



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	芳香族高分子ポリイミドの高温熱処理電子線照射による構造変化
Author(s)	石橋, 輝雄; Ishibashi, Teruo; 依田, 修 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 125, 21-27
Issue Date	1985-03-29
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41920">https://hdl.handle.net/2115/41920</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	125_21-28.pdf



## 芳香族高分子ポリイミドの高温熱処理 電子線照射による構造変化

石橋輝雄\* 依田修\*\*  
萩原幸\*\* 小田島晟\*

(昭和59年11月30日受理)

### Structural Changes in an Aromatic Polyimide on Annealing at High Temperatures and Electron Irradiation

Teruo ISHIBASHI\*, Osamu YODA\*\*, Miyuki HAGIWARA\*\*, and Akira ODAJIMA\*

(Received November 30, 1984)

#### Abstract

The fine structure and molecular aggregation in the partially oriented state of an aromatic polymer, polyimide (PI) were investigated by means of wide-angle x-ray scattering (WAXS) and small-angle x-ray scattering (SAXS).

By applying the Hosemann's analysis to the line broadenings in the WAXS, it was found that the length of the x-ray coherence region is about 80 Å and that its value remains constant on annealing at high temperatures and/or electron irradiation. It was also shown on annealing that the second kind of distortion, the so-called *g*-factor decreases from 3.7~4.0% of the as-drawn PI to 2.0~2.5% but holds its value on electron irradiation.

The SAXS curves show that after annealing at high temperatures the molecular aggregation in the as-drawn PI is of a two phase structure, composed of the high and low density regions. On the other hand, molecular aggregation in the as-drawn PI has not been clearly clarified in terms of the SAXS measurement.

#### 1. はじめに

ポリイミド (PI) は、耐熱性に優れ、機械的にもタフな芳香族高分子であり、これまでに宇宙機器や重電機器などに、またごく最近では LSI の絶縁薄膜やフレキシブルプリント基板などエレクトロニクス分野において使用されている。一方、半剛直性分子鎖よりなる PI の凝集構造については、最近二三の報告があらわれている。

磯田ら<sup>1)</sup>は、PI は均一な非晶構造をとっているが熱処理することによって高密度相と低密度相からなる二相構造になることを小角 X 線散乱 (SAXS) の解析により明らかにした。Russell らも<sup>2)</sup>、熱処理した PI については同様な結果を報告し、彼等は分子鎖に直角方向に密度差を生ずる二相構造を考えている。一方、Tuichiew ら<sup>3)</sup>は、延伸 PI が延伸方向に分子鎖が配向して長周期 180 Å の超格子構造が出現することを明らかにした。このように PI の凝集構造については、これ

\* 応用物理学科 応用数理物理学講座

\*\* 日本原子力研究所 高崎研究所 第四開発課

まで相反する結果があってもまだ確定されていない。また最近、高橋ら<sup>4)</sup>は、熱イミド化した PI が長距離秩序をもつ相が存在することを、広角 X 線散乱 (WAXS) の測定と分子構造を仮定したシミュレーションとから明らかにした。また、Russell ら<sup>5)</sup>は、SAXS の中心散乱 ( $2\theta \leq 0.5^\circ$ ) の解析より、PI は、50~150 Å の大きさに分布をもった、ポイドが存在することを明らかにした。

これらの研究から、半剛直性分子鎖からなる結晶性の低い PI がどのような凝集構造をとっているかについては、かなり明らかにされているが多くの問題が残されている、とくに PI の高密度相、低密度相のそれぞれについての微細構造については、ほとんど明らかにされていないといっ

てよい。本稿の目的は、延伸 PI を用いて未延伸 PI との凝集構造のちがいを検討すること、更に延伸 PI を用い、熱処理、電子線照射することによって高密度相の微細構造の変化を SAXS, WAXS により明らかにすることである。

## 2. PI 延伸試料の配向特性

ポリアミド酸 (Du Pond RC5878) 溶液をガラス基板上 300°C でイミド化した On Substrate · PI, ガラス基板からはがした後自由状態で 300°C でイミド化した Off Substrate · PI の X 線写真

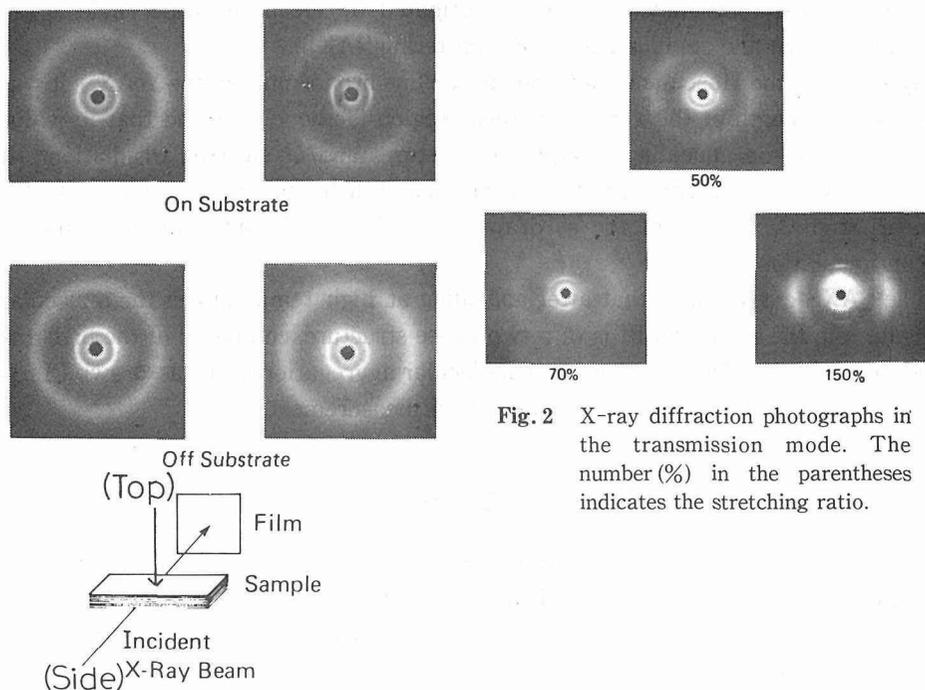


Fig. 2 X-ray diffraction photographs in the transmission mode. The number (%) in the parentheses indicates the stretching ratio.

Fig. 1 Wide-angle diffraction photographs of samples imidized on substrate and off substrate. Those on the left were taken with the incident beam normal to the film surface and on the right with the incident beam entering the side of the film.

脚注：Fig. 1, Fig. 2 の X 線写真は、IBM San Jose 研究所の Russell 博士から送られてきたものである。

を Fig. 1 に示す。On Substrate・PI の X 線写真は、top 方向から X 線入射したとき一様なリングになっているが side 方向からでは弧状のパターンを示している。したがって、この試料では、分子鎖が試料面に平行に配向していることがわかる。しかし、市販のカプトンに較べて面配向は少ない。Off Substrate・PI の X 線写真では、両方向とも一様なリングを示し、この試料では特異な面配向が全くないことがわかる。

On Substrate・PI を 50~150% 延伸した PI の X 線写真を Fig. 2 に示す。延伸率 70% の延伸 PI ではまだ十分でないが延伸率 150% の延伸 PI では明瞭な X 線繊維パターンを示している。すなわち延伸率 70% の延伸 PI では、まだ十分に分子鎖が延伸方向と平行に配列していない。

本実験では、On Substrate・PI の延伸率 70% の延伸 PI を用いている。

### 3. 実験方法

#### 3. 1 試料

2. で述べた可溶性のポリアミド酸をガラス基板上で熱イミド化した PI が、Russell 博士より提供された。この PI は、温度 300°C で延伸率 70% 延伸されて、その厚さは、0.024mm であった。

#### 3. 2 熱処理

延伸 PI をアルゴン密封中で温度 400°C、450°C で 2 時間熱処理を行った。熱処理は、末端自由で行ったが熱処理による延伸方向の収縮は約 10% であった。

#### 3. 3 電子線照射

延伸 PI を空気中で 6,000Mrad (照射率 1Mrad/min)、室温で照射した。照射試料は、淡い黄色から茶褐色に変色したが大きさに変化はなかった。

#### 3. 4 WAXS

X 線発生装置は、理学電機製 RU-100 PL (40KV, 80mA) を用いた。デフラクトメータは SG-9、X 線強度は、パルスハイトアナライザー、シンチレーションカウンターで測定した。X 線源は  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )、Ni フィルターを使用、スリット系は、第 I (1/6° 発散)、第 II (0.15 mm)、第 III (1/6° 受口) であった。

延伸 PI については、延伸方向を子午線方向、それと垂直方向を赤道線方向とした。それぞれの方向について、対称透過法により X 線強度を測定した。子午線方向については、 $\Delta 2\theta=0.1^\circ$  おきに 200 秒間の X 線強度を測定した (ステップスキャン法)。

回折プロファイルから真の積分幅を求めるため標準試料として PI 試料と厚さの等しいトリオキサン単結晶を用いた。

#### 3. 5 SAXS

原研高崎研にある理学電機製 RU-3 型の X 線発生装置 ( $\text{CuK}\alpha$ )、小角 X 線散乱装置 I 型を用いた。X 線源の単色化には Ni フィルターを用いた。スリット系は、X 線発生源から検出器の方向へ第 I (0.3×11mm)、第 II (0.2×11mm)、第 III (0.1×15mm)、第 IV (0.1×15mm) より構成された。X 線強度は、パルスハイトアナライザー、シンチレーションカウンターを用い、垂直ビーム透過法で測定した。X 線強度は、試料の吸収補正と空気散乱補正を次のようにおこなった<sup>6)</sup>。

吸収補正は

$$I_0(2\theta) / I(2\theta) = \mu t (1 - \sec 2\theta) / \exp \{ \mu t (1 - \sec 2\theta) \} - 1 \quad (1)$$

によっておこなった。

ここで  $I(2\theta)$  は、試料からの X 線強度、 $I_0(2\theta)$  は、試料による吸収がないときの X 線強度、 $\mu$

は試料の吸収係数、 $t$ は試料の厚さである。測定試料の $\mu t$ は、近似的な値として試料の元素組成と厚さから計算で求めるほかに、単色ビームを試料に通したときの強度減少から実験的に決定した。

空気散乱の補正は

$$I(2\theta) = I_{\text{ob}}(2\theta) - I_{\text{air}}(2\theta) \cdot \exp(-\mu t) \quad (2)$$

によっておこなった。

ここで $I_{\text{ob}}(2\theta)$ は、実測のX線強度、 $I_{\text{air}}(2\theta)$ は、試料が入っていないときの空気散乱強度である。

## 4. 実験結果

### 4. 1 SAXS

Fig. 3は、 $2\theta = 0.5^\circ \sim 4.0^\circ$ までの範囲にわたって測定したSAXSである。 $2\theta \approx 0.9^\circ$ 付近(面

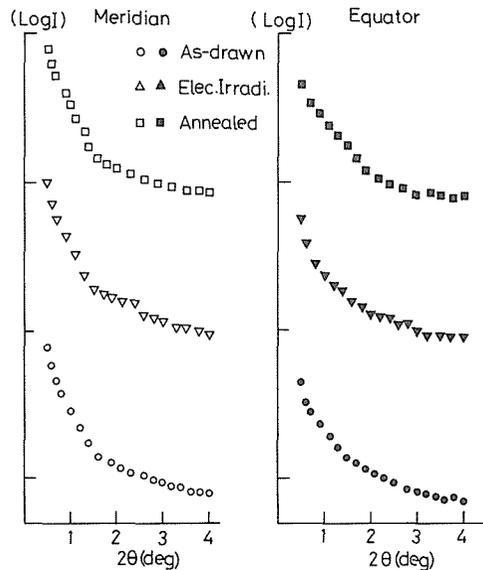


Fig. 3 The logarithm plots of corrected x-ray intensity as a function of angle for the as-drawn, annealed and electron irradiated PI films.

間隔 $100\text{Å}$ )に結晶性高分子に比して強度が小さいがショルダーが、いずれの試料にも、赤道線、子午線両方向に認められる。延伸PI、電子線照射PIでは、その強度は極めて小さい。熱処理PIでは、ショルダーは、明らかに大きくなっている。 $2\theta \approx 2.5^\circ$ 付近(面間隔 $40\text{Å}$ )にピークが、とくに電子線照射PIに赤道線、子午線両方向に認められる。いずれの試料においても、 $2\theta \leq 0.5^\circ$ で中心散乱が極めて大きいのが特徴である。

### 4. 2 WAXS

延伸PIおよび熱処理PI、電子線照射PIの赤道線方向のWAXSをFig. 4に示す。(002)回折ピークが $2\theta = 5.5^\circ$ に現われ、これは分子鎖の繰り返し単位に起因する。熱処理PIでは、 $2\theta \approx 20^\circ$ 付近での非晶的ハローの強度は、やや減少するが、この上に明瞭な結晶的パターンが重なって現

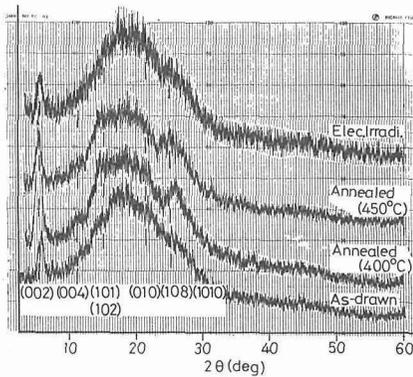


Fig. 4 X-ray diffraction patterns along the equator for the as-drawn, annealed and electron irradiated PI films.

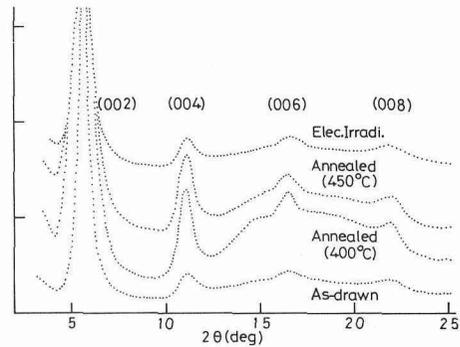


Fig. 5 X-ray diffraction patterns along the meridian for the as-drawn, annealed and electron irradiated PI films.

われてくる。電子線照射はPIでは、結晶的パターンの増減も認められず非晶的ハローの強度もほとんど変化が認められない。

延伸PIおよび熱処理PI、電子線照射PIの子午線方向のWAXSをFig.5に示す。熱処理PIでは、(00 $l$ )回折強度は増加して、半価幅は減少する。一方、延伸PIでは明瞭でなかった非晶的ハロー強度は、明らかに増加している。電子線照射PIでは、(00 $l$ )回折強度、その半価幅、非晶的ハロー強度は、ほとんど変化しない。

## 5. 考 察

磯田ら<sup>1)</sup>およびRussellら<sup>2)</sup>の未延伸PIのSAXSと異なって、延伸PIのSAXSの $2\theta \approx 0.9^\circ$ 付近には、Fig.3に示すようにピーク強度が子午線、赤道線両方向ともにみられないのは、Russellら<sup>2)</sup>が60%まで延伸したPIではSAXSの強度が消失する結果と一致する。

延伸PIのSAXSにピーク強度が認められないのは、延伸により、ポイドが形成され、これが中心散乱の増加をもたらせたためか、または高密度相と低密度相の密度差が減少したためかは、決めることはできない。熱処理した延伸PIのSAXSのショルダーが増加しているのは、高密度相と低密度相との密度差が大きくなったことによると考えられる。しかしこの強度は、ポリエチレンなどのような結晶性高分子に比べて極めて小さい。電子線照射した延伸PIのSAXSのショルダーがほとんど変化しないのは、PIの一次構造が変化しても100Åでの密度差に大きな変化を及ぼさないことによるであろう。

磯田ら<sup>1)</sup>は、PIの構造よりなる市販品のカプトンでは、SAXSの $2\theta \approx 2.5^\circ$ 付近に弱いピークが認められることについて非晶構造で説明がつかず、超格子構造をとる不均一性を提唱している。Fig.3にみられるように、 $2\theta \approx 2.5^\circ$ の散乱強度は、延伸PI、熱処理PIに弱くみられるけれども、電子線照射PIでは明らかに大きく出現している。このことは、 $2\theta \approx 2.5^\circ$ のピークは分子鎖の構造の乱れによる(001)回折と考えられる。その理由は、Kazaryanら<sup>7)</sup>がPIの構造解析により求めた $C_0 = 32\text{Å}$ を用いると消滅すべき(001)回折が現れたと考えられるからである。Fig.4に示す、赤道線方向のWAXSの積分強度における結晶的回折強度の割合は、延伸PIと電子線照射PIでは変化なく、熱処理PIでは増加している。この結果は、磯田ら<sup>1)</sup>が密度の値から出した熱処理

による結晶分率の増加とよい一致を示す。

一般にパラクリスタル結晶の X 線回折プロフィールは、可干渉領域の大きさと第 2 種の乱れ、いわゆる格子歪との convolution で表わされる。Hosemann<sup>8)</sup>は、この二成分の分離を X 線結晶回折プロフィールをコーシ型と仮定して次式により行った。

$$\beta_0(hkl) = \frac{1}{L_{hkl}} + \frac{(\pi g)^2 m^2}{\bar{d}_{hkl}} \quad (3)$$

ここで  $\beta_0(hkl)$  : ラジアンで表わした X 線回折プロフィールの積分幅、 $g$  :  $(hkl)$ 面に垂直な方向の格子ベクトルの相対的な距離のゆらぎ、 $m$  : 反射次数、 $\bar{d}_{hkl}$  :  $(hkl)$ 面の平均距離である。

Fig. 5 の子午線方向の WAXS から散漫散乱のバックグラウンドをスムーズイングして除き、(002) 回折から (008) 回折までの回折プロフィールの積分幅  $B(00l)$  を求め、これらの回折プロフィールをコーシ型と仮定して積分幅  $\beta_0(00l)$  を次式により求めた。

$$\beta_0(00l) = B(00l) - b \quad (\theta \approx \theta_{00l}) \quad (4)$$

ここで  $b(\theta \approx \theta_{00l})$  は、標準試料トリオキサン単結晶から求められた積分幅である。

(4)により補正された積分幅  $\beta_0(00l)$  を用いて、Hosemann プロットをした結果を Fig. 6 に示す。ここで  $m=0$ での逆数は、X 線可干渉領域の大きさ、直線の傾きは、格子歪をあらわしている。可干渉領域の大きさは、延伸 PI、熱処理 PI、電子線照射 PI いずれも  $L_{00l} = 80 \text{ \AA}$  で一定値をとる。高橋ら<sup>4)</sup>は、(002) 回折のみのプロフィール解析により可干渉領域の大きさ  $L_{00l} = 70 \text{ \AA}$  と報告している。この解析では格子歪を考慮していないが Hosemann プロットから出した値とかなりよい

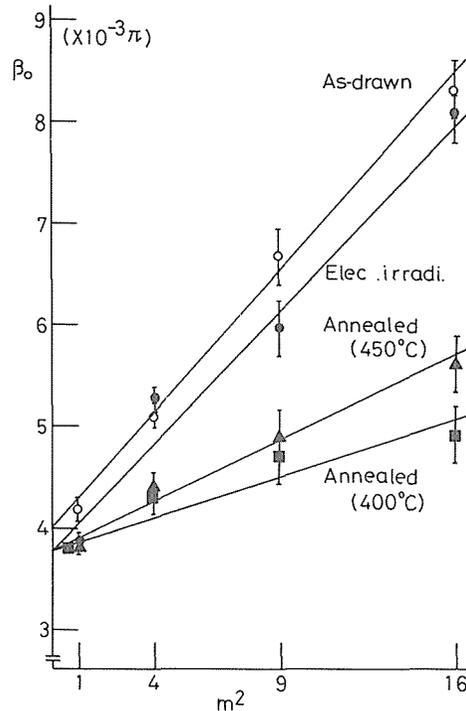


Fig. 6 Plots of  $\beta_0^2$ , the squared integral widths of the  $(00l)$  reflections as a function of  $m^2$  for the as-drawn, annealed and electron irradiated PI films.

一致を示している。しかし、高橋らが考えている一相構造モデルは、熱処理 PI に対して妥当でない。さらに(3)による解析の結果、格子歪は、延伸 PI、電子線照射 PI において  $g \approx 3.7 \sim 4.0(\%)$ 、熱処理 PI において、 $g \approx 2.0 \sim 2.5(\%)$  が求められた。これによって PI の格子歪は、ポリオキシメチレンのような結晶性高分子の値<sup>9)</sup>に比して約 3 倍ほど大きいことが明らかにされた。この原因のひとつには、PI を構成しているベンゼン環、イミド環の幾可学的な平面性が立体障害となって分子鎖の秩序性を悪くしているためと考えられる。熱処理 PI において、WAXS に結晶的ピーク強度が増加する原因は、高密度相内の秩序性が増大すること、あるいは可干渉領域  $L_{00l} = 80 \text{ \AA}$  が熱処理により変化しないことから高密度相が増加することが考えられる。

電子線照射によって、延伸 PI の WAXS の赤道線、子午線両方向にほとんど変化がなかった。PI が耐放射線性に極めてすぐれていることを示している。

最後に、延伸 PI および PI の X 線写真を提供していただいた IBM San Jose 研究所の Thomas P. Russell 博士に感謝の意を表します。

### References

- 1) S. Isoda, H. Shimada, M. Kochi and H. Kamba : J. Polym. Sci. **19** (1981) 1293.
- 2) T. P. Russell : J. Polym. Sci. **22** (1984) 1105.
- 3) Sh. Tuichiev, L.N. Korzhavin, O.Ye. Prokhorov, G.M. Ginzburg and S.Ta. Frenkal : Vysokomol. Soyed. **A13** (1971) 1463.
- 4) N. Takahashi and DoY. Yoon : Macromolecules, to be published.
- 5) T.P. Russell : Polym. Engi. Sci. **24** (1984) 345.
- 6) L.E. Alexander : 浜田文将・梶慶輔共訳「高分子の X 線回折 (上)」P. 65 化学同人 (1973).
- 7) L. G. Kazaryan, D. Ya. Tsvankin, B.M. Ginzburg, Sh. Tuichiev, L. N. Korzhavin and S. Ya. Frenkel : Vysokomol. Soyed. **A14** (1972) 1199.
- 8) R. Hosemann and S.N. Bagchi : Direct Analysis of Diffraction by matter, North Holland, Amsterdam (1962).
- 9) A. Odajima, T. Ishibashi, Y. Nakase and I. Kuriyama : Polymer J. **15** (1983) 331.