

盐雾环境下浸银覆铜板的腐蚀行为

肖葵, 邹士文, 董超芳, 吴俊升, 李晓刚

北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

摘要 采用交流阻抗(EIS)法研究浸银覆铜板在中性盐雾环境的腐蚀行为,并结合 SEM/EDS 表面分析手段,分析了腐蚀产物形貌和组成特点。研究表明,在盐雾环境中,覆铜板的浸银层起到了保护作用,在盐雾实验初始阶段,试样表面没有发生明显的腐蚀,具有较大的阻抗值。但由于氯离子对浸银层破坏作用,导致浸银层发生局部破损,阻抗随着实验时间降低。当长时间盐雾实验后,浸银层逐渐丧失保护作用,生成的铜锈层不断增厚,阻抗值增大,铜锈层对外部的腐蚀介质的传输起到主要的阻碍作用。

关键词 覆铜板;浸银层;盐雾实验;腐蚀行为

中图分类号 TG172.3

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.24.001

Corrosion Behavior and Law of Copper-Clad Laminate with Immersion Silver Layer in Salt Spray Environment

XIAO Kui, ZOU Shiwen, DONG Chaofang, WU Junsheng, LI Xiaogang

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

Abstract The corrosion behavior of Copper-Clad Laminate(CCL) with immersion silver layers in the neutral salt spray environment is studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The surface morphology and the composition of corrosion products were analyzed by the SEM/EDS surface analysis methods. The results indicate that the immersion silver layers can protect the products in the salt spray environment. On the sample surface, no obvious corrosion could be seen in the initial stage and large impedance values were measured. But local damages would occur in the immersion silver layers due to the chlorides on the sample surface. The impedance values decrease with the test time. For a long salt spray test time, the immersion silver layers cannot effectively prevent corrosion reactions. The increase of the impedance values is due to the continued thickening of the copper rust layers, which prevent the incursion of harmful ions and the further corrosion of matrix.

Keywords copper-clad laminate; immersion silver layer; salt spray test; corrosion behavior

0 引言

覆铜板广泛应用于印制电路板(PCB)的加工制造中,已成为电子工业中重要的基础材料。在湿热、污染、盐雾等环境下,PCB的金属铜箔极易发生大气腐蚀,所形成的铜绿很可能会导致线路出现开路或短路^[1-2]。对铜及铜合金在大气环境中的腐蚀研究表明,金属铜的大气腐蚀过程为电化学反应,在铜表面/薄液膜界面处发生,薄液膜的存在时间和腐蚀性对铜的大气腐蚀行为影响严重^[3-4]。金属铜在大气环境中以均匀腐蚀为主要腐蚀形式,随着大气湿度的增加、氯离子浓度的增大,铜表面形成绿棕色或蓝绿色的腐蚀产物层的速度加快^[5-6]。在具有高浓度水溶性氯化物的大气环境中,初期形成

的 Cu_2O 膜会在薄液中溶解,产生铜离子,铜离子与氯离子反应形成 CuCl , CuCl 作为种子晶体,通过随后的溶解、离子配对和再沉积形成 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_2$,海洋大气环境对铜的腐蚀具有显著加速作用^[7-8]。在海洋大气暴晒试验过程中,氯化物主要以颗粒(如海盐)形式存在,然后溶入电解液中,由 Cl^- 引起的电化学腐蚀行为表明,氯化物的沉积率是导致金属铜腐蚀的重要因素^[9-10]。

因此,为了避免PCB在大气环境中的腐蚀失效,提高电子器件的可靠性,在通常新一代PCB的制造中常使用化学镀镍/浸金、化学镀镍、化学浸金、化学浸银以及电镀锡等无铅表面防护工艺。其中,采用化学浸银工艺可以在PCB的铜基体

收稿日期:2011-06-17;修回日期:2011-07-18

基金项目:国家自然科学基金项目(50871021)

作者简介:肖葵,博士后,研究方向为金属材料大气腐蚀与防护,电子信箱:xiaokui@sina.com

表面涂覆一层亚微米级的纯银层,浸银层不仅具有优良的可焊性、导电性和导热性,而且还具有良好的耐蚀性能。

本文采用中性盐雾实验研究在氯离子作用下浸银覆铜板的腐蚀行为。采用扫描电镜及能谱对表面形貌进行观察,同时对腐蚀产物组成和结构进行分析,通过电化学阻抗谱电化学研究方法进行电化学测试。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用厚度为 25 μm 的覆铜板,切取 20mm $\times$ 20mm 试样,用丙酮超声清洗 10min,去离子水超声清洗 10min,无水乙醇擦洗,自然风干备用。实验中采用的化学制剂为化学纯。

1.2 覆铜板化学浸银工艺

覆铜板化学浸银工艺的主要流程:(1) 除油脱脂,采用丙酮清洗覆铜板,晾干备用;(2) 活化,活化液成分为 120g/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 40mL/L 的 HF,室温活化 3—5min;(3) 出光,将活化后的试样在 HNO_3 (65.0%—68.0%) 溶液中浸泡 1—5s,去离子水洗;(4) 预浸银,将处理好的试样放入含 15g/L 的 AgNO_3 和 200g/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$ 的溶液中,溶液 pH 值控制在 2—4,室温浸泡 2—4min;(5) 浸银,试样放入含有 15g/L 的 AgNO_3 和 200g/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$ 的浸银液中,溶液 pH 值控制在 2—4,室温浸泡 1h;(6) 清洗,取出试样,去离子水清洗,酒精擦洗,自然晾干。

1.3 盐雾实验

覆铜板和浸银覆铜板试样放入美国 Atlas 公司的 CCX2000 盐雾箱中进行偶接试样的加速腐蚀试验,盐雾试验按照 GB/T 2423.17—93 标准进行。首先将试样置于室温中放置 48h,之后分别将试样以 45° 的角度放置于盐雾箱支架上,实验温度为 35℃,用浓度为 $(50\pm 5)\text{g/L}$ 的 NaCl 溶液进行连续盐雾实验。暴露时间分别为 16,24,48,96h。盐雾实验后,清洗掉表面附着的沉积盐,吹干后,进行表面腐蚀形貌的观测和电化学测试。

1.4 交流阻抗

采用交流阻抗谱测试不同盐雾实验后试样的宏观电化学行为。电化学测试仪器为 PAR VMP3 电化学工作站,采用三电极体系,工作电极为浸银覆铜板试样,辅助电极是 20mm $\times$ 30mm 的铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),实验溶液为 0.01mol/L 的 NaCl。测试频率范围为 100kHz—10mHz,幅值为 5mV。

1.5 腐蚀产物观察与分析方法

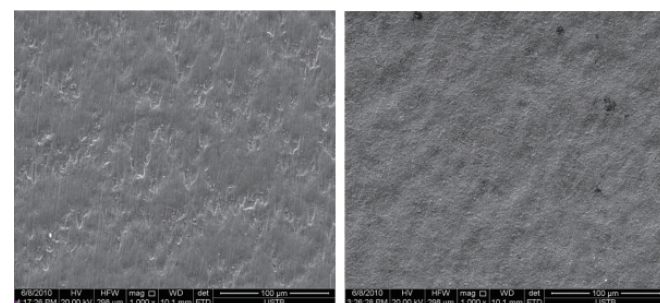
在盐雾实验后形成的腐蚀产物采用 FEI Quanta250 环境扫描电镜进行观测,采用 EDS 能谱进行表面腐蚀产物组成的分析。

2 实验结果

2.1 覆铜板和浸银覆铜板表面形貌

采用 SEM 对覆铜板和浸银覆铜板表面进行形貌观察,如

图 1 所示,并测量铜箔厚度。覆铜板表面存在凹凸起伏,而覆铜板经过化学浸银表面处理后,表面平整均匀。



(a) 覆铜板 (b) 浸银覆铜板
(a) Copper-clad laminate (b) Copper-clad laminate with immersion silver layer

图 1 覆铜板浸银处理后表面 SEM 形貌变化
Fig. 1 Morphology of CCL and CCL with immersion silver layers

2.2 浸银覆铜板盐雾腐蚀表面形貌

图 2 为不同盐雾实验后浸银覆铜板表面腐蚀形貌。盐雾实验 16h 后,图 2(a)所示浸银覆铜板并没有出现腐蚀产物。随着盐雾实验时间的延长至 48h,浸银覆铜板也没有发生明显的腐蚀现象,仅试样边缘局部区域出现了绿色的腐蚀产物。表明覆铜板经过化学浸银处理后,表面所形成的纯银层可以阻碍氯离子的侵蚀,对覆铜板的金属铜箔起到很好的保护作用。图 2(d)所示为盐雾实验 96h 后,发生明显的腐蚀,但表现出不均匀的现象,局部区域出现红棕色和绿色的腐蚀产物。

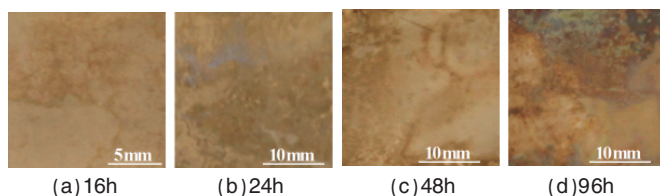


图 2 浸银覆铜板盐雾实验后表面腐蚀形貌

Fig. 2 Surface morphology of CCL with immersion silver layers after the salt spray tests

2.3 浸银覆铜板盐雾腐蚀产物形貌与组成分析

图 3 为银覆铜板在不同时间盐雾实验后的 SEM 微观形貌。结果表明,在盐雾实验 16h 后,银覆铜板表面形成疏松多孔的腐蚀产物;24h 后,颗粒状腐蚀产物聚集在一起形成锈层;随着盐雾实验时间延长,48h 后,锈层由疏松变得相对致密,并且在锈层表面出现较大尺寸的颗粒状腐蚀产物;96h 后,颗粒状腐蚀产物明显增多并聚集成团絮状。

图 4 为对盐雾实验 16 和 96h 后浸银覆铜板的 EDS 分析结果。根据表 1 中对于覆铜板浸银层随着盐雾实验时间的延长,Ag 的原子百分比由原始状态的 87.47% 逐渐降低为 66.62% (16h) 和 41.16% (96h),而 Cu 的原子百分比由原始状态的 12.53% 逐渐增加到 33.38% (16h) 和 55.28% (96h),这表明在氯离子的侵蚀作用下浸银层的厚度不断减小,导致对覆铜板的保护作用减弱。EDS 在盐雾实验 16h 后,图 4(a)中基

体表面(“A”区域)主要以 Ag 和 Cu 为主,对图 4(a)中“B”区域的 EDS 的 O,Cl 和 Cu 原子百分比分析表明,呈三棱形的颗粒状腐蚀产物为 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 。在盐雾实验 96h 后,图 4(b)中基体已被团聚的颗粒状腐蚀产物所覆盖,表面 Cl 含量相对无明显变化。

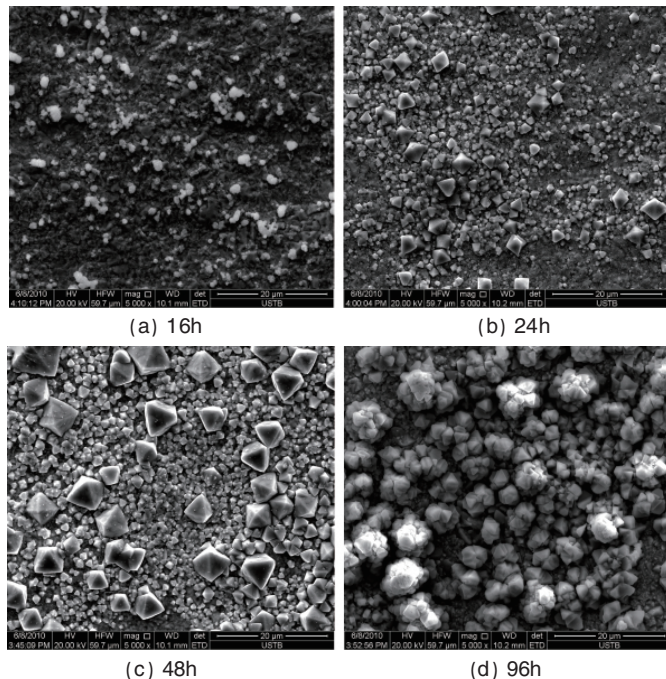


图 3 浸银覆铜板盐雾实验后表面 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of CCL with immersion silver layers after the salt spray tests

表 1 浸银覆铜板不同时间盐雾实验的 EDS 分析结果
(原子百分比)

Table 1 Result of energy spectrum analysis of CCL with immersion silver layers after the salt spray tests

原子	0	16h		96h	
		A	B	A	B
O	—	—	08.31	01.92	12.35
Cl	—	—	03.54	01.63	28.85
Cu	12.53	33.38	88.16	55.28	58.80
Ag	87.47	66.62	—	41.16	—

经过不同周期盐雾实验结果表明,覆铜板表面形成的浸银层起到了保护作用。在盐雾实验初期,浸银层有效阻止了 Cl⁻对基体铜侵蚀作用。在盐雾环境中,Cl⁻被吸附到浸银层的表面薄液膜中,在溶液中形成离子络合物 AgCl,为后来的沉淀析出形成固体 AgCl 腐蚀产物提供了途径,AgCl 在液膜中会发生溶解,导致浸银层局部区域开始发生破损,暴露出覆铜板铜基体。从对图 4(a)中形成的颗粒状腐蚀产物(“B”点)的 EDS 分析结果表明,在浸银层破损处铜基体开始发生腐蚀,腐蚀产物主要为 Cu 的氧化物和氯化物。随着盐雾实验时间延长,浸银层不断被破坏而丧失了对铜基体的保护作用。图 4(b)所示浸银层覆盖区域不断减少,试样表面的 Cu 的腐蚀产物逐渐增多、增厚,呈绿色铜的氯化物逐渐增加。

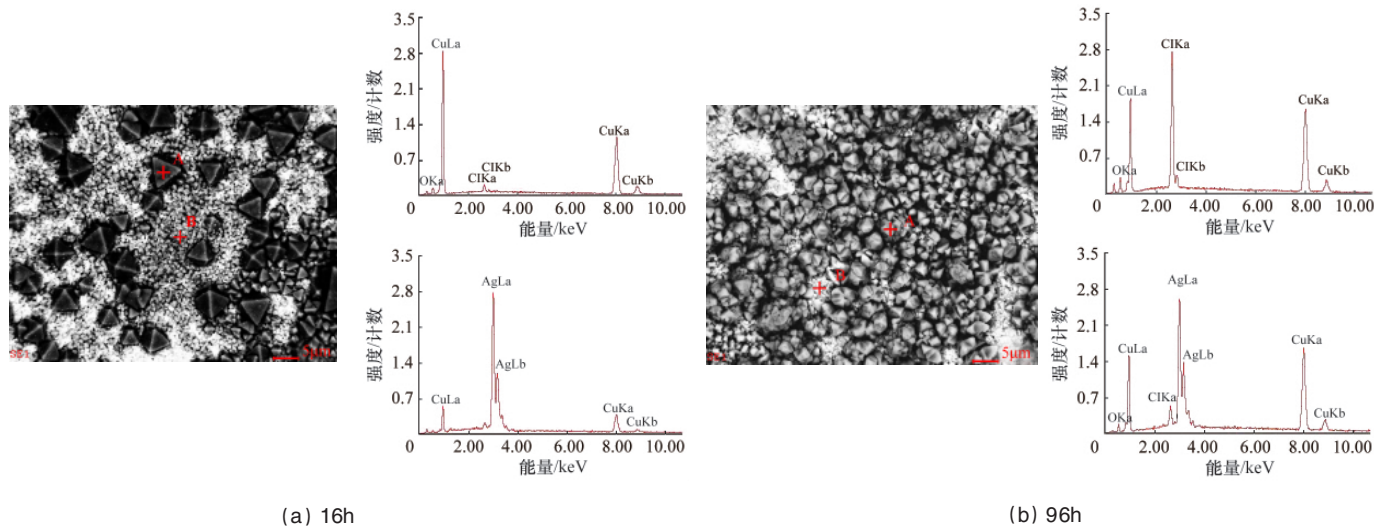


图 4 浸银覆铜板盐雾实验后表面腐蚀产物 SEM/EDS 分析

Fig. 4 SEM/EDS corrosion products of CCL with immersion silver layers after the salt spray tests

2.4 浸银覆铜板盐雾腐蚀电化学规律及腐蚀机理

图 5 中所示的浸银覆铜板经过不同周期盐雾实验后交流阻抗(EIS)测试阻抗弧的变化规律表明,浸银覆铜板在盐雾实验前的 EIS 在盐雾实验初期(16h),阻抗值略有降低,而当

盐雾时间越长,表面逐渐出现腐蚀产物的堆积,由于样品表面存在露铜点,成为优先腐蚀区,发生点蚀破坏。4 个雾化周期均呈现阻抗值比原始数据降低的趋势。雾化时间到 96h 时,阻抗谱值出现回升,说明随着腐蚀的进行,产物的堆积覆

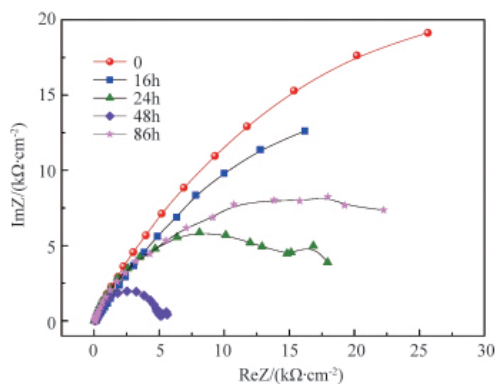


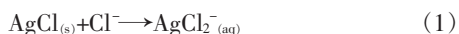
图5 浸银覆铜板不同雾化时间的EIS

Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopy of CCL with immersion silver layers after the salt spray tests

盖趋于形成完整的膜层,对腐蚀反应起一定的阻滞作用。

3 分析与讨论

由于覆铜板采用浸银层进行防护,可以提高了覆铜板的阻抗值,从而对铜基体起到保护作用。在盐雾环境初期阶段,浸银层表现出良好的防护性能。实验表明,随着在盐雾环境中暴露时间的增加,覆铜板的阻抗值逐渐降低,如图3(c)所示在浸银层破损不断增多,Cu的腐蚀产物在破损处生成。已有的研究表明^[1],AgCl在Ag的腐蚀产物中是很少见的,当Cl⁻通过NaCl颗粒的沉积而进入浸银覆铜板表面的水膜中,那么在水膜中Cl⁻被吸附在浸银层表面,并与Ag⁺形成的离子络合物AgCl,在水膜蒸发后形成固体产物AgCl。当Ag表面水膜蒸发而导致离子浓度增大时,AgCl就可能溶解,如式(1)所示。腐蚀产物AgCl的溶解将破坏浸银层,降低了对铜基体的保护作用。



当浸银层破损后,铜基体暴露在盐雾环境中,金属铜最先生成的腐蚀产物是Cu₂O,Cu₂O是铜锈的重要组成物质,而且Cu₂O不溶于水,微溶于酸,能够形成稳定的锈层,具有保护性(如图4(a)所示“B”区域)。但由于在盐雾环境中所含有的含Cl⁻通过浸银层破损处渗入到覆铜板表面,溶解在薄液膜中的Cl⁻具有侵蚀作用,难以形成致密的Cu₂O膜,初期形成的Cu₂O膜会在薄液膜中溶解产生铜离子,与氯离子反应形成CuCl,CuCl作为种子晶体,通过随后的溶解、离子配对和再沉积步骤形成Cu₂Cl(OH)₂。随着盐雾实验时间进一步延长,当形成稳定的Cu₂Cl(OH)₃覆盖锈层空隙,有助于形成较为完整的铜锈层,阻抗值显著增大,导致覆铜板在盐雾环境中的腐蚀进程减缓,反应式如式(2)、式(3)所示。



4 结论

通过中性盐雾实验模拟浸银覆铜板在具有海洋大气环

境中的腐蚀行为,研究表明:

(1) 在盐雾环境中,覆铜板浸银层可以有效阻止Cl⁻对基体铜侵蚀。在盐雾腐蚀初期,Cl⁻被吸附到浸银层的表面薄液膜中,将导致浸银层发生局部破损,导致覆铜板铜基体开始发生腐蚀。随着盐雾实验时间延长,浸银层不断被破坏而逐渐丧失了对铜基体的保护作用。

(2) 不同周期盐雾实验后,浸银覆铜板的EIS阻抗值变化规律表明,在盐雾腐蚀初期,由于浸银层的保护作用,具有较大的阻抗值。但由于Cl⁻对浸银层破坏作用,阻抗值随着实验时间延长而降低,浸银层逐渐丧失保护作用。当长时间盐雾实验后,生成的铜锈层不断增厚,阻抗值增大,铜锈层对外部的腐蚀介质的传输起到阻碍作用。

参考文献 (References)

- [1] Leygraf C, Graedel T. Atmospheric corrosion [M]. Pennington: The Electrochemical Society, Inc, 2000.
- [2] Mendoza A R, Corvo F, Gomez A, et al. Influence of the corrosion products of copper on its atmospheric corrosion kinetics in tropical climate[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(5): 1189-1200.
- [3] Corvo F, Minotas J, Delgado J. Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime [J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(4): 883-892.
- [4] Aastrup T, Wadsak M, Leygraf C, et al. In situ studies of the initial atmospheric corrosion of copper influence of humidity, sulfur dioxide, ozone, and nitrogen dioxide [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(7): 2543-2551.
- [5] Mendoza A R, Corvo F, Gomez A. Influence of the corrosion products of copper on its atmospheric corrosion kinetics in tropical climate[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(5): 1189-1200.
- [6] Fonseca T E, Picciochi R, Mendonc M H. The atmospheric corrosion of copper at two sites in portugal: Acomparative study[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(12): 547-561.
- [7] Watanabe M, Hokazono A, Handa T. Corrosion of copper and silver plates by volcanic gases[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(11): 3759-3766.
- [8] Graedel T E, Nassauk, Franey J P. Copper patinas formed in the atmosphere[J]. *Corrosion Science*, 1987, 27(7): 639-657.
- [9] Kratschmer A, Wallinder O I, Leygraf C. the evolution of outdoor copper patina[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(3): 425-450.
- [10] Sandberg J, Wallinder O I, Leygraf C. Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(12): 4316-4338.

(责任编辑 岳臣)

《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约2000字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbjb@cast.org.cn。