

ポリイミドの GHz 帯誘電物性と赤外分光分析により評価した 吸湿量および水分吸着挙動との相関解明

(東京科学大・物質理工) [○]澤田 梨々花, 劉 浩男, 安藤 慎治

【要 旨】

本研究では、15 種のポリイミド (PI) の 10 GHz における誘電率 (D_k), 誘電正接 (D_f) と赤外吸収 (IR) スペクトルの相対湿度 (RH) 可変測定を組み合わせることにより、PI の D_k , D_f と吸湿挙動との相関を明らかにした。水に特徴的な O-H 伸縮振動 ($\nu(\text{OH})$) と H-O-H 変角振動 ($\delta(\text{HOH})$) 吸収帯の積分値 ($A_{\delta(\text{HOH})}$) は、明確な RH 依存性を示し、PI の吸湿量が環境 (雰囲気) の RH とともに増加することが判明した。さらに、 D_k は $A_{\delta(\text{HOH})}$ に対して線形的に変化した一方、 D_f は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加とともに曲線的に増大し、後者においては、水自身の大きな D_f のみならず、水の収着に起因する PI の可塑化効果、およびそれに伴う PI 鎖の局所運動の活性化による影響が示唆された。加えて、 D_k , D_f の吸湿量感受性の化学構造依存性は小さく、 D_k , D_f の RH および吸湿量依存性の主たる要因が収着水であることが改めて確認された。さらに、 $\nu(\text{OH})$ 吸収帯は、高波数の結合水成分と低波数の自己会合水成分にスペクトル分離が可能で、全 PI に共通して、自己会合水成分の総量 A_{assoc} が $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増大とともに直線関係から逸脱して増加した。 $A_{\delta(\text{HOH})}$ に対して曲線的な依存性を示す D_f と A_{assoc} の間に線形関係が認められたことから、 D_f の過剰な増大、つまり可塑化による PI 鎖の局所運動の活性化には、自己会合水が強く影響していることが示唆された。

【緒 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) を示す材料の新規開発が注目されている。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。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。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[1,2]。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[3]。水分子は 20 °C において 16.2 GHz に共振周波数をもち、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。加えて、赤外 (IR) 領域には水の特徴づける O-H 伸縮振動 ($\nu(\text{OH})$)・H-O-H 変角振動 ($\delta(\text{HOH})$) の吸収帯が観測されるため、RH 可変フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 分析は、非破壊での吸着水の定量化や水素結合状態の解析に有用である。そこで本研究では、調湿環境下での *in situ* RH 可変 FT-IR スペクトル測定から、PI 膜への吸湿量の定量化や収着水の構造評価、および D_k , D_f の吸湿量依存性とその機構を調査することを目的とした。

【実 験】

本研究で使用了 PI (1-15) の化学構造を Fig. 1 に示す。市販 PI として Kapton-H,

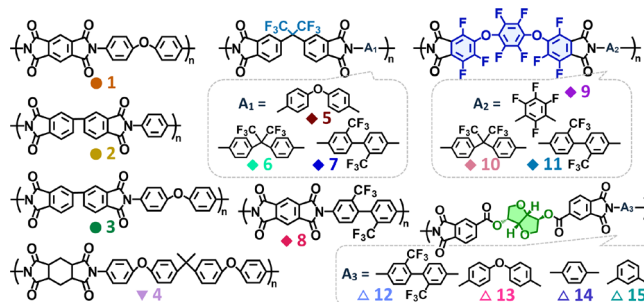


Fig. 1 Chemical structures of PIs used in this study.

Upilex-S, Upilex-RN, Neopulim 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 (~25 μm 厚, 50 $\times$ 50 mm) を使用した. 誘電物性 (D_k , D_f) 測定にはベクトルネットワークアナライザ (アンリツ製, MS46122B) に空洞共振器 (AET 社製, 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 可変測定には, 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 23 ± 1 °C, 60–10% RH で調整した. RH 可変 FT-IR 測定には, 日本分光製 FT/IR-4200 型フーリエ変換赤外分光光度計を用い, 誘電物性測定と同様のアクリルチャンバーと, 赤外分光分析用加熱冷却ステージ (Linkam 製) を用いた. なお, 試料に対する入射角が 40° となるようにステージを設置し, さらに偏光子を用いて入射光を p 偏光として測定した. チャンバー内にエアポンプ, 温湿度計, 小型送風機を設置することで調湿した空気を, ポンプを通して分光装置に設置した加熱冷却ステージ内に流入することにより, 試料周囲の雰囲気気を調節した. 乾燥状態の FT-IR スペクトルは, 窒素雰囲気下 150 °C で乾燥後, 室温に戻して直ちに測定し, このスペクトルを基準として各湿度における差スペクトルを取得した.

【結果と考察】

1. IR スペクトル測定による吸湿量の定量化と PI の D_k および D_f の吸湿量依存性

代表例として, PI-1 (Kapton-H) における IR スペクトルの RH 依存性を Fig. 2 (a) に示す. Figs. 2 (b), (c) には, 水分子の振動を特徴づける波数帯 ((b) 3800–3200 cm^{-1} : $\nu(\text{OH})$, (c) 1700–1550 cm^{-1} : $\delta(\text{HOH})$ [5]) の差スペクトルを拡大してそれぞれ表示している. 両吸収帯の吸光度は, RH の増加に伴い顕著に増加し, その他の PI についても同様の結果が得られたことから, 上記の波数帯における IR スペクトルが環境の水分の影響を強く受けることが明確に示された. Fig. 3 (a) には, 全ての試料における $\delta(\text{HOH})$ 吸収帯 (Fig. 5 (c)) の積分吸光度 ($A_{\delta(\text{HOH})}$) の RH 依存性を示している. この積分値が吸湿量 ($C_{\text{H}_2\text{O}}$) と定量的に相関する[6,7]ことを利用すると, いずれの試料においても, RH の上昇に伴い $C_{\text{H}_2\text{O}}$ が単調に増加すると判断できる. ここで Fig. 3 (a) の近似直線の傾き h_{abs} は, $C_{\text{H}_2\text{O}}$ の RH 感受性を示す指標と言え, これは高フッ素化 PI < Upilex 系 PI < 部分フッ素化 PI < 非フッ素化 PI の順で増加する. 加えて, h_{abs} は, 先行研究で明らかになった D_k ,

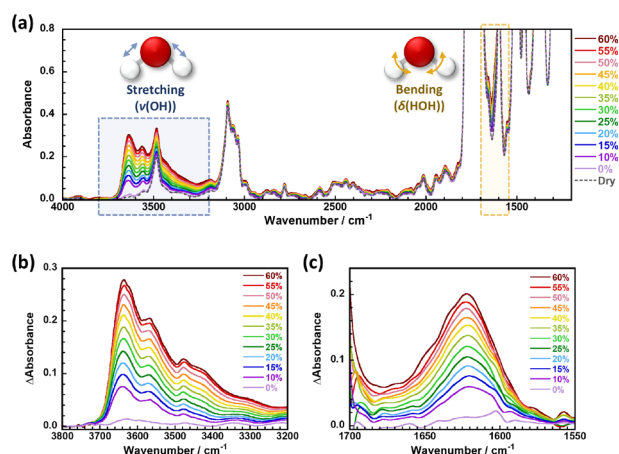


Fig. 2 (a) RH-dependent IR spectra, and (b, c) difference spectra in the range of (b) 3800–3200 cm^{-1} and (c) 1700–1550 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$ and $\delta(\text{HOH})$, respectively) for PI-1 (Kapton-H).

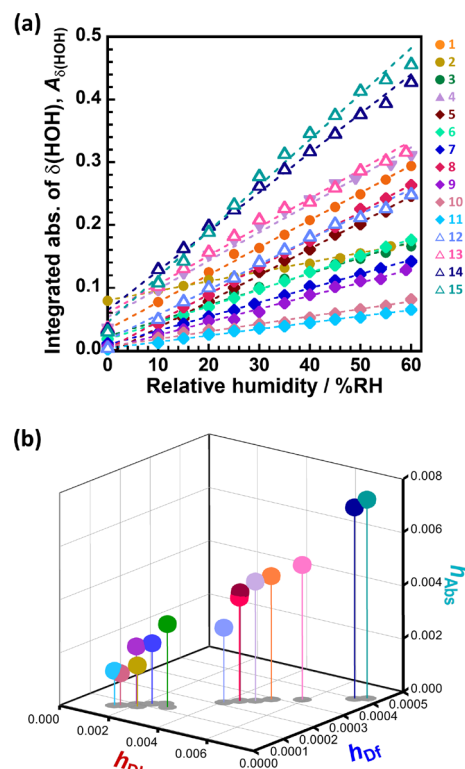


Fig. 3 (a) RH dependence of the integrated absorbance of $\delta(\text{HOH})$ band ($A_{\delta(\text{HOH})}$), and (b) correlation between the RH sensitivity of dielectric properties (h_{Dk} and h_{Df})[3] and that of water sorption (h_{abs}).

D_f の RH 依存性の傾き (h_{Dk} , h_{Df}) [3] の双方に対して比例関係を示すことから (Fig. 3 (b)), D_k , D_f の RH 感受性における化学構造依存性は, PI 固有の吸湿性の程度によって特徴づけられることが定量的に示された。

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. 4), 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することが定量的に示された。ここで, D_k (Fig. 4 (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. 4 (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, 前者と比べ相関係数が低下する。 D_f には GHz 帯での位相遅れを伴う局所的な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, 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[8–10]。

Fig. 5 には, D_k , D_f の吸湿量依存性の傾き (それぞれ a_{Dk} , a_{Df} とする), つまり一定吸湿量当たりの D_k , D_f の変化量の関係を示す。 a_{Dk} と a_{Df} は明確な直線関係を示さず ($R^2 = 0.65$), 化学構造による差異も小さい。これは, Fig. 4 (b) において, 吸湿量の変化に対する D_f 値の挙動が, PI の構造に依存せず, ほぼ一定の傾向を示していることから見て取れる。このことは, 収着水が D_k , D_f の変化に対して, PI の化学構造によらずほぼ一定の影響を与えることを示し, D_k , D_f の RH 依存性および吸湿量依存性の主たる要因が収着水であることを意味している。

II. 収着水の構造評価と D_k および D_f との相関

Fig. 6 に示すように, $\nu(\text{OH})$ 吸収帯は, PI の化学構造によりその形状が大きく異なる。全芳香族の PI-1 (Kapton-H, Fig. 6 (a)) では高波数 (3640 cm^{-1} : 青色, 3574 cm^{-1} : 水色) の鋭い成分と 3500 cm^{-1} 以下の幅広い成分

(紫色) が見られ, それぞれ PI と強く水素結合する「結合水」と水分子間で水素結合する「自己会合水」に帰属される [3–5]。一方, フッ素含有量が多い PI-7 (6FDA-TFDB, Fig. 6 (b)) や PI-11 (10FEDA-TFDB, Fig. 6 (c)) では, 前者と比較して高波数成分が先鋭化するのみならず, 最も高波数 ($\sim 3690 \text{ cm}^{-1}$: 緑色) に新たな吸収成分が観測された。これは水素結合が極めて弱い (あるいは形成していない) O–H 伸縮振動に帰属でき, 含フッ素 PI では, 他の PI と同様に C=O 基と直接相互作用する結合水に加え, –F 基や–CF₃ 基による疎水性

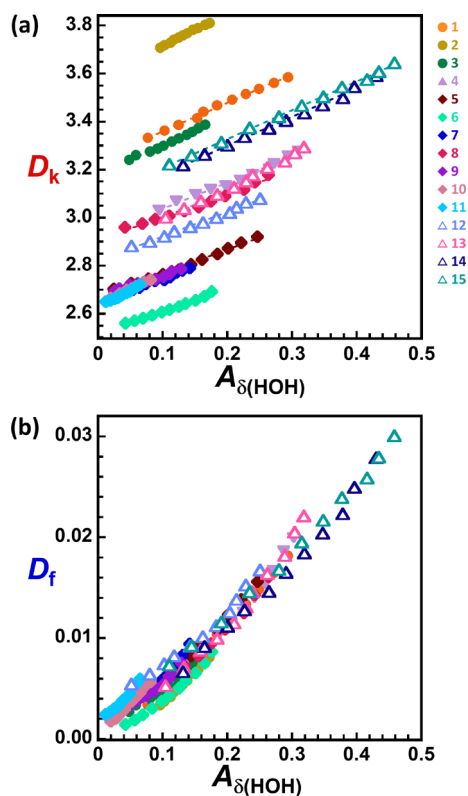


Fig. 4 Dependence of (a) D_k and (b) D_f on $A_{\delta(\text{HOH})}$.

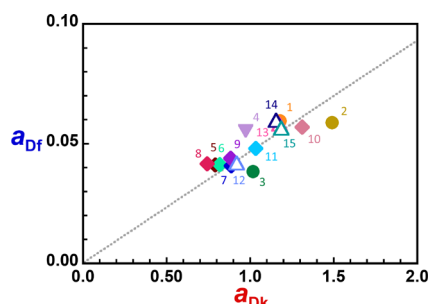


Fig. 5 Relationship between sensitivities to water sorption for D_k and D_f (a_{Dk} and a_{Df} , respectively).

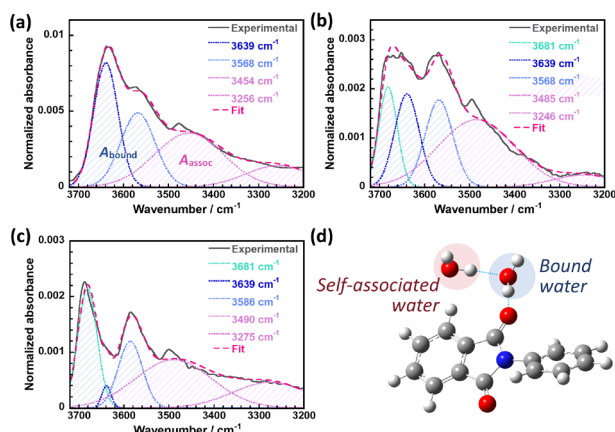


Fig. 6 Spectral decomposition of $\nu(\text{OH})$ band for (a) PI-1, (b) PI-7 and (c) PI-11, and (d) schematic illustrations of bound water and self-associated water.

によって PI との相互作用が弱められた結合水も同時に存在していると推察される。

$\nu(\text{OH})$ 吸収帯における結合水成分、自己会合水成分の総積分値をそれぞれ A_{bound} , A_{assoc} とすると、前者は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加とともに変化量が小さくなり飽和値に近づくのに対し、後者は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加に従って二次関数的に増強する傾向を示した (Fig. 7). さらに, Fig. 8 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。したがって, $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加に伴う D_f の過剰な増加, すなわち可塑化による PI 鎖の局所運動の活性化には, 自己会合水が強く関与することが示された。Fig. 8 の傾きが小さい PI は, 自己会合水による可塑化が抑制されていることを意味し, フッ素による疎水化や剛直な主鎖骨格による局所運動性の低減により, D_f の RH および吸湿量依存性が抑制可能と考えられる。

【結 論】

PI の RH 可変 IR スペクトル測定から, 水に特徴的な $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{HOH})$ 吸収帯において明確な RH 依存性が観測され, 環境の RH 上昇に伴い PI の $A_{\delta(\text{HOH})}$ ($\propto$ 吸湿量) が増加するとともに, 10 GHz での D_k , D_f が吸湿量に依存して顕著に増大することが定量的に示された。ここで D_k は, $A_{\delta(\text{HOH})}$ に対して線形的に変化するが, D_f は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増加とともに線形の傾向から逸脱し, 二次関数的に増大した。後者の特徴的な挙動は, 水自身の大きな D_f のみならず, PI に水が収着することによる可塑化効果, およびそれに伴う PI 鎖の局所運動の活性化に起因すると推察される。さらに, D_k , D_f の吸湿量感受性 (a_{Dk} , a_{Df}) の構造依存性が小さいことから, D_k , D_f において観測される RH および吸湿量依存性の主たる要因が収着水であることが確認された。一方, $\nu(\text{OH})$ 吸収帯では, 高波数の結合水成分と低波数の自己会合水成分に分離可能で, 結合水成分の総量 A_{bound} は次第に飽和値に近づく一方, 自己会合水成分の総量 A_{assoc} は $A_{\delta(\text{HOH})}$ の増大とともに二次関数的に増加した。さらに, D_f と A_{assoc} との間に線形関係が認められたことから, D_f の過剰な増大, つまり可塑化による PI 鎖の局所運動の活性化には, 自己会合水が強く影響していることが示唆された。以上のことから, PI の誘電物性と水の相互作用形態は密接に相関し, 巨視的な吸湿量とともに, D_f の増大に寄与する自己会合水を低減しうる革新的な分子設計が期待される。

【参考文献】

- [1] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.* **26** (2001) 3–65.
- [2] X. Dong, B. Wan, J.W. Zha, *Chem. Rev.* **124** (2024) 7674–7711.
- [3] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C* **128** (2024) 6979–6990.
- [4] W.J. Ellison, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **36** (2007) 1–18.
- [5] Y. Maréchal, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 5565–5573.
- [6] P. Musto, G. Ragosta, G. Mensitieri, M. Lavorgna, *Macromolecules* **40** (2007) 9614–9627.
- [7] P. Musto, G. Mensitieri, M. Lavorgna, G. Scarinzi, G. Scherillo, *J. Phys. Chem. B* **116** (2012) 1209–1220.
- [8] J. Seo, H. Han, S. Kim, H. Chung, Y.-I. Joe, *Polym. J.* **31** (1999) 127–133.
- [9] H. Chung, C. Lee, H. Han, *Polymer (Guildf)*. **42** (2001) 319–328.
- [10] B.D. Harper, J.M. Rao, V.H. Kenner, C.H. Popelar, *J. Electron. Mater.* **26** (1997) 798–804.

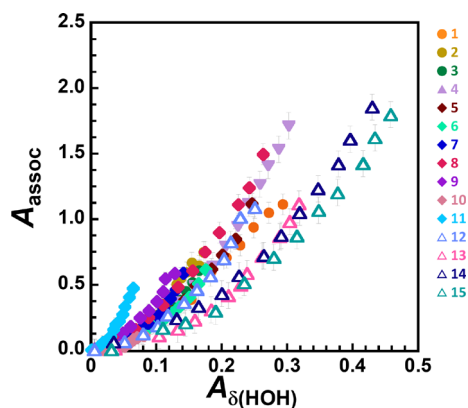


Fig. 7 Dependence of the integrated area of all components corresponding to self-associated water (A_{assoc}) on $A_{\delta(\text{HOH})}$.

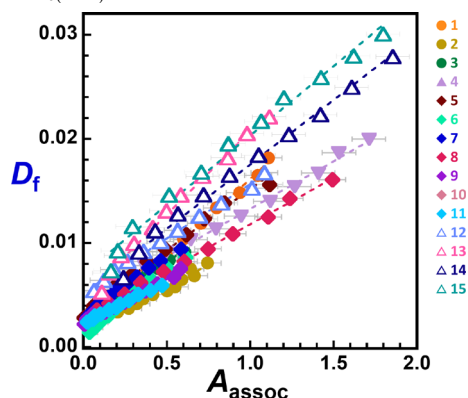


Fig. 8 Dependence of D_f on the integrated area of components of self-associated water (A_{assoc}) for all PIs.