電子デバイス用ポリアミド薄膜の引張特性[†]

張 聖 徳* 岡 昌 樹** 長 澤 忠***
寺 田 健 司*** 小 林 馨*** 坂 根 政 男*

Tensile Properties of Polyamide Thin Films for Electronic Devices

by

Shengde ZHANG*, Masaki OKA**, Tadashi NAGASAWA***,
Kenji TERADA***, Kaoru KOBAYASHI*** and Masao SAKANE*

This paper presents the results of tensile properties of four kinds of polyamide thin films with different contents of filler used in electronic devices. Tensile tests were performed to determine Young's modulus, proportional limit, yield stress, ultimate tensile strength and elongation of polyamide thin films. The Young's modulus of polyamide films increased with increasing the contents of filler, and the trend of the data was satisfactory simulated by the Kerner model. The polyamide film with 42% filler showed the largest proportional limit, yield stress and ultimate tensile strength. The elongation decreased with increasing the contents of filler. The most suitable filler content was around 40% from considering the coefficient of thermal expansion and mechanical properties of the films.

Key words: Polyamide, Thin film, Tensile properties, Filler, Electronic device

1 緒 言

ほとんどの電子デバイスは、熱膨張係数の異なる部品から構成されており、熱膨張係数の異なる部品が接合された箇所では電源の on/off 等の温度変化に伴って繰返し熱応力を生じる。とくに、電子デバイスの高密度実装に使用されるビルドアップ配線板は、銅薄膜配線層と絶縁用樹脂薄膜の逐次層から構成されており、繰返し熱応力によってこれらの薄膜にき裂が発生・伝播することが報告されている。¹⁾このような熱応力の低減のためには、部品間の熱膨張係数の差を出来る限り小さくする方法がある。一般に、ビルドアップ配線板用樹脂薄膜の熱膨張係数は 30ppm/K 以上であり、銅薄膜の 16ppm/K より大きく、ビルドアップ配線板の熱応力を低減のためには、絶縁樹脂薄膜の熱膨張係数を低下させることが必要となる。²⁾

絶縁用樹脂薄膜の熱膨張係数の低下法として、これまで球状シリカや球状アルミナなどの低膨張係数のフィラーを樹脂中に分散させることが広く行われてきた。フィラーの分散によって熱膨張係数を低下させることが可能であるが、反面、同分散は樹脂の機械的特性を著しく変化させることが報告されている。^{3)~7)}たとえば、武藤ら³⁾および Mouhmid ら⁴⁾はガラス繊維含有率の増加により、ポリアミド樹脂の引張強度は向上するが、破壊じん性は低下することを報告している。高橋ら⁵⁾および Masouras ら⁶⁾はフィラーの形状、分布および含有率がエポキシ樹脂のヤング率に及ぼす影響を詳細に検討した。一方、戸田ら⁷⁾はシリカ充填エポキシ樹脂のシリカを中空化することによって、弾性率は向上するが、破壊じん性は低下するこ

とを報告している。しかし、これらの研究は試験片の大きさが数 mm のバルク材の結果であり、実際にビルドアップ配線層に使用される厚さ数 10 μ m の樹脂薄膜の機械的特性に関する研究例はほとんどない。薄膜の機械的特性はバルク材とは異なり、成膜方法、組織および寸法等に依存して大きく変化することが知られている。^{8)~10)}したがって、薄膜の機械的特性をバルク材の結果から直接推定することには信頼性上問題があり、実際に使用される薄膜と同じ製膜方法や同じ厚さの薄膜の機械的特性を正確に評価することが必要とされている。

本研究では、電子デバイスの絶縁層に用いられる全芳香族ポリアミド薄膜の引張特性について考察した。フィラーの含有量を変化させた 4 種類のポリアミド薄膜試験片を用いて引張試験を行い、ヤング率、比例限度、降伏応力、引張強度および破断伸びに及ぼすフィラー含有量の影響を検討した。さらに、上述した引張特性および熱膨張係数の点からポリアミド樹脂薄膜の最適フィラー含有量を考察した。

2 試 験 方 法

本研究で用いた供試材は、フィラーの含有量が異なる 4 種類的全芳香族ポリアミドであり、Table 1 にフィラーの含有量（体積分率）および熱膨張係数を示す。また、ポリアミドの分子構造式を Fig. 1 に示す。ポリアミドに添加したフィラーは、球状シリカ (SiO₂) であり、その平均直径は 500nm である。Fig. 2 に、代表的な例として P-42 中の球状フィラーの形状を示した写真を示す。

Fig. 3 に本研究で用いた試験片の形状および寸法を示

[†] 原稿受理 平成 22 年 6 月 15 日 Received June 15, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 立命館大学工学部機械工学科 〒525-8577 草津市野路町, Dept. of Mech. Eng., Ritsumeikan Univ., Noji-cho, Kusatsu, 525-8577

** 立命館大学大学院理工学研究科 〒525-8577 草津市野路町, Graduate School of Sci. & Eng., Ritsumeikan Univ., Noji-cho, Kusatsu, 525-8577

*** 京セラ SLC テクノロジー(株) 〒520-2362 野洲市市三宅, KYOCERA SLC, Head Office, Ichimiyake, Yasu, 520-2362

Table 1 Four kinds of materials tested in tensile test.

Material	Contents of filler V_f , %	Coefficient of thermal expansion α , ppm/K
P-1.3	1.3	46
P-18	18	30
P-42	42	22
P-60	60	14

Fig. 1 Molecular structural of polyamide used.

Fig. 2 Photograph of SiO₂ filler in P-42 specimen.

Fig. 3 Shape and dimensions of specimen tested (mm).

す。試験片標点部の幅および厚さはそれぞれ 8mm および 15 μ m である。また、チャック部からの破断を避けるため、両端の幅 20mm の部分に厚さ 200 μ m のアルミニウム板を試験片の両面に貼り付けた。本試験片の厚さは 15 μ m であり、試験機のグリップへの取付け時に試験片が破断することがあるため、図中の斜線で示す部分を銅薄膜で保護し、試験前に両側の保護部分を切った後に、試験を実施した。

本研究で用いた試験機は、小型卓上試験機（島津製，EZ Test）であり，Fig. 4 に同装置の構成図を示す。試

Fig. 4 Schematic of tensile apparatus.

験装置は、荷重負荷部および変位計測部から構成されており，ロードセルの最大荷重容量および分解能はそれぞれ 500N および 0.025N である。試験片の変位は，70mm の標点間にマーキングをし，CCD カメラ（キーエンス製，CV-L50）を用いて，画像処理（キーエンス製，CV-700）によって測定した。なお，CCD カメラの分解能は 5.5 μ m である。

Fig. 5 に，ヤング率 (E)，比例限度 (σ_p)，降伏応力 ($\sigma_{0.2}$)，引張強度 (σ_B) および破断伸び (δ) の定義を P-18 の応力-ひずみ曲線を例として示す。ヤング率は応力-ひずみ曲線の初期直線部分の傾き，比例限度は応力-ひずみ曲線が直線関係から外れる点の応力，降伏応力は 0.2% 耐力，引張強度および破断伸びはそれぞれ応力の最大値および破断時のひずみとした。引張試験は大気中，室温，ひずみ速度 0.55%/s で実施した。なお，各供試材において，それぞれ 5 本ずつ試験を行い，それらの平均値を代表値とした。

3 試験結果および考察

3.1 ヤング率

Fig. 6 に，4 種類のポリアミド薄膜の代表的な応力-ひずみ関係を示す。同図から，すべての試験片において破断伸びは 5% 以下であり，今回用いた同薄膜の破断延性は小さいことがわかる。

Fig. 7 および Table 2 に，4 種類のポリアミド薄膜の

Fig. 5 Definition of tensile properties for P-18 specimen.

Fig. 6 Stress-strain curves of polyamide films.

Fig. 7 Young's moduli of polyamide films.

Table 2 Young's moduli of polyamide films.

No.	Young's modulus E , GPa (Relative deviation δ_f)			
	P-1.3	P-18	P-42	P-60
01	3.0 (1.1%)	4.3 (0.9%)	7.5 (-0.7%)	11.2 (3.4%)
02	2.9 (2.1%)	4.0 (-7.0%)	7.2 (-5.6%)	10.7 (-1.3%)
03	2.8 (-5.9%)	4.1 (-2.4%)	6.8 (-10.6%)	10.6 (-2.2%)
04	3.1 (7.4%)	4.4 (3.0%)	8.0 (6.1%)	11.0 (1.3%)
05	2.8 (-4.8%)	4.5 (5.5%)	8.4 (10.8%)	10.7 (-1.2%)
Average	2.9	4.2	7.6	10.8

ヤング率を示す。なお、表中の括弧内の相対偏差は、各測定値と平均値との差を平均値で割った値である。Fig. 7 および Table 2 から、各薄膜のヤング率の相対偏差は最大でも 10.8% のみであり、試験片間のばらつきが小さいことがわかる。同表からわかるように、ヤング率は、P-1.3

Fig. 8 Variation of Young's modulus with contents of filler.

では 2.9GPa、P-18 では 4.2GPa、P-42 では 7.6GPa、P-60 では 10.8GPa であり、フィラーの含有量に伴い増加することがわかる。

Fig. 8 に、ヤング率とフィラーの含有量との関係を示す。図中の 2 つの破線は、それぞれ Voigt 則および Reuss 則を示しており、実線は充填高分子材料のヤング率を求める Kerner 式¹¹⁾を示したものである。Voigt 則、Reuss 則および Kerner 式はそれぞれ次式で示される。

Voigt 則

$$E = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (1)$$

Reuss 則

$$\frac{1}{E} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{(1 - V_f)}{E_m} \quad (2)$$

Kerner 式

$$\frac{E}{E_m} = 1 + \frac{15(1 - \nu_f) V_f}{8 - 10\nu_f} \quad (3)$$

ここで、 E 、 E_f および E_m はそれぞれ複合材料、フィラーおよび基質樹脂のヤング率、 V_f と V_m はフィラーおよび基質樹脂の体積分率であり、 ν_f はフィラーのポアソン比である。フィラーを全く含有しない基質樹脂薄膜の入手が困難であったため、本研究では E_m をフィラー含有量の少ない P-1.3 のヤング率とした。なお、 E_f および ν_f はそれぞれ 73GPa および 0.17 とした。¹²⁾

Voigt 則および Reuss 則は、複合材料のヤング率の上限および下限を示しており、本研究で求めたポリアミド薄膜のヤング率も、両者の間に整理された。さらに、ポリアミド薄膜のヤング率は Kerner 式である実線とほぼ一致していることがわかる。Kerner 式は、球状充填高分子のバルク材のヤング率を評価する式であるが、薄膜材料においても、Kerner 式でヤング率を評価することができると考えられる。

Fig. 9 に、4 種類のポリアミド薄膜、エポキシ樹脂薄膜¹³⁾および液晶ポリマー（以下、LCP）薄膜¹³⁾のヤング率を比較した。エポキシ樹脂薄膜は、配線板の絶縁材料

Fig. 9 Comparison of Young's moduli between polyamide, epoxy and LCP.

として最も広く使用されている材料であり, LCPは低熱膨張材料として注目されている絶縁材料である. LCPはFig. 10に示すようにインフレーション法で作成されることから, ヤング率に異方性がある可能性がある. したがって, 押出し方向に対して 0° (以下, MD), 45° (同, OB) および 90° (同, TD) の3方向のヤング率を比較した. なお, エポキシおよびLCP薄膜のヤング率は, 安藤ら¹³⁾が厚さ $27\mu\text{m}$ の薄膜試験片を用いて, 引張試験から求めたものである. 同図からわかるように, P-1.3のヤング率はエポキシ (2.7GPa) のそれとほぼ同程度で大きな差はなかった. これはP-1.3のフィラーの含有量は少なく, 基質樹脂とエポキシ樹脂のヤング率の差が小さいことによると考えられる. 一方, LCPのヤング率はMD方向, OB方向およびTD方向に大きな差がなく, 3方向ともに8GPaぐらいであり, P-42のそれより大きくなった. LCPは剛直な分子の集合体であり, 成形時に分子が押出し方向に容易に配向するため, 配向方向のヤング率が大きくなる.¹⁴⁾しかし, 本研究で比較したLCPは, 熔融LCPを円筒状に押出して, 直ちに内部空気圧により円筒を横方向にふくらませるインフレーション法で製膜したものであり, 横方向にも分子が並んでいる. したがって, 3方向のヤング率の差が少なかったと推察される.

塚田ら¹⁵⁾は, 配線板の応力解析および熱疲労試験を行い, 配線板の弾性係数が低い場合, 熱応力が小さく, 寿命が長くなったことを報告した. したがって, 配線板の熱応力の低減のため, 配線板中の絶縁樹脂薄膜にはヤング率の低いものを使用する方が有効であると考えられる.

Fig. 10 Cutting directions of LCP film.

3・2 比例限度, 降伏応力および引張強度

Fig. 11およびTable 3に, 4種類のポリアミド薄膜の比例限度, 降伏応力および引張強度を示す. 比例限度を比較すると, P-1.3の比例限度はP-60のそれとほぼ同程度であるが, P-18の比例限度はそれらよりもわずかに小さく, P-42の比例限度が最も大きかった. 降伏応力および引張強度は, 比例限度と同様な傾向を示しており, 比例限度が大きいものほど, 降伏応力および引張強度も大きくなった. したがって, 本研究では代表例として, 引張強度とフィラー含有量との関係を詳細に検討した.

Fig. 12に, フィラーの含有量に伴うポリアミド薄膜の引張強度の変化を示す. 図中の実線は, Nardoneら¹⁶⁾が複合則とShear lagモデルに基づき, 一方向に配列した単繊維強化型複合材料の降伏応力の解析モデルを引張強度に適用したものであり, それは次式で示される.

$$\sigma_B = \sigma_{Bm} \left[\frac{1}{2} V_f \left(2 + \frac{L}{d} \right) + (1 - V_f) \right] \quad (4)$$

ここで, σ_B および σ_{Bm} はそれぞれ複合材料および基質樹脂の引張強度である. L/d は単繊維のアスペクト比であるが, 本研究での球状シリカは球状であるため1とした. なお, σ_{Bm} は, フィラー含有量の少ないP-1.3の引張強度とした. 式(4)から求めた引張強度の評価値は, 実験値より大きくなった. また, 同評価値はフィラーの含有量の増加に伴い単調に増加したが, 実験値であるP-18の引張強度はP-1.3のそれより小さく, また, P-60の引張強度はP-42のそれより小さくなった. このような式(4)と実験結果との不一致の理由として, 式(4)のモデルで

Fig. 11 Comparison of σ_p , $\sigma_{0.2}$ and σ_B of polyamide films.

Table 3 Proportional limit (σ_p), yield stress ($\sigma_{0.2}$) and ultimate tensile strength (σ_B) of polyamide films.

	P-1.3	P-18	P-42	P-60
σ_p , MPa	43.2	37.4	54.2	41.9
$\sigma_{0.2}$, MPa	59.0	55.4	82.1	74.0
σ_B , MPa	83.0	77.3	89.5	80.8

Fig. 12 Variation of σ_B with contents of filler.

の粒子と基質樹脂との界面の取扱いと実際の現象との差によると推察される。すなわち、式 (4) のモデルでは、フィラーと基質樹脂が完全に接着している状態を仮定しており、引張強度はフィラーの含有量の増加に伴い増加する。しかし、実際のフィラーと基質樹脂との界面は完全接着という理想状態ではなく、界面から破壊が生じる場合は引張強度が式 (4) の評価値より小さくなる。

Fig. 13 に、4 種類のポリアミド薄膜試験片の破断面の走査電子顕微鏡による観察写真を示す。同図 (a)～(d) の低倍率 (1000 倍) 写真から、4 種類の試験片ともに滑らかな破断面を示していることがわかる。また、(e)～(h) の高倍率 (50000 倍) の写真をみると、(e) の P-1.3 では破断面にフィラーがなく、基質樹脂から破断したことがわかる。一方、P-18、P-42 および P-60 の破断面ではフィラーの丸い形状および黒丸で示したような界面き裂が多く観察され、樹脂とフィラーの界面近傍から破断したことがわかる。本研究では基質樹脂とフィラーの界面破壊率 (ψ_i) を次のように定義し、P-18、P-42 および P-60 の界面破壊率を計測した。

$$\psi_i = \frac{N_i}{N_t} \times 100\% \quad (5)$$

ここで、 N_i および N_t はそれぞれ界面き裂が観察されたフィラー数および破断面で観察された総フィラー数である。測定した結果、P-60 の界面破壊率は 64.5% であり、P-42 の 37% より 2 倍程度大きくなった。Fig. 12 での P-60 の引張強度が P-42 のそれより小さくなったことは、界面での離等の影響の方が強化作用よりも大きくなることを示していると考えられる。P-18 の界面破壊率は 33% であるものの、破断面に比較的大きいフィラーが存在し、界面での離が生じやすくなり、引張強度が P-1.3 のそれより小さくなったと推察される。

3・3 破断伸び

Table 4 に、各ポリアミド薄膜の破断伸び、Fig. 14 に、フィラー含有量に伴う破断伸びの変化を示す。P-1.3 および P-18 の破断伸びはそれぞれ 4.23% および 2.96% であるが、P-42 および P-60 のそれらは 1.5% 以下であり、破断伸びはフィラーの含有量の増加に伴い単調に減少し

Fig. 13 Fracture surfaces observed by SEM.

Table 4 Elongation (δ) of polyamide films.

	P-1.3	P-18	P-42	P-60
δ , %	4.23	2.96	1.53	1.07

た。これは、フィラーを添加することによって、試験片の破断延性に主として寄与しているフィラー間の基質樹脂の量が少なくなったことによると思われる。Fig. 13 の破面観察からわかるように、破面はおもに基質樹脂とフィラーの界面であり、この場合、破断伸びは次式で近似することができる。¹⁷⁾

$$\delta = \delta_m (1 - V_f^{1/3}) \quad (6)$$

ここで、 δ および δ_m はそれぞれ複合材料および基質樹脂の破断伸びである。本研究では、式 (6) から求めた P-1.3 の破断伸びが実験値と一致するように、 δ_m の値を 5.53% と仮定し、式 (6) で求めた値を Fig. 14 の実線で示した。ポリアミド薄膜の破断伸びは実線とほぼ一致しており、

Fig. 14 Variation of elongation with contents of filler.

本研究で行ったポリアミド薄膜においても、式 (6) で破断伸びを表示することができると考えられる。

Fig. 15 に、ポリアミド薄膜の熱膨張係数とフィラーの含有量との関係を示す。図中の実線は銅薄膜の熱膨張係数である。同図からわかるように、フィラー含有量の増加に伴い、熱膨張係数は単調に低下し、P-42 および P-60 の熱膨張係数が銅薄膜のそれとほぼ同じである。前述したヤング率、強度および破断伸びを考慮して、今回用いた試験片の範囲では、最適なフィラー含有量であるポリアミド樹脂は P-42 であると考えられる。

4 結 言

(1) ポリアミド薄膜のヤング率は、フィラーの含有量の増加に伴い増加した。本研究で行った範囲においては、ヤング率とフィラーの含有量の関係は Kerner 式で表すことができた。

(2) 比例限度、降伏応力および引張強度は、P-1.3 と P-60 のそれらがほぼ同程度であり、P-18 が最も小さく、P-42 が最も大きかった。

(3) すべてのポリアミド薄膜の破断伸びは、5% より小さく、フィラーの含有量の増加に伴い単調に低下した。本研究の範囲においては、破断伸びとフィラーの含有量の関係は次式で近似することができた。

Fig. 15 Relationship between α and contents of filler.

$$\delta = \delta_m(1 - V_f^{1/3})$$

(4) ポリアミド薄膜の引張特性および銅薄膜との熱膨張係数の差から、今回試験をした範囲からは P-42 が積層基板に使用するポリアミド樹脂として最適であることが判明した。

参 考 文 献

- 1) Y. Tsukada, "Introduction of build-up circuit board", pp.101-116 (2000) Nikkan Kogyo Shimbun Ltd.
- 2) T. Mori, "Super low thermal expansion curable polyamide insulating resin", Japan Institute of Electronics Packaging, Vol.10, No.2, pp.116-119 (2007).
- 3) Y. Mutoh, I. Sakamoto and T. Matuuki, "Effect of whisker content on tensile strength and fracture toughness in glass-whisker reinforced polyamide 6.6", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineering, Vol.56, No.523, pp.416-423 (1990).
- 4) B. Mouhmid, A. Imad, N. Benseddig, S. Benmedakhene and A. Maazouz, "A study of the mechanical behavior of a glass fibre reinforced polyamide 6.6 : experimental investigation", Polymer Testing, Vol.25, pp.544-552 (2006).
- 5) K. Takahashi, T. Kobayashi, K. Kitagawa, K. Harakawa and K. Tanaka, "Experimental study on the young's modulus of particulate reinforced epoxy-resin using model specimens", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.27, No.293, pp.183-188 (1978).
- 6) K. Masouras, N. Silikas and D. C. Watts, "Correlation of filler content and elastic properties of resin-composites", Dental Materials, Vol.24, pp.932-939 (2008).
- 7) H. Toda, H. Kagajo, K. Hosoi, T. Kobayashi, Y. Ito, T. Higashihara and T. Gohda, "Evaluation of mechanical properties of hollow particle reinforced composites and analyses aimed at their improvement", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.50, No.5, pp.474-481 (2001).
- 8) K. Hashimoto, M. Sakane and M. Ohnami, "Young's modulus of thin films measured by high resolution three-points bending machine", Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, Mechanics and Materials for Electronic Packaging, Vol.187, pp.57-62 (1994).
- 9) M. Arai and T. Ogata, "Development of small fatigue testing machine for film materials", The Japan Society of Mechanical Engineering, Vol.68, No.669, pp.801-806 (2002).
- 10) Y. W. Cheng, D. T. Read, J. D. McColskey and J. E. Wright, "A tensile-testing technique for micrometer sized free standing thin films", The Solid Films, Vol.484, pp.426-432 (1995).
- 11) L. E. Nielsen, "Generalized equation for the elastic moduli of composite materials", Journal of Applied Physics, Vol.41, No.11, pp.4626-4627 (1970).
- 12) S. Isao, "Filler data book for practical use", pp.121-127 (2004) Kogyo Chosakai Publishing, Inc.

- 13) T. Ando, "Development of elastic constants evaluation for liquid crystal resin thin films used in electronic devices", Ritsumeikan University, Master thesis (2004).
- 14) F. Baba, A. Fujita and H. Hamada, "Structure and mechanical properties of injection molded thin strip of carbon fiber reinforced liquid crystalline polymer", Journal of the Society of Material Science Japan, Vol.47, No.12, pp.1282-1286 (1998).
- 15) Y. Tsukada, T. Mashimoto, T. Nishio and N. Mii, "Reliability and stress analysis of encapsulated flip chip joint on epoxy base printed circuit board", Proceeding of ASME/JSME Joint Conference for Advanced in Electronics Packaging, Vol.2, pp.827-835 (1992).
- 16) M. Hagiwara, S. Emura and Y. Kawabe, "Synthesis and property evaluation of P/M Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB particulate composites", The Iron and Steel Institute of Japan, Vol.83, No.12, pp.49-54 (1997).
- 17) The Society of Filler Technology, "Composite materials & fillers", pp.43-46 (2004) CMC Publishing Co., Ltd.