

环境适应性设计与分析

电路板的大气污染物典型腐蚀分析及防护

唐俊, 王勇, 景鹏渊

(卡斯柯信号有限公司, 上海 200071)

摘要: **目的** 解决电路板在大气污染物环境下的腐蚀失效问题, 提升电路板在大气污染环境中的适应性。**方法** 从器件选型角度, 结合厚膜电阻和 SMD LED 两种电路板典型腐蚀失效案例, 利用金相显微镜和扫描电子显微镜对腐蚀部位形貌分析, 利用 EDS 能谱分析仪分析腐蚀元素和确定入侵路径。通过现场一年的应用对比验证, 评价不同封装结构物料的抗腐蚀能力。从电路板涂覆涂层角度, 利用恒定盐雾和交变盐雾对比试验, 评价不同工艺参数涂层的抗腐蚀能力。**结果** 通过对厚膜电阻和 SMD 硅胶封装 LED 失效样品的分析, 硫元素从器件封装靠近镀银构件结构的薄弱点入侵, 生成 Ag₂S, 最终导致器件失效。带有抗硫化镀层的厚膜电阻和环氧树脂封装 LED 可以有效切断空气中硫元素的入侵路径, 避免腐蚀失效发生。另一方面, 通过 168 h 恒定盐雾和 144 h 交变盐雾试验结果的分析, 随着涂覆厚度和材料黏度的增加, 样品的抗盐雾能力得到有效提升, 器件引脚位置得到更好的防护。**结论** 通过改变器件封装、增加涂层涂覆的厚度和材料黏度可以有效提高电路板抗大气污染物腐蚀的能力。该研究对电路板防腐蚀物料选型和涂层工艺参数选择提供了参考。

关键词: 电路板; 大气污染物; 失效分析; 保护涂层; 盐雾试验

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.07.015

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)07-0064-07

Typical Corrosion and Protection Measures Against Airborne Contaminants on Circuit Boards

TANG Jun, WANG Yong, JING Peng-yuan
(Casco Signal Ltd, Shanghai 200071, China)

ABSTRACT: Objective To solve corrosion failure of printed circuit board assembly (PCBA) caused by atmospheric contamination and improve the adaptive capacity of PCBA in environment of atmospheric contamination. **Methods** Two typical corrosion failure examples were selected in combination with thick-film resistor and SMD LED from the perspective of device selection. The morphology of corrosion was analyzed with metallographic microscopic and scanning electron microscope (SEM). The corrosive elements and paths were analyzed and confirmed by EDS. The corrosion resistance of different component packaging was evaluated through one year of application comparison and verification at site. And the corrosion resistance of the coating was evaluated by constant salt mist and alternating salt mist comparison test from the perspective of PCBA coating. **Results** After failure analysis of the thick-film resistor and SMD LED, it was found that components were corroded by Ag₂S generated from the sulfur element from the gaps close to the silver coating. Thick-film resistor and SMD LED with anti-vulcanization materials can effectively cut the invasion path of sulfur element in air to avoid corrosion failure. On the other hand, according to the 168 h of constant salt mist test and 144 h of alternating salt mist test, with the increase of the coating thickness and viscosity of varnish, the corrosion resistance of the PCBA increased and the metallic pins got better protection. **Conclusion** Choosing

收稿日期: 2019-03-11; 修订日期: 2019-04-09

作者简介: 唐俊(1979—), 男, 江苏人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为轨道交通信号系统的硬件研发。

right packaging component and increasing coating thickness and viscosity of varnish can effectively improve the corrosion resistance of the PCBA. The research provides references for selection of anti-corrosion materials and optimization of coating parameters.

KEY WORDS: printed circuit board assembly; airborne contaminants; failure analysis; protective coatings; salt mist test

随着电子技术的发展, 电路板上的器件引脚间距越来越小, 器件排列更加密集, 电场梯度更大, 这使得电路板对腐蚀更为敏感。另一方面, 电路板应用环境的拓展和产品可靠性寿命要求的不断增加, 使得电路板发生腐蚀失效的风险不断增加。其中大气环境作为电路板腐蚀发生的外部条件, 大气污染物在产品腐蚀发生的过程中扮演了重要角色。由于与大气污染物相关的故障通常在电子产品使用一段时间后才能显现出来, 这意味着一旦发生了腐蚀引起的故障, 相同环境下相同使用年限的产品将进入故障集中爆发期。同时污染对电子产品的影响是不可逆的, 会对维修造成很大困难, 甚至导致产品的报废。因此在产品设计之初进行相应的大气污染物的防护设计很有必要。在以往研究中的有关电路板腐蚀问题, 主要聚焦于特定类型的腐蚀机理及缓蚀剂的研究^[1-3]。电路板涂覆涂层的研究中, 偏向在平面条件下保护涂层的不同材质、不同厚度等因素对防护和可维修性的分析^[4-6], 少有专门针对工程实际中电路板防护涂层的涂覆薄弱点评估和关于电路板腐蚀防护的系统性介绍。

在以往研究的基础上, 文中结合电路板大气污染物防护的实际问题, 从电路板典型腐蚀失效和保护涂层的涂覆薄弱点入手, 探讨电路板类产品应对大气污染物的具体防护措施。

1 大气污染物分类

根据 ANSI/ISA-71.04 的描述, 影响设备工作的空气中的污染物有固体、液体、气体三种形态^[7-8]。各形态中对电路板影响较大的物质如下所述。

1) 固态微粒——灰尘。灰尘中通常含有氯离子、硫酸根、硝酸根等水溶性盐分。除了直接使设备内部金属接插件或金属触点接触不良外, 还会在金属表面促使水膜的形成。水溶性成分溶解在水膜中, 将会加速金属腐蚀的发生, 导致电路板绝缘阻抗下降。若在电路板工作过程中, 可能会发生更为严重的电偶腐蚀。

2) 液态空气污染物——盐雾。此处描述的液态空气污染物除了广义上的液体外, 还包含了被气体携带的液体和空气中雾化液滴状物的气溶胶。沿海地区的空气中, 盐雾含量较高, 主要成分是 NaCl, NaCl 在化学上比较不活泼, 但在潮湿及有水的情况下, 会产生 Cl^- , 与 Cu、Ni、Ag 等金属或合金反应。同时 NaCl 作为一种强电解质, 在低于临界相对湿度的情

况下, 可以在附着表面发生结露, 离解生成 Cl^- , 溶解在电路板表面的液膜或液滴中。在一定浓度 Cl^- 下, 电子设备开始出现局部腐蚀, 随着新的不致密腐蚀产物的出现, 进一步破坏设备表面的防护层, 腐蚀速率迅速增大。

3) 气态空气污染物—— SO_2 、 H_2S 。含硫化合物是大气中最主要的污染物之一, 大气中 H_2S 和 SO_2 主要来自采矿、含硫燃料的燃烧及冶金、硫酸制造等工业过程。 H_2S 和 SO_2 是强可变组分, H_2S 在加热情况下可分解为 H_2 和 S。排放到空气中的 SO_2 与潮湿空气中的 O_2 和水蒸气反应, 在粉尘等催化剂作用下化合生成 H_2SO_4 。

2 腐蚀失效机理和形态

由腐蚀引起的电化学迁移 (Electrochemical migration, ECM) 是电子产品腐蚀失效的主要原因。电化学迁移存在两种不同的形式: 一种是金属离子迁移到阴极, 还原沉积形成枝晶, 并向阳极生长; 另外一种是在阳极向阴极生产的导电阳极丝 (Conducting anodic filaments, CAF)。金属的电化学迁移最终会造成电路的短路漏电流, 从而造成系统的失效^[2]。

电路板出现的大气腐蚀机制中, 材料表面的吸附液膜扮演着重要角色。液膜厚度在 $1\ \mu\text{m}$ 以上的腐蚀最为严重, 液膜之下主要发生的是电化学反应。常见的电子设备在空气中出现的腐蚀形态, 可以大致分为以下几类。

1) 局部腐蚀。腐蚀集中在金属材料表面的小部分地区内, 其余大部分表面腐蚀轻微或不发生腐蚀。主要由于金属表面状态 (涂层缺陷、化学成分等) 和腐蚀介质分布的不均匀, 导致电化学性不均匀, 即不同的部位具有不同的电极电位, 从而形成电位差, 驱动局部腐蚀的产生。在局部腐蚀过程中, 阳极区域和阴极区域区别明显, 通常形成小阳极大阴极的组态, 阳极腐蚀严重。

2) 微孔腐蚀。一种特殊的局部腐蚀, 常见于镀金元件上的特殊电偶腐蚀。由于镀层表面微孔或其他缺陷的存在, 中间过渡层甚至基体金属暴露在大气中, Au 与其他金属形成大阴极小阳极的电偶对, 发生电化学腐蚀。腐蚀产物的出现进一步导致表面缺陷的增大, 最终导致镀层破坏。受接触表面微孔腐蚀产物的影响, 腐蚀区域将表现出较高的接触阻抗和相移。

3) 电解腐蚀。在相邻导体间距较近且存在偏压的情况下,将形成较强的电场。若此时导体存在液膜,电位较高的导体将会被溶液电解,形成的离子向另一导体迁移,导致导体间绝缘性能迅速下降,破坏导体,最终导致设备失效。

3 典型腐蚀与防护

3.1 电路板典型腐蚀失效

电路板上会用到多种物料,物料的选择对于腐蚀反应的发生有重要影响。以工程实际中遇到的厚膜电阻硫化、SMD LED 两种典型硫化失效和印制板铜腐蚀为例,比较不同器件封装结构和材料选择对电路板抗腐蚀能力的影响。

1) 厚膜贴片电阻硫化腐蚀。厚膜电阻的面电极含有银元素,银元素暴露在空气中极易与硫发生化学反应。如果外部保护层和电镀层没有紧密结合,则面电极会与空气中的硫接触。当空气中含有大量含硫化合物时,银与硫化物反应生成硫化银,由于硫化银不导电,且体积比银大,在化合后,体积膨胀,导致原先银层的断层,电阻值逐渐增大,直至断路^[9]。为了防止厚膜电阻硫化,可选用抗硫化能力强的电阻。在面电极上涂覆保护层,通过导入不含 Ag、且具有导电性的硫化保护层,从而保护上面电极,彻底杜绝硫化的通路。典型抗硫化电阻封装结构如图 1 所示。通过 1 年的对比应用试验表明,电阻硫化失效率大大降低,新封装结构的厚膜电阻具有良好的抗硫化作用。

2) 硅胶封装 LED 硫化腐蚀失效。典型的贴片封

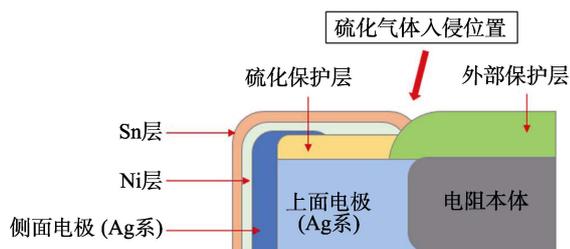


图 1 带抗硫化涂层的贴片电阻结构

装 LED 结构如图 2 所示,其中与金线相连的一般为镀银支架,灌封材料则通常根据厂商而异。实际应用中,在含硫量较高的地区使用硅胶封装 LED,被硫化的风险很高。如图 3 所示,硅胶封装的 LED 内部支架已经发黑,经过测试,无法点亮。将失效硅胶封装 LED 机械开封后,在金相显微镜下观察到内部键合点和支架的形貌如图 4 和图 5 所示。支架出现严重发黑,甚至露出基底铜层的颜色,外部键合点已脱落,芯片位置的银胶发黑严重。选取 LED 支架区域的两个位置进行 EDS 能谱分析,如图 6 所示。在支架区域分别检测到了质量分数为 13.02%和 5.38%的硫元素。

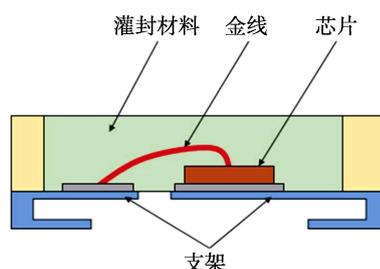


图 2 贴片 LED 结构

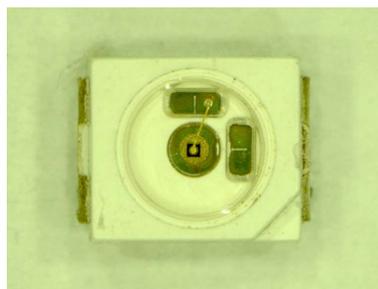


图 3 被硫化的硅胶封装 LED

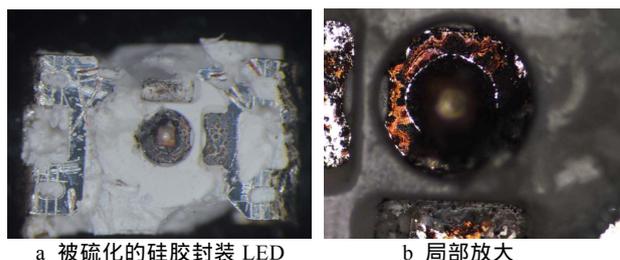
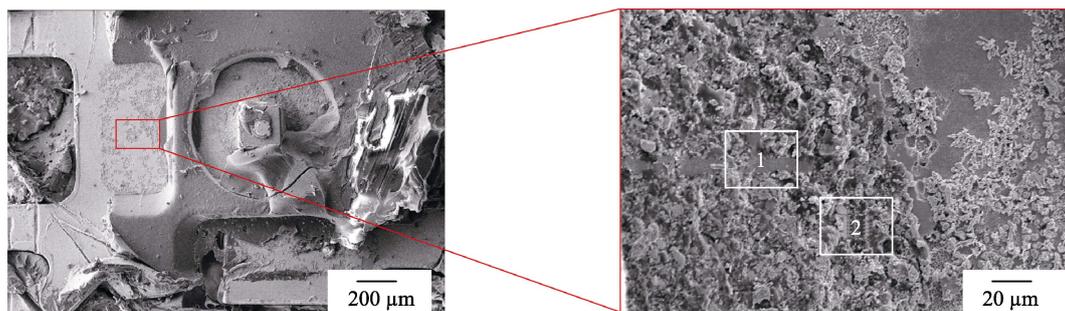


图 4 金相显微镜下的被硫化的硅胶封装 LED 开封图片



a 被硫化的硅胶封装 LED

b 局部放大

图 5 LED 支架区域 SEM 图像

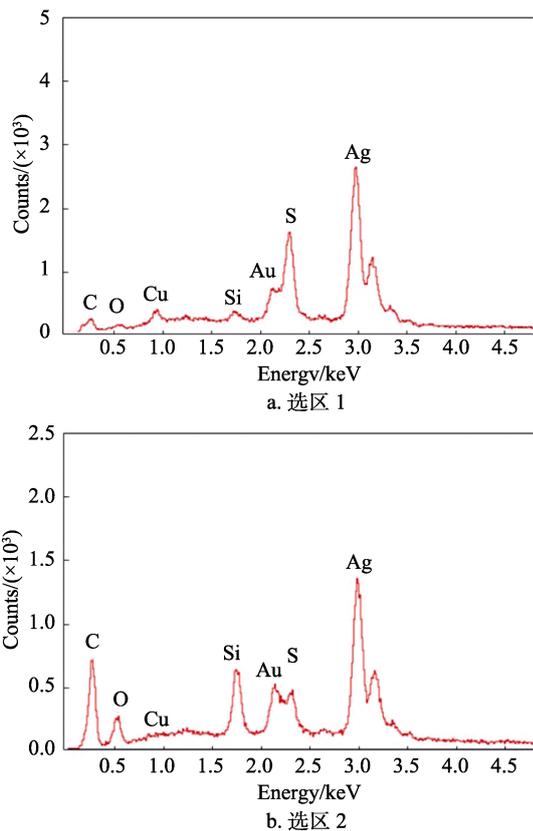


图 6 EDS 分析结果

硅胶多孔结构对空气中硫化物有吸附作用，PLCC 表面灌注型发光二极管如果选用硅胶进行封装，则会有硫化的风险。因为硅胶具有透湿透氧的特性，空气中的硫离子易穿透硅胶分子间隙，进入 LED 内部，与支架镀银层发生化学反应，导致支架功能区黑化，光通量下降，直至出现死灯。如果选用环氧树脂进行封装（见图 7），则能有效阻止硫离子的侵蚀。选用环氧树脂封装的 LED，现场使用 1 年后没有发现硫化的现象。

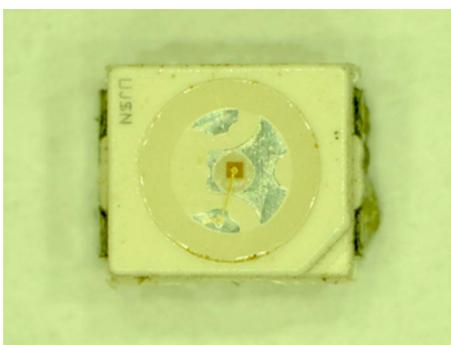


图 7 环氧树脂封装的 LED

3) 印刷电路板的铜腐蚀。印刷电路板使用铜作为电气传输介质，铜腐蚀不仅会影响产品外观，更容易导致电气连接短路或断路问题。为提高电路板覆铜的抗腐蚀能力，常见的表面处理方式有：热风整平喷锡、化学镍金和化学浸银。相关研究表明，在容易产

生凝露的含硫大气环境下，热风整平喷锡抗腐蚀能力最强，其次是化学镍金^[10]。

表面处理并不能完全确保电路板在恶劣环境下覆铜不被腐蚀。如图 8 所示，化学镍金电路板底部接地覆铜区域出现覆铜腐蚀现象，甚至被三防漆覆盖区域的过孔也出现了明显的腐蚀产物堵塞过孔。如图 9 所示，经过热风整平喷锡的电路板过孔出现腐蚀现象，电路板过孔位置是腐蚀现象出现的高发区域。除了改变表面处理方式和增加镀层厚度外，还应调整电路板生产和集成测试过程中的工艺参数，尤其应避免 ICT 测试过程中，过高探针压力破坏镀层。ICT 测试压痕如图 10 所示。

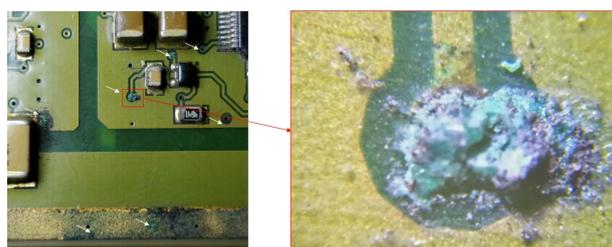


图 8 化学镍金处理的电路板过孔腐蚀

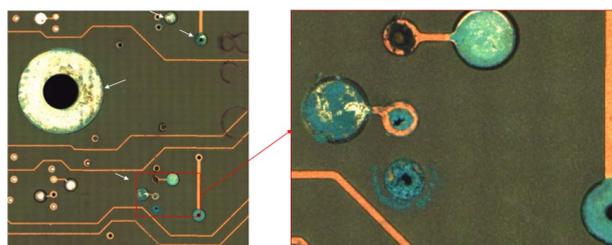


图 9 热风整平喷锡处理的电路板过孔腐蚀

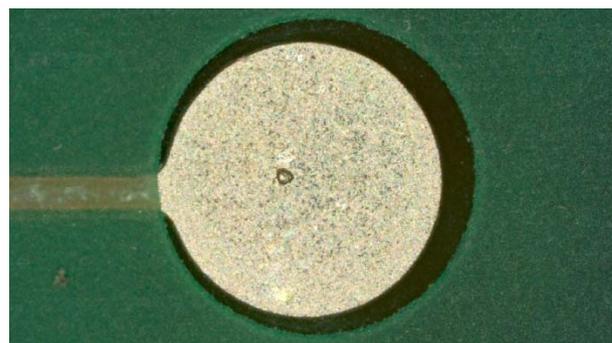


图 10 电路板 ICT 测试压痕

3.2 涂层涂覆

印制电路板的器件腐蚀通常从引脚或器件边缘诱发，历经表面涂层损伤、界面腐蚀扩展、金属腐蚀扩展、元器件内腔腐蚀等阶段^[11]。三防漆作为一种特殊配方的涂料，用于保护电路板免受环境的侵蚀。三防漆的种类和涂覆厚度是影响防护效果的重要因素。业内常根据 GB/T 13452.2—2008 测量平面位置的涂覆材料厚度，有湿膜厚度、干膜厚度的区分^[12]。

IPC-A-610 给出了不同类型的三防漆推荐涂覆厚度^[13], 见表 1。根据实际应用, 对于受控环境, 可以无需涂覆三防或采用薄层涂覆工艺, 涂覆厚度处于范围下限; 对于不受控环境或恶劣环境, 则建议采用厚层涂覆工艺, 涂覆厚度处于范围上限。

表 1 IPC-A-610 建议涂覆厚度

代号类型	材料种类	建议涂覆厚度/ μm
AR 型	丙烯酸树脂	30~130
ER 型	环氧树脂	30~130
UR 型	聚氨酯树脂	30~130
SR 型	硅树脂	50~210
XY 型	对二甲苯树脂	10~50

在实际生产中, 发现引脚处干膜厚度有时仅能达到平面区域干膜厚度的 1/3。原因是三防漆具有一定流动性, 在喷涂后, 受到重力和引脚间的毛细作用, 器件引脚处的三防漆厚度较薄, 成为三防防护的薄弱点 (见图 11), 极易形成腐蚀。如图 12 所示, 使用一段时间的电路板器件引脚处出现了三防漆缺失和引脚腐蚀现象。

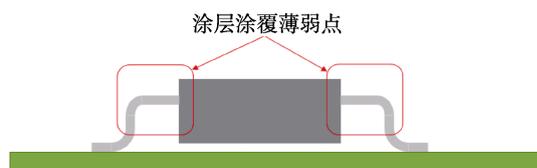


图 11 保护涂层的薄弱点



图 12 器件三防缺失和引脚腐蚀

为了评估不同种类三防漆材质及涂覆厚度在电路板防护效果, 选取三块相同电路板, 设置不同的涂覆参数, 见表 2。方案 A、B 中的丙烯酸三防漆在使用前需要稀释, 方案 C 中的触变型聚氨酯三防漆是改良型的聚氨酯三防漆, 具有剪切时黏度较小、便于喷涂均匀、停止剪切时黏度迅速上升的特点。根据 GB/T 2423.17 进行恒定盐雾试验 168 h 之后, 按照 GB/T 2423.18 采用等级 II 的要求进行交变盐雾 6 个周期试验, 时间为 144 h。试验方法和参数见表 3 和图 14。

试验结果如图 14 所示。在经过恒定盐雾试验和交变盐雾试验之后, 方案 A 的电路板在涂层的边沿

位置出现了涂层脱落, 贴片器件和引脚焊点位置出现鼓泡, 部分器件引脚出现了较严重腐蚀, 在紫光灯下器件引脚位置三防漆脱落情况严重。方案 B 的电路板在紫光灯下器件引脚位置三防漆出现少量脱落, 引脚出现轻微腐蚀, 电路板在平面位置出现一些鼓泡, 贴片器件的边沿位置出现一定鼓泡。方案 C 的电路板三防漆外观未见明显破损, 在紫光灯下器件引脚位置三防漆留存相对完整, 在 PCB 平面位置有少量鼓泡情况出现, 在贴片器件引脚处出现少量气泡。

表 2 试验电路板样品涂覆参数

方案	材料种类	涂覆厚度/ μm
A	丙烯酸	30~60
B	丙烯酸	80~120
C	触变型聚氨酯	80~120

表 3 盐雾试验参数

参考	恒定盐雾试验	交变盐雾试验	
	GB/T 2423.17	GB/T 2423.18	
方法	$t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ $RH\geq 85\%$ 5% NaCl	喷雾 $t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ $RH\geq 85\%$ 5% NaCl	湿热储存 $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ $RH\geq 95\%$

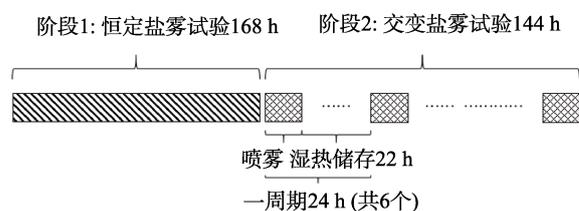


图 13 盐雾试验方案

试验结果表明, 在三防漆涂覆工艺相同的前提下, 不同物性参数和涂覆厚度的三防漆在电路板的防护效果上有较大的差异。适当提高三防漆材质黏度和厚度能有效改善器件引脚处和器件边沿处防护效果, 保证涂层的完整性, 进一步提高了电路板器件工作过程的抗腐蚀能力。

3.3 结构防护

结构密封防护设计是为隔绝或减少外部腐蚀介质的影响, 保持内部绝缘件和电子器件原有的性能。例如将设备置于高防护等级的防护外壳中, 如图 15 所示。

提高防护等级可能会导致如散热、人机交互、成本等方面的问题。当系统中引入风扇时, 需注意风道设计。根据设备的使用环境, 合理选择产品的散热方式和风扇的位置。当风扇置于进风口位置, 应注意避免在设备内部形成涡流, 且进风口位置避免放置管脚密度较大的器件, 以减少局部区域积灰严重的问题出现, 避免固体颗粒污染物聚集。

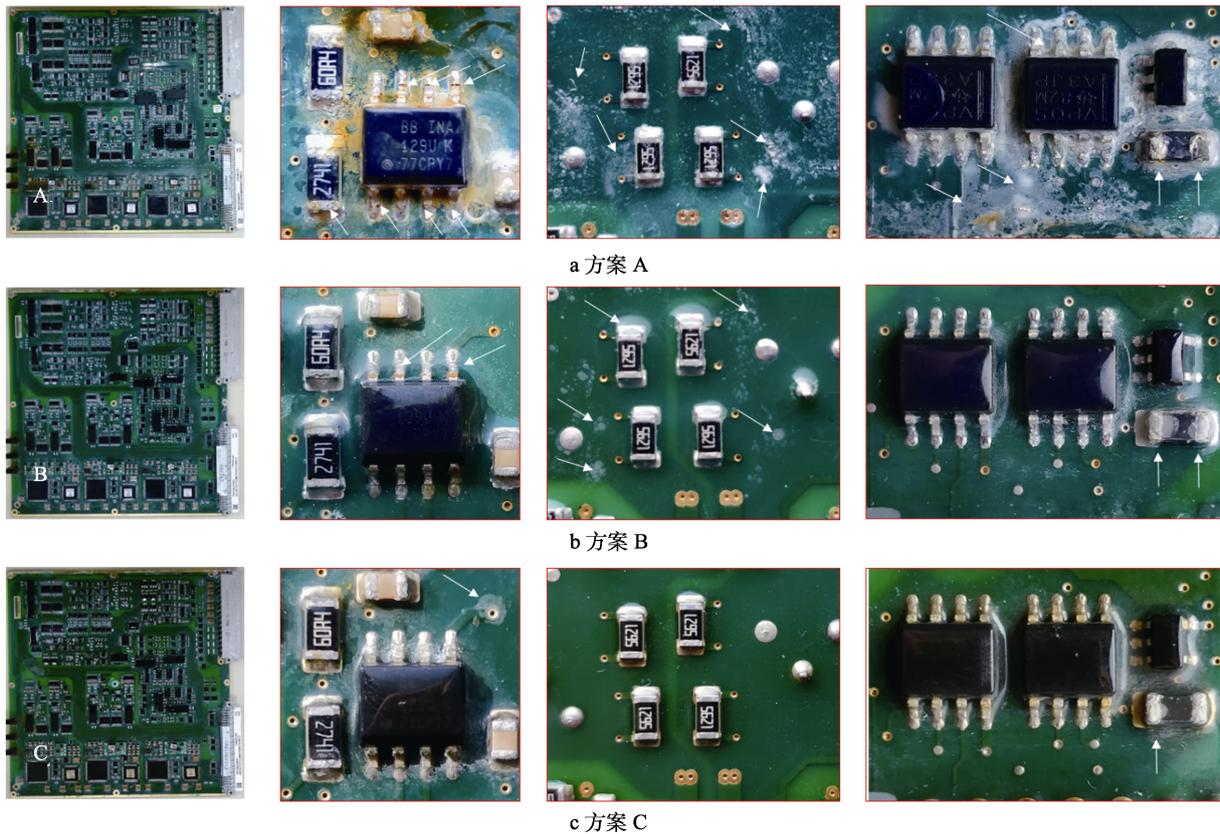


图 14 盐雾试验后的电路板三防漆外观对比

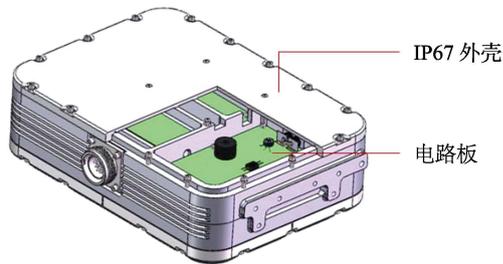


图 15 IP67 电路板防护外壳

4 结论

针对电路板的大气污染物防护问题，在应力因素分析和已有腐蚀故障机理研究的基础上，分别从器件级、单板级和设备级，在物料选型、防护涂层和结构防护设计方面提出了多种分析验证方法和防护措施。

1) 对于腐蚀器件，可用金相显微、SEM 及 EDS 等手段确定具体污染源，针对污染源种类和入侵路径选择合适封装的器件。

2) 受重力和引脚间毛细作用的影响，器件引脚和边缘位置通常是涂层涂覆的薄弱点。带有保护涂层的电路板腐蚀通常从引脚或器件边缘诱发，器件引脚位置为保护涂层的涂覆薄弱点。提高涂层材料黏度和厚度，可以有效提升保护电路板对污染物的抗腐蚀能力。

3) 适当提高结构设计的 IP 防护等级和合理的风道设计，可以有效降低大气污染物入侵。

该研究提出的相关方法和相关案例分析为电路板腐蚀失效分析和防护设计提供了参考和借鉴。

参考文献：

- [1] 张敏. 印刷电路板的腐蚀行为及其影响因素研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- [2] 黄华良. 薄层液膜下 PCB-Cu 的腐蚀行为及机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [3] 易盼, 丁康康, 宋维锋, 等. 盐雾对喷锡和化金印制电路板腐蚀行为的影响[J]. 北京科技大学学报, 2015, 37(12): 1601-1609.
- [4] SALMAN A, BURHANUDIN Z A, HAMID N H. Effects of Conformal Coatings on the Corrosion Rate of PCB-based Multielectrode-array-sensor[C]// 2010 International Conference on Intelligent and Advanced Systems. IEEE, 2010.
- [5] LOWNDES R, COTTON I, EMERSIC C, et al. Thermal Stresses of Conformal Coatings on Printed Circuit Boards[C]// Electrical Insulation Conference. IEEE, 2015.
- [6] DOBRIYAL P, RAMALINGAM S, LIM S L, et al. Conformal Coating Challenges: Detection, Rework and Failure Analysis[C]// Pan Pacific Microelectronics Symposium. IEEE, 2016.

- [7] ANSI/ISA-71.04-2013, Environmental Conditions for Process Measurement and Control Systems: Airborne Contaminants[S].
- [8] 刘文杰, 金健, 张航军, 等. 印制电路板环境应力筛选费用模型优化仿真[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2018, 36(6): 62-68.
- [9] 王能极. 厚膜片式电阻器硫化机理及失效预防[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(2): 36-39.
- [10] 丁康康, 肖葵, 邹士文, et al. 稀 H₂SO₄ 液滴对 PCB 初期腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014(10): 2565-2575.
- [11] 李敏伟, 傅耘, 李明, 等. 典型航空印刷电路板盐雾环境腐蚀损伤规律研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 29-35.
- [12] GB/T 13452.2—2008, 色漆和清漆漆膜厚度的测定[S].
- [13] IPC-A-610 CN, 电子组件的可接受性[S].