

РАВНОМЕРНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Рабатуев Г.Г.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Лазарук С.К. – д-р физ.-мат. наук

Проведён анализ профиля электрохимического анодирования металлических плёнок на диэлектрической подложке в электрохимической ячейке с круглой областью анодирования. Выделены определяющие его факторы – соотношение удельных проводимостей анодируемой плёнки и электролита, форма катода и межэлектродное расстояние. Результаты математического моделирования качественно согласуются с результатами эксперимента.

Электрохимическое анодирование – удобный инструмент для травления, наноструктурирования металлических плёнок и формирования самоупорядоченных пористых матриц. Благодаря явлению самоорганизации оксида алюминия в пористую структуру при соблюдении определённых технологических режимов электрохимического анодирования, использование пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) в качестве маски для наноструктурирования каких-либо поверхностей является относительно малозатратным подходом. Так, были предприняты попытки реализации электрохимического травления медной плёнки на стеклянной подложке через сформированную на её поверхности матрицу ПАОА на этапе лабораторных испытаний технологии формирования прозрачных электродов на основе металлических наноструктурированных сеток [1]. При использовании неподходящих толщин слоёв меди и алюминия, конфигурации электродов и концентрации электролита происходил обрыв электрической цепи за счёт локализации процесса анодирования и полного окисления металла по периметру анодируемой области, в то время как в центре образца остаются десятки нанометров не окисленного алюминия. Возникшая проблема была проанализирована с использованием пакета математического моделирования Comsol Multiphysics, а результаты расчётов сопоставлены с экспериментами.

Очевидными способами увеличить скорость протекания электрохимического процесса в центре области – снизить для неё электрическое сопротивление контура плёнка-электролит-катод. Для этого был изготовлен катод наподобие зонда из медной трубки диаметром 4 мм, конец которой при анодировании был приближен к алюминиевой плёнке до расстояния 4 мм, однако обрыв цепи вновь наступил по контуру участка.

Математическое моделирование. Было промоделировано распределение плотности тока через металлическую плёнку во время анодирования для определения фронта протекания процесса и выявления определяющих его факторов. В качестве переменных параметров модели выбраны радиус сечения катода (r , см), межэлектродное расстояние (H , см – высота катода над уровнем анода) и соотношение удельных электропроводностей металлической плёнки и электролита (S). Установлено, что при анодировании тонких плёнок на диэлектрической подложке только при величине S порядка 100 плотность постоянного тока через центр области анодирования может превысить плотность тока на периферии, как видно из распределения на рисунке 1. При этом расстояние H должно составлять порядка 1 мм, а радиус r – 100 мкм, что эквивалентно использованию иглы в качестве катода. При увеличении же соотношения S , требования к остальным параметрам снижаются. При меньших величинах S плотность тока на периферии образца в десятки раз превышает плотность тока по остальной площади образца (рисунок 2).

Эксперимент. Для наглядного качественного подтверждения результатов моделирования, на стеклянные подложки была нанесена медная плёнка толщиной 3 мкм с адгезией класса 5В [2] и проведено 2 процесса электрохимического травления этой плёнки в растворах серной кислоты с концентрацией 0,3% и 1,5% в стандартной фторопластовой электрохимической ячейке с областью анодирования 1 см². Как известно, с увеличением концентрации удельная электропроводность растворов сначала возрастает, достигая некоторого максимального значения, затем начинает уменьшаться за счёт ион-ионного взаимодействия. Поэтому использован сильноразбавленный электролит на основе серной кислоты в диапазоне концентраций, соответствующим наибольшей скорости роста электропроводности за счёт диссоциации кислоты по второй ступени.

Травление проводилось при ограничениях плотности тока 30 мА/см² и напряжения 10 В. Как видно из фотографии образцов после травления (рисунок 3), в 1,5% растворе скорость травления была максимальна по периметру анодируемого участка, и при обрыве электрической цепи на стекле осталась островковая прозрачная медная плёнка. В менее электропроводном 0,3 % растворе фронт оголения стекла оказался более равномерным, и металлическая плёнка полностью растворилась.

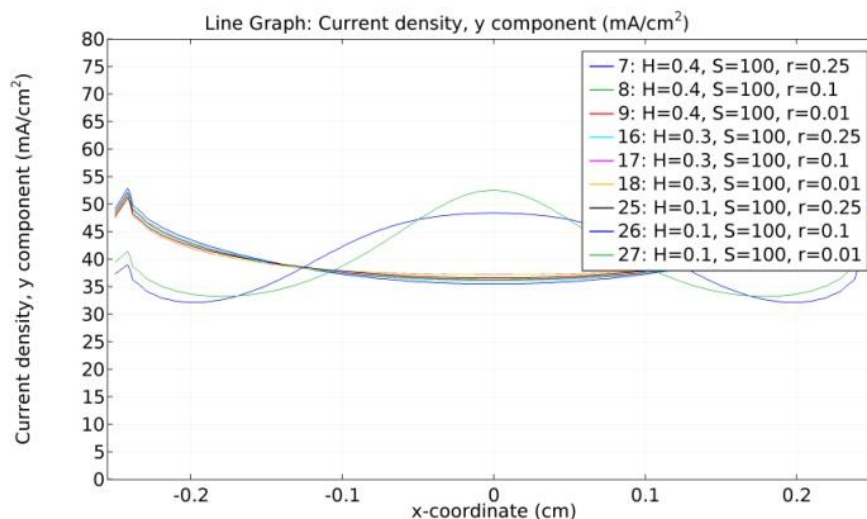


Рисунок 1 – Результаты расчёта распределения плотности тока при соотношении проводимостей металлической плёнки и электролита $S=100$

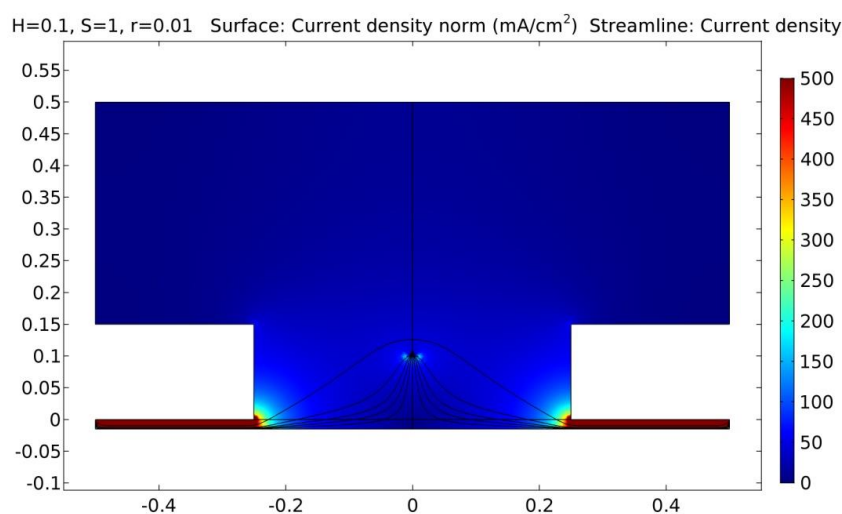


Рисунок 2 – Распределение плотности тока при анодировании тонкой (с высоким удельным сопротивлением) металлической плёнки на диэлектрической подложке при $S=1$



Рисунок 3 – Образцы стекла с медной плёнкой после её локального анодирования в растворах 0,3 % (слева) и 1,5 % (справа)

Таким образом, при проведении электрохимической обработки тонких металлических плёнок на диэлектрических подложках необходимо учитывать величины электропроводности плёнки (толщину и параметры материала) и электролита (концентрация, температура и д.р.) для достижения нужной равномерности процесса, которой возможно эффективно управлять геометрией и расположением противоположного электрода при высоких значениях $S > 100$.

Список использованных источников:

1. Г.Г. Рабатуев, А.И. Дуцник «Электрохимически наноструктурированные прозрачные металлические покрытия» // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики : сборник трудов российской конференции 18-20 ноября 2019 г., Санкт-Петербург. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. – с. 141-142.
2. Рабатуев Г.Г. «Формирование медной плёнки на стеклянной подложке с адгезией класса 5В методом магнетронного распыления» // 55-я юбилейная конференция аспирантов, магистрантов и студентов учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 22-26 апреля 2019 г., БГУИР, Минск, Беларусь: тезисы докладов. – Мн. – 2019. – с. 211.