ポリイミド被覆を有する石英製キャピラリの引張強度評価*

荒井 雅嗣^{*1}, 鶴飼 征一^{*2}

Evaluation of Tensile Strength on Polyimide covered Silica Capillary Tubing

Masatsugu ARAI^{*3} and Seiichi UGAI^{*3} Mechanical Engineering Research Laboratory Hitachi, Ltd.,
832-2 Horiguchi, Hitachinaka-shi, Ibaraki, 312-0034 Japan

We evaluated the distribution of tensile strength in polyimide covered silica capillary tubing. We also investigated the effect of the polyimide covering on the tensile strength and analyzed the effect of the initial non-penetrated crack length on the crack propagation by using FEM. The diameter of silica capillary tubing was 150 μm . The surface of the silica capillary tubing was covered with a 12- μm -thickness of polyimide. The length of the tensile specimens was 400 mm. The relation between the tensile strength of silica capillary tubing and the fracture probability was distributed into a strong and a weak group. The tensile strength distribution in the strong group was the original strength distribution caused by manufacturing deviation, and that of the weak group resulted from micro-cracks introduced during or after the specimen manufacturing process. We can predict the strength of the silica capillary tubing using the strength of the optical fibers, because the strength properties of the silica capillary tubing with the polyimide covering were the same as the static strength properties of the optical fibers. We found that the polyimide covering did not improve the tensile strength of the silica capillary tubing, but it was effective as an overcoat. Using FEM analysis, we found that the non-penetrated crack in polyimide covering did not reach the quartz surface during handling, and crack propagation was restrained near the interface because Young's modulus of the polyimide was smaller than that of quartz. When applying silica capillary tubing, we recommend that more attention should be paid to the micro-crack formation on the surface of the quartz than to the crack growth in the polyimide covering.

Key Words: Silica Capillary Tubing, Polyimide, Tensile Strength, Fracture Probability, Crack Growth, Stress Intensity Factor

1. 結 論

近年、石英製の極細線の光ファイバやキャピラリは、光学特性や加工精度が良いことから、光通信分野のみならず精密機器等の分野でも適用されるようになってきた。たとえば、DNA (Deoxyribonucleic Acid, デオキシリボ核酸) 解析装置では、石英製のキャピラリを分析用サンプルの流路として用いている^①。光ファイバやキャピラリをこのような精密機器等に用いるには、強度特性を十分に把握することが必要不可欠である。ところで、光通信分野では、光ファイバの静的強度、疲労・劣化に関する数多くの研究成果が報告^②されている。例えば、直径 125 μm の光ファイバの強度は、理論強度に近い約 5GPa と極めて高いことが報告^③されている。稲垣^④によれば、破壊力学的観点より、光ファイバの強度が理論強度に近いので、光

ファイバの表面に 1 μm の傷が形成されると、強度は 0.4GPa と著しく低下することが報告されている。さらには光ファイバの強度を保証するための強度スクリーニングの方法や製造中の強度バラツキの低減法に関して報告^⑤されている。したがって、精密機器等の分野で光ファイバやキャピラリを適用するにあたっては、これまでの研究知見^⑥を参考にできると言える。しかしながら、光ファイバやキャピラリを構造材料として適用すると、製品毎に光通信分野とは異なる強度信頼性に関する検討が必要になる。たとえば、キャピラリを任意の長さに短く裁断して用いるため、裁断時や組み立て中に生じた石英表面のマイクロクラックの形成により、強度低下を引き起こす可能性がある。また、機能向上の点からキャピラリ表面の被覆を剥がす場合もあり、被覆の除去に伴う強度低下も懸念される。

本報告では、キャピラリを用いる際の強度設計指針を得ることを目的として、ポリイミド被覆した外径 150 μm 、内径 50 μm のキャピラリを長さ 400mm に裁断した場合の引張強度のバラツキ、ポリイミド被覆の一部を加熱して脆くした場合の強度低下について検討

* 原稿受付 2004 年 11 月 4 日。

^{*1} 正員、(株)日立製作所機械研究所(〒312-0034 ひたちなか市堀口 832-2)。^{*2} (株)日立ハイテクノロジーズ(〒312-8504 ひたちなか市毛 882)。

E-mail: masatsugu.araigj@hitachi.com

した。さらに、ハンドリング中のキャピラリは長尺のため、曲げ変形を生じることが多い。そのため、ポリイミド被覆に未貫通のき裂が形成されている場合には、未貫通のき裂が曲げ変形によって進展し、石英表面を露出することが懸念される。そこで、ポリイミド被覆に未貫通のき裂が形成されている場合のき裂進展について検討した。

2. キャピラリの引張強度

2-1 試験片形状と引張試験方法 図1に実験に供したキャピラリの形状を示す。キャピラリは、石英製の外径 $150\mu\text{m}$ 、内径 $50\mu\text{m}$ の円筒状で、表面を厚さ $12\mu\text{m}$ のポリイミドで被覆されたものである。このキャピラリは、光ファイバと同様な工程で製作され、引き抜き、ポリイミド被覆後、強度スクリーニングの工程を経たものである。図2に引張試験片の形状及び引張試験法を示す。引張試験片は、長さ 400mm で、その両端に石英製ガイド($\phi 1.8\text{mm} \times 6.5\text{mm}$)を2液混合熱硬化型のエポキシ接着剤で固定したものである。なお、製造ロットの影響を把握するために、引張試験片を3種類 (A,B,C) のロットから各18本ずつ採取し、実験に供した。引張試験治具は、光ファイバでの研究事例⁹を参考に、キャピラリ両端の石英製ガイドのみが固定できるスリットを設けた構造とした。これにより引張試験治具とキャピラリは直接接触せず、キャピラリに単軸の引張荷重のみを負荷することができる。また、上部には荷重測定用のロードセルを設置した。引張試験は油圧サーボ式試験機を用いてクロスヘッド速度 5mm/min 一定として、室温大気中で行った。なお、引張試験治具に取り付け後のキャピラリには、手で 1N の張力を負荷させて、キャピラリにねじれが発生しないことを確認した後、 1N の張力を負荷させた状態から引張試験を開始した。公称の引張応力は荷重を公称の断面積で除して求めた。さらに、(1)式に示す対称ランク法⁹を用いて、引張強度の低い順から数えた第 i 番目の引張試験片の累積破壊確率 F (%) を求めた。

Fig. 1 Shape of silica capillary tubing

$$F = \frac{i - 0.5}{n} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 n : 試料の数

本研究では、破壊起点及び破断面の様相を確認するために、引張試験後の一部の試験片について走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて破面観察を実施した。

Fig. 2 Tensile experiment method

2-2 キャピラリの引張強度特性 初めにキャピラリに負荷する荷重を増減させ引張試験法の妥当性を確認した。図3に引張試験時の経過時間とキャピラリに負荷される荷重の関係、図4にひずみと応力の関係で再プロットした結果を示す。図4に示すひずみは、予め測定したキャピラリの長さから試験機に取り付けた変位計の値から算出した値である。ひずみ量の増加に伴い応力は若干ではあるが下に凸の曲線となっている。また、荷重を増減する荷重変化を繰り返しても、ひずみと荷重の関係には変化が認められず、再現性が良いことがわかる。ひずみと応力の関係が直線にならない理由については明確に分らないが、再現性が良いことから治具や接着部の伸び等の影響がなく、良好な引張試験が行われていると考えられる。以降の試験は、破壊するまで荷重を負荷する一般的な引張試験とした。ところで、ハンドリング中のキャピラリに生じる応力は、長尺のため、曲げ応力であることが多い。そこで、引張強度のデータをまとめるにあたっては、(2)式を用いて曲げ半径と引張応力 σ_b の関係を求め、その値も

併記した。

$$\sigma_b = E \frac{D}{2R} \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 E :ヤング率(70GPa)、 D :キャピラリの外径(0.126mm)、 R :曲げ半径(mm)

図5にキャピラリの引張強度と破壊確率の関係をワイブル確率紙にプロットした結果を示す。同図の横軸には、曲げ半径と引張強度との相関も併記している。同図に示すように、ロット間の強度バラツキは認められず、キャピラリの引張強度と破壊確率との関係は、大きく分けて2つのグループ(低強度群 G1、高強度群 G2)に分布していることが分かる。高強度群 G2 に分布している試験片の強度データは 2500~4500MPa の範囲に分布するが、一方、低強度群 G1 の強度データは 160~2500MPa と強度バラツキも大きい。引張強度と曲げ半径との相関を見ると、A、B、C のロット中で最も強度の小さい試験片では、曲げ半径が 7~30mm で折損することになる。したがって、ハンドリング中の折損が容易に発生することが示唆され、低強度群のキャピラリは製品に適用することができないと考えられる。ここで、本結果と光ファイバでの強度評価事例^③を比較する。光ファイバ(被覆厚さ 10 μ m、長さ 200mm)の引張強度と破壊確率の関係においても、高強度群と

Fig. 3 Tensile test of silica capillary tubing results

Fig. 4 Relationship between stress and strain on silica capillary tubing

Fig. 5 Relationship between fracture probability and tensile strength of silica capillary tubing

破壊確率 10~20%以下に分布する低強度群に分布している。したがって、これらを考慮すると、光ファイバとは断面形状が異なるが、ポリイミド被覆したキャピラリの強度特性は光ファイバと同様であり、光ファイバの水分による強度劣化や疲労強度の特性、さらに、強度劣化に及ぼす被覆材の厚さ、製造中のコンタミの影響等の知見を参考に、キャピラリの強度向上や疲労強度の推定ができると考えられる^④。

次に、破断した試験片の破断面観察を実施した。図6に、図5中のSEMと記述した低強度群 G1 に属する試験片の SEM 写真を示す。破断面には、破壊起点より破壊が進展した様相が認められる。また、起点近傍のポリイミド被覆の断面は、他のポリイミド被覆の断面とは様相が異なり、起点近傍のみが凹状になり、傷が形成された様相が認められる。一方、引張試験後の高強度群の試験片は、粉々に破壊しており起点を特定することは不可能であった。なお、低強度群に属する試験片8本のうち4本について破断面を観察したが、図6と同様に破壊起点が認められた。本試験片は、製造後に強度スクリーニング(プルーフテスト^⑤)の工程を通過したキャピラリであることから、試験片の製作中又は試験準備中に強度が低下したと考えられる。また、高強度群の強度が 2500~4000MPa と理論強度に近いこと、さらに石英の破壊靱性が非常に小さい(3MPa・m^{1/2}^⑥)ことを考慮すると、低応力で破断した試験片は、試験片の製作中又は試験準備中にポリイミ

ド被覆を貫いて形成された石英表面の傷(マイクロクラック)を起点として破壊に至ったと判断される。

Fig. 6 SEM fracture surface after tensile experiment

3. ポリイミド被覆の効果

3.1 被覆の加熱方法 引張強度に及ぼすポリイミド被覆の効果を検討するために、ポリイミド被覆を加熱させたキャピラリーを用いて、引張試験を行った。試験片は、ロットA,B,Cとは異なるキャピラリーを用いて、中央部の長さ 10mm にわたって、450℃の大気中で 30min 加熱して脆くさせたものである。なお、キャピラリー表面のポリイミド被覆の熱分解温度は 560℃である。引張試験は、ポリイミド被覆を加熱していないキャピラリーと同様に、油圧サーボ式試験機を用いて室温大気中で行った。

3.2 き裂先端の応力解析方法 キャピラリーは長尺のため、ハンドリング中に曲げ変形を生じることが多い。そこで、未貫通のき裂を有するキャピラリーに曲げ変形が生じた場合のき裂進展を推測するために、有限要素法(FEM)による応力拡大係数の解析を行った。解析では、ポリイミド被覆のき裂先端は、キャピラリーの円筒状の上面であるので、等価な剛性を有する板の表面に形成されたき裂とほぼ同等な応力場と考えた。図 7 に FEM 解析モデル、表 1 に FEM 解析で用いた物性を示す。FEM 解析モデルは、2 次元の平面ひずみモデルと簡略化してキャピラリーと同一な断面剛性を有する長さ 2mm、厚さ 125μm、幅 150μm の板と仮定した。また、ポリイミドのヤング率は石英より極めて小さく、キャピラリーの変形には影響しないと考えられる。そこで、ポリイミド被覆の厚さは、実形状と同じ厚さである 12μm とし、ポリイミド被覆と石英との界面には残留ひずみは生じていないものとした。また、ポリイミド被覆には表面と垂直に未貫通の長さ 2~11μm のき裂が形成していると仮定した。要素寸法はき裂先端に近くなるに伴って小さくし、最小 0.05μm とした。荷重 F はき裂長さによらず、一定値を右端の Y 方向に加えた。

Fig. 7 Stress analysis model

Table 1 Mechanical properties of silica capillary tubing

Materials	Mechanical properties	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio
Quartz glass		70	0.23
Polyimide		2.6	0.35

3.3 ポリイミド被覆の効果とき裂進展 図 8 に、加熱してポリイミド被覆を脆くした試験片の引張強度と破壊確率の関係をワイブル確率紙にプロットした結果を示す。同図には、図 5 に示したキャピラリーの結果も併記してある。同図に示すように、キャピラリーの引張強度は低強度群に属するキャピラリーの数は少ないものの 2 つのグループに分布していることが分かる。また、低強度群に属したキャピラリーは、加熱していない部分で破壊した。この結果より、450℃に加熱したことによるキャピラリーの強度低下はなく、加熱無しのキャピラリーと同じ強度を有すると考えられる。また、ロット間での強度特性の差もないと考えている。したがって、ポリイミド被覆を加熱(脆く)しても強度低下が認められないことから、ポリイミド被覆は強度部材では無いと考えられる。光ファイバでの研究事例⁹⁾によれば、被覆を施していない光ファイバの強度は被覆有りのものより 1 桁低くなり、かつその強度分布のバラツキも小さくなることが報告されている。すなわち、キャピラリー表面にマイクロクラックが安定して形成され、その結果強度バラツキも小さくなっていると考えられる。また、光ファイバではマイクロクラック形成の要因として、製作中の炉内のダストの影響についても述べられている。したがって、本実験結果と光ファイバでの事例より、ポリイミド被覆は、強度低下の要因となる石英表面のマイクロクラック形成を防止するための保護膜としての効果が大きいと考えられる。

以上の結果より、ポリイミド被覆は強度部材ではなく保護膜であると判断できる。したがって、ポリイミ

ド被覆の表面に形成された未貫通のき裂が進展して、石英が露出すると保護膜としての効果が低下することが懸念される。そこで、ポリイミド被覆に未貫通のき裂が生じている場合のき裂進展について考察した。

Fig. 8 Relationship between fracture probability and tensile strength of heat treated silica capillary tubing

き裂先端の応力は理論上無限大⁽⁶⁾であるので、き裂先端の応力場を(3)式に示す関係式⁽⁷⁾を用いて評価する。

$$\sigma = \frac{K}{(2\pi r)^\lambda} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 K : 応力拡大係数、 r : 応力特異点からの距離、 λ : 特異性の指数 (0.5)

図9に解析の一例を示す。同図はポリイミド被覆に長さ $3\mu\text{m}$ のき裂を有している場合の解析例で、横軸にき裂先端からの距離、実線は特異性の指数 λ を理論値の0.5とした直線である。図より、き裂先端近傍の応力分布は、特異性の指数 λ を0.5とした直線と一致していることがわかる。図10に、ポリイミド被覆のき裂長さと特異性の指数の関係を示す。同図に示す特異性の指数は、解析結果と(3)式を用いて最小2乗近似で求めたものである。同図に示すように、特異性の指数はき裂長さが $2\sim 10\mu\text{m}$ の範囲では理論値とはほぼ等しく $\lambda=0.5$ であるが、き裂長さが、 $11\mu\text{m}$ と長い場合は特異性の指数が小さいことが分かる。そこで以下は、 $2\sim 10\mu\text{m}$ の範囲でき裂が存在していると仮定して、

き裂長さと応力拡大係数の関係について考察した。図11にポリイミド被覆内のき裂長さと応力拡大係数の関係を示す。同図は(3)式に示した特異性の指数を0.5として解析値より算出した結果を基に、最大の応力拡大係数を1としてプロットしたものである。同図に示すように、き裂が長くなるに伴って応力拡大係数は若干増加するが、き裂長さが $10\mu\text{m}$ に達すると応力拡大係数は低下することがわかる。き裂長さが $10\mu\text{m}$ 以上の界面近傍の応力拡大係数については、き裂先端の応力拡大係数とは異なった取り扱いや解析が必要⁽⁸⁾⁽⁹⁾である。そこで、文献⁽⁸⁾⁽⁹⁾を基に応力拡大係数を推定すると、同図に示す点線のように、界面に近づくに伴って低下すると考えられる。これは、ポリイミドのヤング率が石英に比べ極めて小さく、き裂がポリイミド被覆と石英の界面近傍で拘束されるため、このような現象はクラックアレスト効果⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾と呼ばれている。したがって、この効果により、ポリイミド被覆に生じたき裂は、ポリイミド被覆と石英との界面近傍で停止、または進展する方向が変化すると考えられる。したが

Fig. 9 Relationship between non-dimensional stress and distance from crack tip (Crack length $3\mu\text{m}$)

Fig. 10 Relationship between order of the stress singularity and crack length

Fig. 11 Relationship between non-dimensional stress intensity factor and crack length

って、ポリイミド被覆の未貫通のき裂が、ハンドリング中の曲げ変形の繰返しによって進展して石英表面に達し、さらに石英が露出することでマイクロクラックを形成して、強度低下を引き起こすとは考えにくい。

4. 強度設計に関する提言

キャピラリの引張強度と破壊確率との関係は、大きく分けて2つの領域に分布している。これは、キャピラリ自身もつ強度バラツキと、試験片の製作中又は試験準備中に生じた石英表面のマイクロクラックを起因とした強度低下のためと考えられる。また、ポリイミド被覆は、キャピラリの強度向上には寄与しておらず、石英表面のマイクロクラック形成を防止するための保護膜としての効果が大きい。ポリイミド被覆に生じている未貫通のき裂は、き裂が界面近傍で拘束されるので、き裂が進展して石英表面を露出し、強度低下を引き起こすとは考えにくい。これより、精密機器等の組み立て現場では、ポリイミド被覆の未貫通のき裂進展に配慮(例えば、ハンドリング時の曲げ変形を抑制すること)するよりも、ポリイミド被覆を貫いて形成する傷をいかに抑制するべきかに配慮するべきと考える。すなわち、各製品に組み込まれているキャピラリの強度は、組み立て前の工程で低下している可能性があり、試験片レベルの強度値や強度バラツキを用いて設計することが難しいと考えられる。たとえば、製造工程が増えると、石英表面のマイクロクラックを形成する確率も高くなり、低強度で折損するキャピラリの比率が多くなると考えられる。

以上を踏まえると、強度信頼性を確保するには、製造工程中のマイクロクラックの発生源となるキャピラリの裁断破片や、生産現場の異物を減らすこと

が最も重要であると考え。例えば、キャピラリを裁断する際には、裁断破片を回収する装置を設ける等の工夫が必要である。さらには、石英表面のマイクロクラックが形成されにくい製造工程や、ポリイミド被覆を厚肉化して石英表面のマイクロクラックを形成しにくくする等の工夫も必要であると考え。

5. 結論

直径 150μm、ポリイミド被覆したキャピラリを長さ 400mm に裁断した試験片の引張強度のバラツキ、ポリイミド被覆の一部を加熱して除去した場合の強度劣化、さらにポリイミド被覆に未貫通のき裂が形成されている場合のき裂進展について検討し、以下の結論を得た。

- (1) キャピラリの引張強度は、キャピラリの本来の強度を有する高強度群(2500~4000MPa)と、試験片を製作する際や引張試験準備中に生じた石英表面のマイクロクラックによって強度が低下した低強度群(600~2500MPa)に分布している。
- (2) ポリイミド被覆の一部を 450°C×30min に加熱してポリイミドを脆くしても、強度低下は認められない。
- (3) ポリイミド被覆は、キャピラリの強度向上に寄与しておらず、石英表面のマイクロクラックの形成を防止するための保護膜としての効果が大きい。
- (4) ポリイミド被覆の未貫通のき裂は、き裂が進展して石英表面を露出させ強度低下を引き起こすとは考えにくいので、キャピラリを様々な製品で適用するにあたっては、ポリイミド被覆のき裂進展に配慮するよりも、石英のマイクロクラック形成の抑制に留意するべきである。

6. 参考文献

- (1) 村松正明, 那波宏, DNA マイクロアレイと最新 PCR 法, (2000), 115, 秀潤社
- (2) 稲田浩一, 光ファイバの話, (1996), 128-135, 裳華房
- (3) 稲垣伸夫, NEW GLASS, No.3, (1986), 36-39
- (4) M. John and Vishal Padiyar, Proc.SPIE, 4215, 2001, 53-69
- (5) 萩原芳彦, 鈴木秀人, 破壊力学, (2000), 75, オーム社
- (6) 小林英男, 破壊力学, (1996), 62, 共立出版
- (7) 井上忠信, 久保司朗, 材料, 48-4, (1999), 365-375
- (8) 結城良治, 界面の力学, (1993), 85, 培風館
- (9) 山崎淳一, 結城良治, 北川英夫, 機論, 52-473, A(1986), 108-116
- (10) 結城良治, Cho 相鳳, 松本敏郎, 機論, 53-492, A(1987), 1581-1589
- (11) 山崎淳一, 北川英夫, 材料, 29-323, (1980), 801-806