

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 2

In situ Residual Stress Analysis at the Interface between Phenolic Resins and Copper-foil during Curing Process. Part 2

和泉 篤土, 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。樹脂の硬化収縮により銅に加わる圧縮方向の応力が増大する結果を得た。更に、硬化過程に生じた架橋歪が硬化後の冷熱サイクルによって緩和されることを示唆する結果を得た。

キーワード： フェノール樹脂/銅複合材料、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る。樹脂/金属複合材料は、数分間の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、続けて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とで得られる。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、材料の反りは界面剥離という樹脂/金属複合材料にとって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のためには、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[4-6]、課題番号 2017B1893 ではフェノール樹脂/銅箔複合材料への適用に成功した[7]。今回、X 線回折法を用いた $\sin^2 \Psi$ 法により、フェノール樹脂/銅箔複合材料の硬化プロセスおよび硬化後の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を解析した。

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 1.6 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(DECTRIS 社)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、カプトン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。 $\sin^2 \Psi$ 法は並傾法で行い[1]、オフセット角(Ψ)は 0.0, 20.7, 30.0,

37.8, 45.0°の5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。昇降温過程では15°C間隔で温度を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。更に、冷熱サイクル試験のモデルとして45°Cと180°Cの昇降温サイクルを2回繰り返した。昇降温速度は全プロセスで $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。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、分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。ここで、 $2\theta^*$ は観測されたCu(331)面のピークトップである。

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

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 $E = 65.0 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.343$ 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 $\text{CTE} = 16.8 \text{ ppm K}^{-1}$ を用いて補正した。 $2\theta^*$ は、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、非対称疑似Voigt関数にベースライン補正項(一次関数)を加えた関数によるフィッティングで算出した。

なお、今回の実験条件において、 Ψ を変化させるための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(0.367 ± 0.02 より、残留応力は $-59.6 \pm 2.2 \text{ MPa}$)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、溶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。

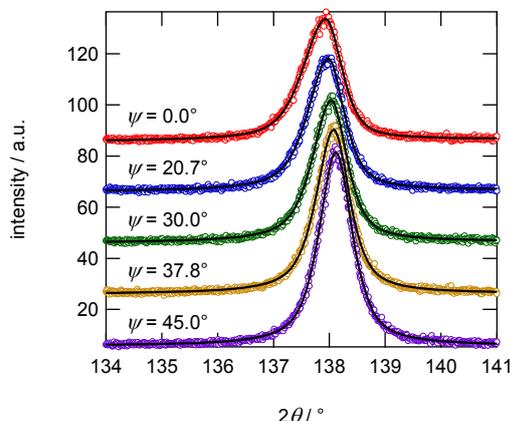


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of the Cu(331)-plane at 45°C before curing process. The solid lines represent fitting curves.

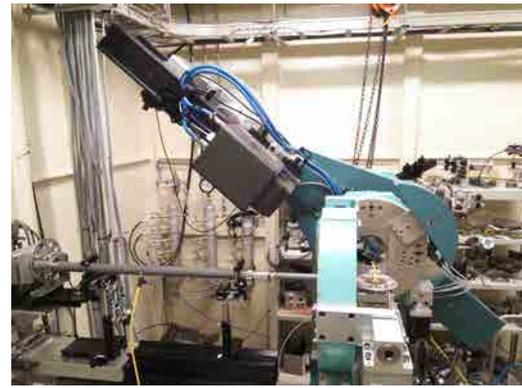


Fig. 1. Instrumental-setup image for the residual-stress analysis at the BL19B2 beamline.

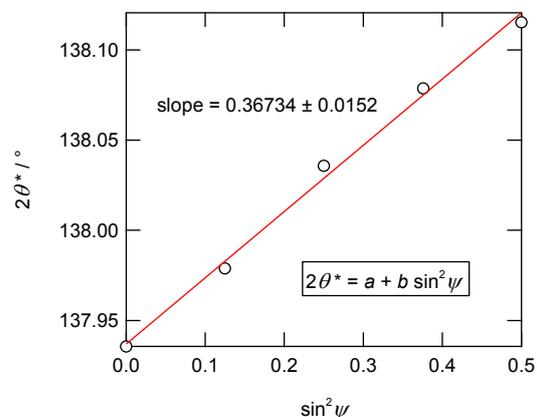


Fig. 3. $2\theta^* - \sin^2 \Psi$ diagram of the Cu(331)-plane at 45°C before curing process. The solid line represents the fitting line.

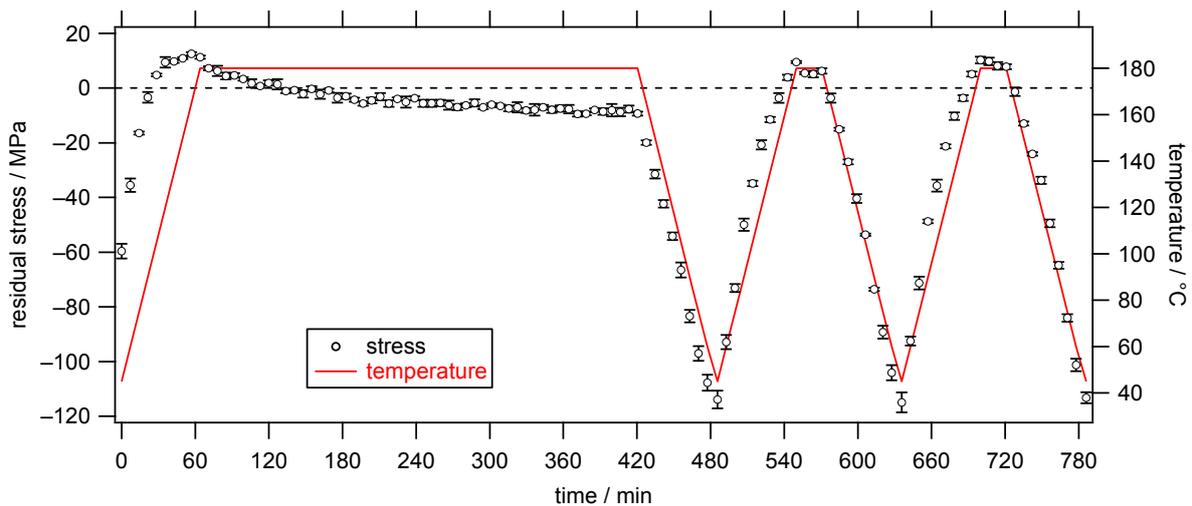


Fig. 4. Change in the residual stress during curing and thermal-testing process, in which positive and negative values of the stress denote tensile and compressive stresses, respectively.

Fig. 4 に熱硬化プロセスおよび冷熱試験における樹脂/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。硬化後の冷熱サイクル試験においては、1 サイクル目と 2 サイクル目で同じ応力変化が観測され、可逆的な樹脂の熱膨張および熱収縮が進行したと考えられる。一方、冷熱サイクル試験における 180°C の応力は、熱硬化プロセスにおける 180°C、6 時間経過後の応力 (-9.3 ± 0.7 MPa) よりも引張側にシフトした。現時点では硬化プロセスにおいて樹脂中に架橋歪が発生し、硬化後の降温による樹脂収縮、および熱サイクル試験のための昇温による樹脂膨張という変化によって、この歪が緩和された可能性が示唆される。

今後の課題：

本実験にはフェノール樹脂/銅箔複合材料の硬化過程および冷熱サイクル試験における残留応力変化を明確に捉えることに成功し、残留応力変化から樹脂の硬化挙動が考察可能であった。更に硬化プロセスにおける架橋歪が存在し、冷熱サイクル試験により歪が緩和されるという仮説を得た。DSC によるエンタルピー緩和の解析などにより仮説の検証を進めるとともに、今後はガラス繊維などを含む実製品を用いた解析に展開していきたい。

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.
- [7] 和泉篤士 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2017B1893.