

## 霉菌对裸铜和镀金处理的印制电路板腐蚀行为的影响 \*

邹士文<sup>1)</sup> 李晓刚<sup>1,2)</sup> 董超芳<sup>1,2)</sup> 李慧艳<sup>1)</sup> 肖 葵<sup>1,2)</sup>

1) 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

2) 北京科技大学腐蚀与防护教育部重点实验室, 北京 100083

**摘要** 采用扫描 Kelvin 探针测试技术研究了裸铜印制电路板 (PCB-Cu) 和无电镀镍金处理印制电路板 (PCB-ENIG) 在霉菌作用下的腐蚀行为, 通过体视学显微镜、扫描电镜和能谱分析对 PCB 的腐蚀和霉菌生长情况进行了观察和分析。结果表明, 在湿热环境下霉菌在 2 种材料表面均能良好生长并且数量逐渐增加, 28 d 完成一个生长代谢周期且分生孢子活性良好; 84 d 后试样表面都出现了腐蚀产物, PCB-ENIG 腐蚀更为严重。霉菌的生长代谢作用在一定程度上能抑制 PCB-Cu 表面霉菌生长区域的腐蚀, 但是对 PCB-ENIG 的微孔腐蚀起促进作用。

**关键词** 霉菌, 印制电路板, 扫描 Kelvin 探针, Cu, 镀金处理

中图法分类号 TG174.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)06-0687-09

## EFFECT OF MOLD ON CORROSION BEHAVIOR OF PRINTED CIRCUIT BOARD-COPPER AND ENIG FINISHED

ZOU Shiwen<sup>1)</sup>, LI Xiaogang<sup>1,2)</sup>, DONG Chaofang<sup>1,2)</sup>, LI Huiyan<sup>1)</sup>, XIAO Kui<sup>1,2)</sup>

1) Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) Key Laboratory of Corrosion and Protection, Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: LI Xiaogang, professor, Tel: (010)62333975, E-mail: lixg2010@126.com

Supported by Aeronautical Science Foundation of China (No.2011ZD74003) and Research Funds for the Central Universities (No.FRF-TP-11-006B)

Manuscript received 2012-01-13, in revised form 2012-04-16

**ABSTRACT** With the development of miniaturization of electronic circuits and occurrence of growing number of project failure cases, the corrosion behavior of printed circuit board (PCB) becomes a non-ignorable scientific issue under the hygrothermal condition with mold. In this paper, the corrosion behavior of unfinished PCB (PCB-Cu) and PCB finished by electroless nickel immersion gold (PCB-ENIG) in mold environment was studied using scanning Kelvin probe (SKP). The mold growth behavior was observed by stereo microscope and SEM, and the corrosion products were analyzed by EDS. The results showed that the number of mold increased on the surface of PCB-Cu and PCB-ENIG specimens under hygrothermal condition. After a growth cycle of 28 d, the new generation of conidium formed with good activity. After 84 d mold test, corrosion occurred on both two kinds of specimens and it was more severe on PCB-ENIG. Meanwhile the activity of mold was an inhibitor in the corrosion process of PCB-Cu and a promoter in the pore corrosion process of PCB-ENIG.

**KEY WORDS** mold, printed circuit board, scanning Kelvin probe, copper, electroless nickel immersion gold

随着电子技术的不断革新, 电子电路和元器件正向着

进一步微型化和高度集成化方向发展, 正是这种发展加大了电子材料防腐蚀的难度。即使电子材料发生局部微量腐蚀, 也会导致整个电子设备系统瘫痪<sup>[1]</sup>。电子材料的大气腐蚀机理和其它情况下的大气腐蚀一样, 受温度、相对湿度、微生物和污染物 (Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub>) 等因素协同作用, 其腐蚀也通常要比结构材料的腐蚀更为复杂和严重。其中, 微生物腐蚀是电子材料比较常见的腐蚀。

\* 中国航空科学基金项目 2011ZD74003 和中央高校基本科研业务费 FRF-TP-11-006B 资助

收到初稿日期: 2012-01-13, 收到修改稿日期: 2012-04-16

作者简介: 邹士文, 男, 1986 年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00033

绝大多数微生物生长的理想条件是 20—40 °C, 相对湿度 85%—100%。其中, 霉菌为好氧菌, 喜好偏酸性环境 [2]。霉菌在新陈代谢中能分泌出大量的酵素和有机酸 [3], 对电子材料进行腐蚀和分解; 在生长繁殖过程中产生大量由薄壁细胞组成的菌丝体, 像含水的海绵一样具有很强的吸湿作用, 使材料表面长期处于潮湿状态, 并且菌丝体因含水分具有导电性。如果印制电路板 (PCB) 上分布大量的霉菌, 菌丝体会越过绝缘材料形成电气回路, 造成严重漏电, 甚至发生短路事故。霉菌还可能改变有效电容, 使设备的谐振电路不协调, 给电子设备造成严重故障。霉菌生长的直接或间接破坏作用均能损害电气或电子装置 [4]。地下掩体和巷道环境满足霉菌生长的所有条件, 电子装备面临着霉菌腐蚀的危险 [5]。海军舰载电子设备面临着湿热、盐雾和霉菌的三重考验 [6,7], 因此军用电子装备需满足三防要求, 即防湿热、防盐雾、防霉菌。三防技术不是简单的“工艺防护”, 而是一项涉及材料、工艺、结构设计及保障方法的综合性技术。梁子原等 [8] 对不锈钢、黄铜和硬铝在霉菌 (黄曲霉和黑曲霉等 10 种霉菌) 环境中进行腐蚀实验, 发现霉菌大量附着在金属表面, 造成金属表面的 O 分布不均, 加之霉菌大量消耗 O, 使得 O 浓度的差异更为显著, 结果导致金属表面的 O 浓差电池腐蚀严重。Juzeliunas 等 [9,10] 对 Zn 和 Al 在黑曲霉菌环境下的腐蚀行为进行了研究, 结果表明黑曲霉对 Zn 的腐蚀具有明显的加速作用, 对 Al 的腐蚀具有明显的抑制作用。

目前关于电子材料腐蚀研究的报道较少且主要集中在温度 [11,12]、相对湿度 [1,12-14] 和微量污染物浓度 [15-19] 对电子材料的腐蚀方面, 关于电子材料的微生物腐蚀的研究鲜有报道, 而关于霉菌作用下的不同表面处理工艺 PCB 的腐蚀行为更是知之甚少。本文通过扫描电镜 (SEM), X 射线能谱分析 (EDS) 和扫描 Kelvin 探针 (SKP) 测试技术对裸铜 PCB (PCB-Cu) 和无电镀镍金处理 PCB (PCB-ENIG) 在湿热霉菌环境中的腐蚀行为进行了研究, 以期 PCB 在湿热霉菌环境中的服役寿命评估提供数据基础, 为电子电路防霉菌技术改进提供参考。

## 1 实验方法

选用 Sprine 公司生产的 PCB 作为实验材料, 基本参数如表 1 所示。试样经丙酮-去离子水-酒精超声清洗后置于无菌生物安全柜中保存备用, 72 h 后使用。

实验用菌选用黄曲霉、杂色曲霉、绳状青霉、球壳霉和黑曲霉 5 种菌种组成的混合菌种, 营养液成分为  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.7 g/L,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.7 g/L,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.7 g/L,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1.0 g/L,  $\text{NaCl}$  0.005 g/L,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.002 g/L,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.002 g/L 和  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.001 g/L。使用无菌技术配制混合菌孢子悬浮液, 通过计数器计算最终得到浓度为  $1.05 \times 10^6 \text{ L}^{-1}$  的孢子悬浮液, 置于冰箱中, 4—6 °C 保存, 3 d 内使用。试

样接种霉菌在无菌生物安全柜中进行, 将孢子悬浮液喷雾接种在试样及对照条上 (浸有培养液的滤纸条), 在 MJX-128 型控温控湿霉菌培养箱中培养, 温度 30 °C, 相对湿度 95%, 取样观察周期分别为 7, 14, 28, 56 和 84 d。

采用 KEYENCE VHX-100K 型体视学显微镜和 FEI Quanta 250 型环境扫描电镜观察试样表面霉菌生长情况和腐蚀形貌, 利用 AMETEK Apollo-X 型 EDS 进行选区成分分析。在 PAR M370 扫描电化学工作站上对试样进行 SKP 测试, 采用面扫描 Step Scan 模式, 信号频率 80 Hz, 探针振动振幅 30  $\mu\text{m}$ , 工作距离  $(93 \pm 1) \mu\text{m}$ , 实验室环境控制温度 25 °C, 相对湿度 50%。

表 1 裸铜印制电路板 (PCB-Cu) 和无电镀镍金处理印制电路板 (PCB-ENIG) 的加工基本参数

Table 1 Processing parameters of printed circuit board (PCB)

Material	M	$B_1, \text{mm}$	$B_2, \mu\text{m}$	$A, \text{mm}^2$	F	$B_3, \mu\text{m}$
PCB-Cu	FR-4	1.2	25	10×10	-	0
PCB-ENIG	FR-4	1.2	25	10×10	ENIG	0.02

Note: PCB-Cu—unfinished printed circuit board; PCB-ENIG—printed circuit board finished by electroless nickel immersion gold; M—board material;  $B_1$ —board thickness;  $B_2$ —copper thickness; A—area; F—surface treatment;  $B_3$ —protection layer thickness

## 2 结果与分析

### 2.1 宏观形貌

不同周期实验后对照条和试样表面的宏观形貌如图 1 所示。实验 7 d 后, 在对照条上可以看到均匀分布的点状灰黑色霉菌菌落, 说明实验环境控制符合霉菌生长要求。随着实验时间延长, 霉菌的生长发生了明显变化; 实验进行至 14 d, 对照条表面单个菌落的面积和霉菌菌落覆盖面积都明显增大, 可以清晰看出菌落呈黑色团絮状, 菌落间有菌丝体相连接, 长势旺盛 (图 2); 实验 28 d 后菌落覆盖面积进一步加大, 形态基本没有变化; 56 d 后, 局部区域出现菌落聚集现象; 至 84 d 后聚集现象更加明显。对比各个取样周期试样表面的宏观形貌发现, PCB-Cu 空白试样和 PCB-ENIG 空白试样表面均未发生明显变化, 而接菌试样则随时间变化发生严重的腐蚀。对于 PCB-Cu 接菌试样, 每个取样周期都可见表面的白色菌落, 随着实验周期延长, 菌落的数量增加, 菌落周围区域的颜色逐渐变暗, 腐蚀趋于严重。对于 PCB-ENIG 接菌试样, 7 和 14 d 试样表面可见白色菌落; 28 d 后菌落数量明显增多, 位置更加分散; 56 d 后菌落部位可见蓝绿色腐蚀产物; 84 d 后腐蚀产物面积进一步加大。

### 2.2 微观形貌及腐蚀产物分析

不同周期霉菌实验的 PCB-Cu 试样微观形貌如图 3 所示。从图 3a 可以看出, 7 d 后试样表面生长出轮胎状霉菌孢子, 孢子倾向于在缺陷 (划痕) 处聚集。与 Morozova 等 [20] 和 Abarca 等 [21] 的实验结果对比可知, 霉菌长势

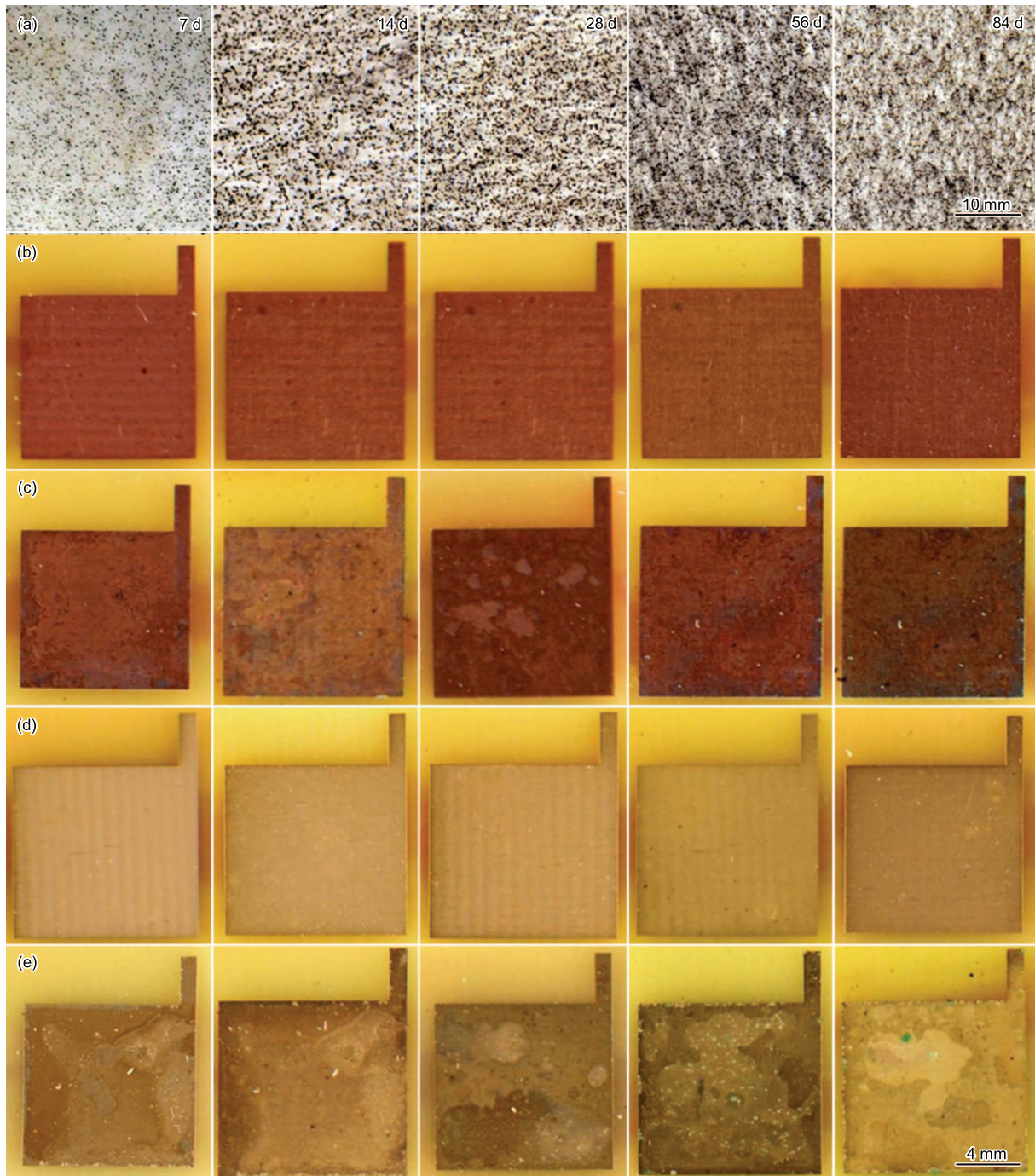


图 1 PCB-Cu 和 PCB-ENIG 试样及对照条霉菌实验后的宏观形貌

Fig.1 Macro-morphologies of reference (a), PCB-Cu without (b) and with (c) mold, PCB-ENIG without (d) and with (e) mold after mold test

良好、活性高；实验 14 d 后，孢子数量增多，菌落堆积更严重，表面可见分生孢子（图 3b）；实验进行至 28 d 后，在试样表面聚集了大量新一代的分生孢子（图 3c），堆积更加紧密，且形态更加饱满，导电性更好，在二次电子图像下表现为亮白色；实验 56 d 后，在霉菌孢子周围区域可见腐蚀产物（图 3d）；至 84 d 后，周围区域腐蚀更加严重，霉菌覆盖区域则未见此种腐蚀发生（图 3e）。对霉菌覆盖区域 A 和周围腐蚀产物 B 进行 EDS 分析，结果如图 3f 所

示。其主要成分为 C, O, P, S 和 Cu, A 区 C : O : Cu 质量比约为 23 : 7 : 1, B 区 C : O : Cu 质量比约为 3 : 5 : 6, 说明 A 区霉菌孢子主要由 C 和 O 及少量 P 和 S 组成的有机物构成；B 区主要为 Cu 的氧化物，还可能含有少量的含 P 或 S 氧化产物，这些 P 和 S 可能来自于霉菌代谢过程中产生的有机酸。

不同周期霉菌实验的 PCB-ENIG 试样微观形貌如图 4 所示。从图 4a 可以看出，实验 7 d 后试样表面长有

轮胎状霉菌孢子; 实验 14 d 后, 孢子数量增多, 菌落面积增大, 表面可见分生孢子 (图 4b); 实验进行至 28 d 后, 在试样表面聚集了大量新一代的分生孢子, 表面镀层发生龟裂并局部脱落 (图 4c); 实验 56 d 后, 在霉菌孢子覆盖区域发生严重腐蚀, 试样表面发生大面积龟裂, 并有局部腐蚀产物突起 (图 4d); 至 84 d 后, 霉菌覆盖区域腐蚀更加严重, 周围区域则未见此种腐蚀发生 (图 4e). 对霉菌覆盖的腐蚀区域 A 和周围区域 B 进行 EDS 分析, 结果如图 4f 所示. A 区主要成分为 C, O, P, S, Ni 和 Cu, B 区主要成分为 C, O, P, Ni 和 Au. 说明在 A 区霉菌覆盖区域发生了严重的腐蚀, 表面镍金镀层被破坏, 露出了基底 Cu 箔. 由于表面处理层失去了保护作用, 导致基底 Cu 发生腐蚀, 这与图 1 中 PCB-ENIG 表面有蓝绿色腐蚀产物的

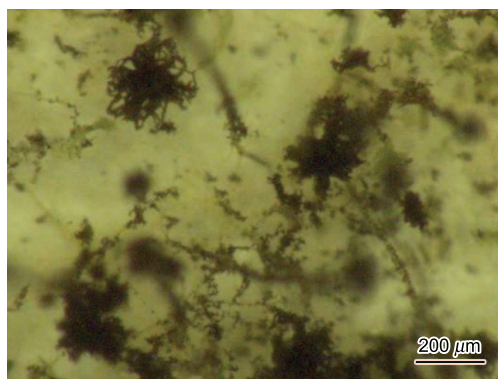


图 2 实验 14 d 后对照条上霉菌的体视学显微像  
Fig.2 Stereo microscope image of mold after 14 d

的现象相符. B 区未检测到 Cu, 说明表面镀层完好, 基底 Cu 未发生腐蚀.

### 2.3 SKP 测试结果与分析

金属在空气中的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  与 SKP 测试得到的 SKP 电位  $E_{\text{KP}}$  之间存在关系 [22,23]

$$E_{\text{corr}} = \left( \frac{W_{\text{ref}}}{F} - \frac{E_{\text{ref}}}{2} \right) + E_{\text{KP}} \quad (1)$$

式中,  $W_{\text{ref}}$  为电极的功函数;  $F$  为 Faraday 常数,  $E_{\text{ref}}/2$  为参比电极的半电池电势, 参比电极为振动探针. 因此对于测量体系,  $W_{\text{ref}}$  和  $E_{\text{ref}}/2$  为常数, 工作电极在空气中的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  与 SKP 电位  $E_{\text{KP}}$  成正比,  $E_{\text{KP}}$  的变化规律反映电极在空气中的腐蚀行为规律. 图 5 为 PCB-Cu 试样在霉菌实验不同时间后的表面 SKP 电位分布图, 图 6 为不同时间试样表面 SKP 电位分布的 Gauss 拟合曲线, 表 2 为相应的 Gauss 拟合曲线参数, 拟合公式为 [24]:

$$y = y_0 + \frac{A}{\sigma\sqrt{\pi/2}} \exp[-2(x - \mu)^2/\sigma^2] \quad (2)$$

式中,  $A$  为常数;  $y$  为纵坐标 SKP 电位分布计数值;  $y_0$  为纵坐标偏移量;  $x$  为横坐标 SKP 电位值;  $\mu$  表示 Gauss 分布的期望, 在这里表示电位分布的集中位置;  $\sigma^2$  表示 Gauss 分布的方差, 在这里表示电位分布的集中程度, 该值越小, 电位分布集中于期望  $\mu$ .

从图 5a, 6a 和表 2 可以看出, 未进行霉菌实验的

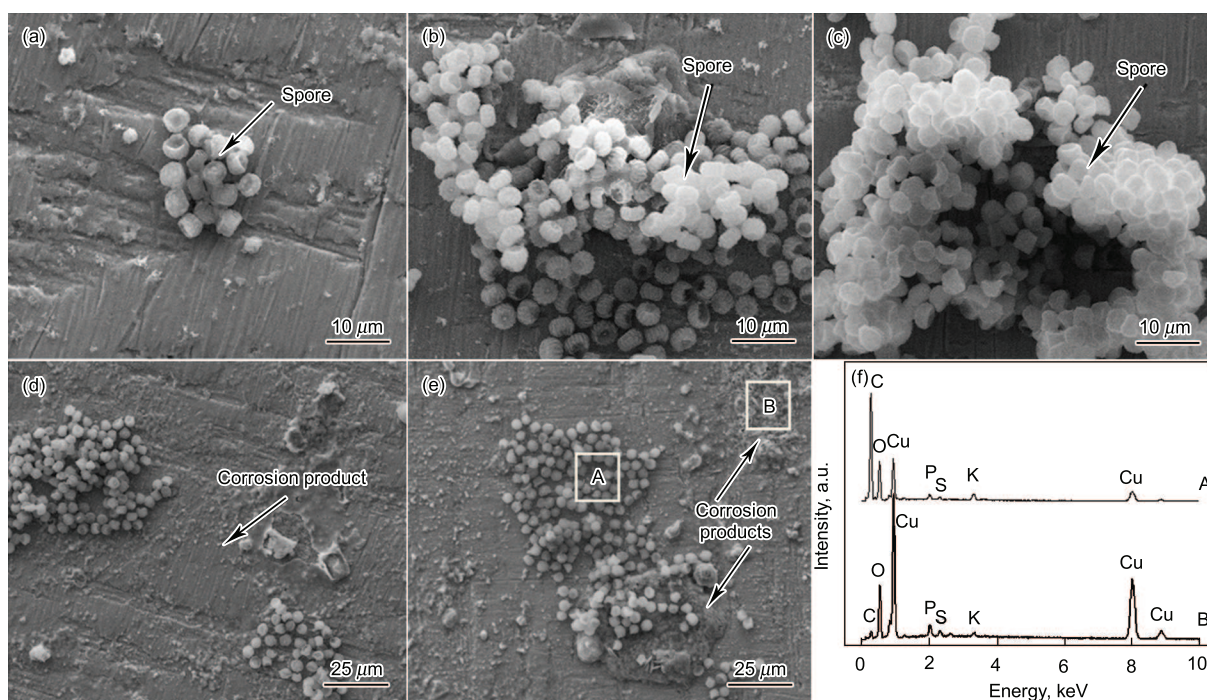


图 3 PCB-Cu 霉菌实验后的微观形貌和 EDS 结果

Fig.3 SEM images of PCB-Cu after mold test for 7 d (a), 14 d (b), 28 d (c), 56 d (d), 84 d (e) and EDS analysis of area A and area B in Fig.3e (f)

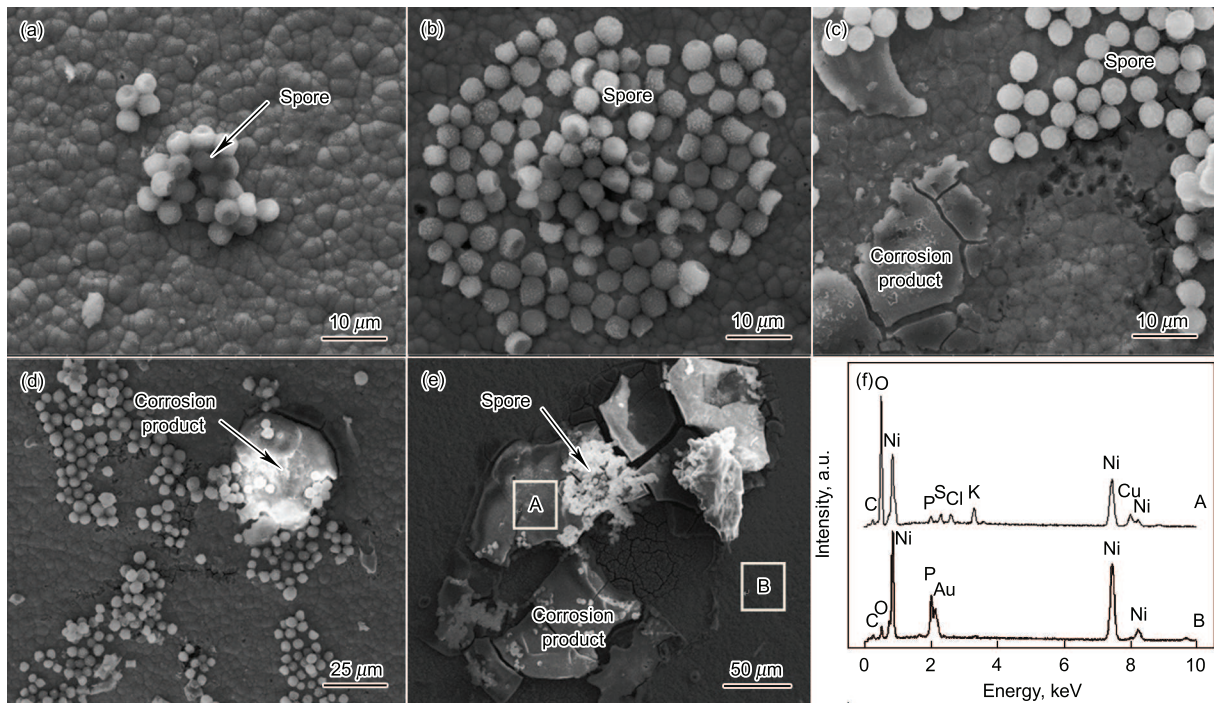


图 4 PCB-ENIG 霉菌实验后的微观形貌和 EDS 结果

Fig.4 SEM images of PCB-ENIG after mold test for 7 d (a), 14 d (b), 28 d (c), 56 d (d), 84 d (e) and EDS analysis of area A and area B in Fig.4e (f)

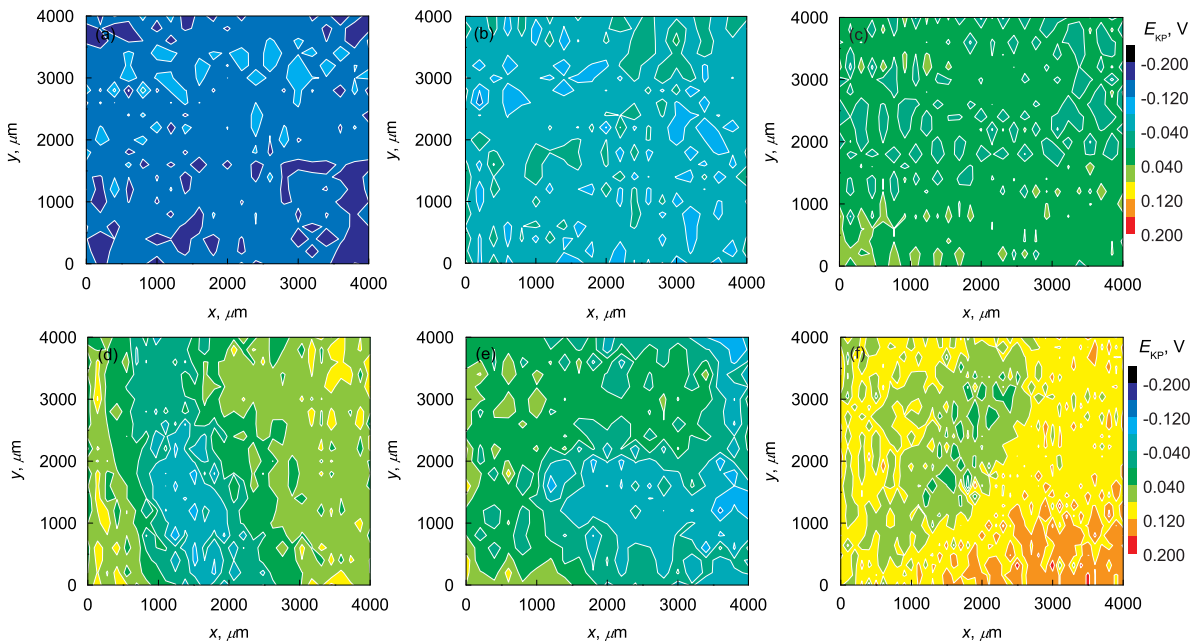


图 5 PCB-Cu 霉菌实验后扫描 Kelvin 探针 (SKP) 电位分布图

Fig.5 Scanning Kelvin probe (SKP) potential  $E_{KP}$  diagrams of PCB-Cu after mold test for 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 28 d (d), 56 d (e) and 84 d (f)

PCB-Cu 试样表面电位分布集中程度较高,  $\sigma^2$  值很小, 电位相对偏低, 基本分布于  $-0.1444$  V 附近. 实验 7 d 后, 电位分布相对均匀, 表面电位移移 (图 5b 和 6b), 期望值为  $-0.0590$  V, 这是由于 PCB-Cu 试样表面暴露在

湿热环境下发生氧化, 电位正向移动. 结合图 3b 可知, 此时 PCB-Cu 试样表面已有菌落生长, 图中低电位区域为霉菌生长区域, 由于霉菌代谢过程中耗氧, 使得菌落覆盖区域较周围无菌区域氧化程度低, 表现为电位较负. 实验

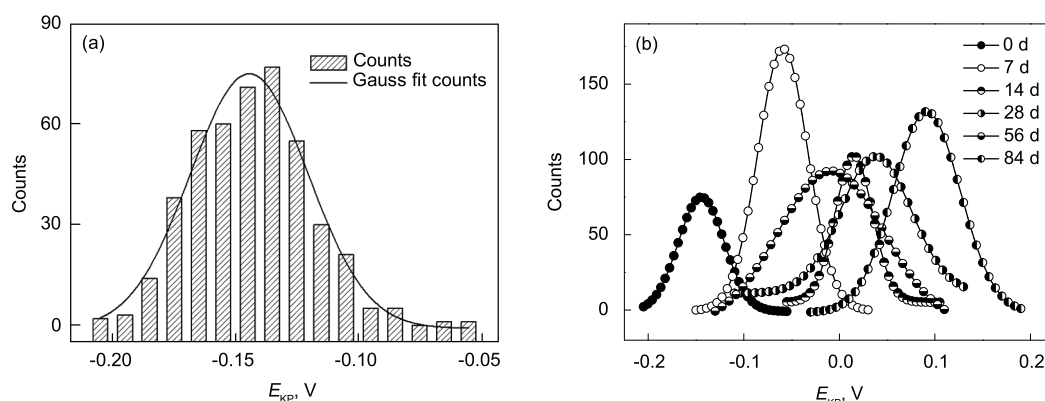


图 6 PCB-Cu 在霉菌实验后表面 SKP 电位分布曲线

Fig.6 SKP potential distribution curves of PCB-Cu after different mold test

- (a) histogram and fitting line of initial situation  
 (b) fitting lines of SKP potential after different time of mold test (counts: normalized counts of Gauss distribution)

表 2 PCB-Cu 在霉菌实验后表面 SKP 电位分布的 Gauss 拟合结果

Table 2 Gauss fitting results of surface SKP potential distribution of PCB-Cu after mold test

Time, d	$\mu$ , V	$\sigma^2$
0	-0.1444	0.02402
7	-0.0590	0.02622
14	0.0152	0.01962
28	0.0382	0.03712
56	-0.0086	0.05532
84	0.0914	0.03512

Note:  $\mu$ —mathematical expectation of SKP potential,  $\sigma^2$ —mathematical variance of SKP potential

14 d 后, 试样表面继续被氧化, 电位升高至 0.0152 V. 随着实验时间延长至 28 d, 霉菌菌落变大, 不同区域出现明显的电位差,  $\sigma^2$  值增大, 电位差值较大 (图 5d). 这是因为 28 d 时霉菌生长完成了一个完整代谢周期, 在试样表面出现了大量下一代分生孢子 (图 3c), 代谢活动增强, 耗氧量更大, 使得电位分布不均. 当分生孢子继续生长, 表面电位差值逐渐增大,  $\sigma^2$  值在 56 d 出现了极大值, 表现为电位分布的高度分散 (图 5e). 随着实验时间延长, 有菌和无菌区域均发生氧化, 电位升高, 表现为 SKP 电位图向高电位方向发展, 实验至 84 d, 试样表面电位期望升高至 0.0914 V.

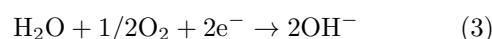
图 7 为 PCB-ENIG 试样在霉菌实验不同时间后的表面 SKP 电位分布图, 图 8 为不同时间试样表面 SKP 电位分布的 Gauss 拟合曲线, 表 3 为相应的 Gauss 拟合曲线参数. 从图 7a, 8a 和表 3 可以看出, 未进行霉菌实验的 PCB-ENIG 试样表面电位分布集中程度较高,  $\sigma^2$  值很小, 电位基本分布于 -0.1057 V 附近. 实验 7 d 后 (图 7b 和 8b), 电位分布差值很大, 表面电位负移, 期望值为 -0.1724 V. 这是因为此时试样表面霉菌孢子开始代谢生长, 吸湿产酸, 使得试样表面活性提高, 电位降低. 此后, 随

着实验进行, 表面局部发生腐蚀, 电位逐渐正移, 84 d 时升高至 -0.0043 V;  $\sigma^2$  值在 56 d 时表现出极大值, 此时表面电位差值最大.

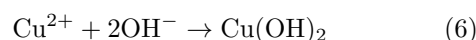
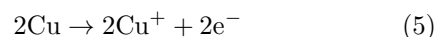
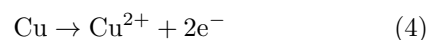
## 2.4 腐蚀机理

对比 2 种 PCB 试样不同周期霉菌实验结果发现, 随实验时间延长, 试样表面霉菌大量生长, 菌落数量增多, 面积增大. 由于霉菌菌落分布不均匀, 在试样表面形成浓差电池, 导致试样局部腐蚀加剧. 而且霉菌代谢过程吸湿、耗氧、产酸和霉菌的附着对试样表面的腐蚀过程也有着重要影响. PCB 试样在湿热霉菌环境中的腐蚀机制主要是薄液膜下的电化学腐蚀, 对于 PCB-Cu 试样, 其电极反应为

阴极发生氧去极化反应



阳极可能发生反应



整个实验过程中, 霉菌菌落区域在霉菌耗 O 代谢作用下产生一个相对贫 O 的环境, 与周围区域构成了 O 浓差电池<sup>[7]</sup>, 使得菌落区域电极表面反应的阴极过程受到抑制, 从而降低了该区域的腐蚀速率, 表现为 SKP 电位分布图中的低电位区域. 而菌落周围区域的 O 则相对充足, 腐蚀速率相对较高, 84 d 后试样表面堆积有腐蚀产物, 表现为 SKP 电位分布图中的高电位区域.

对于在 Cu 箔基底表面进行无电镀镍金处理的 PCB-ENIG 试样, 在霉菌实验过程中表现出不同的现象和规律. 通过图 1, 4 和图 8 的对比分析发现, 宏观形貌和微观形貌都表明在霉菌菌落生长区域发生了更为严重的腐蚀, 试样表面出现蓝绿色腐蚀产物, 局部区域表面腐

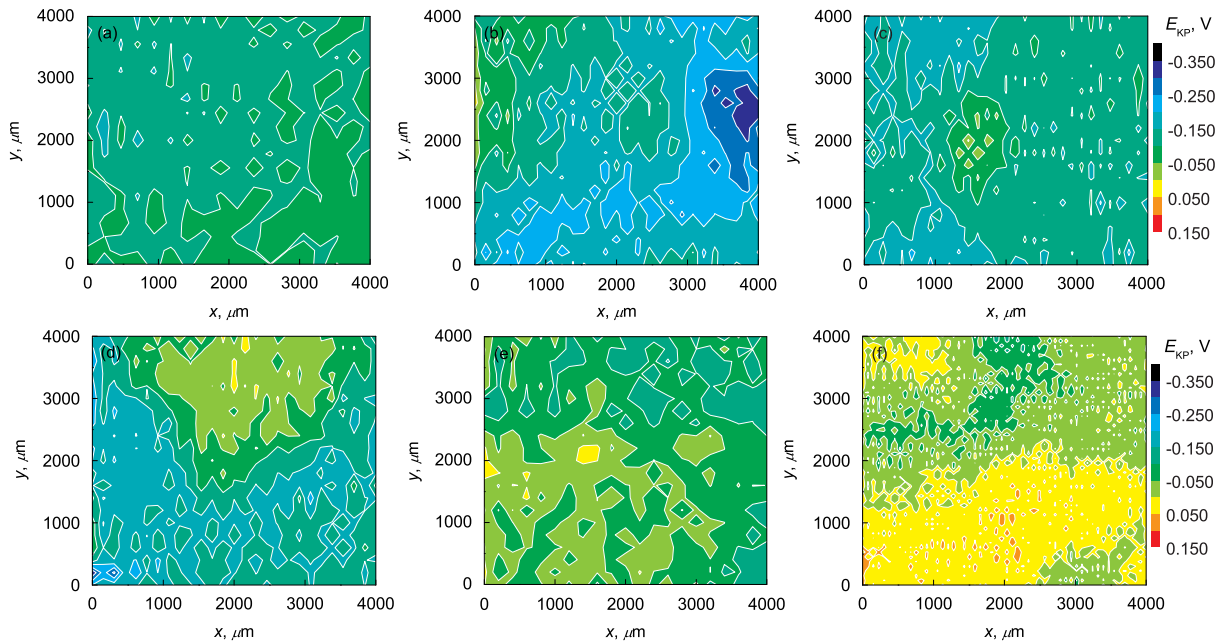


图 7 PCB-ENIG 霉菌实验后 SKP 电位分布图

Fig.7 SKP potential diagrams of PCB-ENIG after mold test for 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 28 d (d), 56 d (e) and 84 d (f)

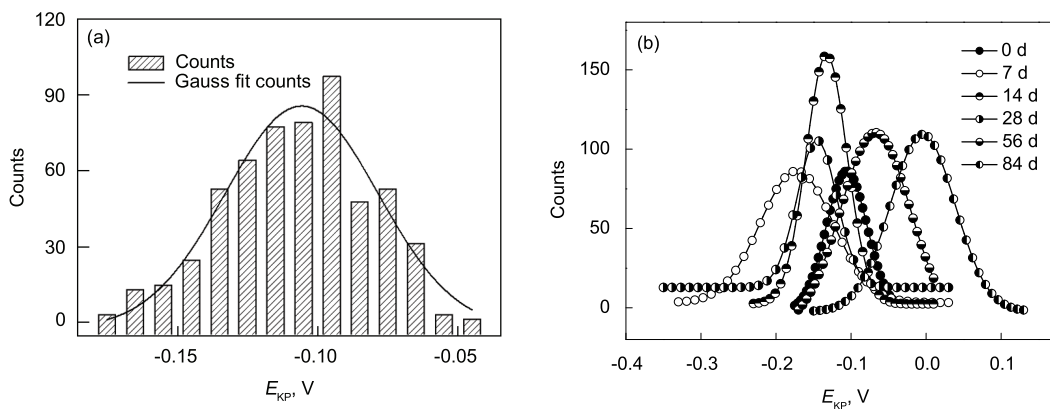


图 8 PCB-ENIG 在霉菌实验后表面 SKP 电位分布曲线

Fig.8 SKP potential distribution curves of PCB-ENIG after different mold test

(a) histograms and fitting line of initial situation

(b) fitting lines of SKP potential after different time of mold test

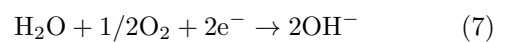
表 3 PCB-ENIG 在霉菌实验后表面 SKP 电位分布的 Gauss 拟合结果

Table 3 Gauss fitting results of surface SKP potential distribution of PCB-ENIG after mold test

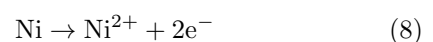
Time, d	$\mu$ , V	$\sigma^2$
0	-0.1057	0.02722
7	-0.1724	0.04852
14	-0.1326	0.02722
28	-0.1455	0.02672
56	-0.0674	0.04652
84	-0.0043	0.04302

蚀产物龟裂并发生脱落。在电子设备使用过程中，这些微小的具有导体或半导体性质的腐蚀产物碎片一旦桥接，在电路中就可能造成电路漏电甚至短路，从而使整个设备瘫痪。对于 PCB-ENIG 试样，其电极可能发生的反应为

阴极发生氧去极化反应



阳极发生反应



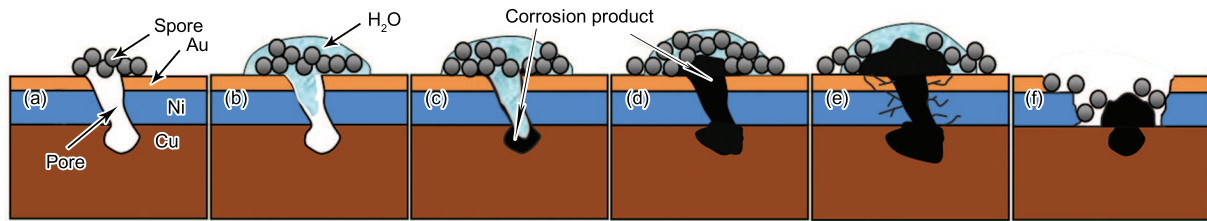
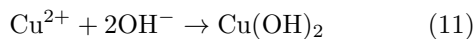
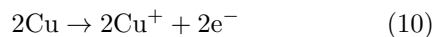
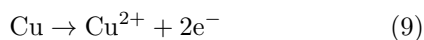


图 9 PCB-ENIG 在湿热霉菌环境中的腐蚀过程示意图

Fig.9 Schematic for corrosion process of PCB-ENIG in mold test environment

- (a) with pore and spore adhesion (b) thin electrolyte film forms  
(c) corrosion occurs on Cu (d) corrosion product creeps to surface  
(e) Au and Ni expansion cracks (f) Cu exposes to mold environment



通常 PCB 加工工艺下, PCB-ENIG 的镀金层厚度只有几百纳米, 而只有当镀金层超过  $5 \mu\text{m}$  时才能保证表面没有针孔, 所以在 PCB-ENIG 样品表面镀金层不可避免地存在微孔 [17-19,25]。通过对比不同周期实验结果可知, 在试样表面接种霉菌后, 霉菌孢子附着在微孔处, 如图 9a 所示。在霉菌实验环境下, 样品表面的相对湿度为 95%。由于霉菌的吸湿作用, 镀金层的微孔处形成一层薄液膜或微液滴, O<sub>2</sub> 及霉菌代谢过程中产生的有机酸溶解于薄液膜中形成电解液 (图 9b)。随着实验进行 (图 9c), 电解液因毛细管作用进入微孔底部, 并和较低电极电位 [26] 的 Ni 和 Cu 接触, 在微孔中发生电化学反应, 产生腐蚀产物。腐蚀产物主要为氧化物和氢氧化物等, 其体积远大于失去金属的体积, 加之霉菌繁殖、吸湿及产酸代谢活动的增强, 腐蚀产物沿着微孔蔓延至镀金层表面 (图 9d)。同时, 由于腐蚀的发生, 微孔周围的 Ni 也发生腐蚀破坏, 微孔中的腐蚀产物迅速膨胀, 导致微孔周围 Ni 和 Ni 的氧化产物龟裂和脱落, 使得基底 Cu 箔暴露在环境中。在湿热的霉菌环境下暴露区域与周围镀金区域构成了小阳极大阴极的腐蚀电池, 进而发生更快速的腐蚀。综上所述, 霉菌的附着及代谢作用加速了 PCB-ENIG 表面镀金层的破坏, 促进了 PCB-ENIG 微孔腐蚀的进行。

### 3 结论

(1) 在湿热霉菌环境下, 随着实验时间延长, 裸铜印制电路板 (PCB-Cu) 和无电镀镍金处理印制电路板 (PCB-ENIG) 表面霉菌大量生长繁殖, 14 d 可见分生孢子, 在 28 d 后霉菌完成一个生长代谢周期, 分生孢子活性很高, 导电性良好; 在 84 d 实验周期内, 霉菌长势良好, 后期霉菌孢子出现堆积现象。

(2) 霉菌生长造成 PCB-Cu 表面有菌区域贫 O<sub>2</sub>, 与周围无菌区域构成 O<sub>2</sub> 浓差电池, 降低霉菌生长区域金属

被氧化的速率, 抑制腐蚀过程, 但却使得整个金属表面扫描 Kelvin 探针 (SKP) 电位上升, 导致 PCB-Cu 腐蚀加速。

(3) 霉菌在 PCB-ENIG 表面微孔处发生附着繁殖, 吸湿和产酸等代谢能促进微孔腐蚀的发生和发展, 造成 PCB-ENIG 严重腐蚀, 由于表面腐蚀产物脱落, 易造成电子电路失效; 同时随着霉菌的生长, 导致整个金属表面 SKP 电位上升, 加速 PCB-ENIG 的微孔腐蚀。

### 参考文献

- [1] Huang H L, Dong Z H, Chen Z Y, Guo X P. *Corros Sci*, 2011; 53: 1230
- [2] Chen D M, Li J G, Su X R, Yang G. *Equip Environ Eng*, 2006; 3: 78  
(陈丹明, 李金国, 苏兴荣, 杨光. 装备环境工程, 2006; 3: 78)
- [3] Fang H H P, Xu L C, Chan K Y. *Water Res*, 2002; 36: 4709
- [4] Klintworth R, Reher H J, Viktorov A N, Bohle D. *Acta Astronaut*, 1999; 44: 569
- [5] Liu X F, Chen G M, Wang H G. *Corros Sci Prot Technol*, 2004; 16: 318  
(刘晓方, 陈桂明, 王汉功. 腐蚀科学与防护技术, 2004; 16: 318)
- [6] Zhang J Y. *Mater Prot*, 2007; 40: 59  
(张继源. 材料保护, 2007; 40: 59)
- [7] Sun H L, Wang X H. *Equip Environ Eng*, 2008; 5: 49  
(孙海龙, 王晓慧. 装备环境工程, 2008; 5: 49)
- [8] Liang Z Y, Lin Y S, Ye D Z, Yao R M. *Acta Oceanol Sin*, 1986; 8: 251  
(梁子原, 林燕顺, 叶德赞, 姚瑞梅. 海洋学报, 1986; 8: 251)
- [9] Juzeliunas E, Ramanauskas R, Lugauskas A, Samuleviciene A, Leinartas K. *Electrochem Commun*, 2005; 7: 305
- [10] Juzeliunas E, Ramanauskas R, Lugauskas A, Leinartas K, Samuleviciene M, Sudavicius A, Juskenas R. *Corros Sci*, 2007; 49: 4098
- [11] Huang H L, Guo X P, Zhang G A, Dong Z H. *Corros Sci*, 2011; 53: 1700
- [12] Zhang S N, Osterman M, Shrivastava A, Kang R, Pecht M G. *IEEE Trans Device Mater Relia*, 2010; 10: 71
- [13] Gen W Y, Chen X, Hu A M. *Microelectron Rel*, 2011; 51: 866
- [14] Zhao P, Pecht M. *Microelectron Rel*, 2003; 43: 775



- [15] Kleber Ch, Wiesinger R, Schnoller J, Hilfrich U, Hutter H, Schreiner M. *Corros Sci*, 2008; 50: 1112
- [16] Tran T T M, Fiaud C, Sutter E M M. *Corros Sci*, 2005; 47: 1724
- [17] Simeon J K. *IEEE T Mater Pack*, 1969; 5: 89
- [18] Sun A C, Moffat H K, Enos D G, Glauner C S. *IEEE Trans Compon Pack T*, 2007; 30: 796
- [19] Russo S G, Henderson M J, Hinton B R W. *Eng Fail Anal*, 2002; 9: 423
- [20] Morozova E V, Baranova M V, Kozlov V P, Tereshina V M, Memorskaya A S, Feofilova E P. *Microbiology*, 2001; 70: 527
- [21] Abarca M L, Accensi F, Cano J, Cabañes F J. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2004; 86: 33
- [22] Wang L W, Du C W, Liu Z Y, Zeng X X, Li X G. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 1227  
(王力伟, 杜翠薇, 刘智勇, 曾笑笑, 李晓刚. 金属学报, 2011; 47: 1227)
- [23] Stratmann M, Streckel H, Bunsen B. *Phys Chem*, 1988; 92: 1244
- [24] Sun M, Xiao K, Dong C F, Li X G, Zhong P. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 442  
(孙 敏, 肖 葵, 董超芳, 李晓刚, 钟 平. 金属学报, 2011; 47: 442)
- [25] Ambat R, Møller P. *Corros Sci*, 2007; 49: 2866
- [26] Trethewey K P, Chamberlain J. *Corrosion for Science and Engineering*. Beijing: World Publishing Corporation, 2000: 84

(责任编辑: 罗艳芬)