

含硫黄ポリイミドの高周波（20 GHz）における誘電物性

（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の開発では、伝送損失低減のため低い誘電正接 (D_f) を示す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、高分子絶縁膜において高誘電率 (D_k) と低 D_f の両立が求められている。そこで、代表的な高耐熱・絶縁性高分子であるポリイミド (PI) において、高 D_k を示す PI を設計するため、複数の硫黄原子を主鎖骨格に導入した「含硫黄 PI 群」に着目した。これまで我々は、含硫黄 PI 群は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 (Fig. 1) 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、窒素雰囲気下 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。面内/面外の屈折率 (n_{TE} , n_{TM}) は、Metricon 社製プリズムカップラー PC-2010 により測定した。測定光源は、636, 845, 1310, 1558 nm の 4 波長の半導体レーザーを使用し、各波長の n_{TE} , n_{TM} の値から、平均屈折率 (n_{av}) を算出した。誘電物性 (D_k , D_f) 測定は、Anritsu 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±1 °C, 28±2 %RH の雰囲気下、周波数 20 GHz で測定した。なお、測定環境の影響を考慮し、空洞共振器と試料を出し入れする自動移動台を調湿簡易チャンバー内に設置した。さらに、 D_k , D_f の湿度依存性は、チャンバー内を空調と乾燥窒素により 23±1 °C, 55–25 %RH の雰囲気調整することにより測定した。

【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} 値は硫黄重量分率 (S%) と正の相関にあり、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 = 3.36) や BP-3S (S% = 13.9%, D_k = 3.34) が高い値を示した。この結果は、3S-3S では 6 つの硫黄原子により電子分極の寄与の増大、BP-3S では S% とイミド基の重量分率がともに高いことに起因する。一方、興味深いことに、 D_f が S% の増加に伴って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、また異方性を考慮し、屈折率と電子分極率の関係を示す Vuks の式から面内方向の電子分極の寄与 $P_{e(TE)}$ をそれぞれ算出した [3]。そして、 P_t から $P_{e(TE)}$ を減ずることで、面内方向の双極子分極の寄与 ($P_{d(TE)}$) を推算した (Fig. 3(b))。その結果、含硫黄 PI は高フッ素化 PI 群 (Fig. 3(b), 青色) に匹敵する小さな $P_{d(TE)}$ 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、 D_f の低減に寄与したと推測される。さらに、誘電物性の相対湿度依存性を調査したところ、湿度上昇に伴い、 D_k , D_f とともに線形的に上昇した。一方、S% の高い PI において D_k , D_f の湿度依存性が極めて小さいことから、PI 鎖への硫黄原子の導入によって D_k , D_f の湿度に対する感受性が特異的に低減することが明らかとなった。以上の結果から、硫黄原子の導入により D_k の上昇、 D_f の低減のみならず、PI 薄膜表面への水分子の吸着または膜内部への侵入が抑制されたことが示された。今後は、湿度可変 FT-IR により PI 薄膜に収着する水分と誘電特性の関係を調査していく予定である。

【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).

High-frequency dielectric properties of sulfur-containing polyimides measured at 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

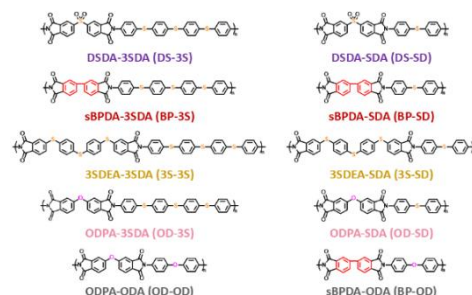


Fig. 1 Chemical structures of PIs

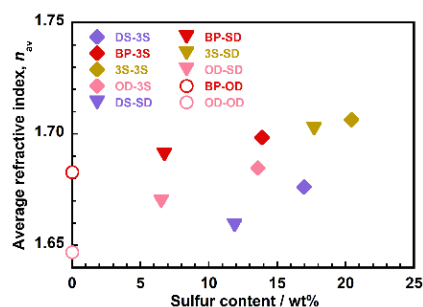


Fig. 2 Relationship between the refractive indices (n_{av}) measured at 1310 nm and the sulfur contents of PIs.

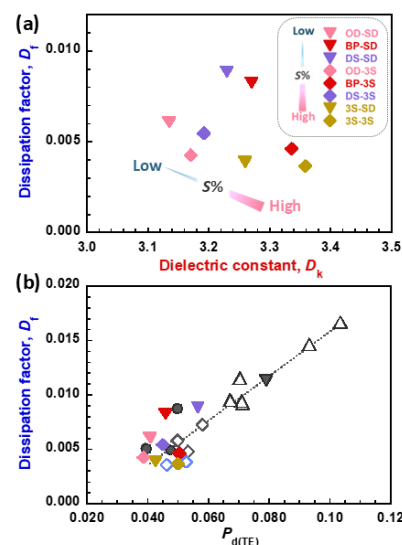


Fig. 3 (a) Dielectric properties of the PIs. (b) Relationship between P_d & D_f (B&W plots: ref.[3]).