

**В.Г. Сисюк<sup>1</sup>, В.К. Грищенко<sup>1</sup>, В.М. Гранчак<sup>2</sup>, А.С. Бубнова<sup>1</sup>, П.М. Давискиба<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

<sup>2</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ

## **ФОТОПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ДРУКОВАНИХ ПЛАТ**



*Розроблені фотополімеризаційноздатні композиції на основі лугорозчинного полімеру та олігоефіракрилатів і епоксид-акрилатів для створення захисних покриттів (масок) плат друкованого монтажу. Досліджено вплив олігомерних складових на фізико-механічні властивості полімерного матеріалу. Проведена оптимізація складу fotocутливої композиції для виготовлення трафаретної фарби з метою формування захисного покриття (маски) високої якості та випробування фарби та покриття на виробництві.*

*Ключові слова: друкарська плата, захисне покриття, фотополімерна композиція, модифікація, реакційноздатний олігомер, формування зображення, оптимізація.*

Виробництво мікро- та радіоелектронних засобів тісно пов'язане із застосуванням лакофарбових (фоточутливих) матеріалів і покриттів на їх основі. На практиці часто спостерігаються випадки, коли надійність всього виробу або основних елементів конструкції (на основі друкарського монтажу) визначається якістю захисних фоточутливих покриттів. Фоточутливі матеріали і покриття на їх основі використовуються для захисту деталей і вузлів апаратури від руйнівної дії зовнішнього середовища і технологічних факторів при виготовленні виробів, а також декоративного оздоблення і одержання маркувальних позначень [1].

Одним з напрямків виготовлення радіоелектронних пристроїв є мініатюризація, головна мета якої — забезпечення мінімальних розмірів, ваги, зменшення енерговитрат. Це поєднується з високою надійністю виробів та здешевленням засобів їх виготовлення. Таке поєднання стало можливим завдяки викорис-

танням фотомеханічних, друкарських процесів і спеціальних матеріалів, що дають можливість одержати потрібний малюнок схеми або деталі із заданою точністю і конфігурацією [2].

Для нанесення зображень на готові вироби та тверді поверхні (метал, скло, фарфор, кераміка, дерево і ін.) та при друкуванні в радіоелектроніці широко застосовується трафаретний друк. Трафаретний друк відкрив нові можливості використання фотополімеризаційноздатних матеріалів (ФПМ) при формуванні зображень на матеріалах мікросхем. Значний інтерес викликають ФПМ на основі ненасичених олігомерів для створення захисних покриттів (масок) друкарських плат. Захисні покриття (ЗП) являють собою термо- та вологостійкі електроізоляційні полімерні плівки, що наносяться на заготовки друкарських плат з метою захисту їх поверхні від дії технологічних факторів при виготовленні електронних модулів.

Матеріали, що використовуються для одержання ЗП, можна розділити на два типи: А — рідкі і сухі плівкові фоторезисти; Б — емалі, що наносяться трафаретним способом.

Основні характеристики немодифікованих ФПК та покриттів на їх основі

№ ФПК	Особливості складу ФПК (у %)	Товщина шару покриття на основі ФПК, мкм	Оцінка шару після сушіння	Властивості ФПК та покриттів							Особливості нанесення шару ФПК
				Час опромінення, хв	Твердість, бали	Еластичність, мм	Ударна міцність, см	Адгезія, бали *			
								1	2	3	
2	ОЕА1 – 25 ЕАС – 20	60	Залишкова липкість	10	4	15	20	2	3	4	Зручність нанесення, однорідна поверхня, без піни
3	ОЕА1 – 19,2 ЕАС – 25	120	Липкість	15	3	20	10	3	4	4	Складність нанесення через сітку, багато піни
4	ОЕА2 – 25 ЕАС – 25	70	Залишкова липкість	10	9	5	30	3	3	4	Складність нанесення, неоднорідна поверхня
5	ОЕА1 – 10,2 ОЕА2 – 10,2 ЕАС – 26	50	Висихання	7	12	20	30	3	3	4	Зручність нанесення, однорідність, піна поступово зникає
6	мономер – 7 ОЕА2 – 18 ЕАС – 19	60	Залишкова липкість	12	3	20	—	3	3	4	Неоднорідна поверхня покриття, багато піни
7	ОЕА1 – 26 ЕАС – 18	50	Залишкова липкість	7	7	10	20	3	4	4	Однорідна плівка, багато піни
9	ОЕА1 – 28 ЕАС – 16	70	Липкість	7	9	5	20	2	2	4	Однорідна, піна зникає поступово
10	ОЕА1 – 18 ОЕА2 – 8 ЕАС – 18	50	Залишкова липкість	5	12	5	30	2	3	4	Однорідна, піна зникає поступово

\* 1 – адгезія до склотекстоліту, 2 – олово-свинцю, 3 – міді.

Перевагою трафаретного способу є дешевизна, доступність використовуваних матеріалів, його універсальність, можливість отримання ефективного покриття будь-якої конфігурації з нормованою товщиною шару. Матеріали типу Б діляться на дві групи: I – емалі для друкарських плат 1–3 класів точності (ширина провідників і відстань між ними 0,75–0,25 мм); II – емалі для друкарських плат 4–6 класів точності (ширина провідників і відстань між ними 0,25–0,1 мм). На сьогодні за економічними та технологічними показниками найбільш перспективними є ЗП з фотополімерних композицій (ФПК) [3–5].

Нами розроблені та досліджені світлочутливі композиційні матеріали, що можуть використовуватись як трафаретні пасти-фарби в

технології захисту друкованих плат перед їх пайкою. Композиційні матеріали складаються з реакційноздатних олігомерно-мономерних систем, фотоініціаторів, цільових домішок та лугорозчинного полімера. Для приготування трафаретної пасти-фарби, що наноситься на друкарську плату трафаретним способом, до її складу додавали наповнювачі та пігмент. У результаті УФ-опромінення та проявлення рисунку на платі створювалося захисне покриття – маска, що виконує певні функції в технології виготовлення друкованих плат [6, 7].

Досліджувані композиційні фоточутливі матеріали – полімер-олігомерні полімеризаційноздатні системи [8–9]. Основним компонентом композиції є лугорозчинний полі-

мер, що являє собою розчин сополімеру метилметакрилату та метакрилової кислоти (МКМ). Олігомерна частина композиції формується олігоефіракрилатами та епоксиакрилатами (ЕАС). Як фотоініціатор використовувався іракур-651. Інші складники композиції — наповнювачі, тиксотропні домішки та пігменти — виконують цільові функції [9–12]. Плівкотворні функції забезпечує 50%-й розчин сополімеру МКМ; його кількість може коливатись від 40 до 50 % у складі композиції [12, 13].

Регулювання реологічних, фотохімічних та фізико-механічних властивостей матеріалу обумовлено олігомерною складовою композиції. В даній роботі використовувалися олігоефіракрилати та епоксиакрилати в різному співвідношенні до основного плівкотворного компоненту МКМ. Було досліджено серію фоточутливих полімеризаційноздатних композицій, а також покриттів на різних поверхнях та визначено їх основні властивості. Покриття формували методами наливу та трафаретним способом через сітку з лініатурою 48 (кількість ниток на 1 см сітки). Результати роботи базуються на теоретичному та експериментальному обґрунтуванні основних принципів синтезу фотополімеризаційноздатних систем [4–6, 10–12].

Основний технологічний процес використання ФПК для створення покриття складався з таких операцій:

- ✦ нанесення шару композиції на основу за допомогою поліуретанового ракеля (наливом або через сітку; в результаті проходить розподіл олігомерів в полімері та плівкотворення лінійного полімеру за рахунок випару розчинників);
- ✦ витримка шару на повітрі при температурі  $20 \pm 2$  °C протягом 5–10 хв;
- ✦ сушка шару при температурі 80–90 °C протягом 15–20 хв;
- ✦ витримка шару на поверхні при  $20 \pm 2$  °C 10–15 хв;
- ✦ перше експонування шару за допомогою УФ-опромінення ламп ДРТ-1000 на відстані 15–20 см протягом 3–5 хв, що залежить від світлочутливості матеріалу.

В результаті відбувається фотополімеризаційне перетворення системи, тривимірне зшивання з утворенням просторової сітки-структури. При формуванні покриття за допомогою фотошаблону необхідні додаткові операції:

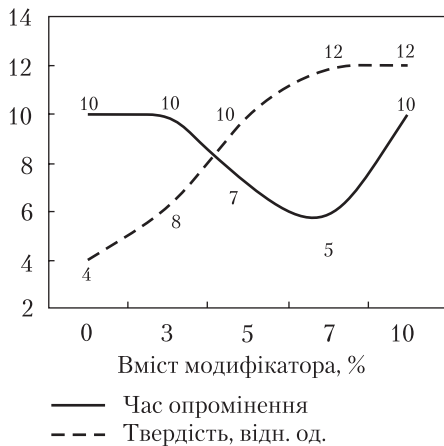
- ✦ проявлення шару слаболужним розчином;
- ✦ доекспонування шару під лампами ДРТ-1000 протягом 20–30 сек.

Особливості складу обумовлені олігомерною частиною ФПК, що визначає її властивості; полімерна складова залишалася постійною. Шар певної товщини на поверхні плати друкованого монтажу формувався трафаретним способом. Час опромінення визначався терміном, необхідним для формування затверділого ша-

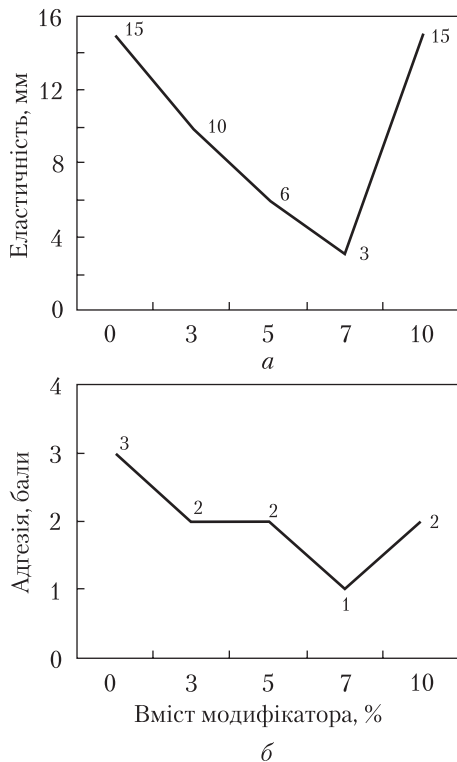
Таблиця 2

Вплив олігоефірімідного олігомеру на властивоті ФПК та покриттів

№ ФПК	Вміст БС, %	Оцінка покриття після нанесення	Оцінка покриття після термосушки несення	Товщина, мкм	Час опромінення, хв	Властивості покриття					
						Твердіть, бали	Еластичність, мм	Міцність до удару	Адгезія		
									склотекстоліт	олово—свинець	мідь
2–1	3	Чисте однорідне	Залишкова липкість	60	10	6	10	20	2	2	4
2–2	5	Те саме	Сухе	60	7	10	6	30	1	2	3
2–3	7	"	Сухе	50	5	12	3	40	1	1	2
2–4	10	Однорідне, багато піни	Сухе	60	10	12	15	30	2	2	3



**Рис. 1.** Вплив вмісту модифікатора (олігоєфірімідного олігомеру) на показники світлочутливості ФПК та твердість покриття



**Рис. 2.** Вплив вмісту модифікатора (олігоєфірімідного олігомеру) на показники: а) еластичності; б) адгезії покриття до основи олово-свинцевця

ру певної товщини без липкості та пошкодження поверхні розчинником (ацетоном).

Властивості отриманих покриттів оцінювали з використанням стандартизованих випробувань лакофарбових матеріалів та покриттів [13]. Ступінь затвердіння шару покриття оцінювався твердістю поверхні. Застосовували метод визначення умовної твердості за стійкістю покриття до подряпин з використанням олівців різної твердості. Індекс твердості олівців відповідає шкалам умовної твердості покриття від 1 бала (мінімальне значення твердості) до 15 балів (максимальне значення твердості).

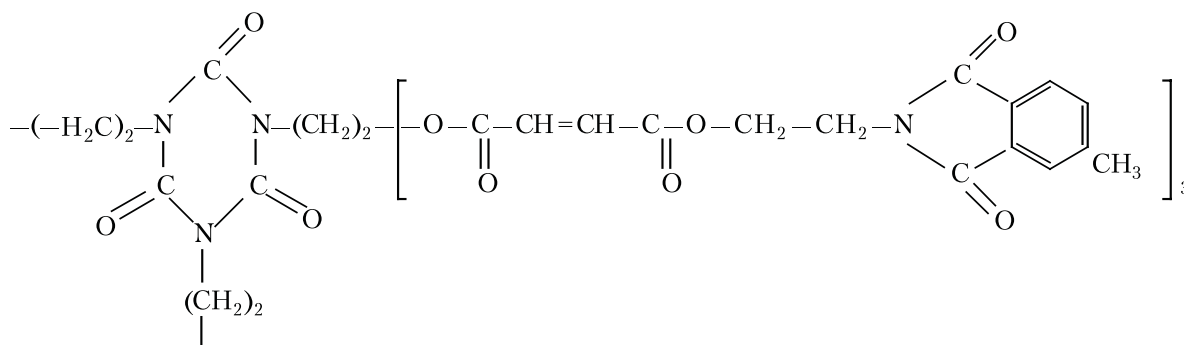
Міцність плівки до удару є стандартизованим показником, що визначався приладом У-1. Принцип дії приладу оснований на деформації покриття в результаті падіння вантажу з певної висоти (в см). Еластичність визначалася стандартним методом оцінки міцності покриття на металевій основі до згину навколо металічних стержнів різного діаметра і оцінювалася в мм (за діаметром оптимального стержня). Адгезія покриттів до різних поверхонь оцінювалася методом решітчастих надрізів за допомогою різця з лезами за 4-бальною системою.

В табл. 1 наведені основні характеристики для оптимізації немодифікованих розроблених ФПК та покриттів на їх основі. Особливостями складу наведених ФПК є зміна олігомерної частини; інші компоненти залишалися незмінними. Дані табл. 1 показують, що досліджувані показники не зовсім задовольняють вимогам по застосуванню їх для створення захисних покриттів (масок) в технології виготовлення друкарських плат. За основними показниками твердості, еластичності, міцності до удару та адгезії композиції не задовольняють вимогам експлуатації покриттів в технології друкарських плат. Визначено значний вплив олігомерів у складі композиції на формування покриттів та їх властивості. Так, збільшення вмісту триетиленглікольдиметакрилату підвищує світлочутливість ФПК, твердість покриття, але призводить до збільшення крихкості шару та зменшення адгезії. В процесі досліджень ФПК були поставлені певні

вимоги до регулювання співвідношення компонентів з метою забезпечення технологічності матеріалу в трафаретному нанесенні на плату, підвищенні його світлочутливості та формування однорідного якісного покриття. В результаті корегування олігомерних компонентів були одержані композиційні матеріали № 9, № 10 з покращеними властивостями, які забезпечують зручність у процесі його нанесення на плату та формування якісного покриття. Дослідження серії ФПК, наведені у табл. 1, показали необхідність удосконалення цих матеріалів через процеси їх модифікаційного перетворення.

Процес модифікації був направлений на додавання до складу ФПК реакційноздатних сполук (олігомерів, блоккополімерів), котрі реагують з компонентами системи, змінюючи в певному напрямку її властивості, що обумовлюється структурними перетвореннями полімерної сітки. Основним напрямком процесу модифікації обрано включення до складу ФПК функціональних олігомерів різної хімічної природи, які взаємодіють з компонентами композиції, змінюючи процес формування структури та її характеристики [10, 11].

Як компонент-модифікатор брали олігоєфірізоціануратімідну смолу — продукт БИД-9147 (ТУ 16504-03877) з молекулярною масою 1 000 — 1 200, що являє собою 55%-й розчин смоли у стиролі:



Наявні в олігомерах відповідні функціональні групи або кратні зв'язки здатні перетворюватись у високополімери лінійної розгалуженої або просторово-сітчастої будови, тобто

в поліреакційні системи. При переході від поліреакційних олігомерів до високополімерів властивості полімерів, що утворюються, в значній мірі визначаються розміром, хімічною будовою ланцюга, розташованого між реакційними групами.

Полієфіріміди являють собою гетероциклічні ароматичні полімери зі складноестерними та імідними угрупованнями в основних полімерних ланцюгах. Плівкоутворювач олігоєфірімідних смол — це розчин двох компонентів: поліестери, що містять вільні гідроксильні групи, ізоціанурат з ізоціанатними групами, блокованими фенолами.

При введенні невеликої кількості ізоціанурату в плівкоутворювач покращується якість покриття; при введенні олігоєфіріміду в полімерний ланцюг підвищується термостійкість. В табл. 2 наведені результати модифікації ФПК № 2 при додаванні різної кількості олігоєфірімідного олігомеру.

Аналіз даних таблиці показує значний вплив модифікатора на основні показники ФПК та покриття на його основі: зростання світлочутливості, збільшення твердості, адгезії та ін. Оптимальне значення модифікатора — 7 % у складі ФПК, що забезпечує зростання досліджуваних властивостей композиції і покриття.

На рис. 1, 2 показано вплив вмісту олігоєфірімідного модифікатора на основні показники ФПК: світлочутливість шару (оцінена часом опромінення), твердість поверхні покриття,

Таблиця 3

Порівняльні характеристики оптимальних ФПК № 9, № 10 до та після модифікації 7 % БІД

Показники ФПК покриттів	ФПК-9		ФПК-10	
	Немодифікована	Модифікована	Немодифікована	Модифікована
Оцінка шару після сушки	Липкість	Сухе	Липкість	Сухе
Товщина шару, мкм	70	60	50	60
Час опромінення, хв	7	5	5	3
Твердість, бали	9	12	12	15
Еластичність, мм	5	3	5	8
Міцність до удару, см	20	40	30	50
Адгезія:				
склотекстоліт	2	1	2	1
олово—свинець	2	1	3	2
мідь	4	1	4	2

еластичність (міцність покриття до згину) та адгезія до основи олово-свинець.

Результати досліджень визначають оптимальну концентрацію модифікатора — 7 %, з досягненням мінімального часу опромінення шару — 5 хв для отримання високої твердості поверхні структурованого покриття — 12 балів (рис. 1). При встановленій концентрації модифікатора досягається високий показник еластичності — 3 мм (зменшується діаметр стержня згину) та висока адгезія до олов'яно-свинцевої поверхні — 1 бал (рис. 2).

У табл. 3 наведені результати модифікації оптимальних ФПК № 9, № 10, що виготовлялись після проведення досліджень серії ФПК (2–7).

Встановлено, що у модифікованих ФПК значно покращуються характеристики: ФПК № 9 забезпечує високу міцність адгезії до всіх поверхонь при збереженні еластичності та ударної міцності, ФПК № 10 (з додаванням ТГМ-3 у складі) відрізняється високою твердістю (15 балів) та ударною міцністю (50 см),

але спостерігається невелике зниження еластичності (8 мм) та адгезії до олов'яно-свинцевої та мідної поверхонь (2 бали).

Проведені дослідження показують можливість регулювання властивостей ФПК в результаті модифікації їх складу олігоефірімідним олігомером з встановленням оптимального його вмісту порядку 7 % до основного складу.

Модифіковані ФПК були використані в технології створення захисних масок на друкарській платі і на їх основі були виготовлені трафаретні фарби. Для цього до складу ФПК додавалися цільові домішки — наповнювач, тиксотропна домішка та пігмент. Нанесення фарби на монтаж друкарської плати здійснювали трафаретним способом через сітку з лініатурою 48.

Відповідно до технологічного процесу формували зображення на платі за допомогою фотошаблону. Після затвердіння шару фарби в результаті УФ-опромінення у встановленому попередньо режимі досліджували процес видалення незаполімеризованих ділянок шару за допомогою 6%-го водного розчину  $\text{NaHCO}_3$  при температурі 30–35 °С протягом 2–3 хв та наступним доекспонуванням шару протягом 30 сек.

Всі модифіковані ФПК (9, 10) створюють якісне чітке зображення після проявлення в слаболужному розчині з високою роздільною здатністю 100 мкм при товщині шару 50–60 мкм. На основі проведених досліджень були виготовлені зразки модифікованих ФПК-фарб в кількості 0,5 кг кожної та передані замовнику на апробацію у виробничих умовах. Були одержані позитивні результати при виготовленні друківаних плат 4–6 класу точності.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Кочкин В.Ф., Туревич А.Е. Лакокрасочные материалы и покрытия в производстве радиоаппаратуры. — Л.: Химия. — 1991. — 272 с.

2. Руб Л.Н., Уварова Р.М. Техника и технология фототехнических процессов. — М.: Изд. МГАП, Мир книги. — 1985. — 240 с.
3. Ткачук М.П. Трафаретний друк / Навчальний посібник. — Київ, 2000. — 264 с.
4. Шибанов В. Минимумы или очерки о фотополимеризующихся материалах. — Киев, 2002. — 128 с.
5. Грищенко В.К., Маслюк В.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. — К.: Наук. думка. — 1985. — 206 с.
6. Маслюк В.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационно способных олигомеров. — К.: Наук. думка. — 1989. — 192 с.
7. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэферы. — М.: Химия. — 1989. — 192 с.
8. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. — М.: Высшая школа. — 1972. — 320 с.
9. Светочувствительность и кинетика фотополимеризации лаков УФ-отверждения / Олянишен Т.В., Сисюк В.Г., Маршалок И.И., Качановская Л.Д. // Композиційні полімерні матеріали. — 2002. — № 2, Т. 25. — С. 90—96.
10. Сисюк В.Г., Гранчак В.М., Клочай О.І. Наповнення олигомермономерних систем у фотополімеризаційноздатних матеріалах для технології виготовлення друкарських плат // Полімерний журнал. — 2004. — № 4, Т. 26. — С. 249—253.
11. Трафаретний полімеризаційноздатний матеріал "Фотоком-Тс" / Курман В., Карпенко В., Сисюк В., Гранчак В. // Друкарство. — 1998. — № 8. — С. 30—33.
12. Патент 76899, Україна. Фотополімеризаційноздатна композиція для захисних покриттів / В.М. Гранчак, В.Г. Сисюк, С.Я. Кучмії. Опубл.15.09.2006. — Бюл. № 9.
13. Карякина М.И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. — М.: Химия. — 1988. — 272 с.

В.Г. Сисюк, В.К. Грищенко, В.М. Гранчак,  
А.С. Бубнова, П.М. Давискиба

#### ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Разработаны фотополимеризационноспособные композиции на основе щелочерастворимого полимера с добавлением олигоэфиракрилатов и эпоксиакрилатов для создания защитных покрытий (масок) плат печатного монтажа. Исследовано влияние олигомерных составляющих на физико-химические и физико-механические свойства полимерного материала. Проведена оптимизация состава фоточувствительной композиции для изготовления трафаретной краски с целью формирования изображения защитного покрытия (маски) высокого качества и испытания краски и покрытия на производстве.

*Ключевые слова:* печатная плата, защитное покрытие, фотополимерная композиция, модификация, реакционноспособный олигомер, формирование изображения, оптимизация.

V.G. Sysyuk, V.K. Grishchenko, V.M. Granchak,  
A.S. Bubnova, P.M. Davyskyba

#### PHOTOPOLYMERIC COMPOSITE MATERIALS FOR COATINGS BOARD

Photopolymerable compositions based on alkali-soluble polymers with oligoetheracrylate and epoxyacrylate are developed for creation of protective coatings (masks) of board circuit wiring. The influence of oligomer components on physicochemical and physicomachanical properties of a polymeric material is investigated. Optimization of photosensitive composition structure, which was used for screen printing manufacturing, is lead with the purpose of the high quality protective coating (mask) image formation and its testing at manufacture.

*Key words:* board, protective coating, photopolymer composition, modification, reactive oligomer, imaging, optimization.

Надійшла до редакції 14.04.08.