

テラヘルツ分光を用いたポリイミドの 1–10 THz 帯吸収特性の解析

東京科学大 物質¹・理研光子² ○劉 浩男¹・澤田 梨々花¹・保科 宏道²・安藤 慎治¹

<諸言> 次世代 5G・6G 移動体通信において注目されるサブミリ波～テラヘルツ(THz) 領域 (約 0.1–10 THz) には, 高分子材料の分子間相互作用, 主鎖骨格の集団運動, 水素結合などに起因する特徴的な吸収が出現することが知られている^[1]. この周波数帯では, 中赤外域では検出が困難な分子間の振動吸収や柔軟な分子内運動・緩和吸収を捉えることができ, 材料の高次構造や凝集状態の理解に有用である. 近年の THz 時間領域分光 (THz-TDS) および遠赤外 FT-IR の高感度化により, 1–10 THz の広帯域スペクトルが取得可能となり, 分子構造と振動特性の相関解析が進展している. この THz 分光技術は, 6G 通信に向けた低誘電材料の分子設計への応用が期待される. 特に, GHz～THz 帯における誘電損失は, 分子運動に起因する緩和吸収と関係しており, 広帯域スペクトルを通じた構造-特性相関の解明が望まれる. ポリイミド (PI) は耐熱性・機械強度に優れ, 電子デバイスやフォトンクス用途に用いられるほか, 近年では高周波帯用の低損失絶縁膜としての応用も進んでいる. 中でも高フッ素化 PI は GHz～サブ THz 帯 (10–330 GHz) で優れた誘電安定性を示すが^[2], 1–10 THz 帯における振動吸収特性には未解明な点も多い. 本研究では, 芳香族骨格を有する各種 PI フィルムを対象に, THz-TDS と遠赤外 FT-IR 装置 (理研) を併用し, 1–10 THz 帯 (33–333 cm⁻¹) の吸収スペクトル特性を評価した.

<結果と考察> 各種 PI の 1–10 THz 帯における吸収スペクトルを Fig. 1 に示す. 1–5 THz 帯では THz-TDS を併用し, 測定手法によらず良好なスペクトル再現性が確認された. 上段に示す市販 PI およびイソソルビド骨格 (ISS) を有する PI では, 芳香族主鎖の剛直性・対称性・官能基構成の違いにより, 吸収挙動に明瞭な差異が認められた. PMDA-TFDB のような剛直かつ高対称な構造では, 4.4, 7.6 THz 周辺に高強度の鋭いピークが現れ, これらには局在化した主鎖振動や π - π スタッキングに由来する分子間相互作用が寄与していると考えられる. 一方, Kapton, Upilex-RN, ISS-ODA, Aurum など, 柔軟なエーテル結合を有する系では, スペクトル変化が緩やかで全体的にピークは幅広く, 8 THz 付近に現れる吸収はジフェニルエーテル骨格の固有振動に起因すると考えられる. さらに, ISS-ODA, ISS-PPD においては, ISS が形成する分子間水素結合の影響により, 8–10 THz に広がりをもつ吸収帯が観察され, 局所的な分子間相互作用の増強が示唆された.

下段に示す高フッ素化 PI 群では, 4.5 THz と 5.5 THz 周辺に特徴的なピークが観察され, それぞれ 6F および 10F 骨格に由来する主鎖振動に起因すると考えられる. 6F-TFDB および 6F-6FpDA では, 吸収が全体的に幅広で弱く, 特に明瞭なピーク構造が現れにくい傾向が認められた. これは, -CF₃基の導入による立体障害や電子的非対称性が分子内振動の非調和化および分散化を引き起こすことに起因すると思われる. 一方, 10F-TFBZ, 10F-pTFBZ では, 5.5 THz 付近に高強度の明確なピークが確認され, 主鎖の対称性が高く, 振動モードが局在化・単純化されていることが示唆される. 特に 10F-pTFBZ では, 全体のピーク数が顕著に少なく, 5–8 THz 帯における吸収が限定的であることから, GHz～THz 帯の誘電正接 (D_f) に寄与する緩和吸収成分が少ない可能性がある. これらの結果は, 分子構造設計を通じて, 特定の振動モードを抑制し, 高周波域における誘電損失の低減につなげられることを示しており, THz 分光法を用いた分子構造-誘電特性相関の解析の有効性を裏付けている.

<文献> [1] H. Hoshina *et al. Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 101904. [2] H. Liu *et al. Appl. Phys. Lett.* **2024**, 124, 232903.

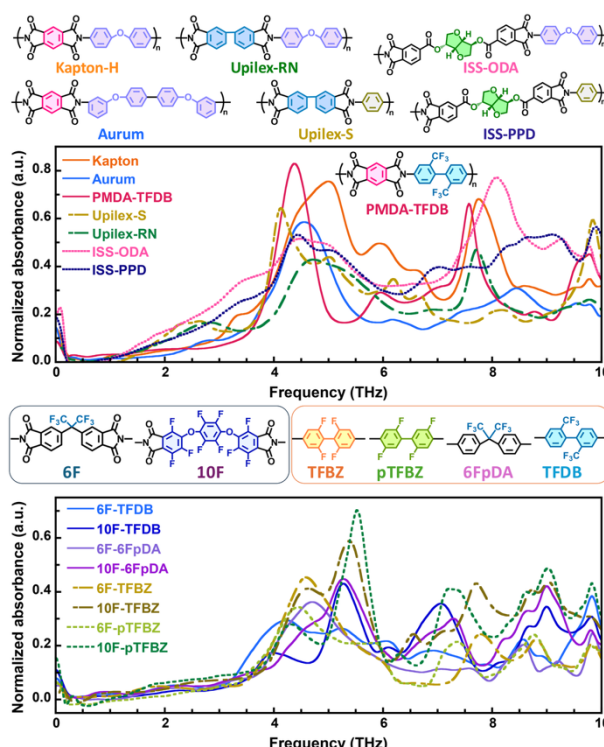


Fig. 1. Chemical structures of various aromatic PIs and their terahertz absorption spectra (1–10 THz).

Terahertz Spectroscopic Analysis of Absorption Properties of Polyimides in the 1–10 THz Range

Haonan Liu¹, Ririka Sawada¹, Hiromichi Hoshina², Shinji Ando¹ (¹School of Materials and Chemical Technology, Science Tokyo, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan ²Center for Advanced Photonics, RIKEN, 519-1399 Aramaki-Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-0845, Japan)

¹Tel & Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: liu@mct.isct.ac.jp