

高誘電率・低誘電正接を示す含硫黄ポリイミドの高周波(20 GHz)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

【緒言】次世代無線通信デバイスにおいて、伝送損失の低減のため低誘電正接 (D_f) を示す高分子絶縁膜の開発の必要性が高まっている。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ため、高誘電率 (D_k) および低 D_f を両立した高分子絶縁膜の開発が求められている。我々は複数の硫黄原子を主鎖骨格に導入した含硫黄ポリイミド (PI) 群が高い屈折率を示すことを報告してきたが[1,2]、高周波数 (GHz) 帯における PI の誘電物性は十分に調査されていない。本研究では、チオエーテル基やスルホニル基等の含硫黄骨格を主鎖に有する PI 群を合成し、その光学・誘電物性測定から、硫黄原子の導入が PI の諸物性に及ぼす効果を調査した。

【実験】PI 薄膜は、前駆体であるポリアミド酸溶液を Si 基板上にスピンコートし、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。平均屈折率 (n_{av}) は、メトリコン社製プリズムカプラ PC-2010 により測定した。 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 製空洞共振器 (TE モード) を接続し、23 °C, 28 %RH の雰囲気下、周波数 20 GHz で測定した。

【結果と考察】各 PI の 1310 nm で測定した n_{av} を Fig. 2 に示す。繰り返し単位中に硫黄原子を 6 個含む PI (3S-3S) が、汎用 PI (BP-OD) を超えて最も高い n_{av} (= 1.706) を示した。 n_{av} 値は繰り返し単位の硫黄重量分率 (S%) と概ね線形関係にあり、原子屈折の大きな硫黄原子の導入が、屈折率の上昇に寄与することが示された。次に Fig. 3(a) より、20 GHz における D_k は、S% の高い 3S-3S (S% = 20.4%, D_k = 3.32) や BP-3S (S% = 13.9%, D_k = 3.33) が高い値を示した。前者は 6 つの硫黄原子により電子分極の寄与が増大したことに起因し、また後者は、S% と繰り返し単位中のイミド基の重量分率がともに高いため、大きな D_k を示したと考えられる。一方、たいへん興味深いことに、S% の増加に伴い D_f が減少する傾向が確認された。

ここで、20 GHz 帯で生じる二種の分極機構 (電子分極 (P_e), 双極子分極 (P_d)) を可視化するため、Clausius-Mossotti 式から電界に応答して生じる全誘電分極の寄与 (P_t) を、また屈折率と電子分極率の関係を示す Lorentz-Lorenz 式から P_e をそれぞれ算出し [3], P_t から P_e を減ずることで P_d を推算すると (Fig. 3(b)), 含硫黄 PI は小さな P_d を示したことから、硫黄の重原子効果により双極子の配向緩和が抑制されたことが、低い D_f に寄与したと推測される。

【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).

Dielectric Properties of Sulfur-Containing Polyimides Exhibiting High Dielectric Constants and Low Dielectric Dissipation Factors at a High-frequency of 20 GHz.

Yoshiyuki Tsurusaki, Ririka Sawada, Haonan Liu, Shinji Ando* (Dept. of Chem. Sci. and Eng., Institute of Science Tokyo, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)
Tel&Fax: +81- 3-5734-2889, E-mail: tsurusaki.y.ab@m.titech.ac.jp

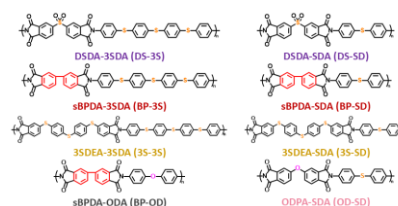
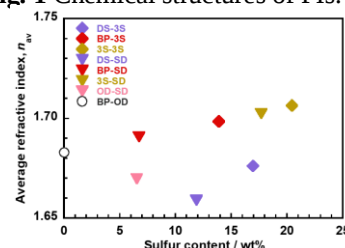
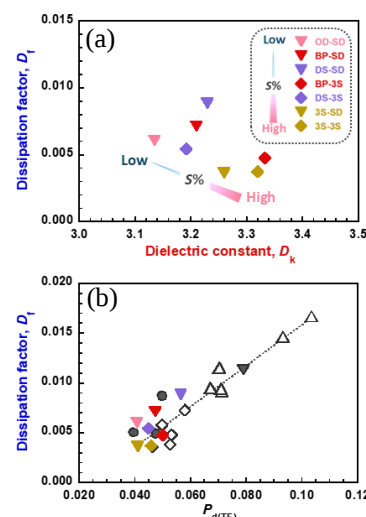


Fig. 1 Chemical structures of PIs.

Fig. 2 Relationship between the refractive indices (n_{av}) and sulfur contents of the PIs.Fig. 3 (a) Dielectric properties of the PIs. (b) Relationship between P_d & D_f [3].