

繊維配向を有するガラス繊維強化フェノール樹脂/銅複合材の
熱硬化過程における樹脂/銅界面の残留応力その場観察
**Residual Stress Analysis at the Interface between Phenolic Resins having
a Fiber Orientation and Copper-foil during Curing.**

和泉 篤士, 加々良 剛志
Atsushi Izumi, Takeshi Kakara

住友ベークライト(株)
Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

トランスファー成形で作製した繊維配向を有するガラス繊維強化フェノール樹脂と銅箔で構成される複合材に関して、X線回折法の $\sin^2 \Psi$ 法を用い、熱硬化過程および冷熱サイクル試験における樹脂/銅箔界面の残留応力変化のその場観察を行った。残留応力を銅に作用する力として解析した結果、昇降温過程における樹脂と銅の接着界面の残留応力変化は、線膨張係数 (CTE) 差に起因する両者の熱膨張および熱収縮量差で明確に説明ができた。繊維配向は樹脂の CTE に影響を及ぼすため、樹脂と銅の熱膨張・熱収縮量差も繊維配向の影響を受け、繊維配向が接着界面の残留応力異方性の要因となることを明らかとした。また、トランスファー成形において樹脂流動距離が長くなるに従って金型からの伝熱により樹脂温度は上昇するが、ゲートから離れた位置ほど高温で接着界面が形成されることが応力フリー温度の解析より明らかとなり、樹脂中の繊維配向だけでなく接着界面形成時の樹脂温度も残留応力解析において重要であることが示された。

キーワード： フェノール樹脂/銅複合材、熱硬化過程、残留応力解析、繊維配向

背景と研究目的：

電気部品や自動車部品に用いられるフェノール樹脂の製品形態の一つとして、樹脂と金属を一体化した樹脂/金属複合材が挙げられる。その形態や用途は多岐に渡るが、樹脂/金属複合材に共通する重要な要求特性の一つが、樹脂/金属界面における接着信頼性である。フェノール樹脂/金属複合材の製造では、まず短時間の加熱下で半硬化状態の樹脂と金属からなる複合材を作製し、続けて樹脂の熱硬化反応を進行させるための硬化処理を所定時間行う。このプロセスにおいて、線膨張係数 (CTE) が異なる樹脂と金属の界面には両者の膨張収縮量差に起因する熱応力が発生する。この熱応力が緩和されずに外力が作用しない状態で内部応力として残留したものが残留応力である。特に異種材料界面における残留応力は、複合材の反りや界面剥離の要因となる。すなわち、界面の接着信頼性向上のためには熱応力を発生させない材料設計・プロセス設計が必要であり、そのためには樹脂の硬化収縮を伴う硬化プロセスにおける残留応力発生メカニズムの把握が重要である。更に樹脂がガラス繊維や炭素繊維などの繊維と複合された繊維強化樹脂である場合、その繊維配向は CTE をはじめとする様々な樹脂特性に大きく影響するため、残留応力の解析においては繊維配向を考慮した解析も必要となる。

異種材料界面の残留応力の非破壊解析手法として X 線回折法を用いた $\sin^2 \Psi$ 法が挙げられる[1-3]。我々はこの X 線回折法の $\sin^2 \Psi$ をフェノール樹脂/銅箔複合材に適用し、銅箔の Cu(331)面の回折プロファイル変化を 2 次元検出器により測定することで、樹脂/銅接着界面の残留応力を銅に作用する力として短時間計測できることを示し、複合材の硬化プロセスおよび硬化後の冷熱サイクルにおける材料の熱膨張・収縮挙動および樹脂の熱硬化反応に伴う硬化収縮挙動を、残留応力の変化として捉えることに成功した[4,5]。今回、繊維配向を有するガラス繊維強化フェノール樹脂/銅箔複合材にこの評価技術を適用し、硬化プロセスおよび硬化後の冷熱サイクルにおける樹脂/銅接着界面の残留応力変化の解析を行い、繊維配向が残留応力に及ぼす影響を解析した。

実験：

測定試料のフェノール樹脂/銅箔複合材は、樹脂を銅箔で挟んだ直方体の3層構造品である(幅 10 mm × 長さ 82 mm × 厚さ 2.0 mm)。樹脂としてガラス繊維を含有するフェノール樹脂成形用材料(住友ベークライト製)を、銅箔として表面粗化処理が施された銅箔(厚さ 12 μm; 三井金属製)を使用し、175°Cで 2 min のトランスファー成形により半硬化状態の複合材(幅 10 mm × 長さ 82 mm × 厚さ 2.0 mm)を成形し、樹脂注入部(ゲート)より離れた位置で、樹脂流動方向に 10 mm 幅に切り出した。Fig. 1 にトランスファー成形金型と試料切り出し位置の説明、および xyz 軸の定義を示した。Fig. 2a,b に示す銅箔から厚み方向に 0.1 および 0.3 mm 離れた位置の示す xy 面の X 線 CT 像より、樹脂中の繊維は樹脂流動方向である y 軸に配向していることが確認できる。

X 線回折測定は BL19B2 ビームラインで実施し、X 線回折実験用ドーム型加熱ステージ DHS-1100 (Anton-Paar) および 2 次元検出器 PILATUS 300K (Dectris) を取り付けた 6 軸回折計 (HUBER) 用い、Cu(331)面の回折プロファイル測定を行った。試料加熱はカプトンドーム内にて大気雰囲気下で実施し。入射 X 線のエネルギーは 8.0 keV とし、入射側のスリットサイズは縦 1.0 mm × 横 6.0 mm とした。残留応力測定手法として $\sin^2 \Psi$ 法の並傾法を用い、 Ψ は 0.0, 20.7, 30.0, 37.8, 45.0° (各々 $\sin^2 \Psi = 0.000, 0.125, 0.250, 0.276, 0.500$ に対応) の 5 点、各 Ψ での X 線露光時間は 10 s とした。 $\sin^2 \Psi$ 法測定は、y 軸方向の残留応力 (σ_{yy}) を測定した後に、試料を試料面法線 (z 軸) 周りに 90° 回転し、x 軸方向の残留応力 (σ_{xx}) を測定した。

温度 (T) プロファイルは、硬化プロセスでは $T = 45^\circ\text{C}$ から 180°C まで昇温、 180°C で 8 h 保持、 180°C から 45°C まで降温とし、昇降温速度は $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。更に、冷熱衝撃試験を模した 45°C と 180°C の冷熱サイクルを昇降温速度 $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 2 サイクル実施し、 180°C では約 0.6 h 保持した。また、硬化プロセスおよび冷熱サイクルにおける昇温および降温過程では 10–15°C 間隔で応力測定を実施し、測定中は等温保持した。 180°C 保持過程では約 11.3 min サイクルで y 軸および x 軸方向の応力測定を行った。なお、試料の熱膨張や硬化収縮などに伴って試料厚みが増加することを考慮し、入射 X 線に対する試料位置の半割調整を y 軸方向の $\sin^2 \Psi$ 測定前に毎回実施した。

残留応力 (σ) とその誤差は、 $2\theta^* - \sin^2 \Psi$ 線図の近似直線の傾き ($\partial(2\theta^*)/\partial(\sin^2 \Psi)$) とその標準誤差を用い、eq. 1 により算出した。

$$\sigma = - \left[\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{1}{\tan \theta_0^*} \cdot \frac{\pi}{180} \right] \cdot \left[\frac{\partial(2\theta^*)}{\partial(\sin^2 \Psi)} \right] \quad (1)$$

ここで、 σ が負の場合は圧縮応力、正の場合は引張応力を示す。 E および ν は銅箔の弾性率とポアソン比であり、解析で用いた値は各々 65.0 GPa、0.343 である。また、 $2\theta_0^*$ は Cu(331)面の無歪回折角である。今回使用した銅箔は無歪状態であるとの仮定のもと、使用した X 線エネルギーにおける $2\theta_0^*$ 値を 138.04° とし、各測定温度の値は銅の CTE (16.8 ppm/K) を用いて補正した。 $2\theta^*$ は観測された Cu(331)面のピークトップである。 $2\theta^*$ は、取得した 2 次元回折データを回折角 (2θ) と回折強度 ($I(2\theta)$) の 1 次元プロファイルに変換し、非対称疑似 Voigt 関数に一次関数をベースライン補正項として加えた関数によるフィッティングで算出した。

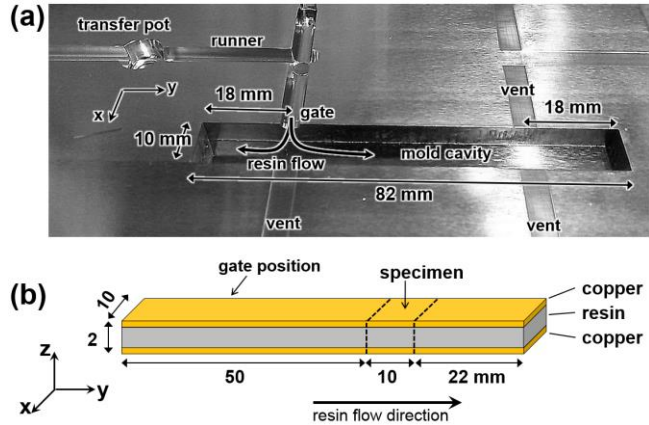


Fig. 1 Images of (a) transfer mold and (b) specimen.

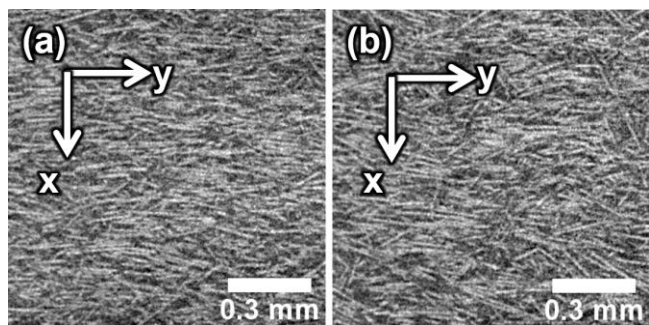


Fig. 2 Cross-sectional X-ray CT images in xy-plane at (a) 0.1 mm and (b) 0.4 mm from copper foil.

なお、今回の実験条件において半割調整と多軸回折計の軸移動を含めた計 10 点の回折測定に要する時間は約 11.3 min であった。解析においてこの時間内の構造変化は無視できるものとし、更に残留応力は平面応力かつ銅箔の厚み方向の応力勾配は無いという仮定のもと解析を行った。

結果および考察：

硬化反応前の半硬化試料について、 $T = 45^\circ\text{C}$ における Cu(331)面の $2\theta^* - \sin^2 \Psi$ 線図を Fig. 3 に示す。回折ピークはいずれも $\sin^2 \Psi$ の増加とともに広角シフトした。これは、 Ψ 増加とともに格子面間隔が狭まることを示しており、繊維配向によらず銅に圧縮応力が作用している結果である。この傾きより算出される残留応力は、 $\sigma_{xx} = -65.2 \pm 2.0 \text{ MPa}$ および $\sigma_{yy} = -45.3 \pm 1.6 \text{ MPa}$ と算出された。硬化反応前 45°C において圧縮応力が作用する要因は次のように説明することができる。まず、樹脂/銅複合材の成形時において、上下面に銅箔を有するキャビティーに樹脂が流れ込むことによって初めて樹脂と銅の接着界面が形成されるが、この時の樹脂は熔融状態であるため接着界面は $\sigma \approx 0 \text{ MPa}$ の応力フリー状態となる。その後、半硬化状となった熱時の成形品が金型より取り出され、室温へと冷却される過程において、相対的に CTE の大きな半硬化樹脂の熱収縮量が銅の熱収縮量より大きくなるため、銅箔に xy 面内方向の圧縮力が作用したためと説明できる。また、試料は応力の異方性 ($\sigma_{xx} \neq \sigma_{yy}$) を示したが、これは半硬化樹脂の CTE が繊維配向の影響を受けたためであり、繊維は y 軸方向に強く配向していることから $\text{CTE}_x > \text{CTE}_y$ であると考えられる。その結果、成形後の冷却過程における半硬化樹脂と銅の収縮量差は y 軸方向よりも x 軸方向の方が大きく、 $|\sigma_{xx}| > |\sigma_{yy}|$ となったとして説明できる。

Fig. 4 に複合材の硬化プロセス ($t = 0 - 16.5 \text{ h}$) および冷熱サイクル ($t = 16.5 - 28.2 \text{ h}$) における残留応力変化を示す。硬化プロセスにおいては、試料切り出し位置や測定方向によらず、応力変化の方向は、(i)硬化温度への昇温過程 ($t = 0.0 - 4.2 \text{ h}$) : 引張方向、(ii) 180°C 硬化過程 ($t = 4.2 - 12.3 \text{ h}$) : 圧縮方向、(iii)硬化後の降温過程 ($t = 12.3 - 16.5 \text{ h}$) : 圧縮方向、という挙動が得られた。

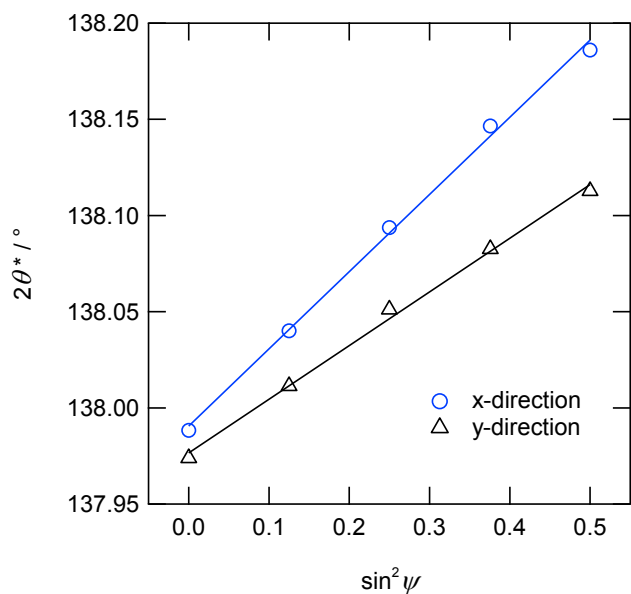


Fig. 3. $2\theta^* - \sin^2 \Psi$ diagram of the Cu(331)-plane at 45°C before curing process. The solid lines represent the fitting lines.

まず、(i)昇温過程においては、半硬化樹脂の CTE は銅よりも大きいため半硬化樹脂の熱膨張量が銅より多くなり、銅に作用していた圧縮応力が昇温に伴って緩和された結果であると説明できる。また、150–160°C の間において σ_{yy} の符号が負から正に反転し、この温度範囲に接着界面の応力フリー状態が存在した。この応力フリー温度は、樹脂と銅の接着界面が初めて形成された温度に相当すると考えられる。(ii)180°C 硬化過程では、等温下においては銅の熱膨張および熱収縮は無視できるため、硬化反応に伴う樹脂の硬化収縮が進行した結果であるとして明確に説明できる。一方で、硬化時間 8 h 到達時 ($t = 12.3$ h) においても硬化収縮による圧縮応力増加が収束していないため、いずれの試料も 180°C 硬化反応が完結していなかった可能性が示唆される。最後に、(iii)降温過程では、硬化樹脂の収縮量が銅よりも大きいため銅に作用する圧縮応力が増大した結果として説明できる。

次に、硬化後の冷熱サイクル ($t = 16.5\text{--}28.2$ h) においては、昇温過程では引張方向に、降温過程では圧縮方向に応力が変化した。この結果はこれまでの挙動と同様に、硬化樹脂と銅箔の熱膨張量差および熱収縮量差によって説明できる。ここで、180°C における熱時応力に着目すると、試料切り出し位置や測定方向によらず、1 サイクル目の 180°C 到達時 ($t = 19.1$ h) の応力は 180°C 硬化過程終了時 ($t = 12.3$ h) と比べて引張方向にシフトした。これは、硬化後の降昇温に伴う熱収縮および熱膨張というマクロ変形によって、硬化プロセスにおいて発生した接着界面近傍における樹脂の架橋歪が緩和し、銅に作用していた圧縮応力が緩和したためと推定される。架橋歪の緩和要因の一つとして、フェノール樹脂の特徴である水素結合ネットワークが降温に伴って徐々に形成され、高次構造の局所的な安定化が進行したためと考えられる。

また、この熱時応力は、1 サイクル目 ($t = 19.1$ h) と比べて 2 サイクル目 ($t = 25.0$ h) では圧縮方向にシフトした。この要因として、冷熱サイクルの 180°C 保持過程 0.6 h において硬化反応が更に進行し、樹脂の硬化収縮によって銅に作用する圧縮応力が増加した可能性を示唆している。これは、硬化プロセスの 180°C 硬化過程 ($t = 4.2\text{--}12.3$ h) において硬化収縮による圧縮応力の増加が収束していないため、硬化反応が完結していなかったとした上記考察を支持する結果である。

なお、既報の円板状試料を用いた検討では、180°C 硬化過程での硬化収縮による応力変動は 8 h 後には収束し、その後の冷熱サイクルでの熱時応力は 1, 2 サイクル目とも一致していた[5]。今回の検討において、既報の円板状試料と同じ材料を用い同じ装置で評価を行ったにも関わらず硬化反応度に差が生じた要因として、xy 面の試料サイズ (10 mm × 10 mm) が円板状試料 (φ 24 mm) と比べて小さい形状であり、180°C 硬化過程において側面に近い領域が 180°C に達しておらず効果不足となったと推定される。すなわち、測定に使用した X 線回折用ドーム型加熱ステージでは試料は裏面側の面ヒーターからの伝熱により加熱されるが、試料側面はカプトドーム内の空気界面となっており、試料サイズが小さい場合は側面からの放熱による温度低下の影響が無視できず、試料温度に分布が生じた

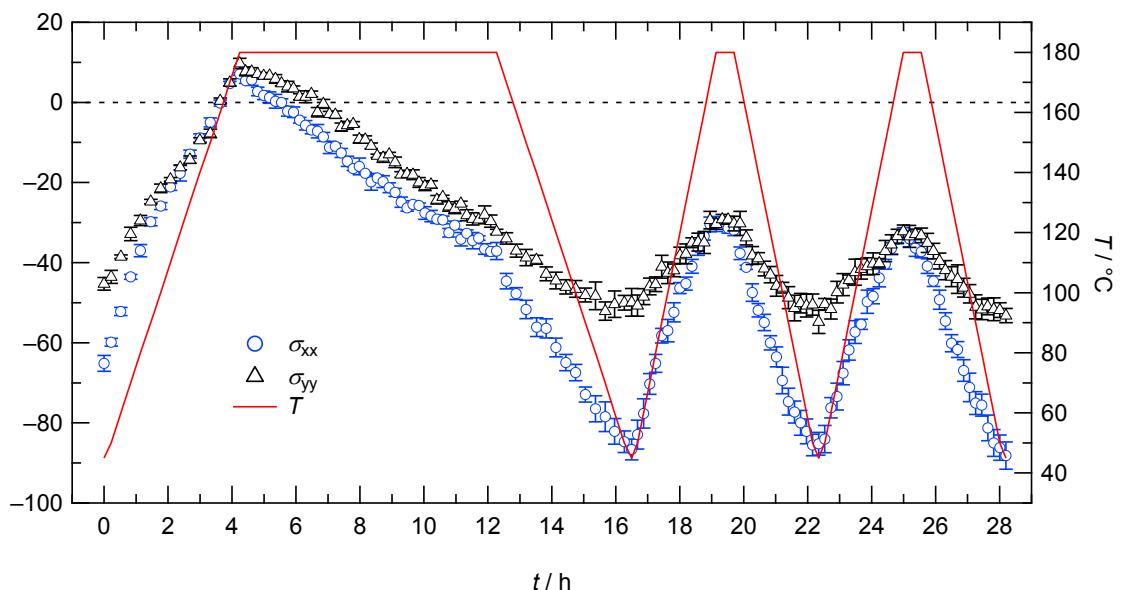


Fig. 4. Residual stresses as a function of curing and thermal-cycle testing process time. Positive and negative values of the stress denote tensile and compressive stresses, respectively. The dashed line represents a zero-stress line.

可能性が考えられる。また、今回は幅 10 mm の試料に幅 6 mm の X 線を照射したため、照射位置両端と試料側面との距離が 2 mm 程度しかなかったため、側面からの放熱の影響が及んだ測定データであったと考えられる。

今後の課題：

試料側面からの放熱の影響を低減するために、カプトンドーム内雰囲気の空気温度を制御する、もしくは試料サイズ同等の開口部を有する $\varnothing 24$ mm 程度のジャケットで試料側面部を覆うなどの試料温度制御対策が今後の課題である。

参考文献：

- [1] B. B. He, “*Two-Dimensional X-ray Diffraction*,” John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (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] Izumi, A., Kakara, T., Otsuki, M. W., Shudo, Y., Koganezawa, T., Shibayama, M., *Polymer*, **182**, 121857 (2019).
- [5] 加々良剛志, 和泉篤士, 大槻(若林)みどり, 小金澤智之, 日本接着学会誌, **55**, 421 (2019).