

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования

**«Томский государственный университет систем управления и  
радиоэлектроники»  
(ТУСУР)**

**Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга  
(РЭТЭМ)**

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий каф. РЭТЭМ

\_\_\_\_\_ В.И. Туев

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**Физико-химические основы технологии электронных средств**

Методические указания к лабораторным работам

Разработчики:

Ст. преподаватель каф. РЭТЭМ

\_\_\_\_\_ А.А. Иванов

Доцент каф. РЭТЭМ

\_\_\_\_\_ В.С. Солдаткин

Магистрант каф. ЭП

\_\_\_\_\_ В.С. Каменкова

Ассистент каф. РЭТЭМ

\_\_\_\_\_ Ю.В. Ряполова

Томск 2017

Иванов А.А., Каменкова В.С., Солдаткин В.С., Ряполова Ю.В. Физико-химические основы технологии электронных средств: Методические указания к лабораторным работам. – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2017. – 88 с.

Методические указания по лабораторной работе предназначены для бакалавров, изучающих дисциплину «Физико-химические основы технологии электронных средств» по направлению подготовки 11.03.03 «Конструирование и технология электронных средств», для магистрантов, изучающих дисциплину «Полимерные материалы в светотехнике» по направлениям подготовки 11.04.03 «Конструирование и технология электронных средств» и 27.04.04 «Управление в технических системах» и 27.03.05 «Инноватика», а так же для бакалавров по другим направлениям подготовки. Методические указания включают описание пяти лабораторных работ.

## Оглавление

1. Требования охраны труда .....	5
1.1 Требования безопасности перед началом и окончанием работы .....	5
1.2 Требования безопасности в аварийных ситуациях .....	6
1.3 Порядок оформления работ .....	7
2. Лабораторная работа №1 .....	8
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ .....	8
2.1 Электрохимический метод нанесения металлических покрытий .....	8
2.2 Теоретическая часть .....	9
2.3 Основные закономерности процесса электрохимического осаждения .....	12
2.4 Поляризация .....	13
2.5 Рассеивающая способность электролита .....	15
2.6 Посторонние включения в электролите .....	15
2.7 Режим ожидания .....	16
2.8 Особенности подготовки поверхностей к электрохимической металлизации .....	18
2.9 Технологические особенности электрохимической металлизации .....	19
2.9.1 Меднение .....	19
2.9.2 Никелирование .....	21
2.10 Определение толщины покрытий .....	22
2.11 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	25
2.11.1 Экспериментальная установка .....	25
2.11.2 Подготовка установки к работе .....	26
2.11.3 Задание .....	27
2.11.4 Порядок выполнения работы и методические указания .....	28
3 Лабораторная работа №2 .....	31
ОЧИСТКА ПОДЛОЖЕК ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ И ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ .....	31
3.1 Краткая теория .....	31
3.2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	32
3.3 Контроль качества очистки поверхности .....	38
3.4 Методы определения углов смачивания .....	44
3.4.1 Метод проекции капли .....	45
3.4.2 Измерение угла смачивания гониометрическим методом .....	46
3.4.3 Метод диаграммы отраженного света .....	48
3.5 Вопросы для самоконтроля .....	52
4. Лабораторная работа №3 .....	53

НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ...	53
4.1 Краткая теория .....	53
4.1.1 Выбивание атомов с поверхности катода под действием ионной бомбардировки .....	54
4.1.2 Диффузия распыленных атомов в газовой фазе .....	55
4.1.3 Конденсация атомов на поверхности при катодном распылении.....	55
4.2 Порядок выполнения работы .....	57
4.3 Вопросы для самоконтроля.....	59
5 Лабораторная работа №4 .....	60
ФОТОЛИТОГРАФИЯ.....	60
5.1 Краткая теория .....	60
5.2 Определение толщины пленок фоторезиста .....	63
5.3 Экспериментальную часть .....	65
5.4 Вопросы для самоконтроля.....	65
6 Лабораторная работа №5 .....	66
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ .....	66
6.1 Введение .....	66
6.2 Влияние состава основного вещества на люминесцентные свойства сульфидных фосфоров.....	68
6.3. Порядок выполнения работы.....	69
6.3.1 Список посуды и химических реактивов, необходимых для выполнения задач .....	69
6.3.3 Приготовление шихты.....	70
6.3.4 Приготовление раствора активатора.....	71
6.3.5 Фотометр для исследования спектров люминесценции .....	72
6.3.6 Описание установки .....	72
6.3.7 Порядок регистрации спектров люминесценции.....	76
6.3.8 Расчет координат цветности по спектрам люминесценции.....	78
6.4 Вопросы для самоконтроля.....	82
7. Литература .....	83
ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное) .....	85

## **1. Требования охраны труда**

Перед началом лабораторных работ студенты должны получить инструктаж по охране труда в лаборатории и ознакомиться с правилами эксплуатации приборов и другого оборудования, используемого при выполнении работ. Инструктаж проводит преподаватель, ведущий занятия. После проведения инструктажа студент расписывается в регистрационном журнале о том, что он ознакомлен с правилами безопасной работы в лаборатории и обязуется их выполнять. Студенты не прошедшие инструктаж к работе не допускаются. Студенты, замеченные в нарушении настоящих правил, отстраняются от выполнения лабораторных работ.

### **1.1 Требования безопасности перед началом и окончанием работы**

Каждый студент должен:

1. Знать расположение общих рубильников силовой сети напряжением 220 вольт, частотой 50 Гц для того, чтобы в случае необходимости быстро отключить питание от лабораторных установок;

2. Изучить описание лабораторной работы и инструкции к используемым приборам;

3. Ознакомиться с макетом установки;

4. Проверить наличие заземления на каждом приборе, подлежащем заземлению. В случае отсутствия заземления сообщить об этом преподавателю или зав. лабораторией; Запрещается:

- Включать в сеть приборы, вращать ручки настройки без разрешения преподавателя;

- Переставлять приборы из установки;

- Разбирать схемы, вскрывать приборы и т.д.;

- Начинать проведение эксперимента без разрешения преподавателя;

- Загромождать рабочее место и установку одеждой, сумками и др. посторонними предметами.

5. Перед началом эксперимента получить допуск у преподавателя.

6. В присутствии преподавателя включить приборы, входящие в установку, в соответствии с инструкциями к приборам и описанием лабораторной работы. Если приборы не работают, сообщить об этом преподавателю или зав. лабораторией.

7. При нарушении нормальной работы прибора (сильное зашкаливание, характерный запах горелого и т.п.) немедленно отключить прибор и сообщить об этом преподавателю или зав. лабораторией;

Запрещается:

- Работать с незаземленными и неисправными приборами.

- Самим проводить устранение неисправностей.

- Оставлять без наблюдения включенные приборы.

8. Если работа выполнена полностью и правильно, то по указанию преподавателя выключить приборы в соответствии с инструкцией и привести в порядок рабочее место.

## **1.2 Требования безопасности в аварийных ситуациях**

1. При появлении запаха гари, дыма или возгорания принять меры по обнаружению источника возгорания и его ликвидации;

2. В случае пожара обесточить помещение, вызвать по телефону 01 пожарную охрану, произвести эвакуацию людей, сообщить администрации о случившемся и приступить к тушению пожара с помощью имеющихся средств пожаротушения;

3. В случае поражения человека электрическим током, необходимо быстро освободить пострадавшего от действия тока. Вызвать врача. Если пострадавший находится без сознания, то нужно привести его в сознание, давая нюхать нашатырный спирт, если пострадавший плохо дышит, начать

делать искусственное дыхание и массаж сердца и продолжать их делать до прибытия врача;

4. В случае затопления помещения водой необходимо обесточить помещение, вызвать сантехника, вынести ценное оборудование и при необходимости сообщить администрации о случившемся.

### **1.3 Порядок оформления работ**

В процессе выполнения лабораторной работы студент должен наблюдать за ходом эксперимента, отмечая все его особенности: изменение цвета, тепловые эффекты, выделение газа и т.д. Результаты наблюдений записывают в лабораторный журнал, придерживаясь определенной последовательности:

- название лабораторной работы, дата выполнения;
- цель работы;
- краткая теория вопроса;
- результаты эксперимента;

– выводы по результатам работы. Записи в лабораторном журнале производят чернилами. Отчет оформляется в соответствии с требованиями ОС ТУСУР 01-2013. Пример оформления титульного листа приводится в приложении А.

Для оформления Отчета также необходимо ознакомиться со следующими стандартами:

ГОСТ 7.12-93 ССИБИД (Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу). Сокращение русских слов и словосочетаний в библиографическом описании произведений печати.

ГОСТ 7.32-91 ССИБИД. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 2.105-95 ЕСКД. Общие требования к текстовым документам.

## **2. Лабораторная работа №1**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ**

#### **2.1 Электрохимический метод нанесения металлических покрытий**

Электрохимический метод нанесения металлических покрытий в настоящее время является одним из наиболее распространенных технологических методов создания токопроводящих (медных) и защитных (олово-свинец, олово-никель, серебро) пленок в технологии РЭА. Этот метод также широко используется для получения покрытий из золота, серебра, палладия в технологии интегральных микросхем [1,4].

Кроме того, на практике широко используется нанесение металлических сплавов для осаждения резисторов, покрытий с магнитными сплавами и т.д.

К достоинствам процессов электрохимической металлизации по сравнению с химическими методами относятся большие скорости процесса (например, при химическом меднении скорость осаждения покрытий составляет всего 2-4 мкм/ч тогда как при электрохимическом 130 мкм/ч), более низкая себестоимость покрытия из-за пониженного расхода химикатов, меньшей их стоимости и др [2,3].

*Целью настоящей работы* является изучение физико-химических процессов и особенностей, связанных с электрохимическим методом нанесения металлических покрытий, а также факторов, влияющих на качество получаемых покрытий.



## 2.2 Теоретическая часть

### Механизм процессов электрохимической металлизации

Электрохимическая металлизация относится к процессам электролиза, при котором в результате химических реакций под действием постоянного электрического тока происходит осаждение пленок металла из водных растворов солей металлов (электролитов). Осаждение осуществляется в специальных электролитических ваннах, заполненных электролитом и содержащих два электрода - анод и катод. При этом катодом служит изделие, на поверхности которого требуется нанести покрытие, а анодом - пластина, изготовленная из металла, служащего материалом покрытия. Растворы электролитов являются проводниками второго рода. Электрический ток в них переносится ионами, образуемыми в результате диссоциации раствора электролита. Ионы электролита, двигаясь под действием электрического поля и достигая соответствующего электрода (катионы - катода, а анионы - анода), взаимодействуют с ними и уменьшают свой заряд, большей частью теряя его и превращаясь в нейтральные атомы или атомные группы. Они осаждаются на электроде или, будучи в свободном состоянии неустойчивыми, вступают в какую-либо вторичную реакцию между собой, с молекулами растворителя, с другими растворенными веществами или же с материалом электрода. Вторичные реакции могут быть весьма разнообразными в зависимости от свойств материалов электродов и состава электролита [5].

При подключении к источнику питания электродов анод (положительный электрод) испытывает недостаток в электронах и интенсивно отбирает электроны от пришедших к нему из электролита анионов, т.е. анод всегда является окислителем. Катод же (отрицательный электрод) наоборот обладает избыточными электронами и легко может их отдавать пришедшим из электролита катионам, т.е. катод всегда является восстановителем. Оба эти процесса — анодное окисление и катодное восстановление - составляют

основу процесса электролиза.

Следует иметь в виду, что кроме ионов электролита во всяком водном растворе имеются еще ионы, являющиеся продуктами диссоциации воды  $H'$  и  $OH$ , которые могут разряжаться соответственно у катода и анода. Однако из нескольких возможных процессов протекать будет тот, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии. Это значит, что на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, имеющих наибольший электродный потенциал, а на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом. Электродные потенциалы наиболее распространенных металлов представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 Ряд напряжений некоторых металлов

Металл	$Ca/Ca^{2+}$	$Na/Na^+$	$Mg/Mg^{2+}$	$Ti/Ti^{2+}$	$Mn/Mn^{2+}$	$Cr/Cr^{2+}$	$Zn/Zn^{2+}$
$\varphi_e, В$	-2,8	-2,7	-1,66	-1,63	-1,2	-0,9	-0,76

Металл	$Cr/Cr^{3+}$	$Fe/Fe^{2+}$	$Cd/Cd^{2+}$	$Co/Co^{2+}$	$Ni/Ni^{2+}$	$Sn/Sn^{2+}$	$Pb/Pb^{2+}$
$\varphi_e, В$	0,7	-0,44	-0,4	-0,27	-0,25	-0,13	-0,12

Металл	$Fe/Fe^{3+}$	$H/H^+$	$Cu/Cu^{2+}$	$Cu/Cu^+$	$Ag/Ag^+$	$Pt/Pt^{2+}$	$Au/Au$
$\varphi_e, В$	-0,003	0	0,34	0,52	0,79	1,18	1,69

Характер процесса на катоде при электролизе водных растворов определяется прежде всего положением соответствующего металла в  $SO_4$  ряду напряжений. Если катионом электролита является металл, находящийся вблизи водорода (начиная от олова и после него), то на катоде будет выделяться этот металл. Наоборот, если катионом является металл с высоким отрицательным потенциалом, металл восстанавливаться не будет, а произойдет выделение водорода (металлы до титана). Наконец, если

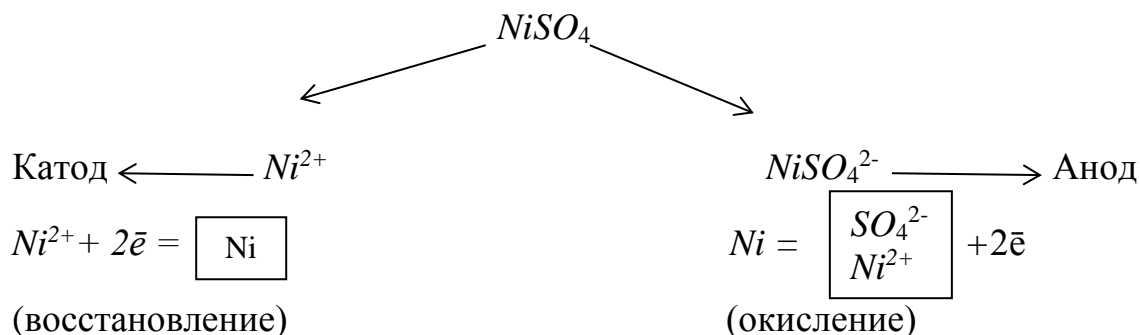
потенциал металла слабо отрицателен, (от цинка до никеля), то в зависимости от концентрации раствора и условий электролиза (состав раствора, температура, плотность тока) возможно одновременное восстановление металла и выделение водорода.

При рассмотрении анодных процессов следует различать электролиз с инертным (нерастворимым) анодом и электролиз с растворимым (активным) анодом.

Для электрохимической металлизации используется электролизная система с активным анодом. В этом случае на аноде возможно прохождение конкурирующих окислительных процессов: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд (окисление) аниона и электрохимическое окисление металла анода (анодное растворение металла). Из всех этих процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металлы анода расположены в ряду стандартных потенциалов раньше других частиц электрохимической системы, то будет наблюдаться анодное растворение металла. В противном случае будет идти выделение кислорода или разряд анионов [6].

В качестве примера рассмотрим электролиз раствора  $NiSO_4$  с никелевым анодом. Стандартный потенциал никеля (минус 0,25 В) близок к водородному. Поэтому при электролизе нейтрального раствора  $NiSO_4$  на катоде в основном происходит разряд ионов  $Ni^{2+}$  и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс - окисление металла, т.к. потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды (+0,814 В), а тем более, потенциала окисления иона  $SO_4^{2-}$  (+2,01 В). Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора  $NiSO_4$  может быть представлена в виде:



### 2.3 Основные закономерности процесса электрохимического осаждения

#### Закон Фарадея

Существует строгая зависимость между количеством протекшего электричества и количеством выделенного на катоде металла, определяемая законом Фарадея:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot A}{F \cdot z}, \quad (2.1)$$

где  $m$  - количество металла, осажденного на катоде;

$I$  — сила тока, протекающего через ванну;

$t$  — время протекания тока, с;

$A$  - атомная масса металла;

$z$  - валентность металла;

$F$  - число Фарадея,  $F = 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

На практике, особенно при осаждении металлов из подкисленных растворов, наблюдается кажущееся нарушение закона Фарадея. Оно проявляется в заниженном значении массы осажденного металла и вызвано двумя сопутствующими явлениями: выделением водорода на катоде и восстановлением ионов металла не до металлического состояния, а до ионов нижней валентности.

Для учета эффективности работы гальванической ванны при этих

явлениях введено понятие выхода по току:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_T}, \quad (2.2)$$

где  $m_T$  и  $m_{\text{пр}}$  – соответственно количество металла, рассчитанное теоретически (по закону Фарадея) и практически выделенное на катоде.

Из выражения (2.1) следует, что основным параметром, влияющим на скорость осаждения металла при электролизе является ток процесса, определяющий общее количество прошедшего через электролит электричества, пропорционально числу прореагировавших ионов, т.е. количеству прореагировавшего вещества.

Однако в общем виде скорость осаждения металлической пленки и ее качество (однородность, плотность, бездефектность) определяются еще и другими факторами:

- поляризационными явлениями у электродов;
- рассеивающей способностью электролита;
- постоянными включениями в электролите;
- режимом осаждения.

## 2.4 Поляризация

В процессе электролиза между электродами всегда возникает некоторая разность потенциалов, направленная противоположно той, которая приложена от внешнего источника питания.

Различают *химическую и концентрационную поляризацию*.

*Химическая поляризация* происходит в результате выделения продуктов электрохимической реакции, изменения химического состояния электродов и образования вследствие этого гальванического элемента, ЭДС которого противодействует электролизу.

*Концентрационная поляризация* возникает вследствие того, что по мере проведения электролиза концентрации электролита в анодном и катодном пространствах становятся различными. Это приводит к

образованию концентрационного элемента, электродвижущая сила которого направлена против внешней разности потенциалов.

В общем случае оба вида поляризации влияют на структуру осаждаемого слоя, скорость осаждения, а также вызывают дополнительный расход электрической энергии.

Ослабление поляризационных явлений у электродов возможно различными способами. Концентрационную поляризацию можно в значительной мере уменьшить путем достаточно энергичного перемешивания раствора, путем продувания очищенного сжатого воздуха (барботирование), качанием катодной штанги. Все эти средства устраняют застойные явления у электродов, смывают непрочно осевшие рыхлые образования на электродах, устраняют газовые пузырьки. Кроме того, эффективным средством снятия поляризационных явлений является режим питания ванны постоянным током с реверсированием, т.е. с периодической сменой полярности на электродах. Кроме того, в режиме реверсирования тока структура осажденных слоев становится более мелкозернистой, а поверхность покрытия более гладкой. Обычно при реверсировании длительность катодного периода в 10 раз превышает длительность анодного.

Химическую поляризацию можно ослабить путем добавления в раствор веществ, активно взаимодействующих с веществами ее вызывающую. Так, для ослабления поляризации, обусловленной выделением на катоде водорода, деполяризаторами могут служить различные окислители, а для ослабления поляризации создаваемой выделением на аноде кислорода, деполяризаторами могут быть соответствующие восстановители.

## **2.5 Рассеивающая способность электролита**

Рассеивающая способность электролита характеризует равномерность осаждения металла по площади катода. Высокой рассеивающей способностью обладают цианистые электролиты, но они ядовиты и крайне опасны для обслуживающего персонала. Чем выше рассеивающая способность, тем более равномерен слой осажденного металла на катоде. Для улучшения рассеивающей способности часто используют добавки, снижающие вязкость приэлектродного слоя электролита (диспергаторы типа НФ).

Для этой же цели анодная плотность тока устанавливается значительно (на порядок) меньше катодной. Это обеспечивается соответствующим увеличением площади анода по сравнению с площадью катода. Кроме того, при этом снижается неравномерность осаждения на краях, возникающая при искажении электрических силовых линий.

## **2.6 Посторонние включения в электролите**

Посторонние включения в осажденной пленке могут иметь неорганическое и органическое происхождение. Неорганические включения - это примеси, содержащиеся в применяемых химикатах, в анодах, в воде, а также вещества, образующиеся в результате протекания в ванне побочных химических и электрохимических реакций. Органические включения вводят в состав ванны в качестве диспергаторов и глянцеобразователей, которые по мере выработки электролита и при перегреве коагулируют, образуя мешающие примеси. Оба вида включений распределены в объеме ванны или концентрируются на электродах в виде шлама. Для устранения посторонних включений применяют фильтрацию, шламоуловители, а также проработку на вспомогательный катод.

Фильтрацию осуществляют путем непрерывного перекачивания

раствора через фильтры, содержащие, например, активный гранулированный уголь, что позволяет удалять частицы всех размеров вплоть до 5 мкм.

При приготовлении нового электролита свежеприготовленный раствор должен быть проработан под током ( $I \text{ A/дм}^2$ ) в течение нескольких часов и отфильтрован. Осаждение при проработке идет на вспомогательный катод.

Шламоуловители представляют собой чехлы из фильтрующей ткани, надеваемые на аноды. Они задерживают образующийся шлам (частицы примесей), пропуская ионосодержащий раствор. Чехлы подлежат периодической замене.

## 2.7 Режим ожидания

При электрохимическом осаждении важно обеспечить стабилизацию режима осаждения, осуществляемого по трем основным параметрам: состав и  $pH$  ванны, токовый режим, температурный режим.

Важной характеристикой является стабильность электролита, которая тем выше, чем дольше может быть использован раствор без введения в него добавок или замены. Пополнение электролита металлическими ионами может производиться как в результате растворения анода, сделанного из осаждаемого металла, так и путем добавления металлосодержащей соли.

Для обеспечения достаточной стабильности и интенсивности процесса осаждения в электролит вводят специальные корректирующие добавки, поддерживающие электропроводность и кислотность электролита на заданном уровне.

Токовый режим стабилизируют по плотности катодного тока  $j_K$ . Для ускорения процесса величину  $j_K$  желательно выбирать значительной (5-10  $\text{A/дм}^2$ ). Ее ограничивают лишь возможный перегрев электролита и требование мелкозернистости структуры слоя.

В некоторых случаях необходимо производить загрузку деталей под током (при никелировании, хромировании, меднении и др.). При некоторых



процессах для увеличения кроющей способности ванны и обеспечения адгезии с основным металлом бывает, необходим толчок тока, когда примерно в первые 1-2лшн плотность тока в 3-6 раз превышает рабочую плотность тока.

Большинство гальванических ванн допускают в процессе осаждения перерывы тока, которые могут происходить по тем или иным причинам. Но имеются электролиты, в которых перерыв тока совершенно недопустим. Так, перерывы тока при осаждении никеля приводят к наслоению покрытий. В растворах всегда имеются примеси и растворенный кислород, вызывающие пассивирование поверхности, находящейся без тока.

Поскольку все протекающие в ванне процессы зависят от температуры, важным условием электролиза является поддержание постоянным температурного режима. Протекание тока через электролит связано с выделением тепла. Для ослабления влияния этого эффекта на общую температуру раствора обычно вводится ограничение объемной токовой нагрузки ванны величиной 0,5 А/л.

Допустимый интервал температуры гальванических ванн достаточно широк и достигает 10-15°C. Поддержание температуры в таких условиях не вызывает затруднений.

Нарушение температурного режима ведет к серьезным последствиям. Так, перегрев электролита приводит к самопроизвольному разложению раствора и выделению металла на деталях и ванне, к некачественным покрытиям на углубленных частях деталей, осаждению крупнозернистых покрытий.

Нагрев электролитов должен происходить равномерно при постоянном перемешивании.

Плотность тока и температура, а также состав электролита, вид оборудования, приспособлений, тип контактирования и другие факторы определяют скорость осаждения. Однако чрезмерно высокие скорости

способствуют осаждению шероховатых, хрупких покрытий с искаженной структурой и измененными свойствами. Оптимальные скорость и длительность осаждения в каждом электролите обычно находят опытным путем.

## **2.8 Особенности подготовки поверхностей к электрохимической металлизации**

Для получения покрытий, прочно сцепленных с металлом, необходимо произвести тщательную очистку поверхности изделий от жиров, окислов и других загрязнений, а также провести травление поверхности для выявления кристаллической структуры металла.

Процесс удаления жиров и масел с поверхности изделий называют *обезжириванием*. Оно осуществляется химическим, либо электрохимическим способами. Первый из них заключается в обработке металла в растворах щелочи или в органических растворителях.

При электрохимическом способе обрабатываемое изделие помещают в качестве катода в ванну, наполненную раствором солей щелочных металлов. Анодами служат пластины из стали или никеля. Процесс электролизной очистки проводится при плотности тока 3-10 А/дм и температуре 60-90°С. Составы растворов и режимы обезжиривания приводятся в приложении (таблица 2).

После обезжиривания, проведенного любым из указанных способов, изделия промывают в теплой воде (60°С), и затем в проточной воде. Обезжиривание считается законченным, если при промывке вода смачивает всю поверхность металла и стекает с нее равномерно.

После промывки металл травят, т.е. обрабатывают в растворах кислот, солей или щелочей (в зависимости от природы и состояния поверхности металла). Травление осуществляется химическим или электрохимическим способом.

Примерный состав для химического травления и режим травления различных металлов приведены в приложении (таблица 3).

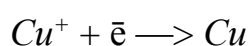
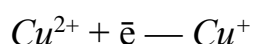
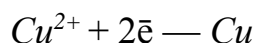
Для проведения лабораторной работы подготовка образцов и анодов в большинстве случаев осуществляется химическим способом после предварительной механической зачистки их поверхности наждачной бумагой и промывкой проточной холодной водой. Влагу с поверхности изделий удаляют фильтровальной бумагой, не касаясь пальцами очищенной поверхности.

## 2.9 Технологические особенности электрохимической металлизации

### 2.9.1 Меднение

Электролиты, используемые для осаждения, разделяют на два основных класса: кислые и комплексные, в которых медь находится в виде отрицательно и положительно заряженных комплексных ионов. К комплексным относятся цианистые электролиты, которые являются непревзойденными по качеству получаемых покрытий, но имеют ограниченное применение из-за их токсичности. Из кислых электролитов наиболее распространенным является, серноокислый, который содержит сульфат меди и серную кислоту.

Осаждение меди на катоде происходит в основном за счет разряда ионов  $Cu^{2+}$ , но возможно их восстановление до  $Cu$ , а также разряд ионов  $Cu$ . Таким образом, процессы на катоде можно представить схематично в виде:



Длительная эксплуатация ванны, повышенный токовый режим способствуют постепенному накоплению ионов  $Cu$ , что приводит к

образованию взвешенных в растворе коллоидных частиц меди. Адсорбируясь на поверхности осаждаемого слоя, частицы становятся дополнительными участками кристаллизации, приводя к рыхлости пленки. Главной причиной образования  $Cu$  при большой плотности тока является интенсивное растворение анода.

***Концентрация серной кислоты в электролите имеет существенное значение.*** Если она недостаточна, то при электролизе в растворе образуется нерастворимый гидрат закиси меди и закись меди (продукты одновалентной меди). В результате электролит загрязняется взвешенными частицами порошкообразных меди и закиси меди, а качество осажденных слоев, ухудшается.

Наличие серной кислоты кроме того снижает омическое сопротивление электролита, уменьшает активную концентрацию ионов меди, что способствует мелкозернистости покрытия и дает возможность применять высокие плотности тока.

В сернокислом электролите осаждение меди протекает при высоких выходах по току, электролит допускает работу при высоких плотностях тока. Медные слои, полученные из этих электролитов, достаточно плотные. (Состав электролита и режим осаждения меди приведены в приложении, таблица 4).

Особенность меднения в кислых электролитах - невозможность осаждать медь на металлы, более электроотрицательные, чем медь (например, на железе). Такие металлы при погружении в сернокислый электролит вытесняет медь из раствора, образуя рыхлый осадок. Поэтому перед меднением поверхностей из таких металлов на них необходимо нанести тонкий ( $\approx 3$  мкм) слой меди из других (например, цианистых) электролитов, или же получить подслоу подходящего металла из кислого электролита (например, подслоу из никеля).

Для того, что бы получить гладкие и блестящие покрытия меди с мелкозернистой структурой в сернокислый электролит добавляют

поверхностноактивные вещества (ПАВ). Введение ПАВ усиливает катодную поляризацию, вследствие которой после медленной стадии образования  $Cu^+$  происходит быстрое восстановление  $Cu$ , и ионы  $Cu^+$  не накапливаются в прикатодном слое. Это способствует получению мелкозернистой структуры пленки с гладкой блестящей поверхностью.

Меднение изделий из алюминия и его сплавов имеет определенные особенности. Перед меднением поверхность алюминия подвергают контактному цинкованию, при котором происходит активация поверхности алюминия с одновременным нанесением тонкого слоя цинка. Состав раствора для контактного цинкования приведен в приложении (таблица 5).

### 2.9.2 Никелирование

Основным компонентом никелевых электролитов является  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ . Для повышения электропроводности вводят сульфаты натрия, магния и алюминия.

*Важной частью электролитов является борная кислота,* препятствующая выпадению основных соединений никеля на поверхности катода. К особенностям процесса никелирования относится влияние кислотности электролитов на качество получаемых покрытий. Электролиты с высокой кислотностью (рН), допуская более высокие плотности тока и, следовательно, интенсификацию процесса, чаще вызывают точечную пористость покрытий, чем электролиты с низкой кислотностью. Кроме того, имеет место сильное растворение анодов, что приводит к необходимости более частой корректировке электролита.

Никелевые аноды склонны к пассивированию, покрытию окисной пленки. Для предупреждения пассивирования анодов в никелевый электролит вводят активаторы – ионы хлора в виде  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NiCl_2$ . Плотность тока вызывающая пассивирование анодов, зависит от соотношения концентраций

ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  в электролите.

Нормально работающий анод имеет серый цвет и шероховатую поверхность; при полной пассивации на аноде происходит выделение кислорода совместно с хлором, а поверхность становится более гладкая и имеет желто-коричневый цвет (окись и гидроокись никеля).

Для получения блестящих глянцевых покрытий в раствор электролита добавляют соли дисульфонафталиновой кислоты. При этом улучшается рассеивающая способность электролита. В приложении (таблица 6) приведены некоторые составы никелевых электролитов и режимы работы.

## 2.10 Определение толщины покрытий

*Вариант 1.* Практическая оценка толщины осаждаемого покрытия проводится путем взвешивания изделий до и после процесса металлизации. Взвешивание проводится на аналитических весах. В обоих случаях перед взвешиванием образец промывают холодной водой, влагу удаляют фильтровальной бумагой, а затем образцы высушивают в сушильном шкафу при температуре 105-110°C в течение 10-15 минут. Взвешивание производят лишь после охлаждения металла до комнатной температуры.

Толщина металлического покрытия оценивается по формуле:

$$\delta_1 = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot S}, \quad (2.3)$$

где  $m_2$  и  $m_1$  - масса образца после электрохимического осаждения и до него;

$\rho$  - плотность металла покрытия;

$S$  - площадь покрытия.

Значение плотности наиболее часто используемых металлов приведены в приложении (таблица 1).

*Вариант 2.* Толщина полученной пленки может измеряться разными способами. В данном описании мы приведем лишь один наиболее простой. Масса напыленного вещества  $m$  с его плотностью  $\gamma$  и объемом  $V$  связана

известным соотношением:

$$m = \gamma V \text{ или } m = \Delta S \gamma,$$

где  $\Delta$  - толщина пленки;  $S$  - площадь;  $\gamma$  - плотность вещества; отсюда

$$\Delta = \frac{m}{S\gamma}.$$

В данном определении толщины мы идем на известное допущение: плотность пленок и плотность массивного металла отличаются друг от друга, однако берутся табличные значения  $\gamma$ . Измеряются размеры образца и рассчитывается площадь. Массу осажденного вещества определяют аналитически. Так как в лаборатории чаще других получают пленки Al и Cu, приводим методики для их количественного определения.

#### Определение меди

Подложку с пленкой помещают в стаканчик на 50 мл, наливают небольшое количество разбавленной азотной кислоты (около 10 мл) и растворяют пленку при нагревании. Полученный раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 10 мл 10%-го раствора аммиака и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор выливают в кювету и делают замер оптической плотности на фотометре ЛМФ-69 на красном светофильтре №2 и кювете  $l = 20$  мм. Замер оптической плотности делается три раза и затем усредняется. Пользуясь калибровочным графиком и полученным значением оптической плотности, находят концентрацию металла  $C$  и количество меди в исследуемом растворе:  $Q = C \cdot 100$  (мг) (можно ввести поправку на холостой опыт).

#### Определение алюминия

Подложку с пленкой помещают в стакан на 50 мл, прибавляют 10 мл HCl 1M, растворяют пленку при нагревании. Охлаждают раствор и переносят его в колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой.

Отбирают пипеткой 1 мл раствора и помещают в мерную колбу на 50 мл. Добавляют 2 мл 5М HCl, 3 мл раствора крахмала и 5 мл раствора ацетата аммония. Разбавляют примерно до 45 мл, добавляют 2 мл раствора алюминона, перемешивают и нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Охлаждают водой до комнатной температуры, доводят до метки дистиллированной водой и определяют прозрачность раствора на приборе ЛМФ-69. При расчете вводится поправка на холостой опыт

$$D_p - D_x = D_o,$$

где  $D_p$  - оптическая плотность рабочего раствора;

$D_x$  - оптическая плотность холостого раствора;  $D_o$  - оптическая плотность истинная.

Зная  $D_o$ , находят по калибровочному графику концентрацию металла  $C$  и рассчитывают количество алюминия ( $Q$ ):  $Q = C \cdot 100$  (мг).

### **Контрольные вопросы**

1. Пояснить сущность электрохимической металлизации.
2. Пояснить сущность процессов, происходящих на электродах при электролизе.
3. Что называется поляризацией и какова природа возникновения поляризационных явлений?
4. Назвать основные стадии процесса электрохимического осаждения металлов.
5. Что определяет закон Фарадея?
6. Пояснить термин «выход по току».
7. Пояснить, какие факторы влияют на скорость и качество осаждаемой пленки.
8. Назвать основные методы ослабления поляризации.
9. Указать основные параметры, влияющие на стабилизацию режима электрохимического осаждения.



10. Назвать, какие процессы включает подготовка поверхностей к электролизу. Каково назначение каждого из процессов?
11. Пояснить, в чем технологические особенности процесса меднения.
12. Указать, в чем назначение и сущность реверсирования тока.
13. Указать, в чем особенности процесса меднения.
14. Назвать особенности процесса никелирования.
15. Отметить факторы, влияющие на качество электрохимических покрытий.
16. Пояснить, как проводится расчет толщины покрытия.

## **2.11 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **2.11.1 Экспериментальная установка**

В работе используется типовая установка для электрохимического осаждения ПВАМЗ.213.001.

Установка состоит из трех независимых блоков стабилизированного постоянного напряжения, снабженных гальваническими ваннами (термоблоками), обеспеченных устройством стабилизации температуры.

Установка обеспечивает регулирование стабилизированного напряжения каждого блока питания в диапазоне от 10 до 36 В с точностью поддержания напряжения в пределах  $\pm 3\%$ . Пределы измерения тока осаждения 0,1; 0,3; 1; 10; 30; 100 мА с погрешностью в пределах  $\pm 5\%$ . Установка позволяет обеспечивать автоматическое изменение полярности подаваемого напряжения для получения как прямого, так и обратного тока в пропорциональных соотношениях (реверсирование тока) с заданными интервалами длительности процесса и звуковой сигнализацией окончания процесса [7].

Структурная схема установки представлена на рис. 3.1. В каждую гальваническую ванну заливается электролит, в который помещаются электроды, закрепленные на держателях с помощью пружинных контактов.

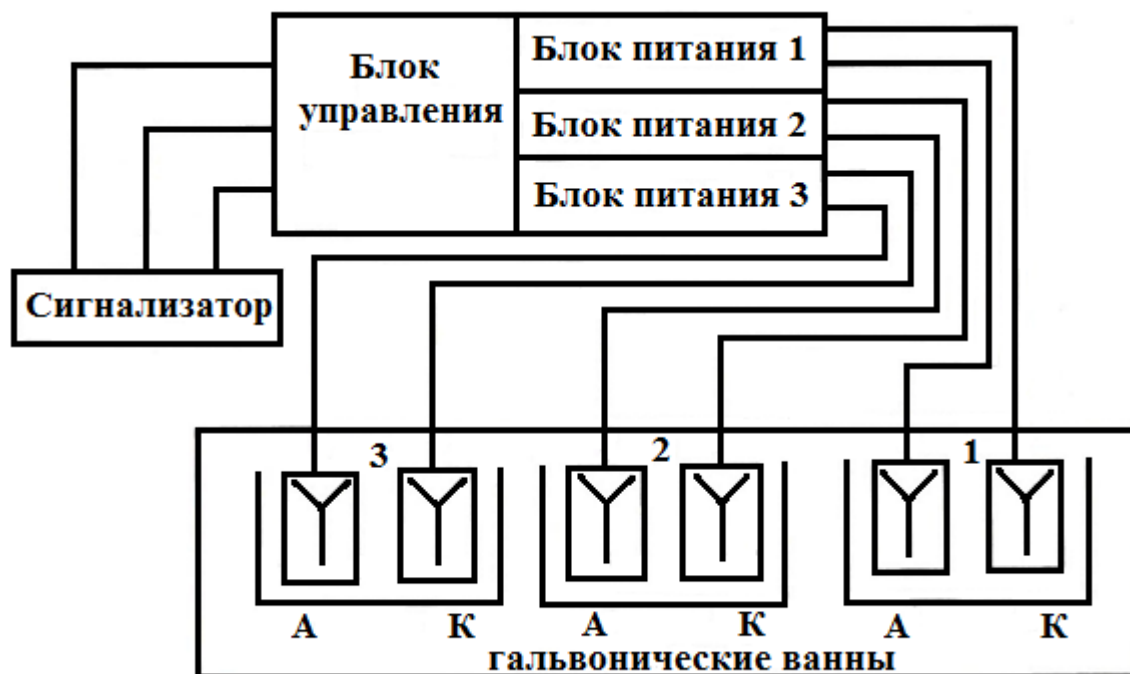


Рисунок 3.1. Структурная схема установки

### 2.11.2 Подготовка установки к работе

Подготовку установки к работе следует проводить в следующей последовательности:

- 1) произвести внешний осмотр установки и убедиться в исправности и надежности крепления отдельных блоков, плавности действия органов управления;
- 2) залить в гальваническую ванну электролит;
- 3) вывести ручки резисторов ЗАДАНИЕ  $I_{пр}$ , ГРУБО, ПЛАВНО, против часовой стрелки до упора. Включить установку тумблером СЕТЬ, при этом должны загореться лампы СЕТЬ;
- 4) приготовить зажимы с анодом и катодом (металлическая пластина, на которую необходимо нанести металлизированный слой) и

подключить их, соблюдая полярность, к блоку питания. Зажимы с анодом и катодом опустить в ванну;

5) на лицевой панели блока питания установить ориентировочно токовый режим, поставив на требуемый предел переключатель ЗАДАНИЕ  $I_{пр}$ . Программными переключателями  $I_{пр}$ , ВРЕМЯ ОСАЖДЕНИЯ установить временной режим процесса. Включить блок питания тумблерами СЕТЬ, при этом должна загореться лампа СЕТЬ;

6) одновременно нажать кнопки  $I_{пр}$  и ПУСК. По истечении заданного времени процесса включится звуковой сигнал. При этом необходимо нажать кнопку СБРОС и вынуть анодную пластину из электролита.

### 2.11.3 Задание

1. Подготовить ответы на контрольные вопросы.
2. Используя выражение (2.1) и предложенные преподавателем исходные данные (размер и материал пластин, материал и толщину покрытия, состав электролита и др.), рассчитать время процесса и значение катодного тока.
3. Познакомиться с установкой электрохимического осаждения.
4. Подготовить 6 пластин и необходимые растворы для электрохимического осаждения.
5. Провести нанесение металлического покрытия при различных режимах осаждения.
  - 5.1 Пластина, очищенная и обезжиренная в номинальном режиме (расчетное значение тока и времени).
  - 5.2 Пластина, неочищенная и необезжиренная в номинальном режиме (расчетное значение тока и времени).
  - 5.3 Пластина, очищенная и обезжиренная при повышенном токе, при  $I = 1,5I_{ном}$ .

5.4 Пластина, очищенная и обезжиренная в номинальном режиме при повышенной концентрации кислоты в растворе электролита (расчетное значение тока и времени).

5.5 Пластина, очищенная и обезжиренная в номинальном режиме (расчетное значение тока и времени) в режиме реверсирования ( $t_{пр}/t_{обр} \sim 10/1$ ).

5.6 Пластина, очищенная и обезжиренная в номинальном режиме (расчетное значение тока и времени), при повышенной температуре ( $T = T_{компл} + 10^\circ\text{C}$ )

6. Методом взвешивания до и после нанесения на пластину покрытия рассчитать толщину пленки и сравнить с заданной.

7. Провести анализ полученных результатов и сделать выводы относительно влияния различного ряда факторов на качество и толщину полученных пленок.

#### **2.11.4 Порядок выполнения работы и методические указания**

1. Подготовить шесть одинаковых по размерам пластин (сталь, алюминий или медь). Отшлифовать их наждачной бумагой для устранения внешних механических дефектов.

2. Пять отшлифованных пластин обезжирить химическим, либо электрохимическим методом. Одну пластину оставить необезжиренной в качестве контрольной.

3. Обезжиренные катодные и анодные пластины протравить в растворе для химического травления.

4. Промыть пластины проточной холодной водой. Провести предварительную металлизацию пластин:

- 1) при меднении стали осадить тонкий слой никеля;
- 2) при меднении алюминия провести контактное цинкование.

5. Каждую пластину пронумеровать и взвесить на аналитических весах.

6. Контрольную пластину (необезжиренную и не протравленную) и две прошедшие полную подготовку установить на катодных штангах электролизных ванн с помощью пружинистых держателей. На анодные штанги установить пластины, выполненные из металла, который следует осадить.

7. Ванны заполнить раствором соответствующего электролита (состав раствора и режим осаждения указаны в приложении).

8. На блоках питания установить необходимые значения тока и времени процесса. Для одной из очищенных пластин установить режим реверсирования тока, приняв соотношение  $t_{пр}/t_{обр} = 10/1$  с периодом изменения тока / с.

9. Соединить все электроды с блоками питания. Подать напряжение на электроды и одновременно погрузить в ванны. В процессе электролиза следить за постоянством режима осаждения во всех ваннах. После завершения процесса пластины промыть в проточной воде.

10. В каждом случае необходимо поддерживать постоянным время процесса и следить за тем, чтобы был изменен только один параметр при постоянстве всех остальных. После завершения процесса пластины промыть в холодной проточной воде.

11. С помощью микроскопа ОГМЭ-П2 оценить состояние поверхности металлического покрытия на всех шести пластинах и провести анализ влияния различных факторов на состояние поверхности.

12. С помощью аналитических весов оценить массу металлической пленки. Рассчитать толщину пленки для каждой пластины.

13. Используя метод царапания и микроскоп ОГМЭ-П2 оценить прочность металлической пленки на каждой пластине.

14. Оценить влияние на качество и толщину металлического покрытия предварительной очистки пластин, концентрации кислоты в растворе электролита, температуры раствора, плотности тока, его реверсирования.

15. По результатам экспериментов и их анализа сформулировать общие выводы по работе.

В отчете поместить краткие сведения из теории, расчет времени процесса, схему эксперимента, результаты экспериментов, их анализ и общие выводы по работе.

### **3 Лабораторная работа №2**

## **ОЧИСТКА ПОДЛОЖЕК ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ И ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ**

### **3.1 Краткая теория**

В процессе создания электронных приборов достаточно чистые материалы попадают в условия, когда их поверхность загрязняется. Загрязнения происходят за счет адсорбции примесей из технологических сред, на обрабатываемых поверхностях остаются частицы полировальных паст, продукты разложения фоторезиста, продукты травления поверхности и т.д. Следы этих веществ вносят нежелательные коррективы в технологические параметры процессов изготовления приборов и, как следствие, уменьшают долговечность, резко снижают надежность приборов. Особенно опасны поверхностные загрязнения в полупроводниковых приборах и ИМС [4].

Все способы очистки поверхностей условно делят на две группы: физические и химические. В практической технологии они часто неразделимы и дополняют друг друга. В зависимости от вида загрязнений или их совокупности применяются в различной последовательности следующие способы очистки: обезжиривание (в органических растворителях или щелочных растворах), химическое, или плазмохимическое травление, ультразвуковая обработка, отмывка, сушка. Эффективным фактором очистки является высокотемпературный отжиг в соответствующей среде. Этот вид очистки, так же как и плазмохимическое травление, используется на финишных этапах обработки деталей. Из-за большого числа загрязнений, широкого выбора очищающих реагентов очистка является скорее эмпирическим искусством, чем наукой. Надо понимать, что поверхность любого твердого вещества сделать абсолютно чистой невозможно [8]. Какие

бы методы очистки мы не применяли, поверхность всегда будет загрязнена, и при выборе метода очистки практически ставится задача удаления с поверхности лишь тех загрязнений, которые влияют на физико-химические свойства поверхности или объема. Это достигается заменой загрязнений веществами, которые можно удалить с поверхности на заключительных стадиях очистки.

### 3.2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На начальных этапах для удаления больших количеств загрязнений с поверхностей, пыли, отпечатков пальцев может применяться механическая очистка разных видов, например, протирка поверхности щеткой или тканью в моющем растворе. Затем проводится одна из важнейших операций очистки - обезжиривание. Как уже отмечалось, обезжиривание может проводиться двумя способами: 1) обезжиривание в щелочных растворах и 2) обезжиривание в органических растворителях [13].

В качестве растворителей при обезжиривании применяются трихлорэтилен, толуол, четыреххлористый углерод, спирт, ацетон, бензин и т.д. В результате десорбции молекулы загрязнений переходят с очищаемой поверхности в приповерхностный слой жидкости и далее диффундируют в его объем. После этого поверхность оказывается покрытой одним или несколькими слоями молекул растворителя. Диффузии десорбированных молекул примесей в объем растворителя в некоторой степени способствуют потоки или колебания жидкости около очищаемой поверхности. Поэтому обезжиривание часто проводят в потоке растворителя с применением гидродинамического или ультразвукового метода интенсификации процесса. Дополнительным способом интенсификации является и повышение температуры растворителя, однако при этом следует учитывать возможность его воспламенения или образование токсичных продуктов. Высокое качество очистки обеспечивается при обработке в парах кипящего растворителя,



который, конденсируясь на поверхности подложки, растворяет загрязнения и стекает в ванну. При данном процессе отсутствует повторная адсорбция загрязнений на подложку. Особенно эффективен для обработки подложек в парах изопропиловый спирт.

Иногда в процессе очистки возникает побочный эффект взаимодействия растворителя с материалом подложки; в некоторых работах сообщается, что адгезионная способность ухудшается в случае обработки стеклянных подложек в четыреххлористом углероде и трихлорэтилене. Для выбора конкретного метода очистки необходимо знать особенности материала и способа его изготовления, а также возможные виды загрязнений на его поверхности.

Процесс обезжиривания в щелочных растворах основан на химическом взаимодействии некоторых жировых загрязнений (жирных кислот, а также животных и растительных жиров) с водными растворами щелочей. Сущность метода состоит в разложении жиров щелочью и переводе их в мыла, легко растворимые в воде. Повышение температуры, активное перемешивание, правильно подобранные реактивы и их концентрации регулируют процесс. Для повышения активности процесса химической очистки применяются нагревание реактивов и приложение ультразвуковых колебаний. Процессы с применением ультразвуковых колебаний особенно эффективны для удаления механических загрязнений (пыли) и отпечатков пальцев. Важным преимуществом ультразвуковой обработки является способность кавитационных пузырьков проникать в глубокие поры и трещины материала, которые не поддаются очистке никакими другими способами. Наиболее эффективно ультразвуковая очистка происходит при частотах 20-40 кГц. Именно при этих частотах газовые пузырьки имеют большие размеры и при кавитации выделяют больше энергии. Кроме того, при этих частотах вибрируют сами образцы, что способствует дополнительной очистке. При ультразвуковой очистке легкодеформируемых подложек целесообразны

ультразвуковые колебания с частотой 400 кГц, так как применение более низких частот может деформировать или разрушить образцы. Высокочастотные ультразвуковые

колебания обеспечивают высокое качество очистки изделий, имеющих отверстия, канавки и другие углубления.

При частотах около 400 кГц эффективность очистки высока на достаточно большом расстоянии от источника колебаний, в то время как при низких частотах она резко падает с увеличением расстояния от подложки до источника, что вызвано сильным поглощением энергии ультразвуковых колебаний вследствие кавитации.

При очистке подложек путем химического травления необходим обязательный контроль шероховатости обработанных подложек, так как она может значительно увеличиться. Если увеличение шероховатости подложек незначительно, искусственное повышение шероховатости может быть использовано для увеличения адгезионной прочности. Так, адгезия пленок к подложкам из керамики на основе  $Al_2O_3$  может быть значительно повышена за счет растравливания поверхности в расплавленной щелочи NaOH.

Одной из важнейших операций очистки поверхности материалов и деталей в технологии электронных приборов является промывка деталей в особо чистой воде. Промывку в воде применяют как после обезжиривания деталей для удаления остатков растворителей, так и после травления для удаления продуктов взаимодействия поверхности с травильными жидкостями.

Для повышения эффективности отмывки часто используют гидромеханические, гидродинамические и ультразвуковые методы интенсификации процесса.

При рассмотрении практических вопросов отмывки важнейшую роль играет чистота используемой воды. Для обеспечения эффективности

десорбции примесей она должна составлять  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  %. Поэтому при окончательной отмывке используют деионизованную воду, дополнительно очищенную с помощью мембранных фильтров.

Вымытые детали, подложки затем должны быть надежно высушены. К сушке тоже предъявляются жесткие требования, поскольку при отсутствии тщательных предосторожностей может произойти повторное загрязнение. Сушка происходит с помощью горячего фильтрованного воздуха или азота. Посуда, используемая при очистке, должна быть безупречно чистой, а окружающая атмосфера должна быть свободна от загрязнений. Для хранения деталей используются специальные контейнеры. Время хранения не должно быть большим. Чаще всего очистку завершают непосредственно перед помещением в вакуумную систему.

Как уже говорилось, на финишных этапах очистки используются различные виды отжига (вакуумный, отжиг в водороде, азоте, инертных газах, окислительно-восстановительный отжиг и т.д.). Последний дополнительно удаляет жировые загрязнения за счет каталитического сжигания остатков органических продуктов в воздушной среде.

Поверхность с целью очистки тоже можно подвергать различным видам прокалок. Но необходимо помнить, что в каждом конкретном случае режим термообработки (температура, скорость нагрева, продолжительность) и среда должны быть строго индивидуальны. Окислительный отжиг (нагрев их в среде кислорода) должен обеспечить полное сгорание загрязнений. Кроме того, нагрев (как и в других термических процессах) должен быть однородный, иначе могут возникнуть большие механические напряжения.

Эффективным методом очистки различных поверхностей является обработка их падающими ионами, в том числе в плазме тлеющего и ВЧ разряда. Этот метод позволяет обрабатывать поверхность в вакуумной камере и тем самым исключить ее повторное загрязнение. Кроме того,

данный вид обработки представляет стабильный технологический процесс, так как свойства разряда легко контролируются. Удаление примесей при ионной обработке происходит вследствие:

- 1) десорбции загрязнений, происходящей под ударами ионов, электронов и нейтральных частиц;
- 2) фотодесорбции под действием ультрафиолетового излучения из ионного источника или области тлеющего разряда;
- 3) термодесорбции загрязнений из-за нагрева подложки падающими частицами, а также рекомбинации на ее поверхности;
- 4) реакции органических загрязнений с атомарным кислородом, в результате чего образуются газообразные соединения, которые откачиваются вакуумной системой;
- 5) изменения структуры и фазового состава поверхности под действием быстрых частиц.

Механизм 5) обуславливает активацию поверхности детали, которая заключается в разрыве поверхностных связей, вследствие чего облегчается процесс образования новых связей.

В случае плазменной обработки главными механизмами очистки являются 4) и 5). При обработке быстрыми ионами из автономного источника преобладают механизмы 1), 4), 5).

Наибольшее распространение на практике получила очистка в тлеющем разряде. Она при равенстве площадей обрабатываемых поверхностей и электродов обеспечивает равномерную обработку всей площади. Рабочая камера должна содержать два электрода ( в некоторых случаях роль одного из электродов выполняет вакуумная камера), на которые подается потенциал 500 В и выше. Иногда на электроды подается переменное напряжение. Электроды для обработки, как правило, изготавливают из алюминия, так как при этом уменьшается вероятность загрязнения поверхности подложки из-за малого значения коэффициента распыления

этого металла.

В случае проводящей подложки эффективная очистка может быть произведена распылением, если подложку соединить с отрицательным полюсом источника напряжения. В этом случае она подвергается интенсивному травлению положительными ионами разряда, имеющего энергию порядка сотен электроновольт.

Процесс очистки проводящих подложек с помощью катодного распыления разработан достаточно хорошо. Менее ясен процесс плазменной очистки подложек из диэлектрика. Для распыления диэлектрика может быть использован ВЧ-разряд, возможно также применение для очистки разряда постоянного тока. По сведениям некоторых авторов, эффективная очистка с использованием тлеющего разряда возможна только в среде кислорода. Если реакция кислорода с материалом подложки нежелательна, то очистку можно проводить в среде инертных газов.

Необходимо учитывать, что при неверно избранных параметрах плазменной обработки на поверхности может образоваться пленка полимера под действием бомбардировки электронами паров масла в вакуумной камере.

Практика показывает, что параметрами тлеющего разряда, от которых зависит эффективность очистки, являются:

геометрия расположения подложки (этим определяется зона обработки);

время обработки; мощность разряда;

давление остаточных газов в вакуумной камере.

Эти параметры являются связанными величинами, взаимовлияющими друг на друга.

### 3.3 Контроль качества очистки поверхности

Принято считать, что существует большое количество различных методов по оценке качества очистки поверхности деталей. Однако большинство из них являются либо загрязняющими контролируемую поверхность, либо пригодны для относительного контроля больших партий деталей.

Остановимся кратко на некоторых методах, которые рекомендуют использовать в электровакуумной технологии. Определение следов органических загрязнений:

а) **метод разрыва водной пленки.** Он состоит в том, что испытываемые детали погружают на короткое время в ванну с деионизованной водой, а затем вынимают и после стекания избытка воды наблюдают за сплошностью водной пленки на их поверхностях. Разрыв водной пленки свидетельствует о наличии на деталях гидрофобных загрязнений.

Опыт показал, что полностью доверяться этому методу нельзя. Сплошная пленка может образоваться и на загрязненных деталях, когда они плохо отмыты от моющих жидкостей, т.е. при наличии на поверхности таких деталей остатков поверхностно-активных веществ. Устранить ложную смачиваемость можно погружением деталей в слабый раствор кислоты, при этом имеющиеся остатки моющих веществ переходят в гидрофобные жирные кислоты, разрывающие водную пленку. Рассмотренный опыт вместе с дополнительным погружением в кислоту можно применять лишь для выборочного контроля. На точность метода разрыва водной пленки влияет толщина слоя воды: чем тоньше слой, тем точнее испытание. Поэтому время стекания с деталей избытка воды имеет большое значение, оно выбирается экспериментально для каждого вида деталей. Обычно оно составляет несколько десятков секунд.

б) **метод распыления.** По сути, он сходен с методом разрыва водной пленки и заключается в том, что на исследуемую поверхность

пульверизатором напыляется чистая вода. При этом напылении капельки воды либо смыкаются, образуя непрерывную водную пленку, если поверхность чистая, либо остаются разрозненными в виде "сыпи", если на поверхности имеются гидрофобные загрязнения. Степень загрязнения поверхности данным методом позволяет выразить количественно. С этой целью берут стеклянную пластинку, на которую наложена прозрачная бумага с миллиметровыми делениями, и, расположив ее так, чтобы она не касалась капелек воды на загрязненной поверхности, очерчивают на ней контуры загрязненных участков с испытуемой поверхности, т.е., участков, покрытых каплями воды. Суммируя затем площадь квадратов, занятую капельками, и зная величину общей поверхности, находят их отношение, которое и представляет собой выраженную количественно степень загрязнения испытуемой поверхности. Погрешность этого способа составляет несколько процентов, что вполне приемлемо для практики. Контроль по этому методу необходимо производить сразу же после извлечения очищенных деталей из ванны для прополаскивания, не допуская их высыхания; иначе детали могут загрязняться органическими аэрозолями воздуха. Время от момента извлечения деталей из ванны до момента нанесения на них воды из пульверизатора подбирается экспериментально, обычно оно равно 30-60 сек. Для лучшей визуальности загрязнений применяют напыление на контрольную пластинку воды, содержащей красящий пигмент. После образования капелек пластинку сушат нагревательной лампой, и на ней возникает контрастный рисунок загрязнений, обусловленный тем, что на чистых участках в сплошной, но очень тонкой пленке воды содержится мало пигмента, а в каплях его значительно больше.

Можно указать еще дополнительные методы контроля, основанные на явлении смачиваемости поверхности водой, например, метод запотевания, метод конденсации, метод измерения угла смачивания;

в) **метод измерения угла смачивания.** Известно, что количественной

мерой смачиваемости поверхности служит угол между касательной к пленке воды и испытываемой поверхностью.

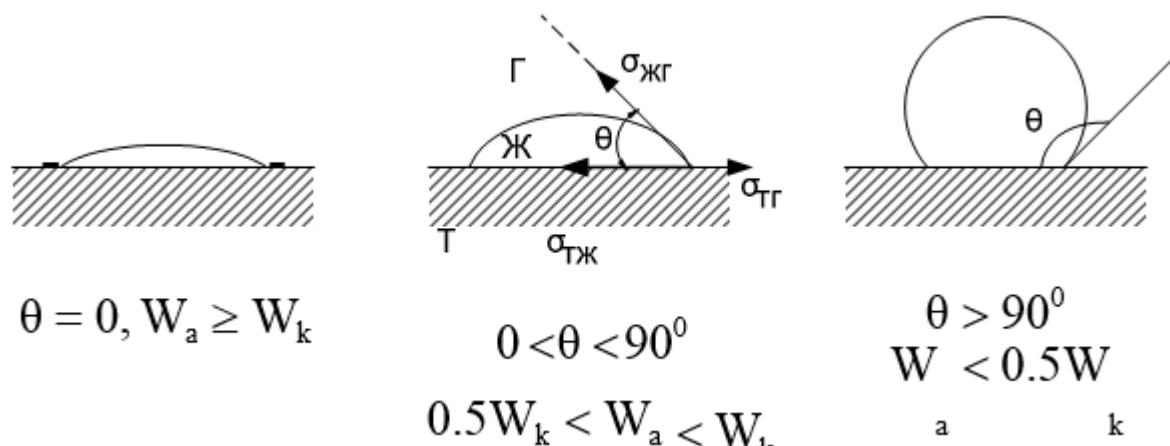


Рисунок 1. Краевой угол смачивания

На рисунке 1 изображена капля жидкости, находящаяся в равновесии с твердой поверхностью и газом. В условиях равновесия сумма векторов поверхностных натяжений на всех трех межфазных поверхностях раздела равна нулю:

$$\vec{\sigma}_{жг} + \vec{\sigma}_{тг} + \vec{\sigma}_{тж} = 0 \quad (1)$$

В этом случае поверхностное натяжение рассматривается как сила, действующая в плоскости межфазной поверхности раздела и стремящаяся свести ее к минимальной. Переходя к проекциям векторов на границу раздела твердой и газовой фаз, получим:

$$\sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cdot \cos \theta - \sigma_{тг} = 0, \quad (2)$$

откуда следует уравнение Юнга для равновесного краевого угла смачивания  $\theta$ :

$$\cos \theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг} \quad (3)$$

Краевой угол смачивания ( $\theta$ ) - это угол между касательной к поверхности капли жидкости в точке соприкосновения трех фаз (твердой, жидкой и газообразной) и поверхностью твердого тела, измеренный внутри



жидкой фазы.

На поверхностях могут наблюдаться неполное или полное смачивание в зависимости от выбранной смачивающей жидкости и от состояния поверхности, от степени загрязнения ее, природы этих загрязнений. Измеряя угол смачивания поверхности жидкости с различным поверхностным натяжением, можно количественно оценить состояние поверхности до очистки и на разных этапах ее проведения.

В таблице 3.1 приведены жидкости, которые могут быть использованы для измерения краевых углов смачивания.

Таблица 3.1 Поверхностное натяжение некоторых жидкостей на границе с воздухом

№ п\п	Жидкость	$\sigma_{жг}$ , мДж · м <sup>-2</sup>
1	Толуол	23,0
2	Ксилол	28,9
3	Нитробензол	44,0
4	Этиленгликоль	47,7
5	Формаид	58,2
6	Глицерин	63,4
7	Вода	72,5

Адгезия жидкости (смачивание поверхности) обусловлена молекулярным взаимодействием, которое возникает на границе раздела фаз жидкость-твердое тело.

Если жидкость не образует каких-либо химических связей с материалом подложки, поверхность последней электрически нейтральна, а молекулы твердого тела обладают малой поляризуемостью, работа адгезии будет включать лишь дисперсионное взаимодействие молекул твердого тела и жидкости и диполь-дипольное взаимодействие постоянных диполей смачивающей жидкости с полярными функциональными группами на твердой поверхности:

$$W_a = W_a^d + W_a^p \quad (4)$$

При этом поверхностные натяжения твердого тела и жидкости также складываются из двух компонент:

$$\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{тг}}^{\text{d}} + \sigma_{\text{тг}}^{\text{p}}; \quad \sigma_{\text{жг}} = \sigma_{\text{жг}}^{\text{d}} + \sigma_{\text{жг}}^{\text{p}}.$$

В таблице 1.2 приведены дисперсионные и полярные составляющие поверхностного натяжения ряда жидкостей. Дисперсионная составляющая поверхностного натяжения преобладает у неполярных жидкостей, диполь-дипольная (полярная) - у полярных.

Таблица 3.2 дисперсионные и полярные составляющие поверхностного натяжения ряда жидкостей

Жидкость	Поверхностное натяжение, эрг·см <sup>-2</sup>		
	$\sigma_{\text{жг}}$	$\sigma_{\text{жг}}^{\text{d}}$	$\sigma_{\text{жг}}^{\text{p}}$
Вода	72,8	13,8	59,0
Глицерин	63,4	37,0	24,4
Формамид	53,2	39,5	18,7

Связь между краевым углом смачивания поверхности и соответствующими компонентами поверхностного натяжения жидкости и твердого тела выражается уравнением Фаукса-Юнга:

$$\cos \theta + 1 = \left[ (\sigma_{\text{тг}}^{\text{d}})^{1/2} \cdot (\sigma_{\text{жг}}^{\text{d}})^{1/2} + (\sigma_{\text{тг}}^{\text{p}})^{1/2} \cdot (\sigma_{\text{жг}}^{\text{p}})^{1/2} \right] / \sigma_{\text{жг}} \quad (5)$$

Если мы экспериментально определим углы смачивания поверхности двумя жидкостями с различными значениями дисперсионной и полярной компонент поверхностного натяжения, то получим систему двух уравнений, в которых в качестве неизвестных будут полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения твердого тела ( $\sigma_{\text{тг}}^{\text{d}}$  и  $\sigma_{\text{тг}}^{\text{p}}$ ). Решив эту систему уравнений, получим значения  $\sigma_{\text{тг}}^{\text{d}}$  и  $\sigma_{\text{тг}}^{\text{p}}$  и величину поверхностного натяжения твердой фазы

$$\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{тг}}^{\text{d}} + \sigma_{\text{тг}}^{\text{p}}$$

Проиллюстрируем процедуру расчета примером.

Измерения угла смачивания поверхности пленок ПВХ водой и глицерином дали следующие результаты :  $\theta_{\text{вода}} = 73^\circ$ ,  $\theta_{\text{глицерина}} = 66^\circ$ .

$$(\sigma_{\text{ТГ}}^d) = X_1, \quad (\sigma_{\text{ТГ}}^p) = X_2, \quad (\sigma_{\text{ЖГ}}^d)_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}} = a_{11}, \quad (\sigma_{\text{ЖГ}}^p)_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}} = a_{12},$$

$$(\sigma_{\text{ЖГ}}^d)_{\text{глиц}}^{1/2} = a_{21}, \quad (\sigma_{\text{ЖГ}}^p)_{\text{глиц}}^{1/2} = a_{22}.$$

Перепишем уравнение (5) в виде:

$$1/2 \cdot \sigma_{\text{ЖГ}} (\cos \theta + 1) = (\sigma_{\text{ЖГ}}^d)^{\frac{1}{2}} \cdot (\sigma_{\text{ТГ}}^d)^{\frac{1}{2}} + (\sigma_{\text{ЖГ}}^p)^{1/2} \cdot (\sigma_{\text{ТГ}}^p)^{1/2}.$$

Пусть  $1/2 \cdot \sigma_{\text{ЖГ}} (\cos \theta + 1) = b_1$  для воды и  $b_2$  - для глицерина.

Получим систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} a_{11} X_1 + a_{12} X_2 = b_1 \\ a_{21} X_1 + a_{22} X_2 = b_2 \end{cases}$$

По правилу Крамера, если определитель  $D$  этой системы не равен нулю, то система имеет единственное решение:

$$X_1 = D_1/D, \quad X_2 = D_2/D$$

где

$$D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11} \cdot a_{22} - a_{12} \cdot a_{21},$$

а  $D_1$  и  $D_2$  - определители, получающиеся из  $D$  при замене элементов соответственно 1 и 2 столбца соответствующими свободными членами  $b_1$  и  $b_2$ :

$$D_1 = \begin{vmatrix} b_1 & a_{12} \\ b_2 & a_{22} \end{vmatrix} = b_1 \cdot a_{22} - b_2 \cdot a_{12}$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & b_1 \\ a_{21} & b_2 \end{vmatrix} = b_2 \cdot a_{11} - b_1 \cdot a_{21}$$

Сведем необходимые для расчета данные в таблицу 1.3.

Жидкость	$\sigma_{\text{жг}}^{\text{d}},$ эрг·см <sup>-2</sup>	$(\sigma_{\text{жг}}^{\text{d}})^{1/2}$	$\sigma_{\text{жг}}^{\text{p}},$ эрг·см <sup>-2</sup>	$(\sigma_{\text{жг}}^{\text{p}})^{1/2}$	$\theta,$ град	$\cos\theta$	$1/2 \cdot \sigma \cdot (\cos\theta + 1),$ эрг·см <sup>-2</sup>
Вода	13,8	3,71	58,7	7,66	73	0,29	46,76
Глицерин	37,0	6,08	26,4	5,14	66	0,41	44,70

Получается система двух уравнений:  $3,71 X_1 + 7,66 X_2 = 46,76$

$$6,08 X_1 + 5,14 X_2 = 44,70,$$

решением которой будут:

$$X_1 = (\sigma_{\text{п}}^{\text{d}})^{1/2} \text{ и } X_2 = (\sigma_{\text{п}}^{\text{p}})^{1/2}$$

$$X_1 = \frac{46,76 \cdot 5,14 - 44,70 \cdot 7,66}{3,71 \cdot 5,14 - 6,08 \cdot 7,66} = 3,7; (\sigma_{\text{п}}^{\text{d}})^{1/2} = 3,7; ;$$

$$\sigma_{\text{п}}^{\text{d}} = 13,7 \text{ эрг/см}^2$$

$$X_2 = \frac{3,71 \cdot 44,70 - 6,08 \cdot 46,76}{3,71 \cdot 5,14 - 6,08 \cdot 7,66} = 4,3; (\sigma_{\text{п}}^{\text{p}})^{1/2} = 4,3 ;$$

$$\sigma_{\text{п}}^{\text{p}} = 18,5 \text{ эрг/см}^2 .$$

Точность такого способа определения поверхностной энергии зависит как от точности измерения углов смачивания, так и от справедливости допущения, что поверхностная энергия складывается лишь из двух компонент - дисперсионной и диполь-дипольной (полярной).

### 3.4 Методы определения углов смачивания

В литературе можно найти описание целого ряда методов определения угла смачивания. Мы же остановимся на кратком описании лишь самых простых, на наш взгляд, и подробнее рассмотрим процедуру измерения  $\theta$  гониометрическим методом.

### 3.4.1 Метод проекции капли

Каплю жидкости на горизонтальной исследуемой поверхности проецируют на экран и по фотографии или рисунку определяют угол между касательной к капле в точке соприкосновения трех фаз и поверхностью образца. Точность такого определения оценивается в 1-5 градусов.

$\theta$  определяют по высоте ( $h$ ) капли и радиусу площади контакта капли с исследуемой поверхностью ( $r_k$ ) (рис.2), пользуясь формулами:

$$\text{при } \theta < 90^\circ \quad \cos \theta = \frac{r_k^2 - h^2}{r_k^2 + h^2}$$

$$\text{при } \theta > 90^\circ \quad \cos \theta = 1 - h/r_k$$

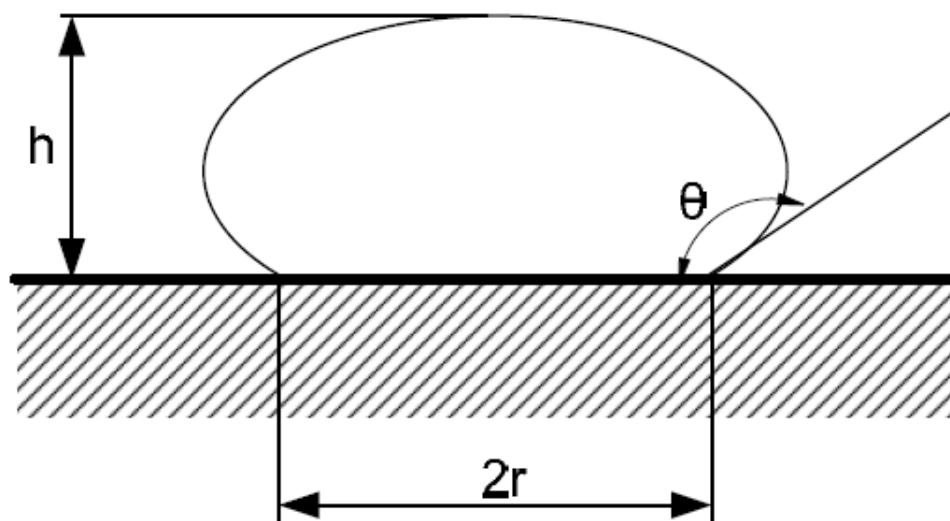


Рисунок 2

Для капель малого размера, когда можно пренебречь ее деформацией за счет действия гравитации:

$$\text{tg } \theta = h / r_k.$$

Для измерения параметров капли ( $h$  и  $r_k$ ) целесообразно использовать измерительный микроскоп с горизонтальной оптической осью.

### 3.4.2 Измерение угла смачивания гониометрическим методом

Для измерения краевых углов смачивания поверхности используется гониометр, смонтированный на основе микроскопа МИН-4. Схема гониометра показана на рис 3.

Процедура измерений угла смачивания состоит в следующем. Исследуемый образец (1) помещают на предметный столик (2) гониометра. На поверхность образца с помощью пипетки наносят каплю смачивающей жидкости (3). Радиус капли ( $r$ ) не должен превышать капиллярную постоянную для данной жидкости:

$$r \leq a = \sqrt{\sigma_{жг} / \rho_{ж} \cdot g},$$

чтобы свести к минимуму искажение формы капли за счет гравитации:  $\sigma_{жг}$  и  $\rho_{ж}$  - поверхностное натяжение и плотность смачивающей жидкости соответственно,  $g$  - ускорение свободного падения.

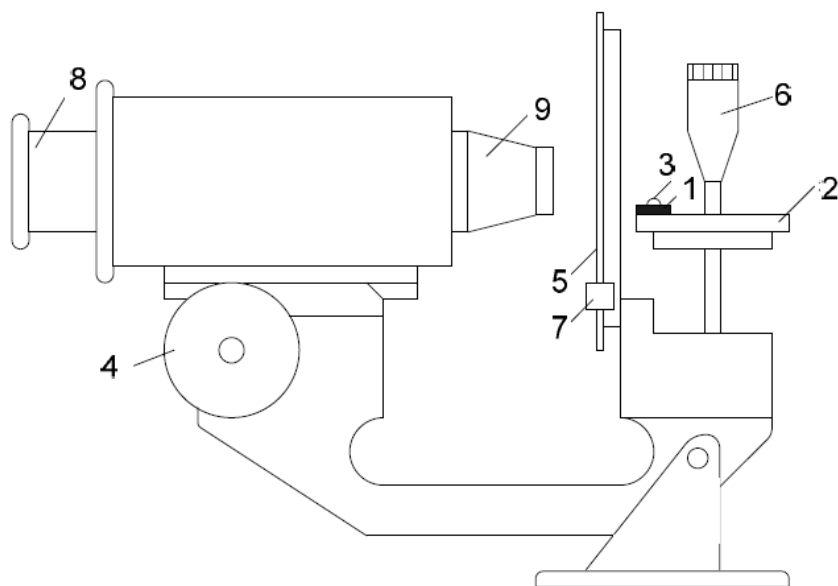


Рисунок 3. Схема гониометра на основе микроскопа МИН-4

1-образец, 2-предметный столик, 3-капля жидкости, 4-винт настройки резкости изображения, 5-вращающийся лимб, 6-микрометрический винт вертикального перемещения столика, 7-конус, 8-окуляр; 9-объектив.

Оценки по условию дают для воды  $r \leq 3,8$  мм (масса капли не более –

230 мг, а для глицерина -  $\gamma \leq 3,2$  мм (170 мг).

С помощью винта настройки (4) добиваются резкого изображения капли воды и проволоочки, натянутой по диаметру вращающегося лимба (5). Вращая лимб (5) и микрометрический винт (6) регулирующий высоту предметного столика, совмещают изображение проволоочки – диаметра с границей раздела поверхность образца – воздух, регистрируют соответствующий этому положению исходный угол поворота угломерного устройства ( $\theta_0$ ), отсчитывая его с помощью шкалы лимба (5) и нониуса (7). Нониус позволяет отсчитывать угол с точностью до 0,1 градуса.

Вращая лимб (5) по часовой стрелке и слегка перемещая вправо или влево предметный столик с образцом, устанавливают проволоочку – диаметр в положение касательной к поверхности капли в точке соприкосновения трех фаз (твердой, жидкой и газообразной). Отсчитывают соответствующий этому положению лимба угол  $\theta_1$ .

Результирующий угол смачивания определяется как модуль разности  $\theta_0$  и  $\theta_1$ :

$$\theta = |\theta_0 - \theta_1|.$$

Опыт показывает, что равновесное (стационарное) значение краевого угла смачивания устанавливается не сразу: в течение некоторого времени  $\theta$  изменяется за счет растекания капли. Время установления стационарного значения угла смачивания для каждой пары поверхность – жидкость следует определять экспериментально, измеряя величину  $\theta$  через определенные промежутки времени после нанесения капли. Кинетика растекания жидкости по поверхности наряду с равновесным значением  $\theta$  может быть полезной характеристикой поверхности.

Для оценки воспроизводимости экспериментальных результатов  $\theta$  целесообразно измерять 5-10 раз на одной и той же поверхности, рассчитывая на основании этих измерений среднее значение  $\theta$  и границы доверительного

интервала  $\theta$ .

Основным недостатком описанного выше гониометрического метода измерения угла смачивания, отмечаемым в литературе, является известный субъективизм в построении касательной к поверхности капли в точке соприкосновения фаз.

Кроме того, в силу энергетической неоднородности поверхности твердых образцов периметр смачивания может заметно отличаться от окружности, а значит, и углы смачивания в разных точках периметра капли будут различны.

### 3.4.3 Метод диаграммы отраженного света

Принципиальная схема измерений приведена на рис.4, 5, 6. Плоская пленка располагается горизонтально, капля смачивающей жидкости на ее поверхности имеет круглое сечение, угол смачивания не превышает  $90^\circ$ . Параллельный пучок света распространяется горизонтально, параллельно поверхности пленки, частично срезаясь ею, и падает нормально на вертикальный экран. При освещении капли излучение отражается ее выпуклой поверхностью. Пространственная диаграмма отраженного света частично отображается на экране в виде световой картины, параметры которой связаны с величиной краевого угла. Искомый краевой угол равен в этом случае просто углу между вертикалью и периметром световой картины. Он может быть непосредственно измерен на экране или на скопированной с экрана световой картине. Последний способ и использовался в данной работе.

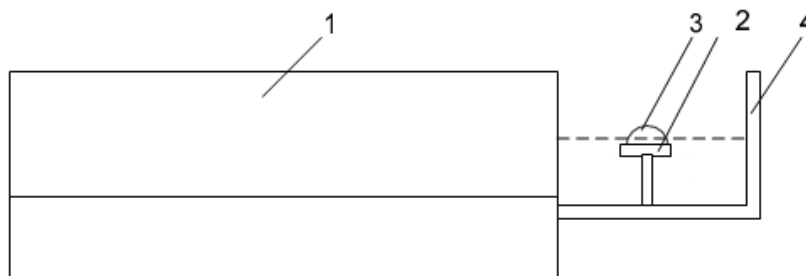




Рисунок 4. Установка для измерения краевого угла смачивания:

- 1 – гелий-неоновый лазер;
- 2 - горизонтальный столик;
- 3 - капля жидкости на подложке;
- 4 - экран.

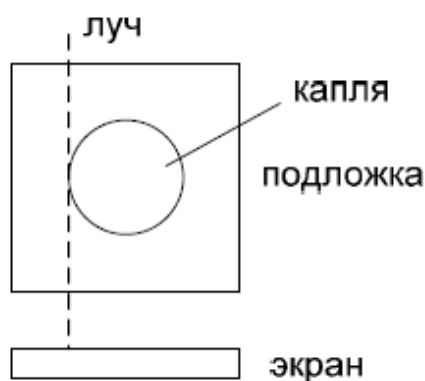


Рисунок 5 Установка подложки с каплей

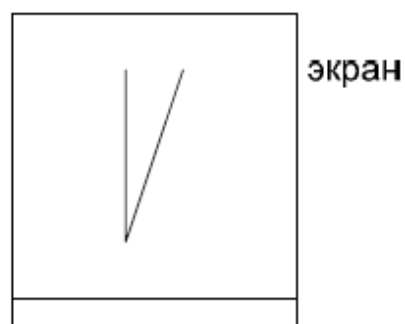


Рисунок 6 Изображение, наблюдаемое на экране

Процедура измерений заключается в следующем. На горизонтальный столик 2 устанавливается подложка, на которую из пипетки наносится капля жидкости (воды или глицерина). На экране (4) закрепляют лист бумаги. Вращая винты, устанавливают столик таким образом, чтобы луч лазера проходил строго по поверхности подложки, чуть ее касаясь. На экране появляется изображение отраженного луча в виде вертикальной линии (рис.6). Далее подложку с каплей перемещают так, чтобы луч шел по касательной к капле (рис 5). На экране появляется световая картина, являющаяся отражением луча от периметра капли. Она представляет собой линию, идущую под углом к вертикали (рис.6). Этот угол равен углу смачивания. Изображение отмечается на закрепленной бумаге карандашом, а угол измеряется транспортиром.

Так как капля неравномерно растекается по поверхности подложки, рекомендуется произвести несколько замеров, поворачивая подложку с каплей. Полученные значения усредняются. На основе найденных углов смачивания рассчитывают поверхностную энергию материала по уравнению

Фаукса-Юнга (5). Методика и пример расчета изложены выше.

Подводя итог, следует отметить, что методы определения чистоты поверхности, основанные на смачивании их водой, зависят от большого числа факторов, могущих исказить результаты.

В производственных условиях в ответственных случаях используют параллельно некоторые, хотя и более грубые, но объективные методы проверки деталей на жировые загрязнения. Примером таких методов может служить метод, основанный на определении интенсивности флюоресценции масла, растворенного в трихлорэтилене, под действием УФ облучения. Контролируемые детали помещают на металлическую сетку прибора и подвергают обработке парами трихлорэтилена в течение 15 мин. Затем сравнивают оптическую проницаемость использованного трихлорэтилена с проницаемостью эталонного (чистого) и по градуировочной кривой определяют объемную концентрацию загрязнений в трихлорэтилене.

Наиболее простым методом контроля считается люминесцентный. Он основан на определении интенсивности свечения жировых загрязнений при облучении испытуемых деталей УФ светом. Интенсивность свечения можно измерить, контроль может быть и чисто визуальным для грубой оценки чистоты деталей. Метод пригоден не только для выборочного, но и для сплошного контроля деталей.

Качество очистки можно контролировать по электропроводности воды, используемой для промывки деталей на последних этапах очистки. Повышение этого параметра свидетельствует об ухудшении качества очистки. Этот метод позволяет решать многие практические задачи, в том числе и при осуществлении непрерывного контроля производства. Нередко измерение электропроводности сочетают с измерением других величин, например, плотности, вязкости,  $pH$  промывной жидкости.

Электропроводность раствора может быть найдена, если измерить активное сопротивление между погруженными в него электродами. Для

измерения сопротивления пользуются переменным током, так как постоянный ток вызывает электролиз и поляризацию электродов.

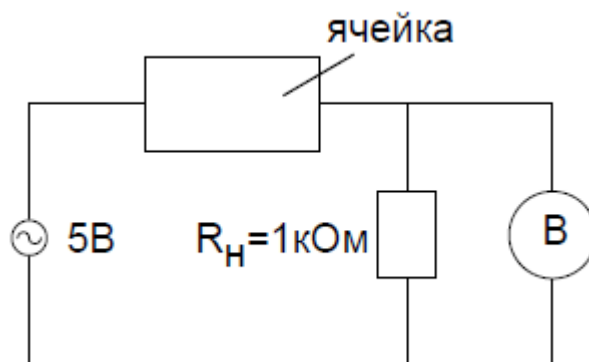


Рисунок 7. Схема установки для измерений электропроводности жидкостей

Сопротивление раствора определяют путем сравнения с эталонным сопротивлением (рис. 7). Суть используемого в лаборатории метода определения удельного сопротивления воды состоит в том, что через ячейку с водой протекает заведомо известный ток, а с последовательно включенного сопротивления, величина которого тоже известна, снимается падение напряжения. Затем простыми расчетами устанавливается сопротивление деионизованной воды и воды, используемой для промывки.

$$R = \frac{5 \cdot R_H}{U_H} - R_H (\text{Ом})$$

При выполнении работы можно определить, сколько ополаскиваний требуется, чтобы полностью удалить следы промывных жидкостей.

Итак, целью данной работы является знакомство с наиболее распространенными методами очистки деталей ЭВП и ИМС и с доступными в условиях кафедры методами контроля степени чистоты испытуемой поверхности. Берутся либо стеклянные, либо керамические пластины. Чтобы оценка методов очистки была правомерной, предварительно необходимо спровоцировать равномерное загрязнение подложек и оценить состояние поверхности, измеряя углы смачивания, например, разными жидкостями. Проведя очистку любым из рассмотренных выше методов, вновь оцениваем по углу смачивания состояние поверхности. Можно сравнить эффективность

различных способов очистки по заданию преподавателя.

### 3.5 Вопросы для самоконтроля

1. Какие типы загрязнений вы знаете, и что является их источником в технологии микроэлектроники?
2. Нанесение органической пленки методом облива и пульверизации.
3. Приведите общую классификацию методов очистки подложек с их преимуществами и недостатками, охарактеризуйте наиболее вероятные их области применения.
4. Охарактеризуйте метод очистки - обезжиривание в органических растворителях: область его применения, используемые реактивы, назначение, преимущества и недостатки.
5. Каким образом можно оценить качество очистки подложек, привести примеры и характеристику методов.

#### 4. Лабораторная работа №3

### НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

#### 4.1 Краткая теория

Процесс нанесения тонких металлических пленок методом катодного распыления заключается в использовании характерного для тлеющего разряда разрушения катода под действием ионной бомбардировки.

Отличительным признаком тлеющего разряда является своеобразное распределение потенциала, характеризующееся большой величиной катодного падения потенциала (порядка нескольких сотен вольт). Это падение потенциала связано с наличием около катода объемного положительного заряда [9]. Под действием ударов положительных ионов происходит распыление материала катода, и распыленное вещество осаждается на близлежащих холодных поверхностях. Скорость катодного распыления зависит от давления и рода газа, материала катода и параметров разряда и выражается в г-ат./А·с или в ат./ион. Рассматривая процесс катодного распыления, целесообразно разделить его на три этапа:

1. Выбивание атомов с поверхности катода.
2. Диффузия распыленного вещества к подложке.
3. Конденсация.

Рассмотрим отдельно каждый из этапов.

#### **4.1.1 Выбивание атомов с поверхности катода под действием ионной бомбардировки**

В настоящее время существует много различных теорий процесса катодного распыления. Наиболее распространенной является теория Венера, согласно которой ион, ударившийся о катод, вызывает колебания узлов кристаллической решетки, которые распространяясь в направлении поверхности металла, могут сообщить поверхностному атому энергию, достаточную для распыления. Скорость катодного распыления возрастает:

- а) с увеличением катодного падения потенциала (увеличивается энергия ионов, бомбардирующих катод);
- б) с увеличением тока разряда (увеличивается количество бомбардирующих частиц);
- в) с увеличением массы падающего иона (увеличивается импульс бомбардирующих частиц).

Скорость катодного распыления обратно пропорциональна теплоте сублимации материала катода, которая характеризует энергию связи атомов в решетке.

Кроме этих факторов на распыление оказывает влияние состав газа. При распылении в молекулярных газах возможно образование под действием разряда химического соединения на поверхности катода (нитриды, оксиды и т. д.). В этом случае распыляется уже не сам металл, а химическое соединение. Такое распыление получило название реактивного. Реактивное распыление - один из путей получения пленок таких тугоплавких соединений, как окислы и нитриды металлов. При этом, меняя состав газовой фазы, (например, соотношение химически активной и инертной компонент) можно получить пленки различного химического состава и с разными свойствами.

### 4.1.2 Диффузия распыленных атомов в газовой фазе

В условиях тлеющего разряда при давлениях, которые обычно используются (0,1-5 торр), длина свободного пробега почти всегда меньше пути, проходимого распыленными частицами. При этом характер их движения является диффузионным и часть распыленных атомов, сталкиваясь с молекулами газа, изменяют свое направление и возвращаются обратно на катод. Это явление получило название обратной диффузии. В результате обратной диффузии распыленных частиц на катод изменяется скорость распыления, или, точнее, скорость конденсации уменьшается с увеличением давления и расстояния катод-подложка.

В общем случае зависимость скорости распыления от давления и параметров может быть описана эмпирической формулой вида:

$$Q = A \cdot \left( \frac{U \cdot i}{d \cdot P} \right)^B,$$

где  $U$  – величина катодного падения потенциала;

$i$  – ток разряда;

$d$  – среднее расстояние между катодом и подложкой;

$P$  – давление газа;

$A$  и  $B$  – эмпирические константы, зависящие от рода газа и материала катода.

### 4.1.3 Конденсация атомов на поверхности при катодном распылении

Процесс конденсации при катодном распылении существенно отличается от конденсации при термическом испарении. Так, при катодном распылении отсутствует критическая температура конденсации, и конденсация металлической пленки осуществляется практически при любых плотностях пучка. Методом катодного распыления без охлаждения

подложки удастся осадить такие металлы, которые при вакуумном испарении конденсируются только при дополнительном охлаждении. Энергия связи с подложкой при катодном распылении оказывается выше, чем при термическом испарении. С другой стороны, недостатком при получении пленок катодным распылением является присутствие рабочего газа. Молекулы газа, активированные разрядом, адсорбируются в напыленном слое, и пленка обычно содержит большое количество газа.

И все-таки метод катодного распыления позволяет избежать многих трудностей, возникающих при термическом испарении, и получать пленки металлов с низкими температурами конденсации, пленки тугоплавких металлов и соединений с контролируемыми свойствами.



## 4.2 Порядок выполнения работы

Получение пленок методом катодного распыления производится на установке, схема которой представлена на рис.4.9.

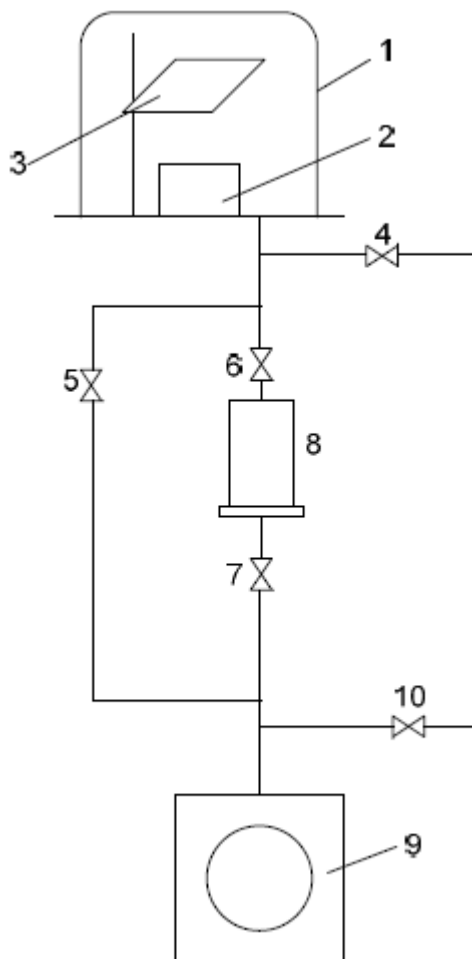


Рисунок 4.9. Схема установки катодного распыления  
1-стеклянный колпак; 2-катод; 3-анод с подложками; 4-натекатель; 5,6,7,10-вакуумные краны; 8-паромасляный насос;9-форвакуумный насос

Основной частью поста, является стеклянный колпак (1), в котором в пространстве между катодом (2) и анодом (3) подается высокое напряжение и зажигается тлеющий разряд. Катод выполнен из медного цилиндра.

В качестве подложки используется покровное стекло, предварительно обработанное по вышеизложенной методике (см. работу №2). Подложка помещается на соответствующую подставку, служащую анодом. После загрузки при закрытом кране 4 открываем водопроводный кран для

охлаждения диффузионного насоса (8), включаем форвакуумный насос (9). При этом кран 5 должен быть закрыт и открыты краны 6 и 7. При давлении не выше  $10^{-1}$  торр включаем нагреватель диффузионного насоса и откачиваем систему до давления порядка  $10^{-4}$  торр.

Теперь можно с помощью крана 4 из специального баллона (камеры) напустить в систему до требуемого давления соответствующий газ (Ar). Включить высокое напряжение и установить необходимый ток разряда (по миллиамперметру). Время обработки подложек, так же как и ток разряда, и расстояние от катода до подложек устанавливается преподавателем [13].

По истечении заданного времени выключить высокое напряжение, а после остывания катода закрыть краны 5 и 6 и напустить воздух (кран 4) в систему, произвести выгрузку и, если требуется, загрузку подложек. После загрузки новых подложек необходимо закрыть краны 4 и 7 (краны 5 и 6 закрыты), открыть кран 5, откачать установку до давления  $10^{-1}$  торр, закрыть кран 5 и открыть краны 6 и 7, откачать установку до рабочего давления и произвести напыление пленки.

Можно работать и не включая диффузионный насос, производя распыление катода в атмосфере остаточных газов. В этом случае, не открывая водопроводный кран для охлаждения диффузионного насоса, (вакуумные краны 6 и 7 закрыты), открываем кран 5 и откачиваем систему до предельно допустимого вакуума и производим распыление катода.

В процессе работы по выбору преподавателя могут быть выполнены следующие задания:

- определить толщину полученной пленки;
- вычислить скорость напыления пленок;
- исследовать зависимость скорости распыления и толщины пленки от тока разряда;
- исследовать зависимость толщины пленки от расстояния между

катодом и подложкой.

При составлении отчета необходимо рассмотреть ряд вопросов:

1. Изменение параметров разряда в процессе опыта (величины изменений и как они могут сказаться на результатах).
2. Возможность термического испарения материала катода за счет его нагревания под действием разряда.
3. Подобрать аналитическое выражение, описывающее экспериментально полученную зависимость скорости распыления от параметров разряда. Найти неизвестные коэффициенты в этом выражении.
4. Обсудить влияние параметров разряда и условий получения пленки на ее толщину.

#### **4.3 Вопросы для самоконтроля**

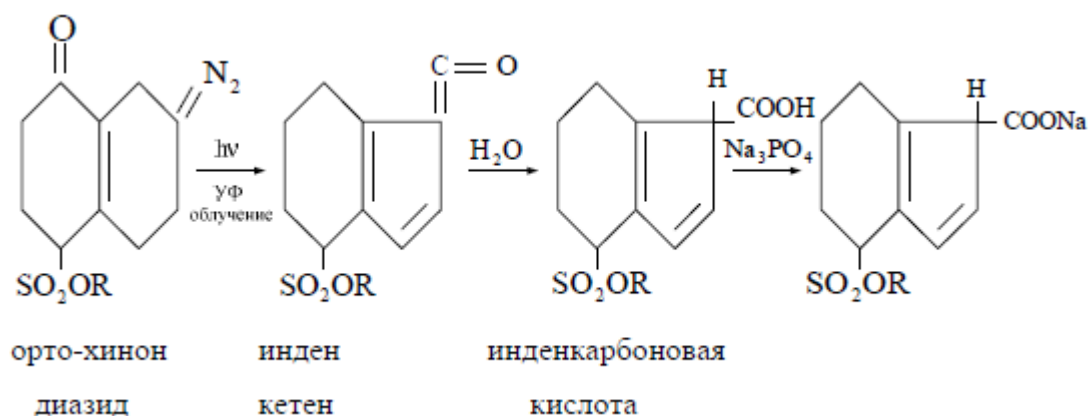
1. В чем заключается недостаток катодного распыления?
2. Тонкая пленка: понятие, классификация, применение.
3. Адсорбция как первичная стадия конденсации атомов на подложке.
4. Стадии роста тонких пленок
5. Влияние температуры подложки на механизм конденсации

## 5 Лабораторная работа №4

### ФОТОЛИТОГРАФИЯ

#### 5.1 Краткая теория

Для изготовления тонкопленочных компонентов микросхем (ее пассивных элементов) металлической пленке необходимо придать определенный геометрический рельеф. Его можно получить либо методом маскирования в процессе осаждения, когда пленка наносится только на избранные участки подложки, либо селективным удалением пленки с однородно покрытой подложки, оставляющим необходимый рисунок. Для селективного травления в тонкопленочной технологии широко используется метод фотолитографии. Суть метода основана на использовании защитной пленки заданной конфигурации, нанесенной на поверхность металлических или изолирующих пленок, покрывающих всю поверхность подложки. Защитное (маскирующее) покрытие создается с помощью полимерных фоточувствительных материалов, называемых фоторезистами. Их молекулярная структура и растворимость изменяются при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом. Известно большое число органических соединений с такими свойствами, первыми среди этих соединений были природные вещества: желатин, сахар, рыбий клей и т.д. В основном имеются два типа фоторезистов: негативные, они теряют растворимость в ряде веществ после воздействия света, и позитивные, их растворимость под воздействием света в определенной среде возрастает[10]. В позитивном фоторезисте при облучении светом происходит следующее:



Наличие карбонильной группы предопределяет выбор проявителей для позитивных фоторезистов - это щелочи (NaOH, KOH) или соли щелочных металлов (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Они переводят кислоту в легкорастворимую в воде соль.

При использовании негативного фоторезиста происходит фотополимеризация засвеченных участков, а незасвеченные легко удаляются обработкой в органических растворителях.

Фотолитографический процесс включает следующие основные операции:

- 1) формирование слоя фоторезиста;
- 2) формирование защитного слоя;
- 3) передача изображения на подложку.

Целью данной работы является изучение метода фотолитографии с проведением всех его основных операций. Формирование рисунка проводится на металлических пленках (Cu или Al), нанесенных на стеклянную или ситаловую подложку методами ионно-плазменного или вакуум-термического испарения [11].

Нанесение фоторезиста на металлизированную подложку может осуществляться различными методами: полив, окунание, самым распространенным является центрифугирование. Этот метод обеспечивает получение воспроизводимых по толщине пленок. Сама же толщина зависит

от вязкости раствора фоторезиста, скорости вращения и ускорения центрифуги. На практике при изготовлении тонкопленочных схем толщина слоев фоторезиста изменяется от 0,3 до 2 мкм. В нашей лаборатории фоторезист наносится методом центрифугирования. Подложка укрепляется на диске центрифуги и накрывается крышкой. После включения двигателя через отверстие в крышке с помощью пипетки на вращающуюся подложку наносятся 1-2 капли фоторезиста. Через 10-15 с центрифуга отключается, и после полной остановки диска подложка снимается. Проверив качество полученной пленки фоторезиста, ее подсушивают в следующем режиме:

- выдержка в течение 10-15 мин при комнатной температуре;
- сушка в сушильном шкафу при температуре  $90^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$  в течение 20-30 минут.

Нужно помнить, что в целом режим сушки зависит от типа используемого фоторезиста и от толщины его слоя.

Подложка с нанесенным слоем фоторезиста далее подвергается экспонированию. Оно проводится через фотошаблон или маску. В условиях учебной лаборатории изготовить фотошаблон сложно, поэтому пользуются масками разной конфигурации, изготовленными из алюминиевой или медной фольги. Маска накладывается на подложку на слой фоторезиста, закрепляется в рамке и помещается под УФ осветитель. Время экспозиции подбирается экспериментально и может изменяться от нескольких секунд до нескольких минут. Проэкспонированные образцы подвергаются химической обработке (проявлению), в результате удаляются ненужные участки слоя и на подложке остается защитный рельеф требуемой конфигурации. Для проявления позитивных фоторезистов применяется КОН (1%), для негативных - трихлорэтилен. Процесс ведется при комнатной температуре и контролируется визуально. По окончании проявления подложка промывается в дистиллированной воде и подвергается сушке. При этом одновременно происходит закрепление оставшегося фоторезиста на

подложке и придание ему устойчивости к травителям. Процесс этот, называемый задубливанием, ведется при температуре 150-180°C в течение 30-45мин.

Затем проводится заключительная операция фотолитографического процесса - стравливание незащищенных участков металлической пленки в растворе HCl (для Al) или HNO<sub>3</sub> (для Cu). Оставшуюся пленку задубленного фоторезиста удаляют либо обработкой ацетоном, либо плазмохимическим травлением. При выполнении работы по заданию преподавателя могут быть рассмотрены и дополнительные вопросы, например, можно оценить толщину пленки фоторезиста в зависимости:

- а) от степени разбавления фоторезиста;
- б) от количества капель фоторезиста, наносимого на подложку и т.д.

## **5.2 Определение толщины пленок фоторезиста**

Методы измерения толщины пленок резистов разделяются на физические и оптические. Наиболее простым и распространенным физическим методом является профилометрирование. К этой же группе методов относится емкостной, контроль потенциального рельефа. Из оптических методов наибольшей точностью отличаются эллипсометрические измерения. Широкое применение находит метод оптической интерферометрии на базе микроинтерферометров МИИ-4, МИИ-9. Прозрачность пленок фоторезиста позволяет использовать для контроля их толщины фотометрирование. На рис.22 представлено спектральное распределение коэффициента пропускания и оптической плотности пленки фоторезиста, нанесенной в учебной лаборатории методом центрифугирования на стеклянную подложку.

На этих спектрах хорошо видно, что при длине волны до 440 нм пленки фоторезиста являются поглощающими, а при 450-750нм-прозрачными, и в них наблюдается интерференция. И то, и другое явления

могут быть использованы для определения толщины пленки фоторезиста. Расчет толщины по интерференционным экстремумам был рассмотрен выше. Для определения толщины поглощающих слоев может быть использован закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$\frac{T(\lambda)}{I_0} = A(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda)cd),$$

где  $I_0$  - интенсивность света в отсутствие образца;

$I(\lambda)$  - интенсивность света, прошедшего через образец;

$c$  - концентрация исследуемого вещества;

$d$  - толщина слоя образца;

$A(\lambda)$  - множитель, определяющий потери света при его отражении на границе раздела сред;

$\alpha(\lambda)$  - коэффициент экстинкции.

Произведение  $D(\lambda) = \alpha(\lambda)cd$  называется оптической плотностью. Из этого выражения видно, что при определенной концентрации вещества оптическая плотность прямо пропорциональна толщине образца.

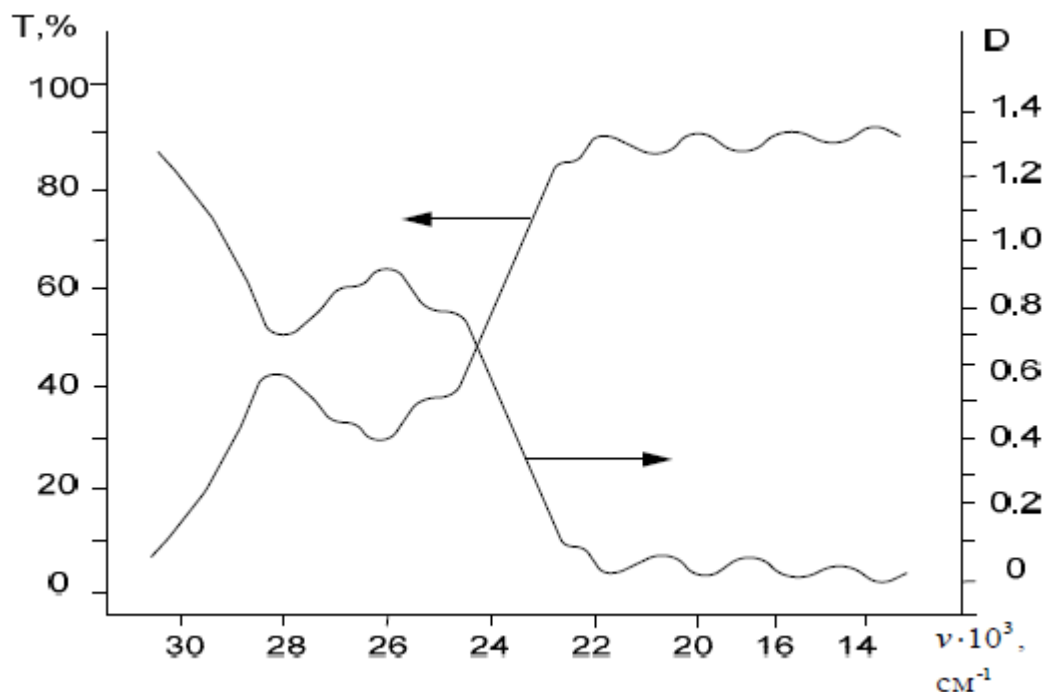


Рисунок 22. Спектральное распределение коэффициента пропускания и оптической плотности пленок фоторезиста



В нашей лаборатории был построен калибровочный график  $D=f(d)$ , где  $D$ -оптическая плотность пленок фоторезиста на длине волны 405нм. Таким образом, измерив оптическую плотность слоя фоторезиста на этой длине волны, по калибровочному графику можно определить его толщину.

Примечание: при регистрации спектрального распределения оптической плотности системы пленка - подложка на приборе "Specord UV - VIS" для исключения влияния подложки на поглощение в канал сравнения необходимо установить аналогичную чистую стеклянную пластину.

### 5.3 Экспериментальную часть

Объекты исследования: фотошаблон для проекционных фотолитографий размером 127x127 мм.

Методы исследования: оптическая микроскопия.

На оптическом микроскопе Olympus BX51 при 50х увеличении было проведено исследование поверхности образца с целью выявить минимальный размер одного из его объектов. В процессе наблюдения были видны дефекты рисунка: сорванная металлизация, а также обнаружен объект, деталь рисунка которого имела размер 40,74 мм [13].

### 5.4 Вопросы для самоконтроля

1. Что такое фотолитография?
2. Нанесение органической пленки методом центрифугирования.
3. Области применения фотолитографии?
4. Какая область будет удалена при проявлении негативного фоторезиста: засвеченная или не засвеченная?
5. Какие основные отличия позитивных и негативных резистов?

## 6 Лабораторная работа №5

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ

#### 6.1 Введение

**Целью настоящей работы** является ознакомление с приемами синтеза цинксульфидных и цинккадмийсульфидных люминофоров, а также с зависимостью их основных люминесцентных характеристик от состава и условий синтеза.

Эти люминофору широко используются во многих областях техники. Изменяя состав основного вещества путем введения в ZnS разных количеств CdS (последний образует непрерывный ряд смешанных кристаллов с ZnS) и применяя соответствующие активаторы, можно получить светосоставы с различным цветом свечения, инерционными свойствами, температурной устойчивостью свечения и т.д.

Сульфидные люминофору наиболее типичные представители веществ с рекомбинационным механизмом свечения, у них способность к люминесценции обуславливается нарушениями стехиометрии основного вещества. Эти нарушения возникают вследствие термической диссоциации сульфида при высоких температурах и неодинаковой растворимости продуктов диссоциации в твердой фазе. При этом получают препараты с избытком металла, играющего роль активатора. Такой самоактивированный ZnS люминесцирует ярким голубым светом, излучение самоактивированного CdS лежит в красной части спектра.

При прокалке сульфида в газовой среде с искусственно созданным избытком одного из продуктов диссоциации возможно создавать в кристаллах по желанию избыток серы или металла. Нарушение стехиометрии может быть достигнуто также введением при прокалке в кристаллы сульфидов элементов, чуждых основному веществу. Многие из

таких примесей сообщают сульфидам способность к люминесценции, т. е. являются активаторами. Способность активировать сульфид цинка в настоящее время установлена для 26 элементов, в число которых входят как металлы, так и неметаллы. Каждый активатор вызывает в спектре люминесценции появление характерной для него полосы с определенными шириной и положением максимума.

В случае ZnS для большей части активаторов максимумы полос лежат между 500 и 560 нм, что соответствует цвету свечения от зеленого до желтого. Лишь полосы Zn и Ag лежат в синей части спектра, Mn - оранжевой, металлов группы железа - в красной.

Рекомбинационное свечение возникает только в кристаллах, поэтому для получения ZnS и CdS - люминофоров из сульфидов, приготовленных осаждением из водных растворов, последние необходимо привести в хорошо сформированные кристаллы. Это достигается путем нагревания осажденных сульфидов до высоких температур. Однако процесс кристаллизации даже в этих условиях протекает весьма медленно. Для ускорения его к сульфидам добавляют минерализаторы или плавни. В качестве последних в большинстве случаев используются хлориды щелочных или щелочноземельных металлов. Детальный механизм действия плавней еще не раскрыт [12].

Для обозначения кристаллофосфоров принят следующий порядок записи их состава: на первом месте пишется основание (основное вещество люминофора), на втором - активатор, иногда на третьем месте указывается плавень (коактиватор), при активаторе и плавне, как правило, указывается их процентное содержание (весовое или молярное). Запись  $\text{ZnS} \cdot \text{Ag} \cdot 10^{-4}$  означает цинкосульфидный люминофор, активированный серебром, в котором количество серебра (в пересчете на металлическое серебро) составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  г Ag / г ZnS или 0,01% от веса сульфида цинка.

Накопленные опытные данные показывают, что каждый активатор

вызывает в спектре люминесценции появление только одной полосы, характерной для данного активатора.

Спектр излучения фосфоров представляет собой полосы шириной от 50 до 150 нм, несколько напоминающий собой кривую Гаусса. Резкая несимметричность полосы указывает на сложность ее состава (присутствие в спектре двух или более полос). Это подтверждается различным действием внешних факторов (температуры, интенсивности возбуждения) на отдельных участках суммарного спектра. Самоактивированный сульфид цинка дает люминофор с излучением в синей части спектра  $\lambda_{max} = 466$  нм (для кубической модификации ZnS) и коротким послесвечением.

Сульфид цинка, активированный серебром, имеет один максимум, положение которого зависит от концентрации активатора. Ввиду того, что максимумы полос серебра и цинка очень близки (460 и 466 нм для кубической модификации), при увеличении концентрации серебра от 0 до  $2 \cdot 10^{-4}$  г/г ZnS на спектре не видно конкуренции полос, а лишь плавное перемещение одного максимума в коротковолновую часть с одновременным заметным сужением полосы.

## **6.2 Влияние состава основного вещества на люминесцентные свойства сульфидных фосфоров**

ZnS с CdS образует непрерывный ряд смешанных кристаллов. Спектры излучения ZnS-CdS фосфоров с увеличением содержания CdS сдвигаются в сторону длинных волн.

При содержании Cd в люминофоре от 0 до 15% по весу полоса неактивированного сульфида цинка не обнаруживает плавного перемещения в сторону длинных волн. Здесь наблюдаются два эффекта: наряду с постепенным перемещением спектра в сторону длинных волн происходит конкуренция полос, а именно, выход в полосе цинка сильно

уменьшается, на длинноволновой ветви кривой образуется изгиб, который при 15% CdS переходит в максимум при 515 нм с пологим ходом кривой на коротковолновой части спектра.

При 20% CdS голубая полоса цинка полностью подавляется и в спектре остается одна желто-зеленая полоса с максимумом около 520 нм, принадлежащая кадмию.

При дальнейшем увеличении содержания кадмия эта полоса перемещается в сторону длинных волн и у чистого CdS лежит, в красной части спектра при 780 нм. Замещая серу на селен, мы получаем непрерывный ряд смешанных кристаллов ZnS - ZnSe, где введение Se вызывает эффекты, аналогичные действию кадмия в ZnS. Введение CdS или ZnSe в активированный сульфид цинка сдвигает полосы активаторов в длинноволновую часть спектра.

При больших содержаниях CdS в люминофоре наблюдается более сложное взаимодействие его с полосами активаторов. Смешанные ZnS- CdS, ZnS-ZnSe люминофоры, активированные серебром или медью, нашли широкое применение в технике. Люминофор ZnS-CdS-Ag применяется в качестве зеленой компоненты для цветных телевизионных экранов.

### **6.3. Порядок выполнения работы**

#### **6.3.1 Список посуды и химических реактивов, необходимых для выполнения задач**

1. Сульфид цинка и сульфид кадмия марки д/л.
2. Раствор плавня.
3. Раствор активатора.
4. 2-3 колбы на 100 мл, пипетки объемом на 5, 10, 20 мл.
5. Чашка Петри, часовое стекло, стеклянная лопаточка, ступка с пестиком.

б.Кварцевая трубка или тигель.

### 6.3.2 Предварительные действия

Как уже отмечалось выше, проникновение в кристаллы люминофора примесей может существенно изменить его свойства. Особенно чувствительны к влиянию примесей цинксульфидные люминофоры. Количество загрязнений, которое может испортить люминофор, в этом случае составляет величину порядка  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $1 \cdot 10^{-7}$  г на 1 г люминофора. Это необходимо помнить при выполнении указанной работы, в одну из задач которой входит и освоение приемов синтеза, обеспечивающих указанную степень чистоты [13].

Прежде всего, перед тем как приступить к выполнению работы, необходимо приготовить рабочую посуду, которая должна быть закреплена за определенной операцией, определенным материалом и тщательно вымыта. Вся посуда, предназначенная для работы с люминофором, отмывается вначале соляной кислотой, затем водопроводной водой, после чего промывается дистиллированной и бидистиллированной водой. Стеклоянные лопаточки, фарфоровые ступки, чашки Петри, кварцевые пробирки высушиваются в сушильном шкафу, завернутыми в фильтровальную бумагу для предохранения от пыли.

### 6.3.3 Приготовление шихты

Изготовление люминофора начинается с приготовления шихты, которая состоит из основного вещества, плавня и активатора.

Отвесить в чашку Петри с точностью до 0,01 г 5 г сульфида цинка д/л или смеси сульфида цинка и сульфида кадмия в заданном процентном соотношении и в том же количестве. Исходя из концентрации раствора

плавня, отмерить такой объем раствора, в котором содержится весовое количество хлористого натрия, составляющее 4% от веса сульфида.

Раствор слить в чашку Петри, прибавить туда же раствор активатора и массу тщательно перемешать

#### **6.3.4 Приготовление раствора активатора**

Предварительно, исходя из заданного состава люминофора, следует рассчитать количество соли соответствующего металла, необходимого для активации 5 г сульфида цинка. Затем из имеющегося в лаборатории раствора соли этого металла приготовить раствор такой концентрации, в 2-3 мл которого и содержалось бы количество металла, требуемое для получения люминофора заданного состава, отмерить точный объем этого раствора и добавить его в шихту.

Чашка с влажной шихтой, содержащей плавень и активатор, ставится в сушильный шкаф и прогревается при температуре 105-110°C. Во время сушки чашка с шихтой должна быть завернута в фильтровальную бумагу для предохранения от пыли. Шихту в период высушивания нужно периодически перемешивать. Если продукт пылит, то сушка закончена. По окончании высушивания и охлаждения препарат переносится в чистую фарфоровую ступку и тщательно растирается в боксе. Растертую шихту помещают в кварцевую пробирку, уплотняют, постукивая пробиркой по столу, и помещают ее в печь, заранее разогретую до 800-850 °С, выдерживая препарат при этой температуре 20-30 минут. После окончания прокалики кварцевую пробирку вынимают и охлаждают на воздухе. Затем люминофор высыпают на фильтровальную бумагу и под кварцевой лампой производится его отборка: при помощи скальпеля снимаются загрязненные поверхностные части люминофора, отличающиеся по цвету, яркости от основной массы.

Центральную, равномерно светящуюся часть осторожно раздавливают стеклянной палочкой и переносят годный люминофор в пробирку, делают на ней этикетку с указанием состава люминофоратемпературы и времени прокалки, даты изготовления и фамилии студента. Далее люминофор исследуется на спектральной установке (смотри отдельное описание).

### **6.3.5 Фотометр для исследования спектров люминесценции**

Фотометр предназначен для измерения интенсивности свечения люминофора в узких спектральных интервалах, заключенных в диапазоне от 400 до 630 нм, т.е. от фиолетового до красного. Это позволяет построить спектры люминесценции, сравнить интенсивность свечения различных образцов, рассчитать координаты цветности излучения люминофоров.

### **6.3.6 Описание установки**

(см. схему на рис 6.1)

Фотометр для исследования спектров люминесценции включает следующие основные узлы:

I. Ультрафиолетовый осветитель (УФО) с блоком питания.

II. Вращающийся столик - держатель образцов с фокусирующей системой.

III. Стандартный монохроматор УМ-2.

IV. Узел приемника излучения.

V. Электронный блок.

I. УФО с блоком питания



1. -понижающий трансформатор,
2. - мостовой выпрямитель,
3. – балластный резистор,
4. - корпус УФО,
5. - люминесцентная лампа,
6. - "черный фильтр", пропускающий УФ-область.

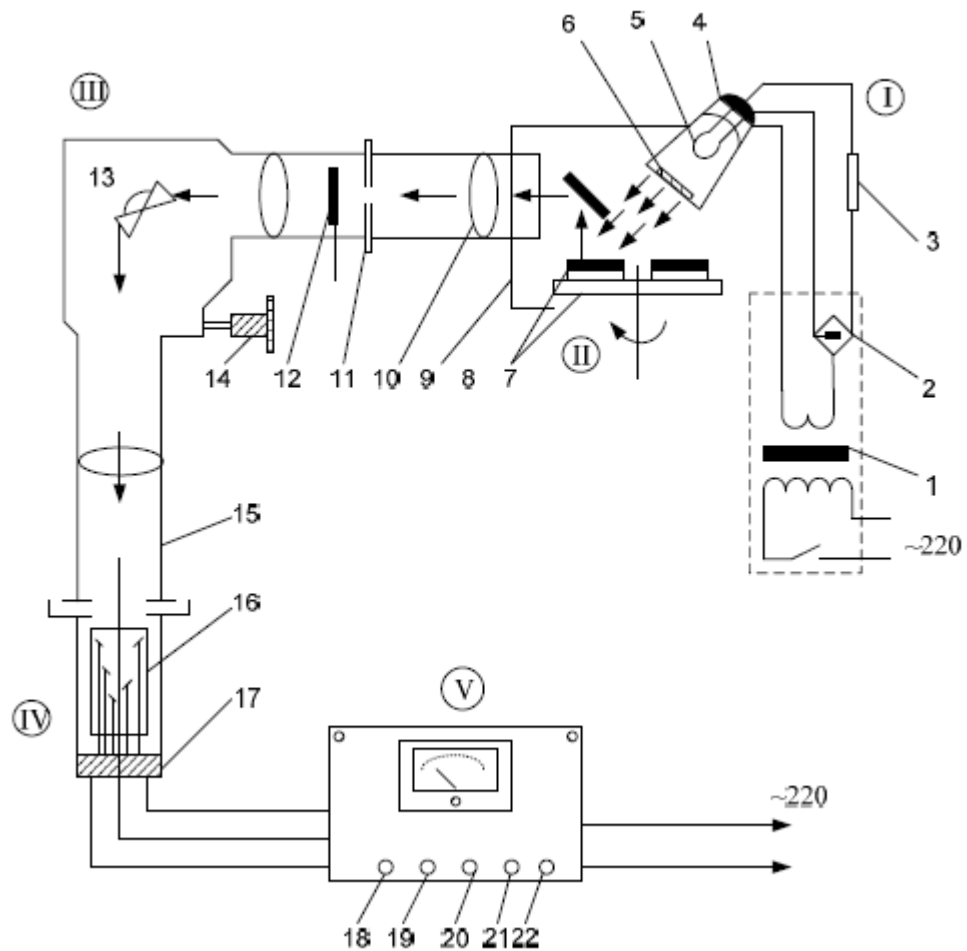


Рисунок 6.1. Общая схема фотометра

- II. Вращающийся столик с фокусирующей системой
- 4– столик,
- 5- люминесцирующий образец, 9 – зеркальце,

10 - конденсорная линза.

### III. Монохроматор

УМ-2 11 - входная щель,

12 - затвор,

13 - оптическая часть,

14 - барабан длин волн,

15 - выходная щель.

### IV. Узел приемника излучения

16 - фотоэлектронный умножитель,

17 - отсек резисторов.

### V. Электронный блок с измерительным прибором

18 - тумблер включения сети,

20 - переключатель чувствительности,

22 - тумблер включения высокого напряжения,

19 - компенсатор темнового тока,

21 - регулятор напряжения ФЭУ.

Осветитель, конструктивно выполненный в виде фары (4), снабжен специальной люминесцентной лампой (5), излучающей как в видимой, так и преимущественно в ближней ультрафиолетовой областях спектра. С целью "вырезания" видимого участка, в осветитель введен так называемый "черный фильтр" (6), имеющий максимум пропускания в области 360 нм и практически непрозрачный для видимого спектра. Лампа работает от специального блока питания, включающего в себя понижающий

трансформатор (1), мостовой выпрямитель (2) и балластный резистор (3).

Столик (7), благодаря вращению вокруг вертикальной оси, позволяет проводить спектральные измерения параллельно нескольким образцам (8) размером 10-20 мм. Для надежной воспроизводимости положения каждого из образцов столик снабжен легким фиксатором, действие которого можно ощутить при поворачивании его в пределах 10 - 15°. Свет люминесценции зеркальцем (9) направляется на фокусирующую линзу (10).

Монохроматор имеет оптическую систему (13), уже отлаженную для измерений. Количество попадающей в монохроматор лучистой энергии определяется шириной щели (11), которая при измерении должна составлять 0,10 - 0,25 мм. При необходимости изменить ширину входной щели следует помнить, что барабанчик имеет цену одного деления 0,01 мм, а полный оборот его меняет ширину щели на 1 мм. Щелью (15) аналогичного устройства снабжена и выходная часть монохроматора. Это обеспечивает попадание узкого монохроматического пучка света шириной 5-10 нм на фотоприемник. Выбор необходимой длины волны излучения, направляемого на фотоприемник, осуществляется вращением барабана (14) и установкой его на соответствующее деление, для чего следует воспользоваться прилагаемой к монохроматору таблицей. Следует обратить внимание на то, что вследствие использования в монохроматоре стеклянных призм, линейность между отсчетом по барабану (в угловых градусах) и длиной волны света, выходящего из монохроматора, отсутствует, причем, коротковолновая (фиолетовая) часть спектра сильно "растянута", а длинноволновая (красная) "сжата". Для перекрытия пучка света внутри монохроматора установлен затвор (12).

Приемник монохроматического света в описываемой установке представляет собой фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) (16) с плоским торцевым фотокатодом и многокаскадной вторично-электронной

умножительной системой.

Во избежание засветки ФЭУ посторонним светом, входную часть монохроматора и весь блок ФЭУ рекомендуется закрывать темной плотной тканью.

Питание ФЭУ осуществляется через набор резисторов, смонтированных в специальном отсеке (17). Так как число каскадов усиления за счет вторично-электронной эмиссии достигает 13, а для ускорения электронов между каскадами прикладывается напряжение от 50 до 150 В, то общий потенциал, подаваемый на ФЭУ, может достигать 2 кВ. При этом для постоянства коэффициента усиления питающее напряжение должно быть строго стабилизировано, а его величина для возможности выбора подходящего коэффициента усиления должна меняться в широких пределах.

Электронный блок включает в себя устройство, позволяющее достигать указанные выше цели, то есть высоковольтный регулируемый стабилизированный выпрямитель, а также усилитель постоянного тока, поскольку падающий на фотокатод ФЭУ световой поток имеет очень малую интенсивность и электрический сигнал, получаемый на выходе ФЭУ, требует дополнительного усиления. Управление блоком несложно и сводится по существу к манипулированию двумя ручками: "компенсатор темного тока" и "переключатель чувствительности". Ручку "напряжение ФЭУ" рекомендуется не трогать. Слева расположен тумблер включения сети, а справа - тумблер включения высокого напряжения ФЭУ.

### **6.3.7 Порядок регистрации спектров люминесценции**

1. Установить экранчики с люминофорным покрытием в пазы вращающегося столика.
2. Включить тумблер блока питания ультрафиолетовой лампы и

повернуть столик так, чтобы первый образец оказался точно под лампой.

3. Установить переключатель чувствительности электронного блока в положение " $\times 1$ ", включить тумблер "сеть" для 5-7 минутного прогрева блока и через 20 - 30 секунд компенсатором темнового тока установить стрелку прибора на нуль.

4. Проверить ширину входной щели монохроматора и установить ее по указанию преподавателя, при этом шторка-затвор должна быть в положении "закр".

5. Установить барабан монохроматора в исходное положение (например, 400 нм), пользуясь данными таблицы. В соответствии с выбранной длиной волны установить по той же таблице ширину выходной щели.

6. Поставить тумблер "высокое напряжение" в положение "вкл.", и скомпенсировать темновой ток.

7. Установить шторку-затвор в положение "откр.", сделать отсчет по прибору для данного люминофора, повернуть столик на одно положение до легкого щелчка фиксатора и записать показания для второго люминофора.

Таким образом ведут измерения интенсивности люминесценции и остальных образцов.

Если прибор зашкаливает, ставят шторку-затвор в положение "закр.", переключатель чувствительности переводят в положение " $\times 5$ " ( $\times 25$ ), выводят стрелку на нуль, компенсируя темновой ток, открывают шторку-затвор и записывают показания прибора, умножив их на 5 (на 25).

В тех случаях, когда в положении переключателя " $\times 5$ " (или " $\times 25$ ") микроамперметр показывает менее 20 делений, измерения следует проводить на другом диапазоне - соответственно на " $\times 1$ " (или " $\times 5$ "), не забывая при этом перекрывать поток света шторкой-затвором и компенсируя каждый раз темновой ток.

8. Установить барабан на следующую длину волны (например, 410 нм), изменить ширину входной щели (и то, и другое в соответствии с таблицей) и измерить интенсивность свечения всех образцов люминофоров так, как это изложено выше.

По окончании измерений отключить высокое напряжение, выключить тумблер "сеть" электронного блока, выключить блок питания ультрафиолетовой лампы и аккуратно удалить со столика все исследованные образцы.

### **6.3.8 Расчет координат цветности по спектрам люминесценции**

Определение координат цветности в той или иной колориметрической системе (RGB, XYZ или любой другой, например, ABC, базирующейся на каких-либо трех линейно независимых цветах А, В и С) в принципе совершенно идентично и связано с нахождением координат цветности суммы спектральных цветов, образующих цвет свечения, характеризуемый данным контрольным спектром.

Действительно, поскольку любое сложное излучение в отличие от спектрального (монохроматического), определяемого лишь длиной волны, характеризуется некоторым распределением энергии по спектру, задаваемым в большинстве случаев спектром излучения, то его можно представить как сумму отдельных монохроматических излучений. Вместе с тем, каждый монохроматический цвет в рамках той или иной колориметрической системы описывается совершенно однозначно на основе тех трех цветов, которые приняты в данной системе в качестве основных. В соответствии с этим, в каждой колориметрической системе могут быть получены так называемые функции смешения (или кривые смешения), из которых можно легко узнать, в каких соотношениях следует смешать основные для данной

колориметрической системы цвета, чтобы получить любой спектральный (монокроматический) цвет с данной длиной волны. Для удобства пользования ими при расчетах весь видимый диапазон длин волн от 380 до 770 нм разбит на небольшие (5-20 нм) интервалы и соответствующие множители ("удельные ординаты кривых смешения") сведены в таблицу. Для колориметрической системы XYZ МОК (1931г.) значения ординат и кривых смешения цветов выглядят так:

Таблица 6.1 Удельные ординаты кривых смешения колориметрической системы XYZ

Длина волны, нм	Удельные ординаты			Длина волны, нм	Удельные ординаты		
	$X_\lambda$	$Y_\lambda$	$Z_\lambda$		$X_\lambda$	$Y_\lambda$	$Z_\lambda$
380	0,0014	0,0000	0,0065	570	0,7621	0,9520	0,0021
390	0,0042	0,0001	0,0201	580	0,9163	0,8700	0,0017
400	0,0143	0,0004	0,0679	590	1,0263	0,7570	0,0011
410	0,0435	0,0012	0,2074	600	1,0622	0,6310	0,0008
420	0,1344	0,0040	0,6456	610	1,0026	0,5030	0,0003
430	0,2839	0,0116	1,3856	620	0,8544	0,3810	0,0002
440	0,3483	0,0230	1,7471	630	0,6424	0,2650	0,0000
450	0,3362	0,0380	1,7721	640	0,4479	0,1750	0,0000
460	0,2908	0,0600	1,6692	650	0,2835	0,1070	0,0000
470	0,1954	0,0910	1,2876	660	0,1649	0,0610	0,0000
480	0,0956	0,1390	0,8130	670	0,0874	0,0320	0,0000
490	0,0320	0,2080	0,4652	680	0,0468	0,0170	0,0000
500	0,0049	0,3230	0,2720	690	0,0227	0,0082	0,0000
510	0,0093	0,5030	0,1582	700	0,0114	0,0041	0,0000
520	0,0633	0,7100	0,0782	710	0,0058	0,0021	0,0000
530	0,1655	0,8620	0,0422	720	0,0029	0,0010	0,0000
540	0,2904	0,9540	0,0203	730	0,0014	0,0005	0,0000
550	0,4334	0,9950	0,0087	740	0,0007	0,0003	0,0000
560	0,5945	0,9950	0,0039	750	0,0003	0,0001	0,0000

Спектр излучения, координаты цветности которого надлежит рассчитать, разбивается соответственно на интервалы 5 -20 нм и для каждой длины волны в начале избранных интервалов измеряется ордината, соответствующая интенсивности излучения (в произвольном масштабе) при этой длине волны ( $P_\lambda$ ). Для каждой длины волны получают произведение удельной ординаты смешения (из таблицы) и ординаты из спектра  $X_\lambda \cdot P_\lambda$ , а затем их суммируют по всем длинам волн:  $\Sigma(X_\lambda \cdot P_\lambda)$ . Аналогично получают произведения  $Y_\lambda \cdot P_\lambda$  и  $Z_\lambda \cdot P_\lambda$ , а также суммы  $\Sigma(Y_\lambda \cdot P_\lambda)$  и  $\Sigma(Z_\lambda \cdot P_\lambda)$ . Координаты

цветности при этом получаются элементарным подсчетом:

$$X = \frac{\sum X_{\lambda} \cdot P_{\lambda}}{\sum X_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Y_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Z_{\lambda} \cdot P_{\lambda}}$$

$$Y = \frac{\sum X_{\lambda} \cdot P_{\lambda}}{\sum X_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Y_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Z_{\lambda} \cdot P_{\lambda}}$$

$$Z = \frac{\sum X_{\lambda} \cdot P_{\lambda}}{\sum X_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Y_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Z_{\lambda} \cdot P_{\lambda}}$$

В условиях нашей лаборатории спектры, полученные на спектральной установке, базирующейся на монохроматоре УМ-2, перед проведением расчетов координат цветности требуют некоторой корректировки. Это связано с тем, что в качестве фотоприемника в установке использован фотоэлектронный умножитель, фотокатод которого имеет разную чувствительность в различных участках спектра. В синей и сине-зеленой областях корректировка не требуется и ординаты ( $P_{\lambda}$ ) из полученного на нашей установке спектра при подсчете следует умножить на удельные ординаты  $X_{\lambda}$ ,  $Y_{\lambda}$  и  $Z_{\lambda}$  без изменения. Для длин волн, больших 500 нм, ординаты спектра следует умножить на поправочный коэффициент, взятый из следующей таблицы:

Таблица 6.2

$\lambda$ , нм	$K$	$\lambda$ , нм	$K$	$\lambda$ , нм	$K$
500	1,00	570	0,45	640	0,14
510	0,96	580	0,38	650	0,12
520	0,89	590	0,32	660	0,10
530	0,80	600	0,27	670	0,09
540	0,71	610	0,23	680	0,08
550	0,62	620	0,20	690	0,07
560	0,53	630	0,17	700	0,06

Для выполнения работы небольшое количество люминофоров - по 50 -



100 мг (не взвешивать), полученных в результате синтеза, а также заводского производства - по указанию преподавателя - помещают на полученные у лаборанта стеклянные экранчики (10×20мм). Смачивают каждый из них несколькими каплями дистиллированной воды, аккуратно гомогенизируют стеклянной палочкой и образовавшуюся пасту по возможности равномерно распределяют по всей площади экранчика.

Получив гладкий ровный слой люминофора, подсушивают его на воздухе и помещают экранчик на вращающийся столик спектральной установки люминесцирующим слоем вверх. Дальнейшую работу производят так, как это указано в описании установки.

Поскольку измерения обычно производятся сразу для нескольких образцов, первичную запись данных следует вести по такой форме:

Длина волны, нм	Установка барабана	Установка щели, мм	Показания прибора, мкА		
			1 образец	2 образец	3 образец

По этим данным строятся спектры люминесценции, либо в координатах  $I=f(\lambda)$ , либо в виде нормированного спектра  $I/I_{max}=f(\lambda)$ . При этом разные "выбросы" и "провалы" тока на отдельных длинах волн можно не принимать во внимание, а вычертить спектр плавными линиями. При расчете координат цветности полезно занести данные по другой форме:

N п/п	$\lambda$ , нм	I, мкА	K	Удельные координаты			Произведения		
				$X_\lambda$	$Y_\lambda$	$Z_\lambda$	$X_\lambda \cdot P_\lambda$	$Y_\lambda \cdot P_\lambda$	$Z_\lambda \cdot P_\lambda$
							$\Sigma(X_\lambda \cdot P_\lambda)$	$\Sigma(Y_\lambda \cdot P_\lambda)$	$\Sigma(Z_\lambda \cdot P_\lambda)$

Полученные, как это было указано выше на основе этих сумм, значения координат цветности наносятся на спектральный бланк, представляющий собой цветовой график системы XYZ МКО (1931 г.), который прилагается к лабораторному отчету.

#### **6.4 Вопросы для самоконтроля**

1. Что собой представляют кристаллофосфоры?
2. В чем различие ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ и ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ материалов?
3. Принцип действия люминофора.

## 7. Литература

1. Груев И.Д. и др. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры / И.Д. Груев, Н.И. Матвеев, Н.Г. Сергеева. – М.: Радио и связь, 1988. – 304 с.
2. Черняев В.Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА – М.: Высш. шк., 1987. – 376 с.
3. Иванов-Есипович А.К. Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры – М.: Высш.шк., 1979. – 208 с.
4. Малышева И.А. Технология производства интегральных микросхем – М.: Радио и связь, 1991. – 344 с.
5. Барыбин А.А. и др. Физико-технологические основы электроники СПб / А.А. Барыбин, В.Г. Сидоров. – М.: Изд-во «Лань», 2001. – 272 с.
6. Чикин Е.В. Физико-химические основы технологии электронных систем – Учебное пособие. – Томск. :ТУСУР, 2006.
7. Чикин Е.В. Исследование процессов получения металлических пленок методом электрохимического осаждения – Лабораторный практикум. – Томск. :ТУСУР, 2006. – 21 с.
8. Таиров Ю.М. и др. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю.М. Таиров, В.Ф.Цветков – СПб.: Изд. Лань, 2002. – 418 с.
9. Антонов В.А. Технология производства электровакуумных и полупроводниковых приборов – М.: Высшая школа, 1979. – 368 с.
10. Курносов А.И. и др. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А.И. Курносов, В.В. Юдин – Учеб.пособие для вузов – М.:Высшая школа, 1979. –368 с.
11. Барыбин А.А. Физико-технологические основы электроники – СПб.: Лань, 2001. – 268 с.

12. Колобов Н.А. Основы технологии электронных приборов – М.: Высшая школа, 1980. – 288 с.

13. Кротова Г.Д. и др. Технология материалов и изделий электронной техники: Лабораторный практикум / Г.Д. Кротова, В.Ю. Дубровин, В.А. Титов, Т.Г. Шикова – Иваново: ГОУ ВПО Иван. Гос. хим.-технол. ун-т. , 2007. – 156 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное)

### Физико- химические константы некоторых элементов

Таблица А.1

Элемент	Символ	Атомный вес, атомн. ед.	Плотность г/см <sup>3</sup>	Эквивалентный вес, атомн. ед	Эл. химический эквивалент г/А час
Алюминий	$Al^{3+}$	26,98	2,69	8,99	0,335
Железо	$Fe^{2+}$	55,85	7,86	27,925	1,042
Медь	$Cu^{2+}$	63,54	8,93	31,77	1,181
Никель	$Ni^{2+}$	58,71	8,8	29,345	1,095
Олово	$Sn^{2+}$	118,7	7,28	59,35	2,214
Серебро	$Ag^+$	107,88	10,5	107,88	4,025
Цинк	$Zn^{2+}$	65,38	7,14	32,68	1,218

### Составы растворов для обезжиривания и режим работы

Таблица А.2

Показатели	Обезжиривание							
	Химическое				Электрохимическое			
	Сталь	<i>Pb, Zn</i>	Латунь, <i>Cu</i>	<i>Al</i>	Сталь	<i>Pb, Zn</i>	Латунь, <i>Cu</i>	<i>Al</i>
Состав раствора, г/л Едкий натр	25	5-10	5-10	10	10	-	-	-
Углекислый натрий	50	-	-	-	25	25-30	25-30	-
Жидкое стекло	2-3	2-3	-	30	3-5	-	-	-
Фосфорно-кислый натрий	15	100	-	50-60	25	50	25-30	45
Мыло	-	-	20-50	-	-	-	-	-
Температура, °С	80	60-70	20	60-70	70-80	60-70	60-70	60-70

Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	-	-	-	-	5-10	5	3-10	3-5
Время процесса, мин		3-5	3-5	3-5	-	3-5	1-3	1-3

### Состав растворов и режим химического травления цветных металлов

Таблица А.3

Показатели	Медь и ее сплавы		Zn	Al	Pb	Sn
	Предварительное травление	Глянцевое травление				
Состав р-ра, г/л: Азотная кислота (1,4)	200	75			50-100	
Соляная кислота (1,13)				50-100		50-100
Хлористый натрий	1-2	1	10-30	-	-	-
Плавиковая кислота (1,13-1,15)	-	-	-	-	-	-
Серная кислота (1,84)		100				
Сажа голандская	1-2					
Едкий натр			100-300			
Температура	Комнатная					
Продолжительность	От нескольких секунд до 1 минуты					

### Состав электролитов и режим работы ванн для меднения

Таблица А.4

Номер варианта	Состав	
1	Медный корпус $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , г/л	200-250
	Серная кислота $H_2SO_4$ , г/л	50-70
	Рабочая температура, °C	15-25
	Плотность тока (катодная), А/дм <sup>2</sup>	1-2
	Выход по току, %	95-88
2	Медный корпус $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , г/л	200
	Серная кислота $H_2SO_4$ , г/л	160

	Декстрин, г/л	1
	Рабочая температура, °С	20
	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2

### Состав раствора для контактного цинкования алюминия и его сплавов

Таблица 5

Номер варианта	Состав	
1	Окись цинка $ZnO$ , г/л	100
	Едкий натр $NaOH$ , г/л	525
2	Сернокислый цинк $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , г/л	670
	Плавиковая кислота $HF$ (18%)	3,5%
	Температура, °С	25
	Продолжительность, с	30-60

### Состав электролитов и режим работы ванн для никелирования

Таблицы 6

Номер варианта	Состав	
1	Сернокислый никель $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , г/л	300
	Хлористый натрий $NaCl$ , г/л	20
	Борная кислота $H_3BO_3$ , г/л	30
	Глицерин, г/л	70
	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1
	Рабочая температура, °С	20
2	Сернокислый никель $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , г/л	300-350
	Хлористый никель $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , г/л	50-60
	Борная кислота $H_3BO_3$ , г/л	35
	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	9
	Рабочая температура, °С	45-55
3	Состав для блестящего никелирования:	200-240
	Сернокислый никель $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , г/л	30
	Борная кислота $H_3BO_3$ , г/л	5-15
	Хлористый никель $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , г/л	5

	Фтористый натрий $NaF$ , г/л	2-4
	Натриевая соль дисульфонафталиновой кислоты, г/л	1-3
	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	45-55
	Температура, °С	5.8-6.3
	Кислотность раствора, $pH$	