

バイオベースポリイミドおよび既存ポリイミド群の GHz 帯における誘電物性の湿度依存性

¹東工大物質理工・²本州化学工業 ○澤田 梨々花¹・安藤 悠花¹・石毛 亮平¹・安藤 慎治¹
・矢島 和尚²・尾崎 充孝²

【諸言】第 5~6 世代 (5~6G) の次世代無線通信デバイスでは、耐熱性低誘電材料としてポリイミド (PI) の利用が期待されており、高周波数帯における PI の誘電率 (D_k)・誘電正接 (D_f) に関する研究が活発化している[1]。しかし PI の分子構造と誘電物性の相関は、詳細には解明されていない。さらに最近の実験から、高周波数帯での PI の D_k , D_f は、測定環境の相対湿度 (RH) に極めて敏感であることが見いだされ、PI と水 (水蒸気) の相互作用が誘電物性に顕著な影響を及ぼすことが示唆されている。本研究では、イソヘキシド由来バイオベース PI (Fig. 1) [2]および既存 PI 群の 10 GHz における D_k , D_f を測定し、PI の分子構造や立体構造と屈折率及び誘電物性との相関解明を目的とした。さらに、PI の D_k , D_f における RH 依存性を調査し、PI-水分子間の相互作用に基づきその機構を考察した。

【実験】市販 PI として Kapton-H, Upilex-S, Upilex-RN, Neopulim を使用した。その他の PI は、前駆体ポリアミド酸溶液を Si 基板上にスピコートし、70 °C で 50 min 乾燥後、280 °C または 350 °C で 1.5 h 熱イミド化を行い、剥離した膜 (15~25 μm 厚, ~100 mm 径) を使用した。誘電率 (D_k), 誘電正接 (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 (TE mode) を接続し、周波数 10 GHz にて測定した。 D_k , D_f の RH 依存性測定には自作の調湿簡易チャンバーを使用し、乾燥窒素を流入させることにより内部の雰囲気

を 22 °C, 約 60~25 RH% で調整した。

【結果と考察】10 GHz で測定した各 PI の D_k , D_f における RH 依存性を Fig. 2 に示す。 D_k は PI の双極子分極 (P_d) と電子分極 (P_e) に、また D_f は P_d と関係するが、今回 D_k と屈折率から推算される P_d の寄与に対し、 D_f が直線的に増加することを見いだした。また、10FEDA, 6FDA, TFDB を含む高フッ素化 PI は P_d の寄与が小さく、 D_k , D_f ともに小さな値を示した。 D_k , D_f の RH 依存性に着目すると、いずれの PI も RH の増加に伴い D_k , D_f が直線的に増加したことから、10 GHz における PI の誘電特性は、測定環境中の水分の影響を強く受けることが定量的に示された。ここで、PI 中のイミド基は水分子と水素結合することに加え、水の D_f は室温付近で協働運動に起因するピークを 10~20 GHz に示す[3]。これより、PI における高周波誘電物性の RH 依存性は、主として PI-水分子間の相互作用に起因し、特に高湿度条件下では、PI 膜への水分子の収着 (吸着・吸収) により PI 膜の D_k , D_f が顕著に増大したと考えられる。Fig. 3 に、Fig. 2 に示す D_k , D_f の RH 依存直線の傾き ($h_{Dk} = dD_k/d(RH)$, $h_{Df} = dD_f/d(RH)$) を図示すると、 h_{Df} は h_{Dk} と直線的な相関 ($R^2 = 0.994$) を示すことが判明した。

10FEDA/TFDB に代表される高フッ素化 PI では、フッ素基の疎水性により PI 膜への水分子の収着が阻害されることに起因して、湿度の影響を受けにくく、 D_k , D_f ともに RH 依存性 (h_{Df} , h_{Dk}) が大きく低減したと考えられる。一方、吸水性が相対的に高い Kapton-H や自由体積分率の高い ISS-MPD などの PI は RH 依存性が大きいことから、 D_k , D_f の湿度に対する感受性は PI の分子構造 (極性基・フッ素基の分率と双極子能率) と分子鎖の凝集状態に関係することが示唆された。

【参考文献】[1] C.C. Kuo, Y.C. Lin, Y.C. Chen, P.H. Wu, S. Ando, M. Ueda, W.C. Chen, *ACS Appl. Polym. Mater.* **3** (2021) 362–371. [2] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules* **55** (2022) 6787–6800. [3] W.J. Ellison, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **36** (2007) 1–18.

Humidity Dependence of Dielectric Properties at GHz Frequencies for Bio-based Polyimides and Various Existing Polyimides

Ririka SAWADA¹, Yuka ANDO¹, Mitsutaka OZAKI², Kazuhisa YAJIMA², Ryohei ISHIGE¹, Shinji ANDO¹

(¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Tech., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, ²Honshu Chemical Industry Co. Ltd., Kozaika 2-5-115, Wakayama, 641-0007, Japan)

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: sawada.r.ae@m.titech.ac.jp

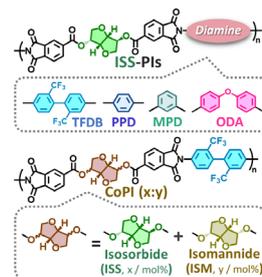


Fig. 1 Chemical structures of isohexide-derived PIs.

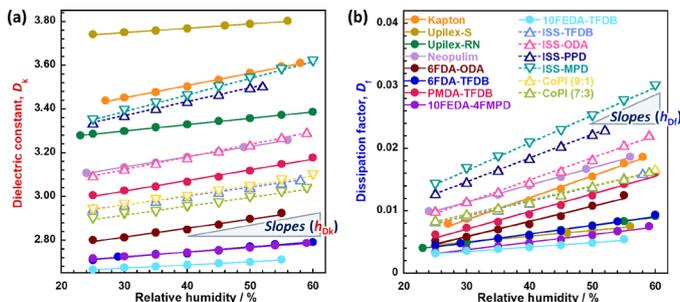


Fig. 2 Relative humidity dependence of (a) D_k and (b) D_f for PIs measured at 10 GHz, 23 °C.

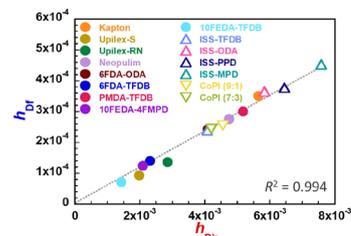


Fig. 3 Relationship of line slopes (h_{Dk} and h_{Df} from Fig. 2) between D_k and D_f .