

· 研究论文 ·

快速固化高性能环氧树脂底部填充胶的制备与性能

郭昊明 王锦艳* 蹇锡高

(大连理工大学高分子材料系 大连 116024)

摘 要 随着人工智能等领域的蓬勃发展,芯片的需求量大幅提升,而底部填充胶作为先进芯片封装生产过程的关键材料,较长的固化时间严重制约着生产效率的提升.本研究将2种不同结构的脂环族环氧树脂,即3,4-环氧环己基甲基、3,4-环氧环己基甲酯(ERL-4221)与双(7-氧杂双环[4.1.0]3-庚甲基)己二酸酯(ERL-4299)同硫鎇盐固化剂(4-羟苯基)甲基(2-甲基苄基)硫鎇六氟锑酸盐共混,通过热阳离子固化体系显著降低了固化时间.同时将2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(KH-566)改性的球形二氧化硅作为填料加入,显著降低了填充胶的热膨胀系数(CTE).所有体系均可实现在120 °C下20 min内固化,其中,配方EP-60-B表现出优秀的热稳定性(玻璃化转变温度 $T_g=170$ °C,热分解5%温度 $T_{d,5\%}=386$ °C)和良好的流变性能(剪切速率为 10 s^{-1} 时的黏度 $8.4\text{ Pa}\cdot\text{s}$).在玻璃态区($T < T_g$)时的CTE为 38.9 K^{-1} ,储能模量 $E'=3.46\text{ GPa}$.本研究提供了一种集快速固化、高耐热和低黏度于一体的底部填充胶材料解决方案,在先进电子封装领域显示出重要的应用前景.

关键词 硫鎇盐;脂环族环氧树脂;快速固化;高玻璃化转变温度

引用: 郭昊明,王锦艳,蹇锡高.快速固化高性能环氧树脂底部填充胶的制备与性能.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26127.

Citation: Guo, H. M.; Wang, J. Y.; Jian, X. G. Preparation and performance of fast-curing high-performance epoxy resin underfill. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26127.

在电子工业中,电子封装作为集成电路(IC)的三大支柱之一,是指从芯片到器件或系统的全工艺过程.其主要作用是提供电压控制、功率输入和信号传送所需的电气连接,并扩散热量以保障芯片正常工作,这对集成电路生产制造至关重要^[1,2].其中,底部填充胶是电子封装领域的关键性材料,根据材料种类可分为金属类、陶瓷类和聚合物类^[3].聚合物底部填充胶主要由聚合物和填料组成,而环氧树脂因其较低的黏度和良好的绝缘性能,成为底部填充胶材料的最佳选择^[4].

目前最常用的封装方式是球栅阵列封装(BGA)^[5].其中芯片与基板之间的连接方式又分为传统引线键合(wire bonding)^[6]与倒装芯片(flip

chip)^[7,8].其中flip chip是一种将芯片面朝下连接到基板上的芯片组装方式,随着半导体技术逐渐向小型化,高集成化发展,逐渐成为未来主流的连接方式^[9].

目前常用的填充方式主要有3种^[10]:毛细管填充、无流填充和模压填充.其中,毛细管填充工艺主要通过毛细管作用将底部填充材料扩散到flip chip与印制电路板(PCB)之间的空隙,对芯片起到物理保护、机械支持和散热作用,并且分散焊点热应力从而提高焊点的疲劳寿命^[11].因为不需要额外的装置,在工业上被广泛采用.因此需要底部填充胶具有适当的黏度、固化速度、良好的耐热性以及较低的热膨胀系数(CTE)^[12~14].

2026-04-19收稿,2026-06-05录用, 网络出版.

基金项目:国家自然科学基金(基金号52273005).

*通信联系人, E-mail: wangjinyan@dlut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26127; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7653

脂环族环氧树脂的热阳离子固化体系是应对黏度与良好耐热性需求的有效选择之一。Brzezinska等^[15]和 Penczek等^[16]报道了氧杂环类的阳离子开环反应机理。Liu等^[17]研究表明脂环族环氧树脂通过热阳离子聚合后有着极好的耐热性, T_g 可以达到233 °C。Endo等^[18]报道的苄基吡啶盐是一种很好的热潜伏性阳离子引发剂, 它通过分解产生的苄基阳离子来引发聚合反应, 并且验证了可以通过对苄基和吡啶部分的结构调控, 改变引发聚合的温度。Li等^[19]对脂环族环氧树脂的固化动力学进行了详细研究, 探究了热阳离子固化剂含量对表观活化能以及树脂黏结力的影响。总的来说, 脂环族环氧树脂通过苄基硫鎓盐进行阳离子固化可以在极少的固化剂含量下快速固化, 并且固化后的树脂有着良好的耐热性和黏结力表现。

底部填充胶为了减少芯片(2~4 K⁻¹)、焊点(20~30 K⁻¹)与基板(14~24 K⁻¹)三者之间因热循环过程中的热应力造成连接失效的问题必须有尽可能与之接近的CTE^[20]。而环氧树脂的CTE通常在60~80 K⁻¹之间, 难以满足底部填充胶的需求^[21]。其中填充大量的二氧化硅填料是实现这一目标的常用手段^[22]。二氧化硅的加入会显著提升体系的黏度, 如何平衡体系黏度与CTE之间的关系是底部填充胶配方设计的核心。Wang等^[23]探究了高填充量下不同尺寸球形纳米二氧化硅对环氧树脂综合性能的影响。Zhang等^[24]设计合成了一种表面接枝了2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷的方法。Guo等^[25]通过不同粒径的二氧化硅复配降低了环氧树脂复合材料的黏度。这些研究通过二氧化硅的表面改性及粒径级配在降低体系CTE的同时尽可能维持较低的黏度, 为本研究提供了研究基础。

本研究通过配方设计与优化, 构建了一种兼具良好综合性能的环氧树脂底部填充胶体系。利用热引发阳离子固化体系, 凭借其固化温度低、固化时间短的优势, 实现了环氧树脂的低温快速固化, 拓展了鎓盐类阳离子固化剂在电子封装领域的应用; 同时, 通过引入长链柔性脂环族环氧树脂, 解决传统脂环族环氧树脂脆性较大的问题, 确保体系具备一定的机械强度; 此外, 采用高添加量的改性二氧化硅并结合粒径级配方案, 在维持较低黏度的同时获得较低的热膨胀系数,

从而制备出高性能的环氧树脂底部填充胶。本研究系统考察了该二氧化硅/环氧树脂复合体系的流动性能、固化速度、热机械性能、热膨胀系数及吸水性, 以全面评估其综合适用性。

1 实验部分

1.1 实验材料

改性聚醚消泡剂(DA-24)购自山东宝中宝新材料有限公司; 双(7-氧杂双环[4.1.0]3-庚甲基)己二酸酯(ERL-4299, 纯度≥95%)购自上海麦克林生化技术有限公司; 球形二氧化硅(SiO₂, 纯度≥99%)购自博华斯纳米科技(宁波)有限公司; 3,4-环氧环己基甲基、3,4-环氧环己基甲酯(ERL-4221, 纯度≥97%)、碳酸丙烯酯(PC, 纯度≥99.7%)、(4-羟苯基)甲基(2-甲基苄基)硫鎓六氟锑酸盐(SI80, 纯度≥98%)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(KH-566, 纯度≥97%)、无水乙醇(纯度≥99.9%)、氨水溶液(25 wt%~28 wt%)均购自上海阿拉丁生化技术有限公司。以上药品均未纯化直接使用。

1.2 二氧化硅的表面改性

在氮气氛围下, 向装有搅拌器和冷凝管的三颈瓶中加入250 mL无水乙醇与去离子水的混合溶剂($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=4:1$)中, 向其中加入40 g球形二氧化硅和1.6 g的KH-566后超声分散均匀, 加入浓氨水调节pH=8~9, 在70 °C下超声水浴反应1 h。反应结束后将悬浊液装入离心管中离心, 分离出的固体重新加入无水乙醇超声分散后再次离心, 此过程重复3次, 最后得到的固体置于培养皿中放入真空烘箱80 °C烘干24 h。

1.3 热固化样条的制备

首先室温下将阳离子固化剂SI80与其溶剂碳酸丙烯酯按照质量比1:1混合均匀制备成固化剂溶液。将环氧树脂ERL-4221、ERL-4299、改性聚醚消泡剂以及改性后的球形二氧化硅按照表中所示的质量比加入50 mL烧杯中, 然后放置在磁力搅拌器上以300 r/min的转速进行搅拌, 每隔30 min拿出烧杯, 观察到胶液无粉状颗粒物出现, 质地均一即可停止搅拌, 然后加入1%质量分数的配置好的固化剂溶液, 再次放置在磁力搅拌器上以300 r/min的转速搅拌30 min。最后, 为了除掉空气对样条制备的影响, 在真空烘箱中室温脱泡2 h。将配置好的胶液缓慢倒入80 °C预

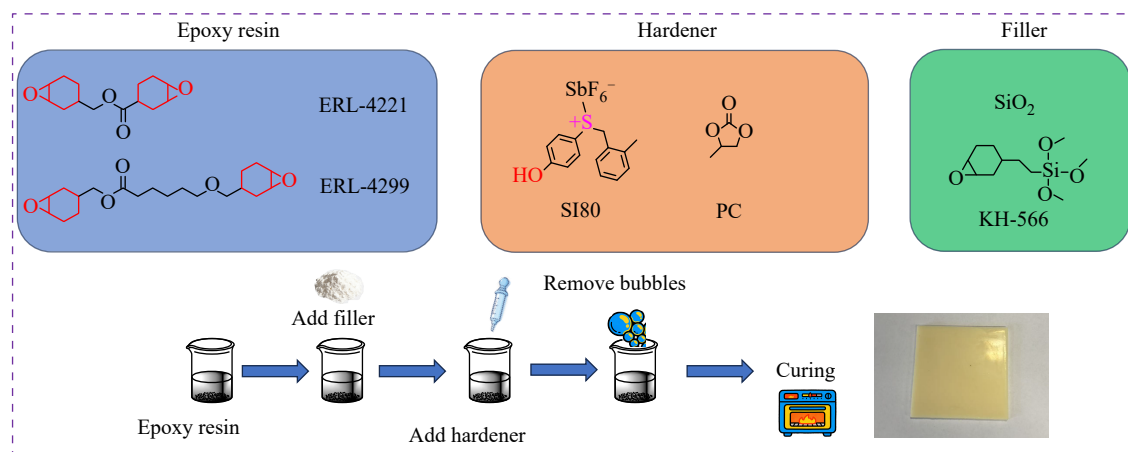


Fig. 1 Formulation and preparation process of epoxy resin underfill.

热并喷洒足量脱模剂的不锈钢模具中，等待其流平后送入鼓风烘箱 80 °C 固化 10 min，确认其已基本固化，取出放入另一鼓风烘箱中 120 °C 后固化 10 min. 固化程序完成后，关闭鼓风烘箱使其自然冷却避免样条开裂，1 h 后从烘箱中取出脱模. 最终所得的固化样条名称如表 1 所示.

Tab. 1 Formulation of epoxy resin underfill

Formula (phr)	ERL-4221	ERL-4299	DA-24	SiO ₂ -900	SiO ₂ -100
EP	75.0	25.0	1.0	0	0
EP-50	37.5	12.5	1.0	50.0	0
EP-60	30.0	10.0	1.0	60.0	0
EP-60-A	30.0	10.0	1.0	57.0	3.0
EP-60-B	30.0	10.0	1.0	54.0	6.0

1.4 测试和表征

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试在美国 Thermo Scientific Nicolet IS50 傅里叶变换红外光谱仪上进行，在红外衰减全反射 (ATR) 红外光谱模式下测试，测量范围为 400~4000 cm⁻¹.

X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 ESCALAB Xi+ 型 (美国赛默飞公司) X 射线光电子能谱仪分析改性前后的二氧化硅表面的化学结构.

拉曼光谱 (Raman) 采用 Renishaw 的 inVia Qontor 共聚焦显微拉曼光谱仪进行，测量范围为 400~4000 cm⁻¹.

粒径分布采用马尔文 Nano ZS90 型 (美国 Derrick 公司) 纳米激光粒度测试仪在 25 °C 下测试 SiO₂ 的乙醇分散液的粒径分布.

凝胶化时间测试：将载玻片置于设置为特定温度的加热台上预热 5 min. 取未固化的树脂液滴

滴于载玻片表面，记录下从液滴接触载玻片到液滴完全固化的时间.

流变测试：用 Waters DHR-2 流变仪测定了灌封胶配方的流变性能. 采用剪切扫描旋转模式，剪切速率范围为 0.1~200 s⁻¹，测试温度为 25 °C.

扫描电子显微镜 (SEM) 测试采用日立 SU8220 扫描电子显微镜对样条的横截面进行观察. 先将固化后样条在液氮中进行脆断以获得平整的横截面. 随后，将样品通过导电胶带固定于铝制样品台上，并对其表面进行喷金处理以增强导电性.

动态热机械分析 (DMA) 在瑞士 Mettler SDTA86e1 动态热机械分析仪上进行. 在双悬臂弯曲模式下，于 50~300 °C 温度范围内，以 0.1% 的应变、1 Hz 的频率和 10 °C/min 的升温速率进行测试. 样品的宽度为 10 mm，长度为 50 mm，厚度为 3 mm.

热稳定性：使用 Mettler TGA (热重分析仪) 在氮气气氛中评估热固化样条的热稳定性.

静态热机械分析 (TMA) 测试采用 Waters Q400，在压缩模式下进行，压力为 0.1 N，升温速率为 5 °C/min，测试温度范围为 30~250 °C.

吸水率测试：将热固化样条在 100 °C 下干燥 24 h，称量为 m_1 . 然后将其浸泡在 30 °C 的水中 48 h 后取出，并将表面水分擦干. 再次称样条质量为 m_2 . 固化样条的吸水率计算为 $(m_2 - m_1)/m_1$.

2 结果与讨论

2.1 二氧化硅的改性效果评价

在高填充量下，填料之间的接触面积增大，填料之间的摩擦作用使能量耗散，导致复合体系

具有更高的黏度. 与单粒径球形填充体系相比, 多粒度分布在一定的填料负载量下使填料之间的摩擦系数更低, 因此具有更低的黏度, 比填料与基体之间的相互作用影响更大^[26]. Guo等^[27]制备了由亚微米级((500±50) nm)和纳米级((60±10) nm)球形二氧化硅组成的多粒度环氧树脂/二氧化硅复合体系, 使得复合体系在高填料负载量下, 仍具有较高的加工流动性.

本研究首先使用KH-566对球形二氧化硅表面实施了接枝改性, 改性得到2种不同粒径大小的球形纳米二氧化硅SiO₂-100和SiO₂-900使用激光粒径分析仪测试(图2)得到SiO₂-900和SiO₂-100的平均粒径比大约是6.55.

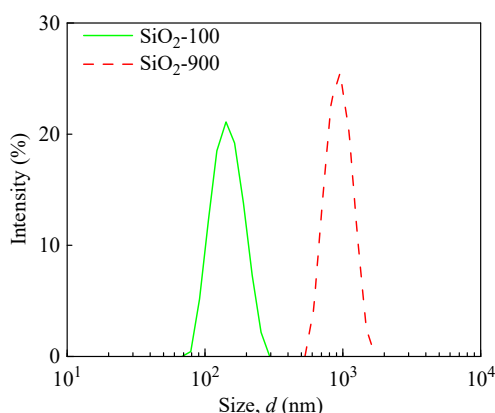


Fig. 2 Particle size distribution of modified silica.

在FTIR谱(图3)中, 二氧化硅在1100 cm⁻¹处的强宽峰对应的是Si—O—Si的反对称伸缩振动, 800 cm⁻¹处中等强度峰对应的是Si—O—Si的对称伸缩振动, 960 cm⁻¹则对应的是二氧化硅表面的Si—OH伸缩振动峰. 由于偶联剂中脂环族环氧环的不对称振动吸收峰位于800 cm⁻¹附近, 对称伸缩振动吸收峰位于950 cm⁻¹附近, 改性后的二氧化硅很难通过FTIR的峰宽和峰高判

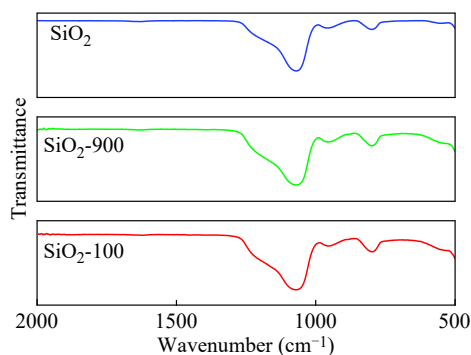


Fig. 3 FTIR spectra of silica before and after modification.

断其改性效果. 对比FTIR谱图, 其Raman谱图(图4)在2899、2934、2982 cm⁻¹出现明显的拉曼散射峰, 对应了KH-566中的甲基—CH₃和次甲基—CH₂的C—H伸缩振动. 同时改性后的二氧化硅的XPS C1s谱图(图5)中, 在286 eV处的C—O—C峰对应KH-566中的环氧官能团, 证明了二氧化硅表面的成功改性.

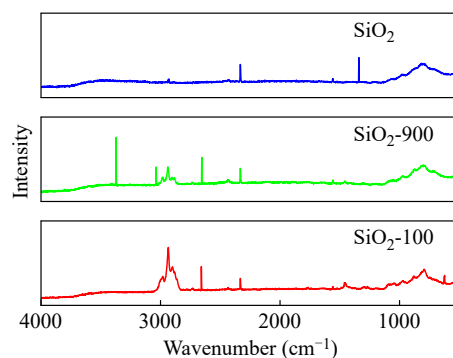


Fig. 4 Raman spectra of silica before and after modification.

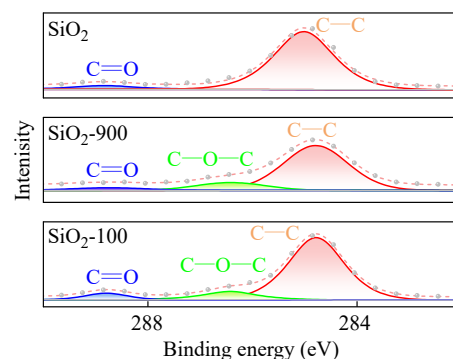


Fig. 5 High resolution XPS spectra of C in silica before and after modification.

2.2 底部填充胶的凝胶时间测试

凝胶时间是评价环氧树脂固化速度的重要参数. 测试了几组配方在80~120 °C间隔10 °C的凝胶时间(图6). 随着温度的升高, 凝胶时间迅速减少, 当温度超过100 °C后, 趋势逐渐放缓. 其中二氧化硅的添加对树脂的凝胶时间无明显影响, 体系在80 °C下的凝胶时间仅有不到200 s. 实际制样时, 在确保体系以低应力方式完成固化的前提下, 仅需20 min即可完成固化. 与目前国内外中高端底部填充胶相比, 相同温度下的固化时间可缩短至少1/3.

2.3 纯树脂的弯曲性能分析

为解决ERL-4221脂环族环氧树脂结构刚性大, 固化后韧性差、易开裂的问题, 引入含长链

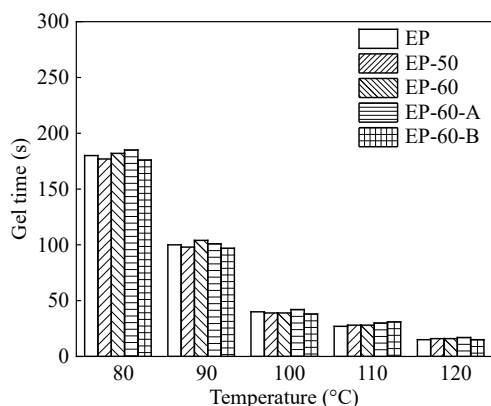


Fig. 6 Gel time of different formulation.

柔性结构的脂环族环氧树脂 ERL-4299 进行复配. 设计了 5 种不同比例的树脂配方, 配方名称与组成如表 2 所示. 将 5 种树脂配方热固化后进行弯曲性能的测试, 测试结果如图 5 所示. 随 ERL-4299 柔性链段含量增加, 弯曲强度呈先升

后降趋势, 可从以下 3 个方面解释: 低含量时, 柔性链段提高固化反应程度, 促进网络结构完善; 同时断裂行为由脆性向塑性屈服转变, 通过链段重排耗散能量, 延缓裂纹扩展, 使强度提升. 但当 ERL-4299 过量时, 交联密度过度下降, 刚性结构被稀释, 承载能力回落. 所有配方弯曲强度均高于纯 EP-1, 表明适量柔性组分增韧有效. 此外, 杨氏模量持续下降反映刚性减弱, 断裂弯曲应变持续增大证实韧性改善.

Table 2 Formulation of epoxy resin.

Formula	ERL-4221	ERL-4299
EP-1	100	0
EP-2	75	25
EP-3	50	50
EP-4	25	75
EP-5	0	100

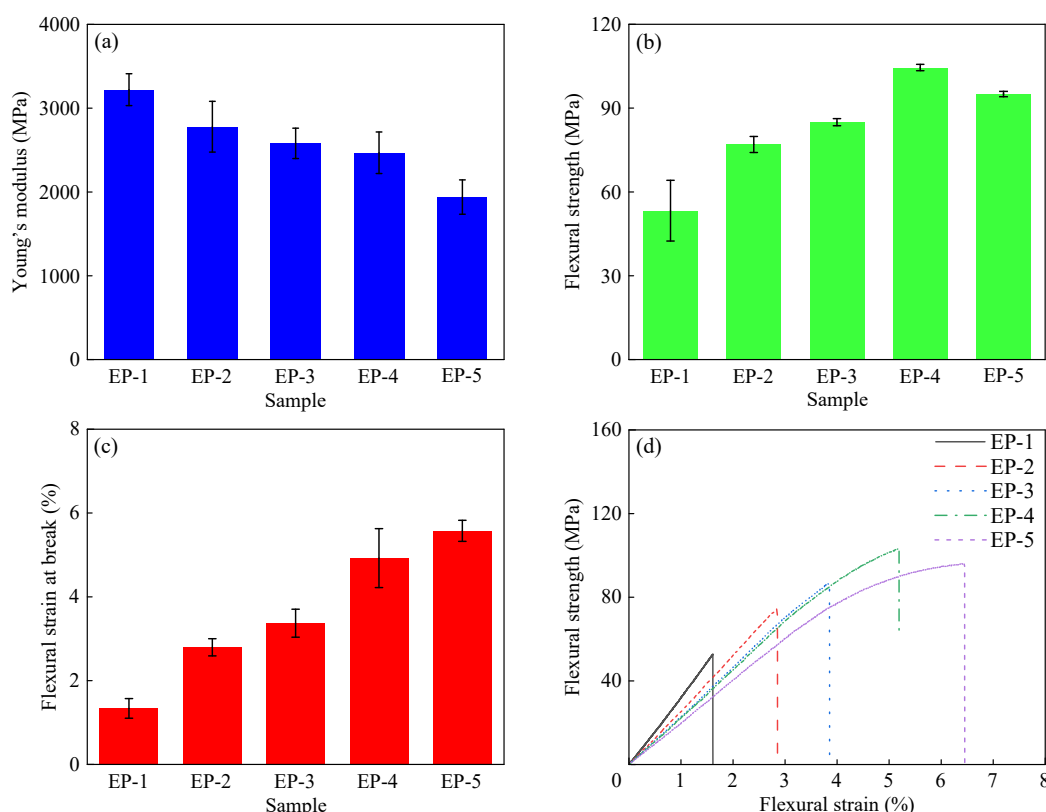


Fig. 7 Flexural performance data of EP-1 to EP-5: (a) Young's modulus, (b) flexural strength, (c) flexural strain at break, (d) flexural stress-strain curves.

2.4 底部填充胶的流变分析

底部填充胶的流变性能是生产过程中的关键性能, 其需要在较低剪切速率下保持合适的黏度确保胶液能通过毛细现象充分填充焊点与基板之间的缝隙, 但是黏度过低会导致在生产过程中发

生滴胶^[28].

如图 8 所示, 二氧化硅的高填充量大幅增加了体系在 1 s^{-1} 剪切速率下的黏度, 从树脂本征的 $0.25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 增加到 $19.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. 这是因为填料会抑制聚合物分子链的运动, 从而增加体系的黏度, 同

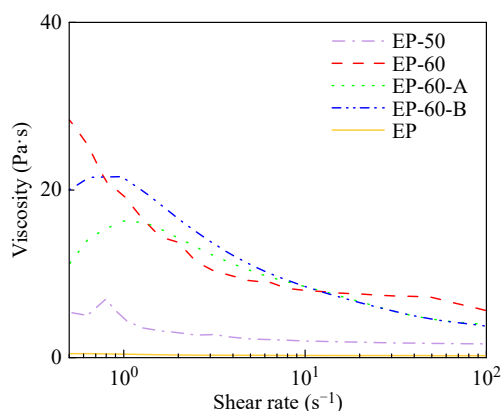


Fig. 8 Viscosity-shear rate curves under different formulations.

时填料之间的摩擦也会使体系在低剪切速率下的流动变得困难. 如图9所示, 在二氧化硅的总填充质量分数为60%前提下, 加入5% 100 nm 二氧化硅, 使体系黏度在剪切速率为 1 s^{-1} 时, 黏度从 $19.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 降低到 $16.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 降低了约 15.5%, 与此同时在剪切速率为 10 s^{-1} 时, 黏度从 $7.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 升高到 $8.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 只升高了约 7.7%, 这说明二元复配体系选择合适的粒径比以及不同粒径的质量分数比可以使体系获得更好的流动性.

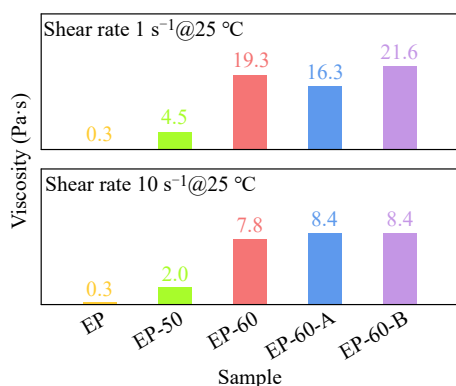


Fig. 9 Viscosity of various underfill adhesive formulations under different shear rates.

2.5 热固化样条的SEM分析

图10中SEM图像表明改性的 SiO_2 -900 分散情况较好, 没有出现明显的团聚情况, 而随着小粒径二氧化硅的加入量增多, 由于其表面含有大量的硅羟基, 比大粒径二氧化硅更容易形成聚集体, 难以在环氧树脂基体中分散. 并且随着 SiO_2 -100 填充量的增加, 其在环氧树脂基体中的团聚情况越明显. 图10(b)中由于 SiO_2 -100 表面接枝的偶联剂比 SiO_2 -900 多, 会更多的参与环氧树脂的固化反应, 使其被一层环氧树脂包覆, 但是随着

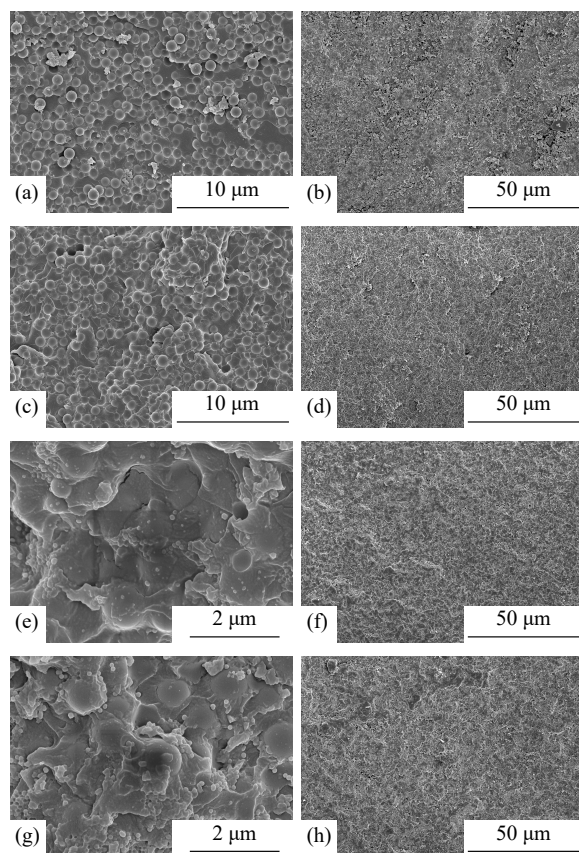


Fig. 10 SEM images of cured materials with different formulations: (a, b) EP-50, (c, d) EP-60, (e, f) EP-60-A, (g, h) EP-60-B.

其添加量的增加, 如图10(c)所示, 其团聚效应使反应更多地集中在二氧化硅之间, 形成脱出的团聚体.

2.6 热固化样条的热膨胀系数测试

材料玻璃态区和橡胶态区的曲线斜率分别定义为 CTE1 和 CTE2. 从图11中可以看出随着二氧化硅的填充量增加至60%, 填充胶的 CTE1

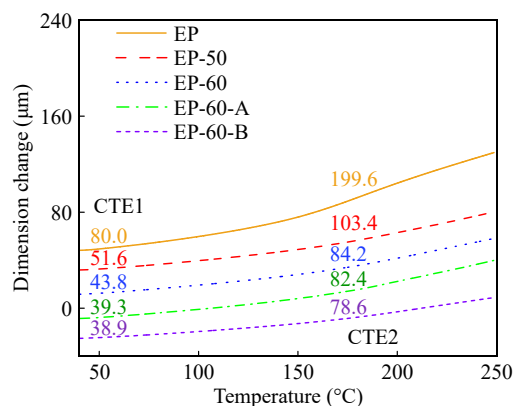


Fig. 11 The effect of different filler ratios on the CTE of underfill after curing.

从 80 K^{-1} 降低至 43.8 K^{-1} , CTE2 从 199.6 K^{-1} 降低到 84.2 K^{-1} . 而加入部分小粒径填料后, CTE 继续降低. 以 EP-60-B 为例, CTE1 从 43.8 K^{-1} 降低到 38.9 K^{-1} , CTE2 从 84.2 K^{-1} 降低到 78.6 K^{-1} . 根据自由体积理论可知, 复合材料的总宏观体积由聚合物和填料的占据体积以及分子之间的自由体积组成, 当 $T < T_g$ 时总体积膨胀主要对应于占据体积的膨胀, 而 $T > T_g$ 时聚合物链的运动显著增强, 占据体积和自由体积的膨胀均会加剧复合材料的体积膨胀, 因此, CTE2 值远高于 CTE1 值. 与此同时填料与树脂之间的界面作用可以显著地限制聚合物分子链的运动, 并且可以有效地降低复合材料的 CTE, 由于小粒径填料改性后表面与环氧树脂之间有着更强的界面相互作用, 所以随着其含量的增加, CTE 进一步降低.

2.7 热固化样条的动态力学分析

用动态热机械分析仪对固化后的填充胶的黏弹性进行了表征. 图 12 描述了固化后的纯环氧树脂和不同填料配比下的填充胶 $50\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的储能模量(E')和损耗因子($\tan\delta$)随温度的变化情况.

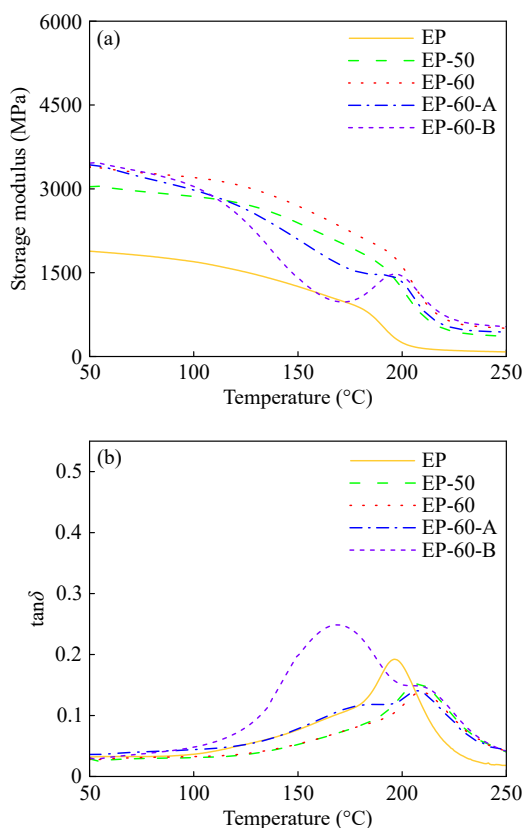


Fig. 12 The influence of different filler ratios on the dynamic mechanical properties of underfill after curing: (a) storage modulus and (b) $\tan\delta$.

况, 数据汇总如表 3 所示. 显然, 填料的加入能够明显地提高环氧树脂复合材料的储能模量, 样品 EP-60 对比 EP 的 E' 由原来的 1884 MPa 提升到 3384 MPa , E' 增加是因为二氧化硅粒子对环氧分子链的运动有抑制作用, 并且在材料受到外力作用时可以转移应力从而产生增强效果. 当填料的总填充量基本保持不变, 而部分填料替换成小粒径时, 复合材料的 E' 基本不变.

Table 3 T_g and storage modulus of underfill.

Formulation	$T_{g,DMA}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{g,TMA}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$E'\text{ (MPa)}$
EP	196.8	153.6	1884
EP-50	208.6	164.4	3058
EP-60	210.5	171.8	3384
EP-60-A	207.5	176.1	3427
EP-60-B	170.0	176.3	3461

从表 3 可以看出加入填料的填充胶的 T_g 相较于纯环氧树脂从 $196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提升至 $209\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这是由于二氧化硅表面的羟基能够增强填料-基体界面间的相互作用, 从而提升 T_g . 但当将 2 种粒径的填料加入树脂之中, 其损耗因子曲线开始出现 2 个峰, 这是由于大粒径填料在树脂中分散均匀不易团聚, 与树脂的相互作用也较为均匀, 但是小粒径填料由于其本身受氢键作用容易团聚, 共混之后会在树脂内部形成分散相, 同时降低环氧树脂的交联密度, 从而降低 T_g .

2.8 热固化样条的热失重

通过 TGA 分析(图 13)探究了不同填料比对环氧树脂底部填充胶的热稳定性的影响. 样品在失重 $5\text{ wt}\%$ 时的温度($T_{d,5\%}$)可以用来评价复合材料的热稳定性. 表 4 中可以看出, 二氧化硅加入有利于提高底部填充胶材料的热稳定性. 从图中可以看出失重过程主要发生在 $350\sim 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之

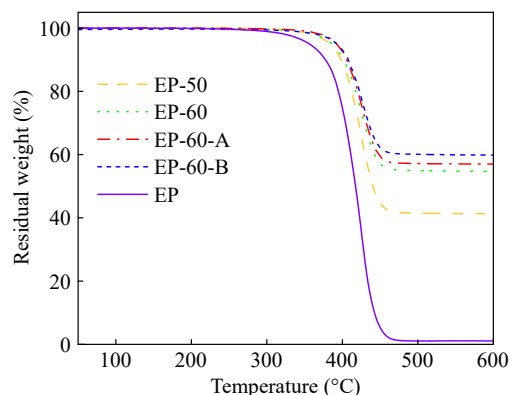


Fig. 13 TGA of underfill cured with different filling ratios.

Table 4 Thermogravimetric analysis data of underfill.

Formulation	$T_{d,5\%}$ (°C)	Residue at 600 °C (wt%)
EP	356	1.1
EP-50	383	41.3
EP-60	392	59.9
EP-60-A	391	57.0
EP-60-B	386	54.7

间,失重原因主要是由于脂环族环氧树脂本身的热解,残留部分以二氧化硅为主.当填充量为50%时,残炭率与理论填充量差距较大,主要是因为填料量相对树脂较少,在填充胶固化前会发生一定沉降,造成填料分布不均.而当总填充量为60%时残炭率与理论填充量的差距较少,此时主要是由于高温导致硅烷偶联剂的分解与少量二氧化硅填料团聚引起填料分布不均.

2.9 热固化样条的吸水率

对环氧树脂的吸水率进行了测试,记录于表5.可以看出,环氧树脂本身的吸水率只有0.42%,随着大量二氧化硅的添加提升至0.89%,提升了120%.这主要是因为二氧化硅虽然经过改性后表面仍有未反应的硅羟基,这些羟基接触水之后通过氢键作用牢牢将水分子吸附住.由于小尺寸二氧化硅的比表面积更大,加入后使得吸水率进一步上升.较高吸水率的底部填充胶会显著

Table 5 Water absorption rate of the cured underfill.

Formulation	Water absorption (%)
EP	0.42
EP-50	0.77
EP-60	0.89
EP-60-A	0.93
EP-60-B	1.09

增加芯片封装在潮湿或高温环境下的分层开裂、焊点疲劳、电化学腐蚀短路及信号衰减风险.目前,业界主流的封装厂商如汉高(Henkel)等,其部分底部填充胶产品的吸水率可达1.5%左右.因此,尽管观察到吸水率随二氧化硅添加而略有升高,但1.09%的吸水率仍处于行业认可的工程安全区间内,不会对封装的可靠性构成显著威胁.

2.10 底部填充胶性能对比

将本研究设计的底部填充胶的最优配方关键性能与市售中高端底部填充胶统计后记录于表6.从表6中可以看出,本研究设计的底部填充胶配方在固化温度、固化时间和 T_g 上均优于市售底部填充胶.由于选用的填料粒径相对较小,二氧化硅的最大填充量为60%,相对市售底部填充胶的65%~75%填充量较低,因此CTE仅低于部分底部填充胶.

Tab. 6 Formulation of epoxy resin underfill

Formula	T_g (°C)	Curing parameters	CTE1 (K ⁻¹)	CTE2 (K ⁻¹)	Water absorption (%)
EP-60-B	176.3	80 °C@10 min+120 °C@10 min	38.9	78.6	1.09
E1172A	135	100 °C@30 min+135 °C@5 min	27	103	1.5
HS765	125	130 °C@30 min	45	147	—

3 结论

系统考察不同粒径复配的二氧化硅/脂环族环氧树脂复配体系的综合性能,通过热阳离子固化剂的固化机制成功制备了快速固化高性能的环氧树脂底部填充胶.其中所有体系展现出优秀的固化速度,80 °C凝胶时间均可控制在200 s内.流变性能表征显示,EP-60-A在1 s⁻¹剪切速率下

的黏度最低只有16.3 Pa·s.热机械性能表征显示,EP-60-A同时具有优异的热学性能($T_g > 200$ °C)与较高储能模量($E' \geq 3.5$ GPa).TMA测试中EP-60-B的CTE仅有38.9 K⁻¹.本工作发展的高耐热和低黏度黏度的快速固化体系为高性能底部填充胶配方设计提供了创新解决方案,适用于BGA球栅阵列的底部填充.

REFERENCES

- Morris, J. E.; Mallik, D. *Nanopackaging*. New York, Springer, **2008**, p23.
- Tong, H. M.; Lai, Y. S.; Wong, C. P. *Advanced flip chip packaging*. New York, Springer, **2013**, p3.

- 3 Plachý, Z.; Pražanová, A.; Dušek, K.; Géczy, A. Underfill: a review of reliability improvement methods in electronics production. *Polymers*, **2025**, 17(16), 2206.
- 4 Wan, Y. J.; Li, G.; Yao, Y. M.; Zeng, X. L.; Zhu, P. L.; Sun, R. Recent advances in polymer-based electronic packaging materials. *Compos Commun.*, **2020**, 19, 154–167.
- 5 Plachý, Z.; Pražanová, A.; Géczy, A.; Dušek, K. Board level BGA and CSP underfill-diagnostic methods and the potential of using a tensile test and subsequent optical microscopy. *Polym Test*, **2025**, 149(149), 108872.
- 6 Chen, Y.; Ding, S.; Long, J. Y.; Hou, M. X.; Chen, X.; Gao, J.; He, Y. B.; Wong, C. P. Rationally designing the trace of wire bonder head for large-span-ratio wire bonding in 3D stacked packaging. *IEEE Access*, **2020**, 8, 206571–206580.
- 7 黄家友. Flip Chip 技术在集成电路封装中的应用. *集成电路应用*, **2024**, 41(3), 56–57.
- 8 顾靖, 俞宏坤. 倒装(Flip Chip)封装技术. *集成电路应用*, **2003**, 20(4), 18.
- 9 Kang, H. L.; Sim, S. M.; Lee, Y.; Kim, J. H.; Park, J. H. Flip chip bonding using ink-jet printing technology. *Microsyst Technol*, **2019**, 25(12), 4753–4759.
- 10 Lau, J. H. Recent advances and new trends in flip chip technology. *J. Electronic Packag*, **2016**, 138(3), 030802.
- 11 Ng, F. C.; Abas, M. A. Underfill flow in flip-chip encapsulation process: a review. *J. Electron. Packag.*, **2022**, 144(1), 010803.
- 12 Chen, C.; Xue, Y.; Li, X. W.; Wen, Y. F.; Liu, J. W.; Xue, Z. G.; Shi, D. A.; Zhou, X. P.; Xie, X. L.; Mai, Y. W. High-performance epoxy/binary spherical alumina composite as underfill material for electronic packaging. *Compos. Part A Appl Sci Manuf.*, **2019**, 118, 67–74.
- 13 Wu, C. S.; Wu, D. Y.; Wang, S. S. Preparation and characterization of polylactic acid/bamboo fiber composites. *ACS Appl. Bio Mater.*, **2022**, 5(3), 1038–1046.
- 14 Zhang, P. B.; Long, J.; Xue, K. L.; Liu, H. L.; Song, Z. D.; Liu, M.; Yao, T. J.; Liu, L. Preparation of degradable bio-based silicone/epoxy hybrid resins towards low dielectric composites. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 181, 111691.
- 15 Brzezińska, K.; Szymański, R.; Kubisa, P.; Penczek, S. Activated monomer mechanism in cationic polymerization, 1. Ethylene oxide, formulation of mechanism. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1986**, 7(1), 1–4.
- 16 Penczek, S.; Kubisa, P.; Szymański, R. Activated monomer propagation in cationic polymerizations. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1986**, 3(1), 203–220.
- 17 Liu, W. S.; Wang, Z. G. Silicon-containing cycloaliphatic epoxy resins with systematically varied functionalities: synthesis and structure/property relationships. *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, 212(9), 926–936.
- 18 Endo, T.; Kikkawa, A.; Uno, H.; Sato, H.; Hiza, M.; Takata, T. Cationic polymerization of vinyl monomers with latent catalysts. I. Cationic polymerization of styrene with a benzylium salt at high temperature. *J. Polym. Sci. C Polym. Lett.*, **1989**, 27(2), 73–77.
- 19 Li, B. X.; Chen, J. C.; Wang, H. Y.; Li, H. F. Kinetics of fast-curing epoxy resin cationic thermopolymerization: propagated by ACE and AM mechanism. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2022**, 147(21), 11899–11907.
- 20 Luo, X.; Mizoguchi, M.; Kokubo, K. Improving reliability of solder joint by means of optimizing underfill properties. *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **2010**, 59(9), 699–704.
- 21 Wei, J. J.; Wang, H.; Zhang, Z. W.; Zhang, Z. X.; Lu, R. L. Low- κ , low CTE, high-temperature epoxy resin with high storage modulus based on spirobisindane for high-frequency electronic circuit field. *Eur. Polym. J.*, **2024**, 214, 113136.
- 22 闫毅博, 王焕敏, 李雪飞, 牛利永, 李小红, 张治军. 改性纳米 SiO₂-环氧树脂浆料的制备及其性能研究. *化学研究*, **2022**, 33(5), 377–386.
- 23 Wang, H. M.; Yan, Y. B.; Tian, L. L.; Li, X. F.; Yang, Y.; Niu, L. Y.; Li, X. H.; Zhang, Z. J. High content of spherical nanosilica filled epoxy resin master batch with low viscosity and superior thermomechanical performance. *Compos. Commun.*, **2022**, 36, 101355.
- 24 张翔, 李建雄, 刘安华, 庞国涛. 超声波促进 SiO₂-环氧杂化树脂的合成及表征. *高分子材料科学与工程*, **2016**, 32(5), 1–5.
- 25 Guo, Q.; Zhu, P. L.; Li, G.; Huang, L.; Zhang, Y.; Lu, D. D.; Sun, R.; Wong, C. One-pot synthesis of bimodal silica nanospheres and their effects on the rheological and thermal-mechanical properties of silica-epoxy composites. *RSC Adv.*, **2015**, 5(62), 50073–50081.
- 26 Wen, Y. F.; Chen, C.; Ye, Y. S.; Xue, Z. G.; Liu, H. Y.; Zhou, X. P.; Zhang, Y.; Li, D. Q.; Xie, X. L.; Mai, Y. W. Advances on thermally conductive epoxy-based composites as electronic packaging underfill materials: a review. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(52), 2201023.

- 27 Guo, Q.; Zhu, P. L.; Li, G.; Huang, L.; Zhang, Y.; Lu, D. D.; Sun, R.; Wong, C. One-pot synthesis of bimodal silica nanospheres and their effects on the rheological and thermal-mechanical properties of silica-epoxy composites. *RSC Adv.*, **2015**, 5(62), 50073–50081.
- 28 甘禄铜, 刘鑫, 李勇. 底部填充胶及其环氧树脂的技术现状与趋势分析. *中国胶粘剂*, **2022**, 31(1), 60–64.

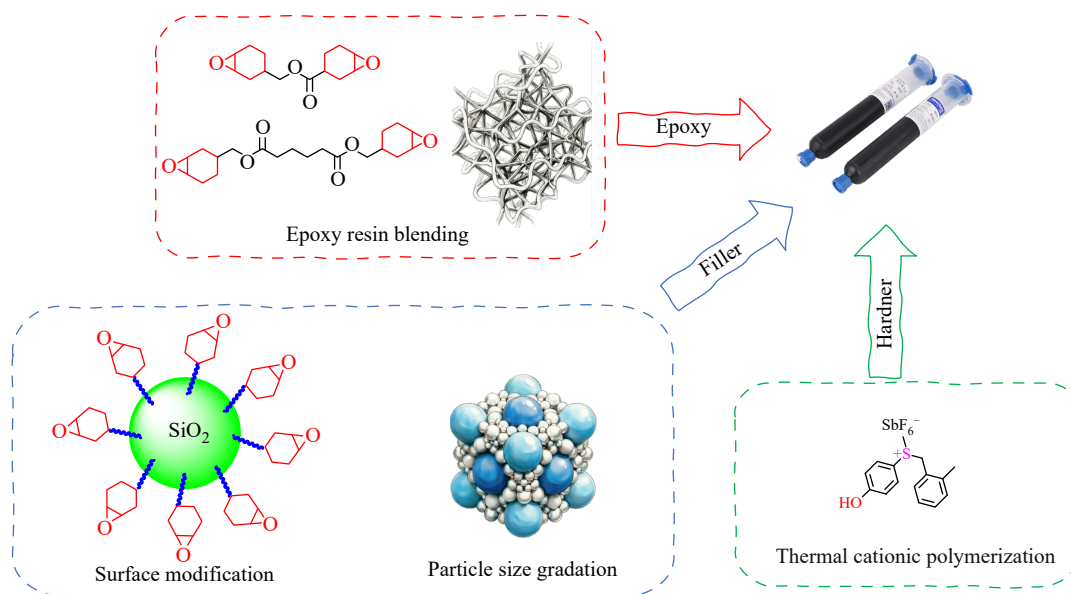
Research Article

Preparation and Performance of Fast-curing High-performance Epoxy Resin Underfill

Hao-ming Guo, Jin-yan Wang*, Xi-gao Jian

(Department of Polymer Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract With the rapid development of fields such as artificial intelligence, the demand for chips has significantly increased. As a key material in the production process of advanced chip packaging, the thermal curing speed of bottom filling adhesive severely limits the improvement of production efficiency. This study employed two structurally distinct alicyclic epoxy resins—3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate (ERL-4221) and bis(7-oxabicyclo[4.1.0]3-heptylmethyl)adipate (ERL-4299)—along with a thiolane curing agent, (4-hydroxyphenyl)(2-methylbenzyl)thiolane hexafluoroantimonate, to significantly reduce curing time through a thermal cationic curing system. Additionally, spherical silica modified with 2-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane (KH-566) is incorporated as a filler, effectively lowering the thermal expansion coefficient (CTE) of the filling adhesive. All systems achieve curing within 20 min at 120 °C, with Eq. (3) demonstrating outstanding thermal stability (glass transition temperature $T_g=170$ °C, 5% thermal decomposition temperature $T_{d,5\%}=386$ °C) and excellent rheological properties (viscosity at a shear rate of 10 s^{-1} was $8.4\text{ Pa}\cdot\text{s}$). In the glassy state ($T < T_g$), the CTE is 38.9 K^{-1} , and the storage modulus $E'=3.46\text{ GPa}$. This research presents a bottom filling adhesive solution that integrates rapid curing, high heat resistance, and superior rheological performance, showing promising applications in advanced electronic packaging.



Keywords Thionium salt; Cycloaliphatic epoxy resin; Rapid curing; High glass transition temperature

* Corresponding author: Jin-yan Wang, E-mail: wangjinyan@dlut.edu.cn