-К, 1997.

K.I. Popov et al., Fundamental Aspects of Electrometallurgy, N-Y, Kluwer, 2002.

A.Milchev, Electrocrystallization: Nucleation and Growth of Nano-Clusters on Solid Surfaces, Russ. J. Electrochem. 44 (2008) 619-645.

<http://www.galvanicworld.com/consultforum/>

«Покрyтия металличеcкие и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрyтий», ГОСТ 9.305 – 84.