

Влагозащитные полимерные покрытия: как отвердить

Владимир Уразаев,
к. т. н.

urazaev@yandex.ru

Само собой

Для отверждения лаков на основе термопластичных полимеров достаточно просто испарить растворитель. Классический пример — полиакриловые лаки. Растворитель — необходимый элемент и других лаков, за отверждение которых несет ответственность не только физика, но и химия.

В лакокрасочных материалах чаще всего используются многокомпонентные растворители (Р-2, Р-4, Р-5 и т. д.) [1]. Так, широко известный растворитель № 646 состоит даже из 6 компонентов:

• Бутилацетат или амилацетат	10%
• Этилцеллозольв	8%
• Ацетон	7%
• Спирт бутиловый	15%
• Спирт этиловый	10%
• Толуол	50%

Причин такого разнообразия несколько. Во-первых, экономика часто диктует необходимость принятия технических решений из серии «ложка дегтя не испортит бочку меда». В растворителе № 646 «ложкой дегтя», скорее всего, является бутиловый спирт. 25% этилового спирта, думаю, улучшило бы этот растворитель во всех отношениях.

Во-вторых, многокомпонентность растворителей необходима для создания оптимальных условий осуществления процесса пленкообразования. А это очень непростой процесс. Вспомним хотя бы о внутренних «заторможенных» напряжениях, способных затем нарушать не только целостность покрытий, но и целостность обволакиваемых ими проводников и радиоэлементов.

В-третьих, использование только высококипящих растворителей, медленно улетучивающихся из покрытия, в некоторых случаях увеличивает их пористость [2].

И, наконец, использование смеси растворителей связано с существованием понятий гидрофильность и гидрофобность. Полимеры или олигомеры (основа лака) содержат в своих цепочках гидрофобные и гидрофильные фрагменты. За гидрофобные свойства ответственны метильные, этильные и другие углеводородные радикалы. Гидроксильные, карбоксильные и другие по-

лярные группировки гидрофильны. Подобное растворяется в подобном. Поэтому растворители также должны включать компоненты с преимущественно гидрофобными свойствами (толуол, сольвент, уайт-спирит и др.) и компоненты, имеющие средство с водой (этанол, этилцеллозольв, ацетон, этилацетат и др.). А их сочетание определяется химической природой связующего лака. Для получения некоторых лаков набор универсальных «номерных» растворителей недостаточен. Поэтому приходится изобретать свои собственные неповторимые комбинации компонентов. Однокомпонентные или (реже) двухкомпонентные растворители чаще всего предназначены только для корректировки вязкости.

К вопросу о корректировке. Однажды ко мне обратился знакомый технолог, озадаченный своеобразным поведением меламино-алкидного лака. Лак отказывался растворяться. На вопрос о том, в чем он пытается его растворить, был получен ответ: «Тем, что написано на этикетке — уайт-спиритом». Что за чудеса?

Чудес на свете не бывает, а жаль... Стали уточнять задачу. Оказалось, что этот лак уже использовался для пропитки трансформаторов. Пребывание в лаке трансформаторов вряд ли могло привести к таким «тяжелым» последствиям. Последующее уточнение уже дало пищу для размышлений. Оказалось, что речь шла о вакуумной пропитке трансформаторов.

На этой стадии, принимая во внимание наши размышления о гидрофильности и гидрофобности, можно выдать более-менее правдивую версию этих событий. Такие «чудеса» могут произойти, если гидрофильный и гидрофобный компоненты в растворителе обладают разной летучестью. Точнее, в том случае, когда гидрофобный компонент — более летучий. В нормальных условиях из лака будет испаряться преимущественно этот компонент. Поэтому изготовитель и предлагает корректировать вязкость лака уайт-спиритом. Если же лак подвергается воздействию вакуума, то улетают уже оба компонента. И последующего добавления только уайт-спирита будет явно недостаточно. Гидрофильные группировки связу-

ющего лака просят еще и гидрофильного растворителя, но не находят его.

Так оно и оказалось.

А что, если нагреть?

Нагревание стимулирует процесс испарения растворителей, особенно их остатков. Но это не главная его функция. Отверждение большинства лаковых покрытий, используемых для влагозащиты печатного монтажа, происходит в результате химических реакций. Какие-то реакции невозможно осуществить при нормальных условиях (отверждение эпоксидных смол ангидридами кислот). Другие реакции в нормальных условиях идут очень медленно.

Для осуществления этих реакций или повышения их скорости требуется подвод энергии в виде тепла (конвективная сушка, инфракрасная сушка или их комбинации). Стандартная температура сушки влагозащитных лакокрасочных покрытий равна 65 °С. Отклонения от этой температуры определяются характеристиками используемого сушильного оборудования, причем отклонения в большую сторону не приветствуются.

Исторически сложилось так, что ограничение по температуре было обусловлено в основном недостаточной термостойкостью радиоэлементов, а также фенольного связующего гетинакса, широко использовавшегося ранее в качестве подложки печатных плат. Прошли годы. Современные стеклотекстолиты могут длительно эксплуатироваться при температуре 120–150 °С [3]. Термостойкость микросхем в большинстве случаев также превышает рубеж 100 °С. Конструкторы говорят, что в элементной базе ныне «не любят» высокую температуру лишь электролитические конденсаторы да кварцевые генераторы. Поэтому, видимо, уже наступила пора избирательно подходить к выбору температуры сушки влагозащитного покрытия.

Преимущества такого подхода очевидны. Отверждение некоторых влагозащитных покрытий при температуре 65 °С в некоторых случаях продолжается несколько рабочих смен [4]. Нерационально используется время, нерационально расходуется энергия. В области химии полимеров также справедлив закон Аррениуса, упрощенная формулировка которого известна нам со школьной скамьи: «С повышением температуры на 10 °С скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза». Поэтому даже небольшое увеличение температуры многократно уменьшает время химической реакции. Кроме того, из физики полимеров известно, что в большинстве случаев при низкой температуре невозможно получить такую же высокую степень отверждения трехмерного полимера, как при более высокой температуре [5]. Не помогает даже увеличение времени реакции до бесконечности. Причина — в недостаточной молекулярной подвижности при низкой температуре образующейся

трехмерной полимерной сетки. Как следствие, степень завершенности реакции отверждения лимитируется диффузионной проницаемостью этой сетки для исходных или промежуточных продуктов реакции. Недостаточная степень отверждения, в свою очередь, не позволяет реализовать более высокий уровень электрофизических свойств покрытия со всеми вытекающими из этого последствиями.

Начало девятидесятых годов. Беседа с начальником отдела печатных плат одного из предприятий. Жалобы на проблемы с изготовлением многослойных печатных плат. Точнее жалобы на одну проблему — большой отход по низкому уровню сопротивления изоляции при испытаниях на влагостойкость. Из разговора случайно выясняется, что на предприятии примерно на 10 °С снизили температуру на стадии прессования заготовок многослойных печатных плат. А снижение температуры компенсировали увеличением времени прессования.

В голове сразу же возникла фраза: «Понять — можно, а простить — нельзя».

Понять можно, потому что эпоксидная смола, особенно эпоксифенольная смола (полимерные связующие отечественных стеклотекстолитов) не отличаются высокой термостойкостью. Поэтому при оптимальной температуре прессования многослойных печатных плат (170–180 °С) возможна ее частичная деструкция. Следствие — ухудшение электроизоляционных и иных технических характеристик стеклотекстолита.

Простить нельзя по тем самым причинам, о которых мы говорили выше. Снижение температуры привело к снижению степени отверждения эпоксидной смолы и, как следствие, к снижению уровня сопротивления изоляции стеклотекстолита.

Куда ни кинь — всюду клин. Казалось бы, неразрешимая проблема. Но физику все же удалось «обмануть». Использование полимеризационного наполнения [6] позволило вернуть к жизни примерно 70% многослойных печатных плат, отбракованных на этом предприятии по низкому уровню сопротивления изоляции.

Отмечу, что «высокотемпературный» подход к проблеме отверждения влагозащитных полимерных покрытий предлагается пока на уровне дискуссии. Но рациональное зерно в таком подходе, думаю, есть.

Рука друга

Для отверждения полимерных покрытий можно использовать рукотворные отвердители. Из двухкомпонентных лакокрасочных материалов зачастую можно получить покрытия с достаточно высоким уровнем физико-механических свойств даже без использования нагревания. Отвердители можно заимствовать и из окружающей среды, а точнее из воздуха.

В первую очередь следует упомянуть о кислороде. При непосредственном участии кислорода воздуха происходит от-

верждение масляных лаков. Отверждение (высыхание) обусловлено окислительной полимеризацией масел, содержащих ненасыщенные связи. Полимеризация инициируется органическими гидроперекисями, которые образуются при взаимодействии масла с кислородом воздуха. К сожалению, защитные свойства таких лаков не удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к влагозащитным покрытиям. Но полвека назад для влагозащиты печатного монтажа использовали битумный лак. Сам же принцип отверждения очень даже интересен. И если вспомнить о том, что новое — это хорошо забытое старое, то не следует забывать о его существовании.

Из воздуха можно заимствовать и другие вещества, пригодные для отверждения влагозащитных полимерных покрытий, например, воду. Так, под действием влаги воздуха могут отверждаться силиконовые (кремнийорганические) полимеры, полиуретаны. Интересно получается: вода помогает делать то, что предназначено для защиты от нее же — от воды!

Особист

Особое место среди влагозащитных покрытий занимают париленовые покрытия. Термин «отверждение» для них можно применять с большой натяжкой, поскольку отверждается... газ. Технология формирования такого покрытия включает несколько стадий [7]. Сначала при температуре 150 °С и остаточном давлении воздуха 1 мм рт. ст. происходит возгонка димера параксилена. Затем в печи пиролиза при еще более высокой температуре (680 °С) и при еще более низком остаточном давлении (0,5 мм рт. ст.) происходит разрыв химических связей с образованием двух мономерных би-радикалов. На финише в специальной камере, тоже в вакууме (0,1 мм рт. ст.), но уже при нормальной температуре, происходит осаждение мономера из газовой фазы на поверхность печатного узла. Одновременно с осаждением происходит и реакция полимеризации. Все эти стадии разнесены как во времени, так и в пространстве.

Технически реализовать такую технологию не так просто. Необходимо довольно сложное специализированное оборудование, например, установки ВЗ-901 и КОШ [8].

Быстрее Шумахера

Технология влагозащиты печатных плат париленовыми покрытиями реализована без использования растворителей. Процесс вытеснения растворителей из производства радиоэлектронной аппаратуры начался еще до 1987 года, то есть до подписания Монреальского протокола. Появление новых типов акриловых олигомеров и мономеров в начале 1980-х годов позволило реализовать другое техническое решение, исключющее или

Таблица. Сравнение процессов отверждения покрытий

	Дружественность к окружающей среде	Скорость отверждения	Стоимость оборудования	Стоимость процесса	Отверждение в теневых зонах	Ингибирование
Испарение растворителя	Нет	Средняя	Большая	Большая	Да	Нет
Отверждение влагой	Да	Медленная	Низкая	Низкая	Да/ограниченное	Нет
Тепловое отверждение	Да/нет	Медленная	Большая	Большая	Да	В кремнийорганических полимерах
Отверждение кислородом	Да	Медленная	Низкая	Низкая	Ограниченное	Нет
Двухкомпонентные смеси	Да	Медленная	Умеренная	Низкая	Да	Нет
Отверждение ультрафиолетовым излучением	Да	Быстрая	Большая	Умеренная	Нет	Кислородом воздуха

существенно ограничивающее использование органических растворителей в технологии влагозащиты печатного монтажа.

По одной из версий, появление печатных плат стало следствием развития полиграфической промышленности [9]. Из полиграфии в радиоэлектронику пришли и материалы, отверждаемые ультрафиолетовым излучением. Отверждение под действием ультрафиолетового излучения основано на цепной радикальной реакции полимеризации [10]. Фотополимеризующиеся композиции состоят из смеси реакционноспособных мономеров и олигомеров, а также фотоиницирующей системы.

Олигомеры — химические соединения с молекулярной массой от 500 до 4000, содержащие акриловые или (реже) виниловые реакционноспособные группировки. Различают четыре типа олигомеров, используемых в композициях для ультрафиолетового отверждения: эпоксиакрилаты, сложные полиэфиракрилаты, простые полиэфиракрилаты, уретанакрилаты.

Большинство олигомеров обладает высокой вязкостью, поэтому к ним добавляют еще и реакционноспособные разбавители: моно-, би- или полифункциональные мономеры, которые также участвуют в полимеризации с образованием трехмерной полимерной сетки.

В качестве фотоинициаторов чаще всего используются бензилкетали, производные ацетофенона и др. Поскольку энергия ультрафиолетового излучения недостаточна для быстрого разрыва двойной связи с образованием радикалов, инициирующая система кроме фотоинициатора обычно содержит еще и фотосенсибилизатор.

Наряду с тем, что композиции ультрафиолетового отверждения практически не содержат растворителей, они обладают и другим очень важным преимуществом. Отверждение происходит настолько быстро, что «объекты» можно штапелировать и подвергать последующей обработке сразу после нанесения и отверждения покрытия. Оборудование для ультрафиолетового отверждения потребляет мало энергии, компактно и, самое главное, очень удачно вписывается в состав автоматизированных линий. Для получения ультрафиолетового излучения чаще всего используются лампы, наполненные ртутью и ксеноном. Выпускаемые промышленностью ртутные лампы мощностью 80–240 Вт/см позволяют отверждать

покрытия со скоростью 100 м/мин на один излучатель [11].

Нет в мире совершенства

Сравнительная характеристика методов отверждения покрытий приведена в таблице.

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и свои недостатки.

Материалы, которые быстро отверждаются водой, часто преподносят неприятные сюрпризы. Экстремально чувствительные к влаге вещества могут отверждаться тогда, когда вы не желаете этого: на поверхности используемой тары, в насадках, распылительных форсунках и т. д.

Тепловое воздействие может ингибировать процесс отверждения некоторых покрытий кремнийорганической природы. Стремление к автоматизации процессов влагозащиты диктует необходимость уменьшения времени отверждения покрытия до нескольких минут. Для этого недостаточна даже температура нагрева 150 °С. В то же время эта температура более чем достаточна для повреждения некоторых радиоэлементов.

Двухкомпонентные смеси требуют точной дозировки компонентов. Недостаточное содержание отвердителя приводит к неполному отверждению покрытия. В противном случае в покрытии может оставаться избыток отвердителя. В обоих случаях (по разным причинам) ухудшаются электроизоляционные свойства покрытия. Малая жизнеспособность этих лаков после смешения компонентов еще и усложняет технологический процесс влагозащиты. И вообще, использование в технологических процессах композиций с изменяющимися во времени свойствами — тема отдельного разговора. Наличие таковых уже изначально предполагает, что конечные физико-механические или иные свойства таких композиций в отвержденном состоянии могут иметь до неприличия большой диапазон значений. Особенно в тех случаях, когда имеет место вмешательство человеческого фактора.

Для композиций, полимеризация которых инициируется ультрафиолетовым светом, отверждение в течение нескольких минут не представляет никаких проблем. Столь радостную картину портят другие очевидные недостатки. Проблематично отверждение таких композиций в затененных

радиоэлементами областях. Решение этой проблемы — использование композиций, отверждение которых возможно по нескольким механизмам: ультрафиолетовый свет/влага, ультрафиолетовый свет/дополнительный вещественный отвердитель, ультрафиолетовый свет/тепло [12]. Кроме того, кислород воздуха ингибирует реакцию полимеризации в поверхностном слое покрытия. Эта проблема обычно решается увеличением интенсивности ультрафиолетового излучения или снижением концентрации кислорода у поверхности печатной платы. В предельном случае используется азотная «подушка».

Ни одно покрытие не может быть «правильным» для всех печатных плат и всех условий эксплуатации. То же самое можно сказать и о методах, используемых для формирования этих покрытий.

Литература

1. Окраска металлических поверхностей. Общемашиностроительные типовые и руководящие материалы в области технологии и организации производства, ОМТРМ 7312-78. 6-е изд. М.: Химия. 1978.
2. Рейбман А. И. Защитные лакокрасочные покрытия. Л.: Химия. 1982.
3. Пирогова Е. В. Проектирование и технологии печатных плат. М.: Форум: Инфра-М. 2005.
4. ОСТ 107.9.4003-96. Покрытия лакокрасочные. Технические требования к технологии нанесения.
5. Оудиан Д. Основы химии полимеров. Пер. с англ. М.: Мир. 1974.
6. <http://www.urazaez.narod.ru>
7. Ширшова В. Технология влагозащиты и электроизоляции изделий РЭА полипарацетилена // Компоненты и технологии. 2002. № 2.
8. <http://www.bazalt1.ru>
9. Из истории технологии печатных плат // Электроника: НТБ. 2004. № 5.
10. Грищенко В. К., Маслюк С. С., Гудзера С. С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наукова думка. 1985.
11. Гербер В. Д. Использование УФ-излучения для отверждения полиграфических лаков и печатных красок.
12. Quade R. M. Ultraviolet conformal coating and masking equipment, Proceedings of Nepcon West. Anaheim, California, USA. 1991.