

高誘電率・低誘電正接を示す含硫黄ポリイミドの高周波誘電特性

(東京科学大 物質理工) ○津留崎 義元・澤田 梨々花・劉 浩男・安藤 慎治

【要 旨】

高誘電率 (D_k)と低誘電正接 (D_f) を両立するポリイミド (PI) の開発を目的として、新たに 11 種類の含硫黄 PI 群 (S-PI) を合成し、その誘電特性と湿度応答性を調査した。得られた S-PI は、周波数 20 GHz において高い D_k (3.09–3.36) と極めて小さな D_f (0.0037–0.0088)を示し、また湿度可変の誘電測定および赤外分光 (FT-IR) 測定から、硫黄原子の導入により薄膜の吸湿が顕著に抑制されて、 D_k , D_f の湿度感受性がともに低減することが示された。さらに化学構造に着目すると、複数のチオエーテル (–S–) 結合を導入することで、湿度感受性が効果的に抑制されることが明らかとなった。

【緒 言】

次世代 (5G, 6G) 無線通信デバイスの開発では、伝送損失を低減するため、低い D_f を示す耐熱性高分子絶縁膜への関心が高まっている。特に、スマートフォン等に内蔵されるマイクロストリップアンテナでは、小型化や信号減衰の抑制の観点から、高 D_k と低 D_f を両立する高分子絶縁膜が求められている。そこで、代表的な高耐熱・絶縁性高分子である PI の主鎖骨格に複数の硫黄 (S) 原子を導入した S-PI 群に着目した。これまでに我々は、S-PI が高い屈折率を示すことを明らかにしているが[1,2]、高周波数 (GHz) 帯における誘電物性は十分に調査されていない。本研究では、–S–結合やスルホニル (–SO₂–) 基等の含硫黄骨格を主鎖に有する PI 群 (Fig. 1) を合成し、その光学・誘電物性測定から、S 原子の導入が PI の諸物性に及ぼす効果を調査した。

【実 験】

本研究で使用した S-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、350 °C で 1.5 h 熱イミド化することにより得た。

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 20 GHz にて測定した[3]。 D_k , D_f の湿度可変測定には、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, 55–10 %RH で調整した。湿度可変 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、分光分析用加熱冷却ステージ (Linkam 製) を用いた。なお、試料の薄膜干渉の影響を低減するため、試料に対する赤外光の入射角が 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、小型送風機を設置し、調湿した空気を、ポンプを通して試料室内に設置した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。乾燥状態のスペクトルは、窒素雰囲気下 150 °C で乾燥後、室温に戻し

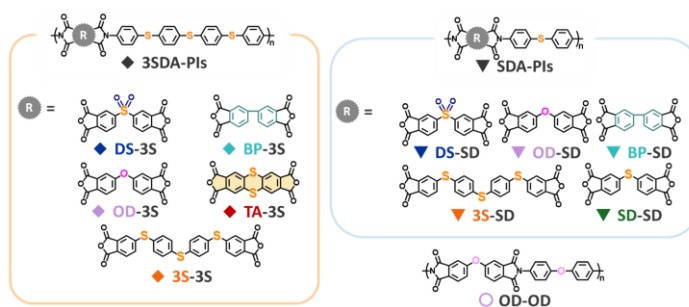


Fig. 1 Chemical structures of sulfur-containing PIs (S-PIs).

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】

電氣的領域に相当する 10-20 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[3]。

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

ここで、 α_d , α_a , α_e はそれぞれ双極子（配向）分極率、原子（イオン）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、

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

Lorentz-Lorenz 式および屈折率の異方性を考慮した Vuks の式から、式 (2) で表される。

さらに P_t から面内の電子分極の寄与 $P_{e(TE)}$ を差し引くことにより、実測の D_k , n_{TE} から面内の双極子分極の寄与 $P_{d(TE)}$ を見積もることができる (式 (3))。なお、この式には 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ため考慮しない。

$$P_{d(TE)} \equiv P_t - P_{e(TE)} = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} - \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} \quad (3)$$

Fig. 2 に 28 %RH で測定した S-PI の D_k , D_f を示す。いずれの S-PI も、3.09 以上の D_k と 0.0088 以下の D_f を示し、これらは PI として中程度の D_k および比較的低い D_f と言える。注目すべき点として、3S-3S は D_k が十分に高い (3.36) のみならず、全フッ素化 PI [3] (10FEDA-4FMPD, $D_f = 0.0039$ @10 GHz) に匹敵する極めて小さい D_f (= 0.0037) を示した。ここで、**Fig. 3 (a)** に示すように、 D_k は繰り返し単位あたりの硫黄の重量分率 (S%) に対して比較的強い相関を示し、これは分極率の高い S 原子の導入により P_e が増大ことに由来すると考えられる。特に BPDA 酸無水物を用いた S-PI で顕著な上昇を示したが、BPDA 部分の分子間パッキングにより自由体積

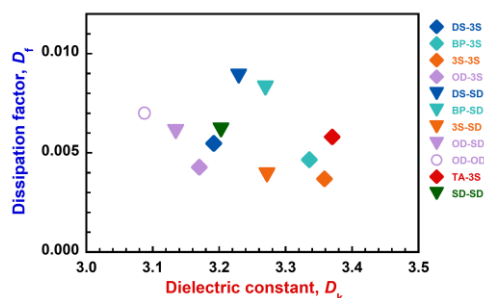


Fig. 2 Relationships between D_k and D_f of S-PIs measured at 20 GHz.

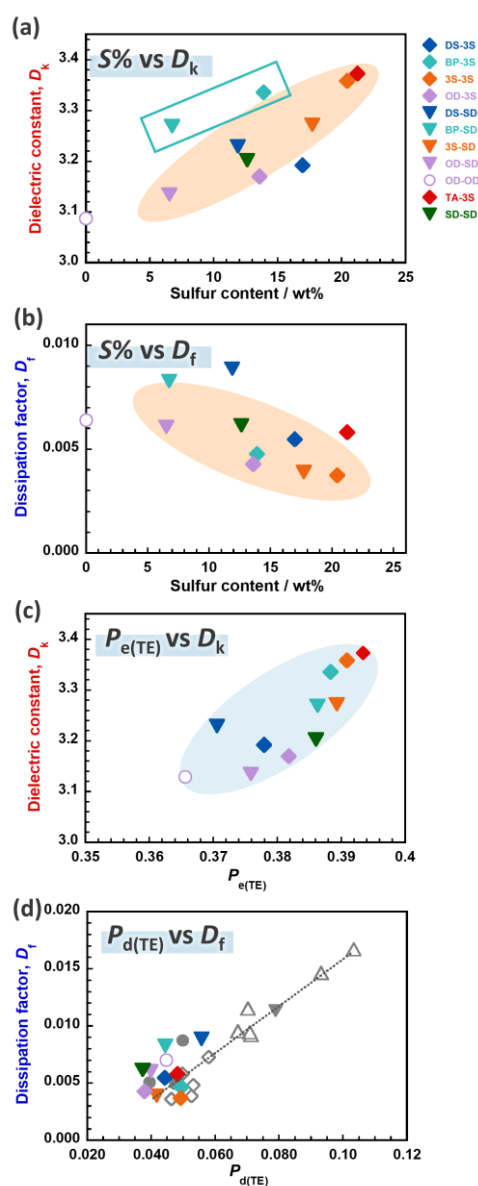


Fig. 3 Relationships between (a) S% and D_k , (b) S% and D_f , (c) $P_{e(TE)}$ and D_k , (d) $P_{d(TE)}$ and D_f at 20 GHz.

が低減し、密度が上昇したためと考えられる。一方、**Fig. 3(b)** より、 D_f はS%の増大に伴い低減する傾向が確認されたが、これはS原子の導入により、繰り返し単位あたりのイミド基の重量分率 (*Imide%*) が相対的に低下したためと推察される。次に分極機構に着目すると、**Fig. 3(c)** より、 D_k はS%よりも $P_{e(TE)}$ と強い相関を示すことが明らかとなった。このことからS-PIにおいても、 $P_{e(TE)}$ は D_k の支配的な要因であり、 $P_{e(TE)}$ の増大によりS-PIは高 D_k を示すことが明らかとなった。さらに**Fig. 3(d)** より、 $P_{d(TE)}$ は D_f と正の相関を示し、かつ一連の測定点が既報[3]の $P_{d(TE)}$ - D_f プロット上に存在することから、他のPIと同様、S-PIの D_f においても $P_{d(TE)}$ が支配的であることが示された。ここで、いずれのS-PIも低い $P_{d(TE)}$ (< 0.0558)を示すことを踏まえると、重原子であるS原子の導入によりPI鎖の局所緩和が抑制され、かつ双極子の共鳴周波数が低下することで、S-PIが低い D_f を示した可能性が考えられる。

Fig. 4(a, b) に、20 GHzにおけるS-PIの D_k , D_f の相対湿度依存性 (10–55 %RH) を示す。Sawada らの報告 [3] と同様に、S-PIは相対湿度の上昇に伴い、 D_k , D_f ともに線形的に上昇した。また、それらの近似直線の傾き (h_{Dk} , h_{Df}) は、それぞれ D_k , D_f の誘電特性の湿度依存性を示し、**Fig. 5** より h_{Dk} と h_{Df} の間に明確な線形関係が確認された。特筆すべきこととして、繰り返し単位中に複数の–S–結合を有する3SDEAや3SDA由来のPI群が、極めて小さな湿度感受性を示した。さらに**Fig. 6(a, b)** から、 h_{Dk} と h_{Df} はS%に対し負の相関を示し、より大きなS%を有するPIにおいて湿度感受性が顕著に低下することが確認された。ここで、イミド基やエーテル基に含まれる酸素原子はPaulingの電気陰性度 (= 3.44) が高く、水分子と容易に水素結合を形成することが予測される。一方、S原子は酸素原子と比べて電気陰性度が小さい (= 2.58) ため、水分子とS原子間での水素結合が形成されにくく、疎水的に振る舞うことで、S-PIが小さな湿度感受性を示したと考えられる。また化学構造に着目すると、かさ高い骨格を有する酸二無水物を用いたPI (TA-3S, DS-3S) と3S-3Sを比較すると、これらは同程度の*Imide%*であるものの、前者においては h_{Dk} と h_{Df} の双方が増大した。こ

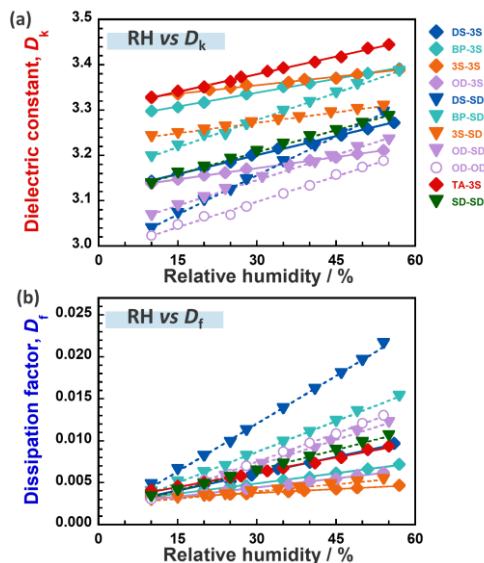


Fig. 4 Relative humidity dependence of (a) D_k , and (b) D_f at 20 GHz.

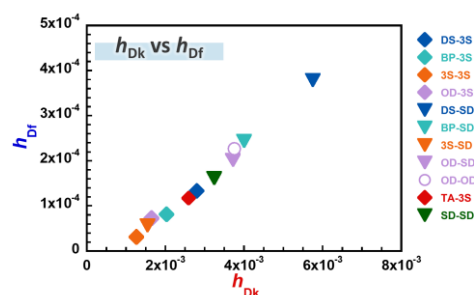


Fig. 5 Relationship between h_{Dk} and h_{Df} .

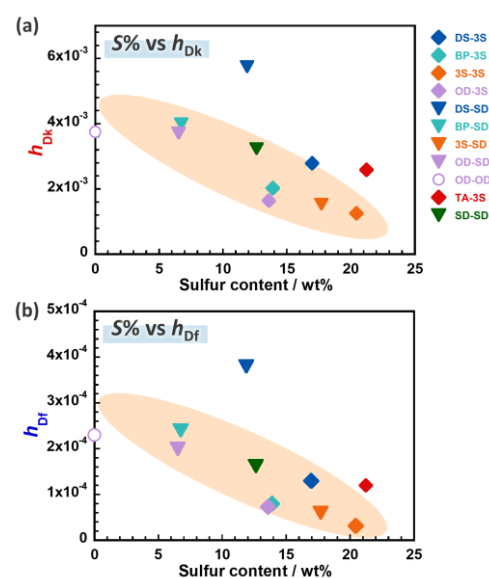


Fig. 6 Relationships between S% and (a) h_{Dk} , and (b) h_{Df} .

ことから、*Imide%*だけでなく、分子鎖の凝集状態等も湿度感受性の支配的な因子と推察される[3]。すなわち、屈曲性の $-\text{SO}_2-$ 基やTA骨格の導入により自由体積が増大することで、水分子の薄膜への侵入が誘起され、湿度感受性が上昇したと考えられる。一方、複数の $-\text{S}-$ 結合からなるPIでは、規則正しい一次構造に起因して緻密な凝集構造が形成され、水分子の収着が抑制されたと考えられる。

最後に湿度可変FT-IR測定より、 $1680\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ に観測されるH-O-H変角振動吸収帯の積分吸光度から、PI薄膜の吸湿量を定量した[4]。Fig. 7 (a) にS-PIの吸湿量の相対湿度依存性を示す。その結果、複数の $-\text{S}-$ 結合を有するPI群は吸湿量が低減することが明らかとなった。また、Fig. 7 (b, c) に各RH条件で測定した D_k , D_f 値と、対応するRHでの吸湿量との相関を示す。すべてのPIで、 D_k , D_f が吸湿量に依存して顕著に増大し、収着水がPIの誘電物性に大きな影響を及ぼすことが定量的に示された。特に吸湿量と D_f の間には、化学構造によらない統一的な強い相関が確認され、改めてPIに収着する水分子が D_f 上昇の主要因と結論できる。

【結論】

高 D_k ・低 D_f を示すPI開発を目的として11種のS-PIを合成し、GHz帯における誘電特性を調査した。S-PIは、S%の増大に従い $P_{e(\text{TE})}$ が増大することで、高い D_k を示した。一方、S%の上昇に伴い D_f が低減する傾向が確認され、 D_f と強い相関にある $P_{d(\text{TE})}$ が含フッ素PIに匹敵する極めて小さな値を示した。これはSの重原子効果により、双極子の局所緩和が抑制されたためと考えられる。S-PIの誘電物性の湿度感受性測定より、S%の高いPIの湿度感受性が顕著に低減することが明らかとなった。これは、*Imide%*の相対的低下や、電気陰性度の小さなS原子を導入したことで、PI分子鎖の水分子との水素結合形成能が阻害されたためと推察される。また、繰り返し単位中に6つの $-\text{S}-$ 結合を有する3S-3Sは、高フッ素PIと同等の低い湿度感受性を示すなど、 $-\text{S}-$ 結合の導入は湿度感受性の低減に極めて効果的であることが示された。一方、チアンスレン(TA)骨格や $-\text{SO}_2-$ 基を導入したPIはわずかに高い湿度感受性を示した。これは屈曲性の骨格に起因して分子鎖の緻密な凝集が阻害されたためと考えられる。さらに、湿度可変FT-IRスペクトル測定より、S-PIにおける吸湿量の定量化を試みた結果、 $-\text{S}-$ 結合を多数含むS-PIで、吸湿量が顕著に低減することが明らかとなった。以上より、複数の $-\text{S}-$ 結合を導入することで、PI薄膜への水分子の収着が抑制され、高 D_k 、低 D_f 、低湿度感受性(低 h_{Dk} , 低 h_{Df})の優れた特性を両立する新規S-PI群の合成が可能であることが示された。

【参考文献】

[1] J. Liu, S. Ando, M. Ueda, *et al.*, *Macromolecules*, **40**, 4614-4620 (2007). [2] T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, **48**, 1915-1929 (2015). [3] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C*, **128**, 6979-6990 (2024). [4] P. Musto, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 1209-1220 (2012).

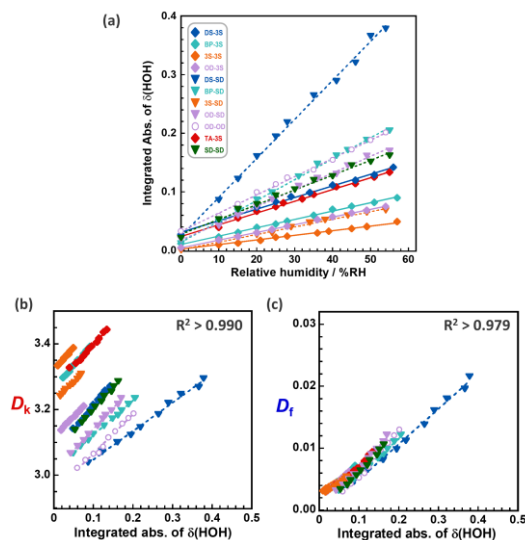


Fig. 7 (a) Humidity dependence of integrated absorbance of $\delta(\text{HOH})$ band, relationships between integrated absorbance of $\delta(\text{HOH})$ band and (b) D_k , and (c) D_f .