

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の解析—

申 崎 義 幸^{*1}・山 田 敏 郎^{*1}・多 田 薫^{*1}・五十嵐 充^{*1}・蒲 生 正 浩^{*2}

Analysis of Curing Reaction for Epoxy Resin Used for Electrical Insulator ~Two-stage Cure Reaction with a Finite Element Method~

Kushizaki, Yoshiyuki^{*1}/Yamada, Toshiro^{*1}/Tada, Kaoru^{*1}/
Igarashi, Mitsuru^{*1}/Gamou, Masahiro^{*2}

Epoxy has been used widely in electronic devices because of its excellent electrical properties for insulators. In epoxy resin curing reaction process, phenomena such as heat of reaction, reaction progress (degree of cure, physical properties, etc.), cure shrinkage and viscoelastic behavior, are related intricately.

It is known that there are serious problems of delamination at the metal- epoxy resin interface and crack failure in epoxy resin due to cure shrinkage when epoxy resin is used as encapsulating medium of insulators in electrical and electronic equipments. It is very difficult to make experimentally clear the mechanism of the delamination and crack failure occurring in electrical and electronic equipments during curing reaction. Though several papers have been reported on the attempts to predict the stress-strain behavior during curing reaction, their simulation model is proposed under the conditions without cure shrinkage, heat of reaction, reaction progress, delamination or crack failure. Therefore, previous works cannot be always applied to the practical production process. In order to solve these problems, the authors have proposed a new simulation model, which can apply to the curing process from potting (liquid state) to gelling (solid state) under a constant curing temperature. In this work, the authors have attempted the simulation with a finite element method for two-stage cure reaction as follows:

Epoxy resin was potted between the inner and outer iron cylinders. The potted epoxy resin was cured under a given temperature before gelling and under a higher temperature during gelling (two-stage cure reaction). In order to express the two-stage cure reaction, the equation of cure reaction was corrected. The circumferential strain curves on the surface of outer iron cylinder predicted by the simulation are in good agreement with the experimental results.

Key words : Two-stage Curing reaction/Viscoelasticity/Epoxy Resin/FEM

1. 緒 言

電子部品の絶縁用封止材料として用いられているエポキ

シ樹脂は、硬化反応によって収縮する。この収縮が原因で内部応力が生じ、接合界面のはく離やエポキシ樹脂に亀裂などの重大な問題が発生する。従って、硬化反応時に生ずるエポキシ樹脂の収縮挙動を事前に定量的かつ高精度に予測する事は、電子部品の接合強度信頼性を確保する上で重要である^{1),2)}。

エポキシ樹脂の硬化反応の収縮挙動は、反応進展とともに反応発熱、硬化収縮と粘弾性挙動といった現象が影響を及ぼしあう非常に複雑な現象である。そこで著者等は、これまでに官能基定量を用いてエポキシ樹脂の硬化反応速度式の導出³⁾、硬化収縮中におけるエポキシ樹脂の粘弾性変形メカニズム⁴⁾の解明や硬化反応中におけるエポキシ樹脂

^{*1} 金沢大学大学院自然科学研究科
金沢市角間町 (〒920-1192)
Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa Univ.
Kakuma-chou, Kanazawa 920-1192, Japan

^{*2} TDK (株)
市川市東大和田 2-15-7 (〒272-0026)
TDK Co.,Ltd.
2-15-7 Higashi-ohwada, Ichikawa 272-0026, Japan
2005. 1. 28 受理

接着メカニズムの解明^{5),6)}などの研究を進めてきた。

一方、既報^{3)~6)}では硬化温度が一定の場合について解析を行っていた。ところが、エポキシ樹脂を注形硬化する実際の製造工程では、硬化反応初期工程では接着強度が十分でないために金属と樹脂の熱膨張差による界面はく離が発生する危険がある。そこで、熱膨張差による界面はく離が生じない接着強度となるゲル化中期までをなるべく低い温度で行い、その後、生産性向上のために高温にして硬化反応速度を高める2段階硬化が一般的に行われている。すなわち、エポキシ樹脂の注形硬化の製造現場に適用できるような上記の2段階硬化反応工程の解析はこれまで殆ど行われていない。この2段階硬化反応中において、反応率は温度上昇とともに急激に変化する。このような急激な硬化率の変化を表現するためにロジスティック曲線によって近似した。また、2段階硬化を行った際に生ずる硬化収縮挙動を有限要素解析により求め、2段階硬化反応工程中での硬化反応収縮挙動のメカニズムの解明を試みた。

2. 実験および解析手法

2.1 反応率式

反応率を表現する方法として、従来の研究^{7)~13)}ではエポキシ硬化反応速度を1次またはn次の反応速度式(べき乗則)あるいは、Kamalモデルに従うものとして取り扱われてきた。しかし、既報³⁾において、これらの手法ではエポキシ硬化反応のような反応進展に伴って3次元架橋反応によりゲル化していく系を初期から反応完結までを一つの式で取り扱うことはできないことを明らかにした。そして、この複雑な硬化反応を正確に表現するために多項式を用いて近似した。

一方、2段階硬化反応において反応率がS字に変化する性質を利用して、以下のようなことが行なわれている。反応がゆっくり進むゲル化初期では硬化収縮の影響が小さいので一定温度で硬化する。そして、反応が急激に進むゲル化中期では、硬化収縮の影響が大きくなるために温度を高温にして、エポキシ樹脂の硬化収縮を自身の熱膨張で相殺させる。硬化反応終了直前では、反応はゆっくり進み硬化収縮の影響が小さくなるため、再び一定温度で硬化させる。このような背景から2段階硬化反応では、反応率のS字に変化を上手く表現できる式が必要となった。既報^{3),4)}の多項式では、硬化反応を問題なく求めることができるが、硬化反応のS字変化については上手く表現できなかった。そこで、エポキシ樹脂の反応率をS字で近似できるロジスティック曲線を用いて求めた。具体的には、既報³⁾の硬化条件80℃、100℃、120℃(図1~3に示す)場合の反応率の実験結果をもとに、非線形の最小二乗法でロジスティック曲線のパラメータを決定した。その結果、反応率Rは下記に示す(1)式で示すことができた。

$$R(\%) = \left(\frac{5.0 \times 10^{-5} \ln(T - 79.9) + 0.0104}{1 + 20 \times \exp(-8.0 \times 10^{-5} (T/300 + 1)^{23.257} \times t)} \right) \quad (1)$$

ここで、 t は時間(s)を示し、 T は温度(℃)を示す。
(1)式によって、硬化温度80℃、100℃、120℃の際の反

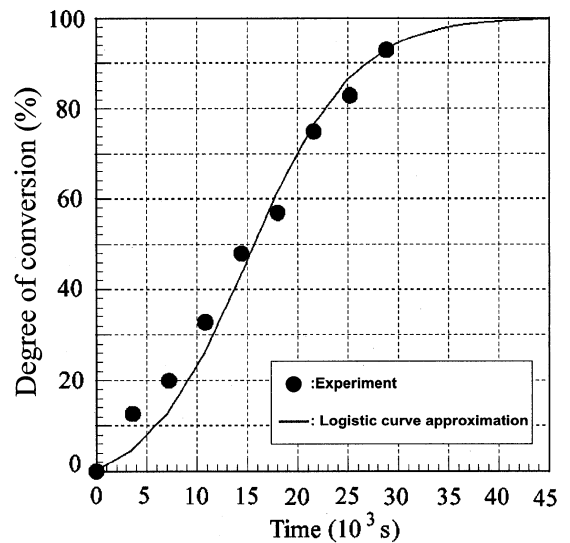


Fig. 1 Comparison of Logistic curve approximation and experiment solutions at 80℃

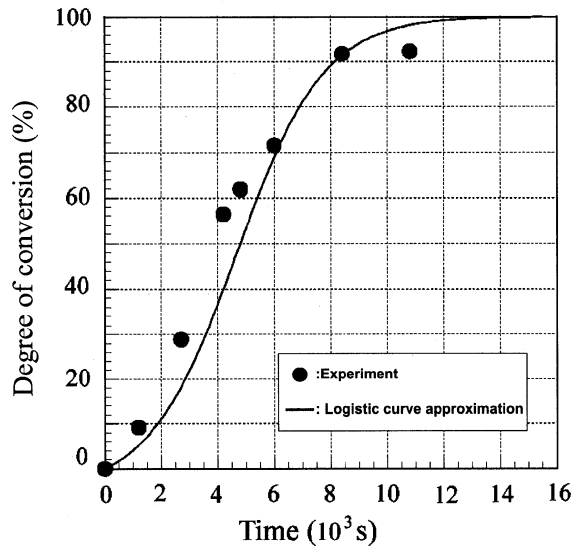


Fig. 2 Comparison of Logistic curve approximation and experiment solutions at 100℃

応率を求め、実験値と比較した結果を図1~3に示す。図中に示すプロットは、反応率の実験結果を示している。同図からわかるように、(1)式は80℃、100℃、120℃どの硬化条件においても反応率の時間に変化を上手く表現することが出来ている。

なお、有限要素解析に温度と時間によって変化する反応率を取り組むために、既報³⁾と同様にサブルーチンを汎用プログラムにリンクさせた。そのフローチャート図4に示す。図4からわかるように、初期温度 T_i (℃)と雰囲気条件として熱伝達率 H (w/m^2K)から非定常2次元熱伝導の方程式によって時間と場所によって変化する温度分布 T (℃)を求める。そして、(1)式に T (℃)代入することによって、反応率増分 ΔR (%)を求める。さらに、前ステップの反応率 R_{i-1} (%)と反応率増分 ΔR を足すことで、そのステップにおける新しい反応率 R_i を算出した。

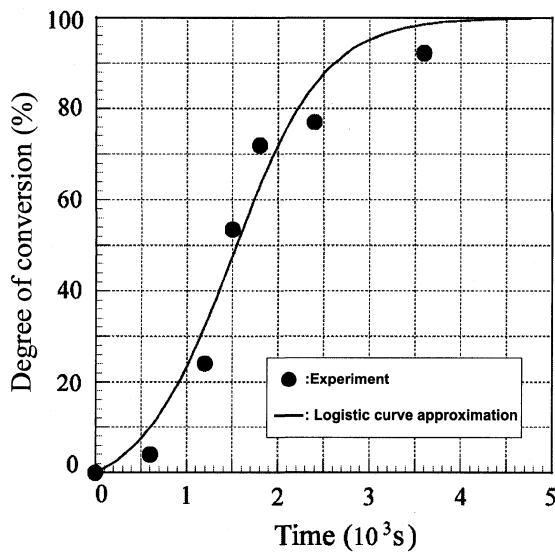


Fig. 3 Comparison of Logistic curve approximation and experiment solutions at 120°C

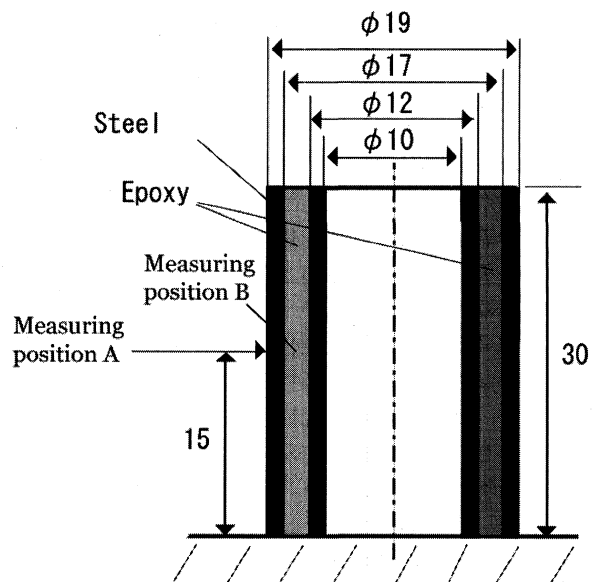


Fig. 5 Cross-sectional area of sample

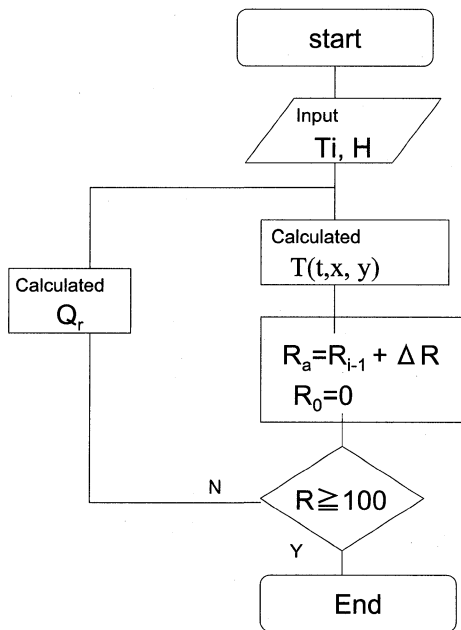


Fig. 4 Schematic diagram of flow chart

$$R_a = R_{a,i-1} + \Delta R \cdot \Delta t \quad (2)$$

(2)式で示したように、各積分点位置での各状態変数の値を増分ステップごとに定義・更新することで、反応の進行を表現した。また、現在の反応率 R_a が 100% 未満の際には反応率増分 ΔR から発熱量を求めた。反応発熱は(3)式により、求めることができる。

$$Q_i = \int_v Q_{reaction}(v) dv \quad (3)$$

ただし、 $Q_{reaction}$ は反応発熱量、 v は要素体積である。現在の反応率 R_a が 100% になった際に、反応率の計算を止めた。

2.2 実験方法⁵⁾

樹脂モールド型トランスでは、硬化反応中に硬化収縮によってエポキシ樹脂に亀裂が生ずる問題がある。そこで、この樹脂モールド型トランスを対象にして、2段階反応工程でのエポキシ樹脂硬化収縮挙動のメカニズムの解明を試みた。まず、樹脂モールド型トランスを想定するために、図5に示す2つの鉄性円筒を準備した。ここで、用いたエポキシ樹脂は、硬化促進剤である第三アミン DMP-30(2, 4, 6-トリスフェノール, 化薬アクゾ(株)製造)を 0.6 wt% 含む酸無水物系硬化剤 HN-2200 (メチルテトラヒドロ無水フタル酸, 日立化成工業(株)製造)と Epikote 828 (油化シェルエポキシ(株)製造)であった。これらの反応物は既報^{3)~6)}と同様である。

温度条件は、2段階硬化反応工程を想定して、作成した鉄円筒を 80°C 一定で 8000 s 保持した。そして、既報^{1)~3)}で急激に硬化収縮が進んだ 8000 s から雰囲気温度を 80°C ~ 120°C に昇温速度 2°C/min で昇温させた。その後、ひずみが定常状態に収束するまで、雰囲気温度を 120°C 一定とした。

ひずみは、図5に示す鉄円筒外周部 A 点の円周方向をひずみゲージで測定した。なお、ひずみゲージで測定されたひずみは鉄の熱ひずみとエポキシ樹脂の硬化収縮ひずみの和である。そこで、鉄の熱ひずみ分を差し引いた値を硬化収縮ひずみと定義した。また、エポキシ樹脂の反応発熱の影響を検討するために、エポキシ樹脂の反応発熱の影響が大きいと考えられる B 点(図5に示す)とその影響が小さい A 点の温度をそれぞれ測定した。

2.3 有限要素解析手法

(1) 解析モデルおよび物性

エポキシ樹脂反応工程を有限要素解析するに当たり、図5から樹脂モールド型トランスは軸対照問題として取り扱えると考えた。そこで、図6に示すモデルを用い解析を行った。また、解析プログラムとして非線形汎用有限要素解析プログラム MARC K 6.2 を用い、増分解析による熱-応力連成解析を行った。分割は 4 節点 4 辺形軸対照要素を用い、一要素あたりの数値積分点数を 4 として完全積分を

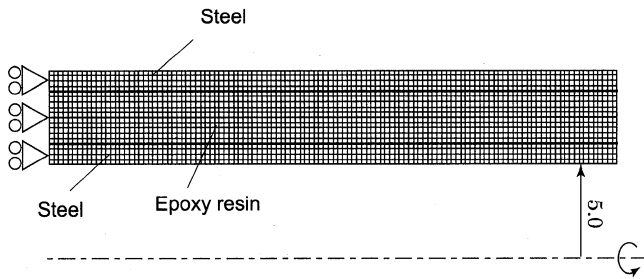


Fig. 6 Meshing and boundary condition of finite element analysis

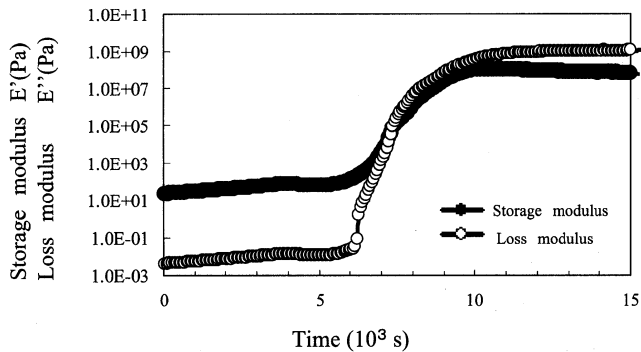


Fig. 7 Storage modulus and loss modulus measured by dynamic mechanical analysis

行った。また、以下に示すことを仮定して解析を行なった。その他の解析の詳細は既報^{3)~6)}の通りである

①反応収縮

反応収縮は、反応率に比例する見かけの熱ひずみとした。詳細は既報^{1)~3)}に示した。

②反応発熱

反応発熱は、反応率増分に比例する関数とした。すなわち、反応発熱を単位体積あたりの総発熱量 $1.288 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ を各要素に反応率増分で与えた。

③線膨張係数

本報告のエポキシ樹脂のガラス転移温度は 120°C であるため、 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲では、線膨張係数は変化しないと仮定した。そこで、ガラス転移温度以下のエポキシ樹脂の線膨張係数を $88 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ とした。

④ゲル化点

実験条件と同様な温度条件で、動的粘弾性測定装置によって、貯蔵弾性係数と損失弾性係数を求めた。その結果を図7に示す。なお、測定周波数は 10 Hz である。ここで、貯蔵弾性係数と損失弾性係数が同じ値をとる時間にゲル化が始まると仮定した¹⁴⁾。そして、(1)式によって、その時間の反応率を計算して、ゲル化点を計算した。その結果、反応率25%を見かけのゲル化点とした。

⑤弾性係数

既報⁴⁾では、温度の低い場合（早い変形の場合）に弾性係数は反応率に依存しないと考えた。しかし、2段階硬化反応工程のように温度変化が伴う場合においては反応率に依存すると考えて弾性係数を測定した。

弾性係数と反応率の関係を図8に示す。図中には右縦軸

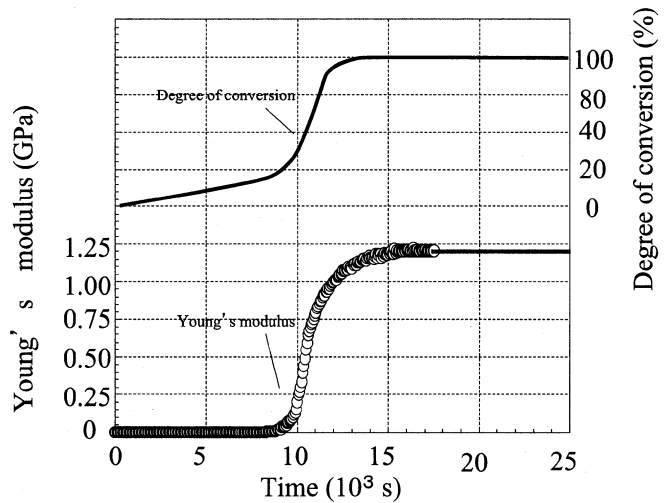


Fig. 8 Young's modulus changes in the two-stage curing process

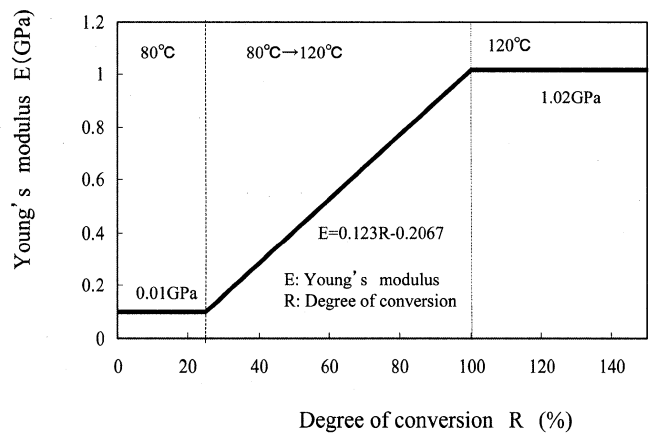


Fig. 9 Relationship between Young's modulus and degree of conversion

に弾性係数を示し、左縦軸に反応率を示している。ここで、反応率は(1)式によって求めたものである。また、図7で求めた貯蔵弾性係数を弾性係数とした。反応率が25%以下 (80°C 一定) の領域では、極めて小さな値となっている。反応率が25%~100% ($80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$) の間では、弾性係数が急激に大きくなり、反応率100%以上においては、弾性係数は 1.0 GPa 一定である。そこで、図9に示すように反応率ごとに3つの領域に分けた。まず、見かけのゲル化点である反応率25%までは、鉄円筒を歪ませるだけの力はないと考えて、 0.01 GPa (反応率25%の弾性係数) 一定とした。そして、反応率25%~100%のゲル化が急激に進む領域においては、弾性係数を反応率の関数として取り扱った。弾性係数 E を反応率 R のとして(4)式で表現した。

$$E = 0.123 R - 0.2067 \quad (4)$$

反応率100%以降の E は、図7から 1.0 GPa 一定とした。

⑥界面接着

界面の接着に関しては、既報^{5),6)}と同様に界面を構成する節点間に、軸方向変位差によって作用するばね要素を設定し、ばねの剛性によって接着を表現した。反応率25%

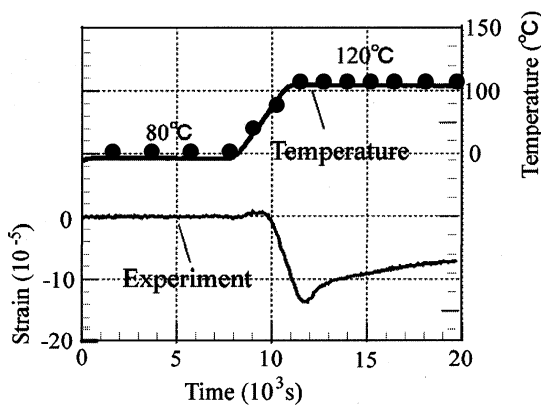


Fig. 10 Experimental curve for the variation of strain and temperature

以下の未接着の状態では、ばねの剛性を0にして、自由に変形するものとし、それ以降は、反応の進展とともにバネの剛性を増加させた。ここで、河辺⁵⁾は粘性テープ状の接着力は粘着剤と被着体の界面因子が寄与する界面接着力とバルクの状態の粘弾性因子項に比例することを提唱し、弾性係数によって界面接着力の評価を行なっている。そこで、本研究ではこの考えを参考にして、接着力は弾性係数と比例関係にあると考えた。詳細については以下のとおりである。反応率が100%になった場合は、界面は完全に接着がされていると仮定し、エポキシ樹脂と鉄円筒の接着界面のひずみが等しくなるばねの剛性を 10^{10} N/mの値を採用した。そして、反応率25%~100%の間においては、反応率25%と100%では弾性係数の値が100倍程度差があるのでバネ定数を 10^8 ~ 10^{10} N/mと反応率ごとに更新した。

3. 結果および考察

3.2 2段階硬化反応

(1) 実験結果

80°C~120°Cの2段階の熱負荷を加えた際に生ずるひずみを図10に示す。図中には温度とひずみの経時変化を示している。ここで、前述のように図中のひずみは円周方向のひずみから鉄円筒の熱膨張を差し引いたものである。実線で示す温度は、A点の円筒外周部の温度であり、プロットはB点のエポキシ樹脂内部の温度である。

まず、ひずみに着目する。この図からわかるように、20°C~80°Cの昇温および80°C一定の領域、80°C~120°Cの昇温工程、その後の、120°C一定の領域でひずみの変化が異なることが分かる。20°C~80°Cの昇温および80°C一定の領域においては、ひずみが生じていない。次いで、12000s付近の80°C~120°Cの昇温工程からひずみが減少し始め、14000s付近から、温度が120°C一定になっているにも関わらずひずみが増加している。次いで、鉄円筒表面とエポキシ樹脂内部の温度について着目する。鉄円筒とエポキシ樹脂内部の温度分布にはほとんど差が見られないことから、このような2段階硬化反応工程においては、反応発熱の影響は小さいと考えられる。

(2) 2段階硬化反応工程の影響

2段階硬化反応の影響を検討するために既報^{3)~6)}の80°C一定の硬化ひずみと2段階硬化反応工程の硬化ひずみを比

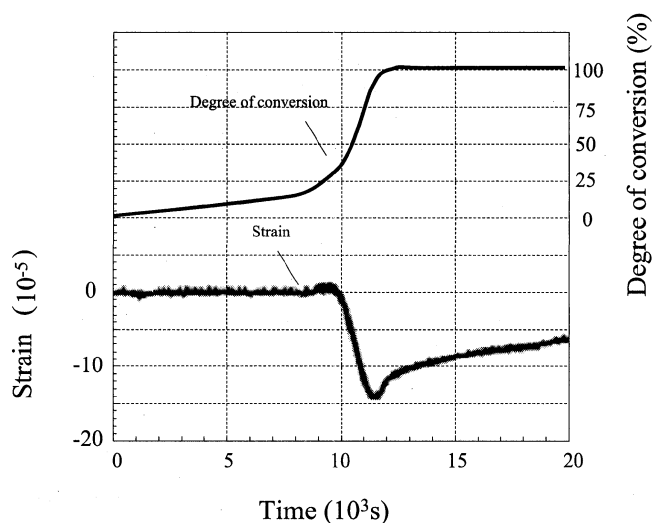


Fig. 11 Strain and degree of conversion change in the two-stage curing process

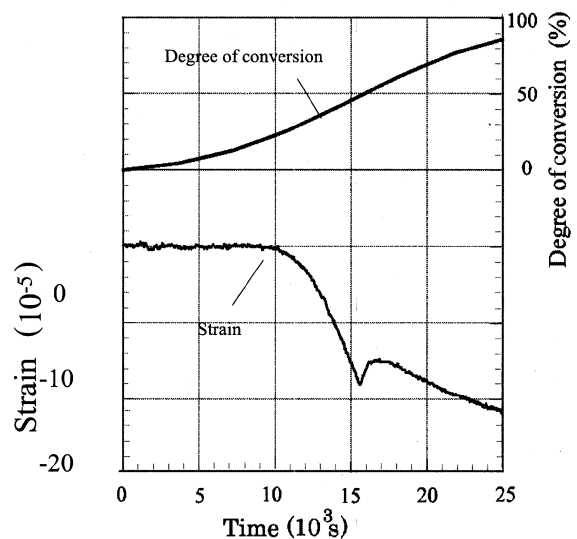


Fig. 12 Strain and degree of conversion change in constant temperature

較した。図11に2段階硬化反応中の硬化ひずみの実験値と反応率の経時変化を示す。図12に硬化温度80°C一定の硬化ひずみと反応率の経時変化を示す。なお、反応率は(1)式で求めた。図11と図12を比較すると、2段階硬化反応工程の方が反応の進展が早いことがわかる。また、80°C一定の場合は反応率50%で、エポキシ樹脂が破壊^{3)~6)}しているが、2段階反応工程では反応率50%で破壊が生じていない。

(3) 硬化ひずみの解析

実験結果から、また、80°C一定の場合は反応率50%で、エポキシ樹脂が破壊^{3)~6)}しているが、2段階反応工程では反応率50%で破壊が生じていないことがわかった。これは、反応率が25%の時に温度80°C~120°Cに昇温したことが原因と考えられる。

そこで、2段階硬化反応工程の昇温工程の影響を解析から考察する。解析を行なうに当たって、20°C~80°Cの昇温工程は短時間で温度が低いいため反応率に与える影響は

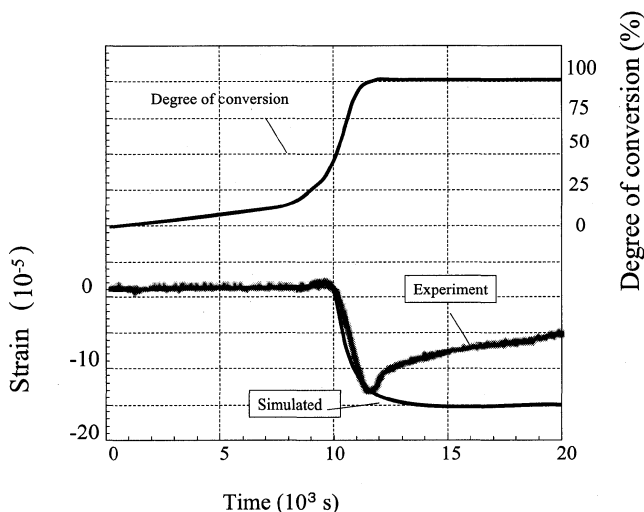


Fig.13 Comparison Between simulated Strain and Experiment

微小であると考えて取り除き、80℃一定、80℃～120℃、そして120℃一定の領域で解析を行った。

その結果を図13に示す。図中には解析で求めた硬化ひずみの実験値、解析値ならびに(1)式で求めた反応率を示している。以下、解析結果と実験結果について述べる。

図13に示すように実験および解析ともに、反応率が30%程度までひずみが減少していない。これは、温度上昇することによって、エポキシ樹脂が熱膨張したことと、弾性係数が小さいため、硬化ひずみが生じなかったと考えられる。

その後は、反応率が30%以降で反応が急激にすすみエポキシ樹脂が急激に収縮し、自身の弾性係数も大きくなる。その結果、エポキシ樹脂の熱膨張に硬化収縮が打ち勝ち、硬化ひずみが徐々に増える。解析ではこの挙動を表現することが出来ている。

このように2段階硬化反応工程は、エポキシ樹脂の硬化収縮、熱膨張ならびに反応の進行とともに増加する弾性係数の影響が複雑に影響を及ぼしあっていることがわかる。

次いで、反応率が100%の領域に注目する。この領域では、反応および温度変化がないにもかかわらず、実験値ではひずみが増加し、解析では一定のままである。この部分は、エポキシ樹脂界面に破壊が生じたと考えた。つまり、界面の弱く接着している部分が先に破壊されることにより、鉄円筒の収縮ひずみは正の方向に増加する。しかし、より強く接着している他の部分は破壊されないために、その収縮ひずみの減少はある程度で止まったと考えた。

(4) 破壊設定

伊藤ら¹⁰⁾は、異種材料の界面の強度は数値解析の上で界面に対して垂直な応力に対する強度と界面に平行な応力に対する強度とに分けて考えられることを示した。本研究におけるエポキシ樹脂と鉄円筒界面においても同様な破壊条件を考慮することができると考えられる。そこで、反応率100%以降にひずみの増加を破壊と仮定して、既報⁶⁾の破壊設定を用いた。文献値¹⁴⁾より、芳香族酸を用いたエポキシ樹脂の接着強度(引張:70~100 MPa,せん断:10~25 MPa)¹⁴⁾として、この値を元に筆者らは非線形ばね一つ当

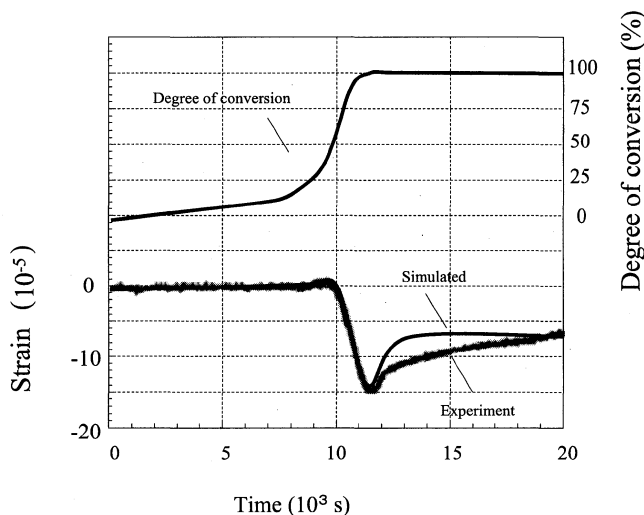


Fig.14 Comparison between simulated with progressive failure strain and experiment

たりの強度を求めた。非線形ばねにはたらく力がこの強度に達した時に、界面の破壊(クラック)なお、応力開放が発生した時刻より界面にはたらく非線形ばね一本当たりの力は、応力開放されたばねの力が随時残存するばねにかかるものとした。その結果を図14に示す。この結果からわかるように、破壊設定を考慮することによって、反応率100%以降の解析値のひずみは実験値の傾向は一致した。しかし、破壊設定の物理的意味が希薄なため、今後も反応率100%の以降の挙動について検討する必要がある。

4. 結 言

ゲル化が始まるまで低い温度で、ゲル化点以降高い温度で硬化させるいわゆる2段階硬化反応工程についてのエポキシ樹脂の硬化反応と収縮挙動の影響を実験ならびに有限要素解析によって求めた。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 反応率をロジスティック曲線で近似することによって、反応率のs字変化を表現することができた。
- 2) 80℃一定の場合は反応率が50%の際に破壊が生じていたが、2段階硬化反応では、50%で破壊が生じない。
- 3) 弾性係数を反応率の関数にすることによって、反応率25%~100%までの硬化ひずみの影響を解析で表現することができた。

参 考 文 献

- 1) Taketani, N., Hatano, K., Sugimoto, H., Yoshioka, O., and Murakami, G.: ISHM, Proceeding, 594(1996)
- 2) 村上 元: エレクトロニクス実装学会誌, 1(1), 19, (1998)
- 3) 福永守高, 山田敏郎, 加納重義, 蒲生正浩: 成形加工, 14(6), 371(2002)
- 4) 福永守高, 山田敏郎, 蒲生正浩, 加納重義: 成形加工, 14(8), 371(2002)
- 5) 福永守高, 山田敏郎, 北健太郎, 蒲生正浩, 加納重義: 成形加工 15(2), 103(2003)
- 6) 福永守高, 山田敏郎, 北健太郎, 蒲生正浩, 加納重義:

- 成形加工 15(6), 424(2003)
- 7) 島崎昭夫, 元起巖: 高分子化学, 28(319), 884(1971)
 - 8) 松井広明, 池上皓三: 日本機械学会論文集(A編), 62(596), 993(1996)
 - 9) 小野達弘, 池上皓三: 日本機械学会論文集(A編), 55(510), 171(1989)
 - 10) 河田裕志, 池上皓三: 日本機械学会論文集(A編), 56(532), 2471(1990)
 - 11) 前原大祐, 池上皓三, 佐藤千明: 日本機械学会論文集(A編), 59(560), 978(1993)
 - 12) 田中厚, 大泉新一, 丹羽勝治: 日東技報, 1(33), 29(1995)
 - 13) Koo, H. S., Park, S. J., Kim, W. B., Kim, C. M., Ha, Y. K. and Kim, Y. S.: Presented at ANTEC 2000, Orlando, USA (2000)
 - 14) 新保正樹: エポキシハンドブック, 日刊工業新聞社, 314(1987)
 - 15) 河辺雅義: 日東技報, 2(38), 18(2000)
 - 16) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭: 材料, 49(12), 1270(2000)
-