

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический университет

**Г.Д. Кротова, В.Ю. Дубровин, В.А. Титов, Т.Г. Шикова**

**ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ  
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ  
Лабораторный практикум**

Иваново 2007

УДК 621. 382

Технология материалов и изделий электронной техники: Лабораторный практикум / Г.Д. Кротова, В.Ю. Дубровин, В.А. Титов, Т.Г. Шикова; ГОУ ВПО Иван. Гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2007. 156 с. ISBN 5-9616-0186-2

Лабораторный практикум включает описание 12 лабораторных работ и необходимый для их выполнения теоретический материал по всем модулям курса. В ряде работ сознательно опущены конкретные параметры проведения того или иного процесса. Студенту предлагается самому спланировать ход работы, выбрать режимы проведения процесса и тем самым работа приобретает учебно-исследовательский характер. Элементы исследования содержат и другие работы, представленные в пособии.

Лабораторный практикум предназначен для студентов специальности 240306, изучающих дисциплину "Технология материалов и изделий электронной техники".

Общие разделы и описания к лабораторным работам 1,2,3,5,6 подготовлены Кротовой Г.Д., работа 4 -Дубровиным В.Ю., работа 7 - Петровым Ю.И. Методика по контролю свойств поверхностей в работе 1 подготовлена Титовым В.А., методы изучения свойств тонких пленок - Шиковой Т.Г. В подготовке работ по модулю "Технология люминофоров и люминесцирующих покрытий" принимали участие Прик К. Е. и Петров Ю.И.

Табл. 11. Ил. 31. Библиогр.: 12 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУ ВПО Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты: кандидат химических наук Е.М. Александров (Ивановский государственный химико-технологический университет), доктор технических наук В.К. Семенов (Ивановский государственный энергетический университет).

ISBN 5-9616-0186-2

© ГОУ ВПО Ивановский  
государственный химико-  
технологический университет, 2007

# 1. ОЧИСТКА ПОДЛОЖЕК ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ И ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ

## 1.1. Лабораторная работа № 1

В процессе создания электронных приборов достаточно чистые материалы попадают в условия, когда их поверхность загрязняется. Загрязнения происходят за счет адсорбции примесей из технологических сред, на обрабатываемых поверхностях остаются частицы полировальных паст, продукты разложения фоторезиста, продукты травления поверхности и т.д. Следы этих веществ вносят нежелательные коррективы в технологические параметры процессов изготовления приборов и, как следствие, уменьшают долговечность, резко снижают надежность приборов. Особенно опасны поверхностные загрязнения в полупроводниковых приборах и ИМС.

Все способы очистки поверхностей условно делят на две группы: физические и химические. В практической технологии они часто неразделимы и дополняют друг друга. В зависимости от вида загрязнений или их совокупности применяются в различной последовательности следующие способы очистки: обезжиривание (в органических растворителях или щелочных растворах), химическое, или плазмохимическое травление, ультразвуковая обработка, отмывка, сушка. Эффективным фактором очистки является высокотемпературный отжиг в соответствующей среде. Этот вид очистки, так же как и плазмохимическое травление, используется на финишных этапах обработки деталей. Из-за большого числа загрязнений, широкого выбора очищающих реагентов очистка является скорее эмпирическим искусством, чем наукой. Надо понимать, что поверхность любого твердого вещества сделать абсолютно чистой невозможно. Какие бы методы очистки мы не применяли, поверхность всегда будет загрязнена, и при выборе метода очистки

практически ставится задача удаления с поверхности лишь тех загрязнений, которые влияют на физико-химические свойства поверхности или объема. Это достигается заменой загрязнений веществами, которые можно удалить с поверхности на заключительных стадиях очистки.

На начальных этапах для удаления больших количеств загрязнений с поверхностей, пыли, отпечатков пальцев может применяться механическая очистка разных видов, например, протирка поверхности щеткой или тканью в моющем растворе. Затем проводится одна из важнейших операций очистки - обезжиривание. Как уже отмечалось, обезжиривание может проводиться двумя способами: 1) обезжиривание в щелочных растворах и 2) обезжиривание в органических растворителях.

В качестве растворителей при обезжиривании применяются трихлорэтилен, толуол, четыреххлористый углерод, спирт, ацетон, бензин и т.д. В результате десорбции молекулы загрязнений переходят с очищаемой поверхности в приповерхностный слой жидкости и далее диффундируют в его объем. После этого поверхность оказывается покрытой одним или несколькими слоями молекул растворителя. Диффузии десорбированных молекул примесей в объем растворителя в некоторой степени способствуют потоки или колебания жидкости около очищаемой поверхности. Поэтому обезжиривание часто проводят в потоке растворителя с применением гидродинамического или ультразвукового метода интенсификации процесса. Дополнительным способом интенсификации является и повышение температуры растворителя, однако при этом следует учитывать возможность его воспламенения или образование токсичных продуктов. Высокое качество очистки обеспечивается при обработке в парах кипящего растворителя, который, конденсируясь на поверхности подложки, растворяет загрязнения и стекает в ванну. При данном процессе отсутствует повторная адсорбция загрязнений на подложку. Особенно эффективен для обработки подложек

в парах изопропиловый спирт.

Иногда в процессе очистки возникает побочный эффект взаимодействия растворителя с материалом подложки; в некоторых работах сообщается, что адгезионная способность ухудшается в случае обработки стеклянных подложек в четыреххлористом углероде и трихлорэтилене. Для выбора конкретного метода очистки необходимо знать особенности материала и способа его изготовления, а также возможные виды загрязнений на его поверхности.

Процесс обезжиривания в щелочных растворах основан на химическом взаимодействии некоторых жировых загрязнений (жирных кислот, а также животных и растительных жиров) с водными растворами щелочей. Сущность метода состоит в разложении жиров щелочью и переводе их в мыла, легко растворимые в воде. Повышение температуры, активное перемешивание, правильно подобранные реактивы и их концентрации регулируют процесс. Для повышения активности процесса химической очистки применяются нагревание реактивов и приложение ультразвуковых колебаний. Процессы с применением ультразвуковых колебаний особенно эффективны для удаления механических загрязнений (пыли) и отпечатков пальцев. Важным преимуществом ультразвуковой обработки является способность кавитационных пузырьков проникать в глубокие поры и трещины материала, которые не поддаются очистке никакими другими способами. Наиболее эффективно ультразвуковая очистка происходит при частотах 20-40 кГц. Именно при этих частотах газовые пузырьки имеют большие размеры и при кавитации выделяют больше энергии. Кроме того, при этих частотах вибрируют сами образцы, что способствует дополнительной очистке. При ультразвуковой очистке легкодеформируемых подложек целесообразны ультразвуковые колебания с частотой 400 кГц, так как применение более низких частот может деформировать или разрушить образцы. Высокочастотные ультразвуковые

колебания обеспечивают высокое качество очистки изделий, имеющих отверстия, канавки и другие углубления.

При частотах около 400 кГц эффективность очистки высока на достаточно большом расстоянии от источника колебаний, в то время как при низких частотах она резко падает с увеличением расстояния от подложки до источника, что вызвано сильным поглощением энергии ультразвуковых колебаний вследствие кавитации.

При очистке подложек путем химического травления необходим обязательный контроль шероховатости обработанных подложек, так как она может значительно увеличиться. Если увеличение шероховатости подложек несущественно, искусственное повышение шероховатости может быть использовано для увеличения адгезионной прочности. Так, адгезия пленок к подложкам из керамики на основе  $Al_2O_3$  может быть значительно повышена за счет растравливания поверхности в расплавленной щелочи NaOH.

Одной из важнейших операций очистки поверхности материалов и деталей в технологии электронных приборов является промывка деталей в особо чистой воде. Промывку в воде применяют как после обезжиривания деталей для удаления остатков растворителей, так и после травления для удаления продуктов взаимодействия поверхности с травильными жидкостями.

Для повышения эффективности отмывки часто используют гидромеханические, гидродинамические и ультразвуковые методы интенсификации процесса.

При рассмотрении практических вопросов отмывки важнейшую роль играет чистота используемой воды. Для обеспечения эффективности десорбции примесей она должна составлять  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  %. Поэтому при окончательной отмывке используют деионизованную воду, дополнительно очищенную с помощью мембранных фильтров.

Вымытые детали, подложки затем должны быть надежно высушены.

К сушке тоже предъявляются жесткие требования, поскольку при отсутствии тщательных предосторожностей может произойти повторное загрязнение. Сушка происходит с помощью горячего фильтрованного воздуха или азота. Посуда, используемая при очистке, должна быть безупречно чистой, а окружающая атмосфера должна быть свободна от загрязнений. Для хранения деталей используются специальные контейнеры. Время хранения не должно быть большим. Чаще всего очистку завершают непосредственно перед помещением в вакуумную систему.

Как уже говорилось, на финишных этапах очистки используются различные виды отжига (вакуумный, отжиг в водороде, азоте, инертных газах, окислительно-восстановительный отжиг и т.д.). Последний дополнительно удаляет жировые загрязнения за счет каталитического сжигания остатков органических продуктов в воздушной среде.

Поверхность с целью очистки тоже можно подвергать различным видам прокалок. Но необходимо помнить, что в каждом конкретном случае режим термообработки (температура, скорость нагрева, продолжительность) и среда должны быть строго индивидуальны. Окислительный отжиг (нагрев их в среде кислорода) должен обеспечить полное сгорание загрязнений. Кроме того, нагрев (как и в других термических процессах) должен быть однородный, иначе могут возникнуть большие механические напряжения.

Эффективным методом очистки различных поверхностей является обработка их падающими ионами, в том числе в плазме тлеющего и ВЧ разряда. Этот метод позволяет обрабатывать поверхность в вакуумной камере и тем самым исключить ее повторное загрязнение. Кроме того, данный вид обработки представляет стабильный технологический процесс, так как свойства разряда легко контролируются. Удаление примесей при

ионной обработке происходит вследствие:

- 1) десорбции загрязнений, происходящей под ударами ионов, электронов и нейтральных частиц;
- 2) фотодесорбции под действием ультрафиолетового излучения из ионного источника или области тлеющего разряда;
- 3) термодесорбции загрязнений из-за нагрева подложки падающими частицами, а также рекомбинации на ее поверхности;
- 4) реакции органических загрязнений с атомарным кислородом, в результате чего образуются газообразные соединения, которые откачиваются вакуумной системой;
- 5) изменения структуры и фазового состава поверхности под действием быстрых частиц.

Механизм 5) обуславливает активацию поверхности детали, которая заключается в разрыве поверхностных связей, вследствие чего облегчается процесс образования новых связей.

В случае плазменной обработки главными механизмами очистки являются 4) и 5). При обработке быстрыми ионами из автономного источника превалируют механизмы 1), 4), 5).

Наибольшее распространение на практике получила очистка в тлеющем разряде. Она при равенстве площадей обрабатываемых поверхностей и электродов обеспечивает равномерную обработку всей площади. Рабочая камера должна содержать два электрода ( в некоторых случаях роль одного из электродов выполняет вакуумная камера), на которые подается потенциал 500 В и выше. Иногда на электроды подается переменное напряжение. Электроды для обработки, как правило, изготавливают из алюминия, так как при этом уменьшается вероятность загрязнения поверхности подложки из-за малого значения коэффициента распыления этого металла.

В случае проводящей подложки эффективная очистка может быть



произведена распылением, если подложку соединить с отрицательным полюсом источника напряжения. В этом случае она подвергается интенсивному травлению положительными ионами разряда, имеющего энергию порядка сотен электроновольт.

Процесс очистки проводящих подложек с помощью катодного распыления разработан достаточно хорошо. Менее ясен процесс плазменной очистки подложек из диэлектрика. Для распыления диэлектрика может быть использован ВЧ-разряд, возможно также применение для очистки разряда постоянного тока. По сведениям некоторых авторов, эффективная очистка с использованием тлеющего разряда возможна только в среде кислорода. Если реакция кислорода с материалом подложки нежелательна, то очистку можно проводить в среде инертных газов.

Необходимо учитывать, что при неверно избранных параметрах плазменной обработки на поверхности может образоваться пленка полимера под действием бомбардировки электронами паров масла в вакуумной камере.

Практика показывает, что параметрами тлеющего разряда, от которых зависит эффективность очистки, являются:

геометрия расположения подложки (этим определяется зона обработки);

время обработки;

мощность разряда;

давление остаточных газов в вакуумной камере.

Эти параметры являются связанными величинами, взаимовлияющими друг на друга.

### ***Контроль качества очистки поверхности***

Принято считать, что существует большое количество различных методов по оценке качества очистки поверхности деталей. Однако большинство из них являются либо загрязняющими контролируемую поверхность, либо пригодны для относительного контроля больших партий деталей.

Остановимся кратко на некоторых методах, которые рекомендуют использовать в электровакуумной технологии. Определение следов органических загрязнений:

а) **метод разрыва водной пленки.** Он состоит в том, что испытуемые детали погружают на короткое время в ванну с деионизованной водой, а затем вынимают и после стекания избытка воды наблюдают за сплошностью водной пленки на их поверхностях. Разрыв водной пленки свидетельствует о наличии на деталях гидрофобных загрязнений.

Опыт показал, что полностью доверяться этому методу нельзя. Сплошная пленка может образоваться и на загрязненных деталях, когда они плохо отмыты от моющих жидкостей, т.е. при наличии на поверхности таких деталей остатков поверхностно-активных веществ. Устранить ложную смачиваемость можно погружением деталей в слабый раствор кислоты, при этом имеющиеся остатки моющих веществ переходят в гидрофобные жирные кислоты, разрывающие водную пленку. Рассмотренный опыт вместе с дополнительным погружением в кислоту можно применять лишь для выборочного контроля. На точность метода разрыва водной пленки влияет толщина слоя воды: чем тоньше слой, тем точнее испытание. Поэтому время стекания с деталей избытка воды имеет большое значение, оно выбирается экспериментально для каждого вида деталей. Обычно оно составляет несколько десятков секунд.

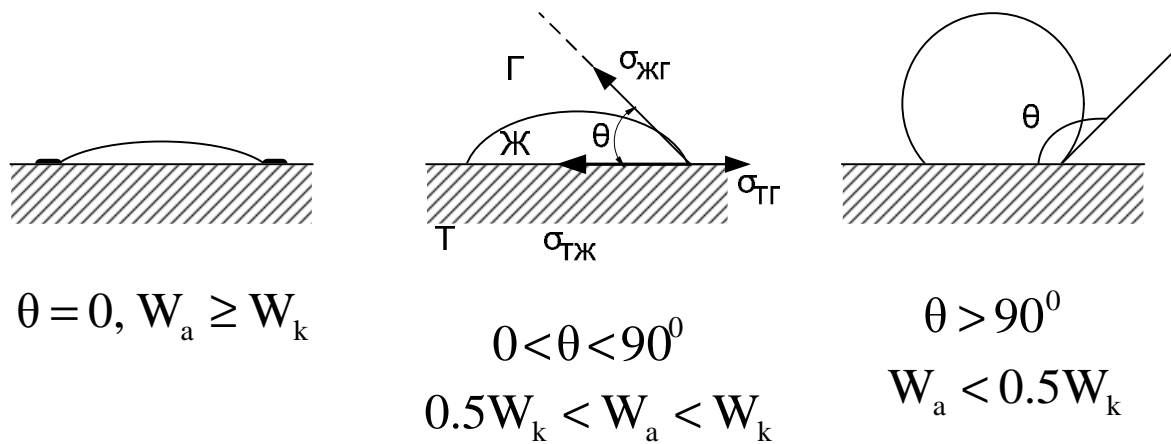
б) **метод распыления.** По сути, он сходен с методом разрыва водной

пленки и заключается в том, что на исследуемую поверхность пульверизатором напыляется чистая вода. При этом напылении капельки воды либо смыкаются, образуя непрерывную водную пленку, если поверхность чистая, либо остаются разрозненными в виде "сыпи", если на поверхности имеются гидрофобные загрязнения. Степень загрязнения поверхности данным методом позволяет выразить количественно. С этой целью берут стеклянную пластинку, на которую наложена прозрачная бумага с миллиметровыми делениями, и, расположив ее так, чтобы она не касалась капелек воды на загрязненной поверхности, очерчивают на ней контуры загрязненных участков с испытуемой поверхности, т.е., участков, покрытых каплями воды. Суммируя затем площадь квадратов, занятую капельками, и зная величину общей поверхности, находят их отношение, которое и представляет собой выраженную количественно степень загрязнения испытуемой поверхности. Погрешность этого способа составляет несколько процентов, что вполне приемлемо для практики. Контроль по этому методу необходимо производить сразу же после извлечения очищенных деталей из ванны для прополаскивания, не допуская их высыхания; иначе детали могут загрязняться органическими аэрозолями воздуха. Время от момента извлечения деталей из ванны до момента нанесения на них воды из пульверизатора подбирается экспериментально, обычно оно равно 30-60 сек. Для лучшей визуальности загрязнений применяют напыление на контрольную пластинку воды, содержащей красящий пигмент. После образования капелек пластинку сушат нагревательной лампой, и на ней возникает контрастный рисунок загрязнений, обусловленный тем, что на чистых участках в сплошной, но очень тонкой пленке воды содержится мало пигмента, а в каплях его значительно больше.

Можно указать еще дополнительные методы контроля, основанные на явлении смачиваемости поверхности водой, например, метод

запотевания, метод конденсации, метод измерения угла смачивания;

в) **метод измерения угла смачивания.** Этот метод широко используется на кафедре ТП и МЭТ. Известно, что количественной мерой смачиваемости поверхности служит угол между касательной к пленке воды и испытуемой поверхностью.



**Рис.1.** Краевой угол смачивания

На рисунке 1 изображена капля жидкости, находящаяся в равновесии с твердой поверхностью и газом. В условиях равновесия сумма векторов поверхностных натяжений на всех трех межфазных поверхностях раздела равна нулю:

$$\vec{S}_{жг} + \vec{S}_{мг} + \vec{S}_{мж} = 0 \quad (1)$$

В этом случае поверхностное натяжение рассматривается как сила, действующая в плоскости межфазной поверхности раздела и стремящаяся свести ее к минимальной. Переходя к проекциям векторов на границу раздела твердой и газовой фаз, получим:

$$s_{тж} + s_{жг} \cdot \cos q - s_{тг} = 0, \quad (2)$$

откуда следует уравнение Юнга для равновесного краевого угла смачивания  $\theta$ :

$$\cos q = (s_{тг} - s_{тж}) / s_{жг} \quad (3)$$

Краевой угол смачивания ( $\theta$ ) - это угол между касательной к поверхности капли жидкости в точке соприкосновения трех фаз (твердой, жидкой и газообразной) и поверхностью твердого тела, измеренный внутри жидкой фазы.

На поверхностях могут наблюдаться неполное или полное смачивание в зависимости от выбранной смачивающей жидкости и от состояния поверхности, от степени загрязнения ее, природы этих загрязнений. Измеряя угол смачивания поверхности жидкости с различным поверхностным натяжением, можно количественно оценить состояние поверхности до очистки и на разных этапах ее проведения.

В таблице 1.1 приведены жидкости, которые могут быть использованы для измерения краевых углов смачивания.

Таблица 1.1

Поверхностное натяжение некоторых жидкостей на границе с воздухом

№ п\п	Жидкость	$\sigma_{жг}$ , мДж · м <sup>-2</sup>
1	Толуол	23,0
2	Ксилол	28,9
3	Нитробензол	44,0
4	Этиленгликоль	47,7
5	Формаид	58,2
6	Глицерин	63,4
7	Вода	72,5

Адгезия жидкости (смачивание поверхности) обусловлена молекулярным взаимодействием, которое возникает на границе раздела фаз жидкость-твердое тело.

Если жидкость не образует каких-либо химических связей с материалом подложки, поверхность последней электрически нейтральна, а молекулы твердого тела обладают малой поляризуемостью, работа адгезии будет включать лишь дисперсионное взаимодействие молекул твердого тела и жидкости и диполь-дипольное взаимодействие постоянных диполей смачивающей жидкости с полярными функциональными группами на твердой поверхности:

$$W_a = W_a^d + W_a^p \quad (4)$$

При этом поверхностные натяжения твердого тела и жидкости также складываются из двух компонент:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тг}^d + \sigma_{тг}^p; \quad \sigma_{жг} = \sigma_{жг}^d + \sigma_{жг}^p.$$

В таблице 1.2 приведены дисперсионные и полярные составляющие поверхностного натяжения ряда жидкостей. Дисперсионная составляющая поверхностного натяжения преобладает у неполярных жидкостей, диполь-дипольная (полярная) - у полярных.

Таблица 1.2

Жидкость	Поверхностное натяжение, эрг·см <sup>-2</sup>		
	$\sigma_{жг}$	$\sigma_{жг}^d$	$\sigma_{жг}^p$
Вода	72,8	13,8	59,0
Глицерин	63,4	37,0	24,4
Формаид	53,2	39,5	18,7

Связь между краевым углом смачивания поверхности и соответствующими компонентами поверхностного натяжения жидкости и твердого тела выражается уравнением Фаукса-Юнга:

$$\cos q + 1 = \left[ (s_{тг}^d)^{1/2} \cdot (s_{жг}^d)^{1/2} + (s_{тг}^p)^{1/2} \cdot (s_{жг}^p)^{1/2} \right] / s_{жг} \quad (5)$$

Если мы экспериментально определим углы смачивания поверхности двумя жидкостями с различными значениями дисперсионной и полярной компонент поверхностного натяжения, то получим систему двух уравнений, в которых в качестве неизвестных будут полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения твердого тела ( $\sigma_{тг}^d$  и  $\sigma_{тг}^p$ ). Решив эту систему уравнений, получим значения  $\sigma_{тг}^d$  и  $\sigma_{тг}^p$  и величину поверхностного натяжения твердой фазы

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тг}^d + \sigma_{тг}^p$$

Проиллюстрируем процедуру расчета примером.

Измерения угла смачивания поверхности пленок ПВХ водой и глицерином дали следующие результаты :  $\theta_{вода} = 73^\circ$ ,  $\theta_{глицерина} = 66^\circ$ .

Обозначим  $(s_{\text{тр}}^{\text{d}})^{1/2} = X_1$ ,  $(s_{\text{тр}}^{\text{p}})^{1/2} = X_2$ ,  $(s_{\text{жг}}^{\text{d}})_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} = a_{11}$ ,  $(s_{\text{жг}}^{\text{p}})_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} = a_{12}$ ,  
 $(s_{\text{жг}}^{\text{d}})_{\text{глиц}}^{1/2} = a_{21}$ ,  $(s_{\text{жг}}^{\text{p}})_{\text{глиц}}^{1/2} = a_{22}$ .

Перепишем уравнение (5) в виде:

$$1/2 \cdot s_{\text{жг}} (\cos q + 1) = (s_{\text{жг}}^{\text{d}})^{1/2} \cdot (s_{\text{тр}}^{\text{d}})^{1/2} + (s_{\text{жг}}^{\text{p}})^{1/2} \cdot (s_{\text{тр}}^{\text{p}})^{1/2}.$$

Пусть  $1/2 \cdot s_{\text{жг}} (\cos q + 1) = b_1$  для воды и  $b_2$  - для глицерина.

Получим систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} a_{11}X_1 + a_{12}X_2 = b_1 \\ a_{21}X_1 + a_{22}X_2 = b_2 \end{cases}$$

По правилу Крамера, если определитель  $D$  этой системы не равен нулю, то система имеет единственное решение:

$$X_1 = D_1/D, \quad X_2 = D_2/D$$

где

$$D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11} \cdot a_{22} - a_{12} \cdot a_{21},$$

а  $D_1$  и  $D_2$  - определители, получающиеся из  $D$  при замене элементов соответственно 1 и 2 столбца соответствующими свободными членами  $b_1$  и  $b_2$ :

$$D_1 = \begin{vmatrix} b_1 & a_{12} \\ b_2 & a_{22} \end{vmatrix} = b_1 \cdot a_{22} - b_2 \cdot a_{12}$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & b_1 \\ a_{21} & b_2 \end{vmatrix} = b_2 \cdot a_{11} - b_1 \cdot a_{21}$$

Сведем необходимые для расчета данные в таблицу 1.3.

Таблица 1.3

Жидкость	$\sigma_{\text{жг}}^{\text{d}}$ , эрг·см <sup>-2</sup>	$(s_{\text{жг}}^{\text{d}})^{1/2}$	$\sigma_{\text{жг}}^{\text{p}}$ , эрг·см <sup>-2</sup>	$(s_{\text{жг}}^{\text{p}})^{1/2}$	$\theta$ , град	$\cos q$	$1/2 \cdot s \cdot (\cos q + 1)$ , эрг·см <sup>-2</sup>
Вода	13,8	3,71	58,7	7,66	73	0,29	46,76
Глицерин	37,0	6,08	26,4	5,14	66	0,41	44,70

Получается система двух уравнений:

$$3,71 X_1 + 7,66 X_2 = 46,76$$

$$6,08 X_1 + 5,14 X_2 = 44,70,$$

решением которой будут:

$$X_1 = (s_{\text{тр}}^{\text{d}})^{1/2} \text{ и } X_2 = (s_{\text{тр}}^{\text{p}})^{1/2}$$

$$X_1 = \frac{46,76 \cdot 5,14 - 44,70 \cdot 7,66}{3,71 \cdot 5,14 - 6,08 \cdot 7,66} = 3,7; (s_{\text{тр}}^{\text{d}})^{1/2} = 3,7; ;$$

$$s_{\text{тр}}^{\text{d}} = 13,7 \text{ эрг/см}^2$$

$$X_2 = \frac{3,71 \cdot 44,70 - 6,08 \cdot 46,76}{3,71 \cdot 5,14 - 6,08 \cdot 7,66} = 4,3; (s_{\text{тр}}^{\text{p}})^{1/2} = 4,3 ;$$

$$s_{\text{тр}}^{\text{p}} = 18,5 \text{ эрг/см}^2 .$$

Точность такого способа определения поверхностной энергии зависит как от точности измерения углов смачивания, так и от справедливости допущения, что поверхностная энергия складывается лишь из двух компонент - дисперсионной и диполь-дипольной (полярной).

### ***Методы определения углов смачивания***

В литературе можно найти описание целого ряда методов определения угла смачивания. Мы же остановимся на кратком описании лишь самых простых, на наш взгляд, и подробнее рассмотрим процедуру измерения  $\theta$  гониометрическим методом, который используется на кафедре ТП и МЭТ.

#### Метод проекции капли

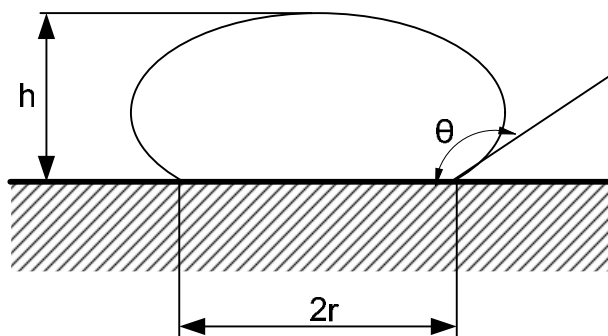
Каплю жидкости на горизонтальной исследуемой поверхности проецируют на экран и по фотографии или рисунку определяют угол между касательной к капле в точке соприкосновения трех фаз и поверхностью образца. Точность такого определения оценивается в 1-5 градусов.



$\theta$  определяют по высоте ( $h$ ) капли и радиусу площади контакта капли с исследуемой поверхностью ( $r_k$ ) (рис.2), пользуясь формулами:

$$\text{при } \theta < 90^\circ \quad \cos \theta = \frac{r_k^2 - h^2}{r_k^2 + h^2};$$

$$\text{при } \theta > 90^\circ \quad \cos \theta = 1 - h / r_k$$



**Рис.2.**

Для капель малого размера, когда можно пренебречь ее деформацией за счет действия гравитации:

$$\text{tg } \theta = h / r_k.$$

Для измерения параметров капли ( $h$  и  $r_k$ ) целесообразно использовать измерительный микроскоп с горизонтальной оптической осью.

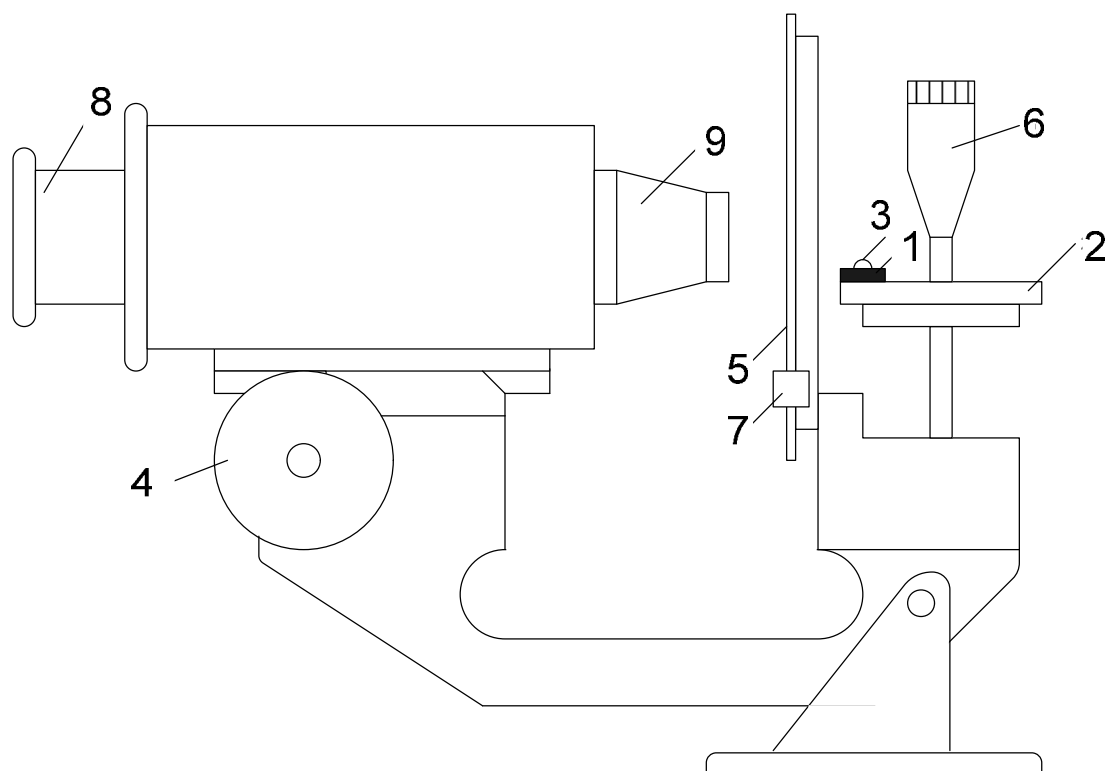
#### Измерение угла смачивания гониометрическим методом

На кафедре ТП и МЭТ для измерения краевых углов смачивания поверхности используется гониометр, смонтированный на основе микроскопа МИН-4. Схема гониометра показана на рис 3.

Процедура измерений угла смачивания состоит в следующем. Исследуемый образец (1) помещают на предметный столик (2) гониометра. На поверхность образца с помощью пипетки наносят каплю смачивающей жидкости (3). Радиус капли ( $r$ ) не должен превышать капиллярную постоянную для данной жидкости:

$$r \leq a = \sqrt{\sigma_{жг} / \rho_{ж} \cdot g},$$

чтобы свести к минимуму искажение формы капли за счет гравитации:  $\sigma_{жг}$  и  $\rho_{ж}$  - поверхностное натяжение и плотность смачивающей жидкости соответственно,  $g$  - ускорение свободного падения.



**Рис. 3.** Схема гониометра на основе микроскопа МИН-4

1-образец, 2-предметный столик, 3-капля жидкости, 4-винт настройки резкости изображения, 5-вращающийся лимб, 6-микрометрический винт вертикального перемещения столика, 7-конус, 8-окуляр; 9-объектив.

Оценки по условию дают для воды  $r \leq 3,8$  мм (масса капли не более - 230 мг, а для глицерина -  $r \leq 3,2$  мм (170 мг).

С помощью винта настройки (4) добиваются резкого изображения капли воды и проволоочки, натянутой по диаметру вращающегося лимба (5). Вращая лимб (5) и микрометрический винт (6) регулирующий высоту предметного столика, совмещают изображение проволоочки – диаметра с

границей раздела поверхность образца – воздух, регистрируют соответствующий этому положению исходный угол поворота угломерного устройства ( $\theta_0$ ), отсчитывая его с помощью шкалы лимба (5) и нониуса (7). Нониус позволяет отсчитывать угол с точностью до 0,1 градуса.

Вращая лимб (5) по часовой стрелке и слегка перемещая вправо или влево предметный столик с образцом, устанавливают проволочку – диаметр в положение касательной к поверхности капли в точке соприкосновения трех фаз (твердой, жидкой и газообразной). Отсчитывают соответствующий этому положению лимба угол  $\theta_1$ .

Результирующий угол смачивания определяется как модуль разности  $\theta_0$  и  $\theta_1$ :

$$\theta = |\theta_0 - \theta_1|.$$

Опыт показывает, что равновесное (стационарное) значение краевого угла смачивания устанавливается не сразу: в течение некоторого времени  $\theta$  изменяется за счет растекания капли. Время установления стационарного значения угла смачивания для каждой пары поверхность – жидкость следует определять экспериментально, измеряя величину  $\theta$  через определенные промежутки времени после нанесения капли. Кинетика растекания жидкости по поверхности наряду с равновесным значением  $\theta$  может быть полезной характеристикой поверхности.

Для оценки воспроизводимости экспериментальных результатов  $\theta$  целесообразно измерять 5-10 раз на одной и той же поверхности, рассчитывая на основании этих измерений среднее значение  $\theta$  и границы доверительного интервала  $\theta$ .

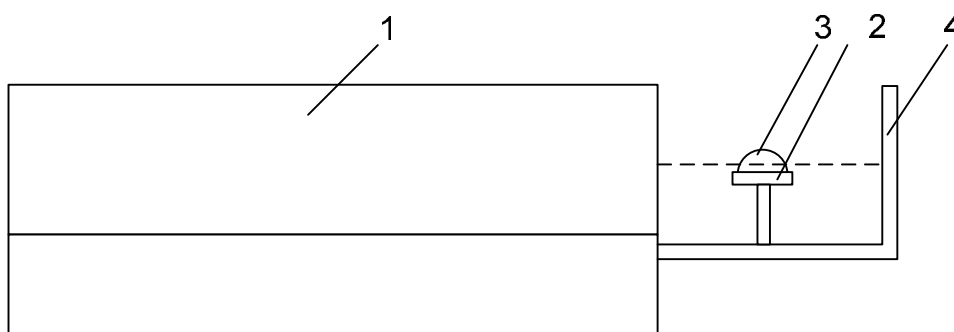
Основным недостатком описанного выше гониометрического метода измерения угла смачивания, отмечаемым в литературе, является известный субъективизм в построении касательной к поверхности капли в точке соприкосновения фаз.

Кроме того, в силу энергетической неоднородности поверхности

твердых образцов периметр смачивания может заметно отличаться от окружности, а значит, и углы смачивания в разных точках периметра капли будут различны.

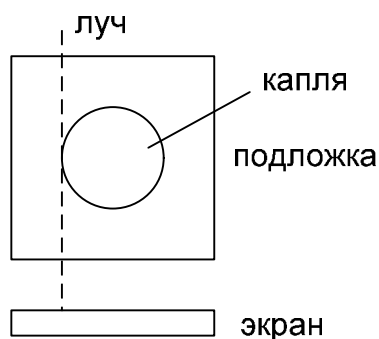
#### Метод диаграммы отраженного света

Принципиальная схема измерений приведена на рис.4, 5, 6. Плоская пленка располагается горизонтально, капля смачивающей жидкости на ее поверхности имеет круглое сечение, угол смачивания не превышает  $90^\circ$ . Параллельный пучок света распространяется горизонтально, параллельно поверхности пленки, частично срезаясь ею, и падает нормально на вертикальный экран. При освещении капли излучение отражается ее выпуклой поверхностью. Пространственная диаграмма отраженного света частично отображается на экране в виде световой картины, параметры которой связаны с величиной краевого угла. Искомый краевой угол равен в этом случае просто углу между вертикалью и периметром световой картины. Он может быть непосредственно измерен на экране или на скопированной с экрана световой картине. Последний способ и использовался в данной работе.

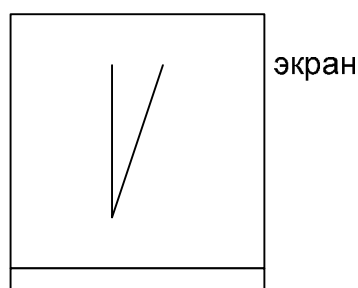


**Рис.4.** Установка для измерения краевого угла смачивания:

- 1 – гелий-неоновый лазер;
- 2 - горизонтальный столик;
- 3 - капля жидкости на подложке;
- 4 - экран.



**Рис.5.** Установка подложки с каплей



**Рис.6.** Изображение, наблюдаемое на экране

Процедура измерений заключается в следующем. На горизонтальный столик 2 устанавливается подложка, на которую из пипетки наносится капля жидкости (воды или глицерина). На экране (4) закрепляют лист бумаги. Вращая винты, устанавливают столик таким образом, чтобы луч лазера проходил строго по поверхности подложки, чуть ее касаясь. На экране появляется изображение отраженного луча в виде вертикальной линии (рис.6). Далее подложку с каплей перемещают так, чтобы луч шел по касательной к капле (рис 5). На экране появляется световая картина, являющаяся отражением луча от периметра капли. Она представляет собой линию, идущую под углом к вертикали (рис.6). Этот угол равен углу смачивания. Изображение отмечается на закрепленной бумаге карандашом, а угол измеряется транспортиром.

Так как капля неравномерно растекается по поверхности подложки, рекомендуется произвести несколько замеров, поворачивая подложку с каплей. Полученные значения усредняются. На основе найденных углов смачивания рассчитывают поверхностную энергию материала по уравнению Фаукса-Юнга (5). Методика и пример расчета изложены выше.

Подводя итог, следует отметить, что методы определения чистоты поверхности, основанные на смачивании их водой, зависят от большого числа факторов, могущих исказить результаты.

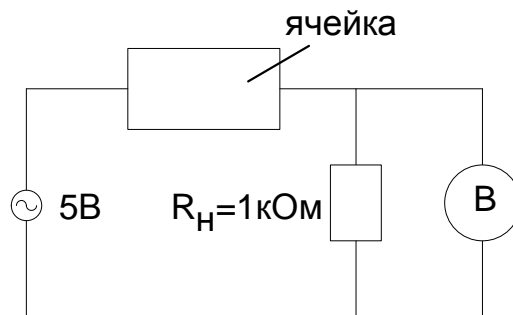
В производственных условиях в ответственных случаях используют

параллельно некоторые, хотя и более грубые, но объективные методы проверки деталей на жировые загрязнения. Примером таких методов может служить метод, основанный на определении интенсивности флюоресценции масла, растворенного в трихлорэтилене, под действием УФ облучения. Контролируемые детали помещают на металлическую сетку прибора и подвергают обработке парами трихлорэтилена в течение 15 мин. Затем сравнивают оптическую проницаемость использованного трихлорэтилена с проницаемостью эталонного (чистого) и по градуировочной кривой определяют объемную концентрацию загрязнений в трихлорэтилене.

Наиболее простым методом контроля считается люминесцентный. Он основан на определении интенсивности свечения жировых загрязнений при облучении испытуемых деталей УФ светом. Интенсивность свечения можно измерить, контроль может быть и чисто визуальным для грубой оценки чистоты деталей. Метод пригоден не только для выборочного, но и для сплошного контроля деталей.

Качество очистки можно контролировать по электропроводности воды, используемой для промывки деталей на последних этапах очистки. Повышение этого параметра свидетельствует об ухудшении качества очистки. Этот метод позволяет решать многие практические задачи, в том числе и при осуществлении непрерывного контроля производства. Нередко измерение электропроводности сочетают с измерением других величин, например, плотности, вязкости, рН промывной жидкости.

Электропроводность раствора может быть найдена, если измерить активное сопротивление между погруженными в него электродами. Для измерения сопротивления пользуются переменным током, так как постоянный ток вызывает электролиз и поляризацию электродов.



**Рис 7.** Схема установки для измерений электропроводности жидкостей

Сопротивление раствора определяют путем сравнения с эталонным сопротивлением (рис. 7). Суть используемого в лаборатории метода определения удельного сопротивления воды состоит в том, что через ячейку с водой протекает заведомо известный ток, а с последовательно включенного сопротивления, величина которого тоже известна, снимается падение напряжения. Затем простыми расчетами устанавливается сопротивление деионизованной воды и воды, используемой для промывки.

$$R = \frac{5 \cdot R_{\text{н}}}{U_{\text{н}}} - R_{\text{н}} \text{ (Ом)}.$$

При выполнении работы можно определить, сколько ополаскиваний требуется, чтобы полностью удалить следы промывных жидкостей.

Итак, целью данной работы является знакомство с наиболее распространенными методами очистки деталей ЭВП и ИМС и с доступными в условиях кафедры методами контроля степени чистоты испытываемой поверхности. Берутся либо стеклянные, либо керамические пластины. Чтобы оценка методов очистки была правомерной, предварительно необходимо спровоцировать равномерное загрязнение подложек и оценить состояние поверхности, измеряя углы смачивания, например, разными жидкостями. Проведя очистку любым из рассмотренных выше методов, вновь оцениваем по углу смачивания состояние поверхности. Можно сравнить эффективность различных способов очистки по заданию преподавателя.

## 2. ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

### 2.1. Лабораторная работа № 2 Получение тонких пленок методом термического испарения в вакууме

Для получения тонких пленок применяются следующие методы:

1. химические;
2. электрохимические;
3. термическое испарение в вакууме;
4. катодное распыление;
5. магнетронное распыление и т.д.

Из всех перечисленных методов одним из наиболее универсальных и разработанных является метод термического испарения в вакууме. В камере для осаждения создают давление не выше  $10^{-4}$  мм рт. ст. и затем нагревают испаряемое вещество в специальном испарителе. Испарением в вакууме можно получать и металлические, и диэлектрические пленки.

Температуру, при которой упругость паров испаряемого вещества достигает  $10^{-2}$  мм рт. ст., условно принято называть температурой испарения данного вещества.

Процессы, происходящие при испарении, определяются в первую очередь степенью вакуума в системе. Вакуум должен быть таким, чтобы атомы испаряемого вещества не претерпевали соударений с молекулами остаточных газов при движении к подложке. Например, длина свободного пробега молекул азота составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  см при давлении 1 мм рт. ст. Поэтому при изготовлении пленок методом термического испарения необходимо давление не выше  $10^{-4}$  мм рт. ст. В этом случае испаренные атомы распространяются прямолинейно и подчиняются известным из оптики законам Ламберта:

1. Интенсивность испускания под углом  $\varphi$  относительно нормали к испускающей поверхности пропорциональна  $\cos\varphi$ .



2. Скорость роста пленки (количество атомов металла, попадающих в единицу времени на  $1 \text{ см}^2$  подложки) в случае точечного источника обратно пропорциональна квадрату расстояния от источника до подложки.

Скорость испарения, т.е. количество материала, испаряемого в  $1 \text{ с}$  с  $1 \text{ см}^2$  испарителя, может быть определена по следующей формуле:

$$\omega = 0,0585 \cdot P \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}}$$

где  $\omega$  - скорость испарения  $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ;

$P$  - давление насыщенного пара;

$M$  - молекулярный вес;

$T$  - абсолютная температура,  $\text{К}$ .

Если на пути движения молекулярного потока испаренного вещества поместить подложку, то на ее поверхности образуется тонкая пленка сконденсированного вещества. Для большинства металлов конденсация их паров при комнатной температуре не сопровождается отражением атомов от подложки. Однако для некоторых металлов наблюдается полное или частичное отражение атомов от поверхности конденсатора. При выборе режимов испарения, а также при вычислении толщины слоя по количеству испаренного вещества большое значение приобретает вопрос о том, сколько атомов остается на подложке не отразившись. Если через  $V$  обозначить число молекул, ударившихся в единицу времени о поверхность конденсатора, то скорость конденсации молекул  $\nu = V\alpha$ , где  $\alpha$  - коэффициент аккомодации, представляющий собой отношение числа молекул, фактически сконденсировавшихся на подложке, к числу молекул, ударяющихся о подложку в одно и то же время.

Конденсация атомного пучка на стеклянной поверхности зависит от температуры. При температуре выше критической атомы испаренного металла полностью отражаются от конденсатора. Критическая температура зависит от природы конденсируемого вещества, природы подложки,

степени ее очистки и от плотности падающего атомного пучка. Критическая температура возрастает с увеличением интенсивности падающего пучка. Поэтому, кроме понятия критической температуры, существует понятие критической плотности потока.

Критической плотностью атомного пучка (потока) при данной температуре называется такая плотность, ниже которой конденсированная пленка не может быть образована. Значение критической плотности является функцией температуры подложки и широко меняется для различных металлов. Теоретически эта зависимость определена Френкелем и имеет следующий вид:

$$V_{\text{кр}} = A \cdot e^{-U/kt},$$

где  $V_{\text{кр}}$  - критическая плотность пучка;

$T$  - температура подложки;

$U$  - энергия связи атома с подложкой;

$A$  - постоянная величина, зависящая от рода испаряемого вещества.

Распределение конденсата по поверхности подложки зависит от формы испарителя, а также от расположения испарителя относительно подложки. В зависимости от формы испарителя испарение может происходить или равномерно во всех направлениях, или в каком-то определенном направлении.

С этой точки зрения испарители могут быть классифицированы следующим образом:

1. Точечные испарители. Их излучающая поверхность невелика по сравнению с расстоянием до подложки. Испарение происходит равномерно во всех направлениях.

2. Направленные испарители. Например, небольшая плоская излучающая поверхность. Испарение в этом случае происходит по закону косинуса.

3. Проволочные испарители. Излучающая поверхность представляет

собой цилиндр с малым, по сравнению с другими размерами, диаметром. Если распыление производится из точечного или небольшого плоского направленного испарителя, и подложка расположена параллельно испарителю, то толщина пленки на подложке может быть определена по формуле:

$$\Delta = \frac{m}{4\pi\gamma} \cdot \frac{1}{h^2},$$

где  $\Delta$  – толщина пленки;

$m$  – скорость испарения;

$\gamma$  – удельный вес;

$h$  – расстояние от испарителя до подложки.

Испарение вещества в вакууме может производиться несколькими способами. Для испарения легкоплавких веществ чаще всего используются тигли, нагревание которых может осуществляться токами высокой частоты, при помощи вольфрамовой спирали, путем пропускания тока через материал тигля и т.д. Для испарения тугоплавких металлов применяется проволока, покрытая испаряемым металлом электролитически и нагреваемая электрическим током. Для большинства металлов весьма простым и удобным способом является испарение из спиралей и лодочек. В этом случае навеска распыляемого материала помещается внутри спирали или лодочки. В качестве материалов нагревателя используются W, Mo, Pt.

## Порядок выполнения работы

### I. Подготовка подложек

Адгезия тонкой пленки к подложке определяется чистотой ее поверхности. Поэтому перед помещением в вакуумную систему подложка должна быть тщательно очищена от возможных загрязнений. Предварительная очистка поверхности стекла, металла, керамики

производится в следующей последовательности:

1. Обезжиривание путем кипячения в 20%-ном растворе соды.
2. Обработка хромовой смесью. Подложки помещают в плоскую фарфоровую чашку, заливают хромовой смесью, нагревая до температуры 50-70°C, и выдерживают при этой температуре 3-5 минут.
3. Обработанную хромовой смесью подложку моют сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.
4. Вымытую подложку ставят в сушильный шкаф и сушат при температуре 120-130°C в течение 15-20 минут.

При обработке подложек **категорически!** запрещается брать их руками. Необходимо пользоваться пинцетом.

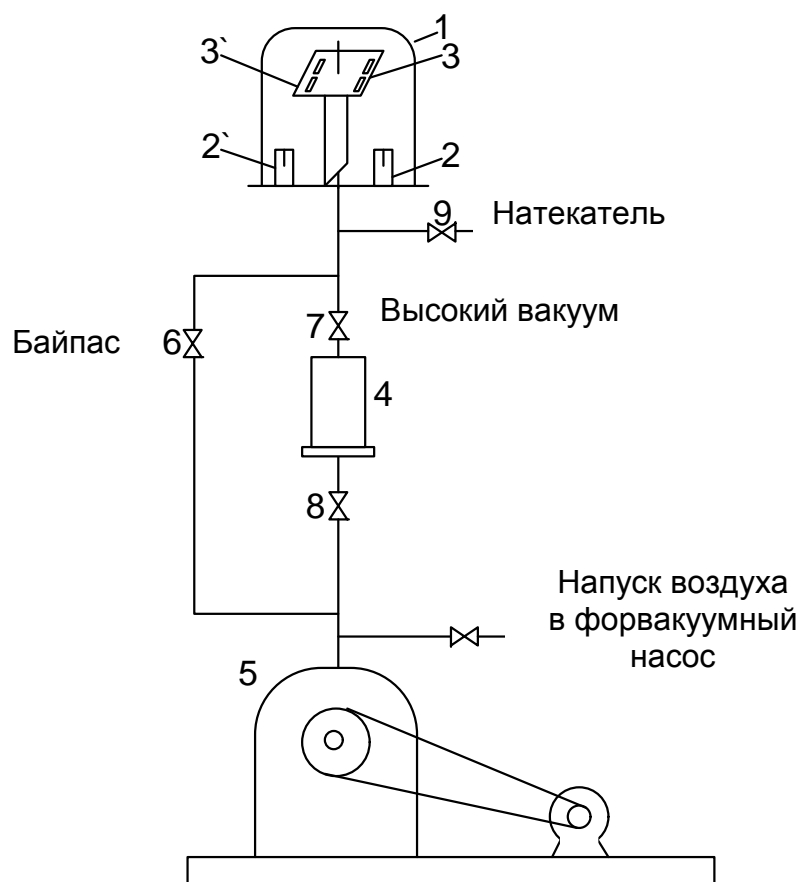
## II. Получение металлических пленок на установке ПОРА-1М

Термическое испарение металлов (преимущественно Al и Cu) производится на вакуумной установке ПОРА-1М, упрощенная вакуумная схема которой представлена на рис.8.

Основной частью поста является стеклянный колпак, устанавливаемый на металлической тарели через резиновую прокладку. Рабочее пространство колпака разделено на 2 камеры, в каждой из которых распыляется только один какой-то металл. Навеска металла в виде отрезка проволоки помещается под стеклянный колпак внутрь вольфрамовой спирали.

В качестве подложки используется покровное стекло, предварительно обработанное по вышеуказанной методике.

После загрузки подложек и навесок металла закрываем кран "натекатель" (9) и "напуск в форвакуумный насос, открываем водопроводный кран для охлаждения диффузионного насоса, включаем тумблер "сеть" и форвакуумный насос. При этом кран "байпас" (6) должен



**Рис. 8.** Схема установки ПОРА – 1М:

1- стеклянный колпак; 2,2'- вольфрамовые спирали (2-для получения Al; 2'-для получения Cu);  
 3,3'-подставки, на которые помещаются подложки (3-для пленки Al; 3'-для пленки Cu)

быть закрыт, а краны "высокий вакуум" (7) и (8) - открыты. При вакууме не хуже  $10^{-1}$  торр включаем нагреватель диффузионного насоса и полностью откачиваем систему приблизительно до давления  $10^{-4}$  торр. Теперь можно производить распыление образца. Для этого необходимо включить тумблер "распылитель" и, вращая рукоятку "накал испарителя"; постепенно увеличить ток через вольфрамовую спираль. Контроль тока производится косвенно по вольтметру "накал испарителя".

Нужный режим испарителя подбирается опытным путем, наблюдая за испарением через подложку. Нагреватель при этом становится

невидимым, если толщина напыленной пленки около 1000 Å. После окончания процесса распыления необходимо выключить распылитель и через 10-15 минут произвести выгрузку образца. Для этого необходимо закрыть кран 7 (кран (6) закрыт), открыть кран "натекатель" (9), напустить воздух в рабочий объем, без усилия снять колпак и положить его на подставку. Подложку с нанесенной пленкой следует извлекать с помощью пинцета, а затем произвести измерение параметров полученной пленки (количества распыленного вещества, электрического сопротивления). Соответствующие методики приводятся ниже.

Не выключая поста, можно загрузить новые подложки, навески металла и произвести напыление последующих образцов (по заданию преподавателя). Для этого необходимо закрыть краны 8 и 9 (кран (7) закрыт), открыть кран 6 и откачать установку до давления  $10^{-1}$  торр, закрыть кран 6, открыть краны 7 и 8, откачать установку до рабочего давления и произвести напыление пленки.

При выполнении данной работы по заданию преподавателя можно произвести следующие исследования:

- 1) влияние расстояния между подложкой и испарителем на параметры и качество пленки;
- 2) влияние температуры испарения или напряжения накала на скорость испарения и параметры пленки;
- 3) зависимость электрического сопротивления пленки от ее толщины;
- 4) влияние степени вакуума на качество получаемых пленок.

В отчетах, кроме результатов измерений, необходимо приводить и качественное описание внешнего вида пленок.

## **2.2. Лабораторная работа № 3**

### **Нанесение тонких пленок методом катодного распыления**

Процесс нанесения тонких металлических пленок методом катодного распыления заключается в использовании характерного для тлеющего разряда разрушения катода под действием ионной бомбардировки.

Отличительным признаком тлеющего разряда является своеобразное распределение потенциала, характеризующееся большой величиной катодного падения потенциала (порядка нескольких сотен вольт). Это падение потенциала связано с наличием около катода объемного положительного заряда. Под действием ударов положительных ионов происходит распыление материала катода, и распыленное вещество осаждается на близлежащих холодных поверхностях. Скорость катодного распыления зависит от давления и рода газа, материала катода и параметров разряда и выражается в г-ат./А-с или в ат./ион. Рассматривая процесс катодного распыления, целесообразно разделить его на три этапа:

1. Выбивание атомов с поверхности катода.
2. Диффузия распыленного вещества к подложке.
3. Конденсация.

Рассмотрим отдельно каждый из этапов.

#### ***1. Выбивание атомов с поверхности катода под действием ионной бомбардировки***

В настоящее время существует много различных теорий процесса катодного распыления. Наиболее распространенной является теория Венера, согласно которой ион, ударившийся о катод, вызывает колебания узлов кристаллической решетки, которые распространяясь в направлении поверхности металла, могут сообщить поверхностному атому энергию, достаточную для распыления. Скорость катодного распыления возрастает:

- а) с увеличением катодного падения потенциала (увеличивается энергия ионов, бомбардирующих катод);
- б) с увеличением тока разряда (увеличивается количество бомбардирующих частиц);
- в) с увеличением массы падающего иона (увеличивается импульс бомбардирующих частиц).

Скорость катодного распыления обратно пропорциональна теплоте сублимации материала катода, которая характеризует энергию связи атомов в решетке.

Кроме этих факторов на распыление оказывает влияние состав газа. При распылении в молекулярных газах возможно образование под действием разряда химического соединения на поверхности катода (нитриды, оксиды и т. д.). В этом случае распыляется уже не сам металл, а химическое соединение. Такое распыление получило название реактивного. Реактивное распыление - один из путей получения пленок таких тугоплавких соединений, как окислы и нитриды металлов. При этом, меняя состав газовой фазы, (например, соотношение химически активной и инертной компонент) можно получить пленки различного химического состава и с разными свойствами.

## ***2. Диффузия распыленных атомов в газовой фазе***

В условиях тлеющего разряда при давлениях, которые обычно используются (0,1-5 торр), длина свободного пробега почти всегда меньше пути, проходимого распыленными частицами. При этом характер их движения является диффузионным и часть распыленных атомов, сталкиваясь с молекулами газа, изменяют свое направление и возвращаются обратно на катод. Это явление получило название обратной диффузии. В результате обратной диффузии распыленных частиц на катод изменяется скорость распыления, или, точнее, скорость конденсации



уменьшается с увеличением давления и расстояния катод-подложка.

В общем случае зависимость скорости распыления от давления и параметров может быть описана эмпирической формулой вида:

$$Q = A \cdot \left( \frac{U \cdot i}{d \cdot P} \right)^B,$$

где  $U$  - величина катодного падения потенциала;

$i$  - ток разряда;

$d$  - среднее расстояние между катодом и подложкой;

$P$  - давление газа;

$A$  и  $B$  - эмпирические константы, зависящие от рода газа и материала катода.

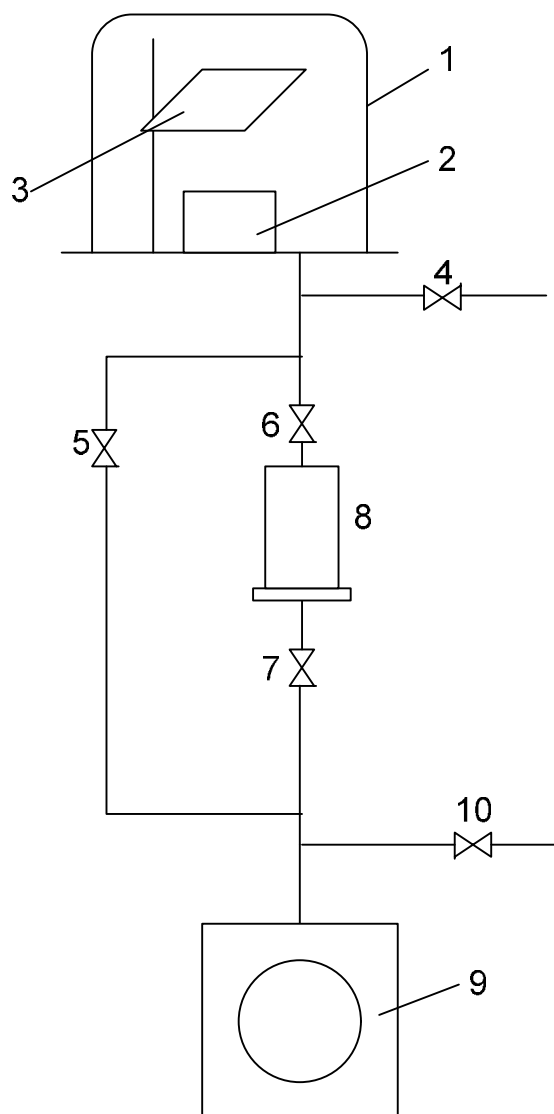
### ***3. Конденсация атомов на поверхности при катодном распылении***

Процесс конденсации при катодном распылении существенно отличается от конденсации при термическом испарении. Так, при катодном распылении отсутствует критическая температура конденсации, и конденсация металлической пленки осуществляется практически при любых плотностях пучка. Методом катодного распыления без охлаждения подложки удастся осадить такие металлы, которые при вакуумном испарении конденсируются только при дополнительном охлаждении. Энергия связи с подложкой при катодном распылении оказывается выше, чем при термическом испарении. С другой стороны, недостатком при получении пленок катодным распылением является присутствие рабочего газа. Молекулы газа, активированные разрядом, адсорбируются в напыленном слое, и пленка обычно содержит большое количество газа.

И все-таки метод катодного распыления позволяет избежать многих трудностей, возникающих при термическом испарении, и получать пленки металлов с низкими температурами конденсации, пленки тугоплавких металлов и соединений с контролируемыми свойствами.

### Порядок выполнения работы

Получение пленок методом катодного распыления производится на установке, схема которой представлена на рис.9.



**Рис.9.** Схема установки катодного распыления

1-стеклянный колпак; 2-катод; 3-анод с подложками; 4-натекаль; 5,6,7,10-вакуумные краны; 8-паромасляный насос;9-форвакуумный насос

Основной частью поста, как и в работе №2, является стеклянный колпак (1), в котором в пространстве между катодом (2) и анодом (3) подается высокое напряжение и зажигается тлеющий разряд. Катод выполнен из медного цилиндра.

В качестве подложки используется покровное стекло, предварительно обработанное по вышеизложенной методике (см. работу №2). Подложка помещается на соответствующую подставку, служащую анодом. После загрузки при закрытом кране 4 открываем водопроводный кран для охлаждения диффузионного насоса (8), включаем форвакуумный насос (9). При этом кран 5 должен быть закрыт и открыты краны 6 и 7. При давлении не выше  $10^{-1}$  торр включаем нагреватель диффузионного насоса и откачиваем систему до давления порядка  $10^{-4}$  торр.

Теперь можно с помощью крана 4 из специального баллона (камеры) напустить в систему до требуемого давления соответствующий газ (Ar). Включить высокое напряжение и установить необходимый ток разряда (по миллиамперметру). Время обработки подложек, так же как и ток разряда, и расстояние от катода до подложек устанавливается преподавателем.

По истечении заданного времени выключить высокое напряжение, а после остывания катода закрыть краны 5 и 6 и напустить воздух (кран 4) в систему, произвести выгрузку и, если требуется, загрузку подложек. После загрузки новых подложек необходимо закрыть краны 4 и 7 (краны 5 и 6 закрыты), открыть кран 5, откачать установку до давления  $10^{-1}$  торр, закрыть кран 5 и открыть краны 6 и 7, откачать установку до рабочего давления и произвести напыление пленки.

Можно работать и не включая диффузионный насос, производя распыление катода в атмосфере остаточных газов. В этом случае, не открывая водопроводный кран для охлаждения диффузионного насоса, (вакуумные краны 6 и 7 закрыты), открываем кран 5 и откачиваем систему до предельно допустимого вакуума и производим распыление катода.

В процессе работы по выбору преподавателя могут быть выполнены следующие задания:

- определить толщину полученной пленки;
- вычислить скорость напыления пленок;
- исследовать зависимость скорости распыления и толщины пленки от тока разряда;
- исследовать зависимость толщины пленки от расстояния между катодом и подложкой.

При составлении отчета необходимо рассмотреть ряд вопросов:

1. Изменение параметров разряда в процессе опыта (величины изменений и как они могут сказаться на результатах).
2. Возможность термического испарения материала катода за счет его нагревания под действием разряда.
3. Подобрать аналитическое выражение, описывающее экспериментально полученную зависимость скорости распыления от параметров разряда. Найти неизвестные коэффициенты в этом выражении.
4. Обсудить влияние параметров разряда и условий получения пленки на ее толщину.

### **2.3. Лабораторная работа № 4**

#### **Получение пленок методом ионно-плазменного распыления**

Метод катодного распыления имеет четыре разновидности:

1. Катодное распыление (диодная система, представленная в работе №3).
2. Ионно-плазменное распыление (триодная система).
3. Катодное распыление с применением распылителя магнетронного типа.
4. Катодное реактивное распыление.

Методы катодного распыления, как уже отмечалось выше, имеют ряд преимуществ перед термическим испарением в глубоком вакууме. Все

системы обеспечивают применение массивных и однородных по химическому составу мишеней; имеется возможность управления распылением с помощью изменения величины ионного тока и напряжения на мишени и поддержание этих параметров постоянными, в результате чего пленки получаются со стабильными и воспроизводимыми характеристиками. Кроме того, обеспечивается лучшая, чем при методе термического испарения, адгезия пленки к подложке.

Как уже отмечалось, сущность метода катодного распыления состоит во взаимодействии ускоренного потока ионов с поверхностью мишени, вследствие чего поверхностные атомы мишени распыляются в окружающее пространство. Наряду с видимой простотой, катодное распыление является весьма сложным процессом, поскольку сопровождается одновременно многочисленными физическими и химическими явлениями как на поверхности распыляемой мишени и на поверхности подложки, так и в пространстве мишень-подложка. Эти процессы взаимосвязаны, и изменение тех или иных условий проведения распыления существенно влияет на свойство полученной пленки.

Важнейшей характеристикой процесса распыления является коэффициент распыления  $S$ :

$$S = k \frac{m_1 \cdot m_2}{\lambda(E)(m_1 + m_2)} \cdot E$$

где  $k$ -коэффициент, характеризующий состояние поверхности мишени;  $m_1$  и  $m_2$ -массы налетающего иона и атома мишени;  $E$ -энергия иона;  $\lambda(E)$ -средняя длина свободного пробега иона в материале мишени.

Коэффициент распыления определяется как отношение числа выбитых атомов к числу ионов, падающих на мишень. Величина  $S$  для металлов в твердом и жидком состоянии отличается не очень сильно. Исключение составляет область высоких температур, при которых становится существенным термическое испарение материала мишени.

В некотором диапазоне энергий зависимостью  $\lambda$  от энергии можно пренебречь, и коэффициент распыления будет пропорционален энергии ионов. Однако при увеличении энергии длина свободного пробега увеличивается, и  $S$  достигает максимального значения, причем положение максимума сильно зависит от массы ионов и соответствует диапазону от  $10^3$  эВ для легких ионов водорода или гелия до  $10^5$  эВ для тяжелых ионов. При дальнейшем повышении энергии  $S$  начинает уменьшаться в связи с резким увеличением длины свободного пробега, т.е. переходом из области катодного распыления в область ионной имплантации. Энергетический спектр атомарного потока при катодном распылении определяется условиями проведения процесса. Основная масса распыленных атомов имеет энергию от нескольких единиц до нескольких десятков эВ. Процесс переноса вещества при катодном распылении в отличие от вакуумно-термического испарения уже не является кинетическим, т.к. рабочее давление в камере составляет обычно от  $10^{-1}$  –  $10^{-2}$  торр, а длина свободного пробега частиц падает соответственно до 0,05–5 см и становится соизмеримой с расстоянием источник–подложка. При этом механизм переноса является диффузионно-кинетическим или даже диффузионным, когда скорость процесса зависит от концентрации частиц и их коэффициента диффузии в газовой фазе.

Простейшей системой катодного распыления является диодная система, в которой тлеющий разряд поддерживается за счет ионно-электронной эмиссии. Основным преимуществом этой системы является простота и возможность создания равномерной плотности плазмы в большом объеме прикатодного пространства, что позволяет получить равномерные покрытия на большой площади.

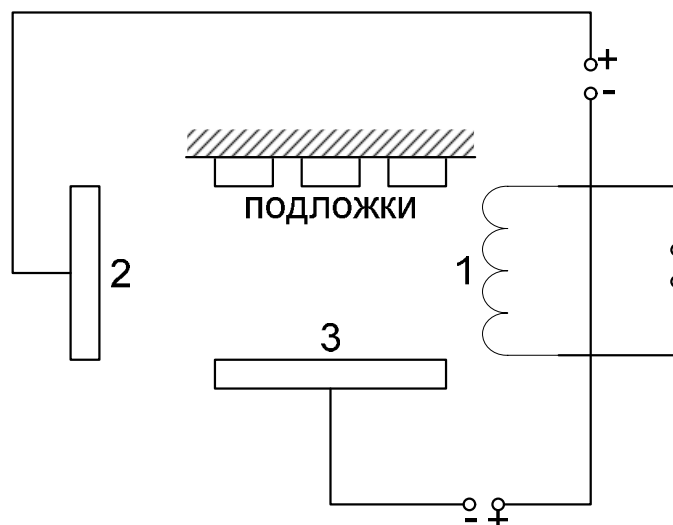
Недостатком метода является узкий диапазон рабочих давлений, определяемых условием возникновения и поддержания тлеющего разряда. Чистота катодно осажденных пленок тем выше, чем ниже парциальное

давление активных газов в камере распыления и чем выше скорость осаждения. Скорость формирования пленки находится в зависимости от давления в камере  $P$ , плотности тока на мишень  $j_m$  и ускоряющего потенциала  $U_m$ .

Поэтому для достижения больших скоростей осаждения необходимо снизить давление в камере с тем, чтобы свободный пробег атомарных частиц был больше расстояния мишень-подложка и повысить плотность ионного тока на распыляемую мишень для увеличения плотности атомарного потока. Эти условия можно выполнить в том случае, когда горение разряда будет поддерживаться дополнительным источником электронов.

Триодная система или система ионно-плазменного распыления состоит из трех независимо управляемых электродов (рис.10): источника электронов (1), анода (2) и мишени (3). В качестве источника электронов используется вольфрамовый термокатод. Мишенью служит распыляемый материал. Между катодом и анодом прикладывается напряжение (100-200 В). Затем в рабочую камеру напускается рабочий газ до давления  $10^{-3}$  торр и возбуждается разряд.

Пока мишень находится под потенциалом плазмы, направленной бомбардировки ее поверхности не происходит. Тем не менее, возникающие в разряде ионы с низкой энергией при своем хаотическом движении могут бомбардировать и мишень, и подложку. При этом удаляются загрязнения, которые остались после предварительной химической обработки. Когда на мишень подается отрицательный потенциал (до 4000 В), положительные ионы бомбардируют ее поверхность с энергией, достаточной для распыления. Ионы легко теряют свою кинетическую энергию при соударениях с атомами газа, так как массы сталкивающихся частиц практически равны. Поэтому ионы



**Рис.10.** Схема трехэлектродной системы распыления

достигают мишени с энергией, приобретенной ими в электрическом поле на последней длине свободного пробега  $\lambda$  перед нею, т.е. с энергией, пропорциональной  $\lambda E$ , где  $E$ -напряженность поля у мишени. Эта энергия может быть существенно ниже  $U_m$ .

При давлении  $10^{-3}$  торр средняя длина свободного пробега равна, например, 50 мм. Поэтому лишь небольшое число распыленных атомов претерпевают столкновения с молекулами и ионами газа в пространстве мишень-подложка. Это приводит к высокой скорости осаждения пленок и заметному уменьшению загрязнения пленки остаточными газами.

Скорость распыления регулируется изменением тока эмиссии термокатода, давлением и напряжением на мишени. При постоянной плотности плазмы скорость распыления регулируется только напряжением на мишени и может изменяться в широких пределах. С одной стороны, это обеспечивает широкий диапазон варьирования скоростей напыления, а с другой - может обусловить невоспроизводимость процесса образования пленок. В связи с этим целесообразным является такой режим работы системы распыления, когда регулирование скорости осуществляется одним параметром.



Таким образом, можно указать на следующие преимущества триодной системы распыления по сравнению с диодной:

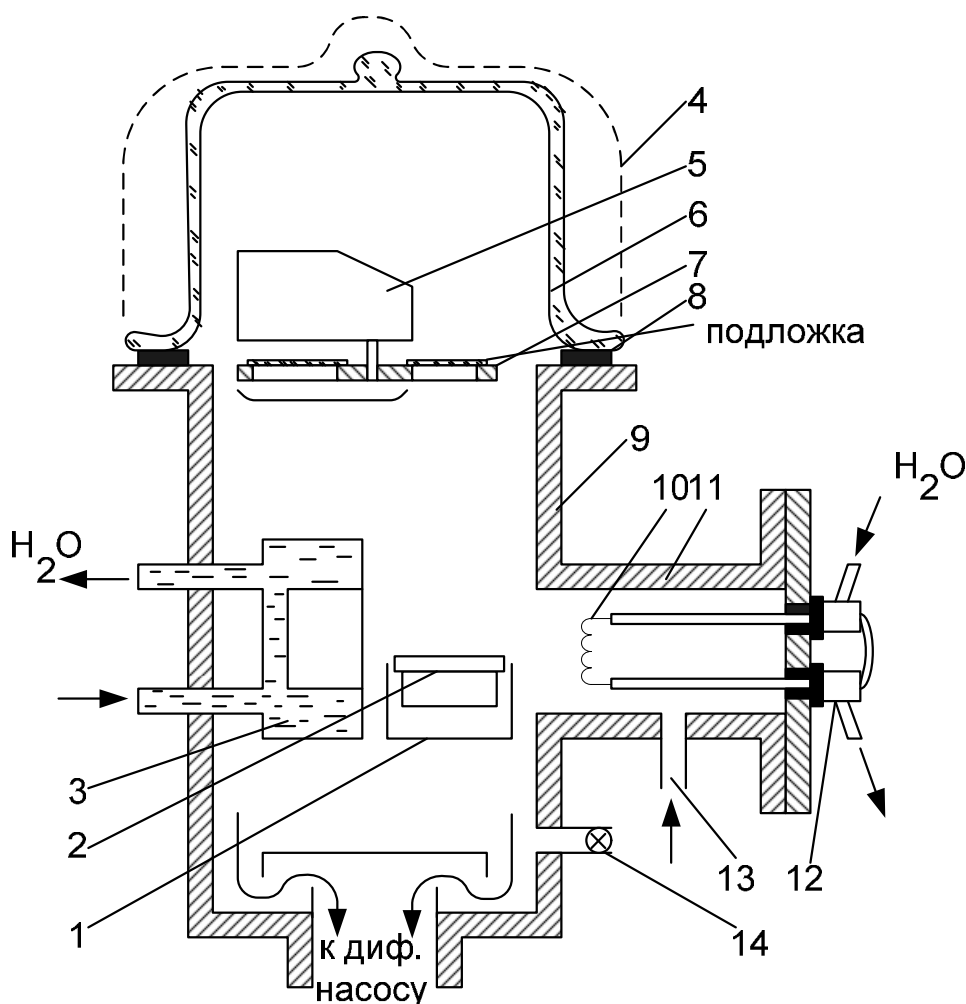
- 1) достигаются более высокие скорости осаждения;
- 2) уменьшается пористость и повышается чистота пленок;
- 3) осуществляется более гибкое управление процессом осаждения;
- 4) полученные пленки обладают лучшей адгезией к подложке.

Экспериментальная установка, изображенная на рис.11, позволяет получить металлические и диэлектрические пленки методом ионно-плазменного распыления.

Рабочая камера (9) имеет форму цилиндра и выполнена из нержавеющей стали. Сверху она закрывается стеклянным колпаком (6) с резиновым уплотнением (8). В боковой камере (11) расположен вольфрамовый термокатод (10), который разогревается пропусканием по нему тока до температуры  $2800^{\circ}\text{C}$ , достаточной для требуемой эмиссии электронов. Полый цилиндрический анод (3) изготовлен из нержавеющей стали. Катодные выводы (12) и анод имеют водяное охлаждение, необходимое для предохранения от перегрева.

Мишенью служат распыляемый материал (2). Она расположена в нижней части рабочей камеры. Диаметр мишени равен 50 мм. С нерабочей стороны она закрыта экраном (1), имеющим нулевой потенциал. Расстояние между мишенью и экраном везде меньше длины темного катодного пространства. Это необходимое условие для того, чтобы между экраном и мишенью не зажегся разряд.

Устройство для крепления подложек состоит из диска (7), на котором расположено несколько подложек. Диск приводится во вращение электромотором (5). Это позволяет последовательно получать пленки на всех подложках в едином цикле без разгерметизации вакуумной камеры. Расстояние между мишенью и подложками составляет 90 мм.

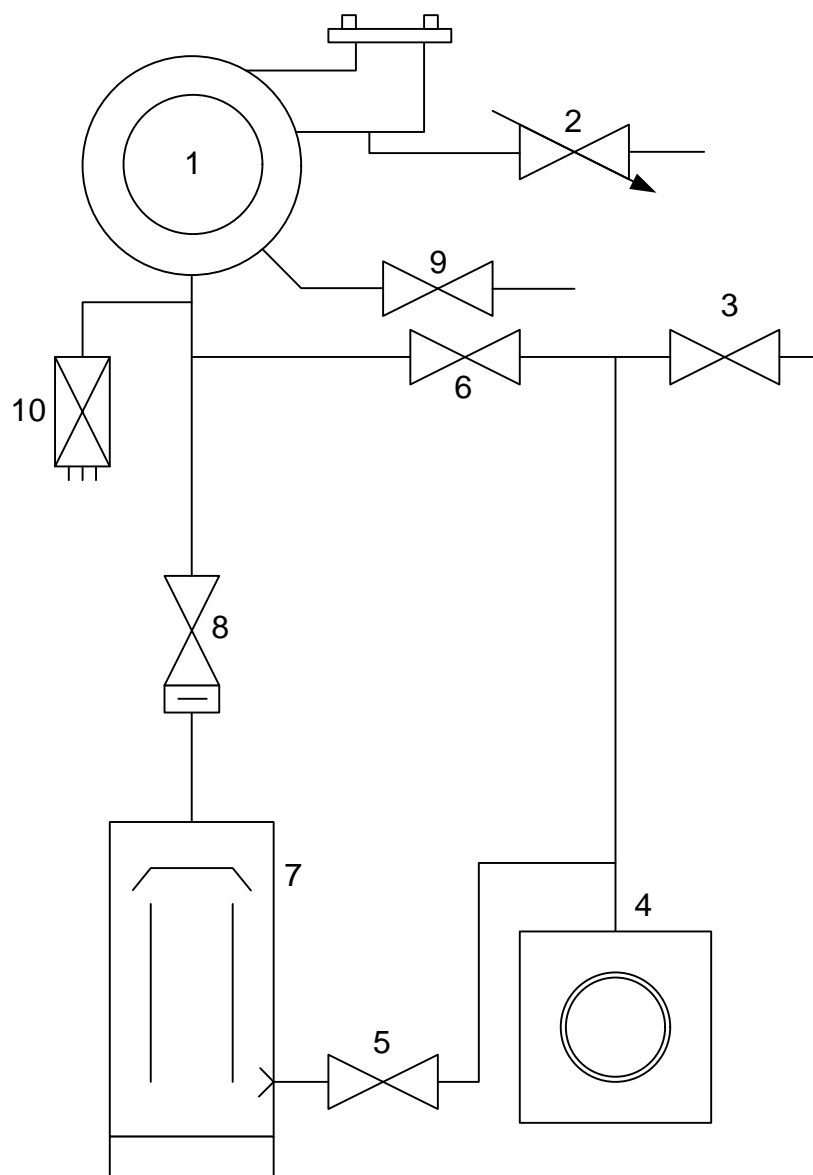


**Рис.11.** Схема экспериментальной установки ионно-плазменного распыления

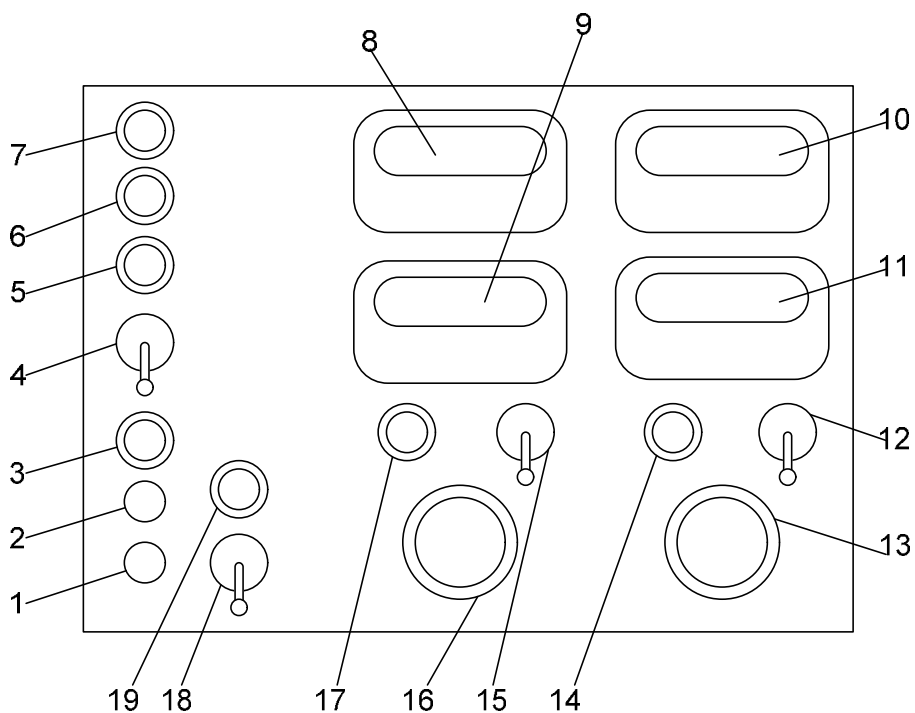
Напуск рабочего газа в систему осуществляется через штуцер (13), а напуск атмосферы для разгерметизации камеры - вентилем (14).

Вакуумная схема установки, изображенная на рис.12, состоит из рабочей камеры (1), системы откачки и напуска рабочего газа. Откачка осуществляется форвакуумным насосом (4) типа 3 НВР-1Д и диффузионным насосом (7) типа Tungsram. Напуск плазмообразующего газа осуществляется и регулируется с помощью игольчатого натекавателя (2) типа НК-2Р. Давление в системе измеряется вакууметром ВИТ-2 с датчиком ПМТ-2 (10). Ручки управления вакуумными коммуникациями "Затвор диф. насоса" (8), "Байпас" (6), "Напуск воздуха в насос" (3) и

"Форвакуум" (5) выведены на переднюю стенку каркаса.



**Рис.12.** Вакуумная схема установки ионно-плазменного распыления



**Рис. 13.** Пульт управления установкой ионно-плазменного распыления

На пульте управления установкой расположено (рис.13):

- 1-кнопка отключения форвакуумного насоса;
- 2-кнопка включения форвакуумного насоса;
- 3-индикатор включения форвакуумного насоса;
- 4-тумблер "Накал катода";
- 5-индикатор включения накала катода;
- 6-индикатор "Затвор диф. насоса открыт";
- 7-индикатор "Затвор диф. насоса закрыт";
- 8-прибор "Ток мишени";
- 9-прибор "Напряжение на мишени";
- 10-прибор "Ток разряда";
- 11-прибор "Напряжение разряда";
- 12-тумблер "Разряд";
- 13-ручка "Регулировка тока разряда";
- 14-индикатор включения разряда;
- 15-тумблер "Мишень";
- 16-ручка "Регулировка тока мишени";
- 17-индикатор включения мишени.

## ***Исследование основных закономерностей ионно-плазменного распыления***

### **Задание**

1. В качестве мишени использовать диск из Fe, Ni, Cu, Mo, V (по заданию преподавателя).
2. Получить зависимость скорости осаждения пленки ( $V_{oc}$ ) или толщины ( $d$ ) от следующих параметров:
  - а)  $d=f(t)$  при  $U_m=const, I_p=const, P=const$ ;
  - б)  $V_{oc}=f(U_m)$  при  $I_p=const, P=const, t=const$ ;
  - в)  $V_{oc}=f(I_p)$  при  $U_m=const, P=const, t=const$ .

Параметры процесса распыления должны задаваться преподавателем и находиться в следующих пределах:

время распыления  $t - 1 - 20$  мин;

ток разряда  $I_p - 200-600$  мА

напряжение мишени  $U_m - 800-3200$  В;

давление газа  $P - 70-90$  дел.

В качестве плазмообразующего газа использовать аргон с содержанием примесей 0,05%.

### **Порядок выполнения работы**

#### **Внимание!**

**Работать на установке, строго выполняя все пункты инструкции.**

#### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

1. Во избежание поражения электрическим током при включенной установке не прикасаться к выводам анода и мишени.
2. При откачке вакуумной системы стеклянный колпак должен быть накрыт защитной сеткой.

Получить стеклянные подложки, обработать их, как в предыдущих

работах, и закрепить в держателе. Закрывать систему колпаком.

#### Исходное положение:

Вентили "Байпас", "Форвакуум", "Затвор диф. насоса" - закрыты. Вентиль "Напуск воздуха в насос" - открыт. Все тумблеры выключены, ручки "Регулировка тока разряда" и "Регулировка тока мишени" - в крайнем левом положении (выведены). Натекатель и кран "Напуск воздуха в систему" - закрыты.

#### Включение установки

1. Закрывать вентиль "Напуск воздуха в насос".
2. Открыть воду (средний кран на стене). Высота фонтанчика - до отметки на стеклянной колбе.
3. Включить форвакуумный насос нажатием верхней кнопки "Форвакуумный насос". При этом загорается зеленый индикатор над кнопкой и белый индикатор "Затвор диф. насоса закрыт".
4. Открыть вентили "Фор. насос" и "Байпас".
5. Открыть вентиль "Затвор диф. насоса" вращением его против часовой стрелки. При этом загорается красный индикатор "Затвор диф. насоса открыт".
6. Закрывать вентиль "Байпас".
7. Когда давление в системе достигнет  $10^{-1}$  торр или 12 дел. по шкале вакуумметра, включить тумблер "Диф. насос". При этом загорается зеленый индикатор.
8. Откачать систему до предельного вакуума (примерно,  $5 \cdot 10^{-5}$  торр).
9. С помощью натекателя установить требуемое давление рабочего газа.
10. Включить тумблер "Накал катода". При этом загорается зеленый индикатор. За счет газовыделений с катода величина вакуума может ухудшиться. После обезгаживания катода давление в системе должно восстановиться.
11. Включить тумблер "Разряд". Загорается зеленый индикатор.

12. Поворачивая ручку "Регулировка тока разряда" установить требуемый ток. В момент зажигания разряда значение вакуума за счет газовыделений со стенок системы может ухудшиться. Если показания вакуумметра при этом упадут ниже 40 дел. - немедленно выключить тумблеры "Разряд" и "Накал катода". Через несколько минут после зажигания разряда давление в системе должно установиться до первоначального значения.

13. Включить тумблер "Мишень". Загорается зеленый индикатор.

14. Плавно поворачивая ручку "Регулировка тока мишени" по часовой стрелке, установить нужное напряжение на мишени. С этого момента начинается процесс распыления мишени и осаждения пленки на подложке.

Во время распыления необходимо постоянно следить за показаниями приборов. При зашкаливании стрелок приборов "Ток разряда" или "Ток мишени" немедленно выключить тумблеры "Разряд" и "Мишень".

15. После получения пленки нужной толщины напряжение на мишени уменьшить до нуля. Выключить тумблер "Мишень". Ручку "Регулировка тока разряда" вывернуть против часовой стрелки до упора. Тумблер "Разряд" выключить. Тумблер "Накал катода" выключить.

16. Закрывать натекагель (до упора).

17. Через 10-15 мин закрыть "Затвор диф. насоса".

18. Открыть кран "Напуск воздуха в систему".

19. Снять колпак. Извлечь из держателя подложки с пленкой.

В случае необходимости повторного напыления поместить в держатель новые подложки.

20. Закрывать кран "Напуск воздуха в систему".

21. Закрывать камеру колпаком.

22. Закрывать вентиль "Форвакуум".

23. Открыть вентиль "Байпас". Когда давление в системе достигнет величины  $10^{-1}$  торр закрыть вентиль "Байпас", открыть вентили "Форвакуум" и "Затвор диф. насоса".

Далее проделать указания пунктов с 8-го по 19-й.

#### Выключение установки

После пункта 19 выполнить следующее:

24. Поставить колпак на систему.
25. Выключить тумблер "Диф. насос".
26. Через 20 мин закрыть вентиль "Форвакуум" и выключить форвакуумный насос нажатием нижней кнопки "Фор. насос".
27. Открыть вентиль "Напуск воздуха в насос".
28. Закрыть воду.

### **2.4. Лабораторная работа № 5** **Получение пленок методом магнетронного распыления**

Несмотря на свои широкие возможности метод получения тонких пленок путем термического испарения в вакууме имеет и существенные недостатки: неоднородность по толщине пленок, нанесенных на большие площади, высокая инерционность процессов термоиспарения, трудности с получением пленок ряда сплавов, соединений, тугоплавких металлов и, наконец, недостаточная прочность сцепления пленки с подложкой.

Эти недостатки метода существенно повысили интерес к получению тонких пленок ионной бомбардировкой и стимулировали разработку широкого класса установок этого типа. Ионно-плазменные методы позволяют получать пленки различных металлов, в том числе и тугоплавких, многокомпозиционных сплавов, диэлектриков, полупроводников, т.е. практически всех материалов, используемых в микроэлектронике. Методы эти безинерционны, адгезия пленочных покрытий значительно выше, чем при термическом испарении в вакууме. В работе [2] рассмотрены и другие достоинства ионно-плазменных методов.



Простейшей распылительной установкой является обычная диодная система с тлеющим разрядом. Но из-за высоких давлений проведения процесса, определяемого областью существования тлеющего разряда, практического значения подобные установки не нашли: неконтролируемый состав получаемых пленок, малые скорости их образования, трудности в регулировании самого процесса. Действительно, в тлеющем разряде постоянного тока движение распыляемых частиц имеет диффузионный характер, велико явление обратной диффузии; ионы, бомбардирующие катод, имеют большой разброс по энергиям и неопределенный угол падения. Нельзя независимо изменять плотность ионного тока и величину давления газа в системе. Чтобы поддерживать разряд (проводить процесс) при меньших давлениях газа необходимо повысить эффективность его ионизации имеющимся числом электронов. Этого можно достичь, если тлеющий разряд зажигать в скрещенном магнитном и электрическом полях. Магнитное поле, воздействуя на тлеющий разряд, изменяет главным образом характер движения электронов. Под действием магнитного поля электроны совершают сложные циклоидальные движения по замкнутым траекториям вокруг силовых линий поля. Вблизи поверхности мишени с увеличением напряженности магнитного поля радиус спирали уменьшается. Следовательно, возрастает эффективная длина пути, проходимого электронами. В результате многократных столкновений электронов с атомами рабочего газа (обычно аргона) резко увеличивается степень ионизации газа, и возрастает плотность ионного тока (примерно в 100 раз по сравнению с диодными распылительными системами без магнитного поля), что приводит к существенному (в 50-100 раз) увеличению скорости распыления материала мишени.

Поскольку магнитное поле увеличивает траекторию движения электронов, то, как уже говорилось, возрастает число их столкновений с

атомами газа, и можно считать, что наложение магнитного поля эквивалентно увеличению давления газа. В первом приближении эквивалентное давление можно представить следующим образом:

$$p_3 \approx p_0 \cdot \omega_e \cdot \tau_e, \text{ где}$$

$p_0$  – рабочее давление в отсутствие магнитного поля;

$\omega_e$  – циклотронная частота электрона;

$\tau_e$  – время между столкновениями электрона с атомами рабочего газа.

Как показывают расчеты  $\omega_e \cdot \tau_e$  в типичных магнетронных распылительных системах (МРС)  $\approx 300$ .

Эффективность процесса плазмообразования в МРС в 5-6 раз выше, чем в диодных без магнитного поля. Энергетическая эффективность процесса распыления, определяемая зависимостью коэффициента распыления от энергии ионов, имеет максимальное значение в диапазоне 300-500 эВ. Давление рабочего газа лежит при этом в пределах от 0,3 до 1,5 Па, разрядный ток составляет 0,25-100 А.

Основными достоинствами МРС является их универсальность (можно получать пленки любых материалов), высокая скорость распыления и возможность ее регулирования в широких пределах. Получаемые пленки имеют высокую чистоту, низкую пористость и высокую адгезию к подложке. Однако в МРС невысокий коэффициент использования материала мишени (25% для плоской мишени), и для его увеличения необходимо усложнять либо форму мишени, либо конструкцию магнитной системы. На поверхности мишени (или между мишенью и анодом) возможно возникновение сильноточных дуг вследствие структурных неоднородностей. А также наличия на поверхности мишени загрязнений или окисных пленок.

Существует большое число разнообразных конструкций магнетронных устройств, отличающихся способом создания магнитного

поля (в некоторых случаях его конфигурацией), конструкцией катодного узла и геометрией мишени.

Разработаны три базовые конструкции магнетронных устройств: цилиндрическая, планарная и с кольцевым конусообразным катодом. Все они представляют собой двухэлектродную распылительную систему, т.е. содержат анод и катод-мишень, изготовленный из распыляемого материала и находящийся под отрицательным потенциалом. Для формирования области плазмы используется магнитное поле, силовые линии которого имеют значительную кривизну, проходят через поверхность катода-мишени и должны быть перпендикулярны силовым линиям электрического поля. Зона разряда (плотной плазмы тлеющего разряда низкого давления) представляет собой замкнутую конфигурацию и локализована над определенным участком поверхности катода-мишени в зоне магнитного поля, с которого и происходит интенсивное распыление.

Для нанесения тонких пленок обычно используют плоские (планарные) магнетроны (источники магнетронного распыления), состоящие из следующих основных частей: катодный узел, магнитный блок и анод.

Катодный узел является важнейшим элементом МРС. Он состоит из мишени, выполненной из распыляемого материала и ее водоохлаждаемого держателя. Существует много конструктивных вариантов катодных узлов с прямым или косвенным охлаждением проточной водой. Прямой контакт проточной воды с тыльной стороной мишени обеспечивает максимальную эффективность процесса охлаждения, но применение этого способа ограничено из-за опасности прорыва воды при образовании трещины в мишени или при чрезмерном увеличении зоны эрозии.

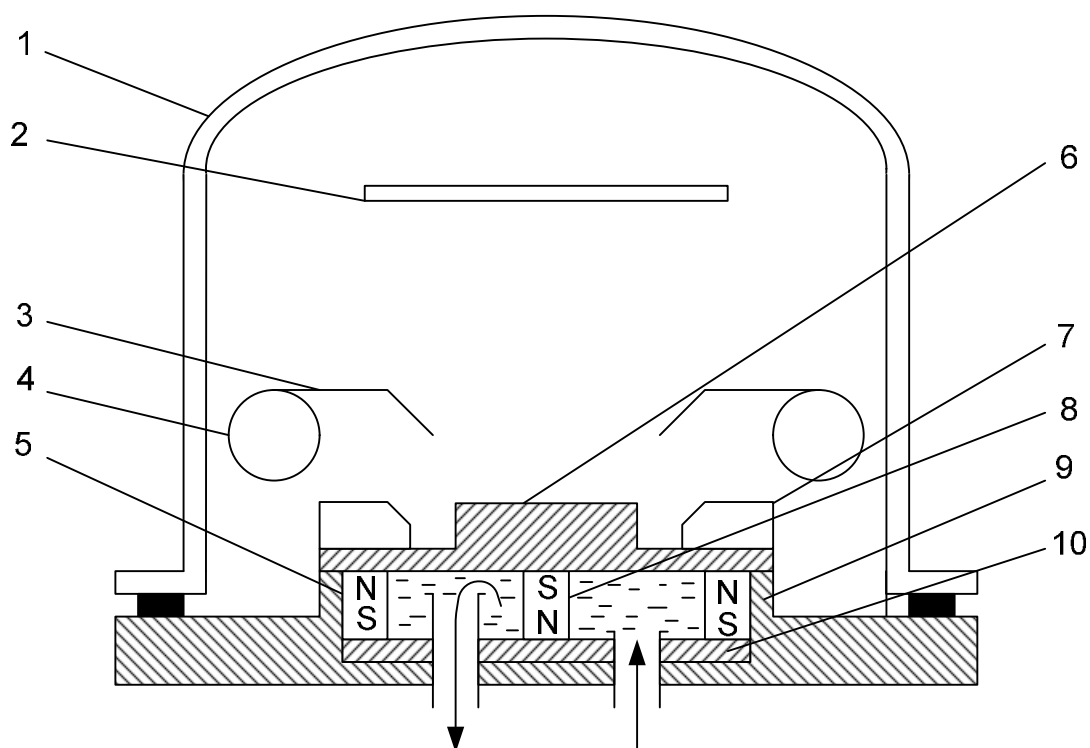
Магнитная система состоит из магнита, создающего поле с требуемой индукцией, и полюсных наконечников, непосредственно примыкающих к мишени и обеспечивающих формирование магнитного

поля требуемой конфигурации. В качестве источников магнитного поля чаще всего применяются постоянные магниты на основе бариево-стронциевых ферритов, сплавов кобальта с редкоземельными элементами. У этих материалов высокая коэрцитивная сила и остаточная индукция; они могут длительно сохранять эти параметры в нормальных условиях распыления. Ферритовые магниты не подвержены коррозии, что позволяет располагать их внутри водоохлаждаемого катодного узла. Кроме постоянных магнитов применяют и электромагниты, но значительно реже. Необходимость дополнительного сильноточного источника для питания обмоток электромагнита, высокие требования к надежности электрической изоляции, усложняющие конструкцию катодного узла, и некоторые другие факторы приводят к тому, что в промышленных установках для осаждения пленок с помощью МРС предпочитают использовать постоянные магниты.

В нашей лаборатории получение пленок методом магнетронного распыления производится на установке, схема которой представлена на рис. 14.

#### Принципиальная схема и описание установки

Магнетронная распылительная система (рис.14) смонтирована на металлическом фланце (7), соединенном с вакуумной системой трубопроводом. Распыляемая мишень (катод) (6) толщиной 10 мм и диаметром рабочей части 50 мм изготовлена из меди вакуумной плавки и закрепляется на корпусе магнетрона (9) через резиновое уплотнение прижимным фланцем. Постоянное магнитное поле создается магнитным блоком, состоящим из центрального (8) и периферийных (5) постоянных магнитов, закрепленных на основании блока (10), изготовленного из магнитомягкого материала.

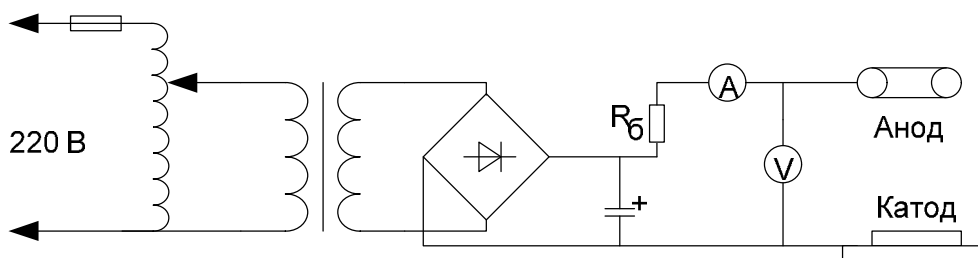


**Рис. 14.** Магнетронная распылительная система

1 - стеклянный колпак; 2 - подложкодержатель; 3 - дополнительный электрод; 4 - анод; 5 - периферийные магниты; 6 - катод; 7 - фланец; 8 - центральный магнит; 9 - корпус магнетрона; 10 - основание магнитного блока

Магнитный блок создает над поверхностью катода магнитное поле (порядка 0,02-0,05 Тл). Составляющая этого поля параллельна плоскости катода. Мишень магнетрона имеет принудительное охлаждение проточной водой. Анод (4) изготовлен из латунной трубки и также охлаждается проточной водой. Расстояние от катода до анода составляет 25 мм.

Анод и корпус магнетрона закреплены на фланце с помощью изолирующих стоек (на рисунке не показаны). Питание разрядной цепи магнетрона производится от источника постоянного тока с напряжением до 2000 В и максимальным током до 1 А (схема разрядной цепи магнетрона приведена на рис.15).

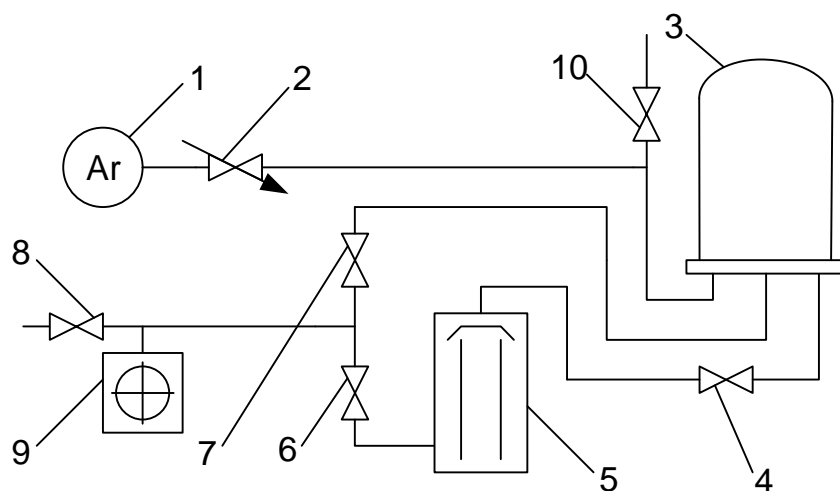


**Рис. 15.** Электрическая схема магнетрона

Подложкодержатель (2) расположен от мишени на расстоянии, которое можно изменять в пределах от 35 мм до 90 мм. Стеклоподложка закрепляется на подложкодержателе с помощью зажимов так, чтобы обеспечивался хороший тепловой контакт подложки с подложкодержателем. Подложкодержатель имеет нулевой потенциал, то есть заземлен. Между подложкодержателем и мишенью магнетрона расположен дополнительный горообразный электрод (3) диаметром 140 мм, изготовленный из меди. Медные трубки охлаждения анода и мишени магнетрона, являющиеся одновременно электрическими выводами этих электродов, изолированы от фланца керамическими изоляторами и герметизированы клеем К-400. Вывод дополнительного электрода также изолирован и герметизирован. Напуск атмосферного воздуха и рабочих газов осуществлялся через трубку, выходной конец которой расположен во фланце магнетронного узла. Давление рабочего газа устанавливается с помощью натекателя.

Вакуумная схема экспериментальной установки (рис.16) состоит из рабочей камеры, системы откачки, системы напуска рабочих газов и средств измерения давления.

Откачка системы осуществляется форвакуумным насосом типа 2НВР-5ДМ (9) и диффузионным насосом типа Н-5С-М (5) до давления  $10^{-4}$  мм.рт.ст. Напуск плазмообразующего газа производится с помощью натекателя (2). Давление остаточных и рабочих газов измеряется вакууметром ВИТ-3 с термопарным датчиком типа ПМТ-2.



**Рис. 16.** Вакуумная схема экспериментальной установки.

1 - объем с рабочим газом; 2 - натекатель; 3 - рабочая камера; 4 - кран "Диффузионный насос"; 5 - диффузионный насос; 6 - кран "Форвакуумный насос"; 7 - кран "Байпас"; 8 - клапан напуска воздуха; 9 - форвакуумный насос; 10 - напуск воздуха в рабочую камеру.

### Порядок работы

1. Подготовить стеклянную подложку для нанесения тонкой пленки. Для этого очистить подложку от органической и неорганической примеси содой, затем протравить в хромовой смеси. С помощью краевого угла смачивания определить чистоту подложки.
2. Установить подложку на подложкодержателе.
3. Закрыть колпак.
4. Включить электропитание установки.
5. Включить водяное охлаждение диффузионного насоса.
6. Вакуумные краны привести в следующее положение: "Натекатель" - закрыт, "Байпас" - открыт, краны "Форвакуумный насос" и "Диффузионный насос" - закрыты.
7. Тумблером "Форвакуумный насос" включить форвакуумный насос. При этом загорается индикатор "Форвакуумный насос включен".

8. При достижении давления в системе  $10^{-1}$  мм.рт.ст. или 12 делений по шкале вакуумметра ВИТ -3 тумблером "Диффузионный насос" включить диффузионный насос. При этом загорается индикатор "Диффузионный насос включен".
9. Вакуумные краны привести в следующее положение: "Натекатель", "Байпас" - закрыты, краны "Форвакуумный насос" и "Диффузионный насос" - открыты.
10. Откачать систему до предельного вакуума (примерно  $10^{-4}$  мм.рт.ст.). Строго следить за напором воды.
11. С помощью натекателя установить требуемое давление рабочего газа (примерно  $5 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст.).
12. Включить тумблер "Высокое напряжение". При этом загорается индикатор "Высокое напряжение включено".
13. Поворачивая ручку ЛАТРа установить требуемое напряжение зажигания, т.е. зажечь разряд. С этого момента начинается процесс распыления мишени и осаждение пленки на подложке.
14. После получения пленки нужной толщины напряжение на мишени ручкой ЛАТРа уменьшить до нуля. Выключить тумблер "Высокое напряжение".
15. "Промыть" вакуумную камеру рабочим газом до остывания подложки, то есть после выключения разряда в течение 5 мин не закрывать натекатель.
16. Закрыть натекатель и кран "Диффузионный насос".
17. Переключить трехходовой кран на емкости с рабочим газом на подачу воздуха.
18. Открыть натекатель, напустить воздух под колпак.
19. Поднять колпак и извлечь подложку.
20. Закрыть колпак.
21. Выключить тумблер "Диффузионный насос".



22. Через 25-30 мин закрыть краны - "Диффузионный насос" и "Форвакуумный насос", выключить форвакуумный насос тумблером "Форвакуумный насос".

23. Закрыть воду.

24. Отключить установку от электросети.

При проведении серии экспериментов смена подложки происходит без выключения насосов. Для этого после пункта 18 выполняется следующая последовательность действий:

19. Поднять колпак, снять подложку с пленкой и установить чистую подложку.

20. Закрыть колпак.

21. Привести краны в следующее положение: "Натекатель", "Диффузионный насос", "Форвакуумный насос" - закрыты; "Байпас" - открыт. Трехходовой кран на емкости с рабочим газом переключить на подачу рабочего газа.

22. При достижении давления в системе  $10^{-1}$  мм.рт.ст перейти к п.9. и далее по порядку.

При выполнении данной работы по заданию преподавателя можно выполнить следующее:

1. Определить толщину полученной пленки по методикам, изложенным ниже.

2. Определить скорость напыления пленок.

3. Определить зависимость скорости распыления и толщины пленки от параметров разряда.

4. Определить адгезию пленок к подложке либо методом термоудара, либо воздействием ультразвуковых колебаний. Полученные результаты можно сравнить с результатами аналогичных измерений на пленках, полученных методом термического испарения в вакууме.

## 2.5. Методы изучения свойств полученных пленок

### *Определение толщины получаемых пленок*

Толщина полученной пленки может измеряться разными способами. В данном описании мы приведем лишь один наиболее простой. Масса напыленного вещества  $m$  с его плотностью  $\gamma$  и объемом  $V$  связана известным соотношением:

$$m = \gamma V \text{ или } m = \Delta S \gamma,$$

где  $\Delta$  - толщина пленки;  $S$  - площадь;  $\gamma$  - плотность вещества; отсюда

$$\Delta = \frac{m}{S\gamma}.$$

В данном определении толщины мы идем на известное допущение: плотность пленок и плотность массивного металла отличаются друг от друга, однако берутся табличные значения  $\gamma$ . Измеряются размеры образца и рассчитывается площадь. Массу осажденного вещества определяют аналитически. Так как в лаборатории чаще других получают пленки Al и Cu, приводим методики для их количественного определения.

### Определение меди

Подложку с пленкой помещают в стаканчик на 50 мл, наливают небольшое количество разбавленной азотной кислоты (около 10 мл) и растворяют пленку при нагревании. Полученный раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 10 мл 10%-го раствора аммиака и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор выливают в кювету и делают замер оптической плотности на фотометре ЛМФ-69 на красном светофильтре №2 и кювете  $l = 20$  мм. Замер оптической плотности делается три раза и затем усредняется. Пользуясь калибровочным графиком и полученным значением оптической плотности, находят концентрацию металла  $C$  и количество меди в

исследуемом растворе:  $Q=C \cdot 100$  (мг) (можно ввести поправку на холостой опыт).

### Определение алюминия

Подложку с пленкой помещают в стакан на 50 мл, прибавляют 10 мл HCl 1M, растворяют пленку при нагревании. Охлаждают раствор и переносят его в колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают пипеткой 1 мл раствора и помещают в мерную колбу на 50 мл. Добавляют 2 мл 5M HCl, 3 мл раствора крахмала и 5 мл раствора ацетата аммония. Разбавляют примерно до 45 мл, добавляют 2 мл раствора алюминона, перемешивают и нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Охлаждают водой до комнатной температуры, доводят до метки дистиллированной водой и определяют прозрачность раствора на приборе ЛМФ-69. При расчете вводится поправка на холостой опыт

$$D_p - D_x = D_o.$$

$D_p$  - оптическая плотность рабочего раствора;

$D_x$  - оптическая плотность холостого раствора;

$D_o$  - оптическая плотность истинная.

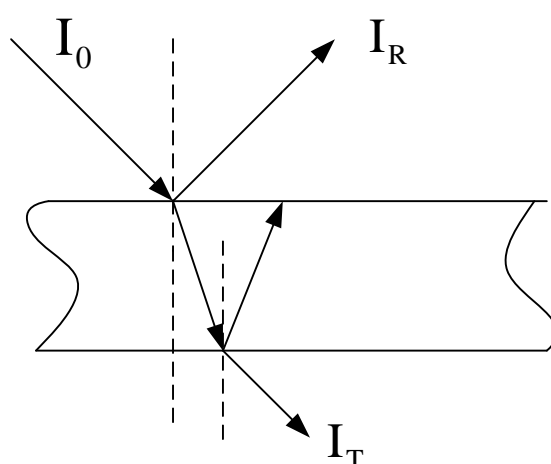
Зная  $D_o$ , находят по калибровочному графику концентрацию металла  $C$  и рассчитывают количество алюминия ( $Q$ ):  $Q = C \cdot 100$  (мг).

### *Исследование оптических свойств тонких пленок*

В лаборатории для исследования оптических свойств прозрачных пленок используется спектрофотометр "Specord UV-VIS", предназначенный для работы в ультрафиолетовой и видимой областях спектра и фотометр ЛМФ-72М. Рассмотрим конкретные задачи, которые можно решить, используя фотометрические приборы.

## 1. Определение показателя преломления прозрачной подложки

Показатель преломления является одной из основных оптических характеристик. Он определяет скорость распространения световой волны в веществе. Знание его необходимо для материалов, используемых в оптике. При падении излучения интенсивностью  $I_0$  на прозрачную подложку одна часть пучка отражается ( $I_R$ ), другая проходит через нее ( $I_T$ ) (рис.17). Не учитывая поглощения излучения внутри подложки, отметим, что доля прошедшего и отраженного излучения зависит от показателя преломления:



**Рис. 17.** Схематический ход лучей при падении света на прозрачную подложку

Коэффициент пропускания ( $T$ ) и коэффициент отражения подложки ( $R$ ) на длине волны  $\lambda$  могут быть рассчитаны следующим образом:

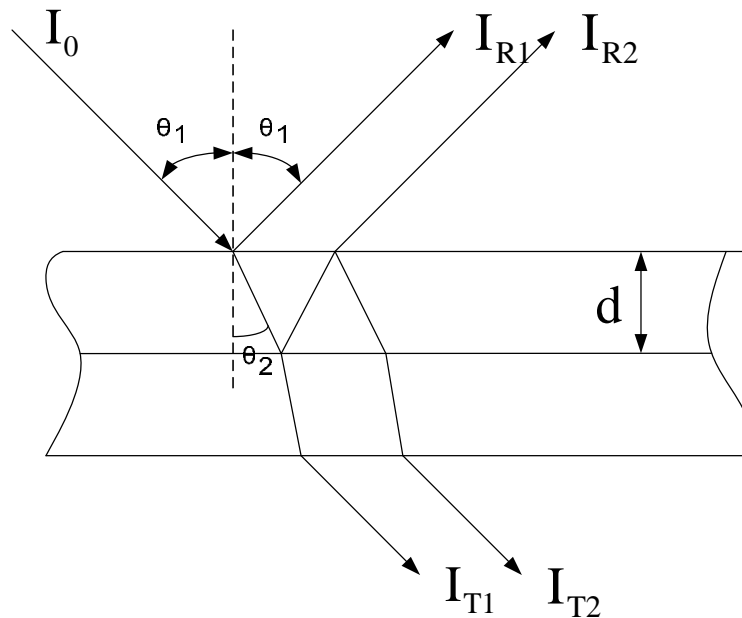
$$T = \frac{2n_n}{n_n^2 + 1}, \quad R = \left( \frac{1 - n_n}{1 + n_n} \right)^2, \quad \text{где}$$

$n_n$  - показатель преломления подложки на длине волны  $\lambda$ .

Таким образом, измерив коэффициент пропускания на нужной длине волны, из этого выражения можно получить показатель преломления подложки. Падение света на подложку должно быть близким к нормальному.

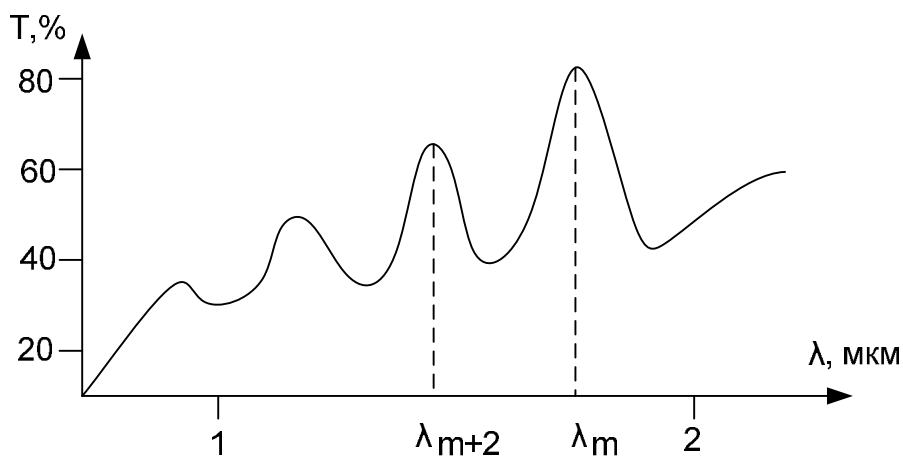
## 2. Определение толщины прозрачной пленки на прозрачной подложке

Для прозрачных тонких диэлектрических и полупроводниковых пленок при падении на них света характерны интерференционные явления (рис.18).



**Рис.18.** Схематический ход лучей через систему прозрачные пленка-подложка

При определенных условиях при сложении отраженных или прошедших пучков будет наблюдаться интерференция с усилением или с ослаблением интенсивности, и спектр пропускания (отражения) будет выглядеть следующим образом (рис.19).



**Рис.19.** Спектр пропускания системы пленка-подложка

Не рассматривая математического вывода формул, отметим, что на спектре пропускания системы пленка-подложка при нормальном падении излучения экстремальные значения наблюдаются при условии  $n_{\text{пл}} \cdot d = m \cdot \lambda / 4$ , где  $n_{\text{пл}}$  - показатель преломления пленки;

$d$  - толщина пленки;

$m$  - порядок интерференции;

$\lambda$  - длина волны в экстремуме.

Максимальные значения коэффициента пропускания соответствуют четным  $m$ , минимальные - нечетным. Для двух соседних экстремумов с четным  $m$  можно записать:

$$n_{\text{пл}} \cdot d = m \cdot \lambda_m / 4 = (m+2) \cdot \lambda_{m+2} / 4,$$

$\lambda_m$  и  $\lambda_{m+2}$  - длины волн, соответствующие соседним экстремумам с четным  $m$ .

$$\text{Отсюда } m = 2 \frac{\lambda_{m+2}}{\lambda_m - \lambda_{m+2}}.$$

Если показатель преломления пленки неизвестен, то его находят из выражения:

$$T = \frac{4n_{\text{пл}}^2 n_{\text{п}}}{(n_{\text{пл}}^2 + 1)(n_{\text{п}}^2 + n_{\text{пл}}^2)},$$

где  $T$  - коэффициент пропускания системы пленка-подложка для нечетного  $m$ ;  $n_{\text{пл}}$  - показатель преломления пленки;

$n_{\text{п}}$  - показатель преломления подложки;

Определив  $m$ ,  $n_{\text{п}}$ ,  $n_{\text{пл}}$ , определяют толщину пленки  $d$ .

### 3. Измерение коэффициента пропускания металлических пленок

В отличие от диэлектриков и полупроводников в металлах большое число электронов слабо связано с атомами металла, и эти электроны считают свободными. Наличием свободных электронов объясняются

особенности отражения света от металлической поверхности. Вторичные волны, вызванные вынужденными колебаниями свободных электронов, порождают сильную отраженную волну, интенсивность которой может достигать 95% (и даже больше) интенсивности падающей, и сравнительно слабую волну, идущую внутрь металла. Так как плотность свободных электронов весьма значительна ( $\sim 10^{22}$  в  $1 \text{ см}^3$ ), то даже очень тонкие слои металла отражают большую часть падающего на них света. Та часть световой энергии, которая проникает внутрь металла, испытывает в нем поглощение.

Какая доля света не пропускается металлом вследствие отражения и какая задерживается в нем благодаря поглощению, зависит от его проводимости. В идеальном проводнике поглощение равно нулю, так что падающий свет полностью отражается. К такому идеалу приближаются серебряные пленки. В металлах хуже проводящих, например, в железе отражение может составлять всего лишь 30-40%, так что непрозрачная пленка железа толщиной не более доли микрона поглощает около 60% падающего на нее света.

Таким образом, характерная особенность металла, состоящая в его высокой отражательной способности и проявляющаяся в наличии особого "металлического" блеска чистой поверхности, связана с его электропроводностью. Чем больше коэффициент электропроводности, тем, в общем случае, выше отражательная способность металлов.

В нашей лаборатории отражательная способность металлов может быть измерена с помощью гелий-неонового лазера на длине волны 630 нм. Литературные данные для близкой длины волны дают следующую связь коэффициента отражения металлической пленки на длине волны 600 нм и удельного сопротивления:

Металл	R, %	$\rho$ , $10^{-6}$ Ом·см
Серебро	98,4	2,07
Медь	92,8	2,28
Золото	91,9	2,89
Алюминий	91,0	3,86

Но высокие значения коэффициента отражения можно получить лишь для пленок, полученных в оптимальных условиях. Факторами, влияющими на коэффициент отражения, являются: скорость напыления, давление во время напыления, толщина напыленной пленки, температура подложки, угол падения вещества, степень чистоты испаряемого материала и, наконец, старение полученного покрытия на воздухе.

Поглощение света металлами может быть использовано для оценки толщины металлической пленки. Прохождение света через проводящие вещества определяется соотношением:

$$I = I_0 \exp(-4\pi n k d / \lambda),$$

где  $d$  - толщина поглощающего слоя;

$n$  - показатель преломления для длины волны  $\lambda$ ;

$k$  - показатель поглощения для длины волны  $\lambda$ ;

$I_0$  - интенсивность падающего излучения;

$I$  - интенсивность прошедшего излучения.

Измерение коэффициента пропускания полупрозрачной металлической пленки ( $I/I_0$ ) позволит оценить ее толщину по приведенной выше формуле.

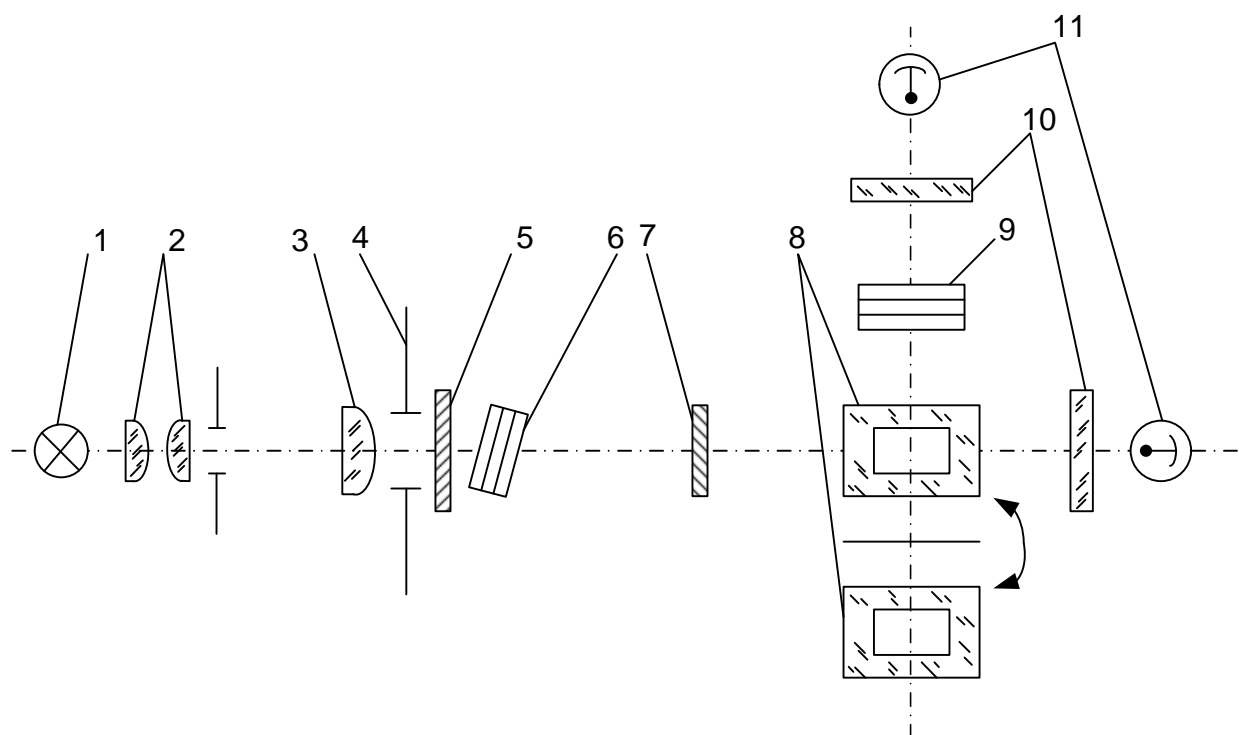
Таблица 2.1

Материал	$\lambda = 500$ нм	
	$n$	$k$
Cu	1,06	2,55
Fe	1,46	2,17
Mo	3,15	1,18
Ni	1,54	2,01
V	2,65	2,56



## Определение коэффициента пропускания на фотометре ЛМФ-72М

Фотометр типа ЛМФ-72 предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности в спектральном диапазоне от 365 до 750 нм и определения концентрации растворов по градуировочным графикам, а также как индикатор при проведении нефелометрического и флуориметрического анализа. Оптическая схема фотометра приведена на рис.20.



**Рис.20.** Оптическая схема фотометра ЛМФ-72М

- 1-лампа накаливания;
- 2-конденсор;
- 3-объектив;
- 4-щелевая диафрагма;
- 5-модулятор;
- 6-сменный интерференционный или абсорбционный светофильтр;
- 7-тепловой светофильтр;
- 8-измеряемый образец;
- 9-абсорбционный светофильтр;
- 10-защитное стекло;
- 11-фотоумножитель.

Лабораторный фотометр выполнен по однолучевой схеме с модуляцией светового потока и непосредственным отсчетом. При измерении коэффициента пропускания световой поток от лампы накаливания (1), сформированный конденсором, состоящим из линз (2), и объективом (3) в параллельный пучок, через плавно регулирующую щель диафрагмы (4), модулятор светового потока (5), интерференционный светофильтр (6) проходит сквозь измеряемый образец и попадает на фотокатод светоприемника.

#### Порядок работы

1. Включить фотометр в сеть. Время прогрева прибора 10-15 мин.
2. Произвести калибровку шкалы T. Для этого в гнездо "фильтр" вставьте интерференционный светофильтр с необходимой длиной волны в максимуме пропускания, кюветодержатель в положение "0". Нажмите кнопку "У" и, вращая ручку "0-точно", совместите стрелку показывающего прибора с отметкой "0" шкалы. Установите кюветодержатель в положение "100", ручкой "диафрагма" подведите стрелку прибора к отметке "100" шкалы, затем ручкой "100-точно" совместите стрелку с отметкой "100".
3. Измерение коэффициента пропускания. Установите кюветодержатель в положение "0". Снимите крышку и вставьте измеряемый образец в держатель. Закройте крышку, переведите кюветодержатель в положение "100" и произведите отсчет по шкале измерительного прибора (коэффициент пропускания в процентах).
4. Выключите фотометр.

При работе на фотометре запрещается:

- производить смену светофильтров в положении "100".
- выполнять измерения при открытой измерительной камере.

*Исследование спектров пропускания и поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра на приборе "Specord UV-VIS"*

"Specord UV-VIS" - автоматический двухлучевой спектрофотометр, регистрирующий линейно пропускание или экстинкции проб как функцию волнового числа. Представление спектров через волновое число является удобным, так как по соотношению  $E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$ , где

$E$  - энергия;

$h$  - постоянная Планка;

$c$  - скорость света;

$\nu$  - частота;

$\lambda$  - длина волны;

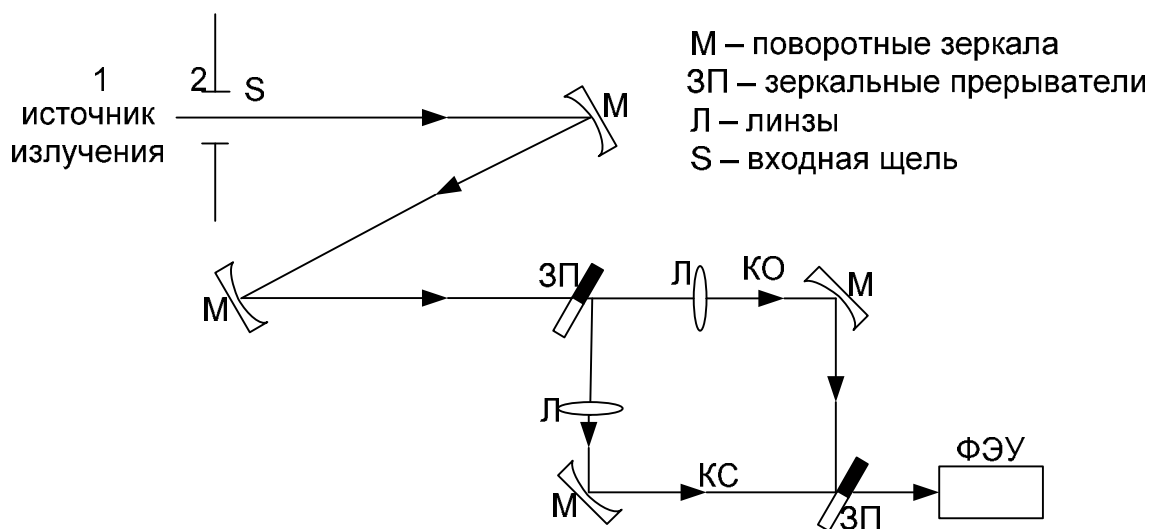
$\bar{\nu}$  - волновое число,

энергия прямопропорциональна волновому числу.

Принципиальная оптическая схема спектрофотометра "Specord UV-VIS" приведена на рис.21.

В качестве источника света в ультрафиолетовой области спектра используется дейтериевая лампа, в видимой - лампа накаливания. Световой пучок попадает на входную щель монохроматора, откуда монохроматический пучок направляется на зеркальный прерыватель, где он разделяется на два потока, образующие канал измерения и канал сравнения. На приемник излучения, в качестве которого используется сурьмяно-цезиевый фотоумножитель, падает свет то из канала образца, то из канала сравнения. Регистрация спектров производится пером на специальном бланке.

В конструкции спектрофотометра предусмотрены различные параметры регистрации. В настоящий момент на приборе установлены: масштаб волнового числа-12.5мм/1000 см<sup>-1</sup>; время регистрации спектра - 4.4 мин/лист; скорость регистрации-5000 см<sup>-1</sup>/мин.



**Рис.21.** Оптическая схема спектрофотометра "Specord UV-VIS"

Отсчет волнового числа осуществляется по нониусу. При работе используются следующие масштабы ординат:

0 – 100 %-коэффициент пропускания, стандартная область;

0 – 20 %-коэффициент пропускания, растяжение ординат для образцов с малой проницаемостью;

-0,1 - +1,4-экстинкция.

#### Порядок работы на спектрофотометре "Specord UV VIS"

1. Включить вилку прибора в сеть. Нажать кнопку "Сеть".
2. Включить лампу (источник света) для соответствующего участка спектра.
3. Вставить перо самописца.
4. Используя кнопки "Быстро вперед" и "Быстро назад", по нониусу против нуля установить целое число (например,  $21000 \text{ см}^{-1}$ ). Положить регистрационный лист на каретку самописца так, чтобы при закрытом канале измерения перо самописца находилось в точке пересечения горизонтальной нулевой линии и вертикальной черты.
5. Проверить положение нуля и правильность установки регистрационного

листа, проведя пробную регистрацию (нажать кнопку "Пуск").

6. Установить 100%-ю линию. Открыть канал измерения и провести пробную регистрацию. Если регистрируемая линия проходит параллельно 100%, то она выводится на 100% - ю ручкой 100%-й коррекции.


7. Нажать кнопку "Быстро назад". Каретка быстро движется вправо, а регистрирующее устройство занимает левое крайнее положение.


8. Поместить измеряемый образец в кюветный отсек в ближний канал.

9. Нажать клавишу "Пуск". Начатая таким образом регистрация может быть прервана в любом месте нажатием клавиши "Стоп".

10. Вынуть регистрационный лист, выключить лампу, отжать кнопку "Сеть".

#### Кнопочное управление на лицевой панели


 - Сеть


 - Быстро вперед. Каретка быстро движется влево, одновременно происходит прогон волнового числа.

 - Быстро назад. Каретка быстро движется вправо.

 - Регистрация с автоматическим возвратом каретки.

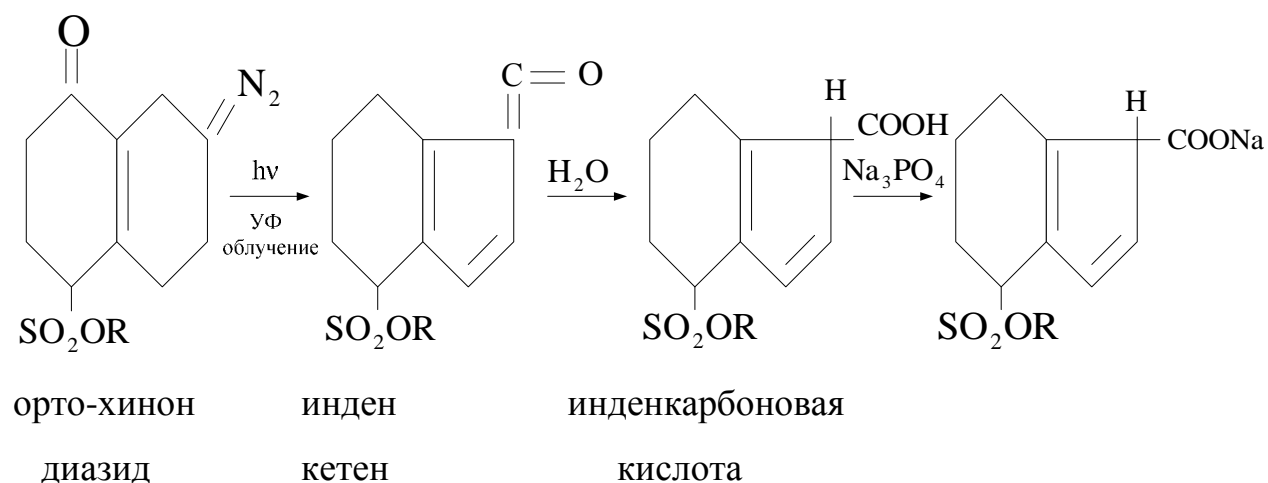
 - Пуск. Начало записи спектра.

 - Стоп. Регистрирующее устройство останавливается.

 - Источник излучения.

## 2.6. Лабораторная работа № 6 Фотолиитография

Для изготовления тонкопленочных компонентов микросхем (ее пассивных элементов) металлической пленке необходимо придать определенный геометрический рельеф. Его можно получить либо методом маскирования в процессе осаждения, когда пленка наносится только на избранные участки подложки, либо селективным удалением пленки с однородно покрытой подложки, оставляющим необходимый рисунок. Для селективного травления в тонкопленочной технологии широко используется метод фотолиитографии. Суть метода основана на использовании защитной пленки заданной конфигурации, нанесенной на поверхность металлических или изолирующих пленок, покрывающих всю поверхность подложки. Защитное (маскирующее) покрытие создается с помощью полимерных фоточувствительных материалов, называемых фоторезистами. Их молекулярная структура и растворимость изменяются при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом. Известно большое число органических соединений с такими свойствами, первыми среди этих соединений были природные вещества: желатин, сахар, рыбий клей и т.д. В основном имеются два типа фоторезистов: негативные, они теряют растворимость в ряде веществ после воздействия света, и позитивные, их растворимость под воздействием света в определенной среде возрастает. В позитивном фоторезисте при облучении светом происходит следующее:



Наличие карбонильной группы предопределяет выбор проявителей для позитивных фоторезистов - это щелочи (NaOH, KOH) или соли щелочных металлов ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Они переводят кислоту в легкорастворимую в воде соль.

При использовании негативного фоторезиста происходит фотополимеризация засвеченных участков, а незасвеченные легко удаляются обработкой в органических растворителях.

Фотолитографический процесс включает следующие основные операции:

- 1) формирование слоя фоторезиста;
- 2) формирование защитного слоя;
- 3) передача изображения на подложку.

Целью данной работы является изучение метода фотолитографии с проведением всех его основных операций. Формирование рисунка проводится на металлических пленках (Cu или Al), нанесенных на стеклянную или ситаловую подложку методами ионно-плазменного или вакуум-термического испарения.

Нанесение фоторезиста на металлизированную подложку может осуществляться различными методами: полив, окунание, самым распространенным является центрифугирование. Этот метод обеспечивает получение воспроизводимых по толщине пленок. Сама же толщина зависит от вязкости раствора фоторезиста, скорости вращения и ускорения центрифуги. На практике при изготовлении тонкопленочных схем толщина слоев фоторезиста изменяется от 0,3 до 2 мкм. В нашей лаборатории фоторезист наносится методом центрифугирования. Подложка укрепляется на диске центрифуги и накрывается крышкой. После включения двигателя через отверстие в крышке с помощью пипетки на вращающуюся подложку наносятся 1-2 капли фоторезиста. Через 10-15 с центрифуга отключается, и после полной остановки диска подложка

снимается. Проверив качество полученной пленки фоторезиста, ее подсушивают в следующем режиме:

выдержка в течение 10-15 мин при комнатной температуре;

сушка в сушильном шкафу при температуре  $90^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$  в течение 20-30 минут.

Нужно помнить, что в целом режим сушки зависит от типа используемого фоторезиста и от толщины его слоя.

Подложка с нанесенным слоем фоторезиста далее подвергается экспонированию. Оно проводится через фотошаблон или маску. В условиях учебной лаборатории изготовить фотошаблон сложно, поэтому пользуются масками разной конфигурации, изготовленными из алюминиевой или медной фольги. Маска накладывается на подложку на слой фоторезиста, закрепляется в рамке и помещается под УФ осветитель. Время экспозиции подбирается экспериментально и может изменяться от нескольких секунд до нескольких минут. Проэкспонированные образцы подвергаются химической обработке (проявлению), в результате удаляются ненужные участки слоя и на подложке остается защитный рельеф требуемой конфигурации. Для проявления позитивных фоторезистов применяется КОН (1%), для негативных - трихлорэтилен. Процесс ведется при комнатной температуре и контролируется визуально. По окончании проявления подложка промывается в дистиллированной воде и подвергается сушке. При этом одновременно происходит закрепление оставшегося фоторезиста на подложке и придание ему устойчивости к травителям. Процесс этот, называемый задубливанием, ведется при температуре  $150-180^{\circ}\text{C}$  в течение 30-45 мин.

Затем проводится заключительная операция фотолитографического процесса - травление незащищенных участков металлической пленки в растворе  $\text{HCl}$  (для Al) или  $\text{HNO}_3$  (для Cu). Оставшуюся пленку задублированного фоторезиста удаляют либо обработкой ацетоном, либо



плазмохимическим травлением. При выполнении работы по заданию преподавателя могут быть рассмотрены и дополнительные вопросы, например, можно оценить толщину пленки фоторезиста в зависимости:

- а) от степени разбавления фоторезиста;
- б) от количества капель фоторезиста, наносимого на подложку и т.д.

### Определение толщины пленок фоторезиста

Методы измерения толщины пленок резистов разделяются на физические и оптические. Наиболее простым и распространенным физическим методом является профилометрирование. К этой же группе методов относится емкостной, контроль потенциального рельефа. Из оптических методов наибольшей точностью отличаются эллипсометрические измерения. Широкое применение находит метод оптической интерферометрии на базе микроинтерферометров МИИ-4, МИИ-9. Прозрачность пленок фоторезиста позволяет использовать для контроля их толщины фотометрирование. На рис.22 представлено спектральное распределение коэффициента пропускания и оптической плотности пленки фоторезиста, нанесенной в учебной лаборатории методом центрифугирования на стеклянную подложку.

На этих спектрах хорошо видно, что при длине волны до 440 нм пленки фоторезиста являются поглощающими, а при 450-750нм-прозрачными, и в них наблюдается интерференция. И то, и другое явления могут быть использованы для определения толщины пленки фоторезиста. Расчет толщины по интерференционным экстремумам был рассмотрен выше. Для определения толщины поглощающих слоев может быть использован закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$T(\lambda) = I(\lambda)/I_0 = A(\lambda)\exp(-\alpha(\lambda)cd),$$

где  $I_0$  - интенсивность света в отсутствие образца;

$I(\lambda)$  - интенсивность света, прошедшего через образец;

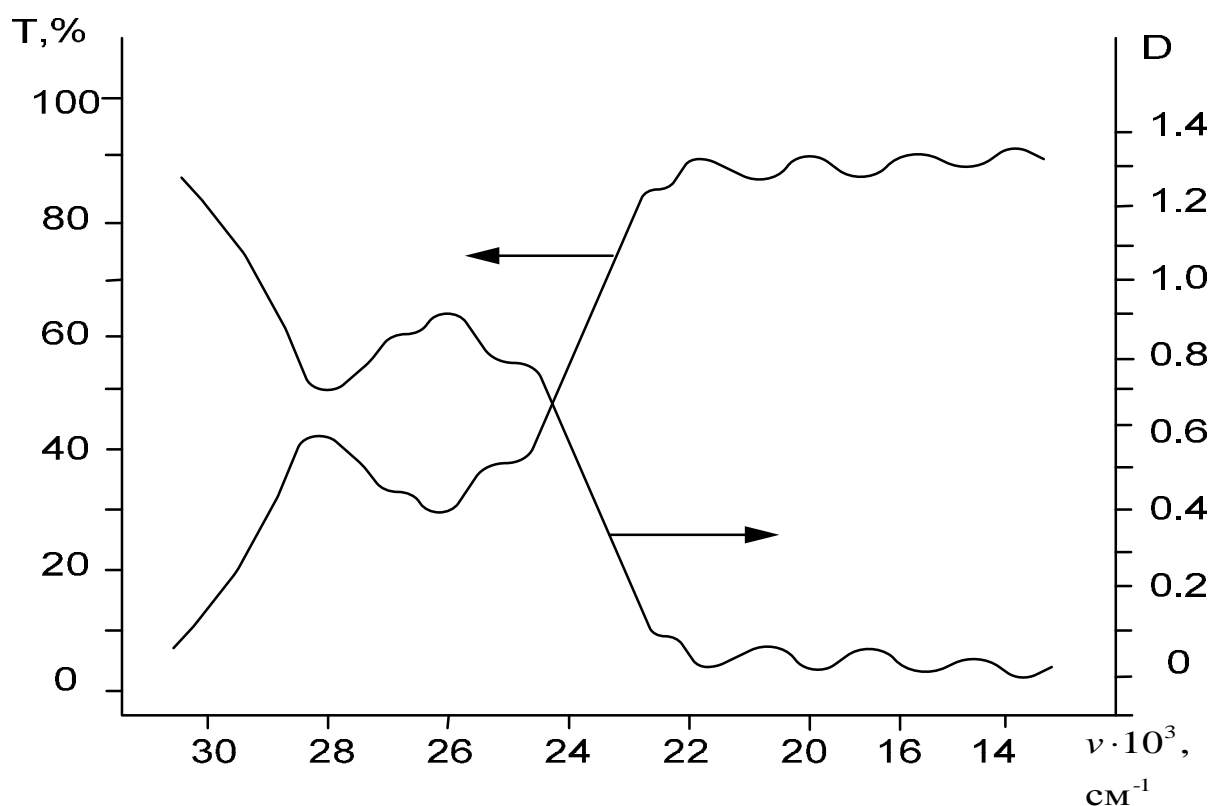
$c$ -концентрация исследуемого вещества;

$d$ -толщина слоя образца;

$A(\lambda)$  - множитель, определяющий потери света при его отражении на границе раздела сред;

$\alpha(\lambda)$  - коэффициент экстинкции.

Произведение  $D(\lambda)=\alpha(\lambda)cd$  называется оптической плотностью. Из этого выражения видно, что при определенной концентрации вещества оптическая плотность прямо пропорциональна толщине образца.



**Рис. 22.** Спектральное распределение коэффициента пропускания и оптической плотности пленок фоторезиста

В нашей лаборатории был построен калибровочный график  $D=f(d)$ , где  $D$ -оптическая плотность пленок фоторезиста на длине волны 405нм. Таким образом, измерив оптическую плотность слоя фоторезиста на этой длине волны, по калибровочному графику можно определить его толщину.

Примечание: при регистрации спектрального распределения оптической плотности системы пленка - подложка на приборе "Specord UV - VIS" для исключения влияния подложки на поглощение в канал сравнения необходимо установить аналогичную чистую стеклянную пластину.

### **3. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОКСИДНОГО КАТОДА И ЕГО ИСПЫТАНИЕ В РАЗБОРНОЙ ЛАМПЕ**

#### **3.1. Лабораторная работа №7**

##### Введение

Целью данной работы является экспериментальное ознакомление в лабораторных условиях с технологией изготовления, формирования и испытаний оксидного катода.

Оксидный катод - это наиболее эффективный и экономичный термоэлектронный катод, используемый во многих вакуумных электронных приборах (электронно-лучевых, СВЧ, мощных генераторных и модуляторных) и газоразрядных приборах.

В течение нескольких занятий необходимо выполнить, в соответствии с индивидуальным заданием, следующие технологические разделы:

- 1) синтез карбонатов щелочноземельных металлов (ЩЗМ);
- 2) испытание карбонатов ЩЗМ;
- 3) монтаж арматуры лампы;
- 4) приготовление карбонатной суспензии и нанесение покрытия на керн катода;
- 5) вакуумная обработка катода в диодной (разборной) лампе;
- 6) тренировка и испытание катода.

### 3.1.1. Синтез карбонатов щелочноземельных металлов

Получаемые карбонаты ЩЗМ должны удовлетворять требованиям отраслевого стандарта, который определяет содержание основных компонентов, средний размер зерна и максимально допустимое содержание нежелательных примесей.

Таблица 3.1

Некоторые характеристики карбонатов ЩЗМ

Марка карбоната	Содержание основных компонентов, % вес.			Максимальное содержание натрия, %	Средний размер зерна, мкм
	BaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>		
КДН-1-1	55 – 60	45 – 40	-	0,16	1,0 – 2,5
КТН-2	50 – 55	45 – 40	5 – 8	0,50	2,5 – 5,0
КТН-3	50 – 55	45 – 40	5 – 8	0,50	1,0 – 2,5
КТА-1-4	50 – 55	45 – 40	5 – 8	0,04	3,0 – 5,0
КТА-1-5	50 – 55	45 – 40	5 – 8	0,04	2,0 – 3,0
КТА-1-6	50 – 55	45 – 40	5 – 8	0,04	1,0 – 2,0
КТА-II-7	45 – 53	32 – 28	20 – 25	0,04	5,0 – 11,0
КТА-III-8	15 – 19	38 – 40	41 – 45	0,04	6,0 – 11,0

Кроме того, регламентируется максимальное содержание других, не указанных в таблице 3.1, примесей (в % вес): NO<sub>3</sub> - 0,7; Fe- 0,003; Cl - 0,003; тяжелые металлы (Cu, Pb, Zn) - 0,003; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 0,01; механические примеси - 0,01; влажность - 0,4.

Присутствие в катодном покрытии некоторых примесей в количествах, превышающих допустимые, приводит к снижению термоэлектронной эмиссии, к отравлению катода (часто необратимому).

Как показали опыты, высокой эмиссионной способностью обладают катоды с покрытиями на основе двойных оксидов с молярным отношением BaO:SrO = 1:1, еще более высокой эмиссией обладают катоды на основе тройных оксидов с содержанием CaO около 10% мол. (такое содержание определяется растворимостью CaO в твердом растворе оксидов).

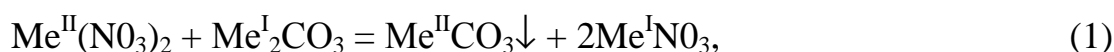
Обычно твердые растворы ЩЗМ в катодном покрытии получают из

карбонатов ЩЗМ в ходе вакуумно-термической обработки прибора, при этом лучше иметь в исходном покрытии растворы ЩЗМ с оптимальным содержанием компонентов.

Студентам могут быть выданы задания на синтез разнообразных карбонатов ЩЗМ с целью выявления влияния на свойства этих карбонатов и эмиссионные характеристики покрытий на их основе различных факторов: содержания основных компонентов; наличия примесей; условий осаждения карбонатов (температуры, концентраций исходных растворов, времени и порядка слива, перемешивания и др.); металлизации; фазового состояния (твердые растворы и механические смеси): химической природы сырья и т.д.

Для выполнения всех необходимых технологических и контрольных операций в лабораторных условиях достаточно иметь 15-20 г карбонатов ЩЗМ (одной марки, одной партии).

В производственных условиях карбонаты ЩЗМ получают осаждением из растворов:



где  $\text{Me}^{\text{I}}$  :  $\text{Na}^+$  или  $\text{NH}_4^+$  ;  $\text{Me}^{\text{II}}$  :  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Сначала производится расчет количества исходных солей, необходимых для получения заданного количества карбонатов ЩЗМ в соответствии с уравнениями реакции (1) для каждого компонента в отдельности. Обычно вещества - осадители берутся в избытке по сравнению с теоретически рассчитанными количествами:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 10-20%,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  на 50-70 %. При приготовлении раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  для предотвращения разложения в воду добавляют 25% - й раствор аммиака (около 20 % по объему).

Требуемые количества исходных солей отвешиваются на технических весах с точностью 0,1 г. В качестве тары можно использовать небольшие листки чистой гладкой бумаги. Исходные соли должны иметь

реактивную квалификацию "ХЧ" или "ЧДА".

В производственных условиях растворение солей производят в эмалированных реакторах с мешалками при нагревании паром, циркулирующим по внешней рубашке. Концентрация растворов нитратов ЩЗМ (суммарная) обычно составляет 8-18 %, углекислого натрия 15-20 %, углекислого аммония 30-40 % (по весу).

В лабораторных условиях растворение исходных солей следует производить в стеклянных термостойких стаканах необходимой емкости при нагреве на электрической плитке (контроль температуры по термометру), используя в качестве мешалок стеклянные палочки.

Растворы нитратов ЩЗМ и углекислого натрия можно нагревать до 80 -90°C, а углекислого аммония - только до 40°C.

При приготовлении растворов необходимо руководствоваться справочными данными по растворимости солей; она дается для насыщенных растворов при определенных температурах.

Большинство веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, растворяется в жидкостях с поглощением теплоты (требуется энергия на разрушение кристаллов и распределение ионов по всей массе растворителя) (таблица 3.2).

В некоторых случаях при растворении наблюдается повышение температуры, что связано с образованием в растворах сольватов - соединений ионов растворяемого вещества с молекулами растворителя (когда теплота образования сольватов больше теплоты растворения и имеет противоположный знак).

С повышением температуры растворимость солей в воде обычно увеличивается. Для нитрата бария, например, она составляет при 80°C около 20%. Для выражения концентраций в молях на литр необходимо оценить количество растворяемого вещества в молях на объем раствора.

Таблица 3.2

Данные по растворимости, теплотам растворения, плотностям и молекулярным массам исходных солей

Соль	Растворимость при 20°C, % вес	$\Delta H_{\text{раств}}$ , кДж/моль	Плотность, $\gamma$ , кг/м <sup>3</sup>	Молярная масса, М
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,3	42,57	3240	261,35
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	41,5	20,07	2930	211,63
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56,3	-17,85	2360	164,09
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	17,6	-37,04	2530	105,99
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	38,0	28,49	1790	96,09

На скорости растворения благоприятно сказывается уменьшение размера кристаллов (увеличение поверхности), повышение температуры (увеличение энергии частиц, ускорение диффузии), увеличение скорости перемешивания, уменьшение степени насыщения раствора.

Хотя исходными материалами для получения карбонатов ЩЗМ являются реактивы марок "ЧДА" и "ХЧ" с содержанием основных веществ более 99%, тем не менее, в них нежелательных примесей может содержаться более установленных для карбонатов ЩЗМ допустимых уровней. Поэтому исходные растворы перед осаждением карбонатов ЩЗМ подвергают очистке.

В производственных условиях для очистки растворов используют метод частичного осаждения. К раствору нитратов ЩЗМ приливают небольшое количество раствора осадителя, а к раствору осадителя - небольшое количество раствора нитратов ЩЗМ. При этом в осадок выпадают в основном карбонаты ЩЗМ и всех других металлов, произведение растворимости у которых меньше, чем у карбонатов ЩЗМ. Кроме того, примеси могут осаждаться в виде основных карбонатов и гидроксидов. Значения произведения растворимости для ряда подобных соединений приведены в таблице 3.3.

Примеси могут также осаждаться совместно с карбонатами ЩЗМ за

счет адсорбции на поверхности кристаллов и за счет окклюзии (захвата раствора во время роста кристаллов трещинами, пораами и т.д).

Таблица 3.3

Значение произведения растворимости ПР для карбонатов и гидроксидов некоторых металлов при 20°С

Вещество	ПР, г-ион/л	Вещество	ПР, г-ион/л
BaCO <sub>3</sub>	$8,1 \cdot 10^{-9}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$5,6 \cdot 10^{-20}$
SrCO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-9}$	CoCO <sub>3</sub>	$8 \cdot 10^{-13}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	CdCO <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^{-14}$
FeCO <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^{-11}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-20}$
MgCO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-5}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$4,8 \cdot 10^{-16}$
PbCO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^{-13}$	NiCO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-7}$
CuCO <sub>3</sub>	$2,36 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$
ZnCO <sub>3</sub>	$1,45 \cdot 10^{-11}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$6,3 \cdot 10^{-16}$

Как показали исследования, проведенные на кафедре ТП и МЭТ, наиболее полное выделение железа и тяжелых металлов происходит, если для частичного осаждения расходуется 2% первоначального количества растворов, температура растворов выше 60 °С и время выдержки растворов над осадком более 30 мин. При этом содержание примесей снижается примерно в 100 раз.

При разработке непрерывного способа получения карбонатов ЩЗМ нами была дана экспериментальная оценка комплексно-адсорбционного и адсорбционного методов очистки исходных растворов. При пропускании нитратных растворов (после добавления в них динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты) через колонку со смолами (АВ-17 или ЭДЭ-10П) и раствора соды через колонку с окисленным активированным углем (БАУ) удалось достичь в ряде случаев более глубокой очистки, нежели при использовании метода частичного



осаждения. Кроме того, при применении адсорбционного метода очистки уменьшаются потери полезных компонентов.

Выпавшие в ходе очистки осадки отделяются при фильтровании (лучше при этом использовать складчатые фильтры). Желательно при фильтровании не снижать температуру растворов во избежание кристаллизации исходных солей.

В промышленности карбонаты ЩЗМ получают путем приливания раствора осадителя к смешанному раствору нитратов ЩЗМ. Если используются эмалированные реакторы большой емкости, то осаждение (приливание) длится довольно долго (1,5-2,5 часа).

Осаждение (кристаллизация) - это процесс, в котором можно выделить две стадии: образование зародышей при пересыщении растворов и рост кристаллов.

При столкновении иона щелочноземельного металла и иона карбоната образуется молекула карбоната ЩЗМ. Подобные молекулы могут объединяться, находясь в состоянии пересыщения, вплоть до образования зародышей критического размера. Зародыши выполняют функции центров кристаллизации, на их поверхности начинают отлагаться молекулы (агрегаты молекул) карбонатов ЩЗМ. Величина линейной скорости роста кристаллов является основной характеристикой второй стадии процесса кристаллизации.

Как известно, в производстве смешанных карбонатов ЩЗМ регламентируется средний размер кристаллов. При получении мелких кристаллов следует иметь больше зародышей и замедлять их рост, т.е. надо довольно быстро при интенсивном перемешивании сливать концентрированные исходные растворы, оптимальной в этом случае является температура 30°C – 50°C. При дальнейшем повышении температуры растворов усиливается рост кристаллов (при 80°C размер кристаллов становится максимальным).

Условия осаждения оказывают влияние и на форму кристаллов. При использовании концентрированных растворов и соды в качестве осадителя, образуются частицы сферической формы, при уменьшении концентрации растворов образуются кристаллы игольчатой формы. При использовании карбоната аммония из концентрированных растворов выпадают кристаллы игольчатой формы, при уменьшении концентрации растворов форма кристаллов приближается к сфероидальной.

Получаемые по принятой в промышленности технологии кристаллы двойных и тройных карбонатов ЩЗМ обладают существенным недостатком - фазовой неоднородностью. Как было установлено в работах, выполненных на кафедре ТП и МЭТ, причиной, приводящей к получению неоднородных по составу кристаллов карбонатов ЩЗМ, является протекание процессов ионного обмена между кристаллами и ионами ЩЗМ в растворе:



В образовавшихся кристаллах  $\text{BaCO}_3$  ион бария заменяется на ион стронция вследствие меньшей растворимости  $\text{SrCO}_3$  (см. табл.3.3). При синтезе тройных карбонатов ЩЗМ возможно протекание и других аналогичных процессов ионного обмена. При длительном контакте кристаллов карбонатов ЩЗМ с ионами ЩЗМ в растворе в начале процесса осаждения, вследствие протекания процессов ионного обмена, кристаллы обогащаются наименее растворимым компонентом ( $\text{SrCO}_3$ ), а в растворе изменяется соотношение между ионами стронция и бария в пользу последнего. Кристаллы, осаждаемые в конце приливания раствора соды (карбоната аммония), содержат бария больше, чем устанавливалось исходным соотношением. Возможно образование кристаллов с неблагоприятным распределением компонентов по сечению: внутри больше  $\text{SrCO}_3$  снаружи -  $\text{BaCO}_3$ . Вследствие большей склонности к испарению  $\text{BaO}$  можно ожидать снижения долговечности катодов при

использовании кристаллов с таким распределением компонентов по сечению.

Роль нежелательных ионообменных процессов, протекающих в ходе осаждения карбонатов ЩЗМ, усиливается при повышении температуры и с возрастанием времени контакта образующихся кристаллов с раствором, содержащим ионы ЩЗМ. Следовательно, чтобы уменьшить неоднородность смешанных карбонатов ЩЗМ по фазовому и химическому составу, следует процесс осаждения проводить, по возможности, быстро и при невысокой температуре.

Если изменить порядок слива растворов, т. е. к раствору осадителя приливать смешанный раствор нитратов ЩЗМ, то удастся исключить нежелательные ионообменные процессы (2), т.к. над образующимися кристаллами (при избытке карбонат - ионов в растворе) практически не будет ионов ЩЗМ. Однако при такой технологии слишком много с карбонатами ЩЗМ соосаждается  $\text{NaNO}_3$ , при последующих обработках не удавалось снизить содержание натрия до требуемого уровня. Только при снижении концентрации раствора осадителя (соды) в 8 раз удалось, например, получить двойной карбонат ЩЗМ с допустимым содержанием натрия.

С целью повышения теплопроводности и электропроводности катодного покрытия иногда производят металлизацию карбонатов ЩЗМ. Применение металлизированных карбонатов ЩЗМ в катодных покрытиях ионных приборов позволяет снизить величину нормального катодного падения потенциала в разряде, кроме того, металлическая пленка механически защищает частицы оксида ЩЗМ при бомбардировке ионами, при этом уменьшается скорость распыления активных веществ, увеличивается срок службы катода и, следовательно, прибора.

На кафедре ТП и МЭТ был предложен способ металлизации карбонатов ЩЗМ никелем за счет осуществления ионообменных

процессов:



Частицы карбонатов ЩЗМ с поверхности покрывались, вероятно, тонким слоем основного карбоната никеля. Оптимальные температуры для проведения ионообменных процессов (3) (20 - 50)°С, оптимальное содержание никеля в карбонатах ЩЗМ 1,4% по весу. При последующих термических обработках при 400 °С в вакууме или в среде водорода карбонат никеля превращается в металл.

После осаждения карбонатов ЩЗМ их отделяют от маточного раствора (NaNO<sub>3</sub> или NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) и отмывают от примесей. Когда осадок в реакторе отстоится, сливают с помощью сифона маточный раствор. Затем осадок несколько раз промывают горячей деионизованной водой. Осадок в виде водной суспензии затем подается на центрифугу, обтянутую фильтровальной тканью, или на воронку фильтра с вакуумным отсосом для отделения основной части влаги. При этом продолжают отмыв осадка горячей водой от нитрата натрия (аммония). Общий расход воды на отмывку карбонатов ЩЗМ в производственных условиях составляет около 60 дм<sup>3</sup> на 1кг. Качество промывки контролируют с помощью раствора дифениламина в серной кислоте. С этой целью к нескольким каплям промывных вод добавляют каплю раствора дифениламина. Синее окрашивание указывает на наличие нитрат - иона.

Как известно, регламентируется максимальное допустимое содержание натрия в карбонатах ЩЗМ. При наличии натрия в карбонатных суспензиях последние становятся недостаточно устойчивыми при хранении. Особенно вреден натрий при использовании катодорезного способа нанесения покрытий.

Как показали наши исследования, с увеличением температуры растворов с 25 до 60 - 70°С при осаждении карбонатов ЩЗМ в них уменьшается содержание соосажденного за счет адсорбции натрия

примерно в 1,5 раза. Количество окклюдированного натрия от температуры не зависело, при снижении концентраций раствора осадителя в 8 раз содержание окклюдированного натрия уменьшалось в 3-4 раза.

При отмывке осадка горячей водой удаляется практически только натрий, удерживаемый на поверхности кристаллов. Для удаления окклюдированного натрия прибегают к другим технологическим обработкам.

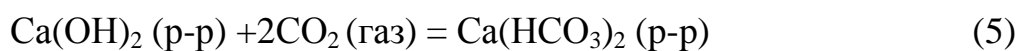
В лабораторных условиях, после отстаивания осадка в стакане, сливают маточный раствор. Затем осуществляют 2 - 4 декантации горячей дистиллированной водой (из расчета 5 - 10 см<sup>3</sup> воды на 1 г карбоната ЩЗМ при каждой декантации). Потом осадок количественно переносят на вакуумный фильтр. Предварительно по размеру фарфоровой воронки Бюхнера вырезают два кружка из фильтровальной бумаги, укладывают их в воронку и слегка смачивают дистиллированной водой. С помощью резиновой пробки воронка герметично вставляется в колбу Бунзена, в которой создается разрежение с помощью водоструйного насоса. Осадок на фильтре несколько раз промывают небольшими порциями горячей дистиллированной воды до исчезновения нитрат - иона в промывных водах. Осадок при этом разравнивают стеклянной палочкой. После подсушивания осадка на вакуумном фильтре его совместно с бумажным фильтром переносят в чистую сухую фарфоровую чашку (извлекая воронку Бюхнера из колбы Бунзена).

Влажные карбонаты ЩЗМ в производстве выгружают никелевым совком на никелевые противни, подвергают сушке - прокалке в сушильных шкафах при 150-250°С в течение 10 - 24 часов. Полагают, что кроме удаления влаги, из карбонатов ЩЗМ возгоняются легколетучие органические загрязнения, удаляют остатки карбоната аммония, происходит также разложение бикарбонатов ЩЗМ.



Как показали термодинамические расчеты и наши эксперименты, бикарбонаты ЩЗМ довольно неустойчивые соединения, они могут существовать в виде растворов только при температуре ниже 100°C. Если бикарбонаты ЩЗМ и образуются при осаждении карбонатов в незначительных количествах, то они практически полностью удаляются при промывке. Более вероятно образование бикарбонатов после фильтрации перед прокалкой за счет взаимодействия углекислого газа из воздуха с влажными карбонатами ЩЗМ при комнатной температуре в соответствии с уравнением (4).

Нами было установлено, что при синтезе карбонатов ЩЗМ в небольших количествах образуются и гидроксиды ЩЗМ (вероятно, вследствие гидролиза соды в водных растворах). Последние могут переходить в бикарбонаты:



Гидроксиды ЩЗМ довольно хорошо растворимы в воде, причем с увеличением температуры растворимость  $\text{Ba(OH)}_2$  и  $\text{Sr(OH)}_2$  увеличивается, а для  $\text{Ca(OH)}_2$  - уменьшается. В соде, идущей на синтез карбонатов ЩЗМ, обычно содержится до 4,5% бикарбоната натрия. Обычно, как показали исследования, при взаимодействии даже концентрированных растворов нитратов ЩЗМ и бикарбоната натрия бикарбонаты ЩЗМ образовывались в небольших количествах, вероятно, за счет вторичного процесса в соответствии с уравнением (4). Первичным следует считать процесс:



Известно, что бикарбонат натрия при 350 - 400°C теряет воду и углекислый газ и переходит в карбонат натрия. Последнее соединение довольно устойчиво и разлагается при температурах выше температуры плавления (854°C).

Осадки карбонатов ЩЗМ могут содержать примеси нитрата натрия,

который плавится при 307°C и начинает разлагаться при 380°C. Кристаллический карбонат аммония разлагается при 58°C, а нитрат аммония при медленном нагревании разлагается при 190 - 245°C, при быстром нагревании он разлагается со взрывом.

Иногда карбонаты ЩЗМ подвергаются прокалке при 400 - 500°C в течение 2 - 4 часов, суспензии с такими карбонатами более стабильны, уменьшается усадка катодного покрытия, предотвращается растрескивание покрытия во время обработки в вакууме. Если прокаленные таким образом карбонаты ЩЗМ обработать горячей деионизованной водой, то возможно удаление части окклюдированного натрия. Вероятно, при прокалке происходит растрескивание кристаллов и вскрытие полостей, ранее заполненных раствором, содержащим натрий.

С целью улучшения однородности карбонатов ЩЗМ предложено их прокалывать в атмосфере CO<sub>2</sub> при 500 - 950°C. Наряду с гомогенизацией карбонатов ЩЗМ происходит и нежелательное явление - увеличение размеров кристаллов примерно в два раза.

В лабораторных условиях с целью удаления влаги карбонаты ЩЗМ достаточно выдержать в сушильном шкафу при температуре выше 100°C, для разложения некоторых примесей следует проводить прокалку в муфельной печи при 400-500°C. Сушку-прокалку проводят до постоянства веса чашки с карбонатом ЩЗМ. В ходе сушки периодически необходимо растирать комочки и перемешивать карбонат ЩЗМ стеклянной палочкой.

После взвешивания сухого карбоната ЩЗМ на технических весах необходимо оценить практический выход (от теоретически рассчитанного количества). Практический выход карбонатов ЩЗМ на действующих производствах составляет 75-85%.

Перед использованием карбонатов ЩЗМ и отбором проб для контроля качества их протирают через сито из никелевой сетки. При этом необходимо использовать резиновые перчатки или напальчники.

### Контрольные вопросы

1. Какие требования по качеству предъявляются к карбонатам ЩЗМ, используемым для катодных покрытий электровакуумных приборов?
2. Перечислите основные технологические этапы изготовления карбонатов ЩЗМ.
3. Какие условия необходимо соблюдать при осаждении карбонатов ЩЗМ, чем они определяются?
4. В чем проявляется фазовая и химическая неоднородность карбонатов ЩЗМ, получаемых по принятой в производстве технологии, как устранить или уменьшить неоднородность?
5. Какими факторами должна определяться температура и продолжительность термической обработки влажных карбонатов ЩЗМ?

#### ***3.1.2. Испытание карбонатов щелочноземельных металлов***

Каждая партия карбонатов ЩЗМ, изготовленная в производстве, проверяется на соответствие отраслевому стандарту, на нее составляется паспорт.

Прежде всего количественно определяется содержание основных компонентов. Для этого обычно используется пламенно-фотометрический метод. С аппаратурой и методикой подобного анализа, а также некоторых других анализов, выполняемых при испытаниях карбонатов ЩЗМ, студенты знакомились на кафедре аналитической химии.

Небольшая навеска смешанного карбоната ЩЗМ растворяется соляной кислотой. Полученный раствор распыляют в пламя, получаемое от сжигания газа в кислороде и воздухе. Распыляют в пламя также по 2-3 эталонных раствора на каждый компонент. Излучение фотометрируют: для кальция по линии на длине волны  $4226,7 \text{ \AA}$ , для стронция -  $4607,3 \text{ \AA}$  и для бария -  $8700 \text{ \AA}$  (или по полосе  $4800-5000 \text{ \AA}$ ). По градуировочным графикам



находят (после выполнения несложных расчетов) содержание карбонатов бария, стронция и кальция в весовых процентах. Относительная ошибка определения 2%.

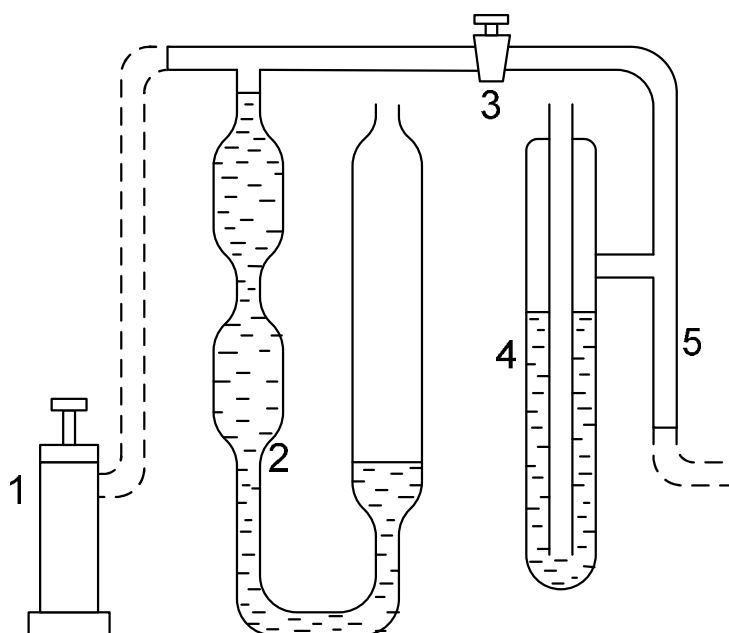
Возможно также определение основных компонентов в смешанных карбонатах ЩЗМ весовым методом. После растворения небольшой навески двойного карбоната в уксусной кислоте осаждают барий, в виде хромата (хромат стронция остается в растворе). Стронций из фильтрата переводят в осадок в виде сульфата (в спиртовой среде). По весу осадков хромата бария и сульфата стронция судят о содержании основных компонентов. При анализе тройного карбоната последний переводится в нитраты. Нитрат кальция растворяется в смеси спирта и эфира, нитраты бария и стронция в такой смеси практически нерастворимы. Кальций находят весовым методом путем осаждения в виде оксалата и переводе его при прокаливании в оксид. Относительная ошибка определения основных компонентов весовым методом до 0,5%.

Гранулометрический состав, средний размер зерна и форму кристаллов карбонатов ЩЗМ можно установить с помощью микроскопа (например, МИН-5 или МИН-3). Подбором объектива и окуляра добиваются необходимого увеличения, причем окуляр должен иметь сетку или шкалу, цена деления которых определяется заранее. На чистое предметное стекло помещается небольшое количество испытуемого карбоната ЩЗМ и капля воды. Образовавшаяся суспензия размазывается краем другого, покровного, стекла. После этого стекла с мазком ставят на предметный столик и регулируют поле зрения микроскопа и освещенность. Устанавливают форму кристаллов, зарисовывают их в лабораторный журнал. При наличии в поле зрения микроскопа нескольких десятков частиц можно оценить их размеры (при сравнении со шкалой или сеткой) и рассчитать средний размер.

В производственных условиях для определения среднего размера

зерна обычно используют зависимость воздухопроницаемости слоя карбоната ЩЗМ от размеров его частиц, их поверхности. Схема пневматического поверхностемера, используемого в нашей лаборатории, приведена на рис. 23.

Прибор состоит из следующих частей: стальной гильзы (кюветы) с плунжером (1), манометра-аспиратора (2), крана (3) и регулятора разрежения (4), изготовленных из стекла. В приборе можно создавать разрежение с помощью водоструйного насоса, подключаемого посредством вакуумного резинового шланга к трубке (5).



**Рис.23.** Схема пневматического поверхностемера

Просушенные и протертые через сито карбонаты ЩЗМ в количестве 10-15 г отвешиваются на технических весах. В гильзу на заплечики помещается перфорированный диск, поверх диска кладется кружочек, вырезанный из фильтра с синей лентой, а на него насыпается карбонат ЩЗМ. С целью выравнивания и частичного уплотнения слоя порошка производится легкое постукивание по стенкам гильзы. Затем сверху слоя

карбоната ЩЗМ накладывается второй кружочек фильтра, и образец прессуется нажатием руки на плунжер, пока упорное кольцо плунжера не соприкоснется с верхним краем гильзы (объем между плунжером и диском должен быть полностью заполнен порошком).

Для измерения воздухопроницаемости слоя испытуемого материала гильзу с плунжером подсоединяют с помощью резиновой трубки к манометру - аспиратору, водоструйным насосом (постепенно открывая водопроводный кран) создают разрежение, при этом жидкость (подкрашенная вода) в закрытом колене манометра - аспиратора должна подняться до отметки выше верхнего расширения. Закрывают кран (3), и наблюдают за снижением уровня жидкости вследствие просасывания воздуха из атмосферы через слой порошка, при этом с помощью секундомера засекают время прохождения мениска манометрической жидкости между двумя отметками, над и под верхним расширением. Если удельная поверхность испытуемого материала мала (кристаллы крупные) и мениск перемещается быстро через верхнее расширение, то время его перемещения фиксируют для нижнего расширения (где нанесены две отметки). Время просасывания воздуха для одной и той же навески карбоната ЩЗМ измеряют 2-3 раза и находят среднее значение (t, с). Измеряют термометром температуру воздуха вблизи прибора. После этого высыпают карбонат ЩЗМ из гильзы и взвешивают с точностью до 0,01 (Р, г).

Удельную поверхность карбоната ЩЗМ находят по формуле:

$$S = \frac{k}{\gamma} \cdot \frac{m\sqrt{m}}{1-m} \cdot \sqrt{\frac{1}{r}} \cdot \sqrt{t}, \text{ где}$$

S - удельная поверхность материала, см<sup>2</sup>/г;

k - постоянная прибора, находимая при предварительной градуировке по эталонным порошкам отдельно для работы с верхним и нижним расширениями манометра - аспиратора (K<sub>в</sub>=21,13 и K<sub>н</sub>=13,55);

$\gamma$  - удельный вес (компактного) испытуемого материала, г/см<sup>3</sup>;

$m$ - пористость материала, находящегося в гильзе, в долях единиц;

$t$  - время перемещения уровня манометрической жидкости между отметками, с;

$r$  - вязкость воздуха при известной температуре, Па.

Удельный вес смешанного карбоната ЩЗМ можно приближенно оценить по соображениям аддитивности:

$\gamma = L_1 \gamma_1 + L_2 \gamma_2 + L_3 \gamma_3$ , (здесь  $L_1$ ,  $L_2$  и  $L_3$  весовые доли соответственно карбонатов бария, стронция и кальция). Они известны из задания или более точно, из результатов анализа, причем  $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ ;  $\gamma_1 = 4,38$ ;  $\gamma_2 = 3,72$ ;  $\gamma_3 = 2,83$  г/см<sup>3</sup> - удельные веса (плотности) компактных кристаллов соответственно для карбонатов бария, стронция и кальция.

Пористость легко находится из выражения для взятой величины навески испытуемого материала:  $P = \gamma V(1-m)$ , где  $V=8,30$  см<sup>3</sup> -объём пространства, заполненного порошком карбоната ЩЗМ :

$$m = \frac{V\gamma - PV}{V\gamma}.$$

Вязкость воздуха при различной температуре приведена в таблице 3.4

Таблица 3.4

Значение вязкости воздуха

Температура, °С	Вязкость, 10 <sup>4</sup> пуаз	$\sqrt{1/r}$
14	1,778	75,00
16	1,788	74,79
18	1,798	74,58
20	1,808	74,37
22	1,818	74,16
24	1,828	73,96
26	1,837	73,78
28	1,847	73,58

Средний размер (диаметр  $D$ ) зерна карбоната ЩЗМ связан с удельной

поверхностью соотношением:

$$D = \frac{60000}{S\gamma}, \text{ мкм}$$

Карбонаты ЩЗМ в производстве обязательно анализируются на содержание примесей. Содержание натрия находят пламенно-фотометрическим методом по линии излучения натрия с длиной волны 5889,9 Å. Хлориды определяют нефелометрическим методом (по хлориду серебра) или методом амальгамной полярографии (когда на поверхности ртутного электрода при анодной поляризации образуется пленка малорастворимого соединения  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и при последующей катодной поляризации эта пленка растворяется, давая пик катодного восстановления, высота которого пропорциональна содержанию хлора).

Нитраты находят при титровании охлажденного испытуемого раствора стандартным раствором сернистой двухвалентного железа до образования устойчивого розового окрашивания, обусловленного соединением  $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ .

Метод определения железа основан на сравнении испытуемой пробы раствора, окрашенной в красный цвет за счет  $\text{Fe}(\text{CSN})_3$ , с раствором, образующимся при титровании стандартным раствором железа.

Сумму тяжелых металлов находят колориметрическим методом при сравнении испытуемого и стандартного коллоидных растворов сульфидов или полярографическим методом.

Сульфаты определяют весовым или полярографическим методом. Оценивают также количество механических примесей и влажности испытуемого карбоната ЩЗМ.

#### Контрольные вопросы

1. Почему в производстве карбонатов ЩЗМ необходимо соблюдать требования отраслевого стандарта?

2. Сущность методов определения содержания основных компонентов в карбонатах ЩЗМ.
3. Методики определения среднего размера зерна карбонатов ЩЗМ, их характеристики.
4. Какие аналитические методы используют при определении нежелательных примесей в карбонатах ЩЗМ?

### ***3.1.3. Монтаж арматуры лампы***

Электровакуумные приборы состоят из большого числа конструктивных элементов, называемых деталями и узлами. Деталью называют такой конструктивный элемент прибора, который изготавливается без применения сборочных операций (например, стеклянная колба, никелевая трубочка подогревного катода). Узлом называют конструктивный элемент, состоящий из двух или более разъемно или неразъемно соединенных деталей (например, никелевая трубочка катода с приваренным к ней выводом, смонтированная ножка приемно-усилительной лампы). Узлы оформляются сборочным чертежом с целью выделения промежуточного этапа сборки более сложного изделия.

Параметры электровакуумных приборов определяются тремя основными факторами: эмиссионной способностью катода, рабочим вакуумом и геометрией прибора (размерами и взаимным расположением электродов). Геометрия прибора задается конструктивными чертежами и воспроизводится в процессе монтажа.

Монтаж - это технологический процесс соединения электродов и других деталей и узлов арматуры электровакуумного прибора между собой и закрепления их на ножке прибора в соответствии с конструктивным чертежом. Кроме точной сборки, при монтаже обеспечивается надежное механическое и электрическое соединение электродов между собой и с

выводами ножки.

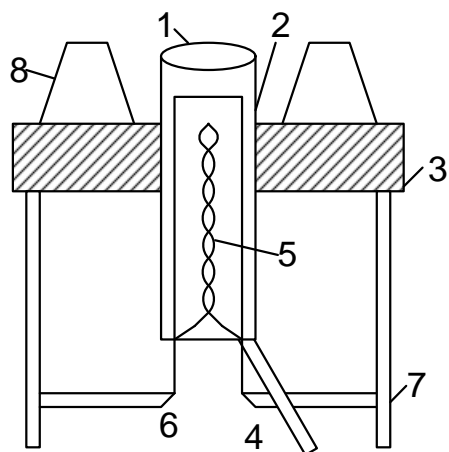
Процесс монтажа для каждого типа электровакуумных приборов описывается в соответствующих технологических картах. В технологической карте указывается: применяемое оборудование, инструмент и приспособления, материалы, детали и узлы, поступающие на сборку, энергетика, категория вакуумной гигиены, меры по технике безопасности и пооперационно описывается технологический процесс.

Процесс монтажа в лабораторных условиях сводится к соединению выводов катодно-подогревательного узла (КПУ) с выводами ножки лампы. Используется КПУ заводского изготовления для одного из типов электронно-лучевых трубок (рис.24). При монтаже используется также плоская стеклянная ножка от пальчиковой лампы с семью штырьками-выводами (рис.25).

В современных моделях работы оксидного катода керну катода отводится довольно важная роль: он является элементом конструкции прибора - носителем эмиссионно-активного слоя, элементом физико-химической системы - участником процесса активирования катода и элементом физической системы, с которой осуществляется тепловой и электрический контакт. В связи с этим к материалам кернов катодов предъявляется ряд требований: малая скорость испарения при рабочей температуре и температуре активирования; достаточная механическая прочность и формоустойчивость при высоких температурах; достаточная инертность основного материала керна катода по отношению к оксидному слою и газам, выделяющимся в ходе вакуумной обработки прибора; достаточное количество активирующих примесей; определенные значения теплопроводности, электропроводности и коэффициента интегрального излучения.

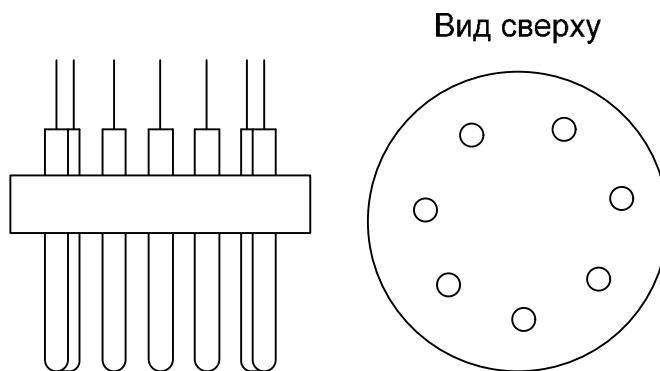
Большинству этих требований удовлетворяет никель и особенно его сплавы с тугоплавкими металлами (вольфрамом и рением), с малыми

дозированными присадками элементов, способствующих активированию оксидного катода (кремния, магния и др.).



**Рис. 24.** Конструкция КПУ (возможно использование КПУ других типов):

1 - оксидное покрытие; 2 - трубочка с колпаком; 3 - керамическое основание; 4 - выводы катода; 5 - алундированный подогреватель; 6 - выводы подогревателя; 7 - держатели; 8 - выступы на керамическом основании



**Рис.25.** Плоская ножка лампы

Для изготовления кернов катодов электронно-лучевых трубок часто используют сплавы НВ-3 и НВ-3В с содержанием никеля не менее 96%, вольфрама 2,5-3,5% и присадками магния (0,01-0,05%), кремния (0,02%), углерода (0,1-0,08%). Другие металлические детали КПУ выполняются в



основном также из сплавов на основе никеля.

Подогреватели катодов изготавливают из тонких вольфрамовых и вольфраморениевых проволок. В качестве изолирующего покрытия используют очень чистый оксид алюминия (алунд). Его удельное объемное сопротивление при 1000°C составляет  $10^6$ - $10^8$  Ом·см, а температура плавления 2050°C.

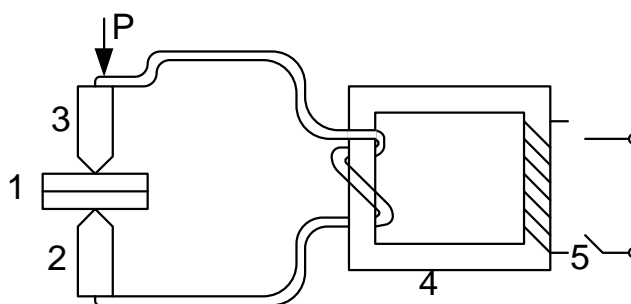
Выводы электровакуумных приборов выполняются в виде согласованных спаев металла со стеклом (разница в коэффициентах термического расширения стекла и металла не должна превышать  $1 \cdot 10^{-6}$ ). Обычно используют ковар (29НК) или сплавы железа с никелем (47НД) и хромом (47НХР). Внутренние выводы электровакуумных приборов изготавливаются трех- или двухзвенными из никелевых сплавов и меди или платинита (стальной сердечник, покрытый медью).

Надежное соединение металлических деталей между собой и с выводами ножки осуществляется посредством контактной электросварки. Наиболее рационально использовать импульсную электросварку с точным дозированием давления, величины импульса сварочного тока и его длительности. Для осуществления контактной точечной сварки (рис.26) две детали (1) зажимаются между электродами (2,3) сварочного клюва. К ним подводится ток от вторичного витка сварочного трансформатора (4). Нижний электрод (2) неподвижен, а верхний (3) перемещается (он связан с механизмом сжатия Р, который передает необходимое давление на детали).

Процесс сварки начинается со сжатия деталей. Затем на короткое время прерывателем (5) замыкают ток в первичной обмотке трансформатора (4) и по сварочной цепи протекает ток большой силы. Наибольший разогрев будет происходить в месте соприкосновения свариваемых деталей, здесь должно образоваться расплавленное ядро и под действием приложенного усилия Р произойдет соединение деталей. После выключения прерывателя (5) давление некоторое время

сохраняется, чтобы детали успели остыть в сжатом состоянии.

В производственных условиях для сварки при монтаже деталей и узлов ЭВП обычно используют монтажно-сварочные столы, оснащенные сварочными станками с понижающими трансформаторами и устройствами для регулирования силы тока, времени прохождения импульса и усилия сжатия.



**Рис. 26.** Схема контактной точечной электросварки:  
1 - свариваемые детали; 2 - неподвижный электрод; 3 - подвижный электрод; 4 - понижающий трансформатор; 5 - прерыватель

В нашей лаборатории для сварки при монтаже используют более простой и удобный для работы "Прибор для приваривания катодов типа ППК У 4.1". Прибор ППК питается от электрической сети напряжением 220 В и имеет десять ступеней зарядки конденсаторной батареи. Он позволяет приваривать вольфрамовые нити диаметром до 0,2 мм. Накопленная энергия в конденсаторах при их разряде (через трансформатор) используется в виде тепла, выделяющегося в переходном сопротивлении свариваемых материалов.

К сварочному блоку подключают зажим (в виде пинцета), педаль и шнур. После подключения вилки к сетевой розетке включают тумблер "Сеть" (должна загореться сигнальная лампа). Переключателем "Режим сварки" устанавливают нулевой режим работы, через 15 секунд вольтметр

показывает установившееся напряжение. При нажатии ногой на педаль производится точечная сварка, если между концами пинцета будут предварительно сжаты свариваемые детали.

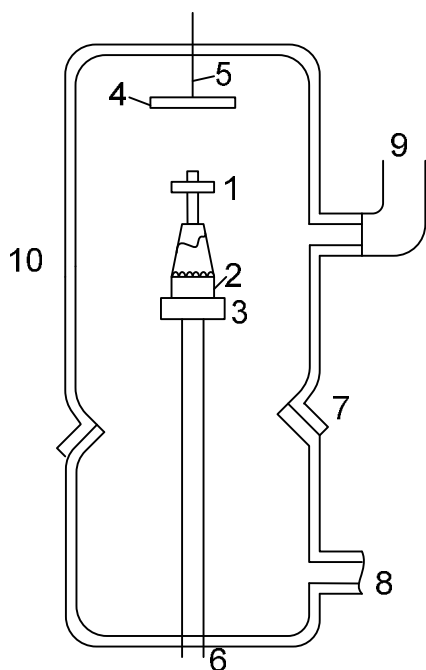
Блок ППК должен быть еще до работы заземлен. Так как корпус зажима (пинцета) изготовлен из изоляционного материала, то работа с ним безопасна. При работе внутренние (медные) концы пинцета загрязняются, поэтому их нужно периодически зачищать (ваткой, смоченной в спирте).

Отключение прибора следует сочетать с разрядкой конденсаторов. Для этого нужно нажать на педаль и, не отпуская ее, выключить тумблер "Сеть". Более подробно с работой ППК У 4.1 можно ознакомиться по "Технологическому описанию и инструкции по эксплуатации".

Перед проведением сварки для приобретения навыка следует произвести пробную сварку кусочков никелевой "плющенко" (тонких узких пластин, примерно того же сечения, что и свариваемые детали ЭВП). При практическом соединении КПУ с плоской ножкой следует один из выводов катода (рис.24) приваривать к выводам ножки 1, 2, 3 (рис.25); другой вывод подогревателя приваривается к одному из выводов 5, 6, 7. Причем общая высота смонтированной ножки с КПУ определяется расстоянием от панельки до анода разборной лампы (рис.27), в которой проводится испытание катода, и не должна превышать 25 мм (без учета высоты штырьков).

#### Контрольные вопросы

1. Чем обеспечивается и как осуществляется монтаж ЭВП (из деталей и узлов) в производственных условиях?
2. Дайте характеристику основных материалов, используемых для изготовления деталей ЭВП.
3. На каком оборудовании и как осуществляется соединение деталей ЭВП с помощью контактной точечной электросварки?



**Рис. 27.** Разборная лампа-диод:  
 1 - КПУ; 2 - плоская ножка; 3 - панелька;  
 4 - анод; 5 - вывод анода; 6 - вывод  
 подогревателя и катода; 7 - шлифовое  
 соединение; 8 - трубка (к насосам); 9 -  
 трубка (к ПМИ-2); 10 - стеклянный  
 колпак (с анодом и ПМИ - 2)

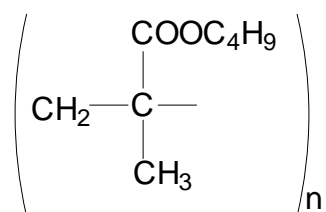
### ***3.1.4. Приготовление карбонатной суспензии и нанесение покрытия на керн катода***

Рецептура карбонатных суспензий для оксидных катодов подбирается в зависимости от типа прибора, требований к покрытию, способа нанесения. В состав таких суспензий, наряду с карбонатами ЩЗМ, входят органические растворители, играющие роль жидкой среды и пластификаторов, а также биндеры (клеящие связующие вещества).

В качестве растворителей используют: этиловый и метиловый спирты, ацетон, амилацетат. Роль пластификаторов выполняют: диэтилоксалат, дибутилфталат, этиленгликоль - жидкости с высокой температурой кипения и относительно большой вязкостью. Пластификаторы увеличивают пластичность покрытия и замедляют скорость его высыхания, что уменьшает усадку и отслаивание покрытия от керна при высыхании. Связующие вещества вводятся в суспензию с целью

прочного прикрепления покрытия к керну катода и хорошего сцепления частиц карбонатов ЩЗМ друг с другом. Наличие таких веществ способствует сохранению геометрических размеров покрытия с момента его нанесения до превращения карбонатов в оксиды ЩЗМ при последующей вакуумно-термической обработке, когда в результате спекания происходит упрочнение покрытия. К связующим веществам предъявляется ряд требований: хорошая адгезионная способность (хорошее прилипание к материалу керна); химическая инертность по отношению к материалу керна и карбонатам ЩЗМ; возможно более полное разложение при вакуумно-термической обработке; безопасность в обращении.

В качестве связующих веществ чаще используют растворы коллоксилина в изоамилацетате. Коллоксилины - эфиры азотной кислоты и хлопковой целлюлозы. Обычно используют коллоксилин состава  $C_6H_6O_3(ONO_2)_2$  с содержанием азота 12,5%. В производственных условиях приготовление биндеров производится путем растворения коллоксилина в изоамилацетате в стеклянных бутылках при вращении в течение 24 часов (на 1 г коллоксилина берут 33 мл изоамилацетата). После фильтрования контролируют качество биндера путем измерения его вязкости (по времени истечения определенного объема из калиброванной пипетки при известной температуре). Азотнокислые эфиры целлюлозы являются взрывчатыми веществами, и это обстоятельство, в частности, затрудняет их использование. В последнее время все чаще используют безопасные в обращении полимеры, например, полибутилметакрилат -  $[C_8H_{14}O_2]_n$  или



Биндер готовят путем растворения полибутилметакрилата в изоамилацетате (из расчёта 1 г ПБМА на 31,5 мл  $C_8H_{14}O_2$ ).

Приготовление карбонатных суспензий в производственных условиях производят путем загрузки всех компонентов и яшмовых шаров в фарфоровый барабан и последующего длительного (до трех суток) помола на валковой мельнице. Процесс значительно интенсифицируется при применении ультразвукового помола (продолжительность 2-3 часа). При этом не используют шары и, таким образом, исключается попадание в суспензию примесей вследствие истирания шаров. После размола суспензию процеживают через никелевую сетку или капроновую ткань. Хранят готовую суспензию обычно недолго (в стеклянных бутылках) и перед использованием перемешивают на валках.

В лабораторных условиях при использовании метода нанесения покрытия на керн катода путем намазывания, целесообразно готовить суспензию с соотношением на 1 г карбоната ЩЗМ 1-1,5 см<sup>3</sup> жидкости.

3 - 5 г предварительно протертого через сетку и подсушенного карбоната помещают в чистый сухой стакан. С помощью чистого сухого мерного цилиндра отмеривают необходимый объем жидкостей (можно использовать только биндер 2 - раствор ПБМК в изоамилацетате). Вливают жидкую фазу в стакан с карбонатом, туда же помещают тело (якорь) мешалки (кусочек железной проволоки, оплавленный полимерным материалом или стеклом). Стакан ставится на стол установки для магнитного перемешивания и накрывается сверху фильтровальной бумагой. Установка подключается к электросети, нажимается кнопка "Мотор" и рукояткой увеличивается число оборотов. Через 10-15 мин можно считать приготовление суспензии законченным.

При использовании пульверизационного метода нанесения покрытия на керн катода необходимо иметь 30-50 см<sup>3</sup> суспензии. Крайне нежелательно попадание в суспензию воды и кислоты, это может вызвать ее коагуляцию.

Таблица 3.5

Рецептура карбонатных суспензий для нанесения покрытий методом  
пультверизации

Номер суспензии	Масса карбоната, г	Объем жидкостей, см <sup>3</sup>			
		метанол	диэтилоксалат	изоамилацетат	биндер
1	4500 (КНД-1)	2700	360	-	5000 (1)
2	4500 (КНД-1)	-	-	1980	2520 (2)
3	4500 (КТА-1-4)	-	-	1980	2520 (2)

Примечание. Биндер 1 - на основе коллоксилина; биндер 2 - на основе ПБМК.

В процессе изготовления деталей и монтажа арматуры ЭВП применяют различные смазки, эмульсии, растворы, нагрев в различных средах. Эти детали могут контактировать с недостаточно чистым инструментом и руками работающих. Поэтому на поверхностях деталей всегда имеются нежелательные загрязнения. Все они должны быть удалены с поверхности деталей.

Используемые в нашей лаборатории детали (ножка, КПУ) уже прошли все необходимые обработки еще в заводских условиях. Поэтому перед нанесением покрытия на керн катода следует его протереть этиловым спиртом (или окунуть несколько раз в спирт, не допуская попадания спирта внутрь трубки КПУ).

Перед нанесением покрытия необходимо взвесить собранную ножку с КПУ на аналитических весах (предварительно подсушив в сушильном шкафу). В условиях студенческой лаборатории при "единичном производстве" катодов целесообразней всего использовать метод намазывания. Для этого окунают заостренную спичку в суспензию и наносят капельку ее на торец катода при осторожном соприкосновении. В случае стекания суспензии на боковую поверхность трубки покрытие с этой поверхности счищают (лезвием бритвы) после сушки.

После нанесения покрытия КПУ с ножкой ставят (в вертикальном

положении) в сушильный шкаф на несколько минут для сушки (при температуре 60-80°C), при этом удаляются растворители и происходит закрепление карбонатного покрытия на керне. Далее необходимо осуществить контроль катода на привес покрытия на аналитических (или торсионных) весах.

В производственных условиях обычно катоды проверяют еще с помощью микроскопа (МИС-11) или часового проектора на шероховатость (среднее расстояние между впадинами и выступами покрытия в мкм) и толщину-равномерность покрытия (путем измерения надрезов). Прочность сцепления карбонатного покрытия с керном можно оценить путем нанесения взаимно перпендикулярных рисок или погружением в 96%-й этиловый спирт.

Возможно также нанесение карбонатного покрытия на керн катодов методом пульверизации. Это наиболее употребляемый метод. Для нанесения покрытия применяют игольчатые пульверизаторы. Суспензия поступает из бачка и распыляется в виде струи при помощи сжатого воздуха. Керны катодов закрепляются в специальных (обычно латунных) рамках. Масса напыляемого покрытия (его толщина), плотность, шероховатость регулируются расстоянием пульверизатора от рамки, количеством проходов пульверизатора, давлением воздуха, диаметром отверстия сопла пульверизатора. Обычно плотность карбонатного покрытия при пульверизационном нанесении получают от 0,7-1,0 до 2,8-3,0 г/см<sup>3</sup>.

Часто прямонакальные катоды покрывают, используя метод катодфореза. Положительно заряженные частички карбоната из суспензии выделяются на катоде при напряжении на ванне до 150 В, при этом удельное электросопротивление суспензии не должно превышать  $1 \cdot 10^{-6}$  Ом·см. Плотность покрытия составляет 1,5-1,7 г/см<sup>3</sup>.

Известны и другие методы нанесения катодных покрытий на керны.



В частности, в последнее время применяют плазменный метод. В плазмотроне, где в качестве плазмообразующих газов используют аргон, гелий, зажигается дуга, в область которой подается порошок карбонатов ЩЗМ, при этом возможно их частичное разложение (до 60%) до оксидов. Поток твердых частиц несется газами на керны катодов и там осаждается. При этом получают очень плотные покрытия (более 4 г/см<sup>3</sup>). Такой метод очень удобен для больших синтерированных катодов, имеющих покрытия с большим привесом. При последующей вакуумно-термической обработке исключается растрескивание покрытия и сокращается время откачки прибора.

#### Контрольные вопросы

1. Какие компоненты входят в состав карбонатных суспензий?
2. В чем заключается сущность методов нанесения карбонатных покрытий на керны катодов?
3. Каким образом готовятся керны катодов перед нанесением на них карбонатных покрытий?
4. Как и по каким параметрам контролируется качество карбонатных покрытий?

#### *3.1.5. Вакуумная обработка катода в разборной диодной лампе*

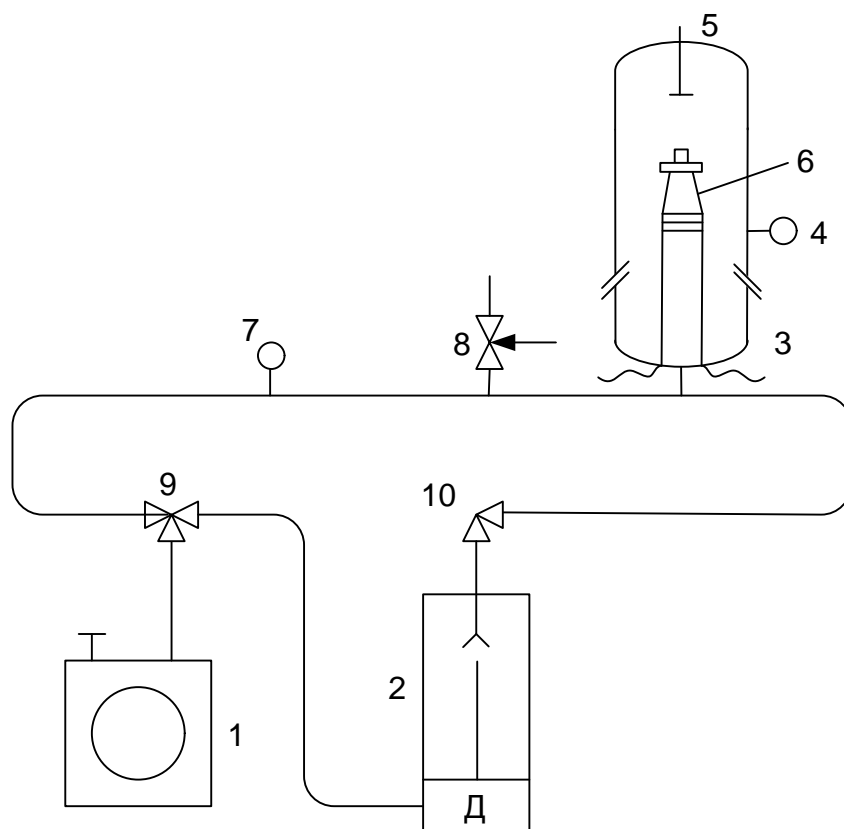
Одним из завершающих этапов в изготовлении электровакуумных приборов является откачка. Под откачкой ЭВП понимают процесс удаления как свободных (заполняющих свободное пространство прибора), так и связанных (сорбированных оболочкой и деталями) газов. Удаление из ЭВП свободных газов с помощью вакуумных насосов не представляет особого труда и осуществляется довольно быстро (секунды, минуты). Удаление связанных газов зависит от скорости перехода из связанного

состояния в свободное (за счет диффузии из объема материала к поверхности и десорбции). Кстати, количество связанных газов в ЭВП бывает несравнимо больше, чем свободных. Обычно сначала удаляют свободные газы, далее подвергают обезгаживанию оболочку и детали прибора, затем разлагают катодное покрытие. С целью ускорения газовыделения из оболочки и деталей их нагревают (обычно до температур, превышающих рабочие). Тем не менее, связанные газы удаляются довольно медленно: от нескольких минут до нескольких часов. Причем их количество бывает в 10-20 раз меньше, чем количество газов, удаляемых из свободного пространства, т.е. удаляется лишь незначительная часть связанных газов (в основном из поверхности и из приповерхностного слоя), что, тем не менее, приводит к снижению скорости газовыделения в готовом работающем приборе до уровня скорости поглощения газов геттером. В производственных условиях откачке ЭВП обычно предшествует операция заварки, т. е. герметичного соединения собранной ножки с баллоном (оболочкой). Откачка завершается отпаем ЭВП от откачного поста (машины), при этом перепаивается откачная трубка (штенгель) и прибор отделяется. Далее посредством высокочастотного нагрева распыляют газопоглотитель.

В условиях нашей лаборатории откачка разборной лампы осуществляется на откачном посту, схема которого приведена на рис.28.

КПУ, собранный на ножке, устанавливается в панельку (штырьки ножки - в отверстия панельки) с целью включения в электрическую схему для испытания катода на эмиссионную способность. С помощью шлифового соединения, надвигая колпак (с анодным выводом), изолируют систему от атмосферы. Устанавливают краны в нужное положение: кран (8) закрыт, кран (10) открыт, кран (9) открыт на выхлоп пароструйного насоса. Включают вакуумметр (ВИТ), его термодатчик. Включают вращательный масляный насос. По достижении в системе давления менее

0,1 мм рт. ст. (термоЭДС более 2мВ) включают нагреватель пароструйного насоса, одновременно подают воду на охлаждение его корпуса. Через 15-25 минут в насосе закипит рабочая жидкость ("масло"), и он начинает нормальную работу (давление будет резко уменьшаться; термоЭДС возрастет до 8-9 мВ).



**Рис. 28.** Схема откачного поста для вакуумной обработки катода:

1 - вращательный масляный насос; 2 - пароструйный насос; 3 - разборная лампа; 4 - ПМИ-2; 5 - вывод анода; 6 - КПУ, собранный на ножке, панелька; 7 - ПМТ-2; 8 – кран для напуска воздуха; 9 - трехходовой кран; 10 - угловой кран

Стеклянную оболочку разборной лампы нельзя нагревать в печи с целью обезгаживания из-за наличия шлифового соединения со смазкой. Поэтому удаление адсорбированных внутренними стеклянными поверхностями газов и паров производят за счет длительной откачки при

комнатной температуре (контроль по давлению: термоЭДС остается неизменной 5-10 мин); обезгаживание деталей КПУ производится за счет их нагревания излучением с подогревателя в ходе вакуумно-термической обработки катода.

Термическую обработку катодов ЭВП широкого применения в ходе откачки обычно проводят быстро (десятки секунд) и при возможно более высоких температурах (ток накала подогревателя может быть на 40% выше рабочего). Катоды ЭВП повышенной долговечности обрабатывают более продолжительное время (минуты), постепенно (ступенчато) повышая ток накала подогревателя и при меньших температурах.

При подаче тока накала на подогреватель катода и подъеме температуры сначала происходит термическое разложение сухого вещества биндера (его в катодном покрытии около 2% по весу). Если в качестве биндера использовалась нитроцеллюлоза (нитроклетчатка), то ее разложение в вакууме (в ходе откачки) наблюдается в интервале температур 120-470°C, причем область максимального газовыделения отмечалась при 120-180°C. Разложение нитроцеллюлозы идет в три стадии (на кривой газовыделения наблюдали три пика) и не до конца. Степень разложения составляет около 65%. Среди твердых продуктов разложения обнаружен углерод, а среди газообразных продуктов - оксиды углерода и азота, пары воды.

При использовании в качестве биндера полибутилметакрилата и его сополимеров термическое разложение идет в несколько стадий: сначала полимер плавится и возгоняется в виде мономера, а затем полностью распадается. Максимальное газовыделение при разложении полибутилметакрилата наблюдается в диапазоне температур 90-380°C. При дальнейшем подъеме температуры катода происходит разложение карбонатов ЩЗМ до оксидов и углекислого газа:



Индивидуальные карбонаты ЩЗМ полностью разлагаются (равновесное давление углекислого газа достигает 760 мм рт. ст.) при следующих температурах:  $\text{CaCO}_3$  – 845 - 865°C;  $\text{SrCO}_3$  - 1211°C и  $\text{BaCO}_3$  - 1454°C. В условиях откачки карбонаты ЩЗМ начинают заметно диссоциировать при меньших температурах:  $\text{CaCO}_3$  - 515°C;  $\text{SrCO}_3$  - 705°C;  $\text{BaCO}_3$  - 790°C. Максимальное газовыделение в ходе термического распада этих карбонатов наблюдается соответственно при следующих температурах: 650, 870, 980°C. Вероятно, температуру 980°C можно считать наиболее разумным верхним пределом при термической обработке карбонатных покрытий, так как она характеризует интенсивное разложение самого термостойкого карбоната в покрытии -  $\text{BaCO}_3$ . При этой температуре произойдет довольно быстро полное разложение всех карбонатов ЩЗМ. Так как один из продуктов реакции (углекислый газ) удаляется в ходе откачки, то нет необходимости доводить температуру катода до 1454°C.

Обычно стараются в покрытии иметь гомогенные твердые растворы карбонатов ЩЗМ (двойные или тройные). В этом случае в ходе последовательного разложения карбонатов при подъеме температуры получают гомогенные твердые растворы оксидов ЩЗМ. Если, например, исходить из механических смесей отдельных карбонатов ЩЗМ, то после их разложения получают отдельные фазы оксидов и для их гомогенизации, "растворения", потребуется довольно длительная выдержка при повышенных (более 1000°C) температурах. При этом можно наблюдать такие нежелательные явления, как увеличение размера кристаллов оксидов и заметное испарение наиболее летучего оксида бария (и бария) из покрытия. Рост кристаллов приводит к уменьшению их поверхности и снижению эмиссии. Испарившиеся оксид бария и барий конденсируются на анодах, сетках, что приводит к нежелательной эмиссии с этих электродов, кроме того, снижается запас бария в покрытии катода, что приводит к уменьшению эмиссии и снижению срока службы ЭВП.

В ходе термического разложения карбонатного покрытия до оксидов происходит его усадка до 30% от первоначального объема, поэтому при быстром подъеме температуры возможно растрескивание и отслаивание покрытия от керна катода.

Уже в ходе вакуумно-термической обработки катода (без токоотбора) происходит частичное активирование оксидного катода и еще до тренировки ЭВП (в ходе тренировки процесс активирования завершается) катод обычно дает ток эмиссии не менее 40% от номинального (рабочего).

В лабораторных условиях после достижения в разборной лампе минимального давления остаточных газов ( $10^{-3}$  мм рт. ст. или  $10^{-1}$  Па) приступают к термической обработке катодного покрытия. С этой целью включают тумблер "Напряжение накала подогревателя катода", предварительно повернув до отказа влево ручку регулятора ( $U_n=0$ ). Затем частично перекрывают кран (10), чтобы впоследствии при термическом разложении покрытия было более заметно увеличение давления за счет газовыделения. После этого через равные промежутки времени (0,5 или 1 минуту) скачками повышают  $U_n$  на 1 В (до 12-13 В). Одновременно наблюдают за изменениями давления. В таблицу результатов вносят: время,  $U_n$ , показания термопарного вакуумметра (деление шкалы, мВ) и давление. Перед тренировкой диодной лампы напряжение накала снижают до 6 В. По результатам измерений строят кривую: давление –  $U_n$  (температура катода). Так как в лаборатории используются некондиционные КПУ заводского изготовления (с разными расстояниями от спирали подогревателя до катодного покрытия), то трудно конкретно судить о температуре катода по  $U_n$ , хотя во всех случаях температура катода пропорциональна  $U_n$ .

## Контрольные вопросы

1. Назначение процесса откачки электровакуумного прибора.
2. Какова последовательность действий при выполнении вакуумно-термической обработки катода в лабораторных условиях?
3. Какие процессы происходят в катодном покрытии во время вакуумно-термической обработки?
4. Какое значение в ходе вакуумно-термической обработки катода имеет соблюдение определенного температурно - временного режима?

### *3.1.6. Тренировка и испытание катода в диодной лампе*

В ходе тренировки ЭВП приобретают стабильные параметры. Процесс тренировки можно проводить либо в конце откачки ("на насосе"), либо после отпайки прибора. При этом окончательно активируется катод (он приобретает высокую и стабильную эмиссию), более тщательно очищаются электроды (уменьшается давление остаточных газов, происходит "жестчение"), на электродах разрушаются центры возникновения пробоев.

Тренировка проводится в 2-3 этапа при включении ЭВП в соответствующие электрические схемы в течение нескольких десятков минут или нескольких часов (в зависимости от типа прибора).

Активирование катода заключается в получении в оксидном слое небольших количеств свободного бария (кислородных вакансий) и его равномерном распределении по объему и поверхности оксидного слоя. Количество атомов металла на поверхности оксидного слоя может достигать величины  $10^{12}$ - $10^{13}$  атомов/см<sup>2</sup> (полагают, что моноатомный слой образуется при  $5 \cdot 10^{14}$  атомов/см<sup>2</sup>).

Основным путем получения бария в ходе активирования оксидного катода является процесс восстановления оксида присадками, имеющимися

в материале керна катода (вольфрам, магний, кремний, углерод), а также углеродом, образующимся в ходе разложения биндера. При разложении покрытия возможен процесс:



образующийся при этом газообразный оксид углерода также является хорошим восстановителем.

Ряд присадок при реакциях с оксидом бария образуют на границе с кернам катода наряду с металлом, силикаты и вольфраматы - соединения, обладающие низкой тепло - и, электропроводностью, что ухудшает условия работы оксидного катода.

Ранее полагали, что при использовании кернов катода из пассивного (без присадок) никеля активирование при отборе тока эмиссии идет в основном за счет электролитического переноса бария в оксидном слое под действием приложенного поля с последующей нейтрализацией ионов бария на границе с кернам и выделением кислорода в вакуум. Однако подобный механизм в последнее время признается несостоятельным.

Выявлены следующие особенности активирования оксидного слоя током: объемность активирования, его зависимость от проходящего тока, поля и температуры, связь с электрическим пробоем.

Установлено, что при пропускании тока в начальной стадии из оксидного слоя с большой скоростью удаляется кислород и сравнительно слабо испаряется с поверхности барий. Пока трудно говорить определенно о механизме активирования при токоотборе.

Активированный оксидный слой является реакционноспособной системой, чувствительной к микроколичествам посторонних веществ. Обычно при взаимодействии активированного оксидного слоя с остаточными газами ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.) происходит существенное уменьшение термоэлектронной эмиссии и отравление катода. Отравление может быть обратимым и необратимым, оно зависит от давления и состава



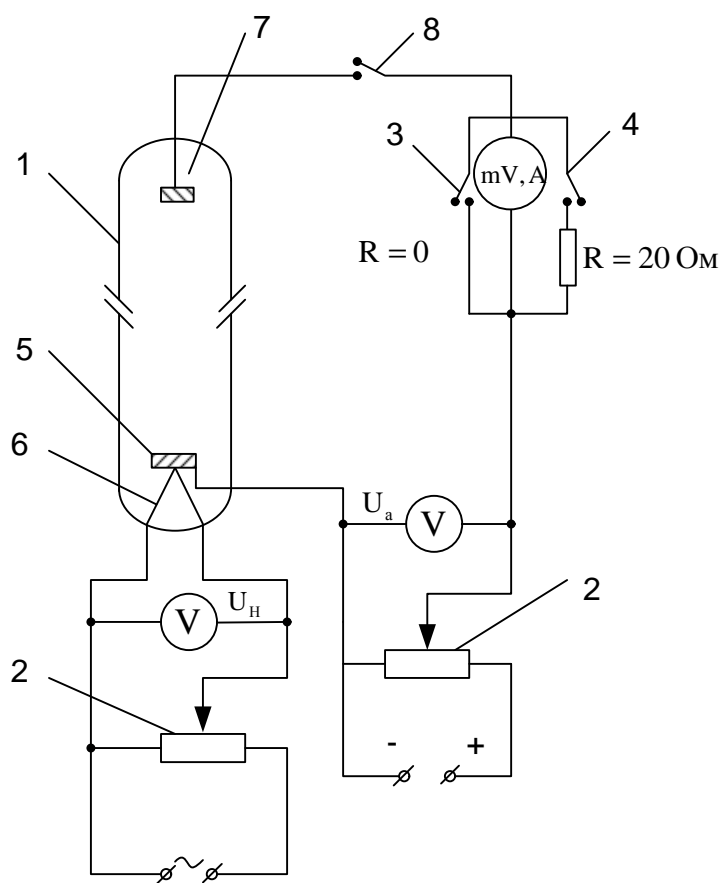
остаточных газов, температуры.

В лабораторных условиях после термического разложения катодного покрытия, продолжая откачку, приступают к тренировке диодной лампы. Принципиальная электрическая схема для тренировки изображена на рис.29.

Предлагается тренировку вести в два этапа:

1. Активирование перекалом с токоотбором в течение 3-10 мин ( $U_{\text{н}}=10-12,5$  В;  $U_{\text{а}}=50-250$  В);
2. Стабилизация параметров в течение 5-20 мин ( $U_{\text{н}}=7-7,5$ В;  $U_{\text{а}}=150$  В).

Обычно нормальным (рабочим) напряжением накала катода считают  $U_{\text{н}}=6,3$  В. Первый этап тренировки проводят следующим образом: устанавливают  $U_{\text{н}}=10$  В; включают тумблер "высокое напряжение" и регулятором подают на анод напряжение  $U_{\text{а}}=50$  В; размыкая шунтирующий провод нажатием кнопки (3), измеряют анодный ток ( $I_{\text{а}}$ ) с помощью микроамперметра. При этом сначала используют диапазон на 1000 мкА (переключатель (4) замкнут, и большая часть тока идет через сопротивление  $R=20$  Ом, так как сопротивление микроамперметра составляет 537 Ом). Затем повышают анодное напряжение скачками по 50 В и каждый раз фиксируют  $I_{\text{а}}$  (при нажатии кнопки (4)). Аналогичные операции производят при напряжениях накала 11 и 12 В. Второй этап тренировки проводят при неизменных  $U_{\text{а}}=150$  В и  $U_{\text{н}}=7-7,5$  В, измеряя анодный ток через минуту. Обычно на первом этапе тренировки эмиссионная способность катода растет, а на втором этапе несколько падает за счет отравления катода. Очевидно, в условиях лабораторной установки, когда не удастся достичь остаточного давления газов менее  $10^{-4}$  мм рт. ст., этап стабилизации не стоит затягивать.



**Рис. 29.** Принципиальная электрическая схема для тренировки и измерения анодного тока диодной разборной лампы:  
 1 - разборная диодная лампа; 2 - регулятор напряжения; 3 - кнопка для включений микроамперметра; 4 - переключатель диапазонов измерения тока; 5 - оксидный катод; 6 - подогреватель катода; 7 - анод; 8 - тумблер для подачи напряжения на анод

Процесс изготовления ЭВП в производстве обычно завершается их испытаниями. В ходе электрических испытаний определяются электрические характеристики и параметры ЭВП. Статические параметры характеризуют электрические свойства ЭВП без нагрузок в его цепях. Динамические параметры характеризуют ЭВП в условиях работы с определенной нагрузкой в анодной цепи. Проводят также механические испытания ЭВП и испытания на долговечность.

В ходе лабораторной работы нас прежде всего будет интересовать эмиссионная способность катода, определяемая обычно путем измерения

его тока эмиссии. За ток эмиссии принимают ток катода при нулевом потенциале его поверхности, т. е. когда отсутствуют электроны, возвращающиеся обратно на катод (режим полного токоотбора имеет место при больших значениях анодного напряжения). Если анодного напряжения недостаточно, чтобы отобрать с катода все электроны, покидающие его под действием нагрева, то около катода скапливается пространственный заряд.

Ток эмиссии с термо катода определяется многими факторами: температурой ( $T$ ) и размером поверхности эмиттера ( $S$ ), величиной анодного напряжения ( $U_a$ ) и работой выхода электрона ( $\phi$ ). Причем работа выхода оксидного катода зависит от его температуры и описывается довольно хорошо в диапазоне 300-1100 К уравнением, эВ:

$$\phi_T = \phi_0 + \alpha T = (1,12 \pm 0,02) + (4,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} T$$

Многие параметры катода можно определить, получив серию так называемых вольтамперных характеристик диода  $I_a=f(U_a)$  при разных значениях температуры катода ( $U_n$ ).

Как известно, на вольтамперных характеристиках диодов с оксидным катодом не наблюдают резко выраженного участка насыщения (как для металлических катодов) и обычно за ток эмиссии (ток насыщения) принимают ток, соответствующий точке перегиба на характеристике. Если в области пространственного заряда анодный ток определяется выражением:

$$I_a = K U_a^{3/2},$$

то в области насыщения (здесь проявляется эффект Шоттки), с температурой ток меняется в соответствии с уравнением Ричардсона - Дэшмана:

$$I_a = A T^2 e^{-11600/T} \text{ (при нулевом потенциале катода).}$$

Если удастся измерить температуру катода (например, оптическим пирометром), то можно вычислить постоянную в уравнении Ричардсона -

Дэшмана ( $A$ ) и работу выхода электрона ( $\phi$ ).

В условиях нашей лаборатории измерение тока эмиссии проводится в статическом режиме. Чтобы избежать перегрузки (перегрева) и отравления катода, напряжение на анод следует подавать на короткое время (несколько секунд). Существуют более сложные (не портящие испытуемый катод) и дорогие методы измерения тока эмиссии: в импульсном режиме и режиме глубокого недокала.

Уже в ходе тренировки можно оценить область значений напряжений накала катода, в которой анодные токи не будут превышать 1000 мкА. Теперь остается получить вольтамперные характеристики при 3-5 значениях  $U_n$ , напряжение на аноде следует увеличивать на 25-50 В. Для более точного обнаружения точки перегиба на характеристиках следует построить их в логарифмических координатах.

Можно также построить так называемую накальную характеристику  $I_a=f(U_n)$  при  $U_a=\text{const}$  (в области насыщения).

В заключение следует оценить плотность отбираемого тока,  $A/\text{см}^2$ , для этого измеряют величину эмитирующей поверхности и ток эмиссии при рабочей температуре катода (700-900°C). Катоды с отбором тока в непрерывном режиме могут иметь плотность тока до 0,3  $A/\text{см}^2$ .

#### Контрольные вопросы

1. Назначение процесса тренировки ЭВП.
2. В чем состоит процесс активирования оксидного катода?
3. Как следует проводить процесс тренировки?
4. Каким испытаниям подвергаются готовые ЭВП?
5. Как оценивается эмиссионная способность оксидного катода?

## 4. ТЕХНОЛОГИЯ ЛЮМИНОФОРОВ И ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

### 4.1. Лабораторная работа №8 Синтез и исследование люминофоров

Целью настоящей работы является ознакомление с приемами синтеза цинксульфидных и цинккадмийсульфидных люминофоров, а также с зависимостью их основных люминесцентных характеристик от состава и условий синтеза.

Эти люминофоры широко используются во многих областях техники. Изменяя состав основного вещества путем введения в ZnS разных количеств CdS (последний образует непрерывный ряд смешанных кристаллов с ZnS) и применяя соответствующие активаторы, можно получить светосоставы с различным цветом свечения, инерционными свойствами, температурной устойчивостью свечения и т.д.

Сульфидные люминофоры наиболее типичные представители веществ с рекомбинационным механизмом свечения, у них способность к люминесценции обуславливается нарушениями стехиометрии основного вещества. Эти нарушения возникают вследствие термической диссоциации сульфида при высоких температурах и неодинаковой растворимости продуктов диссоциации в твердой фазе. При этом получают препараты с избытком металла, играющего роль активатора. Такой самоактивированный ZnS люминесцирует ярким голубым светом, излучение самоактивированного CdS лежит в красной части спектра.

При прокалке сульфида в газовой среде с искусственно созданным избытком одного из продуктов диссоциации возможно создавать в кристаллах по желанию избыток серы или металла. Нарушение стехиометрии может быть достигнуто также введением при прокалке в кристаллы сульфидов элементов, чуждых основному веществу. Многие из

таких примесей сообщают сульфидам способность к люминесценции, т. е. являются активаторами. Способность активировать сульфид цинка в настоящее время установлена для 26 элементов, в число которых входят как металлы, так и неметаллы. Каждый активатор вызывает в спектре люминесценции появление характерной для него полосы с определенными шириной и положением максимума.

В случае ZnS для большей части активаторов максимумы полос лежат между 500 и 560 нм, что соответствует цвету свечения от зеленого до желтого. Лишь полосы Zn и Ag лежат в синей части спектра, Mn - оранжевой, металлов группы железа - в красной.

Рекомбинационное свечение возникает только в кристаллах, поэтому для получения ZnS и CdS - люминофоров из сульфидов, приготовленных осаждением из водных растворов, последние необходимо привести в хорошо сформированные кристаллы. Это достигается путем нагревания осажденных сульфидов до высоких температур. Однако процесс кристаллизации даже в этих условиях протекает весьма медленно. Для ускорения его к сульфидам добавляют минерализаторы или плавни. В качестве последних в большинстве случаев используются хлориды щелочных или щелочноземельных металлов. Детальный механизм действия плавней еще не раскрыт.

Для обозначения кристаллофосфоров принят следующий порядок записи их состава: на первом месте пишется основание (основное вещество люминофора), на втором - активатор, иногда на третьем месте указывается плавень (коактиватор), при активаторе и плавне, как правило, указывается их процентное содержание (весовое или молярное). Запись  $\text{ZnS} \cdot \text{Ag} \cdot 10^{-4}$  означает цинкосульфидный люминофор, активированный серебром, в котором количество серебра (в пересчете на металлическое серебро) составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  г Ag /г ZnS или 0,01% от веса сульфида цинка.

Накопленные опытные данные показывают, что каждый активатор

вызывает в спектре люминесценции появление только одной полосы, характерной для данного активатора.

Спектр излучения фосфоров представляет собой полосы шириной от 50 до 150 нм, несколько напоминающий собой кривую Гаусса. Резкая несимметричность полосы указывает на сложность ее состава (присутствие в спектре двух или более полос). Это подтверждается различным действием внешних факторов (температуры, интенсивности возбуждения) на отдельных участках суммарного спектра. Самоактивированный сульфид цинка дает люминофор с излучением в синей части спектра  $\lambda_{\max} = 466$  нм (для кубической модификации ZnS) и коротким послесвечением.

Сульфид цинка, активированный серебром, имеет один максимум, положение которого зависит от концентрации активатора. Ввиду того, что максимумы полос серебра и цинка очень близки (460 и 466 нм для кубической модификации), при увеличении концентрации серебра от 0 до  $2 \cdot 10^{-4}$  г/г ZnS на спектре не видно конкуренции полос, а лишь плавное перемещение одного максимума в коротковолновую часть с одновременным заметным сужением полосы.

### ***Влияние состава основного вещества на люминесцентные свойства сульфидных фосфоров***

ZnS с CdS образует непрерывный ряд смешанных кристаллов. Спектры излучения ZnS-CdS фосфоров с увеличением содержания CdS сдвигаются в сторону длинных волн.

При содержании Cd в люминофоре от 0 до 15% по весу полоса неактивированного сульфида цинка не обнаруживает плавного перемещения в сторону длинных волн. Здесь наблюдаются два эффекта: наряду с постепенным перемещением спектра в сторону длинных волн происходит конкуренция полос, а именно, выход в полосе цинка сильно

уменьшается, на длинноволновой ветви кривой образуется изгиб, который при 15% CdS переходит в максимум при 515 нм с пологим ходом кривой на коротковолновой части спектра.

При 20% CdS голубая полоса цинка полностью подавляется и в спектре остается одна желто-зеленая полоса с максимумом около 520 нм, принадлежащая кадмию.

При дальнейшем увеличении содержания кадмия эта полоса перемещается в сторону длинных волн и у чистого CdS лежит, в красной части спектра при 780 нм. Замещая серу на селен, мы получаем непрерывный ряд смешанных кристаллов ZnS - ZnSe, где введение Se вызывает эффекты, аналогичные действию кадмия в ZnS. Введение CdS или ZnSe в активированный сульфид цинка сдвигает полосы активаторов в длинноволновую часть спектра.

При больших содержаниях CdS в люминофоре наблюдается более сложное взаимодействие его с полосами активаторов. Смешанные ZnS-CdS, ZnS-ZnSe люминофоры, активированные серебром или медью, нашли широкое применение в технике. Люминофор ZnS-CdS-Ag применяется в качестве зеленой компоненты для цветных телевизионных экранов.

#### Список посуды и химических реактивов, необходимых для выполнения задач

1. Сульфид цинка и сульфид кадмия марки д/л.
2. Раствор плавня.
3. Раствор активатора.
4. 2-3 колбы на 100 мл, пипетки объемом на 5, 10, 20 мл.
5. Чашка Петри, часовое стекло, стеклянная лопаточка, ступка с пестиком.
6. Кварцевая трубка или тигель.



## Порядок выполнения работы

Как уже отмечалось выше, проникновение в кристаллы люминофора примесей может существенно изменить его свойства. Особенно чувствительны к влиянию примесей цинксульфидные люминофоры. Количество загрязнений, которое может испортить люминофор, в этом случае составляет величину порядка  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $1 \cdot 10^{-7}$  г на 1 г люминофора. Это необходимо помнить при выполнении указанной работы, в одну из задач которой входит и освоение приемов синтеза, обеспечивающих указанную степень чистоты.

Прежде всего, перед тем как приступить к выполнению работы, необходимо приготовить рабочую посуду, которая должна быть закреплена за определенной операцией, определенным материалом и тщательно вымыта. Вся посуда, предназначенная для работы с люминофором, отмывается вначале соляной кислотой, затем водопроводной водой, после чего промывается дистиллированной и бидистиллированной водой. Стеклянные лопаточки, фарфоровые ступки, чашки Петри, кварцевые пробирки высушиваются в сушильном шкафу, завернутыми в фильтровальную бумагу для предохранения от пыли.

## Приготовление шихты

Изготовление люминофора начинается с приготовления шихты, которая состоит из основного вещества, плавня и активатора.

Отвесить в чашку Петри с точностью до 0,01 г 5 г сульфида цинка д/л или смеси сульфида цинка и сульфида кадмия в заданном процентном соотношении и в том же количестве. Исходя из концентрации раствора плавня, отмерить такой объем раствора, в котором содержится весовое количество хлористого натрия, составляющее 4% от веса сульфида.

Раствор слить в чашку Петри, прибавить туда же раствор активатора и массу тщательно перемешать.

### Приготовление раствора активатора

Предварительно, исходя из заданного состава люминофора, следует рассчитать количество соли соответствующего металла, необходимого для активации 5 г сульфида цинка. Затем из имеющегося в лаборатории раствора соли этого металла приготовить раствор такой концентрации, в 2-3 мл которого и содержалось бы количество металла, требуемое для получения люминофора заданного состава, отмерить точный объем этого раствора и добавить его в шихту.

Чашка с влажной шихтой, содержащей плавень и активатор, ставится в сушильный шкаф и прогревается при температуре 105-110°C. Во время сушки чашка с шихтой должна быть завернута в фильтровальную бумагу для предохранения от пыли. Шихту в период высушивания нужно периодически перемешивать. Если продукт пылит, то сушка закончена. По окончании высушивания и охлаждения препарат переносится в чистую фарфоровую ступку и тщательно растирается в боксе. Растертую шихту помещают в кварцевую пробирку, уплотняют, постукивая пробиркой по столу, и помещают ее в печь, заранее разогретую до 800-850 °С, выдерживая препарат при этой температуре 20-30 минут. После окончания прокалки кварцевую пробирку вынимают и охлаждают на воздухе. Затем люминофор высыпают на фильтровальную бумагу и под кварцевой лампой производится его отборка: при помощи скальпеля снимаются загрязненные поверхностные части люминофора, отличающиеся по цвету, яркости от основной массы. Центральную, равномерно светящуюся часть осторожно раздавливают стеклянной палочкой и переносят годный люминофор в пробирку, делают на ней этикетку с указанием состава люминофора,

температуры и времени прокалки, даты изготовления и фамилии студента. Далее люминофор исследуется на спектральной установке (смотри отдельное описание).

### Фотометр для исследования спектров люминесценции

Фотометр предназначен для измерения интенсивности свечения люминофора в узких спектральных интервалах, заключенных в диапазоне от 400 до 630 нм, т.е. от фиолетового до красного. Это позволяет построить спектры люминесценции, сравнить интенсивность свечения различных образцов, рассчитать координаты цветности излучения люминофоров.

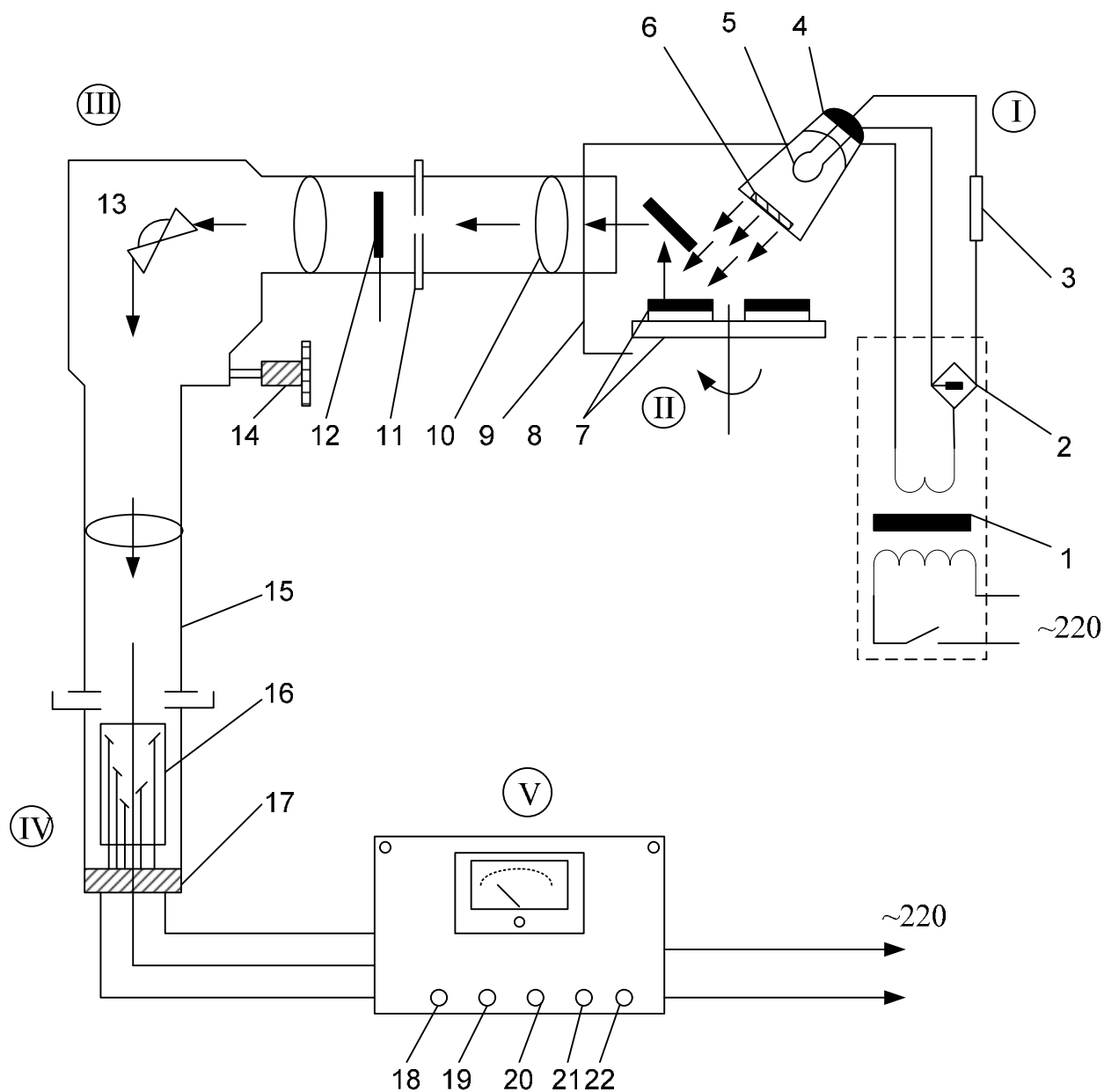
### Описание установки (см. схему на рис 30.)

Фотометр для исследования спектров люминесценции включает следующие основные узлы:

- I. Ультрафиолетовый осветитель (УФО) с блоком питания.
- II. Вращающийся столик - держатель образцов с фокусирующей системой.
- III. Стандартный монохроматор УМ-2.
- IV. Узел приемника излучения.
- V. Электронный блок.

#### I. УФО с блоком питания

- 1 - понижающий трансформатор,
- 2 - мостовой выпрямитель,
- 3 - балластный резистор,
- 4 - корпус УФО,
- 5 - люминесцентная лампа,
- 6 - "черный фильтр", пропускающий УФ-область.



**Рис. 30.** Общая схема фотометра

**II. Вращающийся столик с фокусирующей системой**

- 7 – столик,
- 8 - люминесцирующий образец,
- 9 – зеркальце,
- 10 - конденсорная линза.

**III. Монохроматор УМ-2**

- 11 - входная щель,
- 12 – затвор,

- 13 - оптическая часть,
- 14 - барабан длин волн,
- 15 - выходная щель.

#### IV. Узел приемника излучения

- 16 - фотоэлектронный умножитель,
- 17 - отсек резисторов.

#### V. Электронный блок с измерительным прибором

- 18 - тумблер включения сети,
- 20 - переключатель чувствительности,
- 22 - тумблер включения высокого напряжения,
- 19 - компенсатор темнового тока,
- 21 - регулятор напряжения ФЭУ.

Осветитель, конструктивно выполненный в виде фары (4), снабжен специальной люминесцентной лампой (5), излучающей как в видимой, так и преимущественно в ближней ультрафиолетовой областях спектра. С целью "вырезания" видимого участка, в осветитель введен так называемый "черный фильтр" (6), имеющий максимум пропускания в области 360 нм и практически непрозрачный для видимого спектра. Лампа работает от специального блока питания, включающего в себя понижающий трансформатор (1), мостовой выпрямитель (2) и балластный резистор (3).

Столик (7), благодаря вращению вокруг вертикальной оси, позволяет проводить спектральные измерения параллельно нескольким образцам (8) размером 10-20 мм. Для надежной воспроизводимости положения каждого из образцов столик снабжен легким фиксатором, действие которого можно ощутить при поворачивании его в пределах 10 - 15°. Свет люминесценции зеркальцем (9) направляется на фокусирующую линзу (10).

Монохроматор имеет оптическую систему (13), уже отлаженную для измерений. Количество попадающей в монохроматор лучистой энергии определяется шириной щели (11), которая при измерении должна составлять 0,10 - 0,25 мм. При необходимости изменить ширину входной щели следует помнить, что барабанчик имеет цену одного деления 0,01

мм, а полный оборот его меняет ширину цели на 1 мм. Щелью (15) аналогичного устройства снабжена и выходная часть монохроматора. Это обеспечивает попадание узкого монохроматического пучка света шириной 5-10 нм на фотоприемник. Выбор необходимой длины волны излучения, направляемого на фотоприемник, осуществляется вращением барабана (14) и установкой его на соответствующее деление, для чего следует воспользоваться прилагаемой к монохроматору таблицей. Следует обратить внимание на то, что вследствие использования в монохроматоре стеклянных призм, линейность между отсчетом по барабану (в угловых градусах) и длиной волны света, выходящего из монохроматора, отсутствует, причем, коротковолновая (фиолетовая) часть спектра сильно "растянута", а длинноволновая (красная) "сжата". Для перекрытия пучка света внутри монохроматора установлен затвор (12).

Приемник монохроматического света в описываемой установке представляет собой фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) (16) с плоским торцевым фотокатодом и многокаскадной вторично-электронной умножительной системой.

Во избежание засветки ФЭУ посторонним светом, входную часть монохроматора и весь блок ФЭУ рекомендуется закрывать темной плотной тканью.

Питание ФЭУ осуществляется через набор резисторов, смонтированных в специальном отсеке (17). Так как число каскадов усиления за счет вторично-электронной эмиссии достигает 13, а для ускорения электронов между каскадами прикладывается напряжение от 50 до 150 В, то общий потенциал, подаваемый на ФЭУ, может достигать 2 кВ. При этом для постоянства коэффициента усиления питающее напряжение должно быть строго стабилизировано, а его величина для возможности выбора подходящего коэффициента усиления должна меняться в широких пределах.

Электронный блок включает в себя устройство, позволяющее достигать указанные выше цели, то есть высоковольтный регулируемый стабилизированный выпрямитель, а также усилитель постоянного тока, поскольку падающий на фотокатод ФЭУ световой поток имеет очень малую интенсивность и электрический сигнал, получаемый на выходе ФЭУ, требует дополнительного усиления. Управление блоком несложно и сводится по существу к манипулированию двумя ручками: "компенсатор темнового тока" и "переключатель чувствительности". Ручку "напряжение ФЭУ" рекомендуется не трогать. Слева расположен тумблер включения сети, а справа - тумблер включения высокого напряжения ФЭУ.

#### Порядок регистрации спектров люминесценции

1. Установить экранчики с люминофорным покрытием в пазы вращающегося столика.
2. Включить тумблер блока питания ультрафиолетовой лампы и повернуть столик так, чтобы первый образец оказался точно под лампой.
3. Установить переключатель чувствительности электронного блока в положение "×I", включить тумблер "сеть" для 5-7 минутного прогрева блока и через 20 - 30 секунд компенсатором темнового тока установить стрелку прибора на нуль.
4. Проверить ширину входной щели монохроматора и установить ее по указанию преподавателя, при этом шторка-затвор должна быть в положении "закр".
5. Установить барабан монохроматора в исходное положение (например, 400 нм), пользуясь данными таблицы. В соответствии с выбранной длиной волны установить по той же таблице ширину выходной щели.

6. Поставить тумблер "высокое напряжение" в положение "вкл.", и скомпенсировать темновой ток.
7. Установить шторку-затвор в положение "откр.", сделать отсчет по прибору для данного люминофора, повернуть столик на одно положение до легкого щелчка фиксатора и записать показания для второго люминофора.

Таким образом ведут измерения интенсивности люминесценции и остальных образцов.

Если прибор зашкаливает, ставят шторку-затвор в положение "закр.", переключатель чувствительности переводят в положение " $\times 5$ " ( $\times 25$ ), выводят стрелку на нуль, компенсируя темновой ток, открывают шторку-затвор и записывают показания прибора, умножив их на 5 (на 25).

В тех случаях, когда в положении переключателя " $\times 5$ " (или " $\times 25$ ") микроамперметр показывает менее 20 делений, измерения следует проводить на другом диапазоне - соответственно на " $\times 1$ " (или " $\times 5$ "), не забывая при этом перекрывать поток света шторкой-затвором и компенсируя каждый раз темновой ток.

8. Установить барабан на следующую длину волны (например, 410 нм), изменить ширину входной щели (и то, и другое в соответствии с таблицей) и измерить интенсивность свечения всех образцов люминофоров так, как это изложено выше.

По окончании измерений отключить высокое напряжение, выключить тумблер "сеть" электронного блока, выключить блок питания ультрафиолетовой лампы и аккуратно удалить со столика все исследованные образцы.



## Расчет координат цветности по спектрам люминесценции

Определение координат цветности в той или иной колориметрической системе (RGB, XYZ или любой другой, например, ABC, базирующейся на каких-либо трех линейно независимых цветах А, В и С) в принципе совершенно идентично и связано с нахождением координат цветности суммы спектральных цветов, образующих цвет свечения, характеризуемый данным контрольным спектром.

Действительно, поскольку любое сложное излучение в отличие от спектрального (монохроматического), определяемого лишь длиной волны, характеризуется некоторым распределением энергии по спектру, задаваемым в большинстве случаев спектром излучения, то его можно представить как сумму отдельных монохроматических излучений. Вместе с тем, каждый монохроматический цвет в рамках той или иной колориметрической системы описывается совершенно однозначно на основе тех трех цветов, которые приняты в данной системе в качестве основных. В соответствии с этим, в каждой колориметрической системе могут быть получены так называемые функции смешения (или кривые смешения), из которых можно легко узнать, в каких соотношениях следует смешать основные для данной колориметрической системы цвета, чтобы получить любой спектральный (монохроматический) цвет с данной длиной волны. Для удобства пользования ими при расчетах весь видимый диапазон длин волн от 380 до 770 нм разбит на небольшие (5-20 нм) интервалы и соответствующие множители ("удельные ординаты кривых смешения") сведены в таблицу. Для колориметрической системы XYZ МОК (1931г.) значения ординат и кривых смешения цветов выглядят так:

Таблица 4.1

Удельные ординаты кривых смещения колориметрической системы XYZ

Длина волны, нм	Удельные ординаты			Длина волны, нм	Удельные ординаты		
	X <sub>λ</sub>	Y <sub>λ</sub>	Z <sub>λ</sub>		X <sub>λ</sub>	Y <sub>λ</sub>	Z <sub>λ</sub>
380	0,0014	0,0000	0,0065	570	0,7621	0,9520	0,0021
390	0,0042	0,0001	0,0201	580	0,9163	0,8700	0,0017
400	0,0143	0,0004	0,0679	590	1,0263	0,7570	0,0011
410	0,0435	0,0012	0,2074	600	1,0622	0,6310	0,0008
420	0,1344	0,0040	0,6456	610	1,0026	0,5030	0,0003
430	0,2839	0,0116	1,3856	620	0,8544	0,3810	0,0002
440	0,3483	0,0230	1,7471	630	0,6424	0,2650	0,0000
450	0,3362	0,0380	1,7721	640	0,4479	0,1750	0,0000
460	0,2908	0,0600	1,6692	650	0,2835	0,1070	0,0000
470	0,1954	0,0910	1,2876	660	0,1649	0,0610	0,0000
480	0,0956	0,1390	0,8130	670	0,0874	0,0320	0,0000
490	0,0320	0,2080	0,4652	680	0,0468	0,0170	0,0000
500	0,0049	0,3230	0,2720	690	0,0227	0,0082	0,0000
510	0,0093	0,5030	0,1582	700	0,0114	0,0041	0,0000
520	0,0633	0,7100	0,0782	710	0,0058	0,0021	0,0000
530	0,1655	0,8620	0,0422	720	0,0029	0,0010	0,0000
540	0,2904	0,9540	0,0203	730	0,0014	0,0005	0,0000
550	0,4334	0,9950	0,0087	740	0,0007	0,0003	0,0000
560	0,5945	0,9950	0,0039	750	0,0003	0,0001	0,0000

Спектр излучения, координаты цветности которого надлежит рассчитать, разбивается соответственно на интервалы 5 -20 нм и для каждой длины волны в начале избранных интервалов измеряется ордината, соответствующая интенсивности излучения (в произвольном масштабе) при этой длине волны (P<sub>λ</sub>). Для каждой длины волны получают произведение удельной ординаты смещения (из таблицы) и ординаты из спектра X<sub>λ</sub>·P<sub>λ</sub>, а затем их суммируют по всем длинам волн: Σ(X<sub>λ</sub>·P<sub>λ</sub>). Аналогично получают произведения Y<sub>λ</sub>·P<sub>λ</sub> и Z<sub>λ</sub>·P<sub>λ</sub>, а также суммы Σ(Y<sub>λ</sub>·P<sub>λ</sub>) и Σ(Z<sub>λ</sub>·P<sub>λ</sub>). Координаты цветности при этом получаются элементарным подсчетом:

$$X = \frac{\sum X_{\lambda} \cdot P_{\lambda}}{\sum X_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Y_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Z_{\lambda} \cdot P_{\lambda}};$$

$$Y = \frac{\sum Y_{\lambda} \cdot P_{\lambda}}{\sum X_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Y_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Z_{\lambda} \cdot P_{\lambda}};$$

$$Z = \frac{\sum Z_{\lambda} \cdot P_{\lambda}}{\sum X_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Y_{\lambda} \cdot P_{\lambda} + \sum Z_{\lambda} \cdot P_{\lambda}};$$

В условиях нашей лаборатории спектры, полученные на спектральной установке, базирующейся на монохроматоре УМ-2, перед проведением расчетов координат цветности требуют некоторой корректировки. Это связано с тем, что в качестве фотоприемника в установке использован фотоэлектронный умножитель, фотокатод которого имеет разную чувствительность в различных участках спектра. В синей и сине-зеленой областях корректировка не требуется и ординаты ( $P_{\lambda}$ ) из полученного на нашей установке спектра при подсчете следует умножить на удельные ординаты  $X_{\lambda}$ ,  $Y_{\lambda}$  и  $Z_{\lambda}$  без изменения. Для длин волн, больших 500 нм, ординаты спектра следует умножить на поправочный коэффициент, взятый из следующей таблицы:

Таблица 4.2

$\lambda$ , нм	К	$\lambda$ , нм	К	$\lambda$ , нм	К
500	1,00	570	0,45	640	0,14
510	0,96	580	0,38	650	0,12
520	0,89	590	0,32	660	0,10
530	0,80	600	0,27	670	0,09
540	0,71	610	0,23	680	0,08
550	0,62	620	0,20	690	0,07
560	0,53	630	0,17	700	0,06

Для выполнения работы небольшое количество люминофоров - по 50 - 100 мг (не взвешивать), полученных в результате синтеза, а также заводского производства - по указанию преподавателя - помещают на полученные у лаборанта стеклянные экранчики (10×20мм). Смачивают каждый из них несколькими каплями дистиллированной воды, аккуратно гомогенизируют стеклянной палочкой и образовавшуюся пасту по возможности равномерно распределяют по всей площади экранчика.

Получив гладкий ровный слой люминофора, подсушивают его на воздухе и помещают экранчик на вращающийся столик спектральной установки люминесцирующим слоем вверх. Дальнейшую работу производят так, как это указано в описании установки.

Поскольку измерения обычно производятся сразу для нескольких образцов, первичную запись данных следует вести по такой форме:

Длина волны, нм	Установка барабана	Установка щели, мм	Показания прибора, мкА		
			1 образец	2 образец	3 образец

По этим данным строятся спектры люминесценции, либо в координатах  $I=f(\lambda)$ , либо в виде нормированного спектра  $I/I_{\max}=f(\lambda)$ . При этом разные "выбросы" и "провалы" тока на отдельных длинах волн можно не принимать во внимание, а вычертить спектр плавными линиями. При расчете координат цветности полезно занести данные по другой форме:

N п/п	$\lambda$ , нм	I, мкА	K	Удельные координаты			Произведения		
				$X_\lambda$	$Y_\lambda$	$Z_\lambda$	$X_\lambda \cdot P_\lambda$	$Y_\lambda \cdot P_\lambda$	$Z_\lambda \cdot P_\lambda$
							$\Sigma(X_\lambda \cdot P_\lambda)$	$\Sigma(Y_\lambda \cdot P_\lambda)$	$\Sigma(Z_\lambda \cdot P_\lambda)$

Полученные, как это было указано выше на основе этих сумм, значения координат цветности наносятся на спектральный бланк, представляющий собой цветовой график системы XYZ МКО (1931 г.), который прилагается к лабораторному отчету.

## 4.2. Лабораторная работа №9 Определение модуля и концентрации раствора силиката

Для нанесения экранов ЭЛТ в технологии кинескопов черно-белого телевидения методом осаждения из суспензии в производстве в качестве исходного используют раствор силиката калия с концентрацией 10-25%. Такой раствор длительное время может сохранять необходимые для нанесения экранов свойства: он достаточно устойчив к внешним воздействиям, мало меняет степень полимеризации, то есть медленнее "стареет", удобен при дозировке. Он может быть получен различными путями - растворением кремниевой кислоты или безводной двуокиси кремния в растворе едкого калия, растворением  $\text{SiO}_2$  в растворе  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  или растворением твердого силиката-глыбы необходимого модуля в воде.

Модуль  $m$  по величине соответствует отношению числа грамм-молей  $\text{SiO}_2$  к числу грамм-молей  $\text{K}_2\text{O}$  и, таким образом, показывает сколько грамм-молей  $\text{SiO}_2$  приходится на один грамм-моль  $\text{K}_2\text{O}$  в данном образце силиката калия:  $\text{K}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ .

В производстве, кроме указанной величины, часто пользуются весовым модулем  $m_{\text{вес}}$ , который равен отношению количества граммов  $\text{SiO}_2$  к количеству граммов  $\text{KOH}$ , содержащихся в 1 л раствора.

Соотношение между  $m$  и  $m_{\text{вес}}$  постоянно и может быть вычислено:

$$m = \frac{\text{колич. г - моль SiO}_2}{\text{колич. г - моль K}_2\text{O}} = \frac{\text{вес SiO}_2}{M(\text{SiO}_2)} \cdot \frac{M(\text{K}_2\text{O})}{\text{вес K}_2\text{O}}$$

Но 1 грамм-моль  $\text{K}_2\text{O}$  эквивалентен 2 грамм-молям  $\text{KOH}$ , поэтому

$$m = \frac{\text{вес SiO}_2}{\text{вес KOH}} \cdot \frac{2M(\text{KOH})}{M(\text{SiO}_2)} = m_{\text{вес}} \cdot \frac{2 \cdot 56}{60} = m_{\text{вес}} \cdot 1,87.$$

Значение концентрации и величины модуля раствора силиката в производстве экранов ЭЛТ исключительно велико, и поэтому растворы силиката в процессе их приготовления и корректировки подвергают анализу. Последний может быть осуществлен как путем прямого

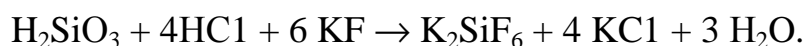
аналитического определения содержания  $K_2O$  и  $SiO_2$ , так и упрощенными методами.

При полном химическом анализе силиката (метод "А") содержание  $K_2O$  определяется путем титрования щелочи, образующейся при гидролизе силиката, раствором кислоты:



Для определения количества  $SiO_2$  используют ряд химических методов, например, метод удаления  $Si$  в виде летучего  $SiF_4$ , однако в этом случае необходимо применять платиновую посуду, и поэтому более удобен метод титрования.

Количество двуокиси кремния в растворе определяется по убыли (добавленного в избытке) раствора соляной кислоты в процессе образования малорастворимого кремнефтористого калия (в присутствии фторид-иона):



При этом избыток введенного раствора  $HCl$  оттитровывается щелочью. Для упрощенных методов определения концентрации и модуля раствора силиката титруется только едкая щелочь, а для установления содержания  $SiO_2$  либо определяют количество твердого вещества в растворе (метод "Б"), либо по плотности раствора оценивают модуль (метод "В") при определенном содержании в растворе  $K_2O$  или  $KOH$ .

#### Необходимая посуда и принадлежности

1. Промывалка.
2. Мерная колба на 250 мл.
3. Калиброванная пипетка на 10 и 5 мл.
4. Пипетка на 25 мл.
5. Коническая колба на 250-300 мл.
6. стакан полиэтиленовый.

7. Пластмассовый шпатель.
8. Фарфоровый тигель.
9. Пинцет.
10. Цилиндр на 100 мл.
11. Ареометр 1,10-1,15.

#### Метод "А"

Для определения едкой щелочи переносят калиброванной пипеткой 5 мл раствора силиката в коническую колбу, добавляют воды до объема 100 мл, вводят 2 капли метилоранжа и титруют 0,5Н раствором НСl до изменения окраски.

Среднее из 3-х значений  $V_{\text{ср}}$  позволяет установить содержание  $K_2O$  или КОН в растворе силиката.

$$a_{K_2O} = \frac{\mathcal{E}_{K_2O} \cdot V_{\text{ср}} \cdot N_{\text{НСl}}}{1000} \cdot \frac{1000}{5} \quad \text{г/л};$$

$$a_{\text{КОН}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{КОН}} \cdot V_{\text{ср}} \cdot N_{\text{НСl}}}{1000} \cdot \frac{1000}{5} \quad \text{г/л}.$$

$$\mathcal{E}_{K_2O} = 47,10; \quad \mathcal{E}_{\text{КОН}} = 56,12.$$

Примечание: во избежание засиликачивания пипетки, побывавшей в концентрированном растворе силиката, ее необходимо **немедленно!** ополоснуть или опустить в стакан с водой.

При определении двуокиси кремния в растворе силиката 2,5 мл его переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл этого раствора в полиэтиленовый стакан, прибавляют 2 капли метилоранжа, осторожно нейтрализуют 0,5 н НСl и возвращают желтую окраску раствора прибавлением 1-2 капель 0,1 н раствора КОН.

Далее в раствор прибавляют при непрерывном помешивании пластмассовым шпателем 10 мл 0,5 н раствора НСl, около 0,5 г KF или

BaF и 10 г KCl (последний вводится для более быстрого и полного связывания выделяющейся HF). По прошествии 10-15 минут, в течение которых раствор регулярно помешивают, в стакан добавляют 8 капель фенолового красного и титруют 0,1 н раствором KOH до устойчивой, не исчезающей в течение одной минуты окраски. Для расчета в среднем из 3-х титрований следует внести поправку на "холостой" опыт; заменив анализируемый раствор аналогичным количеством воды.

$$\Theta_{\text{SiO}_2} = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{2} = 15,02$$

$$a_{\text{SiO}_2} = \frac{\Theta_{\text{SiO}_2} \cdot (V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} - V_{\text{KOH}} \cdot N_{\text{KOH}})}{1000} \cdot \frac{250}{25} \cdot \frac{1000}{2,5} \text{ г/л.}$$

По полученным данным рассчитывают молярный и весовой модуль раствора силиката, а по измеренной плотности раствора - его процентную концентрацию.

#### Метод "Б"

Для определения содержания сухого вещества в растворе силиката в прогретый при 150-200°C, остуженный в эксикаторе и взвешенный на аналитических весах (вес  $g_1$ ) фарфоровый тигель вносят 5 мл концентрированного раствора силиката калия. Аккуратно на песчаной бане или асбестовой сетке, помещенной на электроплитку, выпаривают содержимое досуха и прокаливают при температуре 400 -500°C.

Охлажденный в эксикаторе тигель вновь взвешивают (вес  $g_2$ ) и по разности находят общее содержание силиката в растворе:

$$a = \frac{g_2 - g_1}{5} \cdot 1000 \text{ г/л.}$$

По данным проведенного ранее титрования щелочи (метод "А") вычисляют содержание в растворе двуокиси кремния:

$$a_{\text{SiO}_2} = a - a_{\text{K}_2\text{O}}$$



Далее рассчитывают модуль молярный, модуль весовой, а по плотности раствора - процентную концентрацию.

### Метод "В"

Третий метод является экспрессным и позволяет оценить модуль раствора силиката лишь приблизительно. По данным анализа на содержание щелочи, полученным по методу "А", рассчитывают количество воды, необходимое для разбавления исходного раствора так, чтобы содержание КОН снизилось до 70 г/л.

Расчет выполнить, пренебрегая изменением плотности раствора (расчет показать преподавателю). Если теперь измерить ареометром плотность полученного раствора, содержащего 70 г/л КОН, то по имеющемуся в лаборатории графику можно установить модуль исходного раствора.

В отчет по работе вносятся основные положения по анализу силиката, а также все полученные расчетные величины. Последние служат для подготовки исходных данных при проведении следующей лабораторной работы по нанесению экрана ЭЛТ.

### **4.3. Лабораторная работа № 10 Оценка мокрой прочности экрана**

При изготовлении экранов ЭЛТ и кинескопов черно-белого телевидения методом осаждения из суспензий большое число факторов влияет на процесс и, следовательно, на выход годных экранов. Среди них концентрация и модуль раствора силиката калия, концентрация коагулятора, температура растворов и воздуха в помещении, чистота воды и применяемых реагентов, порядок и характер смешения компонентов, способ подготовки и чистота колбы, в которой протекает осаждение, гранулометрический состав люминофора и его предыстория, степень

протекания процессов старения рабочих растворов, наличие в атмосфере повышенных концентраций углекислого газа, паров кислот и других химически активных веществ, вибрация, температура и ряд других, иногда практически неконтролируемых факторов.

Меняющиеся условия осаждения могут требовать корректировки технологического режима осаждения, изменения дозировки компонентов и других мер. Практически в распоряжении технолога имеется возможность изменить концентрацию растворов коагулятора и силиката калия, а также модуль последнего.

При необходимости снижения модуля в концентрированный раствор силиката калия вводится рассчитанное количество КОН. В случае потребности повысить модуль раствора, его смешивают с раствором силиката, имеющим повышенный модуль (также по расчету), либо "доваривают" раствор силиката, добавляя в него необходимое количество двуокиси кремния до полного его растворения.

О прочности сцепления люминофорного слоя со стеклом колбы можно судить по таким показателям, как "мокрое" и "сухое" прилипание.

Мокрое прилипание выражается количественно через размер смытого под действием струи жидкости участка экрана. Прочность закрепления зерен люминофора на стекле в этом случае обратно пропорциональна квадрату диаметра смытого участка. Адгезия люминофорного слоя может быть количественно выражена также силой струи, необходимой для начала смывания люминофора с экрана, однако для этого нужна более сложная аппаратура (правила пользования прибором для определения мокрого прилипания изложены в отдельной инструкции).

Нижней границей удовлетворительного мокрого прилипания является такая прочность сцепления люминофорного слоя с подложкой, которая позволяет удалять осветленную жидкость без нарушения

("сползания") экрана.

Адгезия при изменении условий осаждения, например, концентрации коагулятора или силиката, проходит через максимум и вновь ухудшается вследствие слишком быстрой коагуляции кремниевой кислоты уже не на поверхности стекла, а на взвешенных частицах люминофора. При этом обычно наблюдается появление хлопьев, которые не прилипают к стеклу. Это так называемая верхняя граница прилипания.

Ширина области между верхней и нижней границей удовлетворительной прочности сцепления люминофорного слоя со стеклом зависит при прочих равных условиях от концентрации коагулятора и силиката калия, а также модуля последнего. На ширину области прилипания оказывает большое влияние и гранулометрический состав люминофора, а также его заключительная обработка в процессе изготовления.

Чем шире область надежной адгезии, тем более стабилен процент нанесения экранов, тем менее чувствителен он к отклонениям от оптимального режима экранирования.

Прочность сцепления люминофорного слоя после сушки и даже термической обработки может характеризоваться так называемым "сухим" прилипанием. В данном случае контроль аналогичен рассмотренному выше, с той лишь разницей, что сбивание люминофора с подложки производится струей сжатого воздуха при определенных условиях. Высокое значение этого показателя важно в тех случаях, когда экран подвергается дополнительным обработкам (нанесение лака пульверизацией, алюминирование и т.п.), или готовый прибор эксплуатируется в условиях значительных вибраций или ударных нагрузок.

Жидкость, в которой происходит осаждение люминофора на подложку, носит название рабочего раствора. Состав его можно

варьировать в довольно широких пределах в зависимости от типа экрана, его назначения, структуры, прочности и других требований. Например, при нанесении экрана на конвейерных машинах состав стандартного рабочего раствора таков: 0,4% силиката калия с модулем 2,9; концентрация коагулятора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  - 0,018% и время осаждения экрана около получаса. По другой технологии, когда колбы ЭЛТ заливаются вручную, в рабочем растворе содержится 1,6% силиката с модулем 3,1 и 0,042%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , причем, время осаждения увеличивается до часа.

Качество экрана определяется не только составом рабочего раствора, но и порядком его приготовления. Наиболее стабильные и хорошие результаты получаются в том случае, когда в отмеренное количество воды вводят вначале необходимое количество раствора коагулятора, энергично взбалтывают и только после этого быстро вливают рассчитанный объем концентрированного раствора силиката калия и вновь подвергают раствор перемешиванию. Спустя 10-15 минут в тщательно вымытые колбы ЭЛТ заливают "подушку" из рабочего раствора и через специальную воронку-разбрызгиватель вводят суспензию люминофора, которую готовят из раствора силиката той же концентрации, что и в рабочем растворе.

Целью настоящей работы является подбор условий для осаждения и изготовления люминесцирующего экрана на колбе ЭЛТ, а также выяснение влияния состава рабочего раствора на мокрое прилипание люминофорного слоя. Работа проводится поэтапно и рассчитана на два лабораторных занятия. Отдельные варианты заданий даются предварительно и могут не совпадать с приведенными в методических указаниях.

При проведении работ следует соблюдать строгую чистоту и всегда помнить, что малейшие примеси двух-, а тем более трехвалентных ионов могут резко исказить результаты.

## Необходимая посуда и принадлежности

1. Промывалка.
2. Мерный цилиндр на 500 мл.
3. Мерный цилиндр на 50 мл.
4. Мерный цилиндр на 10 мл.
5. Градуированная пипетка на 10 мл.
6. Колба ЭЛТ (250 мл).
7. Колба коническая на 250 мл.
8. Колба коническая на 750 мл.
9. Стаканы на 100 мл - 3 шт.
10. Чашка Коха большая.

### 1. Подготовка колб

Для удаления жировых загрязнений колбы моют обычным порядком хромовой смесью и тщательно, 5-6 раз ополаскивают водопроводной водой. После стекания последних капель воды внутреннюю часть поверхности колбы подвергают травлению для создания шероховатой поверхности. Для этого аккуратно заполняют колбу наполовину 4%-м раствором плавиковой кислоты, не вынимая из-под тяги, слегка вращают колбу и по истечении 1 минуты сливают HF в тот же полиэтиленовый сосуд. Далее тщательно моют колбу водопроводной водой и 2-3 раза ополаскивают дистиллированной, давая каждый раз полностью стечь остаткам воды от предыдущей порции.

### 2. Исследование зависимости мокрого прилипания от времени

Для проведения эксперимента используется или чашка Коха, или три колбы. В этом случае мерным цилиндром измеряются объемы подушечных слоев (высота их должна быть в пределах 5-6 см). Затем рассчитывается необходимое количество растворов силиката и

коагулятора с тем, чтобы в осажденном объеме концентрация силиката была 0,4%, а коагулятора - 0,02%. Рабочий раствор готовится в отдельной колбе на 0,75 л в указанном выше порядке: в воду вливается раствор коагулятора, содержимое колбы перемешивается. Затем в колбу быстро вливается силикат калия, и смесь выстаивается 10 минут при периодическом перемешивании. За это время заготавливаются навески люминофора из расчетной нагрузки экрана  $5 \text{ мг/см}^2$ , а также в отдельной колбе на 250 мл - раствор силиката для приготовления суспензии (количество равно 10% от заготовленного рабочего раствора и с той же концентрацией). Этот раствор разливается на 3 стаканчика, в каждый из которых вносится навеска люминофора.

После выстаивания рабочего раствора он поровну разливается в колбы ЭЛТ, в которые энергичным движением вводится предварительно взболтанная суспензия люминофора. Заливку суспензии во все 3 колбы следует сделать по возможности одновременно, после чего колбы не трогают, поскольку в суспензии развивается процесс формирования экрана.

Измерения мокрой прочности люминофорного слоя производят последовательно в каждой из колб или в трех точках чашки Коха через 3, 12, 45 (или 5, 15 и 45) минут. Методика измерения, как было отмечено выше, изложена в отдельной инструкции.

По окончании измерений люминофорный слой смывают, не дожидаясь его подсыхания. В случае сползания экрана работу следует повторить, увеличив концентрацию коагулятора.

По полученным данным строят график  $1/d^2=f(t)$  с указанием всех остальных неизменных условий процесса осаждения, где  $d$  – диаметр смытого пятна люминофора.

Примечание. Во всех случаях во избежание засиликачивания мерной посуды после работы с концентрированным раствором силиката калия ее

следует тщательно вымыть.

### 3. Исследование зависимости мокрого прилипания от концентрации силиката

В отличие от п.2, эксперименты проводятся в одной и той же колбе ЭЛТ последовательно, поскольку это при измерении мокрой прочности обеспечивает более строгое постоянство расстояния между выходным отверстием пипетки и люминофорным слоем.

Рабочий раствор готовится четырежды, каждый раз в расчете на заливку одной колбы с различным содержанием в нем силиката калия, например, 0,2; 0,4; 0,6; 1,0% и с неизменным содержанием коагулятора (в соответствии с п.2 работы). Время для осаждения экрана следует принять не менее 15-20 минут.

В качестве варианта можно привести изучение зависимости мокрой прочности экрана от концентрации раствора силиката при иной концентрации коагулятора.

График по разделу 3 строится в координатах  $1/d^2 - C_{\text{сил}}$ .

### 4. Исследование зависимости мокрого прилипания от концентрации коагулятора

В этом случае, как и в п.3, испытания осуществляются последовательно. Рабочий раствор готовится так, чтобы содержание в нем коагулятора менялось в такой, например, последовательности: 0,01%, 0,02%, 0,03%, 0,05%. Содержание силиката в серии должно быть неизменным и равняться 0,4%.

Время закрепления выбирается таким же, как и в п.3, например, 15 или 20 минут.

Другим вариантом задачи может быть использование рабочего раствора с иным содержанием силиката.

По полученным данным строится график  $1/d^2=f(C_{\text{коаг}})$ .

#### 5. Нанесение экрана на колбу ЭЛТ методом осаждения

На основании результатов, полученных по п. 2-4 выбирается режим, обеспечивающий надежное экранирование, производится подготовка рабочего раствора, нанесение суспензии люминофора и отстаивание так, как делалось раньше.

По прошествии необходимого времени осветленная жидкость осторожно сливается, а экран сушится. Контроль качества экрана производится под ультрафиолетовым осветителем и экранированная колба сдается преподавателю.

В отчете указываются основные этапы работы, проводятся все необходимые расчеты, в табличном виде и в виде графиков представляются опытные данные, делаются выводы.

#### **4.4. Лабораторная работа №11 Нанесение люминесцирующего покрытия методом катафореза**

Катафоретическое нанесение люминофоров находит широкое применение в производстве электронных приборов. Как известно, процесс катафореза состоит в том, что тонкодисперсные частицы твердой фазы, заряженные положительно и находящиеся в жидкости во взвешенном состоянии, при наложении электрического поля начинают двигаться к катоду и, разряжаясь на нем, способны давать достаточно плотное и прочное покрытие. Скорость движения частиц в суспензии зависит от величины их заряда, приложенного электрического поля, а также от диэлектрической проницаемости и вязкости жидкости, собственная проводимость которой должна быть чрезвычайно низкой. Именно поэтому в производстве ЭЛТ часто для катафореза в качестве жидкой среды используются спирты - метиловый (диэлектрическая проницаемость



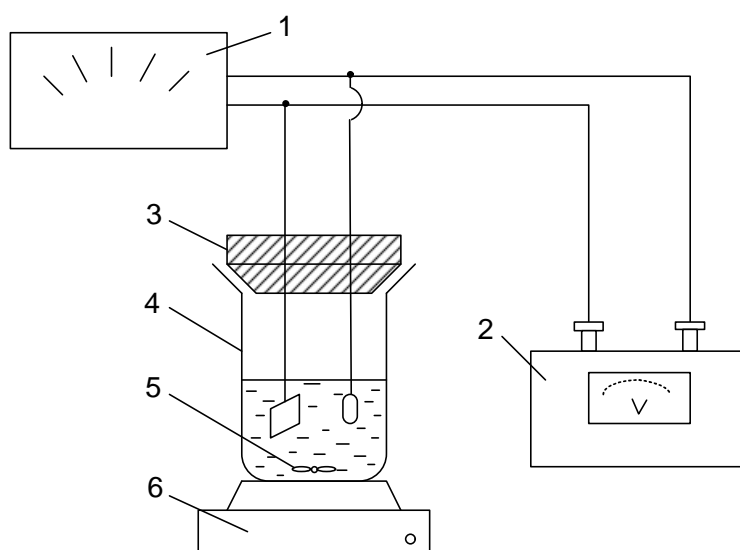
$\epsilon=33,6$ , вязкость  $\eta=0,58$  мПа·с или сантипуаз) и изопроциловый ( $\epsilon=18,3$  и  $\eta=2,43$ ), а также ацетон ( $\epsilon=20,7$ ;  $\eta=0,33$ ). Суспензии на их основе широко используются в производстве многих электровакуумных и газоразрядных приборов при изготовлении алундовых изоляционных покрытий для подогревателей; карбонатных (после обработки - эмиссионных) покрытий катодов люминесцентных ламп; люминесцирующих покрытий при изготовлении одноразрядных индикаторов для электронных часов или многоразрядных для калькуляторов, а также буквенно-цифровых индикаторных приборов.

В состав суспензии кроме жидкости и взвешенного порошка (в случае нашей работы - люминофора К-56) должен входить еще один обязательный компонент, так называемый зарядчик. Обычно это соль какого-либо высокозарядного иона: алюминия, церия, лантана или им подобного. Частицы люминофора, адсорбируя на своей поверхности трехзарядные катионы, приобретают достаточно большой положительный потенциал, обеспечивающий эффективное протекание процесса осаждения. Кроме этих трех обязательных компонентов в суспензию могут вводиться дополнительно и некоторые другие - например, биндер, нейтрализаторы кислотности, добавки, улучшающие свойства осадка и т.п. Очень важной технологической операцией при подготовке суспензии для катафореза является ее помол. За время размолы не только возрастает количество мелких частиц, но, самое главное, нарастает электрокинетический потенциал ("дзета-потенциал"), величина которого определяет скорость и качество процесса. На качество осаждающейся твердой фазы оказывает также влияние величина приложенного напряжения, расстояние между электродами, наличие поверхностно-активных веществ и даже интенсивность перемешивания суспензии при ведении процесса. Действительно, если скорость движения частиц в сосуде вместе с жидкостью будет соизмерима с величиной их подвижности под

действием электрического поля (в соответствии с зарядом частиц и величиной поля), то катафорез нарушится. Неблагоприятное влияние на процесс осаждения могут оказывать и следы воды, попавшей в суспензию.

Электрофоретическая ванна может характеризоваться кроющей способностью (количеством осажденного материала, приходящегося на единицу прошедшего через суспензию электричества), а также рассеивающей способностью (возможностью получения равномерного по толщине покрытия по всей поверхности покрываемых деталей).

Для проведения катафоретического покрытия собрана несложная установка, все элементы которой соответствуют катафорезному станку, применяемому в производстве.



**Рис. 31.** Схема установки для катафореза:

1 – выпрямитель; 2 – вольтметр; 3 - крышка с электродами; 4 - стакан с суспензией; 5 - якорек-мешалка; 6 - магнитная мешалка

Для приготовления суспензии необходимо иметь:

- 1) светосостав К-56 (самоактивированная окись цинка);
- 2) изопропиловый спирт;
- 3) раствор зарядчика (растворы нитратов лантана и алюминия) в изопропиловом спирте;
- 4) глицерин.

Во флакон с яшмовыми шарами переносят 5г отвешенного на технических весах светосостава К-56, заливают 50 мл изопропилового спирта и завинчивают крышку. Перемешивают, вращая на плоскости стола не менее 10 минут (не встряхивать, т.к. удары яшмовых шариков могут разрушить сосуд), после чего пипеткой вносят 2 мл раствора зарядчика и 0,5 мл глицерина и вновь несколько минут размешивают.

В том случае, когда по заданию преподавателя необходимо воспользоваться уже приготовленной ранее суспензией, флакон следует непрерывно и тщательно перемешивать не менее 5-7 минут.

Перед работой по нанесению люминофора в сухой чистый сосуд для катафореза необходимо поместить якорек-мешалку, поставить его на столик магнитной мешалки, включить ее и перенести хорошо перемешанную суспензию из флакона (яшмовые шары не должны упасть в стаканчик). Отрегулировать частоту вращения якорька магнитной мешалки так, чтобы она была минимальной, но в то же время не происходило бы осаждения суспензии. Другой стаканчик на 100 мл заполнить до половины ацетоном, который потребуется для ополаскивания образцов.

Тщательно подготовить никелевый диск для покрытий, для чего обработать его содой, промыть водопроводной водой, сполоснуть дистиллированной и высушить. Допускается снять избыток влаги салфеткой из фильтровальной бумаги. После такой подготовки диск следует брать только пинцетом или пальцами (лучше в напалечниках) за ребро.

Взвесить высушенный диск на аналитических весах, закрепить его в зажиме крышки с электродами, включить выпрямитель, установить по вольтметру необходимое напряжение, после чего опустить электроды в суспензию и включить секундомер. Через 20-30 секунд снять крышку с электродами, выключить выпрямитель и 1-2 раза окунуть диск с покрытием в стакан с ацетоном.

После 1-2 минутной подсушки на воздухе диск с покрытием взвешивают на аналитических весах и по разности с первым результатом определяют привес люминофора.

Для последующих покрытий диск следует освободить от люминофора, для чего он окунается в ацетон и протирается салфеткой из фильтровальной бумаги. Эту операцию необходимо повторить 2-3 раза.

На практике следует получить две зависимости: привес как функция напряжения  $g = f(U)$  при неизменном времени осаждения (напряжение меняют через 10-15 В в диапазоне 50 - 150 В), и привес как функция времени осаждения  $g = f(t)$  при постоянном напряжении (время выбирают в диапазоне от 10 до 60 секунд).

В заключение необходимо провести покрытие (по указанию преподавателя) одной из плат вакуумного люминесцентного индикатора, выбрав режим, обеспечивающий покрытие с нагрузкой люминофора в пределах 3-5 мг/см<sup>2</sup>.

По окончании работы суспензию слить во флакон; электроды, стакан из-под суспензии и якорек-мешалку очистить от остатков люминофора, используя ацетон и фильтровальную бумагу. Суспензию в банку для слива переносить только по указанию преподавателя.

#### **4.5. Лабораторная работа №12 Ознакомление с технологией нанесения люминофора методом фотопечати**

Цель работы заключается в воспроизведении основных технологических операций, используемых для изготовления люминофорных покрытий методом фотопечати. Метод широко применяется в производстве кинескопов цветного телевидения (КЦТ), ряда специальных (двухцветных) ЭЛТ, некоторых газоразрядных индикаторных панелей (ГИП) и других электровакуумных приборов, имеющих экран

растрового характера или экран, состоящий из элементов сложной конфигурации.

Метод основан на способности ряда полимерных материалов, в частности, поливинилового спирта (ПВС) задубливаться под действием ультрафиолетового света. Эта фотохимическая реакция сильно ускоряется в присутствии бихромат-ионов, поэтому в состав люминофорной суспензии вводится сенсibilизатор - бихромат аммония (БХА), под действием которого за счет квантов УФ света происходит "сшивка" отдельных молекул ПВС с резким увеличением их молекулярной массы и, соответственно, падением растворимости, т.е. процесс "задубливания".

В работе используется технология, повторяющая в целом производство экранов КЦТ. В целях упрощения работы, а также из-за высокой стоимости красного люминофора К-77 (окись иттрия, активированная европием), в лаборатории изготавливаются двухцветные экраны на основе светосоставов, используемых в производстве КЦТ: зеленого К-83 (смешанный сульфид цинка и кадмия, активированный медью и алюминием) и синего К-75 (сульфид цинка, активированный серебром). В качестве экранов используются пластины стекла размером 90×90 мм.

Технология предусматривает следующие основные операции:

1. Приготовление светочувствительной люминофорной суспензии.
2. Приготовление раствора "подслоя".
3. Подготовка экранов.
4. Нанесение "подслоя" и его сушка.
5. Нанесение "зеленой" люминофорной суспензии.
6. Сушка светочувствительного слоя.
7. Первое экспонирование через маску.
8. Проявление.
9. Задубливание.

10-14. Повторение операций 5-9, но с нанесением "синей" суспензии.

Поскольку работа осуществляется в течение двух лабораторных занятий, то операции 1-9 делаются на первом, а 1 и 10-14 на втором. На втором же занятии производится оценка полученного экрана под УФ осветителем, а также выполнение дополнительного задания преподавателя, например, изготовление мозаичного или штрихового экрана одного цвета с использованием метода фотопечати.

### 1. Приготовление светочувствительной суспензии

На технических весах взвешивается 10 г зеленого или синего люминофора, соответственно, К-83 (по новой маркировке КТЦ-532) или (К-75 (КТЦ-455)). Навеска вносится во флакон из темного стекла, куда помещается несколько яшмовых шаров для размешивания и помола. Затем во флакон заливается 18-20 мл дистиллированной воды и 0,5-1 мл 2% раствора пирофосфата натрия (для повышения устойчивости люминофорной суспензии). Флакон закрывается крышкой с уплотнительной резиновой прокладкой и ставится на 15-20 минут на валковую мельницу (время использовать для других операций). В случае размешивания вручную время можно сократить до 10 минут, а работу начинать лучше с п.2 и п. 3. После перемешивания во флакон вводится 15-18 мл 10% ПВС, 0,5-1 мл 2% раствора смачивателя СВ-102 для лучшего растекания суспензии по экрану и содержимое вновь перемешивается 25-30 минут. По окончании перемешивания в суспензию вводится 0,5-0,75мл 20% раствора БХА для повышения чувствительности суспензии (принято считать, что оптимальное соотношение сухих ПВС и БХА должно быть от 30:1 до 20:1). После 5-10 минутного перемешивания суспензия готова к нанесению. Между отдельными операциями полива ее также необходимо перемешивать.

## 2. Приготовление раствора для "подслоя"

Для лучшей смачиваемости экрана суспензией на него наносят тонкий слой подложки из смеси раствора ПВС и силиката калия. Для приготовления раствора "подслоя" в определенный объем 1,5% раствора ПВС (20-40 мл) вводится расчетное количество 20-25% раствора силиката калия с тем, чтобы в растворе подслоя содержание силиката составило 0,20-0,25%. Смесь тщательно перемешивается в стаканчике емкостью не более 100 мл.

## 3. Подготовка экранов

Стеклянные пластины количеством 3-4 штуки тщательно моются с использованием соды (в производстве может применяться 4-5% раствор бифторида аммония), промываются водопроводной водой и ополаскиваются дистиллированной, сушка производится в сушильном шкафу при температуре 80-100°C, куда экраны ставятся "на ребро".

## 4. Нанесение подслоя

Высушенный экран помещают между ограничителями центрифуги и на него из стаканчика со смесью ПВС и силиката выливают несколько миллилитров раствора. Закрыв центрифугу крышкой, включают ее на время не более полсекунды. После полной остановки ротора экран в горизонтальном положении помещают в сушильный шкаф и выдерживают там при температуре 80-100°C.

## 5. Нанесение светочувствительной суспензии

Из флакона с тщательно перемешанной суспензией люминофора отбирают объем 2-3 мл (пипеткой) и равномерно распределяют по всей поверхности экрана, поставленного на ротор центрифуги. Операция центрифугирования осуществляется также, как и в п.4. При получении

очень тонкого слоя люминофора полив и центрифугирование (0,5 секунды) можно повторить.

Следует помнить, что суспензия обладает светочувствительностью и все работы следует вести при малой освещенности, не подвергая экраны действию прямого света.

#### 6. Сушка люминофорного слоя

Во избежание термозадубливания полученного слоя сушку ведут при температуре 35-40°C в течение не более 10 минут, оберегая экран от засвечивания.

#### 7. Экспонирование

Экран светочувствительным слоем вверх помещают в кассету так, чтобы верхняя часть его и левая боковая сторона плотно упирались в ограничители кассеты. Маска прижимается к слою люминофора, при этом фиксирующие шторки должны попасть в два отверстия в маске. Лампа ПРК должна быть прогрета 3-4 минуты, тогда время экспозиции составит 45-60 секунд при токе 2,5-3 ампера.

Следует иметь в виду, что УФ свет действует на сетчатку глаза и, поэтому его поток необходимо перекрывать заслонкой.

#### 8. Проявление

Операция проявления проводится под слабой струей водопроводной воды (в производстве подогретой до 35-40°C). Люминофор с незасвеченных участков легко смывается. В отдельных случаях этот процесс можно ускорить плавными движениями мягкой кисточкой вдоль экрана.



## 9. Задубливание

Для надежной адгезии люминофора к стеклу после проявления проводится форсированная термическая обработка при 110-115°C в течение 10-15 минут, после чего можно проводить новый цикл нанесения светосостава другого цвета свечения. В производстве эта операция носит название "полуобжиг".

Экраны с зеленым люминофором сохраняют до следующего занятия, на котором производится фотопечать "синего" покрытия. При этом проводятся операции, описанные выше, за исключением экспонирования, когда маска поворачивается на 90° и фиксирующие штырьки кассеты попадают в другую пару отверстий маски.

Полученный двухцветный экран рассматривают под УФ лампой и визуально оценивают его качество. В отчете указывают возможные причины "брака", обнаруженные на экране.

После работы суспензии слить в соответствующие банки "для слива", не допуская падения в них яшмовых шаров. Бачок центрифуги вымыть, сняв сначала ротор с оси, а затем и кожух с трех направляющих штырей.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОЧИСТКА ПОДЛОЖЕК ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ И ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ .....	3
1.1. Лабораторная работа № 1 .....	3
2. ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК.....	24
2.1. Лабораторная работа № 2 Получение тонких пленок методом термического испарения в вакууме .....	24
2.2. Лабораторная работа № 3 Нанесение тонких пленок методом катодного распыления.....	31
2.3. Лабораторная работа № 4 Получение пленок методом ионно- плазменного распыления .....	36
2.4. Лабораторная работа № 5 Получение пленок методом магнетронного распыления .....	48
2.5. Методы изучения свойств полученных пленок .....	58
2.6. Лабораторная работа № 6 Фотолитография .....	70
3. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОКСИДНОГО КАТОДА И ЕГО ИСПЫТАНИЕ В РАЗБОРНОЙ ЛАМПЕ .....	75
3.1. Лабораторная работа №7 .....	75
3.1.1. Синтез карбонатов щелочноземельных металлов .....	76
3.1.2. Испытание карбонатов щелочноземельных металлов .....	88
3.1.3. Монтаж арматуры лампы .....	94
3.1.4. Приготовление карбонатной суспензии и нанесение покрытия на кern катода .....	100
3.1.5. Вакуумная обработка катода в разборной диодной лампе .....	105
3.1.6. Тренировка и испытание катода в диодной лампе .....	111
4. ТЕХНОЛОГИЯ ЛЮМИНОФОРОВ И ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ.....	117
4.1. Лабораторная работа №8 Синтез и исследование люминофоров ...	117
4.2. Лабораторная работа №9 Определение модуля и концентрации раствора силиката .....	133
4.3. Лабораторная работа № 10 Оценка мокрой прочности экрана .....	137
4.4. Лабораторная работа №11 Нанесение люминесцирующего покрытия методом катафореза.....	144
4.5. Лабораторная работа №12 Ознакомление с технологией нанесения люминофора методом фотопечати.....	148

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производство цветных кинескопов / Под ред. В.И. Барановского – М.: Энергия, 1978. – 368с.:ил.
2. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок - М.: Энергоатомиздат, 1989г.
3. Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. - СПб.: Изд. Лань, 2002 г.- 418 с.
4. В.А. Антонов. Технология производства электровакуумных и полупроводниковых приборов - М.: Высшая школа, 1979. - 368с.:ил.
5. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем: Учеб. пособие для вузов.-М.: Высшая школа, 1979.-368с.
6. А.А. Барыбин. Физико-технологические основы электроники. - СПб.: Лань, 2001 г., - 268 с.
7. Федоров В.В. Производство люминесцентных ламп - М.: Энергия, 1981.
8. Шехмейстер Е.И. Общая технология электровакуумного производства. - М., 1984 г.
9. Шехмейстер Е.И. Сборочные операции в электровакуумном производстве – М.: Высшая школа, 1987. - 287с.:ил.
10. Шехмейстер Е.И. Технохимические работы в электровакуумном производстве : Учеб. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа., 1984. - 288с.
11. Колобов Н.А. Основы технологии электронных приборов – М.: Высшая школа, 1980. - 288с.:ил.
12. Технология и оборудование производства электровакуумных приборов/ Ю.А. Хруничев [и др.]; под общ. Ред. Ю.А. Хруничева – М.: Высшая школа, 1979. - 335с.:ил.

Кротова Галина Дмитриевна  
Дубровин Владимир Ювенальевич  
Титов Валерий Александрович  
Шикова Татьяна Григорьевна

ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ  
ТЕХНИКИ

Лабораторный практикум

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 19.12.06. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая. Усл.  
печ. л. 9,07. Уч.-изд.л. 10,06. Тираж 50 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический  
университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и  
финансов ГОУ ВПО "ИГХТУ"

153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7