#### 2014B3381

# DSC/USAXS-SAXS-WAXS によるポリアミドナノファイバーの 高次構造解析

# Higher Order Structural Analysis of a Polyamide 66 Nanofiber by DSC/USAXS-SAXS-WAXS

長谷川 利則, 高尾 直樹, 石川 大輔, 今井 英人 Toshinori Hasegawa, Naoki Takao, Daisuke Ishikawa, Hideto Imai

> 株式会社日産アーク NISSAN ARC, LID.

概要:高融点結晶を有するポリアミド 66 ナノファイバーの構造変化を調べるため,示差走査熱量測定(DSC) と小角 X 線散乱測定(SAXS)および広角 X 線散乱測定(WAXS)の同時測定を実施した.昇温過程におい て既存のラメラ構造の成長や融解によるピークの消失が DSC 曲線とともに観察された.さらに,ナノファイ バーの DSC 曲線で観測された高温の融点は既存のラメラ構造より大きな,伸びきり鎖結晶のような構造体で あることが示唆された.

キーワード: ナノファイバー, ポリアミド, DSC, SAXS, USAXS, WAXS, in-situ

#### 背景と研究目的

高性能な LIB バッテリ用セパレータや,高強度な繊 維への応用を視野に、新規ナノファイバーの開発が進め られている. 高分子の高次構造は力学特性や熱特性等 に大きく関与するため、その詳細の把握が欠かせない. 前報告にて、CO2 レーザー超音速延伸 (CLSD) 法で作 製したポリアミド 66(PA66) ナノファイバーについて 示差走査熱量測定 (DSC) を実施したところ, ナノファ イバーには原繊維に存在しない高温の融点(279°C)が 観測された(Fig. 1). PA66の Gibbs-Thomson プ ロットから高温の融点は数百 nm サイズの構造体であ る可能性が示唆された (Fig. 2) [1,2]. また, TEM 観 察の結果 Fig. 3 に示すように厚さ 100~200 nm の構 造体が確認された.しかし、DSC 測定時の試料は熱的 に非平衡な状態にあり,高温の融点に由来する構造の 解析は昇温中に実施する必要がある.また,TEM に て観察された構造体は結晶由来かどうは判断できない ため、結晶構造と熱的挙動を同時に観察することが可 能な, DSC-SAXS-WAXS 同時測定が有効である. 一 般に SAXS は 100 nm 以上の構造体の評価は測定範囲 外となるため、本研究においては、高輝度な放射光を 用いた DSC/USAXS-WAXS 同時測定により、PA66



Fig. 1. DSC curves of (a) original fiber and (b)  $nanofiber^{1}$ .

– 3 –

ナノファイバーの結晶融解挙動の観測と 100 nm を超 える構造体の結晶性を含めた高次構造変化の解析を実 施した.



Fig. 2. Gibbs-Thomson plot<sup>1</sup>.



200nm

Fig. 3. TEM observation image of nanofiber.

#### 実験

#### ・ナノファイバーの作成

試料には、CLSD 法で作製した PA66 ナノファイバー (平均繊維径 0.6 μm, 279°C×10 min 熱処理)と延 伸前の原繊維を用いた [1]. CLSD 法は,真空チャン バーに設置したオリフィス直下で発生する超音速の空 気ジェットと炭酸ガスレーザーを利用して,原繊維を 数万 ~ 数十万倍に超延伸させ,ナノファイバーを作製 する新規の延伸法である [3]. ナノファイバーの作製 にあたり,特別に材料を準備する必要はなく,環境や 生体への影響が懸念される薬品類は一切使用しない. 適用材料は熱可塑性樹脂全般であり、フッ素系樹脂に も適用可能である.

#### ・DSC/SAXS 測定

DSC/SAXS 測定は, SPring-8の BL08B2 にて実施し た.X線入射側光学系は3スリットピンホール光学 系を用いた.試料部に DSC 装置を設置し,試料を Al 泊に挟んで保持した.検出器は PILATUS-100K を用 いた.X線の波長は $\lambda$ =0.1 nm,試料から検出器まで のカメラ長を約2mとし,qレンジで0.0664~2.18 nm<sup>-1</sup>の範囲を測定した.検出器の角度キャリブレー ションにはコラーゲンを用いた.ビームストップ兼用 の PIN-photodiode 検出にて試料の透過率を測定し, 透過率を補正後に Al 泊のみの散乱曲線にてバックグ ランを除去した.DSC の昇温速度は 10°C/min,測定 は6秒間隔にて実施したため,1°C 毎の SAXS 測定 が可能であった.また,DSC は Sn および In を用い て校正を実施した.

#### ・DSC/USAXS-WAXS 測定

DSC/USAXS-WAXS 測定は,前述の BL08B2 にて 実施した. low-q 側まで測定するため,X線の波長は  $\lambda$ =0.15 nm,試料から検出器までのカメラ長を約 16 m とし, q レンジで 0.006~0.198 nm<sup>-1</sup> の範囲を測定 した. 検出器のキャリブレーションや DSC の昇温速 度などは前述の DSC/SAXS 測定と同じ方法にて実施 した. WAXS 測定は USAXS 測定と同時に実施する ため,カメラ長約 15 cm の位置に PILATUS-100K 検 出器を設置し, 2 $\theta$ =15~36 deg のレンジにて実施した. WAXS 測定の際の PILATUS 検出器の角度キャリブ レーションは Si を用いて実施した.

#### 結果および考察

ナノファイバーの測定結果を Fig. 4 に, 原線維の DSC/SAXS 曲線を Fig. 5 に示す. Fig. 5 の原線維 にはラメラ構造由来の散乱ピーク(2*θ*=0.6~0.8 deg) が確認され,昇温とともにピーク位置が低角側に移動 している.強度も増加していることから,ラメラが厚 くなり,ラメラの量が増加していると考えられ,ラメ ラの成長が確認された.融点以上(260°C)ではラメ ラ由来のピークは消失し,DSC 曲線と SAXS 曲線共 に結晶の融解が確認された.



Fig. 4 DSC/SAXS measurements of nanofiber.



Fig. 6 DSC/USAXS-WAXS measurements of nanofiber.

一方, Fig. 4のナノファイバー測定結果より, ラメ ラ構造に由来する散乱ピーク(2 $\theta$ =0.6~0.8 deg)と, さらに低角側(2 $\theta$ =0.2~0.3 deg)に散乱が確認され た.その低角度側の散乱はラメラ融解後も存在してい た(Fig. 4 の※).ラメラ融解後も散乱体が存在し, 低角度側に散乱があることから, ラメラ構造より大き な散乱体の存在が示唆される.

ナノファイバーの DSC/SAXS 測定にて確認された, 大きな構造体の確認ため DSC/USAXS-WAXS 測定を 実施した.ナノファイバーの結果を Fig. 6 に,原線 維の結果を Fig. 7 に示す.

Fig. 7 の原線維では,260°C 付近のラメラ融解に よる DSC ピークより高温側においては,USAXS の 散乱強度に変化がなかった.Fig. 6 のナノファイバー においては,260°C 付近のラメラの融解ピークより 高温側でも散乱体が存在していることが確認された (Fig. 6–II).この結果は SAXS の結果と一致する. その散乱体の評価のため,280°C の散乱曲線と285°C の散乱曲線 (Fig. 6 の A–B)の差をとった散乱曲線



Fig. 5 DSC/SAXS measurements of original fiber.



Fig. 7 DSC/USAXS-WAXS measurements of original fiber.

を Fig. 8 に示す. 散乱強度は  $q^{-2}$  にて減衰が見られ disk 状の散乱体であると考えられる. disk 状の散乱 体の断面の厚さの回転半径 R は式 (1) にて求めるこ とができ,回転半径より断面厚さを算出できることが 知られている [4]. Fig. 9 に  $\ln(I_q^2)$  vs  $q^2$  プロット (thickness-plot) の結果を示す. Fig. 9 の傾きより求 めた disk の厚さは約 150 nm と算出された. 前報告 中 [1] の TEM 観察により確認された構造体 (Fig. 3) の大きさとよく一致していた.

更に、同時に測定した WAXS の結果より、ピーク強 度は弱いが、結晶性のピークが確認され(Fig. 6–I)、 前述の約 150 nm 厚の disk 状散乱体は結晶を有して いることが分かった.以上より、ナノファイバーに確 認される高温側の DSC ピークは前述の報告 [1] を支 持する伸びきり鎖のような大きな散乱体である可能性 があると考えられる.

$$\ln(I(q)q^2) = \ln(I(0)q^2) - R^2 q^2, \quad t = \sqrt{12}R \qquad (1)$$



Fig. 8 Scattering curve difference of 280°C and 285°C on USAXS measurements of nanofiber.

放射光の高輝度な X 線を用いた DSC 測定中のダイ ナミックな構造解析と, USAXS による 100 nm を超 える散乱体の測定および, WAXS による結晶性の観 察により, ナノファイバーではラメラの融点以上でも 150 nm 程度のディスク状の大きな散乱体が存在し, なおかつその散乱体は結晶を有することが判明した. この散乱体は伸びきり鎖である可能性が高いことが示 唆された.

#### 今後の課題

今回の DSC/SAXS 同時測定によって,ナノファイ バーの高次構造の一端を明らかにすることができた. また今回の測定結果は,ナノファイバーの高次構造と 熱特性の相関関係を確立する一助になると期待でき, 今後詳細に解析する予定である.

#### 事業への貢献

今回実施した放射光 SAXS など,放射光を利用した 分析評価はなくてはならない手法となってきている. 今課題の DSC/SAXS では,実験室系評価手法では得 ることが出来ない評価結果を得ることが出来た。今後 は DSC/SAXS を新規材料開発のニーズに応用してい きたい.



#### 謝辞

今回の研究を行うに当たり,兵庫県立大学産学連携・ 研究推進機構放射光ナノテクセンターの桑本滋生氏, 漆原良昌氏,李 雷氏をはじめ多くの方々にお世話に なりました.この場を借りてお礼を申しあげます.

本成果は SPring-8 課題番号 2012B5090/BL16XU での結果を基に, 2014B3381/BL08B2 にて実施した ものである.

#### 参考文献

- T. Hasegawa and T. Mikuni: J. Appl. Polym. Sci.131, 40361 (2014).
- [2] B. Wunderlich: Macromolecular Physics vol.3, 161-162 (Academic Press, New York, 1980).
- [3] A. Suzuki and K. Aoki: Eur. Polym. J., 44, 2499 (2008).
- [4] O. Kratly and O. Glatter, *Small-angle X-ray Scattering*, (Academic Press, New York, 1982).

#### 2015A3330, 2015B3330

# cos α 法による半導体パッケージ封止用熱硬化性樹脂/銅界面の熱時残留応力 その場解析

## In-situ residual stress analysis at the interface between semiconductor package encapsulation resins and copper during heating process by using $\cos \alpha$ method

加々良 剛志, 若林 みどり, 中井戸 宙, 長島 大, 和泉 篤士 Takeshi Kakara, Midori Wakabayashi, Hiroshi Nakaido, Dai Nagashima, Atsushi Izumi

> 住友ベークライト株式会社 Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

概要:X線回折法を用いた半導体パッケージ用封止樹脂/Cu界面の残留応力評価技術について検討した.Cu 箔/封止樹脂/Cu箔の三層構造からなる試料を半導体パッケージのモデル材として用い,イメージングプレー トにより測定した Cu(331)面の2次元回折環の歪を cos α 法により解析することで,樹脂/Cu界面における 数十 MPa オーダーの残留応力評価に成功した.更に,加熱ステージを用いた熱時その場観察により,熱プロ セス過程における樹脂/Cu界面の残留応力変化は,樹脂の熱膨張,硬化収縮,樹脂と Cuの線膨張係数差など によって説明可能であった.以上より,当手法は半導体パッケージ用封止樹脂/Cu界面の残留応力評価技術と して有効であることが確認された.

 $\neq - \nabla - \mathcal{K}$ : residual stress, semiconductor package, resin-copper-interface

#### 背景と研究目的

半導体パッケージの高信頼性・薄型化・高密度実装 化を実現する上で、半導体パッケージ封止用樹脂は必 須の材料である.半導体の高性能化に伴い、その半導 体パッケージ封止用樹脂にも更なる寸法安定性、低熱 膨張率、耐熱性、電気絶縁性、熱伝導性、耐湿性など の特性が求められ、これらは半導体パッケージの長期 信頼性にも影響する重要因子である.

半導体パッケージは主に,シリカなどの無機フィラー を含有した熱硬化性樹脂と,それにより封止される配 線やリードフレームといった金属からなる複合部材で ある.半導体パッケージは,その製造工程において樹 脂成形・熱硬化・半田リフローなどの複数の加熱冷却 プロセスを経るため,樹脂と金属といった弾性率や線 膨張係数 (CTE) などの物性値が大きく異なる材料間 の界面には熱応力が残留応力として蓄積する.残留応 力は半導体パッケージの歪みや反りとなって現れ,界 面剥離という半導体パッケージにおける致命的な不良 モードの要因となる.半導体パッケージにおける配線 やリードフレームは主に Cu であるため,樹脂/Cu 界 面における残留応力の評価技術の確立,および残留応 力発生メカニズムの解明は,半導体パッケージの不良 発生を抑制し,高信頼性製品の開発において極めて重 要な課題となる.

残留応力は X 線回折角から求まる結晶格子歪と材 料の弾性率より算出可能である.平面応力状態を仮 定できる場合の解析手法としては,試料表面と Cu 結 晶格子面法線のなす角  $\Psi$  と回折角の関係を評価する  $\sin^2 \Psi$  法が有効である [1–3].たとえば樹脂/Cu 界面 に引張応力が存在する場合の Cu 結晶格子の状態を考 えると, $\Psi = 0^{\circ}$  に対応する格子面の間隔は無歪状態 に対してポアソン比に従い小さくなり, $\Psi$ が大きくな るつれ面間隔は広がり, $\Psi = 90^{\circ}$  で最大となる.

我々はこれまでに多軸回折計と0次元シンチレー ションカウンターを用い,sin<sup>2</sup>Ψ法による半導体パッ ケージにおける樹脂/Cu界面の残留応力評価を検討 してきた [4-6].しかしながら,複数のΨに対する回 折プロフィールをスキャンする必要があるため,1測 定に数十分間もの時間を要し,数-数十分オーダーの 熱プロセスの各工程における応力変化を詳細に解析す るためには,測定時間を数分オーダーに短縮すること が課題である.そこで,0次元検出器を用いた sin<sup>2</sup>Ψ 法に代わる短時間での応力評価手法として,2次元検 出器を用いた cosα法に注目した [1,7,8]. cosα法は 2次元検出器で得られる回折環全体の歪情報より応力 を算出する手法であり,更に1種類のX線入射角で の回折データのみで解析可能であるため,大幅な測定 時間短縮が期待される.今回, cosα法を用いた半導 体パッケージ封止用熱硬化性樹脂/Cu界面における残 観察について検討した.



Fig. 1. (a) Schematic image of semiconductor package model for residual stress analysis comprising of Cu/Resin/Cu three-layered sample. (b) Photo image of the specimen for the residual stress analysis.
(c) X-ray CT image of a semiconductor encapsulation resin containing SiO<sub>2</sub>-fillers (pale-colored region) by using CCD detector measured at BL08B2 beamline

実験

半導体パッケージのモデル材料として,Cu 箔 (12  $\mu$ m)/半導体パッケージ封止用熱硬化性樹脂 (1.3 mm)/ Cu 箔 (12  $\mu$ m)の三層構造からなる平板状試料を 200°C での加熱圧縮成形により作製し,20 mm × 20 mm に 切出した (Fig. 1a, b).熱硬化性樹脂として樹脂 a およ び樹脂 b を用いて作製したモデル材料を各々 sample-A, sample-B とする.ここで,半導体パッケージの冷 熱衝撃試験における Cu との界面密着信頼性は樹脂 a よりも樹脂 b が優れる.また,いずれの樹脂もシリカ フィラーを約 70 wt%含み (Fig. 1c),硬化樹脂の CTE は 200°C 以下において Cu とほぼ同等の値を示すよう に設計されているが,200°C 以上においては大きく変 化し,樹脂 b は樹脂 a より大きな値を示す (Fig. 2).

測定のレイアウトを Fig. 3 に示す. 試料加熱炉には ビームライン保有の小型セラミックヒーターを用い, 入射 X 線と試料表面法線のなす角 (φ) が 30° となる ように設置した. 表面 Cu 箔からの回折 X 線は, 試 料より上流側に設置した X 線透過穴を有するイメー ジングプレート (IP)(BAS-SR2025)を用いて背面反射 配置で測定した. 続けて同じ IP に無歪回折環および ビームセンターを求めるための標準試料としてアルミ ニウム粉末の回折環を多重露光した. 測定試料と標準 試料の交換操作は自動 X 軸ステージを利用すること でハッチ外より行った.



Fig. 2. CTE of resin-a and resin-b cured at  $250^{\circ}$ C as a function of temperature obtained by TMA analyses. The value of copper (16.8 ppm/K) is from literature data.



Fig. 3. Instrumental setup for residual stress measurements with an imaging plate detector by using  $\cos \alpha$  method.

測定に用いた X 線のエネルギーは 8.0 keV, ビー ムサイズは 0.4 mm × 0.4 mm とし, X 線照射時間 は測定試料 2 min,標準試料 3 min とした.加熱プ ロセスは,40°Cから 250°Cへの昇温,250°C保持, 250°Cから 40°Cへの降温のサイクルを 2 回繰り返 した.250°Cでの保持時間は,1サイクル目は半導体 パッケージ成形後の熱硬化処理を想定した1h保持, 2サイクル目は硬化処理後の熱プロセスを想定した 30 min保持とした (Fig. 7).試料全体を均一加熱するた めに,試料とヒーターをカプトンフィルムで覆い,試 料温度はシート状熱電対を用いて Cu 箔上の温度とし て計測した.

樹脂/Cu界面の残留応力 (σ) は式 (1) を用いて算出 した [5]. 応力符号が正の場合は引張応力,負の場合 は圧縮応力である.

$$\sigma = \left(\frac{\cos^2 2\theta_0 \tan 2\theta_{0,\text{std}}}{2L_{\text{std}} \tan \theta_0}\right) \cdot \left(\frac{E}{1+\nu}\right) \\ \cdot \left(\frac{1}{\sin^2(\varphi-\eta) - \sin^2(\varphi+\eta)}\right) \cdot \left(\frac{d\Delta L}{d\cos\alpha}\right) (1)$$

ここで, 2 $\theta_0$  および 2 $\theta_{0,std}$  は測定試料 (Cu) および標 準粉末 (Al) の無歪状態の回折角,  $L_{std}$  は標準粉末回 折環半径, E および  $\nu$  は Cu 箔の弾性率 (65.0 GPa) お よびポアソン比 (0.343), 2 $\eta$  は測定試料の回折角 2 $\theta_0$ の補角である.  $\alpha$  は Fig. 3 および Fig. 4 に  $-\eta$  側とし て示した検出面における 9 時方向から時計回りの方位 角,  $\Delta L$  は式 (2) で定義されるパラメータであり, 式 (2) 中の  $\Delta L$  は添字で示す方位角における標準試料と 測定試料の回折ピークトップの動径距離差であり,方 位角  $\alpha$  における回折ピークトップは,方位角  $\alpha \pm 0.5^{\circ}$ の範囲でセクター平均して得た1次元プロフィールの ローレンツ関数フィッティングにより算出した.

$$\Delta L = \frac{(\Delta l_{\alpha} - \Delta l_{\pi+\alpha}) + (\Delta l_{-\alpha} - \Delta l_{\pi-\alpha})}{2} \qquad (2)$$

解析には Al(422) 面と Cu(331) 面の回折環を用い, 8.0 keV における無歪状態での回折角を各々139.0° および 138.0° とした. 試料–検出器間距離は, 測定試料 74 mm および標準粉末 66 mm とし,式(1)における標 準粉末の回折角 2 $\theta_{0,std}$ は,標準粉末–検出器間距離を 74 mm と仮定した見掛けの回折角 142.5° を用いた. IP データの読取りには BAS-1800II を用い,読取画像 のピクセルサイズは, IP をサイズ既知の Al 箔でマス クした状態で X 線を露光して得た画像データから算 出した校正値 (49.88  $\mu$ m/pixel × 49.49  $\mu$ m/pixel) を 使用した.

#### 結果および考察

Fig. 4に sample-A の硬化処理後 40°C における 2 次元回折プロフィールを示す.更に, Fig. 5に Al(422) 面および Cu(331) 面からの回折プロフィールについ て 1 次元化したものを  $\alpha$  の関数として示す. 試料は



Fig. 4. Two-dimensional diffraction profiles of Cu (cured sample-A at 40°C before second heating process) and Al-powder measured on a single imaging plate at different sample-to-detector distances of 74 and 66 mm, respectively.

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 5 (2016)



Fig. 5. Diffraction peak profiles of Cu(311) and Al(422) as a function of azimutial angle  $\alpha$  for cured sample-A at 40°C before second heating process.



Fig. 6.  $\Delta L - \cos \alpha$  plot for cured sample-A at 40°C before second heating process.

Cu 箔/樹脂/Cu 箔の三層構造であるが、ピーク分裂の ない明瞭な Cu の回折環が得られてることより,裏面 Cu 箔からの X 線回折の寄与はシリカフィラーを含有 する樹脂層での X 線吸収によって無視できると考え られる. Fig. 5 および式 (2) より求めた  $\Delta L - \cos \alpha$  線 図を Fig. 6 に示す.  $\Delta L - \cos \alpha$  線図は全ての方位角  $\alpha$ , すなわち  $\cos \alpha = 0 \sim 1$  の範囲でよい直線性を示 し,線形フィッティングより求めた傾き 0.221±0.005 mm および式 (1) より残留応力は 26.1±0.6 MPa と算 出された. この結果より,樹脂/Cu 界面には引張応力 が存在することが明らかとなった. IP および  $\cos \alpha$  法 を用いた本手法により,樹脂/Cu 箔界面における数十 MPa オーダーの残留応力を数分オーダーで測定する という課題に対し,試料への X 線照射時間 2 min と いう短時間での応力解析が可能となった.



Fig. 7. Change in residual stress at the resin/Cu interface during heating process.

次に,加熱プロセス過程における sample-A および sample-B の樹脂/Cu 界面の残留応力変化の解析結果 を Fig. 7 に示す.加熱プロセス時間(t)に伴う明瞭 な応力変化が得られた.これらの挙動を,樹脂の熱膨 張,硬化収縮,CTE などの観点より以下のように考察した.

(i)  $t = 0 \min ($ 加熱プロセス前): sample-A と sample-B ともに未硬化試料は圧縮応力を示した.モデル材料の成形温度 (200°C) において樹脂が熱膨張した状態で界面が形成されるため、 $40^{\circ}$ C への冷却に伴う未硬化樹脂の熱収縮が樹脂/Cu界面に圧縮応力をもたらしたと推定される.

(ii) t = 0 - 40 min (硬化温度までの昇温過程): 250°C への昇温過程において, sample-A と sample-B ともに応力が増加し, 圧縮応力から引張応力へと変化 した. これは, 加熱による未硬化樹脂の熱膨張によっ て樹脂/Cu 界面に引張方向の応力が加わったためと推 定される.

(iii) t = 40 - 100 min (硬化過程):いずれの樹脂も 250°C 到達時から保持過程において引張応力が約 10 MPa 減少し,最終的に sample-A, sample-B の応力 は各々27,24 MPa となった.樹脂の熱硬化反応進行 による硬化収縮によって,引張応力が緩和されたため と推定される.

(iv) t = 100 - 140 min (硬化終了後の冷却過程):
sample-A は 250°C から 200°C (t = 110min) への冷却過程で応力は 27 MPa から 14 MPa に減少し,その後はほぼ一定となった.一方, sample-B は 250°C から 150°C (t = 120min) への冷却過程で応力は 24

MPaから3 MPaに減少し,その後はほぼ一定となった.これらの挙動は,Fig.2に示す硬化樹脂単独の CTE変化から説明ができる.すなわち,250°Cから の冷却過程においていずれの樹脂もCTEが低下する が,樹脂aは200°C付近で,樹脂bは230°C付近で それぞれCTEがCuと一致し,それ以下の温度では Cuと同じCTEを維持する.更にCTEの値より,250 °Cからの冷却過程においては樹脂aよりも樹脂bの 方が熱収縮量は大きくなると推察される.この硬化樹 脂単独のCTE変化が樹脂/Cu複合材料にもほぼ反映 されており,sample-Aよりsample-Bの方が硬化処 理後の冷却過程における熱収縮量が大きく,引張応力 が大きく緩和されたと推定される.

(v) t = 140 - 250 min (硬化品の加熱冷却過程): 応 力と温度の関係は, t = 100 - 140 min における硬化終 了後の冷却過程とほぼ同様の結果が得られ,可逆的な 変化であると推定される.硬化処理後のモデル材料の 樹脂/Cu 界面の応力変化は,硬化樹脂と Cu の CTE 差 (CTE ミスマッチ)の温度依存性によって説明が可 能であることが確認された.

以上より,今回検討した半導体パッケージ用封止樹 脂における樹脂/Cu界面の応力発生メカニズムは硬 化樹脂とCuのCTEミスマッチが要因のひとつとし て推定される.また,sample-Aは常に引張応力が掛 かっている状態であり,sample-Bは室温付近では引 張応力が緩和された状態となることが明らかとなり, これらが半導体パッケージの熱サイクル信頼性に影響 を及ぼしている可能性が示唆された.

#### 今後の課題

今回得られた応力の妥当性は,同様に X 線回折法を 用いた評価手法である sin<sup>2</sup> Ψ 法による解析や有限要素 法によるシミュレーションなど他の評価手法による結 果との比較検証が必要である.また,本検討では室温 から 250°C からにおける熱時の加熱プロセスに関して 評価を行ったが,半導体パッケージの冷熱衝撃試験で は −40°C での評価も実施されるため,−40 ~+250°C での冷熱測定が可能な試料ステージ開発,および冷熱 時の残留応力その場観察技術開発が今後の課題であ る.更に,今後は冷熱衝撃試験を 100,500,1000 サイ クルなど実施した後のモデル材料を用い,樹脂/Cu 界 面の密着信頼性と応力変化の相関解明を目指す.

#### 事業への貢献

今回検討した cos α 法による残留応力評価技術は, 半導体パッケージ用封止樹脂/Cu 界面の状態を非破壊 で解析することが可能な極めて有効な手法である.更 に数分オーダーという短時間計測が可能であるため, 本検討によって半導体パッケージの密着信頼性に大き く影響すると推定される熱衝撃下の応力変化を迅速に 捉える技術目処が立った.今後,本評価技術を当社の 半導体パッケージ用樹脂材料開発に広く展開していく 予定である.

#### 謝辞

本測定を行うにあたり,兵庫県立大学放射光ナノテ クセンターの桑本滋生博士,漆原良昌博士,李雷博士, その他関係者の皆様より多数の技術協力とご助言をい ただきました.また,残留応力解析にあたり,神戸大 学・西野孝教授にご指導いただきました.感謝申し上 げます.

#### 参考文献

- [1] 田中啓介 他:「放射光による応力とひずみの評価」 養賢堂, 東京 (2009).
- [2] K. Nakamae et al.: J. Appl. Polym. Sci. 40, 2231 (1990).
- [3] T. Nishino *et al.*: J. Appl. Polym. Sci. 45, 1239 (1992).
- [4] 若林みどり 他: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 3, 589 (2015).
- [5] 若林みどり 他: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 4, 275 (2016).
- [6] 若林みどり 他: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 4, 294 (2016).
- [7] 佐々木敏彦他:材料 44, 1138 (1995).
- [8] 王他:日立評論 95, 454 (2013).

#### 2015B3231

## Liイオン電池正極材断面のX線マイクロビームによる反応分布解析

## Reaction Distribution Analysis of Cathode Material of Lithium Ion Battery by X-ray Micro-Beam Imaging Method

三根生 晋<sup>1</sup>, 首藤 大器<sup>2</sup>, 竹田 晋吾<sup>2</sup>, 横山 和司<sup>2</sup>, 住田 弘祐<sup>1</sup>, Susumu Mineoi<sup>1</sup>, Motoki Sudo<sup>2</sup>, Shingo Takeda<sup>2</sup>, Kazushi Yokoyama<sup>2</sup>, Hirosuke Sumida<sup>1</sup>

<sup>1</sup>マツダ株式会社 技術研究所,<sup>2</sup> 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター <sup>1</sup>Mazda Motor Corporation Technical Research Center, <sup>2</sup>Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要:サイクル試験前および試験後のリチウムイオン電池から採取した正極を用いて,充放電過程における合 剤断面の反応分布をX線マイクロビームにより評価した.充放電レートを0.5 Cとした場合,試験後試料で はシグナル強度変化の程度はセパレータと接する表面と集電箔と接する内部で異なっていた.一方,試験前試 料では表面と内部のシグナル強度変化が同程度に生じた.サイクル試験後試料は,合剤内部でのリチウムイオ ン吸蔵・放出の反応が阻害されていると分かった

キーワード:X線マイクロビーム,イメージング分析, XAFS

#### 背景と研究目的

リチウムイオン電池(Lithium Ion Battery: LIB) はエネルギー密度と入出力特性をバランスさせること により,小型機器から大型移動体まで幅広く適用が進 められている.LIBを用いた製品が,お客様のもとで 必要とされる機能を維持するためには,各製品で特徴 的なLIBの使い方とそれによる性能変化の原因を十 分に理解して製品設計することが求められる.著者ら は,2014B期にサイクル試験後の18650サイズ LIB から採取した正極を用い,分析セルを充放電しながら 正極合剤断面をX線マイクロビームでイメージング分 析して,活物質が状態変化する様子を報告した[1,2]. 本取組みでは,サイクル試験前後のLIBから採取し た正極を用いてX線マイクロビームでの分析を行い, 合剤断面での反応分布について比較解析することを目 的とした.

#### 実験

正極は,露点管理されたグローブボックス内で LIB (18650 サイズ)を解体して採取し,ジメチルカーボ ネートでの洗浄,乾燥を行った.分析対象とする合剤 断面は,切り出した正極表面に対して垂直方向へ鋭利 な刃物で切断する方法で作製した.分析セルは切断加 工後の正極材を作用極,金属Li箔を対極としてグロー ブボックス内で組み立て,実験に用いた.

実験は SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XUにて 実施した.実験時のビーム条件は、ビーム強度  $5\times10^9$ photons/sec. (at 8333 eV)、ビームサイズは鉛直方向 1.6  $\mu$ m,水平方向 4.2  $\mu$ m であった.検出器には Lytle 検出器を使用し、蛍光法 (Ar ガスフロー)で測定を 行った.イメージング分析は、試料ステージを 1  $\mu$ m ステップで作動させて X 線マイクロビームの照射位 置を制御しながら電極厚さ方向に 80  $\mu$ m,面内方向 に 32  $\mu$ m のイメージング像を得た.このとき各点の acquisition タイムは 0.1 秒,1 画像の取得時間は約7 分であった.画像データの規格化処理方法は前報 [2] の通りである.

#### 結果および考察

サイクル試験前の試料について,0.5 C で充放電し た場合の充放電曲線と規格化処理後のイメージング分 析結果を Fig. 1 に示す.なお, Fig. 1 中の添字 1~10 は分析を実施したタイミング, Fig. 1(C) は電極合剤



Fig. 1. Imaging results of cathode cross section at 0.5 C : (A) sample setting, (B) voltage curve and (C) normalized images.

部分のみを切り出した画像である.充電を開始すると, 先ずセパレータ側でシグナル強度が低下した.充電を 継続すると,電極材のセパレータ側から Al 集電箔側 に掛けて全体的にシグナル強度の低下していく様子が 確認された.充電停止後の開回路保持中,シグナル強 度の分布には顕著な変化が見られなかった.次いで放 電を開始すると,シグナル強度が全体的に上昇した.

サイクル試験前試料と試験後試料の充放電過程での 反応分布を解析するため、イメージング分析により取 得したデータをラインプロファイル化して、その形状 変化を比較した.サイクル試験後試料を 0.5 C で充 放電した場合の充放電曲線を Fig. 2 に示す.Fig. 2 中の添字 11~20 はイメージング分析データを取得し



Fig. 2. Voltage curve of cycle tested cathode at 0.5 C.

たタイミングである. ラインプロファイル化の詳細は Fig. 3に示すようにセパレータ側から集電箔側に掛 けてデータを読み取り,これを平均化した.

サイクル試験前試料および試験後試料のラインプロ ファイルを Fig. 4 に示す. 充電を開始すると,サイ クル試験前,試験後どちらの試料も先ずセパレータ側 でシグナル強度が低下している.



Fig. 3. Line profiling from imaging results.

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 5 (2016)



Fig. 4. Line profiles of imaging results at 0.5 C : (A) new cathode during charging, (B) new cathode during discharging, (C) cycled cathode during charging and (D)cycled cathode during discharging.

充電を継続すると試験前試料はシグナル強度が全体 的に低下する様子が確認された.一方,試験後試料で は電極材表面のシグナル強度が低下し,電極材内部の シグナル強度低下は小さい.次いで放電を開始すると, 試験前試料および試験後試料ともシグナル強度が充電 前の状態まで上昇した.このラインプロファイル比較 から,サイクル試験後の正極合剤では,集電箔に近い 合剤内部でリチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害さ れていると考えられる.また,サイクル試験前試料の ラインプロファイル形状をほぼ保ったままシグナル 強度変化しているが,充電時はやや電極合剤内部のシ グナル強度変化が小さい.本取組みで用いた正極は充 電時に反応分布が発生し,表面側に存在する活物質に 負荷が掛かる可能性が考えられる.

#### まとめと今後の課題

LIB から採取した正極合剤内部での反応分布を解析 するために、X線マイクロビームによるイメージング 分析を適用することで、合剤内部でのリチウムイオン 吸蔵・放出の反応が阻害されていると分かった。更に 高レートにおいても、データの精度を確保しつつ分析 可能とすることで、電池材料の変質や状態評価を詳細 に検証可能となることが期待される。

#### 事業への貢献

本研究から得られた技術により,リチウムイオンニ 次電池の電極合剤内部における反応分布を解析するこ とができる.車両から求められる幅広い入出力条件下 での反応挙動を解析し,制御因子の明確化やメカニズ ム解明に利用する予定である.

#### 参考文献

- [1] 住田弘祐: SPring-8 利用課題実験報告書 2014B3231.
- [2] 三根生晋 : 兵庫県ビームライン年報・成果集 4, 18 (2015).