

# 粘弾性積層体に生ずるエポキシ樹脂の硬化収縮における 残留反り変形量の解明

中村 省三\*・木村 建斗\*\*

(平成21年10月31日受理)

## Study on Residual Warpage with Curing Reaction of Epoxy Resin Caused in Viscoelasticity Laminated Body

Shozo NAKAMURA and Kento KIMURA

(Received Oct. 31, 2009)

### Abstract

Epoxy resin is usually used as an encapsulation of electronic parts. Epoxy resin is transformed from liquid to solid by the chemical curing reaction, and then residual stress and warpage are generated in the electronic parts. Therefore, the generation mechanism is clarified and it is necessary to establish the evaluation method. In this report, the chemical reaction of epoxy resin was generated and the amount of the warpage caused by the curing process was verified by the experiment. As a result, the simplified evaluation method of the amount of the warpage caused by the chemical reaction was established, and it was clarified that the experimental value of residual warpage could be explained by adding the value of curing warpage by the evaluation method and thermal warpage by the thermal viscoelastic analysis.

**Key Words:** viscoelasticity, warpage, chemical reaction, thermal stress, epoxy resin, laminate body

### 1. 緒 言

ノートパソコンや携帯電話に代表される電子情報機器の軽薄短小化や多機能化、高性能化などの技術開発が盛んである<sup>1)</sup>。これに伴い、エポキシ樹脂でICを封止する半導体プラスチックパッケージも小型化、薄型化が要求されると共に、反り変形や強度などの信頼性確保が必須の課題である。特に、熱負荷過程における基板に生ずる反り変形の防止や予測が重要課題となっている<sup>2)~4)</sup>。

エポキシ樹脂は、一般に硬化反応時に体積収縮を起こすため、硬化後に材料内部に残留応力や残留ひずみが生じ、これが半導体プラスチックパッケージの強度低下や反り変

形などの不良の原因となる。そこで、硬化時の残留応力や反り変形発生機構の解明、ならびにその解析・評価手法の確立が急務である。エポキシ樹脂は化学反応を伴う硬化過程の初期では液体の粘性流体であり、その後、化学反応の進行と共にゲル化し、硬化が進むといわゆる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化学反応を伴う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評価することは困難である。これまでに、エポキシ樹脂の硬化収縮や熱収縮および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<sup>5)~9)</sup>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<sup>10)~12)</sup>は少ない。

\* 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系研究科機械システム工学専攻

著者らは、これまでにエポキシ樹脂について、その粘弾性挙動との関係で残留熱応力の反り変形挙動を解明してきた<sup>13)~19)</sup>。しかし、これらはいずれも粘弾性固体としての樹脂の残留熱応力や熱変形挙動を扱ったもので、硬化過程の挙動については現在、研究を進めている<sup>20),21)</sup>。

本報では、上記の技術的課題を背景として前報<sup>21)</sup>に引き続いて、エポキシ樹脂の化学反応を伴う硬化過程に対応して、粘弾性固体の硬化収縮応力や熱収縮応力が反り変形挙動に及ぼす影響を検討した。具体的には、電子デバイスの最も基本的なモデルであるエポキシ樹脂と鋼材からなる図1の二層積層体に生ずる残留反り変形量を実験と理論の両面から検討した。

## 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の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表したものである。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、 $t_2$ 以降を個相とする。また、発熱温度 $T$ は、エポキシ樹脂の硬化反応の進行とともに上昇し、時刻 $t_2$

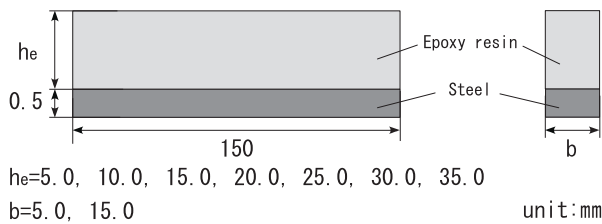


Fig.1 Laminated body

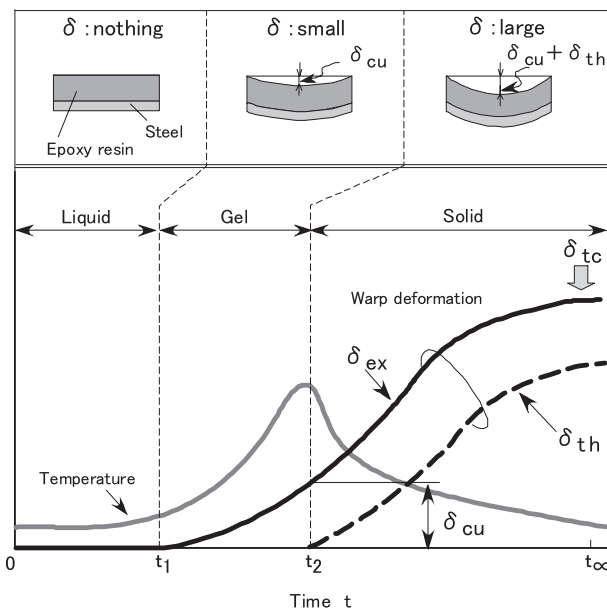


Fig.2 Schematic diagram of temperature, warp deformation and phase change

の個相において最大値を示した後、時間の経過とともに低下する。一方、積層体の全反り変形量の実験値 $\delta_{ex}$ は、エポキシ樹脂が液体から固体に至るまでの化学的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）の合算で表すことができる。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、 $t_\infty$ で一定値に収束すると考えられる。そして、発熱温度が最大値を少し過ぎた時刻 $t_2$ でゲル化がほぼ完了してエポキシ樹脂は固体となる。このエポキシ樹脂が固体となる温度を硬化温度として、この硬化温度以降においては、エポキシ樹脂の熱力学的挙動を固体状態として取り扱っても差し支えないため、この時点から熱反り $\delta_{th}$ が始まるものとする。そして、時刻 $t_2$ における $\delta_{ex}$ と $\delta_{th}$ の差分が、硬化反応を伴って生ずるいわゆる硬化反り $\delta_{cu}$ 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 $t_\infty$ においては、積層体の全反り変形量 $\delta_{tc}$ は、 $\delta_{tc} = \delta_{th} + \delta_{cu}$ と表現することができる。このような考え方は、既報<sup>20)</sup>で述べたデータやひずみ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 $\delta$ の値はすべ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、 $\delta_{cu}$ と $\delta_{th}$ 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2のフローに示すように、熱反り $\delta_{th}$ 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 $\delta_{cu}$ 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)の簡易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 $\delta_{ex}$ 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式の妥当性を総合的に検討する。

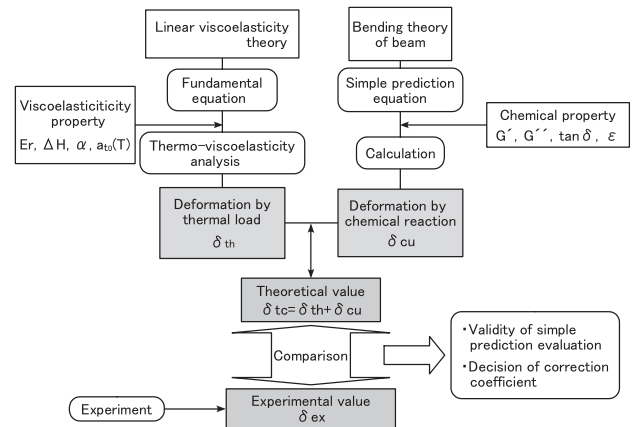


Fig.3 Flow of study

### 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もつ多層積層体において、長さをs, 深さをd, 厚さをhとする。深さ方向をx, 厚さ方向をy, 長手方向をzとする直角座標系を設け、表面をx=0, 材料1と材料2の界面をx=x<sub>1</sub>以下同様にx=x<sub>2</sub>, x=x<sub>3</sub>, ..., x=x<sub>n</sub>とする。

積層体に発生する熱応力σは厚さ方向の座標xと時間tの関数となり、これをσ(x, t)とする。そしてσ(x, t)は、構成材料が線形粘弾性体であり、かつ時間-温度換算則<sup>22)</sup>が成立すれば次式で表現できる<sup>23)</sup>。

$$\sigma(x, t) = \int_0^t E_{ri}(t-\tau, T_0) \frac{d}{d\tau} \varepsilon_o(x, \tau) d\tau, \quad i=1 \sim n \quad (1)$$

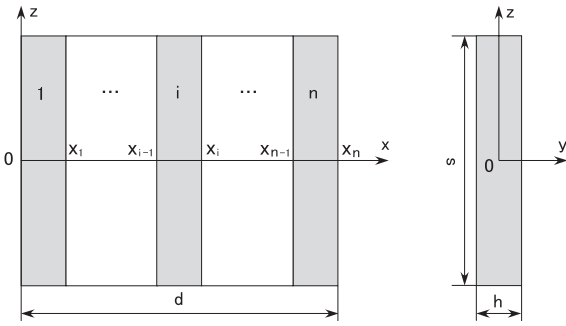


Fig.4 Multi-layer laminated body and its coordinates

ここで、 $E_{ri}(t, T_0)$ はi層の基準温度 $T_0$ における緩和弾性係数である。また、 $\varepsilon_o(x, t)$ は長手方向の熱応力により生じるひずみで、次式で表される。

$$\varepsilon_o(x, t) = \varepsilon(t) + \kappa(t) \cdot x - \int_{T_h}^{T(x,t)} a_i(T) dT, \quad i=1 \sim n \quad (2)$$

なお、 $\varepsilon(t)$ は長手方向の伸縮、 $\kappa(t)$ は曲率、 $T_h$ は初期の温度、 $T(x, t)$ 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と時間tの関数となる。

また、 $a_i(T)$ はi層の温度Tにおける材料の線膨張係数、式(1)の $t', \tau'$ は換算時間で、これはi層の時間-温度移動因子を $a_{iT_0}(T)$ とすれば次式で求められる。

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

この厚さdの積層体は外部から拘束がないことにより、次に示す釣合い式が成立する。

$$\int_0^d \sigma(x, t) dx = 0 \quad (4)$$

$$\int_0^d \sigma(x, t) \cdot x dx = 0 \quad (5)$$

そこで、式(4), (5)に式(1)~(3)を代入すると次の微分積分方程式が得られる。

$$\sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} \int_0^t E_{ri}(t'-\tau', T_0) \frac{d}{d\tau'} \left\{ \varepsilon(\tau') + \kappa(\tau') \cdot x - \int_{T_h}^{T(x, \tau')} a_i(T) dT \right\} \cdot d\tau' \cdot dx = 0, \quad i=1 \sim n \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} \int_0^t E_{ri}(t'-\tau', T_0) \frac{d}{d\tau'} \left\{ \varepsilon(\tau') + \kappa(\tau') \cdot x - \int_{T_h}^{T(x, \tau')} a_i(T) dT \right\} \cdot x \cdot d\tau' \cdot dx = 0, \quad i=1 \sim n \quad (7)$$

Table1 Thermal and mechanical characteristics of materials

Property	Thermal conductivity	Specific heat	Density	Glass transition temperature	Thermal expansion coefficient		Modulus	Poisson's ratio
	$\lambda$	C	$\rho$	$T_g$	$\alpha$		E	$\nu$
	(W/mK)	(kJ/kgK)	(kg/m <sup>3</sup> )	(°C)	(10 <sup>-6</sup> /K)	(GPa)	(-)	
Material					$T \leq T_g$	$T_g < T$	$T \leq T_g$	$T_g < T$
Epoxy resin	0.186	1.423	1220	95	75.4	150.0	1.62~0.0229	0.3
Steel (SUS304)	147.7	0.8	2328	-	3.6		192	0.3

式(6), (7)は多層積層体に生ずる熱応力を求める粘弾性基礎式である。すなわち、式(6), (7)を満足する $\varepsilon(t)$ ,  $\kappa(t)$ を求めることができれば、式(1), (2)から時々刻々変化する熱応力 $\sigma(x, t)$ を求めることができる。また、曲率 $\kappa(t)$ から積層体の反り変形量 $\delta$ を次式で算出した。

$$\delta = \frac{s}{2} \tan \left\{ \frac{1}{2} \arcsin \left( \frac{1}{2} \kappa \cdot s \right) \right\} \quad (8)$$

#### 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。エポキシ樹脂の緩和弾性係数 $E_r$ は、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で表すことができた。このマスタ曲線は動的粘弾性測定装置 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 $\Delta H$ 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。

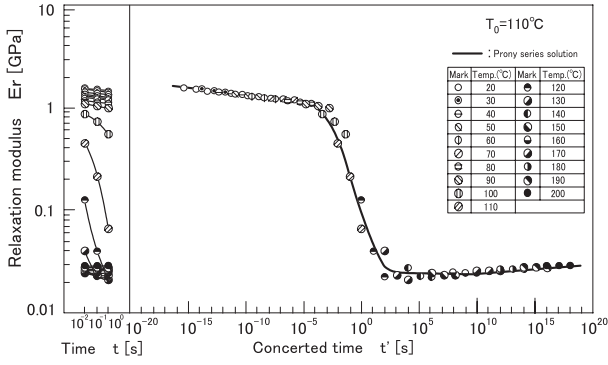


Fig.5 Master curve of relaxation modulus for epoxy resin

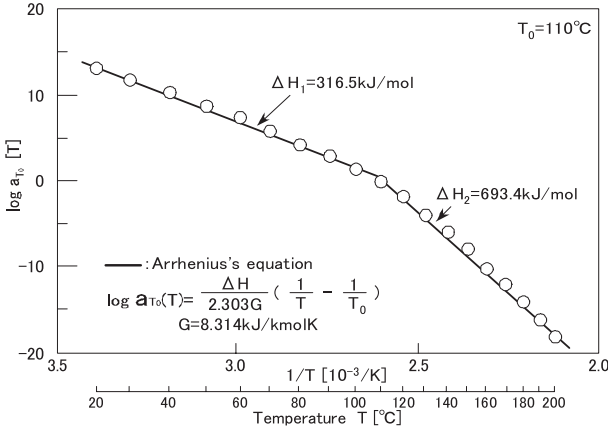


Fig.6 Time-temperature shift factor aT0(T) for epoxy resin

$$E_r(t) = E_0 + \sum_{i=1}^n E_i \cdot \exp\left(-\frac{t'}{\tau_i}\right) \quad (9)$$

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、 $\tau_i$ は緩和時間 ( $\tau_i > \tau_{i+1}$ )、 $n$ はprony級数の項数である。

なお、熱反り  $\delta_{th}$  を求めるためには、5.2節の図10に示すエポキシ樹脂が固体になる硬化温度から室温の25°Cまでの冷却として解析を行った。

## 4. 硬化反りを求める簡易予測式

### 4.1 簡易予測式の導出

図7は、簡易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  $\zeta$ 、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。この積層体に硬化反応による収縮力が作用した場合、各部材には硬化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  $\zeta$  は、

$$\zeta = \frac{E_1 \int_{A_1} y dA_1 + E_2 \int_{A_2} y dA_2}{(E_1 A_1 + E_2 A_2)} \quad (10)$$

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、

$$I_1 = \frac{\{h_1^3 - 3(\zeta - h_2) \cdot h_1^2 + 3(\zeta - h_2)^2 \cdot h_1\} \cdot b}{3} \quad (11)$$

$$I_2 = \frac{(h_2^3 - 3\zeta h_2^2 + 3\zeta^2 h_2) \cdot b}{3} \quad (12)$$

で表される。いま、硬化反応過程に生ずる硬化収縮力の場合の材料  $m$  (以下、 $m$ は材料1と材料2を表す) に生ずる硬化ひずみ  $\epsilon_m$  は、材料  $m$  の線膨張係数を  $\alpha_m$  とすると次式で表される。

$$\epsilon_m = \alpha_m \cdot \Delta T_j, \quad m=1,2 \quad j=1 \sim n \quad (13)$$

次に、材料  $m$  に生ずる熱応力  $\sigma_m$  は積層体の変形が微小であるとすれば、Hooke則より材料  $m$  の縦弾性係数を  $E_m$  とすると、

$$\sigma_m = \epsilon_m \cdot E_m, \quad m=1,2 \quad (14)$$

で表される。また、材料  $m$  に生ずる硬化収縮力  $P_m$  は、

$$P_m = \sigma_m \cdot A_m, \quad m=1,2 \quad (15)$$

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、硬化収縮力  $P_m$  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。

$$M_m = P_m \cdot h_m', \quad m=1,2 \quad (16)$$

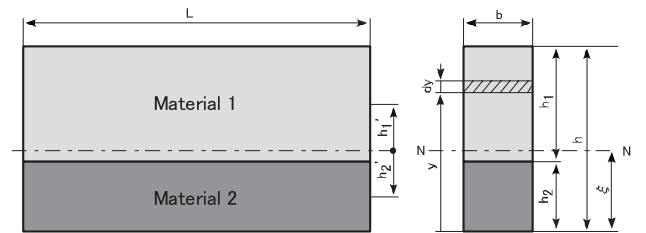


Fig.7 Shape and dimensions of laminated body for simplified solution

さて、この積層体の反り変形が材料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て、反り変形に関与する曲げモーメント  $M_d$  を、

$$M_d = P_1 \cdot h_1' - P_2 \cdot h_2' \quad (17)$$

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、

$$R = \frac{(E_1 \cdot I_1 + E_2 \cdot I_2)}{M_d} \quad (18)$$

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、

$$\Delta\delta_j = \frac{L}{2} \tan \left\{ \frac{1}{2} \sin^{-1} \left( \frac{L}{2R} \right) \right\}, \quad j = 1 \sim n \quad (19)$$

で与えられ、硬化収縮によって生ずる反り変形量  $\delta_n$  は、次式で表現した。

$$\delta_n = \sum_{j=1}^n \left( \frac{h'_{ij} + \xi_j}{h'_{ij}} \cdot \Delta\delta_j + \delta_{j-1} \right) \quad (20)$$

但し、 $j=1$  のとき、 $\delta_{j-1} = 0$

そして、時間が十分に経過した状態での最終的な硬化反り変形量  $\delta_{cu}$  は、

$$\delta_{cu} = k_s \cdot \frac{\xi_n}{h'_{1gel}} \cdot \delta_n \quad (21)$$

で表現した。ここで、 $k_s$  は積層体の補正係数、 $\xi_n$  は時間が十分に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  $\xi$ 、 $h'_{1gel}$  はエポキシ樹脂のゲル化点における  $h'_j$  である。なお、補正係数  $k_s$  は後述 (第6章) のように実験値と比較して算出する。

#### 4.2 簡易予測式に用いる樹脂の硬化特性

導出した一連の簡易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まで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 39.98 mm、歪み制御 1 deg、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、損失剛性率である。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、やがて固体へと変化することがわかる。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温度とすると、このエポキシ樹脂のゲル化温度は 88°C であると考えられる。

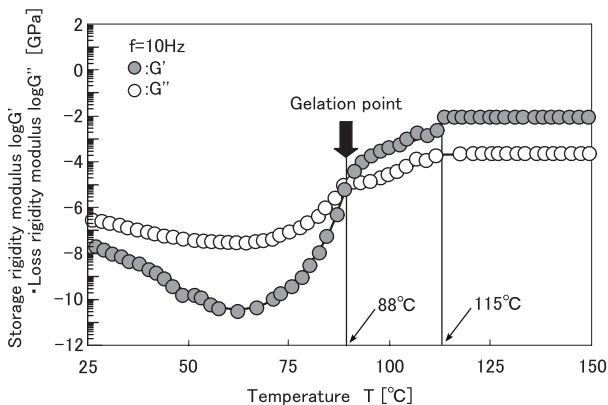


Fig.8 Viscoelasticity properties for epoxy resin

一方、エポキシ樹脂の硬化収縮率は、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ない厚さ 5 mm 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、全体の長さで除することによって求めた。この結果、エポキシ樹脂の硬化収縮率は幅 5 mm では 0.056%、幅 15 mm では 0.13% であった。

#### 4.3 簡易予測式による硬化反りの算出方法

簡易予測式を用いて硬化反り  $\delta_{cu}$  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  $E_t(T)$  を  $G'$  およびポアソン比  $\nu$  から次式で算出できるものと仮定した。

$$G' = \frac{E_t(T)}{2(1+\nu)} \quad (22)$$

ここで、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  $E_t$  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  $E_t \sim T$  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簡易予測式を用いて硬化反り  $\delta_{cu}$  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開始点の 88°C からゲル化終了点の 128°C での範囲 (図9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 (10), (14), (18) に示すエポキシ樹脂の縦弾性係数  $E_t$  として硬化反りの簡易予測に用いた。すなわち、88°C から 128°C になるまでに積層体の幅 5 mm の場合 0.056%、幅 15 mm の場合 0.13% 収縮するものとするれば、 $\alpha_1$  の値は幅 5 mm では  $14.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、幅 15 mm では  $33.4 \times 10^{-6} / \text{K}$  となり、この値を式 (13) の計算に用いた。一方、材料2の物性値は、表1に示す縦弾性係数と線膨脹係数を用いた。

なお、幅 5 mm の積層体では、発熱温度が低いために硬化収縮による反り変形のみが作用すると考え、式 (13) の

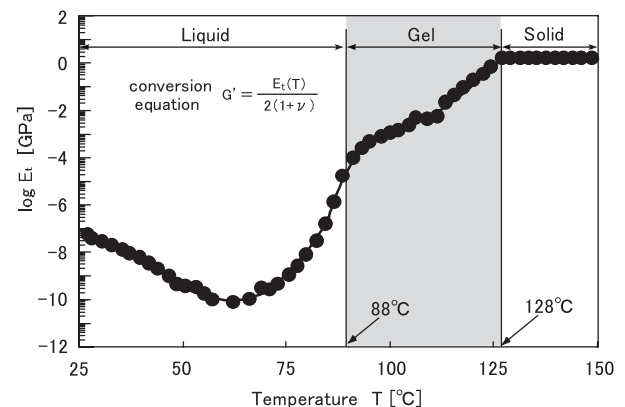


Fig.9 Model of Young's modulus

$m=2$  の場合は  $\varepsilon_2=0$  とした。

## 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からなる積層体を用いた。ここで、積層体は長さ150 mm、鋼材の厚さ0.5 mm一定として、積層体の幅  $b$  を5, 15 mm、エポキシ樹脂厚さ  $h$  を5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 mmと種々変化させた。鋼材にはステンレス鋼 SUS304 鋼を用い、液体のエポキシ樹脂を所定量計量後、鋼材上に注型することによって、所望の厚さをもつ2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、同時に積層体中心部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による硬化温度

図10は幅5 mmと15 mmの場合の各種エポキシ樹脂厚さにおける硬化温度を示したものである。図10から、幅5 mmと幅15 mmのいずれの積層体においても、硬化温度はエポキシ樹脂が厚くなるとともに増加していることが分かる。ここで、幅5 mmの場合にはエポキシ樹脂厚さが増加しても硬化温度はさほど上昇しないのに対して、幅15 mmでは温度の上昇量も大きくなっている。これは、硬化反応を伴うエポキシ樹脂の硬化時の発熱温度は、エポキシ樹脂量と関係しており、エポキシ樹脂量が多くなるほど硬化温度も高くなると考えられる。

### 5.3 実験による積層体の残留反り変形

図11に、実験で得られた幅5 mmと15 mmの積層体の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、プロットは積層体の残留反り変形の実験値を、また実線はその平均値である。まず図11 (a) の幅5 mmの場合では、エポキシ樹脂厚さが増すにつれて残留反り変形量は増加し、エポキシ樹脂厚さ20 mmのときに極大値をとり、その後は減少傾向を示す。この理由としては、エポキシ樹脂厚さが増加するに伴い、発熱による硬化温度は増加する傾向にあるため、積層体に生ずる熱応力に起因する曲げモーメントの増加により残留反り変形量も増大するものと考えられる。一方、エポキシ樹脂厚さが25 mm以上では、エポキシ樹脂が厚くなることで熱応力に起因する曲げモーメントも増加するが、この値よりむしろ断面二次モーメントに起因する曲げ剛性の増加による影響が大きくなり、その結果として残留反り変形量も減少し、一定値に収束するものと思われる。また、図11 (b) の幅15 mmにおいても、エポキシ

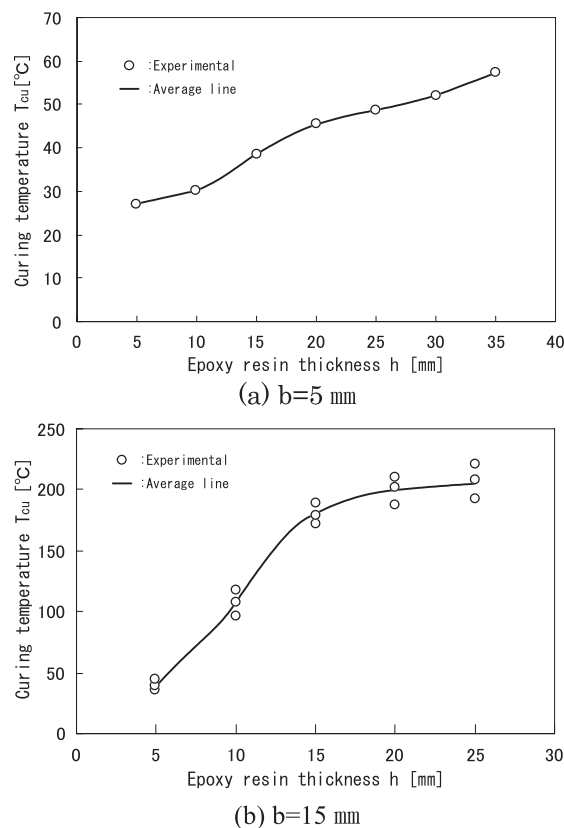


Fig.10 Curing temperature by each epoxy resin thickness

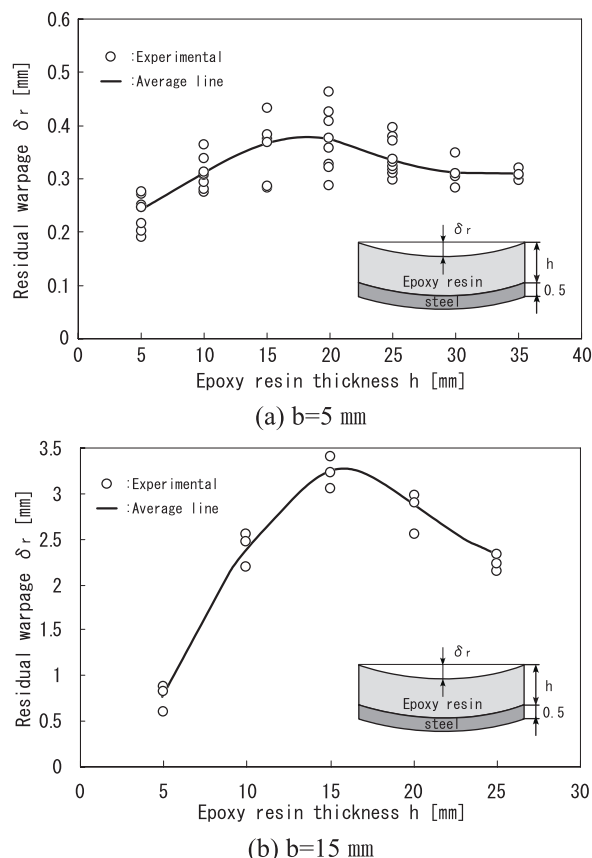


Fig.11 Residual warpage by epoxy resin thickness

シ樹脂厚さが 15 mm で残留反り変形量は極大値をとり、その後減少するが、この理由は幅 5 mm の場合と同様であると考えられる。すなわち、幅 5 mm と幅 15 mm のいずれにおいても、熱応力に起因する曲げモーメントと断面二次モーメントに起因する曲げ剛性の両者のバランスが密接に関係しているものと思われる。

6. 積層体の残留反り変形量の理論的予測

図 12(a), (b) は、それぞれ幅 5 mm および 15 mm からなる積層体における残留反り変形量の実験値の平均、熱粘弾性解析によって求めた熱反り、ならびに簡易予測式により求めた硬化反りを比較したものである。図において、破線は 3.1 節に示す熱粘弾性解析から求めた熱反り  $\delta_{th}$ 、一点鎖線は 4.1 節に示す簡易予測式から求めた硬化反り  $\delta_{cu}$ 、実線は熱反り  $\delta_{th}$  と硬化反り  $\delta_{cu}$  の和（理論値  $\delta_{tc}$  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  $\delta_{tc}$  は  $\delta_{tc} = \delta_{th} + \delta_{cu}$  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 (21) に示す補正係数  $k_s$  は 6 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簡易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 10% の高精度で予測可能であることが明らかとなった。

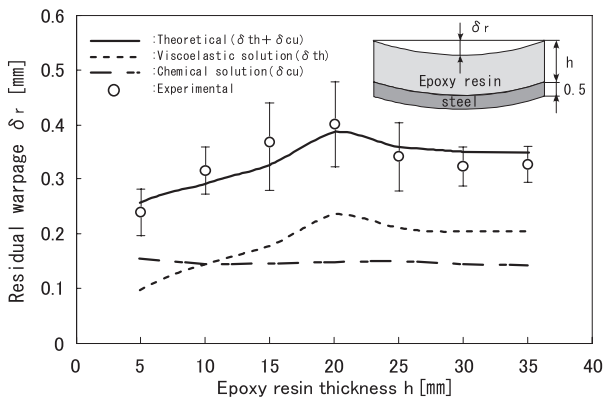
また、本報で扱う範囲においては、幅 5 mm の積層体の場合には、全反り変形量に対する硬化反りの割合は、エポキシ樹脂厚さによっても異なるが概ね 40% 程度であるのに対して、幅 15 mm の積層体の場合には、概ね 15 ~ 20% 程度である。すなわち、エポキシ樹脂の発熱の低い幅 5 mm の積層体では、エポキシ樹脂が化学的な硬化反応によって生ずる反り変形量は、全体の反り変形量の 40% 程度と大きな割合になっており、一般の半導体プラスチックパッケージにおいて、発熱を伴わない樹脂を用いる場合には硬化反りは無視できない因子であることが明らかとなった。

Table2 Comparison between theoretical and experiment values for two laminated bodies

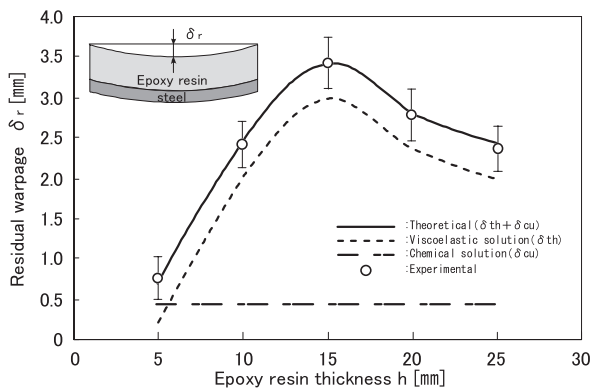
Laminate Item	Epoxy resin/steel											
	b=5					b=15						
	h	5	10	15	20	25	30	35	5	10	15	20
$\delta_{cu}$	0.160 (62)	0.138 (49)	0.140 (44)	0.143 (38)	0.143 (40)	0.141 (41)	0.137 (40)	0.497 (72)	0.427 (18)	0.435 (12)	0.443 (16)	0.442 (18)
$\delta_{th}$	0.097 (38)	0.146 (51)	0.178 (56)	0.236 (62)	0.211 (60)	0.204 (59)	0.205 (60)	0.191 (28)	2.004 (82)	3.067 (88)	2.346 (84)	1.972 (82)
$\delta_{tc}$	0.257 (100)	0.284 (100)	0.318 (100)	0.379 (100)	0.354 (100)	0.345 (100)	0.342 (100)	0.688 (100)	2.431 (100)	3.502 (100)	2.789 (100)	2.414 (100)
$\delta_{ex}$	0.238	0.312	0.369	0.374	0.335	0.312	0.311	0.775	2.466	3.382	2.796	2.327
Error*	0.08	0.09	0.14	0.01	0.06	0.11	0.10	0.11	0.01	0.04	0.01	0.04

unit: mm, ( ): %

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



(a) b=5 mm



(b) b=15 mm

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

7. 結 言

エポキシ樹脂と鋼材からなる二層積層体の硬化過程における残留反り変形量を実験と理論の両面から検討し、以下の結論を得た。

- (1) エポキシ樹脂の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簡易予測式を導出した。この簡易予測式は、化学変化を伴う硬化過程で変化する収縮率、ならびに硬化特性係数である貯蔵弾性率などをパラメータとして導出したものである。
- (2) 積層体の幅 5 mm と 15 mm における残留反り変形量は、熱粘弾性解析で求めた熱反りと簡易予測式で求めた硬化反りの値を合算すれば、精度良く求めることが可能である。
- (3) 積層体が幅 5 mm の場合には、積層体の全反り変形量に占める硬化反り変形量の割合が 40% 程度と大きく、無視できない値であることが明らかとなった。

なお、硬化反応に起因する反り変形量を求める簡易予測式においては、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。

## 文 献

- 1) 橋元 伸晃, 田中 秀一, 大栢 俊平, 伊東 春樹: “高い2次実装信頼性を有する樹脂応力緩和層型ウエハレベルチップサイズパッケージの開発”, エレクトロニクス実装学会誌, No1, pp.84-92 (11), (2008)
- 2) N.Taketani, K.Hatano, H.Sugimoto, O.Yoshioka, G.Murakami: “CSP with LOC Technology” ISHM, p.594, (1996)
- 3) 山口盛司: “CSP 実装の現状と将来”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.4, No6, pp.457-463 (7), (2001)
- 4) 呉 強, 馬場伸治, 松嶋弘倫, 原田耕三, 林 英二, 木村通考: エレクトロニクス実装学会誌, No6 (4), pp.332-338, (2003)
- 5) 宮野 靖, 新保 實, 国尾 武: “長方形断面を有するエポキシ樹脂製の焼入れによる残留応力”, 日本機械学会 論文集, A 編, Vol.47, No.419, pp.708-719, (1981)
- 6) 中村省三, 宮野 靖, 杉森 勝, 金田愛三: “熱硬化性樹脂と金属からなる積層ばりを冷却した場合に生ずる熱応力の粘弾性解析”, 日本機械学会 論文集, Vol.53, No493, pp.1813-1818, (1987)
- 7) 中村省三, 村上 元, 井坂和博, 上野恵尉, 中村敬一: “FCA 方式による半導体デバイスの熱粘弾性解析による反り変形挙動の予測”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.2, No.4, pp.291-297, (1999)
- 8) 中村洋文, 佐藤千明, 池上皓三, “樹脂と金属の接着接合体の硬化過程での内部応力”, 材料, Vol.46, No.7, pp.820-825, (1997)
- 9) 松井広明, 池上皓三, “相変化時における熱硬化性樹脂の粘弾性特性と硬化温度の内部応力が及ぼす影響”, 日本機械学会 論文集 (A 編), Vol.62, No.596, pp.993-1000, (1996)
- 10) 大堀雅司, 佐藤千明, 池上皓三, “熱硬化性樹脂の硬化過程における粘弾性特性と内部応力”, 材料, Vol.43, No.484, pp.18-22, (1994)
- 11) 三宅清, “BGA パッケージの硬化収縮を考慮した反り熱粘弾性解析”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.7, No.1, pp.54-59, (2004)
- 12) 串崎義幸, 山田敏郎, 多田薫, 五十嵐充, 蒲生正浩, “絶縁用封止材として使われるエポキシ樹脂硬化反応の解析—昇温工程の反応挙動解析—”, 成形加工, Vol.18, No.10, pp.752-758, (2006)
- 13) 中村省三, 篠田忠夫, 金田愛三, 宮野 靖: “熱硬化性樹脂と金属からなる積層ばりを急冷した場合に生ずる熱応力の粘弾性解析”, 日本機械学会 講演会論文集, No864 (2), p.28, (1986)
- 14) 中村省三, 長谷部昭男, 芹沢弘二, 高坂 崇, 春田 亮: “金属と樹脂からなる二層積層体の反り変形量と残留応力”, 高分子論文集, Vol.51, No.12, pp.806-810, (1994)
- 15) 中村省三, 芹沢弘二: “FCA 実装構造体の反り変形挙動と残留応力の熱粘弾性解析”, 回路実装学会誌, Vol.12, No.3, pp.173-178, (1997)
- 16) 中村省三, 串崎義幸, 村上 元, 木戸光夫: “半導体デバイスの残留応力に及ぼす材料物性影響因子の熱粘弾性解析”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.5, No.4, pp.379-384, (2002)
- 17) 中村省三, 後藤雅彦, 串崎義幸, 木戸光夫: “電子部品用構成材料の熱残留応力に及ぼす熱負荷条件の熱粘弾性解析”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.5, No.7, pp.660-665, (2002)
- 18) 中村省三, 串崎義幸, 後藤雅彦, 大橋和彦, 木戸光夫: “熱粘弾性解析による電子部品の熱残留応力と反り変形挙動の及ぼす層構成の最適化”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.6, No.1, pp.80-87, (2003)
- 19) 中村省三, 後藤雅彦, 串崎義幸: “プラスチック積層体の熱残留応力と反り変形挙動に及ぼす物性影響因子の熱粘弾性解析”, プラスチック成形加工学会誌 「成形加工」, Vol.15, No.4, pp.302-307, (2003)
- 20) 中村省三, 篠原 司, 田中孝明: “エポキシ樹脂と鋼材からなる粘弾性積層ばりの硬化過程における反り変形挙動”, 材料, Vol.56, No.10, pp.964-969, (2007)
- 21) 中村省三, 田中孝明, 篠原 司: “硬化収縮と熱収縮を伴う粘弾性積層体の反り変形予測の理論および実験検討”, 材料, Vol.57, No.11, pp.1153-1159, (2008)
- 22) 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. 77, p.3701 (1955)
- 23) 国尾 武, “固体力学の基礎”, 培風館, 東京, p.249, (1983)