



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Н.Э. БАУМАНА

Учебное пособие

Курс лекций

«Физико-химические основы микро- и нанотехнологий»

МГТУ имени Н.Э. Баумана

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Н.Э. БАУМАНА

Курс лекций

«Физико-химические основы микро- и нанотехнологий»

Москва
МГТУ имени Н.Э. Баумана

2012

УДК 681.3.06(075.8)
ББК 32.973-018
И201

Курс лекций «Физико-химические основы микро- и нанотехнологий» /
Коллектив авторов –
М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. – 121 с.: ил.

В курсе лекций рассмотрены основные этапы курса «Физика».

Ил. 39. Табл. 5. Библиогр. 7 назв.

УДК 681.3.06(075.8)

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012

АННОТАЦИЯ

В курсе лекций будут рассмотрены основные темы курса «Физико-химические основы микро- и нанотехнологий» такие как: нанесение и модификация материалов, удаление материалов и получение заданной конфигурации технологических структурных элементов микросхем, в том числе полупроводниковая технология, пленочная технология, микролитография, технология изготовления, сборки и монтажа конструктивно-технологических элементов ЭС.

ANNOTATION

The course lectures will discuss the main themes of the course "Physical and chemical basis of micro-and nanotechnology," such as application and modification of materials, removal of materials and technology to obtain a given configuration of the structural elements of microcircuits, including semiconductor technology, film technology, microlithography, the technology of manufacturing , assembly and installation of structural and technological elements of the EC.

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛЕКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО КУРСУ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ	7
1.1 Лекция 01	7
1.2 Лекция 02	24
1.3 Лекция 03	32
1.4 Лекция 04	53
1.5 Лекция 05	90
1.6 Лекция 06	108
1.7 Лекция 07	126
1.8 Лекция 08	147
1.9 Лекция 09	185
1.10 Лекция 11	194
1.11 Лекция 12	206
1.12 Лекция 13	233
ВЫВОДЫ	250
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	251

ВВЕДЕНИЕ

Данный конспект лекций составлен на основе лекционного курса, читаемого в МГТУ им. Н.Э. Баумана на кафедре иу4 преподавателем Резчиковой Е. В. Курс лекций рекомендован к выполнению текущих аттестационных мероприятий и подготовки к экзамену по предмету «Физико-химические основы микро- и нанотехнологий».

1 ЛЕКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО КУРСУ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

1.1 Лекция 01

Введение

Основные технологические группы процессов в производстве ЭС: нанесение и модификация материалов, удаление материалов и получение заданной конфигурации технологических структурных элементов микросхем, в том числе полупроводниковая технология, пленочная технология, микролитография, технология изготовления, сборки и монтажа конструктивно-технологических элементов ЭС. Использование современных достижений физики и химии в технологии производства ЭС: электронные, ионные, атомные, лазерные, фотонные пучки, плазма, химически активная плазма. Вепольный подход к технологии. Классификация химических и электрохимических методов обработки по целевому назначению:

Удаление материалов с поверхности изделий

Подготовка поверхности деталей. Характеристики типовых загрязнений. Обезжиривание в щелочных растворах и органических растворителях. Очистка от окислов. Построение вепольей очистки. Механические и комбинированные методы очистки. Электрохимическая и ультразвуковая отмывка. Технические поля в технологии очистки. Управление техническими полями. Оборудование. Контроль качества очистки. Вепольные задачи на обнаружение. Построение измерительных вепольей и совершенствование методов контроля качества очистки.

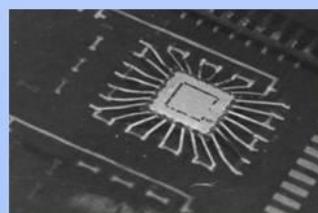
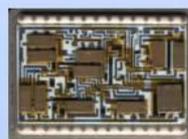
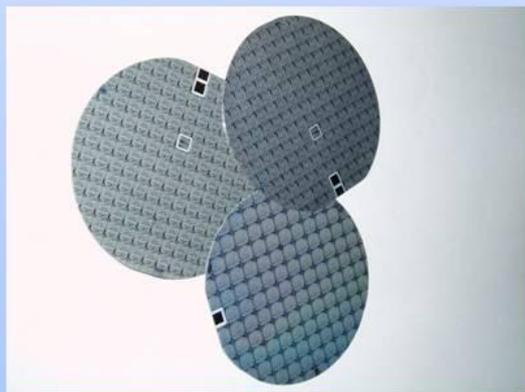
Электрофизические и электрохимические основы технологии ЭВС

Лекция №1. Введение

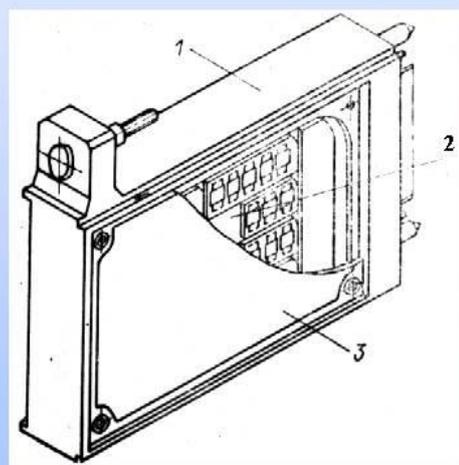
Узлы электронной техники



Микроэлектронный образец: УЭП, УЭГ, керамика, ПИ платы



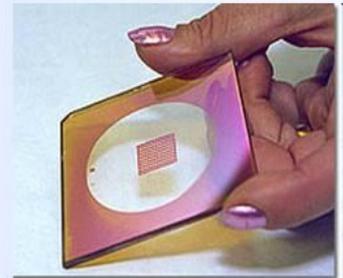
Механические детали



Фотолиитография



Фотошаблон



Лазерные

ТЕХНОЛОГИИ

Подгонка тонкопленочных резисторов микросхем

Схема установки МЛ15-1 для подгонки тонкопленочных резисторов



длина волны излучения, мкм 1.064
выходная мощность, Вт 0.1...10
диаметр пятна излучения, мкм 10...70

визуальный контроль:

два ССТV-канала
с увеличением 25х...250х

позиционирование:

сканер с полем обработки до, мм 70х70
скорость (работа/просмотр), мм/сек

0.1...100 и 10...1000

разрешение, мкм, не хуже 5

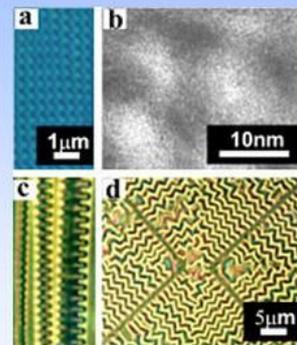
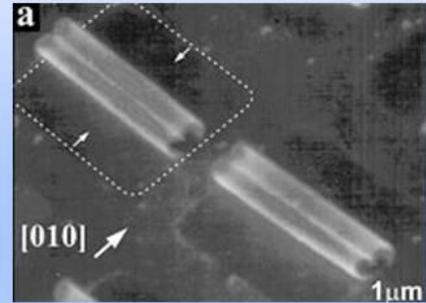
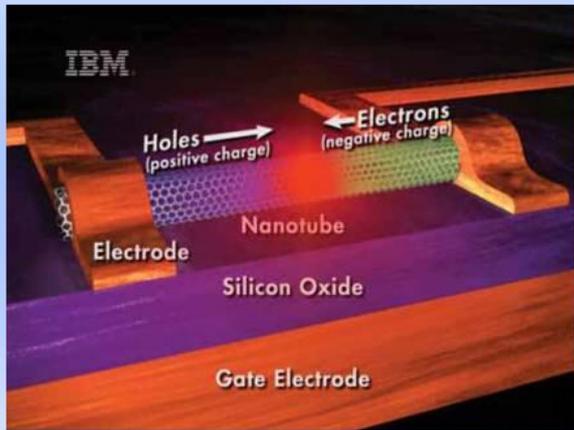
измерительная система:

измерение сопротивлений 1...16М

точность подгонки

сопротивления 0.1%...0.5%

Нанотехнологии



КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ





Удаление, нанесение, модификация поверхности изделий

УДАЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Очистка поверхностей
изделий РЭА и ЭВА

Очистка поверхностей изделий РЭА и ЭВА

- Технологически чистой считается поверхность, на которой концентрация загрязнений не препятствует воспроизводимому получению заданных параметров приборов и микросхем и их стабильности.
- От качества очистки зависит качество последующих операций, например, нанесение покрытий, термообработка, фотолитография, легирование и т.д. Известно, что современные тех. процессы изготовления СБИС состоят из нескольких сотен операций, среди которых почти половина — очистка и травление.
- Методика очистки зависит от характера загрязненной поверхности.

Типичные загрязнения поверхности изделий



Виды загрязнений

Электротехническое производство — пропиточные лаки, флюсы, эмали, графитовые смазки.

В микроэлектронном производстве — абразивные и клеящие материалы, пыль в производственном помещении, технологические среды, органические и неорганические реагенты, вода, а также связанные с участием человека в производстве: одежда, эпителий, косметика, бактерии, вирусы, отпечатки пальцев оператора.

Электронная промышленность — следы кислот и щелочей, остатки флюсов, выплески припоев.

В оптической промышленности — клеевые смолы, канифоль, тальк, бакелитовый лак, воск.

В механическом производстве — абразивы, СОЖ, металлическая пыль, ржавчина, ржавчина и смазка, ржавчина и антикор. Удаление двух последних — довольно трудоемкий процесс.

Главное условие — применяемые при очистке методы и составы должны быть инертны по отношению к обрабатываемым деталям и изделиям и не вызывать их разрушений.

Растворители для обезжиривания

углеводороды (бензол, толуол, ксилол)

смеси углеводородов (бензин, лигроин, керосин, скипидар)

спирты (метилловый, этиловый пропиловый, бутиловый)

эфирь

аминь

кетонь (ацетон, метилэтил кетон, циклогексанон)

хлорорганические соединения (четыреххлористый углерод)

Бензин. Легко воспламеняемая жидкость, получаемая при перегонке нефти. Плотность 0,73 г/см³.

Лигроин. C_6H_{14} - C_8H_{18} - бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость (промежуточная фракция между бензином и керосином)

Бензол C_6H_6 - бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость. Плотность 0,87 г/см³.

Толуол C_7H_8 - бесцветная прозрачная, легко воспламеняющаяся жидкость. Плотность 0,86 г/см³.

Этиловый спирт C_2H_5OH - прозрачная жидкость, имеющая плотность 0,78 г/см³.

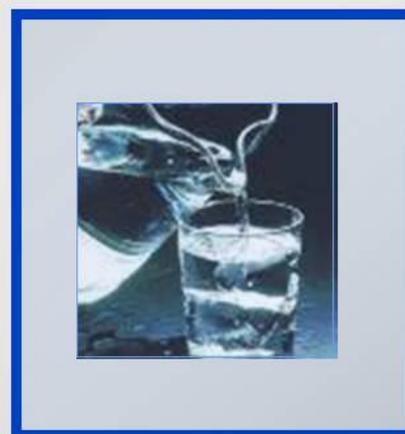
Метиловый спирт CH_3OH - прозрачная жидкость, получаемая из древесины и имеющая плотность 0,79 г/см³. Сильный яд.

Ацетон - CH_3COCH_3 - прозрачная бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость. Плотность 0,79 г/см³.

Четыреххлористый углерод CCl_4 - бесцветная негорючая жидкость, имеющая плотность 1,59 г/см³.

Вода

- **Вода** - бесцветная жидкость без вкуса и запаха — является самым распространенным веществом в природе и представляет собой химическое соединение 11,2% водорода и 88,8% кислорода. Температура замерзания воды 0°С, а кипения 100°С. Наибольшую плотность, равную 1 г/см³ вода имеет при 4°С и давлении 10⁵ Па.



Разновидности воды для очистки изделий

Водопроводная
вода

Для очистки
механических
деталей



Дистиллированная
вода

В производстве
печатных плат,
узлов микросхем

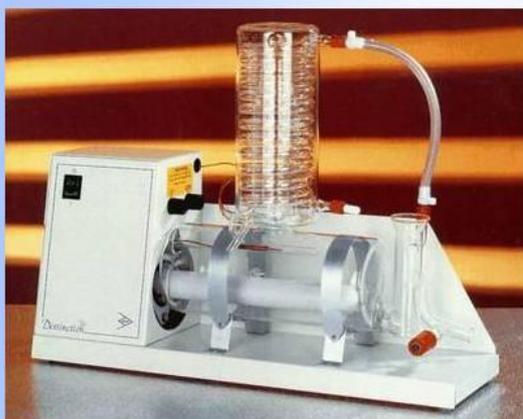


Деионизованная
вода

Финишная
отмывка в
микросэлектронике



Дистиллированная вода, получаемая многократной дистилляцией содержит небольшое количество примесей (сухой остаток равен 5 мг/л), и ее электрическое сопротивление не превышает 100 кОм . см.

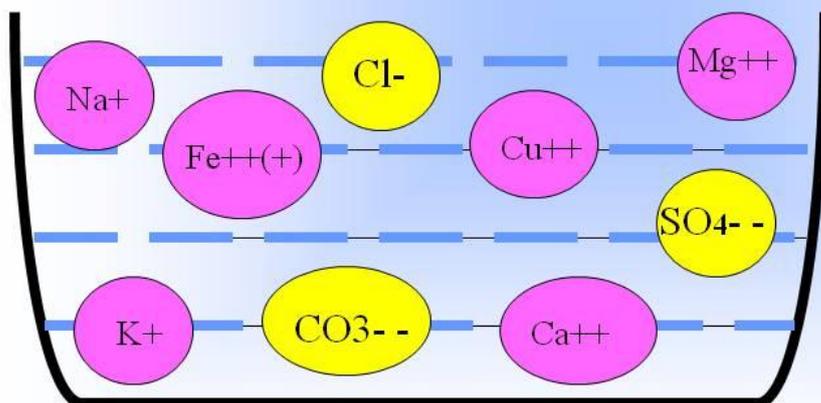


Аппарат для получения дистиллированной воды

Обеспечивает высокую чистоту получаемого дистиллята, удобен и надежен в работе. Имеет двойную защиту от перегрева, блокировку «сухого» запуска, дренажный кран для промывки. Нагревательный элемент заключен в кварцевую оболочку.

Производительность: 4 литра в час.
рН дистиллята: 5.0 – 6.5.
Удельная электропроводность дистиллята: 1.0-2.0 мкСм/см.

Деионизованную воду получают методом ионного обмена, сущность которого состоит в том, что в системе вода — ионит происходит обмен ионами. В качестве ионитов используют различные **ионообменные смолы**.



В воде всегда содержатся катионы железа, меди, кальция, магния, натрия, калия и анионы хлоридов, сульфидов, бикарбонатов.

Виды деионизованной воды



А

А используется для промывки пластин с р-п переходами. Вода марки **А** имеет удельное сопротивление 20 Мом · см,

Б

Б применяется для подложек ГИС, нейтральных и диэлектрических покрытий ИС и т.п. Вода марки марки **Б** имеет удельное сопротивление около 1 Мом · см.

Для очистки воды от ионов используют **катионитовые** (КУ-1, КУ-2, КУ-8-4с, КБ-4П2) и **анионитовые** (АВ-16, АВ-17, АВ-20, АВ-17-8-4с) смолы.

1. Исходная вода последовательно проходит параллельно работающие многослойные, угольные и барьерные фильтры



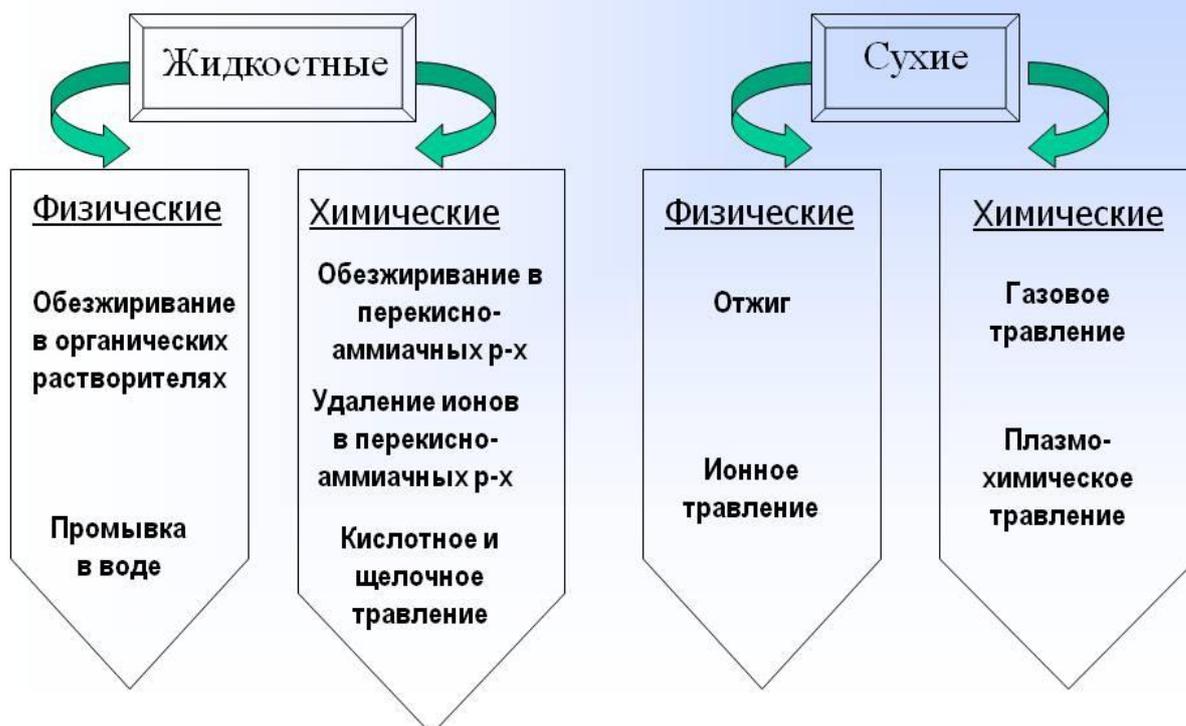
2. Вода после обработки ингибиторами для предотвращения осадкообразования на поверхности мембран солей жёсткости подаётся под давлением на мембранную установку ОВОД, где происходит обессоливание воды на обратноосмотических элементах серии ЭМО



3. Обессоленная вода подаётся на ионообменные фильтры (фильтр с катионообменной смолой в Н+ форме, фильтр с анионообменной смолой в ОН- форме, фильтр смешанного действия) для глубокой деионизации

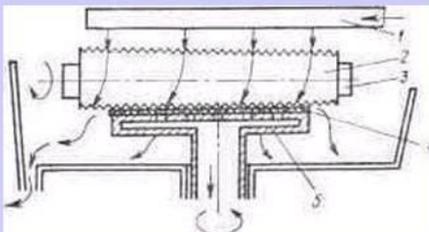


Методы очистки и травления поверхности изделий



Примеры операций очистки поверхностей:

Неорганические загрязнения удаляют гидромеханической очисткой или сдувают струей очищенного азота



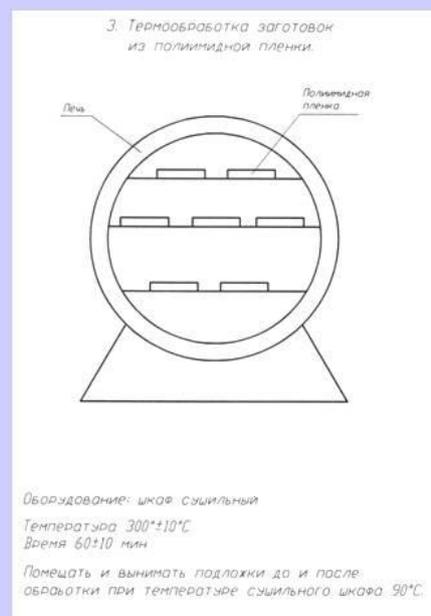
1 - линия подачи деионизованной воды,
2 - щетка, 3 - валик,
4 - пластина,
5 - вакуумный столик

Схема гидромеханической очистки

[Добавить фото](#)

Примеры операций очистки поверхностей

- **Органические загрязнения** можно удалять путем термической обработки. При этом они разлагаются с образованием атомов углерода. В отдельных случаях так удаляют и физические загрязнения (выжигание металлической стружки из резьбовых отверстий).



Примеры операций очистки поверхностей

Удаление органических загрязнений в растворителях производится в таком порядке:

1. В неполярных или слабо полярных растворителях (бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, некоторых фреонах) отмывают неполярные загрязнения



2. В спиртах, ацетоне, трихлорэтане отмывают полярные загрязнения

Примеры операций очистки поверхностей

Химические загрязнения удаляют в таких средах:

- **кислотах**, часто в смеси с сильными окислителями;
- **комплексообразователях**
- **поверхностно-активных веществах**



МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО ОБЕЗЖИРИВАНИЯ

- растворение органических загрязнений в горячих или кипящих органических растворителях. При этом молекулы жиров, отрываясь от поверхности пластин, равномерно распределяются в объеме растворителя. Одновременно происходит обратный процесс — адсорбция молекул жира очищенной поверхностью. Для снижения интенсивности адсорбции используют каскадный метод отмывки (см. рис. 1.7). При этом кассета с пластинами поочередно переносится из нижней ванны 2 в верхнюю ванну 5. Таким образом, при очистке соблюдается принцип “бесконечного разбавления” и чистый растворитель не смешивается с загрязненным, который постепенно вытесняется в отстойник 8, а из него в перегонный куб 6.

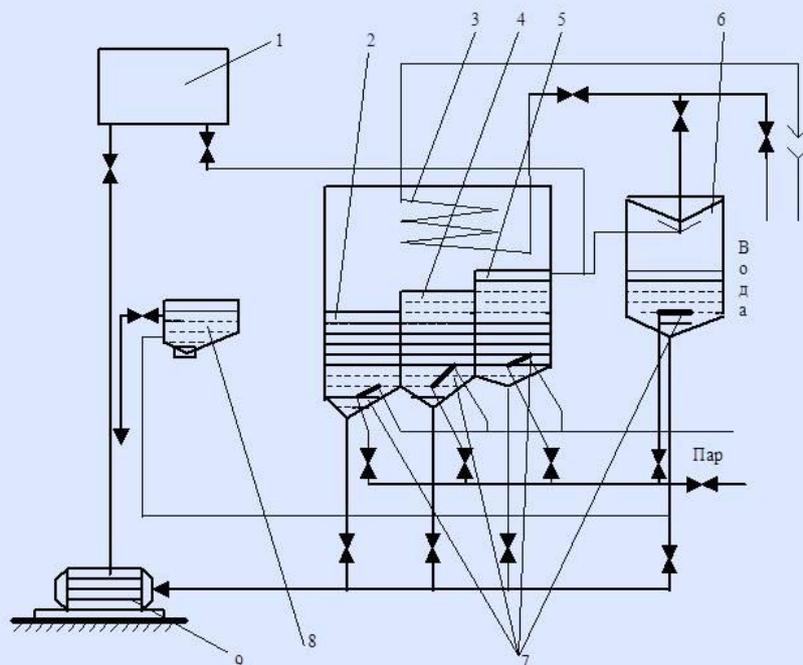


Схема установки для обезжиривания пластин с каскадными ваннами
1 — напорный бак; 2, 4, 5, — нижняя, средняя и верхняя ванны; 3 — охлаждающий змеевик; 6 — перегонный куб; 7 — подогреватели; 8 — отстойник; 9 — насос.

МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО ОБЕЗЖИРИВАНИЯ

- Принцип “бесконечного разбавления” соблюдается и при очистке пластин в парах растворителя (рис. 1.8). Пластины 1 и 2 помещают в рабочую камеру в корпусе 3, куда из перегонного куба поступают пары 2 кипящего растворителя, которые конденсируются на очищаемых поверхностях. Капли конденсата, стекая с поверхности пластин, уносят загрязнения. При этом пластины непрерывно омываются свежим чистым конденсатом, а загрязненный стекает вниз.
- Такую очистку производят в парах изопропилового спирта, фреона-113 или хлорированных углеводородов. Наиболее эффективна очистка в фреоне-113 — негорючей и нетоксичной жидкости, имеющей температуру кипения 47,60С и плотность 1,57 г/см². Недостатки: значительные потери растворителя из-за испарения и необходимость высокой герметичности установок.

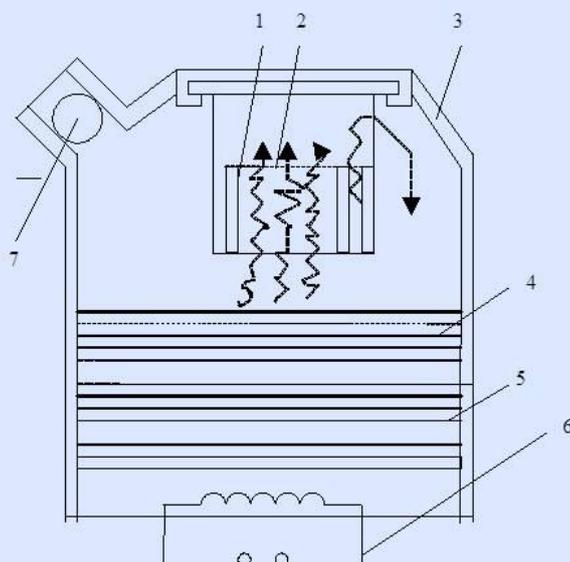


Схема установки очистки в парах растворителя

- 1 — кассета с пластинами; 2 — пары растворителя;
3 — корпус; 4 — растворитель; 5 — слой загрязнений;
6 — нагреватель; 7 — предохранительный клапан

Методы химического обезжиривания

- производят в составах, разрушающих молекулы жира и не действующих на обрабатываемый материал. Благодаря этому процесс десорбции (обратный адсорбции) молекул жира очищенной поверхностью исключается. Для химического обезжиривания используют горячий (75 — 80°C) перекисно-аммиачный раствор, состоящий из водного раствора, перекиси водорода H_2O_2 (пергидроль) и гидроксида аммония NH_4OH . Атомарный кислород, выделяющийся при нагреве пергидроли, окисляет как органические, так и неорганические загрязнения, а щелочь ускоряет реакцию разложения H_2O_2 , омыляет или эмульгирует жиры, а также связывает в хорошо растворимые комплексы ионы некоторых металлов.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ

- Для повышения эффективности очистки используют различные методы интенсификации. При этом ускоряются более медленные стадии процесса (например, подвод свежего реагента в зону обработки, отвод продуктов химической реакции от обрабатываемой поверхности), обеспечивается десорбция атомов или ионов с поверхности изделия. Используются и другие полезные ресурсы технологии.



1.2 Лекция 02

Травление поверхности изделий

Травление материалов в жидких средах. Построение веполей травления. Технические поля для травления. Методика выбора травителей. Селективное травление, химическое полирование, электрохимическое полирование, глубокое травление - особенности механизмов протекания процессов и их организации. Оборудование. Примеры использования в производстве ЭВС. Нейтрализация растворов, охрана окружающей среды. Разрушение вредных веполей.

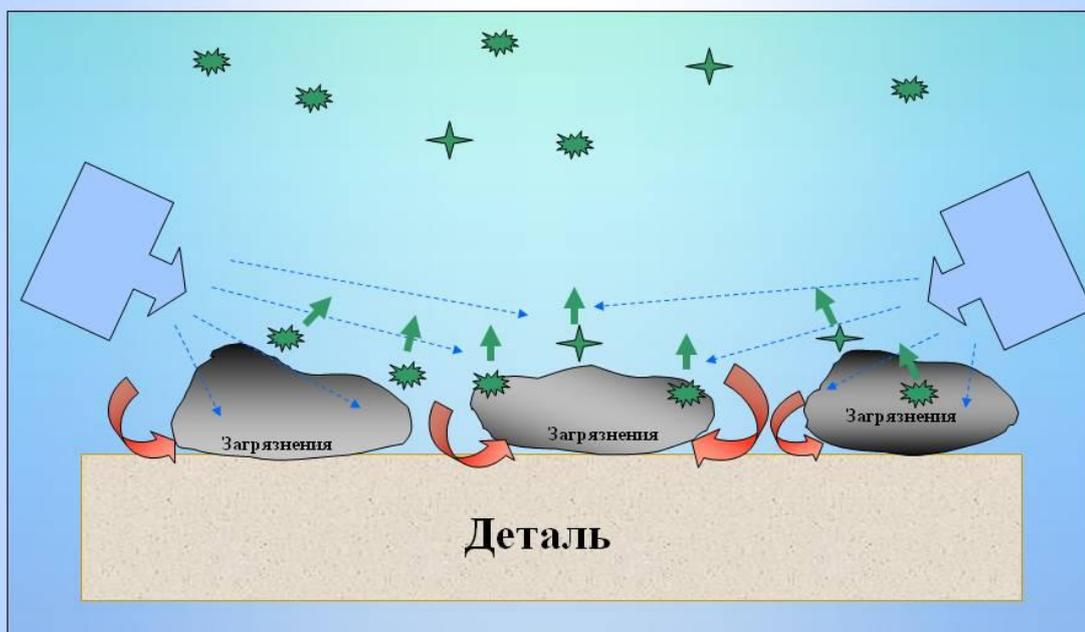
Вакуумно-плазменное травление: ионно-плазменное, ионно-лучевое, плазменное, радикальное, реактивное ионно-плазменное и реактивное ионно-лучевое. Основные закономерности, оборудование, области применения.

Электрофизические и электрохимические ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ЭВС

Лекция №2. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ



ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ



ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ

- Для повышения эффективности очистки используют различные методы интенсификации. При этом ускоряются более медленные стадии процесса (например, подвод свежего реагента в зону обработки, отвод продуктов химической реакции от обрабатываемой поверхности), обеспечивается десорбция атомов или ионов с поверхности изделия. Используются и другие полезные ресурсы технологии.



Методы форсирования технологий очистки деталей

Физические методы интенсификации

Нагрев, кипячение, обработка струёй, гидроциркуляция, проток, гидромеханическая очистка, центрифугирование, ультразвуковая обработка, вибрация промышленной частоты, плазменная очистка



Химические методы интенсификации

Очистка поверхностно-активными веществами, комплексообразователями.

Комбинированные методы интенсификации объединяют физические и химические методы (обработка горячей струёй, подогрев ультразвуковой ванны)

Гидромеханическая очистка (отмывка пластин кремния)

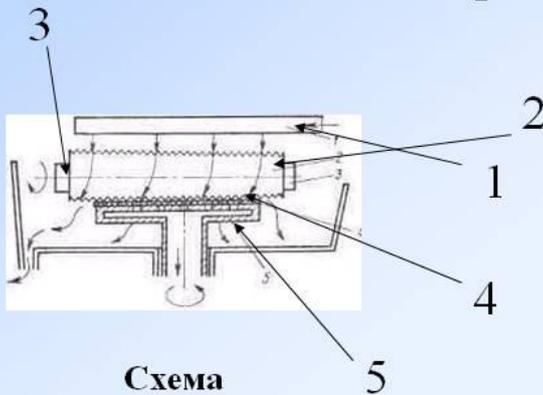
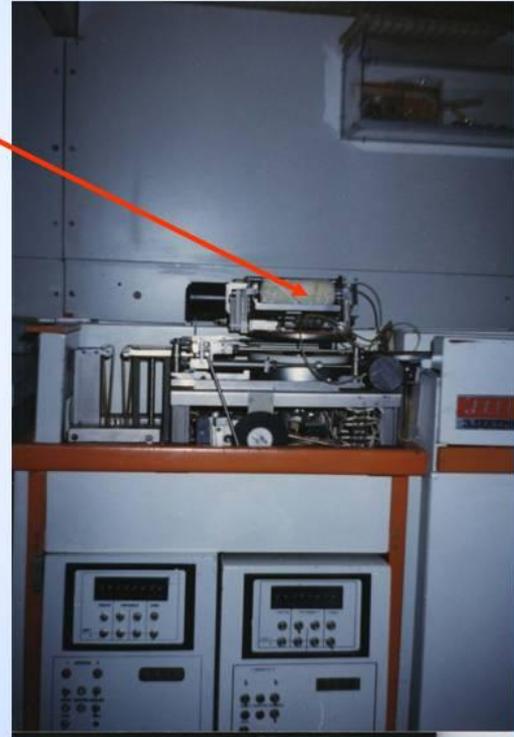


Схема гидромеханической очистки

- 1 - линия подачи деионизованной воды,
- 2 - щетка, 3 - валик,
- 4 - пластина,
- 5 - вакуумный столик.



Интенсификация процесса обеспечивается за счет контакта с рабочей поверхностью вращающейся пластины, закрепленной на вакуумном столике, мягких нейлоновых щеток, надетых на валик, ось вращения которого перпендикулярна оси пластины.

Участок гидромеханической очистки



Основные недостатки гидромеханической очистки

Возможность переноса загрязнений со щеток на рабочую поверхность пластины

Появление на деталях (пластинах кремния) царапин в случае засорения щеток, например, кремниевой пылью.



Чтобы избежать брака при гидромеханической очистке, следует соблюдать регламент смены и очистки щеток.

Химические методы интенсификации очистки

С помощью поверхностно-активных веществ

С помощью комплексообразователей

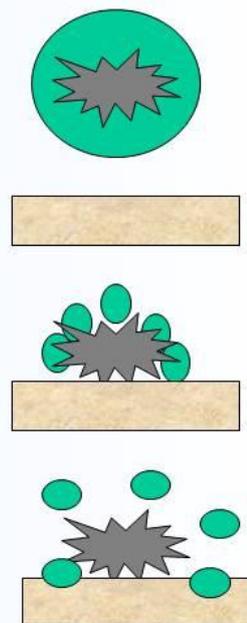
Метод позволяет отказаться от токсичных и огнеопасных органических растворителей и концентрированных кислот.

Загрязнения в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) удаляют в четыре этапа:



Удаление загрязнений в водных растворах ПАВ

Связь между частицами загрязнений и поверхностью ослабляется благодаря расклинивающему действию молекул ПАВ. Молекулы, адсорбируемые частицами, образуют прочные оболочки и препятствуют их повторному осаждению на очищаемую поверхность. Наиболее широко используют поверхностно-активные вещества ОП-7 и ОП-10, синтанол ДС-10, смачиватель СП-104 П.

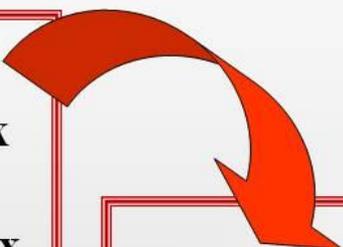


Удаление загрязнений в растворах комплексообразователей

Комплексообразователи создают с поверхностными загрязнениями или водными продуктами химических реакций устойчивые сложные соединения — комплексы, которые переходят в раствор и остаются в нем. Наиболее распространенными комплексообразователями являются триаммонийная соль оксиэтилендифосфоновой кислоты (ТАСОЭДФ) и оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ).

Обезжиривание в щелочных растворах

Обезжиривание в щелочных растворах — это процесс удаления омыляемых жиров растительного и животного происхождения и неомыляемых минеральных масел.



Растворенные загрязнения необходимо стабилизировать, чтобы предотвратить их повторное осаждение из раствора на деталь

Обезжиривание в щелочных растворах

- Щелочные моющие растворы состоят из щелочей, солей щелочных металлов и ПАВ.
- Компоненты раствора должны обеспечить низкое поверхностное натяжение, наличие щелочного буфера для нейтрализации кислотных загрязнений, разрушение связи загрязнений с поверхностью, эмульгирующие свойства, индифферентность по отношению к материалу деталей

Применяют в производстве:

- — едкий натр NaOH
- — карбонат натрия Na_2CO_3
- — силикаты натрия (жидкое стекло)
 $\text{Na}_2\text{O} * \text{SiO}_2$
- — фосфаты натрия (тринатрийфосфат)
 Na_3PO_4
- — буру (натриевая соль тетракарбоновой кислоты) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

**Жиры – это смесь сложных эфиров,
образованных глицерином и жирными
кислотами**

- При взаимодействии жиров со щелочами происходит их омыление с образованием растворимого мыла. В результате реакции образуются растворимые натриевая соль стеариновой кислоты (мыло) и глицерин. Калиевое мыло растворяется быстрее, однако NaOH существенно дешевле, чем KOH.

1.3 Лекция 03

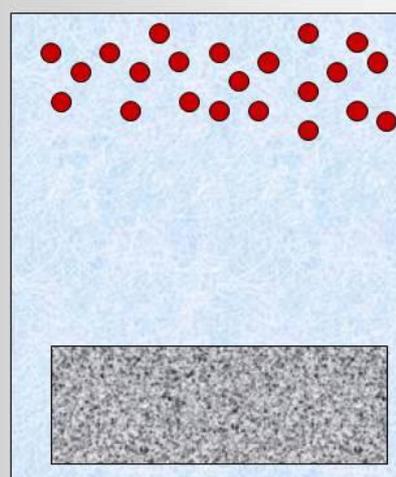
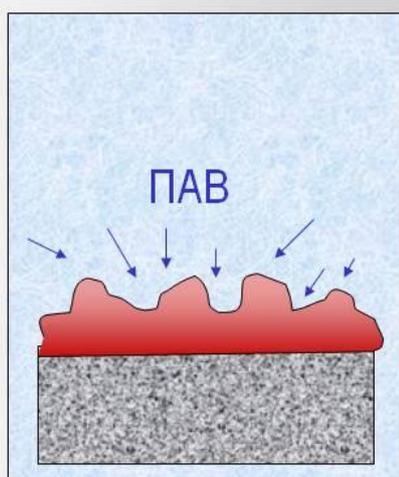
Нанесение материалов на поверхность с использованием химических процессов

Химическая металлизация. Назначение, особенности подготовки деталей перед химической металлизацией. Построение вехов нанесения материалов. Технические поля, обеспечивающие нанесение покрытий. Методы активирования поверхностей деталей. Особенности химического меднения, никелирование, осаждение магнитных покрытий, сплавов. Методы химической металлизации. Качество химически осажденных покрытий. Особенности меднения печатных плат.

Электрофизические и электрохимические основы технологии ЭВС

Лекция №3. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ

Удаление неомыляемых масел



Удаление неомыляемых масел

- Для удаления неомыляемых масел, не реагирующих со щелочами, применяют эмульгирование. Эмульгирование заключается в разрыве сплошной жировой пленки на поверхности детали. Под действием сил молекулярного притяжения масляная пленка свертывается в шарики, которые легко уносятся с поверхности потоком жидкости. В качестве эмульгаторов используются специальные ПАВ, жидкое стекло (силикаты) и фосфаты натрия (тринатрийфосфат).

Пример. Обезжиривание поверхности медной фольги печатных плат осуществляется в растворе :

- Тринатрийфосфат 30г/л,
 - сода кальцинированная 30 г/л,
 - моющее вещество “Прогресс” 5мл/л.
- Процесс идет при температуре $T=30 - 40^{\circ}\text{C}$ в течение $t=1 - 2$ мин.

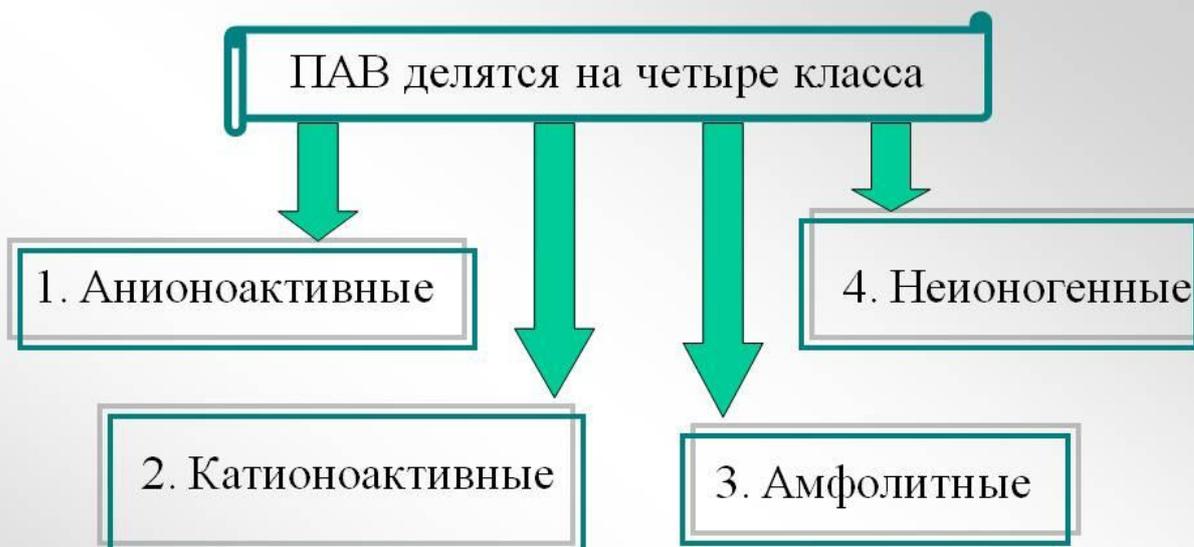
Важно учитывать:

При обезжиривании в щелочных растворах необходимо контролировать концентрацию щелочи и время обработки во избежание растравливания поверхности (особенно алюминия, магния и их сплавов).

После очистки в силикатных растворах на поверхности изделий остается тонкий слой силиката (около 50 нм), однако этот слой в некоторой степени полезен, так как предохраняет металл от коррозии.

Особенности применения ПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) адсорбируются на поверхности, разделяющей разные фазы вещества, обеспечивая моему раствору хорошую смачиваемость. Благодаря прочной адсорбции загрязнений ПАВами образуется стабильная фаза в моющем растворе, которую легко удалить.



Поверхностно-активные свойства у ПАВ создаются в результате того, что одна часть молекул этих веществ растворяется в воде, а другая — в жирах. Изменяя соотношение между этими растворителями, можно изменять эмульгирующие, моющие и смачивающие свойства ПАВ.

Особенности применения ПАВ

Первые два класса образуют, соответственно отрицательный и положительный органические и неорганические ионы.

• Неионогенные ПАВ в воде диссоциируют, но растворимость их ионов обусловлена гидролизом молекул. Амфолитные ПАВ могут в зависимости от pH раствора проявлять как анионоактивные, так и катионоактивные свойства.

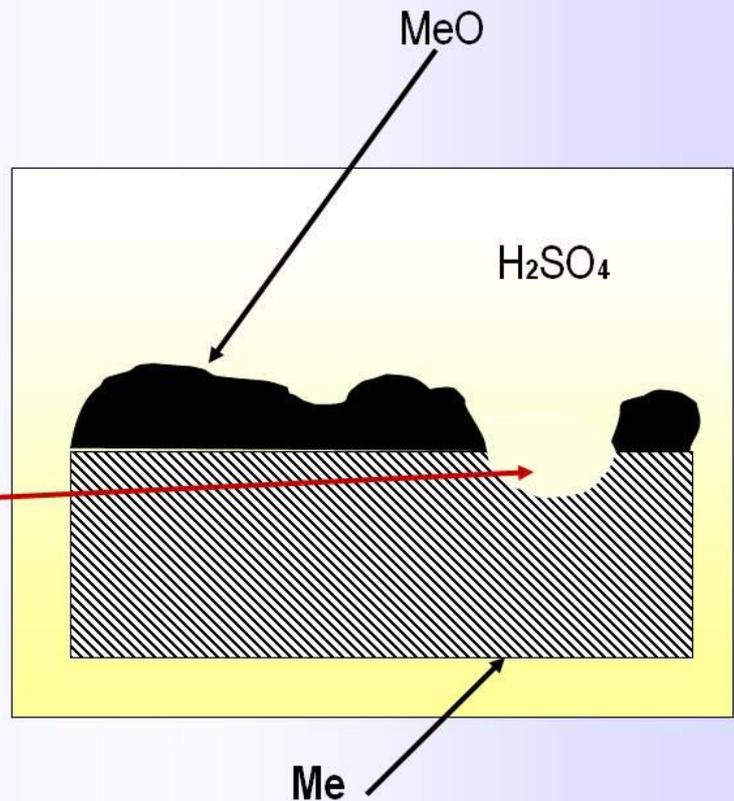
С повышением концентрации ПАВ значительно возрастает пенообразование растворов, что может играть как положительную, так и отрицательную роль

Позитивное влияние пенообразования	Негативное влияние пенообразования
При моющих процессах с выделением вредных газов пена улавливает пузырьки и удерживает на время, достаточное для нейтрализации	Невозможность интенсивного перемешивания моющего раствора
Смягчает удары деталей при очистке во вращающихся барабанах	Вторичное загрязнение пеной при выемке изделий из ванны
Позволяет очищать крупные устройства, для которых невозможно создать большие емкости с раствором	Неэффективный режим работы моющего оборудования

Очистка от окислов

Поверхности металлических деталей очищают от окислов травлением в кислотных и щелочных растворах. Эту операцию обязательно проводят перед нанесением покрытий на детали из сталей, алюминия и его сплавов, меди и ее сплавов, цветных и редких металлов. Состав растворов и длительность процесса травления выбирают в зависимости от природы металла и характера образовавшихся пленок.

Окисные пленки редко бывают сплошными. В поры пленки проникает травитель и **растравливает** материал детали одновременно с процессом травления окисла



Механические и комбинированные методы очистки



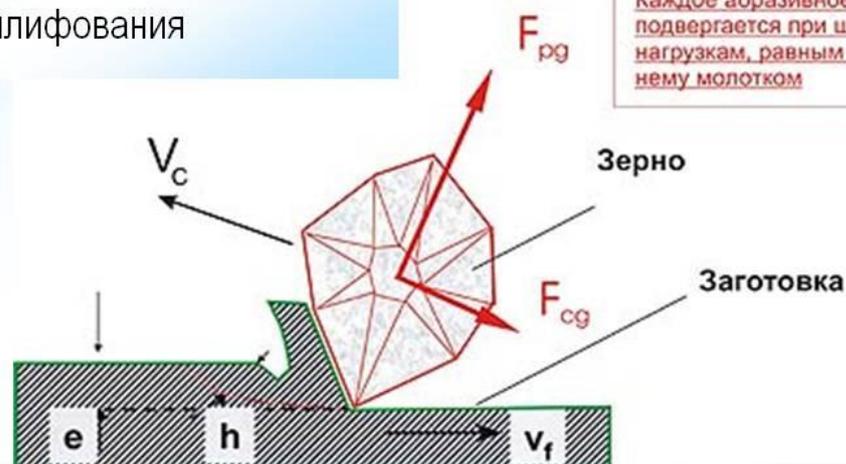
В основе их лежит механическое взаимодействие инструмента (ворса щетки, песка, дроби, абразива) с загрязнениями.

Шлифование поверхности

Шлифование поверхности представляет собой процесс диспергирования мелких частиц твердого материала под действием мелких абразивных зерен, которые связаны с шлифовальным кругом. В качестве материала кругов используют дерево, кожу, парусину, войлок. Материал кругов и абразив (наждак, корунд, окись алюминия, карборунд и др.) выбирают в зависимости от формы и материала детали, характера загрязнений, требуемого качества поверхности. Кроме абразивных кругов для шлифования используют абразивные ленты.

Шлифование поверхности

Схема распределения нагрузок в абразивном зерне в процессе шлифования



$$F_{pg} = 0,01 \dots 50 \text{ N}$$

$$F_{cg} = 0,005 \dots 25 \text{ N}$$

Каждое абразивное зерно подвергается при шлифовании нагрузкам, равным удару по нему молотком

Шлифование поверхности



Шлифование деталей после
литья



Круги для шлифования



Насадки для
шлифования

Шлифование поверхности

Универсальный станок для
сухого и мокрого шлифования



Шлифование поверхности



Рабочее место
шлифовщика



Алмазная головка D 450 мм с
разреженной рабочей поверхностью
(для чистового шлифования камня)

Полирование

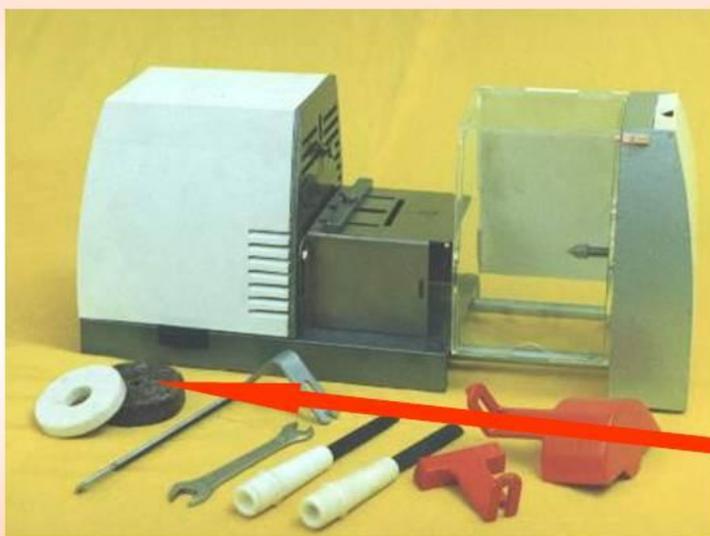
Полируют поверхность инструментом, аналогичным шлифовальному— кругами с применением абразивных паст меньшей зернистости и на более мягких режимах обработки. Круги могут быть из фланели, мягкой шерсти. Цель операции — повышение качества поверхности путем диспергирования частиц материала с микровыступов поверхности и пластического течения поверхностного слоя материала с заполнением микроуглублений. Частота вращения полировальника — 1500-1800 об/мин.

Полирование



Пневматическая пальцевая шлифовальная машинка повышенной мощности. Применяется для финишных работ на инструментах для шлифования, снятия заусенец, фрезерования и полирования деталей.

Полирование



Комплект предназначен для резки листовых неметаллических материалов, заточки инструмента, полирования различных предметов и точения деталей из дерева.

Галтовка

Галтовку применяют для очистки мелких деталей простой формы, удаления заусенцев, сглаживания острых кромок. Эти процессы протекают вследствие трения деталей друг о друга при перемешивании их во вращающихся барабанах или виброустановках. Часто галтовку проводят в абразивной среде. Частота вращения барабана зависит от его размеров и лежит в пределах 20-120 об/мин. С уменьшением размеров барабана частоту его вращения увеличивают. Процесс галтовки отличается простотой, производительностью и не требует высокой квалификации персонала.

Галтовка



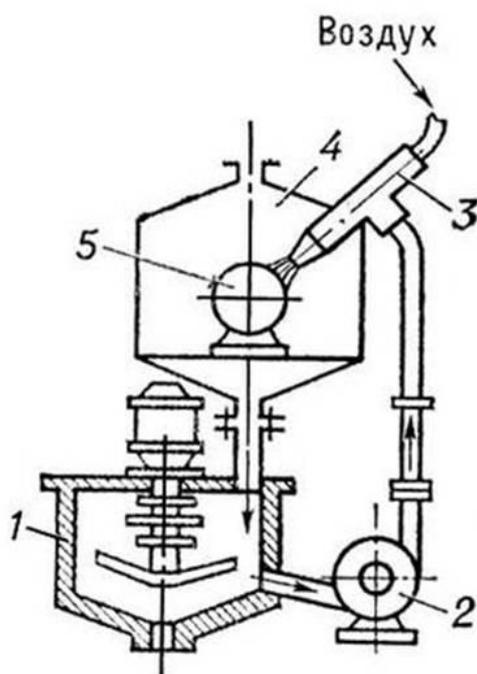
Галтовочные или притирочные тела (чипсы) – это специально изготовленный шлифовальный инструмент в виде треугольной призмы высотой 3-30 мм и цилиндра диаметром 2,5-30 мм с абразивным компонентом (микрошлифпорошком) или без него (фарфоровые чипсы), с прямым или косым срезом.

Разновидности галтовки. Различают сухую и мокрую галтовку

При сухой галтовке в барабан вместе с деталями помещают древесные опилки, обрезки кожи, крокус, глинозем. Так можно подготовить крепежные детали и несущие конструкции под покрытие.

При мокрой галтовке барабан заполняют водой или специальной жидкостью с абразивом. Этот процесс более производительный и более универсальный, так как пригоден для различных деталей. Чаще всего при галтовке выбирают весовое отношение деталей к рабочей среде от 1 : 2 до 1 : 10.

Галтовка



Жидкостно-абразивная обработка

- 1 – бак с обрабатывающим раствором
- 2 – насос
- 3 – форсунка
- 4 – камера для обрабатываемых деталей
- 5 - деталь

Галтовка

Жидкостно-абразивная обработка – это механическая обработка с целью очистки, шлифования, полирования деталей, а также упрочнения их поверхностей.

Ж.-а. о. осуществляется в специальных установках, в которых на детали воздействуют растворы, составленные из антикоррозионных жидкостей и абразивных порошков, гранул, мелких осколков абразивных и др. материалов.

Ж.-а. о. не повышает точности обработки, а лишь улучшает качество поверхности, уменьшая её микрошероховатость. Наиболее эффективно применение этого метода для отделки фасонных поверхностей.

Виброгалтовка TV-5 (TV-10)

Применяется с керамическими или пластиковыми наполнителями.



- 415073 Наполнитель для галтовки (стальные шарики $d=2,0$ мм)
- 415087 Наполнитель для галтовки (стальные шарики $d=1,6$ мм)
- 415088 Наполнитель для галтовки (стальной сателлит 3x5)
- 415098 Наполнитель для галтовки (стальные шарики $d=0,8$ мм)
- 415207 Наполнитель для галтовки (стальные диагонали 1,5)

Установка магнитной механической полировки «MG/15»



Принцип действия установки основан на активной обработке поверхностей помещенных в барабан изделий, вращающихся под действием переменного магнитного поля обрабатываемыми телами. В качестве обрабатываемых тел применяются "иголки" из нержавеющей стали.

Крацевание

Крацевание — это процесс очистки посредством щетки. Его проводят после шлифовки или после очистки парами растворителя. Зачистку плат перед сверлением отверстий проводят, например, *пневматической круглой щеткой* при помощи слабощелочного раствора и порошка пемзы. Обработку проводят мокрым способом, уложив заготовку платы на тяжелую резиновую прокладку, практически не прикладывая давления. Основа щетки (ступица) изготавливается из дерева или алюминия, а ворс из щетины, конского волоса, капрона и проволоки требуемого диаметра: пружинной $0,3 \div 0,5$ мм, стальной углеродистой $0,15 \div 0,5$ мм, латунной $0,15 \div 0,2$ мм, никелевой $0,15 \div 0,2$ мм.

Крацевание



Прямая шлифовальная машина 4500 об/мин ANSI 636 с

Универсальная прямая шлифовальная машина для **крацевания**, полирования и сверления. Компактная конструкция для легкой и безопасной работы. Подходящий угловой размер для работы в труднодоступных местах.

Крацевание



Угловая полировальная машина 1200 Вт с высокомоушным электродвигателем и бесступенчатым электронным регулированием частоты вращения для шлифования, обдирки, **крацевания**.

Крацевание

Для зачистки сварных швов применяют *дисковые щетки*, обеспечивающие высокое динамическое воздействие на обрабатываемую поверхность.

Для очистки значительных поверхностей от окислов и краски применяют *торцевые щетки*, которые, очищая поверхность металла, одновременно делают ее матовой, что улучшает сцепление с покрытием.

Торцевые щетки особого качества называют *иглофрезами*. Они позволяют эффективно удалять загрязнения и обеспечивают однородность очистки по всей поверхности детали.

Эрозионные методы

- Эрозионные методы очистки позволяют получить лучшее качество очистки, чем с применением щеток. Это обусловлено тем, что при очистке щетками микрорельеф поверхности сглаживается и впадины заполняются загрязнениями, удаленными с выступов, в то время, как применяемые в эрозионных методах мелкие частицы песка, проволоки, обладая высокой кинетической энергией и большими степенями свободы, способны проникать в микроуглубления и выбивать оттуда частицы загрязнений.

Аппараты для пескоструйной обработки деталей



Эрозионные методы

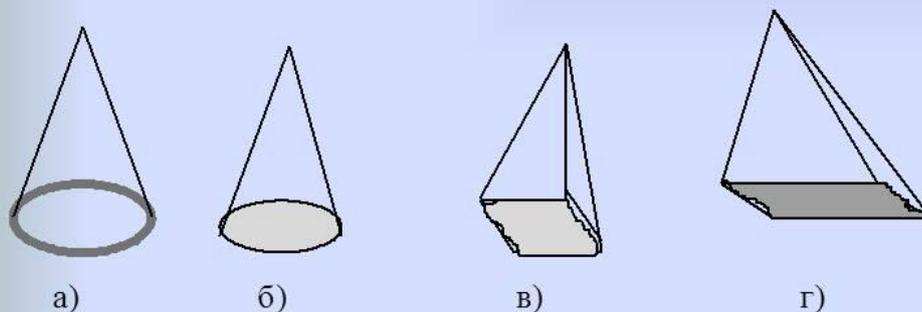
- при дробеструйной обработке используют частицы серого чугуна, кусочки проволоки диаметром $0,75 \div 1,5$ мм.
- при пескоструйной обработке частицы песка подаются на поверхность детали в струе воздуха с давлением $0,3 \div 0,5$ МПа ($3 \div 5$ кгс/см²).
- гидропескоструйная обработка осуществляется воздействием на поверхность детали струи воды под давлением $0,5$ МПа (5 кгс/см²), несущей кварцевый песок, абразив, молотый гранит. Соотношение жидкой и твердой фазы в струе — примерно 2:1.

Струйная очистка

- Струйная очистка позволяет получить очень высокий уровень возбуждения технологической среды. Это достигается направлением на поверхность детали струи мощного раствора жидкости под высоким давлением. Отработанная жидкость отводится в коллектор. Производительность очистки повышается в несколько раз. При этом можно использовать растворы меньшей концентрации.

Для образования струи используют **струйные наконечники**, выполняемые из латуни, мягкой стали, свинца, нержавеющей стали.

Наиболее распространенными являются вихревые струйные наконечники, клиновидные струйные, клиновидные распылительные и дырчатые. Такие наконечники могут создавать различную форму струи моющей жидкости



Форма струи различных наконечников

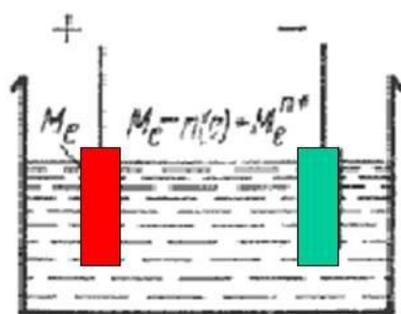
а) полый конус; б) полный конус; в) квадрат; г) плоская струя

Электрохимическая отмывка

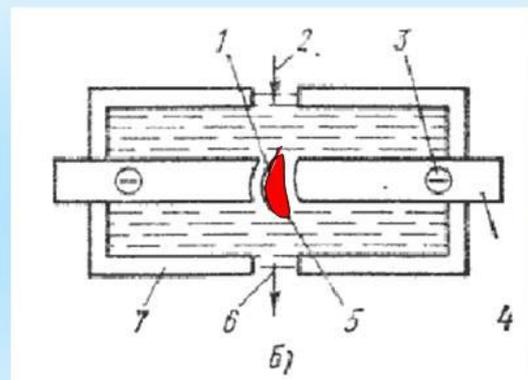
Электрохимическая очистка деталей протекает быстрее, чем химическая. В качестве электролитов в основном применяют щелочные растворы, аналогичные моющим химическим растворам, но с меньшей концентрацией компонентов.

Очистка с применением электрического тока улучшается в результате уменьшения поверхностного натяжения пленки загрязнений на поляризованной поверхности и облегчения диспергирования жидких и твердых частиц загрязнений пузырьками выделяющихся газов — водорода на катоде и кислорода на аноде.

Электрохимическая отмывка



а)
Схема процесса



б)
Схема обработки

1-подвод тока к детали; 2-подвод электролита; 3-подвод тока к катодам; 4-профильные катоды; 5-обрабатываемая деталь; 6-отвод электролита; 7-корпус камеры.

Ручные и автоматизированные установки химической и электрохимической обработки керамических плат и полупроводниковых пластин.



Электрохимическая отмывка

Пузырьки газов адсорбируются на поверхности загрязнений и по мере увеличения размеров пузырьков за счет включения в них новых порций газа они всплывают, унося с собой частицы загрязнений. Кроме того, выделяющиеся газы создают высокий уровень возбуждения в жидкости.



Гальванический участок, где производят электрохимическую отмывку

1.4 Лекция 04

Нанесение материалов на поверхность с использованием электрохимических процессов. Гальваностегия

Основные законы электролиза. Поляризация электродов. Требования, предъявляемые к качеству гальванических покрытий. Методы получения мелкозернистых и блестящих покрытий. Рассеивающая способность электролитов и методы получения равнотолщинных покрытий. Особенности осаждения сплава. Свойства основных электролитов в гальваностегии. Особенности гальванических операций в производстве печатных плат, интегральных схем. Вепольный подход к форсированию гальванических процессов.

Электрофизические и электрохимические ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ЭВС

Лекция №04.

Контроль качества жидкостной химической обработки

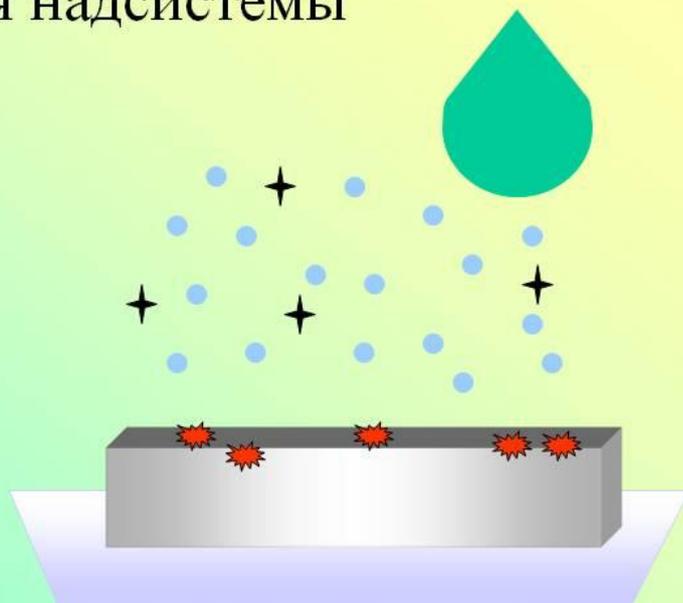
Что такое «чистая» поверхность?

В производстве чистой считается поверхность, на которой количество загрязнений меньше или равно допустимому. Эти допустимые загрязнения определяются видом дальнейшей обработки деталей, назначением, условиями эксплуатации, условиями хранения и др.



Условия надсистемы

Для качественной очистки деталей и достоверного контроля результатов необходимо обеспечить чистоту технологических сред (газов и жидкостей), атмосферы, воды, растворителей, травителей и др. реагентов



Контроль воздушной среды

Седиментационный

Определение числа пылинок, оседающих на 1 кв. см площади чистой полированной поверхности

Фильтрационный

Определение числа пылинок на поверхности фильтра, через который продувают воздух

Оптический

Определение числа световых сигналов, рассеянных пылинками

Контроль азота

- Уровень загрязнения сжатого азота парами воды определяют по "точке росы" - температуре, при которой осаждается иней на никелированное зеркало, расположенное в потоке исследуемого газа.
- Допускаемая "точка росы" ($-65\text{ }^{\circ}\text{C}$) соответствует содержанию паров воды $\sim 0,01\text{ г/см}^3$.



Контроль воды

- Чистоту деионизованной воды, проверяют по ее удельному сопротивлению.



- Вода марки **А** имеет удельное сопротивление 20 Мом · см.

- Вода марки **Б** имеет удельное сопротивление около Мом · см.

Наличие пылинок в воде проверяют лазерным анализатором частиц

Реактивы и растворители

Состав жидких реактивов и растворителей гарантируется заводом-поставщиком, но периодически проверяется на соответствие требованиям технических условий.



При составлении отмывочных смесей и травителей обычно контролируют pH-методом их водородный показатель, лазерным анализатором частиц - наличие пылинок, а при плохом качестве отмывки или травления и их химический состав.

Основными методами контроля чистоты поверхности являются методы, основанные на некоторых физических эффектах:

•на изменении смачиваемости поверхности при ее очистке

спектральные, основанные на анализе индивидуального электромагнитного излучения, присущего каждому химическому элементу.

•**микроскопические** методы, основанные на отражении света частицами грязи

•**фотометрические**, основанные на измерении флюоресцентного свечения загрязнений

Контроль чистоты поверхности после жидкостной обработки

Наиболее простым, но и наименее точным является **визуальный контроль качества** очистки.

Метод используется при сплошном контроле в серийном и массовом производстве, если процесс очистки хорошо отлажен

Более чувствительные методы используют для выборочного контроля

Методы контроля

ОЧИСТКИ



Методы, основанные на отражении света («КОСЫМ» пучком осветителя)

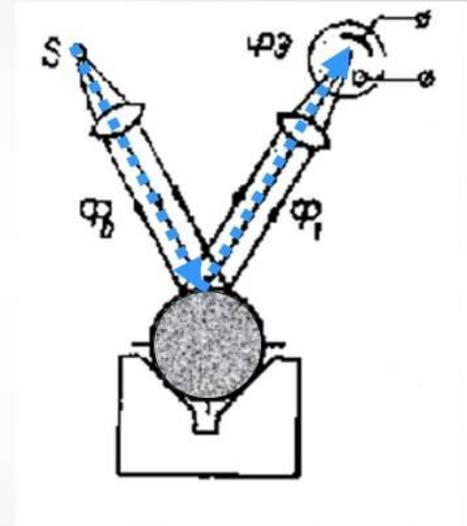
- **СЧЁТЧИК ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ** - это портативный прибор, который непосредственно определяет размеры и количество частиц на поверхности, не воздействуя на них. Он позволяет получить достоверные, повторяемые и точные данные, используя **параллельные пучки света**

- Просматривая поверхность в режиме реального времени, программа анализа изображения автоматически подсчитывает количество и определяет размеры частиц. Получаемые данные могут быть сразу же просмотрены на встроенном 15-дюймовом жидкокристаллическом мониторе, распечатаны или сохранены для дальнейшего использования.

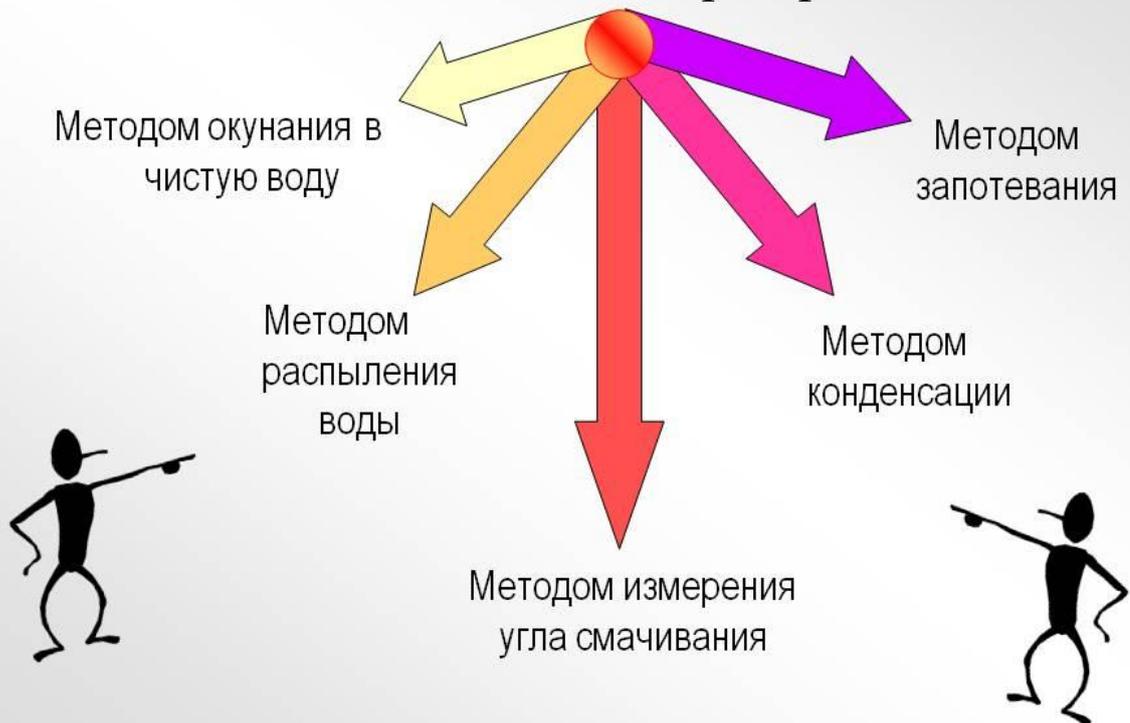


Схема фотоэлектрического метода контроля

- Непосредственное отражение светового потока от поверхности детали используется, например, в автомате для контроля чистоты поверхности шариков. Световой поток Φ_0 падает на поверхность шарика и, отражаясь от нее, направляется на фотозлемент Φ_3 . Отраженный световой поток Φ_1 преобразуется фотозлементом в пропорциональный ему ток.

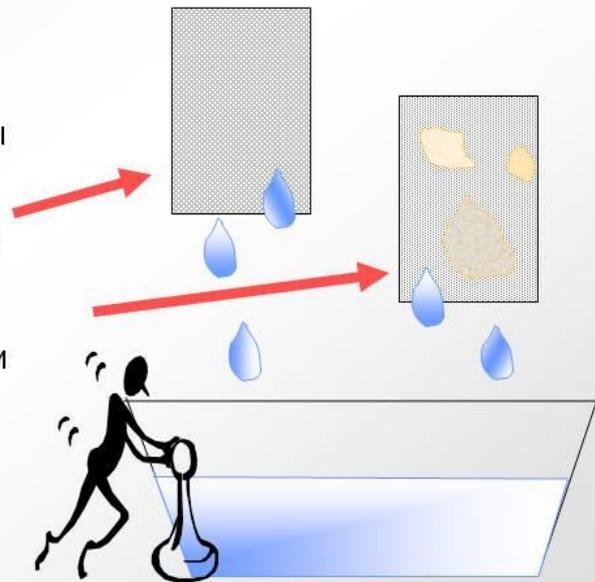


Чистоту поверхности пластин по смачиваемости проверяют:



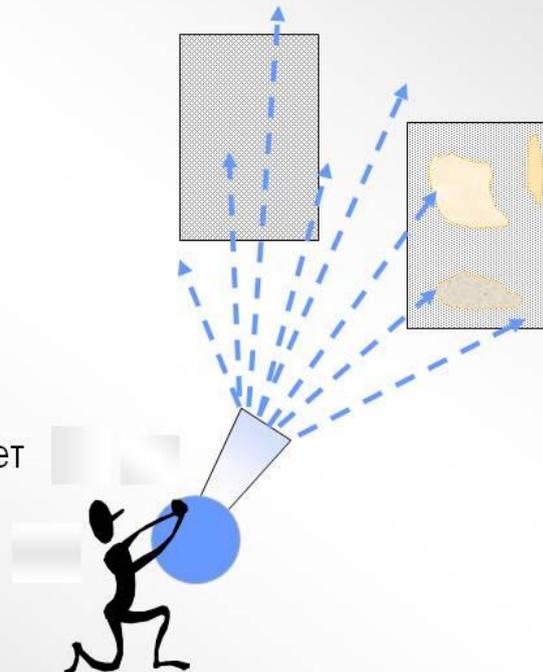
Метод окунания в чистую воду

- При **окунании в чистую воду** очищенная поверхность пластин вследствие адгезии способна удерживать сплошную пленку воды (*гидрофильная* поверхность). Жировые загрязнения делают поверхность пластин *гидрофобной* и нарушают целостность пленки, что обычно наблюдают визуально после стекания воды с поверхности извлеченной пластины.
- Вариант – **введение пигмента** в раствор. Тогда грязные и чистые участки окрашены по-разному.



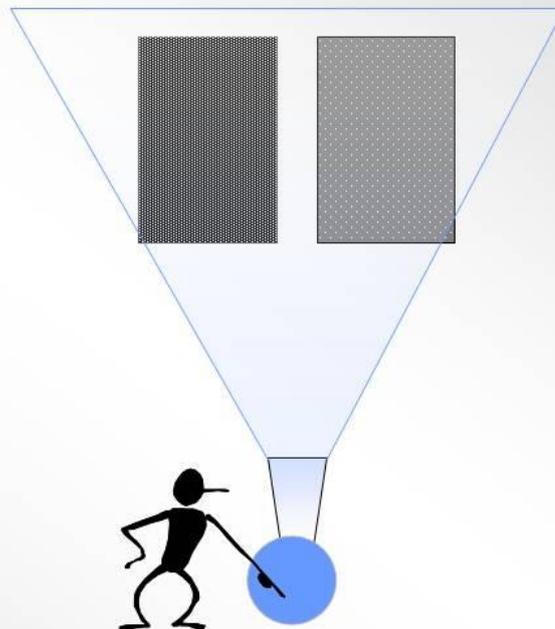
Метод распыления чистой воды на сухую поверхность очищенной пластины

- Чистую поверхность вода сразу же покрывает сплошным слоем, а на грязной удерживается в виде отдельных пятен. Метод распыления в несколько раз чувствительнее метода окунания, так как позволяет обнаружить загрязнения малых размеров.



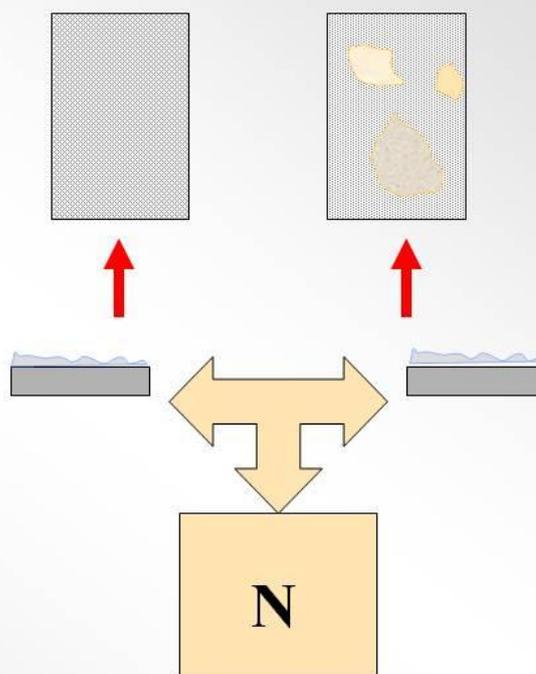
Метод запотевания

Поверхность пластины обдувается увлажненным воздухом. Влага, конденсируемая на поверхности, образует "фигуры запотевания". При наличии загрязнений поверхность покрыта мелкими каплями воды ("серая фигура запотевания"), при хорошем качестве ее отмывки - сплошной пленкой воды ("черная фигура запотевания").



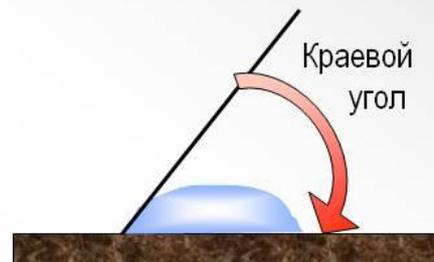
Метод конденсации

- Пластины охлаждают жидким азотом до температуры ниже точки росы. Смачивание поверхности конденсатом наблюдается после таяния инея.



Метод измерения угла смачивания

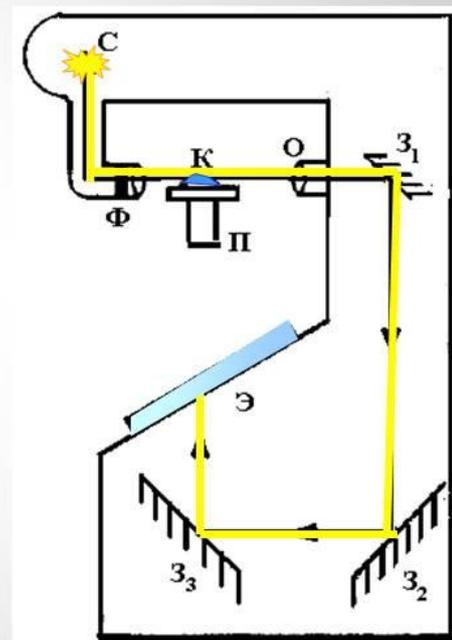
Угол смачивания очищенной поверхности каплей воды определяют теневым методом на установке УКУС-1, на экране которой проецируется изображение капли и поверхности. На гидрофильной поверхности капля растекается, и угол смачивания не превышает $1-3^\circ$, на гидрофобной - остается в виде шарика, причем угол смачивания близок к 90° . При промежуточном состоянии поверхности капля растекается частично.



Измерение краевого угла смачивания

Измерение краевых углов смачивания методом проектирования капли на экран.

Капля, нанесенная на исследуемую поверхность, освещается лампой С, расположенной в верхней части прибора, и проектируется объективом О на матовое стекло экрана Э. Лучи света проходят через тепловой фильтр Ф и отражаются от зеркал $З_1$, $З_2$ и $З_3$, помещенных в корпусе прибора. Применяя сменные объективы (с различным фокусным расстоянием), можно изменять величину изображения капли на экране. На планшете экрана укреплено приспособление для измерения краевых углов смачивания.



В случае окуляра, снабженного линейной шкалой, краевые углы можно рассчитать с помощью линейных параметров капли. Для этого с помощью шкалы определяют диаметр основания капли **d** и ее высоту **h** и по формуле рассчитывают значение **cos** :

$$\cos \Theta = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2}$$

$$\Theta = \arccos \left[\frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2} \right]$$

При **d/2 < h** можно использовать более простое выражение:

$$\cos = (d/2h) - 1.$$



ИНДИКАТОР ИЧП-1 ДЛЯ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ ЧИСТОТЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ

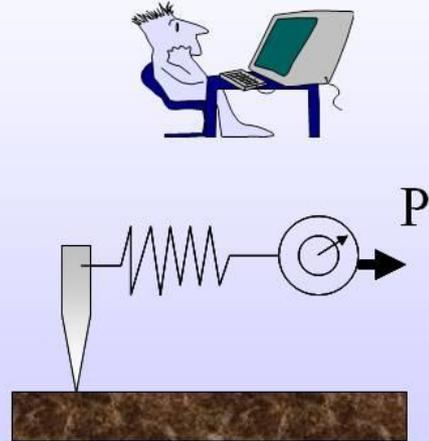
- Используемая жидкость - дистиллированная вода.
- Время измерения в режиме индикатора - не более 30 с.

Процент масла	0,00	0,005	0,01	0,1	0,5
Краевой угол	61	63	66	74	78

Пример зависимости краевого угла от толщины масляной пленки

Трибометрические методы

- Измеряют усилия P , необходимые для перемещения металлической иглы специальной установки по поверхности пластины.
- Разновидностью этого метода является трение образцов друг об друга – наличие загрязнений изменяет коэффициент трения.



Фотометрические методы контроля

- Используется явление флуоресценции некоторых веществ под действием ультрафиолетового облучения. Такими веществами являются масла, ПАВ.



- Для обнаружения других загрязнений в состав технологических сред вводят люминесцентные добавки (измерительный веполь).

Светящиеся загрязнения определяют визуально, фотографированием, с помощью фотоэлементов

Приборы экспресс-контроля чистоты поверхности



Люминометр
«Бертольд»



Люминометр
«Бертольд Джуниор»



1



2

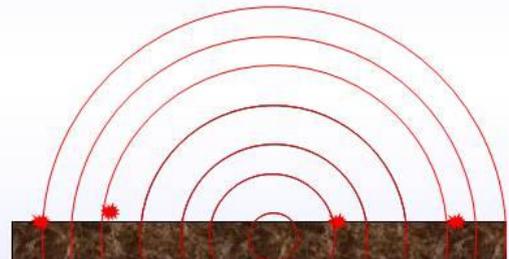


3

- 1- на исследуемую поверхность распыляют экстрагент, затем протирают ее чистым тампоном;
- 2 – переносят тампон в детекторную пробирку, в которой начинается биолюминесцентная реакция;
- 3 – измеряют интенсивность люминесценции.

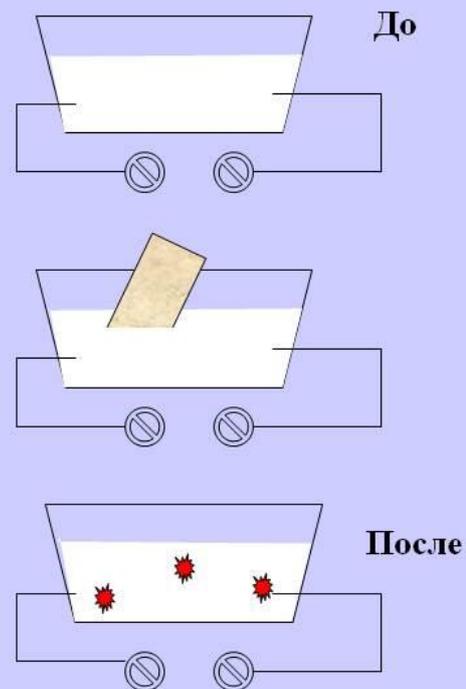
Метод радиоактивных изотопов

- Применяют в научных исследованиях процессов очистки.
- Метод радиоактивных изотопов обладает наибольшей чувствительностью.
- Изотопы искусственно вводят в состав загрязнений. После очистки поверхность контролируют с помощью счетчика Гейгера



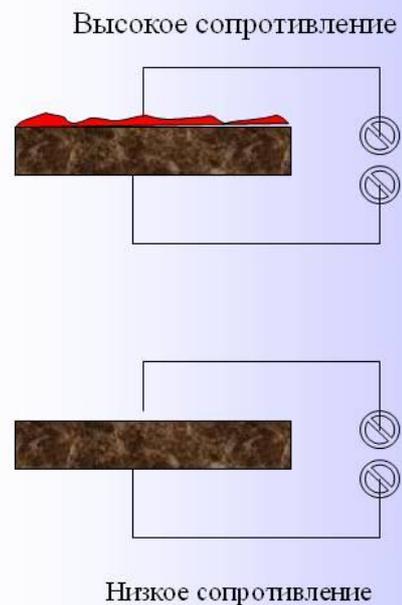
Кондуктометрические

Методы основаны на удалении с поверхности загрязнений растворителями или стравливании их вместе с тонким поверхностным слоем. Измеряют удельное сопротивление раствора или травителя до и после погружения в него контролируемой детали.



По контактному электрическому сопротивлению

- Обнаружить остатки продуктов коррозии можно измерением контактного электрического сопротивления. Для очищенной поверхности оно может составить 0,014 Ом, в то время, как коррозионная пленка повышает переходное сопротивление до 2000 Ом.
- Аналогичным является метод измерения контактной термо-ЭДС поверхности.



Прибор «Поверхность – контроль чистоты поверхности»

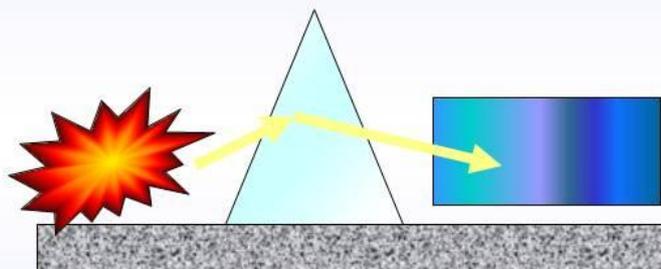
Прибор позволяет оценивать степень очистки от оксидов в диапазоне толщин 5,0-300 А и адсорбированных загрязнений поверхности стехиометрического состава, состоящей из металла, углеродсодержащих соединений и кислорода.

Действие прибора основано на измерении величины поверхностного потенциала исследуемого образца.



Спектральный анализ сухого остатка

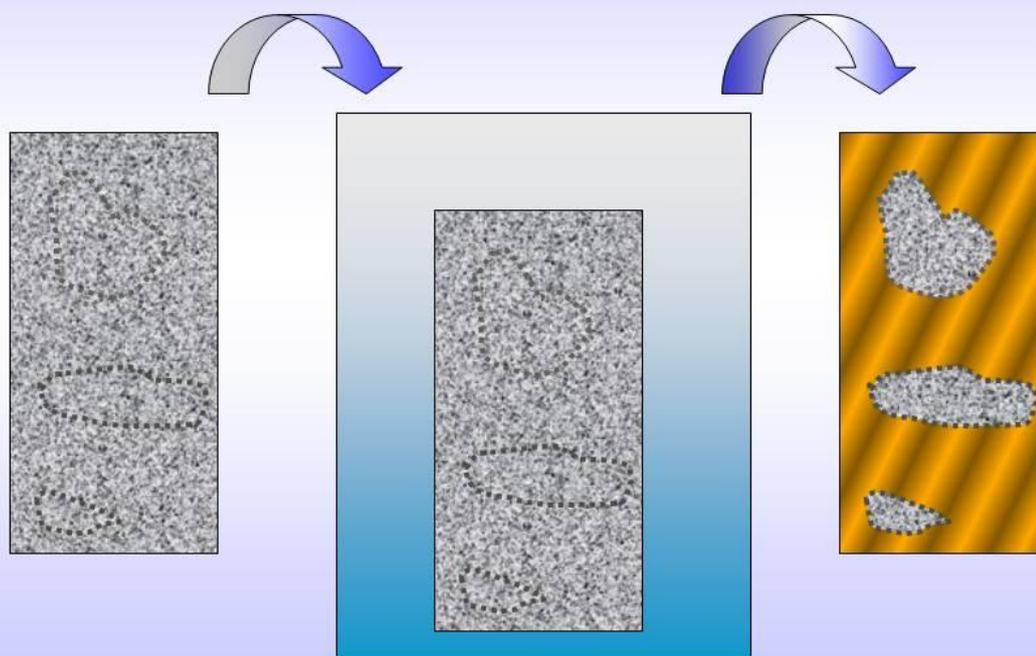
Возможно проведение спектрального анализа сухого остатка после выпаривания раствора



Методы контроля качества очистки, связанные с необратимым изменением проверяемых изделий (восстановления)

- 1. Коррозионный метод, основанный на химической реакции очищенных участков стальной поверхности с раствором железосинеродистого калия и хлористого аммония. Чистые участки окрашиваются, загрязненные не изменяются.
- 2. Метод восстановления более благородных металлов из растворов их солей при контакте ионов соли с чистыми участками поверхности металла (например, при погружении стальных, чугунных или алюминиевых деталей в 3% раствор CuSO_4 на чистых поверхностях осаждается медь).

Коррозионный метод



Сравнительные характеристики чувствительности различных методов контроля качества очистки поверхности весьма относительны. Можно привести значения средней чувствительности (в г/см²) различных методов испытаний.

Наименование метода контроля	Количественная характеристика чувствительности
Смачивание водой (напыление чистой воды)	$(1-3) \cdot 10^{-7}$
Распыление воды с пигментом	$8 \cdot 10^{-8}$
Метод флуоресценции	$(1-3) \cdot 10^{-5}$
Метод радиоактивных изотопов	$10^{-8} - 10^{-9}$
Коррозионный метод	$6 \cdot 10^{-5}$
Метод восстановления металлов	$9 \cdot 10^{-6}$

Эксплуатационные методы контроля очистки

Существуют методы, оценивающие качество очистки по силе сцепления специально нанесенного покрытия с очищенной поверхностью.

Наличие загрязнений на поверхности полупроводниковых приборов может понизить пробивное напряжение р-п переходов, создать обедненные или инверсионные каналы.

При некачественной очистке поверхностей под пайку снижается усилие разрыва паяных соединений и увеличивается переходное сопротивление "контактная площадка-проводник".

Методы жидкостной очистки полупроводниковых пластин.

Вид загрязнений	Метод очистки	Особенности
Неорганические (абразив, пыль)	Гидромеханическая очистка деионизованной водой (ГМО)	Высокие эффективность и производительность, но возможность загрязнений и механических повреждений поверхности пластин щетками
Органические (жировые пленки)	Обработка в жидких органических растворителях с подогревом (физическое обезжиривание)	Высокая стоимость и большой расход растворителей, токсичность и пожароопасность
	Интенсификация ультразвуком	Высокая эффективность, но возможность трещин в хрупких материалах и тонких пластинах
	Обработка в парах растворителей	Высокая эффективность, принцип "бесконечного разбавления", большой расход
	Обработка в перекисно-аммиачных растворах ($H_2O_2 + NH_4OH$)	Отсутствие десорбции жиров, возможность одновременного удаления неорганических загрязнений, меньшая токсичность, стоимость и трудоемкость процессов по сравнению с растворителями и кислотами
Химические (ионные, атомные)	Обработка в смеси кислот с сильными окислителями ($K_2Cr_2O_7 + HNO_3 + H_2O_2 + HCl + H_2O_2 + H_2SO_4$). Применение поверхностно-активных веществ и комплексообразователей	Токсичность, опасность при попадании на кожу и в глаза; проблемы утилизации. Высокое качество очистки, отсутствие десорбции, меньшая по сравнению с другими методами стоимость и токсичность

Ультразвуковые методы поверхностной обработки деталей



Ультразвук-техническое поле

Ультразвук - упругие волны высокой частоты. Технологическим ультразвуковым диапазоном считают полосу частот от 20 000 до 44 000 герц. Ультразвук распространяется в жидких, твердых и газообразных средах.

Ультразвуковая очистка поверхностей деталей основана на явлении **кавитации**, возникающей в жидкой среде при возбуждении в ней упругих колебаний ультразвуковых частот.

Свойства ультразвука

- УЗ сильно поглощается газами и слабо жидкостями
- УЗ-волны ускоряют протекание процессов диффузии
- УЗ оказывает существенное влияние на растворимость вещества и в целом на ход химических реакций

Технологии, использующие форсирование с помощью УЗ

- прецизионная очистка и обезжиривание
- дегазация расплавов и модифицирование структуры отливок
- интенсификация гальванических и химических процессов
- приготовление эмульсий и суспензий
- ультразвуковая пропитка
- ультразвуковое экстрагирование
- сварка полимеров и металлов
- прошивка отверстий и размерная обработка хрупких материалов

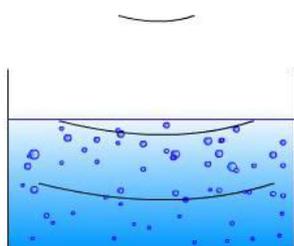
Физические эффекты, возникающие в УЗ полях

- Звуковое давление
- Кавитация
- Акустическое течение
- Звукокапиллярный эффект
- Радиационное давление

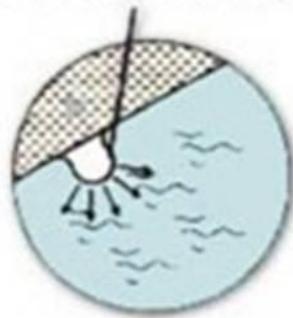
Из вышеперечисленных наибольшее влияние на процесс ультразвуковой очистки оказывает **ультразвуковая кавитация**. Микроударное воздействие захлопывающихся пузырьков способствует разрушению окалины и загрязнений, обладающих высокой адгезией к поверхности, а пульсирующие пузырьки проникают под пленку загрязнений (окалины), отслаивая ее и ускоряя процесс очистки.

Акустическая кавитация

Кавитацией называется явление образования в жидкости полостей заполненных газом, паром или их смесью (кавитационные пузырьки или каверны). Кавитационные пузырьки образуются в тех местах, где давление в жидкости становится ниже критического значения $P_{кр}$ (в реальной жидкости $P_{кр}$ приблизительно равно давлению насыщенного пара этой жидкости при данной температуре).



Пониженное давление
(возникновение кавитационных пузырьков)



• Кавитационные пузырьки возникают во время полупериода разрежения на так называемых кавитационных зародышах, которыми чаще всего являются газовые включения, содержащиеся в жидкости и на колеблющейся поверхности акустического излучателя.

Избыточное давление
(схлопывание кавитационных пузырьков)



Кавитационный пузырьёк в
момент взрыва



- Пузырьки захлопываются во время полупериодов сжатия, создавая кратковременные (длительностью $\sim 10^{-6}$ с) импульсы давления (до тысяч Па и выше), способные разрушить даже весьма прочные материалы.
- Под интенсивностью ультразвуковых колебаний на практике принимают мощность, приходящуюся на единицу площади излучателя:
- 1,5-3 Вт/см² - водные растворы,
- 0,5-1 Вт/см² - органические растворы.

Ультразвуковая отмывка



Акустическая кавитация

$$v_i = \frac{R_0^2}{10\eta(P_0 + 4\sigma/3R_0)} P_a \frac{\partial P_a}{\partial x_i}$$

- v - Скорость поступательных (трансляционных) движений пузырьков
- R_0 - радиус пузырьков
- P_0 - гидростатическое давление
- P_a - звуковое давление
- η - коэффициент кинематической вязкости жидкости
- σ - коэффициент поверхностного натяжения
- x_i - пространственная координата ($i=1,2,3\dots$)

Акустическая кавитация

Количественно момент возникновения кавитации и степень ее развития характеризуют *числом кавитации*:

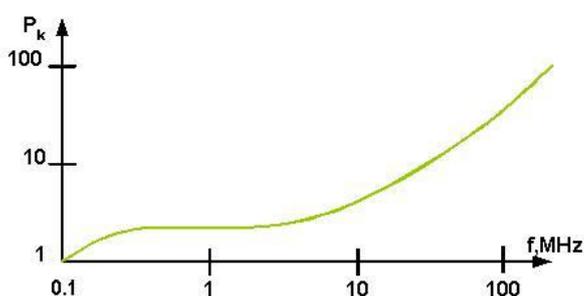
$$\chi = (P_0 - P_s) / P_a,$$

где P_s - давление насыщенного пара;

P_a - амплитуда звукового давления;

P_0 - гидростатическое давление, т.е. амплитудой понижения давления в жидкости.

Количественно момент возникновения кавитации и степень ее развития характеризуют числом кавитации: $C = (P_0 - P_s) / P_a$,



где P_s - давление насыщенного пара;

P_a - амплитуда звукового давления;

P_0 - гидростатическое давление, т.е. амплитудой понижения давления в жидкости.

Момент возникновения кавитации характеризуется критическим числом C_k , которому соответствует критическое значение звукового давления P_k ;

Схема всасывания загрязнений из микротрещин поверхности в растущий газовый пузырек

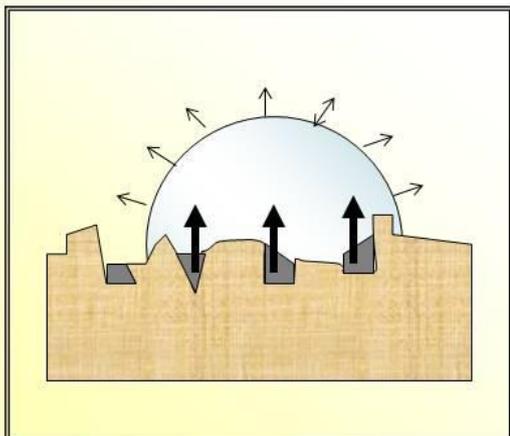
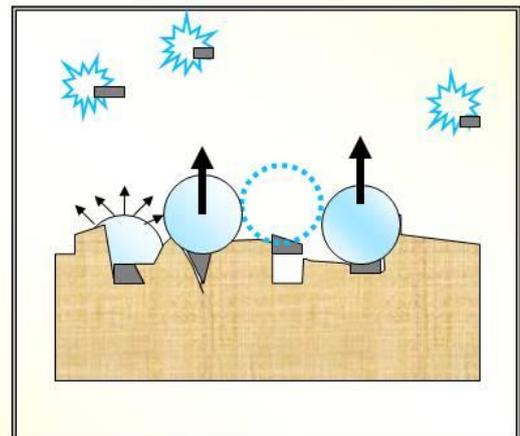


Схема удаления загрязнений.

Захлопывание пузырька сопровождается образованием мощной ударной волны (**кавитацией**). Обычно кавитация возникает на поверхности детали. Ударная волна измельчает загрязнения и перемещает их в моющий раствор



Влияние давления на процесс очистки

- С повышением звукового давления до оптимальной величины возрастает число газовых пузырьков жидкости, соответственно увеличивается объем кавитационной области. В ультразвуковых установках для очистки звуковое давление на границе "излучатель-жидкость" лежит в пределах 0,2 - 0,14 МПа.
- Кавитационное разрушение достигает максимума тогда, когда время захлопывания пузырьков равно полупериоду колебаний.
- На образование и рост кавитационных пузырьков влияют вязкость жидкости, частота колебаний, статическое давление и температура.
- Кавитационный пузырек может образоваться, если его радиус меньше некоторого критического радиуса, соответствующего определенному гидростатическому давлению.

Влияние частоты на процесс очистки

- Если частота колебаний низкая, то образуются более крупные пузырьки с малой амплитудой пульсации. Часть из них просто всплывает на поверхность жидкости. Ультразвук низкой частоты хуже распространяется из-за поглощения, поэтому качественный процесс очистки идет в области, близкой к источнику. При низкой частоте недостаточно хорошо очищаются микротрещины, размеры которых меньше длины волны ультразвука.

Влияние частоты на процесс очистки

- Повышение частоты колебаний приводит к уменьшению размеров газовых пузырьков и следовательно, к уменьшению интенсивности ударных волн при одной и той же мощности установки. Для запуска кавитационного процесса с увеличенной частотой требуется большая интенсивность колебаний. Рост частоты ультразвуковой установки очистки приводит обычно к понижению КПД установки. Тем не менее, повышение частоты ультразвука имеет ряд положительных сторон:

Влияние частоты на процесс очистки

- Плотность ультразвуковой энергии увеличивается пропорционально квадрату частоты, что позволяет вводить в раствор большие интенсивности или при постоянной интенсивности уменьшать амплитуду колебаний;
- С увеличением частоты увеличивается величина поглощаемой энергии ультразвука.
- Вследствие поглощения энергии более высокой плотности частицы масел, жиров, флюсов и т.п. загрязнений поверхности детали нагреваясь, становятся более жидкотекучими и легко растворяются в очищающей жидкости. Вода (как основа моющего раствора) при этом не нагревается;

Влияние частоты на процесс очистки

- С увеличением частоты уменьшается длина волны, что способствует более тщательной очистке мелких отверстий;
- При колебаниях ультразвука достаточно высокой частоты (40 кГц) ультразвуковая волна распространяется с меньшим поглощением и действует эффективно даже на большом расстоянии от источника;
- Значительно уменьшаются габариты и масса ультразвуковых генераторов и преобразователей;
- Уменьшается опасность эрозионного разрушения поверхности очищаемой

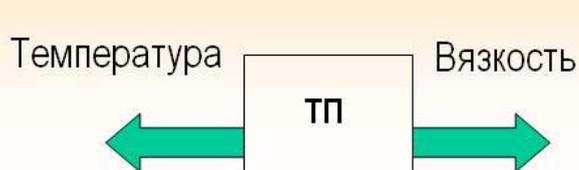
Влияние вязкости моющей среды

- **Вязкость жидкости** при ультразвуковой очистке влияет на потери энергии и ударное давление. Увеличение вязкости жидкости повышает потери на вязкое трение, однако время захлопывания пузырька при этом сокращается, следовательно, увеличивается сила ударной волны (техническое противоречие).

Влияние температуры на процесс очистки

- **Температура** оказывает неоднозначное влияние на процесс ультразвуковой очистки. Повышение температуры активизирует моющую среду, повышает ее растворяющую способность. Но при этом уменьшается вязкость раствора и увеличивается давление парогазовой смеси, что значительно снижает устойчивость кавитационного процесса.

Влияние температуры на процесс очистки



Здесь мы опять сталкиваемся с ситуацией *технического противоречия*.

Рекомендуемые температуры:

- Щелочные растворы 40-60°C,
- Трихлорэтан 38-40°C,
- Водные эмульсии 21- 37°C.

Среды ультразвуковой очистки

Очистку проводят:

- в водных моющих растворителях,
- эмульсиях,
- кислых растворах. При использовании
- щелочных растворах

Можно значительно уменьшить температуру и концентрацию щелочных компонентов, а качество очистки останется высоким. При этом уменьшается травящее воздействие на деталь. В состав щелочных растворов входят чаще всего каустическая сода (NaOH), кальцинированная сода (Na₂CO₃), тринатрийфосфат (Na₃PO₄·12H₂O), жидкое стекло (Na₂O·SiO₂), анионоактивные и неионогенные ПАВ (сульфанол, тинол).

Состав растворов (массовые доли) и режимы ультразвукового травления

Материал детали	HCl	NaCl	HNO ₃	HF	H ₂ SO ₄	Cr ₂ O ₃	Уротропин	Температура, °C	Длительность, мин
Конструкционные стали (Ст 3, 45)	5÷6	4÷5	—	—	—	—	0,8÷1	25÷35	3
Цементируемые стали (16ХГТ)	21÷22	—	—	—	—	—	—	40÷45	8
Хромистые стали (2Х13, 4Х13 и др.)	—	—	4,5÷5	—	—	—	—	40÷45	6
Электротехнические стали	—	—	—	—	21÷23	—	—	80÷90	3
Нержав. стали	—	—	8÷9	1,8 ÷ 2,1	—	—	—	40÷50	10
Медные сплавы (Л90, ЛА85, Л68 и др.)	—	—	—	—	10÷30	3÷6	—	20÷30	3
Углеродистые стали	45	—	—	—	—	—	—	35÷40	4

Способы управления процессом ультразвуковой очистки

Изменение давления жидкости



Два режима: 1) создание вакуума; 2) наложение избыточного давления.

При вакууммировании жидкости облегчается образование кавитации.

Избыточное давление повышает эрозионное разрушение, сдвигает максимум кавитационной эрозии в зону больших звуковых давлений, влияет на характер акустических течений.

Способы управления процессом ультразвуковой очистки

**Наложение
электрического
или магнитного
полей на
моющую среду**

При электрохимической ультразвуковой очистке кавитационная область может быть локализована непосредственно у обрабатываемой детали; пузырьки выделяющихся на электродах газов способствуют разрушению пленок загрязнений; уменьшается смачиваемость маслом поляризованной поверхности детали.



Наложение на кавитационную область магнитного поля вызывает движение газовых пузырьков, имеющих отрицательный поверхностный заряд, что увеличивает кавитационную эрозию деталей

Способы управления процессом ультразвуковой очистки

**Введение
абразивных частиц
в моющий раствор**

**Твердые частицы абразива
участвуют в механическом
отделении загрязнений и
стимулируют образование
кавитационных пузырьков,
так как нарушают
сплошность жидкости.**



Прецизионная очистка и обезжиривание



Ультразвуковая очистка
Каскадная промывка
Промежуточная промывка
Сушка

В серийном производстве находят применение специализированные промывочные комплексы. Комплекс состоит из узлов, монтируемых по модульному принципу, использование которого обеспечивает широкий круг технологических возможностей под конкретные условия заказчика.

Прецизионная очистка и обезжиривание



Система очистки проточного
типа

Ультразвуковая очистка
Промывка водой
Сушка теплым воздухом

Узлы объединяются в механизированную или автоматическую линию очистки поверхности изделий после операций изготовления. Комплекс в общем случае состоит из ультразвуковой ванны для очистки, ополаскивающей ванны для финишной промывки, камеры сушки очищенных изделий, транспортного манипулятора, системы автоматического контроля и управления.

Ванна ультразвуковой очистки для гальванической установки



Разогрев: электрически, посредством пара теплофикационного отбора или горячей воды

- Двусторонняя обработка изделия ультразвуком
- Промывание поверхностей
- Отстойный резервуар для продления срока службы средств очистки
- Опционально: движение товаров для улучшения действия очистки
- Опционально: отсасывание по краю для сокращения загазованности

Прецизионная очистка и обезжиривание

К основным параметрам ультразвуковой очистки относятся выбор растворов и температурный режим обработки.

- Для водных растворов технических моющих средств (ТМС) оптимальной является температура $40 \div 60^{\circ}\text{C}$.
- При более низкой температуре снижается химическая активность раствора, а при более высокой – повышается упругость пара внутри кавитационной полости, что приводит к снижению интенсивности кавитационного воздействия (ТП)

БУФО



Эта аббревиатура расшифровывается как **безабразивная ультразвуковая финишная обработка поверхности металлов**. Разработан метод в северо-западном центре ультразвуковых технологий, и аналогов ему в мире до сих пор не существует. Из самого названия понятно, что этот способ доводки поверхностей не требует применения абразивов – вместо них используется ультразвук. Точнее, на обрабатываемую поверхность воздействует сила удара излучателя УЗ, при помощи которой сглаживаются вершины микронеровностей.

БУФО



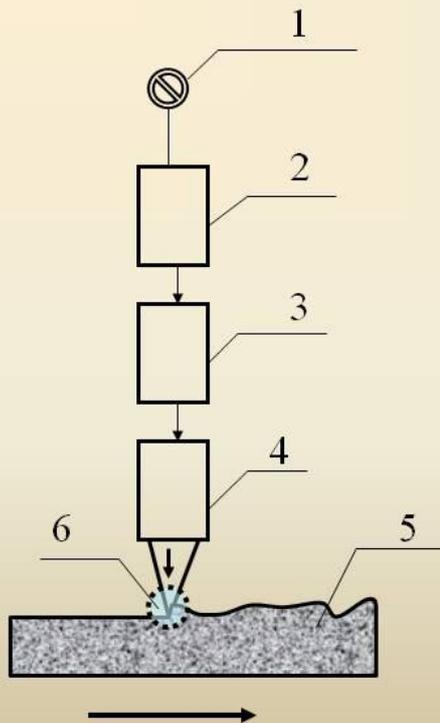
Метод БУФО не заменяет шлифовку, изменение размеров происходит в пределах нескольких микрон. Если говорить о незакаленной стали, то после одного прохода излучателем шероховатость уменьшается с 6,3 до 0,1 мкм, то есть с четвертого класса точности сразу получается десятый. Для закаленных же сталей шероховатость снижается с 0,4 до 0,025 мкм – с 8 до 12 класса точности.

БУФО



Кроме того, при использовании этого метода происходит упрочнение поверхности, повышается усталостная прочность детали, чего нельзя добиться при шлифовании. На данный момент разработано 6 типоразмеров комплектов БУФО, которые могут быть установлены на любые виды станков, предназначенных для металлообработки – токарные, строгальные, фрезерные и др. Метод БУФО позволяет обрабатывать поверхности различной формы: цилиндрические – наружные и внутренние, торцевые, шаровые, разнообразные выступы, прямоугольные и радиусные канавки. Работать можно практически со всеми видами стали, с алюминием, медью, латунью, бронзой и другими цветными металлами.

Схема узлов технологического оборудования для БУФО



1. Источник питания
2. Преобразователь частоты электрического тока
3. Система управления
4. Акустическая система
5. Обрабатываемая деталь
6. Зона обработки поверхности металла

Устройство БУФО



БУФО состоит из источника питания — ультразвукового генератора (см. рис.), акустической головки ГА с приводом давления и соединительных шлангов для присоединения генератора к ультразвуковой головке и обеспечивающих подачу электрической энергии от сети к генератору; для охлаждения акустической системы применяется водопроводная вода, СОЖ.

Достоинства БУФО

- БУФО деформирует поверхность, сглаживает вершины микронеровностей и упрочняет поверхностный слой. За один финишный проход излучателя ультразвука при исходной поверхности $Ra=6,3$ мкм Вы получаете поверхность с $Ra=0,1$ мкм (10 класс).
- БУФО обрабатываются сталь (большинство известных марок), алюминий, медь и другие цветные металлы.
- БУФО позволяет обрабатывать различные конструктивные формы поверхностей: цилиндрические, плоские, наружные и внутренние, торцевые, конические, шаровые поверхности металлов; различные выступы и впадины; прямоугольные и радиусные канавки.
- Комплект БУФО устанавливается на любые токарные, строгальные, плоскошлифовальные и другие станки, предназначенные для металлообработки.

УЗ технологический аппарат «Волна»



- Ультразвуковой технологический аппарат "Волна" предназначен для интенсификации различных технологических процессов за счет ультразвуковой обработки жидких и жидкодисперсных сред (экстракция, диспергирование, эмульгирование, растворение, очистка и т.п.). Аппарат может быть применен в условиях малых и средних производств, фармацевтических фирм, станций технического обслуживания автомобилей.

УЗ технологический аппарат «Волна»

- В генераторе электрических колебаний ультразвуковой частоты применены новые схемотехнические решения и современная элементная база, что обеспечило повышение эффективности ультразвукового воздействия на различные технологические среды и позволило повысить надежность ультразвукового технологического аппарата.
- На лицевой панели расположены органы управления и цифровой индикатор режимов работы. В генераторе электрических колебаний предусмотрены система автоматического поиска и удержания резонансной частоты и таймер (включение, установка интервалов воздействия, автоматическое выключение).
- Ультразвуковая колебательная система выполнена из коррозионноустойчивых материалов и имеет сменный рабочий инструмент (сменная излучающая поверхность). Применение новых технических и конструктивных решений колебательной системы и инструмента обеспечивает увеличение амплитуды ультразвуковых колебаний и повышение эффективности ультразвукового воздействия на технологические среды.

Достоинства УЗ обработки

- **Получение 10-12 класса шероховатости**
- **Не применяются абразивные материалы, следовательно процесс является экологически чистым.**
- **При обработке деталей после шлифовки и резки обеспечивается проникновение моющей жидкости в глубокие поры, трещины, углубления, которые при обычных методах остаются неочищенными.**

1.5 Лекция 05

Продолжение темы «Гальваностегия»

Травление материалов в жидких средах

Лекция № 5 от 12.03.05

Травление – это процесс разрушения материала поверхности детали травителем

- **Жидкостное травление деталей можно осуществлять химическим и электрохимическим способом**
- **Участки поверхности детали, не подлежащие травлению, защищаются резистом (специальным покрытием)**

Процесс травления состоит из пяти этапов:

- 1) диффузии реагентов к поверхности полупроводникового материала;
- 2) адсорбции их поверхностью;
- 3) химического или электрохимического взаимодействия реагента с поверхностью;
- 4) десорбции продуктов реакции
- 5) диффузии их от поверхности.

Скорость травления определяется скоростью самого медленного этапа.

Травители, в которых самыми медленными этапами являются диффузионные, называются **полирующими**. Эти травители сглаживают шероховатости и выравнивают микрорельеф. Скорость травления существенно зависит от вязкости и перемешивания травителя и незначительно от температуры.

Травители, в которых самыми медленными являются поверхностные реакции, называются **избирательными**. Скорость травления в них зависит от температуры, структуры и кристаллографической ориентации поверхности и не зависит от вязкости и перемешивания травителя.

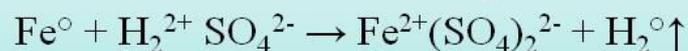
Избирательные травители с неодинаковой скоростью травления в различных кристаллографических направлениях называют **анизотропными**, а с большой скоростью травления в области структурных дефектов — **селективными**.

Химическое травление поверхности:



Химическое травление поверхности

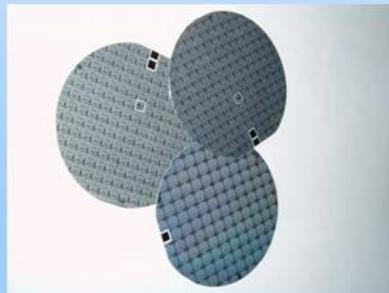
Химическое травление металлов и полупроводников является окислительно-восстановительным процессом. Этот процесс определяется электрохимическим рядом металлов. Металл, расположенный левее водорода, может растворяться в кислотах, т.е. восстанавливать водород:



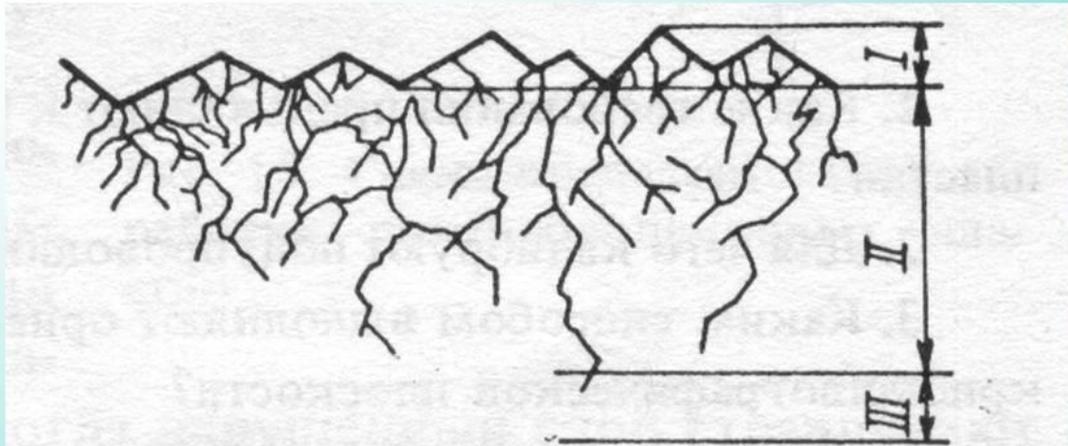
Металлы, не восстанавливающие водород, предварительно должны быть окислены. В качестве окислителей используют кислород, галогены, ионы металлов, ионы водорода H^+ , сложные анионы $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{NO}_3]^-$, перекись водорода H_2O_2 . При повышении T травителем может быть даже вода H_2O .

Химическое травление полупроводников

Химическое травление полупроводниковых пластин основано на процессах окисления их поверхности и растворения образовавшихся оксидов. Поэтому травильные смеси обычно состоят из окислителя, комплексообразователя (для образования растворимых соединений с оксидом), растворителя, ускорителя или замедлителя реакций окисления и растворения оксида и специальных добавок (например, обеспечивающих избирательное действие травителя).



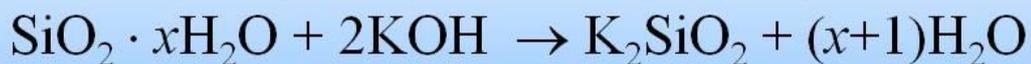
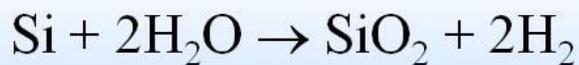
Структура нарушенного слоя после резки:



- I – зона рельефа,
- II – зона трещин и дислокационных скоплений,
- III – упруго-деформированная зона.

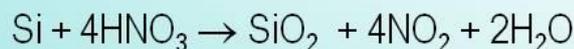
Химическое травление поверхности

Полирующим травлением удаляют нарушенный слой полупроводника после грубой обработки (резки, шлифовки, скругления края), а также очищают их от загрязнений (глубокое травление) в водном 20-30%-ном растворе КОН или NaOH при 95-125°C. Травление кремния в щелочном травителе состоит из реакций его окисления до диоксида, гидратации и взаимодействия его со щелочью с образованием растворимых силикатов:

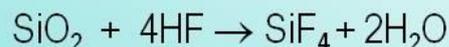


Химическое травление поверхности

В ряде случаев полирующее травление, используемое для уменьшения остаточных нарушений на рабочей поверхности окончательно обработанных пластин, выполняют в смеси кислот HF, HNO₃, CH₃COOH, при этом окислителем является азотная кислота:

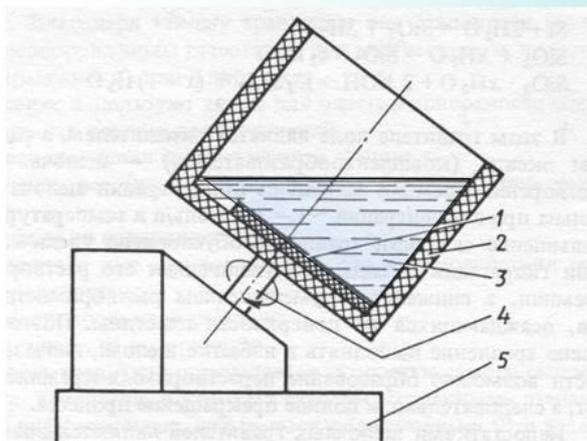


Фтористоводородная кислота служит комплексообразователем, который переводит диоксид кремния в тетрафторид кремния:



Уксусная кислота является разбавителем и ингибитором (замедлителем реакции).

Химико-динамическая полировка ПП



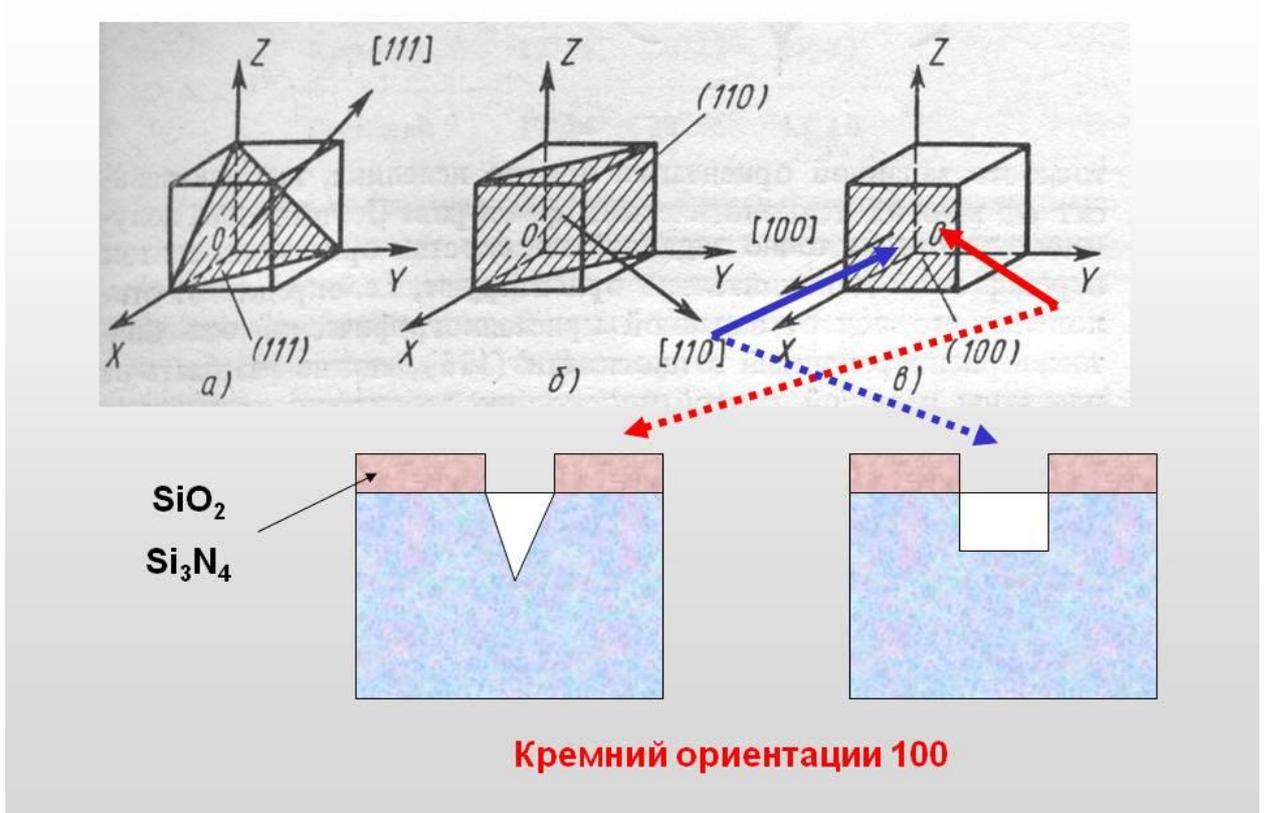
При травлении поверхность пластины 1, помещенной во вращающийся стакан 2 специальной установки, оmyвается ламинарным потоком травителя 3, что обеспечивает хороший доступ его к поверхности и отвод от нее продуктов химических реакций. Этот вид обработки называют **химико-динамической полировкой (ХДП)**.

Анизотропное травление полупроводников

Анизотропным травлением получают микрорельеф (углубления различных конфигураций, мезаобласти) на поверхности полупроводниковых пластин, дифракционные решетки, разделительные канавки для диэлектрической изоляции и др.

Обычно это травление является локальным, т.е. выполняется через окна и дорожки в маскирующих пленках SiO_2 , Si_3N_4 , поэтому его скорость, форма углубления и боковое подтравливание зависят от кристаллографического направления их сторон.

Схемы ориентаций направлений среза



Анизотропное травление кремния производят в водном растворе KOH с концентрацией 300-350 г/л. При добавлении в щелочной травитель пропилового или изопропилового спирта температура травления снижается до 70-80 °С.

Для арсенида галлия используют кислые или щелочные растворы перекиси водорода и безводные растворы брома в диметилформамиде или метиловом спирте.

Селективное травление

- **Селективное травление** применяют для выявления на поверхности пластин:
- дислокаций,
- дефектов упаковки,
- точечных дефектов,
- линий скольжения,
- микроцарапин и микровыколов.

Для повышения избирательности действия в состав травителя вводят поверхностно-активные вещества, которые увеличивают разность между скоростями травления дефектного и бездефектных участков.

Селективное травление

В качестве травителя для пластин кремния ориентации (111) используют смесь из 250 г хромового ангидрида CrO_3 , 500 мл воды и 500 мл фтористоводородной кислоты HF, а ориентации (100) - бихроматный травитель, состоящий из 22 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 500 мл H_2O и 1000 мл HF. Для селективного травления пластин арсенида галлия ориентации (111) применяют травитель, состоящий из 2 ч. H_2O , 1 ч. CrO_3 и 1 ч. HF с небольшой добавкой азотнокислого серебра AgNO_3 , а ориентации (100) - расплав KOH при 300-350 °С. Для четкого выявления дефектов на протравленной поверхности время травления должно быть 1-2 мин.

Скорость процесса травления

$$\omega = K \cdot c \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

K – константа скорости

c – концентрация молекул травителя;

E – энергия активации процесса травления

k – постоянная Больцмана

T – абсолютная температура, К.

- В этом случае скорость травления определяется в основном, энергией активации E . Поверхность меди и других металлов имеет нарушения и неоднородности структуры, как и полупроводники, поэтому процесс травления пойдет по типу селективного. В печатных платах это может привести к растравливанию меди, что недопустимо. Поэтому процесс переводят в полирующее травления, для чего искусственно затрудняют отвод продуктов реакции и подход ионов травителя.

Тогда скорость травления становится:

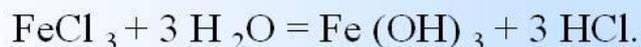
$$\omega_{\text{диф.}} = K \cdot (c - c_1) \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

c_1 – концентрация молекул травителя у поверхности детали

Скорость травления в этом случае ограничивается скоростью диффузии молекул травителя через разделительный слой, и избирательного растравливания материала не происходит. Так обеспечивается процесс химического полирования меди и других металлов.

Травильные растворы на основе хлорного железа

- Растворы хлорного железа находят широкое применение в качестве травильных растворов для меди, медных сплавов, кобальта и стали, в печатных схемах, фотогравировке и полировке металлов.
- *Если печатные платы имеют защитное покрытие сплавом олово-свинец, то хлорное железо применять нельзя, так как оно разрушает покрытие.*
- Травильный раствор на основе хлорного железа представляет собой водный раствор хлорного железа с концентрацией 400 ÷ 500 г/л. Температура травления $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. В травильном растворе в результате реакции гидролиза образуется свободная соляная кислота:



Для предотвращения образования нерастворимых осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в травильный раствор обычно добавляют до 5% соляной кислоты. Добавляют также вещества, способствующие смачиванию и исключаящие вспенивание травителя.

Химия процесса травления

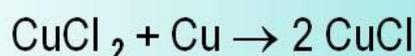
На поверхности меди, соприкасающейся с трехвалентным железом, ион Fe^{3+} окисляет медь до хлористой меди с образованием зеленого хлористого железа:



В массе раствора хлористая медь ($CuCl$) далее окисляется до хлорной меди ($CuCl_2$):

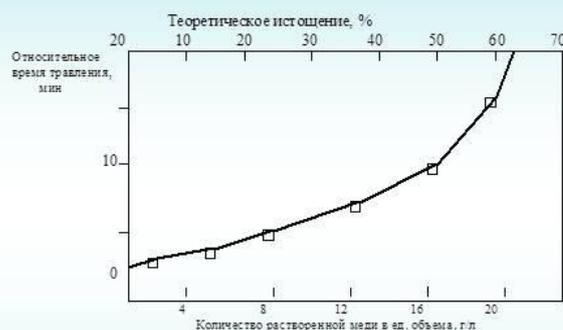


Поскольку в травильном растворе образуется хлорная медь, динамическое равновесие реакции нарушается:



Химия процесса травления

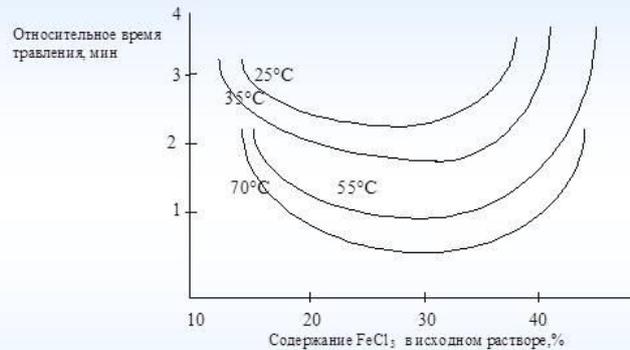
- По мере использования, травильный раствор истощается и скорость травления резко уменьшается. Практика показала, что когда раствор содержит 60 г/л или более растворенной меди, травление настолько замедляется, что травильный раствор необходимо заменить



Зависимость скорости травления меди от количества меди, перешедшей в травитель

Химия процесса травления

- Скорость травления изменяется не только с изменением концентрации FeCl_3 , но и температуры, химических добавок и интенсивности перемешивания. На рис. приведены кривые, отражающие зависимость скорости травления от концентрации раствора при различных температурах:



Зависимость времени травления меди от температуры и концентрации травителя

Травильные растворы на основе персульфата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$.

- Травильные растворы на основе персульфата аммония применяют для травления меди при использовании фоторезистов и металлических резистов, в том числе и олово-никель, олово-свинец.
- Достоинством персульфата аммония является то, что он не разрушает защитные покрытия, выполненные из металлорезистов.
- Однако ему присущ ряд недостатков:
- — персульфат аммония имеет более низкую устойчивость к разложению, чем хлоридные травители;
- — персульфат аммония дает большее подтравливание (боковой подтрав равен примерно толщине проводника).

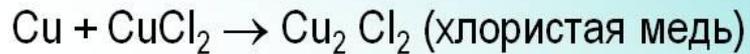
Травильные растворы на основе персульфата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$.

- Для плат, покрытых оловянно-свинцовым припоем, состав травителя может быть таким: персульфат аммония (240 г/л и 96% серная кислота - 16 мл). Применение этого раствора приводит к образованию на поверхности припоя нерастворимого защитного слоя сульфата свинца. Контроль качества раствора обычно состоит в анализе содержания растворенной меди.

Травильные растворы на основе хлорной меди CuCl_2

Для травления меди применяются растворы хлорной меди CuCl_2 с концентрацией 135 ÷ 405 г/л. В состав травильного раствора входят также HCl , NaCl , H_2O_2 , Cu . В раствор часто добавляют свободную медь до 30 г/л, чтобы реакция травления не была каталитической. Травление обычно проводят при температуре 26 ÷ 38°C. Скорость травления примерно в два раза меньше, чем в хлорном железе. По мере выпадения осадка CuCl , ванна из темно-коричневой становится зеленой, поэтому корректировку можно производить по цвету раствора. Достоинством метода является малый растрав проводников: боковой подтрав составляет 0,5 толщины покрытия.

Общая схема химической реакции имеет вид:



- Корректировка раствора осуществляется добавлением H_2O_2 и NaCl или HCl через каждые 10÷20 г стравленной меди. Ее цель — предотвращение образования нерастворимой соли CuCl :

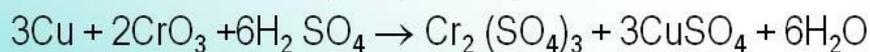


Травильные растворы на основе (CuCl_2) не следует применять для плат, покрытых сплавом олово-свинец. Этот сплав не разрушается в хлорной меди, но могут иметь место точечные разрушения защитного покрытия. Для предотвращения этого явления излишки кислоты нейтрализуют, вводя NaOH .

Травильные растворы на основе хромовосерной кислоты (CrO_3)

Такие травители являются предпочтительными для плат, покрытых сплавом олово-свинец. Хотя эти растворы являются сильными окислителями, на слой припоя они не оказывают влияния из-за образования нерастворимой пленки сульфата свинца. Этот травитель имеет несколько недостатков: скорость травления значительно ниже, чем при применении других травителей; ванна истощается при накоплении примерно 35 г/л растворенной меди.

Реакцию травления меди в смеси хромовой и серной кислот можно записать в следующем виде:



Практика показала, что перемешивание повышает скорость травления в данном травителе, но для этого лучше использовать наложение вибрации.

При перемешивании с помощью нагнетания воздушного потока скорость значительно меньше, а кроме того, образуется токсичный туман и брызги. Пары травителя предельно агрессивны и приводят к выходу из строя оборудования, вызывая коррозию. Также разрушаются резиновые детали, шланги, перчатки.

Для предотвращения этого в травитель вводят противотуманные добавки или засыпают на поверхность пластмассовую крошку.

Не следует применять этот травитель, если диэлектрик имеет фенольную основу (гетинакс), так как он может быть частично разрушен.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Электрохимическое травление печатных плат основано на анодном растворении меди с последующим восстановлением ионов травленного металла на катоде. Такой процесс, по сравнению с химическим травлением, обладает рядом преимуществ:

- упрощается состав электролитов
- упрощается методика приготовления состава
- Более эффективна регенерация и очистка отходов

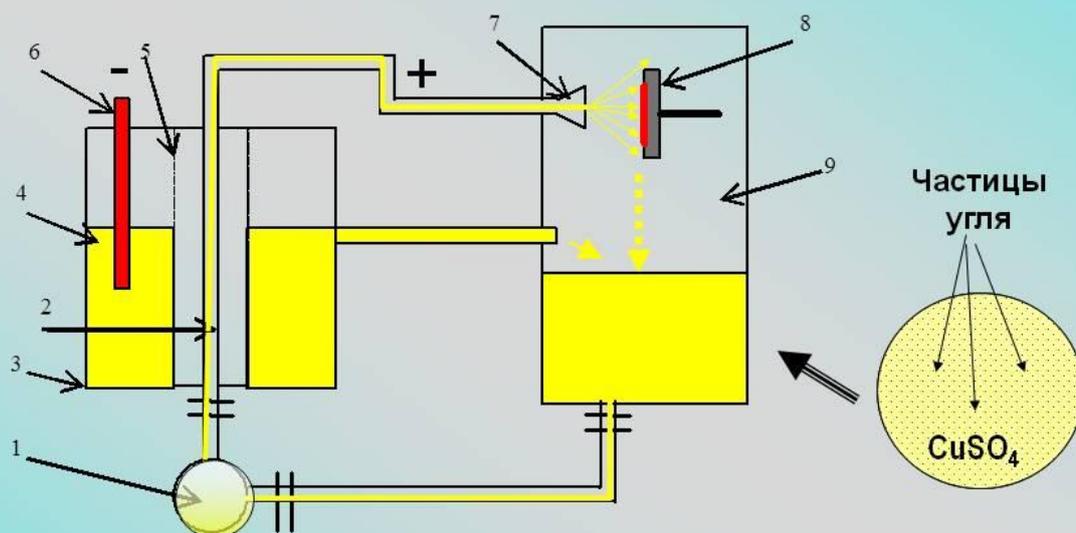
Скорость травления при этом достаточно высокая и отличается стабильностью в течение длительного времени.

Недостатком является неравномерное удаление металла по плоскости платы, что приводит к образованию невытравленных островков и прекращению процесса травления.

Полностью реализовать преимущества электрохимического метода позволяют подвижные носители заряда, которые представляют собой частицы графита, входящие в состав суспензированного электролита. Эти частицы принимают заряд с анода и переносят его на поверхность меди, переводя последнюю в ионную форму.

Устройство с подвижными носителями заряда приведено на слайде. Оно состоит из электролитической ячейки и травильной камеры, между которыми прокачивается электролит.

Устройство для электрохимического травления печатных плат



1 - насос; 2 - трубчатый графитовый анод; 3 - электролитическая ячейка; 4 - электролит; 5 - диафрагма; 6 - медный катод; 7 - сопло; 8 - изделие; 9 - травильная камера.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Электролит содержит серную кислоту (50... 100 г/л) с добавкой CuSO_4 (до 10 %) и взвешенный активированный уголь (массовое содержание 15÷30%) с размером частиц 10÷50 мкм.

Использование электрохимического травления сводит к минимуму боковое подтравливание токопроводящих дорожек и обеспечивает разрешающую способность, равную 70÷100 мкм, но стоимость технологического оборудования выше, чем для химического травления.

Травление материалов в жидких средах

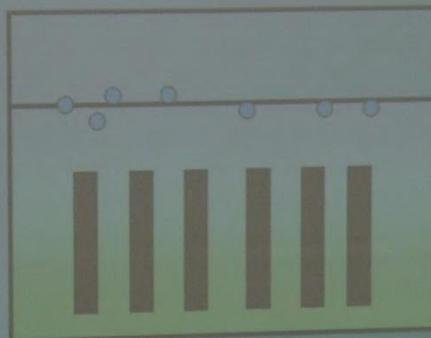
Лекция № 6 от 19.03.05

Полирующее травление

Химическое полирование

Полировать металлы можно простым погружением детали в ванну с химическим раствором без применения электричества.

- Раствор состоит из следующих веществ:
- фосфорная кислота концентрированная — 350 мл;
- азотная кислота концентрированная — 50 мл;
- серная кислота концентрированная — 100 мл;
- сернистая или азотнокислая медь — 0,5 г.



Рабочая температура ванны - 100—110°. Время полирования — 0,5—4 мин

Установка для химического полирования



Образцы деталей после хим. полирования



Химическое полирование

- Эффект полирования объясняется наличием вязкой плёнки продуктов реакции у поверхностей детали.
- Плёнка создает условие для преимущественного растворения микровыступов за счёт более короткого диффузионного пути частиц травителя к этим поверхностям.
- Роль вязкой плёнки в этом процессе подтверждается тем, что при интенсивном перемешивании раствора, химическое полирование прекращается.



Химическое полирование

- Существенную роль в химическом полировании играют электрохимические процессы. Исследования показали, что при добавлении в раствор солей благородных металлов скорость растворения возрастает, так как на поверхности образуются как бы микрогальванические пары. Они увеличивают подвижность ионов.
- Параметры химического полирования определяются главным образом, природой металла детали, формой ее поверхности и характером травителя.

Химическое полирование

- Для химического полирования алюминия применяются в основном кислотные травители, в их состав входят фосфорная, азотная, серная, уксусная, борная и лимонная кислота.
- Алюминивые сплавы, содержащие цинк и медь, полируются неудовлетворительно. Кроме того, литейные сплавы (алюминий с кремнием) не полируются химическим способом.
- Для химического полирования меди и её сплавов, используют растворы на основе азотной, фосфорной и уксусной кислот. В таких растворах важным фактором является количество воды, потому что пропорция воды и кислот позволяет управлять процессом химического полирования.

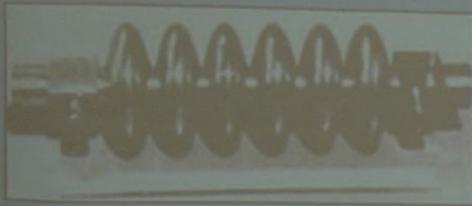
Химическое полирование

- Растворы полирования для стали содержат серную, азотную, фосфорную, уксусную и другие кислоты.
- Для повышения вязкости в состав добавляют органические вещества: глицерин, желатин, декстрин.
- Процесс полирования стали характеризуется периодическим выделением газов: кислорода и двуокиси углерода O_2 и CO_2 . При этом происходит циклическая пассивация плёнки и растворение плёнки. Такое явление имеет место при определённых концентрациях компонентов травителя, в частности при соотношении травителя и растворителя 1:3. При малых концентрациях травителя поверхность полируется, но вид имеет не блестящий, а матовый.
- Если травителя становится больше оптимального соотношения, то химическое полирование совсем прекращается.
- Углеродистые стали полируют в смеси серной, азотной, фосфорной, соляной кислот.

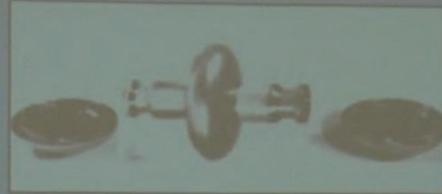


Установка ЭХП-С-2М обеспечивает выполнение процессов как электрохимического, так и химического полирования одиночных резонаторов и многоячеистых секций. Имеет подъемный стол, что позволяет проводить съем металла на различных участках сферы резонатора.

Управление технологическими режимами установки обеспечивается с помощью ЭВМ, которые первоначально задается оператором. Полирование проводится порциями с различным съемом металла, что позволяет одновременно с наличием процесса полирования осуществлять настройку секции на рабочую частоту. В течение процесса электрохимического полирования в секции осуществляется обновление электролита и его корректировка по компонентам.



Ускоряющая структура
ЛУЭС-5



Сверхпроводящий E01 - резонатор
эллиптического
профиля и полуячейки ускоряющей
структуры

На рисунках представлена ускоряющая структура ЛУЭС - 5, состоящая из 6 ячеек резонаторов, изготовленная из ниобия марки НБР-0. В структуре обработаны внутренние поверхности и выполнена настройка на рабочую частоту 27971 Мгц при одновременном выравнивании ускоряющего поля по её длине.

Химическое полирование стекла



Химическое полирование при помощи новейших установок компании Neutra Kunststoffbau GmbH позволяет выпускать тонкостенные изделия очень высокого качества.

Составы травителей и режимы, рекомендуемые для ЖД полировки полупроводниковых подложек ориентации (100), (111)

T° $V_{\text{мкм/мин}}$

1	$\text{HF:HNO}_3:\text{H}_2\text{O} =$ 1:3:2	25	60	Зеркальная поверхность типа "апельсиновая корка". В тёмном поле видны продукты реакции (тёмные точки)
2	$\text{HCl:HNO}_3:\text{H}_2\text{O} =$ 3:1:2	25	0.2	На поверхности выявляются дислокационные ямки
3	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl:H}_2\text{O} =$ 4:40:1	25	2.0	Шероховатая поверхность
4	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} =$ 5:1:2	25	1.0	Шероховатая поверхность, характерные ямки травления
5	3:3:1	25	6	Поверхность примерно такая же, как в составе №1
6	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-KOH}$ = 1M:0.5M	60	1.8-2.0	Полированная поверхность, высота неровностей ~0.2 мкм
7	$\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 =$ 11:49	60	20	Зеркальная поверхность типа "апельсиновая корка"

Электрохимическое полирование (ЭХП)

- ЭХП было открыто Бейтелем (Германия) и независимо от него русским химиком Е.И. Шпитальским, который получил в 1910 году немецкий патент, а 19 января Е.И. Шпитальскому, работавшему в Московском университете, была выдана привилегия на «способ придания поверхностям металлов и гальванических осадков металлов полировано - блестящего вида».

МЕХАНИЗМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ

- Удаление металла при электрохимическом полировании происходит под действием электрического тока в среде электролита без непосредственного контакта катоды (инструмента) и заготовки.
- В основе процесса электрохимического полирования лежит явление анодного растворения металла. Анодное растворение может протекать в электролитах различного состава, в том числе в неагрессивных электролитах — водных растворах хлорида натрия, нитрата натрия и др. Эти соли дешевы и безвредны для обслуживающего персонала.

ЭХП

- При растворении в воде молекулы, например, солей, распадаются на положительные (катионы) и отрицательные (анионы). Молекулы воды поляризуются и располагаются в виде сферы вокруг какого-то центрального иона

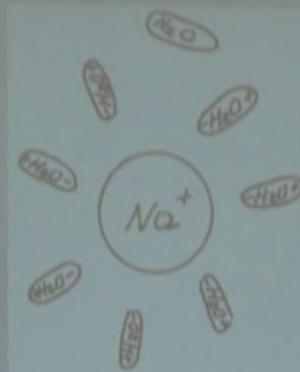
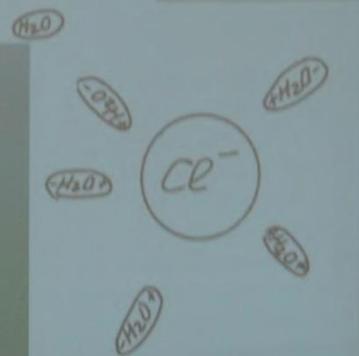
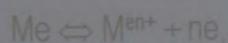


Схема растворения солей



ЭХП

- Если электроды погружены в электролит, то на их поверхности протекает обратимая реакция



где n - валентность металла, $\text{M}^{\text{en}+}$ ион в растворе, e - электрон.

- На поверхности металла возникает положительный заряд, и к нему притягиваются отрицательно заряженные ионы из раствора. На границе электролита с металлом образуется так называемый двойной электрический слой, подобный тому, какой возникает на обкладках конденсатора. Один слой представляет поверхностные заряды в металле (+), другой — ионы в растворе (-). За счет этого на электродах возникают скачки электрического потенциала.

Один слой представляет поверхностные заряды в металле (+), другой — ионы в растворе (-). За счет этого на электродах возникают скачки электрического потенциала.

Протекание процесса электрохимического полирования становится возможным, если приложить внешнее напряжение, превышающее разность $\varphi_a - \varphi_k$, где φ_a - скачок потенциала на аноде, а φ_k - скачок потенциала на катоде.

При подключении электродов к источнику напряжения ионы начинают двигаться в электролитическом поле через межэлектродный промежуток от электрода к электроду.

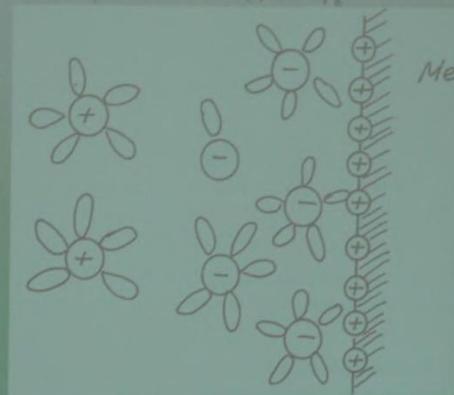
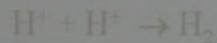


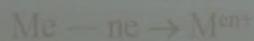
Схема образования двойного электрического слоя

ЭХП

На катоде происходит ускоренное разложение молекул воды с выделением молекулярного водорода:



На аноде справедлива следующая схема перехода металла в нерастворимый гидроксид:



Одновременно образуется молекулярный кислород:



Требования предъявляемые к электролитам для электрохимического полирования.

Для хороших технологических показаний процесса необходимо:

- 1) в электролите не должны протекать вовсе или протекать в минимальном объёме побочные реакции. Это снижает производительность.
- 2) растворение заготовки должно происходить только в зоне обработки
- 3) на всех участках обрабатываемой поверхности должен протекать расчётный ток

ЭХП

Требования к электролитам при электрохимическом полировании:

- 1) содержащиеся в водном растворе электролита анионы и катионы должны хорошо диссоциировать при любых условиях
- 2) необходимо чтобы потенциал материала электрода был более положителен, чем потенциал осаждения катиона. Это нужно для того, чтобы катод не покрывался слоем металла
- 3) обеспечение в ходе реакции в электролите перехода продуктов реакции анодного растворения в нерастворимое состояние
- 4) скорость образования пассивной анодной плёнки и скорость её растворения должны быть равны
- 5) толщина удаляемого слоя при полировании должна быть минимальной
- 6) электролит не должен быть агрессивным к металлу при отсутствии тока. Для предотвращения разъедания металла в момент выключения тока вводится окислитель
- 7) электролит должен обеспечивать полирование в широком диапазоне температур и плотности тока и иметь продолжительный срок службы
- 8) в процессе полирования не должны выделяться вредные газы

ЭХП

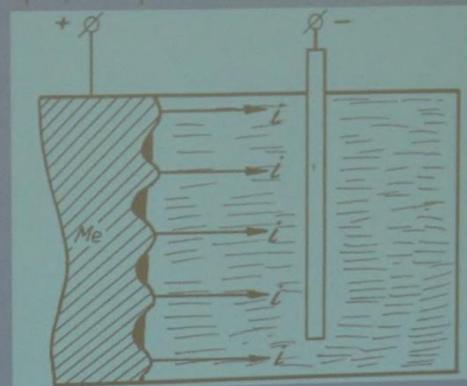
При прохождении тока через электролит у поверхности анода образуется жидкий слой из продуктов анодного растворения, имеющий повышенную вязкость и большое электрическое сопротивление. Толщина этой вязкой жидкой плёнки неодинакова на различных участках шероховатой поверхности; в углублениях она больше, чем на выступах.

Вследствие неравномерной изоляции поверхности анода происходит и неравномерное распределение электрического тока на ней. На выступах устанавливается более высокая плотность, чем на впадинах. Поэтому выступы растворяются более интенсивно, что в конечном счёте ведёт к выравниванию шероховатой поверхности.

Полирование в электролите происходит вследствие неодинаковой пассивации выступов и впадин поверхности, а также различных условий диффузии анионов и катионов сквозь вязкий прианодный слой.

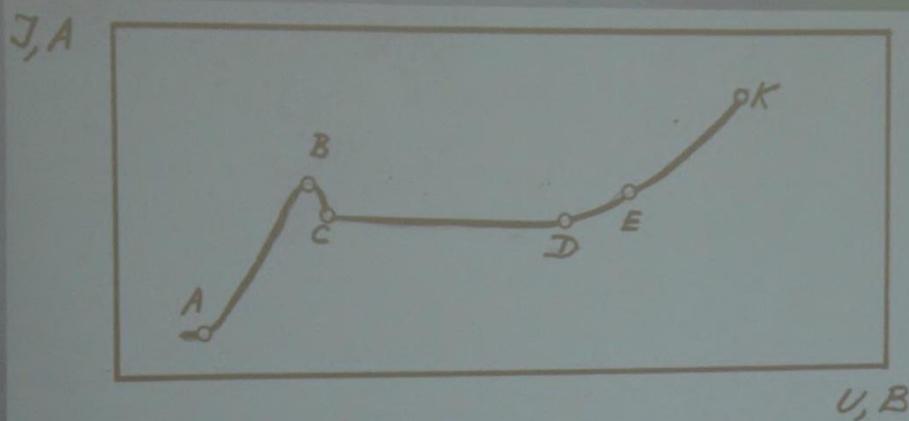
Пассивными являются микроуглубления, потому что в них скапливаются продукты анодной реакции, которые являются нерастворимыми.

- На активных микровыступах возрастает плотность тока и значит скорость их растворения, так как энергия необходимая для перевода иона в раствор максимальна на микровыступах детали.



- Энергия отрыва иона состоит из суммы собственной энергии отрыва и энергии, необходимой для диффузии сквозь прианодный слой.

Характеристика электрохимического процесса



При различных условиях на аноде электролитической ванны могут происходить:

- 1) растворение металлического анода
- 2) окисление металла анода
- 3) выделение газообразного кислорода
- 4) окисление различных веществ – компонентов раствора
- 5) электрополирование металла анода

- На **участке AB** плотность тока увеличивается пропорционально приложенному напряжению. Анод при этом находится в активном состоянии (анод растворяется).
- **Участок BC** соответствует нестабильному состоянию процесса. При этом происходит пассивация анода и формируется вязкий слой электролита.
- На **участке CD** протекает процесс полирующего травления анода. Вязкий слой стабильный и участки анода находятся в пассивированном состоянии и идет травление выступающих участков.

- На **участке DE** плотность тока повышается за счёт разрядов анионов OH^- . Всё это сопровождается выделением кислорода. Полирование меди на **участке SE** в ортофосфорной кислоте не позволяет получить гладкой поверхности, это вызвано тем, что пузырьки выделяющегося кислорода задерживаются некоторое время на поверхности детали, что вызывает поверхностное выкрашивание – *питтинг*.
- **Участок EK** не является рабочим участком электрохимического полирования. Такие режимы используют для создания обратных процессов.

Процесс протекает при режимах, приведенных ниже:

$$T = 70 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$$

плотность тока $J = 2,5 - 10 \text{ A/дм}^2$ (встречаются до 100 A/дм^2)

$$U = 7 - 15 \text{ В}$$

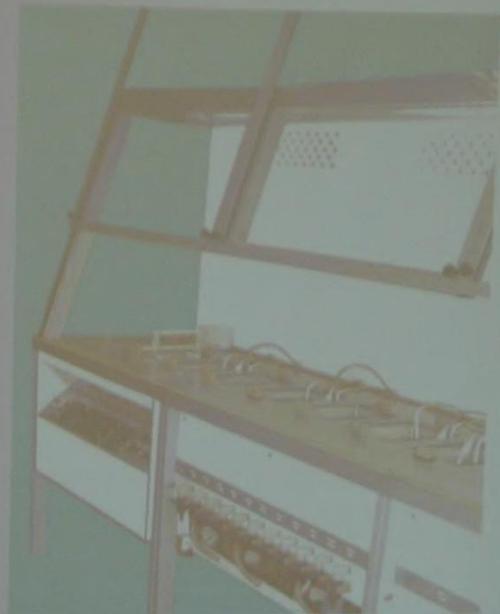
При электрохимическом полировании применяют ток, такой плотности, при котором вместе с растворением анода происходит разряд анионов: OH^- , SO_4^- , PO_4^- .

При меньших плотностях тока металл просто растворяется.

Если плотность тока слишком велика, то происходят отрицательные явления: перегрев, бурное выделение газов на аноде, сильное растравливание металла.

- Температура электролита очень важный технологический параметр, если она чересчур низкая, то увеличивается вязкость прианодного слоя, при этом ухудшается диффузия через прианодный слой и требуется повышенное напряжение в ванне.
- Повышение температуры снижает вязкость прианодного слоя, при слишком большой температуре наблюдается простое травление металла.
- Эффективное полирование зависит также и от времени. Увеличение длительности не улучшает качество полировки, а наоборот приводит к растравливанию отдельных участков. Необходимо установить оптимальную длительность процесса полировки, которая зависит от состояния поверхности металла, свойств металла, свойств электролита, от режимов токовых и температурных.

- Для процесса важно правильно подобрать размеры, форму и материал катодов. Площадь катода должна быть в несколько раз больше полируемой детали.
- Форма катода чаще всего плоская, но для полирования детали сложной формы применяют профильные катоды.
- Материал катода должен быть химически устойчив к электролиту.
- Подвесные приспособления рекомендуется выполнять из того же материала, который полируется.



Некоторые применения ЭХП

- **ДЕКОРАТИВНАЯ ОТДЕЛКА ИЗДЕЛИЙ**

Одной из возможностей ЭХП является придание блеска поверхности металла, независимо от класса чистоты его. Лучший декоративный вид поверхности достигается при ЭХП изделий цилиндрической или сферической формы, хуже - плоских изделий, особенно больших размеров.

- **ПОЛИРОВАНИЕ ДЕТАЛЕЙ ДЛЯ УСЛОВИЙ ТРЕНИЯ**

Благоприятное влияние, которое оказывает ЭХП на фрикционные свойства металла, позволяет использовать этот процесс для чистовой обработки деталей, работающих в условиях трения.

ЭХП

- **ПОЛИРОВАНИЕ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА**

Толщина удаляемого слоя может быть выдержана с достаточной точностью, что позволяет сохранить требуемые размеры инструмента. Благодаря преимущественному растворению микровыступов, повышается чистота поверхности режущих граней и улучшаются условия их работы. Последнее обстоятельство является причиной облегчения сбегания стружки и уменьшению нагрева инструмента в процессе резания.

- **ПОЛИРОВАНИЕ МЕРИТЕЛЬНОГО ИНСТРУМЕНТА**

При полировании мерительного инструмента ЭХП может выполнять роль доводочной операции. При точном соблюдении режима электролиза удаётся производить инструмент, удовлетворяющий требованиям 1 и 2 класса точности.

ЭХП

- ЗАТОЧКА И НАПРАВКА ИНСТРУМЕНТА

В медицинской промышленности ЭХП применяют дляправки некоторых хирургических инструментов. Инструменты навешивают в ванну под током так, чтобы в электролите находилась лишь рабочая часть инструмента.

- ПОВЫШЕНИЕ ЧИСТОТЫ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛИ

Интенсивность сглаживания микронеровностей зависит от природы металла, чистоты его поверхности и условий электролиза.

ЭХП

- ВЫЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

ЭХП является своеобразным методом дефектоскопии. В результате анодного растворения металла удаляется его поверхностный слой, скрывающий дефекты. Размеры пор, трещин и раковин увеличиваются настолько, что их можно заметить даже невооружённым глазом.

ЭХП может быть использовано при контроле качества сварных швов на деталях, для выявления поверхностных трещин, получающихся при термической обработке деталей

Установка электрохимического полирования ШЛИФ-2ТМ



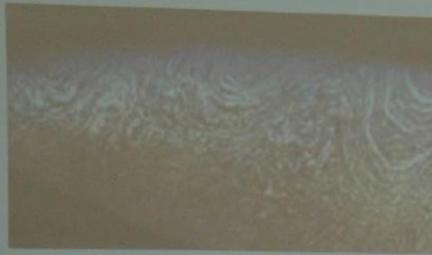
Назначение: Установка электрохимического полирования и травления ШЛИФ-2ТМ предназначена для окончательной доводки поверхности металлографических шлифов перед проведением исследования.

Входящий в состав установки металлографический микроскоп позволяет проводить исследования сразу после окончания травления без перестановки образца.

Изображения микроструктуры сварного соединения:



- а - анализируемое изображение микроструктуры сварного соединения;
- б - детали микроструктуры, автоматически выделенные анализатором изображения;
- в - маркирование оператором объектов микроповреждённости;
- г - результат автоматической идентификации обнаруженных видов микроповреждённости (единичная пора ползучести, цепочка пор, микротрещина)



Булатный клинок в отраженном свете



Микрошлифы булата



Характерные дефекты электрополированных поверхностей

Дефекты обусловлены недостатками самого материала металла или полупроводника, неверными условиями электрополирования, плохим качеством очистки поверхности и качествами электролита.

- Так, наличие загрязнений или неоднородности материала приводит к появлению участков окисных или солевых плёнок.
- Неравномерность движения электролита по поверхности или неправильное взаимное расположение деталей и электродов может вызвать как снижение точности обработки, так и искажение геометрической формы, вследствие неравномерного растворения металла.
- Направленное движение газовых пузырьков по поверхности деталей могут быть причиной "полосатости" поверхности.
- Пониженное напряжение также может вызвать растравливание поверхности.

1.7 Лекция 07

7. Термохимические процессы и их применение в технологии покрытий. Пиролиз

Основные разновидности покрытий, полученных пиролизом металлоорганических соединений. Особенности разложения силана и других подобных соединений.
Оборудование для пиролитического осаждения окиси кремния.



Ионно-плазменное травление

Обзор и классификация различных методов

Лекция №7 от 26.03

Вакуумно-плазменные (“сухие”) методы травления.

Избирательно удалить поверхностный слой при наличии защитной маски можно:

- путем бомбардировки ионами инертных газов для физического распыления (ионное травление),
- химического взаимодействия с химически активными заряженными частицами и образования летучих соединений (плазмохимическое травление)
- комбинированным методам (ионно-химическое травление).

Вакуумно-плазменные (“сухие”) методы травления.

Важнейшими характеристиками вакуумно-плазменных методов травления являются:

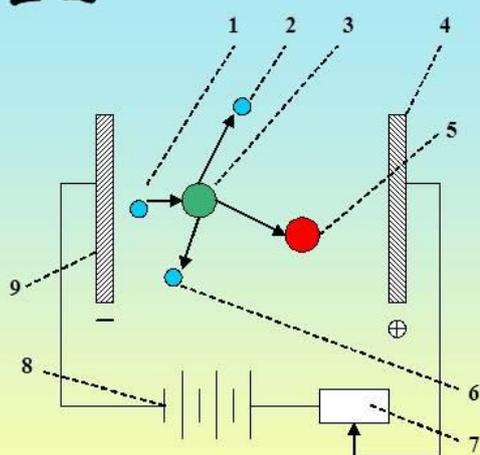
- скорость и анизотропия травления (отношение скоростей травления по нормали к поверхности и в тангенциальном направлении);
- селективность травления (отношение скоростей травления материала изделия и материала фотомаски).

Плазма – это частично или полностью ионизированный газ, состоящий из положительно и отрицательно заряженных частиц, суммарный заряд которых равен нулю.

Плазма подчиняется газовым законам, но проводит электрический ток и управляется магнитным полем.



Процесс ионизации



- 1 – ускоренный электрон;
- 2 – отраженный частицей электрон;
- 3 – нейтральная частица газа;
- 4 – анод;
- 5 – ион;
- 6 – выбитый вторичный электрон;
- 7 – резистор;
- 8 – источник питания;
- 9 - катод

Разновидности плазмы

**Низкотемпературная
или холодная**
Температура
холодной плазмы –
несколько единиц
электронвольт



**Высокотемпературная
или горячая**
Температура горячей
плазмы составляет сотни
электронвольт

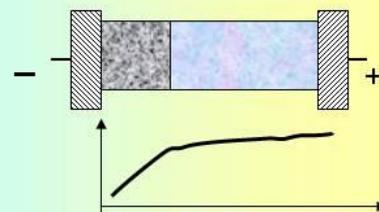


Приложенное извне электрическое поле не только ионизирует газ, но и возбуждает в нём электрический ток. Этот процесс называют газовым разрядом.

**Высокочастотный
газовый разряд
может быть
безэлектродным,**
так как
индукционные
токи,
возбуждаемые
переменным
магнитным полем,
ускоряют
свободные
электроны,
которые
ионизируют газ.

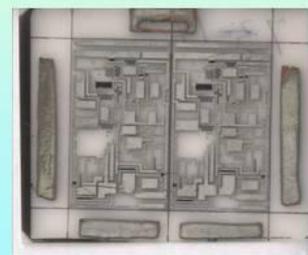
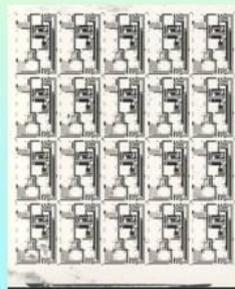
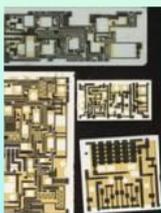
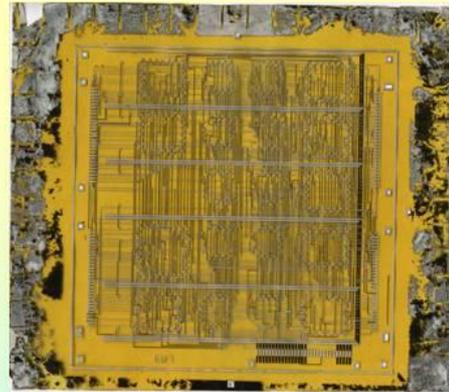
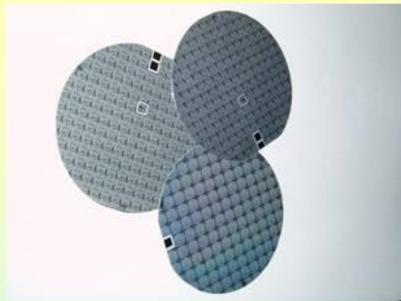
**В плотном газе при
высоких
напряжениях катод
разогревается
ударяющимися о
него ионами газа, в
результате чего
образуется разряд,
который
называется
горячим или
дуговым**

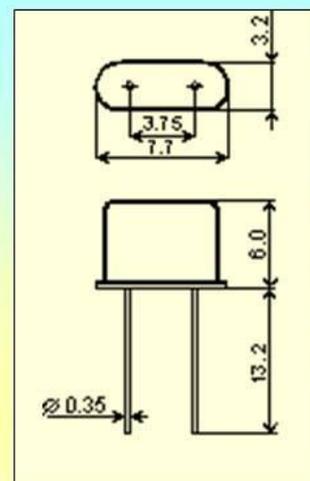
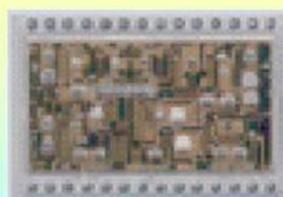
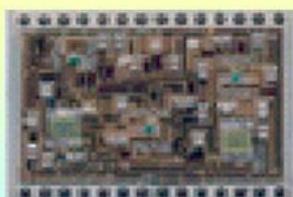
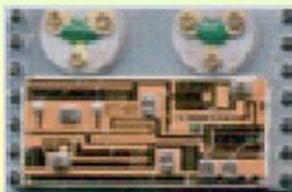
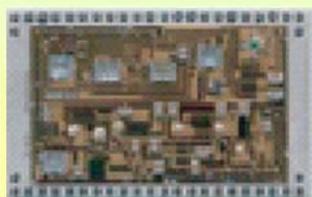
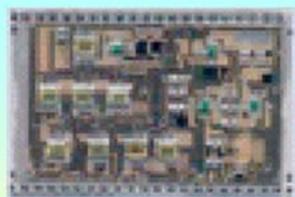
**В разреженном
объёме газа
образуется
разряд,
который
называется
холодным или
тлеющим.**





Заготовки и изделия микроэлектроники,
подвергаемые ионной обработке





Кристаллический элемент с обратной мезоструктурой изготовлен с применением оригинальной технологии ионно-химического травления.



Пример оборудования для ионно-плазменного травления

- Установка травления и осаждения пленок нитрида кремния из газовой фазы при пониженном давлении.
- Показаны шлюзы для подложек

Ионное травление – это такое травление, при котором для удаления поверхностных слоёв материала (металл, полупроводник, диэлектрик и даже органические вещества) используется **кинетическая энергия ионов газа**.

Обычно в качестве среды используют инертные газы, но в отдельных случаях используют также кислородную плазму, плазму фреонов и другие вещества, позволяющие добиться требуемого технологического результата.



Ионное травление

- **ионно-плазменное травление** – это когда образцы помещаются на отрицательный электрод газоразрядного устройства и подвергаются бомбардировке ионами, вытягиваемыми из плазмы разряда.
- **ионно-лучевое травление** – это когда образцы помещают на мишени в высоковакуумной рабочей камере и бомбардируют ионами, вытягиваемыми из автономного ионного источника.
- При ионно-лучевом травлении может применяться фокусировка ионных пучков с помощью магнитных и электрических полей, а также компенсация их объёмного заряда с помощью инъекции электронов.

Ионное травление

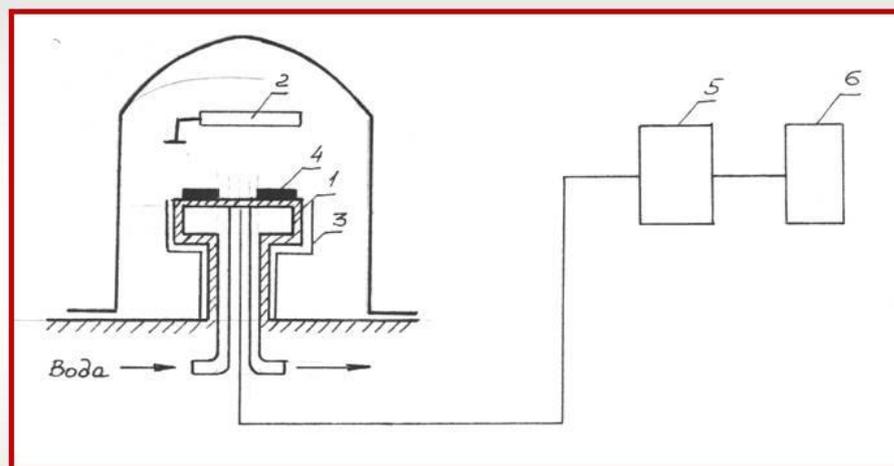


Схема диодной ВЧ системы ионного травления

1 – мишень; 2 – анод; 3 – экран; 4 – образцы для травления; 5 – согласующее устройство; 6 – ВЧ-генератор.

Ионное травление применяется для:

•очистки поверхностей различных материалов от загрязнений и адсорбированных газов с целью получения атомно чистых поверхностей, используемых в качестве подложек для нанесения пленок в микроэлектронике

•Выявления строения поверхностных слоев материалов, например, для образцов металлографических исследований

•трехмерной механической обработки любых материалов, с целью придания им необходимой формы и размеров

•полировки оптических поверхностей

•получения особо тонких пленок и пластин из различных материалов (например, СВЧ-резисторы, маски для рентгенографии)

•фрезерования поверхностей пластин из «драгоценных» радиоэлектронных материалов (ортоферритов и гранатов, используемых для создания ЗУ на ЦМД). В таких материалах плазменная обработка повышает подвижность доменов, благодаря улучшению поверхности

Ионное травление обладает наибольшей эффективностью из известных способов очистки материалов).

Физический механизм удаления материалов позволяет применять процесс **для любых материалов** (металлы, полупроводники и т.п.), поэтому отпадает необходимость разработки специальных травителей для существующих и перспективных материалов в электронике и микроэлектронике.

После ионного травления **не нужны вспомогательные операции очистки**, промывки и сушки образцов. Процесс ионного травления проводят в вакуумных камерах, что обеспечивает необходимую стерильность, предотвращает загрязнения

- При **ионном травлении** можно обеспечить такой режим, при котором ионы бомбардируют материал перпендикулярно к его поверхности. Это **исключает подтравливание под маской**, способствует получению чётких и резко очерченных краёв элементов микроэлектронных приборов, снижает требования к высокой адгезии маскирующих материалов, **минимизирует размер, задаваемый маской**.
- Фигуры травления получаются с **вертикальными стенками** и с большими отношениями глубины и ширины.

Недостатки ионного травления

- **малая скорость процесса травления**, потому что применяемые для маскирования рабочих поверхностей материалы фоторезистивных масок не допускают нагрева выше температуры 500К
- высокоэнергичные заряженные частицы могут создавать в полупроводниковых структурах, например, **радиационные эффекты** (МОП структуры особенно к этому чувствительны)
- **низкая селективность** при одновременном травлении нескольких материалов, поскольку большинство из них имеет близкие по значению коэффициенты распыления, а следовательно, и скорость травления. Поэтому для селективного травления последовательно применяют **разные маски**, следовательно это вызывает усложнение процесса. Фоторезист при этом приходится наносить значительной толщины, что уменьшает разрешающую способность метода.

Плазмо-химическое травление

В операции используют для удаления поверхностных слоёв материала **реакции взаимодействия между ионами и радикалами активного газа** или пара и атомами или молекулами обрабатываемой детали, с образованием летучих стабильных соединений.

В зависимости от среды, в которую помещают образцы или детали, плазмо-химическое травление подразделяют на два процесса



Плазмо-химическое травление

- **Плазменное травление**, когда образцы помещают в газоразрядную плазму химически активных газов

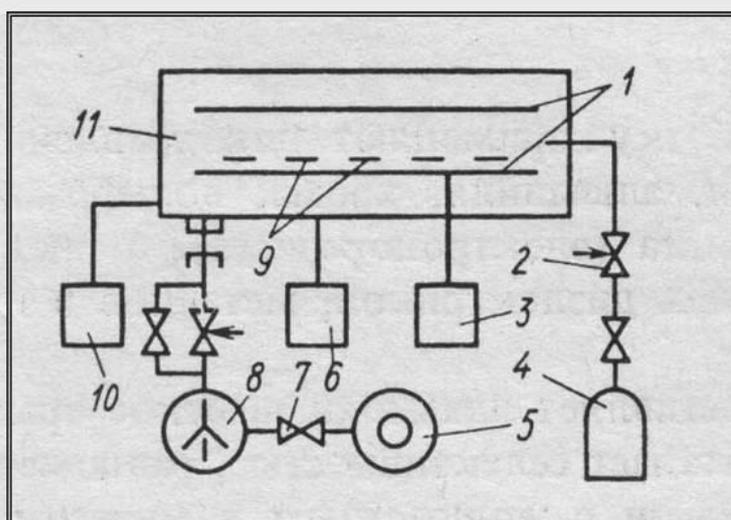


- **Радикальное травление**, когда образцы помещают в вакуумную камеру, отделённую от газоразрядной химически активной плазмы перфорированными металлическими экранами или электромагнитными (магнитными) полями.



- Травление осуществляется **незаряженными химически активными частицами** (свободными атомами или радикалами), поступающими из газоразрядной плазмы. Этими методами можно травить даже биологические образцы.

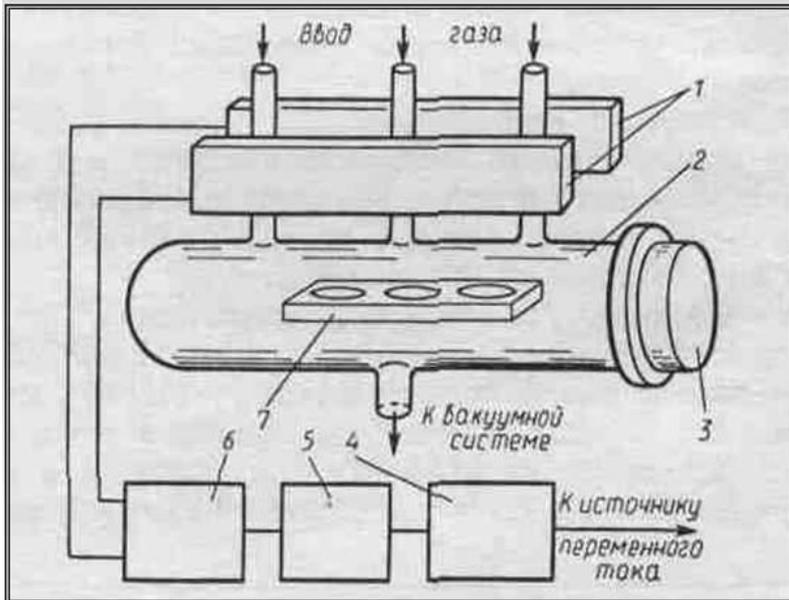
Схема автоматической установки плазмо-химического травления с диодной высокочастотной системой



- 1 – электроды
- 2 – нагреватель
- 3 – блок управления ВЧ источника питания
- 4 – система откачки
- 5 и 8 – механический и диффузионный насосы
- 6 – блок управления последовательностью операций
- 7 – вентиль
- 9 – подложка
- 10 – регулятор давления
- 11 – рабочая камера



Однокамерная установка плазмохимического удаления фоторезиста с емкостной системой возбуждения ВЧ-разряда:



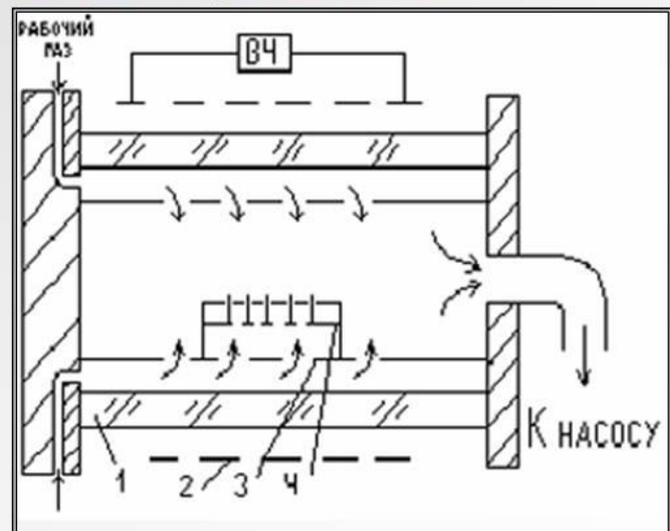
- 1 – электроды конденсатора,
- 2 - реакционно-разрядная камера,
- 3 - крышка,
- 4 - ВЧ-генератор,
- 5 - ваттметр,
- 6 - активатор ВЧ плазмы,
- 7 - кассета с подложками



Схема реактора установки плазмохимического травления.

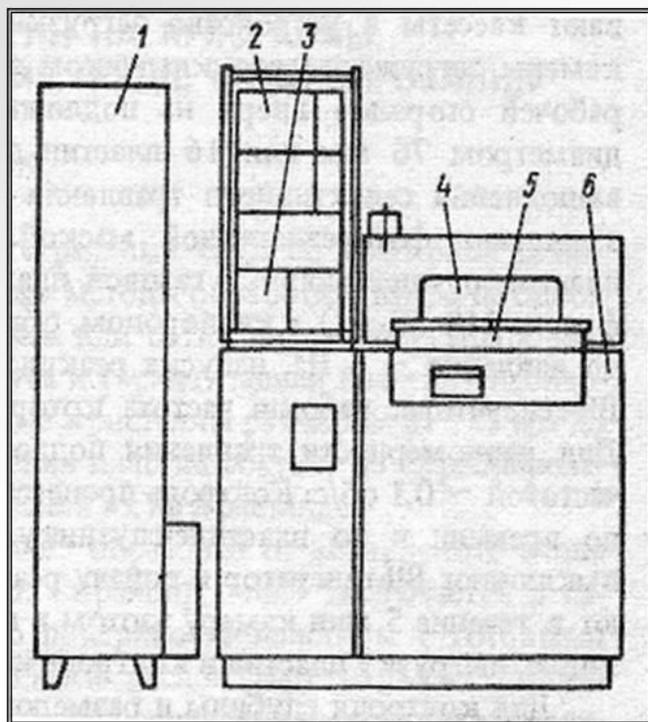


Реактор представляет собой кварцевую трубу 1, внутри которой расположен алюминиевый перфорированный цилиндр 3, охватывающий держатель 4 с пластинами.



Разряд, возбуждаемый ВЧ-генератором и индуктором 2, горит вне цилиндра. Цилиндр защищает пластины от непосредственной бомбардировки электронами и ионами, тогда как активные ионы и радикалы, имеющие относительно большое время жизни, проникают к пластинам через перфорированные стенки цилиндра.

Установка для плазмохимического травления 08ПХО-100Т-004

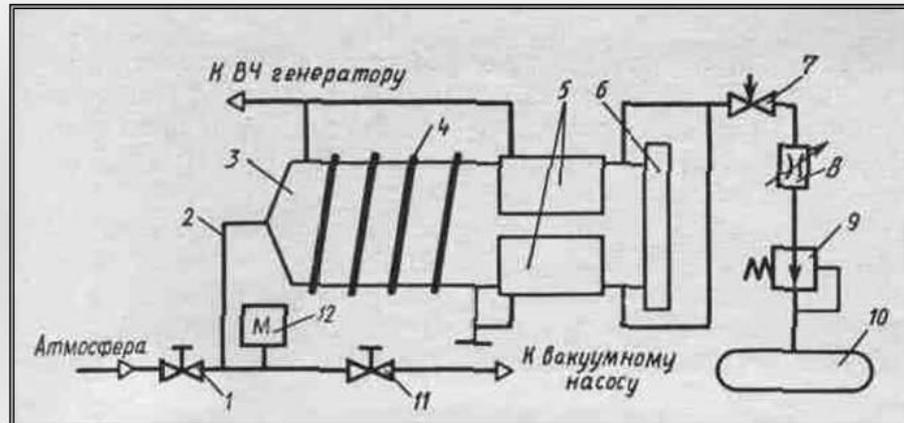


- 1- блок ВЧ-генератора;
- 2- панель управления;
- 3- высоковольтный блок;
- 4- реакционная камера;
- 5- подложкодержатель (нижний электрод);
- 6- станина.

Установка плазмохимической обработки пластин 08ПХО-125/50-008



Установка плазмо-химического удаления фоторезиста с емкостно-индукционной системой возбуждения ВЧ-разряда:

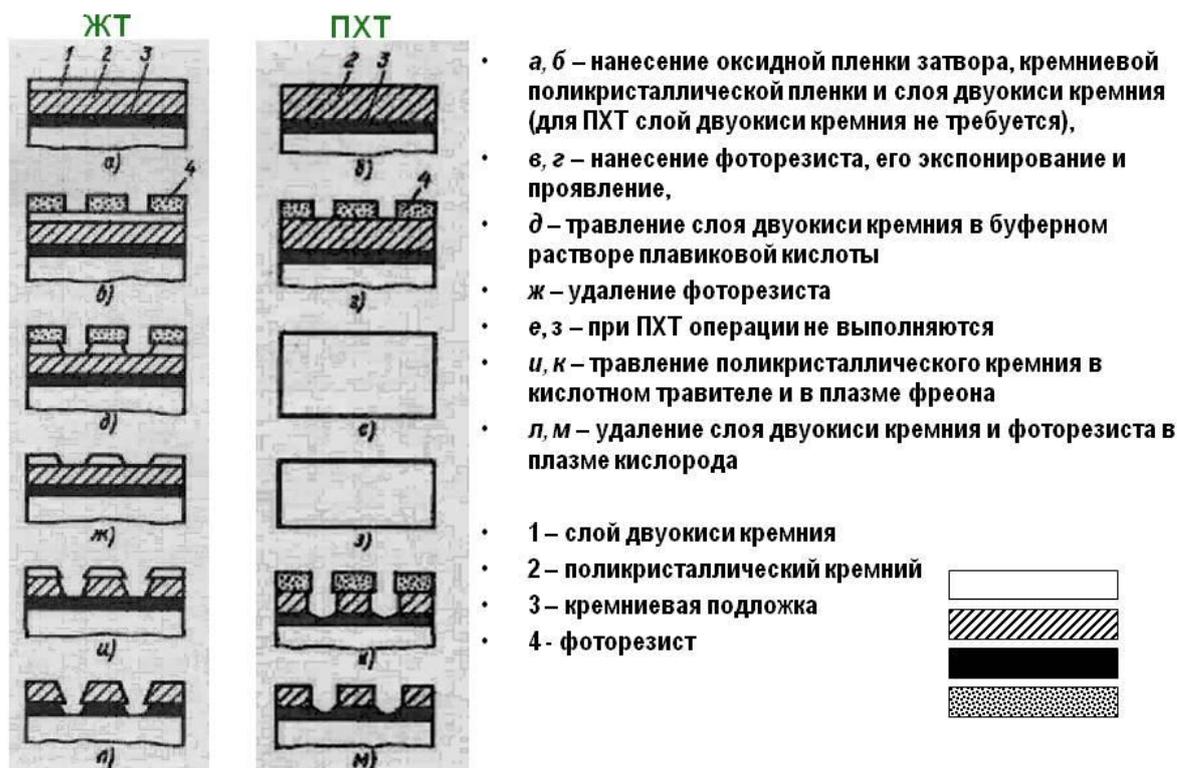


1, 11 - впускной и вакуумный вентили, 2 - вакуумпровод,
3 - разрядная камера, 4 - индуктор, 5 - электроды конденсатора,
6 - крышка, 7 - натекатель, 8 - ротаметр, 9 - регулятор давления,
10 - источник газа, 12 - манометрический преобразователь



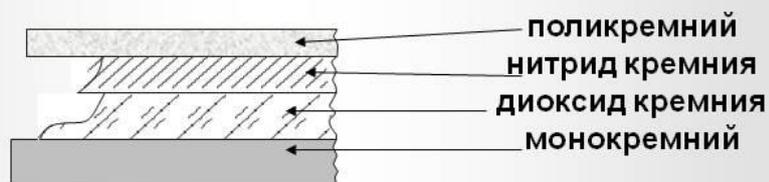
**Установка
плазмохимической
обработки пластин
(Япония)**

Последовательность выполнения операций при жидкостном и плазмохимическом травлении поликристаллического кремния

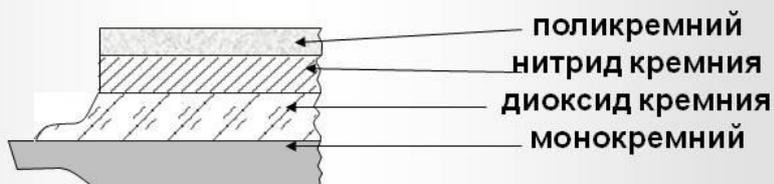


Профили структур после химического и плазмо-химического травления

Химическое травление



Плазмо-химическое травление



Недостатки ПХТ:

- **трудность получения воспроизводимых параметров процесса** (скорости и однородности травления) из-за нестабильности температуры, неустойчивости состава среды, связанного с натеканием, газовыделением материалов;
- **подтравливание**, увеличивающееся с ростом давления газа;
- **трудности контроля** распределения состава газовой среды в рабочем пространстве оборудования

ПХТ применяется:

- для удаления фоторезистивных масок после травления;
- очистки поверхностей материалов от загрязнений;
- обработки поверхностей контактных площадок перед приваркой выводов ИС с целью повышения качества соединений;
- подгонки номиналов резисторов и т.п.
- Наиболее важным является применение ПХТ для селективного травления рабочих материалов через фоторезистивные маски для получения конфигураций микросхем.

Ионно-химическое травление

Операция, при которой для удаления поверхностных слоев материала используется как **кинетическая** энергия ионов химически активных газов, так и **энергия их химической реакции** с атомами или молекулами материала.

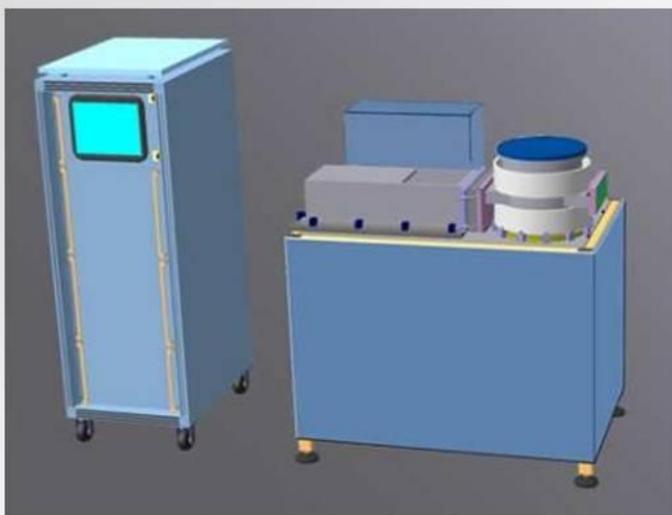
В зависимости от способов получения ионов и среды, ионно-химическое травление подразделяется на:

- **реактивное ионно-плазменное травление** – это когда образцы помещаются на электрод газоразрядного устройства и подвергаются бомбардировке ионами химически активных газов, вытягиваемых из плазмы разряда;

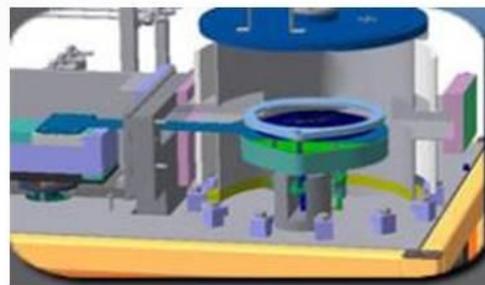
- **реактивное ионно-лучевое травление** – это когда образцы помещаются на мишени в высоковакуумной рабочей камере и бомбардируются ионами химически активных газов, вытягиваемых из автономного источника.

Ионно-химическое травление

- Ионно-химическое травление (ИХТ) применяется для того же, что и ПХТ. Оно позволяет совместить высокую скорость травления материалов с избирательностью, повысить разрешающую способность и обеспечить контроль профилей, получаемых при травлении.
- К ограничениям метода следует отнести возможность загрязнения обрабатываемых структур чужеродными материалами ионного источника и мишени, а также радиационные загрязнения поврежденных структур.
- Технологические возможности ионно-химического травления определяются конструктивными особенностями систем, в которых она реализуется.



ПХТ 15



Установка предназначена для ионно-химического травления материалов, применяемых в производстве микроэлектроники. Травление изделий происходит путем бомбардировки поверхности изделий ионами и радикалами технологического газа, образующимися в индукционном ВЧ-разряде при помощи источника ионов высокой плотности. Для увеличения параметров плазмы применяется навесная магнитная система в виде двух электромагнитных катушек большого диаметра.



ПХТ 11

Установка предназначена для ионно-химического травления материалов, применяемых в производстве микроэлектроники.

Травление изделий происходит путем бомбардировки поверхности изделий ионами и радикалами технологического газа, образующимися в индукционном ВЧ-разряде при помощи [источника ионов](#) высокой плотности.

Для увеличения параметров плазмы применяется навесная магнитная система в виде двух электромагнитных катушек большого диаметра.



Генератор плазмы

Разработан источник плазмы высокой плотности на основе высокочастотного индукционного плазменного разряда, в литературе описываемого как «Трансформаторно-связанная плазма» (ТСР).

Ионный источник

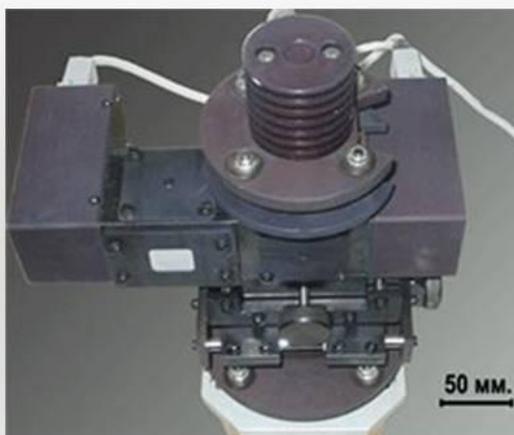


Протяженные ионные источники предназначены для очистки изделий в вакуумных камерах перед нанесением, а также для процессов ионного ассистирования в процессе нанесения и для травления тонких слоев материалов как ионным распылением (Аргон), так и ионно-химическим травлением (фреоны, элегаз и т.д.).

Они работают с газами произвольного состава и не имеют расходуемых в процессе эксплуатации деталей.



Лазерный измеритель толщины



Лазерный измеритель толщины ЛИТ-1, предназначен для контроля глубины травления в плазмохимических или напылительных установках.

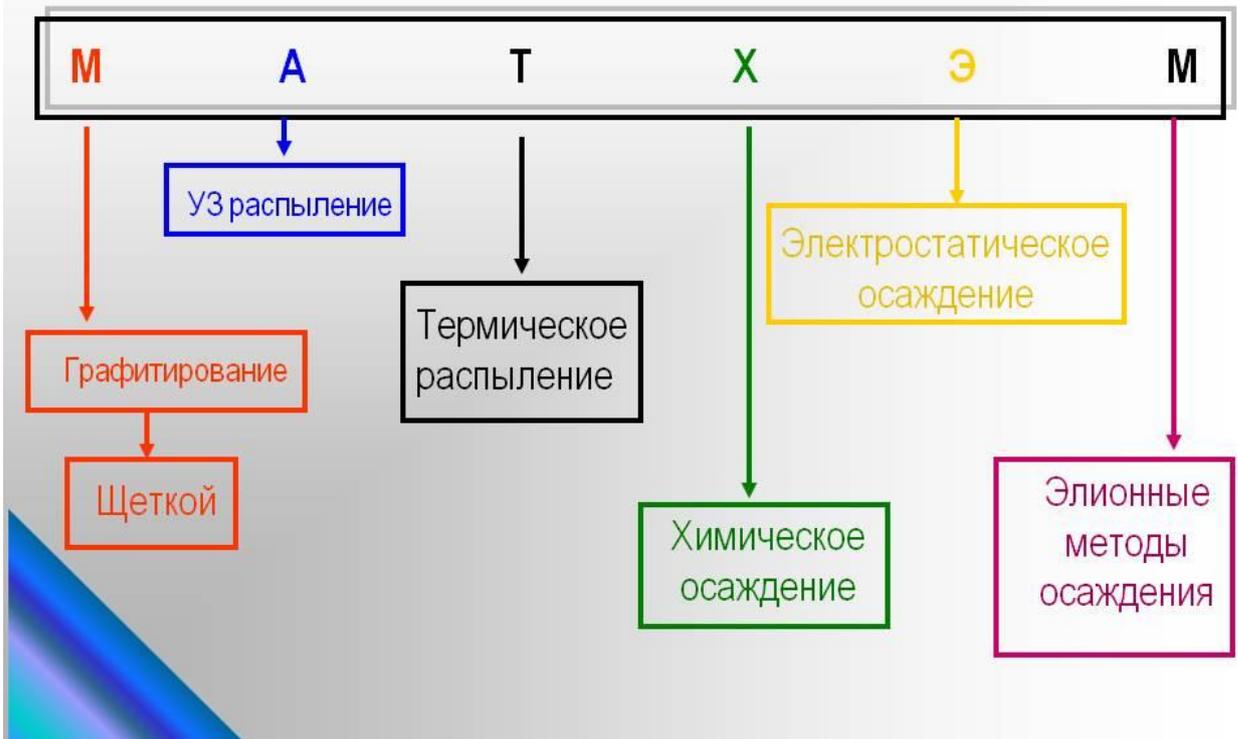
Комплект поставки: *Лазер полупроводниковый # Усилитель опорного сигнала # Усилитель отраженного сигнала # Устройство оптическое юстировочное*

Нанесение материалов

Лекция № 8 от 02.04.05

Химическая металлизация
Гальваническое осаждение

Методы нанесения материалов



Классификация покрытий по назначению

Функциональные покрытия для решения различных задач,

Декоративные покрытия

Повышение электропроводности

Защита от воздействий среды

Зеркальные покрытия

Повышение теплопроводности

Матовые покрытия

Экранирование излучений

Цветные покрытия

Осаждение покрытий

Металл на металл



Диэлектрик на металл



Металл на диэлектрик



Металл на полупроводник



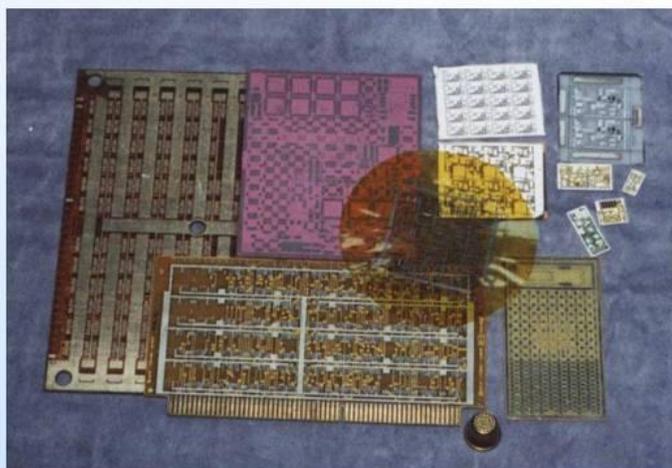
Полупроводник на полупроводник



Диэлектрик на полупроводник



Примеры изделий с покрытиями



Химическая металлизация

- Под химической металлизацией понимают образование слоя металла в результате химической реакции, протекающей на поверхности изделия. Реакция может протекать в среде жидкости и в газе.
- Химическая металлизация из газовой среды позволяет получить покрытие из активных металлов - цинка, хрома и некоторых других; то есть таких металлов, которые не удаётся восстановить из раствора.
- Химическая металлизация в растворе позволяет получить покрытия из меди, серебра, никеля, кобальта и др.

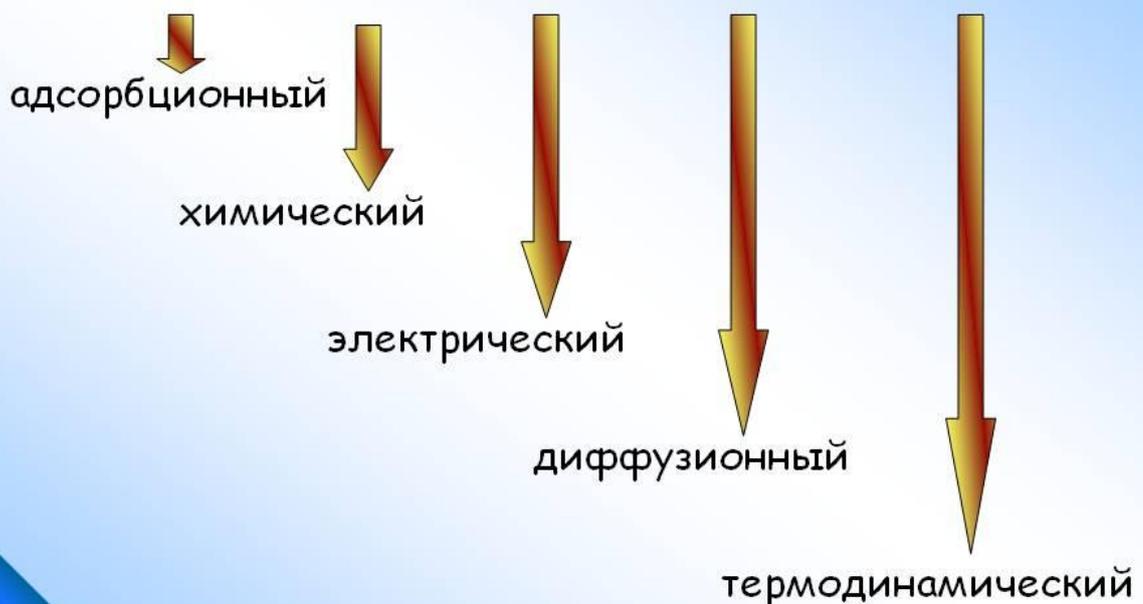
Достоинства метода химической металлизации

- простота технологического оборудования
- возможность получать покрытия с толщиной от долей мкм до десятков мкм
- равномерность толщины плёнок у деталей сложной формы
- хорошее сцепление плёнки с пластмассой, с полимером

Недостатки:

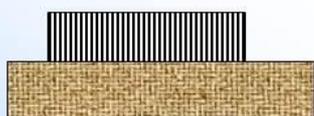
- небольшой ассортимент осаждаемых металлов, низкая скорость осаждения

Механизмы контактного взаимодействия металлов с полимерами

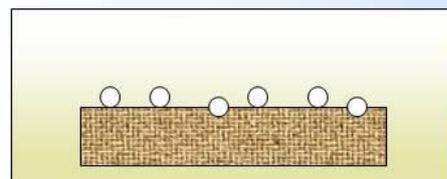


Операции, предшествующие химической металлизации

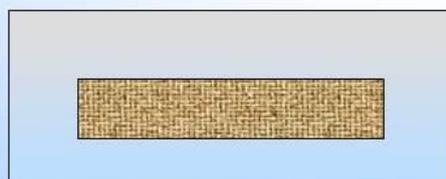
Зачистка для создания шероховатости



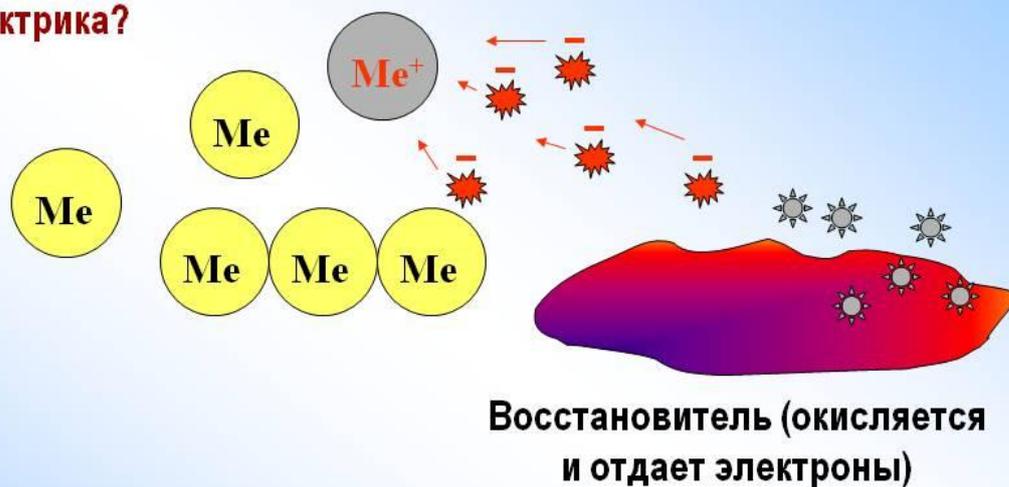
Подтравливание



Обезжиривание, промывка



Что нужно для металлизации диэлектрика?



Для придания диэлектрику способности к металлизации проводят операции сенсбилизации и активации.

Активация - это осаждение на поверхности диэлектрика каталитических частиц в виде солей металлов.



Сенсибилизация – это осаждение на поверхность частиц сильного восстановителя, способного связывать или восстанавливать ионы металла (активатора) в растворе его соли.



Малорастворимая соль Sn(OH)Cl оседает на поверхности вследствие коагуляции, образуя слой толщиной до тысяч ангстрем.

На поверхности диэлектрика создаются тончайшие плёнки Sn^{2+} .

Растворы для сенсibilизации

- 1. Кислые
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 10 ÷ 100 г/л
- HCl - 10 ÷ 50 мл/л (раствор сенсibilизации диэлектрика печатных плат)
- 2. Щелочной состав
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 100 г/л
- NaOH - 150 г/л
- Сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 175 г/л
- 3. Спиртовые
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 20 ÷ 45 г/л (в этиловом спирте)
- Можно использовать вместо $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{SnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - сульфат или SnBF_6 - фторборат (для сенсibilизации стекла, керамики, фторопласта)

Активирование

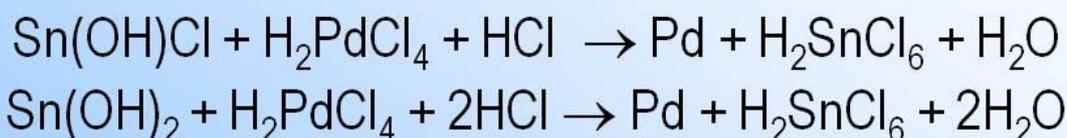
- Сущность процесса активирования заключается в осаждении на поверхности диэлектрика трудно растворимых частиц каталитического металла в результате реакции с металлом восстановителем. При химической металлизации эти частицы служат центрами кристаллизации осаждаемого металла.
- После сенсibilизации поверхность промывают и обрабатывают её растворами каталитически активных металлов (Pd, Au, Ag, Pt). Благородные металлы пригодны для этой цели потому, что они легко восстанавливаются и при этом не пассивируются. Важно также, что они все являются хорошими проводниками.

Растворы активирования

№	Состав растворов активирования	Период индукции [с]	Скорость восстановления [мг/см ²] за 10 мин	Адгезия [кг·с/см ²]
1.	Хлорид палладия 0,8 г/л Соляная кислота 10 мл/л	15	0,16	0,8 ± 0,4
2.	Хлорид палладия 4 г/л Трилон Б 12 г/л Гидроокись аммония (25%-ый раствор) 300 г/л	86	0,03	1 ± 0,1
3.	Нитрат серебра 10 г/л Этиловый спирт 1 л	32	0,18	1 ± 0,1
4.	Хлорид палладия 0,25 г/л Этиловый спирт 1 л	11	0,2	-
5.	Нитрат серебра 2 г/л Гидроокись аммония (25%-ый раствор) 20 г/л	210	0,09	0,7 ± 0,2

Химия процесса активирования

Так как в соляно-кислых растворах хлористый палладий находится в виде соединений H_2PdCl_4 , то реакция активации может быть представлена в виде уравнений:

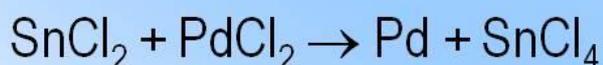


Активирование проводится при комнатной температуре, возможно использование УЗ вибраций для улучшения смачивания.



Химия процесса активирования

- Эффективность активации пропорциональна количеству палладия, образовавшегося на поверхности. Минимальное количество палладия, которое должно быть на поверхности диэлектрика — 10^{-3} г/мм². При обработке стандартным раствором, содержащим хлористый палладий (PdCl₂) и соляную кислоту (HCl) возле стенок отверстий печатной платы могут протекать следующие параллельные реакции:



а на торцах контактных площадок:



- Ион палладия под действием двухвалентного олова переходит из ионного состояния в металлическое, придавая диэлектрику способность к металлизации. На поверхности диэлектрика образуется тонкая сетка из частиц металлического палладия. Связь частиц палладия с подложкой определяется их внедрением в поры диэлектрика, а также образованием ковалентных связей между металлом и химическими структурами, возникающими в процессе предварительной обработки диэлектрика.
- Одновременно на диэлектрике происходит восстановление ионов палладия:



Химическое меднение

Типовые составы растворов и режимы химического меднения.

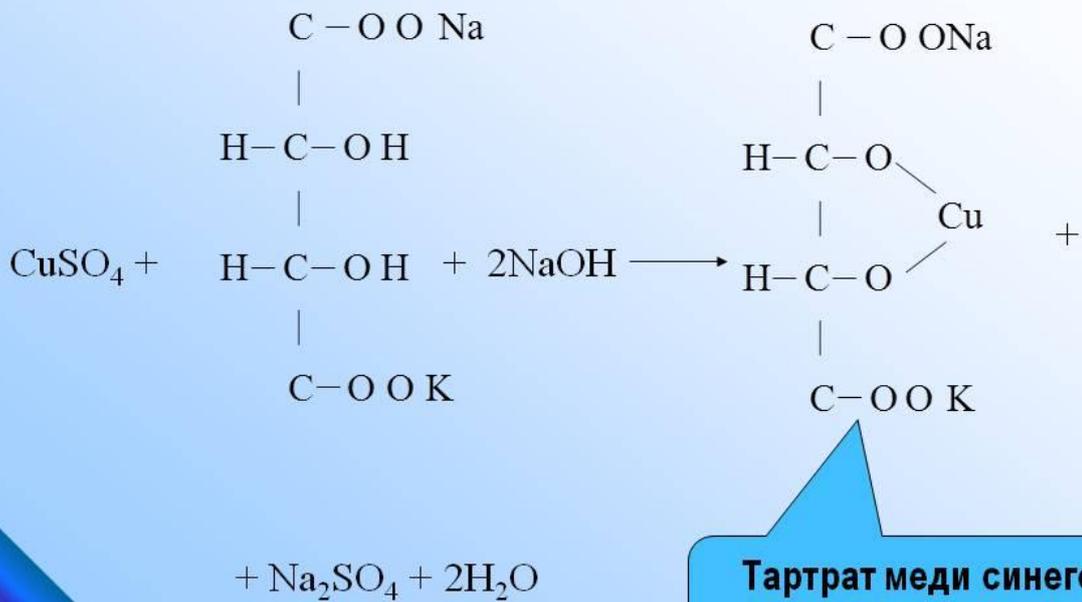
Компоненты и технологические характеристики	Замечания	Варианты составов ванн		
		1	2	3
Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		10 ÷ 15	25 ÷ 35	25 ÷ 35
Сегнетова соль $\text{KNaCuH}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		50 ÷ 60	150 ÷ 170	-
Трилон Б		-	-	80 ÷ 90
Гидроксид натрия NaOH	Создают необходимый pH	10 ÷ 15	40 ÷ 50	30 ÷ 40
Натрий углекислый Na_2CO_3		2 ÷ 3	25 ÷ 35	20 ÷ 30
Формалин (40%) СНОН мл/л	Восстановитель	15 ÷ 20	20 ÷ 25	20 ÷ 25
Трисульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Стабилизатор	0,001 ÷ 0,0001	0,002 ÷ 0,003	-
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Сцепление	2 ÷ 3	2 ÷ 3	-
Роданин		-	-	0,003 ÷ 0,005
Моющее средство "Прогресс"	ПАВ	-	0,5 ÷ 1	-
Калий железосинеродистый		-	-	0,1 ÷ 0,15

Химическое меднение

Процесс химического меднения основан на восстановлении формальдегидом ионов двухвалентной меди из её комплексных солей. Все растворы химического меднения содержат:

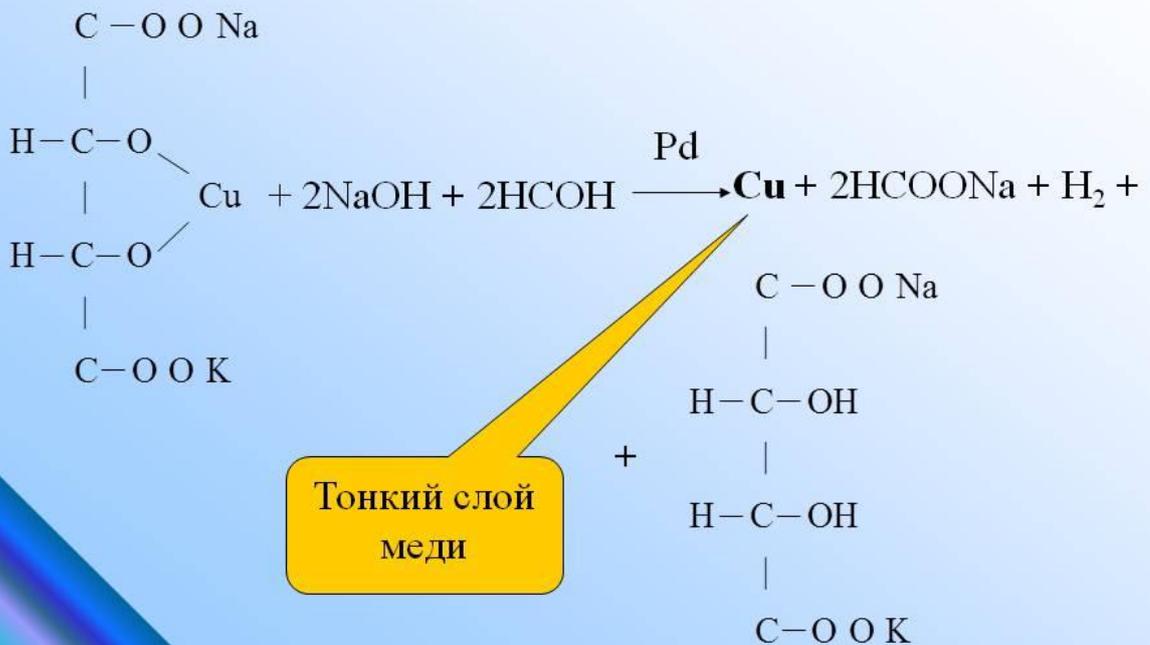
- соль двухвалентной меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- восстановитель – формальдегид и соединения, содержащие бор (другие восстановители менее эффективны);
- комплексообразователи (лиганды) – вещества, предотвращающие выпадение гидроксида меди в щелочном растворе.
- вещества, регулирующие pH раствора, например, NaOH ;
- различные добавки, носящие ионы никеля, так как ионы никеля обеспечивают хорошее сцепление меди с диэлектриком (NiCl_2);
- ПАВ, необходимые для облегчения удаления водорода в процессе меднения («Прогресс»).

Реакция Cu^{2+} с сегнетовой солью в щелочной среде:



Тартрат меди синего цвета

- Процесс взаимодействия тартрата меди с формалином в присутствии палладиевого катализатора схематически описывается следующей формулой:



Тонкий слой меди

Недостатки химического меднения:

- 1) все растворы — разового действия и имеют низкую плотность загрузки;
- 2) растворы очень нестабильны и требуют тщательной отработки процесса;
- 3) получившийся слой меди – низкого качества (высокое электрическое сопротивление, плохая адгезия).

Размер кристаллов меди химически осаждённой плёнки ~ 0,13 мкм. Эти кристаллы имеют высокие внутренние напряжения и сравнительно низкую твёрдость. Напряжения химически осаждённой меди не снимаются термообработкой. Химические медные покрытия являются достаточно плотными только при толщине слоя меньше 10 мкм (более толстые медные покрытия будут рыхлыми, станут отслаиваться и т.д.).

Химическое никелирование

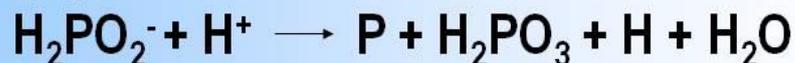
- Такие покрытия широко применяются в электронной промышленности для металлизации диэлектриков, а именно магнитных плёнок в запоминающих устройствах, резонаторов (никелирование кварцевых пластин, брусочков), а также для электромагнитного экранирования.
- Раствор никелирования содержит: соль никеля двухвалентную, гипосульфит, добавки буферных веществ, лиганды, ускорители, стабилизаторы. Из солей никеля чаще всего используют NiCl_2 , NiSO_4 . Растворы для никелирования могут быть кислыми, а могут быть щелочными.

Химическое никелирование

- Процесс восстановления никеля может быть записан уравнением:



- Одновременно протекает реакция образования фосфора:



- Таким образом, никелевое покрытие всегда содержит от 3 до 15% фосфора в виде твёрдого раствора или соединения Ni_2P .
- Твёрдость химических никелевых покрытий составляет $500 \div 600 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{мм}^2$ по Виккерсу.

Химическое кобальтирование

Кобальтирование в общих чертах аналогично никелированию, однако, при восстановлении кобальта гипофосфитом применяют только щелочные растворы. Покрытие кобальта, содержащее фосфор и бор, обладает магнитными свойствами. Эти покрытия наносят на гибкие ленты, диски для получения элементов памяти. Растворы химического кобальтирования содержат соль кобальта двухвалентную, гипофосфит, доноры лигандов двухвалентного кобальта (оксикислоты, амины, бикарбоновые кислоты). pH раствора $7 \div 13$. Температура раствора $70 \div 100^\circ\text{C}$.

Химическое осаждение сплавов

- В современной электронно-вычислительной аппаратуре находят применение запоминающие элементы на основе тонких магнитных плёнок состава:
 - Ni – Co – P
 - Ni – Fe – P
 - Co – Fe – P
- Получение сплавов металлов путём химического восстановления имеет ряд ограничений. Они связаны с тем, что если основной металл осаждается автокаталитически, то восстановление других компонентов определяется их стандартными электрохимическими потенциалами и каталитическими свойствами по отношению к реакции восстановления основного металла.

Химическое осаждение сплавов

- Поэтому в сплавах, состоящих из металлов, способных к автокаталитическому восстановлению, их содержание в химически осаждённых плёнках неограниченно, например сплавы Co – Ni.
- Большое количество металла может быть включено в покрытие и в том случае, если этот металл не имеет каталитических свойств по отношению к реакции восстановления основного металла, но может легко восстановиться, и не является ингибитором:
Ni-Re-P, Ni-Re-B, Cu-Pb.*
- Осаждение других категорий сплавов по выше описанным причинам весьма затруднительно.

Золочение, серебрение, палладирование

- Покрытия драгоценных металлов используют в качестве отражателей радиоволн и инфракрасного излучения в космической технике, зеркал в СВЧ устройствах.
- Покрытия драгоценными металлами осуществляют в растворах, содержащих в качестве восстановителя формальдегид, глюкозу, гидразин и другие. Растворы обычно носят щелочной характер. Механизм процесса примерно аналогичен процессу химического меднения.
- В микроэлектронике Cu, Au и Ag осаждают на кремний методом вытеснения из цианистых солей.

ГАЛЬВАНОСТЕГИЯ

**Защита от коррозии
металлических
деталей (Ni, Cd, Cr)**

**Производство
печатных плат**

**Нанесение
металлических
пленок,
обладающих
магнитными
свойствами**

**Декоративные
покрытия**

**Покрытие
трущихся
поверхностей**

**Уменьшение переходного
сопротивления**

Гальваностегия

- Электролит для электроосаждения металла состоит из солей осаждаемого металла (простых или комплексных), проводящих добавок, буферных добавок, блескообразователей, органических добавок для повышения рассеивающей способности электролита и кислот.

- Основной закон электролиза описан Фарадеем:

$$\delta = \frac{C \cdot J \cdot t \cdot h}{1000 \cdot d}$$

где δ – толщина осаждённого металла [мкм]

C – электрохимический эквивалент осаждаемого металла (справочные данные) [г/А·ч];

Гальваностегия

- Электрохимический эквивалент любого сплава можно найти через эквиваленты C_i входящих в него элементов и через массовое содержание в процентах элемента k_i в сплаве:

$$C_{\text{спл.}} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n k_i / C_i}$$

t – время электролиза [час]

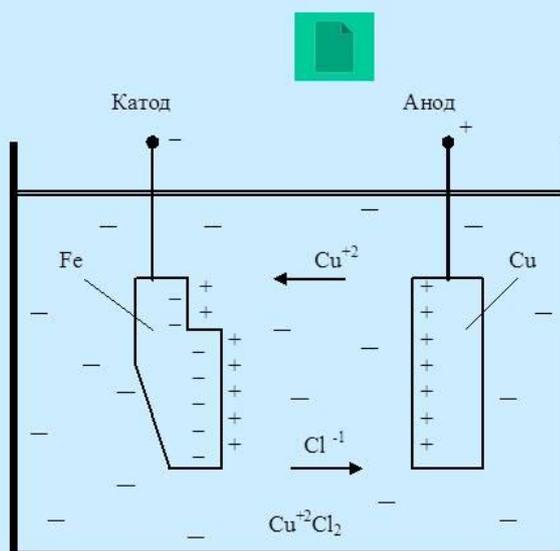
d – плотность осаждаемого металла [г/см³]

J – плотность тока [А/дм²]

h – выход по току (типа КПД)

При электроосаждении металла деталь, на которую наносится плёнка, помещается на **катод**. **Анодом** служит либо пластинка металла, который хотят осадить (**растворимый анод**), либо графит (**нерастворимый анод**).

В случае **нерастворимых анодов**, ионы металла необходимо вводить в электролит **в виде солей**.



Тем, кто будет читать, чтобы строить!

Катод (от греч. *káthodes* — ход вниз, от *katá* — вниз и *hodós* — путь, движение; предложено английским физиком М. Фарадеем в 1834), 1) электрод электровакуумного прибора или газоразрядного ионного прибора, служащий источником электронов, обеспечивающих проводимость междуэлектродного пространства в вакууме либо поддерживающих стационарность прохождения электрического тока в газе. В зависимости от механизма испускания (эмиссии) электронов различают термоэлектронные катоды, фотоэлектронные катоды (фотокатоды), холодные катоды и др. 2) **Отрицательно заряженный электрод (полюс) источника тока (гальванического элемента, аккумулятора и др.)**. 3) Электрод электролитической ванны, электрической дуги и некоторых др. тому подобных устройств, присоединяемый к отрицательному полюсу источника тока.



Тем, кто будет читать, чтобы строить!

- **Анод** - 1) полюс (или клемма) источника тока (аккумулятора, гальванического элемента), находящийся при работе этого источника **под положительным потенциалом** по отношению к другому полюсу того же источника - катоду. 2) Электрод электровакуумного, газоразрядного, электронного или ионного прибора, присоединяемого в электрической цепи к аноду источника питания. 3) В электрохимии - электрод в электролите, около которого происходит окисление ионов или молекул, входящих в состав электролита (подробнее см. Электролиз).



Реакции, происходящие на электродах ванны можно представить следующим образом:

Реакции на катоде	Реакции на аноде
$\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O} + ne \rightarrow \text{Me}^0 + m \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Me}^0 - ne \rightarrow \text{Me}^{n+}$
$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$	$4\text{OH}^- - 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$



На границе раздела «металл – электролит» образуется двойной электронный слой, состоящий из заряженного металла и расположенных у его поверхности ионов противоположного знака.

Разность потенциалов между металлом и электролитом называется электродным потенциалом.

В установившемся режиме электродный потенциал описывается выражением:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln d_{Me^{m+}}$$

где φ_0 – это нормальный электродный потенциал при $d_{Me^{n+}} = 1$
Измеряется относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят за нуль.

$d_{Me^{n+}}$ – это активность ионов металла в растворе (приблизённо это концентрация ионов металла в растворе);

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

n – валентность металла электрода;

F – число Фарадея.

Исправление недоразумений

• Слайд № 16



• Слайд № 33



• Слайд № 34



- При включении тока происходит поляризация электродов. Величина перенапряжения зависит от природы ионов, материала электрода, плотности тока, состава электролита. Для увеличения перенапряжения (в результате чего получаются более мелкодисперсные покрытия) требуется применить комплексные соединения катионов и ПАВ. Они затрудняют разряд ионов, так как образование кристаллического зародыша, вокруг которого будет расти участок плёнки, связано с расходом добавочной энергии и, следовательно, облегчается с ростом поляризации.

- **Чем выше скорость образования зародышей, тем более мелкодисперсным получается осадок. Для получения мелкозернистых осадков необходимо повышать плотность тока, уменьшать концентрацию ионов металла в растворе, вводить ПАВ, снижать температуру, то есть всячески повышать катодную поляризацию.**
- **Эффективно также применять реверсирование тока при электроосаждении. Реверсирование тока позволяет получить мелкозернистые осадки за счёт того, что при подключении к детали положительного потенциала, процесс роста плёнки прекращается и возобновляется уже вокруг новых центров кристаллизации, тогда как деталь вновь приобретает отрицательный потенциал.**

Величина поляризации зависит от свойств осаждаемого металла. В зависимости от её величины все металлы можно разбить на 3 группы:

- 1. Металлы, выделяющиеся при потенциалах, близких к равновесным: Ag, Pb, Cd, Sn, Te. Для их осаждения (получения мелкодисперсной структуры) требуется искусственно увеличивать поляризацию; осаждают металлы нужно из комплексных соединений.
- 2. Для металлов Cu, Zn, Bi поляризация достигает нескольких милливольт. Осадки еще довольно грубые. Для измельчения осадков необходимо вводить ПАВ, увеличивать плотность тока.
- 3. Для металлов Fe, Ni, Co поляризация составляет сотни милливольт. Осадки получаются мелкокристаллическими при осаждении их из растворов простых солей. Механические свойства осадков зависят от их структуры. Так, мелкокристаллические осадки обладают большей твердостью, по сравнению с крупнозернистыми, однако они обладают и большими внутренними напряжениями. Эти напряжения могут привести к шелушению покрытий. Для снижения напряжений в пленках в состав электролитов вводят ПАВ (сегнетову соль, тиомочевину и т.п.).

- **Электроосаждение сплавов является результатом совокупности процессов совместного разряда на катоде ионов двух или большего количества металлов и их взаимодействия при образовании кристаллической решетки. Совместное осаждение сплавов возможно, если потенциалы их разряда равны или близки по значению:**

$$\eta^{\cdot} + \varphi^{\cdot} + \frac{R \cdot T}{n^{\cdot} \cdot F} \cdot \ln d^{\cdot} = \eta^{\ddot{}} + \varphi^{\ddot{}} + \frac{R \cdot T}{n^{\ddot{}} \cdot F} \cdot \ln d^{\ddot{}},$$

где $\eta^{\cdot}, \eta^{\ddot{}}$ - величины перенапряжения разряжающихся ионов металла.

Сближение потенциалов разряда осаждаемых металлов можно получить изменением концентрации их солей.

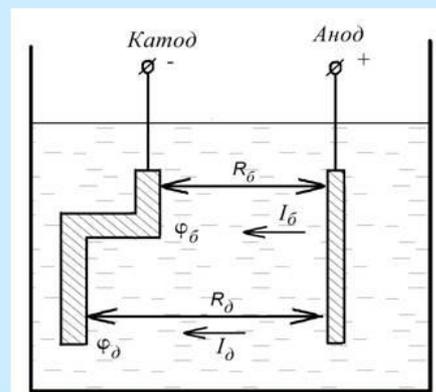
- Потенциал разряда металла меняется в результате применения комплексообразующих материалов и ПАВ. Благодаря этому, электрохимическим путём могут быть получены сплавы, значительно отличающиеся по составу от типовых. Кроме того, увеличение плотности тока приводит к возрастанию количества более электроотрицательного металла в сплаве, а перемешивание электролита – к возрастанию доли положительного металла. На состав сплава также влияет и температура.

Рассеивающая способность электролитов

- Понятие «рассеивающая способность электролита» позволяет оценить равномерность покрытия по толщине на различных участках детали. Равномерность осадка (слоя) зависит от ряда факторов:
- 1) геометрические факторы: форма и размер электролизёра (ванны или ёмкости, в которой проводится процесс), форма электродов, взаимное расположение электродов.
- 2) электрические и электрохимические факторы: поляризуемость и электропроводность электролита.
- 3) прочие факторы: природа металла, состояние поверхности металла и др.

Очевидно, что ток при прохождении между анодом и катодом встречает неодинаковое сопротивление. Это приводит к неодинаковой толщине осадённой плёнки металла. Количественно оценить это явление можно, введя понятие рассеивающей способности электролита.

Рассмотрим условия осаждения металла на деталь сложной формы



Сопротивление току между анодом и катодом складывается из двух составляющих:

- 1) сопротивление участка электролита
- 2) переходное сопротивление на границе электрод-раствор

- При осаждении металла на деталь ступенчатой формы сопротивление электролита до ближней ступени будет R_6 , а до дальней ступени - R_d . Введя обозначение $K = R_6 / R_d$, можно написать формулу для рассеивающей способности электролита:

$$T = \frac{K - \frac{J_6}{J_d}}{K} \cdot 100\%$$

- Между распределением осаждённого металла и распределением тока существует зависимость:

$$\frac{M_6}{M_d} = \frac{J_6}{J_d} \cdot \frac{h_6}{h_d},$$

- где M_6 и M_d – это толщина осаждённого слоя, соответственно на ближней и дальней ступени.

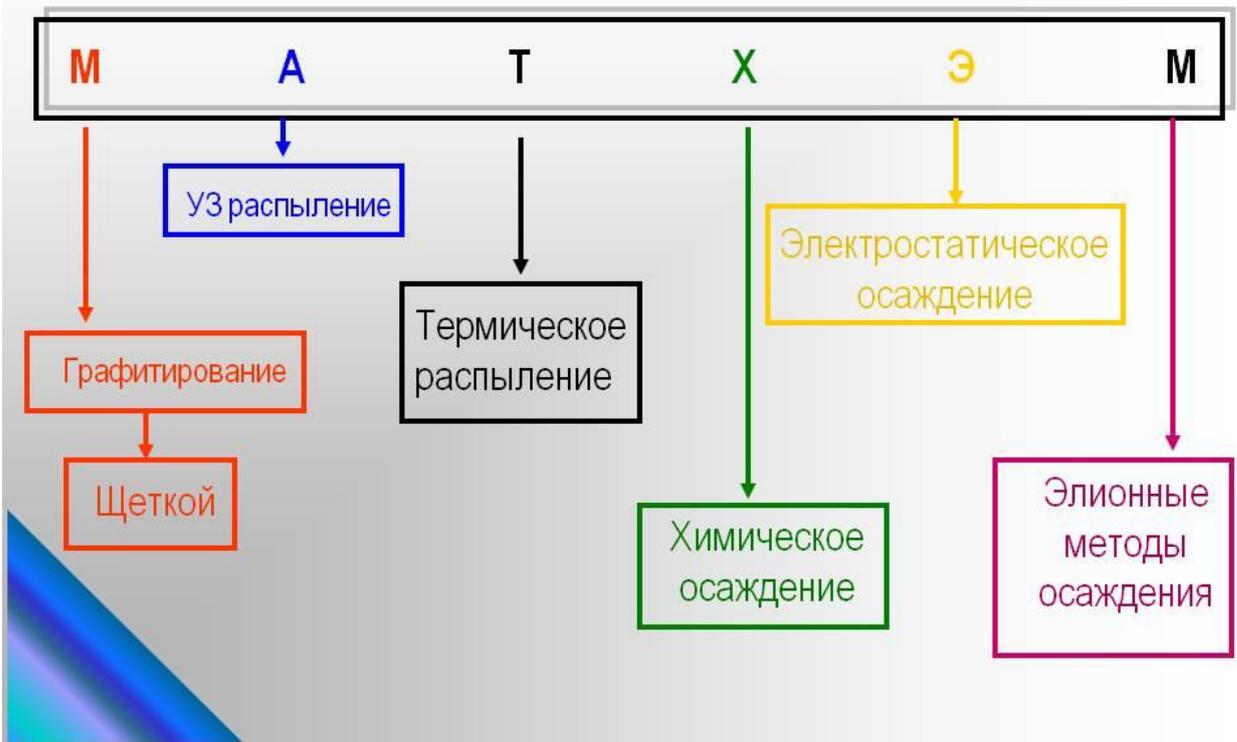
h_6 и h_d – выход по току.

Нанесение материалов

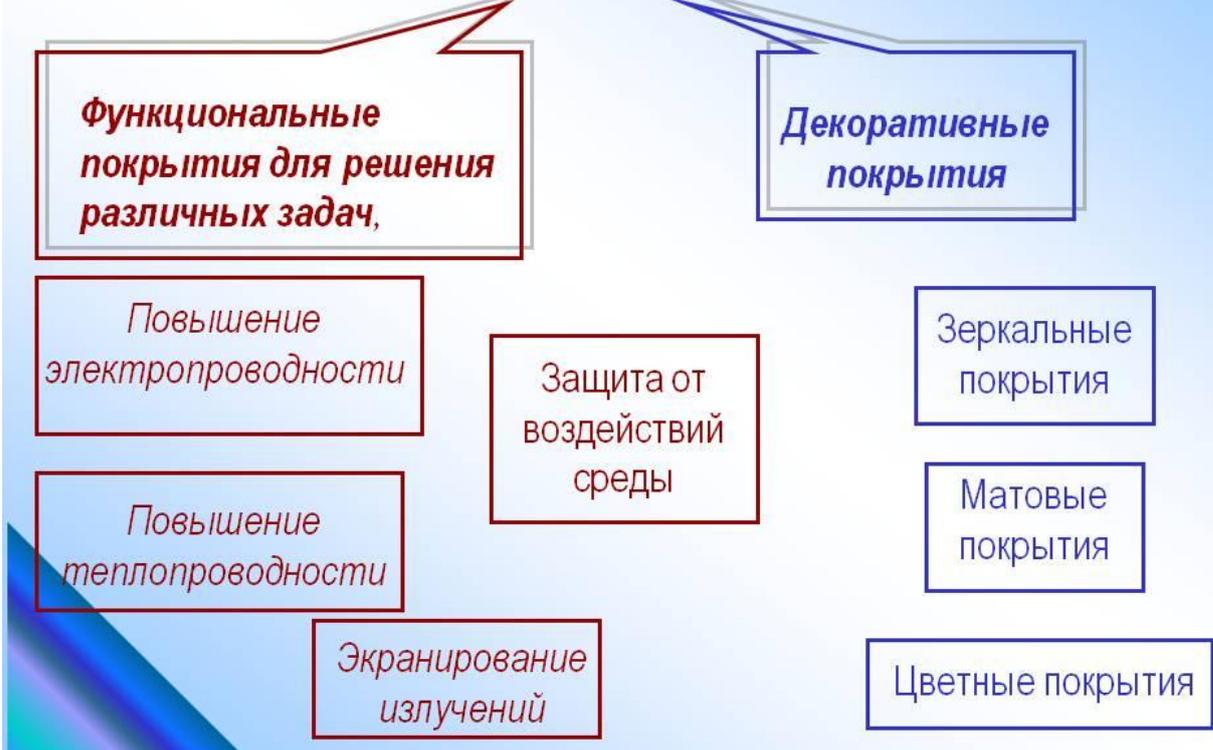
Лекция № 8 от 02.04.05

**Химическая металлизация
Гальваническое осаждение**

Методы нанесения материалов



Классификация покрытий по назначению



Осаждение покрытий

Металл на металл



Диэлектрик на металл



Металл на диэлектрик



Металл на полупроводник



Полупроводник на полупроводник



Диэлектрик на полупроводник



Примеры изделий с покрытиями



Химическая металлизация

- Под химической металлизацией понимают образование слоя металла в результате химической реакции, протекающей на поверхности изделия. Реакция может протекать в среде жидкости и в газе.
- Химическая металлизация из газовой среды позволяет получить покрытие из активных металлов - цинка, хрома и некоторых других; то есть таких металлов, которые не удаётся восстановить из раствора.
- Химическая металлизация в растворе позволяет получить покрытия из меди, серебра, никеля, кобальта и др.

Достоинства метода химической металлизации

- простота технологического оборудования
- возможность получать покрытия с толщиной от долей мкм до десятков мкм
- равномерность толщины плёнок у деталей сложной формы
- хорошее сцепление плёнки с пластмассой, с полимером

Недостатки:

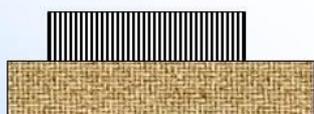
- небольшой ассортимент осаждаемых металлов, низкая скорость осаждения

Механизмы контактного взаимодействия металлов с полимерами

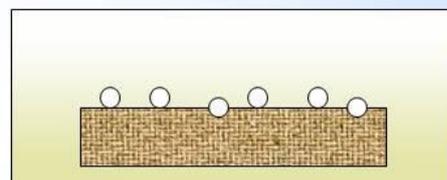


Операции, предшествующие химической металлизации

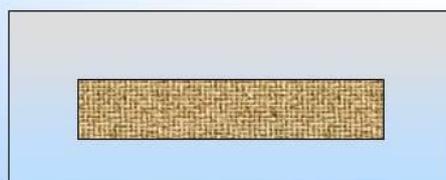
Зачистка для создания шероховатости



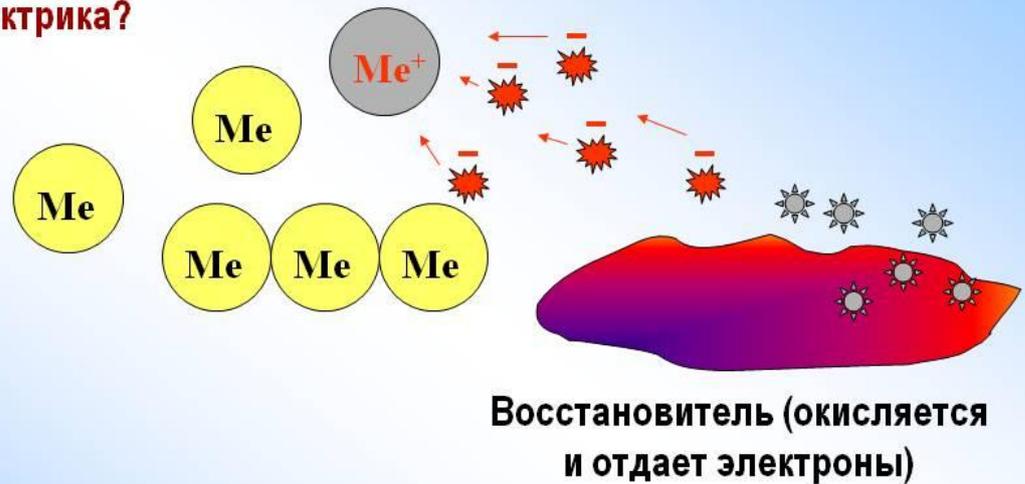
Подтравливание



Обезжиривание, промывка



**Что нужно для
металлизации
диэлектрика?**



*Для придания диэлектрику способности к
металлизации проводят операции сенсбилизации
и активации.*

**Активация - это осаждение на поверхности диэлектрика
каталитических частиц в виде солей металлов.**



**Сенсбилизация – это осаждение на поверхность частиц
сильного восстановителя, способного связывать или
восстанавливать ионы металла (активатора) в растворе его соли.**





Малорастворимая соль Sn(OH)Cl оседает на поверхности вследствие коагуляции, образуя слой толщиной до тысяч ангстрем.

На поверхности диэлектрика создаются тончайшие плёнки Sn²⁺.

Растворы для сенсбилизации

- 1. Кислые
 - **SnCl₂·2H₂O** - 10 ÷ 100 г/л
 - **HCl** - 10 ÷ 50 мл/л (раствор сенсбилизации диэлектрика печатных плат)
- 2. Щелочной состав
 - **SnCl₂·2H₂O** - 100 г/л
 - **NaOH** - 150 г/л
 - **Сегнетова соль NaKC₄H₄O₆·4H₂O** - 175 г/л
- 3. Спиртовые
 - **SnCl₂·2H₂O** - 20 ÷ 45 г/л (в этиловом спирте)
 - Можно использовать вместо **SnCl₂·2H₂O** – **SnSO₄·nH₂O** - сульфат или **SnBF₆** - фторборат (для сенсбилизации стекла, керамики, фторопласта)

Активирование

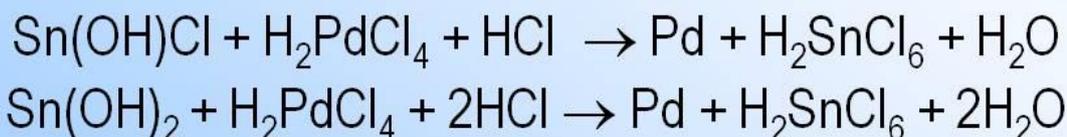
- Сущность процесса активирования заключается в осаждении на поверхности диэлектрика трудно растворимых частиц каталитического металла в результате реакции с металлом восстановителем. При химической металлизации эти частицы служат центрами кристаллизации осаждаемого металла.
- После сенсibilизации поверхность промывают и обрабатывают её растворами каталитически активных металлов (Pd, Au, Ag, Pt). Благородные металлы пригодны для этой цели потому, что они легко восстанавливаются и при этом не пассивируются. Важно также, что они все являются хорошими проводниками.

Растворы активирования

№	Состав растворов активирования	Период индукции [с]	Скорость восстановления [mg/cm^2] за 10 мин	Адгезия [kg/cm^2]
1.	Хлорид палладия 0,8 г/л Соляная кислота 10 мл/л	15	0,16	$0,8 \pm 0,4$
2.	Хлорид палладия 4 г/л Трилон Б 12 г/л Гидроокись аммония (25%-ый раствор) 300 г/л	86	0,03	$1 \pm 0,1$
3.	Нитрат серебра 10 г/л Этиловый спирт 1 л	32	0,18	$1 \pm 0,1$
4.	Хлорид палладия 0,25 г/л Этиловый спирт 1 л	11	0,2	-
5.	Нитрат серебра 2 г/л Гидроокись аммония (25%-ый раствор) 20 г/л	210	0,09	$0,7 \pm 0,2$

Химия процесса активирования

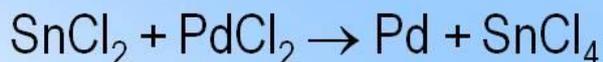
Так как в соляно-кислых растворах хлористый палладий находится в виде соединений H_2PdCl_4 , то реакция активации может быть представлена в виде уравнений:



Активирование проводится при комнатной температуре, возможно использование УЗ вибраций для улучшения смачивания.

Химия процесса активирования

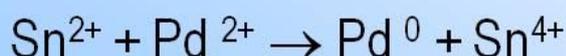
- Эффективность активации пропорциональна количеству палладия, образовавшегося на поверхности. Минимальное количество палладия, которое должно быть на поверхности диэлектрика — 10^{-3} г/мм². При обработке стандартным раствором, содержащим хлористый палладий (PdCl_2) и соляную кислоту (HCl) возле стенок отверстий печатной платы могут протекать следующие параллельные реакции:



а на торцах контактных площадок:



- Ион палладия под действием двухвалентного олова переходит из ионного состояния в металлическое, придавая диэлектрику способность к металлизации. На поверхности диэлектрика образуется тонкая сетка из частиц металлического палладия. Связь частиц палладия с подложкой определяется их внедрением в поры диэлектрика, а также образованием ковалентных связей между металлом и химическими структурами, возникающими в процессе предварительной обработки диэлектрика.
- Одновременно на диэлектрике происходит восстановление ионов палладия:



Химическое меднение

Типовые составы растворов и режимы химического меднения.

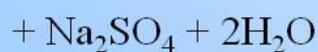
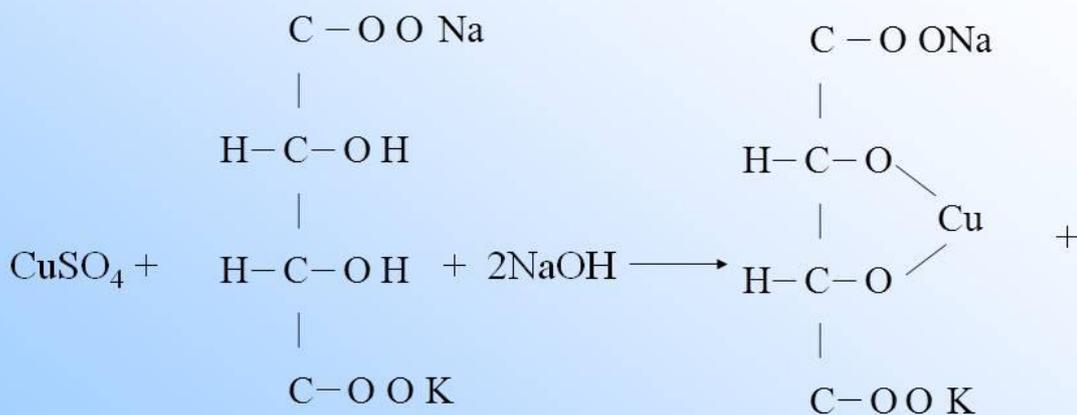
Компоненты и технологические характеристики	Замечания	Варианты составов ванн		
		1	2	3
Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		10 ÷ 15	25 ÷ 35	25 ÷ 35
Сегнетова соль $\text{KNaCuH}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		50 ÷ 60	150 ÷ 170	-
Трилон Б		-	-	80 ÷ 90
Гидроксид натрия NaOH	Создают необходимый pH	10 ÷ 15	40 ÷ 50	30 ÷ 40
Натрий углекислый Na_2CO_3		2 ÷ 3	25 ÷ 35	20 ÷ 30
Формалин (40%) CHON мл/л	Восстановитель	15 ÷ 20	20 ÷ 25	20 ÷ 25
Трисульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Стабилизатор	0,001 ÷ 0,0001	0,002 ÷ 0,003	-
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Сцепление	2 ÷ 3	2 ÷ 3	-
Роданин		-	-	0,003 ÷ 0,005
Моющее средство "Прогресс"	ПАВ	-	0,5 ÷ 1	-
Калий железосинеродистый		-	-	0,1 ÷ 0,15

Химическое меднение

Процесс химического меднения основан на восстановлении формальдегидом ионов двухвалентной меди из её комплексных солей. Все растворы химического меднения содержат:

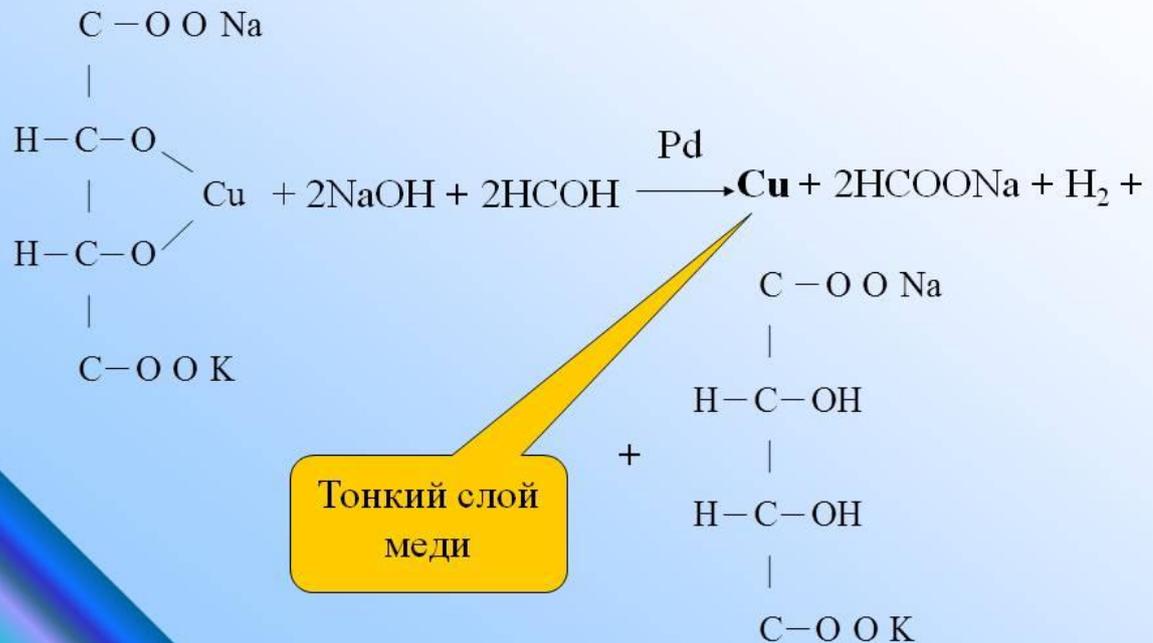
- соль двухвалентной меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- восстановитель – формальдегид и соединения, содержащие бор (другие восстановители менее эффективны);
- комплексообразователи (лиганды) – вещества, предотвращающие выпадение гидроксида меди в щелочном растворе.
- вещества, регулирующие pH раствора, например, NaOH;
- различные добавки, носящие ионы никеля, так как ионы никеля обеспечивают хорошее сцепление меди с диэлектриком (NiCl_2);
- ПАВ, необходимые для облегчения удаления водорода в процессе меднения («Прогресс»).

Реакция Cu^{2+} с сегнетовой солью в щелочной среде:



Тартрат меди синего цвета

- Процесс взаимодействия тартрата меди с формалином в присутствии палладиевого катализатора схематически описывается следующей формулой:



Недостатки химического меднения:

- 1) все растворы — разового действия и имеют низкую плотность загрузки;
- 2) растворы очень нестабильны и требуют тщательной обработки процесса;
- 3) получившийся слой меди – низкого качества (высокое электрическое сопротивление, плохая адгезия).

Размер кристаллов меди химически осаждённой плёнки ~ 0,13 мкм. Эти кристаллы имеют высокие внутренние напряжения и сравнительно низкую твёрдость.

Напряжения химически осаждённой меди не снимаются термообработкой. Химические медные покрытия являются достаточно плотными только при толщине слоя меньше 10 мкм (более толстые медные покрытия будут рыхлыми, станут отслаиваться и т.д.).

Химическое никелирование

- Такие покрытия широко применяются в электронной промышленности для металлизации диэлектриков, а именно магнитных плёнок в запоминающих устройствах, резонаторов (никелирование кварцевых пластин, брусочков), а также для электромагнитного экранирования.
- Раствор никелирования содержит: соль никеля двухвалентную, гипосульфит, добавки буферных веществ, лиганды, ускорители, стабилизаторы. Из солей никеля чаще всего используют NiCl_2 , NiSO_4 . Растворы для никелирования могут быть кислыми, а могут быть щелочными.

Химическое никелирование

- Процесс восстановления никеля может быть записан уравнением:
$$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ni}^0 + \text{HPO}_3^- + \text{H}_2 + \text{H}^+$$
- Одновременно протекает реакция образования фосфора:
$$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{P} + \text{H}_2\text{PO}_3 + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$$
- Таким образом, никелевое покрытие всегда содержит от 3 до 15% фосфора в виде твёрдого раствора или соединения Ni_2P .
- Твёрдость химических никелевых покрытий составляет $500 \div 600 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{мм}^2$ по Виккерсу.

Химическое кобальтирование

Кобальтирование в общих чертах аналогично никелированию, однако, при восстановлении кобальта гипофосфитом применяют только щелочные растворы. Покрытие кобальта, содержащее фосфор и бор, обладает магнитными свойствами. Эти покрытия наносят на гибкие ленты, диски для получения элементов памяти. Растворы химического кобальтирования содержат соль кобальта двухвалентную, гипофосфит, доноры лигандов двухвалентного кобальта (оксикислоты, амины, бикарбоновые кислоты). pH раствора $7 \div 13$. Температура раствора $70 \div 100^\circ\text{C}$.

Химическое осаждение сплавов

- В современной электронно-вычислительной аппаратуре находят применение запоминающие элементы на основе тонких магнитных плёнок состава:
 - Ni – Co – P
 - Ni – Fe – P
 - Co – Fe – P
- Получение сплавов металлов путём химического восстановления имеет ряд ограничений. Они связаны с тем, что если основной металл осаждается автокаталитически, то восстановление других компонентов определяется их стандартными электрохимическими потенциалами и каталитическими свойствами по отношению к реакции восстановления основного металла.

Химическое осаждение сплавов

- Поэтому в сплавах, состоящих из металлов, способных к автокаталитическому восстановлению, их содержание в химически осаждённых плёнках неограниченно, например сплавы Co – Ni.
- Большое количество металла может быть включено в покрытие и в том случае, если этот металл не имеет каталитических свойств по отношению к реакции восстановления основного металла, но может легко восстановиться, и не является ингибитором:
Ni-Re-P, Ni-Re-B, Cu-Pb.*
- Осаждение других категорий сплавов по выше описанным причинам весьма затруднительно.

Золочение, серебрение, палладирование

- Покрытия драгоценных металлов используют в качестве отражателей радиоволн и инфракрасного излучения в космической технике, зеркал в СВЧ устройствах.
- Покрытия драгоценными металлами осуществляют в растворах, содержащих в качестве восстановителя формальдегид, глюкозу, гидразин и другие. Растворы обычно носят щелочной характер. Механизм процесса примерно аналогичен процессу химического меднения.
- В микроэлектронике Cu, Au и Ag осаждают на кремний методом вытеснения из цианистых солей.

Нанесение материалов

Лекция № 9 от 09.04.05

Гальваническое осаждение

ГАЛЬВАНОСТЕГИЯ

Защита от коррозии
металлических
деталей (Ni, Cd, Cr)

Производство
печатных плат

Нанесение
металлических
пленок,
обладающих
магнитными
свойствами

Декоративные
покрытия

Покрытие
трущихся
поверхностей

Уменьшение переходного
сопротивления

Гальваностегия

- Электролит для электроосаждения металла состоит из солей осаждаемого металла (простых или комплексных), проводящих добавок, буферных добавок, блескообразователей, органических добавок для повышения рассеивающей способности электролита и кислот.

- Основной закон электролиза описан Фарадеем:

$$\delta = \frac{C \cdot J \cdot t \cdot h}{1000 \cdot d}$$

где δ – толщина осаждённого металла [мкм]

C – электрохимический эквивалент осаждаемого металла (справочные данные) [г/А·ч];

Гальваностегия

- Электрохимический эквивалент любого сплава можно найти через эквиваленты C_i входящих в него элементов и через массовое содержание в процентах элемента k_i в сплаве:

$$C_{\text{спл.}} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n k_i / C_i}$$

t – время электролиза [час]

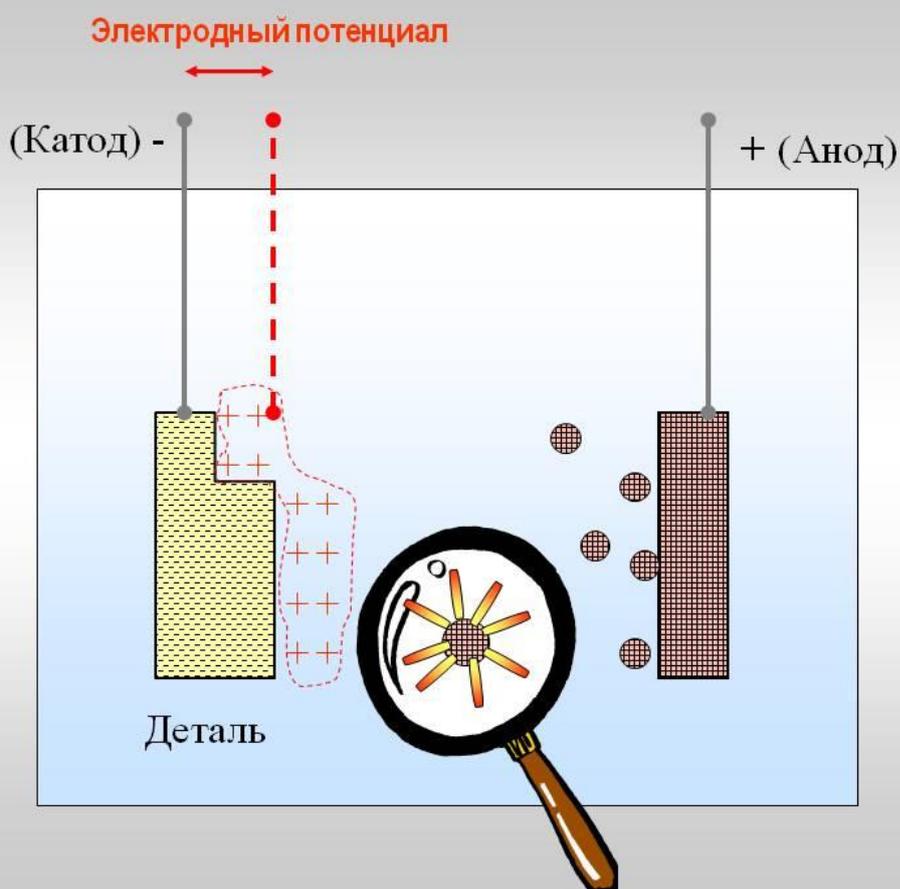
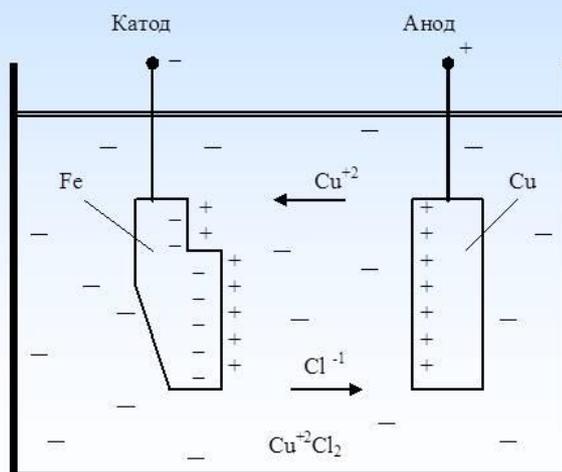
d – плотность осаждаемого металла [г/см³]

J – плотность тока [А/дм²]

h – выход по току (типа КПД)

При электроосаждении металла деталь, на которую наносится плёнка, помещается на **катод**. **Анодом** служит либо пластинка металла, который хотят осадить (**растворимый анод**), либо графит (**нерастворимый анод**).

В случае **нерастворимых анодов**, ионы металла необходимо вводить в электролит **в виде солей**.



Процесс гальванического осаждения покрытия



Реакции, происходящие на электродах ванны можно представить следующим образом:

Реакции на катоде	Реакции на аноде
$Me^{n+} \cdot mH_2O + ne \rightarrow Me^0 + m \cdot H_2O$	$Me^0 - ne \rightarrow Me^{n+}$
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$	$4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2 \uparrow$

На границе раздела «металл – электролит» образуется двойной электронный слой, состоящий из заряженного металла и расположенных у его поверхности ионов противоположного знака.

Разность потенциалов между металлом и электролитом называется электродным потенциалом.

В установившемся режиме электродный потенциал описывается выражением:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln d_{Me^{m+}}$$

где φ_0 – это нормальный электродный потенциал при $d_{Me^{n+}} = 1$
Измеряется относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят за нуль.

$d_{Me^{n+}}$ – это активность ионов металла в растворе (приблизённо это концентрация ионов металла в растворе);

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

n – валентность металла электрода;

F – число Фарадея.

- При включении тока происходит поляризация электродов. Величина перенапряжения зависит от природы ионов, материала электрода, плотности тока, состава электролита. Для увеличения перенапряжения (в результате чего получаются более мелкодисперсные покрытия) требуется применить комплексные соединения катионов и ПАВ. Они затрудняют разряд ионов, так как образование кристаллического зародыша, вокруг которого будет расти участок плёнки, связано с расходом добавочной энергии и, следовательно, облегчается с ростом поляризации.

- Чем выше скорость образования зародышей, тем более мелкодисперсным получается осадок. Для получения мелкозернистых осадков необходимо повышать плотность тока, уменьшать концентрацию ионов металла в растворе, вводить ПАВ, снижать температуру, то есть всячески повышать катодную поляризацию.
- Эффективно также применять реверсирование тока при электроосаждении. Реверсирование тока позволяет получить мелкозернистые осадки за счёт того, что при подключении к детали положительного потенциала, процесс роста плёнки прекращается и возобновляется уже вокруг новых центров кристаллизации, тогда как деталь вновь приобретает отрицательный потенциал.

Величина поляризации зависит от свойств осаждаемого металла. В зависимости от её величины все металлы можно разбить на 3 группы:

- 1. Металлы, выделяющиеся при потенциалах, близких к равновесным: Ag, Pb, Cd, Sn, Te. Для их осаждения (получения мелкодисперсной структуры) требуется искусственно увеличивать поляризацию; осаждают металлы нужно из комплексных соединений.
- 2. Для металлов Cu, Zn, Bi поляризация достигает нескольких милливольт. Осадки еще довольно грубые. Для измельчения осадков необходимо вводить ПАВ, увеличивать плотность тока.

- 3. Для металлов Fe, Ni, Co поляризация составляет сотни милливольт. Осадки получают мелкокристаллическими при осаждении их из растворов простых солей. Механические свойства осадков зависят от их структуры. Так, мелкокристаллические осадки обладают большей твердостью, по сравнению с крупнозернистыми, однако они обладают и большими внутренними напряжениями. Эти напряжения могут привести к шелушению покрытий. Для снижения напряжений в пленках в состав электролитов вводят ПАВ (сегнетову соль, тиомочевину и т.п.).

- **Электроосаждение сплавов является результатом совокупности процессов совместного разряда на катоде ионов двух или большего количества металлов и их взаимодействия при образовании кристаллической решетки. Совместное осаждение сплавов возможно, если потенциалы их разряда равны или близки по значению:**

$$\eta^{\prime} + \varphi^{\prime} + \frac{R \cdot T}{n^{\prime} \cdot F} \cdot \ln d^{\prime} = \eta^{\prime\prime} + \varphi^{\prime\prime} + \frac{R \cdot T}{n^{\prime\prime} \cdot F} \cdot \ln d^{\prime\prime},$$

где $\eta^{\prime}, \eta^{\prime\prime}$ - величины перенапряжения разряжающихся ионов металла.

Сближение потенциалов разряда осаждаемых металлов можно получить изменением концентрации их солей.

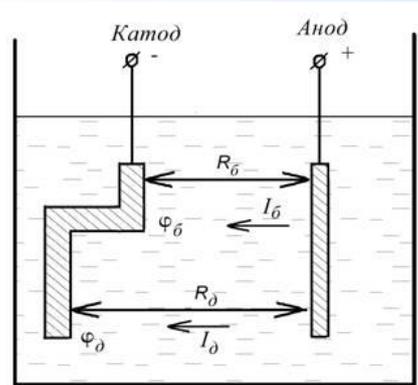
- Потенциал разряда металла меняется в результате применения комплексообразующих материалов и ПАВ. Благодаря этому, электрохимическим путём могут быть получены сплавы, значительно отличающиеся по составу от типовых. Кроме того, увеличение плотности тока приводит к возрастанию количества более электроотрицательного металла в сплаве, а перемешивание электролита – к возрастанию доли положительного металла. На состав сплава также влияет и температура.

Рассеивающая способность электролитов

- Понятие «рассеивающая способность электролита» позволяет оценить равномерность покрытия по толщине на различных участках детали. Равномерность осадка (слоя) зависит от ряда факторов:
 - 1) геометрические факторы: форма и размер электролизёра (ванны или ёмкости, в которой проводится процесс), форма электродов, взаимное расположение электродов.
 - 2) электрические и электрохимические факторы: поляризуемость и электропроводность электролита.
 - 3) прочие факторы: природа металла, состояние поверхности металла и др.

Рассмотрим условия осаждения металла на деталь сложной формы

Очевидно, что ток при прохождении между анодом и катодом встречает неодинаковое сопротивление. Это приводит к неодинаковой толщине осаждённой плёнки металла. Количественно оценить это явление можно, введя понятие рассеивающей способности электролита.



Сопротивление току между анодом и катодом складывается из двух составляющих:

- 1) сопротивление участка электролита
- 2) переходное сопротивление на границе электрод-раствор

- При осаждении металла на деталь ступенчатой формы сопротивление электролита до ближней ступени будет R_b , а до дальней ступени - R_d . Введя обозначение $K = R_b / R_d$, можно написать формулу для рассеивающей способности электролита:

$$T = \frac{K - \frac{J_b}{J_d}}{K} \cdot 100\%$$

- Между распределением осаждённого металла и распределением тока существует зависимость:

$$\frac{M_b}{M_d} = \frac{J_b}{J_d} \cdot \frac{h_b}{h_d},$$

- где M_b и M_d – это толщина осаждённого слоя, соответственно на ближней и дальней ступени.

h_b и h_d – выход по току.

Контроль качества покрытий

Лекция № 11 от 23.04

Единая система защиты от
коррозии и старения
**ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ.**
Методы контроля
ГОСТ 9.302-88

**КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ
ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ**

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ

Контроль внешнего вида покрытия

Определение механических свойств

Проверка специальных свойств покрытий

Определение толщины покрытия

Определение прочности сцепления покрытия с деталью

Определение защитной способности покрытия

Определение пористости покрытия

Проверка спец. покрытий

Твердость покрытия

Термостойкость покрытия

Электропроводность покрытия

Отражательная способность покрытия

Износостойкость покрытия

Другие специальные свойства

КОНТРОЛЬ ВНЕШНЕГО ВИДА ПОКРЫТИЙ



Инструмент –
10-кратный
микроскоп

- Шероховатость
- Точечная пористость
- Отслаивание
- Механические повреждения
- Неоднородность цвета
- Плохое качество полирования
- Растравленная поверхность

КОНТРОЛЬ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ

Химические
методы контроля

Физические
методы контроля

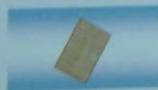
Капельный



Струйный



Снятия



Разрушающие

Неразрушающие

Металлографический
Интерферометрический



Магнитный
Электромагнитный
Радиоактивный
Вихревых токов

Весовой



Метод капли

Химический метод контроля покрытий, называемый методом капли, заключается в том, что участок покрытия растворяется каплями раствора. Они наносятся и выдерживаются в течение определенного промежутка времени. Толщину покрытия рассчитывают по числу капель, которые наносятся до тех пор, пока не обнаружится участок основного металла.

Местная толщина покрытия (три измерения):

$$H_m = H_k (n - 0,5),$$

где H_m - толщина покрытия, снимаемая одной каплей раствора в течение заданного времени, мкм; n - количество капель, израсходованных на растворение покрытия.

Метод многолучевой интерферометрии

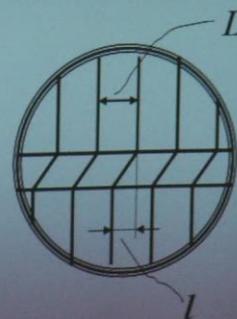
Применяется для измерения толщины непрозрачных пленок. Метод основан на наблюдении в микроскоп интерференционных полос, возникающих при рассмотрении в монохроматическом свете двух поверхностей, расположенных под углом друг к другу.

Перед измерение получают на образце ступеньку – резкую боковую границу пленки на подложке. В микроскоп наблюдают сдвиг интерференционных полос.



$$d_n = \frac{1}{2} \lambda_c (l/L)$$

где λ_c – длина волны монохроматического света, равна 0,54 мкм; $L = \frac{1}{2} \lambda_c$ - шаг между соседними интерференционными полосами; l – смещение интерференционной полосы.



Метод микровзвешивания

Метод состоит в определении приращения массы Δm подложки после нанесения на нее пленки. При этом среднюю толщину пленки определяют по формуле

$$d_n = \frac{\Delta m}{F_n \rho_m},$$

где F_n – площадь пленки на подложке;

ρ_m – удельная масса нанесенного вещества.

Считается, что плотность материала нанесенного покрытия равна плотности массивного вещества, а толщина равномерна по всей поверхности.



Не разрушающие методы контроля толщины покрытий	Разрушающие методы контроля толщины покрытий
Магнитные методы: магнитоотрывной, магнито статический (метод магнитного потока), магнитоиндукционный Метод вихревых токов Радиационные методы: метод обратного рассеяния бета-излучения, рентгенофлюоресцентный Термоэлектрический метод Оптический метод	Гравиметрический метод* Аналитический метод Профилометрический метод* Кулонометрический метод Методы струи: электроструйный, струйно-периодический, струйно-объемный Метод капли

* В зависимости от порядка выполнения операций контроля метод может быть неразрушающим

Ультразвуковые измерители толщины покрытия

- Для измерения толщины диэлектрического покрытия применяют ультразвуковые толщиномеры, которые работают на принципе эхо-локации.
- К покрытию прикладывают датчик, представляющий собой пьезопреобразователь, на который подаются пакеты ультразвуковых колебаний.
- Ультразвуковой сигнал проходит через покрытие и отражается от металлической поверхности детали.
- Отраженный сигнал улавливается датчиком, усиливается и подается на фазовый детектор, который сравнивает фазу посланного и отраженного сигнала.
- Затем он выдает сигнал, пропорциональный времени запаздывания, а значит, и толщине покрытия.



Набор для контроля качества покрытий
Elcometer 1 включает:

Грубую (E122-B) и сверхгрубую (E122-C)
ленту Testex и толщиномер пленок
(E124)

Пращевой гигрометр и калькулятор
точки росы

Цифровой контактный поверхностный
термометр

Гексагональная гребенка из
нержавеющей стали для измерения
толщины мокрых пленок

Толщиномер покрытий на магнитном
основании базовой модели
Elcometer 456 FBI1 с интегрированным
датчиком 0-1500мкм



КОНТРОЛЬ ПОРИСТОСТИ ПОКРЫТИЯ

Контроль пористости покрытия производится методом паст или методом наложения фильтрованной бумаги. Оба метода основаны на химическом взаимодействии основного металла или подслоя с реагентом паст или составом, пропитывающим фильтрованную бумагу в местах пор и других несплошностей покрытия с образованием окрашенных соединений.



КОНТРОЛЬ ПРОЧНОСТИ СЦЕПЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

- Метод крацевания. Поверхность покрытия крацуют не менее 15с стальными или латунными щетками с диаметром проволоки 0,1 – 0,3 мм, с частотой вращения 1500 – 2800 об/мин.
- Метод нагрева. Детали с покрытием нагревают в течение 0,5 – 1,0 ч до 125 – 350С в зависимости от вида покрытия и охлаждают на воздухе.

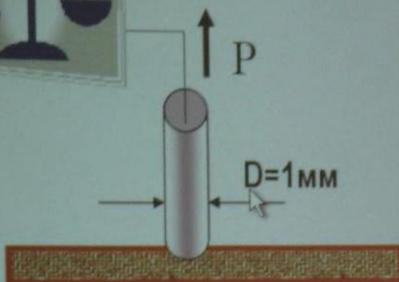
КОНТРОЛЬ ПРОЧНОСТИ СЦЕПЛЕНИЯ ПOKPЫТИЙ

Метод изгиба. Детали после покрытия подвергают многократному изгибу под углом 90° в обе стороны до излома.

Метод нанесения сетки царапин. На поверхность контролируемого покрытия стальным острием наносят 4-6 параллельных линий глубиной до основного материала на расстоянии 2,0-2,5 мм одна от другой и 4-6 параллельных линий, перпендикулярных первым. При этом линии проводят в одном направлении.

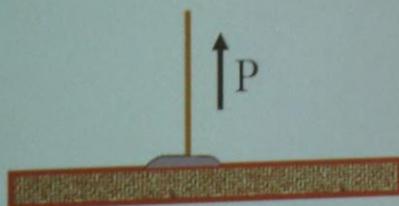


Измерение адгезии пленок



Чтобы по усилию отрыва P определить адгезию G_a , необходимо точно знать площадь контакта F_k и исключить перекося цилиндра:

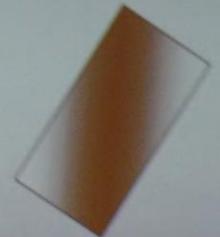
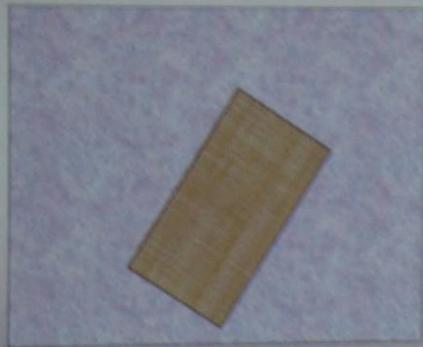
$$G_a = \frac{P}{F_k}$$



Разновидность этого метода – контроль адгезии металлических пленок по отрыву от подложки с помощью золотой или алюминиевой проволоки, присоединяемой термокомпрессией.

Площадь контакта
 $50 \div 200 \text{ мкм}^2$

КОНТРОЛЬ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОКРЫТИЙ



КОНТРОЛЬ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ



Контроль износостойкости основан на изнашивании покрытия в различных условиях. Величина износа определяется весовым методом. Контроль осуществляется на специально подготовленных образцах трением поверхности покрытия о вращающийся диск при температуре $0 \div 200^{\circ}\text{C}$, скорости $0 \div 20$ м/с, давлении $0 \div 20 \cdot 10^5$ кгс/м² в условиях наличия или отсутствия различных смазок.

КОНТРОЛЬ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

- Контроль основан на измерении удельного сопротивления проволоки диаметром 0,1 мм и длиной 0,2 ÷ 0,5 м до и после нанесения на неё покрытия. Удельное сопротивление ρ , Ом·мм²/м:

$$\rho = \frac{R_n \cdot S}{l},$$

где $S = \frac{\pi(D_1^2 - D_2^2)}{4}$ – поперечное сечение покрытия, мм²;

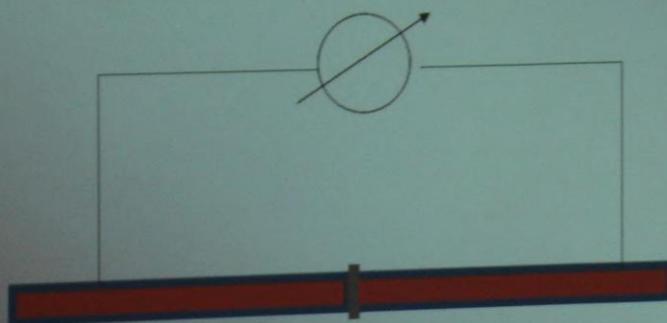
- l – длина измеряемого участка проволоки, м;
- D_1 и D_2 – диаметр проволоки соответственно после и до нанесения покрытия;

$$R_n = \frac{R_{\text{общ}} \times R_{\text{осн}}}{R_{\text{осн}} - R_{\text{общ}}} \text{ – сопротивление покрытия, Ом;}$$

- $R_{\text{общ}}$ – общее сопротивление основного металла с покрытием;
- $R_{\text{осн}}$ – сопротивление основного металла (с учётом подслоя).

КОНТРОЛЬ ПЕРЕХОДНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Контроль основан на измерении переходного сопротивления точечного контакта двух проводников из меди, покрытых контролируемым металлом.



КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРОБИВНОГО НАПРЯЖЕНИЯ

- Контроль электрического пробивного напряжения неметаллических электроизоляционных покрытий основан на измерении напряжения электрического пробоя слоя диэлектрика.
- Измерительные электроды выполняют их твёрдого сплава с радиусом закругления 1,5 мм.
- Усилие прижима электродов к контролируемому покрытию $50 \div 75$ гс.
- Скорость подъёма напряжения менее 25 В/с.
- Измерение производят при температуре $15 \div 35^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха $45 \div 75\%$ не ранее, чем через 1 час после анодизации.

ИСПЫТАНИЯ НА ВОЗДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Каждое из этих испытаний зависит от типа материала, из которого выполняются основания плат, и от общей структуры плат.

- Температура при циклическом воздействии может изменяться от -65° до $+120^{\circ}\text{C}$, а испытания при повышенных температурах проводятся в диапазоне от 150° до 172°C , в зависимости от испытываемого материала.
- При этих испытаниях также проводятся измерения электрического сопротивления. Увеличение сопротивления цепи или полный разрыв её указывают на появление дефекта.

ИСПЫТАНИЯ НА ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОЙ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ

- Испытание плат на воздействие 95% - ной относительной влажности при комнатной и повышенной температурах проводятся для оценки электрических соединений и выявления проникновения растворов между металлизацией и основанием платы. Пористость в осаждённых покрытиях и проникновение растворов обнаруживаются по изменению цвета металлизации в отверстиях и на контактных площадках.

СВЧ способ определения диэлектрической проницаемости и толщины покрытий на металле

Изобретение позволяет:

определять диэлектрическую проницаемость радиопоглощающих и не отражающих покрытий;
определять толщину и неравномерность покрытий;
оценивать неоднородности диэлектрических и магнетодиэлектрических покрытий.

Патент РФ №2193184

Технические противоречия и приемы их разрешения

Перечень технических противоречий,
выявленных в процессе изучения технических
дисциплин:

Технологические:

- *Повышенное пенообразование при струйной очистке*
- *Изменение плотности тока при электрохимической отмывке*
- *Изменение мощности ультразвуковых колебаний при УЗ очистке*

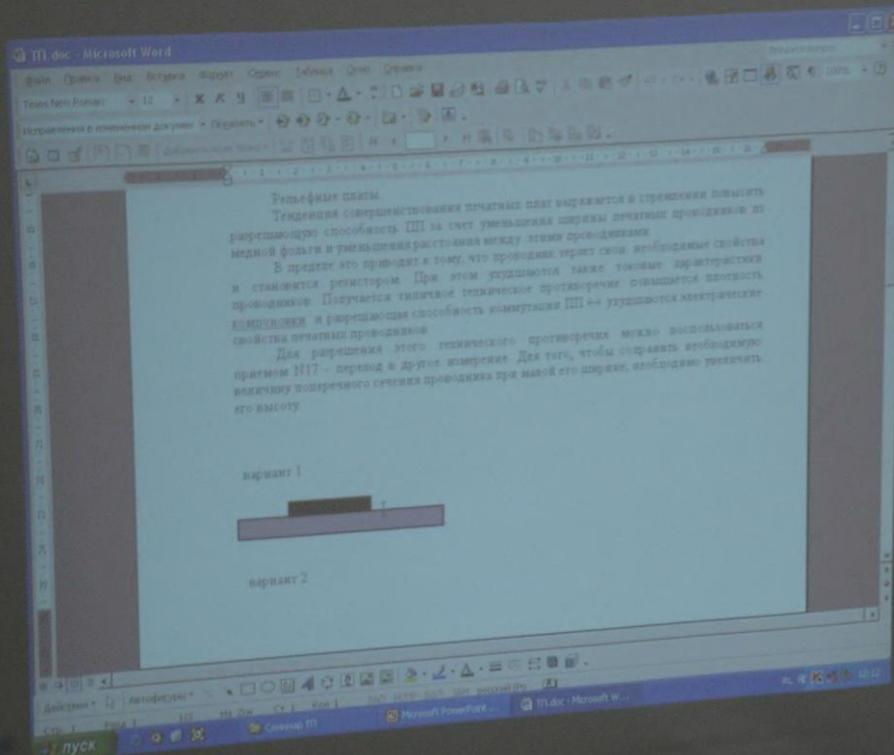
- Изменение вязкости жидкости при ультразвуковой очистке
- Изменение температуры моющей среды в процессе ультразвуковой очистки
- Влияние ПАВ на кавитационную эрозию процесса УЗ очистки
- Изменение температуры раствора травления
- Изменение концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) при отмывке деталей

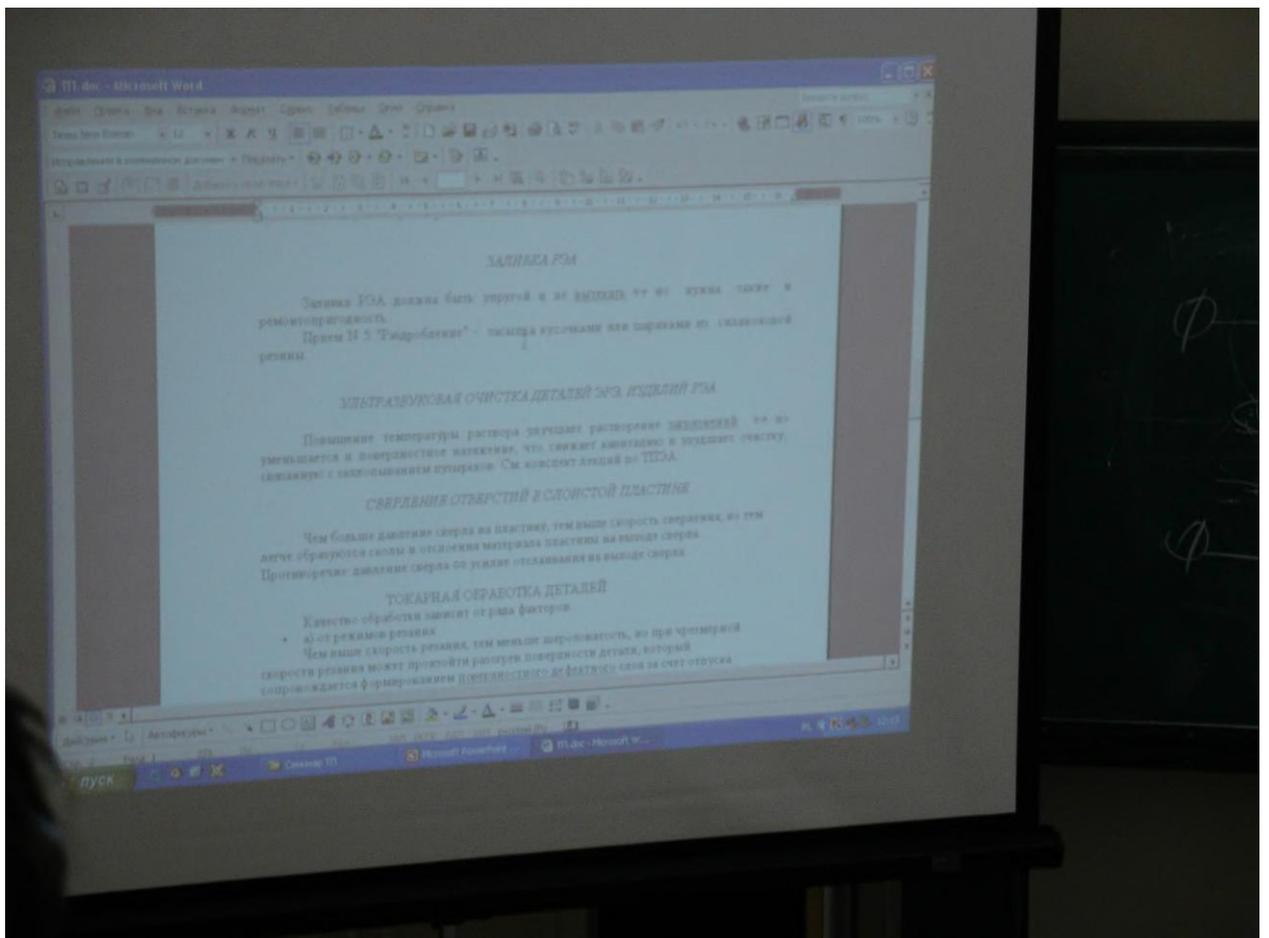
Конструкторские

- Минимизация веса и размеров ★ снижение прочности НК
- Увеличение жесткости конструкции за счет минимизации размеров или др. мероприятий ★ увеличиваются коэффициенты динамичности и программы внешнего вибрационного воздействия.
- Соблюдение требований типизации и унификации размеров ПП и функциональной законченности ФЯ ★ может привести к неполному заполнению площади платы радиокомпонентами.

Конструкторские

- Снижение теплонапряженности конструкции пакета ФЯ ★ приводит к увеличению степени ее планарности (плоскостности), что снижает ее вибропрочность.
- Значительное уменьшение линейных размеров ПП для повышения вибропрочности ★ увеличивает число соединителей в разъемной конструкции пакета ФЯ, а следовательно, общую массу и объем, ухудшает плотность упаковки.
- Повышение плотности компоновки за счет более компактного расположения ЭРЭ ★ приводит к ухудшению теплового режима работы блока.





Прием № 1. «ПРИНЦИП ДРОБЛЕНИЯ»

- Разделить объект на независимые части
- Выполнить объект разборным
- Увеличить степень дробления объекта.



Грузовое судно разделено на однотипные секции. При необходимости корабль можно делать длинее или короче.

ПРИНЦИП ДРОБЛЕНИЯ

- а. РАЗДЕЛИТЬ ОБЪЕКТ НА НЕЗАВИСИМЫЕ ЧАСТИ.
- б. ВЫПОЛНИТЬ ОБЪЕКТ РАЗБОРНЫМ.
- в. УВЕЛИЧИТЬ СТЕПЕНЬ ДРОБЛЕНИЯ / ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ / ОБЪЕКТА.

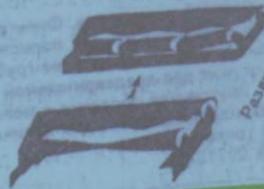


Поворотный участок газохода большого сечения разделен на несколько рукавов малого сечения
(А. с. № 279631)



С целью быстрого опускания и подъема светофора без смещения основания он выполнен из составных элементов
(А. с. № 259949)

Двухцелый конвейер с роликовым настилом
(А. с. № 227906)



Развитие роликовых конвейеров

Прием № 2 «ПРИНЦИП ВЫНЕСЕНИЯ»

Отделить от объекта "мешающую" часть ("мешающее" свойство) или, наоборот, выделить единственно нужную часть или нужное свойство.



В отличие от предыдущего приема, в котором речь шла о делении объекта на одинаковые части, здесь предлагается делить объект на разные части.

ПРИНЦИП ВЫНЕСЕНИЯ

- а. ОТДЕЛИТЬ ОТ ОБЪЕКТА МЕШАЮЩУЮ ЧАСТЬ /СВОЙСТВО/
- б. ВЫДЕЛИТЬ ЕДИНСТВЕННУЮ НУЖНУЮ ЧАСТЬ /СВОЙСТВО/.

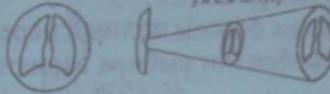
Вместо подъема на аэроплате
всего осветительного устройства
поднимают только отражателю.

/А с. № 245704/



При рентгенографии легких диафрагма
выделяет из пелюхи лучей только часть
по форме легких.

/А с. № 187933/



Ручей с холодильным устройством
для горючих веществ помещен
в отдельный контейнер. При
работе стоит на полу.

/А с. № 257301/

Прием № 3 «ПРИНЦИП МЕСТНОГО КАЧЕСТВА»

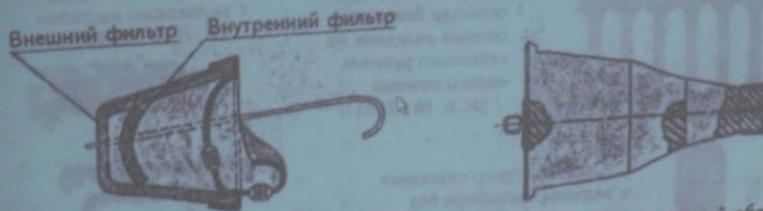
- Перейти от однородной структуры объекта или внешней среды (внешнего воздействия) к неоднородной.
- Разные части объекта должны выполнять различные функции.
- Каждая часть объекта должна находиться в условиях, наиболее благоприятных для ее работы.



Для борьбы с пылью в горных выработках на инструменты (рабочие органы буровых и погрузочных машин) подают воду в виде конуса мелких капель. Чем мельче капли, тем лучше идет борьба с пылью, но мелкие капли легко образуют туман, это затрудняет работу. Решение: вокруг конуса мелких капель создают слой из крупных капель.

ПРИНЦИП МЕСТНОГО КАЧЕСТВА

- а. ПЕРЕЙТИ ОТ ОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРЫ ОБЪЕКТА К НЕОДНОРОДНОЙ.
- б. РАЗНЫЕ ЧАСТИ ОБЪЕКТА ДОЛЖНЫ РАЗНЫЕ ФУНКЦИИ ИМЕТЬ.
- в. КАЖДАЯ ЧАСТЬ ОБЪЕКТА ДОЛЖНА НАХОДИТЬСЯ В УСЛОВИЯХ НАИБОЛЕЕ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ЕЕ РАБОТЕ.



Противоветровой респиратор. Фильтрующая часть выполнена из двух пористых оболочек. Внешняя имеет более грубые поры и служит для предварительной очистки, внутренняя оболочка с мелкими порами предназначена для окончательной тонкой очистки.
(А. с. № 207784)

Устройство для ультразвуковой обработки отверстий. Для уменьшения нагрева средняя часть выполнена из теплопроводного материала. Концевые части выполнены из износостойкого материала.
(А. с. № 125876)

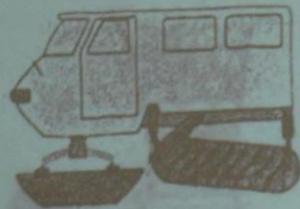
Прием № 4 «ПРИНЦИП АСИММЕТРИИ»

- Перейти от симметричной формы объекта к асимметричной.
- Если объект уже асимметричен, увеличить степень асимметрии.

Противоударная пина автомобиля имеет одну боковину повышенной прочности – для лучшего сопротивления ударам о бордюрный камень тротуара.

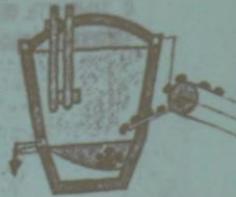
ПРИНЦИП АСИММЕТРИИ

Перейти от симметричной формы объекта к асимметричной

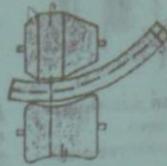


Винтовые барабаны снегохода расположены косо. Это увеличивает их сцепление со снегом.
(А. с. № 261930)

В асимметричной дуговой печи создаются условия для непрерывной загрузки шихты
(А. с. № 242828)



Правильная машина, содержащая косо расположенные выпуклый и вогнутый валки. Валки, выполненные асимметричными — производительнее.
(А. с. № 242828)



Прием № 5 «ПРИНЦИП ОБЪЕДИНЕНИЯ»

- Соединить однородные или предназначенные для смежных операций объекты.
- Объединить во времени однородные или смежные операции.

Сдвоенный микроскоп-танDEM. Работу с манипулятором ведет один человек, а наблюдения и запись - другой человек.

Прием № 6 «ПРИНЦИП УНИВЕРСАЛЬНОСТИ»

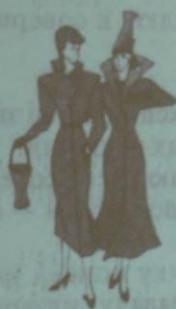
Объект выполняет несколько разных функций, благодаря чему отпадает необходимость в других объектах.

Пример. Ручка для портфеля одновременно служит эспандером (а.с. N 187964).

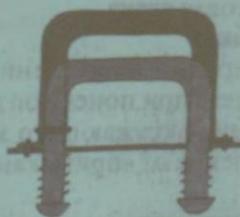


ПРИНЦИП УНИВЕРСАЛЬНОСТИ

Объект выполняет несколько разных функций благодаря чему отпадает необходимость в других объектах.



Шляпка-сумка.
(Патент Франция
№ 1472626)



Ручка для портфеля одновременно может быть использована в качестве эспандера.

(А. с. № 187964)

Прием № 7 «ТРИНЦИП МАТРЕШКИ»

Один объект проходит сквозь полость в другом. Один объект размещен внутри другого, который, в свою очередь, находится внутри третьего и т.д. объекте.

Ультразвуковой концентратор упругих колебаний, состоящий из скрепленных между собой полуэллиптических отрезков, отличающийся тем, что с целью уменьшения длины концентратора и увеличения его устойчивости полуэллиптические отрезки выполнены в виде полых конусов, вставленных один в другой (а.с. N 186781)



ПРИНЦИП „МАТРЕШКИ“

- а. Один объект размещен внутри другого объекта, который, в свою очередь находится внутри третьего и т.д.
б. Один объект проходит сквозь полость в другом объекте.



Ультразвуковой концентратор выполнен в виде «матрешки». Это уменьшает его размеры.
(А. с. № 186781)



Подводные резервуары «матрешки» для хранения нефти.

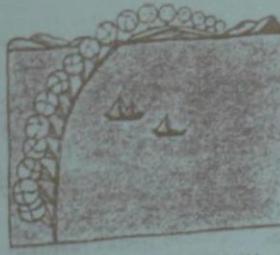
Прием № 8 «ПРИНЦИП АНТИВЕСА»

- Компенсировать вес объекта соединением с другими объектами, обладающими подъемной силой.
- Компенсировать вес объекта взаимодействием со средой (за счет аэродинамических, гидродинамических и т.п. сил).

Центробежный тормозного типа регулятор числа оборотов роторного ветродвигателя, установленный на вертикальной оси ротора, отличающийся тем, что с целью поддержания скорости вращения ротора в малом интервале числа оборотов при сильном увеличении мощности грузы регулятора выполнены в виде лопастей, обеспечивающих аэродинамическое торможение (ас. N167784)

ПРИНЦИП АНТИВЕСА

Компенсировать вес объекта соединением с другими объектами, обладающими подъемной силой.



Кабель укладывают шары.



Кисточки для рисования с плавающей ручкой.
(Патент США № 3432874)

Прием № 9 «ПРИНЦИП ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО АНТИДЕЙСТВИЯ»

- Заранее придать объекту напряжения, противоположные недопустимым или нежелательным рабочим напряжениям.
- Если по условиям задачи необходимо совершить какое-то действие, надо заранее совершить антидействие.

Способ резания чашечным резцом, вращающимся вокруг своей геометрической оси в процессе резания, отличающийся тем, что с целью предотвращения возникновения вибрации чашечный резец предварительно нагружают усилиями, близкими по величине и направленными противоположно усилиям, возникающим в процессе резания а.с. N 536866

ПРИНЦИП ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ

Заранее придать объекту изменения, противоположные недопустимым или нежелательным рабочим изменениям.



Вращают застывающее изделие. В нем возникает сжимающее напряжение, как в предварительно напряженном железобетоне. Изделие выдерживает большие нагрузки.
(А. с. № 84355)

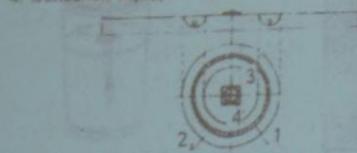
В составном валу трубы предварительно закручены в направлении обратном вращению. Вал весит вдвое меньше обычного.

Прием № 10 «ПРИНЦИП ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ»

- Заранее выполнить требуемое действие (полностью или хотя бы частично).
- Заранее расставить объекты так, чтобы они могли вступить в действие без затрат времени на доставку и с наиболее удобного места.
- У болта с внутренним шестигранником головка круглая. Если сорваны грани, то отвернуть такой болт – проблема. Приходится либо приваривать к головке какой-нибудь вороток, либо просверливать головку и нарезать в ней левую резьбу. Если есть место, можно запилить лыски под ключ. Предложено изготавливать болты с с наружными шлицами на круглой головке.
- Пат. № 676872, Швейцария

ПРИНЦИП ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ИСПОЛНЕНИЯ

- а. Заранее выполнить требуемое изменение объекта (полностью или частично).
- б. Заранее расставить объекты так, чтобы они могли вступить в действие без затрат времени.
 1. Детонирующий шнур
 2. Лоток или канава с водой
 3. Место проведения взрыва
 4. Основной заряд



При открытых взрывных работах предложено создавать водяную завесу на 0,1–0,3 секунды раньше. Благодаря этому резко повышается эффективность завесы.

(А. с. № 187580)



Способ снятия гипсовых повязок. Пилку помещают в полиэтиленовую трубку и загипсовывают при наложении повязки. Благодаря этому распиливать гипс можно от тела во внешнюю сторону. Устраняется опасность травм.

(А. с. № 162919)

Прием № 11 «ПРИНЦИП "ЗАРАНЕЕ ПОДЛОЖЕННОЙ ПОДУШКИ".

Компенсировать относительно невысокую надежность объекта заранее подготовленными аварийными средствами.

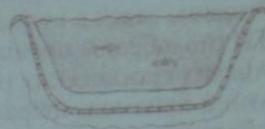
Способ обработки неорганических материалов, например, стекловолокон, путем воздействия плазменного луча, отличающийся тем, что с целью повышения механической прочности на неорганические материалы предварительно наносят раствор или расплав солей щелочных или щелочноземельных металлов (а.с. N 522150). Заранее наносят вещества, "залечивающие" микротрещины.

ПРИНЦИП ЗАРАНЕЕ ПОДЛОЖЕННОЙ ПОДУШКИ

Компенсировать относительно невысокую надежность объекта заранее подготовленными аварийными средствами.



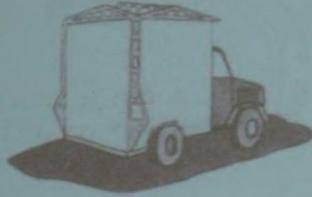
На крутые повороты в Югославии в целях безопасности ставят использованные автомобильные покрышки.



Для предотвращения фильтрации воды на дно строящегося водохранилища укладывают полиэтиленовую пленку.

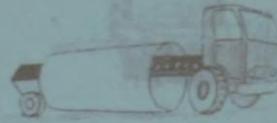
ПРИНЦИП ЭКВИПОТЕНЦИАЛЬНОСТИ

Изменить условия работы так, чтобы не приходилось
поднимать или опускать объект



Контейнер не грузится в кузов, а слегка приподнимается гидроприводом и устанавливается на опорную скобу.

(А. с. № 110661)



Машина для перевозки крупногабаритных труб. Трубу не нужно грузить краном, трубопровод «пролезает» внутрь секции трубы, чуть-чуть приподнимает ее домкратами и в таком положении перевозит.

Прием № 13 «ПРИНЦИП «НАОБОРОТ»

- Вместо действия, диктуемого условиями задачи, осуществить обратное действие.
- Сделать движущуюся часть объекта или внешней среды неподвижной, а неподвижную - движущейся.
- Перевернуть объект "вверх ногами", вывернуть его.

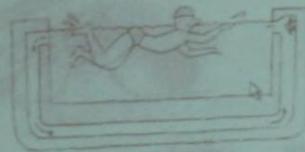


У самолета С-37 «Беркут» так называемая «обратная стреловидность крыла». За счет этого самолет способен виртуозно маневрировать в небе на дозвуковых и сверхзвуковых скоростях. Повторить его пируэты не может ни один самолет в мире.

- Ученый К.А. Несмеянова в 1970 г. обнаружила, что если в кипящую в автоклаве при $t=300^{\circ}\text{C}$ воду при давлении 50 ат загонять пузырьки кислорода, то коррозия находящегося там металла не только не увеличивается, а останавливается и даже через несколько часов такой обработки на металле образуется защитная пленка, в несколько раз более стойкая к коррозии, чем нержавейка.
- На основе этого явления был разработан безопасный для окружающей среды метод защиты трубопроводов энергетических котлов от коррозии. Прежде котлы и трубы промывали кислотой, а потом пассивировали щелочным раствором.
- Источник – ИР №8 от 2000 стр.7

ПРИНЦИП НАБОРОТ

- а. Вместо действия диктуемого условиями задачи осуществить обратное действие.
- б. Сделать движущуюся часть объекта /или внешней среды / неподвижной, а неподвижную движущейся.
- в. Перевернуть объект _вверх ногами_.



Устройство для тренировки пловцов. Пловец остается на месте, движется вода.

(А. с. № 187577)



Радиационная горелка расположена над сковородой. Обогрев идет вдвое быстрее: сверху от горелки, снизу от металла сковороды. Переворачивать котлеты не надо.

(А. с. № 206025)

Прием № 14 «ПРИНЦИП СФЕРОИДАЛЬНОСТИ»

- Перейти от прямолинейных частей к криволинейным, от плоских поверхностей к сферическим, от частей, выполненных в виде куба или параллелепипеда, к шаровым конструкциям.
- Использовать шарики, ролики, спирали.
- Перейти от прямолинейного движения к вращательному, использовать центробежную силу.

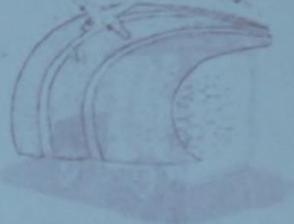
Устройство для сварки труб в трубную решетку имеет электроды в виде катящихся шариков.

ПРИНЦИП СФЕРОИДАЛЬНОСТИ

ПЕРЕЙТИ ОТ ПРЯМОЛИНЕЙНЫХ ЧАСТЕЙ ОБЪЕКТА К КРИВОЛИНЕЙНЫМ И ШАРОВЫМ КОНСТРУКЦИЯМ



Плуг на роликовом ходу вместо скользящих пластин имеет ролики. Таким плугом можно пахать вдвое быстрее. Это венгерское изобретение запатентовано в 28 странах.



Проект кольцевого аэродрома. Площадь сокращается вдвое. Взлетная дорожка приобретает новое свойство — она теперь не кончается.

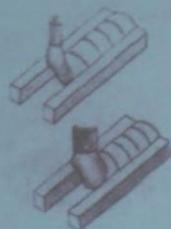
Прием № 15 «ТРИНЦИТ ДИНАМИЧНОСТИ»

- Характеристики объекта (или внешней среды) должны меняться так, чтобы быть оптимальными на каждом этапе работы.
- Разделить объект на части, способные перемещаться относительно друг друга.
- Если объект в целом неподвижен, сделать его подвижным, перемещающимся.
- Создание на поверхности самолета «риблетов» (бороздок, имитирующих кожу акулы) уменьшает сопротивление воздуха на 8%. Изучают также плавание пингинов для ускорения хода торпед.

- Способ подводной гидродинамической очистки корпусов судов (изобретатель А.А. Макитрук с соавт.) отличается от традиционных тем, что наряду с высоконапорной струей используют кавитацию, возникающую в водяной струе благодаря звуковым волнам, генератор которых, встроенный в насадку гидромонитора, работает на энергии той же водяной струи.
- Патент № 2123957
- Источник – ИР №2 за 2000 г.

ПРИНЦИП ДИНАМИЧНОСТИ

Разделить объект на части, способные перемещаться относительно друг друга



Способ дуговой сварки ленточным электродом. Чтобы регулировать форму и размеры сварочной ванны, изгиб электрода меняют в процессе работы.

(А. с. № 258490)



Гибкий вездеход.
(Патент СССР № 174148)

Прием № 16 «ПРИНЦИП ЧАСТИЧНОГО ИЛИ ИЗБЫТОЧНОГО ДЕЙСТВИЯ»

Если трудно получить 100% требуемого эффекта, надо получить "чуть больше" или "чуть меньше" - задача при этом может существенно упроститься.

Цилиндры окрашивают с избытком, затем краску стряхивают на центрифуге.

Рельефные платы изготавливают методом разрыва.

Вначале изготавливают все дорожки с двух сторон платы, металлизуют их, затем фрезой разрывают лишние дорожки (изготовленные с избытком).

ПРИНЦИП ЧАСТИЧНОГО ИЛИ ИЗБЫТОЧНОГО РЕШЕНИЯ

Если трудно получить 100% требуемого эффекта, надо получить «чуть меньше» или «чуть больше». Задача при этом может существенно упроститься.

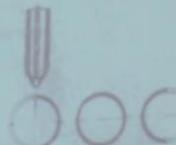
До шлифовки



После шлифовки



Способ изготовления магнитопроводов. На пластину из керамики наносят «с избытком» слой ферромагнетика и проводящего материала, а затем шлифовкой убирают лишнее. (А. с. № 257633)



Способ плазменодуговой резки металлов, при котором дугу создают «с избытком». Это гарантирует прорезание металла. (А. с. № 239458)

Прием № 17 «ПРИНЦИП ПЕРЕХОДА В ДРУГОЕ ИЗМЕРЕНИЕ»

Трудности, связанные с размещением или движением объекта по линии, устраняются, если объект приобретает возможность перемещаться в двух измерениях т.е. на плоскости. Соответственно, задачи, связанные с движением (или размещением) объектов в одной плоскости, устраняются при переходе к пространству трех измерений

Кусочек рельефной платы

- Использовать многоэтажную компоновку объектов вместо одноэтажной.
- Наклонить объект или положить его "набок".
- Использовать обратную сторону данной площади
- Использовать оптические потоки, падающие на соседнюю площадь или на обратную сторону имеющейся площади.



Из патента; разложенный и сложенный блок

ПРИНЦИП ПЕРЕХОДА В ДРУГОЕ ИЗМЕРЕНИЕ

- 3. Многоэтажная компоновка объектов вместо одноэтажной
- 6. Использование обратной стороны данной площади



Вертикальное хранение бревен (А. с. № 236318)



Светоотражательные щиты под деревьями.

Прием № 18 «ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ»

- Привести объект в колебательное движение. (Покачивание подложек при промывке или травлении).
- Если такое движение уже совершается, увеличить его частоту, вплоть до ультразвуковой. (Ультразвуковая очистка).



Использовать резонансную частоту. (Вибротренировка амортизаторов).

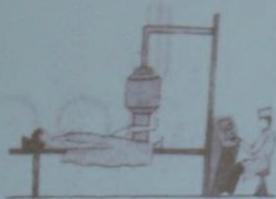
Заменить вместо механических вибраторов пьезовибраторы.

Использовать ультразвуковые колебания в сочетании с электромагнитными полями.

Вибрационное объемное (2-хмерное) литье - мелкозернистая равномерная структура, близкая к закалочной

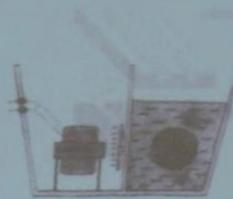
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ

- а. Привести объект в колебательное движение.
- б. Использовать ультразвуковые колебания в сочетании с электромагнитными полями.



Применение ультразвуковой сварки костей, при переломах и заболеваниях.

(А. с. № 312601)



Детали очищают, сообщая раствору ультразвуковые колебания.

(Патент США № 3386706)

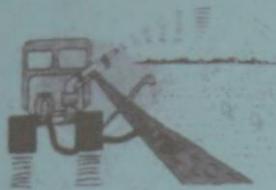
Прием № 19 «ПРИНЦИП ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ»

- Перейти от непрерывного действия к периодическому (импульсному). Если действие уже осуществляется периодически, изменить периодичность.
- Использовать паузы между импульсами для другого действия.

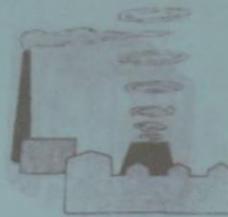
Трансформатор большой мощности, работающий в импульсном режиме, меньше перегревается.

ПРИНЦИП ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

ПЕРЕЙТИ ОТ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ К ПЕРИОДИЧЕСКОМУ /ИМПУЛЬСНОМУ/



Импульсный дождеватель подает воду в виде капель. (При непрерывной подаче воды разрушается почва)



Вместо высоких труб — короткие и широкие, работающие в импульсном режиме. Дым выходит кольцами. Поднимается на высоту 3000 м (у обычных труб — 700–800 м)

Прием № 21 «ПРИНЦИП ПРОСКОКА»

- Преодолевать вредные или опасные стадии процесса на большой скорости
- Вести процесс или отдельные его этапы (например, вредные или опасные) на большой скорости.

Нелинейный амортизатор, в котором осуществляется проскок резонансной частоты.

Прием № 22 «ПРИНЦИП "ОБРАТИТЬ ВРЕД В ПОЛЬЗУ»

- Использовать вредные факторы (в частности, вредное воздействие среды) для получения положительного эффекта.
Устранить вредный фактор за счет сложения с другими вредными факторами.
- Усилить вредный фактор до такой степени, чтобы он перестал быть вредным.

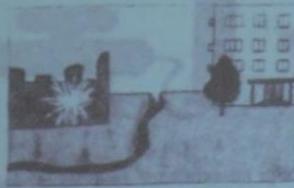
Использовать недостатки трикотажа для новых декоративных решений: модели со спущенными петлями, модели из кусочков трикотажа с завернутыми краями.

Способ восстановления сыпучести смерзшихся насыпных материалов, отличающийся тем, что с целью ускорения процесса восстановления сыпучести материалов и снижения трудоемкости смерзшийся материал подвергают воздействию сверхнизких температур (а.с. N 409938).

- При очистке сточных вод гальванического производства набираются тонны шлама, состоящего из гидроксидов металлов. Предложено гальванический шлам использовать как наполнитель полимерных композиций. Наплавка гидроксида меди является способом защиты пластмасс, предотвращает их коррозию.
- Гидроксид железа сообщает пластмассам ферромагнитные свойства.
- Источник – ИР №6 от 2000

ПРИНЦИП ОБРАТИТЬ ВРЕД В ПОЛЬЗУ

- Использовать вредные факторы для получения положительного эффекта.
- Устранить вредный фактор за счет соединения с другим вредным фактором.



При взрыве дома, чтобы не повредить стоящий рядом дом, вырывают траншею. Взрывная волна, достигнув траншеи, отражается и сама себя гасит.



По трубам подавали щелочную жидкость. Трубы зарастали. По другим трубам подавали поочередно то кислоту, то щелочь. Кислота разъедает осадок, образуемый щелочью. Труба не зарастает и не изнашивается.

(А. с. № 235752)

Прием № 23 «ПРИНЦИП ОБРАТНОЙ СВЯЗИ»

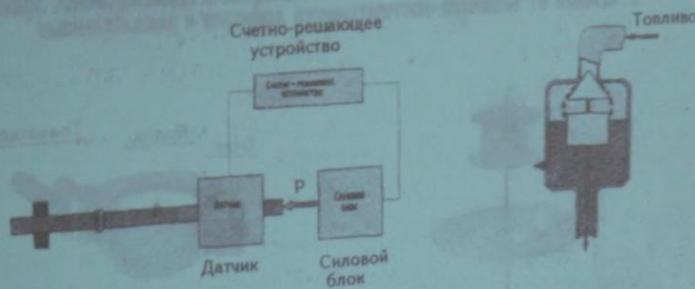
- Ввести обратную связь
- Если обратная связь есть, изменить ее

Станок для намотки заготовок АЦВ с коромыслом (обратная связь)

Станок для намотки заготовок АЦВ с двойной обратной связью - два датчика для контроля шага растяжения спирали.

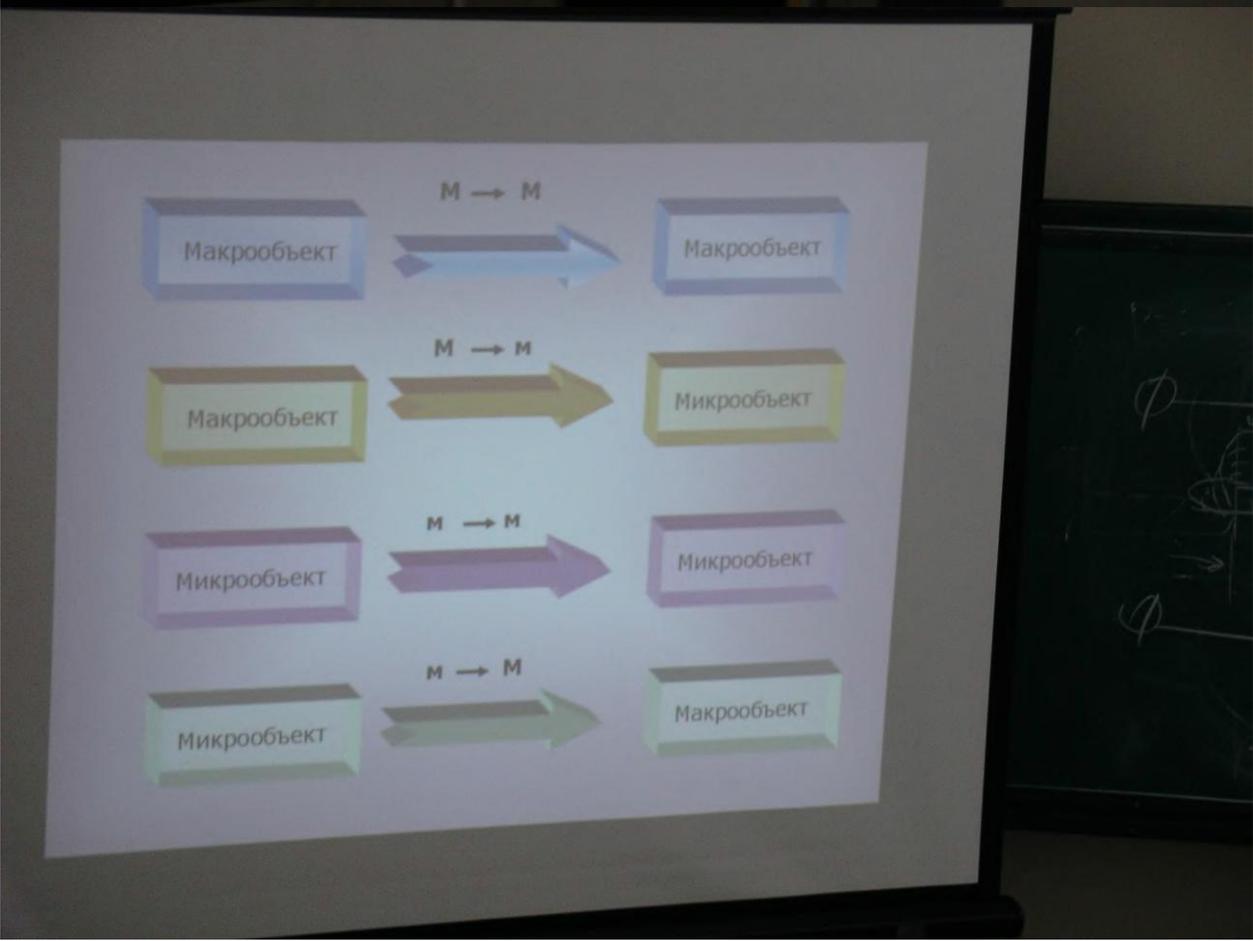
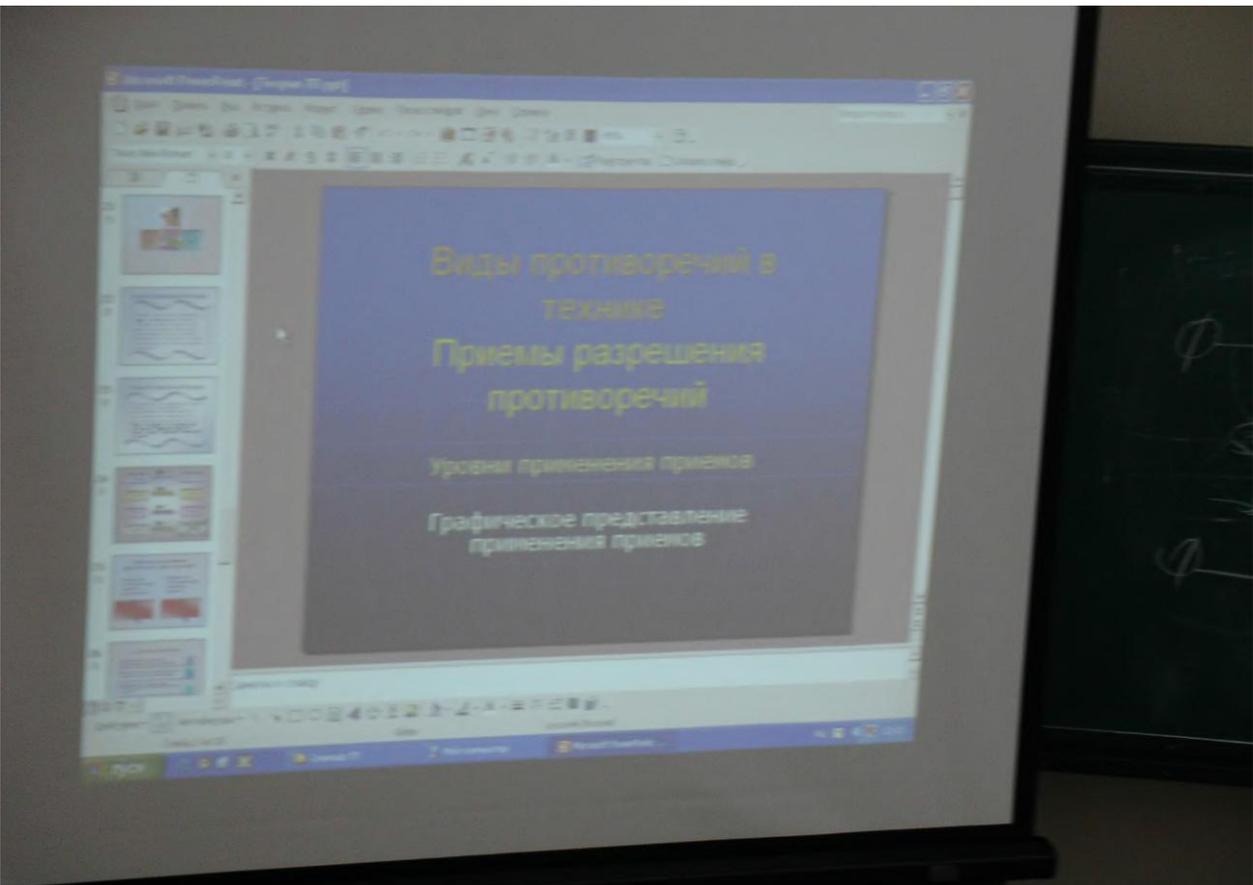
ПРИНЦИП ОБРАТНОЙ СВЯЗИ

- а. ВВЕСТИ ОБРАТНУЮ СВЯЗЬ
- б. ЕСЛИ ОБРАТНАЯ СВЯЗЬ ЕСТЬ — ИЗМЕНИТЬ ЕЕ



При сварке трением давление измеряют в зависимости от показаний датчика.
(А. с. № 219374)

Уровень топлива в карбюраторе регулируется клапаном, помещенным на поплавке.

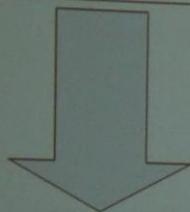


Модификация поверхностных свойств материалов

Лекция № 13 от 07.05

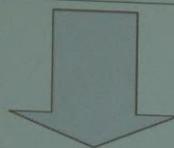
Функциональные свойства
модифицированного поверхностного слоя

Коррозионная
стойкость



Воронение,
фосфатирование,
окисление

Износостойкость



Цементация
стали

Диэлектрические
свойства

Стойкость к
парам
диффузантов



Окисление кремния,
тантала, титана, ниобия,
алюминия, германия

Механизм 1 образования окисной пленки состоит из следующих этапов:

- 1) адсорбции кислорода (или вещества, содержащего кислород) поверхностью детали;
- 2) диффузии кислорода сквозь слой предварительно выращенного окисла к поверхности раздела $Me - MeO$;
- 3) реакции кислорода с металлом
 $2Me^0 + O_2 \rightarrow 2MeO$;
- 4) диффузии продуктов побочных реакций к поверхности детали.

Механизм 2 образования окисной пленки состоит из следующих этапов:

- 1) адсорбции кислорода (или вещества, содержащего кислород) поверхностью детали;
- 2) диффузии ионов металла сквозь слой предварительно выращенного окисла к поверхности раздела $Me - MeO$;
- 3) реакции кислорода с металлом
 $Me^{+2} + O^{-2} \rightarrow MeO$;
- 4) удаление продуктов побочных реакций с поверхности детали.

Характер образующегося окисла

- Окисные пленки могут быть сплошными и плотными или рыхлыми, пористыми, трещиноватыми.
- Качество окисных пленок прежде всего зависит от соотношения объема образовавшейся окисной пленки $V_{\text{ок}}$ к объему металла, превратившегося в окисел $V_{\text{мет}}$.
- Если $V_{\text{ок}}/V_{\text{мет}} \leq 1$, то образуется рыхлая пористая пленка.
- Если $V_{\text{ок}}/V_{\text{мет}} > 1$, то пленка может быть сплошной (это условие необходимо, но недостаточно).

Требования, предъявляемые к оксидным пленкам

1. Высокая электрическая прочность. Высокое удельное сопротивление. Большая диэлектрическая проницаемость.
2. Устойчивость по отношению к внешним воздействиям: отсутствие движения ионов при повышенных температурах и в сильных электрических полях.
3. Высокая адгезия к кремнию



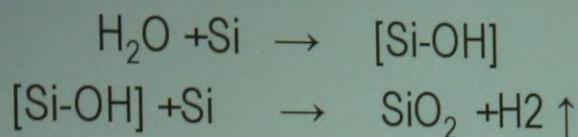
- **Достоинством процесса** является высокое качество пленки, в частности, высокая плотность ($2,27 \text{ г/см}^3$).
- **Недостаток процесса** – его большая длительность, что объясняется малым коэффициентом диффузии кислорода в SiO_2 . При температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии $D = 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$. Например, для получения пленки SiO_2 толщиной 1 мкм при $t = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ требуется 15 часов.
- **Особенность процесса** – в том, что наложение постоянного электрического поля замедляет или ускоряет процесс роста окисной пленки.

Термическое окисление кремния в парах воды.

- Для описания механизма окисления кремния в парах воды существует две теории. Согласно первой, сначала образуется несколько монослоев оксида кремния за счет хемосорбции, после чего молекулы воды диффундируют через этот окисел к границе раздела SiO_2 - Si . На границе протекает химическая реакция:



- Согласно второй гипотезе, с Si реагирует не вода, а силановая группа [Si-OH]



- Окисление кремния в парах воды протекает намного быстрее, чем в сухом O_2 за счет того, что скорость диффузии молекул воды сквозь окисную пленку примерно на 3,5 порядка выше скорости диффузии сухого кислорода.

- Связь толщины окисла со временем окисления также определяется параболическим законом и при давлении водяного пара 1 кгс/см² имеет вид:

$$x^2 = 7,26 \cdot e^{-\frac{0,8}{KT}}$$

где 0,8 эв – энергия активации процесса.

Для получения окисла толщиной 1 мкм при 1300°С в парах воды требуется около 1 часа (вместо 15 часов в сухом кислороде). Снижение температуры до 1000°С увеличивает время до 5 часов.

При температурах ниже 1000°С процесс окисления начинает ограничиваться скоростью реакции H₂O или [Si-OH] с кремнием и уравнение процесса приобретает вид более линейный:

$$x^2 + C_1 x = C_2 t$$

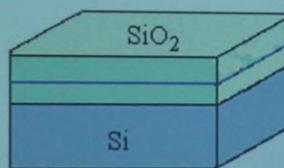
Пленки SiO₂, полученные окислением в парах воды, имеют плотность ~ 2 г/см³ и рыхлую пористую структуру.

Окисление кремния в парах воды можно проводить при высоких давлениях, так как скорость роста пленки окисла повышается с ростом давления паров. Это позволяет снизить температуру процесса.

Зависимость скорости окисления от температуры T и давления P описывается уравнением:

$$\omega = 1,9 \cdot 10^8 \frac{P}{T} \cdot e^{-\frac{1,03}{KT}}$$

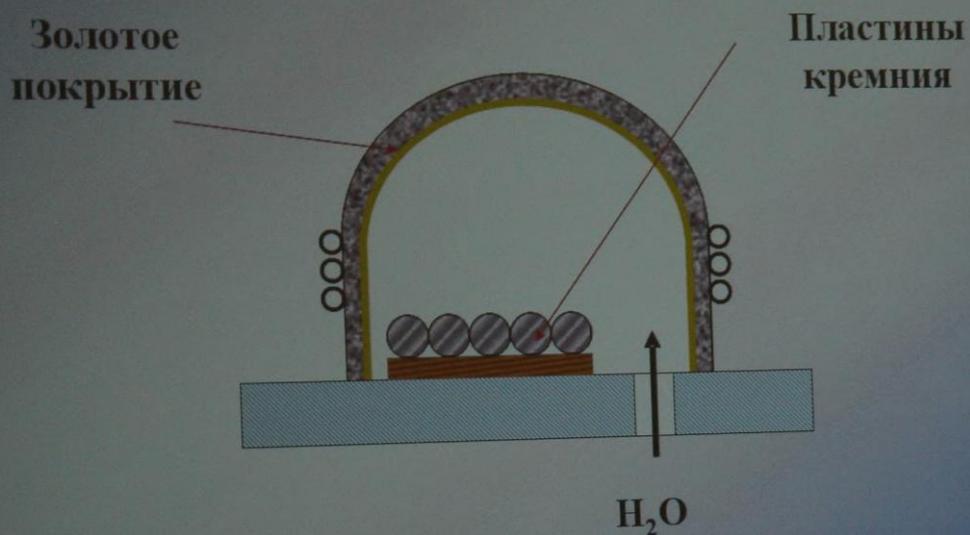
- Таким образом, скорость роста пленки окисла прямо пропорциональна давлению водяного пара.
- При давлении пара 50 кг/см^2 и $t = 650^\circ\text{C}$ пленка толщиной 1 мкм получается за 400 мин ;
- При нормальном давлении пара за это же время и при той же температуре образуется пленка толщиной лишь $0,02 \text{ мкм}$.



— начальная граница Si

- **Достоинством процессов** окисления при высоком давлении пара является возможность одновременного снижения температуры и времени обработки. Однако, при $P > 100 \text{ кгс/см}^2$ начинается процесс травления кремния парами воды и поверхность пластин становится матовой.
- **Недостатком процесса** является необходимость герметичной и прочной металлической камеры вместо простой открытой системы. При высоких давлениях водяного пара и повышенной температуре происходит интенсивная реакция воды со стенками камеры, что вынуждает прибегать к покрытию внутренних стенок камер инертными материалами, например, золотом.

Окисление кремния в парах воды под давлением проводят в герметичных толстостенных бомбах



Общим недостатком процессов окисления в атмосфере водяного пара является невысокое качество получаемых пленок и связанное с этим ухудшение маскирующих свойств. Пониженная плотность пленки ($\sim 2 \text{ г/см}^3$) указывает на пористость из-за наличия водорода и гидроксильных групп OH.

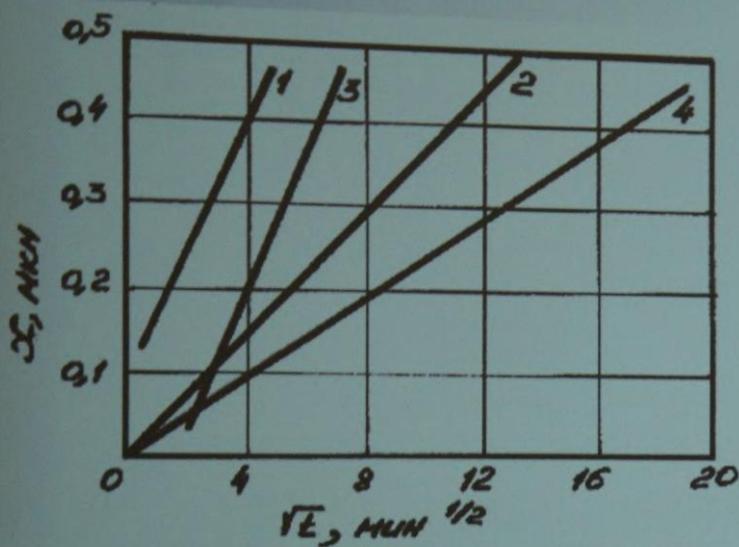
Значения некоторых типичных характеристик термических пленок SiO₂

Параметр	Значение параметра
Плотность, г/см^3	2.2
Показатель преломления	1.46
Диэлектрическая постоянная	3.82
Ширина запрещенной зоны, эВ	8.9
Удельное сопротивление постоянному току при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ом} \cdot \text{см}$	$10^{14} - 10^{16}$
Скорость травления в буферном растворе HF, нм/мин	100
Линия ИК поглощения, $\mu\text{м}$	9.3
Коэффициент теплового расширения, C^{-1}	$5 \cdot 10^{-7}$
Механические напряжения в окисле, дин/см^2	$3 \cdot 10^9$

Термическое окисление кремния во влажном кислороде

- На практике используется окисление кремния во влажном кислороде. Изменяя степень увлажнения, можно менять энергию активации процесса окисления от 1,33 эВ (для сухого кислорода) до 0,8 эВ (для паров воды) и управлять структурой окисных пленок и скоростью окисления. При приемлемых скоростях роста достигается плотность пленки порядка $2,18 \div 2,2 \text{ г/см}^3$. При этом пленка толщиной 1 $\mu\text{м}$ является достаточной для проведения многократной диффузии.

Зависимость толщины окисла от времени окисления во влажном кислороде



Атмосфера увлажненного кислорода (1 и 2) и увлажненного аргона (3 и 4) при $t = 1200^\circ\text{C}$; температура воды в увлажнителе 85°C (1 и 2) и 28°C (3 и 4).

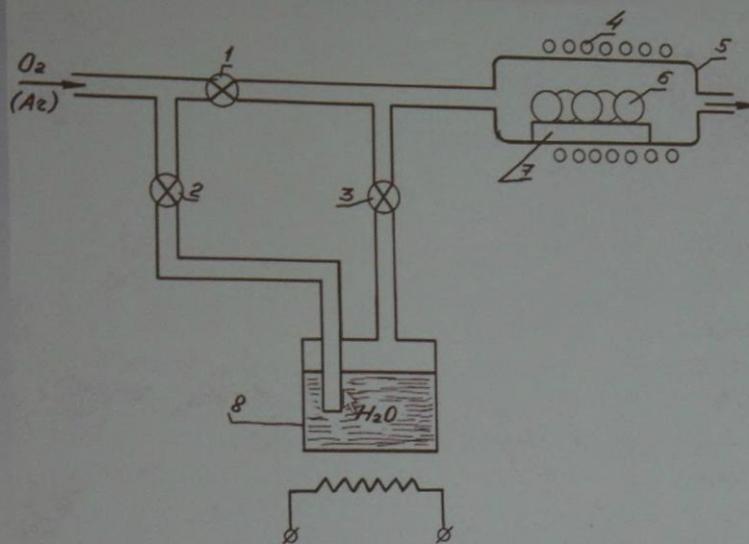


Схема установки для термического окисления кремния:
 1, 2, 3 – краны; 4 – индуктор; 5 – кварцевая труба; 6 – подложки; 7 – держатель подложек; 8 – водяная баня.

- Кремниевые пластины устанавливаются в кварцевой кассете, которая в свою очередь помещается в кварцевую трубу, снабженную нагревателем. Кислород подается в зону окисления либо непосредственно с помощью крана 1, либо через увлажнитель с помощью кранов 2 и 3. Увлажнитель – сосуд со сверхчистой (деионизованной) водой, снабженный нагревателем и термометром. В зависимости от расхода кислорода и температуры воды в увлажнителе можно получить различное соотношение компонентов в смеси. При окислении во влажном кислороде температура в увлажнителе устанавливается обычно в пределах $80\div 110^{\circ}\text{C}$, расход кислорода порядка 0,5 л/мин.

- Для окисления кремния в парах воды через увлажнитель может быть пропущен транспортирующий инертный газ (азот, аргон и т.п.).
- Практика показала, что чередование этапов окисления в сухом кислороде и в увлажненном позволяет получить качественные пленки при удовлетворительной производительности процесса. Это объясняется тем, что пористая пленка, полученная в увлажненном кислороде и обработанная затем сухим кислородом, уплотняется («подсушивается») за счет удаления гидроксильных групп и десорбции водорода.

Примерный технологический процесс окисления
подложек из кремния:

1. нагрев рабочей зоны до 1150°C и выдержка 30 мин;
 2. установка кассеты с пластинами в рабочую зону;
 3. окисление в сухом кислороде ($T = 1050^{\circ}\text{C}$; $t = 15$ мин);
 4. окисление во влажном кислороде в течение 1 часа 45 мин ($T = 1050^{\circ}\text{C}$, температура в увлажнителе 80°C , расход кислорода $0,5$ л/мин, ; $t = 105$ мин);
 5. окисление в сухом кислороде ($T = 1050^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ мин).
- В отлаженном процессе термического окисления толщина выращенной пленки контролируется временем окисления.

- При таком чередовании получают достаточно толстую пленку окисла с плотной структурой на границе раздела $\text{Si} - \text{SiO}_2$ (3-е окисление) и на поверхности SiO_2 (1-е окисление). Сравнительно пористый средний слой окисла (2-е окисление во влажном кислороде) не оказывает существенного влияния на защитные свойства пленки и электрофизические свойства границы раздела $\text{Si} - \text{SiO}_2$.
- При изготовлении интегральных схем даже одним из наименее сложных способов, необходимо четыре раза окислять поверхность кремния. Каждая операция окисления занимает $1,5 \div 2$ часа. Кроме того, по ряду технологических требований процесс окисления стремятся проводить при более низких температурах (хотя скорость окисления при этом уменьшается).

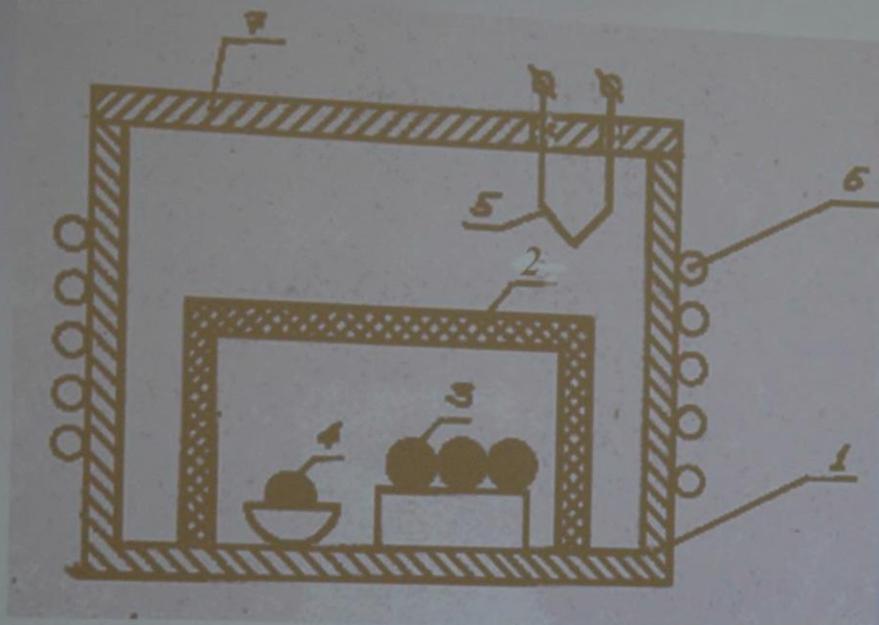
Механизмы осуществления диффузии

- Диффузия по междуузлиям;
- Диффузия с замещением атомов кислорода в решетке новыми атомами кислорода из атмосферы;
- Диффузия по вакансиям решетки.

Диффузия первыми двумя способами требует значительно большей энергии активации по сравнению с экспериментально полученными данными (1,326 эВ), поэтому очевидно превалирующее действие диффузии атомов кислорода по вакансиям решетки окисла.

Ускоренное термическое окисление кремния

- В процессе ускоренного окисления кремния одним из методов увеличения количества пустых узлов в решетке является введение в окисел примесных атомов большого размера, например, свинца. Установка для ускоренного окисления состоит из корпуса 1, в который помещена камера 2.



Установка для ускоренного окисления кремния

- Стенки камеры 2 покрыты окисью алюминия. Внутри камеры располагаются подложки 3 и источник PbO - 4 (порошок или паста). Температура в корпусе печи контролируется термопарой 5. Нагрев печи осуществляется индуктором 6. имеется крышка печи 7. Окисление протекает в атмосфере воздуха.
- Свинец нарушает порядок решетки окисла – появляется большое количество вакансий. Кроме того, связь $Pb-O$ менее прочна, чем связь $Si-O$, поэтому диффузия кислорода замещением также ускоряется.
- Скорость окисления зависит от концентрации свинца в окисле, от температуры и времени.

Методы осаждения окисных покрытий в производстве интегральных схем.

Осаждение диэлектрических пленок взамен окисления кремния позволяет:

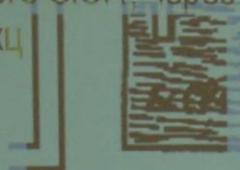
- снизить температурное воздействие на пластину,
- использовать широкий круг материалов, обладающих наилучшими защитными свойствами или с требуемыми электрическими характеристиками.

Иногда метод термического окисления вообще не применим, в частности, для получения межслойной изоляции. Толщина окисла, выращенного при 1200°C и нормальном давлении, практически ограничена $1,5\ \mu\text{m}$ из-за быстрого убывания скорости роста с толщиной. Методом же осаждения можно получать относительно толстые пленки, если температура процесса осаждения и роста значений ТКР пленки и пластины не вызывает значительных внутренних напряжений.

Окисление с помощью углекислого газа

- Это смешанный процесс окисления и осаждения окисла. Он осуществляется в установках для эпитаксиального наращивания и проводится непосредственно после эпитаксии. Эпитаксия – это процесс осаждения атомарного кремния на монокристаллическую пластинку кремния, при этом получают пленку кремния, которая является продолжением структуры монокремния. В этом процессе углекислый газ гораздо интенсивнее реагирует с SiCl_4 (газом, используемым для осаждения кремния), чем с материалом подложки – чистым твердым кремнием.

- Для окисления кремния с помощью углекислого газа к эпитаксиальной установке добавляют источник CO₂. Установка состоит из кварцевой трубы – реактора 1, пирамиды 2 (графитовой, покрытой карбидом кремния), на которой размещены подложки 3; 4 – источник жидкого SiCl₄, через который пропускают водород; 5 – индукц



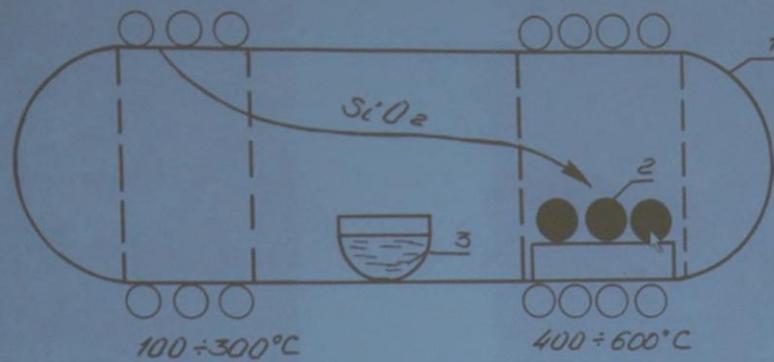
Лучшие пленки окисла при этом способе окисления получаются на эпитаксиальной пленке кремния, так как ее поверхность не содержит загрязнений.

Образование окисла с помощью химического переноса.

Метод основан на использовании обратимой химической реакции, протекающей при высокой температуре:



При повышении температуры реакция сдвигается влево. Для использования этого явления в кварцевую трубу 1 помещают подложки из кремния 2 и ставят емкость с плавиковой кислотой 3.



1 – кварцевая трубка; 2 – подложки; 3 – плавиковая кислота HF;
 Скорость осаждения при этом методе составляет $0,01 \div 1$ мкм/час.
 Качество пленки, полученной таким способом, очень высокое,
 недостатком является сложное дорогое оборудование и
 агрессивные среды.



ВЫВОДЫ

В курсе лекций рассмотрены основные темы курса «Физико-химические основы микро- и нанотехнологий» такие как: : нанесение и модификация материалов, удаление материалов и получение заданной конфигурации технологических структурных элементов микросхем, в том числе полупроводниковая технология, пленочная технология, микролитография, технология изготовления, сборки и монтажа конструктивно-технологических элементов ЭС.

Данный конспект лекций составлен на основе лекционного курса, читаемого в МГТУ им. Н.Э. Баумана на кафедре иу4 преподавателем Резчиковой Е. В. Курс лекций рекомендован к выполнению текущих аттестационных мероприятий и подготовки к зачету по предмету «Физико-химические основы микро- и нанотехнологий».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лекции Резчиковой Е. В. По предмету Физико-химические основы микро- и нанотехнологий за 2010 г.