

PCB 酸性蚀刻液中不同缓蚀剂对铜蚀刻的影响及模拟计算研究

向枫¹, 吴道新¹, 匡尹杰¹, 肖忠良¹, 蒋峥瑾¹, 聂国勇²

(1.长沙理工大学 化学与食品工程学院, 长沙 410014;

2.长沙利洁环保科技有限公司, 长沙 410006)

摘要:目的 研究苯并三氮唑(BTA)、苯并咪唑(BZI)和 2-巯基苯并噻唑(2-MBT)3 种缓蚀剂对酸性蚀刻液中铜的蚀刻速率和蚀刻因子的影响及作用机理。方法 采用静态挂片失重法计算蚀刻速率和缓蚀效率, 利用金相显微镜测试蚀刻因子。通过塔菲尔极化曲线, 研究缓蚀剂分子对铜腐蚀的影响。运用密度泛函理论, 计算 BTA、BZI、2-MBT 的全局和局部反应活性。使用 Forcite 模块中的 COMPASS 力场进行分子动力学计算, 研究缓蚀剂分子在 Cu 层表面吸附过程中的能量变化。结果 缓蚀剂的加入, 降低了铜的腐蚀速度, 减缓了蚀刻速率, 增大了蚀刻因子。实验结果显示, 2-MBT 存在时, 缓蚀效率最大, 铜的腐蚀速度最小, 蚀刻因子最佳。全局反应活性分析表明, 3 种缓蚀剂分子对铜的缓蚀效率关系为 2-MBT>BZI>BTA; 局部反应活性分析表明, 2-MBT 的活性主要集中在 2 个 S 原子上, S(9)可以接受电子, 形成反馈键, S(10)能够提供电子, 形成配位键。分子动力学计算结果表明, BTA、BZI、2-MBT 均能自发吸附在铜层表面, 且在 Cu(111)面的吸附能分别为-2927.04、-3033.94、-3097.58 kJ/mol, 表明 3 种缓蚀剂分子均易吸附在铜层表面, 进而在一定程度上抑制铜的腐蚀。结论 在酸性蚀刻液中加入缓蚀剂, 能有效提高蚀刻因子。当缓蚀剂分子中的活性原子同时包含亲核中心和亲电中心时, 效果更好。

关键词:铜; 酸性蚀刻液; 缓蚀剂; 蚀刻因子; 反应活性; 分子动力学; 吸附能

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)05-0281-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.031

Influence of Different Corrosion Inhibitors in PCB Acid Etching Solution on Copper Etching and Simulation Calculation Research

XIANG Feng¹, WU Dao-xin¹, KUANG Yin-jie¹, XIAO Zhong-liang¹, JIANG Zheng-jin¹, NIE Guo-yong²

(1.School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410014, China;

2.Changsha Lijie Environmental Protection Technology Co. Ltd, Changsha 410006, China)

收稿日期: 2020-06-16; 修订日期: 2020-07-25

Received: 2020-06-16; Revised: 2020-07-25

基金项目: 湖南省战略性新兴产业重大项目(2019GK4041); 长沙市科技计划项目(kq1907095); 长沙理工大学专业学位研究生实践创新与创业能力提升项目(SJXC202080)

Fund: Hunan Province Strategic New Major Project (2019GK4041); Changsha Science and Technology Plan Project (kq1907095); Changsha University of Science and Technology Professional Degree Graduate Practice Innovation and Entrepreneurship Ability Improvement Project (SJXC202080)

作者简介: 向枫(1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为电子精细化学品。

Biography: XIANG Feng (1996—), Male, Master degree student, Research focus: electronic fine chemicals.

通讯作者: 匡尹杰(1973—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为应用电化学、功能材料。邮箱: kuangyinjie1973@163.com

Corresponding author: KUANG Yin-jie (1973—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: applied electrochemistry, functional materials. E-mail: kuangyinjie1973@163.com

引文格式: 向枫, 吴道新, 匡尹杰, 等. PCB 酸性蚀刻液中不同缓蚀剂对铜蚀刻的影响及模拟计算研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 281-288. XIANG Feng, WU Dao-xin, KUANG Yin-jie, et al. Influence of different corrosion inhibitors in PCB acid etching solution on copper etching and simulation calculation research[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 281-288.

ABSTRACT: The work aims to study the effect of benzotriazole (BTA), benzimidazole (BZI) and 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) on the etching rate and etching factors of copper in acid etching solutions mechanism. Static weight-loss method was used to calculate the etching rate and inhibiting efficiency. The etching factor was measured by metallographic microscope. The effect of corrosion inhibitor molecules on copper corrosion was investigated through Tafel polarization curve. The global and local reactivity of BTA, BZI and 2-MBT inhibitors were calculated by density functional theory. COMPASS force field in Forcite module was used for molecular dynamics calculation to study the energy change of corrosion inhibitor molecules in the surface adsorption process of Cu layer. The results show that the addition of corrosion inhibitor can reduce the corrosion rate of copper, slow down the etching rate, and increase the etching factor. The experimental results indicate that the corrosion inhibition efficiency is the largest, copper corrosion rate is the smallest, and the etching factor is the best in the presence of 2-MBT. The analysis of global reactivity shows that the inhibition efficiency of the three inhibitor molecules is 2-MBT>BZI>BTA. Local reactivity analysis shows that the activity of 2-MBT is mainly concentrated on two S atoms, S(9) can accept electrons to form feedback bonds, and S(10) can provide electrons to form coordination bonds. The results of molecular dynamics calculations show that BTA, BZI, and 2-MBT can spontaneously adsorb on the surface of the copper layer, and the adsorption energy on the Cu(111) plane is -2927.04, -3033.94, and -3097.58 kJ/mol, respectively, indicating that the three inhibitor molecules are easily adsorbed on the surface of the copper layer, thereby inhibiting copper corrosion to a certain extent. Adding a corrosion inhibitor to the acid etching solution can effectively improve the etching factor. The effect is better when the active atoms in the corrosion inhibitor molecules have both nucleophilic centers and electrophilic centers.

KEY WORDS: Cu; acid etching solution; corrosion inhibitor; etching factor; reactivity; molecular mechanics; adsorption energy

印制电路板(简称PCB)作为组装电子元器件的支撑载体,在电子信息产业中发挥着十分重要的作用。随着电子产品不断朝着小型化、轻量化、高速化、多功能化的方向发展,PCB行业对于高精度、高密度电路板的关注度越来越高^[1-2]。在其线路制作工艺中,蚀刻是进行图形转移后,实现线路图形至关重要的一道工序,直接决定了产品的质量水平和成品率,控制好蚀刻过程是确保整个PCB质量和性能的关键。

自20世纪60年代以来,蚀刻液经过了多种类型的更新与改进,主要包括氯化铁蚀刻液、过硫酸铵蚀刻液、硫酸/铬酸蚀刻液、硫酸/过氧化氢蚀刻液、碱性氯化铜蚀刻液、酸性氯化铜蚀刻液等。由于酸性氯化铜蚀刻体系具有蚀刻速度快、稳定性好、蚀刻均匀、侧蚀小、易再生等优点,适合加工高精度印制电路板,是目前应用最广泛的蚀刻液,其主要成分包含CuCl₂、HCl和NH₄Cl^[3-6]。在蚀刻过程中,蚀刻药液经过喷头均匀地喷淋到铜箔表面,药水中的Cu²⁺与没有蚀刻阻剂保护的铜箔发生氧化还原反应,从而将不需要的铜反应掉,露出的基材再经过剥膜处理后,使线路成型。

水平蚀刻时,蚀刻液不仅在垂直方向与铜箔发生反应,产生纵向腐蚀,也会在铜箔的横向方向与其接触,产生横向腐蚀。随着蚀刻时间的增加,侧蚀就会越加严重,线路的蚀刻因子也会随之减小,信号传输的可靠性就会变差^[7-8]。针对此问题,已有不少学者在文献中提到了相关的解决方案。如钟忆青等^[9]通过加入蚀刻添加剂提高纵向蚀刻速度,同时也起到了减缓侧蚀的作用。李高升等^[10]采用2-MBT与2-苯氧基乙醇(MSDS)协同提高酸性蚀刻液的蚀刻因子。对于缓蚀剂在蚀刻过程中的作用机理探讨方面,研究较

少。因此,为进一步探讨缓蚀剂在蚀刻过程中的作用机理,本文通过静态挂片失重法和塔菲尔极化曲线,研究BTA、BZI和2-MBT对酸性蚀刻液蚀刻因子的影响,并利用密度泛函理论以及分子动力学来探讨缓蚀剂在Cu(111)面的作用机理^[11-12]。

1 实验

1.1 静态挂片实验

碱液成分:NaOH 15 g/L, Na₂CO₃ 20 g/L, Na₃PO₄ 50 g/L, Na₂SiO₃ 5 g/L, OP-10 1 mL/L。酸性蚀刻液:CuCl₂·2H₂O 295.354 g/L, HCl(36-38%) 166.67 mL/L, NH₄Cl 25 g/L, KNO₃ 1.0 g/L, 柠檬酸三铵 1.0 g/L, 十二烷基苯磺酸钠 0.04 g/L, 缓蚀剂(BTA、BZI、2-MBT) 0.04 g/L。所有药品均为分析纯。

实验流程:取板(20 mm×20 mm×1.3 mm的覆铜板试片)→除油(碱液)→流动水洗→去离子水洗2次→热风干燥→分析天平称量→蚀刻(酸性蚀刻液)→流动水洗→去离子水洗2次→热风干燥→称量。

采用静态全浸法,在50℃、15 min的条件下,测试覆铜板铜箔的蚀刻速率,探究不同浓度的缓蚀剂(BTA、BZI、2-MBT)对酸性蚀刻液缓蚀效率的影响。试验采用失重法计算蚀刻速率^[13],计算公式如式(1)所示:

$$v = 10^4 \times \Delta m / (A \cdot \rho \cdot t) \quad (1)$$

式中: v 为蚀刻速率,μm/min; Δm 为蚀刻质量,mg; A 为蚀刻面积,cm²; ρ 为铜的密度(8.96 g/cm³); t 为蚀刻时间,min。

缓蚀效率 η 表示酸性蚀刻液缓蚀剂对铜箔蚀刻

速率的抑制能力, 定义为式(2):

$$\eta = (v - v_0) / v \quad (2)$$

式中: v 、 v_0 分别为在不含和不含缓蚀剂的酸性蚀刻液中铜箔的蚀刻速率。

1.2 蚀刻因子的测试

选取相应的线路部位, 将蚀刻后的覆铜板裁切成 5 mm×10 mm 的小试片, 用镶嵌样品夹固定试片的位置, 待磨面朝上。将其水平放入橡胶模具中后, 再倒入填料 (m 环氧树脂: m 固化剂=3:1), 静置一段时间凝固硬化即可。将制好的样品在研抛机上进行研磨、抛光, 然后再利用金相显微镜 (日本尼康 NiKon LV101) 观察试片上线路的横截面, 最后依据式(3)来计算蚀刻因子 $F^{[14]}$ 。

$$F = 2H / (b - a) \quad (3)$$

式中: H 为铜箔厚度, μm ; a 为上底宽, μm ; b 为下底宽, μm 。

1.3 Tafel 极化测试

极化曲线测试由电化学工作站 (CHI660D, 上海辰华仪器公司) 完成, 采用三电极体系, 以 10 mm×

10 mm 的铜箔试片作为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 铂电极作为辅助电极。以开路电位为中心, 进行 Tafel 极化, 初始电压设置为 -0.33 V, 终止电压设置为 0.22 V, 扫描速率为 0.005 V/s。本实验测试液为基础液、基础液+BTA、基础液+BZI、基础液+2-MBT, 实验温度为 50 °C, 由恒温水浴锅控制。

1.4 量子化学计算

量子化学方法计算运用 Material Studio 软件中基于密度泛函理论的 DMol3 模块, 使用 B3LYP 方法以及在 DND 基组水平上对缓蚀剂分子 BTA、BZI、2-MBT 以及 H_2O 分子进行几何优化^[15-18]。通过计算模拟得到缓蚀剂分子的前线轨道分布、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。通过计算得到的局部参量福井 (Fukui) 指数用于分析缓蚀剂分子的局部反应活性, 获得最佳反应位点^[19-21]。酸性蚀刻液的 3 种缓蚀剂分子 BTA、BZI、2-MBT 以及 H_2O 分子的优化几何构型如图 1 所示。

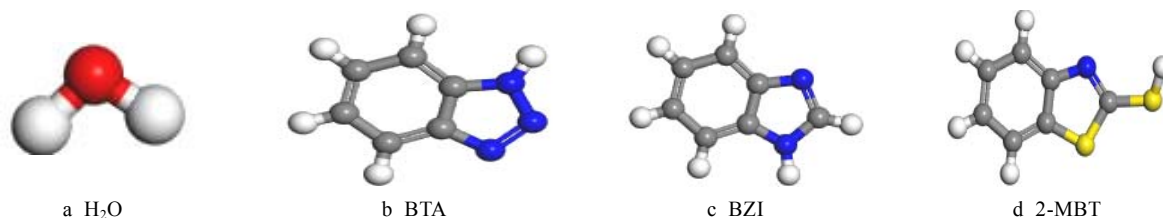


图 1 3 种缓蚀剂分子及 H_2O 分子的优化构型

Fig.1 Optimization configuration of the molecule of three corrosion inhibitor and H_2O

1.5 分子动力学计算

首先导入 MS 软件中已有的纯 Cu 晶胞模型, 然后在 Build | Surface | Cleave Surface 模式中进行 Cu(111)面的切割。设置 Fractional 中 Top 值为 1.0, Thickness 值为 3.0, 基于切割的 Cu 晶面通过 Build | Symmetry | Supercell, 建立成 $U=15$ 、 $V=15$ 的超晶胞。为了更好地模拟 Cu 表面的吸附, 确保周期性结构间无相互作用, 在 Build | Crystals | Build Vacuum 中将真空度设置为 0, 建立 Cu(111)面无定型盒子。几何优化后 Cu(111)面的超晶胞构型如图 2 所示。

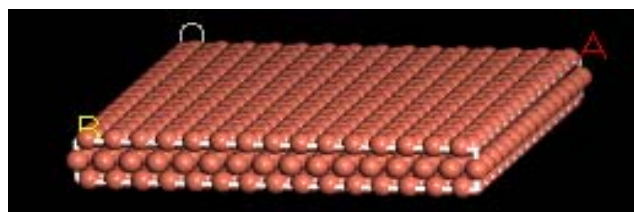


图 2 Cu(111)面的几何构型

Fig.2 Geometrical configuration of Cu(111)

将优化好的缓蚀剂分子 BTA、BZI、2-MBT 使用 Build | Crystals | Build Crystals 进行无定型盒子的构建, 为保证缓蚀剂分子无定型盒子后续能够成功叠加, 需调整其长与宽尺寸与 Cu(111)超晶胞尺寸一致。水分子无定型盒子的建立则使用 Amorphous Cell 模块 | Calculation, 并在计算参数设置页面上选取 200 个 H_2O 分子进行无定型盒子的构建, 其大小也与 Cu(111)超晶胞的尺寸一致。随后, 将构建获得的缓蚀剂和 H_2O 分子无定型盒子模型在 Forcite 模块中采用 COMPASS 力场进行几何结构优化, 优化后的缓蚀剂与 H_2O 分子无定型盒子如图 3 所示。设置模拟温度为 323 K、时间为 200 ps、步长为 1 fs、系综为 NVT, 计算后通过 Forcite | Analysis 模式得出缓蚀剂分子以及 H_2O 分子的能量。

采用 Build | Build Layers 将 Cu(111)超晶胞、缓蚀剂分子以及 H_2O 分子无定型盒子进行叠加, 建立缓蚀剂分子吸附模型。其中 Cu(111)作为 Layer1, 缓蚀剂作为 Layer2, H_2O 分子作为 Layer3, 并在 Layer 上设置 1 nm 厚度的真空层作为隔绝盒子上方干扰的

边界条件。将构建好的吸附模型通过 Forcite 模块进行几何结构优化,优化后的吸附模型如图 4 所示。吸附模型的吸附动力学计算也在 Forcite 模块中的 COMPASS 力场下进行,设置模拟温度为 323 K,时间为 200 ps,步长为 1 fs,系综为 NVT。计算后,通过 Forcite | Analysis 模式得出吸附能量。

缓蚀剂分子在 Cu 表面的吸附能可通过式(4)进行计算:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{organ}} \quad (4)$$

式中: E_{total} 为解除固定原子后的体系总势能; E_{surface} 为铜表面的总能量,固定铜面后,其值可以忽略不计; E_{organ} 为删除铜原子后缓蚀剂与水分子的总能量; $E_{\text{interaction}}$ 为单个缓蚀剂分子在铜表面上的作用能,即吸附能 (kJ/mol),其定义为缓蚀剂分子吸附在铜表面后释放出的能量,其数值越大,吸附剂分子与铜表面相互作用越强,越不容易脱附^[22-26]。

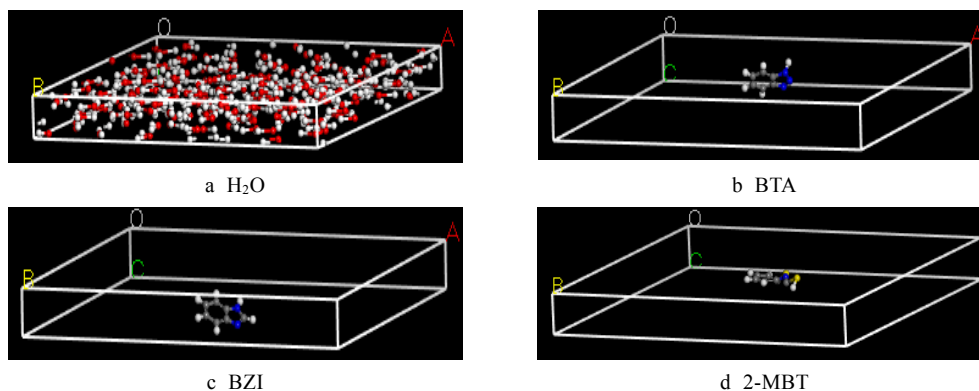


图 3 3 种缓蚀剂分子及 H₂O 分子无定形盒子
Fig.3 Amorphous boxes of three corrosion inhibitor and H₂O

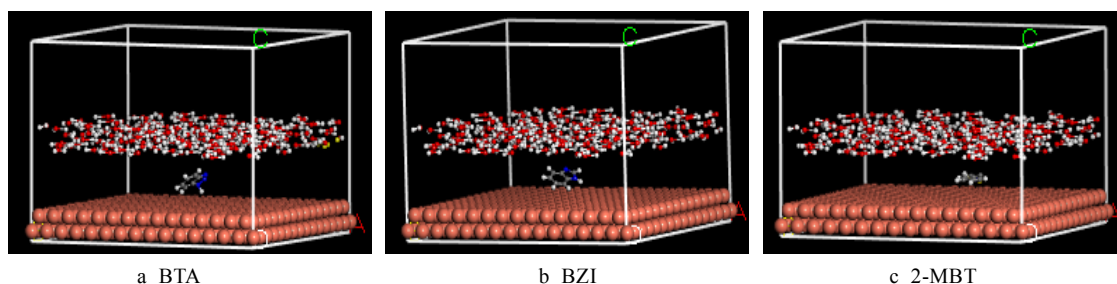


图 4 Cu(111)面上三种缓蚀剂的吸附模型
Fig.4 Adsorption model of three corrosion inhibitor on Cu(111)

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂对蚀刻速度、缓蚀效率、蚀刻因子的影响

0.04 g/L 的缓蚀剂 BTA、BZI、2-MBT 对酸性蚀刻液蚀刻速度、缓蚀效率、蚀刻因子的影响结果见表 1。从表 1 可看出,缓蚀剂 BTA、BZI、2-MBT 的加入减缓了铜的腐蚀,降低了酸性蚀刻液对铜的蚀刻速度,3 种缓蚀剂对铜的缓蚀效率顺序为 2-MBT>BZI>BTA。图 5 为基础液以及分别加入缓蚀剂 BTA、BZI、2-MBT 后蚀刻液的蚀刻因子切片图,由图 5 中数据,依据式(3)计算得到蚀刻因子。蚀刻液的蚀刻因子随着蚀刻速度的减小而增大,其中基础液的蚀刻因子最小。加入缓蚀剂后,蚀刻液的蚀刻因子都超过了 3.0,加入 2-MBT 的蚀刻因子最大。缓蚀剂的加入在抑制蚀刻液对铜正面腐蚀的同时,也降低了侧蚀影响,明显改善了蚀刻因子的大小。

表 1 不同缓蚀剂对蚀刻液性能的影响

Tab.1 Effect of various corrosion inhibitors on the performance of the etching solution

| Corrosion inhibitor | Concentration / (g·L ⁻¹) | Etching rate / (μm·min ⁻¹) | Corrosion inhibition efficiency/% | Etch factor |
|---------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|-------------|
| None | 0 | 4.2736 | 0 | 2.0 |
| BTA | 0.04 | 4.0969 | 4.1 | 3.6 |
| BZI | 0.04 | 3.9318 | 8.0 | 4.4 |
| 2-MBT | 0.04 | 3.7621 | 12.0 | 5.6 |

不同缓蚀剂作用下,蚀刻速度随时间的变化曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,前 3 min 时,铜的蚀刻速度很快,随后逐渐降低。这是由于初始阶段 Cu⁺含量较少,主反应为 Cu+CuCl₂→2CuCl,腐蚀速度较快。随着反应的进行,生成的不溶性 CuCl 在铜表面形成一层薄膜,减缓蚀刻速率。随后溶液中的 Cu⁺含量继续升高,蚀刻速率下降严重,直至酸性蚀刻液难以满足生产需要。由图 6 可知,缓蚀剂的加入在一

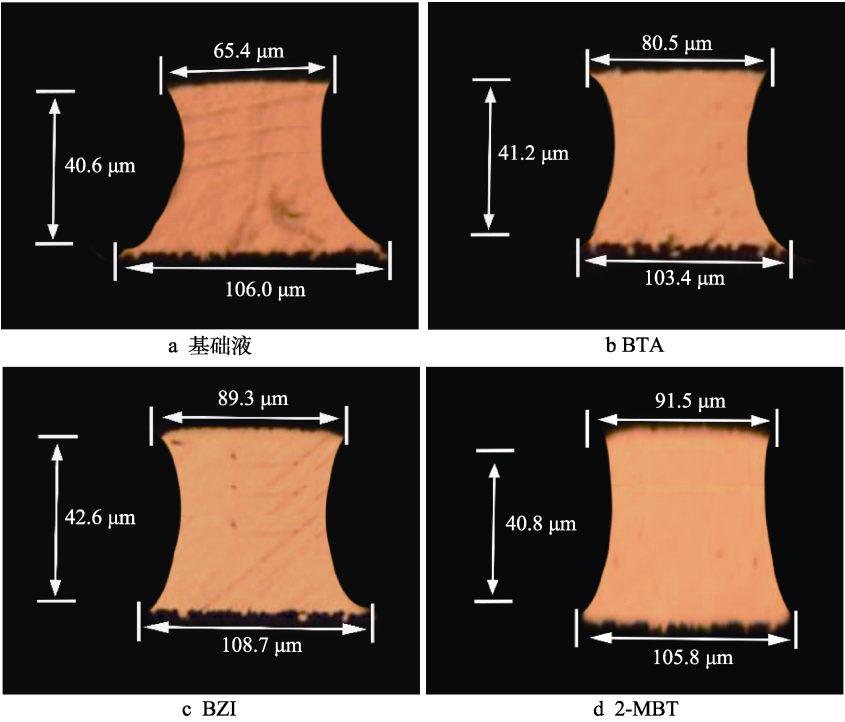


图 5 不同缓蚀剂作用下的蚀刻因子切片图 (200×)
Fig.5 Etching factor slices underthe action of different corrosion inhibitors (200×): a) base fluid; b) BTA; c) BZI; d) 2-MBT

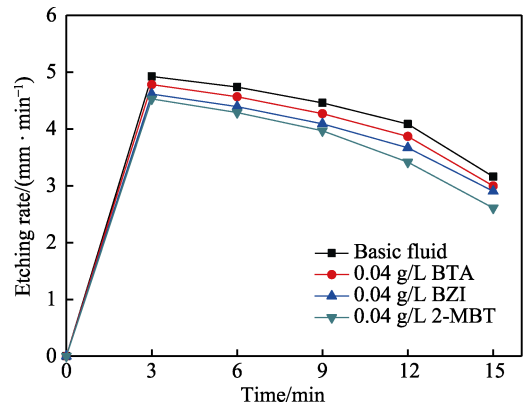


图 6 不同缓蚀剂作用下蚀刻速率随时间的变化曲线
Fig.6 The curve of etching rate with time under the action of different corrosion inhibitors

定程度上会起到降低蚀刻速度的作用，且 2-MBT 对蚀刻速度的影响最为明显。

2.2 酸性蚀刻液缓蚀剂的 Tafel 极化曲线

铜箔在含不同缓蚀剂的酸性蚀刻液中的 Tafel 曲线如图 7 所示。与基础液相比,加入 BTA、BZI、2-MBT 后,溶液的极化曲线有依次向下偏移的趋势,且铜的腐蚀电流 I_{corr} 逐渐降低 (见表 2)。这说明铜箔的溶解反应均得到了有效的抑制,这与静态失重法得到的结果一致。从表 2 中还观察到,与未添加缓蚀剂时腐蚀体系的阳极和阴极塔菲尔常数 β_a 、 β_c 等参数相比,加入缓蚀剂后,测试得到 β_a 、 β_c 值的变化不大。另外,一般认为加入缓蚀剂后,开路电位偏移在 85 mV 以

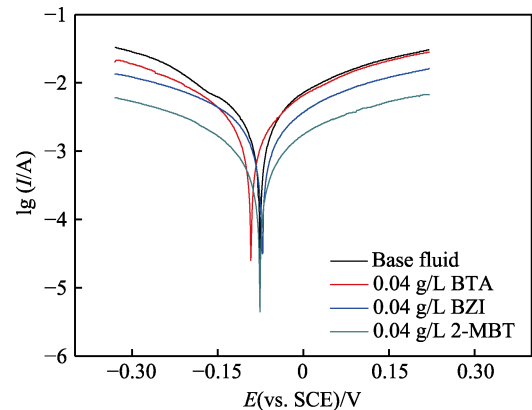


图 7 不同缓蚀剂对酸性蚀刻液 Tafel 极化曲线的影响
Fig.7 Effect of different corrosion inhibitors on the Tafel polarization curve of acid etching solution

表 2 铜箔在不同缓蚀剂下的 Tafel 极化参数
Tab.2 Tafel polarization parameters of copper foil under different corrosion inhibitors

| Corrosion inhibitor | $\beta_c/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$ | $\beta_a/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$ | E_{corr}/V | $I_{\text{corr}}/\text{mA}$ |
|---------------------|--|--|----------------------------|-----------------------------|
| NONE | -5.111 | 4.730 | -0.076 | 4.69 |
| BTA | -5.261 | 5.495 | -0.092 | 4.60 |
| BZI | -4.438 | 5.081 | -0.072 | 4.51 |
| 2-MBT | -5.101 | 5.057 | -0.079 | 4.19 |

上,才能认定该缓蚀剂为阴极型或阳极型^[10]。加入 BTA、BZI、2-MBT 后, $\Delta E_{\text{corr}} < ^{[22-26]}20 \text{ mV}$, 可以判定它们均为混合型缓蚀剂,作用方式为几何覆盖效应。缓蚀剂分子吸附在铜层表面,起着保护层的作用,

抑制了蚀刻过程的阴极和阳极反应,从而达到缓蚀效果。

2.3 缓蚀剂分子的全局反应活性分析

前线轨道包括最高占据轨道(HOMO)和最低非占据轨道(LUMO)2种,前线轨道理论是基于分子轨道理论,认为分子是否能够发生化学反应与HOMO和LUMO轨道密切相关。 E_{HOMO} 表示分子的给电子能力,其值越大,说明该分子越容易提供电子吸附在铜表面; E_{LUMO} 则表示分子接受电子的能力,其值越小,表明该分子越容易接受铜面的反馈电子,从而促进吸附;HOMO和LUMO轨道能量之间的差值(ΔE)表征有机物在金属铜表面的结合能力,其差值越大,说明该物质越稳定,难以分解。通过对分子的最高占

据轨道HOMO和最低非占据轨道LUMO进行研究来分析缓蚀剂分子在铜面的吸附行为。BTA、BZI、2-MBT分子的软度(S)、硬度(η)、化学势(μ)、亲电指数(ω)和轨道能隙差值等化学参数可通过密度泛函理论计算方法得出,如式(5)~(8)所示:

$$\eta=1/2(E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}) \quad (5)$$

$$\mu=1/2(E_{\text{LUMO}}+E_{\text{HOMO}}) \quad (6)$$

$$\omega=\mu^2/\eta \quad (7)$$

$$S=1/\eta \quad (8)$$

根据表3可知,缓蚀剂分子的硬度大小关系为 $\eta_{\text{BTA}}>\eta_{\text{BZI}}>\eta_{2\text{-MBT}}$,软度及化学势的绝对值大小正好相反。说明2-MBT得到或给电子能力最强,因此判断该分子的反应活性最强。由上述全局活性参数可得到3种缓蚀剂分子的缓蚀效率关系为:2-MBT>BZI>BTA。

表 3 3种缓蚀剂分子的全局反应活性参数

Tab.3 Global reactivity parameters of three corrosion inhibitor molecules

| Corrosion inhibitor | $E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$ | $E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$ | $\Delta E/\text{eV}$ | η/eV | μ/eV | ω/eV | S/eV^{-1} |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| BTA | -0.234 | -0.019 | 0.215 | 0.1075 | -0.1265 | 0.1489 | 9.3023 |
| BZI | -0.248 | -0.051 | 0.197 | 0.0985 | -0.1495 | 0.2269 | 10.1523 |
| 2-MBT | -0.255 | -0.066 | 0.189 | 0.0945 | -0.1605 | 0.2726 | 10.5820 |

2.4 缓蚀剂分子的局部反应活性分析

福井函数在化学反应活性与选择性的研究中起着重要作用,能够预测有机化合物中亲核或亲电进攻的取向以及描述分子的局部反应活性。Fukui指数(f^+ , f^-)被定义为空间中某一点的自由能对电子数的偏微分结果。 f^+ 值越大,表示分子中各原子的得电子能力越强,该处越容易发生亲核反应; f^- 值越大,则表明分子中各原子的给电子能力越强,该处越容易发生亲电反应。依据式(9)、(10)对缓蚀剂BTA、BZI、2-MBT分子中各原子的电子得失能力进行评估:

$$f^+=q^{N+1}-q^N \quad (\text{亲核}) \quad (9)$$

$$f^-=q^N-q^{N-1} \quad (\text{亲电}) \quad (10)$$

式中: q 为分子中原子所带的静电量; N 为电子数。基于此定量计算,可以充分地描述缓蚀剂分子局部各个化学反应位点发生亲核或亲电反应的难易程度,BTA、BZI、2-MBT中各原子的Fukui指数见表4~6。

表 4 BTA 中原子的 Fukui 指数

Tab.4 Fukui index of atoms in BTA

| BTA | C(2) | C(5) | N(7) | N(9) |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| f^+ | 0.150 | 0.145 | 0.179 | 0.153 |
| f^- | 0.134 | 0.140 | 0.083 | 0.100 |

表 5 BZI 中原子的 Fukui 指数

Tab.5 Fukui index of atoms in BZI

| BZI | C(2) | C(5) | N(7) | C(8) |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| f^+ | 0.138 | 0.146 | 0.125 | 0.136 |
| f^- | 0.117 | 0.128 | 0.113 | 0.112 |

表 6 2-MBT 中原子的 Fukui 指数

Tab.6 Fukui index of atoms in 2-MBT

| 2-MBT | C(1) | N(7) | S(9) | S(10) |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| f^+ | 0.081 | 0.087 | 0.172 | 0.147 |
| f^- | 0.077 | 0.071 | 0.122 | 0.275 |

缓蚀剂分子的局部反应活性表明,BTA、BZI、2-MBT的活性吸附位点主要集中在N或S原子上,有多个吸附点,因此缓蚀剂分子与铜表面相互作用时,分子几乎是平行吸附在其表面。根据比较分子中原子的Fukui指数来判定BTA、BZI、2-MBT的反应活性,BTA、BZI分子中N原子的 $f^+>f^-$,表明上述原子具有亲核特性,易于得到电子从而参与亲核反应。2-MBT中S(9)的 f^+ 数值最大,说明该原子是分子的亲电中心,可接受来自铜层表面的电子形成反馈键;而S(10)的 f^- 最大,是分子的亲核中心,易于提供电子形成配位键,S原子不仅可以提供电子形成配位键,还可以接受电子形成反馈键。因此3种缓蚀剂分子中,2-MBT与铜表面有着最高的局部反应活性。

2.5 缓蚀剂分子动力学模拟分析

缓蚀剂分子在Cu(111)面的吸附模型的温度以及能量波动曲线如图8所示。通过时间为20 ps左右的动力学模拟,BTA、BZI、2-MBT分子的温度和能量波动趋于稳定,在较短的时间内达到吸附平衡,表明3种缓蚀剂分子都较容易的吸附在铜表面。

通过分子动力学计算,得出BTA、BZI、2-MBT分子在铜层表面上的吸附总能量 E_{total} 分别为-9185.76、

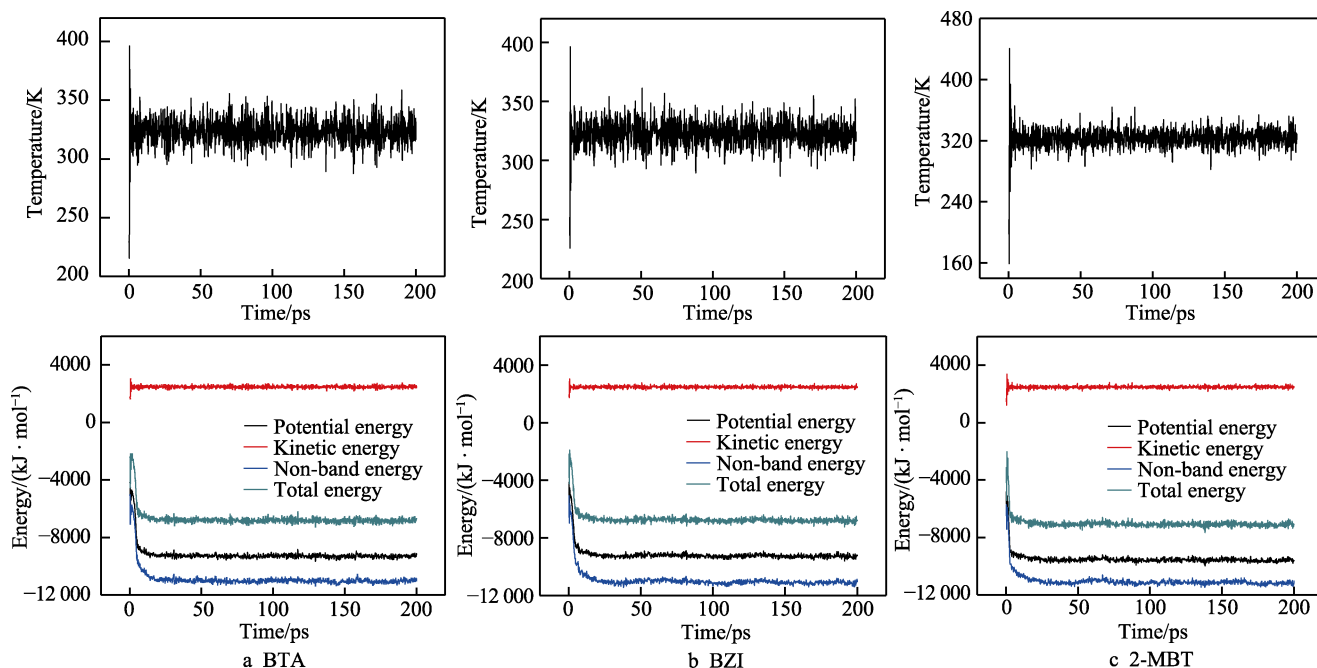


图 8 3 种缓蚀剂在 Cu(111)面的吸附模型的温度波动以及能量波动曲线

Fig.8 Temperature fluctuation and energy fluctuation curve of three corrosion inhibitors in the adsorption model of Cu(111)

-9263.17、-9583.33 kJ/mol; BTA、BZI、2-MBT 和水的分子总能量 E_{organ} 分别为-6258.72、-6229.23、-6485.75 kJ/mol。利用公式计算出 BTA、BZI、2-MBT 分子的吸附能分别为-2927.04、-3033.94、-3097.58 kJ/mol。由此可知, 3 种缓蚀剂分子都能自发地吸附在铜层表面, 且吸附作用能均较大。通过吸附能的比较可以得出, 2-MBT 吸附在 Cu(111)面释放的能量最大, BTA 释放的能量最小。表明 2-MBT 更容易吸附在铜层表面, 形成的吸附配位键更稳定, 体系的总能量相对更低, 更能够抑制蚀刻液对铜侧面的腐蚀作用。这就证明了缓蚀剂的加入能减小蚀刻速率, 提高蚀刻因子, 动力学计算结果与前文的实验结果相符合。

3 结论

1) 在酸性蚀刻液中添加缓蚀剂 BTA、BZI、2-MBT, 减小了蚀刻速率, 有效地抑制了侧蚀的影响, 提高了蚀刻精度。

2) 结合量化计算的所有全局反应活性参数, 得出 3 种缓蚀剂分子的缓蚀效率关系为 2-MBT > BZI > BTA。由局部反应活性分析表明, 2-MBT 分子中的 2 个 S 原子一个是亲电中心, 另一个是亲核中心, 不仅能形成配位键, 还可以形成反馈键, 在 Cu 表面生成一层薄膜, 达到最佳的缓蚀效果。

3) 通过分子动力学计算, 发现 3 种缓蚀剂分子均能自发地吸附在 Cu(111)面, 对蚀刻反应起到一定的抑制作用, 吸附能的大小与蚀刻因子正相关。

参考文献:

- [1] TAO Z, HE W, WANG S, et al. Electrochemical study of cyproconazole as a novel corrosion inhibitor for copper in acidic solution[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2013, 52(50): 17891-17899.
- [2] 吴培常, 程静, 陈良. PCB 板酸性蚀刻机理、工艺参数及故障排除[J]. 印制电路信息, 2012, 2(7): 31-37.
WU Pei-chang, CHENG Jing, CHEN Liang. PCB acid etching mechanism, technological parameters and trouble shooting[J]. Printed circuit information, 2012, 2(7): 31-37.
- [3] YU M, ZENG X, SONG Q, et al. Examining regeneration technologies for etching solutions: A critical analysis of the characteristics and potentials[J]. Journal of cleaner production, 2016, 113(1): 973-980.
- [4] CHEN M, ZHANG S, HUANG J, et al. Lead during the leaching process of copper from waste printed circuit boards by five typical ionic liquid acids[J]. Journal of cleaner production, 2015, 95(1): 142-147.
- [5] ÇAKIR O, TEMEL H, KIYAK M. Chemical etching of Cu-ETP copper[J]. Journal of materials processing technology, 2005, 162(1): 275-279.
- [6] ÇAKIR O. Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant[J]. Journal of materials processing technology, 2006, 175(1-3): 63-68.
- [7] CAMACHO-MENDOZA R L, GUTIERREZ-MORENO E, GUZMAN-PERCASTEGUI E, et al. Density functional theory and electrochemical studies: structure-efficiency relationship on corrosion inhibition[J]. J chem inf

- model, 2015, 55(11): 2391-2402.
- [8] BENTISS F, MERNARI B, TRASNEL M, et al. On the relationship between corrosion inhibiting effect and molecular structure of 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole derivatives in acidic media: AC impedance and DFT studies[J]. Corrosion science, 2011, 53(1): 487-495.
- [9] 钟忆青, 张威风, 金立奎, 等. 蚀刻添加剂对精细线路制作能力提升的研究[J]. 图形形成与蚀刻技术, 2018, 15(2): 56-62.
ZHONG Yi-qing, ZHANG Wei-feng, JIN Li-kui, et al. Improvement of fine line manufacturing by etching additive[J]. Graphic forming and etching techniques, 2018, 15(2): 56-62.
- [10] 李高升, 陈苑明, 何为. 酸性蚀刻液中 2-巯基苯并噻唑的缓蚀性研究[J]. 印制电路信息, 2018, 26(z1): 63-69.
LI Gao-sheng, CHEN Yuan-ming, HE Wei. Research on the corrosion inhibition of 2-mercaptobenzothiazole in acid etching solution[J]. Information on printed circuits, 2018, 26(z1): 63-69.
- [11] POPOVA A, CHRISTOV M, RAICHEVA S, et al. Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion[J]. Corrosion science, 2004, 46(6): 1333-1350.
- [12] 王强, 周桃玉. 氮唑类缓蚀剂的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(12): 696-702.
WANG Qiang, ZHOU Tao-yu. Research progress of azole corrosion inhibitors[J]. Electroplating & finishing, 2015, 34(12): 696-702.
- [13] ZHANG W, SUN Y L, CHEN D H. Effects of chitin and sepia ink hybrid hemostatic sponge on the blood parameters of mice[J]. Mar drugs, 2014, 12(4): 2269-2281.
- [14] 付登林, 陈际达, 鲁蓝锶, 等. 电解蚀刻法制备印制电路板精细线路的工艺优化[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(23): 1085-1089.
FU Deng-lin, CHEN Da-biao, LU Lan-si, et al. Optimization of electrolytic etching process for preparing fine lines of printed circuit board[J]. Electroplating & finishing, 2018, 37(23): 1085-1089.
- [15] ABD EL-LATEEF H M, ABU-DIEF A M, ABDEL-RAHMAN L H, et al. Electrochemical and theoretical quantum approaches on the inhibition of C1018 carbon steel corrosion in acidic medium containing chloride using some newly synthesized phenolic Schiff bases compounds[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2015, 43(3): 120-133.
- [16] EFIL K, OBOT I B. Quantum chemical investigation of the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of benzotriazole and its alkyl-derivatives on iron[J]. Protection of metals and physical chemistry of surfaces, 2018, 53(6): 1139-1149.
- [17] LEI Z, CHEN L, WANG W, et al. Tetrazole derived levers for filling electroplated Cu microvias: Electrochemical behaviors and quantum calculations[J]. Electrochimica acta, 2015, 17(8): 546-554.
- [18] WANG W, LI Z, SUN Q, et al. Insights into the nature of the coupling interactions between uracil corrosion inhibitors and copper: A DFT and molecular dynamics study [J]. Corrosion science, 2012, 6(1): 101-110.
- [19] WAZZAN N A, OBOT I B, KAYA S. Theoretical modeling and molecular level insights into the corrosion inhibition activity of 2-amino-1,3,4-thiadiazole and its 5-alkyl derivatives[J]. Journal of molecular liquids, 2016, 22(1): 579-602.
- [20] KUMAR D, JAIN V, RAI B. Imidazole derivatives as corrosion inhibitors for copper: A DFT and reactive force field study[J]. Corrosion science, 2020, 17(1): 532-541.
- [21] WU N, ZENG L, FU T, et al. Molecular dynamics study of rapid boiling of thin liquid water film on smooth copper surface under different wettability conditions[J]. International journal of heat and mass transfer, 2020, 14(7): 135-142.
- [22] CARDOZO-MATA V A, PESCADOR-ROJAS J A, HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ A, et al. Chemical interaction between nitrogen-doped graphene defects and a copper (111) surface: Effects on water molecule adsorption[J]. Applied surface science, 2020, 50(2): 326-334.
- [23] WU X, WIAME F, MAURICE V, et al. Adsorption and thermal stability of 2-mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor on metallic and pre-oxidized Cu(111) model surfaces[J]. Applied surface science, 2020, 50(8): 566-575.
- [24] WANG X, SELVAM P, LV C, et al. A theoretical study on the cyclopropane adsorption onto the copper surfaces by density functional theory and quantum chemical molecular dynamics methods[J]. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2004, 220(2): 189-198.
- [25] FARAHATI R, GHAFARINEJAD A, MOUSAVI-KHOSHDEL S M, et al. Synthesis and potential applications of some thiazoles as corrosion inhibitor of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies[J]. Progress in organic coatings, 2019, 13(2): 417-428.
- [26] FATEH A, ALIOFKHAZRAEI M, REZVANIAN A R. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(1): 481-544.