

有机基板用增层膜性能与一致性的探讨

李会录^{1,2}, 张国杰³, 魏韦华¹, 李轶楠³, 刘卫清¹, 杜博焱¹

(1.西安天和嘉膜工业材料有限责任公司, 西安 710119; 2.西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710054;
3.无锡中微高科电子有限公司, 江苏 无锡 214061)

摘要: 增层膜是集成电路封装用有机基板的关键材料, 起到绝缘、导热和的电气连接的作用。增层膜性能是由树脂体系、固化体系、填料以及膜的半固化处理等因素决定的。从国内外增层膜研究现状以及集成电路封装用有机基板的发展趋势出发, 研究影响增层膜性能一致性的因素, 并对增层膜低收缩率、高剥离力、低介电性和热稳定性的发展方向进行了探讨。控制电子级环氧树脂环氧当量、分子量和分子量大小分布等性能可实现膜加工性和性能一致性。环氧基的增层膜是高密度封装有机基板的主流产品, 随着介电常数和损耗越来越小的要求, 环氧树脂非极性和对称官能团的改性变得越来越重要。

关键词: 有机基板; 增层膜; 成膜性; 填料; 半固化

中图分类号: TQ433; TN405 文献标志码: A 文章编号: 1681-1070 (2024) 02-020104

DOI: 10.16257/j.cnki.1681-1070.2024.0032

中文引用格式: 李会录, 张国杰, 魏韦华, 等. 有机基板用增层膜性能与一致性的探讨[J]. 电子与封装, 2024, 24 (2): 020104.

英文引用格式: LI Huilu, ZHANG Guojie, WEI Weihua, et al. Study on properties and consistency of build-up film for organic package substrate[J]. Electronics & Packaging, 2024, 24(2): 020104.

Study on Properties and Consistency of Build-up Film for Organic Package Substrate

LI Huilu^{1,2}, ZHANG Guojie³, WEI Weihua¹, LI Yi'nan³, LIU Weiqing¹, DU Boyao¹

(1. Xi'an Tianhe Jia Film Industrial Materials Co., Ltd., Xi'an, 710119, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, 710054, China; 3. Wuxi Zhongwei High-Tech Electronics Co., Ltd., Wuxi, 214061, China)

Abstract: Build-up film is a key material for organic substrate used in integrated circuit package, which plays the role of insulation, thermal conductivity and electronic connection. The performance of the build-up film is determined by the resin system, curing system, filler, semi-curing treatment of the film and other factors. From the current research status of build-up film at home and abroad, as well as the development trend of organic substrate used in integrated circuit package, the factors affecting the consistency of the film performance are studied, and the development direction of low shrinkage, high peel strength, low dielectricity, and thermal stability of build-up film is discussed. Controlling the properties such as epoxy equivalent, molecular weight, and molecular weight distribution of electronic grade epoxy resin can achieve film processability and performance consistency. Epoxy based build-up films are the mainstream products of high-density package

收稿日期: 2023-08-31

E-mail: 李会录 498527408@qq.com; 魏韦华(通信作者) weiweihua@ecosubstrate.com

organic substrates. With the requirement of low dielectric constant and loss, the modification of nonpolar and symmetric functional groups of epoxy resin has become increasingly urgent.

Keywords: organic substrate; build-up film; film-forming; filler; semi-curing

0 引言

1990 年,日本味之素公司研发出一种具有很好黏结和绝缘性能的热固性树脂绝缘介质膜材料,通过大比例填充无机填料,使材料的收缩率大大降低并且电气性能良好。这种膜材料具有很多优点,除热膨胀系数(CTE)低外,还具有较好的与溅射铜、化学镀铜层的结合能力和分辨率,用该材料制成的增层膜被命名为 ABF 膜。1996 年,英特尔与味之素联合把 ABF 膜导入到 CPU 封装有机基板中,经过数年的技术迭代,IC 封装有机基板已成为高密度互连、高速信号传输和轻量化的基板,克服了双马来酰亚胺三嗪树脂(BT)有机基板材布线复杂、激光钻孔难度较高以及无法满足窄线宽、细线间距布线要求的问题,为高性能 PC 的大规模应用奠定了基础。随着 IC 技术的不断发展和更迭,ABF 有机基板现已被大量应用到 CPU、GPU、FPGA、专用集成电路(ASIC)等高运算性能 IC 的封装中,通过无芯有机基板技术不断降低有机基板厚度,协同实现集成电路性能的迭代提升^[1-2]。

目前,国外增层膜生产厂商主要集中在化学合成技术发达的日本,包括味之素、积水化学和太阳油墨等公司,但其中 98% 的产品被味之素公司所垄断。增层膜主要的特点是在高填充填料下树脂复合体系有很好的成膜性,固化后具有导热性能好、介电常数低、力学性能好、热学性能稳定和尺寸稳定等特点。受制于树脂材料合成和成膜技术不成熟以及上下游产业链协同不紧密等因素,国内增层膜的成膜性、剥离力、尺寸稳定性、介电性和热稳定性等主要性能不能满足要求,特别是剥离力和尺寸稳定性。受到行业需求推动,2017 年,西安科技大学开始增层膜研究工作^[3],研发的产品介电常数为 3.17,介电损耗为 0.014 5,CTE 为 $23.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25~150 $^{\circ}\text{C}$),剥离强度为 1.01 N/mm,主要性能达到了 ABFGX13 膜材性能要求,随后国内某线路板公司利用高密度互连(HDI)线路板工艺对其进行初步工艺验证,结果显示其工艺兼容性较好,能够满足减成法所需各项性能,随后便投入产业化工作。IC 有机基板增层膜材料主要成分为二氧化硅(质量分数为 65%~85%),其次为各类热固性树脂、固化体

系和助剂(质量分数为 15%~35%),是一种处于半固化状态的树脂胶膜^[4],厚度一般为 25~50 μm 。增层膜制作过程主要包括浆料制备、涂布、溶剂挥发与成膜以及半固化,最终通过收卷或切片可得到成品。影响增层膜性能的核心因素是高性能功能树脂合成技术和填料的高填充技术,这就要求树脂对填料有很好的浸润性、分子柔性链段以满足成膜性、分子的对称性,从而使其具有低介电性,要求填料具有致密性和光滑性使其吸油量小,从而保证填料的高填充性。本文从增层膜产品的性能研究现状以及 IC 封装的发展趋势出发,研究增层膜性能一致性的影响因素,并对提高增层膜收缩率、剥离力、介电性和热稳定性的发展方向进行了探讨。

1 增层膜的技术指标及其参数一致性

随着封装用有机基板高密度、薄型化、高速、高频化的发展,增层膜性能需要满足更苛刻的要求。味之素 ABF 膜和积水化学增层膜性能如表 1、2^[5-6]所示,可以看出,增层膜在向低介电损耗、低收缩率、高耐热性、薄型化和低表面粗糙度方向发展,以满足 IC 封装的特征尺寸不断缩小、集成度不断提高的要求。膜材料的组分(树脂体系、固化体系和填料等)、成膜工艺和增层膜的半固化处理等因素对增层膜材料性能的影响至关重要^[7]。

综上,增层膜固化后应满足以下特点:

(1) 增层膜固化后应具有低 CTE,以保证其优异的尺寸稳定性,使基板 CTE 和芯片 CTE 相匹配,缓解由于温度等外部环境变化而产生的应力及芯片发热而产生的应变,从而提高有机基板的可靠性;

(2) 增层膜固化后应具有很好的热学性能和高的玻璃化转变温度,使其具有优异的热稳定性;

(3) 增层膜固化后应具有很好的力学性能,与溅射、镀铜层界面间要有优异的剥离强度,还应具有高拉伸强度和高模量。

工业生产电子级环氧树脂的环氧当量、分子量和分子量大小分布等性能可控制,同时对填料有很好的浸润性和填充量,增层膜成膜加工一致性就会很好,这就保证了增层膜厚度、粗糙度、介电性、力学性能和

热学性能的一致性。味之素的增层膜是环氧树脂体系,CTE 小而剥离力大,满足封装工业化高密度、薄型化以及力学性能高的基本要求;积水化学和太阳油墨等公司增层膜树脂体系有环氧树脂、马来酰亚胺和苯并噁嗪等树脂,填料填充量小使基板 CTE 大,同时非

极性官能团使其剥离力小,但玻璃化转变温度高且介电性低。通常剥离力和尺寸稳定性是封装基板可靠性的主要指标,这使得味之素增层膜占据 98%以上的市场份额。

表 1 味之素 ABF 膜性能^[5-6]

型号	玻璃化转变温度 / $^{\circ}\text{C}$	CTE/ $(10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	杨氏模量 /GPa	抗拉强度 /MPa	介电常数 @8 GHz	介电损耗 @5.8 GHz	吸水率(质量分数) @100 $^{\circ}\text{C}/\%$	剥离强度 / (N/mm)	表面粗糙度 /nm	最小厚度 / μm
GX-13	156	46	4	93	3.2	0.019	1.1	0.8	600	15
GX-T31	154	23	7.5	104	3.4	0.014	0.6	0.65	160	10
GX-E4	156	12	13	98	3.4	0.009 4	0.5	—	—	7
GZ-41	176	20	9	120	3.3	0.007 4	0.5	0.6	<100	10
GL-102	153	20	13	130	3.3	0.004 4	0.3	0.5	200	5
其他	150	19	12	120	3.4	0.003	0.3	0.5	150	5

表 2 积水化学增层膜性能^[5-6]

型号	玻璃化转变温度 / $^{\circ}\text{C}$	CTE@25~150 $^{\circ}\text{C}/(10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	CTE@150~240 $^{\circ}\text{C}/(10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	杨氏模量 /GPa	抗拉强度 /MPa	介电常数 @5.8 GHz	介电损耗 @5.8 GHz	拉伸率 /%	表面粗糙度 /nm	最小厚度 / μm
NX04H (HVM)	205	24.5	70	8	100	3.3	0.009	2.4	50	>20
NQ07XP (LVM)	183	27	94	10	105	3.3	0.003 7	2.6	50	>20
其他(正在研发中)	183	24	82	12	100	3.3	0.002 3	2.6	50	>20

2 树脂体系对增层膜成膜性和介电性能的影响

树脂体系是决定增层膜的成膜性和介电性能的关键因素。树脂的分子结构、极性、分子链的排布、分子量大小以及分子量大小分布等因素都会影响膜的性能。

2.1 树脂体系对增层膜成膜性的影响

成膜树脂是能形成有一定强度、连续柔性膜的物质。在成膜过程中溶剂被挥发后,环氧树脂分子链和填料之间呈现均质分布,通过轻微半固化工艺将部分环氧树脂固化交联形成牢固的、有一定拉伸和弹性的 20~50 μm 的薄膜,在基板封装时加热以对未完全固化的环氧树脂进行二次交联固化。树脂自身在交联固化层压时需要具有优异的成膜性来保证增层膜的致密性、连续性和厚度均匀性。

黏流状态到半固化态的过程如图 1 所示,由相互扩散理论模型可知,成膜过程中树脂分子链段沿表面缠绕和相互扩散的过程对涂膜表面愈合及机械强度的修复至关重要,成膜时树脂的扩散程度与温度、树

脂的相对分子量、树脂分子结构关系密切^[8]。升温有利于分子链的松弛,从而使树脂分子相互扩散和贯穿而成膜,分子的长链结构也有利于成膜。树脂的分子量是影响最终成膜性能的主要因素之一^[9-10],树脂的数均分子量 (M_n :指一种分子量分布中,所有分子量的数量的加权平均值)对树脂的渗透深度、涂膜的伸张强度都有影响, M_n 越小,分子间交联缠结作用越小,扩散程度越好。树脂分子链段的扩散系数与重均分子量 (M_w :按质量统计平均分子量)成反比^[11],这就说明合成树脂的分子量分布越宽,成膜的致密性和均匀性越好,合成产物纯度越高,产品性能的一致性越好^[12]。对于 50 μm 以下的增层膜材料,行业一直认为合成树脂的分子量、分子量大小分布、柔性链段和树脂纯度对成膜性和产品性能一致性至关重要,树脂合成技术是制约膜材料水平的关键技术^[13]。

实验研究了不同分子量和分子量大小分布宽度指数 M_w/M_n 的环氧树脂对成膜的影响,结果如表 3 所示。由表 3 可知,分子量和 M_w/M_n 的增大有利于成膜质量的提高,分子结构相似时,分子量越大,表面张力越大,树脂链的无规卷曲结构的端到端距离越大,树脂与基底的黏附力越好,越容易铺展而成膜, M_w/M_n 越

大,小分子就可以填充到分子间隙中去,使膜的平整性和致密性得到提高^[14]。

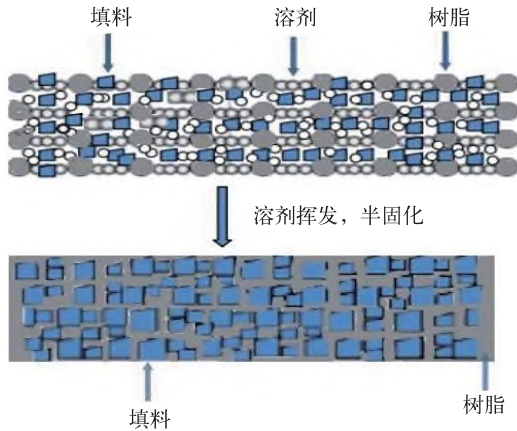


图 1 黏流状态到半固化态的过程

表 3 聚合物分子量和 M_w/M_n 对膜表面粗糙度的影响

序号	M_w	M_n	M_w/M_n	膜表面粗糙度 /nm
1	$3.936 2 \times 10^2$	$3.472 6 \times 10^2$	1.131	600
2	$2.166 7 \times 10^3$	$1.065 8 \times 10^3$	2.023	330
3	$2.453 3 \times 10^3$	$1.071 4 \times 10^3$	2.343	260

2.2 树脂体系对增层膜介电性能的影响

电子器件的特征尺寸逐渐减小导致电阻-电容 (RC) 延迟上升,进而出现信号传输延时、噪声干扰增强和功率损耗增大等一系列问题,这将限制 5G 时代器件信号的传输速度和热释放速度^[15]。针对 5G 时代及 AI 对高性能器件提出的新要求和新的挑战,提升信号的传输速度和热量释放速度的途径有两种:一是降低导电层的电阻,由于器件材料中大部分的金属铜箔材料的电阻率低 ($1.678 \mu\Omega \cdot m$),其可替代的类似材料有限,且替换周期和成本巨大;二是降低增层材料中树脂的介电常数 D_k 和介电损耗 D_f 。近年来,后者已成为制造新型低成本绝缘介电材料的主流思路。

增层膜介质层材料主要起到黏结、绝缘、耐高温和高导热的作用,其主要由聚合物树脂体系和具有低介电常数的填料组成。为了获得具有低 D_k 和低 D_f 的绝缘介质材料,选用 D_k 和 D_f 都低的树脂体系和填料时,由于信号传输延迟 T_d 与介质层材料的 D_k 之间相互影响,为了降低 T_d ,必须降低材料的 D_k ,这对降低绝缘介质层的介电性能有积极作用,进而可以增加信号的传输速度。

大部分高分子材料都为绝缘材料,具有较低的 D_k 和 D_f 值。由于高分子材料分子链的结构具有可控的设计性,为设计并实现低 D_k 和 D_f 值的聚合物绝缘介质胶膜提供了更大的空间。5G 高频通信用高分子材料的介电特性如图 2 所示^[16]。

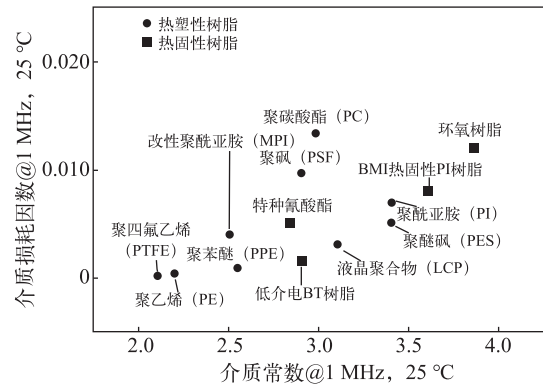


图 2 5G 高频通信用高分子材料的介电特性^[16]

目前增层膜材料用的树脂体系主要以环氧树脂为主体树脂 ($D_k=3.2\sim 3.8$ 、 $D_f<0.015$),第一代增层膜技术要求环氧树脂氯离子含量低,环氧当量、分子量大小和分子量大小分布合适。高分子合成技术水平决定了产品的介电性能和成膜性,随着封装基板高频化的发展,增层膜材料也向高频化发展。第二代增层膜产品要求 $D_k=3.0\sim 3.3$ 、 $D_f<0.008$,收缩率小于 $10 \times 10^{-6}/^\circ C$,所用树脂体系主要是环氧树脂和其他低介电树脂混合物,积水化学已推出类似的增层膜材料。第三代增层膜产品要求 $D_k=2.8\sim 3.2$ 、 $D_f<0.003$,收缩率小于 $5 \times 10^{-6}/^\circ C$,这几乎已是高频板性能和填料填充量的极限,目前,具有低介电性能的碳氢树脂被视为制造第三代增层膜的优异树脂材料^[17]。

3 填料对增层膜尺寸稳定性、耐热性的影响

3.1 填料对增层膜尺寸稳定性的影响

随着 IC 封装向着超多引脚、窄节距、超小型化方向发展,需要增层膜材料的 CTE 和芯片的 CTE 相近,同时又具有较高的玻璃化转变温度和分解温度以降低由于温度等外部环境变化而产生的应力以及芯片自发热而产生的应力对有机基板可靠性的影响,因此增层膜的 CTE 也从第一代的 $23 \times 10^{-6}/^\circ C$ 逐渐降低到第三代的 $5 \times 10^{-6}/^\circ C$ 左右,这几乎是有机增层膜材料的极限 CTE 值,且要求其填料填充量大于 80%,这成了一个具有挑战性的难题。

增层膜的 CTE 是由低介电无机填料和树脂结构决定的,而降低 CTE 是通过填充填料和增加树脂刚性官能团来实现的,其中无机填料起到了最主要的作用。无机填料填充量高的膜需要很好的成膜性,这种性能取决于填料粒径大小和分布、形状、粒径搭配以及填料的表面处理^[18]。要达到最小的 CTE,理想的办法是将不同粒径的球形填料搭配使用,使填料能够紧密

堆积,同时对填料表面进行处理使其致密、光滑,来保证很小的吸油量,从而使增层膜填料的质量分数达到 80%~88%,且具有很好的成膜性,使其变成一个半陶瓷黏结材料。填料填充量对增层膜性能的影响如表 4 所示,填充量增加会使增层膜从有机向半陶瓷化方向变化,性能有较大的提高。

表 4 填料填充量对增层膜性能的影响

项目	硅微粉的质量分数 /%	树脂和其他物质的质量分数 /%	CTE@25~250 °C / (10 ⁻⁶ /°C)	分解温度 /°C
1	55	45	40	330
2	60	40	35	352
3	70	30	18	386
4	80	20	6	425

球形熔融 SiO₂ 具有 CTE 低、应力小、耐热性高、耐湿性高、硬度大等优点,因而被作为关键填料应用于半导体封装。SiO₂ 介电常数低 ($D_k < 3.8$),是目前最主要的增层膜无机填料^[19]。SiO₂ 的球形度、大小粒径搭配影响了填料的紧密堆积程度,填料粒径比为 4~5、大小粒径的 SiO₂ 质量比为 7:3 时,紧密堆积程度好,孔隙率小,CTE 小^[20-23]。填料的表面处理影响其表面张力和吸油量,表面致密性和光滑度越好,表面张力越小,吸油量越小,填充量越大,CTE 越小^[24-25]。填料的紧密堆积程度和表面张力是决定 CTE 大小的主要因素。不同大小粒径搭配、紧密堆积的 SiO₂ 填料如图 3 所示。

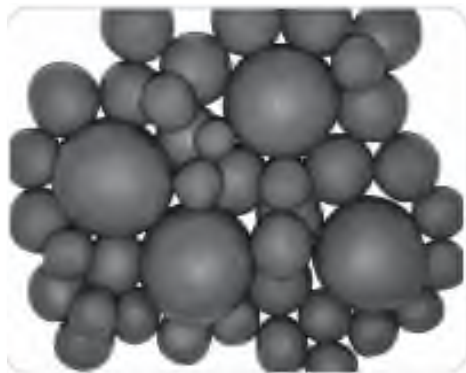


图 3 不同大小粒径搭配、紧密堆积的 SiO₂ 填料

开发新型、低成本及具有低介电常数 ($D_k < 3$) 的无机填料替代传统的 SiO₂ 材料是必然的趋势。无机填料主要发挥导热、耐温及低介电的作用。除 SiO₂ 外,氮化硼 (BN) 也被认为是另外一种潜在的具有优异低介电性的填料,BN 有导热系数高、不与聚合物基体发生反应、化学和热稳定性良好等优点,因具有较低的介电常数、较高的体积电阻率和热导率^[26-27],已成为制备增层膜的理想填料。单纯使用 BN 作为填料虽然可以达到较高的热导率,但由于 BN 可润湿性差且表面功能

基团化学活性弱,其吸油量大,大量填充后体系黏度上升,严重限制了其应用范围^[28]。

3.2 填料对增层膜耐热性的影响

目前,不同粒径的颗粒混合搭配及不同填料混合使用的方法比单一填料更能提高材料的性能。这是由于大小颗粒混杂填充可使不同粒径颗粒间形成较密集的堆积,相互接触概率增大,实现较高填充量。多种粒径填料混合填充时,不同种类填料的配合对材料综合性能有明显影响^[17]。而当 SiO₂ 与 BN 配合使用时,BN 的疏水特性使其树脂基体中的分散性较差,易发生填料团聚的现象,造成严重的声子散射,从而影响热量的有序传输,甚至在 BN 添加量超过 40%时,在过高温度下基板会出现分层不良等缺陷,所以 BN 只能作为以 SiO₂ 为主的填料的附加成分。

填料的填充量会提高增层膜的玻璃化转变温度和分解温度,相连的链段在某种程度上被固定化,并可能引起基体聚合物的取向、聚合物界面区域内的分子链运动受到限制^[29]。研究表明,硅微粉的质量分数从 70%增加到 85%时,玻璃化转变温度上升 5~7 °C,分解温度从 315 °C 上升至 425 °C。此外,硅微粉的质量分数为 80%时,在 150 °C 的环境下放置 30 d,增层膜材料导热系数从 0.75 W/(m·K) 提高到 0.85 W/(m·K),表明填料界面通过扩散、结合,增层膜材料陶瓷化。

4 增层膜半固化工艺对基板加工工艺及其性能的影响

增层膜由环氧树脂、填料、挥发性溶剂和固化剂等成分组成,其生产过程通常分为三个阶段:1) 室温下能够完全流动的液态树脂,在离型膜上成膜;2) 环氧树脂部分交联处于半固化状态,在加热条件下能呈现一定流动性;3) 树脂全部交联,在加热、加压下固化交联形成体型结构的大分子,变成不溶、不熔的固化物^[30-31]。

增层膜表干程度、拉伸强度、挥发物含量、流动度、凝胶化时间对其在封装有机基板方面的应用至关重要^[32-33],要求表干好以便于使用,膜拉伸强度高以利于操作,挥发物含量低以利于性能提高,适当流动度以保证在设定温度下流动的树脂借助于均匀、稳定的压力能够很好地填充到基板的微观凹槽中,再经加热后固化成为一个整体,环氧树脂交联程度关系后续的剥离力大小^[34]。半固化程度对增层膜性能的影响如表 5 所示,半固化程度对压制工艺和膜的性能有较大影响(压板压强为 1 MPa),凝胶化时间反映了固化程度,时间越短固化程度越大。

表 5 半固化程度对增层膜性能的影响

项目	增层膜凝胶化时间 /s	黏度 @90 °C / (kPa·s)	剥离力 / (N/mm)	流胶量 / ($\mu\text{m}/\text{mm}$)
1	200	0.06	1.47	8
2	150	0.4	1.3	3
3	100	10	1.16	1.2
4	80	36	0.9	0.2
5	50	70	0.67	0
6	30	90	0.6	0

固化交联程度是衡量胶膜可加工性能的关键指标,一般通过测量凝胶化时间和流动度来进行综合评价。如果增层膜流动度过大,在施加压力后就会出现如溢胶等问题,导致厚度均一性变差、电气性能下降;如果增层膜流动度过小,则意味着固化程度大,增层膜将难以向空隙中渗透,黏性和结合力都会下降,在此阶段进行溅射、镀铜或黏结等工艺有可能会致诸如结合力不足、封装致密性差等问题。稳定且合适的流动度是增层膜能够良好加工应用的基础^[35-36]。目前业界广泛使用的各类增层膜(及黏结覆盖膜)黏度变化很大,根据树脂体系、填充量水平和半固化程度的组合,其黏度在 90 °C 下为 0.06~90 kPa·s,其目的都在于适应环境和加工工艺的要求。

不同温度下树脂体系的黏度变化如图 4 所示,A 线是增层膜没有经过半固化工艺处理的结果,其黏度随温度升高先变小,到 130 °C 附近时,环氧树脂开始固化交联,黏度开始变大,随温度升高固化程度越来越大。B1、B2 线是增层膜分别以 3 m/min、2 m/min 的速度经过 90~150 °C 烘道(烘道长 20 m)半固化处理后的结果,随着半固化程度的提高,增层膜整体的黏度增大,流动度变小,这样基板压制就能承受更大压力,流胶量变少,基板更致密、可靠,一致性更好,为层压工艺提供了更好的参考依据。在 I 区,增层膜表现为较大流动性,如果有压力就有可能导致胶膜流动,内部成分变得不均匀而使性能降低,同时因为黏度小,容易发生溢胶,这个区域不能承受压力。在 II 区,胶膜固化程度随曲线上移而增加,胶膜能够承受更大的压力而不流动,这个区域是半固化的最佳区域,根据增层膜使用工艺条件确定半固化程度,将能够取得最强的结合力。在 III 区产生的是塑性形变,环氧树脂大部分已固化交联,如再施加压力进行黏结或开展溅射、电镀,剥离力就不能保证;在 IV 区,固化完全交联,形成不溶、不熔聚合物^[37-38]。

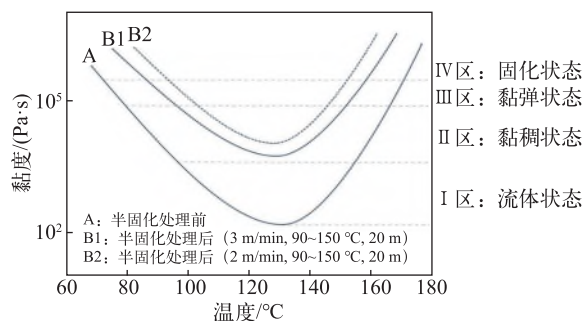


图 4 不同温度下树脂体系的黏度变化

增层膜的半固化程度取决于环氧树脂、固化剂、促进剂和半固化温度工艺,环氧树脂和固化剂的交联反应是一个渐进的过程^[39-40],随着温度的升高,经历起始反应、加速反应、剧烈反应、减速反应和固化反应,添加促进剂可以加快反应速度和降低固化温度,目前味之素增层膜在 120~140 °C 有大的反应峰,一般半固化工艺设立从常温到 130 °C 的半固化烘道,并通过烘道长度控制不同温度下的半固化时间,得到凝胶化时间为 50~120 s,高剪切黏度 (ICI) 为 10~90 kPa·s。

5 结束语

集成电路的高密度封装有机基板要求增层膜具有低 CTE、低介电性、高热稳定性、高剥离力和优良储藏性等特点,环氧树脂和填料对增层膜的加工和性能起关键作用,电子级环氧树脂工业合成生产容易实现环氧当量、分子量和分子量大小分布等性能的一致性,保证了增层膜成膜加工的一致性,因此环氧基的增层膜成为高密度封装有机基板的主流产品。本文从原材料树脂及树脂体系、填料、胶膜半固化技术等方面简要地探讨了影响增层膜性能和一致性的因素。由于介电常数和损耗要求越来越小,对环氧树脂非极性和对称官能团的改性变得越来越重要和紧迫。未来,增层膜将持续向低介电损耗、低收缩率、高耐热性、薄型化和低表面粗糙度、高导热方向发展,以满足半导体技术高密度化发展的新要求。

当前国内增层膜研发主要沿用覆铜板树脂体系和固化体系,重配方设计,没有在功能化树脂合成上有大的工业化突破,因此提高树脂合成技术水平是解决增层膜产品工业化、系列化和持续化发展的根本。

参考文献:

- [1] 陈志文, 梅云辉, 刘胜, 等. 电子封装可靠性: 过去、现在及未来[J]. 机械工程学报, 2021, 57(16): 248-268.

- [2] LU D, WONG C P. Materials for advanced packaging[M]. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [3] 李涛, 李会录. 重磅 | 西科学子喜提第四届“互联网+”全国总决赛银奖! [EB/OL]. (2018-10-15)[2023-09-01]. https://m.sohu.com/a/259685917_708586.
- [4] FUJISHIMA S, SAKAUCHI H. Recent trend of layer-to-layer insulation resin for high frequency package [C]// 2017 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), Yamagata, 2017: 337-340.
- [5] 味之素株式会社. 树脂组合物: CN107556740A [P]. 2018-01-09.
- [6] 味之素株式会社. 一家食品企业跨界解决难题 [EB/OL]. [2018-01-09] (2023-09-15). https://news.sohu.com/a/531741398_120867862.
- [7] 东方财富证券. IC 载板系列报告之二: 高端封装材料多点开花, 业务协同加快国产替代步伐 [EB/OL]. (2023-03-22)[2023-09-20]. https://pdf.dfcfw.com/pdf/H3_AP202303221584471772_1.pdf?1679498024000.pdf.
- [8] FELTON A L. Mechanisms of polymeric film formation[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2013, 457 (2): 423-427.
- [9] YOO J N, SPERLING L H, GLINKA C J, et al. Characterization of film formation from polystyrene latex particles via SANS. 2. high molecular weight[J]. Macromolecules, 1991, 24(10): 2868-2876.
- [10] PAWLICZAK E E, KINGSLEY B J, CHIAROT P R. Structure and properties of electrospray printed polymeric films[J]. MRS Advances, 2022, 7(29): 635-640.
- [11] 秦总根, 涂伟萍, 夏正斌. 树脂乳胶成膜过程的研究现状与前景[J]. 合成树脂及塑料, 2004, 21(5): 75-78.
- [12] WANG C S, BOWDEN R L, CHEN W N. Method for preparing advanced epoxy or phenoxy resins with low aliphatic halide content: US4684701[P]. 1987-08-04.
- [13] 张军营, 李建华, 李婧婧, 等. 高纯和低可水解氯含量环氧树脂的制备[J]. 石油化工, 2005, 34(11): 1091-1094.
- [14] 魏富裕, 马静, 周毓慧. 薄钢结构防护涂料的选择和新制品种[J]. 工业建筑, 1986(4): 14-19.
- [15] 祝大同. 从专利看高速覆铜板开发中新型树脂材料的运用: 高速覆铜板专利战的新观察之二[J]. 覆铜板资讯, 2016, 101(2): 22-29.
- [16] 川辺正直, 尼蓝詹·库马·史瑞斯塔. 末端改性可溶性多官能乙烯基芳族共聚合物及其应用: CN107108782B [P]. 2019-12-03.
- [17] 高峰. 5G PCB 板材及基础核心原材料需求和挑战[R]. 四会: 第二十一届中国覆铜板技术研讨会, 2020.
- [18] 张继普, 刘绍辉, 翟红梅, 等. 一种应用于电子行业的超细活性硅微粉及其制备方法: CN113004718A[P]. 2021-06-22.
- [19] 杨珂珂, 李晓冬, 曹家凯, 等. 耐热表面改性球形硅微粉的制备及其性能[J]. 中国粉体技术, 2020, 26(5): 60-65.
- [20] 庞维强, 樊学忠. 不同粒径团聚颗粒的堆积密度研究[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 304-308.
- [21] 刘浩斌. 颗粒尺寸分布与堆积理论[J]. 硅酸盐学报, 1991(2): 164-172.
- [22] SMIRNOV A V, PONOMAREV S G, TARASOVSKII V P, et al. Hard-sphere close-packing models: possible applications for developing promising ceramic and refractory materials (review)[J]. Glass and Ceramics, 2019, 75(9/10): 345-351.
- [23] 蔡绍洪, 周海平, 王春香. 颗粒堆积物在不同堆放方式下的占空比和分形维数的计算[J]. 贵州科学, 2007, 25(1): 9-12.
- [24] 吉晓莉, 郑彩华, 魏磊, 等. 氨基硅烷偶联剂表面改性 SiC 微粉的研究[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(1): 21-23.
- [25] TANG G, HU X, TANG T, et al. Mechanical properties of surface treated UHMWPE fiber and SiO₂ filled PMMA composites[J]. Surface and Interface Analysis, 2017, 49(9): 898-903.
- [26] 李端, 张长瑞, 李斌, 等. SiO₂/SiO₂-BN 复合材料的制备及其性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3): 63-68.
- [27] HOU J, LI G H, YANG N, et al. Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity[J]. RSC Advances, 2014, 4(83): 44282-44290.
- [28] 侯君. 氮化硼 / 环氧树脂导热复合材料的制备与性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015: 10-11.
- [29] 熊雯雯. 高导热环氧树脂复合绝缘胶黏剂的制备与性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2021: 20-23.
- [30] CHOLAKE S, MADA M, RAMAN R, et al. Quantitative analysis of curing mechanisms of epoxy resin by mid- and near- Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Defence Science Journal, 2014, 64(3): 314-321.
- [31] 陈振国. 环氧树脂固化过程中的流变分析及低缺陷成型机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020: 29-33.
- [32] 李会录, 王刚, 霍翠, 等. 芯片补强固定光热双固化封装材料的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 105-110.
- [33] 李会录, 邵康宸, 韩江凌, 等. 用于金属基板的高导热绝缘介质胶膜的研制[J]. 绝缘材料, 2014, 47(6): 46-49.
- [34] 陈伟民. 硅微粉对环氧树脂灌封工艺及性能的影响探讨[J]. 电子工艺技术, 2018, 39(6): 363-366.
- [35] 刘旭亮, 陈毅龙, 丘威平. 旋转流变仪在 PCB 行业的应

- 用研究[J]. 印制电路信息, 2020, 28(6):15-18.
- [36] 袁欢欣, 苏藩春. 低流动度半固化片的压合技术研究及其产品应用开发[J]. 印制电路信息, 2011, 19(4):57-61.
- [37] 吴加雪, 张天栋, 张昌海, 等. 高导热环氧树脂的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(13): 13198-13204.
- [38] 杨海君, 刘峰, 彭碧辉, 等. 环氧树脂固化条件及机理研究[J]. 塑料制造, 2015(11): 80-84.
- [39] SAAD G R, ABDALLAH H M, AZIZ M S A, et al. Cure kinetics and thermal stability of maleimide modified epoxy TGIC/CPE powder coating system [J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 617: 191-199.
- [40] 曹聪, 陈昊哲, 刘晓航, 等. 正丁基缩水甘油醚改性环氧树脂的性能及固化动力学[J]. *热固性树脂*, 2017, 32(5): 19-22.

**作者简介:**

李会录 (1966—), 男, 陕西富平人, 博士, 副教授, 研究方向为功能高分子材料和光电子封装材料。