

Химично и електрохимично отлагане на покрития в микро- и наносистемите

Доц. Мария Александрова

Съдържание

I. Химично (безтоково) отлагане на покрития

- *Химично заместително имерсионно отлагане*
- *Химично каталитично и автокаталитично отлагане*
- Основните етапи при химичното метализиране
- Предимства на химичното отлагане

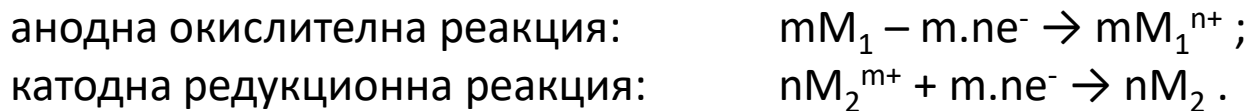
II. Електрохимично отлагане на покрития

- Основни величини, свързани с процеса електрохимично отлагане
 - *Импулсно електрохимично отлагане*
- Примерни приложения на електрохимичните покрития за MEMS системи
- Предимства на електрохимичното отлагане

Химичното (безтоково) отлагане на метални слоеве може да бъде класифицирано в две категории: (1) некатализирано заместително отлагане на метал и (2) каталитично отлагане с използване на редуциращ агент.

(1) Химично заместително отлагане на метал (нарича се още контактно и имерсионно)

Заместителното нанасяне на метал, наричано имерсионно, е отлагане на по-благороден метал (с по-положителен електроден потенциал) върху метална подложка с по-отрицателен потенциал чрез изместване на отлагания метал от водни разтвори на метална сол.



M_1 метал на подложката, M_1^{n+} йони на метала на подложката
 M_2 отлаган метал; M_2^{m+} йони на по-благородния метал

Обикновено по този метод се получават слоеве с дебелина под 800 nm.

Този метод има следните предимства:

- простота на изпълнението, не използва скъпа апаратура и химикали;
- получаване на равномерни и самоограничаващи се по дебелина покрития дори върху силно релефни повърхности.

Ограничение при използването на метода е ниската адхезия и висока порьозност на получаваните слоеве в голяма част от случаите.

Практическо приложение:

- За получаване на златен или сребърен слой (0,5-2 μm) в тесни и дълбоки канали в силициева пластина, които трябва да са електропроводящи, където разпрашването или изпарението е затруднено.
- За покриване на никел със злато , т.к. никелът не е съвместим с използваните като редутори вещества в електролита за позлатяване.
- Цинкатна обработка на алуминий преди нанасяне на галванични покрития върху него за предпазване от окисление до момента на следващо нанасяне.

(2) Химично каталитично и автокаталитично отлагане

Протичането на спонтанна окислително-редукционна реакция с отделяне на метал е възможно и при използване на друг редуктор вместо метала на подложката. Добавеният към разтвора на металните йони редуктор трябва да има по-отрицателен електроден потенциал. Реакцията на химично отлагане на метал може да се счита като комбиниран резултат от две независими електродни реакции:

– анодна: окисление на редуциращия агент (с по-отрицателен потенциал):



– катодна: редукция на металните йони (с по-положителен потенциал):



- Важно условие при този метод е самият отлаган метал да изпълнява роля на катализатор за химичната реакция между редуктора и металната сол. Това позволява да се осигури автокаталитично поддържане на процеса и получаване на дебели и непорьозни слоеве, което е предимство пред имерсионното отлагане.
- Автокаталитичното отлагане на метал е най-широко използваният от всички химични методи за отлагане на метални слоеве от водни разтвори. Този метод се прилага основно за метализиране на диелектрични непроводящи основи като стъкло, кварц, керамика, полупроводници (Si, GaAs, Se).

Основните етапи при химичното метализиране са:

1. Предварителната подготовка на повърхността за протичането на качествено химично отлагане включва:

- *обезмасляване* – извършва се в алкални разтвори или органични разтворители с цел почистване на повърхността от естествени или синтетични мазни следи;
- *байцване* – има за цел модифициране на повърхността до получаване на микропореста структура (награпавяване).

Байцващите разтвори обикновено съдържат силни окислителни, които разяждат повърхността до различна степен, с което се постига:

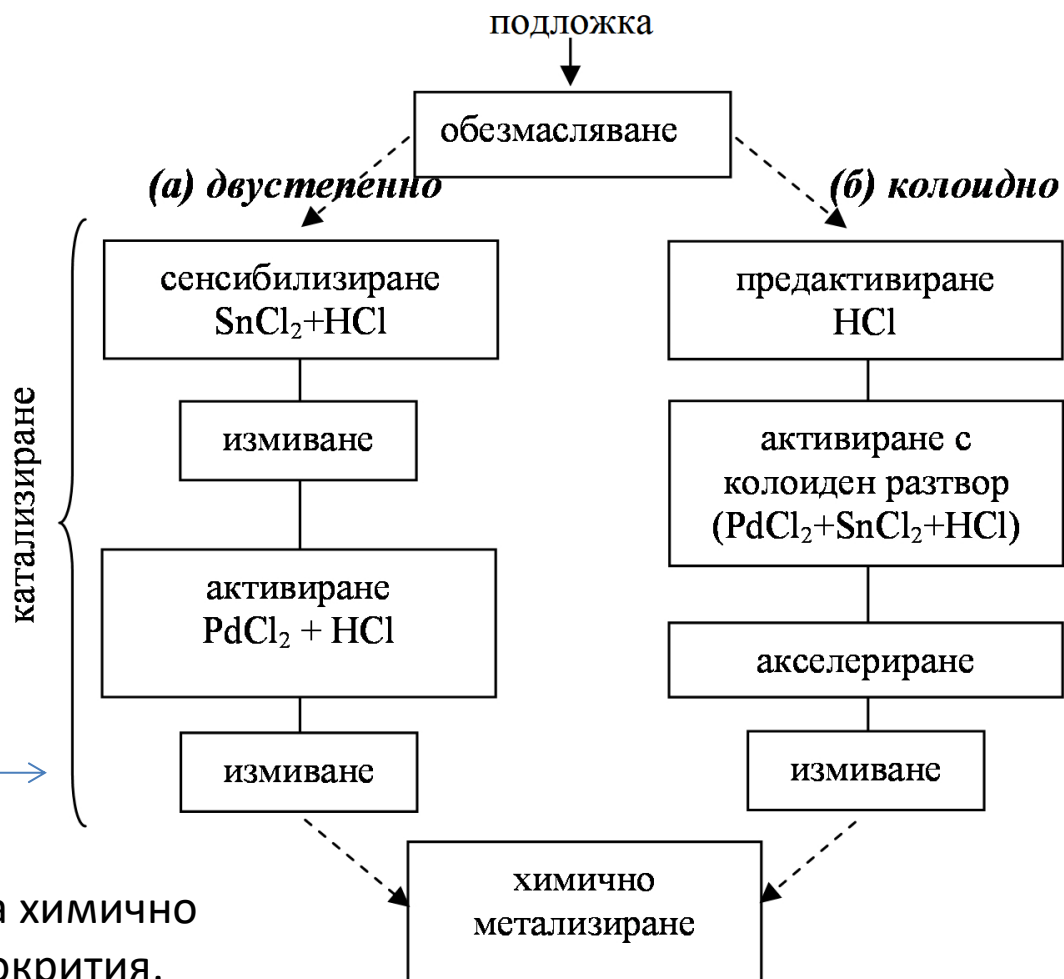
- хидрофобната повърхност се трансформира в омокрящ се от водата хидрофилен материал.
- получават се микроскопични отвори в повърхността, които при запълване с метал осигуряват добра адхезия между покритието и подложката.

2. Катализиране на повърхността

За инициране на автокаталитичната реакция на отлагане на метал, е необходимо покриваната повърхност да бъде каталитично активна. Подходящи каталитични свойства притежават металите от IB (Cu, Ag, Au) и VIII B (Ni, Co, Pd, Pt и т.н.) групи от периодичната система.

Диелектричните повърхности се подлагат задължително на специална обработка, наречена активация. При нея върху повърхността се формират метални зародиши, които действат като катализатори и отключват реакцията във ваната за химично отлагане на метал.

Класически технологични схеми за химично метализиране на диелектрични покрития.



3. Химично отлагане на метал

Разтворите за химично метализиране съдържат метална сол, редуктор, комплексен агент за метала и стабилизатор-инхибитор. Добре работещият разтвор е стабилен и при потапяне в него на катализирана повърхност, върху каталитичните центрове се извършва контролирана химична редукция на металните йони до метално покритие. В следствие се получава тънък метален слой (от 10 nm до 100 nm) с висока адхезия.

Електролитите за химично отлагане на метал съдържат следните четири основни компоненти:

- **йони на отлагания метал** – въвеждат се под форма на водоразтворими соли на метала - най-често сулфати, но се използват също хлориди, ацетати и други.
- **редуциращ агент** – вещества, които могат да отдават електрони и задължително имат по-отрицателен електроден потенциал от този на отлагания метал при работните условия.

- **комплексен агент** - това са най-често органични киселини или техни соли. Комплексният агент има три основни функции:
 - проявява буфериращо действие, така че възпрепятства бързото нарастване на рН на разтвора;
 - предотвратява утаяването на металните соли, като държи металния йон в комплексна форма в разтвора;
 - намалява и поддържа концентрацията на свободни метални йони.
- **стабилизатор-инхибитор** – предпазва от протичане на нехомогенна химична реакция в обема на разтвора без да намалява скоростта на реакцията върху каталитичните центрове. Стабилизаторът не трябва да взаимодейства с останалите компоненти на разтвора. Видовете стабилизатори се групират по следния начин:
 - съединения на елементи от VI група: S, Se, Te ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, H_2SeO_3);
 - съединения, съдържащи кислород: AsO_2^- , IO_3^- , MoO_4^{2-} ;
 - йони на тежки метали: Sn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^+ , Sb^{3+} ;
 - органични съединения

Освен химичния състав на разтвора, за осъществяване на качествено автокаталитично отлагане от съществено значение са и **работните условия**. **Температурата** е един от най-важните фактори, който влияе директно върху кинетиката на реакцията за отлагане.

Предимства и недостатъци на химичното отлагане:

(+) Не изискват скъпа техника или мощен източник на електрична енергия и дава възможност за получаване на сплави или на композитни покрития при химично отлагане на метал съвместно с фини частици (с диаметър 0,1-10 μm).

(+) Възможност за контролиране на състава на слоя позволява получаване на слоеве с изменяеми в широк диапазон свойства като спойваемост, електро- и топлопроводимост, контактно съпротивление, грапавост, магнитна проникваемост, механична якост, корозионна и износоустойчивост.

(+) Равномерно отлагане на метал върху цялата повърхност, като релефа на повърхността оказва минимално влияние. Това го прави най-подходящия начин за метализиране на обекти със сложна форма.

(-) При химичното метализиране се обработва цялата повърхност чрез потапяне в различни разтвори.

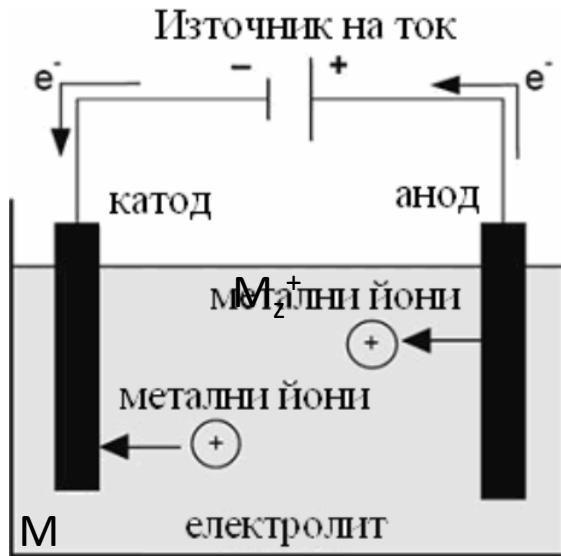
(-) В редица случаи отлагания метален слой съдържа остатъци от редуциращия агент.

(-) Редукционната реакция на отлагане на метал се извършва единствено върху повърхността на някои метали и задължително между тях трябва да е и отлагания метал, за да е възможно автокатализиране на процеса.

(-) В някои случаи адхезията между химично отложения метал и полупроводниковата подложка не е достатъчна и се налага отлагане на допълнителен междинен слой.

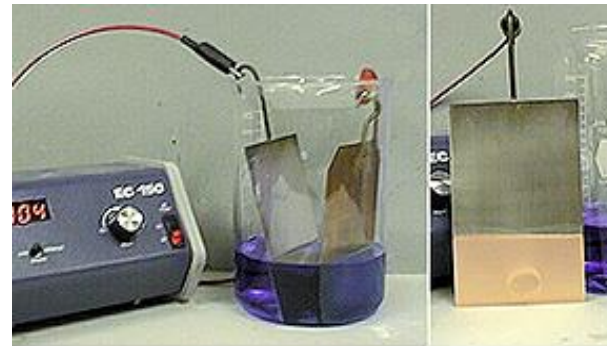
- **Електрохимично отлагане на покрития – метод приложим само за нанасяне върху метална основа (основно за удебеляване на тънките слоеве)**

- Метод за получаване на покрития с дебелина по-голяма от тази на покритията, получени чрез вакуумни процеси и чрез химично безтоково нанасяне, а именно от порядъка на микрометри. Необходимата дебелина на покритията може да се получи за сравнително кратко време чрез използване на просто и евтино оборудване.

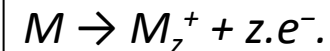


Схематично представяне на процеса на електрохимично отлагане

- Електролитът съдържа положителни йони на метала M_z^+ , който ще бъде отлаган и на катода протича редуционната реакция след пропускане на ток през системата, следователно там се прикрепва пластината, която трябва да бъде покрита.



- Анодът е разтворим и е направен от същия материал M , какъвто трябва да се отлага, като протича окислителната реакция, следователно това е източникът на нанасяне.



Специфична особеност при прилагането на електрохимичното отлагане за нуждите на микросистемите е, че процесът на израстване на слоя протича само върху част от повърхността, която е свободна от защитната фотолитографска маска. Освен това, задължително условие при този метод е наличие на проводяща основа под маската.

Състав на електролита:

Електролитите, използвани за отлагане на метални слоеве, съдържат няколко основни компонента като метална сол, анодни активатори, изравняваща добавка, блясъкообразуватели, буфери, индеферентни добавки и други.

- **Металната сол** въвежда в електролита катиони на отлагания метал.
- **Анодните активатори** облекчават разтварянето на анода и не позволяват пасивирането му. Като такива най-често се използват хлоридни.
- **Блясъкообразувателите** са най-често органични вещества, придаващи ситнокристална структура, а от там и по-висока отражателна способност на покритието.
- **Изравняващите добавки** са обикновено органични вещества, които стимулират отлагане на метал с предимство във вдлъбнатите участъци на подложката.
- **Индеферентните добавки** не участват пряко в електродните процеси и се добавят за подобряване на проводимостта на електролита, а от там и за намаляване на напрежението на системата (намаляване на разхода на енергия).

При електрохимичното отлагане в сила са **първи и втори закон на Фарадей** за електролизата.

Според **първия закон**, количеството получено вещество е пропорционално на количеството електричество, протичащо през системата.

$$\Delta m = k \cdot i \cdot t \cdot \eta,$$

където Δm е количеството на отложения върху подложката (катода) метал, k – електрохимичен еквивалент, $i \cdot t$ – количество електричество, η – катодна използваемост на тока.

Според **втория закон**, количеството вещество, освободено при дадено количество електричество, е пропорционално на еквивалентно му тегло.

$$\Delta m = \gamma \delta S,$$

където γ е относително тегло на метала, δ е дебелина на покритието, получено по електрохимичен път, а S е площта на катода.

Основен проблем при електрохимичното отлагане е **неравномерното разпределение на тока по повърхността на катода**, което води до неравномерност в дебелината на покритието. Това от своя страна може да е причина за възникване на **механични напрежения и формиране на микропукнатини или пори** в покритието.

Възможни причини:

- неравномерно проводящо покритие, получено чрез вакуумни процеси;
- сложни топологични форми върху покривания обект, водещи до изкривяване на полето около изпъкнали или вдлъбнати участъци;
- недостатъчна гладкост на анода.

Параметри за контрол на процеса и намаляване на нежеланите ефекти:

- плътност на тока;
- химичен състав на електролита;
- чистота на компонентите, участващи в реакцията;
- рН на електролита;
- температура на електролита;
- микроразсейваща способност на електролита (свързана е и с хомогенността му)

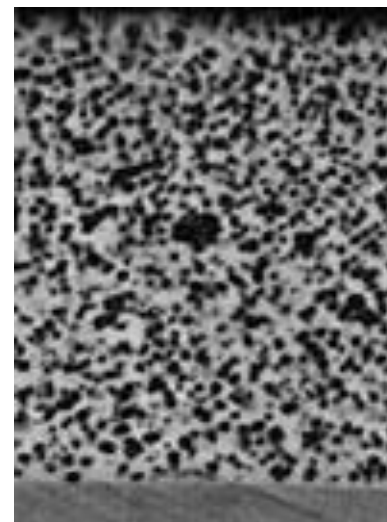
Основни величини, свързани с процеса електрохимично отлагане

Плътност на тока [A/dm²]

- Допустимата му стойност се установява опитно и зависи от състава на електролита.
- Солите на метали имат определен праг на разтворимост в електролита и това определя проводимостта му, а от тук и допустимата плътност на тока през него.
- При по-ниска стойност на плътността на тока, скоростта на отлагане е много ниска. Ако обаче плътността на тока е по-висока от допустимата, се наблюдава така нареченото “прегаряне” на слоя - покритието става черно като утайка и отпада от повърхността на подложката.

Токова ефективност (катодна използваемост на тока) - бележи се с η , дименсия [%].

- Отношение на тока, даващ определено количество вещество, получено върху катода към общата стойност на тока в системата – показва каква част от тока се оползотворява по предназначение за процеса на израстване.
- Тъй като винаги има загуби в електролита за допълнителни процеси освен основния окислително-редукционен, η има стойности около 90-95%. Останалата част от тока се консумира за отделяне на хидроксилни йони.



Микроскопска снимка на покритие, което е нанесено по електрохимичен път с неправилно зададени параметри на процеса

Импулсно електрохимично отлагане

За целите на МЕМС в редица случаи е подходящо използването на импулсен ток, с което се намаляват вътрешните напрежения и се избягват някои негативни ефекти в резултат на дифузионни ограничения. Например при импулсно отлагане на никел с увеличаване на пиковата плътност на тока се наблюдава издребняване на структурата и намаляване на напреженията на опън в резултат на релаксационен ефект по време на паузата (между импулсите). В резултат на това нараства и границата на провлачване на получения никелов слой. Чрез използване на импулсно отлагане се решават и някои проблеми при отлагане на сплави. Основният проблем при тях е тенденцията за по-лесно отлагане на единия метал в сравнение с другия. Този проблем обикновено се решава с поддържане на по-ниска концентрация на по-лесно отлагащия се метал, което обаче при по-висока плътност на това води до дифузионни ограничения при отлагането и влошаване на качеството. Прилагането на импулсен ток позволява по-точен контрол на състава и качеството на сплавта чрез намаляване на концентрационния градиент в процеса на отлагане.

Примерни приложения на електрохимичните покрития за MEMS системи

- Електрохимично лесно се получават сплавни покрития, които в някои случаи се предпочитат поради специфичните им свойства и/или **по-добри механични показатели**. Например сплавните покрития от **никел и кобалт** притежават по-добри механични свойства в резултат на по-ситна структура и съответно повишаване на якостта. Никел-кобалтова сплав съдържаща 45-50% Co показва висока граница на провлачване и широк диапазон от температури, при които тази якост се запазва.
- **Желязо-никеловите сплави** със състав на инвар (36% Ni) се характеризират с много нисък коефициент на термично разширение и намират приложение в прецизните микроакутатори (микрозадвижващи механизми) например вторични (спомагателни, резервни) акутатори (задвижващи механизми) за магнитни записващи глави.
- **Ni-W и Ni-Mo** сплави имат по-добри механични свойства, твърдост и износоустойчивост от никела, но обикновено се получават при висока температура и рН. За приложения в MEMS се използват сулфаматни електролити, работещи при относително ниска температура (50 °C).

Предимства на електрохимичното отлагане :

- Измежду всички възможните методи за отлагане на метал с цел запълване на фотолитографски структурирана топология, електрохимичното отлагане е най-благоприятно поради възможността да се осигури пространствено селективно израстване при проводими или каталитични участъци на площи, които да бъдат запълнени.
- За разлика от линейния обсег на процесите при изпаряване и разпрашване, при електрохимично отлагане при дифузионни ограничения е възможно отлагане на метал върху засенчени структури.
- Електрохимичното отлагане дава възможност за висококачествено възпроизвеждане на литографски изображения благодарение на своята селективност, равномерност и контрол на структурата (едро- или ситнозърнеста), точно регулиране на дебелината на покритието и др.
- Електрохимичното отлагане дава възможност за автоматизирано получаване на метали и сплави с много добри физико-химични свойства, висока корозионна устойчивост.

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!