

テラヘルツ分光を用いたポリイミドの 1–10 THz 帯吸収特性の解析

(東京科学大・物質理工) 劉 浩男・澤田 梨々花・安藤 慎治
(理研光量子) 保科 宏道

【要旨】

全芳香族の骨格を有する各種ポリイミド (PI) フィルムを対象として、30–330 GHz 帯における誘電正接 (D_f) の周波数依存性と、1–10 THz 帯における吸収スペクトルとの相関を検討した。THz 時間領域分光 (THz-TDS) およびフーリエ変換遠赤外分光装置 (FT-FarIR) を併用することで広帯域スペクトルを取得し、分子構造に起因する振動モードの特徴を解析した。市販 PI では、2–3 THz、4–5 THz、7–8 THz 付近にそれぞれ酸二無水物部およびジアミン部に対応する特徴的な吸収帯が観測され、構成単位ごとの振動寄与が異なる周波数領域に現れることが確認された。一方、含フッ素 PI においては、10F 系では 5–6 THz 付近に鋭い吸収帯が現れ、高秩序・高密度充填構造に起因する協調的な振動が支配的であるのに対し、6F 系では 4–6 THz 帯に幅広な吸収が現れ、分子鎖の屈曲や配座分布に由来する分散的な振動モードが支配的であることが示唆された。これらの THz 吸収特性と 30–330 GHz 帯における D_f の周波数分散を比較した結果、幅広な振動モード分布を有する系ほど D_f が増大する一方、振動モードが特定周波数帯に局在化した系では D_f の増大が抑制される傾向が確認された。以上より、THz 吸収分光は PI の分子構造と振動構造、さらに誘電特性との相関解明に有効であり、高周波低損失 PI 材料の設計に対する有用な指針を与えることが示された。

【緒言】

第 5 世代 (5G) から第 6 世代 (6G) への無線通信技術の高度化に伴い、従来の GHz 帯に加えて、サブテラヘルツ波からテラヘルツ (THz) 帯に至る高周波の電磁波利用が予定されている。とりわけ 100–300 GHz 近傍は、6G に向けた有望な周波数領域として広く認識されており、さらにその先の THz 帯も通信・センシング・イメージングを統合する次世代プラットフォームとして注目されている。このような高周波数化に伴い、信号伝送時の損失を抑制しつつ、耐熱性や機械的信頼性を兼ね備えた高分子系絶縁材料の重要性が一層高まっている。一般に高分子材料の誘電損失は、双極子緩和や分子骨格の振動に加え、分子間相互作用に起因する協同的運動などにも強く依存する。特に 0.1–10 THz 帯には、主鎖骨格の集団運動、分子間振動、水素結合に関連した吸収等が現れ、より高周波数の中赤外域 (10–110 THz) では捉えにくい柔軟な分子内運動や凝集構造に由来する応答を直接観測できることから、分子構造と高周波特性の相関解明に有効な分光領域として位置づけられている^[1]。実際、THz 分光は高分子の高次構造や結晶性、分子間相互作用の評価に対する有用性が報告されている^[2]。

このような背景のもと、耐熱性、機械的強靱性、製膜性に優れるポリイミド (PI) は、高周波電子材料として有望視されている。中でも含フッ素 PI 群は、GHz~サブ THz 帯において低誘電率 (D_k) と低誘電損失 (D_f) を示し、低損失絶縁膜としての応用が期待されている^[3–6]。一方、既報の多くは MHz~GHz 帯における誘電特性評価に主眼が置かれており、より高周波側の 1–10 THz 帯において、どのような分子運動や分子間相互作用が吸収帯として現れ、それが今後の誘電損失設計とどのように関係するかは未だ明らかではない。そこで本研究では、芳香族骨格を有する各種 PI フィルムを対象とし、THz 時間領域分光 (THz-TDS) およびフーリエ変換遠赤外分光装置 (FT-FarIR) を併用して、1–10 THz 帯の吸収スペクトルを系統的に評価した。特に主鎖の剛直性・対称性や、含フッ素骨格の導入などが吸収挙動に及ぼす影響を比較することで、分子構造と振動特性との相関を明らかにし、高周波低損失 PI

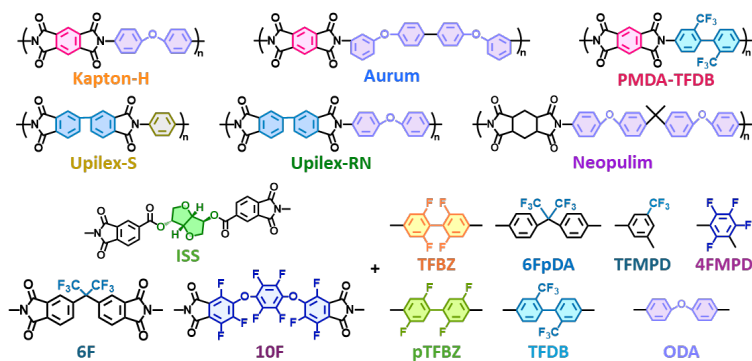


Chart 1. Chemical structures of the PIs investigated in this study.

設計に資する知見を設計に資する知見を得ることを目的とした。

【実験】

本研究で用いた各種 PI 群の化学構造を **Chart 1** に示す。市販 PI を除く試料は、ポリアミド酸前駆体膜を熱イミド化することで自立膜として調製した。各試料の 1–10 THz 帯における吸収スペクトルは THz-TDS (Advantest 社製 TAS7500TS) および FT-FarIR (JASCO 社製 FARIS) を用いて測定した。1–5 THz 帯の測定には THz-TDS を用い、試料フィルムを平行光学系に設置して透過スペクトルを取得した。一方、1–10 THz 帯の広帯域測定には FT-FarIR を用い、高圧水銀ランプを光源とし、ワイヤーグリッドビームスプリッタおよび超伝導ボロメータ (QMC 社製 QNbB/PTC) を用いて測定を行った。PI フィルムはアルミニウム製ホルダーに保持し、試料内部での多重反射に起因する干渉縞の発生を抑制するため、THz ビームに対して Brewster 角付近となるよう傾斜させて配置した。なお、Brewster 角は含フッ素 PI の屈折率を約 1.5 として 55° に設定した。さらに、観測された吸収バンドの帰属を検討するため、モデル構造を用いて密度汎関数理論 (DFT) 計算を行った。構造最適化および調和振動数解析は、B3LYP/6-311G(2d,p) レベルに Grimme の D3(BJ) 分散補正を付加して実施し、得られた計算スペクトルおよび振動モードを吸収バンドの帰属に用いた。

【結果と考察】

各種 PI の 30–330 GHz 帯における D_f の周波数依存性を **Fig. 1** に示す。いずれの試料においても D_f は周波数の増加とともに単調に増大し、高周波数化に伴う損失の増加が確認された。この挙動は、一般に双極子緩和および分子鎖運動に起因する分散的なエネルギー散逸過程に対応しており、特に GHz 帯からサブ THz 帯にかけては、局所的な回転運動や主鎖セグメントの協調運動に由来する損失成分が寄与すると考えられる^[4,6]。一方で、 D_f の絶対値および周波数分散の大きさは試料ごとに顕著に異なり、分子構造および凝集状態の違いに起因する緩和モード分布の差が強く反映されている。すなわち、一部の PI では周波数に対する増加率が大きく、広い時間スケールにわたる分子運動が存在することが示唆されるのに対し、異なる PI では増加が比較的緩やかであり、緩和モード分布が限定的であることが示唆される。

このような差異の起源を明らかにするため、THz 帯における吸収スペクトルとの対応関係を検討した。各種 PI の 1–10 THz 帯における吸収スペクトルを **Fig. 2** および **Fig. 4** に示す。市販 PI では THz-TDS (1–5 THz) を併用し、FT-FarIR との接続領域において良好なスペクトル再現性が得られている (**Fig. 3**)。まず、市販 PI 群のスペクトルに着目すると、2–3 THz、4–5 THz、および 7–8 THz 付近に特徴的な吸収帯が観測される。図中に示した DFT 振動解析の結果を参考にすると、2–3 THz 帯の吸収は BPDA 骨格に由来する面外変角運動に対応し、比較的剛直な芳香族骨格

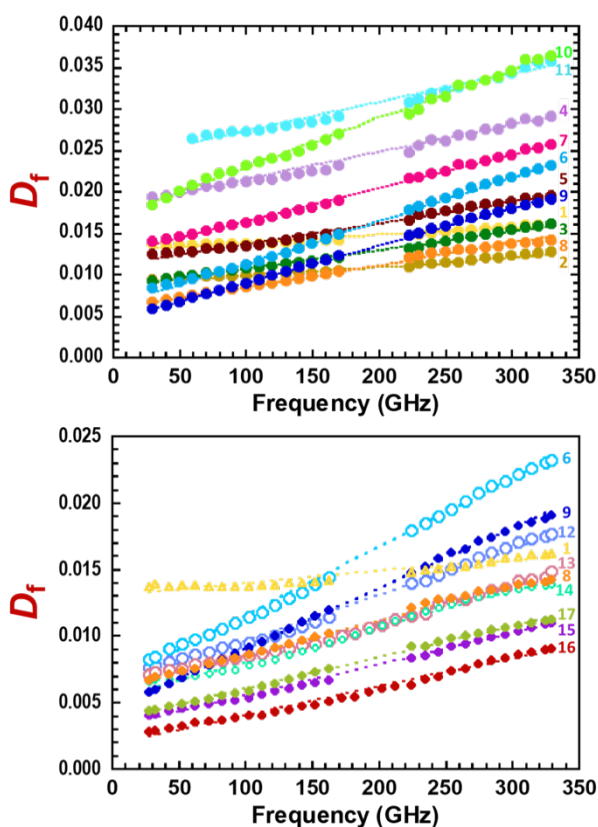


Fig. 1. Frequency dependence of dissipation factor (D_f) for various PI films in the 30–330 GHz range^[4,6]. (1. Kapton-H, 2. Upilex-S, 3. Upilex-RN, 4. Neopulim, 5. 6F-ODA, 6. 6F-TFDB, 7. PMDA-TFDB, 8. 10F-4FMPD, 9. 10F-TFDB, 10. ISS-TFDB, 11. ISS-PPD, 12. 6F-TFBZ, 13. 6F-pTFBZ, 14. 6F-6FpDA, 15. 10F-TFBZ, 16. 10F-pTFBZ, 17. 10F-6FpDA). D_f increases monotonically with frequency for all samples, with distinct dispersion behaviors depending on molecular structure.

のねじれを伴う低周波振動に対応すると解釈できる。また、4–5 THz 帯に現れる吸収は PMDA 骨格に特有の面外バタフライ運動に対応し、イミド環を含む平面骨格の協調的な変形が関与すると考えられる^[1]。さらに、7–8 THz 帯ではジアミン部位に由来する面内ねじれ運動および伸縮運動が支配的となり、主鎖中の連結様式や芳香環間の相対配向が、高周波側の吸収特性に反映されることが示唆される。

これらの結果は、THz 領域における吸収が、PI の構成単位ごとの振動モードとして空間的・周波数的に分離して観測されることを示している。すなわち、酸二無水物部は主として低周波側（2–5 THz）の吸収帯に寄与し、ジアミン部位はより高周波側（7–8 THz）の吸収帯に強く寄与する傾向がある。さらに、一部の試料においては 8 THz 以上の領域に幅広な吸収帯が観測される。これには主鎖振動に加えて、吸着水に由来する協同運動の寄与が重畳している可能性がある^[2,7]。

次に、含フッ素 PI 群のスペクトルを Fig. 4 に示す。10F 系 PI (Chart 1) では、5–6 THz 付近に相対的に強く鋭い吸収帯が共通して観測される。この吸収帯は、10F 骨格に由来する比較的高秩序な分子配列および高密度なパッキングに関連した協調的振動モードに対応すると考えられる。すなわち、主鎖が平面性の高い配座をとることで分子間相互作用が強まり、結果として振動モードが特定の周波数帯に集中する。一方、6F 系 PI では、4–6 THz 付近に幅広い吸収帯が観測され、ピーク構造は不明瞭である。これは、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 基の導入により主鎖に屈曲が生じやすく、分子鎖が折れ曲がった不規則配座をとることで、振動モードが広いエネルギー領域に分散することによって起因すると考えられる。すなわち、分子鎖の配列性が低いため、局在した振動ではなく、多様な振動モードが重なり合った状態となっている。さらに、10F 系内部においてもスペクトル形状には差異が見られ、分子構造のわずかな違いが、配列性や局所秩序に影響を与えることが示唆される。とくに平面性の高い構造を有する PI 群（例: 10F-TFBZ）では吸収帯がより鋭く、かつピーク位置が高周波側に現れる傾向が見られ、分子鎖がより規則的かつ高密度に配列することを反映していると考えられる。一方、嵩高い置換基の導入により芳香環間にねじれが生じる PI 群（例: 10F-TFDB）では、分子鎖の配列が乱れ、吸収帯の広幅化や低周波数シフトが認められる。このことは、THz 吸収が分子の平面性やパッキング状態の違いを鋭敏に反映することを示している。

以上の THz 吸収特性と Fig. 1 に示した D_f の周波数依存性と比較すると、両者の間には明確な相関が認められる。すなわち、THz 帯において幅広で分散的な吸収を示す系ほど、GHz 帯においても D_f が大きく、かつ周波数分散が顕著である傾向が見られる。これは THz 帯におけるモード分布の広がりや GHz 帯における損失分散の大きさが、いずれも分子鎖配座の不均一性や分子間相互作用の分布を反映しているためと考えられる。一方で、10F 系のように吸収が特定の周波数帯に集中し、振動モードの分布が相対的に単純な系では、広帯域にわたる緩和成分が抑制され、結果として D_f の増加が抑制されている。特に TFDB をジアミン成分として含む系では、TFDB 部位に由来する明

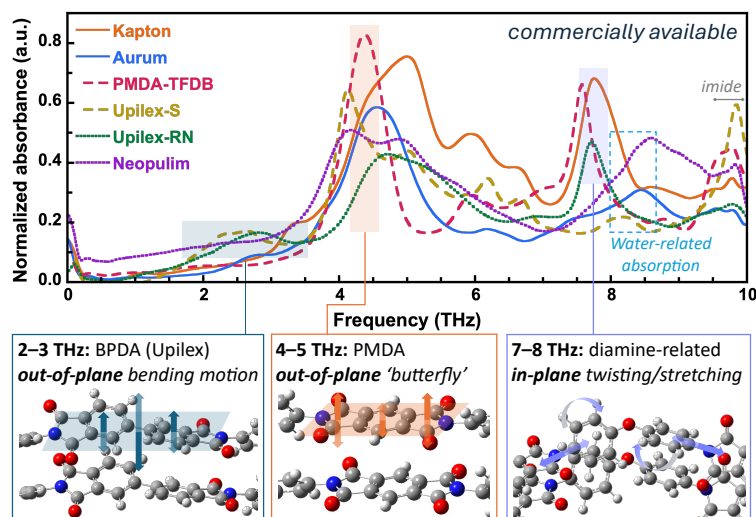


Fig. 2. Terahertz (1–10 THz) absorption spectra of commercially available PIs. Characteristic absorption bands are assigned to specific molecular motions.

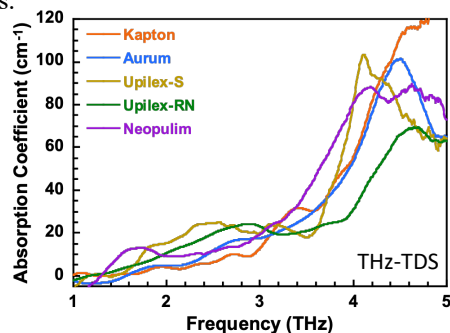


Fig. 3. Terahertz (1–5 THz) absorption spectra (THz-TDS) of commercially available PIs.

瞭な特性吸収帯が観測されにくく、THz 吸収が全体として幅広かつ分散的となる傾向が見られた (Fig. 5). これは、TFDB 骨格の大きなねじれ構造により、分子鎖の規則的な配列が形成されにくく、局所秩序の形成が低下していることを示唆している. このような構造的不均一性は、GHz 帯における D_f の急激な増加とも整合的である^[4,6].

【結論】

本研究では、PI の GHz 帯における誘電損失と THz 帯における振動特性との対応関係の解明を試みた. その結果、THz 領域における吸収スペクトルは、酸二無水物およびジアミン構造に由来する振動モードを反映するとともに、分子鎖の平面性、対称性、および凝集構造の違いに強く依存することが明らかとなった. とくに、分子鎖が高秩序かつ高密度に配列した系では振動モードが局在化し、広帯域な緩和成分が抑制されることで、GHz~サブ THz 帯における誘電損失の低減に寄与することが示唆された. 一方、分子鎖が屈曲し、配座分布が広い系では、THz 帯において幅広な吸収帯が現れ、これが低周波側の誘電損失増大と相関することが明らかとなった. 以上の知見は、PI の高周波特性が化学組成だけでなく、分子鎖配座および凝集構造に強く支配されることを示しており、THz 分光が高周波域で低損失な高分子材料の分子設計における有効な評価手法であると結論づけられる.

【参考文献】

[1] P.D. Cunningham, N.N. Valdes, F.A. Vallejo, L.M. Hayden, B. Polishak, X.H. Zhou, J. Luo, A.K.Y. Jen, J.C. Williams, R.J. Twieg, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 43505. [2] H. Hoshina, S. Ishii, S. Yamamoto, Y. Morisawa, H. Sato, T. Uchiyama, *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **2013**, 3, 248. [3] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128, 6979. [4] H. Liu, R. Sawada, S. Yanagimoto, Y. Yanagimoto, S. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **2024**, 124, 232903. [5] R. Sawada, H. Liu, S. Ando, *J. Phys. Chem. B* **2025**, 129, 10928. [6] R. Sawada, H. Liu, S. Yanagimoto, Y. Yanagimoto, S. Ando, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 14371. [7] H. Hoshina, T. Kanemura, M.T. Ruggiero, *J. Phys. Chem. B* **2020**, 124, 422.

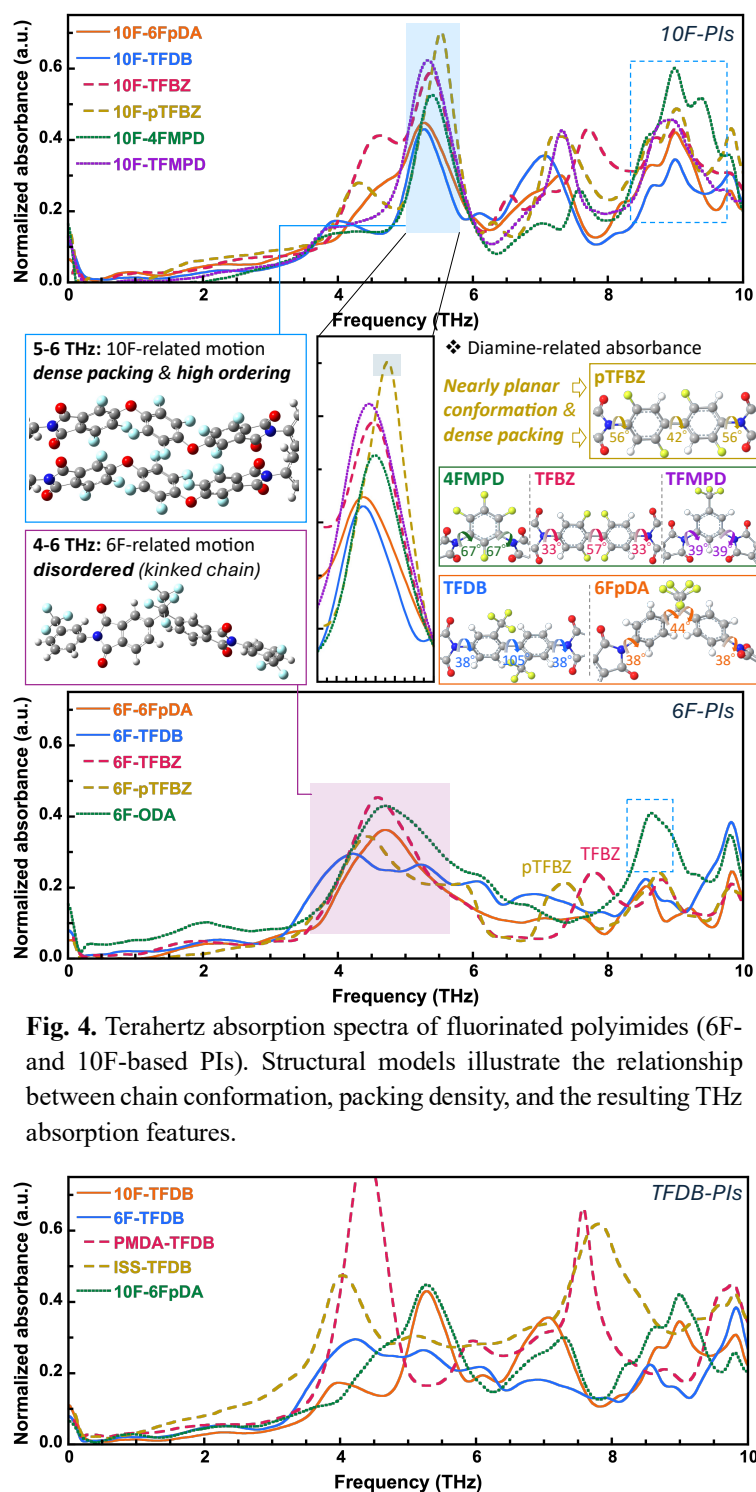


Fig. 4. Terahertz absorption spectra of fluorinated polyimides (6F- and 10F-based PIs). Structural models illustrate the relationship between chain conformation, packing density, and the resulting THz absorption features.

Fig. 5. Terahertz absorption spectra of TFDB-derived PIs.