

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20170498

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

肖定军^{1,2}, 赵明宇¹, 叶绍明¹, 黎小芳¹, 王翀^{1,2}

(¹ 广东东硕科技有限公司技术开发部, 广东 广州 510288; ² 广东光华科技股份有限公司技术中心, 广东 汕头 515061)

摘要: 通过紫外分析有机可焊保护剂 (OSP) 膜厚、SEM 形貌观察和 EDS 元素分析等方法研究了不同 OSP 工艺流程对印制电路板铜金选择性沉积的过程和机理。结果表明: 取代苯并咪唑衍生物和 1 价铜化合物的 OSP 配合反应需要一定的活化能; 2 价铜离子、3 价铁离子以及苯并咪唑小分子均可以降低该反应的活化能, 具有正向催化作用, 而锌离子不具备催化 OSP 反应的能力; 利用铁离子的催化特性和不参与成膜的特点可以使 OSP 在铜、金之间形成选择性, 利用苯并咪唑小分子不与金原子络合的特点也可以使 OSP 在铜、金之间形成选择性; 配套预浸前处理的含锌离子 OSP 体系的选择性显著优于含铁离子 OSP 体系的选择性; OSP 成膜反应不会改变铜表面和金表面的微观形貌。

关键词: 催化; 化学反应; 配合物; 沉积物; 选择性; 有机可焊保护剂; 取代苯并咪唑衍生物

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) S1—0232—08

Depositing mechanism of selective OSP on copper and gold surface of PCB board

XIAO Dingjun^{1,2}, ZHAO Mingyu¹, YE Shaoming¹, LI Xiaofang¹, WANG Chong^{1,2}

(¹ Research & Development Center, Guangdong Toneset Science & Technology Co., Ltd., Guangzhou 510288, Guangdong, China; ² Technique Center, Guangdong Guanghua Sci-Tech. Co., Ltd., Shantou 515061, Guangdong, China)

Abstract: In order to develop better Cu-Au selective OSP (organic solderability preservatives), the procedure and principle of depositing of several selective OSP on printed circuit board (PCB) were studied for the first time. The mechanism of OSP reaction and selective depositing were investigated with UV thickness measure, SEM morphology survey and EDS element-composing analysis. The results indicate that the complexation reaction between substituted benzimidazole derivatives and copper (I) compound needs some activation energy. The copper (II) ion, ferric (III) ion and benzimidazole all can lower this activation energy and have positive catalytic effect, while the zinc (II) ion has no such capacity. Employing the catalytic property and no participating in OSP film formation of the ferric ion can endow OSP the selectivity between copper and gold. And no complexation between benzimidazole and gold atom can also be used to make this kind of selectivity as well. The selective OSP containing zinc ion plus pre-treatment process is obviously better than the selective OSP containing ferric ion. The OSP film formation procedure does not change the surface morphology of copper and gold.

Key words: catalysis; chemical reaction; complexes; deposition; selective; organic solderability preservatives; substituted benzimidazole derivatives

2017-04-27 收到初稿, 2017-05-17 收到修改稿。

联系人: 叶绍明。第一作者: 肖定军 (1970—), 男, 博士, 高级工程师。

基金项目: 广州市科技计划项目 (2017010160203); 广东省引进创新科研团队计划项目 (201301C0105324342)。

Received date: 2017-04-27.

Corresponding author: Prof. YE Shaoming, ysm@toneset.com

Foundation item: supported by the Science and Technology Program of Guangzhou (2017010160203) and the Guangdong Innovative and Entrepreneurial Research Team Program (201301C0105324342).

引言

随着印制电路板 (printed circuit board, PCB) 和电子安装技术的迅猛发展, 电子产品和贴装技术对 PCB 表面处理的要求越来越高, 如无铅化、无卤化、高密度化和高可焊性等。传统的表面处理技术 (如热风整平、喷锡) 已无法满足需求。另一些表面处理技术如沉锡、沉银等因成本高和技术不成熟等原因制约了自身发展。在这种情况下, 有机可焊保护剂 (organic solderability preservatives, OSP) 逐渐发展成为 PCB 完成表面处理工艺的主流技术, 特别是对于铜、金混载印制电路板 (图 1), 选择性 OSP 工艺是首选的表面处理技术。

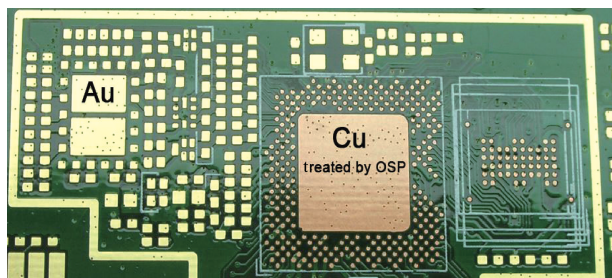


图 1 铜金混载的印制电路板 (铜面已经选择性 OSP 工艺处理)

Fig. 1 Au-Cu metal-mixed PCB (copper surface already treated by selective OSP)

目前, 选择性 OSP 搭配选择性化镍金 (ENIG) 的表面处理工艺已成为业界最常用、最受欢迎的表面处理组合技术, 前者具有低成本、皮膜薄、耐高温焊接等特点, 后者具备优良的抗氧化性、抗按性和可焊性等优势^[1-4]。

OSP 也称护铜剂、铜面抗氧化剂, 是通过化学方法在裸铜表面形成一层薄而均匀致密的有机聚合物保护膜。该保护膜能使铜面在高温下不被氧化, 同时在焊接时又能很容易地被助焊剂溶解, 露出新鲜的铜面, 从而保证焊接的牢固性和持久可靠性。OSP 膜的耐热性主要取决于所用的成膜剂, 结构上经历了苯并三氮唑、烷基咪唑、苯并咪唑、取代苯并咪唑以及芳基取代咪唑这 5 代的变化。关于 OSP 成膜机理, 国内外均有学者进行了研究, 认为咪唑化合物是与 2 价铜离子进行配合成键形成膜层的。也有学者认为, 咪唑化合物先与铜表面原子进行配位, 1 价铜离子再与咪唑化合物进行络合并使膜层进一步增长^[5-8]。

如上所述, OSP 与化镍金的组合已成为 PCB 完成表面处理技术的首选, 但是关于选择性 OSP 在铜、金之间的选择性原理国内外基本没有文献报道。现有的一些研究工作主要集中在产品应用特点和品质控制等方面, 特别是关于 OSP 目前所存在的选择性差、金面易上膜 (图 2)、高温变色不均、槽液易结晶以及工艺管控难等方面的问题^[1,9]。为解决这些问题, 许多研究工作者致力于研发出性能更好的选择性 OSP 技术, 同时也期望 OSP 体系更稳定、操作更简单^[10-13]。

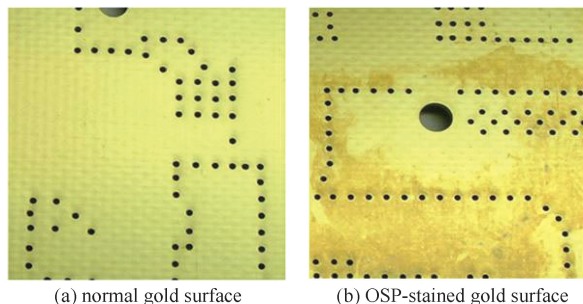


图 2 正常金面和上膜金面对比

Fig. 2 Comparison of normal gold surface and OSP-stained gold surface

本工作选取市面上现有的几种选择性 OSP 产品, 分别进行 PCB 板铜、金的选择性沉积实验, 通过紫外分析 OSP 膜厚、SEM 分析微观形貌和 EDS 分析元素组成等方法系统研究不同 OSP 工艺流程在 PCB 板上铜、金选择性沉积的特点, 并根据实验数据对铜金选择性的机理进行深入探讨, 希望能提供给相关研究工作者一些有价值的参考和启发。

1 实验材料和方法

1.1 材料

实验材料为双面覆铜板 (广东生益科技), 试样尺寸为 5 cm×5 cm (本工作中称铜面板); 沉金板用东硕科技沉镍金药水 5183 处理上述双面覆铜板即得 (金厚约 0.038 μm , 本工作中称金面板)。盐酸、乙酸、氨水为化学纯 (广州化学试剂厂); 除油剂 6151、微蚀剂 6338、OSP5903T、OSP5903HX2、预浸液 5902T 和 OSP5903HX3 等试剂均来自广东东硕科技有限公司。

1.2 试液开槽比例和操作条件

将除油剂 6151、微蚀剂 6338、乙酸、OSP5903T、OSP5903HX2、预浸液 5902T 和 OSP5903HX3 按下列体积比进行开槽和使用。

(1) 除油 5% 6151+95% DI 水, 45℃处理 60 s。

(2) 微蚀 10% 6338+90% DI 水, 30℃处理 60 s。

(3) 酸洗 2% 乙酸+98% DI 水, 室温下处理 30 s。

(4) 预浸 5% 5902T+95% DI 水, 室温下处理 30 s。

(5) OSP 分下列 3 种条件使用(处理温度均为 40℃, 时间均为 60 s, pH 范围 2.8~3.1)。

OSP5903T: 98% 5903TA+2% 5903B;

OSP5903HX2: 98% 5903HX2A+2% 5903B;

OSP5903HX3: 98% 5903HX3A+2% 氨水。

1.3 分析测试仪器

扫描电子显微镜 (SEM), JEOL JSM-6510 LV, 日本电子公司; 能谱仪 (EDS), INCA X-MAN 250, 英国牛津仪器; 紫外可见分光光度计, UV mini-1240, 日本岛津。

1.4 铜面板和金面板的 4 种流程处理

实验流程 A: 除油→水洗→微蚀→水洗→酸洗→水洗→OSP5903T (含 Cu^{2+}) →水洗→热风烘干。

实验流程 B: 除油→水洗→微蚀→水洗→酸洗→水洗→OSP5903HX2 (含 Fe^{3+}) →水洗→热风烘干。

实验流程 C: 除油→水洗→微蚀→水洗→酸洗→水洗→OSP5903HX3 (含 Zn^{2+}) →水洗→热风烘干。

实验流程 D: 除油→水洗→微蚀→水洗→预浸→水洗→OSP5903HX3 (含 Zn^{2+}) →水洗→热风烘干。

1.5 铜面板和金面板的 OSP 厚度测定

将 1.4 节所得铜面板和金面板剪裁成 3 cm×5 cm 大小, 分别浸泡于 50 ml 5% 盐酸中。不断摇动烧杯, 3 min 后取出试板。用 UV mini-1240 紫外分光光度计在 269 nm 处测定 5% 盐酸的吸光度 A_1 , 然后测定烧杯中浸泡液的吸光度 A_2 , 按式 (1) 计算 OSP 厚度 (μm)

$$\text{OSP 膜厚} = (A_2 - A_1) \times 0.55 \quad (1)$$

1.6 铜面板和金面板的 SEM 形貌和 EDS 分析

用扫描电镜在 3000 倍下观察 1.4 节步骤所得铜面板和金面板的表观形貌, 再进行 EDS 元素分析。

2 实验结果与讨论

2.1 铜面板和金面板的 OSP 厚度值

经 4 种流程处理后, 铜面板和金面板的膜厚数据如下。

流程 A: 铜面膜厚 0.396 μm , 金面膜厚 0.138 μm 。

流程 B: 铜面膜厚 0.359 μm , 金面膜厚 0.011 μm 。

流程 C: 铜面膜厚 0.098 μm , 金面膜厚 0.007 μm 。

流程 D: 铜面膜厚 0.371 μm , 金面膜厚 0.002 μm 。

2.2 SEM 3000 倍微观形貌和 EDS 分析数据

经流程 A~D 处理后铜面板和金面板的 3000 倍的 SEM 微观形貌图和 EDS 元素组成(质量分数)数据如图 3~图 6 所示。

2.3 数据汇总分析和讨论

根据紫外分光光度法所得的膜厚数据, 流程 A 的金面膜厚明显高于其他流程, 流程 C 的铜面膜厚显著低于其他流程。这可以从 EDS 对比数据得

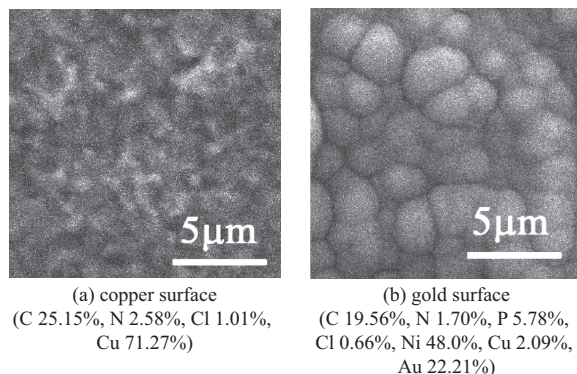


图 3 经流程 A 处理的铜面板和金面板的 SEM 微观形貌图和 EDS 元素组成

Fig. 3 SEM micro topography and EDS data of copper board and gold board treated by process A

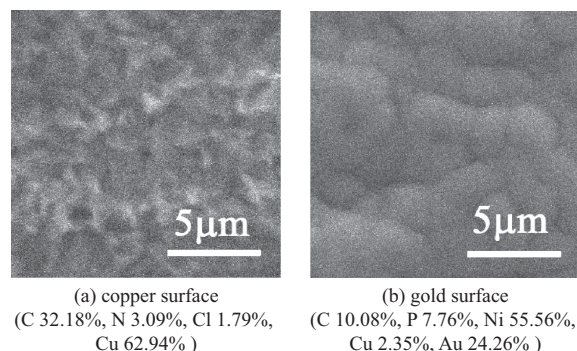


图 4 经流程 B 处理的铜面板和金面板的 SEM 微观形貌图和 EDS 元素组成

Fig. 4 SEM micro topography and EDS data of copper board and gold board treated by process B

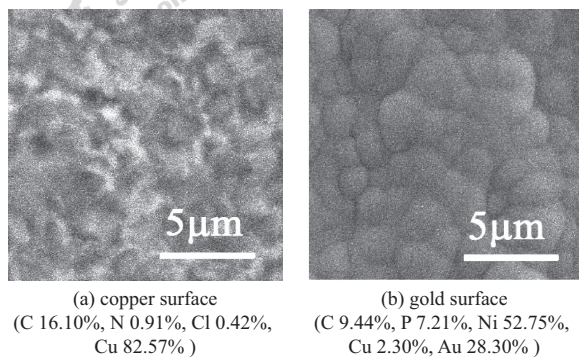


图 5 经流程 C 处理的铜面板和金面板的 SEM 微观形貌图和 EDS 元素组成

Fig. 5 SEM micro topography and EDS data of copper board and gold board treated by process C

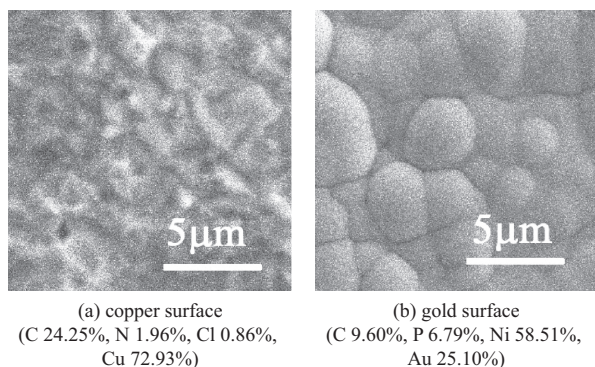


图 6 经流程 D 处理的铜面板和金面板的 SEM 微观形貌图和 EDS 元素组成

Fig. 6 SEM micro topography and EDS data of copper board and gold board treated by process D

到充分的佐证和呼应。4 个流程的铜表面元素均含 C、N、Cl、Cu 4 种元素，金面由 C、P、Ni、Cu、Au 等常规元素构成，由此可见，N 和 Cl 是 OSP 膜的特征元素，P、Ni、Au 是金面的特征元素。但流程 A 的金面 EDS 分析也含 N、Cl 元素，这说明此金面已有 OSP 膜污染，也即金面上膜现象，其与 UV 分析结果是相吻合的。同时，流程 C 铜面 N、Cl 元素的质量比明显小于其他流程，推断其 OSP 厚度应远小于其他流程，这与 UV 的膜厚分析结果也吻合得非常好。

3000 倍的 SEM 微观形貌图显示，不论铜面 OSP 膜是厚是薄，其表现形貌均无差异，说明 OSP 成膜反应不会改变铜表面的形貌结构。同时也证实这种微观形貌是在微蚀阶段形成的，与后续的 OSP 反应无关。不论金面上膜与否，其表现形貌也无变化，说明 OSP 反应也不会改变金表面的

微观形貌。

2.4 关于前人对铜面 OSP 成膜机制研究的回顾

对于咪唑类化合物在铜表面的成膜机理，国内外学者^[5-8,14-19]已做了大量研究工作，他们认为咪唑类化合物是一种二齿配体，容易以电子体系、氮原子上孤对电子与 2 价铜离子发生配位反应（图 7），其中一个 2 价铜离子能与两个咪唑化合物分子配合，而一个咪唑化合物分子又能与两个 2 价铜离子配合，这样不断反应，就形成了一种高分子的链状配合物膜。再根据 18 电子稳定体系法则，配合物膜中的 2 价铜易被还原成 1 价铜，以达到 18 电子稳定结构，对 X 射线光电子能谱全谱（图 8）以及对 Cu_{2p} 峰解析图的分析证实了成型后的 OSP 膜中的铜是以 1 价铜的形式存在的^[5]。而其他的金属离子，如 2 价铁离子、2 价锌离子以及 3 价铁离子等，因外层轨道电子排布的特点，很难与咪唑氮及 π 电子体系发生配合反应，所以不会发生成膜反应。

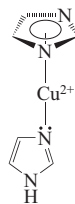


图 7 咪唑与 2 价铜络合物的结构

Fig. 7 Structure of imidazole-Cu(II) complex

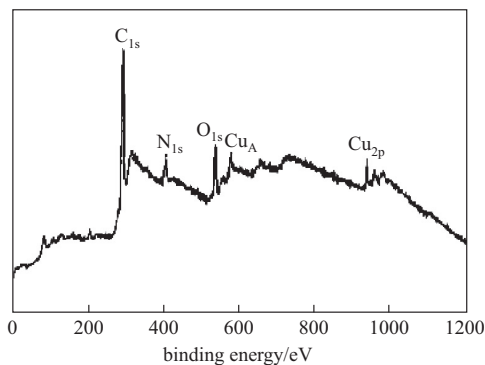


图 8 OSP 膜的 XPS 能谱图

Fig. 8 XPS spectrum of OSP film

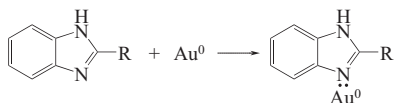
2.5 流程 A 金面上膜原因的分析与讨论

此流程 OSP 溶液含有 2 价铜离子，铜面正常成膜，膜厚为 0.396 μm 。但金面也上了膜，膜厚为 0.138 μm 。对于金面上膜的原因，目前还未见到系统的理论分析。

根据获得的 SEM 形貌图和 EDS 元素组成等数

据,结合配位化学方面的理论知识,这里提出金面上膜的反应机制如下

(1) 吸附 (absorption): 苯并咪唑衍生物咪唑环上氮原子的孤对电子与金原子的最外层空轨道可形成一种弱的配位关系,使苯并咪唑衍生物松散地吸附于金表面。示意图如下



(2) 去质子化和氧化 (deprotonation and oxidation): 在氧催化条件下,咪唑环的 1 位氮脱去质子,同时金原子发生部分电离。脱去质子后的咪唑环上的电子云得到富集,带部分负电荷,使得咪唑氮与带部分正电荷的金原子之间的配位结合更为紧密。示意图如下

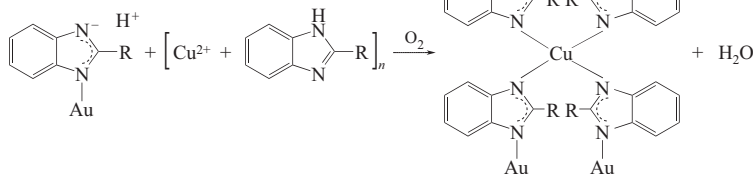
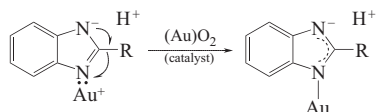


图 10 金面上 OSP 膜的形成

Fig. 10 Formation of OSP film on gold surface

由图 9、图 10 所示反应机制可知,金面上膜的重要原因是溶液中的铜离子参与了成膜反应。如果溶液中没有游离的铜离子,金面上膜的反应就不会发生,除非在流程 B 条件下金面有品质问题或者其表面有残留的铜杂质。

2.6 流程 B 铜面成膜而金面不成膜的分析与讨论

此流程 OSP 溶液含有 3 价铁离子,铜面正常成膜,膜厚为 $0.359\ \mu\text{m}$,而金面基本不成膜(膜厚小于 $0.02\ \mu\text{m}$,可视作不成膜,因不影响电气性能)。对于流程 B 的 OSP 溶液在铜面上的成膜反应,这里提出的反应机制如下。

(1) 铁离子与铜面反应生成 1 价铜、2 价铜



(2) 上述氧化反应产生的铜离子以及溶液中的

(3) 交叉链接 (cross-linking): 在铜离子和氧存在条件下,上述金原子-咪唑氮配合物容易与溶液中存在的铜离子和苯并咪唑衍生物发生交叉链接反应,形成苯并咪唑衍生物与两种金属的混杂配合物(图 9)。而且,该混杂配合物的铜配合物一端可与溶液中游离的铜离子、苯并咪唑衍生物继续反应,并不断向外扩张、延伸,最终形成一种空间网状结构(图 10),即金表面的 OSP 膜。

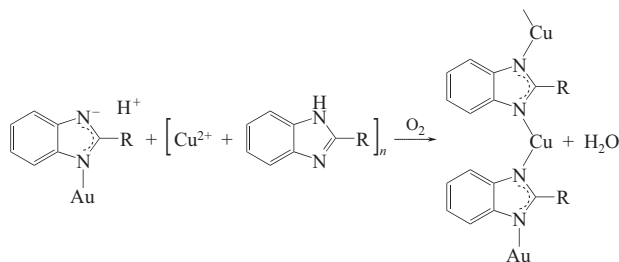
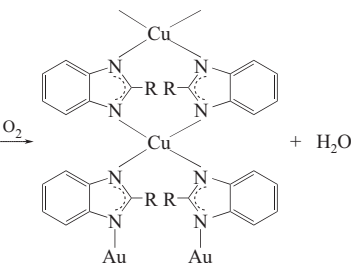


图 9 金-咪唑氮配合物与铜离子、苯并咪唑衍生物的交叉链接反应

Fig. 9 Cross-linking reaction of gold-imidazole complex with copper and substituted benzimidazole derivatives



铁离子均可催化溶液中苯并咪唑衍生物与铜表层氧化亚铜之间的配合反应,同时,2 价铜离子还可迅速与周围的苯并咪唑衍生物发生配位反应而不断沉积于铜面上,最终形成 OSP 膜。

(3) 金表面不存在氧化亚铜,故无法提供 2 价铜离子,所以就不会发生 OSP 成膜反应,但会有一些苯并咪唑衍生物的弱吸附,不过不影响电气性能。如果金表面有残留的铜杂质,也会发生上述氧化反应而导致金面上膜,特别是微蚀过程中贾凡尼效应较严重的时候。

(4) 这里的铁离子既作为氧化剂又作为催化剂,但不参与成膜反应,因为 EDS 分析所有 OSP 膜并未发现铁元素的存在。正因为铁离子不参与成膜,才使得流程 B 在铜、金之间具有了选择性。

2.7 流程 C 铜面、金面均不成膜的分析与讨论

此流程 OSP 溶液含有 2 价锌离子, 铜面和金面均不能正常成膜, 前者膜厚仅为 $0.098\ \mu\text{m}$, 后者膜厚仅为 $0.003\ \mu\text{m}$, 均属于一种弱吸附或范德华力所致。原因是锌离子的氧化能力弱, 无法使铜表面产生 2 价铜离子, 也不具备像铜离子和铁离子的那种催化 1 价铜与苯并咪唑衍生物络合反应的能力。曾尝试在该 OSP 溶液中加入少量双氧水、过硫酸盐、高氯酸盐或氯酸钾等常见氧化剂, 结果未发生 OSP 成膜反应, 原因推断为这些氧化剂并不能降低 1 价铜化合物与取代苯并咪唑反应的活化能。

2.8 流程 D 铜面成膜而金面不成膜的分析与讨论

此流程 OSP 溶液也含有 2 价锌离子, 与流程 C 的区别仅在于前处理有预浸过程, 铜面能正常成膜 (厚度 $0.371\ \mu\text{m}$), 而金面不成膜 (厚度仅 $0.005\ \mu\text{m}$)。分析认为, 预浸液含游离的苯并咪唑小分子, 在碱性条件下易与铜表层的氧化亚铜发生配合反应。而金面表层不含氧化亚铜, 不能发生配合反应, 这样就有了选择性^[20]。铜表层的氧化亚铜是在微蚀过程中经氧化反应形成的。预浸之后的铜面进入酸性 OSP 溶液时, 络合状态的苯并咪唑小分子迅速被酸解, 并作为催化剂促进氧化亚铜与 2 位取代苯并咪唑衍生物的络合反应, 如图 11~图 13 所示。

虽然流程 C 的铜表层也有氧化亚铜存在, 但在进入 OSP 槽后缺乏像小分子苯并咪唑这样的有效催化剂, 故难以顺利发生成膜反应。金面在预浸

液中无法与苯并咪唑小分子络合, 导致进入 OSP 溶液后也缺乏必需的催化剂, 而且周围又没有铜离子源, 所以更难发生 OSP 成膜反应。这样就使 OSP 具备了一种很好的选择性。

流程 D 的金面 EDS 分析结果是不含铜元素, 而其他 3 个流程 (微蚀后均为酸洗) 的金面 EDS 分析是含有质量分数为 $2.0\%\sim 2.5\%$ 的铜, 说明预浸液的碱性络合环境能很好地清除掉金表面因微蚀导致的铜残留, 避免了金面在 OSP 槽中发生成膜反应的可能性。

2.9 关于 OSP 铜金选择性的汇总讨论

综合前面几种流程铜金选择性的数据和原理讨论认为, 铜面、金面在经酸性除油进入微蚀液中时, 铜金属由于其还原性, 在微蚀过程中极易被硫酸/双氧水体系氧化, 铜表层除了被蚀掉一部分金属铜外, 还产生了较多的 1 价铜化合物, 如氧化亚铜。这种 1 价铜化合物一般不溶于普通酸性环境, 如果直接进入 OSP 溶液 (如流程 C), 并不能顺利地与溶液中的取代苯并咪唑化合物发生配位反应, 因为该反应的活化能较高, 必须有适当的催化剂降低活化能, 才能使反应顺利进行。流程 A 中的 2

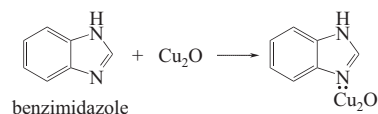


图 11 预浸槽中的反应

Fig. 11 Reaction in pre-treatment solution

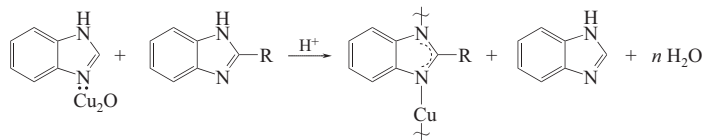


图 12 OSP 槽中的酸解和置换反应

Fig. 12 Acid splitting and displacement reaction in OSP solution

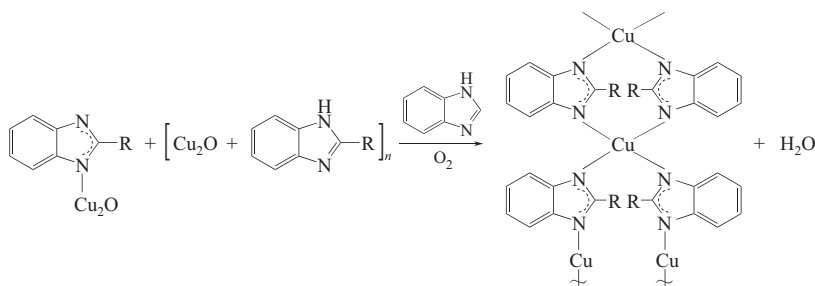


图 13 苯并咪唑催化的 1 价铜化合物与 2-取代苯并咪唑衍生物的络合反应

Fig. 13 Complexing reaction of copper (I) compound and 2-substituted benzimidazole derivatives with benzimidazole as catalyst

价铜离子和流程 B 中的 3 价铁离子均充当了催化剂角色, 区别在于 2 价铜离子本身还能参与配合反应, 使成膜速度更快。同时, 可以排除铁离子是因氧化给出铜离子才起催化作用的可能性, 因为在流程 C 的 OSP 溶液中加入氯酸钾、双氧水和高氯酸盐等氧化剂并不能触发 OSP 成膜反应, 这说明铁离子不仅是起氧化作用。在流程 D 中, 预浸时小分子的苯并咪唑先与微蚀后产生的氧化亚铜络合, 进入 OSP 溶液后因酸性被解离出来。苯并咪唑小分子也能显著降低 2-取代苯并咪唑衍生物与氧化亚铜络合反应的活化能, 因此也能促使 OSP 成膜反应正常进行。

另外, 铜金混载板在微蚀过程中, 因贾凡尼效应(也叫原电池效应), 金的表面会沉积一些微量的铜杂质, 这些铜杂质如果带入 OSP 槽也更容易发生 OSP 成膜反应, 就会造成金面上膜问题。例如流程 B, 微蚀之后是酸洗, 难以清除掉金面上残留的铜, 所以会或多或少地产生一些金面上膜问题。而在流程 D 中, 预浸时微量的铜杂质会被碱性成分络合并溶入到溶液中而避免被带入后续的 OSP 槽, 所以流程 D 更不易发生金面上膜问题。从这个角度看, 流程 D 的选择性显然优于流程 B。铜金混载板的生产实践已充分证明了这一点, 即流程 D 的金面上膜发生率远远低于流程 B。

3 结 论

(1) 取代苯并咪唑化合物和 1 价铜的 OSP 配合反应需要一定的活化能。2 价铜离子、3 价铁离子以及苯并咪唑小分子均可以降低该反应的活化能, 具有正向催化作用, 而锌离子则不具备催化 OSP 反应的能力。

(2) 利用铁离子催化特性和不参与成膜的特点, 可以使 OSP 溶液在铜、金之间形成选择性。

(3) 小分子苯并咪唑不与金原子络合的特点, 也可以使 OSP 溶液在铜、金之间形成选择性。

(4) 铜金混载板微蚀过程中, 金表面因贾凡尼效应会残留一些铜杂质, 如果经酸洗后进入铁离子体系的选择性 OSP 溶液, 容易发生金面上膜问题, 因为酸洗步骤难以清除掉金面上残留的铜杂质。

(5) 配套预浸前处理的含锌离子的 OSP 体系能更好地避免金面上膜问题, 因为预浸液的碱性络合环境能容易地清除掉金表面残留的铜杂质, 从而阻止金表面发生成膜反应。所以该体系的选择性明

显优于含铁离子的 OSP 体系。

(6) OSP 成膜反应不会改变铜表面和金表面的微观形貌。

References

- [1] 陈世金, 罗旭, 覃新, 等. 选择性 ENIG+OSP 工艺中金面上膜之解困[J]. 印制电路信息, 2012, (S1): 438-442.
CHEN S J, LUO X, QIN X, *et al.* The solution for preservative on gold surface of selective ENIG+OSP process technology[J]. Printed Circuit Information, 2012, (S1): 438-442.
- [2] 林金堵. 有机可焊性保护剂的现状与未来[J]. 印制电路信息, 2008, (11): 44-47.
LIN J D. The present and future of organic solderability preservative[J]. Printed Circuit Information, 2008, (11): 44-47.
- [3] KIM H J, PAIK K W. Adhesion and reliability of anisotropic conductive films (ACFs) joints on organic solderability preservatives (OSPs) metal surface finish[J]. Journal of Electronic Materials, 2008, **37** (7): 1003-1011.
- [4] 丁志廉. 取代表面涂(镀)覆而改进的有机可焊性保护剂[J]. 印制电路信息, 2005, (1): 53-57.
DING Z L. Improved organic solderability preservatives (OSPs) for surface finishes[J]. Printed Circuit Information, 2005, (1): 53-57.
- [5] YOSHIDA S J, ISHIDA H. An investigation of the thermal stability of undecylimidazole on copper by FT-IR reflection absorption spectroscopy[J]. Appl. Surf. Sci., 1995, **89** (1): 39-47.
- [6] 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.
- [7] 赵永生, 庞正智, 卢艳华. 咪唑化合物在铜表面的成膜机理[J]. 化工学报, 2004, **55** (4): 659-663.
ZHAO Y S, PANG Z Z, LU Y H. Mechanism of film forming for imidazole and its derivatives on surface of copper[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, **55** (4): 659-663.
- [8] 赵永生, 庞正智. 咪唑化合物在铜表面的成膜过程与机理[J]. 材料保护, 2003, **36** (12): 17-19.
ZHAO Y S, PANG Z Z. Film forming mechanism of imidazole on copper surface[J]. Materials Protection, 2003, **36** (12): 17-19.
- [9] 陈世金. 选择性 OSP 中异色问题的研究和改善[J]. 印制电路信息, 2012, (2): 59-63.
CHEN S J. The research and improvent of different color defect for selective OSP board[J]. Printed Circuit Information, 2012, (2): 59-63.
- [10] WENGENROTH K F. Process for selective deposition of OSP coating on copper, excluding deposition on gold: US6524644 B1 [P]. 2003-02-25.
- [11] 黎小芳, 赵明宇, 肖定军, 等. 高选择性有机可焊保护剂的研究[J]. 印制电路信息, 2015, (7): 45-47.
LI X F, ZHAO M Y, XIAO D J, *et al.* Study of water

- soluble organic solderability preservatives[J]. Printed Circuit Information, 2015, (7): 45-47.
- [12] 白蓉生. 表面混用的 OSP 有机保焊剂——介绍对金层、焊锡层或其他表面不致干扰的 OSP 处理[J]. 印制电路资讯, 2005, (6): 11-16.
- BAI R S. Surface mixed OSP organic solder protection—the OSP treatment of gold layer, solder layer or other surface is introduced[J]. Printed Circuit Board Information, 2005, (6): 11-16.
- [13] 聂锦华, 肖志勇, 何自立. 复合表面处理贾凡尼效应的研究[J]. 印制电路信息, 2013, (9): 40-42.
- NIE J H, XIAO Z Y, HE Z L. Research on the Galvanic effect of composite surface treatment[J]. Printed Circuit Information, 2013, (9): 40-42.
- [14] 赵永生, 史志龙, 曾照坤, 等. 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.
- ZHAO Y S, SHI Z L, ZENG Z K, *et al.* Structures and thermal stabilities of 2-arylbenzimidazoles [J]. Materials Protection, 2003, **36** (4): 29-31.
- [15] 沈建, 庞正智, 余鼎声, 等. 2-取代苯并咪唑在铜表面的成膜过程研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, **31** (4): 53-55.
- SHEN J, PANG Z Z, YU D S, *et al.* Formation of 2-substituted-benzimidazole film on copper surface[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004, **31** (4): 53-55.
- [16] 吴永圻. 唑类铜缓蚀剂在 OSP 应用的研究[C]//2003 中国电子制造技术论坛会论文集. 2003: 208-211.
- WU Y X. Study on application of azole copper corrosion inhibitor in OSP [C] // Proceedings of China Forum on Electronic Manufacturing Technology. 2003: 208-211.
- [17] 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.
- [18] 龚淼. 选择性 OSP 工艺中贾凡尼效应解决方案[J]. 印制电路资讯, 2011, (4): 4.
- GONG M. Solution of Galvanic effect of selective OSP process [J]. Printed Circuit Board Information, 2011, (4): 4.
- [19] 李卫明, 洗日华, 刘彬云, 等. 新型苯并咪唑衍生物的合成[J]. 化学试剂, 2011, **33** (1): 75-77.
- LI W M, XIAN R H, LIU B Y, *et al.* Synthesis of new type of benzimidazole derivatives [J]. Chemical Reagents, 2011, **33** (1): 75-77.
- [20] 林原标. 有机保焊剂预浸处理剂及有机保焊膜成形方法: 101508051A [P]. 2009-08-19.
- LIN Y B. Organic solderability preservative pre-soaking treating agent and organic solderability preservation film forming method: 101508051A [P]. 2009-08-19.