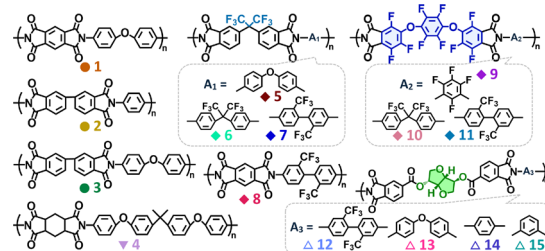


赤外分光分析を用いたポリイミドの吸湿挙動解析による GHz 帯誘電物性と 吸湿および分子運動性との相関解析

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~THz) 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、高周波帯における 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 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 伸縮振動 ($\nu(\text{OH})$), H-O-H 変角振動 ($\delta(\text{HOH})$) 吸収帯を利用して、RH 可変 FT-IR スペクトル測定による収着水の解析から、 D_k , D_f の吸湿量依存性とその機構を調査した。

【実 験】PI (Scheme 1) 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 を使用した。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、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。



Scheme 1 Chemical structures of PIs using in this study.

【結果と考察】代表的な PI である Kapton-H の RH 可変 FT-IR 測定結果について、水の振動に関わる波数領域 ((a) 3800–3200 cm^{-1} : $\nu(\text{OH})$, (b) 1700–1550 cm^{-1} : $\delta(\text{HOH})$) 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 Fig. 1 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、測定したすべての PI において、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、誘電物性の RH 依存性の主たる要因が収着水であることが定量的に示された。ここで、 D_k (Fig. 2 (a)) は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の全範囲で線形的に変化するのに対し、 D_f (Fig. 2 (b)) は吸湿量の増加に伴って値が曲線的に上昇する挙動を示した。 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、 D_f の吸湿量依存性では、水の大きな D_f (≈ 0.5) に起因する直接的な影響に加えて、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、 D_f の増加を助長したと推測される。さらに、 $\nu(\text{OH})$ 吸収帯 (Fig. 1(a)) では、高波数の結合水成分と低波数の自己会合水成分が分離可能であり (Fig. 3 (a)), 全 PI に共通して、自己会合水成分の総量 A_{assoc} が $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増大とともに二次関数的に増加した。Fig. 3 (b) に示すように、 $A_{\delta(\text{HOH})}$ に対して曲線的に変化する D_f と A_{assoc} の間に線形関係が認められたことから、 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、自己会合水が寄与することが示された。

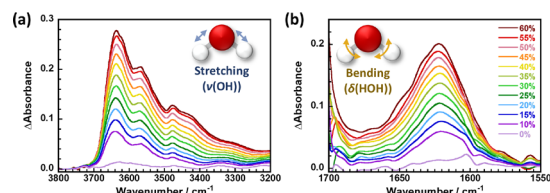


Fig. 1 IR difference spectra of Kapton-H in the range of (a) 3800–3200 cm^{-1} and (b) 1700–1550 cm^{-1} .

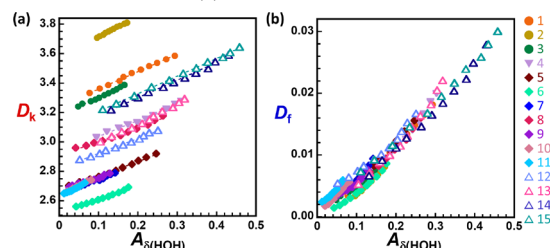


Fig. 2 Dependence of (a) D_k and (b) D_f on $A_{\delta(\text{HOH})}$, i.e., water concentration.

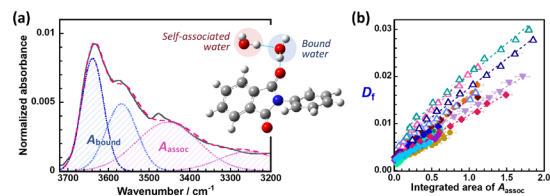


Fig. 3 (a) Peak decomposition of $\nu(\text{OH})$ band for Kapton-H, and (b) dependence of D_f on the overall integrated area of the components of self-associated water (A_{assoc}) for all PIs.

【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.

Correlation Analysis of Dielectric Properties at GHz Band, Moisture Sorption Behavior, and Molecular Mobility of Polyimides Using Infrared Spectroscopy

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

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