



PCB 中耐高温有机可焊保护剂 成膜机理及性能研究

王跃峰^{1,2}, 姜其畅^{1,2}, 马紫微^{1,2}, 贾明理¹, 苏振¹, 孙慧霞^{1,2*}

(1. 运城学院 物理与电子工程系, 运城 044000; 2. 山西省光电信息科学与技术实验室, 运城 044000)

摘要 印制电路板铜焊盘表面生成耐高温有机可焊保护剂 (HT-OSP) 膜是克服无铅高温回流焊工艺并获得良好焊点的关键。选用 2-[(2,4-二氯苯基)甲基]-1H-苯并咪唑 ($C_{14}H_{10}Cl_2N_2$) 作为成膜剂, 在铜层表面生成了 HT-OSP 膜。理论计算结合对比实验, 研究 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu 原子反应生成 HT-OSP 膜机理。基于量子化学密度泛函理论, 模拟 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 之间的络合反应; 利用红外光谱对 HT-OSP 膜中的特征官能团进行表征; 借助 X 射线光电子能谱测试 HT-OSP 膜中 Cu 元素的化合价; 设计对比实验分析 Cu^{2+} 对生成 HT-OSP 膜的影响。结果表明: HT-OSP 膜生成机理是 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu 原子发生反应生成 HT-OSP 膜并沉积在铜层表面, Cu^{2+} 通过络合反应促进 HT-OSP 膜生长。另外, HT-OSP 膜的分解温度高达 531 °C, HT-OSP 膜保护的铜层放置在自然环境中 180 天没有被氧化, 证明 HT-OSP 膜具有优异的耐热性和抗氧化性。

关键词 表面处理技术; 耐高温有机可焊保护剂; 成膜机理; 密度泛函理论; 印制电路板
中图分类号 TG17 文献标志码 A DOI 10.12178/1001-0548.2023256

Research on Coating Formation Mechanism of a High-Temperature-Resistant Organic Solderability Preservative and the Coating Performance in PCB

WANG Yuefeng^{1,2}, JIANG Qichang^{1,2}, MA Ziwei^{1,2}, JIA Mingli¹, SU Zhen¹, and SUN Huixia^{1,2*}

(1. Department of Physics and Electronic Engineering, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China;

2. Laboratory of Optoelectronic Information Science and Technology of Shanxi Province, Yuncheng 044000, China)

Abstract To overcome lead-free high temperature reflow process and obtain satisfactory solder joints on printed circuit board, the key issue is to generate a High-Temperature-Resistant Organic Solderability Preservative (HT-OSP) coating on the surface of copper solder pads. Selecting $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ as a coating formation agent, a HT-OSP coating is formed on copper surface. Theoretical calculations combined with comparative experiments, coating formation mechanism of $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ molecules reacting with copper atoms generating the HT-OSP coating is investigated. Based on the density functional theory in quantum chemistry, the complexation reactions between $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ molecules and cuprous ions are simulated. The typical functional groups in the HT-OSP coating are characterized by infrared spectroscopy. The valences of copper element in the HT-OSP coating are tested by X-ray photoelectron spectroscopy. The influence of copper ions on forming HT-OSP coating is analyzed by designing comparative experiments. The results indicate that the mechanism of generating HT-OSP coating is as follows: $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ molecules react with copper atoms generating HT-OSP coating deposition on copper layer surface. Copper ions promote the HT-OSP coating growth by complexation reaction. Moreover, the decomposition temperature of the HT-OSP coating is up to 531 °C. The copper layer protected by the HT-OSP coating is not oxidized after 180 days in the atmospheric environment. It is proved that the HT-OSP coating possesses excellent antioxidant and heat resistance.

Key words surface treatment technology; high-temperature-resistant organic solderability preservative; coating formation mechanism; density functional theory; printed circuit board

收稿日期: 2023-10-19; 修回日期: 2023-12-25

基金项目: 山西省高校科技创新项目 (2022L476); 山西省研究生教育教学改革课题 (2022YJG263); 运城学院院级项目 (YQ-2023069, YY-202313); 运城市科技计划 (YCKJ-202268)

作者简介: 王跃峰, 博士, 副教授, 主要从事印制电路与集成器件方面的研究。

*通信作者 E-mail: sunhuixia@yuc.edu.cn

表面处理是印制电路板 (Printed Circuit Board, PCB) 制作过程中的关键工艺, 能够有效防止焊盘表面氧化, 提高 PCB 的可焊性。目前, PCB 制作过程中常用的表面处理技术有热风整平、化学镀锡、化学镀镍、化学镀金和有机可焊保护剂 (Organic Solderability Preservative, OSP) 等^[1-5]。其中, OSP 具有工艺简单、价格低廉、性能优异和绿色环保等优点, 因此, 越来越受到关注^[6-8]。

OSP 主要成分包含成膜剂、有机酸、过渡金属离子和水等^[9]。其中, 成膜剂可以在铜焊盘表面生成一层有机化合物保护膜 (OSP 膜), 对 PCB 的储存和焊接起着重要作用。PCB 放置在自然环境中保存时, OSP 膜可以阻挡焊盘与空气接触, 防止焊盘氧化; 另外, PCB 在焊接时, 助焊剂能够除去焊盘表面的 OSP 膜, 使裸露的铜面与熔融的焊料快速结合, 形成牢固的焊点。文献 [10-12] 提出咪唑类化合物是目前最常用的 OSP 成膜剂, 且不同成膜剂生成的 OSP 膜在耐热性方面存在较大的差异。

近年来, 随着 RoHS 标准的实施, PCB 焊接工艺要求选用无铅焊料来取代锡-铅焊料, 这使得焊接温度提高到约 260 °C^[13]。此外, 随着电子产品向着小型化、高集成度和高可靠性方向发展, 表面贴装技术 (Surface Mount Technology, SMT) 和回流焊工艺在 PCB 制作中得到广泛应用。然而, 对于 SMT 组装的 PCB, 至少需要经过两次回流焊才能完成元器件的装配, 这使得焊接时间延长。针对无铅高温回流焊工艺, 传统成膜剂生成的 OSP 膜耐热性较差, 在焊接过程中容易分解, 造成焊盘表面氧化, 影响元器件的焊接性能^[5, 14]。相比传统成膜剂, 文献 [8-9] 提出苯基苯并咪唑类化合物作为成膜剂具有与铜面结合牢固, 生成的 OSP 膜耐热性更好等优点。因此, 研究苯基苯并咪唑类化合物耐高温有机可焊保护剂 (High-Temperature-Resistant Organic Solderability Preservative, HT-OSP), 对于克服无铅高温回流焊工艺具有重要意义。

2-[(2,4-二氯苯基) 甲基]-1H-苯并咪唑 ($C_{14}H_{10}Cl_2N_2$) 是苯基苯并咪唑的一种衍生物。本研究选用 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子作为 HT-OSP 成膜剂, 研究了 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子在铜层表面生成 HT-OSP 膜机理, 分析了 HT-OSP 膜的抗氧化性和耐热性。

1 实验

1.1 实验材料及 HT-OSP 配方

2-[(2,4-二氯苯基) 甲基]-1H-苯并咪唑 ($C_{14}H_{10}Cl_2N_2$, 98.0%) 购买于阿拉丁 (上海) 有限公司; 甲酸 (CH_2O_2 , 99.0%)、乙酸 ($C_2H_4O_2$, 99.5%) 和正庚酸 ($C_7H_{14}O_2$, 98.0%) 购买于上海麦克林生化科技股份有限公司; 乙酸铜 ($C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$, 99.0%) 购买于天津市瑞金特化学品有限公司; 氨水 ($NH_3 \cdot H_2O$, 25.0%~28.0%) 购买于天津市华东试剂厂, 用于调节 HT-OSP 的 pH 值。

HT-OSP (A) 和 HT-OSP (B) 用作对比实验, 其配方如表 1 所示。

表 1 HT-OSP (A) 和 HT-OSP (B) 的配方

HT-OSP 标号	试剂浓度 / mol·L ⁻¹					pH 值 氨水
	$C_{14}H_{10}Cl_2N_2$	甲酸	乙酸	正庚酸	乙酸铜	
A	0.01	0.45	1.0	0.02	—	3.0
B	0.01	0.45	1.0	0.02	0.01	3.0

1.2 理论计算

铜原子外层电子排布为 $3d^{10}4s^1$, HT-OSP 中成膜剂 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子是一种常用络合剂^[10], 在其作用下 Cu 原子容易失去电子变为 Cu^+ 或 Cu^{2+} 。借助量子化学计算去探究 HT-OSP 在铜层表面的成膜机理。选用密度泛函 B3LYP 方法, 模拟 HT-OSP 中成膜剂 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 的络合反应^[15-17], 计算 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子中不同基团与 Cu^+ 的吸附, 对比分析 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 形成不同结构络合物的稳定性。络合物结构优化时, 对于 N、Cl、C 和 H 元素选用 6-311G+ (d, p) 基组进行计算, Cu 元素选用 LANL2DZ 基组进行计算^[18-20]。

络合物中 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 之间的键能根据式 (1) 进行计算^[21]:

$$E_{\text{bonding}} = E_{C_{14}H_{10}Cl_2N_2} + E_{Cu^+} - E_{\text{complex}} \quad (1)$$

式中, $E_{C_{14}H_{10}Cl_2N_2}$ 是 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子的焓; E_{Cu^+} 是 Cu^+ 的焓; E_{complex} 是 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 形成络合物的焓。

1.3 HT-OSP 成膜工艺流程

图 1 是 HT-OSP 在双面覆铜板 (3 cm × 5 cm) 的铜层表面生成 HT-OSP 膜的工艺流程图, 步骤如下。1) 表面清洗: 把覆铜板浸入盛有乙醇的烧杯中, 室温条件下超声波清洗 3 min, 除去铜层表面的油渍; 然后将覆铜板放入 0.5 mol·L⁻¹ 稀硫酸溶液

中 5 min, 除去铜层表面的氧化层, 表面清洗有助于在铜表面生成均匀的 HT-OSP 膜。2) 预浸: 35 °C 条件下, 把覆铜板浸入 YT-36 预浸液 3 min, 促进 HT-OSP 在铜层表面快速生成 HT-OSP 膜。3) 生成 HT-OSP 膜: 45 °C 条件下, 把覆铜板浸入 HT-OSP, 成膜剂 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子会与 Cu 原子发生化学反应, 在铜层表面生成一层致密的 HT-OSP 膜。

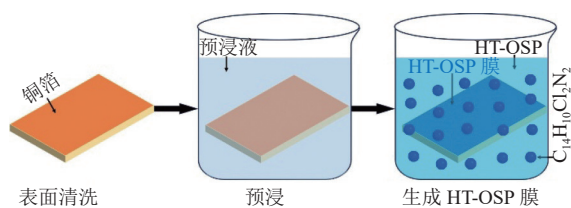


图1 HT-OSP 在铜层表面成膜的工艺流程图

1.4 实验表征

红外光谱仪 (Thermo Fisher Scientific, Nicolet iS50) 用来表征 HT-OSP 膜中的特征官能团; HT-OSP 膜中 Cu 元素的化合价, 选用 X 射线光电子能谱仪 (THERMO ESCALAB 250XI) 进行测试; 台阶仪 (Dektak XT) 用来测量 HT-OSP 膜的厚度; 扫描电子显微镜 (HIEACHI S3400) 用来表征 HT-OSP 膜的表面形貌; X 射线衍射仪 (PHILIPS X'PERT MPD) 用来表征存放一定时间后铜层的成分; HT-OSP 膜表面的粗糙度选用原子力显微镜 (dimension ICON) 进行测试; 同步热分析仪 (Mettler Toledo TGA-DSC-1) 用来测试 HT-OSP 膜的分解温度。

2 结果与讨论

2.1 HT-OSP 性能表征

HT-OSP 能够润湿铜面是其表面生成厚度均匀 HT-OSP 膜的关键因素之一。图 2a 是在室温条件下, HT-OSP (A) 与 Cu 面的接触角, 可以看出接触角大小为 48.7°; 同样条件下, 图 2b 中 HT-OSP (B) 与 Cu 面的接触角为 47.6°。接触角测试结果说明, 两种 HT-OSP 都能较好的润湿铜面, 可能会在铜表面生成均匀的 HT-OSP 膜。图 2c 是 HT-OSP 中成膜剂 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子的最高占据分子轨道 (High Occupied Molecular Orbital, HOMO), 根据前线分子轨道理论^[19, 22-23], $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子的 HOMO 主要分布在 Cl、N 原子周围, 说明分子中的 Cl 和 N 原子容易向周围阳离子提供电子形成络合物。图 2d 是 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子的最低未占据分子轨道 (Lowest Unoccupied Molecular, LUMO), 分子

的 LUMO 分布在整个分子的表面, 说明 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子容易从周围原子获得电子。

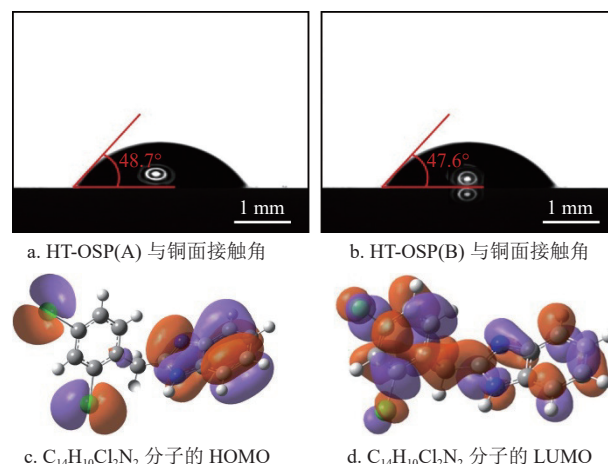
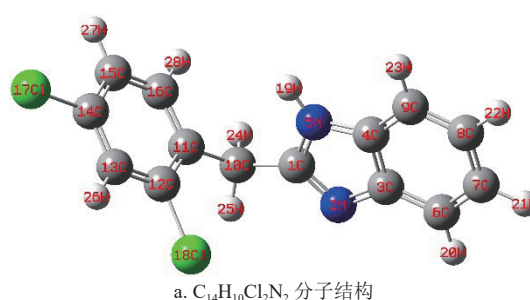


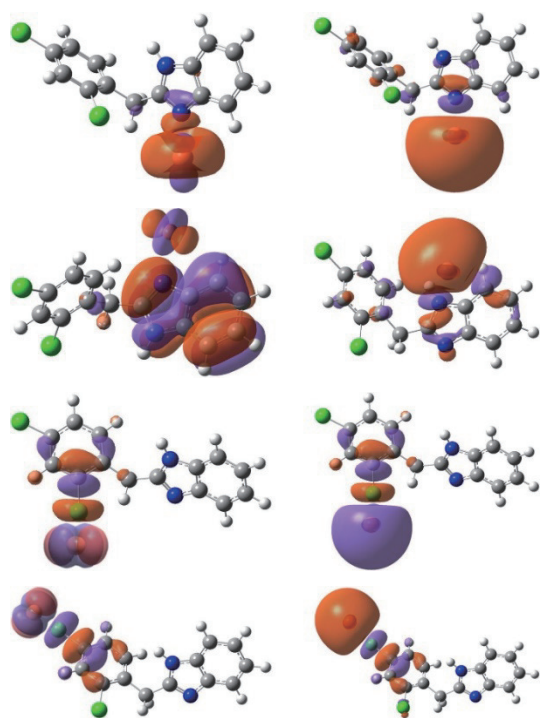
图2 HT-OSP 性能表征

2.2 吸附位点研究

为了研究 HT-OSP 膜在铜表面的结合情况, 选用量子化学方法模拟 HT-OSP 中成膜剂 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 的络合吸附位点。图 3a 是 HT-OSP 中成膜剂 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子结构, 由于 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子中的 N 和 Cl 元素具有孤对电子, 理论上 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子中的 N 和 Cl 原子优先与 Cu^+ 吸附生成络合物 (HT-OSP 膜)。图 3b 和 3c 是 4 种不同吸附位点络合物的 HOMO 和 LUMO。根据前线分子轨道理论, 这 4 种络合物能够继续提供电子与 Cu^+ 发生络合反应; 另外, 这 4 种络合物也可以继续从周围 Cu 原子获得电子^[20]。络合物中 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 之间的键能根据公式 $E_{bonding} = E_{C_{14}H_{10}Cl_2N_2} + E_{Cu^+} - E_{complex}$ 进行计算。络合物中 2 号、5 号 N 原子与 Cu^+ 之间的键能分别为 58.627 kJ/mol 和 63.357 kJ/mol; 17 号、18 号 Cl 原子与 Cu^+ 之间的键能分别为 82.558 kJ/mol 和 82.574 kJ/mol。计算结果表明: $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子中 Cl 原子与 Cu^+ 之间的键能大于 N 原子与 Cu^+ 之间的键能。因此, $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子中含 Cl 的一端会优先与 Cu^+ 吸附形成络合物, 在铜层表面形成 HT-OSP 膜。



a. $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子结构



b. 4 种络合物的 HOMO c. 4 种络合物 LUMO
图 3 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子结构及 4 种络合物的 HOMO、LUMO

2.3 HT-OSP 膜稳定性研究

表面贴装技术 SMT 通常需要经过多次无铅高温回流焊才能完成元器件的装配, HT-OSP 膜 ($C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 形成的络合物) 作为焊盘表面的抗氧化层, 其稳定性直接影响元器件的焊接性能。根据上述吸附位点研究结果可知: 当 $n(C_{14}H_{10}Cl_2N_2) : n(Cu^+) = 1:1$ 时, $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子中含 Cl 的一端优先与 Cu^+ 吸附生成络合物; 同时, $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子能够继续与生成的络合物吸附形成新的络合物, 结构稳定的络合物能够抵抗高温焊接而不发生分解。不同比例的 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 形成络合物的稳定性用量子化学方法进行计算, 根据公式 $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ 计算不同络合物的能隙, 能隙值 ΔE 越大, 表明其结构越稳定^[19-20, 24-25]。图 4 是 5 种络合物的前线分子轨道能量示意图, 其能隙值大小为 6.172 eV (4:1) > 5.854 eV (5:1) > 5.683 eV (3:1) > 4.847 eV (2:1) > 3.925 eV (1:1)。根据计算结果可知, 4 个 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子和 1 个 Cu^+ 形成的络合物能隙值最大, 是最有可能形成的络合物, 其结构最稳定、具有最好的耐热性能。

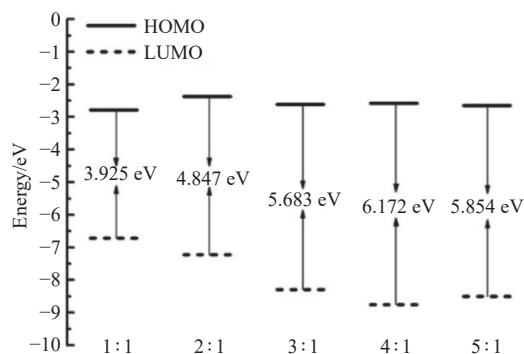


图 4 前线分子轨道能量示意图

2.4 红外光谱分析

按照实验部分的 HT-OSP 成膜工艺, 把覆铜板浸入 HT-OSP (A) 中 25 s 制备样品, 选用红外光谱表征样品表面的官能团, 分析样品表面是否生成 HT-OSP 膜。图 5 是样品的红外吸收光谱曲线, 其中, 1609 cm^{-1} 、 1328 cm^{-1} 处的两个峰分别对应咪唑环中 ($C=N$) 和 ($C-N$) 的伸缩振动^[26-27], 1510 cm^{-1} 处的峰对应苯环中 ($C=C$) 的伸缩振动^[28], 1105 cm^{-1} 、 1036 cm^{-1} 处的两个峰分别对应 ($C-Cl$) 的对称和不对称拉伸振动^[29], 833 cm^{-1} 处的峰对应咪唑环中 ($-NH-$) 的弯曲振动^[27], 750 cm^{-1} 处的峰对应苯环中 ($C-H$) 的弯曲振动^[27]。这些红外吸收特征峰证明, 覆铜板浸入 HT-OSP (A) 在铜层表面生成了 HT-OSP 膜。

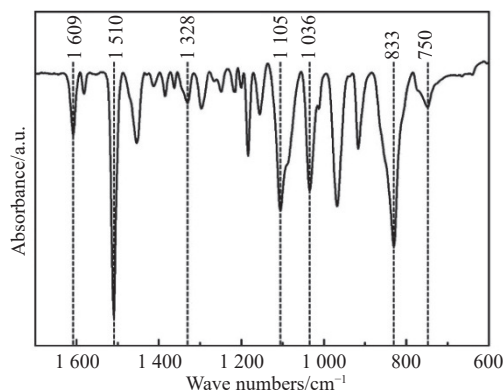
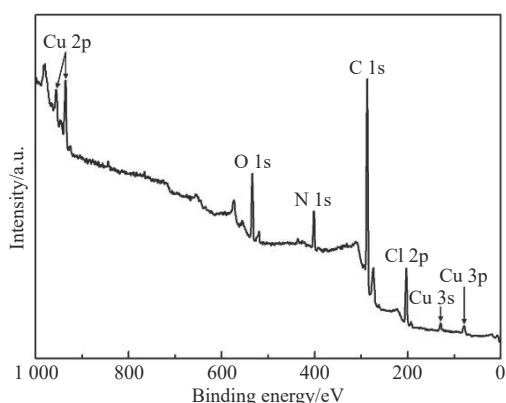


图 5 红外光谱图

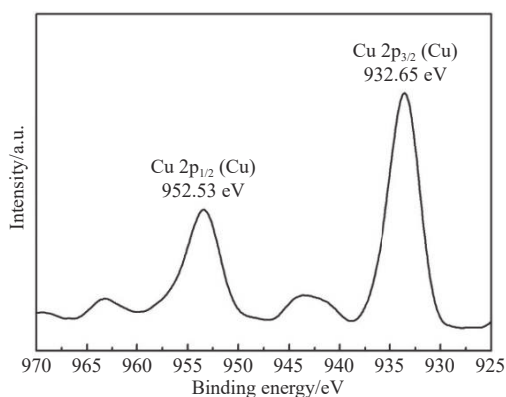
2.5 XPS 分析

为了分析 HT-OSP 中 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu 的反应机理, 采用 XPS 表征上述红外光谱所测试样品 HT-OSP 膜中元素的化合价。图 6a 是样品的 XPS 全谱图, 可以看出 HT-OSP 膜中主要元素包括: O 1s (533.83 eV)、N 1s (402.56 eV)、C 1s (286.83 eV) 和 Cl 2p (200.17 eV)^[30-31]。其中, O 元素可能来自残留在 HT-OSP 膜中的有机酸,

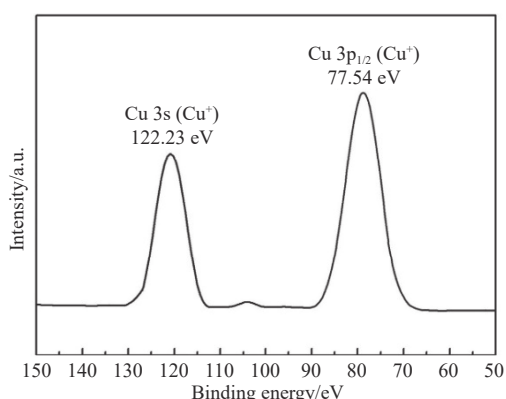
N、C和Cl元素来自 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子。XPS测试结果表明, HT-OSP中 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与Cu原子反应在铜层表面生成了HT-OSP膜, 与红外光谱分析结果一致。另外, 图6a中同时检测到Cu 2p (952.53 eV和932.65 eV)、Cu 3s (122.23 eV)和Cu 3p (77.54 eV)^[32-34], 需要通过XPS精细图研究Cu元素的化合价。



a. 样品的XPS全谱图



b. 样品中Cu 2p的XPS谱图



c. 样品中Cu 3s和Cu 3p的XPS谱图

图6 样品的XPS测试图

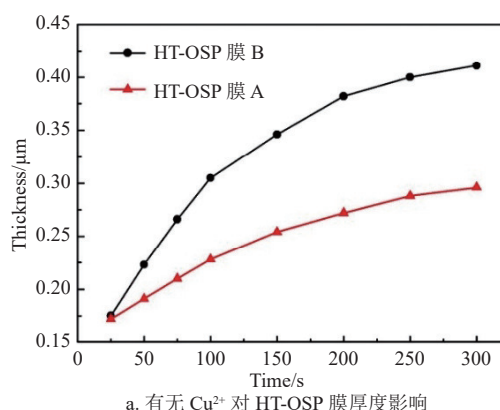
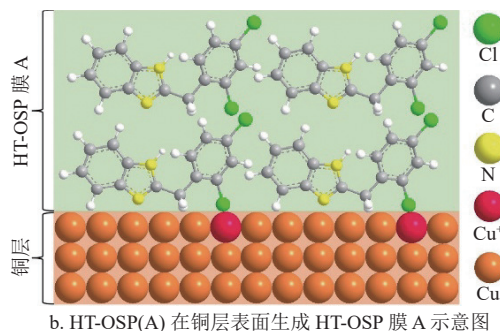
图6b是样品中Cu 2p的XPS精细谱图, 可以看出两个峰的位置分别位于952.53 eV和932.65 eV。根据文献[35]可知, Cu 2p两个峰分别对应Cu 2p_{1/2} (Cu)、Cu 2p_{3/2} (Cu), 检测到的Cu元素价

态为0价, 该峰来自覆铜板表面的铜。图6c是样品中Cu 3s和Cu 3p的XPS精细谱图, 两个峰的位置分别在122.23 eV和77.54 eV, 根据文献[33, 36]可知, 两个峰分别对应Cu 3s (Cu⁺)、Cu 3p_{1/2} (Cu⁺), 检测到的Cu元素价态为+1价。

根据图6的XPS检测结果推测, 覆铜板浸入HT-OSP中, 成膜剂 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与Cu原子反应机理如下: 1) $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子得到周围Cu原子的1个电子使其变为Cu⁺。2) $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子接着与Cu⁺发生络合反应在铜层表面生成一层HT-OSP膜。

2.6 Cu²⁺对HT-OSP膜的影响

设计对比实验研究HT-OSP中是否有Cu²⁺对生成HT-OSP膜的影响。把两块覆铜板分别浸入无Cu²⁺的HT-OSP (A)和有Cu²⁺的HT-OSP (B), 在两块覆铜板上分别生成HT-OSP膜A和HT-OSP膜B。沉积条件相同的条件下, 采用台阶仪测试膜A和膜B的厚度。从图7a中可以看出, 覆铜板浸渍25 s时, 膜A和膜B厚度都约为0.17 μm; 其后随着浸渍时间的增长, 膜B的厚度一直大于膜A的厚度; 覆铜板浸渍300 s时, 膜A的厚度为0.29 μm, 膜B的厚度为0.41 μm。根据图7a的对比实验结果可知, HT-OSP中的Cu²⁺有助于HT-OSP膜的生长。

a. 有无Cu²⁺对HT-OSP膜厚度影响

b. HT-OSP(A)在铜层表面生成HT-OSP膜A示意图

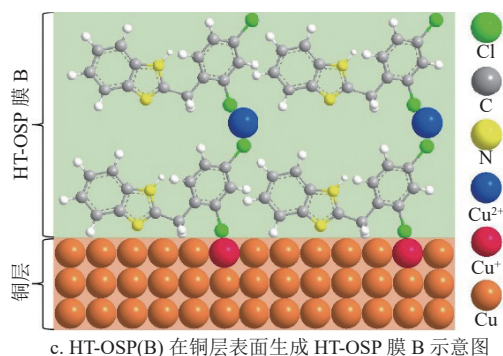
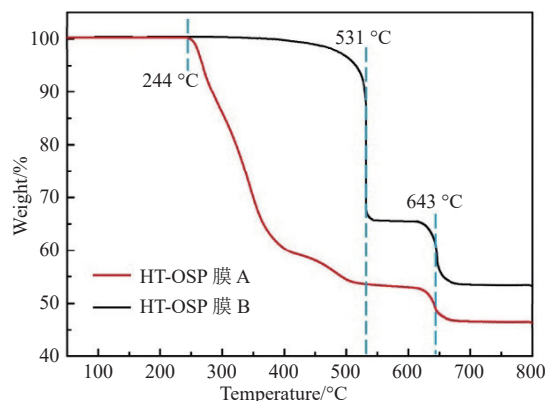
图 7 有无 Cu^{2+} 对 HT-OSP 膜的影响

图 7b 和 7c 是无 Cu^{2+} 的 HT-OSP (A)、有 Cu^{2+} 的 HT-OSP (B) 分别在铜层表面生成 HT-OSP 膜 A 和 HT-OSP 膜 B 的示意图, 用来分析 Cu^{2+} 对生成 HT-OSP 膜时的影响。根据上述 XPS 测试结果可知, HT-OSP 中的 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 分子能够获得其周围 Cu 原子的 1 个电子, 使 Cu 原子变为 Cu^+ ; 吸附位点计算结果表明, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 分子中含 Cl 的一端优先与 Cu^+ 吸附形成络合物, 在铜层的表面生成一层 HT-OSP 膜。XPS 分析和吸附位点结果说明, 生成 HT-OSP 膜的前期没有 Cu^{2+} 参与反应, 解释了前 25 s 生成的膜 A 和膜 B 厚度几乎一样。其后随着时间的增长, 如图 7b 所示, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 分子依靠范德华力吸附在 HT-OSP 膜 A 表面增加厚度; 如图 7c 所示, 膜 B 借助 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 分子另一端的 Cl 原子络合吸附 Cu^{2+} , 同时 Cu^{2+} 又能够络合吸附 HT-OSP 中的 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 分子, 促进 HT-OSP 膜 B 厚度增加。根据图 7b 和 7c 的分析结果可知, Cu^{2+} 通过络合反应促进 HT-OSP 膜生长。

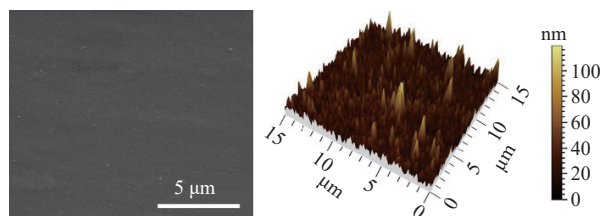
2.7 HT-OSP 膜性能研究

图 8 为选用不同测试方法对 HT-OSP 膜进行表征, 用来分析 HT-OSP 膜的耐热性和抗氧化性。图 8a 是 HT-OSP 膜 A 和 HT-OSP 膜 B 的 TGA 曲线, 分别从 HT-OSP 膜 A 和 HT-OSP 膜 B 保护的铜层样品表面刮取一定量的膜, 在氮气环境下进行测试。从图中可以看出, HT-OSP 膜 A 在 $244\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现失重, 这可能是 HT-OSP 膜 A 表面物理吸附的 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 分子挥发。通常无铅高温回流焊温度大约在 $260\text{ }^\circ\text{C}$, 因此 HT-OSP 膜 A 不能有效防止铜层在焊接过程中被氧化。HT-OSP 膜 B 对应的曲线大约在 $531\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现失重, 可能对应的是 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 分子与 Cu^{2+} 形成络合物的分解温度; 另外, 在约 $643\text{ }^\circ\text{C}$ 时也出现失重, 可能对应的是 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 分子与 Cu^+ 形成络合物的分解温度。TGA

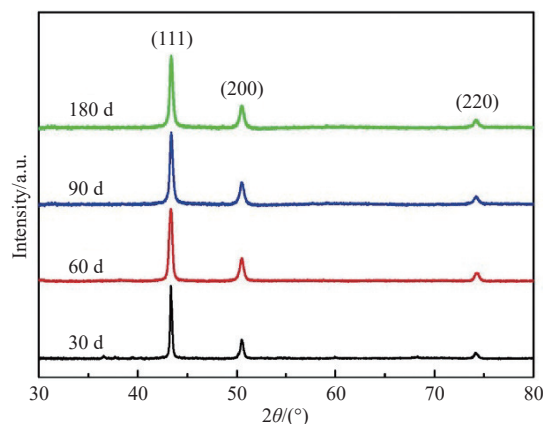
测试验证了上述量子化学计算、XPS 测试和对比实验的结果, 表明 HT-OSP 膜 B 中 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 分子与 Cu^+ 、 Cu^{2+} 之间形成了化学键, 具有较高的稳定性。因此, HT-OSP 膜 B 具有优异的耐热性。



a. HT-OSP 膜 A 和 HT-OSP 膜 B 的 TGA 曲线



b. HT-OSP 膜 B 表面的 SEM 图 c. HT-OSP 膜 B 表面的 AFM 图



d. 保存不同时间铜层的 XRD 谱图

图 8 不同测试方法表征 HT-OSP 膜性能

HT-OSP 膜厚度太薄, 其表面可能会有孔洞, 造成铜层表面局部氧化; 然而 HT-OSP 膜太厚, 多次无铅高温回流焊会使膜老化, 焊接过程助焊剂不容易除去 HT-OSP 膜, 造成焊接不良。回流焊实验表明 HT-OSP 膜 B 厚度在 $0.30\sim 0.35\text{ }\mu\text{m}$ 时焊接效果最佳, 因此选择厚度约为 $0.31\text{ }\mu\text{m}$ 的 HT-OSP 膜 B (浸渍 100 s) 进行抗氧化性测试。图 8b 是 HT-OSP 膜 B 表面的 SEM 图, 可以看出 HT-OSP 膜 B 表面致密、没有孔洞, 能有效隔离铜层与空气接触。图 8c 是 HT-OSP 膜 B 表面的 AFM 图, 膜的面粗

糙度 (S_a) 约为 23 nm, 说明 HT-OSP 膜 B 表面平整、均匀, 焊接过程中有利于获得良好的焊接点。图 8d 是 HT-OSP 膜 B 保护铜层的 XRD 图谱, 进行 XRD 测试前, 把样品放入体积比为 1:1 的丙酮和四氯化碳混合溶液中, 通过溶胀作用除去铜层表面的 HT-OSP 膜 B。样品在自然环境中保存 30 d, 根据文献 [20, 37] 可知, 3 个布拉格衍射峰分别对应面心立方铜的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。随着保存时间增长到 60 d、90 d 和 180 d, XRD 谱图中都没有出现其他杂峰, 表明 HT-OSP 膜 B 可以长期保护铜层在自然环境中不被氧化。因此, HT-OSP 膜 B 具有优异的抗氧化性。

3 结束语

本文选用 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子作为成膜剂, 通过理论计算结合对比实验研究了 HT-OSP 成膜机理, 分析了 HT-OSP 膜性能。主要结论如下: 1) 量子化学计算和 XPS 测试结果表明, $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子能够获得周围 Cu 原子的 1 个电子使其变为 Cu^+ , 接着 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 发生络合反应沉积在铜层表面形成 HT-OSP 膜。2) 对比实验结果表明, HT-OSP 中的 Cu^{2+} 通过络合反应促进 HT-OSP 膜的生长。3) TGA 测试结果表明, $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子与 Cu^+ 、 Cu^{2+} 之间形成了化学键, HT-OSP 膜具有优异的耐热性; XRD 测试结果证明, HT-OSP 膜具有优异的抗氧化性。总之, $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 分子在铜层表面生成 HT-OSP 膜具有工艺简单、价格低廉、性能优异和绿色环保等优点, 对开发其他的苯基苯并咪唑类化合物 HT-OSP 具有一定的理论指导作用。

参考文献

- [1] CHENG S F, HUANG C M, PECHT M. A review of lead-free solders for electronics applications[J]. *Microelectron Reliab*, 2017, 75: 77-95.
- [2] VIANCO P T. A review of interface microstructures in electronic packaging applications: soldering technology[J]. *JOM*, 2019, 71(1): 158-177.
- [3] 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]. *Appl Surf Sci*, 2020, 513: 145718.
- [4] MOUSAVI M, KOSARI A, MOL J M C, et al. Localised aqueous corrosion of electroless nickel immersion gold-coated copper[J]. *Corros Eng Sci Techn*, 2022, 57(6): 520-530.
- [5] LIM W Y L, JAAFAR M, ISHAK K M K, et al. Recent developments in advanced polymeric materials for solder mask application: Progress and challenges[J]. *J Sci-Adv Mater Dev*, 2023, 8: 100567.
- [6] CARANO M. The evolution of organic solderability preservatives (OSP) from a temporary protectant to a leadership position in surface finishing chemistry[J]. *Circuit World*, 2011, 37(2): 12-19.
- [7] OH S K, KIM Y J, JUNG K M, et al. Effects of temperature and operation parameters on the galvanic corrosion of Cu coupled to Au in organic solderability preservatives process[J]. *Met Mater Int*, 2017, 23(2): 290-297.
- [8] KENCANA S D, KUO Y L, YEN Y W, et al. The roles of plasma science towards plasma-activated reflow soldering on Cu substrate with organic solderability preservatives surface finish[J]. *Surf Interfaces*, 2022, 34: 102284.
- [9] RAMIREZ NIVIA M E. Corrosion protection mechanisms of organic solderability preservatives (OSP) on printed circuit boards (PCBs) for automotive applications: Thermal stability, kinetics of the surface oxidation, and solderability[D]. Erlangen: University of Erlangen-Nurnberg, 2022.
- [10] 王玲凤. 耐高温有机可焊保护剂 HT-OSP 的研究及应用[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
WANG L F. Research and application of high temperature resistant organic solderable protectives(HT-OSP)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [11] HOU Y G, ZHU L M, HE K, et al. Synthesis of three imidazole derivatives and corrosion inhibition performance for copper[J]. *J Mol Liq*, 2022, 348: 118432.
- [12] RAO B V A, IQBAL M Y, SREEDHAR B. Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio) benzimidazole in corrosion protection of copper[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(3): 620-631.
- [13] SUGANUMA K, KIM S J, KIM K S. High-temperature lead-free solders: Properties and possibilities[J]. *JOM*, 2009, 61(1): 64-71.
- [14] TONG K H, KU M T, HSU KL. The evolution of organic solderability preservative (OSP) process in PCB application[C]//2013 8th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference. [S.l.]: IEEE, 2013: 43-46.
- [15] DUCERE J M, GOURSOT A, BERTHOMIEU D. Comparative density functional theory study of the binding of ligands to Cu^+ and Cu^{2+} : Influence of the coordination and oxidation state[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(2): 400-408.
- [16] GHAMBARIAN M, GHASHGHAEI M, AZIZI Z. Coordination and siting of Cu^+ ion adsorbed into silicalite-2 porous structure: A density functional theory study[J]. *Phys Chem Res*, 2017, 5(1): 135-152.
- [17] ENDRIZZI F, BERNARDO P D, ZANONATO P L, et al. $Cu(I)$ and $Ag(I)$ complex formation with the hydrophilic phosphine 1, 3, 5-triaza-7-phosphadamantane in different ionic media. How to estimate the effect of a complexing medium[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(5): 1455-

- 1466.
- [18] ATMANI H, ZAZOULI S, BAKKARDOUCH F E, et al. Insights into interactions of cellulose acetate and metal ions (Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Ag^+) in aqueous media using DFT study[J]. *Comput Theor Chem*, 2021, 1202: 113322.
- [19] 王跃峰, 王新海, 寻钺, 等. 环氧树脂表面改性催化铜导电路径沉积研究[J]. *电子元件与材料*, 2021, 40(12): 1234-1239.
- WANG Y F, WANG X H, XUN Y, et al. Research on surface modification of epoxy resin substrates to catalyze copper circuits deposition[J]. *Electronic Components and Materials*, 2021, 40(12): 1234-1239.
- [20] 王跃峰, 洪延, 冀林仙, 等. 兼容性 Cu^{2+} 溶液改性 EP 基材催化铜导电路径沉积[J]. *电子科技大学学报*, 2022, 51(6): 953-960.
- WANG Y F, HONG Y, JI L X, et al. Modification epoxy resin substrate with compatible Cu^{2+} solution to catalyze copper circuits deposition[J]. *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*, 2022, 51(6): 953-960.
- [21] WANG Y F, HONG Y, ZHOU G Y, et al. Mechanism of a catalytic silver(I)-complex: Assisted electroless deposition of inductance coil on poly(ethylene terephthalate) film[J]. *J Mater Sci-Mater El*, 2020, 31(11): 8165-8173.
- [22] LAI Z Q, WANG S X, WANG C, et al. A comparison of typical additives for copper electroplating based on theoretical computation[J]. *Comp Mater Sci*, 2018, 147: 95-102.
- [23] THOMAS E, VIJAYALAKSHMI K P, GEORGE B K. Kinetic stability of imidazolium cations and ionic liquids: A frontier molecular orbital approach[J]. *J Mol Liq*, 2019, 276: 721-727.
- [24] AIHARA J I. Weighted HOMO-LUMO energy separation as an index of kinetic stability for fullerenes[J]. *Theor Chem Acc*, 1999, 102: 134-138.
- [25] RAKHI R, SURESH C H. A DFT study on dihydropyrazine annulated linear polyacenes: Aromaticity, stability and HOMO-LUMO energy modulation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(35): 24631-24641.
- [26] KUMAR V S, MARY Y S, PRADHAN K, et al. Synthesis, spectral properties, chemical descriptors and light harvesting studies of a new bioactive azo imidazole compound[J]. *J Mol Struct*, 2020, 1199: 127035.
- [27] RAMASAMY R. Vibrational spectroscopic studies of imidazole[J]. *Arm J Phys*, 2015, 8(1): 51-55.
- [28] LIAN F, HUANG F, CHEN W, et al. Sorption of apolar and polar organic contaminants by waste tire rubber and its chars in single- and bi-solute systems[J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(4): 850-857.
- [29] LIU B J, LI X Y, ZHAO Q D, et al. Insight into the mechanism of photocatalytic degradation of gaseous *o*-dichlorobenzene over flower-type V_2O_5 hollow spheres[J]. *J Mater Chema*, 2015, 3(29): 15163-15170.
- [30] WANG H G, MENG F B, HUANG F, et al. Interface modulating CNTs@PANi hybrids by controlled unzipping of the walls of CNTs to achieve tunable high-performance microwave absorption[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(12): 12142-12153.
- [31] LUO J J, NIU Q, JIN M C, et al. Study on the effects of oxygen-containing functional groups on Hg^0 adsorption in simulated flue gas by XAFS and XPS analysis[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 376: 21-28.
- [32] SVINTSITSKIY D A, KARDASH T Y, STONKUS O A, et al. In situ XRD, XPS, TEM, and TPR study of highly active in CO oxidation CuO nanopowders[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(28): 14588-14599.
- [33] CRIST B V. Handbooks of monochromatic XPS spectra: The elements of native oxides[M]. Salem: XPS International LLC, 2019.
- [34] COULTAS S J, COUNSELL J D P, GERRARD N. First row transition metals Fe, Co, Ni, Cu, and Zn analyzed by XPS using monochromatic $Ag L_{\alpha}$ x rays[J]. *Surf Sci Spectra*, 2021, 28(2): 024004.
- [35] KOZLICA D K, KOKALJ A, MILOSEV I. Synergistic effect of 2-mercaptobenzimidazole and octylphosphonic acid as corrosion inhibitors for copper and aluminium – An electrochemical, XPS, FTIR and DFT study[J]. *Corros Sci*, 2021, 182: 109082.
- [36] BIESINGER M C, LAU L W M, GERSON A R, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, 257(3): 887-898.
- [37] WANG Y F, HONG Y, ZHOU G Y, et al. Compatible Ag^+ complex-assisted ultrafine copper pattern deposition on poly(ethylene terephthalate) film with micro inkjet printing[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(47): 44811-44819.