

*Е. Б. ХОБОТОВА, В. В. ДАЦЕНКО***ШВИДКІСТЬ І ЯКІСТЬ ТРАВЛЕННЯ МІДІ У ХЛОРИДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

Травлення міді та її селективне розчинення зі сплавів широко застосовуються в електронній та приладобудівній промисловості у процесі виготовлення друкованих плат. Підвищення ефективності хімічного розчинення міді вимагає глибокого розуміння механізму процесу та можливості контролювати швидкість стадій, що обмежують швидкість реакції. Метою даного дослідження є визначення макрокінетичних параметрів хімічного розчинення міді в розчинах хлоридів різного складу: констант швидкості реакції, ступенів реакції для окремих компонентів та енергії активації, а також визначення природи стадії, що обмежує швидкість реакції, та точності травлення. Показано, що залежності швидкості травлення від потенціалу при високих швидкостях обертання мають S-подібну форму з наявністю ділянки постійної швидкості травлення в діапазоні потенціалів від $-1,0$ до $1,0$ В. Це зумовлено частковим екрануванням поверхні міді важкорозчинною сіллю CuCl під час видалення пухкої частини нальоту. Розчинення міді відбувається через пори та тріщини шару CuCl . Були визначені значення константи швидкості травлення k при різних температурах. При температурі 20 °С значення k становить, м/с: при використанні розчину $\text{FeCl}_3 - 2,8 \cdot 10^{-5}$; $\text{CuCl}_2 - 4,28 \cdot 10^{-6}$. Значення енергії активації травлення міді (кДж/моль) у розчинах FeCl_3 становить $12,8$ та у розчинах $\text{CuCl}_2 - 22,5$, що вказує на дифузійне обмеження процесу та надає можливість регулювання кінетичних параметрів процесу під час перемішування. Травлення в розчинах купрум-аміаку ($E_a = 31,8$ кДж/моль) характеризується змішаним дифузійно-кінетичним контролем. Порядок реакції для іонів Cu(II) було визначено як $1,02$, а для іонів Cl^- – як $1,98$, що дозволило записати кінетичне рівняння реакції. Найвища точність травлення міді під дифузійним контролем була зафіксована при використанні кислих розчинів CuCl_2 , FeCl_3 та їх сумішей. Потенціал для вивчення механізму та кінетики процесів травлення полягає як у збагаченні теоретичного розуміння шляхів розчинення міді в різних середовищах, так і в розумінні можливої поведінки інших багатовалентних металів за подібних умов.

Ключові слова: мідь, травлення, хлоридні електроліти, енергія активації, порядок реакції, лімітуюча стадія, точність травлення.

*Е.В. KHOBOTOVA, V.V. DATSENKO***RATE AND QUALITY OF COPPER ETCHING IN CHLORIDE ELECTROLYTES**

Copper etching and its selective dissolution from alloys is widely used in the electronics and instrument-making industries in the manufacturing process of printed circuit boards. Improving the efficiency of chemical copper dissolution requires a thorough understanding of the process mechanism and the ability to control the rate of rate-limiting stages. The aim of this study is to determine the macrokinetic parameters of the chemical dissolution of copper in chloride solutions of varying compositions: reaction rate constants, reaction orders for individual components, and activation energy, the nature of the rate-limiting stage and the etching accuracy. The etching rate of M-99 copper was determined gravimetrically based on the mass loss of a rotating disk electrode (RDE). A RDE rotation speed of 60–70 rps simulates the hydrodynamic conditions of jet etching of copper in a production environment. The etch factor was determined using test boards with a $0.6 \mu\text{m}$ -thick copper layer. It is shown that the dependences of the etching rate on the potential at high rotation speeds have an S-shape with the presence of a section of constant etching rate in the potential range from -1.0 to 1.0 V. This is due to partial shielding of the copper surface with a poorly soluble salt CuCl during the removal of the loose part of the deposit. Copper dissolution occurs through the pores and cracks of the CuCl layer. The values of the etching rate constant k at different temperatures were determined. At 20 °C, the value of k is equal to, m/s: when using a FeCl_3 solution $2.8 \cdot 10^{-5}$; $\text{CuCl}_2 - 4.28 \cdot 10^{-6}$. The value of the activation energy of copper etching (kJ/mol) in FeCl_3 solutions 12.8 and in CuCl_2 solutions 22.5 indicates diffusion limitation of the process, which provides the possibility of regulating the kinetic parameters of the process during stirring. Etching in cuprum-ammonia solutions ($E_a = 31.8$ kJ/mol) is characterized by mixed diffusion-kinetic control. The reaction order for Cu(II) ions was determined to be 1.02 and for Cl^- ions to be 1.98 , allowing the kinetic equation for the reaction to be written. The highest accuracy of copper etching under diffusion control was recorded using acidic solutions of CuCl_2 , FeCl_3 , and their mixtures. The potential for studying the mechanism and kinetics of etching processes lies in both enriching theoretical understanding of copper dissolution pathways in various media and in understanding the possible behavior of other multivalent metals under similar conditions.

Keywords: copper, etching, chloride electrolytes, activation energy, reaction order, rate-limiting step, etching accuracy.

Введення

Розвиток вчення про механізм розчинення металів важливий як з теоретичної, так і з практичної точки зору. Для отримання обґрунтованих уявлень про процеси розчинення металів з метою пізнання їх механізму, управління перебігом окремих стадій і, отже, процесом в цілому, необхідні знання про природу елементарних актів та природу стадії, що лімітує. Травлення та селективне розчинення металів та сплавів широко використовуються в радіоелектронній та приладобудівній галузях промисловості у технологічному процесі виготовлення плат друкованого монтажу. Для підвищення ефективності процесів хімічного та електрохімічного розчинення міді потрібне глибоке розуміння механізмів таких процесів, керування їх швидкістю та селективністю.

Аналіз публікацій

Рідинне травлення широко застосовується для обробки мідних доріжок при виробництві мікрокомпонентів. Вибір відповідного хімічного агенту, що травить – одне з найважливіших завдань процесу, оскільки він впливає на швидкість травлення та профіль поверхні [1]. Мідь може розчинятися у різних середовищах [2]. Корозія міді протікає у високолузних електролітах Ca(OH)_2 та ще інтенсивніше у цементній витяжці [3]. На практиці використовують кислі травильні розчини на основі FeCl_2 та CuCl_2 з різними добавками, а також розчини на основі CuCl_2 та аміаку. Іони Cu(II) і Fe(III) виступають у ролі окисників, а іони хлору чи молекули NH_3 як ліганди комплексів. Вид хлоридних комплексів Cu(II) і Fe(III) впливає на швидкість

травлення міді. Вивчення розподілу виду купрумхлоридних комплексів показало, що при високій концентрації Cl^- -іонів основними видами комплексних частинок для Cu(II) є CuCl_4^{2-} , а для Cu(I) – CuCl_2^- і CuCl_3^{2-} [4]. У травильному розчині FeCl_3 основними комплексними частинками, що приймають участь у процесі травлення є FeCl_2^+ і FeCl_3^0 [5]. Причому швидкість травлення лінійно залежить від концентрації комплексів FeCl_2^+ при концентраціях розчину $\text{FeCl}_3 < 1$ М. Максимум швидкості травлення досягається при інгібуванні частинками $\text{FeCl}_3 \cdot 0$, що утворюються при $C(\text{FeCl}_3) > 2$ М. У роботі [6] вивчено вплив рН розчину, концентрацій основних компонентів розчину FeCl_3 , швидкості травлення міді. Запропоновано кінетичне рівняння реакції та розраховано енергію активації 24,9 кДж/моль, величина якої свідчить про дифузійний контроль реакції.

У ході травлення, коли структура протравленого шаблону зменшується до певних розмірів, ферум(III) хлорид виявляється неефективним через свою ізотропність, що призводить до утворення підтравлення. Для підвищення швидкості травлення та коефіцієнта травлення протравлених мідних доріжок рекомендується застосовувати тиск (як позитивний, так і негативний) під час рідинного травлення [1]. Для мікровиробництва спеціальних конструкцій друкованих плат та електрохімічних датчиків до розчинів FeCl_3 додають інгібітори, найбільш ефективними з яких є 5-метил-1Н-бензотриазол та 1Н-бензотриазол [7].

У міру перебігу травлення склад електроліту змінюється. У міру розчинення n-валентного металу (М) у розчині окисник витрачається, і утворюються побічні продукти: ферум(II) хлорид FeCl_2 та хлориди металів MCl_n . Для контролю якості виробів необхідні дані щодо складу травильного розчину в міру його виснаження. До них відносяться: питома щільність, температура розігріву, концентрації вільної HCl та розчиненого металу, окисно-відновний потенціал [8]. Реєструючи зміни параметрів, можна прогнозувати поведінку агенту, що травить: зміну швидкості травлення і розмірів протравленої поверхні. Це допоможе прийняти рішення про продовження травлення, заміну вихідного реагенту або його регенерацію.

Процес травлення також застосовується в сучасних технологіях переробки електронних відходів і друкованих плат комп'ютерів [9-11].

Мета роботи

Визначення макрокінетичних параметрів процесу хімічного розчинення міді у хлоридних розчинах різного складу: констант швидкості реакції, порядків реакції щодо окремих компонентів та енергії активації, природи лімітуючої стадії травлення міді у хлоридних електролітах та точності травлення.

Матеріали та методи дослідження

Швидкість процесу гетерогенного розчинення

можна виразити кількістю речовини, що переходить у розчин за одиницю часу. На кінетику розчинення металів впливають величина поверхні речовини, що розчиняється, температура, швидкість руху рідини в обсязі і біля поверхні розділу фаз, концентрація розчиненої речовини. Для визначення швидкості безструмового розчинення міді та її сплавів використовуються методи дослідження: гравіметричний, титриметричний, спектрофотометричний та атомної абсорбційної спектроскопії. Швидкість анодного розчинення міді можна визначити як гравіметричним методом, і за величиною щільності струму.

Гравіметричний метод визначення швидкості розчинення застосовується у двох варіантах: визначення збільшення маси мідного зразка в результаті осадження продуктів розчинення (CuCl , Cu_2O та ін.) на його поверхні та визначення втрат маси мідного електрода при його розчиненні у відсутності поверхневого фазоутворення або при видаленні продуктів корозії. У цьому дослідженні використаний другий варіант, оскільки за короткий час вимірювання швидкості хімічного розчинення та при анодних потенціалах області активного розчинення міді плівка поверхневих сполук не утворюється. Відповідно не реєструється збільшення маси мідного електрода. Середню швидкість розчинення обчислювали за формулою (1)

$$v = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau}, \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}, \quad (1)$$

де m_0 і m – відповідно маси зразка до і після розчинення;

S – геометрична площа поверхні мідного зразка (у всіх експериментах $S = 0,64 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$);

τ – час розчинення.

За величиною v можна розрахувати глибинний показник розчинення (глибину корозійного проникнення) v_r за формулою (2)

$$v_r = 8,76 \cdot \frac{v}{\rho}, \text{ м}, \quad (2)$$

де ρ – щільність міді;

8,76 – емпіричний коефіцієнт.

Кінетику розчинення міді в хлоридних розчинах різного складу вивчали методом дискового електрода, що обертається (ОДЕ). Диски виготовлялися із міді марки М-99. Установка дозволяє варіювати швидкість обертання електрода в інтервалі 0–90 об/с. Стандартизація прийомів підготовки поверхні дискового електрода та умов проведення дослідів, а також ретельність юстування диска щодо осі обертання дозволяла отримувати добре відтворювані результати. Перед розчиненням мідний диск ретельно полірували, знежирювали, промивали та висушували. Точність юстування оцінювалася за появою симетричних фігур на поверхні диска після розчинення, що свідчить про ламінарність руху розчину вздовж поверхні. Концентрація речовини та

швидкість реакції розчинення міді зберігалися постійними на рівнодоступній поверхні диска. За допомогою методу ОДЕ були отримані результати, що добре відтворюються. ОДЕ при $\omega = 60-70$ об/с дозволив імітувати гідродинамічні умови струминного травлення міді у виробничих умовах. Швидкість розчинення міді на поверхні діелектрика визначалася також за часом повного витравлювання ділянок мідної фольги, не захищених резистом.

Для визначення швидкості розчинення за концентрацією іонів Cu(II) , що перейшли в розчин, періодично аналізували проби розчину. Об'єм проб в залежності від швидкості розчинення змінювався, але дотримувалися умови: вміст речовини в пробі забезпечував необхідну точність аналізу; при малому обсязі розчину об'єм першої проби максимальний, а наступні об'єми убували зі збільшенням номера проби. Кількість розчиненого компонента (Q) розраховували з урахуванням його вмісту у пробах та зміни загального обсягу розчину. При зміні обсягу проб

$$Q_i = q_i \cdot \frac{V - \sum_i v_i}{v_i} + \sum_i q_i, \quad (3)$$

а за постійним об'ємом проб

$$Q_i = q_i \cdot \left(\frac{V}{v_i} - i \right) + \sum_i q_i. \quad (4)$$

де V – загальний об'єм розчину, мл;

v_i – об'єм окремої проби, мл;

q_i – кількість металу в пробі, г-ион;

Q_i – загальна кількість розчиненого металу, г-ион.

Метод ОДЕ дозволив розрахувати швидкість розчинення, яка залежить від загального об'єму розчину у разі, коли концентрація продукту далека від насичення.

Для визначення точності травлення використовували параметр – фактор травлення K , рівний відношенню глибини витравленого ділянки (a) до відхилення (b) бічного травлення у верхній частині перерізу від його основи

$$K = \frac{a}{b}. \quad (5)$$

Фактор травлення визначали за допомогою тест-плат, що мають мідний шар товщиною 0,6 мкм, напилений у вакуумі ($5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) на хромовані (0,1 мкм) підкладки, виконані з оптичного борсилкатного скла марки К-8, з використанням захисного фоторезиста ФН-11. Підтравлювання вимірювали на мікроскопі в перерізі плати, перпендикулярному лінії малюнка з відривом 10 мм від краю.

Титриметрично концентрацію іонів Cu(II) визначали за допомогою трилону Б та індикатора мурексиду. Аліквоту попередньо окислювали 30% H_2O_2 для переведення Cu(I) в Cu(II) . У разі спільної присутності в розчині іонів Cu(II) та Fe(III) останні

зв'язували в комплекс при додаванні NaF .

Концентрацію іонів Fe(II) визначали потенціометричним титруванням розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Загальний вміст іонів Fe визначали по різниці сумарної концентрації іонів Феруму та Купруму та іонів Cu . Титрування проводили розчином трилону Б у присутності індикатора ксиленолового оранжевого.

Спектрофотометрично мідь визначали на ФЕК-М у вигляді комплексів Cu(I) , використовуючи для відновлення гідроксиламін, у присутності 2,2'-біцінхонінової кислоти. Визначення валентності поверхневих сполук міді, що утворюються, проводилося краплинним хімічним аналізом за допомогою 2,2'-дихінолілу і 2,2'-біцінхонінової кислоти.

Виклад основного матеріалу

Результати хімічних аналізів щодо визначення концентрацій іонів Купруму і Феруму у розчині дозволили оцінити таку характеристику травильних розчинів як ємність. Повна травильна ємність розчинів показує кількість міді, яка може бути розчинена в 1 л розчину до втрати їм травильної здатності. Робоча травильна ємність відповідає такій концентрації іонів Cu у розчині, коли швидкість травлення знижується вдвічі в порівнянні зі свіжим розчином. У наших експериментах для 2,5 М розчину FeCl_3 повна ємність (20 °С) дорівнює 1,32 моль/л Cu(II) . При 40 °С робоча ємність становить 0,78 моль/л Cu(II) . Для сумарної реакції травлення при врахуванні утворення CuCl_2 це відповідає корисному коефіцієнту використання FeCl_3 104,8% і 60,8% відповідно. Високий коефіцієнт використання в першому випадку пояснюється участю CuCl_2 , що утворюється, у процесі розчинення.

Розбіжність середніх значень швидкості розчинення міді, отриманих за результатами визначення концентрацій металоіонів, порівняно з гравіметричними вимірами становила +(3,0–3,5)% для титриметричного та – (3,0–4,0)% – для спектрофотометричного аналізу. У роботі переважно представлені результати гравіметричного визначення швидкості розчинення міді. Час експерименту не перевищував 30–40 хв, збільшення концентрації іонів Купруму в розчині в межах 1–5% не мало істотного впливу на зміну швидкості.

З метою встановлення механізму іонізації міді проведено численні експерименти щодо визначення виду залежностей швидкості розчинення міді від чинників: швидкості обертання ОДЕ, концентрації розчинів, потенціалу мідного електрода та інших. З них можна отримати початкові відомості про характер розчинення Cu . На рис. 1 представлена залежність швидкості іонізації міді в розчинах FeCl_3 від величини потенціалу та швидкості обертання ОДЕ.

Швидкість розчинення міді в 1,0 М розчині FeCl_3 без перемішування (див. рис. № 1, крива 1, $\omega = 0$ об/с) залежить від потенціалу в області від –0,15 до 1,0 В, що свідчить про протікання розчинення міді за

електрохімічним механізмом. Така залежність зберігається у області стаціонарного потенціалу, відображаючи те, що травлення міді має електрохімічну природу. В області $E > 1,0$ швидкість розчинення Cu не залежить від потенціалу, проте це не може служити абсолютним критерієм розчинення за хімічним механізмом. У разі останнього швидкість розчинення, виміряна гравіметрично, повинна бути більшою за швидкість, розраховану за щільністю анодного струму, чого не спостерігається. Швидкості розчинення, визначені двома методами, мають однакову величину у всій області потенціалів.

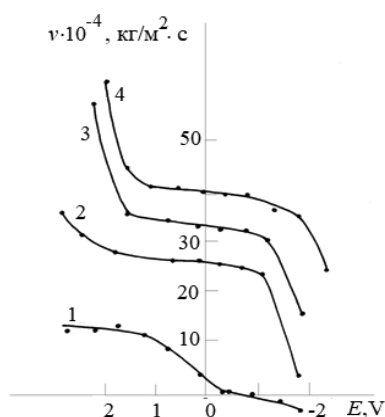


Рисунок 1 – Залежність швидкості розчинення міді від потенціалу в 1,0 М розчині FeCl_3 при швидкостях обертання дискового електрода ω , об/с: 1–0; 2–40; 3–50; 4–70

Незалежність швидкості розчинення міді від величини потенціалу в області $E > 1,0$ можна пояснити екрануванням електрода в міру накопичення малорозчинного CuCl . Зростання швидкості розчинення міді за рахунок анодного розчинення CuCl спостерігається у області позитивних потенціалів, не зазначеної на рис. 1.

При поступовому збільшенні ω до 70 об/с (див. рис. № 1, криві 2–4.) v , E – залежність набуває S-подібного вигляду: в області потенціалів від $-1,0$ до $1,0$ В швидкість розчинення міді мало залежить від E . При $E > 1,0$ В швидкість різко зростає; при $E < -1,0$ В діє ефект катодного захисту. Однак, як показано в [12] і при катодній поляризації на поверхні мідного електрода протікають два протилежних процесу: іонізація міді і осадження Купрум іонів. Інтегральне розчинення міді розглядається авторами [12] з погляду хімічного сполучення іонізації міді та відновлення кисню. Нахил ділянки від $-1,0$ до $1,0$ В зменшується зі зростанням ω . При $\omega = 70$ об/с швидкість практично не залежить від потенціалу. Незалежність швидкості розчинення міді від E , що проявляється зі зростанням ω , обумовлюється екрануванням електрода малорозчинною сіллю CuCl , незважаючи на інтенсивне обертання і ймовірне зняття пухкої частини осаду CuCl з поверхні. Однак із

зростанням ω пасивація електрода зменшується, про що свідчить збільшення v (див. рис. № 1, криві 2–4). Розчинення міді може протікати через пори та тріщини шару CuCl .

Порівняння значень швидкості, розрахованих за даними гравіметрії та анодним струмом для умов $\omega = 70$ об/с, показало деяке перевищення $v_{\text{грав}}$. Однак це не є доказом переважання хімічного механізму розчинення. З наведених результатів можна припустити, що розчинення міді протікає за двома паралельними механізмами: електрохімічним і хімічним. Останній призводить до поверхневої пасивації міді.

Дані визначення швидкості розчинення міді можуть бути використані при встановленні значень основних параметрів макрокінетики, а саме константи швидкості реакції k , енергії активації E_a і порядку реакції по компонентах розчину – учасникам процесу.

Константу швидкості реакції знаходили розрахунковим шляхом та графічно. Оскільки аналізований процес є гетерогенним, спрощене кінетичне рівняння його можна записати у вигляді

$$-\frac{dC}{C} = \frac{kS}{V} dt, \quad (6)$$

де C – концентрація CuCl_2 (або FeCl_3);
 k – константа швидкості реакції;
 t – час від початку реакції.

Після інтегрування отримуємо

$$k = \frac{V \ln \frac{C_0}{C_0 - x}}{S \cdot \tau}, \quad (7)$$

де x – концентрація CuCl_2 , що прореагував (якщо розглядати тільки перший ступінь взаємодії $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$, без врахування подальшого окислення Cu^+ розчиненим киснем).

Останнє рівняння використано для розрахунку k . Також значення k визначали графічно за нахилом прямою, побудованою в координатах $\lg(C_0 - x) - \tau$. Середні значення $k_{\text{граф}} = (4,28 \pm 0,28) \cdot 10^{-6}$ м/с і $k_{\text{расч.}} = (4,61 \pm 0,26) \cdot 10^{-6}$ м/с дуже близькі.

Крім цього, були визначені значення k за різних температур, наведені в таблиці 1. Їх використовували для графічного визначення E_a за нахилом прямим, побудованим у координатах $\lg k - 1/T$.

Таблиця 1 – Зміна константи швидкості травлення мідів розчинах FeCl_3 і CuCl_2 при різних температурах

t °C	k, м/с	
	FeCl_3	CuCl_2
20	$(2,8 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$	$(4,28 \pm 0,28) \cdot 10^{-6}$
25	–	$(4,61 \pm 0,26) \cdot 10^{-6}$
30	$(3,01 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	–
40	$(3,38 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	$(5,8 \pm 0,38) \cdot 10^{-6}$
50	$(4,16 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}$	$(9,18 \pm 0,46) \cdot 10^{-6}$
60	$(5,08 \pm 0,29) \cdot 10^{-5}$	$(9,26 \pm 0,46) \cdot 10^{-6}$

При розчиненні міді в розчинах FeCl_3 величина $E_a = 12,8 \pm 1,02$ кДж/моль, а в розчинах CuCl_2 – $E_a = 22,5 \pm 1,8$ кДж/моль, що свідчить про дифузійне лімітування процесу. Досить високе значення $E_a = 31,8 \pm 2,3$ кДж/моль для купрумаміачних розчинів свідчить про змішаний дифузійно-кінетичний контроль реакції.

Справжнє кінетичне рівняння реакції розчинення міді включає концентрації різних компонентів, серед яких Cu^{2+} , Cl^- -іони, розчинений кисень

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^n \cdot C_{\text{Cl}^-}^m \cdot C_{\text{O}_2}^l, \quad (8)$$

де n , m , l – порядки реакції за відповідними компонентами. Оскільки окислення іонів Cu^+ відбувається на другій стадії реакції, то рівняння реакції можна спростити до

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^n \cdot C_{\text{Cl}^-}^m \quad (9)$$

Для визначення n і m використовували методи графічний та Оствальда. Згідно з першим методом будували графічні залежності різних функцій концентрації від часу і визначали, для якої з них залежність виражається прямою лінією. Порядок реакції за іонами Cu^{2+} дорівнює 1, що виходить із лінійності графіка $\lg(C_0 - x) - t$. Порядок реакції за іонами Cl^- близький до 2, оскільки лінійні графіки $(1/C_0 - x) - t$.

Для уточнення значень n і m використовували метод надлишку з побудовою графічних залежностей $\lg v - \lg C_{\text{комп.}}$ при надмірних концентраціях інших компонентів та оцінкою величини порядку реакції по куту нахилу прямих (див. рис. № 2, 3).

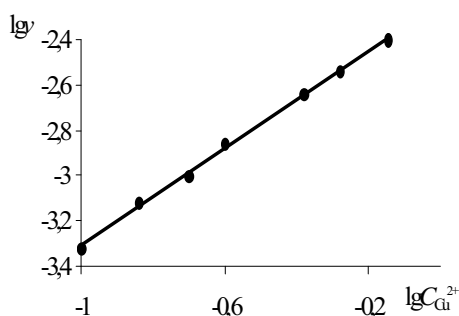


Рисунок 2 – Залежність логарифма швидкості травлення міді в розчинах $n\text{CuCl}_2 + m\text{NaCl} + 1,0 \text{ M HCl}$ ($2n+m = 4,0 \text{ M}$) від логарифма концентрації іонів Cu(II) (25°C)

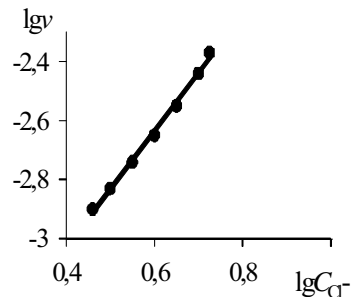


Рисунок 3 – Залежність логарифма швидкості травлення міді в розчинах $n\text{NaCl} + 1,0 \text{ M CuCl}_2 + 0,5 \text{ M HCl}$ від логарифма концентрації хлорид-іонів (25°C)

Визначені подібним чином n і m відповідно рівні 1,02 і 1,98. Таким чином, кінетичне рівняння можна записати

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^-}^2 \quad (10)$$

Перерізи витравлених ділянок у більшості випадків мали форму перевернутої трапеції з деяким нависанням над нею резиста. Чим менше відрізняється ширина трапеції у верхній частині від ширини нижньої частини перерізу, тим точніший процес травлення. Максимальна точність травлення відповідає $K \rightarrow \infty$, коли $b \rightarrow 0$. Найбільша точність травлення зареєстрована у разі перебігу травлення міді з дифузійним контролем, тобто в кислих розчинах CuCl_2 , FeCl_3 та їх сумішах. У даному випадку на ділянці витравлюваного металу під резистом утворюється застійна зона з більшою в'язкістю розчину, в якій товщина дифузійного шару буде значно вище, ніж у основи зони. Фактор травлення в розчинах CuCl_2 і FeCl_3 дорівнює декількома одиницями. Для порівняння відзначимо, що для розчинів, у яких травлення відбувається з активаційним контролем $K \rightarrow 1$.

Висновки

Визначено макрокінетичні параметри процесу хімічного розчинення міді у різних розчинах: константи швидкості реакції, порядки реакції за окремими компонентами та енергії активації. Порядок реакції за Cu^{2+} -іонами дорівнює 1,02, а за іоном Cl^- 1,98. Величина енергії активації доводить дифузійну природу стадії травлення міді, що лімітує, в хлоридних електролітах, що забезпечує можливість регулювання кінетичних показників процесу при перемішуванні. Зареєстровано найбільшу точність травлення міді при використанні кислих розчинів CuCl_2 , FeCl_3 та їх сумішей. Вивчення механізму та кінетики процесів травлення має значення не тільки з позицій збагачення теоретичних уявлень про шляхи розчинення міді в різних середовищах, а й про можливу поведінку інших багатовалентних металів в аналогічних умовах.

References

- Atta, R.M. (2022). Effect of applying air pressure during wet etching of micro copper PCB tracks with ferric chloride. *International Journal of Materials Research*. 113(9). 795–808.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-2021-8343>
- Fateh, A., Aliofkhaezai, M., Rezvanian, A.R. (2020). Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. *Arab. J. Chem.* 13(1), 481–544.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>
- Bacelis, A., Veleva, L., Alpuche-Avilés, M.A. (2020). Copper corrosion behavior in simulated concrete-pore solutions. *Metals*. 10(4), 474.
<https://www.mdpi.com/2075-4701/10/4/474>
- Zhao, H., Chang, J., Boika, A., Bard, A.J. (2013). Electrochemistry of high concentration copper chloride complexes. *Anal. Chem.* 85(16). 7696–7703.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac4016769>
- Lin, W., Wong, C.P. (2011). Fast etching of copper in thionyl chloride/acetonitrile solutions. *Corrosion Science*. 53(10), 3055–3057.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.031>
- Wang, Z., Che, J., Ye, C. (2010). Application of ferric chloride both as oxidant and complexant to enhance the dissolution of metallic copper. *Hydrometallurgy*. 105(1–2). 69–74.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.07.013>
- Sisso, O., Dor, S., Eliyahu, D., Sabatani, E., Eliaz, N. (2020). Corrosion inhibition of copper in ferric chloride solutions with organic inhibitors. *npj Mater Degrad.* 4, 38.
<https://doi.org/10.1038/s41529-020-00139-0>
- Allen, D.M., Almond, H.J.A. (2004). Characterization of aqueous ferric chloride etchants used in industrial photochemical machining. *J. Mater. Process. Technol.* 149(1–3). 238–245.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.02.044>
- Serga, V., Zarkov, F., Blumbergs, E., Shishkin, A., Baronins, Ja., Elsts, E., Pankratov, V. (2022). Leaching of Gold and Copper from Printed Circuit Boards under the Alternating Current Action in Hydrochloric Acid Electrolytes. *Metals*. 12(11). 1953.
<https://doi.org/10.3390/met12111953>
- Haonan H.D., Whai Shin O.A., Moment A.J. (2025). Investigation of in-situ mechanical and chemical etching: A milder hydrometallurgical approach for Au, Ni, and Cu recovery from printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*. 212, 108013.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.108013>
- Sronsri, C., Wanpasuk Sittipol, W., Panitantum, N., Kongpop U-yen. (2021) Optimization of elemental recovery from electronic wastes using a mild oxidizer. *Waste Management*. 135, 420–427.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.09.027>
- Kreizer, I., Tutukina, N., Zartsyn, I., Marshakov, I. (2002). The Dissolution of a Copper Cathode in Acidic Chloride Solutions. *Protection of Metals*. 38, 226–232.
<https://doi.org/10.1023/A:1015609103529>

Відомості про авторів / About the Authors

Хоботова Еліна Борисівна (Khobotova Elina), професор, д-р хім. наук, професор кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6377-5186>, e-mail: elinahobotova@gmail.com

Даценко Віта Василівна (Datsenko Vita), доцент, канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8331-8863>, e-mail: dacenkovita14@gmail.com

Дата надходження статті: 09.03.26 р.
Дата прийняття до друку: 10.04.26 р.