球状溶融シリカの TEOS 処理による付着性の変化

Effect of Surface Treatment by Using TEOS on Adhesive Force of Spherical Fused Silica

小林 晃^a, 吉田 雅矢^b, 飯塚 慶至^a, 神谷 秀博^b

Akira Kobayashi, Masaya Yoshida, Keishi Iizuka, Hidehiro Kamiya

Received 5 April 2011; Accepted 22 June 2011

Spherical fused silica produced by flame fusion process has been used as a filler for epoxy molding compound to encapsulate electronic devices such as IC and semiconductors. By FE-SEM and TEM observation, a lot of silica nanoparticles adhere to the surface of spherical fused silica of several μm in diameter. The effect of surface treatment by using TEOS (tetra-ethyl-ortho-silicate) on the particle adhesive force was investigated by AFM and conventional tensile strength of powder bed. It was confirmed that particle adhesive force decreased after TEOS treatment by using both testing methods, and the specific surface area increased by the surface treatment. The relationship between the change of adhesion force after surface treatment with different condition and surface nanometer and molecular scaled structure of spherical fused silica was discussed. The decrease of adhesion force and increase of specific surface area of spherical fused silica after surface treatment were developed on the amount of residual functional etoxy group.

Keywords: Spherical Fused Silica, TEOS, Surface Treatment, Adhesive Force, AFM

1. 緒 言

球状溶融シリカは、IC、半導体封止材料等の電子電気絶縁材料フィラーとしてエポキシ樹脂に多量に充填され大量に使用されている。球状溶融シリカは高温火炎中で溶融球状化されて生産されるコストパフォーマンスに優れた材料である。電子機器の高性能化、小型化に伴い素子の集積度、薄型化、小型化等への対応に迫られ、半導体封止材料に対する要求もいっそう厳しくなっている^{1, 2)}。

球状溶融シリカフィラーは種々の大きさの粒子からなる粉体として使用されるので、粒子径分布や表面特

性が粉体特性及び複合化した場合の材料特性に大きく影響する。このため、粒子径分布、比表面積等と樹脂に充填した際の粘度や充填性などの封止材料や複合材料としての物性との関係^{3, 4)}およびシランカップリング剤の影響等^{5, 6)}について種々検討されてきた。シリカ粒子の表面処理による表面状態、表面特性の変化は付着力などの粉体特性に影響し、凝集等均一分散を妨げる一因となり、充填材及び封止材料の生産性や特性を低下させている。しかし、付着力の実測例は少なく、表面特性と付着力の関係は十分検討されていない。

一方、高純度のシリカである合成シリカ⁷⁻⁹⁾やメソポーラスシリカ¹⁰⁾については、TEOSと水による反応、製造方法、粒子径、細孔径の制御についての研究が報告されている。吉田等はTEOSから合成したシリカゲルの乾燥体構造と表面特性について検討し、合成条件により、表面粗さや-OH基の構造が変わることを報告している¹¹⁾。これらを参考とすると、球状溶融シリカをTEOS処理することによって生成されるシリカの-OH基や表面のナノレベルの構造変化が球状溶融シリカの表面状態や付着力などの粉体特性を変える

^a 電気化学工業株式会社
(〒103-8338 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号)
TEL 03-5290-5463
Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.
(2-1-1, Nihonbashi-muromachi, Cyuo-ku, Tokyo 103-8338, Japan)

^b 東京農工大学 工学研究院 生物システム応用科学府 (BASE)
(〒184-8588 小金井市中町2-24-16) TEL 042-42-388-7411
Institute of Engineering, Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Base, Tokyo University of Agriculture and Technology
(2-24-16, Nakamachi, Koganei 184-8588, Japan)

Table 1 Composition of TEOS solution for surface treatment

TEOS/H ₂ O /EtOH/SiO ₂	TEOS (mL)	HCl solution* ¹ (mL)	EtOH (mL)	Total (mL)	SiO ₂ * ² (g)
1/4/20/10	133.8	43.4	699.6	876.8	360.0
1/4/20/20	66.9	21.7	349.8	438.4	360.0
1/4/20/30	44.6	14.5	233.8	292.9	360.0
1/10/20/10	133.8	108.5	699.6	941.9	360.0
1/10/20/20	66.9	54.3	349.8	471.0	360.0
1/10/20/30	44.6	36.2	233.8	314.6	360.0

* 1 HCl solution (0.058 mol/L)

* 2 spherical fused silica FB-6S

Fig. 1 TEM observation of spherical fused silica FB-6S

ことが予測される。

本研究は表面にシリカナノ粒子を付着した球状溶融シリカの表面を TEOS 処理し、その処理前後の表面状態や表面特性と付着力に及ぼす影響について検討した。表面状態を BET, FT-nIR で調べると同時に、AFM による微視的な付着力と粉体層引張り強度測定から Rumpf の式により計算された付着力を参考にして、TEOS 表面処理による付着性の変化を考察した。

2. 実 験

2. 1 試料と特性及び粉体処理方法

2. 1. 1 試 料

高温火炎中で溶融して得られた球状溶融シリカである電気化学工業㈱社製 FB-6S を試料として使用した。その平均粒子径は「シーラス社シーラス920 (レーザー回折法による体積基準法)」で測定した結果、6.2 μm であった。また比表面積は「株式会社マウンテック：Macrosorb HM-Model 1208」で測定した結果、6.60 m²/g であった。FB-6S の透過型顕微鏡画像 (日本電子社

Fig. 2 FE-SEM observation of spherical fused silica FB-6S

製, TEM, JEM-2100) を **Fig. 1** に、走査型電子顕微鏡画像 (日本電子社製, FE-SEM, JSM-6301F) を **Fig. 2** に示した。これらの画像から観察されるように、結晶シリカを溶融して球状化した粒子の表面に気相で生成されたシリカナノ粒子が付着している。

2. 1. 2 TEOS 処理による表面改質方法と条件

塩酸溶液 (0.058 mol/L), エタノール (和光純薬特級) を **Table 1** に示す配合でセパラブルフラスコ (2L) に入れ混合した溶液をあらかじめ作製し、その後、球状溶融シリカ粉体 FB-6S を加えて混合した。この溶液に TEOS (テトラエチルオルソシリケート; 和光純薬製特級) をすばやく加えて、攪拌機 (EYELA. NZ) を用いて 300 rpm の攪拌速度で 24 時間攪拌混合した。配合割合は TEOS/H₂O/EtOH/FB-6S がモル比で (1/4/20/10) ~ (1/10/20/30) となるようにした。その後粒子を含む溶液を吸引濾過し 80℃ の乾燥機に入れ 24 時間乾燥し TEOS 処理された粒子を得た。

2. 2 表面構造及び粉体特性の測定

2. 2. 1 表面構造の解析

表面分子構造は拡散反射型 FT-nIR で測定した。FT-nIR の測定は Nicolet 社製 Nexus 470 のステージに試料粉体をセットし、乾燥気流中で近赤外 (4000 ~ 7000 cm⁻¹) 吸収スペクトルを測定した。比表面積

は試料と同じ方法で測定した。

2. 2. 2 粉体層引張り強度の測定

二分割セル型粉体層引張り強度測定装置（ホソカワミクロン製コヒテスター）により測定した。石英ガラスセルに 15 g の試料粉体を充填し、2.66 kPa の予圧を 5 分間加えた後、粉体層引張り強度を測定した。粒子接触点に働く付着力 H は測定された粉体層引張り強度 σ を用いて、Rumpf 式、Eq. (1) により計算される¹²⁾。

$$H = \varepsilon D_p^2 \sigma / (1 - \varepsilon) \tag{1}$$

σ ：粉体層引張り強度， ε ：空隙率， D_p ：粒子径

2. 2. 3 AFM による粒子付着力の測定

試料粉体を内径 20 mm の金型に充填し、31.2 MPa の荷重をかけ 1 分間圧縮しペレット状に成形した。得られた円盤型のペレットを原子間力顕微鏡 AFM（DI 社製 Nanoscope E）のステージに載せ、原子間力顕微鏡用窒化珪素製探針（DI 社製 NP-S：曲率半径 20 nm）とペレット（圧縮成形した試料粉体層）間の付着力を測定した。測定条件として、最大圧縮力 3 nN，スキャン速度：1.96 $\mu\text{m}/\text{分}$ ，最大圧縮力保持時間：0 ms の条件で行った。

3. 結果及び考察

3. 1 TEOS 処理による表面状態及び比表面積の変化

TEOS 処理前後の球状熔融シリカ FB-6S の表面とその表面に付着しているシリカナノ粒子の FE-SEM 写真を Fig. 3 (a) ～ (d) に示す。TEOS の H_2O による加水分解反応は

で示される。 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=4/1$ のモル比で化学当量組成となる。生成した $\text{Si}(\text{OH})_4$ は球状熔融シリカ表面の $-\text{OH}$ 基，あるいは隣接した加水分解した TEOS と縮合してシリカとなる。Fig. 3 の (a) は TEOS 処理前，(b) ～ (d) は，TEOS 処理後の 3 万倍の FE-SEM

Fig. 3 FE-SEM observation of spherical fused silica FB-6S after TEOS treatment (1/4/20/30) and (1/10/20/30)

像である。TEOS 処理溶液の組成（TEOS/ H_2O /EtOH/FB-6S）は，モル比で (b) 1/4/20/10，(c) 1/4/20/30，(d) 1/10/20/30 である。観察部位が同一でないので厳密に比較することができないが，(a) 処理前の FB-6S でも表面付着シリカナノ粒子は凝集粒子が認められ (b) では凝集粒子が少し多いようにも見える。(c)，(d) は (b) に比べ，TEOS/FB-6S を 1/3 に，(d) は TEOS/FB-6S を 1/2.5 と TEOS 比を小さくしている。比較的均一な凝集粒子が散在しているように観察されるが，他の解析情報を得ていないので顕著な変化が認められたともいえない。一方，TEOS 処理前後の比表面積は Table 2 に示すように TEOS 処理後約 2 倍となっている。この比表面積の増加は FE-SEM では観察が困難な数 nm 以下，あるいは分子レベルの表面構造変化によると考えられる。

3. 2 表面官能基の変化

Fig. 4 に球状熔融シリカの FT-nIR による近赤外吸収スペクトル¹³⁾の測定結果とシラノール基（孤立シラノール基，水素結合シラノール基）の化学構造の模式

Table 2 Specific surface area of spherical fused silica

sample name	BET surface area (m^2/g)	TEOS treatment TEOS/ H_2O /EtOH/ SiO_2 (mole ratio)		SEM observation
FB-6S	6.6	—	before treatment	Fig. 3 (a)
FB-6S' (1)	12.6	1/ 4 /20/10	after treatment	" (b)
FB-6S' (2)	16.6	1/ 4 /20/30	"	" (c)
FB-6S' (3)	11.0	1/10/20/10	"	—
FB-6S' (4)	11.9	1/10/20/30	"	" (d)

Fig. 4 Effect of TEOS treatment on FT-nIR spectra

図を示す。球状溶融シリカ試料 FB-6S の FT-nIR による近赤外吸収スペクトルには孤立シラノール基 4520 cm^{-1} の吸収ピークが認められるが、水素結合した -OH 基 4415 cm^{-1} の吸収ピークは弱い。一方、TEOS 処理（ $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{FB-6S}=1/4/20/10\sim30$ ）を行うといずれの配合条件でも孤立シラノール基の吸収ピークに比べ、水素結合シラノール基の吸収ピークが増大した。また、TEOS 処理により同時に 4350 cm^{-1} の Si-OR の吸収ピークが認められた。これは TEOS の加水分解していないエトキシ基（Si-OR）が残留していることを示している。 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ のモル比が 4 から 10 に増加すると Si-OR の吸収が弱くなる傾向がみられ、加水分解が促進され残留 Si-OR が減少した。特に $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{FB-6S}=1/10/20/10$ では Si-OR の吸収は認められず著しく減少した。TEOS/ H_2O が $1/10$ の場合でも FB-6S 粒子量が増加すると、Si-OR のピークが増加する傾向にある。これは粒子濃度の増加により表面処理時の粘度が増加したため、加水分解反応が阻害された可能性がある。また、水素結合したシラノール基のピークは Si-OR のピークの増減と一致している。Table 2 の比表面積は $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}=1/4$ の方が $1/10$ より大きい傾向にあるが、これは未反応のエトキシ基、水素結合した -OH 基によって比表面積が増加したと考えられる。また、FB-6S 量の影響についても $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{FB-6S}=1/4/20/10$ と、 $1/10/20/30$ の IR スペクトル形状はよく似ており、比表面積も 12.6 と 11.9 と近い値になっている。また、 $1/4/20/30$ の場合、水素結合した -OH 基のピークに比べ、Si-OR のピークが大きく、比表面積はもっとも大きくなっているため、比表面積の増加は残留した Si-OR の寄与が大きいと予測される。

Fig. 5 Adhesion force distribution between a commercial tip and spherical fused silica particle

3. 3 粉体付着力の評価

3. 3. 1 AFM 市販探針と球状溶融シリカ粒子間付着力の測定

AFM 市販探針と球状溶融シリカ粉体層粒子表面の位置を変えて、約 20 点付着力を測定し、付着力分布を未処理と TEOS 処理粒子について求めた結果を Fig. 5 に示した。TEOS 処理したものは未処理のものに比べ平均付着力は $1/2$ 程度になった。付着力が低下した要因としては、Fig. 4 の FT-nIR で観察された残留した Si-OR 基及び生成した水素結合した Si-OH 基の増加による影響の他、分子レベルの構造変化によると考えられる。しかし、TEOS 処理により球状溶融シリカの表面に生成されたシリカ層の表面のナノレベルの凸凹の増加も影響している可能性がある。そこで次に処理条件を変えて媒体層強度粉体層引張り強度の測定により、引張り強度の変化、付着力の変化を検討した。

3. 3. 2 粉体層引張り強度の測定及び粒子間付着力の推算

二分割セル型粉体層引張り強度測定装置を用いて、TEOS 処理により表面改質した球状溶融シリカの粉体層引張り強度を測定した結果を Fig. 6 に示す。TEOS 処理したものの粉体層強度は AFM 探針を用いた結果と同様に未処理の球状溶融シリカに比べ減少した。処理条件の影響についてみると、球状溶融シリカに対する TEOS 添加量が少ないほど引張り強度の減少は大きかった。

TEOS/FB-6S=0.05, 0.1 のとき、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ の比を 4 から 10 に変化させても引張り強度への影響はわ

Table 3 Particle adhesive force measured by each method (a) AFM method (Fig. 5) and (b) the tensile strength of powder bed method (Fig. 6)

Method and results (Fig.)	no treatment	TEOS treatment ^{*1}
(a) AFM method (Fig. 5)	0.585 (nN)	0.383 (nN)
(b) Tensile strength of powder bed method (Fig. 6) ^{*2}	0.389 (nN)	0.252 (nN)

^{*1} (TEOS/H₂O/EtOH/SiO₂=1/4/20/30)

^{*2} The adhesive force could be estimated from Rumpf's eq. (1)

Fig. 6 Effect of TEOS treatment on tensile strength

ずかであるが、TEOS/FB-6S=0.05の場合でH₂O/TEOSの比を20にしたデータは4、10のときに比べ引張り強度が高い傾向が認められた。表面官能基のFT-nIR観察結果 (Fig. 4) では、H₂O/TEOSの比が大きくなる程、Si-ORの吸収が小さい傾向が認められた。従って、Si-ORの残留量も粉体層強度に影響していると考えられるが、H₂O/TEOS比が20のデータを除き、4、10のときではほとんど差がないことからSi-OR基の残量だけではTEOS処理による粉体層強度の減少は説明できない。既報¹¹⁾で石英ガラス平板上にTEOS処理条件を変化させて生成するシリカ表面のナノ構造をAFMにより観察した結果、1~10nm程度の凸凹の大きさの変化を報告している。本研究では球状溶融シリカを用いているので、表面の凸凹を直接測定するのは困難である。そこでTEOS処理により均一にSiO₂が被覆したと仮定して被覆層の厚みを以下の手順で推算した。

シリカのSi-O-Si結合のSi間の原子間平均距離をaとし、表面で正方形配列していると仮定すると、1モルのシリカ表面のSi原子と当量のTEOSモル数は、シリカの比表面積をS、アボガドロ数をNとすると $(S \cdot 60/a^2 \cdot 1/N)$ で表される。ここでSi-O-Si原子間平均距離はSi原子4つで分子動力学計算を行って求めた計算値 $(a=2.77 \times 10^{-10} \text{ m} : 2.77 \text{ \AA})$ を用いた。本研究で用いた球状溶融シリカの比表面積は $S=6.60 \text{ m}^2/\text{g}$ であるので溶融シリカ1モルを一層被覆するの

に必要なTEOSのモル数は $8.60 \times 10^{-3} \text{ mol}$ となる。今、TEOS処理によりn層のSiO₂が被覆できたとするとTEOS/FB-6S=1/10の場合、 $n=1/10/8.60 \times 10^{-3} \div 11$ 、その結果Si-O-Si間距離を2.77Åとすると $0.277 \times 11 \div 3 \text{ nm}$ の厚さとなる。また、TEOS/B-6S=1/30のときは上記条件の1/3となるため被覆層厚みは約1nmとなる。この計算結果から粒子表面に形成されるシリカ層厚みは平均で1~3nmとなる。被覆により生成する凸凹の粗さも同程度のオーダーと思われる。これは球状溶融シリカ表面に付着していたナノ粒子よりも小さいオーダーであり、ナノレベルの凸凹も付着力に関与していると予測される。

粉体層強度及び空隙率の測定値からRumpfの式を用いて計算した接触点の付着力の結果をTable 3に示した。未処理品の値は0.389nNに比べ、TEOS処理品 (TEOS/H₂O/EtOH/FB-6S=1/4/20/30) は0.252nNとなっており、3.3 (1) に示したAFM法での測定値とオーダーが一致している。二分割セル型粉体層引張り強度測定法と市販探針AFM測定法による粒子付着力の値が近いオーダーになった理由としては、球状溶融シリカ表面に付着しているシリカナノ粒子の大きさがAFM探針の先端の曲率半径20nmと同程度とみられること及び粉体層引張り強度は球状溶融シリカ表面に付着したシリカナノ粒子を含めた粒子同士の付着力が測定されているためと考えられる。

4. 結 言

表面にシリカナノ粒子が付着した球状溶融シリカ粒子のTEOS処理による付着力の変化について検討した。

球状溶融シリカ粒子はTEOS処理することにより、表面の官能基が変化するとともに比表面積が増大し付着力が低下した。二分割セル型粉体層引張り強度測定法 (Rumpfの式による粒子間付着力の推算)、市販探針AFM法のいずれの測定結果ともTEOS処理により付着力が低下した。この付着力の低下は表面官能基の変化だけでは説明がつかず、比表面積の増加原因と思われる表面のナノレベルでの構造変化が関与している

可能性がある。

Nomenclature

a : mean distance between nearest silicon atoms	(m)	S : specific surface area	(m ² /g)
D_p : particle diameter	(m)	ε : porosity	(—)
H : adhesive force	(N)	σ : tensile strength	(Pa)
N : Avogadro number	(—)		

References

- 1) Hagiwara, S. : “Trend of package material of semiconductor device”, *Plastics*, **49**, 58–62 (1998)
- 2) Yoshida, T. : “Application of silicon technology for package material of semiconductor device”, *Plastics*, **49**, 63–68 (1998)
- 3) Takao, Y., M. Naito and H. Kamiya : “Contribution of particle structure to the viscosity of SiO₂ particle-filled epoxy resin composite systems”, *Advanced Powder Technol.*, **12**, 17–31 (2001)
- 4) Nakamura, Y., M. Yamaguchi, M. Okubo and T. Matsumoto : “Effect of particle size on the fracture toughness of epoxy resin filled with spherical silica”, *Polymer*, **33**, No. 16, 3415–3425 (1992)
- 5) Yamaguchi M., Y. Nakamura and T. Iida : “Reactivity of Silane Coupling Agent with Surface of Silica Particles”, *Polymer & Polymer Composites*, **6**, No. 2, 85–83 (1998)
- 6) Nakamura Y., S. Okabe and T. Iida : “Effects of Particles Shape, Size and Interfacial Adhesion on the Fracture Strength of Silica-Filled Epoxy Resin”, *Polymer & Polymer Composites*, **7**, No. 3, 177–186 (1999)
- 7) Zhang, J. H., P. Zhan, Z. I. Wang, W. Y. Zhang and N. B. Ming : “Preparation of monodispersed silica particles with controllable size and shape”, *J. Mater. Res.*, **18**, No. 3 (2003)
- 8) Chang, S. M., M. Lee and W. S. Kim : “Preparation of large monodispersed spherical silica particles using seed particle growth”, *J. Colloid and Interface Sci.*, **286**, 536–542 (2005)
- 9) Fuchigami, K., Y. Taguchi and M. Tanaka : “Synthesis of spherical silica particles by sol-gel method and application”, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 977–983 (2008)
- 10) Kim, K. D., G. B. Kim and H. T. Kim : “Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Particles by Sol-Gel Method : Effect of Aging Time on Surface Area and Pore Size”, *J. Chem. Eng., Japan*, **38**, No. 8 547–552 (2005)
- 11) Kamiya, H. and M. Yoshida : “Microstructure and Surface Behavior of Silica Gel Prepared from Metal Alkoxide”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **38**, 230–235 (2001)
- 12) Rumpf, H. : “Zür Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten”, *Chemie-Ingenieur-Technik*, **42**, 538–540 (1970)
- 13) Orgaz, F. and H. Rawson : “Characterization of Various Stages of the Sol-Gel Process”, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 57–68 (1986)