

科研与开发

积层线路板用液态感光成像油墨的应用研究

王斋民 程江 皮丕辉 文秀芳 杨卓如
(华南理工大学化学工程研究所, 广东 广州 510640)

摘要:研究了积层线路板油墨的组成配方、制备和应用工艺,分析了不同预烘时间对油墨分辨率的影响以及过显和显影不足问题的形成,并从生产和实际操作的角度,提出了解决的方案。利用聚苯醚改性的环氧树脂,应用于油墨的配方中,改善了油墨固化后绝缘材料的耐热性、介电性等主要性能。油墨中改性环氧树脂的质量分数为 13.0% 时,固化后绝缘材料的玻璃化温度可达 184.22℃,介电常数为 3.19,介电损耗因数为 0.019,可以作高频积层线路板的绝缘层。

关键词:感光成像油墨;环氧树脂;积层线路板;绝缘材料

中图分类号:TQ574

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)07-0029-04

Preparation and application of liquid photo-imageable ink for build-up multilayer board

WANG Zhai-min, CHENG Jiang, PI Pi-hui, WEN Xiu-fang, YANG Zhuo-ru

(Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The composition, preparation and application technology of the liquid photo-imageable ink for build-up multilayer boards was studied. The effect of different prebake time on resolution of the ink, reasons of underdevelopment and overdevelopment were analyzed, and solutions were carried out in the practical production. The modified epoxy resin by polyphenyl ester (PPE) was added into the ink, and could improve the heat resistance and insulation properties of the cured materials. It is found that the glass transition temperature, the dielectric constant and the dielectric dissipation factor of the cured film, are 184.22℃, 3.19, 0.019 respectively while the ink contains 13.0% of the modified epoxy resin, and the cured materials can be applied to the insulation layers of high frequency build-up multilayer board.

Key words: photo-imageable ink; epoxy resin; build-up multilayer board; insulation materials

近年来球栅阵列元器件的开发和应用、其 I/O (输入/输出引脚) 数急剧增加、芯片级封装及其他当代技术的开发和迅速推广,意味着印制电路板工业必须采用新的制造技术和工艺来适应这些具有更高密度的精细间距和更小几何尺寸的要求^[1-2]。同时,快速的时钟速度和信号带宽也要求 PCB(印刷电路板)的构型能够克服射频干扰和电磁干扰对产品性能带来的负效应。所有这些都为设计者带来的挑战都可以通过增加内层数量和(或)减小线宽/间距来解决。积层多层板(BUMB)^[3]技术是适应这种要求而发展起来的一种新的生产技术,它可以解决以上难题。液态感光油墨具有厚薄成型性好,可按黏度、分子质量分布等特性差别分成“表、里层”进行分层涂布等优点,在目前的 BUMB 工业化生产中应用较为广泛,但目前世界 60% 以上的液态感光油墨市场

被日本和美国的公司占领,我国液态感光油墨基本上都依赖进口。国内于 20 世纪 70 年代开始了有关这方面基础理论的研究,现只有小量生产,笔者则就油墨的配方和应用进行了研究。

1 实验

1.1 主要实验材料及设备

酸改性环氧丙烯酸预聚物,自制;酚醛型环氧树脂 F-51、F-44(644),江苏常熟市医药助剂厂;钛菁绿,德国巴斯夫有限公司;三甲基丙烯酸三羟甲基乙烷酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、双甲基丙烯酸丁二醇酯,台湾金佑阳实业有限公司;三羟甲基丙烷二烯丙基醚,瑞典 PERSTORP Specialty Chemicals 公司;Irgacure 907、Irgacure 184,汽巴精化(中国)有限公司。

丝网印刷机,曝光机,光学显微镜,高速剪切乳

收稿日期:2004-03-07

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(031422)

作者简介:王斋民(1978-),男,博士生;杨卓如(1947-),男,本科,教授,博士生导师,主要从事高分子材料的研究,通讯联系人,020-87112057, zhyang@scut.edu.cn。

化机,小型三滚轮研磨机。

1.2 实验内容

采用不同预烘时间,考察其对液态感光成像油墨分辨率的影响。通过调节操作工艺,解决生产中显影不足和过显的问题。在配方中采用不同含量的改性环氧树脂,分析其对油墨固化后绝缘材料的影响。

2 试验结果和讨论

2.1 油墨配方的制作和应用

由于环氧丙烯酸酯是紫外光固化材料中一种重要的齐聚物,是目前应用最广、用量最大的感光树脂。目前市场上液态感光树脂产品也多以酸改性的环氧丙烯酸酯为主体成分,配方中还包括提高粘接性的材料,调节油墨黏度和交联密度的活性单体,加强阻燃性、耐热性、绝缘性的环氧树脂以及提高解像性和平坦性的助剂等。

2.1.1 油墨配方及其制作

笔者总结出了一个双组分感光成像油墨的基础配方,如表 1 所示。为使感光成像油墨储存安全,通常将主剂和硬化剂分开配料、研磨及储存。在涂布使用前加以混合均匀,要求尽量在 24 h 内使用完。主剂高速搅拌 2~3 h 后用三滚轮研磨机研磨分散,硬化剂溶液通过高速搅拌 1~2 h 制得,再用三滚轮研磨机研磨分散。两剂均要求粒径小于 10 μm ,以使得漆膜面有较好的平坦性和光泽。

表 2 油墨应用基本的工艺流程

主要流程	操作方法	操作条件	操作目的
基板前处理	浸酸后用刷光机磨损	质量分数为 5%~10% 的稀酸浸泡后,置于刷光机中刷磨、漂洗、风干	去除铜面氧化层,增大粗糙度,以提高油墨涂层与铜面的结合力,并加强涂层表面色泽的均匀一致性
基板干燥	热风循环干燥	(80±5)℃、10~30 min	去除表面潮气
涂覆印刷	空网整板印刷	空网整板印刷 100~120 μm	在板面形成油墨层
静止处理	平放	室温下放置 20~30 min	促使油墨层上的丝网纹流平
预烘干燥	热风循环干燥	60~80℃,至表面微黏或不黏	去除油墨层中的溶剂
曝光	抽真空压膜曝光	曝光能量 500~1 500 mJ/cm^2	油墨涂层因光引发聚合形成面型交联结构,选择性地在板面油墨层上形成碱溶性区域(未曝光区域)和较难溶区域
显影	用稀碱液喷淋	0.8%~1.2%的 Na_2CO_3 , 25~40℃, 30~90 s	去除板面上未曝光区域的油墨层
后固化	热风循环烘箱中烘烤	120~180℃, 30~60 min	板面油墨涂层热聚合形成体型交联结构,形成永久绝缘层

2.2 不同预烘时间下的显影效果

预烘是感光成像油墨应用中重要的一步,它的作用主要就是使油墨中的溶剂挥发,初步达到表面

表 1 油墨主剂 A 和硬化剂 B 的配方

主剂 A		硬化剂 B	
成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
酸改性双酚 A 环氧丙烯酸预聚物	> 50.0	环氧甲酚醛树脂(改性)	> 55
活性稀释剂 ^①	> 12.0	活性稀释剂	> 25
溶剂(三羟甲基丙烷二烯丙基醚)	> 15.0	复合光引发剂 ^②	> 10.0
环氧树脂固化剂	> 1.5	流平剂 BYK-346	> 0.5
BYK 361(消泡剂)	> 1.0	溶剂(三羟甲基丙烷二烯丙基醚)	> 8
SiO_2 (填料)	> 17.0		
钛青绿(颜料)	> 0.5		
流平剂 BYK-346	> 0.5		

注:①活性稀释剂为三甲基丙烯酸三羟甲基乙烷酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、双甲基丙烯酸丁二醇酯,单独使用或 2 种以上复合使用,直接混合即可;②复合光引发剂是 Irgacure 907、Irgacure 184,以一定的比例复合使用。

2.1.2 油墨应用的工艺流程

上述研磨过的主剂,与溶解完全或经研磨分散完全的硬化剂,按一定比例均匀混合搅拌约 15 min 后即可使用。高分辨率的液态感光成像油墨可能将更小的尘埃颗粒进行图像转移,因此在丝印和曝光过程中,保持高洁净度是能否准确进行图像转移的可靠保证。通常丝印和曝光室都采用安全黄色照明,恒温、恒湿、洁净度为 10 000 级以上,并在工作区域维持正压。其应用流程见表 2。

干燥的目的,为下一步转移图像做好准备。预烘温度、时间以及通风的控制非常严格,一般选择在 60~80℃(预烘温度场要求控制在 $\pm 5^\circ\text{C}$,最好是在 $\pm 3^\circ\text{C}$

内),预烘不够,曝光时膜层会粘底片,从而造成断线或短路。温度太高,又会使热固性环氧树脂固化而致使显影困难,分辨率降低或无法显影。而预烘时间的选择也是一个重要的因素,一般选择在20~60 min,时间太长时,树脂在辐射之前即被固化,不仅会耗费大量的能源,增加生产成本,而且无法进行正常的显影。从笔者做的4个配方(见表3)来看,只有配方3的预烘宽容度最好,在实验范围内,均可以使电路图显影完全(表4)。配方1、2和4在预烘25 min时,仍表现有粘手的情况,原因可能是由于活性单体的量过多,在预烘时间内没有挥发完全。不过从生产的角度来看,3个配方在预烘35 min时,均达到了表干的要求。配方1和4在预烘55 min的情况下,均无法正常显影,说明树脂已经不同程度地发生了固化。从组成来看,主要的就是配方1、4和配方2、3所采用的主体树脂不同。可见预烘时间的选择受主体树脂的性质和配方中含活性单体多少的影响,而前者起决定性的作用。笔者曾采用马来酸酐和环氧丙烯酸酯合成一种碱溶性预聚物配成的感光成像油墨,实验结果表明,在预烘长达70 min才达到表干(此配方中的活性单体含量已很低)。另外,活性单体的含量也是一个不可忽视的影响因素。

表4 不同预烘时间的影响

预烘时间/min	配方1				配方2				配方3				配方4			
	25	35	45	55	25	35	45	55	25	35	45	55	25	35	45	55
实验结果	A	B	B	C	A	B	B	B	B	B	B	B	A	B	B	C

注:A—粘手,B—显影完全,C—显影不净。

2.3 显影不足和过显的形成及解决办法

显影不足(在显影时,留有残膜,使解像度降低)和过显(显影时固化膜会受到侵蚀而失去光泽、白皮、皮膜脱落或产生侧蚀,膜层边缘起翘)都是生产过程中尤其是生产过程的调节期很常见的问题。笔者通过在生产线上的实际操作,找出了影响最大又便于调节的3个因素:显影速度、显影液喷淋压力和曝光强度,并做了简单的分析,找出了使其正常显影的调节方向。

从表5来看,过显时增加显影的速度,显影不足时减小显影速度,都可使显影正常。在树脂固化程度相同的情况下,显影速度是一个重要的调节参数。从表6可知在树脂固化程度相同的情况下,显影液的喷淋压力也是一个便于调节的参数,改变显影液的喷淋压力,实际上是改变被转移图像边缘处显影液的更新速度。

表3 四个配方的组成 质量分数/%

组 成	配 方			
	1	2	3	4
主剂 A				
改性双酚 A 环氧丙烯酸酯预聚物 ^①	55.0	55.0	55.0	55.0
二缩三丙二醇二丙烯酸酯	18.0	18.0	12.0	18.0
三羟甲基丙烷二烯丙基醚	9.0	9.0	15.0	9.0
双氰胺	2.0	2.0	2.0	2.0
BYK 361(消泡剂)	1.0	1.0	1.0	1.0
二氧化硅	14.0	14.0	14.0	14.0
钛菁绿	0.5	0.5	0.5	0.5
BYK 346(流平剂)	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化剂 B				
环氧甲酚酚醛树脂(改性)	55.0	55.0	55.0	55.0
双甲基丙烯酸丁二醇酯	25.0	25.0	25.0	25.0
Irgacure 907	5.0	5.0	5.0	5.0
Irgacure 184	6.0	6.0	6.0	6.0
BYK 346(流平剂)	5.0	5.0	5.0	5.0
三羟甲基丙烷二烯丙基醚	8.5	8.5	8.5	8.5

注:①配方1使用苯酚改性双酚 A 环氧丙烯酸酯预聚物,配方2使用四氢苯酚改性双酚 A 环氧丙烯酸酯预聚物,配方3使用六氢苯酚改性双酚 A 环氧丙烯酸酯预聚物,配方4使用琥珀酸酐改性双酚 A 环氧丙烯酸酯预聚物。主剂 A 与硬化剂 B 以质量比3:1混合以制得液态感光成像油墨。

表5 显影速度的影响

显影速度/cm·min ⁻¹	1.0	1.2	1.4	1.6
实验结果	过显	显影正常	显影正常	显影不足

注:实验条件为曝光强度1200 mJ/cm²,显影液温度(37±1)℃,显影液喷淋压力23.5 N/cm²。

表6 显影液喷淋压力的影响

显影液喷淋压力/N·cm ⁻²	19.6	21.6	23.5	25.5
实验结果	过显	显影正常	显影正常	显影不足

注:实验条件为曝光强度1200 mJ/cm²,显影速度1.4 cm/min,显影液温度(37±1)℃。

表7说明过显时增加曝光强度,显影不足时减小曝光强度,都可以使显影正常。减小曝光强度,就会使树脂固化的程度降低,尤其是对被转移图像的周边影响最大。因为光固化部分仍然存在着羧基(-COOH)等碱溶性基团,显影液对它有渗透、膨润

作用。在未曝光树脂被溶解的同时,图形的周边就会受到显影液的渗入,侵蚀的程度加大,造成过显问题。而当曝光量增强时,虽然曝光是在抽真空压膜的情况下进行的,但由于衍射和散射的缘故,图像的周边甚至内部仍不可避免地发生部分固化。在一定的显影速度下,显影液没有足够的时间对其侵蚀,从而造成显影不足的问题,这是生产中需要注意的。

表 7 曝光强度的影响

曝光强度/ $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	800	1000	1200	1500
实验结果	过显	显影正常	显影正常	显影不足

注:实验条件为显影速度 1.4 cm/min ,显影液温度 $(37\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$,显影液喷淋压力 23.5 N/cm^2 。

以上的讨论都是在油墨的分辨率满足被显影图像的要求下进行的,当显影不足又按照以上调节方向进行操作仍不能使显影正常时,说明油墨的分辨率达不到要求,此时就必须换一种分辨率较高的油墨。

2.4 改性环氧树脂对油墨性能的影响

玻璃化温度(T_g)、介电常数(ϵ)和介质损耗因数($\tan\sigma$)是 BUMB 用绝缘材料的 3 项重要的性能指标,分别确定材料的耐热性、信号传输速度、功率损耗。为了提高材料的 T_g 、降低 ϵ 和 $\tan\sigma$,通常是在油墨中加入一些高 T_g 、低 ϵ 和 $\tan\sigma$ 的树脂,主要有聚苯醚(PPE)树脂和氰酸酯(CE)树脂等,笔者这里采用 PPE 树脂。

为使 PPE 树脂能和油墨其他组分更好地发生交联反应,笔者对 PPE 和环氧树脂进行了共混改性的研究(将另文发表),利用改性的环氧树脂,以不同的比例加入到油墨配方中,其固化后绝缘材料的性能如表 8 所示。

表 8 改性环氧树脂对油墨性能的影响

改性环氧树脂的质量分数/%	10.0	11.0	12.0	13.0
碱洗率/%	0.1223	0.1365	0.1517	0.1920
玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	158.73	168.42	176.59	184.22
介质损耗因数 $\tan\sigma$	0.021	0.035	0.028	0.019
介电常数 ϵ	4.03	3.80	3.30	3.19
样品厚度/mm	0.742	1.137	1.170	0.983

注:显影液为 1.2% 的 K_2CO_3 溶液,温度 $(37\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$,喷淋压力 23.5 N/cm^2 ;玻璃化温度、介质损耗因数和介电常数均为 DSC 测得;碱洗率指用稀碱溶液浸泡后绝缘材料减少的质量百分数,可作交联密度的一种表征。

从表 8 来看,随着改性环氧树脂含量的增加,油墨固化后绝缘材料的 ϵ 和 $\tan\sigma$ 均有减小的趋势。

随着非极性高分子 PPE 参与交联的比例的增加,很明显材料的极性和极性基团的密度在不断降低,进而造成了 ϵ 和 $\tan\sigma$ 的减小。

而在改性环氧树脂的质量分数为 10.0% 时的 $\tan\sigma$ 则小于含量为 11.0% 和 12.0% 时的 $\tan\sigma$,出现“反常”情况可能是由于:

(1)材料的纯净度也影响材料的 $\tan\sigma$,杂质越多则 $\tan\sigma$ 值越大,从碱洗率来看,含量为 10.0% 时的交联密度要比含量为 11.0% 和 12.0% 的好,即杂质含量要低,虽然极性程度和极性基团的密度要高,但在两个矛盾因素的共同作用下,前者起了主要作用,总的结果表现为 $\tan\sigma$ 的降低;

(2)另一个原因可能是样品厚度的影响,测 $\tan\sigma$ 一般要求样品的标准厚度是 1.0 mm,厚一些或薄一些的样品也可以,但差别较大(0.742 mm)时,实测值和实际值可能就出现了偏差。

高耐热性的 PPE 参与了聚合物的交联,在形成的立体网状体型结构中导入了高耐热性的分子,从而屏蔽了因交联密度的下降而使 T_g 降低的不良影响,实现了高 T_g 化。但改性环氧树脂的含量也不是越高越好,因为油墨的光敏性在不断降低,引起油墨分辨率的下降。因此要结合综合要求,均衡含量,设计出优化的配方。

3 结论

(1)预烘时间是影响油墨能否正常显影的一个重要因素,一般选择 20~60 min。具体的时间选择,由油墨配方中主体树脂的性质和活性单体的含量共同决定,但前者起决定作用。

(2)过显时,增加显影速度、减小显影液的喷淋压力及增大曝光强度都可以使显影正常。在实际操作中,会均衡 3 个调节参数,以使显影效果最佳。

(3)在一定范围内,随着改性环氧树脂含量的增加,当油墨中改性环氧树脂的含量为 13.0% 时,固化后绝缘材料的玻璃化温度可达 $184.22\text{ }^\circ\text{C}$,介电常数为 3.19,介质损耗因数为 0.019,可用作高频 BUMB 的绝缘层。

参考文献

- [1] Kobayashi Takeshi, Kawasaki Junichi, Mihara Kuniaki, et al. [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47(1-2): 85.
- [2] Paavo J. [J]. *Microelectronics Journal*, 2003, 34(2): 99-107.
- [3] 祝大同. [J]. *印制电路信息*, 1998, (8): 42-47. ■