电镀模块

简介

5.6

COMSOL

电镀模块简介

© 1998–2018 COMSOL 版权所有

受 cn.comsol.com/patents 中列出的专利以及美国专利 7,519,518、 7,596,474、 7,623,991、 8,457,932、 8,954,302、 9,098,106、 9,146,652、 9,323,503、 9,372,673 及 9,454,625 的保护。专利申请中。

本文档和本文所述的程序根据 COMSOL 软件许可协议 (cn.comsol.com/comsol-license-agreement) 提供，且仅能按照许可协议的条款进行使用或复制。

COMSOL、COMSOL 徽标、COMSOL Multiphysics、COMSOL Desktop、COMSOL Server 和 LiveLink 为 COMSOL AB 公司的注册商标或商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产，COMSOL AB 公司及其子公司和产品不与上述商标所有者相关联，亦不由其担保、赞助或支持。相关商标所有者的列表请参见 cn.comsol.com/trademarks。

版本：COMSOL 5.5

联系信息

请访问 “联系 COMSOL” 页面 cn.comsol.com/contact，以提交一般查询、联系技术支持或搜索我们的联系地址及电话号码。您还可以访问全球销售办事处页面 cn.comsol.com/contact/offices，以获取地址和联系信息。

如需联系技术支持，可以访问 COMSOL Access 页面并填写在线申请表，位于：cn.comsol.com/support/case。 其他有用的链接还包括：

- 技术支持中心：cn.comsol.com/support
- 产品下载：cn.comsol.com/product-download
- 产品更新：cn.comsol.com/support/updates
- COMSOL 博客：cn.comsol.com/blogs
- 用户论坛：cn.comsol.com/community
- 活动：cn.comsol.com/events
- COMSOL 视频中心：cn.comsol.com/video
- 技术支持知识库：cn.comsol.com/support/knowledgebase

文档编号：CM022502

目录

简介 5
电镀模块的物理场接口 6
根据空间维度和研究类型排列的物理场接口 10
教学案例-装饰镀层 14
模型定义 14
结果 16
定义第二个电极表面和电极反应节点 24
教学案例-沟槽中镀铜 30
模型定义 30
结果和讨论 33
参考文献 34

简介

建模和仿真是一种了解、优化和控制电镀过程的经济有效的方式。

电镀模块能够用来研究各种不同参数对电镀槽或者镀层厚度和成分的影响，其中能够研究的重要参数包括：

- 电镀槽几何结构
- 电解质成分和混合
- 电极动力学
- 工作电位以及平均电流密度
- 温度

一个典型的仿真可以得到电镀槽和电极表面的电流分布，根据法拉第定律和沉积材料的性质，能够得到沉积层的厚度和组成。电镀模块不仅能够模拟沉积厚度相对于电极间隙而言可以忽略的情况，还可以使用移动边界模拟电极的生长和溶解。

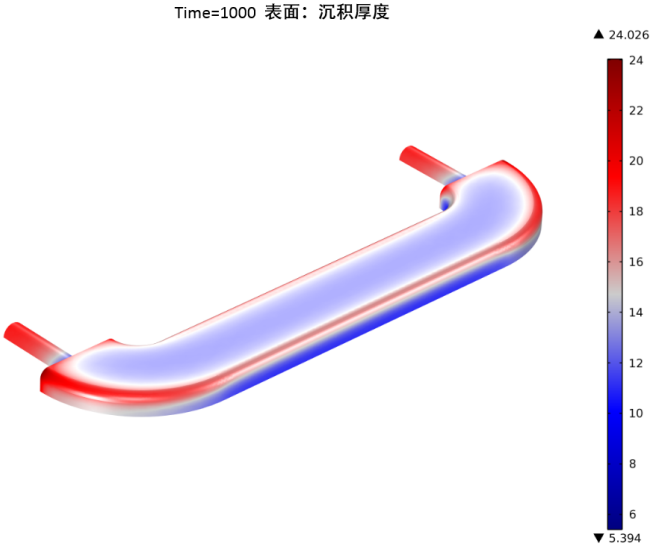


图 1: 使用二次电流分布接口模拟家具饰件电镀模型，图中所示为装饰镀层的厚度分布。

电镀模块的主要应用包括：

- 电子电气应用中的镀铜
- 对零件进行腐蚀防护、抗磨损防护应用中的金属电镀
- 金属和塑料制品的装饰性电镀
- 薄层或者复杂结构零件的电铸
- 金属电解冶金

下一节将介绍电镀模块的接口，并且对它们的功能做概括性的介绍。还会给出各个物理场接口适用的空间维度和预设研究类型的列表。

在本简介中包括了两个教学案例。第一个案例为二次电流分布模型 （这里的二次指我们分析欧姆降和活化过电位，但忽略质量传递效应），仿真中镀层的厚度可以忽略不计，所以使用固定几何。您可以查阅教学案例 - 装饰镀层来学习本案例。

第二个案例是一个完整的三次电流密度分布案例 （这里的三次指我们分析欧姆降、活化电位和质量传递），考虑了阳极和阴极表面的形状变化，所以使用了移动边界。您可以查阅教学案例 - 沟槽中镀铜来学习本案例。

电镀模块的物理场接口

电镀模块具有多个物理场接口，它们分别描述了电镀槽中的电解质以及电极的不同现象。案例库模型示范了这些物理场接口的使用，它们一般基于电流，电

荷，化学物质以及能量等守恒。图 2 显示了电镀模块中可以使用的物理场接口，如模型向导所示。

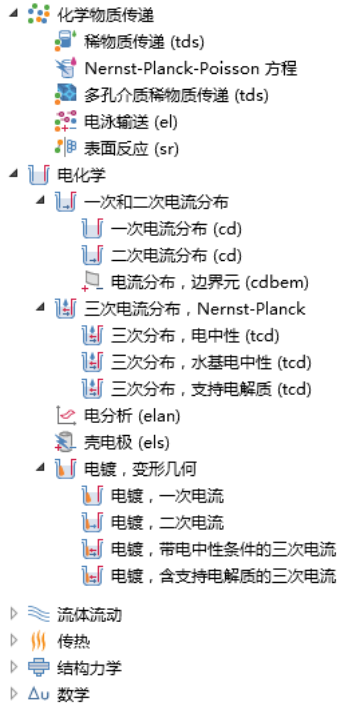


图 2: 模型向导中显示的电镀模块的三维组件物理场接口。

电流分布接口

电化学接口包括**一次电流分布**（），**二次电流分布**（），以及**三次电流分布，Nernst Planck**（）接口。这些都是基本接口，可以用于模拟大多数的电化学电池。

这些接口的功能包括模拟电解质中的电流分布、电极表面的沉积或者溶解以及厚度变化。但是，如果沉积层厚度与电极的几何在同一个量级（或者小一个量级），那么应该选择**电镀，变形几何**（）接口中的任一个。下一节将描述这些接口。

一次电流分布（）接口假设电解质完美混合并且忽略电荷转移反应中的活化损耗，所以只适用于电极动力学较快的情形，此时活化损耗相比于欧姆损耗要

小得多。电解质完美混合的假设意味着电解质的电导率不会受到电流大小的影响。

在**二次电流分布**接口 ( )，还分析电化学反应中的活化过电位。

一次和二次电流分布接口可以与**化学物质传递**接口 （下文中会介绍）相结合使用，用来模拟电极中的活性物质或者电极表面吸收物质的动力学效应。

电流分布，边界元 ( ) 接口可用于根据边 （梁或线）和表面单元求解几何的一次和二次电流分布问题。该接口使用边界元法 (BEM) 公式来求解恒定电导率的电解质中的电荷传递方程。其中，电极在边界上指定，或指定为具有给定半径的围绕边的管。通常可以使用该接口来减少大型几何的网格划分和求解时间，其中，几何的重要组成部分可以近似为沿边的管。

三次电流分布，Nernst-Planck 接口 ( ) 考虑了物质通过扩散、电迁移和对流进行的传递，所以可以描述电化学过程中电解质成分变化的影响。电化学反应的动力学表达式中同时考虑了活化和浓度过电位的影响。

电镀，变形几何接口

电镀，变形几何 ( ) 接口耦合了一次，二次和三次电流分布接口以及变形几何接口，用于跟踪电极表面由于沉积或溶解反应导致的几何变化，图 3 为相关接口的示例。不过，当阴极表面的沉积层厚度相对于电池中的电流分布可以忽略时，也可以使用前面章节介绍到的通用电流分布接口来进行建模。

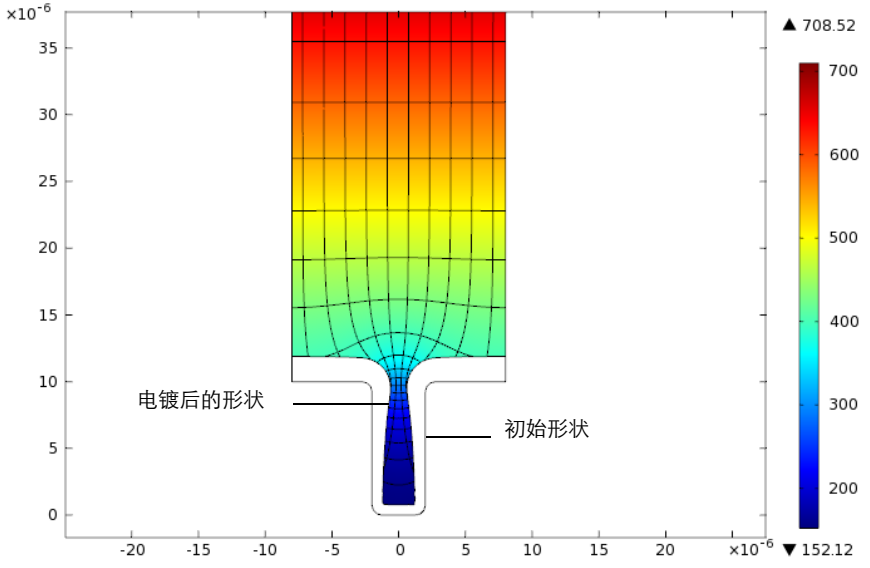


图 3: 沟槽中镀铜教学案例。黑色实线显示了阴极表面最初的形状，变形了的区域是电镀 10s 之后的表面形状。图中的颜色表示浓度。

壳电极接口

壳电极接口（ ）可以模拟边界切向方向上进行的电流传导。本物理场接口适用于模拟薄电极，其中可以忽略电极的法向电势变化。通过这种假设，可以使用建立在边界上的 PDE 代替在薄电极区域上的方程。采用这种方法，可以使问题的规模得以缩小，并且可以避免薄层区域潜在的网格各向异性问题。

电分析接口

电分析接口（ ）可以模拟电解质中稀物质的质量传递，使用扩散 - 对流方程求解电活性物质的浓度分布。本物理场接口适用于包含大量惰性 " 支持 " 电解质的电解质溶液，这样就可以忽略欧姆损耗。本接口还有一个专门的功能，可以模拟循环伏安分析方法。

化学物质传递接口

化学物质传递下的**反应**接口（ ）可以对电极表面物质的吸附和解吸问题进行建模。

化学物质传递分支中包含**稀物质传递**接口（）。通过与**二次电流分布**接口（）耦合，本物理场接口还能用于模拟具有支持电解质的体系。在这些体系中，假设形成电流的离子浓度是均匀分布的状态。

NERNST-PLANCK-POISSON 方程接口

Nernst-Planck-Poisson 方程（）接口可用于研究不能假定电中性的电化学双电层中电荷和离子的分布。使用此接口的一个必备条件是双电层，通常为数十纳米，在网格中完全求解。

化学物质传递分支中还有**多孔介质稀物质传递**接口（），它可以模拟饱和与变饱和多孔介质中液相，固相和气相之间的物质传递。它可以分析一种或多种物质在充满（饱和）或者部分填充（不饱和）固体多孔介质中空隙的流体中的传递现象。没有被液体填充的孔隙空间则包含有静止的气相。所以这个接口可以研究不同多孔介质类型的耦合问题。

电泳输送（）接口可用于研究弱酸、碱及两性电解质在水溶剂中的输送。该物理场接口通常用于模拟各种电泳模式，例如区带电泳、等速电泳、等电聚焦以及移动界面电泳，但也适用于涉及多个酸碱平衡的任何含水体系。

表面反应（）接口可用于模拟表面 （吸附）物质的反应和两侧运输。

其他物理场接口

流体流动物理场接口能够与上述电镀模块接口耦合，用于模拟电解池中的自然和强制对流。

传热接口中内置的焦耳热和其他电化学损耗的计算公式可以计算电池中的热平衡。

水平集接口可用于受拓扑变化影响的变形电极问题。

更多关于这些物理场接口的方程和假设的详细内容介绍，可以参考 *Electrodeposition Module User's Guide* 和 *COMSOL Multiphysics Reference Manual*。

根据空间维度和研究类型排列的物理场接口

下表列出了 COMSOL Multiphysics 基本许可证提供的物理场接口和特定于此模块的物理场接口。

物理场接口	图标	标记	空间维度	可用预设研究类型
化学物质传递				
表面反应		sr	所有维度	稳态 （仅包括三维，二维，二维轴对称模型）； 瞬态
稀物质传递		tds	所有维度	稳态； 瞬态
多孔介质稀物质传递		tds	所有维度	稳态； 瞬态
电泳输送		el	所有维度	稳态； 带初始化的稳态； 瞬态； 带初始化的瞬态
Nernst-Planck-Poisson 方程		tds+es	所有维度	稳态； 瞬态； 稳态源扫描； 小信号分析，频域
反应流				
层流，稀物质		—	三维； 二维； 二维轴对称	稳态； 瞬态
电化学				
一次电流分布 二次电流分布		cd	所有维度	稳态； 带初始化的稳态； 瞬态； 带初始化的瞬态；交流电阻，初始值； 交流稳态电阻； 交流瞬态电阻

物理场接口	图标	标记	空间维度	可用预设研究类型
三次电流分布，Nernst-Planck （电中性、水基电中性、支持电解质）		tcd	所有维度	稳态； 带初始化的稳态； 瞬态； 带初始化的瞬态；交流电阻，初始值； 交流稳态电阻； 交流瞬态电阻
电流分布，边界元		cdbem	所有维度	稳态； 带初始化的稳态； 瞬态； 带初始化的瞬态；交流电阻，初始值； 交流稳态电阻； 交流瞬态电阻
电分析		elan	所有维度	稳态； 瞬态； 交流阻抗，初始值； 交流稳态阻抗； 交流瞬态阻抗 循环伏安法
壳电极		els	三维； 二维； 二维轴对称	稳态； 瞬态
电镀，变形几何				
电镀，一次 电镀，二次		cd + dg	所有维度	稳态； 瞬态； 带初始化的瞬态； 交流阻抗，初始值； 交流稳态阻抗； 交流瞬态阻抗
电镀，三次 （电中性、支持电解质）		tcd + dg	所有维度	稳态； 带初始化的稳态； 瞬态； 带初始化的瞬态； 交流电阻初始值； 交流稳态阻抗； 交流瞬态阻抗

物理场接口	图标	标记	空间维度	可用预设研究类型
流体流动				
多孔介质和地下水流				
Brinkman 方程		br	三维； 二维； 二维轴对称	稳态； 瞬态
达西定律		dl	所有维度	稳态； 瞬态
自由和多孔介质流动		fp	三维； 二维； 二维轴对称	稳态； 瞬态
传热				
多孔介质传热		ht	所有维度	稳态； 瞬态
数学				
移动界面				
水平集		ls	所有维度	带相初始化的瞬态

教学案例 - 装饰镀层

本电镀模型利用二次电流分布接口建立，这个接口中自带了表征阴极和阳极上的金属沉积或溶解的完整 Butler-Volmer 动力学计算公式。同时在阴极上还有竞争析氢反应发生。在模型中计算了阴极上镀层的厚度以及电流效率。

模型定义

图 4 显示了模型的几何结构。其中阳极是一个溶解平板阳极，阴极是一个家具配件，通过金属镀层进行装饰。

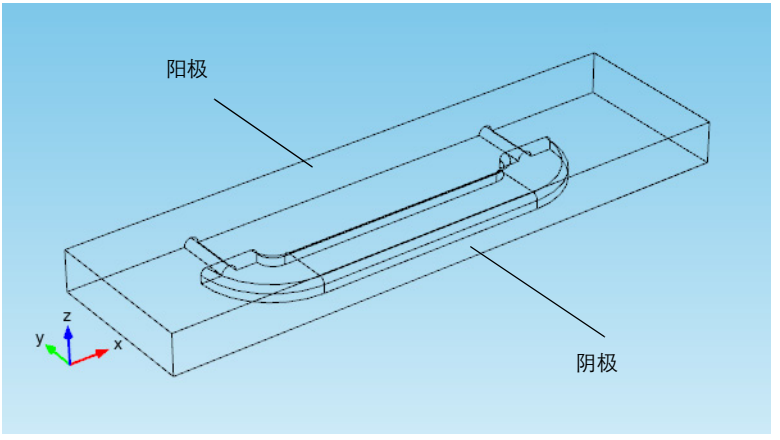


图 4: 模型的几何结构示意图。

相比于电解质的电导率而言，金属阳极和阴极的电导率非常高，因此我们可以假设在金属电极上的电势分布为常数。所以活化过电位的变化是由于电极表面上的电解质电位引起的。基于以上假设，模拟过程中可以将金属电极作为边界来处理。

开始教学案例之前，需要讨论一下在所有电流分布模型中都存在的一个难点。

过电位， η_m （下标 m 表示某一个电极反应），通过如下方程定义：

$$\eta_m = \phi_{s,0} - \phi_l - E_{eq,m} \tag{1}$$

其中$\phi_{s,0}$ 表示金属的电位，ϕ_l 表示电解质溶液的电位，$E_{eq,m}$ 表示在常用参考电位下，在电极表面上测量得到的金属电极和电解质之间的平衡电位。其中某一个电极的电位可作为基准，其他所有的电位都以此为参考进行测量（事实上，可以固定电池中任意位置的电位作为基准）。本案例中，选择金属阴极的电极电位为基准，并设置为 0V。这意味着金属阳极的电位就是电池电压。电解质的电位会浮动变化并做出调整，满足电流平衡，使得等量的电流从阴极流出，然后进入阳极。这进而确定阳极和阴极上的过电位。

电介质电荷传递

使用**电镀，二次电流**接口求解电解质电位，f_l(V)，假设体电中性：

$$\begin{aligned} \mathbf{i}_l &= -\sigma_l \nabla \phi_l \\ \nabla \cdot \mathbf{i}_l &= 0 \end{aligned} \tag{2}$$

其中的 $\mathbf{i}_l$ (A/m^2) 为电解质电流密度矢量，s_l (S/m) 为电解质电导率，并假设为常数。

除了阳极和阴极表面，其他边界都使用默认的绝缘边界条件：

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_l = 0 \tag{3}$$

其中 **n** 为法矢，指向域外方向。

在阳极和阴极上的主要电极电化学反应为镍的溶解／沉积反应，相关反应表达式为：

$$\mathrm{Ni}^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow \mathrm{Ni(s)} \tag{4}$$

使用 Butler-Volmer 方程模拟这个电镀过程中的电化学反应，可以根据下式计算局部电流密度：

$$i_{\mathrm{loc,\,Ni}} = i_{0,\,\mathrm{Ni}}\left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_{\mathrm{Ni}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_{\mathrm{Ni}}}{RT}\right)\right) \tag{5}$$

阴极边界表面的沉积速率和阳极边界表面的溶解速率，以法向速度 v (m/s) 表示，可以根据下式计算得到：

$$v = \frac{i_{\mathrm{loc,\,Ni}}}{nF}\frac{M}{\rho} \tag{6}$$

其中 M 是镍原子的平均摩尔质量 (59 g/mol)，ρ 为密度 (8900 kg/m^3)，n 为参加反应的电子数。需要注意的是，阳极表面处的局部电流密度为正，而在阴极表面处则为负。

在阳极处，电解质电流密度设置为镍电镀反应的局部电流密度：

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_l = i_{\mathrm{loc,\,Ni}} \tag{7}$$

在阴极处，再添加一个电极反应模拟次生析氢反应：

$$2\mathrm{H}^+ + 2e^- \Leftrightarrow \mathrm{H}_2 \tag{8}$$

使用阴极 Tafel 方程模拟阴极处的析氢反应动力学，相应的计算局部电流的表达式为：

$$i_{\mathrm{loc,\,H}} = -i_{0,\,\mathrm{H}} 10^{-\eta_{\mathrm{H}}/A_c} \tag{9}$$

析氢反应不会对镍的沉积产生影响，但是会对阴极表面的总电流密度产生影响。

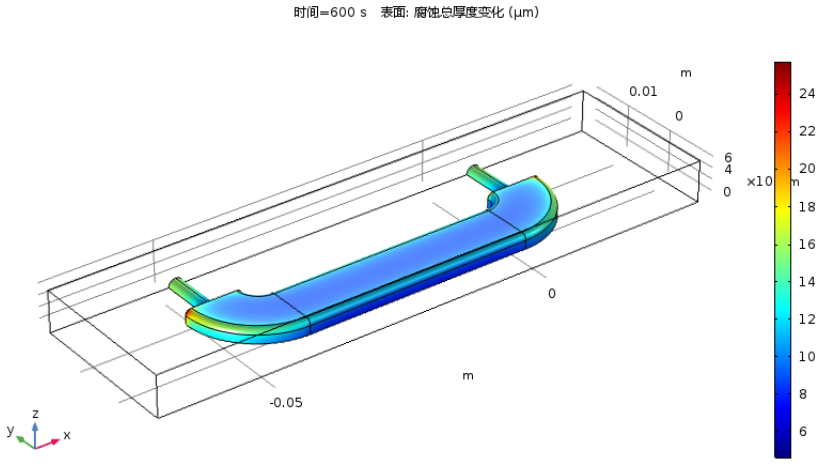
$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_l = i_{\mathrm{loc,\,Ni}} + i_{\mathrm{loc,\,H}} \tag{10}$$

使用瞬态求解器进行求解，模拟电镀时间为 600 s。

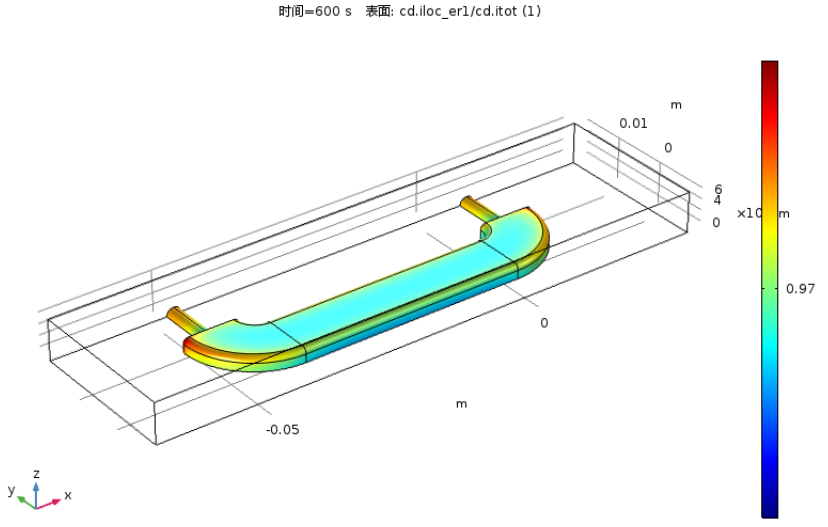
结果

下图显示了 600s 之后镀层的厚度分布。在不同位置处，镀层厚度的分布非常不均匀，其中较厚位置处的厚度相对于较薄处要大 5 倍以上。根据这个结果，我们需要改善电镀池的几何结构。另一个途径就是添加表面活性物质，常常被

称为整平剂，增大电极表面的动能损耗。这些矫正物质有助于维持均一的电流密度。



下面的第二幅图显示了阴极表面的局部电流密度。电镀效率通过镍沉积电流密度与总电流密度的比值计算得到，约为 97%。



模型向导

注意：这些操作说明基于 Windows 用户界面，但同样适用于 Linux 和 Mac，只是略有差别。

1 双击桌面上的 COMSOL 图标启动软件。软件打开之后，您可以选择使用模型向导创建一个新的 COMSOL 模型或者使用空模型手动创建。对于本教学案例，单击**模型向导**按钮。

   如果 COMSOL 已经打开，您可以通过选择**文件**菜单中的**新建**，然后单击**模型向导**。

   模型向导将指导您进行建模的最初几个步骤，下一个窗口就是选择模型的空间维度。

2 在**选择空间维度**窗口单击**三维**按钮。

3 在**选择物理场**树中，选择**电化学** > **一次和二次电流分布**，单击**二次电流分布 (cd)**。

4 单击**添加**，然后单击**研究** 按钮。

5 在**选择研究**树中，选择**预设研究** > **带初始化的瞬态** 。

6 单击**完成** 。

全局定义

从参数文件中载入用于模型的参数值。

参数

1 在**主屏幕**工具栏单击**参数** 并选择**参数 1** 。

注意：在 Linux 和 Mac 下，主屏幕工具栏是指 Desktop 顶部附近的一组特定控件。

2 在**设置**窗口中定位到**参数**栏。单击**从文件加载** 按钮。

3 浏览**案例库**文件夹 `applications\Electrodeposition_Module\Tutorials`。双击或单击**打开**载入文件 `decorative_plating_parameters.txt`。

注意：载入文件的确切位置与安装有关。比如，如果软件安装在您的硬盘驱动器上，文件位置可能就与如下路径类似：`C:\Program Files\COMSOL54\applications\`。

添加到参数表单中的参数如下图所示：

参数

名称	表达式	值	描述
Eeq_Ni	-0.26[V]	-0.26 V	Equilibrium potential, nickel reaction
Iavg	-5[A/dm^2]	-500 A/m²	Average cathode current density
kappa	10[S/m]	10 S/m	Electrolyte conductivity
M_Ni	59[g/mole]	0.059 kg/mol	Molar mass, nickel
rho_Ni	8900[kg/m^3]	8900 kg/m³	Density, nickel
i0_Ni	0.1[A/m^2]	0.1 A/m²	Exchange current density, nickel reaction
i0_H	2e-5[A/m^2]	2E-5 A/m²	Exchange current density, hydrogen reaction

几何 1

导入模型几何文件。

1 在**主屏幕**工具栏上单击**导入** 。

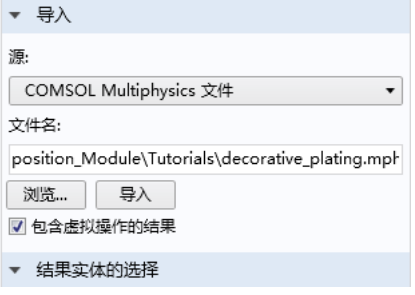
2 在**模型开发器**窗口的**组件 1**> **几何 1** 下单击**导入 1** 。

3 找到**导入**选项，单击**浏览**。

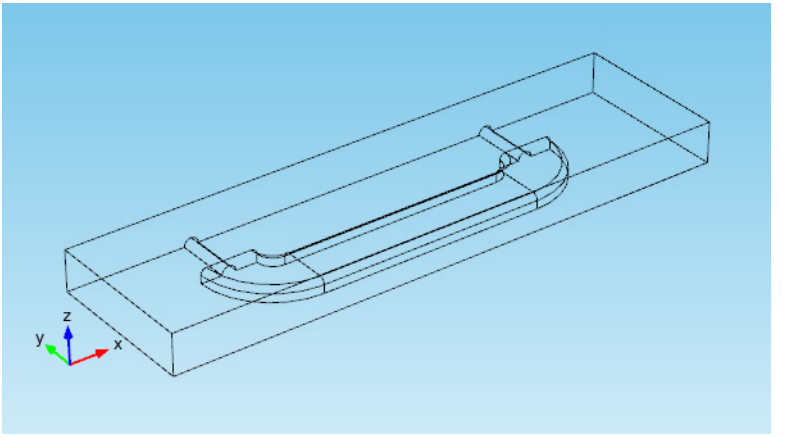
4 浏览**案例库**文件夹 `Electrodeposition_Module\Tutorials`，双击或单击**打开**载入文件 `decorative_plating.mphbin`。

注意：载入文件的确切位置与安装有关。如果软件安装在您的硬盘驱动器上，文件位置可能就与如下路径类似：`C:\Program Files\COMSOL54\applications\`。

5 单击**全部构建**按钮 。



几何结构显示在主工作窗口中。单击**图形**工具栏上的**线框渲染**按钮 显示长方体内部的几何结构，然后完成下一步。



定义 - 选择

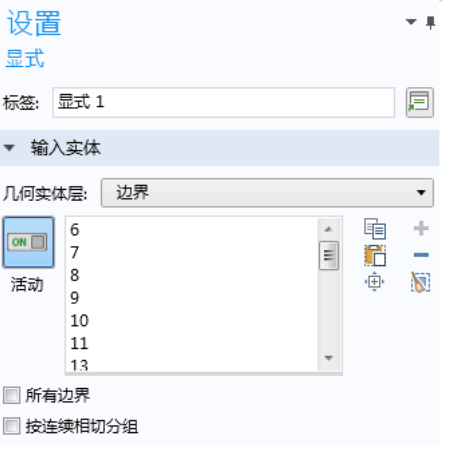
在模型中将多次选择表示阴极的边界，所以让我们来创建一个关于阴极的显式选择，用于设置物理场和进行后处理操作。

创建显式选择节点并重命名

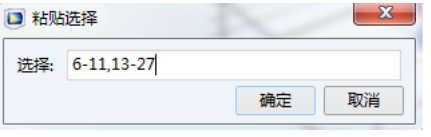
1 在**定义**工具栏上单击**显式** 。

2 在**模型开发器**窗口的**定义**下，单击**显式** 。

3 在**显式**设置窗口，找到**输入实体**栏。在**几何实体层次**列表中选择**边界**，并选中边界 6-11 以及 13-27。



注意：有很多种方法选择几何实体。当知道所要添加的几何实体，比如在本案例中，可以单击**粘贴选择**按钮 ，将相关信息输入到选择区域。所以这一步，就是单击**粘贴选择**按钮 ，然后在文本框输入 6–11，13–27。参见 *COMSOL Multiphysics Reference Manual* 中的 About Selecting Geometric Entities 一节，了解更多关于在图形窗口中选择几何实体的信息。



4 单击**显式 1** ，然后按 F2 键。

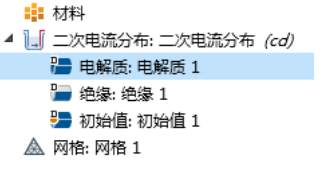
5 弹出对话框，在**重命名**文本框输入 `Cathode`，然后单击**确定**。

二次电流分布

接下来开始创建电流分布模型，我们从电解质的设置开始。

定义电解质节点

1 在**模型开发器**窗口展开**组件 1>二次电流分布**节点，然后单击**电解质 1** 。



节点左上角的 ‘**D**’ 代表它是默认的节点。

2 在**电解质**节点的设置窗口中，**电解质导电率** σ_l 列表，选择**用户定义**，在相应的文本框中输入 kappa。

定义电极表面和电极反应节点

现在定义阴极和阴极电极反应。面属性和化学反应计量系数，将决定与电极反应电流相关的镀层厚度生长速率的量级和生长方向。

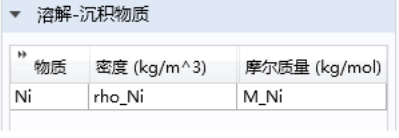
1 在**物理场**工具栏单击**边界**，然后选择**电极表面**。

2 在**模型开发器**窗口中的**二次电流分布**下单击**电极表面 1**。

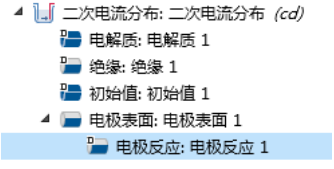
3 单击**粘贴选择**按钮，并输入 4。

4 在电极表面的**设置**窗口，单击展开**溶解 - 沉积物质**栏。

5 单击**添加**，在**物质**、**密度**和**摩尔质量**列中分别输入 Ni、 rho_Ni 和 M_Ni。选中**求解溶解 - 沉积物质浓度变量**。



6 展开**电极表面1**节点，单击**电极反应1**。



7 在**电极反应**设置窗口的**平衡电位**栏下，在**平衡电位** E_{eq} 文本框中输入 `Eeq_Ni`。

8 在**电极动力学**栏下的**动力学表达式类型**下拉菜单，选择 Butler-Volmer，在**交换电流密度** i_0 文本框中输入 `i0_Ni`。

9 在**化学计量系数**栏下：

- 在**参与电子数** n 文本框中输入 `2`。

平衡电位

平衡电位:

E_{eq} 用户定义

Eeq_Ni V

电极动力学

动力学表达式类型:

Butler-Volmer

交换电流密度:

i_0 i0_Ni A/m²

阳极传递系数:

α_a 0.5 1

阴极传递系数:

α_c 0.5 1

$$i_{loc} = i_0\left(exp\left(\frac{\alpha_a F\eta}{RT}\right) - exp\left(\frac{-\alpha_c F\eta}{RT}\right)\right)$$

极限电流密度

化学当量系数

参与电子数:

n 2 1

溶解-沉积物质的化学当量系数：

物质	化学当量系数 (1)
Ni	1

定义第二个电极表面和电极反应节点

复制阴极节点并创建阳极，增加析氢反应。

1 在**模型开发器**窗口，右键单击**组件 1(comp1)> 二次电流分布 (cd)> 电极表面 1** 并选择**生成副本**。

2 在**边界选择**栏，选择列表中的**阴极**。

3 在**边界条件**栏，选择**平均电流密度**并在编辑区域输入 `Iavg`。

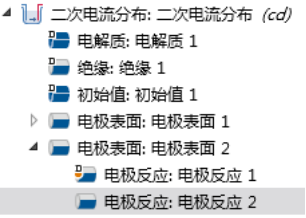
边界条件

边界条件:

平均电流密度

$i_{l,average}$ Iavg A/m²

4 增加析氢反应。在**模型开发器**窗口的**组件 1> 二次电流分布**下，右键单击**电极表面 2**，选择**电极反应**。



5 在**电极反应 2** 设置窗口中找到**电极动力学**栏。

- 在**动力学表达式类型**下拉菜单，选择**阴极 Tafel 方程**。
- 在 i_0 文本框中输入 `i0_H`。

6 在**电极反应 2** 的**设置**窗口中找到**化学当量系数**栏。将 Ni 的化学当量系数设为 0。

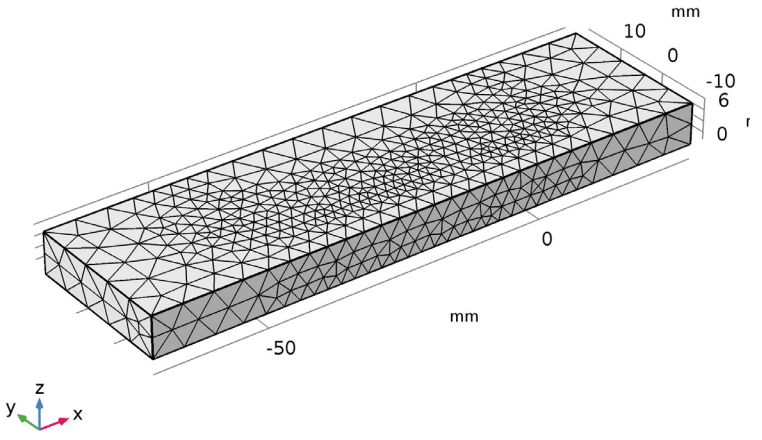
网格 1

1 在**模型开发器**窗口的**组件 1** 下单击**网格 1** 节点。

2 在**网格**设置窗口下的**单元大小**下拉菜单中选择**较细化**。

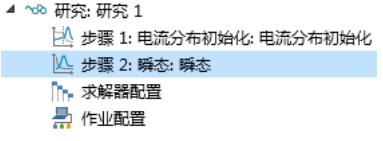
3 单击**全部构建**按钮 。

创建的网格应如下图所示。



研究 1

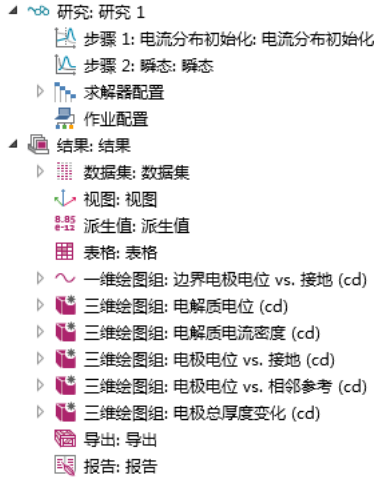
1 在**模型开发器**窗口展开**研究 1** 节点，然后单击**步骤 2：瞬态** 。



2 在设置窗口的**研究设置**栏的**时间**文本框输入 `range(0,60,600)`。

3 在**主屏幕**工具栏单击**计算** 。

很快就可以得到默认结果图，并显示在图形窗口中。另外**求解器配置**也会添加到**模型开发器**窗口中。



结果

修改一个默认绘图

修改电极厚度变化的默认绘图，仅显示阴极的沉积厚度。

1 展开**结果** > **总电极厚度变化 (cd)** 节点。

2 右键单击**表面 1**，然后选择**选择**。

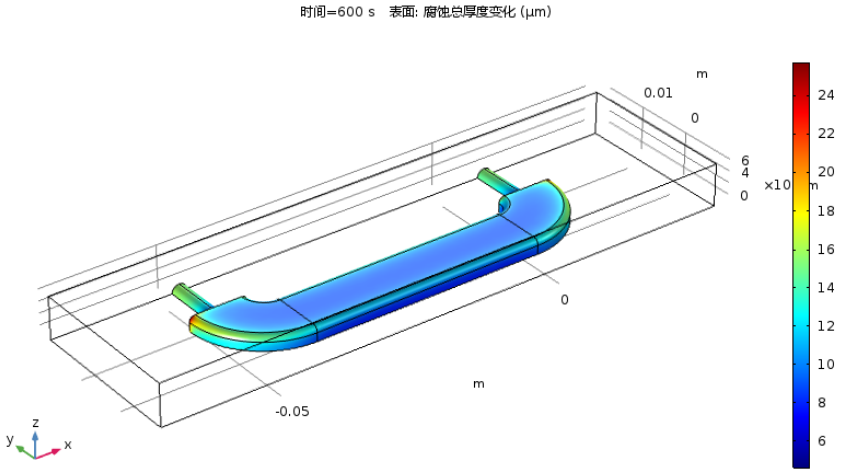
3 在**选择**的**设置**窗口中，定位到**选择**栏。

4 从**选择**列表中选择**阴极**。

5 在**总电极厚度变化 (cd)** 工具栏上，单击**绘制**。

6 在**图形**工具栏上单击**缩放到窗口大小**按钮。

绘图应如下图所示。



7 在**模型开发器**窗口的**结果**下，右键单击**总电极厚度变化 (cd)** 节点并选择**重命名**。

8 在**重命名三维绘图组**对话框的**新标签**文本框中，输入**阴极沉积厚度**。

9 单击**确定**。

创建电流效率图

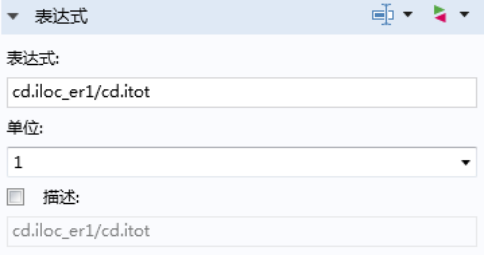
1 右键单击**结果** > **阴极沉积厚度**，并选择**生成副本**。

2 在**模型开发器**窗口的**结果**下，右键单击**阴极沉积厚度 1**，并选择**重命名**。

3 在**重命名三维绘图组**对话框的**新标签**文本框中，键入**阴极电流效率**。

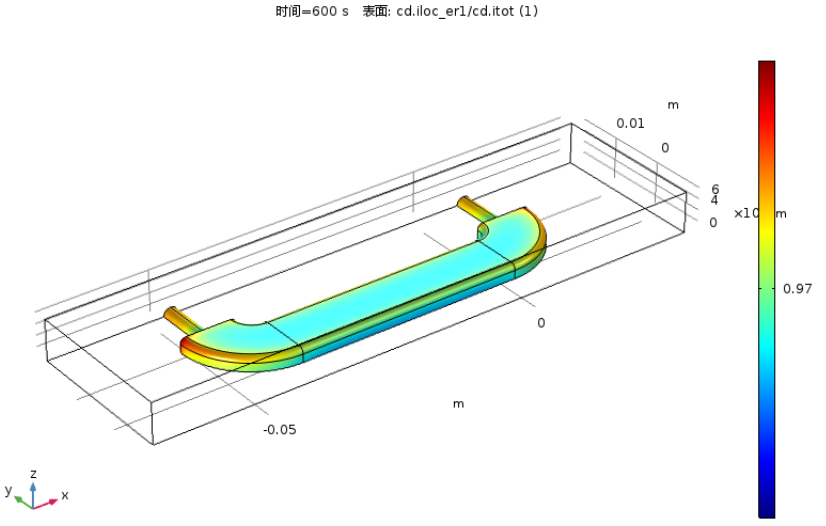
4 在**模型开发器**窗口中，展开**阴极沉积厚度 1** 节点，然后单击**表面 1**。

5 接着，绘制镍反应的电流密度除以总电流密度变量的绘图。首先，定位到**表达式**栏。在**表达式**文本框中，键入 `cd.iloc_er1/cd.itot`。



6 单击**绘制**按钮 。

绘图应如下图所示。



教学案例 - 沟槽中镀铜

本案例模拟了电路板镀铜工艺经常遇到的微孔中镀铜。这个电镀池是一个在恒定电位控制下的实验室电解池，阳极与阴极之间很接近。模型基于一篇科研文献 (参考文献 1)。

本案例的目的是用来解释如何将移动网格用于模拟电镀过程，并且研究沟槽对电镀结果的影响。其中移动网格能够模拟电镀过程中阴极边界的生长过程。

模型定义

本案例模拟 pH=4 时的电镀过程，这意味着相对于铜和硫酸根离子的浓度，质子的浓度非常低。正因为如此，在模拟的时候，可以不需要考虑质子的质量守恒。硫酸也被认为是完全解离状态。假设电流的产生完全是因为阴极上的沉积和阳极上的溶解，这就意味着本案例不考虑可能发生的副反应。在电镀过程中，在封闭的电解池里面的电解质密度的差异逐渐变得很明显，其中阳极区域比阴极区域更高，这会引起电解池中溶液的自然对流。然而，在本案例模型的条件下，浓度变化较小，所以可以忽略电解质溶液的自然对流。

整个工艺是瞬态变化的过程，在电镀过程中，阴极边界的一直在移动，代表着沉积过程的演化。本案例定义质量守恒和电中性条件，其中质量守恒考虑了: Cu， Cu^{2+} 和硫酸根 SO_4^{2-}。这会产生三个未知数和三个模型方程，其中的因变量为铜离子，硫酸根离子和电位。附加变量则用来追踪网格的变形。

模型几何如图 5 所示。上部水平边界表示阳极，而阴极则位于底部。垂直于电极部分的边假设为绝缘边界。

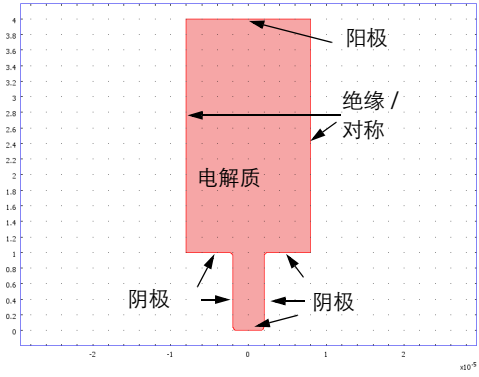


图 5: 模型域包括阳极，阴极以及垂直对称壁边界。

电解质中每一种离子的通量通过 Nernst-Planck 方程计算得到：

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi_l \tag{11}$$

其中 $\mathbf{J}_i$ 表示传递矢量 (mol/(m^2·s))，c_i 为电解质浓度 (mol/m^3)，z_i 为离子所带的电荷数，u_i 为离子迁移率 (m^2/(s·J·mole))，F 为法拉第常数 (A·s/mol)，ϕ_l 为电解质电位。质量守恒方程为：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = 0 \tag{12}$$

$i = 1, 2$ 表示不同的物质。电中性条件通过以下表达式表示：

$$\sum_i z_i c_i = 0 \tag{13}$$

阳极和阴极边界条件通过 Butler-Volmer 公式给定。电镀过程可以根据以下简化机理来描述：

$$\begin{aligned} Cu^{2+} + e^- &= Cu^+ \\ Cu^+ + e^- &= Cu \end{aligned} \tag{14}$$

第一个步骤为速度控制步骤， RDS，而第二个步骤假设处于平衡态 （参考文献1）。基于这种假设，可以通过与电位和铜离子浓度相关的方程得到局部电流密度：

$$i_{ct} = i_0\left(\exp\left(\frac{1.5F\eta}{RT}\right) - \frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Cu^{2+},ref}}\exp\left(-\frac{0.5F\eta}{RT}\right)\right) \tag{15}$$

其中 η 表示过电位，定义如下：

$$\eta = \phi_{s,0} - \phi_l - \Delta\phi_{eq} \tag{16}$$

$\phi_{s,0}$ 表示相关电极的电位。对于阴极处的边界条件由以下表达式给出：

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_{Cu^{2+}} \cdot \mathbf{n} = -\frac{i_0}{2F}\Bigg(&\exp\left(\frac{1.5F(\phi_{s,cat} - \phi_l - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right) \\ &-\frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Cu^{2+},ref}}\exp\left(-\frac{0.5F(\phi_{s,cat} - \phi_l - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right)\Bigg)\end{aligned} \tag{17}$$

n 表示边界法向矢量。阳极边界条件则是：

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_{Cu^{2+}} \cdot \mathbf{n} = -\frac{i_0}{2F}\Bigg(&\exp\left(\frac{1.5F(\phi_{s,an} - \phi_l - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right) \\ &-\frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Cu^{2+},ref}}\exp\left(-\frac{0.5F(\phi_{s,an} - \phi_l - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right)\Bigg)\end{aligned} \tag{18}$$

其他边界都为绝缘边界：

$$\mathbf{J}_{Cu^{2+}} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{19}$$

对于硫酸根离子而言，在各个边界处都为绝缘条件：

$$\mathbf{J}_{SO_4^{2-}} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{20}$$

电解质成分的初始条件设置为：

$$\begin{aligned}c_{Cu^{2+}} &= c_0 \\ c_{SO_4^{2-}} &= c_0\end{aligned} \tag{21}$$

使用**三次电流分布 Nernst-Planck** 接口设置方程 11 到方程 21，变形几何接口则用来追踪网格的变形。

使用电极表面节点，离子通量和边界网格速度取决于反应电流，电子数以及电极反应的化学计量数。离子的化学计量数的符号，取决于反应中粒子是被氧化（正）或者还原（负）。本案例中总的反应为：

$$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$$

电解质中铜离子的化学计量系数为：$\nu_{Cu^{2+}} = -1$，电极上铜原子的化学计量系数为：$\nu_{Cu} = 1$。

结果和讨论

图 6 显示了运行 14 秒之后，铜离子的浓度分布，等势线，电流密度线以及阴极和阳极表面的位移。图中表明，由于镀层厚度分布不均，沟槽开口处变窄。这种情况对于镀层的质量是有害的，因为被封闭住的电解质会引起电路板上元件的腐蚀。除此之外，模拟结果还显示了电解池中铜离子浓度的明显变化，这种变化最终可能会引起电解池中的自然对流。模型的结果沿着电解池的中心线对称，如果结果不对称，则表明当前的网格质量较差，需要进一步调整。

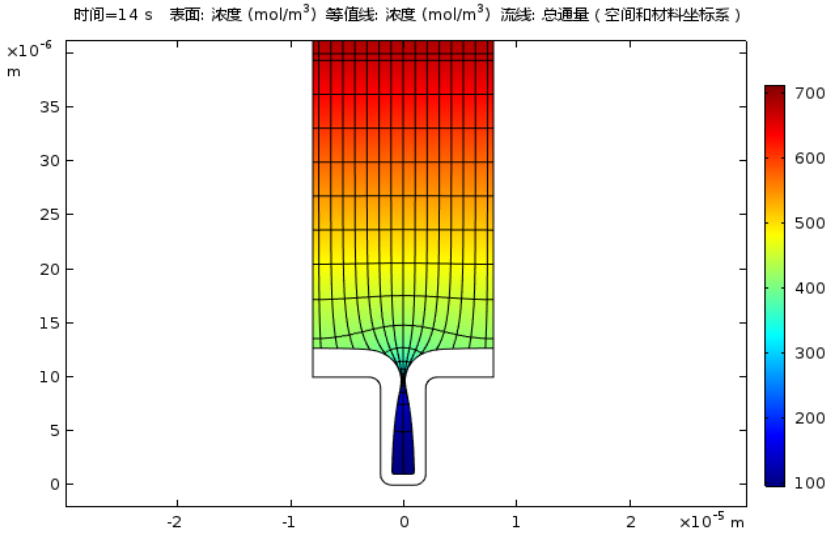


图 6: 经过 14 秒电镀之后的铜离子浓度 (mol/m³) 分布，以及等势线，电流密度流线以及电极的表面位移。

图 7 显示了垂直阴极表面上的镀层厚度曲线。这些线揭示了因为不均匀的电流密度分布而引起的不均匀镀层，这种情况会随铜离子沿着沟槽深度的逐渐消耗而更加明显。

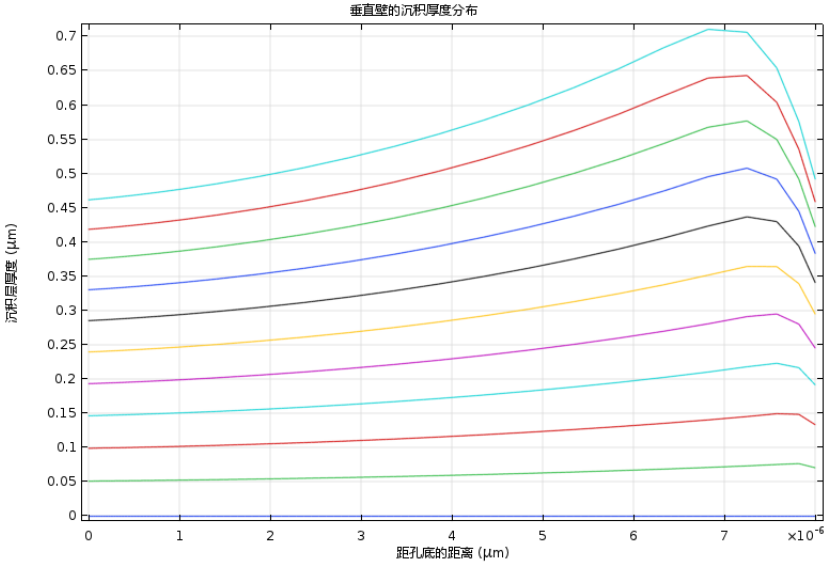


图 7: 垂直阴极边界上的镀层厚度。这些线显示的是 0-4.4 秒之间，每隔 0.4 秒的结果。

尽管本模型做了很大的简化，但是它可以很容易地扩展到更加复杂的几何，或者研究其他离子对于电镀过程的影响。

参考文献

1. E. Mattsson and J.O’M. Bockris, “Galvanostatic Studies of the Kinetics of Deposition and Dissolution in the Copper + Copper Sulphate System,” *Trans. Far. Soc.*, vol. 55, p. 1586, 1959.

模型向导

1 如果 COMSOL 已经打开了，可以从**文件**菜单中选择**新建** ，然后单击**模型向导** 。

2 在**选择空间维度**窗口单击**二维** 。

3 在**选择物理场**树中，在**电化学** > **电镀，变形几何**下选择**电镀，带电中性条件的三次电流** 。

4 单击**添加**，然后单击**研究** 按钮。

5 在**预设研究**树中选择**带初始化的瞬态** 。

6 单击**完成** 。

全局定义 - 参数

注意：本练习案例中用到的文本文件的位置取决于 COMSOL 的安装。如果安装在硬盘驱动器上，那么文件的路径可能类似于 `C:\Program Files\COMSOL54\Multiphysics\applications\`。

1 在**主屏幕**工具栏上，单击**参数** 并选择**参数 1** 。

2 在**设置**窗口找到**参数**栏。单击**从文件加载**按钮 。

3 浏览**案例库**文件夹 `Electrodeposition_Module\Tutorials`，然后双击文件 `cu_trench_deposition_parameters.txt`。数据被添加至参数列表中，如下表所示：

参数

名称	表达式	值	描述
Cinit	500[mol/(m^3)]	500 mol/m³	Initial concentration
T0	298[K]	298 K	System temperature
i0	150[A/m^2]	150 A/m²	Exchange current density
Eeq_rel	0[V]	0 V	Relative equilibrium potential
phis_ano...	0.135[V]	0.135 V	Anode potential
phis_cath...	-0.135[V]	-0.135 V	Cathode potential
alpha_c	0.5[1]	0.5	Symmetry factor
alpha_a	1.5[1]	1.5	Symmetry factor
z_net	2[1]	2	Net species charge
z_c1	z_net[1]	2	Charge, species c1
z_c2	-z_net[1]	-2	Charge, species c2
D_c1	2e-9[m^2/s]	2E-9 m²/s	Diffusivity, species c1
D_c2	D_c1	2E-9 m²/s	Diffusivity, species c2

几何 1

几何模型通过两个矩形的并集构成，然后使用圆角来处理矩形的直角。

添加两个矩形

1 在**模型开发器**下的**组件 1**，右键单击**几何 1**，选择**矩形**。

2 **矩形**设置窗口下的**大小和形状**栏：

- 在**宽度**文本框输入 1.6e-5
- 在**高度**文本框输入 3e-5

3 **位置**栏：

- 在 x 文本框输入 -0.8e-5
- 在 y 文本框输入 1e-5

添加第二个矩形。

4 右键单击**几何 1**，选择**矩形**。

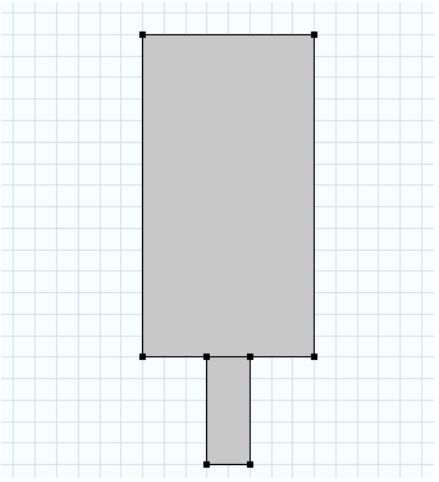
5 **矩形**设置窗口下的**大小和形状**栏：

- 在**宽度**文本框输入 0.4e-5
- 在**高度**文本框输入 1e-5

6 在**位置**栏处的 x 文本框输入 -0.2e-5

7 单击**构建选定对象**按钮，然后单击**图形**工具栏上的**缩放到窗口大小**按钮。

几何应与下图相同：



添加并集节点和圆角节点

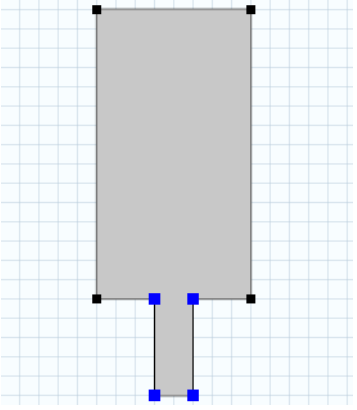
1 在**模型开发器**中右键单击**几何 1**，选择**布尔操作和分割** > **并集**。

2 在**并集**设置窗口中，单击清除**保留内部边界**复选框，然后添加几何 r1 和 r2 至**输入对象**框中，可以单击**图形**窗口中的两个矩形进行添加。

3 单击**构建选定对象**按钮。

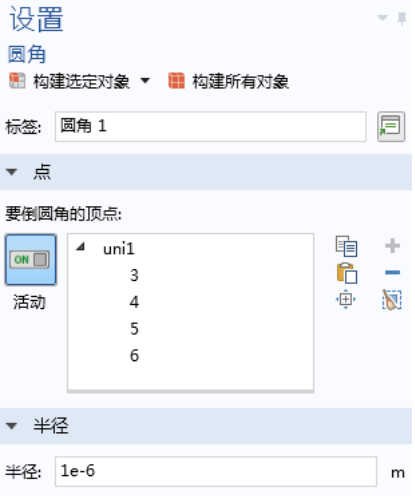
4 要对下方的矩形边作平滑处理，添加一个**圆角**节点。为此右键单击**几何 1** 并选择**圆角**。

5 在**图形**窗口中显示的并集几何对象上，选择**端点 3-6** （如图所示）。

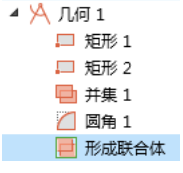


6 确保端点 3,4,5,6 已添加至圆角的**要倒圆角的顶点**框中。

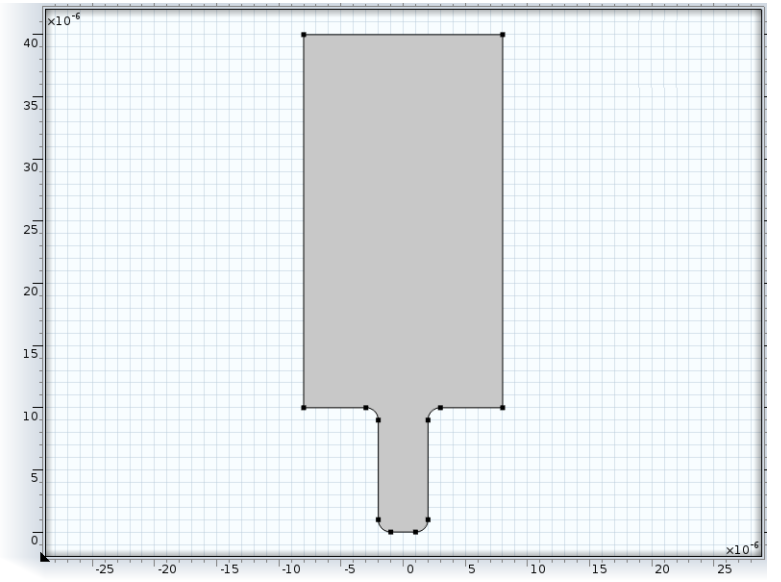
7 在圆角设置窗口中的**半径**文本框输入 1e-6。



8 在**模型开发器**窗口，右键单击**形成联合体**节点，然后单击**构建选定对象** 。



最终的几何应该与下图相同。



定义 - 选择

使用定义节点下的选择特征来创建和重命名电极边界，从而在设置物理场的时候可以更加容易的选择这些边界。

创建两个显式选择节点并重命名

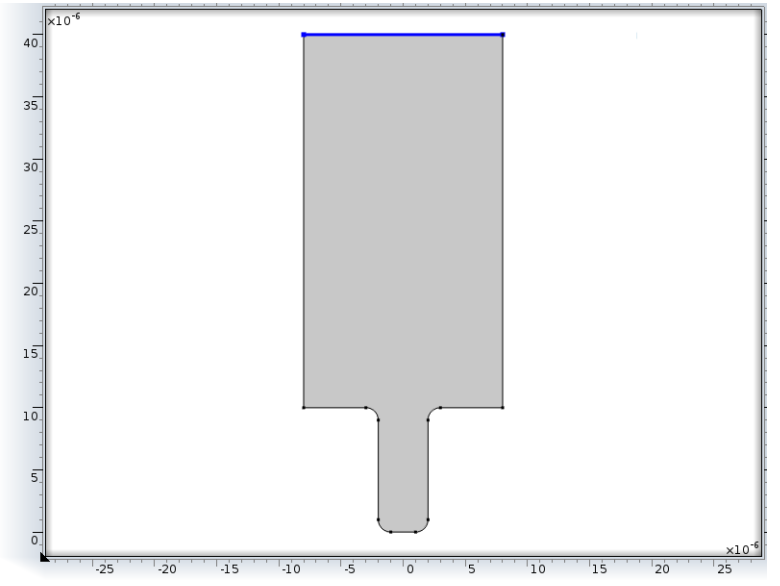
1 在**定义**工具栏上单击**显式** 。

2 在**模型开发器**窗口中的**定义**下，右键单击**显式 1** 选择**重命名**，在**重命名**文本框中输入**阳极**。

3 在**显式**设置窗口，找到**输入实体**栏。在**几何实体层**列表中，选择**边界**。

4 选择边界 3。

注意：有许多种方法选择几何实体。当知道所要添加的几何实体，可以单击**粘贴选择**按钮 ，并将相关几何实体的编号输入到选择区域。就上一步而言，只需输入 3，单击**确定**。



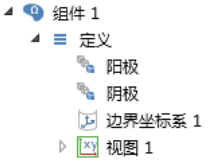
用相同的方式为阴极创建一个选择。

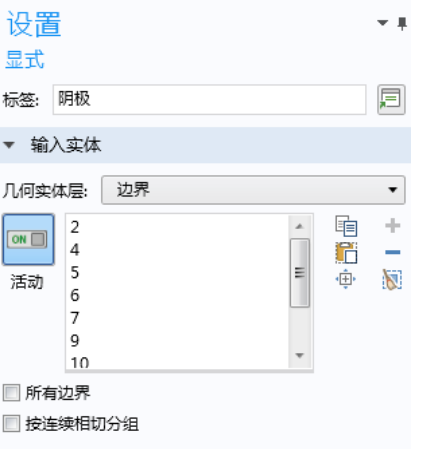
1 在**定义**工具栏上单击**显式** ，创建另一个选择节点。

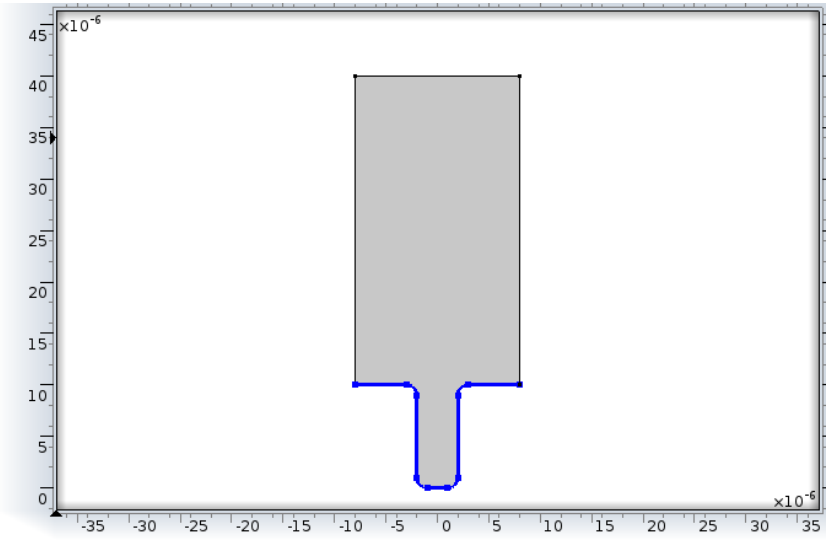
2 在**显式**的**设置**窗口，定位到**输入实体**栏。从**几何实体层**列表中，选择**边界**。

3 选择几何的底部边界：2,4-7,9-12。（可以单击几何中的相应边界添加或单击**粘贴选择**按钮，并在**选择**文本框中输入 2,4-7,9-12）。

4 单击此节点并按 F2 键，重命名节点为**阴极**。单击**确定**。





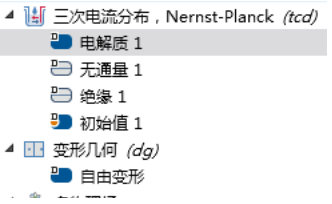


三次电流分布， Nernst-Planck

现在建立电化学模型，其包括电解质求解域和两个电极边界。

定义电解质节点

1 在**模型开发器**窗口中展开**三次电流分布， Nernst-Planck** 节点，然后单击**电解质 1** 。

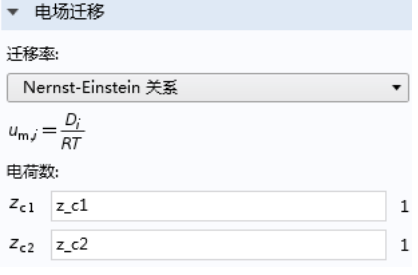


2 在**电解质**设置窗口，进入**模型输入**栏，在**温度** T 文本框输入 T0。

3 在**扩散**栏中，替换默认的扩散系数值：

- 在 D_{c1} 文本框中输入 D_c1
- 在 D_{c2} 文本框中输入 D_c2

4 在**电场迁移**中替换默认的电荷数值：



- 在 z_{c1} 文本框中输入 z_c1
- 在 z_{c2} 文本框中输入 z_c2

定义电极表面和电极反应节点

1 在**物理场**工具栏，单击**边界**，选择**电极表面**。

2 在**电极表面**设置窗口中的**边界选择**栏，在**选择**列表中选择 **Anode**。

3 在**电极表面**的**设置**窗口，单击展开**溶解 - 沉积物质**栏 。

4 单击**添加**。

5 在**溶解 - 沉积物质**表格的**物质**列中输入 cdep_anode(替换默认值)。

溶解-沉积物质

物质	密度 (kg/m^3)	摩尔质量 (kg/mol)
cdep_anode	8960	0.06355

6 在边界条件节点下的**电势** $\phi_{s,ext}$ 文本框中输入 phis_anode。

边界条件

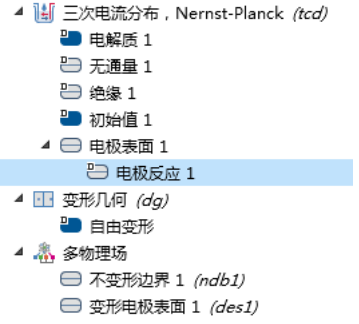
边界条件:

电势

外部电位:

$\phi_{s,ext}$ phis_anode V

7 展开**电极表面 1** 节点，然后单击**电极反应 1** 。

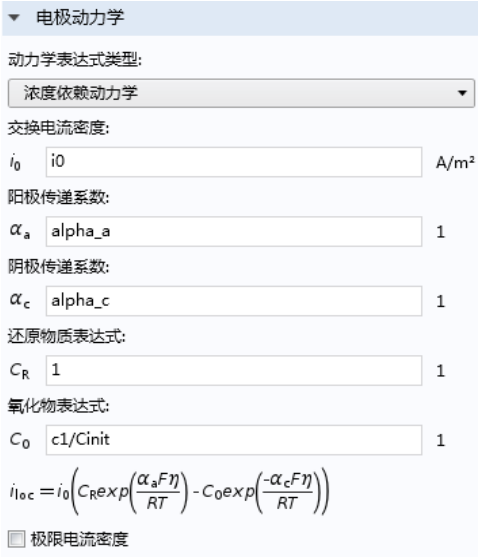


8 **电极反应**设置窗口中的**模型输入**栏中**温度** T 文本框输入 `T0`。

9 在**平衡电位**栏下的**平衡电位** E_{eq} 文本框输入 `Eeq_rel`。

10 在**电极动力学**栏的**动力学表达式类型**列表中选择**浓度依赖动力学**:

- 在**交换电流密度** i0 文本框中输入 `i0`
- 在**阳极传递系数** α_a 文本框输入 `alpha_a`
- 在**阴极传递系数** α_c 文本框输入 `alpha_c`
- 在**氧化物质表达式** C_0 文本框输入 `c1/Cinit`



11 在**化学计量系数**栏中:

- 在**参数电子数** ***n*** 文本框输入 `2`。

定义第二个电极表面和电极反应节点

复制阳极节点来设置阴极。

1 在**模型开发器**窗口，右键单击**组件 1(comp1)**> **三次电流分布， Nernst Planck （tcd）** > **电极表面 1**，选择**生成副本**。

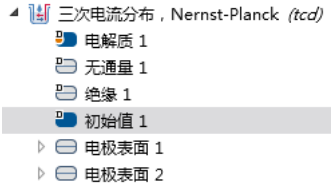
2 在**电极表面**下的**设置**窗口，在**边界选择**部分中，在**选择**列表中选择**阴极**。

3 在**溶解 - 沉积物质**表格的**物质**栏下，输入 `cdep_cathode`。

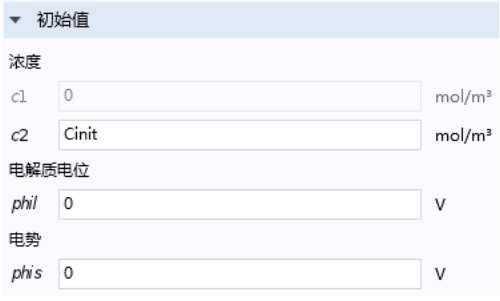
4 在**边界条件**栏下的**电势** $\phi_{s,ext}$ 文本框中输入 `phis_cathode`。

定义初始值

1 单击默认的**初始值 1** 节点 。



2 在设置窗口中的**初始值**栏的 **c2** 文本框输入 `Cinit`。



网格

下面设置网格。要正确解析边界上的电镀过程，必须使用较细化网格。此外，还要更改网格设置，对流道重新进行正确的划分网格，因为在沉积过程中，流道会变得越来越窄。

1 在**模型开发器**窗口右键单击**网格 1** ，选择**编辑物理场引导序列** 。

2 单击**大小**节点 ，在**设置**窗口中，单击**定制**按钮。

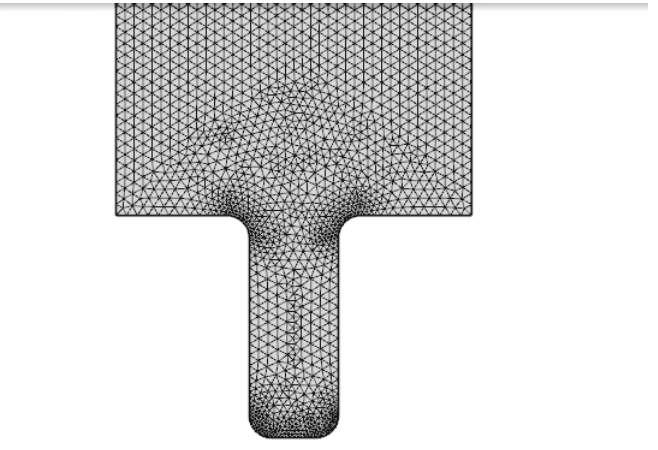
3 单击**大小**节点，在**单元大小参数**栏下执行以下输入：

- 在**最大单元大小**文本框中输入 5e-7。对最大单元大小选择一个较小值可确保分辨率至少为 0.5 μm。
- 在**曲率因子**文本框中输入 1。曲率因子是单元大小与模型中边界曲率半径的比值。换言之，这里在边界上设置的最大单元大小应与曲率半径相等。

- 在**狭窄区域分辨率**文本框中输入 10。该值可确保在狭窄区域始终会使用约 10 层单元。

4 单击**全部构建**按钮 。

网格应如下图所示：



研究 1

修改模拟电镀过程的时间为 5 s，每隔 0.5 s 保存结果。然后开始进行计算。

1 在**模型开发器**窗口单击**研究 1** 节点，然后单击**步骤 2：瞬态**。

2 在**研究设置**窗口的**时间**文本框中输入 `range(0,0.5,5)`。

3 在**研究**工具栏上单击**计算** 。

只需很短时间就可以得到默认的结果图，显示在图形窗口，并且求解器配置节点也被添加于模型开发器中。

结果

定义默认浓度图节点

1 在**结果**工具栏单击**浓度 (tcd)** 节点 ，在**浓度 (tcd)** 工具栏上单击**等值线** 。

2 找到**等值线**设置窗口下的**着色和样式**栏，在**着色**列表选择**均匀**，在**颜色**列表选择**黑色**。

3 在**浓度 (tcd)** 工具栏单击**流线** 。

4 在**表达式**部分的右上角，单击**替换表达式**按钮 。

5 从菜单中选择**三次电流分布，Nernst Plank** > **tcd.tflux_c1x,tcd.tflux_c1y - 总通量 （空间和材料坐标系）**。

6 从**选择**列表中选择**阳极**。

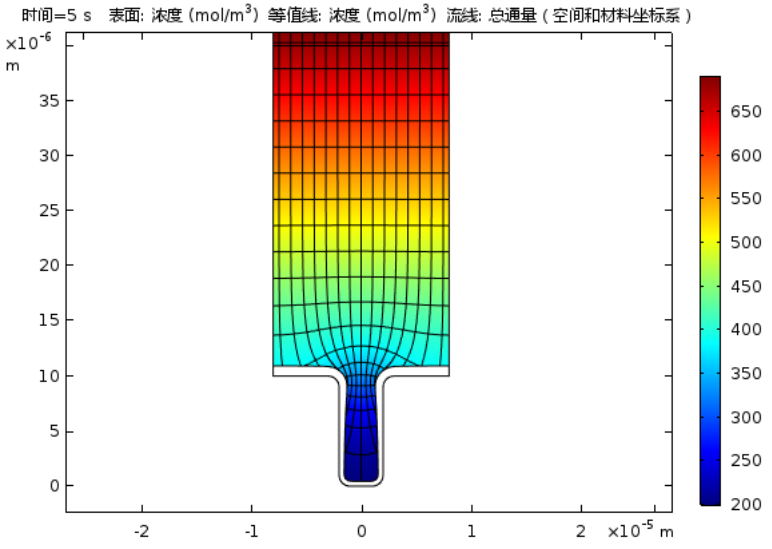
7 在**流线定位**栏中的**定位**列表选择**在选定边界上**，在**数量**文本框输入 15。

8 在**浓度 (tcd)** 工具栏上，单击**线** 。

9 在**数据**栏的**数据集**选项，选择**研究 1／解 1**，设置**时间 (s)** 为第一个值 (0s)。

10 在**着色和样式**栏中的**着色**列表选择**均匀**，在**颜色**列表选择**黑色**。

11 单击**绘制**按钮 。



添加一维绘图组，定义一维线图

1 在**主屏幕**工具栏上，单击**添加绘图组** ，选择**一维绘图组** 。

2 将**标签**字段改为**沉积厚度**。

3 单击展开**标题**栏，选择**标题类型**为**手动**，并且输入（或者复制和粘贴）**垂直壁的沉积厚度分布**做为标题。

4 在**绘制设置**栏：

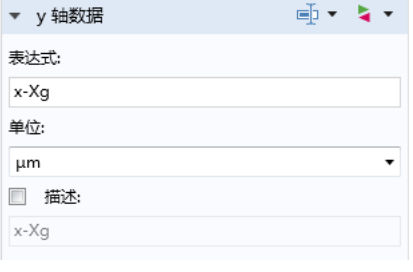
- 选中 **x 轴标签**复选框，输入**距孔底的距离** (\mu m)。
- 选中 **y 轴标签**复选框，输入**沉积层厚度** (\mu m)。

5 在工具栏上，单击**线图** 。

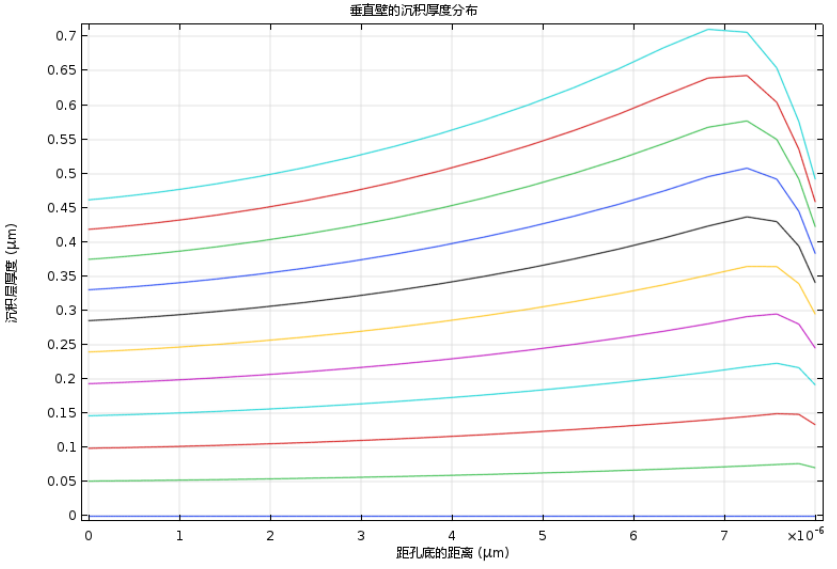
6 在**线图**设置窗口，单击**粘贴选择**按钮 ，在**选择**文本框输入 4。

7 在 **y 轴数据**栏的**表达式**文本框中输入 x-Xg 并在**单位**列表中选择**微米**。

8 在 **x 轴数据**栏的**参数**列表选择**表达式**，在**表达式**文本框中输入 y 并在**单位**列表中选择**微米**。



9 单击**绘制**按钮 。



自动重新划分网格

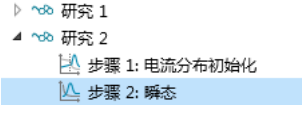
延长模拟时间至 14s 并且重新计算。启用**自动重新划分网格**是为了当网格质量变得过差的时候，重新划分网格。首先从**模型向导**添加另外一个求解节点。

1 在**主屏幕**工具栏单击**添加研究** 。

2 前往**添加研究**窗口，在**研究**子栏中，选择**预设研究** > **带初始化的瞬态**。。

3 在**添加研究**窗口单击**添加研究** 。

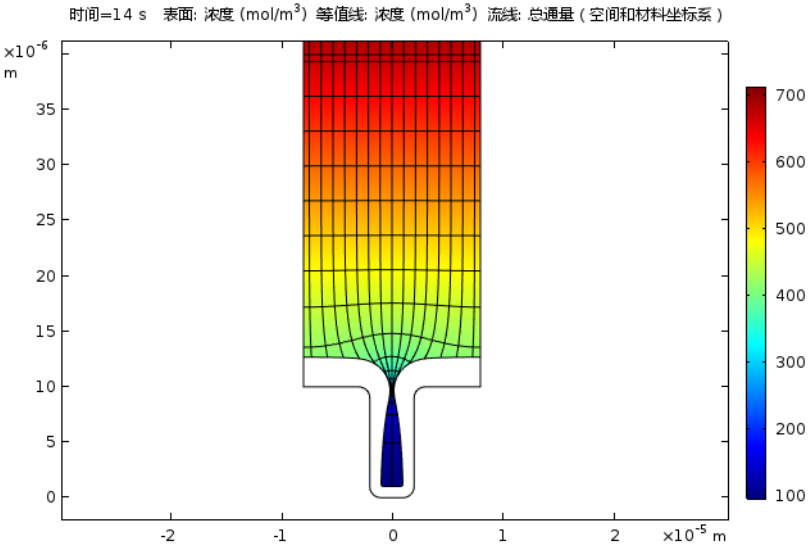
4 在**研究 2** 节点下单击**步骤 2: 瞬态** 。



5 在设置窗口中的**研究设置**栏，在**时间**文本框输入 `range(0,1,14)`。

6 展开**研究扩展**一栏，勾选**自动重新划分网格**复选框。

7 在**主屏幕**工具栏上单击**计算** 。

14s 之后的浓度图

在**模型开发器**窗口的**结果**节点，单击默认的**浓度 (tcd)** ，并修改**数据集**为**研究 2/ 重新划分网格的解 1**。将**数据**下的 “时间 (s)：” 改为 **14** 并按**绘制** ，就可以观察到新的仿真结果。