

第3章 表面工程技术的预处理工艺与作业环境

所有表面工程技术在工艺实施之前都必须对材料表面进行预处理,以便提高表面覆层的质量以及覆层与基材的结合强度。有时候,人们又将表面预处理称为表面调整与净化,而将采取各种加工方式使制品(或基材)表面达到一定粗糙度的过程称为表面精整。大量实践证明,预处理是表面工程技术能否成功实施的关键因素之一。

一般说来,产品或零件在实施表面工程技术之前,往往需要经过各种机加工、热处理、各车间的周转和存放,因此表面上会不可避免地存在有氧化膜、氧化皮、锈蚀、油污以及砂粒、灰尘、焊渣、型砂、旧漆膜等。这些物质必须彻底清除,使材料露出金属本色,表面由憎水性或局部憎水性变为亲水性,并处于活化状态,即获得“清洁表面”甚至“洁净表面”(参见本书§2-1)。表面清洁度与表面粗糙度是表面工程技术预处理工艺的两个最重要指标。一方面,表面清洁度过低,不但会影响覆层的完整性、附着力、抗蚀性、装饰性和功能薄膜性能的连续性,严重时甚至不能够实施表面工程技术;另一方面,不同的表面工程技术,对零件或制品表面粗糙度的要求有不同。例如,对涂装与热喷涂工艺而言,零件或制品表面需要有一定程度的粗糙度,因为这两种工艺中材料与基体界面主要依靠机械结合和范德华力结合,一定的表面粗糙度可以增加覆层与基体的接触面积。对于装饰性电镀,一般要求金属表面平整光滑,因为电镀层较薄且透明,粗糙的表面影响制品的美观。对微电子工业中各种功能薄膜的制备来说,要求基片表面达到镜面平整,否则容易损害功能薄膜的连续性。微电子工业中对基片表面的清洁程度要求最高,因为任何一粒微粒存在于表面,都将会造成所制备的集成电路短路或断路。

表面预处理工序主要包括除油、除锈和获取一定程度粗糙度的表面等几部分。下面将简要介绍主要的几种表面预处理工序。

3.1 表面预处理工艺

3.1.1 机械性清理

借助机械力除去材料表面上的腐蚀产物、油污及其它各种杂物,以获得清洁表面的过程,就称为机械性清理。机械性清理工艺简单,适应性强,清理效果好,适用于除锈(包括氧化皮和其它腐蚀物)、除油、除型砂、泥土、油污和表面粗化等。机械性清理方法包括:

1. 机械磨光和抛光

机械磨光是用粘有磨料的磨光轮对金属表面进行磨削的过程。机械磨光可以去除零件表面的划痕、毛刺、砂眼、焊缝残留物、腐蚀痕迹和氧化皮等,使其具有一定的平整度和粗糙度。磨料颗粒直径越大,零件表面越粗糙。因此,除表面状态较好或质量要求不高的零件可一次性磨光以外,一般采用磨料颗粒直径逐渐减小的几次磨光。在磨光的最后一道工序,常在磨轮上涂上润滑剂进行研磨,以提高金属表面的平滑程度。零件经磨光后表面粗糙度的 Ra 值可达 $0.4\mu m$ 。

机械抛光工序是在装有抛光轮的抛光机上进行的。抛光轮上涂有由粒度很细小的磨料组成的抛光膏。抛光可以去掉金属表面的细微不平度。依据抛光后表面质量的不同,抛光可分为粗糙抛、中抛和精抛三类,经过精抛后零件表面可获得镜面光泽。表面工程技术中,抛光是气相沉积技术、离子注入技术、电镀和化学镀技术必须进行的表面预处理工艺。

2. 滚光和刷光

滚光是将零件放入盛有磨料和化学溶液的滚桶中,借滚桶的旋转使零件与磨料、零件与零件表面相互摩

擦，以达到清理零件表面的过程。滚光可以起到除去零件表面少量的油和锈、整平金属表面不平度的作用，使零件获得一定的表面光泽。该方法只适用于大批量生产的小零件。滚光的效果与滚桶的形状、尺寸、转速、滚桶中的磨料、化学溶液的性质以及零件的种类与形状等因素有密切关系。

刷光是用金属丝轮或金属丝刷，在刷光机上或用手工进行刷光的表面清理过程。其目的是为了去掉制件表面上的毛刺、氧化物、残存的油污以及浸蚀后的黑膜等。一般用于小批量零件的表面预处理。

3. 喷砂或喷丸

喷砂或喷丸，是以压缩空气或机械离心力为动力，将石英砂、铁砂、钢珠或其它硬质材料喷射或抛射在材料表面，利用冲击力和摩擦力来除锈的方法。它可以用于去除金属制品表面的毛刺、氧化皮以及铸件表面上的熔渣等，也可用来清理焊接件焊缝处的残留物。喷砂不但可以清理零件表面，使表面粗化，提高涂层与基体的结合力，而且还可以提高金属材料的耐疲劳性能。

喷砂一般分为干喷砂和湿喷砂两种。干喷砂是用净化的压缩空气将干砂流强烈地喷到金属制品表面上，利用砂料的冲击作用吹掉制品表面上的污物并使表面粗化。湿喷砂是在砂料中加入一定量的水和缓蚀剂，使之成为砂—水混合物，以减缓砂料对金属表面的冲击作用，从而减少金属材料的去除量，使金属表面的光洁度更好，而且可以减少砂土对环境的污染和对人体的危害。有关喷丸的详细机理请阅读本书的第四章。

3.1.2 除油

零件或制件表面上通常都存在有油污，多为各种矿物油，如机油、柴油和凡士林等，还可能有少量的动植物油脂。必须去除这些表面油污，才能保证表面工程技术的顺利实施。除油的方法很多，主要有如下几种：

1. 化学除油

化学除油又称碱液清洗或化学脱脂。它利用碱与油脂起化学反应来去除材料表面的油污。化学除油操作简便、去油能力强、安全可靠、易实现自动化。化学除油液一般由含一定数量氢氧化钠(烧碱)、碳酸钠(纯碱)、磷酸钠等药剂的水溶液，再加入一定数量的硅酸钠(水玻璃)、OP 乳化剂等组成。除油液温度一般为 60~80℃。将金属零件浸入除油液中，经过一定的时间，金属表面的油污即可除掉。根据基体金属的不同和油污污染程度的不同，化学除油液的组成和含量各有不同，详见表 3-1 所示。

2. 有机溶剂除油

有机溶剂，例如汽油、煤油、丙酮、酒精、苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烯、三氯乙烯和三氯乙烷、四氯化碳等，都可用来除油。除油可以采用喷、浸、刷或擦拭等方法，还可以采用三氯乙烯或三氯乙烷的蒸气来除油。有机溶剂除油对金属表面无腐蚀、不需要加温、除油速度快、效果好，特别是适合那些碱液清洗难以除净的高粘度、高熔点的矿物油，因此适合于几乎所有表面工程技术的预处理工艺，尤其是油污严重的零件或易被碱性除油液腐蚀的金属零件初步除油。但该方法除油不够彻底，工件表面往往剩余一层油膜，需要用化学或电化学方法进行补充除油。而且有机溶剂多数有毒且易燃，使用时要注意安全。一般来说这种除油方法的成本较高。

溶剂除油的工艺包括擦洗、浸洗、喷射清洗(喷淋)、蒸气清洗和超声波清洗等方法。其中，擦洗与浸洗工艺简单、效率高，广泛应用于机械工业中各种零件的表面预处理。超声波清洗主要利用高频音波导致气泡破裂，产生的冲击波冲刷破坏油污层。此外，超声波在液体中还具有加速溶解和乳化作用等。因此，对于清洁要求高的零件或基片(如微电子工业中大规模集成电路制备时基片薄膜沉积前的预处理)，或几何形状比较复杂的零件清洗，超声波清洗已成为重要的基本清洗工艺之一。

表 3-1 化学除油和电化学除油的配方及工艺参数

适用	除油方法	配方成分含量(g/l)	工艺条件
----	------	-------------	------

金属		氢氧化钠	碳酸钠	磷酸三钠	硅酸钠	OP 乳化剂	温度(°C)	电流密度 (A/dm ²)	时 间
钢铁	化学除油	50-60	50-60	80-100	10-15		70-100		除净为止
					25-5	5	80-90		除净为止
	电化学除油	10-30			30-35		80	10	阴极除油 1min 阳极除油 10-30s
		30-50	20-30	50-70	10-15		70-95	3-8	阴极除油 5-8 min 阳极除油 2-3 min
铜及铜合金	化学除油				25	5	80-90		除净为止
			10-20	10-20	10-20	2-3	70		除净为止
	电化学除油	10-20	20-30		5-10		50-80	6-12	阴极除油 40s
		10-15	20-30	50-70	10-15		80	3-8	阴极除油 5-8 min 阳极除油 20-30s
锌及锌合金	化学除油		10-20	10-20	10-20	2-3	50-60		除净为止
	电化学除油		5-10	10-20	5-10		40-50	5-7	阴极除油 30s
铝及铝合金	化学除油		10-20	10-20	10-20	2-3	50-60		除净为止

3. 水剂除油

有机溶剂易燃易爆，有一定毒性，挥发性强、材料消耗多，生产成本低，因此近年来逐渐被水剂清洗所代替。水剂清洗是以水溶液(碱溶液除外)作为清洗液去除待处理表面油污的清洗方法，如乳液、表面活性剂溶液、清洗剂或金属清洗剂等。水剂清洗液不燃烧、不挥发、不污染空气、生产安全、对人体无害，而除油效果好、用量少、价格低，因此在工业中的应用日益广泛。

水剂清洗液的主要成分包括表面活性剂、缓蚀剂和金属螯合剂等成分。表面活性剂加入水中后，首先使油污渗透、润湿，并与固体表面剥离，然后被乳化、增溶并分散在水中，从而去除油污。表面活性剂分为离子型和非离子型两类。可以采用喷、浸、刷等工艺方法除去工件表面的油污。但为了除油彻底，在金属清洗剂除油后，往往还要进行化学除油或电化学除油。

4. 电化学除油

电化学除油液的组成大体上与化学除油液相同，但一般氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠和硅酸钠等的含量要低些。除油时，将零件挂在阴极或阳极上，由于电极的极化作用，降低了油和零件界面的表面张力。在电解时，电极上析出的氢气泡或氧气泡对油膜具有强烈的撕裂作用，使油膜变为细小的油珠，气泡上升时的机械搅拌作用又可进一步强化除油过程。因此，电化学除油比一般的化学除油效果好、速度快。

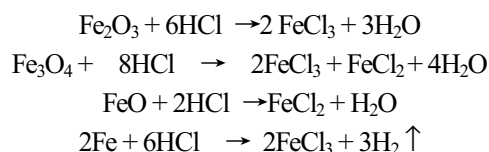
阴极除油速度比阳极除油快，但在除油过程中可能有氢渗入基体，引起红脆，对高强度钢和弹簧件不宜采用。由于铝、锌、锡、铅、铜等金属件可能会产生阳极腐蚀，因此对这些金属件不宜采用阳极除油。一般情况下多采用阴—阳极联合除油，视基体材料的性质来决定阴极和阳极除油需进行多少时间。电化学除油液的部分配方及除油工艺条件见表 3-1。

3.1.3 化学除锈、抛光和电化学抛光

1. 化学除锈

化学除锈，即采用酸与金属材料表面的锈、氧化皮及其它腐蚀产物起反应，使其溶解而去除的工艺。与机械清理相比，它具有除锈速度快、生产效率高、不受工件形状限制、除锈彻底、劳动强度低、操作方便、

易于实现机械化、自动化生产等优点，常用于化学除锈的酸液有盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸、柠檬酸、酒石酸等，以盐酸和硫酸应用最多。化学除锈主要是利用化学溶解作用，即酸与锈或金属氧化物起反应，生成可溶性的盐类，使锈去除。如盐酸与铁锈及基体可起如下化学反应：



由于化学除锈的同时，对基体金属表面也有侵蚀作用。为防止金属表面的过腐蚀，酸洗液中一般加入少量金属缓蚀剂。一旦表面锈蚀物去净，应立即将工件取出，用清水冲洗掉余酸。然后，用碱液(一般为碳酸钠溶液)中和掉零件表面残余的一些酸液，最后还要用水再次清洗掉上述碱液。对于铝和锌等两性金属，浸蚀多采用碱性溶液。表 3-2 列出了一些常用材料的化学浸蚀溶液及其工作条件。

表 3-2 部分常用金属材料的化学除锈溶液成分与工艺

适用材料	溶液成分		工作条件			备注
	组 成	含量 (g/l)	电压 (V)	温度 (°C)	时间(s)	
铜合金	H ₂ SO ₄ HNO ₃	880-900 240-250		室温	5	
低碳钢和 低合金钢	HCl 若丁	50%(体积比) 2~3		室温	60~300	时间从冒泡算起，适用于磷化
不锈钢和 镍基合金	FeCl ₃ ·6H ₂ O HCl(d=1.16)	250-330 54-62		室温	90-120 (槽镀)	
低合金钢 和不锈钢	H ₂ SO ₄	520-600	6—8	12-24		低合金钢：阳极30-60秒；不锈钢： 先阳极45秒后阴极15秒
	H ₂ SO ₄	880-920	6-8	12-24		
合金钢和不 锈钢	H ₂ SO ₄	520-540	6-8	12-24		不锈钢：阳极30-60s 先阳极45s，后阴极15s
	K ₂ Cr ₂ O ₇	1-2				
铝合金	H ₃ PO ₄ (d=1.65)	435-440		室温	20-30	适用于化学氧化
	NaOH	60-80		60-70	15-30	适用于电镀、阳极氧化等
铅、锡、锌	NaOH	50-10		60-70	30-300	对锌一般小于1分钟

在化学除锈液中加入一些惰性填料如白土、硅藻土等，配制成半流动状的稠厚膏体，可用于不便浸泡于酸液槽中的大型零部件的除锈，或部件的局部除锈。配成的膏体常温涂覆于部件上，厚度约为 1~5 mm，经过一定作用时间后检查。对于结构件的立面而言，膏体稠度宜相应调大。

化学除锈的另一种特殊方法就是电极除锈。它以普通碳素钢作为阳极，附木柄以便持取，电极与除锈面间以厚布等棉织物隔开。工作时除锈零部件接于蓄电池的阴极，上述碳钢为阳极(称为除锈电极)，除锈电极上的布沾以电解除锈液。手持除锈电极，在通电情况下在锈面上擦拭，对锈面作阴极除锈。该法装备简单方便，除锈效率高，适合于大型制品的局部除锈，尤其是现场除锈。

经过浸蚀以后的零件，表面上往往有一层浸蚀残渣，称为挂灰。对于钢、不锈钢、耐热钢等，可在溶液中清除挂灰，其溶液和工艺条件为：CrO₃, 70~90g / l; H₂SO₄ (d=1.84), 20~40g / l; NaCl, 1~2g / l。采用上述溶液，在室温中只需 1~3 分钟即可清除挂灰。对于铝合金，浸蚀之后一般要在溶液中进行出光，其溶液为 300~400 g/l 的 HNO₃(d=1.42)，在室温中浸泡 20-30 秒即可。为了防止残留酸液继续腐蚀零件，浸蚀后的零件一般要在浓度为 30~50g / l 的 Na₂CO₃ 溶液中进行中和处理，时间大约为 30 秒到 1 分钟。

化学除锈的一般工艺过程为：除油→冷水洗(2 次)→化学除锈→水洗→中和→水洗。水洗后如果不立即进行后续施工，工件应该进行防锈处理。

2. 电化学抛光

电化学抛光，又称电解抛光，是将工件作为阳极，浸于特定的抛光介质中并通以直流电。零件表面凸起的波峰部分电流密度较大，溶解较快。而凹入的波谷部分由于受到钝化膜或添加剂的保护而溶解很少或不溶解。因此，零件表面得以整平，产生光泽效果。

绝大多数金属都能进行电化学抛光，只要选用不同成分的电解液即可。但电化学抛光成本较高而效率较低，故常常只用于机械抛光后精饰工艺。如纯铝件和不锈钢件，电化学抛光后可以得到镜面光泽。

3. 化学抛光

把零件放在合适的化学介质中，利用化学介质对金属表面的尖峰区域溶解速度比凹谷区域溶解速度快得多的特点，实现材料表面的抛光。化学抛光适合复杂形状和各种尺寸的零件，生产效率高。但是介质使用寿命比较短，抛光质量不如电化学抛光。

3.1.4 除油去锈综合处理

传统的零部件表面除油去锈工作步骤多，工艺繁杂，为简化操作步骤，提高工效，近年来发展了除油去锈综合处理技术，又称除油去锈“一步法”或“二合一”，即除油去锈同一个槽中一次完成，节省了生产场地和设备。在金属表面油污和锈蚀均不太严重的情况下，综合处理能充分发挥它的优越性，因此在工业中正得到越来越广泛的应用。钢铁件的除锈去油综合处理液的配方及工艺条件如表 3-3 所示，它们实际上是将化学除油和除锈的配方综合起来得到的。综合处理的温度一般不太高，否则缓蚀剂达不到理想的效果。处理方式一般采用浸泡法。

表 3-3 除锈去油综合处理液的配方及工艺条件

材料名称	配方编号与工艺条件			
	1	2	3	4
硫酸(1.84)	10-20%(wt)		10-20%(wt)	35-45 ml/l
盐酸(1.19)		900-1000 ml/l		950-960 ml/l
OP 乳化剂		1-2 g/l	0.5-1%wt	1-2 g/l
平平加	0.6%wt			
十二烷基苯	0.6%wt			
若丁	酸量的 0.4%wt			
乌洛托品		2-3 g/l		3-5 g/l
温度	60-70 °C	90 °C 至沸腾	70 ± 5 °C	80-95 °C

3.1.5 其它表面预处理工艺

1. 局部保护工艺

零件的非喷砂表面，可采用机械夹具、胶带、纸带等进行保护；局部涂覆有机或无机涂层零件时，非涂覆面可采用不同形状和规格的纸胶带、塑料、橡胶塞等进行保护；局部电镀或氧化时，非镀覆面可采用涂漆、涂蜡或包扎过氯乙烯塑料布等进行绝缘保护。在不需要热扩渗层的金属表面，也要进行表面保护。例如，防止渗碳的表面可以电镀或化学镀上一层铜。有些材料在涂覆前还要进行消除应力处理，热喷涂工艺在进行金属喷涂之前要对零件进行预热处理等。

2. 塑料与混凝土表面预处理工艺

以上所述的表面预处理工艺主要针对金属材料而言。在涂装技术中，对热固性塑料、ABS、聚苯乙烯、聚丙烯酸等塑料品种而言，只要用溶剂或清洗剂去除污物、油垢、脱膜剂等杂质，就可以得到附着性能很好的涂膜。对于聚烯烃、聚乙烯缩醛等塑料而言，它们与涂膜附着力差。通过表面氧化处理、酸处理、放电处理和紫外线处理，改变其表面的极性，就可以较大幅度地提高涂膜的附着力。

混凝土表面涂装的预处理工艺包括：首先要使混凝土充分干燥(自然放置至少三周以上)，使其中的含水量降低到 8%以下，pH 值 9.5 以下。然后用清洁布擦净底材上的浮浆与白花，用有机溶剂擦净油污，再用水泥粘浆或合成腻子填平孔穴，修补缺损部分，干后磨平。

总之，为确保表面层的质量能满足各种使用要求，必须根据不同的基体材料和不同的表面工程技术，合理地进行各种表面预处理工序。要获得理想的表面层，表面准备工序与表面工程技术实施时选择最佳工艺参数具有同等的重要性。

3.2 表面工程技术的施工环境

许多表面工程技术对施工环境没有特殊要求，只要通风、清洁即可。然而，部分表面工程技术如涂装技术、气相沉积技术和表面微细加工技术对施工环境有特殊的要求。

以涂装技术为例。为了在喷漆过程中防止漆雾扩散污染环境，损害工人健康，防止火灾等的发生，保证喷漆环境的洁净、温度等，喷漆一般应在喷漆室内进行。喷漆室内设有空气净化装置，强力排风装置和漆雾捕集装置，有的喷漆室设有自动灭火装置。一般喷漆室应满足下列要求：

- (1) 喷涂时未喷到工件上的漆雾和溶剂应能迅速地排除，并能最大限度的捕集和回收，防止漆雾飞散到车间内污染环境，操作者应能处在漆雾飞散区外新鲜空气流动的地方操作。
- (2) 喷漆室内流动的空气，温度与湿度应能满足涂层质量的要求。
- (3) 喷漆室应有良好的视野和足够的照度。
- (4) 电器设备应符合防爆要求，喷漆室应有方便工人应急时及时撤离的通道和门。

气相沉积技术对环境的要求非常高，特别是对大规模集成电路的薄膜沉积及微细加工技术来说，环境要求更为苛刻。这里所指的加工环境，是指微电子产品在加工过程中所接触到的除单晶材料、加工设备、能源及加工技术之外的一切物质，包括空气、水、化学试剂、加工所用的各种气体等。微电子器件加工水平进入亚微米阶段后，不仅涉及到微细加工等各种高、精、尖技术，而且对加工环境也提出了十分苛刻的要求。任何粒径超过 0.5 μm 的尘埃、杂质团都将破坏加工图形，产生加工缺陷；任何有害离子(如钠离子)的引入，即使是低浓度的，都有可能改变器件特性，影响器件的可靠性。因此，对于气相沉积技术和微细加工技术等用于微电子工业的表面工程技术来说，除工艺的精细化、材料的超纯化、设备的精密化特征外，加工环境的超净化是产品性能和质量的重要保障之一。而要减小玷污引起的缺陷密度，就必须净化空气，洁净加工工具和传输系统，加工过程采用超纯试剂或气体，实现低温热处理以及减少来自加工人员的污染。

超净空间环境指对空气、人员、设备、工具等引入加工空间的尘埃、油脂、烟雾等任何可动微粒的要求，其主要指标为洁净度等级。一般将洁净度等级分为 6 个等级，如表 3-4 所示。常规应用达到 100 级就可满足要求。微细加工进入亚微米阶段后，对环境要求更加苛刻，任何粒径超过 0.5 μm 级的微粒都可能引起光刻小岛或针孔的产生，导致器件局部开路或短路，造成芯片制造成品率下降。因此，对尘粒粒径的要求按 0.1 μm 计数，并采用更高级别的洁净度进行加工。净化环境的主要措施是净化进入加工空间的空气及避免人员和设备将尘埃带入加工空间。洁净环境主要有洁净室和局部净化区两种形式。净化空气的过程有过滤、驱赶、收集尘埃几个步骤。洁净室按气流方式可分为垂直层流式、水平层流式和乱流式。无论是什么气流方式，洁净室都必须处于正气压下工作，而且收集的部分空气经过滤后将继续使用。局部净化是指在加工空间的某一区域进行净化处理，以便实现局部环境的高度洁净。它一般由净化工作台、净化通道、风淋室等组成。除了环境净化外，使用超纯水、超纯气体与化学试剂也是十分重要的，否则尘粒会从夹杂在这些气体或者液体之中，同样达不到工艺要求。

表 3-4 空气洁净度等级

等级	每立方米(每升)空气中大于	每立方米(每升)空气中大于	适用范围
----	---------------	---------------	------

	(等于)0.5 μm 尘粒数	(等于)5 μm 尘粒数	
1 级	$\leq 35(0.035)$		VLSL 电路光刻、制版 光刻、制版 扩散、CVD 封装、测试 单晶制备
10 级	$\leq 350(0.35)$		
100 级	$\leq 35 \times 100(3.5)$		
1000 级	$\leq 35 \times 1000(35)$	$\leq 250(0.25)$	
10000 级	$\leq 35 \times 10000(350)$	$\leq 2500(2.5)$	
100000 级	$\leq 35 \times 100000(3500)$	$\leq 25000(25)$	

参考文献

- [1] 刘宝俊 编著,《材料腐蚀与控制》,北京:北京航空航天大学出版社,1989 年
- [2] 李乃平 主编,《微电子器件工艺》,武汉:华中理工大学出版社,1995 年
- [3] 李国英 主编,《表面工程手册》,北京:机械工业出版社,1998 年
- [4] 洪啸吟,冯汉保编著,《涂料化学》,北京:科学出版社,1997 年