

固化工艺对阻焊油墨结构及其在高温高湿环境中性能的影响

李玉龙^{1,2,*}, 耿文宝¹, 熊佳², 薄彦琴², 张化宇¹

1. 哈尔滨工业大学(深圳), 广东 深圳 518000

2. 广州广芯封装基板有限公司, 广东 广州 510700

摘要: [目的] 阻焊油墨作为封装基板的保护层, 其耐高温高湿性能直接影响基板在严苛环境下的可靠性。然而由于阻焊油墨材料结构及加工工艺的复杂性, 阻焊油墨的结构特点及其在高温高湿环境下的性能变化机制是当前研究的难题。[方法] 通过改变阻焊油墨的固化参数来调控其结构, 研究了不同结构的阻焊油墨在高温高湿环境下结构及性能的变化。[结果] 阻焊油墨在高温高湿环境下会发生水解, 使其交联密度下降, 进而引起其力学性能大幅下降。[结论] 通过优化固化参数提高阻焊油墨的交联密度, 可有效抑制其在高温高湿环境下的性能劣化。

关键词: 封装基板; 阻焊油墨; 固化; 耐高温高湿性能; 交联密度; 力学性能

中图分类号: TN305.94

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2025)08-0055-11

Effect of curing process on structure of solder mask and its performance in high-temperature and high-humidity environment

LI Yulong^{1,2,*}, GENG Wenbao¹, XIONG Jia², BO Yanqin², ZHANG Huayu¹

1. Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518000, China

2. GREATECH SUBSTRATES Co., Ltd., Guangzhou 510700, China

Abstract: [Objective] The reliability of package substrates in harsh environments is critically determined by the high-temperature and high-humidity (HTH) resistance of solder mask as their protective layer. However, the structural characteristics of solder mask and its performance evolution mechanisms in HTH environments remain critical research challenges due to its complex structure and manufacturing process. [Method] The structure of solder mask was regulated by adjusting its curing parameters. The structural transformation and performance degradation of solder masks with different structures in HTH environments were studied. [Result] The crosslinking density of solder mask was decreased under HTH conditions due to significant hydrolysis, leading to substantial deterioration of its mechanical properties. [Conclusion] The performance degradation of solder mask under HTH conditions can be effectively suppressed by improving its crosslinking density through optimizing the curing parameters.

Keywords: package substrate; solder mask; curing; high-temperature and high-humidity resistance; crosslinking density; mechanical property

近年来, 高性能处理器、人工智能、智能驾驶等大算力领域的快速发展逐渐成为半导体增长的重要驱动力之一, 同时也对半导体行业提出了更高的要求^[1]。然而, 随着光刻技术达到原子尺度, 其制造难度和成本越来越高, 导致半导体行业的发展逐渐偏离摩尔定律。为了维持半导体行业发展的摩尔定律, 业内提出了一些新的技术路径, 其中先进封装技术是当前的研究重点, 较具有代表性的先进封装技术包括台积电的 CoWoS 技术(chip on wafer on substrate)、英特尔的嵌入式多芯片互连桥接技术(embedded multi-die interconnect bridge, 简称 EMIB)

技术等^[2], 这些都需要先进封装基板来为其提供电气互联和支撑作用。

封装基板在缩小封装尺寸和提高互连密度方面具有突出的优势, 是先进封装中极其重要的组成部分。随着电子工业的快速发展, 电子产品对高功能密度的需求, 以及电子元件的日益复杂化、小型化和轻量化, 要求封装基板的阻焊油墨具有更高的性能, 特别是在耐热性、抗拉强度、界面结合力等方面, 而高温高湿环境下的稳定性已成为新一代阻焊材料的关键指标^[3-5]。为了保证封装基板在后续封装过程中的可靠性, 以及相关产品在实际环境中

收稿日期: 2025-04-23 **修回日期:** 2025-06-13

通信作者: 李玉龙(1992-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为先进封装基板工艺开发及可靠性失效机理。

引用格式: 李玉龙, 耿文宝, 熊佳, 等. 固化工艺对阻焊油墨结构及其在高温高湿环境中性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2025, 44(8): 55-65.

LI Y L, GENG W B, XIONG J, et al. Effect of curing process on structure of solder mask and its performance in high-temperature and high-humidity environment [J]. Electroplating & Finishing, 2025, 44(8): 55-65.

使用时的可靠性及寿命,行业内通常会对封装基板的可靠性进行评估,主要包括冷热循环测试(thermal cycling test, 简称 TCT)、热冲击测试(thermal shock test, 简称 TST)、高压蒸煮测试(pressure cooker test, 简称 PCT)、加速老化测试(highly accelerated stress test, 简称 HAST)、偏压加速老化测试(biased-highly accelerated stress test, 简称 B-HAST)等。通过这些可靠性测试,可以验证封装基板在不同温度、湿度及电压状态下的化学老化、物理分层/开裂及电气开路/短路的情况,进而评估终端电子产品的可靠性及寿命。

阻焊油墨是一种附着在封装基板表面的聚合物复合材料,主要为封装基板提供保护作用^[6-7]。阻焊油墨由有机树脂和无机填料组成,其中的有机树脂主要由环氧丙烯酸树脂、环氧树脂和丙烯酸树脂组成。阻焊油墨结构中含有大量的酯基等含氧官能团,这些官能团受水和温度的影响较大,易发生水解等老化现象^[8-9]。作为封装基板的最外层保护材料,阻焊油墨直接暴露于环境中,在可靠性测试过程中其亲水性官能团会优先吸收水分,进而影响整个封装基板的可靠性。虽然阻焊油墨的结构是其在高温高湿环境下性能的重要影响因素,但由于其加工工艺和材料成分的复杂性,阻焊油墨的具体结构特点及其对阻焊油墨在高温高湿环境下的性能影响仍是困扰业界的难题。

为此,本文先通过控制紫外光(UV)能量、热固化温度和时间制备了具有不同结构及性能的阻焊油墨样品,研究了它们在高温高湿环境下的变化,发现光固化能量及热固化条件会显著影响阻焊油墨的耐高温高湿性能。适当提高 UV 固化能量和延长热固化时间有利于改善阻焊油墨的耐高温高湿性能,

但是热固化温度过高会降低阻焊油墨的耐高温高湿性能。

1 实验

1.1 阻焊油墨薄膜样品制备

基材为 515 mm × 510 mm 的覆铜板,图 1 示出了阻焊油墨薄膜样品的制备过程,主要包括滚涂、固化、剥离和蚀刻。

1) 滚涂:在可剥离的覆铜板上涂覆一定厚度的阻焊油墨。

2) 固化:对涂覆有阻焊油墨的覆铜板进行烘烤以除去溶剂,然后通过曝光机进行曝光,再采用显影液处理,得到特定形状的阻焊油墨薄膜,接着依次进行 UV 光固化和热固化处理。

3) 剥离和蚀刻:将附着有阻焊油墨的铜箔剥离下来,浸泡在酸性 $H_2SO_4-H_2O_2$ 蚀刻液中,将铜箔完全蚀刻掉,得到固化后的阻焊油墨薄膜。

阻焊油墨的有机成分主要包括环氧丙烯酸酯、环氧树脂及丙烯酸单体,其薄膜制备涉及的主要化学反应是丙烯基的光固化和环氧基的热固化。基于此,本研究通过改变 UV 光固化能量和热固化参数来调控阻焊油墨的结构及性能,具体方案列于表 1。

1.2 性能表征和测试

1.2.1 红外光谱分析

在分辨率为 2 cm^{-1} 的 Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 上采用衰减全反射 (ATR) 法,对不同反应条件下的阻焊油墨样品表面进行分析,波数范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,每个样品重复分析 5 次,用于计算阻焊油墨的光/热固化率。具体操作为:首先在避光和低温条件下烘干阻焊油墨,并进行 FTIR 分析;然后以 $1\,507\text{ cm}^{-1}$ 处的苯环特征吸收峰作为

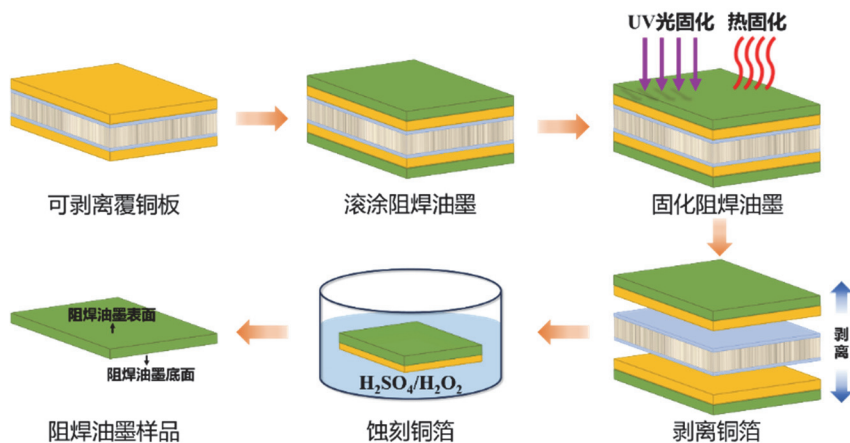


图 1 阻焊油墨薄膜制备过程示意图

Figure 1 Schematic diagram showing the preparation process of solder mask film

表 1 不同样品的关键制备参数
Table 1 Key parameters of preparation for different specimens

样品编号	UV 能量/mJ	热固化温度/°C	热固化时间/min
L1	1 500	170	70
L2、H2 及 T2	2 000	170	70
L3	2 500	170	70
H1	2 000	140	70
H3	2 000	200	70
T1	2 000	170	30
T3	2 000	170	150

内标峰,对所有特征吸收峰进行归一化处理;最后,以未固化样品的特征吸收峰为基准,采用式(1)和式(2)计算光/热固化率,其中热固化率 R_{thermal} 按环氧基官能团的反应率计,光固化率 R_{UV} 按丙烯酸官能团的反应率计。

$$R_{\text{thermal}} = \left(1 - \frac{A_{910}^1}{A_{1507}^1} \cdot \frac{A_{1507}^0}{A_{910}^0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$R_{\text{UV}} = \left(1 - \frac{A_{1406}^3}{A_{1507}^3} \cdot \frac{A_{1507}^2}{A_{1406}^2} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_{910} 、 A_{1406} 分别为波数 910 cm^{-1} 和 1406 cm^{-1} 处环氧基团特征吸收峰的面积, A_{1507} 是在波数为 1507 cm^{-1} 处苯环特征吸收峰的面积;上标 0、1 分别表示热固化前、后,上标 2、3 分别表示 UV 光固化前、后。

1.2.2 耐热性测试

采用美国 TA DMA Q850 动态热机械分析仪(DMA)检测阻焊油墨的玻璃化转变温度(T_g),以对比不同样品的耐热性。试验参数为:样品尺寸 $30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 25 \text{ }\mu\text{m}$, 温度 $35 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 振幅 $20 \text{ }\mu\text{m}$, 频率 1 Hz 。

1.2.3 力学性能测试

参照 GB/T 1040.3-2006《塑料 拉伸性能的测定 第3部分:薄膜和薄片的试验条件》,在 KT23.104-t 电子万能试验机上进行拉伸测试:阻焊油墨厚度 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 、宽度 10 mm ,试样原始标距 60 mm ,拉伸速率 $5 \text{ mm}/\text{min}$ 。每组参数下测试 10 个阻焊油墨样条,取平均值。

1.2.4 耐高温高湿性能测试

为研究不同结构阻焊油墨在高温高湿环境下的性能变化,对不同阻焊油墨样品进行高压锅蒸煮试验(PCT),主要参数如下:温度 $121 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 100% ,时间 168 h 。在 PCT 后检测阻焊油墨的力学性能,并通过 FTIR 分析和 DMA 测试研究其结构变化。

2 结果与讨论

2.1 不同固化条件下阻焊油墨的结构分析

2.1.1 UV 光固化能量对阻焊油墨结构的影响

首先,通过控制 UV 光固化能量分别制备了不同光固化程度的阻焊油墨样品,并通过 FTIR 分析其化学结构,结果如图 2 所示。图 2a 为不同光固化程度的阻焊油墨样品外表面在 $1550 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的特征红外吸收光谱图。 1406 cm^{-1} 处对应丙烯基的红外特征吸收峰,未固化样品(用 Raw 表示)在该处的特征吸收峰强度较高,表明其含有较多未反应的丙烯基。随着 UV 光固化能量增大,样品的丙烯基特征吸收峰的强度逐渐下降,说明丙烯基的反应率增大。图 2b 为不同样品在 $950 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ 区间的红外特征吸收峰,可以看到 L1、L2 和 L3 三个样品的环氧基特征吸收峰之间的差异较小。根据图 2a 和图 2b 分别计算了不同样品的光固化率和热固化率,结果如图 2c 所示。随着 UV 能量增大,光固化率增大,而热固化率变化不大,甚至略减。

阻焊油墨作为一种光、热固化双体系树脂,其性能的增强依赖于光固化树脂体系和热固化树脂体系之间形成的酯基交联点。因此,本研究通过低场核磁共振技术分析了不同样品的交联密度,结果如图 3 所示。随着 UV 能量增大,阻焊油墨样品的信号强度有所提高。为进一步分析样品的交联密度,基于 XDL-4 模型对图 3 中的阻焊油墨低场核磁数据进行分析,可以得到样品中有机交联链(T_{2A})、悬尾链(T_{2B})和自由链(T_{2C})的弛豫时间,以及相应的交联密度,具体列于表 2。结果显示,随着 UV 能量增大,阻焊油墨样品中 T_{2A} 、 T_{2B} 和 T_{2C} 的弛豫时间均先减小后增大,交联密度先增大后减小。UV 能量为 2000 mJ 时,阻焊油墨的交联密度最高。这表明适当增大 UV 能量可以提高阻焊油墨的交联密度,但 UV 能量并非越高越好。这是因为过高的 UV 能量

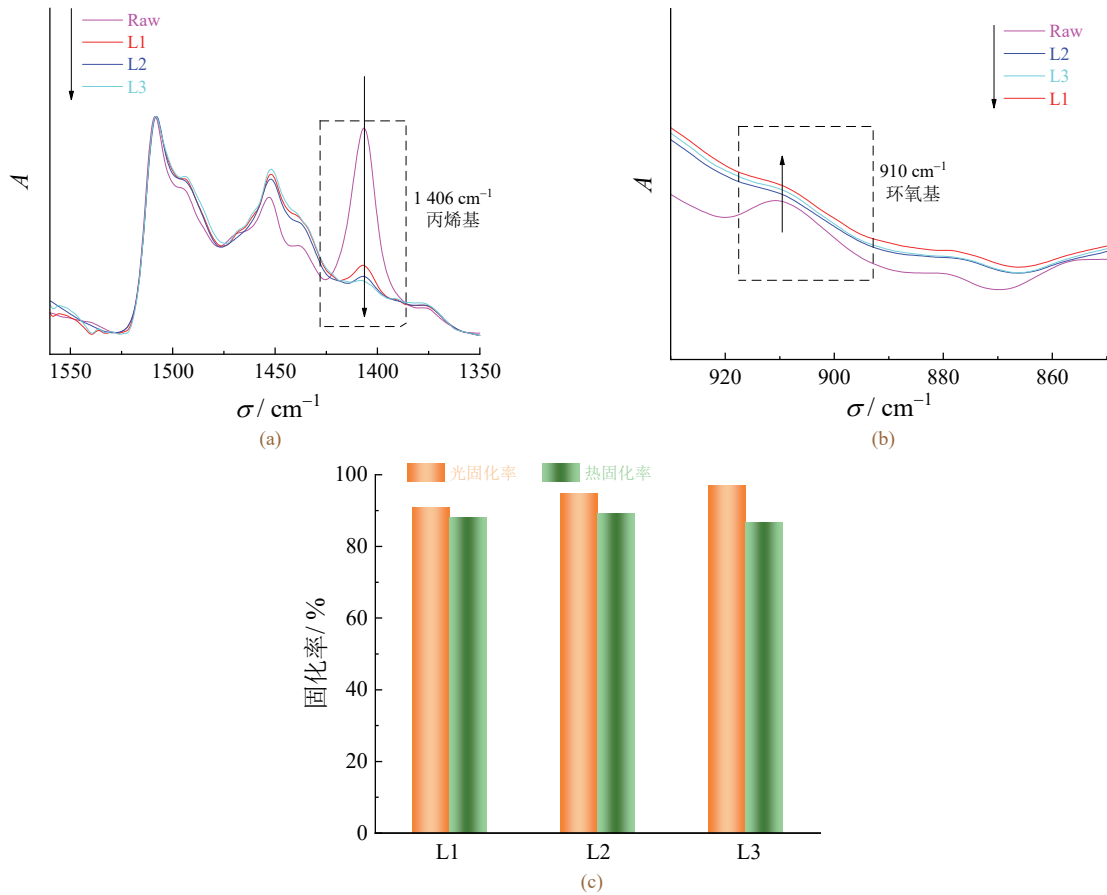


图2 不同UV能量下光固化时阻焊油墨在1600~1350 cm⁻¹ (a)和950~850 cm⁻¹ (b)范围内的FTIR谱图及其光/热固化率(c)

Figure 2 FTIR spectra at 1600-1350 cm⁻¹ (a) and 950-850 cm⁻¹ (b) for solder masks UV-cured with different energies, and corresponding photo and thermal reaction rates (c)

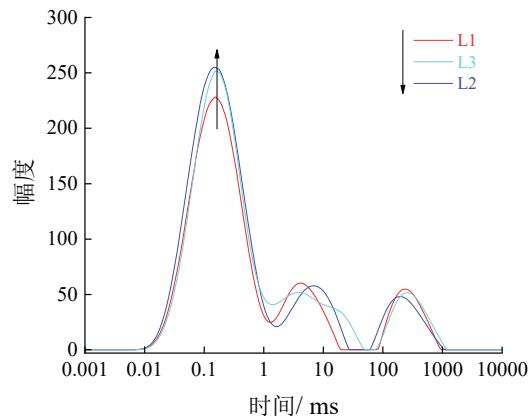


图3 不同UV能量下光固化时阻焊油墨的T₂弛豫谱图

Figure 3 T₂ relaxation spectra of solder masks UV-cured with different UV energies

表2 不同UV能量下光固化时阻焊油墨各组分的弛豫时间及其交联密度

Table 2 Relaxation time and crosslinking density of solder masks UV-cured with different UV energies

样品编号	弛豫时间/ms			交联密度/(mol·L ⁻¹)
	T _{2A}	T _{2B}	T _{2C}	
L1	0.19	2.11	66.83	4.90
L2	0.16	1.59	33.72	5.24
L3	0.20	2.34	62.76	4.47

会使阻焊油墨内树脂的光固化程度过高，导致已固化的丙烯酸酯网络体系交联度过高，限制了环氧树脂链段的运动，进而影响热固化程度。

2.1.2 热固化温度对阻焊油墨结构的影响

热固化温度是影响阻焊油墨热固化程度的关键因素。为此，在不同温度(140、170和200℃)下对

阻焊油墨进行热固化，得到样品 H1、H2 和 H3，并进行 FTIR 分析。从图 4a 可知，热固化温度从 140 °C 升高到 170 °C 时，阻焊油墨表面丙烯基的特征吸收峰变化不大，热固化温度继续升高到 200 °C 时，丙烯基特征吸收峰强度明显下降。与此同时，环氧基的特征吸收峰强度随着固化温度升高而明显下降（见图 4b），表明提高热固化温度可有效促进环氧基的反应。图 4c 的固化率计算结果也证实，阻焊油墨中环氧基的热反应率随固化温度升高而明显提升。

不同热固化温度下样品的低场核磁共振分析

结果如图 5 和表 3 所示。热固化温度从 140 °C 升高到 170 °C 时，各组分的弛豫时间均有所降低， T_{2A} 从 0.24 ms 降低至 0.16 ms， T_{2B} 从 2.84 ms 降低至 1.59 ms， T_{2C} 从 55.26 ms 降至 33.72 ms，对应的阻焊油墨的交联密度由 3.23 mol/L 增大至 5.24 mol/L，表明适当提高热固化温度可以大幅提高阻焊油墨的交联密度。但热固化温度由 170 °C 继续提升至 200 °C 时， T_{2C} 从 33.72 ms 增大到 47.05 ms，过高的固化温度在促进阻焊油墨交联部分进一步反应时也提高了自由链比例，导致交联密度有所降低。

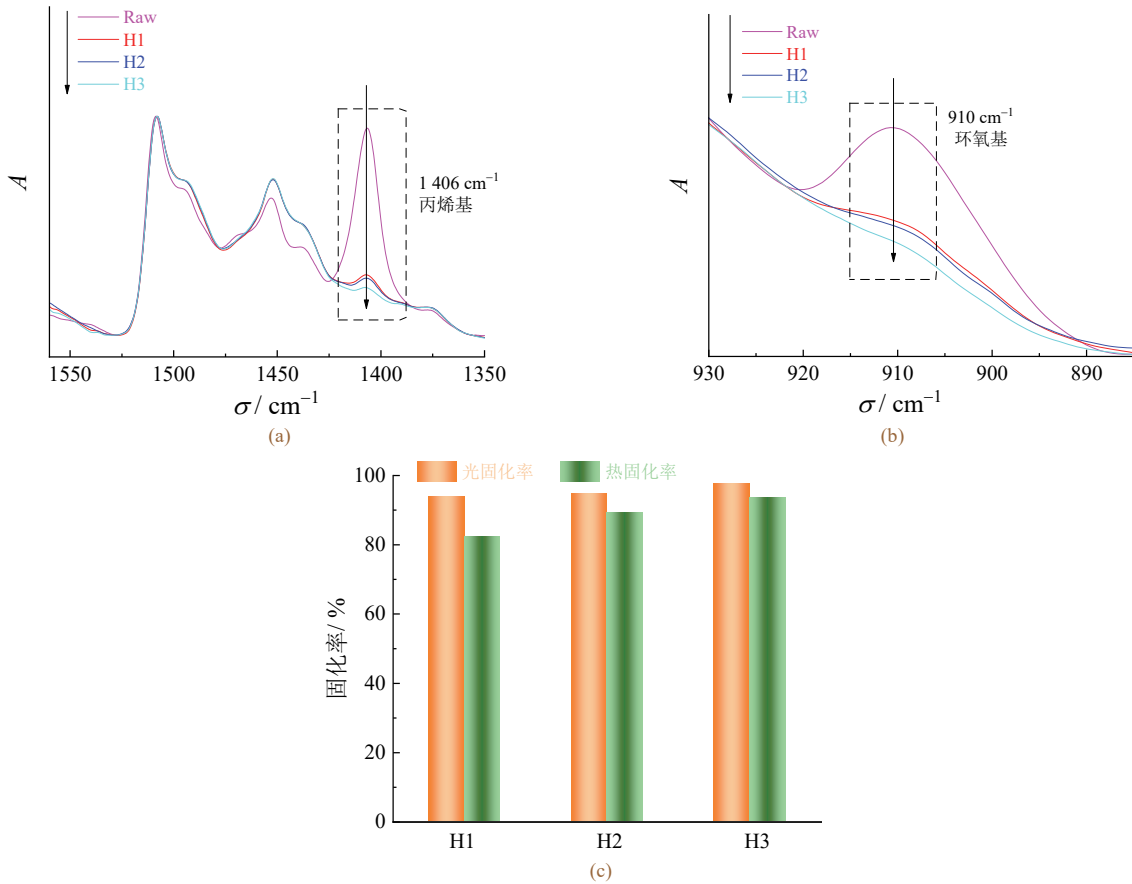


图 4 不同温度下热固化时阻焊油墨在 1 600 ~ 1 350 cm^{-1} (a) 和 950 ~ 850 cm^{-1} (b) 范围内的 FTIR 谱图及其光/热固化率 (c)

Figure 4 FTIR spectra at 1 600-1 350 cm^{-1} (a) and 950-850 cm^{-1} (b) for solder masks thermally cured at different temperatures, and corresponding photo and thermal reaction rates (c)

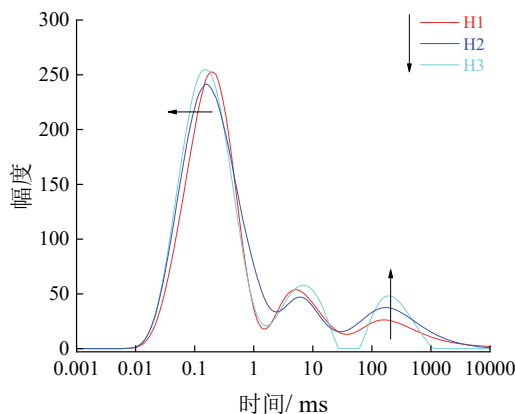


图 5 不同热固化温度下阻焊油墨的 T_2 弛豫谱图

Figure 5 T_2 relaxation spectra of solder masks thermally cured at different temperatures

表 3 不同温度下热固化时阻焊油墨各组分的弛豫时间及其交联密度

Table 3 Relaxation time and crosslinking density of solder masks thermally cured at different temperatures

样品编号	弛豫时间/ ms			交联密度/ (mol·L ⁻¹)
	T _{2A}	T _{2B}	T _{2C}	
H1	0.24	2.84	55.26	3.23
H2	0.16	1.59	33.72	5.24
H3	0.17	1.37	47.05	4.15

2.1.3 热固化时间对阻焊油墨结构的影响

热固化时间也是影响阻焊油墨热固化程度的关键因素。为此,对阻焊油墨热固化不同时间(30、70和150 min),得到样品 T1、T2 和 T3,并进行 FTIR 分析,结果如图 6 所示。随着热固化时间从 30 min 延长到 70 min,阻焊油墨表面丙烯基和环氧基的特征峰强度下降,表明延长热固化时间可促进环氧基和丙烯基的反应,热固化时间进一步延长到 150 min 时,丙烯基和环氧基特征峰强度的下降趋势减缓,固化 70 min 时体系的固化程度已经接近饱和。

不同热固化时间下样品的低场核磁共振数据见图 7 和表 4。热固化时间从 30 min 延长到 70 min 时,各组分的弛豫时间均有所降低,T_{2A}从 0.19 ms 降低至 0.16 ms,T_{2B}从 1.67 ms 降低至 1.59 ms,T_{2C}

从 66.90 ms 降低至 33.72 ms,对应的阻焊油墨的交联密度由 3.85 mol/L 升高至 5.24 mol/L。这表明适当延长热固化时间可以大幅提高阻焊油墨的交联密度。但热固化时间由 70 min 继续延长至 150 min 时,T_{2A}从 0.16 ms 增加到 0.21 ms,T_{2B}从 1.59 ms 增加到 2.78 ms,T_{2C}从 33.72 ms 增加到 80.72 ms。这表明固化时间过长会影响阻焊油墨结构,提高自由链部分比例,导致交联密度有所降低。

2.2 不同固化条件下阻焊油墨的性能分析

2.2.1 UV 光固化能量对阻焊油墨性能的影响

图 8 展示了不同能量下 UV 固化阻焊油墨的 DMA 测试结果与力学性能。从图 8a 可知,随着 UV 能量增大,阻焊油墨的玻璃化转变温度逐渐升高,分别为 148.61、160.24 和 164.24 °C。这表明通过

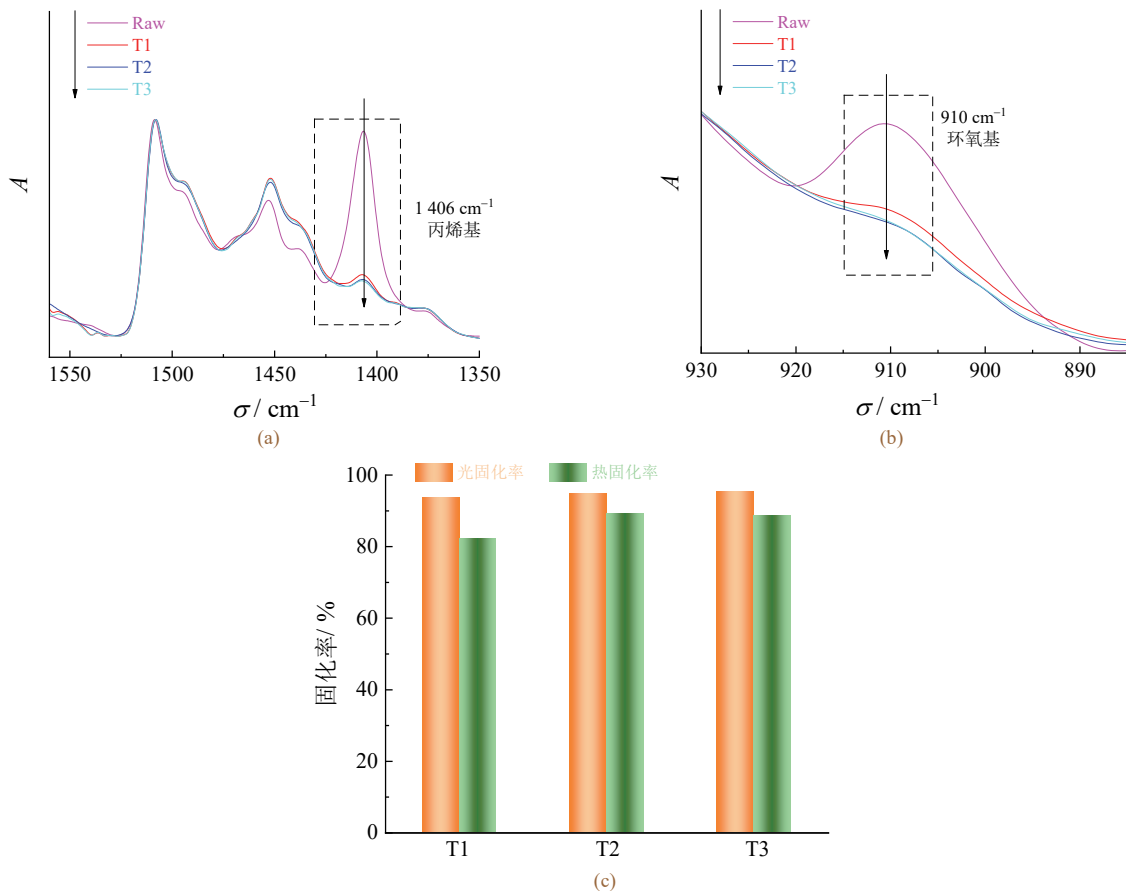


图 6 热固化不同时间后阻焊油墨在 1 600~1 350 cm⁻¹ (a) 和 950~850 cm⁻¹ (b) 范围内的 FTIR 谱图及其光/热固化率 (c)

Figure 6 FTIR spectra at 1 600-1 350 cm⁻¹ (a) and 950-850 cm⁻¹ (b) for solder masks thermally cured for different time, and corresponding photo and thermal reaction rates (c)

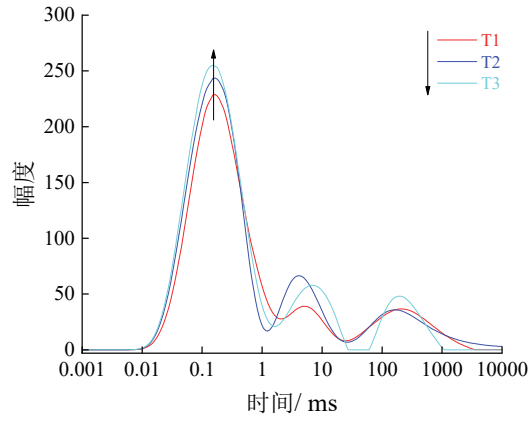


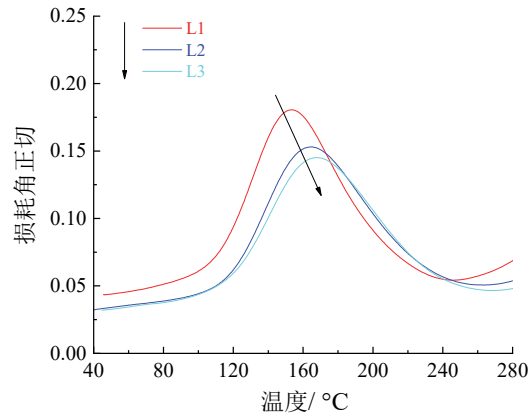
图7 热固化不同时间后阻焊油墨的 T_2 弛豫谱图

Figure 7 T_2 relaxation spectra of solder masks UV-cured for different time

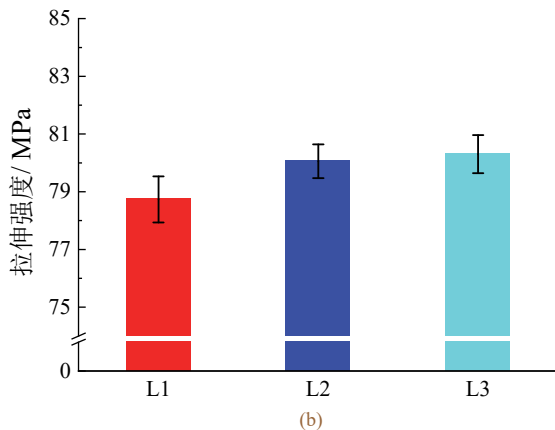
表4 热固化不同时间后阻焊油墨各组分的弛豫时间及交联密度

Table 4 Relaxation time and crosslinking density of solder masks UV-cured for different time

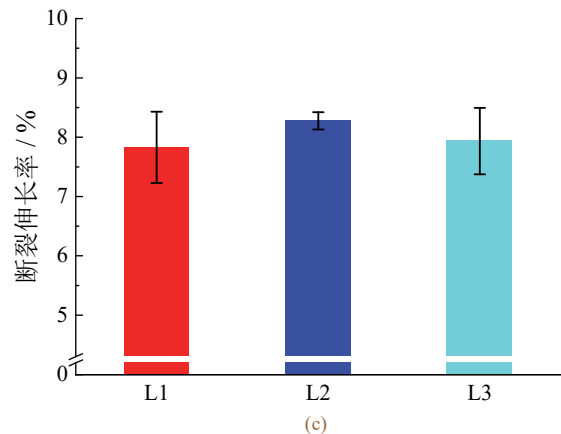
样品编号	弛豫时间/ms			交联密度/(mol·L ⁻¹)
	T_{2A}	T_{2B}	T_{2C}	
T1	0.19	1.67	66.90	3.85
T2	0.16	1.59	33.72	5.24
T3	0.21	2.78	80.72	3.62



(a)



(b)



(c)

图8 不同 UV 能量下光固化后阻焊油墨的损耗角正切 (a)、拉伸强度 (b) 和断裂伸长率 (c)

Figure 8 Loss angle tangent (a), tensile strength (b), and elongation at break (c) of solder masks UV-cured with different UV energies

提高 UV 固化能量可有效提高阻焊油墨的玻璃化转变温度, 有利于提升其耐热性。如图 8b 和图 8c 所示, 随着 UV 能量增大, 阻焊油墨的拉伸强度逐渐增大, 断裂伸长率先升后降, 说明适当提高 UV 固化

能量可以有效提升阻焊油墨的交联密度, 进而改善阻焊油墨的耐热性能和力学性能; 但 UV 能量太高时, 否则会通过限制环氧树脂链段的热固化程度来降低阻焊油墨的交联密度, 导致其断裂伸长率出现

一定程度的下降。该热力学性能测试结果与上述不同 UV 下阻焊油墨的 FTIR 和交联密度结果一致。

2.2.2 热固化温度对阻焊油墨性能的影响

不同温度下热固化阻焊油墨的 DMA 和力学性能测试结果如图 9 所示。从图 9a 可知,随着固化温度的升高,阻焊油墨的 T_g 明显升高。这说明在本工艺中,提高固化温度有利于大幅提升阻焊油墨的耐热性。除此之外,提高阻焊油墨的热固化温度也能显著提升其力学性能。如图 9b 和图 9c 所示,随着固化温度的升高,阻焊油墨的拉伸强度和断裂伸长率均增大。提高热固化温度能够有效促进阻焊油墨的热固化反应,提高阻焊油墨交联密度,进而提升其耐热性和力学性能。

2.2.3 热固化时间对阻焊油墨性能的影响

图 10a 为热固化不同时间时阻焊油墨的 DMA 结果。热固化时间为 30 min 时,阻焊油墨的 T_g 为 151.59 °C; 延长固化时间到 70 min 时,阻焊油墨的 T_g 显著升高至 162.79 °C; 继续延长热固化时间至 150 min 时,阻焊油墨的 T_g 为 163.52 °C, 几乎保持不变。热固化时间对阻焊油墨力学性能的影响如图 10b 和图 10c 所示,热固化时间从 30 min 延长至

70 min 时,阻焊油墨的拉伸强度和断裂伸长率都显著增大,这主要与阻焊油墨交联密度增大有关。继续延长热固化时间至 150 min 时,阻焊油墨的拉伸强度和断裂伸长率反而下降。这进一步证明了热固化时间过长会影响阻焊油墨结构,使其交联密度降低,自由链占比增大,进而引发力学性能的下降。

2.3 高温高湿条件下阻焊油墨的性能转变

图 11 示出了不同结构阻焊油墨在高温高湿环境下的力学性能变化。从中可知,PCT 后,不同阻焊油墨样品的力学性能均明显下降,表明阻焊油墨经历 PCT 后变得又脆又弱。不过,不同结构阻焊油墨在 PCT 后的力学性能仍存在一定的差异。以 L1 样品为例,PCT 后其拉伸强度和断裂伸长率下降幅度最大,分别达到了 13.83%和 47.38%。

从图 11a 和图 11b 可知,随着 UV 固化能量从 1 500 mJ 增大到 2 500 mJ, PCT 后阻焊油墨的拉伸强度明显呈现上升的趋势; 但是当 UV 固化能量从 2 000 mJ 提升至 2 500 mJ 时, PCT 后阻焊油墨的断裂伸长率则由 4.73% 下降至 4.34%。这说明过高的 UV 固化能量可能导致阻焊油墨变得更脆。图 11c 和图 11d 示出了不同温度下热固化的阻焊油墨在 PCT 前后的

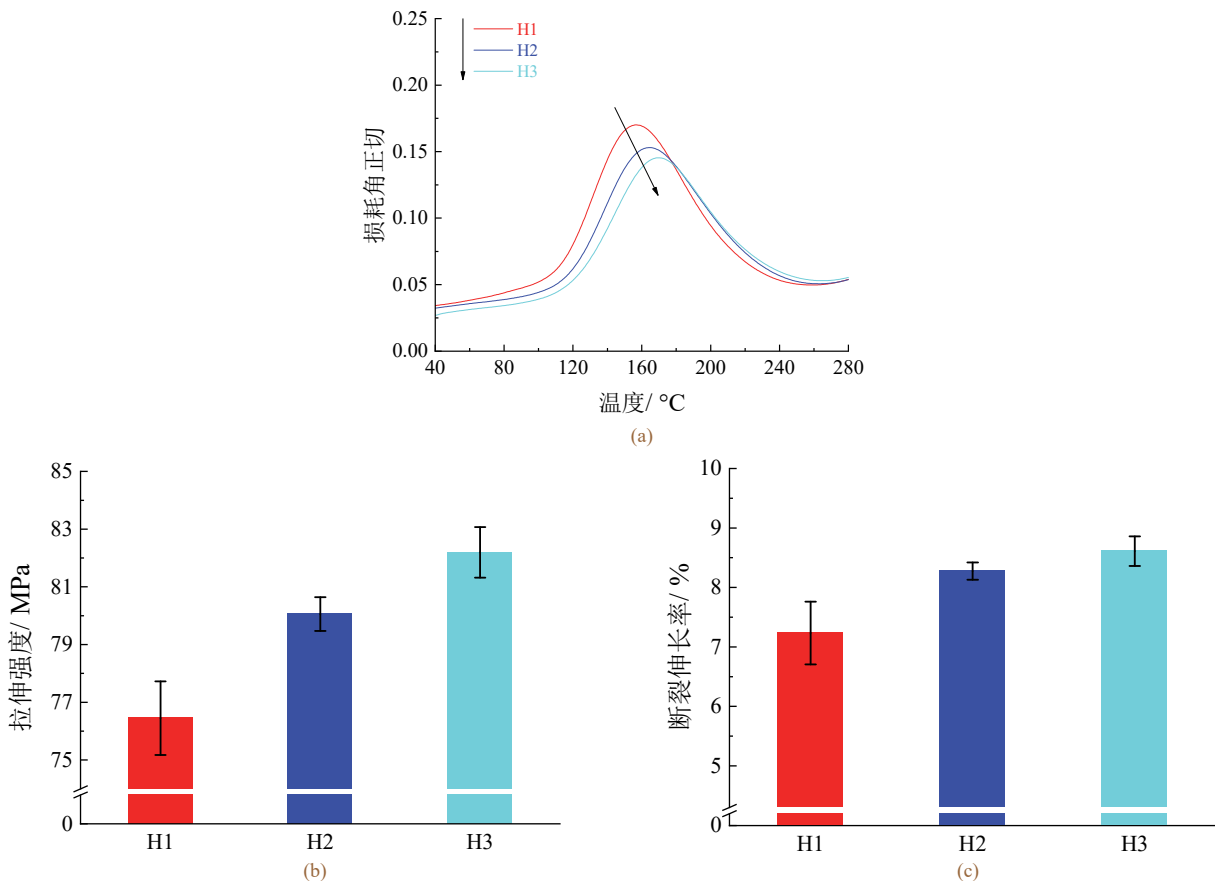


图 9 不同温度下热固化后阻焊油墨的损耗角正切(a)、拉伸强度(b)和断裂伸长率(c)
Figure 9 Loss angle tangent (a), tensile strength (b), and elongation at break (c) of solder mask after being thermal cured at different temperatures

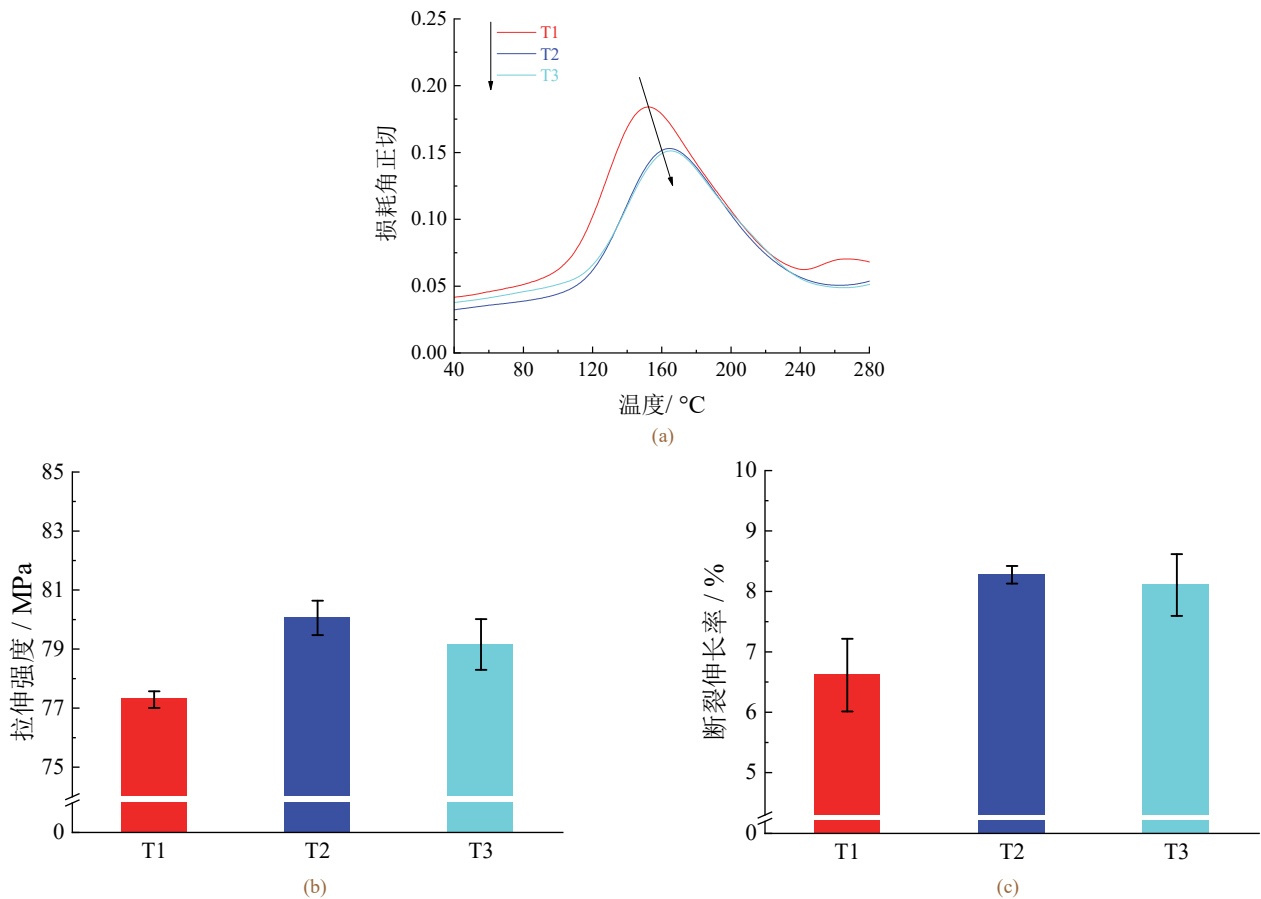


图 10 热固化不同时间后阻焊油墨的损耗角正切(a)、拉伸强度(b)和断裂伸长率(c)
 Figure 10 Loss angle tangent (a), tensile strength (b), and elongation at break (c) of solder masks thermally cured for different time

力学性能。随着热固化温度由 140 °C 升高至 170 °C, PCT 后阻焊油墨的拉伸强度和断裂伸长率均呈现明显升高的趋势; 但当热固化温度继续升高至 200 °C 时, PCT 后阻焊油墨的拉伸强度和断裂伸长率均下降, 表明提高热固化温度虽然有利于大幅提升阻焊油墨的力学性能, 但过高的热固化温度会降低其耐高温高湿性能。对比图 11e 和图 11f 示出的热固化不同时间的阻焊油墨在 PCT 前后的力学性能可以看出, 随着热固化时间的延长, PCT 后阻焊油墨的拉伸强度和断裂伸长率均增大, 表明延长热固化时间有利于改善阻焊油墨的耐高温高湿性能。综合来看, 提高 UV 固化能量和延长热固化时间都有利于改善阻焊油墨的耐高温高湿性能, 不过要严格控制阻焊油墨的热固化温度, 热固化温度过高虽然可以提高阻焊油墨的力学性能, 但对其耐高温高湿性能存在不利的影响。

2.4 阻焊油墨在高温高湿下的结构转变

为了进一步探究阻焊油墨在 PCT 前后的结构变化, 以样品 L1 和 L2 为例进行 FTIR 分析, 结果如图 12 所示。对比图 12a 和图 12b 可知, PCT 后样品在 1406 cm^{-1} 和 910 cm^{-1} 处的红外特征吸收峰消失,

这可能是因为高温高湿环境下阻焊油墨内的丙烯酸基和环氧基发生了反应。从图 12c 可知, PCT 后样品 L1 和 L2 在 1723 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 红外特征吸收峰的强度均明显下降, 并且都向低波数方向发生了明显的偏移。阻焊油墨内含 $\text{C}=\text{O}$ 的官能团主要有酯基 ($\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$) 和羧基 ($-\text{COOH}$), 前者的特征吸收峰位于 1734 cm^{-1} , 后者位于 1709 cm^{-1} , 因此 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰向低波数方向偏移意味着 $-\text{COOH}$ 含量增大, $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$ 含量减小^[10]。这说明 PCT 后阻焊油墨内的酯基发生了明显的水解, 并生成了 $-\text{COOH}$ 。酯基作为阻焊油墨的交联点, 对阻焊油墨的性能起到重要作用, 而酯基水解会破坏阻焊油墨的分子结构, 降低其交联密度, 从而可能导致阻焊油墨性能下降。图 12d 示出了 PCT 前后阻焊油墨的交联密度。可见样品 L1 和 L2 中各组分的弛豫时间在 PCT 后均有所增加。与之对应, 样品 L1 的交联密度从 4.90 mol/L 降至 2.96 mol/L, 样品 L2 的交联密度从 5.24 mol/L 降至 4.77 mol/L, 说明 PCT 处理会大幅降低阻焊油墨的交联密度。具体而言, PCT 过程中阻焊油墨内部发生了酯基水解而令交联密度下降, 最终导致其力学性能下降。

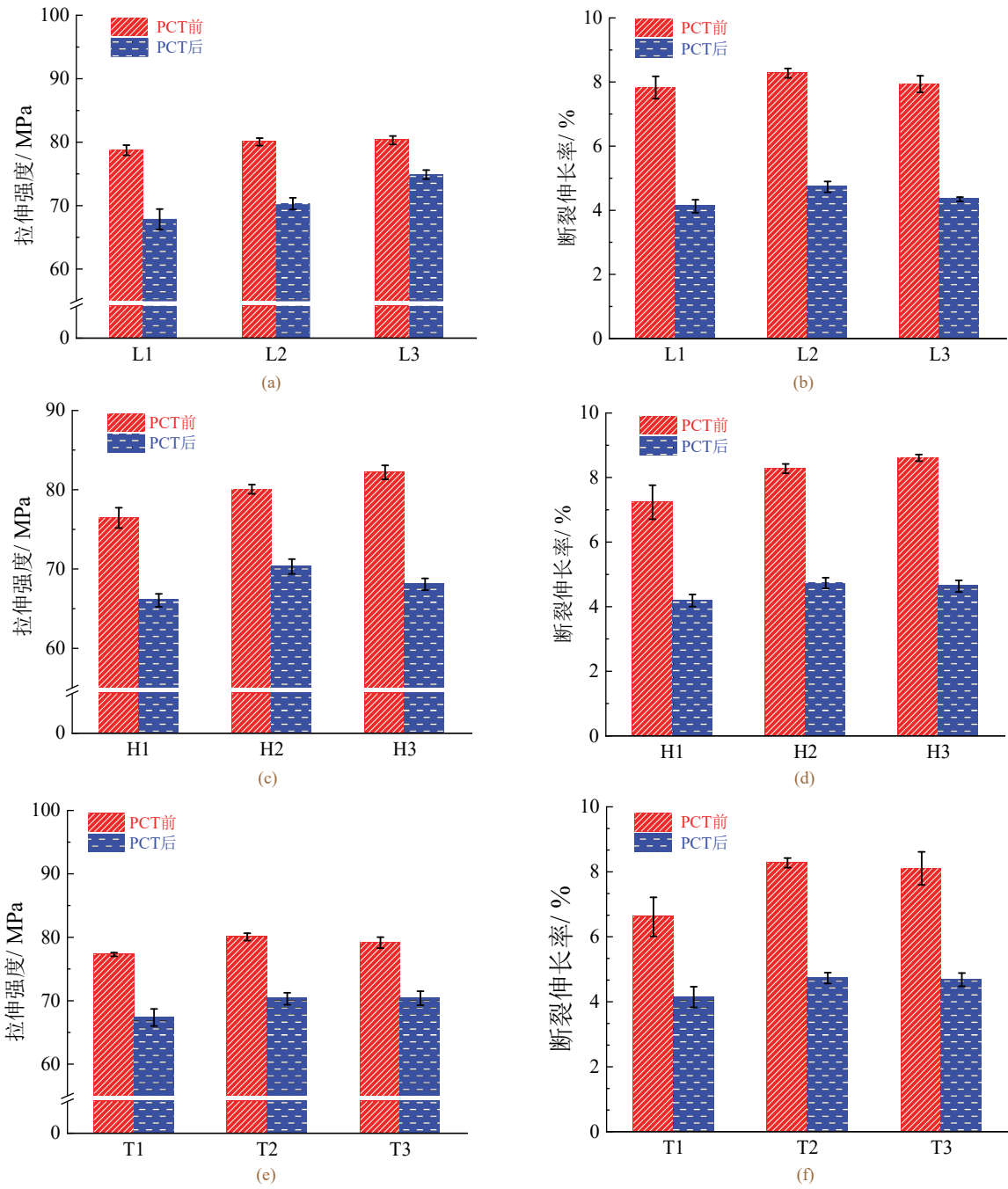
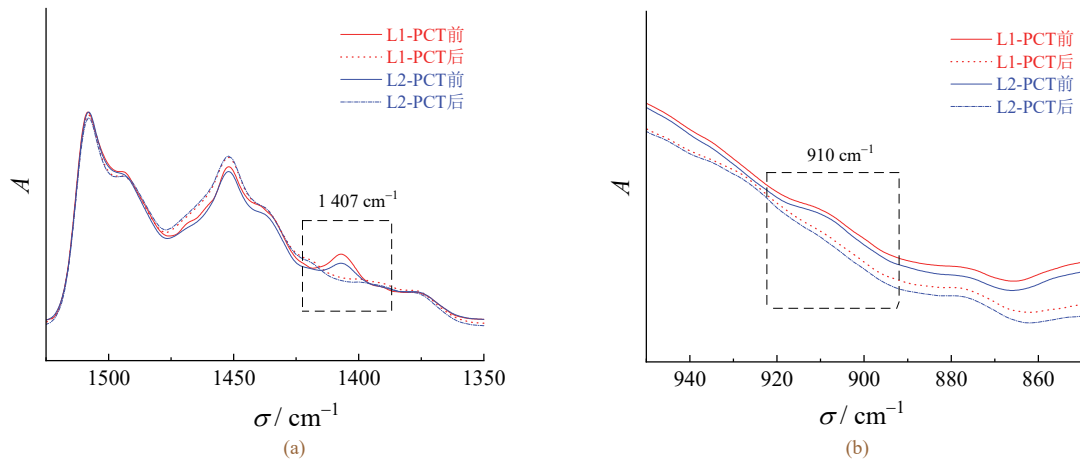


图 11 不同固化工艺下所得阻焊油墨在 PCT 前后的力学性能

Figure 11 Mechanical properties of solder masks cured under different conditions before and after PCT

注：(a)、(b)光固化能量不同；(c)、(d)热固化温度不同；(e)、(f)热固化时间不同



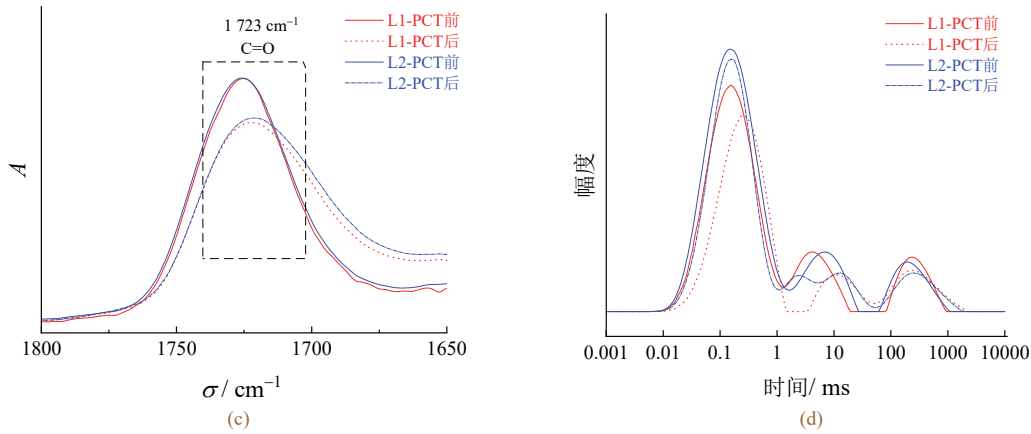


图 12 不同阻焊油墨样品 PCT 前后在 $1\ 530\sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ (a)、 $950\sim 850\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 800\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处的 FTIR 谱图, 以及 T_2 弛豫谱图 (d)

Figure 12 FTIR spectra at $1\ 530\sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ (a), $950\sim 850\ \text{cm}^{-1}$ (b), and $1\ 800\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ (c), as well as T_2 relaxation spectra (d) for different solder masks before and after PCT

此外, PCT 前样品 L2 的交联密度大于样品 L1, PCT 后 L2 的交联密度降幅为 9.1%, 远低于样品 L1 的交联密度降幅(39.6%), 说明通过优化阻焊油墨固化参数可以有效抑制 PCT 过程中阻焊油墨的酯基水解。图 11a 显示, 样品 L2 在 PCT 后的拉伸强度和断裂伸长率分别为 70.31 MPa 和 4.73%, 而样品 L1 在 PCT 后的拉伸强度和断裂伸长率分别为 63.85 MPa 和 4.13%, 都低于样品 L2。

综上, 通过优化阻焊油墨加工参数可以有效抑制阻焊油墨在 PCT 过程中酯基水解的发生, 减缓阻焊油墨交联密度的下降, 令阻焊油墨能够保持较高的力学性能, 提升其在高温高湿环境中的可靠性。

3 结论

通过调节阻焊油墨的固化工艺参数来调控阻焊油墨的结构, 研究了固化工艺对阻焊油墨结构及性能的影响, 发现适当提高 UV 光化能量、热固化温度和延长热固化时间都可以显著提升阻焊油墨的光/热固化率, 提高阻焊油墨的交联密度, 进而提升其力学性能。

阻焊油墨在高温高湿环境下的力学性能与其交联密度密切相关。阻焊油墨的交联密度下降会导致其力学性能大幅下降。通过优化阻焊油墨的固化参数, 将阻焊油墨交联密度提高至 5.24 mol/L 时, 其在 PCT 后仍能保持较高的交联密度, 并且拉伸强度和断裂伸长率分别保持在 70.31 MPa 和 4.73%。

本文的研究结果对阻焊油墨的固化及可靠性研究具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] JUNEJA S, PRATAP R, SHARMA R. Semiconductor technologies for 5G implementation at millimeter wave frequencies—design challenges and current state of work [J]. Engineering Science and Technology, an International Journal, 2021, 24 (1): 205-217.
- [2] ZHANG S Y, LI Z F, ZHOU H Z, et al. Challenges and recent perspectives of 3D heterogeneous integration [J]. e-Prime-Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy, 2022, 2: 100052.
- [3] UETA C, OKADA K, SHIINA T, et al. Development of solder resist with improved adhesion at HTSL (175 deg C for 3000 hours) and crack resistance at TST for automotive IC package [C]// Proceedings of 67th Electronic Components and Technology Conference (ECTC). [S.l.]: IEEE, 2017: 156-165.
- [4] 名越俊昌, 田中惠生, 福住志津, 等. 半導体パッケージ用感光性ソルダーレジストの新展開[J]. 日本ゴム協会誌, 2011, 84 (10): 306-312.
NAGOSHI T, TANAKA S, FUKUZUMI S, et al. New trend and application of photosensitive solder resist for semiconductor package [J]. Nippon Gomu Kyokaishi, 2011, 84 (10): 306-312.
- [5] CHOU Y H, OKAMOTO D, MIYABE H. Two-layer solder resist film with low Young's modulus for high reliability [J]. International Symposium on Microelectronics, 2020, 2020 (1): 000307-000312.
- [6] YANG C, YANG Z G. Synthesis of low viscosity, fast UV curing solder resist based on epoxy resin for ink-jet printing [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129 (1): 187-192.
- [7] LIM W Y L, JAAFAR M, ISHAK K M K, et al. Recent developments in advanced polymeric materials for solder mask application: progress and challenges [J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2023, 8 (3): 100567.
- [8] MANZIONE L T, LANDO D J. Polymers in electronics packaging [J]. Bell Labs Technical Journal, 2013, 69 (6): 60-76.
- [9] STELLRECHT E, HAN B, PECHT M G. Characterization of hygroscopic swelling behavior of mold compounds and plastic packages [J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2004, 27 (3): 499-506.
- [10] YOSHINO T, KATAGI H, SATO K. Photo imageable solder resist for semiconductor packages [C]// Proceedings of 58th Electronic Components and Technology Conference. [S.l.]: IEEE, 2008: 1995-1999.

【编辑: 周新莉】