

イソヘキシド骨格を含むポリイミドおよび既存のポリイミドにおける 高周波誘電物性の湿度依存性の解明

(東工大・物質理工) [○]澤田 梨々花, 石毛 亮平, 安藤 慎治

(本州化学工業(株)) 矢島 和尙, 尾崎 充孝

【要 旨】

高周波数 (GHz) 帯における低誘電材料としてポリイミド (PI) の利用が期待される一方, GHz 帯でのPIの誘電率 (D_k)と誘電損失係数 (D_f) は, 使用環境 (特に湿度) に極めて敏感である. 本研究では, 15種のPIについて10 GHz, 20 GHzにおける D_k , D_f を測定し, PIの分子構造と電子分極および双極子分極との相関関係を考察した. さらにPIの D_k , D_f は相対湿度に対して直線的に変化し, かつそれらの傾き (湿度に対する感受性) も互いに直線関係を示すことから, これらの特性がPI-水分子間の相互作用に強く依存することを明らかにした. 特に高フッ素化PIは, フッ素の低い原子分極率に起因して電子分極が低下することに加え, フッ素導入により高極性のイミド基分率が相対的に低下するため, GHz帯で誘起される双極子分極の寄与も低下する. 加えてフッ素基の疎水性のため, 極めて小さい D_k , D_f 値および湿度感受性を示したと考えられる.

【緒 言】

ポリイミド (PI) は, 優れた耐熱性, 化学的安定性, 電気絶縁性, 機械的強度を示すことから, フレキシブル電子基板や絶縁被膜, 航空宇宙用途などに用いられる. 一方, 分子間・分子内電荷移動 (CT) 相互作用による強い着色や, 高極性のイミド基に起因して高い誘電率と吸湿性を示すため, PIの光学・低誘電材料としての利用には課題がある[1]. 高速かつ大容量の通信が要求される5G, 6G等の次世代通信では, GHz~THzの高周波数帯が利用されることから, 高周波数域におけるPIの低誘電率+低誘電損失化が期待される. しかし10~20 GHzにおけるPIの誘電物性 (特に誘電損失) と分子構造との相関を系統的に調査した研究例はわずかであり[2], 汎用PIを含めて十分には解明されていない. 最近, 我々は植物由来のイソソルビド (ISS) 骨格を主鎖に導入したPI (ISS-PI) の10, 20 GHzにおける D_k , D_f が, 測定環境の相対湿度 (RH) に依存することを見出した[3]. 高分子材料における高周波誘電物性, 特に D_f のRH依存性を定量的に調査した例はこれまでになく, その解明は極めて重要である. 本研究では, 含イソヘキシド (ISS, イソマンニド (ISM)), および既存のPI群の10 GHzにおける D_k , D_f を測定し, 分子構造や光学物性との相関関係を系統的に考察した. さらに, 10 GHzにおける D_k , D_f のRH依存性を調査し, 分子構造との相関からその発現機構を解明することを目的とした.

【実 験】

本研究で使用したPIの化学構造をFig. 1に示す. 市販PIとしてKapton-H, Upilex-S, Upilex-RN, Neopulim (L-1000) を使用した. その他のPIは, 前駆体のポリアミド酸溶液をSi基板上にスピンコート法により展開し,

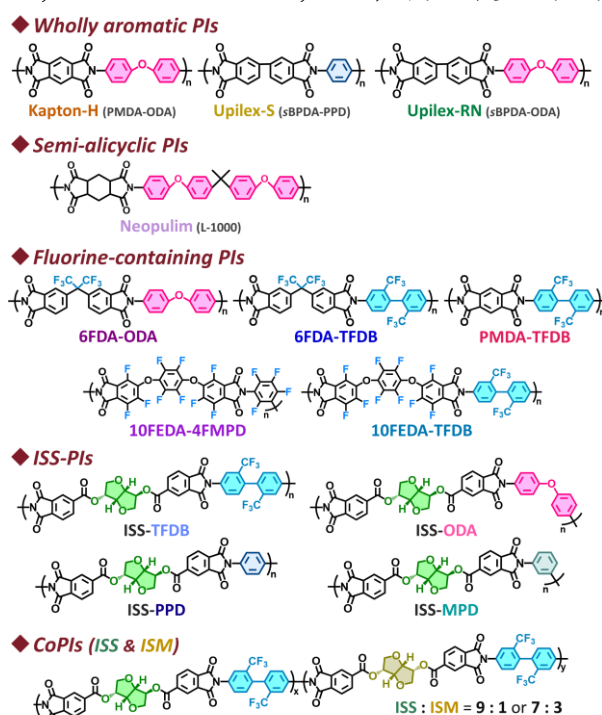


Fig. 1 Chemical structures of PIs used in this study.

70 °Cで50 min乾燥後, 280 °Cまたは350 °Cで1.5 h 熱イミド化を行い, 剥離した膜 (15–25 μm 厚, ~ 100 mm径) 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社製 空洞共振器 (TE mode) を接続し, 周波数10 GHzにて測定した. D_k , D_f のRH依存性測定には, 自作の調湿簡易チャンバーを使用し空調と乾燥窒素により内部の雰囲気気を約 22 °C, 60–25 RH%で調整した. 面内および平均屈折率 (n_{TE} , n_{av}) は, メトリコン製 PC-2010プリズムカプラーを用いて, プリズムカップリング法により測定した (波長:1310 nm).

【結果と考察】

10 GHz, 30 RH%の環境で測定した各PIの D_k と D_f の関係をFig. 2に示す. D_k – D_f 間に明確な相関は見られないものの, 分子構造の特徴に応じてそれぞれ異なる傾向を示した. 横軸に示した D_k 値は, 高フッ素化PIで最小, 全芳香族PIで最大, 部分フッ素化・脂環式PIはそれらの中間の値を示した. 誘電率 D_k は光学領域の屈折率 n と関係するため (Maxwellの式: $D_k \propto n^2$), 平面性が高く凝集体を形成する全芳香族PI (Kapton-H, Upilex-S, Upilex-RN) は, その高い屈折率に起因して大きな D_k を示すと理解できる. 一方, 高フッ素化PI (6FDA-TFDB, 10FEDA-4FMPD, 10FEDA-TFDB) は, 分極率が小さく分子間相互作用を抑制する含フッ素基 (フッ素原子およびトリフルオロメチル ($-\text{CF}_3$) 基) に起因して, 極めて小さい D_k を示したと考えられる. それに対し縦軸に示した D_f 値は, 誘電損失を引き起こす極性基とその分子運動性に関係する. つまり, 全芳香族PIは剛直な分子鎖と強い分子間凝集 (秩序化) により分子運動性が抑制されるため, 小さな D_f を示した一方で, 自由体積分率が高く柔軟な脂環式PIは, 比較的大きな D_f を示したと言える. ここで, PI中のイミド基は水分子と水素結合を形成することに加え, 水の D_f が室温付近, 10–20 GHzで協働運動に起因する極大値を示すことから[4], 疎水性で吸水・吸湿率の低い含フッ素PIが極めて小さな D_f を示したと考えられる.

D_k (TE mode) と n_{TE} は, Clausius-Mossottiの式 (誘電率と分極率) およびVuksの式 (異方的な屈折率と分極率) から, $(D_k - 1) / (D_k + 2) \propto (n_{TE}^2 - 1) / (n_{av}^2 + 2)$ (右辺 $\propto D_k$, 左辺 $\propto n_{TE}$) の関係にある. Fig. 3に示すように, D_k を含む項は, n_{TE} を含む項に対して比較的強い相関 ($R^2 = 0.872$) を示した. 上記の考察と同様に, 低分極率および高自由体積分率の含フッ素・脂環式PIが n_{TE} , D_k ともに比較的小さい値を示した一方で, 剛直で面内配向性が高い全芳香族PIは, いずれも大きな値を示している. また, D_k と n_{TE} との相関が, D_k と n_{av} との相関に比べて強く, これは高周波誘電率にも異方性が存在することを示す.

GHz帯における誘電物性の理解には, 光学領域に關係する電子分極 (P_e) と, より大きなスケールの双極子運動に關係する双極子分極 (P_d) の寄与を考慮する必要がある[2]. D_k と n は, 光学領域ではMaxwellの式によって互いに結びつくものの, GHz帯を含む電

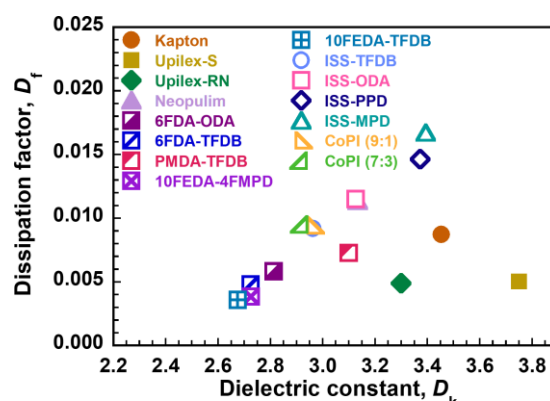


Fig. 2 Dielectric constant (D_k) and dissipation factor (D_f) of PIs measured at 10 GHz (23 °C, 30 RH%).

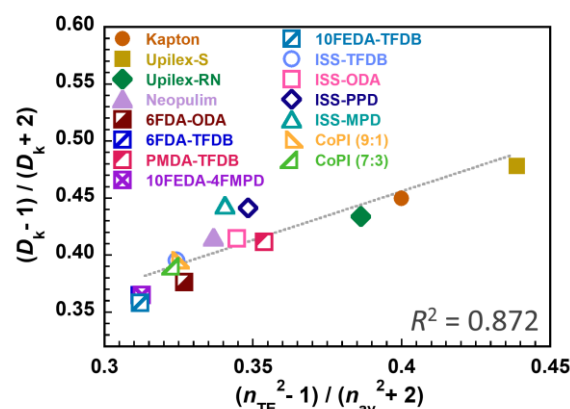


Fig. 3 Relationship between n_{TE} and D_k at 10 GHz based on Clausius-Mossotti and Vuks equations (23 °C, 30 RH%).

気的領域では D_k と n^2 の乖離が大きいことから、両者の差分は両分極のうち P_d の寄与をより強く反映することが予測される。そこで、GHz帯における P_d の寄与をより精密に議論するため、Fig. 3の関係に基づき、 $P_d = (D_k - 1) / (D_k + 2) - (n_{TE}^2 - 1) / (n_{av}^2 + 2)$ と定義すると、双極子運動による熱損失を反映する D_f は、双極子モーメントの大きさと運動性に依存する P_d に対し明確な線形関係 ($R^2 = 0.940$) を示した (Fig. 4)。このことから、PI固有の分子構造が持つ双極子モーメントが小さい、あるいはその運動性が抑制されているPIでは、誘電損失に相当する D_f も小さいと推定される。従って、体積当たりの分極率が小さい含フッ素PIや、強い分子間凝集により双極子運動が抑制される全芳香族PIが小さな P_d , D_f を示した一方、かさ高い脂環式PIのNeopulimや、主鎖に極性エステル基を有するISS-PIおよびCoPIは、比較的大きな P_d , D_f を示したと考えられる。なお、ISS-PPD, ISS-MPDは、Fig. 3では予想される直線からわずかに外れる一方、Fig. 4では近似直線上に位置する。前者は P_e の寄与、後者は P_d の寄与を反映することから、ISS-PPD, ISS-MPDでは I.内部回転が可能な極性エステル基による構造の柔軟性と、II.かさ高いISS骨格による大きな自由体積に起因して、 P_d の寄与がより顕著に表れたと考えられる。それに加え、エステル基とISS骨格周囲の空隙（自由体積）には水分子が吸着しやすいため、30 RH%においても比較的大きな D_k , D_f 値を示したと推測される。

次に、10 GHzで測定した各PIの D_k , D_f におけるRH依存性 (25–55 RH%) をFig. 5に示す。いずれのPIもRHの増加に伴い D_k , D_f ともに直線的に増大したことから、10 GHzにおけるPIの誘電特性は、測定環境中の水の影響を強く受けることが定量的に示された。緒言に記したように、10–20 GHz帯では水の D_k , D_f 値が極めて大きいことから、PIにおける高周波誘電物性の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（吸着・吸収）のため、 D_k , D_f が顕著に増大したと考えられる。

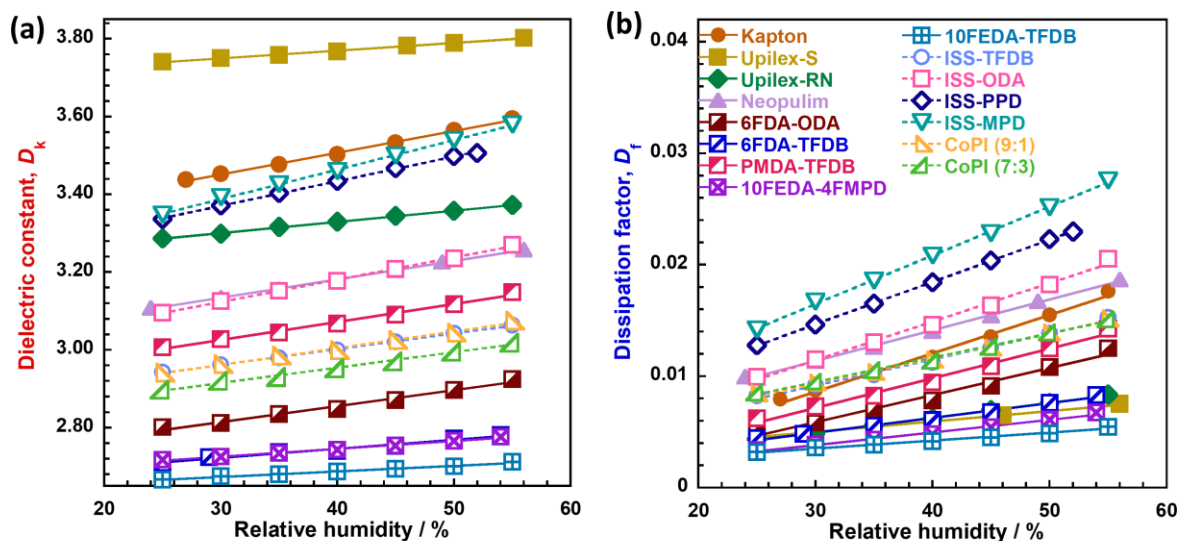


Fig. 5 Relative humidity dependence of (a) D_k and (b) D_f for PIs measured at 10 GHz, 23 °C.

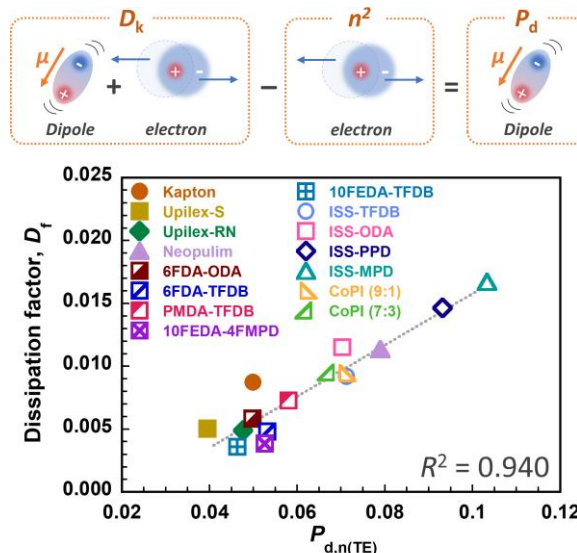


Fig. 4 Relationship between $P_{d,n(TE)}$ and D_f at 10 GHz based on Clausius-Mossotti and Lorentz-Lorenz equations (23 °C, 30 RH%).

Fig. 5から得た D_k , D_f のRH依存直線の傾き ($h_{Dk} = dD_k / d(RH)$, $h_{Df} = dD_f / d(RH)$) をFig. 6に図示すると, h_{Dk} と h_{Df} には明確な直線関係 ($R^2 = 0.994$) が存在することが判明した. h_{Dk} , h_{Df} はそれぞれ D_k , D_f における湿度感受性を表すことから, 本研究で扱ったPIは以下の3つの群に分類できる.

1) h_{Dk} , h_{Df} (RH感受性) が小さなPI群:

1-1) sBPDA (Upilex) 系PI: 剛直かつ平面性の主鎖骨格に起因して秩序性 (結晶性) が高く, 密な凝集構造により吸湿性が低く抑えられる (1.2%) ため, 湿度による影響が小さい.

1-2) 高フッ素化PI群: フッ素基の強い疎水性に加え, 高フッ素化によりイミド基分率が相対的に低下し双極子分極の寄与が低減するため, 極めて小さな h_{Dk} , h_{Df} を示す. 特に全フッ素化酸無水物や複数の $-CF_3$ 基を有するジアミンからなるPI群は, 非晶性かつ高い自由体積分率にも関わらず極めて小さな h_{Dk} , h_{Df} を示したことから, フッ素基の疎水性は凝集体形成の効果に比べ, より顕著な h_{Dk} , h_{Df} の低減効果を示すと推定される.

2) h_{Dk} , h_{Df} が中程度のPI群: 中程度の疎水性を示す部分フッ素化PIおよび脂環式のNeopulimがこの群に含まれ, 疎水性効果が凝集体形成の効果を上回るとの1-2)の考察と一致する.

3) h_{Dk} , h_{Df} が大きなPI群:

3-1) Kapton: 凝集体形成による秩序構造を有するものの, 高吸湿性 (2.3~2.9%) の汎用PIとして知られるため, 吸湿性が h_{Dk} , h_{Df} の増大に直接的な影響を与えている.

3-2) 含イソヘキシドPI: 主鎖のISS構造によりほぼ完全な非晶性であり, 高極性エステル基における水分子の収着に加え, かさ高く屈曲した主鎖骨格に起因する大きな自由体積のため, 水分子が入り込む空隙が多く, 水分子の収着が促進されると推測される[5].

今回調査したPIでは, 水との直接的な相互作用に起因する疎水性 ($\rightleftharpoons$ 吸水・吸湿性) の効果が, D_k , D_f におけるRH依存性に対して最も影響力の大きな因子であることが示された.

【結 論】

本研究で調査したPI群について, 10 GHzにおける D_k , D_f はそれぞれ n_{TE} , P_d と強く相関し, 高周波数帯では P_d の起源となる双極子分極の寄与が顕著に表れることが明らかとなった. さらに D_k , D_f はいずれのPIにおいてもRHに対して直線的に変化するだけでなく, その感受性 (h_{Dk} , h_{Df}) も互いに直線関係を示すことが判明した. これは主として, PI-水分子間の相互作用に起因し, 特に疎水性の高フッ素化PIや, 凝集体形成により低吸湿性となるsBPDA系PIが, 顕著に小さな h_{Dk} , h_{Df} を示した. 今後は, 温度・湿度可変赤外分光法を用いた収着水の定量評価や吸湿性の精密測定を行い, D_k , D_f のRH依存性の発現機構を解明する予定である.

【参考文献】

- [1] S. Ando, Y. Watanabe, T. Matsuura, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **41** (2002) 5254–5258.
- [2] C.C. Kuo, Y.C. Lin, Y.C. Chen, P.H. Wu, S. Ando, M. Ueda, W.C. Chen, *ACS Appl. Polym. Mater.* **3** (2021) 362–371.
- [3] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules* **55** (2022) 6787–6800.
- [4] W.J. Ellison, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **36** (2007) 1–18.
- [5] M. Minelli, G. Cocchi, L. Ansaloni, M.G. Baschetti, M.G. De Angelis, F. Doghieri, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 8936–8945.

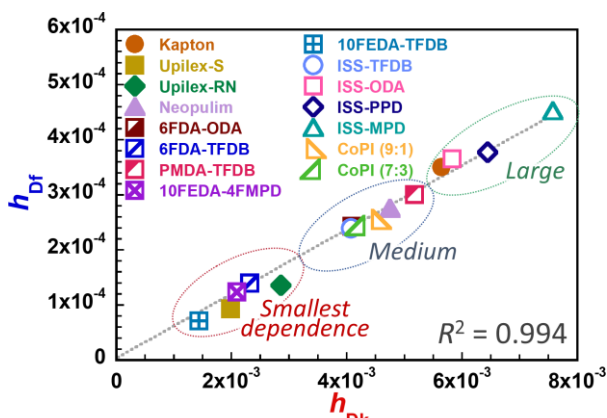


Fig. 6 Relationship between h_{Dk} and h_{Df} from Fig. 5.