

芳香族・半芳香族ポリイミドの高周波域（10 GHz）における誘電特性の分極解析と湿度依存性

(東工大・物質理工) ○澤田 梨々花, 安藤 慎治

【要旨】

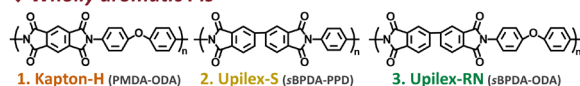
本研究では、全芳香族、半芳香族、部分フッ素化、および全フッ素化 PI を含む 15 種類のポリイミド (PI) について、周波数 10 GHz での誘電率 (D_k) および誘電正接 (D_f) を測定し、それらの化学構造、単位体積あたりの誘電分極 (P_l)、双極子分極 (P_d)、および電子分極 (P_e) との相関関係を定量的に解析した。TE₀₁₁ モードで測定された PI の D_k , D_f は異方性を有し、それぞれ面内の P_e , P_d と線形関係を示すことが新たに明らかとなった。 P_d は D_k と n_{TE} から推算されるため、この結果は、複素誘電率の実部 (D_k) と虚部 (D_f) が相互に関係することを示している。さらに、 D_k , D_f は測定環境の相対湿度 (RH) に対して線形的に増加し、それらの RH 感受性に相当する傾き (h_{Dk} , h_{Df}) は相互に比例関係を示した。極性基 (イミド基とエステル基) の重量分率 (Polar%) や疎水性のフッ素重量分率 (F%) は、 D_k , D_f に加え h_{Dk} , h_{Df} の値を決定づける重要な因子である。これらの関係は、低 D_k と D_f 、および低湿度感受性を示す新規の低誘電 PI の設計に有用である。

【緒言】

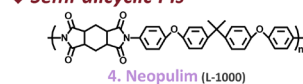
高速・大容量の移動通信を実現する第 5・6 世代 (5G, 6G) 通信網技術では、25–40 GHz および数百 GHz のミリ波帯の利用が予定されている。ポリイミド (PI) は、優れた耐熱性、化学的安定性、電気絶縁性、機械的強度、薄膜成形性を有することから、将来的に高速伝送用フレキシブル電子基板や層間絶縁材料などの低誘電材料としての応用が期待されている[1,2]。しかし、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (4,4'-ODA) からなる Kapton-H に代表されるように、分子鎖の密な凝集構造や高極性のイミド基による大きな分極率および高い吸湿性に起因して、比較的高い D_k , D_f を示すため、低誘電材料としての利用には課題がある。高周波数帯における

PI のさらなる誘電率と誘電損失の低減のため、外部電場により誘起される誘電分極効果 (双極子分極 (P_d), 原子分極 (P_a), 電子分極 (P_e)) に基づく定量的かつ系統的な解析が求められている[3]。さらに、我々は、PI の 10, 20 GHz における D_k , D_f が、測定環境の相対湿度 (RH) に強く依存することを見出した。水分子は 20 °C において 16.2 GHz に共振周波数を持ち、周辺の周波数帯で大きな D_k , D_f を示すことから[4]、収着水が PI の誘電特性に与える影響の定量評価は極めて重要である。本研究では、全芳香族、半芳香族、含フッ素、全フッ素化 PI を含む 15 種の PI 群について 10 GHz における D_k , D_f を測定し、分極効果や化学構造との相関関係を系統的に考察した。さらに、 D_k , D_f の RH 依存性を調査し、PI の疎水性・吸湿性と湿度感受性との相関関係から収着水の影響を議論することを目的とした。

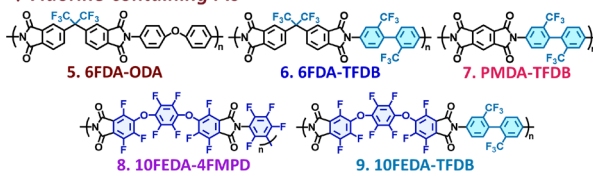
◆ Wholly aromatic PIs



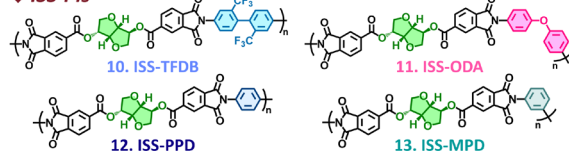
◆ Semi-alicyclic PIs



◆ Fluorine-containing PIs



◆ ISS-PIs



◆ CoPIs (ISS & ISM)

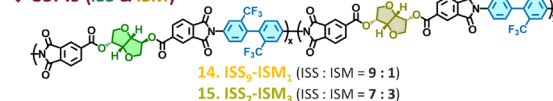


Fig. 1 Chemical structures of PIs used in this study.

【実験】

本研究で使用した PI (1–15) 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, 70 °C で 50 min 乾燥後, 280 °C または 320 °C で 1.5 h 熱イミド化を行い, 剥離した膜 (~23 μm 厚, 50 × 50 mm) 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 (TE₀₁₁ モード) 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, 共振器と自動試料移動台を導入した自作の調湿簡易チャンバーを使用し, 空調と乾燥室素により内部の雰囲気気を 23 ± 1 °C, 60–10 %RH で調整した. 面内 (n_{TE}), 面外 (n_{TM}), および平均屈折率 (n_{av}) は, メトリコン製 PC-2010 プリズムカップラを用いて, 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】

I. 誘電分散における理論的背景

電氣的領域に相当する 10 GHz における, 高分子誘電体の単位体積あたりの全誘電分極 P_t は, 修正 Clausius-Mossotti 式に基づき D_k を用いて次のように表される[5,6].

$$P_t = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_t = \frac{N}{3\epsilon_0} (\alpha_d + \alpha_a + \alpha_e) \quad (1)$$

ここで, α_d , α_a , α_e はそれぞれ双極子 (配向) 分極率, 原子分極率, 電子分極率, N は繰り返し単位数, ϵ_0 は真空の誘電率である. 一方, 光学的領域における電子分極 P_e は, Lorentz-Lorenz 式および屈折率の異方性を考慮した Vuks の式から次の式 (2), (3) で表される. なお, 本研究では面内方向の D_k を測定しているため, 平均および面内屈折率 (n_{av} , n_{TE}) を考慮する.

$$P_{e(av)} = \frac{n_{av}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_{e(av)} \quad (2)$$

$$P_{e(TE)} = \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_{e(TE)} \quad (3)$$

$P_{e(av)}$, $P_{e(TE)}$ は, それぞれ平均および面内の電子分極の寄与である. 従って, 全誘電分極から電子分極の寄与を差し引くことにより, 実測の D_k , n_{av} および n_{TE} から平均および面内の双極子分極の寄与 $P_{d(av)}$, $P_{d(TE)}$ を見積もることができる. なお, 式 (4), (5) には P_a の寄与も含まれるが, 非イオン性物質では無視できるほど小さいと考えられるため, ここでは考慮しない.

$$P_{d(av)} \equiv P_t - P_{e(av)} = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} - \frac{n_{av}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} \quad (4)$$

$$P_{d(TE)} \equiv P_t - P_{e(TE)} = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} - \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} \quad (5)$$

II. 10 GHz における PI の誘電物性と構造との相関

10 GHz, 30 %RH の環境下で測定した各 PI の D_k と D_f の関係を Fig. 2 に示す. 全体として $D_k - D_f$ 間に一定の相関は見られないものの, 全芳香族 PI (1–3, 7) を除く PI は D_k と D_f が線形関係を示しており, 両者が Kramers-Kronig の関係式により相関することが見て取れる. 一方, 剛直な主鎖構造を有する全芳香族 PI は

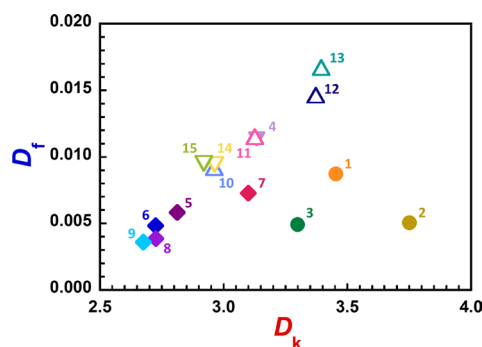


Fig. 2 Relationship between D_k and D_f of the PIs measured at 10 GHz (23±1 °C, 30%RH).

この関係には従わず、 D_k から予想されるよりも顕著に低い D_f を示した。以下ではさらなる解析のため、 D_k と屈折率 (n) の測定値から P_t , P_e および P_d を見積もり、 D_k , D_f に対するそれらの寄与を評価する。

Fig. 3において、 $P_t (\propto D_k)$ と $P_e (\propto n)$ は正の相関を示し、 P_t は主として P_e に支配されること、および P_d の寄与はほぼ一定であることが明らかとなった。これは P_t に対する P_e の寄与分率が約 80 %であることから支持され、Maxwell の式に基づく従来の解析 ($D_k = an^2$, a は係数) による結果とも概ね一致する。これらの結果は、 n および P_e の低減が 10 GHzでの D_k の低下に効果的であることを意味し、特に自由体積分率が高く分極率が低い含フッ素・脂環式 PI は、主鎖の凝集度合いの指標であるパッキング係数 (K_p) や単位体積あたりの電子分極率 (α_e/V) が小さく、密な凝集体を形成する全芳香族 PI と比較して小さい n , D_k を示す[7]。また、異方性に着目すると、特に面内配向性の強い (複屈折 $\Delta n \sim 0.11$) の全芳香族 PI において、 P_t と $P_{e(TE)}$ 間に直線的な相関がみられ、 D_k やその値から推算される P_d には明らかな異方性があることが推測される。

Fig. 4 は **Fig. 3**における $P_t = P_e$ 直線からの乖離に相当する P_d と D_f の相関を示しており、 D_f と $P_{d(av)}$ および $P_{d(TE)}$ 間にはいずれも線形関係が認められたことから、誘電損失が誘電率と部分的に相関する (P_t から P_d を分離することでより強い相関を示す) ことが新たに明らかとなった。つまり、双極子の再配向に起因する双極子分極が誘電損失と明確に相関することを示している。この点については、双極子分極と双極子の再配向による熱運動との関係を考慮する必要がある[8,9]。永久双極子モーメント μ を有する物質に静電場を印加すると、双極子は電場方向に沿って再配向しようとする一方、熱力学的に安定な状態を保とうとするため、両者がつりあう状態となる。この時の双極子分極 P_d は、印加電場の大きさ E , 双極子分極率 α_d および式 (1) を用いて Debye 式 (6) で表される。

$$P_d = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_d = N \langle \mu^2 \rangle = N \alpha_d E = \frac{N \mu^2}{3k_B T} E \quad (6)$$

一方、交流電場 ($E(\omega) = E_0 e^{j\omega t}$) 印加時には P_d に応答の遅れが伴い、このとき P_d は複素数として記述される。

$$P_d(\omega) = N \alpha_d E(\omega) = \frac{N}{3\epsilon_0} \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{E_0}{1 + j\omega\tau} \quad (7)$$

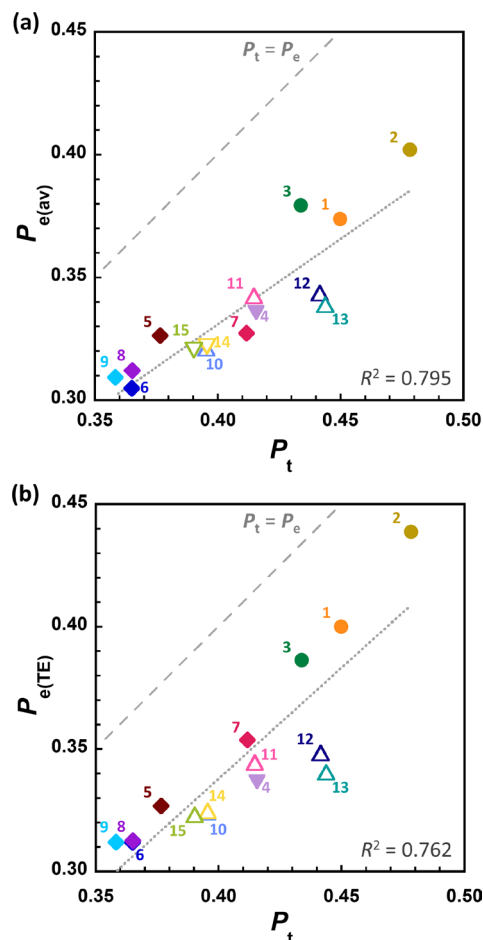


Fig. 3 Relationship between P_t and (a) $P_{e(av)}$, (b) $P_{e(TE)}$ at 10 GHz.

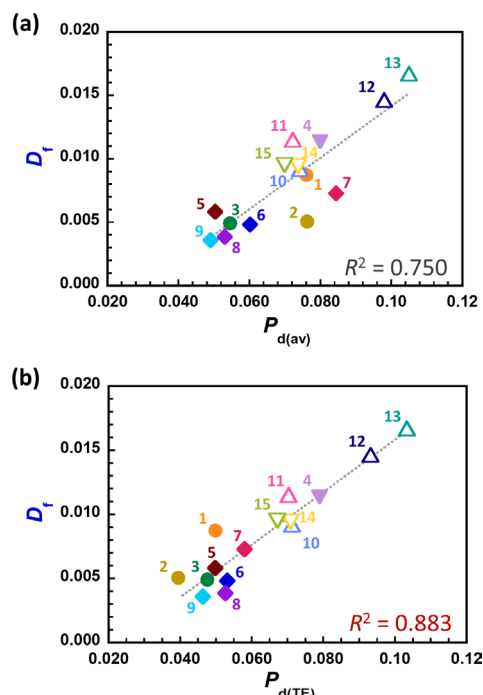


Fig. 4 Relationship between D_f and (a) $P_{d(av)}$, (b) $P_{d(TE)}$ at 10 GHz.

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ω は角周波数、 τ は緩和時間である。つまり、双極子分極 P_d は角周波数 ω の電場に応答する μ の大きさとその熱運動と関連し、**Fig. 4** の結果から、主として双極子の面内成分に由来する熱運動により損失を生じることが示唆される。さらに、**Fig. 4(a), (b)** を比較すると、後者でより高い相関係数が得られ ($R^2 = 0.883$)、TE₀₁₁ モード（面内方向）で測定された D_f が、面内の双極子再配向に起因する $P_{d(TE)}$ と直接的に相関することが初めて明らかとなった。ここで、PI 鎖の面内配向の指標である Δn が大きい PI (**2, 7**) では、 $P_{d(TE)}$ (**Fig. 4(b)**) と D_f の線形性がより高いことから、 D_f および $P_{d(TE)}$ は PI 鎖の面内配向性と密接に関係することが示唆される。実際、PI 鎖中のイミド基は平面構造のため面内配向性が高く、その双極子モーメント μ や運動モードは面外成分 (μ_{TM}) より面内成分 (μ_{TE}) が支配的と考えられる。このことから、 D_f の測定値は異方的であり、面内方向の外部交流電場により誘起される面内の双極子分極が、面内の局所運動に起因する誘電損失を生じさせると理解できる。このことは永久双極子を含む局所運動が抑制されている剛直な全芳香族 PI 群 (**1–3, 5–9**) において、 P_d と D_f がともに小さい結果と符合する。

イミド基とエステル基を合わせた繰り返し単位当たりの極性基の重量分率 ($Polar\%$) と D_k 、 D_f との相関を **Fig. 5** に示す。**Fig. 5(a)** より、 D_k は $Polar\%$ の増加とともに直線的に増加し ($R^2 = 0.942$)、極性基の増加による μ 、および電子分極の大きな置換基による α_e/V の増加が D_k の増大に影響を与えることが示している。実際、 $Polar\%$ は P_d よりも P_e との相関が高く、主として P_e の増大に寄与していると考えられる。一方 **Fig. 5(b)** から、 D_f は $Polar\%$ と明確な相関を示さない。この理由として D_f は分極率（繰り返し単位の電子分極）とは直接に関係しない可能性が考えられる。先述のように、 D_f は P_d と相関し、 $Polar\%$ は P_e と相関することを踏まえると、10 GHz で測定される D_f においては、局所的な電子分極に比べ、極性基を含む骨格全体の分子運動性やその双極子モーメントの寄与が大きいと考えられる。化学構造に着目すると、 D_f と $Polar\%$ との相関は、含フッ素・脂環式 PI (**4–15**) と市販の全芳香族 PI (**1–3**) の二つの群に大きく分類される。前者は、主鎖が比較的柔軟で自由体積が大きいいため、極性基による局所運動が起こりやすく、 D_f が $Polar\%$ の増大とともに増加する。一方、後者の PI は、その剛直な主鎖構造および稠密な凝集状態のため、極性基の振動運動が効果的に抑制される結果、予想よりも小さな D_f を示す。また、全芳香族 PI は市販品であり、その他の PI と異なる成形条件（高温熱イミド化、延伸、表面処理等）で処理されており、高度な秩序構造が形成されたために分子運動性が低減した可能性が考えられる。また、含フッ素 PI (**5–10, 14, 15**) については、繰り返し単位当たりのフッ素基重量分率 ($F\%$) と D_k 、 D_f が負の相関を示し、フッ素基（原子）の小さな分子（原子）分極率のため、 P_e と相関する D_k 、および P_d と相関する D_f のいずれもが $F\%$ に対して負の相関を示したと考えられる。

III. 10 GHz における PI の誘電物性の相対湿度依存性

10 GHz、 23 ± 1 °C で測定した各 PI の D_k 、 D_f の RH 依存性を **Fig. 6** に示す。いずれの PI も、RH の増加に伴い D_k 、 D_f が増加しただけでなく、RH に対してほぼ直線的に変化することが明らかとなった。この結果から、10

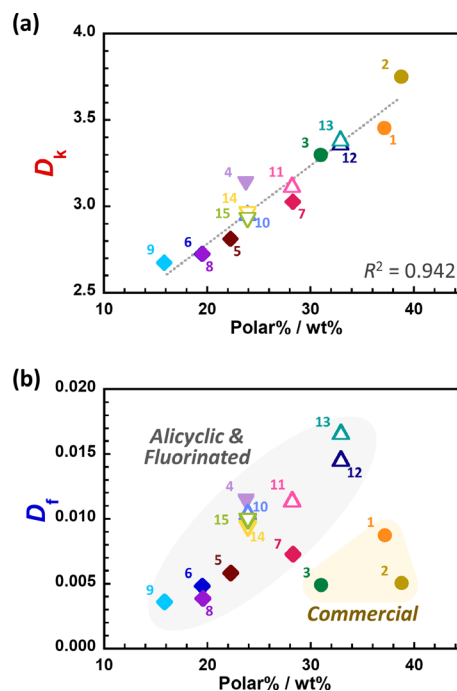


Fig. 5 Relationship between the polar group content ($Polar\%$) and (a) D_k , (b) D_f at 10 GHz.

GHzにおけるPIの D_k , D_f は、測定環境中に存在する水分の影響を強く受けることが定量的に示された。水分子は高周波数下において大きな D_k , D_f を示すため[4], 高湿度条件下では、PI膜における水蒸気の収着（吸着・吸収）により、PI試料の D_k , D_f が顕著に増大したと考えられる[10,11].

Fig. 6における近似直線の傾き ($h_{Dk} = dD_k/d(RH)$, $h_{Df} = dD_f/d(RH)$) は、 D_k , D_f それぞれに対する湿度感受性を表している。**Fig. 7**より、 h_{Dk} と h_{Df} は線形関係 ($R^2 = 0.986$) を示し、 D_k および D_f の湿度感受性が互いに相関することが新たに判明した。この強い相関は、各PIが固有の湿度感受性を有し、かつ D_k , D_f が湿度に対して同程度の影響を受けることを意味する。これまで、 D_k [12], D_f [13] における湿度依存性についてそれぞれ報告されているが、本研究では D_k , D_f の湿度依存性の傾き h_{Dk} , h_{Df} に着目し、それらの直線関係を新たに示すことができた。

今回調査したPIは、**Fig. 7**の直線上の位置、つまり湿度感受性の程度から大きく3つに分類される。

- Fig. 7** において最も左下に位置するPI群にはsBPDA系PI (**2, 3**), および高フッ素化PI (**8, 9**)が含まれ、これらは湿度感受性が最も小さい。高フッ素化PIである全フッ素化(**8**), 高フッ素化(**9**)PIは、高いF%に起因する強い疎水性のため、 D_k , D_f だけでなく h_{Dk} , h_{Df} も最小値を示した。このことから、高いF%は、稠密な秩序構造に比べても湿度感受性の低減に効果的であることが示唆される。また、sBPDA系PI (**2, 3**)はフッ素基を有さない全芳香族PIであるにも関わらず、極めて小さい h_{Dk} , h_{Df} を示した。これらは剛直かつ積層可能な主鎖構造を有し、PIでありながら高次構造の秩序性が高く、高密度の凝集状態を形成することが知られている。加えて、市販品の**2, 3**は、フィルム成形過程における高温熱イミド化や延伸処理のため、特に低い吸湿性を示したと考えられる。
- Fig. 7** において中間に位置するPI群には、部分フッ素化PI (**5, 7**), 脂環式PI (**4**), 両方に属する含フッ素ISS-PI (**10, 14, 15**)が含まれ、中程度の湿度感受性を示す。これらは、中程度の疎水性（高フッ素化PIより低く、その他のPIより高い）のため、湿度感受性も中間値を示したと考えられる。また、最も一般的なKapton (**1**)もこの分類に含まれるが、秩序構造を形成するにも関わらず、その高い吸湿性から比較的高い h_{Dk} , h_{Df} 値を示したと考えられる。
- 芳香族ジアミン骨格を有するISS-PI (**11–13**)は、**Fig. 7** において最も右上に位置する。これらは、イソソルビド (ISS) によるかさ高く屈曲した主鎖骨格のため非晶性であり、大き

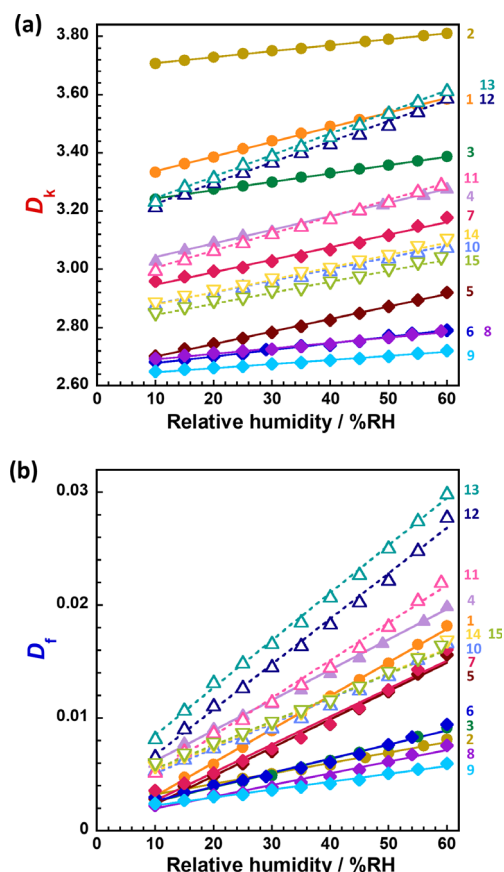


Fig. 6 RH dependence of (a) D_k and (b) D_f for the PIs at 10 GHz (23 ± 1 °C).

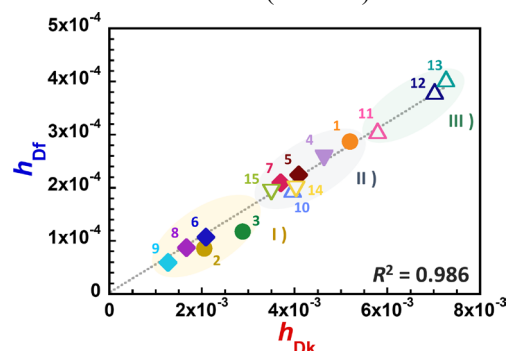


Fig. 7 RH dependence of (a) D_k and (b) D_f for the PIs at 10 GHz (23 ± 1 °C).

な自由体積を有し[14,15], そのため極性基 (イミド基・エステル基) の周囲に水が配位できる空隙が生じ, 水分子の収着が促進されたと推察される.

Fig. 8 に $Polar\%$ に対する h_{Dk} , h_{Df} の依存性を図示する. Fig. 7 から推測されるように, Fig. 8(a), (b) はそれぞれ類似の相関関係を示している. 含フッ素・脂環式 PI 群 (4–15) では, h_{Dk} , h_{Df} と $Polar\%$ の間に正の相関が確認され, 極性のイミド基やエステル基は PI の湿度感受性に大きく影響することが示唆される. 一方, 市販品の全芳香族 PI 群 (1–3) はこの傾向から外れ, 高い $Polar\%$ にもかかわらず小さな湿度感受性を示している. 既に述べたように, これらの市販品 PI は特殊な製造工程 (高温熱イミド化, 延伸, 表面処理等) を経て, より高秩序な高次構造が形成された可能性がある. また, h_{Dk} , h_{Df} は $F\%$ の増加に伴って減少し, PI の湿度感受性や水分吸着能がフッ素基により効果的に抑制されることが示された. つまり, $Polar\%$ の減少と $F\%$ の増加は, PI の湿度感受性の低減に大きく寄与することが明らかとなった.

【結論】

本研究では, PI の 10 GHz における D_k , D_f を測定し, 誘電分極および化学構造との相関関係を定量的に考察した. D_k においては屈折率から見積もられる P_e の寄与が支配的であり, 特に剛直で面内配向性の PI 群は D_k と $P_{e(TE)}$ の相関が高いことが判明した. 一方, D_f は $P_{d(TE)}$ と線形関係を示すことが新たに明らかとなり, 面内に異方的な双極子の配向分極が面内 (TE モード) の誘電損失 D_f を引き起こすことが示された. さらに 10 GHz における D_k , D_f は, いずれも RH に対して直線的に変化し, その傾きに相当する PI の湿度感受性 (h_{Dk} , h_{Df}) の直線関係は, PI の化学構造に由来する疎水性や高次構造の秩序性から説明された. 今後は, 温度・湿度可変の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] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26** (2001) 3–65.
- [2] Z. Zhou, W. Li, J. Qian, W. Liu, Y. Wang, X. Zhang, Q. Guo, Y. Yashchyshyn, Q. Wang, Y. Shi, Y. Zhang, *Molecules*, **27** (2022) 1336.
- [3] J.O. Simpson, A.K. St.Clair, *Thin Solid Films*, **308–309** (1997) 480–485.
- [4] W.J. Ellison, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **36** (2007) 1–18.
- [5] G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck, J.D. Chapple-Sokol, *Macromolecules*, **27** (1994) 5964–5971.
- [6] D.I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [7] Y. Terui, S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **42** (2004) 2354–2366.
- [8] 高重正明, 物質構造と誘電体入門, 第5版, 裳華房, 2012.
- [9] 岩本光正, 電気電子物性工学, 数理工学社, 2012.
- [10] D.K. Yang, W.J. Koros, H.B. Hopfenberg, V.T. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30** (1985) 1035–1047.
- [11] O. Ken-ichi, T. Nozomu, W. Hitoshi, T. Kazuhiro, K. Hidetoshi, N. Asumaru, K. Yoshihiro, N. Kanji, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **30** (1992) 1223–1231.
- [12] F.W. Mercer, T.D. Goodman, *High Perform. Polym.*, **3** (1991) 297–310.
- [13] R. Bei, K. Chen, Y. He, C. Li, Z. Chi, S. Liu, J. Xu, Y. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, (2023).
- [14] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules*, **55** (2022) 6787–6800.
- [15] R. Sawada, S. Ando, *J. Mater. Chem. C*, **11** (2023) 15053–15064.

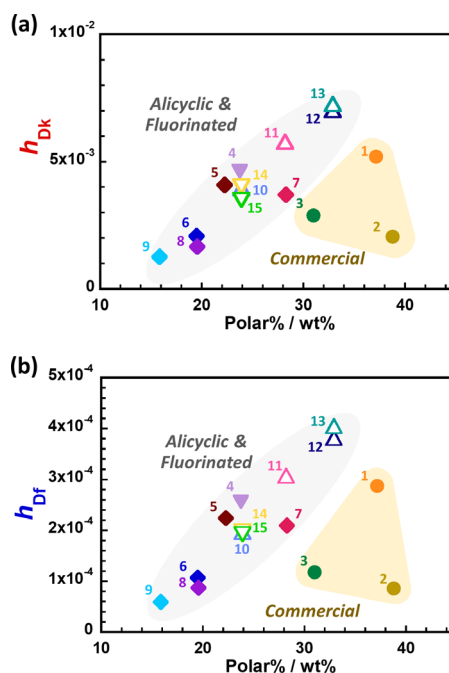


Fig. 8 Relationship between $Polar\%$ and (a) h_{Dk} , (b) h_{Df} .