

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.012

PCB 绝缘层感光树脂的固化工艺

董凯¹, 卢耀普², 廖鑫², 林苗¹

[1. 东华大学化学化工与生物工程学院, 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620; 2. 悦虎电路(苏州)有限公司, 江苏苏州 215128]

摘要:采用差示扫描量热分析法,研究了印制电路板(PCB)绝缘层树脂——感光改性环氧树脂预固化体系中固化剂 2123 型酚醛树脂和固化促进剂咪唑的合适配比。利用硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 进行表面处理制得亲油性纳米 SiO₂, 将其掺入到感光改性树脂固化体系中以提高体系的热稳定性能。采用正交实验和单因素实验方法,研究了亲油性纳米 SiO₂ 用量、固化最高温度、最高温度固化时间 3 个因素对该树脂体系固化产物在 200℃ 的热降解量的影响。结果表明,感光改性环氧树脂/2123 型酚醛树脂/咪唑最佳质量比为 100/5/1.5, 此时的固化反应最为完全;在掺杂纳米 SiO₂ 的感光改性树脂的最佳固化工艺条件下,即当亲油性纳米 SiO₂ 质量分数为 5%, 固化最高温度为 120℃, 最高温度固化时间为 2 h 时,固化产物的 200℃ 热降解量为 0.94%。

关键词:感光树脂; 固化剂; 固化促进剂; 纳米二氧化硅; 热稳定性; 热降解量

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0061-05

Curing Process of Photosensitive Resin in Insulating Layer of Printed Circuit Boards

Dong Kai¹, Lu Yaopu², Liao Xin², Lin Miao¹

[1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile (Donghua University), Ministry of Education, Shanghai 201620, China; 2. Tigerbuilder Circuit (Suzhou) Co. Ltd., Suzhou 215128, China]

Abstract: The optimum proportions of curing agent 2123-type phenolic resin and curing accelerator imidazole in the pre-curing system of the PCB insulation resin——photosensitive epoxy resin were studied by differential scanning calorimetry method. The surface of the nano-silica was treated by silane coupling agent for preparing lipophilicity nano-silica. The lipophilicity nano-silica was incorporated into the photosensitive resin curing system in order to improve the thermal stability of the system. The influences of the lipophilicity nano-silica content, highest curing temperature and curing time at the highest temperature on 200℃ thermal degradation of the photosensitive epoxy resin curing products were investigated and analyzed by orthogonal experiments and single factor experiments. The results show that the optimal mass proportion of the photosensitive epoxy resin/2123-type phenolic resin/imidazole is 100/5/1.5, and the curing reaction is the most complete. It's also showed under the optimum curing process, which the lipophilicity nano-silica content is 5%, the highest curing temperature is 120℃ and the curing time at the highest temperature is 2 h, the 200℃ thermal degradation of the curing products is only 0.94%.

Keywords: photosensitive resin; curing agent; curing accelerator; nano-silica; thermal stability; thermal degradation

作为电子元件制造业中必不可少的基础组件——印制电路板(PCB)正不断向高精尖化的趋势发展,在其实际生产应用中需要考虑的一个非常重要的因素是如何更好地制作出 PCB 基层板间更加密集、细小的微型孔,目前探求的一种解决途径是对 PCB 绝缘层树脂基材——环氧树脂(EP)进行感光改性,由此得到的感光性树脂具有光分解性能,曝光处的树脂在弱碱溶液中由于光分解作用造成 PCB 绝缘层树脂的化学键断裂,从而制作出微孔^[1]。

1991 年,日本 IBM 公司的课题负责人塚田裕创造了一种新型多层板薄型绝缘层及由它构成 PCB 的微孔制作方法^[2]。随后日立化成公司开发出

具有光固化性能的 BL8500 型液态湿膜和 BF8000 型光致干膜等感光改性树脂材料^[3],美国的杜邦公司也研制出 Vialux81 和 Vialux100 系列干膜^[4]。但湿膜或干膜的感光介质^[5]在生产应用中,由于玻璃化转变温度普遍不高限制了其工业化生产应用。而国内各厂家尚未有关于感光改性树脂系列产品的报道,与笔者研究类似的光分解型感光改性树脂材料也鲜有报道。

目前笔者对 PCB 绝缘层树脂基材 EP 进行感

联系人: 林苗,教授,硕士生导师,主要从事树脂材料的合成与改性等方面的研究

收稿日期: 2017-04-06

光改性从而使其具有光分解性能,制得了感光改性树脂并取得了一定的研究进展^[6],但为了满足实际应用,需要进一步研究其固化工艺。通过选择合适的固化剂,并添加合适的固化促进剂,一定程度上提高了树脂的固化效率。但是感光改性树脂在固化后为了能够在后续生产工艺中发挥其作用,材料的热稳定性十分重要,尤其是固化产物在 200℃ 内热降解量应尽可能地低于 1%,以达到后期生产中压合工艺的要求。笔者尝试向自制的感光改性树脂固化体系中添加纳米 SiO₂ 粒子,并通过正交实验的方法研究了固化温度、固化时间和纳米 SiO₂ 用量对材料 200℃ 热降解量的影响,以期通过探索合适的固化工艺和纳米 SiO₂ 用量来提高感光改性树脂材料的热稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

感光性 EP: 自制^[6];

2123 型酚醛树脂: 工业级, 新乡伯马风帆实业有限公司;

丙酮: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

咪唑: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

纳米 SiO₂: 平均粒径 20 nm, 上海迈坤化工有限公司;

γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷 (KH-560): 工业级, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

数控恒温浴锅: W2-180SP 型, 上海申生科技有限公司;

电动搅拌器: H2004G 型, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;

电子分析天平: AB204-N 型, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

真空干燥箱: 876-L 型, 上海浦东跃欣科学仪器厂;

差示扫描量热 (DSC) 分析仪: DSC2041F1 型, 德国 Netzsch 公司;

热重 (TG) 分析仪: TG209F1 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 感光改性树脂的预固化

将自制的感光性 EP 按固含量 30% (质量分数) 加入溶剂丙酮使其完全溶解, 再按不同的比例加入固化剂 2123 型酚醛树脂复配均匀, 采用 DSC 分析仪测试树脂预固化体系的固化放热量, 以确定固化

剂用量。再向确定固化剂用量的树脂体系中加入固化促进剂咪唑复配均匀, 同样对其固化放热量进行监测, 以确定固化促进剂用量。

1.4 掺杂纳米 SiO₂ 的感光改性树脂固化体系制备

参照文献 [7] 采用偶联剂 KH-560 对纳米 SiO₂ 进行表面改性处理得到亲油性纳米 SiO₂ 粉体。在上述预固化体系中加入不同比例自制的亲油性纳米 SiO₂ 粉体进行搅拌, 搅拌时间在 30 min 以上。在 PCB 覆铜板基材上面均匀涂覆一层树脂胶, 放至 80℃ 烘箱内干燥一定时间, 随后升温至固化最高温度恒温一定时间, 即可制得掺杂纳米 SiO₂ 的感光改性树脂。

1.5 性能测试

(1) DSC 分析。

称取约 5 mg 预固化的样品置于陶瓷坩埚中, 采用 DSC 分析仪进行测试。测试条件为: 升温速率 10 K/min, 氮气环境, 升温范围为室温 ~ 200℃。

(2) TG 分析。

称取约 5 mg 固化产物于陶瓷坩埚中, 采用 TG 分析仪进行测试。测试条件为: 升温速率 10℃ / min, 氮气环境, 升温范围为室温 ~ 600℃。

2 结果与讨论

2.1 固化剂 2123 型酚醛树脂对固化反应的影响

选用 2123 型酚醛树脂作为固化剂, 将感光改性树脂 / 固化剂按不同质量比 (1 / 0.03, 1 / 0.05, 1 / 0.07, 1 / 0.09, 1 / 0.11) 充分搅拌 30 min 以上, 使其混合均匀, 进行 DSC 分析实验, 结果见图 1 和表 1。

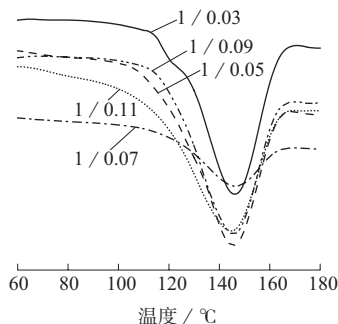


图1 不同树脂 / 固化剂质量比的固化体系 DSC 曲线

表1 不同树脂 / 固化剂质量比下固化体系的放热量 J/g

项 目	树脂 / 固化剂质量比				
	1 / 0.03	1 / 0.05	1 / 0.07	1 / 0.09	1 / 0.11
放热量	158.5	165.5	149.1	141.3	139.7

由图 1 可见, 固化剂含量不同, 固化反应的 DSC 曲线有很大差异。当树脂 / 固化剂质量比达到 1 / 0.05 时放热峰面积最大, 固化反应放热量对应于放热峰的面积, 所以此质量比下的放热量最大

(见表1)。这表明感光树脂/固化剂质量比为1/0.05时固化反应最完全,随后再增加固化剂的含量,放热峰面积变小,其原因可能是过量的固化剂酚醛树脂吸收了部分反应热。

2.2 固化促进剂咪唑对固化反应的影响

在已经添加固化剂后的感光改性树脂固化过程中,向其中加入固化促进剂后可在一定程度上提升树脂的固化效率,为此选用咪唑作为固化促进剂进行实验研究。

将感光改性树脂/固化剂/咪唑按不同质量比(10/0.5/0.05, 10/0.5/0.1, 10/0.5/0.15, 10/0.5/0.2, 10/0.5/0.25)充分搅拌30 min以上,使其混合均匀后,进行DSC实验,结果见图2和表2。

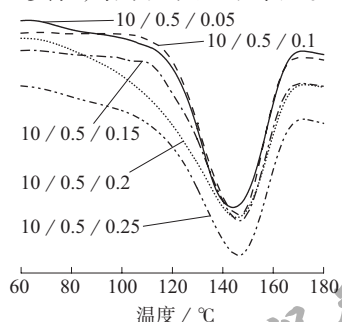


图2 不同树脂/固化剂/咪唑质量比的固化体系DSC曲线

表2 不同树脂/固化剂/咪唑质量比的固化体系的放热量 J/g

树脂/固化剂/咪唑质量比	放热量
10/0.5/0.05	164.3
10/0.5/0.1	170.9
10/0.5/0.15	189.3
10/0.5/0.2	180.7
10/0.5/0.25	181.1

由图2和表2可见,树脂/固化剂/咪唑质量比为10/0.5/0.15时放热峰面积最大,此时的放热量最大,达到189.3 J/g,与未添加固化促进剂时固化体系的放热量(165.5 J/g)相比,固化效率有明显提升,因此可确定感光树脂/酚醛树脂/咪唑的最佳质量比为10/0.5/0.15。

2.3 掺杂纳米SiO₂的感光改性树脂固化体系的固化工艺

纳米SiO₂的体积很小,表面积很大,表面原子及不饱和键占有率很高^[8],因其微小的尺寸,所以添加极少量可以有效改善材料的许多性能,是提高材料耐热性的一种有效方法^[9-11]。通过硅烷偶联剂KH-560对纳米SiO₂进行表面改性^[7],使其具有亲油性,从而解决纳米SiO₂易团聚^[12]且在有机溶剂中分散性差等缺点,它不仅可提高感光EP与纳米SiO₂的相容性,更主要是能提高材料的耐热性与热

稳定性。

感光改性树脂涂覆于覆铜板上,进行固化、曝光、显影工艺后,需进行压合工艺,实际生产中压合温度在180~200℃,因而在添加纳米SiO₂后,固化产物在200℃前热降解量尽可能地低于1%,以便进行后续的工艺。因而对固化产物分别进行TG分析,以200℃热降解量为衡量指标,由正交实验和单因素实验确定固化工艺条件。

(1) 正交实验确定固化工艺条件。

影响感光改性树脂固化产物在200℃内热降解量的3个主要因素是:固化最高温度、最高温度固化时间、亲油性纳米SiO₂用量(质量分数),每个因素分别选用3个水平。采用三因素三水平(见表3)进行正交实验,结果见表4。

表3 因素与水平表

水平	因素 固化最高温度 (A)/℃	因素 最高温度固化时间 (B)/h	因素 纳米SiO ₂ 质量分数 (C)/%
1	100	1	4
2	110	1.5	5
3	120	2	6

表4 正交实验设计及结果

实验编号	A	B	C	200℃热降解量/%
1 [#]	1	1	1	1.33
2 [#]	1	2	2	1.28
3 [#]	1	3	3	1.60
4 [#]	2	1	2	1.47
5 [#]	2	2	3	1.37
6 [#]	2	3	1	1.29
7 [#]	3	1	3	1.57
8 [#]	3	2	1	1.10
9 [#]	3	3	2	0.94
K ₁	4.21	4.37	3.72	
K ₂	4.13	3.75	3.69	
K ₃	3.61	3.83	4.54	
极差 R	0.60	0.62	0.85	

根据表4中的极差大小可以得到各个因素对固化产物在200℃的热降解量影响的主次顺序分别为:纳米SiO₂用量、最高温度固化时间、固化最高温度,同时确定各因素较优的水平组合为C2B2A3,即纳米SiO₂质量分数为5%,最高温度固化时间为1.5 h,固化最高温度为120℃。

根据正交实验极差分析所确定的最优组合对固化产物进行TG测试,结果发现正交实验最优组合下固化产物在200℃的热降解量为1.08%,高于正交实验中第9次实验结果数据(0.94%)。一般来说正交实验得到的最优组合应好于任何一次正交实验结果,但可以发现由上述正交实验所得到的最优组合的热降解量并不是最低的,说明并未得到真正

的最优组合,因此尚需进一步采用单一因素实验来确定最佳的固化工艺条件。

(2) 单因素实验确定固化工艺条件。

以最高温度固化时间为 1.5 h, 固化最高温度为 120℃, 将纳米 SiO₂ 用量作为变量进行实验, 对固化产物进行 TG 测试, 实验结果见图 3, 由图 3 可以得出不同纳米 SiO₂ 用量下固化产物的 200℃热降解量, 如图 4 所示。

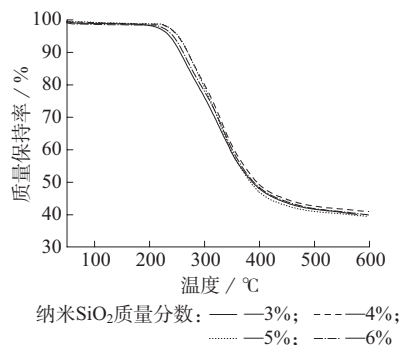


图 3 不同纳米 SiO₂ 用量的固化产物的 TG 曲线

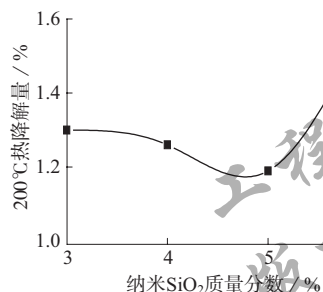


图 4 不同纳米 SiO₂ 用量的固化产物的 200℃热降解量

由图 4 可以看出, 随着纳米 SiO₂ 用量的增加, 200℃热降解量先依次减小, 在质量分数为 5% 时达到最低, 继续增加纳米 SiO₂ 的用量, 热降解量有较大幅度增加。这可能是由于纳米 SiO₂ 用量过高时, 其在感光改性树脂体系中分散程度降低, 导致材料热稳定性降低。在未掺杂纳米 SiO₂ 时, 同样以最高温度固化时间为 1.5 h, 固化最高温度为 120℃, 进行对比实验, 结果如图 5 所示。

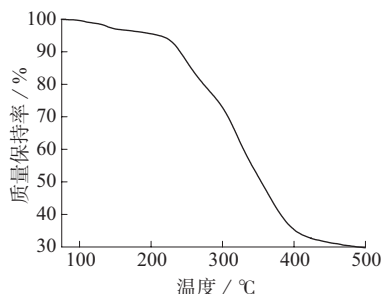


图 5 未掺杂纳米 SiO₂ 的固化产物的 TG 曲线

由图 5 可以发现, 未掺杂纳米 SiO₂ 的固化产物

在 200℃内热降解量为 4.5%, 高于掺杂纳米 SiO₂ 后的固化产物。由此可见, 纳米 SiO₂ 的加入, 一定程度上提高了感光改性树脂材料的热稳定性, 并且在纳米 SiO₂ 质量分数为 5% 时热降解量最低, 因此纳米 SiO₂ 的最佳质量分数确定为 5%。

以纳米 SiO₂ 的质量分数为 5%, 固化最高温度为 120℃, 将最高温度固化时间作为变量进行实验, 对固化产物进行 TG 测试, 实验结果见图 6, 由图 6 可以得到不同最高温度固化时间下固化产物的 200℃内热降解量, 如图 7 所示。

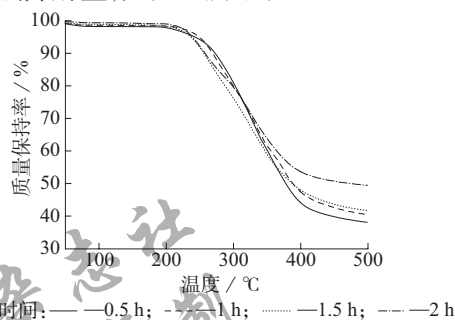


图 6 不同最高温度固化时间下固化产物的 TG 曲线

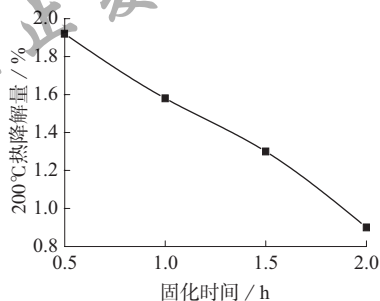


图 7 不同最高温度固化时间下固化产物的 200℃热降解量

由图 7 可以看出, 随着固化时间的增加, 固化产物的 200℃热降解量逐渐降低。这是因为随着固化时间的增加, 固化程度增大, 从而提高了材料的热稳定性。在固化 2 h 后, 200℃热降解量为 0.94%, 已经低于 1.0%, 继续增加固化时间, 会降低生产效率。而由正交实验得到的最优固化时间为 1.5 h, 与单因素实验结果不吻合, 说明正交实验方法具有摸索性色彩, 需要通过单因素实验进一步确定最佳条件, 因此确定固化时间为 2 h。

可以确定的是固化温度越高, 固化程度越完全, 其可在一定程度上起到保护树脂感光基团不被破坏的作用。由正交实验结果可以看出, 与其它两个因素不同, 随着固化最高温度的增加, 其 K_1 , K_2 和 K_3 是依次降低的, 说明固化最高温度为 120℃时, 热降解量已经相对最短。如果继续提高温度, 固化程度进一步提高, 对感光基团的包裹过于严密, 反而会

影响树脂的曝光致使许多感光基团失效,曝光效果不能有效地得到体现。因此,直接选用正交实验的结果即 120℃作为固化最高温度。

根据上述分析,选取掺杂纳米 SiO₂ 的感光改性树脂固化体系的最优固化工艺条件为:亲油性纳米 SiO₂ 的质量分数为 5%,固化最高温度为 120℃,最高温度固化时间为 2 h,此时固化产物的 200℃热降解量仅为 0.94%,低于正交实验最佳组合下的数据。

3 结论

(1) DSC 测试结果表明,感光改性 EP 固化体系中,感光改性树脂/固化剂 2123 型酚醛树脂/固化促进剂的最佳质量比为 10/0.5/0.15,此时固化反应最为完全。

(2) 由正交实验极差分析结果确定各因素对固化产物 200℃热降解量影响程度的主次顺序为:亲油性纳米 SiO₂ 用量>最高温度固化时间>固化最高温度。根据单因素实验结果,得出掺杂纳米 SiO₂ 的感光改性树脂固化体系的最优固化工艺条件为:亲油性纳米 SiO₂ 的质量分数为 5%,固化最高温度为 120℃,最高温度固化时间为 2 h,此时 200℃热降解量仅为 0.94%。

参考文献

- [1] 杨帆. PCB 绝缘层光分解树脂的制备及应用性能研究[D]. 上海:东华大学,2016.
Yang Fan. Preparation and study on applied performance of photo-decomposition resin in insulating layer of printed circuit boards (PCB)[D]. Shanghai:Donghua University,2016.
- [2] 祝大同. HDI 多层板走过二十年(1)——对二十年来 HDI 多层板及其基板材料技术创新的评析[J]. 印制电路信息,2011(7):7-12,21.
Zhu Datong. HDI multilayer circuit board of twenty years (1):Review of innovation of HDI multilayer circuit board and substrate material since twenty years[J]. Printed Circuit Information,2011(7):7-12,21.
- [3] 赵志军,刘俊龙,王瑶. 水性环氧树脂的研究进展[J]. 化学工程师,2007,138(3):34-37.
Zhao Zhijun, Liu Junlong, Wang Yao. Progress in research on waterborne epoxy resin[J]. Chemical Engineer,2007,138(3):34-37.
- [4] 闫福安. 水性树脂与水性涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2010:207-210.
Yan Fu'an. Waterborne resin and waterborne coatings[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2010:207-210.
- [5] 王立峰,吴小连. HDI 板常见问题分析与探讨[J]. 印制电路信息,2011(7):48-51.
Wang Lifeng, Wu Xiaolian. Analysis and discussion of the common problems of HDI board[J]. Printed Circuit Information,2011(7):48-51.
- [6] 杨帆,卢耀普,薛明洋,等. HDI 电路板绝缘层光分解性树脂的制备[J]. 热固性树脂,2016,31(4):32-36.
Yang Fan, Lu Yaopu, Xue Mingyang, et al. Preparation and photographic performance study of photo-decomposition resin in insulating layer of HDI printed circuit boards[J]. Thermosetting Resin,2016,31(4):32-36.
- [7] 刘会媛,李德玲,李星. 硅烷偶联剂 KH-560 改性纳米二氧化硅[J]. 化学世界,2011(8):456-458.
Liu Huiyuan, Li Deling, Li Xing. Surface modification of nano-silica by silane coupling agent KH-560[J]. Chemical World,2011(8):456-458.
- [8] 曹方良. 纳米材料对超高性能混凝土强度的影响研究[D]. 长沙:湖南大学,2012.
Cao Fangliang. Study on the effects of nano-materials on the strength of ultra high performance concrete[D]. Changsha:Hunan University,2012.
- [9] Chen C G, Tolle T B. Fully exfoliated layered silicate epoxy nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science, part B:Polym Phys,2004,42(21):3 981-3 986.
- [10] 潘国元. 新型耐热环氧树脂的合成、固化反应及结构性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2007.
Pan Guoyuan. Synthesis, curing behavior and properties of novel thermal resistance epoxy resins[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2007.
- [11] Karak N. Polymer (epoxy) clay nanocomposites[J]. Journal of Polymer Materials,2006,23(1):1-20.
- [12] Ma X K, Lee N H, Oh H J, et al. Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant[J]. Colloids Surf A,2010,358:172-176.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)