液晶ポリマー薄膜のクリープ特性に関する研究[†]

金 山 英 幸* 張 聖 徳** 坂 根 政 男**
長 澤 忠*** 小 林 馨***

Creep Characteristics of Liquid Crystal Polymer Film

by

Hideyuki KANAYAMA*, Shengde ZHANG**, Masao SAKANE**,
Tadashi NAGASAWA*** and Kaoru KOBAYASHI***

This paper studies the creep characteristic of a liquid crystal polymer (LCP) thin film. Tensile creep tests were performed using three directional specimens at three testing temperatures. Creep curves consisted of mainly transient creep and almost no steady and accelerated creep stages were found. The minimum creep strain rate and rupture lifetime were significantly influenced by the specimen direction and testing temperature. This paper developed a new method of correlating the minimum creep strain rate independent of the specimen direction and testing temperature. This paper also developed a correlation method of creep rupture lifetime independent of the specimen direction and testing temperature.

Key words: Liquid crystal polymer, Thin film, Creep, Anisotropy, Monkman-Grant equation, Larson-Miller parameter

1 緒 言

近年、電子デバイスの高密度実装を実現するために、銅薄膜配線層と樹脂薄膜絶縁層の逐次積層構造を有するビルドアップ配線板が多く用いられている。¹⁾ビルドアップ配線板には温度変化に伴い積層構造による拘束および層ごとの熱膨張係数の差によって熱応力が生じる。この熱応力による損傷は、電源の繰返し ON/OFF による熱疲労損傷と定常使用時におけるクリープ損傷とがある。したがって、電子デバイスに使用される材料の低サイクル疲労やクリープ特性を解明することは電子デバイスの信頼性向上の点から重要な技術課題である。²⁾

熱応力による損傷を低減させる方法として、両層に使用される材料の熱膨張係数の差を小さくする方法がある。^{3), 4)}銅層は代替材料の使用が難しいことから、樹脂薄膜に熱膨張係数が銅に近い液晶ポリマー薄膜^{5)~8)}の使用が検討されている。

液晶ポリマー薄膜に関するこれまでの研究としては、弾性率や電気的特性に関するものはあるが、⁹⁾クリープ挙動についての研究は少数である。^{9), 10)}液晶ポリマー薄膜は射出成形によって作成されることから、変形や強度に大きな異方性を有している。^{5)~7)}しかし、この異方性を考慮したクリープ特性に関する研究はほとんど行われてこなかった。

本研究では、熱膨張係数が銅に近いとされる液晶ポリマー薄膜のクリープ変形特性およびクリープ破断特性を

明らかにすることを目的とした。液晶ポリマー薄膜の上記 2 特性の試験片切出し角度および試験温度依存性を実験的に検討した。実験結果を検討し、試験片切出し角度および試験温度に拘らず、最小ひずみ速度やクリープ破断時間を統一的に評価する方法を提案した。

2 試験片および試験方法

本研究で用いた供試材は Fig. 1 に示す分子構造式を有する厚さ 30 μ m、ガラス転移温度 423K の市販されている主鎖型の全芳香族ポリエステルの一種の液晶ポリマー薄膜（以下、LCP 薄膜）である。LCP 薄膜は、射出成形時に分子鎖が高配向するため、^{5), 6)}射出方向とそれに垂直な方向で強度に大きな差があることが知られている。^{5)~7)}

本研究で用いた LCP 薄膜の配向状態を調べるため、X 線による回折パターンを検討した。X 線回折は電圧 50kV、電流 200mA、CuK α 線（波長 1.5418Å）を用い、LCP 薄膜を同方向に 13 枚重ね、カメラ長 50mm および露光時間は 2 時間とした。回折結果を Fig. 2 に示す。同図から

Fig. 1 Structural formula of LCP film sheet.

[†] 原稿受理 平成 21 年 10 月 13 日 Received Oct. 13, 2009 ©2010 The Society of Materials Science, Japan

* 学生会員 立命館大学大学院理工学研究科総合理工学専攻 〒525-8577 草津市野路東, Integrated Sci. and Eng., Graduate School of Sci. and Eng., Ritsumeikan Univ., Nojihigashi, Kusatsu, 525-8577

** 正会員 立命館大学理工学部機械工学科 〒525-8577 草津市野路東, Dept. of Mech. Eng., Ritsumeikan Univ., Nojihigashi, Kusatsu, 525-8577

*** 京セラ SLC テクノロジー(株) 〒520-2362 野洲市市三宅, KYOCERASLC Tech. Corp., Ichimiya, Yasu, 520-2362

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of LCP film sheet.

TD 方向に明瞭な回折パターンが観察できたが, MD 方向では回折パターンがほとんど観察できなかった. このことから MD 方向に主鎖方向が高配向していることがわかる.^{5), 11)}

Fig. 3 に本研究で用いた LCP 薄膜試験片の形状・寸法を示す. 試験片は平行部長さ 30mm, 同幅 5mm のものをレーザーで切出したものである. クリープ変形およびクリープ破断時間の LCP 薄膜の配向状態による異方性を検討するため, 本研究では Fig. 4 に示すように, $\theta = 0^\circ, 45^\circ$ および 90° の 3 方向から切出した試験片を用いた. ここで, θ は MD 方向と試験片の軸方向との角度である. Fig. 2 の結果から, 切出し角度 θ は主鎖方向が高配向している方向からの角度に対応している.

本試験には, Fig. 5 に示す荷重容量 200N のクリープ試験装置を用いた.¹²⁾ 荷重負荷方式は重錘②による直荷式

Fig. 3 Shape and dimensions of the film specimen (mm).

Fig. 4 Sampling directions of specimen from LCP film sheet.

① Specimen ② Weight ③ Furnace
④ Sub heater ⑤ LVDT ⑥ Plate

Fig. 5 Schematic of creep testing machine for thin film specimens.

である. 試験片①の変位は試験片に連結されたプルロッドに取り付けたプレート⑥の変位を 2 つの差動トランス⑤を用いて計測した. 試験片の加熱には電気抵抗炉③ (100W) と電気炉内の温度分布改善のために補助ヒータ④ (8.6W) を用いた. 試験期間中の温度変動は $\pm 0.1\text{K}$ 以内であった.

大気中で 353K, 373K および 393K の 3 温度レベルでクリープ試験を実施した. クリープ試験は, 試験片温度が設定値に到達後, 16 ~ 24 時間の均熱時間後に開始した.

3 試験結果および考察

3・1 クリープ変形特性

本研究で得られたクリープ曲線の一例を 3 つの切出し角度, 試験温度が 353K について Fig. 6 (a) ~ (c) に示す. いずれの結果も, クリープ試験の最終データ点は 60 秒毎の計測の最終点である. Fig. 6 (a) ~ (c) からわかるように, 明瞭な遷移域が荷重負荷直後に, 3 つの切出し角度ともに観察される.

クリープ曲線から得られたひずみ速度と時間の関係を Fig. 7 (a) ~ (c) に示す. ひずみ速度は隣り合う 11 点のクリープ曲線のデータを用いて最小二乗法で 2 次関数の係数を求め, 11 点の中央点の微分係数とした.¹³⁾ Fig. 7 (a) ~ (c) のひずみ速度線図では, ひずみ速度は時間経過に伴って単調に減少した. また, ひずみ速度が一定値を示す明瞭な定常域は観察されなかった. 以上のことから, 主鎖

Fig. 6 Creep curves in three directions at 353K.

方向の配向状態に拘らず LCP 薄膜のクリープ曲線は遷移域が大部分を占め、明瞭な定常域および加速域は確認できなかった。この傾向は本研究で行った 3 つの試験温度で同じであった。本論文では、Fig. 7 で取得された最後の計測点でのひずみ速度を最小ひずみ速度として定義した。

Fig. 8 (a)~(c)に、各試験温度での最小ひずみ速度と負荷応力との関係を示す。各試験温度における、3 種類の切出し角度ごとの最小ひずみ速度と負荷応力との関係は耐熱材料のように両対数グラフ上で直線に近似することができた。さらに、これらの直線の傾きは切出し角度および試験温度の影響を受けず、22.5 となった。

Fig. 7 Strain rate with time in three directions at 353K.

同図から同一応力を負荷した場合、 $\theta = 0^\circ$ の最小ひずみ速度が最も遅く、次いで、 $\theta = 45^\circ$ 、 90° の順に最小ひずみ速度が速くなった。 $\theta = 45^\circ$ の最小ひずみ速度は $\theta = 0^\circ$ のそれに比べ 3 けた程度速く、 $\theta = 90^\circ$ のそれは $\theta = 45^\circ$ からさらに 3 けた程度速くなった。この傾向はすべての試験温度で見られた。この結果は、LCP 薄膜では、負荷方向が主鎖が高配向している方向に近づく程、変形しにくくなることを示している。また、最小ひずみ速度は試験温度にも影響を受けた。同じ切出し角度の試験片に同一応力を負荷した場合、試験温度が高い程、最小ひずみ速度が速くなった。本研究での試験温度領域では、試験温

Fig. 8 Correlation of minimum strain rate with stress in three directions.

度を 20K 上昇させると最小ひずみ速度は 2 けた程度速くなった。

LCP 薄膜の最小ひずみ速度と負荷応力の関係を下記に示す式 (1) を用いて整理することを試みた。

$$\dot{\epsilon}_{\min} = \alpha \cdot \sigma^{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで, $\dot{\epsilon}_{\min}$ は最小ひずみ速度 [%/h], σ は負荷応力

[MPa], Q は活性化エネルギー [J/mol], R は気体定数 [8.31 J/(mol · K)], T は絶対温度 [K], α はクリープ係数, β はクリープ指数である。前述したように, 切出し角度はクリープ指数にほとんど影響を及ぼさなかった。このことから, 本論文では, 切出し角度の影響をクリープ係数で考慮した。

活性化エネルギー Q およびクリープ係数 α を算出するために, 式 (1) の両辺を σ^{β} で除し, 縦軸にその左辺, 横軸に $1/T$ をとった片対数グラフを Fig. 9 (a) に示す。この図上では切出し角度ごとに直線関係が得られた。直線の傾きから活性化エネルギー Q が, 切片から切出し角度ごとのクリープ係数 α が得られる。このクリープ係数 α を切出し角度で整理した片対数の図を Fig. 9 (b) に示す。Fig. 9 (b) の切片 α と切出し角度 θ とは同図上で直線関係となり, 両者は式 (2) のように指数関数として表わすことができた。これらのことから LCP 薄膜の最小ひずみ速度と負荷応力の関係は式 (3) のような関係式となる。

Table 1 Material constants in Eq. (3).

A	β	γ	Q [J/mol]
4.48×10^{-6}	22.5	9.84	318×10^3

(a) Q and α

(b) A and γ

Fig. 9 Calculation method of material constants in Eq. (3).

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= A \cdot \exp(\gamma \cdot \theta) \\ 0 \leq \theta &\leq \pi/2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\dot{\epsilon}_{\min} = A \cdot \sigma^{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT} + \gamma \cdot \theta\right) \quad (3)$$

式 (3) における A , β , γ および Q の値を Table 1 に示す。式 (3) での活性化エネルギー Q は、切出し角度にほとんど依存せず $Q = 318 \times 10^3 \text{ J/mol}$ という値となった。この値は、はんだの $40 \sim 80 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 前後¹⁴⁾ に比べて大きい、耐熱鋼の $300 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ¹⁵⁾ と同程度となった。

Fig. 10 に式 (3) より算出した最小ひずみ速度と試験から得られた最小ひずみ速度との関係を示す。図中の実線は勾配 1 の直線であり、破線はこの実線からの係数 10 の範囲を示している。同図から、すべてのデータが係数 10 の範囲内で整理された。したがって、本試験の範囲内では LCP 薄膜の最小ひずみ速度と負荷応力の関係は多少のばらつきがあるものの式 (3) を用いて最小ひずみ速度を整理できることがわかる。

3・2 クリープ破断特性

Fig. 11 (a)～(c) に、3 つの試験温度におけるクリープ破断時間を負荷応力で整理した結果を示す。なお、図中右矢印をつけたデータ点は当該時間で試験を中断したことを示している。これらの図から同一応力を負荷した場合、 $\theta = 0^\circ$ のクリープ破断時間が最も長く、次いで、 $\theta = 45^\circ$, 90° の順にクリープ破断時間が短くなった。また、同一試験温度および同一応力でクリープ破断時間を比較したとき、 $\theta = 45^\circ$ のクリープ破断時間は $\theta = 0^\circ$ のそれに比べて 4 けた程度短く、 $\theta = 90^\circ$ のそれは $\theta = 45^\circ$ からさらに 4 けた程度短くなった。この傾向はすべての試験温度で見られる。この結果は LCP 薄膜では、負荷方向が主鎖が高配向している方向に近づく程、クリープ破断抵抗が大きくなることを示している。また、クリープ破断時間は試験温度に影響を受け、同一応力を負荷した場合、試験温度が高い程クリープ破断時間が短くなった。本研究での試験温度範囲では試験温度を 20K 上昇させるとクリープ破断時間は 2 けた程度短くなった。

Fig. 10 Correlation of minimum strain rate in experiments with that estimated by Eq. (3).

Fig. 11 Variation of time to rupture with stress for three types of specimens.

Fig. 12 に、クリープ破断伸びを負荷応力で整理した結果を示す。同図から各試験温度では $\theta = 0^\circ$ のクリープ破断伸びが他の切出し角度のそれに比べて最も小さく、次いで $\theta = 45^\circ$, 90° の順にクリープ破断伸びが大きくなった。この結果は、クリープ破断伸びは、負荷方向が主鎖が高配向している方向に近づく程小さくなることを示している。また、353K および 373K では一部の切出し角度を除いて、負荷応力が低くなるとクリープ破断伸びが小

Fig. 12 Variation of creep rupture elongation with stress for three types of specimens at three temperatures.

さくなり、通常の耐熱材料で観察される傾向¹⁶⁾が見られた。しかし、393Kではそのような傾向は観察されなかった。この結果は393KのLCP薄膜のクリープ破断メカニズムが353Kや373Kのそれと異なることを示唆している。しかし、クリープ変形が式(3)で統一的に記述できることや後述するようにLarson-Millerパラメータ¹⁷⁾で353K～393Kの温度範囲のクリープ破断時間を統一的に整理できたことから、明瞭なメカニズムの変化は生じなかったと推察される。

Fig. 13に最小ひずみ速度とクリープ破断時間との関係を示す。最小ひずみ速度とクリープ破断時間との関係は試験温度に依存せず切出し角度ごとに、3つの直線で整理された。したがって、LCP薄膜では切出し角度ごとに式(4)で示されるMonkman-Grantの関係式¹⁸⁾が成立する。

$$\dot{\epsilon}_{\min} \cdot t_r^m = C_{MG} \quad (4)$$

Table 2に式(4)での m および C_{MG} の値を示す。 m の値はすべての切出し角度で1.05となり、金属材料の勾配1に近い値¹⁸⁾となったが、 C_{MG} の値は切出し角度の増加に伴って大きくなった。 C_{MG} は破断延性と正の相関関係が

Table 2 Constants in Monkman-Grant equation.

	m	C_{MG}
$\theta = 0^\circ$	1.05	0.284
$\theta = 45^\circ$		0.948
$\theta = 90^\circ$		2.406

あるとされており¹⁸⁾Table 2に示した C_{MG} とFig. 12に示したクリープ破断伸びとは対応関係が見られる。すなわち、クリープ破断伸びが大きい切出し角度程、 C_{MG} も大きくなった。

3・3 クリープ破断時間の予測法

Fig. 11に示したようにクリープ破断時間と負荷応力の関係は、切出し角度および試験温度に依存するため、統一的な評価ができなかった。以下ではLCP薄膜のクリープ破断時間を切出し角度および試験温度に依存せず統一的に推定する方法について検討する。

試験温度がクリープ破断時間に及ぼす影響を考慮するため式(5)に示すLarson-Millerパラメータ¹⁷⁾を用いる。

$$P_{LM} = T(C_{LM} + \log t_r) \quad (5)$$

ここで、 T は絶対温度[K]、 t_r はクリープ破断時間[hr]、 C_{LM} は材料定数である。Fig. 14に負荷応力とLarson-Millerパラメータでクリープ破断時間を整理した結果を示す。ここで、Larson-Millerパラメータの C_{LM} の値は $\theta = 0^\circ$ の3つの試験温度でのクリープ破断時間を最もばらつきが少なく整理できる $C_{LM} = 47.8$ とした。図からわかるように、Larson-Millerパラメータを用いれば、クリープ破断時間は切出し角度ごとに直線でほぼ整理され、試験温度に依存しなかった。

クリープ破断時間に及ぼす切出し角度の影響を考慮するため、式(6)に示すような切出し角度の影響を含んだ相当応力 σ^* を考える。式(3)に示した負荷応力と最小ひずみ速度との関係では、切出し角度の影響は $\exp(\gamma \cdot \theta)$ で表すことができた。式(3)と式(6)とを対比し、 $\theta = 0^\circ$ で $\sigma^* = \sigma$ となるようにすると、 σ^* は式(7)のように示される。

Fig. 13 Correlation of time to rupture with minimum strain rate.

Fig. 14 Correlation of time to rupture with Larson-Miller parameter.

$$\sigma^* = F(\theta) \cdot \sigma \quad (6)$$

$$\sigma^* = \exp\left(\frac{\gamma}{\beta} \cdot \theta\right) \cdot \sigma \quad (7)$$

ここで、 β および γ は Table 1 に示したものと同一である。式 (7) の相当応力でクリープ破断時間を整理した図を Fig. 15 に示す。相当応力とクリープ破断時間の関係は試験温度ごとに直線でほぼ整理され、相当応力を用いることによって切出し角度がクリープ破断時間に及ぼす影響を統一して評価できた。

Fig. 16 に、式 (7) に示した相当応力と Larson-Miller パラメータですべての実験結果のクリープ破断時間を整理したものを示す。図中の実線は $\theta = 0^\circ$ の試験結果に基づいて最小二乗法で引いた直線であり、破線はこの実線からの係数 5 の範囲を示している。データのばらつきがあるものの、切出し角度と試験温度によらず、ほとんどのデータが係数 5 の範囲内で整理された。このことから、本論文で提案した相当応力と Larson-Miller パラメータを用いれば、LCP 薄膜の切出し角度や試験温度に拘らずクリープ破断時間を整理できることがわかる。

Fig. 15 Correlation of time to rupture with equivalent stress.

Fig. 16 Correlation of time to rupture using the equivalent stress and Larson-Miller parameter.

4 結 言

(1) 353K, 373K, 393K における LCP 薄膜のクリープ曲線には切出し角度および試験温度に拘らず明瞭な遷移域が観察されたが、定常域および加速域は観察されなかった。

(2) X 線回折より LCP 薄膜は MD 方向に主鎖方向が高配向していることが確認できた。このことから、負荷方向が主鎖が高配向している方向に近づく程、クリープ破断時間は長く、最小ひずみ速度は遅く、クリープ破断伸びは小さくなることが判明した。

(3) LCP 薄膜の最小ひずみ速度は、切出し角度が大きく試験温度が高い程、速くなった。最小ひずみ速度は下記の式を用いれば切出し角度と試験温度に依存せず係数 10 の範囲で整理できた。

$$\dot{\epsilon}_{\min} = A \cdot \sigma^{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT} + \gamma \cdot \theta\right)$$

(4) LCP 薄膜のクリープ破断時間は、切出し角度が大きく試験温度が高い程、短くなった。LCP 薄膜のクリープ破断時間は下記に示す相当応力と Larson-Miller パラメータ線図を用いれば、切出し角度および試験温度によらず係数 5 の範囲内で整理することができた。

$$\sigma^* = \exp\left(\frac{\gamma}{\beta} \cdot \theta\right) \cdot \sigma$$

参 考 文 献

- 1) Y. Tsukada, "Introduction of build-up printed circuit board" (1998) The Nikkan Kogyo Shinbun, LTD.
- 2) M. Sakane, "New challenges for thermo-mechanical fatigue III : Thermo-mechanical fatigue in electronic devices", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.56, No.3, pp.302-308 (2007).
- 3) T. Mori, "Super low thermal expansion curable polyamide insulating resin", Journal of Japan Institute of Electronics Packaging, Vol.10, No.2, pp.116-119 (2007).
- 4) L. Valette and R. Wiechmann, "High-performance substrate from new epoxy resin and enhanced copper foil", Circuit World, Vol.30, No.4, pp.20-26 (2004).
- 5) N. Koide and K. Sakamoto, "Liquid crystal polymer" (1988) Kyoritsu Shuppan Co., LTD.
- 6) T. Kamiya and T. Shimizu, "Liquid crystal polymer new age" (1991) Kogyo Chosakai Publishing, Inc.
- 7) The Society of Materials Science, Japan, "Engineering materials, fourth edition", pp.333-337 (2000) The Society of Materials Science, Japan.
- 8) M. Onodera, "Flexible printed circuit- Liquid crystal polymer", Japan Institute of Electronics Packing, Vol.8, No.2, pp.90-94 (2005).
- 9) A. E. Akinay, W. Brostow, V. M. Castano, R. Maksimov and P. Olszynski, "Time-temperature correspondence prediction of stress relaxation of polymeric materials from a minimum of data", Polymer, Vol.43, No.13, pp.3593-3600 (2002).

- 10) A. E. Akinay, W. Brostow, V. M. Castano and R. Maksimov, "Prediction of long-term service performance of polymeric materials from short-term tests : Creep and prediction of the stress shift factor of a longitudinal polymer liquid crystal", *Polymer Engineering and Science*, Vol.41, No.6, pp.997-981 (2001).
- 11) N. Koide, "Development of Liquid crystal polymer" (2001) CMC Publishing Co., LTD.
- 12) A. Takada, H. Danjo, M. Sakane, Y. Tsukada and H. Nishimura, "Development of miniature creep testing for solders", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Vol.69, No.683, A, pp.1082-1087 (2003).
- 13) The Society of Materials Science, Japan, "Standard creep testing for solders" (2004) The Society of Materials Science, Japan.
- 14) A. Takada, M. Sakane and Y. Tsukada, "Creep and creep rupture properties of Sn-8Zn-3Bi solder", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.56, No.2, pp.129-135 (2007).
- 15) The Society of Materials Science, Japan, "Strength and fracture of materials", pp.145-146 (2000) The Society of Materials Science, Japan.
- 16) S. Taira, "High temperature strength of metal material" (1968) Yokendo Co., LTD.
- 17) F. R. Larson and J. Miller, "A time-temperature relationship for rupture and creep stresses", *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, Vol.74, No.5, pp.765-775 (1952).
- 18) F. C. Monkman and N. J. Grant, "An empirical relationship between rupture-life and minimum creep rate in creep-rupture tests", *Proceedings of American Society for Testing and Materials*, Vol.56, pp.593-620 (1956).