

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200325093

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

铜的腐蚀行为及其影响因素研究

Study on the Corrosion Behavior of Copper
and Its Influencing Factors

曲文娟

指导教师姓名: 杜荣归 副教授

林昌健 教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2006 年 6 月

论文答辩时间: 2006 年 6 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 6 月



**Study on the Corrosion Behavior of Copper
and Its Influencing Factors**

A Thesis

Submitted to the Graduate School of Xiamen University
for the Degree of
Master of Science

By

Wen-juan Qu

Directed by

Associate Professor Rong-gui Du

Professor Chang-jian Lin

Department of Chemistry, Xiamen University

Xiamen, Fujian, P.R.China

June 2006

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

第一章 绪论	1
§1-1 电子材料概况	1
§1-1-1 电子材料的发展	1
§1-1-2 电子材料的分类	2
§1-1-3 电子材料的特点	2
§1-1-4 印刷电路板的发展	3
§1-2 电子材料的腐蚀	3
§1-2-1 电子材料的大气腐蚀	4
§1-2-2 电子材料在加工过程中的腐蚀	7
§1-2-3 电子材料在使用过程中的腐蚀	7
§1-3 金属铜的腐蚀行为及研究进展	8
§1-3-1 铜在大气中的腐蚀	9
§1-3-2 铜在中性溶液中的腐蚀	10
§1-3-3 铜在酸性溶液中的腐蚀	11
§1-3-4 铜在碱性溶液中的腐蚀	11
本论文的研究目的和设想	13
参考文献	14
第二章 印刷电路板缝隙腐蚀行为及影响因素	19
§2-1 引言	19
§2-2 缝隙腐蚀	19
§2-2-1 缝隙腐蚀的机理	19
§2-2-2 缝隙腐蚀的影响因素	20
§2-2-3 缝隙腐蚀的研究方法	21
§2-3 实验	21

§2-3-1 试液.....	21
§2-3-2 电极的制备.....	21
§2-3-3 缝隙腐蚀测试装置.....	22
§2-3-4 缝隙内部电位测量装置.....	23
§2-3-5 缝隙内部腐蚀电流测量装置.....	24
§2-3-6 腐蚀产物的表征.....	24
§2-4 结果与讨论.....	24
§2-4-1 腐蚀电位随浸泡时间的变化.....	24
§2-4-2 缝隙大小对缝隙内电路板腐蚀电位的影响.....	25
§2-4-3 溶液中Cl ⁻ 浓度对缝隙内电路板腐蚀电位的影响.....	26
§2-4-4 溶液 pH 值对缝隙内电路板腐蚀电位的影响.....	27
§2-4-5 温度对缝隙内电路板腐蚀电位的影响.....	29
§2-4-6 溶解氧对缝隙内电路板腐蚀电位的影响.....	30
§2-4-7 缝隙腐蚀产物的表征.....	31
§2-4-8 缝隙内部腐蚀电流的测量.....	35
本章小结.....	37
参考文献.....	38
第三章 印刷电路板缝隙腐蚀内部氯离子浓度的测定.....	40
§3-1 引言.....	40
§3-2 实验.....	40
§3-2-1 试液.....	40
§3-2-2 电极的结构.....	40
§3-2-3 Ag-AgCl 阵列电极的制备.....	41
§3-2-4 实验测量装置.....	42
§3-3 结果与讨论.....	42
§3-3-1 Ag-AgCl 电极的表征.....	42
§3-3-2 Ag-AgCl 阵列电极的氯离子选择性测试.....	44
§3-3-3 缝隙内部Cl ⁻ 浓度的测定.....	46

本章小结.....	50
参考文献.....	51
第四章 EDA 对铜在稀盐酸中的缓蚀效果及硫离子的影响作用.....	53
§4-1 引言.....	53
§4-2 实验.....	54
§4-2-1 实验材料及试剂.....	54
§4-2-2 电化学测试.....	54
§4-3 纯铜电极和印刷电路板电极性能比较.....	55
§4-3-1 印刷电路板表面 XRD 表征.....	55
§4-3-2 印刷电路板和纯铜电极的电化学性能比较.....	55
§4-4 结果与讨论.....	57
§4-4-1 EDA 浓度对缓蚀效率的影响.....	57
§4-4-2 浸泡时间对 EDA 缓蚀效率的影响.....	58
§4-4-3 Na ₂ S 对 EDA 缓蚀效率的影响.....	59
§4-4-4 EDA 作用机理及硫化物协同作用.....	61
本章小结.....	64
参考文献.....	65
第五章 扫描微电极法研究 Cu-焊锡界面局部腐蚀.....	66
§5-1 引言.....	66
§5-2 扫描微电极技术.....	66
§5-3 实验.....	67
§5-3-1 扫描微电极测量系统.....	67
§5-3-2 电极材料和溶液.....	68
§5-3-3 扫描微参比电极的制备.....	68
§5-3-4 Cu-焊锡表面微区电位分布测试.....	70
§5-3-5 焊锡电极与铜电极腐蚀电位测试.....	71

§5-4 结果与讨论.....	71
§5-4-1 焊锡及铜电极腐蚀电位比较.....	71
§5-4-2 Cu-焊锡电极表面微区电位分布测试.....	72
本章小结.....	77
参考文献.....	78
第六章 结论.....	80
作者攻读硕士学位期间发表与交流的论文.....	83
致谢.....	84

厦门大学博硕士学位论文摘要

摘要

电子材料是当今信息社会的基础和先导。电子产品已经渗透到科研、生产、国防和生活的各个方面。由于电子材料具有体积小，空间密度高，金属层厚度较小的特点，轻微的腐蚀就可能导致电子材料的破坏，从而使整个设备失效。因此，研究电子材料的腐蚀与防护具有重大的意义。铜是常用作电子材料的最重要金属之一。例如，作为电子元器件支撑体同时又是电子元器件电连接提供者的印刷电路板，其表面一般覆盖一层铜。电路板在使用中如果表层铜发生腐蚀则可能造成电子设备的提前失效。因此，铜腐蚀行为的研究具有重要意义。本工作应用电化学技术和表面分析方法研究了铜在含氯离子介质中的腐蚀行为及其影响因素。

1. 印刷电路板缝隙腐蚀行为的研究

设计了研究印刷电路板缝隙腐蚀行为的模拟装置，建立测量印刷电路板在缝隙内不同深处铜的腐蚀参数的方法。对试样浸泡时间、缝隙大小、溶液的氯离子浓度和 pH 值、温度、溶解氧等因素对铜缝隙腐蚀行为的影响进行了研究。结果表明这些因素不同程度地使缝隙内铜的腐蚀电位和腐蚀电流发生变化。通过 XRD 和 XPS 分析，表明电路板表面铜的缝隙腐蚀产物主要是由氯化亚铜和少量的氢氧化铜组成。

研制了 Ag/AgCl 阵列电极作为 Cl⁻ 选择性电极，用于测定印刷电路板在 0.5 mol/L NaCl 溶液中发生缝隙腐蚀时缝隙内部的氯离子浓度及分布。结果表明随着浸泡时间的延长，缝隙内部不同深处的氯离子浓度逐渐升高，且随着距缝口距离的增大而升高。

2. 发展扫描微参比电极法研究 Cu-焊锡界面局部腐蚀行为

应用扫描微参比电极(SMRE)技术测量 Cu 和焊锡连接组成的电极在 0.5 mol/L NaCl 溶液中局部腐蚀发生发展过程中表面微区电位分布。微区电位分布研究表明，当 Cu-焊锡电极浸入溶液中，表面并没有立刻发生腐蚀。大约 0.5h 之后，点腐蚀才陆续开始发生。随着时间延长至 4h，局部腐蚀发生在 Cu 与焊锡相接触的界面上并达到最为严重。浸泡时间在 5h~6h 之间时，电极表面同时发生了电偶腐蚀，界面及焊锡部分的腐蚀逐渐加剧。时间达 7h 之后，电偶腐蚀变得更为

显著，焊锡作为阳极逐渐腐蚀加剧而铜作为阴极受到保护，直至焊锡全面腐蚀。

3. 探明了 EDA 作为铜的酸洗缓蚀剂的缓蚀效果及硫离子的影响作用

用铜电极模拟印刷电路板表面的铜箔，以乙二胺（EDA）作铜在酸性介质中的缓蚀剂，应用电化学方法研究铜在 1×10^{-2} mol/L HCl 溶液的腐蚀行为及外加 Na_2S 对 EDA 缓蚀效果的影响。结果表明，一定浓度的 EDA 对铜具有良好的缓蚀作用，过量的 EDA 则使缓蚀效果降低。含有 EDA 的上述稀盐酸溶液中加入一定量的 Na_2S ，可阻碍铜腐蚀的阳极反应，增大阳极极化，从而使腐蚀电位正移，腐蚀电流下降。表明溶液中 HS^- 对 EDA 抑制铜腐蚀具有协同效应。过量的 HS^- 则会降低其协同作用。

关键词：铜，电子材料，印刷电路板，腐蚀行为，EDA，缓蚀剂

Abstract

The electronics material is the foundation and precursor of the information technologies. The electronics products have penetrated almost all aspects of society, such as scientific research, manufacture, national defence and life. However, with the small bulk, high density and thick metals layer, the electronics material may be destroyed by vary slight t corrosions , furthermore, the whole equipments are destroyed. Therefore, the studies on the corrosion and anti-corrosion of the electronics material corrosion are of greatly significant. Copper is one of the most important metal as electronics materials. For example, as the support of and the electric joint of electronic component, the surface of printed circuit board (PCB) is covered by a layer of copper. The printed circuit board may be disabled if copper on its surface corrodes in a given environment. In this work, the corrosion behavior of copper in medium containing Cl^- and its influencing factors are investigated by using electrochemical techniques and surface analysis method.

1. Study on the PCB Crevice Corrosion Behavior and Influencing Factors

A simulating device was designed to study on the crevice corrosion of PCB. The method to measure corrosion parameters of PCB in different depth into the crevice is established. The effect of the immersed time, chloride concentration and pH of the solution, temperature, dimension of the crevice and dissolved oxygen are studied. It is indicated that these factors make the corrosion potentials and currents of copper in different deep place in the crevice change, and the corrosion product of the crevice corrosion is mainly composed of CuCl and tiny $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Ag/AgCl array electrode as Cl^- probe is developed to measure the chloride concentration and distribution in the crevice when the crevice corrosion of PCB takes place in 0.5 mol/L NaCl solution. The result indicates that with the increase of immersed time, the chloride concentration of the different deep place increase gradually. It is also found that the chloride concentration increase gradually with the increase of the distance to the entrance of the crevice.

2. Study of Localized Corrosion of Cu-soldering tin Interface by Using Scanning Microelectrode Technique

Localized corrosion in an early stage of Cu-soldering tin interface can be observed by scanning micro reference electrode (SMRE) technique. SMRE measurement reveals that the corrosions of Cu-soldering tin do not occur immediately after exposing to 0.5 mol/L NaCl solution. The localized corrosion takes place after about half an hour immersion. With the time increasing to four hours, the localized corrosion occurs in the interface of Cu and soldering tin, and the degree of corrosion attains the biggest. When immersed time is between five and six hours, except crevice corrosion, galvanic corrosion happens. The corrosion of the interface and soldering tin becomes worse gradually. After seven hours, galvanic corrosion gets even more remarkable. The soldering tin as an anode is eroded gradually and the copper as a cathode is protected.

3. Effect of Sulfide Ions on the Inhibiting Efficiency of EDA as a Copper Corrosion Inhibitor in Dilute HCl Solution

The anticorrosion action of EDA on copper in dilute HCl solution and the effect of sulfide ions on the inhibiting efficiency are studied by the Tafel plot method. The corrosion potential of Cu shifts to more positive value and the corrosion current density decreases after the addition of Na₂S to the solution. The results indicate that sulfide ions could increase the inhibiting efficiency of EDA because the synergistic inhibition effect between EDA and Na₂S, resulting from the adsorption of HS⁻ on the surface of Cu. This facilitates the adsorption of EDA to form a highly protective adsorbed layer, which prevents Cu from corrosion.

Keyword: copper, electronics material, Printed Circuit Board, corrosion behavior, EDA, inhibitor

第一章 绪论

1.1 电子材料概况

电子材料是指电子工业所使用的具有功能特性、结构特性以及物理化学性能等特定要求的材料，它广泛应用于国民经济和现代化国防建设等领域。铜及铜合金因具有优异的导热导电性能而成为一种最为常用的电子材料。铜具有较高的正电位，一般来说，铜在大气中、纯净的淡水、流速不大的海水、不含氧化剂的酸性或碱性溶液中都具有较高的耐腐蚀性。铜的钝化能力较小，在氧化性的酸类或介质中，易发生氧的去极化腐蚀。因此研究电子材料铜腐蚀行为具有重要的现实意义。

1.1.1 电子材料的发展

纵观人类文明的发展史，我们可以说那是一部从石器时代开始的文明史，从某种意义上说，也可称之为世界材料的发展史。材料的发展史无不凝聚并体现着人类智慧的火花。人类社会发展的历史也证明，材料既是人类赖以生存和发展、征服自然的物质基础，同时又是人类社会发展的先导。

当今，人类社会已进入了信息社会，而电子材料则是信息社会的基础和先导。如今电子产品已经渗透到科研、生产、国防和生活的各个方面，所需的直接材料和配套材料数以万计。电子材料是材料科学的一个重要方面，它是指与电子工业有关的、在电子学与微电子学中使用的材料，是制作电子元器件和集成电路的物质基础^[1]。1906年真空三极管的发明奠定了20世纪上半叶无线电电子学发展的基础，1948年发明了半导体晶体管，使电子设备走向小型化、轻量化、省能化。晶体管的功耗仅为电子管的百万分之一。1958年出现了集成电路。集成电路的发展带来了电子计算机的微型化，从而使人类社会掀开了信息时代新一页。目前制造集成电路的主要材料是硅单晶。可以说，硅材料是大规模集成电路的基石。砷化镓是继硅之后成为又一种最重要的半导体材料。砷化镓材料更重要的一个特性是它的光电效应，它可以成为激光光源，这是实现光纤通讯的关键。随着信息

产业逐渐从微电子时代进入光电子时代和光子时代,光电材料将成为光电产业的基础支撑和电子信息材料的主力军。它们广泛用于光通信网络、光电显示、光照明、光电存储、光电转换及光电探测等领域。目前,电子材料正在以前所未有的速度向前发展。

1.1.2 电子材料的分类

电子材料是一个庞大的家族,种类繁多,品种复杂,用途广泛,世界各国及其科学家在分类方法上也不尽相同^[1-3]。目前比较常用的分类方法有以下几种:

从应用角度,通常把电子材料分为结构电子材料和功能电子材料两大类;从其组成的角度,可以将电子材料分为无机电子材料和有机电子材料两类;根据材料的物理性质,可将电子材料分为导电材料、超导材料、半导体材料、绝缘材料、压电铁电材料、磁性材料、光电材料和敏感材料等;根据电子材料所制作的元器件和集成电路的应用,可分为微电子材料、电阻材料、电容器材料等^[1]。

1.1.3 电子材料的特点

电子材料从发明一路走到今天,一代又一代的新材料脱颖而出,层出不穷。在这些电子材料中,都有许多引人注目的特性。

首先,电子材料是材料王国里的新秀。在 20 世纪之前,在人类的材料世界里,金属材料地盘最大,历史最久。在元素周期表中,我们也可以发现金属元素占大约五分之四。但是,进入 20 世纪以来,金属材料由于在性能和应用的方面存在局限使其地位受到了严重的挑战。进入 20 世纪之后,社会的进步和军事电子技术的发展促进了一大批电子材料的产生,可以说电子材料是顺应时代应运而生的产物,同时也极大促进了社会发展。

其次,电子材料种类繁多,品种复杂,用途广泛。电子材料是制作电子元器件和集成电路的基础,是获得高性能、高可靠先进电子元器件和系统的保证。电子材料除了用于制作电子元器件与集成电路外,还广泛应用于印制电路板和微线板、封装用材料、元器件和整机、电信电缆和光纤、各种显示器和显示板,以及各种控制和显示仪表等。

再次,电子材料具有巧妙奇特的功能。电子材料不仅种类繁多,而且具有许

多奥妙的特性。在一根头发丝粗细的硅芯片面积上就可以制出成百上千个晶体管；一张扑克牌大小的光卡就可存储近百万字巨著，存储期可达十年以上；隐形材料的发明使神话般的幻想变为了现实。这些无不显示出电子材料所具有的奇特的功能，而这些功能将会在社会的发展过程中起到重要的作用。

1.1.4 印刷电路板的发展

从电子材料的分类可以看出电子材料种类非常多。而在众多电子材料中印刷电路板是其中重要的一种。印刷电路板，又称为印制电路板，英文为PCB即Printed Circuit Board 的简写。它是重要的电子部件，是电子元器件的支撑体，是电子元器件电气连接的提供者。由于它是采用电子印刷术制作的，故被称为“印刷”电路板。印刷电路板的发明者是奥地利人保罗·爱斯勒（Paul Eisler），他于1936年在一个收音机装置内采用了印刷电路板^[4]。自20世纪50年代中期起印刷电路板技术开始广泛应用。印刷电路板将零件与零件之间复杂的电路铜线，经过细致整齐的规划后，蚀刻在一块板子上，只要将零件插在板子上，就可以让零件彼此互动。早期的电脑体积庞大，一部电脑就有一个房间大，因为以前的电脑是用真空管、线路和变压器来制造，后来，这些体积庞大的东西都被半导体和印刷电路板所取代，所以现在电脑小到可以随身携带。这些都是印刷电路板技术应用的功劳。印刷电路板的设计是以电路原理图为根据，实现电路设计者所需要的功能。印刷电路板的设计主要指版图设计，需要考虑外部连接的布局、内部电子元件的优化布局、金属连线和通孔的优化布局、电磁保护、热耗散等各种因素。优秀的版图设计可以节约生产成本，达到良好的电路性能和散热性能。如今，印刷电路板的设计和制作已经成为一门产业，正在蓬勃发展。

1.2 电子材料的腐蚀

电子材料在使用过程中会由于自身和外界的因素而导致发生变质或破坏，其主要原因是由于腐蚀造成的。电子材料种类繁多，其成分不但有金、银、铜及其它金属和合金（电子产品部件所用金属的种类见表1.1），而且还包括树脂和粘接剂等其它有机高分子物质。外界环境的因素会导致这些物质发生腐蚀破坏，造成电子材料的短路、断路、接触不良的故障现象，影响电子元器件的正常使用。由

于电子材料具有体积小，空间密度高，金属层厚度比较薄的特点，微小程度（微米或纳米级）的腐蚀都可能导致电子材料的破坏，从而使整个设备失效。在通信、交通、电业等领域所使用的电子仪器如果发生故障将会对社会产生巨大影响。因此，研究电子材料的腐蚀行为具有重大意义。

表 1.1 电子产品部件所用金属的种类^[10]

电子产品	金属材料的种类
印刷电路板	Cu、Au、锡铅合金
电阻	丝绕电阻（镍铬、铁铬）镍、锡铅合金
IC	Al、Cu、Sn、Ag、锡铅合金
继电器	Sn、Ag、Zn、Ni
连接器	Ag、Sn、黄铜

1.2.1 电子材料的大气腐蚀

影响电子材料腐蚀的因素很多，其中环境因素最为重要。电子器件有 90% 是在大气中使用的^[5-6]，所以其腐蚀形式主要是大气腐蚀。电子产品部件腐蚀的形态与主要环境因素及发生源见表 1.2。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩士論文摘要庫