

Л. И. СТЕПАНОВА

ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА НЕПРОВОДЯЩИЕ ПОДЛОЖКИ

ВВЕДЕНИЕ

Процесс осаждения металлов на диэлектрики используется для их декоративной отделки, придания им тепло- и электропроводности, увеличения механической прочности и других функциональных свойств [1, 2]. К полезным свойствам металлизированных пластмасс относятся их небольшой вес, низкие температуры литья изделий, малое содержание дефицитных цветных металлов, повышенные в сравнении с изделиями из пластмасс свето- и износостойкость, уменьшенные газопроницаемость и горючесть [3–5]. Наносят металлические покрытия на диэлектрики либо путем вакуумного напыления, либо при осаждении из растворов, причем последний способ более универсален и может применяться для металлизации изделий сложной формы и при необходимости получения металлических покрытий с заданными функциональными свойствами. Увеличение объема использования металлизированных диэлектриков позволит уменьшить потребление дефицитных для республики цветных металлов (медь, никель, хром, латунь, бронза и др.), снизить вес изделий (металлизированные пластмассовые детали в 2,5–3,0 раза легче аналогичных деталей из алюминия и более чем в 9 раз – из других металлов), уменьшить энергоемкость их изготовления.

Широкое распространение процессов металлизации пластмасс с использованием водных растворов, в том числе и селективное осаждение металла не на всю поверхность, а только на требуемые участки, тормозится из-за трудностей обеспечения хорошей адгезии осаждаемых покрытий и рисунков, управления их морфологией и структурой, варьирования физико-механических свойств, определяемых в свою очередь структурой и составом пленок. Выявление возможности управления составом, структурой и свойствами пленок металлов, сплавов и композитов при осаждении из растворов представляет собой крайне сложную физико-химическую задачу, поскольку процессы их получения многостадийны и включают: подготовку поверхности диэлектрика (очистка, создание определенного рельефа поверхности и модифицирование ее химической природы); нанесение катализатора (активация путем последовательной обработки в растворах, содержащих чаще всего соединения таких металлов, как Pd и Sn); осаждение из раствора тонкой пленки металла химическим путем, ее доращивание до требуе-

мой толщины химическим или электрохимическим путем. Каждая стадия вносит свой вклад в конечный результат, и важным является определение оптимальных условий их проведения и нахождение оптимальных вариантов сочетания этих стадий процесса металлизации друг с другом.

Исследования процесса нанесения металлических пленок на непроводящие подложки являются логическим продолжением начатых в конце 60-х гг. на кафедре неорганической химии БГУ исследований фотографического процесса с несеребряным физическим проявлением [2, 6, 7], выявивших принципиальную возможность фотоселективного осаждения некоторых металлов (преимущественно меди и никеля) не только в виде наноструктур, образующих фотографическое изображение, но и в виде металлических рисунков заданной геометрической конфигурации на различных непроводящих подложках. Впоследствии наряду с продолжением исследований в указанном направлении стали развиваться исследования процессов неселективного формирования пленок металлов на непроводящих поверхностях, содержащих частицы катализатора или реагенты, способные инициировать химическое или электрохимическое осаждение металла.

В данном обзоре обобщаются результаты исследований, выполненных в течение ряда лет под руководством и с участием его автора, в области бессеребряной фотографии и селективного и неселективного осаждения металлов, сплавов и композитов на непроводящие подложки. Основной акцент в этих исследованиях был направлен на разработку принципов получения фотографических изображений на медьсодержащих фотослоях с бессеребряным проявлением, а на их основе – нетрадиционных способов активирования поверхности диэлектрических подложек перед осаждением металлов, а также на выявление возможности управления составом, структурой и свойствами пленок металлов, сплавов и композитов при их осаждении из растворов. В цитируемом списке литературы приводятся только основные, наиболее важные ссылки на статьи и авторские свидетельства, тезисы докладов практически не упоминаются. Более подробно обсуждаются полученные ранее и во многом переосмысленные к настоящему времени материалы, опубликованные же в последние годы данные рассматриваются аннотационно.

ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА МЕДСОДЕРЖАЩИХ ФОТОСЛОЯХ

В работах, предшествовавших началу исследований автора данного обзора, было показано, что удобными светочувствительными системами для получения скрытого изображения из частиц палладия, платины, родия служат смеси соединений этих металлов с комплексным или некомплексным оксалатом железа (III) [8, 9], фотолиз которого в ультрафиолетовой области спектра приводит к образованию соединений двухвалентного железа. Было установлено, что важную роль в образовании скрытого палладиевого изображения играет процесс взаимодействия двухвалентного палладия с образовавшимся в результате фотолиза двухвалентным железом: $\text{Pd}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0 + 2\text{Fe}^{3+}$. В предположении, что соединения двухвалентного железа могут сходным образом реагировать с соединениями двухвалентной

меди, и были разработаны принципы фотографического процесса на слоях, содержащих светочувствительную смесь соединений Cu(II) и оксалата железа $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ или ферриоксалата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Медьсодержащие фотослои (МФ) получались путем пропитки подложки светочувствительным составом или полива этого состава, распределенного в связующем, на подложку. Сухие или влажные фотослои экспонировались ультрафиолетом и проявлялись в медно-формальдегидном проявителе [10–12]. Было показано, что процесс образования фотографического изображения протекает через стадию формирования скрытого медного изображения, причем из двух возможных процессов восстановления ионов меди до металлической меди (фотопереноса электрона от лиганда – оксалат-иона к иону меди или взаимодействия ионов Cu^{2+} с ионами Fe^{2+}) превалирует второй процесс, аналогичный приведенному выше для восстановления ионов палладия. Для систем $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ характерны следующие окислительно-восстановительные потенциалы [13]: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ ($E_0 = 0,771$ В); $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+ + e$ ($E_0 = 0,521$ В); $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e$ ($E_0 = 0,153$ В). Из этого следует, что в обычных условиях ионы Fe(II) являются слабым восстановителем для ионов Cu(II). Однако в щелочной среде редокс-потенциалы изменяются: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + e$ ($E_0 = -0,56$ В); $\text{Cu}^0 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2\text{O} + e$ ($E_0 = -0,358$ В); $\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + e$ ($E_0 = -0,008$ В), т. е. в этих условиях Fe(II) способно восстанавливать Cu(II) и Cu(I) до металлической меди. Восстановительные свойства Fe(II) существенно увеличиваются, начиная с тех значений pH, при которых происходит гидролиз Fe(III) до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поэтому восстановление Cu(II) двухвалентным железом становится термодинамически возможным уже в нейтральной и даже слабокислой среде, начиная с pH = 3 [14]. Реакция восстановления ионов Cu(II) ионами Fe(II) до металлической меди протекает в две стадии, сначала до Cu(I), затем до Cu(0). Эта реакция является обратимой, равновесие смещается в сторону восстановленных форм меди в присутствии хлорид-ионов и некоторых других лигандов. Таким образом, ясно, что, создав подходящие условия, можно использовать Fe(II) для восстановления Cu(II) до Cu(0).

Детальное исследование свойств МФ показало, что скорость образования скрытого изображения зависит от соотношения компонентов в светочувствительной композиции, степени увлажнения фотослоев, спектрального состава источника облучения и длительности экспонирования. Исследование факторов, влияющих на светочувствительность МФ, позволило установить, что максимальную светочувствительность проявляют фотослои, содержащие соль меди в концентрации в 50–100 раз меньшей, чем концентрация оксалата железа (рис. 1). Падение светочувствительности при содержании соли меди выше оптимальной можно связать с возрастающей гетерогенностью системы по мере увеличения концентрации соли меди, затрудняющей реакцию между ионами двухвалентных железа и меди. Поскольку эта окислительно-восстановительная реакция является, как отмечалось выше, двухэлектронной, то в результате ее протекания может образоваться как металлическая, так и одновалентная медь. По данным работы [14], количественно эта реакция протекает только при высоких pH, поэтому введение операции обработки экспонированных медьсодержащих фотослоев в растворе щелочи приводит к росту их светочувствительности. Дальнейшее возрастание светочувстви-

тельности МФ происходит при дополнительном введении в щелочной раствор восстановителя (формальдегида), способствующего переводу значительной части нестабильных и способных растворяться в растворе для химического осаждения меди ионов Cu(I) в металлическую медь (рис. 1).

Исследование фотолиза водных растворов хелатного комплекса $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и поликристаллических образцов ферриоксалатов, проведенное с целью выяснения механизма формирования скрытого изображения в МФ на основе оксалатов железа, показало, что в случае водных растворов продуктами фотопревращений являются $[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ и CO_2 . ЯГР-спектрометрическое, ИК-спектроскопическое и масспектрометрическое исследование продуктов

твердофазного фотопревращения ферриоксалата щелочного металла позволило установить наличие двух основных продуктов, являющихся соединениями высокоспинового октаэдрически координированного Fe(II) , идентифицированных как *транс*- и *цис*- $\text{Me}[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Образовавшиеся в результате твердофазного фотолиза соединения двухвалентного железа при хранении претерпевают дальнейшие изменения, вызванные склонностью системы $\text{Fe(II)}-(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ к образованию мостиков $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}-\text{Fe(II)}-(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ вследствие затруднения процесса отщепления образовавшегося при поглощении кванта света ион-радикала $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ от комплексного иона с заменой его на молекулу воды, как это происходит при фотолизе водных растворов. Такой процесс сопровождается удалением воды из первой координационной сферы Fe(II) , в результате чего формируется трехмерная полимерная структура состава $(\text{Me}[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2])_n$, а также выделяются оксалат и карбонат щелочного металла, CO_2 и CO [15, 16]. Отличие продуктов фотолиза водных растворов комплексных оксалатов железа и кристаллогидратов этих соединений связывалось с влиянием конкретной структуры кристалла на состав и структуру конечных продуктов фоторазложения. Отмечалось сходство в составе продуктов твердофазного фотолиза, радиолиза и термолиза комплексных оксалатов железа.

Все данные, касающиеся особенностей фотографического процесса на МФ, обобщены в кандидатской диссертации автора данной статьи [17].

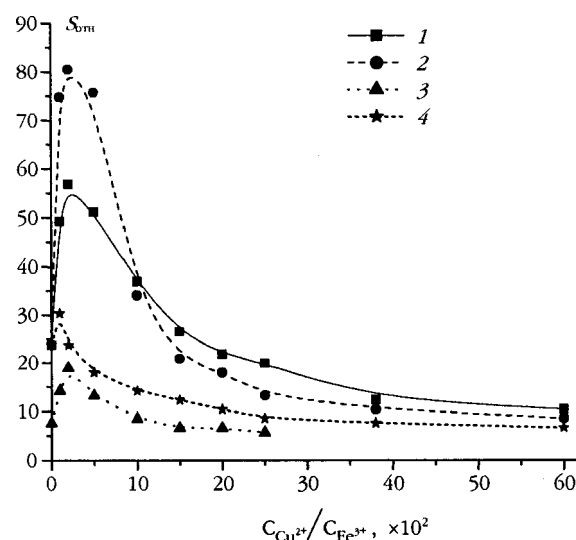


Рис. 1. Зависимость относительной светочувствительности медьсодержащих фотографических слоев на основе $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (1, 2) и $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (3, 4) от соотношения концентраций солей меди (II) и железа (III). 2, 4 — проявление после усиливающей промывки в щелочном растворе формальдегида

ФОТОСЕЛЕКТИВНОЕ АКТИВИРОВАНИЕ СОЛЯМИ МЕДИ В ПРОЦЕССАХ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Разработанный вариант фотопротекта на МФ с физическим бессеребряным проявлением позволял получать видимое изображение из меди. Исследование показало, что при использовании ряда специальных приемов подготовки подложки разработанные светочувствительные составы пригодны и для получения токопроводящих рисунков на поверхности некоторых диэлектриков [18]. Процесс избирательного осаждения металла на гидрофильные, способные к набуханию в водных растворах, подложки включает их обработку светочувствительным раствором, сушку, экспонирование источником ультрафиолетового излучения через специальный шаблон с целью создания каталитически активных центров на экспонировавшихся участках поверхности подложки и химическое осаждение меди. При необходимости получения толстых слоев в процессе химического осаждения меди формируется токопроводящая пленка меди, доращиваемая затем электрохимически до требуемой толщины. Возможность осаждения толстых слоев меди в значительной мере зависит от природы и морфологии поверхности используемой подложки. Если на ткани, бумаге, целлофане, картоне удастся формировать медные рисунки с высокой адгезией при толщине 70–100 мкм, то на полимерных или керамических гидрофобных подложках даже после гидрофилизации поверхности хорошо связаны с подложкой только тонкие (до нескольких мкм) медные рисунки, более же толстые рисунки отслаиваются от поверхности диэлектрика. Позднее было показано [19], что для достижения высокой силы сцепления на границе металл–полимер необходимо создание при подготовке поверхности диэлектрика вполне определенного достаточно развитого микрорельефа поверхности и наличие на ней функциональных групп, способных к взаимодействию с ионами металлов. По оценке авторов цитируемой работы, основная величина адгезионной прочности в системе стеклотекстолит – пленка меди приходится на долю механической составляющей, и лишь около 4–5 % измеряемой величины адгезии – на физико-химическую.

Основные принципы фотоселективной металлизации, в том числе и с использованием медьсодержащих светочувствительных композиций, описаны в работах [20–22]. Отметим, что принципиально все используемые в бессеребряной фотографии светочувствительные системы, в которых при экспонировании формируются каталитически активные частицы металлов, могут быть использованы для фотохимической активации подложки. Однако реальные возможности многих систем ограничены. Качество получаемых медных рисунков зависит не столько от природы каталитически активных центров, сколько от размеров и характера их распределения по поверхности подложки, химической стойкости в растворах для химического осаждения металлов, возможности катализировать выделение металла на неэкспонировавшихся участках (селективность осаждения). Оптимальные результаты позволяют получать лишь те активаторы, мелкие (менее 10–20 нм) частицы которых при достаточно высокой концентрации (более 1000 мкм⁻²) равномерно и в один ярус распределены по поверхности диэлектрика [23].

НЕСЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ

Активация подложек обязательна при металлизации диэлектриков, поскольку поверхность последних каталитически неактивна в реакциях химического восстановления. Для активации поверхности диэлектриков чаще всего используют палладий. Частицы палладия каталитически активны по отношению практически ко всем реакциям ХОМ (химического осаждения металлов). Неблагородные металлы инициируют, как правило, лишь осаждение меди. Другие благородные металлы, например серебро, платина, родий, также уступают палладию по каталитической активности. Для активирования поверхности диэлектриков предлагаются коллоидные растворы неблагородных металлов (медь, никель, кобальт, железо) [24–26] или гидроксидов неблагородных металлов [27]; активирующие системы на основе соединений Cu(I) или смеси соединений Cu(I) и Cu(II) [28–30] в водной, водно-органической или органической средах с последующим восстановлением; токопроводящие сульфиды [31–35], позволяющие при послойном многократном нанесении на поверхность активируемого диэлектрика сульфида Cu(I)–Cu(II) сформировать токопроводящий слой, инициирующий электрохимическое осаждение никели; водные, водно-органические или органические растворы борогидрида натрия [36–38]; токопроводящие полимеры [39]; гипофосфит меди, при термическом разложении тонких пленок которого формируются каталитически активные медные центры, а при термическом разложении толстых пленок – токопроводящий слой из частиц меди и других продуктов термоллиза, инициирующий электроосаждение меди [40–45]. Все перечисленные системы наряду с достоинствами имеют и определенные недостатки, связанные либо с дефицитностью и высокой стоимостью используемых реактивов, либо с недостаточной технологичностью, что не позволяет считать проблему замены палладия полностью решенной.

Установленная при исследовании фотопротекста на медьсодержащих фотослоях возможность использования фотогенерируемых ионов двухвалентного железа в качестве восстановителя-сенситизатора ионов меди позволила обосновать принципы неизбирательного активирования поверхности диэлектрических подложек медьсодержащими композициями. Метод основан на использовании активирующих растворов, содержащих соли Fe(II) и Cu(II), совмещаемых в кислом растворе при pH = 2 [46, 47]. В этих условиях окислительно-восстановительная реакция не идет. Обработанный в активирующем растворе диэлектрик высушивается и переносится в раствор с высоким pH: в результате протекает реакция $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Cu}^0 + 2\text{Fe}^{3+}$. Для смещения равновесия реакции вправо в щелочной раствор добавляется формальдегид. Сформировавшиеся частицы меди катализируют процесс восстановления ионов меди из растворов химического осаждения этого металла. При использовании указанного способа активирования наряду с восстановленными формами меди на поверхности активированного и высушенного образца, помещенного в щелочной раствор формальдегида, выделяются оксидно-гидроксидные соединения железа, состав которых определяется соотношением концентраций солей железа и меди в активирующем растворе. Установлено, что при мольном соотношении концентраций солей Fe(II) и Cu(II) в активирующем

растворе от 10 до 5 (концентрация Fe(II) постоянна) образуется магнетит Fe_3O_4 , при большей концентрации соли меди – гематит Fe_2O_3 [48]. Методом рентгенофазового анализа показано, что в первом случае ионы меди восстанавливаются до металла, а во втором – до оксида Cu(I), откуда следует, что для успешного осуществления процесса металлизации концентрация соли железа в активирующем растворе должна значительно превышать концентрацию соли меди. Повысить концентрацию частиц активатора и уменьшить их размеры удастся при введении в активирующий раствор небольших количеств водорастворимого полимера, замедляющего процесс кристаллообразования при сушке [49].

В последние годы с участием автора обзора [48] разработан вариант беспалладиевого активирования, предусматривающий образование на поверхности диэлектрика в результате процессов гидролиза (из аммиаката меди), высаливания (из раствора солей меди органических кислот в органическом растворителе) или сушки (из раствора хлорида меди в органическом растворителе) микрочастиц соединений меди с их последующим восстановлением до металла. Наиболее подходящим восстановителем соединений меди в таких вариантах активирования является борогидрид натрия ($E_0 = -1,37 \text{ В}$).

Рассмотренные способы активирования поверхности диэлектрика предполагают использование для нанесения пленки металла раствора химического осаждения меди, а при необходимости получения толстых пленок металла – доразматывание тонкой токопроводящей пленки меди электрохимическим путем. Перечисляя известные из литературы варианты беспалладиевого активирования, мы отмечали, что существуют способы активирования поверхности диэлектрика, которые позволяют в дальнейшем проводить прямое электрохимическое осаждение металла (варианты активирования гипофосфитом меди, токопроводящими полимерами, пленками нестехиометрического сульфида меди). Токопроводящие пленки нестехиометрического сульфида меди Cu_xS (НСМ) используются в процессах металлизации диэлектриков для прямого осаждения никеля из электролитов никелирования. Наибольшую проводимость имеют сульфидные слои, состав которых близок к CuS . С участием автора обзора разработан вариант сульфидного активирования, позволяющий повысить равномерность пленки НСМ и снизить ее электросопротивление [50]. К настоящему времени установлено, что пленки НСМ стимулируют процесс выделения тех металлов, восстановление которых происходит с большим перенапряжением (Ni, Fe, Co). Выделение же меди из наиболее распространенных электролитов по слою НСМ в виде компактной пленки, как правило, не наблюдается. Сопоставление поляризационных кривых (ПК) процессов восстановления НСМ в среде различных электролитов в отсутствие в них ионов меди и катодного восстановления ионов меди [51] показывает, что только в ферроцианидном электролите обе кривые находятся в одной области потенциалов ($-1,4 \div -1,8 \text{ В}$, см. рис. 2), что свидетельствует о параллельном протекании указанных процессов. Именно в этом случае создаются условия для формирования компактных медных пленок из электролита меднения. В других использовавшихся растворах катодное восстановление меди происходит при значительно более низких потенциалах, чем процесс восстановления НСМ, что не позволяет осаждать медь непосредственно по слою НСМ. Поскольку потенциалы названных процессов восстановления близ-

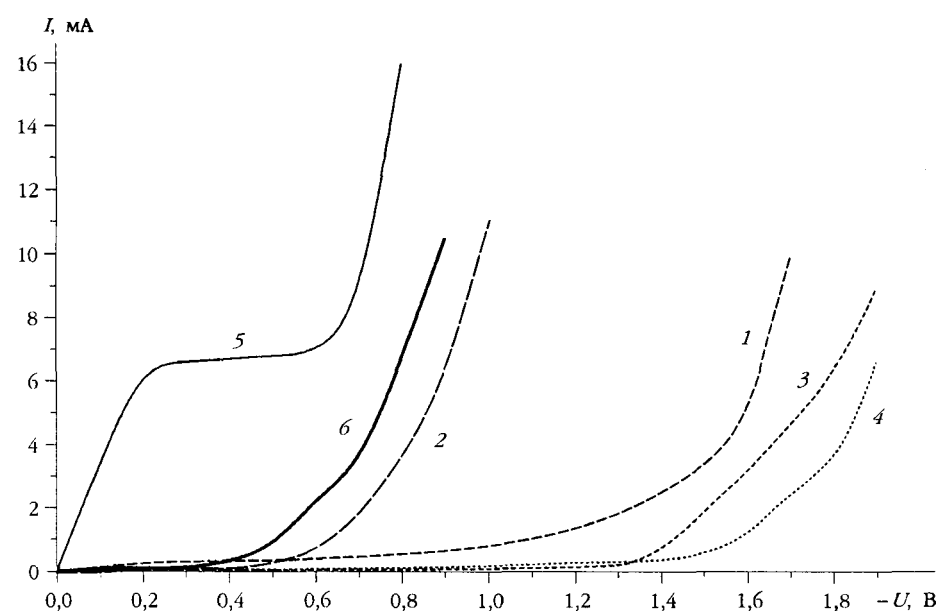


Рис. 2. Катодные ПК процесса восстановления НСМ (1-3) и ионов меди (4-6) в среде различных электролитов: 1, 4 — ферроцианидный, 2, 5 — фторборатный, 3, 6 — этилендиаминный электролиты

ки только в том случае, когда ионы меди в электролите связаны в очень прочный комплекс (рК ферроцианидного комплекса меди — 34), ясно, что чем ниже концентрация свободных ионов меди в растворе, тем более вероятен процесс электрохимического осаждения меди по слою НСМ [51].

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

В процессах селективного и неселективного осаждения металлов вслед за операцией активирования обычно следует операция химического осаждения металлов, условия проведения которой во многом определяют качество формируемых пленок и покрытий. При формировании пленок индивидуальных металлов их свойства определяются концентрацией в электролите основных компонентов, природой лиганда, температурой и рН, наличием в растворе стабилизирующих веществ и соединений, модифицирующих свойства пленок. Результаты исследований с участием автора обзора и литературные данные по этому вопросу обобщены автором обзора в разд. 3 монографии [2] и достаточно подробно проиллюстрированы при исследовании процесса химического осаждения меди в совместных работах с Т. И. Бодрых [52-57]. Исследования трилонатного раствора химического осаждения меди, пригодного для получения толстых (до 30-40 мкм) слоев этого металла, стабилизированного солью тяжелого металла и феррицианидом калия [52-54], показали, что при целенаправленном воздействии на скорости отдельных стадий роста металлической пленки (зародышеобразование, рост зародышей,

сращивание зерен металла, рекристаллизация) можно регулировать структуру и, следовательно, свойства получаемых медных пленок. Установлено, что пленки меди с требуемыми параметрами формируются при вполне определенной скорости реакции, которая достигается путем варьирования природы и концентрации лиганда, концентрации восстанавливаемых ионов, введением специальных добавок, изменением температуры и pH [53, 55, 56]. В более поздней публикации [57] обобщены данные о закономерностях формирования пленок меди из медно-формальдегидных растворов.

Одной из наиболее важных характеристик медных пленок является их пластичность, определяющая способность выдерживать многократные перепайки. В работах [53, 55] было показано, что при химическом осаждении пластичным медным пленкам соответствуют достаточно большие размеры зерен и областей когерентного рассеяния (до 200 нм), а также небольшие микроискажения кристаллической решетки. Однако подчеркивалось, что эти выводы справедливы лишь в отношении образцов, сходных по степени наводороживания, наличию примесей и другим факторам, влияющим на пластичность. Анализ данных о степени наводороживания и пластичности медных пленок, полученных из растворов в присутствии различных добавок, показывает, что пленки меди, как правило, характеризуются малым уровнем наводороживания (в пределах 40–150 ppm). При прочих равных условиях содержание водорода в получаемых пленках меди тем ниже, чем ниже скорость процесса осаждения, что объясняется как меньшей интенсивностью генерирования водорода при малых скоростях процесса, так и возможностью достаточно полной десорбции образовавшегося в этих условиях газа. Однако в присутствии добавок полипропиленгликоля или 2,2'-дипиридила пленки с малым содержанием водорода формируются и при достаточно высоких скоростях процесса. Как правило, пленки с меньшим содержанием водорода более пластичны, однако полной корреляции между степенью наводороживания и относительным удлинением нет. По-видимому, этот параметр все же в большей мере определяется структурой осаждаемой медной пленки: размерами ее зерен, плотностью их упаковки, а также наличием структурных дефектов и примесей.

Рассмотренный раствор химического осаждения меди при условии его корректировки является раствором многократного использования. С увеличением длительности эксплуатации в нем, как и в любом растворе для осаждения металлов, накапливаются вторичные продукты, продукты побочных реакций, ионы SO_4^{2-} , Na^+ , вводимые в раствор при корректировке по ионам меди и щелочи. Накопление указанных продуктов приводит к увеличению плотности раствора и сказывается на свойствах осаждающихся пленок. В работе [56] обсуждается влияние длительности эксплуатации раствора на физико-механические свойства формируемых из него пленок.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

Одним из эффективных путей воздействия на структуру и свойства химически осажденных пленок металлов является их легирование другим металлом. Первые

данные о существенном влиянии второго металла, соосаждающегося с основным металлом в процессе совместного химического восстановления, были получены в работах по стабилизации проявленных МФ изображений, выполнявшихся при участии автора обзора [58–60]. Было показано, что если в тартратно-формальдегидный раствор медного физического проявителя вводить соли кадмия, никеля или кобальта (при этом осаждаются равновесные твердые растворы, содержащие не более 1 ат. % никеля, 3 ат. % кобальта, и пересыщенные твердые растворы Cu–Cd, содержащие до 30 ат. % кадмия), то можно воздействовать как на скорость формирования проявленного изображения, так и на скорость его окисления. Наиболее эффективной легирующей добавкой явилась соль кадмия: при мольном соотношении концентраций солей кадмия и меди в растворе 1:(6–10) светочувствительность медьсодержащих фотослоев возрастала на порядок в сравнении с фотослоями, проявленными в отсутствие соли кадмия в растворе, сохранность же изображений из сплава приближалась к сохранности серебряных изображений в стандартных галогенидсеребряных фотослоях. Причина существенного возрастания скорости проявления и светочувствительности фотослоев связывалась с изменением состояния поверхности растущей частицы металла за счет соосаждения кадмия с медью, приводящего к росту каталитической активности этой частицы и соответственно увеличению скорости осаждения металла, что, в свою очередь, приводит к усилению тех малых частиц скрытого изображения, которые при меньших скоростях проявления успевают раствориться. Резкое же возрастание стабильности проявленного медно-кадмиевого изображения в сравнении с медным объясняется возможностью накопления в начальный период окисления сплава пассивирующей плотной пленки оксида кадмия, препятствующей дальнейшему протеканию коррозионного процесса. Следует отметить, что кадмий является каталитическим ядом в процессах химического восстановления формальдегидом, поэтому заметное возрастание скорости осаждения в присутствии в растворе для химического осаждения меди ионов этого металла можно связать только с эффектами сплавообразования.

В дальнейшем исследование процессов формирования сплавов из растворов химического восстановления металлов было продолжено при изучении закономерностей химического осаждения сплава Cu–Ni–V из борогидридных электролитов совместно с Т. А. Шичковой [61–66]. Ионы меди и никеля достаточно легко восстанавливаются борогидридом в индивидуальном состоянии, при совместном же присутствии их ионов в цитратно-аммиачном растворе скорость осаждения сплава экстремально зависит от концентрации соли меди. Максимум скорости осаждения наблюдается при относительной концентрации соли меди, составляющей около 30–35 % от суммы молярных концентраций солей металлов (рис. 3). Характерно, что парциальная скорость восстановления каждого из металлов при осаждении сплава также экстремально зависит от концентрации их солей примерно с тем же положением максимума. Однако если скорость восстановления ионов меди в максимуме превышает скорость выделения индивидуальной меди в 70 раз, то для никеля такое увеличение составляет всего 2–3 раза. Это позволило прийти к выводу, что формируемый в результате процесса совместного восстановления продукт характеризуется повышенной каталитической активностью по

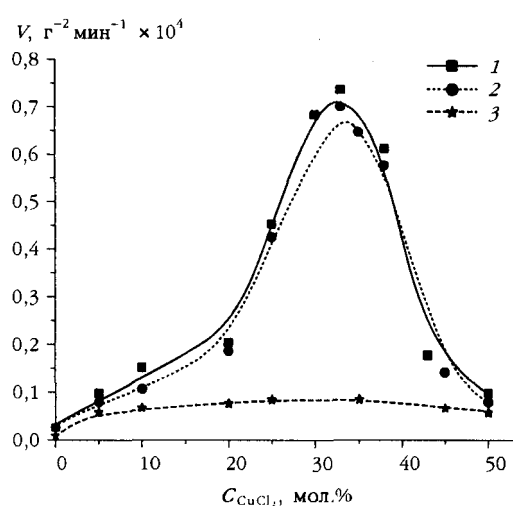


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения (1 — сплав Cu-Ni-B, 2 — Cu, 3 — Ni) от содержания соли меди в растворе. Время осаждения 10 мин

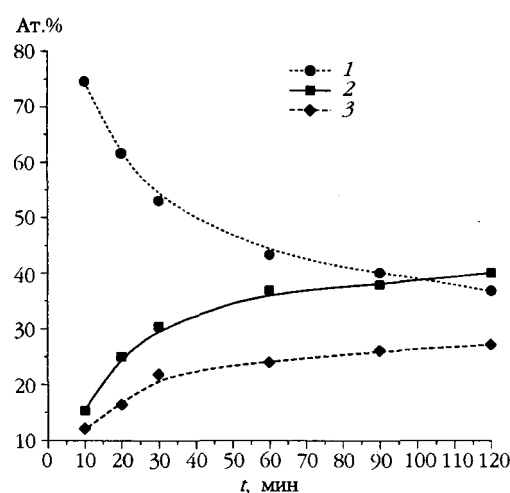


Рис. 4. Зависимость состава сплава Cu-Ni-B от длительности осаждения: 1 — Cu, 2 — Ni, 3 — B

отношению к реакции восстановления ионов Cu(II) . Регулировать состав сплава можно, не только меняя соотношение концентраций солей восстанавливаемых металлов, но и при изменении температуры раствора, его pH, введении второго восстановителя (гипофосфита натрия), а также изменении лигандного состава электролита. Установлено, что в отсутствие в растворе ионов аммония продукт реакции содержит преимущественно медь. В присутствии же ионов аммония в растворе при прочих равных условиях осаждаются сплавы, содержащие заметные (15–20 ат. % и более) количества никеля. Поляризационные исследования показали, что в присутствии ионов аммония в растворе разряд ионов никеля протекает со значительно большей деполяризацией, чем ионов меди, в сравнении с процессами катодного восстановления ионов этих металлов из растворов в отсутствие в них ионов NH_4^+ . Количественное содержание компонентов сплава изменяется с ростом толщины пленок (рис. 4), на скорость осаждения и состав сплавов Cu-Ni влияет и природа каталитически активных центров, инициирующих реакцию химического восстановления: при сравнении палладиевых и серебряных центров, сформированных одинаковым способом, установлено, что во втором случае скорость процесса осаждения ниже, а содержание никеля и бора всегда выше.

Согласно диаграмме состояний медь и никель неограниченно взаимно растворимы друг в друге, поэтому можно было ожидать формирования твердых растворов при любом соотношении металлов в сплавах. Однако исследование фазового состава сплавов с различным содержанием компонентов показало, что они представляют собой твердый раствор меди и бора в никеле (I) только при содержании меди 7 ат. % (14,5 ат. % B), при концентрации же меди 16,5 ат. % (13,0 ат. % B) пленки наряду с I содержат второй твердый раствор (II) на основе меди. При дальнейшем возрастании содержания меди в сплавах до 40,0 ат. % наряду с I пленки содержат фазу металлической меди, а выше 48,0 ат. %, фаза I исчезает и

пленки содержат только металлическую медь и оксид меди. Пленки с концентрацией меди 67,5 ат. % состоят из оксида меди, в отсутствие ионов никеля в растворе продукт восстановления включает оксид и гидроксид меди [67]. Появление оксидно-гидроксидных соединений меди в составе пленок можно связать с известной из литературы [68] возможностью протекания восстановления ионов меди борогидридом натрия при их высокой концентрации и в присутствии ионов аммония по химическому механизму с образованием гидрида меди. В последующем это нестабильное соединение разлагается на водород и дисперсную медь, легко окисляющуюся при контакте с водой. Сложное фазовое строение сплавов Cu-Ni-B обуславливало и специфический характер термостимулируемых структурно-фазовых превращений этих сплавов, приводящих к формированию в результате прогрева твердого раствора меди в никеле и боридов никеля Ni_3B и Ni_2B (содержание меди 7,5, бора 14,5 ат. %), двух твердых растворов и боридов никеля (содержание меди 16,5, бора 13,0 ат. %) и твердого раствора Cu-Ni с параметром решетки, соответствующим равновесному твердому раствору (содержание меди 40,0, бора 6,0 ат. %) [69].

Опыт исследований автора данного обзора в области химического осаждения сплавов был подытожен в разд. 5 монографии [2]. Анализ имеющихся данных позволил прийти к выводу, что низкая температура, при которой протекает процесс совместного восстановления в случае использования в качестве электролитов водных растворов солей восстанавливаемых металлов, способствует образованию продуктов с высокой степенью однородности взаимного распределения отдельных соосаждаемых компонентов. Это может приводить к образованию интерметаллических соединений и твердых растворов как равновесного, так и неравновесного составов, в том числе пересыщенных твердых растворов и гетерогенных систем, состоящих из отличающихся по составу зерен. Пленки сплавов, полученные таким образом (их можно относить к разряду неметаллургических сплавов), существенно отличаются по структуре и свойствам от тех пленок, которые формируются с использованием высокотемпературных процессов. Следует отметить, что осажденные из водных растворов сплавы отличаются от металлургических тем, что они, как правило, относятся к разряду наноструктурированных систем, т. е. состоят из кристаллических или некристаллических зерен нанометрового размера.

Закономерности протекания процессов совместного восстановления ионов двух металлов из растворов определяются большим числом факторов: соотношением концентраций солей восстанавливаемых металлов, природой и концентрацией лиганда, природой и концентрацией восстановителя, pH раствора, его температурой, условиями перемешивания и т. п. Варьируя указанные параметры, можно изменять как термодинамические (редокс-потенциал), так и кинетические (скорость разряда комплексных ионов) условия процессов восстановления каждого из ионов, что в свою очередь изменяет количественный и фазовый состав получаемых сплавов и соответственно их свойства.

Процессы совместного химического восстановления ионов двух металлов условно можно разделить на три большие группы: процессы совместного восстановления металлов, ионы которых могут восстанавливаться данным восстановите-

лем в индивидуальном состоянии; процессы совместного осаждения металлов, один из которых в индивидуальном виде из водных растворов не восстанавливается, и процессы совместного восстановления ионов двух металлов, один из которых является каталитическим ядом, т. е. не только не восстанавливается данным восстановителем, но при попытке индивидуального восстановления ингибирует процесс. Примером сплавов первой группы является описанный выше сплав Cu-Ni-B. Заметим, что, несмотря на возможность как раздельного, так и совместного восстановления указанных ионов и полную взаимную растворимость меди и никеля, свежесоздаваемых сплавов, соответствующих диаграмме состояния, нам получить не удалось, и лишь в одном случае в результате термообработки формировался твердый раствор с параметрами решетки, близкими к равновесному. При исследовании сплава Cu-Cd, относящегося к сплавам третьей группы, нами обнаружено, что кадмий, являющийся каталитическим ядом в процессах восстановления формальдегидом, образует пересыщенный твердый раствор с медью, обладающий более высокой каталитической активностью, чем медь в отсутствие в ней растворенного кадмия. Примером сплавов второй группы могут служить исследованные при участии автора обзора химически осаждаемые из цитратно-гипофосфитных растворов сплавы Ni-W-P и Ni-Mo-P, подробно описанные в работах последних лет [70–74], поэтому детально на них мы останавливаться не будем. Отметим только, что, как и в случае других исследованных нами химически осаждаемых сплавов, введение в раствор соли вольфрама и его включение в состав сплава существенно влияет на структуру продукта восстановления, размер зерна сплава и содержание третьего (неметаллического) компонента сплава (в цитируемом случае – фосфора) и, как результат, на свойства металлической пленки.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

При необходимости нанесения на поверхность диэлектриков достаточно толстых металлических пленок тонкие затравочные пленки металла, полученные на активированных подложках, доращиваются электрохимическим путем. Процессы электрохимического осаждения металлов из растворов, как правило, протекают со значительно более высокими скоростями, чем процессы химического осаждения, что является их преимуществом. В то же время эти процессы не всегда применимы, например, их применение ограничено при осаждении на изделия сложной геометрической формы из-за малой рассеивающей способности. Поэтому исследователям, занимающимся нанесением пленок металлов на диэлектрики, в равной мере необходима информация о закономерностях протекания как химического, так и электрохимического осаждения из растворов. Возможность использования того или иного процесса определяется конкретными требованиями к изделию из металлизированного диэлектрика. Поэтому при участии автора обзора исследовались закономерности некоторых пока малоизученных процессов электрохимического осаждения, в частности, сплавов никеля с молибденом и вольфрамом, а также композитных пленок никель-оксид молибдена.

Процессы электрохимического осаждения сплавов из растворов во многом сходны с описанными выше процессами химического осаждения сплавов. Из дополнительных факторов, влияющих на состав, структуру и свойства катодного продукта, следует отметить значение плотности тока, при котором осуществляется процесс восстановления, и его полярности (униполярный, импульсный, биполярный токи), а также природы электродов, на поверхности которых осаждается электролитический сплав. В силу отсутствия восстановителя менее значимыми становятся каталитические эффекты, имеющие существенное значение в процессах химического осаждения. Из последнего факта следует, что при электрохимическом соосаждении металлов сплавы можно разбить на две большие группы: сплавы, формируемые из металлов, которые восстанавливаются индивидуально, и сплавы, один из компонентов которых восстанавливается, а второй не восстанавливается индивидуально. Исследовавшиеся нами сплавы никеля с вольфрамом или молибденом относятся именно к этой второй группе. Детально результаты исследования процессов формирования при электрохимическом восстановлении сплавов Ni-W и Ni-Mo, выполнявшиеся автором обзора совместно с О. Г. Пуровской, описаны в работах последних лет [74–84].

При сопоставлении закономерностей процессов электрохимического соосаждения вольфрама и молибдена с никелем показано, что введение в состав цитратных растворов соли молибдена понижает скорость осаждения сплавов в большей степени, чем соли вольфрама. Методом Оже-спектроскопии подтверждено наличие на растущей поверхности пленки (поли-)вольфраматов (молибдатов) никеля, состав которой отличается от состава более глубоко расположенных слоев сплава и зависит от состава раствора, в частности от природы и концентрации лиганда. Предельное содержание тугоплавкого металла в составе сплавов составляет 26–28 ат. % W и 33–34 ат. % Mo. Наряду с металлом в пленки сплавов могут включаться и оксиды вольфрама или молибдена. Основным фактором, способствующим включению оксидов в сплавы Ni-W, является отсутствие в растворе второго лиганда – ионов аммония: независимо от содержания соли вольфрама в электролите, плотности тока и pH в составе сплавов по данным Оже-спектроскопии фиксируются оксиды вольфрама. При осаждении сплавов Ni-Mo оксиды молибдена включаются в их состав не только в отсутствие ионов аммония в электролите, но и при их высокой концентрации (до 1 моль/л), а также при содержании соли молибдена в растворе выше некоторого критического, величина которого определяется концентрацией ионов аммония в растворе: чем последняя выше, тем при более низком содержании соли молибдена в электролите в составе сплавов при прочих равных условиях фиксируются оксиды молибдена.

При высокотемпературном прогреве электрохимически осажденных обогащенных вольфрамом сплавов Ni-W, наряду с обнаруженными в работах других авторов фазами, зафиксировано выделение фазы интерметаллида Ni_4W . Факт формирования этой фазы в сочетании с анализом значений параметров решетки твердого раствора Ni-W исходных и прогретых образцов позволил высказать предположение о микрогетерогенном распределении вольфрама в изученных сплавах. Осажденные из цитратных растворов сплавы Ni-W, содержащие оксиды, как до, так и после термообработки при 900 °C представляют собой кристаллические

однофазные твердые растворы вольфрама в никеле, параметр решетки которых занижен по сравнению с табличным для зафиксированного содержания вольфрама.

Содержащие до 25 ат. % Мо сплавы Ni-Mo, осажденные в присутствии ионов аммония (0,3 моль/л), являются кристаллическими твердыми растворами на основе никеля с параметром решетки $a = 0,3538\text{--}0,3555$ нм, при более высоком содержании молибдена (до 33 ат. %) – они рентгеноаморфны. Полученные в отсутствие в растворе ионов аммония или при концентрации последних 1 моль/л сплавы рентгеноаморфны во всем интервале концентраций в них молибдена. При термообработке обогащенных молибденом содержащих оксиды рентгеноаморфных сплавов Ni-Mo в них формируются два твердых раствора, параметр решетки одного из которых, в пределах ошибки, соответствует параметру решетки насыщенного твердого раствора Ni-Mo, а параметр решетки другого соответствует тем меньшему содержанию молибдена, чем больше в сплаве оксидов. Наряду с фазами твердых растворов в прогретых пленках фиксируются фаза оксида молибдена MoO_2 , количество которой возрастает с ростом концентрации оксида в исходных сплавах, а также незначительные количества фаз металлического молибдена и интерметаллида типа фаз Лавеса [84].

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Модифицирование структуры твердых тел путем сочетания различных по природе компонентов – перспективный способ создания материалов с новыми свойствами, и композиционные электрохимические покрытия, представляющие собой металлическую матрицу с вкраплением мелкодисперсных частиц твердой фазы неорганического или органического происхождения [2, 85–87], являются примером таких материалов. Они сочетают свойства металла и дисперсной фазы и, как правило, характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, микротвердостью, повышенными износ- и жаропрочностью. Сведения о путях получения композиционных материалов «металл – неорганические дисперсные частицы» (оксиды, бориды, нитриды, карбиды, силициды, уголь, алмаз и др.) и их свойствах чаще всего носят рецептурный характер и не до конца систематизированы. Остается сложной и до конца не решенной и проблема синтеза частиц дисперсной фазы с регулируемыми размерами и свойствами. Несмотря на простоту синтеза и доступность исходных реагентов, до сих пор никто из исследователей не пытался использовать коллоидные растворы для получения нанодисперсных частиц оксида с целью их применения в качестве дисперсной фазы при формировании композитных пленок «металл – оксид металла» из растворов электрохимическим путем. Нет данных о том, каким путем можно стабилизировать частицы таких оксидов в составе многокомпонентных растворов, используемых для получения металлических пленок, сколько оксида может включиться в матрицу металла, как изменяются физико-механические свойства композитных металл-оксидных пленок в сравнении с пленками металла.

Совместно с Т. В. Мозолева автором обзора показана возможность использования наноразмерных частиц оксида молибдена в процессах формирования композитных пленок «никель – оксид» и установлено, что такие композиционные материалы характеризуются повышенной износостойкостью. Большая часть полученных результатов только готовится к печати. Детально влияние способа синтеза гидратированного триоксида молибдена MoO_3 из раствора молибденовой кислоты на размер и морфологию его частиц, а также степень кристалличности будут рассмотрены в работе [88], данные же о закономерностях осаждения и износостойкости композитных пленок Ni-MoO_3 будут приведены в работе [89]. Установлено, что в составе электролита никелирования устойчивы только частицы оксида кристаллической структуры с минимальными размерами 60–120 нм. При их невысоком содержании в электролите (0,5–1,0 г/л) скорость формирования композитных пленок практически не отличается от скорости осаждения никеля, содержание оксида в продукте реакции достигает 4–6 масс. %, устойчивость таких пленок к износу заметно выше, чем у пленок никеля.

Возможность получения композитных пленок Ni-WO_3 и их повышенная в сравнении с пленками никеля износостойкость установлена в совместной работе автора обзора с Т. И. Бодрых. Однако эта система изучена менее детально и исследования продолжаются.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Понимание того, что каждая стадия процесса нанесения пленок металлов на поверхность диэлектриков вносит свой вклад в конечный результат и важным является определение оптимальных условий проведения этих стадий процесса металлизации и нахождение оптимальных вариантов их сочетания друг с другом, а также накопленный в процессе исследования опыт позволили при участии автора обзора разработать ряд вариантов технологических процессов, используемых на практике. Описанный ранее раствор толстослойного химического меднения успешно применяется в процессах металлизации отверстий печатных плат взамен двух растворов, используемых в традиционных схемах металлизации: раствора тонкослойного химического меднения и раствора электрохимического меднения. При тех же длительности процесса и толщине пленки меди снижается стоимость операции металлизации отверстий и уменьшается процент брака по причине точечных непокрытий [52, 90]. Этот же раствор при условии более строгого контроля за составом оказался пригодным при создании вакуумноплотных медных токопроводов и СВЧ-трактов в сквозных отверстиях керамических подложек в процессах создания элементной базы интегральных микросхем [54–56, 91]. В последнем процессе для активирования стенок отверстий в керамике перед металлизацией использовались описанные в обзоре активирующие композиции на основе двухвалентных железа и меди, поскольку варианты палладиевого активирования оказались принципиально непригодными из-за осаждения металла не только внутри отверстий, но и по всей поверхности керамических подложек. Сочетание разных вариантов активирования поверхности пьезокерамики различ-

ной природы и химического и гальванического осаждения меди или никеля в последние годы привело к разработке процессов металлизации керамических резонаторов и датчиков ультразвуковых расходомеров, уже используемых на практике [92–96]. Внедрение таких процессов позволяет отказаться от нанесения на керамику металлических электродов путем вжигания серебросодержащих паст при сохранении электромеханических параметров металлизированной керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л., 1985.
2. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.
3. Margolis J. // J. Plast. Industry. Trade. Technol. 1984. V. 29, № 3. P. 8–11.
4. Nakamura Kenji // J. Surf. Finish. Soc. Japan. 1991. V. 42, № 1. P. 33–38.
5. Yadzima Syedzy // Kagaku Gidzyutsu. Mol. 1984. V. 22. P. 21–26.
6. Свиридов В. В. Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242–305.
7. Свиридов В. В. // Успехи научной фотографии. 1982. Т. 21. С. 167.
8. Луцкина Т. В., Свиридов В. В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1973. № 3. С. 45.
9. Рогач Л. П., Луцкина Т. В., Свиридов В. В. и др. / Тез. докл. I Всесоюз. конф. по необычным и бессеребряным фотографическим процессам. Киев, 1972. С. 198–199.
10. А. с. СССР 390495. Степанова Л. И., Свиридов В. В., Браницкий Г. А. и др. // Бюл. изобретений. 1973. № 30. С. 157.
11. Степанова Л. И., Свиридов В. В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1974. № 3. С. 38.
12. Свиридов В. В., Степанова Л. И., Кунцевич Н. И. и др. / Докл. АН БССР. 1973. Т. 17, № 10. С. 924–926.
13. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.
14. Gerlach V., Kametani H., Pawlek H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1970. Bd. 378, № 1. S. 22–36.
15. Савельев Г. Г., Медвинский А. А., Степанова Л. И. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в тв. фазе. Черногоровка, 1973. С. 116–122.
16. Savelyev G. G., Medvinski A. A., Stepanova L. I. et al. // J. Solid State Chem. 1975. № 12. P. 92–101.
17. Степанова Л. И. Исследование фотографического процесса на медьсодержащих фотослоях с бессеребряным физическим проявлением. Мн., 1974.
18. Свиридов В. В., Бобровская В. П., Степанова Л. И. и др. // Защита металлов. 1977. № 5. С. 632–633.
19. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Степанова Л. И. и др. // Деп. ВИНТИ. № 2731-В 89. 14.03.89. Мн., 1989. 24 с.
20. Sviridov V. V., Stepanova L. I., Vorobyova T. N., Sokolov V. G. // The advancement of Imaging Science and Technology. Proc. of the Intern. Congr. of Photograph. Science, 1990 (ICPS'90), Oct. 15–19, 1990. Beijing, China. P. 226.
21. Свиридов В. В., Степанова Л. И., Воробьева Т. Н. // Журн. науч. и прикл. фотогр. 1992. Т. 37, № 1. С. 81–92.
22. Свиридов В. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ. Мн., 1998. С. 323–366.
23. Воробьева Т. Н., Степанова Л. И., Рухля В. А. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Суздаль, 1984. С. 103–104.
24. Пат. США № 4338335, 1972; 4321274, 1982; 5009965, 1991.
25. Заявка Японии № 61–19783, 1986; 62–2900897, 1987.
26. Пат. США № 4322451, 4634619, 1987.

27. Пат. США № 4048354, 1977; 4167596, 1979; 4301190, 1981; 4269420, 1981.
28. Пат. США № 4384893, 1983.
29. А. с. СССР 1164311 // Бюл. изобретений. 1985. № 24.
30. Баранаскас М. А., Жебраускас А. И., Прокопчик А. Ю. // Деп. Лит. НИИНТИ № 1173 Ли-1184. 19 с.
31. Шатайте Я. И., Баранаскас М. А. // Полимерные материалы и их исследования: Тез. докл. 18-й Респ. конф. Каунас, 1988. С. 37.
32. Нарушкявичюс Л. А., Розовский Г. И. // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1988. Т. 4 (167). С. 3.
33. Нарушкявичюс Л. А., Розовский Г. И. // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1988. Т. 2 (165). С. 7.
34. Шатайте Я. И., Баранаскас М. А., Жебраускас А. И. // Пластич. массы. 1989. № 2. С. 50–52.
35. Юдина Т. Ф., Строгая Г. М. и др. // Замена и снижение расходов дефицитных металлов в гальванотехнике: Материалы семин. М., 1983. С. 23–26.
36. Пятачкова П. В., Юдина Т. Ф., Кривцов А. К. // Гальванопластика в промышленности. М., 1985. С. 104–108.
37. Юдина Т. Ф., Строгая Г. М., Кривцов А. К. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28, № 6. С. 70–72.
38. Metzger W., Hupe J., Kronenberg W. // Plat. Surface Finish. 1990. V. 77, № 2. P. 28.
39. Xiang Yang Zheng, Youzhen Ding, Lawrence A. Bottomly // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 1226–1227.
40. А. с. СССР 921124, 921125, 921126, 921127 / Михайлов Ю. И., Маккаев А. М., Ломовский О. И., Болдырев В. В. // Бюл. изобретений. 1982. № 14.
41. Маккаев А. М., Михайлов Ю. И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. Вып. 3, № 7. С. 50–53.
42. Ломовский О. И., Король С. Т., Лушников А. Я. // Там же. 1986. Вып. 3, № 21. С. 12.
43. Лушников А. Я., Ломовский О. И. // Там же. 1987. Вып. 3. С. 18–22.
44. Зайкова Т. О., Ломовский О. И. // Там же. 1987. Вып. 5, № 17. С. 136–138.
45. Ломовский О. И., Ревзин Г. В., Болдырев В. В. // Журн. ВХО им. Менделеева. 1991. Т. 36, № 3. С. 337–342.
46. А. с. СССР 647361 / Степанова Л. И., Бобровская В. П., Браницкий Г. А. // Бюл. изобретений. 1979. № 6.
47. Степанова Л. И., Свиридов В. В., Браницкий Г. А. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 3. С. 663–665.
48. Степанова Л. И., Азарко В. Н., Собаль Н. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1997. № 1. С. 14–18.
49. А. с. СССР 1161590 / Степанова Л. И., Барковская Л. В., Бондаренко Л. В., Браницкий Г. А. // Бюл. изобретений. 1985. № 22.
50. Пат. РБ. 2292. 16.03.98 / Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Бодрых Т. И. и др.
51. Степанова Л. И., Мозолева Т. В., Пуровская О. Г. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2000. № 3. С. 95–100.
52. Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Ярчак И. А. и др. // Обмен производственно-техническим опытом. 1988. № 6. С. 22–23.
53. Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Воробьева Т. Н., Ивашкевич Л. С. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1989. № 4. С. 86–91.
54. А. с. СССР 4781439 / Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Ковалева Л. С., Сажина Е. М. // Бюл. изобретений. 1992. № 10.
55. Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Денщикова Л. И., Ковалева Л. С. // Измерительная техника. 1991. № 12. С. 55–64.
56. Степанова Л. И., Бодрых Т. И. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. Т. 1, № 5–6. С. 33–37.

57. Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Воробьева Т. Н. и др. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1995. № 1. С. 41–48.
58. А. с. СССР 555369 / Степанова Л. И., Ивановская М. И., Гаевская Т. В. и др. // Открытия. Изобретения. 1977. С. 27.
59. Степанова Л. И., Ивановская М. И., Гаевская Т. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1978. № 1. С. 3–6.
60. Свиридов В. В., Ивановская М. И., Степанова Л. И. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. № 6. С. 408–411.
61. Шичкова Т. А., Степанова Л. И., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 2. С. 26–28.
62. Шичкова Т. А., Свиридов В. В., Степанова Л. И. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 4. С. 48–52.
63. Шичкова Т. А., Свиридов В. В., Степанова Л. И. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 1. С. 26–29.
64. Шичкова Т. А., Свиридов В. В., Степанова Л. И., Аржанков В. И. // Деп. ВИНТИ № 6977 16.10.84. Мн., 1984. 24 с.
65. Степанова Л. И., Шичкова Т. А., Пуrowsкая О. Г. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1985. Т. 30, № 1. С. 20–23.
66. А. с. СССР 1479911 / Шичкова Т. А., Степанова Л. И., Гаевская Т. В. и др. // Бюл. изобретений. 1988. № 18.
67. Шичкова Т. А., Степанова Л. И., Свиридов В. В. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. № 1. С. 31–35.
68. Вашкялис А. Ю., Ячяускене Я. И. // Тр. АН Лит. ССР. 1972. Сер. Б. Т. 4(71). С. 3.
69. Степанова Л. И., Шичкова Т. А., Свиридов В. В. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. № 2. С. 19–26.
70. Степанова Л. И., Барковская Л. В., Пуrowsкая О. Г. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. № 1. С. 15–19.
71. Stepanova L. I., Purovskaya O. G., Barkovskaya L. V. // Metal Finish. 1995. № 1. P. 26.
72. Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Свиридов В. В., Ивашкевич Л. С. // Журн. прикл. хим. 1996. Т. 69, № 12. С. 1951–1956.
73. Stepanova L. I., Bodrikh T. I., Sviridov V. V. // Metal Finish. 2001. V. 99, № 1. P. 50–58.
74. Степанова Л. И. // Процессы и продукты электрохимического и химического осаждения никеля с вольфрамом и молибденом: Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. академика М. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 207.
75. Степанова Л. И., Пуrowsкая О. Г., Куликова О. Г. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 3. С. 19–25.
76. Пуrowsкая О. Г., Степанова Л. И., Ивашкевич Л. С., Свиридов В. В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1997. № 1. С. 24–31.
77. Stepanova L. I., Purovskaya O. G., Sviridov V. V. // The second Intern. Conf. Chemistry of Highly Organized Substances and Scientific Principles of Nanotechnology. St.-Petersbourg, June, 1998. P. 260.
78. Степанова Л. И., Пуrowsкая О. Г., Свиридов В. В. // Материалы. Технологии. Инструменты. 1998. № 3. С. 65–68.
79. Stepanova L. I., Purovskaya O. G. // Metal Finish. 1998. V. 96, № 11. P. 50–53.
80. Степанова Л. И., Пуrowsкая О. Г., Свиридов В. В. // Химия поверхности и нанотехнология: Тез. докл. 1-й Всерос. конф. Псков, 1999. С. 88.
81. Степанова Л. И., Пуrowsкая О. Г., Азарко В. Н., Свиридов В. В. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 1. С. 38–43.

82. Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Свиридов В. В. // Гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. всерос. науч.-практ. конф. М., 1999. С. 110.
83. Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Свиридов В. В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 3, № 1. С. 61–66.
84. Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Ивашкевич О. Г. и др. // Металлы. 2001. № 2. С. 108.
85. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. М., 1983.
86. Сайфуллин Р. С. Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов. М., 1990.
87. Антропов Л. И., Лебединский Ю. М. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев, 1986.
88. Мозолева Т. В., Степанова Л. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук (в печати).
89. Степанова Л. И., Мозолева Т. В., Бодрых Т. И., Свиридов В. В. // Докл. НАН Беларусі (в печати).
90. Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Ковалева Л. С. // Совершенствование технологии гальванических покрытий: Тез. докл. VIII Всерос. совещ. Киров, 1991. С. 64.
91. Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Ковалева Л. С., Сажина Е. М. // Актуальные проблемы технологии композиционных материалов и радиокомпонентов в микроэлектронных информационных системах: Тез. докл. 1-й Всесоюз. науч.-техн. конф. Ялта, 1990. С. 179.
92. Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Бодрых Т. И. и др. // Новые конкурентоспособные и прогрессивные технологии, машины и механизмы в условиях современного рынка: Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. Могилев, 2000. С. 482.
93. Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Пуровская О. Г. и др. // Новые материалы и технологии: Тез. докл. науч.-техн. конф. Мн., 1998. С. 135.
94. Акимов А. И., Александренко В. Т., Степанова Л. И. и др. // Новые материалы и технологии: Тез. докл. науч.-техн. конф. Мн., 1998. С. 118.
95. Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Пуровская О. Г. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. М., 1999. С. 112.
96. Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Бодрых Т. И. и др. // Тез. докл. VIII Междунар. конф. по физике и технологии тонких пленок ICPTTF-VIII. Ивано-Франковск, 2001. С. 223.