

硫黄原子および複数のエーテル結合を有するポリイミドの高周波誘電特性・吸湿挙動の解析

(東京科学大 物質理工) ○久保田 大貴・津留崎 義元・澤田 梨々花・
劉 浩男・安藤 慎治

【要 旨】

高い誘電率 (D_k)と低い誘電正接 (D_f) を両立する新規ポリイミド (PI) の開発を目的として、硫黄 (S) 原子および複数のエーテル ($-O-$) 結合を有する PI 群を合成し、その誘電特性の相対湿度 (RH) 感受性と吸湿挙動を調査した。S 原子の導入は、高周波における D_k の増大に寄与し、構造が類似のチオエーテル ($-S-$) 結合と $-O-$ 結合のみを有する PI 群を比較すると、極性基であるイミド基分率 (*Imide%*) が D_f と強く相関し、さらに複数の $-S-$ 結合の導入が PI 薄膜の低 D_f 化・低吸湿化に効果的であることが示された。次いで、誘電特性の RH 感受性が高い 2 種の PI について、その吸湿挙動を湿度可変 FT-IR スペクトルから解析し、分子鎖と直接的な水素結合を形成しない“自己会合水”を多く含有する PI において、誘電物性が湿度に対して顕著に増大することを確認した。

【緒 言】

近年、無線端末に内蔵されるストリップアンテナやコンデンサへの利用を目的として、高周波数 (6~20 GHz) 帯において高い D_k と低い D_f を示す絶縁材料が注目されており、PI はその優れた耐熱性、機械強度、電気絶縁性から、低 D_f 材料としての応用が期待されている。一方、分子主鎖骨格に硫黄 (S) 原子を有する高屈折率の PI 群[1-3]が報告されており、これらは S 原子の大きな原子分極に起因して高い D_k を示すことが予想される。これまで我々は PI の D_k , D_f が測定環境の相対湿度 (RH) および PI 膜への吸湿量に強く依存することを明らかにしてきた[4-6]。本研究では Fig. 1 に示す S-PI 群に加え、繰り返し単位中に複数の $-O-$ 結合を有する PI を合成・製膜し、屈折率と高周波数帯 (20 GHz) における誘電物性とその RH 感受性を評価して、光学・誘電物性・RH 感受性に対する S 原子および $-S-$ 結合、 $-O-$ 結合の導入効果の解明を目的とした。また、先行研究[5]に基づき、湿度可変 FT-IR スペクトルの測定・解析を行い、その吸湿挙動を考察した。

【実 験】

Fig. 1 に示す PI 群は、前駆体ポリアミド酸溶液を Si 基板上に回転塗布し、70 °C で 50 min 乾燥後、350 °C で 1.5 h 熱イミド化することにより得た。屈折率測定には Metricon PC-2010 プリズム

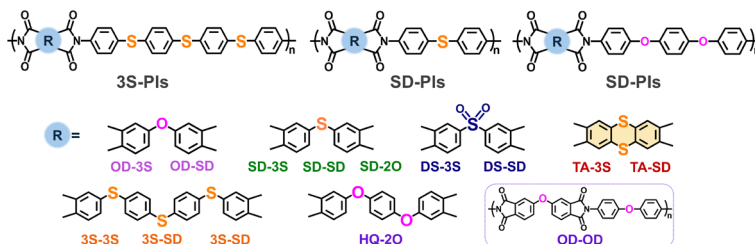


Fig. 1 Chemical structures of PIs.

カプラを用い、 D_k , D_f は、アンリツ製ベクトルネットワークアナライザ MS46122B に AET 製空洞共振器 (20 GHz, TE₁₀₁ モード) を接続して測定した。 D_k , D_f の RH 依存性は、共振器と自動試料移動台を導入した自作の調湿チャンバーを用い、乾燥窒素の流入により調湿、23±1 °C, 60–10 % RH で測定した[5]。RH 可変 FT-IR 測定には、誘電物性測定と同様のアクリルチャンバーと、Linkam 製分光分析用加熱冷却ステージを用いた。なお、試料の薄膜干渉の影響を低減するため、試料に対する赤外光の入射角が 40°となるよう

に試料台を設置し、さらに偏光子を用いて入射光を p 偏光とした。チャンバー内にエアポンプを設置し、調湿した空気を、ポンプを通して試料室内に設置した試料台内に流入することにより、試料周囲の雰囲気気を調節した。乾燥状態の FT-IR スペクトルは、窒素雰囲気下 150 °C で乾燥後、室温に戻して直ちに測定し、このスペクトルを基準として各湿度における差スペクトルを取得した[5]。

【結果と考察】

Fig. 2 に各 PI の平均屈折率 (n_{av}) および複屈折 (Δn) を示す。 n_{av} は繰り返し単位中の S 原子の重量分率 ($S\%$) と強い正の相関を示し、S 原子の大きな原子屈折の効果が確認された。 Δn は面内／面外方向の屈折率差であり、分子鎖が剛直で面内への配向度が大きいほど増大する。TA-3S, TA-SD は他の PI に比して大きな Δn を示し (TA-SD : 0.024 @1310 nm) , これら PI の酸無水物部 (TA 骨格) の剛直性から、顕著な面内配向性を有すると考えられる。また、-S-結合を有する PI は、-O-結合を有する PI に比べて Δn が小さいことから、構造の柔軟性と等方性に優れると考えられる。これは S 原子が O 原子に比べて原子半径が大きく、-S-結合周りのベンゼン環の回転自由度が高いため[7]と考えられる。

Fig. 3 に 20 GHz, 30 %RH で測定した PI 群の D_k, D_f を示す。 D_k は $S\%$ と正の相関を示し、原子屈折は 20 GHz の D_k においても支配的な要因と確認された。また、 D_f と $Imide\%$ の関係で DS-SD と TA-SD に見られる大きな D_f は、 D_f が PI に吸着した水分子に強く影響されることから両者の高い吸湿性に起因すると考えられる。-S-または -O-結合のみを有する PI 群で比較すると、 D_f と $Imide\%$ に明確な直線関係が確認され、-S-結合、-O-結合を多く導入することで、結果的に分子鎖の極性基分率が低減し、吸湿性の低減と低い D_f に寄与することが明らかとなった。さらに RH 可変 (10–60 %RH) での誘電測定を行ったところ、先行研究[4]と同様に、 D_k, D_f が RH に対して直線的に増大する挙動が確認され、 D_k, D_f の RH に対する傾きをそれぞれ h_{Dk}, h_{Df} として誘電物性の RH 感受性を評価した。**Fig. 4** より h_{Dk} と h_{Df} には

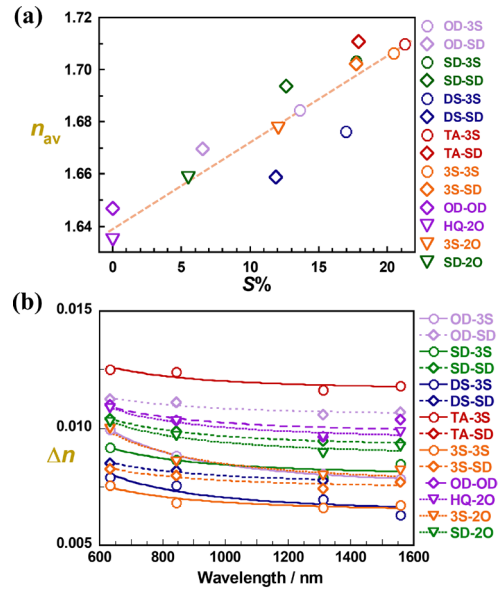


Fig. 2 Relationships between (a) $S\%$ and n_{av} , (b) wave dispersion Δn of PIs.

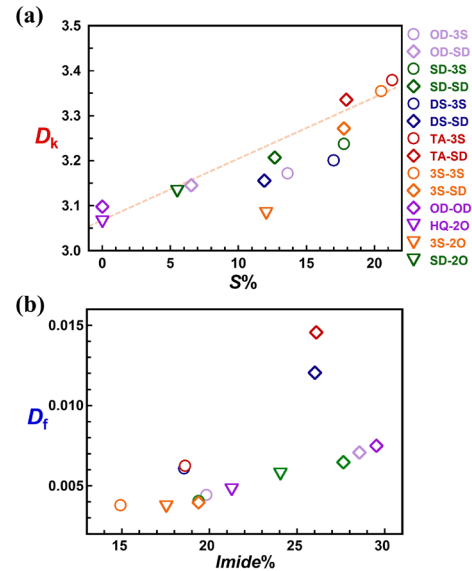


Fig. 3 Relationships between (a) $S\%$ and D_k , (b) $Imide\%$ and D_f of PIs measured at 20 GHz.

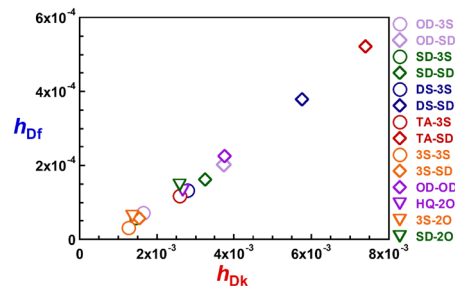


Fig. 4 Relationships between humidity sensitivity of D_k (h_{Dk}) and D_f (h_{Df}).

明確な線形関係が存在し、**Fig. 3 (b)**で大きな D_f を示した DS-SD, TA-SD は大きな RH 感受性を示す一方、酸二無水物部またはジアミン部に 3S 構造を導入した PI (3S-PI) は小さな RH 感受性を示した。-S-結合を有する PI は、-O-結合を有する PI に比べて RH 感受性が低下する傾向が見てとれ、これは-S-結合が-O-結合に比して疎水性が強く、RH に対してより安定であるためと考えられる。

続いて、RH 可変 FT-IR 測定より、 $1680\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ に観測される水分子の H-O-H 変角振動吸収帯の積分吸光度から、PI 薄膜の吸湿量を定量的に評価した[5,6]。 **Fig. 5 (a)**より、吸湿量とみなせる積分吸光度 ($A_{\delta(\text{HOH})}$) は全ての PI において RH に対して直線的に上昇し、RH 可変誘電測定と同様に、DS-SD, TA-SD が比較的大きな傾き、3S-PI は小さな傾きを示した。 $A_{\delta(\text{HOH})}$ に対して D_k , D_f を図示すると (**Fig. 5 (b, c)**), 全ての PI において $A_{\delta(\text{HOH})}$ に対し D_k , D_f がほぼ直線的に増大し、特に D_f 増大の主要因が PI 薄膜に吸着した水分子であることが明らかとなった。吸湿性が特異的に高い DS-SD と TA-SD はともに剛直かつ折れ曲がった立体構造を有しており (**Fig. 6**), かつ DS-SD は高極性のスルホン基を有する。これらの立体構造に起因して分子鎖間への水分子の侵入が容易になったと考えられる。このように高分子の吸湿性は、一次構造だけでなく高次構造や凝集状態とも密接にかかわっており、繰り返し単位中に複数の-S-を有する 3S-PI は、DS-SD や TA-SD に比べ、緻密な凝集状態を形成し、S 原子の疎水的性質とともに低吸湿性に寄与すると考えられる。TA-SD は2つの-S-結合を含む屈曲性の剛直構造に由来して、高屈折率と高複屈折を示す。このことから TA-SD は、剛直な TA 骨格により面内に強く凝集・配向する反面、面外には大きな自由体積を有すると考えられる。

また **Fig. 5 (a)**より、DS-SD と TA-SD は同程度の吸湿性を示すにも関わらず、**Fig. 5 (b, c)**より吸湿量に対する誘電物性の変化は TA-SD がより著しい。この機構を明らかにするため、 $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ に観測される水分子の O-H 伸縮振動 ($\nu(\text{OH})$) 吸収帯に注目し、差スペクトルの波形分離を行い、PI 薄膜に吸着した水分子の形態を調査した[5,6]。加えて比較対象として OD-SD の解析も行った。

Fig. 7 (a)に TA-SD の波形分離の結果を示す。先行研究[5]から、 $\nu(\text{OH})$ 吸収帯には大別して4つのピークが確認される。高波数側には分子鎖と直接水素結合を形成した水分子(結合水-Bound water)の振動吸収が現れ、低

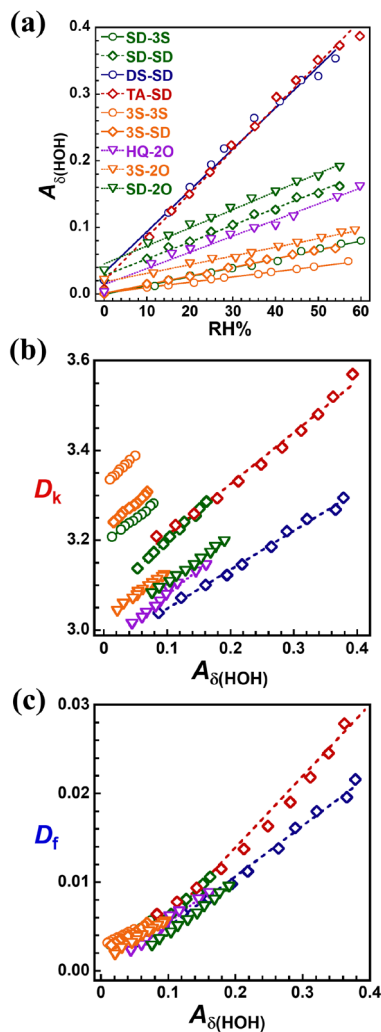


Fig. 5 (a) Humidity dependence of integrated absorbance of $\delta(\text{HOH})$ band ($A_{\delta(\text{HOH})}$), relationships between $A_{\delta(\text{HOH})}$ and (b) D_k , and (c) D_f .

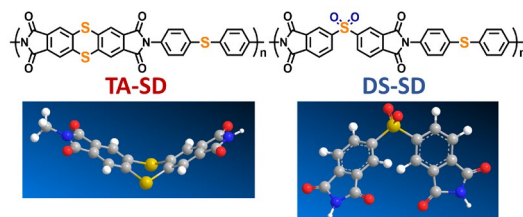


Fig. 6 Stereo-structures of TA-SD and DS-SD.

波数側には分子鎖と直接的な水素結合を形成しない水分子（自己会合水-Associated water）の振動吸収が確認される[8]. これら2種の水分子に由来するピークの積分吸光度 (A_{bound} , A_{assoc}) を独立に算出し, $A_{\delta(\text{HOH})}$ に対する A_{bound} , A_{assoc} の分率を図示した (Fig. 7 (c)). DS-SD と TA-SD の A_{assoc} を OD-SD と比較すると, 高 RH 条件下でより顕著な増大が確認され, DS-SD に比して TA-SD の A_{assoc} が積分強度, 分率ともに大きな値を示した (Fig. 7 (b, c)). 既報[5]において, 自己会合水が結合水に比べ誘電物性に対してより強い影響を与えることが明らかとなっており, Fig. 5 (b, c)における TA-SD の D_k , D_f の顕著な増大は, TA-SD に含まれる自己会合水が他の PI 群に比べ多いためと考えられる.

【結論】

高 D_k と低 D_f を示す新規 PI の開発を目的として S 原子または複数の-O-結合を有する PI を合成して, 近赤外域の光学物性, 20 GHz 帯における誘電物性の RH 感受性, そして RH 可変 FT-IR 測定を基にした吸湿挙動の解析を行った. PI の n_{av} , D_k は $S\%$ の増大に従って上昇し, S 原子の大きな原子屈折が屈折率と高周波 D_k に強い影響を与えることが確認された. 類似の構造である-S-結合と-O-結合のみを含む PI 群の D_f (30 %RH) を比較すると, *Imide%* に対して強い正の相関が確認され, 極性基分率の低減が D_f の改善に寄与している. また, 誘電物性の RH 感受性を評価すると, -S-結合は-O-結合に比して RH に対し安定であり, S 原子の疎水的効果が確認された. 特に 3S-PI は繰り返し単位中に多数の-S-結合を有し, 特に 3S-3S は RH に対して安定であった. PI に-S-結合を多く導入すると, 一次構造への効果に加えて緻密な凝集状態を形成し, 低吸湿性を獲得すると考えられる. 一方, DS-SD, TA-SD は特異的に高い RH 感受性と吸湿性を示した. これらの PI は剛直かつ折れ曲がった主鎖構造に由来して, 分子間に大きな自由体積を有し, 加えて高極性のスルホニル基が高吸湿性につながると考えられる. RH 可変 FT-IR 測定における $\nu(\text{OH})$ 吸収帯に注目した吸湿挙動の解析から, TA-SD は他の PI と比較して多量の自己会合水を含有することが明らかとなり, これにより顕著な誘電物性 (特に D_f) の上昇が確認された. 以上の結果より, 水分子の吸着挙動が含硫黄 PI の誘電物性に対して大きな影響を与えることが確認され, かつ PI の分子鎖中に複数の-S-結合を導入することで, RH 安定性の高い優れた誘電材料が設計可能であることが明らかとなった.

【参考文献】 [1] J. Liu, S. Ando, M. Ueda, *et al.*, *Macromolecules*, **40**, 4614-4620 (2007). [2] J. Liu, S. Ando, M. Ueda, *J. Mater. Chem.*, **19**, 8907-8919 (2009). [3] T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, **48**, 1915-1929 (2015). [4] R. Sawada, Haonan Liu, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **129**, 10928-10943 (2025). [5] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C*, **128**, 6979-6990 (2024). [6] R. Sawada, H. Liu, S. & Y. Yanagimoto, S. Ando, *ACS Appl. Polym. Mater.* **7**, 14371-14381 (2025). [7] H. Kim, S. Ando, N-H. You, *et al. Macromolecules*, **52**, 827-834 (2019). [8] P. Musto, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 1209-1220 (2012).

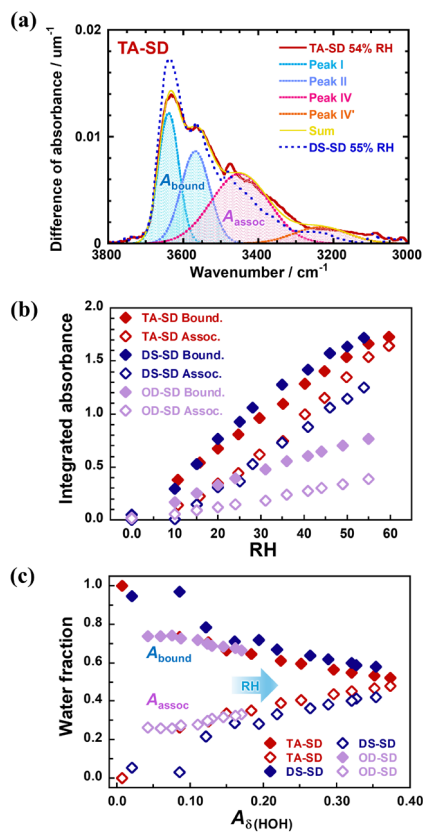


Fig. 7 (a) Peak decomposition of the $\nu(\text{OH})$ band for TA-SD, (b) A_{bound} , A_{assoc} against RH and (c) fraction of A_{bound} , A_{assoc} against $A_{\delta(\text{HOH})}$.