

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, В.С. Кублановский

ГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ ГЕТЕРОКАТИОНОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СЛОЕ CuCl *

Различными физико-химическими методами изучено изменение свойств поверхностных солевых слоев, образующихся на меди при ее химическом и электрохимическом травлении. Показано, что в результате диффузии металло-ионов Fe(III) и Cu(II) по границам зерен поликристаллического пассивного слоя CuCl происходит уплотнение его структуры и повышение электропроводности. Установлено, что одной из причин уплотнения поверхностной фазы является "залечивание" структурных дефектов. Определены пределы изменения коэффициента граничной диффузии ионов Fe(III) $(0.133\text{--}2.4)\cdot 10^{-12}\text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Химическое и электрохимическое размерное травление меди широко используется при изготовлении плат печатного монтажа в радиоэлектронной и приборостроительной отраслях промышленности. Повышение качества обработки металла находится в прямой зависимости от уменьшения количества малорастворимых соединений на поверхности меди. Возможна модификация физико-химических свойств пассивирующих слоев, например, при различных видах диффузии ионов из раствора в твердую фазу, что также определяет скорость и качество травления. Так, при образовании пленки CuCl возможен захват присутствующих в растворе катионов (Fe^{3+} и Cu^{2+}), а также их диффузия в твердофазный слой, что может усилить полупроводниковые свойства CuCl — полупроводника *n*-типа [1, 2]. Согласно исследованиям В.В. Исаева с соавторами [2], возможно частичное протекание травления по твердофазному механизму, которое облегчается образованием катионных дефектов при внедрении в пленку CuCl ионов меди (II), что увеличивает ионную проводимость CuCl. Зафиксировано также повышение проводимости слоя CuCl при его длительной выдержке в растворах FeCl_3 [3].

Мнения о том, каким образом посторонние катионы проникают в твердые слои CuCl, в литературе расходятся. Однако для поликристаллических тел коэффициент диффузии по границам зерен будет намного превышать коэффициент диффузии в объем зерна. Границы зер-

на обычно имеют однородную толщину, и концентрация продиффундировавшего вещества одинакова по этой толщине. Роль границ зерен в случае само- и гетеродиффузии различна. При растворении атома, имеющего отличающийся радиус, вокруг него создается поле упругих напряжений и избыточная энергия. Поэтому разница между состоянием атома внутри и на границе зерна уменьшается, чего не наблюдается при самодиффузии [4]. С этой точки зрения эффект границ должен быть более четким в случае самодиффузии. Кроме того, примеси, находясь на границе зерна, могут "залечивать" дефекты и уменьшать структурные различия между телом зерна и его границей [4].

В настоящей работе изучена диффузия ионов Fe(III) в слое CuCl, образующемся при химическом растворении меди в смешанных растворах FeCl_3 и CuCl_2 , методами радиоактивных индикаторов с меткой ^{59}Fe и поляризационных кривых в потенциодинамическом режиме. Проводили два вида экспериментов, различающихся по условиям образования слоя CuCl. В одном из них CuCl формировался предварительно в растворе FeCl_3 , после чего электрод выдерживали в смешанном растворе, содержащем Fe^*Cl_3 и CuCl_2 (звездочкой обозначен радиоактивный изотоп). В другом — медный электрод сразу погружали в растворы, содержащие смесь Fe^*Cl_3 и CuCl_2 . При обработке полученных результатов между собой сравнивали те, которые относятся к равному времени выдержки.

Толщину слоев CuCl (*h*) определяли мето-

* Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ МОН Украины, проект 03.07/117.

дом катодного восстановления по формуле

$$h = \frac{MQ}{zF\rho S},$$

где M — молекулярная масса, $99 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; $z=1$; ρ — плотность, $3.53 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; F — постоянная Фарадея; Q — количество электричества, пошедшего на восстановление слоя CuCl ; S — площадь электрода, см^2 . Толщина осадков CuCl колебалась в зависимости от состава раствора и времени выдержки от 5 до 85 нм.

На рис. 1 представлены зависимости изменения толщины слоев CuCl во времени. Видно, что осадок CuCl в первые часы погружения име-

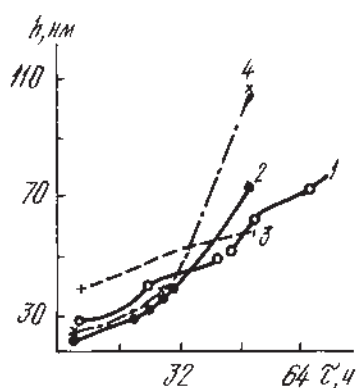


Рис. 1. Зависимость толщины слоя CuCl от времени. Компоненты раствора и их концентрации, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 1, 3 — $0.23 \text{ FeCl}_3 + 0.74 \text{ CuCl}_2$; 2, 4 — $0.72 \text{ FeCl}_3 + 0.25 \text{ CuCl}_2$; 3, 4 — предварительная выдержка электрода в течение 20 ч в $0.71 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ растворе FeCl_3 .

ет большую толщину в растворах с преобладающим содержанием CuCl_2 (кривые 1, 3). По мере увеличения времени выдержки (приблизительно после 36 ч) происходит значительное утолщение осадков CuCl , которые сформировались в растворе, содержащем $0.72 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$ и $0.25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ CuCl}_2$, то есть с преобладанием железа (III). Это наблюдение относится и к непосредственному наращиванию слоя CuCl в железо-медно-хлоридном растворе (кривые 1, 2), и к случаю, когда предварительно перед выдержкой в указанных растворах электрод на 20 ч погружали в $0.71 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ раствор FeCl_3 (кривые 3, 4). Так, при равном времени выдержки в растворе толщина пленки всегда больше в случае изначального погружения в железо-хлоридный раствор (рис. 1, кривые 1—4).

Для поликристаллических тел диффузия происходит главным образом по границам зе-

рен. В условиях настоящего эксперимента объемной диффузией можно пренебречь в силу следующих обстоятельств: низкой температуры (как известно, объемная диффузия становится ощутимой лишь в условиях обжига); наличия множества микроискажений, разветвленной сетки границ между элементами макро- и микроструктуры, пор и микротрещин, что характерно для осадков, кристаллизующихся из раствора по механизму растворения—осаждения, вдоль таких границ диффузия происходит значительно быстрее, чем в объеме зерна. Оценить коэффициент граничной диффузии ($D_{\text{гр}}$) можно по формуле $D_{\text{гр}}=h^2/\tau$, где τ — время диффузии. По толщине пленки CuCl , предварительно образованной в $0.71 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ растворе FeCl_3 за 20 ч (равной 18.7 нм), рассчитаны пределы изменения коэффициента граничной диффузии $(0.133\text{—}2.4)\cdot 10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ при изменении времени диффузии в экспериментах от 4 до 72 ч. За это время ионы Fe(III) проникали из раствора до металлического основания электрода, что подтверждалось последовательным снятием слоев CuCl и измерением радиоактивного излучения.

Используя связь между $D_{\text{гр}}$ и коэффициентом объемной диффузии D_v [5]

$$\frac{D_{\text{гр}}\cdot d}{D_v} = \frac{0.37}{\sqrt{D_v}\cdot\tau\cdot(\text{tg}\alpha)^2},$$

можно рассчитать D_v по известной величине $D_{\text{гр}}$:

$$D_v = \frac{D_{\text{гр}}^2\cdot d^2\cdot\tau\cdot(\text{tg}\alpha)^4}{0.37^2},$$

где d — толщина границы зерна ($5\cdot 10^{-6} \text{ см}$); τ — время (4—72 ч); $\text{tg}\alpha$ — наклон зависимости $\lg C-h$, в нашем случае $\lg J-h$, где J — радиоактивность слоев ($\text{tg}\alpha=12.71$). Расчеты дают разброс значений D_v $0.121\cdot 10^{-26} \div 0.711\cdot 10^{-23} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. По величине D_v определяется поток объемной диффузии Q_v из постоянного источника для полуограниченного тела:

$$Q_v = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}} \cdot 2\sqrt{D_v}\tau,$$

где N_0 — объемная плотность вакансий, принимается соответственно [6] равной минимально 10^{19} см^{-3} . Величина Q_v изменяется от $4.95\cdot 10^{14}$ до $8.9\cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, поэтому в дальнейшем обсуждении под диффузией подразумевается только граничная диффузия.

Изменение радиоактивности (J) внутренних

и поверхностно-адсорбированных слоев CuCl представлено на рис. 2 Для предварительно сформированных слоев CuCl (кривые 1, 5) активность внутренних слоев увеличивается во времени. Для слоев, непосредственно образующихся в указанных растворах (кривые 2, 6), такое увеличение характерно только для раствора, содержащего $0.23 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Fe}^*\text{Cl}_3$ и $0.74 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ CuCl}_2$ (кривая 6). Однако в рассматриваемом случае суммарная радиоактивность ($\text{имп}\cdot\text{с}^{-1}$) не дает объективной информации. Более правильно использовать удельную радио-

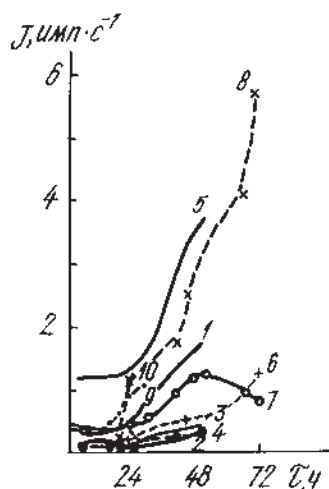


Рис. 2. Зависимость суммарной радиоактивности слоев CuCl от времени: 1, 2, 5, 6, 9 — внутренние слои CuCl; 3, 4, 7, 8, 10 — поверхностные слои CuCl. Компоненты раствора и их концентрации, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 1-4 — $0.72 \text{ Fe}^*\text{Cl}_3 + 0.25 \text{ CuCl}_2$; 5-8 — $0.23 \text{ Fe}^*\text{Cl}_3 + 0.74 \text{ CuCl}_2$; 9, 10 — $0.71 \text{ Fe}^*\text{Cl}_3$. 1, 3, 5, 7 — предварительная выдержка электрода течение 20 ч в $0.71 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ растворе FeCl_3 .

активность ($\text{имп}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-3}$) с учетом толщины образующихся слоев CuCl (рис. 3). Данная величина будет уменьшаться при быстром наращивании слоя в растворах с преобладанием хлорида железа (III) (рис. 3, кривые 1, 2). Таким образом, наращивание слоя происходит столь быстро, что плотность распределения радиоактивных ионов в результате диффузии уменьшается во времени. Для растворов, в которых больше доля компонента CuCl_2 (рис. 3, кривые 3, 4), удельная радиоактивность увеличивается во времени, так как осадки CuCl в подобных условиях растут медленнее, чем в растворах FeCl_3 . Для представленных кривых характерна одна особенность, сохраняющаяся и для суммарной, и для удельной радиоактивно-

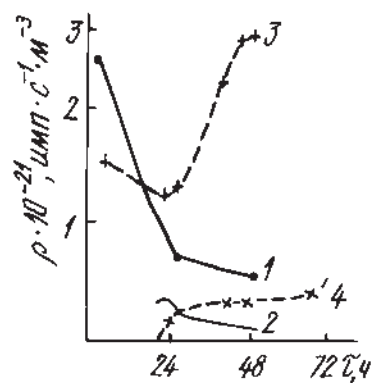


Рис. 3. Зависимость удельной радиоактивности внутренних слоев CuCl от времени. Компоненты раствора и их концентрации, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 1, 2 — $0.72 \text{ Fe}^*\text{Cl}_3 + 0.25 \text{ CuCl}_2$; 3, 4 — $0.23 \text{ Fe}^*\text{Cl}_3 + 0.74 \text{ CuCl}_2$. 1, 3 — предварительная выдержка электрода в течение 20 ч в $0.71 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ растворе FeCl_3 .

сти J : радиоактивность внутренних слоев для предварительно сформированного слоя CuCl превышает радиоактивность внутренних слоев для CuCl, непосредственно образующегося из раствора (рис. 2, кривые 1, 2; 5, 6 и рис. 3, кривые 1—4). Во втором случае слои CuCl формируются сразу с радиоактивными включениями ионов $\text{Fe}(\text{III})$ из раствора, которые пренебрежимо малы. Уменьшение диффузии во внутренние слои происходит из-за встречной диффузии ионов $\text{Cu}(\text{I})$ и конкурентной диффузии ионов $\text{Cu}(\text{II})$. Для слоя CuCl, заранее сформированного в растворе FeCl_3 , эти факторы отсутствуют, поэтому диффузия ионов $\text{Fe}^*(\text{III})$ облегчена, повышается градиент диффузии.

Примеси, находясь на границе зерна, могут "залечивать" дефекты, уменьшая этим разветвленность сетки границ. Подобный эффект увеличивается при диффузии ионов с большим радиусом. Так как $r_{\text{Cu}^{2+}} \cdot r_{\text{Cu}^+} > r_{\text{Fe}^{3+}}$, то можно предположить более эффективное "залечивание" дефектов ионами меди обеих степеней окисления, что значительно снизит диффузию $\text{Fe}^*(\text{III})$ во внутренние слои для пленок CuCl, кристаллизующихся непосредственно из растворов, содержащих смесь Fe^*Cl_3 и CuCl_2 . К подобным выводам можно прийти и на основании сравнения радиоактивности внутренних и поверхностных слоев CuCl (рис. 2). Интенсивность излучения внешней поверхности CuCl значительно выше для случая выдержки в смешанных растворах, содержащих $0.23 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Fe}^*\text{Cl}_3$ и $0.74 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ CuCl}_2$ (рис. 2, кривые 7, 8). Так как

диффузия ионов Fe^{*} (III) во внутренние слои $CuCl$ затруднена по перечисленным выше причинам, то значительная их часть скапливается у поверхности. То же относится и к сравнению радиоактивности внутренних и внешних слоев $CuCl$, образованных предварительно или параллельно с диффузией меченых атомов. Так, интенсивность внутренних слоев выше, чем поверхностных, для растворов с преобладанием компонента $FeCl_3$ при предварительном формировании слоя (рис. 2, кривые 1, 3). В случае наращивания слоев $CuCl$ без предварительной обработки, сразу в радиоактивном растворе, наблюдается обратная зависимость (рис. 2, кривые 6, 8; 4, 2). При этом для растворов со значительной долей $CuCl_2$ этот эффект более ярко выражен (кривые 6, 8). Таким образом, диффузия ионов Fe^{3+} по границам зерен слоя $CuCl$ определяется условиями кристаллизации $CuCl$ из раствора. Установлено, что для пленки $CuCl$, полученной предварительным наращиванием в растворе $FeCl_3$, граничная диффузия облегчена, в то время как при непосредственном формировании слоя $CuCl$ в растворе, содержащем меченые атомы Fe^{*} (III), диффузия ионов железа (III) затрудняется по мере увеличения доли компонента $CuCl_2$ в растворе в результате конкурентной диффузии ионов меди (II) и встречной диффузии ионов меди (I). Слои $CuCl$ имеют большую толщину при наращивании в растворах $FeCl_3$.

С целью разделения влияния ионов Fe (III) и Cu (II) на свойства пассивирующих осадков были проведены электрохимические измерения. На рис. 4 и 5 представлены зависимости токов пассивации (j_p) и полной пассивации ($j_{пп}$) от концентрации растворов $FeCl_3$ и $CuCl_2$, построенные по данным циклических вольтамперограмм. Ранее [7] нами было установлено наличие на анодной ветви j , E -кривой меди в кислых хлорид-содержащих растворах двух пиков AI и AII, которым соответствует один пик катодного восстановления. Анодные пики отвечают формированию соединения $CuCl$ различной структуры и реакционной способности. Зависимости $j_{пAI}$ от концентрации растворов имеют различный вид для $FeCl_3$ и $CuCl_2$ (рис. 4 и 5, кривые 1). Этот эффект объясняется тем, что диффузия гетерокатионов по границам зерен имеет два следствия: "залечивание" границ зерен и последующий рост проводимости пленки $CuCl$ при достаточной концентрации

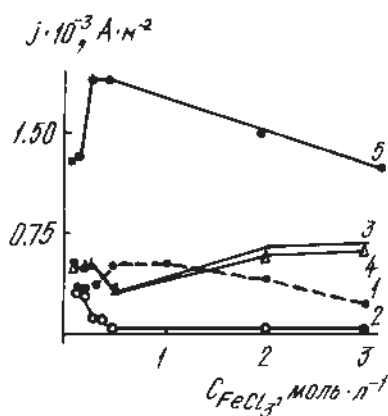


Рис. 4. Зависимость токов пассивации $j_{пAI}$ (1), $j_{пAII}$ (3), $j_{пAIII}$ (5) и полной пассивации $j_{ппAI}$ (2), $j_{ппAII}$ (4) от концентрации растворов $FeCl_3$ по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала $6.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

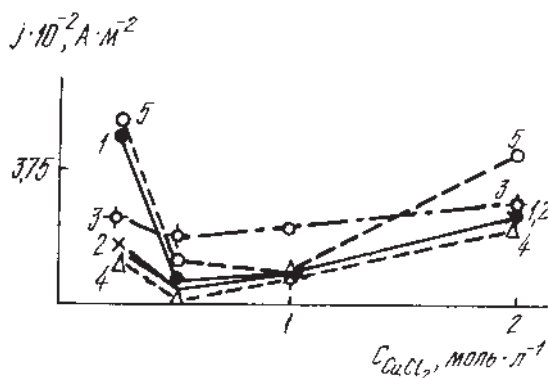


Рис. 5. Зависимость токов пассивации $j_{пAI}$ (1), $j_{пAII}$ (3), $j_{пAIII}$ (5) и полной пассивации $j_{ппAI}$ (2), $j_{ппAII}$ (4) от концентрации растворов $CuCl_2$ по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала $3.33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

включений ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в твердую фазу. "Залечивание" границ граней на разделе раствор—пассивирующий слой происходит при любых значениях анодного потенциала, причем более эффективно для ионов Cu^{2+} . Встречная диффузия Cu^{2+} -ионов от границы раздела металл—пассивирующий слой в глубь фазы $CuCl$ происходит только при высоких анодных потенциалах, когда достигаются условия ионизации меди до ионов Cu^{2+} . Исходя из этого, можно объяснить зависимости $j_{пAI} - C_{\text{раствора}}$. Более эффективное "залечивание" границ граней $CuCl$ ионами меди (II) приводит к уменьшению $j_{пAI}$ при $C_{CuCl_2} \leq 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, то есть пассивация наступает быстрее. Для растворов

FeCl₃ подобное уплотнение слоя CuCl характерно только для высоких концентраций FeCl₃. Рост $j_{\text{пАI}}$ при $C_{\text{CuCl}_2} = 1.0\text{—}2.0$ моль·л⁻¹ объясняется повышением² проводимости слоя CuCl в результате высокой концентрации включений Cu²⁺-ионов. Слой CuCl при этом достаточно плотный, на цикловольтамперограммах доля заряда пика AI, отвечающего за формирование рыхлого первичного осадка CuCl, с ростом C_{CuCl_2} уменьшается по сравнению с долей пика AII, отражающего процесс уплотнения поверхностного слоя. С ростом C_{FeCl_3} отмечены противоположные изменения [8], а именно: первоначально растет заряд пика AI, при средних C_{FeCl_3} (0.3—1.8 моль·л⁻¹) пик AII исчезает, но вновь появляется при $C_{\text{FeCl}_3} = 2.0$ моль·л⁻¹. Ход зависимости $j_{\text{пAII}}\text{—}C_{\text{раствора}}$ аналогичен зависимости $j_{\text{пAI}}\text{—}C_{\text{раствора}}$ для растворов FeCl₃ и CuCl₂.

Зависимости тока полной пассивации первого процесса $j_{\text{ппAI}}$ для растворов CuCl₂ и FeCl₃ также противоположны друг другу, а для FeCl₃ — соответствующей предыдущей зависимости $j_{\text{пAI}}\text{—}C_{\text{раствора}}$

Ток пассивации во втором процессе AII мало зависит от C_{CuCl_2} (рис. 5, кривая 3), вероятно, из-за предварительного уплотнения слоя CuCl в процессе AI. Для растворов FeCl₃ заметно повышение проводимости слоя CuCl с ростом C_{FeCl_3} , $j_{\text{пAII}}$ при этом увеличивается (рис. 4, кривая 3).

На зависимости $j_{\text{ппAII}}\text{—}C_{\text{раствора}}$ изменение концентрации растворов сказывается на повышении $j_{\text{ппAII}}$, причем наклоны зависимостей для FeCl₃ и CuCl₂ соответственно равны $1.2 \cdot 10^2$ и $1.3 \cdot 10^2$ А·л·моль⁻¹·м⁻² (рис. 4, 5, кривые 4). В растворах CuCl₂ идет более глубокое "залечивание", концентрация гетерокатионов в слое значительно выше, чем при формировании CuCl в растворе FeCl₃. Потенциал процесса AII лежит на границе с областью ионизации меди до Cu²⁺, что создает благоприятные условия для встречной диффузии ионов Cu²⁺ от межфазной границы Cu/CuCl к раствору. Кроме того, удельная электропроводность растворов CuCl₂ выше, чем у FeCl₃ той же

концентрации, причем это различие растет с концентрированием [9]. Отсюда можно понять более резкий рост проводимости слоя CuCl в растворах CuCl₂ по сравнению с FeCl₃.

РЕЗЮМЕ. Різними фізико-хімічними методами вивчено зміну властивостей поверхневих сольових шарів, що утворюються на міді при її хімічному та електрохімічному травленні. Показано, що в результаті дифузії метало-йонів Fe (III) і Cu (II) по границям зерен полікристалічного пасивного шару CuCl відбувається ущільнення його структури і підвищення електропровідності. Встановлено, що однією з причин ущільнення поверхневої фази є "заліковування" структурних дефектів. Визначено межі зміни коефіцієнта граничної дифузії йонів Fe (III) $(0.133\text{—}2.4) \cdot 10^{-12}$ см²·с⁻¹.

SUMMARY. The grain boundary diffusion of Cu (II) and Fe(III) ions in CuCl solid phase has been registered. The structural compaction and increase of conduction of CuCl surface layer are the results of this diffusion. The diffusion of Fe (III) heterocations in inner CuCl layers decreases during the cross grain boundary diffusion of Cu (I) particles and competitive diffusion of Cu (II) ions. The limits of change of grain boundary diffusion coefficient of Fe (III) ions $(0.133\text{—}2.4) \cdot 10^{-12}$ cm²·s⁻¹ have been determined.

1. Кучеренко В.И., Сигал Л.Н., Флеров В.Н. Электрохимия. -1970. -6, № 11. -С. 1694—1698.
2. Исаев В.В., Шмелев Ю.А., Кучеренко В.И. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1977. -20, № 8. -С. 1247—1249.
3. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Журн. прикл. химии. -1991. -64, № 4. -С. 785—789.
4. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. -М.: Металлургия, 1974.
5. Герурикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. -М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1960.
6. Hurlen T., Simon C., Wilhelmsen W. et al. // Electrochim. Acta. -1989. -34, № 4. -P. 519—524.
7. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Укр. хим. журн. -1996. -62, № 10. -С. 107—112.
8. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1992. -35, № 2. -С. 90—95.
9. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 29.10.2003