

小角 X 線散乱法によるナノフィラーの分散状態解析

Distribution Analysis of Nano Size Hollow Particles Dispersed in Polymer Matrix by Small-Angle X-ray Scattering

三根生 晋¹, 石津 嘉子¹, 古賀 広之¹, 角島 信司¹, 桑本 滋生², 漆原 良昌², 李 雷²,
野瀬 惣市², 横山 和司², 住田 弘祐¹

Susumu Mineoi¹, Yoshiko Ishizuka¹, Hiroyuki Koga¹, Shinji Kadoshima¹, Shigeo Kuwamoto²
Yoshimasa Urushihara², Lei Li², Souichi Nose², Kazushi Yokoyama², Hirosuke Sumida¹

¹ マツダ株式会社 技術研究所, ² 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

¹Mazda Motor Corporation Technical Research Center, ²Synchrotron Radiation Nanotechnology
Laboratory, University of Hyogo

概要 : 中空ナノフィラーを樹脂に添加した複合材料を用いて、フィラーの分散状態を小角 X 線散乱法により評価した。散乱曲線の解析に中空ナノフィラーの形状を反映させるため、透過電子顕微鏡（TEM）観察を行って形状を確認し、中空ナノフィラーの特徴的な形状を表現するため円板モデルを適用した。円板モデルを用いた解析により、良好なフィッティングと分散状態に関するパラメータが得られた。小角 X 線散乱手法は、散乱体が特異な構造をもつ中空ナノフィラーの分散状態解析において有効であることが分かった。

キーワード : 小角 X 線散乱, 中空ナノフィラー, 複合材料, 透過電子顕微鏡観察

背景と研究目的

持続可能な社会の実現に向けて自動車ではエネルギー利用効率向上が必要である。動力機関の性能向上、電動デバイス搭載によるエネルギーロス低減などに加えて、車体の軽量化は必須である。近年、自動車を含むさまざまな製品で炭素繊維やガラス繊維を分散させた樹脂複合材料を金属部品に置き換える、強度や剛性を維持しつつ軽量化が図られている。樹脂複合材料の機械的特性に着目すると、繊維や粒子の分散配置が特性向上のために重要な制御要因であり、更に添加される繊維や粒子サイズがマイクロからナノスケールへと微細化している。しかしながら、単純に添加材の微細化のみを行って混合した場合、樹脂母材内で凝集して塊状となり易く、均一もしくは狙った分散状態が得られず部材特性としても狙った特性が得られない。そのため、ナノサイズの添加材の分散状態を評価し、樹脂複合材料の特性とモルフォロジーを結び付けた研究、検証が必要である。本件では、ナノサイズの粒子を樹脂に分散させた試料を小角 X 線散乱手法で分析し、粒子形状を考慮したモデルを散乱曲線の解析 [1,2]

に適用することで、小角 X 線散乱手法によるナノ粒子分散状態評価の有効性を検討した。

実験

ナノサイズ粒子として中空ナノフィラー（材質：シリカ、メーカーCATALOG平均径：100 nm）を用い、複合材料は中空ナノフィラーを樹脂（含トルエン溶媒）に、10vol%添加して搅拌・混合した後、金属板上に成膜し、熱処理を行うことで作製した。なお、熱処理後の試料厚さは約 0.5 mm であり、約 10 mm×10 mm に切り出して測定試料とした。比較のため、熱処理まで複合材料と同じ工程を経た樹脂単体、ポリイミドフィルムで挟みこんだ中空ナノフィラーを測定試料とした。

実験は SPring-8 兵庫県ビームライン BL08B2 において二次元半導体検出器 PILATUS を用い、X 線エネルギー：8 keV（波長：0.155 nm），カメラ長：6 m および 0.5 m の条件で測定を行った。

取得した 2 次元データは解析ソフト Fit2D [3] を用いて円周方向積分と散乱強度-散乱角 (2θ) または散乱

ベクトル(q)の出力をを行い、カメラ長6 mの散乱強度を補正し、カメラ長0.5 mのデータと連結した。カメラ長6 mと0.5 mの連結した散乱曲線について解析ソフトNanoSolver(リガク製)を用いてフィッティングを行った。

中空ナノフィラーの形状観察は、透過電子顕微鏡JEM-3000F(日本電子製)を用いて行った。

結果および考察

Fig.1に、TEMを用いて中空ナノフィラーの形状観察した結果を示す。ナノフィラーの形状は球形ではなく、角張った立方体に近い形状であることを確認した。

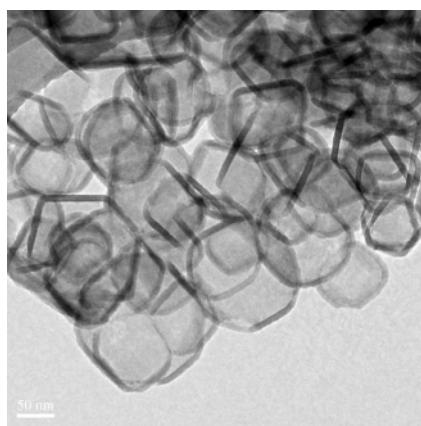


Fig. 1. TEM image of nanoparticles.

複数視野の観察から、粒子外径は50~150 nmであり単分散ではないが、粒子壁厚さは約10nmで粒子に寄らず比較的均一であった。

Fig.2に中空ナノフィラー単体の小角X線散乱測定により得られた散乱曲線を示す。なお、Fig.2の散乱曲線は、中空ナノフィラー粉末を挟み込むために使用したポリイミドフィルムの測定データを用いてバックグラウンド処理を行っている。

この散乱曲線では、 $\log(q) = -1.2$ 付近に肩が認められる。散乱ベクトル q と構造の大きさ(もしくは構造の繰り返し間隔 d)の関係式(1)より $d = 100$ nmが得られる。

$$q = 2\pi/d \quad (1)$$

この値とTEM観察の結果から、立法体形状の中空ナノフィラーで向かい合った壁面の大きさが散乱体の構造特徴として現れていると考える。そこで、中空ナ

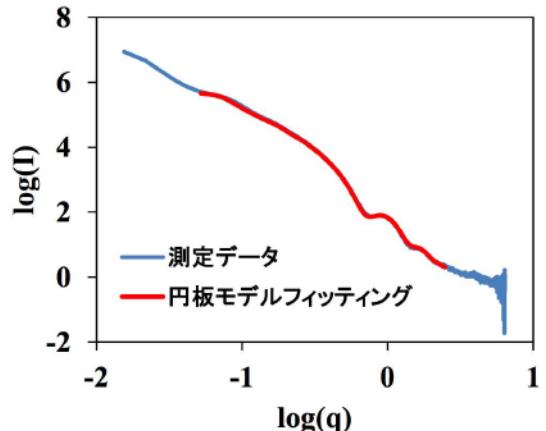


Fig. 2. SAXS profile of nanoparticles.

ノフィラーの壁面を円板モデルで表現し、散乱曲線を $\log(q) = -1.3 \sim 0.4$ の範囲でフィッティングした。円板モデルフィッティングにより得られた曲線をFig.2の測定データに重ねて示し、円板直径サイズおよびサイズ分布の標準偏差をTable. 1に示す。なお、サイズ分布には Γ 関数を適用し、アスペクト比は0.1を設定している。モデルフィッティングから得られた円板直径サイズは90 nmであり、TEM観察で確認された中空ナノフィラーサイズと対応する結果が得られた。なお、中空ナノフィラーの散乱曲線に対して $\log(q) = -1.3$ より低 q 側は円板モデルでフィッティングできず、散乱曲線が立ち上がっていることから中空ナノフィラーは凝集していると考えられる。

Table 1. Particle size and size distribution of nanoparticles.

円板直径サイズ (nm)	90
サイズ標準偏差 (nm) ※	11

※分布は Γ 関数を適用

次に、中空ナノフィラー分散複合材料と、比較のために中空ナノフィラーのみの散乱曲線をFig.3に示す。なお、複合材料の散乱曲線は樹脂単体フィルムのデータを用いバックグラウンド処理している。

複合材料と中空ナノフィラー単体の測定試料内で中空ナノフィラー(散乱体)の存在量が異なるため、散乱強度の絶対値比較は困難であるため行わない。両散乱曲線の $\log(q) = -1.2 \sim 0.3$ の範囲で肩の出現位置(散乱ベクトル値)を比較すると、複合材料の肩は高 q 側にあり、散乱体の大きさなどに変化が生じていると

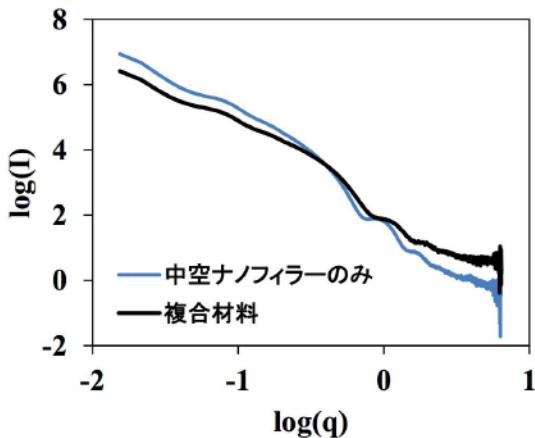


Fig. 3. SAXS profile of composite material.

分かる。これらの形状変化が生じる可能性として、攪拌・混合時の機械的な外力による中空ナノフィラーの破損が考えられる。この影響を確認するため、中空ナノフィラーをトルエン（溶媒）に加えて複合材料調製と同じ時間の攪拌・混合を行い、乾燥させた後にTEM観察を行った。観察写真をFig.4に示す。Fig.1と比較して、壁面の破損している中空ナノフィラーが散見された。

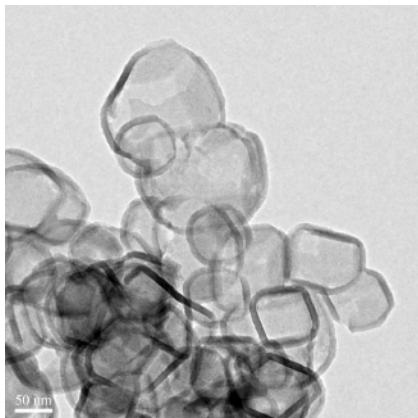


Fig. 4. TEM image of nanoparticles after stirring processing.

TEM観察の結果から、破損した中空ナノフィラーの破片が複合材料内に存在していると仮定し、中空ナノフィラー単体の解析に用いた成分1（円板モデル）と破片を想定した成分2（円板モデル）を適用して、 $\log(q) = -1.3 \sim 0.4$ の範囲で散乱曲線のフィッティングを行った。なお、成分1については、中空ナノフィラー単体と同様の相対標準偏差に固定している。

フィッティングの結果をFig.5に、得られたパラメータをTable 2に示す。複合材料中の中空ナノフィラー壁面を表現させている成分1の平均サイズは、フィラー単体の値よりも小さくなっている。また、サイズの大きなものが破損している可能性が考えられる。また、破損により生じた小片をTEM観察では明確に捉えられていないが、散乱曲線の解析結果から分散体のサイズは10 nm程度と推察される。

また、複合材料の散乱曲線も $\log(q) = -1.3$ より低 q 側において、中空ナノフィラー単体の散乱曲線と同様に散乱曲線が立ち上がっているため、凝集構造が存在していると考える。

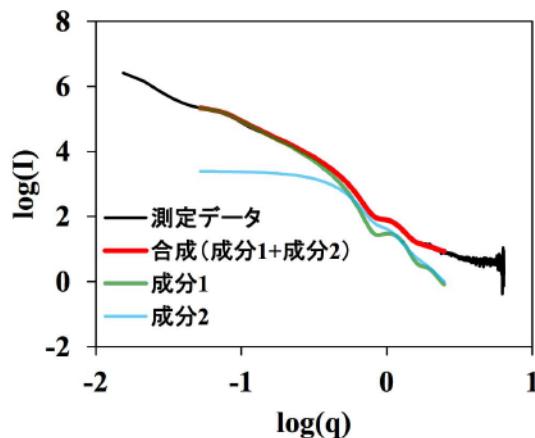


Fig. 5. SAXS profile fitting of composite material.

Table 2. Particle size and size distribution of nanoparticles dispersed in matrix.

	成分1	成分2
円板直径サイズ (nm)	78	10
サイズ標準偏差 (nm)	9	2

まとめと今後の課題

中空ナノフィラー分散複合材料をモデル材料として小角X線散乱手法により分析解析を行った。本複合材料では、ナノフィラーの一部は凝集し、またフィラーの割れが発生していると推察される結果が得られた。複合材料中のフィラー凝集体などの更に大きな構造を検討するため、超小角X線散乱手法の適用、サイズや形状の異なるフィラーが混在する系の解析技術確立

が必要である。また、異なるプロセスで作製された複合材料やその耐久試験後試料についても分析解析を進めることで、複合材料の特性発現メカニズムや変質に伴う特性変化を詳細に検証可能となることが期待される。

参考文献

- [1] 雨宮慶幸 他：放射光 **19**, 338 (2006).
- [2] 松岡秀樹：日本結晶学会誌 **41**, 213 (1999).
- [3] <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>

事業への貢献

本研究から得られた技術により、樹脂に添加されたナノフィラーの分散状態や構造変化を解析するができる。車両から求められる軽量且つ高機能を実現していくために材料構造を詳細に解析し、材料制御因子の明確化や機能発現メカニズムの解明に利用する予定である。

cos α 法による半導体パッケージ用熱硬化性封止樹脂/Cu界面の 冷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 and cooling process by using cos α method

加々良 剛志, 長島 大, 和泉 篤士
Takeshi Kakara, 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次元回折環の歪みをcos α 法により解析した。また、加熱冷却ステージを用いた冷熱時その場観察により、冷熱プロセス過程(-40 ~ 250°C)における樹脂/Cu界面の残留応力変化挙動の明確化に成功し、冷却時に応力増大することを確認した。更には、樹脂とCuの密着信頼性が冷却時応力とよい相関を示し、残留応力の存在が密着信頼性に影響していることが示唆された。

キーワード：residual stress, *in-situ* analysis, 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、半導体パッケージ用封止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用封止樹脂にもさらなる寸法安定性、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な因子である。

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。

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、 $\sin^2 \Psi$ 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。 $\sin^2 \Psi$ 法は、試料表面とCu結晶格子面法線のなす角 Ψ とX線回折角の関係を解析する評価手法である[1-3]。しかしながら、複数の Ψ に対する回折プロファイルをスキャンする必要があるため、1測定に數十分間もの時間を要し、数~數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 $\sin^2 \Psi$ 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cos α 法に注目した[4,5]。cos α 法は2次元検出器で得られる回折環全体の歪み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

時間短縮が可能である。課題ナンバー 2015A3330 および 2015B3330 の実験において、Cu 箔/半導体パッケージ用熱硬化性封止樹脂/Cu 箔の三層構造からなる半導体パッケージモデル材料を用いて評価技術検証を行い、試料への X 線露光時間 2 分という短時間での残留応力評価に成功した。更に加熱試料ステージを用いた 40 ~ 250°C の熱プロセス過程における残留応力変化その場観察により、樹脂の高次構造変化と残留応力の相関解析に成功した [6]。しかしながら、半導体パッケージの冷熱衝撃試験では -40°C ほどの低温環境下での評価も実施されるため、本検討では $\cos \alpha$ 法を用いた -40 ~ 250°C での冷熱プロセスの残留応力その場観察技術について検討した。

実験

半導体パッケージのモデル材料として、Cu 箔 (12 μm)/半導体パッケージ用熱硬化性封止樹脂 (1.3 mm)/Cu 箔 (12 μm) 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 に切り出した (Fig. 1)。熱硬化性封止用樹脂はシリカフィラーを含有しており、本検討ではシリカフィラー含有率の異なる 3 水準の樹脂を使用した。それぞれをシリカフィラー含有率ごとに樹脂-a (含有率 88 wt%), 樹脂-b (84 wt%), 樹脂-c (80 wt%) とし、それを用いて作製したモデル材料を各々 sample-A, sample-B, sample-C 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 との密着信頼性は、樹脂-a < 樹脂-b < 樹脂-c の順で樹脂-c が最も良好である。また各樹脂の 250°C 硬化物の CTE は、-50°C から 150°C 付近まではおおよそ一定値を示し、200°C から大きく上昇し、ガラス転移温度 (T_g) は 250°C 付近と見積もった。各温度における硬化物の CTE の大きさは樹脂-a < 樹脂-b < 樹脂-c の順である (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。試料加熱炉には液体窒素タンクを接続し、液体窒素による冷却とヒーターによる加熱により、連続的な温度変化が可能となるよう設計した。試料表面 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 軸ステージを利用してすることでハッチ外より行った。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 0.3 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。

測定温度は冷熱衝撃試験を想定し、40°C から 250°C

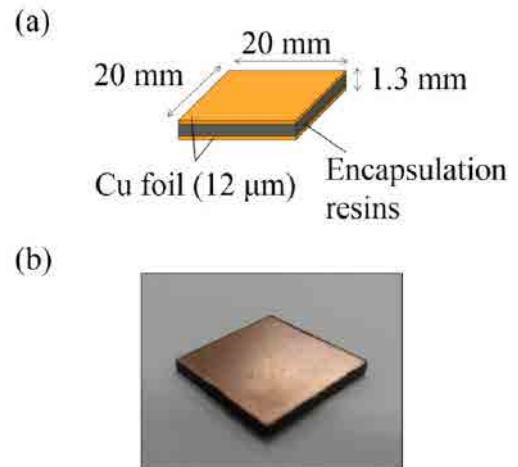


Fig. 1. (a) Schematic image of Semiconductor package model for residual stress analysis comprising of Cu/Resin/Cu three-layered sample. (b) Photo image of the specimen for the residual stress analysis.

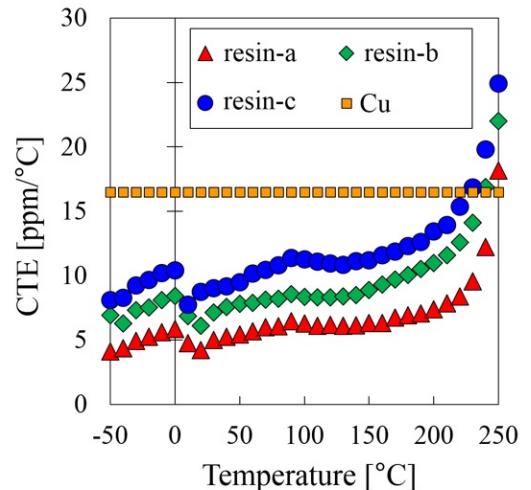


Fig. 2. CTE of resin-a, resin-b and resin-c cured at 250°C as a function of temperature obtained by TMA analyses. The value of copper (16.8 ppm/K) is from literature data.

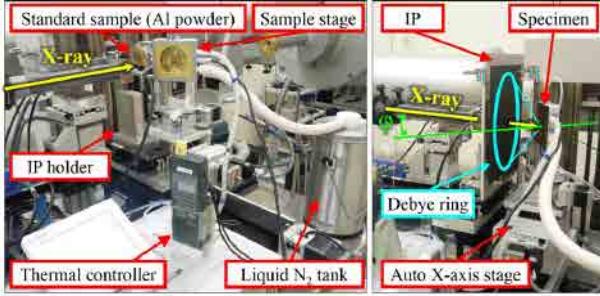


Fig. 3. Instrumental setup for residual stress measurements with an imaging plate detector by using $\cos \alpha$ method.

への昇温, 250°C から -40°C への降温, -40°C から 40°C への昇温という流れで温度変化させた。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 箔界面の残留応力 (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、負の場合には圧縮応力である。

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

ここで、 $2\theta_0$ および $2\theta_{0,\text{std}}$ 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 ν は Cu 箔の弾性率 (65.0 GPa) およびポアソン比 (0.343)、 2η は測定試料の回折角 $2\theta_0$ の補角である。 α 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、 ΔL は式 (2) で定義されるパラメータであり、式 (2) 中の ΔL 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 α 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 次元プロファイルのローレンツ関数フィッティングにより算出した。

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

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 25°C 無歪状態での回折角を各々 139.3° および 138.2° とした。試料一検出器間距離は、測定

試料 83 mm および標準粉末 77 mm とし、式 (1) における標準粉末の回折角 $2\theta_{0,\text{std}}$ は、標準粉末一検出器間距離を 77 mm と仮定した見掛けの回折角 141.4° を用いた。IP データの読み取りには BAS-1800II を用い、読み取った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值 ($49.95 \mu\text{m}/\text{pixel} \times 49.56 \mu\text{m}/\text{pixel}$) を使用した。

結果および考察

Fig. 4 に sample-A の -40°C における 2 次元回折プロファイルを示す。更に、Fig. 5 に Al(422) 面および Cu(331) 面からの回折プロファイルについて 1 次元化したもの α の関数として示す。試料は 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いることより、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 α 、すなわち $\cos \alpha = 0 \sim 1$ の範囲でよい直線性を示し、線形フィットティングより求めた傾き 0.95 ± 0.01 mm および式 (1) より残留応力は $95.9 \pm 0.8 \text{ MPa}$ と

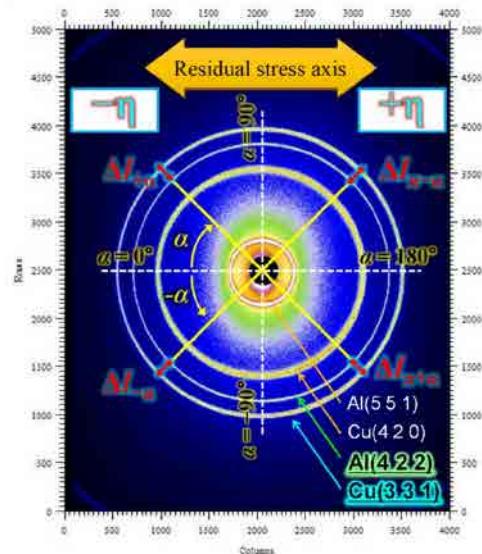


Fig. 4. Two-dimensional diffraction profiles of Cu (sample-A at -40°C) and Al-powder measured on a single imaging plate at different sample-to-detector distances of 83 and 77 mm, respectively.

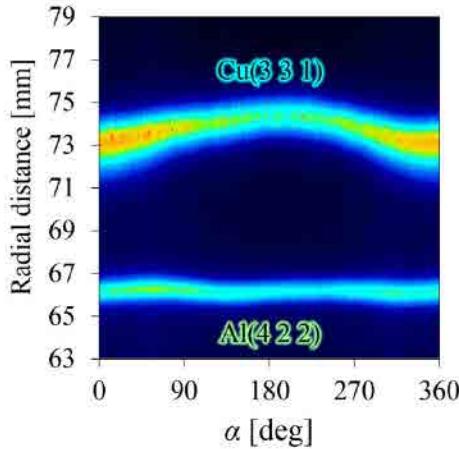


Fig. 5. Diffraction peak profiles of Cu(311) and Al(422) as a function of azimuthal angle α for sample-A at -40°C .

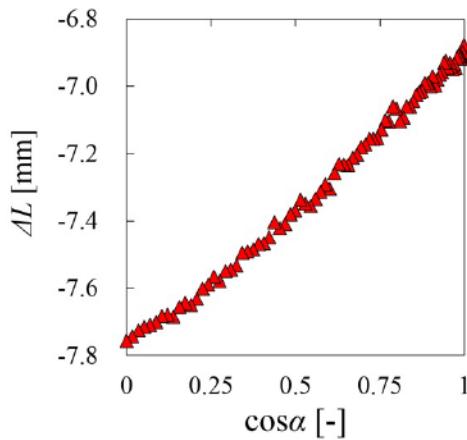


Fig. 6. $\Delta L - \cos \alpha$ plot for cured sample-A at -40°C .

算出された。この結果より、 -40°C の低温環境下においても、樹脂/Cu 箔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、更には加熱冷却ステージによる測定温度制御により、低温環境下での樹脂/Cu 箔界面における残留応力を、試料への X 線照射時間 2 min という短時間で解析可能となつた。

次に冷熱プロセス過程における各 sample の樹脂/Cu 箔界面の残留応力変化の解析結果を Fig. 7 に示す。各 sample とも測定温度により応力変化が生じる結果を得た。測定開始時の 40°C では $40\sim60$ MPa の引張応力を示し、その後の 250°C の加熱時には $25\sim30$ MPa にまで応力緩和することが確認された。また -40°C

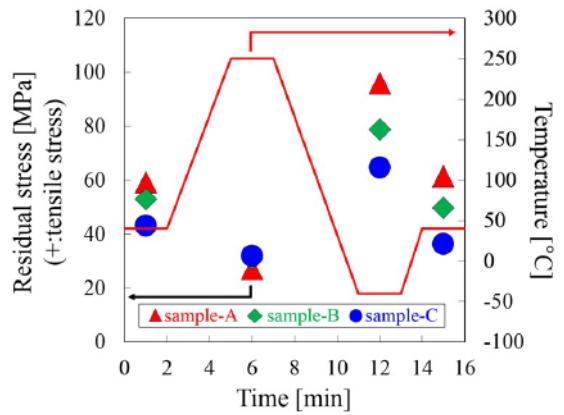


Fig. 7. Change in residual stress at the resin/Cu interface during heating and cooling processes.

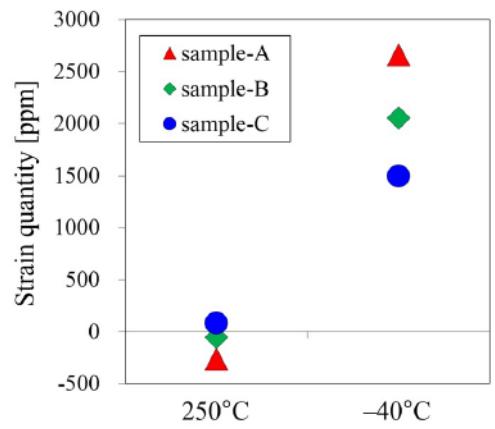


Fig. 8. Strain quantity at the resin/Cu interface.

の低温時には sample-A が 95.9 ± 0.8 MPa, sample-B が 78.8 ± 0.6 MPa, sample-C が 64.6 ± 0.5 MPa となり、測定温度下において最も sample 間の応力差が大きくなる結果となった。また、再度 40°C に昇温すると、測定開始時の応力値とは $2\sim8$ MPa ほど変化しているが、おおよそ同じ応力値に戻ることを確認した。この温度に対する応力挙動について、硬化後の各樹脂の CTE より歪み量を算出した結果を Fig. 8 に示す。測定の熱処理プロセスに従い、各温度における樹脂と Cu 箔の歪み量をそれぞれ算出し、その差を求めるこことにより、樹脂/Cu 箔界面に生じる歪み量とした。なお、符号が正の場合は Cu 箔に引張歪みが、負の場合には圧縮歪みが生じていることを意味する。 250°C の場合、いずれの sample も歪み量は小さいことが伺える。一方で、 -40°C の場合には、sample-A が 2660 ppm,

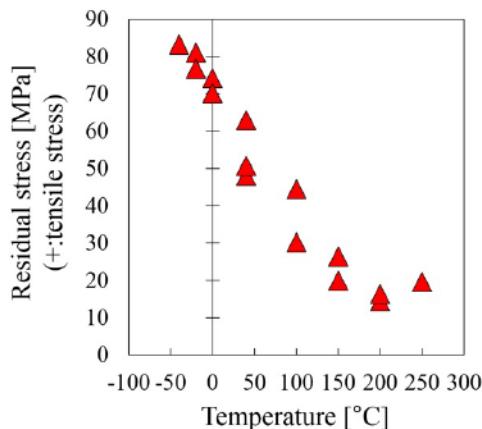


Fig. 9. Residual stress analysis results for sample-A (sample size: 15 mm × 15 mm).

sample-B が 2050 ppm, sample-C が 1500 ppm と, Cu 箔には引張方向の歪みが生じていることが示唆され, 解析した応力値の大小関係とも一致した。このことからも $\cos \alpha$ 法により算出された残留応力解析値は妥当な結果であると考えられる。

また sample-A については、より詳細な応力評価を実施した (Fig. 9)。40°C 以上の高温条件下では 50°C ごとに、0°C 以下の低温条件下では 20°C ごとに測定を行った。測定に用いたモデル材は上記方法と同様に成形し、切り出しサイズは 15 mm × 15 mm として作製した。応力解析の結果、−40 ~ 200°C の温度範囲では、応力は温度に対し直線的に変化し、250°C ではやや応力増大することが明らかとなった。これは樹脂の Tg 付近で CTE が大きく変化しているために生じたと考察している。また冷熱プロセス下において、最も応力緩和する温度が 200°C、最大応力値を示す温度が −40°C であることも明らかとなった。以上の結果より、冷熱プロセス下において樹脂/Cu 箔界面に最も応力が生じるのは sample-A であり、その温度は −40°C であることが明らかとなった。また各 sample の −40°C における応力値は、樹脂の Cu との密着信頼性ともよく一致しており、残留応力の存在が密着信頼性に影響していることが示唆された。

今後の課題

本検討により、−40 ~ 250°C の冷熱プロセス下における残留応力を評価することが可能となり、各温度での応力挙動を明確化することに成功した。また、CTE

から求めた歪み量からも、同様の応力挙動を示すことが支持された。しかしながら 250°C 時の結果ように、応力解析結果では引張方向の、歪み量計算からは圧縮方向の応力値が見積もられ、応力の絶対値が対応していないという課題が残っている。今後は $\sin^2 \Psi$ 法などの他手法評価による、 $\cos \alpha$ 法の応力絶対値の確認や、応力値の信頼性を検討することが課題である。

事業への貢献

今回検討した $\cos \alpha$ 法による残留応力評価技術は、半導体パッケージ用熱硬化性封止樹脂/Cu 箔界面の歪み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での測定が可能であるため、冷熱衝撃試験のような温度環境下でも半導体パッケージの構造変化を迅速に捉えることが可能である。今後、弊社の半導体パッケージ用封止樹脂材料開発に本評価技術を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。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] 佐々木敏彦 他：材料 **44**, 1138 (1995).
- [5] 王 他：日立評論 **95**, 454 (2013).
- [6] 加々良剛志 他：兵庫県ビームライン年報・成果集 **5**, 7 (2017).

樹脂射出成形品の板厚断面方向の結晶化度分布解析

Distribution of Crystallinity for Injection Molded Resin in the Thickness Direction

舟本 三恵¹, 松永 拓郎², 横田 万里亜²

Mie Funamoto¹, Takuro Matsunaga², Maria Yokota²

¹ アイシン精機² 豊田中央研究所

¹AISIN SEIKI Co., Ltd.

²Toyota Central R&D Labs., Inc.

概要：ポリアセタール射出成形品の板厚断面方向の結晶化度分布を、X線マイクロビームを用いて解析した。断面を観察するために、成形品中心部分を短冊状に切削し、板厚方向に試料を走査しながら広角X線散乱測定を行った。各測定位置で得られた散乱スペクトルをピーク分離することにより相対結晶化度を算出し、板厚方向の分布を得た。その結果、樹脂表面100–400 μm（金型側）に低結晶化領域が観測され、その内側はほぼ一定の結晶化度であることがわかった。また、今回の測定対象である40–90 °C 金型温度範囲で得られた成形品について、低結晶化領域は金型温度に対し線形に減少する傾向が見られた。

キーワード：射出成形、マイクロビーム、広角X線散乱、結晶化度

背景と研究目的

近年、地球温暖化対策によるCO₂排出量削減のための規制強化への対応として、自動車業界では排ガスを抑制しCO₂の削減に貢献する車両重量の軽量化を取り組んでいる[1,2]。これまで使用していた金属材料から比重が軽い材料への置換が進められている中で、樹脂材料は今後一層適用範囲の拡大が見込まれ、高精度・低コスト・高生産性などの要求が高まる傾向にある。特に製品品質に大きく関係する形状・寸法精度の問題は、解決すべき課題の一つである。現在樹脂材料の製造方法として一般的に用いられている射出成形においても、形状・寸法精度の向上が求められている。

樹脂材料の成形において、射出成形は、複雑形状の成形が可能であることと、生産性が高いことから今後も広く活用が見込まれる。射出成形のプロセスにおいて樹脂材料は、溶融状態で射出によるせん断力を受けながら、金型表面より急速に冷却されるため、結晶化と非晶領域の固化が同時に進行する[3]。非平衡状態での構造形成を伴うため、成形品の物性や品質の正確な予測は難しい。実際に、クラック・ボイド・反り・ヒケ等といった成形品外観も射出成形条件に大きく依存

する。従って、射出成形条件の最適化が不可欠であるが、その多くの場合は経験的・暫定的に行われるというのが現状である。

射出成形品の寸法精度や外観向上のメカニズムを理解するためには、樹脂表面層（スキン層）を解析することが重要である。スキン層は、せん断力や冷却時の温度勾配に強く影響を受けるため、射出成形条件の影響が強く反映されている。しかし、スキン層は表層100 μm程度であるため、その構造を観察・評価することは難しく、これまで偏光顕微鏡などを用いた定性的な観察手法が主であった。ところが第三世代放射光施設が建設され、マイクロビームX線を用いた構造解析手法が確立されてからは、定量的に構造情報（例えば、結晶化度や配向度など）を評価できるようになってきた[4–6]。

本実験では、射出成形条件と成形品の外観品質の関係性を明確化することを目的として、マイクロビームX線を用いた構造解析を行った。特に金型温度がスキン層構造に与える影響を捉えるため、板厚方向の結晶化度の分布と金型温度に対する系統的な実験を行った。

実験

供試材：非強化ポリアセタールコポリマー (POM : polyoxymethylene) を射出成形することにより試験片を作製した。射出成形には、 $200 \times 50 \times 2(t)$ mm の平板形状用金型を用い、固定・可動金型の温度を変えて試験片を作製した。広角 X 線散乱 (WAXS) 実験は、Fig.1 に示す Through 方向と Edge 方向から行った。Through 方向観察用には、金型温度 45, 55, 65, 75, 85°C (固定・可動金型ともに) で射出成形した成形品の中心部を用いた。Edge 方向観察用には、金型温度による影響を観察するために、固定-可動金型間で温度差をつけた。固定金型温度と可動金型温度がそれぞれ 40°C : 90°C, 45°C : 85°C, 50°C : 80°C, 55°C : 75°C, 60°C : 70°C, 65°C : 65°C の条件で試験片を作製した。金型温度以外の射出・保持圧力などの射出成形条件は一定とした。

Through 方向観察：Through 方向の WAXS 実験は、SPRING-8 BL33XU (豊田ビームライン) にて実施した。検出器は、PILATUS-300K, X 線エネルギーは 15 keV, ビームサイズは、約 300 μm 角を用いた。試料検出器間距離は、157.5 mm とした。

Edge 方向（板厚断面）観察：SPRING-8 BL24XU にてマイクロビーム広角 X 線散乱 ($\mu\text{B-WAXS}$) 測定を行った。Fig.1 に示すように X 線ビーム透過厚みが 0.5 mm となるよう成形品中央部を短冊状に切削し、板厚方向の断面を固定金型側から可動金型側まで 10 μm ステップで走査し、 $\mu\text{B-WAXS}$ 測定を行った。検出器はフラットパネルディテクター、X 線エネルギーは 10 keV, ビームサイズは、5.0(W) \times 4.6(H) μm を用いた。ナイフエッジスキャンによる半値全幅をビームサイズとした。試料-検出器間距離は、45.6 mm とした。得られた散乱像を樹脂流動方向と水平方向に $\pm 5^\circ$ で扇形平均散乱強度を算出し、得られたスペクトルをピーク分離することにより相対結晶化度を評価した。

結果および考察

Fig.2(A), (B) に Through 方向から X 線を入射し測定した WAXS の二次元像を示す。(A) と (B) はそれぞれ固定・可動金型温度が同一の 45°C, 85°C で作製した試料の結果であるが、両者とも等方的な散乱像であり、ピーク強度にも違いは見られなかった。Fig.2(C) に、金型温度 45 - 85°C の円環平均により算

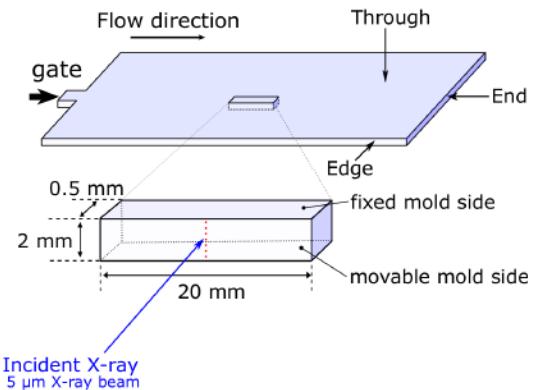


Fig. 1. Schematic image of a cut-out position of injection molded samples and a measurement position for $\mu\text{B-WAXS}$.

出した WAXS スペクトルを示す。全てのスペクトルが重なっており、Through 方向での観察では金型温度による違いは見られなかった。

Fig.3 に固定金型:40°C, 可動金型:90°C で作製した成形品板厚方向断面の (a) 金型近傍位置 (スキン層 : 可動金型側) および (b) 中心位置 (コア層) における $\mu\text{B-WAXS}$ 散乱像を示す。コア層は等方的な散乱像であるのに対し、金型表面近傍のスキン層では異方性を有する散乱像が得られた。Fig.2 に示したように、平板形状成形品に対し Through 方向に X 線を透過させた場合には、異方性のある像は得られなかった。その理由として、金型近傍の分子配向層が非常に薄いことが考えられ、マイクロビーム X 線を用いた断面方向の局所構造観察を行うことで初めてその存在を確認することができた。

次に、Edge 方向の結晶化度の分布を求めた。散乱像は異方性が存在するため、樹脂流動方向に対し水平方向 $\pm 5^\circ$ の範囲で扇形平均散乱強度スペクトルを求め用いた。Fig.4 にコア層の $\mu\text{B-WAXS}$ スペクトルのピーク分離結果を示す。ピーク分離のフィッティング範囲は、 $1 - 2 \text{ \AA}^{-1}$ とした。散乱ベクトル 1.6 \AA^{-1} 付近のピークを Voigt 関数 (結晶由来のピーク) と Gauss 関数 (非晶由来のハロー) を用いてフィッティングを行い、全散乱強度と結晶由来のピーク面積の比から相対結晶化度を算出した。

Fig.4 と同様の解析を固定金型 40°C, 可動金型 90°C の条件で作製した試料の断面方向すべての測定点で実施し、得られた相対結晶化度の厚み方向の分布を Fig.5 に示す。金型近傍では、結晶化度の低いスキン層領域

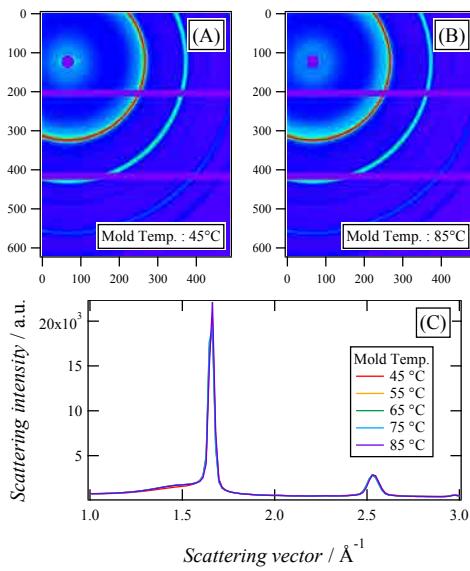


Fig. 2. WAXS 2D images and 1D spectra of injection molded POM plate from through direction.

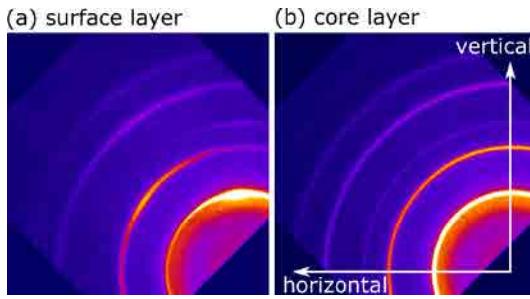


Fig. 3. μ B-WAXS patterns of injection molded POM in the (a) surface layer and (b) core layer

が観測されており、金型温度によって、スキン層厚みに違いがあることがわかった。Fig.5 よりスキン層厚さを量量化するにあたり、結晶化度は連続的に変化するため、スキン層とコア層を明確に区別することができないため、金型表面位置から約 1 mm (試料中心位置) の範囲を Sigmoid 関数でフィッティングし、関数の半値距離 $\times 2$ をスキン層厚みとして数値化した。固定金型 40°C、可動金型 90°C の条件で作製した試料は、40°C 固定金型側に約 410 μm 、90°C 可動金型側に約 170 μm のスキン層が存在することがわかった。コア層領域（内側の約 1.4 mm）では、金型温度が 40°C、90°C の違いによらず、結晶化度はほぼ一定であることがわかった。2 mm 厚の試料の場合、約 70% が等方的なコア層であり、また分子配向のあるスキン層は結晶性が低いために、Through 方向の観察ではコア層の結晶由来のピークが強調されて観測され、金型温度

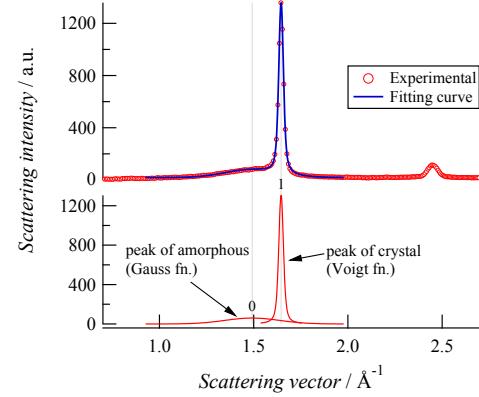


Fig. 4. Scattering intensity vs. scattering vector for core layer of POM, and the peak fitting result.

による違いが観測されなかったと考えられる。また、金型温度 40°C と 90°C の金型表面側から内部方向への結晶化度の分布を比較すると、40°C の方が結晶化度の上昇がなだらかであった。POM は、ガラス転移温度が約 -50°C、結晶融点が約 180°C であり、その中間の温度である 65°C 近傍で結晶化速度が高くなると考えられる。40°C と 90°C では、結晶化速度にはほとんど差はないが、低温側では核生成速度が上昇するため 40°C では、多くの結晶核が発生し、最終的な結晶化度が高くならず、内部方向への結晶化度の上昇がなだらかになったと考えられる。

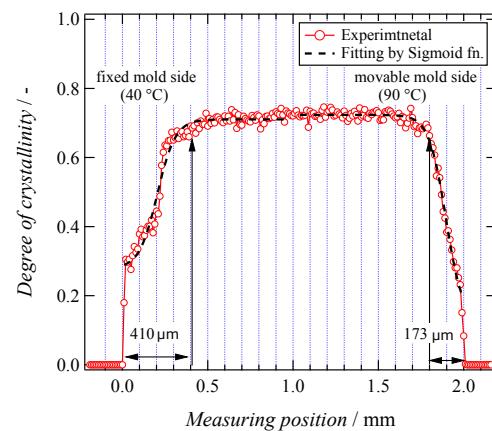


Fig. 5. Distribution of crystallinity in the plate-thickness cross section.

上記解析により得られた金型温度とスキン層厚みの関係を Fig.6 に示す。測定を行った 40°C から 90°C の範囲では、金型温度が上昇するとスキン層厚みは線形に減少することが捉えられた。POM はガラス転移温

度が約 -50°C であり、室温においても結晶化が進行すると考えられる。しかし、金型から取り出した成形品のスキン層厚みは成形時の金型温度に依存した変化がみられた。これは、金型内部で受ける冷却時の温度勾配により形成された結晶構造（結晶分布）が、その後の結晶化度の進行にも影響を及ぼしていることを示している。今回得られた平板試験片形状での知見をもとにすることで、より複雑な形状（製品形状）においても、スキン層厚みを $\mu\text{B-WAXS}$ 手法から求め、そこから実際の冷却（金型）温度を見積もることができると考えられる。

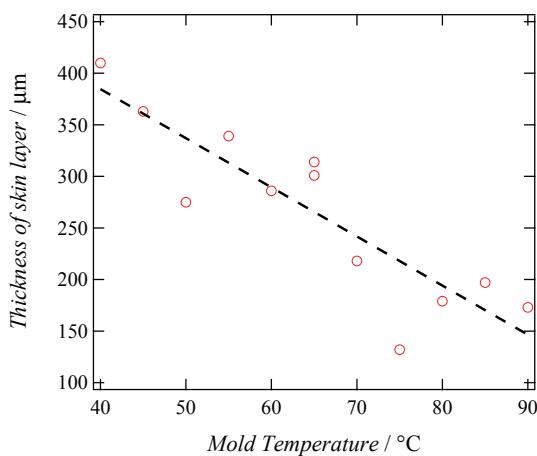


Fig. 6. Mold temperature dependence of skin layer thickness for POM.

今後の課題

成形品の結晶構造分布と射出成形条件との相関を解明することで、射出成形条件の最適化に有効な指針が得られることがわかった。今後、金型温度だけでなく、射出速度（プランジャー）、さらには金型部位や成形品厚みを変えて試験片を作製し、基礎データを収集することにより、実製品における複雑な形状への解析技術への展開が期待される。

事業への貢献

本研究で得られた成果は、射出成形品の外観品質の向上に繋がるだけではなく、最適な成形条件を予測することで成形サイクル短縮や二次加工における不良率の低減などプロセス全体の改善・向上への貢献が期待される。

参考文献

- [1] JETRO ヨーロトレンド 2007 年 4 月号 3. 自動車の CO₂ 排出規制.
- [2] 中村守：産総研 TODAY 2006.1 VOL.6-1.
- [3] 黒崎晏夫, 佐藤勲, 石井浩一郎：日本機械学会論文集 C 編, 56 卷 522 号, 504-511 (1990).
- [4] N. E. Zaheiropoulos, R. J. Davies, S. V. Roth, M. Burghammer, K. Schneider and C. Stamm: *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1547-1551 (2005).
- [5] 野末佳伸, 雨宮慶幸：放射光 Nov. 2006 Vol.19, No.6, 356-363.
- [6] Y. Shinohara, K. Yamazoe, T. Sakurai, S. Kimata, T. Maruyama, and Y. Amemiya: *Macromolecules*, **45**, 1398-1407 (2012).

放射光を利用したゴム階層構造追跡(4)

Analysis of hierarchical structure of rubber using ultra small angle X-ray scattering

城出 健佑, 大江 裕彰, 鷺谷 智, 菱川 靖浩, 三浦 聰一郎, 西川 由真
 Kensuke Shirode, Hiroaki Oe, Satoshi Sagitani, Yasuhiro Hishikawa,
 Souichiro Miura, Yuma Nishikawa

東洋ゴム工業株式会社
 TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.

概要：放射光を光源とした X 線小角散乱法と X 線ラミノグラフィーを組合せ, タイヤ用ゴム材料中補強剤の階層構造を評価した。異なる測定スケールを持つ手法の組合せによって、分散処理方法による補強剤階層構造の違いを見出すことができ、ゴム物性との相関考察を行うことが可能となった。

キーワード：小角散乱, ラミノグラフィー法, CT, ゴム, フィラー, 凝集, 分散, 階層構造

背景と研究目的

ゴム材料は、各種ゴム製品に求められる性能を満足させるために多数の異なる添加剤を混合するがゆえ、種々の相から形成される構造を持った複雑材料である。その様々な挙動や現象は、近年の分析・解析技術の進歩にもかかわらず、材料が不均一かつ 3 次元の階層構造を有しているため、いまだブラックボックス的な要素が多い。一方でゴム製品の環境・安全に対するニーズは高まり、材料の高性能化・高機能化に向けた開発が急務であることから、より精密な分析・解析技術が必要不可欠である。

これまでに、放射光小角 X 線散乱法 (SAXS) を用いて、ゴム物性に大きく影響を及ぼす因子の一つである補強剤（カーボンブラック、シリカ等）に関して、力学的試験下における、分散・凝集構造評価を行ってきた [1]。しかし、補強剤はナノ～マイクロメートルオーダーで階層構造を形成しているが、これまでの SAXS 評価では動的条件下での構造解析に主眼をおいていたため、マイクロメートルオーダーの構造評価が十分にできていなかった。そこで、本研究では SAXS に加えて、X 線ラミノグラフィーによるシリカ直接観察を行い、実/逆空間の両面からマルチスケールでの補強剤構造評価を行い、機械特性との相関から高性能タイヤ開発に繋がる新知見を得ることを目的とした。

実験

SAXS 測定は、BL08B2 で行った。測定条件は、X 線の波長を 1.5 \AA 、カメラ長を 6182 mm、露光時間を 1 s、ディテクターには Pilatus-100K を使用した。取得した 2 次元散乱像から水平方向に幅 40° の範囲で円環平均し 1 次元データに変換、散乱曲線を得た。本条件での q レンジは $0.015\text{--}0.3 \text{ nm}^{-1}$ であった。

X 線ラミノグラフィー測定は、BL24XU-B2 ハッチで行った。照射 X 線エネルギー 10 keV、カメラ長 42 mm とし、ゴムサンプルは回転ステージに固定、シンチレータは GAGG; Ce(Ce 添加 $\text{Gd}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}$ 単結晶) を使用した。画像のピクセル数は 1920×1440 pixels、撮影ピクセルサイズは $0.65 \mu\text{m}$ であった。得られた投影データは専用ソフトを用いて再構成を行った。

ゴムサンプルは、スチレンブタジエンゴムに、補強剤（フィラー）としてシリカ 20 vol% 添加を基本とした。ゴムとシリカは水と油の関係にあり、そのまま混ぜても均一に分散させることは困難なため、分散処理を施すことが一般的である。1 つ目はポリマーとシリカの間を取り持つ分散剤（シランカップリング剤）を添加する方法 (Silane coupling agent)，2 つ目はポリマー鎖末端にシリカと相性の良い官能基を変性する方法 (End modified polymer) である。これら分散処理の有無を組み合わせた 4 種類のサンプルを用意し

た。Table. 1 に示す。nn はシランカップリング剤と末端変性ポリマー不使用, sn はシランカップリング剤のみ使用, ne は末端変性ポリマーのみ使用, se はシランカップリング剤と末端変性ポリマー使用である。

サンプル作製は、密閉式混合機によってゴムと配合剤を混練し、金型モールドでプレス加工することで、SAXS 測定用に 1.0 mm 厚、CT 測定用に 0.5 mm 厚のシート状に成型した。

Table 1. Measurement samples.

	nn	sn	ne	se
Silane coupling agent	×	○	×	○
End modified polymer	×	×	○	○

結果および考察

一般にタイヤの転がり抵抗はゴム配合物のヒステリシスロスとの関係が強く、ヒステリシスロスにはフィラーフ分散状態が影響を及ぼす。ゴム中フィラーフ分散を見積もる方法として、動的弾性率の振幅依存性（ペイン効果）を測定する方法がある。ある範囲での振幅増加により、フィラーフ凝集体間の物理結合が切断され弾性率が減少する。この凝集体の崩れによる弾性率の減少幅を比較することでゴム中フィラーフの分散性を議論することができる。Fig. 1 にペイン効果のイメージ図を示す。

sample 1 は、歪領域内の最大弾性率と最小弾性率の差が大きく、凝集体の割合が多いと言える。逆にペイン効果の小さい sample 2 は、分散状態が良好である

ことを示し、ヒステリシスロスの少ない材料となる。Table. 2 に今回測定に用いたサンプルのヒステリシスロスとペイン効果を示す。（nn の値を 100 として index 表示としている。）

Table 2. Viscoelastic properties of measurement samples.

	nn	sn	ne	se
Hysteresys loss	100	93	84	67
Payne effect	100	33	51	11

シリカ分散処理を施していない nn がヒステリシスロス、ペイン効果ともに大きく、シリカ分散が悪いと考えられる。次にシランカップリング剤処理した sn ではヒステリシスロス、ペイン効果ともに低減され効果が確認できる。末端変性ポリマーを使用した ne、シランカップリング剤と末端変性ポリマーともに使用した se においても、ヒステリシスロスとペイン効果の低減を確認した。低減効果は、ヒステリシスロスにおいては sn>ne>se、ペイン効果においては ne>sn>se となり、両者は異なる低減順序となった。つまり、ヒステリシスロス低減には末端変性ポリマーの寄与が大きく、ペイン効果の低減にはシランカップリング剤処理の寄与が大きい。ペイン効果はフィラーフ分散を見積もる方法ではあるが、しばしばヒステリシスロスと相関が取れない場合が見受けられる。この結果から、シリカ分散効果が期待される 2 つの手法だが、メカニズムの違いによって得られる分散状態が異なるために、ヒステリシスロスとペイン効果の逆転現象が起きたと

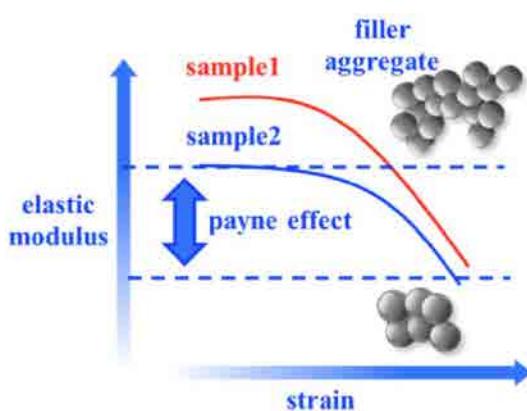


Fig. 1. Image of Payne effect.

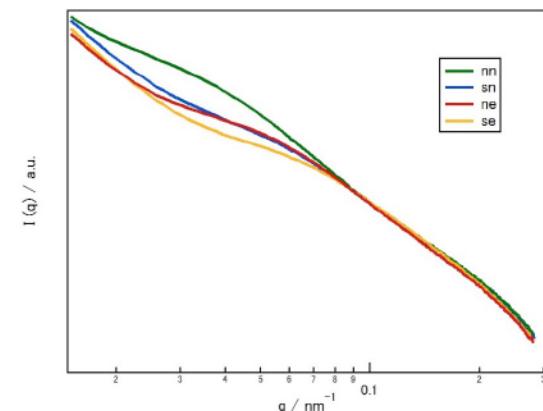


Fig. 2. SAXS profiles of silica compounded rubbers.

Table 3. Filler dispersion parameters obtained from SAXS profiles.

	nn	sn	ne	se
R / nm	98.7	76.5	73.7	64.3
$N_r / \text{The number of aggregates}$	5.11×10^{10}	6.16×10^{10}	6.15×10^{10}	8.09×10^{10}
V_r / nm^{-3}	1.46×10^6	6.62×10^5	7.21×10^5	4.39×10^5

推測した。そこで、SAXS と X 線ラミノグラフィーを組合せたフィラーの階層構造解析を行った。Fig. 2 に一次元化した SAXS プロファイルを示す。

$q > 0.1 \text{ nm}^{-1}$ においてプロファイルに大きな差は見られない。 $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ においてはショルダー位置に違いが見られ、シリカ分散処理していない nn は $q = 0.04 \text{ nm}^{-1}$ 付近にショルダーを示し、分散処理した sn, ne ではショルダーが高 q レンジ側へシフトし、se においてはさらに高 q レンジ側へシフトし、一次凝集体サイズが低減されたと考えられる。しかし、sn と ne でショルダー位置に大きな違いは見られず、両者の一次凝集体サイズは同程度と考えられる。ただし、 $q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ においてプロファイルに差が見られ、高次構造に差があることが示唆される。構造情報をより定量的に評価するため、Unified function [2, 3] を利用して解析した結果を Table. 3 に示す。

一次凝集体サイズ R は、nn>sn≈ne>se となり、分散処理によって一次凝集体サイズは減少した。また、一次凝集体サイズの低減に伴って、一次凝集体数 N_r は増加し、一次凝集体が占める体積 V_r は減少した。以上の結果より、シリカ分散処理により一次凝集体サイズ R が小さくなり、分散性が向上したことが確認できた。ただし、分散処理方法が異なる sn と ne に構造差が見られなかったにも関わらず、ヒステリシスロスとペイン効果に差があり、物性差を説明するには至らなかった。しかし、SAXS プロファイルの低 q レンジ領域にわずかな差があることから高次構造に違いがあることが示唆された。そこで、X 線ラミノグラフィー法を用いて、マイクロオーダーでのシリカ分散評価を行った。

Fig. 3 に X 線ラミノグラフィー測定で得られた断面像を示す。測定条件は、1 投影の露光時間=0.15 s, 投影数=3000 枚, サンプリング数=1920×1440 pixels であった。

黒く写っている部分がゴム層、白い粒がシリカ凝集体である。nn, sn, ne, にはところどころに大きな粒

が見られるが、se には大きな粒は見られず、分散状態が良好だと考えられる。シランカップリング剤と、末端変性ポリマーを併用することで、マイクロオーダーの粒子低減に大きな効果があり、ヒステリシスロス、ペイン効果にも好影響している。分散処理していない nn と、分散処理している sn と ne では、見た目には明確な差は確認できなかった。そこで、フリーソフトである「ImageJ」を用いて、粒度分布解析を行った。手順として、画像を二値化した後に、analyze particle 機能を利用して粒子の面積を算出した。そして、粒子を真円と仮定して、粒子面積を粒子直径へ変換した。なお、撮影ピクセルサイズと、二値化した際のノイズを鑑みて、直径 3.5 μm 以上を粒子として見なした。また複数枚の断面像を解析し、平均値を算出した。粒子直径を横軸に、粒子数を縦軸としてプロットした粒度

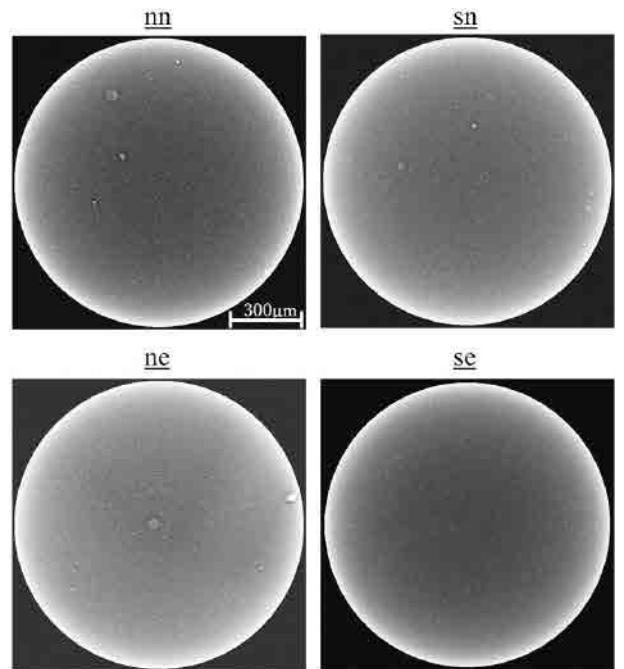


Fig. 3. Cross-sectional images of silica compounded rubbers using X-ray Laminography.

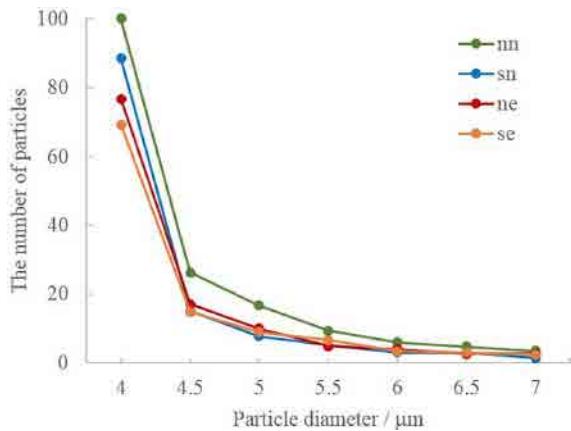
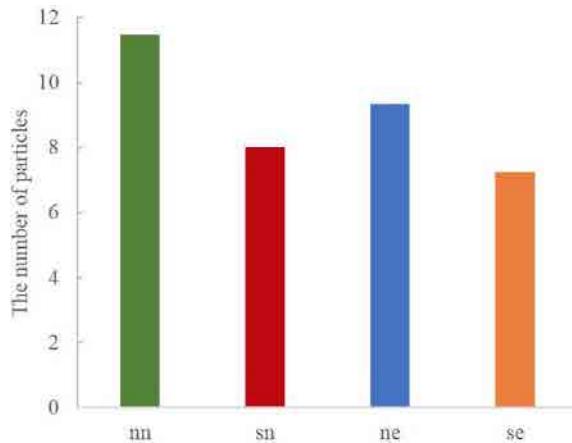


Fig. 4. Particle size distribution of silica in rubbers.

分布を、Fig. 4 に示す。また Fig. 5 に $7.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子数の合計を示す。

分散処理していない nn に対して、その他分散処理サンプルは、すべての直径で粒子数が減少している。これは分散処理によって、シリカ凝集塊が小さくなり、撮影ピクセルサイズ以下の凝集塊が増加したためだと考えられる。続いて、分散処理したサンプル内で比較すると、 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒子に大きな差が見られ、粒子数は sn>ne>se となり、末端変性ポリマーの効果が大きいことがわかった。また測定分解能の関係から $3.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子は評価できないが、粒度分布の傾向から予測すると、数百 nm~数 μm の粒子数減少に、シランカップリング剤と比較して末端変性ポリマーの方が効果は大きいと示唆される。 $7.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子数を見ると、ne>sn>se となり、シランカップリング剤による効果が大きいことがわかった。よって、分散処理方法によらず数百 nm~数十 μm のスケールで粒子数の減少が見られるが、分散処理方法によって効果がある粒子径には差があり、シランカップリング剤処理は、 $7.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子に効果が大きく、末端変性ポリマーは数百 nm~数 μm の粒子に効果が大きいと考えられる。またゴム物性と照らし合わせて考えると、 $7.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子を減少させるとペイン効果が低減され、数百 nm~数 μm の粒子を減少させることはヒステリシスロスの低減につながることが示唆される。ただし、ヒステリシスロスの低減は単にシリカ分散の改善だけでなく、ポリマー末端変性によって、ポリマー末端の運動が抑制された効果も考えられる。より深い議論へ発展させるためには、フィラー分散評価のみならず多角的な評価が必要となってくる。

Fig. 5. The total number of particles with a diameter larger than $7.5 \mu\text{m}$.

今後の課題

SAXS とラミノグラフィーを組合させてフィラー階層構造解析を行った。フィラー分散処理方法による階層構造の違いを明らかにするとともに、物性との相関考察までつなげることができた。今後は、SAXS、ラミノグラフィーのみならず、多角的な構造評価を行い材料構造と物性との相関関係を解明し、高性能タイヤ開発へと展開したい。

事業への貢献

本研究成果は、ゴム物性と構造の相関理解に資するものであり、タイヤ用ゴム材料開発への貢献があった。

参考文献

- [1] 大江裕彰, 城出健佑, 菱川靖浩, 三浦聰一郎 : 兵庫県ビームライン年報・成果集 4, 24-26 (2015).
- [2] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.* **28**, 717-728 (1995).
- [3] T. Koga *et al.*, *Macromolecules* **41**, 453-464 (2008).