

بررسی پاک‌سازی شیمیایی رسوب آلاینده از سطح‌های سیلیسیم و کروم دستگاه‌های صنعتی با استفاده از عامل‌های کی‌لیت‌کننده

مرتضی خسروی^۱ و ساناز طالبی^{۲*}

۱- استاد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران
۲- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۱، بازنگری اول: آبان ۱۳۹۱، بازنگری دوم: دی ۱۳۹۱، پذیرش: بهمن ۱۳۹۱

چکیده: در این پژوهش به منظور پاک‌سازی آلودگی‌های سرب از سطح‌های سیلیسیم و کرومی دستگاه‌های صنعتی، از محلول پاک‌کننده‌ای شامل هیدروژن پراکسید (به عنوان عامل اکسیدکننده) و نمک دی سدیم EDTA (اتیلن دی آمین تترا استیک اسید) به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده استفاده شد. طیف‌های UV محلول پاک‌کننده پس از پاک‌سازی آلودگی‌های سرب، نشان داد که کمپلکس Pb(EDTA) در محلول تشکیل شده است، که تشکیل این کمپلکس می‌تواند در جلوگیری از بازجذب سرب بر سطح‌های فلزهای پایه دستگاه‌های صنعتی نقش مهمی را ایفا کند. با استفاده از بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) می‌توان دریافت که محلول پیشنهاد شده در شرایط انتخاب شده برای حذف آلودگی‌های سرب، به سطح فلز پایه آسیب نمی‌زند و محلول مناسبی برای این فرایند خواهد بود.

واژه‌های کلیدی: بازجذب، عامل کی‌لیت‌کننده، نمک دی سدیم EDTA، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

مقدمه

دلیل حضور ناخالصی‌های ناخواسته لازم است تا با روش مناسبی فرایند پاک‌سازی بر این سطح‌ها بدون هیچ‌گونه آسیبی انجام گیرد [۱ و ۴].

به طور کلی روش‌های پاک‌سازی آلودگی فلزهای آلوده‌کننده از سطوح فلزی به سه گروه پاک‌سازی مکانیکی، پاک‌سازی مکانیکی- شیمیایی^۱ (CMP) و پاک‌سازی شیمیایی گروه‌بندی می‌شوند [۱ و ۲].

مهم‌ترین مشکلی که روش‌های پاک‌سازی مکانیکی متداول ایجاد می‌کنند، تخریب سطح فلز پایه به دلیل انرژی بالای به‌کار رفته در فرایند پاک‌سازی است [۲ و ۵]. روش پاک‌سازی مکانیکی-

توجه به پدیده آلودگی فلزهای سنگین مانند نیکل، مس و فلز سرب بر روی سطح‌های فلزی دستگاه‌های صنعتی و بررسی مشکل‌ها و ارزشیابی خسارت ناشی از آن‌ها دارای جنبه‌های اقتصادی است [۱]. در بسیاری از دستگاه‌های صنعتی مدتی پس از استفاده، آلودگی‌هایی در سطح‌های آن‌ها به وجود می‌آید که این آلودگی‌ها می‌توانند باعث مختل شدن فعالیت مناسب دستگاه شود. به دلیل کاربردهای متفاوت سطح‌های سیلیسیم و کروم در صنعت و فناوری‌های جدید مانند نیم رساناها، صنایع الکترونیک، پوشش‌های فلزی و کاهش کارایی و عملکرد این‌گونه سطح‌ها به

1. Chemical mechanical cleaning

از مشکلات روش‌های پاک‌سازی گذشته را ندارد، بلکه فرایند پاک‌سازی سطوح، از آلودگی سرب در زمان محدود، با بازده بالا، بدون این‌که آسیبی به سطح فلز پایه وارد شود انجام پذیرفت. با توجه به این مطلب که بهینه‌سازی فرایندها یکی از مهم‌ترین فعالیت‌های جاری صنایع است در این پژوهش از روش بهینه‌سازی تک متغیری جهت تعیین شرایط مناسب عامل‌های مؤثر بر فرایند پاک‌سازی استفاده شد. [۱۳ و ۱۴].

بخش تجربی

مواد

پودر سرب با خلوص ۹۹٪، تهیه شده از شرکت Merck آلمان، $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده از شرکت Merck آلمان و هیدروژن پراکسید ۳۰٪ (v/v) تهیه شده از شرکت Merck آلمان

دستگاه‌ها

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، ساخت شرکت فیلیپس از کشور هلند، مدل XL30، مجهز به سامانه تجزیه عنصری EDAX^۲ ساخت شرکت EDX آمریکا مدل XL30 و دستگاه طیف سنج UV ساخت شرکت واریان مدل Carry 100

بررسی عامل‌های مؤثر در فرایند پاک‌سازی

برای آماده سازی محلول پاک‌کننده، نخست حجم مشخصی از هیدروژن پراکسید ۳۰٪ با توجه به غلظت مورد نظر به عنوان عامل اکسیدکننده و نمک دی سدیک اتیلن دی آمین تترا استیک اسید به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده را به داخل بشر ریخته و محلول به وسیله آب یون زدایی شده به حجم ۱۵۰ میلی لیتر رسانده شد، سپس نیم گرم پودر سرب، به محلول پاک‌کننده افزوده شد. مخلوط به دست آمده روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و مدت زمان لازم جهت اکسید شدن کامل نیم گرم پودر سرب اندازه‌گیری شد.

به منظور بررسی عامل‌های مؤثر بر فرایند پاک‌سازی اثر

شیمیایی فرایندی است که در طی آن پاک‌سازی با استفاده از یک محلول شیمیایی که مواد ساینده‌ای داخل آن به طور معلق قرار گرفته‌اند، انجام می‌شود که به دلیل وجود این مواد سایا، سطح فلز پایه آسیب می‌بیند [۳ و ۶]. از جمله روش‌های پاک‌سازی شیمیایی که در چند سال اخیر مورد استفاده قرار می‌گرفت، محلول‌های پتاسیم سیانید حل شده در متانول بوده که از آن جهت پاک‌سازی رسوب فلزهای آلاینده از سطح سیلیسیم استفاده می‌کردند که این محلول‌های شیمیایی بسیار خطرناک بوده و آسیب‌های جبران ناپذیری به انسان و محیط زیست وارد می‌سازد [۷، ۸ و ۹]. روش شیمیایی دیگری که به طور گسترده از آن استفاده می‌شده روش RCA بوده که توسط کرن^۱ و پائوتین^۲ گسترش پیدا کرد. این روش شامل چندین مرحله پاک‌سازی با مخلوطی از آمونیم هیدروکسید / هیدروژن پراکسید و مخلوطی از هیدروکلراید / هیدروژن پراکسید بوده است [۷]. به کمک این روش گونه‌های فلزی آلوده‌کننده به شکل یون‌های فلزی M^{n+} تبدیل شده و از سطح فلز پایه برداشته می‌شد اما پس از مدتی، آلودگی‌ها دوباره بر سطح فلز پایه جذب می‌شد که این امر فرایند پاک‌سازی را مختل می‌کرد [۸]. استفاده از روش پاک‌سازی RCA منجر به ایجاد خوردگی در سطح سیلیسیم فلزهای پایه دستگاه‌های صنعتی می‌گشت [۹]. افزون بر آن، این روش پاک‌سازی به طور نسبی در دماهای بالا (۵۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد) انجام می‌گرفت، زیرا توانایی پاک‌سازی در دمای اتاق کم و ناکافی بوده که این امر فرایند پاک‌سازی را مشکل‌تر می‌ساخت [۱۰ و ۱۱]. شایان ذکر است که در مطالعات اخیر، پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که افزودن عامل‌های کی‌لیت‌کننده در محلول‌های پاک‌کننده توانایی فرایند پاک‌سازی را بهبود می‌بخشد [۱۲].

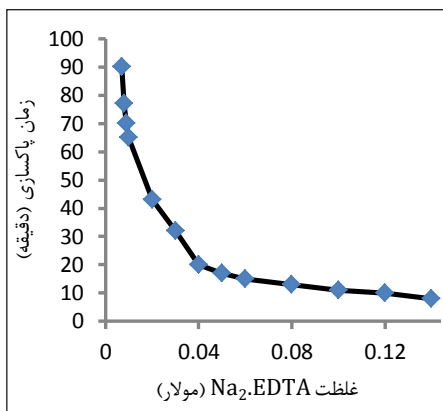
در این پژوهش روشی، جهت حذف آلودگی‌های فلز سرب معرفی شده که با استفاده از آن، پاک‌سازی سطوح فلزی سیلیسیم و کروم در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و حتی در دماهای پایین‌تر نیز با استفاده از محلول پاک‌کننده (آب اکسیژنه و نمک سدیم EDTA) انجام گرفت، این محلول پیشنهادی نه تنها هیچ یک

1. Kern

2. Puotinen

3. Energy dispersive X-ray microanalysis

تترا استیک اسید به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده، بر مدت زمان لازم جهت حل شدن ۰/۵ گرم پودر سرب غلظت‌های متفاوتی از نمک دی سدیک اتیلن دی آمین تترا استیک اسید استفاده شد. با توجه به نتیجه به‌دست آمده در بخش قبلی، از غلظت هیدروژن پراکسید ۵٪ استفاده شد. همچنین در این بررسی دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد ثابت در نظر گرفته شد. نمودار شکل ۲ بیانگر نتیجه‌های به‌دست آمده از این بررسی است. با توجه به این نمودار غلظت ۰/۰۴ مولار از نمک دی سدیک اتیلن دی آمین تترا استیک اسید به عنوان مقدار مناسب عامل کی‌لیت‌کننده برای بررسی‌های دیگر انتخاب شد.



شکل ۲ تغییر زمان اکسایش پودر سرب (۰/۵ گرم) نسبت به غلظت H_2O_2 در ۱۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۴ مولار $\text{Na}_2.\text{EDTA}$ حاوی ۵٪ هیدروژن پراکسید در 30°C

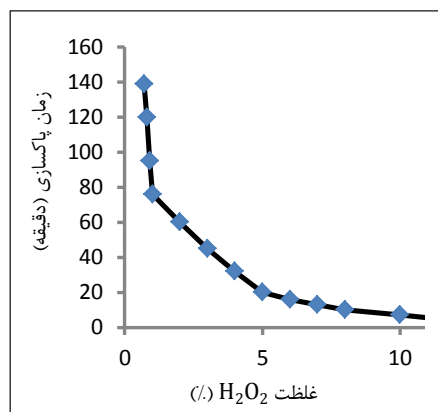
بررسی اثر دما

با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی‌های پیشین، مقدارهای ثابتی را برای عامل کی‌لیت‌کننده (نمک دی سدیک اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (۰/۰۴ مولار)) و عامل اکسیدکننده (هیدروژن پراکسید (۵٪)) در نظر گرفته شد و با اعمال این شرایط، اثر دماهای متفاوت بر فرایند پاک‌سازی مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌های به‌دست آمده به‌وسیله نمودار شکل ۳ ارایه شده است (جدول ۱). با توجه به این نمودار، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای مناسب انتخاب شد.

عامل‌های متفاوت از قبیل غلظت نمک دی سدیک اتیلن دی آمین تترا استیک اسید، غلظت هیدروژن پراکسید و دمای محلول پاک‌کننده، بر فرایند پاک‌سازی رسوب سرب مورد مطالعه قرار گرفت.

بررسی اثر غلظت عامل اکسیدکننده

برای بررسی اثر غلظت هیدروژن پراکسید در محلول پاک‌کننده غلظت ۰/۰۴ مولار از نمک دی سدیک اتیلن دی آمین تترا استیک اسید و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد ثابت در نظر گرفته شد. ولی غلظت‌های متفاوتی از هیدروژن پراکسید به‌کار گرفته شد. در این شرایط مدت زمان لازم برای اکسایش ۰/۵ گرم از پودر سرب اندازه‌گیری شد (شکل ۱).



شکل ۱ تغییر زمان اکسایش پودر سرب (۰/۵ گرم) نسبت به غلظت H_2O_2 در ۱۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۴ مولار $\text{Na}_2.\text{EDTA}$ در 30°C

همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید، زمان لازم برای اکسید شدن ۰/۵ گرم از پودر سرب با شدت کاهش می‌یابد ولی پس از غلظت ۵٪، زمان با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. از این‌رو، برای رعایت صرفه اقتصادی غلظت ۵٪ برای هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار مناسب در نظر گرفته شد.

بررسی اثر غلظت عامل کی‌لیت‌کننده

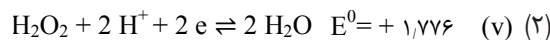
برای بررسی تأثیر غلظت نمک دی سدیک اتیلن دی آمین

اکسیژن به علت وجود لایه‌های کروم اکسید و سیلیسیم اکسید تشکیل شده در اثر اکسایش این سطح‌ها در محلول پاک‌کننده، پایدار بوده و دچار خوردگی نمی‌شوند [۴].

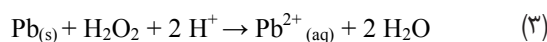
واکنش صورت گرفته در آند:



واکنش صورت گرفته در کاتد:



واکنش سرب با عامل اکسیدکننده:

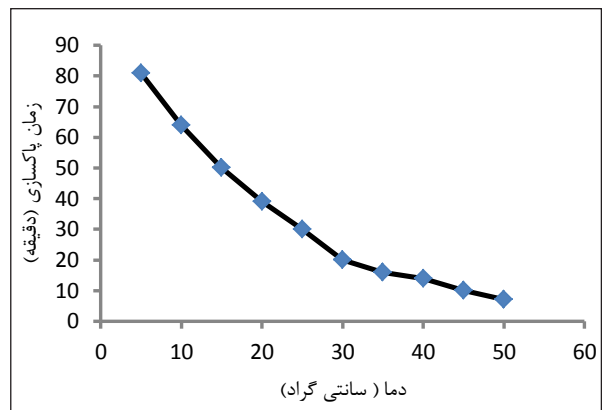


واکنش یون سرب با عامل کی‌لیت‌کننده:



حذف سرب از نمونه واقعی سیلیسیم و کروم در شرایط بهینه به منظور مطالعه روش پیشنهادی برای حذف رسوب سرب از سطح نمونه واقعی سیلیسیم و کروم، تأثیر محلول پاک‌کننده بر سطح فلزات پایه مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، ابتدا به وسیله روش الکتروشیمیایی یک لایه سرب روی سطح فلزات پایه سیلیسیم و کروم قرار داده و با استفاده از دستگاه تجزیه عنصری EDAX مشخص شد که سرب به صورت آلودگی روی سطح سیلیسیم و کروم قرار گرفته است (شکل ۴).

همچنین با استفاده از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) وجود سرب بر سطح‌های سیلیسیم و کروم ثابت شد (شکل ۲-ب، ج و شکل ۳-ب، ج). جهت حذف آلودگی‌های سرب از سطح صفحه‌های سیلیسیم و کروم، نمونه را در محلول پاک‌کننده قرار داده و پس از این که مدت زمان لازم برای حذف آلودگی سرب به پایان رسید، بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که سطح سیلیسیم و کروم، از رسوب سرب پاک شده بدون این که خوردگی و آسیبی به سطح وارد شود (شکل ۵-د و شکل ۶-د).



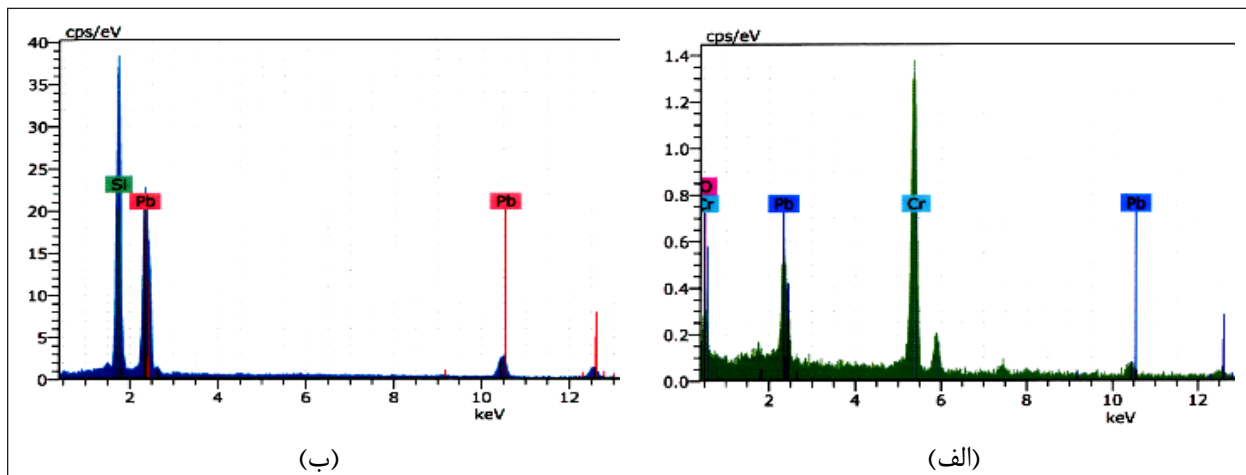
شکل ۳ تغییر زمان اکسایش پودر سرب (۰,۵ گرم) نسبت به غلظت H_2O_2 در ۱۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰,۰۴ مولار Na_2EDTA حاوی ۵٪ هیدروژن پراکسید

جدول ۱ بررسی اثر دما بر زمان پاک‌سازی محلول پاک‌کننده در غلظت ۰,۰۴ مولار و درصد حجمی ۵٪ هیدروژن پراکسید

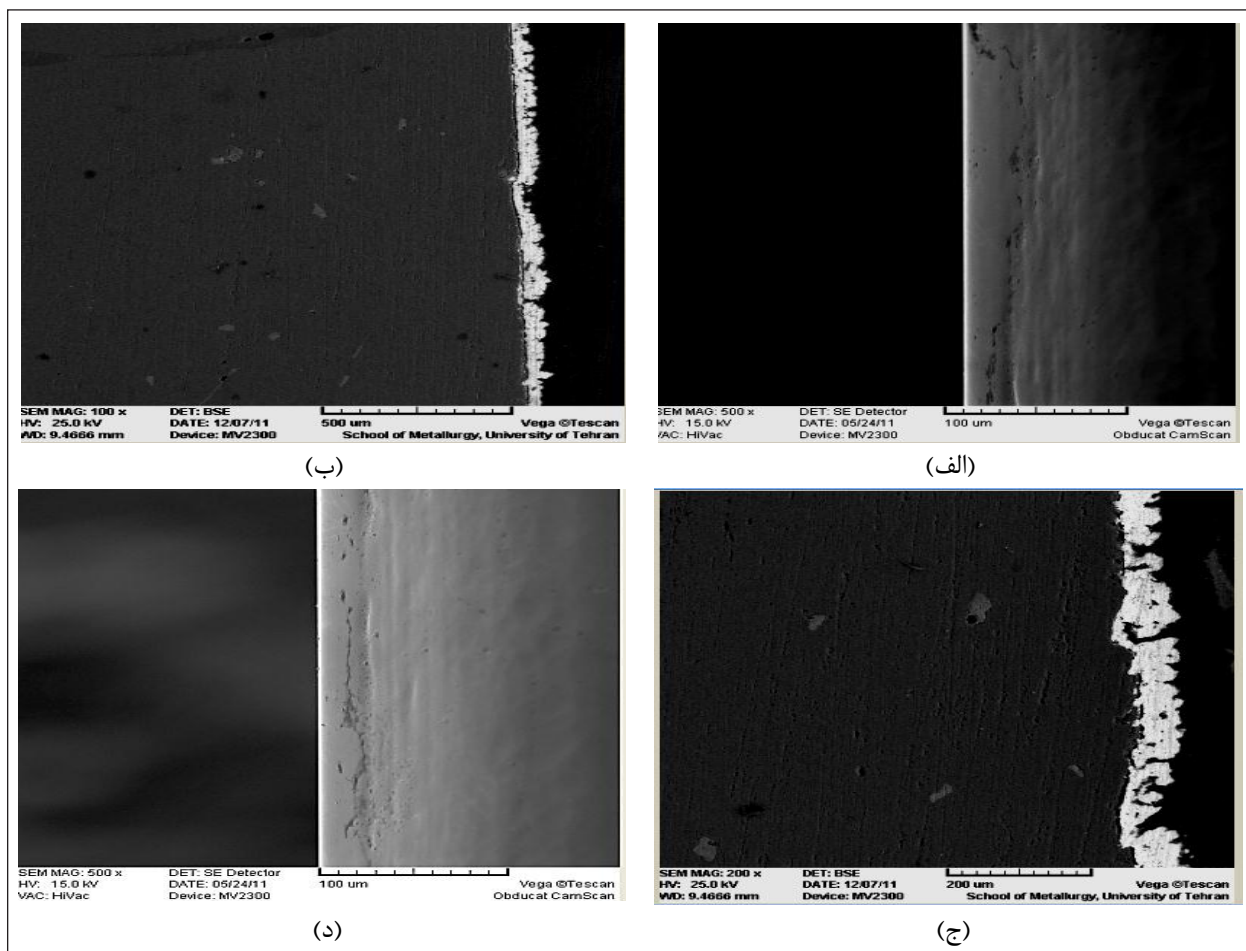
دما (°C)	زمان پاک‌سازی (min)
۵	۸۱
۱۰	۶۴
۱۵	۵۰
۲۰	۳۹
۲۵	۳۰
۳۰	۲۰
۳۵	۱۶
۴۰	۱۴
۴۵	۱۰
۵۰	۷

نتیجه‌ها و بحث

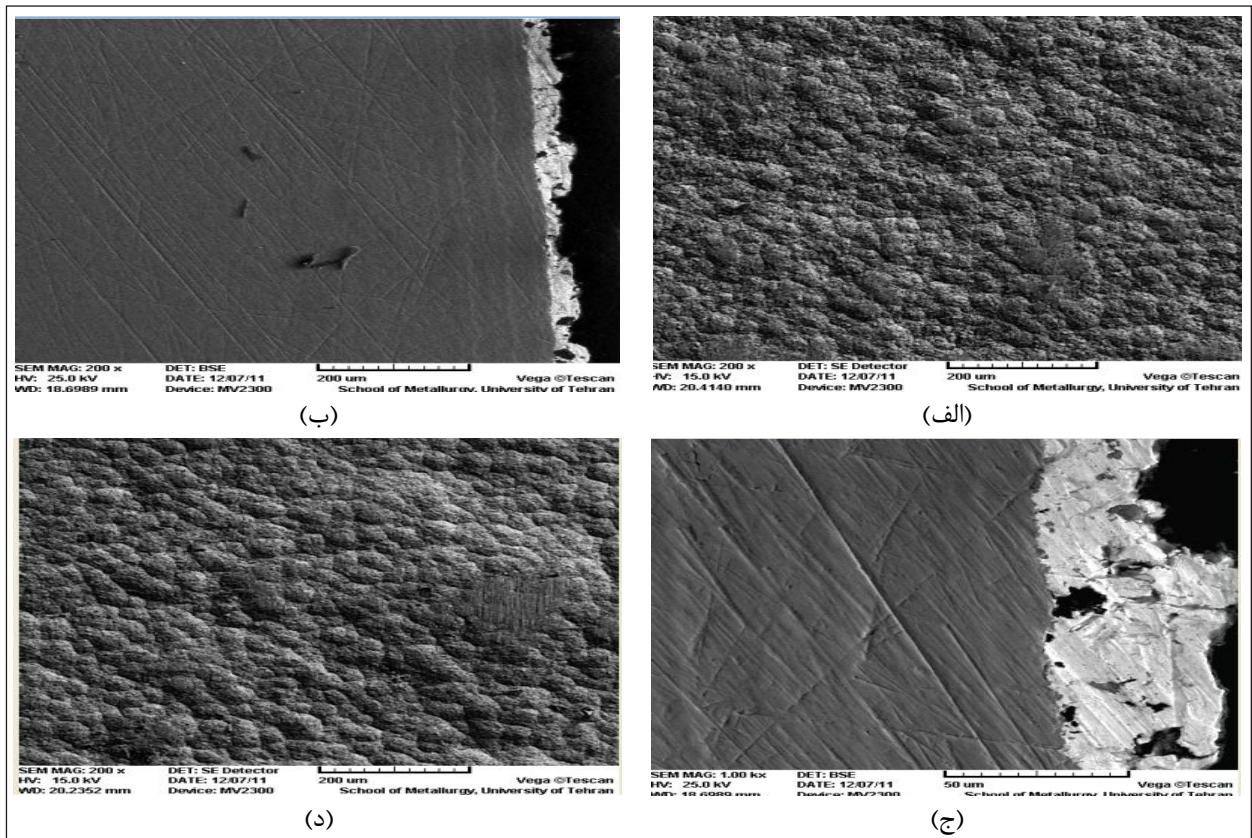
همان‌طور که ذکر شد محلول پاک‌کننده شیمیایی پیشنهاد شده، بدون این که کوچک‌ترین آسیبی به سطح فلز پایه وارد کند، می‌تواند باعث حذف آلودگی‌های سرب از سطح سیلیسیم و کرومی فلزهای پایه دستگاه‌های صنعتی شود. با توجه به اطلاعات پتانسیل استاندارد می‌توان دریافت که با قرار گرفتن آلاینده سرب در محلول پاک‌کننده به وسیله عامل اکسیدکننده به یون‌های Pb^{2+} تبدیل شده و این یون‌ها با عامل کمپلکس‌دهنده تشکیل کمپلکس $\text{Pb}(\text{EDTA})$ را می‌دهد. این درحالی‌ست که سطح‌های فلزهای پایه سیلیسیم و کرومی در محلول‌های الکترولیتی شامل



شکل ۴ طیف‌های EDAX نمونه‌ها (الف) سطح کروم پس از قرار گرفتن لایه آلوده‌کننده سرب و (ب) سطح سیلیسیم پس از قرار گرفتن لایه آلوده‌کننده سرب



شکل ۵ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح نمونه‌ها (الف) سطح سیلیسیم قبل از قرار گرفتن لایه آلوده‌کننده سرب، (ب) و (ج) سطح سیلیسیم پس از قرار گرفتن لایه آلوده‌کننده سرب و (د) سطح سیلیسیم پس از فرایند پاک‌سازی



شکل ۶ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح نمونه‌ها (الف) سطح کروم قبل از قرار گرفتن لایه آلوده‌کننده سرب، (ب) و (ج) سطح کروم پس از قرار گرفتن لایه آلوده‌کننده سرب و (د) سطح کروم پس از فرایند پاک‌سازی

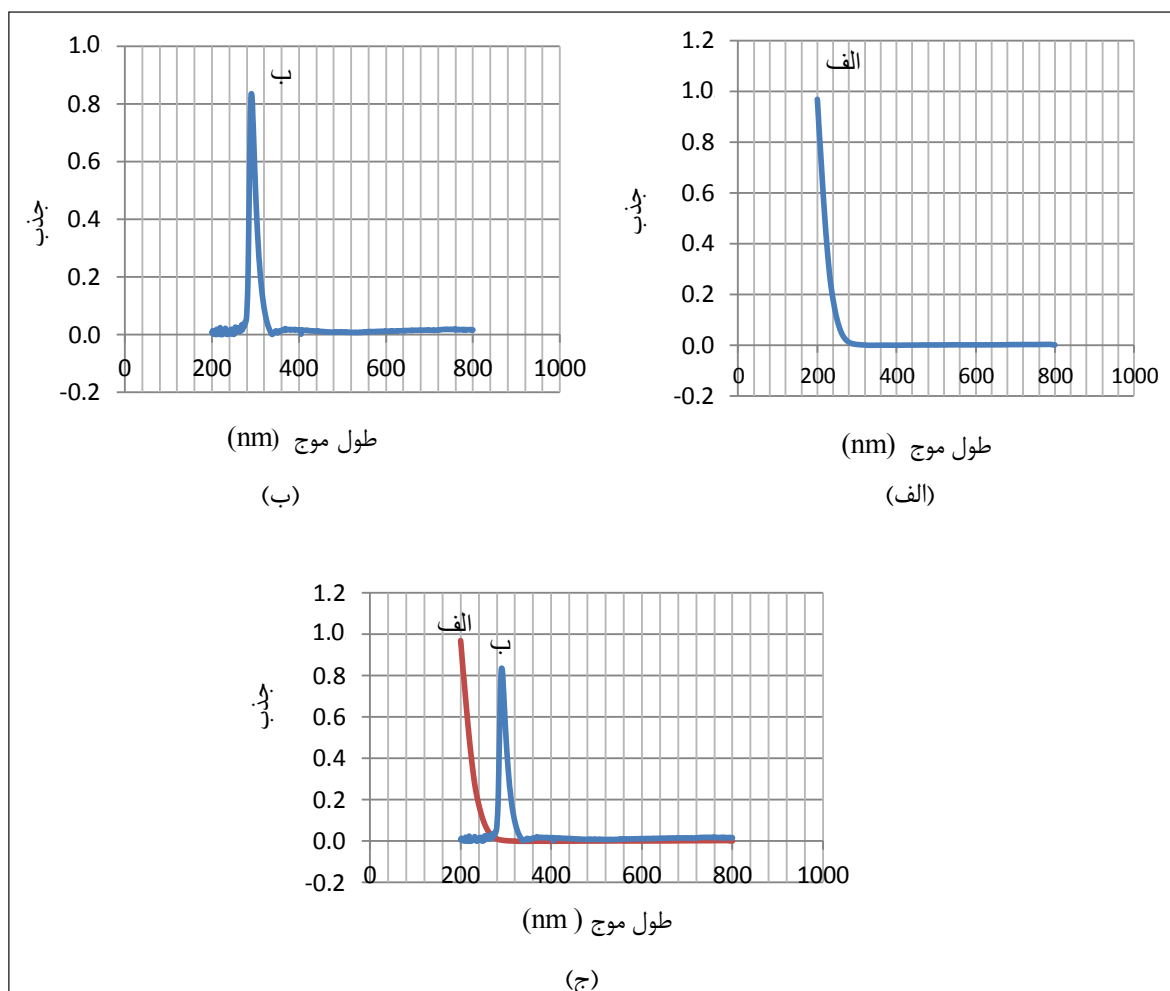
پاک‌سازی بدون حضور سرب و با حضور سرب را با هم تلفیق کرده (شکل ۷-ج) و نتیجه نشان می‌دهد که پیک به‌دست آمده در محلول پاک‌سازی با حضور سرب مربوط به کمپلکس Pb(EDTA) تشکیل شده در محلول است.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت که محلول پاک‌کننده پیشنهادی در این روش محلولی مناسب است که توانایی پاک کردن کامل آلودگی‌های سرب را از سطح‌های سیلیسیم و کروم دارد بدون این‌که سطح پایه آسیب ببیند. در این روش با استفاده از عامل کی‌لیت‌کننده (نمک

بررسی تشکیل کمپلکس Pb(EDTA)

اثبات تشکیل کمپلکس، مهم‌ترین مرحله در فرایند پاک‌سازی است زیرا اگر کمپلکس تشکیل نشود یون‌های Pb^{2+} روی سطح پایه باز جذب می‌شود که این امر باعث مختل شدن فرایند پاک‌سازی می‌شود [۱۰]. به منظور اثبات تشکیل کمپلکس ابتدا از محلول پاک‌کننده بدون حضور سرب طیف UV گرفته می‌شود همان‌طور که در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود هیچ جذبی در ناحیه فرابنفش - مری وجود ندارد، سپس از محلول مورد نظر با حضور سرب طیف UV گرفته می‌شود (شکل ۷-ب) نتیجه‌ها نشان می‌دهد که یک جذب تیز در طول موج ۲۹۲ nm با ضریب جذب ۰/۸۲۵ وجود دارد. سپس طیف‌های به‌دست آمده از محلول



شکل ۷ طیف‌های فرابنفش - مریی محلول پاک‌کننده
 (الف) طیف UV محلول پاک‌کننده بدون حضور سرب، (ب) طیف UV محلول پاک‌کننده با حضور سرب و (ج) نمودار تلفیق شده

مراجع

- [۱] فریمن، د. پ؛ فسفات کاری و آماده سازی سطوح فلزی، انتشارات آنران، ایران؛ چاپ اول، صفحه‌های ۶۷-۷۸؛ ۱۳۷۷.
- [۲] مفیدی، جمشید؛ اصول خوردگی و حفاظت فلزات، انتشارات دانشگاه تهران، تهران، ایران؛ چاپ دوم، صفحه‌های ۳۳۱-۳۲۵؛ ۱۳۸۳.
- [۳] کثیری‌ها، محمود؛ ذبیحی، حسین؛ آماده سازی سطوح فلزی، انتشارات دانشگاه صنعتی امیر کبیر، ایران؛ چاپ اول، صفحه‌های ۵۷-۶۰؛ ۱۳۶۵.

[4] Gholivand, Kh; Khosravi, M; Hoseeini,G;

دی سدیک اتیلن دی آمین تترا استیک اسید) کمپلکس پایداری ایجاد می‌شود که از باز جذب یون‌های آلوده‌کننده سرب بر سطح فلز پایه جلوگیری می‌کند. این ویژگی با استفاده از نتیجه‌های به‌دست آمده از طیف‌های فرابنفش - مریی ثابت شد، همچنین، نیازی به استفاده از دما و غلظت‌های بسیار بالا وجود ندارد که این امر موجب می‌شود استفاده از فرایند پاک‌سازی با این شرایط در محیط‌های صنعتی راحت‌تر و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد.

- Fathollahi, M; Applied Surface Science; 256, 7456-7461; 2010.
- [5] Scheuerlein, C; Taborelli, M; Applied Surface Science; 252, 4279-4288; 2006.
- [6] Lu, Z; Lee, S-H; Matvejić, E; Journal of Colloid and Interface Science; 261, 55- 64; 2003.
- [7] Ryuta, J; Yashimi, T; Kando, H; Okunda, H; Shimanuk, Y; Japanese Journal of Applied Physics; 31, 2338-2342; 1992.
- [8] Fujiwara, N; Liu, Y; Nakamura, T; Maida, O; Takahashi, M; Kobayashi, H; Applied Surface Science; 235, 372-375; 2004.
- [9] Liu, Y; Fujiwara, N; Iwasa, H; Takahashi, M; Imai, Sh; Kobayashi, H; Surface Science; 600, 1165-1169; 2006.
- [10] Takahashi, M; Liu, Y; Narita, H; Kobayashi, H; Applied Surface Science; 245, 3715-3720; 2008.
- [11] Takahashi, M; Liu, Y; Fujiwara, N; Iwasa, H; Kobayashi, H; Solid State Communications; 137, 263-265; 2006.
- [12] Knepper, T.P; Trends in Analytical Chemistry; 22, 708-722; 2003.
- [13] Hung, M; Tia, CH; Journal of Materials Processing Technology; 110, 1-9; 2001.
- [14] Pourmortazavi, M; Fathollahi, M; Separation Science and Technology; 39, 1953-1965; 2004.

Investigation of chemical removal of lead contamination from silicon and chromium industrial surfaces by using a novel cleaning solution

M. khosravi¹ and S. Talebi^{2,*}

1. MSc in Applied Chemistry, Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: September 2012, First Revised: November 2012, Second Revised: January 2013, Accepted: February 2013

Abstract: In this study, in order to remove the lead contamination from silicon and chromium industrial surfaces, a novel cleaning solution containing hydrogen peroxide (as oxidizing agent) and EDTA disodium salt (as chelating agent) was used. After the removal of lead contamination, the UV spectra of the cleaning solutions were examined. The results showed that the prepared Pb(EDTA) complex in the solution can play an important role in the prevention of lead re-absorption on the surface of the basic metals in industrial surfaces. Scanning electron microscopy (SEM) study illustrated that by using the suggested solution at optimized condition; the lead contamination can be removed properly with no damage to the surface of the basic metals.

Keywords: Re-absorption, Chelating agent, EDTA disodium salt, Scanning electron microscopy (SEM)