

フェノール樹脂/銅箔複合材料の熱硬化過程における 樹脂/銅界面残留応力その場観察

In situ Residual Stress Analysis at the Interface between Phenolic Resins and Copper-foil during Curing Process

和泉 篤士, 加々良 剛志, 長島 大
Atsushi Izumi, Takeshi Kakara, Dai Nagashima

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

フェノール樹脂/銅箔複合材料の熱硬化過程において、樹脂/銅箔界面に発生する残留応力変化を X 線回折法により評価した。界面の残留応力は、二次元検出器 PILATUS 300K を用いて Cu(331)面の回折プロフィールを測定し、 $\sin^2 \Psi$ 法による解析を行った。その結果、樹脂の熱硬化反応に伴って銅に加わる圧縮方向の応力が増大する挙動が得られ、フェノール樹脂/銅複合材料の熱硬化過程における樹脂/銅界面の残留応力変化を捉えることに成功した。

キーワード： フェノール樹脂/銅箔複合材料、熱硬化過程、残留応力解析

背景と研究目的：

フェノール樹脂は熱硬化反応によって緻密な三次元架橋ネットワーク構造を形成し、優れた耐熱性、機械特性、電気絶縁性などの物性を発現するため、輸送機器、電子機器、住宅など様々な産業分野において熱硬化性樹脂として利用されている。その製品形態の一として、電子回路基板に用いられる銅張積層板に代表されるフェノール樹脂/金属複合材料が挙げられ、樹脂/金属複合材料開発における共通課題は樹脂/金属界面における密着信頼性である。

樹脂/金属複合材料の製造プロセスの例として、熱プレスによって半硬化状態のフェノール樹脂と金属からなる複合材を成形し、更に常圧加熱下で数時間の熱硬化処理を行うことで樹脂を完全硬化させる。この製造プロセスにおいて、線膨張係数(CTE)が異なる樹脂と金属の界面には熱応力が発生し、この応力が界面に蓄積されたものが残留応力となる。残留応力は複合材料の反りの要因となり、材料の反りは界面の剥離という致命的な不良につながる。すなわち、樹脂/金属複合材における界面密着信頼性の向上には、熱硬化過程における残留応力発生メカニズムの把握が重要な課題である。

異種材料界面の残留応力解析手法として 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 $\sin^2 \Psi$ 法を半導体パッケージ用樹脂/銅基板界面の残留応力解析に適用し、SPRING-8 BL19B2 ビームラインにおいて二次元検出器を用いた短時間評価技術を開発した[4-6]。今回、この評価技術をフェノール樹脂/銅箔複合材料に適用し、樹脂の硬化過程における樹脂/銅箔界面の残留応力変化の解析を検討した。

実験：

フェノール樹脂/銅箔複合材料として、樹脂を銅箔で挟んだ 3 層構造品を熱プレスにより作製した。樹脂としてノボラック樹脂/ヘキサメチレンテトラミンの 1.0/0.12(wt/wt)混合物を熱風炉中 120°C で 30 分間静置して得た熔融混合物の粉碎品を、銅箔として表面粗化処理が施された電界銅箔(厚さ 12 μm)を使用した。熱プレスでは円筒金型を用い、175°C で 3 分間の成形処理により半硬化状態の複合材料(直径 24 mm × 厚さ 1.8 mm)を得た。

X 線回折測定は BL19B2 ビームラインで実施し、Cu(331)面の回折プロフィールを多軸回折計(HUBER 社)および 2 次元検出器 PILATUS 300K を用いて測定した(Fig.1)。熱硬化プロセスは X 線回折実験用ドーム型加熱ステージ(DHS-1100, Anton-Paar 社)を用い、カプトドーム内にて大気雰囲気下で実施した。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 mm × 幅 6 mm とした。 $\sin^2 \Psi$ 法は並傾法[1]を用い、オフセット角(Ψ)は 0.0, 20.7, 30.0, 37.8, 45.0°の 5

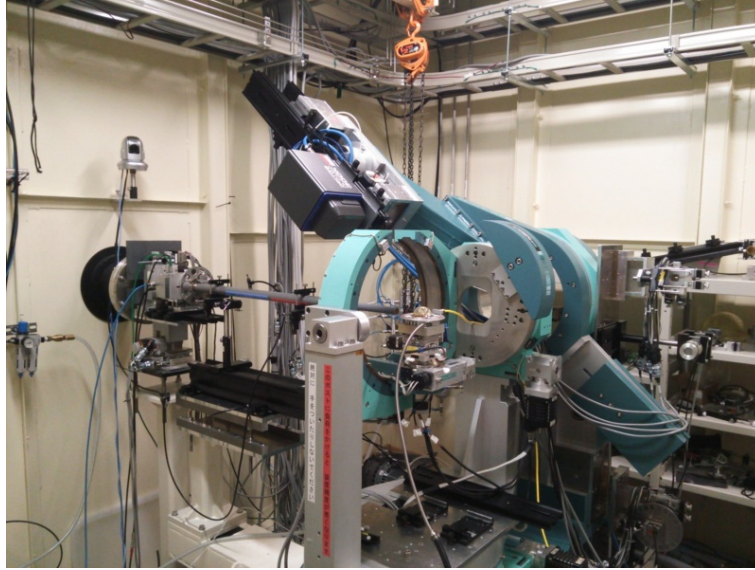


Fig. 1. Instrumental-setup image for the residual-stress analysis at the BL19B2 beamline.

点とし、各 Ψ での X 線露光時間は 10 秒とした。

熱硬化処理のための試料加熱温度プロフィールは、45°C から 180°C まで昇温、180°C で 6 時間保持、180°C から 45°C まで降温、とした。昇温および降温過程において、45, 80, 120, 150°C で温度保持した状態で応力測定を行い、180°C 保持過程では約 7 分サイクルで応力測定を行った。なお、熱膨張や硬化収縮などに伴う試料高さの変化を補正するために、半割調整を全ての応力測定前に実施した。

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。

$$\sigma = -\{E / 2(1 + \nu)\} (1 / \tan \theta^*_0) (\pi / 180) \{\partial(2\theta^*) / \partial(\sin^2 \Psi)\} \quad (1)$$

ここで、 σ の値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、用いた値は $E = 65.0$ GPa、 $\nu = 0.343$ である。また、 $2\theta^*_0$ は Cu(331)面の無歪回折角であり、上述の X 線エネルギーにおける 25°C の値を $2\theta^*_0 = 138.04^\circ$ 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り、取得した 2 次元回折データを回折角(2θ)–回折強度($I(2\theta)$)の 1 次元プロフィールに変換し、eq. 2 に示す Pearson VII 関数[1]にベースライン補正項を加えた関数によるフィッティングで算出した。

$$I(2\theta) = H [1 + 4 (2^{1/m} - 1) \{(2\theta - 2\theta^*) / W\}^2]^{-m} + (a \times 2\theta + b) \quad (2)$$

ここで、 H, m, W, a, b はフィッティングパラメータである。なお、今回の実験条件において多軸回折計の軸移動を含めた 5 点の回折プロフィール測定に要する時間は約 2.5 分であり、この時間内の構造変化は無視できると仮定して解析を行った。

結果および考察：

硬化反応前 45°C における Cu(331)面の 1 次元回折プロフィールを Fig. 2 に示す。回折プロフィールは Ψ 増加とともに広角シフトしており、樹脂/銅界面に残留応力が存在することが推察できる。Fig. 3 に示す $2\theta^* - \sin^2 \Psi$ 線図の近似直線の傾き(0.325 ± 0.01)より、残留応力は -52.8 ± 1.9 MPa と算出され、樹脂/銅複合材界面に圧縮応力が存在することが明らかとなった。この結果は、樹脂/銅複合材料の成形時に、熔融した樹脂が半硬化することで銅との界面が形成され(i. e., $\sigma \approx 0$)、成形品が金型より取り出され冷却される過程で、相対的に CTE の大きな樹脂の熱収縮量が銅の収縮量よりも大きくなるために、銅に面内方向の圧縮力が加わった、として説明が可能である。また、複合材料の構造は、樹脂が銅箔に挟まれた対称な 3 層構造であるため、マクロな材料変形、すなわち反りによる応力緩和は進行せず、圧縮力が残留応力として蓄積されたと考えられる。

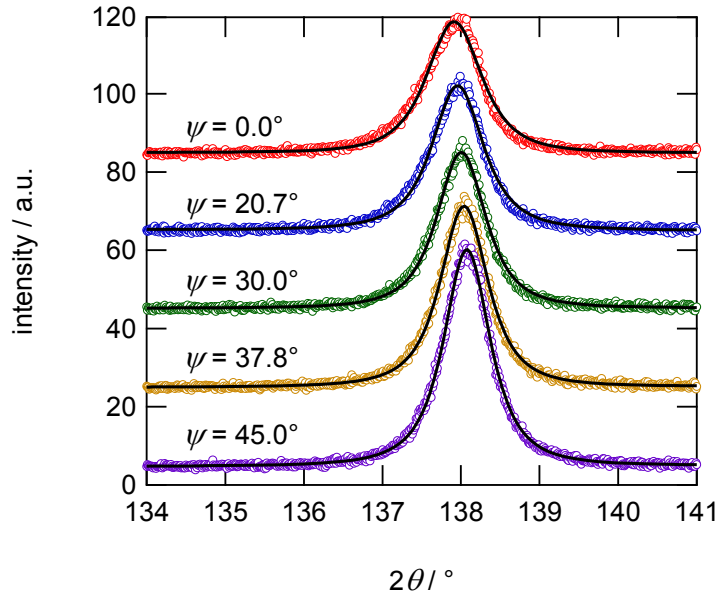


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of the Cu(331)-plane at 45°C before curing process. The solid lines represent fitting curves using eq. 2.

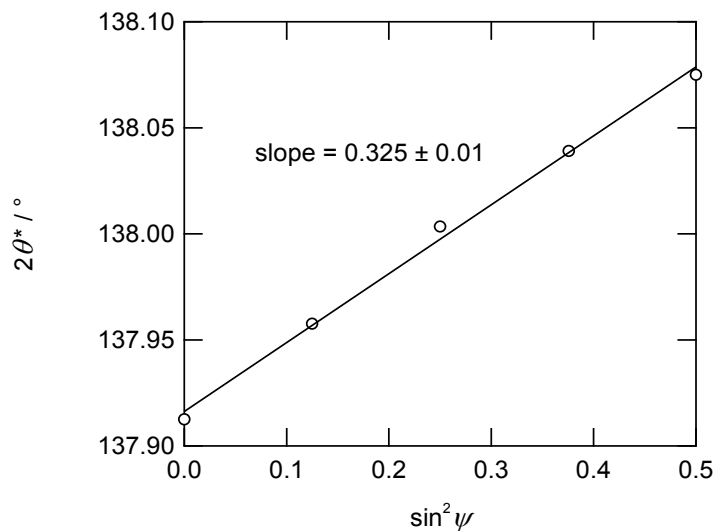


Fig. 3. $2\theta^*$ - $\sin^2\psi$ diagram of the Cu(331)-plane at 45°C before curing process. The solid line represents the fitting line.

Fig. 4 に熱硬化プロセスにおける樹脂/銅箔界面の残留応力変化を示す。まず、昇温に伴い残留応力が引張方向に大きくシフトした。これは上述の挙動と同様に、樹脂の熱膨張量が銅よりも大きいため、昇温に伴い圧縮応力が減少し、引張方向にシフトしたためと推定される。次に、180°C 保持過程において、応力が徐々に圧縮方向に変化した。この挙動は樹脂の硬化収縮の結果として明確に説明でき、本試料においては 6 時間に渡り硬化収縮が進行していたと推定される。45°C への降温過程においては、応力が圧縮方向に大きくシフトした。この挙動もこれまでの説明と同様に、樹脂と銅の収縮量差が起因となり、降温に伴って銅に加わる圧縮方向の応力が増大したためと推定される。また、降温時の応力変化量は昇温時の約 2 倍となったが、これは硬化に伴い CTE や弾性率などの樹脂物性が変化したためと推定される。

今後の課題：

本実験ではフェノール樹脂/銅箔複合材料の硬化過程の残留応力変化を明確に捉えることに成

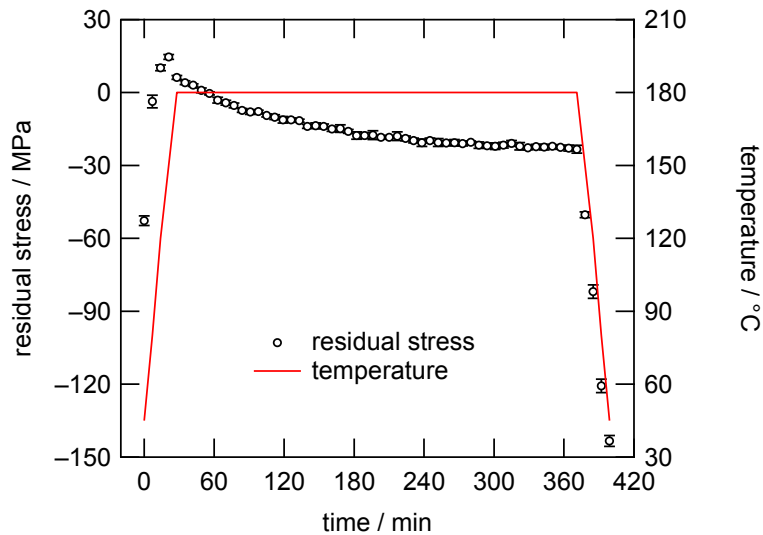


Fig. 4. Change in the residual stress during curing process, in which positive and negative values of the stress denotes tensile and compressive stresses, respectively.

功し、残留応力変化から樹脂の硬化挙動が考察可能であった。上記試料以外にも、樹脂/硬化剤比の影響、無機フィラー添加の影響、アルミ複合材なども検討したが、樹脂硬化中の発生ガスによって金属箔に部分的な膨れが生じたサンプルが多く、それらは計測データの信頼性に問題がある結果であった。実験室と異なる硬化環境においても界面剥離の生じない安定した試料作製が最大の課題である。今後、信頼性のあるデータが取得できた試料に関して、熱硬化過程における樹脂物性変化のデータ取得も行い、より詳細な硬化挙動解析を行う予定である。

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] 若林みどり 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **5**(1), 124–127 (2017).
- [5] 若林みどり 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **5**(1), 141–144 (2017).
- [6] 加々良剛志 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2017A1838.