

doi: 10.11830/ISSN.1000-5013.201704001



# 碱溶性光敏树脂保护层的 产生与消除方法

郭必成<sup>1</sup>, 张丽彬<sup>1</sup>, 张涛<sup>1</sup>, 姜峰<sup>1</sup>, 言兰<sup>2</sup>

(1. 华侨大学 制造工程研究院, 福建 厦门 361021;  
2. 华侨大学 机电及自动化学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 提出一种手机磨头电镀过程中非电镀位置碱溶性光敏树脂保护层的产生与消除的方法. 首先, 用毛刷在工件上涂一层厚度为 194~366  $\mu\text{m}$  的碱溶性光敏树脂; 其次, 在 80  $^{\circ}\text{C}$  电阻炉内表面干燥 40 min, 然后, 在工件需要保护的部分用紫外线照射固化 50 s, 工件需要电镀的部分无需照射, 用质量分数为 3% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液冲洗工件 5 min, 未被照射的部分树脂被去除, 固化率为 99.48%. 最后, 用质量分数为 10% 的  $\text{NaOH}$  溶液把保护层全部去除. 结果表明: 这种保护层产生及去除的方法成本低、效率高、环保, 具有很好的发展前景.

**关键词:** 屏蔽层; 碱溶性光敏树脂; 分段电镀; 紫外线; 固化率

中图分类号: TG 1      文献标志码: A      文章编号: 1000-5013(2017)04-0441-05

## Generation and Elimination Method of Shield Layer Made by Alkali Soluble Photosensitive Resin

GUO Bicheng<sup>1</sup>, ZHANG Libin<sup>1</sup>, ZHANG Tao<sup>1</sup>,  
JIANG Feng<sup>1</sup>, YAN Lan<sup>2</sup>

(1. Institute of Manufacturing Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;  
2. College of Mechanical Engineering and Automation, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** A new method of the generation and elimination of protective layer has been proposed in this study. Firstly, the workpiece was brushed with a layer of alkali soluble photosensitive resin, with thickness range from 194 to 366  $\mu\text{m}$ . Secondly, the workpiece was dried in the resistance furnace, with temperature of 80  $^{\circ}\text{C}$  and drying time of 40 min. Then the ultraviolet was used to cure the part of the workpiece which needed protection 50 s, and the part which needed to be plated avoid irradiating. The workpiece was rinsed by the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution with mass fraction of 3% for 5 min, and the part not irradiated was removed. The curing degree was calculated as 99.48%. Finally, the protective layer was completely removed by the  $\text{NaOH}$  solution with mass fraction of 10%. The results showed that the method of the generation and elimination of protective layer is characterized by low cost, high efficiency and environmental protection.

**Keywords:** shield layer; alkali soluble photosensitive resin; thickness range; ultraviolet; curing degree

对于加工手机的工具磨头, 利用电镀工艺将粒度不同的金刚石电镀在工具表面, 需要在电镀一部分

收稿日期: 2016-12-04

通信作者: 姜峰(1981-), 男, 副教授, 博士, 主要从事精密加工过程的材料去除机理和工艺的研究. E-mail: jiangfeng@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省高校杰出科研人才培养计划项目(JA14013); 华侨大学科研启动基金资助项目(13Y0385, 13Y0386); 华侨大学高层次人才科研启动项目(1611303007)



在光照下,光引发剂(PI)接受光能,从基态变为激发态( $PI^*$ ),进而分解成自由基.自由基与单体的碳碳双键结合,并在此基础上进行链式增长,使碳碳双键发生聚合.其中,伴随着增长链上的自由基的转移和终止,液态碱溶性光敏预聚物转化为固态,在光引发下聚合达到固化.常用的光引发剂 1-羟基环己基苯酮(HCPK).由链终止最终反应可以看出,自由基聚合形成的高分子具有一定的耐酸性.由于链上羧基的存在,且固化膜为线性结构,没有形成交联,不会在剥离液中产生溶胀效应,可以在碱液中与基材快速剥离<sup>[8]</sup>.由研究背景和反应机理可知:实验温度、碱溶液的溶质质量浓度、光照时间、树脂涂覆厚度等条件对实验结果有显著影响.

### 3 实验部分

#### 3.1 材料及仪器

1) 材料.碱溶性改性环氧丙烯酸树脂 WDS-1161(365 nm 紫外光固化,耐酸,不耐碱,粘度为  $10\sim 38\text{ Pa}\cdot\text{s}$ );碳酸钠溶液(质量分数为 3%);氢氧化钠溶液(质量分数为 10%);乙酸溶液(质量分数为 30%);蒸馏水.

2) 仪器.电子天平(精度为 0.1 mg,量程为 210 g);超声波清洗机(频率为 40 kHz,功率为 500 W,加热功率为 800 W);电热鼓风干燥箱(温度范围为  $0\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ,测温误差为  $0.5\text{ }^\circ\text{C}$ );箱式电阻炉(电压为 380 V,额定温度为  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ );紫外线固化装置(波长为  $(365\pm 5)\text{ nm}$ , $3\text{ mm}\times 16\text{ mm}$  线型紫外光源);数显(千分)指示表(量程为  $0\sim 12.7\text{ mm}$ ,分辨力为  $0.001\text{ mm}$ ,测量力  $F<1.5\text{ N}$ ,误差为  $\pm 0.005\text{ mm}$ ).

#### 3.2 实验步骤

1) 超声清洗.实验前,将载玻片和工件放在烧杯里,并在烧杯里添加一定量的酒精,用保鲜膜封住烧杯口;然后,将烧杯放在超声波清洗机里振动清洗 10 min.清洗过后,将工件和载玻片取出,风干并称量.实验前还要把箱式电阻炉打开,设定为  $80\text{ }^\circ\text{C}$  进行预热,时间大概为 3 h.

2) 树脂涂覆.由于涂覆表面是一个平面,所以树脂涂覆采用刷涂的方法,人工的控制保护层的厚度.即在 6 块载玻片相同大小的区域,涂上不同质量的树脂,可间接地得到不同厚度的树脂保护层.

3) 烘烤表干.在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的电阻炉里烘烤,然后称量.该过程关键是烘烤时间的设定,不同的时间,表干的程度不同.烘烤时间过短,造成固化不完全、固化后硬度低等后果;而烘干时间太长,会影响生产效率,增大生产成本.

4) 紫外线固化.采用  $3\text{ mm}\times 16\text{ mm}$  的线光源,距离样品表面为 10 mm,对工件特定的部位照射.另外,由于文中的应用背景(手机磨头)工时的要求,因此,紫外线最有效照射固化时间的设定是很重要的.照射固化时间的判定方法是:对比不同照射时间下,树脂保护层经弱碱清洗后的显影清晰程度.测定照射固化时间的判据是显影清晰程度,而显影的清晰程度分为无显影、不明显、不清晰、清晰、较清晰等.

5) 显影.用质量分数为 3%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液冲洗紫外线照射过的工件,经过弱碱冲洗,会显现出来照射的位置.工件上未照射的部分是需要电镀的位置,经过弱碱清洗,这部分树脂保护层会脱落,形成絮状的物质分散在溶液中,需要电镀的表面位置就会暴露出来,然后风干并称量,最后进行电镀.另外,显影的时间一般为 5 min.

6) 脱膜.将电镀后的零件浸泡在质量分数为 10%的  $\text{NaOH}$  溶液中,将所有的树脂层去除掉.

#### 3.3 对比试验方法

通过试验对比,确定合适的烘干时间、紫外线固化时间、显影的弱碱质量浓度,以及树脂保护层最佳厚度.

1) 合适的烘干时间的测定.在 6 块载玻片上相同大小的区域,涂上不同质量的树脂,可以间接得到不同厚度的树脂保护层,样品 1~6 的厚度逐渐增加.然后,放在电阻炉中烘烤表干,每隔 10 min 记录下树脂的质量.最后,对比每组树脂质量稳定的时间.

2) 测定合适的紫外固化时间.在 9 块载玻片上相同大小的区域,涂上相同厚度的较薄的树脂,保证能够充分显影.表干后,对每个样品进行不同时间的紫外线照射并显影.最后,通过观察每个样品的显影效果,分析得出合适的固化时间.

3) 测定适合显影的碱溶液质量浓度.在 5 块载玻片上相同大小的区域,涂上相同厚度的树脂.表干

后,分别用质量分数为 1%,2%,3%,4%,5%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液冲洗样品 5 min,显影后,对比显影效果,分析得出合适的碱溶液质量分数.该处的质量分数梯度是根据李智玲等<sup>[9]</sup>研究碱溶性树脂中显影用质量分数为 1%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,以及朱安峰等<sup>[10]</sup>研究碱溶性光敏树脂中显影用质量分数为 3%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液所设定的.

4) 在 5 块载玻片上相同大小的区域,涂上不同厚度的树脂.表干后称量其质量,再运用试验方法 2,3 的结果,用合适的光照时间照射样品,再用合适质量浓度的溶液冲洗样品 5 min.显影后,烘干并称量.最后,计算树脂的固化率(显影后质量/显影前质量).

5) 测定合适的树脂保护层厚度.将试验方法 1 中烘干后的样品,用紫外线照射固化样品,照射时间为试验方法 2 中得出的合适的固化时间,并用试验方法 3 得到合适质量浓度的弱碱溶液冲洗样品,观察显影的效果.结合试验方法 1 的结果,分析得到最佳厚度范围,树脂厚度用数显(千分)指示表测定.

3.4 结果与分析

烘烤表干的时间测定结果及分析,如图 4 所示.图 4 中: $m$  为质量; $m_0$  为初始质量; $t$  为时间.

由图 4 可知:80 ℃烘烤 40 min 后,树脂保护层的质量基本趋于稳定.整体看来,样品 1~6 的质量趋于稳定的时间是逐渐增加的,表明树脂保护层越薄完全表干时间越短;30 min 后,样品 1,2,3,4,5 的质量基本不发生变化,样品 6 的质量发生微小的变化,这是由于样品 6 的保护层较厚的缘故,完全表干的时间更长.因此,选烘烤表干的时间为 40 min.

2) 紫外线固化的时间测定结果及分析,如图 5 所示.由图 5 可知:照射的时间也不是越长越好,时间太短,树脂不足以固化,显影效果不好;时间太长,紫外光的散射现象会对特定部位以外的部分进行固化,即显影范围会变大,弱碱清洗后,残留面积增大.因此,选取的照射时间既要节省时间,高效,又要对特定部分充分固化,而不对周围部分进行固化.紫外线照射时间在 50~80 s 范围内可满足要求,但是考虑到样品加工工时越短越好的要求,因此,选择紫外线照射的时间为 50 s 最合适.

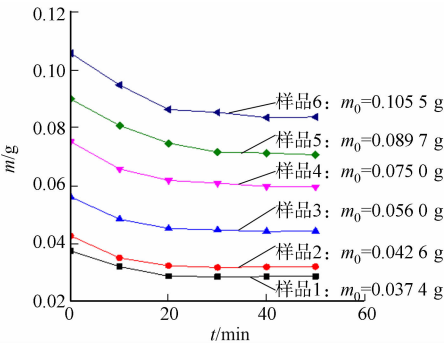
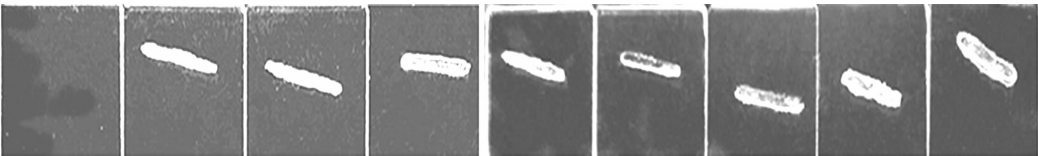


图 4 烘烤表干过程中树脂的质量变化曲线  
Fig. 4 Change of quality of resin during baking process



(a) 10 s (b) 20 s (c) 30 s (d) 40 s (e) 50 s (f) 60 s (g) 70 s (h) 80 s (i) 90 s

图 5 不同固化时间树脂的显影效果及碱洗现象

Fig. 5 Development effect and phenomenon of alkali washing of resin with different curing time

3) 适合显影的碱溶液质量浓度的测定结果和分析,如图 6 所示.



(a) 1% (b) 2% (c) 3% (d) 4% (e) 5%

图 6 样品在不同质量分数的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中的显影效果

Fig. 6 Development effect of sample in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution with different mass fraction

由图 6 可知:用质量分数为 1%和 2%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液冲洗样品 5 min,未被紫外线照射过的树脂也会部分残留;而用质量分数为 3%,4%和 5%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液可将未被紫外线固化的树脂清洗干净,但是 5%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液清洗过的样品会有部分呈乳白色,影响被固化树脂层的质量.综合以上,选用质



量分数为 3% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液进行显影。

4) 显影前后树脂层的质量, 如表 1 所示. 表 1 中:  $m_1, m_2, m_3, m_4$  分别为未涂覆树脂、初始树脂、烘干 40 min 的树脂、紫外固化 50 s 并显影后的树脂的质量;  $\eta$  为固化率. 由表 1 可知: 固化率平均值为 99.48%; 表干的碱溶性光敏树脂经紫外线照射 50 s 固化后, 基本不溶于弱碱, 平均固化率高达 99.48%, 固化效果很好.

5) 合适的树脂保护层厚度的测定结果与分析, 如图 7 所示. 由图 7 可知: 样品 1, 2 显影不完整, 样品 6 显影会呈现部分乳白色, 这说明样品 6 树脂层太厚, 显影部分未被完全固化. 再结合实验 1 的结果, 则样品 3, 4, 5 的厚度范围 194~366  $\mu\text{m}$  可作为树脂保护层的选择依据.

表 1 显影前后树脂层的质量变化情况

Tab. 1 Change of quality before and after developmen

编号	$m_1/\text{g}$	$m_2/\text{g}$	$m_3/\text{g}$	$m_4/\text{g}$	$\eta/\%$
1	0	0.029 2	0.022 5	0.022 3	99.10
2	0	0.035 9	0.027 3	0.027 2	99.60
3	0	0.065 7	0.051 2	0.050 9	99.40
4	0	0.105 8	0.083 5	0.083 3	99.80
5	0	0.151 9	0.120 0	0.119 4	99.50

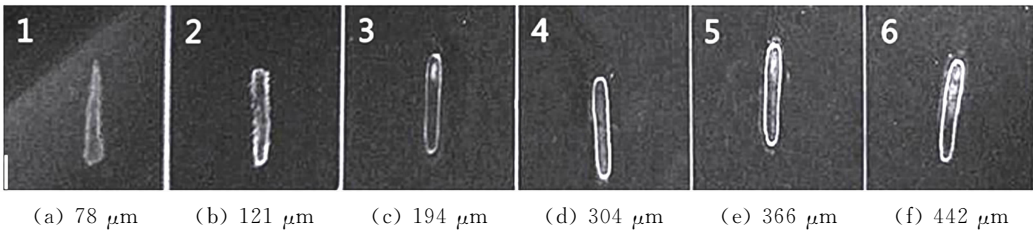


图 7 不同厚度树脂层的显影效果

Fig. 7 Development effect of resin layer with different thickness

4 结论

文中提出一种碱溶性光敏树脂保护层的产生与消除的方法, 通过试验分析得到以下 2 点结论.

1) 树脂层越薄, 完全表干的速度越快, 一般情况下, 完全烘烤表干的合适时间是 40 min. 要达到完全固化, 紫外线照射时间在 50~80 s 范围内可满足要求, 但是考虑到工件加工工时的要求, 因此, 选择紫外线照射的时间为 50 s 最合适. 烘烤表干后的碱溶性光敏树脂, 经紫外线照射 50 s 固化后, 基本不溶于弱碱溶液, 固化率高达 99.48%.

2) 对于实验中的碱溶性光敏树脂材料, 显影用的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的溶质质量分数为 3%; 树脂保护层的合适的厚度范围为 194~366  $\mu\text{m}$ ; 脱膜的时间一般是 1~2 min, 冲洗后, 脱膜率接近 100%.

参考文献:

[1] 杨超, 常煜, 杨振国. 印制电子用阻焊油墨及其发展趋势[J]. 影像科学与光化学, 2014, 32(4): 314-320.

[2] 周国龙. 磨头电镀工艺中的绝缘屏蔽方法及涂料: 201210305234. 8[P]. 2012-11-28.

[3] 刘志芹, 常二霞. 一种用于拆除电镀磨头上屏蔽用塑料薄膜的方法: 201310041413. X[P]. 2013-05-22.

[4] 宋广杰, 吴慧, 金养智. 碱溶性感光树脂的结构与性能的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, 17(4): 219-224.

[5] 刘朋飞, 陈宁, 刘仁, 等. 碱溶性光敏丙烯酸树脂的合成及其在光成像体系中的应用[J]. 化工新型材料, 2010, 38(9): 81-84.

[6] 杨建文, 曾兆华, 陈用烈. 光固化涂料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[7] DOWBENKO R, FRIEDLANDER C, GRUBER G, et al. Radiation curing of organic coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 1983, 11(1): 71-103.

[8] 孟泉. 碱溶性光敏预聚物的合成及在抗蚀剂中的应用[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.

[9] 李智玲, 沈显强, 冉晨鑫. 碱溶性树脂的合成及在 UV 固化阻焊油墨中的应用[J]. 化工进展, 2010, 29(4): 753-756.

[10] 朱安峰, 毛广秀. 碱溶性光敏树脂在光致抗蚀剂中的应用[J]. 涂料工业, 2007, 37(2): 26-28, 32.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 崔长彩)