

А.И. Дикусар*, О.О. Редкозубова*, С.П. Ющенко*, Л.Б. Криксунов**, Д. Харрис**

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРООБРАБОТКИ ПРИ НАЛИЧИИ ИЗОЛИРУЮЩИХ МАСОК НА АНОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ: РОЛЬ ГИДРОДИНАМИКИ И ИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ

* *Институт прикладной физики АН Республики Молдова
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD – 2028, Республика Молдова*

***BMC Ind. Inc.
30 Kellogg Road, Cortland, NY 13045 (USA)*

Использование электрохимической микрообработки (ЭХМО) как альтернативы химической (ХМО) позволяет: осуществлять процесс со скоростями, существенно более высокими, чем при ХМО; расширить возможности управления процессом и его автоматизации посредством регулирования токовой нагрузки или потенциала электрода; значительно снизить нагрузку на окружающую среду [1]. В настоящее время имеются примеры успешного применения ЭХМО в технологии микрообработки, в основном в электронной промышленности [1, 2].

При ЭХМО в варианте с использованием изолирующих масок очень важной проблемой является проблема локализации [1–3], от которой зависят возможности технологии. Возможности управления ею определяются знанием механизмов микрораспределения локальных скоростей анодного растворения при образовании полостей в процессе обработки. Микрораспределение локальных скоростей анодного травления связано прежде всего с закономерностями первичного распределения тока, то есть геометрией поверхности (распределением изолирующих участков, глубиной травления и т.д.). Для расчета параметров формы при ЭХМО при наличии масок в этом случае могут быть использованы подходы, основанные на применении численных методов расчета первичного распределения тока [4 – 9]. Вместе с тем в [10–12] отмечалось, что вследствие необходимости использования при ЭХМО высокоскоростного растворения определяющими для формирования формы полости травления, а следовательно, и локализации, являются условия ионного массопереноса.

В [13] показано, что при определенных условиях растворение разных участков поверхности может подчиняться различным закономерностям. Подтравливание под изоляцией, например, может определяться закономерностями первичного распределения, в то время как травление в нормальном направлении осуществляется при кинетическом или диффузионном контроле [13].

От механизма, задающего распределение локальных скоростей растворения, зависят методы управления локализацией. В условиях, при которых определяющим для распределения локальных плотностей тока является первичное распределение, одним из основных методов повышения локализации будет контроль геометрических параметров маски (толщины изоляции, угла ее наклона к обрабатываемой поверхности в месте контакта и др.) [6, 7].

При кинетическом же контроле (а также в условиях третичного распределения тока) свойства границы раздела, особенности гидродинамики и ионного массопереноса могут быть определяющими при разработке методов уменьшения подтравливания под изоляцией и увеличения локализации [14, 15].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния различных гидродинамических условий (макроскопически неоднородный вращающийся дисковый

электрод (ВДЭ) [16, 17], обтекание неподвижного дискового электрода с использованием спреера (затопленной струи) [18], неподвижный электрод в ячейке с хаотическим объемным перемешиванием электролита в режиме локальной изотропной турбулентности [20–22]) на локализацию травления при наличии масок. Основной целью работы являлось определение гидродинамических условий и режимов обработки, при которых достигается максимальная локализация электрохимического травления.

Методика эксперимента

Изучение электрохимической микрообработки проводилось на системе малоуглеродистая сталь ($\rho = 7,9 \text{ г/см}^3$) – раствор 1 М NaCl, pH = 1,0. Исследования проводились при наличии на поверхности металла макроскопической неоднородности (фоторезистивной изоляции) двух типов (рис. 1) и толщине изоляции $l' \sim 5 \text{ мкм}$.

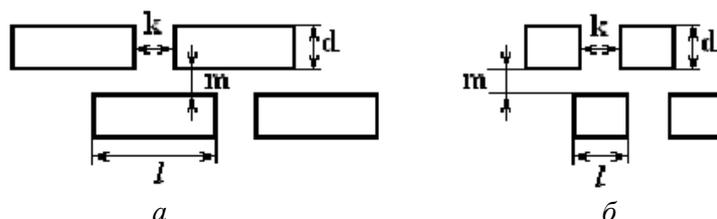


Рис. 1. Форма активных участков поверхности на образцах из малоуглеродистой стали:

$a-d = 393 \text{ мкм}, l = 753 \text{ мкм}, m = 505 \text{ мкм}, k = 214 \text{ мкм};$
 $b-d = 441 \text{ мкм}, l = 456 \text{ мкм}, m = 459 \text{ мкм}, k = 171 \text{ мкм}.$

Для исследования анодного растворения использовались три типа электродных установок с контролируемыми гидродинамическими условиями: неподвижный макроскопически неоднородный (рис. 1,а) дисковый электрод со спреерным обтеканием (рис. 2, 3); макроскопически неоднородный (рис. 1,б) ВДЭ (рис. 3); ячейка с хаотическим объемным перемешиванием (подробнее см. [22]).

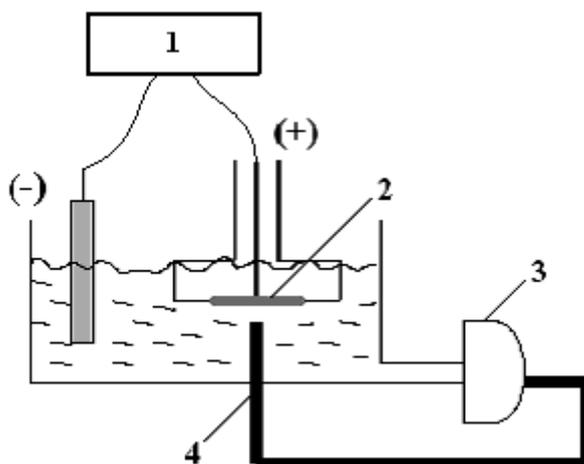


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:
 1 – потенциостат; 2 – образец; 3 – насос; 4 – спреер.

Электродная установка со спреерным обтеканием (внешний диаметр спреера составлял 6,5, внутренний – 5,5 мм) использовалась для увеличения скорости растворения (интенсификации процесса). Спреер фиксировался на расстоянии от поверхности электрода $\sim 5 \text{ мм}$. Электролит прокачивался через спреер с постоянной скоростью с помощью центробежного насоса (рис. 2, 3). В качестве источника тока использовались потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 при высоких токах – ТЕС 14 и ВС Б1–21.

Параметры формы (глубина, подтравливание) определялись с помощью металлографического микроскопа МИМ-7. Для определения величины пропущенного заряда применялся кулонометр ИРТ-1.

Растворение стали при наличии изолирующей маски в условиях спреерного обтекания осуществлялось на одиночных отверстиях (рис. 1,а, скорость потока электролита $b = 1,2 \text{ л/мин}$, при

хаотическом объемном перемешивании на серии из 16 отверстий (рис. 1,а, скорость вращения мешалки 600 об/мин) и на серии из 720 отверстий (рис. 1,б) при использовании ВДЭ со скоростью вращения $\omega = 100 \text{ с}^{-1}$ (где ω – угловая скорость вращения, $R_1 = 12 \text{ мм}$ – радиус ВДЭ), $T = 25^\circ\text{C}$ в гальваностатических условиях ($I = \text{const}$).

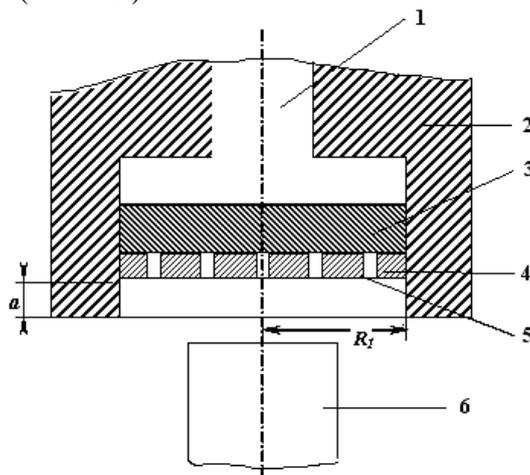


Рис. 3. Схема электрода (ВДЭ): 1 – токоподвод; 2 – тефлоновая насадка; 3 – ВДЭ из сплава инвар; 4 – фоторезистивная маска; 5 – отверстия активной поверхности; R_1 – радиус ВДЭ; a – высота «буртика» насадки; 6 – спреер.

Для активации поверхности перед обработкой электроды выдерживались в растворе $\text{FeCl}_3 \sim 1$ мин. Затем образцы промывались и высушивались по той же методике и взвешивались. После обработки образцы снова промывались дистиллированной водой, высушивались фильтровальной бумагой и взвешивались для определения выхода по току (η). Затем с поверхности образцов удалялась изоляция (для этого образцы выдерживались в горячем растворе щелочи).

После удаления изоляции измерялись глубины травления h и подтравливания под изоляцией U с помощью металлографического микроскопа, определялся фактор травления. Поскольку образцы представляли собой прямоугольные отверстия (рис. 1), подтравливание под изоляцией измерялось в двух направлениях: d – в ширину, l – в длину.

Определение макро- и микрораспределения скоростей микрообработки. На ВДЭ эксперименты проводились при средних плотностях тока $i_{\text{avg}}^0 = 0,88; 3,5; 4,4$ и $5,0 \text{ А/см}^2$ (рассчитанных на видимую поверхность в начальный момент времени) или в интервале безразмерных скоростей микрообработки $i_{\text{avg}}^0/i_l = 0,2 - 1,1$ (i_l – предельные плотности тока анодного растворения; для использованных гидродинамических условий приведены в таблице, а их расчеты – в следующем разделе) при различных величинах плотностей пропущенного заряда от 167 до 583 Кл/см² (видимой поверхности). Предельные диффузионные токи соответствуют скоростям процесса, определяющимся скоростью ионного массопереноса. Изменение скорости микрообработки в вышеуказанных пределах позволяло регулировать микрораспределение скоростей обработки в полости. При $i_{\text{avg}}^0/i_l \sim 0,2$ концентрационные ограничения обычно пренебрежимо малы; при $i_{\text{avg}}^0/i_l \geq 1$ они играют определяющую роль.

Предельные анодные плотности тока в различных гидродинамических условиях

| Гидродинамические условия | $i_l, \text{ А/см}^2$ |
|---|-----------------------|
| ВДЭ ($\sqrt{\omega} = 10 \text{ с}^{-1/2}$) | 4,4 |
| Хаотическое объемное перемешивание (600 об/мин) | 5,4 |
| Спреерное обтекание ($b = 1,2 \text{ л/мин}$) | 10,0 |

Специальными измерениями показано, что выход по току во всех случаях равен $\sim 100\%$, это позволяло с помощью закона Фарадея переводить измеренные величины h в скорость обработки (мкм/мин) или плотность тока (А/см²).

Макрораспределение скорости растворения определялось в виде отношения измеренных значений i_h/\bar{i}_h (i_r/\bar{i}_r), где i_h – локальная плотность тока, \bar{i}_h – среднее значение локальных плотностей тока по поверхности ВДЭ при растворении в нормальном направлении, i_r – локальная плотность тока «подтравливания», \bar{i}_r – среднее значение локальных плотностей тока «подтравливания» по поверхности ВДЭ (i_r и \bar{i}_r так же, как и подтравливание U , рассчитывались в двух направлениях: в ширину d и длину l). Неоднородность травления исследовалась по радиусу ВДЭ в виде зависимости от r_x/R_1 , где r_x – текущий радиус.

Измерения проводились при $r_x/R_1 = 0$ (центр ВДЭ); 0,075; 0,225; 0,375; 0,525; 0,675; 0,825; 0,975 на ВДЭ с размерами диска $R_1 = 12$ мм. Исследовалось изменение i_h/\bar{i}_h (i_r/\bar{i}_r) от r_x/R_1 . Поскольку значения i_h/\bar{i}_h (i_r/\bar{i}_r) изменялись не только в зависимости от r_x/R_1 , но и от i_{avg}^0/i_l (скорость микрообработки) и h (пропорциональной величине пропущенного заряда), определялись средние значения $(i_h/\bar{i}_h)_{avg}$ и $(i_r/\bar{i}_r)_{avg}$ и их зависимость от r_x/R_1 (макрораспределение). В условиях первичного распределения тока макрораспределение для дискового электрода радиуса R_1 , расположенного «заподлицо» с поверхностью изолятора, имеет вид [23]:

$$i_{(r_x)}/i_{avg} = 0,5(1 - r_x^2/R_1^2)^{-1/2}. \quad (1)$$

Вследствие конструктивных особенностей использованного в настоящем исследовании ВДЭ – электрод с изоляцией поджимался к токоподводу специальной гайкой из изолятора (рис. 3), на реальное распределение тока оказывала влияние высота изолирующего «буртика» a (см. рис. 3). В этом случае ВДЭ становился «утопленным».

ЭХМО при спреерном обтекании проводилась при плотностях тока $i_{avg}^0 = (0,5 - 20)$ А/см² или в интервале безразмерных скоростей микрообработки $i_{avg}^0/i_l = 0,05 - 2,0$ при различных величинах плотностей пропущенного заряда от 167 до 583 Кл/см² (видимой поверхности). ЭХМО в условиях хаотического перемешивания осуществлялось при $i_{avg}^0 = 1,0 - 10,5$ А/см² ($i_{avg}^0/i_l = 0,2 - 1,9$) и $Q = 210$ Кл/см².

Микрораспределение тока – распределение скоростей растворения в полости – определялось как зависимость фактора травления EF от скорости микрообработки i_{avg}^0/i_l , глубины травления h (пропорциональной величине пропущенного заряда) и геометрии r_x/R_1 . Величины EF определялись как

$$EF = \frac{h}{U}, \quad (2)$$

где h – глубина травления, U – подтравливание под изоляцией.

Результаты и их обсуждение

Расчет предельных токов диффузии анодного растворения малоуглеродистой стали в кислом хлоридном растворе. Экспериментальные результаты по изучению анодного растворения ВДЭ из железа [24] и никеля [25] в нейтральных и кислых растворах NaCl различной концентрации показали: наличие предельных токов анодного растворения, контролируемого скоростью ионного массопереноса i_l , пропорциональных $\sqrt{\omega}$; величины i_l зависят только от концентрации NaCl (линейное падение при увеличении C_{Cl^-}) и не зависят от кислотности раствора; при одинаковых значениях $\sqrt{\omega}$ зависимость i_l от C_{Cl^-} одна и та же для Fe и для Ni.

Учитывая сказанное, можно принять, что аналогичная зависимость будет иметь место и для малоуглеродистой стали в хлоридном растворе при pH = 1. Тогда очевидно, что в случае ВДЭ из стали, растворяющейся в 1М NaCl при pH = 1 i_l стали будет таким же, как в [24]:

$i_l/\sqrt{\omega} = 0,44 \frac{Ac^{1/2}}{cm^2}$, то есть при $\sqrt{\omega} = 10 \text{ с}^{-1/2}$ $i_l = 4,4 \text{ А/см}^2$ (табл. 1).

Специальными измерениями показано, что эффектами, связанными с макроскопической неоднородностью (дополнительные диффузионные потоки, обусловленные макроскопической неоднородностью, так называемый «краевой эффект», подробнее см. [17]) можно пренебречь при $\sqrt{\omega} \geq 7 \text{ с}^{-1/2}$, то есть в условиях описываемых экспериментов при $\sqrt{\omega} = 10 \text{ с}^{-1/2}$, $i_l = 4,4 \text{ А/см}^2$ и в условиях частичной фоторезистивной изоляции ВДЭ.

Критерияльное уравнение, описывающее скорость массопереноса на ВДЭ имеет вид [16]:

$$Sh_d = 0,62 Re_d^{1/2} Sc^{1/3}, \quad (3)$$

где $Sh_d = \frac{K_d r}{D}$ – критерий Шервуда (K_d – коэффициент массопереноса, r – радиус ВДЭ, D – коэффициент диффузии), $Re_d = \frac{\omega r^2}{\nu}$ – критерий Рейнольдса (ν – кинематическая вязкость), $Sc = \frac{\nu}{D}$ –

критерий Шмидта. Величина i_l определяет скорость массопереноса: $K = \frac{i_l}{nFC_0}$ (n – число перенесенных электронов в электрохимической реакции, F – константа Фарадея, C_0 – объемная концентрация диффундирующих частиц).

Аналогичное выражение для скорости ионного массопереноса при спреерном обтекании неподвижного дискового электрода имеет вид [19]:

$$Sh_s = 1,12 Re_s^{1/2} Sc^{1/3} (h'/d')^{-0,055}, \quad (4)$$

где $Sh_s = \frac{K_s d'}{D}$ (d' – внешний диаметр спреера), $Re_s = \frac{d' \bar{V}}{\nu}$ (\bar{V} – средняя линейная скорость истечения из спреера), h' – расстояние от конца спреера до поверхности (электрода). Согласно [19] зависимость (4) справедлива при турбулентном режиме течения при условиях: $4 \cdot 10^3 < Re < 16 \cdot 10^3$; которые соответствуют условиям проведенных экспериментов (критерий Re_s при расходе 1,2 л/мин был равен $5,5 \cdot 10^3$).

Из (3) и (4) получаем:

$$\frac{Sh_s}{Sh_d} = 1,81 \left(\frac{Re_s}{Re_d} \right)^{1/2} \left(\frac{h'}{d'} \right)^{-0,055}, \quad (5)$$

откуда следует

$$\frac{K_s^b}{K_d^{\sqrt{\omega}=10 \text{ с}^{-1/2}}} = 1,2^{n/мин} = 2,26 \quad (6)$$

(при $b = 1,2 \text{ л/мин}$, $\bar{V} = 84 \text{ см/с}$). Очевидно, что i_l для спреерного обтекания равна 10 А/см^2 (см. табл. 1).

Для ячейки с хаотическим объемным перемешиванием (неподвижный электрод в условиях локальной изотропной турбулентности) [22]:

$$Sh_m = 0,60 Re_m^{0,58} Sc^{0,26}, \quad (7)$$

где в качестве характерного линейного размера использован радиус электрода. Тогда

$$\frac{Sh_m}{Sh_d} = 0,968 Re^{0,08} Sc^{-0,07} \quad (8)$$

При скорости вращения 600 об/мин $Re_m = 250$ и $Sh_m/Sh_d = 0,93$ при Sc порядка 10^3 .

Однако экспериментально показано [22], что при относительно малых Re и малых размерах электродной поверхности наблюдается более высокая скорость массопереноса (видимо, сказывается влияние «краевого эффекта» и наличие дополнительных диффузионных потоков в радиальном

направлении; подробнее см. [17]). В этом случае (см. верхнюю кривую на рис. 2 из [22]) $Sh'_m/Sh_d = 1,7 \cdot 0,93$, (где 1,7 – коэффициент, учитывающий наличие дополнительного диффузионного потока по [22], соответствующий ему критерий Шервуда – Sh'_m). Тогда, учитывая разницу в скоростях вращения (600 и 1000 об/мин для ВДЭ), получаем $(i_l^m)_{n=600 \text{ об/мин}} = 5,4 \text{ А/см}^2$ (см. табл. 1).

Локализация при растворении ВДЭ. Имеется несколько принципиальных отличий гидродинамики и электрохимических параметров ВДЭ от двух других электродных систем. Первое заключается в том, что в условиях ВДЭ режим течения – ламинарный. Второе отличие состоит в том, что в условиях первичного распределения тока поверхность ВДЭ существенно «неравнодоступна». При отсутствии изоляции ($a = 0$, рис. 3) плотность тока в центре диска составляет половину от средней плотности тока по всей поверхности для первичного распределения [23] (уравнение (1)). В [23] настоящей работе использован ВДЭ, «частично утопленный» в изоляции [26, 27], для которого распределение тока более равномерно (кривая 1 рис. 4, [26]).

Экспериментальное исследование макрораспределения тока (на основе распределения скоростей растворения в нормальном направлении $(i_h/i_h)_{avg}$ и в области подтравливания $(i_r/i_r)_{avg}$ – линии 4 и 5 на рис. 4 соответствуют распределению плотностей тока подтравливания в ширину d и длину l (рис. 1)) показало, что макрораспределение травления близко к задаваемому первичным распределением. При этом следует отметить, что распределение плотностей тока травления в области подтравливания более равномерно, чем при растворении в нормальном направлении (рис. 4); а распределение скоростей растворения в нормальном направлении близко к определяемому первичным распределением (рис. 4). Экспериментальные данные лежат несколько выше расчетных (рис. 4), что видимо, обусловлено, особенностями расчета \bar{i}_h ; при увеличении \bar{i}_h (например, при использовании в качестве \bar{i}_h значения, равного расчетному среднему для первичного распределения тока, то есть $\bar{i}_h = (i_h)_{r_x/R_1=0,75}$) экспериментальные точки практически совпадают с расчетными для первичного распределения.

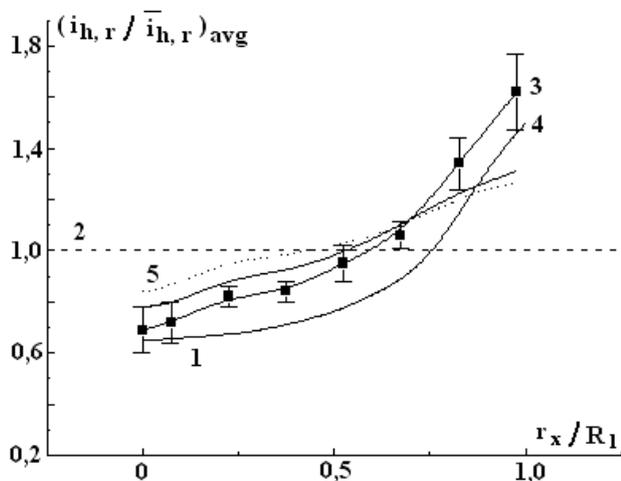


Рис. 4. Макрораспределение плотности тока на макроскопически однородном ВДЭ при первичном (1 – «утопленный») и третичном (однородном) (2) распределении тока и экспериментальное макрораспределение плотностей тока (3 – $(i_h/i_h)_{avg}$; 4, 5 – $(i_r/i_r)_{avg}$) на поверхности макроскопически неоднородного ВДЭ ($\sqrt{\omega} = 10,2 \text{ с}^{-1/2}$) из малоуглеродистой стали при $i_{avg}^0/i_l = 0,2 - 1,1$ и $R_1 = 12 \text{ мм}$.

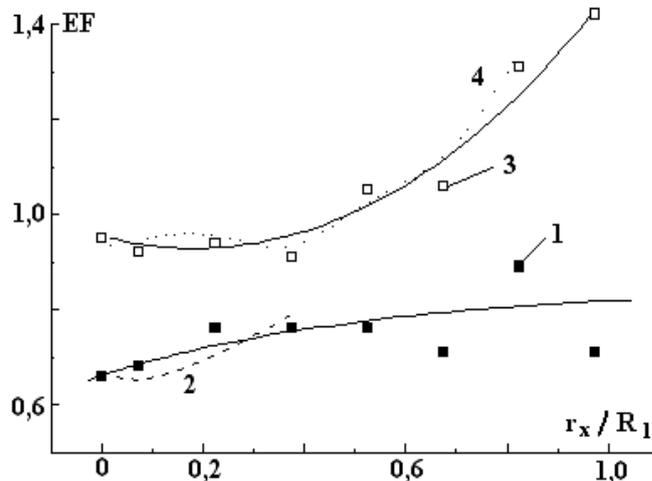


Рис. 5. Зависимость EF ($EF^d - 1, 3$; $EF^l - 2, 4$) от расстояния от центра диска и плотности тока при растворении ВДЭ из малоуглеродистой стали в 1М NaCl pH = 1,0 ($R_1 = 12 \text{ мм}$, $Q = 333 \text{ Кл/см}^2$): 1, 2 – $i_{avg}^0/i_l = 0,2$; 3, 4 – $i_{avg}^0/i_l = 1,1$.

Неравномерность макрораспределения приводит к различным показателям локализации (как по радиусу ВДЭ, так и при изменении средней скорости растворения (рис. 5)).

Увеличение локализации наблюдается при увеличении как средней i_{avg}^0/i_l , так и локальной плотности тока (рис. 5). Вместе с тем значения EF очень низкие. При $i_{avg}^0/i_l = 0,2$ скорость растворения в нормальном направлении ниже скорости подтравливания. Если использовать в качестве «эталонных» для первичного распределения тока (по данным [4 – 6, 8, 9] значения $EF \approx 1,3 – 1,6$ для различной геометрии), то в случае ВДЭ они не наблюдаются даже в самых благоприятных условиях (высокие плотности тока и величины пропущенного заряда (рис. 5, 6)).

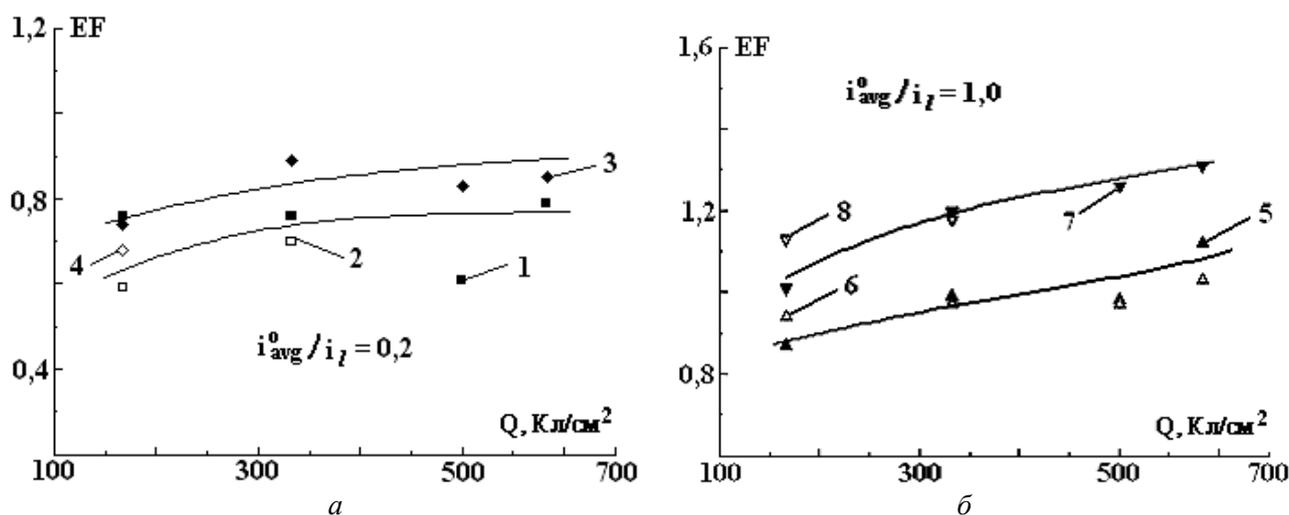


Рис. 6. Зависимость EF ($EF^d - 1, 3, 5, 7$; $EF^l - 2, 4, 6, 8$) от плотности пропущенного заряда при растворении ВДЭ из малоуглеродистой стали в 1М NaCl, pH = 1,0 ($R_1 = 12$ мм) при $r_x/R_1 = 0,225$ (1, 2, 5, 6); 0,825 (3, 4, 7, 8): а) – $i_{avg}^0/i_l = 0,2$; б) – $i_{avg}^0/i_l = 1,0$.

Одна из специфических особенностей настоящего исследования состояла в том, что плотность активных участков поверхности относительно невысокая (~ 1 отв/мм²) вследствие больших размеров растворяющихся участков. В [28] для более высокой плотности активных участков (~ 17 отв/мм²) показано, что при $i_{avg}^0/i_l \sim 1 – 1,5$ наблюдаемые в условиях ВДЭ значения EF превышали расчетные для первичного распределения тока. Однако локализация в отличие от результатов, описанных в настоящей работе, уменьшалась при увеличении Q (нами наблюдается рост EF при увеличении Q , а следовательно, и глубин обработки (рис. 6). Кроме того, значения EF в самых жестких условиях не превышали $\sim 2,5$ (при увеличении h значения EF снижались до $\sim 1,5$ [28]).

Очевидно, что в случае использования ВДЭ максимальные значения EF наблюдаются при $i_{avg}^0/i_l \sim 1$, то есть при достижении анодных предельных токов (рис. 7,а, данные по EF получены при r_x/R_1 , соответствующих средней скорости растворения по поверхности диска). Однако вследствие специфических особенностей гидродинамики ВДЭ (видимо, связанных с ламинарным режимом течения), даже в этих условиях достигаются низкие показатели локализации травления, при которых скорость подтравливания превышает скорость травления в нормальном направлении. Аналогичные эффекты наблюдались в [13] для иных гидродинамических условий.

Электрохимическая микрообработка при использовании спреера. На рис. 7,а представлены зависимости EF от средней скорости обработки при спреерном обтекании турбулентным потоком электролита. Значения EF^d и EF^l соответствуют показателям травления, рассчитанным по (2) с использованием (как и в случае ВДЭ) подтравливания в направлениях d и l соответственно (рис. 1).

Сравнение с результатами, полученными для ВДЭ, показывает, что максимальная локализация наблюдается при $i_{avg}^0/i_l \sim 1$ и в тех и других гидродинамических условиях; локализация при спреерной обработке существенно выше, чем в условиях ВДЭ; при спреерном обтекании и контроле скорости реакции скоростью ионного массопереноса наблюдаемая локализация обработки значи-

тельно выше, чем задаваемая первичным распределением тока ($EF \sim 3$) (рис. 7,а). Увеличение глубины обработки (величин пропущенного заряда) лишь незначительно снижает показатели локализации (рис. 8). При низких скоростях обработки EF не изменяется с глубиной травления, находясь в пределах значений ~ 1 , что свидетельствует о контроле процесса локализации в основном первичным распределением тока (рис. 8).

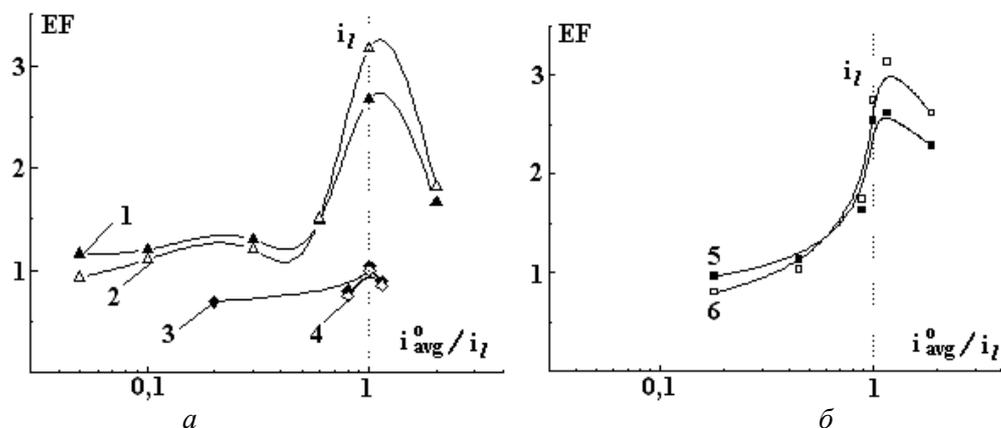


Рис. 7. Зависимость EF ($EF^d - 1, 3, 5$; $EF^l - 2, 4, 6$) от плотности тока и гидродинамики системы при растворении образцов из малоуглеродистой стали в $1M NaCl$, $pH = 1,0$ при $Q = 210 \text{ Кл/см}^2$: 1, 2 – при спреерном обтекании; 3, 4 – при ВДЭ ($R_l = 12 \text{ мм}$); 5, 6 – при хаотическом объемном перемешивании.

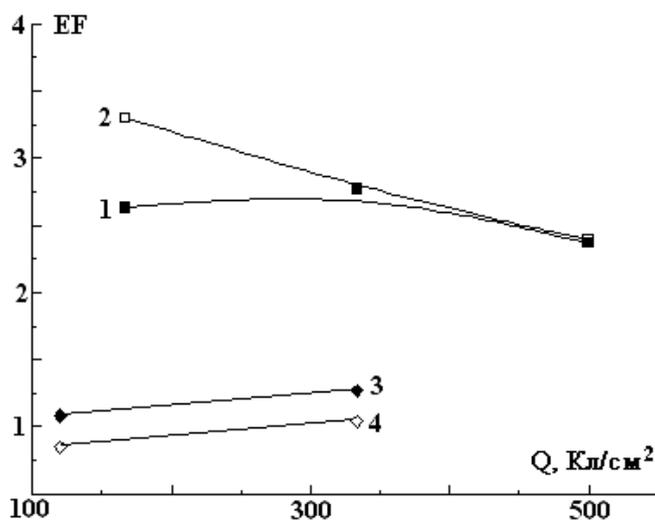


Рис. 8. Зависимость EF ($EF^d - 1, 3$; $EF^l - 2, 4$) от плотности пропущенного заряда при растворении образцов из малоуглеродистой стали в $1M NaCl$, $pH = 1,0$ в условиях спреерного обтекания при $i_{avg}^0 / i_l = 1,0$ (1, 2); $i_{avg}^0 / i_l = 0,05$ (3, 4).

Локализация микрообработки в ячейке с хаотическим объемным перемешиванием электролита. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 7,б, свидетельствуют, что и в этом случае максимальная локализация достигается при значениях плотностей тока, близких к анодной предельной, то есть при $i_{avg}^0 / i_l \sim 1$. Следует, однако, отметить, что в данном случае максимум EF наблюдается при несколько большей плотности тока по сравнению с рассчитанной. Средняя плотность тока, при которой наблюдалось максимальное значение EF ($6,5 \text{ А/см}^2$), на 20% выше расчетной ($5,4 \text{ А/см}^2$). Однако, учитывая оценочный характер расчета скорости массопереноса в этих гидродинамических условиях (подробнее см. [22]), а также тот факт, что в этой области плотностей тока значения EF близки (рис. 7,б), ранее сделанный вывод может быть распространен и на данные гидродинамические условия.

Результаты, представленные на рис. 7 (для спреерного обтекания и для ячейки с хаотическим перемешиванием), получены для одной и той же геометрии маски (рис. 1,а); при равных величинах пропущенного заряда и для них характерны одни и те же особенности. Величины EF в областях

низких и высоких скоростей обработки практически равны для различных гидродинамических условий. Значения $EF^d > EF^l$ при низких скоростях травления, а при высоких $EF^d < EF^l$ (рис. 7).

Учитывая особенности использованной геометрии ($k \ll m$ (рис. 1,а)), именно показатели EF^l являются критическими при микрообработке. И именно EF^l являются максимальными в условиях турбулентного режима течения при контроле скорости реакции скоростью ионного массопереноса.

Очевидно, что контроль скорости электрохимической реакции скоростью ионного массопереноса является необходимым, но не достаточным условием повышенной локализации микрообработки при наличии масок. Для высокой локализации необходимы и соответствующие гидродинамические условия (реализуемые, в частности, в двух из трех использованных электродных систем).

Видимо, необходимым и достаточным условием является наличие замкнутых турбулентных вихрей в области подтравливания [10 – 12], которые затрудняют вынос из нее продуктов растворения. Вследствие этого наблюдается перераспределение плотностей тока растворения в сторону увеличения травления в нормальном направлении. Именно в этих условиях целесообразно применение импульсных методов анодно-катодной обработки, обеспечивающих еще большее повышение локализации [15].

Заключение

Исследование влияния различных в гидродинамическом отношении электродных систем на показатели локализации электрохимической микрообработки при наличии тонкой фоторезистивной маски (макроскопически неоднородный вращающийся дисковый электрод, спреерное обтекание, электрод в ячейке с хаотическим перемешиванием электролита) показали, что во всех трех случаях максимальная локализация травления для данных гидродинамических условий достигается при контроле скорости растворения скоростью ионного массопереноса (при достижении анодных предельных токов).

Сравнение различных гидродинамических условий показало, что только при турбулентном обтекании и наличии в области подтравливания замкнутых турбулентных вихрей (спреерное обтекание турбулентным потоком, локальная изотропная турбулентность в ячейке с хаотическим перемешиванием электролита), контроль скорости электрохимической реакции скоростью ионного массопереноса обеспечивает повышение локализации по сравнению с определяемой геометрией маски (первичным распределением тока).

На примере вращающегося дискового электрода установлено, что независимо от вида микрораспределения скоростей растворения в полости (первичное распределение, распределение скоростей ионного массопереноса) макрораспределение описывается законами первичного распределения, что позволяет распространить выводы, сделанные ранее в [28], на процессы, протекающие при электрохимической микрообработке с более низкой плотностью активной поверхности по сравнению с описанными в [28].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Datta M., Romankiw L.T.* Application of Chemical and Electrochemical Micromachining in the Electronics Industry // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. N 6. P. 285C.
2. *Datta M.* Microfabrication by Electrochemical Metal Removing // IBM Journal of Research and Development. 1998. V. 42. N 5.
3. *West A.C., Matlosz M., Landolt D.* Normalized and Average Current Distributions on Unevenly Spaced Patterns // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. N 3. P. 728.
4. *West A.C., Madore Ch., Matlosz M., Landolt D.* Shape Changes during Through-Mask Electrochemical Micromachining of Thin Metal Films // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. N 2. P. 499.
5. *Kwon G.-J., Sun H.-Y., Sohn H.-J.* Wall Profile Developments in Through-Mask Electrochemical Micromachining of Invar Alloy Films // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. N 9. P. 3016.
6. *Shenoy R.V., Datta M., Romankiw L.T.* Investigation of Island Formation during Through-Mask Electrochemical Micromachining // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N 7. P. 2305.
7. *Shenoy R.V., Datta M.* Effects of Mask Wall Angle on Shape Evolution during Through-Mask Electrochemical Micromachining // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N 2. P. 544.
8. *Дикусар А.И., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П.* Моделирование эволюции формы полости в тонком слое металла при ЭХМО частично изолированной анодной поверхности // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 6. С. 724.
9. *Дикусар А.И., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П.* Экспериментальное исследование эволюции формы полости в тонком слое меди при ЭХМО частично изолированной анодной поверхности в нитратных

- растворах // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 6. С. 730.
10. *Alkire R., Deligianni H.* The Role of Mass Transport on Anisotropic Electrochemical Pattern Etching // *J. Electrochem. Soc.* 1988. V. 135. N 5. P. 1093.
 11. *Alkire R., Deligianni H., Ju J.-B.* Effect of Fluid Flow on Convective Transport in Small Cavities // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. N 3. P. 818.
 12. *Georgiadou M., Mohr R., Alkire R.C.* Local Mass-Transport in Two-Dimensional Cavities in Laminar Shear Flow // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. N 8. P. 3021.
 13. *Дукусар А.И., Мустяцэ А.Н.* Электрохимическое формообразование в условиях частичной изоляции анодной поверхности. Скорость растворения в области границы с изоляцией // *Электрохимия.* 1994. Т. 30. № 4. С. 483.
 14. *Papapanayioto U., Deligianni H., Alkire R.C.* Effect of Benzotriazole on the Anisotropic Electrolytic Etching of Copper // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. N 9. P. 3016.
 15. *Редкозубова О.О., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П., Дукусар А.И.* Локализация растворения при больших толщинах изолирующих масок в условиях электрохимической микрообработки меди в нитратных растворах // *Электронная обработка материалов,* 1999. № 5. С. 4–19.
 16. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М., 1972.
 17. *Филиновский В.Ю.* Предельный диффузионный ток на макроскопически неоднородный электрод // *Итоги науки и техники. Электрохимия.* М., 1989. Т. 29. С. 3.
 18. *Давыдов А.Д.* Высокоскоростное катодное и анодное электрохимическое формообразование // *Итоги науки и техники. Электрохимия.* М., 1989. Т. 29. С.38.
 19. *Chin D.-T., Chandran R.R.* Mass Transfer to an Impinging Jet Electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1981. V. 128. N 9. P. 1904.
 20. *Графов Б.М., Мартемьянов С.А., Некрасов Л.Н.* Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах. М., 1990.
 21. *Бардин М.Б., Дукусар А.И., Кишиневский М.Х.* Исследование массопереноса при турбулентном режиме течения к стационарному дисковому электроду в сосуде с механическим перемешиванием // *Электрохимия.* 1970. Т. 6. № 2. С. 212.
 22. *Дукусар А.И., Мустяцэ А.Н., Ющенко С.П.* Термокинетическая неустойчивость поверхностных покрывающих слоев при высокоскоростном анодном растворении, контролируемом ионным массопереносом // *Электрохимия.* 1997. Т. 33. № 2. С. 163.
 23. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы. М., 1977.
 24. *Кио Н.С., Landolt D.* Rotating Disk Electrode Study of Anodic Dissolution of Iron in Concentrated Chloride Media // *Electrochim. Acta.* 1975. V. 20. N 5. P. 393.
 25. *Давыдов А.Д., Кабанов Б.Н., Кащеев В.Д., Мирзоев Р.А., Ненашев В.А.* Анодное растворение никеля в перемешиваемых растворах хлоридов применительно к размерной электрохимической обработке // *Физика и химия обработки материалов.* 1972. № 4. С. 139.
 26. *West A.C., Newman J.* Current Distributions on Recessed Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. N 6. P. 1620.
 27. *Dinan T.E., Matlosz M., Landolt D.* Experimental Investigation of the Current Distribution on a Recessed Rotating Disk Electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. N 10. P. 2947.
 28. *Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П., Криксунов Л.Б., Харрис Д.* Микро- и макрораспределение тока и скоростей анодного растворения в условиях электрохимической микрообработки при наличии искусственной изоляции (масок) // *Современная электротехнология в машиностроении. Сб. трудов международной научно-технической конференции.* Тула, 2002. С. 94.

Поступила 05.08.2002

Summary

On a basis of results obtained from experimental investigation of distribution of local rates during electrochemical micromachining in presence of photoresist masks under various hydrodynamic conditions (macroscopically non-uniform rotating disk electrode, sprayer, electrode in the cell with chaotic electrolyte mixing) we demonstrated in all three cases under these hydrodynamic conditions maximum localization is reached when the rate of ionic mass-transfer controls the rate of dissolution (when anodic limiting current are achieved). In presence of closed turbulent vortices in the area of undercutting and turbulent flowing round the etch localization increases in comparison with localization provided by geometric parameters of mask (primary current distribution). These conditions (the control of electrochemical reaction by the rate of ionic mass-transfer, the presence of closed turbulent vortices in the area of undercutting) are necessary to develop methods to increase localization by pulse anodic-cathodic machining.