

686
P32

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 686.49 + 542.85 + 537.533.35 + 532.2 +
+ 541.1 + 586.59 + 541.13 + 546

661.981

РЕВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

**ХИМИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Минск - 1999

Работа выполнена при кафедре неорганической химии Белорусского Государственного Университета в лаборатории химии тонких пленок и фототехнологий научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ.

Научный руководитель - кандидат химических наук, доцент Воробьева Т.Н.

Научный консультант - доктор химических наук, академик НАН РБ, профессор Свиридов В.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Вечер А.А.

кандидат химических наук, доцент Пацьков В.В.

Оппонирующая организация - Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси.

Защита состоится « 7 » декабря 1999 года в 14 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при Белорусском Государственном Технологическом Университете в аудитории 236, корпус 4 по адресу: 220 050 г. Минск, ул. Свердлова, 13а. Телефон ученого секретаря совета: 227- 43 - 08.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГУ.

Автореферат разослан *25 ноября* 1999 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент



Галитский С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Соединения олова (II) в виде островковых пленок, формируемых в растворах, используются при металлизации пластмасс, в производстве печатных плат, гибких кабелей, волноводов, металлизированных мембран. Пленки и композиционные материалы на основе металлического олова и его сплавов используются при сборке (пайке) различных приборов, применяются в машиностроении как защитные покрытия. Регулирование их состава и свойств осуществляется эмпирическим путем, а физико-химические аспекты окислительно-восстановительных реакций и процессов гидролиза, комплексообразования, адсорбции, кристаллизации с участием соединений Sn(II) в объеме растворов и на границе раздела раствор - подложка, в том числе в образующихся тонких пленках, мало изучены. Для целенаправленного синтеза микрогетерогенных композиционных пленочных материалов с заданным составом и свойствами на основе наноразмерных частиц металлического олова и его соединений необходимо исследовать закономерности превращения соединений олова в растворах и сложных многокомпонентных гетерогенных системах.

Связь работы с научными программами и темами. Основная часть исследований проводилась в рамках выполнения утвержденного ГКНТ, АН СССР и АН БССР научного направления «Химические реакции в твердой фазе» в связи с темой «Разработка технологии получения функциональных металлических рисунков на диэлектриках» (1986-1990 гг., № г.р. 01860105445); а также республиканских и межвузовских программ фундаментальных исследований РБ: «Информатика» (1993-1995 гг., № г.р. 01900005203), «Исследование процессов низкотемпературного получения с использованием химических и электрохимических реакций в водных растворах тонких пленок сплавов с неравновесным составом и структурой» (1994-1996 гг., № г.р. 1992200) по заказу ФФИ РБ, «Химия наноструктурированных систем» (1996-2000 гг.) по заказу Минвуза РБ, «Получение ультрадисперсных композиционных пленочных материалов путем совместного электрохимического осаждения меди, олова и их оксосоединений» (1998-2000 гг., № г.р. 19962368) по заказу Минвуза РБ.

Цель и задачи исследования. Цель работы заключалась в изучении химических, электрохимических и фотохимических превращений соединений олова в микрогетерогенных пленочных системах и в объеме Sn(II) - содержащих растворов, а также в обосновании на базе полученной информации методик синтеза из растворов оловосодержащих пленочных материалов в виде островковых пленок гидроксосоединений Sn(II) и покрытий на основе металлического олова с заданными составом и свойствами. Поставленная цель предполагала решение следующих задач:

1. Установление закономерностей протекания в растворах SnCl₂ различного состава процессов гидролиза, комплексообразования, формирования коллоидных частиц, выпадения осадка, темного и фотостимулируемого окисления Sn(II).

98 ар

2. Выяснение влияния различных факторов на состав, микроструктуру и восстановительную способность Sn(II), входящего в состав островковых пленок соединений олова, адсорбированных на поверхности диэлектрических носителей.

3. Выявление влияния различных факторов на состав, микроструктуру и свойства пленочных покрытий из олова и его сплавов при химическом и электрохимическом восстановлении из растворов.

Объект и предмет исследования. Предмет исследования представляли протекающие в объеме растворов и на поверхности твердых тел химические реакции и физико-химические процессы с участием соединений Sn(II). Объектами исследования являлись: растворы SnCl₂ с различной концентрацией, pH, лигандами; островковые пленки соединений Sn(II) на поверхности диэлектрика - полиимидной пленки (ПП), композиционные металлические пленки, осажденные в виде сплошных покрытий или селективно в виде токопроводящих рисунков на ПП; композиционные металлические пленки, получаемые совместным электрохимическим осаждением в различных режимах меди и олова на токопроводящую подложку.

Научная новизна и значимость полученных результатов. В работе детально изучен химический, фазовый и гранулометрический состав продуктов, образующихся на разных стадиях протекания в растворах SnCl₂ процессов гидролиза, комплексообразования, темнового и фотостимулированного окисления Sn(II) кислородом воздуха, адсорбции на поверхности подложки, формирования коллоидных частиц, выпадения осадка из растворов SnCl₂. Определено влияние этих процессов на структуру и свойства пленок меди, осаждаемых (в том числе и селективно) на поверхность диэлектрика, фотохимически активированного с применением соединений олова.

Новым является установление химической природы светочувствительных соединений олова как в растворах, так и в адсорбированном на подложке состоянии в виде островковой пленки; природы адгезионного взаимодействия островковых пленок соединений Sn(II) с диэлектрической подложкой, которое в значительной мере обусловлено химическим взаимодействием между ними. Детализированы данные о спектральной чувствительности соединений Sn(II) по отношению к процессу фотостимулированного окисления кислородом воздуха и определен квантовый выход реакции фотостимулированного окисления Sn(II) в объеме растворов. Новым является применение методов денсито- и сенситометрии для изучения процессов фотостимулированного и темнового окисления адсорбированных соединений Sn(II), которые используются для селективного образования частиц палладиевого катализатора и осаждения на активированных участках токопроводящих пленок меди.

Установлено, что реакция контактного вытеснения меди оловом сопровождается мало известными ранее побочными процессами сверхстехиометрического растворения подложки и соосаждения меди с оловом с образованием сплава. Впервые сопоставлены детализированные данные о фазовом и химическом составе, профиле распределения атомов металлов, микроструктуре и свойствах пленок, полученных

совместным электрохимическим восстановлением олова и меди, на разных стадиях роста пленок. Показано, что эти пленки являются наноструктурированными гетерогенными системами, включающими наряду с кристаллическими фазами рентгеноаморфную составляющую. Доказан факт протекания в тонких пленках низкотемпературных процессов диффузии и фазовых превращений, предложены методики использования этих процессов для синтеза композиционных однородных пленочных материалов на основе сплава Cu-Sn с заданным составом и свойствами.

Практическая значимость полученных результатов. На основе результатов исследования дано обоснование составов растворов SnCl_2 для синтеза наноструктурированных пленок гидроксохлоридов олова, используемых в процессах осаждения токопроводящих пленочных элементов на диэлектрики. Установлены оптимальные условия проведения процессов темнового и фотостимулированного окисления Sn(II) в островковых пленках с целью селективного формирования на их поверхности каталитически активных частиц палладия и последующего получения функциональных металлических рисунков. Разработан метод контроля пригодности растворов SnCl_2 к использованию в процессах химического осаждения металлов (ХОМ) в виде металлических покрытий и селективных токопроводящих пленочных структур. Разработан метод денситометрического контроля качества сплошных и селективных металлических покрытий на прозрачных диэлектриках. Полученные результаты внесли вклад в разработку технологических процессов сплошной и фотоселективной металлизации полиимидной пленки и ряда других диэлектриков, что необходимо в производстве печатных плат, волноводов, металлизированных мембран и др. изделий микроэлектроники.

Полученные данные позволили предложить конкретные методики синтеза защитно-декоративных покрытий Cu-Sn с регулируемым соотношением меди и олова, с заданным фазовым составом, повышенными микротвердостью, коррозионной устойчивостью и износостойкостью, которые могут быть использованы в приборостроении и легкой промышленности.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Результаты комплексного исследования различных химических реакций и физико-химических процессов в растворах SnCl_2 ; основанный на полученных данных способ контроля пригодности растворов SnCl_2 к применению в процессах ХОМ.
2. Результаты исследования окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхности диэлектрического носителя с участием адсорбированных в виде островковой пленки соединений Sn(II) (в том числе и фотостимулированных УФ излучением); основанный на полученных данных способ фотоселективной металлизации полиимидной пленки.
3. Доказательство формирования сложного композиционного наноструктурированного материала на основе сплава Cu-Sn при контактном вытеснении меди оловом.

4. Результаты комплексного исследования влияния различных факторов на химический, фазовый состав, микроструктуру и свойства пленок сплавов, получаемых при совместном электрохимическом осаждении меди и олова из растворов, их состава и свойств и основанный на этих данных способ синтеза однородных наногетерогенных композиционных покрытий Cu-Sn с заданным составом и свойствами.

Апробация результатов диссертации. Результаты исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, докладывались на следующих научных совещаниях: Международном конгрессе по фотографической науке (ICPS) в Антверпене (1998), Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» в С.Петербурге (1998), Республиканских конференциях «Новые материалы и технологии» в Минске (1994, 1996, 1998), «Неделя науки» в Бресте (1998), конференциях молодых ученых Белгосуниверситета в Минске (1994, 1996). Стенды с образцами металлических покрытий и рисунков, изготовленных по технологиям, разработанным на основе полученных в работе результатов, экспонировались на международных выставках в Пекине (1997), Ганновере (1997), Хайдарабаде (Индия, 1997); и республиканских «Новые материалы и технологии - 97», «Белхимия - 97», «Белнаука - 97» в Минске.

Личный вклад соискателя. Участие автора диссертационной работы в исследованиях, положенных в ее основу, состояло в личном планировании большинства исследований, непосредственном выполнении эксперимента, осмыслении и обобщении полученных данных, включая подготовку научных публикаций. Участие соавторов заключалось как в проведении совместных исследований по согласованной схеме (Рухля В.А., Барковская Л.В., Степанова Л.И., Ивашкевич Л.С., Бобровская В.П.), так и в обсуждении полученных результатов и научных консультациях (Воробьева Т.Н., Свиридов В.В.).

Опубликованность результатов. Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в 6 статьях в научных журналах, 14 тезисах конференций и конгрессов и 1 авторском свидетельстве.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 8 глав, введения, общей характеристики работы, выводов. Полный объем диссертации составляет 244 стр. Диссертация включает 131 иллюстрацию, 65 таблиц, 4 приложения и список использованных источников из 347 наименований, которые представлены на 126 стр.

Методика исследований. В работе использованы методы титрометрического, спектрофотометрического и атомно-эмиссионного анализа (АЭА) растворов, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (ЭМ), электрографии (ЭГ), рентгенографического анализа, рентгенофотоэлектронной (РФЭ) и Оже спектроскопии; дифференциально-термического анализа, потенциометрии, гостированные методы измерения микротвердости, износо- и коррозионной устойчивости, способности к пайке металлических пленок, а также методы актинометрии, сенсито- и денситометрии.

В первой главе проанализированы литературные данные о химии соединений олова, имеющие отношение к процессам формирования оловосодержащих пленочных структур на диэлектрических или проводящих носителях. Отмечается, что одним из типов таких структур являются островковые пленки, которые формируются на поверхности подложек путем адсорбции соединений Sn(II), сопровождающейся их частичным гидролизом. Эти пленки представляют большой научный и практический интерес в связи с их необычно высокой адгезией к носителям любой химической природы и способностью, в свою очередь, адсорбировать на своей поверхности ионы металлов и проявлять восстановительные функции по отношению к благородным металлам и меди. Сочетание указанных свойств для других металлов не характерно, поэтому именно соединения Sn(II) нашли широкое применение в процессах осаждения пленок металлов из растворов на непроводящие поверхности с использованием реакций ХОМ, которые протекают в каталитическом режиме на поверхности, содержащей каталитически активные частицы, как правило, палладия. Для осуществления селективного осаждения известен, но не получил широкого практического применения (до проведения исследований по теме диссертации) способ локального фотостимулированного окисления Sn(II) кислородом воздуха, в результате чего облученные УФ излучением участки адсорбированной пленки соединений Sn(II) теряют восстановительную активность и способность к протеканию реакции ХОМ. Промышленное использование этого метода тормозится отсутствием возможности управлять адгезией пленок металлов, селективностью их осаждения, а также плохой воспроизводимостью процессов. Показано, что последнее обусловлено многообразием недостаточно изученных физико-химических процессов, в которых принимают участие соединения олова как в растворах, так и в твердотельных пленочных системах. Анализ литературы свидетельствует, что наиболее существенным пробелом в имеющейся информации является недостаток сведений: а) о процессах гидролиза и комплексообразования в растворах SnCl₂, которые предопределяют формирование островковой пленки соединений олова с тем или иным составом, микроструктурой и способностью выполнять функции металлнанесенного катализатора; б) о реакциях окисления Sn(II) в объеме растворов и в адсорбированном состоянии под действием кислорода воздуха; в) стимулировании этих реакций УФ излучением; г) о природе адгезионного взаимодействия соединений олова с диэлектрическим носителем.

Помимо этих сведений в литературном обзоре проанализированы данные относительно процессов восстановления Sn(II) под действием электрического тока и в реакциях замещения (контактного вытеснения), которые приводят к образованию на поверхности подложек другого типа пленочных структур - покрытий, содержащих олово в нулевой степени окисления. Отмечено, что оловосодержащие покрытия представляют большую практическую ценность, обладая не только защитно-декоративными свойствами, но и способностью к пайке, а в ряде случаев высокой твердостью и износостойкостью. Приведены сведения о возможном составе

образующихся пленочных структур и их свойствах и сделан вывод о том, что имеющихся сведений недостаточно для управления процессами получения пленок на основе олова и его сплавов с заданным морфологическим состоянием, химическим и фазовым составом.

Приведенные сведения предопределили круг задач данной диссертационной работы и позволили обосновать выбор объектов для исследования.

Во второй главе приведены сведения о составах использованных Sn(II) - содержащих растворов, условиях, в которых происходили химические превращения, и методах исследования. В работе исследовали 10 растворов SnCl₂ разного состава, используемых для получения островковых пленок соединений олова и придания каталитической активности поверхности подложки в реакциях ХОМ, различающихся концентрациями, рН, лигандами, длительностью хранения. Процессы окисления Sn(II) в этих растворах исследовали титриметрически, а образование коллоидных частиц и выпадение осадка - методами нефелометрии (нефелометр ЛМФ-69), электронной микроскопии и электронографии (просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100ЛМ). Процессы окисления Sn(II) в адсорбированных островковых пленках изучали с использованием титриметрического анализа, электронной микроскопии и электронографии, денсито- и сенситометрии. Природу адсорбированных на поверхности носителя соединений олова и характер их взаимодействия с подложкой изучали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (электронный спектрометр ЭС-2401 с рентгеновским излучением MgK_α (hν = 1253 эВ) с послойным травлением образца ионами аргона, расшифровка спектров методом разложения пиков на гауссовские составляющие при помощи ЭВМ). Химический состав пленок на основе сплавов олова исследовали после их растворения методом атомно-эмиссионного анализа (спектрометр «Spectroflame» фирмы «Spectro»), фазовый состав покрытий определяли методом рентгенографии (дифрактометр Н7G-4А Carl Zeiss). Профиль распределения атомов в пленках изучали методом Оже-спектроскопии (спектрометр Perkin Elmer РН-660). Микротвердость, износостойкость, коррозионную устойчивость и способность к пайке композиционных пленочных материалов изучали с применением гостированных методов.

В третьей главе изложены результаты исследований химического, фазового и гранулометрического состава продуктов темновых превращений соединений Sn(II) в растворах SnCl₂ (окисления, гидролиза, комплексообразования, образования осадка и адсорбции) в зависимости от различных факторов. Целью этих исследований было не только получить детализированные сведения о природе указанных процессов, расширить представления о химии соединений олова в растворах, но и дать физико-химическое обоснование оптимальных составов растворов SnCl₂, используемых для активации поверхности диэлектрических носителей в реакциях ХОМ.

Концентрации присутствующих в растворах комплексных и простых ионов, а также ряда оловосодержащих соединений (Sn²⁺, SnOH⁺, Sn(OH)₂, Sn(OH)₃⁻,

$\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$, SnCl^+ , SnCl_2 , SnCl_3^-) были рассчитаны с использованием известных значений констант гидролиза гидроксокомплексов и констант образования хлоридных комплексов Sn(II) с помощью пакета программ «Mathematica for Windows». Результаты расчетов показали, что в кислых растворах SnCl_2 с небольшой концентрацией ионов H^+ и Cl^- (~ 0.16 моль/л и менее) доминируют гидроксо- и аквакомплексы Sn(II) . В растворах же с высоким содержанием ионов H^+ и Cl^- (до 2.3 моль/л и более) аквакомплексы практически отсутствуют, а в них образуются в различных соотношениях более прочные хлоридные комплексы. Во всех щелочных растворах образование хлоридных комплексов подавлено и присутствуют только различные гидроксокомплексы. Расчеты проведены для свежеприготовленных растворов, и в них не учитываются потери Sn(II) за счет окисления кислородом воздуха и образования коллоидных частиц.

Процессы окисления Sn(II) в растворах под действием растворенного кислорода изучали в условиях постоянства его концентрации (постоянные температура, объем раствора, свободный доступ кислорода), определяя титриметрически содержание в растворах Sn(II) и $\text{Sn(II)} + \text{Sn(IV)}$. Полученные результаты свидетельствуют, что скорость окисления Sn(II) в объеме раствора существенно зависит от химического состава оловосодержащих соединений: по мере увеличения содержания ионов H^+ и Cl^- растет устойчивость Sn(II) в кислых растворах, что может быть обусловлено связыванием большого количества Sn(II) в прочные хлоридные комплексы. В щелочных растворах SnCl_2 абсолютная величина убыли Sn(II) при хранении меньше для растворов, в которых наиболее велико содержание OH^- . Наиболее быстро окисление Sn(II) происходит в первые сутки после приготовления растворов. К 30-ым суткам хранения в зависимости от состава растворов потери Sn(II) составляют от 10 до 80 %.

Обнаружено, что при хранении растворов SnCl_2 происходит заметное уменьшение суммарного содержания Sn(II) и Sn(IV) , в значительной мере обусловленное адсорбцией соединений олова на соприкасающихся с растворами поверхностях. Величина адсорбции достигает 0.008 моль/м² в случае непрогретого стекла и 0.00045-0.00065 моль/м² в случае полиимидной подложки, подготовленной к процессу ХОМ, что иллюстрирует уникальную способность соединений Sn(II) сорбироваться на поверхности диэлектрических материалов. Установлено, что кривые зависимости величины адсорбции (A , моль/м²) соединений Sn на поверхности стекла из кислых растворов SnCl_2 от времени адсорбции проходят через максимум (рис. 1 а). Предполагается, что нетрадиционное уменьшение A после достижения максимальных значений связано с изменением микроструктуры адсорбированных пленок соединений олова по мере их роста. Показано, что величина A_{max} увеличивается со временем старения растворов (см. рис. 1 б). Объяснить значительную адсорбцию соединений олова можно тем, что старение растворов SnCl_2 приводит к постепенному образованию в объеме растворов и увеличению размеров коллоидных частиц, способных не только сорбироваться на стекле, но и представлять

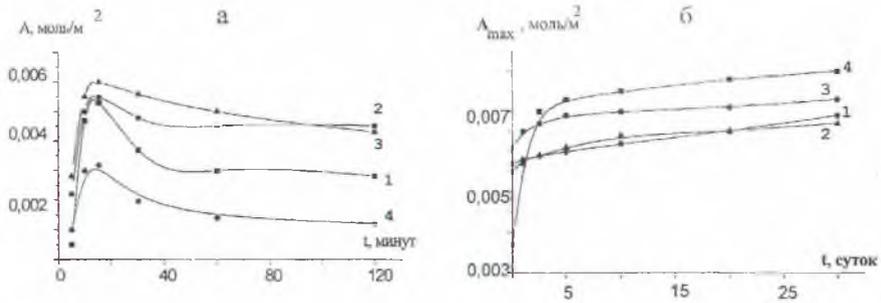


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции соединений Sn(II) на поверхности стекла : а- от времени адсорбции для свежеприготовленных растворов SnCl₂, б- от времени хранения растворов. [Cl⁻] = 1 - 0.22, 2- 1.8, 3 - 0.77, 4 -2.3 моль/л. [Sn²⁺] = 0.11 моль/л.

собой центры адсорбции для соединений олова из объема раствора. Полученные данные свидетельствуют, что с увеличением содержания в объеме растворов коллоидных частиц растет и количество адсорбированного на их поверхности Sn(II).

Обобщение большого количества экспериментальных данных о размерах и концентрации коллоидных частиц, формирующихся в объеме растворов SnCl₂ различного состава и срока хранения, полученных методом ЭМ, свидетельствует, что по мере хранения растворов SnCl₂ происходит увеличение числа и размеров коллоидных частиц в объеме растворов и увеличение массы самопроизвольно выпавшего осадка. Установлено, что в растворах с избытком ионов H⁺ и Cl⁻ накапливается значительно меньшее число частиц твердой фазы, чем в растворах, где присутствуют не только хлоридные, но аква- и гидроксокомплексы. Для всех кислых растворов подавляющее большинство частиц твердой фазы в объеме раствора имеет размеры 5 - 20 нм, в свежеприготовленных растворах их доля составляет свыше 95 %, но к 20 суткам хранения уменьшается до 70-80 %. Для щелочных растворов SnCl₂, также как и для кислых, прослеживается увеличение размеров коллоидных частиц в объеме раствора при хранении, однако наблюдаемые частицы имеют на порядок больший размер, чем в кислых растворах. По данным электронографии составы коллоидных частиц и осадка в каждом растворе идентичны, они включают SnO₂, Sn₄(OH)₆Cl₂, Sn₃O₄, Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆, Sn₃O₂(OH)₂ в случае кислых растворов, а в случае щелочных - только гидроксо соединения и β-Sn. Таким образом, «старение» растворов SnCl₂, используемых в процессах подготовки диэлектриков к ХОМ, выражается в том, что в их объеме происходит частичное окисление Sn(II), гидролиз с образованием нескольких соединений в виде коллоидных частиц и постепенное их укрупнение с выпадением осадка. Соединения олова легко адсорбируются на поверхности диэлектрических материалов, причем количество адсорбированных соединений Sn(II) зависит от состава раствора, длительности его хранения, природы

продолжительности адсорбции. Полученные данные представляют интерес для обоснования оптимальных составов растворов SnCl_2 и условий их хранения, устойчивых по отношению к процессам гидролиза и окисления.

В четвертой главе рассмотрены результаты исследования темновых процессов превращений соединений Sn(II) , адсорбированных на диэлектрическом носителе, и природы взаимодействия Sn(II) с поверхностью твердых тел. Цель данной части работы состояла в изучении химического и гранулометрического состава образующихся островковых пленок и способности Sn(II) , входящего в их состав, вступать в редокс-реакции, а также в определении природы прочной адсорбции соединений Sn(II) на поверхности диэлектриков. Исследование методом ЭМ количества и размеров частиц, адсорбирующихся из растворов SnCl_2 на поверхности ПП, показало, что из кислых растворов SnCl_2 сорбируются преимущественно малые частицы с размерами 5 - 10 нм. Из щелочных растворов SnCl_2 на подложке адсорбируются преимущественно частицы с размерами 25 - 40 нм. Хотя при изучении гранулометрического состава твердой фазы, образующейся в щелочных растворах SnCl_2 , было обнаружено наличие достаточного количества частиц с размером в 5-10 нм, однако они либо не сорбируются, либо не удерживаются на поверхности ПП, в частности, из-за подтравливания ее в щелочной среде. Установлено, что образующаяся после адсорбции на поверхности ПП пленка соединений олова является островковой: размеры островков на подложке в 2-3 и более раз уступают размерам объемных коллоидных частиц в объеме раствора, сами островки плоские и сформированы из мельчайших частиц с размерами 3-5 нм. В случае большого содержания олова на подложке (свыше 0.65 ммоль/м^2) плоские островки превращаются в объемные зерна. Методом ЭГ найдено, что в состав островковых пленок входят оксо- и гидроксо-, а также хлорсодержащие соединения олова: $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$, $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, и др.

Данные о фазовом составе пленок находятся в соответствии с результатами исследования методом РФЭС. Так, установлено, что на поверхности диэлектрика доминируют хлорсодержащие соединения Sn(II) (SnCl_2 или $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ - $E_{\text{св}} 486.6-486.7$ эВ, см. табл. 1), но уже на глубине 1 нм - кислородсодержащие соединения олова, о чем свидетельствует наличие пика с $E_{\text{св}} = 486.0$ эВ в спектре $\text{Sn } 3d \ 5/2$. Ближе к поверхности преобладают соединения Sn(II) , а глубже - соединения Sn(IV) (SnO_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и др.), о чем можно судить по соответствующим энергиям связи. Результаты исследования методом РФЭС профиля распределения атомов в приповерхностной зоне ПП, содержащей пленку адсорбированных соединений олова, свидетельствуют, что эти соединения находятся не только в приповерхностном слое, но и проникают вглубь подложки до 35 нм. Концентрация соединений олова наиболее велика в приповерхностной зоне толщиной 2 нм, что соответствует размерам частиц гидроксосоединений олова. Судя по данным РФЭС об энергии связи и о соотношении количества атомов $\text{Sn} : \text{O} : \text{C} = 1 : 1.2 : 5.5$, атомы кислорода связаны с атомами как С, так и Sn цепочками типа $-\text{C}-\text{O}-\text{Sn}-$ или $-\text{C}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-\text{C}-$. Эти результаты вносят вклад

в объяснение механизма взаимодействия соединений Sn(II) с поверхностью твердых тел.

Таблица 1. Значения энергии связи в РФЭ-спектре пленки соединений Sn(II), адсорбированной на поверхности ПП

Sn 3d _{5/2}		C 1s		O 1s	
Структ. ед	Е, эВ	Структ. ед.	Е, эВ	Структ. ед.	Е, эВ
Sn met	484.9 485.1	-C ₆ H ₆ -O	284.7	SnO ₂	530.6
SnCl ₂	486.2, 486.7,485.8	=C=O	287.7	O =	530.8
[SnCl ₄] ²⁻	486.6	-CH ₂ -	285.3, 285.0	H ₂ O	532.7
Sn(OH) ₄	487.2	-CHOH-	286.5	OH ⁻	532.3
SnO ₅ ²⁻	486.8	-CO-NH ₂ -	288.5	SnO	530.1
SnO ₂	487.9	-CO-NO ₂ -	287.0		
(Sn ₃ O ₂ (OH) ₂)	486.3	-COO-	286.5		
		[-(CH ₂) _n -NH-CO] _n	288.0		

В четвертой главе представлены также данные о процессах окисления кислородом воздуха соединений Sn(II) в адсорбированном на подложке состоянии, полученные с использованием титрометрического анализа, которые свидетельствуют, что скорость этого процесса определяется химическим составом адсорбированных соединений олова и она наиболее высока в случае хлорсодержащих соединений. Процессы окисления Sn(II), входящего в состав островковых пленок, адсорбирующимися на них соединениями Pd (II), изучены методами РФЭС и денситометрии. Последние позволяют проследить корреляции между каталитической активностью частиц палладия в реакции ХОМ и восстановительной способностью соединений Sn(II) в островковых пленках. Полученные сведения в сочетании с данными ЭМ-исследования позволили установить образование частиц металлического палладия и комплексных соединений Sn_x[Pd_yCl₂] или Sn_x[Pd_y(OH)₂] в результате взаимодействия адсорбированных соединений Sn(II) и Pd(II).

ЭМ данные свидетельствуют о том, что размеры частиц, содержащих палладий, либо такие же, как у островков соединений олова, либо чуть меньше, а концентрация их выше за счет наличия мелких частиц. Частицы соединений палладия образуются только на поверхности островков соединений олова, поэтому гранулометрические характеристики этих островков определяют размеры и количество палладийсодержащих частиц, что впоследствии оказывает решающее воздействие на каталитическую активность подложки по отношению к реакциям ХОМ.

Полученные данные проливают свет на природу взаимодействия островковых пленок соединений олова с диэлектрической подложкой, которое включает не только проникновение атомов олова в толщу подложки на глубину до 30 нм и более, но и

образование химических связей с функциональными группами на поверхности подложки. Данные о восстановительной способности Sn(II), входящего в состав адсорбированных островковых пленок, позволяют прогнозировать оптимальные условия формирования и хранения этих пленок. Показано, что метод денситометрии может использоваться для оценки восстановительной способности Sn(II) в составе островковых пленок по отношению к процессам ХОМ.

В пятой главе приведены результаты исследования процесса фотостимулированного окисления Sn(II) кислородом воздуха в объеме растворов и определения спектральной чувствительности соединений Sn(II) в растворах различного состава. Целью данной части работы было выяснение влияния темновых процессов окисления Sn(II) кислородом воздуха, гидролиза и образования коллоидных частиц на скорость и механизм фотостимулированного окисления Sn(II) в объеме растворов, а также подбор оптимальных составов и условий использования растворов SnCl₂ для получения селективно осажденных пленок металлов на поверхности диэлектриков.

Анализ спектров поглощения исследуемых растворов (рис.2) и сопоставление их с результатами расчетов равновесного комплексного состава растворов SnCl₂ и данными ЭМ о размерах и концентрации образующихся в их объеме частиц твердой фазы позволил сделать следующие выводы. Поглощение света хлоридными комплексами, преобладающими в сильноокислых растворах, содержащих избыток ионов Cl⁻, а также во всех свежеприготовленных растворах определяет край полосы поглощения в интервале 310 - 340 нм; образование же гидроксокомплексов Sn(II) в результате гидролиза по мере хранения растворов приводит к сдвигу края полосы поглощения в видимую область и значительному его уширению, до 310-410 нм и более (рис. 2). Плавная, а не ступенчатая форма края полосы поглощения связана с образованием в растворе смешанных комплексов Sn(II): аква-гидроксо, аква-хлоридных, гидроксо-хлоридных и др. Поглощение кислых растворов SnCl₂ в ИК-области (800-1800 нм) обусловлено присутствием в них коллоидной фазы: чем выше в растворе концентрация коллоидных частиц и чем больше их размеры, тем выше значение коэффициента поглощения раствора SnCl₂ в ИК-диапазоне.

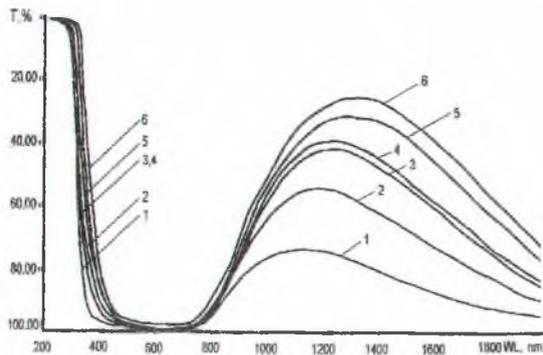


Рис. 2. Спектры поглощения кислого раствора SnCl₂. Срок хранения раствора: 1-1, 2-24, 3-48, 4-96, 5-190, 6-212 часов.

С увеличением срока хранения щелочных растворов край полосы поглощения смещается не в видимую, а в УФ область, что объясняется тем, что выпадение в осадок

гидроксосоединений олова из объема щелочных растворов происходит в первые 5-8 суток хранения, после чего увеличивается относительная концентрация хлорсодержащих комплексных соединений Sn(II). Максимум поглощения в ИК области для щелочных растворов SnCl₂ не наблюдается из-за отсутствия в их объеме ощутимого количества коллоидных частиц. Такой метод анализа растворов SnCl₂ применен впервые, в результате была разработана экспресс-методика определения пригодности растворов SnCl₂ к использованию в процессах ХОМ на основе снятия их спектров поглощения.

Методом титрометрического анализа установлено, что скорость окисления Sn(II) кислородом воздуха в объеме исследуемых растворов при облучении составляет ~ 0.1 моль/ч, тогда как при хранении растворов - 0.003 моль/сутки. Исходя из результатов расчетов содержания различных комплексных соединений в растворах SnCl₂ различного состава и данных об убыли содержания Sn(II) при фотостимулированном окислении, можно сделать вывод, что хлорсодержащие комплексные соединения окисляются с большей скоростью по сравнению с аква- и гидроксокомплексами. Данные электронографического исследования свидетельствуют, что при облучении УФ излучением растворов SnCl₂ образуются соединения Sn(IV), входящие в состав гидроксохлоридов, оксо- и гидроксосоединений олова.

При определении квантового выхода процесса фотостимулированного окисления Sn(II) растворы SnCl₂ облучали либо монохроматическим УФ - излучением при заданных λ , либо полным спектром ртутно-кварцевой лампы. Во всех опытах наблюдали постоянство концентрации в облучаемых растворах растворенного кислорода. Результаты воспроизводились во всех сериях экспериментов и тот факт, что значения величины квантового выхода фотостимулированного окисления Sn(II) в объеме растворов SnCl₂ в ряде случаев больше 1, указывает на протекание в системе цепного процесса и доказан достаточно надежно. Полученные результаты свидетельствуют, что цепной механизм реакции может иметь место при облучении всех исследованных кислых растворов излучением с длиной волны < 300 нм, а также при облучении излучением с длиной волны = 300-400 нм растворов с очень высоким содержанием хлоридных комплексов Sn(II). Это означает, что механизм реакции фотостимулированного окисления Sn(II) в объеме раствора зависит от химического состава соединений, в виде которых находится Sn(II), причем реакция происходит более интенсивно и с большим квантовым выходом в растворах SnCl₂, в которых преобладают хлорсодержащие комплексы Sn(II). Кроме того, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что соединения Sn(II) имеют более высокую светочувствительность в области длин волн менее 300 нм, хотя в меньшей мере фотостимулированное окисление Sn(II) кислородом воздуха может протекать и под действием излучения в ближней УФ области. Данные о квантовом выходе реакции фотостимулированного окисления Sn(II) кислородом воздуха в растворах, природе светочувствительных соединений олова и чувствительности их к различным длинам волн получены впервые.

В шестой главе изложены результаты исследования процесса фотостимулированного окисления Sn(II) кислородом воздуха и соединениями Pd(II) в адсорбированном на диэлектрической подложке состоянии, а также результаты изучения природы продуктов окисления и особенностей практического применения соединений Sn(II) в процессах фотоселективной металлизации диэлектриков. Цель данной части работы состояла в определении характера изменения восстановительной способности соединений Sn(II), адсорбированных на подложке, по отношению к соединениям Pd(II), которая наблюдается в результате фотостимулированного окисления соединений олова; а также в определении общей и спектральной светочувствительности соединений Sn(II) и выяснении влияния различных факторов на качество токопроводящих рисунков из меди, полученных с использованием соединений олова. Методом титриметрического анализа установлено, что на поверхности подложек, обработанных растворами, в которых преобладают хлорсодержащие комплексы Sn(II), фотостимулированное окисление Sn(II) протекает быстрее, чем на поверхности подложек, обработанных растворами с преобладанием в составе аква- и гидроксокомплексов Sn(II) (рис. 3).

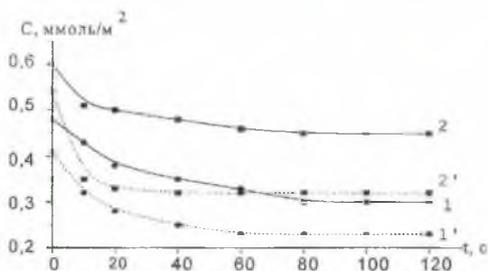


Рис. 3. Зависимость содержания на поверхности ПП адсорбированных соединений Sn(II) от времени се экспонирования УФ излучением. 1 - р-р, где $[Cl^-] = 0.22$, 2 - 0.77 моль/л, $[Sn^{2+}]$ в обоих растворах = 0.11 моль/л. Срок хранения растворов: 1,2 - 0, 1',2' - 8 суток.

Следует обратить внимание, что процесс фотостимулированного окисления прекращается, когда на подложке находится значительное количество неокисленного Sn(II) (рис. 3). Очевидно, реакция окисления Sn(II) протекает только на внешней поверхности адсорбированной пленки. Показано, что методы сенсито- и денситометрии могут быть использованы для получения информации о характере протекания окислительно-восстановительных превращений соединений олова на поверхности твердого носителя, которые применяются для фотоселективной металлизации диэлектриков. С помощью приемов сенситометрии установлено, что для полной потери островковыми пленками соединений Sn(II) способности восстанавливать Pd(II) с формированием каталитически активных частиц необходима энергия порядка $0.4-2.5 \text{ Дж/см}^2$ (полный спектр ртутно-кварцевого источника). Меньшая энергия требуется, если пленка состоит из оксо- и гидроксохлоридов олова, которые более светочувствительны; бо́льшая - при фотостимулированном окислении оксо- и гидроксосоединений, что коррелирует с данными о величине квантового выхода фотостимулированного окисления различных комплексных соединений Sn(II). Установлена возможность фотоактивирования соединений Sn(II) в области ближнего

УФ излучения, ранее не описанная в литературе. Исследования спектральной чувствительности соединений Sn(II) полезны для выбора оптимальных условий проведения процессов фотоселективной металлизации диэлектриков с использованием соединений олова.

Результаты исследования методом РФЭС свидетельствуют, что продуктами фотостимулированного окисления Sn(II) в островковых пленках являются оксо- и гидроксо соединения Sn(IV), их хлорпроизводные и также SnO₂. Установлено, что полная потеря восстановительной способности подложкой, обработанной любым из изучавшихся кислых растворов SnCl₂, происходит при окислении 60-70 % Sn(II) от всего его содержания в островковых пленках. Результаты исследования методом РФЭС показывают, что фотостимулированное окисление кислородом воздуха соединений Sn(II), хемосорбированных на поверхности и в приповерхностной зоне ПП, в основном протекает во внешнем слое этой пленки толщиной менее 1 нм, включающем оксо и гидроксохлориды Sn(II).

Эти данные подчеркивают важность соблюдения при синтезе островковых пленок соединений Sn(II) таких условий, при которых толщина островков минимальна и равномерна. Тот факт, что пленка соединений олова имеет островковую структуру с размерами островков ~ 40 нм, а фотостимулированное окисление протекает только на их поверхности, объясняет наличие четкой границы между облученными и необлученными участками поверхности фотохимически активированного диэлектрика. По-видимому, предельная величина разрешающей способности металлических рисунков (элементы осаждаются на необлученных участках) может определяться размером островков соединений олова.

Исследование влияния условий приготовления островковой пленки соединений Sn(II) на скорость осаждения пленок меди при химической металлизации диэлектриков показало, что при использовании для активации ПП кислых растворов SnCl₂ во всех случаях удастся обеспечить высокую селективность осаждения меди на неэкспонированных участках ПП и получить равномерную токопроводящую пленку меди; повышение содержания ионов H⁺ и Cl⁻ от 0.1 до 0.4 моль/л приводит к замедлению осаждения меди. Установлено, что высокая селективность осаждения меди обеспечивается в данном случае повышенным содержанием светочувствительных хлорсодержащих комплексов Sn(II) и малыми размерами островков соединений олова, формирующихся на поверхности подложки при использовании указанных растворов. При использовании щелочных растворов SnCl₂ для формирования островковых пленок соединений Sn(II) медь осаждается крайне неравномерно. На основе полученных результатов подобраны конкретные методики синтеза островковых пленок на основе Sn(II) и условия их экспонирования с целью получения селективно осажденных на ПП токопроводящих рисунков из меди. Данные позволили распространить опыт фотоселективной металлизации на другие подложки.

В седьмой главе приведены результаты исследования процессов восстановления Sn(II) из растворов с использованием реакций контактного вытеснения и восстановления под действием электрического тока, которые приводят к формированию пленок металлического олова или сплавов на его основе. Цель данной части работы заключалась в установлении влияния различных факторов на химический и фазовый состав, микроструктуру и свойства пленок и покрытий, что необходимо для выработки рекомендаций при синтезе пленок сплавов Cu-Sn с заданными составом и свойствами.

Для восстановления Sn(II) из растворов в отсутствие электрического тока использовали известный из литературы раствор контактного осаждения олова на медную подложку, содержащий ряд лигандов, которые обеспечивают связывание ионов меди в комплексные соединения и сближение потенциалов обоих металлов. При осаждении олова на медную подложку методом контактного вытеснения было обнаружено, что несмотря на заметное по внешним признакам осаждение олова, идентифицируемого методами рентгенографии и РФЭС, имеет место заметная и хорошо воспроизводимая убыль массы образцов. Установлено, что она происходит вследствие растворения меди не по реакции замещения, которая должна приводить к увеличению массы, а в результате побочного процесса, скорость которого резко возрастает именно в тот период, когда протекает контактное вытеснение меди в раствор. Литературные данные о таком сверхстехиометрическом растворении металла, сопровождающем его контактное вытеснение, крайне скудны, в связи с чем полученные результаты представляют особый интерес. Установлено, что накопление меди в растворе обеспечивает возможность восстановления этого металла и включения его в сплав с оловом. Так, рентгенографический анализ показал, что осажденные пленки содержат интерметаллиды Cu_6Sn_5 и $CuSn_3$, причем кристаллическое олово отсутствует.

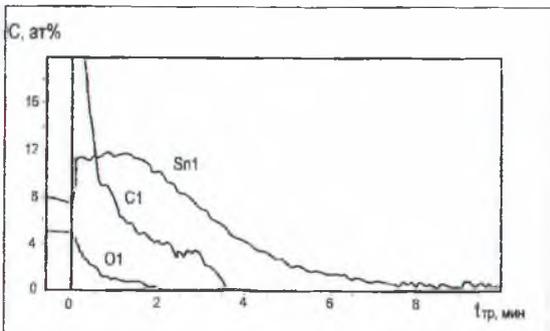


Рис. 4. Профиль распределения атомов C, Sn, O в оловосодержащих пленках, осажденных методом контактного вытеснения.

Исследование методом Оже-спектроскопии показало, что хотя содержание олова в пленках не превышает 15%, атомы его проникают в подслои

из меди достаточно глубоко, ~ до 2 мкм (рис. 4). Таким образом, контактное осаждение олова на поверхность меди приводит к формированию сплава Cu-Sn. Его достоинствами являются коррозионная устойчивость и способность к пайке.

Для электрохимического осаждения пленок Cu-Sn использовали известные пирофосфатные и сульфатные растворы с различным соотношением концентраций

солей олова и меди, которое колебалось от 1:7 до 7:1. Осаждение проводили с использованием никелевой подложки и бронзовых анодов, плотность тока варьировали в широких пределах.

Установлено, что в гальваностатическом режиме осаждения относительное содержание металлов в пленках можно изменить в 2-3 раза (от 20 до 60 ат % олова) за счет варьирования соотношения металлов в электролите и регулирования плотности тока в допустимом диапазоне. Данные АЭА анализа состава пленок Cu-Sn на разных стадиях их роста (при $i = \text{const}$) свидетельствуют, что состав пленок изменяется по мере осаждения вплоть до толщины 6-8 мкм, что подтверждается изменением парциальных скоростей восстановления отдельных компонентов при постоянстве скорости осаждения сплава в целом (рис. 5).

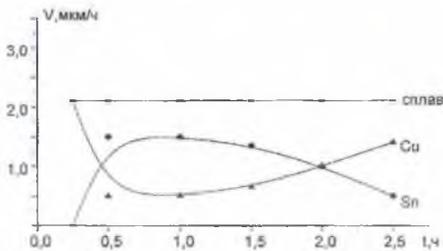


Рис. 5. Зависимость суммарной и парциальных скоростей осаждения олова и меди от времени осаждения в гальваностатическом режиме из пирофосфатного электролита.

При дальнейшем осаждении состав пленок либо сохраняется постоянным (при использовании сульфатных электролитов), либо рост пленок прекращается (при использовании пирофосфатных). Изменение парциальных скоростей осаждения металлов при формировании сплава по мере роста пленок Cu-Sn воспроизводилось при исследовании более десятка разных электролитов, что свидетельствует о необходимости его учета при прогнозировании условий синтеза покрытий Cu-Sn заданного состава из бесцианистых электролитов. Этому факту внимание в литературе почти не уделяется.

Пленки Cu-Sn, осажденные из электролитов с преобладанием в их составе Sn(II), содержат кристаллические фазы меди и олова, ряд интерметаллидов, среди которых чаще других встречается Cu_6Sn_5 . Пленки, полученные из пирофосфатных электролитов с преобладанием в составе Cu(II), из кристаллических фаз содержат только медь. При осаждении из сульфатных электролитов с преобладанием в составе Cu(II) осаждаются пленки, включающие в качестве основной фазы пересыщенный твердый раствор олова в меди. Необходимо подчеркнуть, что данные АЭА химического состава пленок и данные рентгенографии об их фазовом составе не совпадают. Этот факт, а также наличие гало и размытых пиков на рентгенограммах свидетельствуют о присутствии в пленках Cu-Sn значительного количества аморфной фазы. Показано, что обычно в рентгеноаморфном состоянии находится олово. Малоизвестным в литературе является установленный факт, что свежесоздаваемые пленки состоят либо из рентгеноаморфного вещества, либо из твердых растворов с очень дефектной структурой. Через 3-5 суток в пленках происходит образование кристаллических фаз, однако значительная часть аморфной фазы при комнатной

температуре не кристаллизуется в течение года и более. Прогрев пленок Cu-Sn при 150-250°C в течение 1-2 ч, судя по росту интенсивности пиков на рентгенограммах и возникновению новых пиков, приводит к увеличению количества имеющихся интерметаллидов и появлению новых, а также к исчезновению фазы кристаллического олова. Вместе с тем пересыщенные твердые растворы олова в меди при этих условиях прогрева сохраняются.

Профиль распределения атомов олова и меди в пленках сплавов не соответствует данным АЭС об интегральном составе пленок на разных стадиях их роста (см. рис. 6 а), что указывает на факт перераспределения атомов металлов в объеме пленок, которое может происходить или по мере их роста, или в первые несколько суток после получения. В результате тепловых обработок состав пленок становится гораздо более однородным по толщине (рис. 6 б). Кроме того, происходит взаимная диффузия компонентов сплава и подложки на расстояние до 5-7 мкм.

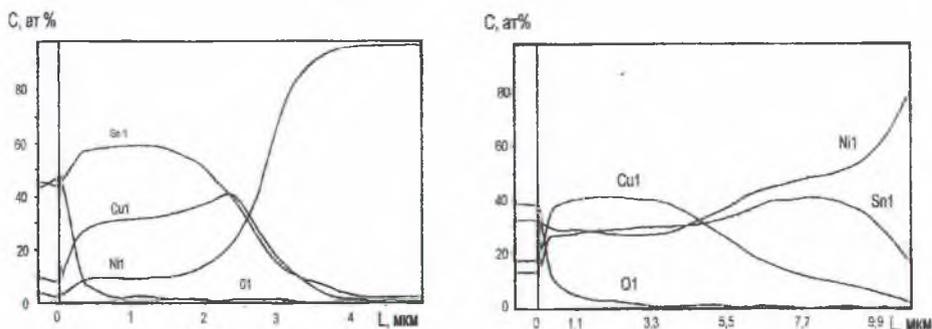


Рис. 6. Профиль распределения атомов Cu, Sn, Ni, O в пленке Cu-Sn толщиной 5 мкм, осажденной гальваностатически: а - до прогрева, б - после.

Данные о низкотемпературных процессах диффузии в твердых телах, в том числе в пленках на основе металлов и сплавов, не являются тривиальными. В литературе описывается, что они характерны лишь для систем, состоящих из ультрадисперсных частиц, причем особую роль в указанных процессах играют межзеренные границы. Результаты ЭМ-исследования, полученные в настоящей работе, действительно свидетельствуют, что пленки Cu-Sn, осажденные как из сульфатных, так и из пиррофосфатных электролитов в отсутствие блескообразующих добавок, состоят из мельчайших частиц с размерами 3-10 нм, которые образуют конгломераты с диаметром не превышающим десятых долей микрона.

Таким образом, показано, что электрохимически осажденные пленки представляют собой микрогетерогенные системы, часто имеющие неравновесный состав (пересыщенные твердые растворы, совокупность нескольких, в том числе и нестабильных интерметаллических соединений, рентгеноаморфная составляющая), которые состоят из наноразмерных частиц и в которых протекают процессы

низкотемпературной диффузии. Вместе с тем показаны трудности управления составом осаждаемых пленок.

С учетом известных литературных данных, а также полученных экспериментальных результатов о составе пленок бинарных сплавов и протекании в них процессов низкотемпературной диффузии была поставлена цель синтезировать пленки сплава Cu-Sn путем поочередного осаждения очень тонких слоев различного состава с последующим приданием полученным пленкам однородности по толщине. Поочередность осаждения слоев разного состава была обеспечена осаждением в режиме ступенчатого периодического изменения плотности тока.

Методом АЭС установлено, что состав пленок, осажденных в таком режиме, практически не изменяется по мере роста, и путем варьирования величины и длительности периодов можно осаждают пленки с заданным содержанием олова в пределах от 10 до 90 ат. %, что невозможно в гальваностатическом режиме. Установлено, что непременным условием варьирования содержания олова в пленках является осаждение из растворов с десятикратным преобладанием в их составе соли олова по сравнению с солью меди. По данным рентгенографии и АЭС анализа из растворов с преобладанием в их составе Sn(II) осаждаются пленки с высоким содержанием олова, в которых присутствуют кристаллические фазы олова и Cu_6Sn_5 в значительном количестве. Из растворов с преобладанием в их составе Cu(II) не удается получить в составе пленок фазу кристаллического олова, несмотря на то, что в этих пленках содержится до 20 ат. % олова; кристаллические фазы включают только пересыщенные твердые растворы и в небольших количествах CuSn. Низкотемпературный прогрев пленочных структур, полученных в режиме периодического изменения плотности тока, приводит к кристаллизации интерметаллических соединений Cu_3Sn , CuSn, $Cu_{10}Sn_3$, Cu_6Sn_5 и α -фазы твердого раствора олова в меди (с 7-9 ат. % олова), аморфное олово не всегда кристаллизуется в результате прогрева.

ЭМ-исследование пленок Cu-Sn, осажденных в режиме периодического изменения плотности тока, показало, что размеры зерен, из которых сформированы пленки, не превышают 200 нм, причем зерна состоят из четких первичных частиц с размерами 3-10 нм. Для всех пленок характерны плотная упаковка и срачивание зерен друг с другом, независимо от их размеров и формы, однородность микроструктуры, а также отсутствие в пленках трещин и резких перепадов рельефа.

Анализ профиля распределения атомов металлов в пленках, осажденных в режиме периодического изменения плотности тока, свидетельствуют об отсутствии в них слоистости (рис. 7 а). В результате прогрева (2 ч при 250°C) распределение атомов металлов становится еще более однородным (рис. 7 б). Эти данные представляют практический интерес, поскольку указывают путь обеспечения постоянства состава пленок биметаллических сплавов и открывают возможность управления этим составом. С другой точки зрения эти результаты интересны тем, что открывают путь формирования пленочных систем с ультрамалыми размерами частиц,

в которых уже при низких температурах протекают процессы диффузии и сплавообразования.

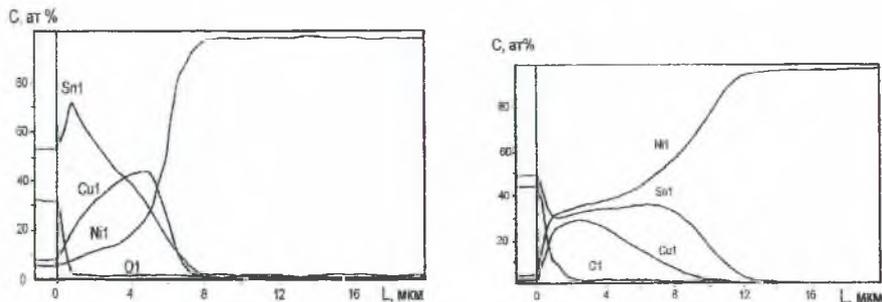


Рис. 7. Профиль распределения атомов Cu, Sn, Ni, O в пленке Cu-Sn толщиной 5 мкм, осажденной в режиме периодического изменения плотности тока: а - до прогрева, б - после.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что пленки Cu-Sn обоих типов (осажденные в гальваностатическом режиме и в условиях периодического изменения плотности тока) обладают комплексом полезных свойств, не присущих покрытиям из индивидуальных металлов. Такими свойствами являются достаточно высокая микротвердость пленок (в пределах 2600-3700 Н/мм² в зависимости от состава электролита, условий осаждения и прогрева), износостойкость, коррозионная устойчивость к действию влаги при повышенной температуре, искусственного пота и раствора H₂SO₄. Важным и интересным является факт повышенной износостойкости пленок Cu-Sn, в которых содержится значительное количество кристаллического и рентгеноаморфного олова в виде наноразмерных частиц. Свежеполученные пленки хорошо смачиваются припоем, способность к пайке и прочность соединений пленок с проводниками не изменяется при длительном хранении пленок, но резко падает после их прогрева вследствие окисления поверхностных слоев пленок сплавов.

В восьмой главе подведены основные итоги проведенных исследований химических, электрохимических и фотохимических превращений соединений олова в микрогетерогенных пленочных системах и в объеме растворов SnCl₂, сопоставлены выявленные на различных этапах работы закономерности протекания различных реакций с участием соединений олова и сформулированы следующие **выводы**:

1. Исследованы процессы комплексообразования, окисления кислородом воздуха, гидролиза и образования коллоидных частиц в объеме растворов SnCl₂, а также адсорбции соединений олова на поверхности диэлектриков с образованием островковых пленок. Показано, что хлорсодержащие соединения олова более устойчивы по отношению к процессам темнового окисления кислородом воздуха и образования коллоидных частиц по сравнению с аква- и гидроксо соединениями. Установлено, что в состав коллоидных частиц, образующихся в объеме растворов

SnCl_2 входят соединения $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$, SnO_2 , Sn_2O_3 , $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ и β -Sn. Показано, что образование в объеме раствора SnCl_2 крупных (40-60 нм) коллоидных частиц приводит к увеличению размеров частиц соединений олова в островковой пленке на поверхности диэлектрика и превращению плоских зерен в объемные, что снижает как восстановительную активность полученной пленки по отношению к Pd(II), так и качество металлических пленок и рисунков, получаемых при химическом осаждении меди. Вместе с тем, формирование в растворах SnCl_2 наноразмерных коллоидных частиц на основе оксо- и гидроксохлоридов олова является необходимым условием адсорбции на поверхности диэлектрика оловосодержащих островковых пленок, являющихся основой селективного нанесения Pd- катализатора и осаждения металлических пленок и рисунков [1,2,7,8]. Дано обоснование составов растворов SnCl_2 и разработан экспресс-метод контроля их пригодности для синтеза наноструктурированных пленок гидроксохлоридов олова, используемых в процессах осаждения токопроводящих пленочных элементов на диэлектрики.

2. Показано, что скорость фотостимулированного окисления Sn(II) кислородом воздуха как в объеме растворов, так и в адсорбированном на диэлектрической подложке состоянии в десятки раз выше скорости темнового окисления, и зависит как от химического состава соединений олова, так и от длины волны излучения. Показано, что фотостимулированное окисление хлорсодержащих соединений Sn(II) протекает по цепному механизму, что следует из величины квантового выхода процесса > 1 , причем активное действие оказывает излучение в диапазоне 250-440 нм. Установлено, что более высокой светочувствительностью обладают оксо- и гидроксохлориды Sn(II) по сравнению с аква- и гидроксо соединениями. Фотостимулированное окисление Sn(II) кислородом воздуха в адсорбированном на твердой поверхности состоянии происходит только на поверхности и в тонком приповерхностном слое (глубиной до 1 нм) островковой пленки, а для полной потери этой пленкой восстановительной способности необходима энергия УФ излучения 0.6-2.5 Дж/см² [3,9,15]. Разработаны денситометрические методы контроля качества металлических покрытий на прозрачных диэлектриках и подбора оптимальных условий экспонирования островковых пленок соединений олова при получении токопроводящих рисунков из меди.

3. Доказано, что способность соединений олова прочно адсорбироваться на поверхности диэлектриков различной химической природы обусловлена особенностями адгезионного взаимодействия образующихся островковых пленок с подложкой. Адсорбция на поверхности полиимидной пленки происходит по механизму ионного обмена с образованием связей -Sn-O-C, зона адгезионного взаимодействия островковой пленки соединений олова с подложкой имеет протяженность до 20-30 нм. Показано, что эта пленка является хорошим адсорбентом ионов металлов и, проявляя восстановительные функции, обеспечивает образование частиц палладиевого катализатора, а затем восстановление металла во всей зоне

адгезионного взаимодействия, что объясняет прочную адгезию осажденной на ее основе токопроводящей пленки металла к диэлектрической подложке [5,7,10].

4. Доказано, что при реакции контактного вытеснения меди оловом имеют место побочные процессы сверхстехиометрического растворения меди и соосаждения ее с оловом. В результате формируется не пленка металлического олова, а композиционный слой, состоящий из сплава Cu-Sn.

5. Установлено, что при совместном электрохимическом восстановлении меди и олова из растворов образуются пленочные микрогетерогенные системы, состоящие из наноразмерных частиц с неравновесным, но стабильным при хранении фазовым составом, на основе кристаллических (Cu, Sn, Cu_6Sn_5 , CuSn, пересыщенных твердых растворов - до 7-9 ат. % олова в меди), а также рентгеноаморфных фаз и высокими твердостью, износостойкостью и коррозионной устойчивостью. Доказано, что характерной особенностью пленок Cu-Sn, осаждаемых из сульфатных и пиродифосфатных электролитов в гальваностатических условиях, является изменение соотношения компонентов сплава по мере осаждения вплоть до толщины 6-8 мкм, что следует учитывать при прогнозировании условий синтеза пленок заданного состава [4,11,15,17].

6. Показано, что в пленках, полученных совместным электрохимическим восстановлением меди и олова, протекает низкотемпературная диффузия с перемещением атомов на расстояния до нескольких микрон. Явление низкотемпературной диффузии использовано для синтеза однородных пленок Cu-Sn с заданным содержанием олова (от 10 до 90 ат. %) из электролита, содержащего ионы обоих металлов путем поочередного осаждения слоев разного состава в режиме периодического изменения плотности тока. Разработаны методики синтеза защитно-декоративных покрытий Cu-Sn с регулируемым соотношением меди и олова, с заданным фазовым составом, повышенными микротвердостью, коррозионной устойчивостью и износостойкостью, которые могут быть использованы в приборостроении и легкой промышленности [4,6,11-14,16,17-21].

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. А. с. СССР № 1552999 Способ получения медных рисунков на диэлектрических подложках / Воробьева Т.Н., Рухля В.А., Богданова (Рева) О.В., Бодрых Т.И. Заявлено 15.02.1988. Зарегистрировано 22.10. 1989.
2. Темновые и фотостимулированные процессы окисления и гидролиза в растворах $SnCl_2$, 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.
3. Воробьева Т.Н., Рева О.В. Окисление соединений Sn(II), адсорбированных на поверхности диэлектрика в процессе его селективной металлизации. // Изв АН РБ. Сер. хим. наук.- 1995.- № 3.- С.110-115.

4. Процессы диффузии и фазовых превращений в электрохимически осажденных пленках Cu-Sn, Cu-Zn и Ni-Sn / Т.Н. Воробьева, В.П. Бобровская, О.В. Рева // Гальванотехн. и обраб поверхн.- 1997.- Т. 5, № 3.- С. 26-35.
5. Рева О.В., Воробьева Т.Н. Фотостимулированные превращения в островковых пленках гидроксосоединений Sn(II) в процессе селективной металлизации диэлектриков. // Журн. Прикл. Химии.- 1998.- Вып.3.- С. 498-502.
6. Осаждение наноструктурированных композиционно модифицированных покрытий Cu-Sn и Cu-Zn в условиях периодического изменения плотности тока / О.В. Рева, Т.Н. Воробьева, В.В. Свиридов // Принята в журн. Электрохимия.- 1998.
7. Sviridov V.V., Vorobyova T. N., Reva O.V. Photosensitive Metalization in Production of Fine Metal Film Elements with High Adhesion to Dielectric Substrate. // Proc. Int. Congress 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. - P. 404-408.
8. Природа и закономерности фотостимулированного и темнового окисления Sn(II) в процессах получения токопроводящих рисунков из меди и никеля с хорошей адгезией к подложке / О.В. Рева, Т.Н. Воробьева, В.В. Свиридов // ЖНиПФиК.- 1999.- Т. 44.- № 4.- С.20-26.
9. Воробьева Т.Н., Рева О.В., Рухля В.А. Влияние темнового и фотостимулированного окисления соединений Sn(II) в процессе активации диэлектриков на качество металлических покрытий и рисунков // Новые материалы и технологии - 94: Тез. докл. 1 респ. конф., Минск, 25-26 мая, 1994 г. / Ин-т проблем ресурсосбережения. Ассоциация НОМАТЕХ. Минск.- 1994.- № 2.- С.137.
10. Рева О.В. Физико-химические процессы с участием соединений олова при получении металлических рисунков на диэлектриках // Мат. конф. молодых ученых, посв. 50-летию освобождения Беларуси от нем.-фашистских захватчиков, Минск, 6-7 июня 1994 г.- Минск: изд. Мин. обр. РБ,- 1994.- С. 95.
11. Воробьева Т.Н., Рева О.В., Ивашкевич Л.С., Бобровская В.П. Состав и структура сплавов Cu-Sn, Cu-Zn, Ni-Sn, электрохимически осажденных из растворов // Новые материалы и технологии - 96: Тез. докл. 2-ой респ. научно-техн. конф., Минск, 15-17 мая 1996 г./ Материалы, технологии, инструмент.- Изд. АН РБ, 1996.- № 2.- С. 51-52.
12. Воробьева Т.Н., Рева О.В., Свиридов В.В., Бобровская В.П. Получение пленок сплавов Cu-Sn и Cu-Zn путем послойного электроосаждения из растворов // Новые материалы и технологии - 96: Тез. докл. 2-ой респ. конф., Минск, 15-17 мая 1996 г. / Изд. АН РБ:- Материалы, технологии, инструмент- 1996.- № 2.- С. 103.
13. Рева О.В. Получение пленок сплавов Cu-Sn и Cu-Zn путем электроосаждения мультислойных структур из водных растворов. // Тез. докл. конф. молодых ученых БГУ, Минск, 22-23 мая 1996 г. / Изд. Мин. обр. РБ.- Сб. трудов конф.- 1996. С.55.
14. Свиридов В.В., Рева О.В., Воробьева Т.Н., Бобровская В.П. Электрохимическое осаждение сплавов Cu-Sn с управляемым составом и свойствами //

- Гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. Российской научн.-практич. конф., Москва, 10-14 октября 1996 г. /Сб. трудов конф. - Москва, Изд. Российского хим.-технол. ун-та им. Д.И.Менделеева.- 1996.- С. 111-112.
15. Степанова Л.И., Воробьева Т.Н., Рева О.В., Бодрых Т.И, Пуровская О.В. Функциональная и декоративная химико-гальваническая металлизация диэлектриков // Неделя науки: Тез. докл. X научно-техн. конф. профессорско-препод. состава, аспирант. и студ. Брестского политехн. ин-та, Брест, 31 марта - 1 апреля, 1998 г. / Новые технологии в машиностроении и вычислительной технике.- Брестский политехн. ин-т, 1998.- С. 128-131.
16. Бобровская В.П., Воробьева Т.Н., Рева О.В. Состав и свойства электрохимически осажденных сплавов Cu-Sn и Ni-Sn // Неделя науки: Тез. докл. X научно-техн. конф. профессорско-препод. состава, аспирант. и студ. Брестского политехн. ин-та, Брест, 31 марта - 1 апреля, 1998 г. / Новые технологии в машиностроении и вычислительной технике.- Брестский политехн. ин-т, 1998.- С.131-134.
17. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В., Рева О.В., Бобровская В.П. Возможности управления составом и свойствами защитно-декоративных покрытий из сплава медь-олово // Новые материалы и технологии - 98: Тез. докл. 3-ей респ. научно-техн. конф., Минск, 21-22 мая 1998 г. / Изд. АН РБ.- Материалы, технологии, инструменты.- Т. 3, № 2.- 1998.- С. 64.
18. Bobrovskaya V.P., Vorobyova T.N., Reva O.V. Production of Nanostructural Bimetal Films Copper-Tin and Nickel-Tin by Electrochemical Deposition. // Автореф. докл. 2-ой междунар. конф. С.Петербург- Петергоф, 21-25 июня 1998 г. / РАН, Петербург. госун-т., Учебно-научный центр химии.- 1998.- P.236-237.
19. 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: Тез. докл. 2-ой междунар. конф., С.Петербург-Петергоф., 21-25 июня 1998 г. / РАН, Петербург. госун-т., Учебно-научный центр химии.- 1998.- С.202-203.
20. Воробьева Т.Н., Бобровская В.П., Рева О.В. Свойства покрытий медь -олово и никель-олово, полученных электрохимическим осаждением из растворов и пути их модификации / Современные материалы, оборудование и технологии упрочнения и восстановления деталей машин: темат. сб.- Новополюцк: Полоцкий госуниверситет, 1999.- 370 с.- С. 58-61.
21. Рева О.В., Бобровская В.П., Воробьева Т.Н. Особенности микроструктуры электрохимически осажденных покрытий Cu-Sn // Гальванотехника и обработка поверхности: тез. докл. всероссийской научн.-практич. конф., Москва 1-3 июня 1999 г. / Сб. трудов конф.- Москва, Изд. Российского хим.-технол. ун-та им. Д.И.Менделеева.- 1999.- 164 с.- С. 101-102.

РЕЗЮМЕ

Рева Ольга Владимировна «Химические, электрохимические и фотохимические превращения соединений олова в гетерогенных системах»

Фотохимическая металлизация диэлектриков, коллоидные частицы, гидроксохлориды олова, адсорбция, островковые пленки, электрохимический синтез наноструктурированных композиционных материалов, низкотемпературная диффузия, неравновесные биметаллические системы

Проведено систематическое исследование темновых и фотостимулированных процессов, параллельно протекающих в объеме растворов SnCl_2 , используемых при фотохимической активации диэлектриков: гидролиза, комплексообразования, окисления Sn(II) под действием кислорода воздуха, образования коллоидных частиц, их коагуляции, формирования осадка, адсорбции на поверхности твердых тел; определен химический состав продуктов. Изучен процесс формирования островковых пленок при адсорбции соединений Sn(II) на поверхности диэлектрика из растворов SnCl_2 . Определены закономерности темнового и фотостимулированного окисления Sn(II) в островковых пленках на поверхности диэлектрика, в том числе соединениями Pd(II) . Определена светочувствительность различных соединений олова и квантовый выход их фотостимулированного окисления кислородом воздуха в объеме растворов. На основе полученных данных усовершенствован способ химико-гальванического осаждения из растворов токопроводящих рисунков из меди толщиной от 0.2 до 20 мкм на полиимидной пленке с использованием растворов SnCl_2 .

Исследование процесса осаждения пленки металлического олова на медную подложку методом контактного вытеснения показало, что в системе одновременно протекают параллельные процессы растворения меди, осаждения олова, частичного соосаждения меди и растворения олова, приводящие к формированию композиционной пленки, состоящей из сплава Cu-Sn . Проведено систематическое исследование зависимости микроструктуры, химического и фазового состава, химических и физико-механических свойств электрохимически осажденных из растворов пленок Cu-Sn от условий их получения, хранения и термообработки. Установлено, что пленки представляют собой микрогетерогенные системы с неравновесным, но стабильным при хранении фазовым составом, включающим как кристаллические, так и аморфные фазы. Изучены процессы низкотемпературной диффузии, протекающие в наноструктурированных пленках сплавов Cu-Sn , и реализовано использование этих процессов для формирования однородных пленок сплавов с заданным содержанием легирующего компонента путем поочередного осаждения микрослоев разного состава в условиях периодического изменения плотности тока.

SUMMARY

Reva Olga «Chemical, Electrochemical and Photochemical Transformations of Tin Compounds in Heterogeneous Systems»

Photochemical metallisation of dielectrics, colloid particles, hydrochlorides of tin, adsorption, island films, electrochemical synthesis, of nanostructured composition materials, low-temperature diffusion, non- equilibrium bimetal systems.

The systematic investigations of dark and photostimulated processes in the volume of SnCl_2 solutions, which are used in photochemical activation of dielectrics, have been carried out: such as hydrolysis, formation of complexes, formation of colloid particles and sediment, tin (II) oxidation by air oxygen, adsorption on solid surfaces. The chemical composition of these processes products was defined. The process of island films formation during the adsorption of tin (II) compounds from SnCl_2 solutions on the surface of dielectric have been investigated. The conformities of dark and photostimulated oxidation of Sn(II) in island films, including oxidation by Pd(II), were defined. The photosensitivity of different tin (II) compounds and quantum yield of their oxidation by air oxygen in solutions also were defined. On the base of this data the method of chemical-galvanic selective deposition from solutions of conductive fine metal elements with film thickness from 0.2 to 20 μm on to capton film have been improved.

The investigation of conformities for the displacement reaction leading to tin metal film deposition showed, that the process includes the simultaneous reactions of copper dissolution, the reduction of tin and its deposition together with copper, dissolution of tin and the resulting formation of composit film, which consist of Cu-Sn alloy. The systematic investigation of microstructure, phase and chemical composition, physical and mechanical properties of electrodeposited Cu-Sn films in dependence of their plating conditions, aging and heat treatment have been conducted. It was established, that these films are microheterogeneous non-equilibrium systems with stable phase composition, which include crystal and amorphous phases. The processes of low-temperature diffusion in nanostructured films of Cu-Sn alloys have been investigated, and these processes were used for formation of alloy films with regulated composition by the way of deposition of microlayers with different Cu:Sn ratio in the regime of periodic changing of current density.

РЭЗІЮМЕ

**Рэва Вольга Уладзіміраўна «Хімічныя, электрахімічныя і фотахімічныя
пераўтварэнні злучэнняў цыны у гетэрагенных сістэмах»**

*Фотахімічныя металізацыя дыэлектрыкаў, калаідныя часцінкі, гідросахларыды
цыны, адсорбцыя, востраўковыя плёкі, электрахімічны сінтэз,
нанаструктураваныя кампазіцыйныя матэрыялы, нізкатэмпературная дыфузія,
нераўнаважныя біметалічныя сістэмы.*

Праведзена сістэматычнае вывучэнне цемравых і фотастымуляваных працэсаў, якія паралельна працякаюць у аб'ёме рашчынаў SnCl_2 і выкарыстаюцца пры фотахімічным актыраванні дыэлектрыкаў: гідролізу, комплексаутварэння, акіслення пад уплывам кіслароду паветра, утварэння калаідных часцінак, іх каагуляцыя, фармавання ападку, адсорбцыі на паверхні цвёрдых целаў; вылучаны хімічны склад прадуктаў. Вывучаны працэс фармавання востраўковых плёвак пры адсорбцыі злучэнняў Sn(II) з рашчынаў SnCl_2 на паверхні дыэлектрыка. Вызначаны адметнасці цемравага і фотастымуляванага акіслення Sn(II) у востраўковых плёках на паверхні дыэлектрыка, у тым ліку злучэннямі Pd(II) . Вызначана светаадчувальнасць розных злучэнняў цыны і квантавы выхад іх фотастымуляванага акіслення кіслародам паветра ў аб'ёме рашчынаў. На выснове атрыманых дадзеных палепшана метады хіміка-гальванічнага высаджэння з рашчынаў токаправодных малюнкаў з медзі таўшчыней ад 0.2 да 20 мкм на палііміднай плёўцы з выкарыстаннем рашчынаў SnCl_2 .

Вывучэнне асноўных адметнасцей высаджэння плёкі металічнай цыны на медную падложку кантактным выцісканнем вызначыла, што у сістэме адначасова працякаюць паралельныя працэсы рапчыннення медзі, высаджэння цыны, частковага савысаджэння медзі і рапчыннення цыны, якія прыводзяць да фармавання кампазіцыйнай плёкі, складзенай з сплава Cu-Sn . Праведзена сістэматычнае вызначэнне залежнасці мікраструктуры, хімічнага і фазавага складу, хімічных і фізіка-механічных свойстваў электрахімічна высаджаных з рашчынаў плёвак Cu-Sn ад умоў іх атрымання, захоўвання і апрацавання. Вызначана, што гэтыя плёкі з'яўляюцца мікрагетэрагеннымі сістэмамі з нераўнаважным, але ўстойлівым пры захоўванні складам, у які ўваходзяць як крысталічныя, так і аморфныя фазы. Вывучаны працэсы нізкатэмпературнай дыфузіі ў нанаструктураваных плёках Cu-Sn і рэалізавана выкарыстанне гэтых працэсаў дзеля фармавання аднародных плёвак з заданым складам чынам пачарговага высаджэння мікраслаёў рознага складу ва ўмовах перыядычнага змянення шчыльнасці току.

Подписано в печать 25.10.99. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Тираж 100 экз. Заказ № 797.

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.