

2-取代苯并咪唑在铜表面的成膜过程研究

沈 建 庞正智 余鼎声 卢艳华 王 磊

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 通过 XPS、紫外等方法研究了 2-取代苯并咪唑在铜片表面成膜的过程。2-取代苯并咪唑首先与表面铜原子配位成键形成第一层膜, 然后通过一价铜离子与 2-取代苯并咪唑成键来完成膜的增长。

关键词: 2-取代苯并咪唑; 成膜; 铜

中图分类号: TQ252.3

引 言

苯并咪唑化合物是两性物质, 既可接受质子, 也可解离出质子。当解离质子后, 由于电子云离域共轭的形成, 1 位 N 原子与 3 位 N 原子具有同样的配位活性^[1], 极易与金属发生配位反应。因此该类化合物常被用作金属的表面处理剂, 形成一层极薄的保护膜, 赋予金属表面优异的抗氧化性、耐热性、绝缘性等性能。

国内外对于咪唑类化合物在铜表面作用过程的研究很多。Ching-fawu 等利用成键键能的变化确定膜为 Cu() 的配合物^[2]; C. McCrory-Joy 等认为膜中存在 Cu() 和 Cu(), 但首先是 Cu() 与咪唑类化合物络合, 然后一部分 Cu() 络合物被氧化为 Cu() 络合物, 而 Cu() 本身不能与之配位^[3]; V. Sirtori 等则认为膜中根本没有 Cu() 参与配位^[4]。通过 XPS 等检测手段, 大部分研究者都认为表面膜是咪唑类化合物与 Cu() 的配合物^[5-8]。本文通过 2-苄基苯并咪唑在铜表面的成膜实验对成膜过程进行了进一步的探索。

1 实验部分

1.1 实验仪器及药品

pHS-25 精密酸度计, 上海雷磁仪器厂; 超级恒温水浴, 上海雷磁仪器厂; UV-260 紫外光谱仪, 日本岛津公司; X 射线光电子能谱仪, Sigma Probe,

Thermo V G Scientific 公司生产, Mg 靶 1 253.6 eV, 功率 200 W; 甲酸(无水), 分析纯, 北京化学试剂公司; 乙酸, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 硫酸、盐酸, 分析纯, 北京化工厂; 30% 双氧水, 分析纯, 江阴市化学试剂厂; 氯化铜, 分析纯, 北京红星化工厂。2-苄基苯并咪唑为本实验室自行合成, 所用水均为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 成膜 分别配制无铜和溶有一定浓度 Cu() 离子 2-苄基苯并咪唑成膜液; 铜片经打磨 水洗 除油 微蚀 酸洗等处理后成膜, 成膜温度为 40~50 , 成膜时间 30~90 s。

1.2.2 膜厚测量 用 25 mL 5% 稀盐酸将铜片(30 mm × 50 mm) 上的膜溶解, 经 UV-260 紫外光谱仪测定波长为 270 nm 附近的最大吸光度, 测定前将装有原成膜液的方型试管安装在待测位置上, 把光度计的吸光度值归零。按公式(膜厚(μm) = 吸光度 A × 0.64(μm)) 计算膜厚。其中 0.64 μm 为原成膜液浓度在铜片所成膜的理论值。

1.2.3 铜的价态测定 铜片(10 mm × 10 mm) 按相应方式处理后经 X 射线光电子能谱仪测试 Cu2p 及 CuA 峰。

2 结果与讨论

2.1 膜厚

经 Cu() 成膜液和无铜成膜液处理后, 样品的紫外吸收如图 1、2。在 276.3 nm 处均出现最大吸收, 这是 2-取代苯并咪唑与铜配合物的吸收峰位。由公式计算得出, 铜片在 Cu() 成膜液中处理后膜厚为 0.22 μm, 在无铜成膜液中处理后为 0.20 μm。两种样品膜厚相差不多, 说明成膜液中 2-取代苯并

收稿日期: 2004-01-05

基金项目: 教育部重点项目(MKPT-02-176)

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

E-mail: shenjiandyd@sohu.com

咪唑能否在铜片上成膜并非取决于成膜液里有无 $\text{Cu}(\text{I})$ 的存在。显然,膜的增长不是靠 2-取代苯并咪唑与 $\text{Cu}(\text{I})$ 配位,即使在 $\text{Cu}(\text{I})$ 成膜液中, $\text{Cu}(\text{I})$ 也没有进入膜中。

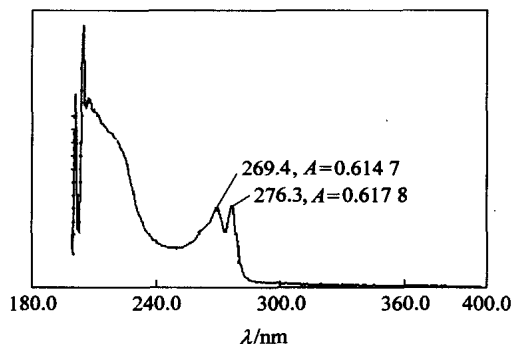


图 1 $\text{Cu}(\text{I})$ 成膜液成膜样品紫外谱图

Fig. 1 Ultraviolet graph of phragmoid sample treated by $\text{Cu}(\text{I})$ solution

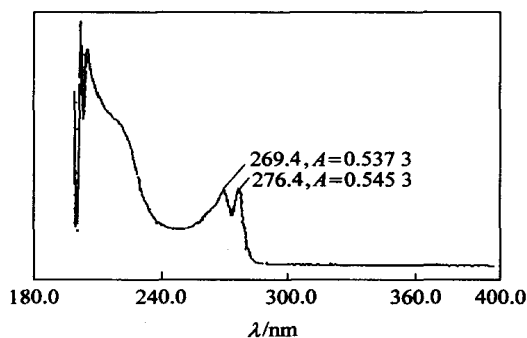


图 2 无铜成膜液成膜样品紫外谱图

Fig. 2 Ultraviolet image of phragmoid sample treated by solution without copper

2.2 价态

在以上两种成膜液中处理过的铜片,经 XPS 测试结果如图 3,4。由图可知, $\text{Cu}2\text{p}$ 电子能谱在高端均缺乏伴峰,说明铜的价态不是二价。一价铜与零价铜在 $\text{Cu}2\text{p}$ 电子能谱上难以分辨,但其俄歇峰有明显的差别。零价铜的俄歇峰出现在 918.0 eV 附近,一价铜则在 916.0 eV 附近或以下出峰。图 3,4 中俄歇峰位置在 914.0 eV 附近,说明经两种成膜液处理后,膜中均为一价铜。

在 $\text{Cu}(\text{I})$ 成膜液里形成的膜中出现了 $\text{Cu}(\text{I})$,显然表明溶液中的 $\text{Cu}(\text{I})$ 本身并没有进入膜中。此前有研究者称膜中 $\text{Cu}(\text{I})$ 是由于溶液中 $\text{Cu}(\text{I})$ 与铜片表面的 $\text{Cu}(0)$ 发生了反应^[8],但这种反应只会在裸铜表面发生,当铜片表面形成第一层膜后,固相 $\text{Cu}(0)$ 与溶液中 $\text{Cu}(\text{I})$ 已不能接触,因此

在后续的膜中将不会出现 $\text{Cu}(\text{I})$ 。而铜片经无铜成膜液处理后,膜中同样出现 $\text{Cu}(\text{I})$,这就进一步证明, $\text{Cu}(\text{I})$ 的来源与 $\text{Cu}(\text{I})$ 无关。

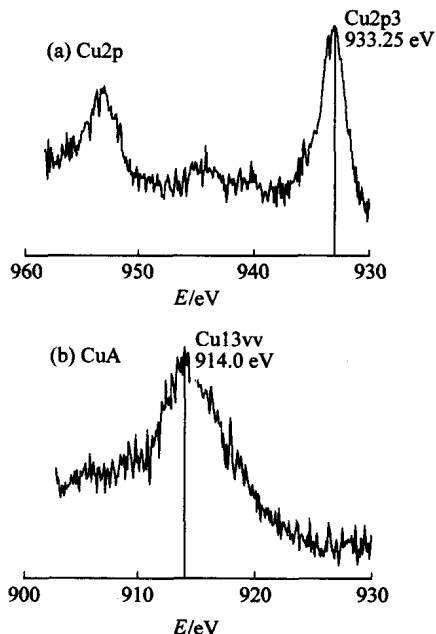


图 3 铜片经 $\text{Cu}(\text{I})$ 成膜液处理后的 $\text{Cu}2\text{p}$ 及 CuA

Fig. 3 $\text{Cu}2\text{p}$ (a) and CuA (b) graphs of copper after treated by $\text{Cu}(\text{I})$ solution

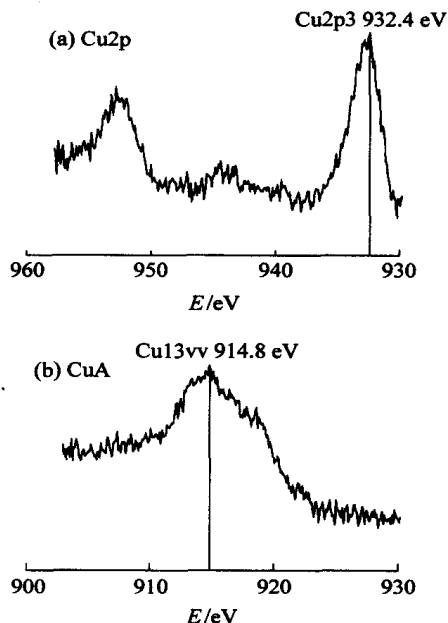


图 4 铜片经无铜成膜液处理后的 $\text{Cu}2\text{p}$ 及 CuA

Fig. 4 $\text{Cu}2\text{p}$ (a) and CuA (b) graphs of copper after treated by solution without copper

尽管铜片在没有任何处理前,表面上大部分是 Cu_2O ,但经打磨,微蚀,酸洗等处理后,氧化层已基

本除去。本实验铜片成膜厚度 $0.2\mu\text{m}$ 左右,而 XPS 的最大探测深度只有 10 nm ,因此 XPS 对膜中铜价态的探测并不会受到铜片基板上有无氧化层的影响。由于成膜体系中存在有机酸,且成膜在开放条件下进行,因此膜中一价铜可能来至铜片受到的有机酸的腐蚀或空气的氧化。

3 结论

2-取代苯并咪唑首先与铜片上的铜原子配位形成第一层膜;膜的增长是靠一价铜与咪唑化合物逐层配位而实现的。

参 考 文 献

- [1] 赵永生,史志龙,庞正智.铜表面 2-芳基苯并咪唑铜配合物膜结构及其热稳定性研究[J].材料保护,2003,36(4):29-31
- [2] Wu Chingfa, Chen Wenyin, Junnrfwulee. Microcalorimetric studies of the interactions of imidazole with immobilized $\text{Cu}(\text{I})$: Effects of pH value and salt concentration[J]. Colloid Inter Sci,1996,180(1):135-143
- [3] McCROR Y-Joyc, Rosamiliajm. Modification of the electrochemical behavior of copper by azole compounds[J]. Electroanal Chem, 1982,136(3):105-118
- [4] Sirtori V, Lombardi L, Redaelli G. Chemical composition and thermal stability of 2-butyl-5-chloro-benzimidazole film[J]. Journal of Electronic Materials,1997,26(5):115-123
- [5] Poling G W. Reflection infrared studies of film formed by benzotriazole on copper[J]. Corros Sci, 1970,172(10):359-368
- [6] Kester J J, Furtak T E, Bevolo A J. Surface enhanced Raman scattering in corrosion science: Benzotriazole on copper[J]. Electrochem Soc, 1982,129(15):1716-1723
- [7] Huynh N, Bottle S E, Notoya T, *et al.* Inhibitive action of the octyl esters of 4-and 5-carboxybenzotriazole for copper corrosion in sulphate solutions[J]. Corrosion Science,2000,42:259-274
- [8] 张贝克,陈文禄,庞正智.咪唑化合物在金属铜上形成表面膜的可焊性研究[J].北京化工大学学报,2000,27(3):40-42

Formation of 2-substituted-benzimidazole film on copper surface

Shen Jian Pang Zheng-zhi Yu Ding-sheng Lu Yan-hua Wang Lei

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The process of 2-substituted-benzimidazole forming film on copper surface was investigated through XPS and UV. The first layer of the film was formed by 2-substituted-benzimidazole coordinating to $\text{Cu}(\text{I})$ on the copper surface. The next a few layers formed due to 2-substituted-benzimidazole on the film coordinating to $\text{Cu}(\text{I})$.

Key words: 2-substituted-benzimidazole; film; copper

(责任编辑 朱晓群)

本刊成为我国三大中文科技期刊检索系统“核心期刊”

继科技部中国科学技术信息研究所、中科院文献情报中心之后,《北京化工大学学报》(自然科学版)又被北京大学图书馆列为核心期刊。

到目前为止,本刊已成为我国三大中文科技期刊检索系统的核心期刊。

学报编辑部