

含唑硅烷偶联剂有机金属涂层的制备及性能

赵 鹏, 翁行尚*, 庄学文, 张小春*, 陈伟健, 黄淋佳

(广东省科学院化工研究所 广东省工业表面活性剂重点实验室, 广东 广州 510665)

摘要:以异氰酸丙基三乙氧基硅烷、2-氨基噻唑和咪唑为主要原料,合成了(2-噻唑基)丙基三乙氧基硅烷(TUP)和咪唑酰胺基丙基三乙氧基硅烷(IAP)两种唑硅烷偶联剂,再分别以其为主成膜剂,采用浸涂法在铜箔表面固化成膜制备了有机金属涂层,并与棕化膜和甲基三乙氧基硅烷(KH132)、3-巯丙基三乙氧基硅烷(KH580)有机涂层进行了对比。利用FTIR、SEM、AFM、接触角测量仪对涂层进行了表征。对涂层的防腐性能进行了测定,并分析了压合后铜面/环氧树脂层间的附着力。结果表明,TUP和IAP均成功接枝到铜基材料表面,形成了一层相对平整光滑且致密均匀的有机保护膜。TUP含量(以无水乙醇和水总质量为基准,下同)为3%形成的有机金属涂层平整性较好,算术平均粗糙度和均方根粗糙度均 <21 nm,疏水性较优,水接触角高达 $142^{\circ}\pm 1^{\circ}$,耐腐蚀性较强,缓蚀效率可达99.2%,耐盐雾可达14 d,压合后铜/树脂层间剥离强度为5.97 N/cm,能满足印制电路内层板附着力的要求。

关键词:唑硅烷偶联剂;有机金属涂层;平整;防腐;附着力;电子化学品

中图分类号: TN41 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)09-1959-10

Synthesis and properties of organometallic coatings containing azole silane coupling agents

ZHAO Peng, WENG Xingshang*, ZHUANG Xuwen, ZHANG Xiaochun*,
CHEN Weijian, HUANG Linjia

(Guangdong Key Laboratory of Industrial Surfactant, Institute of Chemical Engineering, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510665, Guangdong, China)

Abstract:Two azole silane coupling agents, (2-thiazolyl)propyltriethoxysilane (TUP) and imidazolamidepropyltriethoxysilane (IAP) were synthesized from 3-isocyanatopropyltriethoxysilane and 2-aminothiazole and imidazole. Organometallic coatings were then prepared by dipping method on the copper foil surface using TUP and IAP as then main film-forming agents, and further compared with brown oxidation film and organic coatings containing methyltriethoxysilane and 3-mercaptopropyltriethoxysilane respectively. The coatings obtained were characterized by FTIR, SEM, AFM and contact angle measurement, followed by evaluation on its corrosion resistance as well as the interfacial adhesion between copper foil and epoxy resin of the laminate. The results indicated that both TUP and IAP were successfully grafted onto copper surface, and provided relatively smooth and compact organic protective coatings. The organometallic coating containing 3% TUP (based on the total mass of ethanol and water) exhibited excellent smoothness and optimal hydrophobicity, with both the arithmetic and root mean square roughness <21 nm and the water contact angle up to $142^{\circ}\pm 1^{\circ}$. Furthermore, the corrosion inhibition efficiency could reach 99.2% and salt spray resistance was up to 14 d, revealing good corrosion resistance. In addition, the peel strength of copper/resin laminates achieved 5.97 N/cm, which meets the interfacial adhesion

收稿日期: 2022-11-22; 定用日期: 2023-03-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221066

基金项目: 广州市科技计划项目(202102080461, 202201010309); 广州市重点研发计划重大科技专项揭榜挂帅项目(20220602JBGS02); 广东省科学院 GDAS 专项基金项目(2022GDASZH-2022010109)

作者简介: 赵 鹏(1986—), 女, 硕士, 高级工程师, E-mail: zhaopeng861201@163.com。联系人: 翁行尚(1964—), 男, 硕士, 高级工程师, E-mail: wengxingshang@163.com; 张小春(1973—), 男, 硕士, 高级工程师, E-mail: linkzxc1@163.com。

requirement for printed circuit board.

Key words: azole silane couple agents; organometallic coatings; flatness; anticorrosion; adhesion; electronic chemicals

5G 电子信息技术的规模化商业应用和未来 6G 通讯技术的发展需求, 促使印制电路板 (PCB) 向多层、高密度和高速化方向发展。高频信号的高速传输会受铜线路表面粗糙度的影响产生趋肤效应, 造成信号损耗, 且铜表面粗糙度越大、信号频率越高, 传输损耗就越大^[1-2]。此外, 为了增强与树脂半固化片压合后的结合力, 同时具备长效耐腐蚀性, 多层印制电路板内层铜表面需经过特殊处理, 以确保最终产品的结合力和稳定性^[3]。因此, 开发平整化铜面的处理工艺, 降低铜箔表面粗糙度、提高铜/树脂层间附着力并增强铜箔耐腐蚀性成为面向 5G 和 6G 通讯技术的高频高速电子电路制造亟需解决的技术难题。

较多研究是在现有 PCB 内层棕化工艺的基础上进行改进或添加一定量的缓蚀剂, 增强铜/树脂界面的附着力和缓蚀性^[4-8], 如在棕化液中添加组氨酸^[9]、甲基三乙氧基硅烷、咪唑离子液体、含硫基杂环化合物^[10]等缓蚀剂, 增强了铜面的缓蚀性, 提高了铜/树脂层间附着力, 改善了 PCB 板的可靠性, 但铜表面粗糙度较大, 微蚀深度高达 0.8~2.5 μm , 平整性差, 不利于高频信号传输。也有部分学者采用化学镀方法处理内层铜面^[11-13], 能有效保护铜面, 改善铜面粗糙度, 降低高频高速信号传输损耗, 但也存在诸多问题, 如化学镀锡的镀层容易产生锡须, 导致电路短路, 降低电子元件的可靠性; 化学镀金成本高昂、工艺复杂难控制; 化学镀银存储要求高, 容易被环境污染。这些缺陷限制了这类化学镀工艺在内层铜箔表面处理的应用。此外, 也有学者尝试探索非蚀刻型平整化工艺^[14-20], 该技术基本可以保持铜层原有的形貌, 不增加其表面粗糙度, 大幅降低高频印制电路信号传输损耗, 但现有研究大多单一考察铜面防腐性能或铜/树脂层间结合力, 未同时对平整性、疏水性、防腐性和附着力等性能开展全面研究。如, MASMOUDI 等^[21]将甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷应用于铜面防腐, 硅烷水解液经键合、固化成膜后, 产生的势垒和低介电效应降低了腐蚀电流密度, 铜电极缓蚀效率增加至 80%, 但仍有待改善。UETSUJI 等^[22]采用 3-巯基丙基三甲氧基硅烷在铜箔表面制备了有机金属涂层, 构建第一性原理计算模型分析了该硅烷偶联剂原子尺度现象对铜/环氧树脂层间附着力的影响规律, 但未探究该有机金属涂层的电化学性能。

以上研究均存在不同的缺点, 无法同时满足降

低铜箔表面粗糙度、提高铜/树脂层间附着力和增强铜箔耐腐蚀性的要求。基于此, 本文采用异氰酸丙基三乙氧基硅烷、2-氨基噻唑和咪唑为主要原料, 经异氰酸酯基酰胺化反应合成了(2-噻唑脒基)丙基三乙氧基硅烷(噻唑硅烷, TUP)和咪唑酰氨基丙基三乙氧基硅烷(咪唑硅烷, IAP)两种唑硅烷。利用唑类化合物具有防止金属腐蚀和硅烷偶联剂促进树脂固化增强黏结力的双重特性, 将这两种唑硅烷偶联剂应用于高频高速印制电路内层铜箔表面处理制备了有机金属涂层, 并与环氧树脂半固化片压合。对铜面的表面形貌、平整性、润湿性和防腐性进行表征分析, 考察压合后铜/环氧树脂层间附着力, 并与现有棕化工艺和常用于铜基材保护的甲基三乙氧基硅烷(KH132)、3-巯基丙基三乙氧基硅烷(KH580)两种硅烷偶联剂有机涂层对比, 以期探索高频高速印制电路平整化、高度疏水、强附着力和长效耐腐蚀表面处理工艺提供思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双氧水(H_2O_2 , 质量分数 30%)、苯并三氮唑(BTA, 质量分数 99%)、咪唑(质量分数 99%)、环己胺(质量分数 99%)、丙二醇单甲醚(质量分数 99.5%)、甲酸(质量分数 99%)、乙二醇单丁醚(质量分数 99%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇、冰醋酸、四氢呋喃(THF)、浓硫酸(质量分数 98%)、NaCl、NaOH、丙酮、石油醚, AR, 广州化学试剂厂; 异氰酸丙基三乙氧基硅烷(质量分数 98%)、3-巯基丙基三乙氧基硅烷(KH580, 质量分数 98%)、甲基三乙氧基硅烷(KH132, 质量分数 98%), 工业级, 南京全希化工有限公司; 2-氨基噻唑(质量分数 98%), 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; 高纯 N_2 (质量分数 99.999%), 广州盛盈气体有限公司; 柱层层析硅胶(200~300 目), 试剂级, 北京伊诺凯科技有限公司; 超纯水, 自制; 铜箔, 深圳市兴和技术服务有限公司。

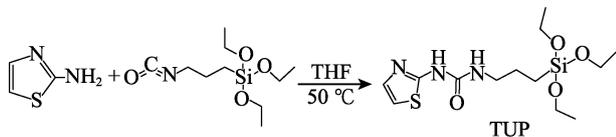
Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; Exceed-Cc-24 型艾柯超纯水机, 成都唐氏康宁科技发展有限公司; pHs-3C 型酸度计, 上海仪电科学仪器股份有限公司; RAY-TB22Y 型剥离强度测试仪, 东莞鼎麓电子科技有限公司; TESCAN MIRA4 型扫描电子显微镜, 泰斯肯

(中国)有限公司; Bruker Avance III型核磁共振波谱仪、Dimension Icon型原子力显微镜,德国 Bruker公司; Zennium Pro型电化学工作站,德国 Zahner公司; 精密型盐雾试验机,红杉仪器科技(深圳)有限公司; DSA 100S型接触角测量仪,德国 Kruss公司。

1.2 唑硅烷有机金属防腐涂层的制备

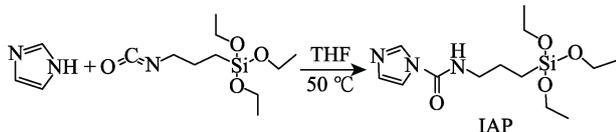
1.2.1 TUP的合成

将 5.00 g (50 mmol) 2-氨基咪唑在 N_2 保护下溶于 60 mL 无水 THF 中, 50 °C 搅拌下滴加 12.35 g (50 mmol) 异氰酸丙基三乙氧基硅烷, 50 °C 恒温搅拌 2 h 后结束反应。减压蒸馏分离溶剂, 得到黄色黏稠物^[23], 粗产物用 V (丙酮): V (石油醚)=1:2 洗脱剂过硅胶柱, 旋蒸抽除溶剂得到白色固体, 即为 TUP。合成路线如下所示。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 10.30 (s, 1H), 7.29 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J=3.7$ Hz, 1H), 6.56 (t, $J=5.8$ Hz, 1H), 3.75 (q, $J=7.0$ Hz, 6H), 3.10 (q, $J=6.6$ Hz, 2H), 1.49 (dt, $J=15.8$ 、7.0 Hz, 2H), 1.15 (t, $J=7.0$ Hz, 9H), 0.60~0.52 (m, 2H); ¹³CNMR (101 MHz, DMSO- d_6), δ : 160.58, 154.27, 137.73, 112.16, 58.19, 42.27, 23.60, 18.67, 7.61。



1.2.2 IAP的合成

将 3.4 g (50 mmol) 咪唑在 N_2 保护下溶于 50 mL THF 中, 在 50 °C 磁力搅拌下滴加 12.35 g (50 mmol) 异氰酸丙基三乙氧基硅烷, 50 °C 搅拌 2 h 结束反应。旋蒸除去溶剂, 得到的淡黄色液体粗品, 用 V (丙酮): V (石油醚)=4:6 的硅胶过柱, 旋蒸得到淡黄色黏稠液体, 即为 IAP。合成路线如下所示。¹HNMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.42 (t, $J=5.7$ Hz, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.53 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 3.76~3.70 (m, 6H), 3.30 (q, $J=6.7$ Hz, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.11 (t, $J=7.0$ Hz, 9H), 0.63~0.57 (m, 2H); ¹³CNMR (126 MHz, $CDCl_3$), δ : 148.89, 135.88, 129.78, 116.20, 58.48, 42.95, 22.61, 18.28, 7.77。



1.2.3 硅烷水解液和棕化液的制备

1.2.3.1 水解液的制备

按照表 1 制备硅烷水解液。以 m (无水乙醇): m (水)=90:10 作为混合溶剂, 用冰醋酸调节

pH=3.0, 将 KH132 和 KH580 按含量 3% (以无水乙醇和水的总质量为基准, 下同) 添加至上述溶剂中, 分别制得 KH132、KH580 水解液。将 TUP 和 IAP 分别按含量 1%、2%、3%、4%、5% (以无水乙醇和水总质量计, 下同) 添加至上述溶剂中, 制得 TUP-1~5、IAP-1~5 水解液。控制 13 种水解液反应温度为 30 °C, 水解时间 24 h。

表 1 硅烷水解液配方和水解反应条件

Table 1 Formula of silane hydrolysate and hydrolysis reaction conditions

编号	样品	无水乙醇/g	水/g	硅烷	硅烷添加量/g	含量/%
1	空白	90	10	—	—	—
2	KH132	90	10	KH132	3	3
3	KH580	90	10	KH580	3	3
4	TUP-1	90	10	TUP	1	1
5	TUP-2	90	10	TUP	2	2
6	TUP-3	90	10	TUP	3	3
7	TUP-4	90	10	TUP	4	4
8	TUP-5	90	10	TUP	5	5
9	IAP-1	90	10	IAP	1	1
10	IAP-2	90	10	IAP	2	2
11	IAP-3	90	10	IAP	3	3
12	IAP-4	90	10	IAP	4	4
13	IAP-5	90	10	IAP	5	5

注: “—”代表未添加。

1.2.3.2 棕化液的配制

按照浓硫酸 10 g、双氧水 10 g、环己胺 0.5 g、丙二醇单甲醚 1 g、甲酸 0.3 g、冰醋酸 0.3 g、超纯水 77.9 g 的比例配制得到微蚀液; 按照乙二醇单丁醚 0.036 g、BTA 0.01 g、水 99.954 g 的比例配制得到预浸液。微蚀液和预浸液均为棕化前处理药水。铜面经微蚀低咬蚀后可形成低粗糙度形貌, 获得更大的比表面积, 有利于后续棕化成膜, 再放入预浸液中预浸活化, 在铜表面吸附一定量的有机物, 提高铜表面的化学活泼性, 促进后续棕化成膜快速均匀。按浓硫酸 9 g、BTA 0.8 g、2-氨基咪唑 0.1 g、双氧水 6 g 和水 84.1 g 配制得到棕化液。

1.2.4 有机金属涂层试片的制备

以铜箔 (2 cm×2 cm×0.1 mm) 作为基材, 经质量分数 10% 硫酸清洗去除氧化物、水洗除酸、质量分数 10% 氢氧化钠水溶液清洗去除油污、水洗除碱、微蚀低咬蚀形成低粗糙度形貌、水洗、90 °C 干燥后分别放入 40 °C 棕化液 (棕化前先将铜箔放入预浸液中室温下活化 1 min) 和表 1 中 13 种硅烷水解液中浸泡处理 1 min, 再放入 90 °C 真空干燥箱中加热固化 2 h, 得到空白 (a)、KH132 (b)、KH580 (c)、

TUP-1~5 (d1~d5)、IAP-1~5 (e1~e5) 和棕化 (f) 共计 14 种有机金属涂层试片。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 FTIR 表征

利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱 (ATR-FTIR) 测试有机金属涂层试片的特征基团, 扫描次数 16 次, 分辨率 4 cm^{-1} , 数据间隔 0.482 cm^{-1} 。

1.3.2 SEM 测试

将不同成膜工艺处理的铜箔粘到导电胶上并喷涂金层 10 s, 观察有机金属涂层表面形貌。

1.3.3 原子力显微镜 (AFM) 测试

采用 AFM 测试不同成膜工艺后涂层试片的表面粗糙度, 以常用的算术平均粗糙度 (R_a) 和均方根粗糙度 (R_q) 来表征微观不平度的高度特性。

1.3.4 水接触角测试

采用接触角测量仪对涂层试片的疏水性进行表征。

1.3.5 电化学性能测试

电化学测试包括动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS), 以涂覆不同有机金属保护涂层的铜片作为工作电极 (测试面积 1 cm^2 , 其余部分用环氧树脂封装), 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂电极作为对电极。样品均在常温常压、质量分数为 3.5% 的氯化钠水溶液中浸泡 72 h 后用 Zennium Pro 电化学工作站进行测试。电位扫描范围为 $-300\sim+300\text{ mV}$, 扫描方向由负方向到正方向, 扫描速率为 5 mV/s 。通过 Zennium Pro Analysis 分析软件拟合分析腐蚀电流密度 (i_{corr}) 和腐蚀电压 (E_{corr}), 并按式 (1) 计算缓蚀效率 (η , %)。

$$\eta/\% = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (1)$$

式中: i_{corr}^0 为无涂层铜箔的腐蚀电流密度, nA/cm^2 ; i_{corr} 为有机保护涂层铜箔的腐蚀电流密度, nA/cm^2 。

1.3.6 耐盐雾性测试

参照 GB/T10125—2021 在涂膜固化后的铜箔表面画“×”, 然后放入盐雾试验箱进行盐雾老化测试。以 50 g/L 的氯化钠溶液作为喷雾介质, 实验温度维持在 $(35\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$, pH 为 $6.9\sim 7.1$, 采用连续喷雾方式。

1.3.7 盐水浸泡实验

参照 GB9274—1988 在室温下将涂膜固化后的铜箔浸泡于质量分数为 3.5% 的氯化钠溶液中, 淹没深度大于 1.5 cm , 定期观察试样表面的腐蚀状况。

1.3.8 剥离强度测试

1.3.8.1 测试板的制作与压合

将铜箔裁剪成 $5\text{ cm}\times 7\text{ cm}$ 尺寸, 参照 1.2.4 节利用硅烷水解液或棕化液对铜箔的光滑面进行表面处理, 制备 14 种有机金属涂层试片。再取另一块 0.8 mm 厚的覆铜板作为基板, 在基板两面各叠上一

张环氧树脂 1080 半固化片, 再将处理后的铜箔置于上层环氧树脂半固化片之上, 使处理后的铜箔的光滑面 (处理面) 与环氧树脂半固化片直接接触。在下方最外层放一张未处理的铜箔, 压合示意图见图 1, 然后经干膜、曝光、显影、蚀刻等工艺后制成测试板, 每块板上有 7 条 $0.3\text{ cm}\times 7.0\text{ cm}$ 的测试条。

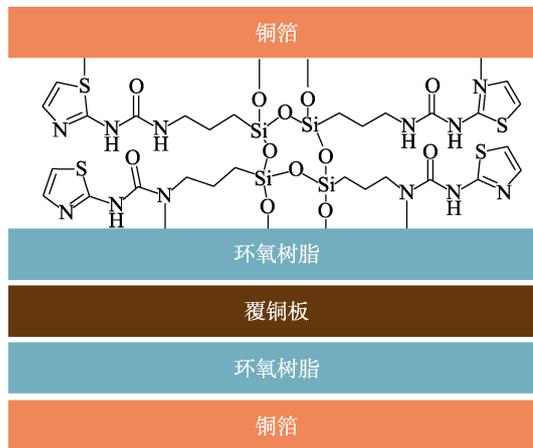


图 1 压合示意图

Fig. 1 Scheme of laminates process

1.3.8.2 剥离强度测试方法

打开剥离强度测试仪, 将 1.3.8.1 制成的测试板置于仪器上, 剥开测试条一端的铜箔, 用剥离强度测试仪的夹具夹好, 以 5 cm/min (730 r/min) 的速率垂直施加压力, 每个测试板剥离 5 条测试条, 取其平均值, 按式 (2) 计算剥离强度 (P , N/cm)。

$$P = \frac{F}{W} \quad (2)$$

式中: F 为拉力值, N ; W 为测试条宽度, cm , 本实验中均为 0.3 cm 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 2 是经不同表面处理工艺后, 铜面形成的有机保护涂层的红外光谱图。

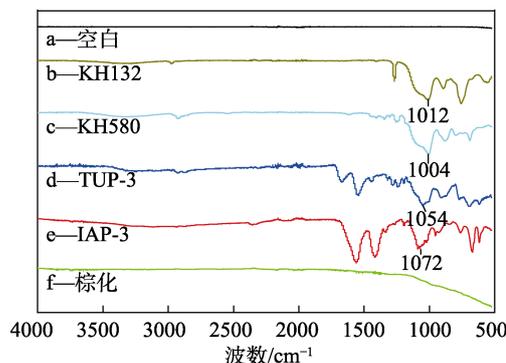


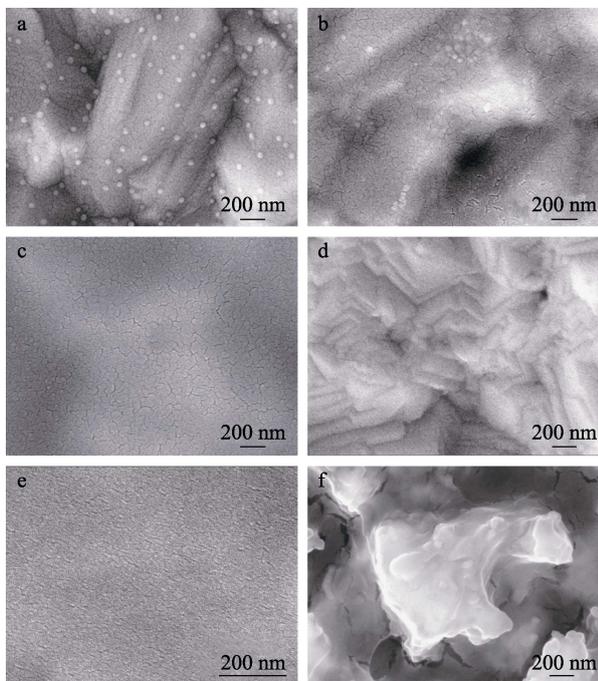
图 2 有机金属保护涂层 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of organometallic protective layers

图 2 中, b、c、d、e 曲线在 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处均出现了 Si—O 特征吸收峰, 是硅烷水解液中的 Si—O—C 和 Si—OH 之间脱水缩合形成的低聚 Si—O—Si 结构以及 Si—OH 与铜表面—OH 在加热固化过程形成 Si—O—Cu 共价键的特征峰^[14,24-26], 说明 4 种硅烷偶联剂经水解固化后在铜表面形成了有机金属保护层。图 2f 棕化工艺形成的棕化保护膜由于主要成分是铜氧化物 (CuO 和 Cu₂O), 在红外光谱上无明显的特征吸收峰^[9]。

2.2 涂层的微观形貌

有机金属涂层试片的表面形貌可通过 SEM 来表征, 图 3 是裸铜片和不同成膜工艺的有机保护层试片的 SEM 图。由图 3a 可知, 空白铜面呈现出片状起伏的低粗糙形貌, 且由于被氧化表面突起一些细小颗粒。由图 3b 和 c 可见, 经 KH132 处理后, 铜基表面形成了一层保护膜, 表面仍然存在少量氧化颗粒, 说明该保护膜未能有效地保护铜面; 经 KH580 处理后, 铜面形成一层平整光滑的保护膜, 但膜层存在明显的裂缝。由图 3d 和 e 可见, 铜面经 TUP-3 处理后, 表面形成了一层相对平整且致密均匀的保护膜, 无明显的颗粒突起和裂纹; 铜基材经 IAP-3 处理后表面平整光滑, 但仍然存在细小裂纹。由图 3f 可见, 经棕化工艺处理后, 铜表面呈现出蜂窝状的粗糙结构, 存在一定深度的沟壑和孔隙。



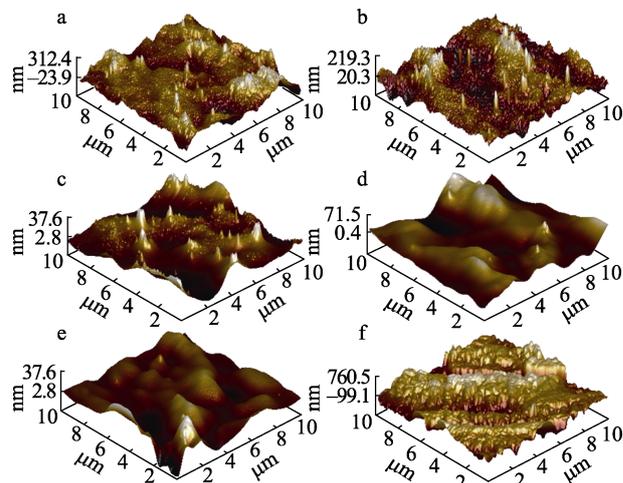
a—空白; b—KH132; c—KH580; d—TUP-3; e—IAP-3; f—棕化
图 3 有机保护层 SEM 图
Fig. 3 SEM images of organic anticorrosive coatings

综上所述, 与 KH132、KH580 和棕化工艺相比, 铜面经 TUP-3 和 IAP-3 两种唑硅烷处理后, 表面成

膜性更好, 形成的有机金属涂层更加平整光滑, 无明显凸起与裂纹。

2.3 涂层的平整性

粗糙度是目前评价有机金属涂层平整性的一种常用方法, 利用 AFM 对涂层的形貌和粗糙度进行表征, 结果见图 4、5。结合图 4、5 可知, 空白铜箔表面呈现高低起伏锯齿状, R_q 和 R_a 分别为 82.5 和 61.2 nm, 经棕化处理后的铜面呈粗糙的蜂窝状, 粗糙度明显上升, R_q 和 R_a 分别为 257.0 和 204.0 nm; 经 KH132 和 KH580 交联成膜后铜的表面粗糙度有所降低, 但仍呈高低起伏锯齿状, 有明显的峰和谷结构, 表面粗糙度下降至 34~55 nm; 经 TUP-3 和 IAP-3 两种唑硅烷偶联剂处理后, 呈现均匀平滑的起伏轮廓, R_q 和 R_a 下降至 21 nm 以下, 说明 TUP-3 和 IAP-3 这两种工艺能大幅降低铜面粗糙度, 铜面相对平整。



a—空白; b—KH132; c—KH580; d—TUP-3; e—IAP-3; f—棕化
图 4 铜面保护有机涂层的 AFM 图

Fig. 4 AFM images of organic anticorrosive coatings on copper test plates

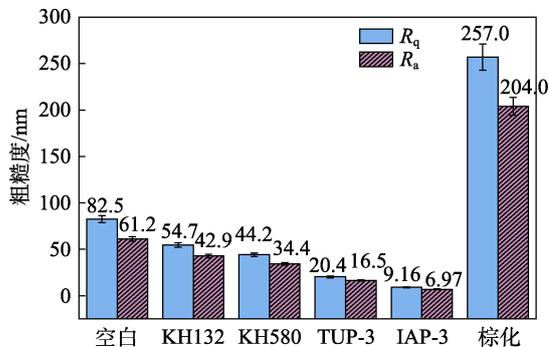
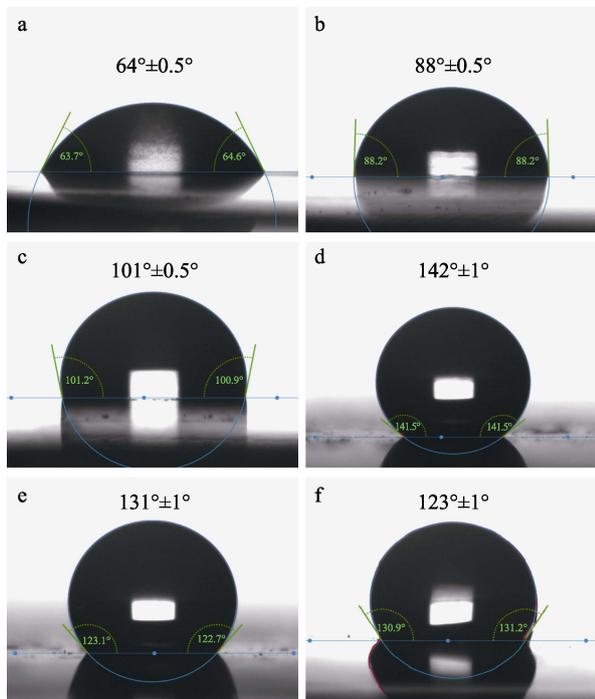


图 5 不同成膜工艺制备的铜面保护涂层的粗糙度
Fig. 5 Roughness of protective coatings on copper test plates via different film forming process

2.4 涂层的疏水性

水接触角 (θ) 是有机金属涂层润湿性的量度,

若 $\theta < 90^\circ$ ，则该金属表面是亲水性的，当 $\theta > 90^\circ$ ，则是疏水性，随着 θ 的增大，疏水性越来越强。图 6 是裸铜试片和 5 种有机金属涂层试片的水接触角图。由图 6a、b 可知，空白试片和含 KH132 的有机涂层皆为亲水性，这是由于这两种工艺均未能对铜箔表面形成有效的保护。图 6c 中，KH580 涂层的接触角为 $101^\circ \pm 0.5^\circ$ ，涂层表现出疏水性。图 6d~f 中涂层的接触角均大于 120° ，表明 TUP-3、IAP-3 和棕化这 3 种工艺形成的保护涂层大幅提高了铜箔表面的疏水性。其中，TUP-3 和 IAP-3 这两种唑硅烷偶联剂保护膜接触角分别为 $142^\circ \pm 1^\circ$ 和 $131^\circ \pm 1^\circ$ ，疏水性比棕化膜更优异，能够更好地抑制腐蚀因子的侵蚀，使腐蚀因子和水分子扩散至铜基材需要更长的时间，达到更优的防腐效果。



a—空白；b—KH132；c—KH580；d—TUP-3；e—IAP-3；f—棕化
图 6 有机保护涂层水接触角图

Fig. 6 Water contact angle of organic anticorrosive coatings on copper test plates prepared with different process

2.5 涂层的耐腐蚀性能

2.5.1 极化曲线分析

动电位极化曲线和 EIS 是目前表征涂层耐腐蚀性的两个重要手段。图 7 是空白铜试片和 KH132、KH580、棕化、TUP-1~5、IAP-1~5 涂覆的铜试片在质量分数为 3.5% 的氯化钠水溶液中浸泡 72 h 后的室温极化曲线。表 2 是拟合计算得到的腐蚀电流密度 (i_{corr})、腐蚀电压 (E_{corr}) 和缓蚀效率 (η) 数据。由图 7 和表 2 可知，相较于空白铜板，KH132、KH580、棕化、TUP、IAP 涂层的腐蚀电压逐渐增大，腐蚀电流密度逐渐降低，腐蚀效率逐渐提高。相比于

棕化膜，IAP-1~5 和 TUP-1~5 有机保护膜的腐蚀电流密度从棕化膜的 355 nA/cm^2 分别降低至 $144\sim 327$ 、 $103\sim 303 \text{ nA/cm}^2$ ，较低的腐蚀电流密度对应良好的防腐性能。同时，也可以看出，随着 IAP 和 TUP 含量的增加，缓蚀效率呈现先升高后下降的趋势。

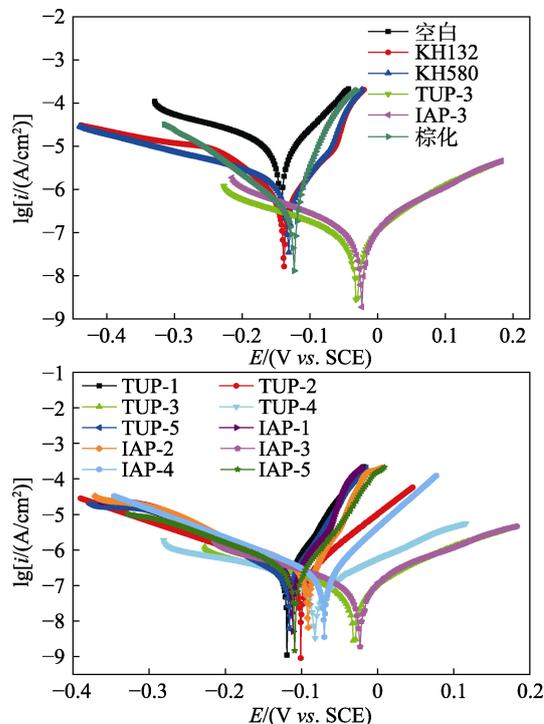


图 7 有机金属保护涂层的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of organic anticorrosive coatings on copper test plates

表 2 涂层试片的腐蚀参数

Table 2 Corrosion parameters of coatings on copper test plates

	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/(\text{nA}/\text{cm}^2)$	$\eta/\%$
空白	103	12200	—
KH132	111	692	94.3
KH580	118	488	96.0
TUP-1	126	303	97.5
TUP-2	144	236	98.1
TUP-3	214	103	99.2
TUP-4	162	170	98.6
TUP-5	129	206	98.3
IAP-1	134	327	97.3
IAP-2	154	284	97.7
IAP-3	221	144	98.8
IAP-4	175	208	98.3
IAP-5	136	288	97.6
棕化	121	355	97.1

注：“—”表示无缓蚀效率，此项为对比项。

这可能是由于相对过高的唑硅烷浓度导致其在铜表面的聚集状态发生了变化，在铜表面吸附的硅

羟基分子已经趋于饱和, 过量的硅羟基之间发生了脱水缩合反应生成了高聚物, 团聚在铜表面^[27-28]。故 IAP 涂层和 TUP 涂层相对于传统的硅烷偶联剂和棕化工艺, 防腐性能更好, 其中 IAP-3 和 TUP-3 涂层的缓蚀效率分别达到了 98.8% 和 99.2%, 防腐性能更优异, TUP-3 涂层的防腐效果相对最强。

2.5.2 电化学阻抗谱 (EIS) 分析

图 8 和图 9 分别是空白、KH132、KH580、棕化、TUP-1~5 和 IAP-1~5 涂覆的铜箔在质量分数为 3.5% 的氯化钠溶液中浸泡 72 h 的 Nyquist 图和 Bode 图。

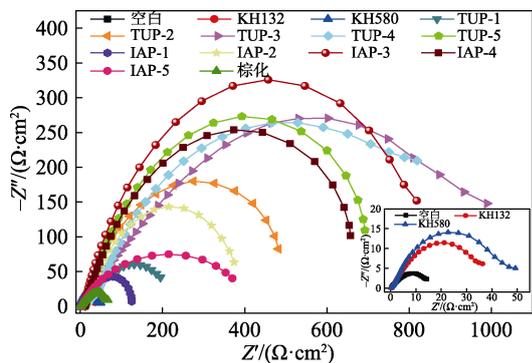


图 8 铜面有机保护涂层的 Nyquist 图

Fig. 8 Nyquist curves of anticorrosive coatings on copper test plates

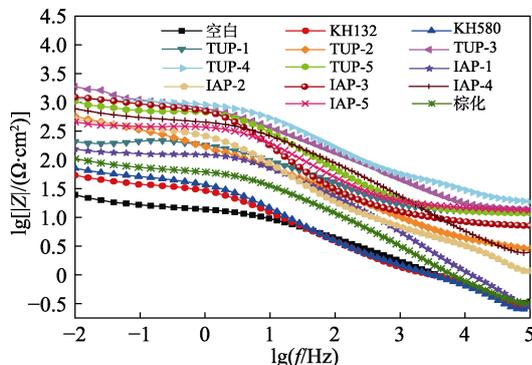


图 9 铜面有机保护涂层的 Bode 图

Fig. 9 Bode curves of copper anticorrosive coatings on copper test plates

Nyquist 曲线电容阻抗半径越大, 电极表面转移电阻值越高, 越能有效阻碍电极表面电子的扩散, 金属的缓蚀效率越大^[29]。由图 8 可知, IAP-1~5 和 TUP-1~5 涂层的阻抗弧均大于棕化、KH580 和 KH132 涂层, 表明 IAP 和 TUP 这两种唑硅烷在铜面键合形成的有机涂层能有效屏蔽腐蚀介质 (如 Cl^-) 进入到金属表面, 涂层耐腐蚀性能更好, 尤其是 IAP-3 和 TUP-3 涂层, 阻抗弧最大。图 9 显示, IAP-1~5 和 TUP-1~5 涂层的低频阻抗均高于 KH132、KH580 和棕化涂层, 特别是 IAP-3 和 TUP-3 的低频

阻抗模量 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 分别达到 1.24×10^3 和 1.88×10^3 , 比 KH132 (54.0) 和 KH580 (71.4) 提高近 2 个数量级, 比棕化涂层 (105) 提高了一个数量级。综合图 8 和图 9 可知, 合成的两种唑硅烷 IAP 和 TUP 在铜箔表面构筑的有机涂层耐腐蚀性能均优于现有的 KH132、KH580 和棕化工艺制得的涂层, 其中, TUP-3 涂层的防腐效果相对来说最优。

2.6 耐盐雾分析

图 10 是不同有机涂层试片经盐雾实验 7 d 和 14 d 后的照片。由图 10 可见, 盐雾 7 d 后, 空白试样表面已被严重腐蚀, 经 KH132、KH580 和棕化处理的铜箔表面也出现明显的腐蚀斑点, 表明 KH132 和 KH580 硅烷涂层以及棕化膜的阻隔性能较差, 未能有效地阻止腐蚀发生; TUP 和 IAP 系列涂层表面没有形成明显的腐蚀产物, 表明 TUP 和 IAP 涂层具有良好的防腐性能。可能是由于这两种唑硅烷在铜箔表面交联聚合形成致密的保护层具有较强的疏水性, 减少了涂层表面的吸水性, 从而提高了涂层的耐腐蚀性能^[29]。当盐雾 14 d 时, KH132、KH580 和棕化膜表面积累了更多的腐蚀产物, TUP 和 IAP 系列涂层表面也开始出现腐蚀产物。在 TUP-1~5 和 IAP-1~5 涂层中, 随着硅烷含量的增加, 对铜面的防护作用先增强后减弱, 这是由于硅烷浓度对有机金属保护涂层的耐腐蚀性有很大的影响, 硅烷含量越大, 在铜表面交联聚合形成的不溶性保护膜越厚, 对铜面的保护作用越强, 但是硅烷真正起作用的是分子, 硅烷浓度过高, 水解后产生的硅醇易发生分子间缩聚反应产生大量的多聚体, 这些多聚体并未与铜面发生化学键合作用, 而只是以物理吸附的方式沉积在铜表面形成大量结构疏松的物理吸附层, 从而减弱了对铜基材的防护作用^[30-31]。其中, TUP-3 涂层表面腐蚀产物最少, 说明该涂层防腐性能最佳, 耐盐雾可达 14 d。

2.7 盐水浸泡实验分析

有机金属保护涂层在质量分数为 3.5% 的氯化钠溶液中浸泡 30 d 的外观形貌如图 11 所示。由图 11 可见, 空白试样浸泡 30 d 已严重腐蚀, 腐蚀面积几乎覆盖整个基体, KH132、KH580 和棕化涂层腐蚀程度也较为严重, 表明其耐盐水浸泡性能较差。相比之下, TUP 和 IAP 系列试样表面的腐蚀面积明显减小, 耐腐蚀性大幅增强, 在 TUP-1~5 和 IAP-1~5 系列涂层中, 随着 TUP 和 IAP 含量的增加, 涂层的耐腐蚀性能呈现先增强后降低的趋势, 这是由于硅烷在金属表面的作用主要包括化学键合和物理吸附, 当硅烷含量较低时, 以化学键合为主, 随着硅烷含量的提高, 与铜面发生键合作用的 $\text{Si}-\text{OH}$ 增多, 形成不溶性有机聚合物保护膜且更厚实致密,

涂层与铜面的化学结合更牢固，耐盐水浸泡性能增强，但当含量到达一定值后，继续增加硅烷含量，过多的硅醇沉积在铜表面，这种沉积层中除了化学结合层外，还有大量结构疏松的以单独相形式存在

的物理吸附层，该物理吸附层在界面形成了一个弱边界层，从而减弱了硅醇与铜面的键合作用，导致耐腐蚀性能下降^[30-31]。其中，TUP-3 涂层表面的腐蚀面积最小，耐蚀能力相对最优。

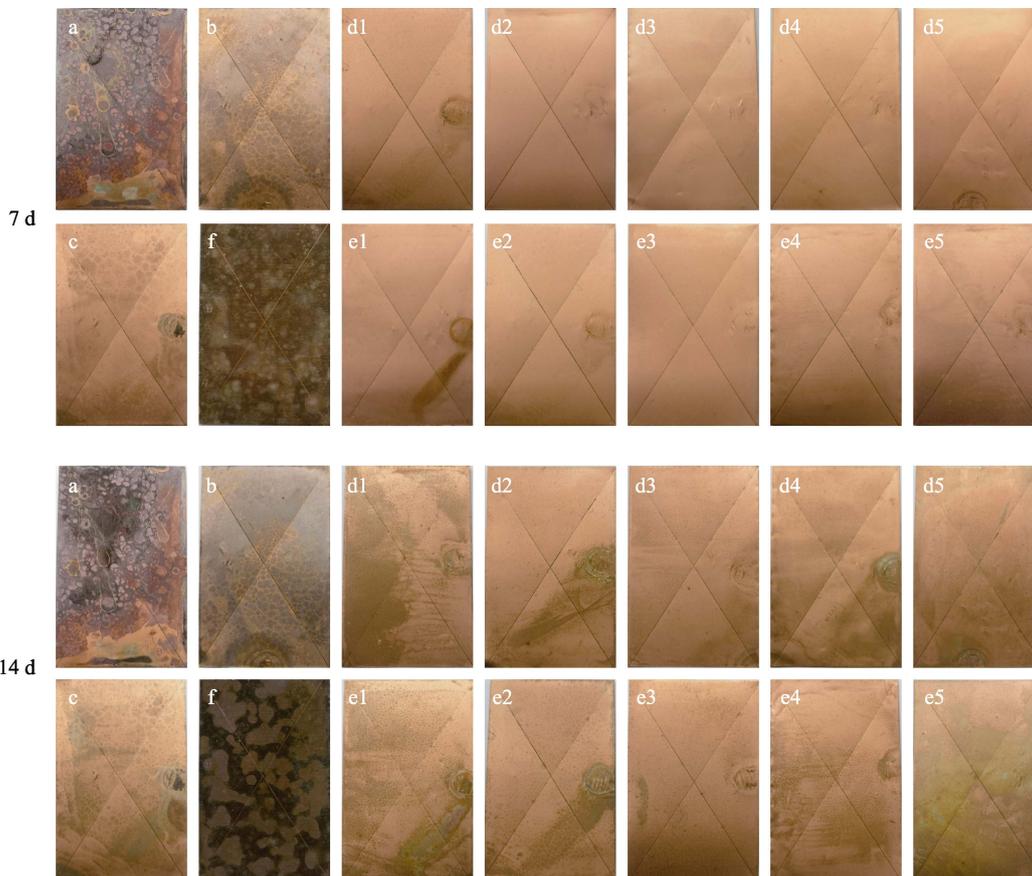


图 10 空白 (a)、KH132 (b)、KH580 (c)、TUP-1~5 (d1~d5)、IAP-1~5 (e1~e5) 和棕化 (f) 涂覆的铜箔在不同盐雾时间后的照片

Fig. 10 Photographs of blank (a), KH132 (b), KH580 (c), TUP-1~5 (d1~d5), IAP-1~5 (e1~e5) and brown oxidation (f) coated copper test plates after different salt spray test time

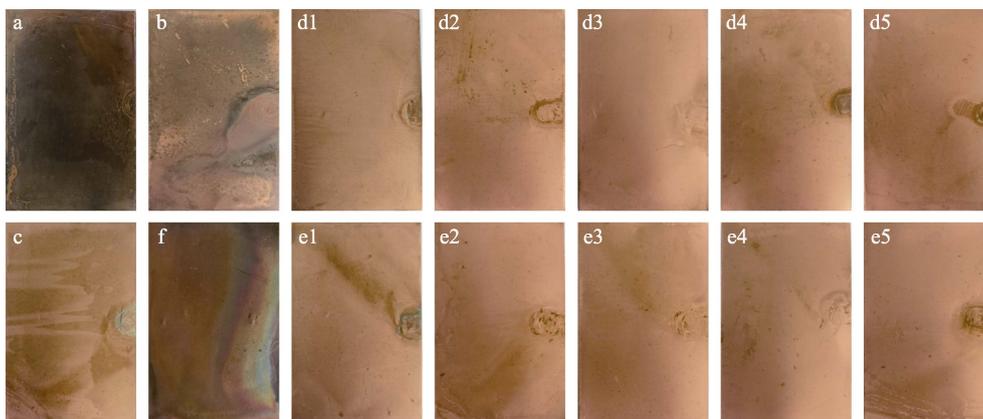


图 11 有机金属涂层试片在盐水中浸泡 30 d 的外观形貌：空白 (a)、KH132 (b)、KH580 (c)、TUP-1~5 (d1~d5)、IAP-1~5 (e1~e5) 和棕化 (f)

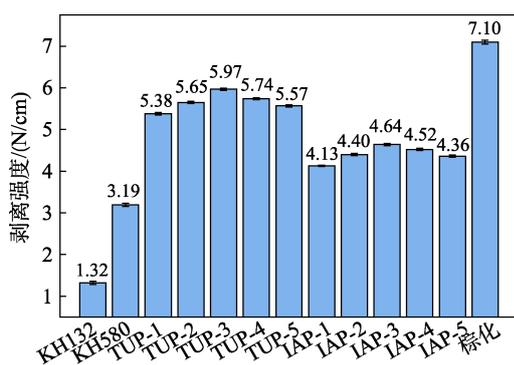
Fig. 11 Morphology of organometallic coating samples after soaked in NaCl solution for 30 d with blank (a), KH132 (b), KH580 (c), TUP-1~5 (d1~d5), IAP-1~5 (e1~e5) and brown oxidation (f)

2.8 铜/树脂层间附着力

铜面与有机树脂层间的附着力主要来源于铜表

面处理后形成的粗糙表面及铜面与有机涂层的键合作用^[9,32-33]，剥离强度可以反映铜/树脂层间附着力。

图 12 是空白、KH132、KH580、棕化、TUP-1~5 和 IAP-1~5 涂覆的铜箔与环氧树脂半固化片经压合后测试的剥离强度数据。图 12 显示,涂覆棕化膜的铜箔经压合后的附着力最大,这主要是依靠棕化处理后铜面形成凹凸不平的蜂窝状粗糙结构,层压时与树脂建立机械咬合作用;此外,棕化液中的双氧水和 BTA 等组分在铜面通过化学键合作用形成一层有机铜氧化膜,这层氧化膜在层压过程中与树脂发生固化交联反应^[34],其中以机械作用为主,化学键合为辅,双重因素影响下提高了铜/树脂界面间的附着力。TUP-1~5 和 IAP-1~5 处理的铜箔附着力相对较大,这是由于一方面水解液中的 Si—OH 与铜表面的 Cu—OH 缩聚形成键合;另一方面 TUP 和 IAP 结构中噻唑环或咪唑环中含 N、S 杂原子能够提供孤对电子,与铜表面 Cu₂O 中铜原子的 *d* 轨道形成 π 键或共价键,形成非常稳定的不溶性有机金属聚合物^[9],这层聚合物涂层能与树脂交联起到黏结铜基材与树脂的作用。KH132 水解液中仅依靠 Si—OH 作用形成键合,结合力最弱,层间附着力只有 1.32 N/cm。KH580 结构中同时含有 Si—O 和—S,两者均能与铜面发生化学键合作用^[14],因而黏结力相比 KH132 略高。空白测试板既无机锁互锁作用又无化学键合,单靠物理压合无法黏结铜箔与树脂,因而在压合过程中发生脱落。相较于棕化工艺,TUP-3 形成的有机金属涂层在基本保持铜面平整的前提下,铜/树脂层间附着力仍能达到 5.97 N/cm,能有效黏结铜箔与环氧树脂,满足印制电路内层板剥离强度要求 (>5.68 N/cm)。



空白测试板因表面未处理粘接力太差发生脱落,压合过程失效,无法测试剥离强度

图 12 不同表面处理工艺铜/环氧树脂层间附着力

Fig. 12 Adhesion between layers of copper/epoxy resin in different surface treatment processes

3 结论

采用异氰酸酯酰胺化反应合成了 TUP 和 IAP 两种唑硅烷偶联剂,应用于高频高速印制电路铜箔表

面处理,并与现有棕化工艺和 KH132、KH580 两种硅烷偶联剂作对比,制备了有机金属涂层,对涂层成膜性、疏水性、平整性、耐蚀性、铜/环氧树脂层间附着力等性能进行了测定,结论如下:

(1) 通过 FTIR 表征证明经 TUP-3 和 IAP-3 处理后,铜面均产生了 Si—O—Si 和 Si—O—Cu 共价键,形成了有机金属保护层;SEM 观察到铜箔经 IAP-3 处理后表面平整光滑,存在微小裂纹;铜面经 TUP-3 处理后表面形成了一层相对平整且致密均匀的保护膜,无明显的颗粒突起和裂纹。

(2) 采用 AFM 分析了涂层的平整性,经 TUP-3 和 IAP-3 处理后的铜面相对平整光滑,呈现均匀的凹坑状, R_q 和 R_a 下降至 21 nm 以下,与棕化工艺(R_q 257.0 nm, R_a 204.0 nm)相比,大幅降低了铜面粗糙度。

(3) 水接触角测试结果显示,TUP-3 和 IAP-3 这两种唑硅烷偶联剂与铜面键合形成的有机保护膜的水接触角分别为 $142^\circ \pm 1^\circ$ 和 $131^\circ \pm 1^\circ$,疏水性比棕化膜(水接触角 $123^\circ \pm 1^\circ$)和其他两种硅烷膜更优异。

(4) 采用电化学、盐雾和盐水浸泡实验对涂层的防腐性能进行了测定,结果表明,TUP 和 IAP 含量为 3% 的 TUP-3 和 IAP-3 水解液在铜面固化成膜后,极化曲线表现出较小的腐蚀电流,缓蚀效率分别达到 99.2% 和 98.8%,Nyquist 曲线显示较大的阻抗半径,从 Bode 曲线可以看出两者的低频阻抗模量 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 分别达到 1.88×10^3 和 1.24×10^3 ,比 KH132、KH580 涂层提高近 2 个数量级,比棕化膜提高了一个数量级。其中,TUP-3 涂层的防腐效果相对来说最优,耐盐雾腐蚀时间可达 14 d,在盐水浸泡实验中保持 30 d 无明显变化,该涂层具有较好的附着力,铜/树脂界面剥离强度为 5.97 N/cm,远大于现有的 KH132 和 KH580 键合工艺,满足印制电路内层板附着力要求。

(5) 与常用于印制电路内层铜箔表面处理的 KH132 和 KH580 相比,TUP 处理后的铜/树脂层间附着力更大,耐腐蚀性更好;与现有的棕化工艺相比,TUP 工艺粗糙度更低,防腐性更强。TUP 表面处理工艺能兼顾平整性、疏水性、防腐性和附着力 4 种性能,尽管铜/树脂层间结合力略低于棕化工艺,但该工艺可为平整化、高度疏水、长效耐腐蚀和强结合力的金属表面处理工艺研究提供借鉴,未来可继续对唑硅烷的分子结构进行功能化改造、也可从有机金属涂层对树脂的选择性和涂层成膜机理等方面进行深入研究以进一步提高铜/树脂层间附着力。

参考文献:

[1] MORGAN S P. Effect of surface roughness on eddy current losses at

- microwave frequencies[J]. *Journal of Applied Physics*, 1949, 20(4): 352-362.
- [2] ZEE A, MASSEY R. Advantage of non-etching adhesion promoter on high frequency signal loss[C]. 2010 5th International Microsystems Packaging Assembly and Circuits Technology Conference, 2010: 1-4.
- [3] NOTHDURFT P, RIESS G, KERN W. Copper/epoxy joints in printed circuit boards: Manufacturing and interfacial failure mechanisms[J]. *Materials*, 2019, 12(3): 550-568.
- [4] 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.
- [5] GLADKIKH N, MAKARYCHEV Y, CHIRKUNOV A, *et al.* Formation of polymer-like anticorrosive films based on organosilanes with benzotriazole, carboxylic and phosphonic acids. Protection of copper and steel against atmospheric corrosion[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 141: 1-10.
- [6] KUZNETSOV Y I. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors: A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys[J]. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2018, 7(3): 271-307.
- [7] SHEVTSOV D, KOZADEROV O, SHIKHALIEV K, *et al.* 3-Sulphanyl-5-amino-1*H*-1,2,4-triazoles as inhibitors of copper corrosion[J]. *Applied Science*, 2019, 9(22): 4882-4895.
- [8] XU T, ZHAO Y, ZHOU J, *et al.* Composite nanocontainers synthesized by *in-situ* growth of metal organic frameworks on layered double hydroxides having both passive and active protecting capabilities[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 164: 106695-106703.
- [9] LUO L, ZHANG S T, QIANG Y J, *et al.* Improving interfacial adhesion between copper foil and resin using amino acid in printed circuit board industry[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2018, 32(13): 1452-1470.
- [10] WANG C, XIANG L, CHEN Y M, *et al.* Study on brown oxidation process with imidazole group, mercapto group and heterocyclic compounds in printed circuit board industry[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2015, 29(12): 1178-1189.
- [11] WANG C, WEN N, ZHOU G Y, *et al.* Incorporation of tin on copper clad laminate to increase the interface adhesion for signal loss reduction of high-frequency PCB lamination[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 738-744.
- [12] ZHOU G Y, TAO Y P, HE W, *et al.* Whisker inhibited Sn-Bi alloy coating on copper surface to increase copper bonding strength for signal loss reduction of PCB in high-frequency[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 513: 145718-145741.
- [13] CHEN Y M, GAO Y L, JIN X F, *et al.* Effect of surface finishing on signal transmission loss of microstrip copper lines for high-speed PCB[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30: 16226-16233.
- [14] FAN H Q, SHI D D, DING M M, *et al.* Preparation of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane film on brass and its corrosion resistance in natural seawater[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 138: 105392-105400.
- [15] ADHAMI S, ATAPOUR M, ALLAFCHIAN A R. Corrosion protection of copper by silane sol-gel coatings[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, 74: 800-809.
- [16] WU L K, ZHANG J T, HU J M, *et al.* Improved corrosion performance of electrophoretic coatings by silane addition[J]. *Corrosion Science*, 2012, 56: 58-66.
- [17] BALAJI J, ROH S, EDISON T N, *et al.* Sol-gel based hybrid silane coatings for enhanced corrosion protection of copper in aqueous sodium chloride[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 302: 112551-112559.
- [18] WANG Y B, LIU Z, LI D Y, *et al.* The polymeric nanofilm of triazinedithiolsilane fabricated by self-assembled technique on copper surface. Part 1: Design route and corrosion resistance[J]. *Corrosion Science*, 2015, 98: 382-390.
- [19] DENAYER J, DELHALLE J, MEKHALIF Z. Aminealkylthiol and dithiol self-assembly as adhesion promoter between copper substrate and epoxy resin[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(24): 10686-10691.
- [20] MIHAJLOVIC M B, RADOVANOVIC M B, TASIC Z Z, *et al.* Imidazole based compounds as copper corrosion inhibitors in seawater[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 225: 127-136.
- [21] MASMOUDI M, ABDELMOULEH M, ABDELHEDI R. Infrared characterization and electrochemical study of methacryloxypropyl-trimethoxysilane grafted in to surface of copper[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 118: 643-650.
- [22] UETSUJI Y, YAGI T, NAKAMURA Y. Interfacial adhesive strength of a silane coupling agent with metals: A first principles study[J]. *Materials Today Communication*, 2020, 25: 101397-101401.
- [23] WU L B (吴连斌), CHEN Q (陈迺), BIAN G F (边高峰), *et al.* Synthesis of poly γ -(2-thiazole-ureido)propyltriethoxysilane metal complexes and its magnetic properties[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2010, 31(5): 1056-1059.
- [24] GHOSH A, SCHIRALDI D A. Improving interfacial adhesion between thermoplastic polyurethane and copper foil using amino carboxylic acids[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(3): 1738-1744.
- [25] BECCARIA A M, BERTOLOTTO C. Inhibitory action of 3-trimethoxysilylpropanethiol-1 on copper corrosion in NaCl solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(9): 1361-1371.
- [26] PALANIVEL V, ZHU D Q, OOIJ W J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 47(3/4): 384-392.
- [27] ZHANG C, DUAN H B, ZHAO J M. Synergistic inhibition effect of imidazoline derivative and L-cysteine on carbon steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution[J]. *Corrosion Science*, 2016, 112: 160-169.
- [28] LUO L, ZHANG S T, QIANG Y J, *et al.* Study on 1-allyl-3-butylimidazolium bromine as corrosion inhibitor for X65 steel in 0.5 M H₂SO₄ solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11: 8177-8192.
- [29] LIU L (刘雷), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Preparation of octadecylamine modified nano SiO₂ and its application in waterborne epoxy anticorrosive coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1271-1278.
- [30] ARKLES B. Tailoring surfaces with silanes[J]. *Chemtech*, 1977, 7(12): 766-778.
- [31] JI X B (吉祥波), XIAN X B (鲜晓斌), TANG X C (唐贤臣), *et al.* Influence of KH550 silane coupling agents on adhesive properties of parylene C film to aluminum substrates[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2012, 28(3): 57-59.
- [32] SAUBESTRE E B, DURNEY L J, HAJDU J, *et al.* The adhesion of electrodeposits to plastics[J]. *Plating*, 1965, 52(10): 983-1000.
- [33] SYKES J M, HOAR T P. Role of polymer oxidation in the adhesion of polyethylene to metals[J]. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1969, 7(6): 1385-1391.
- [34] SPAGGIARI A, DRAGONI E. Effect of mechanical surface treatment on the static strength of adhesive lap joints[J]. *The Journal of Adhesion*, 2013, 89(9): 677-696.