

军用印制电路组件气相沉积促进工艺技术

Vapor Deposition Promoting Technology of Military Printed Circuit Module

中航工业西安航空计算技术研究所 喻少英 张 焯 刘 鑫

[摘要] 对聚对二甲苯 ParyleneC 真空气相沉积促进工艺进行了全面研究。通过附着力测试,确定了促进剂和促进工艺。并对 ParyleneC 涂层的三防性、耐热性、耐介质性进行了考核。结果表明:在最佳促进参数条件下,附着力达到 1 级,各项性能指标均满足军用印制电路组件三防技术要求。

关键词: 促进工艺 气相沉积 附着力 聚对二甲苯

[ABSTRACT] A comprehensive study of the vacuum vapor deposition promoting technology on the paryleneC is conducted. The accelerant and promoting technology are determined by the adhesion test. The assessment on resistance to salt spray, heat and chemistry of the paryleneC is made. The result indicates that under the optimal promoting technology parameters, when the adhesion strength reaches level 1, all performance indicators match the three-protection technology requirements of the military printed circuit module.

Keywords: Promoting technology Vapor deposition Adhesion Parylene

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.10.060

聚对二甲苯(parylene)材料在 20 世纪 60 年代中期由美国联碳公司开发、应用。它由独特的气相沉积工艺制备,具有优良的物理、机械、电性能^[1],70 年代就被美国军用标准认定为电子电路优质保护材料,是一种高度晶度的热塑性高分子材料^[2-3]。苯环上取代基有卤素、烷基、芳基、氰基、硝基等数十种,到目前为止 Parylene 家族已形成一系列性质相近的多种型号^[4-5]。其中,以卤素取代基的稳定性较好,3 种主要的型号为 N 型(无取代基)、C 型(1 氯取代基)和 D 型(2 氯取代基)。ParyleneN 是一种很好的介电材料,具有非常低的介质耗电常数、高绝缘强度以及不随频率变化的绝缘常数,所有 Parylene 中穿透能力最高的一种。ParyleneD 具有更高的耐热能力。ParyleneC 将良好的电性能、物理性能结合在一起,并且对于潮湿和其他腐蚀性气体具有低渗透性,除了可以提供真正的无针孔涂覆隔离外,ParyleneC 是涂覆重要电路板的首选材料,具有高的绝

缘性、热稳定性、耐溶剂性、无热应力、膜超薄、均匀、透明、无针孔,并且在元器件的底部及狭窄的缝隙均能涂覆到。由于它的这些优点,用来做电子线路板的保护材料,将提高电子设备工作的可靠性和性能的稳定。但聚对二甲苯是化学惰性的材料,它与基底材之间的湿润性比较差,即附着力差,为解决这个问题,一般采用对基体表面进行偶联剂处理和等离子处理等方法。目前,国外使用的主要牌号为 sailine A174 的硅烷偶联剂,国内主要使用的牌号为 KH560、SC-70 等。并且 Wu 等研究认为,一端含有乙烯基或苯胺基,另一端含有甲氧基的硅烷偶联剂对 Parylene 附着力的提高效果很好^[6-7]。因此,本文着重对真空涂覆促进工艺进行全面研究,以提高 Parylene 涂层与基板的附着力,并找出最佳的促进工艺及工艺参数。

1 试验部分

1.1 试验项目

- (1) 选择不同的促进剂进行对比试验。
- (2) 找出最佳促进浓度、促进时间。
- (3) 找出电路板 ParyleneC 涂层耐三防性能的最佳厚度范围。
- (4) 测试 ParyleneC 涂层耐溶剂性能。
- (5) 测试 ParyleneC 涂层耐高、低温性。
- (6) 测试 ParyleneC 涂层的附着力。

1.2 试验要求

- (1) 在最佳促进工艺下,ParyleneC 涂层的附着力 ≤ 2 级。
- (2) 温度试验按 GJB150.5-86《军用设备环境使用方法、温度冲击试验》执行。
- (3) 湿热试验按 GJB150.9-86《军用设备环境试验方法、湿热试验》执行。
- (4) 霉菌试验按 GJB150.10-86《军用设备环境试验方法、霉菌试验》执行。
- (5) 盐雾试验按 GJB150.11-86《军用设备环境试验方法、盐雾试验》执行。

1.3 试验设备

PDS-2060 真空涂覆设备;MP30 不导电覆盖厚度测量仪;PSL-4G 型超低温恒温恒湿箱;MJ-010 霉菌试验

箱; CDTC1300 盐雾试验箱; CST320T 温度冲击箱。

2 结果与讨论

2.1 不同促进剂试验对比

分别选择了3种促进剂,牌号为770、SC-70、A-174,溶液为异丙醇和水(表1)。

表1 几种促进剂附着力试验数据

促进剂牌号	促进剂浓度 /%	执行标准	技术指标	实测结果
770	0.5	GB9286-88	≤ 2级	4级
SC-70	0.5	GB9286-88	≤ 2级	2级
A-174	0.5	GB9286-88	≤ 2级	1级

注:附着力试验全部由庆安公司承制。

由表1附着力可知,SC-70和A-174均满足要求,其中A-174附着力好,但由于进口A-174价格昂贵,比国产SC-70价格要高出10倍。因此,选择SC-70更理想,从工艺上着手提高附着力。

2.2 最佳促进时间和促进液浓度的确定

(1)根据附着力测试,对促进工艺时间进行筛选(表2)。

表2 相同浓度、不同促进工艺时间附着力试验数据

促进剂牌号	促进工艺时间 (浸+晾+漂)	执行标准	技术指标	实测结果
SC-70	30min+30min+5s	GB9286-88	≤ 2级	2级
SC-70	15min+30min+5s	GB9286-88	≤ 2级	1级
SC-70	5min+0min+5s	GB9286-88	≤ 2级	3级

漂洗时间对附着力影响很大,漂洗时间不易太长,故选择漂洗时间为5s。不进行晾晒,附着力为3级,效果不好,因此促进工艺时间必须由浸+晾+漂3部组成,缺一不可。

(2)固定促进工艺时间,对促进液浓度进行筛选(表3)。

表3 相同促进工艺时间、不同浓度附着力试验数据

牌号	试片编号	促进液浓度 /%	执行标准	技术指标	实测结果
SC-70	Parylene (促1)	1	GB9286-88	≤ 2级	1级
SC-70	Parylene (促2)	2	GB9286-88	≤ 2级	1级

由表3可知,浓度由1%增加至2%,附着力没有区别,故浓度控制在1%以内,选择0.5%和1%两组浓度。

(3)固定促进液浓度(0.5%、1%)和漂洗时间(5s)

表4 SC-70和A-174不同促进时间附着力试验数据

编号	牌号	浓度 /%	时间 (浸+晾)	执行标准	技术指标	实测结果
1	SC-70	0.5	15min+5min	GB9286-88	≤ 2级	1级 ⁻
2	SC-70	0.5	15min+15min	GB9286-88	≤ 2级	1级 ⁻
3	SC-70	0.5	15min+30min	GB9286-88	≤ 2级	1级 ⁻
4	SC-70	0.5	5min+30min	GB9286-88	≤ 2级	1级 ⁻
5	SC-70	1	5min+5min	GB9286-88	≤ 2级	1级 ⁺
6	SC-70	1	5min+30min	GB9286-88	≤ 2级	1级 ⁺
7	A-174	1	5min+5min	GB9286-88	≤ 2级	1级 ⁺
8	A-174	1	5min+30min	GB9286-88	≤ 2级	1级 ⁺

对浸时间和晾时间进行筛选(表4)。

从表4结果可知,编号1、2、3晾置时间不同(5min、15min、30min),附着力全部为1级,说明晾置时间不同影响不大。从编号4、6看,浓度由0.5%增加到1%,附着力随之增加。故综合以上分析最佳工艺浓度为1%,促进工艺时间(浸+晾+漂)为5min+5min+5s。

2.3 电路板 ParylengC 涂层耐三防性能的最佳厚度范围

依据MIL-46058C标准,ParylengC涂层厚度:12.7~50.8 μm ,丙烯酸和聚氨酯涂层厚度:25.4~76.2 μm 通常丙烯酸和聚氨酯的使用厚度在50~70 μm 之间,在满足三防性能的前提下,厚度愈薄愈好,因此初步设置了13 μm 和23 μm ,两个厚度进行湿热试验、霉菌试验和盐雾试验(表5、6、7)。

从表5、6、7可知,涂层厚度大于13 μm ,霉菌试验为0级,说明Parylene涂层的防霉性很好,盐雾试验无明显变化。而湿热试验经SC-70促进,13 μm 厚度的模块上仍有少量气泡,而未经促进的模块表面有大面积气泡,不合格。为此,选择15~25 μm 厚度进行湿热试验,试验结果全部合格。此时,厚度增加后,气泡明显减少,气泡的形成与很多因数有关,但当浓度为1%时,在最佳促进工艺条件下,厚度 $\geq 15\mu\text{m}$,无气泡形成,故印制电路组件最佳耐三防性能的厚度为15~25 μm 。

2.4 Parylene 涂层耐溶剂性能测试

进行耐介质试验,浸泡介质为0.1mol NaOH溶液、

表5 两种厚度霉菌试验结果

编号	促进剂牌号	厚度 / μm	执行标准	技术指标	试验结果
1模块	SC-70促进	13	GJB150.10-86	≤ 2级	0级
2模块	未促进	13	GJB150.10-86	≤ 2级	0级
3模块	SC-70促进	23	GJB150.10-86	≤ 2级	0级
4模块	未促进	23	GJB150.10-86	≤ 2级	0级

表6 两种厚度湿热试验结果

编号	促进剂	厚度/ μm	执行标准	技术指标	试验结果
5 模块	SC-70	13	GJB150.9-86	按 HB6-71-76 湿热试验判定	元器件面有细小气泡,面积约为 20%
6 模块	未促进	13	GJB150.9-86	按 HB6-71-76 湿热试验判定	元器件面出现大量气泡,面积约为 80%
7 模块	SC-70	23	GJB150.9-86	按 HB6-71-76 湿热试验判定	元器件面无明显变化
8 模块	未促进	23	GJB150.9-86	按 HB6-71-76 湿热试验判定	冷板面边缘有许多小气泡

表7 两种厚度盐雾试验结果

编号	促进剂	厚度/ μm	执行标准	技术指标	试验结果
9 模块	SC-70	13	GJB150.11-86	按 HB6-71-76 盐雾试验判定	无明显变化
10 模块	未促进	13	GJB150.11-86	按 HB6-71-76 盐雾试验判定	无明显变化
11 模块	SC-70	23	GJB150.11-86	按 HB6-71-76 盐雾试验判定	无明显变化
12 模块	未促进	23	GJB150.11-86	按 HB6-71-76 盐雾试验判定	无明显变化

注:表 5、表 6、表 7 试验全部由中航工业综合技术研究所承制。

0.1mol H_2SO_4 溶液、5% NaCl 溶液、二甲苯、丙酮、乙酸乙酯、四氯化碳、汽油、自来水,常温、常压、24h 和 3 个月条件下,满足技术指标要求。可见, ParyleneC 材料耐溶剂性很强,几乎不溶于所有的已知溶液。

2.5 ParyleneC 涂层耐高低温冲击性测试

进行 ParyleneC 涂层高、低温冲击试验,试样为普通阳极化模块、硬质阳极化模块、导电氧化铝片、有阻焊环氧印制板、无阻焊环氧印制板、LY12 硬铝,按 GJB150.5-86 《军用设备环境试验方法、温度冲击试验》执行。技术指标要求为:(1)保护层除局部边棱处外,无起泡、开裂或脱落;(2)允许保护层光泽颜色减退,但不应有严重起皱、结皮等现象。采用 CST320-2T 温度冲击箱,高温(70 $^{\circ}\text{C}$)、低温(-55 $^{\circ}\text{C}$)、转换时间不大于 5min、循环 3 次,SC-70 和 A-174 促进、ParyleneC 真空沉积、不同膜厚(15 μm 、17 μm 、19 μm)、促进浓度 1% 条件下,经高低温冲击试验后,样件全部合格。试验由中航工业西安航空计算技术研究所二室例行试验室承制。

经温度试验考核, ParyleneC 涂层的耐高、低温性很好,热稳定性很高,满足技术指标要求。

2.6 ParyleneC 涂层附着力和柔韧性测试

表8 几种材料的附着力和柔韧性试验结果

材料牌号	测试项目	执行标准	技术指标	实测结果
ParyleneC (SC-70)	附着力	GJB9286-88	≤ 2 级	1 级
	柔韧性	GJB1731-79	应通过 R1.5mm	R0.5mm
ParyleneC (A-174)	附着力	GJB9286-88	≤ 2 级	1 级
S31-11	附着力	GJB9286-88	≤ 2 级	2 级
	柔韧性	GJB1731-79	应通过 R1.5mm	R1mm
H01-1	附着力	GJB9286-88	≤ 2 级	2 级
	柔韧性	GJB1731-79	应通过 R1.5mm	R1mm
1B31	附着力	GJB9286-88	≤ 2 级	2 级
	附着力	GJB1731-79	应通过 R1.5mm	R1mm

对常用三防材料 S31-11、H01-1、1B31 进行了附着力和柔韧性测试对比试验,见表 8。

从表 8 可知,经促进后的 ParyleneC 涂层的附着力达到 1 级,柔韧性达到 R0.5mm,均优于其他三防涂层。

3 结论

(1) 各项试验表明,选择的促进工艺参数合理(浓度为 1%,时间为 5min+5min+5s,达到了设计要求。

(2) 选择的促进剂经最佳促进工艺后,附着力达到 1 级,且经湿热、盐雾、霉菌、温度、介质试验考核后,全部达到技术指标要求,满足军用印制电路组件三防技术要求。

参考文献

- [1] Meng E, Tal Y C. A parylene MEMS flow sensing array// Proceeding of the 12th International Conference. USA: Pasadena, 2003:686-689.
- [2] Beach W F, Lee C, Bassett D R, et al. Xylene polymers // Proceeding of encyclopedia of polymer science and engineering. New York: Wiley, 1989: 990-993.
- [3] William F G, Berkeley H N J. Halogenated dipxylenes:US, 3221068[P]. 1965-11-30.
- [4] William F G, Berkeley Heights N J. Para xylyene copolymers: US, 3288728 [P]. 1996-11-29.
- [5] Baker T E, Fix G L, Judge J S. Process for forming polymeric paraxylyene coatings and films possessing improved oxidation resistance: US, 4176209[P]. 1979-11-27.
- [6] 全晓刚. Parylene 高频电路防护研究进展. 电子工艺技术, 2011, 32(9):274-276.
- [7] 张立新,周元林,王恩泽,等. 新型涂层 Parylene 薄膜表面改性研究进展. 材料导报, 2008, 22(10):112-113.

(责编 春早)