

## 熱硬化樹脂の硬化収縮率について

株式会社センテック 中宗憲一

### はじめに

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半導体製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、熱硬化樹脂であるエポキシ樹脂を用い 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割を担っている。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残留応力や残留歪が生じる。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原因となるため、液体から固体に至る硬化過程で生じる熱応力や反り変形挙動の発生機構の解明が必要不可欠である。エポキシ樹脂の化学反応による硬化過程は、その初期段階では粘性流動を示し、その後化学反応の進行に伴いゲル化から粘弾性固体へと変化する。硬化反応が進むと橋かけ構造状態になり、空孔が減少し分子間隔が縮まり、その体積は減少する。1分子あたりのエポキシ基数が多いほど収縮率が大きい傾向がある。エポキシ樹脂は酸素原子を含む3員環の開環反応であり、不飽和ポリエステル等の重合反応に比べ収縮率は小さいといえる。エポキシ樹脂の熱力学特性や硬化挙動は非常に複雑で、その残留応力反り変形機構を正確に予測評価する事は困難である。また反応後の高分子化したものの膨張係数は温度範囲によって異なる。高分子中に枝分かれが多くなると膨張係数は大きくなる。共重合体では共重合体の組

成、可塑剤の添加量によっても膨張係数は変化する。また、組成が同じでも結晶化度が大きくなると線膨張係数は小さくなる。ミクロ的な説明をすると、高分子の分子全体の移動や変形などは分子全体が1つの剛体として応答するのではなく、高分子鎖中のある数の化学結合からなる部分、つまりセグメントの運動（マイクロブラウン運動）が始まる温度をガラス転移温度（ $T_g$ ）、ガラス温度、ガラス転移点、凍結温度、脆化温度あるいは2次転移温度と言う。また高分子全体の運動（マイクロブラウン運動）が始まる温度を融点（ $T_m$ ）、1次転移温度、あるいは1次転移点と言う。

### 硬化収縮率低減にはたす充填剤の効用について

一般に樹脂硬化収縮率は下記の数式により定義される。

$$\text{硬化収縮率 (\%)} = \frac{\text{硬化物比重} - \text{硬化前比重}}{\text{硬化物比重}} \times 100$$

樹脂の硬化収縮率の低減方法として樹脂自体の改質の方法と硬化時に収縮しない無機充填剤を配合する方法がある。無機質である充填剤を配合する事により硬化収縮率の低減および線膨張率の低減、耐熱性の向上、ハンドリング向上等の効果が得られる。以下に充填剤の種類について述べる。高分子樹脂充填用充填剤（添加剤、充填剤）は高分子の性質の改善、高分子にはない機能付与のために複合化される無機粉体である。その充填剤の役割は

大別すると次のようになる。

- ① 性能の改善：弾性率、衝撃強度、耐熱性、線膨張率低減、強度、補強性など
- ② 機能性付与：電気特性（導電性、強誘電性、磁性）、難燃性、光学特性
- ③ 加工性の改善と付与： 粘性、流動性、硬化収縮、そり、ひけ、切削性  
これらの性能改善や機能性付与を有効に行うために次のような検討が主に行われている。

- ① 充填する充填剤の径の微粒子化
- ② 充填剤の表面処理
- ③ 粒度分布制御
- ④ 高充填設計

などである。一般に使われる充填剤としては重質炭酸カルシウム、軟質炭酸カルシウム、天然シリカ、合成シリカ、酸化チタンなどがある。また用途別に利用される充填剤としては導電性付与のために金属粒子、カーボンなどが使われ、難燃性付与の為に酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、シリカなどが使用される。今回の目的である硬化収縮率の低減のためには主にガラスバルーン、アクリル系ポリマー、非晶質シリカ、結晶性シリカ、タルク、マイカ、アルミナ等が使用されている。充填剤配合により硬化収縮率の低減を図るわけであるから、当充填剤の選定が最重要ポイントとなることは言うまでもない。充填剤になるものとして有機系（アクリル系高分子など）、無機系（シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム）を問わず、形状、粒径、製法などの異なるものが多数販売されているが、

- ① 配合率を高めても粘度上昇が少ない
- ② 硬化速度、接着強度を低下させない。

- ③ 安定分散ができる（沈降、浮上が少ない）

などの特色を有するものが理想的である。配合率を向上させる観点で考慮すると。平均粒径が大きい、粒度分布が広い、無孔質（比表面積が小さい）などのフィラーが硬化収縮率の低減のみを考えた場合は有効であると考えられる。また安定分散の観点からフィラーを選定する場合、ストークスの式を参考にすることができる。

$$v = \frac{g(\rho_s - \rho)d^2}{18\eta}$$

v：充填剤の沈降速度

g：重力加速度

$\rho_s, \rho$ ： 充填剤およびベース樹脂組成の比重

d： 充填剤の粒径

$\eta$ ： ベース樹脂組成の粘度

上式は粒子が真球状であるものとして算出されたものであるので実際の沈降速度とは一致しないが、充填剤の沈降速度を決定する主要因はベース樹脂との比重差のほかベース樹脂粘度、充填剤の粒径と考えることができる。よって、ベース樹脂の粘度は可能な限り高めに設定しておくのが望ましく、充填剤の平均粒径は増粘性とのバランスを考慮しながら小さくすればよいこととなる。しかし実際に充填剤沈降防止に最も効果的なのはベース樹脂成分との比重差の少ない充填剤を用いる事にほかならない。エポキシ樹脂をはじめとする熱硬化樹脂は硬化過程および硬化温度から室温までの冷却過程においてそれぞれ収縮する。この冷却過程の収縮により大きな内部応力が発生し接着力低下、強度低下からの亀裂の発生などを引き起こすことがあり問題となる。

内部応力は次式にしたがって発生する。

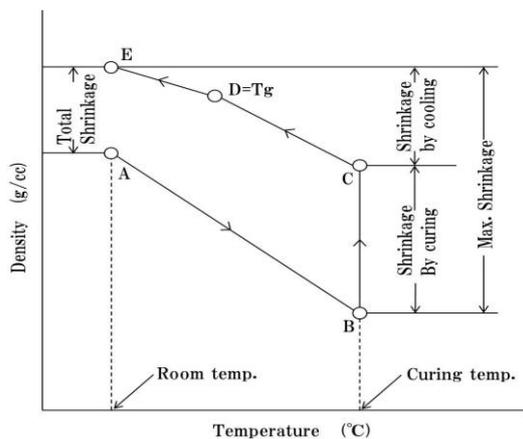
$$\sigma \propto \int E_r \cdot (\alpha_r - \alpha_s) dt$$

ここで $\sigma$ は内部応力、 $E_r$ は樹脂の弾性率、 $\alpha_r$ は樹脂の線膨張係数、 $\alpha_s$ は樹脂と接着している物質の線膨張係数で、これらは温度の関数である。 $T_g$ は樹脂のガラス転移温度である。つまり内部応力を低減させるには樹脂の弾性率、線膨張係数、あるいは $T_g$ を低くすればよい。ただし $T_g$ の低下は耐熱性の低下を意味するので他の2つを低減させる必要がある。

低線膨張率化するためには上述したように変化しない充填剤の添加が安価でてっとり早い。IC封止材料では非結晶シリカをエポキシ樹脂にまぜ低収縮率化と硬化後の低膨張率化を図っている。充填剤として熔融シリカを用いた封止材の熱膨張係数は充填剤含量でほぼ決まる。低分子系のエポキシは充填剤含量を多くすることができ、比較的熱膨張の封止材を得ることができる。しかし低分子のエポキシは架橋密度を高くする事が困難なために、 $T_g$ を高くする事はできない。そのため、熱収縮を低減するためには $\alpha$ の低減、高 $T_g$ 化の両立ができれば良いが実際には相反する関係にある。そのため現行の封止剤では熱収縮はある限界点を持つ事になる。すなわち $T_g$ をあげようとして多官能系の樹脂を用いると充填剤量を多くできず、高 $T_g$ 材では結果的に熱収縮量が大きくなる傾向にある。同様に熱膨張係数を低くするためには $T_g$ の低い樹脂系を用いなければならない、高充填剤の封止材は熱収縮量が大きくなる傾向にある。

## 比体積から見たエポキシ樹脂硬化モデル

まずエポキシ樹脂硬化のモデル図を下記、Fig 2に記す。常温の液状状態Aを加熱して硬化温度Bで反応させ、その反応が終結する点をCとする。試料はこの点から放冷され、D、すなわちこの硬化系のガラス転移温度 $T_g$ に達した後、室温Eに達してこのサイクルは完結する。このモデル図で硬化反応による収縮はB-C間で起こり、硬化後の冷却による収縮は、C-D-Eで示される。ただしDはこの系の $T_g$ に相当するから、ガラス状領域( $< T_g$ )における収縮はD-E間に相当し、ゴム状領域( $> T_g$ )における収縮は、C-D間で起こる事となる。さらに説明のために、A-E間の収縮を全収縮、B-E間の収縮を最大収縮と呼ぶことにする。通常の熱硬化エポキシ樹脂の収縮率はこのA-E間を測定する事となる。関西大学、山岡氏らの置換密度測定例ではエチレンジアミンの場合、**Total shrinkage A-E が 5.1%** **Max shrinkage B-E が 10.5%**となっている。テトラエチレンジアミンでは、**Total shrinkage A-E が 4.8%** **Max shrinkage B-E が 10.1%**となっている。樹脂の硬化収縮率、膨張率等はこのモデル図にすべて集約されていると言ってよいと思われる。実製品においても反応系における経時体積収縮率を測定する事により実装時の性能評価を的確に行う事ができる。



Density Change in curing cycle of epoxide resins.

Fig.2

まとめ

昨今の高機能樹脂の進歩には目をみはるものがあり、日本の素材産業の技術力には敬意を表すところである。その中で古くて新しいテーマとして樹脂硬化時の収縮率の制御にどのような手法を取ることが妥当であるかは樹脂開発者にとって永遠のテーマである。その樹脂が使われる最終製品に多大な影響をも与える。今回は封止材の収縮率開発を充填剤付与にスポットをあてて説明を行ったが、熱硬化樹脂には樹脂成型用樹脂、コーティング樹脂など様々な用途に向けた材料がある。それぞれに使える手法、使えない手法があることも事実である。しかし有機材料と無機材料の組み合わせ、高分子材料の分子設計など生産コストも含めた適切な手段をとることで最適な製品設計ができると思われる。そして樹脂硬化収縮率応力測定装置の運用により、その開発スピードが上がることを期待するものである。

参考文献

1. 電子部材用途におけるエポキシ樹脂 CNC 出版
2. Physics of polymers Springer
3. 高分子化学 オーム社
4. 東亜合成研究年報 TREND2002 5号
5. 広島工業大学紀要研究編 第43巻 p57-64
6. コーティングの基礎と工学 加工技術協会