

材料開発における最新分析評価技術

(株)東レリサーチセンター 石切山一彦
〒103-0023 東京都中央区日本橋本町1丁目1番1号
kazuhiro_ishikiriyama@trc.toray.co.jp

「要旨」

材料物性は、例えば弾性率と靱性のように、相互にトレードオフ（一方が向上すれば他方が低下）の関係になることがあり、そのトレードオフを解消して物性向上を図ることが企業の研究開発現場での目標になることが多い。この相反する物性向上を図るための手がかりを得るためにも微細構造と物性の関係解明が求められる。本稿では、当社が過去に取り組んできた熱可塑性高分子やポリイミドを含めた高分子に関する分析評価事例、主に微細構造解明等による原因究明を行った事例を紹介する。熱可塑性樹脂については主に熱分析、ポリイミドについては電子顕微鏡観察、SIMS（二次イオン質量分析）、顕微 IR や AFM-IR の例を述べる。

1. 緒言

新規な分析評価技術を確立できれば、従来法では検出されなかった構造を可視化・定量化することができるようになり、製造工程時の様々な課題・トラブルに関する本質原因究明の糸口が見つかる。その原因究明に基づき抜本的な対策を講じることにより材料開発が加速することから、謂わば、分析評価は材料開発における特性向上のための羅針盤的な役割を果たしているとも言える。微細構造を調べるには様々な分析手法があるが、現在まさしく取り組んでいる分析手法・事例を公表するのは難しいことから、以下では当時は最新技術でも現在では必ずしも最新とは言えない事例も含めざるをえないことを予めご容赦頂きたい。

2. 実験及び結果と考察

2. 1 結晶性熱可塑性樹脂

高分子の製造プロセスには加熱・冷却過程があることから、その工程解析に熱分析は欠かせない。高分子の結晶サイズは nm オーダーであり、その微結晶が製造プロセスで融解・凝固することから、その現象を解明できなければ、トラブル時の本質原因究明は困難である。実は、結晶の融点 T_m にはサイズ依存性があり、次式の Thomson-Gibbs 式で示す通り、結晶サイズ λ の減少に伴い、 T_m は低下する。

$$T_m = T_m^o \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\lambda \Delta H_m^o} \right) \quad (1)$$

ここで、 T_m^o は平衡融点（サイズ無限大の結晶の融点）、 σ_e は界面張力、 ΔH_m^o は融解熱量である。 λ が小さくなると、比表面積が大きくなり、単位体積あたりの結晶と融液の間の界面張力（界面エネルギー）が増大するので、融点は低下する。すなわち、結晶内外の力学的平衡を維持するために界面張力により結晶

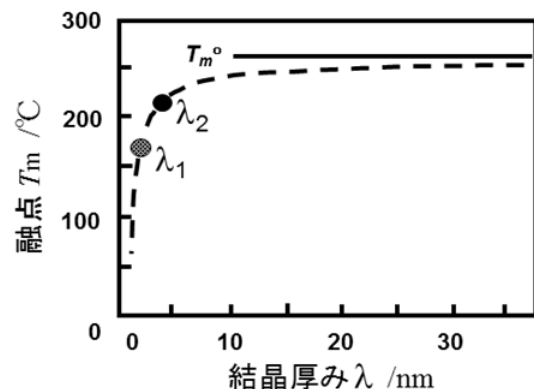


図 1 ナイロン 6 の結晶厚みと融点の関係

内部の圧力が上昇するという Laplace 式に基づき、その圧力上昇（あるいは界面エネルギー上昇）分だけ結晶の Gibbs エネルギーが上昇するので、液体の Gibbs エネルギーとの交点である融点が低下するのである。(1)式に基づきナイロン6について T_m と λ の関係を計算した結果を図1に示す。このように λ が 10 nm 以下になると融点は急激に低下する。一般的に結晶性高分子の λ は数 nm~十数 nm 程度であることが多いので、平衡融点よりも融点は低下するはずである。

しかし、実際に DSC で融点を測定すると、融点には結晶サイズ依存性がみられない。一例としてナイロン6 繊維の DSC 曲線を図2に示す¹⁻³⁾。未延伸糸、そして2.5倍から5.0倍まで延伸した繊維について普通にサンプリング(ただし細かく切断して繊維どうしが重ならないようにサンプル容器に配置)して DSC 測定すると、どの繊維でも 230°C 付近に融解ピークがみられ、融点はほぼ同じで延伸倍率に依存しない。

ところが、X 線回折で結晶サイズを測定すると、延伸糸では 2.4 nm~3.1 nm であることから、本来、図1から予想されるように融点にサイズ依存性がみられるはずである。それでは何故、延伸糸の融点と同じなのであろうか。これは DSC の装置で昇温する間に、再組織化・再結晶化が起こり、結晶サイズが大きくなったためと解釈される。実際、再組織化・再結晶化を抑制するために、アセチレンガス導入& γ 線照射により非晶部分のみを化学的に架橋(ナイロンのみ可能)してから DSC 測定すると、図2の 150°C から 170°C に融解ピークがみられ、通常の融点よりも実に 50~80°C 低い温度領域で融点、すなわち本来の ZEP (Zero-entropy- production) 融点が観測される。

ZEP 融点を使うと、様々な物性を説明することができる。一例を図3に示す³⁾。これはナイロン6 繊維について、熱水収縮率と融点の関係を調べた結果である。普通にサンプリングして DSC 測定すると、全ての繊維でほぼ同じ融点を示すので、熱水収縮率との相関は認められないのに対して、再組織化・再結晶化を抑制した状態で(ZEP)融点を測定すると、熱水収縮率と融点に明確な逆相関が認められ、すなわち ZEP 融点が高いほど、再組織化・再結晶化し

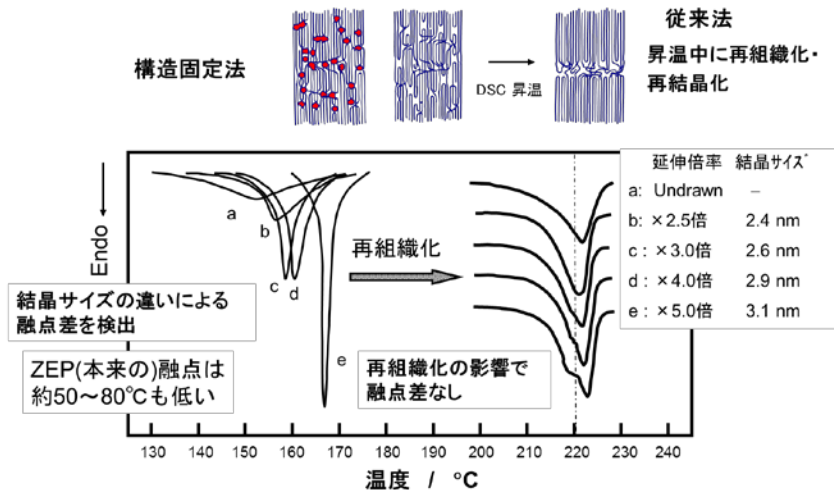


図2 延伸倍率の異なるナイロン6 繊維の DSC 曲線

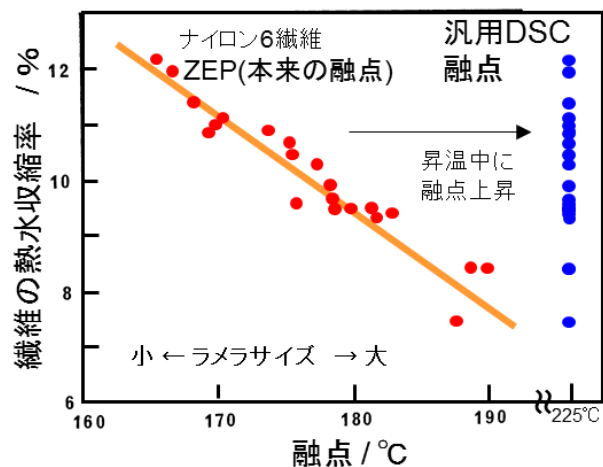


図3 ナイロン6 繊維の熱水収縮率と融点の関係

易く、熱水収縮率が大きくなることがわかる。これにより熱水収縮の本質原因が再組織化・再結晶化に依拠すると解明される。本手法は繊維の高次加工工程における様々な問題解決に活用された。

ところで、ナイロンでは非晶部分のみを化学的に架橋できるので、ZEP 融点を測定することができたが、ナイロン以外の高分子にはその方法は適用できない。そこで登場したのが、高速カロリメトリー-FSC(Fast Scanning Calorimetry) である。再組織化・再結晶化が起こるよりも速く、高速で昇温すれば、再組織化・再結晶化を抑制することができるので、本来の融点である ZEP 融点が観測されることになる。FSC は、Rostock 大学の Schick 教授らによって開発された手法で、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)の技術を活用して、ヒータとセンサーを組み込んだチップの試料台に数十 μm の大きさの試料を乗せて、急速昇降温できるようにした熱量計である。通常の DSC では昇温速度が 4°C/s^{-1} 程度であるが、FSC では $10000^{\circ}\text{C/s}^{-1}$ 以上を実現できる。この FSC を使って $1000\sim 3000^{\circ}\text{C/s}^{-1}$ の昇温速度でポリエチレ

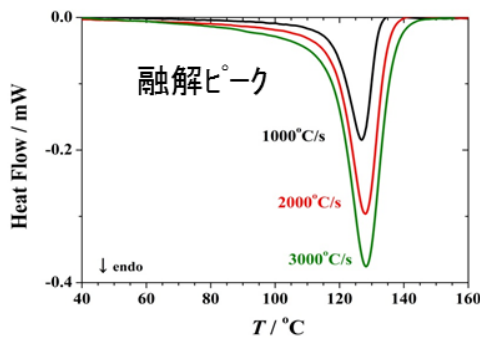


図4 高速カロリメーター (FSC)で測定したポリエチレンの融点

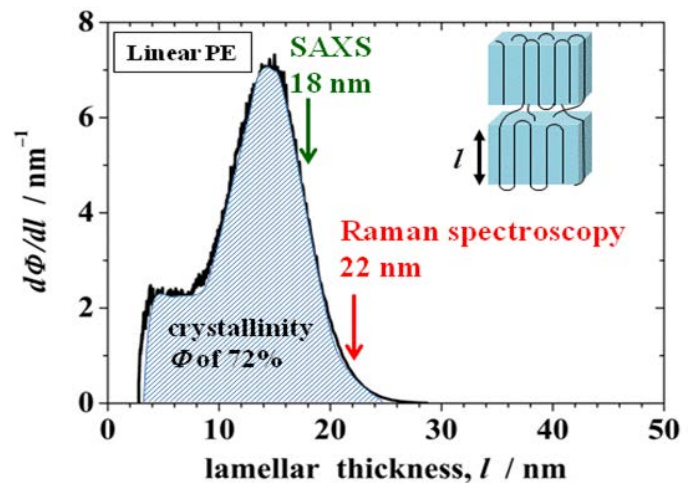


図5 ポリエチレンの結晶ラメラサイズ分布曲線 (図4 から算出)

ンの融点を測定した結果を図4に示す⁴⁾。これは急速に昇温して再組織化・再結晶化を抑制した状態で測定しているため、ZEP融点を直接観測していることになる。融点に温度分布があるのは、結晶サイズが均一でなく、分布しているからである。そこで、融点分布から熱的遅れをデコンボリューションにより除外してから(1)式を使って結晶サイズ分布を求めた結果を図5に示す。平均結晶サイズは、小角X線散乱により18 nm、ラマン散乱により22 nmと見積もられていることから、各手法での算出時の仮定を考慮するとFSCの結果とよく対応しており、図5の結晶サイズ分布

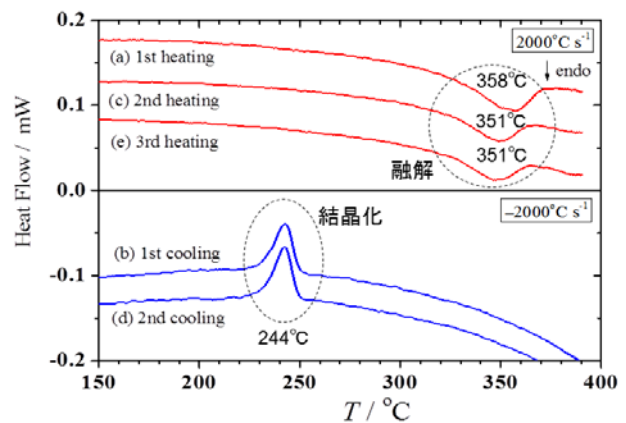


図6 ポリアクリロニトリルのFSC曲線
高速で昇温すると環化発熱反応が高温にシフトするため、結晶の融解、結晶化が繰り返し観測される

は妥当な結果と判断される。

ところで、冷却速度は通常の DSC では $0.3^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度であるのに対して、FSC では $6000^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ と急速冷却が可能であり、これを使うと、ポリプロピレンなどの急速冷却時に生じる中間相・メゾ相（あるいは Condis 結晶）の生成過程も検出でき、射出成型などの工程に近い条件下での測定が可能となることから、実際の製造工程の様々な問題解決に活用され始めている。

また FSC を使うと、結晶の融点よりも熱分解温度が先に生じてしまい、これまで融点が観測されなかった高分子について融点を直接測定できる場合がある。すなわち、昇温速度依存性は融点よりも熱分解温度の方が大きいため、昇温速度を速くすると、融点よりも熱分解温度が高温側にシフトするので、融点が観測可能となる。実例としてポリアクリルニトリル(PAN)の FSC 結果を図 6 に示す⁵⁾。PAN は昇温すると、環化による発熱反応が起こり、融点を観測することはできなかったが、FSC を使うと図 6 のように、昇温過程では 350°C 付近に融解による吸熱ピーク、冷却過程では 244°C 付近に結晶化による発熱ピークが観測され、しかも昇降温の繰り返しの間に可逆的に融解と結晶化が生じることが認められる。このように FSC を使えば、これまで熱分解により観測が難しかった融点を検出可能になる。

2. ポリイミド樹脂

2. 2. 1 銅上形成ポリイミドフィルム⁶⁾

(1) はじめに

ここでは、フレキシブルプリント基板の簡易モデルとして、銅の上に形成したポリイミドフィルムについての事例を紹介する。シリコン基板上に $0.3\mu\text{m}$ の銅をのせ、その上にポリアミック酸をスピンコートしてから 250°C で 30 分間、キュアすることにより $1.5\mu\text{m}$ のポリイミドを形成した。試料は、防錆剤を添加したものと無添加の 2 種類を準備し、強制劣化条件 (121°C 、湿度 100%、24 時間) で湿熱処理してから、密着性（ピール強度）を調べた（図 7）。防錆剤 (1H-tetrazole) を 1wt% 添加したポリイミドは、無添加のポリイミドよりもピール強度が

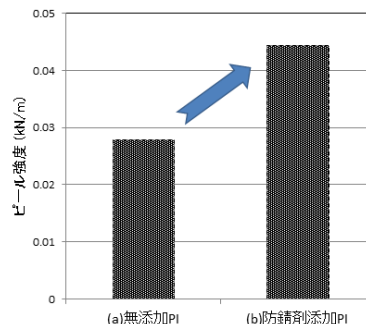
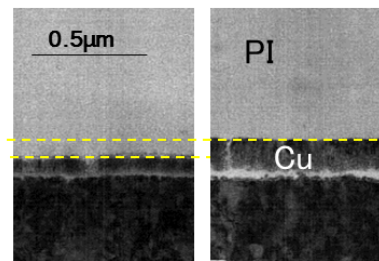


図7 Si 基板/Cu($0.3\mu\text{m}$)/ポリイミドフィルム($1.5\mu\text{m}$)を強制劣化後に測定した密着強度。強制劣化条件 (121°C 、湿度 100%、24hr)



(a) 無添加PI (b)防錆剤無添加PI

図8 Si 基板/Cu/ポリイミドフィルムの断面 TEM 観察結果

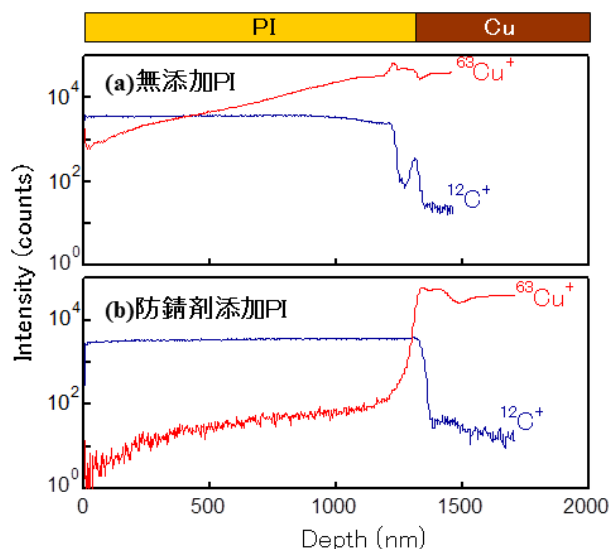


図9 D-SIMS 法により測定した Si 基板/Cu/ポリイミドフィルムのデプスプロファイル

高く、ポリイミドと銅との密着性が高いことがわかる。

(2) 電子顕微鏡観察(TEM)

そこで、各断面について透過型電子顕微鏡 TEM で観察してみると、図 8 に示すように、防錆剤添加(b)に比べて、防錆剤無添加(a)のポリイミドの方が、銅薄膜の厚みが薄くなっていることから、(a)では銅イオンがポリイミドに拡散している可能性が示唆される。

(3) 二次イオン質量分析(SIMS)

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry、SIMS) は、固体表面の不純物元素を高感度に分析できる表面分析手法であり、なかでもダイナミック SIMS (D-SIMS) 法は、1 次イオンを照射してスパッタリングしたときに生成する 2 次イオンを質量分析することにより、元素濃度の深さ方向分析が可能になる手法である。図 9 に D-SIMS 法を用いて、Si 基板/Cu/ポリイミドフィルムに存在する銅と炭素の濃度について表面からの深さ分布、デプスプロファイルを測定した結果を示す。防錆剤添加品(b)では表面から 1.2 μm 付近で Cu の明確な濃度差が観測されるのに対して、防錆剤無添加品(a)では Cu の濃度変化がなだらかであり、図 8 の断面 TEM 結果から予想される通り、ポリイミド中に銅元素(イオン)が拡散していることがわかる。通常、D-SIMS 法は半導体関連材料の分析に活用されているが、高分子材料の表面付近に存在する特定元素のデプスプロファイルを調べるときにも有用である。

(4) 顕微 ATR

一方、試料を斜めに切削して斜めの断面出しをしてから顕微 ATR により IR スペクトルの表面からの深さ依存性を調べた結果を図 10 に示す。防錆剤添加品(b)では、IR スペクトルはそれほど変化しないのに対して、防錆剤無添加品(a)ではカルボン酸塩に起因するピークが増大し、特に界面に近づくほどカルボン酸塩の強度が強くなることがわかる。

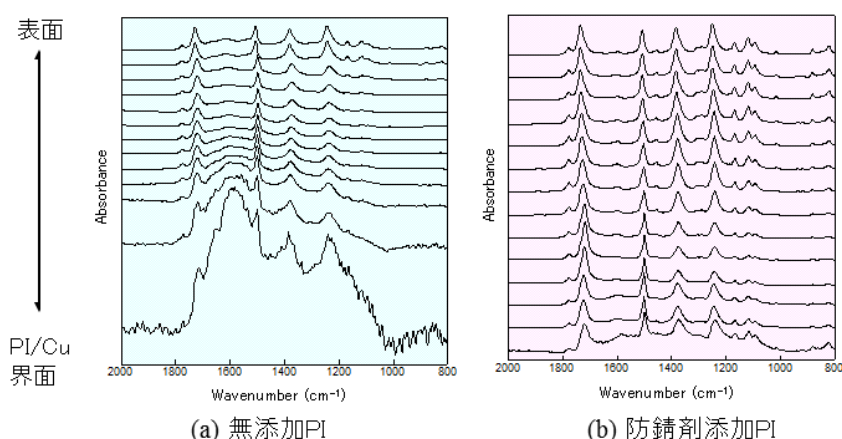


図 10 Si 基板/Cu/ポリイミドフィルムの斜め切削後の顕微 ATR による深さ方向分析結果

以上の結果から、カルボン酸塩の形成がピール強度低下の原因に関係している可能性が示

唆される。

(5) AFM-IR

そこで、ポリイミドの劣化による構造変化を詳しく調べるため、AFM-IR法を適用した。AFM-IRは、原子間力顕微鏡AFMを用いてIRスペクトルを測定する装置である。従来の顕微IRでは、赤外線の波長よりも小さい領域を測定することは原理的に不可能であったが、AFMを使って吸収強度を検出することにより、赤外線の波長以下のサブミクロンの分解能で測定が可能になる。測定原理は、試料に赤外レーザー光をパルス状に照射すると、試料が赤外線を吸収して熱膨張するため、試料が厚み方向に上下に振動するので、その減衰振動を針のようなAFMのカンチレバーで検出することにより、赤外の吸収強度を求めるといものである。AFMのカンチレバーで検出するため、空間分解能は約100nmと従来の顕微IRに比べて100倍向上する。

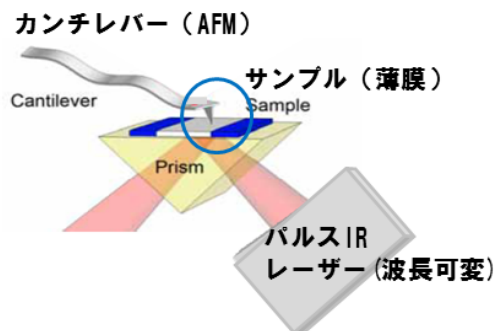


図11 AFM-IRの装置構成

このAFM-IRを使って、防錆剤無添加のポリイミドフィルム（強制劣化品）の濃度マッピングを測定した結果を図12に示す。(A)はポリイミド、(B)はポリアミック酸、(C)はカルボン酸塩の濃度でマッピングしたものである。これらの結果から、銅とポリイミドの界面の1 μ m付近において、ポリイミドの濃度低いのに対して、ポリアミック酸の濃度が高いことから、キュアが不十分であること、またポリアミック酸の一部は銅と反応してカルボン酸塩を形成していることがわかる。これらが脆弱層を形成し、ピール強度低下の原因になっているものと推定される。

なお、分析電子顕微鏡でも元素情報は得られるが、AFM-IRのように官能基情報が微小領域で得られるメリットはものづくりにおいて極めて大きく、現在、様々な先端材料の製造工程の解析に活用されはじめている。

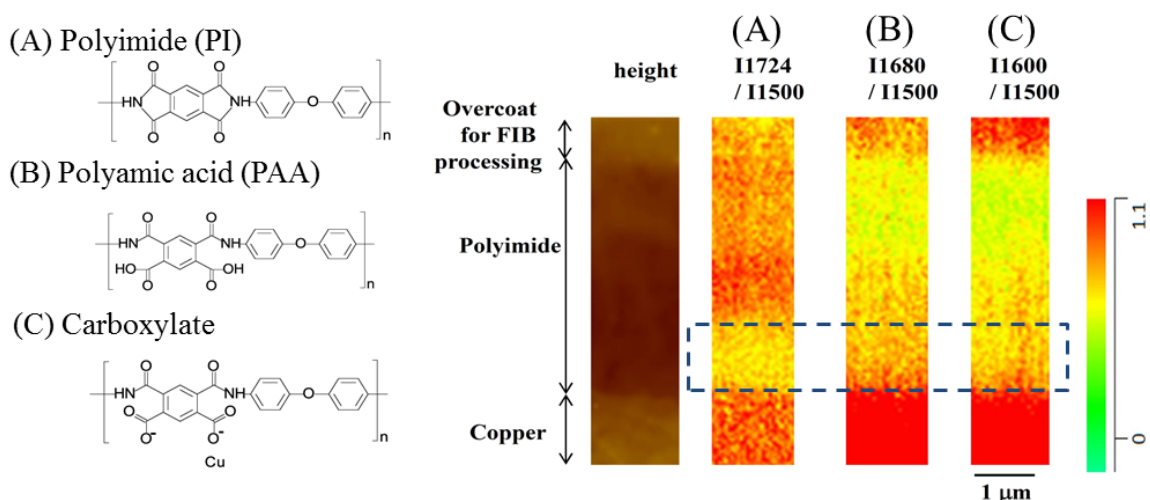


図12 Si基板/Cu(0.3 μ m)/ポリイミドフィルム(1.5 μ m)の強制劣化後のAFM-IR結果

2. 2. 2 ポリイミドフィルムの分子配向

次にポリイミドフィルムの分子配向について測定した事例を示す。

図 13 に示す通り、通常、ポリイミドは、可視励起では蛍光の影響によりラマンスペクトルを取得できないが、近赤外レーザーを使うと、蛍光の影響を受けずに、ラマンスペクトルを取得できる。この近赤外レーザーを使ってポリイミドフィルムの表面および断面方向からレーザー偏光の角度依存性を測定した結果を図 14 に示す。表面からでは B のように角度依存性がみられないが、断面からでは A のように明確な角度依存性がみられる。ここで 0 度と 180 度方向はフィルム面の方向であることから、フィルム面に分子がスタッキングして配向していることが示唆される。本手法は、ポリイミドフィルムの分子配向に起因する様々なトラブル解明に活用されている。

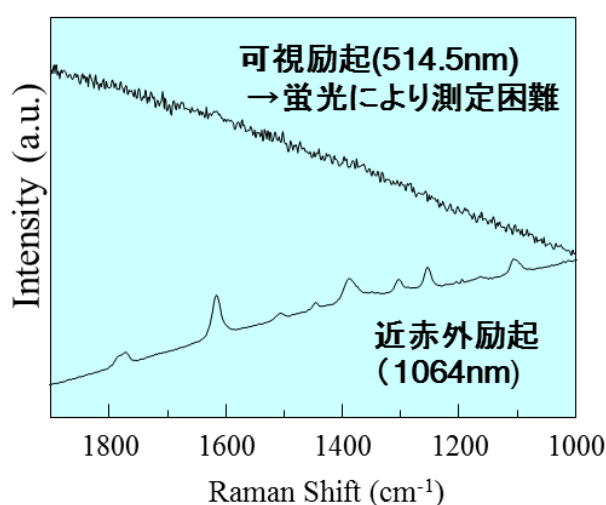


図 13 ポリイミドフィルムのラマンスペクトル

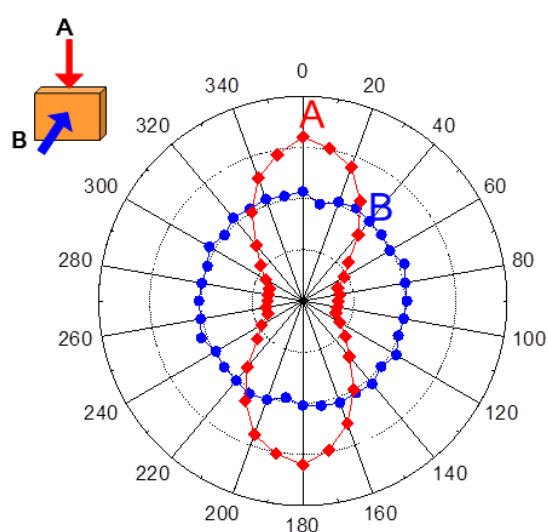


図 14 ポリイミドフィルムのラマン強度 (1610cm⁻¹) の角度依存性

2. 2. 3 アラミドイミドの熱分解挙動

アラミドイミドで被覆された導線について熱天秤—質量同時分析 (TG-MS) を行った結果を図 15 に示す⁷⁾。図中には温度変調 DSC の結果も示すが、これにより 287°C にガラス転移点 T_g があることがわかる。この T_g 付近で、残存溶媒の NMP や水、あるいは CO₂, CO などの発生がみられる。NMP の沸点は 202°C であるので、NMP の沸点よりも高い温度の T_g で主鎖の運動が活発になり、高分子のネットワークに閉じ込められていた残像溶媒が放出されて検出されたことがわかる。重量減少は 0.06% 程度と少ないにもかかわらず、高感度な質量分析計を使うと微小な発生ガスでも検出できることから、本手法は製造工程時の発生ガスに伴う様々なトラブル解明に活用されている。

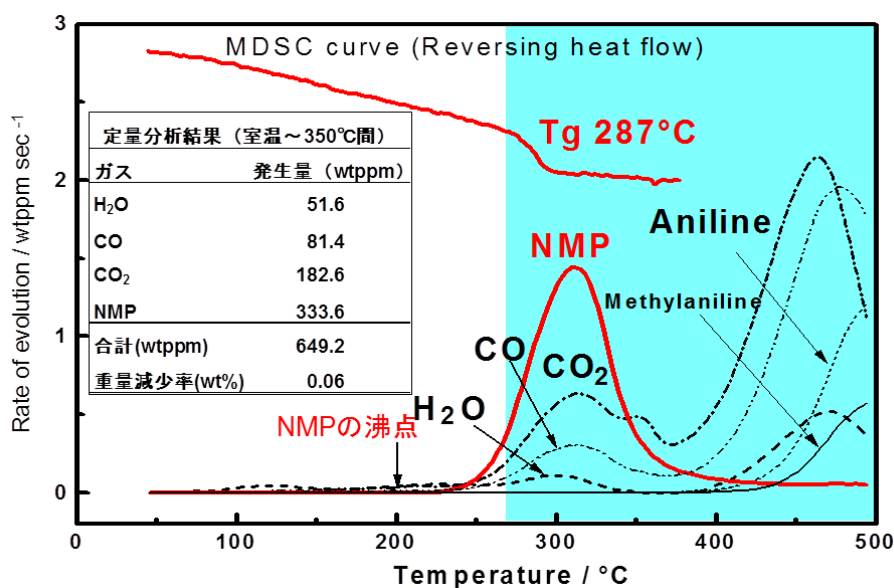


図 15 TG-MS 法によるアラミドイミド導線の発生気体分析結果

3. まとめ

製造現場では未だに熟練工による勘に頼るものづくりが行われている場合があるが、分析・評価に基づき科学的に本質原因を究明して抜本的に課題解決を図るアプローチによるものづくりの進展に期待したい。

4. 参考文献

- 1) M.Todoki, K.Kawaguchi, J. Polym. Sci., Polym, Phys. Ed., 15, 1507 (1977).
- 2) 十時稔, 川口達夫, 熱測定, 12, 2 (1985).
- 3) 高分子学会編、「高分子の物性〈1〉熱的・力学的性質 (新高分子実験学 8)」共立出版、(1997).
- 4) Y. Furushima, M. Nakada, M. Murakami, et al., *Macromolecules* **48** 8831-8837 (2015).
- 5) Y. Furushima, M. Nakada, H. Takahashi, K. Ishikiriya, *Polymer*, 55, 3075 (2014).
- 6) N. Baden, M. Yasuda, A. Yoshida, N. Muraki, *Proceedings Of The 22nd International Symposium On The Physical And Failure Analysis Of Integrated Circuits*, 496-499 (2015).
- 7) 発生気体分析法による熱安定性の短時間評価法の検討、電気学会技術報告 第 529 号、57 (1995).