

粘弾性積層体の硬化収縮に起因する 反り変形量を求める硬化予測式

中村 省三*・田中 孝明**

(平成20年8月18日受理)

Curing Prediction Solution of Warp Deformation for Viscoelastic Laminated Body with Chemical Reaction

Shozo NAKAMURA * and Takaaki TANAKA **

(Received Aug. 18, 2008)

Abstract

Epoxy resin is usually used as an encapsulation of IC chips for electronic parts. As for the epoxy resin, a state changes from liquid to solid by the chemical reaction. Hereby, the residual stresses and the warp deformation occur in the electronic parts. In this report, the warp deformation for two laminated bodies consisting of epoxy resin and steel and epoxy resin and printed board, each of which is caused by chemical reaction and thermal load, was examined by the experiment and the theory. In other words, the theoretical contents are the thermo-viscoelastic analysis based on the linear viscoelasticity theory and a simple prediction solution about the laminated bodies consisting of the above-mentioned materials. As a result, it was clarified that the warp deformation for the laminated bodies generated by chemical reaction and thermal load could be predicted by using the combination of thermo-viscoelastic analysis and simple prediction solution which was derived from the bending theory of beam, and that the percentage of the warp deformation caused by chemical reaction was about 15 ~ 20% of the total warp deformation for the laminated bodies.

Key words: viscoelasticity, warp deformation, numerical analysis, chemical reaction, epoxy resin, laminate

1. 緒 言

携帯電話やノートパソコンなどの情報端末機器に用いる電子部品には、多数の半導体パッケージが搭載されている。これらの半導体パッケージにおいて、熱硬化性樹脂のエポキシ樹脂はICチップを封止したり、ICチップとプリント

基板の間に充填・硬化するなど電子部品の強度信頼性確保に重要な役目をしている¹⁾。

エポキシ樹脂は、一般に粘性流体から硬化する過程において化学反応による架橋密度や体積収縮などの変化を伴い、硬化後には材料内部に残留応力や残留ひずみが生じる。これが半導体パッケージの強度低下や反り変形などの不良

* 広島工業大学工学部知能機械工学科

** 広島工業大学大学院工学研究科機械システム工学専攻

原因となるため、液体から固体に至る硬化過程で生ずる熱応力や反り変形挙動の発生機構の解明、ならびにその予測評価法の確立が急務である。エポキシ樹脂の化学反応による硬化過程は、その初期では粘性流動を示し、その後化学反応の進行に伴ってゲル化から粘弾性固体へと変化する。このように、エポキシ樹脂の熱力学特性や硬化挙動は非常に複雑で、その残留応力や反り変形機構を正確に予測評価することは困難である。これまでに、エポキシ樹脂の熱収縮や冷却時の不均一な温度分布などにより発生する残留応力を検討した報告^{2)~4)}はあるが、エポキシ樹脂の硬化反応過程に対応させて残留応力や反り変形挙動を報告した例^{5)~7)}は少ない。著者らは、これまでに粘弾性固体のエポキシ樹脂について、その粘弾性挙動との関係で残留応力や反り変形挙動を検討してきた^{8)~11)}。既報¹²⁾では、エポキシ樹脂と鋼材の積層体を対象に、エポキシ樹脂が液体から固体に至るまでの一連の硬化過程で生ずる反り変形挙動を検討した。しかし、これらはいずれも化学反応が完了した硬化後の粘弾性固体としての残留応力や熱変形を扱ったもので、化学反応を伴う硬化過程の問題については検討課題であった。

本報告では、前報に引き続いて上記の技術的課題から、エポキシ樹脂の化学反応を伴う硬化過程に対応して、硬化収縮と熱収縮が反り変形挙動に及ぼす影響を単独に解明すると共に、硬化反応によって生ずる反り変形量を求める硬化予測式を提唱した。具体的には、図1に示すエポキシ樹脂と鋼材、ならびにエポキシ樹脂とプリント基板からなる二種類の粘弾性積層体（以下、積層体と略記）を対象に、粘性流体であるエポキシ樹脂が硬化過程を経て粘弾性固体へと変化する最終状態でのいわゆる残留反り変形量を実験で求めた。次いで、固体としてのエポキシ樹脂の積層体について、線形粘弾性理論に基づく厳密な熱粘弾性解析により熱に起因して生ずる反り変形量（以下、熱反りと呼ぶ）を求めた。一方、化学反応を伴う硬化挙動の実測データに基づいて硬化反応に起因して生ずる反り変形量（以下、硬化反りと呼ぶ）の硬化予測式を導出した。そして、これら

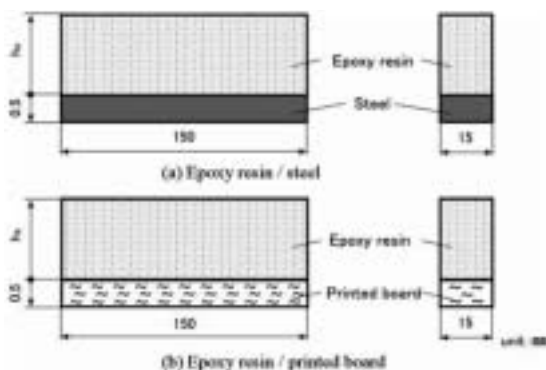


Fig.1 Shape and dimensions of laminated body.

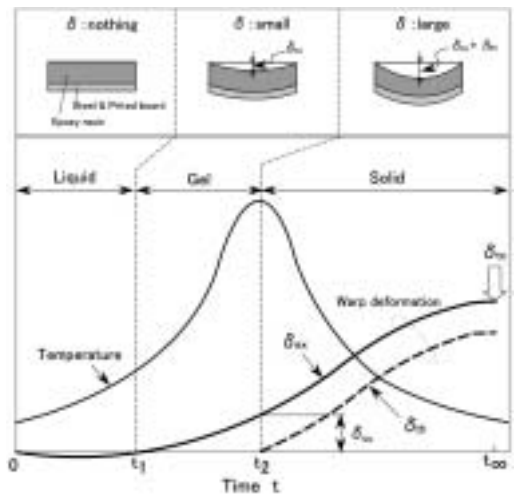


Fig.2 Schematic diagram of temperature, warp deformation and phase change.

三者の反り変形量を比較検討することによって、化学的な硬化反応と温度変化の両方を伴いながら進行する積層体の一連の反り変形に関する簡易予測を試みた。

2. 検討手順と考え方

本研究の考え方と検討手順をそれぞれ図2、図3に示す。図2下段は、硬化反応を伴って液体からゲル化を経て固体へと変化する際の発熱温度と各種反り変形挙動を、また図2上段は、その時点における反り変形状態を模式的に示したものである。図のように、時刻 t_1 までを液相、 t_1 から t_2 までをゲル相、 t_2 以降を固相とする。また、発熱温度 T は、

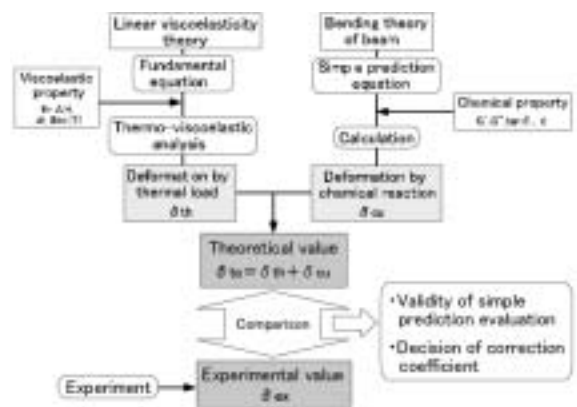


Fig.3 Flow of study.

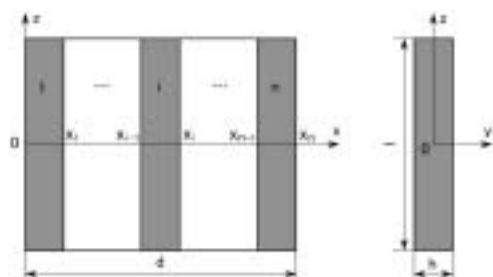


Fig.4 Multi-layer laminated body and its coordinates.

エポキシ樹脂の硬化反応の進行とともに上昇し、時刻 t_2 の固相において最大値を示した後、時間の経過とともに降下する。一方、積層体の全反り変形量の実験値 δ_{ex} は、エポキシ樹脂が液体から固体に至るまでの化学的な硬化反応に起因する反り変形量（硬化反り）と固体状態での温度変化に起因する反り変形量（熱反り）の合算として表すことができる。すなわち、エポキシ樹脂はゲル化が始まる時刻 t_1 から相手材である鋼材やプリント基板との接着接合が始まり、これによって反り変形量が時間の経過とともに徐々に増大し、 t_∞ で一定値に収束すると考えられる。そして、発熱温度が最大値 T_{max} に達する時刻 t_2 でゲル化が一応完了してエポキシ樹脂が固体となる。そして、この最大発熱温度以降においては、エポキシ樹脂の熱力学挙動を固体状態として取り扱っても実態上差し支えないため、この時点から熱反り δ_{th} が始まるものとする。そして、時刻 t_2 における δ_{ex} と δ_{th} の差分が、硬化反応を伴って生ずるいわゆる硬化反り δ_{cu} と考えることができる。すなわち、時間

が十分経過した最終状態 t_∞ においては、積層体の全反り変形量 δ_{te} は、 $\delta_{te} = \delta_{cu} + \delta_{th}$ と表現することができる。この様な考え方は、既報¹²⁾で述べたデータや歪ゲージを貼り付けた予備実験の結果からも概ね妥当なものと思われる。なお、簡略化のため省いているが、上記の δ の値は全て温度の関数となる。

また、図3は、本検討の手順を示したもので、 δ_{cu} と δ_{th} をそれぞれ単独で理論的に求め、その妥当性を実験値と比較する。具体的には、図3のフローに示すように、熱反り δ_{th} は線形粘弾性理論に基づく熱粘弾性解析によって求める。一方、硬化反り δ_{cu} はエポキシ樹脂の硬化挙動に関する実測データに基づいて後述（4・1節）の硬化予測式から算出する。そして、これらを実験で求めた全反り変形量 δ_{ex} と比較することによって、硬化反応と温度変化の両方を伴いながら進行する反り変形の簡易評価法の妥当性を総合的に検討する。

3. 熱粘弾性解析の基礎理論

3.1 粘弾性基礎式の導出

図4に示す材料1, 2, 3, ..., n の n 層からなる矩形断面を持つ多層積層体に発生する積層体内部の熱応力と曲率を求める粘弾性基礎式を、線形粘弾性理論から誘導する。すなわち、発生する熱応力は積層体の厚さ方向の座標 x と時間 t の関係となり、これを $\sigma(x, t)$ とする。 $\sigma(x, t)$ は構成材料が線形粘弾性体で、かつ時間-温度換算則¹³⁾が成立すれば、次式で表現できる¹⁴⁾。

$$\sigma(x, t) = \int_0^t E_{ni}(t' - \tau', T_0) \frac{d}{d\tau'} \varepsilon_{\sigma}(x, \tau) d\tau', \quad i = 1 \sim n \quad (1)$$

$$\varepsilon_{\sigma}(x, t) = \varepsilon(t) + \chi(t) \cdot x - \int_{T_h}^{T(x, t)} \alpha_i(T) dT, \quad i = 1 \sim n \quad (2)$$

ここで、 $E_{ni}(t', T_0)$ は i 層の基準温度 T_0 における緩和弾性係数である。 $\varepsilon(t)$ は長手方向の伸縮、 $\chi(t)$ は曲率、 T_h は初期の保持温度、 $T(x, t)$ は時々刻々変化する温度分布で、構成材料の熱伝導率が温度によって変化せず一定として、一次元非定常熱伝導の式から求められ、厚さ方向の座標 x および時間 t の関数になる。 $\alpha_i(T)$ は i 層の温度 T における材料の線膨張係数である。また、式(1)の t' 、 τ' は換算時間であり、 i 層の時間-温度移動因子を $a_{iT_0}(T)$ とすれば、次式から求められる。

$$t' = \int_0^t \frac{du}{a_{iT_0}\{T(x, u)\}}, \quad i = 1 \sim n \quad (3)$$

さて、この積層体は熱負荷過程を通して外部からの拘束がないことにより、力とモーメントの釣合い式が成立する。

そこで、これらの釣合い式と式(1)~(3)の関係から次の二つの微分積分方程式が得られる。

$$\sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} \int_0^t E_{ni}(t' - \tau', T_0) \frac{d}{d\tau'} \left\{ \varepsilon(\tau) + \chi(\tau) \cdot x - \int_{T_h}^{T(x, \tau)} \alpha_i(T) dT \right\} d\tau \cdot dx = 0, \quad i = 1 \sim n \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} \int_0^t E_{ni}(t' - \tau', T_0) \frac{d}{d\tau'} \left\{ \varepsilon(\tau) + \chi(\tau) \cdot x - \int_{T_h}^{T(x, \tau)} \alpha_i(T) dT \right\} x \cdot d\tau \cdot dx = 0, \quad i = 1 \sim n \quad (5)$$

したがって、式(4)、(5)より $\varepsilon(t)$ と $\chi(t)$ について連立方程式を解くことで $\chi(t)$ が得られ、慣用の曲げ理論から次式(6)によって熱反り δ_{th} を算出することができる。

$$\delta_{th}(t) = \frac{L}{2} \tan \left\{ \frac{1}{2} \sin^{-1} \left(\frac{\chi(t) \cdot L}{2} \right) \right\} \quad (6)$$

3.2 熱粘弾性解析の方法

解析対象の積層体形状は、図1と同じものを用い、解析に用いた構成材料の物性値は表1に示す値である。エポキシ樹脂とプリント基板の緩和弾性係数 E_r は、それぞれ図5

に示すように基準温度 T_0 の下で、極短時間から極長時間にわたって一本の滑らかなマスタ曲線¹⁵⁾で表すことができた。このマスタ曲線は動的粘弾性評価装置 Rheogel E-4000 (ユービーエム社製) により、図に示す各温度におい

Table 1 Mechanical and thermal properties of materials.

Properties	Thermal conductivity λ [W/(m·K)]	Specific heat c [J/(kg·K)]	Density ρ [kg/m ³]	Glass transition temperature T_g [°C]	Modulus E [GPa]		Thermal expansion coefficient α [10 ⁻⁶ /K]	
					T<T _g	T>T _g	T<T _g	T>T _g
Epoxy resin	0.188	1.623	1220	95	1.62	0.0028	75.4	150.0
Printed board	0.372	1.280	1810	140	18.4	5.65	14.1	6.7
Steel	14.7	0.452	7870	—	197	—	—	11.7

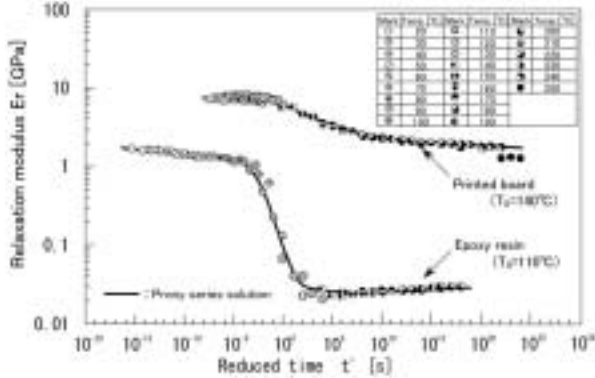


Fig.5 Master curve of relaxation modulus for epoxy resin and printed board.

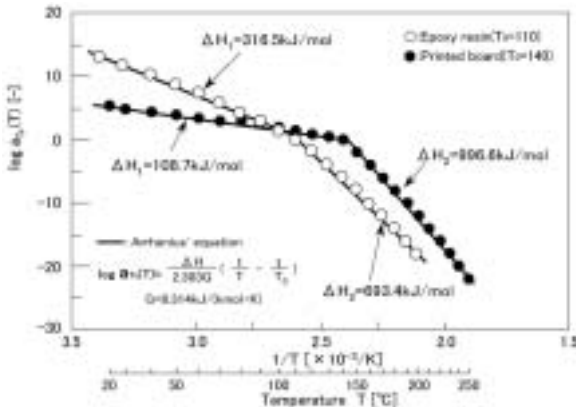


Fig.6 Time-temperature shift factor $a_{T_0}(T)$ for epoxy resin and printed board.

て周波数を 1, 10, 100Hz と 3 種類変化させて測定した貯蔵弾性率 E' の値を, 時間-温度換算則を適用して作成したものである。

また, これらのマスタ曲線を作成する際の時間-温度移動因子 $a_{T_0}(T)$ は, 図 6 に示すように低温部と高温部で活性化エネルギー ΔH の異なる二本の Arrhenius の式で近似できた。熱粘弾性解析には, この Arrhenius の式と図 5 のマスタ曲線を次式の prony 級数で近似して用いた。

$$E_r(t') = E_0 + \sum_{i=1}^n E_i \cdot \exp\left(-\frac{t'}{\tau_i}\right) \quad (7)$$

ここで, $E_r(t')$ は緩和弾性係数, E_i は prony 級数の係数で常に正の値, τ_i は緩和時間 ($\tau_i > \tau_{i+1}$), n は prony 級数の

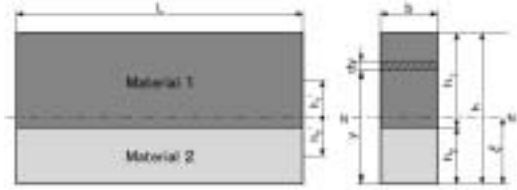


Fig.7 Shape and dimensions of laminated body for simplified solution.

項数である。

なお, 解析に当たっては 5・2 節の図 10 に示すエポキシ樹脂の発熱温度の最大値で一応の化学的な硬化反応が完了して, 固体になったものと仮定した。すなわち, 発熱温度が最大値の時点で化学反応が終了し, エポキシ樹脂が固体になったと考えることができるために, 最大値以後は固体状態でのエポキシ樹脂の熱・力学的挙動を用いれば実態上差し支えないものと考えた。そこで, 熱粘弾性解析では固体のエポキシ樹脂の物性値を用い, 温度範囲は各種エポキシ樹脂厚さにおける発熱温度の最大値から室温である 25℃までの冷却として解析を行った。

4. 硬化反りを求める硬化予測式

4.1 硬化予測式の導出

図 7 は, 硬化予測式に用いる材料 1 と材料 2 からなる積層体の形状である。いま, 積層体の長さを L , 幅を b , 材料 1 と材料 2 の厚さをそれぞれ h_1, h_2 とする。また, 材料 2 の最下端から中立軸 N-N までの距離を ξ , 材料 1 および材料 2 の中央から中立軸までの距離をそれぞれ h_1', h_2' とする。この積層体に熱負荷が作用した場合, 各部材には熱膨張力または熱収縮力が生ずることになり, この力の均衡状態によって積層体に反り変形が生ずると考える。

まず, 積層体の中立軸までの距離 ξ は,

$$\xi = \frac{E_1 \int_{A_1} y dA_1 + E_2 \int_{A_2} y dA_2}{(E_1 A_1 + E_2 A_2)} \quad (8)$$

で表される。ここで, E_1, E_2 はそれぞれ材料 1, 材料 2 の縦弾性係数であり, A_1 は材料 1 の断面積 ($b \cdot h_1$), A_2 は鋼材の断面積 ($b \cdot h_2$) である。また, 材料 1 と材料 2 の中立軸に関する断面二次モーメントをそれぞれ I_1, I_2 とすると,

$$I_1 = \frac{\{h_1^3 - 3(\xi - h_2) \cdot h_1^2 + 3(\xi - h_2)^2 \cdot h_1\} \cdot b}{3} \quad (9)$$

$$I_2 = \frac{(h_2^3 - 3\xi h_2^2 + 3\xi^2 h_2) \cdot b}{3} \quad (10)$$

で表される。いま, 熱負荷を与えた場合の材料 m (以下, m は材料 1 と材料 2 を表す) に生ずる熱ひずみ ϵ_m は, 材料 m の線膨張係数を α_m , 熱負荷の温度差を ΔT_j とすると, 次式で表される。

$$\epsilon_m = \alpha_m \cdot \Delta T_j, \quad m = 1, 2 \quad j = 1 \sim n \quad (11)$$

次に、材料 m に生ずる熱応力 σ_m はこの積層体に微小ひずみが生ずるものとすれば、Hooke則より材料 m の縦弾性係数を E_m とすると、

$$\sigma_m = \varepsilon_m \cdot E_m, \quad m = 1, 2 \quad (12)$$

で表される。また、材料 m に生ずる熱収縮力 P_m は、

$$P_m = \sigma_m \cdot A_m, \quad m = 1, 2 \quad (13)$$

となる。

以上のことから、材料 m に生ずる曲げモーメント M_m を、熱収縮力 P_m と材料 m の断面中央部から中立軸までの距離 h'_m の積として表現する。

$$M_m = P_m \cdot h'_m, \quad m = 1, 2 \quad (14)$$

この積層体の反り変形は、材料1と材料2に作用する曲げモーメント M_1 と M_2 に起因して生ずるものとし、反り変形に関与する曲げモーメント M_d を、

$$M_d = P_1 \cdot h'_1 - P_2 \cdot h'_2 \quad (15)$$

で表現する。

また、積層体の曲率半径 R は、慣用の曲げ理論から、

$$R = \frac{(E_1 \cdot I_1 + E_2 \cdot I_2)}{M_d} \quad (16)$$

で表現でき、温度変化に対応した反り変形量の増分 $\Delta\delta_j$ は、

$$\Delta\delta_j = \frac{L}{2} \tan \left\{ \frac{1}{2} \sin^{-1} \left(\frac{L}{2R} \right) \right\}, \quad j = 1 \sim n \quad (17)$$

で与えられ、硬化収縮によって生ずる反り変形量 δ_n は、次式で与えられる。

$$\delta_n = \sum_{j=1}^n \left(\frac{(h'_j + \xi_j)}{h'_j} \cdot \Delta\delta_j + \delta_{j-1} \right) \quad (18)$$

但し、 $j=1$ のとき、 $\delta_{j-1} = 0$

そして、時間が十分経過した状態での最終的な硬化反り δ_{cu} は、

エポキシ樹脂と鋼材からなる積層体の場合は、

$$\delta_{cu} = k_s \cdot \frac{3\xi_n}{h'_{1\,gel}} \cdot \delta_n \quad (19)$$

一方、エポキシ樹脂とプリント基板からなる積層体の場合は、

$$\delta_{cu} = k_p \cdot \frac{\xi_n}{h'_{1\,gel}} \cdot \delta_n \quad (20)$$

で表現できる。ここで、 k_s 、 k_p はそれぞれの積層体の補正係数、 ξ_n は時間が十分経過してエポキシ樹脂が固体となった状態 ($E = 1.62\text{GPa}$) における ξ 、 $h'_{1\,gel}$ はエポキシ樹脂のゲル化点における h' である。なお、補正係数 k_s 、 k_p は後述 (6章) のように実験値と比較して算出する。

4.2 簡易予測に用いる樹脂の硬化特性

導出した硬化予測式に用いるエポキシ樹脂の硬化特性を実験で求めた。図8は、エポキシ樹脂の液体から固体に至る一連の硬化挙動を示したものである。測定には動的粘性評価装置 Rheosol G-1000 (ユービーエム社製) を用いて、

周波数 10Hz、コーン角 1.966deg、コーン径 39.98mm、歪み制御 1deg、昇温速度 4 °C/min で求めた。図中の G' 、 G'' はそれぞれ貯蔵剛性率、損失剛性率を示している。この図から、エポキシ樹脂は初期では粘性流体であり、その後硬化反応の進行とともにゲル化し、やがて粘弾性固体へと変化することが分かる。すなわち、 G' は 60 °C程度で極小値を示し、粘度が最低となる。その後、温度の上昇とともに急速に反応が進行し 115 °C で 0.023GPa の値を示す。また、一般的に言われている $G' = G''$ となる温度をゲル化点とすると、このエポキシ樹脂のゲル化点は、88 °C であると考えられる。

一方、エポキシ樹脂の線収縮率は、図1に示すエポキシ樹脂単体の形状において、エポキシ樹脂の発熱がほとんど生じていない厚さ 5mm を対象に、長手方向の収縮量を CCD カメラで撮影して計測し、それを全体長さで除することによって求めた。この結果、エポキシ樹脂の線収縮率は 0.13 % であった。

4.3 硬化予測式による算出方法

硬化予測式を用いて硬化反りを求めるために、ここでは温度によって変化する変換弾性係数 $E_i(T)$ を G' およびポアソン比 ν から次式で簡易的に算出できるものと仮定した。

$$G' = \frac{E_i(T)}{2(1+\nu)} \quad (21)$$

なお、ポアソン比は固体状態における 0.3 の値を用いた。また、変換弾性係数 E_i は硬化挙動における 88 ~ 115 °C までの G' の温度変化を近似したものである。そして、この変化率が 115 °C 以上の温度においても同様であると仮定して、固体のエポキシ樹脂の縦弾性係数 1.62GPa になる温度を求めると 128 °C を得た。このような考え方に基づいて求めた変換弾性係数 $E_i \sim T$ の関係を図9に示す。

以上の算出方法によって、エポキシ樹脂の硬化挙動を考慮した硬化予測式を用いて硬化反り δ_{cu} を算出する。なお、算出に当たっては、エポキシ樹脂の変換弾性係数はゲル化

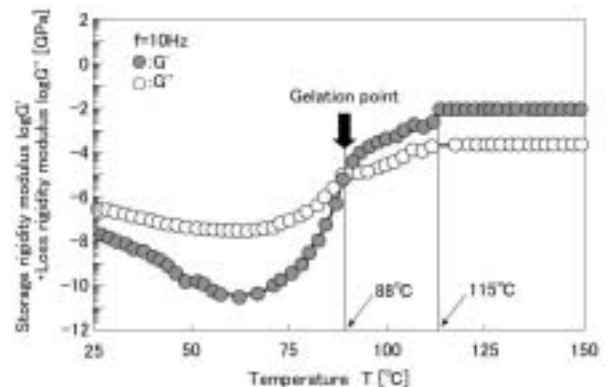


Fig.8 Viscoelastic properties for epoxy resin.

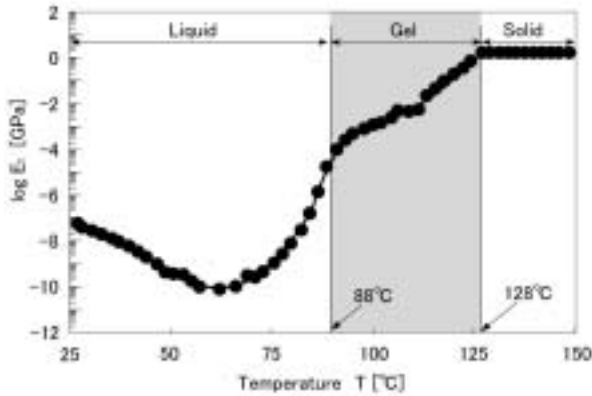


Fig.9 Model of Young's modulus.

開始点の 88 °C からゲル化終了点の 128 °C での範囲 (図 9 のグレーゾーン) で計算を行い, この範囲の変換弾性係数の温度変化を先の式 (8), (12), (16) に示すエポキシ樹脂の縦弾性係数 E_1 として硬化反りの簡易予測に用いた。また, 線収縮率は前述のように 0.13 % の値を示し, この線収縮率を硬化予測式では線膨張係数 α_1 として用いた。すなわち, 88 °C から 128 °C になるまでに 0.13 % 収縮するものとすれば, α_1 の値は $33.4 \times 10^{-6} / K$ となり, この値を式 (11) の計算に用いた。一方, 材料 2 の物性値は, 表 1 に示すガラス転移温度以下の縦弾性係数と線膨張係数の値を用いた。

5. 反り変形の実験

5.1 実験方法

実験には, 先の図 1 に示すエポキシ樹脂と鋼材, ならびにエポキシ樹脂とプリント基板の二種類の組合せからなる積層体を用いた。ここで, 積層体は長さを 150mm, 幅を 15mm, 鋼材とプリント基板の厚さを 0.5mm 一定として, エポキシ樹脂厚さ h_e を 5, 10, 15, 20 および 25mm と 5 種類変化させた。鋼材にはステンレス鋼 SUS304 鋼を, プリント基板には電子部品に用いられる両面銅箔付 FR-4 基板を用い, 液体のエポキシ樹脂を所定量計量後, 鋼材およびプリント基板上に注型することによって, 所望の厚さをもつ二種類の積層体を作製した。この際, エポキシ樹脂の硬化反応の進行に伴って時々刻々変化する積層体の反り変形状態を CCD カメラで逐次撮影し, これから反り変形量を計測した。また, 同時に積層体に設置した熱電対によって温度の時間的変化も計測した。

5.2 エポキシ樹脂の発熱温度

図 10 は, エポキシ樹脂の化学的な硬化反応の進行過程における発熱温度の時間的変化を示したものである。この図から, 液体のエポキシ樹脂を所定の積層体作製治具へ注型してから硬化するまでの発熱温度は, エポキシ樹脂厚さが 5mm と薄い場合にはほとんど上昇しないが, 10, 15,

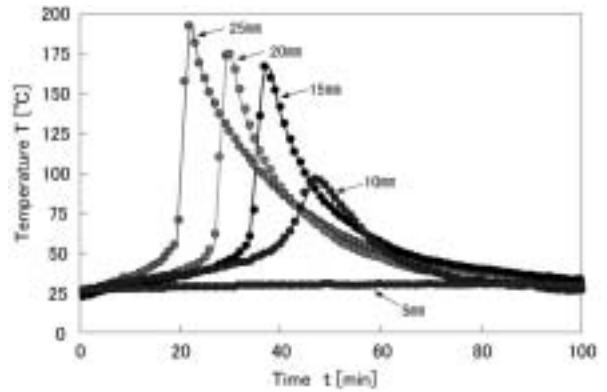


Fig.10 Exothermic temperature at each epoxy resin thickness.

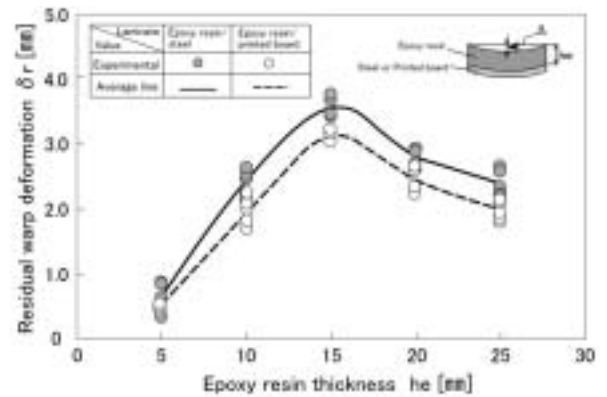


Fig.11 Experimental warp deformation of each laminated body.

20 および 25mm と厚い場合には時間経過と共に上昇し, 最大値に達した後室温の 25 °C まで低下する。また, 発熱温度の最大値に達するまでの時間は, エポキシ樹脂が厚くなるほど短く, かつその最大値も大きいことがわかる。これは, エポキシ樹脂厚さが 5mm の場合には発熱量が小さいために硬化が十分に促進されず, その結果積層体の温度はあまり上昇しないのに対して, エポキシ樹脂厚さが 25mm と厚い場合には, 発熱量も大きく硬化反応が急速に促進されて最大温度に達する時間も短くなったものと考えられる。

5.3 積層体の残留反り変形量

図 11 に, エポキシ樹脂と鋼材, ならびにエポキシ樹脂とプリント基板の組合せからなる積層体について, エポキシ樹脂厚さと残留反り変形量の関係を示す。ここで, 黒と白のプロットはそれぞれエポキシ樹脂と鋼材, エポキシ樹脂とプリント基板の 3 ~ 5 回の実験値を, また実線と破線はそれらの平均値である。この図から, 両方の積層体ともエポキシ樹脂厚さの違いによって残留反り変形量は大きく異なり, 本検討の範囲では, エポキシ樹脂厚さが 15mm の場合に最大値を示し, この前後いずれの厚さの場合にも残留反り変形量は減少する傾向を示す。また, エポキシ樹脂と鋼材, ならびにエポキシ樹脂とプリント基板の場合を比

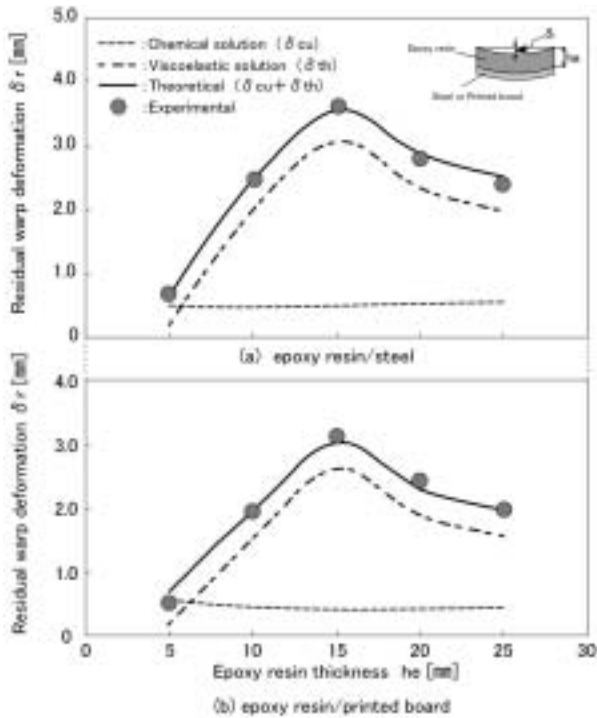


Fig.12 Comparison of warp deformation between experimental and theoretical values for two laminated bodies.

較してみると、エポキシ樹脂厚さに対する残留反り変形挙動の傾向は樹脂の縦弾性係数や線膨張係数に起因する熱収縮力と鋼材やプリント基板の剛性、ならびにそれらを含めた積層体同様であるが、その値はエポキシ樹脂と鋼材の方が概して0.5mm程度大きい。この理由として、エポキシ樹脂と鋼材の曲げ剛性の方がプリント基板のそれよりも大きくはなるが、これに関連した曲げモーメントも鋼材の組合せの方が大きくなることに起因していると思われる。併せて、エポキシ樹脂厚さによって残留反り変形量が異なるのも、エポキシ全体の曲げ剛性ととの相互作用に大きく関与しているものと思われる。すなわち、エポキシ樹脂が薄い場合には、エポキシ樹脂の熱収縮力が小さく、相手材であ

る鋼材またはプリント基板を曲げるだけの十分な力が作用しないためであり、逆にエポキシ樹脂が厚い場合には、積層体の全体厚さに占めるエポキシ樹脂の割合が支配的となり、この結果残留反り変形量は小さくなるものと考えられる。

6. 硬化および熱変化を伴う反り変形の理論的予測

図 12(a), (b)は、それぞれエポキシ樹脂と鋼材、ならびにエポキシ樹脂とプリント基板からなる積層体における残留反り変形量の実験値、熱粘弾性解析から求めた熱反り、ならびに硬化予測式に基づいて算出した硬化反りを比較して示したものである。図において、破線は4・1節に示す硬化予測式から求めた硬化反り δ_{cu} 、一点鎖線は3・1節に示す熱粘弾性解析から求めた熱反り δ_{th} で、実線は硬化反り δ_{cu} と熱反り δ_{th} の和(理論値 δ_{tc} と呼ぶ)である。また、プロットは前節の実験から求めた反り変形量の平均値を示している。ここで、反り変形量の理論値 δ_{tc} は $\delta_{tc} = \delta_{cu} + \delta_{th}$ で表されることから、この理論値を実験値と比較すると、前記の式(20)に示すエポキシ樹脂とプリント基板の積層体の場合には、両者の値が極めてよく一致し補正係数 k_p は1となる。一方、エポキシ樹脂と鋼材の積層体の場合には、前記の式(19)に示す補正係数 k_s は2の値をとる。以上述べたように、両積層体の反り変形に関するこれらの一連の結果をまとめて表2に示す。この表から、液体から固体に至る一連の硬化反応と温度変化の両方が進行しながら生ずる積層体の全反り変形量は、前述の硬化反りを求める硬化予測式と熱反りを求める熱粘弾性解析手法の両方を用いれば、実験値と概ね1～5%の高精度で予測可能であることが明らかとなった。

また、本報で扱う範囲においては、両積層体ともに全反り変形量に対する硬化反りの割合は、エポキシ樹脂厚さに

Table 2 Comparison between theoretical and experimental values for two laminated bodies.

unit: mm, (): %

Laminate	Epoxy resin / steel					Epoxy resin / printed board				
Item	5	10	15	20	25	5	10	15	20	25
δ_{cu}	0.51 (73)	0.46 (19)	0.50 (14)	0.53 (19)	0.56 (22)	0.57 (78)	0.44 (23)	0.42 (14)	0.41 (18)	0.42 (21)
δ_{th}	0.19 (27)	2.00 (81)	3.07 (86)	2.35 (81)	1.97 (78)	0.16 (22)	1.50 (77)	2.62 (86)	1.89 (82)	1.50 (79)
δ_{tc}	0.71 (100)	2.47 (100)	3.56 (100)	2.88 (100)	2.53 (100)	0.73 (100)	1.94 (100)	3.04 (100)	2.31 (100)	1.96 (100)
δ_{ex}	0.67	2.47	3.59	2.83	2.41	0.51	1.94	3.13	2.45	1.98
Error*	0.05	0.00	0.01	0.02	0.05	0.43	0.00	0.03	0.06	0.01

* : $\frac{\delta_{ex} - \delta_{tc}}{\delta_{ex}}$

よっても異なるが概ね 15～20%程度である。すなわち、液体のエポキシ樹脂が化学的な硬化反応によって生ずる反り変形量は、全体の反り変形量の 15～20%程度で、その大部分は熱に起因して生ずる反り変形量であることが明らかとなった。

7. 結 言

エポキシ樹脂と鋼材，ならびにエポキシ樹脂とプリント基板からなる積層体を対象に，エポキシ樹脂の硬化過程で生ずる反り変形量を実験，線形粘弾性理論に基づく熱粘弾性解析により求めた。次いで，この硬化反応による反り変形量を求める硬化予測式を提唱し，これらを比較検討した結果，以下の結論を得た。

- (1) エポキシ樹脂が液体から固体に至る一連の硬化過程で生ずる反り変形量を求める硬化予測式を導出した。この硬化予測式は，化学反応を伴う硬化過程で変化する線収縮率，ならびに硬化特性係数である貯蔵剛性率や損失剛性率の実験データから変換弾性係数の概念を導入して，これを慣用の曲げ理論に適用したものである。
- (2) エポキシ樹脂の硬化過程における硬化特性係数を考慮した上記(1)の硬化予測式と線形粘弾性理論に基づく熱粘弾性解析手法を組み合わせれば，粘弾性積層体の液体から固体に至る全反り変形量を精度よく予測することが可能である。

なお，硬化反応に起因する反り変形量を求める硬化予測式においては，一部補正係数が必要となるが，この求め方や反応率，架橋密度などの定量化については今後の課題としたい。

参 考 文 献

- 1) N.Hashimoto, S.Tanaka, S.Ogaya and H.Ito, "Development of Resin Stress Buffer Layer Type Wafer Level Chip Size Package with High Reliability for Board Level Test", JIEP, Vol.11, No.1, pp.84-92, (2008).
- 2) Y.Miyano, M.Shimbo and T.Kunio, "Residual Stress in the Rectangular Beam of Epoxy Resin by Quenching", The Japan Society of Mechanical Engineers International Journal, Series A, Vol.47, No.419, pp.708-719, (1981).
- 3) S.Nakamura, Y.Miyano, S.Sugimori and A.Kaneda, "Thermoviscoelastic Analysis of Residual Stress by Cooling in a Thermosetting Resin/Metal Laminated Beam", The Japan Society of Mechanical Engineers International Journal, Series A, Vol.53, No.493, pp.1813-1818, (1987).
- 4) S.Nakamura, G.Murakami, K.Isaka, K.Ueno and K.Nakamura, "Estimation by Thermo-Viscoelastic Analysis for Warp Deformation of Flip Chip Attached LSI", JIEP, Vol.2, No.4, pp.291-297, (1999).
- 5) M.Ohori, C.Sato and K.Ikegami, "Viscoelastic Properties and Internal Stress of Thermosetting Resin in Curing Process", JSMS, Vol.43, No.484, pp.18-22, (1994).
- 6) K.Miyake, "Thermo-Viscoelastic Analysis for Warpage of Ball Grid Array Package Taking into Consideration of Chemical Shrinkage of Molding Compound", JIEP, Vol.7, No.1, pp.54-59, (2004).
- 7) Y.Kushizaki, T.Yamada, K.Toda, M.Igarashi and M.Gamou, "Analysis of Curing Reaction for Epoxy Resin Used for Electrical Insulator~Two-stage Cure Reaction with a Finite Element Method~", JSPP, Vol.18, No.10, pp.752-758, (2006).
- 8) S.Nakamura, Y.Kushizaki, G.Murakami and M.Kido, "Thermo-Viscoelastic Numerical Analysis of Residual Stress Influenced by Material Properties in Semiconductor Devices", JIEP, Vol.5, No.4, pp.379-384, (2002).
- 9) S.Nakamura, M.Goto, Y.Kushizaki and M.Kido, "Thermo-Viscoelastic Analysis of Thermal Residual Stress and Deformation Influenced by Loaded Temperature for Constitutive Materials in Electronic Devices", JIEP, Vol.5, No.7, pp.660-665, (2002).
- 10) S.Nakamura, Y.Kushizaki, M.Goto, K.Ohashi and M.Kido, "Optimum Layer Construction with Thermo-Viscoelastic Analysis Influences Thermal Residual Stress and Warp Deformation in Electronic Devices", JIEP, Vol.6, No.1, pp.80-87, (2003).
- 11) S.Nakamura and M.Goto, "Expedient Evaluation method of Residual Stress for Viscoelastic Laminated Bodies", The Japan Society of Mechanical Engineers International Journal, Series A, Vol.71, No.703, pp.513-519, (2005).
- 12) S.Nakamura, T.Shinohara and T.Tanaka, "Warp Deformation Behavior with Chemical Curing Process for Viscoelastic Laminated Beam Composed of Epoxy Resin and Steel", Journal of The Society of Materials Science Japan, Vol.56, No.10, pp.964-969, (2007).
- 13) M.L.Williams, R.F.Landle and J.D.Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", J. Am. Chem. Soc, Vol. 77, pp.3701-3706, (1955).
- 14) T.Kunio, "Base of solid mechanics", p.250, (1983), Baifukan.
- 15) T.Nakagawa, "Rheology", p.220, (1983), Iwanamizensho.