

赤外分光分析による吸湿量および水和構造解析に基づくポリイミドの 10 GHz 帯誘電物性における湿度依存性の機構解明

(東京科学大・物質理工) [○]澤田 梨々花, 劉 浩男, 安藤 慎治

【要 旨】

本研究では、15 種の PI について、湿度可変 FT-IR スペクトル測定による吸湿の定量化および収着水の構造解析から、10 GHz での D_k , D_f において観察された RH 依存性の発現機構を考察した。全ての PI で、湿潤状態と乾燥状態の差スペクトルから、水分子の O-H 伸縮振動 ($\nu(\text{OH})$) および H-O-H 変角振動 ($\delta(\text{HOH})$) に由来する吸収帯において明確な RH 依存性が観察された。 $\delta(\text{HOH})$ 吸収帯の積分吸光度 $A_{\delta(\text{HOH})}$ は吸湿量と比例関係にあり、RH の上昇とともに単調増加することが示された。また、PI 群の 10 GHz での D_k , D_f は、いずれも吸湿量とみなせる $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加とともに顕著に増加した。これらの近似直線の傾きは、PI の化学構造に依存せず、ほぼ一定であることから、 D_k および D_f の大きな RH 依存性の主要因が PI に収着した水であると言える。ここで D_f は、特に高 RH 条件において $A_{\delta(\text{HOH})}$ に対する直線から逸脱して増加したが、これは水固有の大きな D_f による影響に加え、収着水による可塑化効果とそれにより誘発される PI 鎖の局所的な双極子緩和運動の活性化に起因すると推察される。加えて、水素結合 (HB) 構造を反映する $\nu(\text{OH})$ 吸収帯は、i) 二つのイミド C=O 基と HB を形成した「結合水」、ii) 一つ以上の結合水と HB を形成した「自己会合水」に成分分離でき、前者の総量は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加とともに増加が鈍化した一方、後者の総量は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加に伴い曲線的に増加した。さらに、 D_f と A_{assoc} の間には、高 RH 条件において高い線形相関が観察されたことから、 D_f の付加的な増加が自己結合水量の増加、すなわち過剰な自己会合水によって可塑化された PI 主鎖の局所運動活性化の影響を受けることが示唆された。

【緒 言】

近年、高速・大容量・低遅延の次世代 (5G, 6G) 無線通信への関心の高まりから、高周波数 (GHz-THz) 帯における D_k と D_f がともに低い高分子絶縁材料の新規開発が注目されている。ポリイミド (PI) は、優れた耐熱性、化学的安定性、電気絶縁性、機械的強度、薄膜成形性を有することから、将来的に高速伝送用フレキシブルプリント基板や層間絶縁膜などの電子回路基板材料としての応用が期待されている。しかし、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (4,4'-ODA) からなる Kapton-H に代表される従来の全芳香族 PI 群は、分子鎖の密な凝集構造や高極性のイミド基による大きな分極率および高い吸湿性に起因して比較的高い D_k , D_f を示すため、低誘電材料としての利用には課題が残る。このため、高周波帯における PI の誘電物性の向上、特に高周波数帯における D_f の発現機構の解明や、誘電物性と吸湿性との相関解明が強く求められている[1,2]。これまで我々は、10 GHz での PI の D_k , D_f が測定環境の相対湿度 (RH) に対して極めて敏感に変化することを明らかにしてきた[3]。水は 20 °C において 16.2 GHz に共振周波数をもち、周辺の周波数帯で大きな D_k , D_f を示すことから[4]、収着水が PI の誘電特性に与える影響の定量評価は極めて重要である。ここで、フーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光法は、高分子膜における吸湿挙動を高感度で測定できる有効な手法である。中赤外領域では、水分子に特徴的な O-H 伸縮振動 ($\nu(\text{OH})$)・H-O-H 変角振動 ($\delta(\text{HOH})$) の吸収帯が観測されるため、これらの RH 可変解析から、吸湿量や分子レベルでの収着水の水素結合 (HB) 構造を同時に評価できる。そこで本研究では、RH 可変の FT-IR スペクトル測定による吸湿量の定量化や収着水の構造評価と 10 GHz 帯誘電測定を組み合わせることにより、PI の D_k , D_f と吸湿挙動との相関関係を解明することを目的とした。

【実験】

本研究で使用した PI (1–15) の化学構造を Fig. 1 に示す. 市販 PI として Kapton-H, Upilex-S, Upilex-RN, Neopulim を使用した. その他の PI 膜は, 前駆体のポリアミド酸溶液をスピコート法により Si 基板上に展開し, 70 °C で 50 min 乾燥後, 280 °C または 320 °C で 1.5 h 熱イミド化を行い, 剥離した膜 (~ 25 μm 厚, 50 $\times$ 50 mm) を使用した. 誘電率 (D_k) および誘電正接 (D_f) は,

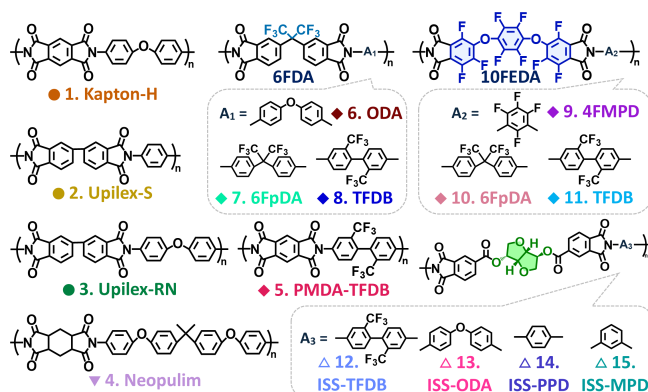


Fig. 1 Chemical structures of PIs used in this study.

アンリツ社製 ベクトルネットワークアナライザ MS46122B に AET 社製 スプリットシリンダ型空洞共振器 (TE₀₁₁ モード) を同軸ケーブルで接続し, 周波数 10 GHz にて測定した. D_k , D_f の RH 可変測定には, 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使用し, 空調と乾燥窒素により内部の雰囲気気を 23 ± 1 °C, 60–10% RH で調整した. RH 可変 FT-IR 測定には, 日本分光製 FT/IR-4000 型フーリエ変換赤外分光光度計内に Linkam 製赤外分光用加熱冷却ステージ (10036L) を設置し, 透過法により測定した. PI 膜表面でのフレネル反射による干渉縞を低減するため, Edmund Optics 製 KRS-5 基板ワイヤーグリッド型偏光子をレーザー光路に対して垂直に設置し, また加熱冷却ステージを光路に対して 40° 傾斜させて設置した. RH 可変測定に際しての調湿は, エアポンプ, 温湿度計, 小型送風機を設置した調湿チャンバーを用い, 誘電物性測定と同様の手順で実施した. 乾燥状態の FT-IR スペクトルは, 乾燥窒素流入下, 150 °C で乾燥後, 室温に冷却して直ちに測定し, このスペクトルを基準として各 RH における差スペクトルを取得した.

【結果と考察】

I. IR スペクトルの相対湿度依存性と吸湿の定量化および D_k , D_f との相関関係

代表例として, Kapton-H (1) における IR スペクトルの RH 可変測定結果を Fig. 2a に示す. Figs. 2b, c には, 水分子に特徴的な $\nu(\text{OH})$ および $\delta(\text{HOH})$ 吸収帯を含む波数域 (それぞれ 3800–3200 cm^{-1} , 1700–1550 cm^{-1}) における, 乾燥試料のスペクトルを基準とした各 RH 条件での差スペクトルを示している. いずれの吸収帯も RH 上昇とともに顕著に増加し, その他の PI についても同様の結果が得られた. Fig. 2c に示した $\delta(\text{HOH})$ 吸収帯について, 両端の極小値を通る接線を基準として積分吸光度 ($A_{\delta(\text{HOH})}$) を算出し, RH の関数として Fig. 3a に図示した. この積分値が吸湿量と定量的に相関する[5]ことを利用すると, いずれの試料においても, RH の上昇に伴い吸湿量が単調に増加すると判断できる. ここで Fig. 3a の近似直線の傾き h_{IR} は, 吸湿量における RH 感受性を示す指標と見なせ, これは先行研究で明らかになった D_k , D_f における RH 依存性の傾き (h_{Dk} , h_{Df}) [3] の双方に対して比例関係を示すことから (Fig. 3b), D_k , D_f の RH 依存性は, 各 PI に固有の吸湿性によって支配されることが新たに明らかとなった.

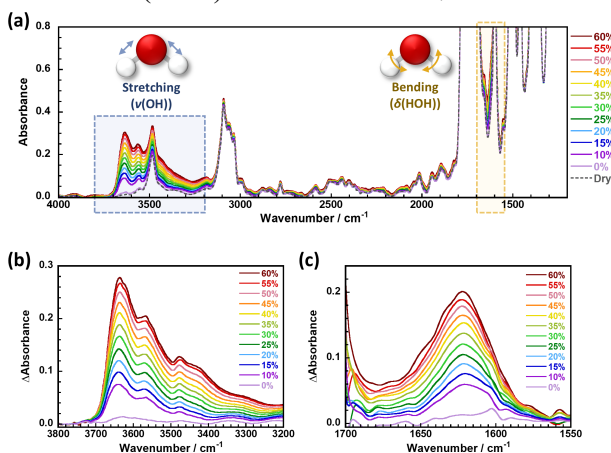


Fig. 2 (a) RH-dependent IR spectra, and (b, c) difference spectra in the range of (b) 3800–3200 cm^{-1} and (c) 1700–1550 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$ and $\delta(\text{HOH})$, respectively) for Kapton-H (1).

Fig. 4 には、各 RH 条件で対応する $A_{\delta(\text{HOH})}$ と D_k , D_f をそれぞれ図示しており、すべての PI で 10 GHz における D_k と D_f が、いずれも PI 膜への収着水の増加とともに顕著に増加すると判断できる。ここで、 D_k (**Fig. 4a**) は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の全範囲においてほぼ線形的に依存するのに対し、 D_f (**Fig. 4b**) は吸湿量の増加とともに直線関係からわずかに逸脱して増加する傾向が観察された。 D_f が 10 GHz における位相遅れを伴う双極子の配向緩和に由来することを考慮すると、**Fig. 4b** で観察された D_f の特徴的な挙動は、水固有の大きな D_f (≈ 0.5) による直接的な影響に加え、PI 鎖と相互作用した収着水により引き起こされる PI 鎖の「吸湿誘起可塑化」の影響が示唆される[6]。加えて、**Fig. 4a, b** の近似直線の傾きは、 D_k , D_f それぞれに対する吸湿量感受性に相当し、これは PI の化学構造にほぼ依存しないことが見て取れる。このことから、改めて収着水が PI の D_k および D_f の RH 依存性における直接的かつ支配的な要因と結論づけられる。

II. 収着水の構造評価と D_k および D_f との相関関係

Fig. 2b に示した $\nu(\text{OH})$ 吸収帯は、PI の化学構造によりその形状が大きく変化し、異なる局所的な HB 構造を有する複数の収着水成分に分類が可能である。全芳香族 PI の Kapton-H (**Fig. 5a**) を含むすべての PI で、イミドカルボニル ($\text{C}=\text{O}$) 基と HB を形成する「結水」(3640, 3574 cm^{-1})、および一つ以上の結水と HB を形成した「自己会合水」($< 3500 \text{ cm}^{-1}$) に帰属される成分が共通して観察された[5,7]。一方、6FDA-TFDB (**Fig. 5b**) などの含フッ素 PI (FPI) 群では、最も高波数 ($\sim 3690 \text{ cm}^{-1}$) に特徴的なピーク成分が観測され、これは結水でありながら HB を形成しない遊離 O-H 基に帰属できる[8]。FPI では、強い HB 受容基であるイミド $\text{C}=\text{O}$ 基が存在するにも関わらず、疎水的なフッ素基が、イミド $\text{C}=\text{O}$ 基周辺の疎水的な環境を強めるため、 $\text{C}=\text{O}$ 基と水分子間の相互作用を弱め、単分子的に存在する結水が形成されやすくなると考えられる。以上の帰属は、低分子イミドモデル化合物を用いた密度汎関数法 (DFT) 計算によっても良好に再現された (**Fig. 5c**)。

$\nu(\text{OH})$ 吸収帯で、結水に帰属される成分と自己会合水に帰属される成分の総積分値をそれぞれ A_{bound} , A_{assoc} とすると、前者は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加とともに成分量の増加が鈍化するのに対し、後者は曲線的に増加し、 $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加とともに優位となる (**Fig. 6**)。さらに、 A_{assoc} と D_f の相関関係を図示すると (**Fig. 7**)、特に高 RH 条件で直線的に増

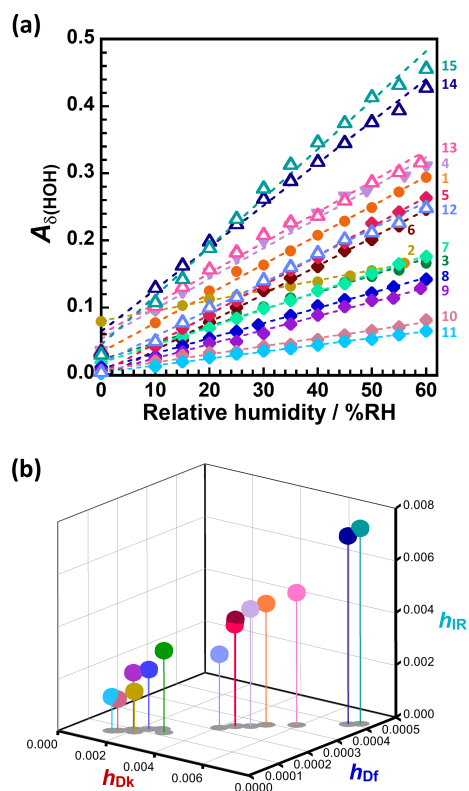


Fig. 3 (a) RH dependence of the integrated absorbance of $\delta(\text{HOH})$ band ($A_{\delta(\text{HOH})}$), and (b) correlation between the RH sensitivities of D_k and D_f (h_{DK} and h_{DF})[3] and that of water absorption (h_{IR}).

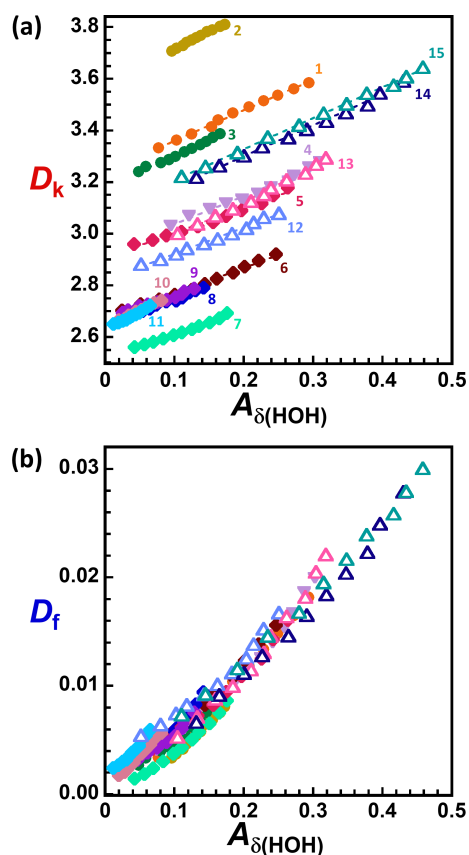


Fig. 4 Dependence of (a) D_k and (b) D_f on $A_{\delta(\text{HOH})}$.

加する傾向は、自己会合水量と D_f が連動して急激に増加することを意味しており、すなわち自己会合水による可塑化が、 D_f の急激な増加を引き起こす可能性を示している。ここで、Fig. 7 の傾きが小さい PI 群 (2, 5, 9, 11) では、自己会合水による可塑化が抑制されていることを意味する。以上の結果から、高フッ素化、あるいは密な凝集構造を形成する剛直かつ平面的な骨格の導入により、吸湿誘起可塑化に起因する D_f の付加的な増加を低減できることが明らかとなった。

【結 論】

15 種の PI について、RH 可変 FT-IR スペクトル測定による吸湿の定量化および収着水の構造解析から、10 GHz での D_k , D_f において観察された RH 依存性の発現機構を考察した。水分子の $\nu(\text{OH})$ および $\delta(\text{HOH})$ に由来する IR 吸収帯で明確な RH 依存性が観察された。 $\delta(\text{HOH})$ 吸収帯の積分吸光度 $A_{\delta(\text{HOH})}$ は吸湿量とみなすことができ、PI 群の 10 GHz での D_k , D_f は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加とともに顕著に増加した。なお、 D_k および D_f の吸湿感受性を表す近似直線の傾きは、PI の化学構造に依存せずにはほぼ一定であり、これは RH による D_k および D_f の大きな変化を引き起こす主要因が、PI に収着した水であることを裏付けている。ここで D_f は、特に高 RH 条件で直線から逸脱して増加したが、これは水固有の大きな D_f による影響に加え、収着水による可塑化効果とそれにより誘発される PI 鎖の局所的な双極子緩和運動の活性化に起因すると推察される。一方、 $\nu(\text{OH})$ 吸収帯の波形分離から、収着水は結合水と自己会合水に分類され、このうち自己会合水成分の総量 A_{assoc} は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増大とともに曲線的に増加した。 D_f と A_{assoc} の間には、特に高 RH 条件において高い線形相関が観察された。 D_f の付加的な増加が、自己結合水量の増加、すなわち過剰な自己会合水によって可塑化された PI 主鎖の局所運動活性化の影響を受けることが示唆された。

【参考文献】

- [1] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.* **26** (2001) 3–65.
- [2] X. Dong, B. Wan, J.W. Zha, *Chem. Rev.* **124** (2024) 7674–7711.
- [3] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C* **128** (2024) 6979–6990.
- [4] W.J. Ellison, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **36** (2007) 1–18.
- [5] P. Musto, G. Mensitieri, M. Lavorgna, G. Scarinzi, G. Scherillo, *J. Phys. Chem. B* **116** (2012) 1209–1220.
- [6] K. Mizrahi Rodriguez, S. Lin, A.X. Wu, K.R. Storme, T. Joo, A.F. Grosz, N. Roy, D. Syar, F.M. Benedetti, Z.P. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **53** (2024) 2435–2529.
- [7] M. Gemmei-Ide, T. Motonaga, H. Kitano, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 5533–5535.
- [8] R. Iwamoto, T. Matsuda, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43** (2005) 777–785.

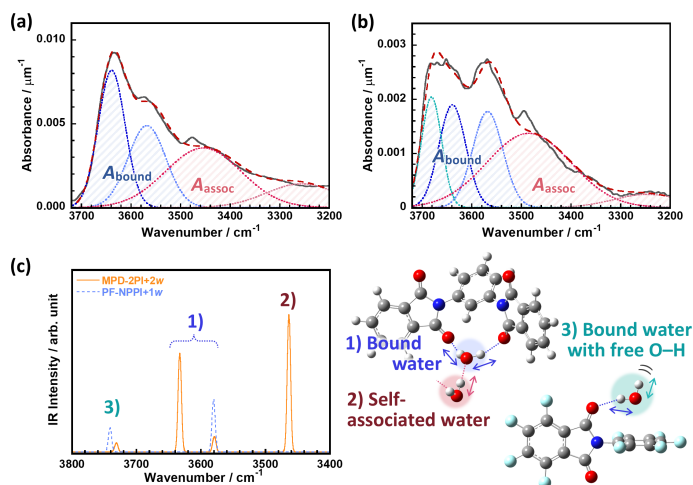


Fig. 5 Peak decomposition of the $\nu(\text{OH})$ band for (a) Kapton-H (1) and (b) 6FDA-TFDB (8). (c) calculated IR spectra and schematics of bound and self-associated water.

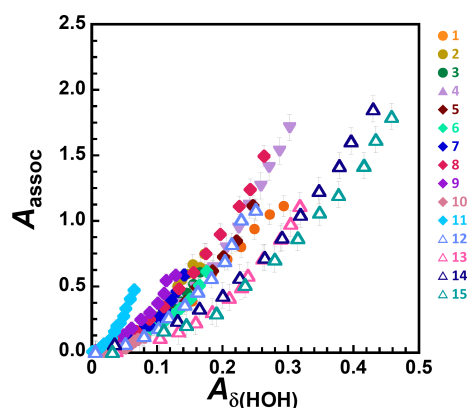


Fig. 6 Dependence of the integrated area of components of self-associated water (A_{assoc}) on $A_{\delta(\text{HOH})}$ for all PIs.

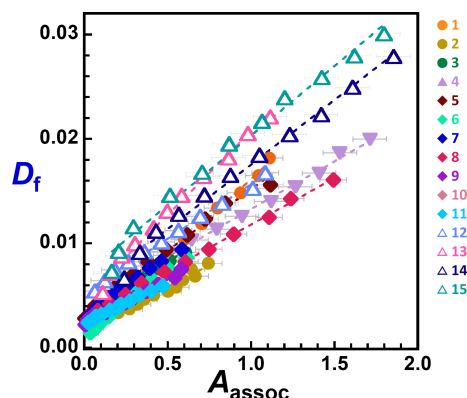


Fig. 7 Dependence of D_f on the integrated area of components of self-associated water (A_{assoc}) for all PIs.