T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	エポキシ樹脂の耐熱衝撃性とその評価に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	久保内昌敏
Author(English)	MASATOSHI KUBOUCHI
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第2577号, 授与年月日:1994年2月28日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2577号, Conferred date:1994/2/28, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

94-3150

「エポキシ樹脂の耐熱衝撃性とその評価に関する研究」

1993年

久保内 昌敏

「エポキシ樹脂の耐熱衝撃性とその評価に関する研究」

第１章　緒　　論

１．１　緒　言　1
１．２　既往の研究　3
1.2.1　熱衝撃試験の応力状態と評価方法
(a)　脆性材料の評価方法
(b)　き裂材の評価方法
(c)　延性材料の評価方法
1.2.2　熱衝撃試験方法
(a)　試験片形状と熱条件
(b)　セラミックス／金属の熱衝撃試験
(c)　高分子材料／ＦＲＰ／エポキシ樹脂の熱衝撃試験
1.2.3　耐熱衝撃性の改善
(a)　耐熱衝撃性の改善方法
(b)　軟質改質剤による改善
(c)　硬質粒子充てんによる改善
1.2.4　エポキシ樹脂の冷熱サイクル試験と信頼性評価
(a)　冷熱サイクル試験
(b)　信頼性評価
1.2.5　半導体封止用材料の耐熱衝撃性
１．３　本研究の目的　11

第１章の図表　12

第２章　エポキシ樹脂における熱衝撃挙動

２．１　緒　言　13
２．２　試験材料と試験方法　14
2.2.1　試験材料
2.2.2　エポキシ樹脂の熱的性質
(a)　熱伝導率と温度伝導率
(b)　線膨張係数
(c)　ガラス転移点
(d)　熱伝達係数

2.2.3　エポキシ樹脂の機械的性質
(a)　引張性質
(b)　破壊靭性
(c)　硬度
(d)　衝撃強度
2.2.4　熱衝撃試験方法
(a)　熱衝撃試験片
(b)　熱衝撃試験方法
2．3　無切欠き円盤における熱衝撃挙動　20
2.3.1　断熱条件と破壊形態
2.3.2　無切欠き円盤試験片による熱衝撃試験
2．4　切欠き付き円盤における熱衝撃挙動　22
2.4.1　脆性樹脂の熱衝撃破壊形態
2.4.2　熱衝撃挙動と限界温度差
2.4.3　冷却時間の影響
2.4.4　試験片寸法の影響
(a)　試験片直径
(b)　試験片厚さ
2.4.5　冷却温度の影響
2．5　実用樹脂における熱衝撃挙動　25
2.5.1　樹脂混合比の影響
2.5.2　主鎖長さの影響
2.5.3　硬化剤の影響
2．6　結　言　27

第2章の図表　28

第3章　切欠き付き円盤を用いた熱衝撃試験の理論解析と耐熱衝撃性の評価方法

3．1　緒　言　57
3．2　熱応力解析　58
3.2.1　熱応力解析の仮定
3.2.2　温度分布
3.2.3　熱応力分布　－－無き裂円盤－－
3.2.4　応力拡大係数
3．3　有限差分による数値計算　62
3.3.1　無次元応力拡大係数
3.3.2　フーリエ数依存性
3.3.3　ビオ数依存性

3．4　有限要素法による解析　65
3.4.1　要素分割と境界条件
3.4.2　有限要素法による応力拡大係数の計算
3．5　脆性樹脂における耐熱衝撃性の評価　67
3.5.1　標準試験
3.5.2　冷却時間の影響
3.5.3　試験片寸法の影響
3.5.4　冷却温度の影響
3．6　実用樹脂における耐熱衝撃性の評価　69
3．8　結　言　70

第3章の図表　71

第4章　エポキシ樹脂の耐熱衝撃性の改善とその評価

4．1　緒　言　87
4．2　試験材料および試験方法　88
4.2.1　軟質および硬質充てん材と改質樹脂組成
(a)　軟質充てん材
(b)　硬質充てん材
(c)　マトリックス樹脂と粒子充てんエポキシ樹脂
4.2.2　改質樹脂の熱的性質・機械的性質
4.2.3　改質樹脂の熱衝撃試験方法
4．3　軟質充てん材改質樹脂の熱衝撃挙動　91
4.3.1　軟化剤充てん樹脂の耐熱衝撃性
4.3.2　液状ゴム充てん樹脂の耐熱衝撃性
4．4　軟質充てん材改質樹脂の耐熱衝撃性評価
4.4.1　軟化剤充てん樹脂の耐熱衝撃性評価
4.4.2　液状ゴム充てん樹脂の耐熱衝撃性評価
4.4.3　延性的な樹脂の評価法
4．5　硬質粒子充てん樹脂の熱衝撃挙動　96
4.5.1　アルミナ充てん樹脂の熱衝撃挙動
(a)　アルミナ充てん樹脂の破壊形態
(b)　耐熱衝撃性におよぼす充てん量の影響
(c)　耐熱衝撃性におよぼす粒子径の影響
4.5.2　シリカ充てん樹脂の熱衝撃挙動
(a)　シリカ充てん樹脂の破壊形態
(b)　シリカ充てん樹脂の耐熱衝撃性

4.5.3　非酸化物系無機質粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性
(a)　窒化物および炭化物系無機質粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性
(b)　水酸化アルミニウム充てん樹脂の耐熱衝撃性
(c)　体積分率一定における耐熱衝撃性の比較
4.5.4　金属粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性
4．6　硬質粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性評価　101
4.6.1　硬質粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性評価
(a)　アルミナ充てん樹脂
(b)　シリカ充てん樹脂
(c)　非酸化物系無機質粒子充てん樹脂
(d)　金属粒子充てん樹脂
4.6.2　粒子充てん効果
4．7　結　言　103

第4章の図表　104

第5章　アルミニウムリングモデルによる冷熱サイクル試験

5．1　緒　言　147
5．2　試験材料と試験方法　148
5.2.1　試験材料と試験片
5.2.2　冷熱サイクル試験方法
5．3　冷熱サイクル試験の破壊形態と応力解析　150
5.3.1　破壊形態
5.3.2　熱応力解析
5．4　冷熱サイクル挙動と信頼性評価　152
5.4.1　信頼性評価方法
5.4.2　冷熱サイクル挙動
5.4.3　温度差の影響
5.4.4　試験片形状・寸法の影響
5.4.5　樹脂の影響
5．5　冷熱サイクル試験の寿命予測　154
5.5.1　S－N曲線
5.5.2　アルミニウムリングモデルにおける応力拡大係数
5．6　結　言　157

第5章の図表　158

第６章　アルミニウム片埋込みモデルによる冷熱サイクル試験

６．１　緒　言　177

６．２　試験材料と試験方法　178

6.2.1　試験材料と試験片

(a)　熱衝撃試験片

(b)　冷熱サイクル試験片

(c)　試験材料の熱的・機械的性質

6.2.2　試験方法

(a)　熱衝撃試験方法

(b)　冷熱サイクル試験方法

６．３　アルミニウム片埋込みモデルの熱衝撃挙動　181

6.3.1　熱衝撃による破壊形態

6.3.2　破壊形態におよぼす埋込み材形状の影響

6.3.3　破壊形態におよぼす界面処理の影響

６．４　アルミニウム片埋込みモデルの冷熱サイクル挙動　183

6.4.1　半田ショック試験における温度分布の経時変化

(a)　温度経時変化の測定

(b)　有限要素法による熱伝導解析

(c)　温度履歴の計算結果との比較

6.4.2　冷熱サイクル試験における破壊形態

6.4.3　破壊形態と寿命分布

6.4.4　温度条件の影響

(a)　熱媒体の違いによる寿命分布の変化

(b)　温度域の影響（ΔT=const.）

(c)　温度幅とゴム状領域の影響

6.4.5　界面処理と吸湿の影響

6.4.6　試験片寸法の影響

６．５　アルミニウム片埋込みモデルにおける破壊機構の検討　190

6.5.1　熱衝撃試験における破壊機構の検討

(a)　埋込み材形状の効果

(b)　表面処理の効果

6.5.2　冷熱サイクル試験における破壊機構の検討

(a)　Type A

(b)　Type B

(c)　Type C

(d)　Type D

６．６　実際の埋込み製品における熱応力の影響　193

６．７　結　言　194

第６章の図表 195

第７章　エポキシ樹脂の標準撃試験法と耐熱衝撃性材料の設計

７．１　エポキシ樹脂の標準熱衝撃試験方法 219
7.1.1　エポキシ樹脂単体の標準熱衝撃試験方法
(a)　熱衝撃試験方法の選定
(b)　標準熱衝撃試験の試験条件
7.1.2　改質樹脂および複合材料の熱衝撃試験方法
(a)　軟質充てん材による改質樹脂の場合
(b)　硬質粒子充てん複合材料の場合
7.1.3　エポキシ樹脂の耐熱衝撃性評価方法と適用範囲
(a)　樹脂単体の場合
(b)　軟質充てん材による改質樹脂の場合
(c)　硬質の粒子充てん複合材料の場合
7.1.4　異材との組み合わせにおける熱衝撃試験方法・信頼性評価方法
７．２　耐熱衝撃材料の設計方法 226
7.2.1　熱衝撃破壊靭性
7.2.2　耐熱衝撃性エポキシ樹脂（単体）材料の設計
7.2.3　樹脂の改質と粒子充てん複合化による耐熱衝撃性材料の設計
(a)　軟質充てん材
(b)　硬質充てん材
7.2.4　異材との組み合わせにおける耐熱衝撃性の設計
7.2.5　エポキシ樹脂の耐熱衝撃性設計指針
７．３　結　言 231

第７章の図表 232

第８章　総　括 237

記　号 241

参考文献 243

謝　辞 253

第1章　緒　論

1．1　緒言

エポキシ樹脂は、1934年に開発されて以来、機械的特性や接着性、耐食性などに優れていることから様々な分野にわたって使用されている。とくに電気・電子分野においては、その電気的絶縁性などの電気的特性のために、大型電気機器から超小型電子部品に至るまで幅広く用いられている。しかしながら最近になって、電気・電子技術の発展による小型化・高電圧化などの高性能化にともなって、いくつかの問題が生じており、とくにその中でも熱応力によるき裂の発生が大きな問題となっている[1)~5)]。

熱応力とは、部材の温度変化があったり部材内部に温度分布があるとき、このとき発生する熱膨張が拘束されたりあるいは部分的に熱膨張に差があったりすると発生する応力のことで、材料強度に比べて大きな熱応力が発生すれば部材は破壊する。熱応力問題は、金属やセラミックスについては多くの研究結果が報告されている[6)~13)]が、温度範囲やその他の特性の差異によりエポキシ樹脂に直接適用できる研究は少ない。これは、セラミックスのような脆性材料は衝撃的な応力に弱く、金属のような延性材料は衝撃には強いが、疲労に弱いのに対して、エポキシ樹脂はその中間的な性質をもつことも原因の一つと思われる。エポキシ樹脂に対する熱衝撃試験として、数種の実用試験も知られているものの[1)]、その多くはワッシャーなどを埋込んだ試験片を用いるために応力状態が複雑であり、実際に実際の機器あるいは製品における挙動に合わないことがある。したがって、定量的な解析の可能な試験方法の確立が望まれている。

エポキシ注型品および成形品の熱応力によるき裂の発生は、主に、①注型時の硬化収縮と②埋込み部材（金属、セラミックス）と樹脂の熱膨張の差によるが、③樹脂内部における温度分布が原因となる定常および非定常の熱応力も問題となってきている[1),18)]。樹脂の耐熱衝撃性評価のためには、①および②のような複雑な系を取り扱う前に、③に相当する硬化させた後のエポキシ樹脂における熱応力に対する耐き裂性を検討する必要がある。

一般に物体がその内部に急激な温度の経時変化を生じて、衝撃的な熱応力を受ける現象を”熱衝撃”と呼ぶ。高分子材料などの熱伝導率の低い場合には、非定常な熱衝撃の方が定常時の熱応力に比べて大きな熱応力を生じる可能性がある。しかも衝撃的に応力が作用するので、とくに切欠きなどがある場合には、温度や材料物性によって材料は延性を失って脆性的に破壊し易くなる。

熱衝撃時の破壊は、引張強度、弾性率、破壊靭性といった機械的性質と、熱伝導率、線膨張係数およびガラス転移点といった熱的性質の両者が関係しており、したがって耐熱衝撃性を評価する場合にはこの両者を総合的に検討する必要がある。さらに、この評価試験方法の開発にあたっては、実際の機器あるいは製品と同じ破壊機構であることが必要条件である。

エポキシ樹脂を実際に使用するときには、その脆性的な性質を改善するために可塑剤やゴムを用いて改質したり、経済的、強度的、また成形性などの問題から、粒子やファイバ

ーを充てんした複合材料として使うことが多い[14]。とくに無機質粒子充てんは、擬等方性材料となるために、注型や成形といった方法において増量や粘度の調整が容易であり、さらに機械的強度を改善したり[15]、電気的性質の付与[16]や難燃化[17]といった機能化なども可能である。

電気機器類に使用されるエポキシ樹脂注型品は、金属電極を樹脂内に一体成形したいわゆる埋込み電極をもち、家庭用電気器具から発電プラントなどに用いる高電圧用機器[15)・18)]に至るまで広い範囲で使用されている。また、一般装置類のレバーの摘み部などのように、単なるインサート金具として使用される場合も多い。いずれも、製造コストが低い、自由な形状の金具をインサートできるといった高い成形性と、ねじ類などによる機械的結合に比べて、高い構造一体性が得られることなどが主たる理由である。

反面、構造体としての強度は、埋込み金物とそれを取り囲むプラスチック材料との界面強度に大きく依存しているという側面がある。例えば、絶縁構造部材に対してこの構造を採用した場合、機械的外力以外にも、線膨張係数の不一致による熱応力および冷熱サイクルによる疲労なども考慮する必要がある。実際、注型品を低温に冷却したり、過酷な冷熱サイクル条件下に供して熱応力が加算されると、その結果注型樹脂にき裂が発生したり、あるいは埋込み物との間に剥離が生じるなど、強度的、電気的にも問題を生じる場合がある[19)~21)]。このような挙動は構造材料のみならず、半導体の封止材においても最近クローズアップされてきた。

ＩＣ（集積回路）は、1952年にその概念が提案されて以来、目ざましい発展を続けてきたが、それを製品化するためには、電極付けしたＩＣを封止する技術の向上が必要不可欠であった。封止は、腐食などによるＩＣの劣化を防ぎ、さらに機械的強度を増す目的で行うものであり、当初はセラミックスや金属などによる気密封止で行われていた。現在では生産性やコストの点から、樹脂封止法が主流になっており、その信頼性も年々向上しつつある。ところが、半導体素子の飛躍的技術革新によって、集積度は３年で４倍というペースで増加しており[22)~24)]、素子サイズの大型化や配線の微細化も進み、さらにパッケージ形状も小型化・薄型化の傾向にあり、封止樹脂にはより高度な信頼性が要求されている[25)・26)]。

その中で最近問題となってきたものの一つに、半田付け時の急激な温度変化、すなわち熱衝撃による故障の発生が挙げられる[3)，27)，28)]。すなわち、表面実装にともなって半田リフローや半田浴への浸せきなど、半導体に直接大きな熱衝撃がかかるようになってきた。この現象は主に封止材と他の材料との線膨張率の差から生じる熱応力によって引き起こされるものであるが、ＬＳＩのように複雑な内部構造をもったものでは熱応力の評価が困難であり、半導体封止材に対しても、膨張率や弾性率およびその他の物性値、あるいはチップやパッケージの寸法などが、熱応力／熱衝撃に対してどの様な影響を与えているのかを定量的に評価することが望まれている。

1．2　既往の研究

1.2.1 熱衝撃試験の応力状態と評価方法

（ａ）脆性材料の評価方法

熱衝撃に関する理論的解析は、非定常熱応力問題として多くの報告があり、簡単な形状の物体が、簡単な熱伝達条件により熱衝撃を受けるというパラメータの少ない場合についてはかなり詳細な解析が行われている[6)~11),29)~43)]。また、連成項や慣性項を考慮した数値解析や[44)~46)]、複雑な系での有限要素解析[47)~49)]も報告されている。

Mansonら[8)~10)]は、一次元の熱衝撃問題を準静的にかつ物性値の温度変化を無視して弾性非定常熱応力問題として取り扱った。物体が低温の媒質中に投入されることによって、表面から急激に冷却される場合を考える。熱衝撃を受けてからある有限の微少時間後に物体表面に最大引張応力 σ_{max} が現れ、この σ_{max} の値は、冷却の厳しさを表す無次元数のビオ数 β（＝h・L／k：h は熱伝達係数、L は伝熱距離、k は熱伝導率）に対して近似的に(1-1)式に示すような簡単な関係で表すことができる。

$$\frac{1}{\sigma^*_{max}}=C_1+\frac{C_2}{\beta} \qquad \cdots\cdots(1\text{-}1)$$

C_1，C_2 は物体形状（無限平板、無限円筒、球など）や、熱伝達条件（両面、片面または冷却、加熱）による係数である。また無次元応力 σ^* は(1-2)式で定義する。

$$\sigma^*\equiv\frac{(1-\nu)\cdot\sigma}{E\cdot\alpha\cdot\Delta T} \qquad \cdots\cdots(1\text{-}2)$$

σ は弾性熱応力、ν はポアソン比、E はヤング率、α は線膨張係数、ΔT は熱衝撃の温度差である。脆性材料を対象とすると、主に引張応力によって破壊が起きるから、$\sigma=\sigma_B$（引張強度）とおくと、破壊の起こる限界の温度差 ΔT_c が次の(1-3)式により求められる。

$$\Delta T_c=\frac{\sigma_B}{E\cdot\alpha}\cdot(1-\nu)\cdot C_1+\frac{k\cdot\sigma_B}{E\cdot\alpha}\cdot\frac{(1-\nu)\cdot C_2}{h\cdot L} \qquad \cdots\cdots(1\text{-}3)$$

ここで、ν は一般に材料によりあまり変化せず、h，L，C_1，C_2は実験条件（熱の条件）により決まるので、材料の ΔT_cは結局、$R_1\equiv\sigma_B/E\alpha$ と $R_2=k\sigma_B/E\alpha$ の２つのパラメータにより決定される。R_1，R_2 を各々第一、第二の熱衝撃抵抗係数と呼び、セラミックスなどはこれによって材料の耐熱衝撃性を評価することができる。β が小さいときには R_1 が、逆に大きいときには R_2 が支配的となるが、一般的には一つのパラメータのみでは評価できない場合が多い[12),13)]。

（ｂ）き裂材の評価方法

き裂が存在する場合の応力解析は、Irwin に始まる線形破壊力学を用いて多方面で研究が行なわれている。き裂回りの弾性応力場は、一般に最大応力が無限大となるために、応力のみで記述することができない。そこで、き裂近傍における弾性応力場を特徴づけるパラメータである応力拡大係数 K を用いる。すなわち、

$$K\geqq K_c \qquad \cdots\cdots(1\text{-}4)$$

のときに、脆性破壊が生じる。ここで K_c は材料試験により得られる材料強度パラメータで破壊靭性値と呼ばれる。この方法は基本的に弾性解析に基づくパラメータ K により破壊の条件が記述されるために、き裂先端に生じる塑性域が小さい、いわゆる小規模降伏の範囲に対して有効である[50)~52)]。

このため脆性的で、しかも部材に潜在的に比較的大きな欠陥を有するセラミック材料に対しては、この破壊力学パラメータは早くから取り入れられており、熱衝撃問題に限っても報告は多いが、高分子材料を対象としたものはまだ少ない。

Hasselman は、セラミクッスの耐熱衝撃性について系統的に研究を行なっており[34)~37), 53)]、焼き入れタイプの熱衝撃を与えた曲げ試験片の残留強度を測定して、温度差と強度の特性曲線を得ている[53)~60)]。き裂の発生に対する抵抗と、き裂の進展に対する抵抗について、Griffith の理論と同様に解放される弾性エネルギーと破壊エネルギーのバランスから、統一理論を導いている[53)]。これによれば、冷却熱衝撃を受ける部材の内部に、ペニークラックが N個/m^3 の密度で分布する場合について、き裂の安定／不安定の限界温度差 ΔT_c は次式のように導かれる。

$$\Delta T_c=\left\{\frac{\pi\cdot\gamma\cdot(1-2\nu)}{2\cdot E_0\cdot\alpha^2\cdot(1-\nu^2)}\right\}\cdot\left\{1+\frac{16\cdot(1-\nu^2)\cdot N\cdot\ell^3}{9\cdot(1-2\nu)}\right\}\cdot\frac{1}{\sqrt{\ell}} \quad \cdots\cdots(1\text{-}4)$$

ここで、γ は Griffith の表面エネルギー、E_0 はき裂を含んだ材料の弾性率である。この式から導かれるクラック寸法 ℓ と ΔT_c の関係から、短い初期クラックを含む材料において、強度保持率の特性曲線がある温度差において急激にその保持率が減少することを説明できる。

熱衝撃を受けるき裂を有する円筒形状部材の応力拡大係数についてはいくつかの解析例[61)~64)]が報告されている。例えば淡路らは、縁き裂を有する円盤の応力拡大係数を多項式に近似して導いて[65)]、炭素電極におけるアーク放電時の電極劣化を想定した炭素の熱衝撃実験を行い、熱衝撃破壊靭性による評価をした[66)~69)]。Blauelら[70)]はガラスの熱衝撃試験において円筒表面に入れた円弧状の切欠きを半無限板中の表面き裂に近似して評価している。矢川ら[71),72)]は半楕円形表面き裂を持つ平板における熱衝撃解析と PMMA 板の実験を報告している。また、原子炉圧力容器の緊急炉心冷却を想定して、平野ら[73),74)]および鈴木ら[75)]も表面き裂を有する半無限板の解析と鋼を用いた実験およびフラクトグラフィ的検討を報告している。これについては、松原ら[76)]が、原子炉における加圧熱衝撃時におけるK値について検討し、曲げの拘束を考慮した評価が必要であるとしている。

（ｃ）延性材料の評価方法

より延性的な材料に対する熱衝撃応力解析については、主に金属材料に対するものがある。例えば焼き入れなどを想定した炭素鋼の急冷／急加熱時の熱弾塑性応力解析[48),77),78)]といったものなどがある。またエポキシ樹脂に関しても、宮野らのエポキシはり[79)~81)]およびエポキシ／アルミ合金積層はり[82)]の残留応力や、池上ら[83)]のＩＣパッケージに対する残留応力の熱粘弾性解析を考慮した研究などがある。

き裂材の弾塑性問題では、弾性問題における応力拡大係数に代わる概念として、Ｊ積分が用いられている。Ｊ積分は Rice[84)]によって提案されたもので、次式で表される。

$$J=\int\Gamma\left\{W\,dy-T\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)ds\right\} \qquad \cdots\cdots(1\text{-}5)$$

ここで、Γ はき裂先端を囲む任意径路、T は径路Γ中の任意点 i における $T_i=\sigma_{ij}\cdot n_j$ なる表面力ベクトル、u は変位ベクトル、ds は径路中の微小長さ、W は歪エネルギーである。この J 積分は、径路にかかわらず値の変化がないという特徴がある。一般的に J 積分の値を求めるには有限要素法が使用されており、最近ではゴムやその他の高分子材料に対する破壊力学パラメータも一般化してきた[85]。熱衝撃を対象とした報告は多くは見あたらないが、例えば Yangら[86]および安藤ら[87]の原子炉緊急炉心冷却を想定した解析例などがある。

1.2.2 熱衝撃試験方法

（a）試験片形状と熱条件

熱衝撃試験方法としては、やはり単純な形状の試験片が単純な熱条件となるようなものが多く選ばれている。

試験片形状は、中空円筒[88)~91)]を用いるタイプが多いが、円盤[9),92)]や球[21),93)]を用いたり、円筒と円盤の長所をとったリングテスト[94)~98)]も応用されている。試験片に熱衝撃を与えた後の曲げ強度保持率による評価[53)~60)]の報告も Hasselman らにより系統的に行なわれている。

実験方法は、材料の導電性によって大別され、導電性材料（金属、炭素、etc.）の場合にはジュール加熱[99)]、電子線加熱[100)]、高周波誘導[48),97),98)]、アーク放電[65)~69)]などを利用した実験が、非導電性材料（セラミックス、樹脂、etc.）の場合にはヒーター傍熱法[88)~91),95)]、レーザー加熱[47)]、および特殊な導電性塗料を利用する実験[96)]などが報告されている。最も多く用いられているのは、焼き入れ法（冷媒浴中に投入する方法）であり、冷却には水浴[9),53)~57),59),73),74)]やその他の冷媒浴[60),70)~72)]および水ジェットを吹き付ける方法[9),75)]のほか、高温とするために溶融塩[93)]や流動床[92)]を用いた例がある。

（b）セラミックス／金属の熱衝撃試験

セラミックスについては、これが高温材料として使用されるために古くから多くの熱衝撃実験が行われており、上述の応力計算や評価方法が各方向から検証されている。上述の試験方法で示したものはそのほとんどがセラミックスの耐熱衝撃性についての報告であり、例えば、異なる熱伝達係数や試験片寸法における実験が Manson[8)~10)]や Crandall[93)]らにより系統的に行われている[7),13)]。また、半導体関連として、表面実装技術にともなう半田ショック時のセラミック半導体の熱衝撃によるクラックの例[101)]も報告されている。

金属材料に対する熱衝撃の報告としては、原子炉用圧力容器鋼に対する報告[73)~76)]などもあるが、Coffinの研究[102)~105)]に代表されるように、単一熱衝撃試験よりはむしろ熱疲労についての研究が行われている。また、金属を高温環境で扱ったときにできる酸化物が表面でクラックを起こすこともある[106)]。

（ｃ）高分子材料／ＦＲＰ／エポキシ樹脂の熱衝撃試験

注型用のエポキシ樹脂に対する熱衝撃実験は数種の実用試験によるものが報告されている[1)]。これらは、平ワッシャー[107)]、スプリングワッシャー[108)]、オリファントワッシャー[109)]、およびボルトやナット[110),111)]などの金属を注型時に埋込んだ試験片を用いて、所定の熱サイクル（10回程度）を与えてき裂の発生を観察するものであるが、応力解析が困難であり、定性的な実用試験の域を出ない。

ＦＲＰの場合には、低温容器などの構造用に用いられるために若干の報告例[100)]があるが、ファイバー／マトリックスの界面強度[112),113)]、層間剥離、さらに方向性の問題[114)]があり複雑である。

エポキシ樹脂は、光弾性実験用材料として古くから使われている。光弾性実験は画像的応力解析方法で、複雑な形状の応力を実験的にかつ遅れ無しに解析するのに適しており、動的応力や粘弾性体の応力分布解析などに有効である。しかしながら、動的な熱応力については、金属材料などに比べて熱伝導率が非常に低いことから汎用性が少なく、あまり報告はなされていない[115)~122)]。また、この中には松原らの報告[122)]のように、光弾性によるき裂材の非定常温度場へのアプローチについても数例が報告されている。

1.2.3 耐熱衝撃性の改善

（ａ） 耐熱衝撃性の改善方法

耐熱衝撃性の改善方法としては、機械的強度を向上させるか、または発生する熱応力（内部応力）を小さくすればよい。脆性的なエポキシ樹脂は、可塑剤または軟質粒子を充てん[123)]して延性的にすることにより強度が上がるとともに、弾性率が下がって発生する熱応力が小さくなる。また、硬質粒子を充てん[124),125)]した二相構造によっても、機械的強度を向上したり、熱膨張率を下げ、熱伝導率を上げて発生する熱応力を低減することができる。軟質粒子充てんエポキシ樹脂については、ゴム充てんを中心として強靭化についての研究[123),126)~128)]、粒子充てんエポキシ樹脂に関しては、強度、弾性率、靭性、破壊エネルギーなどの力学的性質に関する研究[128)~133)]が多い。しかしながら、いずれにせよ改質したエポキシ樹脂の耐熱衝撃性についてその改善方法を直接報告している例はほとんど見あたらない。

（ｂ） 軟質改質剤による改善

エポキシ樹脂硬化物の耐き裂性または靭性を増すためには、例えば、エポキシ主鎖または硬化剤の構造を変えたり、あるいは反応性／非反応性の希釈剤を混入して、網目密度を下げる方法がある[134)~138)]。しかしこれらの方法では一般に弾性率、強度あるいは耐熱性が減少するために、ある程度の靭性の改善しか期待できない。弾性率や強度を低下させずに耐衝撃性を向上する一般的な方法の一つとして、非相溶系のポリマーアロイを挙げることができる。この例としては、ゴム粒子を分散させた材料が多く、エポキシ樹脂の改質には CTBN (Carboxyl-terminated liquid butadiene-acrylonitrile copolymers) あるいは ATBN (Amine-terminated liquid butadiene-acrylonitrile copolymers) といった反応性

ゴム添加によって達成されることが報告されている[126)~128),139)~143)]。現在では、このゴム添加による靭性の発現機構は、分散粒子による応力の不均一化により、粒子をつなぐようなせん断降伏の発生によるものであることが明らかにされている[128)]。

（ｃ） 硬質粒子充てんによる改善

硬質の粒子充てんについては、例えば、複合材の弾性率と粒子充てん率（体積分率）との関係に注目し、低体積分率および高体積分率での複合則関係式を導出した Ishai らの研究[144)]が挙げられる。粒子の効果に着目したものには、粒子を欠陥として見なし、無機質粒子充てんエポキシ樹脂について Petch の式を認めた北條らの研究[145)]、粒子の補強効果としては Lange[146)], Brown[147)]の研究などがある。また、粒子形状に注目し研究を行ったものには、機械的性質、熱衝撃に及ぼす影響を調べた土橋らの研究[148)]や、シリカ粒子の弾性率に及ぼす粒子形状、寸法および測定モードの影響を報告した中村らの研究[123),132),149)~151)]、多孔質シリカについて力学的性質に及ぼす表面性状および吸着水分の影響を述べた田中らの研究[134)]がある。また Spanoudakis らの、球状ガラスビーズを充てんしたエポキシ樹脂を用いて、体積分率、粒子寸法、および界面の接着性がK_{Ic}やG_{Ic}に与える影響についての研究[152)]などがある。

粒子を含む弾性領域の応力・歪計算は既に Goodierら[153)]から始まっている。マトリックスと充てん粒子の相互作用に注目した応力解析としては、粒子界面の接着性の影響について単純なモデルから解析した Nielsen の研究[154),155)]、ＰＣマトリックス中のガラスビーズの応力分布を有限要素解析により研究した Dekkersら[156)]や、マトリックスに比べて硬いガラス粒子および柔らかいゴム粒子を充てんした複合材のモデルを用いて、応力分布を変化させることにより破壊挙動を明確にした Guildら[157)]の研究がある。藤田ら[158)]は有限要素法解析および光弾性実験で、粒子周辺の応力分布を求め、さらに粒子の周りにマトリックスと粒子の中間の弾性率を持つ第３相を導入することにより応力集中を穏やかにすることを示した。

複数の充てん粒子に対する解析は少ないが、同一の回転楕円体粒子が並行配列した粒子分散複合材料に対して、Eshelby 理論を適用した高橋の報告[159)]や、アルミナ充てん樹脂に関して、応力の負荷条件から破面形態を分類し、粒子近傍におけるき裂と粒子の相互作用を局所的に有限要素解析から数値計算をして破面形態の変化の可能性を示唆した山崎らの研究[130)]などがある。

1.2.4 エポキシ樹脂の冷熱サイクル試験と信頼性評価

（ａ） 冷熱サイクル試験

電力施設などの重電機器における絶縁材料として、エポキシ樹脂注型品が広く用いられている。こういった注型品では、電極などの埋込み金属とエポキシ樹脂の熱膨張の差が大きいために、エポキシ樹脂注型品が冷熱サイクルを受けると機械的あるいは電気的に破壊に至る現象がある。最近では、エポキシ樹脂注型品に要求される性能は、電気的性質ばかりでなく、機械的強度や信頼性にも及んでいるために、このような冷熱サイクルに対する

検討も必要である。

このように実際の機器あるいは製品ではエポキシ樹脂と埋込み金属の界面が存在し、界面における残留応力や熱応力が強度および信頼性に大きな影響を及ぼす。このようなエポキシ／金属界面に対して、“接着”に関する報告は、例えば杉林ら[160),161)]や今中ら[162)]の突き合わせ継ぎ手に関する報告などをはじめとして多いが、埋込み金属を前提としたエポキシ樹脂の機械的特性に関してはまだ少なく、山崎ら[19),20),163),164)]の報告などがみられる程度である。山崎らは、金属を埋込んだエポキシ樹脂の成形品についての残留応力が、新保らが硬化収縮にともなう内部応力の研究[165)~170)]において明らかにしたのと同様に、ガラス転移点と使用温度との温度差に相当する熱応力に等しいことや、また、残留熱応力に関して破壊力学や有限要素法を用いた応力解析を報告している。さらに、田中ら[171)]が異種金属接合について示したのと同様に、界面に沿う疲労き裂進展が、界面→準界面→材料内へと３段階に進むことも述べている。

冷熱サイクル試験の報告は、金属に関するもの[102)~105)]がほとんどであるが、これらは高サイクルのいわゆる熱疲労に属する。平ら[172),173)]および加藤[174),175)]は Coffin 型の熱サイクル試験機により、川崎ら[176),177)]は焼き入れ型の熱サイクル試験により金属の熱疲労試験を報告している。Lewis Ⅲ[178)]はセラミックスの熱衝撃／熱衝撃疲労試験を水焼き入れ法により行い、サイクルにともなって、その残留強度が主にき裂進展のために減少することを示している。また熱サイクルにともなう応力解析例[179)]もあるが、厳密な実験結果との比較はまだない。

高分子材料に対する報告も数例あるが、この場合には比較的低サイクルの熱負荷を対象とすることが多く、これは金属に比べて熱伝導率が低いためと考えられる。例えば、中野ら[180)]はＣＦＲＰの荷重下における熱サイクル疲労を取りあげ、その温度湿度特性についても述べている。

（ｂ） 信頼性評価

疲労試験では、その疲労強度について統計的考察や信頼性を議論するものが多くあり、その強度分布を指数分布[181)~183)]や対数正規分布[183)~185)]、ワイブル分布[183)~190)]を用いて表している。

ワイブル分布とは、W.Weibull によって“最弱リングモデル”として導入されたものであり[191),192)]、今日まで多くの寿命データがこの分布に従うことが実証されている。さらに J.H.K.Kao は、真空管の寿命データの解析からワイブル分布の実用的意義について明らかにしており[193)]、これ以降、信頼性の議論に用いられるようになった[194)]。

ワイブル分布の分布関数および確率密度関数は、各々次に示すような式で表される[194)~197)]。

$$F(t)=1-\exp\left\{-\left(\frac{t-\gamma}{\eta}\right)^{m}\right\} \qquad \cdots\cdots(1\text{-}6)$$

$$f(t)=\left(\frac{m}{\eta}\right)\cdot t^{m-1}\cdot\exp\left\{-\left(\frac{t-\gamma}{\eta}\right)^{m}\right\} \qquad \cdots\cdots(1\text{-}7)$$

ここで、ｍは形状母数、ηは尺度の母数、γは位置のパラメータと呼ばれるものである。γを除いた２パラメータで表される場合を２母数ワイブル分布、γを加えて表される場合

を3母数ワイブル分布という。

形状母数mは分布の形状を表し、その値により故障のモードを下に示すようになる[194)~196)]。

$m < 1$ …故障率減少型→初期故障型

$m = 1$ …故障率一定型→偶発故障

$m > 1$ …故障率増大型→摩耗故障

また、$m = 1$の場合には指数分布と等しい。総稼働時間を全サンプル数で割った時間（サイクル数）をMTTF（Mean Time to Failure）といい、これはその試験片の平均寿命を表す。

田中ら[187)~190),198),199)]は金属の疲労寿命試験データを基に、とくに疲労限界付近のデータに対して3母数のワイブル分布の母数推定、モンテカルロ法によるシュミレーション、および得られたデータから時間強度分布[200)]の検討を行っている。また、松尾ら[201),202)]はセラミックスの強度分布に対して多重モードのワイブル分布を適用して確率論的に検討しており、さらにモンテカルロ法シュミレーションによる母数推定についての検討も報告している。ワイブル分布は疲労特性ばかりでなく、引張りや靭性値、衝撃値の分布についても広く適用され[196)]、Brockenbroughらの熱衝撃を受けたアルミナの強度特性に対する考察[203)]などがあげられる。

1.2.5 半導体封止用材料の耐熱衝撃性

現在、ＬＳＩをはじめとする半導体製品は必要不可欠であり、その性能や信頼性を向上させるための研究が精力的に行われている。半導体チップは、外力から機械的に保護するため、および、水分・湿度の浸入による腐食を抑えるために外界と遮断（封止）されている。この半導体封止は、現在樹脂封止が主流となっているが、封止材料に要求される信頼性は高く、様々な方面からの検討が必要である[204)]。

一般の半導体用樹脂封止材料としては、ベースレジンにはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を、また硬化剤にはフェノールノボラック樹脂を使用する。通常はこれにシリカ粒子を充てん材として加え、さらに離型剤、着色剤などを加えて、加熱圧縮によりトランスファー成形する[14),22)]。

このような封止法の最初の大きな問題点は、耐湿性であった。すなわち、パッケージ内に入り込んだ水分が、封止樹脂中のイオン性不純物（Na^+, Cl^-, etc.）の存在下で半導体素子のアルミ配線を腐食する[3),205)~208)]。この問題については、樹脂中のイオン性不純物はもちろん加水分解してCl^-を出すような不純物までも低減が行われ、イオントラップ材を用いる方法[209)]なども考えられたが、現在ではほぼ問題とならない範囲まで不純物濃度を抑えられるようになって一段落している[204)]。

代わって問題となってきたのが、何らかの理由で温度変化が生じたときに発生する熱応力によって起こる不良である。すなわち熱応力に起因するアルミニウム配線のスライド変形[3),24),204),209)~211)]、ボンディングワイヤーの断線[204),208),212),213)]、パッシベーションクラック[204),209),210),213)]、ＩＣチップのクラック[211),213)]、チップあるいはリードフレームとの剥離およびパッケージのクラック[3),23),24),204),212),214)]などで

ある（Fig.1-1参照）。こうした応力は主に異なる材料間の線膨張率の違いに起因して生じる。とくに、封止樹脂の線膨張率はシリコンチップのそれよりも約１桁大きく、この間に生じる熱応力は大きい[214),215)]。

熱応力を小さくする方法としては、封止材の低弾性率化と、封止材の低膨張率化がある。膨張率を下げることは充てん材の増量で達成できるが、粘度が上がるなど成形性が低下するために添加量には限界がある。これに対して、球状シリカを使用することにより高充てんを達成させる報告[204),216)]もある。粒子充てんではなく、萩原らは[23),24)]封止材中に可とう剤を混合することによって低弾性率化し、封止材の低応力化を行った。その他、低応力化のために、液状のエポキシ樹脂を封止材として用いたり[207)]、粉体塗装[215),216)]やUV硬化シリコン樹脂[218)]でコーティングを施したりする方法などが報告されている。現在の主流は、シリコン系の海島構造[209),219),220)]とシリカ粒子の高充てんとの組み合わせによるといえるであろう。

パッケージ内部の応力を測定する[208)]のは難しく、定量的評価の報告は少ない。三浦ら[212)]Edwardsら[221)]および Nakagawaら[222)]はモニターチップを実際に封止したテストピースを作製して、ＰＣＴ（Pressure Cooker Test）および熱サイクル試験を行い、近似式から得た熱応力とモニターチップの耐湿性との間に密接な関係があることを示した。また、封止樹脂内部の応力分布を光弾性にて検討した報告例[223),224)]もある。

このパッケージ内の熱応力に関連して、最近問題となってきたものの一つに、吸湿後の半田ショックにおける故障発生がある[23),24),204),222),224),225)]。これは、より高密度に半導体その他の素子をプリント基盤上に固定できるように実装方法が変化して、封止した半導体が直接半田に浸かったり、あるいはリフロー半田†の使用により炉内で加熱されるようになったために、線膨張率の差による熱応力の他に、封止材中に浸入していた水分が半田熱によって急激に膨張し、封止材とチップおよびリードフレームとの間に剥離が生じ、場合によっては封止材のクラックにまで至ることが原因と考えられている[226)]。西村ら[227)～233)]はこの問題に対して破壊力学的なアプローチにより、マトリックス／チップ界面まで拡散した水分の膨張によりき裂進展が進行することを導いている。この対策として封止材の低応力化のほかに、マトリックス中にはっ水基を導入したり、はっ水性を示すシリコン系分散層を導入したりすることによる吸湿性の低減、カップリング剤の改良による封止材／シリコンチップおよび封止材／リードフレームの接着性の向上[234)]などが挙げられる[209)]。

ＬＳＩ内部応力の解析にも、有限要素法や境界要素法といった数値解析[49),227)～233)]が多く応用されている。

---

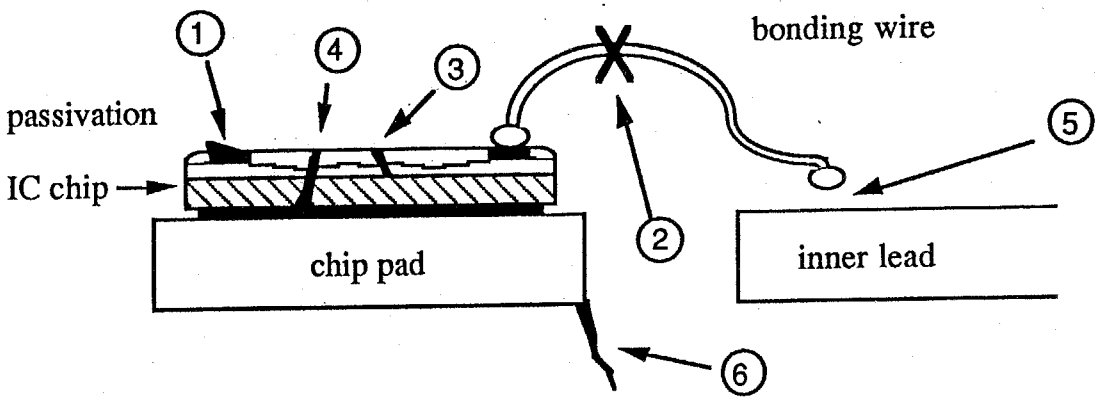
†リフロー半田：ピン間隔の狭い多ピン半導体を基盤上に表面実装するための半田。半田の細かい粉をペースト状にしたもので、これをピン位置に塗布したプリント基盤上に半導体を仮止めして、基盤ごと赤外線炉などで加熱して半田を溶かして半田付けを行う。

１．３　本研究の目的

本研究では、一般に耐き裂性の低いといわれるエポキシ樹脂の、熱応力に起因するき裂の発生に対処した設計指針を得るための基礎として、熱応力の中でもとくに厳しい条件となる“熱衝撃”の問題を取りあげて、エポキシ樹脂の熱衝撃挙動を明らかにするとともに、実際の機器あるいは製品における熱衝撃挙動をよく表すことのできる定量的な試験方法と耐熱衝撃性の評価方法、および、こういった熱衝撃が繰り返し負荷される際の信頼性評価方法を確立することを目的とした。

まず、非常に脆性的なエポキシ樹脂を選び、これについてその熱衝撃挙動を解明し、さらに試験方法、評価方法について検討する。また、軟質や硬質の粒子充てんによる改質したエポキシ樹脂材料について、この試験方法、評価方法の適用性を検討する。すなわち、脆性的な樹脂に対する試験方法および評価方法の、延性的な樹脂に対する適用範囲を検討する必要がある。粒子充てん樹脂では、高充てんすることにより、充てん粒子による破壊機構の変化や熱膨張率の低下、熱伝導率の上昇などの耐熱衝撃性に及ぼす影響が考えられる。

また、冷熱サイクル下のエポキシ樹脂製品の耐熱衝撃／冷熱サイクル性についてもとくにその信頼性評価について検討を加えることを目的とする。すなわち、エポキシ樹脂の注型品および成形品、すなわち、高電圧用絶縁部品とＬＳＩなどの半導体封止材の問題を取りあげて、金属リングの中にエポキシ樹脂を注型したモデルと、エポキシ樹脂の中に金属片を埋込んだモデルを用いてこれらに対する繰り返し熱衝撃／冷熱サイクル試験を行ったところ、リング内に注型したモデルでは１種類の破壊形態が、一方埋込み形のモデルでは複数の破壊形態が観察され、その各々について信頼性評価方法を検討する。



	Fracture mode of LSI plastic package
①	Slide deformation of aluminum interconnection
②	Breaking of bonding wire
③	Passivation cracking
④	IC chip cracking
⑤	Wire debonding
⑥	Package cracking

Fig. 1-1 Typical fracture mode of LSI plastic package.

第2章　エポキシ樹脂における熱衝撃挙動

2．1　緒言

本章では主に注型用エポキシ樹脂における切欠き付き円盤試験片による熱衝撃試験についての試験結果について述べる。

実験に用いた材料は、まず熱衝撃によってき裂を発生し易く、かつ弾性力学および線形破壊力学による解析を考えて、非常に脆性的な脂環式エポキシ樹脂を選び、これについて種々の試験条件で冷却熱衝撃試験を検討した結果について述べる。また、いくつかの靭性に富む典型的な注型用のエポキシ樹脂についても同じく熱衝撃試験を行い、靭性の影響について検討した結果についても本章で述べる。

2．2　試験材料と試験方法

2.2.1　試験材料

試験材料としては、非常に脆性的なエポキシ樹脂の一つである脂環式のエポキシ樹脂を使用し、硬化剤として無水フタル酸（PA）を使用して以下の方法で注型法により試験片を作製した。

また、同じ脂環式エポキシ樹脂と、注型用として一般的に使用されているビスフェノールA型エポキシ樹脂（Diglycydilethel bis-phenol A ; DGEBA, これは脂環式のものよりやや靭性をもつ）とを用い、この2種類の樹脂の配合比を変えることにより、樹脂の靭性の度合を変化させた。

さらに、DGEBA について主鎖の重合度を変えた樹脂を用いて靭性の度合を調整したもの、また DGEBA に対して硬化剤を PA 以外に酸無水物（ﾒﾁﾙﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛ 無水ﾌﾀﾙ酸 ; Me-THPA）とアミン系（ﾒﾝｾﾝｼﾞｱﾐﾝ ; MDA）に変えたものについても検討した。

使用した各エポキシ樹脂と硬化剤の組成を Table 2-1 に、構造式を Fig.2-1 に示す。以後、各樹脂を Table 2-1 に示すような記号で表すことにする。

試験片の成形は、Fig.2-2 に示す手順で注型法により行った。すなわち、樹脂を秤量後、加熱混合（130℃）してから硬化剤を混合し、これが 115℃ になった状態で真空脱泡した後に成形型に注いで成形を行った（成形型の形状が奥行きの深い場合には注型後にさらに真空で脱泡した）。

硬化条件は、1次硬化を 130℃×15hr とし、離型した後にさらに2次硬化(after cure)を 130℃×10hr で行った。離型剤にはシリコンオイルを用い、注型前に“鋳型”に薄く塗布した。

2.2.2 エポキシ樹脂の熱的性質

（a）　熱伝導率と温度伝導率

熱衝撃状態の応力解析において、温度分布を求めるためには熱伝導率 k と温度伝導率 a が必要である。

密度 ρ（ピクノメータ法）、比熱 C_p、熱伝導率 k（定常平板比較法）を求めた後、温度伝導率 a を次式にて計算で求めた。

$$a=\frac{k}{\rho \cdot C_p} \qquad \cdots\cdots(2\text{-}1)$$

この結果を Table 2-2 に示す。注型樹脂においては、樹脂混合比を変えた場合も含めて全てこれらの物性値はほぼ同程度の値を示した。

（b）　線膨張係数

熱応力は熱膨張に起因するために、線膨張係数 α が重要な因子となる。恒温槽内で読み取り顕微鏡による試料の標点間距離の測定、および歪ゲージによる熱歪測定を行い、熱歪

の変化率として線膨張係数αを求めた。また一部の試料に対しては熱機械試験機（ＴＭＡ）によって膨張率を求めた。

とくに脂環式樹脂 A の場合には、線膨張係数の温度変化が大きいため、脂環式樹脂単独および混合した樹脂については(2-2)式のように、温度に対して２次の近似式で表し、解析にあたっては平均温度における値を使用した。

$$\alpha=\alpha_0+\alpha_1\cdot T+\alpha_2\cdot T^2 \qquad \cdots\cdots(2\text{-}2)$$

以上の結果を Fig.2-3 および Table 2-2,3 に示す。

（ｃ） ガラス転移点

動的粘弾性の測定からガラス転移点（α分散） T_g および２次転移点（β分散）を求め、また、示差走査熱量計（ＤＳＣ）による熱物性測定からもT_gを求めた。

動的弾性率の測定結果を Fig.2-4 に示す。樹脂 A から 樹脂 B の混合比を増していくとT_gは順次低くなる。樹脂 A は非常に脆性的であるが、このT_gが高いことから耐熱性を向上させるために他の樹脂に混合して使われることがある。

一般にエポキシ樹脂は、-70℃～-50℃ 付近にβ分散（２次転移）が存在する。これはビスフェノールなどによる局所的なモード緩和によると考えられている[2,3,5]。熱衝撃実験を考える場合に、ドライアイス温度以下の冷媒浴を用いる場合にはこの影響が問題となる可能性がある。

ＤＳＣ測定は 5～10mg の小片について、加熱速度 10℃/min 、感度 2 mcal/sec により行った。また樹脂 A については、体積膨張率からもT_gを求めた。以上熱分析によるT_gの測定結果を Table 2-4 に比較する。

（ｄ） 熱伝達係数

本研究では冷媒浴中に試験片を投入する、いわゆる“焼き入れ”[9]による熱衝撃試験を採用したが、このような熱伝達による熱の出入りに対する材料内部の温度分布を計算するために、熱伝達係数ｈを見積らねばならない。熱伝達係数は、温度、材料、冷媒などの影響を受け、一般には厳密に測定するのが困難である。そこで本研究では、切欠きの無い円盤に４本の熱電対を埋込んだ試料を用いて、熱衝撃試験と同様な状態で冷媒浴に投入したときの温度変化を経時的に測定し、これを計算値と比較することにより熱伝達係数ｈを決定した（温度変化の計算方法については３章２節で述べる）。

試験片は、Fig.2-5(a) に示す位置に銅-コンスタンタン(T)熱電対を埋込んだものを用いて、Fig.2-5(b) に示すように、基本的には後述する熱衝撃試験と同様に、円形表面を断熱した状態で冷媒浴中に投入して、このときの温度変化を測定した。熱電対による材料内部の温度分布の乱れを防ぐために、直径 0.2 mm の細い熱電対を同一半径上にならないように、また熱電対部分に空気が入らないように注型／硬化させたものを試験片として用いた。さらに熱電対が冷媒に浸らないように、断熱材を通してガラス管から取り出すなどの工夫をした。

冷媒として氷-水系を用いた場合と、ドライアイス-ペンタン系を用いた場合について、温度変化の測定結果を Fig.2-6(a),(b) に示す。ここで図中に実線で示した温度の経時変化の計算結果は、第３章２節に示す温度解のうちビオ数βを様々に変化させたものから実

験結果と（とくに熱衝撃試験で用いた切り欠き長さ付近において）良く一致するものを選んだものである。

実験結果は、円盤内側では解析よりも若干速く低温となるが、これは断熱材や熱電対を取り出すためのスペーサーの隙間に冷媒が浸入するのが原因と考えられる。実際の熱衝撃試験では熱電対を取り出すためのスペーサーが無いので、より計算値に近い温度分布となることが予想される。

氷-水系では $\beta \fallingdotseq 20$、ドライアイス-ペンタン系では $\beta \fallingdotseq 30$ において測定値と良い一致を示す。この差はドライアイス-ペンタン浴の場合には、ドライアイスが沸騰する際の攪拌効果のために、より大きな熱伝達条件となるためと考えられる。したがって、氷-水系の場合 $h = 133\ W/m^2K$、ドライアイス-ペンタン系の場合 $h = 200\ W/m^2K$ となる。

2.2.3 エポキシ樹脂の機械的性質

（ａ） 引張性質

引張試験は、ASTM D 638 準拠の形状の引張試験片（つかみ部を少し大きく改良）を使用して行った。ダンベル型に注型した後に表面を耐水紙(#1200)で研磨し、平行部の幅と厚さをマイクロメーターにより 0.01 mm まで測定して試験に供した。

インストロン型万能試験機（オートグラフ DSC-5000）を用いて引張速度 2 mm/min により室温で引張試験を行い、破断時の引張荷重を 1 kgf まで測定して 10～30 本の平均値として引張強さを計算した。測定結果を Table 2-5 に示す。

弾性率については、引張試験において 2～3 本の試験片について、歪みゲージにより縦歪と横歪の経時変化を求めて、縦歪速度と引張速度との比から縦弾性係数、縦歪速度と横歪速度との比からポアソン比を求めた。各樹脂の縦弾性係数、およびポアソン比の平均値を Table 2-5 に示す。

（ｂ） 破壊靭性

本研究では、材料の破壊靭性値を主に ASTM STP 410[236] を参考にして、Fig.2-7(a) に示すような 40×140×2 mm の短冊形板状の片側切欠き試験片（SEN 試験片）により行った。切欠きは熱衝撃試験片と同じ手順で加工し、切欠き長さは 2～10 mm の範囲で適当に変えた。

この試験片の厚さ 2 mm は、樹脂 A について破壊靭性値の厚さ変化を求めたところ、1～10 mm の範囲ではほぼ一定の値をとり、厚さ 2 mm は比較的薄いものの平面歪破壊靭性を与えると考えられる。

さらに他の試験片／試験方法による破壊靭性値測定についても ASTM E-399[237] などを参考として行った[238),239)]。三点曲げ、ＣＴ、環状切欠き付き丸棒による各試験片とその算出式を Fig.2-7(b)～(d) に示す。これらの場合にも SEN 試験片の場合とほぼ同様の値を得た。

破壊靭性試験は、引張試験と同じ引張試験機により行い、破断時の荷重を 0.5 kgf まで測定した。つかみ部間の距離を 70 mm とし、引張速度 0.5 mm/min で室温（空気中）およ

び -25℃（ケロシン中）で行った。

ＳＥＮ試験片を用いた場合の破壊靭性値K_{Ic}は次式[23,6]にて求めた。

$$K_{Ic}=\sigma_F \cdot Y \cdot \sqrt{c} \qquad \cdots\cdots(2\text{-}3)$$

σ_F は破断時の応力、c は初期切欠き長さ、Y は切欠き寸法に対する補正係数で、次式にて与えられる。

$$Y=1.99-0.41\left(\frac{c}{W}\right)+18.70\left(\frac{c}{W}\right)^2-38.48\left(\frac{c}{W}\right)^3+53.85\left(\frac{c}{W}\right)^4 \qquad \cdots\cdots(2\text{-}4)$$

ここで W は試験片の幅である。

初期切欠き長さ c を適当に変えて、σ_F を $(Y\sqrt{c})^{-1}$ に対してプロットし、この時の原点を通る直線の傾きとして破壊靭性値を求めた。Fig. 2-8(a),(b) に 樹脂を混合したときの室温および -25℃ における σ_F vs $(Y\sqrt{c})^{-1}$ プロットを示す。樹脂 B についてはかなりばらつきがあるものの、他はほぼ直線上にある。とくに比較的延性的なビスフェノール型樹脂の混合率が多い樹脂では 20℃ と -25℃ でK_{Ic}値が異なるので、0℃ の氷-水系での実験に対しては室温のK_{Ic}値を、-70℃ のドライアイス-ペンタン系での実験に対しては -25℃ のK_{Ic}値を適用した。これらの結果を Table 2-5 に示す。

（ｃ） 硬度

実験で用いた材料の硬度をロックウェル硬度計により測定した。室温において 1/8 in の鋼球と荷重 60 kgf を用いる H スケールで求めた。また荷重条件は、荷重 30 sec、除荷 10 sec として、この時のスケールの読み数点の平均値から求めた。この結果を Table 2-5 に示す。

（ｄ） 衝撃強度

各樹脂の衝撃強さをアイゾット衝撃試験（JIS K 6911 準拠）により求めた。試験結果を Table 2-5 に示す。

2.2.4 熱衝撃試験方法

本研究は定量的な評価の可能なエポキシ樹脂の熱衝撃試験方法を確立することを目的としているために、定量的な解析を考慮して、熱伝導および応力分布が比較的単純になるような系を用いることが望ましい。

その最初として、Manson ら[8),9)]が用いたものと同じく、円盤型試験片を上下面を断熱した状態で冷媒浴中に投入して冷却熱衝撃を与える方法を検討した。これは、温度分布が１次元で近似され応力分布も簡単に求められるなどの解析的に有利な点や、試験片および試験装置が単純で小さく、作製および試験が簡単であるなどの実験的に有利な点があるものの、破壊が何箇所からか同時にまた複雑に発生したり、かなり脆性的な樹脂においても大きな温度差を必要とするなどの困難がある。この点については、本章３節にて詳しく述べる。

そこで、破壊発生箇所が1箇所の1モードとなり、また小さな温度差にて破壊が発生することを意図して、上記の円盤型試験片に初期切欠きを入れたものについて、同じく冷媒に投入する冷却熱衝撃試験を検討した。この試験方法の実験結果、検討結果は本章4節以降に述べる。ここではこの切欠き付き円盤型試験片を用いた熱衝撃試験方法について述べる。

（a） 熱衝撃試験片

熱衝撃試験に用いた試験片の形状は、Fig.2-9 に示すような直径 60 mm、厚さ 10 mm の円盤に、半径方向の表面貫通切欠きを入れたものを用いた。

脂環式エポキシ樹脂 A については、円盤の厚さ 10 mm を一定として直径を 30,50,60,80,110 mm の5種類に変えたものと、直径 60 mm は一定にして厚さを 5,10,20 mm の3種類に変えたものを使用して、熱衝撃試験における寸法効果を検討した。各試験片の直径および厚さの測定値（平均値）をTable 2-7 に示す。また、軟化剤を加えたものなど一部の試験においては直径 120 mm、厚さ 10 mm の円盤を用いた。

試験片の作製方法は、まず“成形型”に内径 60 mm のブリキ製シャーレを用いて注型法により円盤状の樹脂を成形し、この注型で得た樹脂を機械加工にて Fig.2-9 に示す形状に整えた。すなわち、厚さ 11～14 mm の円盤形に注型された硬化物を旋盤で厚さ 10 mm になるように加工し、耐水ペーパー(#1200)で表面を研磨する。これに高速精密切断機を用いて厚さ 0.3 mm のセラミックス製の刃で半径方向の表面貫通切欠きを入れる。円盤表面をバフ仕上げした後に、カミソリの刃を用いて、切欠き先端を鋭利に加工し、ほぼ Fig.2-9 に示すような切欠き形状とした。これをシャドウグラフにより 20 倍に拡大して、切欠き先端の形状を検査し、長さの測定を行った。このとき、円盤の上下面において切欠き長さの差が 0.03 mm 以下であることを確認した。また切欠き先端の曲率半径については、樹脂 A において150個程度、そのほかの樹脂においては合計100個程度の試験片に対して観察／測定したところ、すべてほぼ 10μm 程度であり、大きな差はみられなかった（破壊靭性試験における切欠き先端も同様である）。最後に加工歪、残留応力を除去するために乾燥器内で 100℃×8 hr にて熱処理を行ってから試験に供した。

直径 60 mm 以外の円盤試験片については、直径 30 mm のものはガラス製の試験管を、80 mm と 110 mm についてはガラス製のシャーレを、さらに 120 mm はブリキ製シャーレを“成形型”として用い、とくに 110 mm の試験片においては円盤の側面も旋盤加工した。さらに直径 60mm で厚さ 5 mm の場合には 10 mm と同様に注型したものを旋盤加工により 5 mm まで削り、20 mm のものは、ガラス製ビーカーに注型して、円盤全面を旋盤加工して作製したものを用いた。これら試験片の切欠き加工についても ϕ60 mm×10 mm のものと同様とした。

（b） 熱衝撃試験方法

熱衝撃試験方法は、半径方向表面貫通切欠き付きの円盤試験片（以後、とくに必要でない場合には円盤試験片または単に試験片と記す）の上下円形表面を断熱し、この状態で冷媒浴中に投入して、半径方向からのみの熱伝達による冷却熱衝撃が加わるようにして実験を行った。また比較のために、同じ円盤試験片で切欠きのないものについても同じ方法に

より冷却熱衝撃試験を行った。

このときに生じる応力状態は、円盤の外周付近の同心円状の薄い層はすばやく冷却されて熱収縮するが、内部の大部分はしばらく最初の温度のままで熱収縮をしていないために、外周の薄い層は円周方向に引張りの熱応力を受ける。この引張りの応力によって初期切欠きが開口し、ある応力以上ではき裂の進展が起きる。このき裂進展の起こる限界の温度差を、温度差を種々に変えて熱衝撃実験を行うことにより求めた。応力状態については第3章で詳しく解析する。

断熱には、断熱材として円盤試験片の直径より約 1 mm 大きい直径で厚さ 20 mm の円盤状に切り出したバルサ材[240]を使用し、Fig.2-10 に示すようなホルダーにより円盤試験片の上下円形表面を挟んで断熱状態とした。

実験の手順は、まず試験片全体が均一温度になるように断熱材、ホルダーと共に恒温器内で設定温度に 1 hr 以上予熱し、その後すばやく Fig.2-10 に示すように試験片、断熱材およびホルダーを組み立てて、再び一定の設定温度に 30 min 以上保持する。温度を記録して、すばやく低温の冷媒浴中に投入して冷却熱衝撃を与え、一定時間後に取り出してき裂進展の有無を観察した。き裂進展の有無は、透明樹脂であるため目視によって容易に確認することができる。

高温側の初期設定温度を保つのに使用した恒温器は、室温以上の温度については熱風循環式恒温器を用い、また室温以下の温度については低温用恒温槽または冷蔵庫、液体窒素を利用した自作の冷却器などを用いた。これによって初期設定温度は約 -40℃～+160℃ の範囲を使用することができた。

温度測定は、恒温器内の温度分布による誤差を最小限に抑えるために、銅－コンスタンタン熱電対をできる限り試験片の切欠き部分近くに位置させて行った。恒温器内の温度制御はほぼ ±0.2℃（at 100℃）以内であった。

低温の冷媒浴には、水－氷系（0℃）と、ペンタン－ドライアイス系（約 -70℃）の2種類を主に用いた。浴内で温度分布が存在したり、試験片を投入したときに浴温度が変化しないように充分な氷またはドライアイスを使って実験を行ったが、攪拌は条件により熱伝達係数が変化するおそれがあるので、とくに行わなかった。また、温度の影響をみるために、ペンタンをクーラーにて冷却したもの（-30℃）および恒温水槽（50℃）についても試験を行った。

冷却時間については、解析結果から応力拡大係数が最大に達する時間（3章）、および、冷却時間を種々に変えて行った実験結果（本章 2.4.2）から、Type A の樹脂に対しては、直径 30,50,60,80,110 mm の各円盤試験片に対して 60,200,280,580,1030 sec（Fourier Number: $\tau \fallingdotseq 0.032$ に相当）とした。他の樹脂に対しては、ほとんどの樹脂において熱伝導率が変わらないため、実験の再現性を考えて計算より少し長い時間、すなわち 300 sec に設定した。

2．3　無切欠き円盤における熱衝撃挙動

エポキシ樹脂の耐熱衝撃性試験を行うに当たり、まず、切欠きを持たない円盤型の試験片を用いた熱衝撃試験による評価が可能であるかどうかを試みた。本節では、この切欠きの無い円盤型試験片を用いた熱衝撃試験結果について述べる。

2.3.1 断熱条件と破壊挙動

円盤型の試験片に対して、断熱をしない状態と、上下の円形表面を断熱した状態で行った冷却熱衝撃試験結果について述べる。

Fig.2-11 は無切欠き円盤試験片の熱衝撃試験によってき裂を生じたものの写真観察例である。この場合、熱衝撃は室温に試験片全体が均一となっている試験片を液体窒素中に急激に入れることにより与えた。試験片の破壊は、どちらの場合にも、冷却熱衝撃を与えた後、数～十数 sec 後に起きることが破壊音を聞くことによってわかる。断熱無しの場合（Fig.2-11(a)）には円盤全体に表面から細かなき裂が鱗状に発生するが、断熱材を用いると、Fig.2-11(b) の写真に示すように、き裂は円盤の外周の数十箇所から半径方向に進展しており、また 3～5 mm 内側からは円周方向にも進んでいる。

このように断熱した場合の破壊挙動は、Manson らの準静的に扱った弾性熱応力解析[8]と定性的に一致する。円盤に発生している熱応力は、冷却開始からある時間後において、最外周部分で最大の引張り応力となる。このとき応力は内側へ行くほど低下し、円盤外周から数 mm 内側になると応力状態は圧縮となる。また、この外周での最大の引張応力は、熱衝撃を与えてから数秒後に最大値をとり、その後試験片全体の温度が均一化するのに伴って小さくなる。したがって、冷却開始から数秒後に円盤外周において破壊が円周方向の引張応力により発生し、このために半径方向にき裂が進展するが、円盤の外周から数 mm 内側まで進むと圧縮応力状態となるために剪断によるき裂伝播が起こり、円周方向にもき裂の進展が観察されるものと考えられる。

以上のことから、本熱衝撃試験方法は、断熱材の使用により半径方向のみの熱移動による熱応力が発生していることが示された。

2.3.2 無切欠き円盤試験片による熱衝撃試験

切欠き無しの円盤試験片で、3種類の温度域において、断熱材を用いて行った冷却熱衝撃試験の結果を Fig.2-12 に示す。この図は、横軸に冷媒の温度を、縦軸には温度差をとり、試験片にき裂が発生した場合を白丸○の記号で、発生しない場合を黒丸●の記号で表したものである。ここで、冷媒温度（T_{low}）が -185℃ のものは液体窒素、-100～-120℃ のものはペンタンを冷媒として液体窒素で冷却しながらその温度に保ったもの、さらに -70℃ は同じくペンタンをドライアイスで冷却したものである。冷媒浴に液体窒素を用いた場合には全ての温度で破壊が起こるが、液体窒素-ペンタン浴では起こらず、ドライアイス-ペンタン浴では約 200K 付近で破壊の起きる限界の温度差が観察された。

液体窒素を用いた場合には、温度範囲が一般にエポキシ樹脂が使用される温度に比べて非常に低いために現実的ではない。さらにき裂の発生は観察されるものの、初期温度が室温以下の低温ではその初期温度の調節が困難であるために、破壊が起こる限界の温度差が正確に求められないといった困難が生じる。

限界温度差が観察されたドライアイス-ペンタン浴を用いた場合においても、その限界の温度差は約 200 K と非常に大きい。ここで用いたエポキシ樹脂 A は、かなりき裂の生じ易い脆性的な樹脂であり、かつT_gが比較的高いが、実際に使用されている樹脂はこの樹脂に比べてより靭性があり、またT_gがより低い。このため耐熱衝撃性を本試験方法によって比較し、評価するためにはさらに大きな温度差を必要とする。しかしながら、この場合には初期温度がT_gを越えてしまうために、破壊の起きる限界温度差がこのT_gに影響されることが予想されるなど、一般的な試験方法としては問題が多い。

以上に示した実験結果から、切欠きの無い単純な円盤試験片を用いた熱衝撃試験方法は、エポキシ樹脂の定量的な耐熱衝撃試験法としては問題が多く、適当でないことが明らかとなった。

2．4　切欠き付き円盤における熱衝撃熱衝撃試験

本章３節で示したように、単純な円盤試験片による熱衝撃試験では耐熱衝撃性を評価する試験方法としていくつかの問題点があるために、ここでは、本章３節で用いたのと同じ非常に脆性的なエポキシ樹脂 A を用いて、その熱衝撃挙動を切欠きを付けた円盤試験片を用いた冷却熱衝撃試験により検討した結果について述べる。

2.4.1　脆性樹脂の熱衝撃破壊形態

Fig.2-13 に典型的なき裂進展を起こした脂環式エポキシ樹脂 A の試験片の写真を示す。ほとんどの試験片においては、き裂が初期切欠き底から半径方向に進み、試験片の中心より手前で停止する（Fig.2-13(a),(b)）。与えた温度差が大きいときには、き裂はさらに中心方向に進む場合もあるが（Fig.2-13(c)）、途中から円周方向に曲がって進む場合がある（Fig.2-13(d)）。これは円盤が円盤外周付近は円周方向の引張応力場であり、これによりモードＩの破壊が起きてき裂は半径方向に進むが、円盤中心部分では圧縮応力場であるので、破壊機構は複雑な混合モードとなり、主に剪断によって円周方向への進展へ変わる場合があるためと考えられる。このことは切欠きの無い円盤による熱衝撃試験でも観察されたことである（本章３節）。

Fig.2-14(a) にき裂進展における破面の写真を示す。破面は非常に平滑で、シアリップの無い平面歪破面を示す。短いき裂進展の場合には、一度だけの進展でき裂が停止する場合もあるが、多くの場合、とくに大きな温度差を負荷した場合などでき裂進展が長いときには、Fig.2-14(b) 中に模式的に示すように、途中でき裂の停留が起きたと考えられる跡、すなわち進展方向に垂直でやや厚さ方向の中心部が進展方向に膨らんだ曲線が数本観察される。実際に試験を行っているときに、き裂進展に対応すると思われる破壊音が数回観測され、このことと合わせてき裂進展が数回に分かれて進むことを示している。

2.4.2　熱衝撃挙動と限界温度差

次に、樹脂 A に対して試験片は直径 60 mm、厚さ 10 mm のものを、冷媒浴には氷-水浴を使用し、冷却時間を 280 sec とした場合を標準の試験条件に選び、この標準試験の結果を Fig.2-15 に示す。横軸には無次元切欠き長さとして切欠き長さ c を試験片半径Ｒで除したもの（c/R）をとり、縦軸には初期温度と冷媒浴温度との温度差 ΔＴ をとり、いろいろな初期切欠き長さおよび温度差について熱衝撃実験を行って、き裂の進展がみられた場合を白丸のシンボルで、みられなかった場合を黒丸のシンボルで示した。

Fig.2-15 において、き裂の進展、非進展は一部混在するが、比較的明確にその境界が得られる。この境界線を限界温度差曲線、あるいは単に限界温度差 ΔT_c と呼ぶことにすれば、この曲線は (c/R)=0.15～0.20 で ΔT_c= 45～50 K の最小値をとる。以後この最小値を最小限界温度差 $(\Delta T_c)_{min}$ と表すことにする。

2.4.3　冷却時間の影響

樹脂 A について直径 60 mm、厚さ 10 mm の試験片を用い、冷媒浴を氷-水浴とした場合について、冷却時間を種々に変化させて冷却時間の影響について検討した。ここで、冷却時間は 20,40,60,180,280,600,3600,54000 sec の 8 種類に変えた。この実験結果のいくつかの例を Fig.2-16 に、また、各実験で得た限界温度差曲線を 1 つのグラフ上に表したものを Fig.2-17 に示す。

Fig.2-16 より、冷却時間とともに限界温度差は小さくなるが、その傾向はほぼ同じである。すなわち、前述の標準試験結果と同様に、どの冷却時間においても切欠きの進展する限界の温度差が各切欠き長さに対して求められ、かつ限界温度差曲線は下に凸の曲線となる。

この限界温度差の変化に着目すると、Fig.2-17 から、冷却時間とともに小さくなるが、280 sec 以上ではあまり大きな差はみられない。また、限界温度差曲線の極小となる切欠き長さも次第に（c/R）の大きい側へと移るが、280 sec 以上ではこれについてもあまり変化がない。

2.4.4　試験片寸法の影響

（a）　試験片直径

樹脂 A について氷-水浴を用いて,円盤直径を種々に変えた厚さ 10 mm の円盤試験片で熱衝撃試験を行い、試験片直径の寸法効果について検討した。ここで円盤直径は 30,50,60,80,110 mm の 5 種類とし、このとき冷却時間は、第 4 章で述べるように、この樹脂について最大の応力拡大係数が得られる τ=0.032 に相当する時間を選び、各々 60,180,280,585,1035 sec とした。これらの実験結果の例を Fig.2-18 に、また、得られた限界温度曲線を 1 つのグラフ上に表したものを Fig.2-19 に示す。

直径を大きくすると限界温度差は次第に小さくなっていき、この場合にも各々の限界温度差曲線は極小値をもつ。すなわち、直径 30 mm の小さい試験片の場合にはかなり大きな温度差が必要となり、またその極値も（c/R）のずっと小さい側にある。逆に、これらよりも直径の大きい 80 mm と 110 mm では限界温度差にほとんど差がなくなっている。また、限界温度差が極小となる切欠き長さも直径 30 mm では c/R≒0.1 であるのに対して、110 mm では c/R>0.2 と次第に大きくなるものの 60 mm 以上ではこの差は小さくなる。

（b）　試験片厚さ

樹脂 A について氷-水浴を用いて円盤直径を 60 mm とし、厚さを種々に変えた円盤試験片により試験片厚さの寸法効果について検討した。円盤の厚さは 5,10,20 mm の 3 種類とし、冷却時間は全ての厚さにおいて 280 sec とした。実験結果を Fig.2-20 に示す（10 mm の結果については限界温度差曲線のみを示す）。

5 mm と 10 mm とを比べると、厚い 10 mm のほうが限界温度差は小さくなるが、10 mm と 20 mm とではほとんど変化していない。一般に物体が薄くて応力状態が平面応力で近

似される場合は、逆に厚くて平面歪状態で近似される場合よりも拘束が少なく、同じ荷重に対して応力が小さい。このため同じ材料でも薄い試験片はより大きな強度を示す場合があり、材料評価を考えると平面歪で近似される厚さ以上で行う必要がある。本実験結果の場合、厚さ 5 mm の場合には多少強度が大きくなる傾向となったのもこのためと考えられる。

2.4.5　冷却温度の影響

樹脂 A について直径 60 mm、厚さ 10 mm の円盤試験片を用い、冷却時間を 280 sec とした場合の熱衝撃試験において冷媒浴を氷-水系（0℃）の他に、ドライアイス-ペンタン系（-70℃）、ペンタンをクーラーで冷却する系（-35℃）および湯浴（50℃）の３つを用いて冷却温度の影響について検討した。これらの実験結果の例を Fig.2-21 に、限界温度差曲線をまとめて Fig.2-22 に示す。

限界温度差は、冷媒浴温度の低いドライアイス-ペンタン浴の場合が他に比べて最も大きく、以下温度の順に小さくなっている。これは、低温で破壊靭性値が小さくなることや、ドライアイスの発生する気泡のために熱伝達係数が少し大きくなることよりも、本章２節で示したように温度が低くなったときの線膨張率が小さくなるための効果が大きく効いていることを示している。

2．5　実用樹脂における熱衝撃挙動

前節では非常に脆性的なエポキシ樹脂の耐熱衝撃挙動について述べたが、これに対して、本節では靭性をもたせた実用的なエポキシ樹脂について、その熱衝撃挙動を切欠き付きの円盤試験片にて検討した。

2.5.1　樹脂混合比の影響

今までに述べてきた非常に脆性的な脂環式のエポキシ樹脂 A に対して、少し靭性のある DGEBA 型のエポキシ樹脂 B、およびこの両者を混合した樹脂について、直径 60 mm、厚さ 10 mm の円盤試験片で、ドライアイス-ペンタン浴(-70℃)を用い、冷却時間を 300 sec として熱衝撃試験を行った。

これらの試験結果のうち、代表的なものとして A:B=0:100 (B) および 50:50 (A_5/B_5) の場合を Fig.2-23,24 に示す。いずれの樹脂に対しても本章4節で示した樹脂 A と同じように(c/R)に対して極小を持つ限界温度差曲線が得られる。限界温度差曲線を1つのグラフにまとめたものを Fig.2-25 に示す。限界温度差は樹脂 A から樹脂 B の割合が増すほど順に大きくなり、靭性が限界温度差に大きく影響する。

2.5.2　主鎖長さの影響

エポキシ樹脂の主鎖長さを長くすると、架橋密度が下がるために一般に靭性の高い（しかしながらT_gの低い）硬化物が得られる[14]。この耐熱衝撃性におよぼす効果をみるために、DGEBA 型エポキシ樹脂を用い、その主鎖構造中における繰り返し単位数 n （Fig.2-1 参照）を種々に変えた場合の熱衝撃挙動について検討した。

n の異なる4種類の DGEBA 型のエポキシ樹脂における、円盤直径 60 mm、厚さ 10 mm、冷媒浴温度 -70℃、冷却時間 300 sec として行った熱衝撃実験結果の例を Fig.2-26 に、またこれらの限界温度差曲線をまとめたものを Fig.2-27 に示す。

主鎖の長さが n=0 から順次増加するにつれて、極小値の位置はき裂長さの短い方から長い方へと若干移動するものの、限界温度差曲線の形状は大略相似である。主鎖長さに対して最も変化の大きいのは、き裂を進展させるのに必要な最小の温度差であり、その変化の度合は n=0 に比べて、n=1 で約 10K、n=1.3 で約 20K、n=2 では約 30K 増加している。

なお、n=2.5 においても実験を行ったが、この場合には 140K以上の温度差を与えてもき裂の進展はみられなかった。さらに熱衝撃の厳しさを増すために、直径を 120 mm と大きくした場合にも同様にき裂の進展はみられず、切欠きが大きく変形するのみであった。

2.5.3　硬化剤の影響

エポキシ樹脂主鎖を変えることの他に、硬化剤によっても樹脂硬化物の物性は変化する。

ここではエポキシ主鎖として上述の DGEBA の繰り返し単位数 n=0 に相当する樹脂を選び、酸無水物系硬化剤2種類、アミン系硬化剤1種類について熱衝撃挙動を検討した。

Fig.2-28 に、円盤の直径 60 mm、厚さ 10 mm、冷媒浴温度 -70℃、冷却時間 300 sec で熱衝撃実験を行った結果を、アミン系硬化剤を用いた場合のデータ、および酸無水物硬化剤の場合における限界温度差曲線（破線;MeTHPA と一点鎖線;PA）を示す。

ここで用いた2種類の酸無水物硬化剤は、Fig.2-1 に示すように構造的に大きな違いがないため、硬化物の諸物性も大きな変化がなく、予想されるようにその耐熱衝撃挙動にもほとんど差はみられなかった。

これに対して、アミン硬化剤を用いた硬化物については、基準とした PA 硬化の樹脂と比較すると、T_gの値が低く、破壊靭性値の値が大幅に増加している。そのため、き裂を進展させるのに必要な最小の温度差は PA 硬化の樹脂と比較して約 40℃～50℃ と、飛躍的に増大している。しかしながら第5章で述べるように、き裂進展の限界温度差より大きな温度差にもかかわらず、初期温度が高いときにき裂進展しない（図中には▲で示した）場合が観察された。これは、アミン硬化剤を用いた樹脂のT_g値が低いために、初期温度がこのT_gに近づき、あるいは越えるために、切欠きを開く熱応力により切欠き底が塑性変形して鈍化し、き裂進展しなくなるものと考えられる。したがって、これ以上T_g値が低いか、あるいは塑性変形し易い樹脂では正確な限界温度差が得難くくなることが考えられる。

2．6　結言

以上より、比較的脆性的と言われる注型用エポキシ樹脂に対して、円盤型試験片による熱衝撃試験を行い、以下の結論を得た。

①切欠きの無い円盤試験片ではエポキシ樹脂の耐熱衝撃性の評価は困難であり、いくつかの問題があることを指摘した。

②切欠き付き円盤試験片を用いた熱衝撃試験では、比較的明確にき裂進展の限界の温度差が得られ、この限界温度差により樹脂の耐熱衝撃性の定量的な評価が可能である。

③限界の温度差は、切欠き長さに対して変化し、ある長さにおいて最小値を持つ。

④限界温度差は冷却時間とともに減少し、ある時間においてその値は収束する。

⑤限界温度差は試験片半径が大きくなると減少するが、厚さにはよらない。

⑥限界温度差は冷却温度に依存する。

⑦実用的な注型樹脂においても、ある程度脆性的なものについては本試験法により評価することが可能である。

Table 2-1 Resin systems of epoxy resins.

(a) Resin mixtures of alicyclic EP and bisphenol A type EP.

	Resin systems		
	Epoxy resin		Hardener
	alicyclic EP	bisphenol A EP*	PA
A	100	0	35
A_5/B_5	50	50	33
A_2/B_8	20	80	30
A_1/B_9	10	90	30
B	0	100	30

* : n=1.6 (repeated unit)

(b) Bisphenol A type EP with different chainlengths (with different repeated units).

	Resin systems				Total repeated unit number
	Bisphenol A type epoxy resin			Hardener	
	n≒0	n≒1	n≒2	PA	n
B'_{n0}	100	0	0	63	0.1
B'_{n1}	0	100	0	48	1.0
$B'_{n1.35}$	0	50	50	37	1.35
B'_{n2}	0	0	100	25	2.0

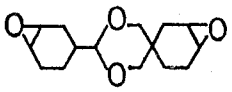
(c) Bisphenol A type EP cured with different hardeners.

	Resin systems			
	Epoxy resin	Hardener		
	bisphenol A*	PA	MeTHPA	MDA
B'(PA)	100	63	0	0
B'(MeTHPA)	100	0	85	0
B'(MDA)	100	0	0	22

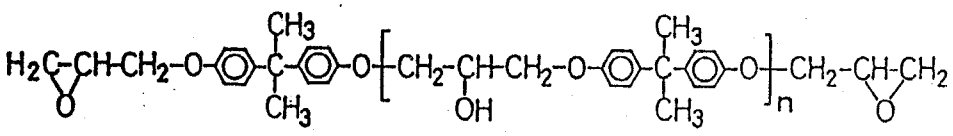
* : n=0.1 (repeated unit)

EPOXY RESIN

alicyclic

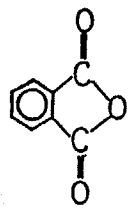


bis-phenol A

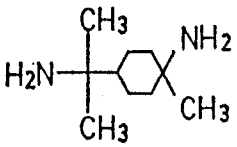


CURING AGENT

PA



MDA



Me-THPA

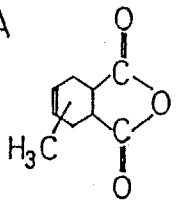


Fig. 2-1 Chemical structures of used compounds.

Table 2-2 Thermal properties of epoxy resins.

	Specific gravity [-]	Specific heat [J / kg K]	Thermal conductivity [J / m s K]	Thermal Diffusivity [10^{-6} m^2 / s]	Coefficient of liner thermal expansion [10^{-6} / K]
A	1.253	1450 (1278※)	0.203 (0.205※)	0.117 (0.128※)	39.0
A_5 / B_5	1.273	1530	0.202	0.104	39.6
A_2 / B_8	1.229	1700	-	-	-
A_1 / B_9	1.223	1650	0.213	0.106	40.0
B*	1.215	1780 (1407※)	0.194 (0.355※)	0.089 (0.208※)	40.2
B'_{n0}†	1.261	-	-	-	48.0
B'_{n1}	1.245	-	-	-	49.0
$B'_{n1.35}$		-	-	-	50.0
B'_{n2}	1.226	-	-	-	56.0
B'(PA)†	1.261	-	-	-	48.0
B'(MeTHPA)	1.214	-	-	-	52.4
B'(MDA)	1.194	-	-	-	84.7

* : correspond to n=1.6, †: B'_{n0}=B'(PA), ‡: B_{m0}=B, ※ : with laser flash method.

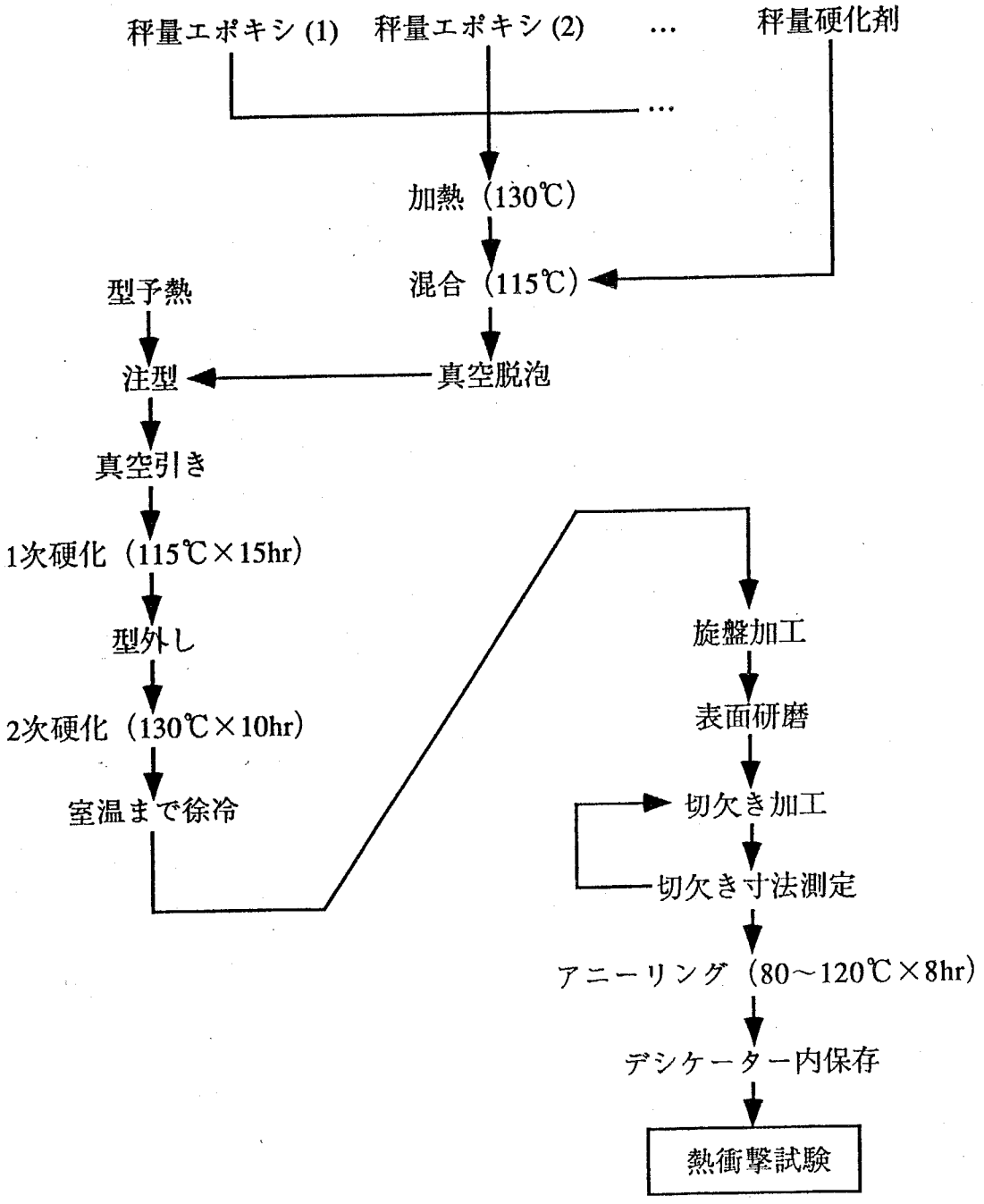


Fig.2-2 Process for making and preparing the specimens.

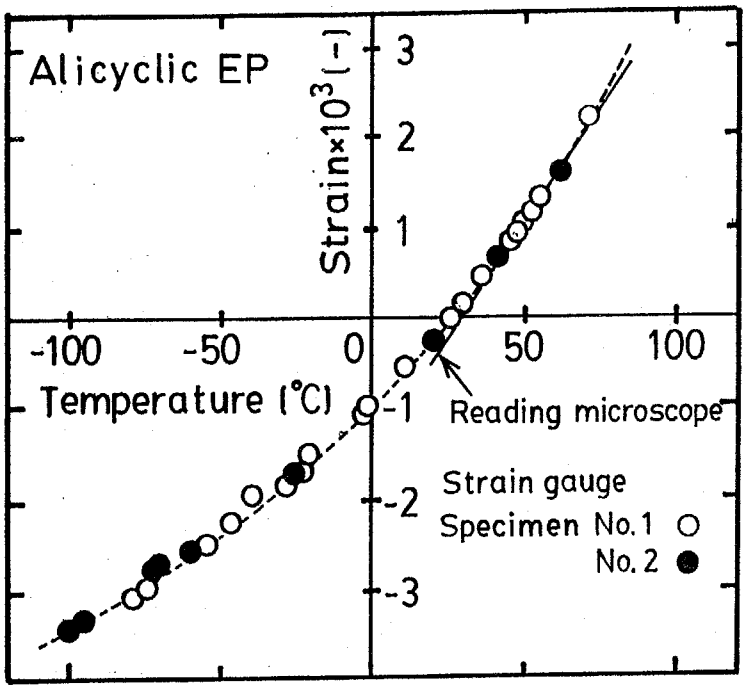


Fig. 2-3 Measurement of thermal expansion for alicyclic epoxy resin.

Table 2-3 Coefficients of liner thermal expansion.

Resin system	α_0	α_1	α_2
A	3.17×10^{-5}	2.33×10^{-7}	1.46×10^{-9}
A_5/B_5	3.43×10^{-5}	1.66×10^{-7}	1.21×10^{-9}
A_1/B_9	3.64×10^{-5}	1.07×10^{-7}	0.98×10^{-9}
B	3.69×10^{-5}	1.00×10^{-7}	0.95×10^{-9}

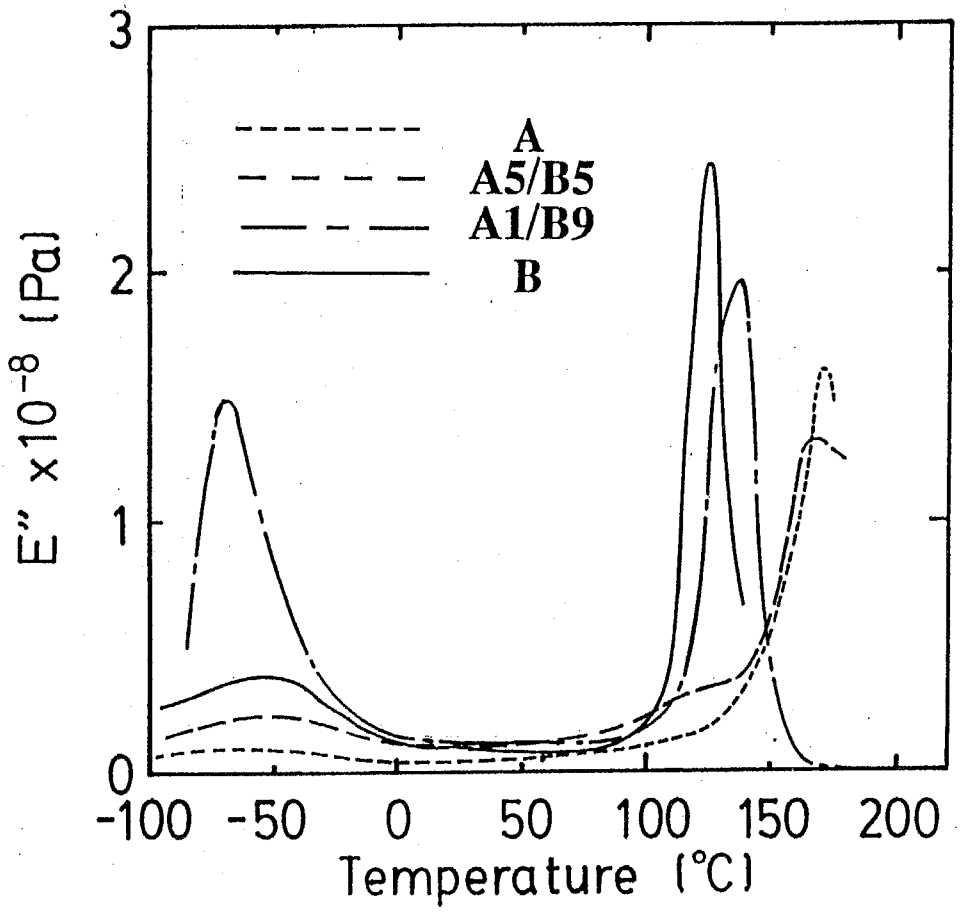


Fig. 2-4 Dynamic mechanical properties of epoxy resins.

Table 2-4 Glass transition temperature.

Resin system	DSC	TMA	Dynamic mechanical properties
A	128	163	170
A_5/B_5	146	145	153
A_1/B_9	113	-	133
B	-	-	126

DSC : Differential Scanning Calorimeter
TMA : Thermo Mechanical Analysis

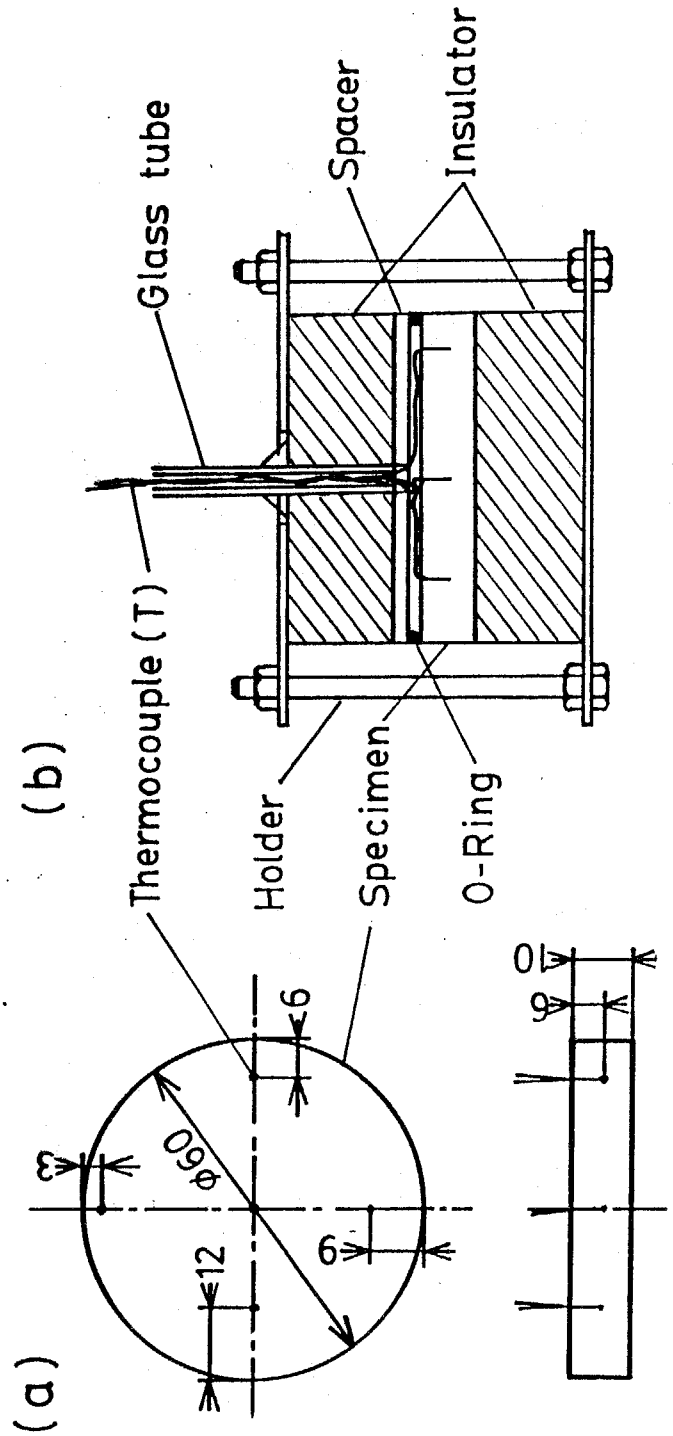


Fig. 2-5 Specimen (a) and apparatus (b) for measuring an unsteady temperature distribution.

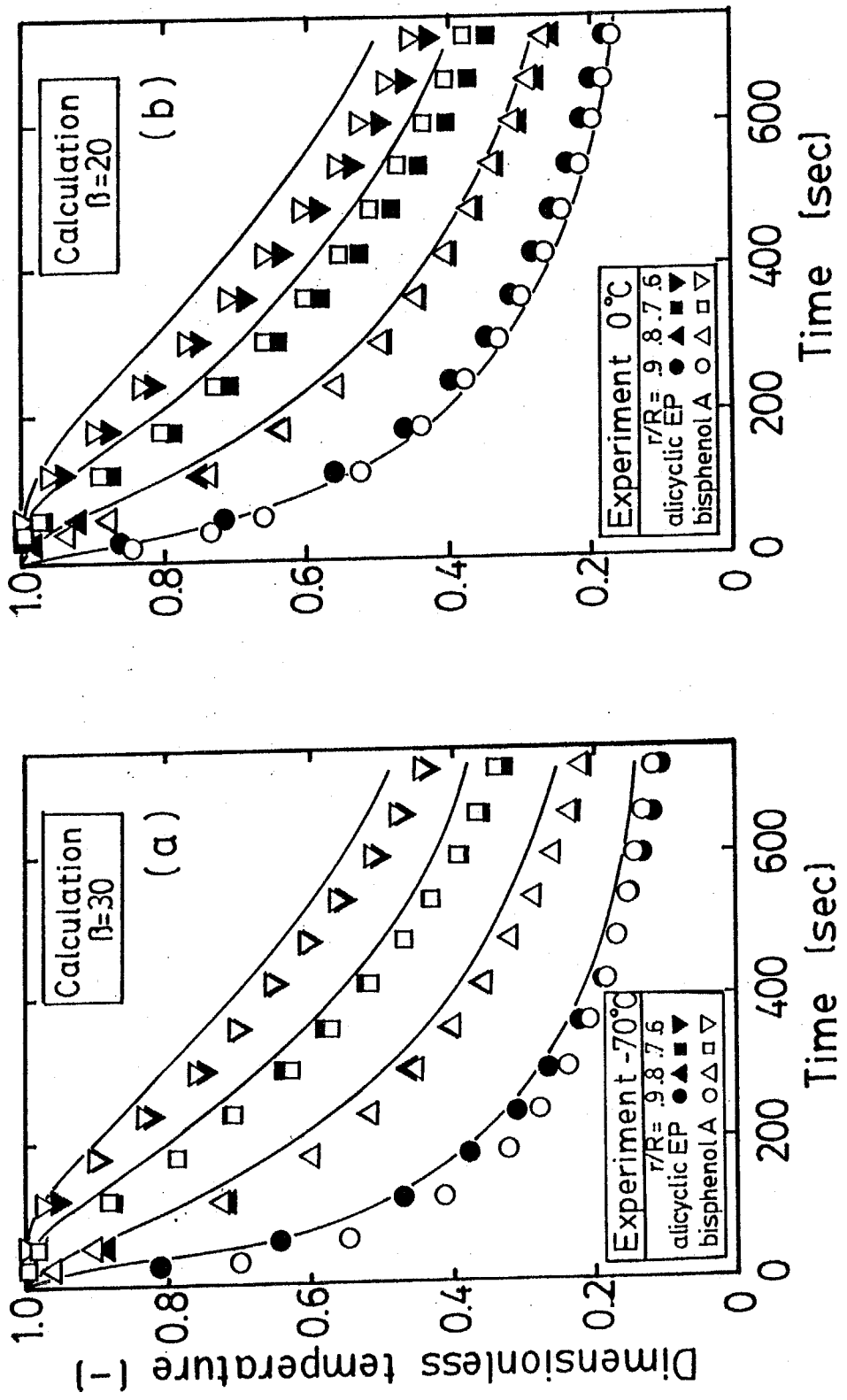


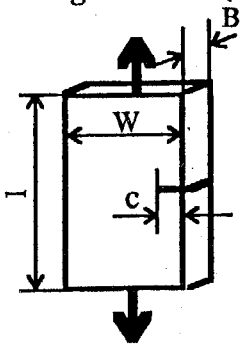
Fig.2-6 Comparisons of variation of measured and calculated temperature distribution using (a) dry ice-pentane bath (-70℃), and (b) ice-water bath (0℃).

Table 2-5 Mechanical properties of epoxy resins.

	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Poisson's ratio [-]	Fracture toughness [MPa$\sqrt{m}$]	Rockwell hardness (H-scale)
A	53.6	4.93	0.325	0.648	114.3
A_5/B_5	68.0	4.15	0.368	1.24	109.1
A_2/B_8	79.8	3.43	0.376	-	97.0
A_1/B_9	89.6	3.37	0.383	1.54	91.8
B*	81.2	3.29	0.390	1.87	81.2
B'_{n0} †	29.4	3.56	0.360	1.24	75.0
B'_{n1}	34.3	3.52	0.387	1.33	72.0
$B'_{n1.35}$	-	3.53	0.384	1.45	68.0
B'_{n2}	45.6	3.67	0.387	1.98	68.0
B'(PA) †	29.4	3.56	0.360	1.24	75.0
B'(MeTHPA)	82.5	3.56	0.360	1.24	75.0
B'(MDA)	-	3.33	0.333	5.77	58.0

* : correspond to n=1.6, † : B'_{n0}=B'(PA).

Single edge notch (SEN) test



l=140 mm

W=40 mm

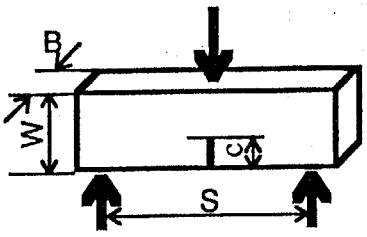
B=2 mm

$\zeta=\frac{c}{W}$

$K_{Ic}=\sigma Y\sqrt{c}$

$Y=1.99-0.41\zeta+18.70\zeta^2$
$-38.48\zeta^3+53.85\zeta^4$

3 point-bending test



W=20 mm

B=10 mm

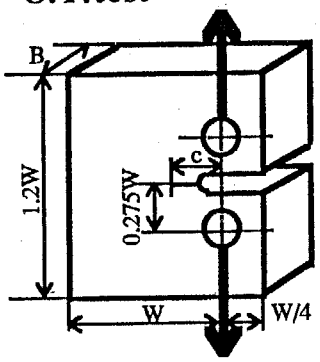
S=80 mm

$\zeta=\frac{c}{W}$

$K_{Ic}=\frac{3PS}{2BW^2}Y\sqrt{c}$

$Y=\frac{1.99-\zeta(1-\zeta)(2.15-3.93\zeta+2.7\zeta^2)}{(1+2\zeta)(1-\zeta)^{\frac{3}{2}}}$

C.T.test



W=50 mm

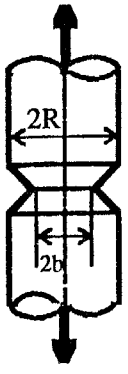
B=W/2

$\zeta=\frac{c}{W}$

$K_{Ic}=\frac{PY}{B\sqrt{W}}$

$Y=\frac{(2+\zeta)(0.886+4.64\zeta-13.32\zeta^2+14.725\zeta^3-5.6\zeta^4)}{(1-\zeta)^{1.5}}$

Circumferentially cracked round bar test



R=8 mm

$\zeta=\frac{b}{R}$

$K_{Ic}=\frac{PY}{\sqrt{\pi}b^{\frac{3}{2}}}$

$Y=\frac{1}{2}\left[1+\frac{\zeta}{2}+\frac{3}{8}\zeta^2-0.363\zeta^3+0.731\zeta^4\right]\sqrt{1-\zeta}$

Fig.2-7 Specimens and test methods for fracture toughness.

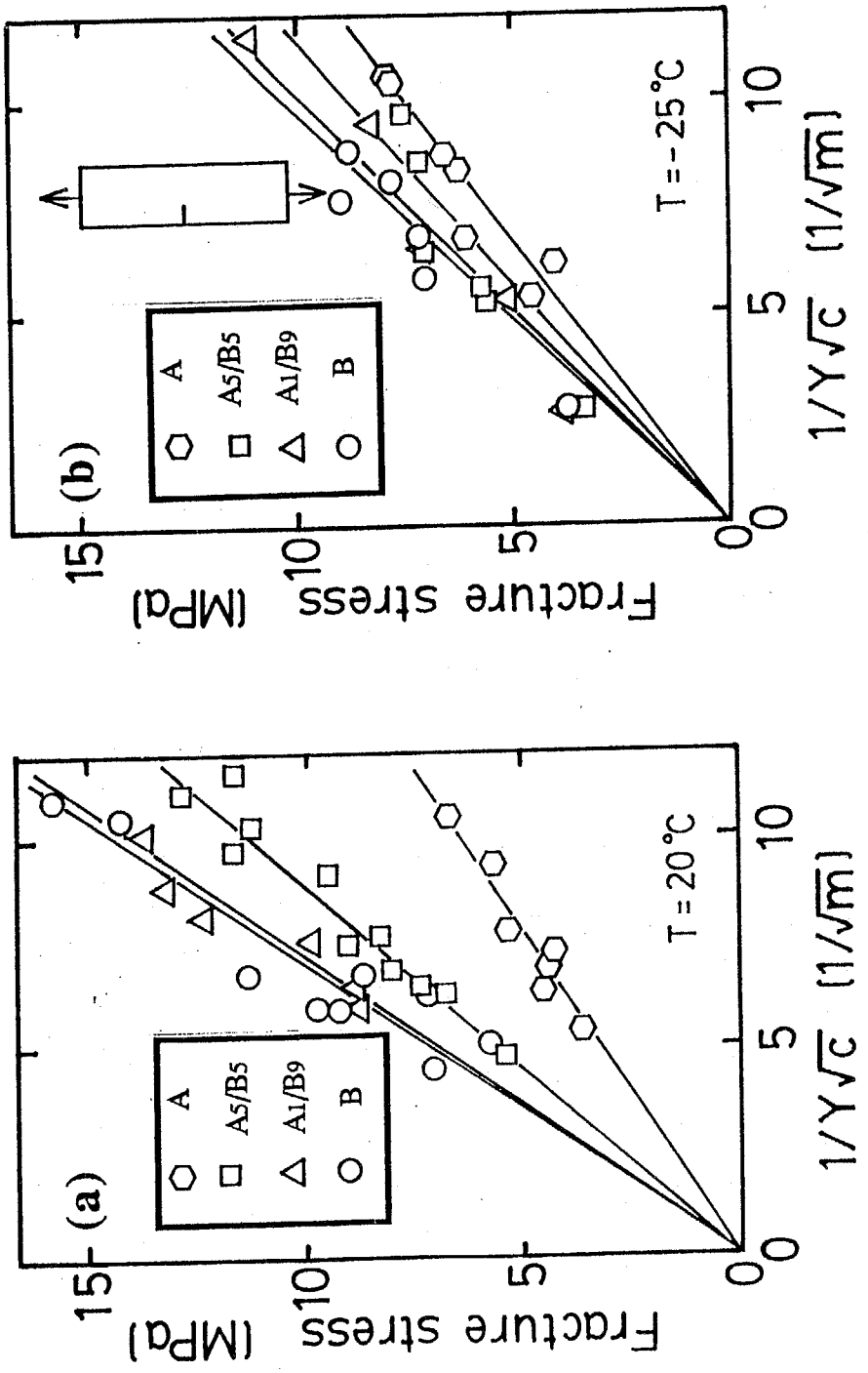


Fig. 2-8 SEN tests of mixed type epoxy resins at (a) 20℃ and (b) -25℃.

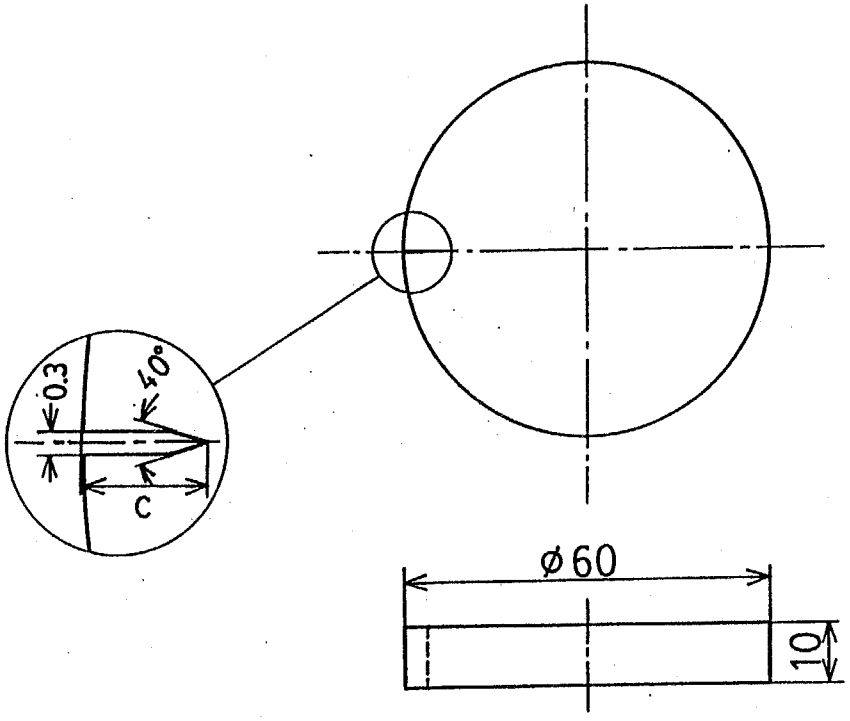


Fig. 2-9 A specimen for thermal shock test with edge notch.

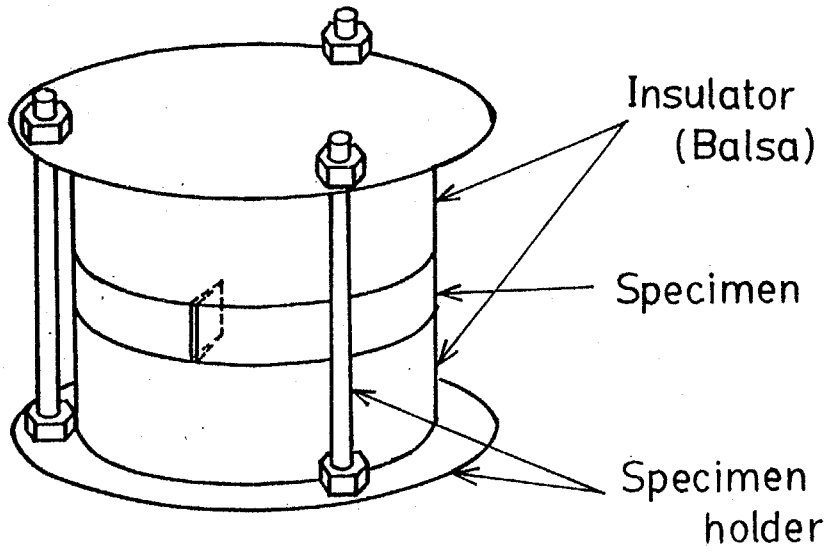
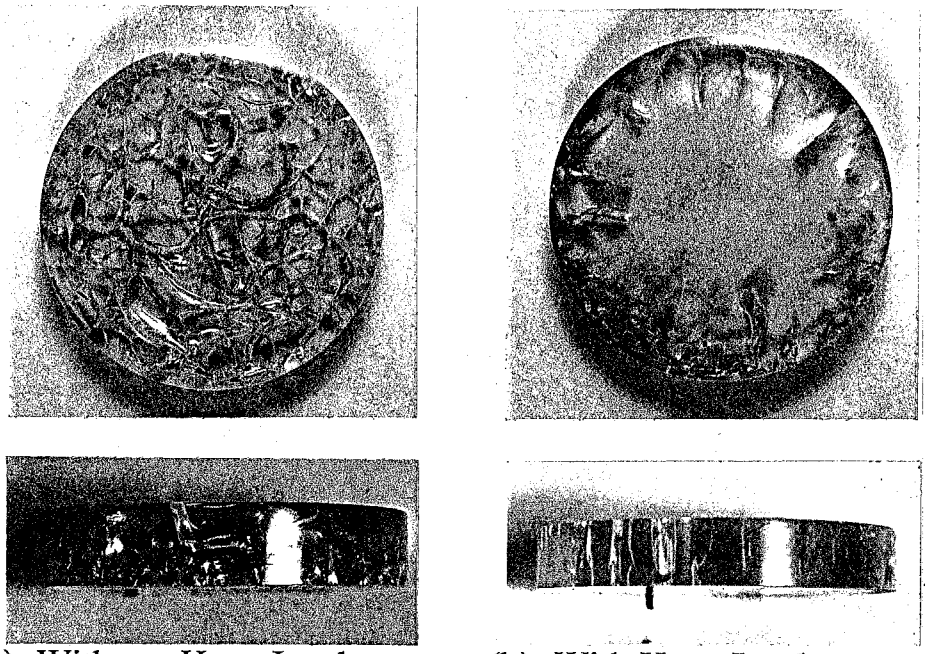


Fig.2-10 Schematic illustration of the test apparatus.



(a) Without Heat Insulator (b) With Heat Insulator

Fig. 2-11 Photographs of specimen after thermal shock test, (a) without heat insulator and (b) with heat insulator.

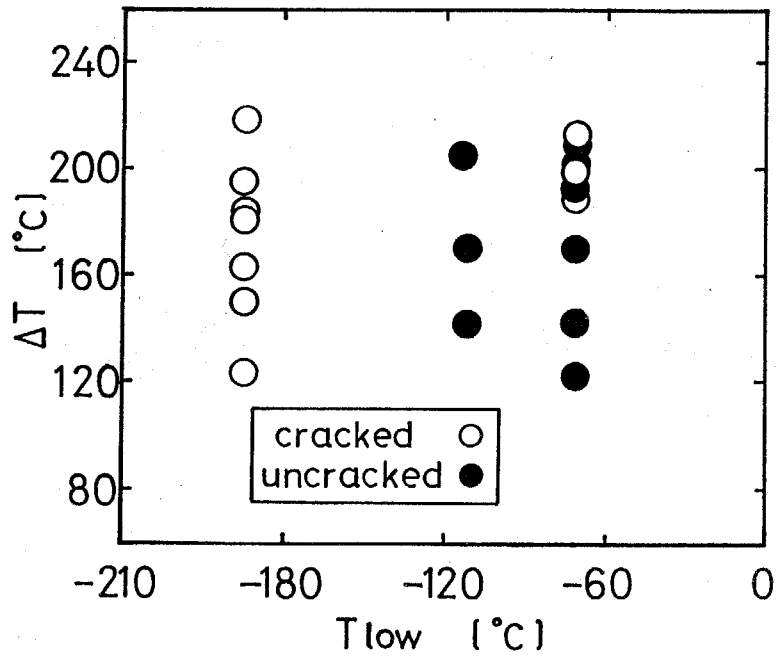
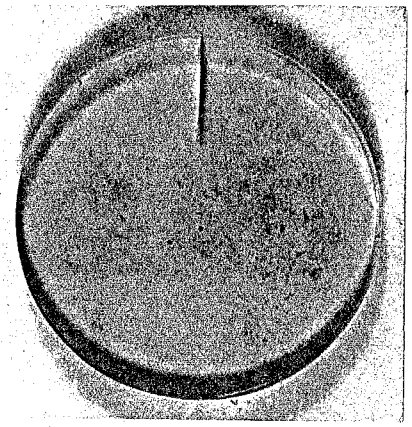
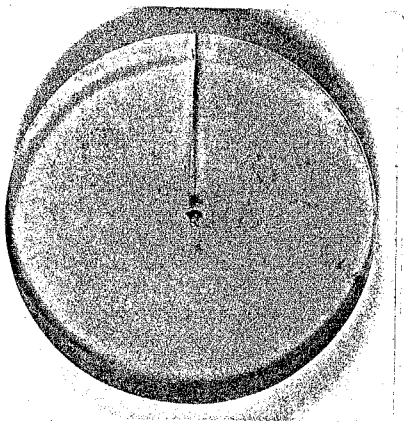


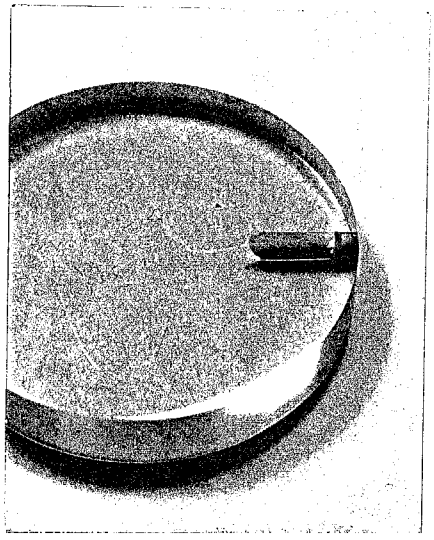
Fig. 2-12 Thermal shock test results using disk type specimen without notch.



(a)



(c)



(b)

(d)

Fig. 2-13 Photographs of cracked specimens after thermal shock test using disk type specimen with notch.

(a)

(b)

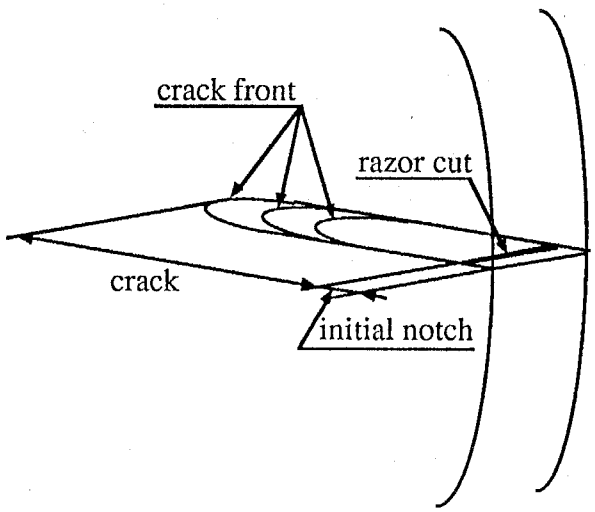


Fig. 2-14 Photograph (a) and illustration (b) of fractured surface with arrested lines (crack front).

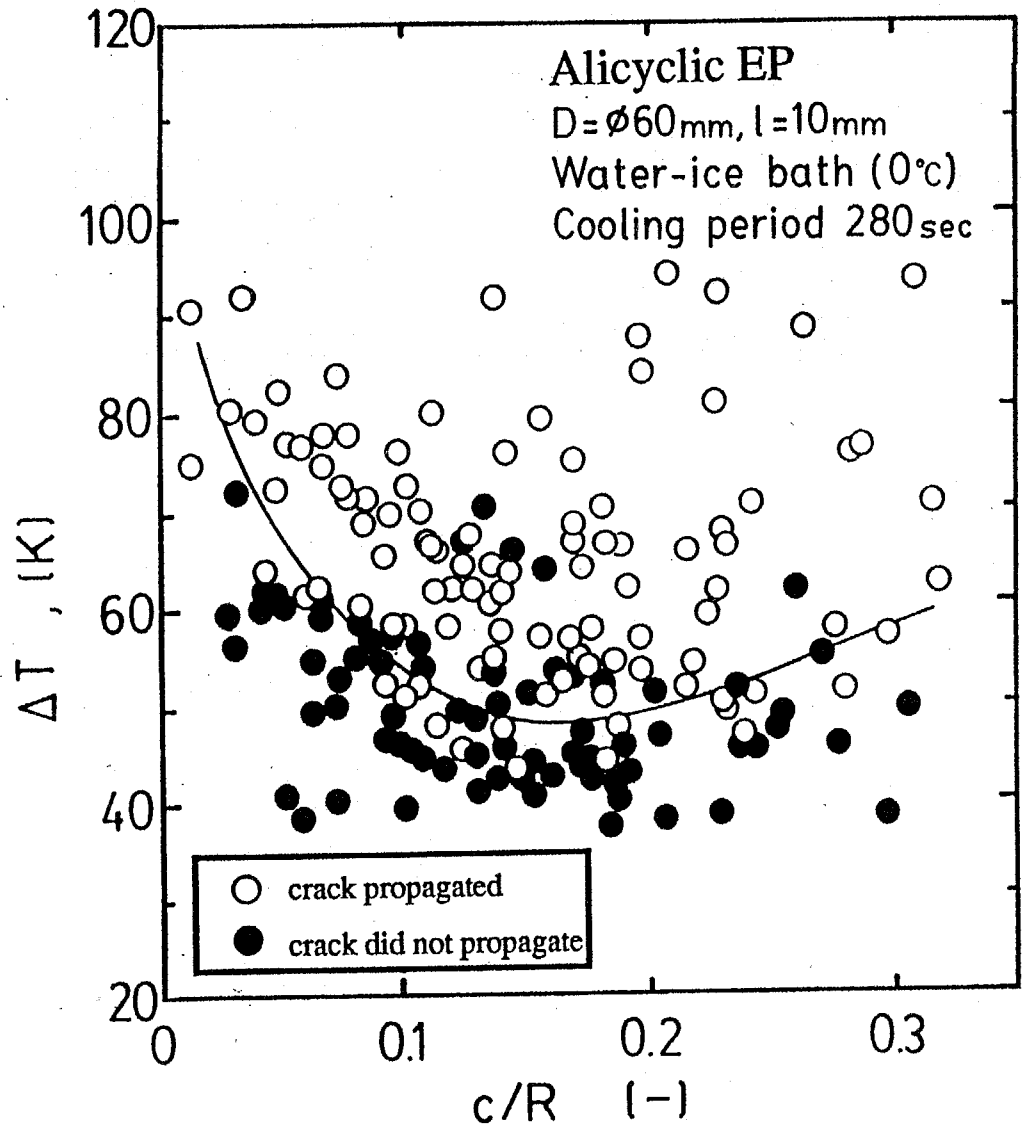


Fig. 2-15 Thermal shock test result of standard condition, alicyclic epoxy resin, disk size $\phi 60 \times 10$mm, water-ice bath (0℃), cooling period 280 sec.

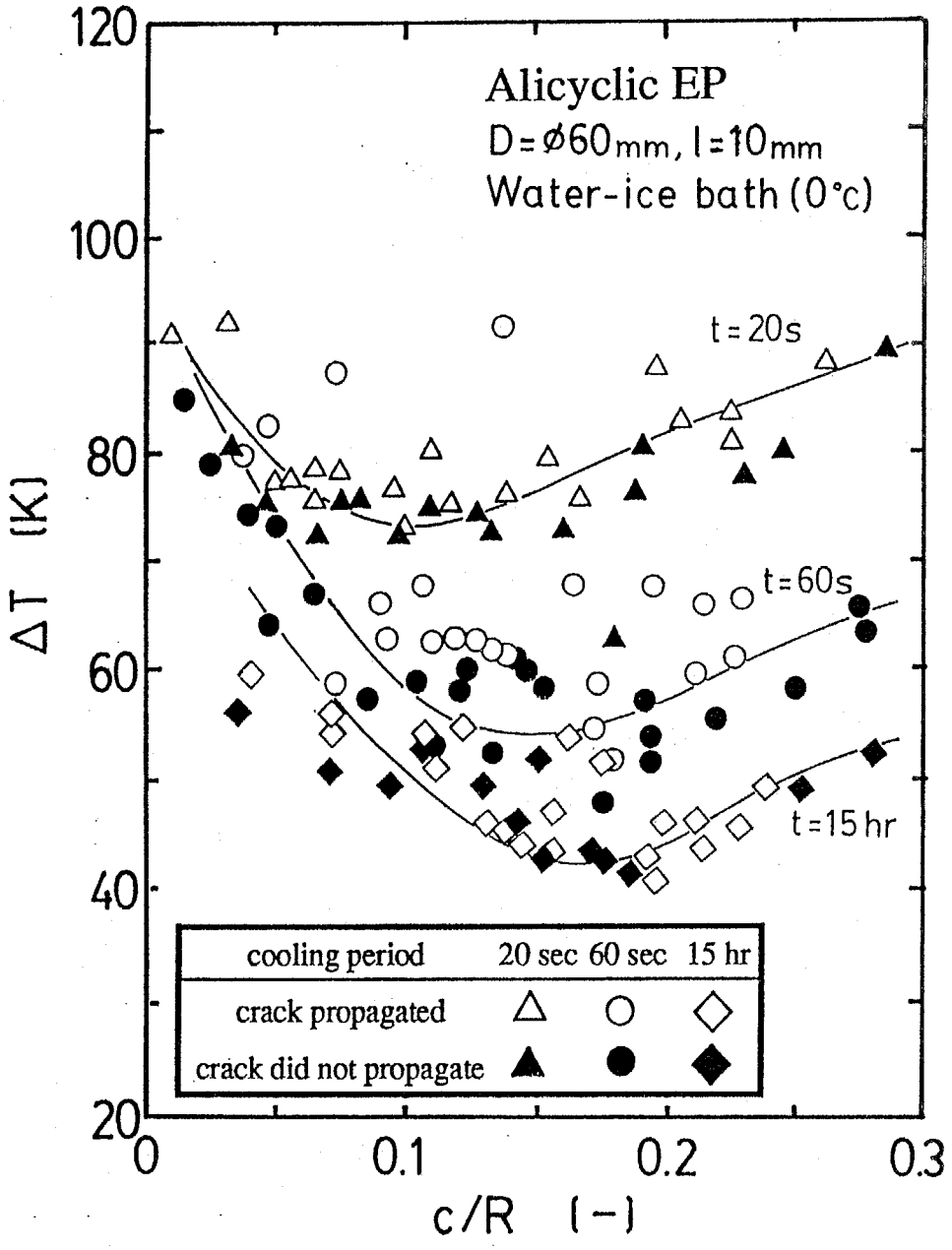


Fig. 2-16 Thermal shock test results with different cooling periods, △▲; 20 s, ○●; 60 s, ◇◆ ; 15 hr.

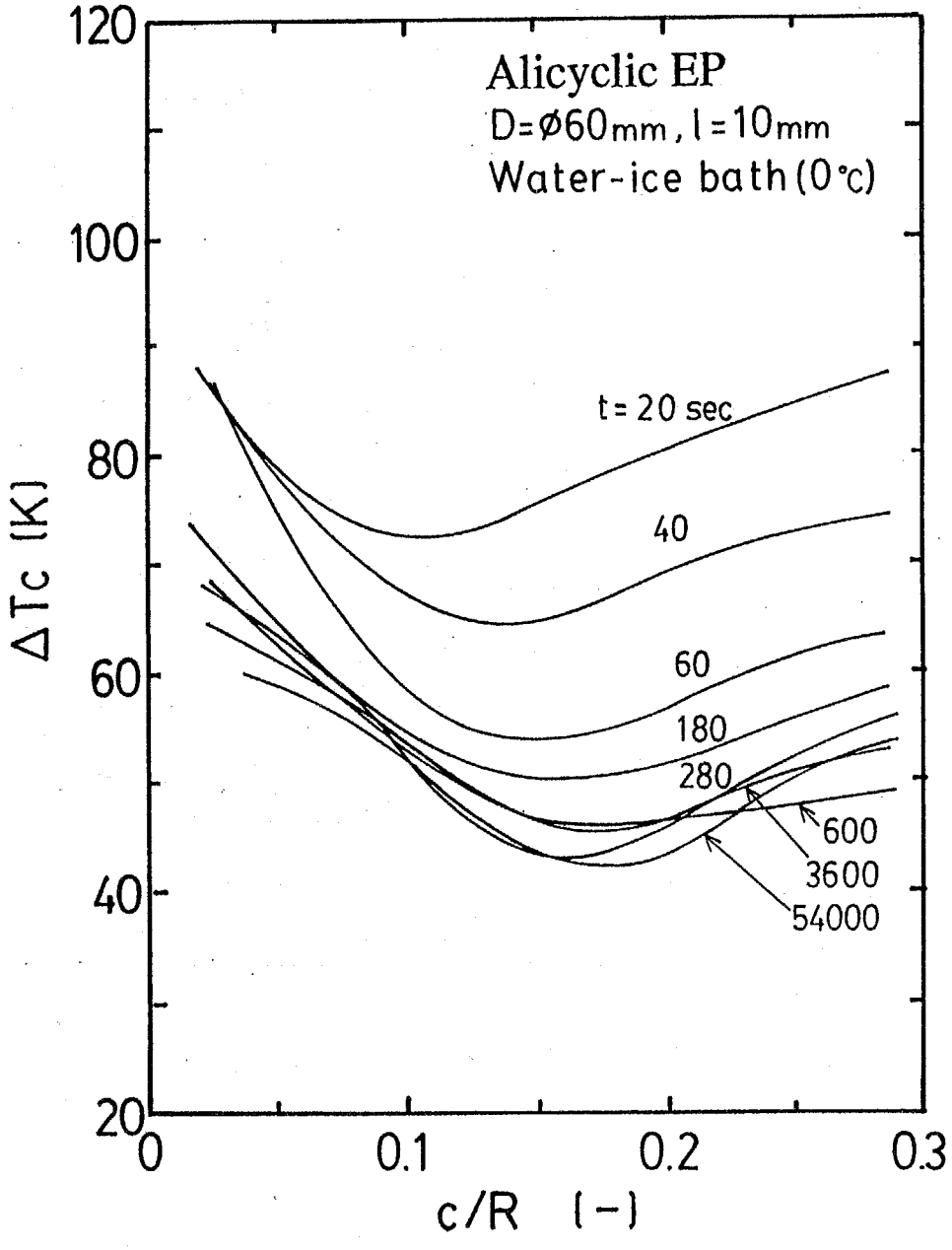


Fig. 2-17 Effect of cooling period on critical temperature difference.

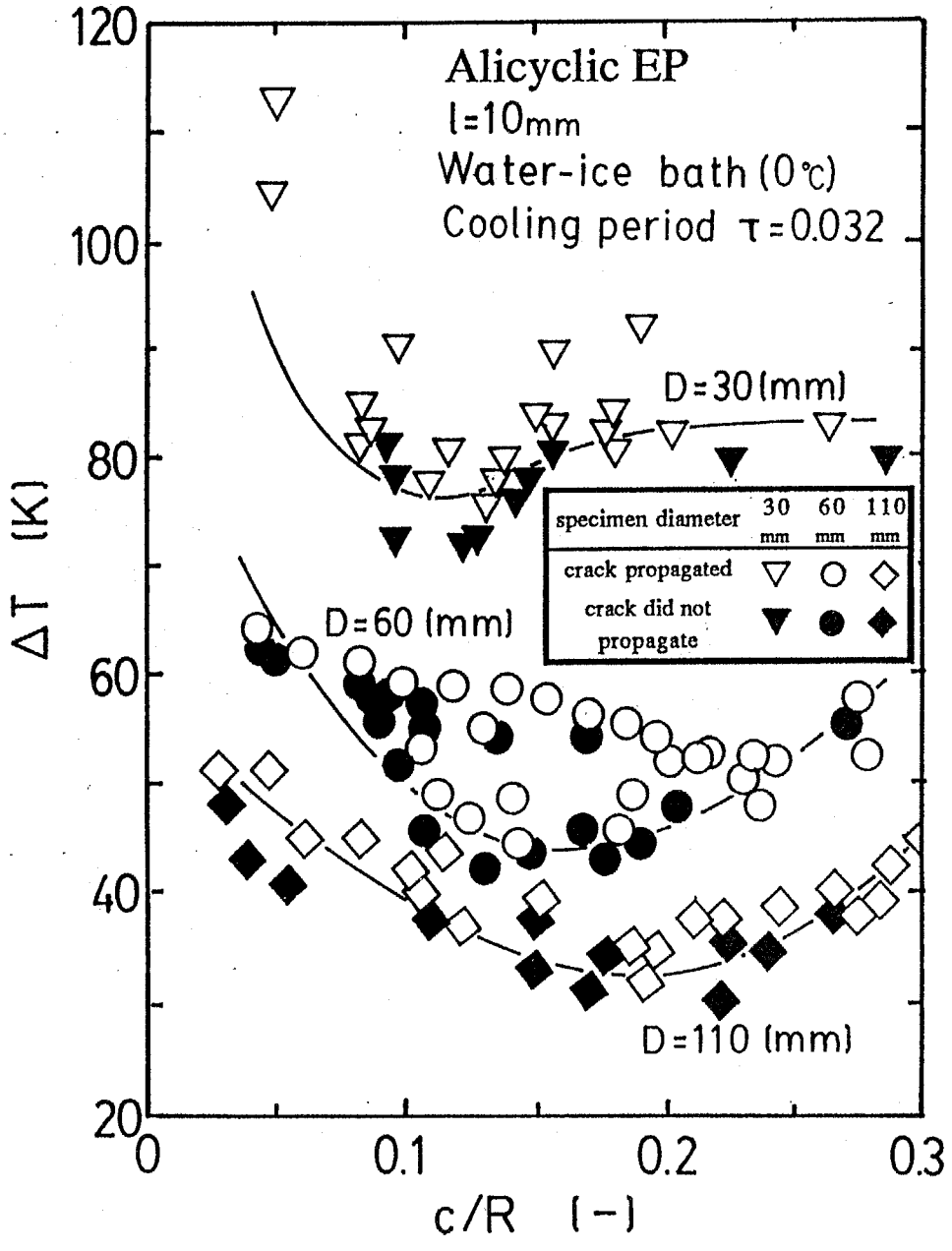


Fig. 2-18 Thermal shock test results with different diameter disk specimens, ▽▼; ϕ30mm, ○●; ϕ60mm, ◇◆ ; ϕ110mm.

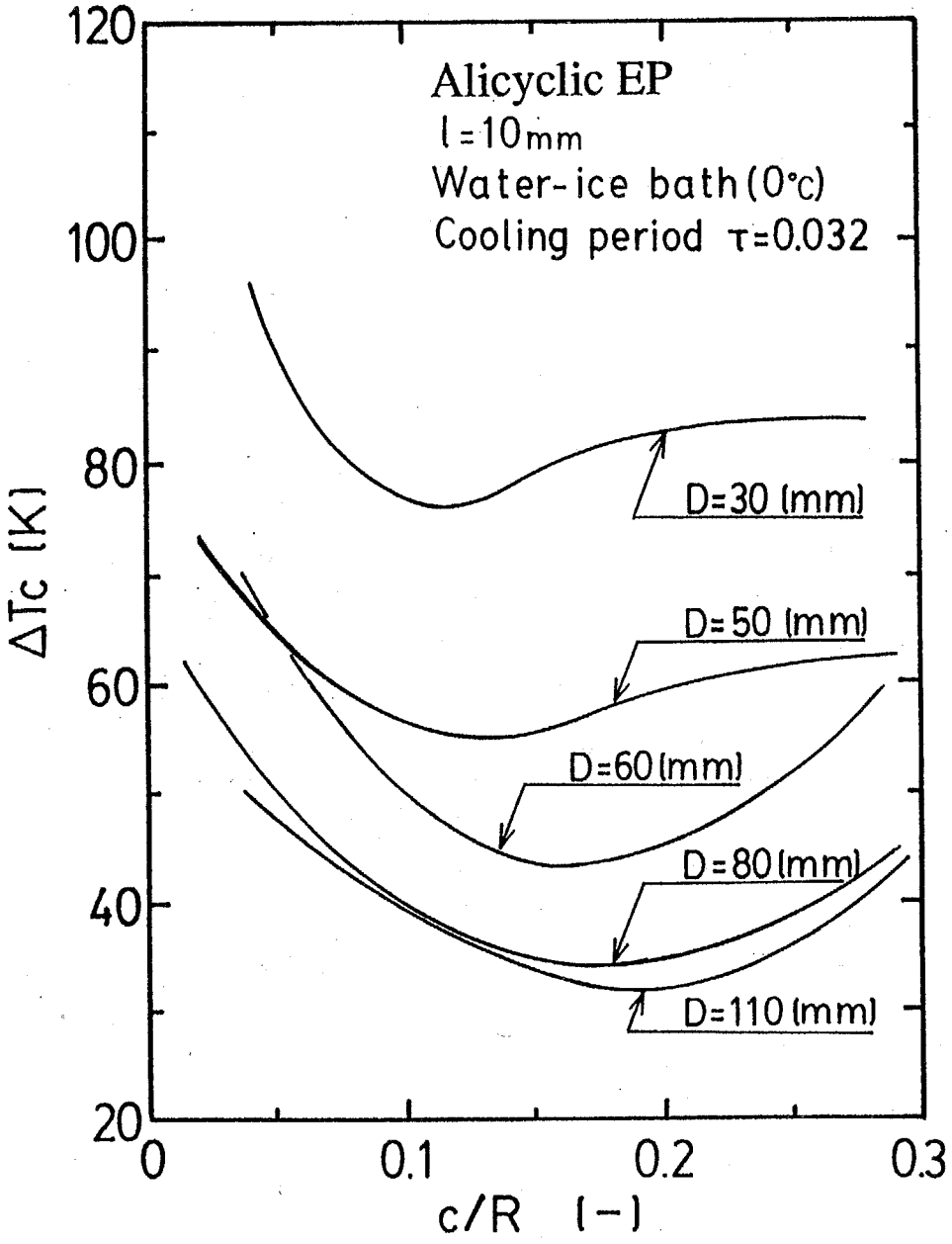


Fig. 2-19 Effect of disk specimen diameter on critical temperature difference.

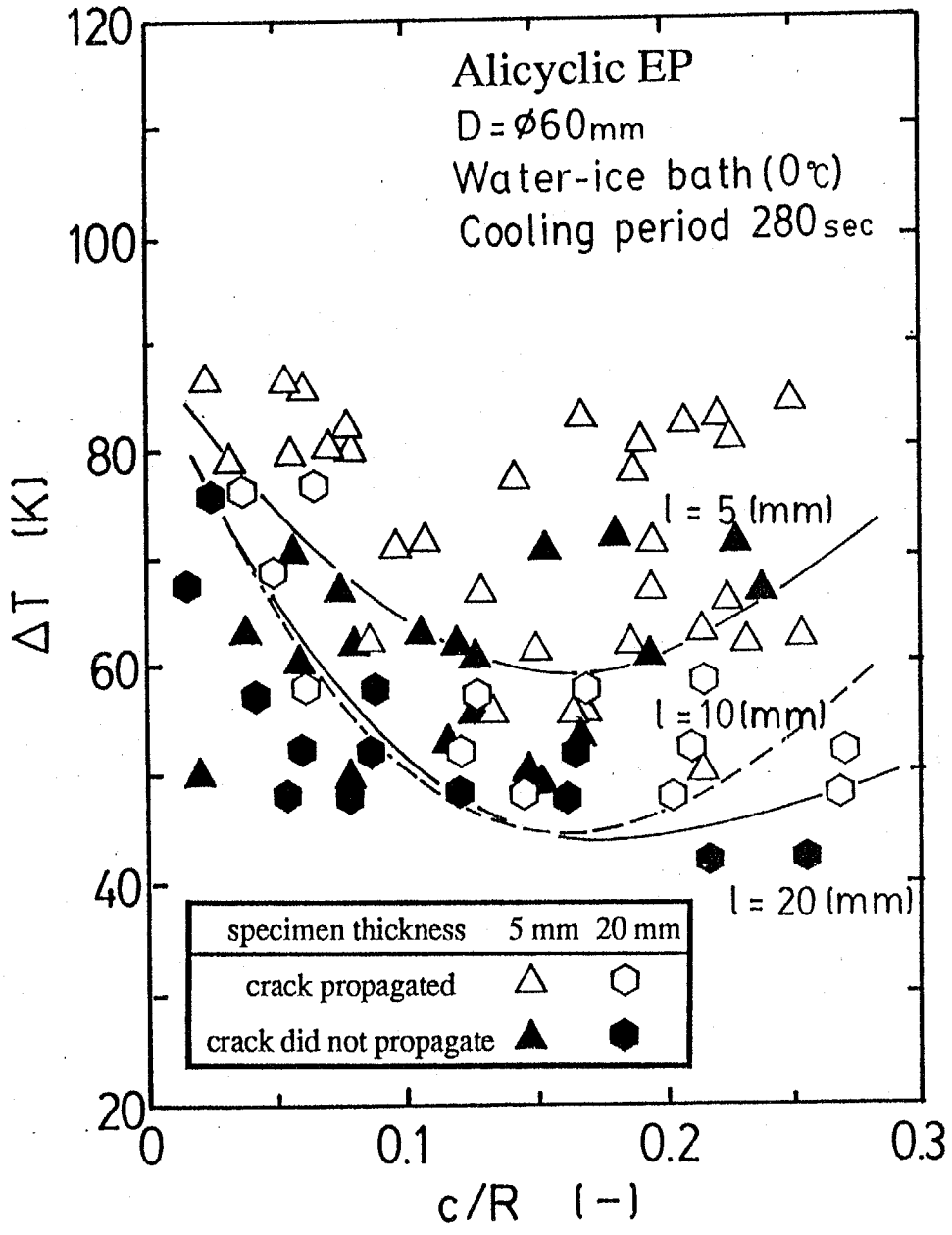


Fig. 2-20 Thermal shock test results with different thickness disk specimens, ▽ ▼; 5mm, ○ ● ; 20mm, and broken line shows critical temperature difference of thickness 10mm specimen.

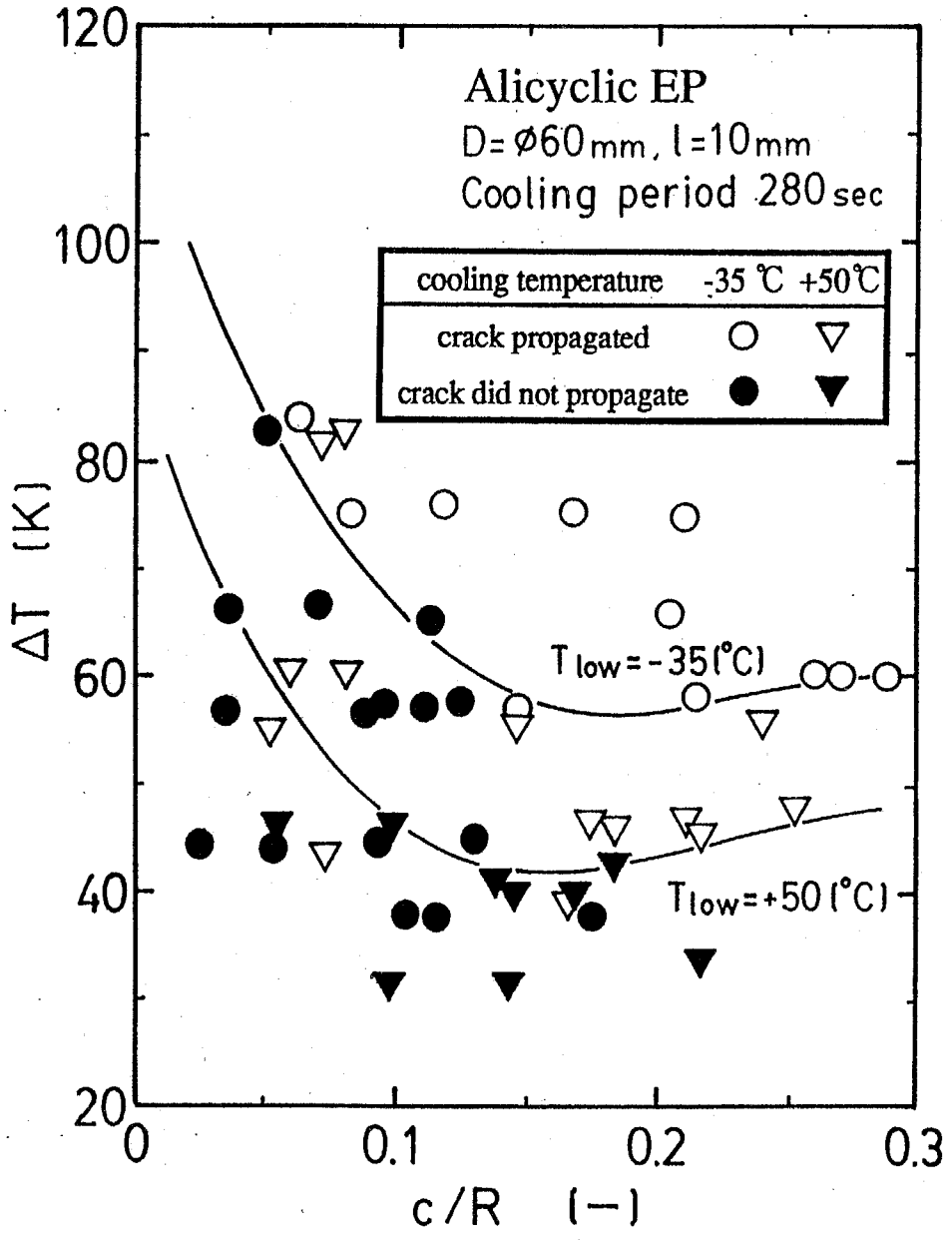


Fig. 2-21 Thermal shock test results with different cooling baths, ○●; −35℃, ▽▼; +50℃.

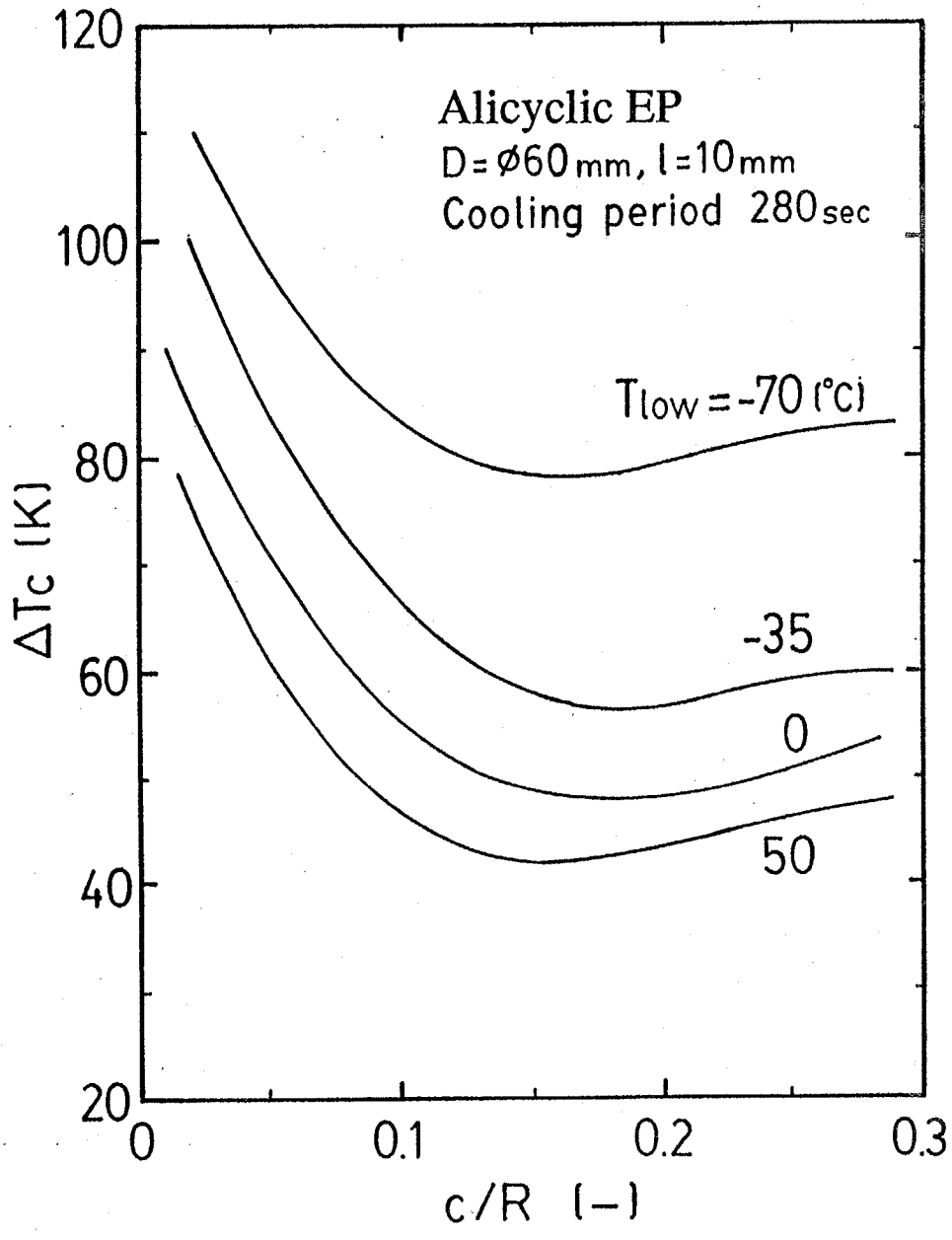


Fig. 2-22 Effect of cooling bath temperature on critical temperature difference line.

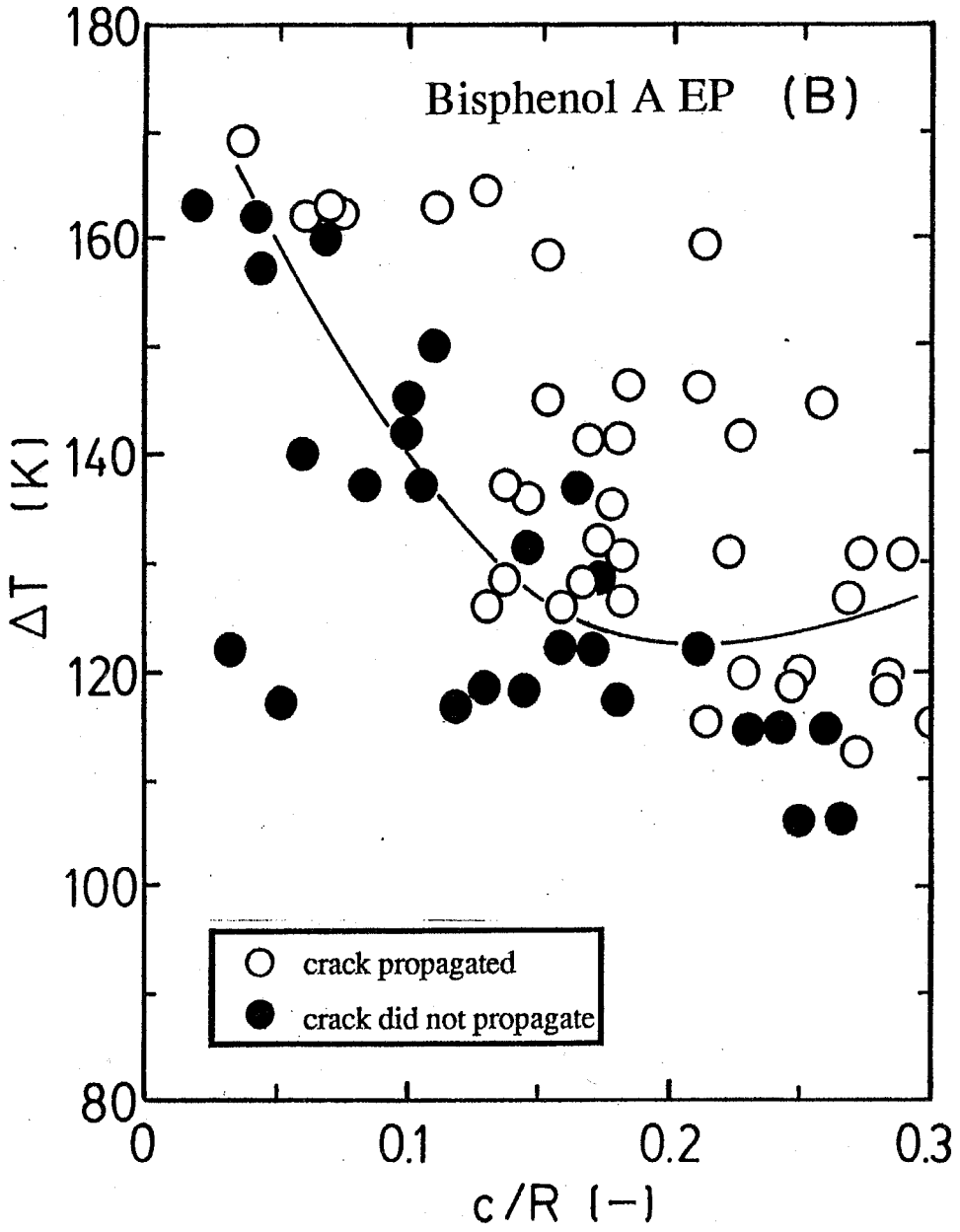


Fig. 2-23 Thermal shock test result of DGEBA epoxy resin (B).

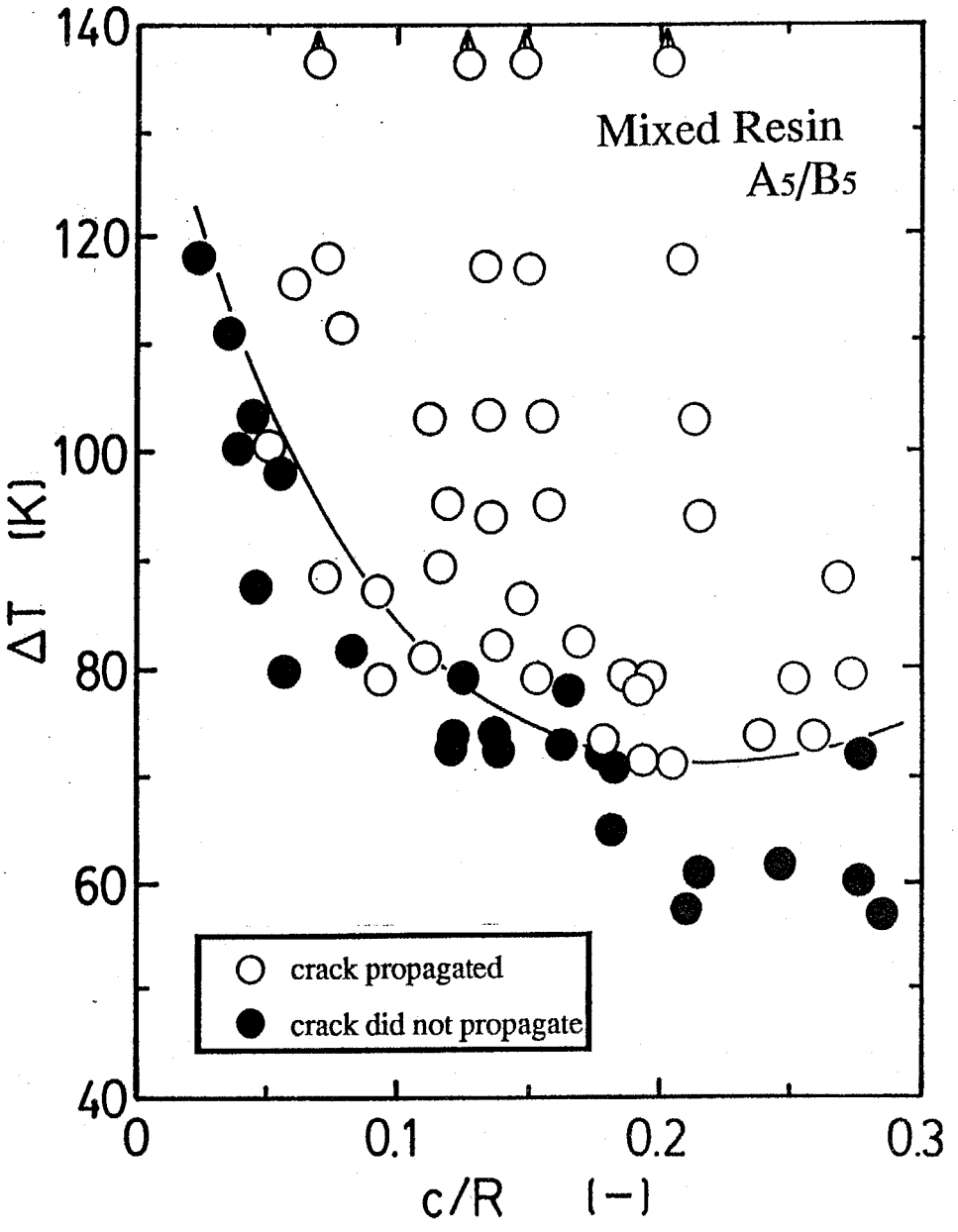


Fig. 2-24 Thermal shock test result of mixed type epoxy resin (A_5 / B_5).

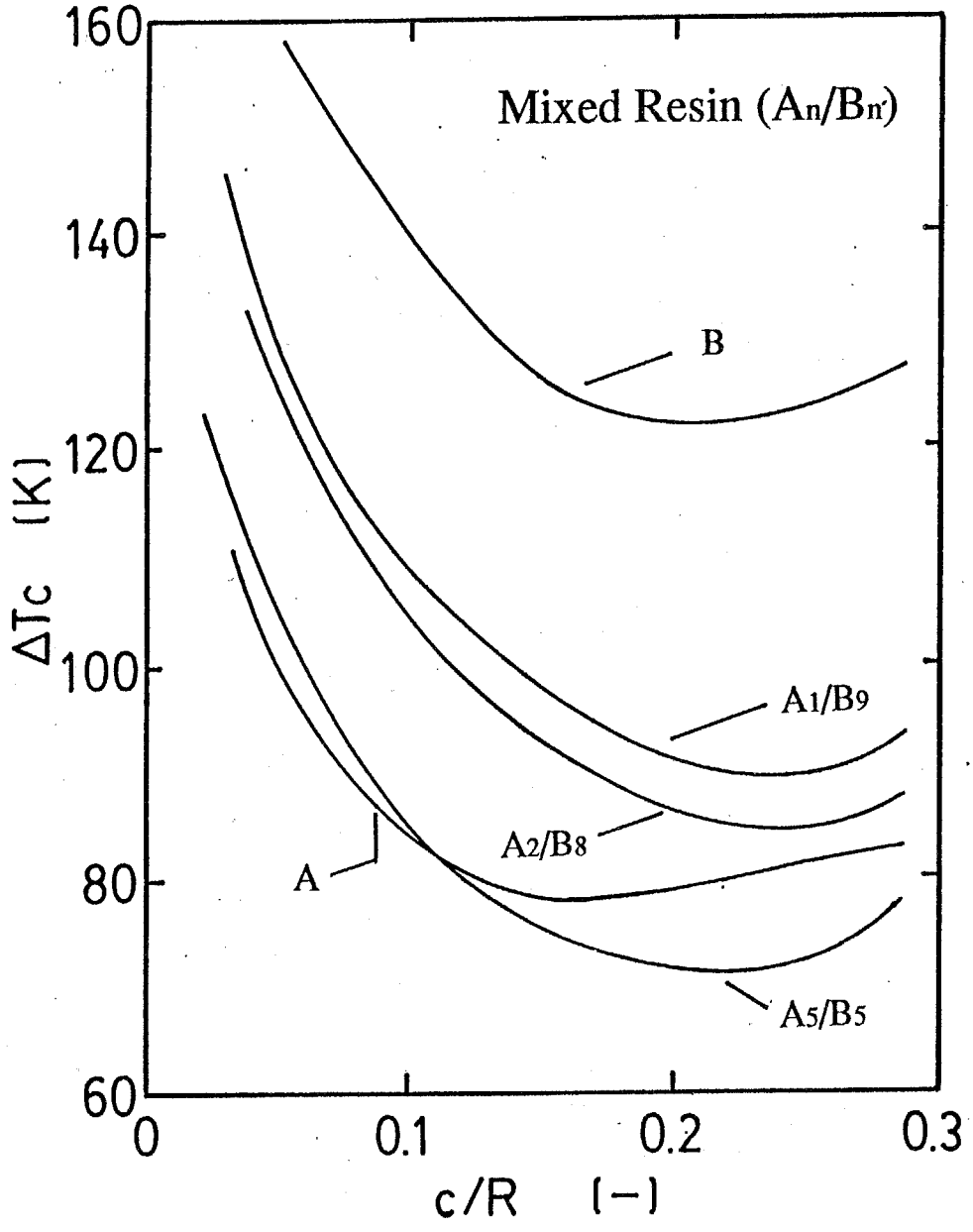


Fig. 2-25 Effect of resin systems on critical temperature difference.

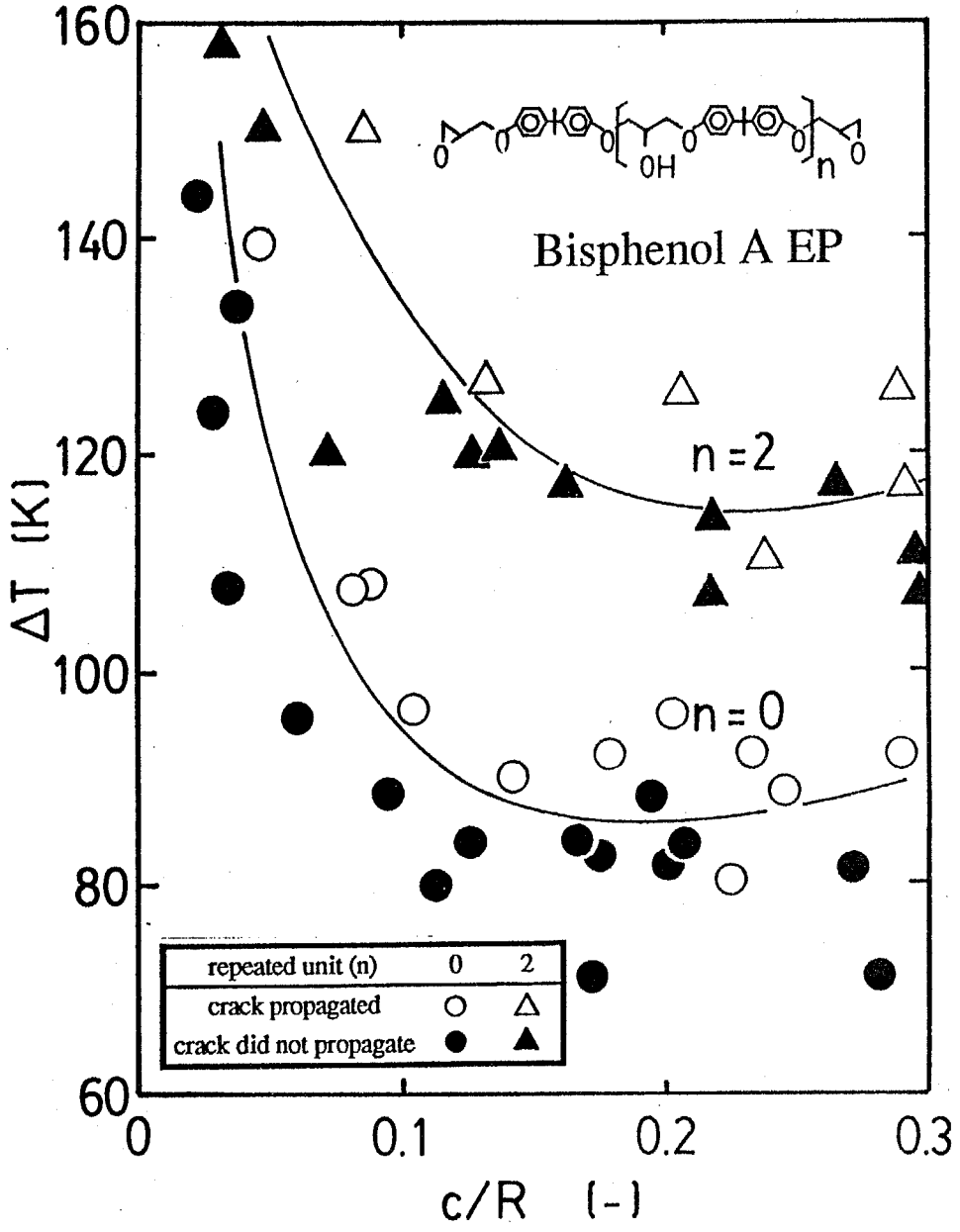


Fig. 2-26 Thermal shock test results of DGEBA type epoxy resin with different repeated unit numbers, ○●; repeated unit n=0 (B'_0), △▲; repeated unit n=2 (B'_2).

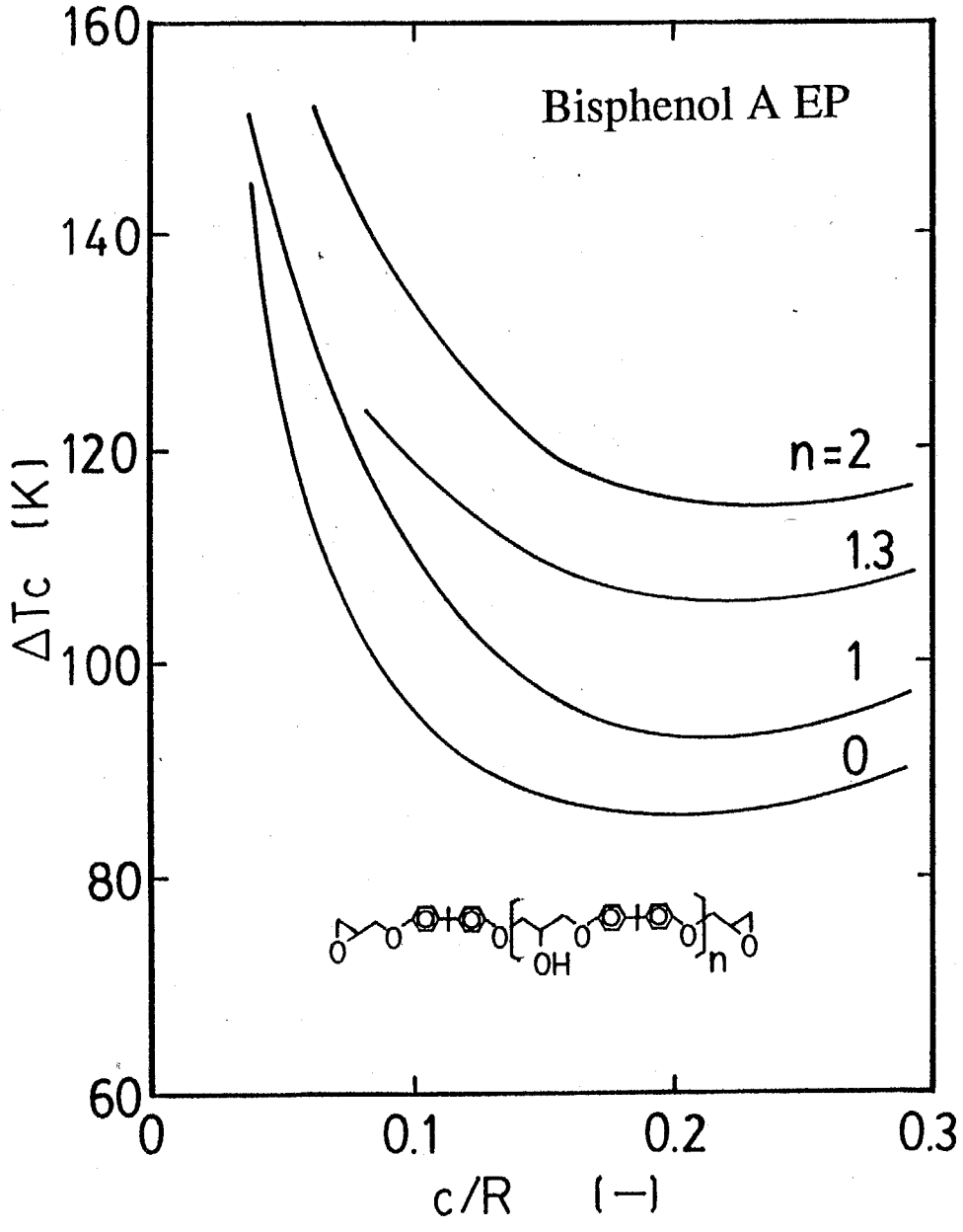


Fig. 2-27 Effect of repeated unit number on critical temperature difference of DGEBA type epoxy resins.

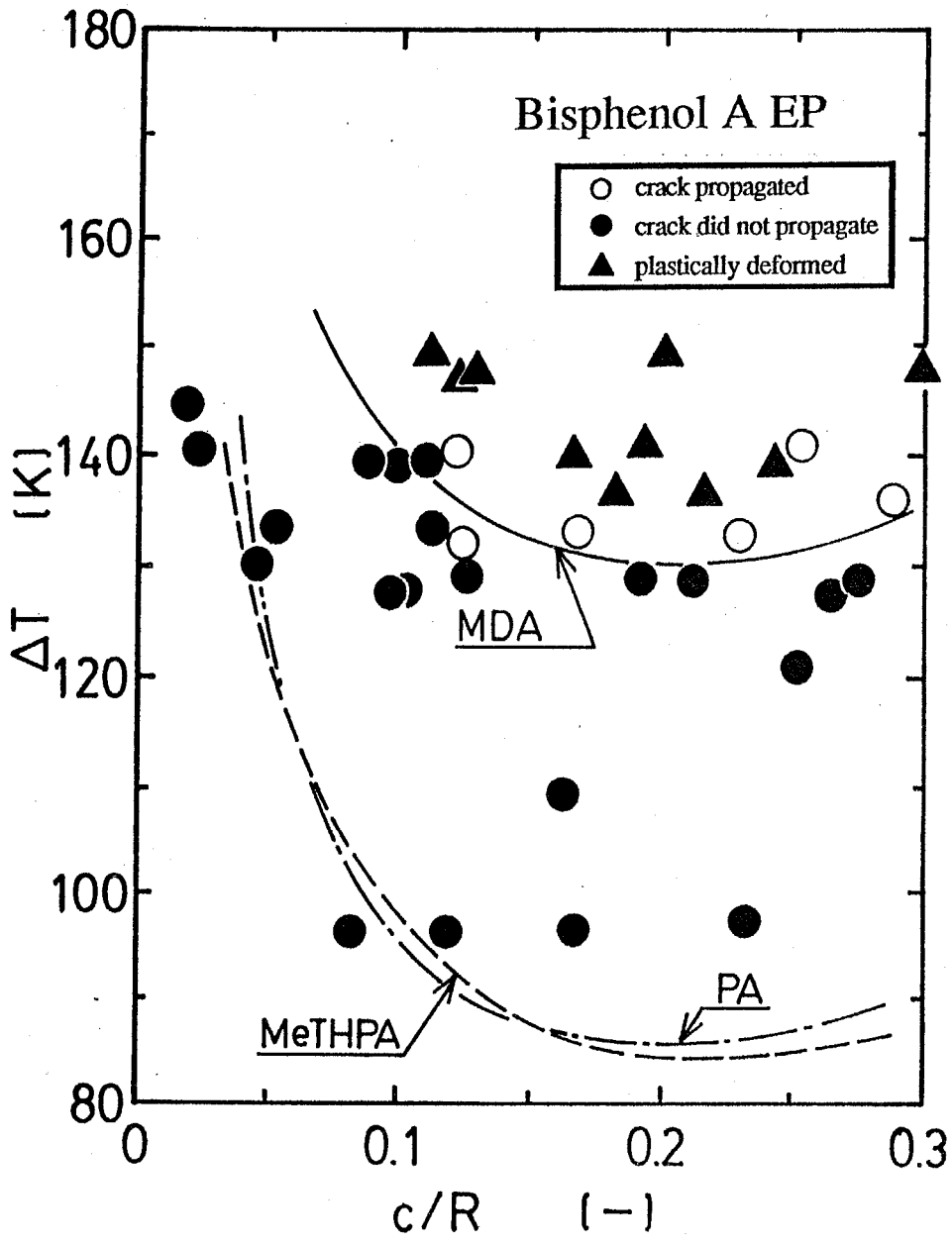


Fig. 2-28 Thermal shock test results of DGEBA type epoxy resin with different hardeners, ○●▲; DGEBA cured with MDA .

第3章　切欠き付き円盤を用いた熱衝撃試験の理論解析と耐熱衝撃性の評価方法

3．1　緒言

第2章で述べた本研究におけるエポキシ樹脂の熱衝撃試験をモデル化すると、縁き裂を有する円盤が、最初に高温T_iなる均一温度の状態から低温T_fの冷媒浴中に投入された瞬間から、熱伝達によって半径方向熱移動により、外周から急激に冷却される場合となる。第2章で提案した熱衝撃試験では、このときに縁き裂の進展が起こるか否かにより、エポキシ樹脂の耐熱衝撃性を評価した。したがって本章では、円盤試験片のき裂先端における応力拡大係数を理論解析により求めて、いろいろな試験条件の影響について検討する。

さらに、この応力拡大係数の計算結果と、第2章で求めた実験結果を応力拡大係数により表したものを比較して、耐熱衝撃性の評価方法について考察を行う。

3．2　熱応力解析

3.2.1 熱応力解析の仮定

まず第一近似として次の仮定をおく。

(1) 準静的な非連成問題として取り扱う。
(2) 縁き裂（切欠き）は温度分布に対して影響しない。
(3) 材料は脆性的であるとして、弾性応力解析および線形破壊力学が適用できる。
(4) 応力は重ね合わせの原理が適合する。
(5) 応力拡大係数は、き裂が充分短いとして半無限板の表面き裂として扱う。

(1) については、一般の衝撃問題のような速度の非常に速い非定常問題では、連成項および慣性項の影響が大きいことが考えられるが、後述するように本研究の場合には、応力拡大係数が最大に達するまでに約 5 min を要する比較的長時間の非定常熱応力が問題となっているので、準静的な非連成問題として扱うことにする。

(2) については、初期切欠きは短いものを対象とし、さらに薄いスリット状(0.3 mm 幅)の切欠きを入れたので、これを考慮することによる非常に複雑な温度分布解析およびこれに伴う複雑な応力解析を行うことを避けた。しかし、実験時に、とくに冷媒温度 -70℃ で行った場合には、冷却浴から出した試験片に付いた霜や露の形状からみて、切欠き近傍はやや他の部分よりも早く冷却されている様子が観察された。

(3) については、まずとくに非常に脆性的な脂環式樹脂をその解析対象として選んだが、この樹脂は引張試験において全く降伏をせずに脆性破壊をする。これに比べると、実用樹脂である DGEBA などの本研究で扱ったその他のエポキシ樹脂、および一部の改質樹脂ではやや延性的ではあるが、これらもあまり大きな延性を示すわけではない。したがって、まず弾性応力解析および線形破壊力学による解析を適用した。

(4) については、この解析系において重ね合わせの原理が適合するとして、熱衝撃下での応力拡大係数を次の手順で求めた[61)~67)]。すなわち、まず、き裂の無い円盤の温度分布および熱応力を求めて、次にこの円盤内に仮想のき裂面を考えると、き裂面は自由表面であるから表面応力は0となる。したがって、き裂面に沿ってき裂の無い円盤の熱応力をちょうど打ち消す力を重ね合わせると、き裂面上での垂直応力は0となり、円盤内に生じる応力をこれで近似した（Fig.3-1 参照）。

(5) については、縁き裂をもつ円盤が任意の応力分布を受ける場合の応力拡大係数は複雑で、未だ厳密解は得られていない[67)]。そこで、き裂が円盤半径に対して充分短いとして、半無限板中の表面き裂に任意の応力分布を受ける場合の応力拡大係数により近似する[61)]。したがって、切欠き長さの長い場合では近似が悪くなる。本研究では、後述するように $c/R \fallingdotseq 0.2$ において応力拡大係数が最大となることも考慮して、$0 \leqq c/R \leqq 0.3$ の範囲で耐熱衝撃性を検討した。

3.2.2 温度分布

温度分布はフーリエの非定常熱伝導方程式により得られる。基礎式は、円筒座標系を用いて、発熱源無しの条件で軸対称の熱伝導問題と考えると、時間をｔ、温度をＴ、半径位置をｒ、円盤半径をＲ、物体の温度伝導率をａとおいて、次式となる。

$$\frac{\partial T}{\partial t}=a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial T}{\partial r}\right) \qquad \cdots\cdots(3\text{-}1)$$

境界条件は、冷媒と円盤側面の熱伝達係数をｈ、円盤の熱伝導率をｋとして、さらに円盤の初期温度をT_i、冷媒温度をT_fとすると、

B.C.1 $\quad T\big|_{t=0}=T_i \qquad$ (at any r) $\qquad \cdots\cdots(3\text{-}2)$

B.C.2 $\quad \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=0}=0 \qquad$ (at any t) $\qquad \cdots\cdots(3\text{-}3)$

B.C.3 $\quad -k\cdot\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R}=h\cdot(T|_{r=R}-T_f) \qquad$ (at any t) $\qquad \cdots\cdots(3\text{-}4)$

この微分方程式の解析解は、ベッセル関数を用いて次のように得られている[6]。

$$T^*+1=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2}{N_n}\cdot\frac{J_1(N_n)}{J_1^2(N_n)+J_0^2(N_n)}\cdot J_0\left(N_n\cdot\frac{r}{R}\right)\cdot\exp(-N_n^2\cdot\tau) \qquad \cdots\cdots(3\text{-}5)$$

$$T^*=\frac{T-T_i}{T_i-T_f} \qquad \cdots\cdots(3\text{-}6)$$

J_0 と J_1 は 0 次と 1 次のベッセル関数で、N_n は(3-7)式の固有方程式の n 番目の解である。

$$N_n\cdot\frac{J_1(N_n)}{J_0(N_n)}=\frac{h\cdot R}{k}=\beta \qquad \cdots\cdots(3\text{-}7)$$

(3-7)式の β は熱衝撃の厳しさを示す無次元数でビオ数である。

N_n が β により決まるので、(3-5)式から温度は結局 (r/R)，β，τ の３つの無次元数の関数として求まる。

3.2.3　熱応力分布 －－無き裂円盤－－

き裂が無い円盤が任意の温度分布を受けるときの弾性熱応力は、

$$\sigma_\theta=\frac{E\cdot\alpha\cdot\Delta T}{1-\nu}\left\{\frac{1}{R^2}\int_0^R T^*\,r\,dr+\frac{1}{r^2}\int_0^r T^*\,r\,dr-T^*\right\} \quad \cdots\cdots(3\text{-}8)$$

$$\sigma_r=\frac{E\cdot\alpha\cdot\Delta T}{1-\nu}\left\{\frac{1}{R^2}\int_0^R T^*\,r\,dr-\frac{1}{r^2}\int_0^r T^*\,r\,dr\right\}$$

で与えられる[8),13),507)]。ここでσは応力、Eはヤング率、αは線膨張係数、ΔTは熱衝撃の温度差（$\Delta T=T_i-T_f$）、νはポアソン比を表す。T* に(3-5)式を代入すれば、熱衝撃を受ける場合の応力分布が求まる。無次元応力を次式で定義すれば[8),9)]、

$$\sigma^*\equiv\frac{(1-\nu)\cdot\sigma}{E\cdot\alpha\cdot\Delta T} \quad \cdots\cdots(3\text{-}9)$$

(3-5),(3-8)よりσ*についても、(r/R), β, τ の３つの無次元数の関数で求められる。

3.2.4　応力拡大係数

き裂長さｃの縁き裂を有する円盤が熱衝撃を受ける場合のき裂先端での応力拡大係数は、縁き裂を有する円盤の熱応力を求めるときに無き裂円盤の応力にき裂表面の応力が０となるように、き裂面上に、無き裂円盤における熱応力と符号の異なる分布荷重を重ね合わせることにより得られるから、この分布荷重に対する応力拡大係数に等しい（重ね合わせの原理;Fig.3-1）[61)～67)]。

縁き裂を有する円盤の任意の分布荷重に対する応力拡大係数は、簡単な解析解が導かれていないので、充分短いき裂を対象として半無限板中の表面貫通き裂が任意の分布荷重を受ける場合の応力拡大係数により近似する。Fig.3-2 に示すように、長さ２ｃの貫通き裂を有する無限板において、き裂面上に、き裂と垂直方向の１対の引張荷重 P が作用する場合の、き裂先端（Ａ点）でのモードＩの応力拡大係数は次式で与えられる。

$$K_I|_A=\frac{P}{\sqrt{\pi\cdot c}}\cdot\sqrt{\frac{c+x}{c-x}} \quad \cdots\cdots(3\text{-}10)$$

貫通き裂を有する無限板が任意の分布荷重を受ける場合には、$P=\sigma(x)$ とおいて $-c\leqq x\leqq c$ の範囲で積分することにより応力拡大係数を得ることができる。したがって、長さ ｃ の表面き裂を有する半無限板における応力拡大係数は、表面き裂であることの補正係数 1.12 を乗じて次式となる[50),65),504)]。

$$K_I=1.12\cdot\frac{2\cdot\sqrt{c}}{\sqrt{\pi}}\cdot\int_0^c\frac{\sigma(x)}{\sqrt{c^2-x^2}}\,dx \quad \cdots\cdots(3\text{-}11)$$

そこで $\sigma(x)$ に(3-8)式の $\sigma_\theta(r)$ を代入し、Fig.3-3 に示すように円盤上のき裂に沿って座標 ξ をとると、縁き裂を有する円盤が熱衝撃を受ける場合の応力拡大係数が次式で

近似的に与えられることになる。

$$K_I=1.12\cdot\frac{2\cdot\sqrt{c}}{\sqrt{\pi}}\int_0^c\frac{\sigma_\theta(\xi)}{\sqrt{c^2-\xi^2}}d\xi \qquad \cdots\cdots(3\text{-}12)$$

ここで、σ_θ に(3-8),(3-9)式を代入して、さらにK_Iに破壊靭性値K_{Ic}を代入することによって、

$$K_{Ic}=\frac{E\cdot\alpha\cdot\Delta T\cdot\sqrt{R}}{1-\nu}\cdot\frac{2.24}{\sqrt{\pi}}\cdot\sqrt{\frac{c}{R}}\cdot\int_0^c\frac{\sigma_\theta^*(\xi)}{\sqrt{c^2-\xi^2}}d\xi \qquad \cdots\cdots(3\text{-}13)$$

この式から次のように無次元応力拡大係数を定義する。

$$K_I^*{}_{exp}=\frac{(1-\nu)\cdot K_{Ic}}{E\cdot\alpha\cdot\sqrt{R}}\cdot\frac{1}{\Delta T_c} \qquad \cdots\cdots(3\text{-}14)$$

$$K_I^*{}_{cal}=\frac{2.24}{\sqrt{\pi}}\cdot\sqrt{\frac{c}{R}}\int_0^c\frac{\sigma_\theta^*(\xi)}{\sqrt{c^2-\xi^2}}d\xi \qquad \cdots\cdots(3\text{-}15)$$

但し、

$$\sigma_\theta^*(r)=\frac{1}{R^2}\int_0^R T^*r\,dr+\frac{1}{r^2}\int_0^r T^*r\,dr-T^* \qquad \cdots\cdots(3\text{-}16)$$

(3-5)式のT*を(3-16)式に代入して、これを(3-15)式に代入すると $K_I^*{}_{cal}$ が求まる。したがって、$K_I^*{}_{cal}$ は (c/R)、β、τ の３つの無次元数の関数として表されている。この計算は非常に複雑になるので、数値計算によりこれを求めた（次節）。

無充てんのエポキシ樹脂のように熱伝導率などの熱物性が変わらなければ、実験条件が同じであるとき、無次元応力拡大係数は同じ値をとる。このため、あらかじめ $K_I^*{}_{cal}$ を求めておけば、新しい樹脂に対しても(3-14)式より各物性値を測定すれば、熱衝撃試験を行わずに限界温度差が得られる。このことから次章では、本章で求めた $K_I^*{}_{cal}$ と、実験から得られる ΔT_c から(3-14)式により求まる $K_I^*{}_{exp}$ を比較することで、本研究で扱った切欠き付き円盤試験片による熱衝撃試験方法を評価し、本解析方法の適用性について考える。

3．3　有限差分による数値計算

3.3.1　無次元応力拡大係数

実際に上記の $K_I^*{}_{cal}$ を求めるにあたって、(3-5)式に示した温度分布は無限級数を用いた解であるから、直接これを(3-16)に代入して積分するのは困難である。そこで差分法による数値計算によって $K_I^*{}_{cal}$ を求めた。

温度分布は(3-1)式を次のように差分方程式に変換して、Δ t 毎に逐次計算して求めた。

$$T_{(r,\ t+\Delta t)}=\frac{T_{(r+\Delta r,\ t)}+T_{(r-\Delta r,\ t)}}{2}+\frac{\Delta r}{2r}\left\{T_{(r+\Delta r,\ t)}-T_{(r-\Delta r,\ t)}\right\} \qquad \cdots\cdots(3\text{-}17)$$

$$\Delta r=\frac{R}{N},\quad \Delta t=\frac{\Delta r^2}{2a} \qquad \cdots\cdots(3\text{-}18)$$

次に応力分布は、求めた温度分布の数値解から、(3-16)式を数値積分することによって、無き裂円盤の熱応力分布を得た。さらに、これを(3-15)式を用いて同じく数値積分によって、ある時間 t（または τ）における、あるき裂長さ c（または c/R）での $K_I^*{}_{cal}$ を求めることができる。以上の計算を行った後、時間をΔ t 進ませて再び温度計算に戻る。本数値計算方法を簡略的に示した流れ図を Fig.3-4 に示す。

$a=1.1\times10^{-7}$ m²/sec, $\beta=20$ の場合の各時間における各き裂長さでの無次元化した温度、応力、応力拡大係数の数値計算の結果を Fig.3-5(a)～(c) に示す。(3-15)式より、応力拡大係数は $\sqrt{c}$ とき裂面上の熱応力の積分値との積で与えられるから、c=0 の所において $K_I^*=0$ であり、c が増加するとある長さまでは $\sqrt{c}$ は増加し、応力も正（引張）だから K_I^* 値は増加するが、c がある長さに達すると応力が非常に小さくなり、ついには負（圧縮）となるため K_I^* は減少する。この両者の兼ね合いにより K_I^* はあるき裂長さで極大となる。

また、時間に対しては、熱応力の時間変化に対応して、引張応力が円盤の内側へ向けて増加するにしたがって K_I^* 値の極大値は内側（c の大きい側）へ移る。

本研究で用いた試験方法では、ある一定時間後に試験片を取り出して、き裂進展の有無を観察するので、取り出した瞬間の応力拡大係数ではなくてその時間までにき裂先端で達成される最大の応力拡大係数が問題となる。これは Fig.3-5(c) においては、各時間までに発生した応力拡大係数の包絡線（Fig.3-6 中の破線）となる。以下で実験結果を評価するときの無次元応力拡大係数 K_I^* の値はこの包絡線の値を示すものとする。

3.3.2　フーリエ数依存性

時間を示す無次元パラメータ τ に対する K_I^* 値の変化を考える。

$$\tau \equiv \frac{a \cdot t}{R^2} \qquad \cdots\cdots(3\text{-}19)$$

であるから、温度伝導率 a と円盤半径 R の2乗によって時間が決定される。

Fig.3-5(c) から経時的に K_I^* 値は増加して、$a=1.1\times10^{-7}m^2/sec$, $\beta=20$ の場合では、約 280 sec において最大の K_I^* 値に達し、その後は (c/R) の大きい側（円盤の内側）で少し大きくなるものの、(c/R)の小さい側では急速に減少して、やがて円盤全体が均一温度となって熱応力が消滅するのに対応して、どんなき裂長さに付いても応力拡大係数値は0に収束する。

Fig.3-7 にビオ数βをパラメータとして、各τにおける最大の無次元応力拡大係数の経時変化を示す。$\beta=20$ 以外の冷却条件においても、同様にある時間後に最大の $K_I^*{}_{cal}$ 値をとり、その後徐々に $K_I^*{}_{cal}$ 値は減少する。

そこで熱衝撃試験方法を設定する際の冷却時間としては、この最大の応力拡大係数が最大に達するまでの時間を選ぶのが良いと考えられる。これよりも短い時間に設定した場合には、K_I^* 値は時間変化しているので、取り出し時間によって大きくその耐熱衝撃性が左右され、熱応力が解放されるまでの時間の見積りが必要となる（2.3.3 冷却時間の影響参照）。しかし、冷却時間をむやみに長時間にしても実用に向かないし、経済的にも不利であるため、試験結果の変化が余り見られなくなるこの時間、あるいはこれよりも少し長い時間に設定するのがよいと考えられる。

3.3.3　ビオ数依存性

ここでは、ビオ数に対する K_I^* 値の変化を考える。熱衝撃の厳しさを示すビオ数βは、基本的には固体中の熱伝導と固体／冷媒界面の熱伝達の比を意味する。

$$\beta \equiv \frac{h \cdot R}{k} \qquad \cdots\cdots(3\text{-}20)$$

熱伝達係数 h、半径 R に比例し、熱伝導率 k に反比例する。

熱伝達係数と熱伝導率は冷媒浴と試験片材料によって決まるのだが、試験条件として浴を変えないとし、また、試験材料をエポキシ樹脂単体に限定するとき、hとkは材質によってあまり大きな差が無いとすれば、βは主に試験片寸法（半径）により決定される。そこで、Fig.3-8 に Fig.3-5 と同じ条件における円盤の直径を 30,60,80,110 mm に変えた場合の $K_I^*{}_{cal}$ の計算値を示す。この計算において冷却時間は $K_I^*{}_{cal}$ がどの試験片寸法においても収束する $\tau=0.032$ に相当する時間とした。(3-19)式に示すように直径に比例して β が増大するため、K_I^* 値も増加するが、80 mm 以上ではその差は小さくなってくる。また、τ 値はこの範囲においてほぼ一定であるので、(3-18)式から最大値に達するまでの時間も直径を大きくしていくと長くなる。

Fig.3-9 に K_I^* の最大値 $(K_I^*)_{max}$ とビオ数 β の関係を示す。ここにも明らかな

ように、無次元応力拡大係数は β が小さいときには大きく変化するが、β=20～50 でほぼ一定値に収束しており、これ以上大きな試験片にしても、そのとき達成される K_I^* 値はあまり大きくならない。

熱衝撃試験方法を設定するにあたっては、円盤直径はできるだけ実際の機器あるいは製品と同じ寸法を用いるのが望ましいが、実験室内での標準的試験方法としては冷却時間が長くなることや、試験片あるいは装置の製作および試験操作の問題からある程度小さいほうが望ましい。以上のことから本研究では直径 60 mm を標準と考え、場合によってはより大きな直径 120 mm の試験片も用いた。

3．4　有限要素法による解析

有限要素法は、複雑な形状の構造物の変位や応力を三角形などの簡単な要素内の変位や応力の合成によって求める手法である。したがって、構造により解析手段を変える必要がなく（汎用性がある）、マトリックスを用いて公式化できるので計算機で扱い易い。また、不均質や異方性の取扱いが簡単にできる、非線形問題（大変形、弾塑性、粘弾性）が扱い易い、などの利点がある。

本研究では、有限要素法によっても本試験方法に相当する熱応力を受けるき裂問題の解析を行い、前述の差分計算との比較を行った。

3.4.1　要素分割と境界条件

ここでは形状が円盤で、平面問題を仮定（厚さ方向の温度分布は考えない）したため、平面三角形要素を用いて熱応力による有限要素法解析を行った。有限要素の計算において要素分割は、パーソナルコンピューター(PC-9801)を用いたものでは要素数 74個、節点数 47個、大型計算機(日立M-280H)を用いたものでは要素数 294個、節点数 170個とした。

有限要素計算を行う際の力学拘束条件としては、円盤中心節点を固定点とし、き裂面に対して線対称なため、この対称軸上の節点のｙ方向変位を拘束して、半円についての解析を行った。また、円盤外周上の節点において外力を 0 とした。計算で用いた要素分割図を Fig.3-10(a)(PC-9801),(b)(M-280H) に示す。

3.4.2　有限要素法による応力拡大係数の計算

本計算において、3.3.1 節で示したのと同じ条件にて、無き裂円盤に温度分布を与えたときの熱応力分布を計算し、このときの各要素の重心位置における無次元熱応力 σ^* を r/R に対してプロットして比較したものが Fig.3-11 である。差分法による応力計算の結果とよく一致している。

さて、各要素における熱応力が求められたら、その値から応力拡大係数を求めるためにＪ積分を使用した。応力拡大係数ＫとＪとの関係式は、小規模降伏状態を仮定した次式によって与えられる。

$$J=\frac{1-\nu^2}{E}K_I^2 \qquad \cdots\cdots(3\text{-}21)$$

この式から、求めたＪ値を応力拡大係数Ｋ値に換算して差分計算との比較に用いた。

有限要素法を用いてＪの値を求める方法として、径路積分による方法、変位外挿法、コンプライアンス法、エネルギ法などがあるが、今回はエネルギ法を用いた。これは、あるき裂長さ、ある温度分布の状態での歪エネルギを求め、き裂長さを１節点分進展させて同様に歪エネルギを求める。この歪エネルギの差を求め、進展させたき裂長さで除すとＪ値が求められる。

この結果を、有限差分の結果と比較して、Fig.3-12 に示す。有限差分の計算値（Fig.3

-12(a)) に比べて、有限要素法による計算値 (Fig.3-12(b)) は切欠きの長い側に片寄った計算結果となる。これは、要素分割が粗いために、1節点進ませたときの歪エネルギの差を求めるときの誤差が大きいことに大きく影響されるものと考えられる。しかしながら、切欠き長さが c/R=0.2 付近、冷却時間が t=300 において最大値となり、しかもこの最大値が $K_I^*{}_{max} \fallingdotseq 0.28$ となるなど定量的にもほぼ同様の傾向が得られている。

3．5　脆性樹脂における耐熱衝撃性の評価

本節では、3.2.4 において(3-14)式で定義した無次元応力拡大係数により、第２章で得られた非常に脆性的な脂環式エポキシ樹脂の熱衝撃試験結果を評価し、これと同じく第３章３節で示した無次元応力拡大係数の数値計算結果とを比較検討する。

3.5.1　標準試験

(3-14)式で定義した無次元応力拡大係数 $K_I^*{}_{exp}$ により、第２章で示した標準試験結果(Fig.2-15) を評価した結果を Fig.3-13 に示す。この図において縦軸は(3-14),(3-15)式で定義される無次元応力拡大係数 K_I^*、横軸は無次元切欠き長さ c/R である。(3-14)式による $\Delta T \rightarrow K_I^*{}_{exp}$ の変換をするため、ほぼ温度差の逆数をプロットした形状となる。また、図中に実線で示した曲線は、(3-15)式を基に数値計算で求めた $K_I^*{}_{cal}$ で、これは 3.3.1 に示したとおり、無次元応力拡大係数の最大値が現れるまで冷却したときの包絡線を示している。脆性的な樹脂 A における標準試験条件における実験のき裂進展の境界と数値計算結果は、非常によく一致する。

3.5.2　冷却時間の影響

冷却時間を変化させた場合の K_I^* プロットにおける、き裂進展を生じる限界（○と●の境界線）を Fig.3-14(a) に、3.3.2 に示した冷却時間を変えた場合の無次元応力拡大係数の計算結果（Fig.3-14(b)）と比較して示す（Fig.2-17 に対応）。

冷却時間 $t \geqq 280$ sec では、定性的に曲線の形状および徐々に一定値に収束していること、また定量的にもその位置と値において実験結果と計算結果はよく一致している。しかし逆に、$t \leqq 60$ sec の短い時間では実験で得られた境界は定性的には一致するものの、定量的には計算よりも大きな値を示すあるいは約 20 sec 程度早くなる傾向にある。

冷却時間 t については、本試験方法から、試験片を冷媒浴に浸せきさせている時間を t としているが、冷却した試験片を取り出してホルダーから外し、さらに断熱材を外して実際に熱応力を解放するまでの時間が数十秒かかっていることが考えられる。これは冷媒浴から取り出すときの作業時間であるからこの時間を厳密に見積るのは難しいが、$K_I^*{}_{cal}$ との比較からは約 20 sec 程度と考えると実験結果との差が説明される。このことからも、本試験方法における冷却時間としては、充分長い時間とする方が誤差が少ないといえる。

3.5.3　試験片寸法の影響

円盤直径を変化させた場合のK_I^*プロットから得たき裂進展の起こる限界を Fig.3-15 (a) に、3.3.3で示した円盤直径を変えた場合の計算結果（Fig.3-15(b)）とを比較して示す（Fig.2-19 に相当）。直径を変化させた場合にも、ここで検討した範囲の直径においては、計算から求めた $K_I^*{}_{cal}$ と実験から得た境界線はよく一致している。

円盤厚さを変えた場合の K_I^* プロットの実験結果および計算結果を同時に Fig.3-16 に示す（厚さ 10 mm については標準試験の Fig.3-13 を参照）。厚さ 5 mm の場合には、他に比べて計算で求めた $K_I^*{}_{cal}$（計算値には厚さの因子が入らないために他と同じ曲線となる）よりも実験で求まる境界が下方となり、またばらつきも多くなる傾向がある。したがって、熱衝撃試験においては厚さ 10 mm 以上の試験片を用いるべきであるといえる。

3.5.4　冷却温度の影響

冷媒浴温度を変えた場合の K_I^* プロットを Fig.3-17 に示す。この図においても、計算値には温度の因子が入らないために、どの冷媒温度においても同一の曲線が $K_I^*{}_{cal}$ 値である。冷媒浴温度が変わると温度差においてはかなり大きな差がでるが（Fig.2-22 に対応する）、線膨張率および破壊靭性値の温度変化を考慮して求める $K_I^*{}_{exp}$ プロットから得られるき裂進展の境界は、どの温度においても $K_I^*{}_{cal}$ と一致して等しくなり、この冷媒浴温度を変えた場合にも K_I^* による評価法が有効である。

3．6　実用樹脂における耐熱衝撃性の評価

第2章4節で扱った脂環式エポキシ樹脂 A 以外の、一般に実用されるエポキシ樹脂について、その耐熱衝撃性の評価を検討する。

DGEBA 型エポキシ樹脂 B、および、樹脂 A と樹脂 B の2種類の樹脂を混合した場合の K_I^* プロットの例(A_5/B_5)を Figs.3-18,19 に示す。樹脂 B の場合、$K_I^*{}_{exp}$ から得られる境界線は $K_I^*{}_{cal}$ に比べてやや小さな値となるが、脂環式樹脂と混合した場合(A_5/B_5)においては、前節で述べた脂環式樹脂 A の場合と同様に良く一致している。これは非常に脆性的な樹脂が入っているためと考えられ、脆性的な樹脂を含む場合には K_I^* による評価が可能である。逆にこれを含まない樹脂では、塑性変形の影響を受けて応力拡大係数による評価から若干はずれるが、その誤差はそれほど大きくない。

さらに DGEBA 型エポキシ樹脂の主鎖の長さをいろいろと変えた樹脂についての K_I^* プロットの例を Fig.3-20 に示す。これは、同じく DGEBA 型エポキシ樹脂の樹脂で、繰り返し単位が n=1(Fig.2-20(a)に対応) と n=2(Fig.2-20(b)に対応) の場合であるが、繰り返し単位 n の値にかかわらず、上記の DGEBA 以上に良い一致を示している。

3．7　結言

以上のことから、エポキシ樹脂の耐熱衝撃性を破壊力学に基づく解析方法を検討し、無次元応力拡大係数により実験結果を評価したところ以下のような結論を得た。

①非常に脆性的な脂環式エポキシについては、冷却時間、試験片寸法、冷媒浴温度に関わりなく実験結果と計算結果はよい一致を示した。

②よって、エポキシ樹脂の耐熱衝撃性を評価するための熱衝撃試験における標準試験条件として、冷却時間 300 sec、試験片寸法 $\phi 60 \times 10$ mm 円盤、切欠き長さ c/R=0.2、冷媒浴には氷-水またはドライアイス-ペンタン浴とするものを提案する。

③実用的樹脂においても、熱衝撃試験において明らかな切欠きの開口がみられないような場合には、ほぼ脆性的樹脂と同等に扱うことができ、本試験方法および評価方法の適用性が広いことを示した。

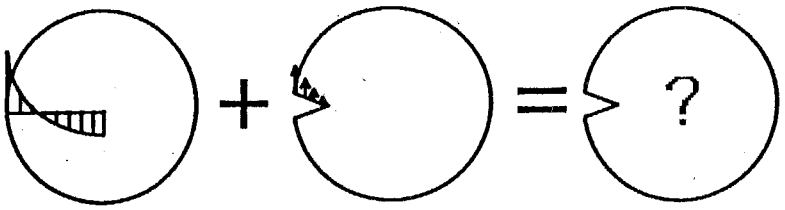


Fig. 3-1 Principle of superposition.

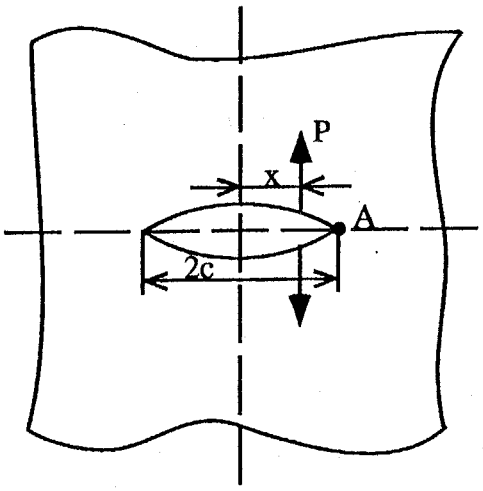


Fig. 3-2 Schematic illustration of concentration load on a crack in infinit plate.

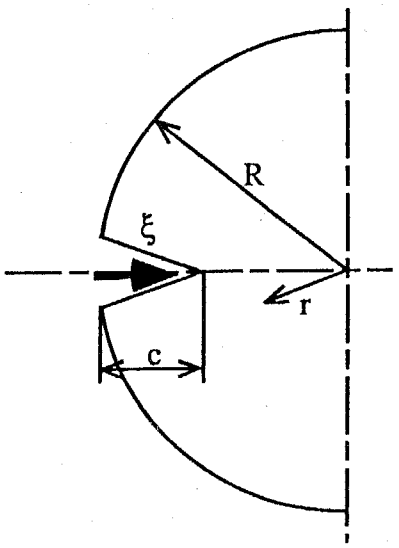


Fig.3-3 Schematic illustration of coordinate.

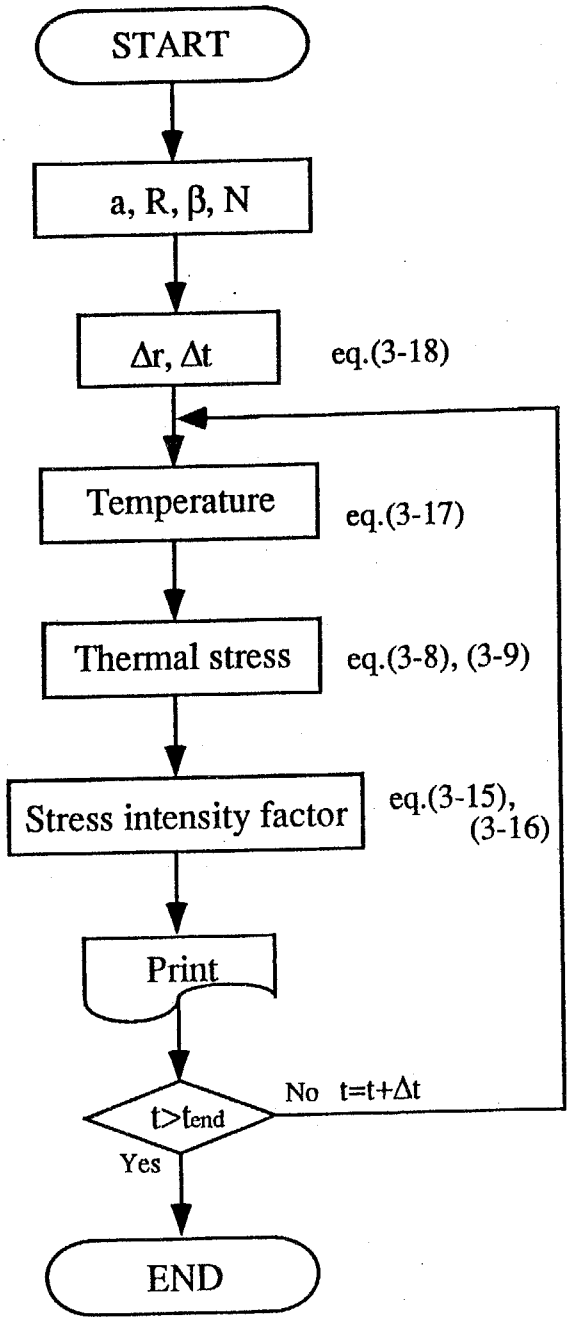


Fig.3-4 Flow chart of the calculation method of T*, σ* and KI*, for notched disk type specimen under thermal shock condition.

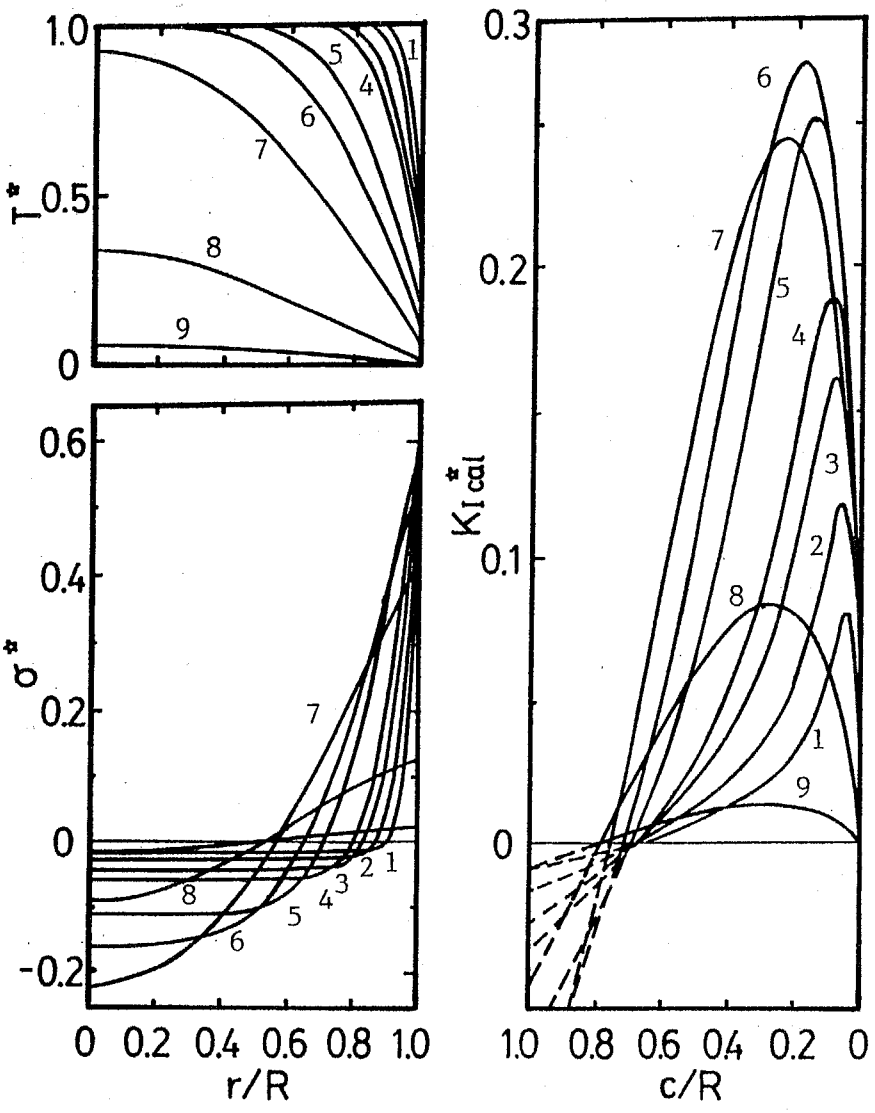


Fig.3-5 Calculated distribution of nondimensional temperatures, stresses and stress intensity factors for several cooling time.

(a) temperature and (b) stress distribution as a function of radius position, and (c) stress intensity factor distribution as a function of notch length (cooling time : 1; 10sec, 2; 20sec, 3; 40sec, 4; 60sec, 5; 180sec, 6; 280sec, 7; 600sec, 8; 3600sec, 9; 54000sec).

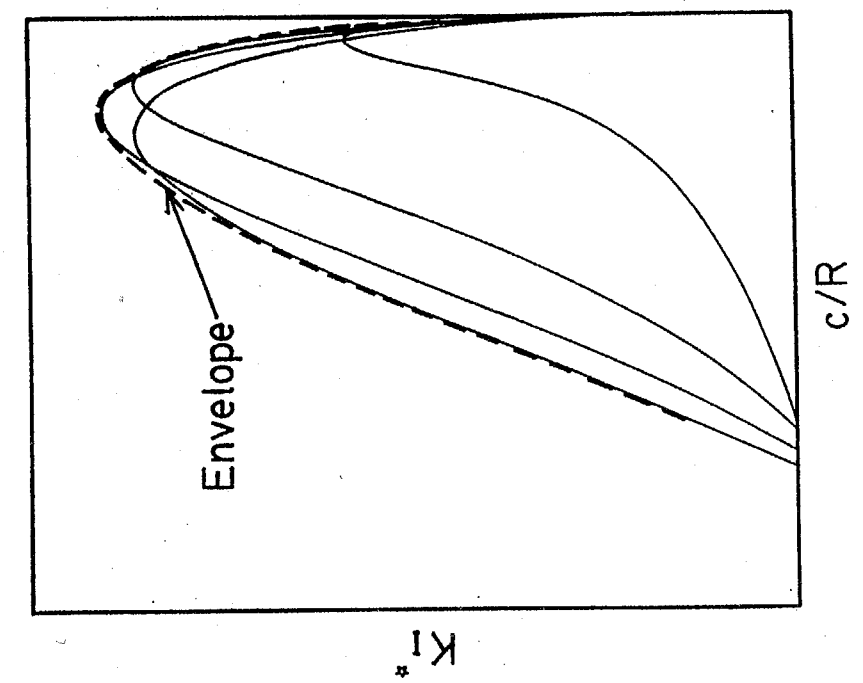


Fig.3-6 Schematic illustration of the distribution of stress intensity factors for several cooling time and their envelope.

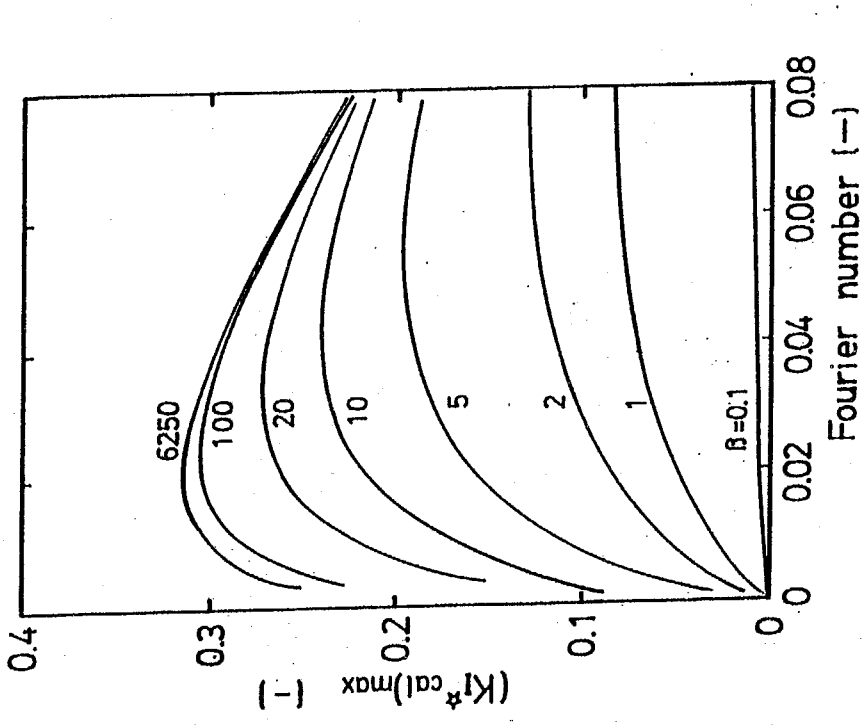


Fig.3-7 Variation of maximum nondimensional stress intensity factor with Fourier number for various Biot numbers.

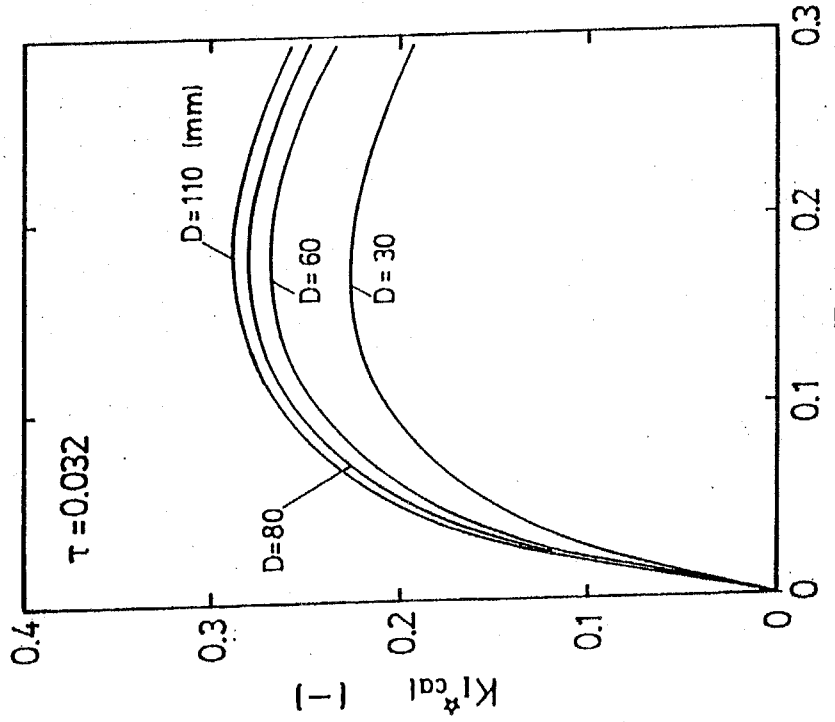


Fig.3-8 Distribution of nondimensional stress intensity factor for various radius disks.

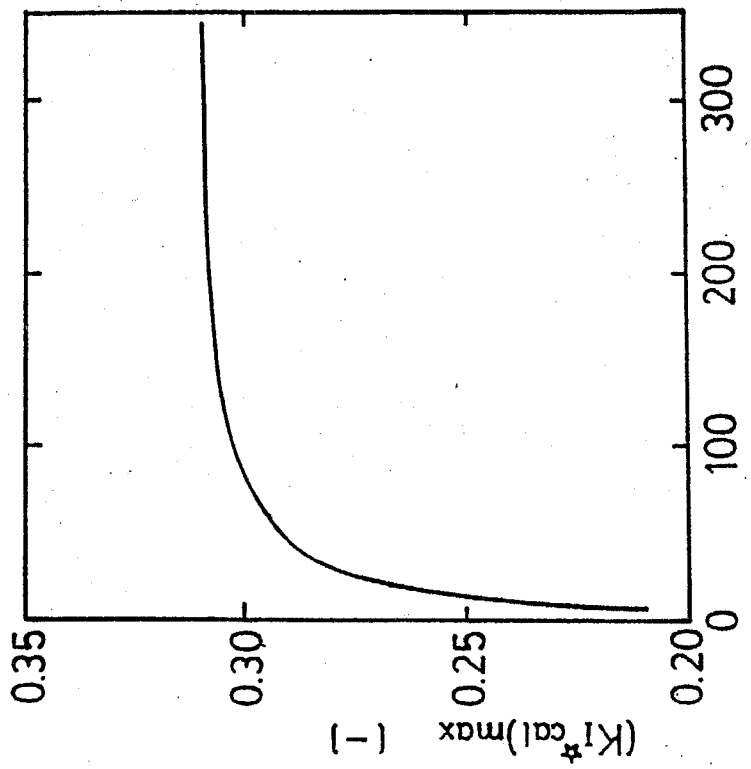
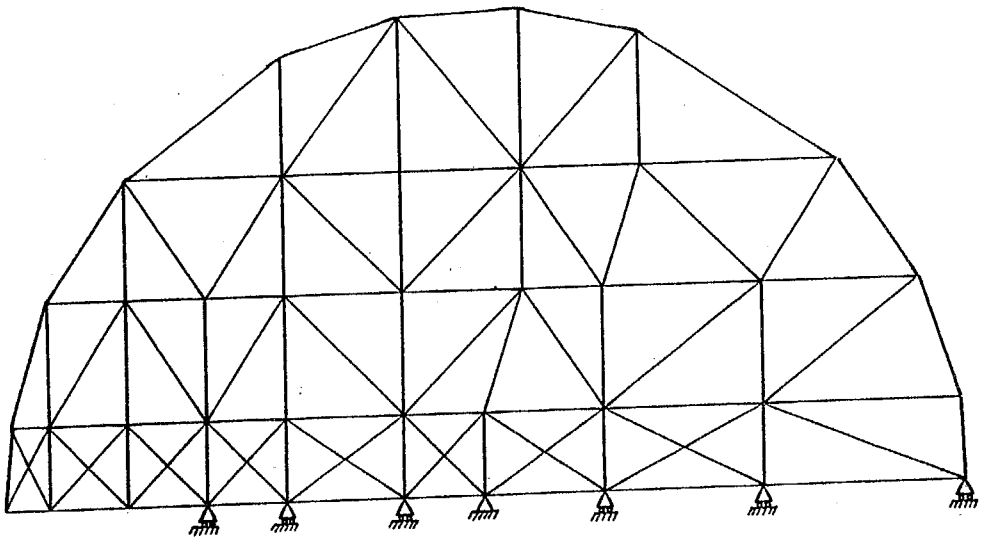
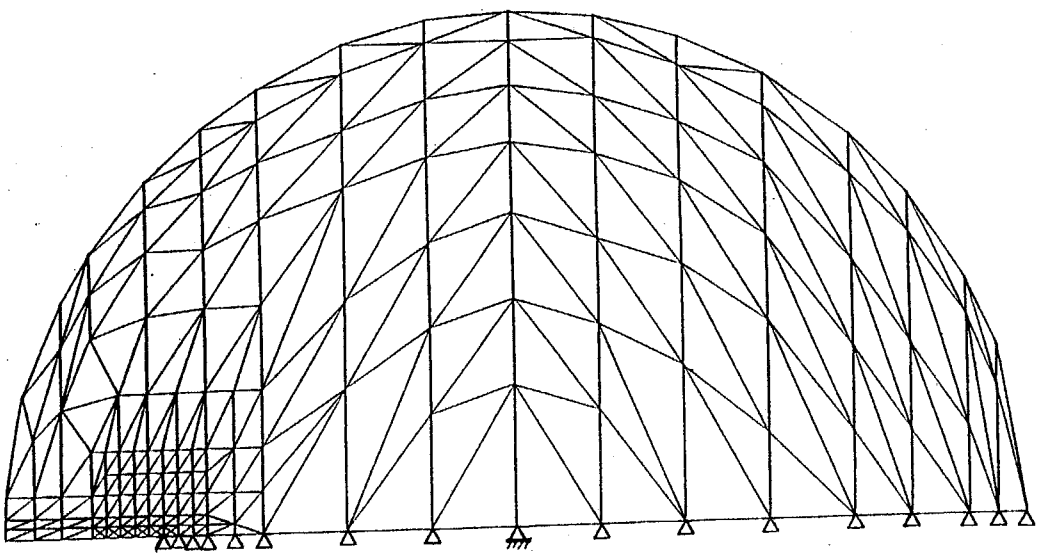


Fig.3-9 Relationship between $(K_I^*{}_{cal})_{max}$ and β.



(a)



(b)

Fig.3-10 FEM meshes of notched disk specimen.
(a) : personal computer analysis, (b) : super-computer analysis.

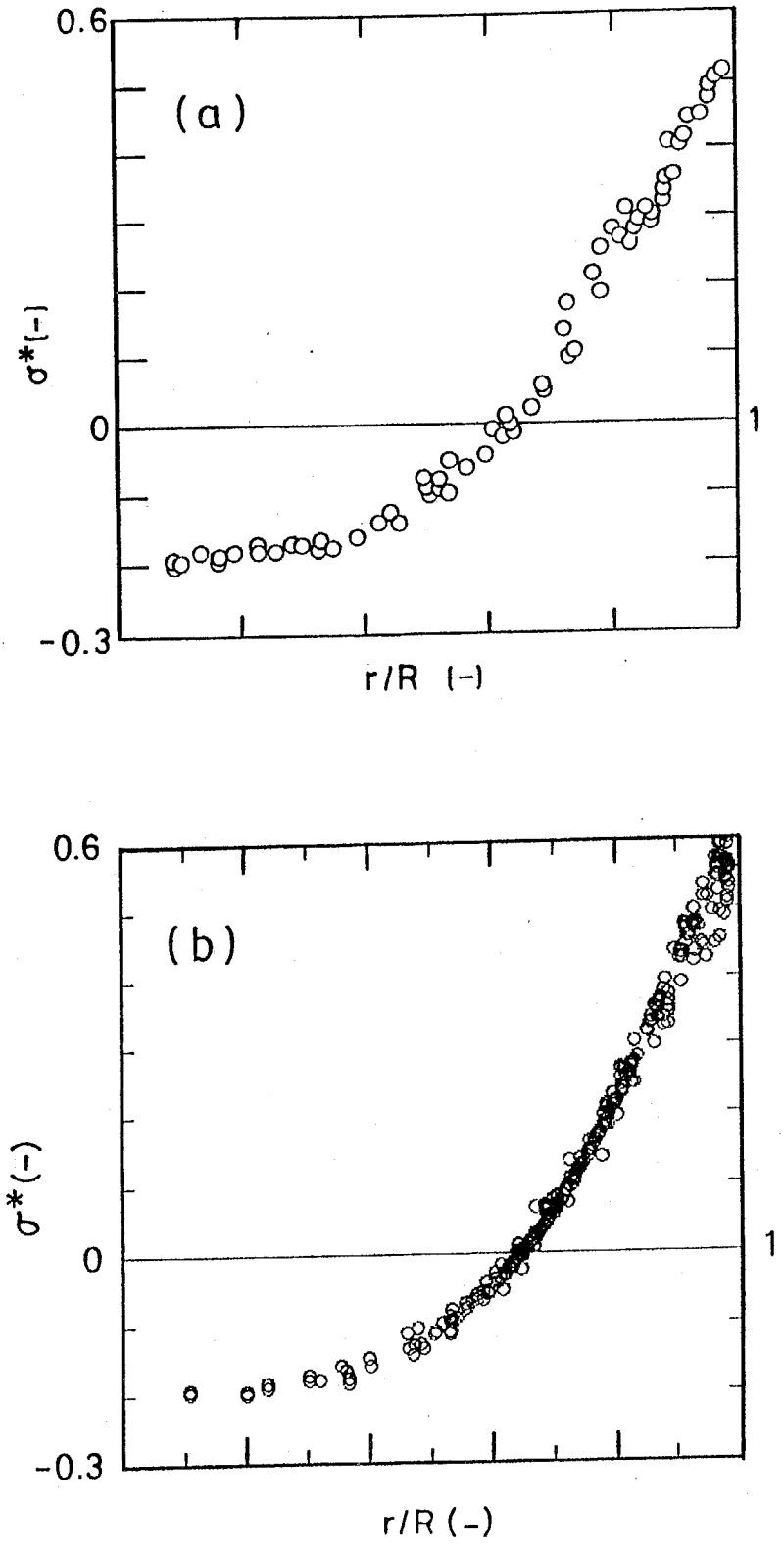


Fig.3-11 Distribution of thermal stress calculated by FEM.
(a) : personal computer analysis, (b) : super-computer analysis.

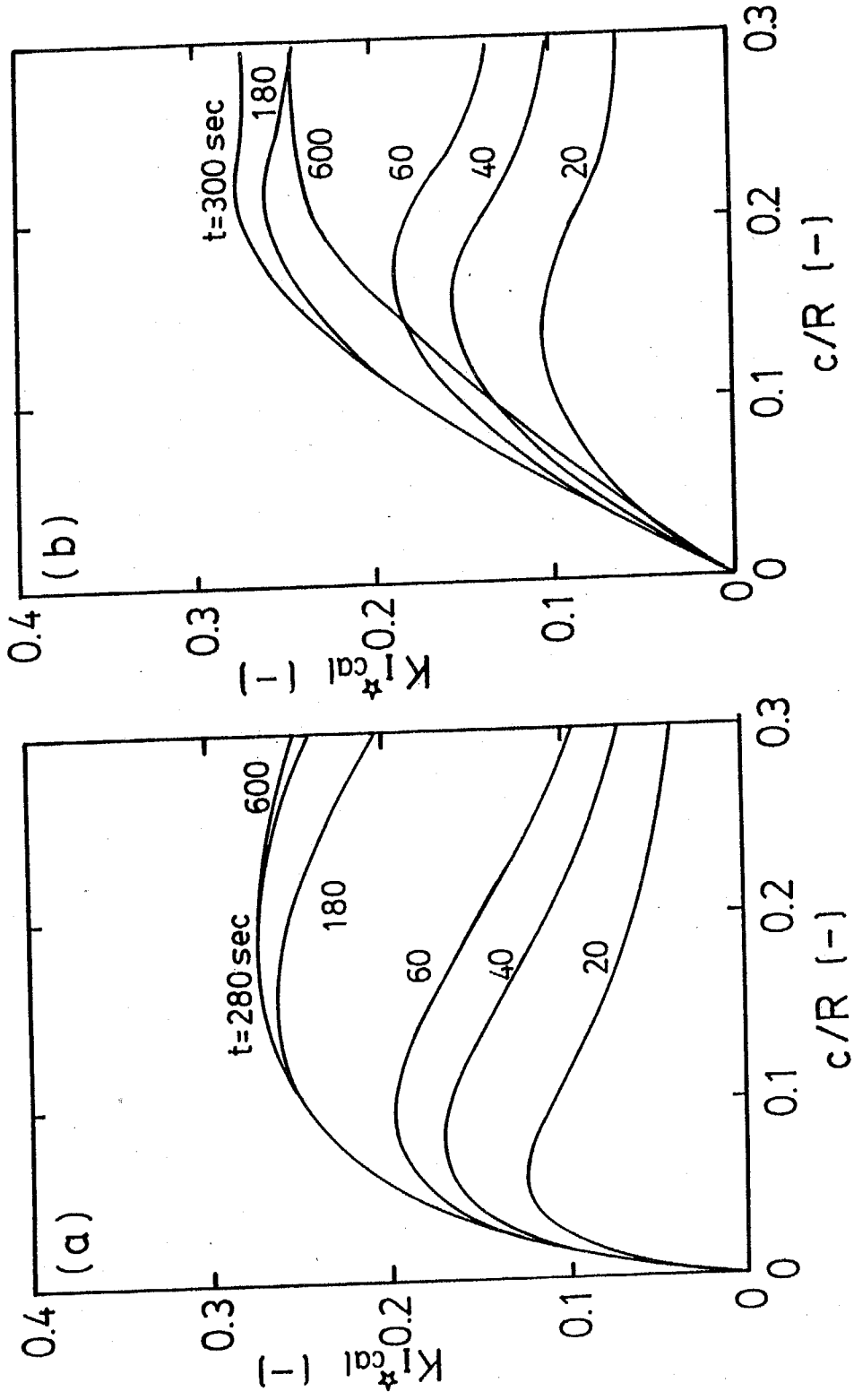


Fig.3-12 Comparison of the $K_I^*{}_{cal}$ distribution by finite difference method (a) and FEM (b).

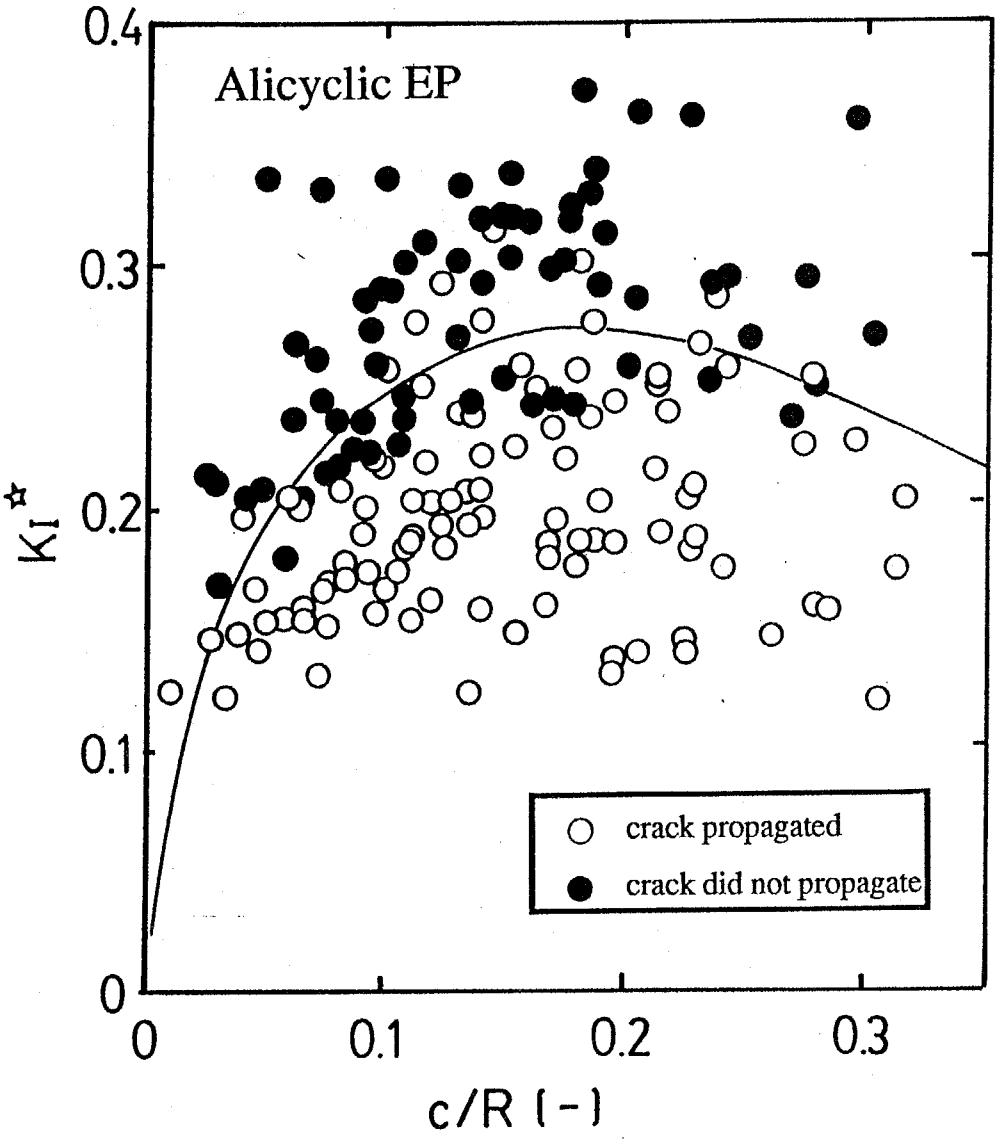


Fig.3-13 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for alicyclic epoxy resin, disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period t=280sec, and ice-water bath (0℃). Solid line indicates calculated the $K_I^*{}_{cal}$.

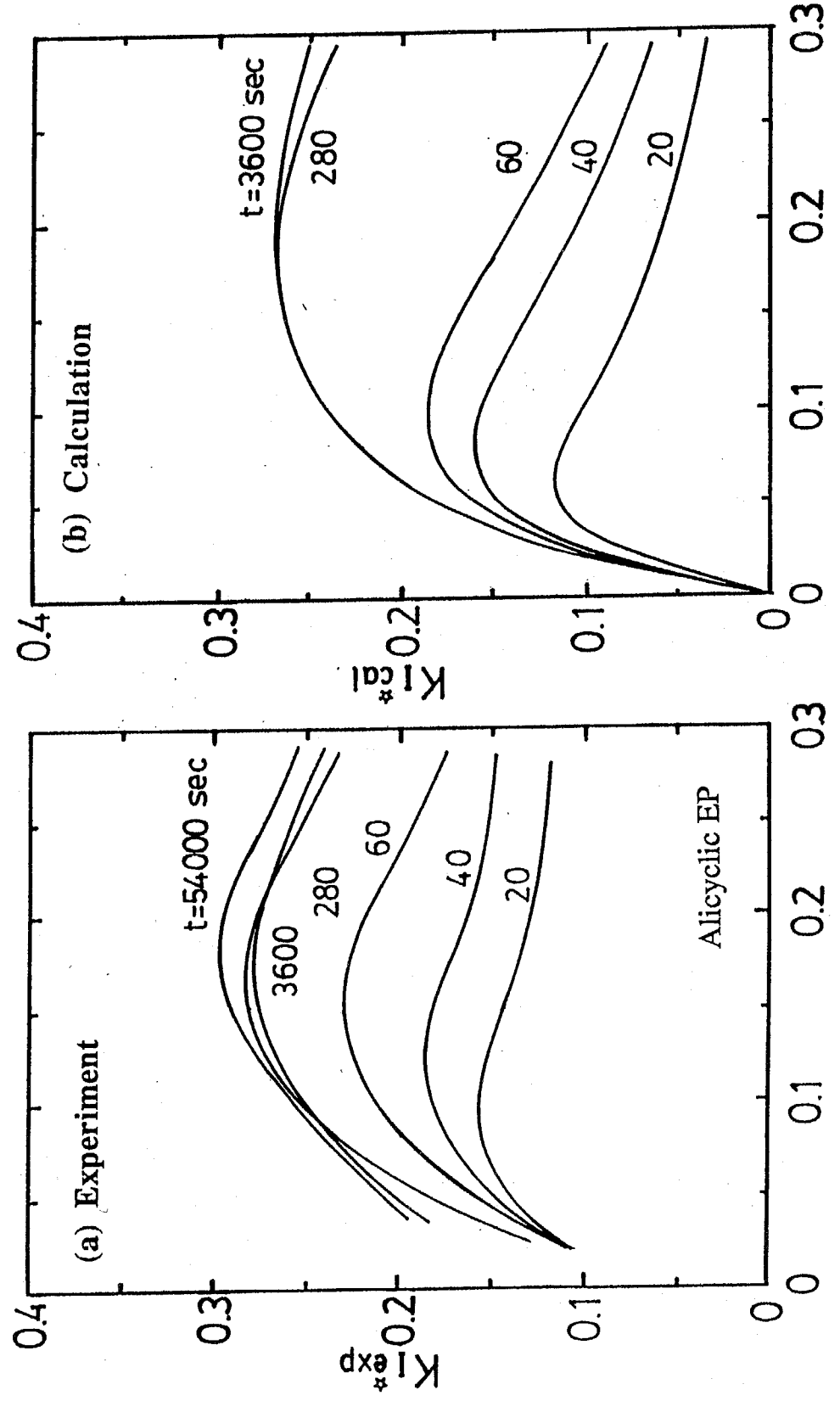


Fig.3-14 Comparison of cooling period effect on $K_{I\,exp}^*$ (a) and $K_{I\,cal}^*$ (b) for alicyclic epoxy resin, disk size $\phi 60 \times 10$mm, and ice-water bath (0℃).

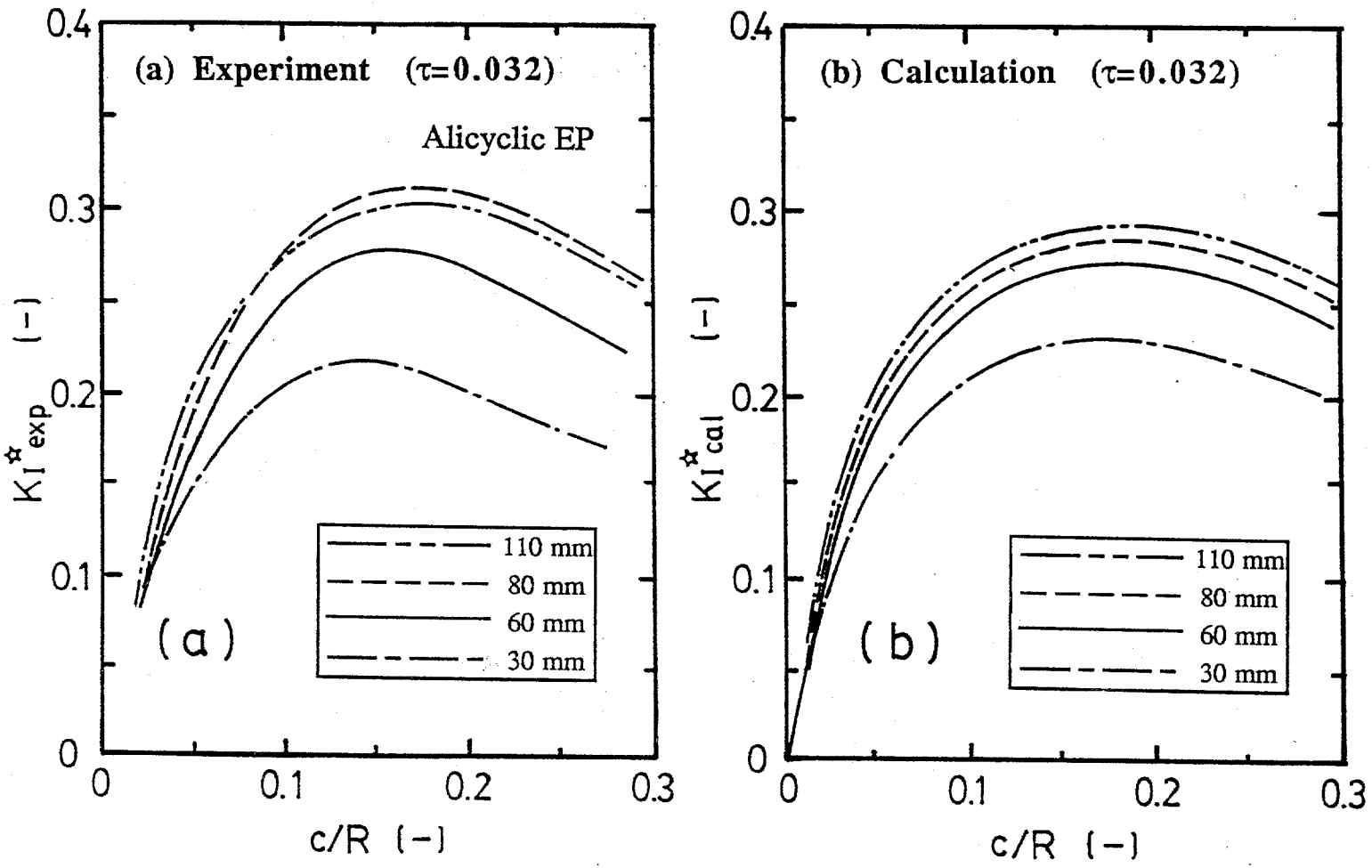


Fig.3-15 Comparison of specimen diameter effect on $K_I^*{}_{exp}$ (a) and $K_I^*{}_{cal}$ (b) for alicyclic epoxy resin, with l=10mm specimen, cooling period τ=0.032, and ice-water bath (0℃).

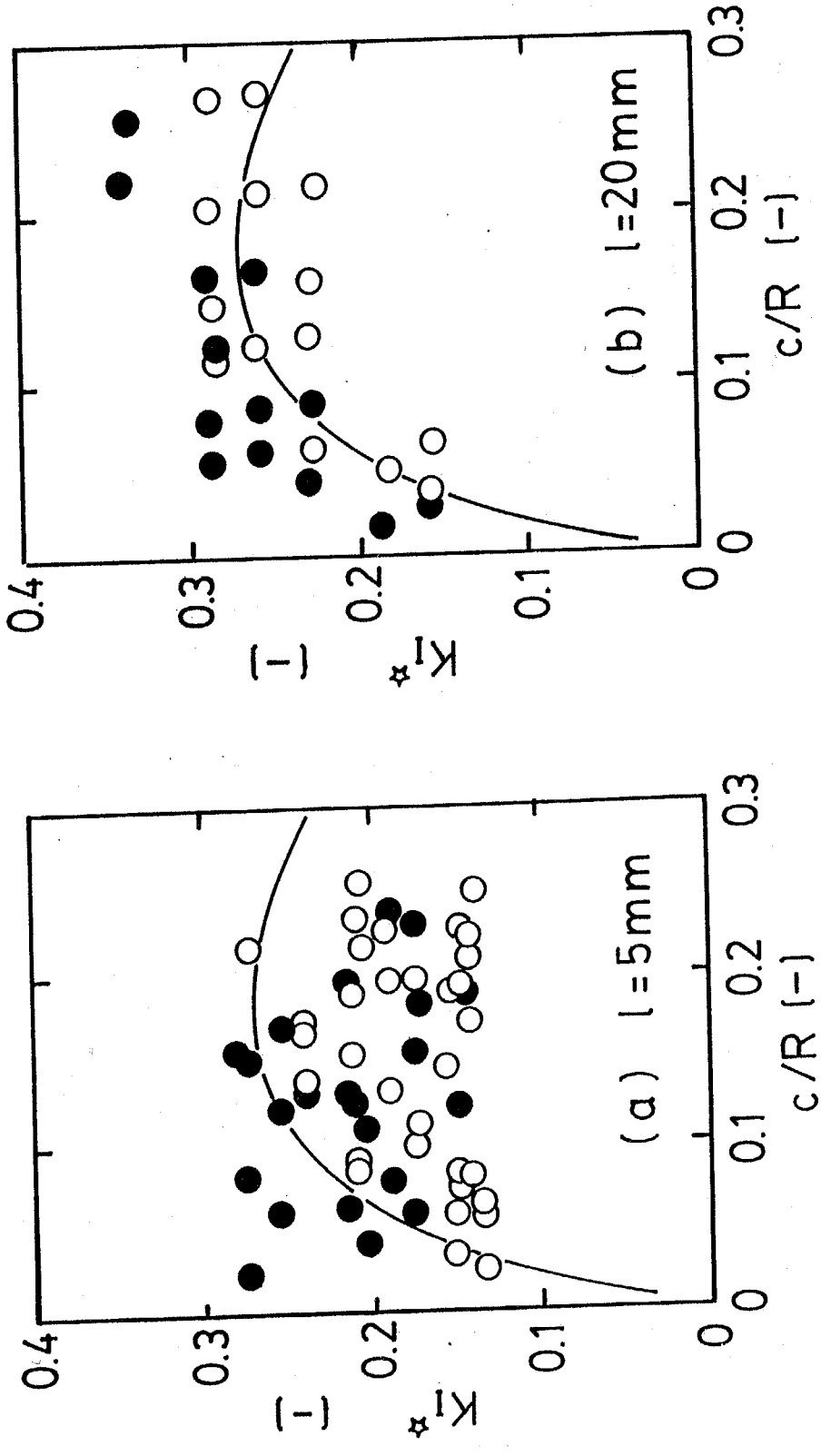


Fig.3-16 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for alicyclic epoxy resin, with D=60mm, l=5mm (a) and l=20mm (b) specimens, cooling period t=280sec, and ice-water bath (0℃).

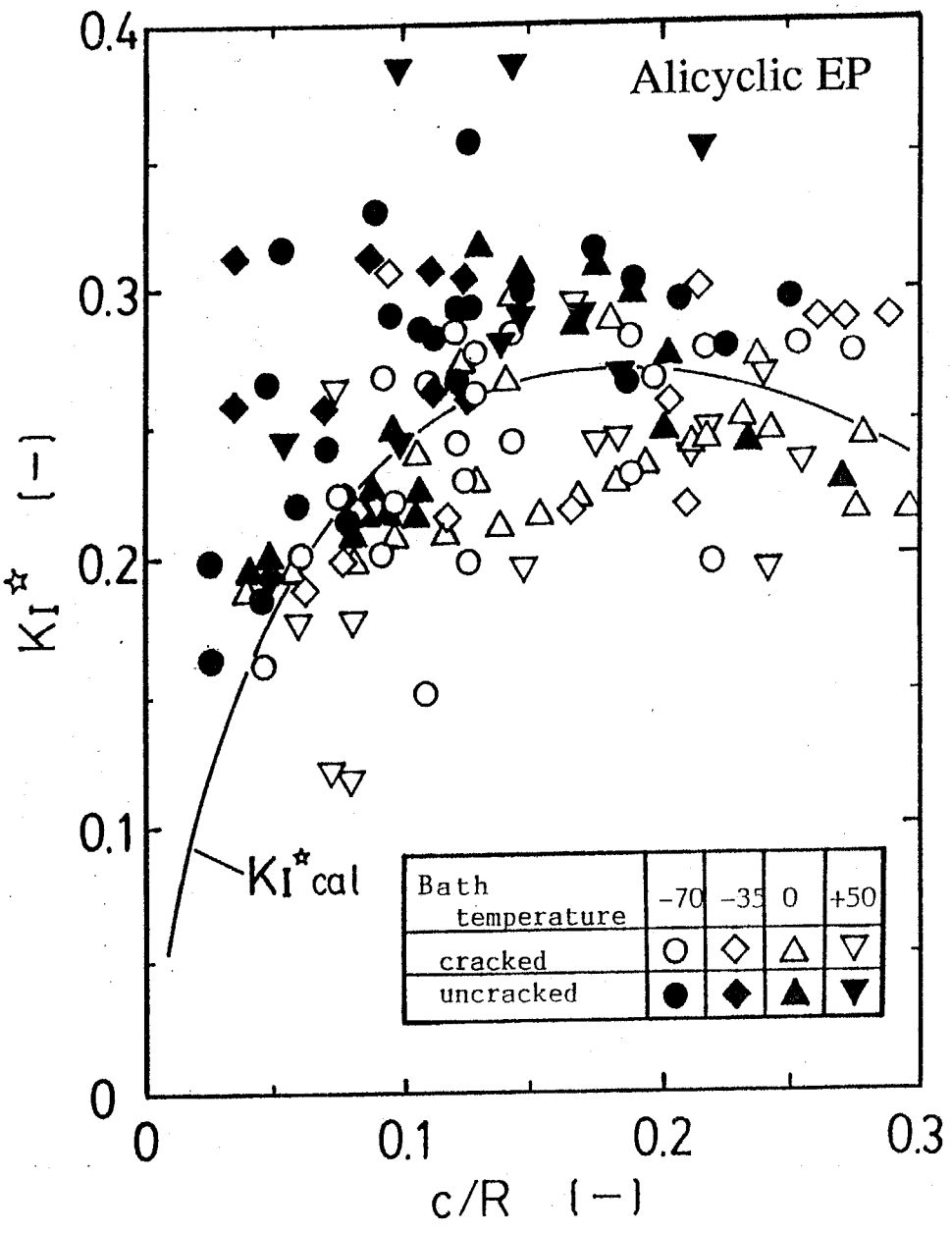


Fig.3-17 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for alicyclic epoxy resin, disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period t=280sec, and four cooling bath temperatures (-70, -35, 0, +50℃).

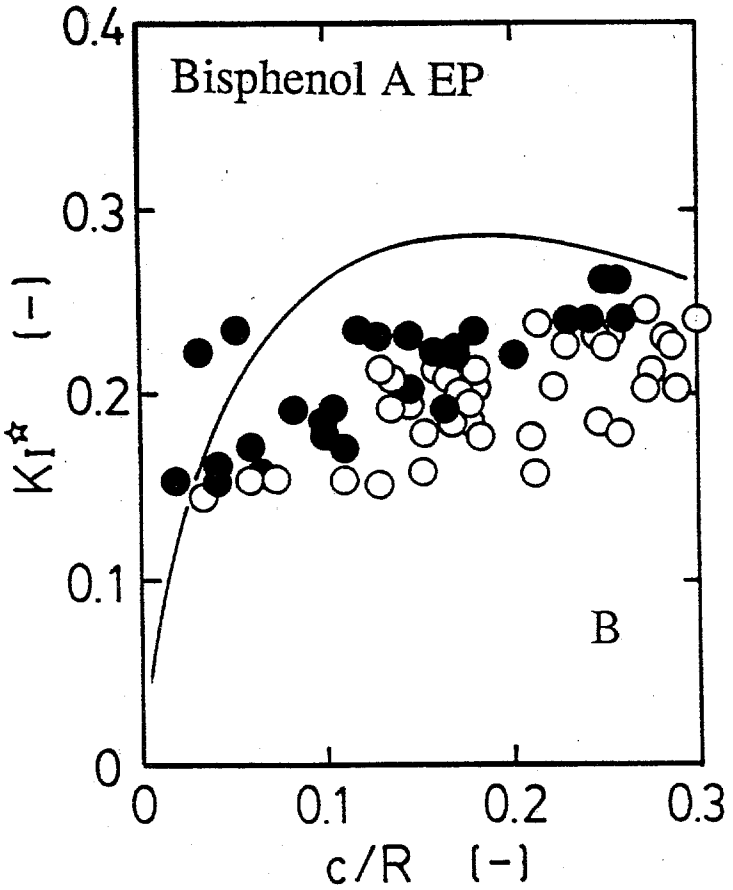


Fig.3-18 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for DGEBA type epoxy resin (n=1.6), disk size ϕ60 $\times$10mm, cooling period t=300sec, and dryice-pentane bath (-70℃).

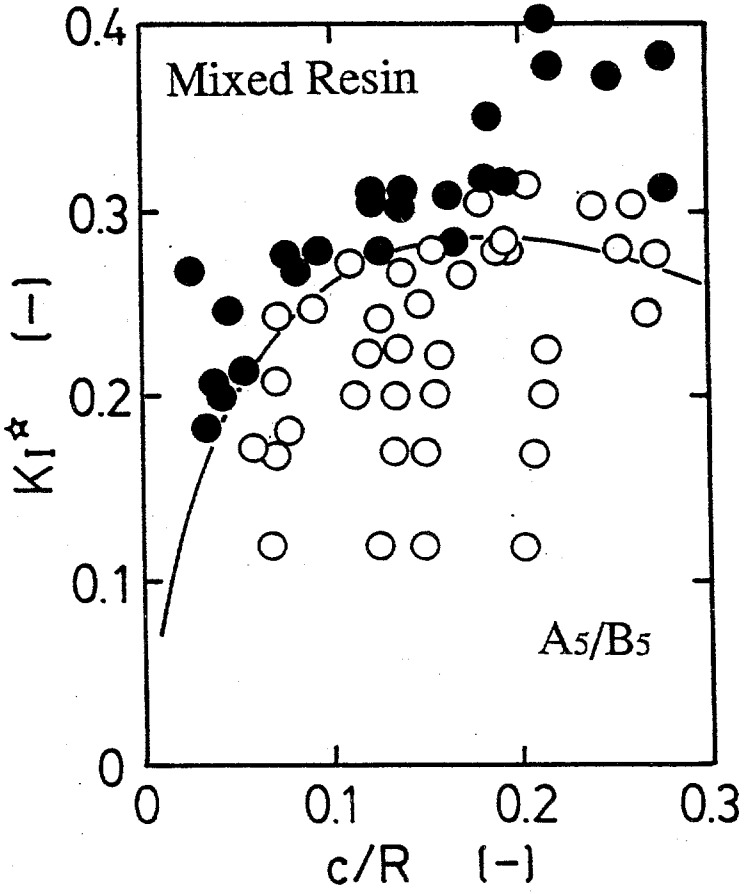


Fig.3-19 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for mixed epoxy resin (A_5/B_5), disk size ϕ60$\times$ 10mm, cooling period t=300sec, and dryice-pentane bath (-70℃).

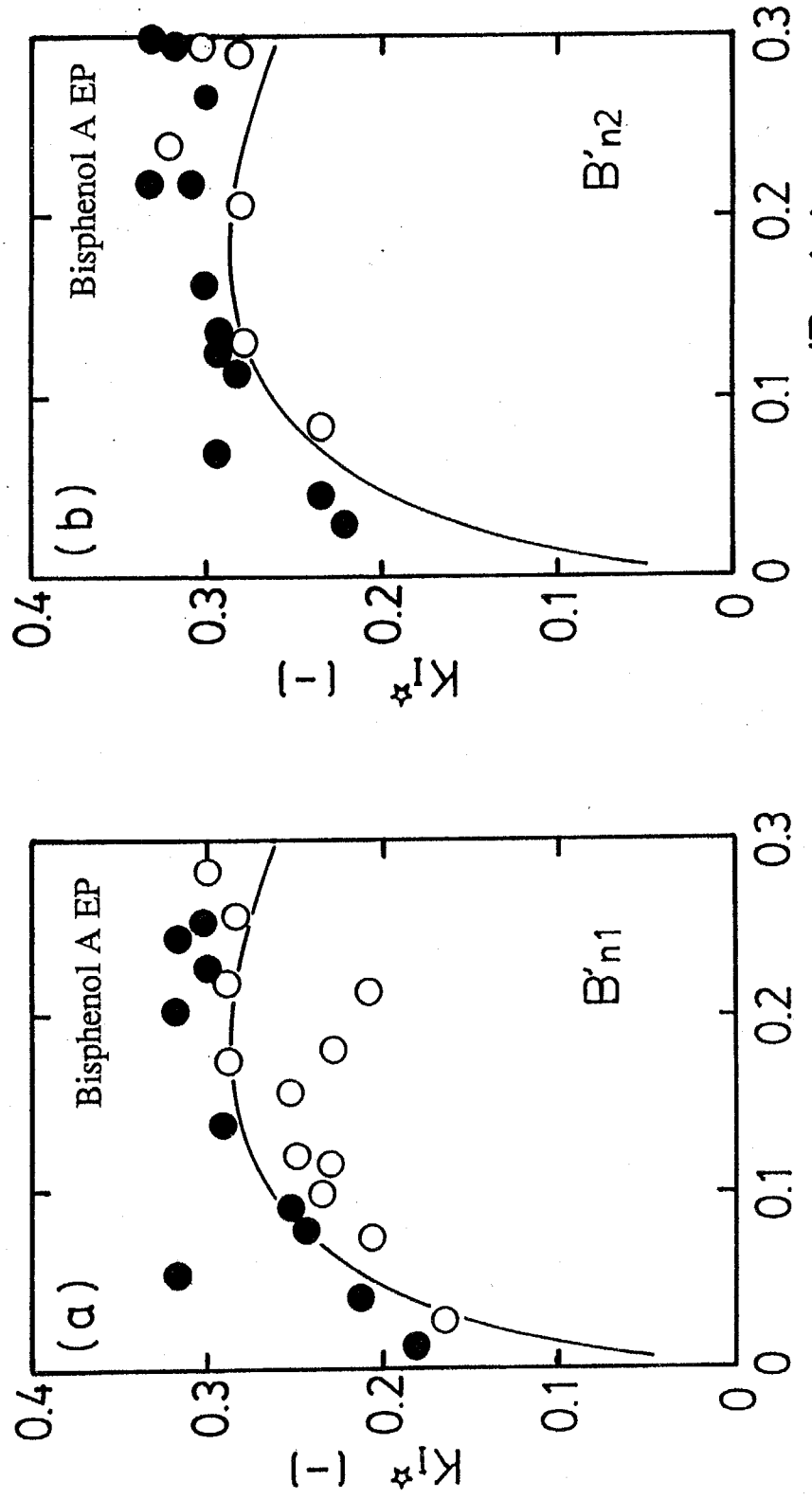


Fig.3-20 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for DGEBA type epoxy resins (n=1 and 2), disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period t=300sec, dryice-pentane bath (-70℃).

第4章　エポキシ樹脂の耐熱衝撃性の改善とその評価

4．1　緒言

第2章で述べたエポキシ樹脂は、前述したように比較的脆く、また熱伝導率が小さいために耐熱衝撃性が低い。実用上はこの脆性的な性質を改善するために改質剤を加えて用いたり、さらには機械的強度の向上、経済性および成形性などの目的で無機質の粒子を充てんして複合材料として用いることがある[14]。そこで、軟質の充てん材つまり改質剤やゴムを充てんして軟化する方法と、硬質充てん材すなわち無機質粒子を充てんして硬化する方法の両者から耐熱衝撃性の改善とその評価方法について検討を行った。

エポキシ樹脂は、相溶系の反応性または非反応性の希釈剤を用いて架橋密度を適当に調節することにより、その脆性的な性質を改良する方法がある[123]。しかしながら、一般にこの方法では機械的性質（弾性率など）や耐熱性が失われる。これらを損なわずに靭性を与える方法の一つとして、液状ゴムを充てんして海島構造を与えることにより、剛性と靭性を合わせ備える方法が提案されている[123),126)~128)]。この材料はゴム粒子を充てんした複合材料とも考えることができる。

電気絶縁用として用いられるエポキシ樹脂は電気的性質が最も重要な要求性能である。エポキシ樹脂に充てんする粒子は、電気的性質および構造強度を考慮すると、粒子とマトリックスの接着性の問題から、例えば半導体封止に用いられる樹脂などにはシリカが用いられることが多い[131),149)~151)]。また、とくに高電圧用のガス絶縁機器の絶縁材料として用いられる場合には、封入される絶縁用のSF_6ガスとの反応性の問題からアルミナを用いることがある[15),16)]。これらを考慮してアルミナ、シリカ、およびその他の無機質粒子充てんエポキシ樹脂の耐熱衝撃性について検討する。

さらに、耐熱衝撃性を向上させる方法として、その熱伝導率を上げることが考えられるが、一般にエポキシ樹脂だけでは大きく熱伝導率の異なる材料を得ることはできない。しかしながら、充てん材を入れると、その充てん材の熱伝導率、および充てん量などによりかなり高い熱伝導性の材料を得ることも可能となる。そこで、粒子の充てんにより熱的性質、とくに熱伝導率が変化することも考えて、耐熱衝撃性におよぼす軟質充てん材と硬質充てん材の影響について検討した。

4．2　試験材料および試験方法

4.2.1 軟質および硬質充てん材と改質樹脂組成

（ａ）軟質充てん材

エポキシ樹脂に相溶系の可塑剤を加えて改質する方法として、非反応性の軟化剤（ﾎﾟﾘｸﾞﾘｺｰﾙ）を加えたエポキシ樹脂を用いた。

また、相分離を示す例として液状ゴムによる改質（軟質の充てん材とも考えられる）を取りあげ、Carboxyl-Terminated Liquid Butadiene-Acrylonitrile Copolymers : CTBN (MW=3400) を用いた場合について検討した。CTBN の構造式を Fig.4-1(a) に示す。

（ｂ）硬質充てん材

本研究では硬質の充てん粒子として主にアルミナを用い、この他にシリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化けい素、炭化けい素、および金属のアルミニウム粒子を用いた。

使用したアルミナ粒子は、Fig.4-2,3 に示す４種類である。これらは不定形の電融アルミナで、粒径あるいは粒径分布が異なる。この他に、製造方法のために二次粒子を形成しているか焼アルミナ（二次粒子径約 80μm）についても比較のために検討した（Fig.4-4）。

さらに、アルミナ以外の無機質粒子としてシリカ、水酸化アルミニウム（２次粒子を形成）、窒化アルミニウム、窒化けい素および炭化けい素、また熱伝導率向上を目的として、金属粉粒子（アルミニウム）についても検討した。これらアルミナ以外の粒子の形状を Fig.4-5 に示す。

各粒子の性質（文献値[242)～247)]）を Table 4-1 に示す。

（ｃ）マトリックス樹脂と粒子充てんエポキシ樹脂

軟化剤による改質は、改質後の延性的な性質が強調されるように、第２章で用いたのと同じ DGEBA 型エポキシ樹脂 B (n=1.6, 硬化剤 PA)をマトリックス樹脂とし、これに対して軟化剤(ﾎﾟﾘｸﾞﾘｺｰﾙ)を 0～20 phr 加えたものを試験に用いた。

軟質充てん材として用いた液状ゴム CTBN に対しては、これも第２章で用いたのと同じ脂環式樹脂 A (硬化剤 PA)と DGEBA 型樹脂 B'(MeTHPA) (n=0, 硬化剤 MeTHPA)を別々にマトリックスとした２種類のものを用いた。

これらの軟質充てん材による改質エポキシ樹脂試験片の作製方法は、第２章の試験片作製方法とほぼ同じであり、硬化剤を加える前に軟化剤および液状ゴムを加えて攪拌混合した。

本章で用いた硬質の粒子を充てんした樹脂に対して試験材料は、実際の機器あるいは製品における使用も考慮して、第２章で用いた脂環式樹脂 A と DGEBA(n=1.6)型樹脂 B を 10:90 の重量比で混合し、これを PA で硬化させた樹脂 A_1/B_9 を粒子充てん材料のマトリックスとし、これに対して上記の各硬質粒子を充てんした粒子充てんエポキシ樹脂を作製した。

硬質粒子充てんエポキシ樹脂の作製方法も第2章の試験片製作方法に準じたが、粒子を練り込むのに真空混合機を用いた。すなわち、樹脂と粒子を秤量後、真空混合機にて脱泡しながら 115℃ で 2 hr 以上混合する。これに秤量した硬化剤を加えてさらに 10 min 真空混合機で攪拌した後、鋳型に注型する。この鋳型を再び真空脱泡（後真空）した後、一次硬化 115℃×15 hr、二次硬化 130℃×10 hr の条件で作製した。

アルミナ粒子充てん量は 25～300 phr、シリカ粒子充てん量は 50～200 phr とし、その他の粒子については、沈降したり“す”のできない充てん量の中から、できるだけ体積分率 V_f が一定となるように、可能なものについては V_f=0.342 で充てん混合して実験に用いた。作製したアルミナおよびその他の粒子を充てんした樹脂の断面のＳＥＭ写真観察例を Fig.4-6～8 に示す。各粒子とも樹脂中にほぼ均一に分散している。

半導体の封止に用いられている材料は、オルソクレゾールノボラック型のエポキシ樹脂にシリカ粒子を充てんしたものが主流である。ところがクレゾールノボラック型エポキシは、成形方法の問題から、粒子を充てんしない樹脂単体については実験することができなかったので、第2章では述べなかった。しかしながら半導体の封止技術に対して、熱衝撃の問題が重要な意味を持つことから、シリカ充てん樹脂の一部として本章で扱うことにする。このとき、シリカの充てん量は 90～340 phr とした。オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の構造を Fig.4-1(b) に示す。

4.2.2 改質樹脂の熱的性質・機械的性質

改質樹脂の熱的性質および機械的性質は第2章に示した方法に準じて求めた。使用した改質樹脂の各試験結果をまとめて Table 4-2～4 に示す。

一般に第2章に示した樹脂だけの場合に比べて、軟質充てん材を用いた場合には弾性係数が少し低く、また無機質粒子を充てんしたものは、弾性係数が高く、熱膨張係数が小さく、さらに熱伝導率が大きくなる。

破壊靭性値の測定は、軟化剤改質樹脂とゴム充てん樹脂については SEN 試験片により引張りで求め、硬質粒子充てん樹脂については主に ASTM E-399 の切欠き付き3点曲げ試験片による測定法に準拠して行い、一部を SEN 試験片にて行った。

ゴム充てん樹脂の破壊靭性値測定の実験結果を Fig.4-9(a) に示す。ゴム充てんエポキシ樹脂の破壊靭性値は、一般にゴム充てん量に対して最大値が存在することが知られている[141),142)]。この場合にも 35 phr 付近において K_{Ic} 値は最大となり、無充てんの約2倍となっている。硬質粒子充てん樹脂の破壊靭性値測定結果の一例を Fig.4-9(b) に示す。破壊靭性値を求めた試験片の破面についてＳＥＭ観察を行い、これを後に熱衝撃試験における破面と比較検討した。

4.2.3 改質樹脂の熱衝撃試験方法

熱衝撃試験方法についても第２章と同様な試験方法とし、直径 60 mm、厚さ 10 mm の切欠き付き円盤試験片を使用して行った。ここで冷却時間は、一般に充てん粒子の種類および充てん量によって熱伝導率が大きく変化するために、軟質充てん材による改質樹脂は第２章と同じく 300 sec としたが、硬質粒子充てん樹脂については以下のように変えた。まずＡ２充てん樹脂では、無充てん樹脂と同じ冷却時間に相当するフーリエ数から計算で求められる時間よりも少し長い時間（Ａ２(50)；300 sec、Ａ２(100)，Ａ２(150)；240 sec、Ａ２(200)，Ａ２(250)；180 sec）とした。またその他の粒子充てん樹脂では、無充てん樹脂よりも熱伝導率が高いことから無充てんと同じ 300 sec、すなわち最大の応力拡大係数が達成されるよりも充分長い冷却時間とした。

粒子を充てんした樹脂は不透明であるから、熱衝撃試験後におけるき裂進展の有無が目視ではわかりにくいために、染色浸透探傷試験（カラーチェック）により検出した。カラーチェックを行った熱衝撃試験終了後のき裂進展した場合の写真観察例を Fig.4-10 に示す。

さらに、粒子充てん樹脂に対してはＳＥＭによる破面観察もあわせて行った。本熱衝撃試験では、き裂進展の開始を問題とするために、ＳＥＭ観察はとくに切欠き先端近傍における破面について検討した。なお、破面は試験片から切り出して 5 min×2 回の超音波洗浄後、乾燥させてＳＥＭ観察に用いた。

4．3　軟質充てん材改質樹脂の熱衝撃挙動

4.3.1 軟化剤充てん樹脂の耐熱衝撃性

樹脂 B に軟化剤を 0～20 phr 加えたものについて、直径 60 mm、厚さ 10 mm の円盤試験片にて、冷媒温度 -70℃、冷却時間 300 sec で熱衝撃試験を実験を行った。このうち 10 phr の場合の結果を Fig.4-11 に示す。ここで、図中のシンボルの▲は以下に説明するように、き裂進展はしないが塑性変形して切欠きが口を開いたものを表している。

軟化剤を 10 phr 添加した樹脂は、軟化剤を加えていないもの（第２章の樹脂 B :図中の破線）に比べて、限界温度差曲線はほぼ相似形で、最小限界温度差に相当するピークの位置はあまり変化していないが、最小限界温度差が約 20℃ ほど上昇しており、耐熱衝撃性が著しく向上しているのがわかる。ただし、初期温度が高くなると（＞90℃）比較的大きな温度差であるにもかかわらず、切欠きが開くだけでき裂進展が起こらないという現象も観察された。

この切欠きの変形を起こしたときの写真観察例が Fig.4-12 である。ここで(a)は初期温度が適当に高いためにき裂進展した場合（図中の矢がクラックを示している）、(b)は(a)と比べて切欠き長さはほぼ等しいが、初期温度が(b)に比べて高いにもかかわらず、切欠き底の変形が観察されたが、き裂は進展しなかった場合を示している。このことは、試験片の初期温度がある程度以上高いと、初期温度が樹脂のガラス転移点（T_g）に近づくため、切欠き先端付近の応力集中を生ずる部分が塑性変形を起こしやすくなり、熱衝撃による応力が緩和されて、その結果、き裂進展が抑制されたためと考えられる。すなわち、塑性変形が起きてき裂進展しなくなる温度が存在し、この温度はT_gに依存するものと考えられる。このためにこの温度以上では、本試験方法により耐熱衝撃性を評価することはできなくなる。

さらに軟化剤添加量の多い 20 phr 添加した樹脂の熱衝撃試験結果を Fig.4-13 に示す。この場合には熱衝撃試験から得られるデータは、温度差が小さくてき裂進展が起きない（●）か、または、初期温度が高くて切欠きが塑性変形で開いてしまうもの（▲）のみとなり、き裂進展する場合（○）が現れず、限界の温度差を評価することができなくなっている。

軟化剤を添加すると、添加量にしたがってT_gが下がるため、塑性変形が起きてき裂進展しなくなる温度が低下する（Fig.4-13 破線参照）。しかしながら、同時に樹脂硬化物の破壊靭性値も大きくなるために、熱衝撃の限界温度差は上昇する（Fig.4-13 一点鎖線参照）。よって冷却温度（冷媒浴温度）を一定とすると、軟化剤を多く添加するほど限界の温度差がより高温へ移動し、塑性変形の起こり始める温度がより低温に移るために、ある量以上添加すると、き裂進展の起きない領域と塑性変形の起きる領域とが重なる部分ができる。そのためにその間に現れるべき、き裂進展を生じる部分が観察されなくなると考えられる。

したがって軟化剤を添加したエポキシ樹脂の場合、添加量があまり大きくない範囲、ここでは 10 phr を越えない樹脂において直径 60 mm の円盤試験片を用いた本試験方法および評価方法が適用可能である。しかしながら、樹脂の耐熱衝撃性が改良されていくと、上記の 20 phr のように限界温度差が得られないので、本試験方法では定性的な樹脂の比較

さえできなくなる。このような現象に対する対策としては、2.4.3 に示したように“試験片の直径を大きくすると熱衝撃の厳しさ（β=h•R/k）が増すために、より小さな温度差で熱衝撃によるき裂進展が観察される”ことを用いて、より大きな直径の試験片を用いて評価すればよい。

直径 120 mm、厚さ 10 mm の試験片を用い、冷媒浴温度 -70℃、冷却時間 1200 sec にて行った場合の試験結果を Fig.4-14 に示す。図中の実線とプロットしたデータは軟化剤 20 phr 添加のもの、破線は無添加および 10 phr 添加の場合の限界温度差曲線を示している。Fig.4-13 と比較すると、無添加および 10 phr 添加の場合にも円盤試験片の直径を 60 mm から 120 mm に変化させることによりき裂を進展させるのに必要な最小限界温度差が約 30～40K 程低下しているのがわかる。一方、大きな試験片を用いた場合には、軟化剤を 20 phr 添加した樹脂においてもその限界温度差曲線を得ることができ、その最小限界温度差は 10 phr 添加した樹脂に比べて約 20～30K 上昇しているのがわかる。このことから、試験片の寸法のみを変えれば、本試験方法により、脆性的樹脂から靭性のあるもの、硬質から軟質のかなり広い範囲の材料について耐熱衝撃性が評価可能である。

4.3.2 液状ゴム充てん樹脂の耐熱衝撃性

非相溶系の軟質充てん材として、液状ゴム CTBN を分散充てんさせた試験材についての熱衝撃試験結果を Fig.4-15,16 に示す。Fig.4-15 は非常に脆性的な脂環式エポキシ樹脂 A に CTBN を 30 phr 充てんした試験材Ｒ１、また、Fig.4-16 はやや靭性を持つ DGEBA (n=0) に同じく CTBN を 20～50 phr（35 phr の実験データを図中に示す）充てんした試験材Ｒ２の限界温度差曲線である。

Ｒ１,Ｒ２ともに樹脂単体（図中の破線で示した限界温度差曲線）に比べて耐熱衝撃性の大幅な向上が認められた。Ｒ２ばかりでなく、Ｒ１のように無充てんにおいては、非常に脆性的な樹脂においても、記号“▲”で示される、き裂の進展は起こらないが切欠き部分が塑性変形を起すた場合も観察された。

またＲ２の樹脂については、切欠き先端に微小なき裂状のものが比較的温度差の小さな場合においても熱衝撃試験の後に観察された。それらの試験片に対して再度熱処理（100℃×10 hr）を施すと、き裂は全て消失するかあるいは小さくなったため、主としてクレイズが、また一部にきわめて微小なき裂が形成されたものと考えられる。このクレイズを起こした試験片の切欠き先端部の熱処理前後における写真を Fig.4-17 に示す。この場合に相当するものを、Fig.4-16 において記号を“◒”と“◐”として区別して表した。またこのとき限界温度差はクレイズをき裂進展とは考えずに、クレイズとき裂進展との限界として求めた。

ここで、熱硬化性樹脂のような橋掛け樹脂にはクレイズは発生しないという考えもあるが[123),248),249)]、とくにゴム充てんエポキシについてクレイズを報告している例があること[248)～251)]と、Fig.4-17 に示したような熱処理による消失が観察されたことから、ここでは“クレイズ”と表現することとが、“クレイズ状のもの”とした方が適切であるのかもしれない。

ゴム充てん量を変えたＲ２において、限界温度差曲線は充てん量とともに変化するが、その形状はやはりほぼ相似であり傾向は変わらない。ここで、最も高い耐熱衝撃性を示したのは 35 phr 充てんした樹脂であり、液状ゴム充てんの場合には最適充てん量のあることがわかる。これは破壊靭性値が 35 phr 付近で極大値をとることに直接影響されていると考えられる。Fig.4-18 に破壊靭性値と最小限界温度差の CTBN 充てん量に対する関係を示す。

4．4　軟質充てん材改質樹脂の耐熱衝撃性評価

4.4.1 軟化剤充てん樹脂の耐熱衝撃性評価

DGEBA(n=1.6) に軟化剤を 10 phr 加えた樹脂についての熱衝撃実験結果を理論値と比較した K_I^* プロットの例を Fig.4-19 に示す。10 phr 程度の添加においては、一部に切欠きが開いてき裂進展が起こらない領域（図中▲）がみられるものの、ほとんど延性の影響はなく、き裂進展の限界は理論曲線と一致する。

軟化剤添加量 20 phr の場合には、直径 60 mm の円盤ではき裂の限界温度差が得られなかったが、直径 120 mm の円盤を用いるとその限界温度差を得ることができた。このときの実験結果について K_I^* プロットしたものを Fig.4-20 に示す。図に示すように、軟化剤の量が増加すると（つまり樹脂の靭性／延性が向上すると）実験結果の境界線が解析で求めたそれよりも若干下にきていることがわかる。これは第3章に示した DGEBA 型エポキシ樹脂と同じ傾向で、切欠き先端部の応力が緩和された影響と考えられる。

4.4.2 液状ゴム充てん樹脂の耐熱衝撃性評価

液状ゴム CTBN 充てん樹脂（Ｒ１，Ｒ２）の耐熱衝撃性を、無次元応力拡大係数により評価した結果を Fig.4-21,22 に示す。脆性樹脂に充てんしたＲ１の場合(Fig.4-21)には、若干解析結果より上方ではあるが、かなりよい一致を示す。これは第3章6節で樹脂混合比を変えた場合に対して述べたように、ここで用いたマトリックス樹脂が非常に脆性的であることから予想される結果である。

これに対してＲ２の場合(Fig.4-22)には、4.3.2 に示したように、ほとんど全ての試験片においてクレイズかまたは微小なき裂が生じて、全く切欠き先端が無変化だった例はほとんどなかった。最も高い耐熱衝撃性を示した 35 phr を例にとると、この図から、クレイズ発生のみならず、微小き裂が発生した場合においても、これらをマクロな意味のき裂進展ではないと見なすと計算結果に一致する。また、より高充てん率でゴム粒子が分散せずに1相となる 50 phr 充てんの場合においても同様の結果が得られた。このことはすなわち、SEN 試験片の引張りによる破壊靭性試験においては、き裂が完全に進展するときの荷重により破壊靭性値を求めたので、本解析結果はこれに相当するき裂発生の限界に一致しているものと思われる。したがって、クレイズまたは微小なき裂発生が許容されるような場合でないと本解析では問題があり、設計において注意が必要となる。もし機械的、あるいは電気的など他の理由によってクレイズの発生が問題となるのであれば、クレイズ発生時の応力拡大係数を破壊靭性試験で求める必要がある。

4.4.3 延性的な樹脂の評価法

以上の評価より、材料がより高靭性化されても、ある程度は弾性応力解析による本評価法が適用できるものと考えられる。その理由として、延性材料にみられるき裂の開口などは、今回用いた材料、および今回用いた試験温度範囲ではあまり起こらないこと、また、かなりの程度延性を示す材料の場合にも、同様の切欠き付き試験片による破壊靭性値の測定時にその影響が加味されることなどが考えられる。しかし、さらに延性の度合の高い材料に対しては、塑性を考慮した応力解析ならびに破壊力学的解析（例えばＪ積分）で評価する必要があると考えられる。

4．5　硬質粒子充てん樹脂の熱衝撃挙動

4.5.1 アルミナ充てん樹脂の熱衝撃挙動

（a）アルミナ充てん樹脂の破壊形態

熱衝撃試験後のき裂進展は、アルミナ充てん樹脂ばかりでなく、一般に粒子充てん樹脂はき裂の進展長さが無充てんの樹脂に比べて小さく、第２章に示したような中心部で曲がって進む例（Fig.2-13(d) 参照）は観察されなかった。

Fig.4-23(a) に代表的なアルミナ充てん樹脂の熱衝撃破面の写真観察例を示す。充てんした粒子のために、樹脂単独の場合（Fig.2-14 参照）ほど平滑ではないが凹凸の少ない破面を得た。この場合にも途中で、き裂の進展が停止／停滞した跡と考えられる線も観察される。

切欠き近傍の熱衝撃破面をＳＥＭによりき裂進展方向に沿って観察していくと、Fig.4-23(b)～(d) で示されるように破面形態の急激に変化している領域が観察される。これは熱衝撃破面にのみ観察された現象であり、破壊靭性試験片や引張り試験片の破面にはみられなかった。この境界線はき裂の停止／停滞位置に相当している。停止しているところからの進展においては変形が多く、このとき粒子が多く見られる面となるが、ある程度進展速度が高いところでは、き裂は直進して粒子の少ない破面になるものと考えられる。

Ａ１，Ａ４を 150 phr 充てんした場合の熱衝撃破面および破壊靭性試験破面のＳＥＭ観察例を Fig.4-24 に示す。アルミナ充てん樹脂の熱衝撃破面では、(a),(b) を比較すると粒径に関わらず同様な破面を示している。すなわち、どちらの破面を見ても粒子がはっきりと露出しており、界面の接着が非常に弱いことがわかる。また、(a),(c) を比較することにより熱衝撃破面を冷媒浴温度の違いでみると、高温（冷媒浴 0℃）の方がより多く粒子が露出しており、さらに粒子とマトリックスの間に隙間が多く観察された。

Ａ４の熱衝撃破面 Fig.4-24(a),(c) と破壊靭性試験（３点曲げ）破面 Fig.4-24(d) を比較すると、３点曲げ破面においては切欠き近傍で粒子／マトリックス界面は剥離していないことが多いのに対して、熱衝撃破面の観察からは低温の冷媒浴の場合にも、ほとんどの場合その剥離が起きているという点が異なる。

（b）耐熱衝撃性におよぼす充てん量の影響

Ａ２のアルミナ粒子を 25～300 phr 加えたアルミナ粒子充てん樹脂に対して、ドライアイス－ペンタン浴と氷－水浴を用いて、直径 60 mm 厚さ 10 mm の円盤試験片で熱衝撃試験を行った。

Ａ２(250)の２つの冷却温度における実験結果の例を Fig.4-25 に示す。この図中において"◎"のシンボルは、肉眼による観察ではき裂の進展が確認できなかったもののうち、カラーチェックではじめてき裂が観察された場合で、非常に小さなき裂進展を示している。この他の充てん量においても同様の傾向であった。これらの結果より、アルミナ充てん樹脂においても第２章に示した無充てん樹脂と同様に、き裂進展の限界の温度差を本試験方法により求めることができる。さらにその限界温度差は切欠き長さに対して変化して、やはり c/R=0.2 の近傍で最小値となる。

さらに、Ａ２について各充てん量におけるこれらの限界温度差曲線を１つのグラフにまとめて示したものを Fig.4-26 に示す。アルミナ粒子を充てんした場合には、充てん量によって熱衝撃に対する限界温度差の大きな変化はない。このことはその他のアルミナ粒子についても同様であった。最小限界温度差を与える c/R=0.2 におけるデータを、充てん量に対して示したものを Fig.4-27 に示す。最小限界温度差は、25～100 phr で少し小さくなり、それ以上の充てん量ではあまり変化しなくなる傾向を示しているが、0 phr（第２章の樹脂 A_1/B_9 に相当する）の場合に比較して大きくはなっていない。すなわち、アルミナ粒子充てんによって、破壊靭性値が上がったり、熱伝導率が上がることなどによって期待される程には耐熱衝撃性が改善されていない。

（ｃ）耐熱衝撃性におよぼす粒子径の影響

粒径分布の異なる３種類のアルミナ粒子Ａ１，Ａ２，Ａ４を充てんした樹脂について、充てん量を 150 phrに統一して行った熱衝撃試験結果を Fig.4-28 に比較して示す。いずれの冷媒温度においても、粒径の大きなＡ４が最も高い耐熱衝撃性を示していることがわかる。

次に、各々の粒子に対する代表径を 50% 重量径として、耐熱衝撃性を c/R=0.2 における限界温度差として、粒子径の影響を検討した結果を Fig.4-29 に示す。ここでは、Fig.4-28 の結果以外に、Ａ３およびＡ５についても得られた結果を合わせて示す（ただしＡ５の場合には 150 phr 以上の充てんができなかったために100 phr の結果である）。これらの結果から、ある程度までは平均粒径の増加に従い耐熱衝撃性は向上するが、それ以上ではほとんど変わらないかむしろ減少する傾向が見られた。

4.5.2 シリカ充てん樹脂の熱衝撃挙動

粒子充てんエポキシ樹脂において、機械的な強度を改善するうえでは、一般にアルミナに比べると良いといわれているシリカ粒子を用い、その充てん樹脂の耐熱衝撃性を検討した。

（ａ）シリカ充てん樹脂の破壊形態

まず、その破面観察を行ったが、マクロな破面についてはほぼアルミナと同様の傾向であった。

シリカ充てん樹脂の熱衝撃破面および破壊靭性破面のＳＥＭ観察例を Fig.4-30 に示す。粒子とマトリックスとの接着は非常によく、全ての条件で明かな界面の剥離は観察されなかった。とくに低充てん量(a)では粒子間の距離が長いため、き裂の多くの部分はマトリックス中を通り平滑な面が多い。すなわち、き裂は粒子を迂回して進展している。充てん量を増すと（(b)→(c)）、材料中の粒子密度が高くなるために若干凹凸のある面に変わる。このとき、き裂はやはりマトリックス中を進むが、中には粒子を破壊しながら進むものもあり、低充てん量の場合とはき裂進展の様子が少し異なる。すなわち、大きな粒子の平滑な面が破面に現れるが、これは大きな粒子を迂回しきれなくなったき裂が粒子を破壊して

進展していったものと考えられる。

これらの熱衝撃破面 Fig.4-30(a)～(c) を、破壊靭性試験で用いた曲げ試験の破面(d)と比較すると、アルミナの場合と反対に、その差はほとんど無いといえる。

熱衝撃破面における充てん粒子とマトリックスの界面について、アルミナとシリカの違いを Fig.4-31 に示す。大きく拡大した写真 Fig.4-31(b),(d) に明らかなように、アルミナでは明かな剥離が生じているのに対して、シリカでは大きく平滑な面が観察されて剥離はしていない。この図からも界面の接着性についてシリカが非常に優れていることがわかる。

（b）シリカ充てん樹脂の耐熱衝撃性

シリカを 150 phr 充てんした樹脂の熱衝撃試験結果を Fig.4-32 に示すが、他の充てん量の場合も含めて、シリカ充てん樹脂においても明瞭に限界温度差曲線を求めることができる。またこの曲線の形状なども同様の傾向である。

シリカ充てん量を 50～200 phr に変えて、耐熱衝撃性に与える充てん量の影響について検討した。充てん粒子の体積分率（充てん量）に対する c/R=0.2 における限界温度差を Fig.4-33 に示す。この結果から、シリカ充てん樹脂では、耐熱衝撃性を低下させたアルミナ充てん樹脂とは逆に、全ての充てん量で非充てん樹脂に比べ限界の温度差が向上しており、さらに充てん量の増加にしたがって単調に増加していることがわかる。しかしながら、その増加の割合は充てん率が高くなるのにしたがって小さくなっている。

成形材料のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂について、同様にシリカ粒子の充てん量を変化させて熱衝撃試験を行った結果を Fig.4-34 に示す。オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の場合には成形性の問題から、樹脂単体による試験片の作製が困難であるために、シリカ粒子を充てんしたものを用いたので、ここでその耐熱衝撃性について述べる。図中のシンボルはシリカ粒子の体積分率 V_f=0.55 の実験データを示しており、実線および破線の曲線は実験から得られた各充てん量における限界温度差曲線である。

このようにマトリックス樹脂を変えても、シリカ充てん量にかかわらず限界温度差が（上述の充てん樹脂と同様の傾向で）求められ、耐熱衝撃性の評価試験として適用できるものと考えられる。また、シリカ粒子の充てん量が増すにつれて、その耐熱衝撃性は増加しており、上述の DGEBA にシリカを充てんした系と同じ傾向である。

4.5.3 非酸化物系無機質粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性

（a）窒化物および炭化物系無機質粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性

窒化けい素と窒化アルミニウム粒子充てん樹脂における熱衝撃破面と破壊靭性値を求めたときの曲げ破面を比較して Fig.4-35 に示す。窒化けい素充てん樹脂(a),(b)の場合には、粒子をマトリックス樹脂が覆っているので、き裂は粒子を細かく迂回しながら進展しているものと思われる。さらに、熱衝撃破面と破壊靭性破面はほぼ同じ形態を示しており、その差はほとんど認められない。炭化けい素充てん樹脂についても窒化けい素充てん樹脂と

ほぼ同様の傾向であった。これに対して、窒化アルミニウム充てん樹脂の熱衝撃破面(c)の場合には、窒化けい素などと同様に、粒子はマトリックス樹脂に覆われるが、逆に露出している粒子もみられ、相対的にやや接着性に劣ると考えられる。しかしながら、破壊靭性破面(d)ではほとんど粒子の抜けなどが観察されていないことから、窒化アルミニウム充てん樹脂は、アルミナ充てん樹脂と窒化けい素充てん樹脂との中間的な存在と考えることが出来る。

窒化けい素および窒化アルミニウム充てん樹脂の熱衝撃試験結果を Fig.4-36 に示す。窒化けい素充てん樹脂は、充てんすると 40 K 以上の非常に大きな耐熱衝撃性の向上がみられる。炭化珪素についても、同様に 30 K 近い耐熱衝撃性の向上がみられた。また逆に、熱伝導率の向上が期待される窒化アルミニウム充てん樹脂では、ほとんど耐熱衝撃性は変化しなかった。しかしながら、耐熱衝撃性は異なるものの、炭化けい素の場合も含めて、その傾向はその他の粒子充てん樹脂とほとんど同じである。

（ｂ） 水酸化アルミニウム充てん樹脂の耐熱衝撃性

水酸化アルミニウムでは、充てん量を等しくおいて、主に粒子の形状・形態が耐熱衝撃性におよぼす影響について検討した。用いた水酸化アルミニウム充てん樹脂の熱衝撃破面を破壊靭性（３点曲げ）破面と比較して Fig.4-37 に示す。粒子の抜け跡や粒子とマトリックスの間に隙間が観察されるので、界面の接着はあまり良いとはいえず、また２次粒子が破壊されているのがわかる。熱衝撃破面と３点曲げ破面を比較すると、２次粒子の破壊形態が若干異なる。すなわち、熱衝撃破面では１次粒子の表面と考えられる比較的大きくて平らな面が観察されるのに対して、曲げ破面では１次粒子が破壊されていると考えられる小さな断面が数多く観察される。

き裂進展経路をより詳細に検討するために、き裂の進展した所を側面からＳＥＭ観察した例を Fig.4-38 に示す。ただし、このときの粒子には、わかりやすいように、１次粒子が Fig.4-37 に示したものより大きいもので観察した例を示した。(a)は熱衝撃破面を横から観察したもので、板状の１次粒子が剥離して、その部分を破面が通過しているのが観察される。これに対して、(b)の破壊靭性破面（この破面はき裂進展を途中で止めることができなかったので写真左上半分は埋込み樹脂である）では、この場合には明確な１次粒子の剥離というよりも、むしろ１次粒子そのものが破壊されていることが観察される。このことからも、破壊靭性破面に比べて熱衝撃破面の方が一次粒子の表面に沿って進展しているものと考えられる。

水酸化アルミニウム充てん樹脂の熱衝撃実験結果および限界温度差曲線を Fig.4-39 に示す。水酸化アルミニウムの場合にも、同様に限界温度差曲線が求められるが、$\Delta T_c \fallingdotseq 82$ K であり、無充てんの樹脂と比べるとほとんど耐熱衝撃性の向上がないか、または若干小さくなる傾向にある。これは、上記の破面観察から、熱衝撃においては２次粒子が破壊されても、１次粒子は破壊されていないので、２次粒子についてはシリカの場合と同様にこれが破壊することによって耐熱衝撃生が大きくは上がらず（き裂の分岐により少し耐熱衝撃性を上げる因子も考えられるが）、また１次粒子についてはアルミナと同様にむしろ耐熱衝撃性を下げたものと考えられる。

（ｃ） 体積分率一定における耐熱衝撃性の比較

充てん量、すなわち体積分率一定(Vf=0.342)の下で、各種充てん材を用いた粒子充てん樹脂のドライアイス－ペンタン浴における限界温度差の境界線を示したのが Fig.4-40 である。これより、粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性が容易に比較できる。樹脂単体の限界温度差に比べて窒化けい素粒子充てん樹脂が大幅に向上している。一方、シリカ粒子充てん樹脂ではやや耐熱衝撃性が向上しているものの、窒化アルミニウム粒子充てん樹脂およびアルミナ粒子(a)充てん樹脂ではあまり向上がみられず、アルミナ粒子(b)充てん樹脂においてはむしろ低下していることがわかる。

4.5.4 金属粉粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性

アルミニウム充てん樹脂の切欠き近傍における熱衝撃破面のＳＥＭ観察例を、破壊靭性試験における曲げ破面と比較して Fig.4-41 に示す。アルミニウム充てん樹脂の場合には、アルミナ充てん樹脂とほぼ同じように、球状の粒子表面が明瞭に識別され、接着が悪くて粒子／マトリックス界面が剥離している状態が観察される。３点曲げ破面と熱衝撃破面を比較すると、ほとんど同じである。

アルミニウム充てん樹脂Ａℓの熱衝撃試験結果を Fig.4-42 に示す。この場合にも他の樹脂と同様の傾向がみられるが、さらに無機質粒子充てん樹脂の中で最も高い耐熱衝撃性を示した窒化けい素充てん樹脂に相当する耐熱衝撃性の向上がみられた。充てん量の影響については、充てん量が増すにつれて耐熱衝撃性が増大していく傾向がある。

４．６　硬質粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性評価

4.6.1 硬質粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性評価

（ａ）アルミナ充てん樹脂

樹脂 A_1/B_9 にアルミナ粒子Ａ２を充てんし、その充てん量を変えて熱衝撃試験を行った場合の K_I^* プロットの例を Fig.4-43 に示す。150 phr 以下では $K_I^*{}_{exp}$ と $K_I^*{}_{cal}$ は $K_I^*{}_{exp}$ における限界の方が少し小さいが両者はほぼ一致しているのに対して、充てん量が増加して 200 phr を超えると、$K_I^*{}_{exp}$ の方が極端に大きくなる。これは充てん量を増すと破壊靭性値が大きく増加するのに、耐熱衝撃性がほとんど向上しないためであるが、高充てん率においてはずれるのは、Fig.4-24 に示したように、熱衝撃試験時と破壊靭性を測定したときの破面形態が異なっているので、破壊機構が異なることが予想される。このことから充てん量が大きくなった場合の評価には本解析は直接使用するには問題があると思われる。

アルミナ粒子Ａ１，Ａ４充てん樹脂の充てん量 150 phr の例を Fig.4-44 にＡ２と比較して示す。その粒径の違いについて検討すると、充てん量を変えた場合の高充てん率のときに比べて、大きな差はみられない。ただし、Ａ１，Ａ４においても充てん量を増すにつれ実験値 $K_I^*{}_{exp}$ は解析値 $K_I^*{}_{cal}$ より上方にはずれていく傾向がある。

（ｂ）シリカ充てん樹脂

シリカ充てん樹脂（100,200 phr）に対して行った耐熱衝撃性試験結果を K_I^* プロットの例を Fig.4-45 に示す。この場合には低充てん率(50 phr)では若干下方に外れるものの、この図に示すように高充てん率においてもほぼ計算結果と一致している。アルミナとは異なって K_I^* プロットが高充てん率においても一致するのは、Fig.4-30 に示したように、熱衝撃試験時と破壊靭性試験時の破面形態が同じであり、アルミナの場合とは逆に、破壊機構が変化していないことに起因しているものと思われる。

（ｃ）非酸化物系無機質粒子充てん樹脂

同様に、窒化けい素粒子充てん樹脂および窒化アルミニウム粒子充てん樹脂の場合(Vf=0.342)を Fig.4-46(a),(b) に示す。これらの粒子を充てんした樹脂においては、やや解析値から上方にはずれるが、アルミナ粒子充てん樹脂などにみられるほど大きくはずれているわけではない。これらの粒子では、充てん量を少ししか変えられなかったが、高充てん率になっても解析値とよく一致する傾向にある。

一方、水酸化アルミニウム(Vf=0.342)においては、Fig.4-47 に示したように、計算結果とは異なる耐熱衝撃性を示す。これは、破面観察にて述べたように、熱衝撃時と、これを評価する際に用いた破壊靭性値を求めたときの破壊の形態が、２次粒子の破壊だけか、１次粒子の破壊も起こるのかによって異なるためであると考えられる。

（ｄ）金属粒子充てん樹脂

さらに、金属粒子のアルミニウム粒子充てん樹脂についても、解析値と実験値とが一致した（Fig.4-48）。これは、アルミナ充てん樹脂の場合に比べて、熱衝撃破面における粒子とマトリックスの剥離が観察されることは同じであるが、アルミニウム粒子では破壊靭性値を求めた３点曲げ破面においても同様に剥離が観察されるために、破壊機構が同じであることが主な原因と考えられる。

4.6.2 粒子充てん効果

以上のことから考察すると、充てん量を増していったときに、熱衝撃試験における破面と破壊靭性値を求めるときの破面が比較的良い一致を示して、破壊機構に変化のない場合には、耐熱衝撃性についても破壊靭性値と同様に粒子の充てん効果が認められ、耐熱衝撃性が増加するとともに、無次元応力拡大係数による評価も計算値とかなりよい一致を示す。しかしながら、アルミナ、および２次粒子を形成する水酸化アルミニウムのように、熱衝撃試験時と破壊靭性試験時において、破面の形態がことなり、破壊の機構に差があると考えられる場合には、粒子を多く充てんしても耐熱衝撃性が上がらないばかりか、無次元応力拡大係数による評価も、計算値よりも大きい側へはずれる傾向にある。これは、本計算方法により耐熱衝撃性を求めると、実際よりも大きい ΔＴ。を見積もることを意味するから、危険側に評価することになる。

4．7　結言

以上より、軟質充てん材と硬質充てん材により靭性化した、粒子充てんエポキシ樹脂に対して、円盤型試験片による熱衝撃試験を行い、以下の結論を得た。

① 軟質充てん材と硬質充てん材により靭性化したエポキシ樹脂は、とくに低充てん率のとき、いずれの場合にも本研究の解析結果と良い一致を示した。

② 軟化剤を加えることなどにより、熱衝撃試験において切欠きが開口するほど延性的な樹脂では、無次元応力拡大係数の計算結果は実験結果よりも大きい値を示す傾向にある。これは、耐熱衝撃性を実際より大きく見積もる危険性を示唆しており、注意が必要である。また、ある程度以上延性的な樹脂においては、熱衝撃試験において切欠きが塑性変形して、切欠きが進展しない場合がある。このときには、より大型の試験片により評価が可能となる。

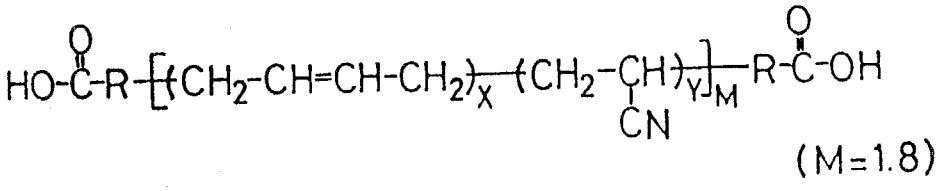
③ ゴム粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性は、破壊靭性値と同様に、ある充てん量において最大値を持つ。また、熱衝撃試験を行った試験片は、切欠き先端にクレイズが発生する。この場合、無次元応力拡大係数の計算結果は、クレイズ発生を無視した、き裂進展の限界に一致する。

④ アルミナ充てん樹脂では、き裂は熱衝撃下で弱い粒子／マトリックス界面を進展する。一方、アルミナ充てん樹脂の耐熱衝撃性は、充てん量増加に対してほとんど変化しないか、またはやや減少傾向である。粒径増加に対しては耐熱衝撃性は増大し、約 20μm 以上ではほとんど変化しない。さらに、充てん量の少ないときには解析結果と実験結果は一致するものの、充てん量が多くなると無次元応力拡大係数の計算結果は実験結果より小さい値を示す傾向にある。

⑤ シリカ充てん樹脂では、き裂は小さな充てん粒子を避け、また大きな粒子に対しては、これを破壊しながら進展する。一方、シリカ充てん樹脂の耐熱衝撃性は、アルミナ充てん樹脂とは逆に充てん量に対して増加の傾向にある。また、比較的高充てん率においても計算と実験が一致する傾向にある。

⑥ 粒子／マトリックスの接着がよく中でも粒子強度の大きな無機質充てん樹脂（窒化けい素や炭化けい素など）では、充てん粒子を避けるようにき裂が進展し、高い耐熱衝撃性を示す。また、粒子とマトリックスの接着性のよい場合には、比較的高充てん率においても計算と実験が一致する傾向にある。

Rubber (CTBN : Carboxyl-terminated liquid butadiene-acrylonitrile copolymers)



Ortho-Cresol Novolak Epoxy Resin

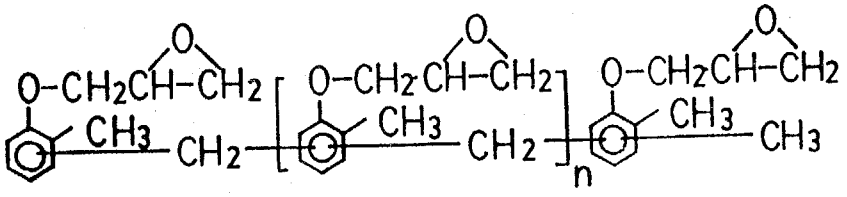


Fig.4-1 Chemical structures of used Carboxyl-terminated liquid butadiene-acrylonitrile copolymers (CTBN; MW=3400) and ortho-cresol novolak epoxy resin.

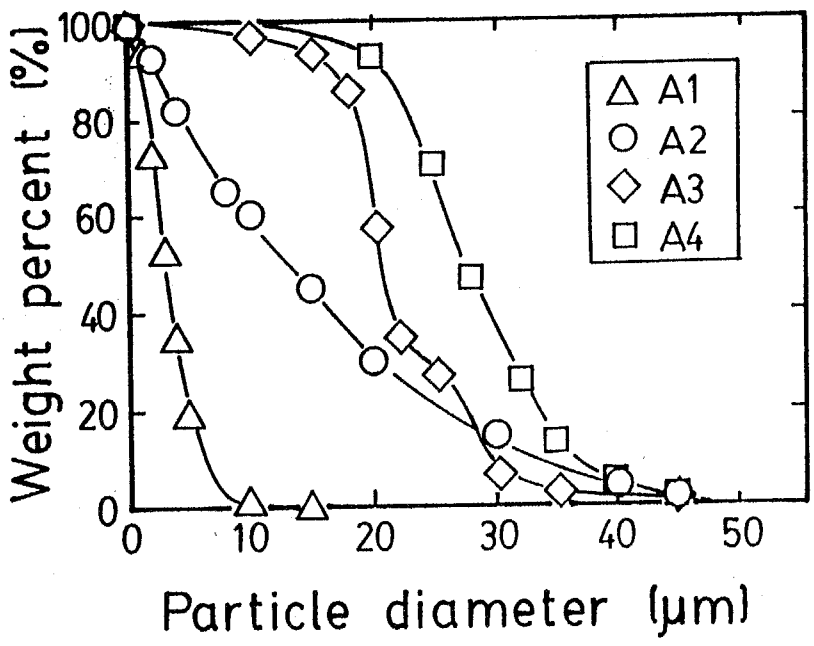


Fig.4-2 Distributions of alumina fillers diameter.

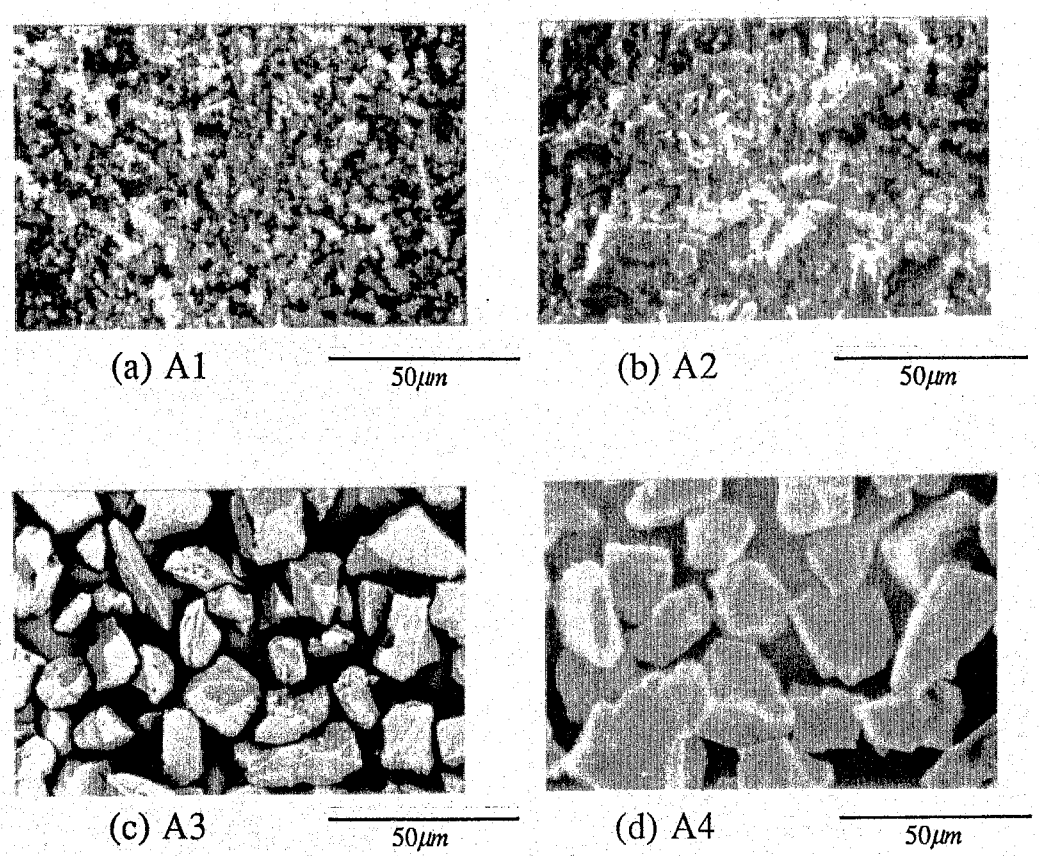


Fig.4-3 SEM photographs of used fused alumina fillers.

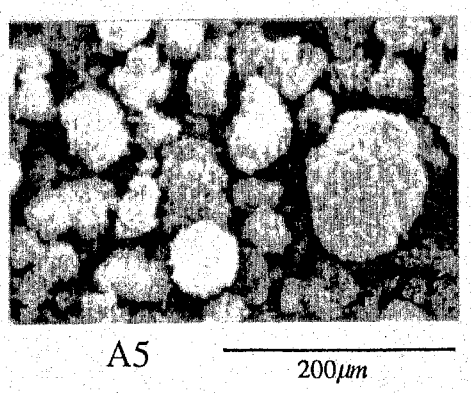


Fig.4-4 SEM photograph of used calcined alumina filler (A5).

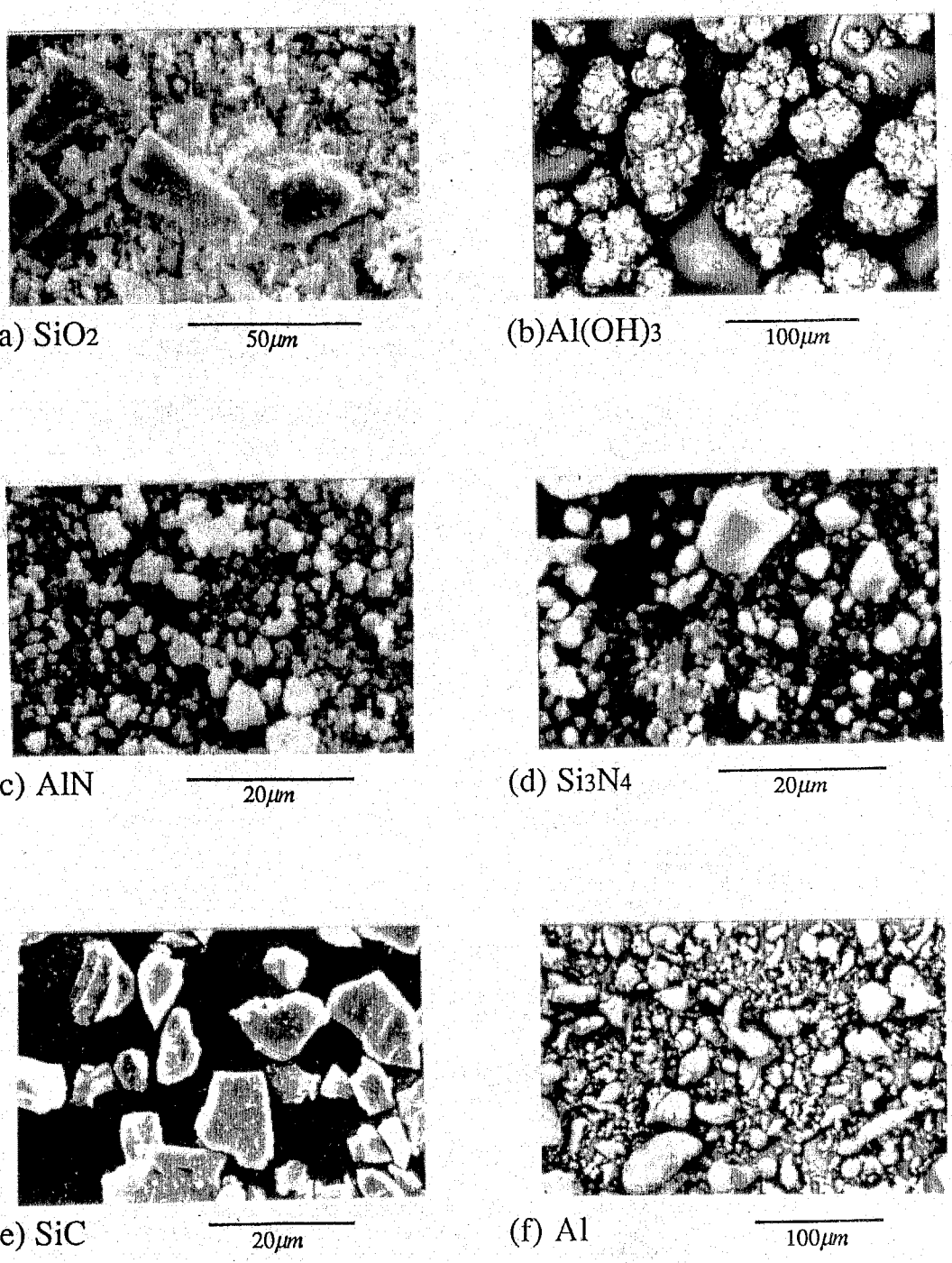
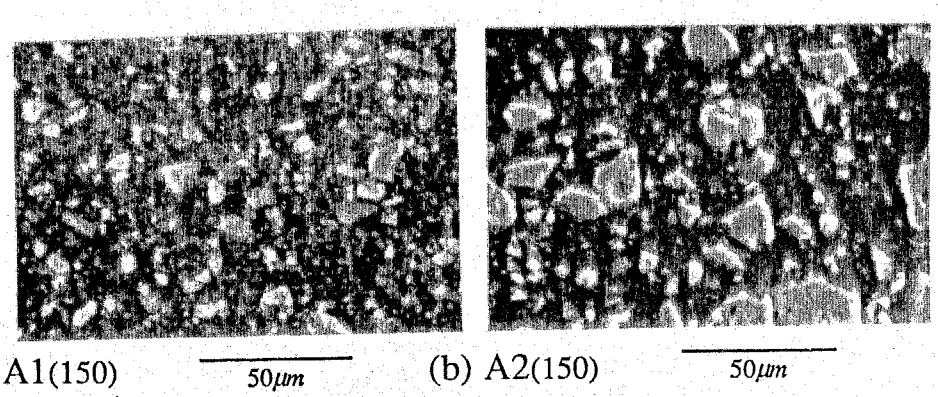


Fig.4-5 SEM photographs of used fillers. (a):silica, (b):aluminum hydroxides, (c):aluminum nitride, (d):silicon nitride, (e):silicon carbide, (f):aluminum.

Table 4-1 Thermal and mechanical properties of fillers.

	Al_2O_3		SiO_2	$Al(OH)_3$	AlN	Si_3N_4	SiC	Al
	fused	α						
Molecular weight [-]	101.96		60.08	78.2	40.99	140.28	40.10	26.98
Specific gravity [-]	3.98	3.90～94[4]	2.65	2.42	3.26	3.18	3.20～23	2.69[5]
Young's modulus [GPa]	40.6[4]	350～80[3]	(69[2])	686[7]	273[3]	304～310[2]	400～440[2]	70[6]
Poisson's ratio [-]	0.26[2]	0.22[2]	0.25	-	0.27[3]	0.24～27[2]	0.14～0.7[2]	0.345[6]
Strength [MPa]	200～300[2]		(69[2])	-	-	300～580[2]	413[2]	90～100[5]
Hardness (New Moh's)	12	12	7	2.5~3.5 [7]	7	(>9)	13	-
(Vickers')	2370[2]	-	540[2]	-	1400[3]	1420[4]	2500～3000[6]	-
(Knoop)	2000~2200	-	1000[4]	-	-	-	2500	-
Coefficient of thermal expansion [10^{-6} / K]	7.0～8.1[3]		5.5～7.5	-	4.0～4.5[6]	2.5～3.6	3.8[2]	23.1[5]
Thermal conductivity [W / m s K]	24.4	27.2	0.92[2]	-	320*	20~30	42[6]	236~240[5]
Specific heat [kJ / kg K]	109	92.9	-	13.8[7]	-	71	117	880~937[5]
Refractive index [-]	1.76～1.77		1.53～1.54	1.57[4]	-	-	-	-
Dielectric constant (for 1MHz)	12.3		-	-	-	-	-	-
Volume resistivity [Ω m]	$>10^{12}$ [2]		$>10^{12}$ [2]	-	$>10^{12}$	10^{11}~^{12} [6]	1.1～2.6[6]	-
Thermal shock resistance [K]	96[2]		-	-	-	650[2]	230[2]	-

※ : Theoretical value, 1～7) : reference number. 1; 242, 2; 243, 3; 244, 4; 245, 5; 246, 6; 247, 7; others



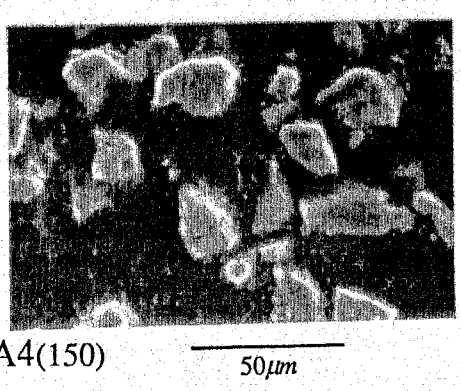
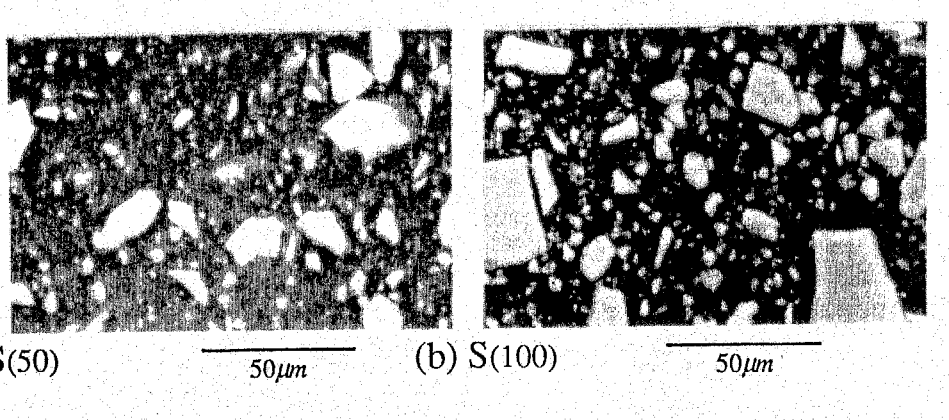


Fig.4-6 SEM photographs of polished surface of epoxy resins filled with 150phr alumina particles ((a) : A1, (b) : A2, (c) : A4).



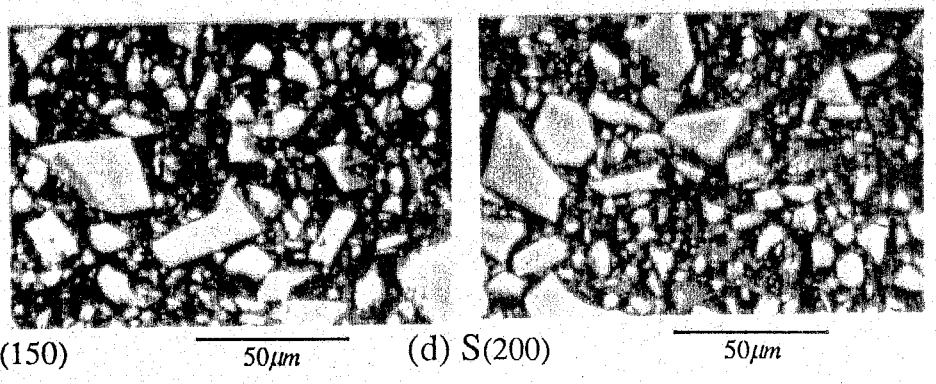


Fig.4-7 SEM photographs of polished surface of epoxy resins filled with silica particles ((a) : S(50), (b) : S(100), (c) : S(150), (d) : S(200)).

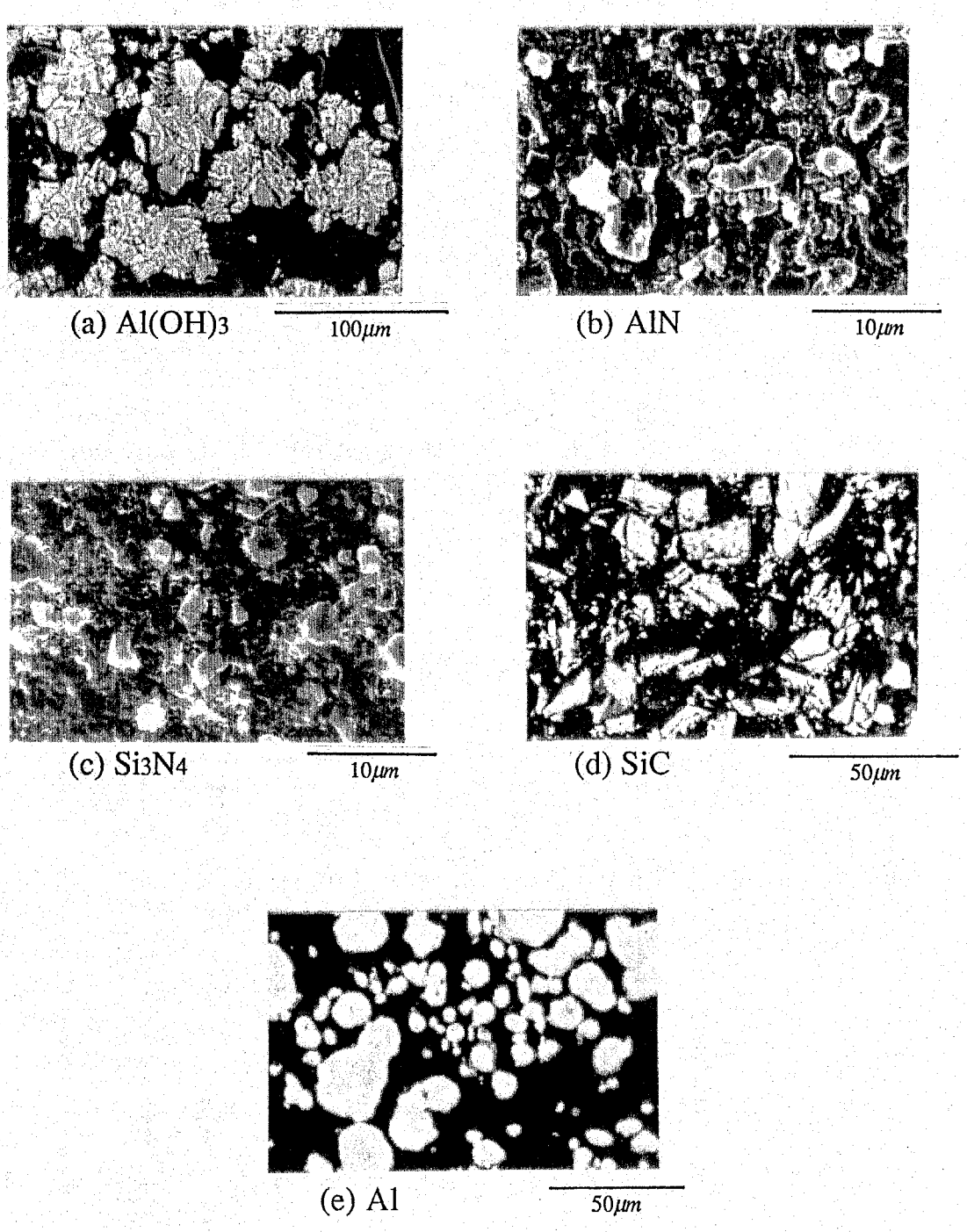


Fig.4-8 SEM photographs of polished or brittle fracture surface of epoxy resins filled with ceramic particles at Vf=0.342. (a) : $Al(OH)_3$, (b) : AlN, (c) : Si_3N_4, (d) : SiC, (e) : Al.

Table 4-2 Thermal and mechanical properties of modified epoxy resins.

modifier	polyglycol			CTBN					
matrix resin	B			A		B '(MeTHPA)			
Filler contents [phr]	0	10	20	0	30	0	20	35	50
Volume fraction [-]	-	-	-	0	0.225	0	0.123	0.198	0.260
Specific gravity [-]	1.215	1.212	1.197	1.253	1.189	1.214	1.181	1.165	1.148
Young's modulus [GPa]	3.29	2.78	2.71	4.93	2.32	3.56	2.78	2.07	1.85
Poisson's ratio [-]	0.390	0.336	0.347	0.34	0.41	0.36	0.40	0.37	0.40
Tensile strength [MPa]	81.2	79.2	65.6	53.2	59.5	82.5	68.0	55.6	39.3
Fracture toughness [MPa$\sqrt{m}$]	1.87	1.93	2.16	0.65	1.29	1.24	2.06	2.18	1.51
Hardness (Rockwell H-scale)	81.2	63.6	58.3	114	68	75	57	27	19
Coefficient of thermal expansion [10^{-6} / K]	49.1	70.8	68.0	39	75.0	71.6	76.9	89.3	87.2
Thermal conductivity [W / m s K]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.224	0.24	0.233	0.230	0.225
Izod impact strength [J / m]	45.8	-	56.6	-	-	-	-	-	-

Table 4-3(1) Thermal and mechanical properties of alumina particulate-filled epoxy resins.

Alumina (mean diameter)	A1 (d_{50}=3.1μm)			A3 (d_{50}=22μm)	A4 (d_{50}=27.6μm)		A5 (d_{50}=80μm)	neat resin*
Filler contents [phr]	80	150	220	150	150	220	100	0
Volume fraction [-]	0.159	0.262	0.342	0.262	0.262	0.342		0
Specific gravity [-]	1.652	1.886	2.168	1.942	1.964	2.148	1.754	1.223
Young's modulus [GPa]	6.74	8.76	9.94	7.78	7.79	10.50	7.96	3.37
Poisson's ratio [-]	0.33	0.33	0.33	0.33	0.28	0.33	0.40	0.383
Tensile strength [MPa]	-	-	-	-	-	-	-	89.6
Fracture toughness [MPa$\sqrt{m}$]	1.43	1.35	1.72	1.69	1.79	2.30	1.63	1.54
Hardness (Rockwell H-scale)	-	-	-	-	-	-	-	91.8
Coefficient of thermal expansion [10^{-6} / K]	50.0	45.1	36.7	-	44.4	36.2	-	40.0
Thermal conductivity [W / m s K]	0.45	0.75	0.94	-	0.88	0.99	-	0.213
Specific heat [kJ / kg K]	-	-	-	-	-	-	-	1650

* : neat resin = A_1 / B_9

Table 4-3 (2)

Alumina (mean diameter)	A2 (d_{50}=13.0μm)							neat resin*
Filler contents [phr]	25	50	100	150	200	250	300	0
Volume fraction [-]	0.056	0.105	0.191	0.261	0.320	0.371	0.414	0
Specific gravity [-]	1.342	1.512	1.707	1.914	2.108	2.284	2.350	1.223
Young's modulus [GPa]	-	5.19	6.42	8.51	9.89	11.57	-	3.37
Poisson's ratio [-]	-	0.350	0.352	0.306	0.324	0.301	-	0.383
Tensile strength [MPa]	-	70.6	66.7	73.6	80.8	80.7	-	89.6
Fracture toughness [MPa$\sqrt{m}$]	-	1.04	1.00	1.12	1.22	1.25	-	1.54
Hardness (Rockwell H-scale)	-	87.1	89.2	90.4	90.9	93.5	-	91.8
Coefficient of thermal expansion [10^{-6} / K]	-	40.4	34.9	29.3	24.0	18.5	-	40.0
Thermal conductivity [W / m s K]	-	0.375	0.520	0.656	0.896	1.063 (1.00†)	-	0.213
Specific heat [kJ / kg K]	-	-	-	-	-	1190 (850†)	-	1650

* : neat resin = A_1 / B_9, † : with laser flash method.

Table 4-4 (1) Thermal and mechanical properties of the other ceramic particulate-filled epoxy resins.

Ceramics (mean diameter)	Silica (d_{50}=13.2μm)				neat resin*	Silica-filled o-novolak EP		
Filler contents [phr]	50	100	150	200	0	90	215	340
Volume fraction [-]	0.175	0.297	0.388	0.458	0	0.342	0.44	0.55
Specific gravity [-]	1.354	1.499	1.600	1.667	1.223	1.52	1.69	1.79
Young's modulus [GPa]	7.04	6.67	9.58	10.89	3.37	6.27	10.49	14.11
Poisson's ratio [-]	0.34	-	0.35	0.31	0.383	0.35	0.29	0.26
Tensile strength [MPa]	-	81.3	-	-	89.6	53.9	64.7	71.5
Fracture toughness [MPa$\sqrt{m}$]	1.31	0.92	1.82	1.91	1.54	-	-	-
Hardness (Rockwell H-scale)	-	-	-	-	91.8	-	-	-
Coefficient of thermal expansion [10^{-6} / K]	52.9	40.6	34.3	29.0	40.0	40	29	22
Thermal conductivity [W / m s K]	0.39	0.49	0.56	0.66	0.213	1.27	1.76	1.86
Specific heat [kJ / kg K]	-	-	-	-	1650	-	-	-

* : neat resin = A_1 / B_9

Table 4-4 (2)

Ceramics (mean diameter)	$Al(OH)_3$ (d_{50}=50μm)	AlN (d_{50}=3.0μm)		Si_3N_4 (d_{50}=0.8μm)		SiC (d_{50}=80μm)	Al (d_{50}=27.5μm)	
Filler contents [phr]	146	181	207	177	270	178	102	149
Volume fraction [-]	0.342	0.342	0.374	0.342	0.443	0.342	0.262	0.342
Specific gravity [-]	1.65	1.87	1.99	1.88	2.01	1.91	1.66	1.72
Young's modulus [GPa]	7.86	9.91	10.6	9.95	12.5	0.38	6.69	7.75
Poisson's ratio [-]	0.32	0.30	0.35	0.31	0.30	77.9	0.35	0.33
Tensile strength [MPa]	-	-	53.1	45.9	62.7		57.2	-
Fracture toughness [MPa$\sqrt{m}$]	1.83	1.78	1.65	2.15	2.28	2.34	1.82	2.54
Hardness (Rockwell H-scale)	-	-	-	-	-	-	-	-
Coefficient of thermal expansion [10^{-6} / K]	39.9	36.0	33.2	32.7	29.3	36.0	-	43.4
Thermal conductivity [W / m s K]	0.95	0.97	0.94	0.89	1.04	1.24	0.94	1.30
Specific heat [kJ / kg K]	-	-	-	-	-	-	-	-

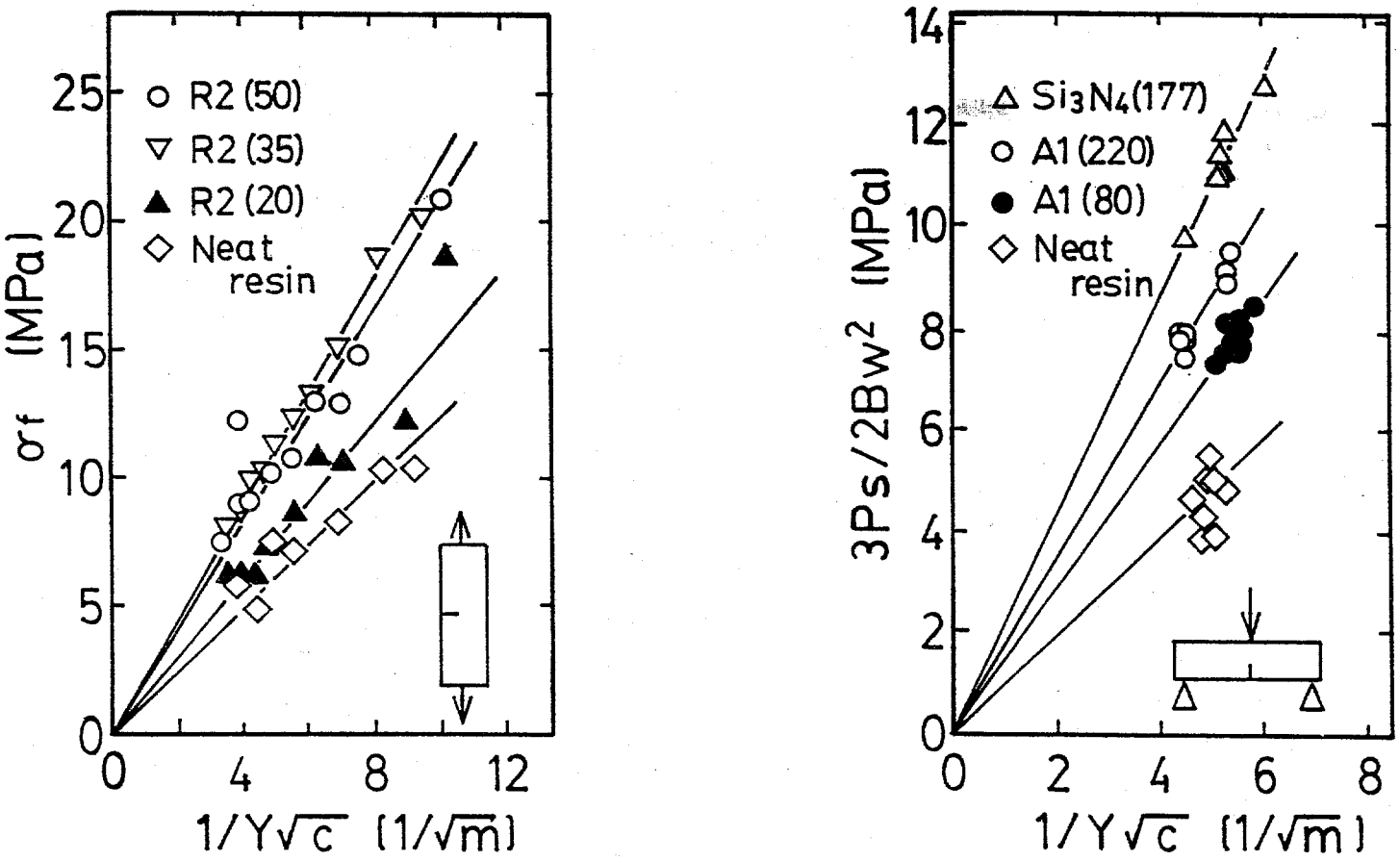


Fig.4-9 Fracture toughness tests. (a) rubber modified epoxy resins by SEN tensile testing, (b) hard particle filled epoxy resins by 3 point bending.

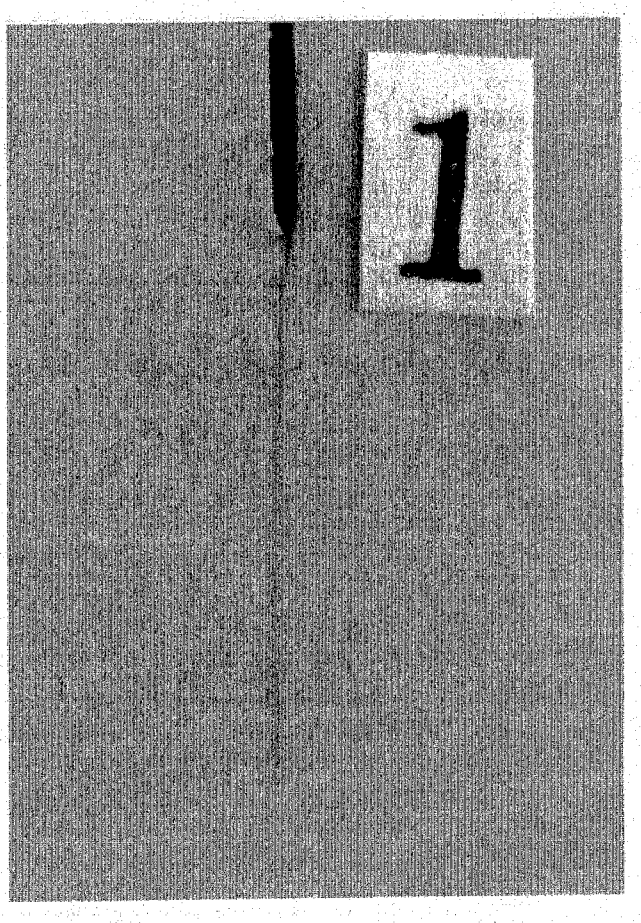


Fig.4-10 Photograph of crack propagation in a color checked specimen.

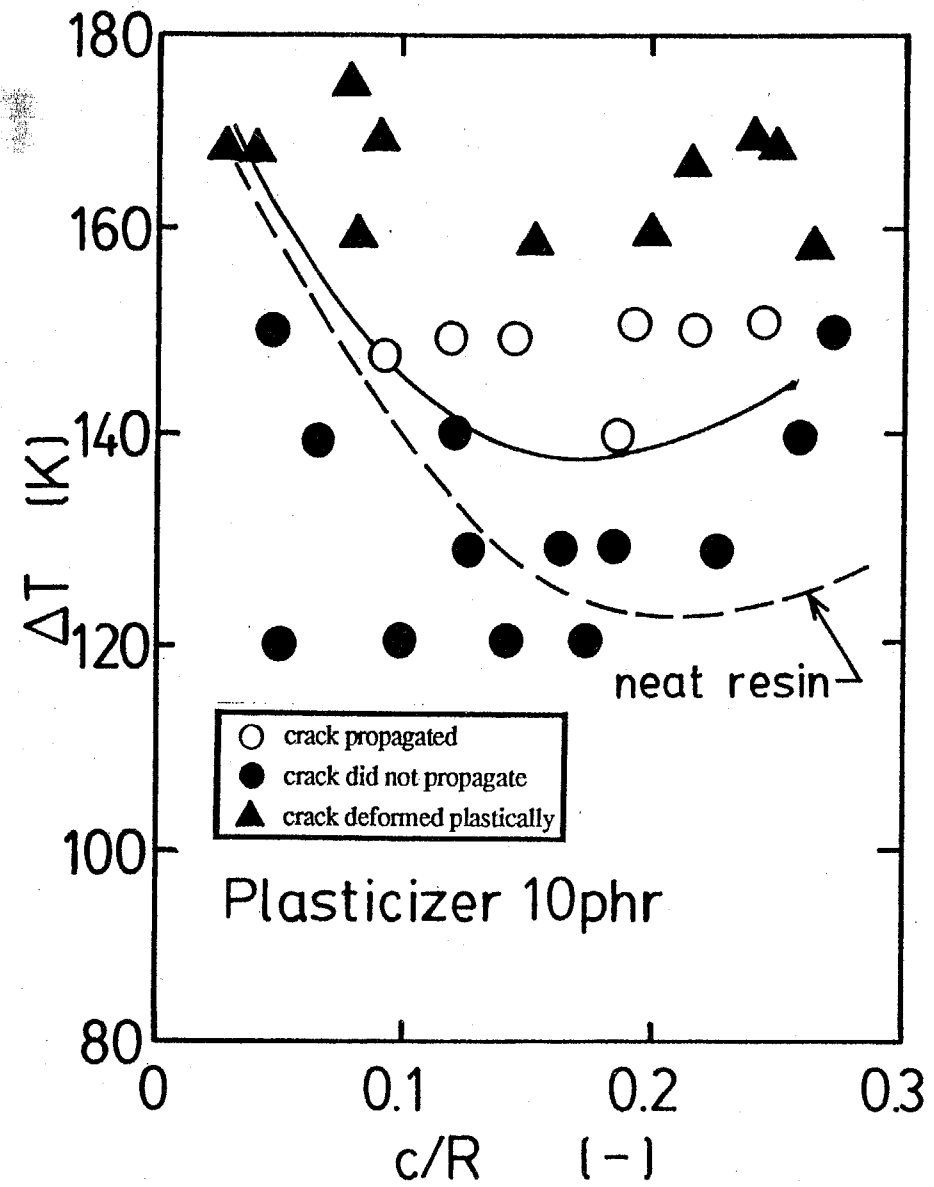


Fig.4-11 Thermal shock test result of 10phr plasticizer modified epoxy resin, disk size $\phi 60 \times 10$mm, dryice-pentane bath (-70℃), cooling period 300sec. ———— : critical temperature difference of 10phr plasticizer modified epoxy resin. — — — — — — : critical temperature difference of neat resin (B).

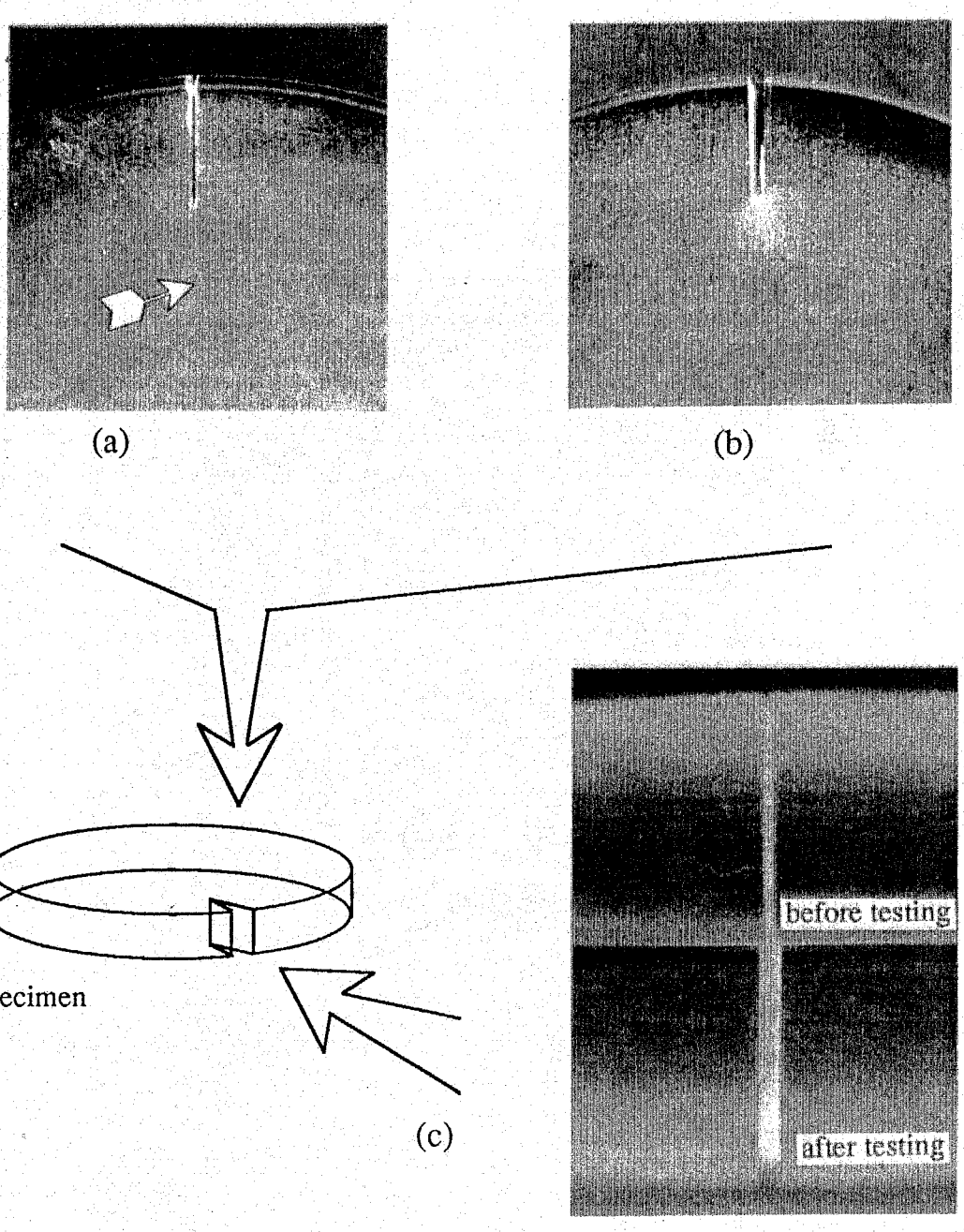


Fig.4-12 Photographs of propagated and deformed notches. (a) crack propagated, (b) initial notch deformed plastically, (c) comparison between before testing and after testing of (b) specimen.

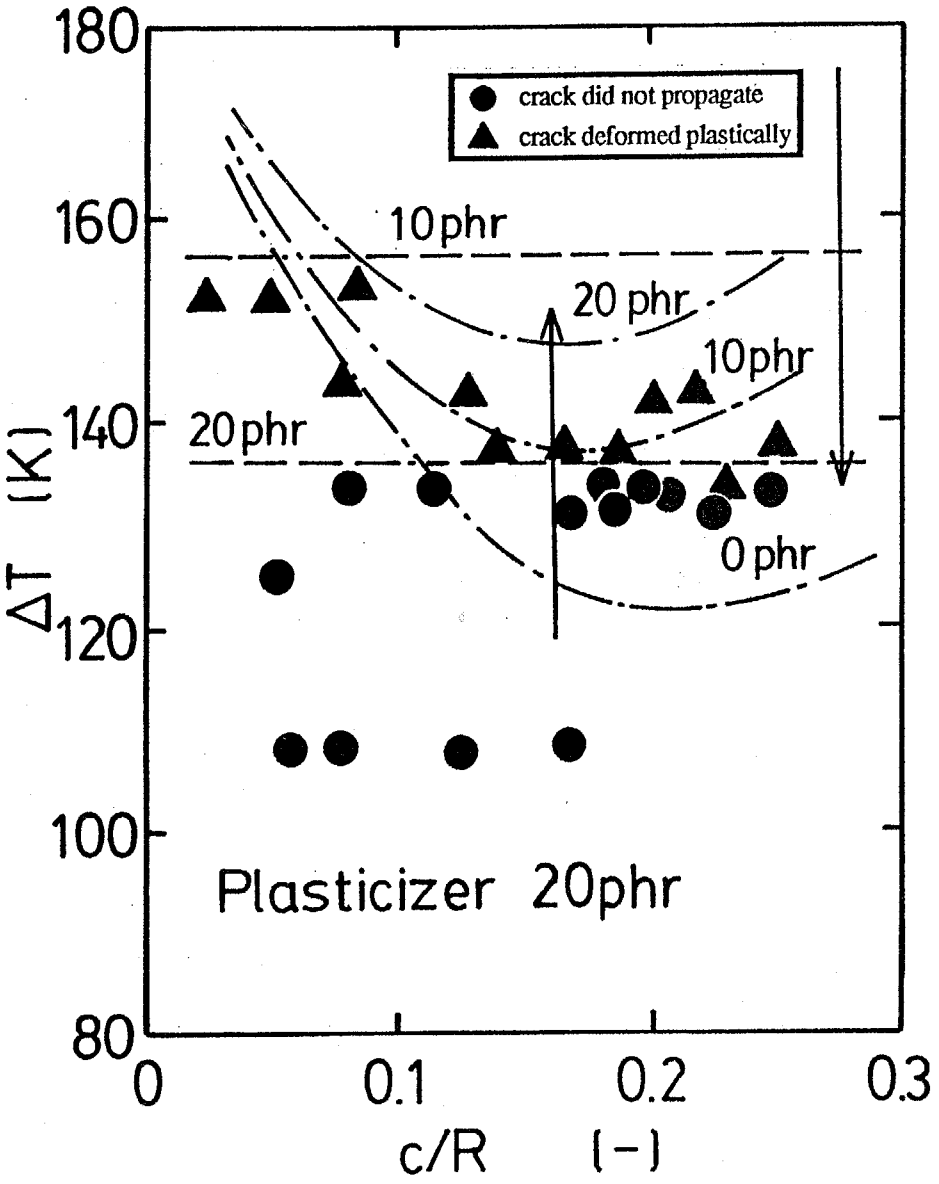


Fig.4-13 Thermal shock test result of 20phr plasticizer modified epoxy resin, disk size $\phi 60 \times 10$mm, dryice-pentane bath (-70℃), cooling period 300sec.
— — — — — — : critical temperature differences for plastic deformation.
— — — — — — : critical temperature differences for crack propagation.

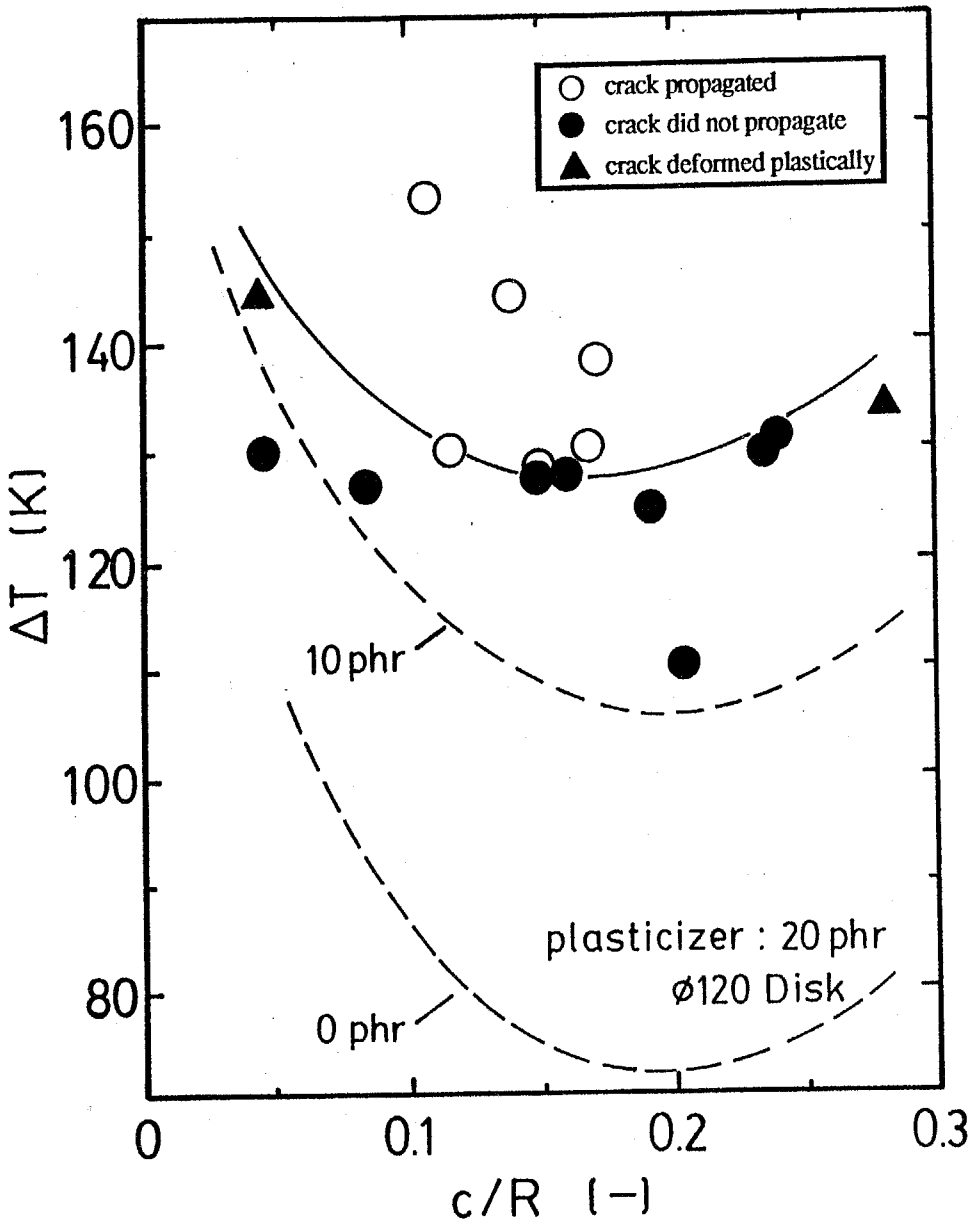


Fig.4-14 Thermal shock test result of 20phr plasticizer modified epoxy resin, disk size $\phi 120 \times 10$mm, dryice-pentane bath (-70℃), cooling period 1200sec. ——— : critical temperature difference of 20phr plasticizer modified epoxy resin. — — — — — — : critical temperature differences of 10phr plasticizer modified epoxy resin and neat resin.

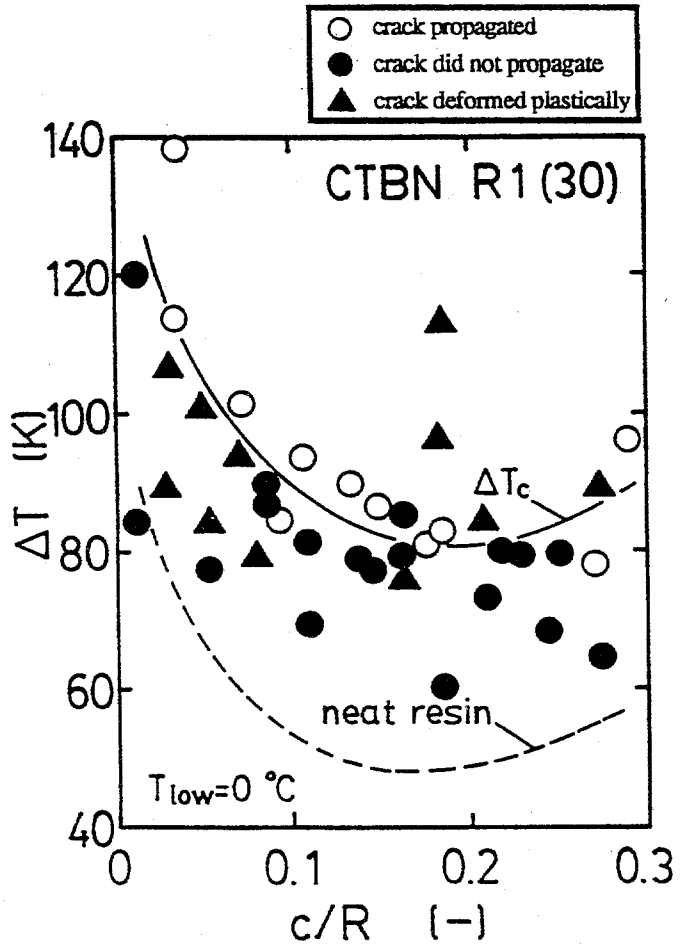


Fig.4-15 Thermal shock test result of 30phr CTBN modified epoxy resin (R1), disk size ϕ60×10mm, dryice-pentane bath (-70℃), cooling period 300sec. ——————— : critical temperature difference of R1. — — — — — — — : critical temperature differences of neat resin (A).

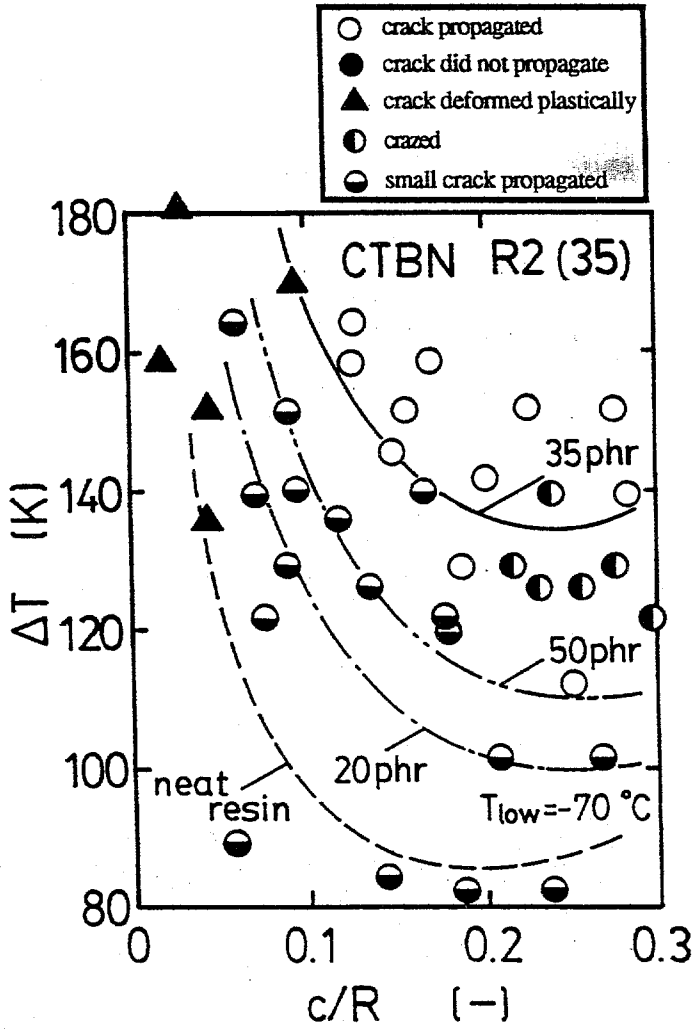
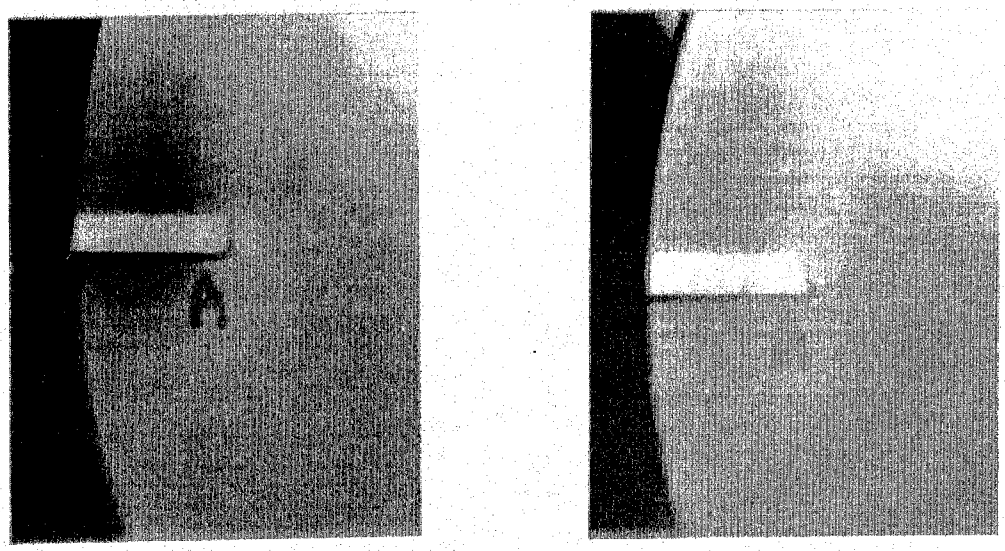


Fig.4-16 Thermal shock test result of 35phr CTBN modified epoxy resin (R2), disk size ϕ60×10mm, dryice-pentane bath (-70℃), cooling period 300sec. ——————— : critical temperature difference of R2-35. —— — —— — —— : R2-20. ——— — — ——— — . : R2-50. — — — — — — . : neat resin (B'(MeTHPA)).



(a) before heat treatment (b) after heat treatment

Fig.4-17 Photographs of notch in same specimen (R2-35),
(a) : before heat treatment and (b) : after heat treatment.

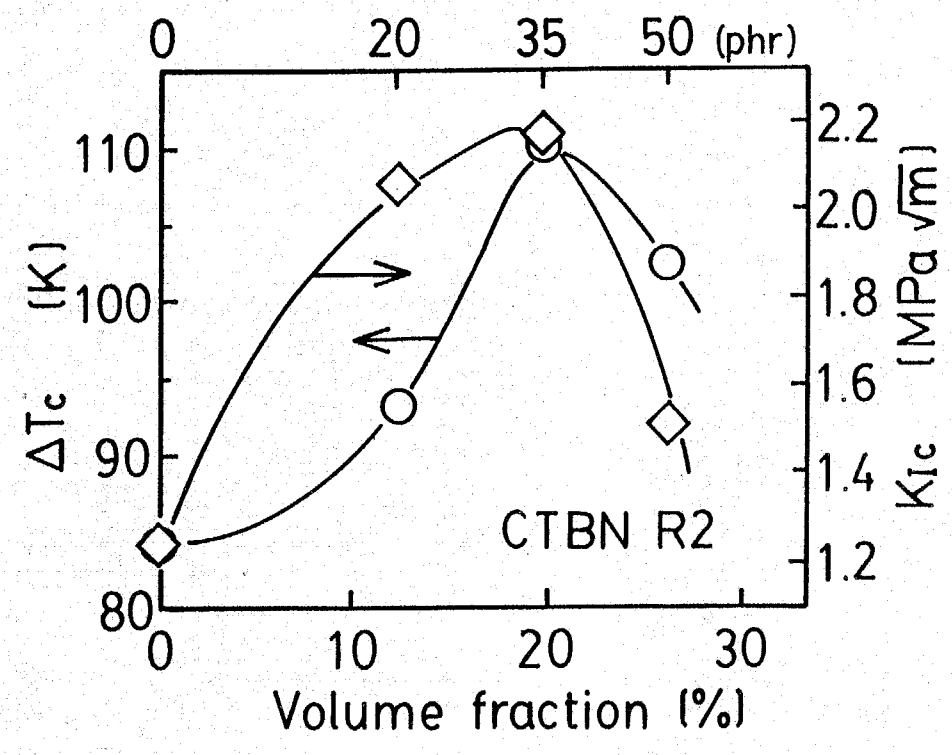


Fig.4-18 Effects of CTBN content on critical temperature difference and fracture toughness at room temperature (R2).

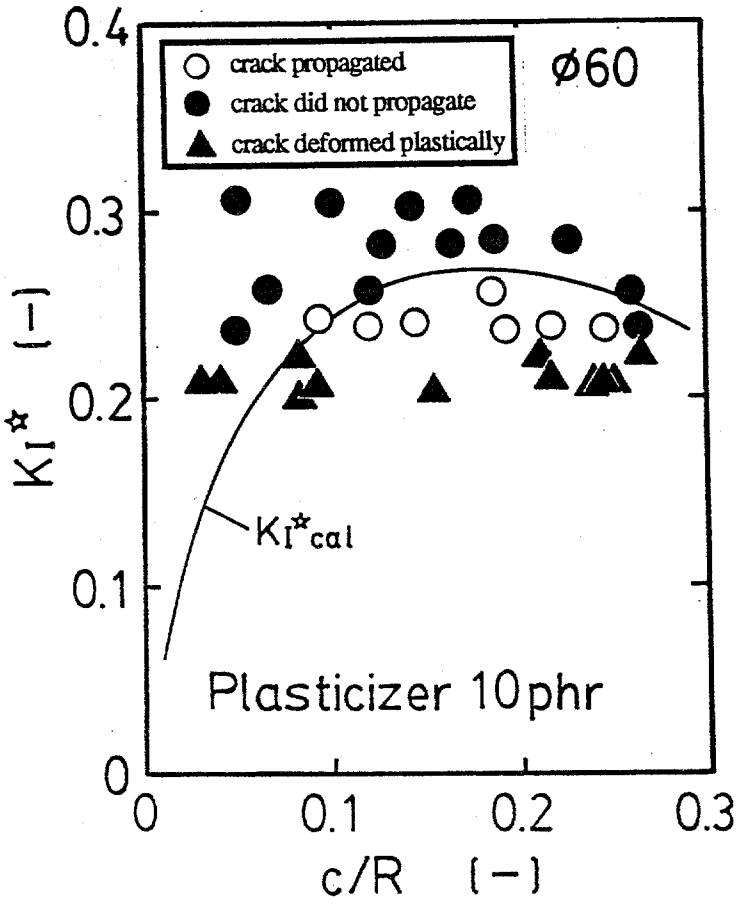


Fig.4-19 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for 10phr plasticizer modified epoxy resin, disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period 300sec, and dryice-pentane bath (-70℃).

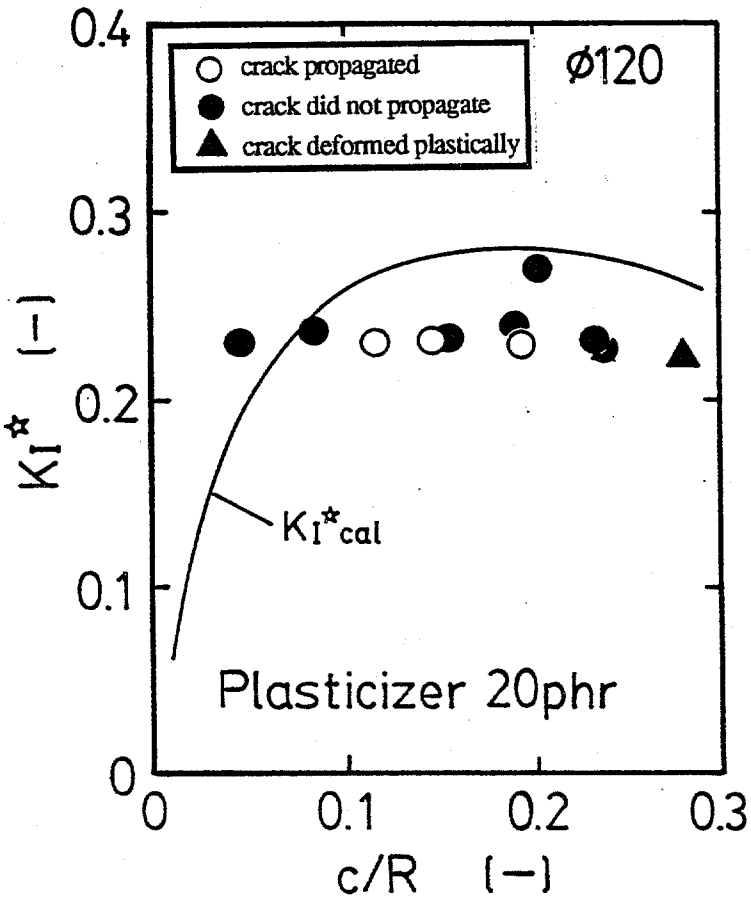


Fig.4-20 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for 20phr plasticizer modified epoxy resin, disk size $\phi 120 \times 10$mm, cooling period 1200sec, and dryice-pentane bath (-70℃).

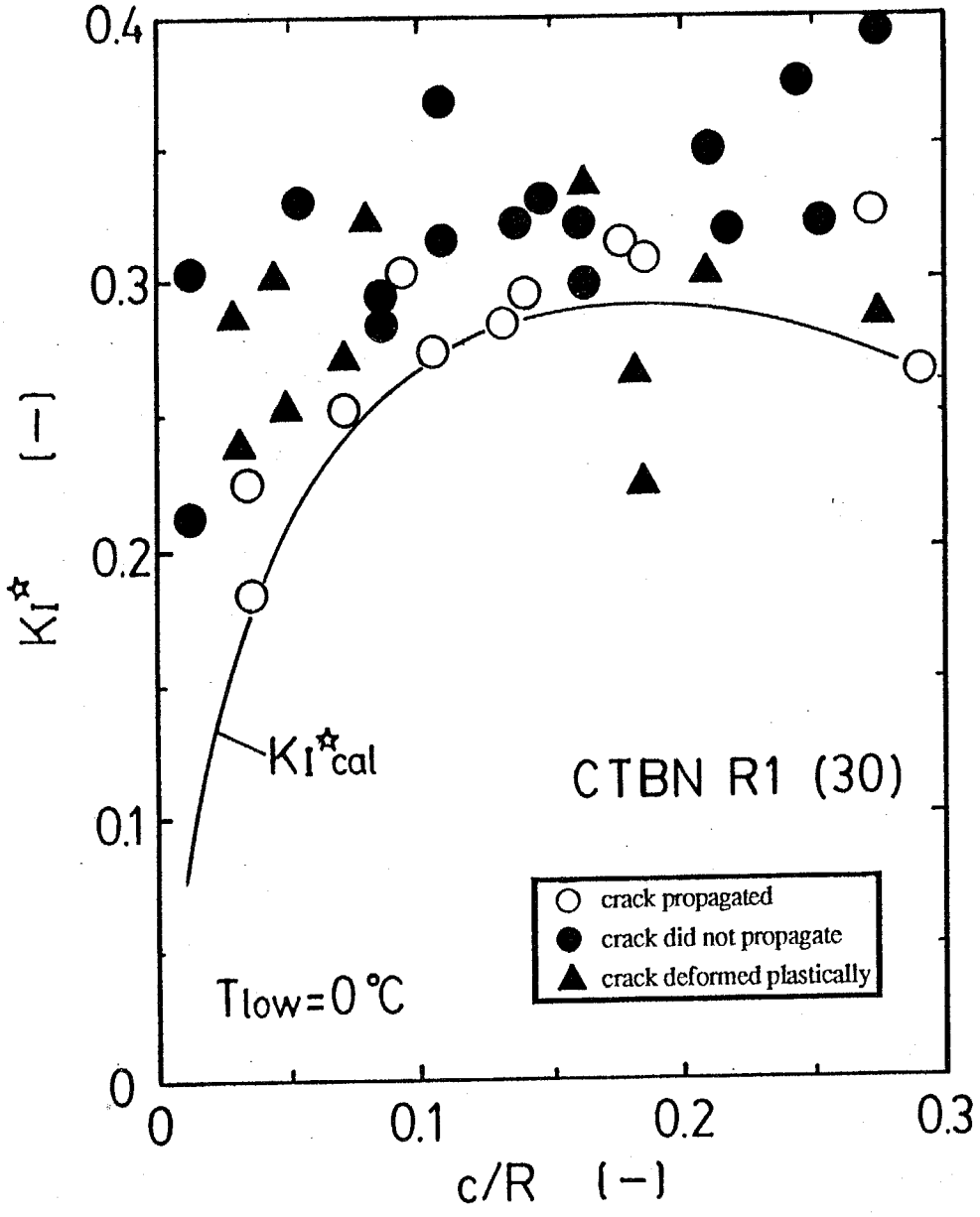


Fig.4-21 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I* for 30phr CTBN modified epoxy resin (R1), disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period 300sec, and dryice-pentane bath (-70℃).

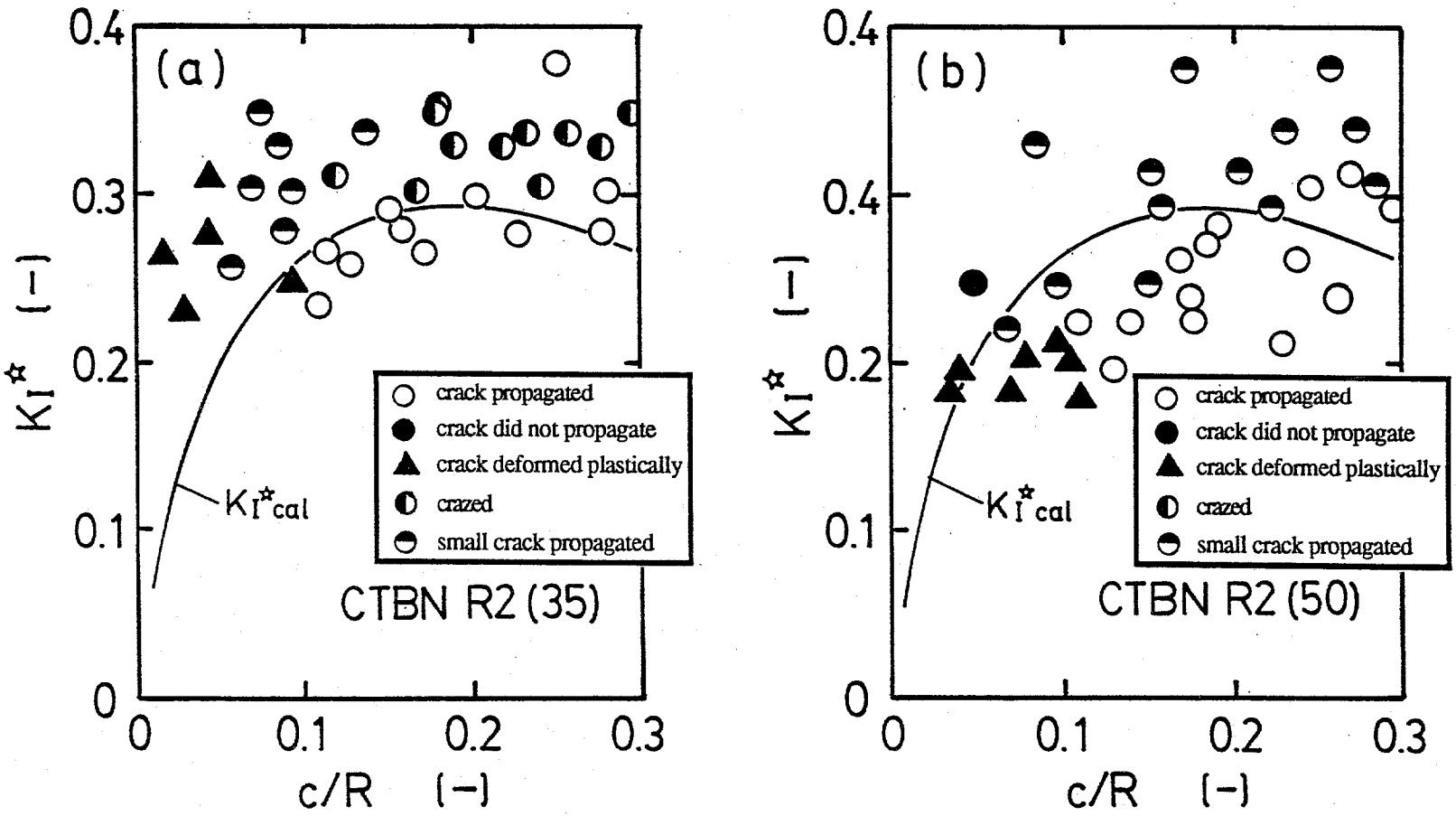


Fig.4-22 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for (a) : 35phr and (b) : 50phr CTBN modified epoxy resin (R2), disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period 300sec, and dryice-pentane bath (-70℃).

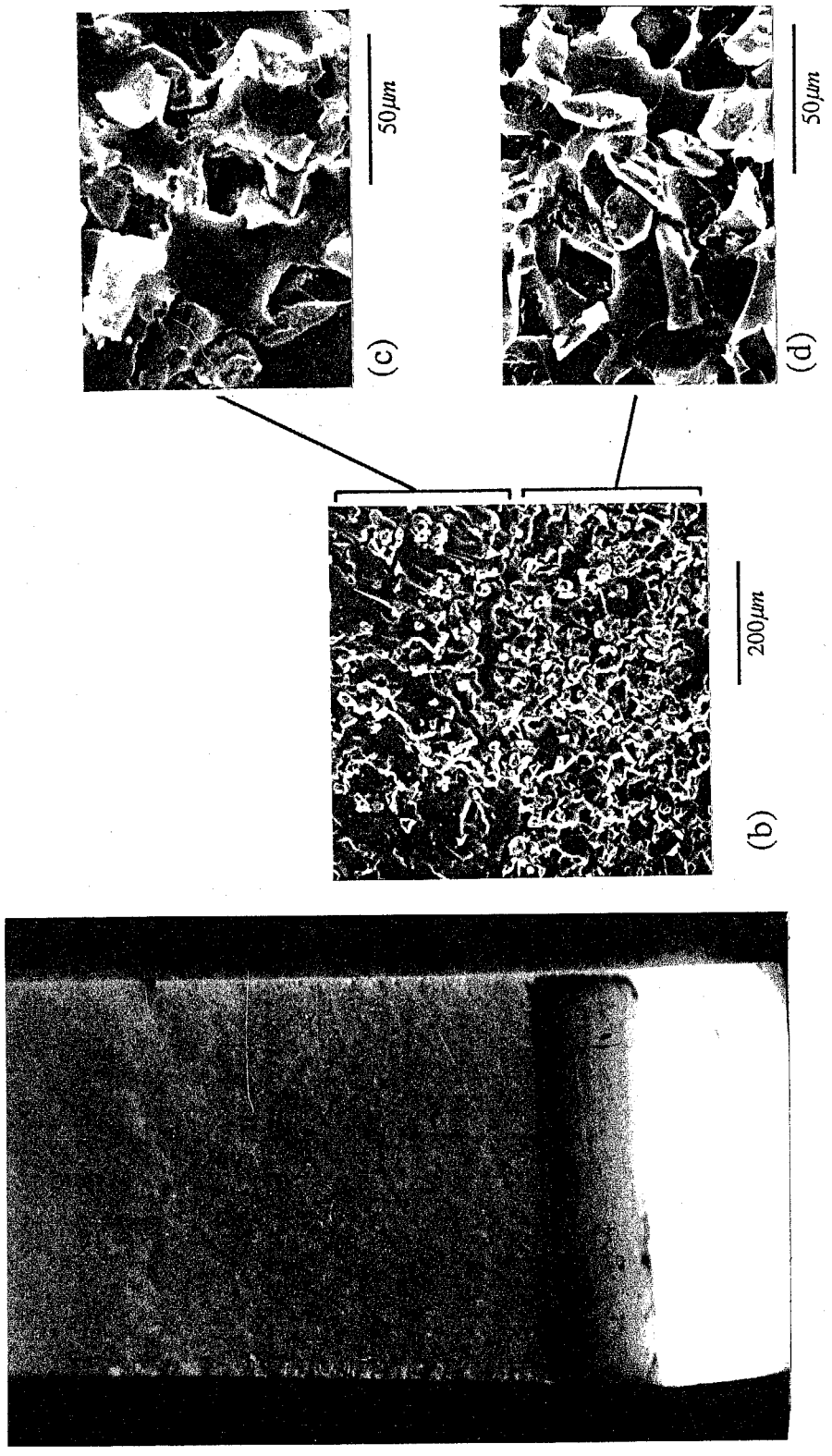
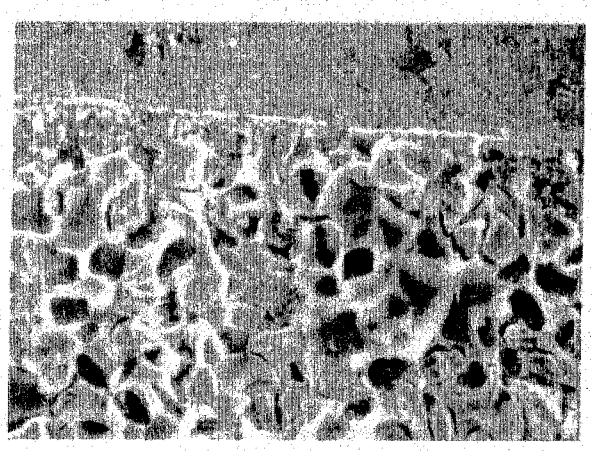
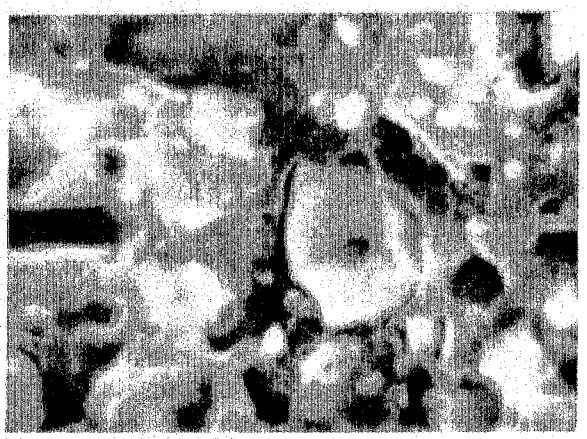


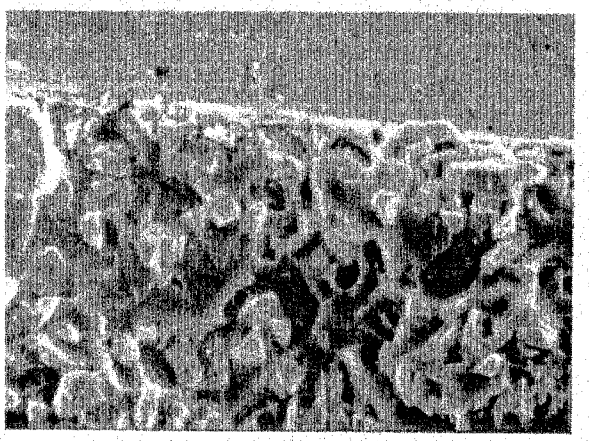
Fig.4-23 Photographs of fracture surface of alumina filled epoxy resin. (a) : whole view of fracture surface, (b) : SEM photograph where surface appearance change, (c),(d) : SEM photographs of each fracture surface.



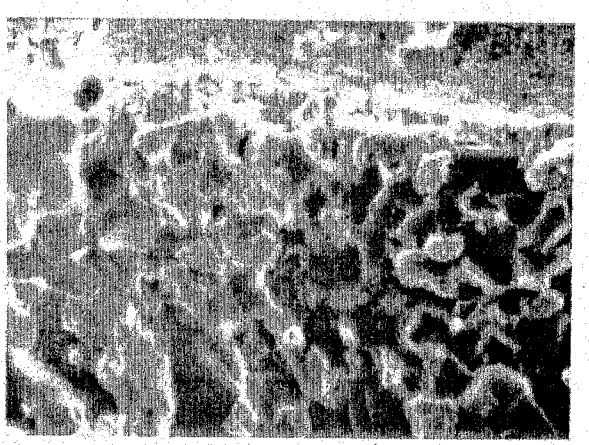
(a) A4(150) Thermal shock (0℃)



(b) A1(150) Thermal shock (0℃)



(c) A4(150) Thermal shock (-70℃)



(d) A4(150) 3-point bending

Fig.4-24 SEM photographs of fracture surface at the tip region of notch of alumina filled epoxy resin. (a) : 150phr of A4 particle filled specimen (A4(150)) after thermal shock (ice-water 0℃), (b) : A1(150) after thermal shock (0℃), (c) : A4(150) after thermal shock (dryice-pentane -70℃), (d) : A4(150) after 3-point bending at room temperature.

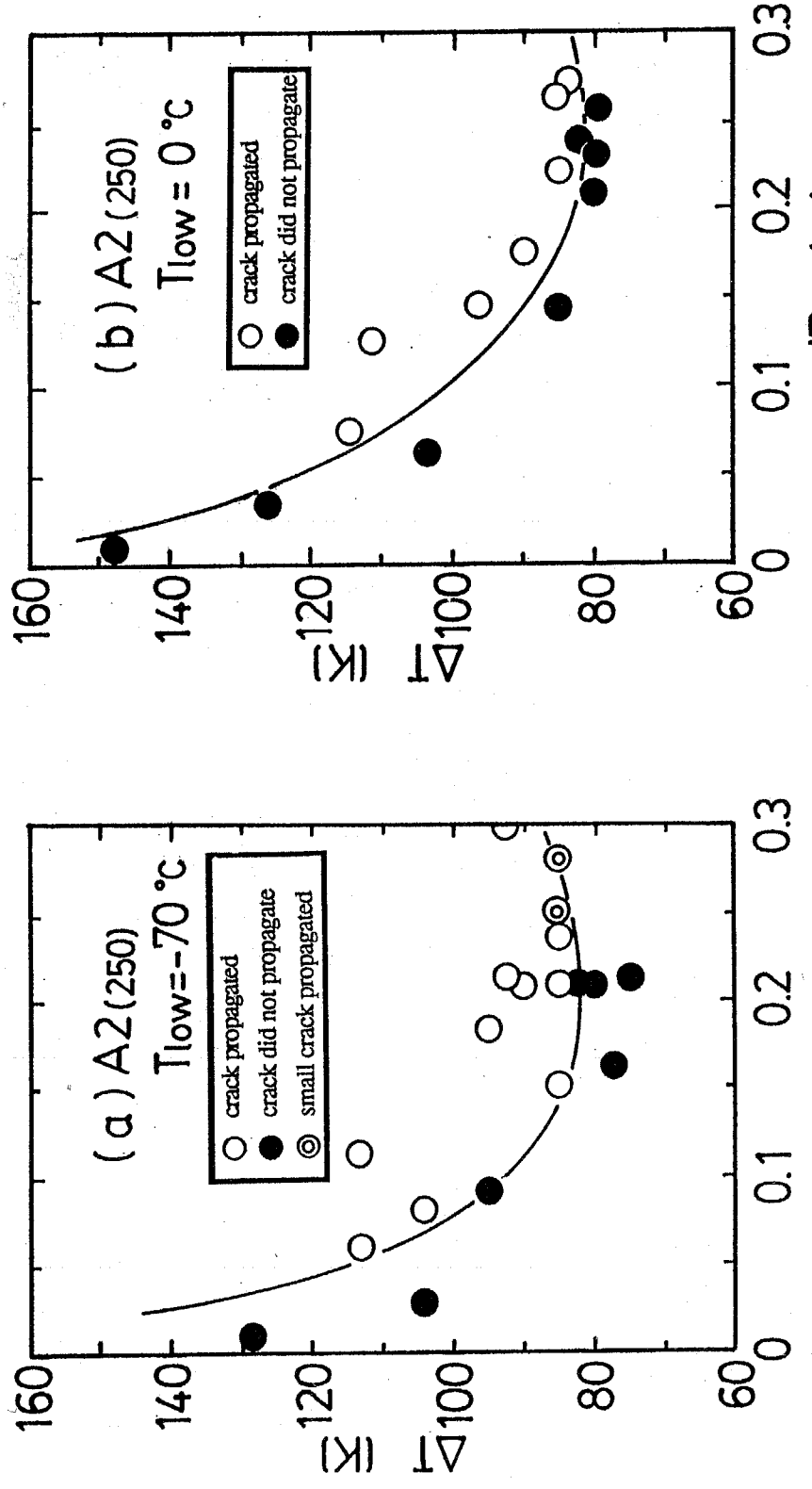


Fig.4-25 Thermal shock test results of 250phr A2 alumina filled epoxy resin (A2(250)), disk size φ60×10mm, cooling period 300sec, (a) : dryice-pentane bath (-70℃) and (b) : ice-water bath (0℃).

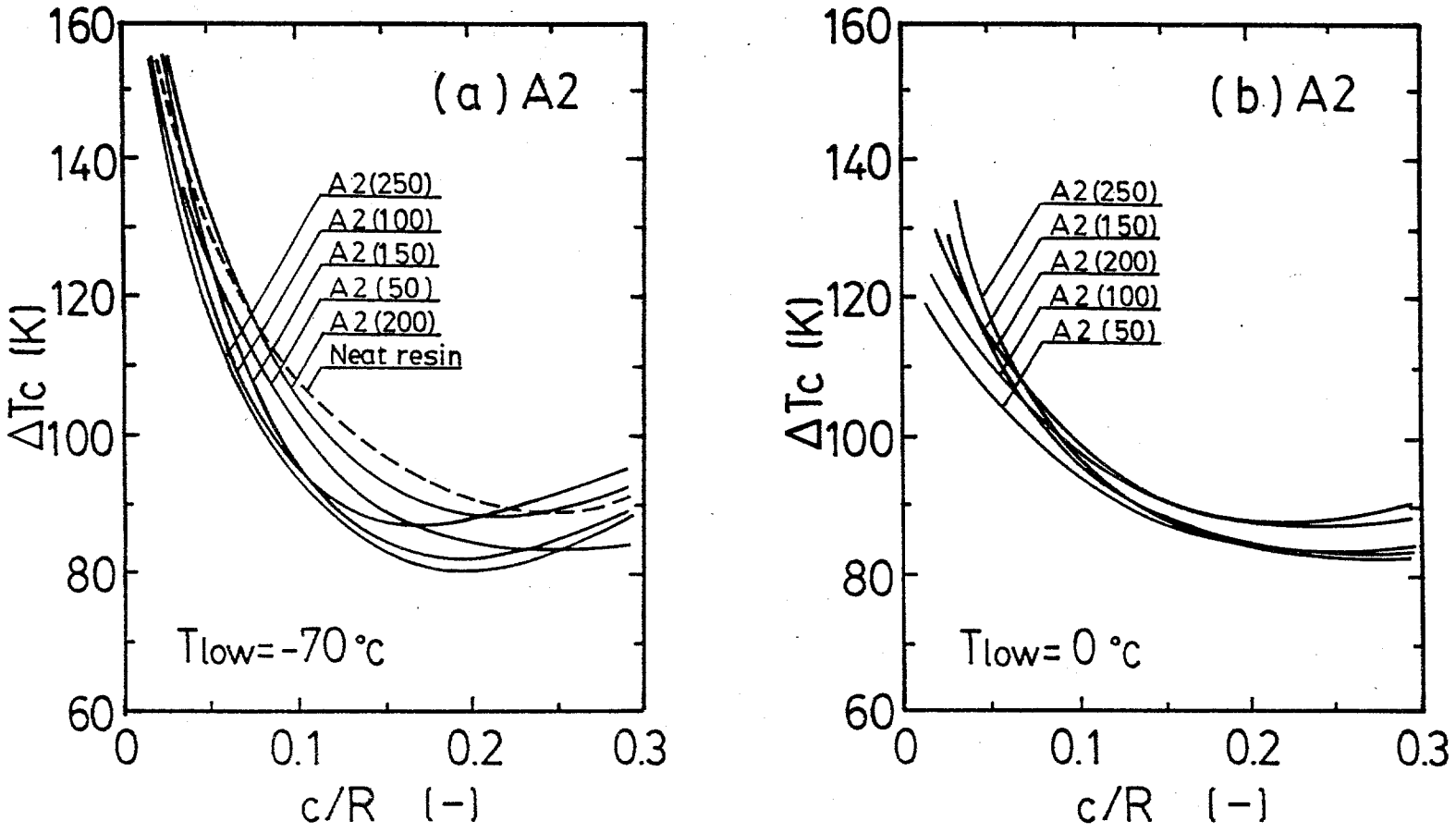


Fig.4-26 Effect of alumina filler contents on critical temperature difference, in (a) : dryice-pentane (-70℃) and (b) : ice-water (0℃) bathes.

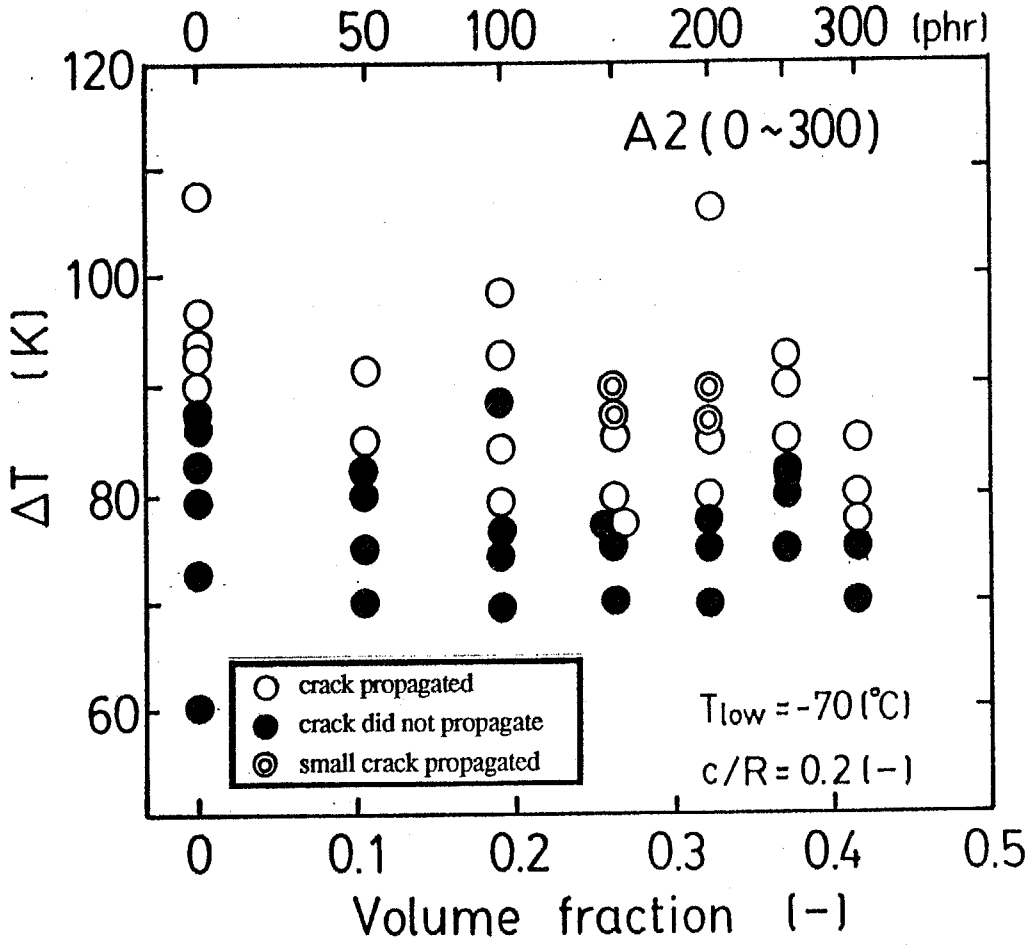


Fig.4-27 Effect of alumina filler contents on critical temperature differences at normalized notch length c/R=0.2 in dryice-pentane bath (-70℃).

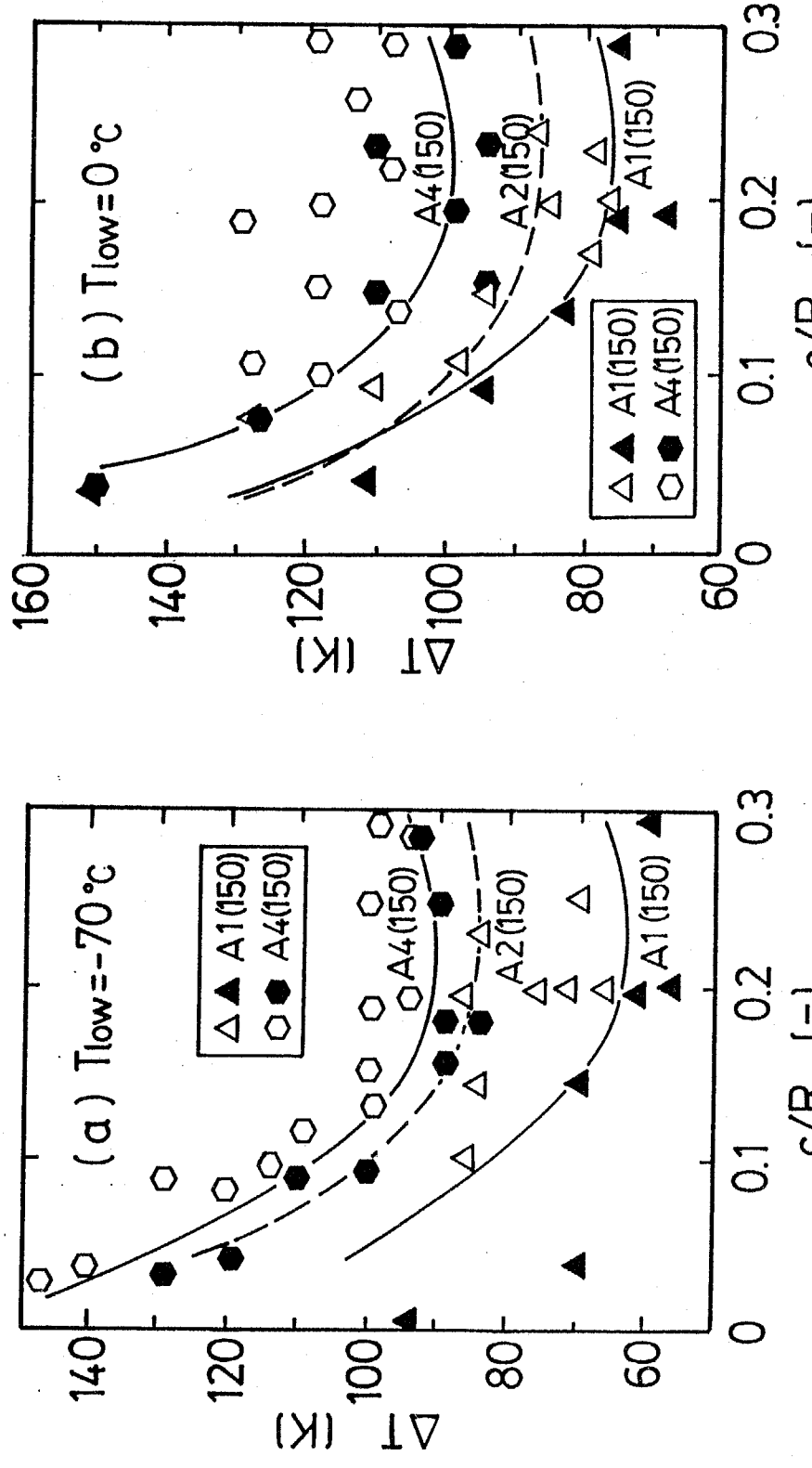


Fig.4-28 Thermal shock test results of 150phr A1, A2 and A4 alumina particle filled epoxy resins, disk size φ60×10mm, cooling period 300sec, in (a) : dryice-pentane (-70℃) and (b) : ice-water (0℃) bath.

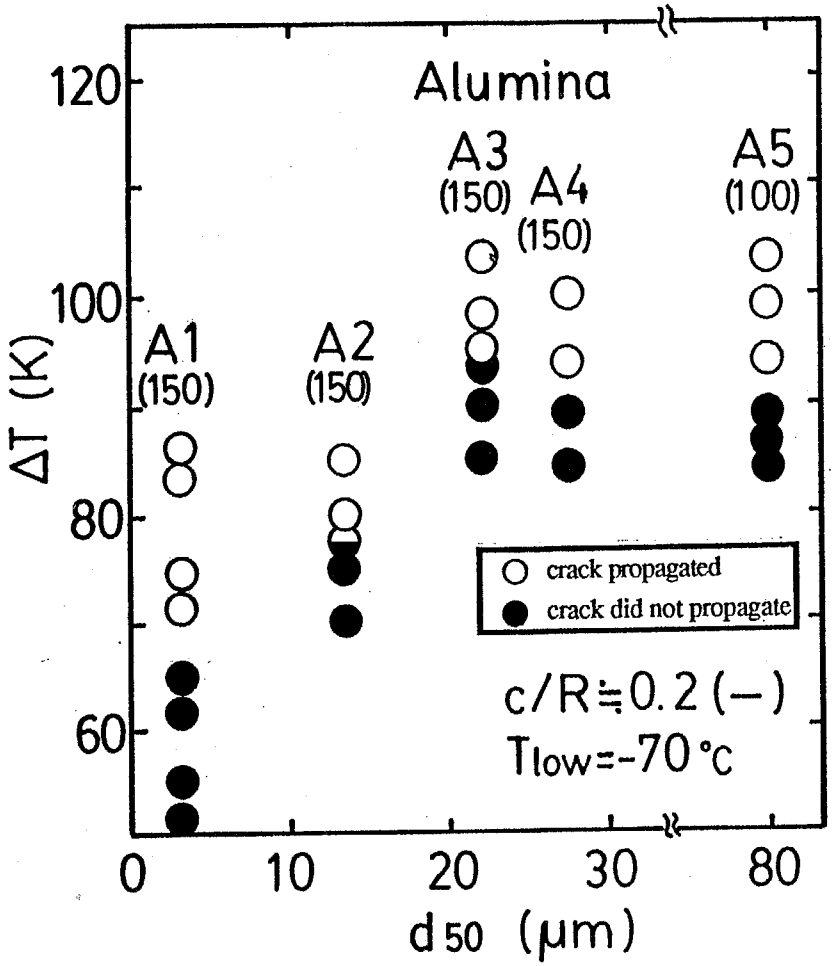
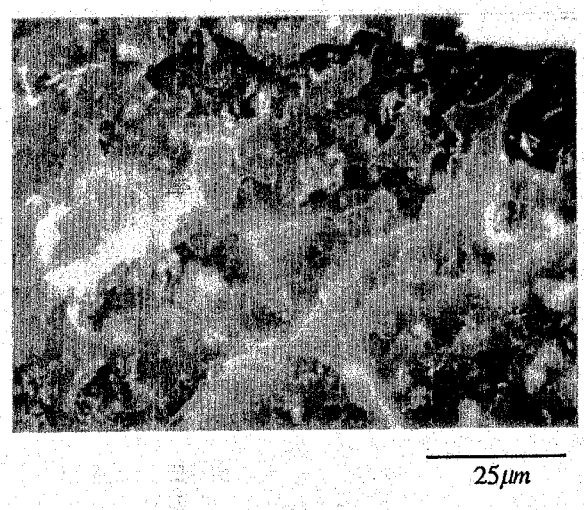
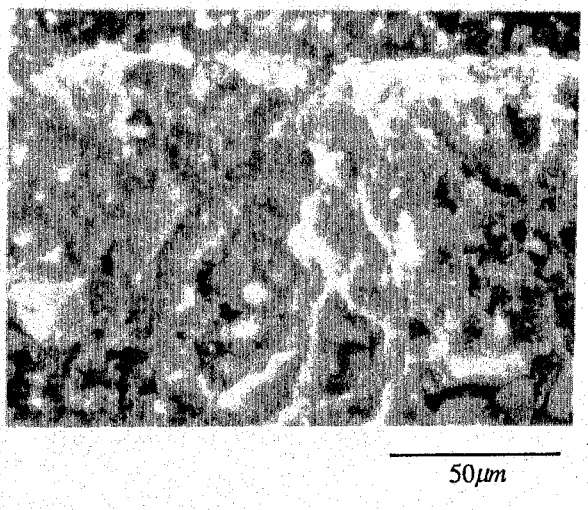


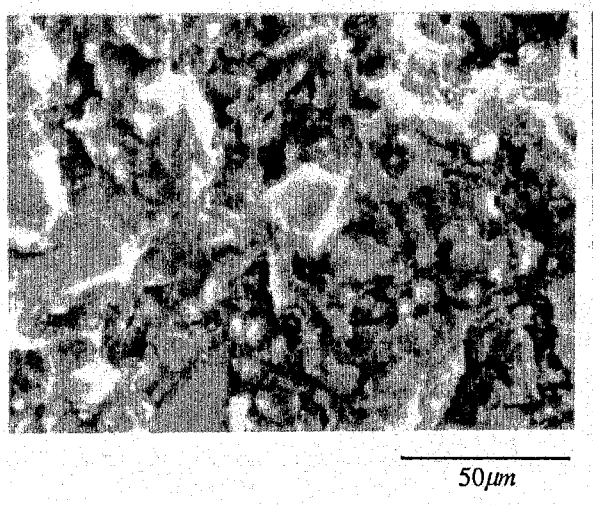
Fig.4-29 Effect of alumina filler size on critical temperature difference at normalized notch length c/R=0.2, in dryice-pentane bath (-70℃), using A1~A4 : 150phr, A5 : 100phr contents.



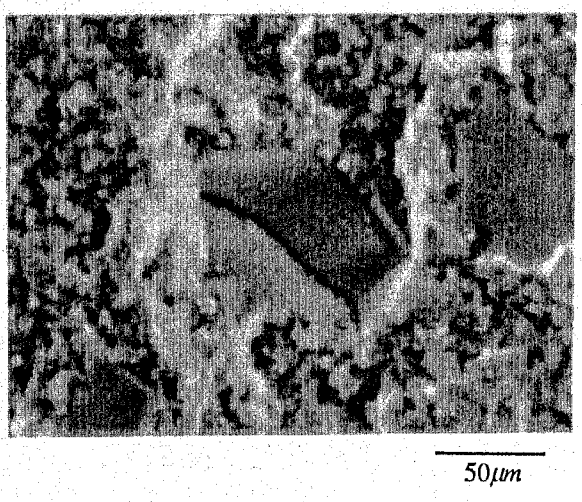
(a) S(50) Thermal shock (-70℃)



(b) S(150) Thermal shock (-70℃)

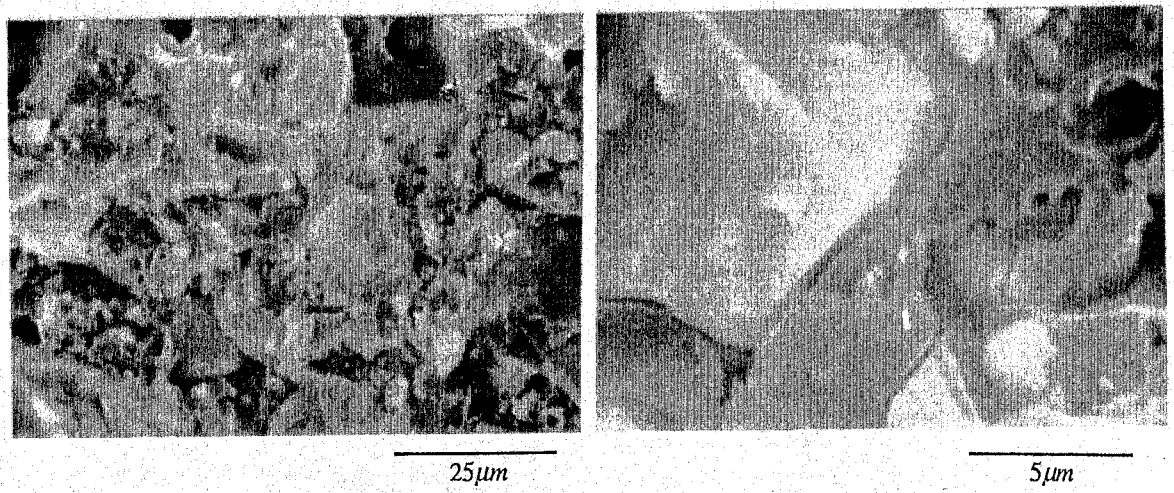


(c) S(200) Thermal shock (-70℃)

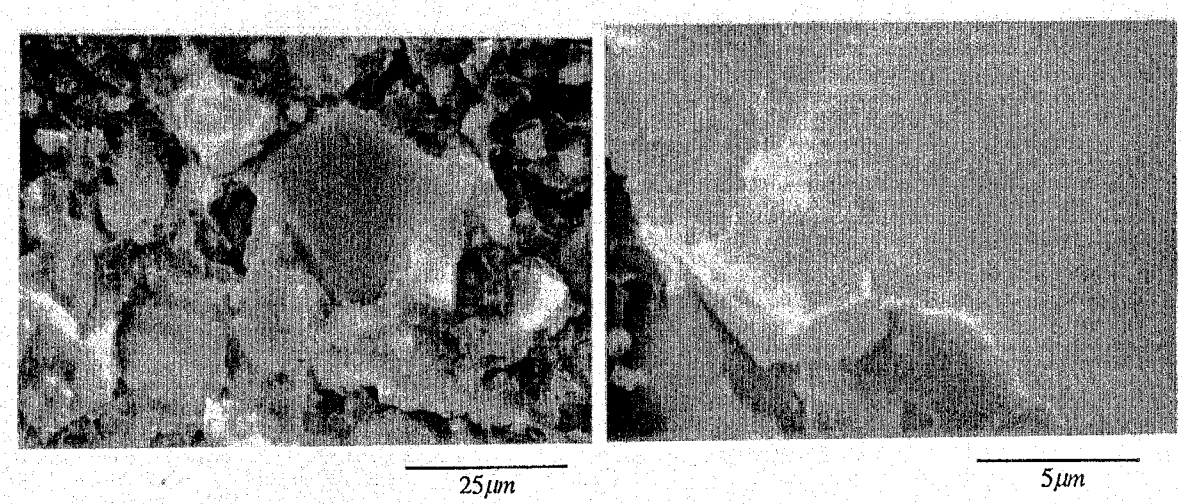


(d) S(200) 3-point bending

Fig.4-30 SEM photographs of fracture surface at the tip region of notch of silica filled epoxy resin. (a) : S (50), (b) : S (150) and (c) : S (200) after thermal shock (dryice-pentane -70℃), (d) : S (200) after 3-point bending test at room temperature.



(a) A2(250) Thermal shock (×1000)　(b) A2(250) Thermal shock (×5000)



(c) S(200) Thermal shock (×1000)　(d) S (200) Thermal shock (×5000)

Fig.4-31 Comparison between SEM photographs of thermal shock fracture surfaces of alumina and silica particles filled epoxy resin. (a),(b) : alumina A2 (250) and (c),(d) : silica S (200) specimens.

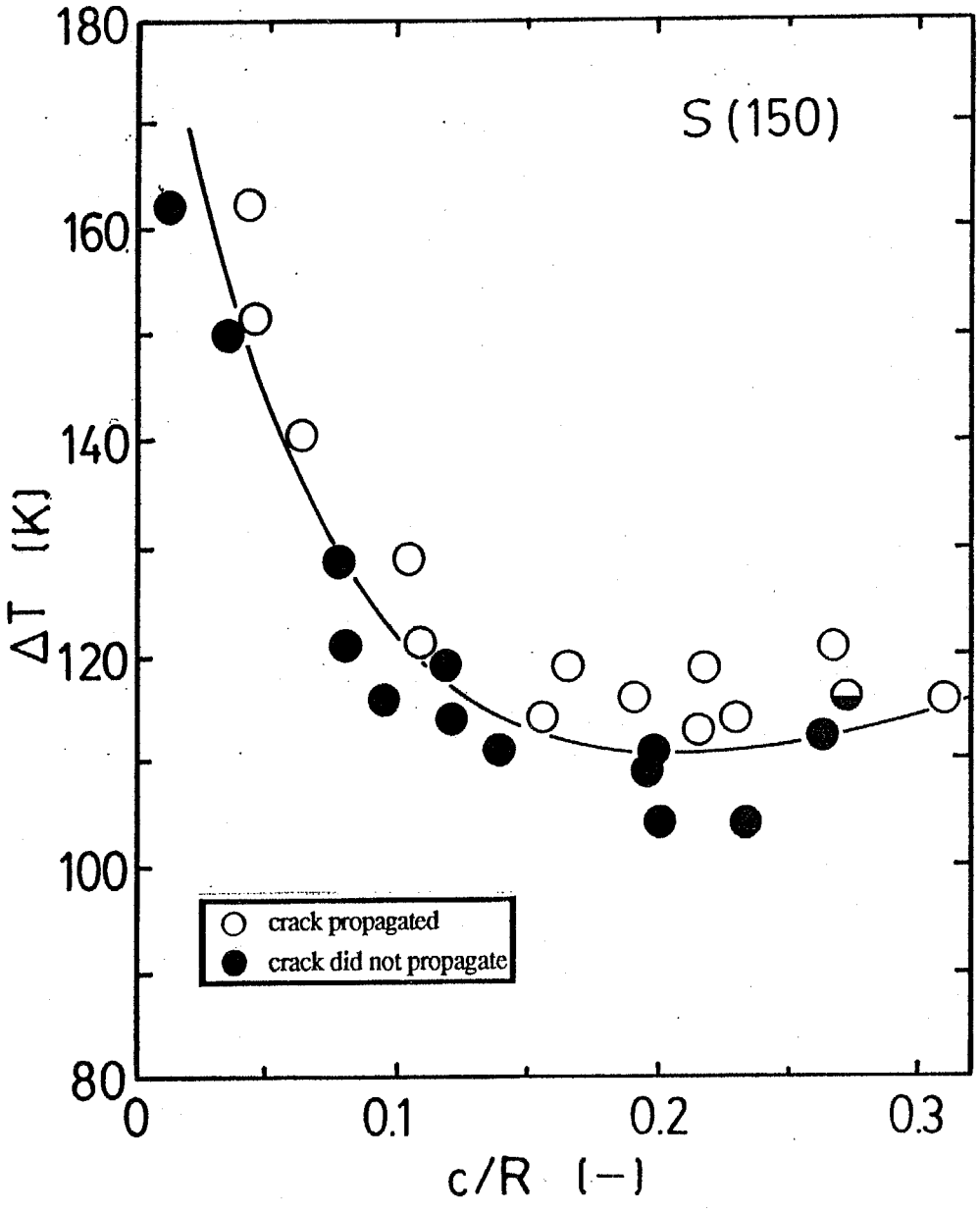


Fig.4-32 Thermal shock test result of 150phr silica particle filled epoxy resin (S(150)), disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period 300sec, dryice-pentane bath (-70℃).

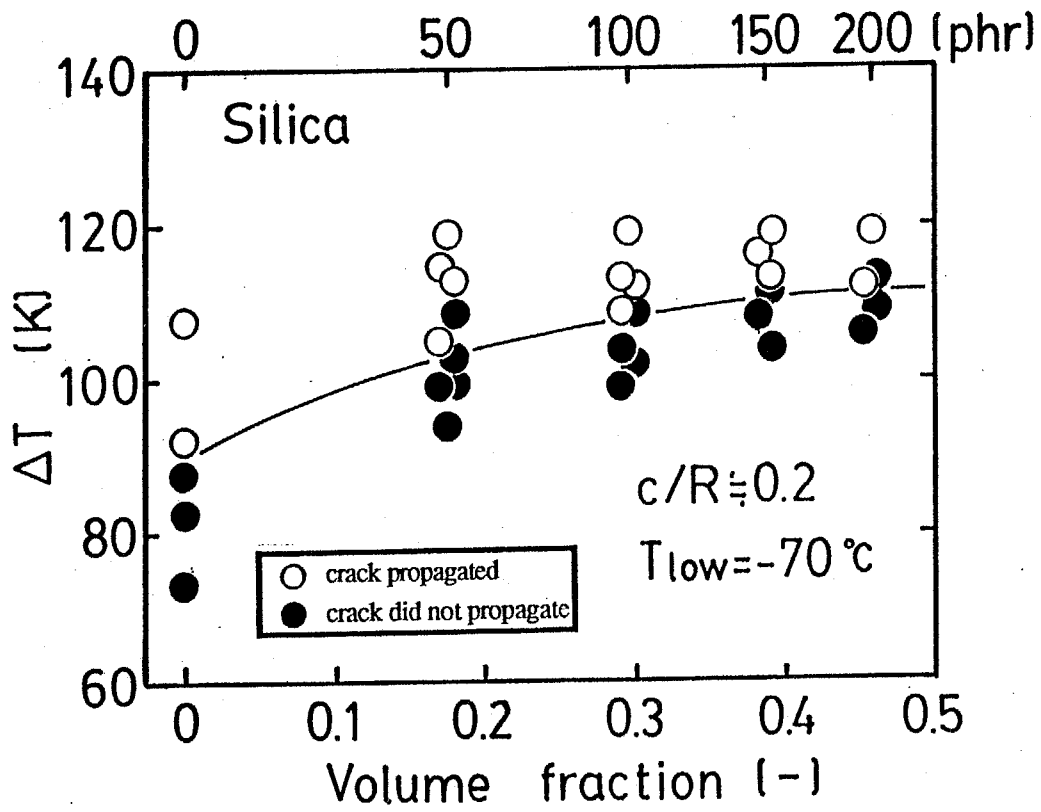


Fig.4-33 Effect of silica filler content on critical temperature difference at normalized notch length c/R=0.2, in dryice-pentane bath (-70℃).

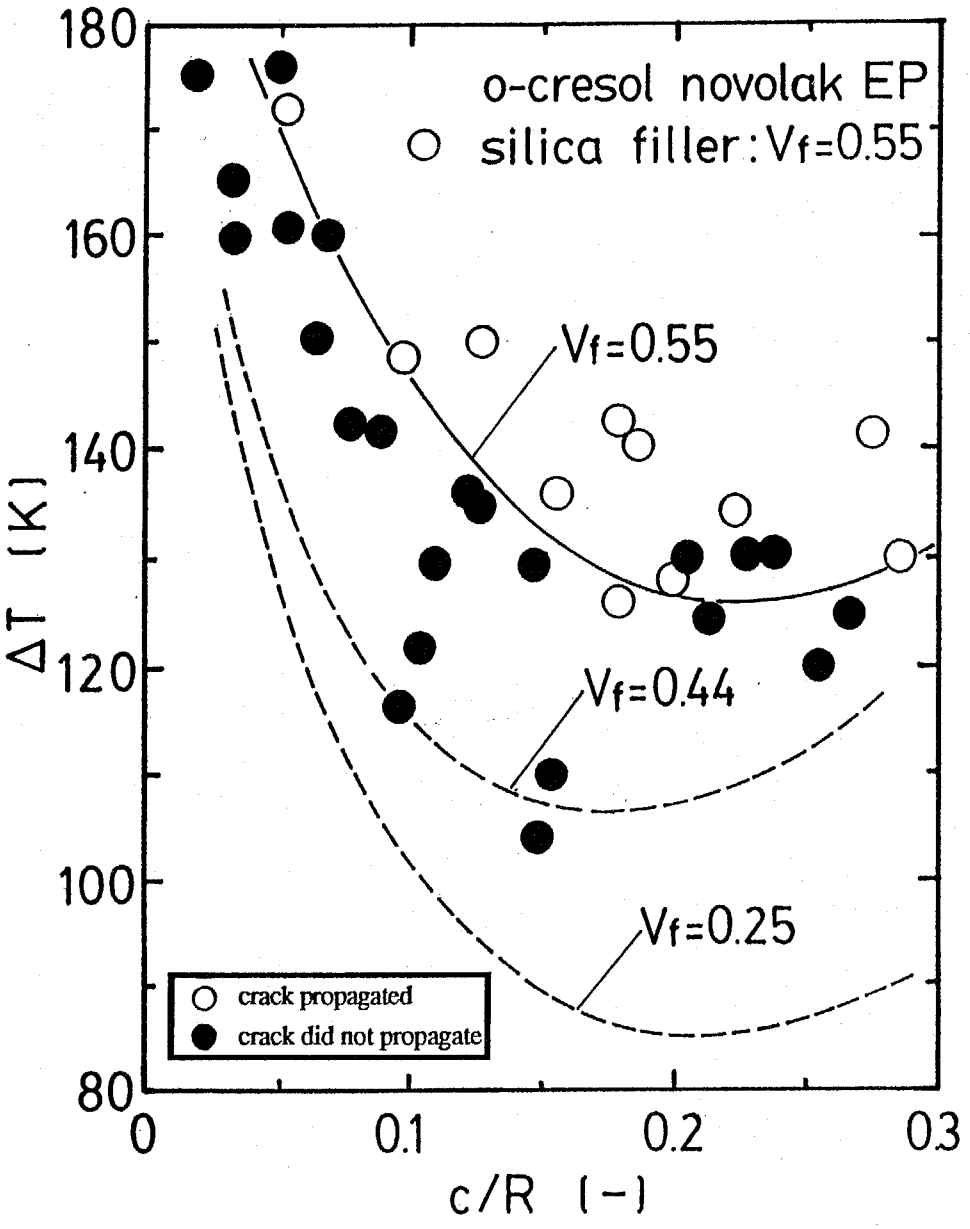
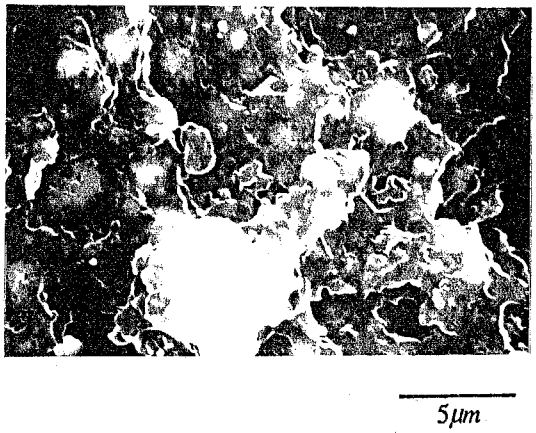
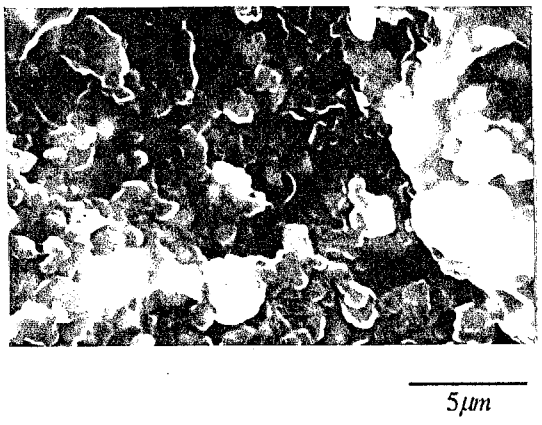


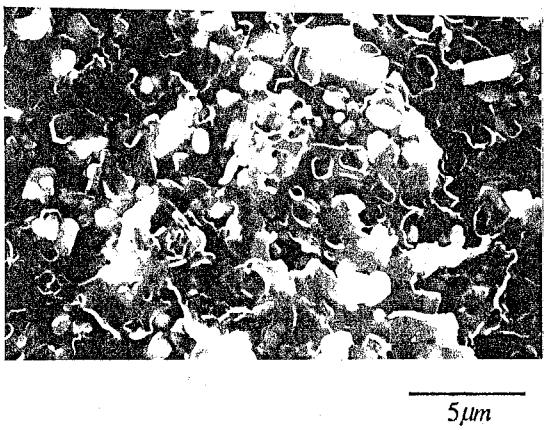
Fig.4-34 Thermal shock test result of silica particle filled ortho-cresol novolak type epoxy resin, disk size $\phi 65 \times 10$mm, cooling period 300sec, dryice-pentane bath (-70℃). ———— : critical temperature difference at Vf=0.55. — — — — — — : critical temperature differences at Vf=0.44 and 0.25.



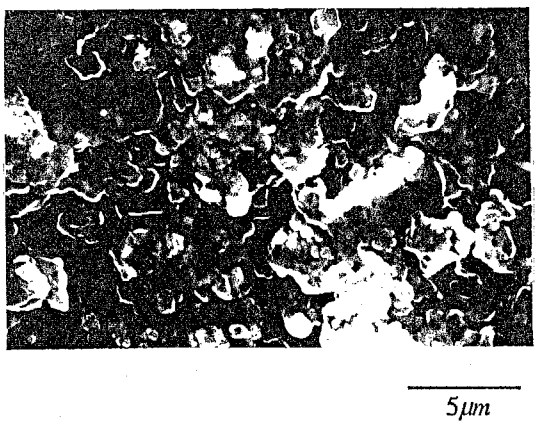
(a) Si_3N_4 (270) Thermal shock



(b) Si_3N_4 (270) 3-point bending



(c) AlN (207) Thermal shock



(d) AlN (207) 3-point bending

Fig.4-35 SEM photographs of fracture surface at the tip region of notch of ceramic particles filled epoxy resins (Vf=0.342). (a) : Si_3N_4 (270) fracture surfaces after thermal shock (dryice-pentane -70℃), (b) : Si_3N_4 (270) after 3-point bending test at room temperature,(c) : AlN (207) : thermal shock, (d) : AlN (207) 3-point bending test.

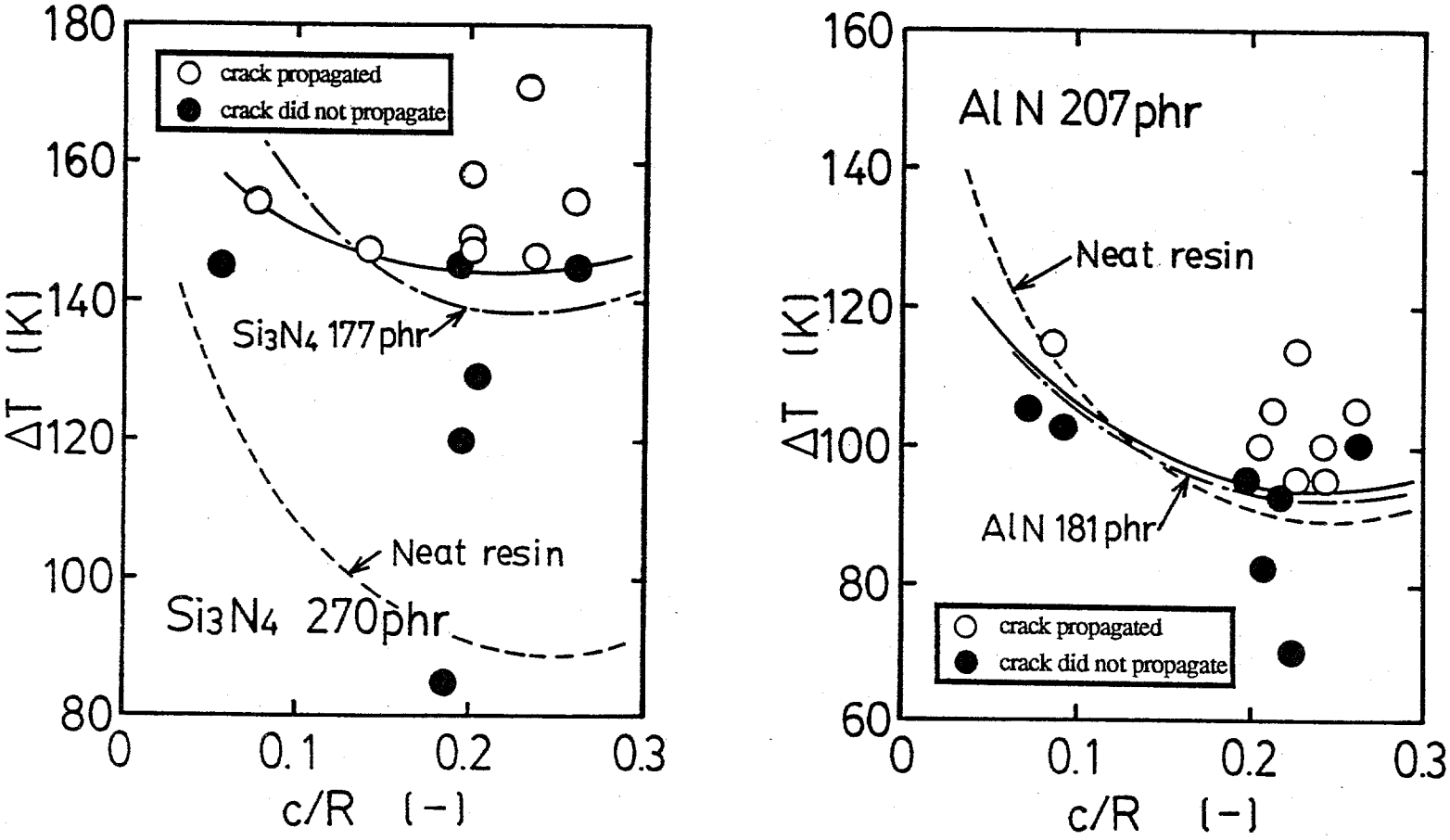


Fig.4-36 Thermal shock test results of ceramic particles filled epoxy resins (Vf=0.342), disk size $\phi 60 \times$ 10mm, cooling period 300sec, pentane-dryice bath (-70℃). (a) : Si_3N_4 (270) and (b) : AlN (207). ——————— : critical temperature differences. — — — — — — : critical temperature differences of particle filled resins with other content (Si_3N_4 (177) and AlN (181)). — — — — — —. : critical temperature difference of neat resin.

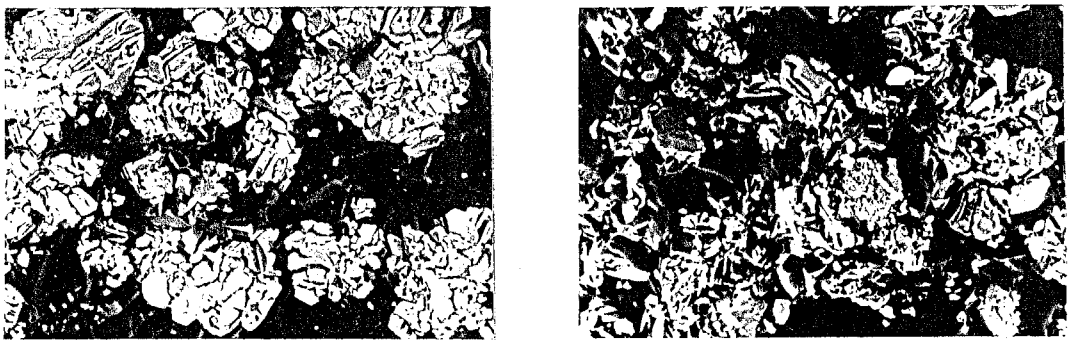


Fig.4-37 SEM photographs of fracture surface at the tip region of notch of aluminum hydroxides filled epoxy resins (146phr). (a):fracture surfaces after thermal shock (-70℃), (b):after 3-point bending test at room temperature.

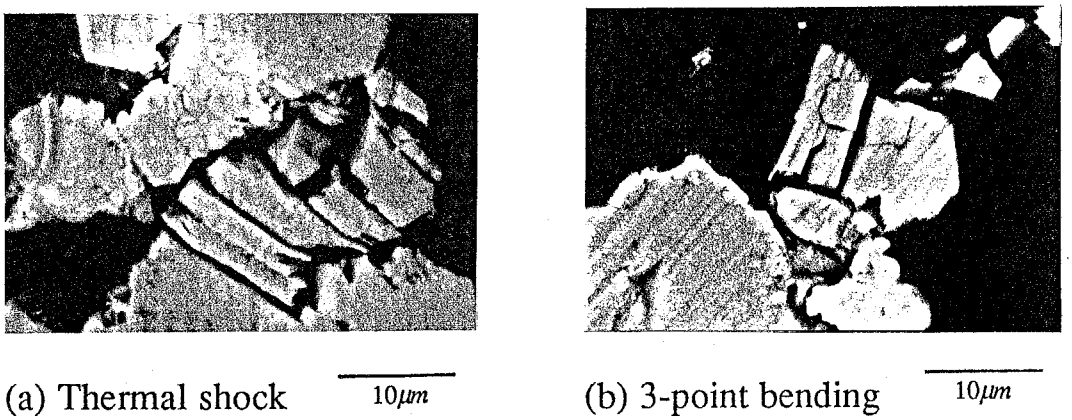


Fig.4-38 Observations of crack propagation process by SEM with vertically cut specimen of aluminum hydroxides filled epoxy resin. (a):Crack propagation observed in thermal shocked specimen, (b):obseved in 3 point bending.

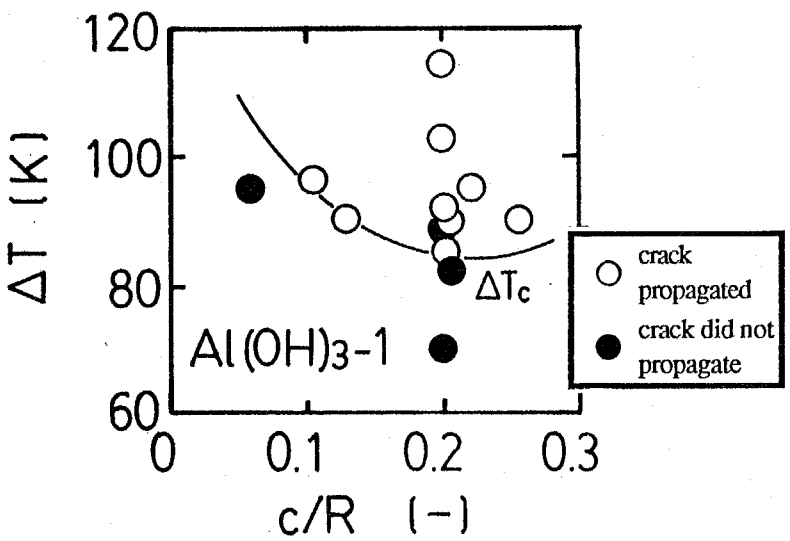


Fig.4-39 Thermal shock test results of aluminum hydroxides filled epoxy resin (146phr), disk size ϕ60×10mm, cooling period 300sec, dryice-pentane bath (-70℃).

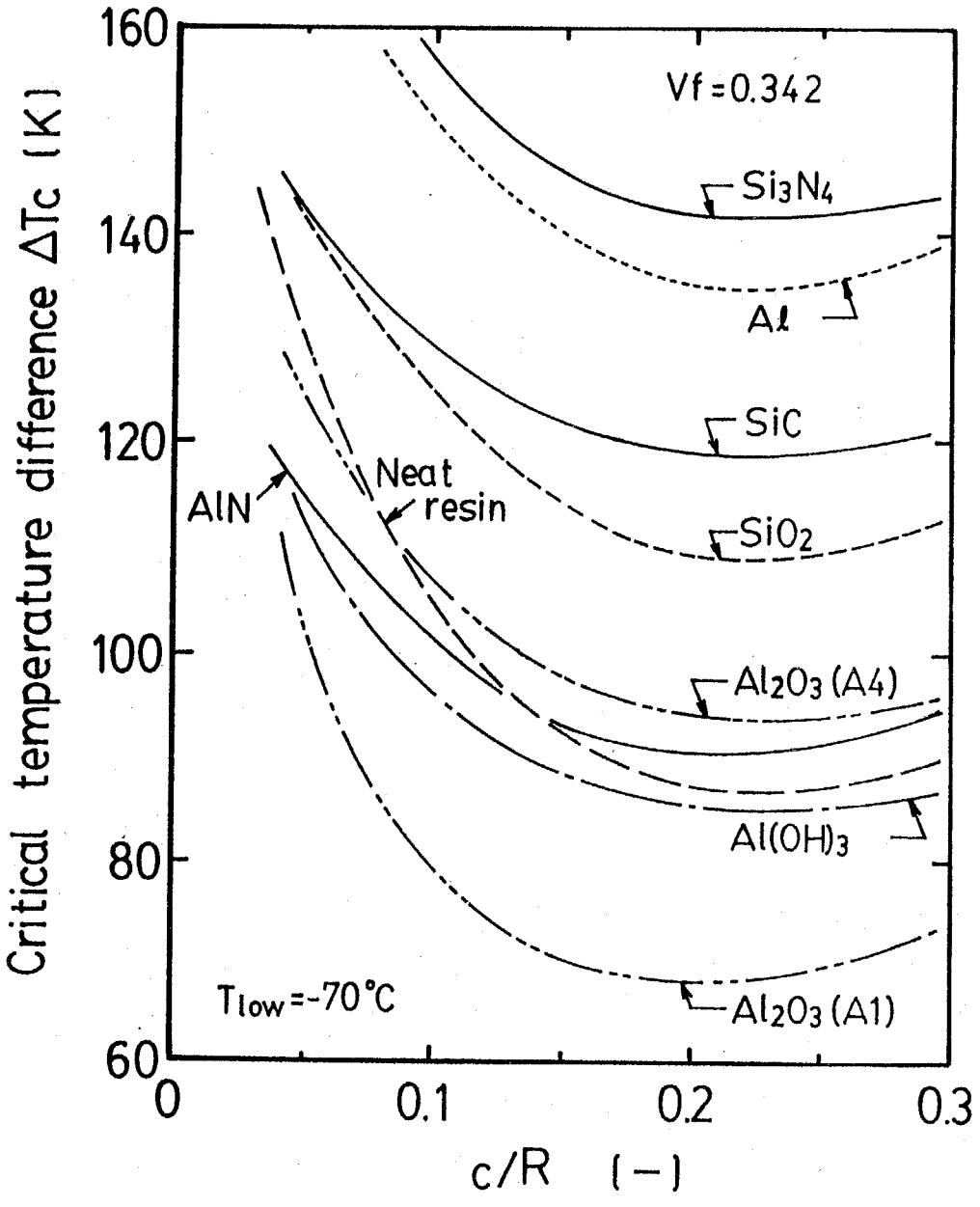
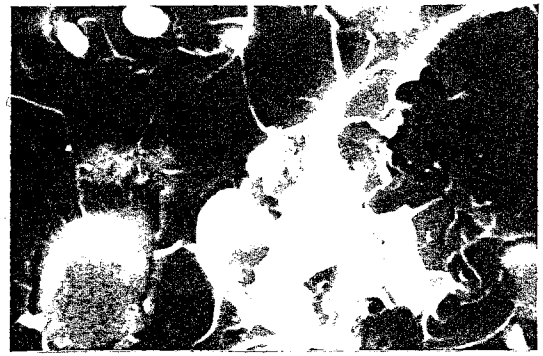


Fig.4-40 Comparison of critical temperature differences ΔTc of hard particles filled epoxy resins (Vf=0.342).



(a) Thermal shock 10μm

(b) 3-point bending 10μm

Fig.4-41 SEM photographs of fracture surface at the tip region of notch of aluminum particle filled epoxy resin (Al (149), Vf=0.342).
(a) : fracture surfaces after thermal shock (dryice-pentane -70℃), and (b) : after 3-point bending test at room temperature.

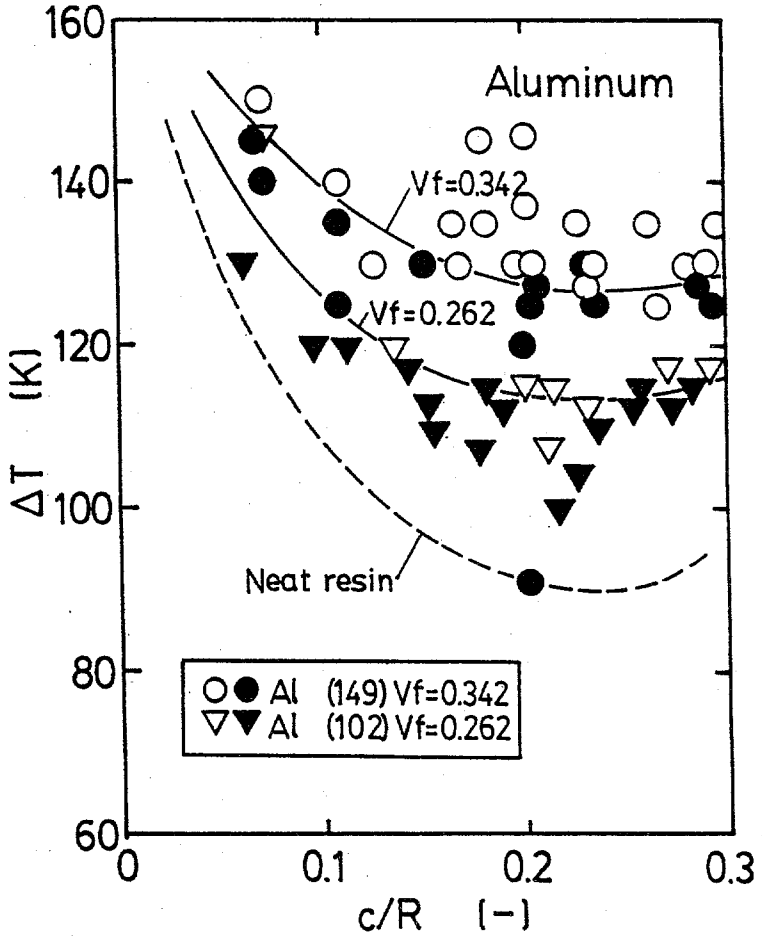


Fig.4-42 Thermal shock test results of aluminum particle filled epoxy resins, disk size ϕ60×10mm, cooling period 300sec, dryice-pentane bath (-70℃).
○,● : Al (149) and ▽,▼ : Al (102).
———— : critical temperature difference of Al (149) and Al (102). — — — — — — : critical temperature difference of neat resin.

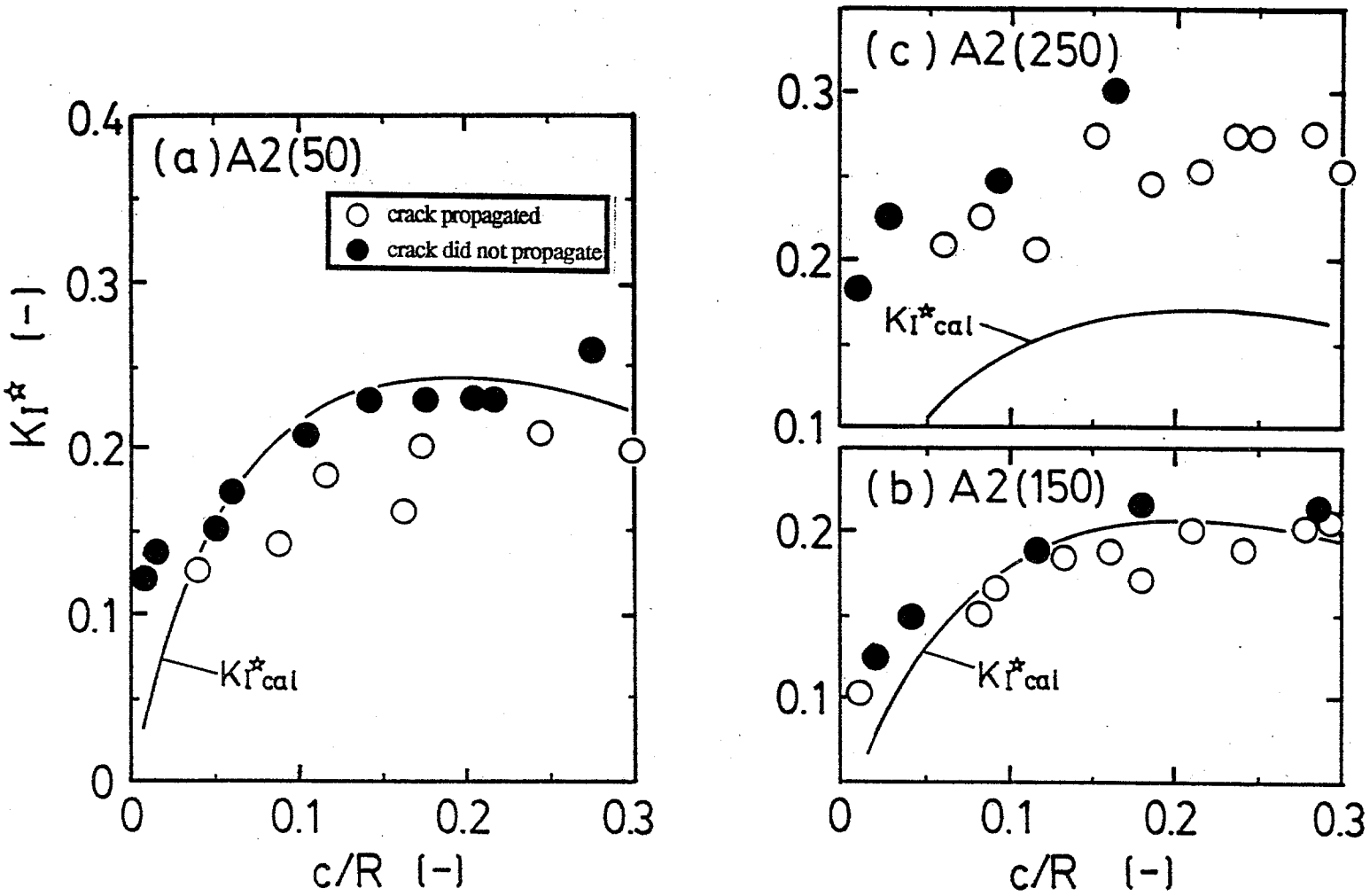


Fig.4-43 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for alumina A2 filled epoxy resins, disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period t=300sec, dryice-pentane bath (-70℃). (a) : 50phr, (b) : 150phr and (c) : 250phr.

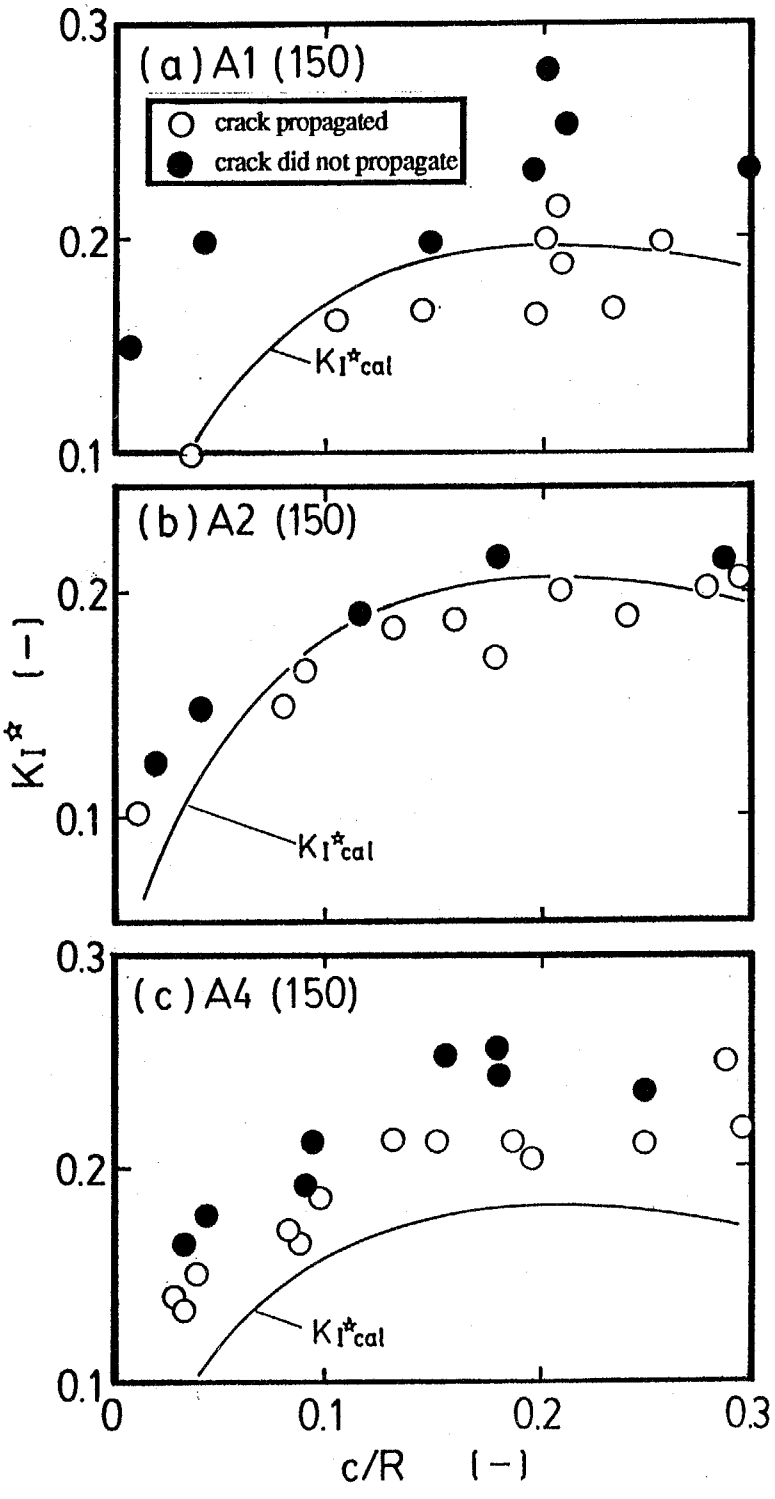


Fig.4-44 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for alumina particle filled epoxy resins, disk size $\phi 60 \times$ 10mm, cooling period t=300sec, dryice-pentane bath (-70℃).
(a) : A1(150), (b) : A2(150) and (c) : A3(150).

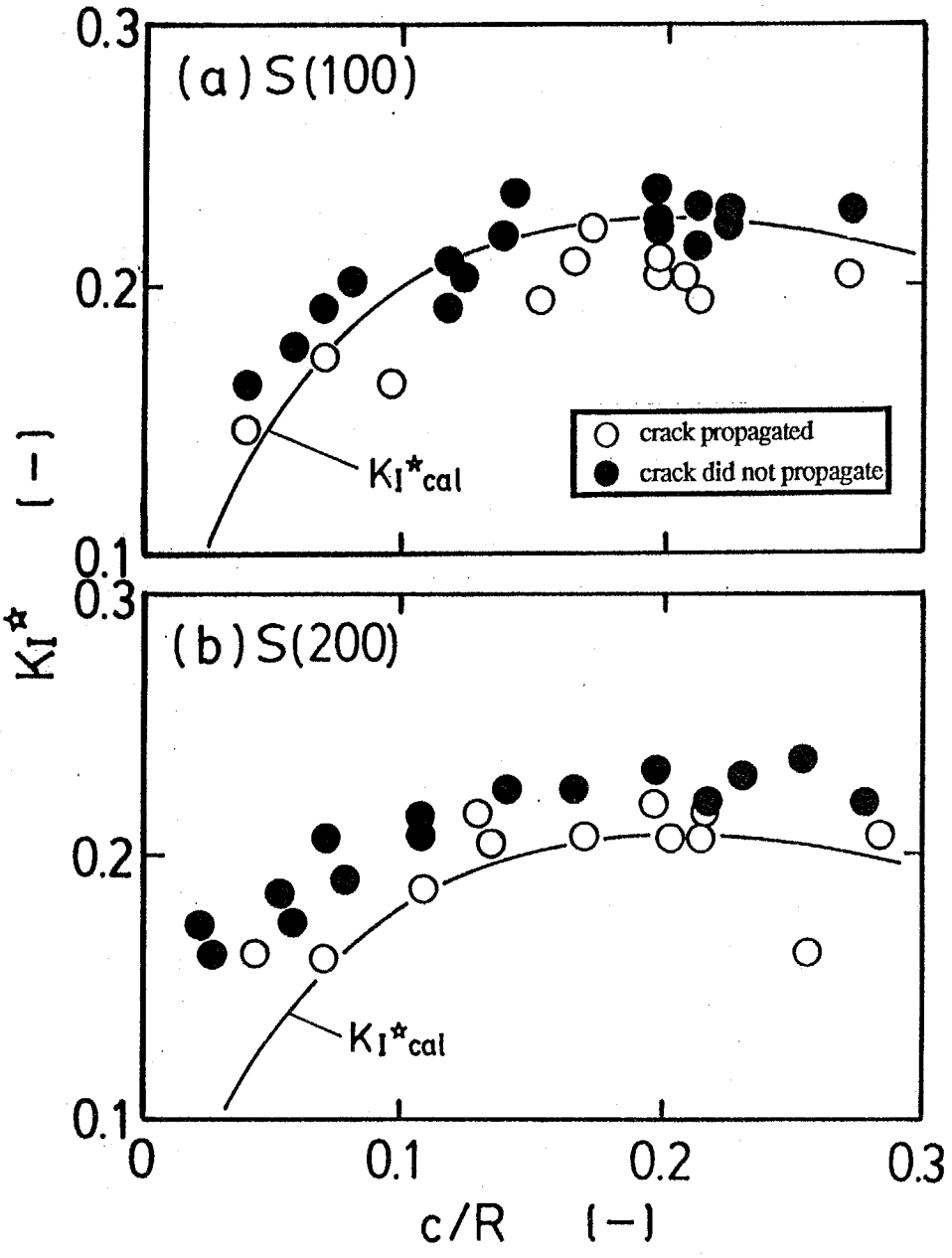


Fig.4-45 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for silica filled epoxy resins, disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period t=300sec, dryice-pentane bath (-70℃).
(a) : S (100) and (b) : S (200).

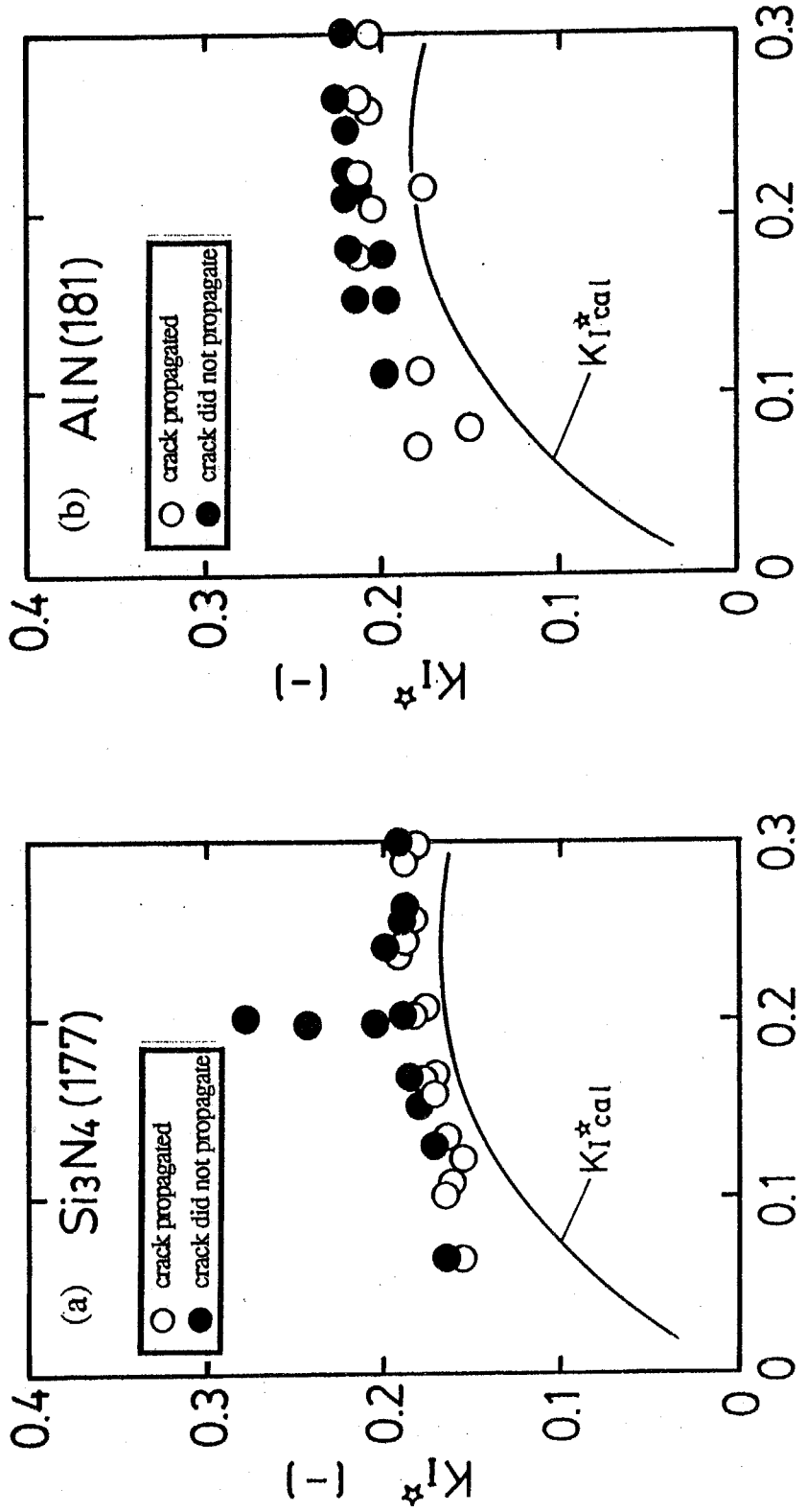


Fig.4-46 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for ceramic particles filled epoxy resins, disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period t=300sec, dryice-pentane bath (-70℃). (a) : Si_3N_4 (177) and (b) : AlN (181).

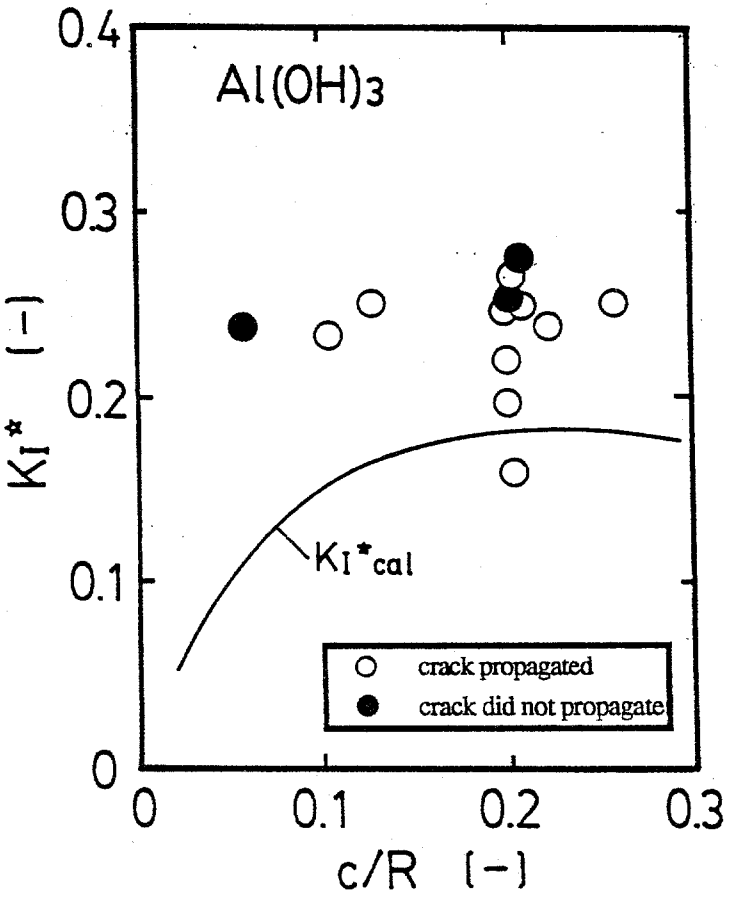


Fig.4-47 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for aluminum hydroxides filled epoxy resins, disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period t=300sec, dryice-pentane bath (-70℃).

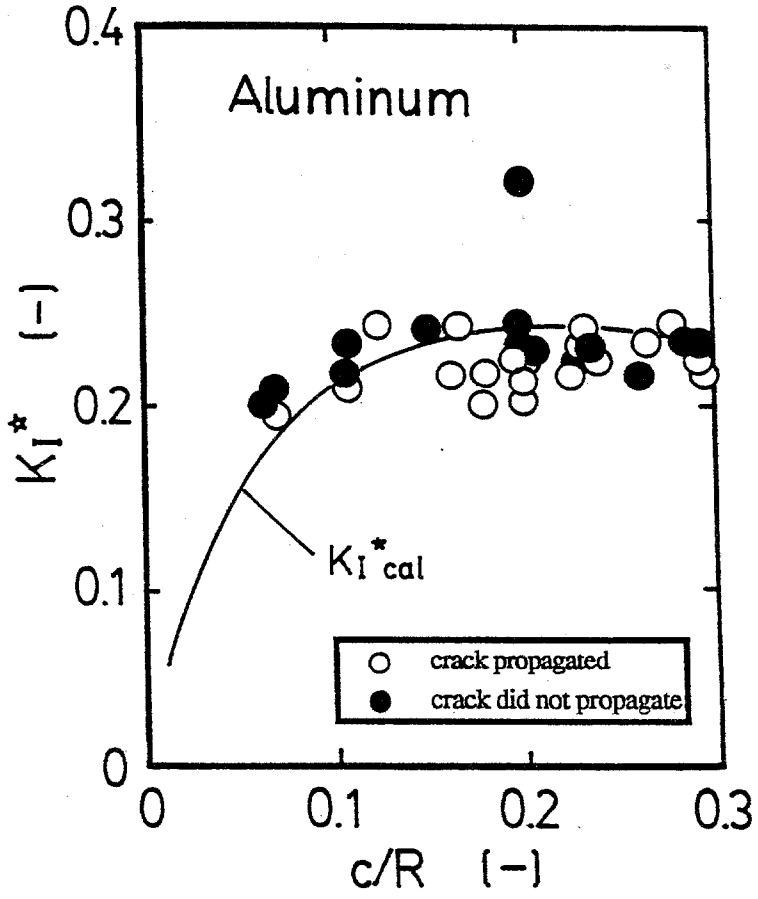


Fig.4-48 Comparison between experimental and calculated nondimensional stress intensity factor K_I^* for aluminum particle filled epoxy resin (Al (149)), disk size $\phi 60 \times 10$mm, cooling period t=300sec, dryice-pentane bath (-70℃).

第5章　アルミニウムリングモデルによる冷熱サイクル試験

5．1　緒言

実際の機器あるいは製品における熱応力に起因する破壊は、前章までに取りあげた“熱衝撃”によるものばかりでなく、例えば電極などの埋込み金属の周りにおいては、この異材との熱膨張率の差による熱応力や、昼夜、季節、天候または装置・機器の稼動／停止時などに起因する温度変化すなわち“冷熱サイクル”が原因となる場合がある。つまり、1回の熱衝撃で破壊しなくても、熱衝撃／熱応力が繰り返し加わるとき、これは一種の熱疲労であるから一般の疲労寿命にみられるように破壊までの寿命にはばらつきを持つ。さらに、このように異材と組み合わされて界面を持つ形状では、通常界面強度がばらつきをもつので、熱衝撃に対する評価方法の一つとして、繰り返して熱衝撃が加わる場合の信頼性評価についても検討する必要がある。

そこで、本章ではエポキシ樹脂注型品の冷熱サイクル試験の一つとして、円筒状の埋込み金属を想定し、アルミニウム製のリング内にエポキシを注型した試験片による冷熱サイクル挙動について検討する。さらにこの冷熱サイクル挙動に対して、信頼性工学的検討を加えた。

5．2　試験材料と試験方法

5.2.1 試験材料と試験片

本章で述べる冷熱サイクル試験に用いたエポキシ樹脂の組成は Table 5-1 に示すものである。エポキシ樹脂は、2種類の DGEBA 型のものを用い、硬化剤として PA、また軟化剤としてﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙを用いた。ただし、AR_1と表記した樹脂は主鎖の長いもの（繰り返し単位 n=2）を、AR_2と表記した樹脂はAR_1より主鎖の短い樹脂（繰り返し単位 n=1.6）に軟化剤を加えたものを用いた（これら使用した樹脂は全て第2～4章で用いた B'_{n2} 及び B にポリグリコールを添加したものと同じである）。なお、硬化後のエポキシ樹脂およびアルミニウムの機械的性質を Table 5-2 に示す。ここで、エポキシ樹脂については室温における測定値であり、アルミニウムについては文献値[507),512)]である。

試験片は、外径 60 mm、内径 54 mm のアルミニウム製リングの中に、上記のエポキシ樹脂を注型した厚さ 10 mm の円盤形状のものである（Fig.5-1(a)）。また、タイプAR_1の樹脂については、一定の温度差においても様々な熱応力を与えることができるようにするために、試験片の中央部分に穴を開けたものも製作し（Fig.5-1(b)）、これを以下ホールタイプと呼び、これに対して穴の無いものを円盤タイプと区別することにする。この方法により、エポキシ樹脂組成を変えてガラス転移点が変わることを考慮することなく、任意の熱応力を発生させるための温度差を与えることができるようにした。

試験片の作成方法については以下のように行った。アルミニウム製のリングは、所定寸法に切り出した後、内面をサンドブラストにて荒らし、脱脂処理してからプライマーを塗布して 120℃ で 2h 焼き付ける。このリングをアルミニウム製の適当な平板にシリコン製パテで固定して、これにエポキシ樹脂を注型した。樹脂の注型方法および条件は第2章 Fig.2-2 に示す手順、条件と同じとした。ホールタイプの試験片については、注型時に所定寸法のシリコンゴム製のスペーサーをリングの同心となるように固定して穴を明けた。硬化した後、試験片はシリコンパテを剥して平板から取り外し、機械加工により Fig.5-1 に示す形状に仕上げた。

また、Fig.5-2 に示すようなＣＴ試験片を作成し、使用したアルミニウムとエポキシ樹脂の界面におけるみかけの破壊靭性値を求めた。さらに、タイプAR_1のエポキシ樹脂の接着強度を求めるために、Fig.5-3 に示すような丸棒突き合わせ型の試験片を作り、接着強度について試験を行った。これらは、いずれもインストロン型引張試験機を用い、引張速度 2 mm/min、室温で実験を行った。

5.2.2 冷熱サイクル試験方法

冷熱サイクル試験方法は Fig.5-4 に示すように、試験片を温度の異なる2つの恒温水槽を往復させることにより行った。すなわち、ステンレス製のバスケットに試験片を10～20個入れ、先ず高温側の水槽に試験片の温度が充分定常となる時間まで浸せきして、その後直ちに、低温側の恒温水槽に同様に試験片温度が定常となるまで浸せきする。以後この操作を繰り返し行い、水槽から水槽へ移動する際に試験片を観察してクラックの発生を確認

した。

高温側の水槽には、水温が ±0.1℃ で制御される恒温水槽を用い、低温側の水槽には氷水を用いて 0℃ 一定としている。したがって、温度差は高温側の水温を変化させることにより変化させた。なお、低温側および高温側の水槽の熱容量は非常に大きなものであり、試験片およびバスケットをいれても非常に短い時間で所定の温度に戻ることを確認している。また、槽内の温度分布は均一で、温度の変化は常に ±0.1℃ 以下に保たれていることも確認した。

試験片内部の温度分布は、試験片の寸法、熱伝達係数および熱伝導率の関数であり、浸せき時間は、無限平板と第2章と同じ熱伝達係数の値を仮定して，試験片中央部分において、

$$(T_i-T)/(T_i-T_f)\geqq 0.9$$

となるまでの時間をハイスラー線図[518)]より決定した。計算からは約 15 min と求まるが、余裕をみて高温側、低温側共に 20 min とした。したがって、1サイクル完了するためには計 40 min 必要となる。また、最大試験サイクル数としては、予想される寿命が小さいもので 50サイクル、大きいもので 100サイクル とした。

急激な温度変化は試験片に熱衝撃を与え、その結果、界面に剥離が生じて、やがてクラックを発生する。本試験においては、この剥離が進展し、樹脂内部にクラックを発生した時を故障とした。冷熱サイクルは試験片にクラックが発生するまで（故障するまで）繰り返され、クラック発生までのサイクル数を寿命データとした。

また、ホールタイプについては、穴の内壁部分からも伝熱して、穴の無い試験片とは温度分布が変わってしまうのを避けるため、穴の部分にエポキシ樹脂に熱伝導率の近い塩化ビニール製の円盤を挿入して、中央の穴からの伝熱を無視できるようにした。さらにこの円盤との線膨張率の差による熱応力を考慮して、試験片と棒の間にクリアランスをとり、この部分にシリコン製の充てん材を埋めて、クリアランス部への水の浸入による温度変化の影響が少ないように考慮した（Fig.5-5参照）。

5．3　冷熱サイクル試験の破壊形態と応力解析

5.3.1 破壊形態

Fig.5-6(a)～(d) に円盤タイプ試験片（AR_{1-0}）の破壊過程の観察例を示す。この図で Fig.5-6(a) は試験開始前の試験片の状態で、その後剥離を起こした同じ場所を経時的に示している。Fig.5-6(b) に示すように試験開始後、数サイクル後には半径方向の引張応力のために界面に剥離が生じている（Fig.5-6(b) において、剥離面が目視ではわかりにくいためにカラーチェックを行ったので、剥離した部分が少し濃く撮影されている）。さらにサイクルを重ねて行くと、剥離は界面に沿って成長し（Fig.5-6(c)）、やがて樹脂内にクラックが進展して破壊する（Fig.5-6(d)）。このことは、ホールタイプの試験片の穴径を変化させたものについても同様であった。本実験においては、この Fig.5-6(d) に示されるように、樹脂にクラックを生じた状態を故障とした。

ホールタイプの試験片について破壊後の界面の様子を、穴の径の異なる各ホールタイプの試験片について Fig.5-7(a)～(e) に示す。この図から、どの場合にも剥離面は半楕円形で、また穴の径が大きくなるにしたがい、この半楕円状の剥離面が大きくなっていく様子がわかる。この剥離面積について、試験終了後の試験片を Fig.5-7 のように剥して観察し、剥離部分の楕円長軸の半径 r_1、短軸の半径 r_2を測定し、それらの平均値および r_1, r_2から求めた面積を Table 5-3 に示す。この表からわかるように剥離面積は、穴の径の増加つまり応力の減少と共に増加しているが、楕円の長軸と短軸の比はほぼ一定である。

同じ樹脂について、アルミニウムとの界面における見かけの破壊靭性値および接着強度を測定するのに用いた、ＣＴ試験片と丸棒突合わせ試験片についても、破壊後の界面の様子を Fig.5-8 ((a) ＣＴ試験片,(b) 丸棒突合わせ試験片）に示す。この図からもわかるように、これらの試験片においても破壊の過程としては、まず界面の剥離がおこり、その後にクラックが樹脂側に進んでいる。

5.3.2 熱応力解析

冷熱サイクルによる故障挙動は、機械的作用のみによるものであり、試験中には化学的変化や物理的劣化（例えば、化学反応や膨潤など）は生じていないものとみなした。

Fig.5-7 で明らかにしたように、試験片は最初界面で破壊される。したがって、冷熱サイクルを与えたときの界面に生じる熱応力を以下に検討する。一般に高分子材料の線膨張率は、金属材料の線膨張率よりもかなり大きい。したがって、金属製の中空円筒にその内径と同じ寸法の径を持つ樹脂製の中空円筒／円盤が組合わさった二重円筒として弾性熱応力計算により界面に働く熱応力を求めた。

試験片を、外径 2a、内径 2b のアルミニウム製リングに外径 2b、内径 2c のエポキシ樹脂円筒を組み合わせた二重円筒と考える。温度を ΔT 下げると、アルミニウムリングおよびエポキシの界面における半径方向の変位 u は、(5-1),(5-2)式となる。

$$-u_A=\frac{\sigma_A b\ \{(1-\nu_A)\,b^2+(1+\nu_A)\,a^2\}}{E_A\,(a^2-b^2)} \qquad \cdots\cdots(5\text{-}1)$$

$$u_E=\frac{\sigma_E b\ \{(1-\nu_E)\,b^2+(1+\nu_E)\,c^2\}}{E_E\,(b^2-c^2)} \qquad \cdots\cdots(5\text{-}2)$$

ここで、σは応力、νはポアソン比、Eはヤング率で、下付きのA，Eはアルミニウムおよびエポキシを表す。この和が、線膨張率の差から生じる収縮の差に等しいとおくと、(5-3)式のように表される。

$$u_A+u_E=b\ (\alpha_E-\alpha_A)\ \Delta T \qquad \cdots\cdots(5\text{-}3)$$

またこのとき、界面に生じる熱応力をσ_rとおくと、エポキシ側に生じる半径方向の応力と、アルミニウム側に生じる半径方向の応力が釣り合うので、(5-4)式のように表される。

$$-\sigma_r=-\sigma_{rA}=\sigma_{rE} \qquad \cdots\cdots(5\text{-}4)$$

(5-1),(5-2),(5-3)式を(5-4) 式に代入することにより、界面に生じる半径方向の応力は(5-5)式のように表される。

$$\sigma_r=\frac{(\alpha_E-\alpha_A)\ \Delta T}{A} \qquad \cdots\cdots(5\text{-}5)$$

ただし、

$$A=\frac{(1-\nu_A)\,b^2+(1+\nu_A)\,a^2}{E_A\,(a^2-b^2)}+\frac{(1-\nu_E)\,b^2+(1+\nu_E)\,c^2}{E_E\,(a^2-c^2)} \qquad \cdots\cdots(5\text{-}6)$$

また、穴の明いていないモデルについても同様に考えると、この場合には、(5-2)式において c=0 を代入すると、エポキシ樹脂側の変位は(5-7)式のようになる。

$$u_E=\frac{\sigma_E}{E_E}\,b\ (1-\nu_E) \qquad \cdots\cdots(5\text{-}7)$$

上の場合と同様に、(5-1),(5-3),(5-7)式を(5-4) 式に代入することにより、界面に生じる応力は(5-8)式のように表される。

$$\sigma_r=\frac{(\alpha_E-\alpha_A)\ \Delta T}{B} \qquad \cdots\cdots(5\text{-}8)$$

ただし、

$$B=\frac{1-\nu_E}{E_E}+\frac{(1-\nu_A)\,b^2+(1+\nu_A)\,a^2}{E_A} \qquad \cdots\cdots(5\text{-}9)$$

Table 5-2 に示した機械的・熱的性質より、AR_{1-0}の ΔT=76 K における熱応力を計算すると σ_r= 8.89 [MPa] となる。この値は、後に述べる丸棒突き合わせ試験片による界面強度の実測値（Fig.5-21 参照）の 60% 程度の値である。

5．4　冷熱サイクル挙動と信頼性評価

5.4.1 信頼性評価方法

繰り返し熱衝撃を加える本冷熱サイクル試験方法は一種の熱疲労試験であるが、疲労データは通常ある分布をもつことが知られている。試験に使われた試験片の特性を得るために、統計的考察は欠かすことのできないものである。試験により得られたデータの分布の形状は、その試験片に用いられた材料の性質、試験方法によりさまざまな分布を示すことが予想される。しかしながら、対象としている試験片の状態を把握して分析することは重要なことである。

材料の疲労問題を考えるにあたって、疲労寿命に対しては一般的に指数分布やワイブル分布、対数正規分布などが用いられることが多い。本試験においても以下に示す結果からわかるように、試験結果は指数分布に近い形状を示してはいるが、完全には一致していないようである。そこで本試験では、試験結果がワイブル分布に従うとして統計的解析により信頼性評価を行う。

5.4.2 冷熱サイクル挙動

AR_{1-0}とAR_{1-5}について ΔT=76 K、およびAR_{2-20}について ΔT=60 K の試験結果を、各々ヒストグラムに表すとともにワイブルプロットを行った（Fig.5-9～11）。どの条件においてもワイブルプロットは比較的よい直線性を示している。また、これらの直線の傾きと切片から求められたワイブルパラメータの形状母数 m と尺度母数 η より、ワイブル分布の確率密度関数 f(N) をヒストグラム上に破線で示す。

これらの図から、本試験においても試験結果が試験片の穴の有無や樹脂組成に関わらず、ワイブル分布によく従っているので、以下、試験結果はすべてワイブル分布に従うものとして評価する。

5.4.3 温度差の影響

AR_{1-0}の試験片を用いて、温度差 ΔT=76, 72, 68, 64, 60 K の試験結果についてワイブルプロットしたものを Fig.5-12 に、また、このグラフから得られるワイブルパラメータを Table 5-4 に示す。

この試験片の場合には、温度差の最も大きい ΔT=76 K の場合が 10 サイクル前後で全ての試験片がクラックを発生しているが、温度差が小さくなるにしたがって試験片の寿命は延び、とくに温度差が 60 K の場合には、50 サイクルを過ぎてもクラックを発生しない試験片が全体の 35% ある。またこの場合には、温度差が小さくなるにしたがい、初めの 10 サイクル前後でクラックを発生する試験片の数が減っている。

温度差を変えてもワイブル確率紙上では平行な直線となっている。ここで傾き m につ

いては、m＝1.1 として有意水準 5% で検定を行って平行であることを確認した。このことから、この場合の故障のパターンが一定であること、また、温度差が大きくなるにつれて平均寿命は小さくなることが示された。

5.4.4 試験片形状・寸法の影響

同じ樹脂で試験片に穴を明けたAR_{1-S}の試験片について、温度差 ΔT=80,76,72,68 K と変化させた場合の試験結果をワイブルプロットしたものを Fig.5-13 に、このグラフから得られるワイブルパラメータを Table 5-5 に示す。この試験片の場合も、上記の温度差の影響は同様に成り立つ。すなわち、ホールタイプの試験片についても、温度差を変えてもワイブル確率紙上で平行な直線となり、故障のパターンが一定であること、また、温度差が大きくなるにつれて平均故障寿命は小さくなることが示された。

ホールタイプの試験片について、穴径を変化させた場合の試験結果についてワイブルプロットしたものを Fig.5-14 に、そのワイブルパラメータを Table 5-6 に示す。このとき、温度差 ΔT=76 K 一定として、穴無しおよび試験片に明けた穴の直径を、25(AR_{1-S}), 30(AR_{1-M}), 35(AR_{1-L}), 40(AR_{1-XL}) mm と変化させた5種類について試験を行った。タイプAR_{1-S}の試験片については、10 サイクルまでにそのほとんどがクラックを発生してしまうが、タイプAR_{1-M}以上の穴径をもつ試験片では、50 サイクルを越えても残っているものが全体の 30% 以上もあることがわかる。

さらに、穴径が大きいほどワイブル確率紙上での傾きは小さく、平均寿命は大きくなる。傾き m が小さくなることから、試験片の穴径の増加とともに試験片の強度のばらつきが大きくなっていくといえる。また、この m の値より、故障のパターンは、穴径を大きくするにつれて偶発故障型から初期故障型に変化していくことが予想される。

5.4.5 樹脂の影響

樹脂を変えてAR_{2-20}の試験片を用い、温度差を ΔT=64,60,56,52 K と変化させた試験結果のワイブルプロットとそのパラメータを Fig.5-15 および Table 5-7 に示す。この樹脂の場合には、はじめの数サイクルでクラックを発生してしまうものが多く、とくに温度差が 64 K の場合にはわずか 2 サイクルで全ての試験片にクラックが発生してしまった。しかしながら、樹脂を変えた場合にもワイブル確率紙上において平行となり、故障パターンが一定であることが示される（したがって、ΔT=64 K の場合についても図中には m=0.64 を仮定して直線を引いた）。

軟化剤の添加量を変えた場合のワイブルプロットを Fig.5-16 およびそのパラメータを Table 5-8 に示す。添加量を多くすると、傾き m が添加量につれて大きくなり、故障のパターンは偶発型へと移行していることがわかる。これは、樹脂の弾性率を低下させることにより、試験片作製時における硬化収縮に伴う応力が下がるので初期故障の原因が減少することが影響しているものと考えられる。

5．5　冷熱サイクル試験の寿命予測

5.5.1 S－N曲線

各実験の温度の差あるいは試験片の形状の差を熱応力に換算した値を縦軸に、ワイブルプロットから得た平均寿命(MTTF)を横軸にとってプロットしたのが Fig.5-17 のS－N曲線である。これより、AR_1の試験片を用いて温度差を変えて行った試験とホールタイプの穴径を変えた試験の結果とは明らかに別の直線となっている。これは、ホールタイプの試験片を作成するためには、AR_{1-0}の試験片に比べ成形加工時における加工の行程が穴の成形の分だけ増えたため、剥離（やがてはクラックとなる）の因子がホールタイプの方が多くなり、そのために剥離が起こりやすくなったためと思われる。しかしながら、AR_{1-0}で行った試験の結果も、ホールタイプで行った結果も各々一本の直線上にある(Fig.5-17)。そこでこのグラフから求めた応力と平均寿命の実験式を求めると、下のように表される。

$$MTTF = 3.23 \times (\sigma)^{-7.46} \quad \cdots \quad AR_{1-0}$$

$$MTTF = 5.24 \times (\sigma)^{-7.42} \quad \cdots \quad \text{ホールタイプ}$$

この実験式より、任意の温度差が加わった場合の平均寿命予測が可能となる。また、ホールタイプの試験片については、10^3サイクル付近から先は水平となって一定の応力値を示しており、材料の疲労に一般的にみられる疲労限度に相当するものが認められる。

次に、ホールタイプの試験片について（これらは製作・加工条件が同じと考えられる）、ある時間（サイクル数）において破壊する試験片の確率、つまり時間強度、およびその密度関数を本研究ではワイブル分布に基づいて求める。まずワイブルプロットよりワイブル分布の確率密度関数式を求め、この式を基に 10～98% における破壊確率を求めて P-S-N 曲線を得た(Fig.5-18)。この曲線を基に、6段階の各サイクル数において描いた時間強度曲線を Fig.5-19 に示す。さらに、この曲線を図微分することにより得られた時間強度の密度関数を、Fig.5-20 に示す。この図より、各曲線は応力が 6 MPa 付近において一つのピークを持ち、また、サイクル数が増加するにともない、3 MPa 付近においてもさらにピークが現れてくるのがわかる。

時間強度の密度関数にピーク値が現れることは既にいくつかの報告がある。このときピーク値は一つであったり、複数であったりするが、そのようなピーク値の現れる場所は、いずれも材料にとって、例えば疲労限度とか破壊形態がそのピーク値付近において変化しているなど、何らかの意味のある場所である。そこで、この場合にも観察された二つのピーク値に意味があるはずであり、これついて以下に考察を加える。

まず、応力が 3 MPa 付近に現れるピークについては、前述したように疲労限度がこの応力付近にあると思われるので、疲労限度に相当するピークと思われる。このピークがサイクル数を重ねるにつれて大きく現れてくるのは、この応力値より小さな強度しか持たない試験片は低サイクルで破壊してしまうが、これより大きな強度を持った試験片は、いつまでも破壊せずに冷熱サイクルを重ねていくために、このピークははじめのうちは現れず、

サイクル数の増加とともに現れてくると考えられる。

また、6 MPa 付近に現れるピークについて考察するために、エポキシ樹脂の界面強度を調べるために行った丸棒突き合わせ試験の結果を Fig.5-21 に示す。この図からわかるように、ここで用いたアルミニウム／エポキシ樹脂の接着強度は、ほぼ 6 MPa 以上 18 MPa 以下の間に分布している。つまり 6 MPa は界面の接着強度の限界点であり、このピークは接着強度の境界点に相当するものと思われる。

5.5.2 アルミニウムリングモデルにおける応力拡大係数

5.3.1において述べたように、故障した試験片の破壊起点における界面の剥離状態は、ホールタイプの試験片では穴径の増加にともなって剥離面積が増加している（Table 5-9）。この関係について考察するために、剥離部分の半楕円面を初期欠陥に見立て、剥離面積Ｓと熱応力σの関係についてプロットしたのが、Fig.5-22 である。ここで楕円の長軸の半径を r_1 短軸の半径を r_2 とする。ここで楕円の長軸については曲面上にあることを考慮して、試験片表面に現れる弦を測定した後これを孤に換算して求めた。図より今回行った試験の応力範囲（温度差および試験片の形状）においては、剥離面積Ｓと応力σにはほぼ線形な関係がある。このことから実際の機器あるいは製品において、剥離面積が超音波探傷装置などを用いた非破壊検査で調べることができるならば、その試験片の余寿命予測が可能となる。

また、無限板に応力が無限遠方から加えられている場合の表面楕円き裂（Fig.5-23 参照）についての応力拡大係数の式[519)]

$$K_I=\sigma\sqrt{\frac{\pi r_2}{Q}}\sqrt[4]{\frac{r_2^2\cos^2\beta}{r_1^2}+\sin^2\beta}\cdot FM_k \qquad \cdots\cdots(5\text{-}10)$$

を適用して、アルミニウムリングモデルについての見かけの応力拡大係数を評価する。ここで、楕円の形状による影響を表す形状係数 Q、き裂が表面にある影響を代表する表面補正係数Ｆは、

$$Q=\Phi^2-0.212\left(\frac{\sigma}{\sigma_y}\right)^2 \qquad \cdots\cdots(5\text{-}11)$$

$$\Phi=\int_0^{\pi/2}\sqrt{1-\left(\frac{r_1^2-r_2^2}{r_1^2}\right)\sin^2\theta}\,d\theta \qquad \cdots\cdots(5\text{-}12)$$

$$F=1+1.12\left(1-\frac{r_2}{r_1}\right)^2 \qquad \cdots\cdots(5\text{-}13)$$

である。さらに M_k は、楕円クラックの入った材料の板厚を考慮するための背面補正係数[519)]である。(5-10)式において $\beta=90°$ とし、各穴径の試験片における熱応力を代入して評価した応力拡大係数を Table 5-9 に示す。

この値は、ＣＴ試験片にて測定したエポキシ樹脂／アルミニウム界面における見かけの破壊靭性値（$K_{Ic}'=0.29$）とは大略その値は一致するが、形状が異なるために完全には一

致しない。とくにこれらの値は、AR_{1-o} と AR_{1-s} についてはほぼ同じ値を表しているが、AR_{1-M} 以上の穴の大きさの応力拡大係数の値については、明らかに減少傾向にある。この傾向は(5-10)式において背面補正を行うことから類推して、この試験片では穴の径が大きくなるにつれて樹脂層の厚さが薄くなり、この寸法の効果を考慮することが必要なように思われる。

そこで、横軸にエポキシ樹脂層のアルミニウムリングの内径に対する比（アルミニウムリングの内径ｂ－エポキシ樹脂の内径ｃ）／（アルミニウムリングの内径ｂ）をとり、縦軸に見かけの応力拡大係数をとったものが Fig.5-29 である。この図は対数プロットで傾きがほぼ 1/2 であるから、応力拡大係数は穴の径が 25mm 以上 40mm まではアルミニウムリングの内径に対する樹脂層の厚さの比の平方根にほぼ比例していることがわかる。また、穴の径がアルミニウムリングの内径の約半分である 25mm 以下では見かけの応力拡大係数はほぼ一定で、寸法の影響はほとんど無視できると考えられる。

5．6　結言

アルミニウムリングにエポキシ樹脂を注型したモデルを用いて、冷熱サイクル試験を行い、以下の結論を得た。

① アルミニウムリングモデルの冷熱サイクル試験における破壊は、樹脂とアルミニウムの界面の剥離が進展し、ある長さに達するとエポキシ内部へのき裂進展が起きるといった機構であることが明かとなった。この過程は、樹脂の種類、試験片の形状によらず同じであった。

② 界面の剥離部は相似の半楕円形をなし、長軸と短軸の比が一定であった。また、この剥離面積は、与えた熱応力に対してほぼ－１次の相関が認められた。この関係から剥離した試験片の余寿命予測が可能である。

③ アルミニウムリングモデルの冷熱サイクル試験結果は、ワイブル分布に従う。

④ 同一の樹脂および試験片形状にて、温度差を変えて冷熱サイクル試験を行うと、温度差が大きいほど試験片の寿命は短くなるが、ワイブル分布で表した場合の形状係数 m は一定の値を示した。

⑤ 試験片の穴径を変えることにより、同じ温度差で異なる熱応力による冷熱サイクル試験を行うことができた。このとき穴の径が大きいほど寿命は長く、ワイブル分布で表した場合の形状係数 m は小さくなる。

⑥ 上述の試験結果から得た S-N 曲線を検討したところ、円盤タイプとホールタイプでは各々別の曲線をとなる。これは、試験片作製時の加工行程の差によるものと考えられる。

⑦ さらに P-S-N 線図から時間強度密度関数を求めたところ、２つのピークの存在が認められた。これらのうち、一つは疲労限度、もう一つはエポキシ樹脂／アルミニウムの接着強度に相当している。

⑧ 剥離部を楕円形の欠陥とみなして、応力拡大係数を評価したところ、円盤タイプおよび穴径の小さいホールタイプの場合にはＣＴ試験片によるエポキシ樹脂／アルミニウム界面の見かけ破壊靭性値に等しくなるが、穴径が大きくなるときこれに比べて小さくなる。このために、アルミニウムリングモデルの応力拡大係数を評価するための実験式を求めた。

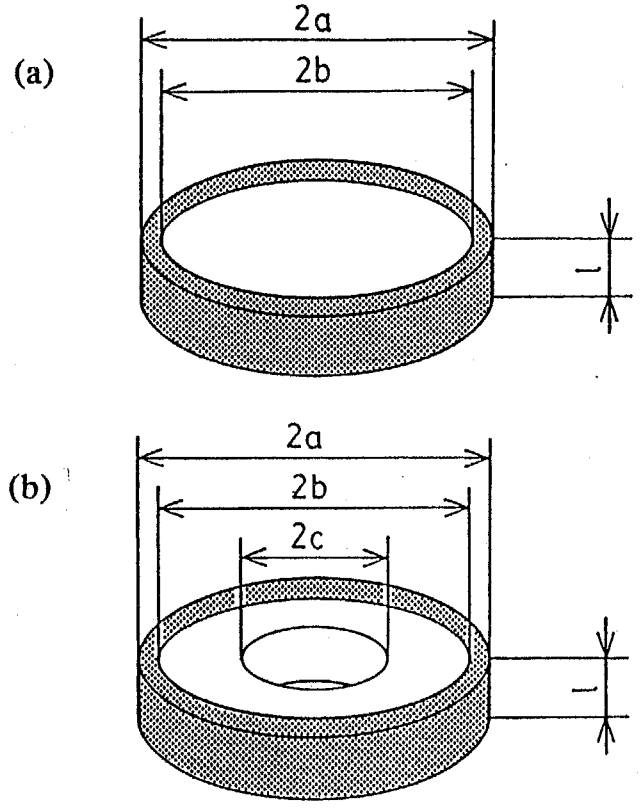


Fig. 5-1 Shapes and dimensions of the aluminum ring model specimens. (a) disk type and (b) hole type specimen.

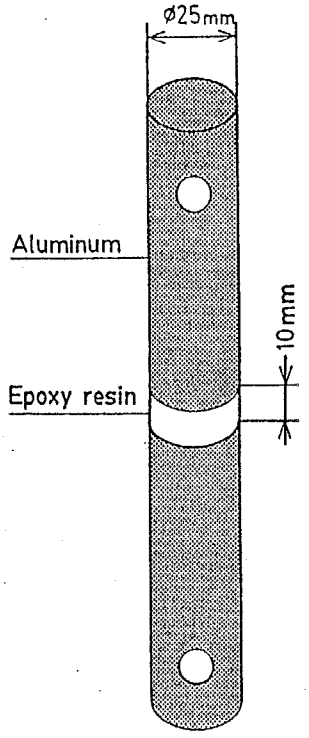


Fig. 5-3 Geometry of butt joint specimen with Al / epoxy molded joint.

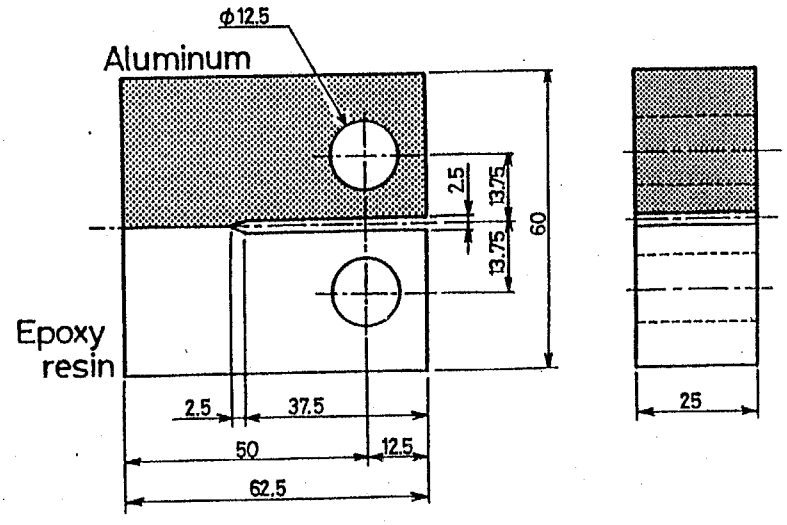


Fig. 5-2 Geometry of the CT specimen with Al / epoxy molded joint.

Table 5-1 Resin systems and shapes of aluminum ring model specimens.

Number	Resin systems Resin / Hardener / Plasticizer	Shape
$AR_{1\text{-}O}$	DGEBA(n=2) / PA / none	Disk type
$AR_{1\text{-}S}$		Hole type (ϕ 25)
$AR_{1\text{-}M}$		Hole type (ϕ 30)
$AR_{1\text{-}L}$		Hole type (ϕ 35)
$AR_{1\text{-}XL}$		Hole type (ϕ 40)
$AR_{2\text{-}0}$	DGEBA(n=1.6) / PA / none	Disk type
$AR_{2\text{-}5}$	DGEBA(n=1.6) / PA / 5	
$AR_{2\text{-}10}$	DGEBA(n=1.6) / PA / 10	
$AR_{2\text{-}20}$	DGEBA(n=1.6) / PA / 20	

Table 5-2 Mechanical and thermal properties of materials.

Specimen		AR_1	$AR_{2\text{-}0}$	$AR_{2\text{-}10}$	$AR_{2\text{-}20}$	
Materials		B'_{n2}	B +polygrycol			Aluminum
			0 phr	10 phr	20 phr	
Young's modulus	[GPa]	3.67	3.29	2.78	2.72	68.6
Poisson's ratio	[-]	0.387	0.33	0.390	0.336	0.347
Tensile strength	[MPa]	45.6	70～140	81.2	79.2	65.9
Coefficient of linear thermal expansion	[10^{-6} / K]	66.0	29.0	49.1	70.8	68.0
Thermal conductivity	[W / m K]	0.2				236～240

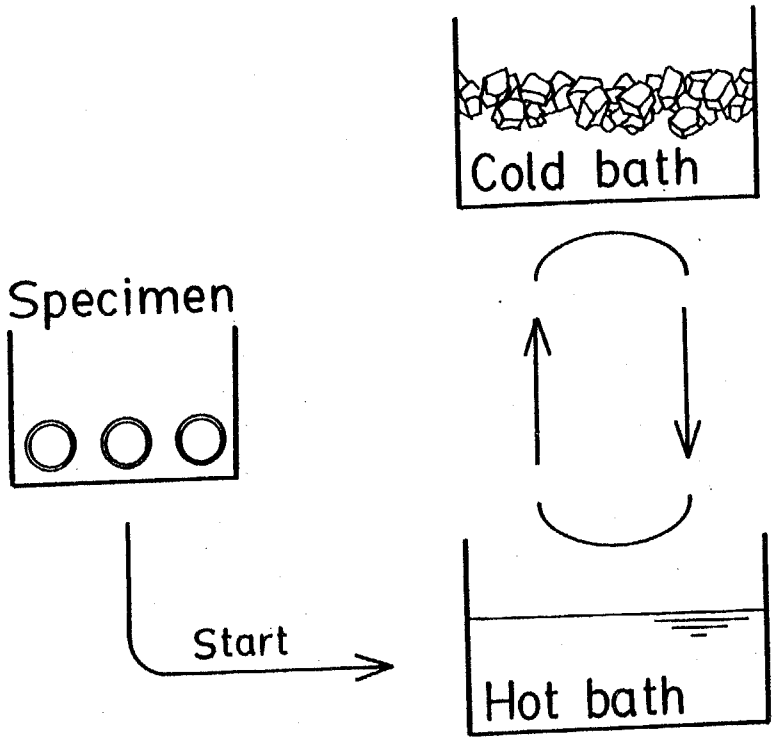


Fig. 5-4 Schematic illustration of heat cycle test method with aluminum ring model specimen.

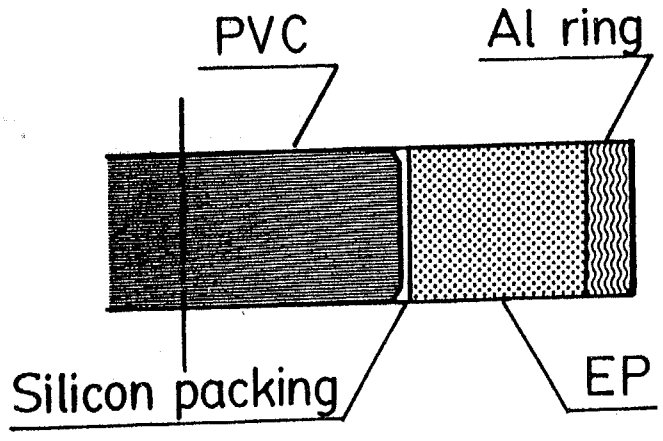


Fig. 5-5 Schematic cross section of aluminum ring model specimen.

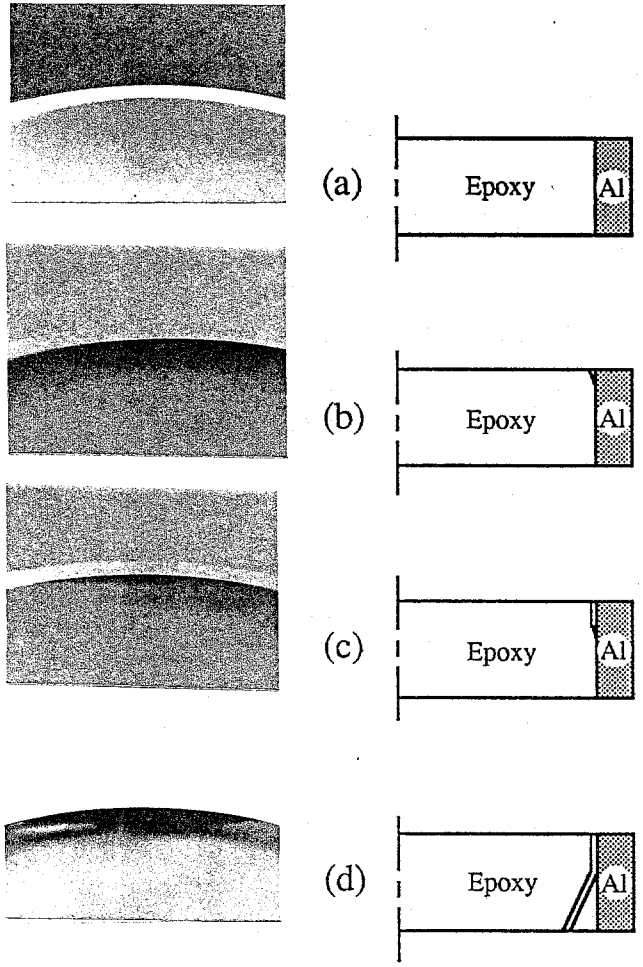


Fig. 5-6 Failure process of the specimen; (a) before testing, (b), (c) debonded interface after a few cycles, (d) resin cracking.

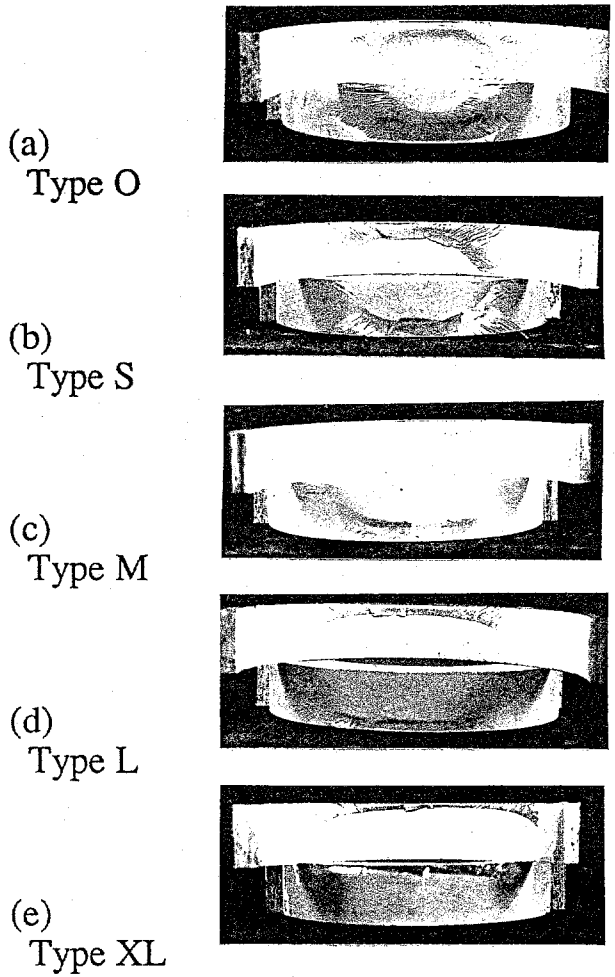
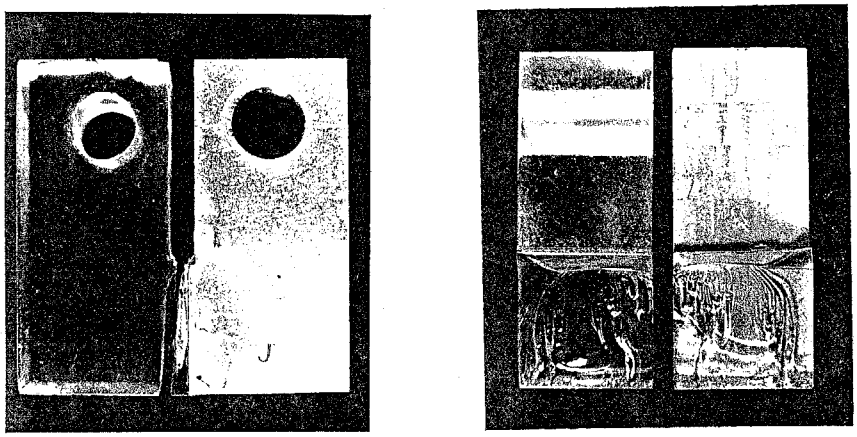


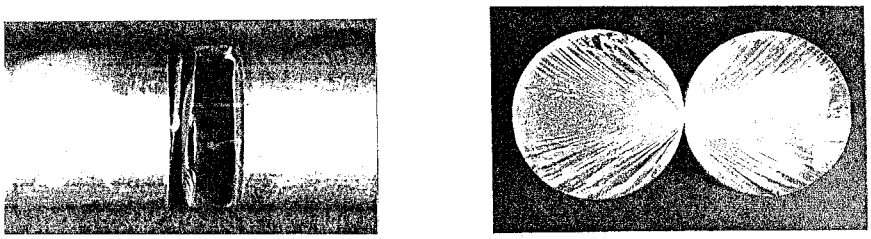
Fig. 5-7 Failure surfaces of aluminum ring model specimen.

Table 5-3 Dimensions of debonded area in aluminum ring model specimen.

Type of specimen	$AR_{1\text{-}O}$	$AR_{1\text{-}S}$	$AR_{1\text{-}M}$	$AR_{1\text{-}L}$	$AR_{1\text{-}XL}$
Hole diameter [mm]	0	25	30	35	40
the major axis radius, r_1 [mm]	8.85	15.2	16.5	19.7	20.7
the minor axis radius, r_2 [mm]	4.4	6.6	7.3	8.0	8.5
debonded area, S [mm^2]	61.2	158	189	248	276
Aspect ratio, r_2 / r_1 [-]	0.249	0.217	0.222	0.204	0.206



(a) CT specimen



(b) butt joint specimen

Fig. 5-8 Failure surfaces of (a) CT specimen and (b) butt joint specimen.

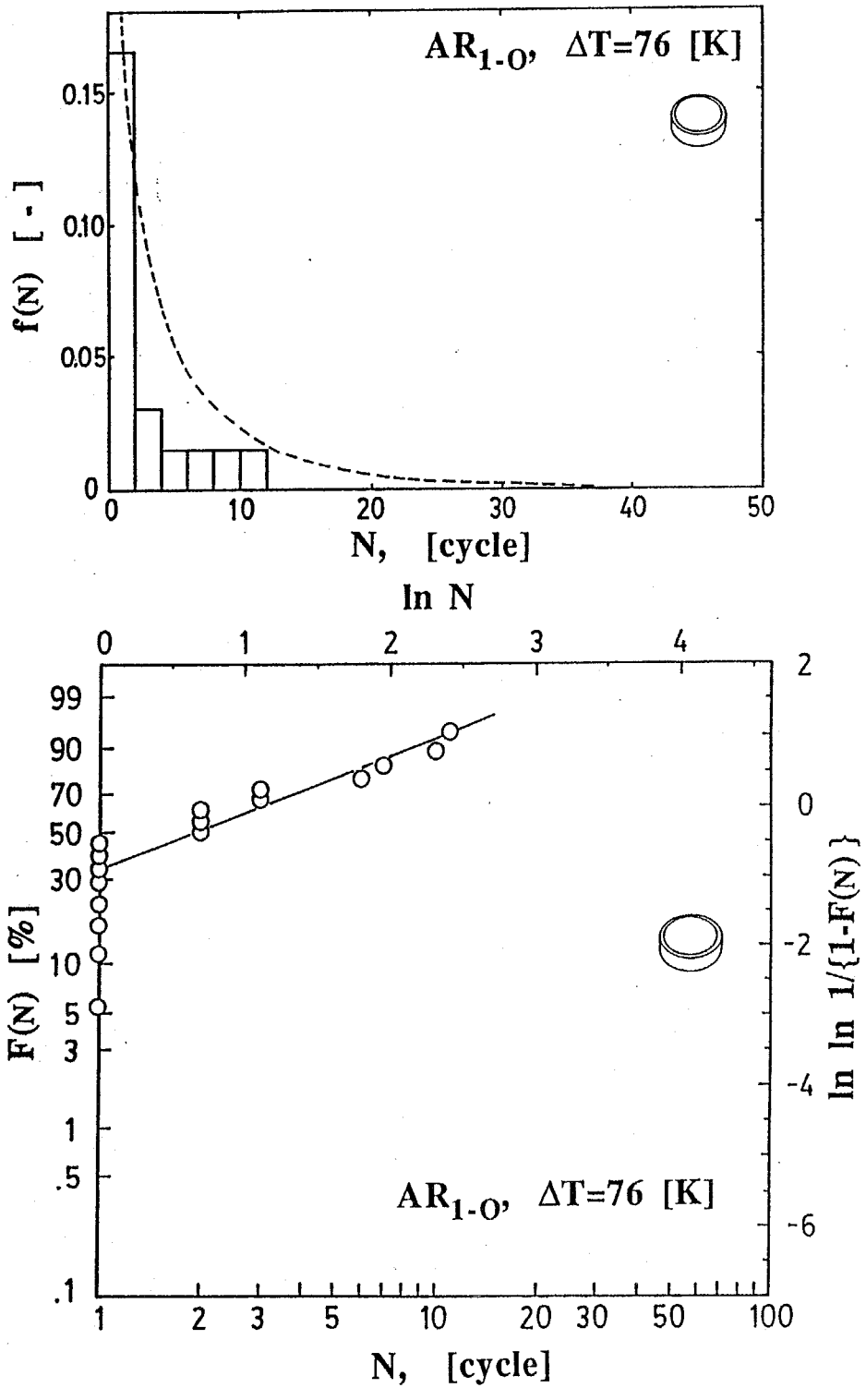


Fig. 5-9 (a) Histogram and (b) Weibull plots of number of cycles to failure for "$AR_{1\text{-}O}$" type specimens at ΔT=76 K.

— — — — —; fitting curve for Weibull distribution.

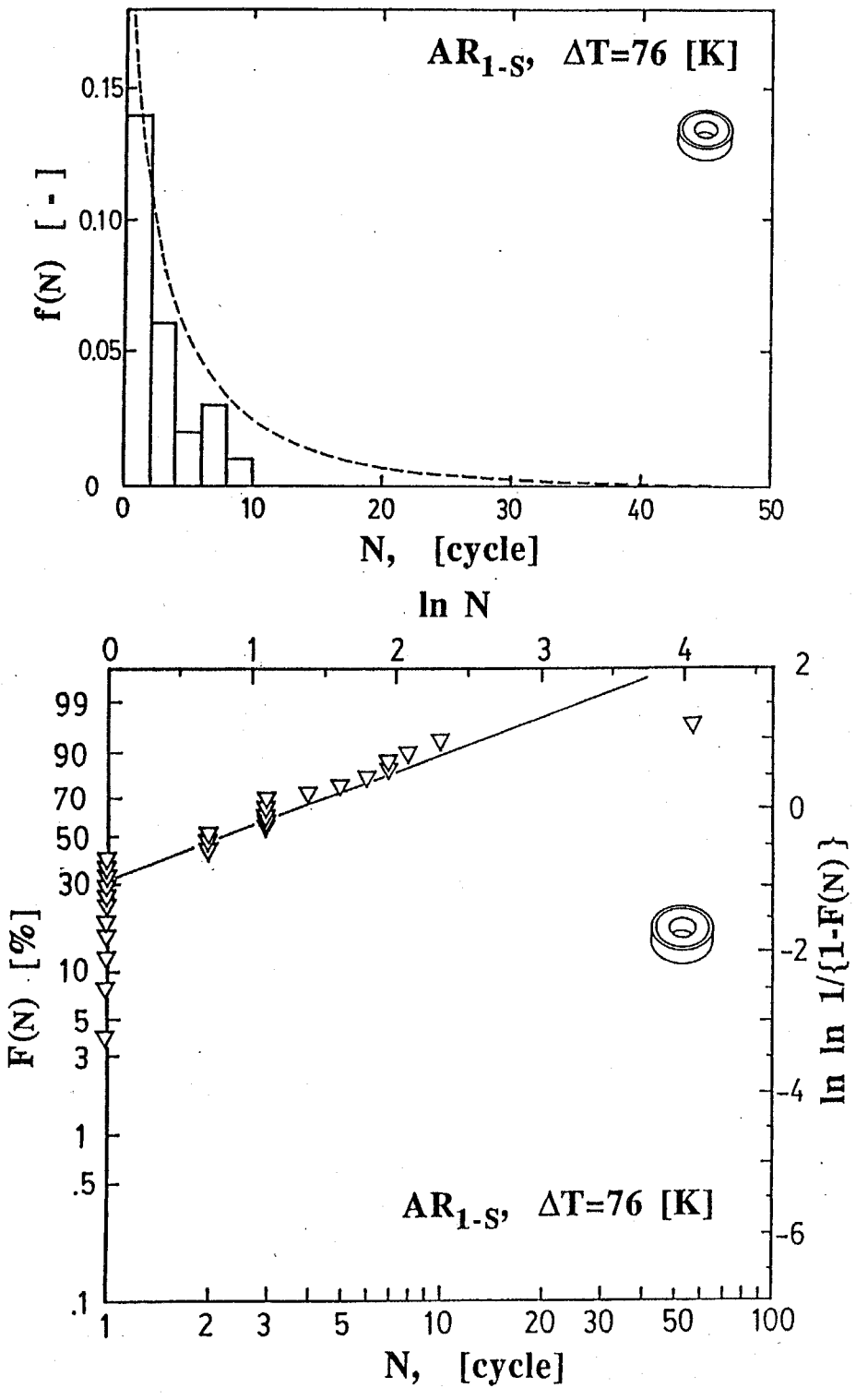


Fig. 5-10 (a) Histogram and (b) Weibull plots of number of cycles to failure for "$AR_{1\text{-}S}$" type specimens at ΔT=76 K.
— — — — —; fitting curve for Weibull distribution.

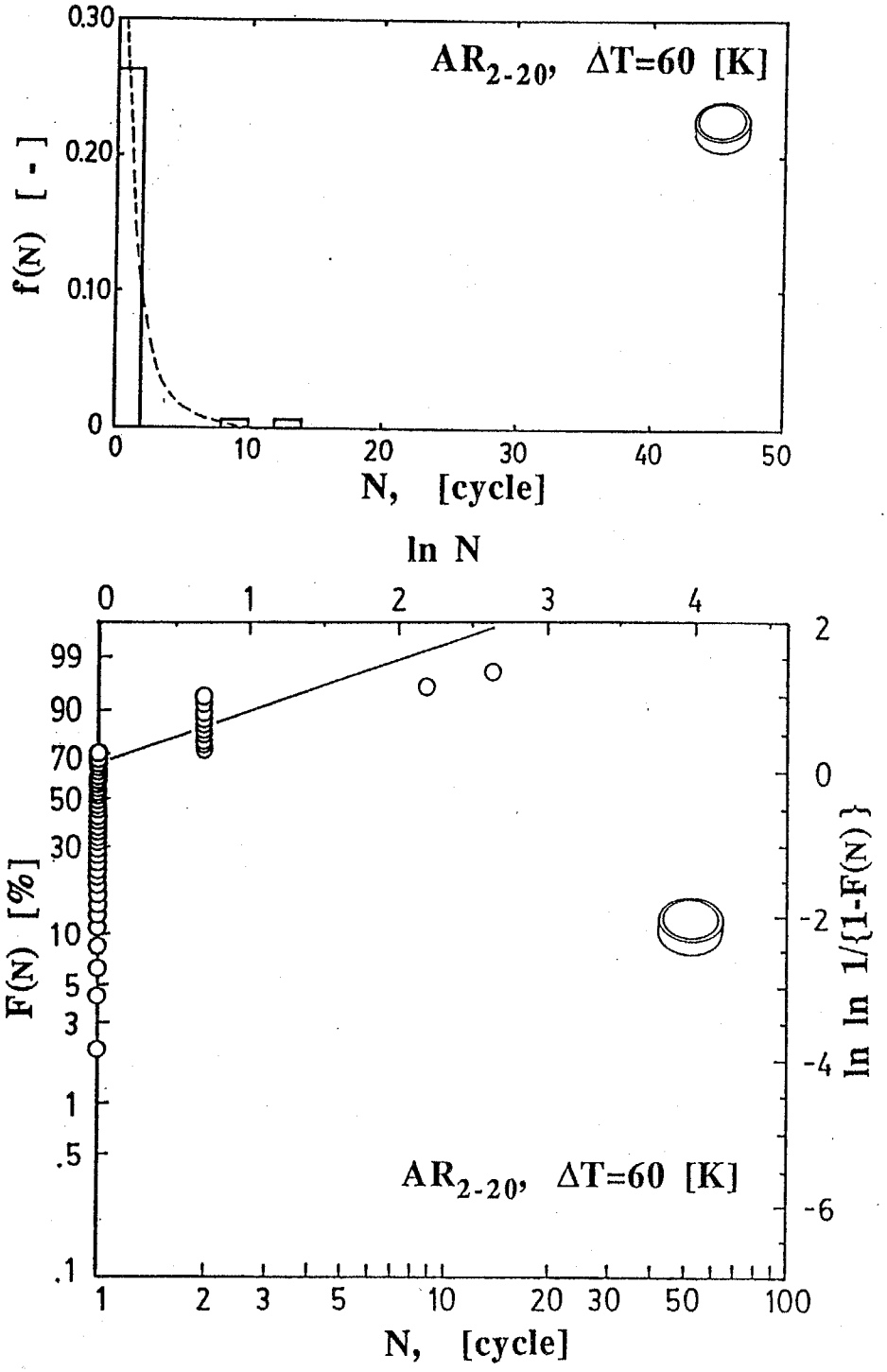


Fig. 5-11 (a) Histogram and (b) Weibull plots of number of cycles to failure for "$AR_{2\text{-}20}$" type specimens at ΔT=60 K.
— — — — —; fitting curve for Weibull distribution.

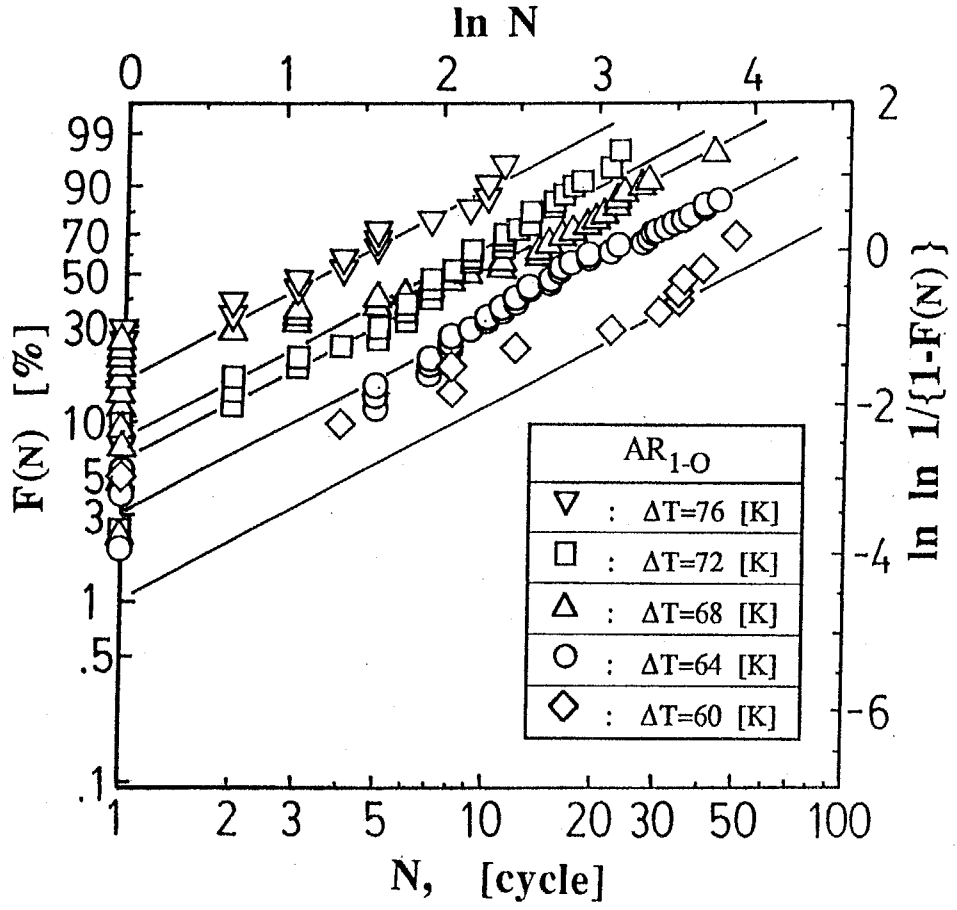


Fig. 5-12 Weibull plots of number of cycles to failure for "AR_{1-O}" type specimen at various temperature differences.

Table 5-4 Weibull parameters of "AR_{1-O}" type specimen tested with various temperature differences.

Specimen	Temperature difference [K]	Thermal Stress [MPa]	Weibull parameters		
			m	η	MTTF
AR_{1-O}	60	7.02	1.08	64.35	71.4
	64	7.49	1.08	22.84	22.1
	68	7.96	1.08	11.65	14.4
	72	8.43	1.08	9.78	8.95
	76	8.89	1.08	4.74	4.75

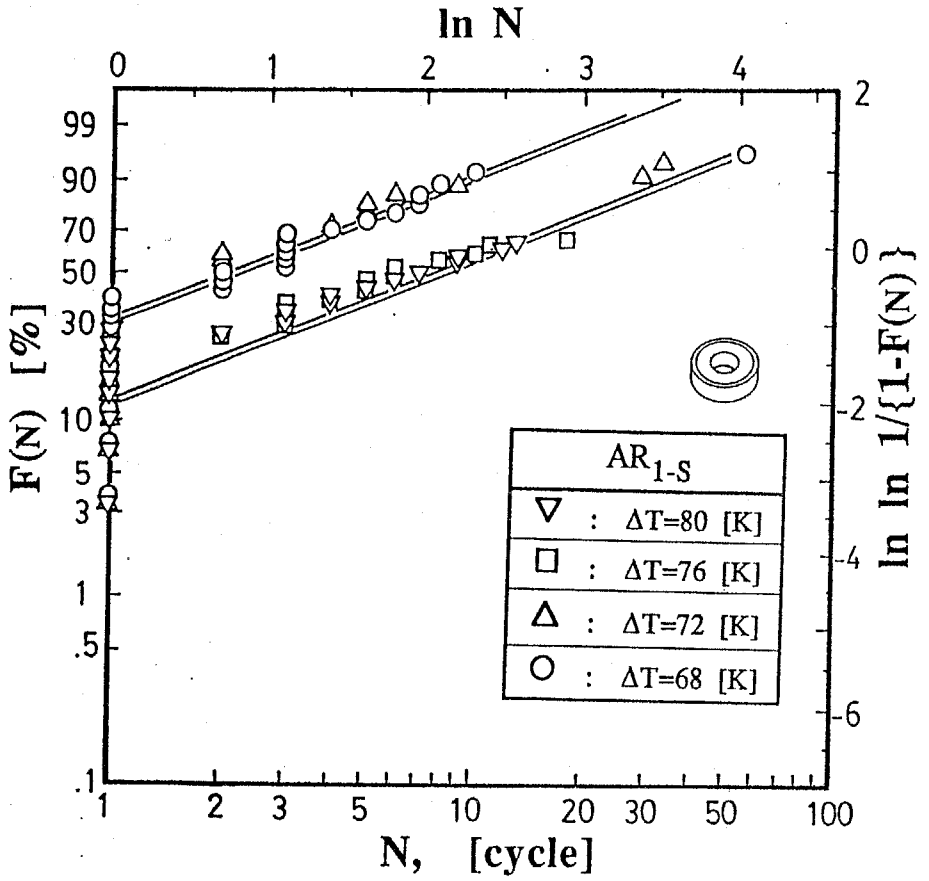


Fig. 5-13 Weibull plots of number of cycles to failure for "AR_{1-S}" type specimen at various temperature differences.

Table 5-5 Weibull parameters of "AR_{1-S}" type specimen tested with various temperature differences.

Specimen	Temperature difference [K]	Thermal Stress [MPa]	Weibull parameters		
			m	η	MTTF
AR_{1-S}	68	5.41	0.70	11.88	16.15
	72	5.73	0.70	11.83	15.09
	76	6.05	0.70	3.67	4.35
	80	6.37	0.70	3.42	4.27

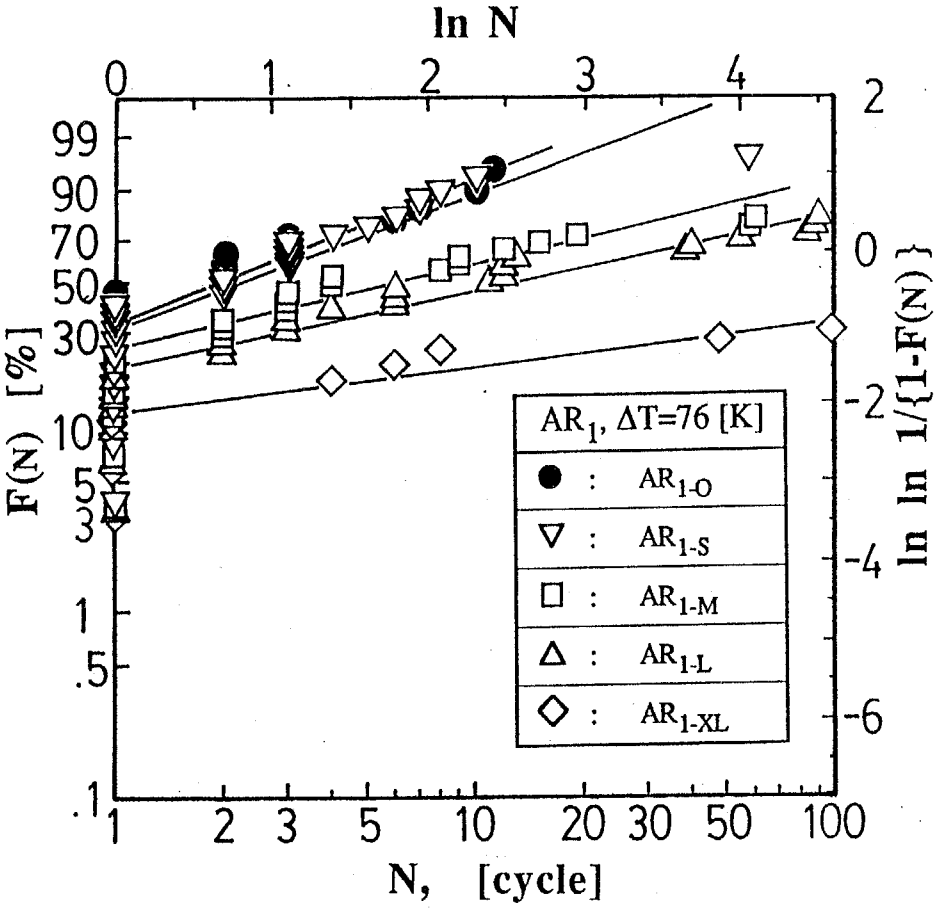


Fig. 5-14 Weibull plots of number of cycles to failure for various hole sizes of specimens at constant temperature difference (ΔT=76 K).

Table 5-6 Weibull parameters of various hole size specimens tested at constant temperature difference (ΔT=76 K).

Specimen	Hole diameter [mm]	Temperature difference [K]	Thermal Stress [MPa]	Weibull parameters		
				m	η	MTTF
$AR_{1\text{-}O}$	0	76	8.89	1.00	4.73	4.76
$AR_{1\text{-}S}$	25		6.05	0.753	3.66	4.35
$AR_{1\text{-}M}$	30		5.03	0.477	14.71	32.2
$AR_{1\text{-}L}$	35		3.95	0.415	31.60	95.2
$AR_{1\text{-}XL}$	40		2.87	0.240	5200	1.61×10^5

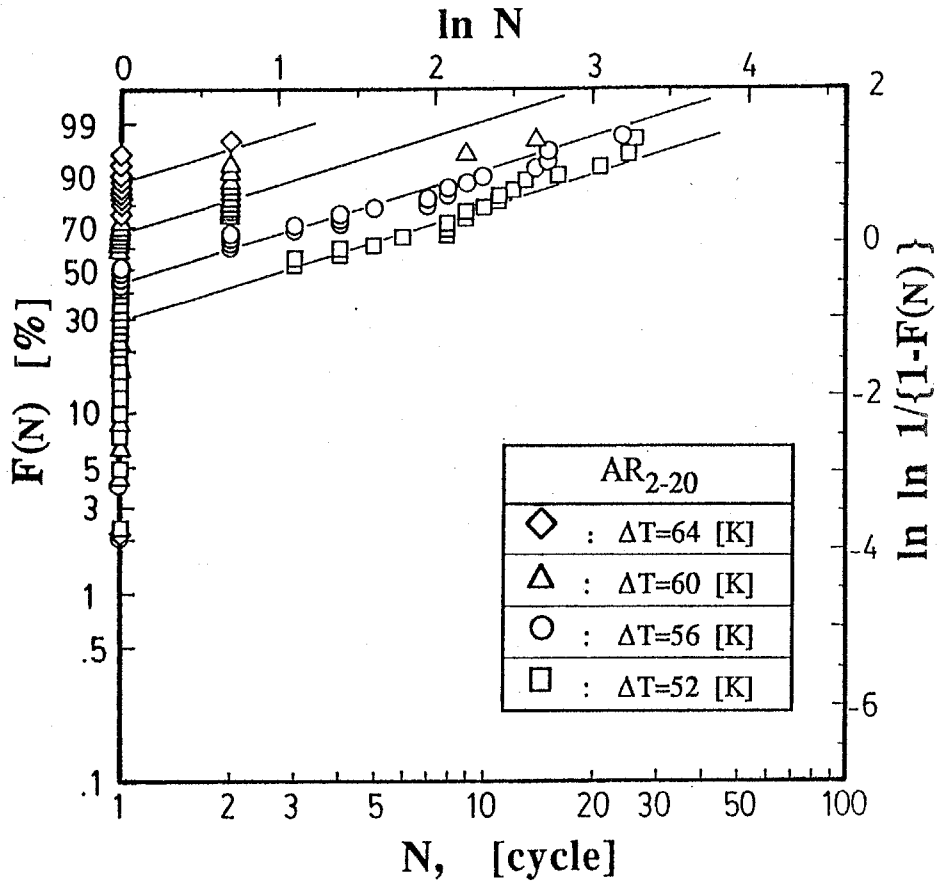


Fig. 5-15 Weibull plots of number of cycles to failure for "$AR_{2\text{-}20}$" type specimen at various temperature differences.

Table 5-7 Weibull parameters of "$AR_{2\text{-}20}$" type specimen tested with various temperature differences.

Specimen	Temperature difference [K]	Thermal Stress [MPa]	Weibull parameters		
			m	η	MTTF
$AR_{2\text{-}20}$	52	5.28	0.64	5.19	6.21
	56	5.67	0.64	2.27	3.86
	60	6.09	0.64	0.830	1.18
	64	6.50	-	-	-

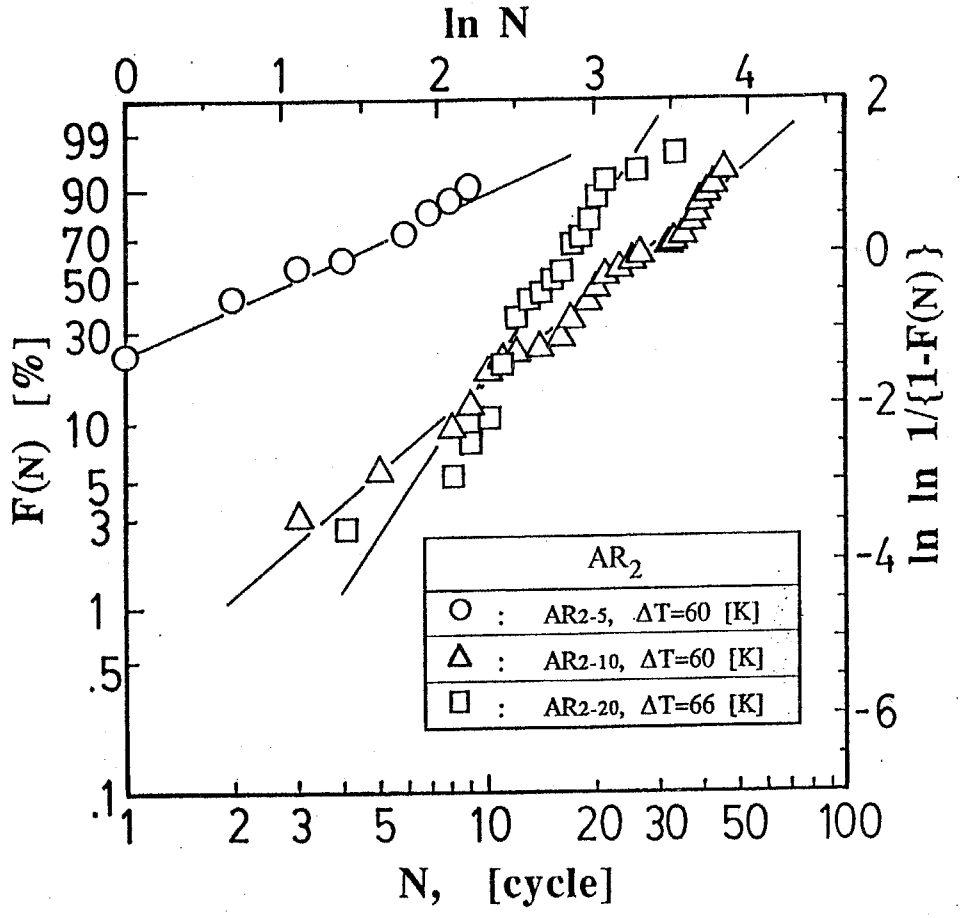


Fig. 5-16 Effect of plasticizer content on Weibull plots of number of cycles to failure for "AR_2" type specimens.

Table 5-8 Weibull parameters of "AR_2" type specimen tested with various plasticizer contents.

Specimen	Temperature difference [K]	Thermal Stress [MPa]	Weibull parameters		
			m	η	MTTF
$AR_{2\text{-}5}$	60	-	0.81	4.16	4.68
$AR_{2\text{-}10}$	60	7.62	1.70	27.2	24.3
$AR_{2\text{-}20}$	66	7.82	3.00	17.0	15.2

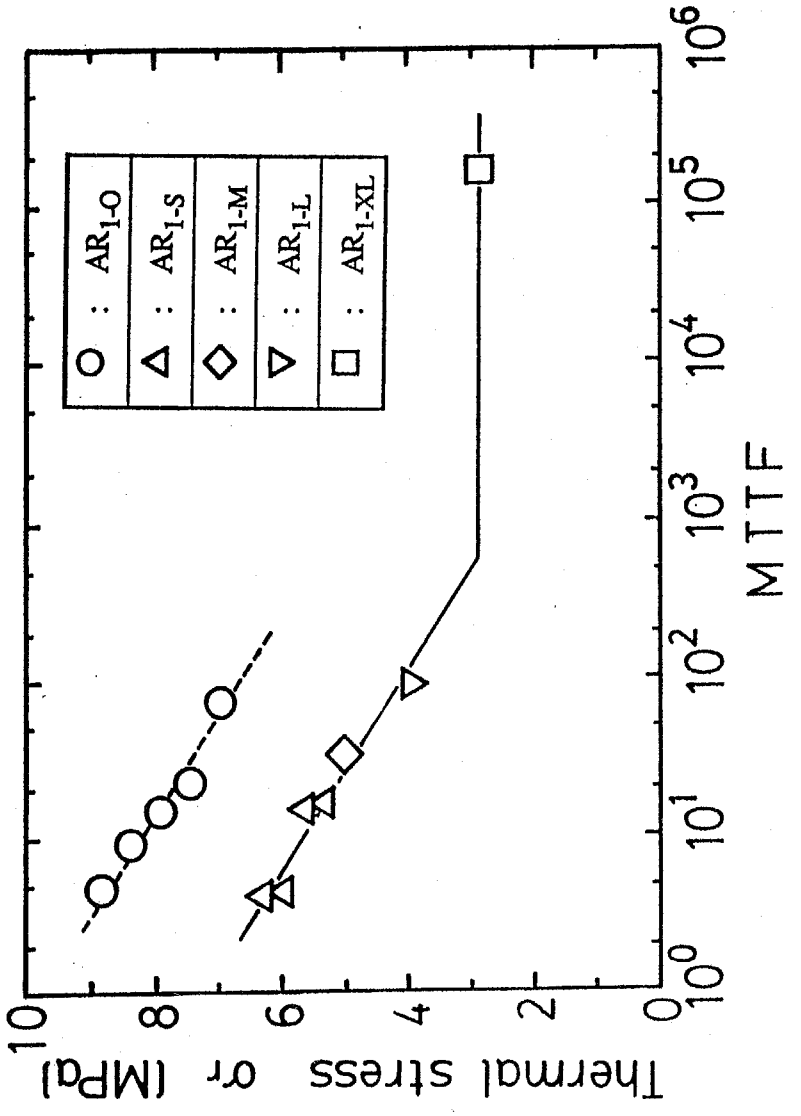


Fig. 5-17 S-N diagram of thermal cycle test with hole type aluminum ring model specimens.

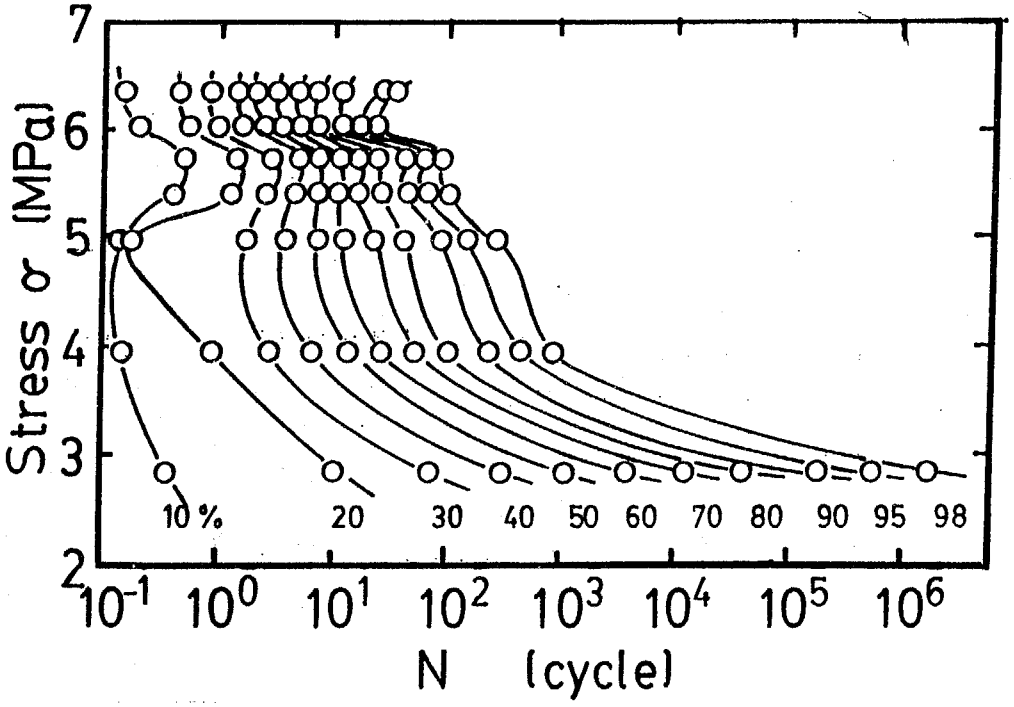


Fig. 5-18 P-S-N diagram of thermal cycle test with hole type aluminum ring model specimen.

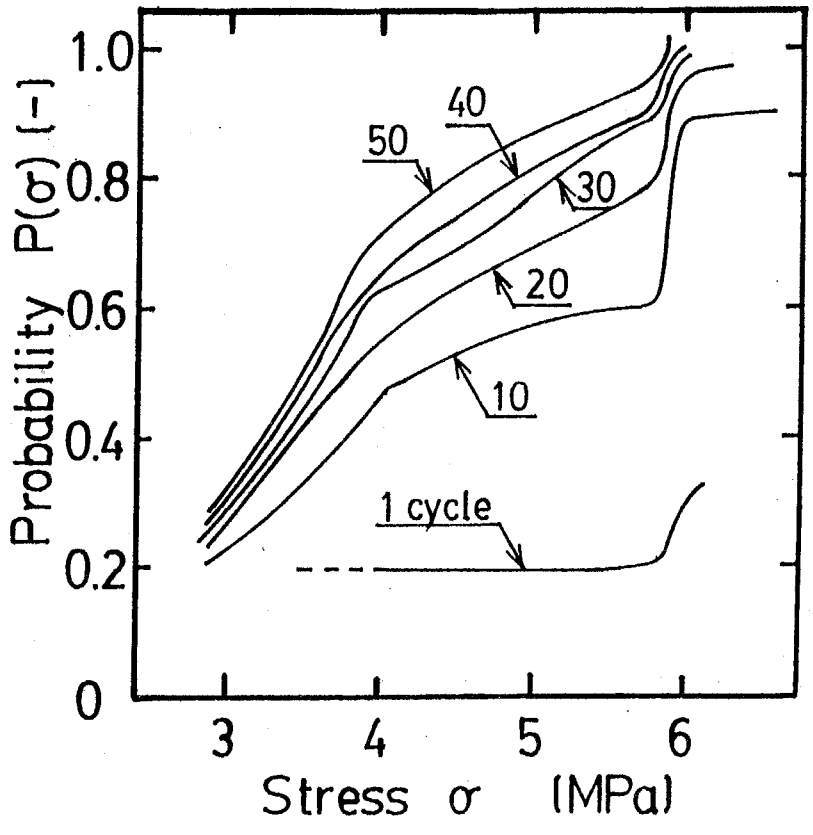


Fig. 5-19 Cumulative distribution of thermal cycle test with hole type aluminum ring model specimen.

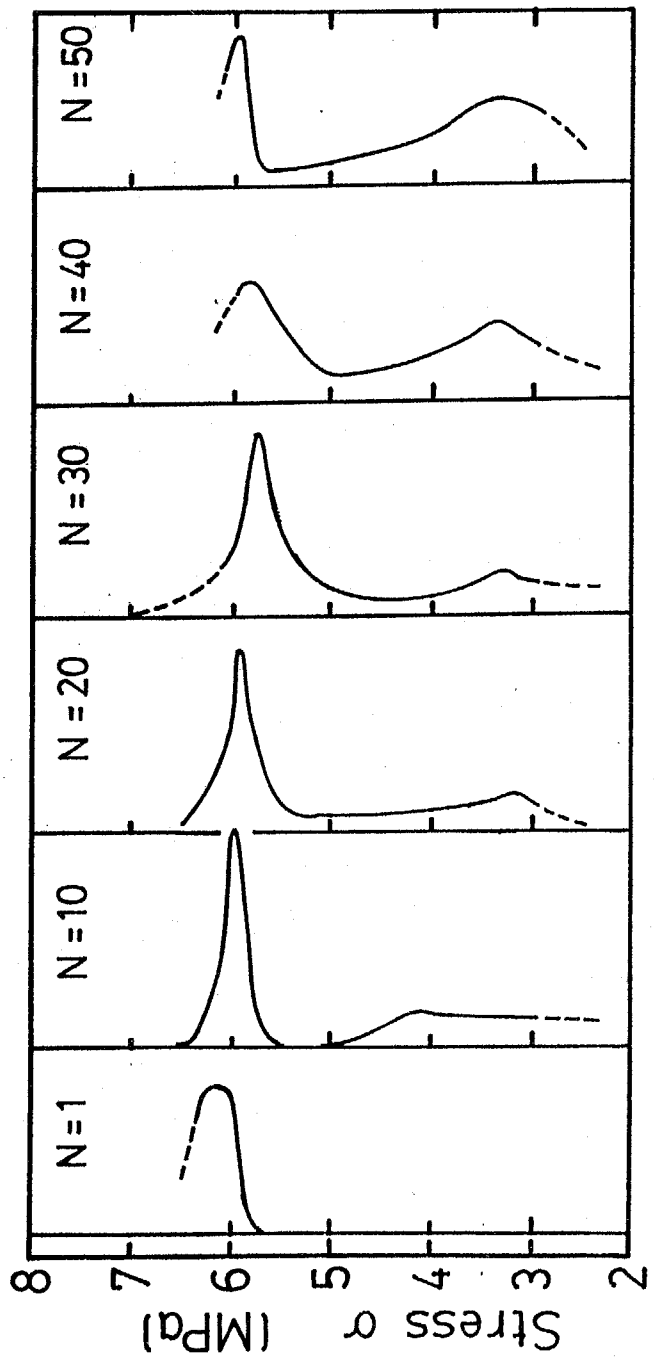


Fig. 5-20 Probability density function of thermal cycle test with hole type aluminum ring model specimen.

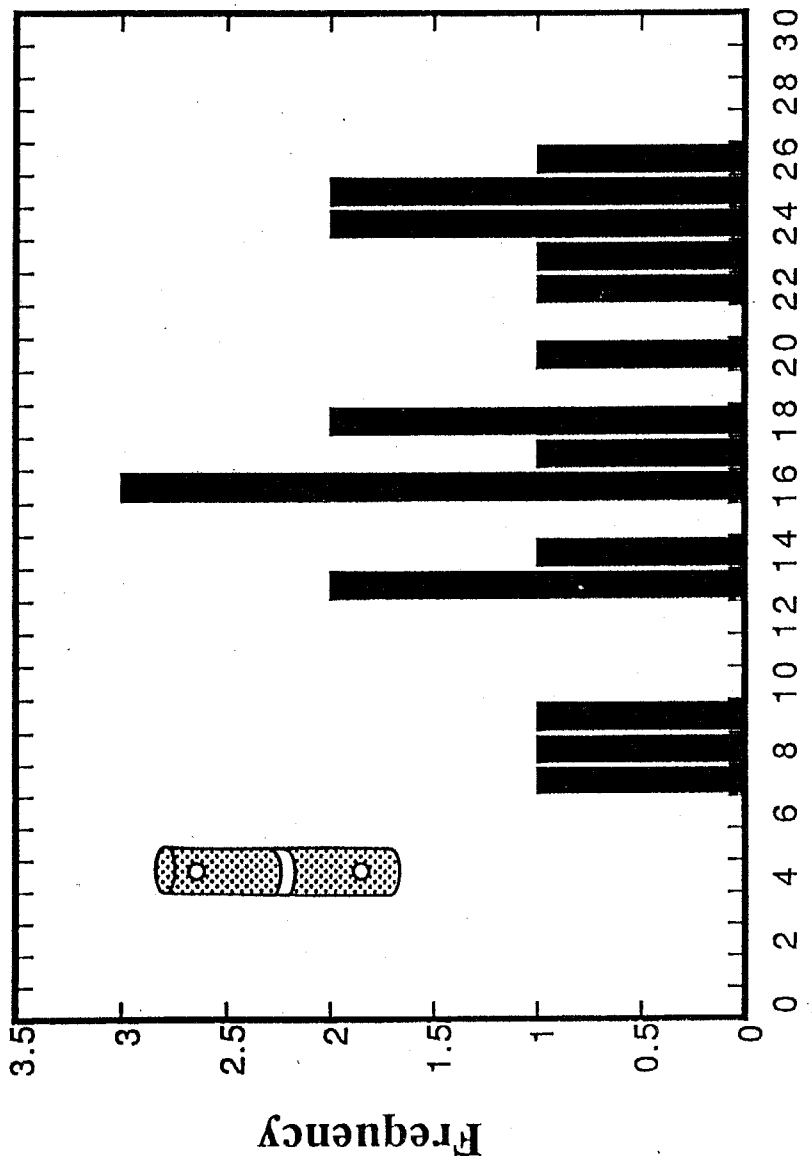


Fig. 5-21 Histogram of tensile strength with butt joint specimen.

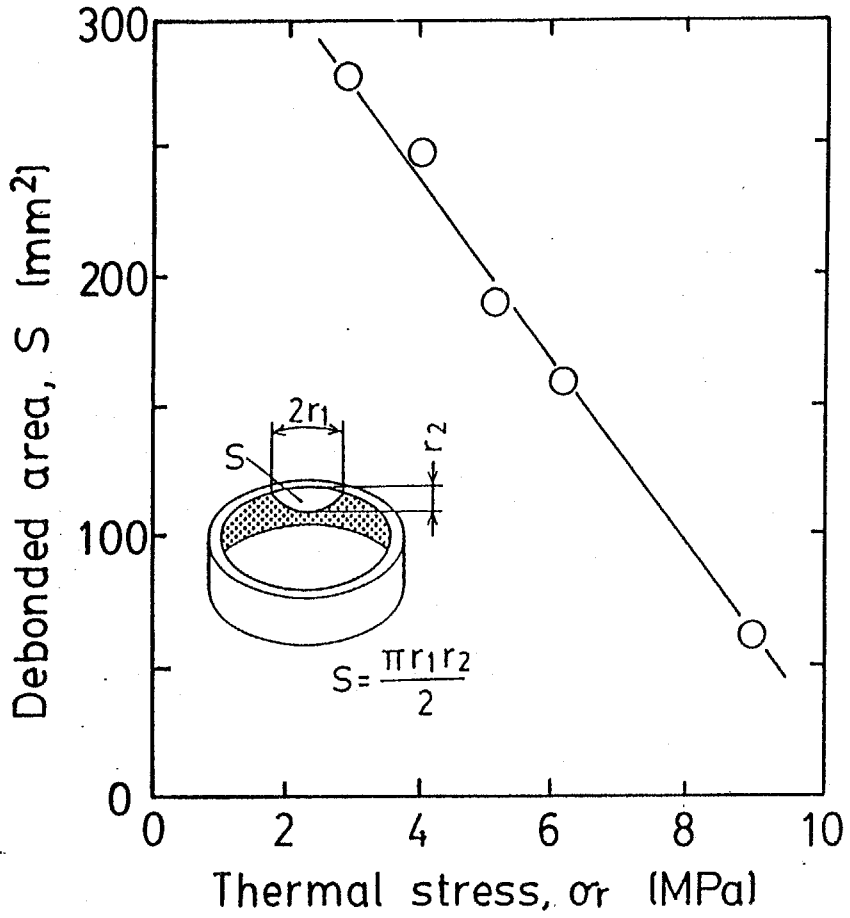


Fig. 5-22 Relationship between debonded area and thermal stress of aluminum ring model specimens.

Table 5-9 Debonded area and apparent fracture toughness of thermal cycle test with the aluminum ring model specimen.

Type of specimen	$AR_{1\text{-}O}$	$AR_{1\text{-}S}$	$AR_{1\text{-}M}$	$AR_{1\text{-}L}$	$AR_{1\text{-}XL}$
Hole diameter [mm]	0	25	30	35	40
Aspect ratio, r_2 / r_1 [-]	0.249	0.217	0.222	0.204	0.206
debonded area, S [mm^2]	61.2	158	189	248	276
Apparent fracture toughness, K_{Ic}' [MPa$\sqrt{m}$]	0.502	0.504	0.452	0.411	0.321
(b-c) / b [-]	1.000	0.561	0.474	0.386	0.298

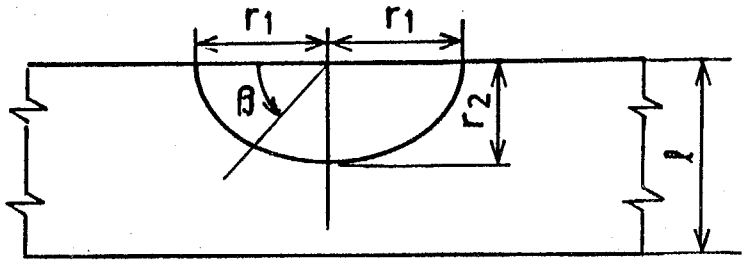


Fig. 5-23 Schematic illustration of elliptical debonded area.

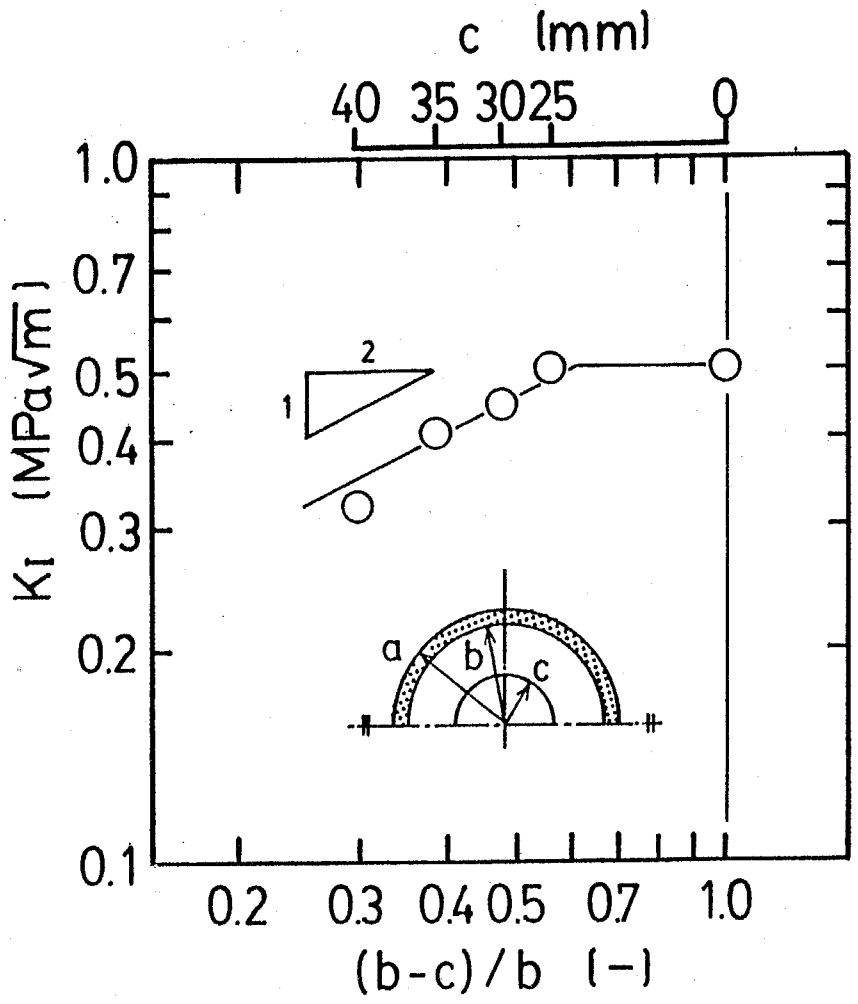


Fig. 5-24 Effect of epoxy / Al thickness ratio on apparent fracture toughness of aluminum ring model specimens.

第6章　アルミニウム片埋込みモデルによる冷熱サイクル試験

6．1　緒言

前章では、異材との界面を持つエポキシ樹脂製品の信頼性評価について取りあげ、リング内に樹脂を注型した界面を1種類持つモデルについてその検討を行った。しかしながら、一般的な絶縁構造は、埋込み電極や半導体の封止など異材を樹脂中に埋込んだ形状であり、より複雑に複数の界面が存在する。そこで、本章ではこういった埋込み電極や半導体封止などを考慮して、アルミニウム片を樹脂中に埋込んだモデルにより、その熱衝撃挙動と冷熱サイクル試験を行い、異材と複数の界面を持つエポキシ樹脂製品の信頼性評価について検討する。

半導体製品は高い信頼性が求められるために、その封止材料についても、例えばＭＩＬ規格[255]のような非常に厳しい品質試験に合格しなくてはならない。これらは、厳しい熱衝撃や熱サイクルに対しても安定した品質を保証するためのものであるが、製品試験であるために定量的な解析や評価は望めない。

また、半導体はＬＳＩからＶＬＳＩ、さらにＵＬＳＩという具合に高集積化が進んでおり、これにともなって素子のサイズが大きくなり、またピン数が増加するのにも関わらず封止した製品の小型化が要求されており、年々封止材に対して高い性能が要求されてきている。このなかで、半田付け時には大きな熱衝撃が加わるために、封止材に対しても耐熱衝撃性が要求される。

6．2　試験材料と試験方法

6.2.1 試験材料と試験片

本章では、埋込み電極や半導体封止などにみられる樹脂に異材を埋込んだ製品の熱衝撃・冷熱サイクル挙動を、簡単な形状にモデル化して検討するために、以下に示すような試験材料および試験片形状を選択した。

（ａ）熱衝撃試験片

熱衝撃試験片の形状は直径 60 mm、厚さ 8 mm の円盤型とし、このとき埋込み材は円盤型、正方形板型、角にアールをもつ正方形板型を使用した（以後、各々を丸型、角型、R型と略す）。これらの試験片形状とその寸法を Fig.6-1 に示す。埋込み材の形状を変化させる際には、寸法の影響が少なくなるように、各々の試験片の軸方向に垂直な断面の面積が等しくなるようにした（Fig.6-1, Table 6-1 参照）。

試験材料の樹脂には、破壊挙動を観察するのが容易な透明の成形品が得られる注型用エポキシ樹脂により実験を行った。この注型用エポキシ樹脂は、注型時の硬化収縮による割れなどの成形の制約から、第２章で用いた脂環式エポキシ樹脂とビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を等重量混合した樹脂に無水フタル酸を硬化剤として加え硬化させた樹脂（第２章の A_5/B_5 に相当する）を用いた。

埋込み材料には、加工の容易さや樹脂との組み合わせにおける線膨張率の適当さから、アルミニウム合金（JIS A 5052）を用いた。埋込み材の表面は、#400 サンドペーパーで表面状態を均一とした後、脱脂処理を施した。樹脂と埋込み材の間の接着力を変化させる目的で、この脱脂処理のみを施したもの以外に、丸型埋込み材についてはサンドブラスト処理とシリコンオイル（離型剤）塗布処理の二つの表面処理を行ったものについても試験に供した。

試験片の作製は次の手順で行った。まず、表面処理を行った埋込み材ピースをブリキ製シャーレの底部中央に接着して、これを硬化温度に予熱した後に樹脂を注型した。硬化後、Fig.6-1 に示す寸法（厚さ 8 mm）に機械加工し、クラックを観察するためのものについてはさらに耐水サンドペーパー表面研磨とバフ仕上げを施した。最後に水分の除去と、大きな加工歪を除去する目的で、120℃×8 hr のコンディショニングを行った。

（ｂ）冷熱サイクル試験片

冷熱サイクル試験においては、基本的に上記とほぼ同じ試験片を同じ手順で作製したものを用いた。直径 60 mm、厚さ 7 mm の円盤形を標準とし、厚さについては 7, 8, 9 mm に変化させた。使用した樹脂と埋込み材は、熱衝撃試験と同じ A_5/B_5 およびアルミニウム合金とし、埋込み材形状は角型のみとした。

埋込み材の表面処理は、試験片作製の問題から、側面のみにサンドブラスト処理を行い、これを脱脂処理（トリクロロエタンの液槽と気槽で各 10 min 洗浄）およびプライマー塗布／焼き付け処理して用いた。また、埋込み材の界面強度を変えるために、サンドブラストを全面あるいは一部について施さないもの、あるいはプライマー塗布をしないものも作

製した。さらに、半導体の封止で問題となる吸湿後の耐半田性についても検討するために、試験に供する前に 80℃のイオン交換水中に約 120 hr 浸せきしてから冷熱サイクル試験を行った。

（ｃ）試験材料の熱的・機械的性質

用いた試験片材料の熱的・機械的性質を Table 6-2 に示す。ここで、半導体封止で一般に用いられるオルソクレゾールノボラック型の成形エポキシ樹脂（シリカ粒子充てん）および、リードフレーム材料の42%Ｎi-58%Ｆe合金（通称"42アロイ"）についても比較のために示す。このうち、樹脂については第２章で求めた、あるいは同様の方法で求めた測定値であり、埋込み材については文献値[22),241),247)]を使用した。樹脂の線膨張率についてはＴＭＡ（熱機械的分析，昇温速度 5℃/min）、ガラス転移温度についてはＴＭＡとＤＳＣ（示差熱分析，昇温速度 5℃/min）により測定した（Fig.6-2(a)）。これよりTg=145℃として以後の解析に用いた。さらに、樹脂の分解温度をＴＧＡ（熱重量分析）によって求めた。熱分解曲線を Fig.6-2(b) に示す。用いた樹脂は 300℃ 付近から徐々に分解を始め、380℃ 付近では約半分まで重量が減ずる。これより冷熱サイクル試験における樹脂の加熱限度を 300℃ とした。

6.2.2 試験方法

（ａ）熱衝撃試験法

アルミニウム片埋込みモデルの熱衝撃試験は次の手順で行った。試験片を Fig.6-3 に示すように、試験片の埋込み材側に断熱用バルサ材を固定し、この試験片を 1 hr 以上一定温度（室温）に保持した後、温度（室温）を測定して冷媒（液体窒素）浴中に断熱材ごと投入した。そのまま 20 min 間冷却して熱衝撃を与えた後、試験片を取り出して発生したき裂を観察し、一部のものについてはカラーチェックを行った。この冷却時間については、無限平板の非定常熱伝導方程式の簡略解（5.2.2参照）により試験片の温度がほぼ均一になるまでの時間となるように決めた。

（ｂ）冷熱サイクル試験方法

冷熱サイクル試験についても同じく片側断熱の状態で、高温の液槽と低温の気槽に交互に投入して繰り返し熱衝撃を与える方法で行った。ただし、この場合には、断熱材を押し当てることにより断熱面に固定した。

試験は、初めに室温におかれた試験片を加熱から初めて、次に冷却し、これをもって１サイクルとした。以後、半サイクル毎に試験片にき裂が発生しているか否かを確認しながら、き裂が確認されるまでこれを繰り返した。本冷熱サイクル試験方法を模式的に表したものを Fig.6-4 に示す。

高温浴としては、半田（錫60%／鉛40%）浴を標準としたが、この半田の融点は約 185℃であるため、実際には 200℃以下の条件では使用できない。その場合には、融点約 72℃の低温半田（Wood's metal；ﾋﾞｽﾏｽ50%／ｶﾄﾞﾐｳﾑ10%／錫13.3%／鉛26.7%）を用いた。またこの

他にパーフルオロポリエーテル†（以下 PFPE と略す）浴、強制対流式空気恒温槽（加熱炉）も参考のため使用した。低温側は、-70℃あるいは -40℃まで冷却可能な強制対流式の空気恒温槽を用いた。

温度制御は、半田浴、低温半田浴、PFPE 浴についてはヒーターをPID制御により±10℃の範囲で行った。高温の空気槽および低温の空気槽は、装備されている調節器によりやはりPID制御にて温度を±2℃の範囲で一定温度に調節した。加熱および冷却時間については、アルミニウム片の温度履歴の測定（後述）から、アルミニウム埋込み材が加熱あるいは冷却温度にほぼ達する時間とし、加熱側に半田浴、低温半田浴、および PFPE 浴を用いた場合には 30 min、加熱側に空気恒温槽を用いた場合には 1 hr に設定した。

---

†パーフルオロポリエーテル：ＬＳＩの耐熱衝撃性を評価するための液－液型冷熱サイクル試験（これを通常熱衝撃試験という）機において熱媒体に使用される高沸点、低融点の液体。

$$CF_3\text{-}[(O\text{-}CF(CF_3)\text{-}CF_2)_n\text{-}(O\text{-}CF_2)_m]\text{-}O\text{-}CF_3,$$

6．3　アルミニウム片埋込みモデルの熱衝撃挙動

本節ではアルミニウム片埋込みモデルが冷却熱衝撃を受けるときの破壊挙動について検討した。

6.3.1 熱衝撃による破壊形態

熱衝撃試験後の破壊の様子を観察したところ、破壊の形態がほぼ２種類に分けられることがわかった。その２つの破壊形態の模式図と代表的な例を Fig.6-5 に示す。Fig.6-5(a),(c) に示す破壊形態は埋込み材のエッジに沿って円筒形のき裂が発生しており、一方 Fig.6-5(b),(d) では埋込み材の上部を横切る半径方向のき裂が生じている。

一般的には、例えば Fig.6-5(e),(f) に示すように、周方向き裂と半径方向き裂が同時に発生しているが、最初に発生した主たるき裂が試験片の半径方向か、周方向かにより区別した。すなわち、Fig.6-5(e) は周方向き裂の方が主に発生しているので、これらは“円筒き裂”、また Fig.6-5(f) では半径方向のき裂が主に生じているので、これらは“対角線き裂”であるとした。

6.3.2 破壊形態におよぼす埋込み材形状の影響

埋込み材は丸型、Ｒ型（３種類）、角型の計５種類の形状のものについて熱衝撃試験を行った。この試験結果より埋込み材形状と破壊形態の関係について検討する。

丸型埋込みタイプでは、ほとんどの試験片で円筒き裂の破壊形態をとった。しかしながら、多くの試験片で半径方向のき裂も発生しており（Fig.6-5）、この中には樹脂の一部が離脱するものもある。

Ｒ型埋込み材はその角部の形状によりＲ８，Ｒ５，Ｒ２の３種類について検討した。各Ｒ型埋込み材の試験片に観察される破壊形態を Fig.6-6 に示す。Ｒ８型試験片の破壊形態は、丸型と同様に多くの試験片で（a）のように円筒き裂の破壊形態をとった。しかし、いくつかの試験片では（b）に示すように、対角線き裂を示すものもあった。さらに、(a) のような円筒き裂は埋込み材のアールの部分の中央付近から周方向に発生しており、一方（b）のような対角線き裂はアール部と直線部の境界に近いところから半径方向に発生している。Ｒ５型試験片の破壊形態も、基本的にはＲ８型と同様に（c）のような円筒き裂が多く、(d) のような対角線き裂は少ない。またき裂の発生箇所はＲ８型と同様であった。Ｒ２型では、丸型やＲ８，Ｒ５型と異なり、(f) に示すような対角線き裂の破壊形態の方が円筒き裂に比べてかなり多く観察された。き裂の発生箇所は前述の二つのＲ型と同様であった。ただし、円筒形のき裂は（e）に示したように、丸型試験片の円筒き裂と比べて埋込み材のエッジに沿って直線的に進展している。

角型では、全ての試験片で対角線き裂の破壊形態をとった。き裂は埋込み材の角の部分から発生しており、発生したき裂はほとんどの場合複雑な進展をする。

埋込み材形状を変えたときに発生した2つの破壊形態を示す試験片の数、およびその比率を Table 6-3 にまとめて示す。

6.3.3 破壊形態におよぼす界面処理の影響

丸型埋込み材試験片を用いて、①上述の脱脂だけを施した「無処理」の埋込み材の他に、②樹脂との接着力を向上させる「サンドブラスト処理」と、③樹脂との接着力を弱める「離型剤処理」の3種類に界面処理を変えて、埋込み材の表面処理、すなわち界面接着力の影響について検討した。

埋込み材の全面にサンドブラスト処理を施した試験片の典型的な破壊の形態を Fig.6-7 (a) に示す。全面をサンドブラスト処理した試験片では、全ての試験片で対角線き裂の破壊形態をとった。

離型剤処理を施した試験片は、試験片製作過程における樹脂の硬化が終了した時点でき裂が発生（硬化割れ）したために熱衝撃試験は行わなかった。この硬化割れが発生した試験片の様子を Fig.6-7(b),(c) に示す。一般にエポキシ樹脂の硬化反応は収縮をともない、この場合も硬化収縮、あるいは硬化温度から室温への冷却仮定で生じたき裂と考えることができる。本研究の熱衝撃試験が冷却熱衝撃による樹脂の熱収縮であることを考慮すれば、硬化時に発生したき裂と熱衝撃試験で発生したき裂とは相関関係があると考えられる。離型剤処理をした試験片では、明らかに円筒き裂の破壊形態である。

丸型埋込み材の界面処理を変えた場合の発生した2つの破壊形態を示した試験片の数、およびその比率を Table 6-4 に示す。

ここで、上述の実験結果を整理して棒グラフで表したものを Fig.6-8 に示す。これより次に示す傾向があることがわかる。

(1)R型埋込み材を丸型と角型の中間の形状と考えると、埋込み材の形状が丸型から角型になるにつれて、破壊の形態は円筒き裂より対角線き裂の方が生じやすい。

(2)埋込み材と樹脂の間の接着力を、サンドブラスト処理＞無処理＞離型剤処理の順であると考えると、接着力が強いほど対角線き裂の破壊形態が生じ易い。

6．4　アルミニウム片埋込みモデルの冷熱サイクル挙動

本節では第５章と同様、繰り返しの熱衝撃がアルミニウム片埋込みモデルに負荷されたときの挙動について検討した。代表的な半導体封止材の耐熱衝撃試験であるＭＩＬテストや注型エポキシ樹脂に対する耐クラック性評価のための実用試験であるオリファントワッシャー試験においても、繰り返しの熱衝撃が採用されている。これは、過酷な試験条件によって加速試験とすること、熱応力が繰り返して負荷された場合にも高い信頼性を保証すること等のために使用されている。したがって、実際に樹脂開発を行う場合には、これらの評価試験に対して高い性能を有するものを開発することが要求される。そこで、とくに半田温度に加熱される半導体封止材を考慮して、室温、あるいはそれ以下の温度域と半田温度域の間の冷熱サイクル試験を行い、その破壊挙動について検討した。

6.4.1 半田ショック試験における温度分布の経時変化

（ａ）温度経時変化の測定

冷熱サイクル試験を行う前に試験片の温度変化を測定した。試験片の断熱側にある埋込み材中央に熱電対を埋込んだものをプローブとして用い、これを 0℃の空気恒温槽内で定常になった後、高温側 200℃の高温媒体中に投入し、その温度変化を測定した（Fig.6-9(a) 参照）。

この測定結果を Fig.6-9(b) に示す。これより、いづれの熱媒体においてもほとんど同様な経時変化を示し、半田、低温半田、PFPEを使用した場合には約 20～25 min で定常に達し、これに対し、空気強制対流では定常に達するまでに 50 min 以上かかることが認められる。この結果より、半田、低温半田、PFPEを使用する場合の冷熱サイクル試験における冷却および加熱サイクル時間を各々 30 min、空気強制対流による加熱サイクルのみは 60 min と設定し、空気強制対流による冷却サイクルは加熱側と同じに設定した。

（ｂ）有限要素法による熱伝導解析

ここでは、不完全コレスキー分解（Incomplete Cholesky Decomposition）と共役勾配法（Conjugate Gradient Method）を組み合わせて解く手法（ＩＣＣＧ法）を取り入れて、ｚ軸の回転対称図形に近似して、三角形１次要素のリングモデルによる有限要素法にて熱伝導解析をパーソナルコンピューターにて行った。

解析にあったっては簡単のため、物性値の温度変化は無視できるとし、各物性値は室温における値を仮定した。また、ｚ軸に対する回転対称図形であると近似して、Fig.6-10(a) に示すような r-z 面の要素分割による三角形リングモデルにより解析した。図中の網掛け部が埋込みアルミニウム部を表す。境界条件、初期条件は以下のようにおいた。初期条件は試験片内を均一温度とし、熱境界条件は熱媒体に接する面（$z=z_1$, $r=R$）から一定の熱伝達係数で加熱／冷却されるとし、加熱面と反対側の面（$z=0$）は断熱、ｚ軸（$r=0$）は対称軸とした。

均一温度（0℃）の物体が、熱媒（200℃）からの熱伝達により加熱される場合を、熱伝

達係数を h=5～800 W/m²•K の間にいろいろに仮定して計算したときの、断熱面側のアルミニウム片中央部分の温度履歴の計算結果を、仮定した熱伝達係数をパラメータとして Fig. 6-10(b) に示す。

（ｃ）温度履歴の計算結果との比較

有限要素法により種々の熱伝達係数における温度履歴を計算し、これと先に示したアルミニウム片部分の温度履歴の実測結果を照合することにより、半田、低温半田、PFPE、および空気強制対流の熱伝達係数を見積もることができる。

Fig.6-9(b) に示した温度測定結果と Fig.6-10(b) に示した計算結果とを比較すると、半田、低温半田浴の熱伝達係数は 200～800 W/m²•K、PFPE 浴は約 80 W/m²•K、空気強制対流は約 40 W/m²•K と推定される。これらの値は、第３章において氷-水系およびﾄﾞﾗｲｱｲｽ-ﾍﾟﾝﾀﾝ系の冷却浴におけるエポキシ樹脂の熱伝達係数が 100～200 W/m²•K であることに比較して妥当な値と考えられる。

6.4.2 冷熱サイクル試験における破壊形態

アルミニウム片埋込みモデルの冷熱サイクル試験において、試験片は冷却時と加熱時の両方で破壊した。また実験中の観察により、冷却時の破壊は冷却熱衝撃を与えた後 20～25 min 後に起こり、それに対して、加熱時の破壊は加熱衝撃を与えた直後（1～数 sec 程度）に起こることが確認された。この加熱時の破壊は、冷却温度が0℃以下、加熱温度200℃以上のときに起こり、それ以外の条件ではほとんど認められなかった。

冷熱サイクル試験における破壊形態は Fig.6-11 に示す４種類に分けられる。すなわち、Type A：試験片のき裂が埋込み材の上部で周方向に進展するもので、熱衝撃試験の円筒き裂に相当するもの、Type B：試験片のき裂が埋込み材の角から始まるもので、同じく熱衝撃試験の対角線き裂に相当するもの、Type C：試験片のき裂が埋込み材の辺上を横切るようにして進むもの、Type D：き裂の発生が四方でほぼ同時に、しかも埋込み材の回りで発生するものである。このうち、Type A～C は冷却時の、Type D は加熱時の破壊形態である。

6.4.3 破壊形態と寿命分布

冷熱サイクル試験における寿命とこの試験による樹脂の信頼性を評価するために、本試験の故障寿命が二母数または三母数のワイブル分布に従うものとして、信頼性工学的見地から寿命分布について考察を行った。

Fig.6-12 は試験片 201 個について温度差 240 K（240℃⇄0℃）で行った試験結果を示した(a)ヒストグラム、および(b)ワイブルプロットである。Fig.6-12(b) に示したワイブルプロットは折れ曲がった曲線であり、簡単な寿命分布で表されるとは考えにくい。これは、破壊が加熱／冷却いずれで起きたか、あるいはその破壊形態を無視していることが原因と考えられる。そこで、破壊形態（Type A～D）別にワイブルプロットしたものを Fig.6-13

(a)～(d) に示す。

Fig.6-13(a) に示す Type A の寿命は、最初の数サイクルではほとんど出現せずに、6サイクルから始まり、10サイクル付近を中心に分布している。データが上に凸の曲線になっていることと、ほとんどの試験片の破壊が6サイクル目以降に起きていることから、3母数ワイブル分布であると考えられる。そこで位置母数γを適当に仮定して再度プロットすると γ=5 の時（■）に最も直線性がよく、これを用いて形状母数mを求めると m=1.73 となり、この破壊形態は摩耗故障型と考えられる。

Fig.6-13(b) に示す Type B は、特定のサイクル数に集中せずに破壊して、広い寿命分布をもつ。しかしながら、ワイブル確率紙上においてデータは t=15 サイクルを境に折れ線で近似される形状であるから、2段階の複合ワイブル分布として評価した。このときのmの値は、前半後半でそれぞれ m=1.42, 2.79 であり、どちらもmの値が1以上であるが、後半においてより摩耗故障型に移行しているとものと考えられる。

また、Fig.6-13(c) より Type C で破壊する試験片の寿命データはそのほとんどが1サイクル目の破壊で、m=0.4 となり初期故障型の分布を示している。

さらに、Fig.6-13(d) から加熱時破壊の Type D の寿命については、1サイクル目（試験開始時）にはほとんど破壊せず、2～3サイクル目に頻度が高いために複雑なS字形の曲線となった。ここでは標本数があまり大きくないことから、初期の部分を無視して、t=20 を境とする複合ワイブル分布として評価すると、mの値はそれぞれ m=0.68, 2.08 となる。よって、初期故障型の後に摩耗故障型の分布に変わる形となる。

以上のように、アルミニウム片埋込みモデルによる冷熱サイクル試験結果は、破壊形態毎に独立したワイブル分布に従うことが明らかとなった。

異なる故障モードが混在するとき、これらが互いに競合して起きる場合（すなわちある固体が例えば Type A で破壊したが、もし Type A の破壊がこのサイクルで起きなかったとき、別の例えば Type B でこれ以降のサイクルに破壊し得るような場合）には、着目する破壊形態以外の破壊を打ち切りデータとして扱う方法がある。この代表的な解析方法が累積ハザード法[256)～258)]である。累積ハザード関数は次式で表される。

$$H(t) = \int_0^t \lambda(t)\,dt \qquad \cdots\cdots(6.1)$$

この式で、H(t)がハザード関数、λ(t)が故障率関数である。分布関数F(t)と累積ハザード関数H(t)は、次式の関係にある。

$$F(t) = 1 - \exp(-H(t)) \qquad \cdots\cdots(6.2)$$

本試験結果は、複数の独立した破壊モードの故障形態が混在し、さらに後述するように、人工欠陥を持つ試験片においても、ある場合には複数の破壊形態が観察される。これより、これらの故障は競合して起きているものと考えられる。そこで、Fig.6-13(a)～(d) に示したデータを、累積ハザード関数によりワイブルプロットを行ったところ、ほぼ同じ分布形態を示すという結果を得た。このような打ち切りデータを認める解析方法は、とくにデータ数が少ないとき有効であり、以下ではデータ数が少ないとき累積ハザードによるプロットを用いることにする。

6.4.4 温度条件の影響

（ａ）熱媒体の違いによる寿命分布の変化

Fig.6-14 は媒体の異なる加熱浴を用いた場合（200℃⇄0℃）の試験片寿命の分布をヒストグラムに示したものである。半田、低温半田、PFPE は、どれも加熱時に破壊する試験片が存在するが、空気恒温槽では全ての試験片が冷却時に割れる。これは、空気加熱程度の緩やかな加熱による熱衝撃では、試験片は破壊しないことを意味している。ただし、冷却側での破壊寿命分布に関しては液体浴と同様の傾向を示し、破壊形態も同様であった。このことは冷却サイクルが同じであるとき、加熱サイクルにあまり関係なく冷却時の破壊に対する寿命分布が決まることを示している。

Fig.6-15 は、このとき主に生じた破壊形態 Type A および Type B 別にその分布をワイブルプロットによって示したものである。先ず Type A では、半田浴がやや小さ目であるが、熱伝達係数の大きい浴ほど傾きｍが大きな値となり、熱伝達係数が大きいほどこのタイプの破壊形態に対してより厳しい条件となることが示される。しかしながら、尺度母数 η が逆に小さくなるので、結果的に平均寿命 MTTF は大きく変わらない。これに対して、Type B では、平行線とみなせるから４種類の加熱浴ともほぼ同じ傾きｍをとり、破壊のモードが同じであることがわかる。このことからも、これら Type A および Type B が異なる故障寿命分布をもつ全く異なった故障形態であることがわかる。

（ｂ）温度域の影響（ΔＴ=const.）

温度域を変えた場合の破壊形態は、高温側の温度によってほぼ２種類に分けることができる。すなわち、高温側の浴温度が 200℃ 以下の場合には Type B が、それに対して高温側の温度が 200℃ 以上の場合には Type A が支配的に発生する。これは、低温側の浴温度にはほとんど関係なく、高温側の浴温度のみで破壊形態が決まる。この破壊形態の違いは、T_g以上のゴム状弾性領域の効果が破壊形態に対して大きく関与していることを示唆する。

Fig.6-16(a),(b) は温度差ΔＴを一定として温度域を変化させた試験結果を表したものである。Fig.6-16(a) は PFPE 浴を用いて ΔＴ=200 K とした場合の4条件におけるプロットであるが、この条件ではほとんどの試験片が Type B の破壊形態を示したので、この破壊形態についてのワイブル型累積ハザードプロットにより表したものである。-70℃⇄130℃の条件ではデータが少ないためかとくに高サイクル側の傾きがこの条件だけ異なるなど他と若干異なるが、いずれにせよ温度域が低温側になるほど低サイクル側に平行移動する傾向にある。しかしながら、どの温度条件においても、前半で傾きの小さい初期故障型の分布、後半で摩耗故障型の分布を示す複合ワイブルである。またこの分布の切り替わる位置もおよそ 15～20 サイクルであり、Fig.6-13(b) の傾向と一致している。一方 Fig.6-16(b) は半田浴を用いて ΔＴ=240 K とした場合の5条件におけるプロットであるが、この条件ではほとんどの試験片が Type A の破壊形態であり、この破壊形態についてのワイブル型累積ハザードプロットを示している。この場合には温度域によって複雑に変化しているが、基本的にはほぼ $m \simeq 1$ （偶発故障）の平行の傾向にある。

これらの結果から求められるワイブルパラメータを Table 6-5 に、横軸に高温側の温度、

縦軸に平均寿命 MTTF をプロットしたものを Fig.6-17 に示す。この図で、●は上述の PFPE 浴を用いて ΔT=200 K とした場合であり、○は半田浴を用いて ΔT=240 K とした場合を示している。これらの結果より、ΔTが一定でも寿命は一定ではなく、温度域の高いものほど寿命が長くなることがわかる。これは、温度域の低い方、すなわちガラス状領域における熱応力の方が、ゴム状領域における熱応力より大きく影響することが原因と考えられる。しかしながら、この図に示すΔT=240 K （半田浴:○）の高温側のデータは、Tu＞240℃における高温側の寿命が短くあらわれ、Tu=240℃の時に最大の寿命を示す。実験で用いた温度域は、熱分解温度(約 320℃, Fig.6-2(b)参照)より低く保ったが、熱分解温度域外でも高温度域においてはサイクル数を重ねると樹脂が褐色に変化しており、熱劣化による寿命低下の影響が現れたものと考えられる。この高温側温度が 200～260 ℃というのは、半導体の実装行程における浸せき半田付け行程の温度域であり、この寿命変化を考慮した半田の温度管理が必要であると思われる。

（ｃ）温度幅とゴム状領域の影響

ガラス転移点以上のゴム状領域の熱応力が寿命に与える効果を検討するために、低温側浴温度を一定として、高温側温度を変化させた。低温側の温度を -70℃一定として、高温側温度（低温半田浴）を 120～240℃に変えた場合の試験結果を、その破壊形態別にワイブル型累積ハザードプロットにより Fig.6-18(a),(b) に示す（T_{up}=120℃の場合にはデータ数が少ないのでプロットはない）。この場合にも主に発生したのはType A および B のみであった。先ず Type A （Fig.6-18(a)）であるが、この場合には高温側熱媒浴の影響を求めた場合（Fig.6-15）と異なり、温度差を大きくするにしたがって、傾きは変化せずに低サイクル側へ平行移動する傾向にある。さらに、とくに高温側のデータは Fig.6-13(a) と同様に上に凸の曲線、すなわち位置母数γの存在する傾向もある。これに対して Type B （Fig.6-18(b)）の場合には、温度差を大きくするにしたがって、平行というよりむしろ傾きmが大きくなりしかも尺度母数ηが小さくなる傾向を示している。また、低温側で15サイクル以上の寿命を示す点のある2つのデータでは、この約15サイクルから傾きが大きくなる傾向にあり、この点についても Fig.6-13(b) と同じであるといえる。

この結果からワイブルパラメータを求めたものを Table 6-6 に、また横軸に温度差、縦軸に平均寿命 MTTF をプロットしたものを Fig.6-19 に示す。Type A（△）も Type B（○）も平均寿命においてはほぼ同じ様な傾向を示している。低温側の温度が一定であるから、温度差が大きいほど冷熱サイクル寿命は短くなる。しかしながら、単純に寿命が短くなるのではなく、温度差が増加したときの寿命の変化は、高温側温度がガラス転移点 Tg(=145 ℃）より高温になると、 Tg 以下に比べてずっと小さくなる（単純に寿命を補外したものを Fig.6-19 中に破線で示す）。新保ら[165)～170)]は、硬化収縮にともなう残留熱応力は、ガラス転移温度以上のとき弾性率が非常に低いと考えて、ガラス転移温度からの温度差に比例するとしている。この場合にも、冷熱サイクルにおける熱応力がガラス転移温度と低温側温度との温度差に比例するとすれば、ゴム状弾性領域でいくら温度差を与えても熱応力は一定であるから、ガラス転移点以上では寿命は一定値をとることになる（Fig.6-19 中の一点鎖線）。しかしながら実験結果は両者の中間になっていることを示している。すなわち、ガラス状領域における温度差は同じであっても、ゴム状領域における温度差が大き

いほど、ガラス状領域の温度差に比べるとその影響は小さいが、寿命が短くなる。これより冷熱サイクル試験の設定・評価には、ガラス転移点が大きくその寿命に影響することを考慮する必要がある。

6.4.5 界面処理と吸湿の影響

アルミニウム片埋込みモデルの熱衝撃試験において、埋込み材表面の界面処理によって破壊形態が影響を受けることが明かとなった。ここでは、冷熱サイクル試験における界面処理の影響を検討する。また、ＬＳＩなどの半導体封止においては、とくに吸湿後の半田ショックでクラックが起こることが問題となっている。そこで、試験片の埋込み材表面の界面処理を変えたもの、および、試験開始前に吸湿処理（静止イオン交換水中に 80℃×120 hr 浸せき）をしたものについて冷熱サイクル試験(240℃⇄40℃)を行ったところ、これらの処理によって破壊形態は異なった。破壊形態の代表例を Fig.6-20 に示す。

試験片の埋込み材側面にサンドブラスト処理を施したもの（Fig.6-20(a)）は、高温側が240℃以上であるから、6.4.4 で述べたように Type A が多い。それに対し、このサンドブラスト処理を施さないものや、試験前に試験片を水に充分浸せきしたもの（80℃, 120 hr）は、Fig.6-20(b) に示すように Type B が多い。また、試験前に試験片を水に浸せきしたものの一部には、Fig.6-20(c) に示すように、埋込み材中央部から埋込み材の上部のみに縦横にき裂が発生したものもあった。これは、樹脂中に浸入した水分がさらに埋込み材とマトリックスの界面まで拡散し、分子鎖密度の低い界面部分にトラップされ、このたまった水分が加熱によって気化膨張するときに生じる応力によってき裂が発生したものと考えられる[227)～233)]。

埋込み材側面部の界面処理方法を変えた場合、および吸湿処理をした場合の冷熱サイクル試験結果を、各試験における平均寿命を Table 6-7 に比較して示す（各試験条件の試験片個数が少ないため、ここでは単に平均寿命を示す）。これより、埋込み材側面をサンドブラストすることによりかなり平均寿命が長くなり、冷熱サイクル特性が向上することがわかる。よって、埋込み材側面の接着性が寿命に大きく影響している。

また、水に浸せきしたものは、平均寿命では界面処理を変えた場合の間になっているが、寿命の長いものと短いものとにはっきりと別れる傾向にある。これは、吸湿の影響が、主に樹脂中に浸入した水分が加熱衝撃によって気化膨張したときの応力によるものと考えられるから、初めの数サイクルにおいて破壊しなかった試験片は、加熱過程で樹脂中の水分が徐々に乾燥されるため、次第に水に浸せきしていないものとほぼ同等の条件になると考えられる。いずれにしても、１サイクル目での破壊確率は吸湿していないものに比べてかなり高く、このことからＬＳＩなどで吸湿後の耐半田ショック性が問題となる。したがって、樹脂の耐湿性は耐熱衝撃性および耐冷熱サイクル性に対して大きく影響を及ぼす。

6.4.6 試験片寸法の影響

試験片の厚さを 7～9 mm に変えた場合の温度条件 280℃⇄40℃（半田浴）における試験結果を、横軸に埋込み材厚さBaを試験片厚さＢで除した無次元値を、縦軸に平均寿命をとって Fig.6-21 に示す（この場合にも試験片個数が少ないため単に平均寿命のみで比較する）。

この結果より、アルミニウム片の厚さ（Ba）は一定としているから、埋込み材の下部の樹脂部の厚さ（B-Ba）が薄くなるほど寿命は短くなる。しかもある寸法のところから（ここではBa/B≒0.6）急激に寿命が下がる。これは、樹脂層が薄くなることにより、応力条件が厳しくなることを表している。ＬＳＩ等の半導体封止材は薄型化の一途をたどっており、この結果からも半田ショックによる故障に対する信頼性は今後より一層厳しいものが要求されるものと考えられる。

6．5　アルミニウム片埋込みモデルにおける破壊機構の検討

6.5.1 熱衝撃試験における破壊機構の検討

熱衝撃試験における破壊形態から、その破壊機構について考察を行う。

（ａ）埋込み材形状の効果

丸型埋込み試験片では、埋込み材の形状から r-θ 面において角部分の応力集中がないので、円筒き裂の破壊形態をとることが予想され、実際、実験結果においても円筒き裂が多く起こっている。ところで、r-z 面の熱応力を考えると、r-z 面における埋込み材の角においてやはり応力集中することが考えられるから、き裂はｒ，ｚ両軸に対して角度を（約45°）もった方向に進展すると予想される。このことは円筒き裂の破壊が、単に円筒ではなく、円錐形に破壊する様子（例えば Fig.6-5）とよく一致している。

Ｒ型では、角部の応力集中から考えると、アールが小さくなるほど対角線き裂が起こりやすくなっているという実験結果を定性的に説明することができる。しかしながら、Ｒ５およびＲ８についてはかなりの割合で対角線き裂と円筒き裂の両者が発生している。両者とも観測されるのは、以下に示すように、円筒き裂は主に埋込み材と樹脂の界面の剥離によって起こるので、この部分の接着力の分布によって、き裂形態も分布しているものと思われる。また、Ｒ型でもアール部分と直線部の境界が r-θ 面の応力の特異点となるから、き裂は埋込み材のアール部と直線部の境界付近から発生しているという実験結果とよく一致している。

角型では、埋込み材の角部の応力集中が非常に大きいために、この部位からのき裂が最も発生しやすいと考えられ、100% 対角線き裂となるという実験結果とよく一致している。

（ｂ）表面処理の効果

表面処理の効果については、無処理および離型剤処理の試験片（サンドブラスト無し）は埋込み材表面が剥離している状態と考え、サンドブラスト処理に関しては、埋込み材の全表面で樹脂と完全に接着していると考えた。その結果、サンドブラスト無しでは、円形表面の剥離が r-z 面の角部の応力集中をより大きくするために、円筒き裂の破壊形態となるのに対して、サンドブラストを施した場合にはその効果がないので、対角線き裂の破壊形態を示すことが予想され、実験結果をよく説明している。

6.5.2 冷熱サイクル試験における破壊機構の検討

冷熱サイクル試験ではその破壊形態は４種類に分けられ、これらは統計的考察により独立した異なる原因で破壊していると予想される。冷熱サイクル試験結果および統計的考察を考慮して、その破壊機構について考察する。

（a）Type A

Type A は円筒き裂であるから、熱衝撃試験における考察から、埋込み片における正方形の面が剥離した状態での破壊に相当し、この剥離からの樹脂内へのき裂進展であると考えられる。

この場合には、冷熱サイクル試験であるから第5章のアルミニウムリングモデルにおける破壊形態と同じく、側面の剥離が進行した後にき裂進展が起きることが考えられ、これは 0℃⇄240℃ の条件において Type A の破壊が位置母数 $\gamma=5$ の3母数ワイブル分布に従うことから、この剥離の進展に約 5 サイクル要するものと推定される。さらに、円筒型のき裂が埋込み材の内接円のような形態をとるのは、中央付近からの剥離が円形状に進展して、正方形面の縁に達したときにき裂進展が起きると説明できる。

そこで、正方形面に人工欠陥を加えた試験片を作製して、Type A の破壊形態を示すかを確かめた。正方形面にプライマー処理を施さない部分を作った試験片を用いて、冷熱サイクル試験（0℃⇄200℃ 低温半田）における各破壊形態の発生率を Fig.6-22(a) に比較して示す。図中陰付き部がプライマー処理部、白抜き部が無処理部に相当する。プライマー処理を抜くことによって正方形面の界面強度を小さくすると、予想されるようにその破壊形態は円筒き裂になる。また、寿命も短くなり（ほとんどの試験片が5サイクル以内に破壊しており、また試験片注型、加工時にも同じく Type A にて多くの試験片が破壊した）、位置母数もほぼ $\gamma=0$ となる。しかしながら、人工欠陥を正方形表面の外側に作ったときには Type A になるものの、内側の場合は Type B が多く出現しており、エッジ部分の剥離が問題であることがわかる。

Fig.6-15 では温度条件が同じ（0⇄200）で熱伝達係数が変わると傾きmが変化するのに対して、Fig.6-18(a),Fig.6-19(b) では熱伝達一定で温度差、温度域を変えていくとほぼ平行移動であり、また、Tu≧200℃のときに Type A の破壊形態が多く観察されるということから、Type A の破壊形態は高温でその剥離が進行し、熱伝達係数が大きいときその剥離の仕方が早く進むことがうかがわれる。

（b）Type B

Type B は対角線き裂であり、Type A とは逆に埋込み材の角部の応力集中による破壊であると考えられる。このことは、埋込み材側面にサンドブラスト処理を施さない試験片が、硬化時もしくは加工時に、全て Type B の破壊形態で破壊すること（サンドブラスト処理を行った場合には硬化割れや加工時の破壊は少ない）、また、角付近のサンドブラスト処理が充分施されていない試験片では早いサイクル数で Type B にて破壊していること等からも推測される。後者の場合のサンドブラスト面の表面粗さを Type A で破壊した場合のものと比較して Fig.6-23 に示す。したがって、とくに角部に応力が集中するように側面が剥離していると Type B の破壊形態が観察されるものと考えられる。

このことを確認するために、角部にサンドブラストおよびプライマーを施さずに人工欠陥を加えた試験片を作製し、冷熱サイクル試験（0℃⇄200℃ 低温半田）を行ったときの各破壊形態の発生率を Fig.6-22(b) に比較して示す。このことからも、角部に欠陥ができると Type B の破壊形態にて故障が発生すると考えられる。ただし人工欠陥を図の上側、すなわち正方形面の側にいれたものは Type A となる。Fig.6-20(b) においてサンドブラス

ト処理を全面に施していない試験片が Type B を示したのは、正方形面が接着していないことよりも、この角部の欠陥の方が影響が大きいためと考えられ、実際の半導体封止において角部の接着性・密着性が重要な鍵となることが予想される。

Type B では、熱伝達係数を変えても温度域を変えてもワイブル確率紙上ではほぼ平行となり、温度差を変えた場合にのみ傾きが変わる。したがって、この破壊形態の原因は埋込み材角部の定常熱応力であると考えられる。さらに Type B の寿命分布において、t=15 サイクル付近から寿命分布が初期故障型(m<1)から摩耗故障型(m>1)に推移している。これについては、15～20 サイクル以降で試験片の樹脂の色が次第に褐色を帯びてくることから、熱サイクルにともなう樹脂の熱劣化が考えられる。冷熱サイクル試験後の試験片から切り出した樹脂の DSC 測定による Tg の変化を Fig.6-22 に示す。t=15～20 サイクル程度まではほとんど Tg に変化はないか、むしろ上昇傾向にあるものの、それ以降では減少傾向にあり、樹脂劣化がこの寿命分布の変化に寄与していることが予想される。

（c）Type C

Type C は、①熱衝撃試験よりも小さな温度差を与えている場合にも1サイクル目での破壊がほとんどを占めること、②破壊の起源が埋込み材の角やエッジと必ずしも一致しないこと、③そのワイブルプロットにおける形状母数mが m≪1 で初期故障型であることから、その試験片が試験開始前に既に任意の場所に破壊の起源となるような欠陥をもっていたものと考えるのが適当であろう。すなわち、樹脂を注型するときに比較的大きな欠陥が生じ、それを原因として破壊が生じたもの考えられる。

実際に、側面の中央付近に大きな剥離部を作った試験片は、Fig.6-22(c) に示すように、剥離させた部分の端を起点に Type C にて破壊した（硬化割れおよび加工時の割れの場合も同様であった）。ただし、中央部でも人工欠陥が小さいと Type B に、図の上部だけだと Type A になる傾向がある。

（d）Type D

Type D は加熱サイクル時の破壊形態で、その破壊はほとんど全ての場合において加熱サイクルに入った直後に起こるために、加熱衝撃に対応すると考えられる。加熱衝撃では外側が急速に膨張するから、表面に近い界面の部分により大きな熱応力が負荷されると考えると円筒き裂(Type A)が発生することになるが、観察される破壊形態は埋込み片のまわりで起きているから円筒き裂にかなり近いものの、かなり複雑な応力状態に対応しているものと考えられる。これは衝撃的な負荷であること、および加熱時であるために温度勾配の大きな表面ではせん断応力が支配することなどにより複雑な破壊形態となることが考えられる。

この破壊形態についても、Type B の場合と同様に、寿命分布が t=20 サイクル付近から摩耗故障型に推移しており、これについても Fig.6-24 に示す DSC 測定による Tg 変化から、熱サイクルにともなう樹脂の熱劣化の影響が考えられる。よって、約20サイクル付近から樹脂が劣化の影響が著しくなるのに対応して寿命分布も変化し、樹脂の強度に依存している破壊であると考えられる。

6.5.3 実際の埋込み製品における熱応力の影響

本章では、エポキシ樹脂に正方形状のアルミニウム片を埋込んだモデルで熱衝撃試験および冷熱サイクル試験を行い、その破壊挙動と信頼性評価について検討を行った。ここでは、異材を埋込んだ構造を持つ製品の中でとくに半導体封止材のクラックの問題についてとりあげ、本章で得た知見と実際の半導体封止材における破壊とがどのような関係になるかを考察する。

実際の半導体封止では、年々パッケージの封止樹脂部分が薄型化しており、これにともなって熱衝撃時のクラックが問題となってきている（非常に薄いパッケージでないときはあまり耐熱衝撃性は問題とならなかった）。このことは、本モデルによる冷熱サイクル試験で検討した寸法の影響においても、やはり樹脂部の薄型化がモデルの割れやすさ、信頼性に大きく効いていることから、本試験方法によりこれらの影響について検討・評価していくことが可能であることがわかる。

本モデルによる検討では、熱衝撃試験においても冷熱サイクル試験においても、主に円筒き裂と対角線き裂の２つの破壊形態が、そのモデルの形状や界面処理条件、および温度条件によって観察された。また、破壊の形態別にワイブル分布に従った独立した分布を示すことも明かとなった。そこで、半導体の封止材においても、実際の破壊の様子から、破壊の原因を推定して対策を講じること、破壊形態別の信頼性評価を行うことが重要であると考えられる。

ただし、実際の封止材は本モデルに比べると、例えば薄型であることやフィラーを充てんしていることなどからかなり熱伝導が早いと考えられるなど、いくつかの条件が異なるので単純にはいかない。また、熱衝撃下におけるＬＳＩ等の故障は樹脂の破壊だけでなく、アルミニウム配線の変形、パッシベーションクラック、ボンディングワイヤーの断線などいろいろな損傷による故障が考えられるので、単なる樹脂のクラックのみでなくこれらとのかねあいで検討する必要がある。

このようなことから、一般的に言われるように樹脂としては線膨張率を低くすること、弾性率を低くすることによる低応力化が必要となり、その他に樹脂とチップとの接着強度の向上と応力集中部の形状の考慮が、耐熱衝撃の向上からみても信頼性の向上からみても重要であろう。

6．6 結　言

本章ではエポキシ樹脂にアルミニウム片を埋込んだ試験片を用いて、封止樹脂および電極などを埋込んだ絶縁構造の破壊挙動および異材と複数の界面を持つエポキシ樹脂製品の信頼性評価について検討し、以下に本研究で得られた結論を要約する。

① 埋込み材形状・寸法をいろいろに変えて熱衝撃試験を行ったところ、円筒型と対角線型の２種類の破壊形態をとることが明かとなった。

埋込み材形状の効果として、丸型の埋込み材は円筒型、角型の埋込み材は対角線型の破壊形態をとり、これらの間に相当するＲ型は両者の破壊形態を示し、Ｒが小さくなるほど対角線型が多くなる。界面接着力の効果は、界面接着が弱いと円筒型、強いとき対角線型の破壊形態を示す。以上の結果から、円筒型き裂の破壊機構は界面の剥離、対角線型は角部の応力集中により起こると考えられる。

② アルミニウム片埋込みモデルの冷熱サイクル試験において、破壊は冷却・加熱のいずれの過程時においても起こり、冷却過程では３つ、加熱過程では１つのき裂形態を示すことを明らかにした。

円筒型と対角線型の破壊形態は、熱衝撃試験と同じ機構で発生し、この他に欠陥を有する場合に初期故障型の破壊、加熱衝撃時に独特の破壊機構が存在する。

③ 試験片の寿命分布をワイブル分布によって検討した結果、各き裂形態毎に異なる故障形態を示すことを明らかにした。

④ 温度条件を変えて行った試験結果から、冷熱サイクル寿命に対して、温度差一定の試験から Tg 以下のガラス状領域の温度差が大きく効くこと、冷却温度一定の試験から Tg 以上のゴム状領域の温度差も小さいけれど影響を及ぼしていることを明らかにした。

⑤ さらに吸湿させた後の試験片はサイクル寿命が低くなり、また、埋込み材の表面にたまった水分が膨張したときに発生すると考えられる独特の破壊形態も観察される。

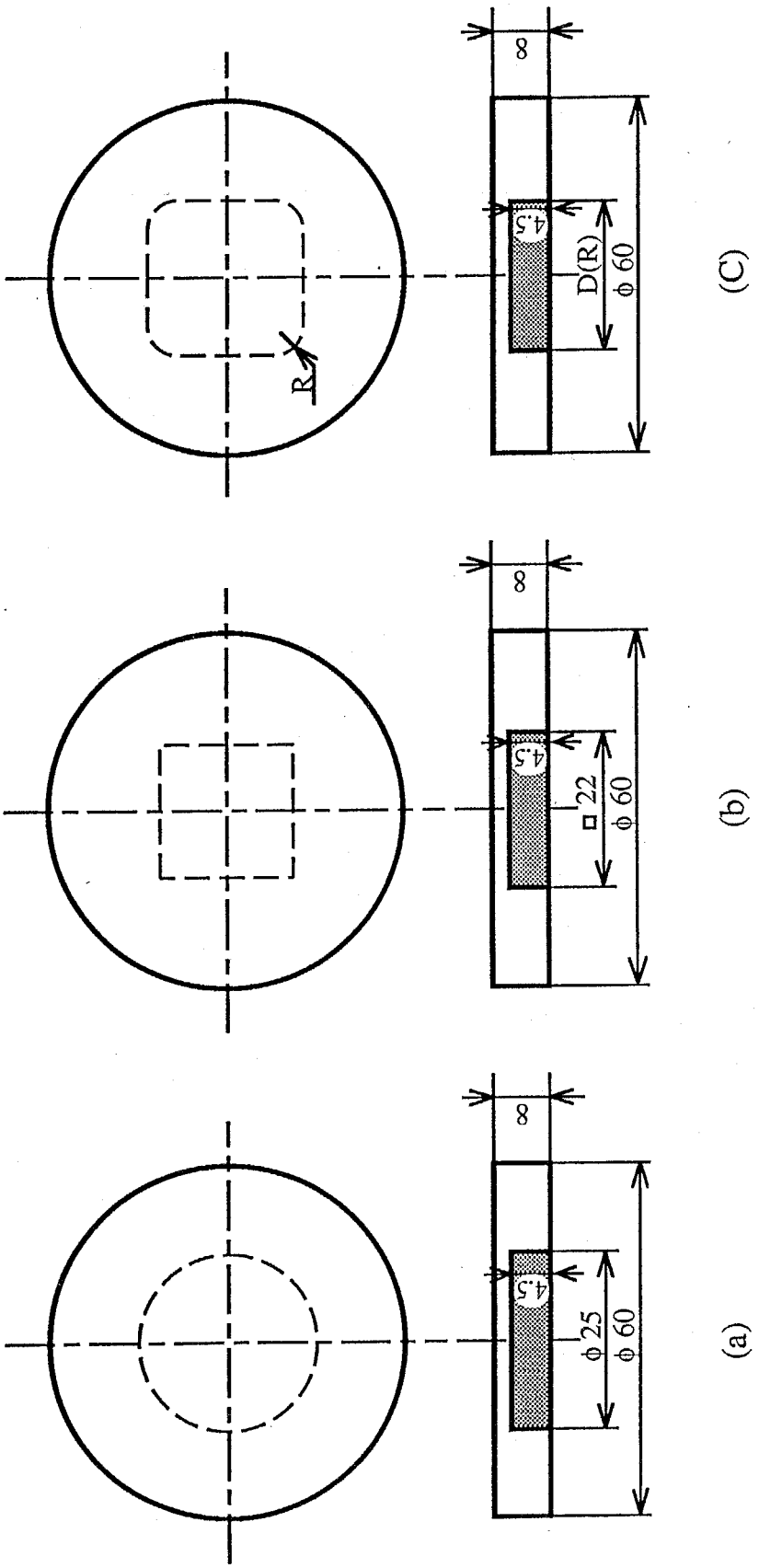


Fig. 6-1 Shapes and dimensions of the aluminum chip molded model specimens.
Chip shapes ; (a) disk type, (b) square type and (c) R-types. Relation between R and D(R) are D(2)=22, D(5)=22.5 and D(8)=23mm.

Table 6-1 Shape and size of the aluminum chip molded model specimens.

chip shape		chip size [mm]	Specimen thickness [mm]	Surface treatment
Disk chip		ϕ25	8	sand blasted no with silicon oil
R-type chip	R8	D=23, R=8	8	no
	R5	D=22.5, R=5		
	R2	D=22, R=2		
Square chip		□22	7 8 9	no

Table 6-2 Mechanical and thermal properties of materials.

Materials		Epoxy resin (A_5/B_5)	Aluminum	o-cresol novolak EP	42 alloy ※
Young's modulus	[GPa]	4.15	68.6	15.7	144.8
Poisson's ratio	[-]	0.37	0.33	0.31	0.33
Tensile strength	[MPa]	68.0	70～140	72.0	640
Coefficient of thermal expansion [$x10^{-6}$ / K]		39.6	23.2	22	4.3
Thermal conductivity [W / m K]		0.20	280	0.74	15.9
Specific gravity	[-]	1.24	2.73	1.80	8.15
Specific heat	[J / kg K]	1500	900	1020	430

※ ; 42% Ni - 58% Fe alloy .

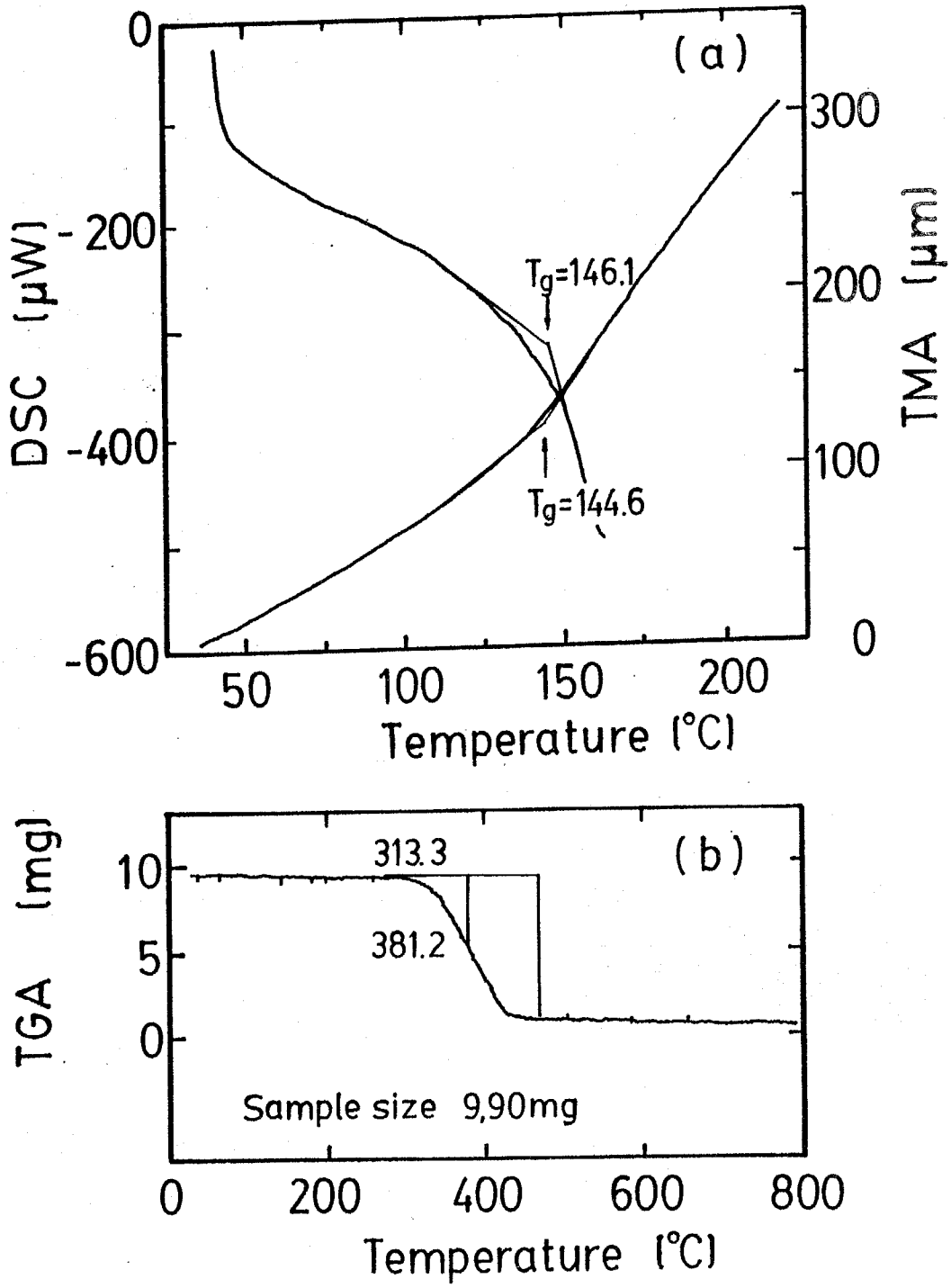


Fig. 6-2 Results of the thermal analysis; (a) DSC and TMA, (b) TGA thermograms of A5/B5 type epoxy resin system.

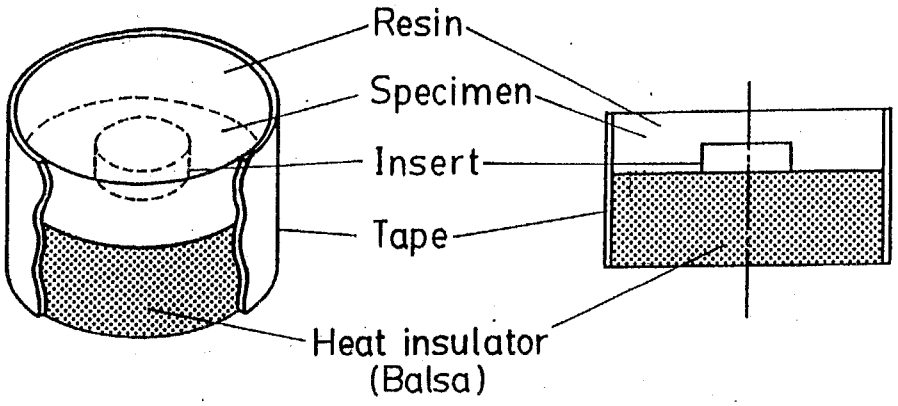


Fig. 6-3 Schematic illustration of thermal shock test method of aluminum chip molded model.

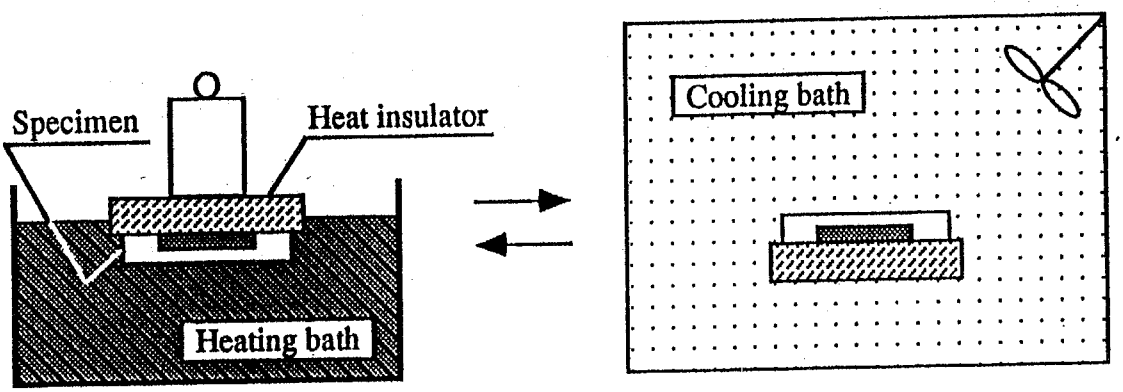


Fig.6-4 Schematic illustration of cyclic thermal stress test method of aluminum chip molded model.
Heating bath ; solder, wood's metal, PFPE and air. Cooling bath ; air.

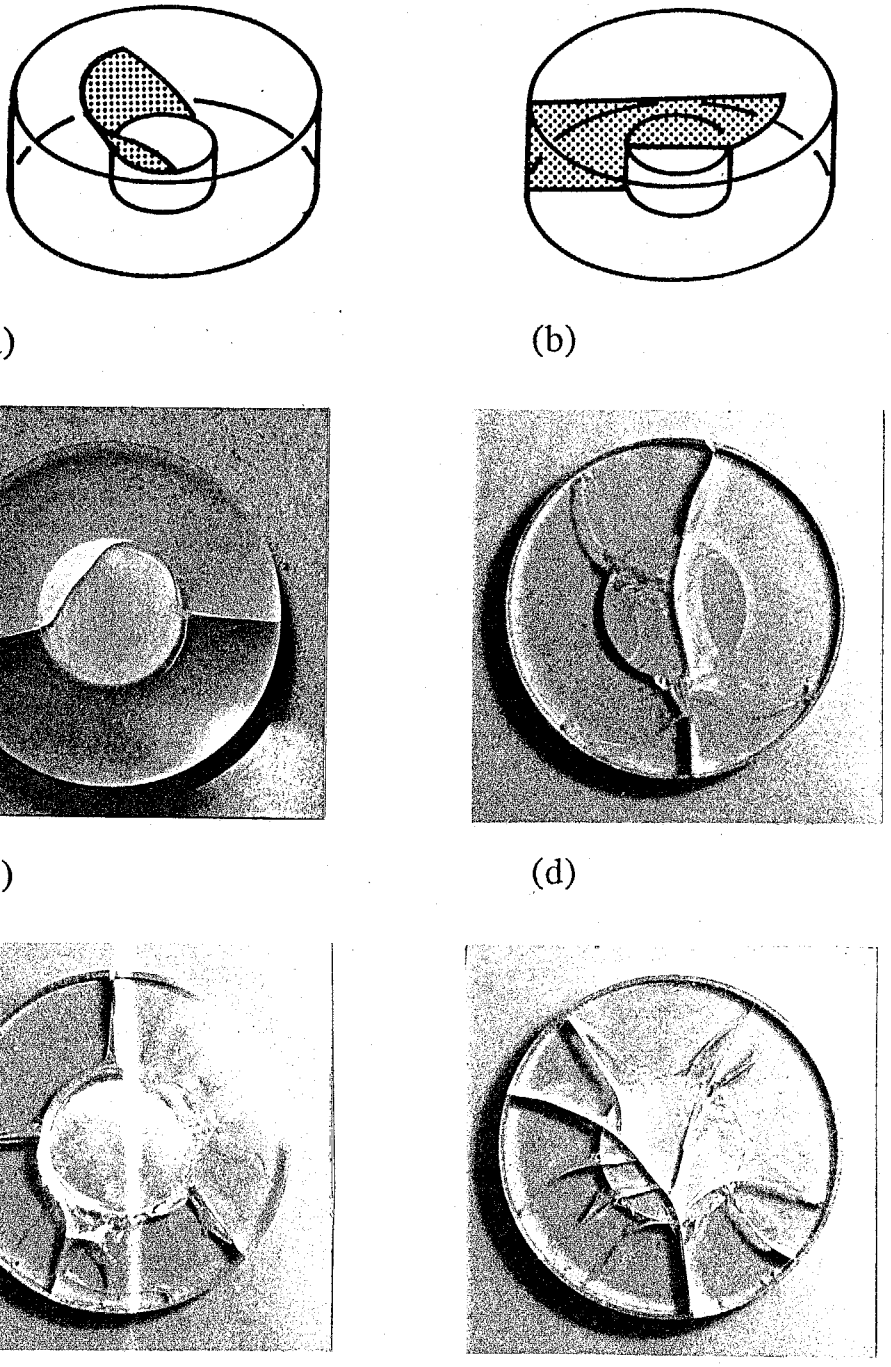


Fig. 6-5 Schematic illustrations and photographs of two typical fracture patterns observed in thermal shock test for aluminum chip molded model. (a),(c),(e) ; circular pattern. (b),(d),(f) ; diagonal pattern.

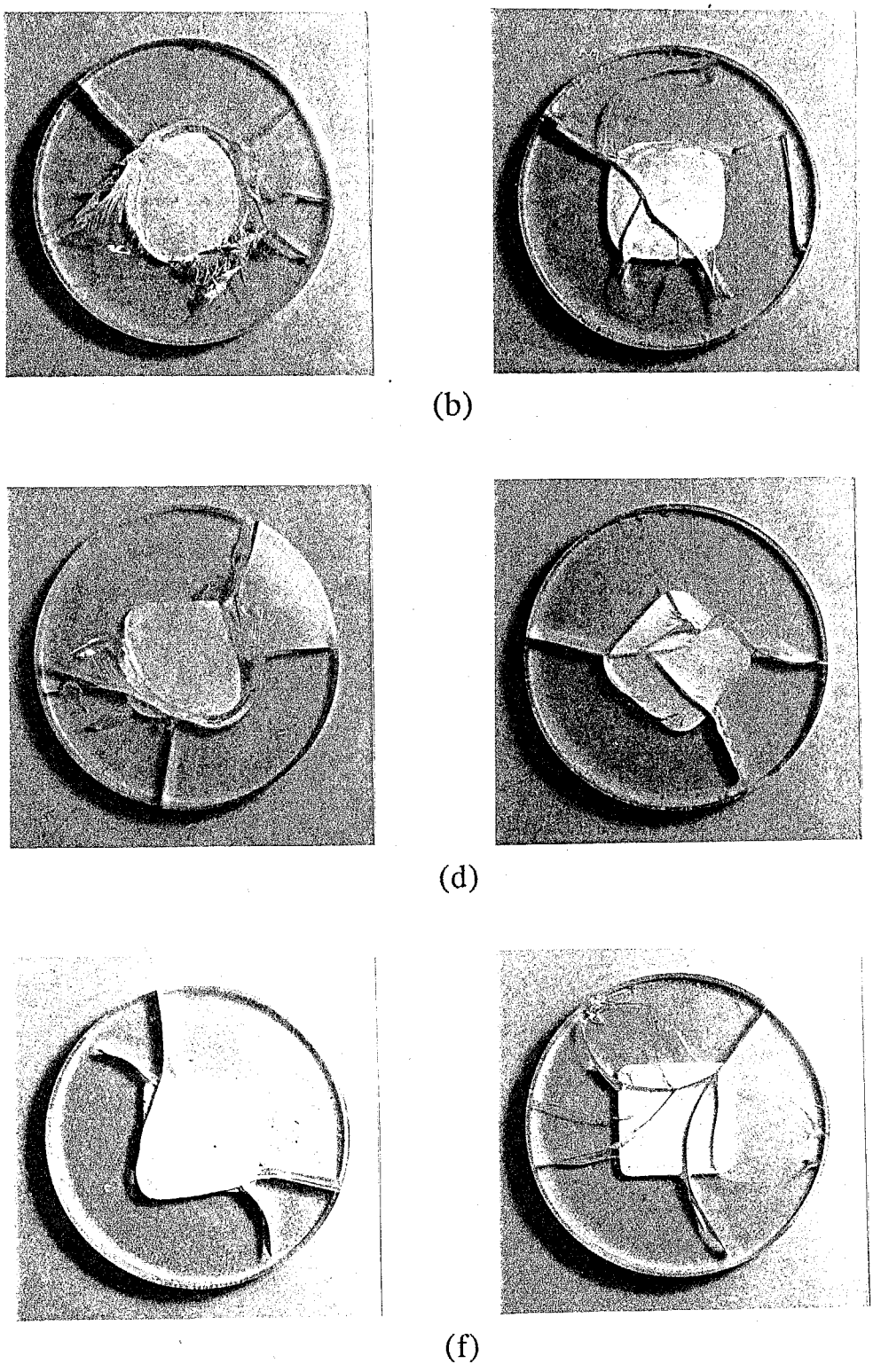


Fig. 6-6 Photographs of two typical fracture patterns observed in thermal shock test for R-type chip molded models. (a), (b) ; R-8 type, (c),(d); R-5 type and (e),(f); R-2 type.

Table 6-3 Relationship between molded chip shape and crack pattern in thermal shock test for aluminum chip molded model.

	Disk chip	R-type chip			Square chip
		R8	R5	R2	
Circular crack	11 (92 %)	12 (80 %)	9 (69 %)	5 (42 %)	0 (0 %)
Diagonal crack	1 (8 %)	3 (20 %)	4 (31 %)	7 (58 %)	7 (100 %)

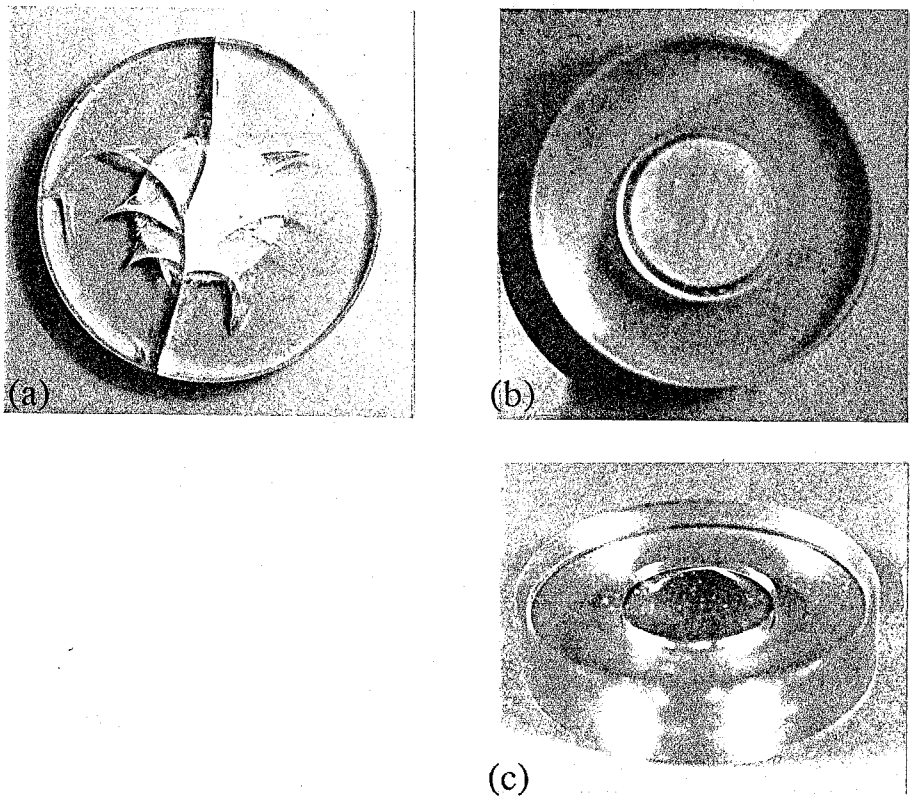


Fig. 6-7 Photographs of typical fracture patterns observed in thermal shock test for aluminum chip molded models with different surface treatments. (a) ; sand blast, (b) ; with silicon oil, (c) ; side view of (b).

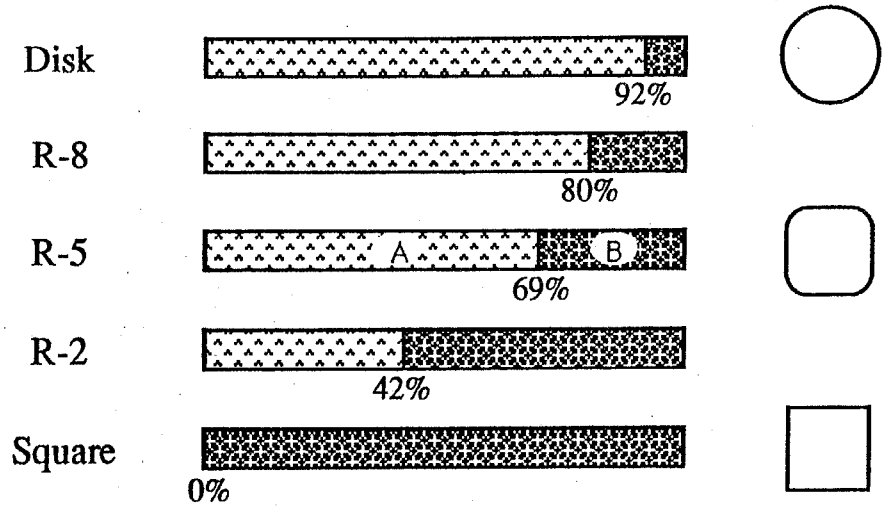
Table 6-4 Relationship between molded chip surface treatment and crack pattern.

surface treatment / type of crack	sandblast	no treatment	silicon oil
Circular crack	0 (0 %)	11 (92 %)	6† (100 %)
Diagonal crack	7 (100 %)	1 (8 %)	0 (0 %)

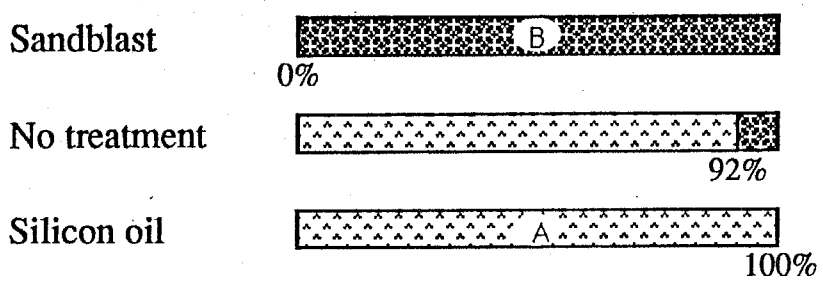
† : crack observed in curing process

Fracture pattern

(a) Effect of chip shape



(b) Effect of surface treatment



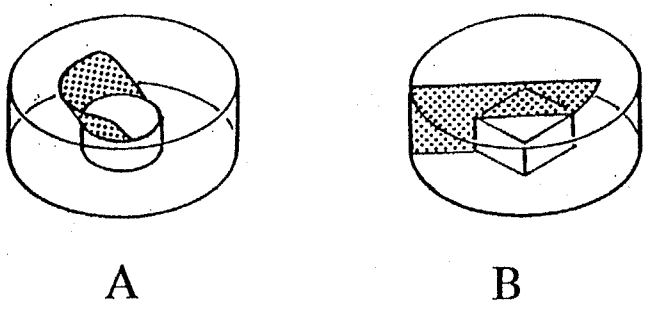
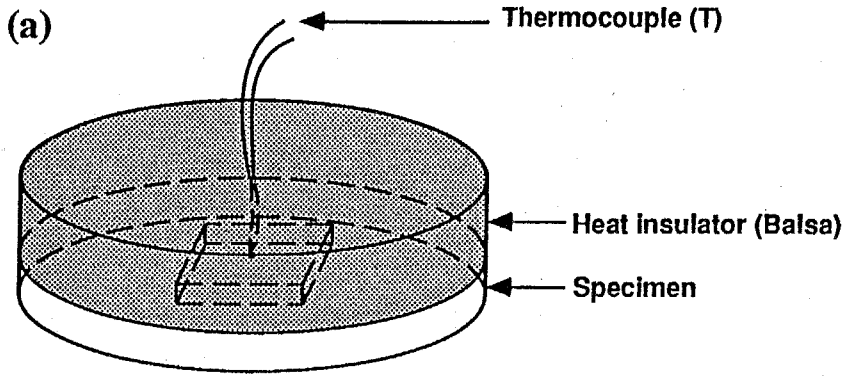


Fig. 6-8 Fracture pattern tendency observed in cyclic thermal stress test. (a) ; an effect of chip shape, and (b) ; an effect of surface treatment.



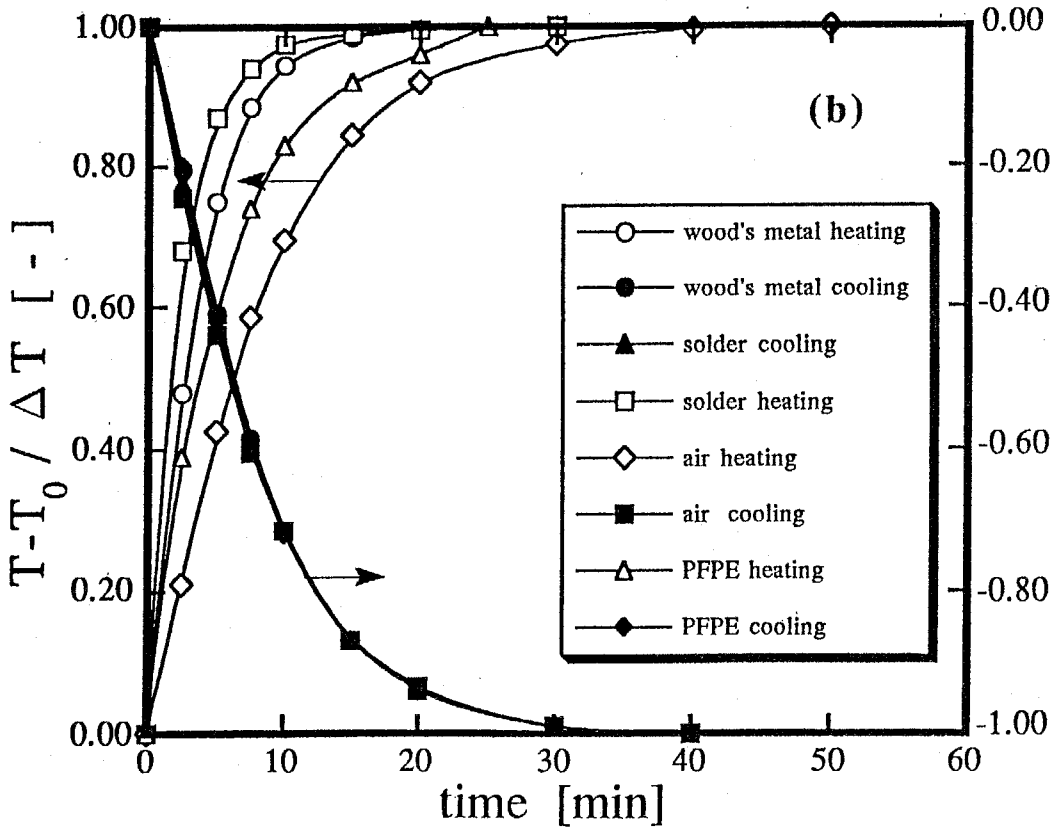


Fig.6-9 Measurements of temperature chane at cyclic thermal stress tests with aluminum chip molded model. (a) schematic illustration of temperature measurment method, and (b) results of the measurment.

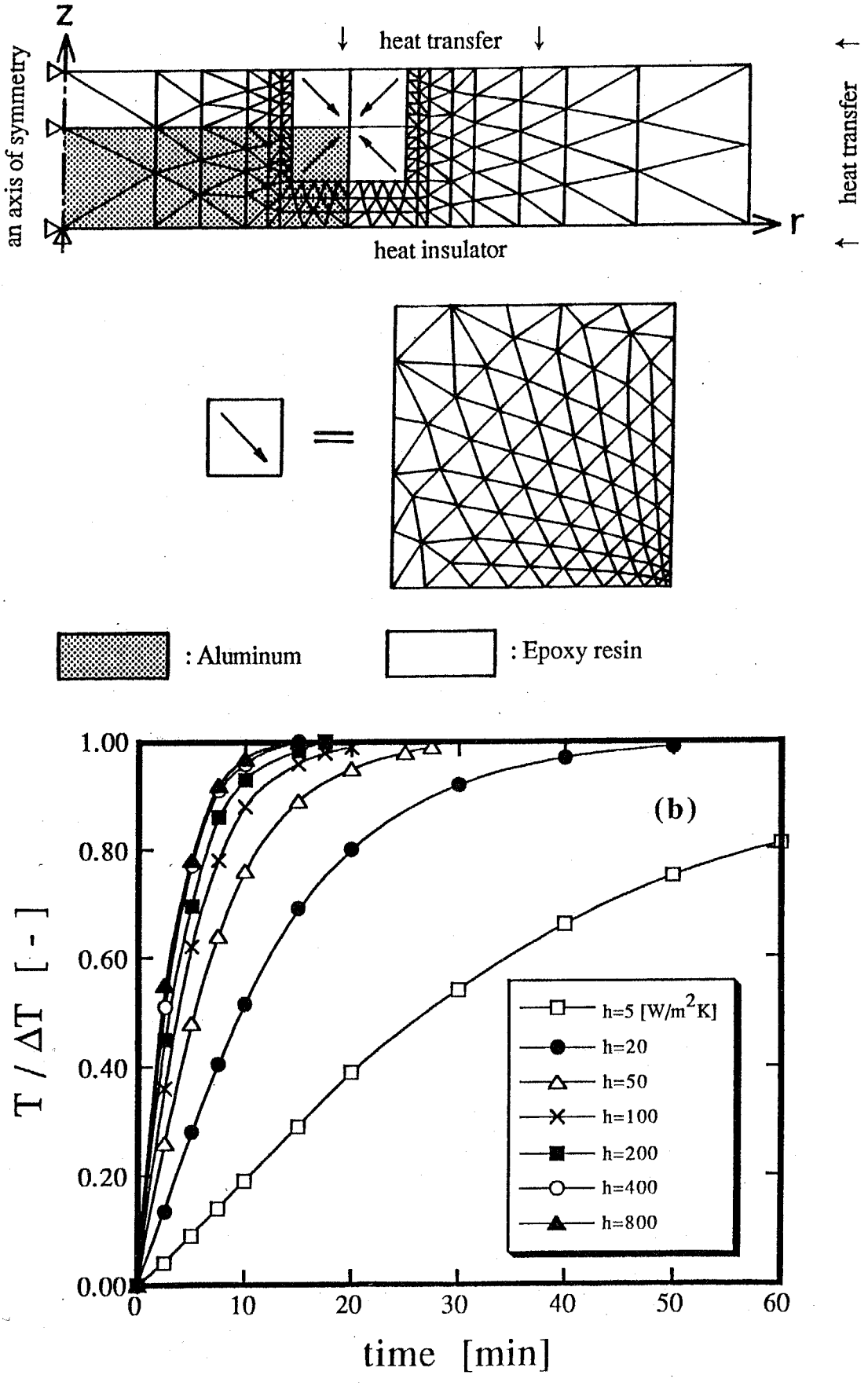


Fig. 6-10 Temperature analysis. (a) Mesh patterns of FEM model for temperature change. (b) Results of temperature analysis by FEM.

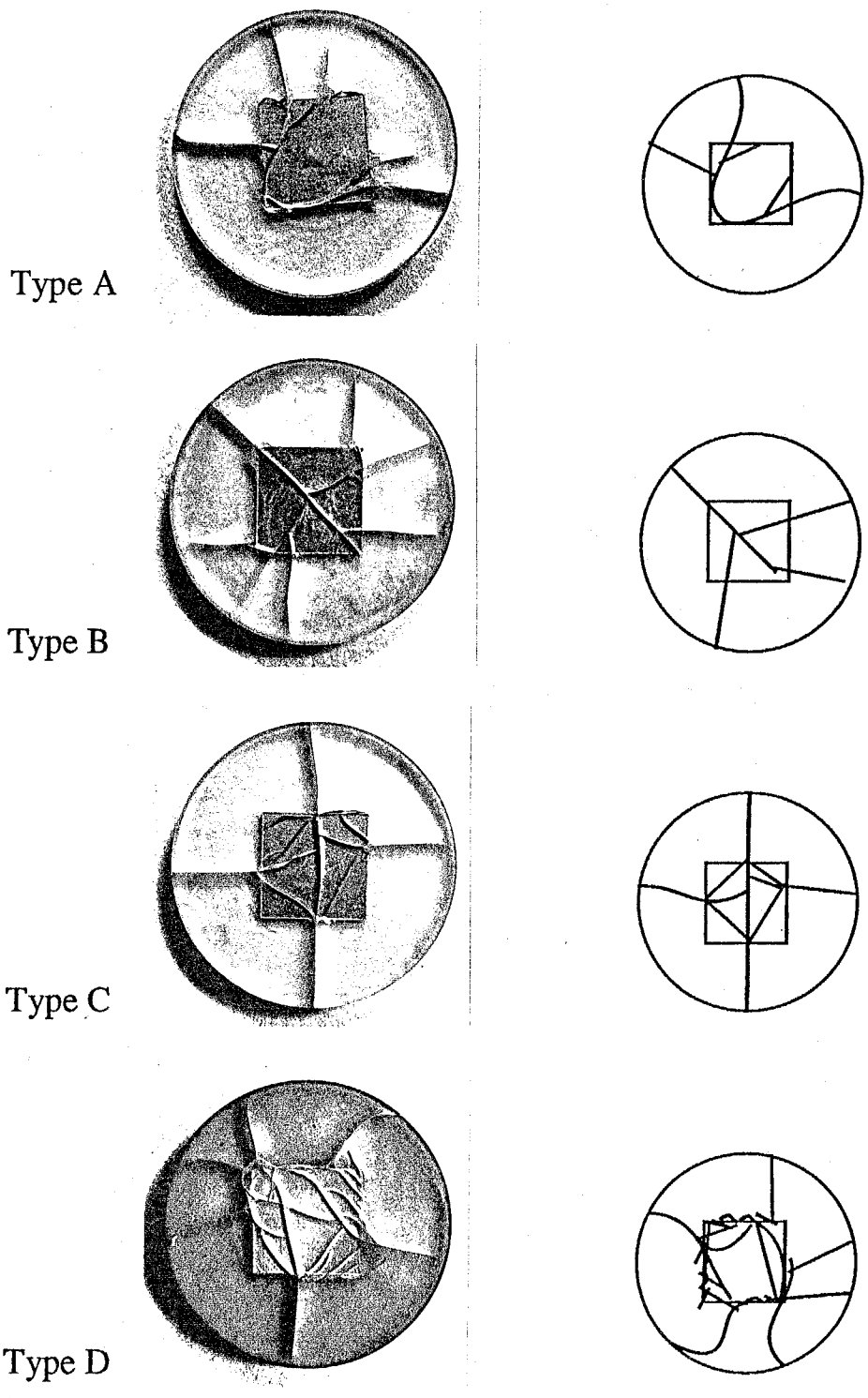


Fig. 6-11 Schematic illustrations and photographs of typical fracture patterns observed in the cyclic thermal shock test for aluminum chip molded model.

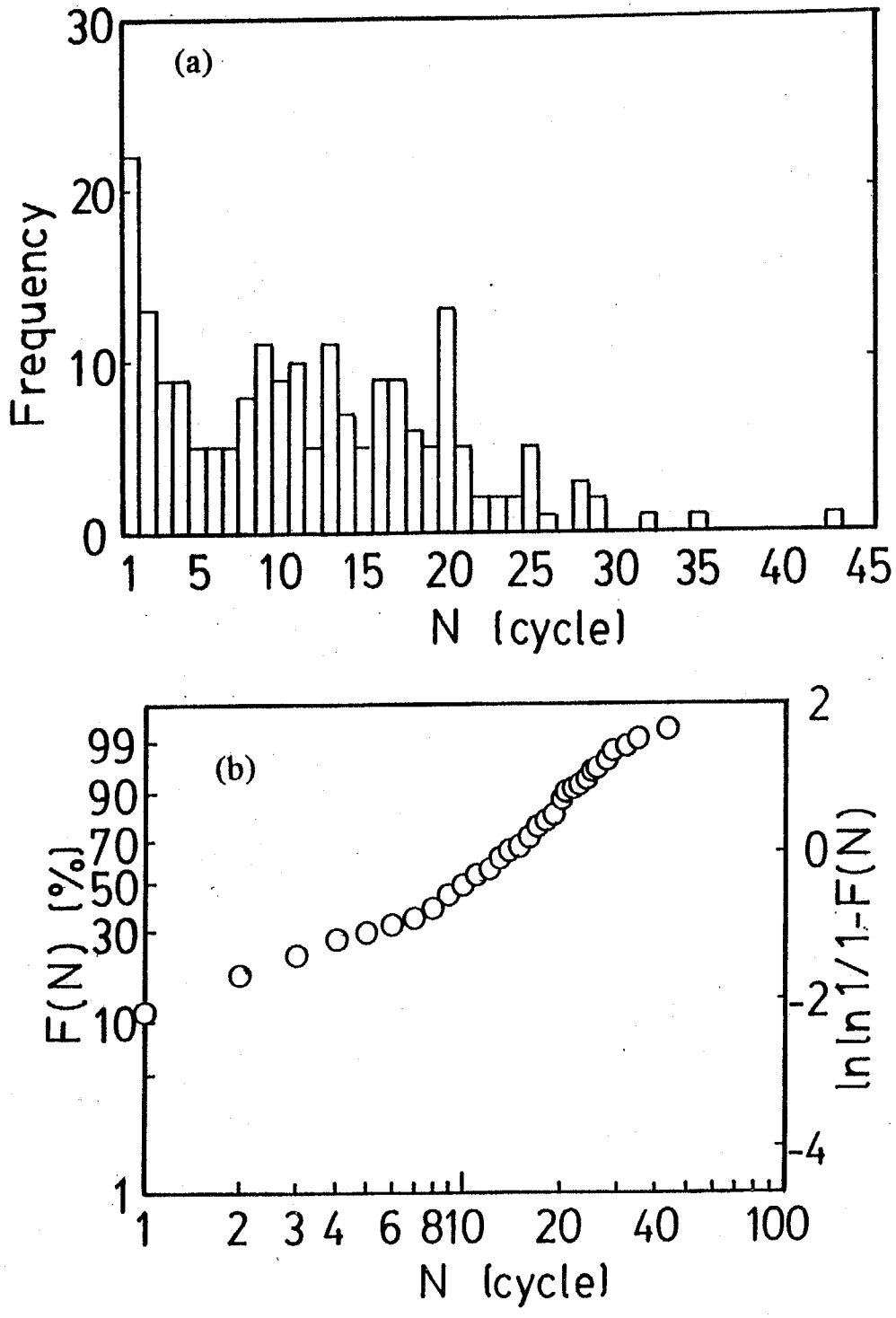


Fig. 6-12 Histogram (a) and Weibull plots (b) of number of cycles to failure in cyclic thermal shock test, 240℃(solder bath)↔0℃(air bath).

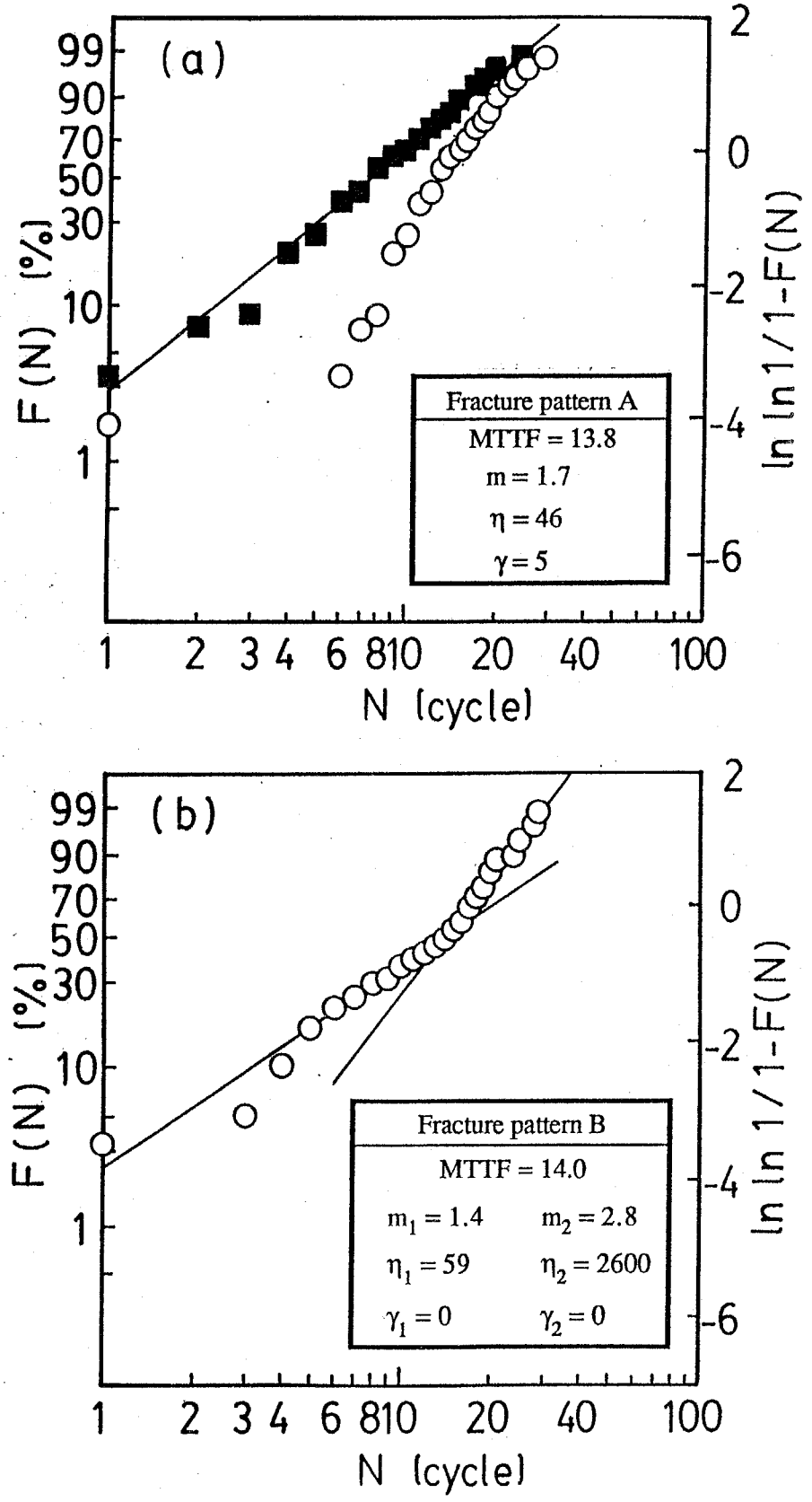


Fig. 6-13 Weibull plots of number of cycles to failure at 240℃(solder bath)↔0℃(air bath), (a) type A failure, (b) type B failure, (c) type C observed in cooling cycles, and (d) type D failure observed in heating cycles.

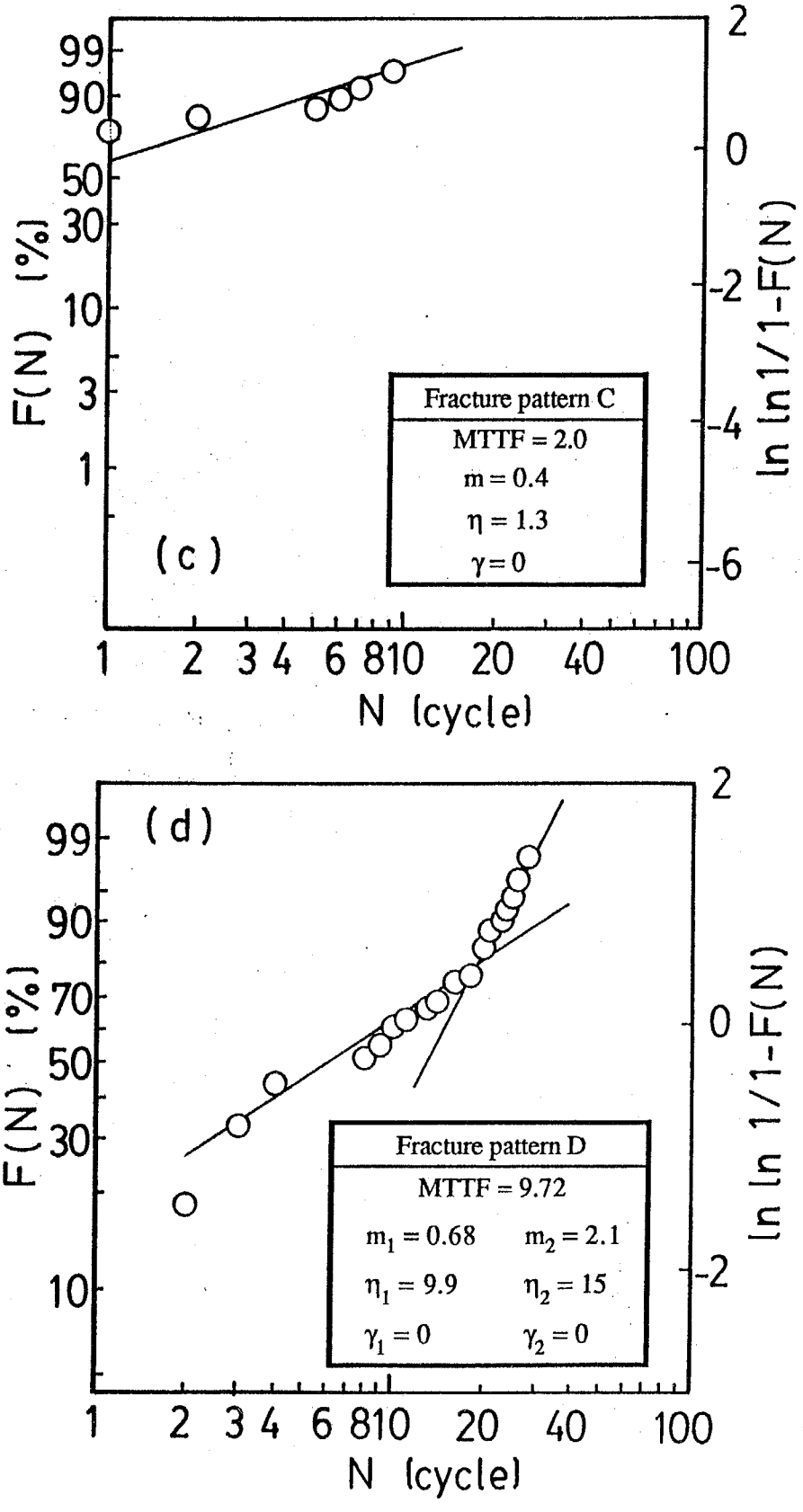


Fig. 6-13 (Continued).

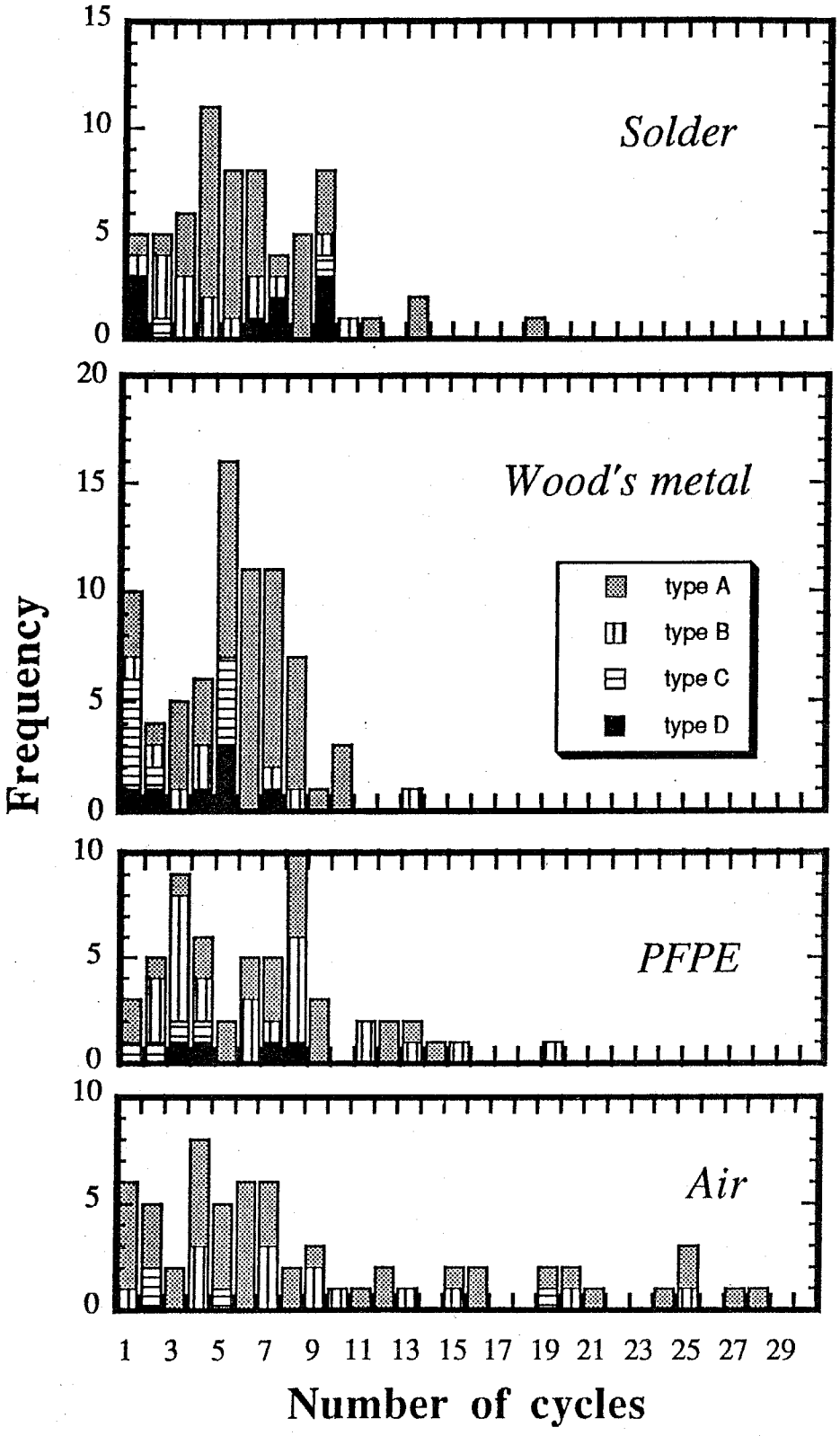


Fig. 6-14 Effect of heating bath condition on life distribution for aluminum chip molded model, 200℃↔0℃(air bath).

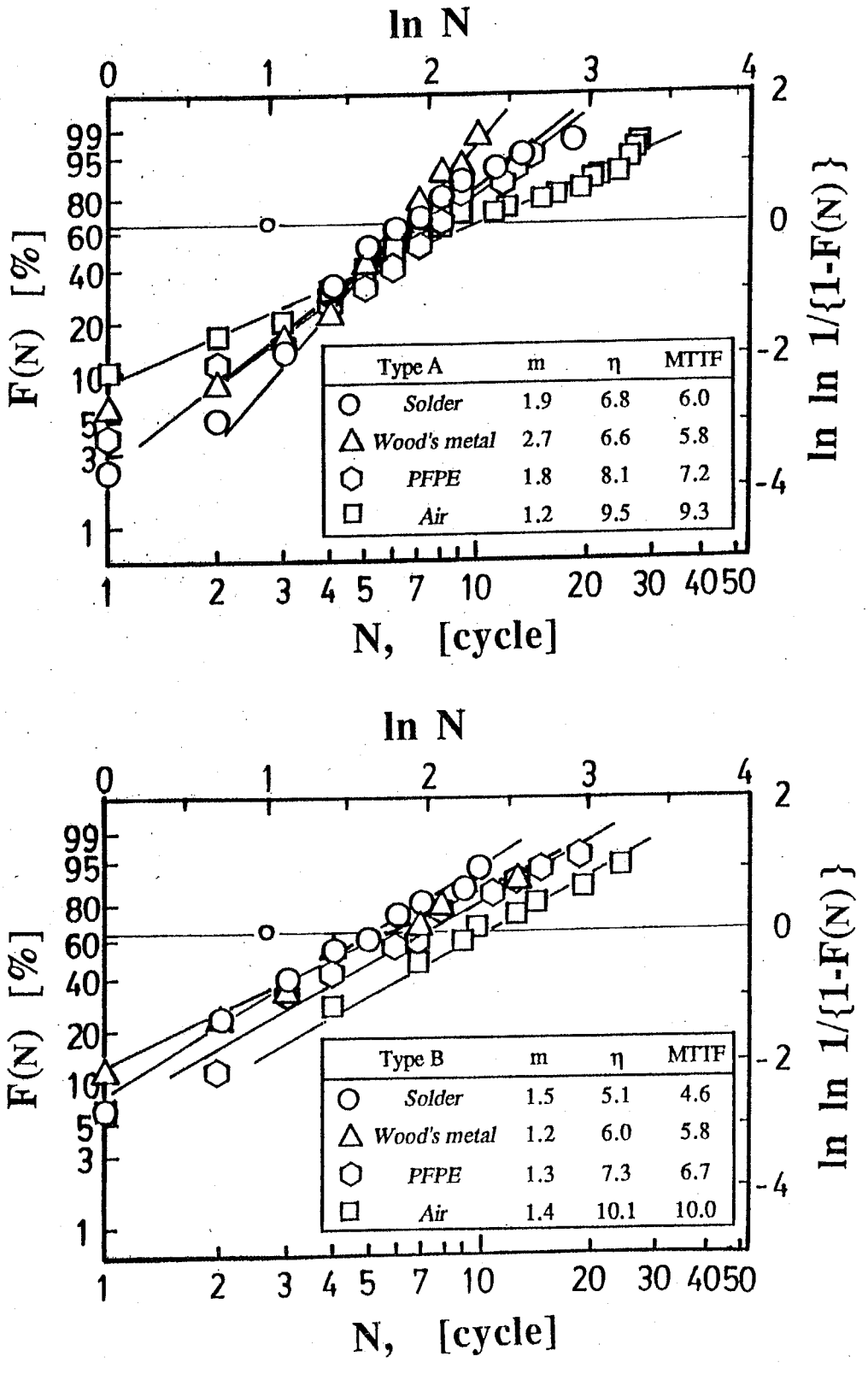


Fig. 6-15 Effect of heating bath condition on Weibull plots of number of cycles to failure for aluminum chip molded model, (a) type A cracking, and (b) type B cracking, 200℃↔0℃(air bath).

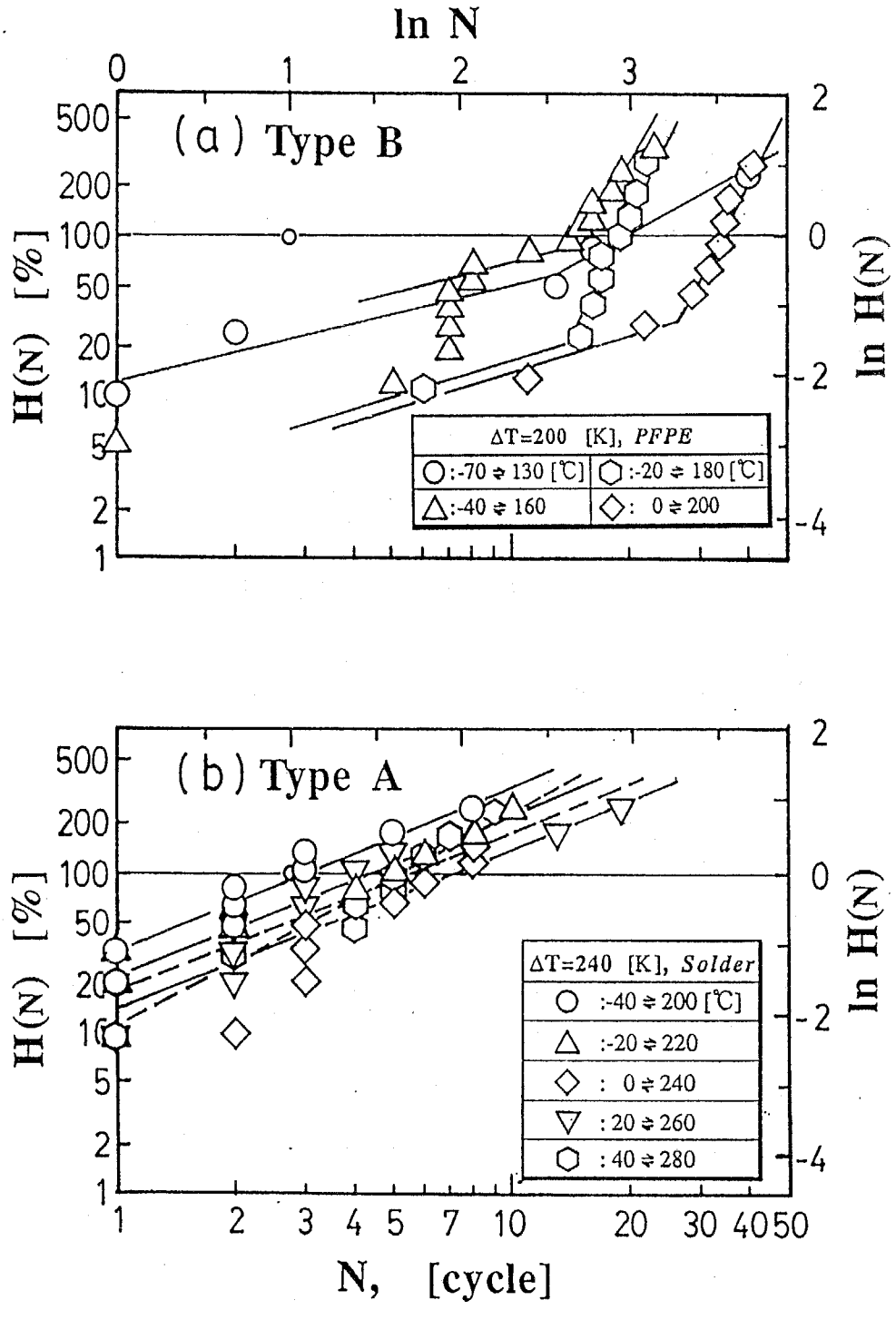


Fig. 6-16 Effect of temperature range with constant temperature difference; 200℃ and 240℃ on cumulative hazard plots of number of cycles to failure for aluminum chip molded model, (a) type B cracking (PFPE bath), and (b) type A cracking (solder bath).

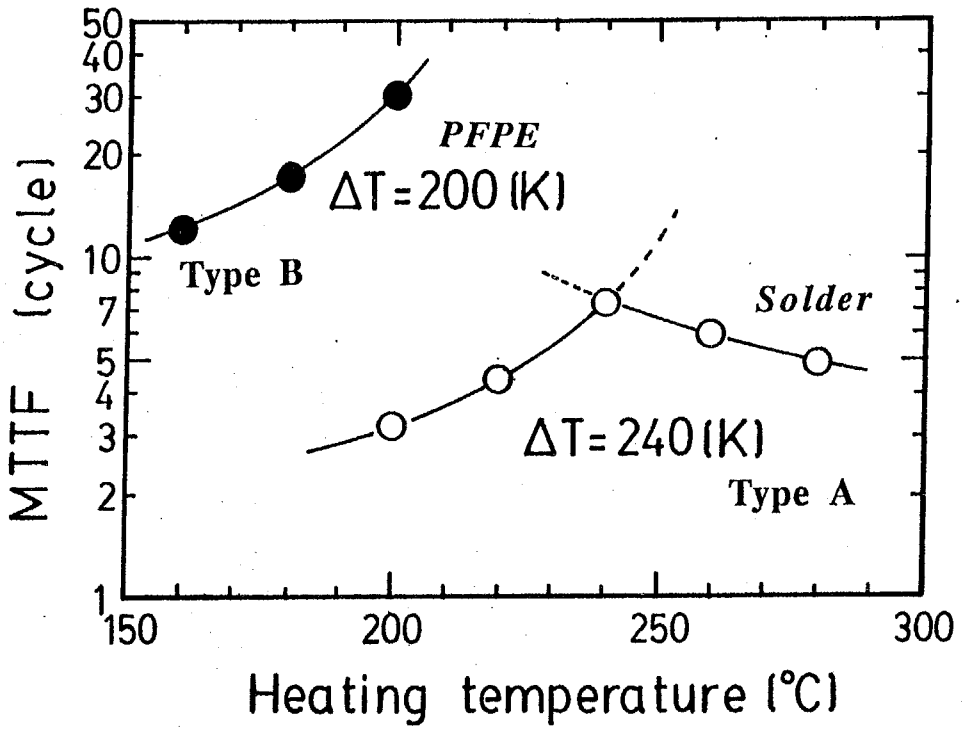


Fig. 6-17 Effect of temperature range with constant temperature difference; 200℃ and 240℃ on MTTF for aluminum chip molded model.

Table 6-5 Weibull parameters of aluminum chip molded model with constant temperature difference; 200℃ and 240℃.

Temperature condition	Type of fracture	m		η		MTTF
		m_1	m_2	η_1	η_2	
-70 = 130	Type B	0.65	1.30	32	20	(19.0)
-40 = 160		0.65	4.13	17	15	11.9
-20 = 180		0.70	4.88	105	18	16.8
0 = 200		0.75	3.70	129	33.5	30.1
-40 = 200	Type A	1.0	-	3.2	-	3.2
-20 = 220		1.0	-	4.4	-	4.4
0 = 240		1.0	-	7.3	-	7.3
20 = 260		1.0	-	5.9	-	5.9
40 = 280		1.3	-	5.2	-	4.8

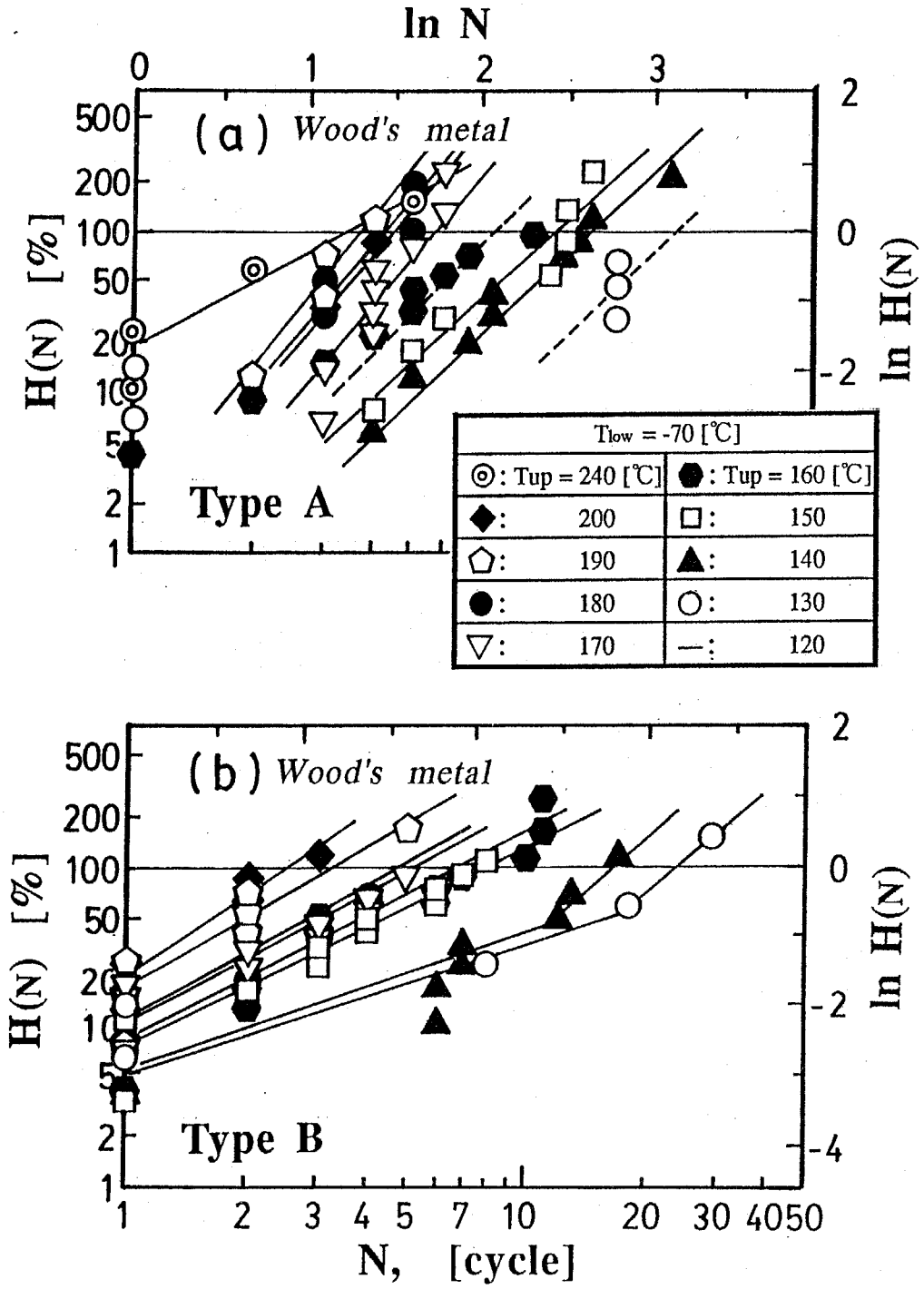


Fig. 6-18 Effect of temperature difference with constant cooling bath (-70℃) on cumulative hazard plots of number of cycles to failure for aluminum chip molded model, (a) type A cracking, and (b) type B cracking.

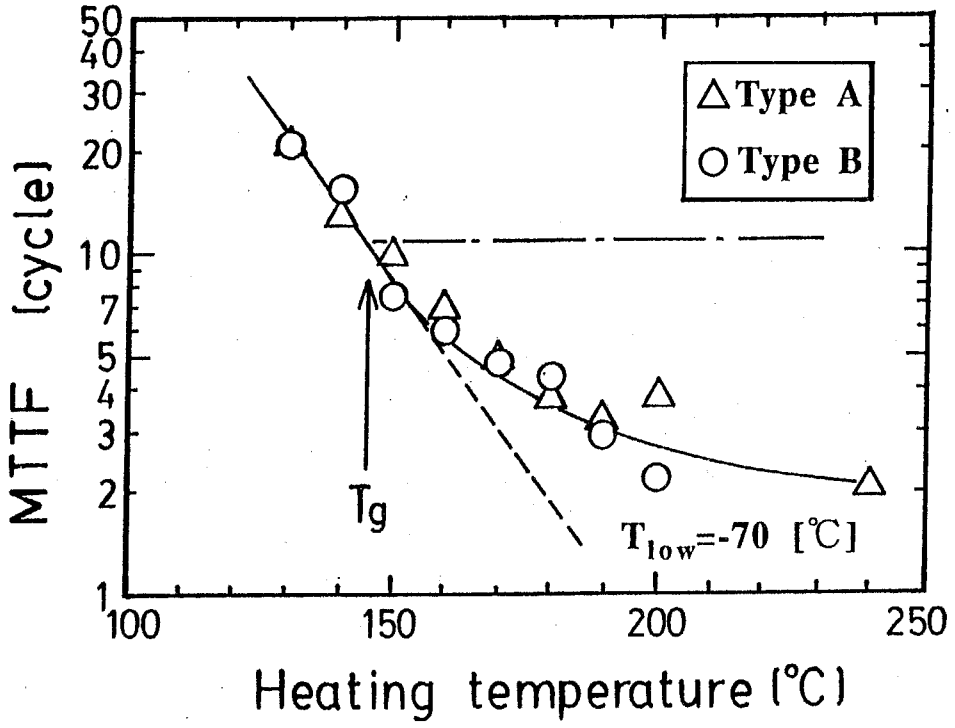
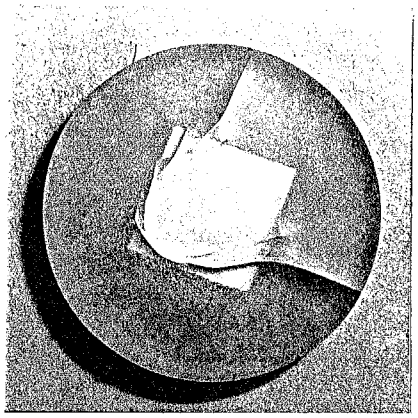


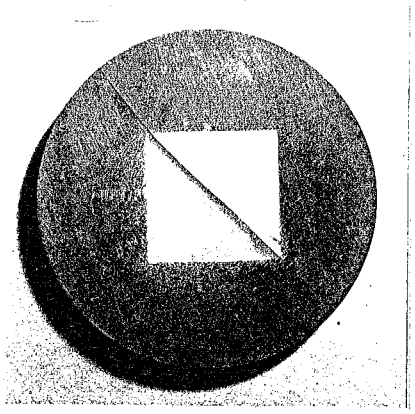
Fig. 6-19 Effect of temperature difference with constant cooling bath (-70℃) on MTTF for aluminum chip molded model.

Table 6-6 Weibull parameters of aluminum chip molded model with constant cooling bath temperature; -70℃.

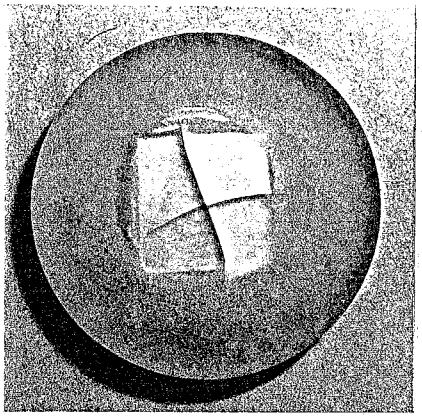
Temperature condition	Type A			Type B		
	m	η	MTTF	m	η	MTTF
-70 = 120	-	-	-	-	-	-
= 130	2.45	24	21.3	0.87 / 2.10	30 / 23	21.2
= 140	2.33	14	12.7	0.85 / 2.10	30 / 16	15.6
= 150	2.30	11	10.0	1.25	8.0	7.5
= 160	2.50	7.8	6.9	1.30	6.5	6.0
= 170	2.78	5.7	5.0	1.35	5.2	4.8
= 180	3.00	4.2	3.8	1.40	4.8	4.4
= 190	3.15	3.7	3.3	1.45	3.3	3.0
= 200	(3.18)	(4.2)	(3.8)	1.70	2.5	4.8
= 240	1.35	3.4	3.1	-	-	-



(a) With sandblast



(b) Without sandblast



(c) Immersed in water at 80℃, 120 hr.

Fig. 6-20 Photographs of typical fracture patterns observed in cyclic thermal shock test for aluminum chip molded models with different surface treatments and moisture control. (a) ; with sand blast, (b) ; without any treatment, (c) ; immersed in 80℃ water for 120 hr.

Table 6-8 Effect of interface treatment (sand blast) and water immersion on MTTF of aluminum chip molded model, at 40↔240℃ test. Inter face treatment condition were with and without sand blast, and water immersion condition was in 80℃ water for 120 hr.

interface treatment	with sandblast	without sandblast	water immersion
MTTF	17.75	5.375	8.750

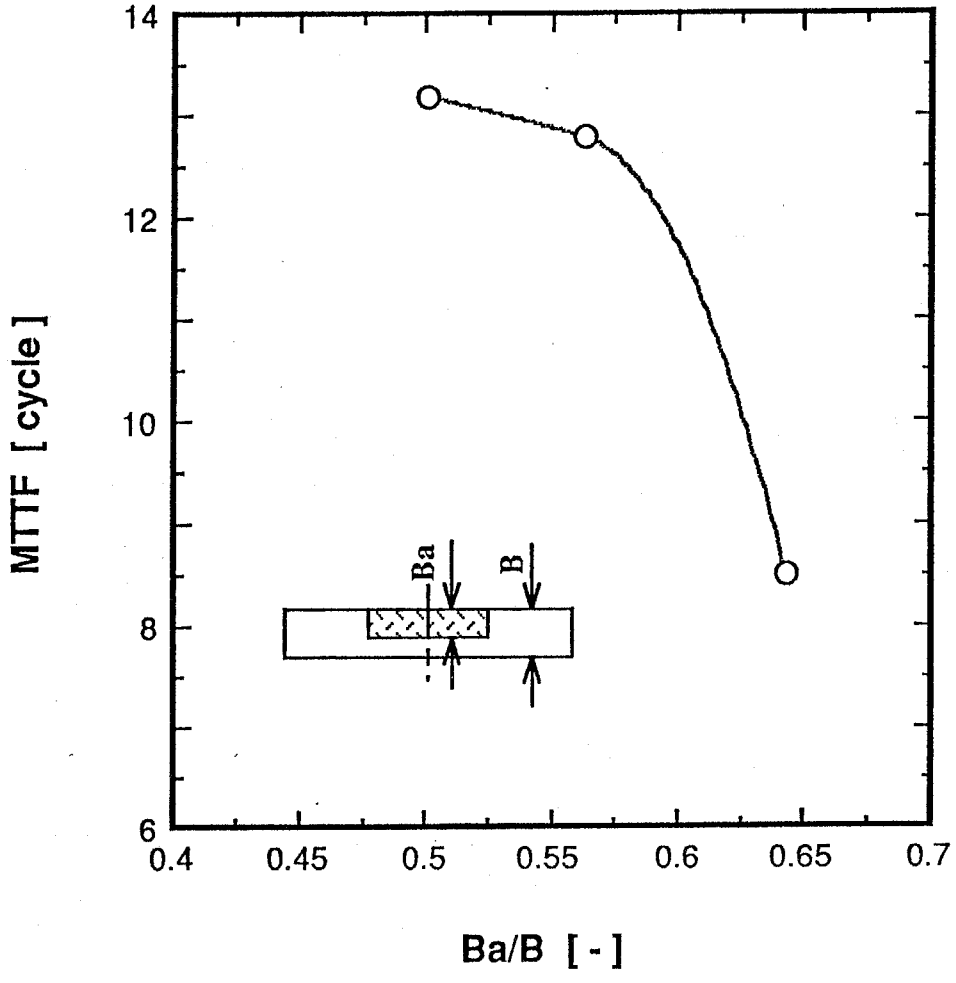


Fig.6-21 Effect of specimen thickness with constant temperature condition; 280°C(solder bath) ↔ 40°C(air bath).

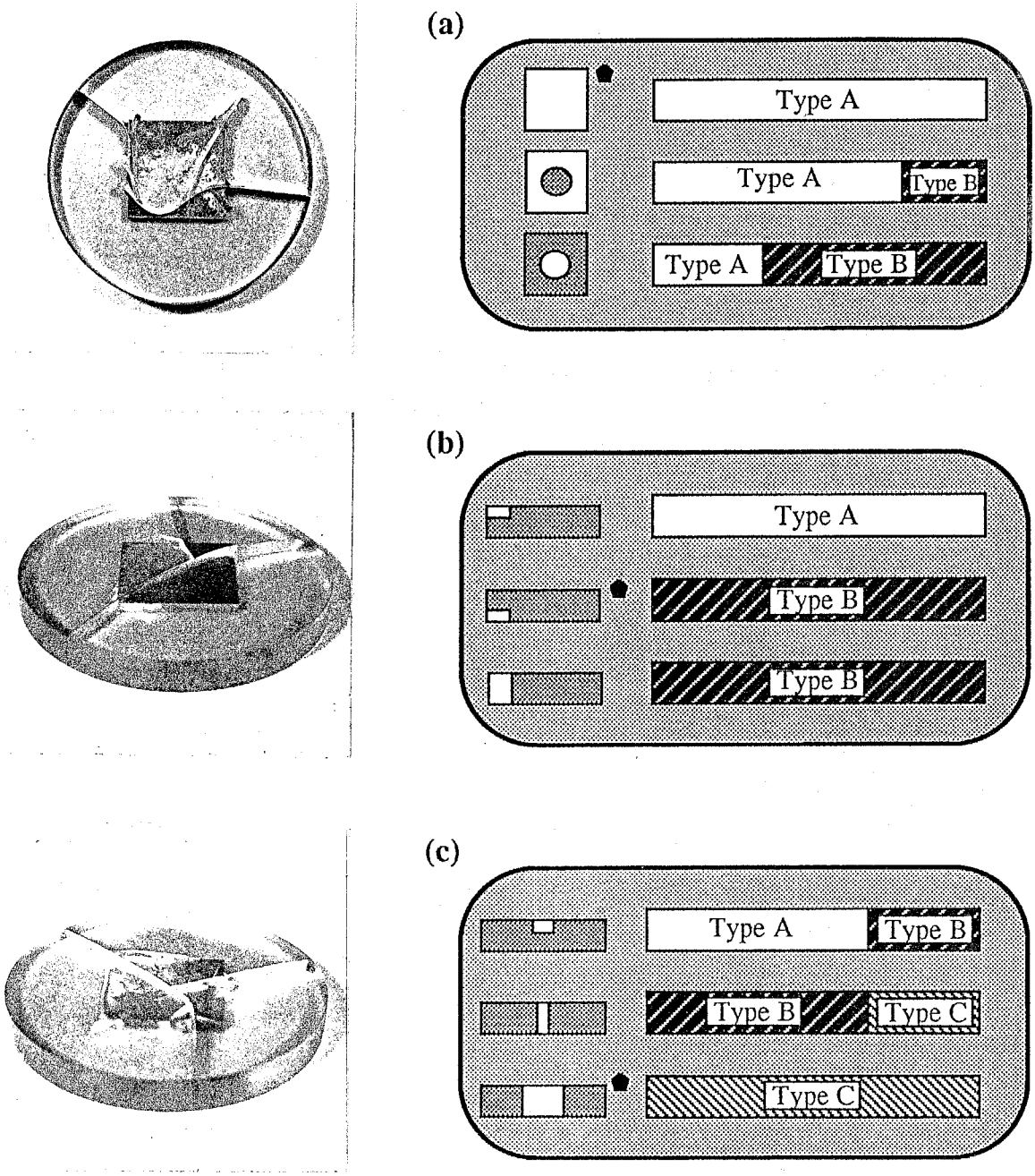


Fig. 6-22 Effect of debonded area of an aluminum chip / EP surface on fracture types of cyclic thermal stress test. Photographs of fractured specimen with debonded area. Shapes and dimensions of the debonded area of an aluminum chip (a) top surface and (b),(c) side surface.

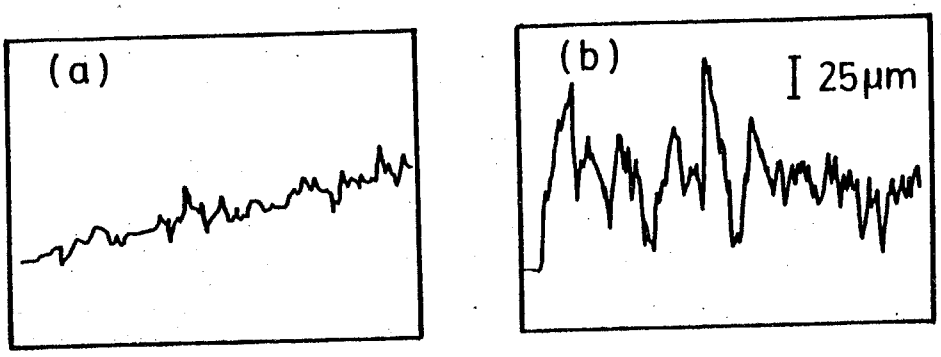


Fig. 6-23 Comparison of surface roughness of side surface of moded chip which showed fracture pattern A (a) and B (b) with 240℃(solder bath) ↔0℃(air bath).

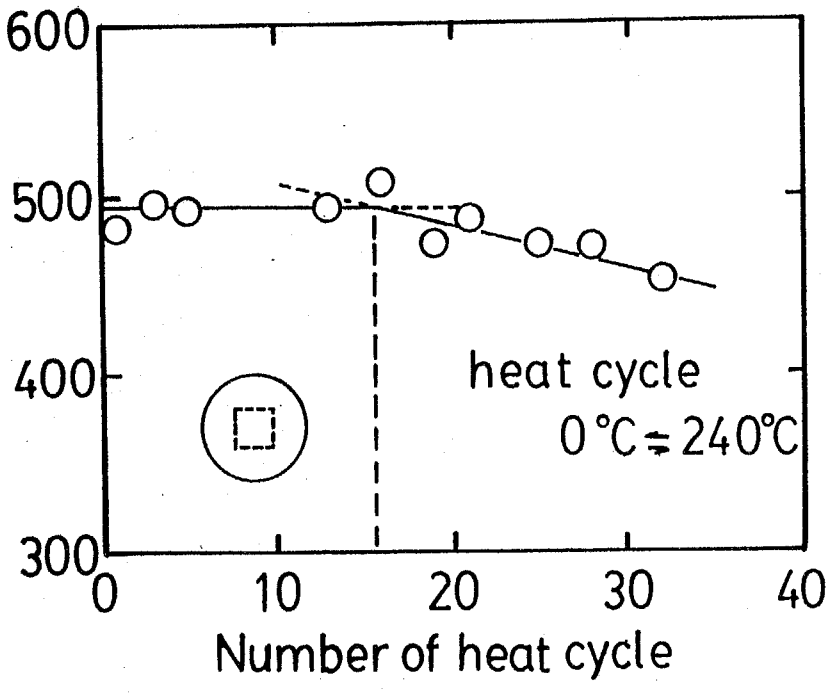


Fig. 6-24 Effect of heat cycles (240℃↔0℃) on Tg of the resin.

第7章　エポキシ樹脂の標準試験法と耐熱衝撃性材料の設計

本章では、第1章から第6章までの実験および解析結果・評価結果を受けて、エポキシ樹脂に幅広く適用する標準の熱衝撃試験方法および解析・評価方法と、この標準試験方法を用いた場合の耐熱衝撃性材料の設計方法について考察を加える。

7．1　エポキシ樹脂の標準熱衝撃試験方法

7.1.1 エポキシ樹脂単体の標準熱衝撃試験方法

耐熱衝撃性は、熱的性質と機械的性質の両者に依存するため、簡単には比較、評価しにくい。熱衝撃は、急激な温度変化にともなう温度勾配に起因する熱応力であるから、熱伝導の低い場合（ビオ数の大きい場合）には、機械的に拘束を受けない均一物質においても熱応力（熱衝撃）を生じる。そこで、まず均一なエポキシ樹脂単体の熱衝撃試験方法について考察する。

（ａ）　熱衝撃試験方法の選定

エポキシ樹脂単体の場合、エポキシ樹脂（単体）の性質として、使用できる温度範囲がセラミックスや金属に比べて低いために、耐熱衝撃性の評価試験に使うべき温度範囲は、やはりあまり大きくとれない。上限としては熱分解温度だが、通常の使用を考えると高々Tgより少し高い温度といったところ、また下限としては、通常の使用では最低として液体窒素温度だが、エポキシ樹脂の2次転移温度の影響を排除するとすればドライアイス温度と考えられる。

耐熱衝撃性を評価するための試験方法としては、簡単な形状の試験片が、簡単な温度条件の熱衝撃を受けるものとするのが、定量的な解析評価からも、試験結果の汎用性からも有用であると思われる。試験片形状については、平板、円筒、球などが簡単な形状の代表として考えられるが、製作の容易さから考えると平板または円盤が挙げられ、熱衝撃の厳しさおよび解析の容易さを考慮すると無限円筒または球がよいと思われる。この両者を満足する形状として、上下面を断熱した円盤が使いやすいと思われる。

さらに、熱衝撃により破壊現象が現れないと試験法として無意味であるから、切欠きの無い円盤試験片では、とくに非常に脆性的な樹脂にもかかわらず、大きな温度差を加えてもなかなか破壊の限界を得られないといった問題がある。そこで切欠きを付けた試験片に熱衝撃を加えて適当な温度差により破壊の限界を得る方法が有力となる。また、第1章にて述べたように、現在知られているエポキシ樹脂の耐熱衝撃性試験方法は、ワッシャーなどの金具を埋込んだ試験片に設定された熱衝撃を数サイクル与える方法であるが、このような試験方法は破壊の機構が複雑で実際の機器や製品に対して適用が困難であり、かつその評価は定性的である。すなわち、単純で適用性の広い破壊形態を示すような試験方法でなくてはならない。

以上のことから、本研究で採用した「上下円形表面を断熱した切欠き付き円盤試験片による熱衝撃試験法」がエポキシ樹脂単体に対する標準の熱衝撃試験方法として望ましいものであると考えられる。

（b） 標準熱衝撃試験の試験条件

ここでは、本研究で提案する標準試験方法である「切欠き付き円盤試験片による熱衝撃試験方法」の試験条件について考察する。

本試験方法においてその冷却時間は、応力拡大係数が最大となり、限界の温度差が収束する 280 sec またはそれ以上の適当な時間に定めるのがよい。この時間より短いと、応力拡大係数が増加中に取り出すこととなり、冷媒浴から取り出してから熱応力を解放するまでの時間の見積が難しく、また実際にこのために実験結果は計算と一致しない。しかしながら、あまり長い時間に設定するのは効率の面から不利になるので、樹脂単体については 300 sec 程度が望ましい。

試験片の寸法については、直径を変えた場合においても計算と一致する挙動が得られた。しかし、設計にあたってはなるべく実際の機器あるいは製品に近い寸法で行うのが望ましく、またあまり小さな試験片では切欠き寸法などの誤差が大きい。逆にあまり大きな試験片では冷却時間が長くなり、さらに実験室的試験の限界を考え合わせると 60～80 mm 程度の直径を用いるのが適当と思われる。厚さについては、平面歪状態となる 10 mm 以上を用いると計算と一致する結果が得られた。そこで直径 60 mm、厚さ 10 mm を標準試験片として提案する。

冷媒浴については、本研究では主に氷－水系とドライアイス－ペンタン系で行ったが、線膨張率と破壊靭性値の温度変化を評価できればどちらでもよいし、また熱伝達係数があまり変わらないでかつ樹脂と反応しないような系であれば、他の冷媒でも可能であると考えられる。ただし、樹脂のガラス転移点と冷媒浴の温度との温度差（$T_g - T_{low}$）（この値が実際に試験を行うときに加えることのできる最大の温度差である）を適当に大きくとらないと限界の温度差が得られない可能性がある。また、エポキシ樹脂の２次転移の影響も考慮すると、ドライアイス温度より低温にしない方が賢明であろう。

すなわち、エポキシ樹脂の標準の熱衝撃試験方法として、直径 60 mm 厚さ 10 mm の円盤型試験片に、外縁から半径方向に長さ 6 mm の切欠き（$(c/R) \fallingdotseq 0.2$）を付けたものとし、試験条件を冷媒浴にはドライアイス－ペンタン（約-70℃）、冷却時間は 300 sec とする方法を提案する。

7.1.2 改質樹脂および複合材料の熱衝撃試験方法

エポキシ樹脂は、一般に非常に脆性的であるために可塑剤やゴムといった軟質充てん材を加えて靭性を与えたり、これとは別に靭性の向上と同時に機械的強度、寸法安定性、経済性などの改善のために、固体粒子を加えて粒子充てんエポキシ樹脂として用いることが多い。そこで、ここではこれら改質した樹脂および粒子充てん複合材料に対して、上述の

標準熱衝撃試験方法の適用性について検討を加える。

（ａ）　軟質充てん材による改質樹脂の場合

まず軟質充てん材により改質した場合には樹脂単体の場合も含めて、塑性変形の影響が認められるような樹脂および温度においても、き裂進展が観察される範囲であれば、上述と全く同じ熱衝撃試験方法による実験的評価が可能である。ただし、き裂進展が観察し難くなるほど改質された樹脂に対しても、試験片の直径を大きくすることにより耐熱衝撃性を評価することができる。

さて、どの程度の改質樹脂のとき試験片を大きくするのが必要であるかについては、後述するように諸物性値が既知である場合には、熱衝撃破壊靭性値（本章２節で述べる）を用いることによりおよその最小の限界温度差 $(\Delta T_c)_{min}$ を比較的簡単に計算で求めることができるから、この値が実験を行う際の最大温度差と考えられる $\Delta T_{max}=(Tg-T_{1.w})$ より大きいと実験的にき裂進展がみられないことが明らかであるから、試験片を大きなものにする必要が生じる（ここで $T_{1.w}$ は上述の試験条件から約-70℃である）。

ゴム充てんエポキシ樹脂の場合には、熱衝撃試験の際に微小き裂あるいはクレイズの発生が観察されたので、このような場合の取扱いについても注意を要する。すなわち、クレイズの発生によって、実際の機器あるいは製品が重要な機能を損なうような場合には、クレイズの発生する限界の温度差をもって耐熱衝撃性とするべきであるが、その発生限界はかなり微妙である。

（ｂ）　硬質の粒子充てん複合材料の場合

硬質の粒子を充てんした複合材料の場合、本研究で取りあげたような粒子を充てんしたものについては、これも上述とまったく同じく直径 60 mm の切欠き付き円盤試験片による熱衝撃試験により耐熱衝撃性を求めることができる。

一般に、無機質粒子をエポキシ樹脂に充てんした場合、熱伝導率が樹脂単体に比べてかなり大きくなる。このため、熱衝撃試験条件のうち冷却時間を変更することが考えられるが、熱伝導率を先に求めてあればそれにみあった時間（$\tau \fallingdotseq 0.032$となるように計算する）を計算により求めることもできるが、求められていない場合には上述の冷却時間の決定方法から考えて（すなわち発生する応力拡大係数が最大となる時間より長ければよいのだから）、熱伝導率が小さくならない限り樹脂単体と同様に 300 sec とすればよい。

7.1.3 エポキシ樹脂の耐熱衝撃性評価方法と適用範囲

（ａ）　樹脂単体の場合

本試験方法における破壊機構は円周方向の引張によるモードＩの単純なもので、その評価も定量的に取り扱うことが可能である（第３章）。本試験方法は、切欠きを付けたことにより無き裂材に比べると応力状態は複雑になるが、樹脂の違いによる弾性率や破壊靭性値などの差を、破壊力学的に解析することによってその耐熱衝撃性を定量的に評価することができる。さて、第３章で定義したように

$$K_I^*{}_{exp}=\frac{(1-\nu)\cdot K_{Ic}}{E\cdot\alpha\cdot\sqrt{R}}\cdot\frac{1}{\Delta T_c} \qquad \cdots\cdots(3\text{-}14)$$

$$K_I^*{}_{cal}=\frac{2.24}{\sqrt{\pi}}\cdot\sqrt{\frac{c}{R}}\int_0^c\frac{\sigma_\theta^*(\xi)}{\sqrt{c^2-\xi^2}}d\xi \qquad \cdots\cdots(3\text{-}15)$$

$$\sigma_\theta^*(r)=\frac{1}{R^2}\int_0^R T^* r dr+\frac{1}{r^2}\int_0^r T^* r dr-T^* \qquad \cdots\cdots(3\text{-}16)$$

である。樹脂単体の場合には、エポキシ樹脂の種類によって熱伝導率などの熱的性質は、機械的性質に比べるとほとんど変化しないので、(3-15)式で定義される無次元応力拡大係数の計算値 $K_I^*{}_{cal}$ は樹脂の種類によらずほぼ同じとなる。よって、試験結果は無次元応力拡大係数により整理され、また、熱衝撃試験を行わずとも $K_I^*{}_{exp}=K_I^*{}_{cal}$ により限界の温度差 ΔT_c を計算で求めることができる。すなわち、定量的な耐熱衝撃性の評価が可能であり、樹脂単体の耐熱衝撃性に対する設計開発において大いに有効な評価方法となる（本章２節で後述）。

樹脂の適用範囲については、脂環式のエポキシ樹脂のような非常に脆性的な樹脂については本熱衝撃試験により定量的な耐熱衝撃性を求めることができ、さらに計算と非常によい一致を示す。脆性的な樹脂の入らない場合にも、延性の影響が大きくない場合にも同様に定量的な耐熱衝撃性を求めることができ、またその試験結果はある程度計算と一致する。

ところで、本研究で提案した切欠き付きの円盤試験片を用いた熱衝撃試験方法は、実際の機器あるいは製品における耐熱衝撃性の評価を考慮した場合、その破壊機構はモードＩの単純なものであるから、破壊モードがこれと同じか、あるいはモードＩにほぼ支配されているような場合には適用しやすい。実際の機器において混合モードなど複雑な応力状態あるいは破壊機構の場合においても、もちろん最終的にはこういった実際の機器あるいはそれに即したモデルによる直接的な熱衝撃試験や有限要素法などによる数値解法などの検討が必要であろうが、機器の１次評価としては、本熱衝撃試験方法あるいは評価方法によって充分な結果が得られるものと考えられる。

軟質の充てん材による改質樹脂、および硬質粒子充てん複合材料の熱衝撃試験については、塑性変形の影響や、粒子とマトリックスの接着などが耐熱衝撃性に影響を及ぼすために、上述の切欠き付き円盤試験片を用いた熱衝撃試験法の適用は、樹脂単体に比べるとやや複雑である（第４章）。

（ｂ）　軟質充てん材による改質樹脂の場合

軟質の充てん材による改質樹脂の場合、まず塑性変形による切欠きの鈍化が耐熱衝撃性の評価に影響を及ぼす。すなわち、本評価方法は弾性力学・線形破壊力学に基づいているため、本来塑性変形をともなうような条件のケースには適用できなくなる。

しかしながら、本研究では破壊靭性値を熱衝撃試験と同様の切欠き作製方法で、室温（すなわち熱衝撃試験における温度範囲とそれほど離れた温度範囲ではないところ）で求めているため、この切欠きの鈍化などの影響は(3-14)式で $K_I^*{}_{exp}$ を求める場合にもほぼ同様に影響すると考えられ（式中の K_{Ic} ）、このためかなりの範囲の改質樹脂（あるいは

延性的な樹脂単体）について実験結果と計算結果はよく一致したものと思われる。したがって、き裂先端の塑性変形の程度が使用温度範囲において大きく温度依存するような場合には、室温で評価した破壊靭性値と熱衝撃試験における塑性変形の影響が異なってしまうため評価できなくなるものと考えられる。このような場合には、実際の機器あるいは製品が使用される温度域で熱衝撃試験を行わなくては耐熱衝撃性を評価することはできないと思われる。

さらに、軟質の充てん材ではほとんどの場合、改質樹脂の熱伝導率は樹脂単体に比べて大きく変化しないので、樹脂単体の場合と同じく、同じ $K_I^*{}_{cal}$ 値をとり、このため、無次元応力拡大係数により整理することができるといった利点もある。

（ｃ）　硬質の粒子充てん複合材料の場合

硬質の粒子を充てんした複合材料の場合にも、基本的には均質材料と同様に扱えるのだが、充てん粒子とマトリックス樹脂間の界面あるいは粒子の性質によっては、場合によっては均質材料の仮定が成り立たなくなる。例えばアルミナ粒子のような界面接着力の非常に弱い場合、また水酸化アルミニウムのような２次粒子を形成しているような場合には、熱衝撃下においてき裂進展に先立って界面剥離や２次粒子の破壊が起こり、そこをき裂が進展するために均質材料の破壊挙動では記述できない。また、粒子を充てんすることにより熱伝導率が高く変化した結果として、樹脂単体の場合と同じ $K_I^*{}_{cal}$ 値とならず、熱伝導率が高くなるのにしたがってより低い値をとる。

さて、硬質の粒子充てん樹脂について、無次元応力拡大係数の計算値 $K_I^*{}_{cal}$ と実験結果 $K_I^*{}_{exp}$ を比較すると、第４章に示したようにアルミナ粒子などのように一致しないものとシリカなどのように比較的一致するものとがある。この”一致する”あるいは”一致しない”という傾向を、熱衝撃試験から得られる最小限界温度差（c/R=0.2 における限界温度差）と計算から求められる最小限界温度差の比 $\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal}$ により表すと（これは(3-14),(3-15)の関係から無次元応力拡大係数では逆比の $K_I^*{}_{cal}/K_I^*{}_{exp}$ に等しい）、これは一般的に充てん量あるいは充てん密度に依存している。ここで、充てん率の高低を粒子の近接の度合いをとして、50%重量径 d_{50} と平均粒子間距離 λ の比によって代表して、これらのパラメータの関係を表すと Fig.7-1 のような結果を得た。ここで、平均粒子間距離 λ は、粒子充てん樹脂の切断面または低温における脆性破面のＳＥＭ写真から、Fig.7-2 に示すように適当に走査線を引き、その線分の長さの平均として求めたもの[252]で、平均自由行程に相当する。

Fig.7-1 の結果から次のような傾向があることがわかる。$d_{50}/\lambda < 1.0$ の範囲では、粒子の種類に関係なく、実験と計算は一致して $\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal}$ ($= K_I^*{}_{cal}/K_I^*{}_{exp}$) $\fallingdotseq 1$ か、もしくは $\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal} > 1$（安全側）となる。$d_{50}/\lambda \geqq 1.0$ の範囲においては、全体としては高充てん率になるにつれて $\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal} < 1$（危険側）となる傾向があるが、大きく分けると２つの傾向がある。すなわち、シリカや炭化けい素にみられるような $d_{50}/\lambda \fallingdotseq 2.0$ となるようなかなり高充てんの場合にも $\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal} \fallingdotseq 1$ となる場合と、アルミナや水酸化アルミニウムのように高充てんでは $d_{50}/\lambda = 1$ のあたりから $\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal} < 1$（危険側）へと移行し $\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal} \fallingdotseq 0.5$ に達す

るまではずれていく場合に分かれる。窒化けい素や窒化アルミなど他の粒子においては粒径が小さかったりぬれの問題から高充てんできなかったために、d_{50}/λ の大きな範囲を検討できなかったものもあるが、全体としてはこの傾向の中に含まれると考えられる。

$\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal}<1$ の場合には、物性値から計算で求める耐熱衝撃性が過大評価されることを意味するから、熱衝撃試験を行わないと設計するうえで危険である。すなわち、$\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal}\geqq 1$ となる範囲が、硬質の粒子充てんエポキシ樹脂における本評価方法の適用範囲であると考えられる。逆に、$d_{50}/\lambda \geqq 1$ の範囲が広い材料ほど計算による設計が実際の強度を過大評価する危険が少ないので、高充てん率においても熱衝撃試験さらには実際の機器あるいは製品によるテストを行わずに本評価方法を適用できる。

この評価が危険側にずれてしまう理由として、アルミナの場合は界面の接着力が挙げられる。すなわち、熱衝撃破面を観察すると、第4章で Fig.4-24,4-31 に示したように界面の剥離がみられる。しかしながら、耐熱衝撃性を評価する際に用いる破壊靭性値を求めたときの破面をこれと比べると、Fig.4-24(d) に示すようにほとんど剥離はみられない。したがって、熱衝撃下では温度変化による界面剥離がき裂進展と同時または先行して起こり、この剥離を伝わるようにき裂が進展しているものと考えられる。このように、熱衝撃試験と破壊靭性値を求めるための試験では破壊機構が異なることから、とくにその影響の大きい高充てん率のときに評価した値と実験値が一致しなくなるものと考えられる。そこで、このことを確かめるため、破壊靭性値を求める際にその試験片を熱衝撃と同様に約-70℃のドライアイス-ペンタン浴中で冷却して熱衝撃を加え、その後ゆっくりと室温に戻したものを用いて破壊靭性値を求めた。ただし、熱衝撃後の試験片に熱衝撃によるき裂進展は目視観察の範囲では見られなかった。このときの破面を Fig.7-3 に示す。この場合には、熱衝撃破面と同様に粒子とマトリックスの界面に剥離が明瞭に観察されており、また、この方法により得られた破壊靭性値（$K_{Ic}(T)$）は、何も前処理を行わないで通常に得られた破壊靭性値（K_{Ic}）より小さかった。このことは同様の実験を行ったシリカあるいは炭化けい素粒子充てん樹脂では認められず、アルミナ粒子充てん樹脂のみで認められた。このときの $K_{Ic}(T)/K_{Ic}$ を Table 7-1 に比較する。この熱衝撃を与えた試験片による $K_{Ic}(T)$ 値を用いて再計算したときの $\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal}$ の値は、Fig.7-4 に示すようにほぼ1に近づく。よって、このような前処理を行った試験片による破壊靭性値を求めれば、界面強度の小さい粒子を高充てん率で充てんした複合材料についても、ある程度の耐熱衝撃性評価は可能であると考えられる。こういった前処理した試験片を用いた破壊靭性値（$K_{Ic}(T)$）を用いても $\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal}<1$ となるのは、熱衝撃の程度の差によって、粒子／マトリックス界面の剥離の程度が異なることや、そのほかの因子が存在することが考えられるので、とくにこういった界面強度が小さい粒子を充てんエポキシ樹脂材料については、計算による評価では限界があるので、最終的には耐熱衝撃試験を行う必要があるものと思われる。

7.1.4 異材との組み合わせにおける熱衝撃試験方法・信頼性評価方法

エポキシ樹脂は、例えば絶縁材料として使用することを考えると、電極や導電線などを埋込んだ構造となる。このように異材との組み合わせにおいては、急激な温度変化（熱衝撃）を与えずとも熱膨張の差だけで熱応力を発生する。したがって、異材と組合わさった構造に熱衝撃が加わる場合には、この熱衝撃の熱応力と材料の膨張率の差に起因する熱応力の両者の影響を考慮しなくてはならない。しかしながら、無切欠き材料の熱衝撃強度は第２章３節で示したように樹脂の使用温度範囲に対して非常に高いため破壊の限界が得にくい、また、その最大熱応力は表面のごく薄い層に限られるといった問題がある。さらに、異材との組み合わせにおいては界面が存在するのでこの界面強度、あるいは埋込み材の角部による応力集中が非常に大きな影響をおよぼすと考えられる。したがって、異材との組み合わせにおいては、これらの影響で耐熱衝撃性は一般に大きなばらつきを示すことが多く、信頼性評価について検討することが必要になる。（第５章、第６章）

本研究では、埋込み材料はアルミニウムに限定し、これが樹脂の外側にくる場合を想定したアルミニウムリングモデルと、樹脂の内側にあるアルミニウム片埋込みモデルについて検討した。どちらのモデルにおいても、その冷熱サイクルにおける故障寿命は大きなばらつきを有しており、信頼性工学的あるいは統計学的検討を必要とする。このことは、界面の存在がばらつきの原因となっていることを示唆しており、実際の機器あるいは製品を想定した試験は複雑である。

アルミニウムリングモデルでは界面が１つであるため破壊モードが１種類のワイブル分布で解析されたが、アルミニウム片埋込みモデルのように界面が複数存在して、このため破壊モードが複数観察されるような場合にはモード別の信頼性工学的検討を必要とする。したがって、実際の機器あるいは製品における信頼性評価のためには、試験方法あるいはモデルの選定が重要である。

7．2　耐熱衝撃材料の設計方法

本研究で提案する標準試験方法を用いた場合の耐熱衝撃性材料の設計方法・設計指針について考察を加える。

7.2.1 熱衝撃破壊靭性

第３章から、耐熱衝撃性を示す限界温度差で材料を評価する場合、最も重要なのはき裂進展が起こる温度差の最小値にあたる $(\Delta T_c)_{min}$ である。したがって、本試験結果を評価するための無次元応力拡大係数についても、$(\Delta T_c)_{min}$ に対応する無次元応力拡大係数の最大値 $(K_I^*{}_{cal})_{max}$ が問題となる。Fig.3-7 に示したように、無限に長い時間冷却を受けるとすれば、試験片が受ける最大の応力拡大係数 $(K_I^*{}_{cal})_{max}$ は β にのみ依存する。β と $(K_I^*{}_{cal})_{max}$ の関係（Fig.3-9）から類推して、$(K_I^*{}_{cal})_{max}^{-1}$ vs β^{-1} をプロットすると、Fig.7-5 に示すようにほぼ直線で近似される関係が得られる。

$$\frac{1}{(K_I^*{}_{cal})_{max}}=C_1+\frac{C_2}{\beta} \qquad \cdots\cdots(7\text{-}1)$$

このとき $C_1=3.17$, $C_2=10.13$ である。この関係は、第１章における既往の研究でも述べたように、Manson らが無き裂材の熱応力について導いた関係[8]とよく似ている。

ここで、限界の破壊現象――すなわち、限界温度曲線の極小にあたる長さのき裂がこのときの限界温度の極小値にあたる温度差を受けて破壊する場合――を考えると、(3-14)式において $\Delta T=(\Delta T_c)_{min}$ を代入して、

$$(K_I^*{}_{exp})_{max}=\frac{(1-\nu)\cdot K_{Ic}}{\alpha\cdot E\cdot\sqrt{R}}\cdot\frac{1}{(\Delta T_c)_{min}} \qquad \cdots\cdots(7\text{-}2)$$

これへ(3-20)と(7-1)式を代入して、

$$\frac{\alpha\cdot E\cdot\sqrt{R}\cdot(\Delta T_c)_{min}}{(1-\nu)\cdot K_{Ic}}=C_1+\frac{k}{h\cdot R}\cdot C_2 \qquad \cdots\cdots(7\text{-}3)$$

または、

$$(\Delta T_c)_{min}=\frac{(1-\nu)\cdot K_{Ic}}{\alpha\cdot E}\cdot\frac{C_1}{\sqrt{R}}+\frac{k\cdot(1-\nu)\cdot K_{Ic}}{\alpha\cdot E}\cdot\frac{C_2}{h\sqrt{R^3}} \qquad \cdots\cdots(7\text{-}4)$$

ここで、$(1-\nu)\cdot K_{Ic}/\alpha\cdot E$ と $k\cdot(1-\nu)\cdot K_{Ic}/\alpha\cdot E$ を各々第１と第２の熱衝撃破壊靭性と定義する※。これらを R_1, R_2 で表せば、

$$(\Delta T_c)_{min}=R_1\cdot\frac{C_1}{\sqrt{R}}+R_2\cdot\frac{C_2}{h\cdot\sqrt{R^3}} \qquad \cdots\cdots(7\text{-}5)$$

したがって、R_1, R_2 によって材料の耐熱衝撃性が評価できる。

この熱衝撃破壊靭性により求めた限界温度差の計算値を、第２章で得られた実験結果と比較したものを Table 7-2 に示す。このことからも本評価方法は、とくに脆性的なエポキシ樹脂単体において実験結果とよく一致する。したがって、弾性率、膨張係数、‥‥、熱伝導率などの諸物性値が全て既知、あるいは測定が容易な場合にはこの熱衝撃破壊靭性に

よって評価して設計することが可能である。

※　セラミックスに対する熱衝撃の評価では、νが材料によらずほぼ一定値であるため、熱衝撃破壊靭性に$(1-\nu)$の項を入れないでC_1、C_2に含めて評価している例もあるが[12),13),61)~64)]、ここでは比較的軟質で充てん材を含まない DGEBA 樹脂で $\nu \fallingdotseq 0.39$、アルミナを 250 phr 充てんしたかなり硬質のもので $\nu \fallingdotseq 0.30$ とかなり差があるため、あえて$(1-\nu)$の項を加えて定義した[6),7),11)]。

7.2.2 耐熱衝撃性エポキシ樹脂（単体）材料の設計

耐熱衝撃性が要求される実際の機器あるいは製品において、どのような材料が耐熱衝撃性が高いか、あるいは樹脂の開発においてはどの物性に重点をおくべきかについて以下に考察する。

耐熱衝撃性の高い材料をめざす場合、(7-4)式よりR_1, R_2を大きくすればよいから、材料物性としては弾性率E，膨張係数α，ポアソン比νを小さく、破壊靭性K_{Ic}，熱伝導率kを大きくするようにすればよい。もちろん、これらの中でνはあまり変えられないし、αやkについても樹脂単体では大きく変えることができないので、結局 K_{Ic}/Eを大きくすることになる。したがって、使用温度において柔軟で靭性値の高い樹脂を選べばよいのだが、部材の剛性を必要とする場合にはEを小さくすることができないので、要するに靭性値を大きくするしかない。また、このような樹脂を選択すると一般的にはTgも下がるので、耐熱性に対する考慮も必要となる。

7.2.3 樹脂の改質と粒子充てん複合化による耐熱衝撃性材料の設計

以上のように、樹脂単体によ耐熱衝撃性材料の開発は、高靭性材料を求めることになるが、通常のエポキシ樹脂で達成される物性を考えると限界がある。そこで、改質剤を加えたり、あるいは複合材料を形成することで大きく耐熱衝撃性を上げることが期待される。

（ａ）　軟質充てん材

軟質系の改質樹脂では、熱衝撃試験についてもその評価についてもほぼ樹脂単体と同じに扱うことができることを示した。したがって、剛性や耐熱性があまり重要でない部材や部位では、軟化剤によって樹脂全体を柔らかな靭性の高いものとする方法が考えられる。

剛性（すなわちE）や耐熱性（すなわちTg）が必要な場合には、本研究で用いた CTBN に代表されるようなマトリックスに非相溶のゴムなど柔らかいものを充てんして分散相とし、いわゆる海島構造を形成する方法が一般的に用いられている。この方法も中間相を形成させたり分散相の粒子を小さくしたりいろいろな方法が試みられているが、非常に大きな改善が期待できるわけではないので、次に述べる硬質充てん材と併用していくのも方法

の一つと考えられる。ただし、靭性値と同様に耐熱衝撃性についても充てん量に最適値があるので、その樹脂設計においては充てん量をよく考慮する必要がある。また、同じくゴム充てんにおいてはクレイズといった現象も観察されており、使用目的によってクレイズの考慮も必要となる。

（b） 硬質充てん材

硬質の粒子を充てんした複合材料の場合には、通常靭性値が多少上がり、弾性率が大きくなって、そのぶん熱膨張率が下がるから、全体としては耐熱衝撃性は少しだけ向上される。しかしながら、軟質の充てん材とは逆に、機械的強度や剛性あるいは耐熱性は上がる傾向にあるから、複合材料そのものの耐熱衝撃性があまり向上していなくても、膨張率が下がるぶんだけ、とくに膨張率の異なる材料と組み合わせて使用されるときには（例えば埋込み電極や半導体封止など）かなり有利な耐熱衝撃性樹脂の開発方法だと考えられる。

どのような粒子を充てんするのがよいのかについては、前述のように界面の接着がよくない粒子のときには、熱衝撃破壊靭性が向上しても耐熱衝撃性はむしろ下がる場合（例えばAl_2O_3）もあり、また、粒子の強度が弱いとその耐熱衝撃性の向上にも限界がある（例えばSiO_2）。よって、耐熱衝撃性のみ考慮すればよい場合には、粒子とマトリックスの接着が強く、また粒子の割れにくいものが高い耐熱衝撃性を示しており、さらにこのような充てん粒子の場合には熱衝撃破壊靭性からの計算と熱衝撃試験結果の一致する範囲が広いために、使いやすいと考えられる（例えばSiC）。

熱伝導率kについては、本実験方法の条件から R=0.03 m, h=200 W/m²K を代入すると、$C_1/\sqrt{R} : C_2/h\cdot\sqrt{R^3} \fallingdotseq 2:1$ であるため、(7-4)式より他の物性に比べて約１／３ではあるがkを大きくすることにより耐熱衝撃性の向上が期待できる。さらに、(7-4)式からhあるいはRが小さいとき、すなわち穏やかな冷却を受ける小さな機器あるいは製品に適用する場合には、第２項の効果が大きく、よりkの影響が大きくなると考えられる。

そこで、熱伝導率の向上を期待して、アルミニウム[*1)]および銅[*2)]といった金属粒子、導電性カーボン粉[*3)]およびセラミックスとしては熱伝導率の高い窒化アルミニウムを充てんした樹脂を作製し、熱衝撃試験を行った。その結果を Fig.7-6 に示す。この場合には切欠き長さを c/R=0.2 に固定して実験を行ったが、アルミニウム粉を除くと、とくに大きな改善はみられないという結果が得られた。実際に測定した粒子充てん樹脂の熱伝導率の値（Table 7-3）はアルミニウム粉および窒化アルミニウム充てん樹脂を含めて、他の無機質粒子充てん系とあまり変わらなかった。したがって、アルミニウム粉充てん樹脂だけが耐熱衝撃性の向上を示したのは、弾性率が下がることに起因していると考えられる。さらに熱伝導率を高くしようとすると、粒子同士が接触するような高充てん率とする必要があるが、粒子の界面処理や粒径分布あるいは形状を工夫するなど検討が必要であるばかりでなく、この場合には前節で述べたように $\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal} < 1$（危険側）となる傾向があるといった問題もある。以上のことから、粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性の改善のためには、熱伝導率の向上よりも破壊靭性値およびその他の性質に注目して充てん材の選択を考えた方がよいことが示唆される。

＊１：　このアルミニウム粉は、第４章で扱ったアルミニウム粉より粒径が少し小さなもの（d_{50}=22.5μm）であるが、粒径の差があまりなく、充てん量が同じでためかほぼ等しい耐熱衝撃性を示した。

＊２：　銅粒子は比重が高くて単独では沈降してしまうため、銅粒子のみを充てんしたものは作製できなかった。このためシリカ粒子（第４章で用いたのと同じ粒子）を、銅 250phr に対してシリカ 30 phr 程加えて注型したものを用いた。

＊３：　樹脂に充てんすることにより電気伝導性を付与するためのカーボンで、非常に小さな粒子を形成している。今回は充てん量を 10 phr 程度しか充てんできなかったため高い熱伝導率は達成されなかった。

7.2.4 異材との組み合わせにおける耐熱衝撃性の設計

“樹脂単体あるいは改質樹脂・複合材料の耐熱衝撃性＞機器に発生する熱衝撃”を満足しているとき、さらに異材、すなわち例えば埋込み電極の金属とか半導体封止におけるシリコンチップなど、との関係について考察する必要がある。

異材との組み合わせを考慮した耐熱衝撃設計は、基本的には熱膨張率を抑えることと接着部の強度を向上することが必要となる。上述のように、硬質粒子を充てんした複合化の方法は熱膨張率を下げるため樹脂に比べて約１桁小さい金属あるいはセラミックスと膨張率差が減少し、これによって定常熱応力も含めて熱応力が減少する。柔らかい樹脂や軟質の充てん材による改質で弾性率を下げる方法も、界面における応力を緩和する効果がある。樹脂全体の剛性や耐熱性を考慮した場合には、ゴム系のプライマーと呼ばれる下塗り剤を塗布することにより接着強度を改善する方法がある。

しかしながら、界面強度にはばらつきが多く形状も複雑であるから、信頼性が求められる場合には、実際に使用する機器のモデル化を試み、その破壊モードをよく見きわめたうえで破壊モード別にワイブル解析などの統計的検討を必要とする。また、各モードの破壊原因を解析できれば、例えば、埋込み材表面の剥離であれば接着力を増すような表面処理を行うなどの改良をする事によって耐熱衝撃性を上げることが可能である。よって、実際の機器あるいは製品の破壊モードを表すようなモデル化が大きな鍵となる。

7.2.5 エポキシ樹脂の耐熱衝撃性設計指針

以上のことから、エポキシ樹脂の耐熱衝撃性は Fig.7-7 に示すようなフローチャートにしたがって設計していけばよいと考えられる。すなわち、

① 機器に要求される性能を明らかにし、要求性能としての耐熱衝撃性 $(\Delta T_c)_{req}$ を求める。この（ΔT_c）は、標準の比較対象となる樹脂あるいは現在使用している樹脂の耐熱衝撃性（上記の熱衝撃破壊靭性を求めるか標準熱衝撃試験を行う）から決定する。

② 先ず既存の材料からの選定を行う。

(1)既存材料においてE，α，……などの物性値が明らかになっている場合には、1次選定として熱衝撃破壊靭性を用いて、標準試験における限界の温度差すなわち耐熱衝撃性 ΔT_c を求める。

この後、㋑ $\Delta T_c \approx (\Delta T_c)_{req}$ であるとき、㋺Tgが低くい（熱衝撃時に大きな塑性変形をともなうような）樹脂を選定したとき、㋩接着の悪い粒子を充てんした複合材料を選定したときには、2次選定として標準熱衝撃試験を行い ΔT_c を求める。

(2)物性値の明かとなっていない材料から選定する場合には直接上記の2次選定すなわち標準熱衝撃試験を行い ΔT_c を求める。

③ ここで、求めた耐熱衝撃性 ΔT_c と要求性能 $(\Delta T_c)_{req}$ とを比較する。

(1) $\Delta T_c > (\Delta T_c)_{req}$ であればこの材料を用いる。

(2) $\Delta T_c < (\Delta T_c)_{req}$ であれば、次の新しい樹脂材料の開発を行う。

④ 以上の選定で要求される耐熱衝撃性を満足する樹脂が得られなければ、新しい樹脂の開発を行う。

樹脂の選定および開発においては、機器に要求される性能などから開発の方向を決定しながら、次の手順にしたがって選定ならびに開発を行えばよい。耐熱衝撃性は

$$(\Delta T_c)_{min} = \frac{(1-\nu)\cdot K_{Ic}}{\alpha \cdot E} \cdot \frac{C_1}{\sqrt{R}} + \frac{k\cdot(1-\nu)\cdot K_{Ic}}{\alpha \cdot E} \cdot \frac{C_2}{h\sqrt{R^3}}$$

で表されるから、E，α，νを小さくし、K_{Ic}，kを大きくすれば高耐熱衝撃性となる。

① とくに要求性能に制限がなければ、基本的に高靭性化した材料を求める。これは

(1)低弾性率化を目的として網目密度の小さい樹脂単体や軟質な改質剤を用いると、一般に耐熱性および剛性が失われること、

(2)低膨張率化を目的として硬質粒子を充てんする場合には、熱伝導率が向上する利点があるものの、弾性率が上昇するため効果が相反してしまうこと、

(3)高熱伝導率化については上式の第1項と第2項の係数がおよそ3：1であるから他の物性値に比べると効果が小さく、また熱伝導率を向上するような充てん材は一般に電気伝導率も高くなって絶縁用途に向かなくなる、

などのためである。

② 透明であることなど樹脂単体または相溶の改質剤でなくては解決できない要求があるときは、剛性や耐熱性の低下を配慮しながら高靭性化した材料とする。このとき、低膨張率化および高熱伝導率化はほとんど期待できない。

③ 剛性や耐熱性を要求される場合には、あるいは異材と組み合わせて使用するため熱膨張率を抑える必要がある場合には、硬質粒子を充てんした粒子充てん複合材料として改質する。このとき、

(1)粒子／マトリックスの接着性が高く、

(2)粒子自体の強度の高いもの

を選定すると高い耐熱衝撃性が達成され、さらに評価とも一致することが期待できる。

7．3　結　言

第1から6章までの検討結果をふまえて、標準の熱衝撃試験・評価方法と耐熱衝撃性樹脂の設計指針について検討した結果、以下の結論を得た。

① エポキシ樹脂の標準の熱衝撃試験方法として、直径 60 mm 厚さ 10 mm の円盤型試験片に、外縁から半径方向に長さ 6 mm の切欠き（(c/R)≒0.2）を付けたものとし、試験条件を冷媒浴にはドライアイスーペンタン（約-70℃）、冷却時間は 300 sec とする方法を提案する。

② 熱衝撃破壊靭性 R_1 $(=(1-\nu)\cdot K_{Ic}/\alpha\cdot E)$，$\mathrm{R}_2$ $(=\mathrm{k}\cdot(1-\nu)\cdot K_{Ic}/\alpha\cdot E)$ によって耐熱衝撃性 $(\Delta T_c)_{min}$ を次式により評価することが可能である。

$$(\Delta T_c)_{min}=\mathrm{R}_1\cdot\frac{C_1}{\sqrt{R}}+\mathrm{R}_2\cdot\frac{C_2}{h\sqrt{R^3}}$$

③ 耐熱衝撃性材料の設計指針を提示した。

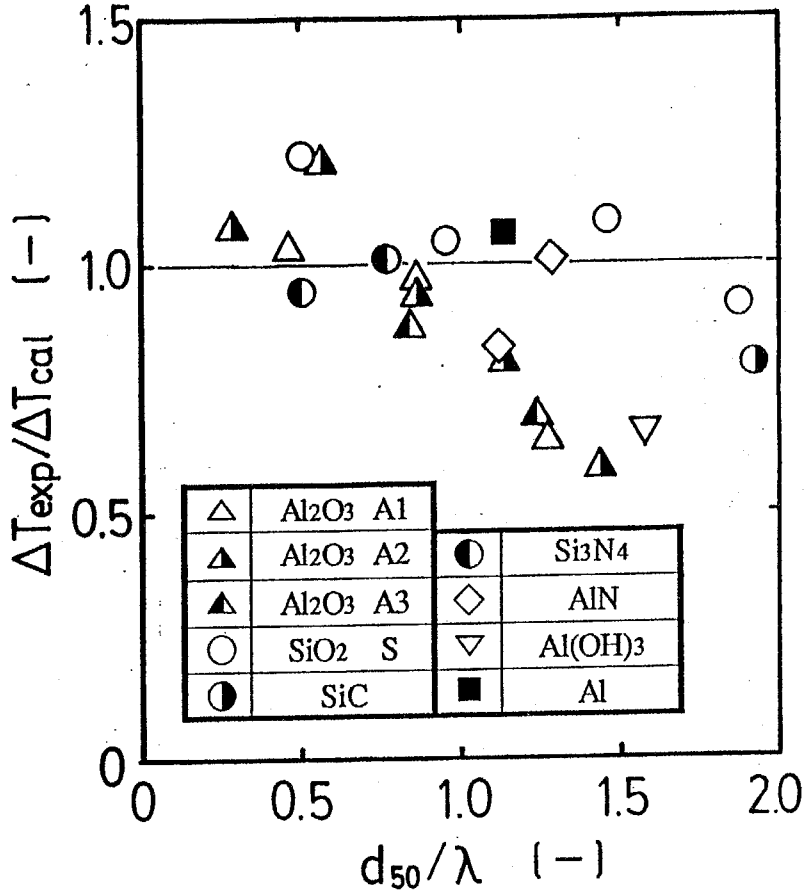


Fig.7-1 Relationship between ($\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal}$) and ($d_{50}/\lambda$) for hard particles filled epoxy resins.

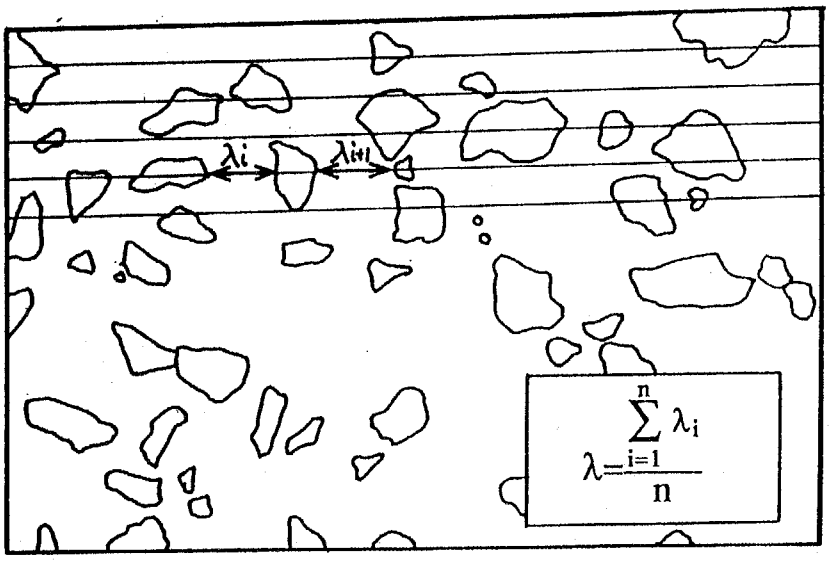


Fig.7-2 Schematic illustration of the method of λ measurement.

Fig.7-3 SEM photograph of fractured surface at the tip of notch of alumina filled epoxy resin after 3-point bending with thermal shocked specimen.

Table 7-1 Comparison in fracture toughness between usual specimen (K_{Ic}) and thermal shocked specimen ($K_{Ic}(T)$).

Filler	$K_{Ic}(T) / K_{Ic}$
Al_2O_3 A1	0.85
Al_2O_3 A4	0.89
SiO_2	0.99
SiC	1.01

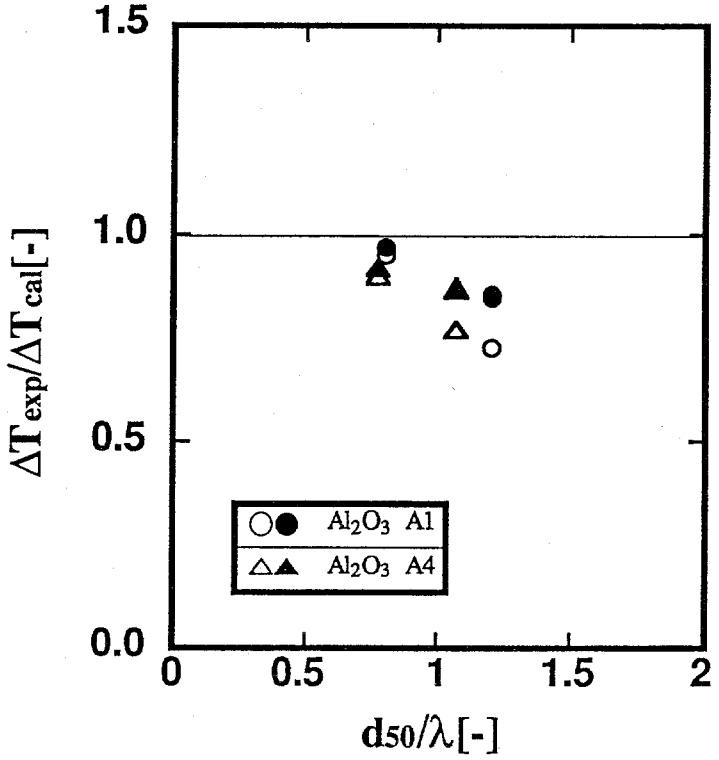


Fig.7-4 Relationship between ($\Delta T_{exp}/\Delta T_{cal}$) and ($d_{50}/\lambda$) for alumina particles filled epoxy resins, ○,△; using usual fracture toughness (K_{Ic}), and ●,▲; using fracture toughness with thermal shocked specimen ($K_{Ic}(T)$).

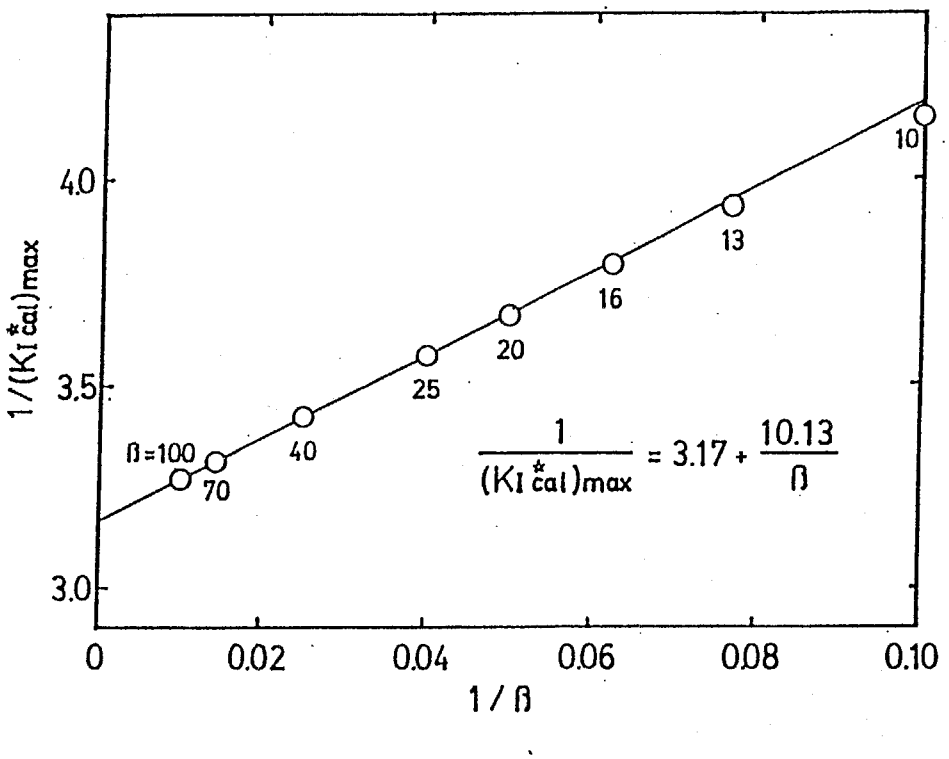


Fig.7-5 Relationship between $1/(K_I^*{}_{cal})_{max}$ and $1/\beta$.

Table 7-2 Comparison between thermal shock resistance calculated with thermal shock fracture toughness and experimental one.

Epoxy resin systems	A	A5/B5	A1/B9	B
$(\Delta Tc)_{min}$ (calculation)	83	84	91	96
$(\Delta Tc)_{min}$ (experimental)	80	70	85	110

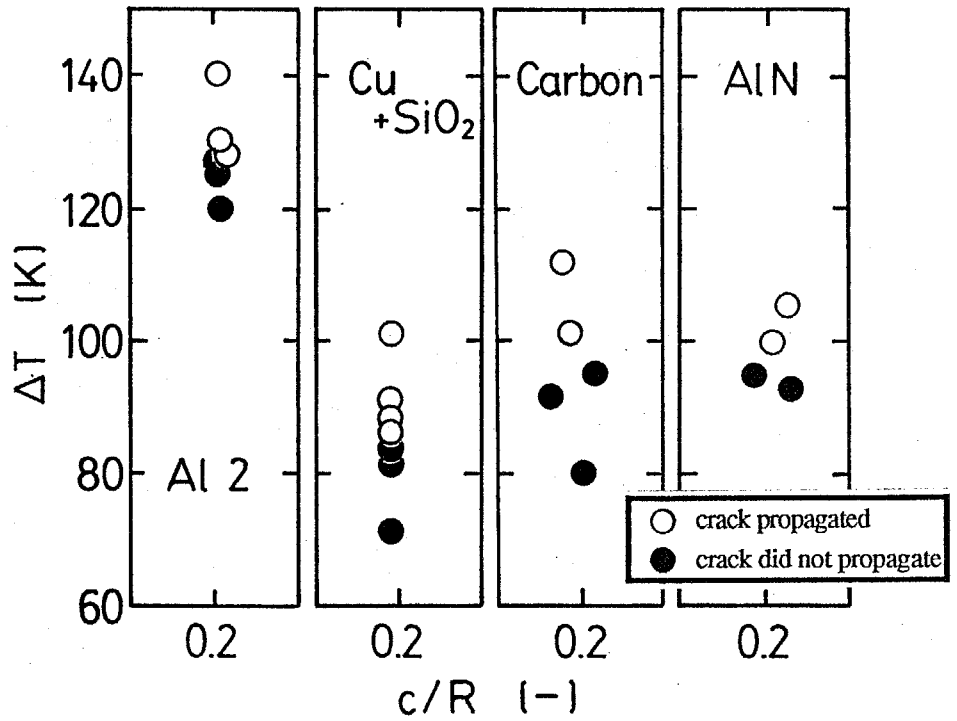


Fig.7-6 Effect of metal or carbon fillers on critical temperature difference at normalized notch length c/R=0.2 in dryice-pentane bath (-70℃).

Table 7-3 Thermal conductivities of metal or carbon particulate filled epoxy resins.

fillers	Al*	Cu (+SiO2)	Carbon	AlN
filler content [phr]	149	250 (+30)	10	181
thermal conductivity of filler [W / m s K]	240	400	4.2~42	320**
thermal conductivity of composite [W / m s K]	1.29	0.61	0.30	0.97

* d_{50}=22.5μm, ** theoretical value

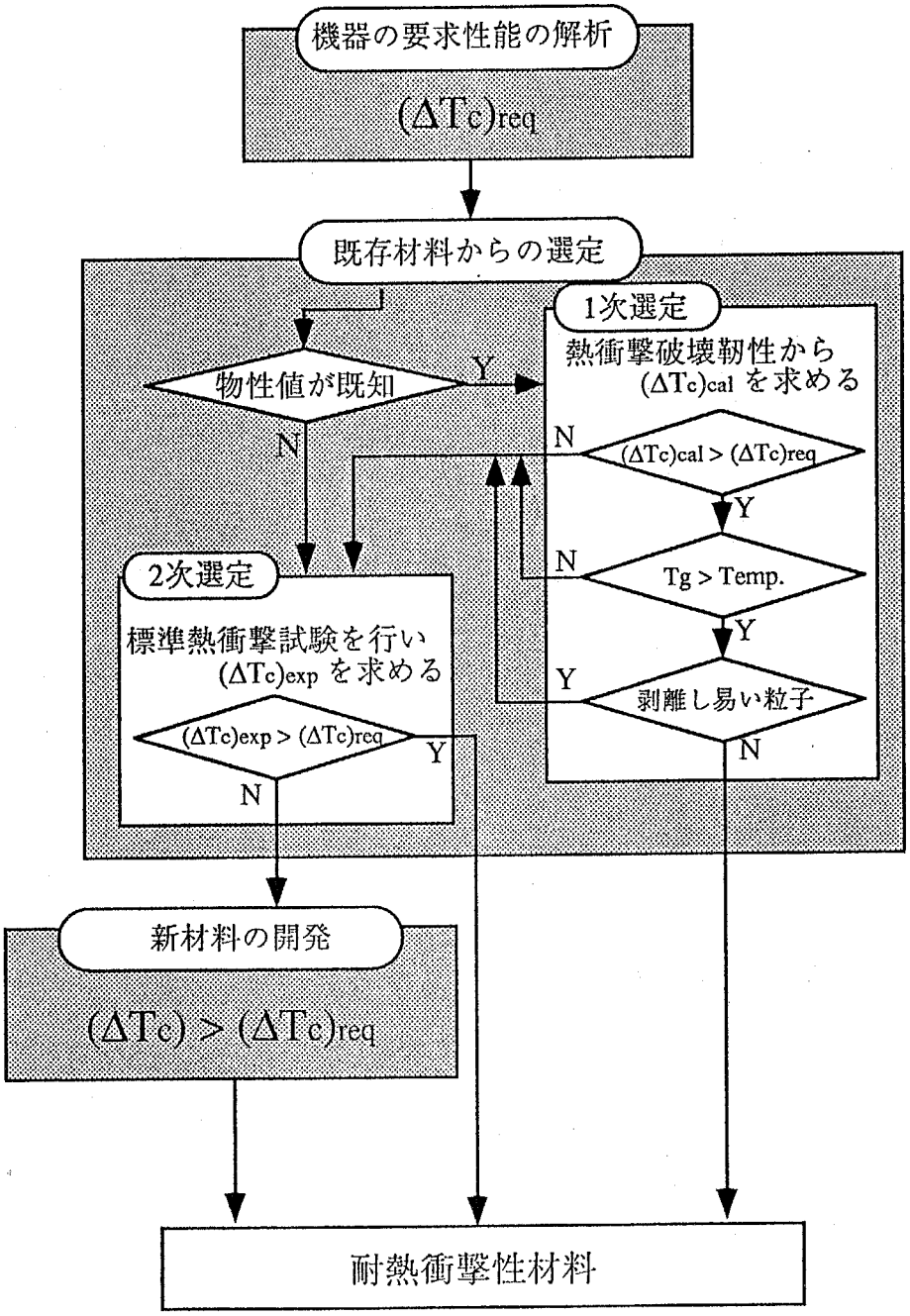


Fig.7-7 Process of screening and development of the materials using under thermal shock condition.

第8章 総　括

本章では、第1章から第7章までに得られた本研究の結果を総括する。

第1章では、エポキシ樹脂に耐熱衝撃性が要求される背景と、その試験方法、評価方法について説明した。エポキシ樹脂に限らずセラミック材料、金属材料、高分子材料、複合材料の熱衝撃試験方法について、既往の研究から現状の技術および試験方法の把握を行い、またエポキシ樹脂の耐熱衝撃性の改善方法を分類整理した。さらに、エポキシ樹脂が実際に絶縁材料として使用されるときに問題となると考えられる、いろいろな材料との組み合わせにあるときの冷熱サイクル試験とその信頼性評価方法、異材との組み合わせの中でもとくに半導体封止の問題点について既往の研究を整理した。以上より本研究の目的と方針を明らかにした。

第2章では、エポキシ樹脂単体の熱衝撃試験方法を検討した。本研究では切欠き付きの円盤型試験片による冷却熱衝撃試験を取りあげて、その試験方法および切欠き長さ、冷却時間、試験片寸法、冷却浴温度、樹脂を変えたときのき裂進展挙動を検討したところ、次の結論を得た。

①先ず、切欠きの無い円盤試験片ではエポキシ樹脂の耐熱衝撃性の評価は困難であり、いくつかの問題があることを指摘した。

②切欠き付き円盤試験片を用いた熱衝撃試験では、比較的明確にき裂進展の限界の温度差が得られ、この限界温度差により樹脂の耐熱衝撃性の定量的な評価が可能である。

③限界の温度差は、切欠き長さに対して変化し、ある長さにおいて最小値を持つ。

④限界温度差は冷却時間とともに減少し、ある時間においてその値は収束する。

⑤限界温度差は試験片半径が大きくなると減少するが、厚さにはよらない。

⑥限界温度差は冷却温度に依存する。

⑦実用的な注型樹脂においても、ある程度脆性的なものについては本試験法により評価することが可能である。

以上のことから、本試験方法はかなり広い範囲の樹脂および条件においてエポキシ樹脂注型品の耐熱衝撃性を評価する方法として有用であることを明らかにした。

第3章では、エポキシ樹脂の耐熱衝撃性を破壊力学に基づいて応力拡大係数を求め、実験結果を評価したところ以下のような結論を得た。

①切欠き付き円盤が熱衝撃を受けるときの熱応力および応力拡大係数を求め、無次元化した応力拡大係数により第2章の熱衝撃試験結果を評価した。

②非常に脆性的な脂環式エポキシについては、冷却時間、試験片寸法、冷媒浴温度に関わりなく実験結果と計算結果はよい一致を示した。

③実用的樹脂においても、熱衝撃試験において明らかな切欠きの開口がみられないような場合には、ほぼ脆性的樹脂と同等に扱うことができる。

第４章では、軟質あるいは硬質の粒子を充てんしたエポキシ樹脂に対して、切欠き付き円盤型試験片による熱衝撃試験を行い、改質あるいは複合材料に対する本試験方法の適用性について検討した結果、以下の結論を得た。

①可塑剤を加えることなどにより、熱衝撃試験において切欠きが開口するほど延性的な樹脂では、無次元応力拡大係数の計算結果は実験結果よりも大きい値を示す傾向にある。これは、耐熱衝撃性を実際より大きく見積もる危険性を示唆しており、注意が必要である。

②ある程度以上延性的な樹脂は、熱衝撃試験において切欠きが塑性変形して、切欠きが進展しない場合がある。このときには、より大型の試験片により評価が可能となる。

③ゴム粒子充てん樹脂の耐熱衝撃性は、ある充てん量において最大値を持つ。また、ゴム粒子充てん樹脂の熱衝撃試験において切欠き先端にクレイズが発生する。この場合、無次元応力拡大係数の計算結果は、クレイズ発生を無視したき裂進展の限界に一致する。

④アルミナ充てん樹脂では、熱衝撃下でき裂は弱い粒子／マトリックス界面を伝わって進展する。これより、アルミナ充てん樹脂の耐熱衝撃性は、充てん量増加に対してほとんど変化しないか減少傾向である。また、粒径増加に対しては増大し、約 20μm 以上ではほとんど変化しない。

⑤シリカ充てん樹脂では、き裂は小さな充てん粒子を避け、大きな粒子はこれを破壊しながら進展する。このため、シリカ充てん樹脂の耐熱衝撃性は、アルミナ充てん樹脂とは逆に充てん量に対して増加の傾向にあるが、ある程度以上ではほとんど増加しなくなる。

⑥粒子／マトリックスの接着がよい無機質粒子充てん樹脂（窒化けい素など）では、充てん粒子を避けるようにき裂が進展し、粒子強度の大きなものほど高い耐熱衝撃性を示す。

⑦アルミナ充てん樹脂の場合には、充てん量が多くなると無次元応力拡大係数の計算結果は実験結果より小さい値を示す傾向を示す。しかしながら、シリカや炭化けい素のように同じく硬質粒子を充てんしたものでも、比較的高充てん率においても、計算と実験が一致するものもある。これは例えばアルミナにおいて熱衝撃下では粒子とマトリックスの剥離が起こる等、熱衝撃実験と無次元応力拡大係数を計算する際の破壊靭性値を求めるときの破壊挙動と一致するかどうかによる。

第５章では、アルミニウムリングにエポキシ樹脂を注型したモデルを用いて、冷熱サイクル試験を行い、樹脂／異材界面を１種類有する場合の信頼性評価について検討した結果、以下の結論を得た。

①アルミニウムリングモデルの冷熱サイクル試験における破壊は、樹脂とアルミニウムの界面の剥離が進展し、ある長さに達するとエポキシ内部へのき裂進展が起きるといった機構であることを明かにした。

②界面の剥離部は相似の半楕円形をなし、また、この剥離面積は与えた熱応力に対してほぼ－１次の相関が認められた。この関係から、剥離進展していく破壊に対して余寿命予測が可能であることを指摘した。

③アルミニウムリングモデルの冷熱サイクル試験結果は、ワイブル分布に従う。

④温度差を変えたとき、温度差が大きいほど試験片の寿命は短くなるが、ワイブル分布で表した場合の形状係数は一定の値を示す。

⑤試験片の穴径を変えることにより、同じ温度差で異なる熱応力による冷熱サイクル試験を行うことができる。穴径が大きいほど寿命は長く、ワイブル分布で表した場合の形状係数は小さくなる。

⑥試験結果から得た S-N 曲線を検討したところ、円盤タイプとホールタイプでは各々別の曲線をとなる。これは、試験片作製時の加工行程の差によるものと考えられる。さらに P-S-N 線図から時間強度密度関数を求めたところ、一つは疲労限度、もう一つはエポキシ樹脂／アルミニウムの接着強度に相当する２つのピークの存在が認められた。

⑦剥離部を楕円形の欠陥とみなして、応力拡大係数を評価したところ、円盤タイプおよび穴径の小さいホールタイプの場合にはＣＴ試験片によるエポキシ樹脂／アルミニウム界面の見かけ破壊靭性値に等しくなるが、穴径が大きくなるときこれに比べて小さくなる。このために、アルミニウムリングモデルの応力拡大係数を評価するための実験式を求めた。

第６章では、エポキシ樹脂にアルミニウム片を埋込んだモデルを用いて、熱衝撃および冷熱サイクルによる破壊挙動を検討し、さらに樹脂／異材界面を複数有する場合の以下の結論を得た。

①アルミニウム片埋込みモデルの熱衝撃試験を行ったところ、円筒型と対角線型の２種類の破壊形態をとることを明かにした。

②埋込み材形状の効果として、丸型の埋込み材は円筒型、角型の埋込み材は対角線型の破壊形態をとり、これらの間に相当するＲ型は両者の破壊形態を示す。界面接着力の効果は、界面接着が弱いと円筒型、強いとき対角線型の破壊形態を示す。従って円筒型き裂の破壊は界面の剥離、対角線型は角部の応力集中により起こる。

③冷熱サイクル試験によって、試験片を破壊したところ、破壊は冷却過程では３つ、加熱過程では１つのき裂形態を示すことを明らかにした。すなわち、熱衝撃試験と同じ機構で発生する円筒型と対角線型、欠陥を有する場合の初期故障型の破壊、および加熱衝撃時に独特の破壊機構が存在する。

④試験片の寿命分布を検討した結果、各き裂形態毎に異なるワイブル分布に従い、個別の故障形態を示すことを明らかにした。

⑤温度条件を変えて行った試験結果から、冷熱サイクル寿命に対して、Tg 以下のガラス状領域の温度差が大きく効くこと、また、Tg 以上のゴム状領域の温度差もわずかではあるが影響を及ぼしていることを明らかにした。

第７章では、第１章から第６章までの実験および解析結果を受けて、エポキシ樹脂の熱衝撃試験および評価方法と、耐熱衝撃性設計方法・設計指針について考察を加えた。

①エポキシ樹脂単体の熱衝撃試験方法・耐熱衝撃性評価方法は、第２章、第３章で提案した切欠き付き円盤型試験片を用いる冷却熱衝撃試験、および無次元応力拡大係数による評価方法が適していることを明らかにした。

②エポキシ樹脂の耐熱衝撃性を評価するための熱衝撃試験における標準試験条件として、冷却時間 300 sec、試験片寸法 $\phi 60 \times 10$ mm 円盤、切欠き長さ c/R=0.2、冷媒浴には氷-水またはドライアイス-ペンタン浴とするものを提案した。

③軟質および硬質粒子を充てんした改質樹脂および複合材料の熱衝撃試験方法・評価方

法は、軟質改質剤の場合にはき裂進展が観察されるような範囲においてはほぼ樹脂単体と同様に扱うことができる。硬質の粒子充てんの場合には、試験方法は同様の試験方法が適用できるが、アルミナなどでは熱衝撃破壊靭性による評価は高充てん率では過大評価してしまい危険である。

④樹脂単体の耐熱衝撃性の設計方法としては、耐熱衝撃性が次式で表されることから、弾性率、膨張係数、ポアソン比を小さく、破壊靭性値、熱伝導率を大きくすると高い耐熱衝撃性を得ることができる。

$$(\Delta T_c)_{min}=\frac{(1-\nu)\cdot K_{Ic}}{\alpha\cdot E}\cdot\frac{C_1}{\sqrt{R}}+\frac{k\cdot(1-\nu)\cdot K_{Ic}}{\alpha\cdot E}\cdot\frac{C_2}{h\sqrt{R^3}}$$

⑤樹脂の改質と複合材料化による耐熱衝撃性の設計は、軟質改質剤の場合樹脂単体とほぼ同様とすることができるが、塑性変形やクレイズの影響を考慮する必要がある。硬質粒子充てん樹脂では、本研究で提案する熱衝撃試験を行えば耐熱衝撃性を評価することができるが、とくに高充てん率において熱衝撃破壊靭性からの計算値は危険側に評価する可能性があることを考慮しなくてはならない。粒子とマトリクスの接着性が良く、また粒子自体の破壊強度の高いものが高い耐熱衝撃性を与える。

⑥異材との組み合わせにおける耐熱衝撃性の設計では、冷熱サイクルにおける故障寿命はワイブル分布を示すが、界面の強度に大きく影響されて、界面が複数存在するときには、複数の破壊形態が独立した寿命を持つ。よって実際に使用する機器のモデル化が重要な鍵となる。その上で、問題となる破壊モード毎にその対策をたてることにより高い耐熱衝撃性、冷熱サイクル特性を持つ機器を設計することが可能となる。

以上、エポキシ樹脂の耐熱衝撃性とその評価について検討した結果、切欠き付き円盤型試験片を用いる標準熱衝撃試験方法を提案し、破壊力学的検討により無次元応力拡大係数による評価方法と、樹脂の耐熱衝撃性設計指針を与えた。また、異材と界面を有する場合の信頼性評価についても合わせて検討を行い、その評価方法について考察を加えた。

Nomenclature

a : thermal diffusivity [m^2/s]
a : outside radius of aluminum ring [m]
b : radius of aluminum/EP interface for aluminum ring molded model [m]
c : notch length [m]
c : radius of hole for aluminum ring molded model [m]
d : particle diameter [m]
d_{50} : weight mean particle diameter (at 50wt.%)[m]
f (t) : probability density function
h : heat transfer rate [$W/m^2 \cdot K$]
k : thermal conductivity [$W/m \cdot K$]
l : crack size [m]
m : shape parameter [-]
r : distance in radius direction [m]
t : (cooling) time [m]
u : displacement (x) [m]
v : displacement (y) [m]

B : specimen thick ness [m]
C : constant [-]
C_p : specific heat at constant pressure [J/kg·K]
E : Young's modulus [Pa]
F : surface parameter for elliptical crack [-]
F(t) : distribution function
G_I : energy release rate in mode I [Pa·m]
G_{Ic}:fracture toughness rate in mode I [Pa·m]
H(t) : cumulative hazard function
J : J integral [Pa·m]
J_i : Bessel's function (i:parameter)
K_I : stress intensity factor in mode I [$Pa\cdot\sqrt{m}$]
K_{Ic} : fracture toughness in mode I [$Pa\cdot\sqrt{m}$]
K_{Ic}' : apparent fracture toughness for aluminum molded modelin mode I [$Pa\cdot\sqrt{m}$]
$K_I^*{}_{cal}$: nomalized stress intensity factor in mode I [-]
L : thermal conducting distance [m]
M_k : back parameter for elliptical crack
MTTF : mean time to failure
N_n : solution of proper equation
Q : shape parameter for elliptical crack
R : disk specimen radius [m]
$\mathbb{R}_1$: first coefficient of thermal shock resistance [$K\cdot\sqrt{m}$]
$\mathbb{R}_2$: second coefficient of thermal shock resistance [$W\cdot\sqrt{m}$ /s]
S : span for bending test [m]
T : temperature [℃]
T_f : final temperature [℃]
T_g : glass transitoin temperature[℃]
T_i : initial temperature [℃]
W : specimen width [m]
Y : compensation factor for K_{Ic} [-]

α : coefficient of linear expansion [$℃^{-1}$]

β : Biot number [-]

γ : surface energy [J]

γ : location parameter [-]

ε : strain [-]

η : scale parameter [-]

λ : average distance of filled paticles [m]

$\lambda(t)$: failure rate function

ν : Poisson's ratio [-]

ξ : coordinate on notch surface from out-side of specimen [m]

ρ : specific gravity [-]

σ : stress [Pa]

σ_B : tensile fracture strength [Pa]

σ_θ : tangential stress [Pa]

σ_r : radial stress [Pa]

τ : Fourier number [-]

Γ : J integral path

ΔT : temperature difference [K]

ΔT_c : critical temperature difference [K]

$(\Delta T_c)_{min}$: minimum critical temperature difference at c/R=0.2 [K]

参考文献

１．１　緒言

1)神津寛人,矢島伸治,小山充彦 ; 工業材料, 29,[5] (1981) pp.55-64
2)神津寛人,後久敏夫,武田民雄 ; 工業材料, 29,[8] (1981) pp.91-97
3)向井淳二 ; 熱硬化性樹脂, 4,[4] (1983) pp.236-249
4)谷口利久雄,桜田友幸 ; 工業材料, 31,[8] (1983) pp.93-100
5)T.W.Dakin ; IEEE Trans.Electrical Insulation, EI-9,[4] (1974) pp.121-128
6)W.D.Kingery ; J.Am.Ceram.Soc., 38,[1] (1955) pp.3-15
7)W.D.Kingery ;"Property Measurements at High Temprature", (John Wiley & Sons. Inc., 1959) pp.185-215
8)S.S.Manson ;"Thermal Stress and Low-cycle Fatigue", (McGraw-Hill, 1966) pp.275-312
9)S.S.Manson and R.W.Smith ; Trans.ASME, 78,[3] (1956) pp.533-544
10)A.Mendelson and S.S.Manson ; Trans.ASME, 78,[3] (1956) pp.545-553
11)W.R.Buessem ; J.Am.Ceram.Soc., 38,[1] (1955) pp.15-17
12)鵜戸口英善 ; 日本機械学会誌, 61,[476] (1958) pp.1044-1054, *ibid.*, 65,[525] (1962) pp.1454-1464
13)平修二 ;“熱応力と熱疲労”, (日刊工業, 1944)
14)新保正樹編 ; エポキシ樹脂ハンドブック, (日刊工業新聞社, 1987)
15)市川以知郎,田村昌靖 ; 東芝レビュー, 37,[11] (1982) pp.993-996
16)平林庄司,平沢栄一,長谷川武敏,川上剛 ; 三菱電気技報, 47,[10] (1973) pp.1076-1081
17)常泉徳次,渡辺進 ; 工業材料, 39,[1] (1991) pp.113-122
18)村上靖武,森栄作,平河宏之,酒井雅朗,竹内吉章 ; 三菱電気技報, 47,[10] (1973) pp.1027-1032
19)T.Yamazaki and N.Kobayashi ; IEEE, Trans.Power Appara. Systems, PAS-104,[7] (1985) pp.1910-1915
20)山崎利春,大沼秀夫 ; 材料, 33,[371] (1984) pp.980-985
21)土方明窮*,福島二郎,佐藤和生,片岡勝敏,太田照雄 ; 三菱電気技報, 47,[10] (1973) pp.1069-1075
22)R.R.Tummala, E.J.Rymaszewski 編, 香山晋 監訳 ; "ﾏｲｸﾛｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ ﾊﾟｯｹｰｼﾞﾝｸﾞﾊﾝﾄﾞﾌﾞｯｸ", (日経BP社, 1991)
23)萩原伸介,浦野孝志,広川孝三,久保悦司 : 日立化成ﾃｸﾆｶﾙﾚﾎﾟｰﾄ, 2, (1984) pp.28-32
24)萩原伸介,古沢文夫,浅井茂雄,市村茂樹 ; 日立化成ﾃｸﾆｶﾙﾚﾎﾟｰﾄ, 8, (1987) pp.11-14
25)K.Ogawa, Y.Sakagawa and Y.Sunohara ; Trans.IECE Japan, 66,[9] (1983) pp.550-556
26)松本忠 ; 計測と制御, 24,[4] (1985) pp.307-312
27)小原洋一,杉村圭司 ; NIKKEI ELECTRONICS, 434, (1987) pp.187-193

28)藤堂安人,中西清隆,鶴原吉郎 ; NIKKEI NEW MATERIALS, 53, (1988) pp.25-100

1．2　既往の研究

1.2.1 熱衝撃試験の応力状態と評価方法

(a) 脆性材料の評価方法

29)J.C.Jaeger ; Phil.Mag., 36,[257] (1945) pp.418-428
30)M.B.Biot ; J.Appl.Physics, 27,[3] (1956) pp.240-253
31)T.Mura ; Res.Rep.Fac.Eng., Meiji Univ., 8, (1956) pp.63-73
32)W.S.Buist ; South African Mech.Eng., 31, (1981) pp.63-66
33)Y.Nakajo and K.Hayashi ; J.Sound Vibration, 95,[2] (1984) pp.213-222
34)D.P.H.Hasselman ; J.Am.Ceram.Soc., 46,[5] (1963) pp.229-234
35)D.P.H.Hasselman, W.B.Crandall ; J.Am.Ceram.Soc., 46,[9] (1963) pp.434-437
36)D.P.H.Hasselman ; J.Am.Ceram.Soc., 49,[2] (1966) pp.103-104
ibid., 50,[9] (1967) pp.454-457
37)D.P.H.Hasselman ; Bull.Am.Ceram.Soc., 49,[12] (1970) pp.1033-1037
38)小泉堯 ; 日本機械学会論文集(1), 28,[194] (1962) pp.1314-1324
39)小泉堯,中原一郎 ; 日本機械学会論文集, 30,[209] (1964) pp.103-110
40)藤井石根,一色尚次 ; 日本機械学会論文集(2), 35,[271] (1969) pp.604-614
41)織田昌信,辻正利 ; 日本機械学会論文集(1), 38,[309] (1972) pp.948-954
42)辻正利,織田昌信,舟橋明男 ; 日本機械学会論文集(1), 41,[349] (1975) pp.2527-2539
43)竹内洋一郎,谷川義信,大多尾義弘 ; 日本機械学会論文集(A), 47,[416] (1981) pp.425-432
44)竹内洋一郎,古川俊雄 ; 日本機械学会論文集(A), 46,[401] (1980) pp.116-122
45)竹内洋一郎,古川俊雄,玉田慎 ; 日本機械学会論文集(A), 46,[411] (1980) pp.1274-1279
46)竹内洋一郎,古川俊雄,玉田慎 ; 日本機械学会論文集(A), 48,[425] (1982) pp.73-80
47)K.Sidorowicz ; Welding Research Supplement, (1979) pp.324s-329s
48)加藤昌彦,青山威恒 ; 材料, 35,[396] (1986) pp.992-997
49)J.H.Lau, D.W.Rice and C.G.Harkins ; IEEE, Trans.CHMT., 13,[1] (1990) pp.182-187

(b) き裂材の評価方法（破壊力学）

50)中沢一,小林英夫 ;“固体の強度”（共立出版, 1976）
51)岡村弘之 ; 日本機械学会誌, 75,[642] (1972) pp.1048-1057
52)白鳥,三好,松下;“数値破壊力学”（実教出版,1980）
53)D.P.H.Hasselman ; J.Am.Ceram.Soc., 46,[11] (1963) pp.535-540, *ibid.*, 52,[5] (1969) pp.288-289, *ibid.*, 53,[9] (1970) pp.490-495

54)J.P.Singh, C.Shih and D.P.H.Hasselman ; Communications Am.Ceram.Soc., (1981) pp.C106-C109
55)D.P.H.Hasselman ; J.Am.Ceram.Soc., 52,[11] (1969) pp.600-604
56)J.C.Glandus and P.Boch ; Int.J.Thermophysics, 2,[1] (1981) pp.89-101
57)R.W.Davidge and G.Tappin ; British Ceram.Soc., 66,[8] (1967) pp.405-422
58)本郷靖郎,宮脇正夫 ; 耐火物, 37,[2] (1985) pp.102-106
59)I.Thompson and R.D.Rawlings ; J.Mater.Sci., 26, (1991) pp.4534-4540
60)K.J.Konsztowlcz ; J.Am.Ceram.Soc., 73,[3] (1990) pp.502-508
61)A.F.Emery ; Trans.ASME, (D), J.Basic Engin., 88, (1966) pp.45-52
62)H.F.Nied ; Eng.Fract.Mech., 20,[1] (1984) pp.113-137
63)R.Oliveira and X.R.Wu ; Eng.Fract.Mech., 27,[2] (1987) pp.185-197
64)X.J.Fan and S.W.Yu ; J.Thermal Stresses, 14, (1991) pp.19-31
65)淡路英夫,佐藤千之助 ; 日本材料強度学会誌, 13,[2] (1978) pp.78-85
66)佐藤千之助,今村好男,川又清弘,金順一,大谷政弘 ; 材料, 20,[210] (1971) pp.409-417
67)佐藤千之助,淡路英夫 ; 炭素, 108 (1982) pp.9-20
68)佐藤千之助,佐藤和二郎,今村好男,金順一 ; 材料, 24,[258] (1975) pp.221-226
69)淡路英夫 ; 東工大 学位論文 (1979) pp.193-222
70)J.G.Blauel, J.F.Kalthoff and D.Stahn ; Trans. ASME.(H) J.Eng.Mater.Tech., 96,[4] (1974) p.299-308
71)G.Yagawa, M.Ichimiya and Y.Ando ; ASTM STP, 677 (1979) p.381
72)矢川元基,一宮正和,安藤良夫 ; 日本機械学会論文集(A), 45,[395] (1979) pp.734-742
73)平野一美,小林英男,中沢一 ; 材料, 27,[292] (1978) pp.104-108
74)平野一美,小林英男,中沢一,奈良篤 ; 材料, 28,[308] (1979) pp.421-426
75)鈴木賢治,後藤康雄,安藤初男 ; 新潟大学教育学部紀要, 25,[1] (1983) pp.37-44
76)松原雅昭,岡村弘之 ; 材料, 37,[420] (1988) pp.1029-1035

(c) 延性材料の評価方法

77)菅原幸夫,石川博将,秦謹一 ; 北海道大学工学部研究報告, 121, (1984) pp.1-8
78)鈴木賢治 ; 金属, 12, (1983) pp.12-16
79)宮野靖,新保実,國尾武 ; 日本機械学会論文集(A), 46,[407] (1980) pp.779-786
80)新保実,宮野靖,國尾武 ; 日本機械学会論文集(A), 49,[448] (1983) pp.1498-1506
81)Y.Miyano, M.shimbo and T.Kunio ; Exp.Mech., 24, (1984) pp.75-80
82)中村省三,宮野靖,杉森勝,金田愛三 ; 日本機械学会論文集(A), 53,[493] (1987) pp.1813-1818
83)河田裕志,池上皓三 ; 第33回材料研究連合講演会前刷集. (1989) pp.126-127
84)J.R.Rice ; Trans.ASME, (E), J.Appl.Mech., 35,[2] (1968) pp.379-386
85)深堀美英 ; 日本ゴム協会誌, 50,[6] (1977) pp.398-411
86)C.Y.Yang and W.H.Bamford ; ASTM STP, 905, (1986) pp.41-58

87)安藤良夫,矢川元基,石原広一郎 ; 日本機械学会論文集(A), 49,[439] (1983) pp.304-313

1.2.2 熱衝撃試験方法

(a) 熱衝撃試験方法

88)E.M.Baroody, E.M.Simons and W.H.Duckworth ; J.Am.Ceram.Soc., 38,[1] (1955) pp.38-43
89)B.Schwartz ; J.Am.Ceram.Soc., 35,[12] (1952) pp.325-333
90)R.L.Coble and W.D.Kingery ; J.Am.Ceram.Soc., 38,[1] (1955) pp.33-37
91)G.A.Gogotsi ; Ind.Lab., 33,[5] (1967) pp.741-742
92)E.Glenny and T.A.Taylor ; Powder Metallurgy, 8, (1961) pp.164-195
93)W.B.Crandall and J.Ging ; J.Am.Ceram.Soc., 38,[1] (1955) pp.44-54
94)J.J.Gangler ; J.Am.Ceram.Soc., 37,[7] (1954) pp.312-316
95)W.R.Bussem and E.A.Bush ; J.Am.Ceram.Soc., 38,[1] (1955) pp.27-32
96)高津学,島川一,黒田逸二 ; 材料, 27,[303] (1978) pp.1197-1201
97)R.L.Hallse, J.R.Koenig and H.S.Starrett ; Ceram.Eng.Sci.Proc., 2, (1981) pp.553-560
98)川上辰男,田中征二郎,広田哲生,武下繁行 ; 耐火物, 37,[12] (1985) pp.756-759
99)S.Sato, A.Kurumada, J.K.Lee, K.Kawamata, N.Takahashi, N.Yamashita and Y.Shou ; Key Eng. Mater., 51/52, 519-524 (1991)
100)H.Yanagi,K.Someya and K.Miya ; J.Fac.Eng., Uni.Tokyo (B), XXXVI,[4] (1982) pp.661-675

(b) セラミックス／金属

101)C.R.Koripella and H.V.DeMatos ; J.Am.Ceram.Soc., 72,[12] (1989) pp.2241-2246
102)L.F.Coffin JR. and R.P.Wesley ; Trans.ASME., 76,[6] (1954) pp.923-930
103)L.F.Coffin JR. ; Trans. ASME., 76,[6] (1954) pp.931-950, *ibid.*, 78,[4] (1956) pp.527-532, *ibid.*, 79,[8] (1957) pp.1637-1351
104)鵜戸口英善,加藤則忠,山根雅巳 ; 日本機械学会誌, 68,[552] (1965) pp.17-27
105)J.Ginsztler ; Theoretical Appl.Fract.Mech., 9, (1988) pp.165-169
106)C.E.Lowell and D.L.Deadmore ; Oxidation of Metals, 14,[4] (1980) pp.325-336

(c) 高分子／エポキシ樹脂

107)A.Noshey; Insulation/Circuits, 23, (1973) pp.33-38
108)JIS C 2105 (日本工業規格, 1979)
109)M.Olyphant Jr. ; Nat.Conf.Appl.Electrical Insulation, 85, (1958) pp.1118-1135
110)中島和秀,中原武,斉藤高之,菊池宣 ; 日立ﾃｸﾆｶﾙﾚﾎﾟｰﾄ, 2, (1984) pp.33-36
111)安西健司 ; プラスチックス, 30,[12] (1979) pp.53-61

112)C.Mattheck ; Z.Werkstofftech, 11, (1980) pp.239-244
113)A.K.Sinha and K.Kokini ; J.Thermal Stresses, 14, (1991) pp.1-18
114)T.R.Guess, B.L.Butler ; SLA-73-0620 (1973) pp.1-21
115)浜田実,原裕 ; 日本機械学会誌, 68,[556] (1965) pp.599-606
116)塚田悠治,天田重庚 ; 日本機械学会論文集,(1), 40,[332] (1974) pp.926-933
117)辻正利,辻村惣一,織田昌信 ; 日本機械学会論文集,(A), 46,[405] (1980) pp.514-524
118)西田正孝,沢芳昭,鶴田良夫 ; 日本機械学会論文集,(A), 44,[383] (1978) pp.2264-2271
119)岩城敏博 ; 日本機械学会論文集,(A), 48,[434] (1982) pp.1275-1280
120)杉森勝,宮野靖,河村孝一,国尾武 ; 日本機械学会論文集, (A), 50,[458] (1984) pp.1777-1786
121)T.Iwaki and K.Miyano ; Experimental Mech., 24, (1984) pp.22-27
122)松原雅昭,高野太刀雄,岡村弘之 ; 材料, 39,[443] (1990) pp.1151-1156

1.2.3 粒子充てんエポキシ樹脂

123)中村吉伸,北山彰子,山口美穂,伊香和夫,大久保政芳,松本恒隆 ; 日本接着協会誌, 24,[5] (1988) pp.186-192, *ibid.*, 24,[6] (1988) pp.227-231, *ibid.*, 24,[7] (1988) pp.272-278
124)H.R.Beer, T.Kaiser, A.C.Molony and H.H.Kausch ; J.Mater.Sci., 21, (1986) pp.3661-
125)A.C.Molony, H.H.Kausch, T.Kaiser and H.R.Beer ; J.Mater.Sci., 22, (1987) pp.381-
126)垣内弘 ; 熱硬化性樹脂, 8,[3] (1987) pp.152-171
127)石川優 ; 高分子論文集, 47,[2] (1990) pp.83-97
128)成沢郁夫 ; 熱硬化性樹脂, 12,[2] (1991) pp.105-115
129)H.Hojo,W.Toyoshima, M.Tamura and N.Kawamura ; Polym.Eng.Sci., 14, (1974) pp.604-609
130)山崎利春,千葉和夫 ; 材料, 33,[365] (1984) pp.198-203 *ibid.*, 33,[373] (1984) pp.1304-1310
131)西村朝雄,矢口昭弘,河合末男 ; 材料, 38,[434] (1989) pp.1322-1328
132)中村吉伸,山口美穂,大久保政芳,松本恒隆 ; 熱硬化性樹脂, 12,[1] (1991) pp.1-8
133)L.Jilkén, G.Mälhammar and R.Seldén ; Polym.Testing, 10, (1991) pp.329-344
134)田中裕子,中原佳子 ; 高分子論文集, 45,[10] (1988) pp.765-770
135)田中博,小西康雄,新保正樹 ; 日本接着協会誌, 14,[12] (1978) pp.456-462
136)小西康雄,新保正樹 ; 材料, 28,[307] (1979) pp.319-325
137)M.Shimbo, N.Nishitani and T.Takahama ; J.Appl.Polym.Sci., 29,[5] (1984) pp.1709-1721

138)三崎敏一,広畑健,北川博,福田辰弥,吉井稔 ; 材料, 35,[399] (1986) pp.1399-1404
139)S.Bandyopadhyay ; Mater.Sci.Eng., A125, (1990) pp.157-184
140)H.J.Sue ; Proc.ACS Div.PMSE, 63, (1990) pp.306-310
141)北條英光 ; ポリマーダイジェスト, (1983.7) pp.17-29,
ibid. (1983.8) pp.20-27
142)北條英光 ; 材料科学, 18,[5] (1982) pp.281-286
143)G.Vekinis, P.W.R.Beaumont, G.Pritchard and R.Wainwright ; J.Mater.Sci., 26, (1991) pp.4527-4533
144)O.Ishai and L.J.Cohen ; Int.J.Mech.Sci., 9, (1967) pp.539
145)田村昌靖,河村憲行,北條英光 ; プラスチックス, 26,[2] (1975) pp.38-45
146)F.F.Lange ; Phil.Mag., 22, (1970) pp.983-92
147)S.K.Brown ; British Poly.J., 12, (1980) pp.24-30
148)土橋勝,児玉峯一 ; 三菱電気技報, 47,[10] (1973) pp.1063-1068
149)Y.Nakamura, M.Yamaguchi, A.Kitayama, M.Okubo and T.Matsumoto ; Polymer, 32,[12] (1991) pp.2221-2229
150)Y.Nakamura, M.Yamaguchi, M.Okubo and T.Matsumoto ; Polymer, 32,[16] (1991) pp.2976-2979
151)Y.Nakamura, M.Yamaguchi, M.Okubo and T.Matsumoto ; J.Appl.Polym.Sci., 44, (1991) pp.151-158
152)J.Spanoudakis, R.J.Young ; J.Mater.Sci., 19,[2] (1984) pp.473-486,
ibid., 19,[2] (1984) pp.487-496
153)N.J.Goodier ; J.Appl.Mech.Tech.Phys., 55, (1933) 39-
154)L.E.Nielsen ; J.Appl.Polym.Sci., 10,[1] (1966) pp.97-103
155)L.E.Nielsen ;"高分子と複合材料の力学的性質", 小野木重治訳,
(化学同人社, 1976) p.233
156)M.E.J.Dekkers and D.Heikens ; J.Mater.Sci., 18,[11] (1983) pp.3281-3287,
ibid., 19,[10] (1984) pp.3271-3275
157)F.J.Guild, R.J.Young ; J.Mater.Sci., 24,[1] (1989) pp.298-306,
ibid., 24,[1] (1989) pp.2454-2460
158)藤田健一,日比貞雄,前田松夫,梅田佳裕 ; 名古屋工大学報, 36, (1984) pp.181-188
159)高橋清久 ; 日本複合材料学会誌, 8,[2] (1982) pp.46-52

1.2.4 エポキシ樹脂の冷熱サイクル試験

(a) 冷熱サイクル試験

160)杉林俊雄,池上皓三,白鳥英亮 ; 日本接着協会誌, 14,[5] (1978) pp.167-172,
ibid., 17,[2] (1981) pp.50-58, *ibid.*, 17,[4] (1981) pp.136-143
161)池上皓三 ; 日本接着協会誌, 18,[2] (1982) pp.7-12
162)今中誠,岸本和一郎,沖田耕三,中山英明 ; 材料, 32,[358] (1979) pp.796-801,
ibid., 33,[365] (1984) pp.216-222, *ibid.*, 34,[377] (1985) pp.134-137

163)山崎利春 ; 材料, 34,[386] (1985) pp.1261-1266
164)山崎利春,千葉和夫,市川以知郎 ; 材料, 35,[389] (1986) pp.158-164
165)繁田好胤,松浦信輝,新保正樹 ; 材料, 29,[323] (1980) pp.849-854
166)松浦信輝,新保正樹 ; 高分子論文集, 38,[3] (1981) pp.145-151
167)Y.Shigeta, M.Ochi and M.Shimbo ; J.Appl.Polym.Sci., 26, (1981) pp.2265-2277
168)湊本雅也,山本晴一,新保正樹 ; 日本接着協会誌, 18,[5] (1982) pp.203-209
169)新保正樹,稲村忠士,吉田朋昭 ; 熱硬化性樹脂, 3,[4] (1982) pp.168-175
170)新保正樹,吉田朋昭,湊本雅也 ; 高分子論文集, 40,[1] (1983) pp.1-8
171)田中道七,堀美知郎 ; 日本機械学会論文集,(A), 47,[414] (1981) pp.131-138
172)平修二,大南正瑛,白石忠司 ; 材料試験, 11,[102] (1962) pp.184-190
173)平修二,大南正瑛,白石忠司 ; 材料, 12,[114] (1963) pp.
174)加藤則忠 ; 日本機械学会論文集,(1), 27,[176] (1961) pp.410-424,
ibid., 27,[179] (1961) pp.1093-1099, *ibid.*, 30,[209] (1964) pp.129-134
175)加藤則忠 ; 材料, 13,[131] (1964) pp.589-595,
176)川崎正之,笹川雅信,相沢作衛 ; 材料試験, 10,[90] (1961) pp.215-221
177)川崎正之,笹川雅信,相沢作衛,薄井洸 ; 材料試験, 11,[102] (1962) pp.176-183
178)D.Lewis Ⅲ ; Fract.Mec.Ceram., 6, (1983) pp.487-496
179)R.G.Fasiczka, E.L.Westermann and F.A.Spaniel ; 83-PVP-56 (ASME),
(1983) pp.1-6
180)中野詔彦,長谷川澄子 ; 材料, 35,[389] (1986) pp.203-207,
ibid., 35,[394] (1986) pp.817-823

(b) 信頼性

181)岡部永年,矢野利行,鎌田功,森忠夫 ; 材料, 34,[378] (1985) pp.333-339
182)T.Shimokawa and H.Mitsuma ; Proc.ICM-6, 1, (1991) pp.659-664
183)松下久雄,岸本宏次,印藤弘郷 ; 日本機械学会論文集,(A), 48,[427]
(1982) pp.259-266
184)T.Shimokawa and Y.Hamaguchi ; Proc.ICCM-4, (1982) pp.709-712
185)T.Tanimoto, S.Amijima and H.Ishikawa ; Proc.US-Japan Conf.Comp.Mater.,
(1981) pp145-148
186)J.N.Berrettoni ; Industrial Quality Control, (1964) pp.71-79
187)田中道七,藤井勉 ; 材料, 25,[276] (1976) pp.909-914
188)田中道七,酒井達雄 ; 材料, 28,[304] (1979) pp.13-19
189)酒井達雄,田中道七 ; 材料, 29,[316] (1980) pp.17-23
190)田中道七,岩谷隆史,酒井達雄 ; 材料, 35,[391] (1986) pp.421-426
191)W.Weibull ; J.Appl.Mech., 18, (1951) pp.293-297
192)W.Weibull ;"Fatigue Testing and the Analysis of Results",
(Pergamon, New York, 1961)
193)J.H.K.Kao ; Technometrics, 1,[4] (1959) pp.389-407
194)真壁 肇 ; "ワイブル確率紙の使い方", (日本規格協会, 1980)

195)日科技連編 ;"信頼性データの解析", (日科技連, 1967)
196)材料強度確立モデル研究会編 ; "材料強度の統計的性質", (養賢堂, 1992)
197)市川昌弘 ; "信頼性工学", (裳華房, 1990)
198)酒井達雄,岩谷隆史,田中道七 ; 材料, 30,[328] (1981) pp.21-27
199)酒井達雄,田中道七 ; 材料, 30,[339] (1981) pp.1211-1217
200)日本機械学会基準編 ; "統計的疲労試験法", JSME 002-1981 (1981)
201)村田博隆,松尾陽太郎,宮川雅巳,北上浩一 ; 日本機械学会論文集,(A), 52,[473] (1986) pp.27-34
202)松尾陽太郎,木村脩七 ; 材料科学, 24,[4] (1988) pp.172-180
203)J.R.Brockenbrough, L.E.Forsythe and R.L.Rolf ; J.Am.Ceram.Soc., 69,[8] (1986) pp.634-637

1.2.5 半導体封止用材料の耐熱衝撃性

204)川口達也,高田憲一 ; NIKKEI NEW MATERIALS, 25, (1987) pp.25-43
205)H.M.Berg and W.M.Paulson ; Microelectronics and Reliability, 20, (1980) pp.247-263
206)岩田誠一 ; 防食技術, 35,[11] (1986) pp.656-661
207)堀内幸一,楠原明信,岡部幸博 ; 第37回熱硬化性樹脂講演討論会講演要旨集, (1987) pp.137-140
208)松本忠,永野仁 ; 品質, 15,[2] (1985) pp.175-180
209)鳥井宗朝,香川裕彦,京谷靖宏 ; 松下電工技報, 37, (1988) pp.41-46
210)K.Kuwata, K.Iko and H.Tabata ; IEEE, Trans.Compo.Hyb.Manu.Tech., CHMT-8,[4] (1985) pp.486-489
211)R.E.Thomas ; IEEE, Trans.Compo.Hyb.Manu.Tech., CHMT-8,[4] (1985) pp.427-434
212)三浦英生,西村朝雄,河合末男,西邦彦 ; 日本機械学会論文集(A), 53,[493] (1987) pp.1826-1832
213)P.S.Burggraaf ; Semicon.Int., 1980,(2),[7-11] (1980) pp.47-64
214)K.Burger and D.Brenner ; Pract.Met., 27, (1990) pp.51-63
215)内海正樹 ; 電子技術, 臨時増刊号, (1985) pp.76-80
216)N.Kinjo, M.Ogata, S.Eguchi, H.Hozoji, K.Nishi and O.Horie ; Proc.1st.Japan Int.SAMPE Sympo., 1, (1989) pp.521-526
217)川俣昭男 ; プラスチックス, 34,[5] (1983) pp.83-94
218)M.Cagan and D.Ridley ; IEEE, Trans.Compo.Hyb.Manu.Tech., CHMT-11,[4] (1988) pp.611-617
219)K.Tomiyoshi ; Tech.Proc.SEMICON/Japan, 90, (1990) pp.400-413
220)K.Sawai ; Tech.Proc.SEMICON/Japan, 90, (1990) pp.473-487
221)D.R.Edwards, G.Heinen, G.A.Bednarz and W.H.Schroen ; IEEE, Trans.Compo.Hyb.Manu.Tech., CHMT-6,[4] (1983) pp.560-567

222)O.Nakagawa, I.Sasaki, H.Hamamura and T.Banjo ; J.Electronic Materials, 13,[2] (1984) pp.231-250
223)渋谷義一,長谷川武敏,林 修,中村倭勝 ; NIKKEI MICRODEVICES, 1986-12, (1986) pp.81-84
224)T.Hasegawa ; Tech.Proc.SEMICON/Japan, 88, (1988) pp.379-391
225)市村茂樹 ; 日立ﾃｸﾆｶﾙﾚﾎﾟｰﾄ, 18, (1992) pp.7-10
226)R.Lin, E.Blackshear and P.Serisky ; IEEE, Proc.26th IRPS., (1988) pp.83-89
227)A.Nishimura, A.Tatemichi, H.Miura and T.Sakamoto ; IEEE, 37th ECC, (1987) pp.477-483
228)M.Kitano, A.Nishimura, S.Kawai and K.Nishi ; IEEE, Proc.26th IRPS., (1988) pp.90-95
229)北野誠,河合末男,西村朝雄,西邦彦 ; 日本機械学会論文集(A), 55,[510] (1988) pp.356-363
230)三浦英生,西村朝雄,河合末男,西邦彦 ; 日本機械学会論文集(A), 55,[516] (1989) pp.1763-1770
231)服部敏雄,西村朝雄,河合末男,村上元 ; 材料, 39,[443] (1990) pp.1101-1105
232)河合末男 ; 材料科学, 28,[2] (1991) pp.82-87
233)A.Nishimura, A.Tatemichi and H.Miura ; IEEE, Trans.Compo.Hyb.Manu.Tech., CHMT-10, (1987) pp.637-
234)S.Uchida ; Tech.Proc.SEMICON/Japan, 88, (1988) pp.423-436

第2章

235)深沢康俊,和田英一 ; 高分子論文集, 32,[9] (1975) pp.518-521
236)W.F.Brown Jr. and J.E.Srawly ; ASTM STP, 410 (1967) p.12
237)"Annual Book of ASTM Standards", 10, (1979) pp.540-561
238)國尾武,中沢一,林郁彦,岡村弘之 ; "破壊力学実験法", (朝倉書店,1984) pp.174-259
239)J.P.Benthem ;"Method and Analysys and Solutions of Crack Problems, Mechanics of Fracture", G.C.Sih Ed., 1, (Noordhoff Intern.Pub.Leiden, 1973) pp.173-177
240)"Heat Transfer", F.J.Cerra and S.Hazlett Ed., (McGraw-Hill, 1983) p.538

第3章

241)中原一郎 ;"材料力学 上・下", (養賢堂, 1983)

第4章

242)粉体工学会,㈳日本粉体工業技術協会編 ; "粉体物性図説", (日経技術図書, 1985)
243)D.W.Richerson ;"Modern Ceramic Enginecring", (Marcel Dekker Inc., New York, 1982)

244)日本規格協会編 ；"非金属材料データブック"，(平文社，1985)
245)水酸化アルミニウム、アルミナカタログ，日本軽金属㈱
246)国立天文台編 ；"理科年表"，(丸善，1991)
247)㈳化学工学協会編 ；"化学装置便覧"，(丸善，1989) p.1037
248)A.F.Yee and R.A.Pearson ;"Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites, Chap.8", A.C.Roulin-Moloney Ed., (Elsever Appl.Sci.Ltd., 1989) pp.291-299
249)D.C.Phillips and B.Harris ;"Polymer Engineering Composites, Chap.2", M.O.W.Richardson Ed., (Appl.Sci.Pub.Ltd., 1977) pp.62-79
250)J.N.Sultan, R.C.Laible and F.J.McGarry ; Appl.Polym.Sympo., 16, (1971) pp.127-136
251)C.B.Bucknall and T.Yoshii ; Brit.Polym.J., 10, (1978) pp.53-59
252)日本化学会編 ；"化学総説，8，複合材料"，大沢直志 ；2-4章:ｽﾃﾚｵﾛｼﾞｰの複合材料への応用"，(東京大学出版会，1975) pp.74-88

第５章
253)日本機械学会編 ；"伝熱工学資料 （第４版）"，(1986) pp.39-41
254)R.M.Engle Jr. ; ASTM STP, 687, (1979) pp.74-88

第６章
255)MIL-STD-202F(試験法107G);電気・電子部品の試験方法，
MIL-STD-883C(試験法1010.5,6,7);ﾏｲｸﾛｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽの試験方法
256)市田崇，鈴木和幸 ；"信頼性の分布と統計"，(日科技連，1984)
257)川崎義人 ；"信頼性・保全性総論"，(日科技連，1984)
258)塩見弘，三浦武，斎藤元雄，益田昭彦 ；"信頼性における確率紙の使い方"，(日科技連，1983)

謝　辞

本研究をまとめるのに際し、終始懇切なる御指導、御助言、御支援を賜りました **津田 健** 助教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究を行うにあたり、終始懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました **北條 英光** 教授（現日本大学教授）に深甚なる謝意を表します。

また、貴重な御指導、御助言をいただきました、本学化学工学科岡部平八郎教授、小出耕造教授、神沢淳教授、ならびに本学有機材料工学科住田雅夫助教授、無機材料工学科松尾陽太郎助教授に深く感謝いたします。このほかにも研究に対して御助言などいただいた本学化学工学科の諸先生方に感謝いたします。

さらに、本研究を進めるにあたり、実験等において熱心な協力をいただきました渡部克彦氏、ﾋﾞｰﾅ･ﾘｼﾞｬｰﾙさん、仙北谷英貴氏、本橋征行氏、原木信夫氏、谷口裕一氏、柴田嘉之氏、相原直樹氏、木村崇氏、三谷敏之氏、中垣匡司君、および大友泰二氏をはじめとする日本大学生産工学部管理工学科北條研究室の学生諸君、また電子顕微鏡観察に協力していただいた大木六郎技官に感謝いたします。

最後になりましたが、研究に必要な材料などに便宜をはかっていただいたばかりでなく、貴重な資料や御意見をいただき、また暖かい御支援をいただきました田村昌靖氏、市川以知郎氏、をはじめとする東芝ケミカル㈱入船事業所絶縁材料技術課の皆さん、および永田勉氏、河内山誠氏をはじめとする川口工場化成材料部、成形材料部の関係各位に心より感謝いたします。同じく、充てん材料の便宜や貴重な御意見をいただきました常泉徳次氏、黄秀圭氏に感謝いたします。また、貴重な資料や御意見をいただきました㈱日立化成ビジネスリサーチの村山宏氏、㈱東芝の小山充彦氏、ｶｵ･ﾐﾝ･ﾀｲ氏に感謝いたします。