

26.10.2009

Кинетика процессов анодного растворения и окисления.

Электрополировка. Анодное и химическое травление.

Химическая обработка кремния.

Анодирование металлов для создания сплошных диэлектрических пленок и оксидных слоев с упорядоченными порами.

Изготовление зазоров. Заострение зондов.

Традиционные приложения - электрохимическая размерная обработка



Электрополировка (deburring, polishing)

Травление (machining)

Цветное оксидирование

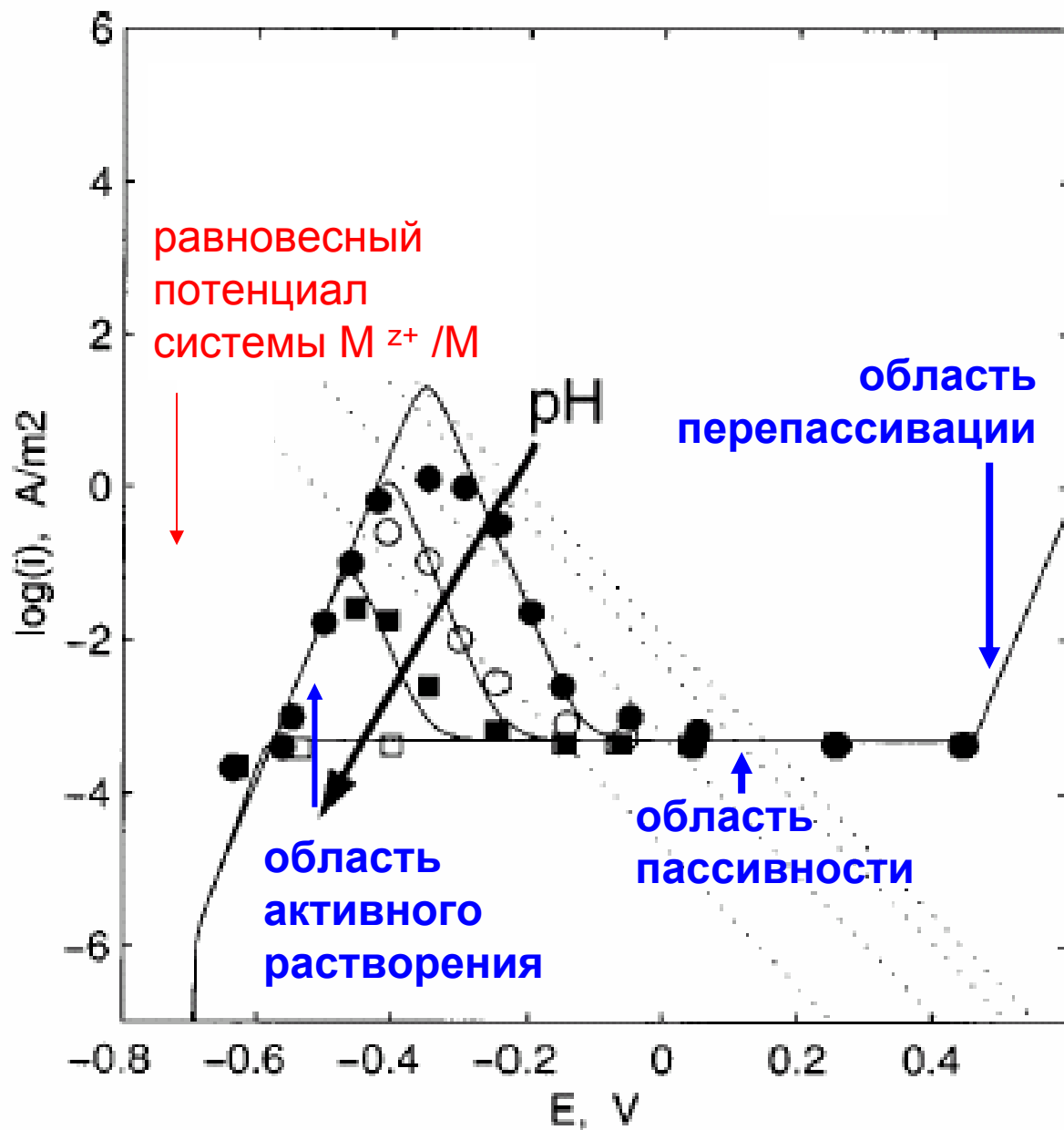
+ электроосаждение → Surface finishing



Зависимость скорости растворения металла от потенциала электрода

На скорость растворения и окисления влияют:

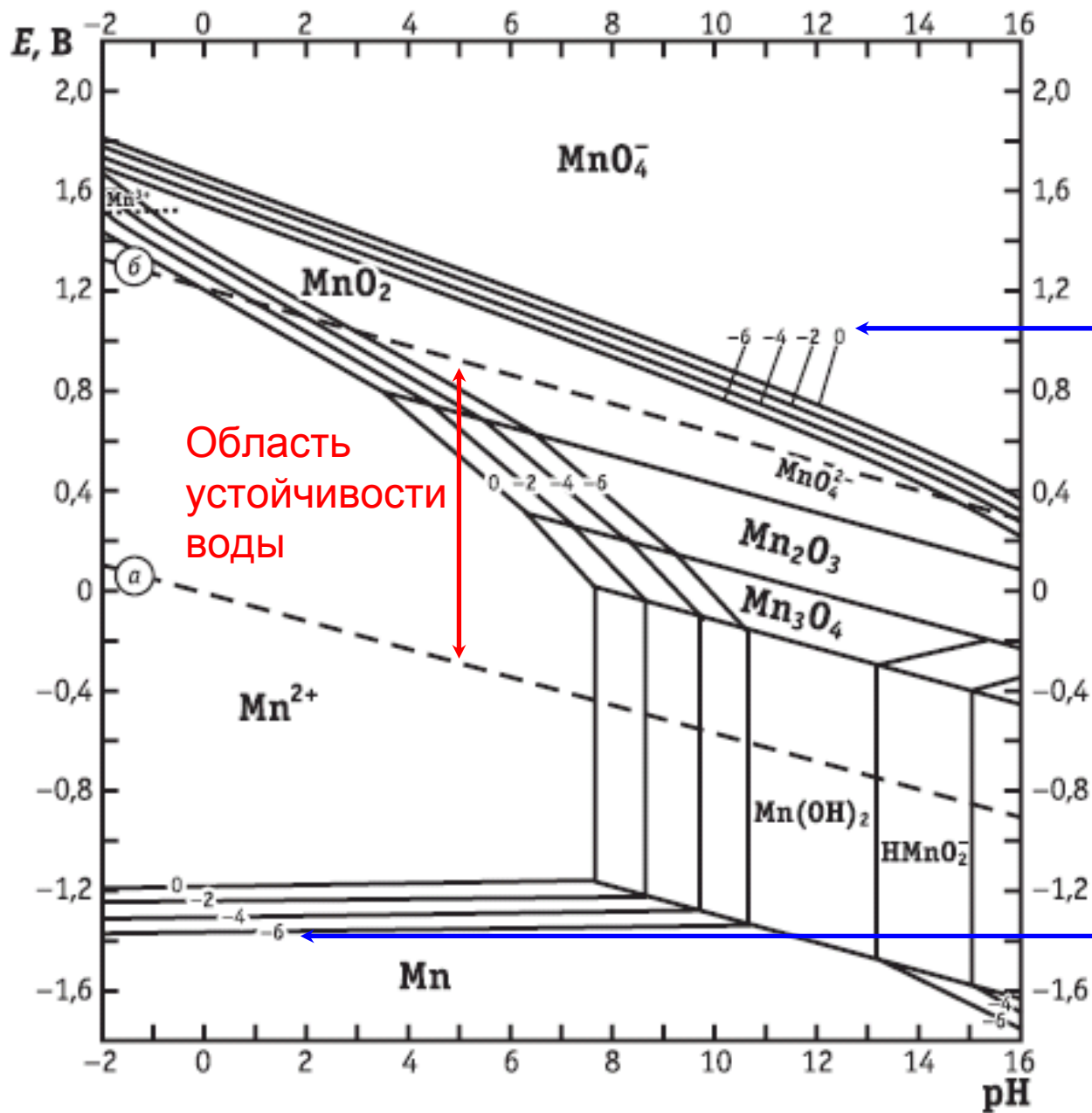
- температура
- состав растворителя
- природа электролита



На морфологию образующейся поверхности влияют:

- текстура
- точечные и протяженные дефекты
- включения

Диаграммы Пурбэ (M. Pourbaix)

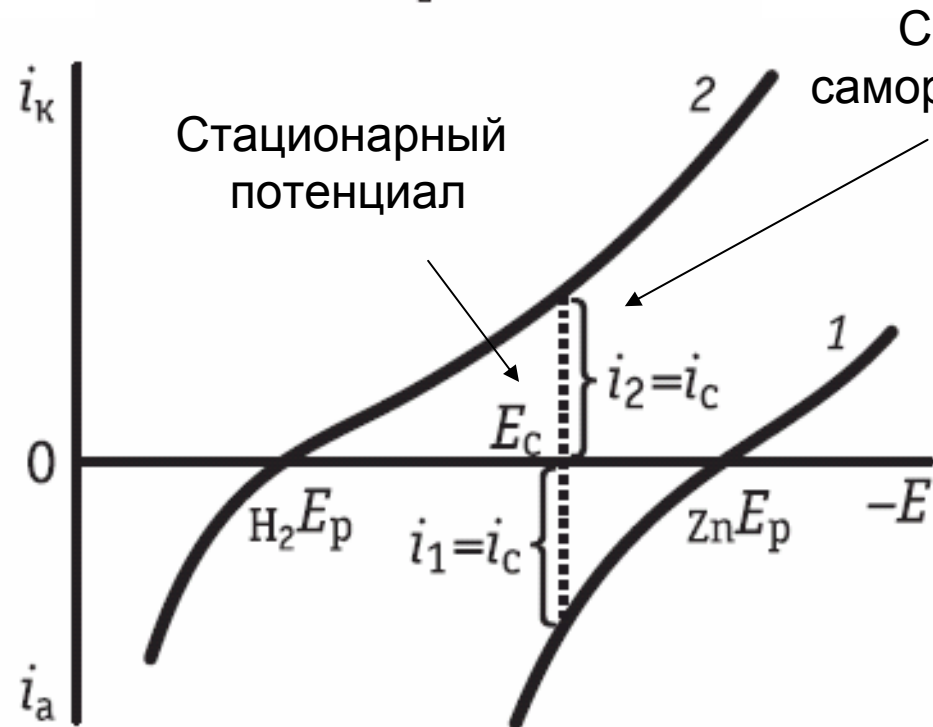
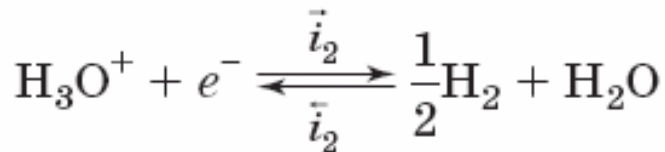


Область
устойчивости
воды

Показатели степени
в активности
раствора, например:
-6 \rightarrow 1 мкМ
-2 \rightarrow 10 мМ

предварительное
прогнозирование
устойчивости
металлов и оксидов

Стационарный (бестоковый) потенциал металла (open circuit potential, OPC)



Скорость саморастворения

ПОТЕНЦИАЛ:

Стационарный

Равновесный

1. Условие на скорости процессов:

$$\sum_j \vec{i}_j = \sum_j \bar{i}_j$$

$$\vec{i} = \bar{i}$$

2. Состав системы

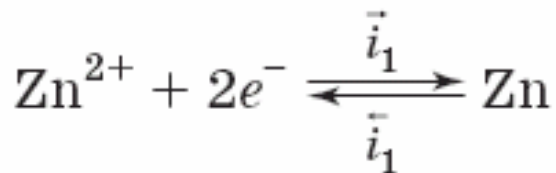
Изменяется

Постоянен

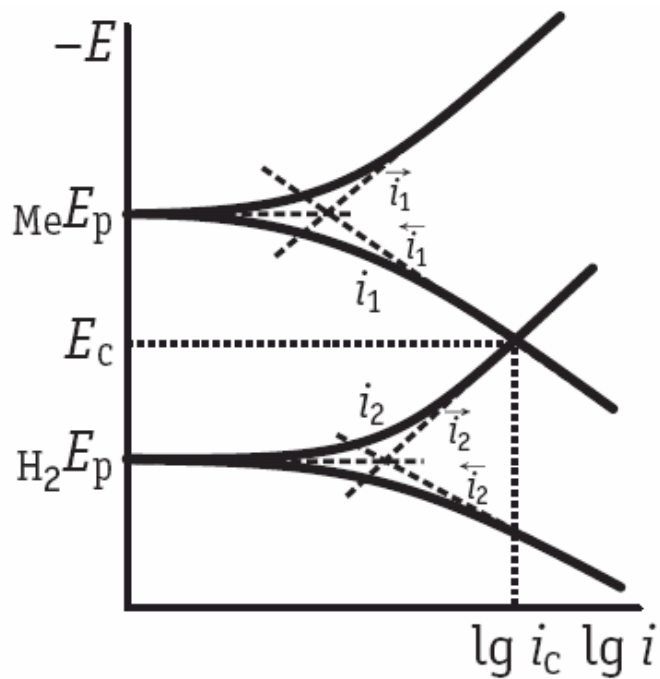
3. От состояния поверхности:

Зависит

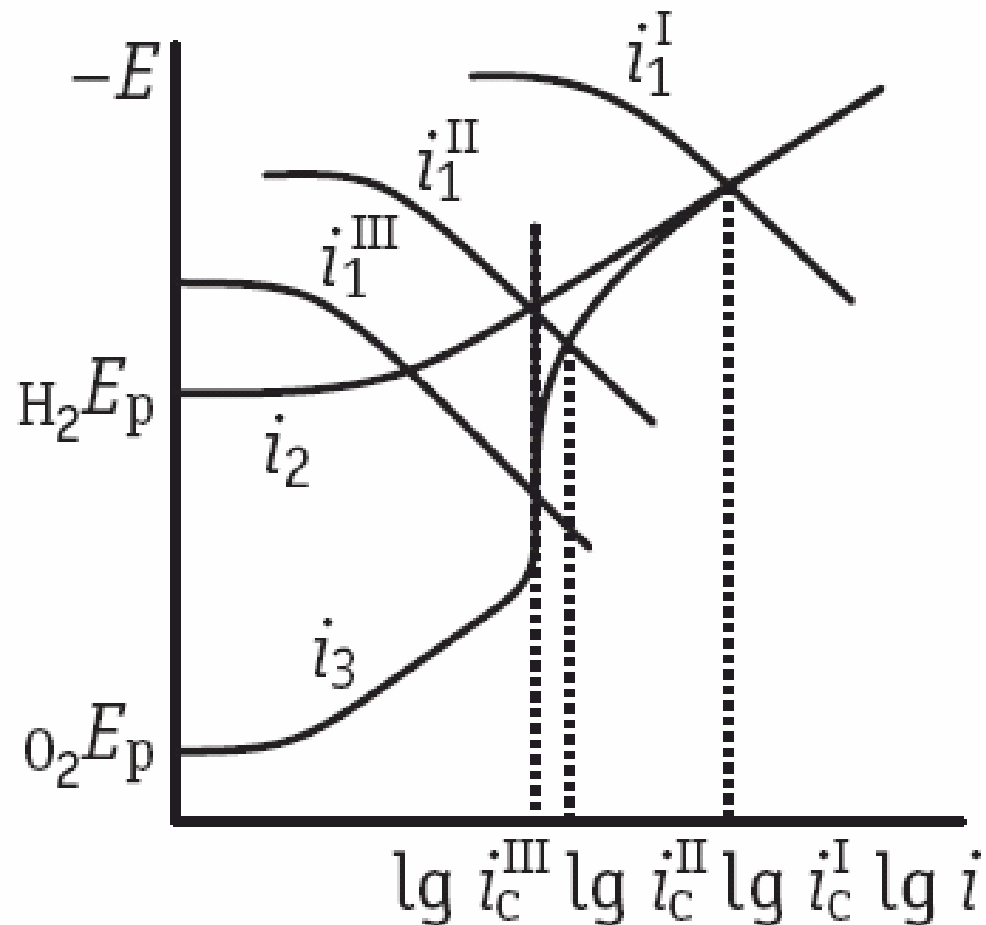
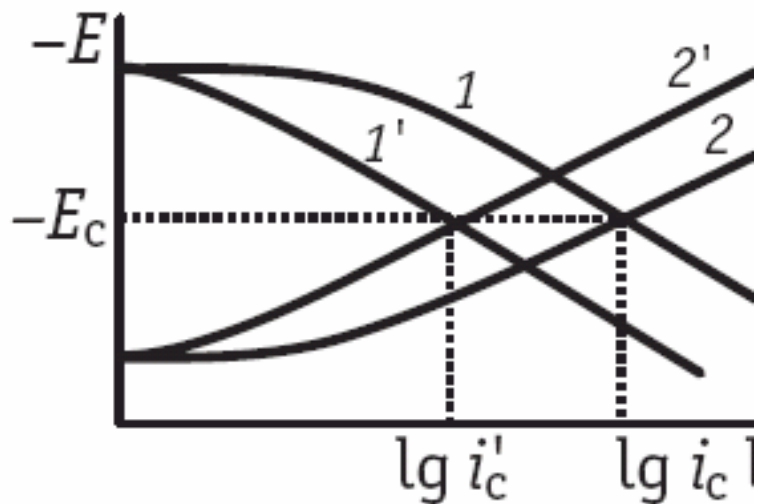
Не зависит



Коррозия с водородной и кислородной деполяризацией



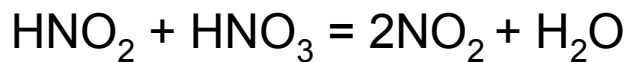
Ингибирование коррозии адсорбирующимися добавками



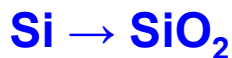
Химическое травление кремния: образование и растворение оксида



уксусная кислота
(улучшается смачивание)



азотистая
кислота
(примесь)

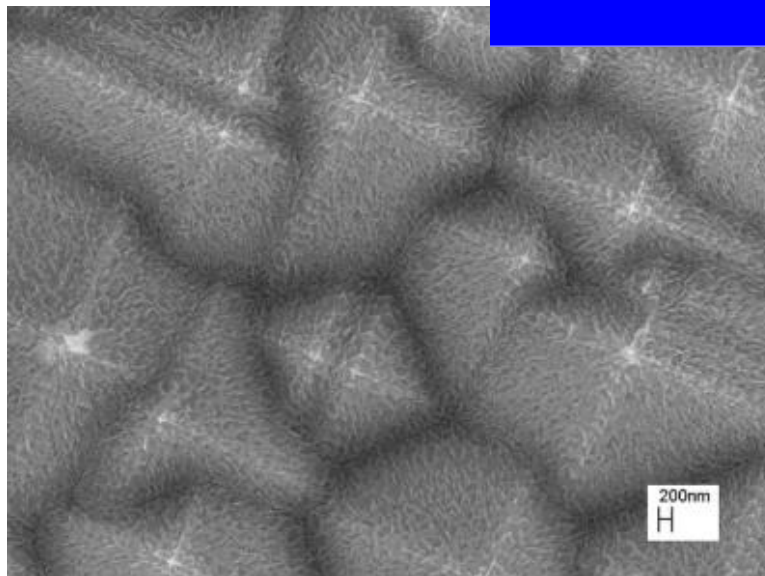
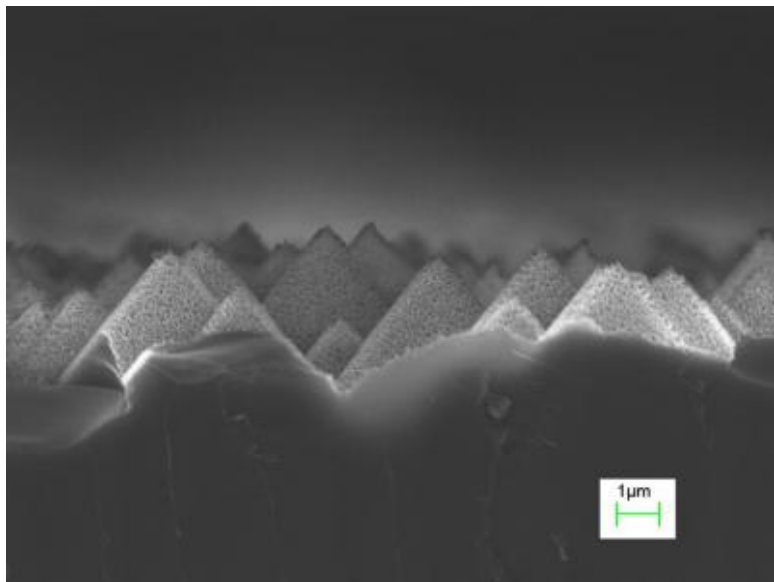
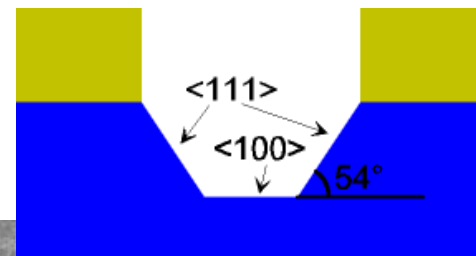


скорость сильно
зависит от
температуры



скорость зависит от концентрации HF

«Пирамидальное» травление в смесях H_2O_2 и HF



Электрополировка (селективное растворение выступов)

Альтернатива – анодирование с последующим удалением оксида

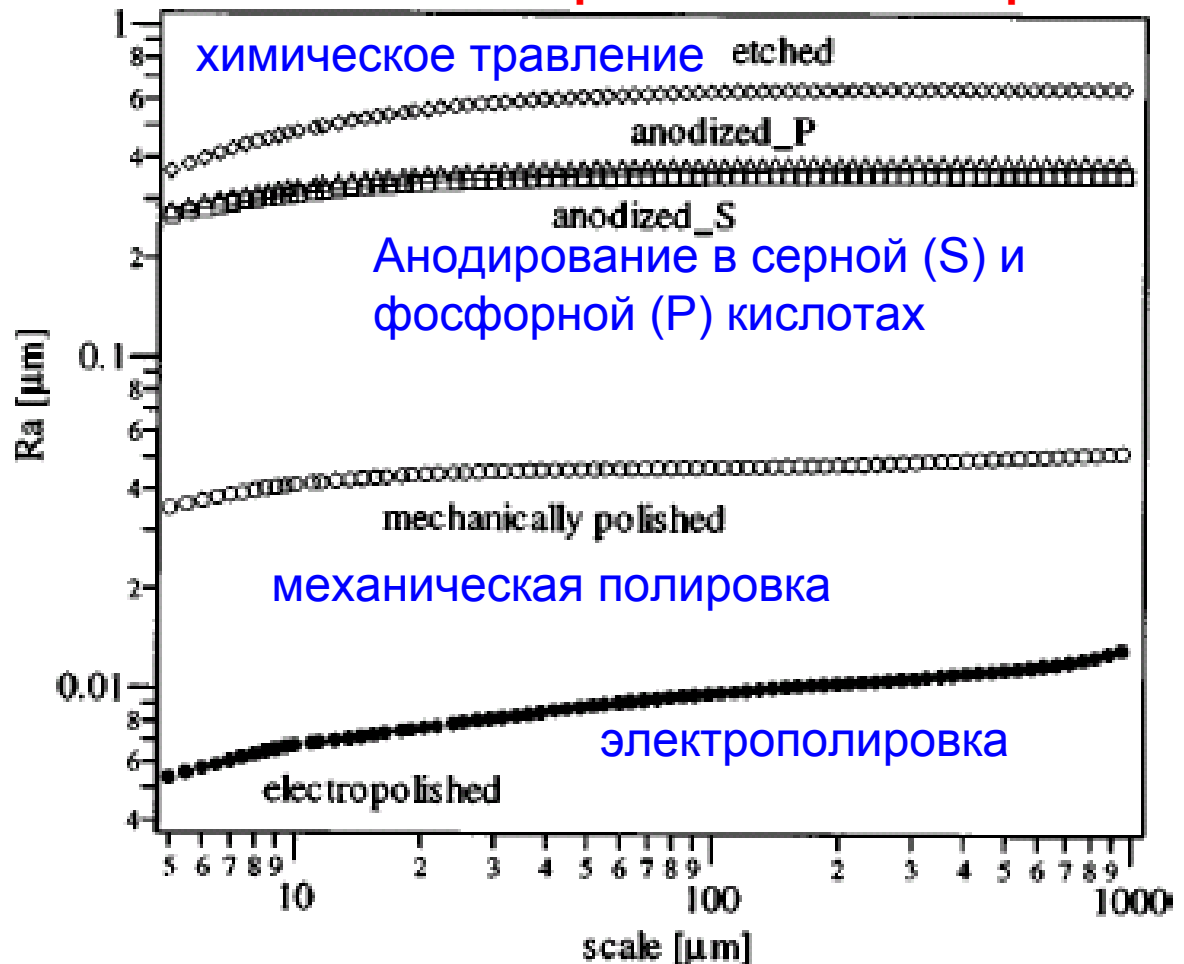
Типичные растворы: неорганические кислоты 1 – 5 моль/л в спиртовых средах (температуры ниже 0°C)

Electropolisher:

циркуляция электролита,
охлаждение,
регулирование режимов



Шероховатость поверхности



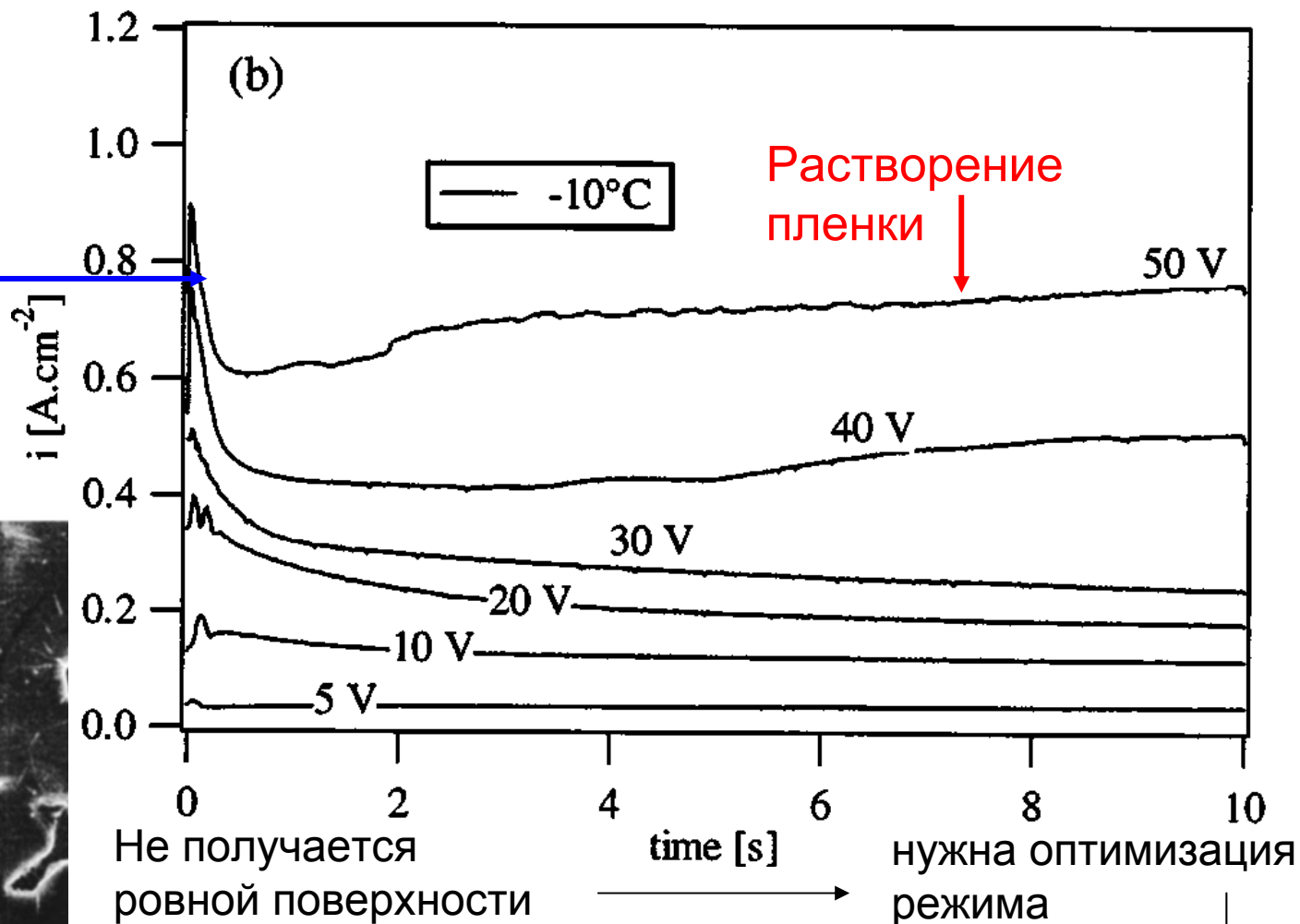
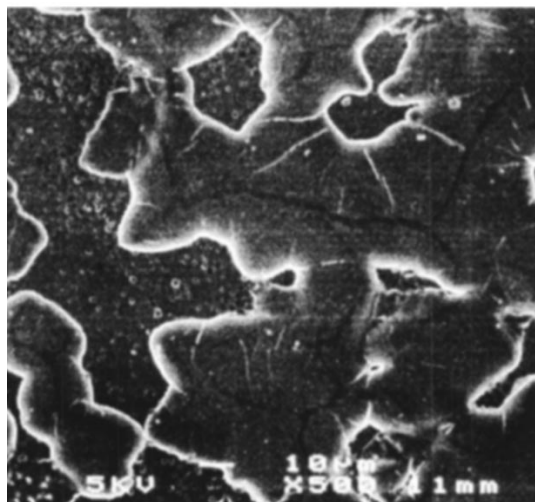
Анодирование в условиях образования оксидов с низкой проводимостью

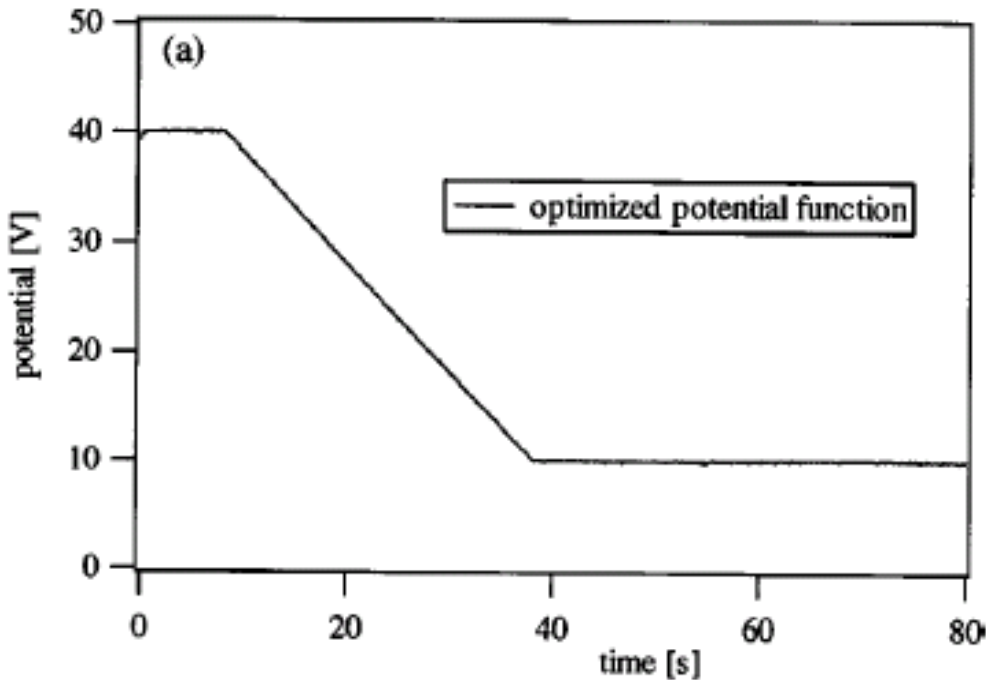
$$U = E + IR$$

$$IR \gg E$$

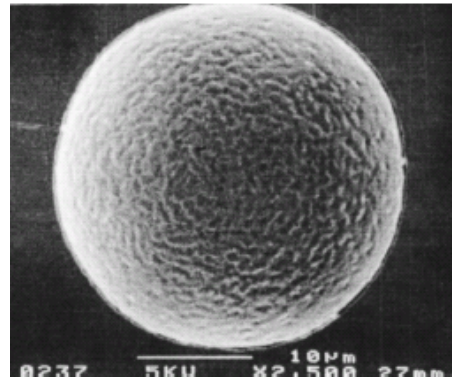
Рост пленки
($R \uparrow$, $E \downarrow$, $I \downarrow$)

Травление при постоянном напряжении U

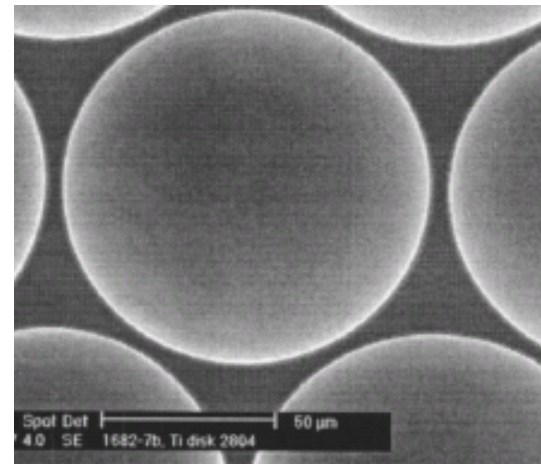
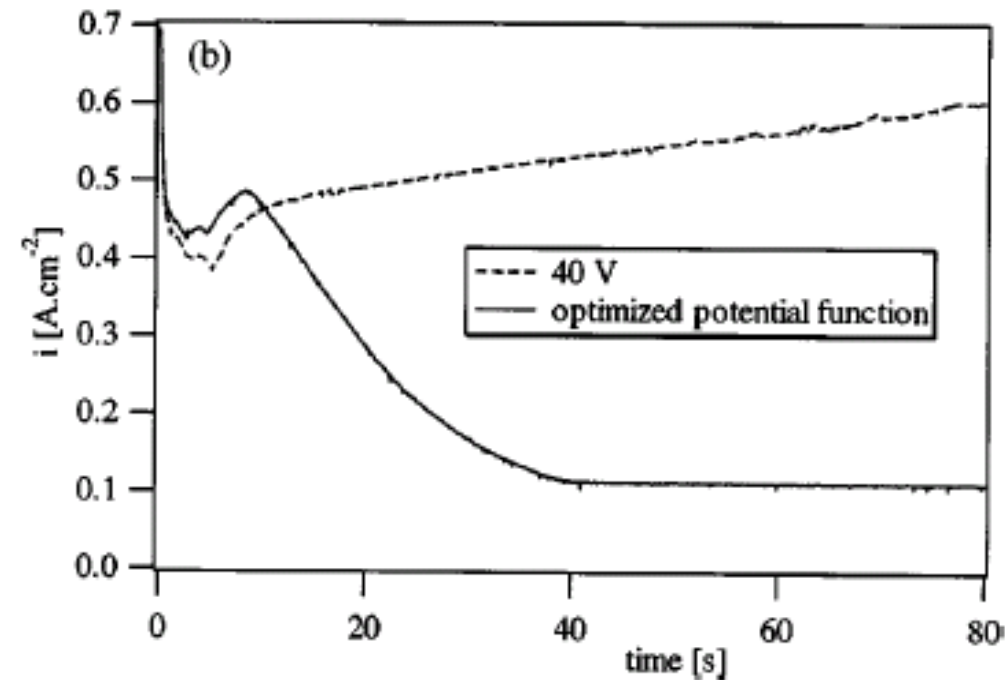




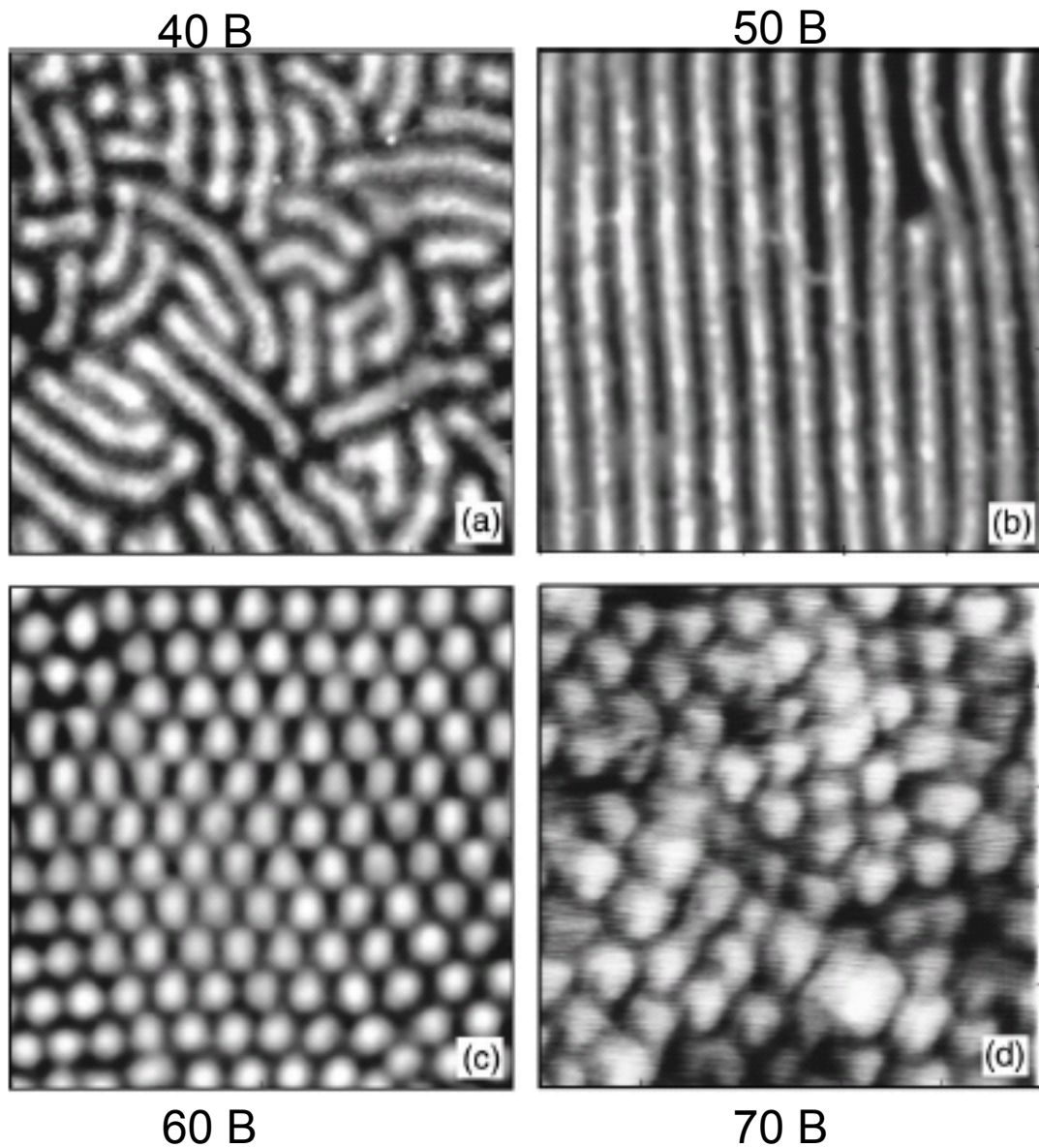
Без оптимизации



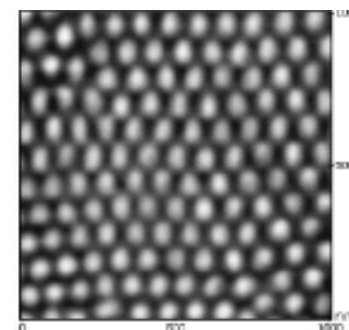
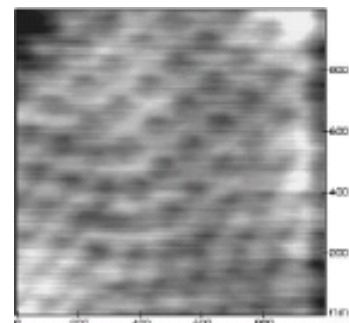
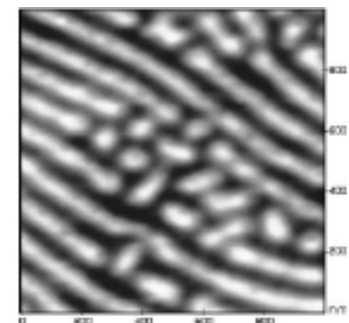
**Оптимизированный
двухступенчатый режим**



Упорядочение при анодировании алюминия



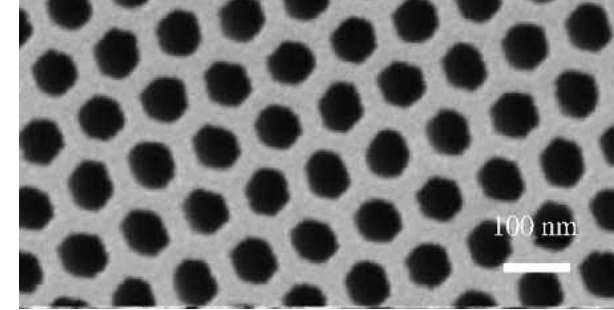
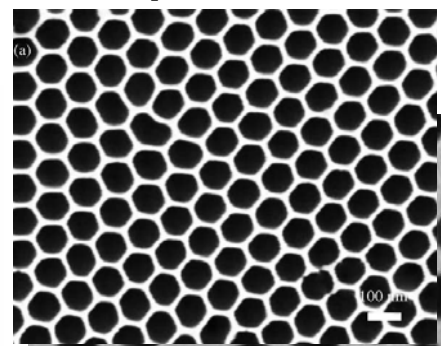
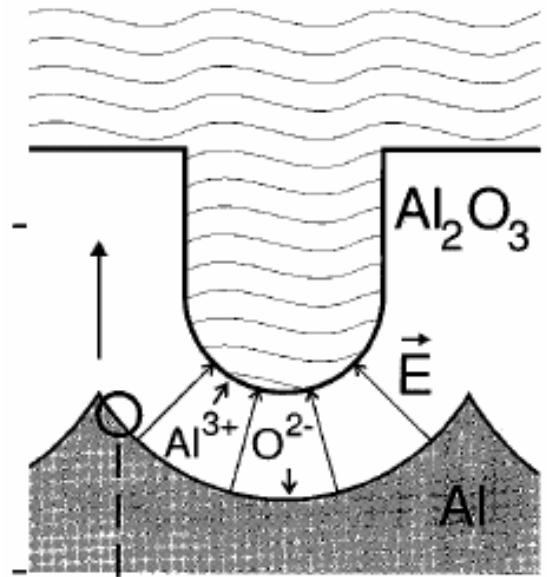
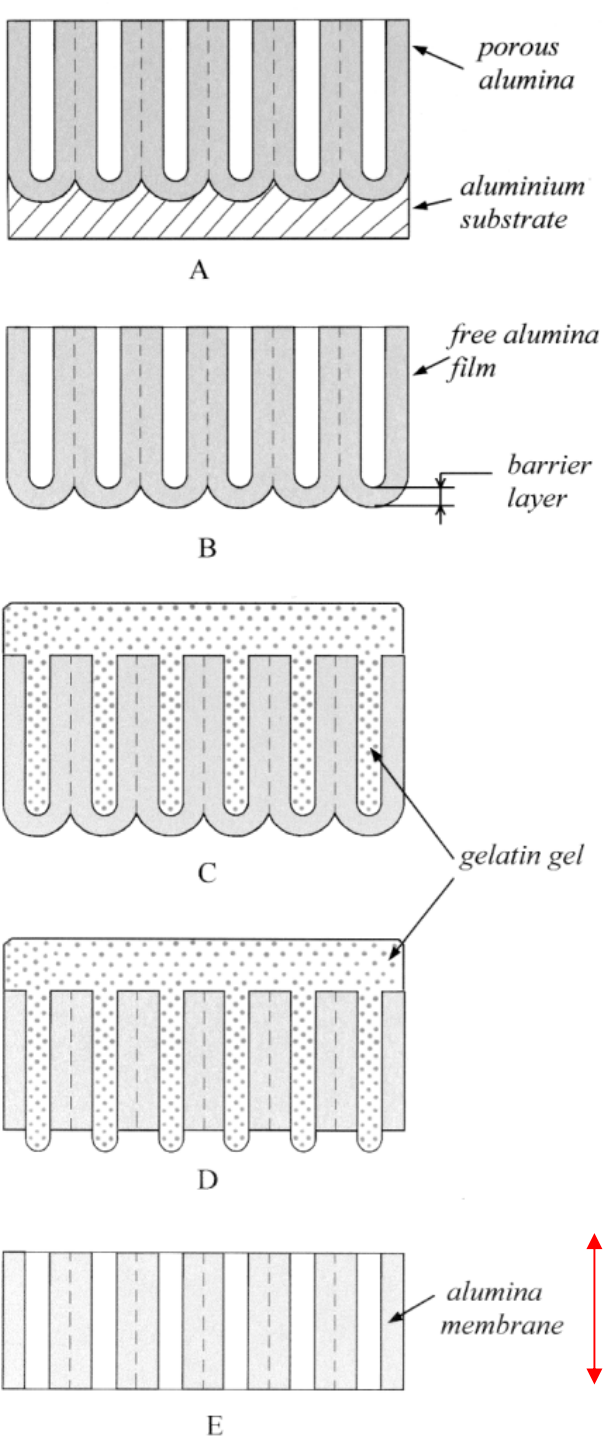
60 В



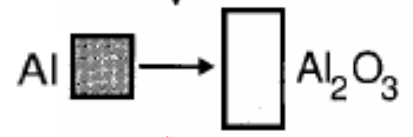
Этанол+вода+HClO₄

Phys. Rev. B 56 (1997) 12608

При гексагональном упорядочении возникает возможность формирования вертикальных пор

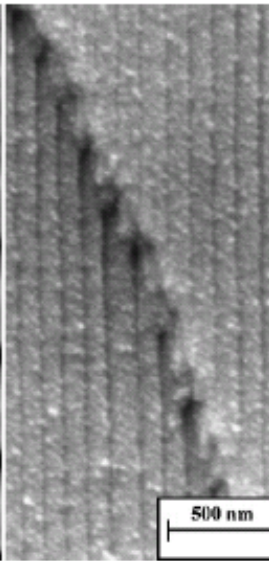
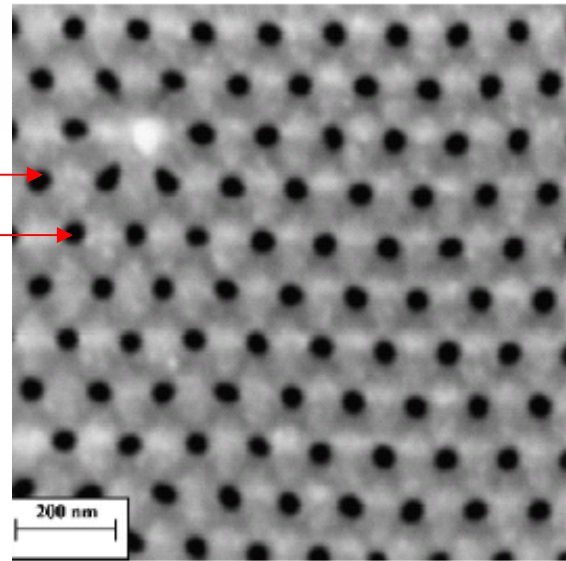


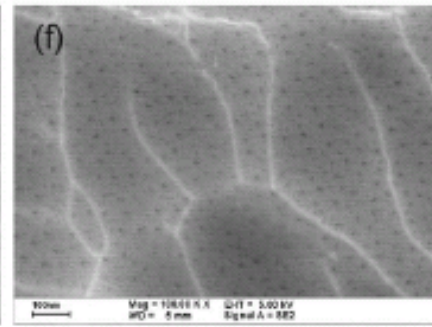
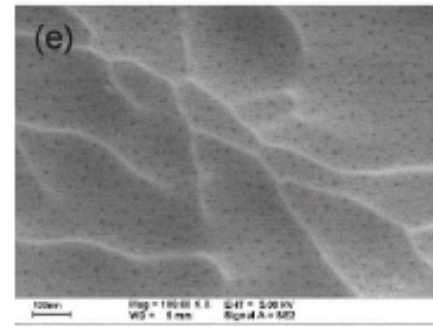
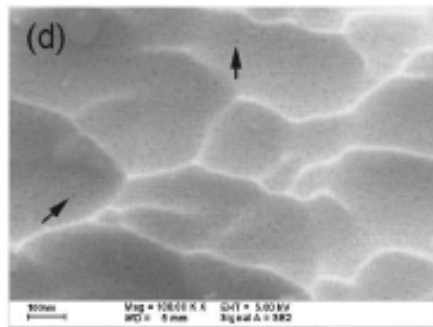
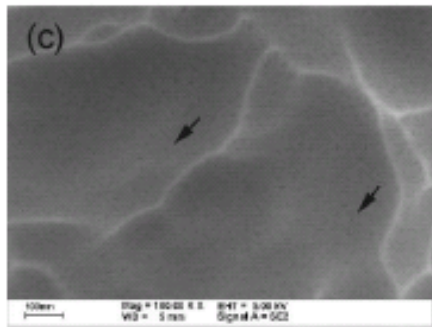
Диаметры от 15-20 нм



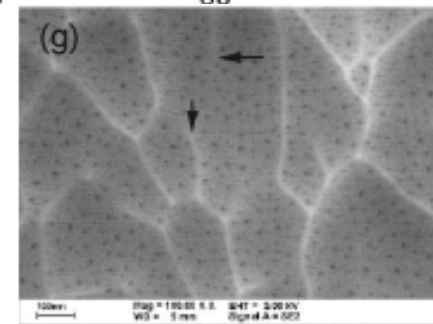
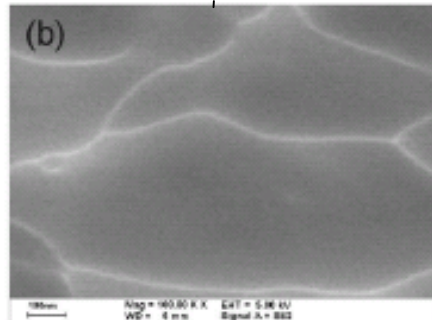
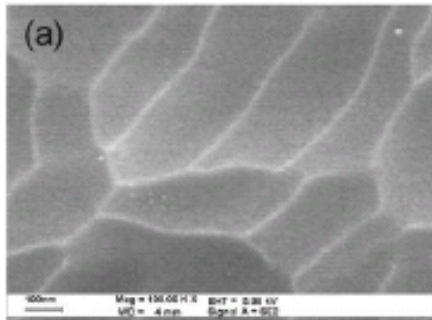
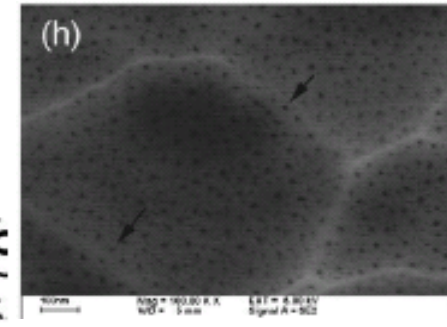
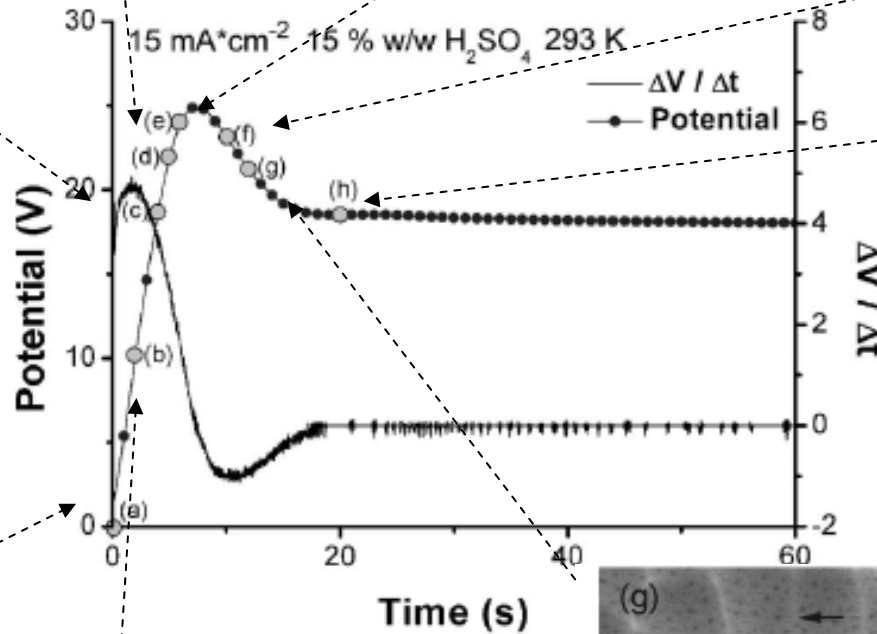
60-150 нм

до 100-150 мкм

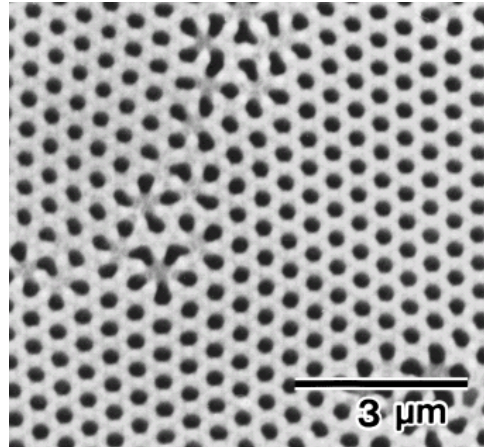
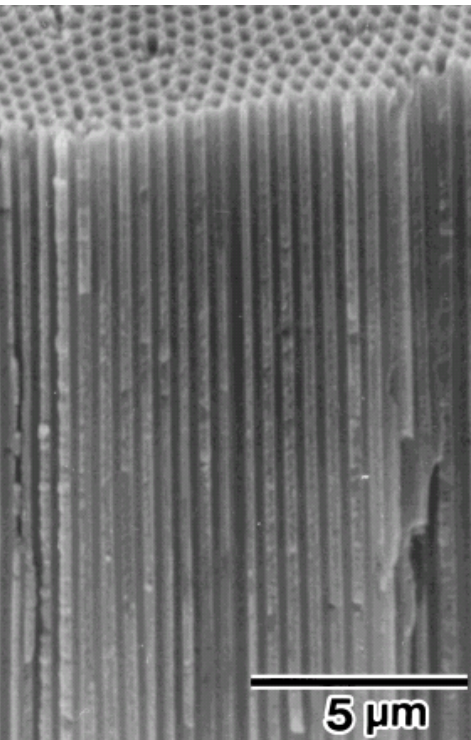
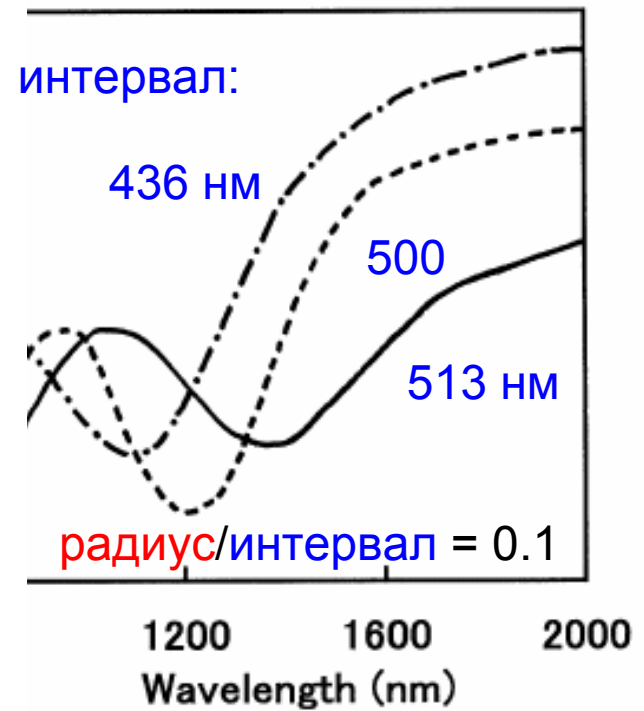
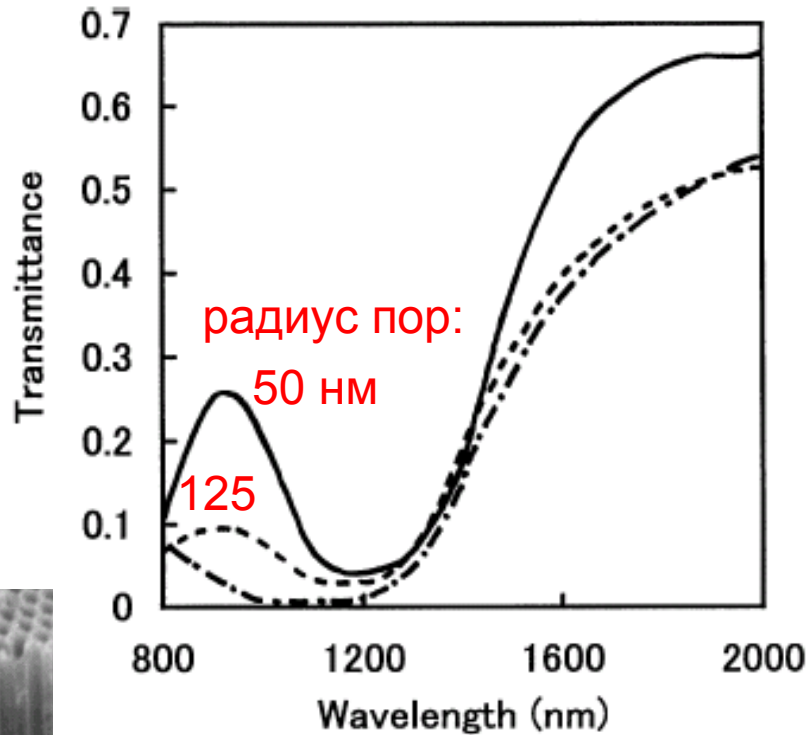




**Развитие пористости
+ «движение» границ
зерен**



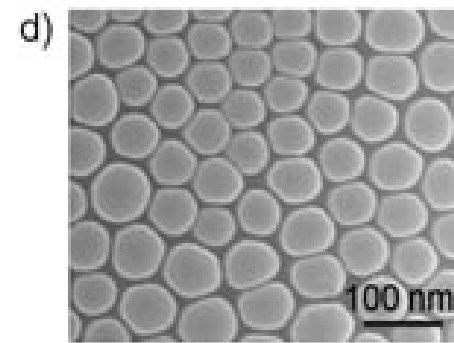
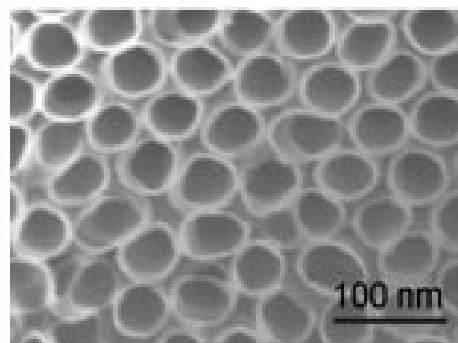
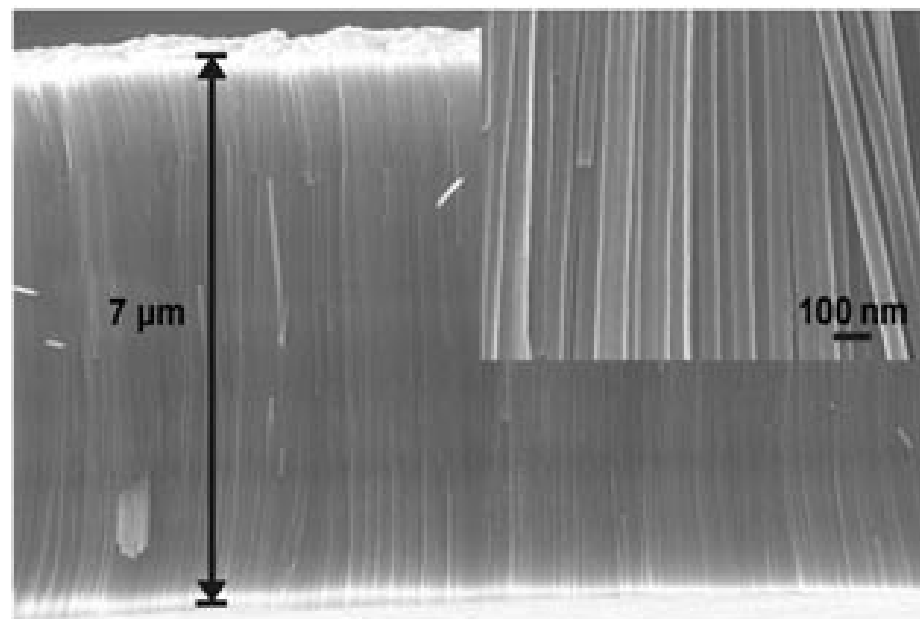
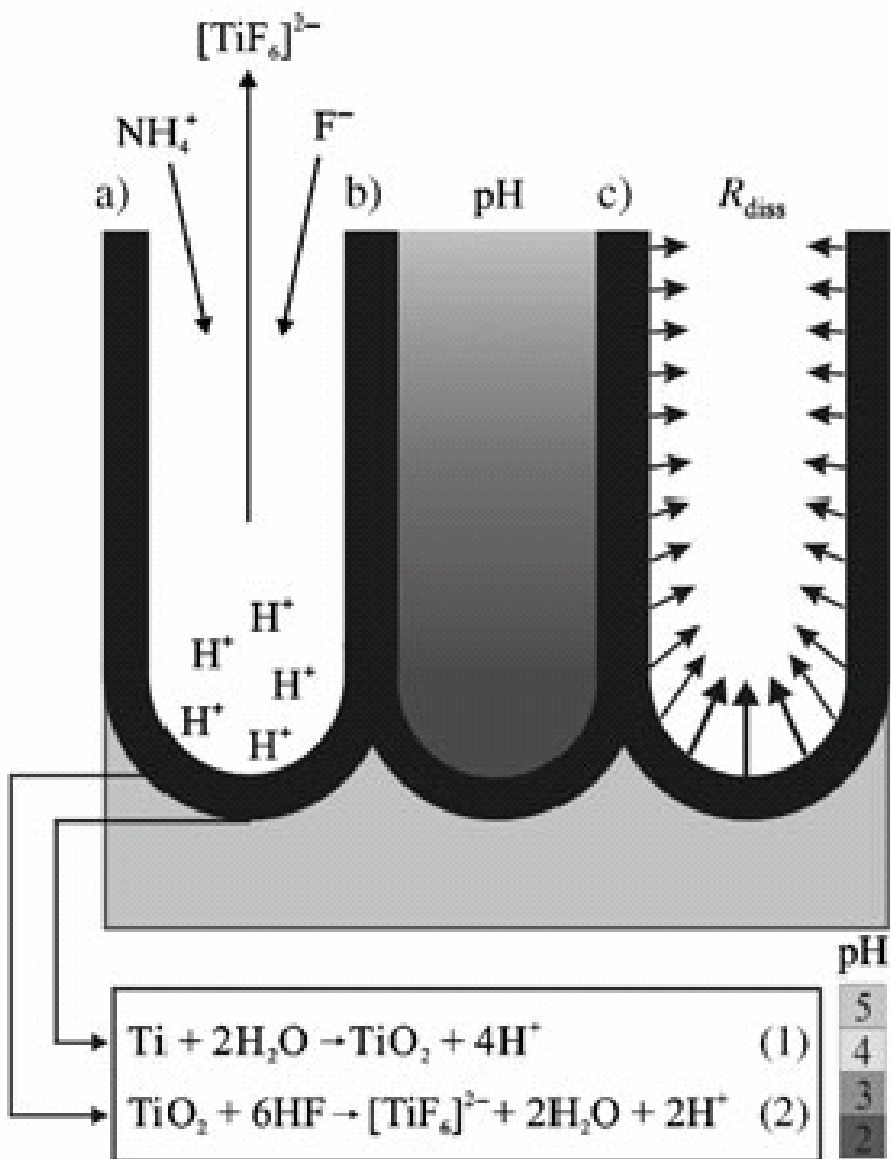
Анодный оксид алюминия (ААО) – субмикронный масштаб, оптика



Проблемы:

- доменное разупорядочение;
- разориентация в домене.

Ближайший аналог ААО – нанопористый диоксид титана

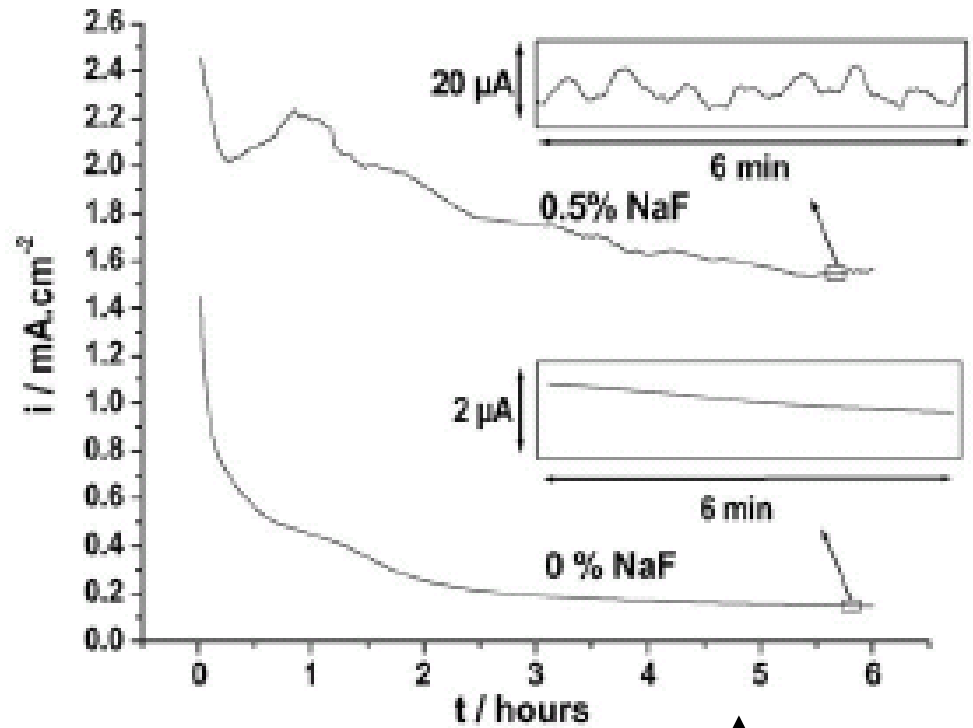
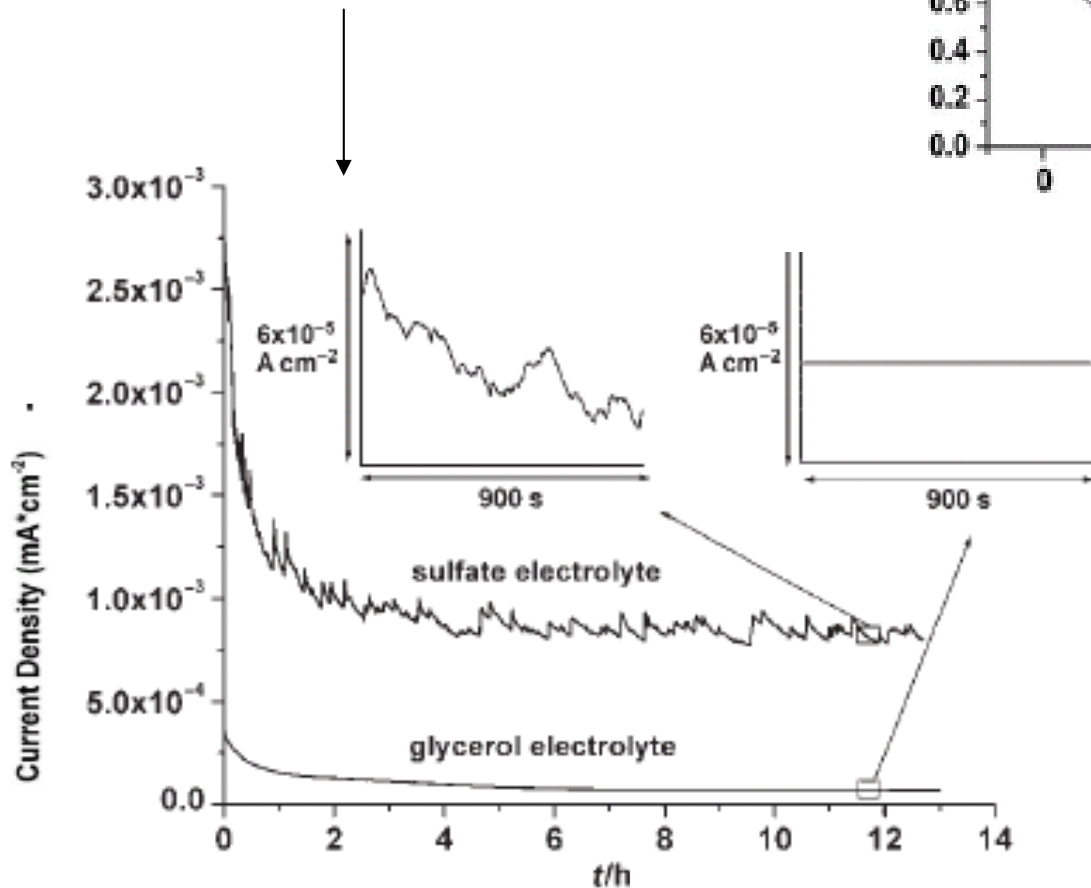


ВИД СВЕРХУ

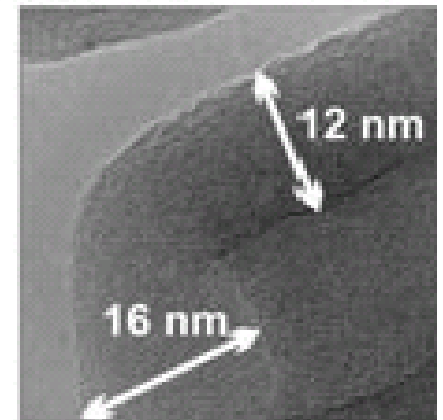
ДНО

Варьирование скорости и равномерности травления

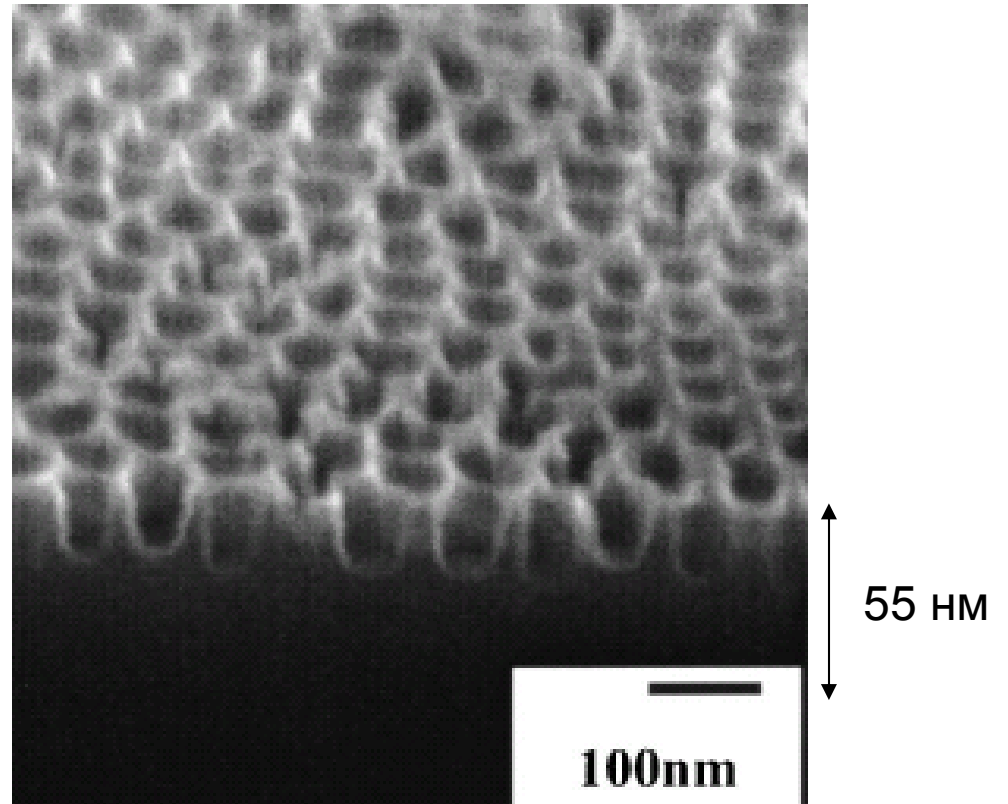
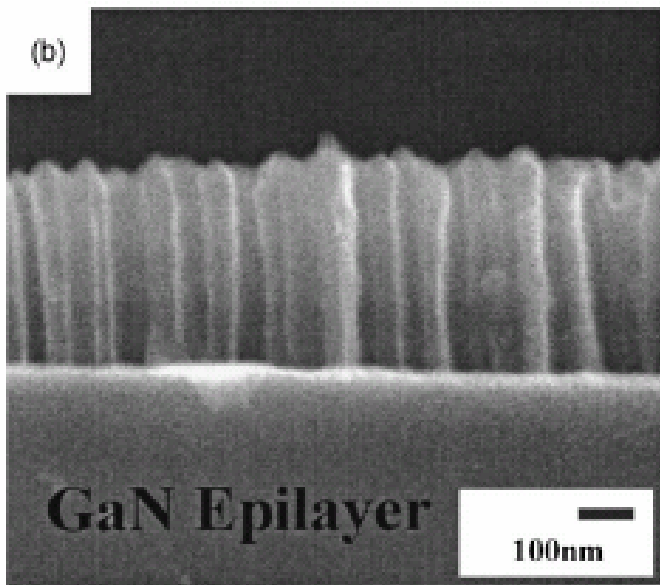
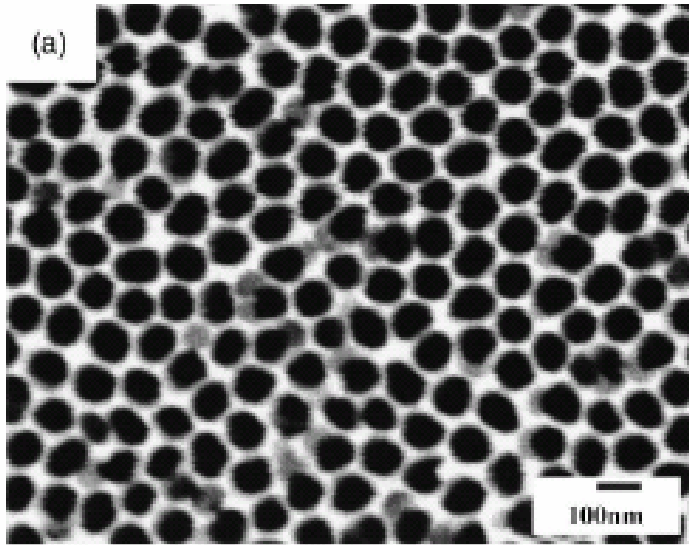
Введение вязкообразователя (глицерина)



Введение комплексобразователя (фторида)



AAO матрицы для «сухого» травления полупроводников

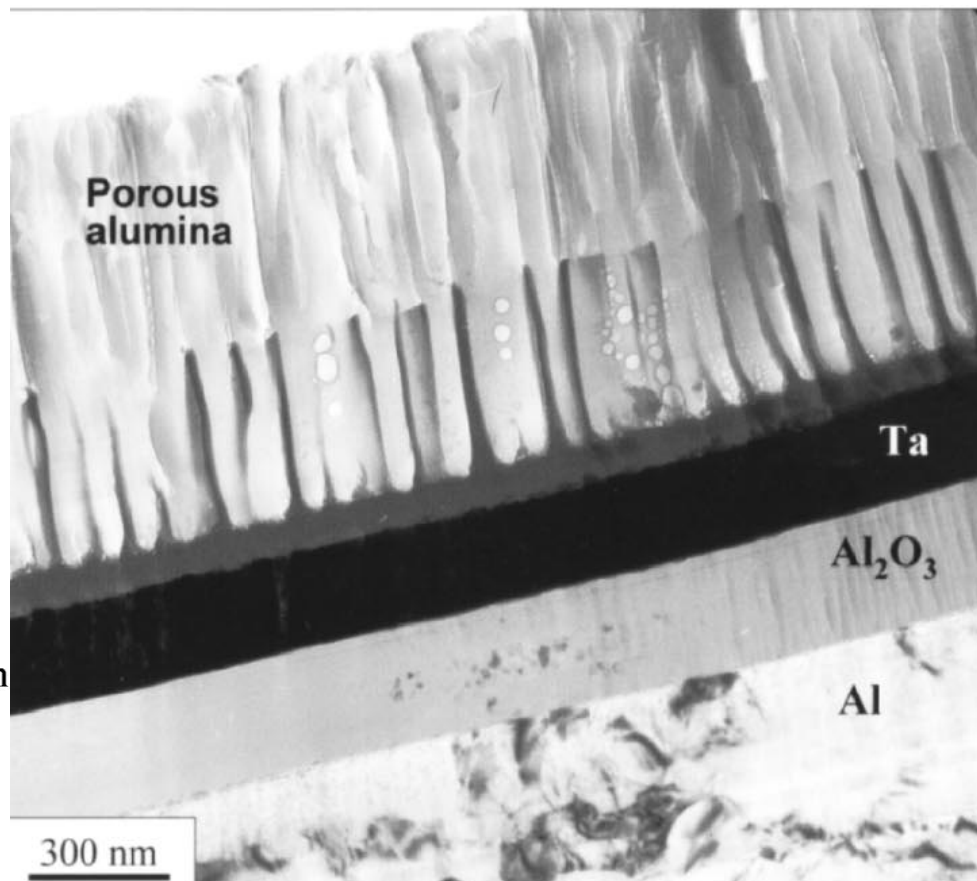
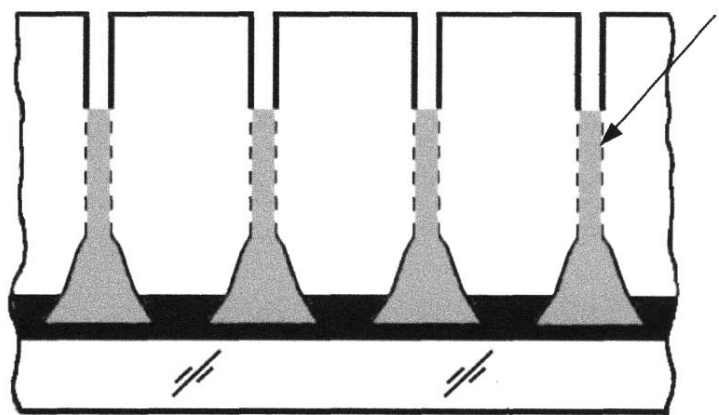
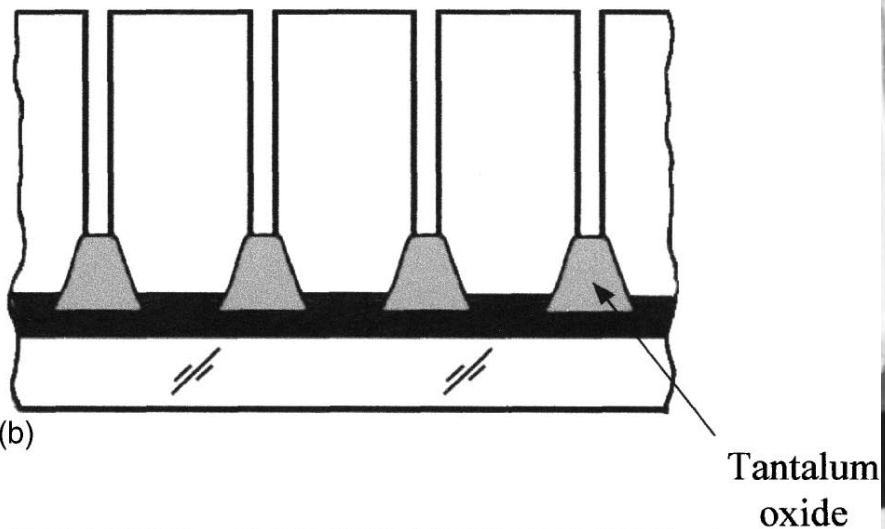
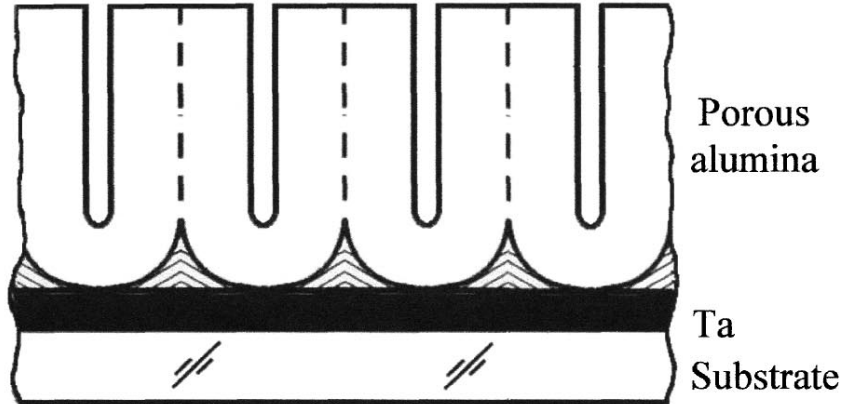


нитрид галлия

Сапфир/GaN/AAO

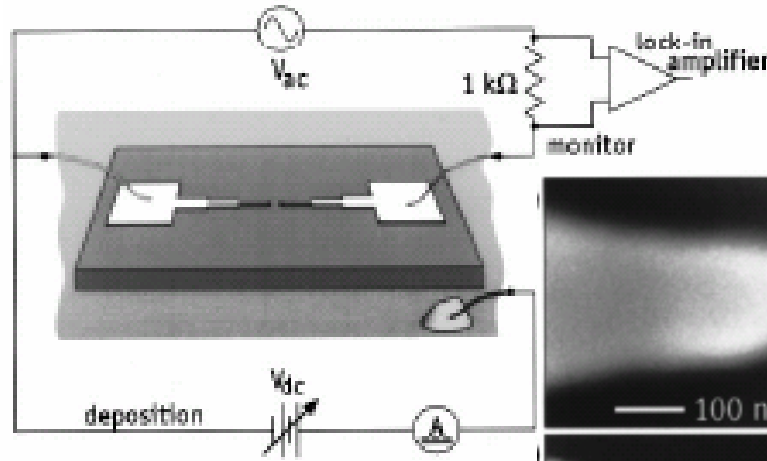
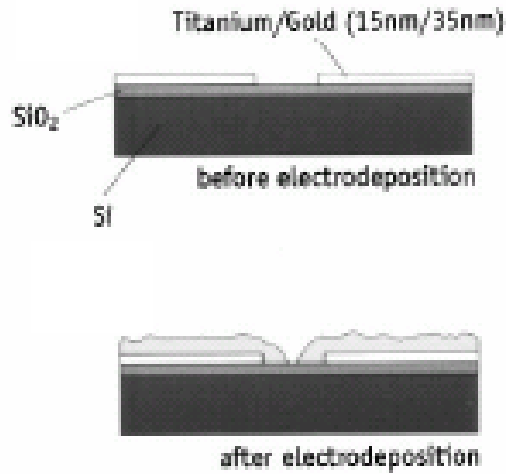
Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 816

Нанотрубки с донными контактами (подслой переходного металла)

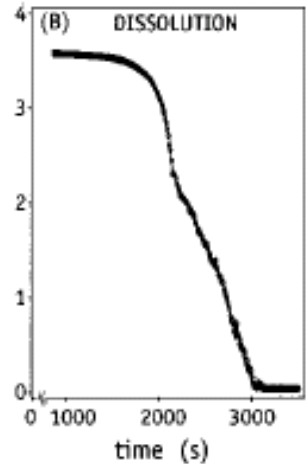
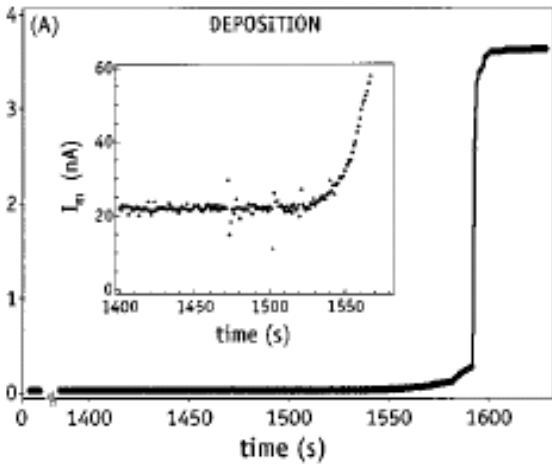
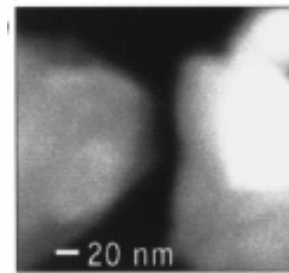
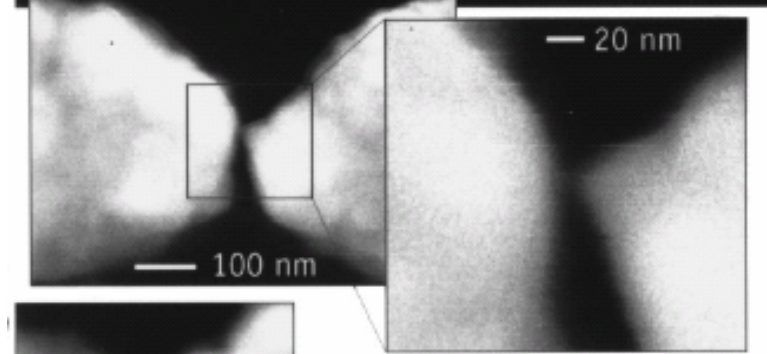
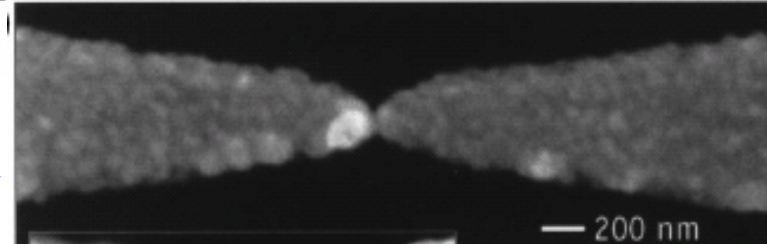
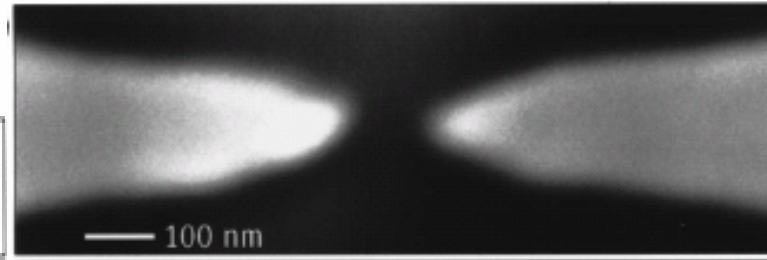


Локальное растворение – создание зазоров

Осаждение-растворение
золота из $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$



↓ электроосаждение

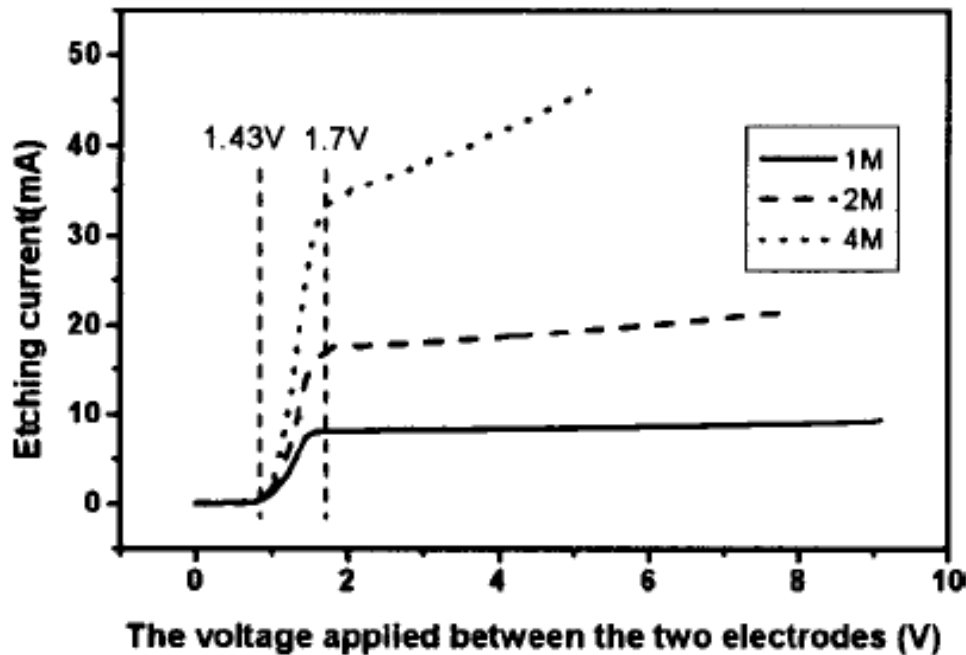
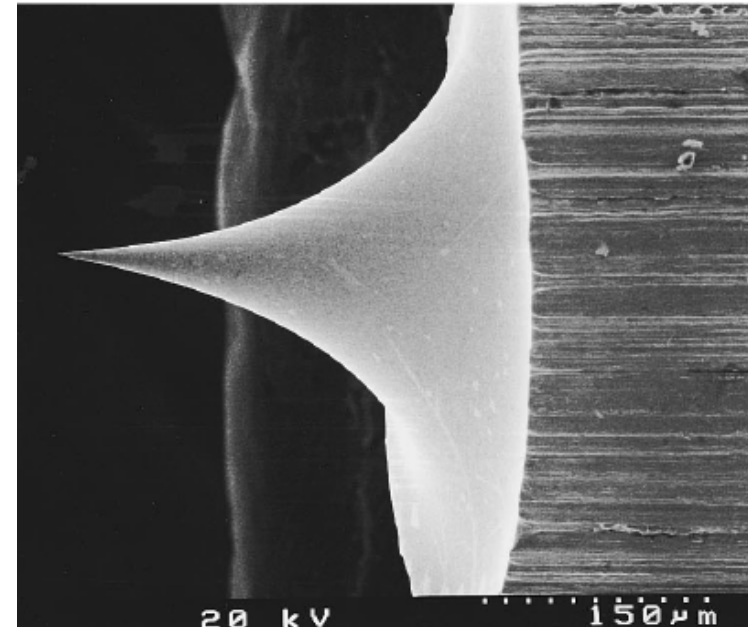
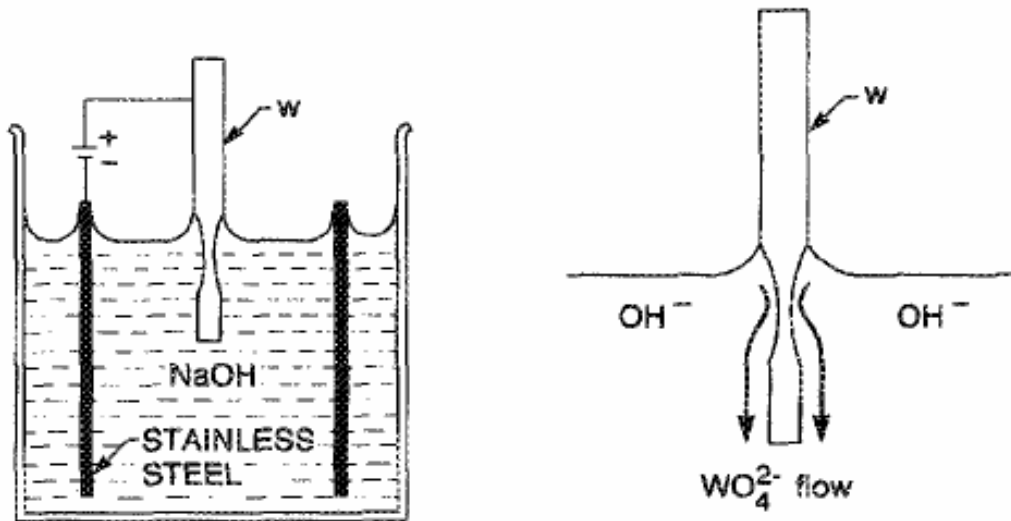


резистометрический контроль

↑ удаление перемычки растворением

Appl. Phys. Lett
74 (1999) 12084

Электрохимическое заострение (зонды СТМ)

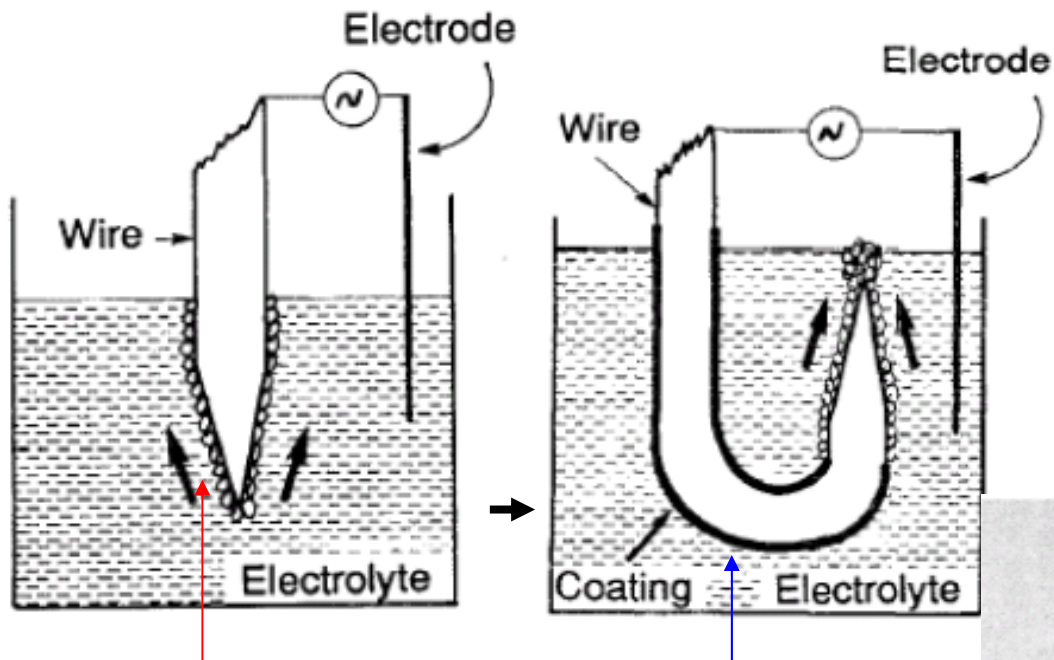


Вольфрам: NaOH, KOH

Pt-Ir: с добавками цианидов

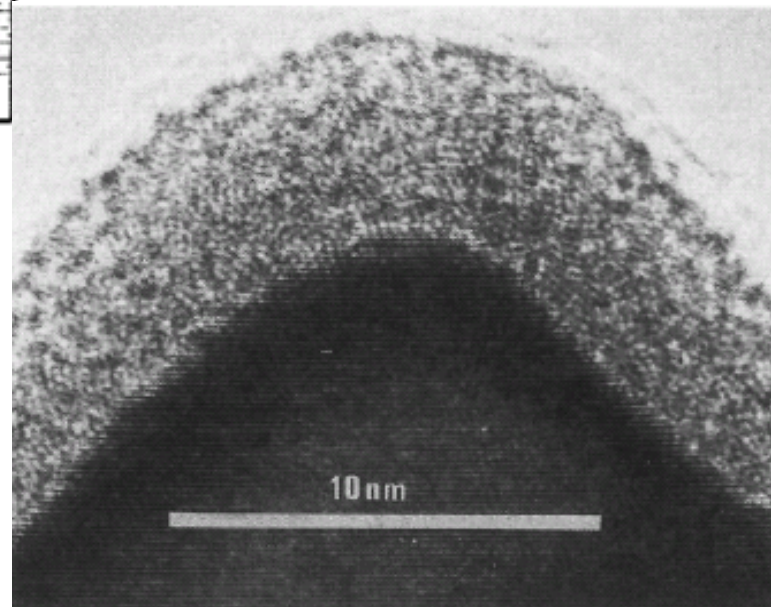
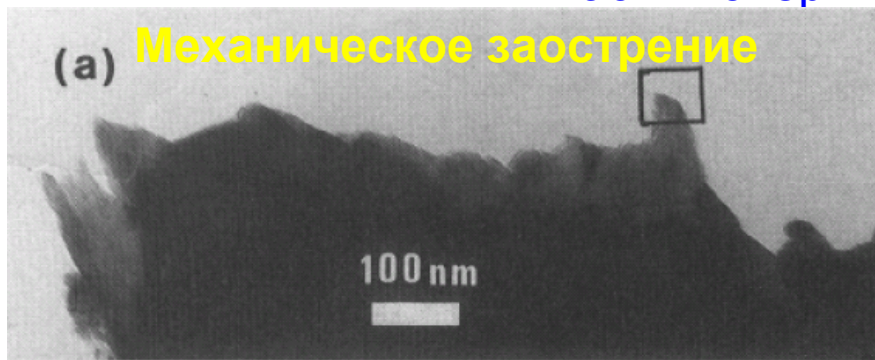
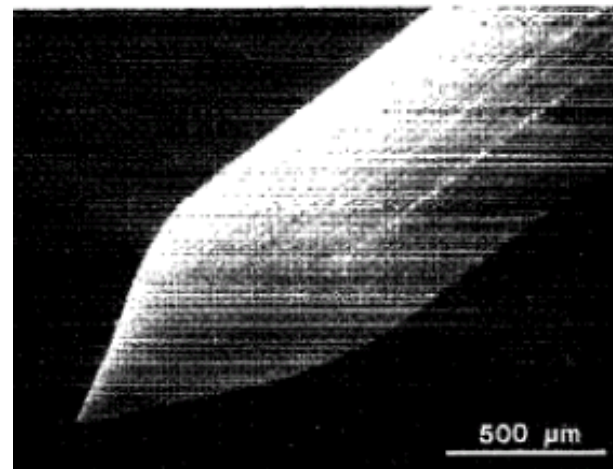
J.Vac.Sci.Technol.B 14(1996)1

Травление вольфрама переменным током в обычной и инвертированной конфигурации

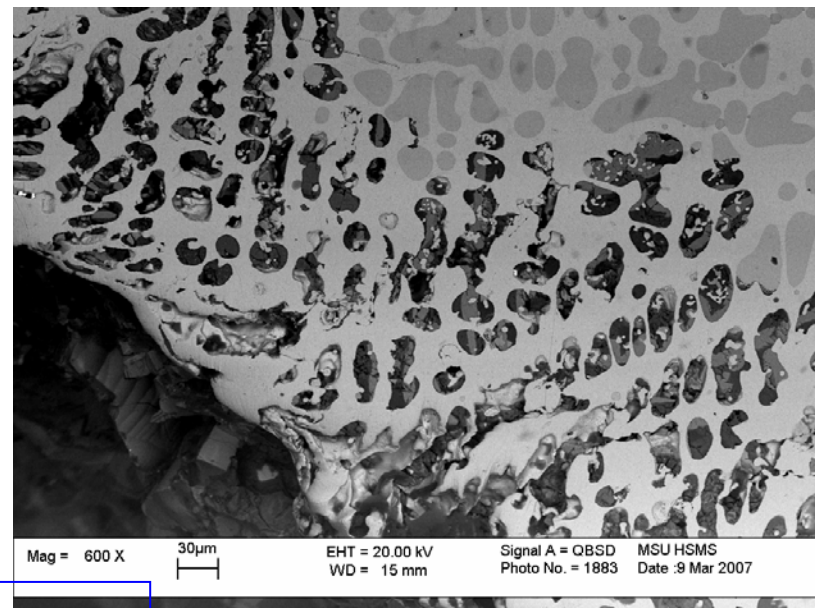
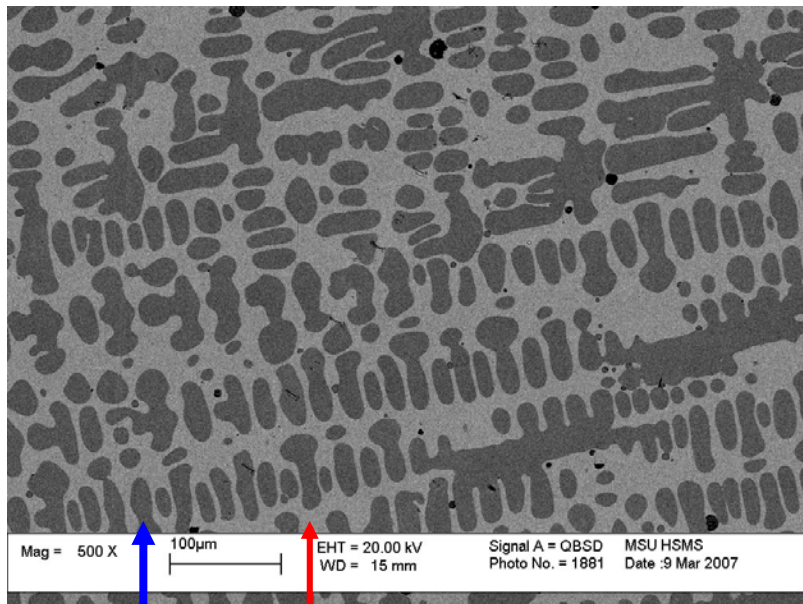


газовыделение

изоляция основной части поверхности



Растворение двухфазных сплавов



Fe90Cu10

Cu90Fe10

Fe50Cu50

селективное растворение
менее «благородного»
компонента (Fe)
(dealloying)

развитие пористости

