

ポリイミドの GHz 帯誘電物性と赤外分光分析により評価した 吸湿量および水分吸着挙動との相関解明

東京科学大物質理工 〇澤田 梨々花・劉 浩男・安藤 慎治

【緒言】次世代 (5G, 6G) 無線デバイスでは、高耐熱・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、GHz ~ THz の高周波域における PI の誘電物性の向上が強く求められている^[1]。これまで我々は、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 に起因して測定環境の相対湿度 (RH) に極めて敏感に変化することを明らかにしてきた^[2]。本研究では、赤外 (IR) 領域に観測される OH 伸縮振動 ($\nu(\text{OH})$)・HOH 変角振動 ($\delta(\text{HOH})$) 吸収帯を利用して、新たに構築した *in situ* 湿度可変 FT-IR スペクトル測定から、PI への吸湿量の定量化と収着水の状態解析を試み、 D_k , D_f の吸湿量依存性とその発現機構を調査した。

【実験】市販 PI (Kapton-H, Upilex-S/-RN, Neopulim) はそのまま使用し、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 / 320 °C で 1.5 h 熱イミド化することにより得た (Fig. 1)。 D_k , D_f の RH 依存性は、アンリツ製ベクトルネットワークアナライザ MS46122B に周波数 10 GHz の AET 製空洞共振器 (TE モード) を接続し、自作の調湿簡易チャンバー内を空調と乾燥窒素により 23 ± 1 °C, 60–10 %RH の雰囲気調整することで測定した。FT-IR の RH 可変測定には、日本分光製 FT/IR-4200 型赤外分光光度計を使用し、同様の調湿条件で測定した。

【結果と考察】代表的な PI である Kapton-H の IR スペクトルの RH 依存性を Fig. 2 (a) に示す。Fig. 2 (b), (c) では、水分子の振動に関わる波数領域 ((b) 3800–3200 cm^{-1} : $\nu(\text{OH})$, (c) 1700–1550 cm^{-1} : $\delta(\text{HOH})$) の差スペクトルを拡大している。吸湿量と定量的に相関する Fig. 2 (c) の積分吸光度^[3]は、RH の上昇に伴い強度が顕著に増大した。各 RH 条件での積分吸光度に対して、対応する D_k , D_f 値を Fig. 3 (a), (b) に図示すると、測定したすべての PI で、 D_k , D_f が吸湿量に依存して顕著に増大することが明確に示された。ここで Fig. 3 (a), (b) の比較から、 D_k は吸湿量の全範囲において線形的に変化するのに対し、 D_f は吸湿量の増加に伴って上方に乖離する挙動を示した。GHz 帯での D_f には位相遅れを伴う協同的な分子運動が寄与することから、水の大きな D_f に起因する直接的な影響に加えて、水分子との相互作用により生じる PI の可塑化と分子運動の活性化、および D_f を増加させる特異的な水の吸着状態が影響していると考えられる。

【参考文献】[1] X. Dong, B. Wan, J.W. Zha, *Chem. Rev.* **124** (2024) 7674–7711. [2] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C* **128** (2024) 6979–6990. [3] P. Musto, G. Mensitieri, M. Lavorgna, G. Scarinzi, G. Scherillo, *J. Phys. Chem. B* **116** (2012) 1209–1220.

Elucidating the Mechanism of Moisture Sorption Dependence in Dielectric Properties at GHz Region of Polyimides by Quantification and Analysis of Moisture Sorption and Its Behavior Using Infrared Spectroscopy

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

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

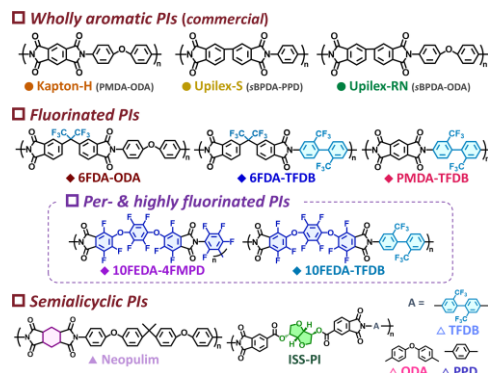


Fig. 1 Chemical structures of PIs.

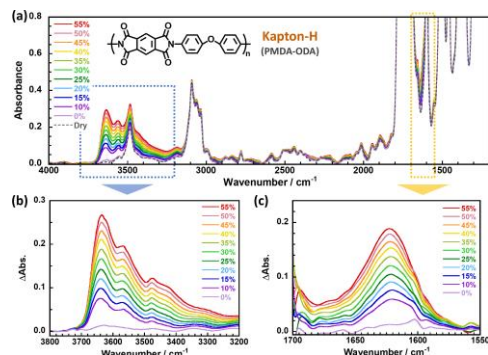


Fig. 2 (a) FT-IR and (b, c) differential spectra of Kapton-H under variable RH

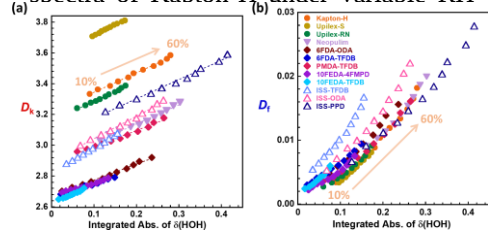


Fig. 3 Dependence on integrated absorbance of $\delta(\text{HOH})$ band (moisture sorption) of (a) D_k and (b) D_f .