

руется свинец совместно с другими металлами, сульфиды которых растворимы в  $\text{HNO}_3$ , но нерастворимы в  $\text{HCl}$ . К ним относятся медь, олово, сурьма, мышьяк, висмут, серебро. На колонке при этом остается ртуть, сульфид которой в  $\text{HNO}_3$  не растворяется. Десорбируется ртуть с помощью смеси концентрированных растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  (1 : 3).

Для выделения свинца из смеси металлов, полученной при разделении на А-SZ, нами использованы сорбенты А-МОС и А-МО. На микроколонке с А-МОС из этой смеси сорбируются только свинец (II) и медь (II). После их элюирования с помощью 0,5 мл 1 М  $\text{HCl}$  и нейтрализации элюата до рН 4—6 эти металлы сорбируются на колонке с А-МО, затем последовательно элюируются растворами  $\text{NaOH}$  и  $\text{HCl}$  (рис. 5).

Нами установлено, что на колонке А-SZ исследуемые ионы количественно (относительные стандартные отклонения не выше 0,05) извлекаются из растворов объемом 0,1—1 л при концентрациях  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  моль/л. Коэффициенты концентрирования достигают величин  $10^3$ — $10^4$ .

Таким образом, с помощью системы микроколонок с поверхностно-слоистыми сорбентами обеспечивается выделение и количественное определение ионов ртути (II), свинца (II) и кадмия (II). Эти же колонки при необходимости могут быть использованы и в целях концентрирования.

### Список литературы

1. Калинина А. И., Семеновская Т. Д., Колотинская Е. В. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1989. С. 4.
2. Алексовская В. Н., Чуглова К. П., Андреева Л. П. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. С. 611.
3. Артюхин П. И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 11. Вып. 4. С. 3.

УДК 621.793.3

В. П. БОБРОВСКАЯ, Н. М. БИРЮКОВА, В. Г. СОКОЛОВ

### ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО МАСКИРУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

Одним из наиболее простых и перспективных методов изготовления фотошаблонов, используемых в производстве элементов и схем радио- и электронной аппаратуры, является метод, основанный на индуцированном лазерным излучением удалении маскирующего покрытия (лазерное гравирование). В настоящее время в качестве маскирующего покрытия (МП) наиболее широко используют слои хрома либо молибдена, полученные методом вакуумного напыления, а также оксида железа.

В [1, 2] показана возможность использования тонких (0,1—0,2 мкм) пленок никеля, получаемых методом химического осаждения из растворов, в качестве МП для изготовления фотошаблонов. Следует отметить, что существенным преимуществом метода химической металлизации по сравнению с методом вакуумного напыления металлов является более низкая стоимость получаемых металлических покрытий и отсутствие принципиальных трудностей при нанесении металлического слоя на подложки больших габаритов (до  $500 \times 600$  мм<sup>2</sup>). Однако поскольку известные и используемые на практике в настоящее время ванны химического никелирования [3, 4] обладают высокой скоростью металлизации (10—20 мкм/ч)\*, а толщина пленок, находящих применение в качестве маскирующих покрытий,—десятые доли микрона, возникает необходимость в подборе условий, обеспечивающих простоту управления (регулирование скорости, толщины и т. д.) процессом осаждения.

\* Температура, при которой проводится осаждение никеля с указанной скоростью, составляет 70—80 °С.

Осаждение никеля проводили на стеклянные пластины, покрытые, по [2], пленкой гидроксида титана, легированного хлоридом палладия, выполняющей функцию адгезионного подслоя и матрицы для распределения катализатора — микрокристаллов палладия, которые образуются в процессе экспонирования пленки УФ светом. Объектом исследования служил раствор химического осаждения никеля, который содержит гипофосфит натрия в качестве восстановителя и может быть использован в технологии изготовления никелевых маскирующих покрытий для фотошаблонов [2]. В качестве лигандов использовали ацетат-ионы. Отношение  $C_{\text{Ni}^{2+}} : C_{\text{Ni(II)}} = 5 : 1$ . Следует отметить, что, согласно литературным данным [3], никелевые растворы, содержащие в своем составе ацетат-ионы, обладают наибольшей буферной емкостью.

Кинетические кривые  $(D|f(t))$  каталитического осаждения никеля под действием гипофосфита натрия снимали в условиях, когда изменялась концентрация одного компонента раствора при фиксированных значениях концентраций других и при постоянном pH. Оптическую плотность измеряли на денситометре ДП-1. Различия в значениях  $D$  для образцов пленок, полученных в одинаковых условиях, не превышали 10%. Исследование показало, что существует линейная зависимость между оптической плотностью ( $D$ ) слоя химически осажденного никеля (в интервале значений от 0 до 3) и массой металла на единице площади подложки.

Контроль за изменением фазового состава Ni-P-покрытий, исходных и термообработанных при 250—400 °С, осуществляли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «Дрон-3,0». Кроме того, использовали метод сканирующей калориметрии: объекты исследования подвергали постоянному (скорость нагрева 10° в мин) нагреву от 25 до 500 °С в ячейке DSC-20 термоанализатора TA-3000 фирмы «Mettler» в условиях стационарной воздушной атмосферы и в атмосфере инертного газа (аргон).

Для определения механической прочности покрытий использовали метод истирания согласно ОСТ 03-1901-73. Адгезионную прочность измеряли на адгезиометре АДГ-3. Содержание фосфора в покрытии анализировали атомно-эмиссионным методом с помощью кварцевого спектрографа ИСП-28. Коэффициент отражения направленного светового потока от поверхности исследуемого образца измеряли с помощью блескомера ФБ-2. В качестве эталона использовали серебряное зеркало.

Была изучена зависимость индукционного периода  $\tau_{in}$  и скорости осаждения ( $V$ ) никеля от концентрации компонентов никель-гипофосфитного раствора. Установлено, что с увеличением концентрации соли никеля в растворе от 0,02 до 0,08 моль/л индукционный период уменьшается, а скорость осаждения линейно возрастает (рис. 1).

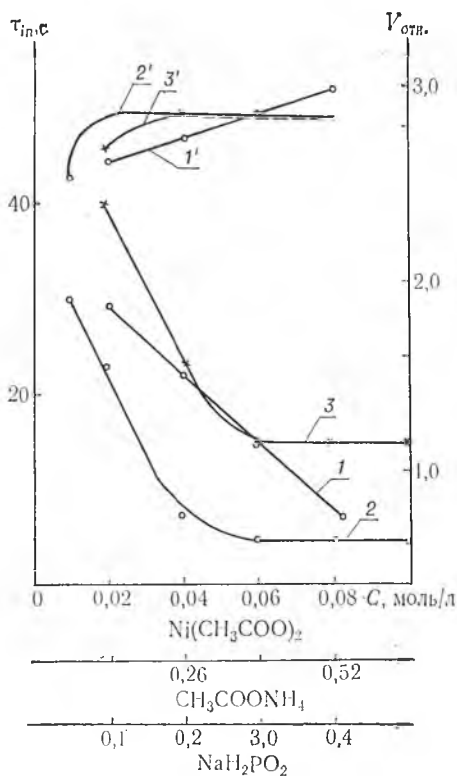


Рис. 1. Зависимость индукционного периода (1—3) и скорости осаждения никеля (1'—3') при  $t = 50^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 6,0 \pm 0,1$  от концентрации компонентов в растворе:  
1, 1' —  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; 2, 2' —  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ; 3, 3' —  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .

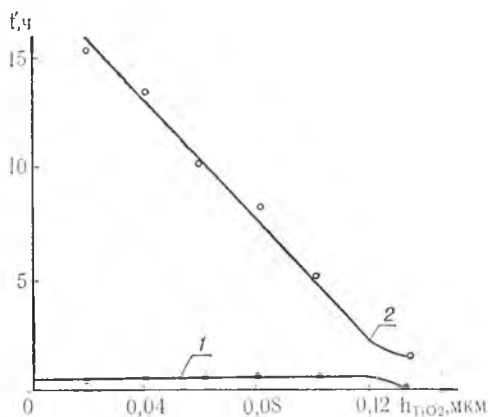


Рис. 2. Зависимость механической прочности (устойчивости к истиранию  $t'$ ) маскирующего покрытия от толщины каталитического слоя:

1) до термообработки; 2) после термообработки ( $t = 350^\circ\text{C}$ , время прогрева 30 мин)

Электрическое сопротивление Ni-P-покрытий на стекле

Время химического осаждения никеля, мин	Толщина покрытия, мкм	Удельное объемное сопротивление, $\rho \cdot 10^7$ Ом·м
2,0	0,1	300,0
3,5	0,2	100,0
4,0	0,3	50,0
5,0	0,4	10,0
6,5	0,5	6,0
10,0	0,6	3,0

С ростом концентрации гипофосфита натрия от 0,1 до 0,5 моль/л индукционный период уменьшается, причем зависимость  $\tau_{in}/C$  нелинейная; скорость осаждения никеля увеличивается, достигая максимума при концентрации 0,2 моль/л, а затем остается практически неизменной. С увеличением концентрации ацетата аммония в интервале 0,065—0,5 моль/л, выполняющего в растворе двойную роль — лиганда и буфера, зависимость  $\tau_{in}$  и  $V$  осаждения от концентрации аналогична описанной выше (рис. 1).

С учетом зависимостей, полученных в исследовании, показано, что из слабокислого ( $\text{pH } 6,0 \pm 0,1$ ) раствора химического осаждения никеля, содержащего (моль/л):  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 6 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 - 2,6 \cdot 10^{-1}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 2 \cdot 10^{-4}$ , при температуре  $50^\circ\text{C}$  осаждается равномерное покрытие с приемлемой скоростью ( $\geq 3,5-4,0$  мкм/ч), которое, как показали результаты атомно-эмиссионного анализа, содержит 5,3 вес. % фосфора.

При прогреве ( $t = 350^\circ\text{C}$ , время = 30 мин) никелевого маскирующего покрытия адгезионная и механическая прочность его (устойчивость к истиранию) резко возрастают (рис. 2) до уровня износоустойчивости твердого хрома. Следует отметить, что износоустойчивость существенно зависит от толщины каталитического слоя. Максимальные значения адгезионной прочности ( $\geq 200$  Н/м) и износоустойчивости достигаются при формировании маскирующего покрытия на тонком (0,01—0,04 мкм) каталитическом слое (рис. 2). Нами установлено, что при следующих условиях формирования слоев никеля: температура осаждения  $50^\circ\text{C}$ , время осаждения 4—5 мин, температура прогрева покрытия  $350^\circ\text{C}$ , время прогрева 30 мин — достигаются необходимые, отвечающие требованиям [6, 7], предъявляемым к маскирующим покрытиям, значения адгезионной прочности (более 200 Н/м), износоустойчивости (на уровне износоустойчивости твердого электролитического хрома), оптической плотности (более 3), дефектности\* (не более 2—3 дефектов типа «прокол» на  $\text{дм}^2$ ) и коэффициента отражения (50—60%), который может быть снижен путем изменения условий формирования покрытия до 1,5—2%. Электрическое сопротивление Ni-P-пленок зависит от их толщины (см. таблицу): при увеличении толщины пленки от 0,1 до 0,6 мкм  $\rho$  уменьшается на два порядка. При прогреве ( $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  мин) сопротивление пленок

\* Дефектность покрытия оценивали с помощью измерительного микроскопа типа «МБС-10» с увеличением 56X.

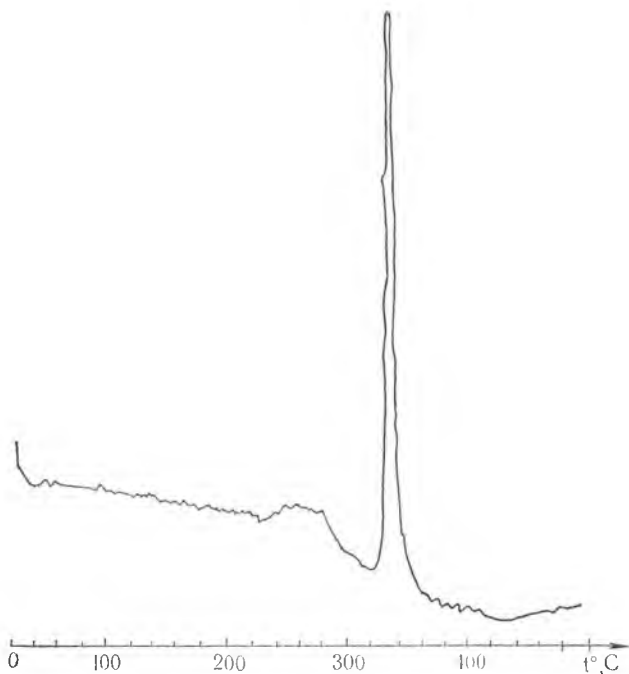


Рис. 3. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии Ni-P-покрытия

(толщиной 0,6 мкм) уменьшается до  $1,5 \cdot 10^{-7}$  Ом · м, что связано, по-видимому, с протеканием процессов упорядочения кристаллической решетки.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что свежесажженные никелевые покрытия рентгеноаморфны. В процессе термообработки до 250—270 °С степень кристалличности практически не изменяется. Размытый пик, который получен на спектре DSC в интервале температур 250—270 °С (рис. 3), по-видимому, соответствует удалению из покрытия водорода, адсорбированного по границам зерен в местах структурных несовершенств покрытия [8]. При дальнейшем повышении температуры ( $\geq 350$  °С), согласно литературным данным [3], в сплаве Ni-P происходит перераспределение атомов в решетке твердого раствора, связанное с движением вакансий. Этот процесс способствует иницированию распада твердого раствора с образованием новых фаз — интерметаллических соединений. Выделение интерметаллического соединения (по данным рентгенофазового анализа  $\text{Ni}_3\text{P}_2$ ) происходит в интервале температур 320—350 °С и сопровождается экзотермическим эффектом.

Таким образом, из разработанного нами состава никель-гипофосфитного раствора осаждаются маскирующие покрытия — сплавы никеля с 5 %-ным содержанием фосфора, хорошо сцепленные с основой, отличающиеся повышенной износоустойчивостью. Однако следует отметить, что получение покрытий из сплава никель-фосфор с заданными физико-механическими свойствами при длительном и многократном использовании раствора возможно только при условии его корректировки, т. е. поддержания постоянства концентраций отдельных компонентов раствора, жесткого выдерживания температуры и pH. Нами разработана методика [9] и определены условия корректирования данного раствора по основным компонентам (никель (II), гипофосфат натрия, pH), что позволяет увеличить время его эксплуатации (с 4 ч до 4 сут) и при этом осаждают покрытия с воспроизводимыми физико-механическими характеристиками.

## Список литературы

1. Хоперия Т. Н. Химическое никелирование неметаллических материалов. М., 1982.
2. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Бранцкий Г. А., Соколов В. Г. // Тез. докл. конф. по теоретич. основам технологии нанесения химических покрытий из металлов и сплавов. Киев, 1988. С. 14.
3. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.
4. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М., 1960.
5. Саранов Е. И., Булатов Н. К., Мокрушин С. Г. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41, № 3. С. 786.
6. Белов Н. И., Рубцов К. Н. и др. // Электронная промышленность. 1975. № 10. С. 65.
7. Костаньян М. Г. // Обзоры по электронной технике. М., 1980.
8. Горбунова К. М., Иванов М. В. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1988. Т. 33, № 2. С. 157.
9. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Соколов и др. // Эксплуатация и корректировка раствора химического осаждения никеля. Деп. в ВИНТИ 18.10.89. № 858-89.

УДК 535.37

*В. П. ПОРОШКОВ, Н. И. КУНЦЕВИЧ, Е. И. ВАСИЛЕВСКАЯ*

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Известно [1], что энергетическая неоднородность поверхности полупроводника приводит к неоднородному уширению спектров флуоресценции адсорбированных молекул красителей, которое можно фиксировать по сдвигу максимума флуоресценции при изменении длины волны возбуждения. Ранее нами исследовано [2] неоднородное уширение спектра флуоресценции 2,2-дифтор-4-(4'-диметиламиностирил)-нафто-(2,1-е)-1,3,2-диоксаборина (Кр), адсорбированного на поверхности гидролитических пленок  $TiO_2$ , модифицированных органическими кислотами и нитратом серебра.

В данной работе приведены результаты спектрально-люминесцентного исследования свойств систем на основе аморфных гидролитических пленок  $TiO_2$ , модифицированных парафенилендиамином (I), N,N-диметилпарафенилендиамином (II), N,N-диметилпарафенилендиамином дигидрохлоридом (III), ионами серебра. Исследовавшиеся системы, как показано в [3], отличались по своей активности в фотографическом процессе с физическим серебряным проявлением. Пленки готовили гидролитическим осаждением  $TiO_2$  из 5%-го раствора полибутилтитаната (ТУ-6-09-2647-75) в третбутаноле (ч. д. а.) на стеклянную или кварцевую плоскопараллельную пластинку с последующим высушиванием на воздухе. Модифицирующие агенты наносили на пленку путем адсорбции из водных растворов с концентрацией  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  моль/л в течение 5 мин при комнатной температуре.

Используемые модификаторы очищали перегонкой при пониженном давлении или перекристаллизацией. Адсорбцию Кр проводили в течение 5 мин из раствора в хлористом метиле, ацетоне или толуоле с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л. Спектры поглощения образцов записывали на спектрофотометре UV-5270 «Beckman», а спектры флуоресценции — на спектрофлуорометре «Fica-55» ( $\Delta\lambda_{воз} = 7,5$  нм,  $\Delta\lambda_{рег} = 7,5$  нм). Спектрально-люминесцентные свойства растворов Кр описаны в [4] и, как показало наше исследование, не изменяются при добавлении в раствор исследуемых модификаторов.

Неоднородное уширение спектров флуоресценции адсорбированных молекул красителей можно количественно характеризовать величиной константы неоднородного уширения ( $K_{н.у.}$ ), равной отношению измене-