

フェノール樹脂/アルミ箔複合材の熱硬化過程における
樹脂/アルミ界面の残留応力その場観察
**Residual Stress Analysis at the Interface between Phenolic Resins and
Aluminum-foil during Curing Process.**

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.

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/アルミ箔複合材について、熱硬化過程における樹脂/アルミ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 Al(422)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/アルミ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/アルミ複合材、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/金属複合材が挙げられる。複合材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、残留応力は複合材の反りや界面剥離という樹脂/金属複合材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[7-9]。主要なフェノール樹脂/金属複合材としては、銅だけでなくアルミとの複合材も挙げられる。そこで、実製品への更なる技術展開を目的とし、フェノール樹脂/アルミ箔複合材の硬化プロセスにおける樹脂/アルミ箔界面の残留応力その場観察について検討した。残留応力はアルミ箔に作用する力として解析した。

実験：

フェノール樹脂/アルミ箔複合材として、樹脂をアルミ箔で挟んだ 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を含有するフェノール樹脂成形用材料を、アルミ箔として表面粗化処理が施されたアルミ箔 (厚さ 80 μm ; 東洋アルミ製) を使用し、175°C で 2 分間の圧縮成形により半硬化状態の複合材 (直径 24 mm \times 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、Al(422)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 \times 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 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 50°C 以上において 10°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 (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 Al(422) 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 はアルミ箔の弾性率とポアソン比であり、用いた値は $E = 70.6 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.345$ である。また、 $2\theta^*_0$ は Al(422) 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 $2\theta^*_0 = 139.10^\circ$ とし、各測定温度の値はアルミの $\text{CTE} = 23.1 \text{ ppm K}^{-1}$ 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) と回折強度 ($I(2\theta)$) の 1 次元プロフィールに変換し、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。

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 Al(422) 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 増加とともに低角シフトしており、樹脂/アルミ界面に残留応力が存在することが確認できる。Fig. 3 に示す $2\theta^* - \sin^2 \Psi$ 線図の近似直線の傾きより、残留応力は $19.0 \pm 0.5 \text{ MPa}$ と算出され、アルミに引張応力が作用していたことが明らかとなった。この結果は、樹脂/アルミ複合材の成形時に、熔融樹脂が半硬化することで樹脂とアルミの接着界面が形成され (i.e. $\sigma \approx 0$)、金型より取り出された成形品が冷却される過程で、相対的に CTE の小さなアルミの熱収縮量が樹脂の収縮量よりも大きくなるために、アルミに面内方向の引張力が作用した、として説明が可能である。また、複合材の構造は、樹脂がアルミ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、引張力が残留応力として蓄積されたと考えられる。前回の樹脂/銅箔複合材を用いた検討では、銅に作用していた応力は圧縮応力であったが [9]、これは用いた樹脂の CTE が銅より大きく、アルミより小さいためである。

Fig. 4 に熱硬化プロセスおよび冷熱試験における樹脂/アルミ界面の残留応力変化を示す。まず、昇温に伴いアルミに作用する応力が圧縮方向に大きくシフトした。これは上述の挙動と同様に、アルミの熱膨張量が樹脂よりも大きいため、昇温に伴い引張応力が減少し、圧縮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

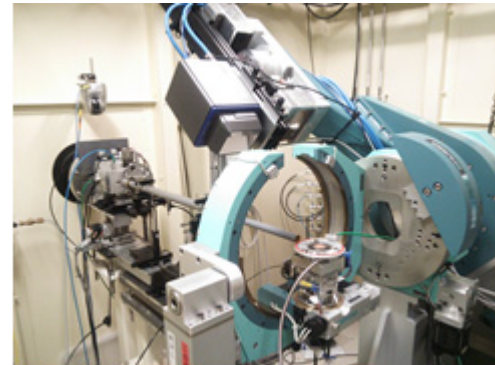


Fig. 1. Instrumental-setup image for the residual-stress analysis at the BL19B2 beamline.

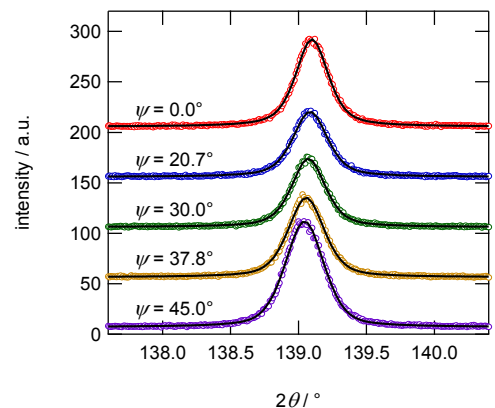


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of the Al(422)-plane at 45°C before curing process. The solid lines represent fitting curves.

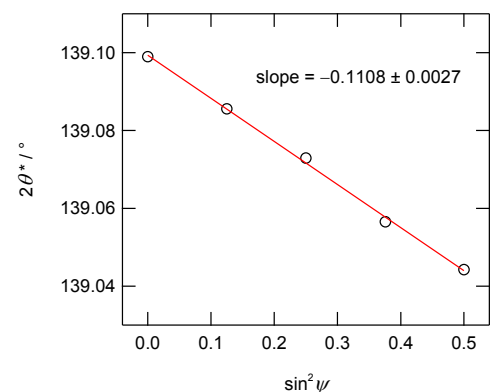


Fig. 3. $2\theta^* - \sin^2 \psi$ diagram of the Al(422)-plane at 45°C before curing process. The solid line represents the fitting line.

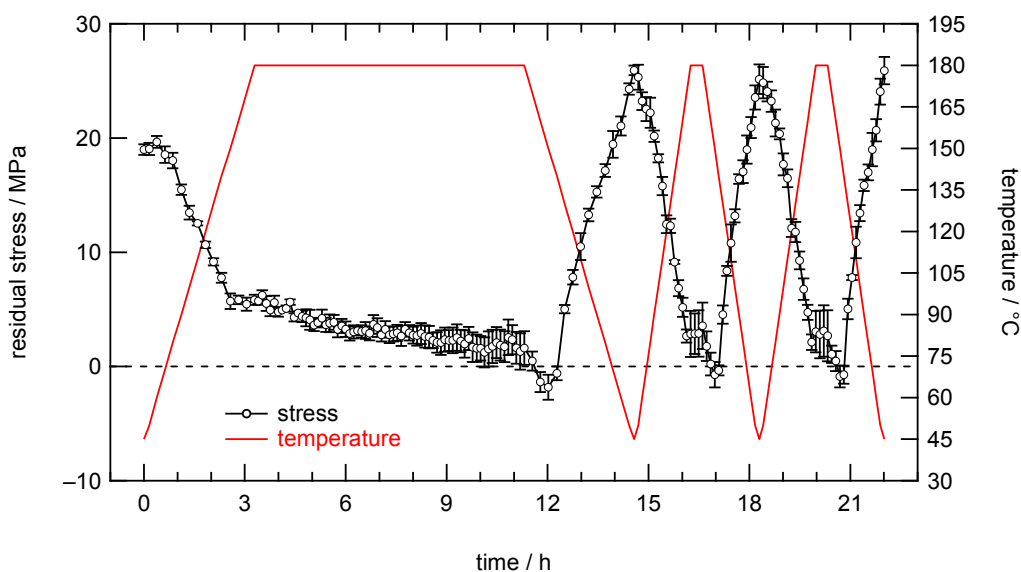


Fig. 4. Change in the residual stress during curing and thermal-testing process, in which positive and negative values of the stress denote tensile and compressive stresses, respectively. The dashed-line represents the zero-stress line.

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。次に、45°C への降温過程においては、180°C から 150°C まではアルミに加わる応力が圧縮方向にシフトし、150°C 以下では逆に引張方向にシフトした。この 150°C 前後での挙動変化は、硬化樹脂のガラス転移と関係しており、150°C 以上のゴム状態の樹脂は CTE がアルミより大きく、150°C 以下のガラス状態の樹脂は CTE がアルミより小さいためと推定される。すなわち、樹脂とアルミの収缩量差が 150°C で逆転し、樹脂がゴム状態での冷却過程では圧縮方向、ガラス状態の冷却過程では引張方向の応力がアルミに作用したと推定される。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 サイクル目で同様の応力変化が観測され、樹脂の熱膨張および熱収縮が可逆的に進行し、不可逆的な構造変化は生じていないと考えられる。ここで、前回の銅箔を用いた検討では、熱硬化プロセス 8 時間経過後における 180°C の応力と、冷熱サイクル試験 180°C 昇温時の応力は異なり、硬化過程において発生した架橋歪が冷熱サイクルによって緩和されるという挙動が確認されている[9]。今回のアルミ箔を用いた検討では、熱硬化プロセス終了時にアルミに作用する熱時応力はほぼ 0 MPa とみなせ、樹脂/アルミ箔界面は応力フリー状態であったため、銅箔で観測された冷熱サイクルにおける応力緩和挙動は観察されなかったと考えられる。

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、銅箔を用いた際の手法を適用することで、フェノール樹脂/アルミ箔複合材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、アルミ箔には結晶配向が存在するため、残留応力評価に適したアルミ箔の探索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] 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 2017A1813.
- [7] 和泉篤士 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2017B1893, 2018A1751, 2018B1575.
- [8] A. Izumi et al., *Polymer*, **182**, 121857 (2019).
- [9] 加々良剛志 他, 日本接着学会誌, **55**, 421 (2019).