

バイオベースポリイミド群における GHz 帯誘電物性の湿度依存性と 赤外分光分析を用いた吸湿性の定量評価

東工大物質理工 ○澤田 梨々花・劉 浩男・安藤 慎治

【諸言】次世代 (5G, 6G) 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[1]. 我々はこれまで、高周波数帯 (10 GHz) での PI の誘電率 (D_k), 誘電正接 (D_f) が水の大きな D_k , D_f のため測定環境の相対湿度 (RH) に極めて敏感であり、PI への水分収着が誘電物性に顕著な影響を及ぼすことを明らかにしてきた[2,3]. しかし、 D_k , D_f と水分との定量的な相関やその主たる要因を理論的に裏付ける研究は報告されておらず、その解明は極めて重要である. 本研究では、イソソルビド由来バイオベース PI (Fig. 1) [4]および既存 PI 群における D_k , D_f の RH 依存性の機構を解明するため、調湿環境下での赤外 (IR) 分光分析法を構築し、PI 膜への収着水分量を定量評価するとともに、水分子の収着状態から D_k , D_f の RH 依存性と吸湿性の相関関係を考察した.

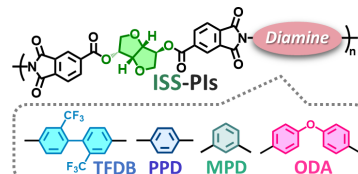


Fig. 1 Chemical structures of

【実験】測定に使用した PI は、前駆体ポリアミド酸溶液を Si 基板上に展開し、70 °C で 50 min 乾燥後、280 °C で 1.5 h 熱イミド化することにより得た. また、市販 PI として Kapton-H を使用した. IR スペクトルおよび誘電物性は、自作の調湿簡易チャンバー内に乾燥窒素を流入させることで内部の雰囲気調整し、23±1 °C, 55–10% RH において測定した. IR スペクトル測定には日本分光製 FT/IR-4200 型赤外分光光度計を用いた. 加熱乾燥後のスペクトルを 0% RH の基準とし、各湿度における水の吸収に関わる差スペクトルを得た. 10 GHz における 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 モード) を接続して測定した.

【結果と考察】Kapton-H および ISS-TFDB における FT-IR 差スペクトルを Fig. 2 (a), (b), および (c), (d) に示す. Fig. 2 には、水の吸収に関わる波数領域 ((a), (c) 3700–3200 cm^{-1} : O–H 伸縮振動 $\nu(\text{OH})$, (b), (d) 1680–1600 cm^{-1} : H–O–H 変角振動 $\delta(\text{HOH})$) のみを抽出した. いずれの PI も RH の低下とともに $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{HOH})$ の各バンドの吸光度が単調に減少し、PI 膜の収着水分量が減少することが示された. ISS-TFDB は Kapton-H と比べて各 RH での吸光度が小さく、これは ISS-TFDB に含まれる $-\text{CF}_3$ 基の疎水性により、収着水分量が少ないためと考えられる. また $\nu(\text{OH})$ バンド (Fig. 2 (a, c)) に着目すると、Kapton-H では 3700–3200 cm^{-1} 間で広く裾を引くのに対し、ISS-TFDB では 3400 cm^{-1} 以下に信号が観測されなかった. 高波数側はイミド基への結合水、低波数側は結合水と水素結合する他の水分子に帰属されるとの報告[5]によれば、ISS-TFDB はその疎水性のため、大部分の収着水が前者の状態として存在することが示唆される. さらに、各 PI の 10 GHz における D_k , D_f は、対応する RH 条件での $\delta(\text{HOH})$ の面積強度に対して単調増加を示し (Fig. 3), D_k , D_f における水分収着の影響が定量的に示された. D_k (Fig. 3 (a)) はいずれも直線的な変化を示した一方、ISS-TFDB の D_f (Fig. 3 (b)) は高湿度下 (> 40% RH) で傾きが增大することから、水分子の大きな D_f に加え、収着水による PI 分子鎖の可塑化および分子運動の活性化に起因する D_f の累積的な増加が推測される.

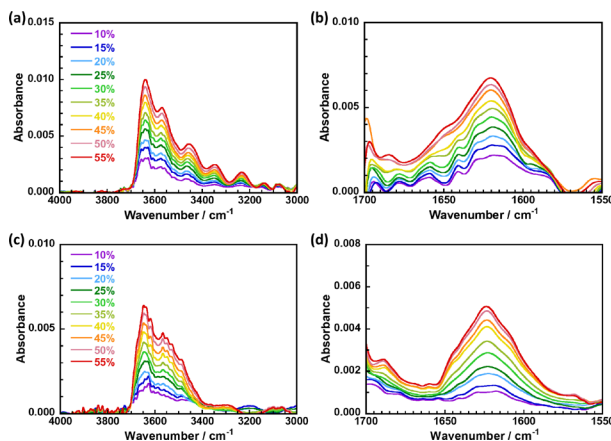


Fig. 2 RH-dependence of FT-IR difference spectra for (a, b) Kapton-H and (c, d) ISS-TFDB.

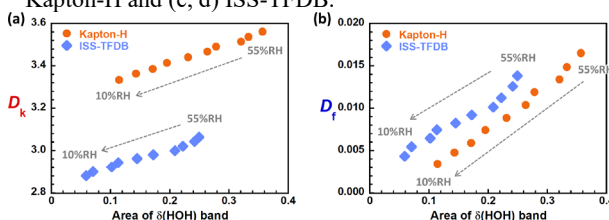


Fig. 3 Relationship between the area intensity of $\delta(\text{HOH})$ and (a) D_k , (b) D_f measured at 10 GHz.

【参考文献】 [1] Y. Li, G. Sun, Y. Zhou, G. Liu, J. Wang, S. Han, *Prog. Org. Coatings*, **172** (2022) 107103. [2] F.W. Mercer, T.D. Goodman, *High Perform. Polym.*, **3** (1991) 297–310. [3] R. Sawada, S. Ando, *Polym. Prepr.*, **72** (2023) 2ESB02. [4] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules*, **55** (2022) 6787–6800. [5] M. Pellegrino, R. Giuseppe, M. Giuseppe, L. Marino, *Macromolecules*, **40** (2007) 9614–9627.

Quantitative Assessment of Humidity Dependence of GHz Dielectric Properties and Moisture Absorption in Bio-based Polyimides Using Variable Humidity Infrared Spectroscopy

Ririka SAWADA, Haonan LIU, Shinji ANDO (Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Tech., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

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