

赤外分光分析を用いた種々のポリイミドの吸湿量および水和構造の解析と 10 GHz における誘電物性との相関

東京科学大物質理工 ○澤田 梨々花・劉 浩男・安藤 慎治

【諸言】近年、次世代 (5G, 6G) 無線通信への関心の高まりから、高周波数 (>GHz) 帯で低誘電率 (D_k) かつ低誘電損失 (D_f) を示す材料が期待されている。ポリイミド (PI) は、優れた耐熱性、化学的安定性、機械的強度を示す一方、極性イミド基に起因する高い D_k や吸水性に課題があり、高周波数帯における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 D_k , D_f が、測定環境の相対湿度 (RH) に対して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) 領域に観測される水の O-H 伸縮 ($\nu(\text{OH})$), H-O-H 変角振動 ($\delta(\text{HOH})$) 吸収帯を利用し、RH 可変 FT-IR 分光法による吸湿量および水和構造の解析から、 D_k , D_f の吸湿量依存性とその機構を調査した。

【実験】Scheme 1 に示す PI 群は、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 または 320 °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, Upilex-S, Upilex-RN, Neopulim (1–4) を使用した。 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 (10 GHz, TE モード) を接続して測定し、FT-IR 測定には日本分光製 FT/IR-4200 型赤外分光光度計を用いた。それぞれの RH 依存性は、自作の調湿簡易チャンバーを用い、23±1 °C, 60–10% RH で測定した。

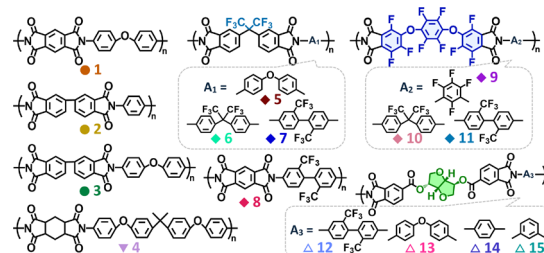
【結果と考察】代表的な PI である Kapton-H (1) の RH 可変 FT-IR 測定結果について、水の $\nu(\text{OH})$ および $\delta(\text{HOH})$ 吸収帯における、乾燥状態のスペクトルを基準とした差スペクトルを、それぞれ Figs. 1 (a), (b) に示す。Fig. 1 (b) の積分吸光度 ($A_{\delta(\text{HOH})}$) が吸湿量と定量的に相関する^[3]ことを利用すると、RH の上昇に伴い吸湿量が単調増加したと判断できる。さらに、各 RH 条件で対応する $A_{\delta(\text{HOH})}$ と D_k , D_f 値をそれぞれ図示すると (Fig. 2), すべての PI で、 D_k , D_f が $A_{\delta(\text{HOH})}$ に依存して顕著に増大し、RH 依存性の主たる要因が吸着水であることが定量的に示された。ここで、 D_f (Fig. 2 (b)) は、 $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加に伴って値がやや曲線的に上昇する特異な挙動を示した。 D_f には GHz 帯での位相遅れを伴う分子運動が寄与することから、水の大きな D_f (≈ 0.5) に起因する直接的な影響に加え、水分子と PI の相互作用により生じる分子鎖の可塑化と分子運動の活性化が影響して、 D_f の増加を助長したと推測される。さらに、DFT 計算の結果を用いると、 $\nu(\text{OH})$ 吸収帯は、イミド C=O 基を橋架けするように水素結合する結合水成分と、結合水に水素結合する自己会合水成分に分離が可能であり (それぞれ Fig. 3 (a) 青, 赤), 特に自己会合水の総量 A_{assoc} と D_f の間に線形関係が認められたことから (Fig. 3 (b)), D_f の過剰な増加、即ち可塑化による PI 鎖の局所運動の活性化には、主として自己会合水が寄与することが示唆された。Fig. 3 (b) の傾きが小さい半結晶性の剛直な PI (2) や高フッ素化 PI (11) では、自己会合水により誘発される可塑化が抑制されており、これらは D_f を効果的に低減するための設計指針となりうる。

【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.

Infrared Spectroscopic Analysis of Water Sorption and Hydration Structures of Various Polyimides and the Correlation with their Dielectric Properties Measured at 10 GHz

Ririka SAWADA, Haonan LIU, Shinji ANDO (Dept. Chem. Sci. Eng., Science Tokyo, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

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



Scheme 1 Chemical structures of PIs using in this study.

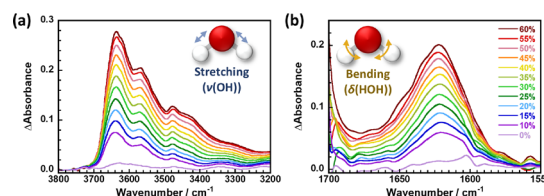


Fig. 1 IR difference spectra of Kapton-H in the range of (a) 3800–3200 cm⁻¹ and (b) 1700–1550 cm⁻¹.

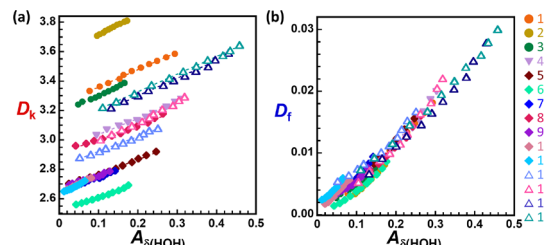


Fig. 2 Dependence of (a) D_k and (b) D_f on $A_{\delta(\text{HOH})}$, i.e., water concentration.

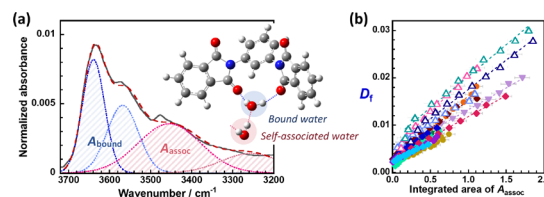


Fig. 3 (a) Peak decomposition of $\nu(\text{OH})$ band for Kapton-H, and (b) dependence of D_f on the overall integrated area of the components of self-associated water (A_{assoc}) for all PIs.