

高周波域（10, 25～330 GHz）における芳香族ポリイミドの誘電特性

（東工大・物質理工）安藤 慎治・澤田梨々花・劉 浩男

E-mail: ando.s.aa@m.titech.ac.jp

Tel: 03-5734-2137 FAX: 03-5734-2889

1. 異方性の大きな高分子（ポリイミド）の誘電物性と分極解析の基礎.[1]

有機・高分子物質（分子性物質）の比誘電率 (D_k) は巨視的な物性であり、双極子分極、原子分極、電子分極の寄与を含む微視的な全分極率 α_t と次の修正 Clausius-Mossotti 式で結ばれている。なお本節では、高分子膜の誘電物性の計測上の制約 (Transverse Electric (TE) モード) から、主としての膜面内方向の誘電物性と光学物性を考える。

$$P_t = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} = \frac{N\alpha_t}{3\varepsilon_0} \quad (1)$$

ここで、 P_t はモル誘電分極、 N は単位体積中の分子数、 ε_0 は真空の誘電率である。

一方、光吸収（電子遷移）の影響が無視できる波長帯での有機・高分子物質の巨視的な面内屈折率 n_{TE} は、微視的な面内の電子分極率 α_e 、平均屈折率 n_{av} と Vuks 式で結ばれている。

$$P_{e(TE)} = \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{N\alpha_e}{3\varepsilon_0} \quad (2)$$

ここで、 $P_{e(TE)}$ はモル電子分極であり、Debye の関係式を仮定すると、 P_t と $P_{e(TE)}$ の差 (= モル双極子分極、 $P_{d(TE)}$) は、観測周波数で応答する面内方向の双極子モーメント μ_{TE} と次式で結ばれる（ここで、 μ_{TE} は一般的な永久双極子ではないことに注意）。

$$P_{d(TE)} = P_t - P_{e(TE)} = \left(\frac{D_k - 1}{D_k + 2} - \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} \right) \approx \frac{N_A \langle \mu_{TE}^2 \rangle}{9\varepsilon_0 k_B T} \quad (3)$$

ここで、 N_A は Avogadro 数、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。電子分極のみの場合 ($P_t = P_{e(TE)}$) は、 $D_k = n_{TE}^2$ が成り立つ (Maxwell の関係)。 (3) より本来は環境温度も考慮すべきであり、また水(H₂O)は大きな D_k を有することから、測定環境の湿度が高分子の誘電特性に与える影響は極めて大きい。図 1 に複素誘電率の実部 (D_k) と虚部 (誘電損失 D_f) の周波数依存性 (誘電分散) の模式図を示す。図の左側は双極子分極を含む電氣的領域、右側は原子 (イオン) 分極と電子分極からなる光学的領域と呼ばれるが、非イオン性高分子では、原子 (イオン) 分極の寄与はほぼ無視できる[2]。

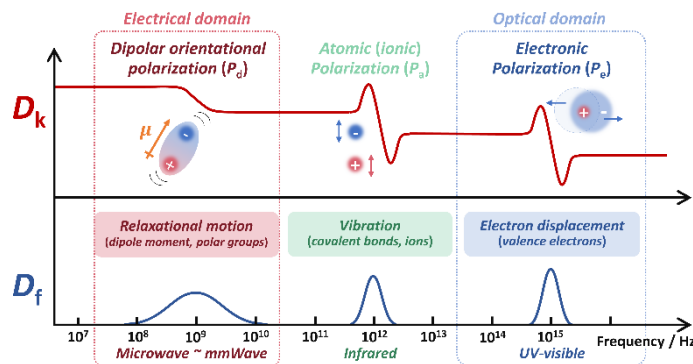


Fig. 1 Frequency dependence of complex permittivity (real part: D_k , imaginary part: D_f).

図 2 に P_t と P_d , P_e の関係を模式的に示す. ここで, P_t は D_k から, また P_e は近赤外域(1310 nm)の屈折率から直接的に評価できることから, P_d はそれらの差として算出される.

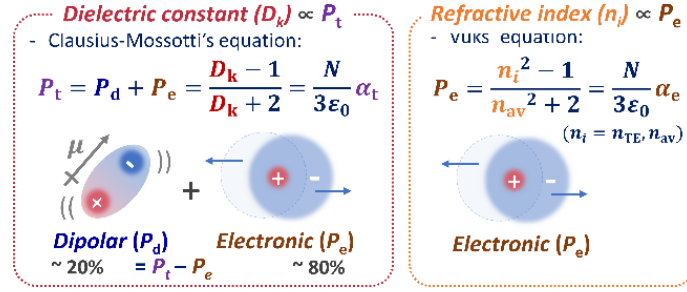


Fig. 2 Relations between total, dipolar, and electronic polarizations (P_t , P_d , P_e).

2. 10 GHz における各種ポリイミドの誘電物性の異方性を考慮した分極解析.

ポリイミド(PI)は、その優れた熱物性・機械物性・誘電特性により、5G/6G 高周波域での誘電体応用に不可欠な材料である。そこで、図 3 に 10 GHz における 15 種のポリイミド(PI)薄膜における D_k , D_f の実測値と極性基 (=イミド基+エステル基)分率 (R_p) および P_t , P_e , P_d との関係を示す。まず, D_k は R_p と高い相関にあり, また D_k とほぼ比例関係にある P_t も, $P_{e(TE)}$ と高い相関にある。これはすでに指摘されているように, PI の D_k がイミド基分率や n_{TE}^2 に概ね比例することと一致する[3]。一方, PI の D_f は R_p との相関が見えないものの分類(色分け)が可能であり, かつ極めて興味深いことに D_f は $P_{d(TE)}$ と比較的高い相関にある。つまり D_f は極性基の局所運動により生ずるエネルギー損失であるため, 誘電分極から電子分極の項を差し引いた $P_{d(TE)}$ によって良く説明され, これは(3)式ともよく符合する。加えて, 剛直鎖からなる PI の誘電物性は, 光学物性と同様に強い異方性があり, 実験値・解析値ともに異方性をあらわに取り込んだ解析が有意な相関を与える。

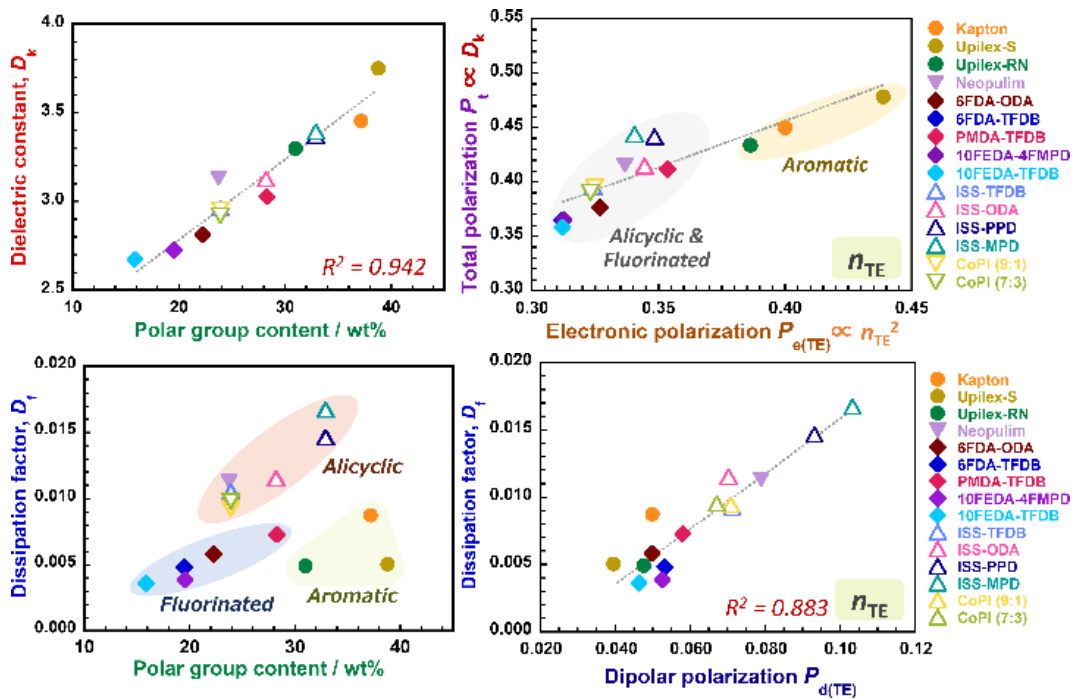


Fig. 3 Relations between the experimental values (D_k , D_f , P_t) versus the polar group content (R_p) and the electronic and dipolar polarizations ($P_{e(TE)}$ and $P_{d(TE)}$).

3. 10 GHz における各種ポリイミドの誘電物性の湿度依存性.

水 (H_2O) は極めて大きな誘電率と 20 GHz 付近に D_f の極大を持つことから, PI の D_k , D_f も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知られている[4] が, その詳細な機構は解明されていない. そこで, D_k , D_f の RH 依存性 (Figs. 4a,b) 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, 吸水の影響を強く受けることが定量的に示された. ここで, PI 中のイミド基と水分子が水素結合することに加えて, 水は室温付近 10–20 GHz においてその協働運動に起因する大きな D_k (≈ 60), D_f (≈ 0.5) を示す. 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 膜への水分子の収着により D_k , D_f が顕著に増大したと考えられる. Fig. 4c に D_k , D_f の近似直線の傾き (h_{Dk} , h_{Df}) を図示すると, h_{Df} と h_{Dk} は直線的で高い相関 ($R^2=0.986$) を示すことが判明した. I) 群に含まれる 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) 群に示す Kapton-H に代表される吸水性の高い 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される.

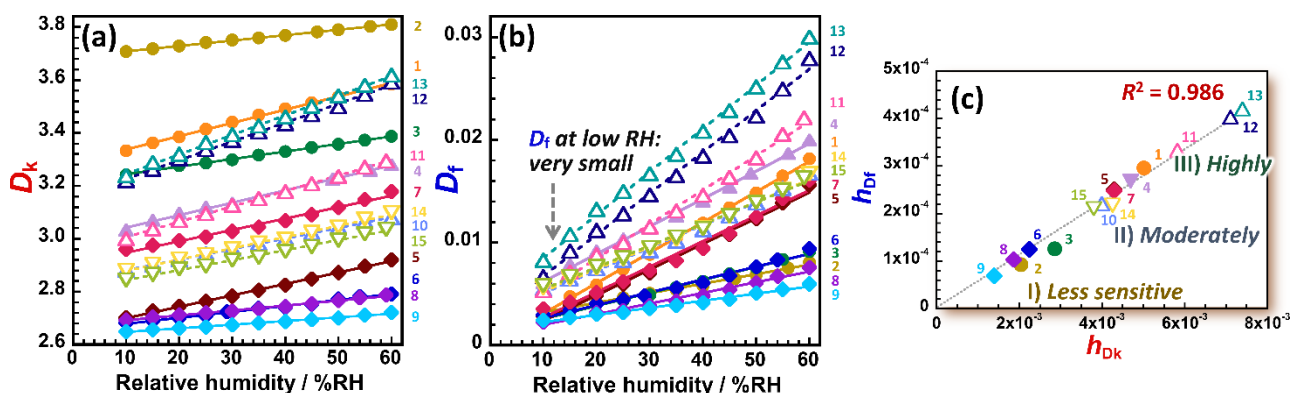


Fig. 4 Relative humidity dependence of (a) D_k and (b) D_f at 10 GHz and Relationship between humidity dependence of D_k and D_f .

4. 高周波域 (20~330 GHz) における各種ポリイミドの誘電物性.[5]

次いで, 1.~3.で検討した 11 種類の全芳香族 PI のミリ波周波数帯 (25~330 GHz) での誘電特性 (D_k , D_f) を Fabry-Pérot 共振器を用いて系統的に測定した. 周波数の増加につれて, すべての PI の D_k は連続的に減少し, D_f は単調に増加した. ここで, 全周波数域にわたり両者に明瞭なピークが観察されなかったことは特筆すべきであり, かつ周波数増加に伴って低下する D_k は, 近赤外領域での屈折率の 2 乗 (n^2) に徐々に近づいた. さらに誘電分散と全誘電分極 (P) の相関において, D_k は高周波数域において双極子配向分極 (P_d) よりも電子分極 (P_e) と強い相関を示した. またフッ素含有 PI では, フッ素含有率 ($F\%$) が高くなるにつれて, また D_k は周波数が高くなるにつれて速く減少した. 全帯域で最も低い D_k と D_f を示したのは, 全フッ素化 PI (8) であった. 一方, D_f の増加は極性基の重量分率 ($Polar\%$) と負の相関を示し, 特にジアミン部分に $-\text{CF}_3$ 基を含む PI は周波数とともに D_f のやや急激な増加を示したが, これは THz 領域に特徴的な吸収の存在を示唆している.

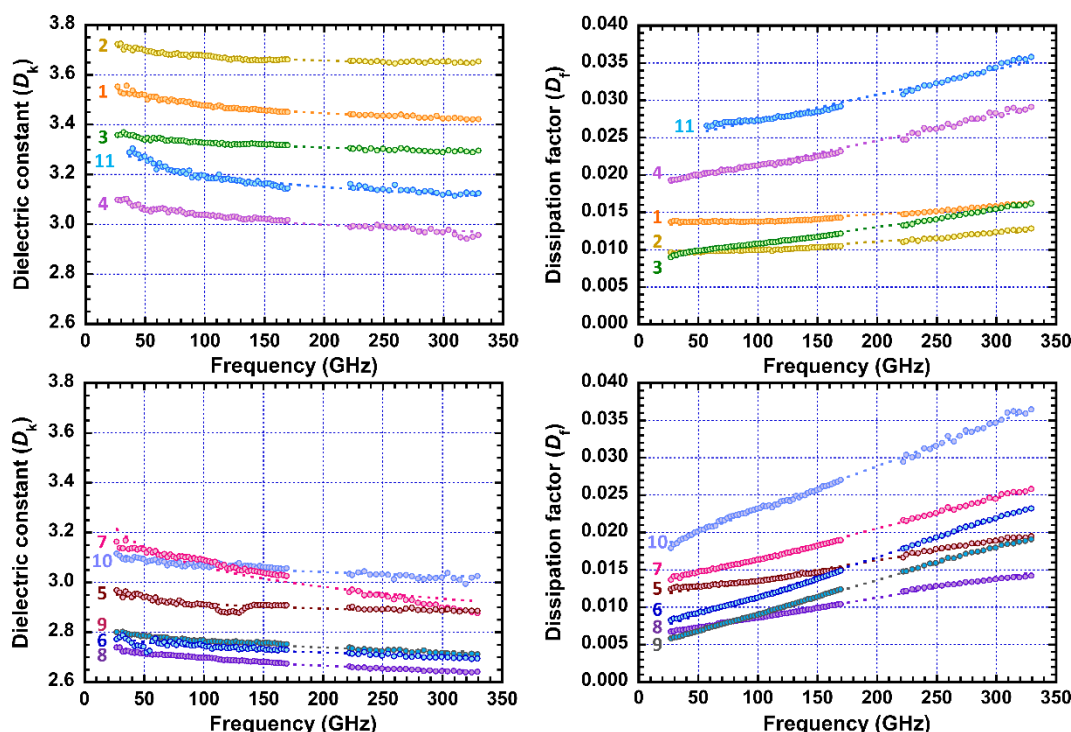


Fig. 5. Frequency-dependent D_k and D_f of (a) commercial PIs (1. Kapton-H, 2. Upilex-S, 3. Upilex-RN, and 4. Neopulim), a bio-based PI (11. ISS-PPD), and (b) fluorinated PIs (5. 6FDA-ODA, 6. 6FDA-TFDB, 7. PMDA-TFDB, 8. 10FEDA-4FMPD, 9. 10FEDA-TFDB, and 10. ISS-TFDB) in the 25–330 GHz range. The dashed lines represent logarithmic fitting curves.

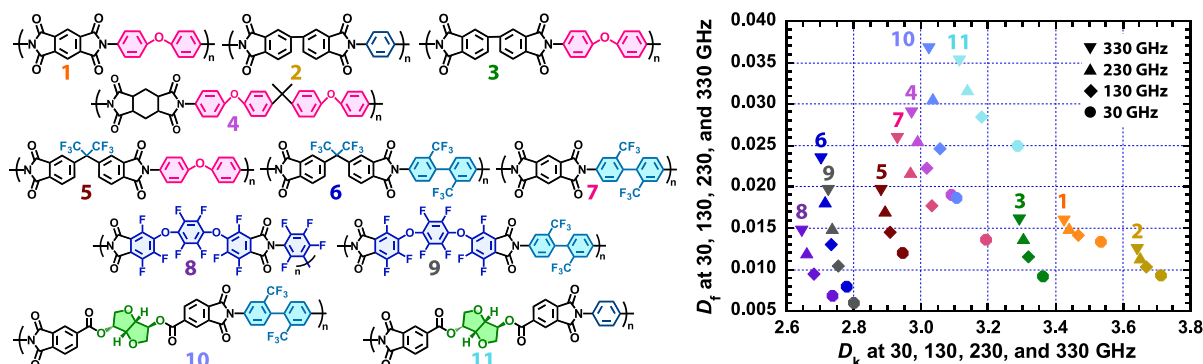


Fig. 6 Structures and dielectric properties (D_k and D_f) of PIs in the 25–330 GHz range.

5. まとめ

PI 群の 10 GHz での誘電特性 (D_k , D_f) は立体構造の異方性を反映して異方的であり, D_k は $P_{e(TE)}$ 及び R_p と, D_f は $P_{d(TE)}$ と高い相関にある. D_k , D_f とともに RH に敏感で, その傾き (h_{Dk} , h_{Df}) は直線的な相関を示した. 一方, 20~330 GHz でも D_k , D_f にピークは観測されず, 各 PI に固有の傾きで単調減少と単調増加を示し, THz 領域における吸収の影響が示唆された.

謝辞: ポリイミド膜の高周波域 (25~330 GHz) における誘電測定は, EM ラボ(株)の柳本吉之様, 柳本舎那様に多大なご協力をいただきました. 深く感謝いたします.

- [1] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C*, **128** (2024) 6979–6990.
- [2] G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck, J.D. Chapple-Sokol, *Macromolecules*, **27** (1994) 5964–5971.
- [3] G. Hougham, G. Tesoro, J. Shaw, *Macromolecules*, **27** (1994) 3642–3649.
- [4] F.W. Mercer, T.D. Goodman, *High Perform. Polym.*, **3** (1991) 297–310.
- [5] H. Liu, R. Sawada, S. Yanagimoto, Y. Yanagimoto, S. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **124** (2024) 232903 DOI: 10.1063/5.0205692.