

含硫黄ポリイミドの光学物性および高周波数帯 (20 GHz) における誘電物性

東京科学大 物質理工 ○久保田 大貴・津留崎 義元・澤田 梨々花・劉 浩男・安藤 慎治

【諸言】近年、無線端末に内蔵されるストリップアンテナやコンデンサへの利用を目的として、高周波数帯において高誘電率 (D_k), 低誘電損失 (D_f) を示す絶縁材料が注目されており, ポリイミド (PI) はその優れた耐熱性, 機械強度, 電気絶縁性から, 低 D_f 材料としての応用が期待されている. 一方, 分子主鎖骨格に硫黄 (S) 原子を有する高屈折率 PI (S-PI) 群^[1]が報告されており, S 原子の大きな原子分極に起因し高い D_k を示すことが予想される. これまで我々は PI の D_k, D_f が測定環境の相対湿度 (RH) および PI 膜への吸湿量に強く依存することを明らかにしている^[2,3]. 本研究では, **Fig.1 (a)** に示す S-PI 群および, 繰り返し単位に複数のエーテル基を有するエーテル基含有 PI 群 (**Fig.1 (b)**) を合成・製膜し, 屈折率と高周波数帯 (20 GHz) における誘電物性とその RH 依存性を評価して, 分極機構に基づき D_k, D_f を解析し, 光学・誘電物性に対する S 原子およびエーテル・チオエーテル基の導入効果を解明することを目的とした.

【実験】**Fig.1** に示す PI 群は, 前駆体ポリアミド酸溶液を Si 基板上に回転塗布し, 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}) 測定には Metricon PC-2010 プリズムカプラ ($\lambda=1310$ nm) を用い, 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 (20 GHz, TE₁₀₁ モード) を接続して測定した. D_k, D_f の RH 依存性は, 自作の調湿チャンバを用い, 23 ± 1 °C, 60–10 % RH で測定した.

【結果と考察】**Fig.2** において各 PI の n_{av} と繰り返し単位中の S 重量分率 (S%) に正の相関が観測されたことから, S-PI の n_{av} 増大には S 原子の大きな原子分極が寄与している. **Fig.3** に PI における D_k, D_f の RH 依存性を示す. S を含まない OD-OD, HQ-2O に比べ, 全ての S-PI が高い D_k を示したことから, S 原子の大きな分極率が D_k の増大にも寄与している. また, 全ての S-PI において, D_k, D_f 値が RH に対して直線的に増大し, 20 GHz における誘電物性が RH に強く依存することが確認された. ここで **Fig.3** におけるそれぞれの近似直線の傾き (h_{Dk}, h_{Df}) は, 各 PI における D_k, D_f の RH 感受性を表し, ジアミン部に 3S 構造を有する 3S-PIs は RH に対し比較的安定で, 3S-3S の RH 感受性は特に低かった. 一方, TA-SD と DS-SD の高い RH 感受性は, これら PI の高い吸湿性に起因すると考えられ, RH 可変 IR 測定^[3]により PI に吸着した水分子由来のピークを解析したところ, TA-SD 膜内にはイミド C=O 基と直接水素結合しない水分子が DS-SD に比べ多く存在することが明らかとなった. また, 構造が類似のエーテル・チオエーテル基含有 PI 同士を比較したところ, イミド基の重量分率 (Imide%) が低いほど h_{Df} 値が低減し, また同じジアミン構造を有する PI では, 酸二無水物部のエーテル・チオエーテル基が増加するほど h_{Df} 値が低減した(**Fig.4**). 結果として, 複数のエーテル・チオエーテル基を PI 主鎖に導入することにより極性基の分率が低減され, h_{Df} の低減に寄与することが示された.

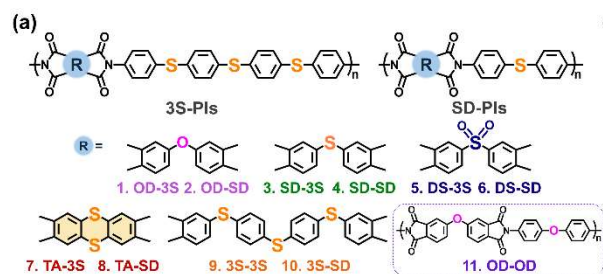


Fig. 1 Chemical structure of (a) S-PIs and (b) ether-containing PI.

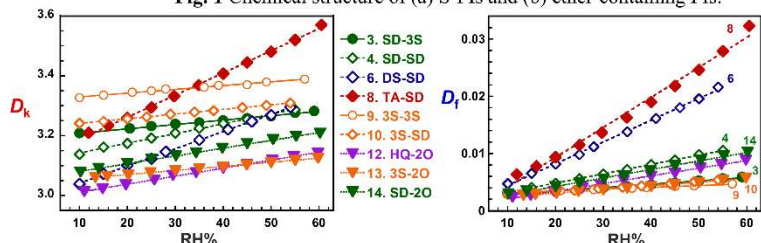
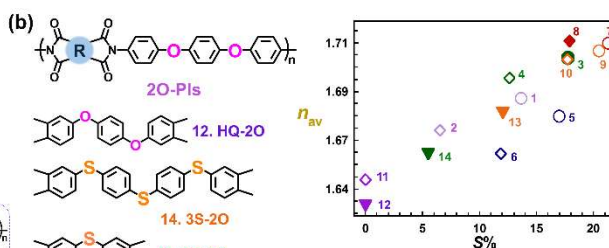
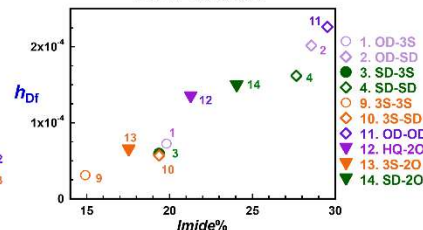
Fig. 3 Relative humidity dependence of (a) D_k and (b) D_f for the S-PIs measured at 20 GHz.

Fig. 2 Average refractive indices of PIs at 1310 nm.

Fig. 4 Relationship between h_{Df} and weight fraction of imide rings of ether, thioether-containing PI.

【文献】[1] J. Liu, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules* **2007**, 40, 4614. [2] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128, 6979. [3] R. Sawada, H. Liu, S. Ando, *J. Phys. Chem. B* **2025**, 129, 10928.

Optical and High-Frequency (20 GHz) Dielectric Properties of Sulfur-Containing Polyimides

Daiki Kubota, Yoshiyuki Tsurusaki, Ririka Sawada, Haonan Liu, Shinji Ando (Dept. Chem. Sci. Eng., Science Tokyo, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: kubota.d.ad@m.titech.ac.jp