

## 丙烯酸树脂活化银胶的制备、结构与性能关系

聂旭坤, 方 斌, 袁双龙, 梁 莹

(华东理工大学理学院核技术应用研究所, 上海 200237)

**摘 要:** 以丙烯酸树脂和环氧树脂的混合物为基体, 以银粉为填料, 制备活化银胶。将银胶涂覆于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基材上, 形成导电涂层。考察了涂层可催化化学镀铜特性以及与基材的结合力。同时考察了丙烯酸树脂与环氧树脂的质量比对活化胶的交联度、剥离强度、胶层可镀性的影响, 基体的镀液渗透性与胶层可镀性的关系以及活化胶中银粉含量和分散性、胶层干燥固化过程中的分散稳定性对活化胶性能的影响。结果表明: 当活化胶交联度为59.8%、银粉与树脂的质量比为2:1时胶层具有良好的镀液渗透性, 从而产生很好的可镀性, 具有较高的剥离强度。

**关键词:** 印制电路板; 加成法; 化学镀铜

中图分类号: TB34

文献标志码: A

## Preparation, Structure and Properties of Silver - Acrylic Conductive Activating Adhesive

NIE Xu-kun, FANG Bin, YUAN Shuang-long, LIANG Ying

(Institute of Nuclear Technology and Application, School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The subtraction process is prevailing in manufacturing printed circuit board although it causes problems such as high cost, serious environment pollution and long production cycle etc. These problems could be solved through the usage of the addition process which represents the trends of future development. Through screen printing or inkjet printing, the prevalent addition process prints the conductive paste or ink directly on the insulating media to form the circuit. However, this process is limited by the shortage of the conductivity of the circuit. This could be improved significantly by applying electroless plating on the printed circuit. Unfortunately, it is impossible to apply electroless plate on the circuit pattern using current conductive paste or ink.

This paper focused on a new addition process for manufacturing printed circuits. A novel ink was prepared by dispersing silver powders into the solution of acrylic resin with epoxy resin in ethanol, and then coated on the PET substrate to form an activating layer

收稿日期: 2018-03-04

作者简介: 聂旭坤 (1990-), 男, 河南焦作人, 硕士生, 主要研究方向为导电复合材料。E-mail: 1697177152@qq.com

通信联系人: 方斌, E-mail: binfang@ecust.edu.cn

after thermal curing. This paper investigated the electroless copper plating on the activating layer and its binding force with substrate, the ratio of two kinds of resins and its effect on the crosslinking degree, bond strength and plating ability of the activating coating, relationship between the permeability and the plating ability of the coating in plating baths. And how the properties of the coating are affected by the amount, dispersion and dispersion stability of the silver powder during drying and curing. The results show that the plating ability (on PET substrate) and the peeling strength of the activating adhesive increase through the adjustment of the curing crosslinking degree and the amount of the silver powder in the coating layer, respectively. When the crosslinking degree of the coating is 59.8% and the ratio of silver powder to resin is 2: 1, a uniform and continuous plating layer can be obtained. The peeling strength of the layer reached 16 N/cm, a value exceeded the current industrial level. It has been found that the plating ability is determined by the plating bath permeability. Furthermore, the dispersion and stability of silver powder determine the stacking structure of silver particles on the substrate, thus affecting the plating ability and peeling strength of the coating.

**Key words:** PCB; addition process; electroless copper plating

印制电路板 (Printed Circuit Board, PCB) 简称为印制板, 在电子电器领域具有大量且广泛的应用, 市场总量已超过600亿美元<sup>[1]</sup>。目前印制电路板的制造工艺基本都是减成法, 即在覆有铜箔的基材上通过蚀刻来除去不需要的铜箔从而形成需要的导电图形, 该法材料损耗多、废液多、工艺复杂、污染重, 面临着环保方面的严峻挑战<sup>[2]</sup>。随着新材料和新技术的出现, 加成法则成为未来的发展方向。现阶段最常见的加成法是利用丝网印刷和喷墨打印将导电胶、导电浆料或导电墨水印制在绝缘基板上, 再经过升温固化后形成导电电路。但不论是丝网印刷还是喷墨打印都存在印制线路的电导率低的问题<sup>[3]</sup>。因此一种新的解决方案被提出: 先在绝缘基材上丝网印刷或喷墨打印活化液制作出需要的图形后, 再选择性地在活化图形上化学镀铜, 直到铜层达到需要的厚度<sup>[4]</sup>。这种方法大大提高了线路的电导率, 但线路 (镀层) 与基材间结合力低。能否设计研制出一种胶水以代替上述活化液, 既有活化催化镀铜的作用也能使镀层与基材之间有足够的结合力, 研究人员为此进行了很多努力<sup>[5]</sup>。

由劲博等<sup>[6]</sup>将有活化作用的金属盐如银盐和钯盐分别加入到黏稠的有机载体 (松油醇、二乙二醇丁酯、柠檬酸三丁酯、乙基纤维素和二甲苯等组成) 中形成可进行丝网印刷的胶体。将其印刷在陶瓷基材上再500°C烧结, 之后进行化学镀铜, 但是镀层与基材结合力不强。何为等<sup>[7]</sup>将纳米银粒子与树脂<sup>[8]</sup>混合后, 涂覆在基材上固化, 解决了剥离强度低的问题, 但涂层不能有效地活化催化镀铜。成丽娟等<sup>[9]</sup>将硝酸银溶于有机溶剂再与环氧树脂混合制作成活化胶, 印制、固化后放入丁酮溶液中微蚀胶层使银离子暴露出来, 再还原出银单质以催化镀铜, 镀层与基材的结合力较好, 但是镀层质量差。Tseng等<sup>[10]</sup>将氯化钯在苯乙烯低聚物St中还原为纳米钯粒子, 同时形成St/Pd分散体系, 再用 $\alpha$ -松油醇、丙酮调节其黏度制得活化胶, 打印在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材上进行化学镀镍。但活化胶容易沉降、稳定性差、材料成本高昂, 不适合工业生产。

综上所述, 目前报道的活化胶制备方法存在涂层不可镀或与基材结合力差等问题, 活化胶的组成和

结构设计缺乏理论依据, 因此对其结构与性能关系的研究非常迫切和必要。本文将银粉分散于丙烯酸树脂(RC-40369)和双酚A型环氧树脂(E-51)混合物中制备活化胶, 涂覆于PET薄膜上形成活化胶涂层, 研究了活化胶的组成、结构与性能之间的关系, 在此基础上制备的活化胶层兼具良好的催化镀铜和黏结性。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

五水硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )、丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )、甲醛( $\text{HCHO}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ): 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 丙烯酸树脂(牌号“RC-40369”)、环氧树脂(牌号“E-51”)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、银粉(球形, 直径  $1\mu\text{m}$ ): 上海理凯材料科技有限公司。

### 1.2 测试与表征

1.2.1 活化胶交联度测试 将活化胶高分子基体固化后, 用滤纸包好, 丙酮浸泡 72h, 期间不定时进行搅拌并更换丙酮。随后取出样品烘至质量恒定不变, 根据浸泡前后胶块质量, 计算交联度(凝胶分数)。

1.2.2 活化胶涂层吸收镀液特性测试 将活化胶高分子基体涂于载玻片上, 固化后放入不同的化学镀铜液中浸泡 3h。根据基体吸收镀液前后的质量差异计算镀液吸收率。

1.2.3 活化胶与基材的界面结合力测试 采用深圳德卡精密量仪有限公司 HF-500 型推拉力计, 将 PET 裁切为  $1\text{cm} \times 10\text{cm}$  的规格清洗、烘干后用活化胶将两片 PET 薄膜黏在一起, 放入烘箱从室温升至  $150^\circ\text{C}$  后保温 60min。在室温下按照 GB/T 2791 - 1995 用拉力计进行  $90^\circ$  剥离强度测试。

1.2.4 可镀性表征 为了测试活化胶的可镀性, 我们将 PET 薄膜上的活化胶层固化后浸于以下三种镀液中的一种施镀, 观察施镀结束后镀层的外观和状态。当镀层连续无缺陷时称该胶层的可镀性为全部镀; 当镀层不连续, 有局部区域无镀层时称该胶层的可镀性为局部镀; 当基材上完全无镀层时称该胶层的可镀性为不可镀。

碱性镀液中镀铜: 称取 0.35g 五水硫酸铜和 7.5g EDTA-2Na 溶解于 50mL 去离子水中, 用氢氧化钠浓溶液调节 pH 至 12, 再加入  $w=40\%$  的甲醛溶液 1mL,  $60^\circ\text{C}$  下施镀 4h (除专门标注外, 本文均采用碱性镀液镀铜)。

中性镀液: 称取 0.25g 抗坏血酸溶解于 50mL 去离子水中, 用稀氢氧化钠溶液调至中性, 再加入 0.35g 五水硫酸铜,  $80^\circ\text{C}$  下施镀 4h。

酸性镀液: 称取五水硫酸铜 2.5g 和次亚磷酸钠 1.06g 溶于 80mL 去离子水中, 摇晃混合均匀, 再加入  $w=0.005\%$  的稀硫酸 20mL,  $40^\circ\text{C}$  下施镀 4h。

1.2.5 活化胶与镀层界面结合力测试 采用深圳德卡精密量仪有限公司 HF-500 型推拉力计, 将镀铜结

束后的 PET 薄膜裁剪成 1cm×2cm 的形状,用环氧树脂将镀层与载玻片黏结在一起,150℃固化 30min,测其 90°剥离强度。

1.2.6 刮板细度测试 采用天津市鸿聚利试验设备厂 QXD 型刮板细度计(精度 0~25μm),称取一定质量的活化胶,手动搅拌使溶剂在室温下挥发,待固含量逐步升高到 90%,用刮板细度计测试细度。

### 1.3 实验步骤

1.3.1 银粉的表面处理 称取 5g 银粉和 0.015g 硬脂酸加入到 30mL 无水乙醇中超声分散均匀,待其自然沉降后分离,40℃下烘干待用。

1.3.2 活化银胶的制备 将丙烯酸树脂 RC-40369 与环氧树脂 E-51 按照表 1 所列的比例混合,用丙酮稀释为  $w=0.5\%$  的溶液。再加入有一定量未经表面处理的银粉(除专门标注外,银粉均未表面处理)超声分散均匀形成活化银胶。

1.3.3 活化胶涂层的制备 将 PET 薄膜裁成 2cm×2cm 的尺寸,用  $w=5\%$  的洗涤剂水溶液超声 10min 除油,用去离子水清洗三遍后烘干。将 0.05mL 活化银胶均匀地涂覆于 PET 基材上,自然干燥后放入烘箱,从室温升温至 150℃后保持 60min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活化银胶高分子机体的设计与选择

由于有关活化胶的结构与性能的研究和报道很少,难以获得参考,仅根据自身理解提出以下对活化胶基体的设计理念:

- (1) 对银粉需有良好的分散性,以保证银粉颗粒可以均匀地分散于活化胶中;
- (2) 在镀液中有良好的化学稳定性;
- (3) 对基材有良好的黏结性能;
- (4) 具备良好的镀液渗透性,使镀液能渗透入胶层与包裹于其中的银粉颗粒(活化种)发生催化镀铜反应,从而长出铜层;
- (5) 不能与银粉颗粒发生反应;
- (6) 力学性能好。

为了验证这些理念,选择一种由辐射聚合制备的丙烯酸树脂 RC-40369,该树脂已广泛应用于化学镀银药水中作为分散助剂,对银粉的分散性好且在碱性镀液中具有优良的化学稳定性,同时也具有优良的黏结性能和镀液渗透性。由于 RC-40369 采用辐射聚合制得,无引发剂残留,不会像普通高分子聚合物那样因有过氧化物引发剂残留而使银粉颗粒表面氧化失去催化活性。因此,RC-40369 满足活化胶基体的绝大部分要求,不足之处是自身力学强度不高。由于 RC-40369 是一种含羧基的四元共聚物,因此选择环氧树脂 E-51 作为

交联剂与 RC-40369 中的羧基反应形成交联结构以提高强度。

2.2 交联度对活化胶性能的影响

如表1所示, 活化胶随着交联剂E-51含量增加, 基体固化后交联度增大, 活化胶与基材间的剥离强度也增大。无交联剂加入时不能测出交联度, 剥离强度为8.0N/cm, 当E-51与RC-40369的质量比为11 : 100时交联度达到25.9%, 剥离强度增加到10.2N/cm; 当E-51与RC-40369的质量比为43 : 100时交联度升至80.3%, 同时剥离强度增加到最高值24.6N/cm。经过交联后, 剥离强度值均已明显超过目前工业水平 (10N/cm) [11]。我们在测试胶层与基材间剥离强度时发现胶层自身通常会断裂, 说明胶层自身强度可能低于胶层与基体结合界面的黏结力。所以当胶层交联度增加时自身的力学强度得到了增强, 从而也就表现出较高的剥离强度。由表1还可看出, 胶层交联度不同, 对可镀性有较大影响。当基体未交联时活化胶层不可镀。由于RC-40369具有水溶性, 在未交联状态下胶层溶于镀液后全部脱离基材, 因此不具备可镀性。加入交联剂后, 当交联度为25.9%和59.8%时镀层连续致密, 显示出良好的可镀性。但随着交联剂比例的进一步增大可镀性却开始下降。当E-51与RC-40369的质量比为43 : 100时可观察到镀层出现不连续的现象, 此时活化胶基体交联程度达到80.3%。造成这一现象的原因可能与镀液能否渗透入胶层有关。为探索渗透性与可镀性之间的关系测试了胶层的镀液吸收特性 (见表1)。结果发现, 随着交联度增加, 胶层的镀液吸收能力下降, 原因一方面是因为环氧交联剂不具有吸水性, 当活化胶中交联剂质量分数增加时可吸水的RC-40369质量分数降低, 导致胶层的镀液吸收能力下降。另一方面胶层基体需要膨胀吸水, 但是交联度越高胶层的膨胀能力越低, 导致镀液吸收能力较低。胶层镀液吸收能力影响到镀液能否渗透入胶层与银粉颗粒发生催化镀铜反应。由此推断镀液在胶层中的渗透扩散能力决定了胶层的可镀性。

表 1 交联度对活化胶性能的影响

Table 1 Effect of crosslinking degree on the performance of activating adhesive					
Sample No.	$m(\text{E-51}) : m(\text{RC-40369})$	crosslinking degree/%	Peeling strength/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	Plating condition	Absorption rate of plating solution/%
1	0 : 100	0	8.0	No plating	--
2	11 : 100	25.9	10.2	Well plated	1140
3	25 : 100	59.8	17.6	Well plated	160
4	43 : 100	80.3	24.6	Locally plated	15.6

$m(\text{silver powder}) : m(\text{Resin})=2 : 1$

2.3 镀液渗透性与可镀性

为进一步研究胶层的镀液渗透性与可镀性关系, 对同一种活化胶分别在三种镀液中测试了其可镀性。如表2所示, 同一种活化胶在酸性和中性镀铜液中均不具备可镀性, 仅在碱性镀铜液中显示出可镀性。我们分别测试了活化胶层对三种镀液的吸收能力, 发现胶层对酸性与中性镀液均不具备吸收能力, 仅对碱性镀液

具有一定吸收能力。因此，可判断在酸性与中性镀液中不可镀的原因是胶层对镀液没有吸收能力，所以镀液无法扩散渗透到胶层中与银粉颗粒（活化种）发生催化镀铜反应。在碱性镀铜液中胶层对镀液有一定吸收能力，镀液可以渗透穿过胶层与活化种发生反应并生长出铜镀层。结合对表1和表2分析可以肯定，胶层的镀液渗透性决定了胶层的可镀性。

表 2 活化胶在不同 pH 镀液中的可镀性能

Table 2 Performance of activating adhesive in plating solution with different pH

Sample No.	pH	Plating condition	Absorption rate of plating solution/%
3	1.5	No plating	0
3	7.0	No plating	0
3	12.0	Well plated	160

## 2.4 银粉含量对活化胶性能的影响

表3示出了银粉不同含量以及不同分散状态的活化胶镀层剥离强度及镀层状态。对比5、6号样品可以发现，银粉与树脂的质量比由2：1升至8：1时，镀层剥离强度由16.0N/cm下降至7.5N/cm。这可能和银粉或基材表面树脂层厚度、银粉在基材表面的堆砌结构有关。为了计算银粉与基材表面树脂层厚度( $H$ )，假设固化后银粉表面与基材表面黏附的树脂层厚度相同，且银粉颗粒直径均为 $1\mu\text{m}$ ，按公式(1)计算，所得数据列于表3。

$$H = \frac{V_{\text{Resin}}}{S_{\text{Substrate}} + S_{\text{Silver powder}}} \tag{1}$$

式中 $V_{\text{Resin}}$ 为树脂总体积， $S_{\text{Substrate}}$ 和 $S_{\text{Silver powder}}$ 分别为基材和银粉颗粒表面积。

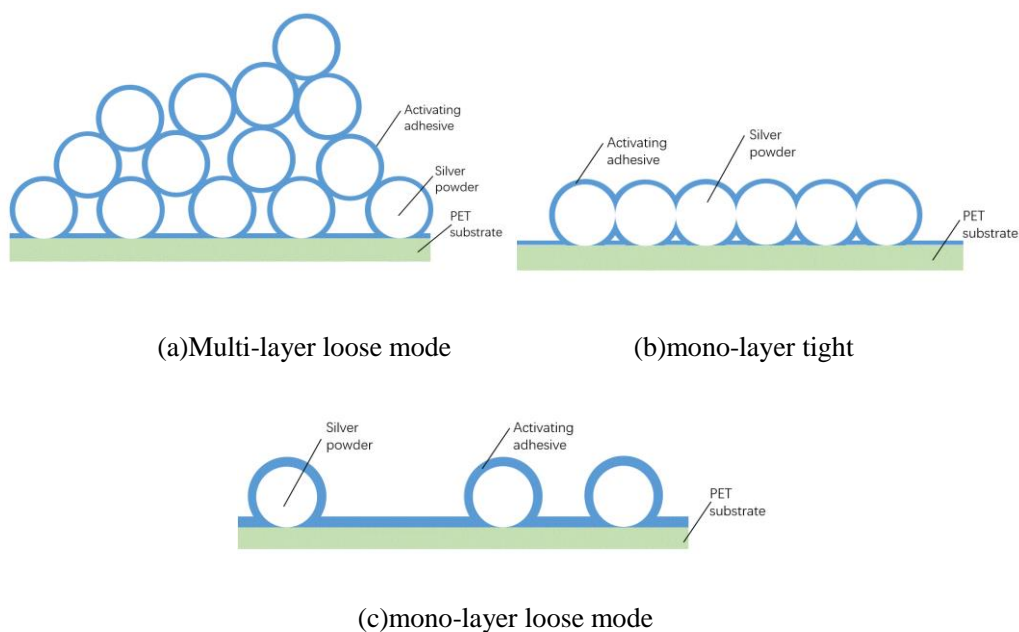


图1 银粉与树脂在基材上的理论结构模型

Fig.1 Stacking mode of silver powders and resin on substrate

由计算结果可见, 5号样品银粉或基材表面树脂层厚度为 $0.32\mu\text{m}$ , 而6号样品只有 $0.14\mu\text{m}$ 。当黏附在银粉与基材表面的树脂层越薄, 活化胶层自身力学强度就越低, 镀层剥离强度也越低。所以我们认为镀层的剥离强度与银粉和基材表面的树脂层厚度有关。

6号样品镀层剥离强度较低, 可能还与银粉在基材上的堆砌结构有关。银粉与树脂在基材上应同时存在如图1所示的三种堆砌结构, 改变银粉质量分数及分散状态, 三种堆砌结构各自所占的比例也会相应改变。活化胶中银粉质量分数越高, 银粉在基材上的多层松散堆砌结构比例应该越高, 这种堆砌结构使得活化胶自身内部银粉与银粉之间黏附点变多, 每一个黏附点都可能是导致断裂的薄弱点, 并且上层银粉较为稀疏, 容易与下层银粉脱离, 也会使活化胶自身的力学强度降低。而单层松散堆砌结构过多, 可能导致基材表面活化点减少和活化点之间距离过大, 不易形成完整镀层, 可镀性下降。对于胶层的可镀性与自身力学强度的提高而, 单层紧密堆砌结构应该是最理想的一种。

为了使整个基材全部由单层紧密堆砌结构铺满, 我们通过图2所示的模型计算得出当银粉与树脂质量比为8 : 1时, 银粉正好可以单层紧密堆砌结构铺满整个基材, 由此来设计6、7号样品, 二者区别在于7号样品所使用的银粉经过表面处理。由表3可见, 7号样品镀层不连续, 超声处理时镀层会局部脱落且剥离强度较低。

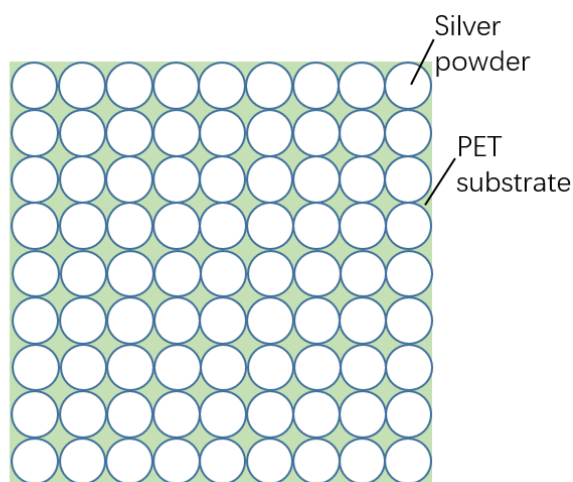


图2 银粉单层紧密铺满基材的理想结构模型

Fig. 2 Stacking mode of the mono layer silver powders packed closely on substrate

理论上, 当银粉的分散性与稳定性达到理想状态时, 6、7号样品基材表面不存在多层松散和单层松散堆砌结构, 只存在单层紧密堆砌结构。然而, 实际上由于银粉的分散性与分散稳定性影响, 不可能使银粉在基材上只存在单层紧密堆砌结构, 多层松散和单层松散堆砌结构必然存在, 并且银粉的分散性与分散稳定性越差, 银粉颗粒越容易团聚, 固化后基材表面银粉的多层松散堆砌结构越多, 相应的单层松散结构也越多, 单

层紧密结构越少。我们认为银粉的分散状态和干燥固化过程中的分散稳定性对堆砌结构有很大影响,从而影响活化胶性能。如果银粉在活化胶中分散性较差,在还没涂覆于基材上时已经团聚较多,则固化后的银胶中多层松散和单层松散堆砌结构一定较多,单层紧密结构相应减少。即使刚涂覆在基材上的银粉是以单层紧密结构堆砌,但在干燥过程中,随着溶剂挥发,胶体内部表面张力发生改变,银粉可能发生团聚,导致多层松散和单层松散堆砌结构增加,于是单层紧密结构相应减少。而在固化过程中,一方面高分子基体固化禁锢了银粉颗粒,另一方面温度较高加剧了分子热运动,对银粉颗粒的堆砌结构也有一定影响。我们认为,在溶剂大量挥发后,银粉在胶体中的分散状态有可能接近于固化后的状态。所以,为了模拟探测活化胶固化后的银粉状态,我们测试了6、7号样品所用活化胶溶剂挥发至固含量为90%时的刮板细度(列于表3)。测试发现7号样品的刮板细度为10 $\mu\text{m}$ 而6号样品为5 $\mu\text{m}$ 。可以判断7号样品在活化胶干燥、固化过程中银粉团聚现象比6号样品严重,基材上的多层松散和单层松散堆砌结构比例应高于6号样品。而多层松散堆砌结构过多导致镀层剥离强度降低,单层松散堆砌结构过多可导致胶层可镀性下降。所以出现活化胶自身强度低,镀层剥离强度低以及镀层不连续的现象。

表 3 银粉含量对活化胶性能的影响

Table 3 Effect of the content of silver powder on the performance of activating adhesive

Sample No.	$m(\text{Silver powder}) : m(\text{Resin})$	Peeling strength/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	Plating condition	Thickness of resin/ $\mu\text{m}$	Scraper fineness/ $\mu\text{m}$
5	2 : 1	16.0	Well plated	0.32	5
6	8 : 1	7.5	Well plated	0.14	5
7 <sup>1)</sup>	8 : 1	3.0	Locally plated	0.14	10

$m(\text{E-51}) : m(\text{RC-40369})=25 : 100$ ; 1) the silver powders were modified on the surface

3 结 论

由银粉分散于丙烯酸树脂与环氧树脂的复合物溶液中可制备活化银胶,该活化胶在柔性 PET 基材上涂覆固化后能与基材之间有很好的结合力,且在碱性镀铜液中有良好的可镀性,并发现:

- (1)通过调节胶层的固化交联度、银粉的含量可使活化胶在PET基材上既有很好的可镀性又能使镀层剥离强度达到16.0N/cm, 该强度已超过现有工业水平。
- (2)发现了胶层的镀液渗透性决定了其可镀性,同时银粉的分散性与分散稳定性决定了银粉颗粒在基材上的堆砌结构,从而也影响胶层的可镀性以及镀层剥离强度。



**参考文献:**

- [1] 沈林.中国即将成为全球印制电路板的主场[J].计算机与网络,2017(17):22-23.
- [2] 杨振国.一种面向 PCB 的全印制电子技术[J].印制电路信息,2008(9):9-12.
- [3] 罗观和,陈世荣,胡光辉,等.一种应用于全印制电子沉铜催化浆料制备及其应用[J].印制电路信息,2012(4):143-146.
- [4] 蔡积庆.在 Ag 导电胶上化学镀铜工艺[J].印制电路信息,2003(5):29-32.
- [5] 蔡积庆.纳米导电胶及其应用[J].印制电路信息,2004(8):30-34,53.
- [6] 由劲博, 龙晋明, 朱晓云,等. 氧化铝陶瓷局部活化及选择性化学镀铜的研究[J]. 材料科学与工艺, 2015(2):91-97.
- [7] 成丽娟. 银颗粒的生长控制及其在化学镀铜中的应用[D].成都: 电子科技大学.2012
- [8] YU Y F, WANG M H, GAN W J, et al. Phase separation and rheological in the thermoplastic modified epoxy systems [J]. Colloid and Polymer Science, 2006, 284:1185-1190
- [9] TANG Y, HE W, WANG S X, Zhihua Tao, et al. One step synthesis of silvernanowires used in preparation of conductive silver paste [J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics,2014,25:2929-2933
- [10] TSENG.C.C,CHANG.C. P,SUNG. Y, et al. A novel method to produce Pd nanoparticle ink for ink-jet printing technology [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering. Aspects, 2009, 339:206-210
- [11] 牛新星. 新型聚酰亚胺聚合物的合成及其与铜箔的粘结机理研究 [D].广州: 中山大学, 2009