

## 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 3

### In situ Residual Stress Analysis at the Interface between Phenolic Resins and Copper-foil during Curing Process. Part 3

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.

ガラス繊維を含有するフェノール樹脂成形用材料を用いたフェノール樹脂/銅箔複合材料について、熱硬化過程における樹脂/銅箔界面の残留応力変化を X 線回折法によりその場観察した。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、 $\sin^2 \Psi$  法により解析した。その結果、ガラス繊維を含有するフェノール樹脂成形用材料の熱膨張収縮および硬化収縮に伴う樹脂/銅箔界面の残留応力変化の観測に成功した。

**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。複合材料の優れた物性は熱プレス成形および樹脂の熱硬化プロセスを経ることで発現するが、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する。この熱応力が界面に蓄積したものが残留応力であり、残留応力は複合材料の反りや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の要因となる。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]、更に、フェノール樹脂/銅箔複合材料の硬化プロセスにおける残留応力その場観察に成功した[7-8]。今回、実製品への技術展開を目的とし、ガラス繊維を含有するフェノール樹脂を用いた樹脂/銅箔複合材料の硬化プロセスにおける樹脂/銅箔界面の残留応力その場観察について検討した。

#### 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。樹脂としてガラス繊維および無機フィラーを含有するレゾールタイプのフェノール樹脂成形用材料を、銅箔として表面粗化処理が施された電界銅箔 (厚さ 12  $\mu\text{m}$ ) を使用した。熱プレスでは円筒金型を用い、175°C で 2 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 1.5 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 ( $\Psi$ ) は 0.0, 20.7, 30.0, 37.8, 45.0° の 5 点とし、各  $\Psi$  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 8 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。昇降温速度は±1°C/min とした。更に、冷熱衝撃試験を想定した 45°C と 180°C の冷熱サイクルを 2 サイクル実施した。各温度は試料ステージ温度の値として制御した。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、半割調整を全ての応力測定前に実施した。

残留応力( $\sigma$ )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、 $\sigma$ 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 $\nu$ 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 =  $16.8 \text{ ppm K}^{-1}$  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( $2\theta$ )–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、 $\Psi$  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  $\Psi$  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 ( $0.312 \pm 0.01$  より、残留応力は  $-50.7 \pm 0.7$  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。これらは前回のフィラーレス樹脂を用いたモデル材での検討結果と同様の傾向であり、実製品の成形用材料においても応力が観測可能であることが示された。

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 8 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

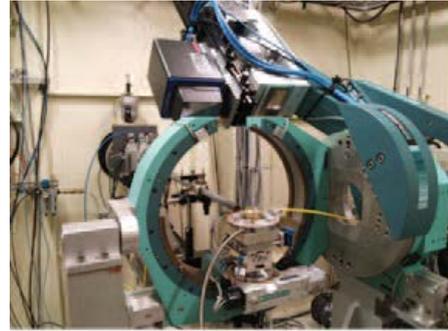


Fig. 1. Instrumental-setup image for the residual-stress analysis at the BL19B2 beamline.

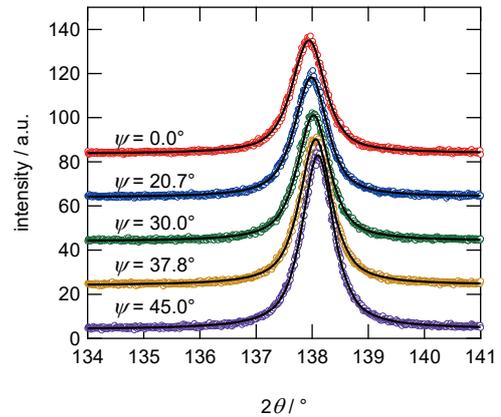


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of the Cu(331)-plane at 45°C before curing process. The solid lines represent fitting curves.

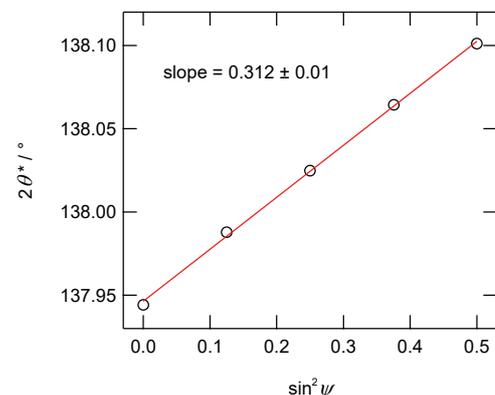


Fig. 3.  $2\theta^*-\sin^2 \Psi$  diagram of the Cu(331)-plane at 45°C before curing process. The solid line represents the fitting line.

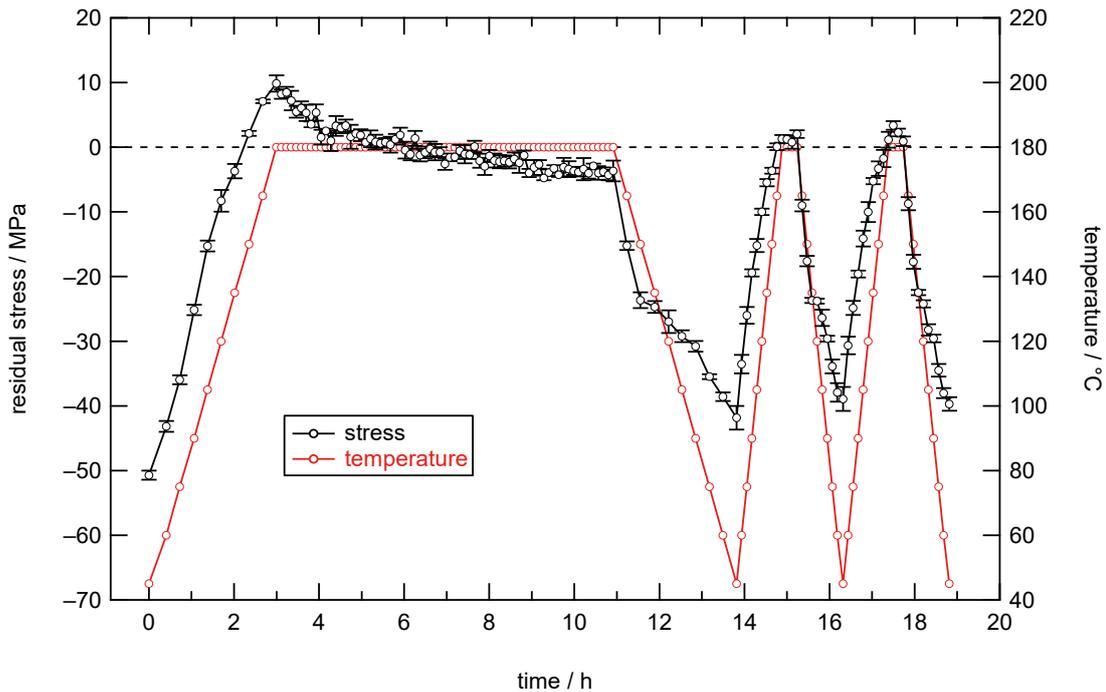


Fig. 4. Change in the residual stress during curing and thermal-testing process, in which positive and negative values of the stress denote tensile and compressive stresses, respectively.

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。150°C から 135°C への冷却過程において、圧縮方向の応力変化量が急激に小さくなった。これはガラス転移温度などの樹脂の熱特性を反映していると推定される。DSC などで別途解析を進める。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、8 時間経過後の応力 ( $-3.7 \pm 1.6$  MPa) よりも引張側にシフトした。これも前回のフィラーレス樹脂を用いたモデル材での結果と同様の挙動であり、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：

本実験ではガラス繊維を含有するフェノール樹脂成形用材料を用い、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残留応力変化を明確に捉えることに成功した。一方、今回明らかとなった課題は制御温度の問題である。細線ワイヤーの熱電対を用い、ステージ温度を 180°C とした際の試料表面および裏面（試料ステージ側）の温度を計測した結果、裏面は 180°C、表面は 165°C を示した。熱板タイプの加熱ステージを用いてより精度の高い評価を実現するために、カプトドーム内に熱風を導入し、試料全体を均一加熱するなどの雰囲気温度制御の対策が必要であり、今後検討する。

#### 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.
- [7] 和泉篤士 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2017B1893.
- [8] 和泉篤士 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2018A1751.