狭間隙部へのシリカ粒子-液状エポキシ樹脂分散系の 充填過程に及ぼす粒子体積分率と表面改質剤の影響

Effects of Particle Volume Fraction and Surface Modifiers on Narrow Gap Filling by Liquid Epoxy Resins Containing Silica Particles

松岡 佑樹^{a*}, 藤崎 和也^b, 太田 賢^a, 深澤 智典^c, 新戸 浩幸^c

Yuki Matsuoka, Kazuya Fujisaki, Ken Oota, Tomonori Fukasawa, Hiroyuki Shinto

Received 19 March 2013; Accepted 23 April 2013

We have investigated the narrow gap filling by liquid epoxy resins containing silica particles at the volume fractions of 0.30, 0.40, and 0.49. The penetration of these liquid resin composites into a narrow gap between two parallel glass plates was observed. Addition of silane coupling agents reduced the filling time more significantly at the higher volume fraction of particles. This behavior was explained by the Washburn equation with the effects of the coupling agents on the surface tensions, contact angles, and shear viscosities of the liquid resin composites, which were experimentally measured. The narrow gap filling was theoretically described by a modified Washburn equation, where the non-Newtonian behavior of the liquid resin composites was considered by way of the shear-rate-dependent viscosity. The results from the modified Washburn equation semiquantitatively agreed with those from the experiments.

Keywords: Liquid resin composite, Silica particle, Silane coupling agent, Rheology, Narrow gap filling

1. はじめに

半導体パッケージの小型化・薄型化・高機能化とともない、集積回路の新たな実装方式として、集積回路チップとそれを配置するパッケージ基板との間を多数の bumps (一般的には、はんだボール) によって接続する方式 (フリップチップ接続) が広く採用されつつ

ある。半導体パッケージ用の樹脂材料である半導体封止用液状熱硬化性樹脂組成物 (以下、液状樹脂組成物) は、この集積回路チップとパッケージ基板との狭間隙に毛細管現象を利用して充填された後、加熱・硬化されることにより、半導体パッケージを機械的・化学的に保護する役割を担っている¹⁾。

この液状樹脂組成物は、耐熱性・絶縁性に優れた液状エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂中に、耐熱性・低熱膨張性に優れたシリカなどの無機酸化物粒子がフィラーとして分散した液相粒子分散系である。このフィラー粒子は、成形後の樹脂材料の熱膨張係数の低減や機械特性の向上などのために、高い充填率で使用される。さらに、成形後のマトリクス樹脂とフィラー粒子表面および集積回路チップ表面との密着性を高めることを目的として、シランカップリング剤などの表面改質剤が添加されることが多い²⁾。

このように、成形後の封止材料として所望の物性を達成するために樹脂組成物の構成が工夫される一方

a 住友ベークライト株式会社 生産技術研究所
(〒426-0041 静岡県藤枝市高柳2100番地)
Production Engineering Research Laboratory, Sumitomo Bakelite Co., Ltd.
(2100, Takayanagi, Fujieda, Shizuoka 426-0041, Japan)
b 住ベリサーチ株式会社 分析評価部
(〒321-3231 栃木県宇都宮市清原工業団地20番地 7)
Analysis & Evaluation Department, S. B. Research Co., Ltd.
(20-7, Kiyohara Kogyodanchi, Utsunomiya, Tochigi 321-3231, Japan)
c 京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻
(〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂)
Department of Chemical Engineering, Kyoto University
(Katsura Campus, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan)
* 連絡先 ymatsuoka@sumibe.co.jp

で、その高いフィラー充填率は液状樹脂組成物を増粘させ、その流動性を低下させる。その結果、液状樹脂組成物の充填プロセスにおいて、充填時間の長時間化や充填不良などの問題が発生する傾向にある¹⁾。このような問題を解決し、半導体プロセスの高効率化に向けて充填特性の良い液状樹脂組成物を開発するためには、液状樹脂組成物の狭間隙中への浸透挙動と、その浸透過程を左右すると考えられる液状樹脂組成物の諸物性との関係性を理解することが極めて重要となる。

液状樹脂組成物の狭間隙中への浸透・充填については、これまで多くの実験的・理論的な検討が行われてきた^{3~6)}。これらの研究により、液状樹脂組成物の界面特性やレオロジー特性と浸透・充填挙動が密接に関係していることが示されている。

著者らはこれまでに、液状樹脂組成物のレオロジー特性に及ぼす表面改質剤の影響を明確にするため、液状樹脂組成物の一つとしてシリカ粒子-液状エポキシ樹脂分散系を取りあげ、接触したシリカ表面間にはシリカ表面の吸着水どうしの架橋による強い毛管引力が働くこと、この毛管引力はシリカ表面の化学的改質によって抑制されること、表面間力とレオロジー特性との間に関係性があることなどを報告した⁷⁾。この結果から、表面改質剤の添加は液状樹脂組成物の浸透・充填挙動に大きな影響を及ぼすことが予想される。このシランカップリング剤などの表面改質剤の添加効果について、成形後の集積回路チップと樹脂組成物との密着性を検討した研究報告は多いが^{8, 9)}、液状樹脂組成物の浸透・充填挙動との関係性を詳細に検討した研究報告は未だに少ない¹⁰⁾。また、液相粒子分散系の粒子体積分率は、そのレオロジー特性に大きな影響を与えることが知られているが¹¹⁾、レオロジー特性とともに分散系の浸透・充填挙動に密接に関係している分散系の界面特性に対する影響について報告した例は少ない¹²⁾。

そこで本研究では、液状樹脂組成物の一つであるシリカ粒子-液状エポキシ樹脂分散系を対象として、その狭間隙中への浸透過程を観察するとともに、浸透過程を左右すると考えられる因子、すなわち液状樹脂組成物の界面物性（表面張力、接触角）およびレオロジー特性の測定を行い、液状樹脂組成物の浸透・充填過程に及ぼすその粒子体積分率とシランカップリング剤添加の影響について検討した。さらに、物理モデルに基づく数値解析を行うことにより、狭間隙への液状樹脂組成物の浸透過程について詳細に検討した。得ら

Fig. 1 Illustration of a liquid penetrating into a narrow gap between two parallel plates

れた結果から、粒子体積分率やシランカップリング剤の添加が液状樹脂組成物の浸透過程に及ぼす微視的な影響について考察を行った。

2. 数値解析

2.1 液体浸透の基礎理論

Fig. 1 に示すように、水平に設置された平行平板（間隔 $h=2b$ ）の狭間隙中への、毛細管現象による液体の浸透を考える。非圧縮性流体の2次元層流完全発達流れを仮定すると、液体の運動量方程式は、

$$0 = -\frac{dp}{dx} - \frac{d\tau_{xy}}{dy} \quad (1)$$

と表される。ここで、 τ_{xy} と p はそれぞれ液体に働くせん断応力と圧力である。せん断応力は Newton の粘性法則より、

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{du}{dy} \quad (2)$$

と表される。ここで、 η は見かけのせん断粘度、 $u = u(y)$ は x 軸方向の速度である。Eq. (2) を Eq. (1) に代入し、 y 軸方向の対称境界条件 $(du/dy)|_{y=0} = 0$ のもとで積分すると、

$$\frac{du}{dy} = \left(\frac{dp}{dx} \right) \frac{y}{\eta} \quad (3)$$

が得られる。壁面での滑りなし境界条件 $u|_{y=\pm b} = 0$ のもとで Eq. (3) を積分すると、平行平板間における速度分布

$$u(y) = \left(\frac{dp}{dx} \right) \int_{-b}^y \frac{y'}{\eta} dy' \quad (4)$$

が得られる。Eq. (4) の速度分布を平板間 ($-b \leq y \leq b$) で積分すると、断面平均速度

$$\bar{u} \equiv \frac{1}{b} \int_0^b u(y) dy = \frac{1}{b} \left(\frac{dp}{dx} \right) \int_0^b \int_{-b}^y \frac{y'}{\eta} dy' dy \quad (5)$$

が得られる。

$x=l$ におけるメニスカスの液体側の圧力 p は、Young-Laplace の式より、

$$p = p_0 - \frac{2\sigma_L \cos \theta}{h} \quad (6)$$

で与えられる。ここで、 p_0 は外圧、 σ_L は液体の表面張力、 θ は液体の平板に対する接触角をそれぞれ表す。Eq. (5) 中の圧力勾配は、

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p - p_0}{l} = - \frac{2\sigma_L \cos \theta}{hl} \quad (7)$$

で与えられる。メニスカスの進行速度 dl/dt が液体の断面平均速度 $\bar{u}$ と等しいとすれば、Eqs. (5)~(7) より、

$$\frac{dl}{dt} = - \frac{\sigma_L \cos \theta}{b^2 l} \int_0^b \int_{-b}^y \frac{y'}{\eta} dy' dy \quad (8)$$

となる。液体が Newton 流体と見なせる場合、せん断粘度 η は一定値をとるため、Eq. (8) は解析的に解くことができる：

$$l^2 = \frac{h\sigma_L \cos \theta}{3\eta} t \quad (9)$$

この式は Washburn 式と呼ばれ、毛細管現象による液体浸透の基礎式である¹³⁾。Washburn 式は、フリップチップ接続型半導体パッケージのバンパやエッジの効果、基板表面粗さの効果などを無視しているが、狭間隙中への液体の浸透において、間隙幅・液体の表面張力・せん断粘度・基板に対する接触角が本質的に重要であることを示唆している。Eq. (9) から、液体の充填時間 t を短縮するためには、粘度 η と接触角 θ が小さく、表面張力 σ_L が大きいことが望ましいことがわかる。

2. 2 液体浸透理論の非 Newton 流体への拡張

液相粒子分散系は一般的に、せん断粘度がせん断速度に依存する非 Newton 流体であるため¹¹⁾、Eq. (8) を数値的に解く必要がある。せん断速度を $\dot{\gamma} = |du/dy|$ とおくと、Eqs. (3), (7) より

$$\dot{\gamma}(y) = \frac{2\sigma_L \cos \theta}{hl} \frac{y}{\eta(\dot{\gamma}(y))} \quad (10)$$

が得られる。この非線形方程式をせん断速度について収束するまで繰り返し計算を行うことにより、間隙内 ($-b \leq y \leq b$) のせん断速度 $\dot{\gamma}(y)$ とせん断粘度 $\eta(y)$ を求めた。この $\eta(y)$ を Eq. (8) に代入して数値積分 (修正 Euler 法) を行うことによって、メニスカス位置の時間発展 $l(t)$ を数値的に求めた。ただし、せん断粘度-せん断速度の関係式として、Carreau-Yasuda 粘度式¹⁴⁾

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \quad (11)$$

を用いた。ここで、 η_0 と η_∞ は、せん断速度ゼロと無限大の極限での粘度をそれぞれ表す。Eq. (11) 中の 4 つのフィッティングパラメータ (η_0 , η_∞ , λ , n) は、実測値 (3.3 節参照) を用いて決定した。表面張力 σ_L と接触角 θ は、実測値 (3.2 節参照) を用いた。

3. 実 験

3. 1 液状樹脂組成物の調製

実際の液状樹脂組成物の製品には、多種類の添加剤が含まれている。本研究では、液状樹脂組成物で生じる主要な現象に焦点を絞るため、主成分が典型的な比率で配合された系を用いた。試料媒体として、液状エポキシ樹脂 (ビスフェノール F 型および A 型液状エポキシ樹脂の混合物; DIC (株)) とアミン系硬化剤 (4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルエタン; 日本化薬 (株)) との当量混合物を用いた。エポキシ基を片末端にもつシランカップリング剤として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (以下、GPTMS; 信越化学工業 (株)) を用いた。フィラーとして、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ の球形シリカ粒子粉末 ((株) アドマテックス) を用いた。Table 1 に示すような比率で配合された試料を自転・公転真空ミキサー (あわとり練太郎 ARV-310; (株) シンキー) によって室温で混合・脱泡し (1~2 分間の処理を 15 回程度実施)、液状樹脂組成物を調製した。ここで、Table 1 中の系 I と系 II は、GPTMS の無添加系と添加系をそれぞれ示す。組成物全体に占めるシリカ粒子の体積分率は、 $\phi_p = 0.30, 0.40, 0.49$ とした。

シランカップリング剤によるフィラーの表面改質は、上述のようにフィラーを樹脂混合物と混合する際にカップリング剤を添加する方法 (インテグラルブレンド法) を用いた。この方法は、フィラーのほかに集積回路チップ等も同時に表面改質できるという利点をもつため、実際の製造プロセスでは良く利用される。ただしこの手法では、フィラーのみをあらかじめ表面

Table 1 Liquid resin composites employed in the present study

Volume fraction of 1 μm silica particles ϕ_p [–]	Mass% of components of suspending medium for system I [Epoxy ^a : Amine ^b]	Mass% of components of suspending medium for system II [Epoxy ^a : Amine ^b : GPTMS ^c]
0.30	71.8 : 28.2	69.3 : 27.2 : 3.5
0.40	71.8 : 28.2	69.3 : 27.2 : 3.5
0.49	71.8 : 28.2	69.3 : 27.2 : 3.5

^a A mixture of bisphenols F and A^b 4,4'-diamino-3,3'-diethyldiphenylmethane^c 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane

改質する方法とは異なり、混合時に十分な量のシランカップリング剤がフィラー・樹脂界面に移動し、そこで固定化される必要がある。著者らはこれまでに、本研究と同じ手法・条件で調製した液状樹脂組成物から取り出したシリカ粒子に対して、表面分析を行い、GPTMS が粒子表面上に強固に固定化されていることを確認している⁷⁾。

3. 2 液状樹脂組成物の界面物性評価

自動接触角・界面張力計（DM 500；協和界面科学（株））を用いて、液状樹脂組成物のスライドガラス平板（松浪硝子工業（株））に対する接触角と液状樹脂組成物の表面張力を測定した。これらの測定では、狭間部への浸透（3.4項参照）と同様の環境を再現するため、ヒーター式のステージ／チャンバー／ディスペンサを用いて、液状樹脂組成物、ガラス平板および測定雰囲気温度を110℃（精度±0.3℃）に保持した。接触角 θ は、液滴法によって測定し、液状樹脂組成物液滴が基板に接地してから10秒後の値を採用した。表面張力 σ_L は、懸滴法によって測定した。

3. 3 液状樹脂組成物のレオロジー測定

液状樹脂組成物のレオロジー評価として、粘弾性測定システム（ARES-2KFRTN1-FCO-HR；TA Instruments）と直径50 mmのコーン&プレート（コーン角度0.04 rad，ギャップ50 μm ）を使用し、所定のせん断速度 $\dot{\gamma}$ に対する液状樹脂組成物のせん断応力 τ を定常モードにより測定した。見かけのせん断粘度 η は、 $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ により算出した。測定は、110℃の設定温度（精度±0.5℃）で実施した。

3. 4 液状樹脂組成物の狭間隙中への浸透過程の観察

110℃に保持されたホットプレート（ND-1；アズワン（株））上に、内部空隙（幅18 mm×奥行き18 mm×厚み0.07 mm）を持つ透明ガラス製平行平板（MUR-300；松浪硝子工業（株））を配置した。ここで、この設定温度は液状樹脂組成物の工業的な取り扱い温度と

Fig. 2 Illustration of the experimental setup for filling a liquid resin composite into a narrow gap between two parallel plates

等しく、この平行平板は集積回路チップとパッケージ基板との狭間隙を模擬している。**Fig. 2**に示すように、両端が開放された狭間隙の入口端に液状樹脂組成物を塗布した後、毛細管引力により液状樹脂組成物が狭間隙中に浸透していく様子を上部からビデオカメラ（IXY DV M2；キャノン（株））で撮影した。スペーサによる壁面の影響を除くため、スペーサから9 mm離れたガラス中心部（**Fig. 2**中のTop viewの破線）における液状樹脂組成物のメニスカス位置の経時変化を、画像解析ソフト（ImageJ；National Institutes of Health, USA）を用いて求めた。

4. 結果と考察

4. 1 液状樹脂組成物の界面物性

液状樹脂組成物の表面張力 σ_L を、**Fig. 3**に示す。系I（GPTMS無添加）の表面張力は、粒子体積分率 ϕ_p に対して単調に減少したが、系II（GPTMS添加）の表面張力は、 $\phi_p = 0.30 \sim 0.49$ の範囲では、系Iより高い値を示した。

Fig. 3 Surface tension of the liquid resin composite as a function of particle volume fraction at 110°C

The error bars indicate the mean $\pm$ standard error.

Fig. 4 Quasi-equilibrium contact angle of a drop of the liquid resin composite on a glass plate as a function of particle volume fraction at 110°C

The standard errors of the experimental data never exceeded the plot symbols.

液状樹脂組成物のガラス平板に対する接触角 θ を、**Fig. 4** に示す。系 I（GPTMS 無添加）の接触角は、粒子体積分率 ϕ_p とともに増加した。一方、系 II（GPTMS 添加）の接触角は、 $\phi_p = 0.30 \sim 0.49$ の範囲では、 ϕ_p とともにやや増加したが、系 I と比べて常に低い値を示した。これまでに、粒子が気液界面または固液界面に存在することにより、分散系の界面張力や

固体に対するぬれ性が変化することが報告されている^{12, 15)}。GPTMS が添加された場合、液状樹脂組成物の界面物性の発現メカニズムはさらに複雑になると考えられるため、詳細なメカニズム検討は今後の課題である。

これらの結果を踏まえて Eq. (9) を見ると、粒子体積分率の増加にともない、液状樹脂組成物の表面張力および接触角は、液状樹脂組成物の充填時間を増大させる方向に変化したことがわかる。この液状樹脂組成物の表面張力および接触角の粒子体積分率に対する依存性は、GPTMS 添加によって小さくなった。この結果は、GPTMS 添加により、狭間隙中への液状樹脂組成物の充填時間を短縮させる方向に、表面張力と接触角とがそれぞれ変化したことを示している。

Fig. 5 Steady shear viscosity of the liquid resin composite without GPTMS (a) and with GPTMS (b), as a function of shear rate for different volume fraction of particles at 110°C

The solid lines represent the fit of experimental data by Eq. (11).

4. 2 液状樹脂組成物のレオロジー

異なる粒子体積分率 ($\phi_p = 0.30, 0.40, 0.49$) における液状樹脂組成物のせん断粘度のせん断速度に対する依存性を Fig. 5 に示す。低せん断速度領域では、粒子体積分率の大小と GPTMS 添加の有無によらず、せん断速度の増加とともに粘度が低下する現象 (shear thinning)¹¹⁾ がみられた。中せん断速度領域では、粘度がほぼ一定となる第 2 Newton 領域がみられた。高せん断速度領域において、粘度が増加する現象 (shear thickening)¹⁶⁾ がみられた。

粒子体積分率が高いほど、全てのせん断速度領域において液状樹脂組成物の粘度は増加する傾向にあった。また、GPTMS 添加により、全てのせん断速度領域において粘度は低下する傾向にあった。この GPTMS 添加による粘度の低下傾向は、粒子体積分率が大きいほど顕著であった。これらの定常流粘度の結果は、すでに著者らが報告した振動ずりによる複素粘度の傾向⁷⁾ と定性的に良く一致している。このことから、この粘度低下は、GPTMS によるシリカ表面改質によってシリカ粒子表面間の水液架橋引力が抑制された結果、粒子分散性が向上したことが原因であると推察される⁷⁾。

shear thickening による粘度の増加傾向は、粒子体積分率が大きいほど、また系 I (GPTMS 無添加) の方が系 II (GPTMS 添加) に比べて、より顕著であった。これまでに、粒子表面に物理吸着または化学結合で高分子層が形成されることにより、粒子間に働く流体抵抗力が低減し shear thickening が抑制されることが報告されている¹⁶⁾。Fig. 5 で観測された GPTMS 添加による shear thickening の抑制・消失は、GPTMS によるシリカ表面改質によって、粒子間に働く流体抵抗力が低減したこと、前述したような粒子表面間の水液架橋引力が低減されたことなどに起因していると推察されるが、詳細な検討は今後の課題である。

Fig. 5 中の実線は、実測値を Eq. (11) でフィットした結果である。Eq. (11) は shear thickening を表現できないため、第 2 Newton 領域の粘度を η_∞ と決定した後、shear thinning 領域の実測値を Eq. (11) でフィットすることにより、他 3 つのパラメータ (η_0, λ, n) を決定した。

4. 3 液状樹脂組成物の狭間隙中への充填時間

液状樹脂組成物が狭空隙の入口端から出口端に到達するまでに要する時間 (以下、充填時間) を Fig. 6 に示す。充填時間は、($\phi_p = 0.49$, GPTMS 無添加) > ($\phi_p = 0.49$, GPTMS 添加) > ($\phi_p = 0.40$, GPTMS 無添

Fig. 6 Filling time of the liquid resin composite into a narrow gap between two parallel plates, as a function of particle volume fraction at 110°C. The large and small circles indicate the results from the experimental measurements and the numerical simulations, respectively. The standard errors of the experimental data never exceeded the plot symbols.

加) > ($\phi_p = 0.40$, GPTMS 添加) > ($\phi_p = 0.30$, GPTMS 無添加) > ($\phi_p = 0.30$, GPTMS 添加) の順となった。すなわち、粒子体積分率が高いほど、また GPTMS 無添加のものほど、充填時間は長くなる傾向にあった。GPTMS 添加による充填時間の短縮効果は、粒子体積分率が増加するにつれて大きくなった。この結果は、GPTMS 添加による液状樹脂組成物の各物性値 (表面張力、接触角、せん断粘度) の増減方向と変化率の結果と整合する (4.1節, 4.2節参照)。

Fig. 6 には、液状樹脂組成物を非 Newton 流体または Newton 流体として扱うことにより求めた充填時間の推算値を併記した。ここで、Newton 流体のせん断粘度として、実測した粘度の第 2 Newton 領域の値である η_∞ を用いた。いずれの推算値も、対応する実測値と半定量的に一致している。

特に、系 II (GPTMS 添加) では、非 Newton 流体として数値解析を行って得られた充填時間の推算値は、実測値と非常に良く一致している。詳細な検討は、4.4節で行う。

4. 4 液状樹脂組成物の狭間隙中への浸透過程

本節では、狭間隙中への浸透過程について、4.3節よりも詳細な検討を行う。液状樹脂組成物のメニスカス位置の時間変化を Fig. 7 に示す。実験結果を見ると、粒子体積分率の高低と GPTMS 添加の有無に関わ

Fig. 7 Penetration distance of the liquid resin composite as a function of time at 110°C for different volume fraction of particles:

(a) $\phi_p=0.30$, (b) $\phi_p=0.40$ and (c) $\phi_p=0.49$

The dash and solid lines indicate the results from the numerical simulations for the liquid resin composites without and with GPTMS, respectively, where the composites were treated as a non-Newtonian fluid with the shear-rate-dependent viscosity of Eq. (11)

らず、メニスカスの進行速度は時間とともに遅くなる傾向にあった。Fig. 7 中の曲線は数値解析による推算

結果を示す。この推算曲線において $l=18\text{mm}$ (充填距離) となる時刻は、Fig. 6 中の充填時間の推算値に相当する。

$\phi_p=0.30$ の場合 (Fig. 7 a), 系 I (GPTMS 無添加), 系 II (GPTMS 添加) とともに, 浸透初期から中期にかけて, 数値解析はメニスカスの進行を過大評価する傾向にあった。これは, 本研究の数値解析では接触角を時間に依存しない平衡接触角として扱っていたためと考えられる。固体表面上を液滴が前進するときの先端における接触角 (前進接触角) は, 気液固三相境界の移動速度とともに増加することが知られている¹⁷⁾。 $\phi_p=0.30$ のような低い粒子体積分率では, せん断粘度が比較的小さいため (Fig. 5 参照), 浸透初期におけるメニスカスの進行速度が大きくなり, 実際の接触角は平衡接触角よりも大きな値をとっていると考えられる。このような $0 \leq \theta < 90^\circ$ の範囲における接触角の増加は毛細管引力の低減につながるため (Eq. (7) 参照), 前進接触角を用いていない本研究の数値解析はメニスカスの進行を過大評価していると推察される。

$\phi_p=0.40, 0.49$ の場合 (Fig. 7 b, c), 系 II (GPTMS 添加) に関する推算曲線は実験結果と良く一致した。しかし, 系 I (GPTMS 無添加) では, 推算曲線は実験結果から大きく逸脱し, 本研究の数値解析はメニスカスの進行を著しく過小評価した。この理由は, 以下のように考察される。本数値解析では, 液状樹脂組成物は均質な内部構造をもつ連続体としてモデル化されている。しかし, 粒子体積分率が高くなると, 流動している粒子どうしの相互作用や衝突, 粒子の表面粗さなどによって特異的な粒子拡散や粒子偏析が起こることが報告されている¹⁸⁾。本研究においても, 浸透方向に垂直な方向に発達した筋状の粒子集団が目視で確認された。粒子偏析と思われるこの筋状粒子集団の出現頻度は, GPTMS を添加しない方が, また粒子体積分率が高いほど顕著であった。さらに, 狭間隙中での粒子偏析挙動を考慮したシミュレーション研究によれば, 粒子偏析により壁面近傍での粒子濃度が低下して粒子が間隙中心部に集まるような液相粒子分散系の充填時間と比べて, 偏析が生じない系の充填時間はより長いことが報告されている⁴⁾。以上のことを考え合わせると, 系 I (GPTMS 無添加) では, 液状樹脂組成物の内部構造の不均質性を考慮していない本研究の数値解析は, 実際には粒子偏析が生じている系 I のメニスカスの進行を, 過小評価したと推察される。一方, GPTMS により粒子表面が改質された系 II では, 粒子

偏析が起こりにくいため、「液状樹脂組成物は均質な内部構造をもつ」という本研究の数値解析の仮定が妥当であったと推察される。たしかに、数値解析による充填時間の推算値は実測値と非常に良く一致し（4.3節参照）、浸透過程におけるメニスカス位置の時間変化についても数値解析結果は実験結果と良く一致している。したがって、液状樹脂組成物の内部構造は粒子表面状態などのいくつかの要因によって不均質化され、この不均質化は液状樹脂組成物の狭間隙中への充填時間に強く影響を与えるものと考えられる。

以上のように、液状樹脂組成物の狭間隙中への浸透過程を忠実に再現するモデルを構築するためには、粘度のせん断速度への依存性（Fig. 5）を考慮するだけでなく、前進接触角のメニスカス移動速度への依存性、液状樹脂組成物の内部構造の均質性などを考慮することが必要となる。

5. 結 論

液状樹脂組成物の一つであるシリカ粒子-液状エポキシ樹脂分散系を対象として、そのガラス基板間の狭間隙内への浸透過程を直接観察した。この液状樹脂組成物の界面物性（表面張力、ガラス平板に対する接触

角）およびレオロジー特性の測定を行うとともに、これらの物性値を入力パラメータとして浸透過程の数値解析を行った。これにより、粒子体積分率と GPTMS（エポキシ基を片末端にもつシランカップリング剤）とが、その浸透過程に及ぼす影響を検討した。得られた主な知見を以下に示す。

- 1) 液状樹脂組成物の狭間隙中への充填時間は、GPTMS の添加によって短縮した。この短縮効果は、粒子体積分率が大きいほど、顕著であった。
- 2) GPTMS の添加によって、液状樹脂組成物の表面張力は増加し、接触角とせん断粘度は低下した。GPTMS 添加によるこれら物性値の変化量は、粒子体積分率が大きいほど、顕著であった。
- 3) Washburn の液体浸透理論を用いれば、上記 1) の充填時間は上記 2) の物性値によって定性的に説明することができた。
- 4) 粒子分散系の狭間隙中への浸透・充填過程を定量的に把握するためには、粘度のせん断速度依存性に加えて、接触角のメニスカス移動速度依存性・粒子分散系の内部構造の均質性などの微視的な因子を考慮する必要があることが示唆された。

Nomenclature

b : half of gap distance between two parallel plates	[m]	η : shear viscosity of liquid or suspension	[Pa·s]
h : gap distance between two parallel plates	[m]	η_0 : shear viscosity at limiting low shear rate	[Pa·s]
l : penetration distance of liquid into a narrow gap	[m]	η_∞ : shear viscosity at limiting high shear rate	[Pa·s]
n : exponent constant for Carreau-Yasuda viscosity model	[—]	θ : contact angle	[°]
p : pressure	[Pa]	λ : time constant for Carreau-Yasuda viscosity model	[s]
t : time	[s]	σ_L : surface tension of liquid or suspension	[N·m ⁻¹]
u : velocity of fluid	[m/s]	τ_{xy} : shear stress	[Pa]
$\dot{\gamma}$: shear rate	[s ⁻¹]	ϕ_p : volume fraction of particles	[—]

References

- 1) Honma, Y.: In “Sosetsu Epokishi Jushi”, *The Japan Society of Epoxy Resin Technol.*, **3**, 161-166 (2003)
- 2) Nagata, K.: In “Sosetsu Epokishi Jushi”, *The Japan Society of Epoxy Resin Technol.*, **2**, 13-21 (2003)
- 3) Lehmann, G. L., T. Driscoll, N. R. Guydosh, P. C. Li and E. J. Cotts: “Underflow process for direct-chip-attachment packaging”, *IEEE Trans. Comp. Pack. Manufact. Technol., Part A*, **21**, 266-274 (1998)
- 4) Guo, Y., G. L. Lehmann, T. Driscoll and E. J. Cotts: “A model of the underfill flow process: Particle distribution effects”, Proc. of 49th Electronic Components and Technology Conference, pp. 71-76, San Diego (1999)
- 5) Wan, J. W., W. J. Zhang and D. J. Bergstrom: “Experimental verification of models for underfill flow driven by capillary forces in flip-chip packaging”, *Microelectron. Reliab.*, **48**, 425-430 (2008)
- 6) Young, W. B.: “Modeling of a non-Newtonian flow between parallel plates in a flip chip encapsulation”, *Microelectron. Reliab.*, **50**, 995-999 (2010)
- 7) Fujisaki, K., Y. Matsuoka, K. Oota, T. Fukasawa and H. Shinto: “Solid/liquid interfacial structures, surface forces, and rheology of colloidal dispersions comprised of silica particles suspended in liquid epoxy resins”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **49**, 599-607 (2012)
- 8) Qizhou, Y., Q. Jianmin, W. Jiali and C. P. Wong: “Quantitative characterization of underfill/substrate interfacial

- toughness enhancement by silane additives”, Proc. of 49th Electronic Components and Technology Conference, pp. 1079-1082, San Diego (1999)
- 9) Xiang, D., M. V. Brillhart, M. Roesch and P. S. Ho : “Adhesion and toughening mechanisms at underfill interfaces for flip-chip-on-organic-substrate packaging”, *IEEE Trans. Comp. Pack. Technol.*, **23**, 117-127 (2000)
  - 10) Vincent, M. B., L. Meyers and C. P. Wong : “Enhancement of underfill performance for flip-chip applications by use of silane additives”, Proc. of 48th Electronic Components and Technology Conference, pp. 125-131, Seattle (1998)
  - 11) Mewis, J. and N. J. Wagner : In “Colloidal Suspension Rheology”, Chapter 3, Cambridge University Press (2011)
  - 12) Binks, B. P. : “Particles as surfactants-similarities and differences”, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 21-41 (2002)
  - 13) Washburn, E. W. : “The dynamics of capillary flow”, *Phys. Rev.*, **17**, 273-283 (1921)
  - 14) Yasuda, K., R. C. Armstrong and R. E. Cohen : “Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes”, *Rheol. Acta*, **20**, 163-178 (1981)
  - 15) Berg, J. C. : “An Introduction to Interfaces & Colloids : The Bridge to Nanoscience”, pp. 297-309, World Scientific (2010)
  - 16) Mewis, J. and N. J. Wagner : “Colloidal Suspension Rheology”, Chapter 8, Cambridge University Press (2011)
  - 17) Kistler, S. F. : In “Wettability”, J. C. Berg (Ed.), Chapter 6, Marcel Dekker (1993)
  - 18) Mewis, J. and N. J. Wagner : “Colloidal Suspension Rheology”, p. 63-67, Cambridge University Press (2011)