

# エポキシ樹脂と鋼材からなる粘弾性積層はりの 硬化過程における反り変形挙動

中 村 省 三\*・篠 原 司\*\*・田 中 孝 明\*\*

(平成19年9月20日受理)

## Warp Deformation Behavior in Chemical Curing Process of Viscoelastic Laminated Beam Composed of Epoxy Resin and Steel

by

Shozo NAKAMURA\*, Tsukasa SHINOHARA\*\* and Takaaki TANAKA\*\*

(Received Sept. 20, 2007)

### Abstract

Epoxy resin is usually used as a encapsulation of IC chips for electronic parts. It is transformed from liquid to solid by the chemical curing reaction, and then residual stresses and warp deformation are generated in the electronic parts. In this report, the warp deformation behavior of laminated beam caused by the chemical curing process of epoxy resin was examined from both sides of the experiment and theory, which are the thermo-viscoelastic numerical analysis based on the linear viscoelasticity theory and the Finite Element Analysis about the laminated beam consisting of epoxy resin and steel. As a result, it was clarified that the result of thermo-viscoelastic numerical analysis of warp deformation well accorded with the experimental values, and the warp deformation behavior could be predicted by the thermo-viscoelastic numerical analysis with precision which is effective in practical use.

**Key Words:** viscoelasticity, warp deformation, Finite Element Method, numerical analysis, curing reaction, epoxy resin

### 1. 緒 言

ノートパソコンや情報端末機器には半導体パッケージなどの電子部品が多用されている。この半導体パッケージはBGA-CSP (Ball Grid Array 型の Chip Scale Package) に代表される超薄型・小型のタイプから、従来のリードフレームを用いたQFP (Quad Flat Package), TSOP (Thin Small Outline Package) タイプまで多種多様である。これらの半導体パッケージは、一般にエポキシ樹脂で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

化された複合構造をしている。

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、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硬化挙動は非常に複雑

\* 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

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>1)~6)</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>7)~9)</sup>は少ない。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や反り変形挙動を解明してきた<sup>10)~14)</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未検討である。

本報では、上記の技術的課題を背景として、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解明することを試みた。具体的には、エポキシ樹脂と鋼材からなる粘弾性二層積層はり（以下、積層はり」と略記）を用いて、液体の粘性流体であるエポキシ樹脂が硬化過程を経て固体の粘弾性体になるまでの反り変形挙動を実験で求めた。次いで、この反り変形挙動の実験値を線形粘弾性理論に基づく厳密な熱粘弾性解析、ならびに有限要素法による数値解析の結果と比較検討した。

## 2. 積層はり」と供試材料

### 2.1 積層はり

図1に、実験に用いたエポキシ樹脂と鋼材からなる積層はりを示す。ここで、積層はりは、長さを150mm、幅を15mmおよび鋼材の厚さを0.5mm一定として、エポキシ樹脂厚さhを5, 10, 15, 20mmと4種類変化させたものである。鋼材にはステンレス鋼 SUS 304 鋼を用い、液体のエポキシ樹脂を所定量計量後、この鋼材上に注型することによって4種類のエポキシ樹脂厚さをもつ積層はりを作製した。

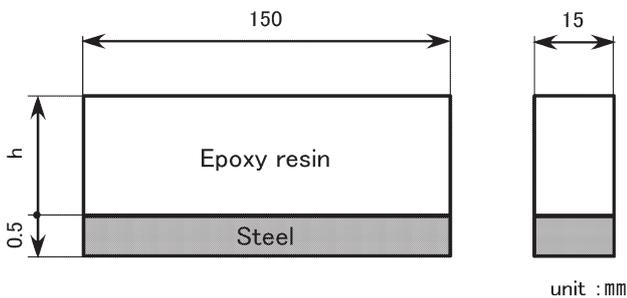


Fig.1 Shape and dimensions of laminated beam.

### 2.2 エポキシ樹脂の粘弾性特性

図2に、今回供試したエポキシ樹脂の液体から固体に至る一連の硬化反応挙動を示す。なお、この測定データは解析には直接使用していないが、硬化反応過程の実態を把握する上から求めたものである。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、周波数10Hz、

温度25°Cの条件である。なお、エポキシ樹脂は、主剤にエピコート 828、硬化剤にエピキュアTを5:1の割合で混ぜ合わせた2液混合型である。この図から、エポキシ樹脂は硬化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、貯蔵剛性率G'は500sec経過時に極小値を示し、この時点で粘度が最小となり、その後時間の経過とともに反応が進みG'は増加する。損失剛性率G''は測定開始時から徐々に増加し、また損失正接tanδは500secで一度極大値をとり、その後減少する。一方、図3には硬化後のエポキシ樹脂の粘弾性特性の測定結果を示す。測定は、動的粘弾性評価装置 Rheogel E-4000 (ユービーエム社製) を用い、周波数10 Hzで行った。また、図4は熱機械分析装置(島津製作所製)を用いて熱ひずみを測定した結果で、この熱ひずみと温度の関係から求めた線膨張係数( $\alpha_1, \alpha_2$ )も併記している。図3から分かるように、貯蔵弾性率E'は20°C近傍のガラス状領域では1.62GPaの値を示し、温度上昇に伴って徐々に低下(軟化)し、ゴム状領域の120°C以降では0.023GPaの小さい値を示す。また、損失弾性率E''は貯蔵弾性率E'が急激に減少するのに伴い増大し、約120°Cで極大値をとりその後減少して0に収束する。一方、損失正接tanδは約120°Cで極大値を示し、その後損失弾性率と同様に0に収束する。図4に示すエポキシ樹脂の線膨張係数 $\alpha$ は、ガラス転移温度Tg(95°C)以下では $75.36 \times 10^{-6}/K$ の値を、またTg以上では $150.03 \times 10^{-6}/K$ の値をとることが分かる。

## 3. 実験による積層はりの反り変形

前述のような硬化挙動(図2)、ならびに硬化後の固体としての粘弾性挙動(図3, 図4)を示すエポキシ樹脂と鋼材による積層はりの反り変形量を実験で求めた。反り変形量は、液状のエポキシ樹脂を鋼材に注型後、硬化反応の進行とともに時々刻々とカメラにより撮影して計測した。この際、積層はり中央部に装着した熱電対によって時々刻々

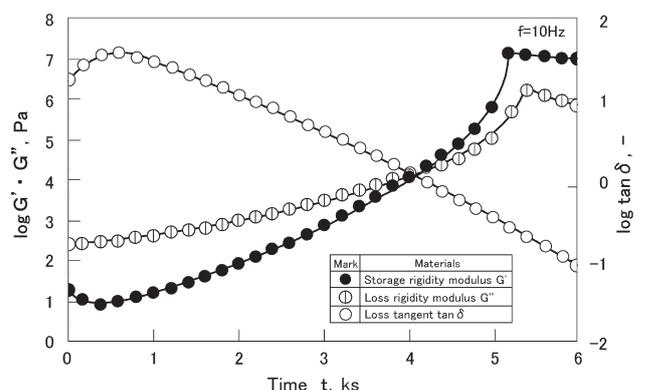


Fig.2 Viscoelastic properties for epoxy resin (at 25°C).

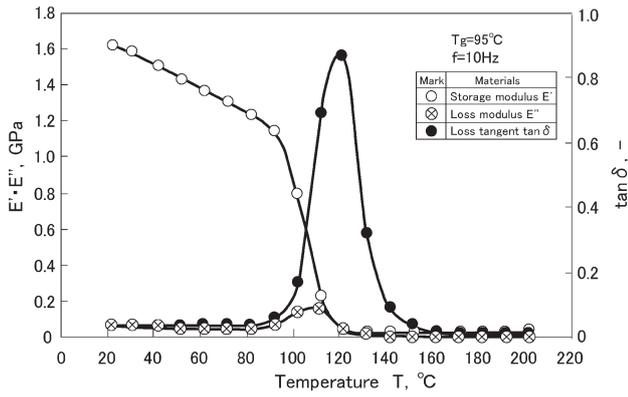


Fig.3 Thermal viscoelastic properties for epoxy resin.

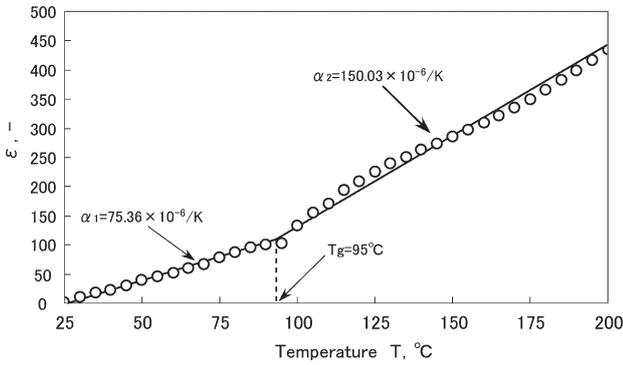


Fig.4 Thermal expansion coefficient for epoxy resin.

変化する温度を測定した。

図5に、エポキシ樹脂厚さの異なる一連の積層はりの反り変形量と発熱温度の時間的変化を示す。これらの図から、反り変形量はエポキシ樹脂の発熱温度の急上昇に伴って増加し始め、発熱温度が極大値になる時点まで反り変形は急激に増大し、その後温度の低下とともに微増し一定値に収束することが分かる。一方、発熱温度はエポキシ樹脂厚さが5 mmの場合ではほとんど生じないが、10mm, 15mm, 20 mmの場合は時間経過と共に上昇し、極大値に達した後は室温の25°Cまで低下する。また、発熱温度の極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なり、かつ極大値も増大していることが分かる。さらに、積層はりの反り変形は発熱開始時間とも関係があり、エポキシ樹脂が厚くなるほど反り変形の開始時間は短くなる。すなわち、エポキシ樹脂の発熱温度は、エポキシ樹脂の厚さにより大きく異なり、かつその極大値に達する時間や極大値も変化し、これらが反り変形挙動と密接に関係していることが分かる。これらのことより、エポキシ樹脂の硬化反応が進行し、液体から固体へと変化する際の硬化収縮力によって積層はりの反り変形量は増大し、この硬化収縮力はエポキシ樹脂厚さの影響を大きく受けるものと考えられる。

本報では、硬化過程における反応率や架橋密度の時間的変化の詳細については未検討であるが、エポキシ樹脂が液

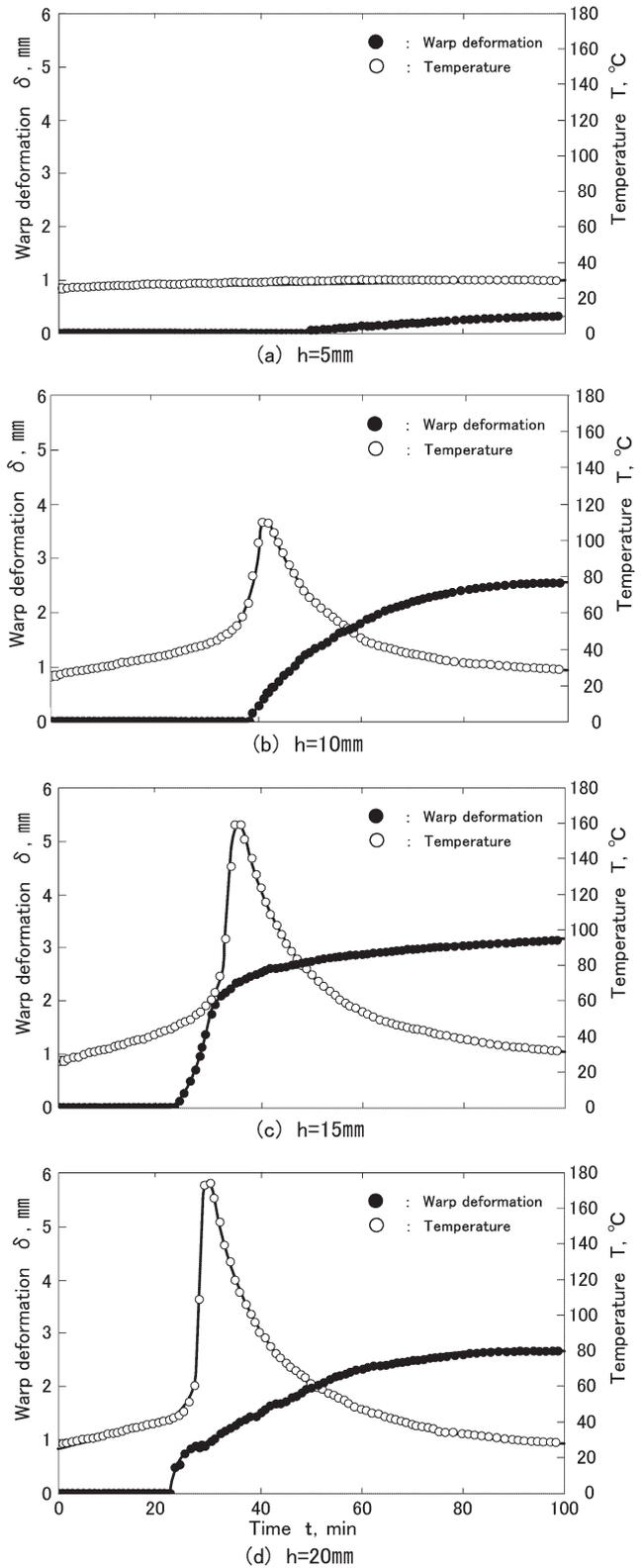


Fig.5 Warp deformation and temperature behavior of each epoxy resin thickness.

体から固体に至るまでに生ずる一連の反り変形挙動は、化学反応による硬化収縮応力に起因するものと、その後の熱収縮応力に起因するものとが相まって共存し、積層はりに最終的な反り変形量を呈するものと推定される。以上のように、各種積層はりの反り変形挙動を実験的に測定した

が、これらの実験結果を理論的な数値解析の結果と比較して後述する。

#### 4. 数値解析による反り変形予測

##### 4.1 有限要素解析

有限要素解析に当たっては、先の図1に示す実験と同じ積層はり形状とし、非線形構造解析ソフト MARC2005を用いた。ここで、積層はりの長手方向をX軸、厚さ方向をY軸とし、積層はり形状の対称性を考慮して右側半分のみを解析対象とした。拘束条件は左端部最下部を完全拘束、それ以外の左端をY軸方向のみ自由とした。使用した要素は4接点四角形要素で、二次元平面ひずみ状態とした。分割数はエポキシ樹脂厚さが5mmでは1950、10mmでは3450、15mmでは4950、20mmでは6450である。表1に解析に用いた構成材料の物性値を示す。なお、エポキシ樹脂の縦弾性係数は図3に示す貯蔵弾性率E'の値を、線膨張係数は図4の値を使用し温度依存性を考慮して解析を行った。温度条件はエポキシ樹脂の反応温度の極大値から室温までとし、熱伝達率は実験による温度変化を考慮した値を用いた。

Table.1 Thermal and mechanical characteristics of constructive materials.

Properties Materials	Thermal conductivity $\lambda$ (W/mK)	Specific heat C (kJ/kgK)	Density $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Glass expansion temperature T <sub>g</sub> (°C)	Thermal expansion coefficient $\alpha$ (10 <sup>-6</sup> /K)		Yung's modulus E (GPa)		Poisson's ratio $\nu$ (-)
					T ≤ T <sub>g</sub>	T > T <sub>g</sub>	T ≤ T <sub>g</sub>	T > T <sub>g</sub>	
					Epoxy resin	0.186	1.423	1220	
Steel	147	0.452	7870	—	11.7		197		0.34

##### 4.2 熱粘弾性数値解析

###### 4.2.1 線形粘弾性理論による基礎式

各種材料から構成され、外部からの拘束がないn層からなる矩形断面を持つ多層積層はりに発生する積層はり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はりの厚さ方向の座標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、かつ時間-温度換算則が成立すれば、次式で表現できる。

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

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

ここで、E<sub>n</sub>(t', T<sub>n</sub>)はi層の基準温度T<sub>n</sub>における緩和弾性係数である。ε(t)は長手方向の伸縮、χ(t)は曲率、T<sub>n</sub>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。α<sub>i</sub>(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α<sub>iT</sub>(T)とすれば、次式から求められる。なお、τ'は時刻t=0からt=tまでの時間における任意の微小時刻(τ<sub>1</sub>, τ<sub>2</sub>, τ<sub>3</sub>...)を示す。

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

さて、この積層はり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。

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

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

したがって、式(4)、(5)を解くことによってひずみε(t)曲率χ(t)が求まり、このχ(t)を用いて曲げ理論から最終的に積層はりの反り変形量を算出することができる。

###### 4.2.2 熱粘弾性数値解析の方法

解析対象とした積層はりは、実験と同じ図1に示す形状であり、解析に用いた構成材料の物性値は、有限要素解析と同様の表1に示す値である。緩和弾性係数E<sub>r</sub>は、図6に示すように基準温度T<sub>0</sub>=110°C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。なお、このマスタ曲線は、図に示すように20~200°Cまでの各温度において周波数を1, 10, 100Hzと3段階変化させて測定して求めた貯蔵弾性率E'の値を、時

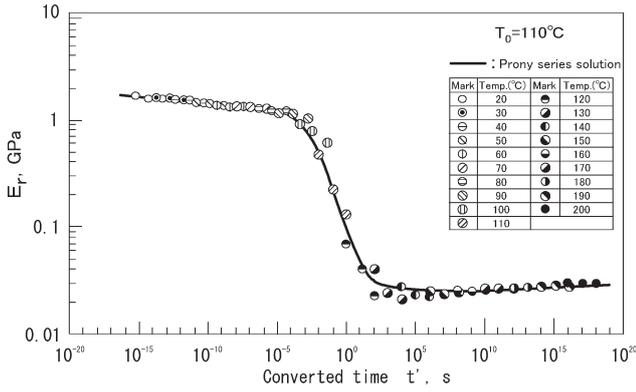


Fig.6 Master curve of relaxation modulus for epoxy resin.

間-温度換算則の下で作成したものである。また、このマスタ曲線を作成する際の時間-温度移動因子  $a_{T0}(T)$  は、図7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 の式で近似することができた。熱粘弾性数値解析には、この Arrhenius の式と図6のマスタ曲線を次式の prony 級数で近似して用いた。

$$E_r(t') = E_0 + \sum_{i=1}^n E_i \exp\left[-\frac{t'}{\lambda_i}\right] \quad (6)$$

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

### 4.3 反り変形量の実験値と数値解析値

図8に、エポキシ樹脂厚さの異なる各種積層はりの反り変形量について、実験値と二種類の数値解析で求めた結果を比較して示す。これらの図から、液体のエポキシ樹脂を鋼材上に注型した後の反り変形の開始時刻は、(a)のエポキシ樹脂厚さが5mmの場合には、50分程度、(b)のエポキシ樹脂厚さが10mmの場合には、40分程度、(c)のエポキシ樹脂厚さが15mmの場合には、25分程度、(d)のエポキシ樹脂厚さが

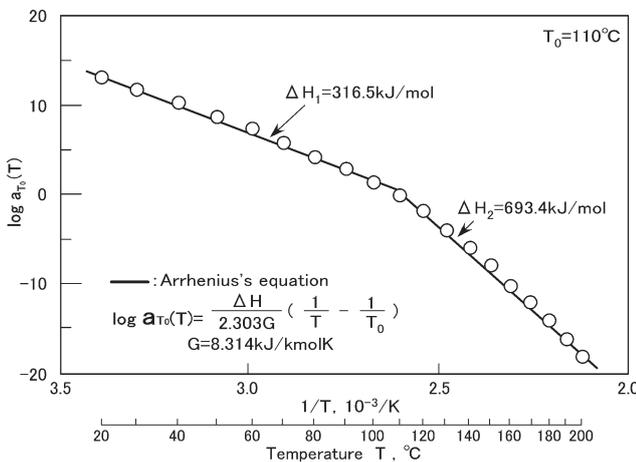


Fig.7 Time-temperature shift factor  $a_{T0}(T)$  for epoxy resin.

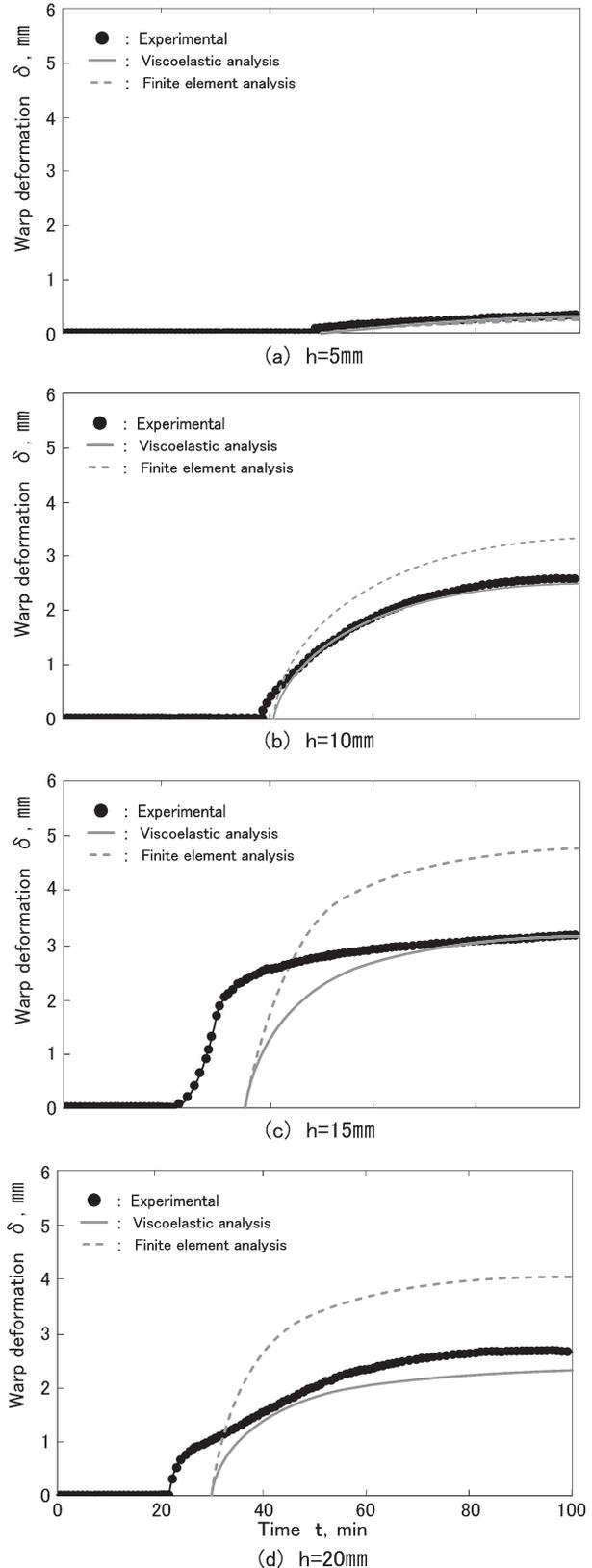


Fig.8 Comparison between experimental and numerical analysis of warp deformation at each epoxy resin thickness.

20mmと厚い場合には、20分程度であることが分かる。

このように、エポキシ樹脂の厚さによって積層はりの反り変形開始時刻が異なるのは、先の図5に示すエポキシ樹

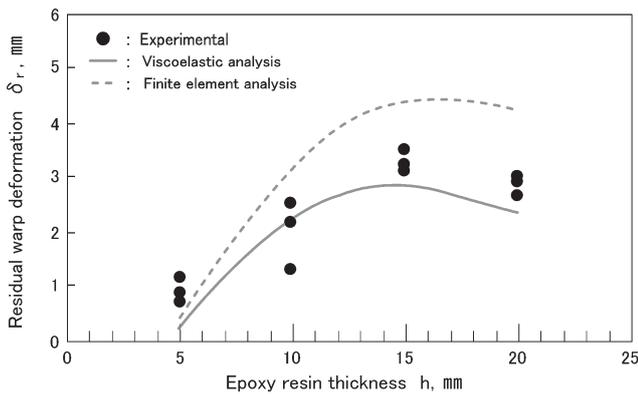


Fig.9 Comparison between experimental and numerical analysis concerning epoxy resin thickness and residual warp deformation

脂の発熱温度と相関があるものと考えられる。また、これらの反り変形の実験値を二種類の数値解析の結果と比較すると、有限要素解析の結果は概して実験値より大きい値を示し、かつ実験値と著しく異なるのに対して、熱粘弾性数値解析の結果は、すべてのエポキシ樹脂の厚さで実験値とよく一致していることが分かる。

図9は、各種エポキシ樹脂厚さと三者の残留反り変形量の関係を示したものである。この図から、エポキシ樹脂厚さによって残留反り変形量は異なり、エポキシ樹脂が厚くなるほど残留反り変形量は増大し、15mmで極大値を示し、さらに20mmと厚くなると逆に残留反り変形量は減少する傾向がみられる。このように、エポキシ樹脂厚さによって残留反り変形量が異なるのは、エポキシ樹脂の熱硬化収縮力と積層はり全体の曲げ剛性との相互作用に起因するものと考えられる。すなわち、エポキシ樹脂が薄い(5mm)場合には、エポキシ樹脂の熱硬化収縮力が小さく鋼材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(20mm)場合には、積層はり全体の厚さ(20.5mm)に占めるエポキシ樹脂の割合が支配的となり、残留反り変形量は小さくなるものと考えられる。また、これらの残留反り変形量の実験値と数値解析の結果を比較すると、有限要素解析の結果は実験値と傾向的には一致するもののその値は著しく異なるのに対して、熱粘弾性数値解析の結果は実験値と概ね一致することが分かる。ここで、図8、9に見られるように、有限要素解析の結果と実験値が異なる原因の一つとしては、今回の有限要素解析に当たってはエポキシ樹脂物性の温度依存性は考慮しているが、その時間依存による緩和現象を考慮していないことが考えられる。

以上のことから、線形粘弾性理論に基づく厳密な熱粘弾性数値解析を行えば、この種の積層はりの反り変形挙動を実用上問題ない精度で予測評価できることが明らかとなった。

## 5. 結 言

エポキシ樹脂と鋼材からなる積層はりを対象に、エポキシ樹脂が液体から硬化過程を経て固体に至るまでの一連の反り変形挙動を、実験と有限要素解析、ならびに線形粘弾性理論に基づく熱粘弾性数値解析の結果と比較検討し、以下の結論を得た。

(1) 液状のエポキシ樹脂が硬化反応によって固体へと状態変化する際の積層はりの一連の反り変形挙動を実験により明らかにした。この積層はりの反り変形は、エポキシ樹脂の化学反応によって生ずる発熱温度や発熱開始時間と密接な関係がある。

(2) 積層はりの層構成によって、残留反り変形量は大きく異なり、本実験ではエポキシ樹脂厚さが15mmで極大値をとった。これは、エポキシ樹脂の温度に依存する縦弾性係数や線膨張係数などの粘弾性特性、ならびに発熱温度などの硬化条件や積層はりの曲げ剛性などの諸因子が相互に影響を及ぼし合ったものと思われる。

(3) 積層はりの反り変形量は、発熱温度の極大値を用いた線形粘弾性理論に基づく熱粘弾性数値解析を行えば、実用上差し支えない精度で予測評価できる。

なお、積層はりの反り変形挙動に及ぼすエポキシ樹脂の反応率、架橋密度などの化学的要因、ならびに硬化反応と熱収縮力が反り変形に及ぼす寄与率等の究明は今後の検討課題としたい。

## 参 考 文 献

- 1) 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).
- 2) S.Nakamura, Y.Miyano, S.Sugimori and A.Kaneda, "Thermoviscoelastic Analysis of Residual Stresses in a Thermosetting Resin/Metal Laminated Beam Caused by Cooling", The Japan Society of Mechanical Engineers International Journal, Vol.3, No.1, pp. 126-131, (1988).
- 3) 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).
- 4) H.Matsui and K.Ikegami, "Viscoelastic Properties of Thermosetting Resin in Phase Transition and Effect of Curing Temperature on Internal Stress", The

- Japan Society of Mechanical Engineers International Journal, Series A, Vol.62, No.596, pp.993-1000, (1996).
- 5) G.Murakami, M.Mita, S.Nakamura, K.Ueno and K. Nakamura, "Achieving an Optimum Structural Package Design with Thermo-Viscoelastic Analysis", *Chip Scale Review*, Vol.2, No.5, pp.55-60, (1998).
  - 6) 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).
  - 7) 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).
  - 8) 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).
  - 9) 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)
  - 10) 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).
  - 11) 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).
  - 12) 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).
  - 13) S.Nakamura, M.Goto and Y.Kushizaki, "Thermo-Viscoelastic Analysis of Thermal Residual Stress and Warp Deformation Influenced by Material Properties in Plastic Laminated Beams", *JSPP*, Vol.15, No.4, pp.302-307, (2003)
  - 14) S.Nakamura, 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)