

539  
B75

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 539.26+546.145.2+541.12

**ВОРОБЬЕВА**  
Татьяна Николаевна

**ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ  
ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.01 - неорганическая химия  
02.00.21 – химия твердого тела

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

+

Минск -1999

Работа выполнена в НИИ физико-химических проблем и на кафедре неорганической химии Белорусского государственного университета

Научный консультант

доктор химических наук,  
академик НАН РБ  
Свиридов Вадим Васильевич.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор Баев А. К.

доктор химических наук,  
профессор Давыдов Ю. П.

доктор химических наук,  
профессор Рогачев А. В.

Опонирующая организация

Институт физической химии  
РАН, г. Москва

Защита состоится 22 февраля 2000 г. в 14<sup>00</sup> часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при Белорусском государственном технологическом университете по адресу: 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13 а. Телефон ученого секретаря совета 227-43-08.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан " " января 2000 года.

Ученый секретарь  
Совета по защите диссертаций,  
кандидат технических наук, доцент



С.А. Гайлевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы диссертации.* Процессы осаждения металлов из растворов открывают перспективу низкотемпературного синтеза разнообразных пленочных систем, включающих: а) многослойные структуры, где каждый из слоев выполняет свои специфические функции, и ультрамелкозернистые материалы; б) селективно нанесенные на заданные участки подложки пленки металлов, которые в зависимости от структуры, толщины и природы металлов можно использовать по разному назначению (как токопроводящие элементы, шкалы, этикетки или фотошаблоны и др.); в) двух- и многофазные ультрадисперсные сплавы, которые при одном и том же химическом составе различаются по фазовому составу и микроструктуре. Исследования в этом направлении могут внести вклад в важную и быстро развивающуюся область химии неметаллургических сплавов и композиционных тонкопленочных материалов на основе металлов. Несмотря на обилие литературных данных, посвященных исследованиям в области химического и электрохимического осаждения металлов (ХОМ) из растворов, и широкое практическое применение этих процессов, к началу выполнения работ по теме диссертации в данной области имелся ряд следующих нерешенных проблем.

1. Осаждение пленок металлов из растворов на диэлектрические подложки с гладкой поверхностью и обеспечение при этом высокой адгезионной прочности системы металл - диэлектрик.
2. Селективное осаждение токопроводящих пленочных элементов с заданными размерами и конфигурацией.
3. Синтез пленок сплавов и композиционных материалов с прогнозируемым составом и ультрамелкозернистой структурой путем химического и электрохимического осаждения из растворов с целенаправленным использованием побочных процессов, сопровождающих восстановление металлов.
4. Модифицирование поверхности пленок металлов путем химического окисления в растворах с целью придания им новых свойств, в частности, высокой степени черноты и способности к поглощению электромагнитных излучений в широком спектральном диапазоне.

Решение указанных проблем относится к области тонкого неорганического синтеза твердых тел, цель которого заключается в получении не просто материалов заданного состава, но в заданном морфологическом состоянии и с определенной микроструктурой. Решение включало выяснение вопросов научного характера таких, как накопление информации о закономерностях формирования и роста сплошных и селективно осажденных на заданные участки подложки пленок металлов на примере меди и никеля, сплавов и композитов на их основе, о природе влияния различных факторов, определяющих их химический, фазовый состав и микроструктуру, а следовательно, структурно чувствительные свойства пленок. Основная сложность при этом состояла в учете многостадийности получения требующихся пленочных систем и взаимного влияния многочисленных химических реакций и физико-химических процессов на каждой стадии синтеза твердотельных пленочных продуктов. В прикладном плане осуществлялась разработка конкретных методик и технологических процессов получения тонкопленочных материалов и изделий с

заданными свойствами. При выполнении работы интересы Республики Беларусь учитывались по нескольким направлениям. Во-первых, работа сориентирована на получение результатов, которые могут найти или нашли применение на предприятиях республики. В рамках работы было запланировано создание пакета технологий, к которым относятся разработка процессов синтеза функциональных токопроводящих рисунков на диэлектрических подложках с использованием разнообразных реакций, протекающих с участием ионов металлов на границе твердое тело (подложка) - раствор, что необходимо при получении печатных плат, в том числе многослойных, кабелей, волноводов, некоторых типов интегральных схем; процессов осаждения сплошных металлических покрытий из меди, никеля на диэлектриках различной химической природы и изделиях со сложной пространственной конфигурацией; процессов осаждения тонких пленок золота в отсутствие электрического тока, что необходимо при получении печатных плат специального назначения (например кредитных карточек), корпусов интегральных схем, контактов и соединительных устройств; процессов осаждения биметаллических сплавов на основе меди и никеля (Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn) из бесцианистых электролитов, которые необходимы для защитно-декоративной отделки изделий из металлов и диэлектриков и придания им комплекса новых функциональных свойств; процессов получения черных покрытий на основе оксидированных никеля и меди с высокой степенью черноты ( $\epsilon \sim 0.96-0.98$ ), которые могут использоваться в приборостроении и энергетике в качестве датчиков и аккумуляторов солнечной энергии. Во-вторых, можно было надеяться, что в ходе выполнения работы будут созданы технологии, имеющие коммерческое значение и пригодные для реализации на зарубежном рынке.

*Связь работы с крупными научными программами.* Диссертационная работа выполнялась в рамках одного из утвержденных ГКНТ СССР и СМ БССР основных направлений научной деятельности НИИ физико-химических проблем и кафедры неорганической химии Белгосуниверситета "Химические реакции в твердой фазе" в непосредственной связи с крупными темами (№ госрегистрации 81020409 - 1981-1985 гг., 01826015355 - 1981-1983 гг., 01860105445 - 1986-1990 гг., 01900005203 - 1989-1995), кроме того - по ряду отраслевых комплексно-целевых программ МЭП СССР (№ госрегистрации 780813379 - 1980-1984 гг., "Исследование и разработка процесса фотоселективной металлизации диэлектрических материалов" - 1986-1988 гг., "Разработка новых технологий изготовления датчиков заряженных частиц" - 1989-1992 гг.), по отраслевой целевой программе Министерства судостроительной промышленности СССР "Исследование методов металлизации полиимидных пленок и разработка технологии создания многослойных печатных плат" - 1990 г., а также в рамках Республиканских и межвузовских программ фундаментальных исследований РБ: "Информатика" (№ госрегистрации тем 01900005203 - 1989-1995 гг., шифр 05.14.04.01 - 1992 г.), "Твердофазные реакции" (№ госрегистрации тем 76017000 - 1976-1980, 01880069901 - 1988-1990 гг.), "Химия наноструктурированных систем" (№ госрегистрации темы 19962368- 1998-2000 гг.), "Химическая экология и проблемы материало- и ресурсосбережения" - 1995-1996 гг., "Химия драгоценных металлов"

(№ государственной регистрации 19962380 - 1998-2000 гг.), по плану Фонда фундаментальных исследований РБ (№ государственной регистрации 1992200 - 1994-1996 гг.).

**Цель и задачи исследования.** Цель исследования состояла в создании научных основ и методологии получения сплошных и селективно нанесенных пленок на основе меди и никеля, содержащих эти металлы сплавов и композиционных материалов с заданными составом, структурой и свойствами с использованием химического и электрохимического осаждения металлов из растворов, а также в разработке конкретных препаративных методов синтеза твердотельных пленочных структур с требующимися параметрами. Для достижения цели решались следующие научные и прикладные задачи.

1. Установление факторов, определяющих закономерности формирования, микроструктуру и ряд свойств (адгезия, внутренние напряжения, пористость и др.) пленок меди и никеля при их химическом осаждении из растворов; разработка методов получения пленок, сохраняющих постоянство гранулометрического состава и структуры на разных стадиях роста вплоть до толщины 10-30 мкм.

2. Выявление природы и закономерностей физико-химических превращений соединений олова (II) и палладия (II), в том числе и фотостимулированных, которые обеспечивают каталитическую активность заданных участков поверхности диэлектрических подложек и, соответственно, селективное осаждение пленок меди и никеля; создание методики фотоселективной металлизации диэлектриков и методологии тиражирования разработанной технологии.

3. Установление природы физико-химических процессов на границе раздела подложка с гладкой поверхностью - осаждаемая из раствора пленка металла, которые ответственны за адгезионное взаимодействие.

4. Определение путей электрохимического синтеза из растворов микрогетерогенных ультрамелкозернистых пленок бинарных сплавов Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn заданного состава, включающих как кристаллические, так и аморфные фазы, и выявление особых свойств таких пленок.

5. Разработка путей использования реакций контактного вытеснения и окисления поверхности металлов в растворах для модификации состава и структуры пленок металлов, осаждаемых в отсутствие электрического тока; установление особенностей состава, микроструктуры и свойств получаемых композиционных материалов.

6. Анализ закономерностей формирования и роста пленок при протекании химических реакций в растворах и в паровой фазе с целью обобщения опыта для синтеза твердых тел, имеющих заданную структурную организацию.

**Объект и предмет исследования.** Предметом исследования являлись окислительно-восстановительные реакции и электрохимические процессы с участием ионов металлов, протекающие на границе раздела раствор - твердое тело и приводящие к формированию пленочных систем на основе меди, никеля, их кислородсодержащих соединений, а также сопровождающие указанные реакции физико-химические процессы адсорбции, гидролиза, образования зародышей твердой фазы, их роста и срастания между собой, растворения, рекристаллизации, диффузии атомов металлов в пленках и др.



Объектами исследования были пленки меди и никеля (Ni-P), сплавы и композиционные материалы на их основе, осажденные из растворов в виде сплошных металлических покрытий или селективных токопроводящих пленочных структур либо на диэлектрики (полиимидную пленку, для сравнения - полиэтилентерефталат, полиметилметакрилат, стекло с пленкой  $TiO_2$ , серебро-палладийсодержащие модельные фотографические слои), либо на металлические подложки. Часть объектов составляли многослойные композиционные пленочные структуры типа полиимидная подложка – островковая пленка гидроксосоединений олова – палладий и его соединения – пленка меди (либо Ni-P); медное покрытие - пленка олова или сплава на его основе; медь или никель – золото; никель – слой его оксида со специфическими составом и микроструктурой.

**Методология и методы проведенного исследования.** Пленки меди и никеля осаждали из растворов на поверхность диэлектрических подложек с использованием реакций ХОМ. Поверхность подложек модифицировали с целью улучшения адгезии пленок и наносили частицы катализатора реакции восстановления металла. В основной части экспериментального исследования функцию катализатора выполняли частицы палладия, формируемые известным способом путем последовательной обработки подложек в подкисленных растворах  $SnCl_2$  и  $PdCl_2$ , в результате которой происходит восстановление Pd (II) необработанными на поверхности подложки соединениями олова (II). При необходимости селективного осаждения пленок металлов участки островковой пленки адсорбированных соединений олова (II), на которых не должны образовываться частицы палладия, экспонировали УФ излучением, что приводило к фотостимулированному окислению кислородом воздуха и к потере восстановительной способности Sn (II). После химического осаждения на заданных участках подложки тонких (до 0.2 мкм толщины) пленок меди или никеля дальнейшее их доразращивание проводили либо химическим, либо гальваническим путем. Для осуществления реакций контактного вытеснения олова и золота, химического осаждения золота из растворов, а также для электрохимического осаждения пленок бинарных сплавов Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn использовали подложки из меди и никеля (готовую фольгу, химически и электрохимически осажденные пленки).

Химический состав пленок и состав растворов определяли методами атомно-абсорбционной или атомно-эмиссионной спектроскопии, а также методами Оже и рентгенофотозлектронной (РФЭС) спектроскопии. Последние два метода позволяли изучать также профиль распределения атомов в пленках. Содержание Sn (II) и Sn (IV) в объеме растворов или в островковых пленках соединений олова изучали методом окислительно-восстановительного титрования; фазовый состав пленок - методами рентгенографии и электронографии; микроструктуру сплошных, островковых пленок и частиц катализатора, нанесенных на подложки - методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии; оптическую плотность тонких пленок металлов в просвечивающем режиме или режиме "на отражение" - методом денситометрии; светочувствительность островковых пленок соединений олова - методом сенситометрии. Адгезионную прочность пленок

измеряли методом отслаивания; внутренние напряжения - методом гибкого катода; пластичность - методом перегибов; микротвердость - с помощью микротвердомера; износостойкость - по уносу массы при истирании; коррозионную устойчивость - по результатам испытаний в камере тепла и влаги, в растворах кислот и в других агрессивных средах; степень черноты, или излучательную способность  $\epsilon$  - с помощью терморадиметра; пористость - методом оптической или электронной микроскопии.

*Научная новизна и значимость полученных результатов.* В диссертационной работе предложен комплекс ранее не использовавшихся способов воздействия на микроструктуру пленок металлов, сплавов и композиционных материалов, получаемых химическим и электрохимическим осаждением из растворов, с целью синтеза наноструктурированных плотно упакованных пленок, которые сохраняют мелкозернистую структуру в процессе роста в отсутствие блескообразующих добавок. Показана важная роль процессов срастания зерен друг с другом и низкотемпературной кристаллизации и рекристаллизации в изменении микроструктуры пленок по мере их роста. Предложены методы подавления этих процессов: а) легированием пленок соосаждаемым вторым металлом; б) соосаждением побочных продуктов неметаллического происхождения, образующихся при протекании реакций восстановления, гидролиза, ионного обмена с формированием трудно растворимых соединений; в) прерыванием процесса роста пленок и введением промежуточных операций промывки, сушки; г) послойным наращиванием тонких пленок различной химической природы. Применение этих способов было известно и раньше, но они не использовались с целью получения мелкозернистых пленок и для сохранения целостности их структуры по мере осаждения металлов из растворов. Впервые найдены причины разрастания элементов рисунков при селективном осаждении пленок металлов из растворов в отсутствие масок и фоторезистов и предложены пути ограничения разрастания.

Изучена природа многостадийных процессов с участием соединений олова и палладия (гидролиза, адсорбции, образования коллоидных частиц, окисления Sn(II) кислородом воздуха и соединениями Pd (II), в том числе фотостимулированных реакций), которые приводят к созданию каталитически активных в реакциях ХОМ частиц и обеспечивают осаждение плотных мелкозернистых пленок металлов на заданных участках поверхности с хорошей адгезией к подложке. Впервые определена природа влияния процессов созревания и старения растворов SnCl<sub>2</sub>, используемых при фотохимической активации, на свойства токопроводящих рисунков, установлена природа светочувствительных соединений Sn (II), выявлена величина светочувствительности островковых пленок соединений олова, адсорбированных на подложке и область их спектральной чувствительности. Впервые установлена роль микроструктуры этих пленок в процессах концентрирования продукта восстановления палладия и в получении частиц палладиевого катализатора, обеспечивающих высокую селективность осаждения меди, никеля из растворов и адгезию пленок металлов.

Определена природа процессов и явлений, отвечающих за адгезионное взаимодействие в пленочных системах металл-диэлектрик с гладкой (зеркальной) поверхностью, когда особенно трудно осадить пленки с хорошей адгезией к подложке, и впервые показано, что в случае высокой адгезионной прочности отсутствует четко выраженная граница раздела пленка-подложка. В зоне адгезионного взаимодействия формируется композиционный материал со специфическим составом и структурой. Установлена протяженность зоны; показана роль и определены пути формирования химических связей между атомами осаждаемого металла и углерода, входящего в состав подложки, а также пути управления процессами адсорбции, диффузии, зародышеобразования, что необходимо для обеспечения адгезии; суммированы экспериментально определенные факторы, препятствующие прочному адгезионному взаимодействию и способы уменьшения их влияния.

Исследованы особенности фазового состава, микроструктуры и свойств электрохимически осажденных из бесцианистых растворов пленок бинарных сплавов Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn. Впервые установлено, что особые свойства пленок такие, как высокая твердость, износостойкость, нередко – способность обеспечивать защиту от коррозии обусловлены не только тем, что указанные сплавы гетерогенны и включают в свой состав твердые растворы, индивидуальные металлы и интерметаллические соединения, но также ультрадисперсностью зерен в пленках и наличием рентгеноаморфной составляющей. Показано, что межзеренные границы в таких пленочных системах отвечают в значительной мере за перечисленные свойства и обуславливают возможность протекания процессов низкотемпературной диффузии в пленках. Низкотемпературные процессы диффузии и кристаллизации использованы для разработки методик поочередного осаждения металлов или обогащенных ими сплавов, что необходимо для получения пленок с регулируемым в широких пределах соотношением металлов. Доказано, что данный способ синтеза пленок сплавов особенно ценен не только для получения особо мелкозернистых пленок с повышенным содержанием интерметаллидов, но и потому, что позволяет поддерживать постоянным состав пленок в процессе их роста, в то время как при осаждении в гальваностатических условиях состав бинарных пленок Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn изменяется.

Расширены представления о механизме реакций контактного вытеснения на примере осаждения олова и золота на подложках из меди и никеля. Показано, что эти реакции обязательно сопровождаются малоизвестным процессом усиленного сверхстехиометрического растворения металла подложки с участием ионов водорода или растворенного кислорода, который инициируется образованием гальванопар. Доказано, что осаждение растворяющегося металла подложки вместе с основным металлом приводит к формированию сплава. Впервые установлено протекание процесса пассивации пленок золота при их химическом осаждении из дицианоауратных растворов за счет образования AuCN и доказано положительное влияние такого рода пассивации на свойства тонких пленок. На основе экспериментальных исследований, дополненных литературными данными о процессах модифицирования поверхности пленок меди и никеля путем их



окислительных обработок в растворах, впервые определен комплекс условий, при выполнении которых формируются покрытия с высокой степенью черноты. Разработка методов их получения является важной, но трудно выполнимой задачей в области космического и оптического приборостроения, производства коллекторов солнечной энергии. Полученные научные результаты представляют интерес для развития научных основ препаративной химии неорганических материалов с регулируемой структурой, определяющей их свойства.

*Практическая значимость полученных результатов.* На основе результатов выполненной научно-исследовательской работы совместно с сотрудниками разработаны и внедрены в промышленное производство следующие технологические процессы:

1. Фотоселективная металлизация полиимидной пленки. Обеспечивает получение гибких двухсторонних печатных плат с металлизированными переходными отверстиями на шлейф-платах принтерных устройств и аналогичных изделий электронной и радиотехники. Токопроводящие рисунки заданной толщины (0,2-25 мкм) состоят из подслоя химически осажденной меди, пленки гальванически осажденной меди и защитного паяемого покрытия на основе олова. Для их получения использован разработанный процесс фотохимической активации подложки с применением соединений Sn (II) и Pd (II). Разработка может тиражироваться для нанесения токопроводящих рисунков на подложки разной химической природы.

2. Химическое осаждение пленок золота из раствора. Обеспечивает получение покрытий из золота на печатных платах телефонных кредитных карточек, способных к многократному контактированию, к ультразвуковой сварке, к пайке и обладающих хорошими защитными свойствами при толщине 0,3 мкм. Может использоваться для осаждения покрытий корпусов интегральных схем.

3. Получение покрытий на основе оксидированного никеля, которые обладают высокой степенью черноты, устойчивостью к коррозии и электропроводностью. Используется для получения черных покрытий во вторичных электронных умножителях с целью проведения идентификации и измерения уровня космических излучений. Представляет интерес и может применяться для производства коллекторов солнечной энергии, оптических приборов, декоративных покрытий.

Все разработанные процессы являются материало- и энергосберегающими, поскольку позволяют получать тонкопленочные материалы и изделия с улучшенными свойствами: малые размеры элементов (начиная от 10 мкм) токопроводящих рисунков; высокая адгезия пленок к подложкам; механические свойства, не уступающие характеристикам значительно более толстых покрытий; необычные оптические и теплофизические характеристики и др. Внедрение технологий в ряд отраслей промышленности (радио-, электронную, приборо- и машиностроение) позволит производить изделия нового качества и сократить импорт в РБ цветных и драгоценных металлов. Технологии могут представлять предмет реализации на зарубежном рынке.

Новизна и практическая значимость подтверждены шестнадцатью авторскими свидетельствами СССР и 11 актами о внедрении, использовании и испытаниях разработанных совместно с сотрудниками технологических процессов.

*Основные положения диссертации, выносимые на защиту:*

1. Пути управления микроструктурой пленок меди, никеля, сплавов и композиционных материалов на их основе, получаемых с использованием реакций химического восстановления, контактного вытеснения и электрохимическим осаждением из растворов с целью формирования наноструктурированных плотно упакованных пленок и покрытий, сохраняющих постоянство гранулометрического состава и структуры на разных стадиях роста вплоть до толщины 10-30 мкм, что необходимо для обеспечения высокой адгезии пленок, снижения в них внутренних напряжений и пористости, а также для получения селективно осажденных пленочных элементов с миниатюрными размерами и с заданной конфигурацией.

2. Доказательство того факта, что основой указанных путей является раздельное управление скоростями парциальных процессов зародышеобразования, роста зародышей, срастания их в зерна, а зерен - в конгломераты на разных стадиях роста пленок и установление ряда нетрадиционных способов этого управления. К ним относятся: регулирование природы, размеров, концентрации и распределения на подложке каталитически активных частиц, а также их устойчивости в растворах осаждения металлов; ограничение процессов срастания зерен за счет соосаждения вместе с основным металлом другого металла или продукта неметаллического происхождения, в том числе продуктов гидролиза и ионного обмена, в результате чего образуются микрогетерогенные пленочные системы; прерывание процесса роста пленок с введением промежуточных операций промывки, сушки; использование приемов химической сборки путем послойного наращивания тонких пленок; подавление разрастания (увеличения размеров) элементов рисунков при селективном осаждении металлов из растворов без масок и фоторезистов, для чего необходимо использование растворов и условий осаждения пленок, обеспечивающих высокую скорость роста и мелкозернистую структуру в отсутствие блескообразующих добавок.

4. Методика фотохимической активации диэлектриков с гладкой поверхностью с использованием соединений олова (II) и палладия (II), для создания которой выявлены природа и закономерности процессов темновых и фотостимулированных превращений соединений олова в объеме растворов и в адсорбированном на поверхности подложки состоянии, определена величина светочувствительности и область спектральной чувствительности островковых пленок соединений олова, установлена роль этих пленок не только в восстановлении Pd (II) на неэкспонированных участках, но и в концентрировании продукта восстановления в каталитически активные частицы и придании катализатору реакции осаждения металла свойств, требующихся для обеспечения высокой селективности осаждения, мелкозернистой структуры пленок металла и их адгезии к подложке.

4. Новые сведения о природе адгезионного взаимодействия в пленочных системах металл - подложка с гладкой поверхностью, заключающиеся: в установлении фактов химического взаимодействия осаждаемого металла с полимерной подложкой с

образованием связей типа С-О-Ме и С-N-Ме; в определении роли процессов адсорбции и диффузии; в доказательстве образования переходной зоны на границе раздела пленка металла - подложка, представляющей собой композиционный материал; в определении путей создания такой зоны при условии удаления из нее газов и паров – продуктов различных процессов в водных растворах, которые ослабляют адгезию.

5. Разработка на основе полученной информации о путях управления микроструктурой, селективностью осаждения и адгезией пленок металлов технологического процесса фотоселективной металлизации полиимидной пленки, без применения масок, фоторезистов и фольгированных материалов, способного к тиражированию для получения металлических рисунков на подложках с гладкой поверхностью иной химической природы типа полиэтилентерефталата и др.

6. Установление особенностей фазового состава и микроструктуры пленок бинарных сплавов Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn, электрохимически осажденных из бесцианистых растворов, и доказательство того факта, что эти пленки при определенных условиях осаждения представляют собой гетерогенные, наноструктурированные системы, включающие в свой состав рентгеноаморфную составляющую. Определение влияния межзеренных границ на протекание низкотемпературных процессов диффузии, кристаллизации, а также на свойства пленок сплавов, отличающиеся от свойств их металлургических аналогов. Выявление причин трудностей в управлении составом и свойствами биметаллических пленочных систем, которые в значительной мере обусловлены изменением химического и фазового состава пленок по мере их роста, легко протекающими процессами диффузии с участием в них не только соосаждаемых металлов, но и металла подложки, а также фазовыми превращениями как в процессе осаждения пленок, так и непосредственно после его окончания.

7. Разработка методики получения пленок биметаллических сплавов на примере систем Cu-Sn и Cu-Zn с использованием поочередного осаждения из растворов индивидуальных металлов или обогащенных ими сплавов в гальваностатических условиях и режиме периодического изменения плотности тока, которая позволяет в широких пределах, недостижимых при осаждении в режиме постоянного тока из растворов, содержащих ионы обоих металлов, варьировать соотношение металлов в сплаве. Доказательство полезности использования приемов поочередного осаждения для синтеза сплавов с повышенным содержанием интерметаллических соединений, увеличенной твердостью, износостойкостью и коррозионной устойчивостью.

8. Новые сведения о механизмах реакций контактного вытеснения (на примере осаждения из растворов олова и золота на подложках из меди и никеля) и химического осаждения металлов из растворов (на примере химического осаждения золота). Согласно этим данным реакции контактного вытеснения сопровождаются интенсивным сверхстехиометрическим растворением подложки и соосаждением растворяющегося металла с образованием сплава, а реакции ХОМ при использовании металлических подложек могут сопровождаться не только процессами контактного вытеснения, сверхстехиометрического растворения металла основы, но и явлениями катализа реакции соосаждающимся металлом подложки, а также пассивации поверхности пленок. Разработка технологии химического

осаждения тонких пленок золота (0.3-0.4 мкм) на подложках из никеля, обладающих комплексом полезных, не присущих тонким пленкам свойств.

9. Экспериментально установленные возможности регулирования процессов окисления пленок металлов в водных растворах с целью формирования композиционных материалов с необычным составом, структурой и свойствами, состоящих из зерен, ядро и оболочка которых имеют различную химическую природу, сложную пространственную конфигурацию, а также впервые предложенный комплекс условий, выполнение которых необходимо для формирования пленок покрытий с высокой степенью черноты. Разработка на основе научных результатов технологических процессов получения черных покрытий, применяемых в космическом приборостроении, и способных к тиражированию в других отраслях таких, как энергетика, оптическое приборостроение, производство защитно-декоративных покрытий для товаров народного потребления.

*Личный вклад соискателя.* В диссертации изложены результаты, полученные соискателем лично или под его руководством сотрудниками НИИ ФХП. В обсуждение результатов включены также данные, полученные в результате совместных исследований с сотрудниками – Степановой Л.И., Гаевской Т.В., Браницким Г.А., Соколовым В.Г., Шевченко Г.П. и др., в которых соискатель не являлся руководителем, но на отдельных этапах работы принимал участие в планировании, проведении эксперимента, в обсуждении полученных результатов, в написании совместных статей, авторских свидетельств и отчетов. Под руководством соискателя защищены диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Белановича Л.А., Ревы О.В., диссертация на звание магистра естественных наук Римской (Лось) А.А. Вклад соискателя в совместных публикациях и совместных разработках технологий заключался в формулировании научных идей по теме диссертации, планировании и разработке методики эксперимента, в ряде случаев – в непосредственном участии в экспериментальных исследованиях, обобщении полученных результатов в виде отчетов, статей, тезисов и докладов на конференциях, авторских свидетельств, технологических инструкций, в осуществлении опытно-промышленных проверок. Результаты всех работ, выполнявшихся совместно с сотрудниками, опубликованы и по тексту диссертации факт совместного выполнения указан.

*Апробация результатов диссертации.* Результаты исследования доложены или представлены в материалах III, V, VII, VIII, IX, X, XI Всесоюзных совещаний по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Новосибирск - 1969 г., Черногоровка - 1973 г., Черногоровка - 1978 г., Черногоровка - 1982 г., Алма-Ата - 1986 г., Черногоровка - 1989 г., Минск - 1992 г.), I, II, V Всесоюзных конференциях по бессеребряным и необычным фотографическим процессам (Киев - 1972 г., Кишинев - 1975 г., Суздаль - 1988 г.), III Всесоюзном совещании по координационной химии никеля, кобальта и марганца (Тбилиси - 1974 г.), II Всесоюзном совещании по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы (Кемерово - 1979 г.), Всесоюзной конференции по предельным свойствам фотографических систем (Черногоровка - 1979 г.), II Международном симпозиуме по модельным исследованиям фотографического процесса и новых



фотографических систем (Варна - 1980 г.), Всесоюзной конференции по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации (Минск - 1981 г.), Международном симпозиуме по проблемам скрытого изображения и светочувствительным системам (Лэйк-Плэсид, США - 1981 г.), Международных симпозиумах по научной фотографии (Кэмбридж - 1982 г., Пекин - 1990 г.), Всесоюзном совещании по бессербряным и необычным фотографическим процессам (Суздаль - 1984 г.), IV Международном семинаре "Научное космическое приборостроение" (Фрунзе - 1989 г.), Всесоюзной конференции "Микроэлектроника в машиностроении" (Ульяновск - 1989 г.), I Всесоюзной научно-технической конференции "Актуальные проблемы технологии композиционных материалов и радиокомпонентов в микроэлектронных информационных системах" (Ялта - 1990 г.), Всесоюзной конференции "Космическое приборостроение" (Казань - 1991 г.), IX Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка - 1995 г.), Российской научно-практической конференции "Гальванотехника и обработка поверхности" (Москва - 1996 г., Москва - 1999 г.), Республиканской научно-технической конференции "Новые материалы и технологии", НОМАТЕХ (Минск - 1994 г., 1996 г., 1998 г.), Международном конгрессе по научной фотографии ICPS'98 (Антверпен - 1998 г.), Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" (С.Петербург - 1998 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано: 1 монография в соавторстве, 53 статьи в научных журналах и сборниках, 57 тезисов докладов, 16 описаний изобретений к авторским свидетельствам, из которых в списке опубликованных работ в автореферате не приведены данные о 12 депонированных в ВИНТИ статьях, 4 статьях, напечатанных в ведомственном сборнике. 17 тезисов докладов на различных ведомственных конференциях и о 9 описаниях изобретений без права публикации. Указанные материалы опубликованы на 610 страницах.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики, основной части, представленной 5 главами, заключения, выводов, списка используемой литературы в количестве 568 наименований и Приложений. Работа изложена на 451 странице машинописного текста, включая 113 рисунков, 37 таблиц и 11 копий актов об использовании материалов диссертации.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

### 1. Использование процессов химического и электрохимического восстановления меди из растворов для получения пленок с управляемой микроструктурой

На основании анализа литературных сведений и результатов эксперимента обобщено влияние различных факторов на закономерности формирования микроструктуру и ряд свойств пленок меди, получаемых в результате химического и электрохимического восстановления этого металла в растворах. Разработаны практические рекомендации и научно обоснованы способы осаждения плотных, однородных по всему объему, мелкозернистых (наноструктурированных) сплошных



пленок меди и селективно нанесенных рельефных токопроводящих пленочных структур заданной конфигурации на диэлектрические подложки с гладкой поверхностью, когда особенно трудно обеспечить прочную адгезию пленок меди; проанализированы возможности и ограничения в управлении их микроструктурой и свойствами. В качестве диэлектрического носителя пленок меди использовали в основном полиимидную пленку, для сравнения – полиметилметакрилат, полиэтилентерефталат, стекло с пленкой адгезива на основе  $TiO_2$ . Размеры микронеоднородностей поверхности этих подложек не превышали 20-30 нм.

Установлено, что мелкозернистость и постоянство гранулометрического состава пленок меди при их осаждении на диэлектрики с гладкой поверхностью являются неслучайным условием обеспечения малых внутренних напряжений, высокой адгезии к подложке и способности к воспроизведению требуемых формы и размеров миниатюрных проводящих элементов. Для получения пленок меди с нанокристаллической структурой особое значение приобретает регулирование как скорости их роста в целом, так и скорости парциальных процессов зародышеобразования, роста зародышей, а в особенности скорости срастания зародышей в зерна и образующихся зерен между собой. На основе анализа литературных данных и результатов эксперимента определено, что регулирование скоростей указанных парциальных процессов возможно с использованием комплекса разных приемов. К ним относятся варьирование концентрации ионов металлов, природы и концентрации лигандов и восстановителя в растворе, а также изменение температуры и pH в пределах, допустимых для восстановления меди. Так, особо мелкозернистые тонкие пленки меди, пригодные для дальнейшего доращивания до толщины более десятка микрон, можно получать, используя именно формальдегидные тартратные, но не трилонатные или глициратные растворы, обязательно создавая условия, при которых невелика скорость химического осаждения пленок – низкая температура растворов (20-30 °C), высокий pH (12.5 и более), умеренные концентрации соли меди и восстановителя (0.1 и 0.3 моль/л соответственно). Кроме того, к экспериментально обоснованным приемам регулирования относится введение различных вспомогательных добавок, оказывающих влияние не на анодную, а на катодную стадию восстановления ионов металла. Это влияние может быть связано с изменением перенапряжения катодной стадии восстановления меди (пример, введение  $NiCl_2$ ), с частичной пассивацией растущей поверхности (добавки  $Na_2S_2O_3$  или поверхностно активных веществ органического происхождения, вводить которые следует чрезвычайно осторожно с целью сохранения каталитической активности).

Доказано, что важнейшими факторами, определяющими микроструктуру пленок меди, являются природа, концентрация и характер распределения на поверхности диэлектрического носителя каталитически активных частиц, а также их устойчивость по отношению к используемому раствору осаждения меди. Установлено, что для получения пленочных элементов с малыми размерами необходимо использовать подложки с гладкой поверхностью (размеры неровностей не более десятков нанометров), содержащие равномерно распределенные, устойчивые в используемых растворах ХОМ каталитически активные частицы с

высокой концентрацией ( $10^4 \text{ мкм}^{-2}$ ). Оптимальным катализатором в таких случаях являются палладиевые частицы, которые устойчивы, начиная с размеров 1.5 нм и выше, в отличие от частиц серебра и меди, которые способны сохраняться и проявлять каталитическую активность в реакции окисления формальдегида, лишь начиная с 5-7 нм. Установлено, что природа и рельеф поверхности подложки, характер распределения на ней каталитически активных частиц и их природа оказывают влияние на микроструктуру мелкозернистых пленок меди, полученных путём химического осаждения с последующим электрохимическим доращиванием. вплоть до большой толщины ~ 20 мкм и более, в отличие от принятых представлений о том, что лишь тонкие пленки до ~ 1-10 мкм способны декорировать рельеф поверхности и отображать ее структуру.

Особое внимание уделено анализу роли низкотемпературных процессов срастания зерен в пленках по мере осаждения меди, которые приводят к укрупнению зерен и образованию агломератов (рис. 1). Эти процессы обеспечивают прочность пленок, их плотность, коррозионную устойчивость, электропроводность, но вместе с тем играют отрицательную роль, которая заключается в уменьшении площади контакта с подложкой зерен меди в процессе их рекристаллизации, а также в возникновении внутренних напряжений в результате несоответствия площадей внутренней и внешней поверхностей пленок. Последние, достигая по мере роста пленок меди определенных значений, зависящих от адгезии на границе раздела в системе медь-подложка, приводят к отслаиванию пленок (рис 2). Найдены способы борьбы с этим явлением при электрохимическом осаждении меди: использование высокоскоростных борфтористых и кремнефтористых электролитов, обеспечивающих получение однородных, довольно мелких, до сотен нанометров величиной зерен; введение блескообразующих добавок, адсорбция которых замедляет рекристаллизационные процессы; применение реверсного режима электроосаждения. В тексте главы 1 подчеркиваются трудности регулирования структуры в случае химического осаждения меди из растворов, поскольку быстрый рост зерен на гладких подложках не обеспечивает достаточную площадь контакта пленки металла с подложкой и адгезионную прочность системы С-подложка. Осаждение металла из раствора в случае высокой скорости процесса происходит далеко не на всех каталитически активных частицах, а адсорбция блескообразователей вызывает пассивацию растущей поверхности.

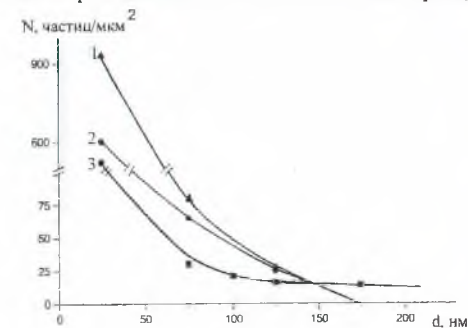


Рис.1 Кривые распределения зерен меди по размерам на разных стадиях осаждения пленки меди из формальдегидно-тартратного раствора: 1- начало осаждения, 2- оптимальное время осаждения 10-мин, 3-16 мин осаждения, момент перед отслаиванием.

Показано, что в значительной мере предотвратить увеличение размеров зерен в пленках меди по мере их роста, повысить их адгезию и предельную толщину можно путем осаждения толстых пленок меди в две стадии, когда на первой происходит формирование тонкой пленки меди при небольшой скорости осаждения  $\sim 1-3$  мкм/час, обуславливающей высокую селективность, четкое воспроизведение малых элементов рисунков, высокую адгезию тонкой пленки меди к подложке, а на второй стадии значительно более быстрого осаждения обеспечивается мелкозернистость пленки, сохранение формы и размеров элементов рисунка.

Впервые рассмотрены особенности разрастания линий проводников по мере увеличения толщины пленок меди в процессе их осаждения из растворов в отсутствие масок и фоторезистов, а также влияния различных факторов на четкость края этих линий. Установлено, что уменьшить скорость роста пленочных элементов в направлении, параллельном подложке (т.е. на боковых стенках), можно, увеличивая скорость осаждения меди. Это приводит к получению мелкозернистых плотно упакованных пленочных структур, включающих зерна одинаковых размеров, и к подавлению процесса осаждения на боковых стенках проводников. Вместе с тем, как указано выше, такое увеличение скорости нежелательно вследствие ухудшения адгезии пленок меди и его можно допустить лишь на стадии доразрастания первично осажденных слоев. Показано, что перспективным путем снижения разрастания пленочных элементов является применение реверсного режима электролиза или же использование высокоскоростных электролитов меднения типа кремнефтористых или борфтористых, в случае которых возможно применение высокой плотности тока, что даже в отсутствие добавок органического происхождения обуславливает формирование относительно мелкозернистых покрытий.

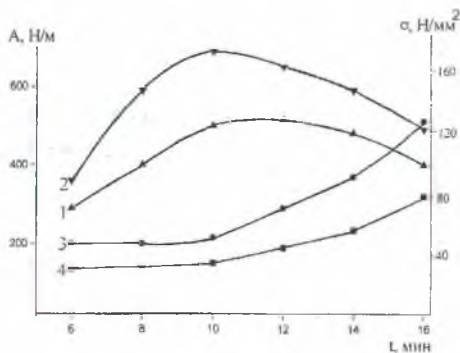


Рис.2. Зависимости адгезионной прочности ( $A$ , Н/м - кр.1, 2) и внутренних напряжений ( $\sigma$ , Н/мм<sup>2</sup> - кр.3, 4) от времени осаждения пленок меди на полиимидной подложке из формальдегидно-тартратных растворов разных составов. Кр. 1 и 3 соответствуют раствору, обеспечивающему формирование пленок с большими размерами зерен, чем в случае кр. 2 и 4.

## 2. Осаждение из растворов никеля

На основе анализа литературных сведений по вопросам химического восстановления никеля из растворов определено, что проблема селективного осаждения пленок этого металла на диэлектрики ранее не изучалась и для ее решения необходимо экспериментальное исследование характера формирования и роста

пленок на начальных стадиях осаждения на каталитически активную поверхность, выявление факторов, ответственных за адгезию пленок никеля и селективность осаждения. Результаты выполненного исследования свидетельствуют, что формирование и рост частиц никеля имеет специфические особенности, отличающиеся от таковых в случае осаждения меди. К ним относятся наличие большого индукционного периода осаждения никеля, во время которого происходит частичное растворение палладиевых центров всех размеров, более высокая граница размеров частиц, способных “выживать” без полного растворения, а также высокая каталитическая активность частиц палладия с размерами ~10 нм, в то время как при восстановлении меди формальдегидом индукционный период мал, осаждение меди начинается с первой минуты контакта Pd - центров с раствором на всех наблюдаемых в электронный микроскоп частицах: минимальный размер при стабилизации частиц слоем поливинилового спирта составляет около 1 нм и, кроме того, происходит быстрая коалесценция растущих частиц меди. Важным свойством зародышей никеля, в отличие от частиц меди, является их способность к двумерному росту в плоскости подложки без нового ядрообразования, что приводит к появлению пластинчатых кристаллов никеля. При осаждении меди частицы имеют сферическую форму. Схема роста частиц при осаждении меди и никеля, иллюстрирующая указанные особенности, представлена на рис 3.

Особенность осажденных из слабокислых или слабощелочных гипофосфитных растворов пленок Ni-P состоит также в том, что они более мелкозернисты, чем пленки меди, осажденные из формальдегидных растворов. Вместе с тем размеры и плотность упаковки частиц в пленках никеля, осажденных на разные подложки и с разной целью (полиимид - токопроводящие рисунки; TiO<sub>2</sub> - фотошаблоны; PdCl<sub>2</sub>·Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в слое поливинилового спирта - фотографические изображения), сильно различаются. Экспериментально установлено, что наиболее мелкозернисты пленки Ni-P, осажденные с целью получения токопроводящих рисунков: размеры зерен не превышают 30-40 нм, для них характерна плотнейшая упаковка. Более грубозернисты пленки Ni-P, выполняющие роль непрозрачных, оптически плотных участков фотошаблонов: средние размеры зерен ~100 нм при достижении высокой оптической плотности.

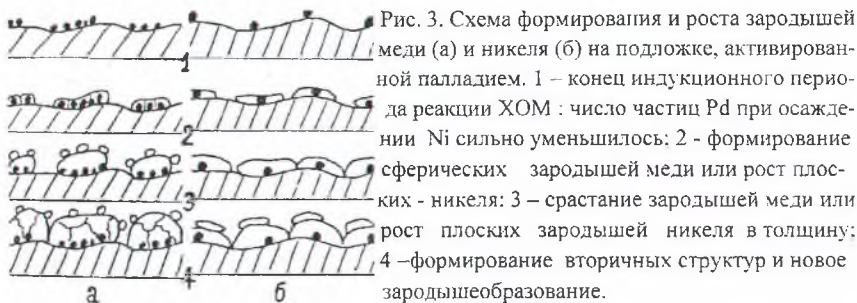


Рис. 3. Схема формирования и роста зародышей меди (а) и никеля (б) на подложке, активированной палладием. 1 – конец индукционного периода реакции ХОМ : число частиц Pd при осаждении Ni сильно уменьшилось; 2 - формирование сферических зародышей меди или рост плоских - никеля; 3 – срастание зародышей меди или рост плоских зародышей никеля в толщину; 4 – формирование вторичных структур и новое зародышеобразование.



Показано, что обязательным условием для получения толстых рисунков из никеля является проведение процесса осаждения в две стадии: получение тонкого рисунка и его доразчивание в растворе до требуемой толщины. На обеих стадиях приходится решать проблемы селективности осаждения и адгезии пленок. Селективность осаждения на первой стадии получения тонкого никелевого рисунка достигается с гораздо большим трудом, чем при осаждении меди. Осложнения связаны с протеканием процессов растворения мелких частиц в растворах химического осаждения никеля или ингибирования каталитически активной поверхности вследствие образования труднорастворимых соединений. Опыт свидетельствует о необходимости использования слабощелочных растворов осаждения никеля с рН в узком интервале значений порядка  $8.6 \pm 0.1$  в случае получения проводящих пленочных рисунков на полимерных подложках с гладкой поверхностью, активированной растворами  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{PdCl}_2$ . Селективность осаждения на второй стадии - доразчивания рисунка обеспечивается, с одной стороны, выбором растворов химического осаждения никеля, для которых поверхность подложки на неметаллизируемых участках не проявляет каталитической активности. Это характерно для слабокислых ( $\text{pH} < 5.5$ ) или для сильно щелочных ( $\text{pH} > 9.0$ ) растворов, если попытаться их использовать на первой стадии при проявлении рисунков. С другой стороны, селективность осаждения на второй стадии - при доразчивании рисунка определяется тем, будут ли разрастаться в плоскости подложки элементы пленки по мере их утолщения. Данные свидетельствуют о том, что в случаях интенсивного зародышеобразования разрастание линий рисунка выше. Разрастание линий рисунков меньше в слабощелочных гипофосфитных растворах, чем в кислых, поскольку увеличение содержания фосфора при уменьшении рН растворов приводит к относительному превышению скорости зародышеобразования над скоростью роста частиц никеля. Уменьшить разрастание линий рисунка можно, понижая температуру раствора и отказываясь от применения блескообразующих добавок, снижающих внутренние напряжения.

Результаты эксперимента углубляют представления о факторах, которые определяют адгезию пленок никеля. Установлено, что между внутренними напряжениями и адгезией пленок никеля прослеживается четкая корреляция, но характер зависимости сложный (рис 4). Так, далеко не все пути снижения внутренних напряжений приводят к увеличению адгезии; например, рост температуры раствора вызывает уменьшение внутренних напряжений, но также при этом снижается адгезия. Добавки сахарина, 1,4-бугиндиола, малеинового ангидрида в растворы осаждения снижают внутренние напряжения, но адгезия при этом может не увеличиваться.

Установлено, что еще одной важной причиной появления внутренних напряжений в пленках никеля, как и меди, является изменение гранулометрического состава (микроструктуры) пленок в процессе их роста, что приводит к несоответствию площадей внутренней и внешней поверхности пленок. В отличие от осаждения меди, рост пленок никеля часто сопровождается уменьшением размеров зерен в пленках, что связано с явлением пассивации поверхности в результате выделения второго компонента - фосфора или бора. Характер этого изменения

зависит от химической природы восстановителя и pH раствора. Чем меньше эти изменения, тем больше предельная толщина никеля. Выявлено, что важную роль в формировании пленок никеля с заданной структурой играет скорость осаждения этого металла. Так, растворы, обеспечивающие высокую скорость осаждения на диэлектриках с гладкой поверхностью, превышающую 6 мкм/час, не позволяют вырастить пленки никеля толщиной более нескольких десятых долей микрона, что связано с наличием высоких внутренних напряжений в таких пленках. Оптимальным диапазоном скоростей для селективного осаждения пленок никеля на гладкие подложки является 2.5-4.0 мкм/час.

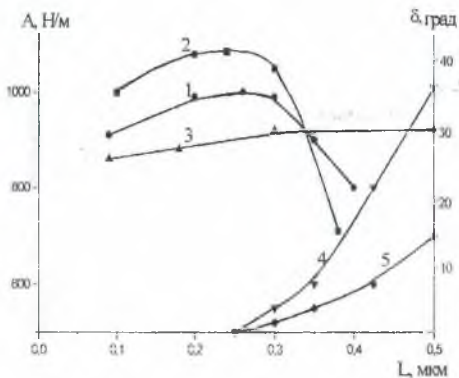


Рис.4 Адгезия (A, Н/м – усилие отслаивания) – кр 1-3 и внутренние напряжения ( $\delta$ , град – отклонение полоски с пленкой никеля от вертикали) – кр.4,5 пленок никеля разной толщины, осаждаемых из гипофосфитного щелочного раствора при 30°C (кр.1) или 40°C (кр.2-5). 1,2,4 – осаждение в одну стадию; 3,5 – в две стадии, когда после получения пленки никеля толщиной 0.2 мкм ее доращивают до 10- 12 мкм в другом слабокислом растворе

Введение в растворы химического осаждения никеля добавок малеинового ангидрида, 1,4- бутиндиола, экстракта лука, сахарина сильно влияет на размеры зерен никеля и характер их изменения по мере увеличения толщины пленок. Добавка сахарина приводит к получению монодисперсных пленок никеля, которые в наибольшей мере имитируют гранулометрические характеристики подложки, а размеры и концентрация частиц никеля мало меняются по мере осаждения. В этом случае удается осадить наиболее толстые пленки никеля.

### 3. Проблемы активации поверхности подложек при осаждении из растворов сплошных пленок металла или металлических рисунков и обеспечения высокой адгезионной прочности систем металл - подложка

Целью исследований, описанных в третьей главе, явилось изучение природы, закономерностей и тех особенностей активации поверхности подложек при осаждении сплошных или селективных пленочных структур, которые определяют препаративные аспекты получения на поверхности диэлектриков сплошных пленок металла и токопроводящих рисунков с прочной адгезией к подложке. На основании анализа литературных сведений и экспериментального опыта использования различных типов светочувствительных пленочных систем выбран способ фотохимической активации поверхности диэлектрических носителей с



использованием хлоридов олова и палладия. Отмечено, что несмотря на обилие литературных данных о применении островковых пленок соединений олова для формирования частиц палладиевого катализатора в процессах металлизации диэлектриков имеется ряд вопросов, от решения которых зависит не только успешное решение практической задачи – получение селективных пленочных структур на основе меди и никеля с использованием окислительно-восстановительных превращений олова и палладия на границе раздела раствор – подложка, но и развитие представлений о химии и фотохимии соединений Sn(II).

В дополнение к имеющейся в литературе информации установлено, что процессы окисления и гидролиза соединений Sn(II), протекающие при хранении растворов  $\text{SnCl}_2$ , приводят к формированию и росту коллоидных частиц, в состав которых входят  $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{SnO}_2$ . Показано, что в зависимости от концентрации и размеров коллоидных частиц, они выполняют либо положительную, либо отрицательную роль в образовании островковой пленки соединений олова, которая необходима для получения частиц палладиевого катализатора реакции ХОМ. Впервые установлено, что основной причиной старения растворов  $\text{SnCl}_2$ , в результате чего они становятся непригодными для фотохимической активации поверхности, являются не столько процессы окисления Sn(II) под действием кислорода, сколько процессы образования в объеме растворов и оседания на поверхности носителя частиц с размерами в десятки нанометров и более. Лишь при наличии в растворах  $\text{SnCl}_2$  коллоидных частиц нанометровых размеров на поверхности подложек обеспечивается формирование тонких, до 2 нм толщиной, островковых пленок с определенной микроструктурой и составом, способных инициировать восстановление палладия только на неэкспонированных участках и селективное осаждение на них меди или никеля из растворов ХОМ.

Углубляют и расширяют имеющиеся в литературе сведения о фотохимической активации поверхности диэлектриков экспериментальные данные о составе островковых пленок олова и природе их адгезии. Методами электронографии, атомно-абсорбционного и титрометрического анализа установлено, что фазовый состав указанных пленок близок к составу коллоидных частиц, суммарное содержание в них соединений олова составляет  $0.45\text{--}0.65$  ммоль/ $\text{м}^2$  при соотношении Sn(II):Sn(IV)=4:1. Прочная адгезия пленок обеспечивается за счет проникновения атомов олова в приповерхностный слой подложки на глубину до 30 нм и более и образования химических связей с атомами подложки типа Sn-O-C, что впервые доказано методом РФЭС. Впервые установлено, что формирующаяся пленка соединений олова выполняет роль не только адсорбента ионов палладия из растворов и их восстановителя до металла, но и функцию концентрирования атомов палладия, необходимого для формирования каталитически активных в реакциях ХОМ частиц. Впервые методом электронной микроскопии определено, что именно при островковой структуре пленок гидроксохлоридов олова с нанометровыми размерами зародышей, составляющих островки, обеспечивается формирование частиц палладиевого катализатора с высокой концентрацией ( $10^3 - 10^4$  мкм $^{-2}$ ), причем частицы устойчивы в растворах и способны проявлять каталитическую активность в реакциях ХОМ при получении пленок металлов в виде рисунков с миниатюрными

размерами токопроводящих элементов, величина которых в пределе может быть сопоставимой с размерами островков.

Впервые установлено, что повышение содержания в растворах  $\text{SnCl}_2$  хлорид-ионов и ионов водорода приводит к замедлению скорости темнового окисления  $\text{Sn}$  (II), но скорость фотостимулированного процесса при этом возрастает. Данные свидетельствуют о различии состава соединений олова, подвергающихся темновому и фотостимулированному окислению. С помощью РФЭС исследования найдено, что фотостимулированным превращениям на поверхности подложки подвергаются гидроксохлориды  $\text{Sn(II)}$ . При этом, как показало сенситометрическое исследование, область их спектральной чувствительности имеет протяженность от 254 нм и менее до 440 нм. В видимой области спектра ускорение окисления соединений олова не наблюдается. Впервые установлено, что полная потеря каталитической активности подложки в реакции ХОМ наблюдается, если энергия УФ излучения, падающего на островковую пленку соединений  $\text{Sn(II)}$ , составляет 0.4-2.5 Дж/см<sup>2</sup> (табл.1).

В третьей главе описаны результаты исследований, которые позволили установить, что для достижения высокой адгезионной прочности в случае осаждения пленки металла из раствора на гладкую поверхность полимерной подложки необходимо выполнение ряда условий: 1) создание мелкозернистого равномерного рельефа поверхности подложки с площадью элементов этого рельефа не менее, чем в 1.5 раза, превышающей площадь поверхности исходного полимера; 2) обеспечение возможности проникновения обрабатываемых растворов по порам или по стыкам между глобулами полимера или капиллярам подложки на глубину в десятки нанометров; 3) достаточно высокая когезионная прочность поверхностного слоя полимера; 4) создание на доступной обрабатываемым растворам поверхности функциональных групп, способных к химическому, в том числе и к донорно-акцепторному взаимодействию с ионами металлов; 5) обеспечение условий формирования мельчайших, с нанометровыми размерами, частиц палладия (с концентрацией до 1000 мкм<sup>-2</sup> и более), меди, гидроксо соединений олова, равномерно распределенных по поверхности подложки. Так, исследование природы химических связей атомов металлов с другими атомами либо в готовом адгезионном соединении, либо после расслаивания пленочной системы медь-полиимид, а также определение относительного содержания атомов разных элементов в зоне адгезионного взаимодействия методом РФЭС показало, что карбоксильные группы на травленной поверхности полиимида участвуют в образовании цепочек С-О-Ме. Кроме того, определенную роль в адгезионном взаимодействии, несомненно, играет формирование кислородсодержащих соединений олова, палладия, меди, что усиливает вандер-ваальсовскую составляющую указанного взаимодействия. Установлено, что достаточно важную роль в адгезии осаждаемой пленки меди с поверхностью полиимида играет донорно-акцепторное взаимодействие атомов металла с атомами азота, входящими в состав подложки, существование которого показано с помощью РФЭС исследования. Полученные данные свидетельствуют, что при высокой адгезии

границы между пленками меди и полиимида практически не существует. Образуется зона с особой микроструктурой и составом, распространяющаяся в полимерный материал на глубину до 20-30 нм, которая характеризуется описанным взаимным проникновением полимера и металла (рис.5). Последнее возможно при условии образования на различных стадиях осаждения пленок металла частиц гидроксосоединений олова, затем палладия и меди с нанометровыми размерами, что является обязательным условием не только большой площади адгезионного контакта с подложкой, но и эффективности протекания микрогетерогенных процессов с участием соединений олова, палладия и меди.

Таблица 1

Значения светочувствительности пленки соединений Sn(II) на поверхности полиимидной подложки в процессе фотоселективного осаждения меди, состав растворов (моль/л): SnCl<sub>2</sub>-0.10, HCl-0.12 (№1), SnCl<sub>2</sub>-0.10, HCl-0.60 (№2)

Область спектра	Полный спектр		359 нм		402 нм		436 нм	
	0	4	0	4	0	4	0	4
Время хранения растворов, сут.								
Раствор № 1	1.2	0.4	1.0	0.8	1.1	0.6	0.6	0.5
Раствор № 2	1.6	0.6	2.5	0.8	2.5	1.3	1.1	0.6

Результаты исследования, описанные в главах 1-3, послужили основой для разработки технологического процесса получения токопроводящих рисунков из меди и никеля на полиимидной подложке. Толщина пленок металла может регулироваться в пределах до 0.1-0.25 мкм при осаждении меди (электрохимическое доразщивание тонких рисунков) и 0.1-12 мкм при осаждении никеля (доразщивание рисунков в никель-гипофосфитном растворе в отсутствие электрического тока). Для сохранения конфигурации и размеров рисунков не требуется применение масок или фоторезистов. Токопроводящие элементы могут быть нанесены на обе стороны подложки и соединены проводниками через переходные отверстия, для чего не требуется дополнительных операций в сравнении с изготовлением односторонних рисунков. Адгезионная прочность в системе металл - полиимид равна 600-700 Н/м; наименьшие размеры элементов на сегодняшний день составляют около 10 мкм, хотя в принципе возможно получение элементов с размерами в десятые доли микрона. Процесс внедрен в производство шлейф- плат принтерных устройств и гибких кабелей вторичных электронных фотоумножителей. Разработка может тиражироваться для получения проводящих металлических рисунков на других диэлектриках с гладкой поверхностью.

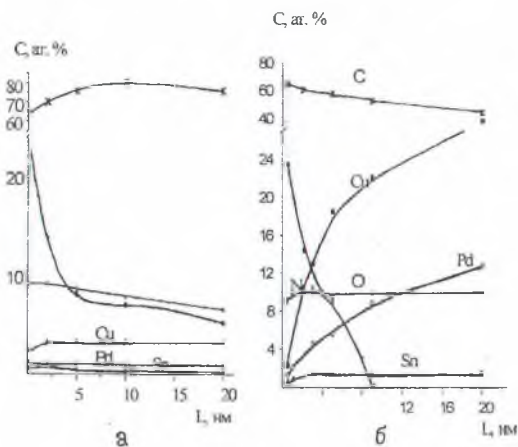


Рис.5. Профиль распределения атомов вблизи границы раздела пленочной системы медь – полиимид: а - приповерхностная зона в подложке, б – приповерхностная зона пленки меди со стороны границы раздела.

#### 4. Особенности формирования пленок сплавов на основе меди и никеля с использованием электрохимических процессов в растворах

В четвертой главе на основе литературных сведений и результатов эксперимента рассмотрены особенности химического и фазового состава, микроструктуры и ряда структурно чувствительных свойств пленок Cu-Sn, Cu-Zn, Ni-Sn, получаемых при совместном электрохимическом восстановлении металлов из растворов. Цель экспериментального исследования состояла в изучении влияния разных факторов на состав и микроструктуру указанных бинарных сплавов, выявлении закономерностей осаждения покрытий и протекания в них различных физико-химических процессов (диффузии, кристаллизации, сплавообразования с металлом подложки и др.) во время роста, прогрева, хранения, которые определяют важные для практического использования свойства покрытий – способность выполнять защитные функции, внешний вид, микротвердость и износоустойчивость. Установлены следующие особенности состава и структуры сплавов Cu-Sn и Cu-Zn, электрохимически осажденных из пиррофосфатных или сульфатных электролитов, а также сплавов Ni-Sn, получаемых из хлоридно-фторидных растворов: а) изменение химического и фазового состава пленок по мере их роста до 5-8 мкм, после чего состав стабилизируется (рис. 6); б) несоответствие профиля распределения металлов в объеме пленок характеру изменения парциальных скоростей осаждения металлов по мере роста; в) изменение фазового состава бинарных сплавов после окончания их осаждения в течение 3-5 суток; г) наличие в пленках сплавов рентгеноаморфной фазы, входящей в состав либо частиц нанометровых размеров, либо приповерхностной зоны кристаллических зерен; д) включение в состав пленок одновременно нескольких кристаллических и аморфных фаз (табл.2), в том числе пересыщенного твердого раствора олова в меди (система Cu-Sn), ряда интерметаллических соединений, индивидуальных металлов и их



кислородсодержащих соединений (отметим, что последние не характерны для системы Ni-Sn; е) чрезвычайно мелкозернистая структура пленок сплавов (в особенности Cu-Sn и Ni-Sn), размеры основной массы зерен в них не превышают нескольких десятков нанометров; ж) включение в состав пленок металла подложки; з) изменение профиля распределения металлов в пленках в результате прогрева даже при невысоких температурах (100-250°C), а также появление при этом новых интерметаллических соединений (см. табл.2).

Полученные результаты дополняют известные сведения о низкотемпературных процессах диффузии и фазовых превращений в твердых телах и свидетельствуют о том, что эти процессы не являются исключением, а наоборот, типичны для пленок Cu-Sn, Cu-Zn, Ni-Sn и протекают во время их роста, при хранении и температурных обработках в интервале 100-250°C. На основе анализа литературных данных и результатов эксперимента можно предположить, что в пленочных системах с ультрадисперсными частицами дефектность структуры и неравновесность состава очень мелких зерен способствуют ускорению диффузии, протекающей преимущественно по межзеренным границам. Для объяснения процессов перераспределения металлов в пленках и выравнивания их состава во время осаждения и непосредственно после его окончания необходимо также учитывать возможность протекания диффузии в жидкой фазе – в растворе, который во время роста пленок и в свежеполученных образцах заполняет поры, микропустоты и играет роль не только носителя диффузанта, но и его поставщика, поскольку имеется возможность многократного повторения процессов растворения и кристаллизации. Одним из механизмов диффузии в процессе роста пленок может быть известное из литературы вытеснение примесей и оксидов металлов на поверхность растущих пленок в процессе кристаллизации. Особого внимания заслуживает факт включения металла подложки в состав растущих пленок и проникновения атомов этого металла в их объем, причем даже незначительный прогрев (100-250°C) приводит к образованию интерметаллических соединений. В результате вместо бинарного образуется тройной сплав. С учетом полученных данных о процессах низкотемпературной диффузии очевидна необходимость более детализированных, чем обычно, рекомендаций при выборе условий синтеза пленок бинарных сплавов с заданным составом. Так, среди важнейших факторов, влияние которых далеко не всегда учитывается, необходимо отметить: а) особую роль подложки, участвующей в сплавообразовании; б) толщину пленок, от которой сильно зависит их состав; в) условия и длительность эксплуатации, во время которой происходит коррозия, механический износ покрытий и в них имеют место процессы диффузии. Последние могут приводить к концентрированию легкоплавкого и летучего компонента сплава (цинка, олова) на поверхности и испарению этого компонента. Следует подчеркнуть, что часто отмечаемое в литературе и наблюдавшееся во многих случаях в данной работе быстрое ухудшение внешнего вида покрытий Cu-Sn, Cu-Zn, приписываемое недостаточной коррозионной устойчивости, на самом деле может объясняться протеканием указанных процессов диффузии.



Таблица 2

Данные атомно-абсорбционного и рентгенофазового анализа пленок Cu-Sn и Ni-Sn. Содержание олова в сплаве – С, параметр кристаллической решетки твердого раствора олова в меди ( $\alpha$ -фаза) – а, концентрация олова в твердом растворе – X

Раствор, концентрация компонентов, моль/л	Толщина пленки, мкм	С, ат.%, $\pm 2$	а, Å $\pm 0.005$	X ат.%, $\pm 0.5$	Кристаллические фазы	
					5-7 суток после получения	6 мес. хранения или прогрев 100-250°C
Сульфатный, [SnSO <sub>4</sub> ]=0.22 [CuSO <sub>4</sub> ]=0.66	3	43	3.643	3.0	$\alpha$ -фаза – много, CuSn – мало	$\alpha$ -фаза, CuSn
	6	32	3.647	3.5	$\alpha$ -фаза – мало, Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> , CuSn (n=3-6) – доминируют	$\alpha$ -фаза, Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub> – мало
	18	5	3.651	4.0	$\alpha$ -фаза – мало, CuSn – доминирует	$\alpha$ -фаза, CuSn, Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub> – мало
Пирофосфатн. [SnSO <sub>4</sub> ]=0.02 [CuSO <sub>4</sub> ]=0.16	4	10	3.710	10.0	$\alpha$ -фаза; Cu	$\alpha$ -фаза, CuSn, Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> (Ni из подложки)
Фторидно-хлоридный [SnCl <sub>2</sub> ]=0.3 [NiCl <sub>2</sub> ]=0.7	4	60	-	-	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> , Sn	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Sn
	15	70	-	-	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> , Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Sn, Ni <sub>5</sub> Sn <sub>4</sub>

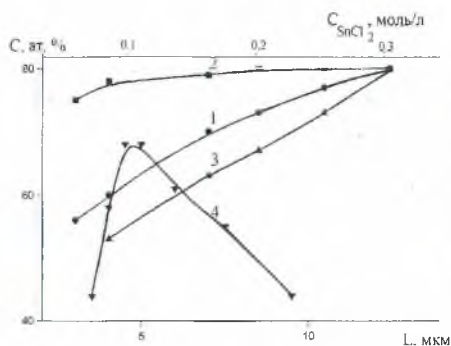


Рис.6 Содержание олова в пленках Ni-Sn (1-3) и Cu-Sn (4) в зависимости от их толщины (1,2,4) и от концентрации соли олова в растворе (3). Кр.1-3 – хлоридно-фторидный раствор, концентрация хлорида олова 0.03 (кр.1) и 0.30 моль/л (кр.2), кр.4 – пирофосфатный раствор.

Установленный эффект низкотемпературной диффузии в пленках сплавов с размерами зерен до десятых долей микрона и менее послужил основой для разработки методик синтеза биметаллических пленок Cu-Sn и Cu-Zn с использованием присмов поочередного осаждения сплавов, обогащенных тем или иным компонентом, в режиме периодического изменения плотности тока. Впервые экспериментально доказано, что состав биметаллических пленок Cu-Sn и Cu-Zn можно регулировать в широком диапазоне (от 1 до 99 ат.% меди), осаждая их в режиме периодического изменения плотности тока из пиррофосфатных электролитов, концентрация ионов меди в которых на порядок меньше концентрации ионов олова или цинка. Регулирование состава осуществляется путем изменения соотношения длительности полупериодов и плотности тока в них (как правило 1-10 мин, 200-1200 мА/дм<sup>2</sup> соответственно). Получены сведения о микроструктуре биметаллических пленок, осаждаемых в режиме периодического изменения плотности тока, характерной особенностью которых является взаимное проникновение микрослоев, обогащенных тем или иным металлом, друг в друга. В результате этого слоистость отсутствует, а промежутки между зернами одного состава заполнены зернами другого состава, т.е. в процессе формирования пленок происходит вращение одного сплава в другой с образованием своеобразного композиционного материала, однородного по толщине. Экспериментально доказано, что осаждаемые в режиме периодического изменения плотности тока пленки, вследствие большого количества интерметаллидов, мелкозернистости и дефектной структуры зерен, могут иметь более высокую микротвердость и коррозионную стойкость, чем покрытия, осаждаемые при постоянном токе. Эти свойства пленочной системы Cu-Sn оказываются лучшими, чем в случае пленок, осаждаемых при постоянном токе и могут совершенствоваться путем низкотемпературных тепловых обработок.

##### **5. Особенности состава и структуры биметаллических композиционных пленочных систем на основе меди и никеля, получаемых с использованием химических реакций в растворах**

В пятой главе описаны результаты экспериментального исследования, базирующегося на приведенных литературных данных, по определению возможных путей модифицирования состава и структуры микрогетерогенных композиционных пленочных систем, получаемых с использованием химических реакций восстановления или окисления металлов в водных растворах.

Рассмотрены закономерности осаждения, состав и микроструктура пленок золота, получаемых из дицианоауратных растворов на подложках из никеля или меди в отсутствие электрического тока в условиях параллельно протекающих процессов восстановления и контактного вытеснения. Результаты исследования реакций химического осаждения золота из растворов при восстановлении этого металла гипофосфитом натрия, а также реакций контактного вытеснения золота из растворов позволили установить ряд новых особенностей и закономерностей, к которым относятся следующие.

1. Осаждение пленок золота на подложке из никеля с использованием реакции контактного вытеснения золота из раствора сопровождается параллельной и

интенсифицируемой вследствие образования гальванопар реакцией вытеснения водорода растворяющимся никелем. Самостоятельное растворение никеля в аналогичном растворе, но в отсутствие соли золота, не происходит.

2. Химическое осаждение пленок золота гипофосфитом на подложках из никеля и меди сопровождается реакциями контактного вытеснения и сверхстехиометрического растворения металла подложки.

3. Осаждение пленок золота сопровождается частичным восстановлением растворившегося никеля, который включается в состав пленок золота и по мере их роста вытесняется на поверхность. В результате в объеме пленок никель отсутствует, а в приповерхностной зоне толщиной до 40-50 нм его содержание достигает 2-4 ат.%. Аналогично вместе с золотом осаждается и медь, переходящая в раствор из медной подложки. Содержание меди в пленках золота значительно выше (до 10-20 ат.%), медь присутствует не только на поверхности, но и в объеме пленок.

4. Наличие никеля (или меди) на поверхности растущих из гипофосфитных растворов пленок золота может быть причиной каталитической активности этих пленок в реакции окисления гипофосфита. Причиной прекращения роста пленок золота при химическом осаждении из дицианоауратных растворов является образование на их поверхности следовых количеств  $\text{AuCN}$ .

5. Параллельное протекание ряда физических и химических процессов при химическом осаждении пленок золота гипофосфитом из дицианоауратных растворов приводит к формированию тонкопленочного композиционного наноструктурированного материала с пассивированной поверхностью, что обуславливает необычные для тонких пленок свойства – износостойкость, стабильную при хранении способность к пайке и сварке, хорошую адгезию к подложке, защитные свойства и декоративный внешний вид.

Аналогичное исследование закономерностей формирования микрогетерогенных пленочных материалов в условиях параллельного протекания химических реакций контактного вытеснения, растворения металла подложки и процессов низкотемпературного сплавообразования проведено на примере восстановления  $\text{Sn(II)}$  из растворов на подложках из меди. Подобраны условия, когда в растворе возможно образование прочных комплексов меди и термодинамически возможна реакция контактного вытеснения олова из раствора. Результаты эксперимента свидетельствуют, что процесс замещения меди из подложки оловом из раствора сопровождается сопряженной реакцией растворения металла подложки в количестве, существенно превышающем стехиометрическое, соответствующее реакции замещения. Интенсивное растворение можно объяснить образованием гальванопар. Подтраивание поверхности подложек, а также растущих пленок вызывает образование в последних многочисленных микропор. Это приводит к значительному уменьшению диффузионных ограничений, что позволяет достигать довольно большой для пленок, получаемых контактными способами, предельной толщины – более 1.5 мкм. Пленки растут в условиях эффективного проникновения восстанавливающегося олова в приповерхностный слой меди; накапливающиеся в растворе ионы меди соосаждаются с оловом и образуется композиционный микрогетерогенный материал  $\text{Cu-Sn}$ , включающий не только индивидуальные

металлы, но и интерметаллические соединения, который состоит из частиц с размерами в десятки нанометров. Такой способ позволяет получать пригодные для практического применения, способные к пайке покрытия с использованием химических реакций на границе твердотельный носитель - раствор.



Рис. 7. Схема строения черных покрытий (поперечный разрез), полученных при окислении пленок Ni-P в растворах; при оптимальных микроструктуре и условиях окисления пленки Ni-P степень черноты более 0.96; в случае рыхлой пленки Ni-P окисленные зерна отслаиваются; в случае плотной грубозернистой пленки, формирование каналов не происходит; w – путь прохождения электрического тока по поверхности образца с черным покрытием.

Разработана методика синтеза из растворов композиционных пленочных систем никель – его кислородсодержащие соединения с использованием сопряженных химических реакций окисления металла и растворения образующихся продуктов, причем образующиеся покрытия имеют высокую степень черноты ( $\epsilon=0.96-0.98$ ) и способны поглощать электромагнитные излучения в широком интервале длин волн, включая ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области солнечного излучения. Сформулирован комплекс требований, выполнение которых обеспечивает указанные уникальные свойства черных покрытий на основе никеля и меди: а) наличие в их составе покрытий оксо- или гидросоединений никеля или меди черного цвета (типа NiOOH, CuO); б) включение в кристаллическую решетку кислородсодержащих соединений атомов этих металлов в более низкой, в том числе нулевой степени окисления, что необходимо для создания центров рассеяния света и появления дополнительных полос поглощения; в) специфическая микроструктура материала: зерна или пластины с размерами в десятые доли микрона разделены узкими и глубокими каналами или порами с шириной 0.1-0.3 мкм, а глубиной, сопоставимой с размерами зерен (рис.7); г) наличие под слоем материала, имеющего полупроводниковую природу и специфическую микроструктуру, металлической основы с высокой отражательной способностью, т.е. очень однородной, мелкозернистой, плотноупакованной.

## Заключение

Результаты выполненного исследования могут использоваться в качестве научной основы разработки методов синтеза тонкопленочных материалов с регулируемой структурой, и тем самым вносят вклад в неорганическую препаративную химию твердых веществ, в химию неметаллургических сплавов металлов и композиционных материалов на их основе, в химию низкотемпературных покрытий и пленочных систем, получаемых из растворов, в технологию селективного осаждения металлов с использованием приемов фотохимического активирования поверхности подложки. Полученные данные предопределяют пути создания новых методик синтеза сплошных и селективно осажденных из растворов пленок меди, никеля, сплавов на их основе и композиционных многослойных пленочных материалов на подложках различной химической природы и любой конфигурации, а также разработки на их базе новых технологических процессов. Основные результаты, полученные в настоящей диссертации, сводятся к следующему.

1. На основе систематического исследования влияния различных факторов на микроструктуру пленок меди и никеля определены нетрадиционные пути химического и электрохимического осаждения из растворов наноструктурированных (с размерами зерен в десятки нанометров) плотно упакованных пленок металлов, сплавов и композиционных материалов, сохраняющих постоянство гранулометрического состава на разных стадиях роста вплоть до толщины от нескольких микрон до двух-трех десятков микрон, что является необходимым и впервые установленным в диссертации условием как достижения высокой адгезии пленочных систем металл-подложка с гладкой (зеркальной) поверхностью, так и получения селективно осажденных пленочных элементов с миниатюрными размерами. В основу методики подбора таких путей положены представления о раздельном регулировании парциальных скоростей зародышеобразования, роста зародышей и срастания зерен в пленках, которые определяют не только скорость роста пленок в целом, но и их микроструктуру.

На многочисленных примерах изучения закономерностей протекания морфологических изменений в пленках по мере их роста (химическое и электрохимическое осаждение меди, химическое осаждение никеля с фосфором или бором, электрохимическое осаждение сплавов Cu-Sn, Cu-Zn, Ni-Sn, химическое осаждение микрогетерогенных тонкопленочных систем Cu-Sn, Au-Ni, Au-Cu, а также осаждение пленок ряда оксидов металлов, в том числе оксидов меди, никеля, алюминия и др. путем пиролиза металлоорганических соединений для сравнения) показано, что процессы срастания зерен в пленках в процессе их роста или непосредственно после получения (1-3 суток при осаждении из растворов) приводят к различиям в микроструктуре пленок на разном расстоянии от подложки, что является одной из причин появления в пленках внутренних напряжений и ухудшения адгезии к подложке, а также препятствует получению миниатюрных тонкопленочных элементов заданной конфигурации. Установлено, что традиционные способы ограничения скорости роста зародышей (введение блескообразующих и выравнивающих



добавок, ингибиторов роста) часто неэффективны для подавления процессов срастывания зерен; важнейшим путем воздействия на эти процессы является регулирование состава и структуры межзеренных границ, причем по всему объему пленок, а не только в приповерхностной зоне. Показано, что такого рода регулирование наиболее эффективно, когда именно в процессе восстановления металла и образования зародышей основного компонента пленок создаются условия генерирования компонента с другой химической природой: например, соосаждение второго металла (легирование или сплавообразование), восстановление продукта неметаллического происхождения (фосфор), образование труднорастворимых продуктов гидролиза ( $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  и др.), формирование труднорастворимых продуктов распада комплексных соединений и ионного обмена ( $\text{AuCN}$ ). Доказано, что эффективным способом регулирования размеров зерен в пленках является известный, но малораспространенный в технологии осаждения пленок металлов из растворов прием их послойного наращивания с прерыванием процесса осаждения или чередованием природы осаждаемых тонких слоев. Установлено, что в процессах химического и электрохимического осаждения меди и никеля из растворов в виде рисунков в отсутствие фоторезистов и масок происходит увеличение размеров пленочных элементов (их разрастание вширь) и впервые показано, что причиной разрастания является интенсивное зародышеобразование на боковых стенках проводников. Ограничить его вклад при условии сохранения мелкозернистости пленок можно за счет повышения скорости осаждения металла в отсутствие блескообразующих добавок [1,3,10-13,15-17,19-21,23,26,27,31,36-42,47,56,57,59,60,63-67,70,73,77,79-89,93,95-97].

2. Изучена природа многостадийных процессов с участием соединений  $\text{Sn(II)}$  и  $\text{Pd(II)}$ , протекание которых приводит к образованию каталитически активных в реакциях ХОМ частиц палладия на заданных участках поверхности диэлектриков, и выявлены закономерности поведения этих частиц в растворах ХОМ, что позволило впервые разработать методологию синтеза токопроводящих пленочных элементов заданной конфигурации с толщиной пленок, регулируемой от десятых долей микрона до двух-трех десятков микрон, и создать на ее базе технологию фотоселективной металлизации полиимидной подложки, используемую в производстве печатных плат и кабелей без применения фольгированных диэлектриков, которая способна к тиражированию для металлизации любых диэлектриков с гладкой поверхностью.

Установлено, что светочувствительными по отношению к реакции фотостимулированного окисления кислородом воздуха являются гидроксохлориды олова (II), в то время как темновому окислению подвергаются не только эти, но и другие кислородсодержащие соединения  $\text{Sn(II)}$ . Показано что область спектральной чувствительности гидроксохлоридов двухвалентного олова находится в пределах 250-440 нм, а полная потеря способности адсорбированных из растворов  $\text{SnCl}_2$  островковых пленок к восстановлению палладия (II) происходит при экспозиции 0.4-2.5 Дж/см<sup>2</sup>. Впервые определены требования к химическому и гранулометрическому составу островковых пленок соединений  $\text{Sn(II)}$  с обязательной примесью до 25 ат.%  $\text{Sn(IV)}$ , адсорбированных на поверхности диэлектрика, и установлен факт влияния этого состава не только на скорость и полноту протекания темновых и фотостимулированных реакций окисления  $\text{Sn(II)}$  кислородом воздуха или палладием

(II), но и на концентрирование продукта восстановления палладия в каталитически активные частицы, на их концентрацию, размеры и характер распределения по поверхности подложки. Доказана необходимость и определены пути достижения высоких концентраций (до  $10^4$  мкм<sup>-2</sup>) частиц катализатора, расположенных равномерным монослоем и находящимся в адгезионном взаимодействии с поверхностью подложки, для осаждения однородных мелкозернистых плотноупакованных пленок меди и никеля с хорошей адгезией. Определена природа тех изменений в объеме растворов SnCl<sub>2</sub>, которые оказывают влияние на процессы фотохимической активации подложек, и установлена отрицательная роль образования коллоидных частиц соединений олова с размерами, превышающими несколько нанометров, в то время как созревание этих растворов с частичным гидролизом, дозированным окислением и образованием мельчайших частиц является процессом, необходимым для создания островковой пленки гидросоединений олова с требуемыми характеристиками. Установлено протекание процессов растворения наиболее мелких частиц катализатора во время индукционного периода реакции ХОМ и определено влияние этих процессов на микроструктуру и свойства пленок металлов [1-9,12,14,24,25,27,28,32,44-46,49-59,61,62,66-68,71,72,75,9,92,95,97].

3. Определена природа процессов, отвечающих за адгезионное взаимодействие в пленочных системах металл-диэлектрик с гладкой (зеркальной) поверхностью, и найдены пути достижения высокой адгезионной прочности таких систем.

Показано, что приповерхностная зона полимерной подложки в случае достижения высокой адгезионной прочности (до 700 Н/м и более) имеет толщину свыше 30 нм и представляет собой композиционный материал, включающий в свой состав глобулы полимера, частицы меди и палладия, оксиды этих металлов, оксо- и гидросоединения Sn(II) и Sn(IV): причем значительная часть атомов находится в химическом взаимодействии с подложкой и образует с ней связи типа С-О-Ме или С-N-Ме. Установлено, что процессами, ответственными за создание зоны адгезионного взаимодействия, являются адсорбция и диффузия ионов металлов из обрабатываемых растворов в поры и капилляры набухшего приповерхностного слоя полимера, ионный обмен и донорно-акцепторное взаимодействие атомов металлов с функциональными группами модифицированного в результате травления полимера, а также окислительно-восстановительные реакции с участием адсорбированных соединений Sn(II), Pd(II) и Cu(II), которые приводят к образованию частиц указанного выше состава с нанометровыми размерами. Найдены пути усиления адгезионного взаимодействия за счет формирования наноструктурированных пленок металлов, полностью воспроизводящих рельеф поверхности подложки, содержащей следовые количества кислородсодержащих соединений металла [1,13,15-20,31,33-35,38,39,45,59,62,63,66-68,73,75,77,94,95].

4. Выявлены особенности фазового состава, микроструктуры и свойств пленок бинарных сплавов Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn, получаемых электрохимическим путем из бесцианистых электролитов. Установлено, что фазовый состав этих пленок значительно более сложен, чем обычно указывается в литературе, и показано, что пленки являются микрогетерогенными ультрадисперсными системами, которые включают интерметаллические соединения нестехиометрического состава, твердые

растворы, нередко пересыщенные, индивидуальные металлы, их кислородсодержащие соединения в кристаллическом и рентгеноаморфном состоянии, причем при одном и том же химическом составе фазовый состав биметаллических пленок может сильно различаться.

Доказано, что при электрохимическом осаждении бинарных сплавов Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn из бесцианистых электролитов типичным является изменение химического и фазового состава пленок по мере осаждения из растворов вплоть до толщины 5-8 мкм, после достижения которой состав перестает изменяться, что следует учитывать при прогнозировании условий синтеза. Определено, что особые свойства пленок бинарных сплавов – такие, как высокая твердость, износостойкость, нередко повышенная коррозионная устойчивость, обусловлены в доминирующей степени ролью межзеренных границ в пленочных системах, состоящих из зерен с ультрамалыми размерами. Показано, что в таких пленках протекают процессы низкотемпературной диффузии, которые приводят к выравниванию состава объемной части пленок и включению в них металла из подложки. Протекание низкотемпературных процессов диффузии и кристаллизации использовано при разработке методики получения пленок бинарных сплавов путем поочередного осаждения металлов либо в гальваностатическом режиме из растворов, содержащих ионы лишь одного из компонентов сплава, либо из совмещенных растворов с ионами обоих металлов в режиме периодического изменения плотности тока, что позволяет в широких пределах регулировать химический состав пленок. Новизна разработки заключается в выявлении факторов, определяющих возможности и, наоборот, затруднения осуществления процессов поочередного осаждения, а также в установлении особенностей химического, фазового состава, микроструктуры и свойств пленок, полученных путем химической сборки, к которым относятся повышенное содержание интерметаллических соединений, особо малые размеры зерен (десятки нанометров), более высокие микротвердость, износостойкость и коррозионная устойчивость в сравнении с биметаллическими пленками, осажденными из совмещенных электролитов в режиме постоянного тока [40,41,43,47,78-87,89].

5. Распирены и углублены представления о механизме протекания реакций контактного вытеснения металлов из растворов на примерах осаждения олова и золота на подложках из меди и никеля. Показано, что реакции контактного вытеснения сопровождаются и интенсифицируются параллельно протекающим процессом растворения металла подложки под действием таких окислителей, как ионы водорода, растворенный кислород, а продукты окисления переводятся в раствор за счет комплексообразования. В результате этого побочного процесса растворяется сверхстехиометрическое по отношению к реакции контактного вытеснения количество металла подложки со скоростью, превышающей таковую в отсутствие образования гальванических пар. Установлено, что тонкопленочные продукты реакций контактного вытеснения включают в свой состав соосаждаемый из раствора металл подложки. в результате чего происходит образование сплавов, композиционных материалов или легирование приповерхностной зоны пленок [42,48,88,90].

6. Впервые определен комплекс требований к составу и микроструктуре композиционных тонкопленочных материалов, получаемых окислением поверхности металлов в растворах, выполнение которых обеспечивает высокую степень черноты ( $\epsilon=0.96-0.98$ ) и поглощательную способность в широком спектральном диапазоне солнечного излучения от УФ до ИК области при любых углах падения излучения и которым относится: а) наличие в составе покрытий оксидов или гидроксидов никеля или меди черного цвета (например,  $\text{NiOOH}$ ,  $\text{CuO}$ ); б) присутствие в кристаллической решетке кислородсодержащих соединений атомов никеля или меди в более низкой, в том числе и нулевой, степени окисления, что необходимо для создания центров рассеяния света и появления дополнительных полос поглощения; в) специфическая микроструктура материала – его мелкозернистость (размеры зерен от десятых долей до 2-3 мкм и наличие между зернами глубоких каналов или пор, ширина которых меньше размеров зерен, а глубина сопоставима с ними; г) наличие под слоем материала, имеющего полупроводниковую природу и специфическую микроструктуру, металлической основы с высокой отражательной способностью. Определены конкретные условия осаждения покрытий из никеля и их окисления в растворах, которые положены в основу разработанной технологии синтеза композиционных коррозионностойких покрытий с высокой степенью черноты, используемых во вторичных электронных умножителях датчиков космического излучения и пригодных для изготовления солнечных элементов, различных оптических приборов, а также для защитно-декоративной отделки металлов [22,29,30,69,74,93,96].

7. На основе результатов выполненной работы совместно с сотрудниками разработаны и внедрены в промышленное производство следующие технологические процессы способные к тиражированию для получения идентичных изделий на других подложках.

А. Фотоселективная металлизация полиимидной пленки. Обеспечивает получение гибких двухсторонних печатных плат с металлизированными переходными отверстиями в производстве шлейф - плат принтерных устройств и аналогичных изделий электронной и радиотехники. Токопроводящие рисунки толщиной до 25 мкм состоят из подслоя химически осажденной меди, пленки гальванически осажденной меди и защитного паяемого покрытия на основе олова. Для их получения использован процесс фотохимической активации подложки с применением соединений  $\text{Sn(II)}$  и  $\text{Pd(II)}$  [13-21,24,27,28,32-35,38,39,44-46,62,70-73,75-77,85,94,95].

Б. Химическое осаждение пленок золота из раствора. Обеспечивает получение покрытий из золота на печатных платах телефонных кредитных карточек, способных к многократному использованию, к ультразвуковой сварке, к лайке и обладающих хорошими защитными свойствами при толщине 0.3 мкм [42,48,88,90].

В. Получение на изделиях из стали, титана и сплавов алюминия покрытий на основе окисленного в растворах никеля, которые обладают высокой степенью черноты и устойчивостью к коррозии. Используется для формирования черных покрытий во вторичных электронных умножителях с целью проведения идентификации и измерения уровня космических излучений [22,29,30,69,74,93,96].



## Список основных опубликованных работ автора по теме диссертации

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В.В. Свиридов, Т.Н.Воробьева, Т.В.Гаевская, Л.И.Степанова. Под ред. В.В. Свиридова. - Минск: Университетское, 1987.-270 с.
2. Электронномикроскопическое исследование формирования и роста частиц серебра при фотоллизе оксалата серебра / Т. М. Пушкарева, Т.Н. Воробьева, В.В. Свиридов, Г.А. Браницкий, Н.К. Серогодский // Фотохимические и радиационнохимические процессы в водных растворах и твердых телах: Сб. ст. / Под ред. В.В. Свиридова и Г.А. Шагисултановой. - Минск: БГУ, 1970.- С. 24-32.
3. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. Электронномикроскопическое исследование физического проявления серебряным и медным проявителями частиц серебра, полученных разными способами // Ж. научн. и прикл. фото- и кинематогр. -1973. -Т. 18, № 1. -С. 55-57.
4. Браницкий Г.А., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. Электронномикроскопическое исследование физического бессеребряного проявления палладиевых центров скрытого изображения. I // Вестник Белгосуниверситета. Сер. II. -1975. -№ 2. -С. 3-6.
5. Электронномикроскопическое исследование физического бессеребряного проявления палладиевых центров скрытого изображения. II / Т.Н.Воробьева, Г.А.Браницкий, В.П.Бобровская, В.В.Свиридов // Вестник Белгосуниверситета. Сер. II. -1975. -№ 3. -С. 3-8.
6. Браницкий Г.А., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. Электронномикроскопическое исследование физического бессеребряного проявления. 3. Проявление палладиевых центров скрытого изображения // Вестник Белгосуниверситета. Сер. II. -1977. -№ 2. -С. 3-8.
7. Электронномикроскопическое исследование фотохимических процессов на поверхности пленок диоксида титана, содержащих ионы серебра / Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов, В.Г.Соколов, Г.А.Браницкий // Ж. физ. хим. - 1980. -Т. 54, № 10. -С. 2570-2573.
8. Влияние условий приготовления оксида цинка на его фотографическую чувствительность при физическом проявлении / Н.И.Кунцевич., С.П.Уточкина, И.И.Зотов, В.В.Свиридов, Т.Н.Воробьева // Известия АН БССР. Сер. хим. наук -1982. -№ 3. -С. 30-36.
9. Воробьева Т.Н., Данильченко Е.М., Свиридов В.В. Электронномикроскопическое исследование фотографического процесса с бессеребряным проявлением на палладийсодержащих слоях со связующим // Ж. научн. и прикл. фото- и кинематогр. -1982. -Т. 27, № 2. -С. 83-88.
10. Закономерности формирования пиролитических пленок оксида алюминия / Т.Н.Воробьева, А.Л.Беланович, Г.А.Браницкий, В.В. Свиридов // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. -1982. -№ 5. -С. 52-59.
11. Закономерности формирования пиролитических пленок оксида никеля / Т.Н.Воробьева, А.Рамос Бланко, Н.Н.Горошко, В.В. Свиридов // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. -1983. -№ 3. -С. 41-46.

12. Капарыха А.У., Вараб'ева Т.Н., Грыгаренка В.І. Электронна-мікраскапічнае даследаванне мадэльных фотаслаеу на аснове AgBr пры бессярэбраным працяўленні // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. - 1984. -№ 4. -С. 71-75.
13. Влияние морфологии поверхности медных покрытий и травленой полиимидной пленки на адгезию металла к полимеру / Т.Н.Воробьева, В.А.Рухля, В.В.Свиридов, А.И. Клименко // Журн. прикл. химии. -1984. -№ 10. -С. 2250-2253.
14. Бодрых Т.И., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. Фотохимическая активация полиимидной пленки для химического осаждения меди // Известия АН БССР, Сер. хим. наук. -1984. -№ 2. -С. 191-196.
15. Свиридов В.В., Рухля В.А., Воробьева Т.Н. Свойства функциональных медных рисунков на полиимидной пленке в условиях повышенной влажности и температуры // Известия АН БССР. Сер. хим. наук. -1984. -№ 6. -С.97-106.
16. Селективное осаждение меди на полиимидной пленке из ванн химической металлизации / Т.Н.Воробьева, В.А.Рухля, В.В.Свиридов, Е.В.Герт // Журн. прикл. химии. -1986. -Т.59, № 3. -С. 552-558.
17. Изучение начальных стадий осаждения меди на полиимидную пленку / Т.Н.Воробьева, В.А.Рухля, Т.И.Бодрых, В.В.Свиридов // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. -1986. -№ 2. -С.104-109.
18. Сорбция ионов меди на поверхности полиимидной пленки при ее подготовке к химической металлизации из растворов / В.А.Рухля, Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов, В.А.Ласточкина // Журн. прикл. химии. -1988. -Т.61, № 3. -С. 653-655.
19. Химическое осаждение металлов на диэлектрики /В.В.Свиридов, Л.И.Степанова, В.А.Рухля, Т.Н.Воробьева Т.И. Бодрых, Л.В. Бондаренко, Л.В. Барковская // Приборостроение: Республ. межведомств. сб. - Минск: Вышэйшая школа, 1988. -Вып. 10. -С. 16-20.
20. Адгезионное взаимодействие металл-диэлектрик при химико-гальванической металлизации диэлектриков разных типов / В.В.Свиридов, Т.Н.Воробьева, Л.И.Степанова, В.А.Рухля, Л.В. Бондаренко.; БГУ, НИИ ФХП БГУ, 1989. - 25 с. - Деп. в ВИНТИ 1989 г. -№ 2731-В89 // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. -1989. -№ 4. -С. 118.
21. Влияние условий химического осаждения на структуру и свойства пленок меди / В.В.Свиридов, Т.И.Бодрых, Л.И.Степанова, Т.Н. Воробьева, Л.С. Ивашкевич, А.С. Ляхов // Известия АН БССР. Сер. хим. наук. -1989. -№ 4. -С. 86-91.
22. Некоторые технологические методы повышения надежности и долговечности чувствительных элементов с применением вторичных электронных умножителей / Т.Н.Воробьева, Л.И.Денщикова, Т.Г.Калужина, В.А.Рухля // Научное космическое приборостроение: Труды IV Международного семинара, Фрунзе, 18-24 сент. 1989 г. / АН СССР, Ин-т космических исследований. -Фрунзе. - 1990. -С. 34-44.
23. Шичкова Т.А., Степанова Л.И., Воробьева Т.Н. Исследование начальных стадий химического осаждения пленок сплавов Cu-Ni-V. I. Химическое

- осаждение из растворов на палладиевые центры / Бел. гос. ун-т. -Минск, 1990. -21 с. -Деп. в ВИНТИ 12.09.90. № 2185-В90 // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. -1990. -№ 6. -С. 110.
24. Фотоактивация полимерной подложки при селективном осаждении медных пленочных структур / Т.Н.Воробьева, Л.В.Барковская, Л.И.Степанова, В.А.Рухля // Известия АН БССР. Сер. хим. наук. -1991. -№ 5. -С. 106-111.
  25. Электронномикроскопическое исследование фотохимической активации диэлектрика при селективном осаждении медных пленочных структур / Т.Н.Воробьева, Л.В.Барковская, Л.И.Степанова, В.А.Рухля // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. -1991. -№ 6. -С.49-54.
  26. Гаевская Т.Н., Воробьева Т.Н., Амелина Н.В. Электронномикроскопическое исследование влияния природы восстановителя и стабилизирующих добавок на микроструктуру тонких пленок никеля // Журн. прикл. химии. -1992. -Т. 65, Вып.2. -С. 256-259.
  27. Свиридов В.В., Степанова Л.И., Воробьева Т.Н. Использование фотографического процесса с физическим проявлением для получения функциональных пленочных структур из различных металлов // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематогр. -1992. -Т. 37, № 1. -С. 81-92.
  28. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В., Рухля В.А. Использование сенситметрических методов исследования при выборе условий проведения фототехнологических процессов селективной металлизации диэлектриков без фоторезистов // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематогр. -1992. -Т. 37, № 6. -С. 446-452.
  29. О составе и свойствах черных покрытий, образующихся путем химического окисления металлов в растворах / Т.Н.Воробьева, Л.И.Степанова, О.Г.Пуровская, В.А.Рухля // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. -1993. -№ 4. -С. 91-97.
  30. О микроструктуре черных покрытий, образующихся при окислении меди и никеля в растворах / Т.Н.Воробьева, О.Г.Пуровская, В.А.Рухля, Л.И.Степанова // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. -1994. -№ 1. -С. 101-107.
  31. Воробьева Т.Н. О состоянии границы раздела в пленочной системе полиимидная пленка - медь, осажденная из растворов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. -1994. -Т. 36, № 9. -С. 1-8.
  32. Темновые и фотостимулированные процессы окисления и гидролиза в растворах  $\text{SnCl}_2$ , используемых при фотоселективной металлизации диэлектриков / Т.Н.Воробьева, О.В.Рева, В.А.Рухля, Л.В. Барковская, Л.И. Степанова // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. -1994. -№ 2. -С. 94-100.
  33. Воробьева Т.Н., Каспаров К.Н., Тявловская Е.А. Исследование природы адгезионного взаимодействия в системе химически осажденная медь - полиимид методом рентгенофотозлектронной спектроскопии // Журн. прикл. химии. -1994. -Т. 67, Вып.8. -С. 1339-1345.
  34. Vorob'eva T.N. Phase Boundary in a Polyimide-Copper System // Polymer Science. Ser. A. -1994.- Vol. 36.- No. 9. -P. 1240-1246.

35. Рева О.В., Воробьева Т.Н. Окисление соединений Sn(II), адсорбированных на поверхности диэлектрика в процессе его фотоселективной металлизации // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. -1995. -№ 3. -С. 110-115.
36. Воробьева Т.Н., Бобровская В.П. Исследование состава и структуры электрохимически осажденных пленок медь-олово // Вестник Бел. гос. ун-та. Сер. хим., биол., геогр. -1995. - № 2. -С. 19-23.
37. О закономерностях формирования пленок меди при восстановлении комплексов Cu(I) формальдегидом / Т.И.Бодрых, Л.И.Степанова, Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов // Известия АН Беларуси. Сер. хим. наук. -1995. -№ 1. -С. 41-48.
38. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. Природа адгезии в системе полимер - металлическое покрытие, осажденное из раствора // Вестник Бел. гос. ун-та. Сер. хим., биол., геогр. -1996. - № 1. -С. 23-27.
39. Vorobyova T.N. Adhesion Interaction Between Electrolessly Deposited Copper Film and Polyimide // J. Adhes. Sci. Technol. -1997. -V. 11, № 2. -P. 167-182.
40. Воробьева Т.Н., Бобровская В.П., Свиридов В.В. Состав и структура электрохимически осажденных пленок никель-олово // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук. -1997. -№ 3. -С.38-43.
41. Vorobyova T.N., Bobrovskaya V.P., Sviridov V.V. The Composition and Structure of Electrodeposited Copper-Tin Alloy Films // Metal Finish. -1997. -V. 95, № 11. -P. 14-20.
42. Лось А.А., Воробьева Т.Н. Природа пассивации пленок золота при их химическом осаждении из растворов // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук. -1998. -№ 2. -С. 5-9.
43. Воробьева Т.Н., Бобровская В.П., Рева О.В. Процессы диффузии и фазовых превращений в электрохимически осажденных пленках Cu-Sn, Cu-Zn, Ni-Sn // Гальванотехника и обработка поверхности. -1997. -Т. 5, № 3. -С. 26-35.
44. Рева О.В., Воробьева Т.Н. Фотостимулированные превращения в островковых пленках гидроксосоединений Sn(II) в процессе селективной металлизации диэлектриков // Журн. прикл. химии. -1998. -Т.71. Вып. 3. -С. 498-502.
45. Sviridov V.V., Vorobyova T.N., Reva O.V. Photosensitive Metallization in Production of Fine Metal Elements with High Adhesion to Dielectric Substrate // Proc. Int. Congr. On Imaging Science, Exploring New Tracks in Imaging: Track 1: Nanostructural Materials for Imaging. ICPS'98 -Sept. 7-11,1998 / Univers. of Antwerp., Belgium. -1998. -V.1. -P.404-408.
46. Рева О.В., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. Природа и закономерности фотостимулированного и темнового окисления Sn(II) в процессах получения токопроводящих рисунков из меди и никеля с хорошей адгезией к подложке // Журн. научн. и прикл. фото и кинематогр. -1999. -Т.44, № 4 -С.20-26.
47. Рева О.В., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. Осаждение наноструктурированных композиционно модулированных покрытий Cu-Sn и Cu-Zn в условиях периодического изменения плотности тока // Электрохимия. -1999. -Т.35, №9. -С.1070-1075.



48. Воробьева Т.Н., Римская А.А., Свиридов В.В. Особенности реакций, протекающих при химическом осаждении пленок золота на поверхности металла // Вестник Бел. гос. ун-та. Сер. хим., биол., геогр.-1999.-№ 3.-С.3-9.
49. Воробьева Т.Н. Фотолит солей серебра и особенности физического бессеребряного проявления серебряных центров: Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 /Бел. гос. ун-т.-Минск, 1973. -230 с.
50. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. Бессеребряное проявление серебросодержащих фотослоев // Бессеребряные и необычные фотографические процессы: Тез. докл. I Всесоюзн. науч. конф., Киев, 24-26 мая 1972 г / Киевский гос. ун-т. - Киев. -1972. - Секция IV. -С. 190.
51. Влияние условий образования частиц благородных металлов на их свойства в качестве центров бессеребряного физического проявления. Г.А.Браницкий, В.В.Свиридов, Т.Н.Воробьева, В.П. Бобровская, С.Н. Мальченко, Е.М. Данильченко, С.К. Рахманов // Бессеребряные и необычные фотографические процессы: Тез. докл. II Всесоюзн. науч. конф., -Кишинев, 21-24 апр.1975 г. / Кишиневский гос. ун-т. -Кишинев. -1975. -С. 133.
52. О закономерностях формирования и роста частиц серебра на пленках  $TiO_2$  / Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов, В.Г.Соколов, Г.А.Браницкий // VII Всесоюзное совещание по кинетике и механизму разложения твердых тел: Тез. докл. науч. конф., Черноголовка, июнь 1978 г. //АН СССР, изд. Наука. -Черноголовка, 1978. -С. 271.
53. Электронномикроскопическое исследование фотохимических процессов в пленочных структурах  $TiO_2$  -серебро, используемых в фотографическом процессе с физическим проявлением / Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов, Г.А.Браницкий, В.Г. Соколов, Г.А. Рагойша, В.И. Григоренко // II Всесоюзное совещание по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы: Тез. докл. науч. конф., Кемерово, ноябрь 1979 г. / Изд. Кемеровского гос. ун-та. -Кемерово. -1979. -С. 98-99.
54. Свойства фотографических пленочных слоев на основе диоксида титана. В.Г.Соколов, А.К.Рахманов, Т.Н.Воробьева, В.Н. Михайлов, Г.А. Браницкий, В.В. Свиридов, Г.А. Рагойша, В.И. Григоренко // Всесоюзная конференция по предельным свойствам фотографических систем: Тез. докл. науч. конф., Черноголовка, 1979 г / АН СССР. -Черноголовка. -1979. -С. 75-76.
55. The Formation of Developable Image in Titanium Dioxide Photolayers / T.N.Vorobyova, V.V.Sviridov, V.G.Sokolov, G.A.Branitsky // Model Investigations in Photographic Process and New Photoregistering Systems: Abstr. II Intern. Symposium. Varna, May 25-28, 1980 / ICPS. -Varna, 1980. -P. 85.
56. Данильченко Е.М., Воробьева Т.Н. Исследование закономерностей формирования скрытого и проявленного изображения на палладийсодержащих слоях в поливиниловом спирте // Всесоюзная конференция по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации: Тез. докл. науч. конф., Минск, 28-30 сент. 1981 г. / Науч. Совет АН СССР по проблеме фотограф. процессов регистр. информации, Бел. гос. ун-т, НИИ ФХП БГУ. - Минск. -1981. -С. 262-264.

57. Особенности процессов усиления при получении металлических рисунков на светочувствительных пленках / Г.А.Браницкий, Е.М.Данильченко, Л.Ф. Кисель Т.Н.Воробьева, С.И. Леончик, Ю.В. Нечепуренко, Р.М. Оришева // Всесоюзная конференция по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации: Тез. докл. науч. конф., Минск, 28-30 сент. 1981 г. / Науч. Совет АН СССР по проблеме фотогр. процессов регистр. информации, Бел. гос. ун-т, НИИ ФХП БГУ. -Минск. -1981. -С. 262-264.
58. The Formation of Development Centers in Photolayers Based on Thin Titanium Dioxide Films / G.A.Branitsky, V.V.Sviridov, T.N.Vorobyova, V.G.Sokolov // Intern. Sympos. on Fundamentals of Latent Image Formation and Photosensitive Interfaces: Abstr., Lake Placid, 1981. -P. 25.
59. Свиридов В.В., Степанова Л.И., Воробьева Т.Н. О возможностях и ограничениях использования фотографического процесса с физическим бессеребряным проявлением для получения функциональных металлических рисунков на диэлектриках // Всесоюзн. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации: Тез. докл. науч. конф., Минск, 28-30 сент. 1981 г. / Науч. совет АН СССР по проблеме регистрации информации, Бел. гос. ун-т. -Минск. -1981. -С. 221-224.
60. Формирование и рост частиц оксидов на начальной стадии образования пленок при пиролизе летучих органических соединений металлов / В.В.Свиридов, Т.Н.Воробьева, Г.А.Браницкий, А.Л. Беланович, И.Н. Горошко, А. Рамос-Бланко // Восьмое Всесоюзн. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл. науч. конф.. Черногловка, 7-9 сент. 1982 г. / АН СССР, Черногловка. -1982. -С. 224-226.
61. The Photographic Properties of Layers on the Base of Titanium Dioxide at Physical Development / G.A.Branitsky, N.I.Kuntsevich, V.G.Sokolov, T.N.Vorobyova, G.A.Ragoisha // Intern. Congr. of Photographic Science: Papers from Intern. Congr., Cambridge, 1982 / ICPS. -Cambridge. -1982. -P. 235-237.
62. Фотоселективное осаждение металлов / Т.Н.Воробьева, Л.И.Степанова, В.А.Рухля, Т.И. Бодрых, Л.В. Бондаренко // Бессеребряные и необычные фотографические процессы: Тез. докл. Всесоюзн. конф., Суздаль, 1984 / АН СССР. -Суздаль. -1984. -С. 105-106.
63. Закономерности формирования пленок металла при его химическом осаждении на диэлектрики / Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов, В.А.Рухля, Т.И.Бодрых / IX Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл. науч. конф.. Алма-Ата. июнь 1986 г. / АН СССР, Черногловка. -1986. -Т. 1. -С. 169-171.
64. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В. Особенности начальной стадии реакций химического осаждения металлов из растворов // Теоретические основы нанесения химических покрытий из металлов и сплавов: Тез. докл. науч. конф., Киев, 24-26 мая 1988 г. / Укр. респ. правл. ВХО им. Д.И. Менделеева, ИОНХ АН УССР. -Киев. -1988. -Ч. 1. -С. 5-7.
65. Влияние условий осаждения пленок меди из растворов химического меднения на их структуру / Т.И.Бодрых, Л.И.Степанова, В.В.Свиридов, Т.Н.

- Воробьева, А.С.Ляхов // Теоретические основы нанесения химических покрытий из металлов и сплавов: Тез. докл. науч. конф., Киев, 24-26 мая 1988 г. / Укр. респ. правл. ВХО им. Д.И.Менделеева, ИОНХ АН УССР. -Киев. -1988. -Ч.1. -С.40.
66. Химическое осаждение меди на фотохимически активированную полиимидную пленку / Т.Н.Воробьева, В.А.Рухля, Т.И.Бодрых, Л.И.Степанова // Теоретические основы нанесения химических покрытий из металлов и сплавов: Тез. докл. науч. конф., Киев, 24-26 мая 1988 г. / Укр. респ. правл. ВХО им. Д.И.Менделеева, ИОНХ АН УССР. -Киев. -1988. -Ч. 3. -С.18-19.
67. Воробьева Т.Н., Степанова Л.И., Гаевская Т.В. Требования, предъявляемые к растворам химического осаждения металлов различного назначения // Теоретические основы нанесения химических покрытий из металлов и сплавов: Тез. докл. науч. конф., Киев, 24-26 мая 1988 г. / Укр. респ. правл. ВХО им. Д.И.Менделеева, ИОНХ АН УССР. -Киев. -1988. -Ч. 2. -С. 2-4.
68. Возможности использования фототехнологических процессов получения металлических рисунков на диэлектрических подложках / В.В.Свиридов, Л.И.Степанова, В.А.Рухля, Т.Н.Воробьева // Микроэлектроника в машиностроении: Тез. докл. Всесоюз. науч. техн. конф., Ульяновск, 14-15 ноября 1989 г. / НПК УЦМ. -Ульяновск. -1989. -С. 151-152.
69. Некоторые технологические методы повышения надежности и долговечности чувствительных элементов с применением вторичных электронных умножителей / Т.Н.Воробьева, Л.И.Денщикова, Т.Г.Калужина, В.А.Рухля // Научное космическое приборостроение: Тез. докл. IV Международного семинара. Фрунзе, 18-24 сент. 1989 г. / АН СССР, Ин-т космических исследований. -Фрунзе. -1989. -С. 11-12.
70. О закономерностях роста пленок металлов при их осаждении из растворов и из паровой фазы / Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов, Т.И.Бодрых, Л.И.Степанова // X Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл. науч. конф., Черноголовка, июнь 1989 г. /АН СССР. -Черноголовка. -1989. -Т. 1. -С. 51-53.
71. The Advancement of Imaging Science and Technology / V.V.Sviridov, L.I.Stepanova, T.N.Vorobyova, V.G.Sokolov // Int. Congr. of Photographic Science (ICPS'90): Proc. Int. Congr., Beijing (China), October 15-19, 1990 / ICPS. -Beijing. China. -P. 226-228.
72. Степанова Л.И., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. О нетрадиционных подходах к формированию функциональных металлических рисунков и локальных покрытий // Актуальные проблемы технологии композиционных материалов и радиокомпонентов в микроэлектронных информационных системах: Материалы I Всесоюз. науч.- техн. конф. -Ялта, май 1990 г. / Центр. правл. ВХО им. А.С. Попова, Укр. правл. ВХО им. А.С. Попова, НПО Сатурн. -Ялта. -1990. -С. 178.
73. Воробьева Т.Н., Рухля В.А. О возможностях регулирования адгезионной прочности систем металл-диэлектрик // Актуальные проблемы технологии композиционных материалов и радиокомпонентов в микроэлектронных

- информационных системах: Материалы I Всесоюз. науч.-техн. конф. -Ялта, май 1990 г. / Центр. правл. ВХО им. А.С.Попова, Укр. правл. ВХО им. А.С. Попова, НПО Сатурн. -Ялта. -1990.-С. 220.
74. Воробьева Т.Н., Рухля В.А., Пуrowsкая О.Г. Электронномикроскопическое исследование особенностей окисления пленок никеля в водных растворах // XI Совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл. науч. совещ., Минск, июнь 1992 г. / РАН, Мин. нар. обр. РБ. -Минск. -1992. -С.100-102.
  75. Воробьева Т.Н., Рухля В.А., Денщикова Л.И. Фотоселективная металлизация гибкого диэлектрика // Космическое приборостроение: Тез. Всесоюз. конф., Казань, окт. 1991 г. / АН СССР, ИКИ. -Москва. -1992. -С. 34-36.
  76. Воробьева Т.Н., Рева О.В., Рухля В.А. Влияние темного и фотостимулированного окисления соединений Sn(II) в процессе активации диэлектриков на качество металлических покрытий и рисунков // Новые материалы и технологии, НОМАТЕХ: Тез. докл. науч.-техн. конф., Минск, 17-18 мая 1994 г. / Ин-т проблем ресурсосбережения. Ассоциация НОМАТЕХ. - Минск. -1994. -С. 137.
  77. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. Пути повышения адгезии металлических покрытий на диэлектриках // Новые материалы и технологии, НОМАТЕХ: Тез. докл. науч.-техн. конф., Минск, 17-18 мая 1994 г. / Ин-т проблем ресурсосбережения. Ассоциация НОМАТЕХ. - Минск. -1994. -С. 97.
  78. Vorobyova T.N., Bobrovskaya V.P. The Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electron Microscopy to the Study of the Changes in Cu-Sn Films During Electrochemical Deposition from Solution // IX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел: Тез. докл. симпозиума, Черноголовка, 22-24 мая 1995 г. / РАН. -Черноголовка. -1995.-С. 128-129.
  79. Получение пленок сплавов Cu-Sn и Cu-Zn путем послойного электроосаждения из растворов / Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов, О.В.Рева. В.П.Бобровская // Новые материалы и технологии: Тез. докл. Второй науч.-техн. конф. Минск, 15-17 мая 1996 г. / Материалы, технологии, инструменты. - 1996. -№ 2. -С.103.
  80. Состав и структура сплавов Cu-Sn, Cu-Zn и Ni-Sn, электрохимически осажденных из растворов / Т.Н.Воробьева, В.П.Бобровская, О.В.Рева, Л.С.Ивашкевич // Новые материалы и технологии: Тез. докл. Второй науч.-техн. конф. Минск, 15-17 мая 1996 г. / Материалы, технологии, инструменты. -1996. -№ 2. -С. 51-52.
  81. Электрохимическое осаждение сплава Cu-Sn с управляемым составом и свойствами / В.В.Свиридов, О.В.Рева, Т.Н.Воробьева, В.П.Бобровская // Гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. Российской научно-практич. конф., Москва, 10-14 окт. 1996 г. / МДНТП. -Москва. -1996. -С. 111-112. Черноголовка. -1995. -С. 128-129.
  82. Воробьева Т.Н., Бобровская В.П., Свиридов В.В. Свойства электрохимических покрытий Ni-Sn и определяющие их факторы // Новые материалы и



- технологии: Тез. докл. Третьей науч.-техн. конф., Минск, 21-22 мая 1998 г. / *Материалы, технологии, инструменты.* -1998. -Т. 3, № 2. -С. 130.
83. Возможности управления составом и свойствами защитнодекоративных покрытий из сплава медь-олово / Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов, В.П.Бобровская, О.В.Рева // *Новые материалы и технологии: Тез. докл. Третьей науч.-техн. конф., Минск, 21-22 мая 1998 г. / Материалы, технологии, инструменты.* -1998. -Т. 3, № 2. -С. 64.
84. Воробьева Т.Н. Осаждение нанокристаллических пленок металлов и сплавов из растворов: пути управления размерами зерен металла // *Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии: Авторефераты докл. 2-ой Международной конф., С. Петербург, Петергоф, 21-25 июня 1998 г / РАН, С. Петербург. гос. ун-т, Учебно-науч. центр химии.* -1998. -С. 44-45.
85. Bobrovskaya V.P., Vorobyova T.N., Reva O.V. Production of Nanostructural Bimetal Films Copper-Tin and Nickel-Tin by Electrochemical Deposition // *Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии: Авторефераты докл. 2-ой Международной конф., С. Петербург, Петергоф, 21-25 июня 1998 г. / РАН, С. Петербург. гос. ун-т, Учебно-науч. центр химии.* -1998. -С. 236.
86. Рева О.В., Бобровская В.П., Воробьева Т.Н. Получение наноструктурированных биметаллических пленок никель-олово и медь-олово путем электрохимического осаждения // *Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии: Авторефераты докл. 2-ой Международной конф., С. Петербург, Петергоф, 21-25 июня 1998 г. / РАН, С. Петербург. гос. ун-т, Учебно-науч. центр химии.* -1998. -С.202-203.
87. Лось А.А., Воробьева Т.Н. Исследование микроструктуры, состава и свойств химически осажденных из раствора золотых покрытий // *Новые материалы и технологии: Тез. докл. Третьей науч.-техн. конф., Минск, 21-22 мая 1998 г. / Материалы, технологии, инструменты.* -1998. -Т. 3, № 2. -С. 135.
88. Рева О.В., Бобровская В.П. Воробьева Т.Н. Особенности микроструктуры электрохимически осажденных покрытий Cu-Sn // *Гальванотехника и обработка поверхности: тез. Докл. Всероссийской научно-практ.-конф. Москва, 1-3 июня 1999 г / РХТУ им. Д.И. Менделеева.* -1999. -С. 101-102.
89. Римская А.А., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. Нанесение пленок пассивированного золота в производстве печатных плат и интегральных схем // *Гальванотехника и обработка поверхности: тез. Докл. Всероссийской научно-практ. конф. Москва, 1-3 июня 1999 г / РХТУ им. Д.И. Менделеева.* -1999. -С. 101-102.
90. Химическая сборка при послойном наращивании пленок металла и их соединений из раствора / Т.Н. Воробьева, А.А. Римская, О.В. Рева, В.П. Бобровская // *Химия поверхности и нанотехнология: Тез. докл. Первой Всероссийской конф., Хислово, Псковская обл., Россия, 27 сентября -1 октября 1999 г. / НИИ Химии СПбГУ, РАН.* -1999. -С.59-60.

91. Способ получения изображений: А.с. 454527 МКИ G 03 C 1/72 // Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов, Г.А.Браницкий; Бел. гос. ун-т. -№ 1644201; Заявл. 28.08.74; Оpubл. 25.12.74, Бюл. № 47 // Открытия. Изобретения. -1974. № 47. -С.104.
92. А.с. 905317 СССР, МКИ С 23 С 3/02 / В.В.Свиридов. Н.В.Логонова. Г.П.Шевченко, Г.Л.Шукин, Т.Н.Воробьева; Бел. гос. ун-т, НИИ ФХП БГУ. -№ 2878648/22-02; Заявл.04.02.80; Оpubл. 14.09.81, Бюл. № 6 // Открытия. Изобретения. -1981. -№ 6. -С.131.
93. Раствор для химического меднения: А.с. 983150 СССР, МКИ С 23 С 3/02. / В.П.Бобровская, Т.Н.Воробьева, Г.Н.Выдумчик, Т.В. Гаевская, В.А. Рухля; Бел. гос. ун-т, НИИ ФХП БГУ. -№ 3273158/22-02; Заявл. 10.04.81; Оpubл.23.12.82, Бюл. № 47 // Открытия. Изобретения. -1982. -№ 47. -С.102.
94. Раствор для травления полимерной поверхности: А.с. 1036792 СССР. МКИ С 23 С 3/02. / В.А.Рухля, Т.Н.Воробьева; Бел. гос. ун-т, НИИ ФХП БГУ. -№ 3423472/22-02; Заявл. 16.04.82; Оpubл. 23.08.83, Бюл. № 31 // Открытия. Изобретения. -1883. -№ 31. -С.67.
95. Способ получения локальных медных покрытий на диэлектриках: А.с. 1067081 СССР, МКИ С 23 С 3/02 В.В.Рухля, Т.Н.Воробьева, Г.Н.Выдумчик; Бел. гос. ун-т, НИИ ФХП БГУ. -№ 3441630; Заявл. 21.05.82; Оpubл.15.01.84, Бюл. № 2 //Открытия. Изобретения. -1984. -№ 2. -С.107.
96. Раствор для химического никелирования диэлектриков: А.с. 1068536 МКИ С 23 С 3/02 /В.А.Рухля, Т.Н.Воробьева, Т.В.Гаевская, В.П.Бобровская; Бел. гос. ун-т, НИИ ФХП БГУ. -№ 3468327; Заявл.14.07.82; Оpubл.23.01.84, Бюл. № 3 / Открытия. Изобретения. -1984. № 3. -С.90.
97. Способ получения никелевого рисунка на стеклянной подложке: А.с. 1514727 СССР, МКИ С 03 С 17/06 / В.П.Бобровская, Т.Н.Воробьева, В.А.Рухля, В.Г.Соколов; НИИ ФХП Бел. гос. ун-т. -№ 4363601/23-33; Заявл. 11.01.88; Оpubл. 15.10.89, Бюл. № 38 //Открытия. Изобретения. -1989. -№ 38. -С.106.

Вараб'ева Таццяна Мікалаеўна

### Хімічнае і электрахімічнае асаджэнне з раствораў тонкіх пленак медзі, нікелю і кампазітаў на іх аснове

Ключавыя словы: востраўковыя, селектыўныя, нанаструктураваныя, мікрагетэрагенныя пленкі; мікраструктура, фотахімічная актывацыя, утварэнне зародышаў, зрастанне зернеў; адгезія; кантактнае выпячненне.

Прадмет даследавання – прадукты рэакцый хімічнага, электрахімічнага аднаўлення і кантактнага выпячнення металаў, якія прыводзяць да фармавання пленак медзі, нікелю (Ni-P), бінарных сплаваў Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn, кампазіцыйных і тонкапленачных матэрыялаў, а таксама фізіка-хімічныя працэсы, якія, суправаджаюць азначаныя рэакцыі (гідроліз, акісленне, утварэнне і рост зародышаў, растварэнне, рэкрысталізацыя, дыфузія і іншыя). Мэта даследавання – распрацоўка навуковых і прэпаратывных прычыпаў хімічнага і электрахімічнага асаджэння з раствораў пленак і токаправодных малюнкаў з зададзеным, фазавым складам, мікраструктурай і тапалогіяй, а таксама з патрабуемымі ўласцівасцямі.

З выкарыстаннем рэнтгенаграфіі, электроннай мікраскапіі, электронаграфіі, АЖЭ і РФЭ спектраскапіі, атамна-абсарбцыйнага, тытравальнага аналізу, дэнсітаметрыі і іншых метадаў вызначаны хімічны, фазавы склад, мікраструктура пленак, а таксама шэраг іх уласцівасцей (адгезія, унутраныя напругі, пластычнасць і іншыя) на розных стадыях іх асаджэння з раствораў. Распрацавана метадалогія атрымання на фотахімічна актываваных падложках токаправодных пленачных элементаў з зададзенай тапалогіяй і з высокай адгезіяй; вызначана прырода працэсаў, якія адказваюць за селектыўнае асаджэнне медзі і нікелю на зададзеныя участкі падложкі, за адгезійнае ўзаемадзеянне ў сістэмах метал-дыэлектрык. Вызначаны спосабы кіравання працэсамі зрастання зернеў у пленках і атрымання асабліва дробназерністых структур. Паказана, што разам з рэакцыямі кантактнага выпячнення адначасова працякаюць пабочныя працэсы хуткага растварэння металу падложкі і яго сумеснага асаджэння з утварэннем бінарнага сплаву. Дэталізаваны і паглублены дэведкі аб нізкатэмпературных працэсах дыфузіі, крышталізацыі і рэкрышталізацыі ў нанаструктураваных пленках бінарных сплаваў, якія атрымліваюцца пры электрахімічным асаджэнні з раствораў. Новым з'яўляецца ўстанова фактараў, якія адказваюць за атрыманне матэрыялаў з высокай ступеняй чарнаты з выкарыстаннем рэакцый акіслення пленак металаў у растворах.

Распрацаваны здольныя да тыражавання тэхналогіі атрымання гнуткіх друкаваных плат на полііміднай пленцы з выкарыстаннем фотахімічнага актывавання падложкі, хімічнага асаджэння пленак золату, атрымання пакрываў з высокай ступенню чарнаты.

**Воробьева Татьяна Николаевна****Химическое и электрохимическое осаждение из растворов тонких пленок меди, никеля и композитов на их основе**

Ключевые слова: селективно осажденные, наноструктурированные, микрогетерогенные пленки; микроструктура; фотохимическая активация; зародышеобразование; срастание зерен; адгезия; контактное вытеснение.

Предмет исследования – продукты реакций химического, электрохимического восстановления и контактного вытеснения металлов, приводящие к формированию пленок, меди и никеля (Ni-P), бинарных сплавов Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn, композиционных и многослойных тонкопленочных материалов, а также физико-химические процессы, сопровождающие указанные реакции (гидролиз, окисление, зародышеобразование, рост зародышей, растворение, рекристаллизация, диффузия и др.). Цель исследования - разработка научных и препаративных принципов химического и электрохимического осаждения из растворов пленок и токопроводящих рисунков с заданным химическим, фазовым составом, микроструктурой и с требуемыми свойствами.

С использованием рентгенографии, электронной микроскопии, электронографии, Оже и РФЭ спектроскопии, атомно-абсорбционного, титриметрического анализа, денситометрии и ряда других методов, изучены химический состав, фазовый состав, микроструктура и ряд свойств пленок (адгезия, внутренние напряжения, пластичность и др.) на разных стадиях осаждения из растворов. Разработана методология получения на фотохимически активированных подложках токопроводящих пленочных элементов с заданной топологией и с высокой адгезией; выявлена природа процессов, ответственных за селективное осаждение меди и никеля на заданных участках подложки, за адгезионное взаимодействие в системах металл – диэлектрик. Определены пути управления процессами срастания зерен в пленках и получения особо мелкозернистых структур. Показано, что реакции контактного вытеснения сопровождаются побочным процессом ускоренного растворения металла подложки и соосаждения растворяющегося металла с образованием бинарного сплава. Детализированы и углублены сведения о низкотемпературных процессах диффузии, кристаллизации и рекристаллизации в наноструктурированных пленках бинарных сплавов, получаемых электрохимическим осаждением из растворов. Новым является установление факторов, ответственных за создание материалов с высокой степенью черноты с использованием реакций окисления пленок металлов в растворах.

Разработаны способные к тиражированию технологии получения гибких печатных плат на полиимидной пленке с использованием фотохимической активации подложки, химического осаждения пленок золота, получения покрытий с высокой степенью черноты.



### Summary

Vorobyova Tatyana Nickolaevna

## Copper, Nickel and Composite Thin Films Electroless and Electrochemical Plating from Solutions

**Key words:** island-type, selectively plated, nanostructural, microheterogenous films; microstructure; photochemical activation; nucleation; grain agglomeration; adhesion; displacement.

The subjects of the investigation are the products of different reactions in solutions, such as chemical and electrochemical metal reduction or displacement, which result in the formation of copper and nickel (Ni-P) films, binary Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn alloys, composite and multilayer thin films and which are accompanied by physical and chemical processes of hydrolysis, oxidation, nucleation and nuclei growth, dissolution, recrystallization, diffusion and so on. The aim of the investigation is to work out the scientific and preparative principles for electroless and electrochemical plating from solutions of the films and conductive film elements with the required chemical and phase composition, microstructure and topology and with the demanded properties.

The chemical, phase composition and microstructure of the films together with a number of their properties (adhesion, internal stresses, flexibility and so on) at different stages of the deposition are studied with the use of X-ray and electron diffraction, electron microscopy, Auger and XPE spectroscopy, atomic absorption and titrimetric analysis, densitometry and other methods of investigation.

The methodology for deposition of electroconductive film patterns with the demanded topology and high adhesion of metal films to the photochemically activated substrates is worked out. The nature of the processes which provide the selective copper and nickel deposition on the required parts of the substrate and which are responsible for adhesion interaction between the metal film and the surface of the dielectric is elucidated. The ways to control the processes of grain agglomeration and coalescence during film formation and to produce fine grained structures are determined. It is shown that the reactions of metal displacement are accompanied by the side and parallel processes of the intensified dissolution of the metal from the substrate and its codeposition with the formation of the binary alloy. The knowledge about low temperature processes of diffusion, coalescence and recrystallization in electroplated nanostructural binary alloy films is detailed and extended. The factors which are responsible for the achievement of high emissivity and blackness of film material with the use of metal oxidation in solutions are determined for the first time.

The easily spreaded technologies of flexible printed boards on photochemically activated polyimide film production, of the electroless gold plating and formation of black coatings with high blackness and emissivity are worked out.

*W.B.*

Подписано в печать 5.01.00. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.  
Тираж 100 экз. Заказ № 12.

Белорусский государственный университет.  
Лицензия ЛВ №315 от 14.07.98.  
220050, Минск, пр. Ф. Скорины, 4.

Отпечатано в Издательском центре БГУ.  
220030, г. Минск, ул. Красноармейская, 6.