<研究論文>

(受理：2019年8月1日)

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

加々良剛志*・和泉 篤士*・大槻(若林)みどり*・小金澤智之**

要 旨

ガラス繊維を含有するレゾール硬化型フェノール樹脂と銅箔からなる複合材について、熱硬化過程および冷熱サイクルにおける樹脂 / 銅界面の残留応力変化のその場観察を行った。残留応力はX線回折法の $\sin^2 \Psi$ 法によりCu (331)の回折プロファイルを解析し、銅に作用する応力として解析した。硬化処理前の半硬化成形品では銅に圧縮応力が作用した状態であった。これは、複合材成形過程において応力フリー状態の樹脂 / 銅接着界面が形成され、成形後の室温への冷却過程において、相対的に線膨張係数の大きな樹脂の熱収縮量が銅の収縮量より大きくなるため、銅に圧縮応力が作用したとして説明できる。硬化温度への昇温過程では逆の挙動となり、圧縮応力は減少した。180℃の硬化過程においては再び圧縮応力が増加し、樹脂の硬化収縮挙動を残留応力変化として明確に捉えることに成功した。更に、硬化後の複合材を再加熱した結果、硬化過程において銅に作用していた熱時の圧縮応力が緩和した。樹脂の硬化過程において架橋構造に歪みが生じ、この歪の緩和が応力緩和をもたらしたと考えられる。

1. はじめに

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。例えば、インサート成形で製造される多種多様な電気部品や自動車部品、樹脂を含浸した基材と銅箔を張り合わせた銅張積層板(回路基板材料)などである。その形態や用途は多岐に渡るが、これらの樹脂 / 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熱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が、この熱応力が緩和されずに内部に蓄積されたものが残留応力となる。残留応力は外力が作用しない状態で存在する内部応力であり、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である^{1~18)}。

異種材料界面の実験的な残留応力評価手法として、機械的破壊法、X線回折法、反り変形法、超音波音弾性法、レーザーラマン分光法、など様々な手法が利用できる^{19~23)}。特に樹脂を銅箔で挟んだ対象構造を有する銅張積層板の残留応力については、機械的破壊法による評価手法が提案されている^{14~16)}。この手法では、一方の銅箔に歪ゲージを貼り付け、反対側の銅箔を化学エッチングにより溶解除去することで内部の残留応力を部分開放し、この際に生じた歪を計測することで、弾性力学により銅箔除去前の残留応力を算出する手法である。しかしながら、この手法は材料破壊を伴う解析技術であるため、硬化過程における残留応力変化を同一試料で連続的に評価することはできない。一方、結晶性材料を対象とする場合は、残留応力によって生じる結晶格子の歪を非破壊で解析するX線回折法が特に有効である。例えば、結晶に引張応力が作用した場合、格子面法線と応力軸が平行な結晶格子は面間隔が広がり、垂直なものはボアソン比に従い狭まる。圧縮応力が加わっ

* 住友ベークライト(株) コーポレートエンジニアリングセンター
静岡県藤枝市高柳 2100 〒426-0041

** 公益財団法人 高輝度光科学研究センター
兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1 〒679-5198

た場合はその逆の挙動となる。X線回折法ではこの格子面間隔の変化を測定し、結晶に作用している応力の方向と大きさを解析する手法である。このX線回折法は、ある格子面からの回折環(デバイリング)全体の歪みを解析する $\cos \alpha$ 法と、デバイリングの一部についてX線入射角を変化させながら回折ピーク角の変化を解析する $\sin^2 \Psi$ 法の二種類に大別される。更に $\sin^2 \Psi$ 法には回折測定の方角によって並傾法と側傾法という異なる測定法が選択できるなど、回折計・検出器などの評価設備構成や試料形状によって様々な手法を利用することが可能である。ここで、 α はデバイリングの中心角、 Ψ は試料面法線と結晶格子面法線のなす角であり、 $\cos \alpha$ 法は α とデバイリングの歪みの関係を、 $\sin^2 \Psi$ 法は Ψ と回折ピーク角の関係を解析し、残留応力を算出する手法である。

我々はこれまでにフィラーレスのフェノール樹脂と銅箔からなる複合材をモデル材料とし、X線回折法の $\sin^2 \Psi$ 法を適用することで、複合材の熱硬化過程における残留応力変化のその場観察技術を確立した。複合材の硬化プロセスおよび冷熱サイクルにおけるCu(331)面の回折プロファイル変化を2次元検出器により短時間測定することで、材料の熱膨張・収縮挙動に加え、樹脂の熱硬化反応による硬化収縮挙動を、銅に作用する残留応力の複雑な変化として捉えることに成功した²⁴⁾。今回、この評価技術をガラス繊維強化フェノール樹脂/銅箔複合材に適用し、熱硬化過程および硬化後の冷熱サイクルにおける樹脂/銅界面の残留応力変化の解析を行った。

2. 実験

2.1 試料

評価に用いたフェノール樹脂/銅箔複合材は、樹脂を銅箔で挟んだ3層構造の円盤状試料(直径24 mm×厚さ1.5 mm)であり、175℃で2 minの熱プレスにより半硬化状試料として作製した。樹脂層には、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、およびガラス繊維を主成分として含有するフェノール樹脂成形用材料(住友ベークライト)を使用した。銅箔には表面粗化処理が施された厚さ12 μmの電界銅箔(三井金属)を使用した。

2.2 残留応力解析

X線回折測定は大型放射光施設SPring-8(兵庫県佐用郡)の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)を取り付けた多軸回折計(HUBER)を用い、Cu(331)面の回折プロファイル測定を行った(Fig. 1)。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×横6 mmとした。残

Fig. 1 Instrumental-setup image for the residual stress analysis at SPring-8 BL19B2 beamline.

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秒とした。

熱硬化処理における温度プロファイルは、熱硬化過程では45℃から180℃まで昇温、180℃で8 h保持、180℃から45℃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℃と180℃の冷熱サイクルを昇降温速度 $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ で2サイクル実施した。昇温および降温過程では15℃間隔で応力測定を実施し、測定中は温度一定に保持した。180℃保持過程では7 minサイクルで応力測定を行った。なお、試料の熱膨張や硬化収縮などに伴い試料厚みが変化するため、入射X線に対する試料位置の半割調整を $\sin^2 \Psi$ 測定前に毎回実施した。

樹脂/銅界面の残留応力(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25℃の $2\theta_0^*$ 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り、取得した2次元回折プロファイルのうち鉛直方向から中心角 $\pm 3^\circ$ 以内のデータを回折角(2θ)と回折強度($I(2\theta)$)の1次元プロファイルに変換し、理論関数によりこの1次元プロファイルを最小二乗法でフィッティングすることで $2\theta^*$ を算出した。理論関数として、非対称疑似Voigt関数に一次関数を

加えた関数 (eq. 2) を用いた。

$$I(2\theta) = \text{scale} \cdot \left\{ \left(\frac{2\eta}{\pi \cdot FWHM} \right) \left[1 + 4 \cdot \left(\text{asymm} \cdot \frac{2\theta - 2\theta^*}{FWHM} \right)^2 \right]^{-1} + \left[\frac{2(1-\eta)}{FWHM} \right] \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{0.5} \exp \left[-4 \ln 2 \cdot \left(\text{asymm} \cdot \frac{2\theta - 2\theta^*}{FWHM} \right)^2 \right] \right\} + (a + bx) \quad (2)$$

ここで、 $FWHM$ はピークの半値全幅、 η はローレンツ関数の分率である。 asymm は非対称性であり、 $-1 < A < 1$ で定義される変数 A を用いて、 $2\theta < 2\theta^*$ の場合に $\text{asymm} = 1 - A$ 、 $2\theta \geq 2\theta^*$ の場合に $\text{asymm} = 1 + A$ 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点の回折測定に要する約2.5 minにおける構造変化は無視できるとし、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。

3. 結果と考察

硬化反応前 45℃における半硬化試料の Cu (331) 面の1次元回折プロファイルを Fig. 2 に示す。回折ピークは ψ 増加とともに広角シフトしており、これは複合材の樹脂/銅界面に残留応力が存在することを示している。実線で示すとおり全ての回折プロファイルは eq. 2 によってうまく再現された。フィッティングにより得られた $2\theta^*$ を Fig. 3 に示す。この $2\theta^* - \sin^2 \psi$ 線図の近似直線の傾き (0.312 ± 0.005) より、応力は -50.7 ± 0.7 MPa と算出され、硬化反応前 45℃の半硬化試料には銅に圧縮応力が作用していることが明らかとなった。この結果は次のように説明できる。まず、樹脂/銅複合材の成形時において、樹脂の溶融によ

て初めて樹脂/銅接着界面が形成されるが、この時は樹脂が溶融しているため界面は $\sigma \approx 0$ MPa の応力フリー状態である。続けて、樹脂が半硬化した熱プレス後の成形品を取り出し、室温に冷却する過程において、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、銅に面内方向の圧縮力が作用した。また、複合材の構造は、樹脂が銅箔で挟まれた試料面法線方向に対称な3層構造であるため、反りというマクロな変形による応力緩和は進行せず、界面に残留応力が蓄積されたと考えられる。

Fig. 4 に複合材の熱硬化プロセスおよび冷熱サイクルにおける残留応力変化を示す。まず、昇温に伴って残留応力が引張方向に大きく変化し、180℃到達時に 9.9 ± 1.3 MPa となった。これは上述の挙動と同様に、半硬化樹脂と銅の CTE 差のため、樹脂の熱膨張量が銅より大きくなり、銅に作用していた圧縮応力が昇温に伴って緩和されたためと説明できる。次に、硬化温度 180℃での等温保持過程において、応力が徐々に圧縮方向に変化し、8 h 経過後 ($t = 10.9$ h) に -3.7 ± 1.6 MPa となった。温度一定下においては銅の熱膨張・収縮は生じないため、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る。8 h の硬化処理後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、45℃到達時 ($t = 13.8$ h) に -41.8 ± 1.8 MPa となった。この挙動もこれまでの説明と同様に、硬化樹脂と銅の収縮量差によって、降温に従い銅に作用する圧縮応力が増大したためと説明できる。ここで、150℃から 135℃への冷却過程において、応力変化の急激な減少が観察された。これは、硬化後の樹脂のガラス転移温度がこの温度範囲内に存在し、ゴム状態からガラス状態への変化によって樹脂の CTE が減少したためと推定される。

Fig. 2 X-ray diffraction profiles of the Cu (331)-plane at 45℃ before curing process. The profiles are vertically shifted for clarity. The solid lines represent fitting curves.

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

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

硬化後の冷熱サイクル ($t > 13.8$ h) においては、1 サイクル目と2 サイクル目の応力変化は同様の挙動であり、樹脂と銅箔の熱膨張および熱収縮が可逆的に進行したことが確認できる。一方、冷熱サイクルの 180°C における熱時応力は1 サイクル目 ($t = 15.0$ h) と2 サイクル目 ($t = 17.5$ h) で各々 1.2 ± 0.6 MPa および 3.4 ± 0.7 MPa であり、熱硬化プロセス終了時 ($t = 10.9$ h) の熱時応力 -3.7 ± 1.6 MPa とは明らかに異なっていた。これは、硬化プロセスにおいて銅に作用していた熱時の圧縮応力が冷熱サイクルで緩和したことを示唆している。応力緩和の要因として、硬化プロセスにおいて樹脂中に架橋歪が発生し、硬化後の降昇温による樹脂の熱収縮および熱膨張というマクロ変形によって、架橋歪が緩和した可能性が考えられる。マクロ変形によって生じる樹脂の内部構造変化としては、例えば、ナノボイドの消失や、局所的な水素結合ネットワークの再構築による構造安定化などが挙げられる。前者のナノボイドは縮合水などの揮発成分によって硬化中に形成しうるものであり²⁵⁾、後者の水素結合ネットワークはフェノール樹脂を特徴づける重要な構造である^{26~32)}。

4. 結 論

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、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をその場観察した。X 線回折法の $\sin^2 \psi$ 法を用いて Cu (331) 面の回折プロファイルを測定し、残留応力を銅に作用する力として解析した。昇温および降温過程の応力変化は樹脂と銅の CTE 差に起因する両者の膨張および収缩量差で明確に説明ができる。ま

た、温度を一定に保った熱硬化過程では、樹脂の硬化収縮に起因する圧縮応力の増加を捉えることに成功した。また、硬化過程に発生した熱時の圧縮応力は、冷熱サイクルにおいて緩和された。これは、硬化後の熱収縮および膨張という樹脂のマクロ変形に伴い、硬化過程において発生した架橋歪が緩和したと推定される。特に、銅箔界面近傍の樹脂に関して、銅箔との接着によって構造が二次元的に拘束された状態で硬化反応が進行するため、冷熱サイクルにおいてこの銅箔近傍の樹脂構造が緩和し、熱時応力緩和につながった可能性も挙げられる。X 線・中性子反射率法や分子動力学シミュレーションなどによる金属界面近傍の樹脂構造解析は今後の検討課題である。

謝 辞

樹脂 / 金属界面の残留応力解析を検討するにあたり、神戸大学・西野孝教授に多くのアドバイスをいただきました。X 線回折実験とその予備実験は、高輝度光科学研究センターに採択された実験課題（課題番号 2017A1813, 2017B1893, 2018A1751, 2018B1575）のもと SPring-8 BL19B2 ビームラインにて実施した。

文 献

- 1) Nakamae, K., Nishino, T., Airu, X., Matsumoto, T., Matsumoto, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 2231 (1990).
- 2) Nishino, T., Airu, X., Matsumoto, T., Matsumoto, K., Nakamae, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1239 (1992).
- 3) Sham, M. L., Kim, J. K., *Composites Part A*, **35**, 537 (2004).
- 4) Merzlyakov, M., McKenna, G. B., Simon, S. L., *Composites Part A*, **37**, 585 (2006).

-
- 5) Wisnom, M. R., Gigliotti, M., Ersoy, N., Campbell, M., Potter, K. D., *Composites Part A*, **37**, 522 (2006).
 - 6) Kim, S. S., Murayama, H., Kageyama, K., Uzawa, K., Kanai, M., *Composites Part A*, **43**, 1197 (2012).
 - 7) Hsiao, K. T., *Composites Part A*, **46**, 117 (2013).
 - 8) Kravchenko, O. G., Li, C. Y., Strachan, A., Kravchenko, S. G., Pipes, R. B., *Composites Part A*, **66**, 35 (2014).
 - 9) Middleton, J., Hoffman, J., Burks, B., Predecki, P., Kumosa, M., *Composites Part A*, **69**, 159 (2015).
 - 10) Agius, S. L., Joosten, M., Trippit, B., Wang, C. H., Hilditch, T., *Composites Part A*, **90**, 125 (2016).
 - 11) Gower, M. R. L., Shaw, R. M., Wright, L., Urquhart, J., Hughes, J., Gnanih, S., Morrell, R., Garstka, T., *Composites Part A*, **90**, 441 (2016).
 - 12) Joosten, M. W., Agius, S., Hilditch, T., Wang, C., *Composites Part A*, **101**, 521 (2017).
 - 13) Shi, Y., Zheng, C., Ren, M. Q., Tang, Y. J., Liu, L. Z., He, B., *Polymer*, **123**, 137 (2017).
 - 14) 新保實, 宮野靖, 北村輝之, 野田雅之, 西村勝彦, 成形加工, **9**, 645 (1997).
 - 15) 新保實, 神野建二郎, 宮野靖, 高野希, 小林和仁, エレクトロニクス実装学会誌, **4**, 597 (2001).
 - 16) 新保實, 宮野靖, 高橋佳弘, 村井曜, エレクトロニクス実装学会誌, **11**, 529 (2008).
 - 17) 加々良剛志, 若林みどり, 和泉篤士, 成形加工, **29**, 159 (2017).
 - 18) 加々良剛志, 若林みどり, 和泉篤士, 長島大, 電子情報通信学会論文誌 C, **J101-C**, 99 (2018).
 - 19) Schajer, G. S., "Practical Residual Stress Measurement Methods", John Wiley & Sons, West Sussex, UK (2013).
 - 20) He, B. B., "Two-dimensional X-ray diffraction", John Wiley & Sons, New Jersey (2009).
 - 21) 田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明, "残留応力の X 線評価 —基礎と応用—", 養賢堂 (2006).
 - 22) 鈴木賢治, 田中啓介, 秋庭義明, 菖蒲敬久, "放射光による応力とひずみの評価", 養賢堂 (2009).
 - 23) T. Nishino, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **39**, 24 (2003). (西野孝, 日本接着学会誌)
 - 24) Izumi, A., Kakara, T., Otsuki, M. W., Shudo, Y., Koganezawa, T., Shibayama, M., *Polymer*, **182**, 121857 (2019).
 - 25) Gardziella, A., Pilato, L. A., Knop, A., "Phenolic resins: Chemistry, applications, standardization, safety and ecology", Springer, Berlin (1999).
 - 26) Bian, C., Wang, S. J., Liu, Y. H., Se, K. H., Jing, X. L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 9440 (2016).
 - 27) Monk, J. D., Bucholz, E. W., Boghozian, T., Deshpande, S., Schieber, J., Bauschlicher, C. W., Lawson, J. W., *Macromolecules*, **48**, 7670 (2015).
 - 28) Patel, J. P., Xiang, Z. G., Hsu, S. L., Schoch, A. B., Carleen, S. A., Matsumoto, D., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **78**, 256 (2017).
 - 29) Patel, J. P., Zhao, C. X., Deshmukh, S., Zou, G. X., Wamuo, O., Hsu, S. L., Schoch, A. B., Carleen, S. A., Matsumoto, D., *Polymer*, **107**, 12 (2017).
 - 30) Schürmann, B. L., Vogel, L., *J. Mater. Sci.*, **31**, 3435 (1996).
 - 31) Shudo, Y., Izumi, A., Hagita, K., Nakao, T., Shibayama, M., *Polymer*, **116**, 506 (2017).
 - 32) Zhao, W., Hsu, S. L., Ravichandran, S., Bonner, A. M., *Macromolecules*, **52**, 3367 (2019).
-

<Original Paper>

In Situ Residual Stress Analysis in a Glass-Fiber-Reinforced Phenolic Resin and Copper Composite Material During Curing

Takeshi KAKARA*, Atsushi IZUMI*, Midori WAKABAYASGI OTSUKI*,
Tomoyuki KOGANEZAWA**

* Corporate Engineering Center, Sumitomo Bakelite Co., Ltd.
2100 Takayanagi, Fujieda, Shizuoka 426-0041, Japan

** Japan Synchrotron Radiation Research Institute
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

(Accepted for publication : August 1, 2019)

Abstract

In situ analysis of the residual stress in a glass-fiber-reinforced phenolic resin and copper foil composite material during curing and thermal-cycle testing was performed via time-resolved X-ray diffraction measurements. The semi-cured resin-copper composite exhibited a large compressive stress in copper before curing. This indicates the stress-free adhesive interface between resin and copper was first formed when the resin melted in the molding process and the magnitude of the thermal contraction of the resin was larger than that of copper in the subsequent cooling to room temperature, which was caused by the difference in the coefficients of thermal expansion between resin and copper. This compressive stress decreased as the temperature was increased to curing temperature. As the curing proceeded at 180°C, the compressive stress in the copper again increased because of cure shrinkage of the resin. When the cured sample was reheated to the curing temperature, the compressive stress in the copper at 180°C was relaxed. This thermal-annealing-induced stress relaxation suggests that cross-linking reactions during the curing process caused structural strains and the relaxation of the cross-link strain induced the stress relaxation.

Key words : phenolic resin, resin-copper composite, curing process, residual stress, x-ray diffraction

(Received : July 12, 2019)