

霉菌对化学浸银处理印制电路板腐蚀行为影响

邹士文, 肖葵, 董超芳, 李慧艳, 李晓刚

北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

摘要 采用扫描 Kelvin 探针测试技术研究了化学浸银处理 (ImAg) 印制电路板 (PCB) 在霉菌作用下的腐蚀行为, 同时通过体视学显微镜、扫描电镜结合能谱分析对 PCB 的腐蚀和霉菌生长情况进行了观察和分析。电镜和能谱结果表明, 在湿热环境下, 霉菌可以在浸银处理 PCB 表面附着并生长繁殖, 黑曲霉菌表现出更高活性, 具有优先生长特性。霉菌的生长代谢作用促进浸银处理 PCB 的局部 (微孔) 腐蚀, 出现漏铜现象。结合扫描 Kelvin 探针结果分析表明, 随着时间延长, PCB 表面电位整体升高, 菌落区域金属作为阳极优先发生腐蚀, 腐蚀产物面积逐渐扩大。虽然腐蚀反应中生成了少量带毒性的 Ag^+ , 对孢子的生长代谢有一定的抑制作用, 但是这并没有阻止 PCB-ImAg 霉菌腐蚀的发生。浸银处理工艺不能完全抑制 PCB 表面霉菌的生长, 不能完全满足 PCB 防霉菌的要求。

关键词 霉菌; 印制电路板; 扫描 Kelvin 探针; 化学浸银处理

中图分类号 TG174.4

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.11.001

Effect of Mold on Corrosion Behavior of Immersion Silver Finished Printed Circuit Board

ZOU Shiwen, XIAO Kui, DONG Chaofang, LI Huiyan, LI Xiaogang

Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract The corrosion behavior of Immersion Silver (ImAg) finished Printed Circuit Board (PCB) in mold environment was studied using Scanning Kelvin Probe (SKP) technology. The mold growth behavior was observed by using stereo microscope and SEM, and the corrosion product was analyzed by EDS. Based on the results of SEM and EDS, mold could grow on the surface of PCB-ImAg specimens under hygrothermal condition, *Aspergillus niger* shows higher activity and has a priority growth characteristics. The activity of mold is a promoter in the localized (pore) corrosion process and the leakage of copper of PCB-ImAg covered by mold. SKP results show that the PCB surface potential as a whole increases with time. And the colony region of PCB occurs preferentially corrosion as the anode; then the corrosion product area enlarges gradually. Although the corrosion reaction generates small amounts of toxic Ag^+ , which inhibits the growth and metabolism of the spores, this do not prevent the corrosion of PCB-ImAg caused by mold from occurrence. ImAg finished technology is unable to completely inhibit the growth of mold on PCB surface, which could not fully meet the requirement of PCB anti-mildew.

Keywords mold; printed circuit board; scanning Kelvin probe; immersion silver

0 引言

化学浸银处理 (Immersion Silver, ImAg) 以其优越的可焊性和耐存储性成为目前印制电路板 (Printed Circuit Board, PCB) 加工的主流表面处理方式, 随着人们对电子产品轻、薄、

短、小型化、多功能化的需求, PCB 正向着高密度、薄型化、多层化、小孔化方向发展, 正是这种发展加大了电子材料防腐的难度。受尺寸效应影响, 电子材料的腐蚀比结构材料的腐蚀更为严重和复杂, 受相对湿度、温度、污染物和霉菌的协

收稿日期: 2012-03-27; 修回日期: 2012-04-10

基金项目: 航空科学基金项目 (2011ZD74003); 国家自然科学基金重点项目 (51131005)

作者简介: 邹士文, 博士研究生, 研究方向为金属材料腐蚀与防护, 电子信箱: swsm3908@yahoo.cn; 肖葵 (通信作者), 博士后, 研究方向为金属材料腐蚀与防护, 电子信箱: xiaokui@sina.com

同作用影响^[1]。

霉菌属好氧菌,喜好偏酸性的环境^[2],受环境湿度影响较大^[3],理想生长环境为温度 20—40℃,相对湿度 85%—100%。霉菌在新陈代谢中分泌的酵素和有机酸,可对电子材料产生腐蚀和分解;菌丝体的吸湿作用使材料表面长期处于潮湿状态,加之含水菌丝体的导电性使 PCB 易发生漏电、短路事故;霉菌丝还可能改变有效电容,使谐振电路不协调,造成设备故障。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,地下掩体、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^[4]。海军舰载电子设备同时面临湿热、盐雾、霉菌的考验^[5],因此对军用电子装备提出了三防要求(防湿热、防盐雾、防霉菌)。20 世纪 80 年代,梁子原等^[6]通过形貌观察对黄铜和硬铝在霉菌(黄曲霉、黑曲霉等 10 种霉菌)环境的腐蚀行为进行研究,发现霉菌大量附着在金属表面,认为霉菌的附着造成金属表面的氧分布不均,结果导致了金属表面严重的氧浓差电池腐蚀;然而在研究中只得出了表面腐蚀形态,没有对腐蚀进程进行表征。2005—2007 年, Eimutis Juzeliūnas 等^[7-9]利用宏观电化学技术研究了 Zn 和 Al 在黑曲霉菌环境下的腐蚀行为,结果表明黑曲霉对 Zn 的腐蚀有明显的促进作用,而对 Al 的腐蚀有明显的抑制作用,然而实验结果受制于宏观电化学技术,只能得到试样表面的平均信息,无法表征微区腐蚀作用机制。

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、相对湿度和微量污染物浓度的影响方面^[9-12],而关于霉菌作用下的 PCB 腐蚀行为更是知之甚少,这对电子电路的防霉菌技术至关重要。本文通过 SEM、EDS 和 SKP 测试技术对浸银处理 PCB 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 实验材料和方法

选用 Sprine 公司生产 PCB 作为试验材料,基板为 FR-4 材料,厚度 1.2mm,基底 Cu 箔厚度 25 μm ,采用 ImAg 表面处理工艺,浸银层厚度 0.02 μm 。试样经丙酮—去离子水—酒精超声波清洗,置于无菌生物安全柜保存备用,72h 后使用。试验用菌选用黑曲霉、黄曲霉、绳状青霉、杂色曲霉和球毛壳霉 5 种菌种组成的混合菌种,营养液成分为 KH_2PO_4 0.7g/L, K_2HPO_4 0.7g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.7g/L, NH_4NO_3 1.0g/L, NaCl 0.005g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.002g/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.002g/L, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.001g/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 $1.05 \times 10^6/\text{L}$ 的孢子悬浮液,置于冰箱中,4—6℃保存,3 天内使用。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(浸有培养液的滤纸条)上,在 MJX-128 型控温控湿霉菌培养箱中培养,温度 30℃,相对湿度 95%,取样观察周期分别为 7, 14, 28, 56, 84d。

利用 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,结合 Ametek Apollo-X 型 EDX 能谱分析仪进行选区成分分析。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 80Hz,探针振幅 30 μm ,工作距离 $(93 \pm 1)\mu\text{m}$,实验室环境控制温度 25℃,相对湿度 50%。

2 实验结果与分析

2.1 宏观形貌

图 1 为不同周期试验后对照条和试样表面的宏观形貌

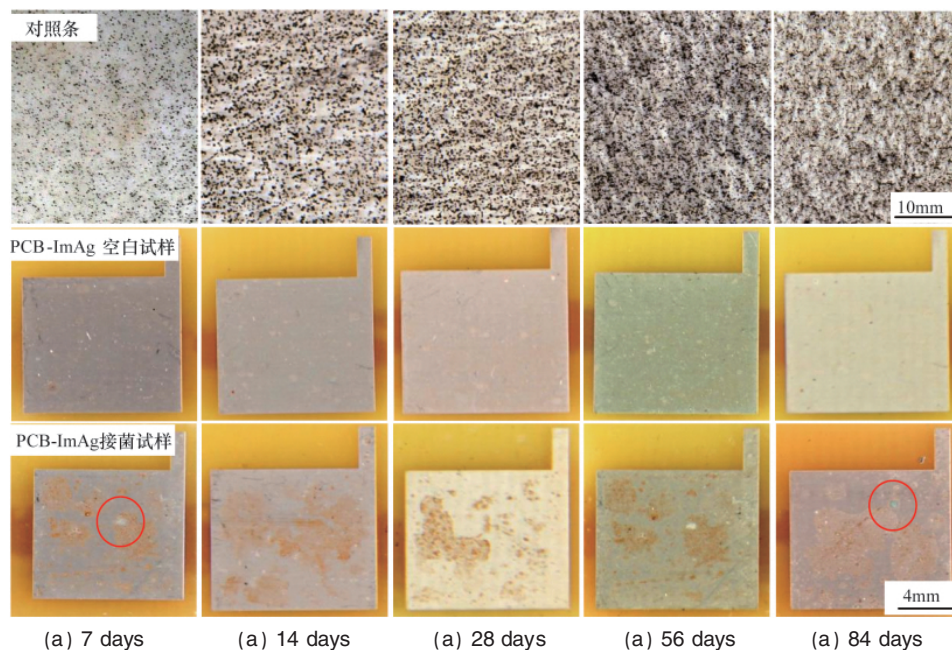


图 1 PCB-ImAg 试样及对照条霉菌试验后的宏观形貌

Fig. 1 Macro-morphology of PCB-ImAg sample and contrast after mold test

图谱,可以看出,随着试验时间延长,霉菌的生长发生了明显变化。7d时对照条上已可见均匀分布的点状灰黑色霉菌菌落,说明试验环境控制符合霉菌生长要求。14d时对照条表面菌落的面积明显增大,从图2可以看出菌落呈黑色团絮状,菌落间有菌丝体相连接,长势旺盛;至28d时菌落覆盖面积进一步加大,形态基本没有变化;56d后菌落出现聚集现象;至84d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-ImAg的空白试样表面未发生明显腐蚀,而接菌试样则随时间变化发生明显变化。7d时试样表面出现点状白色菌落,菌落附着部位颜色明显不同于周围,至84d,试样表面出现点状蓝绿色腐蚀产物。

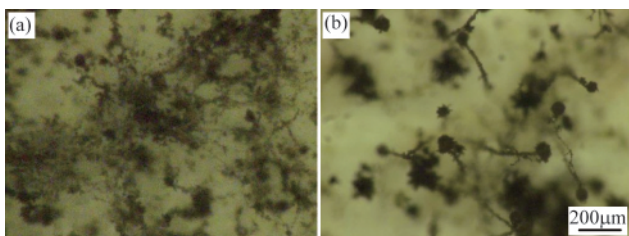


图2 试验14d后对照条上霉菌的体视学显微镜照片
Fig. 2 Stereo microscope images of mold after 14 days test

2.2 微观形貌及腐蚀产物分析

不同周期霉菌试验的PCB-ImAg试样微观形貌如图3所示。从图3(a)可以看出,7d后试样表面已长有大量轮胎状霉菌孢子,在孢子表面长有鸡冠状突出。根据霉菌孢子形态及E. V. Morozova等^[13]和M. L. Abarca等^[14]的研究结果可以判断,此孢子为黑曲霉孢子,据此推断在PCB-ImAg表面优先生长的菌种为黑曲霉。随着试验时间延长,在霉菌覆盖区域出现了腐蚀产物,如图3(a)—3(e)所示,霉菌覆盖区域逐渐增大,腐蚀产物逐渐增多。对经过84d霉菌试验后的PCB-ImAg试样进行EDS能谱分析,结果如图3(f)所示,未腐蚀区域A主要成分为C、O、Cu和Ag,C:O:Cu:Ag质量比约为3:2:7:88,霉菌覆盖区域B的C:O:P:Cu:Ag质量比约为18:14:2:56:10。A区域主要成分为浸银处理的表面Ag层,B区域C和O含量高,C和O为霉菌主要成分,Cu为基底铜箔成分,说明霉菌孢子的代谢作用导致浸银覆铜板腐蚀,露出基底铜箔,生成Cu的氧化物,还可能含有少量含P氧化产物,这些P可能来自于霉菌代谢过程中产生的有机酸。

2.3 扫描 Kelvin 探针测试结果与分析

扫描 Kelvin 探针测试得到的 Kelvin 电位 E_{KP} 与金属在空气中的腐蚀电位 E_{cor} 存在关系^[15]:

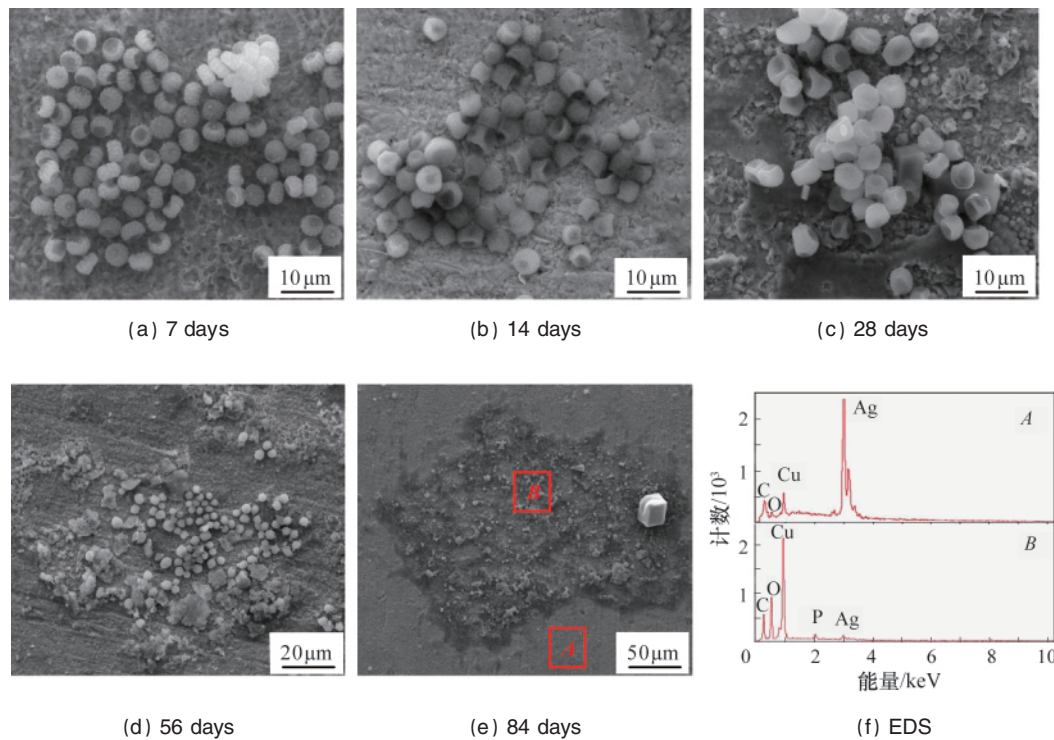


图3 PCB-ImAg 霉菌试验后的微观形貌和能谱结果
Fig. 3 SEM images and EDS results of PCB-ImAg after mold test

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

其中, W_{ref} 为电极的功函数; F 为法拉第常数; $E_{ref}/2$ 为参比电

极的半电池电势,参比电极为振动探针。对于测量体系, W_{ref} 和 $E_{ref}/2$ 为常数,工作电极在空气中的 E_{cor} 与 E_{KP} 成正比, E_{KP} 的变化反应规律电极在空气中的腐蚀行为规律。

图4为PCB-Cu试样在霉菌试验不同时间后的表面SKP电位分布,图5为不同时间试样表面SKP电位分布的高斯拟合曲线,表1为相应高斯拟合曲线参数,拟合公式^[6]:

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

其中,A为常数; y_0 为纵坐标偏移量; $N(\mu,\sigma^2)$ 为高斯分布, μ 为高斯分布的期望,在这里表示电位分布的集中位置, σ^2 为

高斯分布的方差,在这里表示电位分布的集中程度,该值越小,电位分布越集中于期望 μ 。

从图4(a)、图5(a)和表1可以看出,未进行霉菌试验的PCB-ImAg试样表面电位分布均匀,电位相对偏低,基本分布于-0.0193V附近;7d后,表面SKP电位分布出现区域性,整体电位均值变化不大;至14d,试样表面局部出现腐蚀产物,在电位图中呈现电位较高的暖色调,电位期望升至-0.0161V,

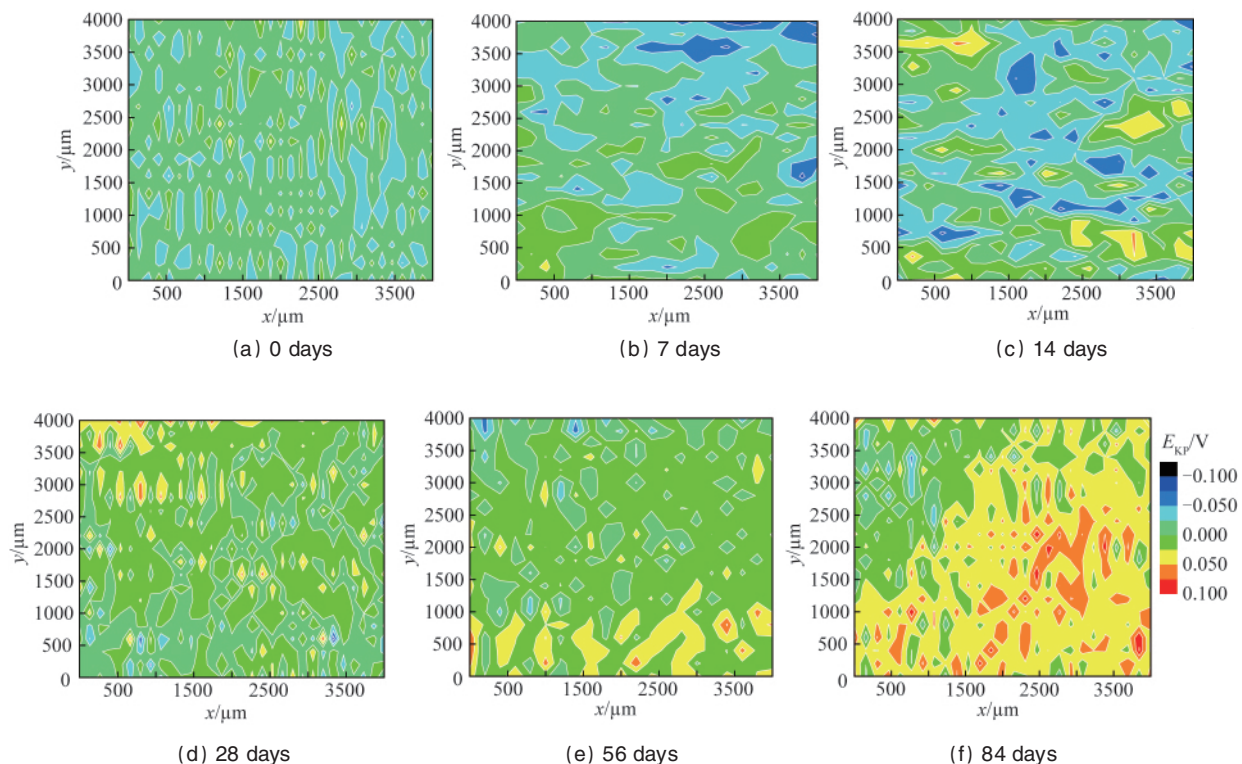
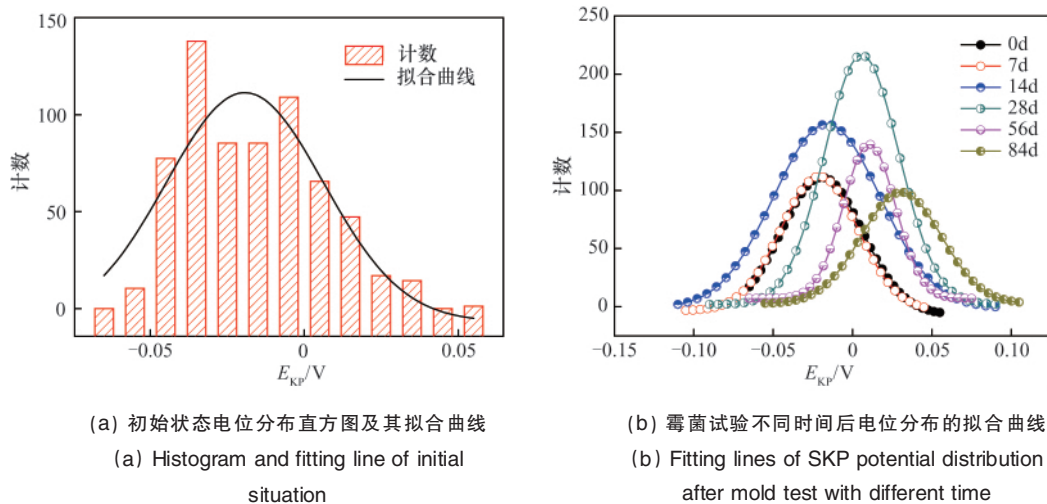


图4 PCB-ImAg 霉菌试验后 SKP 电位分布

Fig. 4 SKP potential distribution of PCB-ImAg after mold test



(a) 初始状态电位分布直方图及其拟合曲线
(a) Histogram and fitting line of initial situation

(b) 霉菌试验不同时间后电位分布的拟合曲线
(b) Fitting lines of SKP potential distribution after mold test with different time

图5 PCB-ImAg 在霉菌试验后表面 SKP 电位分布曲线

Fig. 5 SKP potential distribution curves of PCB-ImAg after mold test

表 1 PCB-ImAg 霉菌试验后表面 SKP 电位分布的高斯拟合结果

Table 1 Gaussian fitting results of surface SKP potential distribution of PCB-ImAg after mold test

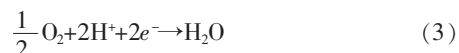
时间/d	μ/V	σ^2
0	-0.0193	0.0256 ²
7	-0.0189	0.0244 ²
14	-0.0161	0.0335 ²
28	0.0057	0.0235 ²
56	0.0106	0.0164 ²
84	0.0309	0.0253 ²

电位分布不均, σ^2 值出现极大值, 表面电位差值大; 28d—56d—84d, 腐蚀区域面积逐渐变大, SKP 电位图向暖色调方向发展, 表面 SKP 电位整体正移, 电位期望升至 0.0309V, σ^2 值减小, 电位差值变小。

2.4 腐蚀机制

当 PCB 的金属材料暴露在湿热霉菌环境下时, 霉菌孢子附着在金属表面, 开始生长代谢过程, 很快分泌出胞外聚合物(Extracellular Polymer Substances, EPS)。EPS 的黏性有助于霉菌孢子和菌丝体吸附在金属表面, EPS 中通常包含磷酸根、硫酸根、羧基、氨基酸等带负电的官能团和柠檬酸、不饱和脂肪酸等代谢产物, 使金属表面处于酸性的腐蚀介质中, 发生化学和电化学腐蚀反应^[7]。PCB-ImAg 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, 腐蚀反应过程示意如图 6 所示, 电极反应如下。

阴极发生氧去极化反应:



阳极可能发生的反应:



通常印制电路板加工工艺下, PCB-ImAg 的银层厚度只有数百纳米, 所以表面不可避免地存在微孔, 霉菌孢子易于在微孔缺陷处附着, 开始生长代谢过程。孢子的吸湿作用使得周围很快形成了微液滴, 孢子代谢分泌的 EPS 中含有的 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等溶于其中形成腐蚀性介质, 在 PCB-ImAg 表面形成了非稳态的薄液膜。电极电位偏低的基底 Cu 箔作为阳极优先与腐蚀介质反应, 生成含 Cu^{2+} 和 Cu^+ 的腐蚀产物, 表现为 SKP 电位图 4 中的高电位暖色调区域; 随着时间延长, 阳极反应面积逐渐扩大, 腐蚀产物增多, 向周围迁移, 试样表面电位总体上升。虽然腐蚀反应中生成了少量带毒性的 Ag^+ , 对孢子的生长代谢有一定的抑制作用, 但这并未阻止 PCB-ImAg 霉菌腐蚀的发生。

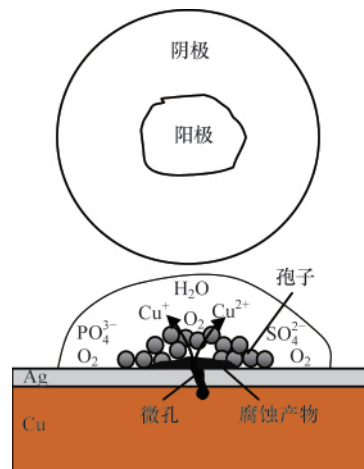


图 6 PCB-ImAg 在湿热霉菌环境中的腐蚀过程示意

Fig. 6 Scheme of corrosion process of PCB-ImAg in mold test environment

3 结论

本文通过 SEM 形貌观察和扫描 Kelvin 探针测试技术, 分析了 ImAg 处理 PCB 的表面长霉情况和腐蚀作用机制, 得出结论如下。

(1) 在湿热环境下, 霉菌可以在浸银处理 PCB 表面附着并生长繁殖, 黑曲霉菌表现出更高活性, 具有优先生长特性。

(2) 霉菌的生长代谢作用能促进浸银处理 PCB 局部(微孔)腐蚀的发生, 霉菌菌落区域作为阳极优先发生腐蚀。

(3) 浸银处理工艺不能完全抑制 PCB 表面霉菌的生长, 不能完全满足 PCB 防霉菌的要求。

参考文献 (References)

- [1] 肖葵, 邹士文, 董超芳, 等. 盐雾环境下浸银覆铜板的腐蚀行为 [J]. 科技导报, 2011, 29(24): 25-28.
Xiao Kui, Zou Shiwen, Dong Chaofang, et al. *Science and Technology Review*, 2011, 29(24): 25-28.
- [2] 陈丹明, 李金国, 苏兴荣, 等. 军用电子装备的防霉 [J]. 装备环境工程, 2006, 3(4): 78-95.
Chen Danming, Li Jinguo, Su Xingrong, et al. *Equipment Environmental Engineering*, 2006, 3(4): 78-95.
- [3] 李念平, 李炳华, 胡锦涛. 建筑墙体霉菌生长特性模拟分析[J]. 科技导报, 2010, 28(15): 41-44.
Li Nianping, Li Binghua, Hu Jinhua. *Science and Technology Review*, 2010, 28(15): 41-44.
- [4] 刘晓方, 陈桂明, 王汉功. 地下环境中电子设备的腐蚀与防护[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 318-321.
Liu Xiaofang, Chen Guiming, Wang Hangong. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2004, 16(5): 318-321.
- [5] 孙海龙, 王晓慧. 舰载电子设备三防密封设计技术综述 [J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 49-52.
Sun Hailong, Wang Xiaohui. *Equipment Environmental Engineering*, 2008, 5(5): 49-52.

- [6] 梁子原, 林燕顺, 叶德赞, 等. 霉菌对金属材料腐蚀的研究 [J]. 海洋学报, 1986, 8(2): 251-255.
Liang Ziyuan, Lin Yanshun, Ye Dezan, et al. *Acta Oceanologica Sinica*, 1986, 8(2): 251-255.
- [7] Juzeliūnas E, Ramanauskas R, Lugauskas A, et al. Microbially influenced corrosion acceleration and inhibition. EIS study of Zn and Al subjected for two years to influence of *Penicillium frequentans*, *Aspergillus niger* and *Bacillus mycoides* [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(3): 305-311.
- [8] Juzeliūnas E, Ramanauskas R, Lugauskas A, et al. Microbially influenced corrosion of zinc and aluminium—two-year subjection to influence of *Aspergillus niger*[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(11): 4098-4112.
- [9] Huang H, Dong Z, Chen Z, et al. The effects of Cl⁻ ion concentration and relative humidity on atmospheric corrosion behaviour of PCB-Cu under adsorbed thin electrolyte layer[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(4): 1230-1236.
- [10] Huang H, Guo X, Zhang G, et al. The effects of temperature and electric field on atmospheric corrosion behaviour of PCB-Cu under absorbed thin electrolyte layer[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(5): 1700-1707.
- [11] Simeon J K. Corrosion through porous gold plate [J]. *IEEE Transactions on Parts, Materials and Packaging*, 1969, 5(2): 89-98.
- [12] Gen W, Chen X, Hu A, et al. Effect of Ag on oxidation of Cu-base leadframe[J]. *Microelectronics Reliability*, 2011, 51(4): 866-870.
- [13] Morozova E V, Baranova M V, Kozlov V P, et al. Peculiarities of exogenous dormancy of *Aspergillus niger conidia*[J]. *Microbiology*, 2001, 70(5): 611-619.
- [14] Abarca M L, Accensi F, Cano J, et al. Taxonomy and significance of black aspergilla[J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2004, 86(11): 33-49.
- [15] 王力伟, 杜翠薇, 刘智勇, 等. Fe₃C 和珠光体对低碳铁素体钢腐蚀电化学行为的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(10): 1227-1232.
Wang Liwei, Du Cuiwei, Liu Zhiyong, et al. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(10): 1227-1232.
- [16] 孙敏, 肖葵, 董超芳, 等. 带腐蚀产物超高强度钢的电化学行为[J]. 金属学报, 2011, 47(4): 442-448.
Sun Min, Xiao Kui, Dong Chaofang, et al. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(4): 442-448.
- [17] Fang H H P, Xu L-C, Chan K-Y, et al. Effects of toxic metals and chemicals on biofilm and biocorrosion[J]. *Water Research*, 2002, 36(19): 4709-4716.

(责任编辑 朱宇)

·学术动态·



“第十一届全国矿床会议”征文

“第十一届全国矿床会议”将于2012年10月19—26日在贵阳市召开。本次大会由中国地质学会矿床地质专业委员会、中国矿物岩石地球化学学会矿床地球化学专业委员会、中国矿业联合会主办。

征文范围:(1) 区域矿产与成矿规律;(2) 铁矿床成矿过程及勘查技术方法;(3) 铀矿成矿过程与找矿评价;(4) 内生金属矿床成矿作用;(5) 现代与古代海底成矿作用;(6) 卡林型金矿和密西西比河谷型铅锌矿;(7) 大陆表生成矿过程与富集规律;(8) 成矿过程的模拟与实验;(9) 成矿作用的地球化学示踪及成矿年代学;(10) 地质流体与成矿;(11) 正岩浆型矿床;(12) 金矿床成矿过程与背景;(13) 深部矿产勘查技术理论与方法;(14) 矿产资源预测评价理论与方法;(15) 矿产资源战略、矿业经济与可持续发展;(16) 矿产资源综合利用及矿山环境;(17) 现代分析测试技术及应用;(18) 三江特提斯带沉积岩容矿Pb-Zn-Cu-Ag成矿作用;(19) 发展矿业重大政策研讨。

论文截稿日期:2012年8月1日。

联系电话:010-68335862,010-68999027。

电子信箱:kchy2012@126.com。

会议网站:<http://www.cags.ac.cn/gonggao/2012/0401.html>。