

【电子技术/Electronic Technology】

DOI: 10.19289/j.1004-227x.2025.08.008

含氟代苯并咪唑有机可焊保护剂的制备及其性能

杨宗美¹, 庄学文¹, 吴正旭¹, 赵鹏¹, 陈伟健¹, 张俊杰¹, 翁行尚¹, 肖定军², 刘彬云², 张小春^{1,*}

1. 广东省科学院化工研究所, 广东 广州 510665

2. 广东东硕科技有限公司, 广东 广州 510288

摘要: [目的] 以5-氯-2-(2-氯-4-氟苄基)-1H-苯并咪唑为主成膜剂, 开发高性能铜面有机可焊保护剂(OSP)。[方法] 采用聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)与紫外可见分光光度法确定了OSP膜厚与吸光度的线性关系。通过膜厚和多次回流焊测试, 研究不同组分对OSP膜性能的影响。通过电化学测试、SEM表征、接触角测量和焊锡试验, 分析了OSP膜的性能。[结果] OSP的较佳配方为: 主成膜剂2.0 g/L, 乙酸200 g/L, 甲酸50 g/L, 正庚酸2.0 g/L, 氯化铜1.0 g/L, 乙酸锌1.0 g/L, pH 3.0(用氨水调节)。采用该配方可在铜表面形成致密、光滑且疏水的OSP膜, 在3.5% NaCl溶液中的缓蚀率高达95.4%, 且经过多次高温回流焊后仍保持良好的可焊性。[结论] 本研究不仅证实了氟代苯并咪唑在提升OSP膜综合性能方面的优势, 也为电子封装用高性能OSP材料的开发提供了新思路。

关键词: 有机可焊保护剂; 印制电路板; 含氟代苯并咪唑; 膜厚; 耐热性; 耐腐蚀性; 可焊性

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2025)08-045-10

Preparation and properties of an organic solderability preservative containing fluorinated benzimidazoles

YANG Zongmei¹, ZHUANG Xuwen¹, WU Zhengxu¹, ZHAO Peng¹, CHEN Weijian¹, ZHANG Junjie¹,

WENG Xingshang¹, XIAO Dingjun², LIU Binyun², ZHANG Xiaochun^{1,*}

1. Institute of Chemical Engineering, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510665, China

2. Guangdong Toneset Science & Technology Co., Ltd., Guangzhou 510288, China

Abstract: [Objective] This study aims to develop a high-performance organic solderability preservative (OSP) for copper using 5-chloro-2-(2-chloro-4-fluorobenzyl)-1H-benzimidazole as the primary film-forming agent. [Method] The linear relationship between OSP film thickness and absorbance was determined by focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. The effects of different components on properties of OSP film were studied through thickness measurement and multiple reflow test. The properties of OSP films were analyzed by electrochemical test, SEM characterization, contact angle measurement and solderability test. [Result] The OSP formulation was optimized as follows: primary film-forming agent 2.0 g/L, acetic acid 200 g/L, formic acid 50 g/L, heptanoic acid 2.0 g/L, copper chloride 1.0 g/L, zinc acetate 1.0 g/L, and pH 3.0 (adjusted with ammonia water). The resulting OSP film with the optimized formulation was compact, smooth, and hydrophobic, achieving a corrosion inhibition efficiency of 95.4% in 3.5% NaCl solution and maintaining excellent solderability even after several cycles of high-temperature reflow soldering. [Conclusion] This study not only demonstrates the advantages of fluorinated benzimidazole in enhancing the comprehensive performance of OSP film but also provides new insights for developing high-performance OSP materials for electronic packaging applications.

Keywords: organic solderability preservative; printed circuit board; fluorinated benzimidazole; film thickness; heat resistance; corrosion resistance; solderability

金属铜因具有卓越的导电、导热和机械加工性能, 在诸多领域尤其是在印制电路板(PCBs)制造中占据核心地位。然而, 铜在空气、潮湿环境及含有

腐蚀性离子的介质中极易发生氧化和腐蚀, 严重限制了其应用^[1-3]。特别是在无铅焊料逐渐取代含铅焊料的背景下, PCBs的铜面氧化问题可能会导致焊锡

收稿日期: 2024-10-10 **修回日期:** 2024-12-05

基金项目: 广东省基础与应用基础研究联合基金项目(2022A1515110983); 广东省科学院专项资金项目(2022GDASZH-2022010109); 广州市科技重大项目(20220602JBGS02)。

第一作者: 杨宗美(1982-), 女, 工程师, 研究方向为精细化工、电子化学品合成与应用。

通信作者: 张小春(1973-), 男, 硕士, 正高级工程师, 研究方向为精细有机合成、电子化工材料合成与应用。

引用格式: 杨宗美, 庄学文, 吴正旭, 等. 含氟代苯并咪唑有机可焊保护剂的制备及其性能[J]. 电镀与涂饰, 2025, 44(8): 45-54.

YANG Z M, ZHUANG X W, WU Z X, et al. Preparation and properties of an organic solderability preservative containing fluorinated benzimidazoles [J]. Electroplating & Finishing, 2025, 44(8): 45-54.

失败^[4]。此外,铜面腐蚀不仅会缩短 PCBs 的储存寿命,还严重威胁其安全性。因此,铜面的抗氧化处理作为 PCBs 封装的最后一道关键工序,其效果直接关系到 PCBs 的封装品质与成品率,一直以来都是行业关注的焦点与研究的热点^[5]。

在众多铜面抗氧化表面处理技术中,有机可焊保护剂(OSP)因其优异的耐高温性、抗氧化性和可焊性好,低成本,操作简单等优势,获得了广泛应用^[6]。OSP 又称护铜剂或有机保焊膜,其基本原理是通过化学方法在铜面构建一层金属-有机复合膜,以有效抑制铜面在常温储存和高温焊锡过程中的腐蚀与氧化,从而保持其优异的可焊性^[7-8]。OSP 一般由主成膜剂、小分子酸、长链酸、过渡金属离子等组成。其中,主成膜剂是 OSP 的核心,直接决定了 OSP 膜层的耐热性、耐蚀性、可焊性等关键性能^[9]。大量研究表明,含有极性官能团、 π 电子体系及非共享电子对杂原子的有机化合物(如咪唑类、咪唑类、噻唑类等)能够有效抑制铜面腐蚀^[10-11]。尤其是咪唑及其衍生物,因其无毒及在多种介质中良好的缓蚀性能,成为研究热点^[12-14]。目前,烷基咪唑、芳基咪唑、烷基苯并咪唑、芳基苯并咪唑等咪唑衍生物已作为主成膜剂广泛应用于 OSP 中,不仅提升了 OSP 膜的防护性能,还推动了 PCBs 制造技术的进步^[15]。然而,随着电子封装技术的快速发展,特别是多次加热循环的互连技术及无铅焊接技术的推广,OSP 膜需要经受更严苛的多次回流焊处理,并且回流焊工艺温度更高、持续时间更长,对其耐热性与抗氧化性提出了更高要求。尽管主成膜剂的分子结构日趋复杂,但目前能够显著提升 OSP 膜性能的主成膜剂结构仍较为有限。复杂结构往往伴随溶解性下降,导致制备过程中需依赖大量挥发性有机溶剂,限制了其进一步应用。因此,开发新型主成膜剂,研制出更耐高温、兼具优异耐蚀性与可焊性的 OSP,已成为 PCBs 封装领域亟待解决的关键问题。

含氟有机化合物具有卓越的热稳定性和化学稳定性,能够抵御极端腐蚀环境,在抗水解、耐光老化、疏水性、脂溶性等方面极具优势^[16-18]。因此,策略性地在有机分子中引入 F 原子,已成为农药、医药、功能材料等领域优化分子结构及其功能广泛采用的手段^[19-20]。例如,Xu 等^[21]用三嗪基含氟二元醇修饰水性聚氨酯,有效提高了涂层的疏水防污性和耐热性;Hu 等^[22]在电解质中添加 2-氟苯磺酰氟(2FF),使电池阴极表面形成致密膜层,从而提升了

电极界面的稳定性。此外,Cl 原子的引入可提高 N—Cu 键的电子云密度,缩短 N—Cu 键长,从而增强咪唑在铜面的吸附作用^[23]。本研究采用含 F 和 Cl 原子的咪唑衍生物——5-氯-2-(2-氯-4-氟苄基)-1H-苯并咪唑作为主成膜剂,通过膜厚和回流焊试验研究了不同组分对膜层性能的影响,研究了采用优化配方时所得 OSP 膜的耐热性、耐蚀性及可焊性,以期 PCBs 领域 OSP 配方优化提供参考。

1 实验

1.1 材料与仪器

5-氯-2-(2-氯-4-氟苄基)-1H-苯并咪唑、超纯水:自制;甲酸(AR, 98%)、乙酸(AR, 99%)、正庚酸(AR, 98%)、氨水(>28%)、乙酸锌(AR, 99%)、氯化铜(AR, 98%)、盐酸(AR, 37%)、氯化钠(AR, 99.5%):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;铜面微蚀清洁剂:永晟达电子有限公司;双面覆铜板(厚 0.4 mm):深圳市兴和技术服务有限公司;高纯度无铅焊锡条:深圳市鑫威电子材料有限公司;环保型助焊剂:广东省恒松电子科技有限公司。

T-960S LED 新光源焊机:泰安普惠电气科技有限公司;UV-2450 紫外可见分光光度计:日本岛津公司;BSA224S 电子分析天平:赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;FEI Scios 2 HiVac 聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM):美国赛默飞公司;CHI760E 电化学工作站:上海辰华仪器有限公司;JF-107A 型微电脑纯钛无铅锡炉:东莞市长安金峰电子工具厂;DSA 100S 型接触角测量仪:德国 Krüss 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;pHB-3 型笔式 pH 计:上海三信仪表厂。

1.2 OSP 溶液的配制

准确称取 5-氯-2-(2-氯-4-氟苄基)-1H-苯并咪唑并溶解于甲酸和乙酸中,加入正庚酸,搅拌均匀,得 A 组分;将氯化铜和乙酸锌溶解于超纯水中,得 B 组分;边搅拌边将 A 组分缓慢倒入 B 组分中,继续搅拌均匀,用超纯水定容;最后用氨水调节 pH,得到 OSP 溶液。

1.3 OSP 成膜处理

将覆铜板裁剪成 40 mm × 40 mm 大小,浸于铜面微蚀清洁剂中 60 s,经 2 道超纯水清洗干净后热风吹干,浸没于温度为 45 °C 的 OSP 溶液中静置成膜 45 ~ 120 s,取出后超纯水洗,观察 OSP 膜的疏水性,并用吹风机吹干板面^[24]。

1.4 性能检测

1.4.1 OSP膜厚度

采用聚焦离子束扫描电镜和紫外吸收光谱相结合的方法来测定OSP膜的厚度^[15],具体如下:

1) 取5个60 mm × 40 mm大小的覆铜板,按照1.3节的步骤,通过改变主成膜剂浓度或成膜时间,得到不同厚度的OSP膜,准确裁剪为40 mm × 40 mm和10 mm × 10 mm大小。

2) 将40 mm × 40 mm的OSP膜铜板置于50 mL质量分数为5%的盐酸中,摇动3 min使膜完全溶解,并以5%盐酸溶液为参比,于278 nm波长处测吸光度(A)。

3) 利用FIB-SEM测定10 mm × 10 mm的OSP膜铜板的膜厚(δ),并获取铜面的SEM图像。

4) 根据FIB-SEM测得的膜厚和对应的吸光度绘制膜厚-吸光度(δ-A)标准曲线,得到膜厚与吸光度的关系式 $\delta = kA$,其中k为比例系数。

5) 测定待测样品在278 nm处的吸光度,代入上述关系式即可计算出OSP膜厚。

1.4.2 耐热性

采用T-960S焊机对OSP膜铜板样品进行回流焊测试,以检测OSP的耐热性,具体参数设置为:

1)温度170 ~ 193 °C,时间1 min; 2)温度193 ~ 242 °C,时间1 min; 3)温度242 ~ 277 °C,时间2 min; 4)温度277 ~ 239 °C,时间1 min; 5)温度239 ~ 225 °C,时间1 min。分别对每个样品进行7次回流焊测试(不加锡料),每次回流焊后观察铜面颜色变化。若颜色变化明显,表明OSP膜已被氧化破坏^[25]。

1.4.3 缓蚀率

采用三电极体系,以3.5% NaCl为电解液,1 cm²铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,OSP膜铜板或裸铜样品(暴露面积均为1 cm²)为工作电极。先进行400 s开路电位测试,再依次进行电化学阻抗谱(EIS)、线性扫描伏安(LSV)曲线的测试,采用式(1)计算OSP膜铜板的缓蚀率(η)。其中OSP膜铜板为按1.3节处理的铜板,裸铜经微蚀清洁剂浸泡60 s且水洗干净。LSV曲线的扫描电位范围为-0.45 ~ 0 V,扫描速率为0.003 V/s; EIS测试的扰动电位幅值为5 mV,频率从100 kHz至0.01 Hz。

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

式中: j_{corr}^0 为裸铜样品的腐蚀电流密度, j_{corr} 为OSP膜铜板样品的腐蚀电流密度,单位均为 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

1.4.4 可焊性

将锡炉加热到260 °C,把经过3次回流焊的OSP膜PCB板浸于助焊剂中15 s,取出放置约1 min,浸入熔融的无铅焊料中10 s,检查铜面上锡情况。若无露铜且焊锡饱满光亮,则表明可焊性良好^[24]。

1.4.5 接触角

以OSP膜铜板作为基板,用接触角测量仪测定超纯水在基板上的接触角,液滴体积为2 μL 。

2 结果与讨论

2.1 膜厚-吸光度关系式的确立

由于微蚀后铜面粗糙不平,导致OSP膜厚的准确测量比较困难。为建立可靠的膜厚-吸光度关系式,利用FIB-SEM分别对图1所示不同OSP膜厚的样品a、b、c、d和e进行膜厚测定,每个样品测3次(结果列于表1),同时利用紫外可见分光光度计测定相应样品的吸光度值。根据各样品膜厚的平均值与对应吸光度绘制膜厚-吸光度标准曲线(如图2所示),由此得到关系式 $\delta = 0.4064A$ 。

2.2 甲酸和乙酸用量对OSP膜性能的影响

在OSP溶液的配制和储存过程中,主成膜剂的溶解性问题常导致溶液不稳定,进而影响OSP膜的性能。本研究所采用的主成膜剂5-氯-2-(2-氯-4-氟苄基)-1H-苯并咪唑作为新型成膜剂,其在OSP中的应用鲜有报道。因此需首先确定合适的甲酸和乙酸用量。基于前期研究^[24]的配方进行适当调整,固定主成膜剂2.0 g/L、正庚酸2.0 g/L、氯化铜1.0 g/L及乙酸锌2.0 g/L不变,改变甲酸和乙酸用量,在温度45 °C下成膜120 s,结果列于表2。总酸质量浓度为150 g/L时,pH上限为2.5,OSP膜比较薄,疏水性和均匀性都欠佳,表明酸用量太少,OSP溶液不稳定。总酸质量浓度增大至200 g/L时,OSP膜增厚,疏水性和均匀性都有显著改善,但pH上限只能达到2.8,表明酸用量仍不足。总酸质量浓度不小于250 g/L时,OSP膜继续增厚,成膜均匀、疏水性好,pH上限达到3.1甚至更高,OSP溶液稳定。其中,在总酸质量浓度为250 g/L(乙酸200 g/L、甲酸50 g/L)时,膜厚达到最大,为0.4759 μm 。因此,较合适的总酸用量为250 g/L。值得一提的是,加入适量甲酸有利于促进成膜,即在总酸浓度相同时,添加甲酸比单纯使用乙酸时的OSP膜更厚。

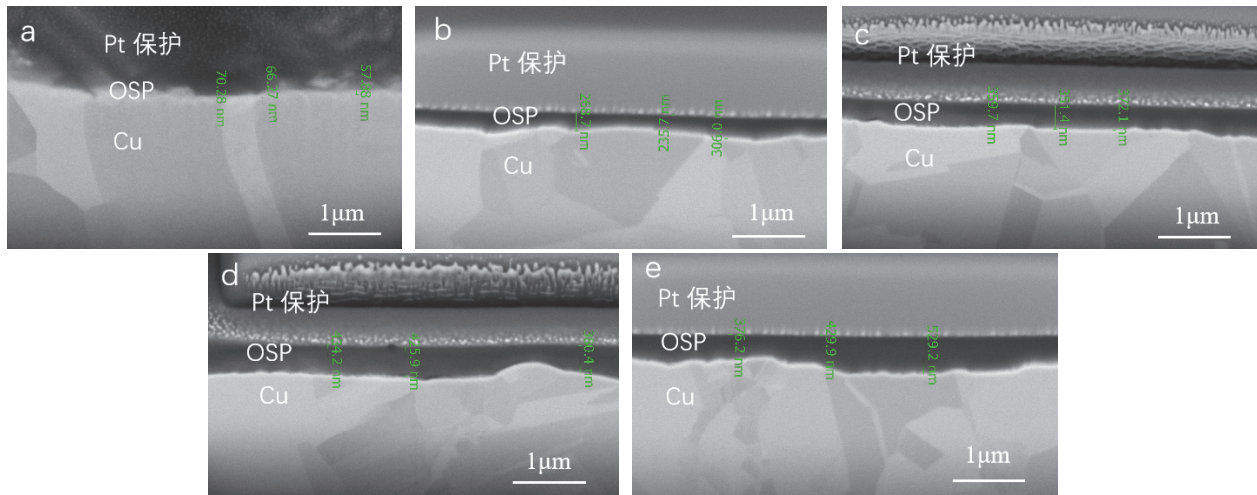


图1 不同厚度OSP膜样品的截面FIB-SEM图像

Figure 1 Cross-sectional FIB-SEM images of OSP films with different thicknesses

表1 不同样品的OSP膜厚

Table 1 Thicknesses of OSP films on different specimens

(单位: μm)

样品编号	位置1	位置2	位置3	平均值
a	0.057 88	0.066 27	0.070 28	0.064 81
b	0.268 70	0.235 70	0.306 00	0.270 13
c	0.359 70	0.351 40	0.372 10	0.361 07
d	0.434 20	0.425 90	0.380 40	0.413 50
e	0.376 20	0.429 90	0.529 20	0.445 10

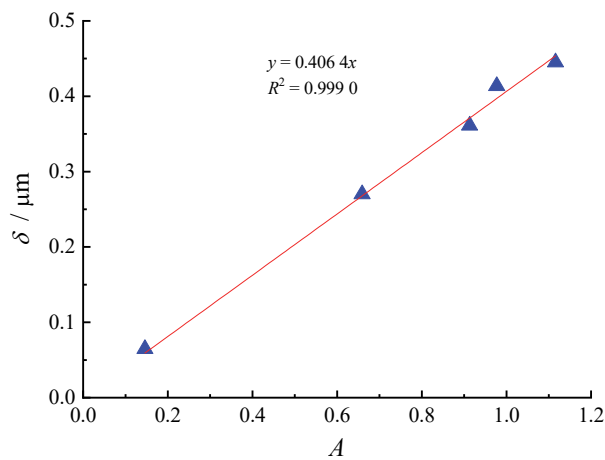


图2 OSP膜厚-吸光度标准曲线

Figure 2 Standard curve of OSP film thickness vs. absorbance

表2 甲酸和乙酸用量对OSP溶液稳定性的影响

Table 2 Effect of formic and acetic acid dosage on stability of OSP solutions

$\rho(\text{总酸}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{乙酸}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{甲酸}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	膜厚/μm	膜层均匀性	膜层疏水性	pH 上限 ^①
150	150	0	0.232 1	不均匀	稍差	2.5
150	100	50	0.243 3	不均匀	稍差	2.5
200	200	0	0.379 2	均匀	好	2.8
200	150	50	0.402 3	均匀	好	2.8
250	250	0	0.454 8	均匀	好	3.2
250	200	50	0.475 9	均匀	好	3.1
300	300	0	0.432 0	均匀	好	3.3
300	250	50	0.453 2	均匀	好	3.2
300	200	100	0.470 2	均匀	好	3.1

^① 用氨水调节OSP溶液的pH至浑浊,即将有固体析出时视为达到pH上限, pH高于上限时,主成膜剂会结晶析出,导致成膜效果极差。

为了进一步考察甲酸和乙酸用量对 OSP 膜性能的影响,保持总酸质量浓度为 250 g/L、pH 为 3.0、主成膜剂为 2.0 g/L、成膜时间为 60 s 不变,改变甲酸与乙酸的配比(质量浓度比),所得 OSP 膜的厚度和耐热性测试结果如图 3 所示。由图 3a 可见,膜厚随着甲酸/乙酸配比增大而先增大后减小,在 2:3 时达到最大。在高温焊接过程种,由于 OSP 膜的挥发和铜的氧化会导致样品色泽发生变化,因此通过对比回流焊不同次数后 OSP 膜铜板的颜色变化来考察 OSP 膜的耐热性。由图 3b 可见,不同甲酸/乙酸配比 OSP 膜的颜色均随着回流焊次数增加而逐渐加深,并且各样品在前 3 次回流焊时的颜色变化均较小,表明虽然 OSP 膜较薄($\leq 0.2012 \mu\text{m}$),但其耐热性较好,基本都能承受 3 次回流焊而不分解。除甲酸/乙酸配比为 0:1 时 OSP 膜的耐热性稍差外,其他配比下 OSP 膜的耐热性相近,这可能与不添加甲酸时膜厚最小有关。尽管添加甲酸可以令 OSP 膜增厚,但甲酸极易挥发,而且对主成膜剂溶解性起主要作用的是乙酸,从环保和 OSP 溶液的稳定性考虑,认为较佳的甲酸/乙酸质量浓度比为 1:4。

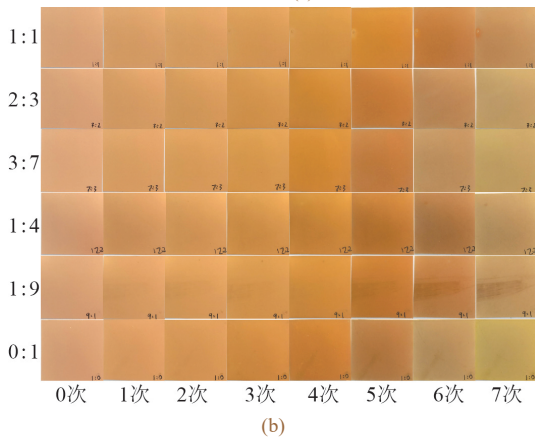
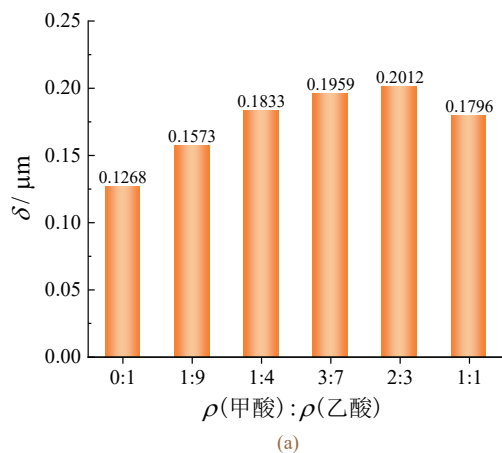


图 3 甲酸/乙酸比对 OSP 膜厚(a)及耐热性(b)的影响
Figure 3 Effect of mass concentration ratio of formic acid to acetic acid on thickness (a) and heat resistance (b) of OSP film

2.3 pH 对 OSP 膜性能的影响

保持 OSP 的主成膜剂为 2.0 g/L、乙酸为 200 g/L、甲酸为 50 g/L、正庚酸为 2.0 g/L、氯化铜为 1.0 g/L、乙酸锌为 2.0 g/L,用氨水调节 pH,在 45 °C 下成膜 90 s,以考察 pH 对 OSP 膜膜厚和耐热性的影响,结果如图 4 所示。由图 4a 可见, pH 对膜厚影响显著,在 pH 为 2.2~3.2 范围内,膜厚随着 pH 升高而增大,但在 pH > 3.2 后反而下降。这是因为 pH > 3.2 后 OSP 溶液开始变得不稳定,尤其是 pH > 3.4 后 OSP 溶液开始有针状晶体析出,导致膜厚急剧减小。OSP 膜的耐热性与膜厚息息相关,当 pH 较低(≤ 2.4)时,OSP 成膜性差,膜层不均匀、疏水性差、膜厚小、耐热性极差,1 次回流焊后颜色就显著改变,膜层明显被分解破坏,表明酸性太强不利于 OSP 膜的生成。pH 为 2.6 时,膜厚增大,耐热性显著提高,能经受 3 次回流焊而颜色变化较小。pH ≥ 2.8 后,膜厚 $\geq 0.1349 \mu\text{m}$,膜层的耐热性趋于稳定,能耐受 4 次回流焊而基本不变色,表明 pH 为 2.8 ~ 3.6 时

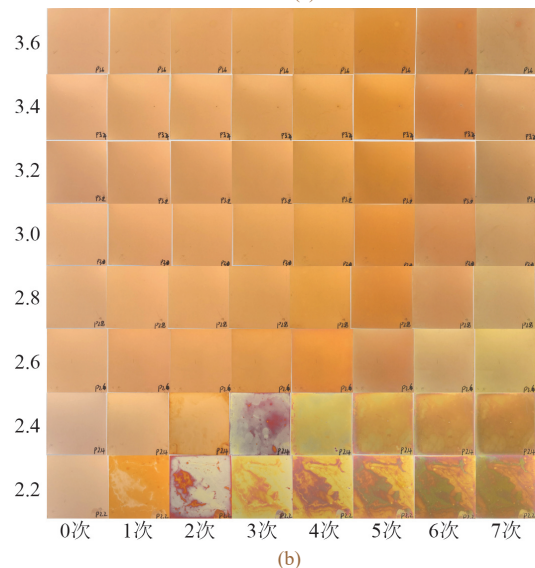
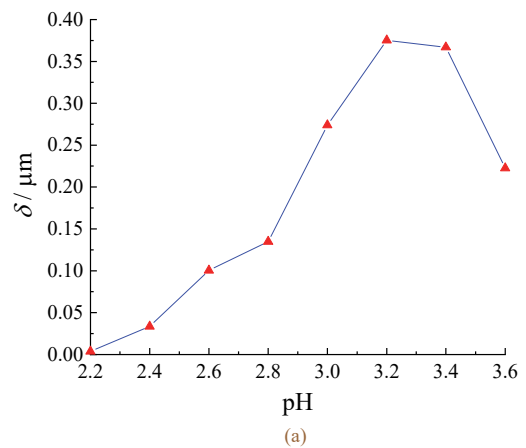


图 4 pH 对 OSP 膜厚(a)及耐热性(b)的影响
Figure 4 Effect of pH on thickness (a) and heat resistance (b) of OSP film

OSP膜具有优异的耐热性,同时也说明OSP膜在厚度达到0.15 μm左右时就具备较好的耐热性,此后膜厚增大对耐热性的提高作用有限。综上所述,OSP溶液的pH宜控制在2.8~3.2范围内。

2.4 主成膜剂浓度对OSP膜性能的影响

保持OSP中乙酸为200 g/L、甲酸为50 g/L、正庚酸为2.0 g/L、氯化铜为1.0 g/L、乙酸锌为2.0 g/L不变,调节主成膜剂浓度,用氨水调节pH至3.0,在45 °C下成膜120 s,以考察主成膜剂浓度对OSP膜厚和耐热性的影响,结果如图5所示。从图5a可知,OSP膜厚随主成膜剂浓度的增大而增大。主成膜剂质量浓度小于1.50 g/L时,膜厚增长缓慢;在1.5~2.5 g/L范围内,膜厚随主成膜剂质量浓度增大而快速增大;高于2.5 g/L后膜厚的增大趋势放缓。从图5b可知,OSP溶液未加主成膜剂时,无法成膜,疏水性极差,在1次回流焊后就明显变色;主成膜剂质量浓度为0.5 g/L时,膜厚小于0.1 μm,可耐受2次回流焊,第3次回流焊后铜面颜色明显加深;主成膜剂质量浓度为1.0 g/L时,膜厚继续增大,

能经受3次回流焊;主成膜剂质量浓度≥1.5 g/L后,OSP膜厚≥0.174 3 μm,能够耐受4次回流焊。总体而言,随主成膜剂质量浓度增大,OSP膜的耐热性先改善后基本不变,表明膜厚达到一定厚度后耐热性即达到稳定,说明5-氯-2-(2-氯-4-氟苄基)-1*H*-苯并咪唑具有优异的耐热性,其在OSP中的质量浓度以1.5~3.0 g/L为佳。

2.5 正庚酸对OSP膜性能的影响

固定OSP中主成膜剂为2.0 g/L、乙酸为200 g/L、甲酸为50 g/L、氯化铜为1.0 g/L及乙酸锌为2.0 g/L不变,用氨水调节pH至3.0,在45 °C下成膜60 s,考察正庚酸浓度对OSP膜厚和耐热性的影响,结果见图6。如图6a所示,OSP溶液添加1 g/L正庚酸后,膜厚显著增大,并且随正庚酸质量浓度增大而逐渐增大,表明正庚酸可促进OSP成膜。然而,正庚酸质量浓度≥3.0 g/L后,OSP溶液开始变得越来越浑浊,甚至有晶体析出,表明正庚酸过量会导致溶液不稳定。图6b显示,在实验配方条件下正庚酸浓度对OSP膜回流焊的耐热性基本无影响。这是

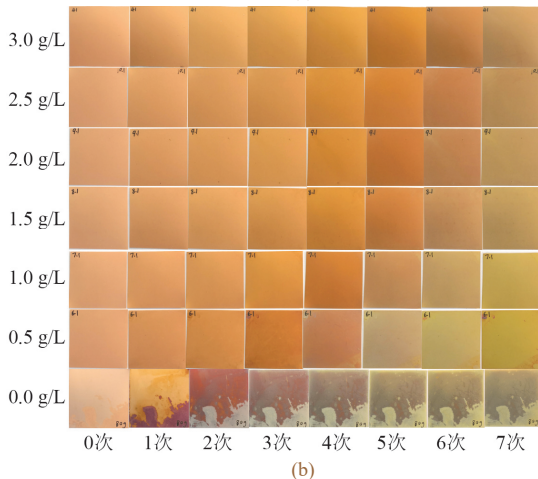
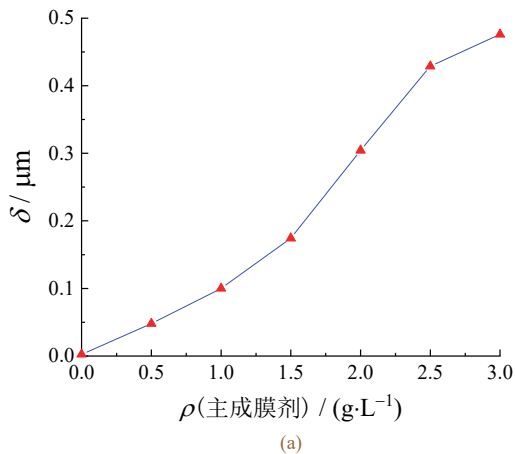


图5 主成膜剂浓度对OSP膜厚(a)及耐热性(b)的影响
Figure 5 Effect of mass concentration of primary film-forming agent on thickness (a) and heat resistance (b) of OSP film

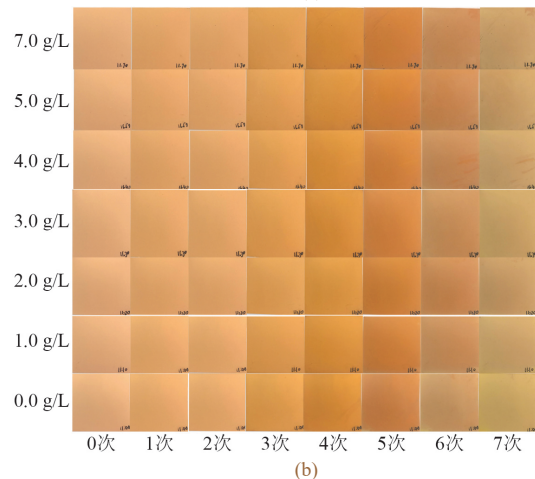
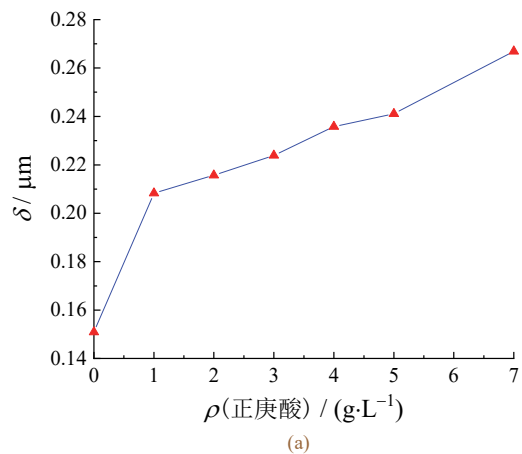


图6 正庚酸质量浓度对OSP膜厚(a)及耐热性(b)的影响
Figure 6 Effect of mass concentration of *n*-heptanoic acid on thickness (a) and heat resistance (b) of OSP film

因为主成膜剂本身的耐热性较好，即使不加正庚酸而膜厚仅有 $0.1509\ \mu\text{m}$ 时，OSP 膜也具备良好的耐热性，这与 2.3 节的研究结果(膜厚 $\geq 0.1349\ \mu\text{m}$ 时耐热性趋于稳定)吻合。由此可见，正庚酸的适宜质量浓度为 $1\sim 2\ \text{g/L}$ 。

2.6 乙酸锌对 OSP 膜性能的影响

固定主成膜剂为 $2.0\ \text{g/L}$ 、乙酸为 $200\ \text{g/L}$ 、甲酸为 $50\ \text{g/L}$ 、正庚酸为 $2.0\ \text{g/L}$ 及氯化铜为 $1.0\ \text{g/L}$ 不变，改变乙酸锌的质量浓度，用氨水调节 pH 至 3.0，在 $45\ ^\circ\text{C}$ 下成膜 $60\ \text{s}$ ，考察乙酸锌对 OSP 膜厚和耐热性的影响，结果如图 7 所示。由图 7a 可见，OSP 膜厚随乙酸锌浓度的增大而增大，但 $\geq 2.0\ \text{g/L}$ 后增大趋势趋缓。从图 7b 可知，乙酸锌浓度对 OSP 膜耐热性的影响并不显著，除了未添加时耐热性在第 4 次回流焊后颜色变化较明显外，其他浓度对应的 OSP 膜的耐热性基本没变化。表明加入乙酸锌能略微提高 OSP 膜的耐热性，其较佳的质量浓度为 $2\ \text{g/L}$ 。

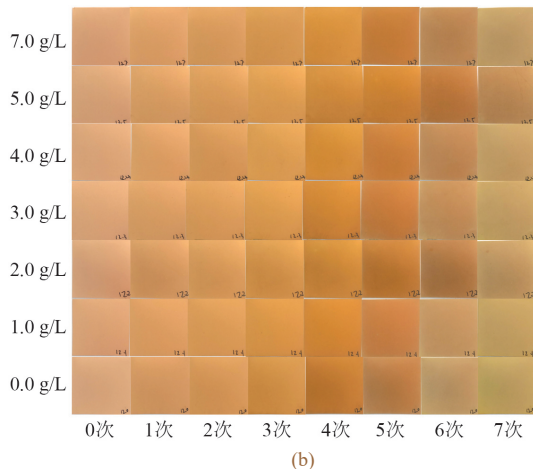
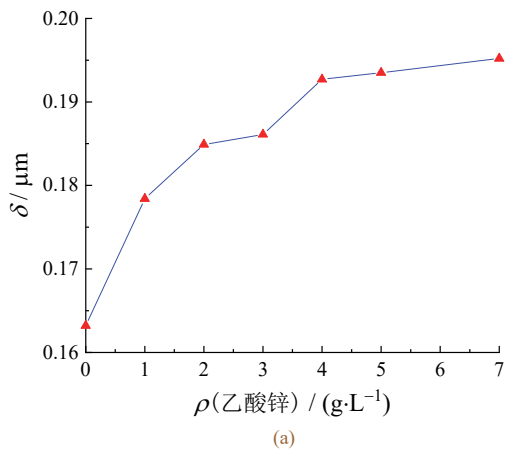


图 7 乙酸锌质量浓度对 OSP 膜厚(a)及耐热性(b)的影响
Figure 7 Effect of mass concentration of zinc acetate on thickness (a) and heat resistance (b) of OSP film

2.7 成膜时间对 OSP 膜性能的影响

保持 OSP 中主成膜剂为 $2.0\ \text{g/L}$ 、乙酸为 $200\ \text{g/L}$ 、

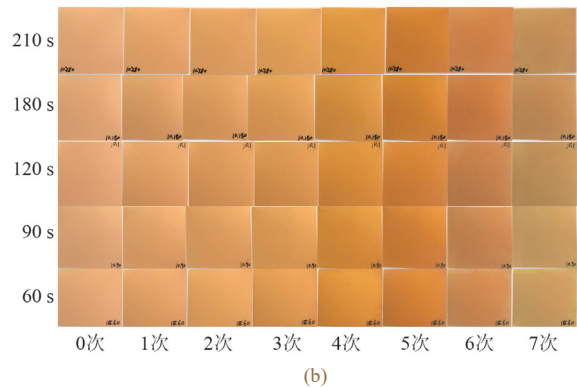
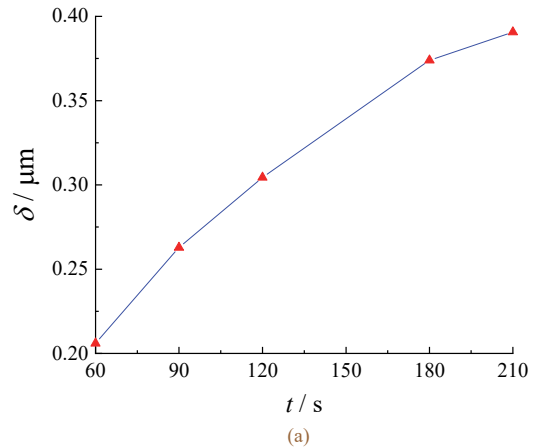


图 8 处理时间对 OSP 膜厚(a)及耐热性(b)的影响
Figure 8 Effect of treatment time on thickness (a) and heat resistance (b) of OSP film

甲酸为 $50\ \text{g/L}$ 、正庚酸为 $2.0\ \text{g/L}$ 、氯化铜为 $1.0\ \text{g/L}$ 、乙酸锌为 $2.0\ \text{g/L}$ 不变，用氨水调节 pH 至 3.0，在 $45\ ^\circ\text{C}$ 下成膜不同时间，以考察成膜时间对膜厚和耐热性的影响，结果如图 8 所示。OSP 膜的膜厚随处理时间延长而增大，各自的耐热性都比较好，都能耐受 4 次回流焊而基本不变色。考虑到膜层太厚可能会影响可焊性，因此处理时间宜控制在 $90\sim 120\ \text{s}$ 范围内。

2.8 OSP 膜的耐蚀性和可焊性

根据上述实验结果，得到 OSP 的较优配方为：主成膜剂 $2.0\ \text{g/L}$ ，乙酸 $200\ \text{g/L}$ ，甲酸 $50\ \text{g/L}$ ，正庚酸 $2.0\ \text{g/L}$ ，氯化铜 $1.0\ \text{g/L}$ ，乙酸锌 $1.0\ \text{g/L}$ ，pH 3.0。采用该配方，在温度 $45\ ^\circ\text{C}$ 下成膜 $120\ \text{s}$ ，制备 OSP 膜铜板和 OSP 膜 PCB 板，以进一步考察 OSP 膜的性能。

2.8.1 OSP 膜的耐蚀性

OSP 膜铜板和裸铜板在 $3.5\% \text{NaCl}$ 溶液中的极化曲线如图 9 所示。与裸铜相比，OSP 膜铜板的腐蚀电流密度有所降低，极化曲线向正电位方向移动，腐蚀电位明显正移。由表 3 列出的参数可知，OSP 膜铜板的缓蚀率高达 95.4% ，表明经 OSP 处理后铜板的耐蚀性显著提高。

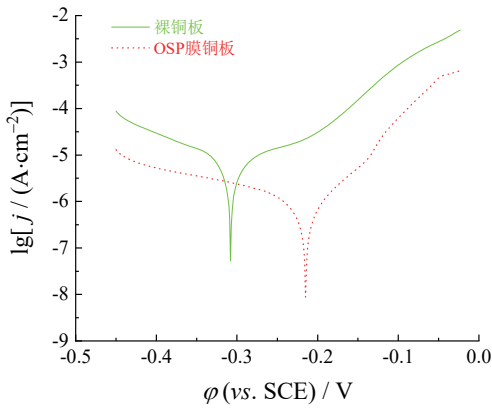


图9 不同样品在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线
Figure 9 Tafel plots measured in 3.5% NaCl solution for different specimens

表3 Tafel 曲线的拟合参数
Table 3 Fitted parameters of Tafel plots

样品	$\phi_{\text{corr}} / \text{mV}$	$j_{\text{corr}} / (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a / (\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_c / (\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta / \%$
裸铜板	-308	14.79	11.118	7.786	
OSP 膜铜板	-215	0.680 2	15.953	3.918	95.4

OSP 膜铜板和裸铜板在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS 测试结果如图 10 所示。由图 10a 可知, OSP 膜铜板的容抗弧直径远大于裸铜板, 其极化电阻高达 11 980 Ω , 裸铜的极化电阻仅 1 274 Ω 。容抗弧直径越大表示阻抗越大, 说明 OSP 膜足够致密, 能有效将铜板和腐蚀介质隔离。图 10b 和图 10c 的 Bode 图进一步证实了这一结论: 在研究的频率范围内, OSP 膜铜板的阻抗模值 $\lg|Z|$ 均高于裸铜板, 并且其最大

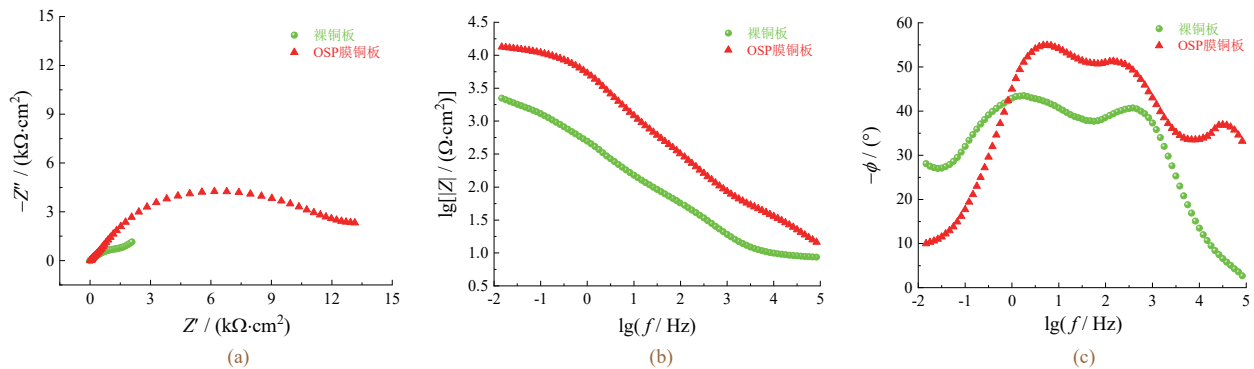


图10 不同样品在 3.5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图(a)和 Bode 图(b、c)
Figure 10 Nyquist plots (a) and Bode plots (b, c) measured in 3.5% NaCl solution for different specimens

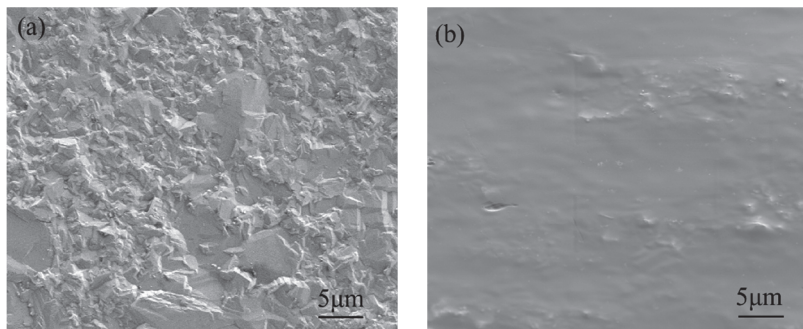


图11 OSP 处理前(a)后(b)铜面的 SEM 图像
Figure 11 SEM images of copper surface before (a) and after (b) treatment with OSP

相位角达到了 55°, 而裸铜板的相位角只有 43°, 说明 OSP 膜具有更强的电容特性和电荷转移阻力。这些电化学特征共同表明, 致密的 OSP 膜能有效抑制腐蚀, 显著提升铜板的耐蚀性。

OSP 膜的耐蚀性与其致密性和疏水性密切相关。Hou 等^[26]认为, 咪唑衍生物主要通过大 π 键吸附、氮原子与铜离子配位等多种作用提高 OSP 膜的憎水性和致密性, 从而提高 OSP 膜的耐蚀性。Artaki 等^[27]的研究发现, 铜面 OSP 膜经过高温焊接后最上层并未发生氧化, 反而是 OSP 膜与铜面基底层界面优先发生氧化, 说明氧通过 OSP 膜渗透到了铜面基底层, 这体现了 OSP 膜致密性的重要性。鉴于此, 进一步对 OSP 膜进行 SEM 和水接触角的表征分析。从图 11 可知, OSP 处理前铜面粗糙不平, OSP 处理后铜面覆盖了一层平整、致密的膜层。从图 12 可知, 裸铜板的水接触角(54 ± 1)°, 经 OSP 处理后增大至 (79 ± 0.2)°, 表明 OSP 膜显著提高了铜面的疏水性。总体而言, 本研究制备的 OSP 膜具有良好的致密性和疏水性, 能够有效阻隔氧化剂、腐蚀介质与铜面的接触, 从而提高铜面的耐蚀性和抗氧化性。

2.8.2 OSP 膜的可焊性

OSP 膜不管是厚还是薄, 在未经过高温烘烤时都比較容易被助焊剂去除, 可焊性好^[17]。然而, 经过多次高温回流焊后, 膜层的厚度和热稳定性成为

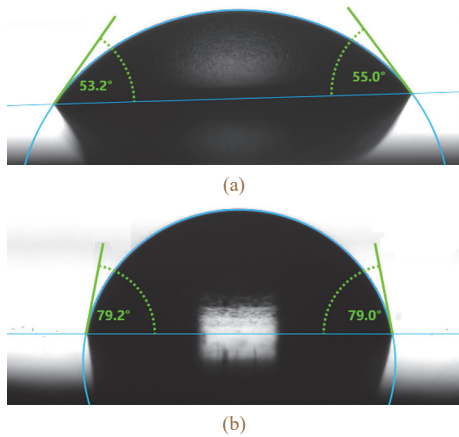


图 12 OSP 处理前(a)后(b)铜面的水接触角
Figure 12 Water contact angles of copper surface before (a) and after (b) treatment with OSP

关键：厚度和耐热性不足的膜层均容易被氧化破坏，过厚的膜层则容易老化，这些均会导致助焊剂难以去除，进而影响上锡效果。由于上锡效果直接影响 PCBs 产品的可靠性，因此评估 OSP 膜的实际应用价值时应重点考察其可焊性。图 13 展示了 OSP 处理 PCB 板经过 3 次高温回流焊后的上锡效果。可见焊锡光亮饱满，无铜层裸露，表明 OSP 膜经高温回流焊后并没有被氧化，并且 OSP 膜很容易就被环保助焊剂去除，可焊性良好。

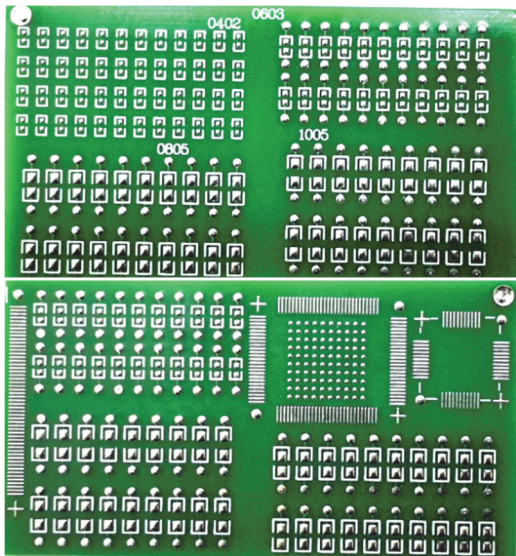


图 13 经 OSP 处理的 PCB 板在 3 次回流焊后的上锡效果
Figure 13 Solder wetting effect on OSP-treated PCB after three reflow soldering cycles

3 结论

制备了以 5-氯-2-(2-氯-4-氟苄基)-1H-苯并咪唑为主成膜剂的高性能有机可焊保护剂，研究了不同组分浓度对 OSP 成膜性能的影响，得到较优的配方为：主成膜剂 2.0 g/L，乙酸 200 g/L，甲酸 50 g/L，正庚酸 2.0 g/L，氯化铜 1.0 g/L，乙酸锌 1.0 g/L，pH 3.0(用氨水调节)。

采用优化配方制备的 OSP 膜均匀致密、疏水性良好，即使膜厚仅 0.126 8 μm ，仍能经受高达 4 次的高温回流焊处理，展现出卓越的耐热性。该 OSP 膜在 3.5% NaCl 溶液中的缓蚀效率高达 95.4%，显著提升了铜基底的耐蚀性。此外，该 OSP 膜还具有出色的可焊性，在历经 3 次高温回流焊后仍能保持良好的焊接性，为后续电子封装与连接工艺提供了坚实保障。

参考文献：

- [1] DURAINATARAJAN P, PRABAKARAN M, RAMESH S, et al. Self-assembly on copper surface by using imidazole derivative for corrosion protection [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2018, 32 (16): 1733-1749.
- [2] DURAINATARAJAN P, PRABAKARAN M, RAMESH S, et al. Surface protection of copper in 3% NaCl solution by using 1-(n-butyl) imidazole self-assembled monolayer [J]. Materials today: proceedings, 2018, 5 (8): 16226-16236.
- [3] GARG V, ZANNA S, SEYEUX A, et al. Interfacial bonding and corrosion inhibition of 2-mercaptobenzimidazole organic films formed on copper surfaces under electrochemical control in acidic chloride solution [J]. Electrochimica Acta, 2024, 484: 144114.
- [4] RAMIREZ M, HENNEKEN L, VIRTANEN S. Oxidation kinetics of thin copper films and wetting behaviour of copper and Organic Solderability Preservatives (OSP) with lead-free solder [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (15): 6481-6488.
- [5] 阚丽丽. PCB 铜表面的抗氧化处理方法[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
KAN L L. Surface treatment on the oxidation resistance property of PCB [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2015.
- [6] 杨泽, 马斯才, 黎坊贤, 等. 印制电路板有机可焊保护剂的研究进展[J]. 印制电路信息, 2019 (5): 58-62.
YANG Z, MA S C, LI F X, et al. Research progress on organic solderability protective for PCB [J]. Printed Circuit Information, 2019 (5): 58-62.
- [7] 程静, 陈良, 吴培常. 印制板度铜面 OSP 抗氧化处理与应用[J]. 印制电路信息, 2011 (8): 38-41.
CHENG J, CHEN L, WU P C. PCB surface OSP treatment and application production [J]. Printed Circuit Information, 2011 (8): 38-41.
- [8] 肖定军, 赵明宇, 叶绍明, 等. 选择性有机可焊保护剂在印制电路板铜金表面选择性沉积机理[J]. 化学学报, 2017, 68 (增刊 1): 232-239.
XIAO D J, ZHAO M Y, YE S M, et al. Depositing mechanism of selective OSP on copper and gold surface of PCB board [J]. SIESC Journal, 2017, 68 (Suppl.1): 232-239.
- [9] 孙顺. 铜表面有机保焊剂的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
SUN S. Study of organic solderability preservatives on copper surface [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [10] SALIM R, ECHHBI E, FERNINE Y, et al. Inhibition behavior of new ecological corrosion inhibitors for mild steel, copper and aluminum in acidic environment: theoretical and experimental investigation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 393: 123579.
- [11] SHI Y T, FU Y, XU S Y, et al. Strengthened adsorption and corrosion inhibition of new single imidazole-type ionic liquid molecules to copper surface in sulfuric acid solution by molecular aggregation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 338: 116675.

- [12] ORASH N, CHERMAHINI A N. A DFT study on 2X- imidazole derivatives (X = OH, NH₂, and SH) as corrosion inhibitors on Cu surfaces: tautomerism effect [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 677: 132336.
- [13] KUMAR D, JAIN V, RAI B. Imidazole derivatives as corrosion inhibitors for copper: a DFT and reactive force field study [J]. *Corrosion Science*, 2020, 171: 108724.
- [14] EL-ASRI A, JMIAI A, BOURZI H, et al. Chemistry of the interaction between Imidazole derivatives as corrosion inhibitors molecules and copper/brass/zinc surfaces: a DFT, reactive and classical molecular force fields study [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 44: 103799.
- [15] 廖桦, 王玲凤, 何为, 等. PCB 中耐高温有机可焊保护剂的研制[J]. *电镀与涂饰*, 2021, 40 (15): 1193-1199.
MIAO H, WANG L F, HE W, et al. Preparation of high-temperature-resistant organic solderability preservative for PCB [J]. *Electroplating & Finishing*, 2021, 40 (15): 1193-1199.
- [16] LERANDOWSKI G, MEISSNER E, MILCHERT E. Special applications of fluorinated organic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials A*, 2006, 136 (3): 385-391.
- [17] KRAFFT M P, RIESS J G. Highly fluorinated amphiphiles and colloidal systems, and their applications in the biomedical field. A contribution [J]. *Biochimie*, 1998, 80 (5/6): 489-514.
- [18] 王群. 电化学氟化法制备含氟有机物[D]. 济南: 济南大学, 2016.
WANG Q. Preparation of fluorinated organic compounds by using electrochemical fluorination [D]. Ji'nan: University of Jinan, 2016.
- [19] DENG D S, TANG S Q, YUAN Y T, et al. C—F insertion reaction sheds new light on the construction of fluorinated compounds [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35 (8): 109417.
- [20] NI C F, HU J B. Selective nucleophilic fluoroalkylations facilitated by removable activation groups [J]. *Synlett*, 2011 (6): 770-782.
- [21] XU W, WANG W, HAO L F, et al. Synthesis and properties of novel triazine-based fluorinated chain extender modified waterborne polyurethane hydrophobic films [J]. *Progress in Organic*, 2021, 157: 106282.
- [22] HU H L, HE X, ZENG X Y, et al. The functional electrolyte containing 2-fluorobenzenesulfonyl fluoride (2FF) additive enhances the performance of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂/graphite batteries by stabilizing the cathode interface [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 592: 233914.
- [23] DLOUHY M, KOKALJ A. How adsorbed H, O, OH, and Cl affect plain adsorption of imidazole on copper [J]. *Corrosion Science*, 2022, 205: 110443.
- [24] 张小春, 李宗沅, 赵鹏, 等. 新型耐高温有机助焊保护剂的研制[J]. *电镀与涂饰*, 2021, 40 (7): 551-554.
ZHANG X C, LI Z Y, ZHAO P, et al. Preparation of a novel high-temperature-resistant organic solderability preservative [J]. *Electroplating & Finishing*, 2021, 40 (7): 551-554.
- [25] 李旭沐, 张昭辉. OSP 板件回流焊后变色的探讨[J]. *印制电路信息*, 2007 (1): 51-54.
LI X M, ZHANG Z H. Discoloration of OSP on PCB surface after soldering [J]. *Printed Circuit Information*, 2007 (1): 51-54.
- [26] HOU Y G, ZHU L M, HE K, et al. Synthesis of three imidazole derivatives and corrosion inhibition performance for copper [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 348: 118432.
- [27] ARTAKI I, RAY U, GORDON H M, et al. Corrosion protection of copper using organic solderability preservatives [J]. *Circuit World*, 1993, 19 (3): 40-45.

【编辑：周新莉】