

缓蚀剂在铜表面吸附行为的研究*

刘娜娜¹⁾ 孙建林^{1)†} 夏垒¹⁾ 曾颖峰²⁾

1) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) (中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

(2013年6月7日收到; 2013年7月13日收到修改稿)

采用密度泛函理论计算了缓蚀分子苯并三氮唑 (BTA) 和二巯基噻二唑 (DMTD) 的全局反应活性和局部反应活性. 采用分子动力学方法模拟了不同含量的 BTA 和 DMTD 对其热力学性质的影响. 同时通过腐蚀试验研究了缓蚀剂复配体系的缓蚀效果. 结果表明: 两种缓蚀分子的缓蚀效率关系为 BTA 小于 DMTD, 活性主要集中于 N 和 S 原子上, 有多个活性位点, 因此, 缓蚀剂分子平卧式吸附在铜表面; 铜表面吸附单个缓蚀剂分子 BTA 和 DMTD 后, 室温下比热容基本相同, 但随缓蚀剂含量的增加, 比热容呈增大趋势. 这为铜箔轧制油缓蚀剂的选择提供理论指导. 通过腐蚀试验研究, 复配体系缓蚀具有很好的缓蚀效果, BTA 和 DMTD 的复配比例为 1:1 时最佳.

关键词: 密度泛函理论, 分子动力学方法, 反应活性, 热力学性质

PACS: 31.15.E-, 47.11.Mn, 82.45.Jn, 67.25.bd

DOI: 10.7498/aps.62.203102

2 研究方法

1 引言

压延铜箔因其强度韧性高、致密度高, 广泛应用于高频高速传送、精细线路的印刷电路板^[1,2]. 现在市场对最高端挠性印刷电路板的特性要求更加严格, 兼有以上的传统特性和品质的压延铜箔的开发已成当务之急. 生产高质量的压延铜箔, 轧制工艺润滑是必不可少的一个环节^[3,4]. 轧制过程中使用铜箔轧制油对其表面质量的提高有至关重要的作用^[5], 但是轧制油会对铜表面造成腐蚀, 严重影响铜箔的生产、储存与使用. 目前, 关于铜腐蚀方面的研究主要集中在铜的大气腐蚀和铜在水及其溶液中的腐蚀^[6,7], 有关轧制油对铜箔腐蚀方面的研究很少. 因此, 本文采用密度泛函理论计算不同缓蚀剂分子苯并三氮唑 (BTA) 和二巯基噻二唑 (DMTD) 的全局反应活性和局部反应活性, 研究了铜表面吸附缓蚀剂分子对其热力学性质的影响, 为铜箔轧制油中缓蚀剂的选择提供理论指导. 选择 BTA 和 DMTD 缓蚀剂复配制备铜箔轧制油, 通过腐蚀试验确定最佳复配比例.

采用密度泛函理论 (DFT)^[8,9], 运用 Material Studio 软件包中的 Gaussian 模块, 使用 B3LYP 方法, 对铜缓蚀剂分子 BTA 和 DMTD 进行几何结构优化, 确定所得结构能量为势能面上极小点. 运用 Material Studio 软件包中的 DMol3 模块^[10,11], 在 GGA/PW91 基组水平上对其进行几何优化, 计算得到缓蚀剂分子前线轨道分布以及化学势 μ , 软度 S , 硬度 η 和亲电指数 ω 等化学参数, 用于分析缓蚀剂分子的全局反应活性, 计算得到的 Fukui 指数的局部参量, 用于分析缓蚀剂分子的局部反应活性. 铜缓蚀剂分子 BTA 和 DMTD 结构模型如图 1 所示.

采用分子动力学方法, 运用 Material Studio 软件包中的 DMol3 模块, 在 GGA/PW91 基组水平上对铜和铜表面吸附缓蚀分子构型进行几何优化. 计算不同含量缓蚀剂对铜热力学性质的影响. 本文选择 BTA 和 DMTD 两种缓蚀分子, 分别选择铜表面吸附 1 个, 2 个和 3 个缓蚀剂分子进行计算.

通过腐蚀试验对缓蚀剂分子的缓蚀行为进行研究. 选择不同复配比例的 BTA 和 DMTD 缓蚀

* 国家科技支撑计划重点项目 (批准号: 2011BAE23B00) 和国家自然科学基金 (批准号: 51274037) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: sjl@ustb.edu.cn

剂制备成铜箔轧制油, 铜箔试样尺寸为 25 mm × 25 mm × 0.18 mm, 纯度为 99.99%, 试样放入轧制油中, 在 100 °C 保温 3 h, 保温结束后用酒精清洗, 后用丙酮浸泡, 并用万分之一精度的天平称量. 用扫描电镜观察铜箔表面的表面形貌, 研究不同缓蚀剂复配比例对缓蚀效果的影响.

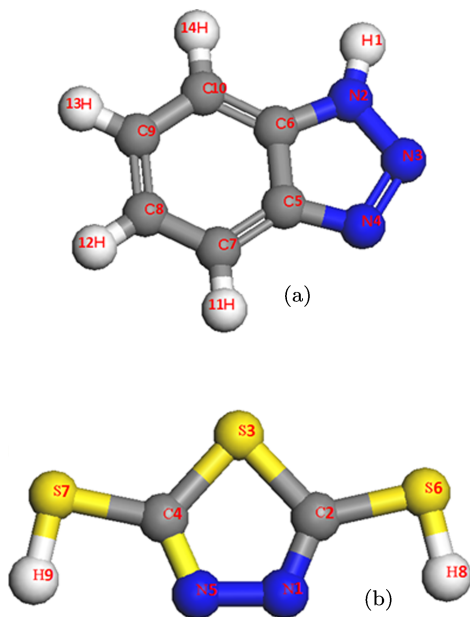


图 1 缓蚀剂分子示意图 (a) BTA; (b) DMTD

3 结果分析与讨论

3.1 全局反应活性

由于反应物之间的相互作用仅发生在分子

表 1 缓蚀剂分子最高占据轨道能量 E_{HOMO} , 最低非占据轨道能量 E_{LUMO} , 最高占据与最低非占据轨道能量间隙 ΔE , 化学势 μ , 软度 S , 硬度 η 和亲电指数 ω

缓蚀剂分子	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	η/eV	μ/eV	ω/eV	S/eV^{-1}
BTA	-6.054	-2.59	3.464	1.732	-4.322	10.78504	0.577
DMTD	-6.179	-2.932	3.247	1.623	4.556	12.790	0.616

3.2 局部反应活性

Fukui 指数是研究有机化合物的亲核或亲电反应性以及确定分子的活性部位的有效方法. Fukui 函数 f_k^+ 定义为电子密度 $\rho(\vec{r})$ 对电子数 N 的一阶偏导 [14].

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{\vec{r}}, \quad (7)$$

用有限差分法近似, Fukui 函数 $f(\vec{r})$ 可表示为

的前线轨道之间, 通过研究分子的最高占据轨道 (HOMO) 和最低非占据轨道 (LUMO) 来分析缓蚀剂分子的吸附行为. BTA, DMTD 分子的化学势 μ , 软度 S , 硬度 η 和亲电指数 ω 等化学参数可通过密度泛函理论计算方法得出 [12,13], 如下所示:

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v, \quad (1)$$

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 N} \right)_v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v, \quad (2)$$

$$S = \frac{1}{\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_v, \quad (3)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{\eta}, \quad (4)$$

$$\mu = \frac{1}{2}(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}), \quad (5)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}). \quad (6)$$

由前线轨道理论可知: E_{HOMO} 表示分子给电子的能力, 值越高说明分子给电子的能力越强, 反之越弱; 而 E_{LUMO} 是分子接受电子的能力, 其值越低说明该分子越容易接受电子, 反之不易接受电子. 而 ΔE 是分子稳定性的重要衡量指标, 其值越大说明分子越稳定. DMTD 的硬度比 BTA 小, 软度及化学势绝对值比 BTA 大, 说明 DMTD 得到或给电子能力强, 因此该分子的反应活性强. 根据上述全局活性参数可以得到两种缓蚀剂的缓蚀效率关系: $\text{BTA} < \text{DMTD}$.

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N), \quad (8)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1), \quad (9)$$

式中 q_k 为分子中第 k 个原子所带的静电量, f_k^+ 和 f_k^- 分别指亲核进攻指数、亲电子进攻指数, 表示分子中各原子得、给电子的能力, 其绝对值越大, 得、给电子能力越强. BTA 和 DMTD 中原子的 Fukui 指数如表 2 和表 3 所示.

表 2 BTA 及其衍生物中原子的 Fukui 指数

		N(3)	N(4)	C(7)	C(10)
BTA	F(+)	0.155	0.177	0.101	0.099
	F(-)	0.084	0.108	0.087	0.098

表 3 DMTD 中原子的 Fukui 指数

		N(1)	S(3)	N(5)	S(6)	S(7)
DMTD	F(+)	0.080	0.228	0.080	0.170	0.170
	F(-)	0.089	0.140	0.089	0.263	0.263

各个分子的局部反应活性表明, 分子 BTA, DMTD 的活性主要集中在 N 和 S 原子上, 有多个吸附点, 所以在缓蚀剂分子与金属表面相互作用时, 分子是平卧式吸附在金属表面, 根据缓蚀剂的吸附机理, 有效的缓蚀剂是至少一极性官能团稳固吸附在金属表面, 非极性的一部分与金属表面形成一层致密的保护膜, 使腐蚀颗粒与表面分离, 以达到缓蚀的作用. 比较分子中原子 Fukui 指数, 分子 BTA 的 $f_k^+ > f_k^-$ 表明上述原子具有亲核特性, 易于得到电子而参与亲核反应. 而 DMTD 中 S3 的 f_k^+ 最大, 表明这个原子是亲电中心, 提供电子形成配位键; 而 S6 和 S7 的 f_k^- 数值较大, 是分子的亲核反应中心, 可以接受来自金属表面的电子形成反馈键. 说明 S 原子不仅可以接受来自金属表面的电子形成反馈键, 还可以提供电子形成配位键.

3.3 分子动力学模拟

铜晶体具有面心立方结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 如图 2 所示. 采用分子动力学方法, 运用 Material Studio 软件包中的 DMol3 模块, 在 GGA/PW91 基组水平上对铜晶胞进行几何优化, 经过优化后的晶格常数为 3.607 \AA , 与实验结果 3.615 \AA ^[15] 一致.

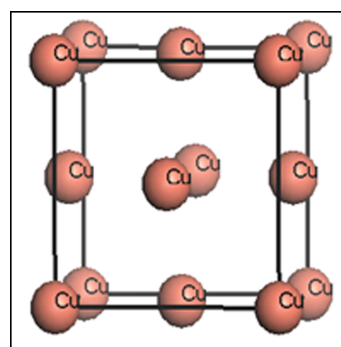


图 2 铜原子晶胞示意图

缓蚀剂分子在铜金属表面吸附的最终构型如图 3 所示. 计算过程发现: 无论初始构型如何 (缓蚀剂分子垂直、倾斜或平行于 Cu 表面), 分子最终都是平行吸附于金属表面, 这与分析分子活性位点得到的结论一致. 平行吸附构型有利于分子在铜金属表面形成致密、高覆盖的缓蚀剂膜, 从而有效阻碍溶液中 H_2O , H^+ , Cl^- 和 O_2 等腐蚀介质向金属表面扩散, 达到抑制或延缓腐蚀的目的.

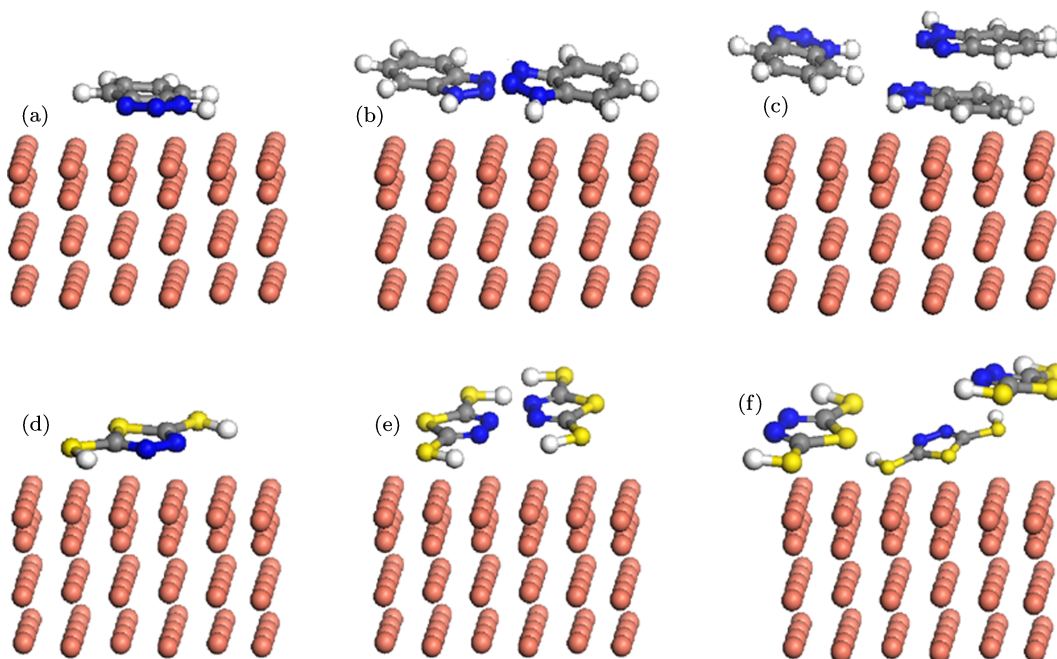


图 3 缓蚀剂分子在 Cu 表面的吸附构型 (a) Cu-1BTA 吸附构型; (b) Cu-2BTA 吸附构型; (c) Cu-3BTA 吸附构型; (d) Cu-1DMTD 吸附构型; (e) Cu-2DMTD 吸附构型; (f) Cu-3DMTD 吸附构型

图 4 给出了铜比热容随温度的变化趋势. 由图可以看出, 温度在 0—400 K 范围内, 比热容的计算值接近于实验值, 且变化趋势相同. 当温度为 300 K 时, 铜比热容的计算值是 $92.4 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 实验值为 $101.9 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [16], 说明利用该模型计算铜的热力学性质是合理的. 低温时, 比热容与 T^3 成比例, 在温度大于 400 K 时, 温度对比热容的影响较小, 比热容主要受原子振动频率的影响.

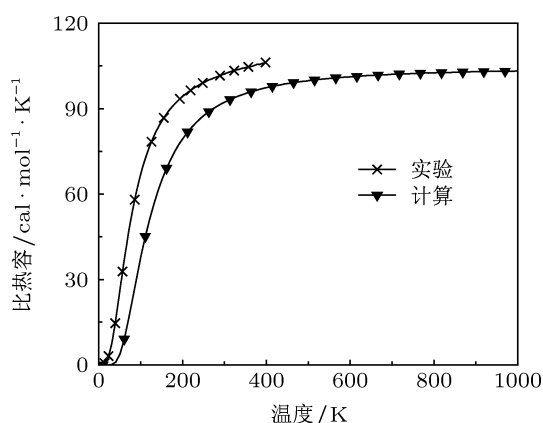


图 4 铜比热容计算值和实验值随温度的变化趋势

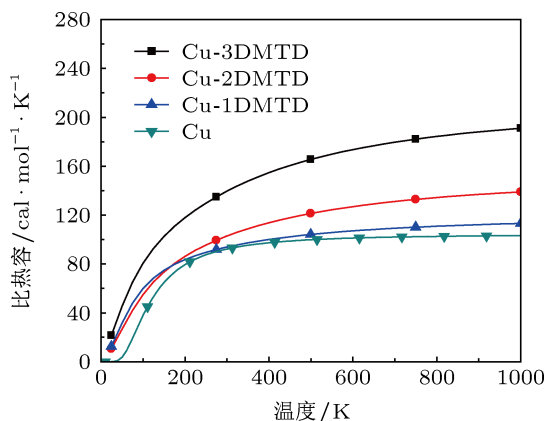


图 5 铜吸附 DMTD 后比热容随温度的变化趋势

压延电子铜箔是制造印刷电路板的关键材料, 对其热导率要求很高, 而比热容对热导率有很大影响, 因此计算了铜表面吸附不同个数缓蚀剂分子后比热容的变化. 图 5 和图 6 给出了 BTA 和 DMTD 含量对铜比热容的影响. 随 BTA 和 DMTD 含量的增加, 铜比热容呈增大. 缓蚀剂吸附在铜箔表面对其性能有一定影响, 同时, 缓蚀剂具有一定的毒性, 因此, 使用过程中要控制缓蚀剂的含量.

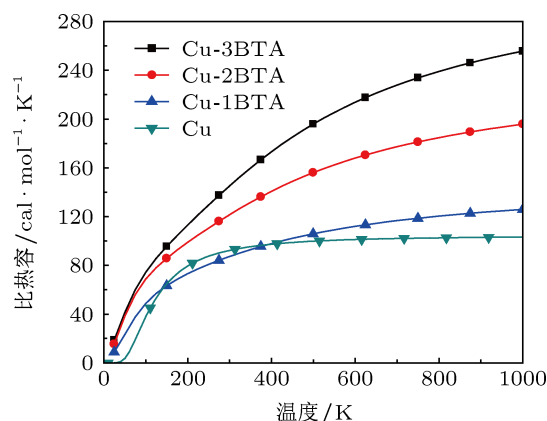


图 6 铜吸附 BTA 后比热容随温度的变化趋势

3.4 复配体系缓蚀剂缓蚀研究

BTA 主要对碱性环境具有很好的缓蚀效果, 而 DMTD 对酸性环境具有很好的缓蚀效果, 因此选择 BTA 和 DMTD 复配. 通过实验研究发现 [17], 缓蚀剂含量为 0.1% 时能起到最佳的缓蚀效果, 因此 BTA 和 DMTD 的总含量选择为 0.1%. 在原有配方的基础上复配 BTA 和 DMTD, 研究复配缓蚀剂对铜箔腐蚀的影响, 如表 4 所示, 选择不同比例的 BTA 和 DMTD, 确定 BTA 和 DMTD 的最佳含量比.

表 4 复配 BTA 和 DMTD 缓蚀剂比例

编号	1	2	3	4	5
BTA/DMTD	3:1	3:2	3:3	2:3	1:3

图 7 为使用不同缓蚀剂在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 3 h 腐蚀实验铜箔的重量变化情况. 铜箔增重越多, 吸附的缓蚀剂越多, 缓蚀效果越好. 从图中可以看出: 使用 3 号缓蚀剂铜箔增重最多, 达到 $32.81 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$;

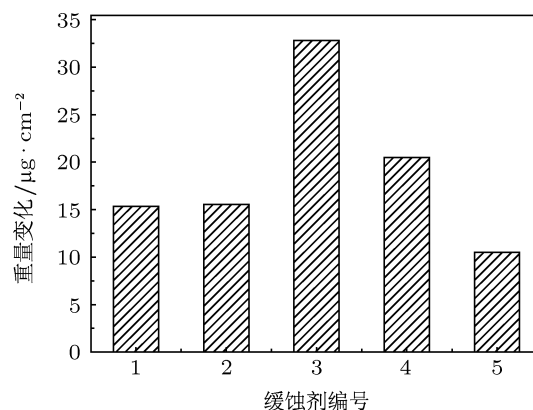


图 7 不同缓蚀剂腐蚀重量变化对比

4号次之, 增重 $20.48 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$; 而5号最低, 仅增重 $10.48 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. 从而得出3号缓蚀剂应用效果最好.

腐蚀试验后铜箔表面形貌如图8所示. 无缓蚀剂添加时, 腐蚀现象明显, 出现不规则的腐蚀坑. 加入BTA和DMTD复配缓蚀剂后, 表面腐蚀现象得到明显改善, 且不影响箔片表面纹理, 原

因是BTA对Cu的缓蚀作用是由于在铜表面存在着 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+\text{BTA}$ 膜的结构, 其中大部分为 Cu^+BTA , 部分为因空气氧化变成的 Cu^{2+}BTA , 而DMTD中的S原子贡献电子给铜的d轨道形成牢固的配位键, 从而保护铜箔表面, 有效地改善了腐蚀. 因缓蚀剂含有一定量的毒性, 含量不宜过多.

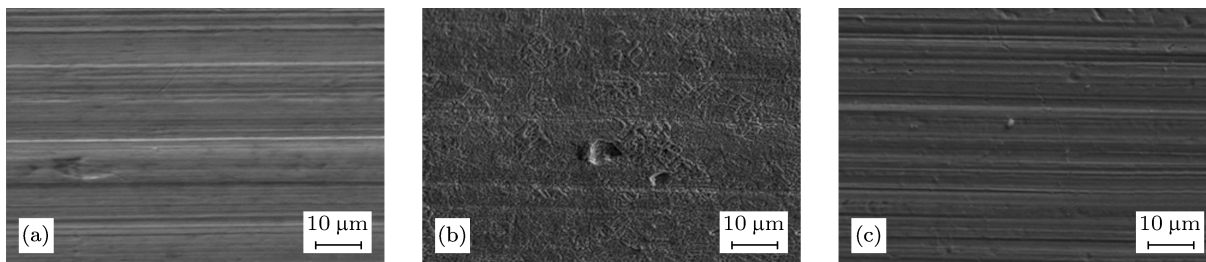


图8 不同润滑油中腐蚀3 h后的扫描电镜图 (a) 原始样; (b) 无缓蚀剂; (c) 缓蚀剂复配

4 结论

1) 结合所有的量化参量得出两种分子的缓蚀效率关系为 $\text{BTA} < \text{DMTD}$. 分子活性主要集中在N和S原子上, 有多个吸附点, BTA中的N原子具有亲核特性, DMTD中S3是亲电中心, S6和S7是分子亲核反应中心, 这些原子与铜原子的d轨道结合, 形成配位键或反馈键, 在铜表面形成保护膜. 为铜箔轧制油中缓蚀剂的选择提供了理论依据.

2) 铜表面吸附单个缓蚀剂分子后, 其比热容与未吸附缓蚀剂基本相同. 随缓蚀剂含量的增加, 比热容明显增大. 同时, 缓蚀剂具有一定毒性, 因此, 使用过程中要控制缓蚀剂的含量.

3) 铜箔轧制油选择BTA和DMTD复配可以取得很好的缓蚀效果, 复配比例为1:1时, 铜表面吸附缓蚀剂的量最大, 达到 $32.81 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 铜箔表面无明显的腐蚀坑, 缓蚀效果最佳.

- [1] Lee C Y, Moon W C, Jung S B 2008 *Mater. Sci. Engin. A* **483**–484 723
- [2] Liang G Z 2011 *Adv. Mater. Industry* **7** 22
- [3] Mang T, Dresel W 2007 *Lubricants and Lubrication*. (2nd Ed.) (New York: John Wiley & Sons Inc.) p34
- [4] Sun J L, Xiao T G, Kang Y L 2004 *J. Univ. Sci. Technol.* **11** 236
- [5] Igrashi M, Imaizumi S, Kanamori H, Shibata J 2002 *J. Japan Res. Institute Adv. Copper-Base Mater. Technol.* **41** 63
- [6] Liao X M, Cao F H, Chen A N, Liu W J, Zhang J Q, Cao C N 2012 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **22** 1239
- [7] Zhang Q B, Hua Y X 2011 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **27** 655 (in Chinese) [张启波, 华一新 2011 物理化学学报 **27** 655]
- [8] Cao Q S, Yuan Y B, Xiao C Y, Lu R F, Kan E J, Deng K M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 106101 (in Chinese) [曹青松, 袁勇波, 肖传云, 陆瑞锋, 阚二军, 邓开明 2012 物理学报 **61** 106101]
- [9] Chen X, Peng X, Deng K M, Xiao C Y, Hu F L, Tan W S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5370 (in Chinese) [陈宣, 彭霞, 邓开明, 肖传云, 胡凤兰, 谭伟石 2009 物理学报 **58** 5370]
- [10] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [11] Ju Y Y, Zhang Q M, Gong Z Z, Ji G F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 083101
- [12] Li H H, Li Y D, Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1239 (in Chinese) [李红海, 李英德, 王传奎 2002 物理学报 **51** 1239]
- [13] Chermette H 1999 *J. Comput. Chem. Rev.* **20** 129
- [14] Yang W, Mortier W J 1985 *National Academy of Sciences* **82** 6723
- [15] Bercegeay C, Bernard S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 214101
- [16] Liu Y B, Li X S, Feng Y L, Cui Y L, Han X 2007 *Physica B* **394** 14
- [17] Wu D 2013 *M. S. Dissertation* (Beijing: University of Science and Technology Beijing) (in Chinese) [武迪 2013 硕士学位论文 (北京: 北京科技大学)]

Adsorption behavior of inhibitor on copper surface*

Liu Na-Na¹⁾ Sun Jian-Lin^{1)†} Xia Lei¹⁾ Zeng Ying-Feng²⁾

1) (School of Materials and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec Corporation, Beijing 100083, China)

(Received 7 June 2013; revised manuscript received 13 July 2013)

Abstract

The global and local activity of benzotriazole (BTA) and 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DMTD) are calculated by density function theory. Thermodynamic properties of BTA and DMTD are simulated by molecular dynamics. The corrosion inhibition effect of mixed system inhibitor is studied through corrosion test. The results show that the inhibition efficiency of DMTD is larger than that of BTA. There are several active sites which focus on N and S atoms. So the inhibitors are absorbed on the surface of Cu in the parallel direction. The specific heat capacities of Cu absorbing inhibitor are the same as those without Cu adsorbing inhibitor at room temperature. The specific heat capacities increase with inhibitor increasing. They provide the reference for the selection of the inhibitor. The effect of mixed system inhibitor is better and the best mixed ratio is BTA : DMTD = 1 : 1.

Keywords: density function theory, molecular dynamics, reactivity, thermodynamic properties

PACS: 31.15.E-, 47.11.Mn, 82.45.Jn, 67.25.bd

DOI: 10.7498/aps.62.203102

* Project supported by the Key Program of the National Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2011BAE23B00) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51274037).

† Corresponding author. E-mail: sjl@ustb.edu.cn