

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до виконання курсових робіт

з курсу «Хімічні технології мікроелектроніки»
для студентів напрямку підготовки
153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 1 від 16.01.2019 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2019

Методичні вказівки до виконання курсових робіт з курсу «Хімічні технології мікроелектроніки» (для бакалаврів)/ НТУ «ХП» / уклад. Клочко Н.П., Копач В.Р., Хрипунова А.Л., Клепікова К.С., Жадан Д.О. – Харків: НТУ «ХП», 2019 р. – 76 с.

Укладачі: Н.П. Клочко, В.Р. Копач, А.Л. Хрипунова, К.С. Клепікова, Д.О. Жадан.

Рецензент: проф. Є.М. Зубарєв доктор фізико-математичних наук проф. кафедри фізики металів та напівпровідників, НТУ «ХП».

Кафедра фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики

ВСТУП

Предметом навчальної дисципліни «Хімічні технології мікроелектроніки» є фізико-хімічні явища та процеси, на яких засновано виробництво напівпровідникових та діелектричних матеріалів, а також сучасні хімічні та фізико-хімічні технології металізації виробів мікро- та наноелектроніки і методи синтезу нанокристалів, які у сукупності складають основну матеріальну базу мікро- та наноелектроніки. Метою викладання дисципліни є оволодіння студентами теоретичних знань та набуття практичних вмінь і навичок для реалізації хімічних технологій виробництва матеріалів і виробів мікро- та наноелектроніки. Зокрема, передбачається оволодіння теоретичними знаннями і практичними навичками з електрохімічних методів синтезу металічних нанокристалів, створення діелектричних оксидних покриттів, тонкоплівкових конденсаторів та інших інтегрованих тонкоплівкових приладів на основі анодних плівок, а також виготовлення тонких електропровідних металічних шарів, омичних та випрямляючих контактів для мікро- і наноелектронних застосувань включно, для інтегральних схем, приладів надвисокочастотної техніки, фотоелектричних перетворювачів та низки інших оптоелектронних приладів.

Курсову роботу студенти виконують згідно з тематикою, затвердженою кафедрою фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики (ФМЕГ), узгодженою з науковим керівником. і напрямом роботи науково-дослідного підрозділу кафедри ФМЕГ. Курсова робота, яка виконана лише за літературними джерелами, без використання практичного матеріалу і не містить розрахунків за результатами експерименту, а також відповідей на контрольні запитання, до захисту не допускається.

1 ЗМІСТ КУРСОВОЇ РОБОТИ

Курсова робота починається з титульної сторінки. Зразок титульної сторінки наведений у дод. 1. Далі на окремих сторінках наводяться три

реферати українською, російською та англійською мовами. Зразки рефератів наведено у дод. 2–4. Реферати не нумеруються, але враховуються в кількості сторінок курсової роботи. Зміст подають одразу за рефератами окремою сторінкою. У ньому перелічують складові курсової роботи: вступ, основна частина (аналітичний огляд, методика експерименту, результати розрахунків і відповіді на контрольні запитання), висновки, список джерел інформації. Кожний розділ основної частини повинен мати назву. Розділи можуть включати 2–4 підрозділи. Зміст повинен відбивати послідовний, логічний зв'язок викладу результатів дослідження і суть курсової роботи.

У змісті курсової роботи мають відображатися приклади застосування в мікро- і наноелектроніці електрохімічних методів для виготовлення металічних плівок шляхом катодного електрохімічного осадження і діелектричних оксидних плівок методом електрохімічного анодування, а також формули з параметрами і довідковими даними для аналітичної обробки результатів експериментів з електрохімічної металізації і анодування.

Курсова робота виконується на четвертому курсі навчання, у 7-му семестрі. Обсяг курсової роботи – 25–50 сторінок, або 40–95 тисяч знаків. список джерел інформації має містити 10–15 джерел. Курсова робота оформляється відповідно до стандарту СТ ВУЗ-ХП-3.01-2010. **ТЕКСТОВІ ДОКУМЕНТИ У СФЕРІ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ**. Нижче подано загальні вимоги до виконання.

1.1 Вступ (обсяг — 1–2 сторінки)

У вступі потрібно виконати такі вимоги.

Описати сучасний стан проблеми. Висвітлити вивчення вибраної проблеми в науковій літературі. Вказати мету і завдання курсової роботи. Зазначити базу дослідження, на якій виконується курсова робота, і керівника курсової роботи.

1.2 Основна частина (обсяг — 20–45 сторінок)

Основна частина є базовою частиною курсової роботи. Основна частина включає аналітичний огляд, методичку експерименту, результати розрахунків і відповіді на контрольні запитання.

1.2.1 Аналітичний огляд. Обґрунтування і загальна характеристика.

Аналітичний огляд містить сучасну інформацію стосовно теми даної роботи, яку взято із наукових джерел інформації: книг, журнальних статей, авторефератів, дисертацій, патентів, матеріалів інтернет-сайтів та ін.. Матеріал доцільно ілюструвати цифрами, рисунками (растровими електронно-мікроскопічними знімками, оптичними знімками мікроструктур, фотографіями зовнішнього вигляду об'єктів, схемами, графіками, діаграмами та ін.), таблицями і формулами.

1.2.1.1 Тема I: Визначення криючої і розсіюючої здатності електролітів при електроосажденні металів. Мета роботи: ознайомитися з прикладами використання електрохімічної металізації в мікро- і наноелектроніці, а також з вимогами до металізації, які висуваються в даних галузях. Вивчити фактори, що впливають на криючу і розсіюючу здатність електролітів.

У приладобудуванні, зокрема в мікроелектронній галузі, мікрогеометрію провідників на мікрочіпах і друкованих платах формують за допомогою гальванотехніки – процесів катодного електрохімічного осадження металів з розчинів їх солей. Менш ніж за 50 років напівпровідникова індустрія перетворилася на гігантський загальносвітовий бізнес, і її основні технологічні досягнення та інновації включають **мідні міжз'єднання і фліп-чіп з'єднання**, а загальним елементом цих технологій є те, що вони використовують **електрохімічні процеси**, зокрема, **електрохімічне осадження металів**. Гальванотехніка зробила вирішальний вплив на розвиток комп'ютерної технології і продовжує перетворюватися в галузь високої технології з численними новими застосуваннями для вирішення актуальних проблем сучасної мікро- та наноелектроніки.

Наприклад, електроосадження міді виявилось незамінним етапом при створенні наскрізних міжз'єднань в напівпровідникових пластинах, що є новою перспективною альтернативою для широкого спектру додатків, таких як високочастотна техніка, 3D-інтегровані ланцюги, компоновка мікроелектромеханічних систем (MEMS, англ. MEMS) та ін. У вказаних випадках виконується обміднення наскрізних отворів пластин, яке можна здійснити тільки при рівномірному розподілі шару металу по поверхні виробів. В інших додатках MEMS, наприклад, в таких як створення радіаторів і високочастотних антен, також потрібна висока якість плівок міді. В останньому випадку вимоги найбільш жорсткі, оскільки на додаток до відсутності в плівках пор, необхідно, щоб ці плівки мали низькі механічні напруження і відповідали вимогам рівності бічних стінок. Нижче на рисунку 1 показана виконана за допомогою растрової електронної мікроскопії фотографія крильчатого колеса мікроелектромеханічної системи MEMS, яке було вкрите металічною плівкою за допомогою методу електрохімічного осадження з розчину.



Рисунок 1 – Фотографія крильчатого колеса мікроелектромеханічної системи MEMS, яке було металізоване шляхом електрохімічного осадження [1]

Електрохімічна кристалізація металів визнана одним з найбільш перспективних способів отримання малих металевих наночастинок, особливо

наночастинок з пентагональною симетрією. Основною перевагою цього способу є порівняно проста технологія, низька собівартість, можливість автоматизації і практично необмежене варіювання властивостей одержуваних об'єктів. Зокрема, цей метод дозволяє отримувати окремі наночастинки, мікротрубки, аморфні сплави, композити, нанокристалічні матеріали у вигляді плівок, покриттів, порошків і масивних матеріалів. Крім нанорозмірів, найважливішим фактором, що впливає на властивості малих металевих частинок, є наявність у них осей симетрії п'ятого порядку, які є забороненими у звичайних бездефектних мікро- і монокристалах. У діапазоні нанорозмірів для малих металевих частинок енергетично вигідною є не щільно упакована кристалічна структура (гранецентрична кубічна (ГЦК), об'ємноцентрична кубічна (ОЦК), гексагональна щільноупакована (ГЦУ)), яка є характерною для масивних металів, а додекаедричне або ікосаедричне розташування атомів, тобто порушення далекого трансляційного порядку і поява осей симетрії п'ятого порядку. Частинки з такою пентагональною симетрією мають унікальні властивості і структуру: в них порушений дальній порядок, заборонено трансляційне ковзання дислокацій, чітко виражені текстура і анізотропія властивостей, вони містять дисклінації (лінійні дефекти в кристалах, при яких порушується осьова симетрія кристалічної решітки) і двійникові межі, мають більш низьку щільність, високу твердість і міцність, розвинену поверхню, високу хімічну активність, інтенсивно взаємодіють з навколишнім середовищем, змінюючи його і свої властивості. Шляхом варіювання умов електроосадження металу вдалося отримати пентагональні нанооб'єкти, які подані на рисунку 2 у вигляді металевих наночастинок, вусів, мікрочастинок з порожниною всередині, мікрочастинок з сильно розвиненою поверхнею («їжаків») і мікротрубок, що мають тонку оболонку. Ці об'єкти через високу частку в них поверхневих атомів і специфічну пентагональну структуру навіть при мікророзмірах мають нановластивості і належать до нанооб'єктів.

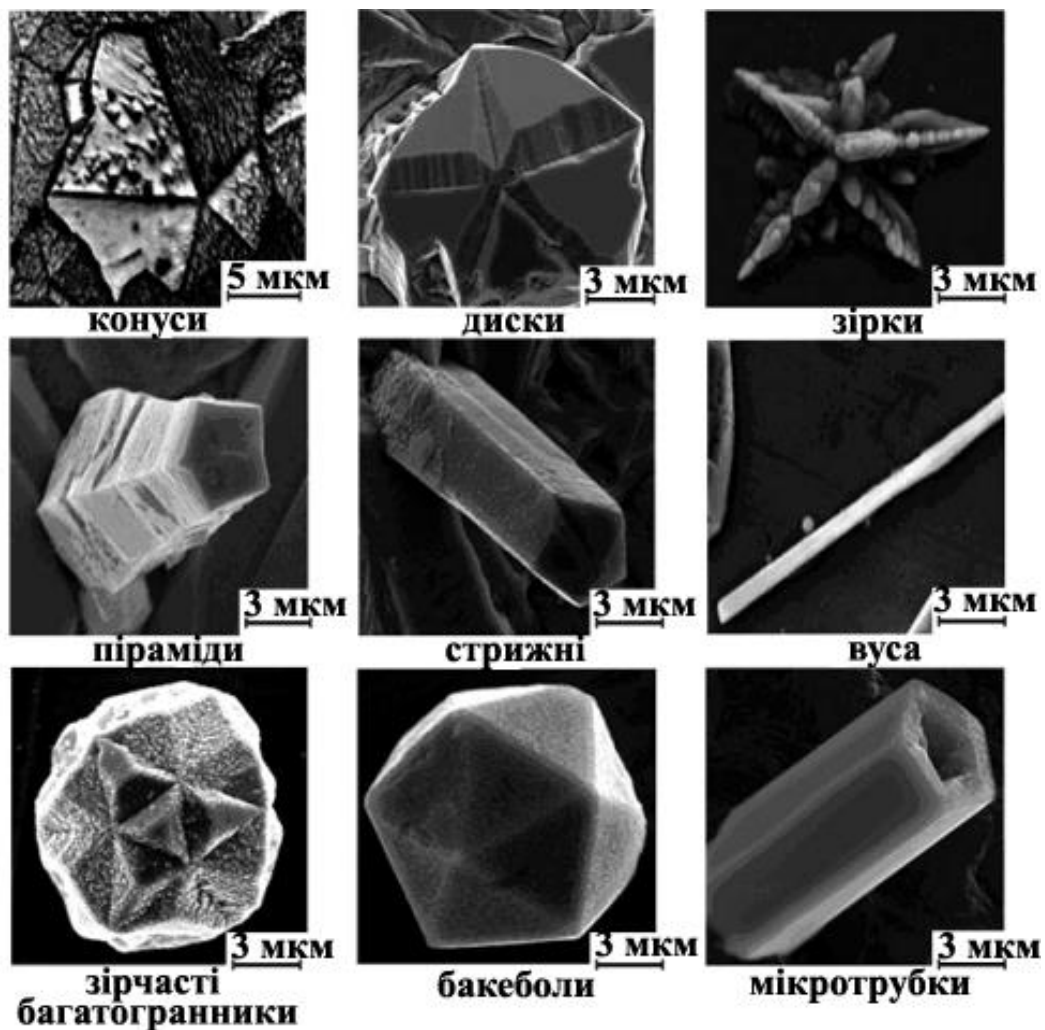


Рисунок 2 – Пентагональні об'єкти на основі електролітичної міді [2]

Отримані методом електроосадження металу пентагональні металеві нанооб'єкти у вигляді частинок, вусів, стрижнів, трубок можуть використовуватися як зародки для безпосереднього вирощування вже готових виробів у вигляді порожнього мікродроту, міцного композиційного дроту, голок, щупів, зондів, кантилеверів, гачків, наношприців, трубопроводів, контейнерів, нанофільтрів і ін., зразки яких представлені на рис. 3

Відповідно до закону Фарадея, *товщина d електрохімічних покриттів* залежить від *щільності струму і тривалості електролізу τ* і, з урахуванням *виходу за струмом VT металу і його електрохімічного еквівалента g* , може бути обчислена за формулою:

$$d = i \cdot \tau \cdot g \cdot VT / \gamma, \quad (1)$$

де γ – щільність металу, який осаджується; електрохімічний еквівалент g визначається як $g = A/zF$, де A – атомна маса металу M , який осаджується, в г/моль (знаходять за Періодичною системою Д.І. Менделєєва); F – число Фарадея ($F = 96480$ Кл/моль); z – кількість електронів в електрохімічній реакції відновлення іону металу M^{z+} на катоді:

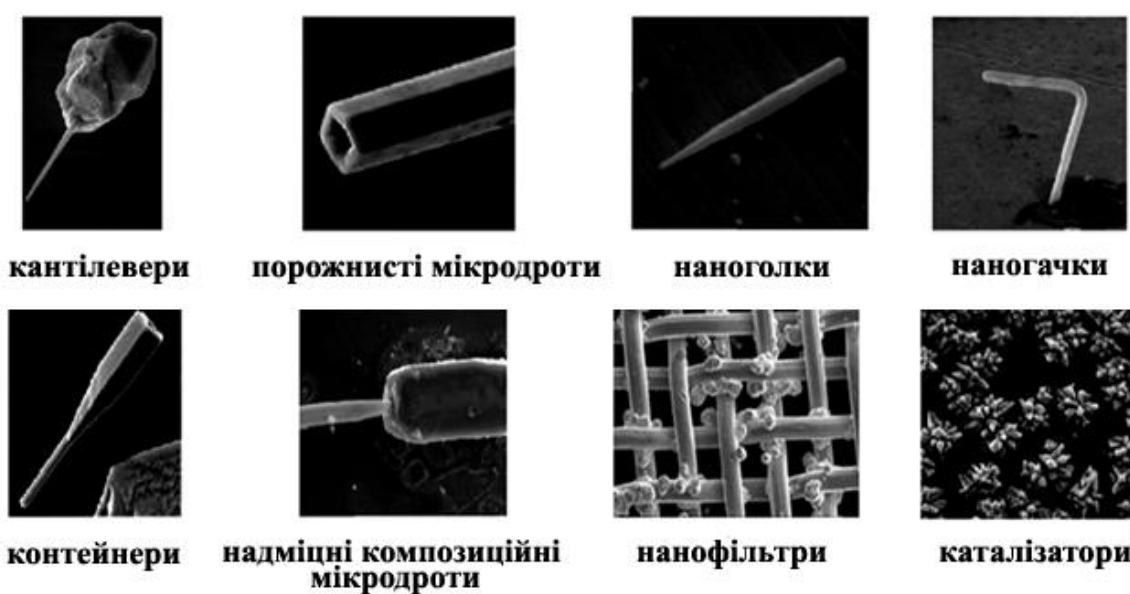


Рисунок 3 – Приклади виробів із електроосаджених пентагональних мідних наноб'єктів [2]

Розрахунок за формулою (1) дає лише середню товщину електрохімічного покриття. На практиці струм розподіляється по поверхні катода нерівномірно, тому фактична щільність струму і товщина покриття на різних ділянках катода різні: на одних – більше середнього значення, на інших – менше. Це може негативно позначитися на функціональних характеристиках покриття, оскільки на окремих ділянках його товщина може бути менше мінімально допустимої або покриття може бути зовсім відсутнім (якщо

криюча здатність електроліту менша, ніж 100 %). Розподіл струму і металу по поверхні катода залежить:

- від геометричних факторів – розмірів і форми електродів і електролітичної ванни (об'єму з електролітом і електродами), від розташування електродів відносно один одного і стінок ванни;

- від електрохімічних чинників – складу і електропровідності електроліту, зокрема, від наявності в ньому комплексних сполук, від характеру перемішування електроліту, від форми імпульсів струму у разі імпульсного електролізу, від заданого характеру зміни катодної поляризації (зміни електродного потенціалу в негативному напрямку при протіканні електричного струму), від зміни виходу за струмом металу залежно від щільності струму та ін.

Розрізняють первинний і вторинний розподіли струму. *Первинний розподіл струму* залежить тільки від співвідношення геометричних параметрів електродів і електролітичної ванни. Він спостерігається при відсутності залежності катодної поляризації від щільності струму і однаковий для геометрично подібних систем будь-якого масштабу. *Вторинний, або дійсний розподіл струму* відхиляється від первинного, як правило, в бік більшої рівномірності. Він залежить від катодної поляризації, питомої електропровідності розчину і геометричних розмірів системи. Здатність електроліту змінювати первинний розподіл струму називають *розсіюючою здатністю (PЗ) електроліту*. Зазвичай цей термін вживають і для оцінки здатності електроліту давати рівномірні по товщині покриття на виробках складного профілю. Тому прийнято розрізняти, відповідно, розсіюючу здатність по струму (*PЗ по струму*) і розсіюючу здатність по металу (*PЗ по металу*). В процесі електроосадження плівка металу розподіляється на поверхні виробу нерівномірно по товщині, якщо виріб має глибокий рельєф, а іноді в глибоких отворах покриття не утворюється зовсім (в цих випадках говорять, що *криюча здатність електроліту* менша, ніж 100 %). Розсіююча і криюча здатності взаємопов'язані і залежать від поляризації катода, складу і

електропровідності електроліту, режиму електролізу, а також від геометричних факторів, що визначають рельєф поверхні. Властивість електроліту давати при катодному осадженні металу рівномірний по товщині металічний шар залежить від розсіюючої здатності цього електроліту, а властивість покривати наявні на катоді заглиблення – від його криючої здатності. Ці дві характеристики мають велике практичне значення, тому що, наприклад, тривалість служби виробу зазвичай визначається наявністю рівномірного за товщиною покриття на всіх його ділянках.

Відомо, що в мікроелектронних технологіях щільність інтеграції логічних функцій була збільшена більш ніж в мільярд разів з моменту винаходу в 1958 році першої *інтегральної схеми (ІС)*. Це збільшення обумовлене необхідністю мініатюризації і зниження вартості приладів і реалізується в тому числі за рахунок скорочення поперечних розмірів з'єднань метал/діелектрик і створення багаточислової металізації. Така стратегія забезпечує при постійній споживаній потужності пристроїв збільшення щільності їх компонування і зростання швидкості сигналу. Однак, оскільки розміри міжз'єднань в схемах надвеликих інтегральних схем належать до глибокого субмікронного рівня (набагато менші, ніж 1 мкм), затримки, які викликані підвищеним електроопором провідних доріжок і електричною ємністю між цими доріжками, є домінуючим фактором обмеження продуктивності інтегральних схем. Більш того, підвищення щільності струму i , як наслідок, зменшення товщини провідних доріжок, має катастрофічний вплив на надійність приладів через серйозну проблему електроміграції (масопереносу іонів матеріалу, який викликаний великою щільністю електричного струму). Для того щоб відповідати високим вимогам наступних поколінь логічних пристроїв, в даний час алюміній, який традиційно використовувався, замінюють на мідь. Крім того що електропровідність міді вдвічі вища, ніж електропровідність алюмінію, мідь не кородує в лужному середовищі, що дозволяє використовувати мідну металізацію в радіочастотних мікроелектромеханічних пристроях.

Передача *радіочастотних (РЧ) сигналів* для сучасного мобільного зв'язку потребує не тільки високошвидкісних пристроїв, але також високопродуктивних ліній електропередач і пасивних компонентів, в тому числі котушок індуктивності, фільтрів і антен. В принципі, якість цих компонентів також поліпшується завдяки властивій міді високій електропровідності. Але у разі, якщо логічні і радіочастотні компоненти об'єднані в одному приладі, товщина металізації, яка використовується для між з'єднань, повинна бути оптимізованою. Як наслідок, радіочастотні компоненти не можуть використовувати повністю переваги високої електропровідності міді і навіть спостерігається збільшення електроопору в доріжках при подальшому зменшенні товщини металу, оскільки високочастотний струм поширюється переважно по поверхні провідників. Одним із способів подолання цього обмеження є використання *технології багаторівневих міжз'єднань*, коли ефективну електропровідність провідника забезпечують шляхом з'єднання разом (шунтування) кількох тонких металевих шарів. На рисунку 4 показана концепція інтегральної схеми з радіочастотним індуктором, передньою мідною металізацією, тильною мідною металізацією і обмідненою мостовою конструкцією, яка забезпечує збільшення поверхні мідних провідників і відсутність теплових перевантажень при роботі інтегральної схеми. Створення таких мостових з'єднань здійснюється методом електрохімічного осадження міді на кремнієві пластини з сепаруючими бар'єрами, наприклад, із плівок нітриду титану, для усунення дифузії міді в кремній, і забезпечує їм оптимальну геометрію, високу структурну досконалість і хімічну стабільність мідних міжз'єднань.

Найбільш важливими аспектами є шорсткість поверхні мідних доріжок і однорідність товщини електроосаджених мідних плівок по всій кремнієвій пластині. При цьому необхідно враховувати властивий для електроосадження (особливо, з електролітів з поганою розсіюючою здатністю) небезпечний *крайової ефект* – неоднорідність розподілу струму при електролізі, в

результаті чого металеві плівки мають більшу товщину по краях кремнієвої пластини і по краях кожної окремої доріжки, ніж у центрі.

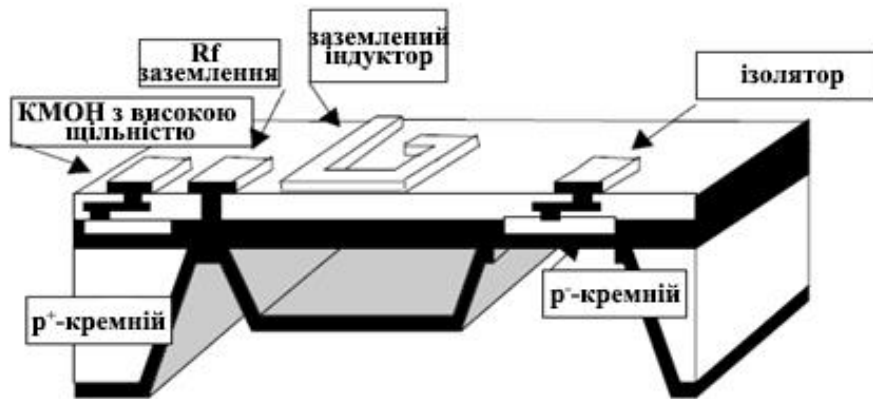


Рисунок 4 – Використання електроосадженої мідної металізації (показано чорним) в ІС, яка функціонує в радіочастотному діапазоні [3]

Для збереження гомогенності структури і однорідності товщини електроосаджених металевих плівок проводяться дослідження з оптимізації конструкцій електролітичних ванн і геометрії анодів, режимів електричного живлення та перемішування ванн, а також зі створення електролітів, які в процесі електролізу здатні перерозподіляти (розсіювати) струми в електроліті і таким чином вирівнювати товщини електроосаджених плівок по всій площині, яка покривається. Для усунення крайового ефекту в гальванотехніці, зокрема, при електрохімічній металізації міжз'єднань в мікроелектроніці, застосовують імпульсні струми електроосадження, ультразвукове перемішування електроліту, в електроліти вводять спеціальні домішки-вирівнювачі (англ. *leveler*), які часто мають органічну природу і здатні специфічно адсорбуватися на виступах, наприклад, по краях мідних смужок, таким чином зменшуючи швидкість електроосадження по краях і тим самим вирівнюючи товщину металевих доріжок (рисунок 5).

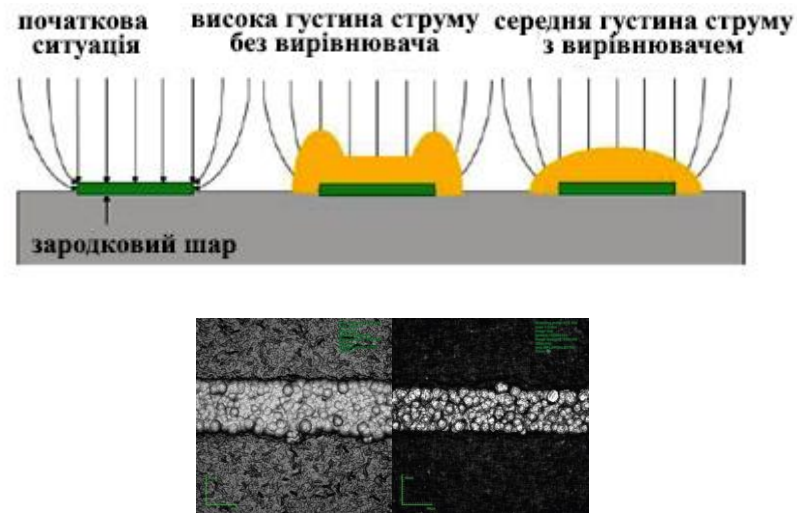


Рисунок 5 – Електрохімічна металізація провідних доріжок на кремнієвому кристалі без використання в електроліті вирівнювача (посередині) і в разі введення в електроліт вирівнювача (праворуч). (На прикладі металізації нікель/срібло (Ni/Ag) для пальчикових між'єднань кремнієвих сонячних елементів [4])

На рисунку 6 наведено схему електрохімічного вирівнювання поверхні з мікрозаглибленням в процесі електроосадження нікелю, що реалізується шляхом використання в електроліті вирівнювальних добавок.

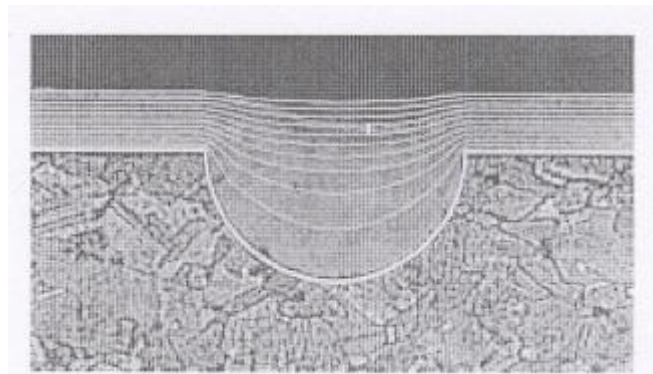


Рисунок 6 – Схема процесу електрохімічного вирівнювання поверхні з мікрозаглибленням в процесі електроосадження нікелю, яка реалізується шляхом використання в електроліті вирівнювальних добавок [1]

На рисунку 7 схематично показано геометрію мідної металізації, яку створено методом електрохімічного осадження з водного розчину, в мостовій

структурі ІС і наведено фотографії високоякісної електрохімічної мідної металізації на кремнієвій пластині з канавками і платоподібними підвищеннями.

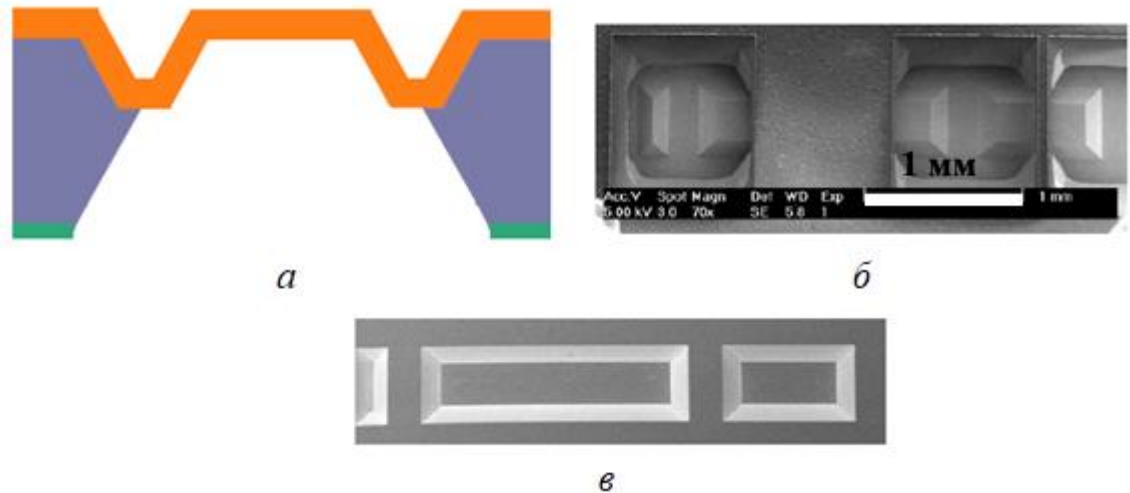


Рисунок 7 – Схематичне зображення геометрії мідної металізації в мостовій структурі ІС (а) і фотографії високоякісної електрохімічної мідної металізації на кремнієвій пластині з канавками і платоподібними підвищеннями. Вид зверху (в) і вигляд нижньої сторони (б) металізованої кремнієвої пластини з канавками і платоподібними підвищеннями. [3]

Електрохімічне осадження металів використовується при створенні центральних процесорів комп'ютерів, які працюють в діапазоні *надвисоких частот (НВЧ)*, тобто є НВЧ-інтегральними пристроями. Зауважимо, що в діапазон НВЧ мікроелектроніка почала впроваджуватися тільки з середини 60-х років ХХ-го сторіччя. В першу чергу це пов'язано з труднощами створення твердотільних НВЧ-активних мікроприладів. Крім того, при проектуванні і розробці НВЧ-мікроелектронних пристроїв необхідно враховувати дуже багато чинників, які обумовлені малими розмірами вузлів, концентрацією сильних полів в малих об'ємах, наявністю ланцюгів паразитного зв'язку, взаємодією близько розташованих елементів,

труднощами відводу тепла, вимогами до точності виготовлення й однорідності матеріалів. Застосовуються різні твердотільні генератори і приймачі НВЧ. Широкий розвиток отримали різні мікросмужкові пристрої: складні тракти живлення, дільники потужності, спрямовані відгалужувачі і мостові схеми, частотно-вибіркові і невзаємні пристрої, фазообертачі, багатоканальні комутатори та інші вузли радіоапаратури діапазону НВЧ. На даний час вдалося вирішити проблему мікромініатюризації апаратури НВЧ на основі техніки інтегральних схем, поліпшити характеристики радіотехнічних пристроїв, підвищити їх економічність і надійність. Найбільше практичне застосування в діапазоні НВЧ отримали *гібридно-плівкові ІС*. Відмінною особливістю мікросхем даного класу є те, що підкладка разом з металізацією лицьової і зворотної сторін утворює мікросмужкову лінію передач. Для створення мікросхем зі складною конфігурацією елементів (типу меандра, спіралі) і відтворюваністю геометричних розмірів не гірше ± 15 мкм застосовують тонкоплівкову технологію, яка заснована на виготовленні електропровідних смужкових структур методом електрохімічного осадження (рисунок 8).

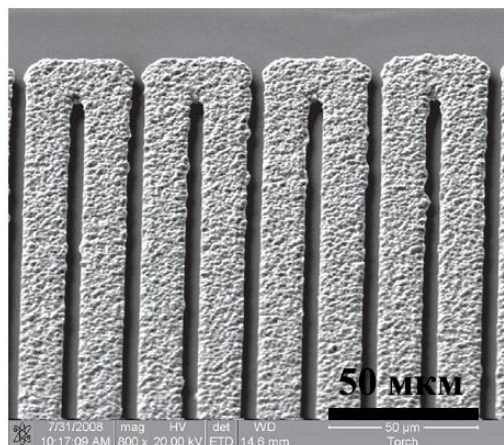


Рисунок 8 – Мідний меандр для НВЧ мікросмужкової системи, який виготовлено методом електрохімічного осадження в імпульсному режимі [5]

Розрізняють два різновиди маршрутів виготовлення мікросмужкових схем із застосуванням гальванічного осадження товстих плівок міді: а) нарощування міді по сформованому рисунку мікросхеми із захистом технологічних комутаційних провідників і б) осадження міді у вікна фоторезиста, який є контактною маскою, сформованою на суцільному мідному шарі (рис. 9). Згідно з першим маршрутом, на підкладку термічним випаровуванням у вакуумі наносять плівку міді з адгезійним підшаром загальною товщиною близько 1 мкм. Потім виконують фотолітографію і травлення по напилених шарах, причому рисунок захисного рельєфу включає не тільки робочі елементи мікросхеми, але і комутаційні технологічні провідники. Останні забезпечують електричний зв'язок всіх елементів, який є необхідним для подачі потенціалу на всі провідники при їх гальванічному нарощуванні (тобто потовщенні або посиленні), в той час як контакт із зовнішнім ланцюгом має лише один з елементів. Після цього знову здійснюють фотолітографію для захисту комутаційних провідників. Після посилення робочих елементів і нанесення на них гальванічним осадженням антикорозійного покриття (наприклад, із електроосадженого нікелю) видаляють фоторезист і здійснюють травлення технологічних провідників. Недоліком даного маршруту виготовлення є наявність технологічних комутаційних провідників, що призводить до збільшення числа робочих фотошаблонів, фотолітографічних операцій і, отже, до ускладнення технологічного процесу виготовлення мікросхем. Другий маршрут виготовлення мікросмужкових схем із застосуванням гальванічного посилення заснований на іншому принципі – принципі подачі потенціалу на всі робочі елементи мікросхеми. У цьому випадку, так само як за першим маршрутом, спочатку термічним випаровуванням у вакуумі на керамічну підкладку наносять суцільний шар міді із адгезійним підшаром загальною товщиною не більше 1 мкм (бажано 0,4–0,7 мкм). Потім формують захисний рельєф і створюють фоторезистивну контактну маску. Таким чином, контакт в цьому випадку здійснюють по суцільному напиленому у вакуумі мідному

шару, а гальванічні мідні шари осаджують у вікна фоторезиста. Після гальванічного нарощування робочих ділянок і нанесення на них антикорозійного покриття видаляють фоторезистивну контактну маску, розчиняючи її, і стравлюють тонкий шар міді з адгезійним підшаром.

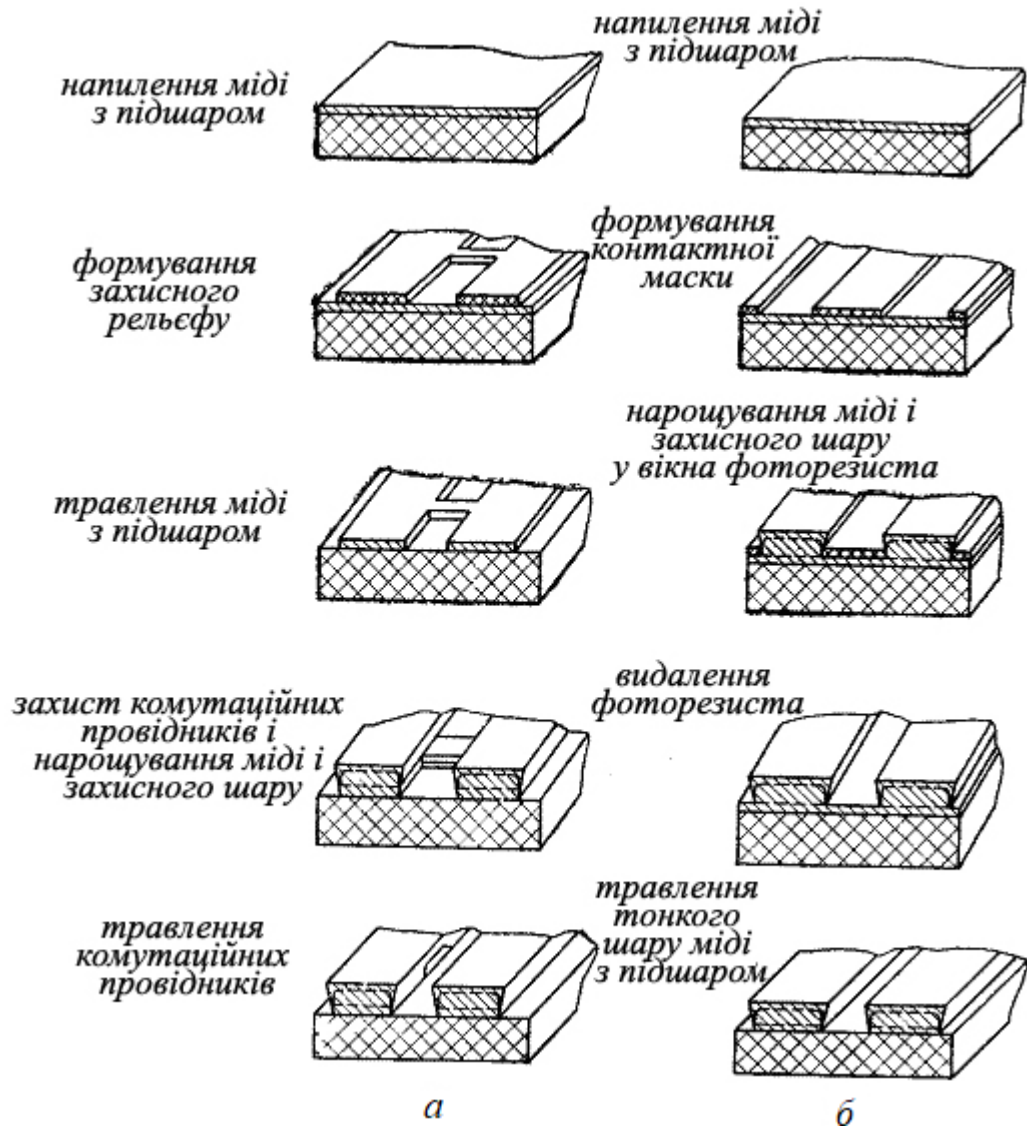


Рисунок 9 – Послідовність технологічних операцій при виготовленні провідників *міжсмушкових ліній передачі (МЛП)* при гальванічному нарощуванні: а) нарощування міді по сформованому рисунку; б) осадження міді у вікна фоторезиста [6]

Електрохімічне осадження відрізняється можливістю вирощування складних і звивистих електропровідних ниток міжз'єднання. Ця унікальна властивість використовується при створенні багаторівневої металізації для найсучасніших мікроелектронних пристроїв з нанорозмірними елементами. Наприклад, на рисунку 10 показано електрохімічно осаджене десятишарове мідне міжз'єднання, яке виконане у вузлі чіпа, виготовленого за технологією побудови *електронних схем з комплементарною логікою на транзисторах метал-оксид-напівпровідник (КМОП; англ. CMOS, Complementary-symmetry/metal-oxide semiconductor).*

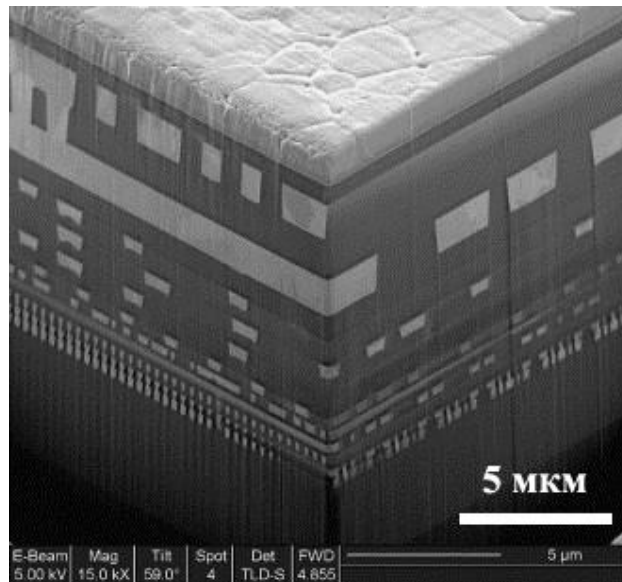


Рисунок 10 – Електроосаджене десятишарове мідне міжз'єднання у схемі 90-нм CMOS-вузла чіпа [7]

Розвиток технологій для зберігання магнітної інформації (*магнітної пам'яті*) забезпечив в останні 50 років збільшення щільності запису в комп'ютерній техніці на кілька порядків. Для досягнення цього були впроваджені різні технологічні нововведення – тонкоплівкові індуктивні голівки, магніторезистивні (MR) зчитувальні голівки, супермагніторезистивні голівки і антиферомагнітно пов'язані (AFC) середовища. Прогрес в *електроосадженні магнітних матеріалів з великим магнітним*

моментом вніс значний вклад в реалізацію цих технологій. В останнє десятиліття були продемонстровані дуже високі магнітні моменти електроосаджених матеріалів, які забезпечували створення магнітного поля з індукцією від 1.0 Тл (пермаллой NiFe) до 2.4–2.5 Тл (CoFe). При електроосадженні таких сплавів необхідно в умовах геометричних обмежень здійснювати пов'язаний із високою розсіюючою здатністю електролітів точний контроль їх елементного складу, оскільки склад сплаву сильно впливає на магнітні властивості матеріалу.

У 1969 році був розроблений новий **метод приєднання чіпів**, відомий як **фліп-чіп** (англ. *Flip-chip*), або **бампінг** (англ. *Bumping*) (рис. 11). При такому з'єднанні використовується масив кульок припою, який допускає високу щільність входу/виходу сигналу і, отже, веде до більш активного використання логічних схем на чіпі. Електроосадження припою для фліп-чіп з'єднань на напівпровідниковому чіпі вперше було впроваджено в 1995 році. Метод електроосадження надає значні переваги у вартості, надійності і екологічності над технологіями вакуумного випаровування, які використовували раніше, і може застосовуватися для об'єктів різних розмірів, що розташовані на кремнієвій пластині діаметром 200 мм або 300 мм. Електроосадження також характеризується унікальною просторовою вибірковістю. При виготовленні з'єднань фліп-чіп (бампінг) суцільні адгезійний шар і електропровідний первинний шар (100 нм Ti і 100 нм Cu) наносяться під маску з фоторезиста, яка служить в якості шаблону (темплату) для припою. Потім тільки в отвори фоторезиста електроосаджують припій (наприклад, метал індій). Шар металу зростає від низу до верху, точно повторюючи форму отворів у фоторезисті. Потім видаляються фоторезист, первинний і адгезійний шари для того щоб забезпечити електричну ізоляцію паяних з'єднань фліп-чіп один від одного. Видалення первинних і адгезійних шарів здійснюється через ряд електрохімічних і хімічних етапів при використанні припою в якості маски. Кінцевим результатом є створення ділянок з масивами припою у вигляді високоорганізованих утворень для

пайки чіпа, які після розплавлення приймають сферичну форму (форму шишки, по англ. Bump) (рис. 11, рис. 12).

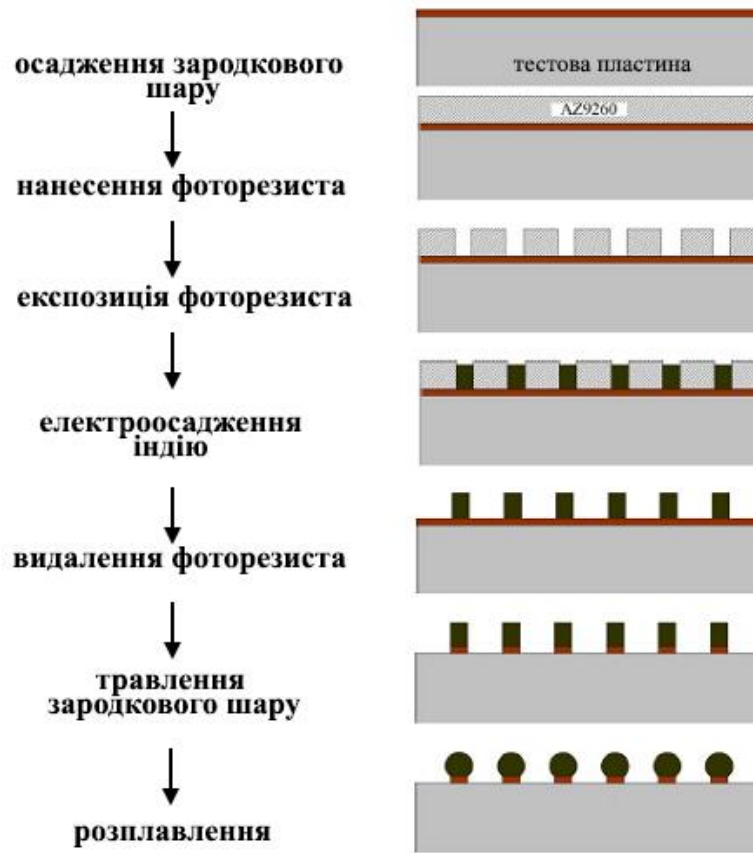


Рисунок 11 – Технологічний процес електрохімічного виготовлення з'єднання фліп-чіп (бампінг) [4]

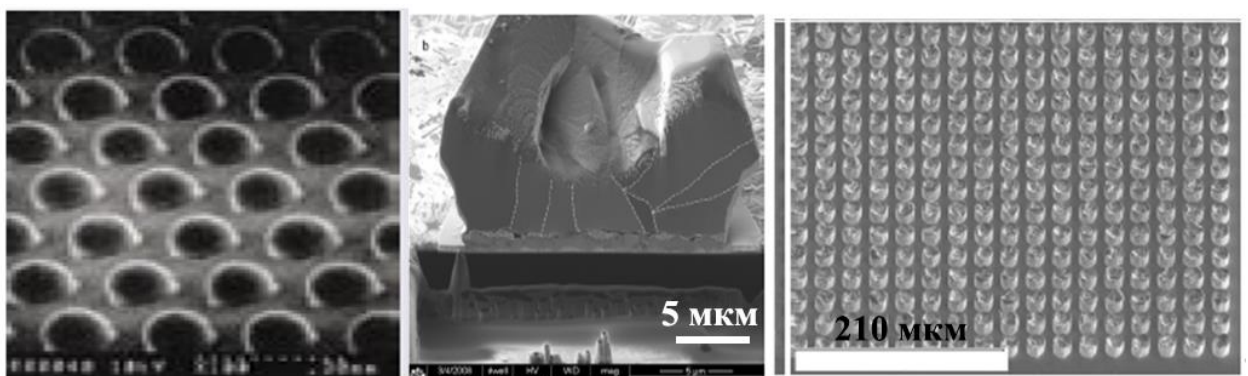


Рисунок 12 – Фотографії зовнішнього вигляду масивів електрохімічно виготовлених шишок для з'єднання фліп-чіп (бампінг). Посередині – шишка (бамп) у збільшеному вигляді. Діаметр електроосаджених індієвих шишок (бампів) дорівнює 15 мкм, а крок становить 25 мкм [4]

Зрозуміло, що в даному електрохімічному процесі ставляться дуже високі вимоги до криючої і розсіюючої здатності електролітів.

Останнім часом виявлено можливість *електроосадження крізь маску високовпорядкованих наноструктур*. Наприклад, на рисунку 13 показано, що при використанні як шаблону (темплату) шару білка бактерій *Deinococcus radiodurans* можна отримувати добре організовані об'єкти нанометрового масштабу (червоні ділянки) шляхом електроосадження в отвори в гексагональній упаковці білка (білі ділянки). Для цього плівки очищеного білка спочатку адсорбуються і кристалізуються на провідних підкладках, а потім здійснюється електроосадження із заповненням нанометрових отворів у білку.

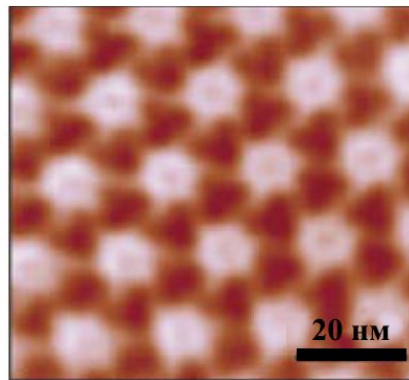


Рисунок 13 – Структури оксиду міді нанометрового масштабу (червоні ділянки), які отримано шляхом електроосадження в отвори в гексагонально упакованого білка бактерій *Deinococcus radiodurans* (білі ділянки). (Зображення виконано в штучному кольорі за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа з високою роздільною здатністю) [7]

Величезною перевагою процесу електрохімічної металізації в порівнянні з іншими методами, які застосовуються в нанотехнологіях, є можливість виготовлення тривимірних наноструктур. Наприклад, за допомогою електроосадження створено дроти з чергуванням нанометрових шарів магнітних (феромагнітних) і немагнітних металів, в також здійснено

виготовлення одноелектронного транзистора на ніобієвій основі. На рисунку 14 показаний продукт *електрохімічного друку*, який включає в себе локалізоване електроосадження під растром голівки для друку.

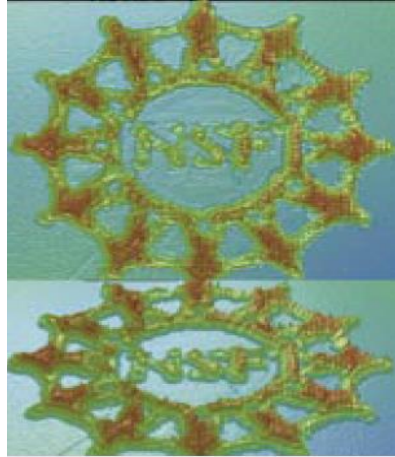


Рисунок 14 – Виготовлений методом електрохімічного друку виріб з міді із розмірами 1,8 мм по горизонталі та 700 нм по вертикалі [7]

При електрохімічному друці не потрібно використовувати шаблони і фоторезисти. Утворені під двома різними кутами огляду знімки на рис. 14 показують топографію складного візерунка: об'єкт має 1,8 мм по горизонталі та 700 нм по вертикалі. В цьому випадку мідь була видрукувана методом *електрохімічного друку* з просторовим дозволом 1000 точок на дюйм. Це зображення показує можливість реалізації багатомасштабного електроосадження, коли тонка (нанорозмірна за товщиною) плівка має макроскопічні поперечні розміри.

1.2.1.2 Тема II: Електрохімічне анодування в мікроелектроніці. *Мета роботи: Ознайомлення з принципами електрохімічного формування анодних оксидних плівок і з областями їх використання в мікроелектроніці. Вивчення кінетики зростання і електрофізичних параметрів анодних оксидних плівок. Здійснення і дослідження процесу електрохімічного анодування алюмінію і ніобію.*

Оксиди різних елементів є надзвичайно різноманітними за своїми властивостями. Широке застосування мають оксиди металів і напівпровідників у вигляді порівняно тонких плівок, які створюються на поверхні напівпровідників або металів. Оксидні плівки формуються в результаті хімічних або електрохімічних реакцій в поверхневому шарі металу, а також шляхом осадження або напилення на поверхню матеріалу. Основне призначення оксидів, які отримують методом електрохімічного анодування, – це захист металевих виробів від корозії, декоративне оздоблення, зміцнення поверхні, застосування в якості діелектрика конденсаторів, основи для фотографічного шару, напівпровідникових переходів, підшару для лаків і фарб та ін. **Анодними оксидами (АО)** або **анодними оксидними плівками (АОП)** прийнято називати оксидні шари, які утворюються на поверхні металів і напівпровідників при їх анодній поляризації в розчинах електролітів, розплавах солей, плазмі газового розряду в кисні і в контакті з деякими твердими електролітами, що мають іонну провідність по кисню.

Діелектричні плівки, у тому числі виготовлені методом електрохімічного анодування, – це невід'ємна частина будь-якого мікроелектронного пристрою. Основні сфери застосування діелектричних плівок в мікроелектроніці:

- 1) маски при проведенні процесів термічної дифузії та іонної імплантації;
- 2) для ізоляції елементів мікроелектронних пристроїв;
- 3) для пасивації (захисту) поверхні мікроелектронних пристроїв від зовнішніх впливів (вологи, агресивних середовищ);
- 4) для міжшарової ізоляції в мікроелектронних пристроях з декількома рівнями комутації шарів;
- 5) як основні активні елементи приладів зі структурою метал-діелектрик напівпровідник (МДН).

В даний час в технології мікроелектронних пристроїв застосовується 3 основних способи формування діелектричних плівок:

- 1) термічне окиснення кремнію;
- 2) каталітичне осадження діелектричних плівок;
- 3) анодування.

В електронній промисловості широке застосування знаходять виготовлені методом хімічного анодування діелектричні анодні оксидні плівки на вентильних матеріалах (металах, напівпровідниках $A^{III}B^V$ і кремнії). Такими є анодні оксиди, утворені на алюмінії, танталі, ніобії, цирконії, стибіді індію, арсеніді індію, арсеніді галію і кремнії. Ці оксиди в системах **метал-оксид-метал (МОМ)**, **метал-оксид-електроліт (МОЕ)**, **метал-оксид-напівпровідник** виявляють асиметрію провідності, тобто мають **вентильні властивості**. Реально оксиди всіх металів в МОЕ-системах в тій чи іншій мірі виявляють вентильні властивості. Проте історично «вентильними» називають метали і напівпровідники, на яких утворюються АОП з гарними діелектричними властивостями (електричний опір $\geq 10^{14}$ Ом · м, електрична міцність $\geq 10^8$ В · м⁻¹, ширина забороненої зони > 3 еВ). Типовими представниками групи вентильних матеріалів є метали Al, Ta, Nb, Zr, і напівпровідники InSb, InAs, GaAs, Si. Оксидування металів в розчинах електролітів (при електрохімічному анодуванні) відкриває величезні можливості, оскільки застосування різних електролітів дозволяє варіювати структуру і морфологію плівок і, як наслідок, їх властивості. Наприклад, на основі алюмінію і його анодних оксидів створені гібридні інтегральні мікросхеми і **багатокристалльні модулі (БКМ)**. Технологія дозволяє на одному і тому ж обладнанні із використанням мінімальних базових операцій (вакуумне напилення, фотолітографія, анодування, збірка) і при мінімальній номенклатурі матеріалів (Al, Ta, Nb) виготовити алюмінієву підкладку і багаторівневу систему міжз'єднання на базі алюмінію і його оксиду Al₂O₃. Конструктивно багатокристалльний модуль складається з алюмінієвої основи, на якій вирощено пористий оксид, із багаторівневої

системи міжз'єднань на основі алюмінію і його щільних і пористих оксидів, а також активних і пасивних елементів (надвеликих інтегральних схем, ємностей, резисторів). Алюмінієвою основою є листовий сплав алюмінію з невеликою кількістю домішок (наприклад, АМГ). Площа основи є майже необмеженою і визначається лише можливостями фотолітографії. На таких основах методом анодування вирощується пористий оксид необхідної товщини, аж до сотень мікрометрів. В оксиді алюмінію можна формувати контактні переходи на алюмінієву основу для розведення живлення, а також вільні від оксиду локальні зони для установки, наприклад, потужних транзисторів або надвеликих інтегральних схем. Застосування алюмінієвих основ дуже перспективне в надвисокочастотних пристроях гігагерцевого діапазону. Справа в тому, що зі збільшенням робочої частоти товщина діелектричної основи повинна зменшуватися. Так, в діапазоні частот понад 50 ГГц оптимальна товщина складає 100-300 мкм. Багаторівнева система міжз'єднання заснована на використанні плівок алюмінію і його щільних і пористих оксидів. Розглянемо послідовність технологічних операцій при виготовленні багаторівневої системи міжз'єднання (рис. 15). На алюмінієву основу з діелектричним шаром методом вакуумного напилення наноситься плівка алюмінію завтовшки 1–5 мкм, проводиться фотолітографія, після якої відкритими залишаються поверхні майбутніх доріжок першого рівня міжз'єднання (рис. 15 (1а, 1б, 1в)). Проводиться щільне анодування відкритих поверхонь, на яких з'являється щільна оксидна плівка товщиною 150–200 нм (рис. 15 (2б, в)). Знімається фоторезист і напилюють другу плівку алюмінію (рис. 15 (3в, 4б)). Здійснюється друга фотолітографія, після якої захищаються лише місця майбутніх контактів до другого рівня міжз'єднання (рис. 15 (4а, в)). Проводиться наскрізне пористе анодування, в результаті якого між доріжками з'являється пористий оксид. У тих місцях, де вже був щільний оксид, плівка пористого алюмінію зростає тільки поверх нього – щільний оксид виступає як резист (рис. 15 (5а, б, в)). Для цього щільне анодування має проводитися при напрузі, яка в 1,5–2 рази перевищує

напругу при пористому анодуванні. У місцях контактних переходів, які захищені фоторезистом, оксид відсутній (рис. 15 (5в)). Після цього знімається фоторезист і напильюється наступна плівка алюмінію (рис. 15 (6б, в)), з якої формується другий рівень міжз'єднання. За допомогою контактних переходів (рис. 15 (6в)) з'єднуються перший і другий рівні електропровідного шару.

Технологія дозволяє формувати доріжки металізації з шириною і відстанню між ними 10 мкм і більше. У більшості випадків використовуються до п'яти рівнів металізації (два сигнальних, два – шини харчування, один – монтажний). Пробивні напруги між доріжками одного рівня і між рівнями перевищують 150 В. Товщина доріжок – до 5 мкм.

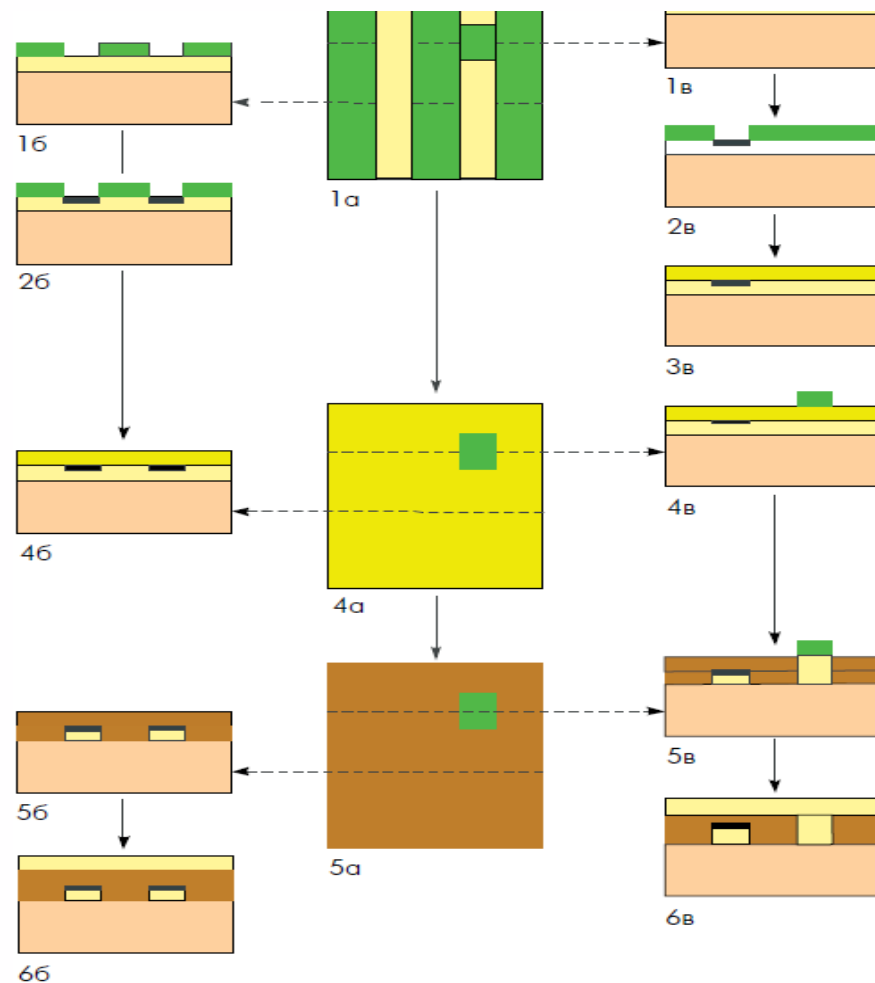
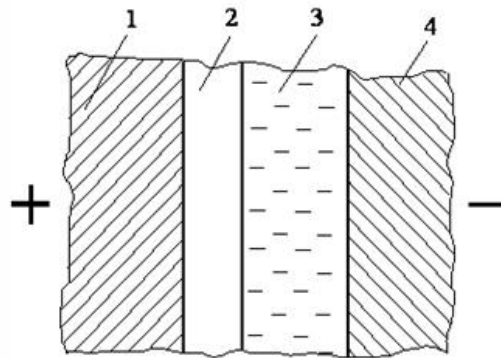


Рисунок 15 – Технологічний процес створення багаторівневої системи міжз'єднання багатокристалльних модулів [8]

Алюмінієва металізація програє за величиною електроопору мідним між'єднанням. Тому був розроблений технологічний процес *планарної багаторівневої системи міжз'єднання*, в якій замість алюмінієвих доріжок формуються мідні, проте ізоляція між доріжками виконується пористим оксидом алюмінію. Послідовність базових операцій складається з напилення плівки танталу і алюмінію, повного наскрізного (до танталу) перетворення алюмінію в пористий оксид, формування на поверхні оксиду маски в місцях майбутньої ізоляції між доріжками, травлення оксиду до танталу і з електрохімічного осадження міді в витравлені канавки до їх заповнення. Для формування міжрівневої ізоляції, контактних переходів і наступного рівня між'єднань проводять операції, які описані вище. Подальшим розвитком технології стала розробка конструктивно-технологічних методів створення *багаторівневої системи міжз'єднання із вбудованими в її рівні пасивними тонкоплівковими елементами* – резисторами і конденсаторами. Резистори виготовляють на основі плівок Ta, TaAl і будь-яких відомих резистивних матеріалів, а електролітичні оксидно-напівпровідникові конденсатори – на основі оксидів вентильних металів Al, Ta, Nb, відповідно, з Al_2O_3 , Ta_2O_5 або Nb_2O_5 .

Електролітичні конденсатори відрізняються високою питомою ємністю, яка обумовлена використанням в них як діелектрика тонкої оксидної плівки Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , яка утворена з вентильного металу електроду (алюмінію, танталу або ніобію відповідно). Оксидна плівка має виключно високу електричну міцність і вентильні властивості. Товщина оксидного діелектричного шару лежить в межах 0.01–1.0 мкм. При напрузі 100 В, яка прикладається до плівки товщиною 0.01 мкм, створюється напруженість електричного поля 10^7 В/см, що, відповідно до іонної теорії кристалів, наближається до межі теоретичної міцності. На поверхні одного електрода, званого анодом, формують тонкий оксидний шар, який є діелектриком; цей електрод є однією обкладинкою конденсатора (рис. 16). Другою обкладинкою є електроліт, а електрод, званий катодом, служить

контактом до електроліту. Як катод зазвичай використовують металевий корпус конденсатора.



- 1 – вентильний метал (анод)
- 2 – оксидний шар (Al_2O_3)
- 3 – електроліт
- 4 – метал (катодний вивід)

Рисунок 16 – Схематичний пристрій електролітичного конденсатора [12]

Особливістю конденсаторів з оксидним діелектриком є те, що вони полярні, тобто при їх підключенні необхідно дотримуватись полярності (при неправильному підключенні конденсатор руйнується); максимальна напруга обмежена (для алюмінієвих конденсаторів – 600 В, для танталових – 175 В); величина струмів витоку значна (для алюмінієвих - одиниці міліампер, для танталових – одиниці мікроампер). Для отримання неполярних електролітичних конденсаторів оксидний шар наносять на обидва електроди або застосовують зустрічно-послідовне з'єднання двох однакових секцій. В обох випадках результуюча ємність зменшується вдвічі. Уніполярні конденсатори мають великі розміри і допускають короточасну роботу в ланцюгах змінного струму. Електролітичний конденсатор залежно від матеріалу і стану електроліту може бути рідиною, сухим (у вигляді в'язкого пастоподібного електроліту) або оксидно-напівпровідниковим (оксидний шар анода покривається шаром твердого напівпровідника, наприклад, діоксиду марганцю). Рідинні конденсатори мають кращі умови охолодження,

можуть працювати при великих навантаженнях і мають властивість відновлення при пробі. Сухі конденсатори мають дещо менші втрати і струм витоку, а також більш просту конструкцію. В даний час такі конденсатори набули найбільшого поширення. Основною перевагою електролітичних конденсаторів є велика ємність при відносно невеликих розмірах і низькій вартості. Їх недоліки – знижена надійність, мала точність і стабільність ємності, великі втрати, низький опір ізоляції, чутливість до перенапруження та температури (при підвищенні температури ємність зростає).

Для виготовлення анодів алюмінієвих конденсаторів застосовується алюміній високої чистоти, оскільки наявність домішок може бути причиною швидкої корозії анода і руйнування конденсатора. Анод алюмінієвого електролітичного конденсатора виготовляється з рівної фольги або з фольги зі штучно збільшеною поверхнею. Другий варіант досягається шляхом обробки фольги електролітичним способом у розчинах, що розчиняють алюміній. Конденсатор з такою травленою фольгою дозволяє збільшити питому ємність в 3–4 рази в порівнянні з конденсатором з рівною фольгою. При цьому дещо погіршуються параметри конденсатора, особливо морозостійкість (для конденсаторів з рівною фольгою морозостійкість ≈ -60 °С). Алюмінієві електролітичні конденсатори виготовляють з діапазоном ємностей від 2 мкФ до декількох тисяч мікрофарад для напруги від 6 В до 500 В. Особливості експлуатації алюмінієвих електролітичних конденсаторів:

- При тривалому зберіганні спостерігається явище розформовки, тобто зростає струм витоку;
- При використанні в схемах алюмінієвих конденсаторів з низькою напругою необхідно враховувати, що за рахунок електрохімічних процесів, що відбуваються в цих конденсаторах, на їх електродах існує невелика електрорушійна сила, що досягає 0.3–0.4 В.

Танталові електролітичні конденсатори мають поліпшені характеристики в порівнянні з алюмінієвими. Це пояснюється більш високою

хімічною стабільністю окису танталу і малим питомим опором робочих електролітів, якими є розчини сірчаної кислоти і хлористого літію. Перевагами танталових конденсаторів в порівнянні з алюмінієвими є наступні:

- збільшений термін служби;
- менша зміна електричних характеристик при тривалому зберіганні;
- збільшена верхня межа температури;
- підвищене значення діелектричної проникності, що дає збільшення питомої ємності в 2,5 рази в порівнянні з алюмінієвими конденсаторами, а для танталових конденсаторів рідинного типу з об'ємно-пористим анодом збільшення питомої ємності досягає від 5 до 10 разів і вище. Недоліком танталових конденсаторів можна вважати їх високу вартість. У танталових оксидно-напівпровідникових конденсаторах замість рідинного електроліту використовується твердий електронний напівпровідник (двоокис марганцю MnO_2). Основною особливістю оксидно-напівпровідникових танталових конденсаторів є можливість їх використання при низьких температурах аж до $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Верхня межа температур не перевищує $+85\text{ }^\circ\text{C}$. Звичайні межі напруги складають 6–35 В, що нижче в порівнянні з рідинними танталовими конденсаторами.

У *ніобієвих конденсаторах* як вентильний матеріал використовується ніобій – найбільш близький за характеристиками до танталу, але менш дорогий і не настільки дефіцитний. Товщина оксидного шару ніобієвих конденсаторів більша, ніж у танталових, і тому виграш по питомій ємності менший.

Особливості застосування електролітичних оксидно-напівпровідникових конденсаторів в ланцюгах живлення мікропроцесорів полягають у тому, що для підвищення надійності роботи комп'ютера вузли, які сильно нагріваються (процесори, транзистори блоків живлення) забезпечують тепловідводами, для чого встановлюють вентилятори. Мікропроцесори є складними навантаженнями для джерел живлення і генерують в ланцюгах живлення

струми широкого спектрального складу і великої потужності. Максимальні струми генеруються при 100 % -ній завантаженості мікропроцесора.

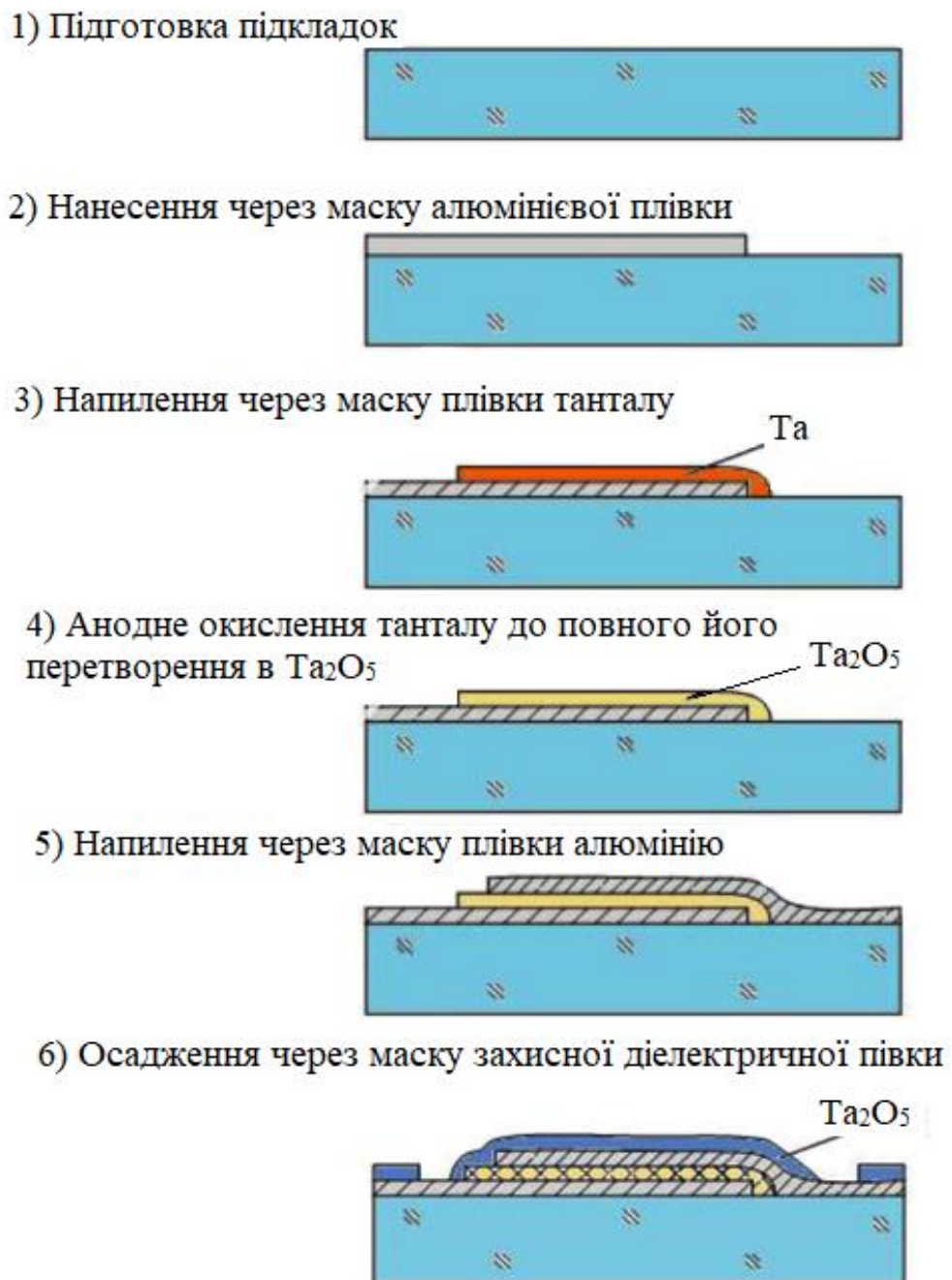
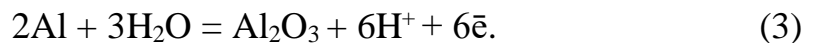


Рисунок 17 – Технологічний процес формування конденсатора гібридної інтегральної схеми (ГІС) за тонкоплівковою технологією [9]

Процес електрохімічного анодування, який використовується для виготовлення оксидних плівок на металах – це електрохімічний процес

перетворення вихідного металу в його оксид (анодну оксидну плівку АОП). Анодування здійснюється у ванні з електролітом, де розміщується, наприклад, пластина або плівка металу (анод) і до якої підводиться «плюс» від джерела живлення. Другий електрод (катод), до якого підводиться «мінус» від джерела живлення, є нейтральним по відношенню до електроліту матеріалом – нержавіюча сталь, нікель, алюміній, ніобій, графіт або ін. При проходженні струму між електродами в електроліті на аноді відбувається нарощування оксиду. При анодному окисненні металів (анодуванні) зазвичай як електроліти використовують водні розчини кислот і їх солей.

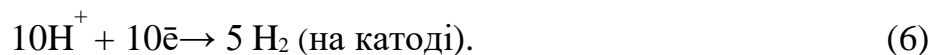
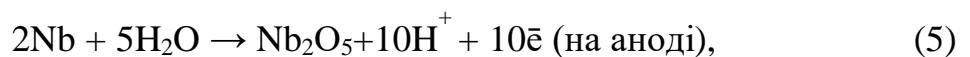
При електрохімічному анодуванні алюмінію на алюмінієвому аноді відбувається реакція:



При цьому на катоді виділяється водень:



Поверхня плівки Nb може бути проанодована з утворенням однорідного і стабільного ізоляційного шару Nb₂O₅:



У міру нарощування оксиду іони металу, який анодують, доставляють від межі підкладка – плівка Nb – Nb₂O₅ на поверхню під дією електричного поля, що виникає в оксиді при прикладенні напруги між електродами ванни. Велика частина прикладеної напруги припадає на плівку оксиду, тому в ній виникають високі напруженості електричного поля, що призводять до дрейфу іонів ніобію. Анодування проводять при кімнатній температурі. Електроди повинні розташовуватися строго паралельно один до одного, щоб забезпечити рівномірну щільність струму, а отже, і рівномірну товщину

плівки по поверхні підкладки. Товщина анодного шару визначається прикладеною напругою. При прикладанні напруги з 0.88 нм Nb формується 2.3 нм Nb₂O₅, а з 0.9 нм Al – утворюється 1.3 нм Al₂O₃ на 1 В напруги.

В електролітах, що не розчиняють анодний оксид, утворюються щільні АОП, які називають також оксидами бар'єрного типу. Бар'єрні плівки можуть бути сформовані на Al, Nb, Ti, W, Zr, Hf, Ta при відповідному виборі розчину і параметрів електрохімічного процесу. Класичним прикладом металу, що утворює щільні оксидні плівки, є тантал, анодна плівка на якому практично нерозчинна майже у всіх електролітах; більше 99 % струму при анодному оксидуванні танталу витрачається на утворення АОП. Для інших вентильних металів вихід за струмом реакції оксидування менший, ніж 100 %, тому що частина струму витрачається на компенсацію інших процесів, які відбуваються одночасно із анодуванням, наприклад, на розчинення оксиду металу.

Загальні принципи формування діелектричних АОП інтенсивно досліджуються, оскільки інтерес до вивчення механізму і кінетики росту АОП, їх структури і властивостей обумовлений зв'язком проблем теорії АОП з фундаментальними проблемами фізики конденсованого стану (наприклад, формування ближнього порядку в аморфних АОП, поляризаційні процеси та ін.) і електрохімії (пасивність металів і її порушення), а також з усе зростаючим практичним застосуванням анодних плівок різної функціональності. Загальноприйнятим є той факт, що при утворенні і зростанні щільних АОП на вентильних металах має місце іонний рух в сильних полях з характерною експоненційною залежністю іонного струму від напруженості поля. Причому, чим щільніша аніонна упаковка в оксидній плівці, тим більше електричне поле потрібне для забезпечення через неї іонного струму (рис. 18). Переважна більшість розвинених на даний час теорій іонного переносу при формуванні діелектричних АОП бар'єрного типу використовує класичний механізм іонного переносу. Відповідно до нього, під час зростання оксиду під впливом електричного поля відбувається міграція

як катіонів металу (Al^{3+} , Ta^{5+} або ін.), так і аніонів $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ крізь оксидну плівку на металі або напівпровіднику, яка природньо була утворена через вплив на поверхню матеріалу повітря ще до анодування. Причому для опису міграції іонів застосовується в основному міжвузольний або вакансійний механізм із використанням в загальному випадку чотирьох типів іонних дефектів: міжвузельних катіонів та аніонів, катіонних і аніонних вакансій.

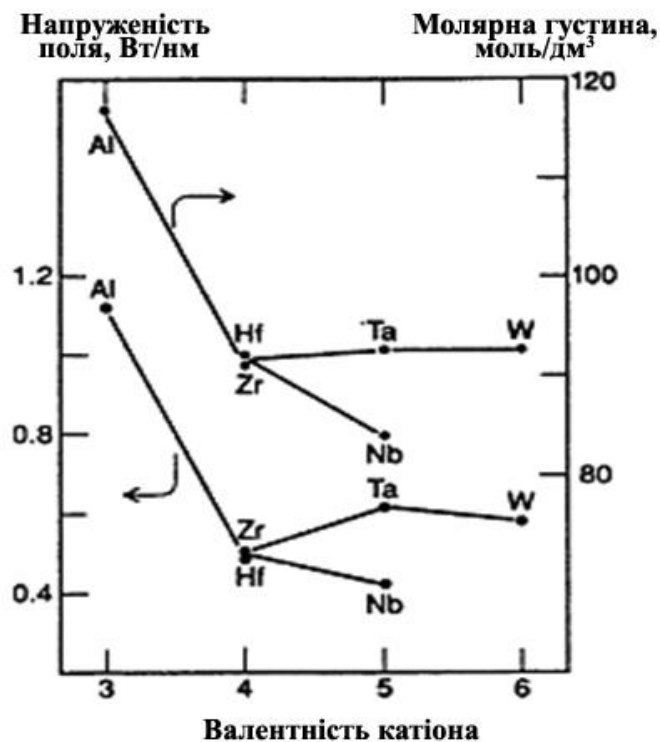


Рисунок 18 – Середнє електричне поле в зростаючих анодних плівках на вентильних металах в різних водних розчинах при густині анодного струму 1 mA/cm^2 і температурі електроліту $25 \text{ }^\circ\text{C}$, молярна густина іонів кисню в кристалічних оксидах тих же металів [9]

В електричному полі, яке утворене у зростаючій АОП, міжвузольні катіони і аніонні вакансії мігрують до межі оксид/електроліт, а міжвузольні аніони і катіонні вакансії – до межі оксид/метал, саме на межах відбувається утворення нових шарів оксиду. При зростанні, як правило, аморфних АОП на багатьох металах (Al, Ta, Nb, W та ін.) в масопереносі беруть участь як іони металу, так і кисню. Це означає, що при утворенні щільних аморфних плівок

таких металів оксидні шари ростуть на обох фазових межах: на межі метал/оксид – в результаті міграції кисню, а на межі оксид/електроліт – в результаті міграції металу, причому «проходження по каналах» іонів в оксиді не спостерігається. На відміну від металів перехідних груп, при анодуванні алюмінію майже у всіх електролітах поряд із формуванням АОП, спостерігається і розчинення оксидного шару в електроліті. Вихід іонів алюмінію у водний розчин може перевищувати 40 %, зменшуючись зі збільшенням щільності струму. Зростання оксидного шару на алюмінії відбувається в результаті переносу іонів обох знаків.

Оксид алюмінію є, вірогідно, єдиним анодним оксидом, який може бути сформований у великому діапазоні товщин, як у аморфній, так і в кристалічній формах. Основна частина кисню (~ 88 %) надходить з води і лише незначна частина разом з аніонами електроліту, які впроваджуються в АОП. Внутрішні шари АОП бар'єрного типу на танталі, ніобії, алюмінії складаються практично з чистих оксидів, а зовнішні частини, оскільки вони є сформованими на межі оксид/електроліт за рахунок міграції іонів металу, містять також аніони електроліту. Причому ступінь впровадження аніонів і товщина шару, що містить аніони, залежать від природи електроліту і умов анодування. Чим вище концентрація розчинів кислот або солей, які використовуються при анодуванні, тим більше аніонів впроваджується в оксид. Отже, міграція як іонів металу, так і кисню дає внесок в іонний перенос у зростаючій АОП і відповідно в перенесення заряду. Співвідношення цих процесів змінюється залежно від того, який метал піддається анодуванню, і яка щільність струму процесу. Розчин, в якому відбувається анодування, має менший вплив на процес перенесення заряду, якщо тільки електроліт не приводить до формування пористих плівок. Не може існувати особливих іонних носіїв (наприклад, міжвузельних іонів), які здатні переміщуватися на великі відстані шляхом декількох послідовних перескоків, тобто кожен іон може зміщуватися не більше ніж на одну елементарну, близьку до міжатомної, відстань. Причому міграції катіонів та

аніонів взаємопов'язані, тобто зміщення іона кисню неминуче потребує відповідного зміщення іона металу. Оскільки всі атоми в оксиді беруть участь в міграції, то потовщення АОП навіть на один атомарний шар потребує руху всіх атомів в оксидній плівці. Альтернативним класичному механізму іонного переносу є ще один обмінний механізм – обмін місцями зв'язку, при якому не потрібно розриву всіх зв'язків атома і створення вільного іона. Модель іонного переносу при формуванні аморфних АОП, яка була названа «механізмом перемикання обірваних зв'язків (МПОЗ)», була розвинена проф. Одинцом Л. Л. Іонними дефектами є некоординовані атоми металу і кисню, що несуть одиничний заряд. Оскільки аморфні оксиди вентильних металів характеризуються змішаним іонно-ковалентним зв'язком, то більшість зв'язків є насиченими. Проте в аморфному матеріалі завжди є ймовірність розриву окремих зв'язків і утворення «бовтаючихся», або «шарнірних» зв'язків (рис. 19). Утворення таких зв'язків дозволяє розглядати іонний перенос як поширення в матриці аморфного оксиду деякого збурення без порушення порядку атомів. Цілком зрозуміло, що нові шари оксиду при такому механізмі перенесення можуть утворюватися тільки на межах фаз.

На думку проф. Белова В.Т., стосовно бар'єрного оксиду алюмінію, іонний перенос і відповідно перенесення зарядів (іонів алюмінію від межі метал/оксид, іонів протилежного знака від межі оксид/розчин), і в першу чергу – іонів кисню, можна трактувати наступним чином. Складові зустрічних потоків іонів алюмінію і кисню (рис. 20) мігрують струменями в електричному полі з одночасним естафетним характером взаємодії з іонами протилежного потоку. Обумовлюючи напрямок руху іонів, електричне поле одночасно забезпечує ковзання по гібридним валентним електронним орбіталям іонів протилежного знака сусідніх зустрічних потоків за принципом «командного післяматчевого рукоштовкування». Виникає лише тимчасове перекриття електронних орбіталей. Напруженість зовнішнього електричного поля сприяє розриву наміченого, але не встановленого зв'язку, тобто в процесі формування АОП алюмінію його бар'єрний шар слід

розглядати як динамічну рухому систему. Виходячи з того, що для більшості металів ефективність формування АОП менша, ніж 100 %, частина струму витрачається на інші анодні процеси, одним з яких є розчинення оксидної плівки.

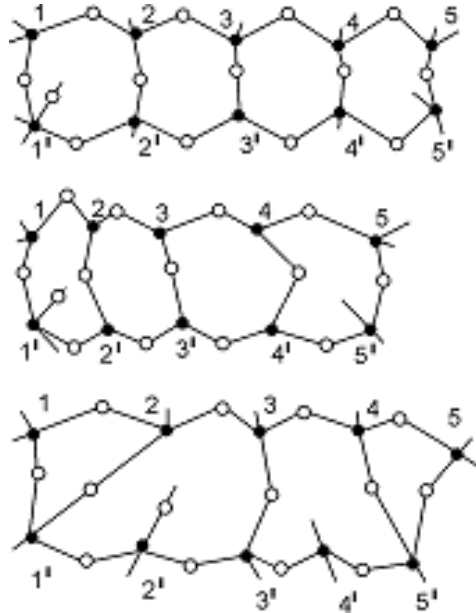


Рисунок 19 – Схема поширення перемикання зв'язків в сітці аморфного оксиду [9]

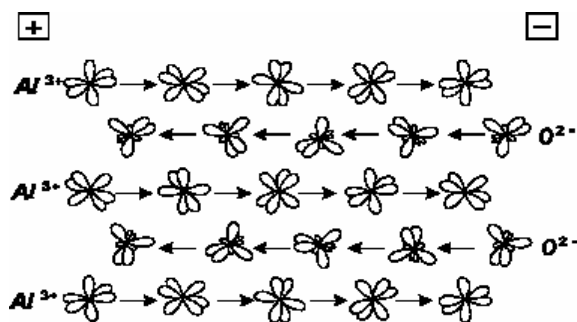


Рисунок 20 – Направлене пересування іонів всередині бар'єрного шару при анодному окисуванні алюмінію зустрічними струменями за принципом «спортивного командного післяматчевого рукоштовання»: Al^{3+} sp^3d^2 гібридизація, O^{2-} sp^3 – гібридизація [9]

Так, при анодуванні алюмінію часто має місце конкуренція декількох анодних процесів, таких як утворення плівки, її розчинення і розчинення металу (пітінг). Це забезпечує можливість формування на алюмінії АОП з широким спектром структурно-морфологічних і електрофізичних характеристик за рахунок зміни складу електроліту і умов процесу анодування. Відповідно до цього на алюмінії (і в цілому ряді сплавів на його основі) шляхом електрохімічного оксидування можна отримувати як щільні, так і пористі АОП, в тому числі унікальні плівки з регулярно-пористою морфоструктурою (рис. 21).

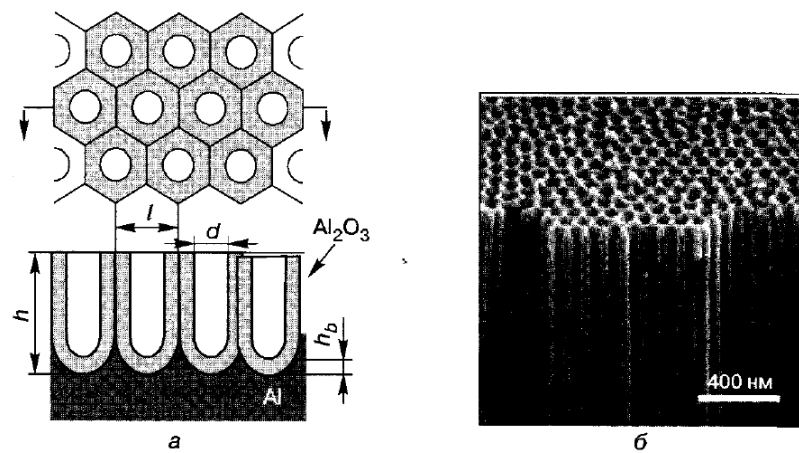


Рисунок 21 – Схематичне зображення (а) і зовнішній вигляд (б) фрагмента поверхні і відколу пористого анодного оксиду алюмінію, що складається зі щільно упакованих гексагональних клітинок з порами в центрі кожної клітинки [10]

Пористий анодний оксид алюмінію (porous anodic aluminum oxide, porous anodic alumina) має унікальну власну структуру, що дозволяє виготовляти стовпчикові, ниткоподібні, точкові, конусоподібні й інші елементи з нанометровими розмірами, які неможливо отримати і відтворити відомими методами мікрообробки (зокрема, шляхом літографії). Його структура показана на рис. 21. Особливостями цієї структури є: впорядковане по поверхні розташування гексагональних клітинок із циліндричними

каналами пор всередині; можливість управління розмірами пор і клітинок в діапазоні від одиниць до сотень нанометрів; орієнтування пор перпендикулярно поверхні; високі аспектні відношення для пор (відношення довжини до діаметру пори може сягати 1000); висока відтворюваність геометричних параметрів структури в зразках з великою площею поверхні і від зразка до зразка при однакових інших умовах. Нехтуючи товщиною тонкого щільного бар'єрного оксидного шару на дні пор, шляхом простого геометричного розрахунку можна отримати співвідношення пористості такої плівки і параметрів гексагональних клітинок, з яких вона складається: (рис. 21) де d – діаметр пори, l – розмір клітинок. Ці параметри визначаються відповідним вибором складу електроліту, температурного і електричного режиму анодної обробки алюмінію. **Утворення пористих анодних оксидів** на тонких плівках або масивних зразках алюмінію при їх електрохімічному анодному оксидуванні в рідких електролітах відбувається в результаті зустрічної міграції іонів Al^{3+} (до межі оксид/електроліт) і O_2 (до межі оксид/алюміній) в зростаючому оксиді внаслідок дії електричного поля. Визначальними при цьому є чотири основних процеси: 1) перенесення кисневмісних аніонів або молекул розчину до металу, який анодується, і утворення на його поверхні сполуки алюмінію з киснем; 2) формування щільної оксидної плівки бар'єрного типу; 3) локальне розчинення утвореної плівки анодного оксиду алюмінію і зародження пор; 4) зростання плівки пористого типу. Донорами кисню можуть бути всі аніони електроліту, які містять кисень, наприклад SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, OH^- , а також недисоційовані молекули розчину і, перш за все, молекули води. Оскільки при анодуванні у водних розчинах кислот (наприклад, сірчаної) не спостерігається відновлення компонентів кислоти (наприклад, H_2SO_4 до H_2SO_3 , SO_2 або елементарної сірки), то можна зробити висновок, що аніони кислот (в наведеному прикладі це SO_4^{2-}) у водних розчинах електролітів виконують тільки функцію переносників електричного заряду, а основним донором кисню є молекули води. Анодне окиснення алюмінію в загальному

вигляді описується реакцією (3), що являє собою сукупність декількох процесів, найбільш вірогідним з яких є анодна іонізація алюмінію на межі розділу метал/бар'єрна оксидна плівка:



Утворені в процесі цієї реакції електрони під впливом прикладеної напруги йдуть в зовнішній ланцюг, створюючи в ній електричний струм, який називають струмом анодування, а іони Al^{3+} мігрують в електричному полі іонної решітки оксиду до зовнішньої поверхні бар'єрного шару. При анодуванні алюмінію істотного виділення кисню не відбувається, що вказує на те, що іони, які утворюються на аноді за реакцією:



затягуються електричним полем в зростаючу оксидну плівку. Товщина h утворюваного при анодуванні щільного бар'єрного шару залежить від напруги формування U_a (напруги на аноді). В електролітах, які мало розчиняють оксид алюмінію і мають кислотний показник рН 5,5, відношення h/U_a , яке називають *коефіцієнтом формування (formation factor)* або *сталю зростання товщини анодного оксиду*, знаходиться в межах $1,0\text{--}1,5 \text{ нм/В}$. Виходячи з цієї величини, розрахована критична напруженість електричного поля становить $(6\text{--}10) \cdot 10^6 \text{ В/см}$. У слабших електричних полях рух іонів алюмінію і кисню припиняється (а отже, припиняється і зростання бар'єрного шару). Формування пір відбувається за рахунок локального розчинення утвореного оксиду в «енергетично вигідних» для цього місцях, якими є ділянки виходу дислокацій на поверхню, лінії ковзання, межі кристалічних зерен алюмінію, домішки та інші структурні неоднорідності. Тому спочатку пори розташовуються на анодованій поверхні хаотично, відображаючи недосконалість структури та стан поверхні алюмінію. Одночасно з виникненням і розвитком пір на зовнішній поверхні оксидного шару, що зменшують товщину бар'єрного шару на дні пір, утворення нових

порцій оксиду алюмінію на кордоні розділу оксид/метал врівноважує нестачу розчиненого оксиду. Підведення електроліту і видалення продуктів реакції забезпечує формування пор. Таким чином, товщина бар'єрного шару h на дні пір є квазі-сталою, пропорційною напрузі формування і характеризується *коефіцієнтом формування $\sim 1,0$ нм/В*. Товщина ж пористої частини анодної плівки залежить від кількості електрики, яка пройшла через анод і зростає зі збільшенням тривалості анодування відповідно до закону Фарадея. Переважне зростання і розчинення оксидного шару на дні пори призводить до утворення на поверхні металу специфічного рельєфу з осередків у вигляді півсфер (рис. 22).

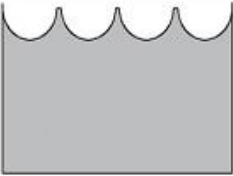
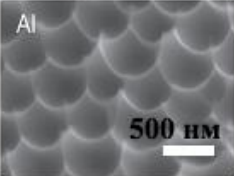
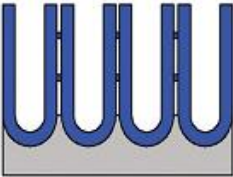
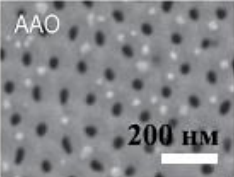
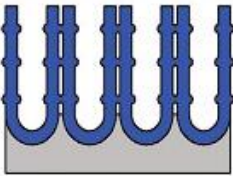
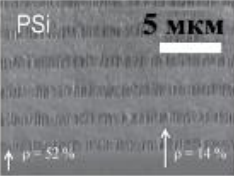
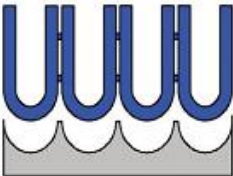
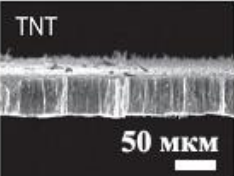
Функція	Схематично	Спосіб виконання	Приклад	Коментарі
А текстурування поверхні		одностадійне анодування	Al 	масив у вигляді бджалиних сот
Б однорідне травлення		імпульсне анодування ($\tau \sim \text{с}$)	AAO 	при кімнатній температурі формується однорідні пори
В вертикальна структура		імпульсне/ одностадійне анодування ($\tau \sim \text{хв.}$)	PSi 	застосування модуляції струму від 5 до 25 мА/см ²
Г відокремлена вертикальна структура		одностадійне/ імпульсне анодування	TNT 	відокремлені мембрани

Рисунок 22 – А – формування рельєфу на першому етапі анодування; Б – результат імпульсного анодування; В – результат анодування у двох імпульсних режимах; Г – виготовлення методом імпульсного анодування мембрани з оксиду алюмінію [9]

У міру протікання анодного окислення алюмінію між уже наявними клітинками із оксиду алюмінію починають утворюватися нові, поступово покриваючи собою всю поверхню металу. Очевидно, що перші клітинки з напівсферичною основою не можуть рости безмежно, оскільки їх розміри визначаються прикладеною напругою і електропровідністю плівки. Спочатку розміри клітинок відрізняються один від одного, оскільки ті клітинки, які виникли пізніше, мали менше часу для росту, а центри клітинок розташовані хаотично. Після того як окремі клітинки зникаються і покривають всю поверхню металу, залишається можливим тільки зростання кожної клітинки вглиб. У цих умовах «запізнілі» клітинки, які мають в своїй основі півсферу меншого діаметру, отримують більше можливостей для зростання, оскільки товщина бар'єрного шару в них менша. Тому їх розміри збільшуються за рахунок сусідніх клітинок, таким чином відбувається утворення чітко впорядкованої пористої структури шляхом перебудови самих клітинок в процесі їх росту. При цьому клітинки оксиду алюмінію самоорганізуються в правильну гексагональну структуру. Зростання і розчинення утвореного оксиду алюмінію посилюються локальним збільшенням напруженості електричного поля на дні пір. Цей механізм вважається найбільш прийнятним для пояснення того факту, що пори виникають не відразу, а лише після досягнення певної критичної товщини бар'єрного шару. У міру збільшення тривалості анодування відбувається впорядкування клітинково-пористої структури внаслідок окислення ділянок алюмінію в бічному напрямку (між зростаючими оксидними клітинками). Уповільнення процесу розчинення пояснюється зменшенням числа іонів алюмінію, що втягуються в хімічні реакції. Знімки, які були зроблені за допомогою растрового електронного мікроскопа, показують, що на поверхні металу під пористим оксидом кожній порі відповідає ямка, причому кожна пора з усіх боків відділена від поверхні металу порівняно однорідним бар'єрним шаром, який трохи тонший в основах пір, ніж на їх стінках. Цілий ряд експериментальних досліджень показує, що пористий анодний оксид алюмінію з періодичним

розташуванням пір утворюється при тривалому (кілька діб) анодуванні в спеціальних режимах. Один з них передбачає жорстку фіксацію підкладки, зниження температури електроліту аж до 0 °С, циркуляцію електроліту (для збереження постійних значень його концентрації і рН вглибині пір), видалення бульбашок газу з поверхні підкладки за допомогою перемішування електроліту або шляхом додавання змочуючих речовин. При дотриманні цих умов досягається стан із фіксованим діаметром пір, що дозволяє проводити процес анодування масивного алюмінію (фольги або підкладок з алюмінію) протягом дуже тривалого часу (наприклад, протягом 48 год.). Створена таким чином клітинкова структура на дні пір близька до ідеальної, але носить доменний характер. Верхня ж частина оксиду, яка була сформована ще на самому початку процесу анодного оксидування, несе відбиток конкурентної боротьби між нерегулярно розташованими зародками пір і не відрізняється регулярністю. Інший спеціальний режим включає дві (і більше) стадії анодування. Перша стадія анодування необхідна для формування «жертвовного шару» пористого оксиду алюмінію з досить нерегулярною структурою. Після його селективного травлення на поверхні плівки металу залишаються відбитки клітинок видаленого оксиду. Ці ділянки (поглиблення) є місцями зародження пір на другій стадії формування пористого оксиду алюмінію з більш впорядкованою структурою. Поглиблення на поверхні алюмінію можна створювати і механічно за допомогою спеціального високоточного штампа з виступами з твердого матеріалу, наприклад з карбїду кремнію (SiC). При цьому місця зародження майбутніх пір створюються на поверхні алюмінію штучно у чітко визначеному порядку. Подальше анодування приводить до формування регулярної пористої структури. Штмп із мікроскопічними виступами виготовляють методом електронно-променевої літографії. Такий метод використовується при необхідності отримання шару регулярного пористого оксиду невеликої товщини, коли тривале анодування є неприйнятним. Для отримання впорядкованих наноструктур застосовується також примусова

зміна за певним законом технологічних параметрів в процесі анодування (динамічний або імпульсний режим електрохімічного процесу). Цей метод заснований на тому, що розмір оксидних клітинок лінійно залежить від напруги формування. Крім того, ступінь впорядкованості оксиду залежить від процесів масопереносу продуктів електрохімічних реакцій в зоні анодного окислення, які безпосередньо залежать від діаметра пір. На діаметр пір впливають щільність струму анодування і температура електроліту. Щоб створити умови сталості діаметра пір, необхідно забезпечити оптимальне співвідношення між температурою електроліту і щільністю анодного струму. Відповідний вибір складу електроліту і умов анодування дозволяє формувати плівки анодного оксиду алюмінію із впорядкованою пористою структурою товщиною до 100 мкм з розміром клітинок в діапазоні 50–500 нм і діаметром пір 13–20 нм (сірчана кислота), 25–80 нм (щавлева кислота), 100–250 нм (ортофосфорна кислота). У бар'єрному шарі і просторі між порами анодний оксид алюмінію незалежно від електроліту і режимів анодування є рентгеноаморфною твердою речовиною. Його основна маса (понад 90%) – це безводний стехіометричний Al_2O_3 . Однак на поверхні оксиду бар'єрного типу і на стінках пір знаходиться гідратований на 2–3 % оксид алюмінію $Al_2O_3 \cdot H_2O$ і вбудовані аніони електроліту у кількості 6–15 % залежно від режиму анодування. Анодуванням алюмінію при високих анодних напругах (40 В і більше для електролітів на основі H_2SO_4) можливо формувати нанотрубчасту структуру оксидного шару (рис. 22–23). Високі напруженості електричного поля забезпечують самоорганізацію пористих гексагональних клітинок оксиду алюмінію без попереднього текстурирования в плівках товщиною до 1 мкм. Коефіцієнт збільшення об'єму оксиду по відношенню до об'єму вихідного алюмінію у звичайних режимах анодування знаходиться в межах 1,5–1,6. Значне об'ємне розширення оксиду, який формується при високих анодних напругах, (об'ємне розширення в ≥ 2 рази), приводить до виникнення великих механічних напружень, релаксація яких можлива лише

вздовж осі гексагональних клітинок. В результаті відбувається їх зсув щодо один одного і поділ на окремі трубки.

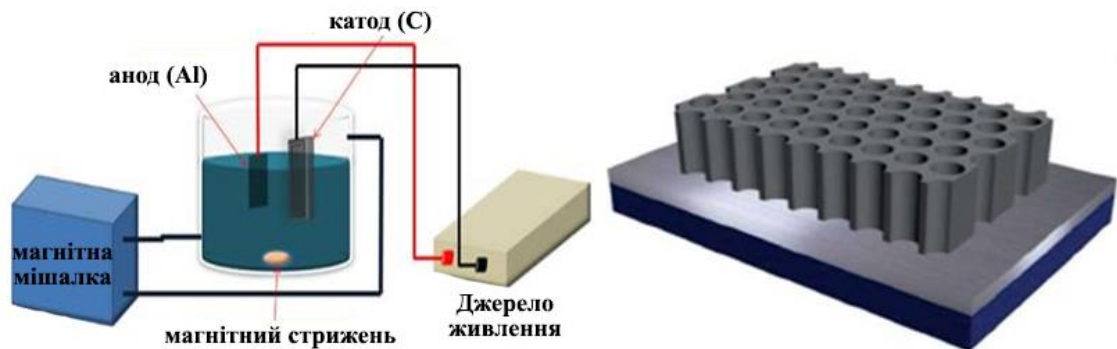


Рисунок 23 – Ліворуч – установка для пористого анодування. Праворуч – виготовлена анодуванням наномаска із пористого оксиду алюмінію [9]

Анодний оксид алюмінію має цілу низку цінних фізико-хімічних властивостей. Крім значного електричного опору (10^{11} – 10^{15} Ом·см) у нього до температури близько 400 °С зберігається порівняно висока діелектрична проникність (6–10). Значна тепловипромінювальна здатність анодних оксидних плівок на алюмінії, яка зростає зі збільшенням товщини оксиду, робить їх перспективними з точки зору терморегулювальних покриттів. При цьому самі оксидні плівки виявляються досить стійкими до впливу електромагнітного випромінювання в широкому діапазоні аж до вакуумного ультрафіолету і ядерного γ -випромінювання, а також до великих потоків α -частинок і протонів (до 10^{16} част./см²). Завдяки значній механічній міцності, хімічній інертності і корозійній стійкості мембрани з пористого анодного оксиду алюмінію можуть застосовуватися аж до температури 850 °С при рН від 3 до 11 без втрати функціональних характеристик. Регулярність розташування пір і можливість управляти розмірними параметрами пористих шарів використовуються в нанофотоніці для створення фотонних кристалів з фотонною забороненою зоною як у видимому, так і ближньому ІЧ діапазонах

довжин хвиль. Пористий оксид алюмінію застосовують також в якості простої і ефективної матриці при створенні функціональних елементів приладів наноелектроніки і нанофотоніки, оптоелектроніки і сенсорики (рис. 24), а також при виготовленні рідинних і газових фільтрів і мембран.

Пористі оксиди тугоплавких металів TiO_2 , WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , VO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Cr_2O_3 , MgO та ін. мають унікальні електронні, фотоелектричні, фотокаталітичні, електрохромні, термохромні і магнітні властивості, тому оксиди тугоплавких металів застосовують в широкій гамі електронних приладів. Основним методом формування таких структур є електрохімічне анодне окисдування тугоплавких металів,

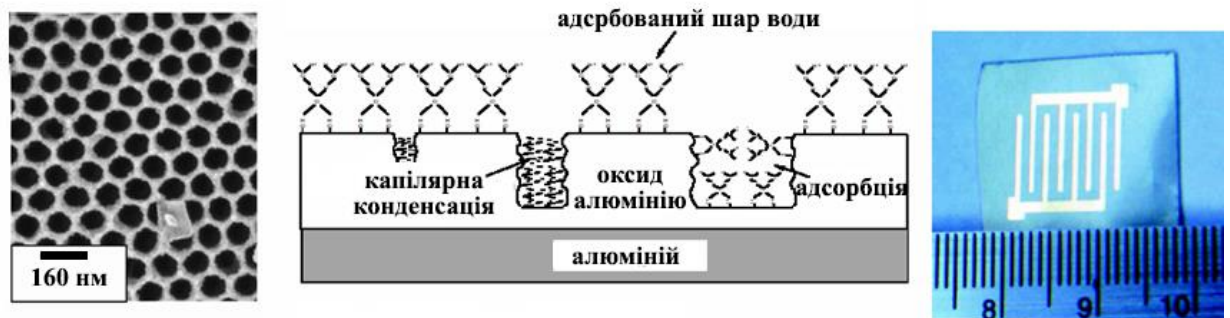


Рисунок 24 – Датчик вологості (зменшення імпедансу анодної пористої плівки Al_2O_3 при капілярній конденсації вологи в порах) [9]

Структура отриманого шляхом електрохімічного анодування пористого матеріалу істотно визначається саме нерівноважними електрохімічними процесами на межі поділу електроліт/метал, а не термодинамічними факторами. Це може приводити до появи фаз оксидів тугоплавких металів, які є метастабільними. **Оксид титану (TiO_2)** в об'ємному стані має три поліморфні кристалічні модифікації - **анатаз (anatase)** і **рутил (rutile)** з тетрагонами кристалічними ґратками, а також **брукіт (brookite)** з ромбоєдричною ґраткою. В об'ємному стані анатаз зберігає свою кристалічну решітку до температури 700 °С, вище якої переходить в рутіл. Стійкість кристалічної решітки рутилу зберігається аж до його плавлення

при 1800 °С. Кристалічна ґратка брукіта зберігається до температури 750 °С, вище якої вона трансформується в решітку рутила. Оскільки брукіт складно сформувати без включень анатаза і рутилу, він не отримав широкого застосування. За своїми фундаментальними електронними властивостями анатаз і рутил є широкозонними напівпровідниками ($E_g = 3,0\text{--}3,3$ еВ) з валентною зоною, утвореною 2p-електронними станами кисню, і зоною провідності, сформованою 3d-станами титану. У нелегованих матеріалах основними носіями заряду є електрони, що пов'язано з кисневими вакансіями. Оксид титану, який сформований електрохімічним анодним оксидуванням титану, може мати губкоподібну або трубчасту структуру в залежності від складу використаного електроліту і режиму анодування. Реагентами, які можуть розчиняти оксид титану, є HF і H₂O₂, а також сильно лужні розчини гідроксидів (завдяки формуванню розчинних комплексних сполук). Такі солі як KF, NH₄F, NaF дисоціюють у водному розчині і гідролізуються з утворенням HF. Тому плівки TiO₂ з нанопористою і нанотрубчастою структурами формуються тільки при достатньому вмісті зазначених компонентів в електроліті. **Коефіцієнт формування плівок TiO₂**, що складаються з щільного і нанотрубчастого оксиду титану, тобто **стала зростання товщини анодного оксиду** знаходиться в межах **1–3 нм/В**. Стале утворення нанотрубок TiO₂ відбувається при анодній напрузі 20 В і вище. Початок формування нанотрубок супроводжується різким збільшенням струму анодування. Товщина нанотрубчастої плівки TiO₂ обмежується рівновагою між швидкістю зростання нанотрубок і швидкістю їх розчинення, яка встановлюється вже через 10–20 хв. після початку процесу анодування. На характер анодування впливає рН електроліту і/або концентрація іонів фтору. Введення до складу електроліту хлорвмісних речовин дозволяє збільшити довжину нанотрубок, а відповідний вибір складу електроліту і умов анодування сприяє формуванню губкоподібної плівки TiO₂ товщиною до 10 мкм з розмірами пір 2–10 нм і трубчасті плівки TiO₂ товщиною до 1000 мкм з діаметром пір 10–200 нм. Стінки нанотрубок мають нанопористу

структуру. Щойно виготовлений нанотрубчастий оксид титану має аморфну структуру аж до 250 °С, а кристалічна решітка анатаза з'являється в ньому після відпалу в температурному діапазоні 250–280 °С. Фаза зі структурою рутилу починає формуватися в процесі відпалу при 430–450 °С і являє собою суміш із анатазом. Однофазний рутил утворюється при 620–680 °С. Наноструктури з анодного оксиду титану мають діелектричну проникність 60–150 і напругу пробою 400 В і більше. Концентрація електронів в них досягає 10^{18} см⁻³. Перехід до металевої поведінки спостерігається в сильно легованих плівках анатаза, чого не відбувається в плівках рутила. Високі показники заломлення, діелектрична проникність і коефіцієнт пропускання видимого світла в поєднанні з напівпровідниковими властивостями TiO₂ дозволяють використовувати наноструктури з цього матеріалу в мікроелектроніці, п'єзоелектричних і магнітних приладах, оптичних пристроях, газових сенсорах (рис. 25), сонячних елементах, а також в якості антиблікових покриттів і покриттів з функцією самоочищення. Існування двох різних стійких кристалічних модифікацій TiO₂ дозволяє оптимізувати властивості оксиду титану з метою застосування в якості діелектриків в тонкоплівкових конденсаторах і фотокаталізаторів для очищення води і повітря.

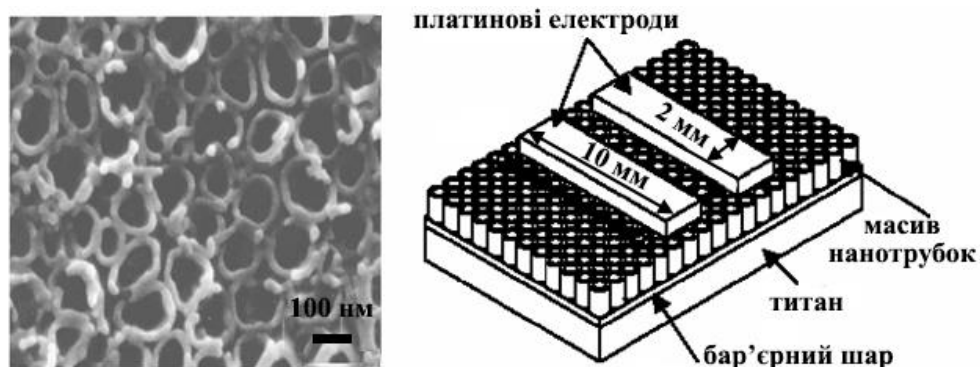


Рисунок 25 – Резистивний датчик водню адсорбційно-напівпровідникового типу на анодованому титані (TiO₂), який експлуатується при кімнатній температурі і заснований на змінах висоти подвійного симетричного бар'єра Шоттки на межах кристалічних зерен TiO₂ [10].

Механізм зміни електропровідності газочутливого матеріалу TiO_2 описується в такий спосіб. При адсорбції газів-окислювачів (O_2 , O_3 , F_2 , Cl_2 , NO_2 і ін.) на поверхні напівпровідникового матеріалу відбувається збіднення зони провідності електронами, що приводить до зростання енергетичного бар'єру Шотткі в області контакту частинок і збільшення опору цієї частини газочутливого матеріалу. При адсорбції газів відновників (H_2 , CO , C_xH_y та ін.) кількість електронів на поверхні області контакту зростає і, відповідно, опір газочутливого матеріалу зменшується.

Методом електрохімічного анодування вольфраму виготовляють плівки *оксиду вольфраму (WO_3)*. Серед оксидів вольфраму з даною стехіометрією стабільною при кімнатній температурі є γ -фаза, яка має моноклінну кристалічну решітку. При температурах вище 300°C її решітка трансформується в орторомбічну. Всі фази WO_3 мають в своїй основі ідеальну кубічну решітку типу перовскит, а невеликі відхилення від ідеальної структури приводять до утворення різних фаз. За своїм фундаментальними електронними властивостями об'ємний WO_3 є широкозонним напівпровідником із шириною забороненої зони близько 2.7 eV при кімнатній температурі. Основні носії заряду – електрони. Наноструктурований пористий оксид вольфраму з губкоподібною структурою і діаметром пор $50\text{--}100\text{ nm}$ отримують анодуванням W в 0.5 M розчині щавлевої кислоти. При кімнатній температурі оптимальна щільність струму складає $6.5\text{--}8\text{ mA/cm}^2$. Анодування при $40\text{--}60\text{ V}$ в потенціостатичному режимі (тобто при сталій величині потенціалу анода в електроліті на основі HF (електроліт містить $0,2\%_{(\text{ваг.})}\text{ NaF} + 0,3\%_{(\text{ваг.})}\text{ HF}$) характеризується *стала зростання товщини анодного оксиду вольфраму $1,8\text{ nm/V}$* . Розмір пор варіюється від 50 nm до 200 nm , а товщина нанопористих плівок може сягати $10\text{ }\mu\text{m}$. При спробах сформувати більш товсті пористі плівки WO_3 відбувається їх відшаровування від підкладки. Отримані анодуванням нанопористі плівки утворені з аморфного оксиду вольфраму, для кристалізації якого проводять відпал при 450°C . З WO_3 легко вивільняється кисень, і вакантні місця займають іони

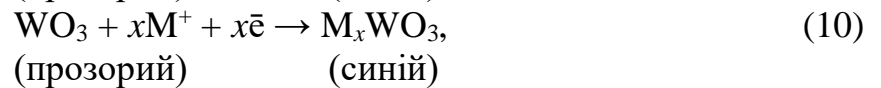
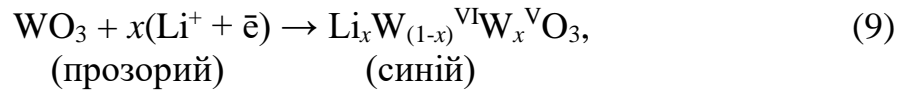
лужних металів і водень. Тонкі подвійні стінки WO_3 можуть відновлюватися при впровадженні або видаленні з оксидних стінок іонів Na^+ . Хімічно модифіковані стінки стають надпровідними при температурі нижче 3 К. Оксид вольфраму широко використовується в *електрохромних приладах*, в яких за допомогою електрохімічних процесів зі зміною зарядових станів іонів вольфраму (+6, +5 і +4), відбувається його оборотне забарвлення/знебарвлення. Це електро- і фотохромні дисплеї, електрохромні дзеркала і «розумні вікна» (рис. 26), що змінюють свою прозорість при подачі на них певного електричного потенціалу, а також фільтри, які здатні перерозподіляти світло, датчики для контролю вмісту оксидів азоту в атмосфері. Надпровідні властивості оксиду вольфраму можуть бути використані для створення переходів Джозефсона і високочутливих магнітних сканерів.



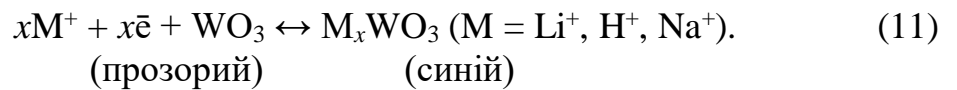
Рисунок 26 – Фото «розумного вікна» на основі анодних оксидних плівок перехідних металів у вимкненому (ліворуч) і ввімкненому (праворуч) станах [11]

Електрохромізм анодних плівок WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , NiO та ін. проявляється у зміні кольору при прикладанні до них напруги постійного струму. Електрохромізм спостерігається при малих електричних струмах і напругах від часток Вольта до декількох Вольт. Електрохромний пристрій (рис. 27) є, по суті, акумулятором, в якому електрохромний електрод контактує із відповідним твердим іонним провідником або полімерним чи

рідким електролітом, що зазвичай містить соль літію, наприклад LiClO_4 , який відокремлює його від протиелектрода, і зміна кольору електрохромного електрода відбувається за рахунок заряду і розряду такого електрохімічного елемента при зміні електричного потенціалу електрохромного електрода за реакціями:



або:



Для прискорення реакцій (9)–(11) в електроліт іноді додають каталізатор окислювально-відновних реакцій – металоорганічний комплекс ферроцен (скорочено: PC або Fc).

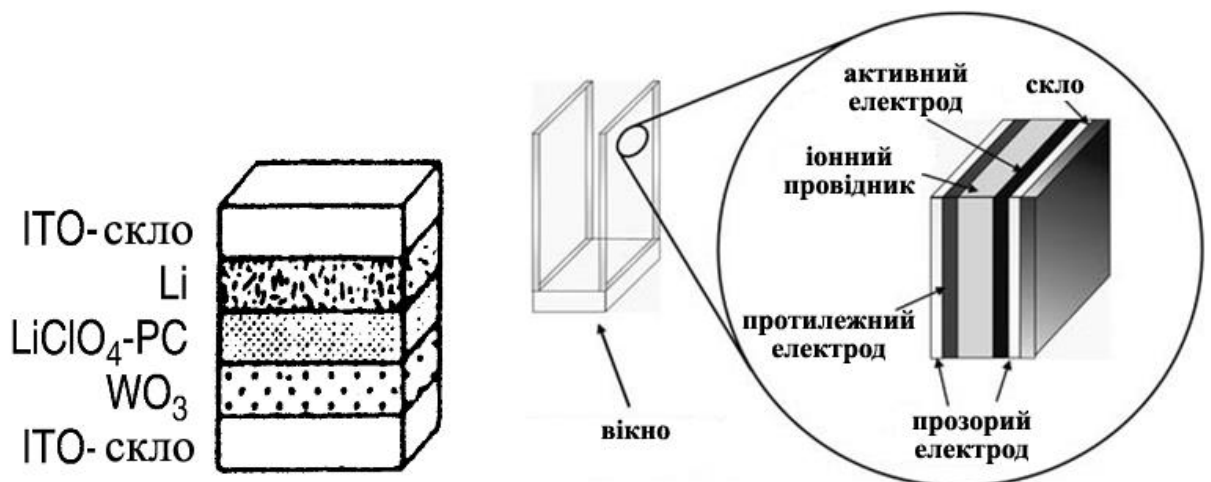
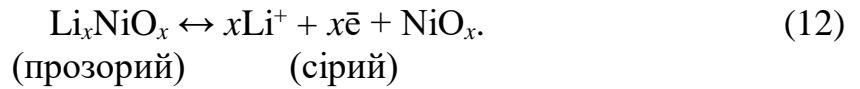


Рисунок 27 – Принципова схема електрохромного пристрою («розумного вікна») на анодному оксиді WO_3 з електролітом або з іонним провідником $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ і прозорими електродами ІТО на склі [11]

Протилежний електрод може бути виготовлений із будь-якого матеріалу, який забезпечує оборотну електрохімічну реакцію в пристроях, що працюють в режимі відбиття (електрохромні дисплеї), або також бути електрохромним

електродом (наприклад, NiO або Li в «розумних вікнах»). Для протиелектрода із оксида нікелю залежно від напруги відбувається реакція:



На рис. 28 показано експериментальний зразок «розумного вікна» і зміну його прозорості залежно від поданої на електроди напруги.

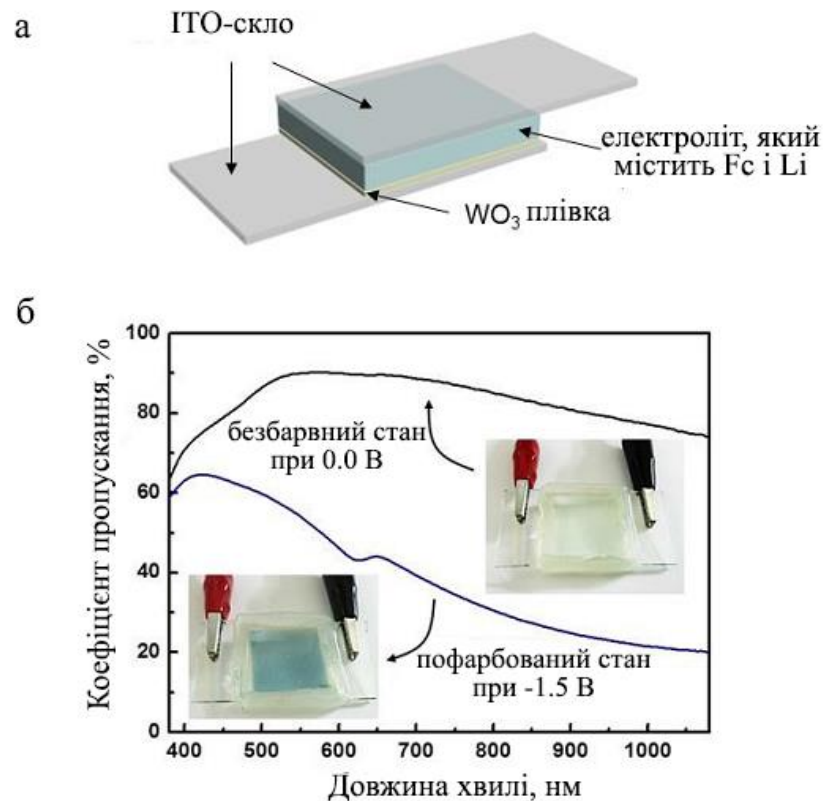


Рисунок 28 – (а) Схема експериментального зразка «розумного вікна», (б) УФ-видимий спектри його синього і безбарвного станів при напрузі на анодному оксиді WO_3 -1.5 і 0.0 В, відповідно, електроліт містить 0.05 М Fc + 0.50 М LiClO_4 . Вставки є фотографіями зразка смарт-вікна розміром 2,5 см \times 2,5 см [11]

Після того, як в результаті імпульсу струму відбулася зміна кольору і виник новий окислювально-відновлювальний стан, колір зберігається практично без використання електроживлення або при дуже слабких струмах, тобто має місце так званий "ефект пам'яті".

1.2.2 Методика виконання роботи

1.2.2.1 Методика визначення середньої товщини електроосадженої металічної плівки.

Визначення середньої товщини електроосадженої металічної плівки здійснюється згідно рівняння (1) і виходячи з характеристик електролітів та параметрів електролізу, які наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Характеристики електролітів і параметри електролізу

№	Склад електроліту	Вихід за струмом, %	Катодна реакція	Режим тлектролізу	Параметри електролізу	
					Густина струму, mA/cm^2	Час електролізу, хв.
1	90 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 120 г/л H_2SO_4	≈ 100	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	СТ	25	3.5
2				УЗ	25	10.7
3	250 г/л $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 100 г/л Na_2SO_4 , 30 г/л H_3BO_3 , 1 г/л желатини	≈ 100	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$	СТ	10	4.4
4				УЗ	10	8.6
5	80 г/л SnCl_2 , 180 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 50 г/л NH_4Cl	85	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$	СТ	10	19.1
6				УЗ	10	12.3
7	250 г/л CrO_3 , 2, 5 г/л H_2SO_4	13	$\text{Cr}^{6+} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cr}$	СТ	150	16.2
8		12		УЗ	500	21.7
9	330г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 50 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 35 г/л H_3BO_3	75	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$	СТ	25	10.6
10		70		УЗ	80	15.2

Примітка: щільності металів γ ($\text{г}/\text{см}^3$): Cu – 8.96; Zn – 7.13; Sn – 7.30; Cr – 7.19; Ni – 8.90.

1.2.2.2 Методика визначення розсіюючої здатності електролітів із використанням комірки Фільда

Установка для проведення досліду збирається за схемою, представленою на рисунку 29. Підготовку електродів-катодів перед електроосадженням металу проводять наступним чином: визначають ширину і довжину електрода, розраховують площу катодів. Потім зачищають електрод наждачним папером, знежирюють, промивають в проточній воді, споліскують дистильованою водою, просушують феном і зважують на аналітичних вагах. Підготовка електрода вважається якісною, якщо після знежирення вода рівномірно, не затримуючись, стікає з поверхні електрода.

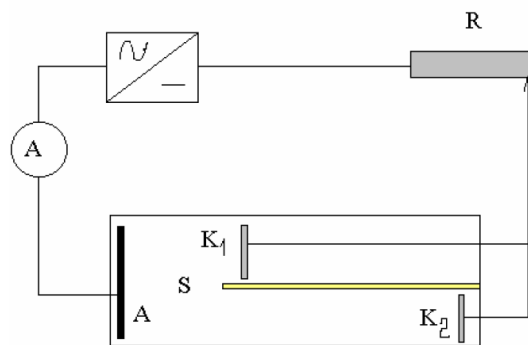


Рисунок 29 – Схема установки для визначення розсіюючої здатності електролітів. К₁ і К₂ – катода; А – анод; R – реостат; В – випрямляч, S – комірка Фільда (ванночка-електролізер з перегородкою) [6]

Ванночку-електролізер з перегородкою, яку називають коміркою Фільда, промивають водою з під крана, споліскують дистильованою водою. Катоди поміщають в пази, які наявні в поздовжніх стінках комірки Фільда S. У цьому випадку відстань від анода до одного з катодів в певну кількість разів K більша, ніж до іншого катода. Катоди приєднують провідниками через амперметр до негативного полюса джерела струму, а анод – до позитивного полюса. Після перевірки викладачем схеми і розрахунку сили струму включають випрямляч, подають невелику напругу і після цього наливають електроліт (неприпустимо знаходження електродів в електролітах

без струму). Подають на комірку Фільда необхідний струм за допомогою реостата R і підтримують його постійним протягом однієї години. Після закінчення дослідів вимикають струм і, вийнявши з ванни катода, ретельно промивають їх водою з під крана, вологу видаляють фільтрувальною папером, катода висушують феном і після охолодження зважують на аналітичних вагах. За масою електроосажденного металу на ближньому катоді (m_b) і дальньому катоді (m_d) розраховують розсіюючу здатність ***PЗ по металу (T)*** електролітів за формулою:

$$T = ((K - m_b/m_d)/(K + m_b/m_d - 2)) \cdot 100 \% \quad (13)$$

де K – відношення відстаней далекого катода до ближнього катода $K = l_d/l_b$; l_b – відстань від анода до ближнього катода; l_d – відстань від анода до дальнього катода.

1.2.2.3 Методика виготовлення і дослідження анодних оксидних плівок бар'єрного типу на алюмінії і ніобії

Анодні оксидні плівки бар'єрного типу на алюмінії і інших вентиляльних матеріалах формуються при постійній напруженості поля $E_a \sim 10^8 - 10^9$ В/м, при цьому плівки Al_2O_3 збільшують свою товщину δ_{ox} в залежності від напруги анодування U_a з коефіцієнтом (***сталого зростання товщини анодного оксиду***) $k \approx 1.2-1.4$ нм/В. При формуванні щільних АОП на алюмінії на аноді товщина плівки δ_{ox} цілком визначається значенням напруги анодування U_a , оскільки:

$$\delta_{ox} \approx k U_a, \quad (14)$$

$$dE_a/\delta_{ox} = \text{const}, \quad (15)$$

де E_a – напруженість електричного поля в бар'єрному шарі АОП.

При ***гальваностатичному режимі анодування*** алюмінію, тобто при постійній щільності електричного струму анодний потенціал, а з ним і напруга на електролітичній комірниці U_a , ростуть лінійно з часом (рис. 30), оскільки для того щоб підтримувати постійну напруженість поля E_a , напруга

U_a із потовщенням бар'єрної плівки Al_2O_3 повинна збільшуватися. Поле забезпечує однорідне зростання плівки зі згладжуванням шорсткості вихідної поверхні металу. Однорідне потовщення плівки Al_2O_3 закінчується діелектричним пробоем з видимим іскрінням. Напруга пробоем $U_{пр}$ залежить від природи розчинника, аніонного складу електроліту і його концентрації: чим більше розбавлений розчин, тим вища $U_{пр}$. Практично верхньою межею напруги окисдування Al є $U_a \approx 1000$ В, Та – $U_a \approx 500$ В, Nb – $U_a \approx 250$ В, а граничні товщини бар'єрних АОП становлять, відповідно, 1.4 мкм, 0.9 мкм і 0.6 мкм.

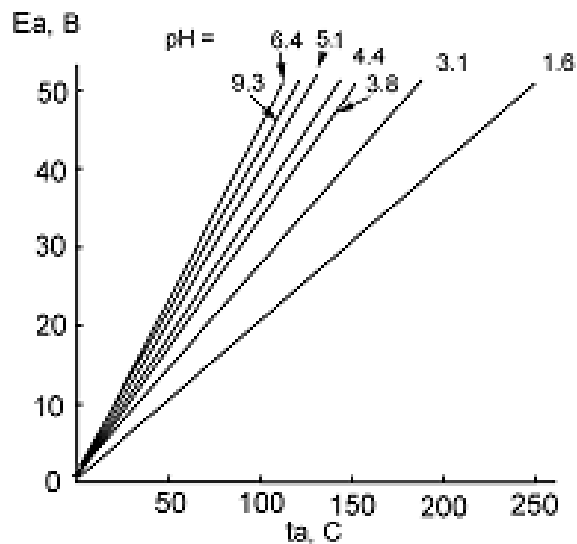


Рисунок 30 – Зміна потенціалу анода E_a з часом t_a під час анодування алюмінію при постійній щільності струму $j = 1$ mA/cm^2 в 0.1М фосфатному розчині і при різних показниках кислотності pH [12]

Зазвичай анодування проводять в два етапи (комбінований режим анодування): спочатку в гальваностатичному режимі до досягнення необхідної для певної товщини АОП напруги U_a , а потім – при постійній напрузі U_a (*вольтстатичний режим*). У вольтстатичному режимі збільшується електроопір бар'єрної анодної оксидної плівки через зарощування її тріщин та інших дефектів поверхні, що призводить до різкого падіння струму.

В гальваностатичному режимі при протіканні через електрохімічну комірку постійного струму приріст товщини окисного шару $d\delta_{ox}$ вимагає збільшення напруги на величину dU_a . Використовуючи закон Фарадея, можна записати вираз для швидкості зростання окисного шару:

$$d\delta_{ox}/dt = \alpha \cdot j \cdot M / (z \cdot e \cdot \rho) = \beta \cdot j, \quad (16)$$

де M – молекулярна вага зростаючого оксиду, ρ – його щільність ($\rho_{Al_2O_3} = 3,95 \text{ г/см}^3$); ze – валентність реакції; F – число Фарадея; α – коефіцієнт, що показує ефективність процесу анодування, α визначається як відношення іонного струму, що йде на окислення, до повного струму, що протікає через електрохімічну комірку. Швидкість зростання падіння напруги на оксидному шарі dU_a/dt_a визначається виразом:

$$dU_a/dt_a = (dU_a/dx) \cdot (d\delta_{ox}/dt_a) = E_{dif} \cdot d\delta_{ox}/dt_a, \quad (17)$$

де E_{dif} – диференціальна напруженість поля в оксиді. Якщо в процесі анодування в оксиді не відбувається накопичення заряду, то диференціальна напруженість поля дорівнює середній величині поля в оксиді, тобто $E_{dif} = U_a/\delta_{ox}$, де U_a – напруга, яку прикладено до оксидного шару, δ_{ox} – товщина оксиду. Визначення дійсного значення поля в оксиді зустрічає труднощі через електрохімічну природу даної системи, а саме, через наявність специфічних стрибків потенціалів на зовнішній і внутрішній межах оксиду. Крім того, навіть в рівноважному стані (коли щільність анодного струму $j = 0$), слід очікувати існування невеликого електричного поля в об'ємі оксиду. Іонний струм, який викликаний цим полем, буде врівноважуватися дифузійним струмом іонів, який обумовлений існуванням градієнта концентрації рухливих іонів. Зазвичай ці потенціали не перевищують частки вольта, тобто кілька відсотків від прикладеної до анода напруги U_a . В цьому випадку можна вважати, що напруга, яка падає на оксидному шарі, приблизно дорівнює U_a , а середнє поле в оксиді становить U_a/δ_{ox} . З урахуванням (16),

можна записати вираз, який встановлює зв'язок між швидкістю збільшення напруги, напруженістю поля в оксиді і щільністю струму:

$$dU_a/dt_a = (\alpha \cdot E_{dif} \cdot j \cdot M) / (z \cdot e \cdot \rho \cdot F). \quad (18)$$

Якщо хімічний склад (α , отже, M і ρ оксиду), валентність електрохімічної реакції і поле в оксиді не змінюються, то вираз (18) передбачає лінійну залежність $U_a(t_a)$, що зазвичай виконується при окисленні вентильних металів при ефективності зростання $\alpha = 100\%$ (як, наприклад, при формуванні АОП на Ta і Nb).

При вольтстатичному режимі окислення підтримується постійною напруга на аноді U_a . У цьому випадку у міру зростання оксиду зменшується напруженість поля E_a в оксиді і, відповідно, зменшується струм, що протікає крізь комірку. Практично виконати чисто вольтстатичний режим анодування неможливо, тому що в мить підключення напруги струм в електрохімічній ванні може сягати значних величин, обмежуючись тільки опором електроліту і вихідним опором джерела струму. Тому в початковий момент анодування здійснюється гальваностатичний режим окислення, а коли струм починає визначатися опором оксиду, застосовується вольтстатичний режим анодування. При вольтстатичному режимі анодування іонний струм убиває за гіперболічним законом. Іонний струм при анодуванні зв'язаний з анодною напругою співвідношенням:

$$j = A \cdot \exp(B \cdot U_a / \delta_{ox}), \quad (19)$$

де A і B – константи, δ_{ox} – товщина оксиду, U_a – постійна напруга. Така залежність експериментально підтверджена для широкого класу матеріалів. Можна записати просте співвідношення між j і t_a :

$$j^{-1} = \text{const} + (\beta \cdot U_a \cdot B \cdot t) / (\delta_{ox}^2), \quad (20)$$

де δ_{ox} – товщина оксиду, що виріс в гальваностатичному режимі, а β визначається з рівняння:

$$d\delta_{ox}/dt = \beta \cdot j. \quad (21)$$

Анодна плівка може бути аморфною або кристалічною. Зростання кристалів оксиду при анодуванні відбувається від підкладки, і цей процес супроводжується появою тріщин у вихідній аморфній плівці. При утворенні тріщин виникає контакт металу з електролітом, що призводить до зростання електричного струму витоку. Імовірність кристалізаційних процесів, наприклад, при анодному окисненні ванадію досить велика. В умовах вольтстатичного режиму процес ведуть до певного мінімуму струму. При анодуванні танталу і ніобію залежність напруги анодування від часу dU_a/dt_a залишається лінійною протягом всього процесу. Інтерпретація залежності напруги анодування від часу при анодуванні Al може ускладнитися протіканням поряд з іонним струмом зростання оксиду Al_2O_3 струмів розчинення і електронних струмів. При цьому ефективність зростання бар'єрних АОП на алюмінії стає помітно нижчою, ніж 100%.

1.2.3 Результати розрахунків і відповіді на контрольні запитання

Цей підрозділ містить дані про результати розрахунків стосовно виготовлених об'єктів і відповіді на контрольні запитання. Звіт по частині 1.2.3 роботи включає розрахунки варіанту задач із списку.

1.2.3.1 Визначення середньої товщини електроосадженої металічної плівки, згідно рівняння (1) і виходячи з характеристик електролітів та параметрів електролізу для варіанту в таблиці 1.

1.2.3.2 Визначення розсіюючої здатності електролітів із використанням комірки Фільда для варіанту задачі із списку.

№1. Розсіююча здатність електроліту РЗ по металу (T), яку визначено за допомогою комірки Фільда, становить 55%. Розрахуйте приріст маси ближнього катода, якщо для дальнього катода ця величина склала 1,224 г. Постійна комірки Фільда K дорівнює 6.

№2. Розрахуйте приріст товщини міді на ближньому катоді комірки Фільда, якщо при $K = 5$ і РЗ по металу $T = 75\%$ на дальньому катоді отримано

1,625 г Cu. Площа кожного катода дорівнює 22.5 см^2 . Вихід за струмом процесу 100 %.

№3. Чи вдалося збільшити розсіюючу здатність РЗ по металу електроліта міднення, якщо до введення органічної добавки відношення мас мідного покриття на ближньому і дальньому катодах комірки Фільда було 2,34, а після введення – 1,62? Доведіть на прикладі.

№4. Чи буде збільшуватися або зменшуватися рівномірність розподілу швидкості осадження металу при постійній середній щільності струму в електроліті з постійною концентрацією, якщо замість однорідної електродної поверхні буде використана макроскопічно неоднорідна поверхня з періодичною штучною ізоляцією, наприклад, масками? Поясніть чому.

№5. Розрахуйте величину розсіюючої здатності електроліту, яка визначається в комірці Фільда, якщо були експериментально виявлені наступні товщини електроосаджених шарів нікелю: 15.6 мкм для $l_0 = 12.23 \text{ см}$; 10.3 мкм для $l_0 = 42.5 \text{ см}$. Площа кожного катода дорівнює 15.8 см^2 . Яка маса осаду нікелю на дальньому катоді?

№6. Розрахуйте величину розсіюючої здатності T електроліту, яка визначається в комірці Фільда, якщо при $K = 2$ були експериментально виявлені наступні товщини електроосаджених шарів міді: 5.6 мкм для $l_0 = 12.33 \text{ см}$; 3.3 мкм для $l_0 = 45.5 \text{ см}$. Площа кожного катода дорівнює 12.7 см^2 . Яка маса осаду міді на ближньому катоді?

№7. Розрахуйте величину розсіюючої здатності T електроліту, яка визначається в комірці Фільда, якщо при $K = 6$ були експериментально виявлені наступні товщини електроосаджених шарів цинку: 25.6 мкм для $l_0 = 2.23 \text{ см}$; 10.5 мкм для $l_0 = 12.5 \text{ см}$. Площа кожного катода дорівнює 16.8 см^2 . Яка маса цинку на ближньому катоді?

№8. Розрахуйте величину розсіюючої здатності T електроліту, яка визначається в комірці Фільда, якщо при $K = 8$ були експериментально виявлені наступні товщини електроосаджених шарів олова: 5.7 мкм для

$l_0 = 10.25$ см; 4.3 мкм для $l_0 = 32.4$ см. Площа кожного катода дорівнює 10.2 см². Яка маса олова на дальньому катоді?

№9. Розрахуйте величину розсіюючої здатності T електроліту, яка визначається в комірці Фільда, якщо при $K = 4$ були експериментально виявлені наступні товщини електроосаджених шарів хрому: 16.6 мкм для $l_0 = 10.22$ см; 10.0 мкм для $l_0 = 62.4$ см. Площа кожного катода дорівнює 14.4 см². Яка маса осаду хрому на ближньому катоді?

№10. Розсіююча здатність електроліту РЗ по металу (T), яку визначено за допомогою комірки Фільда, становить 55%. Розрахуйте товщину нікелевого покриття ближнього катода, якщо приріст маси дальнього катода становить 1,2 г. Постійна комірки Фільда K дорівнює 6. Площа кожного катода дорівнює 12.5 см².

1.2.3.3 *Виготовлення і дослідження анодних оксидних плівок бар'єрного типу на алюмінії і ніобії*

1.2.3.3.1 *Аналіз процесу анодування алюмінію в гальваностатичному режимі.*

Дослідити кінетику росту щільних анодних оксидів алюмінію в гальваностатичному режимі в 0.1М фосфатному електроліті при різних показниках кислотності рН, яка регулюється додаванням ортофосфорної кислоти.

•З аналізу наведеної на рис. 29 залежності для певного значення рН розчину згідно варіанту (*№1 – рН 1.6; №2 – рН 3.1; №3 – рН 3.8; №4 – рН 4.4; №5 – рН 5.1; №6 – рН 9.3; №7 – рН 6.4; №8 – рН 1.6; №9 – рН 3.8; №10 – рН 5.1*) визначити швидкість росту напруги (dU_a/dt_a) при анодуванні алюмінію.

•Оцінити напруженість поля зростання E_{eff} оксиду на алюмінії за умов ефективності зростання (*№1 – $\alpha = 35\%$; №2 – $\alpha = 80\%$; №3 – $\alpha = 65\%$; №4 – $\alpha = 85\%$; №5 – $\alpha = 70\%$; №6 – $\alpha = 80\%$; №7 – $\alpha = 78\%$; №8 – $\alpha = 63\%$; №9 – $\alpha = 73\%$; №10 – $\alpha = 81\%$).*

•Визначити швидкість зростання анодної плівки на алюмінії $d\delta_{ox}/dt_a$.

•Розрахувати товщину δ_{ox} бар'єрної АОП, враховуючи що δ_{ox} пропорційна напрузі формування U_a (*№1* – $U_a = 22$ В; *№2* – $U_a = 25$ В; *№3* – $U_a = 28$ В; *№4* – $U_a = 32$ В; *№5* – $U_a = 48$ В; *№6* – $U_a = 25$ В; *№7* – $U_a = 46$ В; *№8* – $U_a = 35$ В; *№9* – $U_a = 41$ В; *№10* – $U_a = 29$ В), а стала зростання оксиду має величину (*№1* – 1.21 нм/В; *№2* – 1.22 нм/В; *№3* – 1.23 нм/В; *№4* – 1.24 нм/В; *№5* – 1.25 нм/В; *№6* – 1.26 нм/В; *№7* – 1.27 нм/В; *№8* – 1.29 нм/В; *№9* – 1.21 нм/В; *№10* – 1.40 нм/В).

1.2.3.3.2 Аналіз процесу електрохімічного анодування ніобію в комбінованому (гальваностатичному+ вольтстатичному) режимі.

№1. Смужку ніобію (анод) *шириною 1 см і довжиною 20 см* занурюють в електроліт (розведена фосфорну кислоту) на глибину *10 см* і *анодують з обох сторін* при постійній щільності струму $j = 1$ мА/см² до досягнення напруги $U_a = 40$ В, потім продовжують анодування в вольтстатичному режимі при напрузі $U_a = 40$ В до зменшення струму в 50 разів, після чого відключають джерело живлення, смужку виймають з розчину, промивають водою, висушують. Фіксують колір. За формулою розраховують товщину сформованого оксиду δ_{ox} , враховуючи, що стала зростання оксиду Nb₂O₅ $k \approx 2.3$ нм/В. Чому дорівнює струм на початку і в кінці анодування, якщо він зменшився на вольтстатичній стадії анодування в *50 разів*.

№2. Смужку ніобію в якості анода занурюють на глибину *9 см* і повторюють процес анодування в комбінованому режимі, але при $U_a = 50$ В. Фіксують колір. Розраховують товщину сформованого оксиду δ_{ox} , враховуючи, що стала зростання оксиду Nb₂O₅ $k \approx 2.5$ нм/В. Чому дорівнює струм на початку і в кінці анодування, якщо він зменшився на вольтстатичній стадії анодування в *58 разів*.

№3. Смужку ніобію в якості анода занурюють на глибину *8 см* і повторюють процес анодування в комбінованому режимі, але при $U_a = 60$ В. Фіксують колір. Розраховують товщину сформованого оксиду δ_{ox} , враховуючи, що стала зростання оксиду Nb₂O₅ $k \approx 2.4$ нм/В. Чому дорівнює

струм на початку і в кінці анодування, якщо він зменшився на вольтстатичній стадії анодування в **38 разів**.

№4. Смужку ніобію в якості анода занурюють на глибину **7 см** і повторюють процес анодування в комбінованому режимі, але при $U_a = 70 \text{ В}$. Фіксують колір. Розраховують товщину сформованого оксиду δ_{ox} , враховуючи, що стала зростання оксиду Nb_2O_5 $k \approx 2.48 \text{ нм/В}$. Чому дорівнює струм на початку і в кінці анодування, якщо він зменшився на вольтстатичній стадії анодування в **49 разів**.

№5. Смужку ніобію в якості анода занурюють на глибину **6 см** і повторюють процес анодування в комбінованому режимі, але при $U_a = 80 \text{ В}$. Фіксують колір. Розраховують товщину сформованого оксиду δ_{ox} , враховуючи, що стала зростання оксиду Nb_2O_5 $k \approx 2.45 \text{ нм/В}$. Чому дорівнює струм на початку і в кінці анодування, якщо він зменшився на вольтстатичній стадії анодування в **40 разів**.

№6. Смужку ніобію в якості анода занурюють на глибину **5 см** і повторюють процес анодування в комбінованому режимі, але при $U_a = 90 \text{ В}$. Фіксують колір. Розраховують товщину сформованого оксиду δ_{ox} , враховуючи, що стала зростання оксиду Nb_2O_5 $k \approx 2.6 \text{ нм/В}$. Чому дорівнює струм на початку і в кінці анодування, якщо він зменшився на вольтстатичній стадії анодування в **56 разів**.

№7. Смужку ніобію в якості анода занурюють на глибину **6 см** і повторюють процес анодування в комбінованому режимі, але при $U_a = 100 \text{ В}$. Фіксують колір. Розраховують товщину сформованого оксиду δ_{ox} , враховуючи, що стала зростання оксиду Nb_2O_5 $k \approx 2.55 \text{ нм/В}$. Чому дорівнює струм на початку і в кінці анодування, якщо він зменшився на вольтстатичній стадії анодування в **56 разів**.

№8. Смужку ніобію в якості анода занурюють на глибину **5 см** і повторюють процес анодування в комбінованому режимі, але при $U_a = 110 \text{ В}$. Фіксують колір. Розраховують товщину сформованого оксиду δ_{ox} , враховуючи, що стала зростання оксиду Nb_2O_5 $k \approx 2.56 \text{ нм/В}$. Чому дорівнює

струм на початку і в кінці анодування, якщо він зменшився на вольтстатичній стадії анодування в **56 разів**.

№9. Смужку ніобію в якості анода занурюють на глибину **6 см** і повторюють процес анодування в комбінованому режимі, але при $U_a = 120 \text{ В}$. Фіксують колір. Розраховують товщину сформованого оксиду δ_{ox} , враховуючи, що стала зростання оксиду Nb_2O_5 $k \approx 2.48 \text{ нм/В}$. Чому дорівнює струм на початку і в кінці анодування, якщо він зменшився на вольтстатичній стадії анодування в **56 разів**.

№10. Смужку ніобію в якості анода занурюють на глибину **5 см** і повторюють процес анодування в комбінованому режимі, але при $U_a = 130 \text{ В}$. Фіксують колір. Розраховують товщину сформованого оксиду δ_{ox} , враховуючи, що стала зростання оксиду Nb_2O_5 $k \approx 2.48 \text{ нм/В}$. Чому дорівнює струм на початку і в кінці анодування, якщо він зменшився на вольтстатичній стадії анодування в **50 разів**.

1.2.4 Відповіді на контрольні запитання згідно варіанту

№1

- Які наночастинки можуть бути виготовлені методом електрохімічного осадження з розчинів?

- Як відбувається формування щільних анодних оксидних плівок на алюмінії і ніобії?

№2

- Від чого залежить розподіл струму і металу по поверхні катода при електрохімічному осадженні з розчину?

- Яку інформацію можна отримати з кінетичних залежностей росту оксиду при анодуванні?

№3

- Що таке первинний і вторинний розподіли струму при електрохімічному осадженні?

- Чим обмежена найбільша товщина щільних анодних оксидних плівок?

№4

- Що таке криюча здатність електроліту і розсіююча здатність електроліту? Від чого вони залежать?
- Розкажіть про сфери застосування в мікроелектроніці щільних анодних оксидних плівок на алюмінії, ніобії і танталі.

№5

- Чому в інтегральних схемах використовується мідна металізація?
- Чому анодування здійснюють в комбінованому (гальваностатичному + вольтстатичному) режимі? Чому не можна отримати якісну діелектричну плівку, якщо використовувати тільки один з цих режимів?

№6

- Як крайовий ефект при електроосадженні пов'язаний з розсіюючою здатністю електроліту?
- Від чого залежить товщина оксидної плівки, виготовленої методом електрохімічного анодування?

№7

- Опишіть послідовність технологічних операцій при виготовленні провідників для міжсмушкових ліній передач надвисокочастотних інтегральних схем.
- Чому анодні плівки на танталі є беспористими?

№8

- Які магнітні матеріали можуть бути отримані електрохімічним осадженням з розчинів?
- Чому при анодуванні алюмінію необхідно охолоджувати електроліт?

№9

- Як здійснюють виготовлення з'єднань фліп-чіп (бампінг)?
- Чому при певних напругах в електроліті спостерігається іскріння? Як називаються такі напруги?

№10

- Які можливості має і якими перевагами характеризується електрохімічний друк?

- Як залежить склад анодної плівки на алюмінії від складу електроліту анодування?

1.3 Висновки

Висновки — це стислий виклад основних підсумків, які є результатом виконаної студентом курсової роботи.

1.4 Список джерел інформації

Список джерел інформації оформляють у відповідності до стандарту СТВУЗ-ХП-3.01-2010. **ТЕКСТОВІ ДОКУМЕНТИ У СФЕРІ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ.** Загальні вимоги до виконання.

2 ОРГАНІЗАЦІЯ ВИКОНАННЯ ТА ЗАХИСТУ РОБОТИ

Підготовку до виконання курсової роботи починають з попереднього вивчення літературних джерел. Літературні джерела студенти добирають самостійно, виявляючи ініціативу, вміння використовувати інтернет-ресурси, каталоги, бібліографічні довідки тощо. При підборі літератури слід використовувати сучасні вітчизняні та зарубіжні видання, узгоджуючи з керівником роботи список джерел інформації. Вивчення літератури слід починати з підручників і навчальних посібників, а потім переходити до монографій, журнальних статей, матеріалів інтернет-сайтів тощо.

У визначений кафедрою термін закінчену роботу студент подає на кафедру. Науковий керівник зазначає позитивне й недоліки, дає рекомендації щодо їх усунення, підготовки та захисту роботи.

Захист курсової роботи проводить викладач у визначений кафедрою час. Мета захисту — виявити знання студентів з теми курсової роботи і оцінити якість аналітичного огляду літератури, правильність розрахунків і відповідей на контрольні запитання. Під час захисту студент розповідає зміст основних положень курсової роботи, робить висновки за результатами, відповідає на зауваження і запитання викладача. За результатами захисту курсової роботи виставляється оцінка.

ДОДАТКИ

Додаток 1 Зразок оформлення звіту про курсову роботу

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

"Харківський політехнічний інститут" (НТУ "ХПІ")

Кафедра фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики

(ФМЕГ)

УДК 539.2:548.75

ЗВІТ

про курсову роботу

ЕЛЕКТРООСАДЖЕНІ ПЛІВКИ СЕЛЕНУ ДЛЯ КЕСТЕРИТНИХ
ТОНКОПЛІВКОВИХ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

Керівник курсової роботи

доцент

Н. П. Клочко _____

(дата, підпис)

Виконавець курсової роботи

студентка гр. ФТ-50

Я.Ю.Кононенко _____

(дата, підпис)

Харків 2013

Додаток 2 Зразок оформлення реферату українською мовою

РЕФЕРАТ

Звіт про курсову роботу: 49 с., 24 рис., 3 табл., 19 джерел

Ключові слова: ЦИНК ОКСИД, ВЮРЦИТ, НАНОСТРУКТУРА, ДЗЕРКАЛЬНЕ ВІДБИТТЯ, ДИФУЗНЕ ВІДБИТТЯ, ЕФЕКТ ОКА НІЧНОГО МЕТЕЛИКА, НАНОІМПРИНТИНГ, РЕАКТИВНЕ ІОННЕ ТРАВЛЕННЯ.

Об'єкти дослідження – наноструктури цинк оксиду на поверхні пластин монокристалічного кремнію і на поверхні скла, вкритого діоксидом олова.

Мета роботи – дослідження умов виготовлення антивідбивних покриттів цинк оксиду.

Методика дослідження – виготовлення шарів цинк оксиду методом катодного імпульсного електроосадження; дослідження структури нанорозмірних масивів цинк оксиду за допомогою дифрактометра ДРОН-4М; дослідження оптичних властивостей з використанням спектрофотометра СФ-2000; дослідження морфології поверхні цинк оксиду за допомогою растрового електронного мікроскопа Tescan Mira 3 LMU.

В накладеному імпульсному режимі електроосадження здійснено контроль за морфологією поверхні масивів ZnO шляхом регулювання параметрів процесу. Аналіз структури цинк оксиду виявив, що параметри його решітки відповідають ZnO. Дослідження морфології поверхні показало, що в певних умовах електроосадження масив цинк оксиду має нанорозмірні параболоїдні вирости, необхідні для утворення ефекту ока нічного метелика. Виявлено, що нанесений шар ZnO має просвітлюючі властивості, оскільки зменшує відбиття світла, особливо від полірованої поверхні кремнію, до 4–10 %.

Додаток 3 Зразок оформлення реферату російською мовою

РЕФЕРАТ

Отчет о курсовой работе: 49 с., 24 рис., 3 табл., 19 источников, 1 приложение

Ключевые слова: ОКСИД ЦИНКА, ВЮРЦИТ, НАНОСТРУКТУРА, ЗЕРКАЛЬНОЕ ОТРАЖЕНИЕ, ДИФФУЗНОЕ ОТРАЖЕНИЕ, ЭФФЕКТ ГЛАЗА НОЧНОЙ БАБОЧКИ, НАНОИМПРИНТИНГ, РЕАКТИВНОЕ ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ.

Объекты исследования – наноструктуры оксида цинка на поверхности пластин монокристаллического кремния и на поверхности стекла, покрытого диоксидом олова.

Цель работы – исследование условий изготовления антиотражающих покрытий из оксида цинка.

Методика исследования – изготовление слоев оксида цинка методом катодного импульсного электроосаждения, исследования структуры наноразмерных массивов оксида цинка с помощью дифрактометра ДРОН-4М, исследования оптических свойств с использованием спектрофотометра СФ-2000, исследования морфологии поверхности оксида цинка с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMU.

В импульсном режиме электроосаждения осуществляется контроль за морфологией поверхности массивов ZnO путем регулирования параметров процесса. Анализ структуры оксида цинка обнаружил, что параметры его решетки соответствуют ZnO. Исследование морфологии поверхности показало, что в определенных условиях электроосаждения массив оксида цинка имеет наноразмерные параболоидные выросты, необходимые для образования эффекта глаза ночной бабочки. Выявлено, что нанесенный слой ZnO проявляет просветляющие свойства, поскольку уменьшает отражение света, особенно от полированной поверхности кремния, до 4–10 %.

Додаток 4 Зразок оформлення реферату англійською мовою**ABSTRACT**

Explanatory note to the course project: 49 p., 24 fig. 3 tab., 19 sources, 1 annex

Keywords: ZINC OXIDE, WURTZITE, NANOSTRUCTURE, SPECULAR REFLECTION, DIFFUSE REFLECTION, HAZE FACTOR, MOTH EYE EFFECT, NANOMOULDING, REACTIVE ION ETCHING.

The objects of study – zinc oxide nanostructures on the surface of monocrystalline silicon wafers and on glass surfaces covered by tin dioxide.

Purpose – to study the conditions for the manufacture of antireflection zinc oxide coatings.

Research Methodology – producing of zinc oxide layers by cathodic pulse electrodeposition, investigating the structure of nanoscale arrays of zinc oxide using a DRON-4M; study of optical properties using a spectrophotometer CF-2000, investigation of the surface morphology of zinc oxide by means of scanning electron microscope Tescan Mira 3 LMU.

By adjusting the parameters of the pulsed electrodeposition mode we imposed a control of surface morphology of ZnO arrays. Analysis of the structure of zinc oxide has revealed that the parameters of the lattice correspond to ZnO. Investigation of surface morphology showed that in certain circumstances an array of electrodeposited zinc oxide has grown parabolic nanoscale arrays, which are necessary for the formation of the moth-eye effect. It was found that a layer of ZnO reveals antireflection properties because it reduces light reflection, especially on polished silicon surface, to 4–10 %.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Введение в электрохимические технологии. Краткий конспект лекций для студентов химико-технологических специальностей / И. Н. Андреев. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2006.
2. Викарчук А. А. Нанообъекты, наноматериалы и микроизделия из них, полученные методом электроосаждения металла / А. А. Викарчук // Вектор Науки ТГУ, 2009. – № 1(4). – с.7-15.
3. Boellaard E. Copper Electroplating for Integrated RF-Devices / E. Boellaard, J. N. Burghartz, C. I. M. Beenakker.// Delft University of Technology / DIMESSTW, 1999 10 19-01:109. P. 733-738. Preprint.
4. Datta M. Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication / M. Datta, D. Landolt // Electrochimica Acta, 2000. – V.45. – P. 2535-2558.
5. Zinsou M. Development and optimization of pulse plating of copper films for MEMS applications / M. Zinsou // NNIN REU Research Accomplishments. Process & Characterization, 2008. – P. 148-149.
6. Полюдова В. П. Практикум по прикладной электрохимии / В. П. Полюдова. – Калининград: Калинингр. ун-т, 2000.
7. Schwarzacher W. Electrodeposition: A Technology for the Future. Electrodeposition and Microelectronics. Electrodeposition and Nanobiosystems / W. Schwarzacher, H. Deligianni, D. Schwartz // The Electrochemical Society Interface, 2006. – Spring. – P. 32-35.
8. Сокол В. А. Электрохимическая алюмооксидная технология производства микроэлектронных многокристалльных модулей / В. А. Сокол // Научно-технический журнал, 2010.– № 4 – С. 18-20.
9. Wang K. Electrochemical engineering of hollow nanoarchitectures: pulse/step anodization (Si, Al, Ti) and their applications / K. Wang, G. Liu, N. Hoivik, E. Johannessen, H. Jakobsen. // Chem. Soc. Rev., 2014 online, DOI: 10.1039/c3cs60150a.

10. Борисенко В. Е. Нанoeлектроника: теория и практика учеб- ник / В. Е. Борисенко, А. И. Воробьева, А. Л. Данилюк, Е. А. Уткина. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.
11. Bae J. Low-voltage, simple WO₃-based electrochromic devices by directly incorporating anodic species into the electrolyte / J. Bae, H. Kim, H. S. Moon, S. H. Kim // Journal of Materials Chemistry C, 2016. – Issue 46.– P.10749-10978.
12. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988.

ЗМІСТ

Вступ	3
1 Зміст курсової роботи	3
1.1 Вступ (обсяг 1–2 сторінки).....	4
1.2 Основна частина (обсяг 20–45 сторінок).....	5
1.2.1 Аналітичний огляд.....	5
1.2.1.1 Тема I: Визначення криючої і розсіюючої здатності електролітів при електроосадженні металів.....	5
1.2.1.2 Тема II: Електрохімічне анодування в мікроелектроніці.....	23
1.2.2 Методика виконання роботи.....	54
1.2.2.1 Методика визначення середньої товщини електроосадженої металічної плівки.....	54
1.2.2.2 Методика визначення розсіюючої здатності електролітів із використанням комірки Фільда.....	55
1.2.2.3 Методика виготовлення і дослідження анодних оксидних плівок бар'єрного типу на алюмінії і ніобії	56
1.2.3 Результати розрахунків і відповіді на контрольні запитання	60
1.2.3.1 Визначення середньої товщини електроосадженої металічної плівки.....	60
1.2.3.2 Визначення розсіюючої здатності електролітів із використанням комірки Фільда.....	60
1.2.3.3 Виготовлення і дослідження анодних оксидних плівок бар'єрного типу на алюмінії і ніобії.....	62
1.2.3.3.1 Аналіз процесу анодування алюмінію в гальваностатичному режимі.....	62
1.2.3.3.2 Аналіз процесу електрохімічного анодування ніобію в комбінованому (гальваностатичному+ вольтстатичному) режимі.....	63
1.2.4 Відповіді на контрольні запитання.....	65
1.3 Висновки.....	67

	75
1.4 Список джерел інформації.....	67
2 Організація виконання та захисту роботи	67
Додатки	68
Додаток 1 Зразок оформлення звіту про курсову роботу.....	68
Додаток 2 Зразок оформлення реферату українською мовою.....	69
Додаток 3 Зразок оформлення реферату російською мовою.....	70
Додаток 4 Зразок оформлення реферату англійською мовою.....	71
Список рекомендованої літератури.....	72

Навчальне видання

Методичні вказівки
до виконання курсових робіт
з курсу «Хімічні технології мікроелектроніки»
для студентів напряму підготовки «Мікро- та наносистемна техніка»

Укладачі: КЛЮЧКО Наталя Петрівна
КОПАЧ Володимир Романович
ХРИПУНОВА Аліна Леонідівна
КЛЄПШКОВА Катерина Сергіївна
ЖАДАН Дмитро Олегович

Відповідальний за випуск доц. Зайцев Р.В.
Роботу до видання рекомендував проф. Любченко О.А.

В авторській редакції

План 2019 р., поз. 112

Підп. до друку 06.02.2019. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Riso-друк. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 4,42.
Наклад 20 прим. Зам. № _____. Ціна договірна.

Видавець Видавничий центр НТУ «ХП».
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2

Віддруковано ТОВ «Друкарня Мадрид»
61024, Харків, вул. Максиміліанівська, 11
Тел.: (057) 756-5325
