

# 砷捕捉刻蚀剂反应速率常数研究<sup>①</sup>

罗瑾 苏连永 吴金添 林仲华 田昭武

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

采用约束刻蚀剂层技术(CELT)有可能实现纳米级的超微加工目的<sup>[1,2]</sup>. 约束刻蚀层形成的方法之一是: 通过电化学反应在模板表面上产生刻蚀剂, 其在向外扩散过程中即与其它未有刻蚀作用的溶液组分发生快速均相化学反应, 从而使刻蚀剂失去活性, 刻蚀剂的扩散层厚度可约束在紧靠模板的范围内. 而CELT技术则取决于产生能对特定材料具有高度腐蚀性的腐蚀剂和具有合理的清除反应体系. 象强氧化剂溴, 邻菲绕啉铁(Ⅲ)和过氧化氢等均可作为刻蚀剂, Bard et al<sup>[3]</sup>等研究者借助扫描电化学显微镜(SECM)通过电化学产生的溴和邻菲绕啉铁(Ⅲ)直接来刻蚀进行微加工, 但未采用约束刻蚀层技术, 所刻的线条较宽. 本文研究溴和邻菲绕啉铁(Ⅲ)的均相捕捉反应速率常数, 为利用约束刻蚀层技术进行微加工打下必要的基础.

## 1 实验条件

旋转环盘电极的盘半径 $r_1$ 为9 mm, 圆环内径 $r_2$ 为9.5 mm, 圆环外径 $r_3$ 为11.2 mm, 环盘都用Pt制作而成. 环盘电极的理论收集系数为0.367 1(已通过含有碘化钾的硫酸体系进行验证). 辅助电极为大面积的Pt电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 文中所用电势均相对于饱和甘汞电极. 实验过程中通入高纯氮气以除去溶液中的氧. 实验所用试剂均为分析纯试剂, 溶液用二次蒸馏水配制, 于不同的恒定温度下进行测量.

稳态极限电流和循环伏安曲线测量采用美国PARC M273恒电位仪和IBM-PC/286计算机及M270软件. 日本KOKUTO DENKO LTD生产的旋转环盘电极测量系统用于环盘电极方面的实验.

## 2 结果与讨论

图1为铂盘电极在溴化钾的硫酸溶液中以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描的循环伏安图. 如图, 曲线a在0.92 V左右出现一个溴的氧化峰, 在0.86 V左右有一个溴的还原峰. 但在含有亚砷酸的溴化钾硫酸溶液中(曲线b), 其溴的氧化峰在

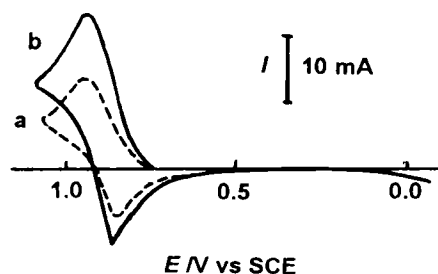


图1 铂盘电极在溴化钾的硫酸溶液中的伏安图

a: in 0.2 mol/L KBr, 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$

b: in 0.2 mol/L KBr,  $4 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Fig. 1 Cyclic voltammograms of KBr in sulfuric acid solution at Pt disk electrode

① 本文1995-04-04收到; 国家自然科学基金资助项目

0.91 V左右,且阳极峰电流明显比未含有亚砷酸的阳极峰电流大得多,这说明溴对亚砷酸有催化作用。

当圆盘电极电位调节在使溴离子氧化为单质溴的正电位时,亚砷酸在电极上不发生电化学反应。当环电极控制在较负的电位(0.3 V vs SCE)下,则扩散到达电极上的溴单质将还原为溴离子。由于被测溶液中不仅含有溴离子,而且还含有亚砷酸,在盘电极上电化学产生的溴将与溶液中的亚砷酸发生下述反应

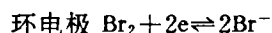
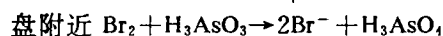
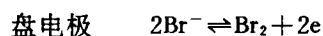


图2为0.2 mol·L<sup>-1</sup> KBr + 4×10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> + 1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的 $I_r$ 与 $I_d$ 的关系图。若盘电流 $I_d \leq$ 临界盘电流 $I_{d,c}$ ,盘电极上产生的溴能够完全和对流扩散到电极表面的亚砷酸发生化学反应,这时没有溴可扩散到环电极表面,环电流为零。若 $I_d > I_{d,c}$ ,将存在未与亚砷酸反应的溴并在盘电极表面附近出现溴占优势的区域,从而产生环电流。 $I_d$ 增加, $I_r$ 也随之增大。但在初始阶段,环电流的增加是非线性的。其后, $I_r$ 和 $I_d$ 即成线性关系<sup>[4]</sup>。从 $I_r$ 与 $I_d$ 关系图外推可求出 $I_r = 0$ 时的 $I_d$ 值,即 $I_{d,c}$ ,而 $I_{d,c}$ 与溶液中的砷浓度成正比,所以由实验滴定曲线可测定溶液中捕捉剂亚砷酸浓度。

图3为盘电流 $I_d$ 与 $\omega^{1/2}$ 的关系图。由图3可见,在转速 $\omega$ 小的区域内,扩散层厚度远大于反应层厚度,催化极限电流与转速 $\omega$ 无关,这是催化反应的特征。当亚砷酸的浓度过量时,亚砷酸捕捉溴的反应变成准一级催化反应。通过转速较低时的催化极限电流可求得准一级反应的速率常数<sup>[5]</sup>。即

$$I_d = nFAD_{\text{Br}_2}^{1/2} k'^{1/2} C_{\text{Br}_2}^0 \\ = nFAD_{\text{Br}_2}^{1/2} C_{\text{Br}_2}^0 (kC_{\text{As}}^0)^{1/2}$$

将单质溴的扩散系数 $D_{\text{Br}_2} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[6]</sup>代入上式,可得准一级催化反应的速率常

数 $k'$ 为 $1.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ,相应的二级催化反应的速率常数 $k$ 为 $3.6 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。当 $\omega$ 增大以致扩散层厚度减小到与反应层厚度相当时,反应层厚度也随 $\omega^{1/2}$ 线性地减小,因此盘电流

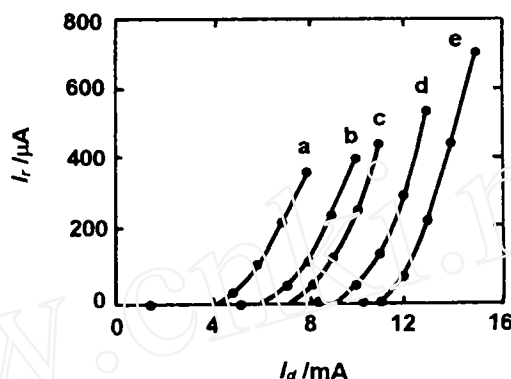


图2  $I_r$ 与 $I_d$ 之间关系图

0.2 mol/L KBr,  $4 \times 10^{-3}$  mol/L H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $E_r = 0.3 \text{ V}$ , a: 1 000 rpm, b: 2 000 rpm, c: 3 000 rpm, d: 4 000 rpm, e: 5 000 rpm

Fig. 2 Relation curve of  $I_r$  and  $I_d$

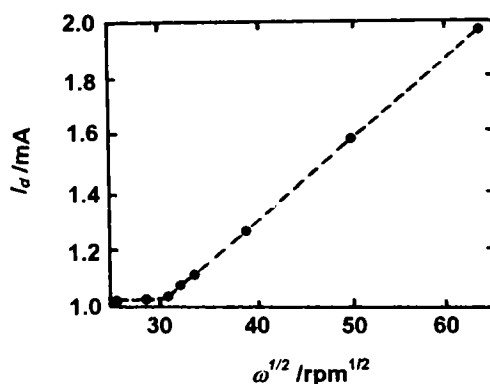


图3  $I_d$ 与 $\omega^{1/2}$ 之间的关系图

$8 \times 10^{-5} \text{ mol/L KBr}$ ,  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L H}_3\text{AsO}_3$ , 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fig. 3 Relation curve of  $I_d$  and  $\omega^{1/2}$

随  $\omega^{1/2}$  线性地增大。

图4分别为含有砷和未含有砷的溴化钾硫酸溶液的稳态极限电流  $I_L$  与电极电位  $E$  的关系图, 电位扫描速率为  $7 \text{ mV/min}$ 。如图, 曲线a在  $0.85 \text{ V}$  以后, 随着电位的增加趋向成一平台, 电位进一步增加发生氧的析出反应, 而曲线b则在  $0.85 \text{ V}$  以后, 发生溴离子氧化反应, 氧化电流很小, 不易在图中标出, 电位到  $1.2 \text{ V}$  以后即发生氧析出反应。显然, 加入三价砷后, 溴离子的氧化电流明显增大, 溴对亚砷酸有催化作用。在稳态条件下, 催化反应极限电流  $I_L^{[7]}$  为

$$I_L = nFAD_{Br_2}^{1/2} k'^{1/2} C_{Br_2}^0 = nFAD_{Br_2}^{1/2} C_{Br_2}^0 (kC_{As(III)}^0)^{1/2}$$

由此可求得催化反应的准一级反应速率常数,  $k' = 1.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  (亚砷酸浓度为  $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 相应的二级催化反应速率常数为  $3.6 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。对比旋转环盘电极实验, 两者结果相符。根据反应层的概念, 由准一级反应速率常数, 可求得相应的反应层厚度 ( $\mu = (D/k')^{1/2}$ ) 为  $0.9 \text{ } \mu\text{m}$ 。由此若以三价砷做溴的捕捉剂, 可望用 CELT 技术进行微米加工。但对亚微米加工则需进一步提高准一级反应速率常数, 减小约束层厚度, 这可以通过提高捕捉剂的浓度和溶液的温度来实现。

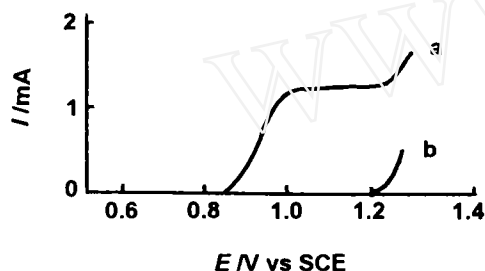


图4 铂在含有溴离子的溶液中的稳态极化曲线

a: in  $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L KBr}$ ,  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L H}_3\text{AsO}_3$ ,  $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ ;  
b: in  $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L KBr}$ ,  $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

Fig. 4 Steady state polarization curves of Pt

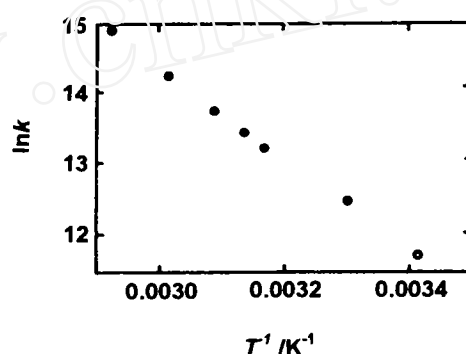


图5  $\ln k$  与  $1/T$  之间的关系图

$8 \times 10^{-5} \text{ mol/L KBr}$ ,  $0.1 \text{ mol/L H}_3\text{AsO}_3$ ,  
 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

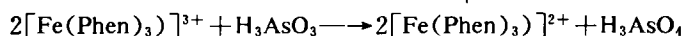
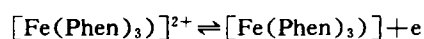
Fig. 5 Relationship of  $\ln k$  and  $1/T$

当捕捉剂亚砷酸的浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$  时, 通过测量不同温度下稳态极化电流  $I_L$ , 可得相应的二级反应速率常数  $k$ , 以  $\ln k$  对  $T^{-1}$  作图得一直线 (如图5所示), 据 Arrhenius 方程

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

求得化学反应的活化能  $E_a$  为  $33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在捕捉剂亚砷酸的浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$  下, 反应层厚度  $\mu$  随着溶液温度的升高而减小。例如, 溶液温度为  $69^\circ\text{C}$  时, 反应层厚度  $\mu = 0.2 \text{ } \mu\text{m}$ , 由此可望用亚砷酸做溴的捕捉剂进行亚微米加工。

类似研究表明, 当研究电极上处于适当的正电位时, 邻菲绕啉铁(II)可氧化成邻菲绕啉铁(III)。如溶液中存在亚砷酸, 亚砷酸可将邻菲绕啉铁(III)还原成邻菲绕啉铁(II), 即



在捕捉剂亚砷酸的浓度为 0.1 mol/L 下,通过测量不同温度下稳态极化电流  $I_L$  求得相应的二级反应速率常数  $k$ ,其反应速率常数与溶液的温度  $T$  的关系如图 6 所示. 温度升高,速率常数却反而下降,表明反应层厚度  $\mu$  将因溶液温度的升高而增大. 亦即在较高的温度下不利于利用亚砷酸捕捉邻菲绕啉铁(Ⅲ)来进行微加工. 本文仅对亚砷酸捕捉溴邻菲绕啉铁(Ⅲ)反应作了初步考察,进一步研究工作在进行中.

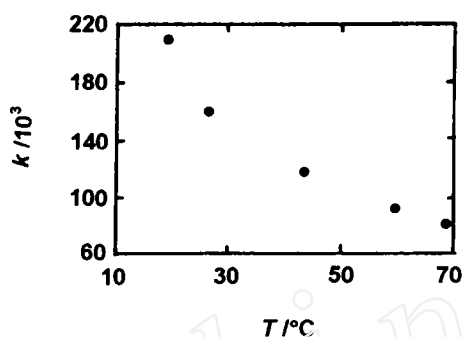


图 6  $k$  与  $T$  之间的关系图  
 $2 \times 10^{-5}$  mol/L  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{3+}$ , 0.1 mol/L  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Fig. 6 Relationship of  $k$  and  $T$

## The Determination of the Reaction Rate Constant of As(Ⅲ) Scavenging Etchant

Luo Jin      Su Lianyong      Wu Jintian      Lin Zhonghua      Tian Zhaowu

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface,  
Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The mechanisms of the arsenite acid scavenging bromine and  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{3+}$  reaction were studied by the electrochemical methods. The arsenite acid scavenging bromine and  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{3+}$  reaction rate constants in sulfuric acid in the range of 23 °C to 69 °C and in the range of 19 °C to 69 °C were determined by measuring the steady state limiting current, respectively. The activation energy of the arsenite acid scavenging bromine reaction in sulfuric acid is 33 kJ · mol<sup>-1</sup>.

**Key words** Catalytic reaction, Reaction rate constant, Etchant

## References

- 1 Tian Z W et al. *Faraday Discuss.*, 1992, 92:37
- 2 Tian Z W et al. *Ninth International conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-9)*, Beijing; 1992:20
- 3 Mandler D, Bard A J. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137:2 468
- 4 蒲国刚等. 电分析化学. 合肥:中国科技大学出版社, 1993:223~227
- 5 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley and Sons, 1980:220
- 6 Parsons R. *Handbook of Electrochemical Constants*. Butterworths, London; 1959:79
- 7 查全性. 电极过程动力学导论. 北京:科学出版社, 1987:220~225