

芳香族・半芳香族ポリイミドの高周波域 (10 GHz) における誘電特性の分極解析と湿度依存性

東工大物質理工 ○澤田 梨々花, 安藤 慎治

【緒言】 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いる. このため, 数 GHz 以上の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]. 最近の実験から, PI の D_k , D_f は測定環境の相対湿度 (RH) に極めて敏感であり, 水分が PI の誘電物性に顕著な影響を及ぼすことが見いだされたが, その詳細な機構は解明されていない. 本研究では, 15 種の PI (Fig. 1) について 10 GHz での D_k , D_f を測定し, PI の化学構造・立体構造・屈折率 (n) および誘電分極 (全分極 (P_t), 電子分極 (P_e), 双極子分極 (P_d)) 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】 試料 1~4 は市販 PI を使用し, その他の PI は, 前駆体ポリイミド酸溶液を Si 基板上にスピコートし, 70 °C で 50 min 乾燥後, 280 °C / 350 °C で 1.5 h 熱イミド化することにより得た (15~25 μm 厚). 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 (TE mode) を接続し, 周波数 10 GHz にて測定し, D_k , D_f の RH 依存性測定は, 自作の調湿簡易チャンパーに乾燥窒素を流入させ, 内部の雰囲気湿度を約 23 °C, 約 60~25 %RH に調整して実施した.

【結果と考察】 Clausius-Mossotti の式, および Lorentz-Lorenz の式から, $P_t = (D_k - 1)/(D_k + 2)$, $P_e = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ と定義すると, 双極子分極は $P_d = P_t - P_e$ で見積もられる. D_f は, D_k と屈折率から推算される P_d と明確な相関を示したことから, 高周波数帯における損失は主に交流電場に同調できない双極子分極に起因すると考えられる. 実際, 強い分子間凝集により双極子運動が抑制される全芳香族 PI 群は小さな D_f を示した. さらに, D_k , D_f の RH 依存性 (Fig. 2) 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 中のイミド基が水分子と水素結合することに加えて, 水は室温付近, 10~20 GHz において協働運動に起因する極めて大きな D_k (≈ 60), D_f (≈ 0.5) を示す[4]. したがって, PI における誘電物性の 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 膜への水分子の吸着により D_k , D_f が顕著に増大したと考えられる. Fig. 3 に, Fig. 2 における D_k , D_f の近似直線の傾き (h_{Dk} , h_{Df}) を図示すると, h_{Df} は h_{Dk} と直線的な相関を示すことが判明した. Fig. 3 の I) に示す 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 膜への水分子の吸着が阻害されるため, D_k , D_f ともに湿度感受性が大きく低減したと考えられる. 一方, III) に示す吸水性が相対的に高い Kapton-H などの PI は RH 依存性が大きいことから, D_k , D_f の湿度感受性は PI の化学構造 (極性基・フッ素基の分率と双極子能率) と凝集状態に強く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, *Appl. Polym. Mater.* **3** (2021) 362–371. [2] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules* **55** (2022) 6787–6800. [3] R. Sawada, S. Ando, *J. Mater. Chem. C*, DOI:10.1039/D3TC02933F (2023). [4] W.J. Ellison, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **36** (2007) 1–18.

Polarization Analysis & Humidity Dependence of Dielectric Properties of Aromatic/Semi-Aromatic Polyimides at 10 GHz

Ririka Sawada, Shinji Ando* (Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel&FAX: +81 3-5734-2889, E-mail: sawada.rae@m.titech.ac.jp

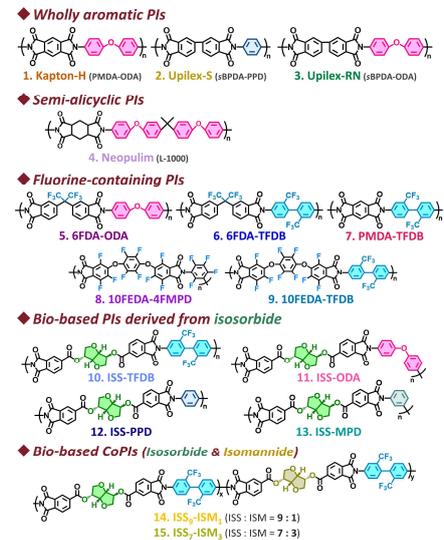


Fig. 1 Chemical structures of PIs. [2][3]

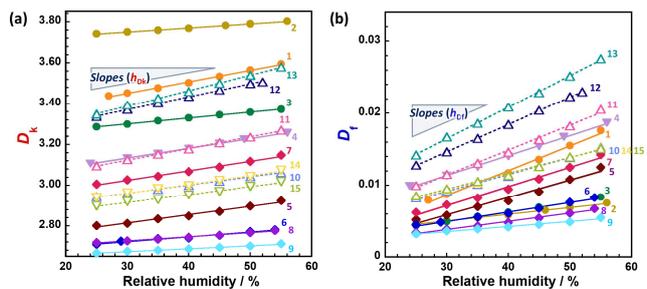


Fig. 2 Relative humidity dependence of (a) D_k and (b) D_f at 10 GHz.

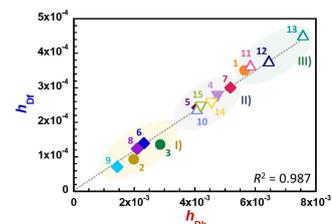


Fig. 3 Relationship between humidity dependence of D_k and D_f .