

5G/6G 高速無線通信用 誘電材料(ポリイミド)の高周波物性

東京科学大学 物質理工学院 劉 浩男, 安藤 慎治

概要 : 高速通信技術の進化やミリ波・サブテラヘルツ通信の急速な発展に伴い, 数十～数百 GHz の周波数帯において, 誘電率 (D_k) と誘電損失係数 (D_f) がともに小さく, かつ構造設計の自由度が高い高分子絶縁材料に対する要求が新たに提起されている. ここ数年, 芳香族および含フッ素ポリイミド (PI) の高周波誘電特性に関する研究は, 種々の化学構造と誘電係数の対応関係から, 分極機構の解析, 自由体積分率と局所運動性の制御, 温度・湿度応答の評価, 光学係数との相関など, 多岐にわたる分野へ拡大している. 本稿では, PI の誘電挙動に関する研究動向を体系的に整理するとともに, 電子分極と双極子分極の発生機構, および湿度要因が D_k と D_f に及ぼす影響について重点的に論じ, さらにフッ素含有構造や自由体積・極性基分率が広範囲の誘電分散特性 (10～330 GHz) に及ぼす作用について考察する. また PI 本来の耐熱性, 化学的安定性, 製膜性, 機械的特性を維持することを前提に, D_k および D_f を低減するための分子設計戦略をまとめ, 将来の誘電材料の構造最適化の方向性について展望を示す.

キーワード : ポリイミド ; 誘電率 ; 誘電損失係数 ; 相対湿度 ; 周波数 ; 分極機構 ; 水素結合形態

緒言

第5世代から第6世代 (5G～6G) の無線通信技術の急速な発展に伴い, 通信システムの動作周波数帯は, 現在のサブ GHz 帯から 25～40 GHz, さらに数百 GHz のミリ波およびサブテラヘルツ (sub-THz) 帯へと拡大しつつある. 10 GHz 以上の高周波動作条件において, 低誘電率 (D_k) および低誘電損失係数 (D_f) を実現することは, 高速パッケージ基板, アンテナの誘電体層, および高周波電子デバイスにとって極めて重要である. そのため優れた高周波誘電特性を備えた高分子絶縁材料の開発が, 材料設計およびデバイス応用の中心的な課題となっている[1].

現在の高周波絶縁材において, 熱可塑性液晶ポリマー (LCP) が, その低い吸水率と優れた誘電特性により広く量産用途に導入されている. しかし, 分子構造の自由度, 熱安定性, 製膜性, 機械特性 (靱性) などの総合的観点から見ると, ポリイミド (PI) に代表される耐熱性高分子材料には, 依然として幅広い材料開発と最適化の余地がある[2]. PI は優れた耐熱性, 化学的安定性, 電気絶縁性, 機械的強度, および薄膜加工性を有しており, 高速伝送用フレキシブル電子基板や層間絶縁材料など, 次世代の高周波低誘電材料の分野において実用検討が進められている. しかし, Kapton-H (PMDA-ODA) に代表される従来の芳香族 PI は, 分子鎖の凝集構造とアミド基の高い極性により極

性と分極率がともに大きく吸湿性も高いため, 相対的に高い D_k と D_f を示し, 高周波数 (>10 GHz) での応用が制限される. 上記の周波数帯域においてより優れた誘電特性を得るためには, 異なる構造を持つ PI の誘電挙動を分極機構に基づいて体系的に解析し, 熱的・化学的・機械的安定性を損なうことなく, 適切な分子設計指針を構築することが必要である.

1 高分子物質の分極と誘電率

D_k と D_f は物質の誘電特性に関わる 2 つの重要な指標であり, 前者は材料が電気エネルギーを蓄積する能力を, 後者は交流電界が印加された際に熱に変換されるエネルギー損失の割合を示す. 高分子材料の誘電特性は, 電気絶縁材料, エネルギー貯蔵デバイス, 半導体パッケージなど, 様々な電氣的用途において決定的な役割を果たしている.

D_k および D_f の周波数依存性 (誘電分散) の模式図を図 1 に示す[3]. 低周波数から高周波数にかけて, 主要な分極機構が順次変化していく. 低周波数域からマイクロ波/ミリ波域までは, 主に双極子配向分極 (P_d) が支配的である. さらに高周波数となり THz から中赤外領域に入ると, 原子 (イオン) 振動分極 (P_a) が現れる. そして可視光以上の周波数 (>400 THz) になると, 電子分極 (P_e) が支配的となる. 非イオン性高分子の MHz～GHz 帯においては, P_a の寄与はほぼ無視できるが, sub-THz 帯では P_a の影響がわずかに現れてくる.

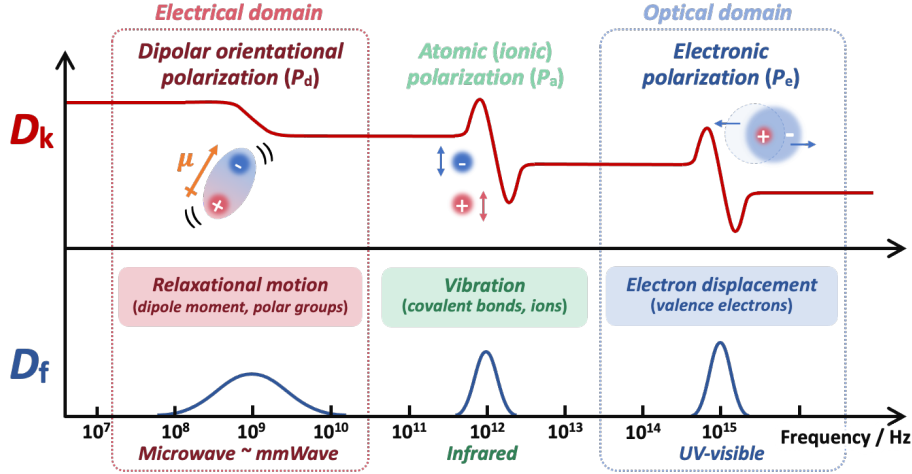


Fig. 1 Frequency dependence of D_k and D_f [3]

高分子物質の D_k は巨視的物性であるが、その起源は P_d , P_a , P_e などの微視的な分極機構に分節が可能であり、対応する総分極率 (α_t) は、Clausius-Mossotti 式により次のように表される：

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

ここで、 P_t はモル誘電分極（総分極）、 N は単位体積あたりの分子数、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

高分子薄膜の誘電特性の測定には通常、面内 (TE) モードが用いられるため、本節では面内方向の誘電特性と光学特性に焦点を当てて分析する。光吸収の影響が無視できる波長範囲（近赤外域）において、高分子材料の巨視的な面内屈折率 (n_{TE}) と、微視的な面内電子分極率 ($\alpha_{e(TE)}$) および平均屈折率 (n_{av}) は、次の関係で表される：

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

ここで、 $P_{e(TE)}$ は面内方向のモル電子分極である。双極子分極の寄与を取り出すために、Debye の関係式を用いて P_t と $P_{e(TE)}$ の差をとると、モル双極子分極 ($P_{d(TE)}$) を面内方向の双極子モーメント μ_{TE} と関係づけられる：

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

$$\approx \frac{N_A \langle \mu_{TE}^2 \rangle}{9\epsilon_0 k_B T}$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 $\langle \mu_{TE}^2 \rangle$ は観測周波数の近傍で振動する双極子モーメントの二乗の時間平均

であり、局所分子運動の緩和時間と強く関連する。なお、光学的領域や配向双極子を持たない非極性固体（熔融石英など）では、 $P_d=0$ のため、 $P_t = P_{e(TE)}$ 、 $D_k = n_{TE}^2$ が成立する。

式(3)から明らかなように、温度が双極子の配向分極挙動に直接の影響を与えると同時に、水分子の高い D_k および D_f により材料の吸湿性が誘電特性に著しい影響を及ぼす。高湿度環境下では水分子が高分子内部に浸透し、分子鎖と水素結合を形成することで、分子鎖の極性や自由体積、運動性が変化し、電気的応答が大きな影響を受ける。これはポリアミドなどの高極性高分子において、吸湿による D_k の顕著な増加として観測される[4]。

高分子材料の標準的な誘電率測定条件は、国際規格 (IPC-TM-650 など) に準拠しており、一般的な環境条件は、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (RH) $50 \pm 5\%$ と設定されるが、材料の種類や測定方法に応じて条件が調整されることも多く、測定環境（特に湿度条件）が厳密に管理されない場合、異なる試料間の D_k や D_f の直接比較が困難となり、吸湿挙動の違いによって見かけ上の偏差が生じやすい。

2 PI の誘電特性と低誘電化

2.1 PI のフッ素化が誘電率に及ぼす影響

現在、芳香族 PI は、フレキシブルプリント基板 (FPC) や多層配線基板の耐熱絶縁材料として広く使用されている。PI は通常、まず溶解性を持つ前駆体であるポリアミド酸を調製し、その後、熱イミド化反応を経て PI へと変換される「2 段階法」により合成される。PI のガラス転移温度 (T_g) は一般に $250 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲にあり、高温環境下で

誘電特性を維持するためには、その熱安定性が重要である。一方、回路用絶縁材料における誘電損失は、電界周波数 f 、および D_k と D_f ($f \times \sqrt{D_k \times D_f}$) に関係すること[5]から、PIの D_k と D_f はともに可能な限り抑制すべきである。しかし、市販PIフィルムの D_k と D_f は一般に高く、例えばKapton-Hの D_k (10 GHz)は約3.5、 D_f は約0.009であり、吸水率も2.3~2.9%と高いため、誘電特性が環境に強く依存する。これに対し、Upilex-S (*s*-BPDA-PPD)は、 D_k (10 GHz)が約3.8と比較的高いものの、 D_f は約0.005と低く、半結晶性により吸水率が<1.2%に抑制されるため、安定した誘電特性を示す。高分子の D_k は、極性基の割合 (*Polar%*) および単位体積あたりの分極率 (α/V) の増加に伴って上昇するため、低誘電率PIの開発には電子分極 (α_e/V) の低い含フッ素や脂環式モノマーの使用が検討されてきた。フッ素の導入は吸水率の低減に寄与するだけでなく、誘電特性も効果的に改善されることから、数多くの低誘電含フッ素PI (FPI) が開発されてきた (図2, 3) [6-8]。

Auman ら[9]は、*m*-フェニレンジアミン (MPD) のメタ位に様々なフッ素含有基を導入したFPIを合成し、高剛性の6FCTAと組み合わせることで、 D_k (1 MHz)=2.3、 T_g =347°CのPIを調製した。また6FDAと組み合わせると D_k (1 MHz)=2.7、 T_g =257°CのPIが得られる。さらにSt.Clair ら[10]は、MPDのメタ位に-CF₃基を持つジアミンを6FDA、*s*-BPDAなどと組み合わせることで、 D_k (10 GHz)=2.5~2.9、 T_g =294~325°CのPI群を合成した。一方、今井ら[11]は、低 D_k と優れた溶解性、高い光透過性を付与するジアミン 4,4'-BDAF, 3,3'-BDAFを合成し、6FDAと組み合わせることで、極性溶媒に溶解するPIを合成し、 D_k (10 GHz)=2.50, 2.40、 T_g =263°Cであった。

Simpson ら[12]は、9種類のFPIのフッ素含有比率 (*F%*) と D_k (10 GHz) との関係を整理し、化学構造との比較を通じて、-CF₃基をPI主鎖に直接導入するよりも、6F構造 (-C(CF₃)₂-) の形で導入する方が自由体積をより増加させ、 D_k を効果的に低減できることを示した。これはかさ高い置換基 (3FDAMやDAPFなど、図3) を用いることで、 D_k がさらに低減される実験結果により裏付けられている。

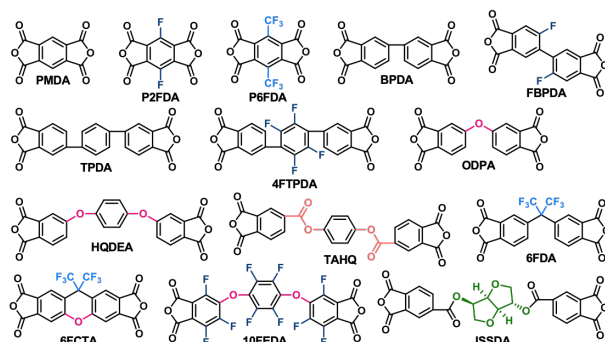


Fig. 2 Aromatic dianhydrides used for low dielectric PIs.

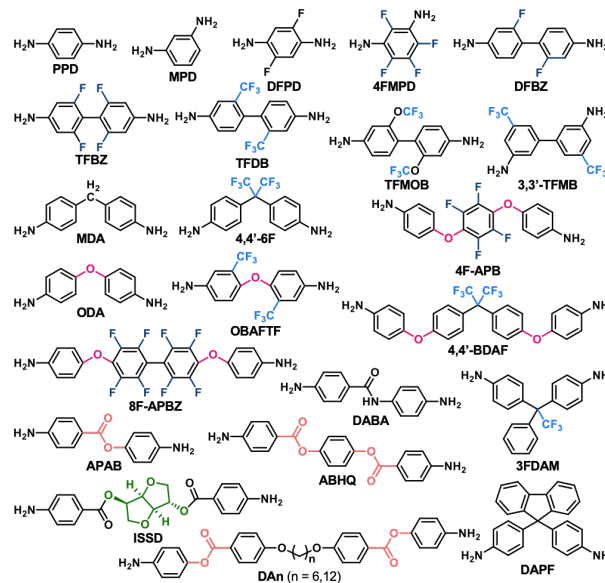


Fig. 3 Aromatic diamines used for low dielectric PIs.

Hougham ら[13]は、多フッ素置換基やベンゼン環にフッ素が直接結合した全フッ素化ジアミンを用いてPI合成を試み、 D_k (100 kHz)=2.75、 T_g >330°Cであった。しかし、全フッ素化ジアミンの反応活性が極めて低いため、高重合度のPIを得ることは困難であった。そこで、Tesoro ら[14]は、反応性を高めるためにペルフルオロフェニル基の両端をベンジルエーテル構造で挟んだ4F-APBおよび8F-APBZ (図3)を用いてPIを合成し、 D_k (100 kHz)=2.83, 2.78、 T_g =244~271°CのPIを得た。

上述のように、フッ素含有基の導入によりPIの D_k を効果的に低減できるが、電子材料応用においてPIは銅、シリコン、二酸化ケイ素、アルミニウム、およびセラミック基板に密着した形で使用されることが多いため、基板材料との熱膨張係数 (CTE) 差を、できる限り小さくすることが求められる。しかし、主鎖に6F構造や複数のエーテル結合を導入すると、PIの溶解性は向上するものの、溶媒の侵食により亀裂 (Solvent crack) が生じる可

能性があり、また同時に CTE の増加により基板との接触面で残留熱応力が発生するため、応用が制限されることがある。

そこで沼田ら[15]は、PI 主鎖に複数の対位フェニル基を導入し直線性を付与することで、PI の CTE を大幅に低減した。一方、松浦ら[16,17]は、直線的なベンジジン構造に 2 つの $-CF_3$ 側基を含むジアミン (TFDB または TFMB, 図 3) を PMDA または 6FDA と共重合させることで、CTE を $-5 \sim 82$ ppm/K の範囲で制御することに成功した。この種の PI の D_k (1 kHz) は $2.8 \sim 3.2$ であり、共重合比率の調整により、広い範囲で基板の CTE に適合させることができる。TFDB は現在最も広く使用される含フッ素ジアミンであり、6FDA と並んで FPI 原料の標準モノマーとなっている。

長谷川ら[18]は、シクロブタン構造を含む酸無水物 CBDA と TFDB を組み合わせることで、 $T_g = 350^\circ C$, CTE = 21 ppm/K, D_k (屈折率換算) = 2.66 の柔軟な PI 薄膜の合成に成功した。一方、Feiring ら[19]が合成した TFMOB (図 3) と PMDA を組み合わせた PI は、CTE = 3 ppm/K, D_k (1 MHz) = 2.6, $T_g = 363^\circ C$ を示し、電子材料分野に適している。

Hougham ら[13]は、酸無水物を 6FDA に固定し、PPD 骨格に $-F$ または $-CF_3$ を導入したジアミンを用いて PI を合成し、その分子量、密度、屈折率、複屈折、 D_k , T_g , β 緩和温度、熱分解温度など広範囲の物性を比較した。特に図 4 に見るように、 $F\%$ の増加は乾燥状態および湿潤状態 (40% RH) における D_k (1 MHz) を著しく低下させる。また、湿潤状態の D_k が屈折率の二乗 n^2 ($\lambda = 632$ nm) を著しく上回っていることから、 P_d の寄与はとて大きく、材料の吸湿性が PI の誘電特性に重大な影響を及ぼすることが示されている。

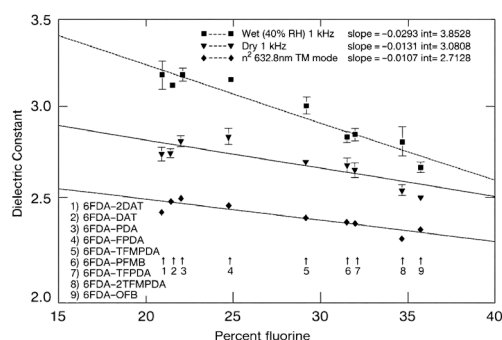


Fig. 4 Effect of fluorine incorporation on refractive index (n) and D_k [13]

Mercer ら[20]は 18 種の FPI を合成し、RH 上昇に伴う D_k (10 kHz) の増加率と吸水率との関係を調査した (図 5 上)。その結果、 $F\%$ の増加に伴って D_k の増加率と吸水率がともに低下する傾向を見いだした。イミド基の割合 ($Imide\%$) を横軸にプロットするとより高い相関が得られるが (図 5 下)、この現象は $F\%$ の増加とともに高極性の $Imide\%$ が低下する「希釈効果」により説明されている。

これまで含フッ素酸無水物の供給は Dupont 社が最初に開発した 6FDA によりほぼ独占されてきたが、6FDA 系 PI には溶媒耐性の不足や高 CTE といった課題があるため、より剛性の高い骨格を持つ含フッ素酸無水物が求められた。松浦ら[21]は、PMDA-TFDB 骨格の剛性を維持しつつ $F\%$ を増加可能な P6FDA-TFDB を合成し、その D_k (1 MHz) は 2.6 に達した。一方、Auman らは、6FDA に存在する溶媒溶解性や高い CTE といった欠点を改善する 6FCTA を合成し、ベンジジン骨格を持つジアミン類と組み合わせることで、 D_k (1 MHz) = $2.4 \sim 2.7$, CTE = $6 \sim 20$ ppm/K の PI 群を得ており、これらは FPI の分子設計におけるひとつの到達点と言えるであろう。

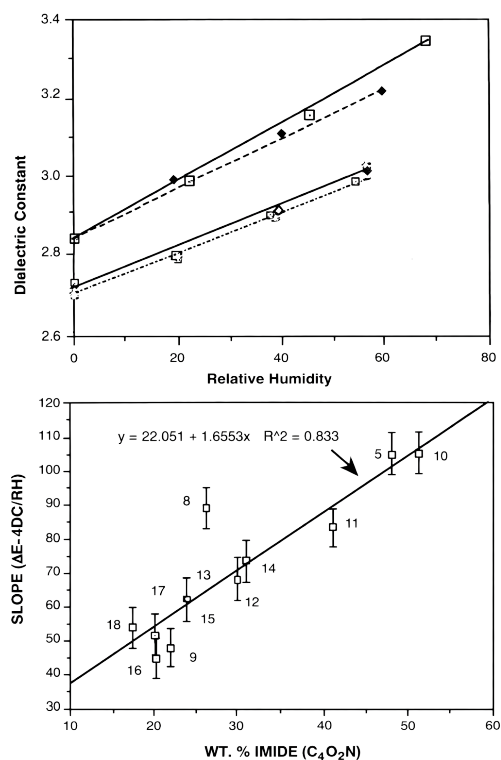


Fig. 5 Dependence of D_k on relative humidity (RH) (top), and correlation between RH-induced increase in D_k and imide group fraction (bottom) [20]

一方、安藤ら[22,23]は、分子内に水素を含まない P6FDA または 10FDA を 4FMPD などのモノマーと組み合わせることで、全フッ素化 PI (PFPI) 系材料を開発し、その D_k (1 MHz) = 2.6~2.8, T_g = 278~309°C と報告している。PFPI は FPI 自体が持つ耐熱性と柔軟性を継承するほか、C-H 伸縮振動の不在により近赤外領域で極めて高い光透過性を示すことから、光通信の波長範囲 (λ = 1.3, 1.55 μm) における光導波路材料としても優れている。

Zheng, Lu ら[24]は分子動力学シミュレーションを通じて、FPI の D_k に影響を与える主要因が α/V と $F\%$ であることを示した。その中で α/V が高い場合、フッ素置換による D_k の低減効果が弱まると報告している。さらに剛性のある含フッ素側鎖を対称位置に導入することで、 D_k を効果的に低減できることを示した。次いで、Bao, Huang ら[25]は、BPDA に -F を導入し、TFDB 中の -CF₃ を -F で置換することで、-F 置換基のみを含む FPI (FBPDA-DFB, FBPDA-TFB など。図 3 で DFB, TFB はそれぞれ DFBZ, TFBZ と表示) を合成した。その結果、これらの FPI は D_k (10 GHz) が比較的高い(約 3.5)ものの、 D_f は 0.00149 に抑えられ、CTE も約 0.8 ppm/K にとどまることから、次世代無線通信分野での潜在的な価値が示された。

2.2 誘電率と誘電損失係数の関係

上述のように、絶縁体の誘電損失は D_f に比例するため、 D_f の低減は材料設計の主要な目標である。近年、高周波条件における PI の D_f 低減に焦点を当てた新規 PI の開発が数多く行われている[25–32]。しかし、高分子材料の D_k と D_f の相関に関する体系的な研究はほとんど報告されていない。Chen ら[33]は 36 種の PI を合成し、 D_k , D_f (10 GHz) とその他の物性との相関関係を体系的に整理した(図 6)。その結果、 D_k と P/V (前述の α/V に相当) の間に強い相関があることが示された。同時に PI を構造に含まれる官能基の種類別に分類した場合、 D_f と単位体積あたりの双極子モーメント (μ/V) の間にも相関が見られたが、異なる官能基をもつ PI 間では相関が見られないことから PI における D_f の本質を捉えているかどうかには疑問が残る。

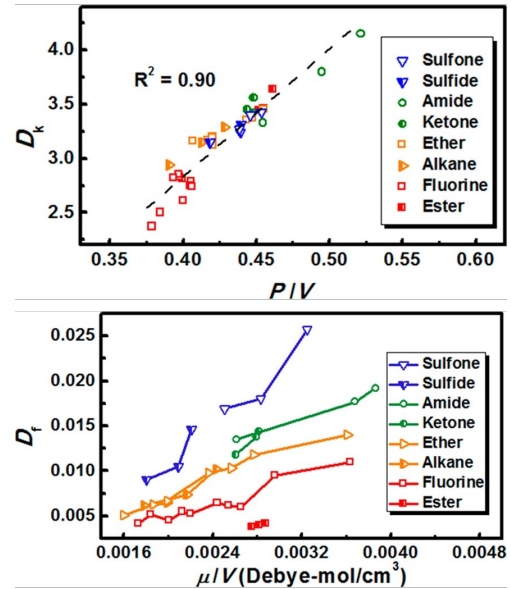


Fig. 6 Correlation between D_k and volume polarizability (P/V) (top), and between D_f and volume dipole moment (μ/V) (bottom) [33]

澤田、安藤ら[3]は、30%RH の条件下で、15 種の PI について D_k , D_f (10 GHz) を測定し、それらと $Polar\%$ (イミド基+エステル基の比率), P_t , P_e , P_d との相関を検討した。まず、 D_k と $Polar\%$ の間には有意な相関関係が認められ(図 7)、また D_k とほぼ正比例する P_t も $P_{e(TE)}$ と高い相関を示した。この現象は、PI の D_k が基本的に $Polar\%$ (イミド基のみの場合は $Imide\%$) [12, 20, 33–35]および(屈折率, n)² [36–39]に比例するという、先行研究で指摘された結論と一致している。一方、 D_f と $Polar\%$ との相関は明らかではないものの、 D_f と $P_{d(TE)}$ の間には高い相関が見られた。 D_f は極性基の局所的な運動に起因するエネルギー損失(これは分子間摩擦と表現されることもある)であるため、 $P_{t(TE)}$ から $P_{e(TE)}$ を差し引いて得られる $P_{d(TE)}$ を用いてこの挙動を記述することは合理的であり、これは式(3)の結果とも一致している。さらに主鎖の直線性が高く、面内配向性の高い PI 群は、その誘電特性も光学特性と類似しており、顕著な異方性(面内方向≠面外方向)を示すため、実測および理論解析において構造と物性の異方性を顕わに考慮することで、より有意な相関関係とともに正確な物理的解釈が得られる。

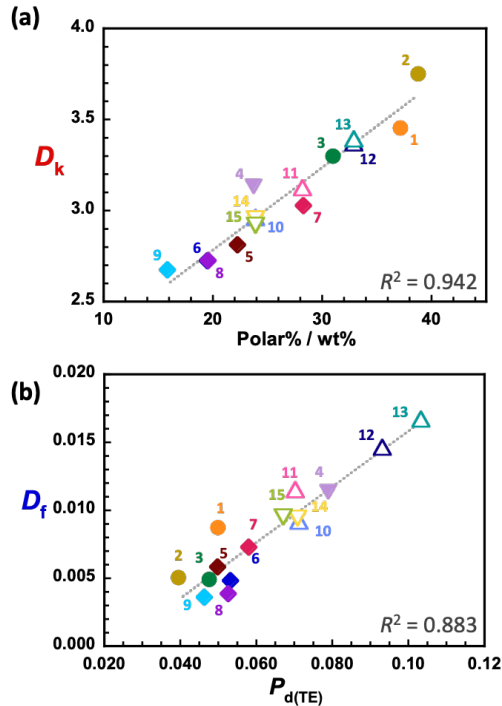


Fig. 7 Correlation between D_k and polar group fraction (*Polar%*) (top), and between D_f and in-plane dipolar polarizability ($P_{d(TE)}$) at 10 GHz [3]

2.3 10 GHz における誘電特性の湿度依存性

水 (H_2O) は極めて高い誘電率を有し、かつ 20 GHz 付近に D_f の吸収ピークを示すため、GHz 帯近傍における PI の D_k, D_f は、測定環境の RH に極めて敏感である。水分が PI の誘電特性に強い影響を与えることは先行研究でも示されているが[13, 20], その具体的な発生機構は解明されていない。

そこで、澤田, 安藤ら[3]は D_k および D_f の RH 依存性を湿度可変装置により詳細に検討した (図 8)。その結果、すべての PI において D_k および D_f が RH の上昇に伴い直線的に増加することが示され、10 GHz において PI の誘電特性が吸湿挙動によって強く影響されることが定量的に示された。PI に吸着された水分子は、分子レベルでイミド基と水素結合を形成すると同時に、室温近傍の 20 GHz において、水はその協調運動機構により極めて高い D_k (約 60) と D_f (約 0.5) を示す。したがって、PI の誘電特性の湿度依存性は、主に水分子と PI との相互作用に起因しており、特に高湿度条件下では、水分子が PI 薄膜内部に浸透するにつれて D_k と D_f がともに著しく上昇する。

PI の D_k および D_f の RH に対する増加曲線を線形近似して得られた傾き (h_{Dk}, h_{Df}) を分析したと

ころ (図 8 下), 両者の間に高い線形相関 ($R^2 = 0.986$) が認められた。図中の I) の領域において、10FEDA-TFDB に代表される高フッ素含有 PI (HFPI) はフッ素基の疎水性により、また Upilex-S に代表される半結晶性 PI は自由体積の低下により水分の吸着が効果的に抑制されるため、 D_k および D_f の湿度感受性が大幅に低下する。対照的に III) の領域において、Kapton-H やバイオ由来 PI に代表される高吸湿性 PI は D_k, D_f の RH 依存性が著しく高まる。以上の結果は、PI の D_k および D_f の湿度応答挙動がその化学構造 (*Polar%*, *F%*, 極性の大きさ) と分子鎖の凝集状態 (秩序構造形成の有無) と密接に関連することを示している。

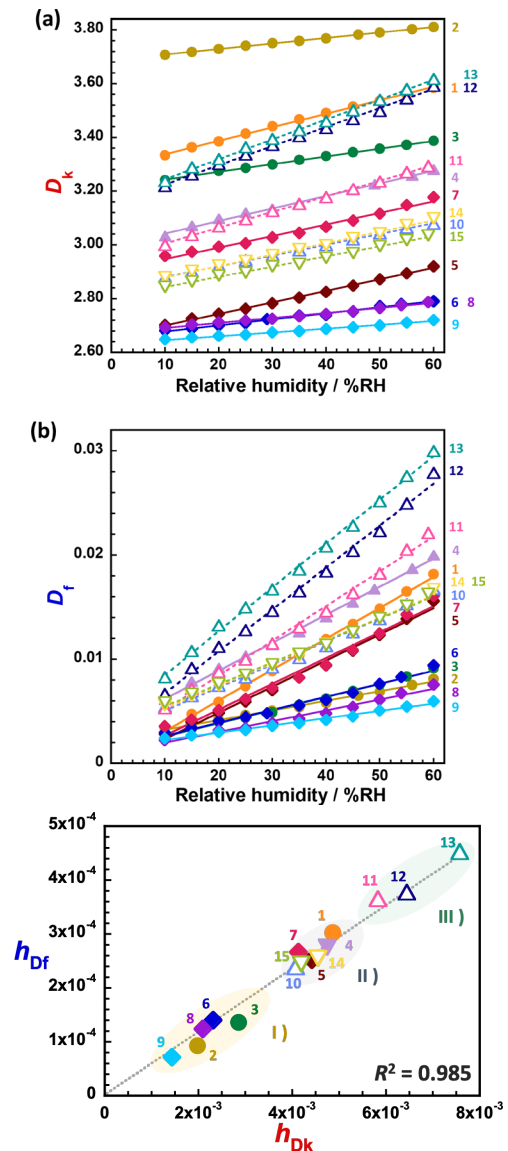


Fig. 8 (top) RH dependence of (a) D_k and (b) D_f for the PIs at 10 GHz ($23 \pm 1^\circ\text{C}$). (bottom) Correlation between humidity-induced growth rates of D_k and D_f at 10 GHz [3]

さらに Liu, Zhang ら[40]は、陽電子消滅寿命スペクトル (PALS) および動的蒸気吸着試験を通じて、PI の高周波損失が主に吸水率で制御されており、その吸水挙動は自由体積、分子極性指数 (MPI) および主鎖構造により共同的に決定されることを明らかにした。化学構造が類似した系では、自由体積の増加に伴い、吸水率は D_f と連動して上昇する。一方、半脂環式の BPDA-DCHM は、適度な自由体積と低い極性に加え、秩序構造を形成するため、吸水率は 0.44% であり、50% RH で D_k (10 GHz) = 2.84, D_f = 0.0029 という優れた特性を示した。これらは低極性、適度な自由体積、そして吸湿を抑制する分子構造の構築が、低 D_k と低 D_f を両立するための有効な戦略であることを示している。

最近、澤田、劉、安藤ら[41]は、誘電特性に湿度が及ぼす機構を分子レベルで解明するため、自作の湿度可変 FT-IR 振動分光法を用いて、PI の吸水率および水分子の水素結合構造について体系的な解析を行った。その結果、RH 上昇に伴い、PI 薄膜中に吸着した水分子に対応する O-H 伸縮振動 $\nu(\text{OH})$ と H-O-H 変角振動 $\delta(\text{HOH})$ の吸収ピーク強度が同時に増大することが示された。 $\delta(\text{HOH})$ の積分強度 $A_{\delta(\text{HOH})}$ は高分子の吸水量と比例関係にあることから、すべての PI において吸水量が RH に比例して増加することが確認された。特筆すべきこととして、 D_k が吸水量と線形関係であるのに対し、 D_f は吸水量に対して二次曲線的に上昇することが明らかになった (図 9)。これは高周波領域において、水分が持つ高い D_f によって PI の誘電損失に直接的に寄与するだけでなく、吸湿による PI 鎖の可塑化効果を通じて PI 鎖の局所的な運動を活性化させ、 D_f の RH に対する感度を増幅させることを示している。さらに PI の吸水量と D_f との関係は、ほぼ単一の主曲線上に存在していることから、誘電応答を決定する主要因は、主鎖骨格よりも吸水量の差異であることが示された。彼らは $\nu(\text{OH})$ 吸収帯をさらにスペクトル分解した後、PI 中の水の存在形態を「結合水 (bound water)」と「自己会合水 (self-associated water)」に分割し (図 10)、RH 上昇に伴って前者の含有量が徐々に飽和に近づく一方、後者の割合は吸湿量に比例して二次関数的に増加し、かつこの成分が D_f の上昇と線形相関を示すことを明らかにした。

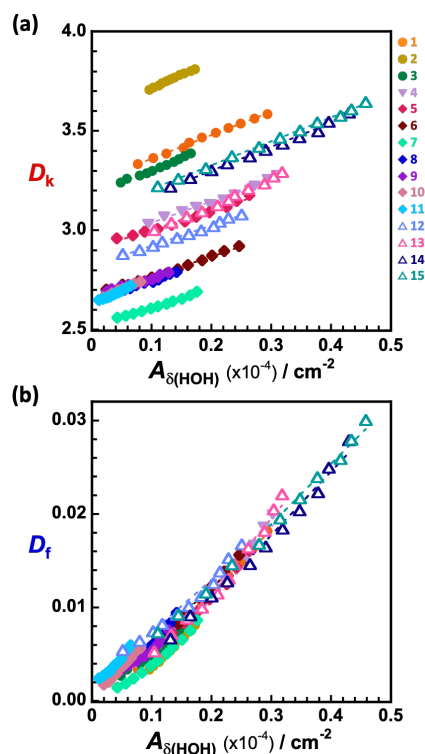


Fig. 9 Increase of D_k & D_f with water absorption at 10 GHz^[41]

上記の事実は、 D_f の増加が極性構造の違いや結合水の量のみならず、自己会合水の量によって強く支配されることを示している。 $F\%$ の高い FPI (10FEDA-TFDB, 6FDA-TFDB 等) は、疎水性基が水の凝集を阻止するため、自己会合水の生成が効果的に抑えられ、その結果、高 RH 条件下での D_f の非線形の上昇が抑制される。この結論は、RH 感受性損失型 PI の分子設計において、疎水性を高めて水素結合受容体の密度を調整するか、分子間の自由体積を制限することで、自己会合水の形成を抑制し、GHz 帯域における誘電損失の増加を弱める分子設計指針の有効性を示している。

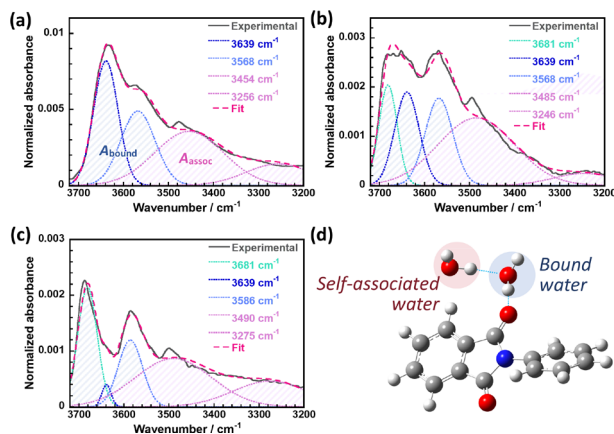


Fig. 10 Peak deconvolution of O-H stretching band $\nu(\text{OH})$ in FT-IR spectra of PIs. (a, b, and c correspond to Kapton, 6FDA-TFDB, and 10FEDA-TFDB, respectively) ^[41]

2.4 25~330 GHz での誘電特性の周波数分散

6G 通信, 高速通信パッケージング, アンテナ材料, レーダーセンシング, チップ間相互接続などにおいて, ミリ波およびサブ THz 帯域の応用が進展するにつれ, 動作周波数は 100~300 GHz, さらにそれ以上のサブ THz 帯へと徐々に拡大していく. この周波数帯域において, 材料の D_k および D_f は伝送速度, 伝送損失, 信号品質に影響を与えるだけでなく, デバイスの小型化, 低信号遅延, 高周波での信頼性に直接関係する. しかし, 現在, 300 GHz 付近における高分子の誘電特性に関する報告は極めて限定的であり, 体系的な特性評価, 高精度な測定手法, および構造と性能の関係に関する詳細な分析が期待される. ファブリ・ペロー共振器法, 自由空間法, THz 時間領域分光法 (THz-TDS) のいずれにおいても, 300 GHz 帯域における定量的な誘電測定には, 測定感度, 試料作製, 装置構成, 標準化などの課題が多く残されている.

Luo, Liu ら[42]は, 分子間摩擦エネルギーが誘電損失の原因であり, 液晶材料の分子間摩擦が低いことを参考に, 剛直なメソゲン部の配向を促進する置換基 ($-\text{CF}_3$) を導入することで, THz 帯域で低い D_f 値 (10 GHz で 0.00184, 0.75 THz で 0.0027) を示す液晶様構造の PI を合成した.

劉, 安藤, 柳本ら[43]は, ファブリ・ペロー共振器を用いて, 11 種の PI について 25~330 GHz の広帯域における D_k と D_f の系統的な測定と解析を行った (図 11). 周波数の上昇に伴い, すべての PI の D_k は連続的に低下したが, D_f は単調に増加する傾向を示した. 特筆すべきは, 測定周波数範囲において D_f に明確なピークが観測されず, さらに D_f が単調増加することから, この周波数域で誘電損失を引き起こす分子鎖の振動緩和が, より高周波数 (0.5~2 THz) にピークを持つ可能性がある. また, 周波数の上昇に伴い D_k が低下する傾向により, D_k は近赤外領域の屈折率の二乗 (n_{av}^2) に徐々に近づいていく. ここで, ファブリ・ペロー共振法では面内の TE モードではなくより等方的な TEM モードが採用されているため, 高周波における偏波依存性を比較する際には, 光学限界の参照値として平均屈折率 (n_{av}) を用いる方が適切であろう.

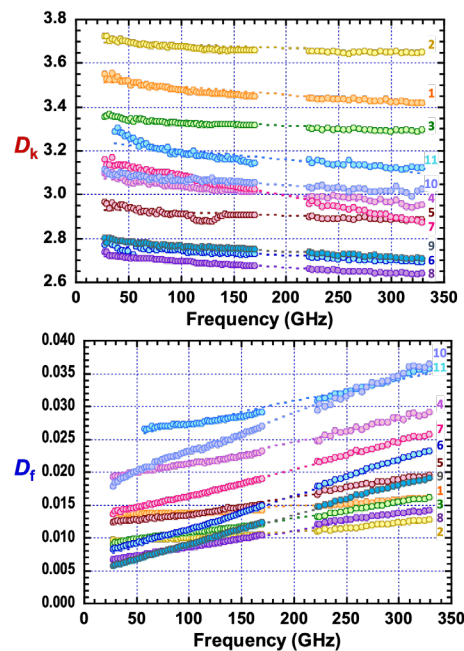


Fig. 11 Dielectric Dispersion of PIs in 25~330 GHz [43]

彼らの誘電分散と分極の相関分析によると, 周波数の上昇に伴い, $P_{\text{t(av)}}$ に占める $P_{\text{e(av)}}$ の割合が徐々に増加する一方, D_k と Polar% との相関は著しく弱まることが示された. さらに FPI においては, 30 GHz でも 330 GHz でも, $F\%$ の増加に伴い D_k , D_f はいずれも減少傾向を示した. 中でも全フッ素化 PI (10FEDA-4FMPD) は, 測定周波数全域を通じて最も低い D_k と D_f を示した. 一方, ジアミン部として TFDB を含む PI 群では, >100 GHz における D_f の上昇傾向が顕著であり, 0.5~2 THz 付近に特徴的な吸収挙動を示す可能性が示された. 最近の分子動力学 (MD) 計算から, TFDB では 2 つの $-\text{CF}_3$ 基が非対称な立体構造をとり, かつこれらが乱雑な振動運動を引き起こすことが, D_f の顕著な上昇の原因ではないかと示唆されている.

さらに劉, 安藤ら [44]は, 新たに合成された 6 種および既存の 4 種の HFPI を体系的に比較し, 湿度感受性 (h_{Df}) と周波数感受性 (k_{Df}) という 2 つの観点から, D_f の構造一分極モデルの構築を試みている (図 12). 彼らはまず分子構造の特徴 ($-\text{CF}_3$, 芳香族 C-F, 骨格の平面性, ねじれ度, 自由体積) が水の吸着挙動および双極子緩和に及ぼす影響を定量化し, さらに 10 GHz と 25~330 GHz の 2 つの周波数帯において, D_f の支配的な発現機構が根本的に異なることを明らかにした. 前者では水分吸着による双極子緩和が支配的である

のに対し、後者は主鎖骨格の分子振動モード（緩和運動）によって決定される．中でも 10FEDA と 2,2,5,5-テトラフルオロベンジジン(pTFBZ) から構成される HFPI (10F-pTFBZ) は、高密度な C-F 結合によって効果的な電界遮蔽構造を形成し、水により誘起される緩和運動とサブ THz 領域の高周波振動を同時に抑制することで、最小の D_f および最小の h_{Df} および k_{Df} を示した．この PI は 330 GHz, 45% RH の条件下でも $D_f < 0.009$ を維持し、現在知られている中で最高レベルの湿度・周波数安定性を示している．彼らは最終的に 10~330

GHz 帯域での超低損失 PI の実現のために、次の設計原則を同時に満たす必要があると提唱している．すなわち (i) 吸湿および双極子緩和機構を低減すること、(ii) サブ THz の交流電界駆動下における分子骨格由来の振動エネルギー散逸を抑制することの 2 点である．この二重の最適化戦略により、一部の 10FEDA 系 PI は、PFAS の規制構造を回避しつつ、PI 本来の諸物性と高周波での誘電安定性の新たなバランスを実現し、将来の 6G~THz 周波数帯の通信デバイスに向けた実用的な材料プラットフォームを提供している．

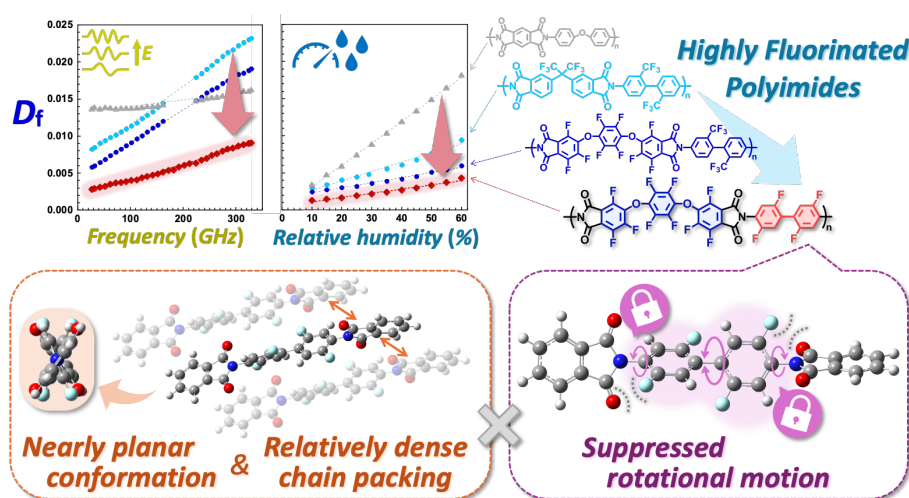


Fig. 12 Schematic illustration of mechanism underlying extremely low humidity and frequency dependence of highly fluorinated PIs in 10–330 GHz range ^[44]

3 まとめと展望

近年、PI の高周波誘電特性に関する研究は、分子設計主導型から発現機構の解明主導型へと徐々に移行している．フッ素含有構造、自由体積の制御、極性基の希釈といった戦略により、 D_k および D_f の低減に著しい進展が見られたが、電気的領域と光学領域の中間に位置する 100~300 GHz, さらにそれ以上の周波数帯域においては、依然として未解明の現象が数多く存在する．例えば、0.5~2 THz 領域に存在が予想される損失ピークとその散逸挙動は実験的に確認されておらず、また異なる構造系における D_f の吸湿増幅効果に関する統一的なモデルも未解明である．これらの問題は、現在の分子設計の考え方が、物理的な理解と制御可能な領域の限界に近づいており、材料性能の飛躍的な向上が、様々な系に対する詳細な解析と数値に及ぶ広い周波数範囲での検証に強く依存する

ことを示している．

今後の研究の方向性は、全く新しい構造を持つ単量体の合成や極限的なフッ素化骨格の創出にとどまらず、既存の PI 系に対する再評価や深層メカニズムの再構築にも及ぶであろう．湿度可変誘電スペクトル、THz 吸収スペクトル、分子動力学シミュレーション、遠赤外振動スペクトル、自由体積の精密測定、量子化学計算による分子極性指数の予測などの手法を組み合わせることで、分極機構のさらなる分解、吸湿の動力学、鎖セグメントの緩和挙動、およびエネルギー損失メカニズムに関して、より普遍的な理論的枠組みを構築することが期待される．同時に、機械学習やハイスループット予測に基づく構造スクリーニング手法は、ポリマーブレンドや共重合の最適化、周波数帯域の拡張、および誘電特性の逆算 (Reverse engineering) において重要な役割を果たす可能性があり、

これらの統合によって、材料開発を経験則に基づく戦略からデータ駆動型かつメカニズム指向型へと推進することが期待される。

総体として見ると、高周波域での低誘電率 PI の研究・開発は、「新素材の合成・評価」から「既存素材の分子論的理解」を経て「原理に基づいた新素材の設計」の段階へと移行しつつある。誘電応答メカニズムの再定義や測定手法・次元の拡大、および構造と性能の関係に関する定量モデルの構築は、今後のブレークスルーに向けた重要な支点となり、ミリ波・THz 通信およびパッケージング用誘電体における応用ニーズを満たすための基盤技術となることが期待される。

【参考文献】

- [1] WATANABE S, OYAIZU, K. Emerging Low-Dielectric-Loss Polymers for Next-Generation GHz-Frequency Communications, *ACS Applied Electronic Materials*, 2026, 8(9), 3723-3761. DOI:10.1021/acsaelm.6c00342.
- [2] DONG X, WAN B, ZHA J-W, Versatile Landscape of Low-k Polyimide: Theories, Synthesis, Synergistic Properties, and Industrial Integration, *Chemical Reviews*, 2024, 124(12), 7674-7711. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00802
- [3] SAWADA R, ANDO S. Polarization Analysis and Humidity Dependence of Dielectric Properties of Aromatic and Semialicyclic Polyimides Measured at 10 GHz. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, 128(16): 6979-6990. DOI:10.1021/acs.jpcc.4c01201.
- [4] LAREDO E, GRIMAU M, SÁNCHEZ F et al. Water Absorption Effect on the Dynamic Properties of Nylon-6 by Dielectric Spectroscopy. *Macromolecules*, 2003, 36(26): 9840-9850. DOI:10.1021/ma034954w.
- [5] POZAR D M. *Microwave Engineering*. Ed.4 Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2012.
- [6] MAIER G. Low dielectric constant polymers for microelectronics. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2001, 26(1): 3-65. DOI:10.1016/S0079-6700(00)00043-5.
- [7] VOLKSEN W, MILLER R D, DUBOIS G. Low Dielectric Constant Materials. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 56-110. DOI:10.1021/cr9002819.
- [8] DONG X, WAN B, ZHA J W. Versatile Landscape of Low- k Polyimide: Theories, Synthesis, Synergistic Properties, and Industrial Integration. *Chemical Reviews*, 2024, 124(12): 7674-7711. DOI:10.1021/acs.chemrev.3c00802.
- [9] AUMAN B. Synthesis of a new fluoroalkylated diamine, 5-61H,1 H-2-bis(trifluoromethyl)- heptafluoropentyl-1,3-phenylenediamine, and polyimides prepared therefrom. *Polymer*, 1995, 36(3): 651-656. DOI:10.1016/0032-3861(95)91576-S.
- [10] STOAKLEY D M, ST. CLAIR A K, CROALL C I. Low dielectric, fluorinated polyimide copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 51(8): 1479-1483. DOI:10.1002/app.1994.070510815.
- [11] NEGI Y S, SUZUKI Y, KAWAMURA I et al. Synthesis and properties of polyimides based on 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane and 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1992, 30(10): 2281-2284. DOI:10.1002/pola.1992.080301026.
- [12] SIMPSON J, STCLAIR A. Fundamental insight on developing low dielectric constant polyimides[R]. 1997.
- [13] HOUGHAM G, TESORO G, SHAW J. Synthesis and Properties of Highly Fluorinated Polyimides. *Macromolecules*, 1994, 27(13): 3642-3649. DOI:10.1021/ma00091a028.
- [14] MISRA A C, TESORO G, HOUGHAM G et al. Synthesis and properties of some new fluorine-containing polyimides. *Polymer*, 1992, 33(5): 1078-1082. DOI:10.1016/0032-3861(92)90025-R.
- [15] NUMATA S, OOHARA S, FUJISAKI K et al. Thermal expansion behavior of various aromatic polyimides. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 31(1): 101-110. DOI:10.1002/app.1986.070310110.
- [16] MATSUURA T, HASUDA Y, NISHI S et al. Polyimide Derived from 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 1. Synthesis and Characterization of Polyimides Prepared with 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane Dianhydride or Pyromellitic Dianhydride. *Macromolecules*, 1991, 24(18): 5001-5005. DOI:10.1021/ma00018a004.
- [17] MATSUURA T, YAMADA N, NISHI S et al. Polyimides derived from 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 3. Property control for polymer blends and copolymerization of fluorinated polyimides. *Macromolecules*, 1993, 26(3): 419-423. DOI:10.1021/ma00055a002.
- [18] HASEGAWA M. Semi-Aromatic Polyimides with Low Dielectric Constant and Low CTE. *High Performance Polymers*, 2001, 13(2): S93-S106. DOI:10.1088/0954-0083/13/2/309.
- [19] FEIRING A E, AUMAN B C, WONCHOB A E R. Synthesis and properties of fluorinated polyimides from novel 2,2'-bis(fluoroalkoxy)benzidines. *Macromolecules*, 1993, 26(11): 2779-2784. DOI:10.1021/ma00063a022.
- [20] MERCER F W, GOODMAN T D. Effect of Structural Features and Humidity on the Dielectric Constant of Polyimides. *High Performance Polymers*, 1991, 3(4): 297-310. DOI:10.1088/0954-0083/3/4/008.
- [21] MATSUURA T, ISHIZAWA M, HASUDA Y et al. Polyimides derived from 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 2. Synthesis and characterization of polyimides prepared from fluorinated benzenetetracarboxylic dianhydrides. *Macromolecules*, 1992, 25(13): 3540-3545. DOI:10.1021/ma00039a036.
- [22] ANDO S, MATSUURA T, SASAKI S. Perfluorinated Polyimide Synthesis. *Macromolecules*, 1992, 25(21): 5858-5860. DOI:10.1021/ma00047a045.
- [23] ANDO S, MATSUURA T, SASAKI S. Synthesis and Properties of Perfluorinated Polyimides//*Fluoropolymers 2*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999: 277-303. DOI:10.1007/0-306-46919-7_14.

- [24] HE X, ZHANG S, ZHOU Y et al. The “fluorine impact” on dielectric constant of polyimides: A molecular simulation study. *Polymer*, 2022, 254: 125073. DOI:10.1016/j.polymer.2022.125073.
- [25] PENG W, LEI H, ZOU B et al. Fluorine atom substituted aromatic polyimides: Unlocking extraordinary dielectric performance and comprehensive advantages. *Giant*, 2024, 18: 100262. DOI:10.1016/j.giant.2024.100262.
- [26] TSURUSAKI Y, SAWADA R, LIU H, ANDO S et al. Optical, Dielectric, and Thermal Properties of Bio-Based Polyimides Derived from An Isosorbide-Containing Diamine. *Macromolecular Rapid Communications*, 2025, 46(9). DOI:10.1002/marc.202401113.
- [27] MAEDA H, LIANG Y, ANDO S, HAYAKAWA, T et al. Smectic liquid crystalline poly(ester imide)s with low dielectric dissipation factors for high-frequency applications. *Polymer Journal*, 2025, 57(6): 665-677. DOI:10.1038/s41428-025-01020-0.
- [28] TAKAHASHI R, ANDO S, HAYAKAWA, T et al. Development of Polyimides with Low Dielectric Loss Tangent by Incorporating Polysiloxanes with Phenyl Side Groups. *Macromolecular Rapid Communications*, 2025, 46(12). DOI:10.1002/marc.202500115.
- [29] ZHANG C, HE X, LU Q. High-frequency low-dielectric-loss in linear-backbone-structured polyimides with ester groups and ether bonds. *Communications Materials*, 2024, 5(1): 55. DOI:10.1038/s43246-024-00502-7.
- [30] ZHANG Y, HUANG S, LV X et al. Polyimides with low dielectric constants and dissipation factors at high frequency derived from novel aromatic diamines with bistrifluoromethyl pendant groups. *Polymer Chemistry*, 2023, 14(33): 3862-3871. DOI:10.1039/D3PY00773A.
- [31] CHENG Y C C, CHEN Y C C, LIN Y C C et al. Exploring the Cross-Linking Effect on Decreasing the Dielectric Constant and Dissipation Factor of Poly(ester imide)s at a High Frequency of 10-40 GHz. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(10): 7907-7917. DOI:10.1021/acsapm.3c01144.
- [32] CHEN Y, CHEN X, WANG Y et al. Increasing Twist Rigidity to Prepare Polyimides with Low Dielectric Constants and Dissipation Factors over a Wide Temperature Range. *Macromolecules*, 2023, 56(23): 9379-9388. DOI:10.1021/acs.macromol.3c01690.
- [33] KUO C C, LIN Y C, CHEN Y C et al. Correlating the Molecular Structure of Polyimides with the Dielectric Constant and Dissipation Factor at a High Frequency of 10 GHz. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(1): 362-371. DOI:10.1021/acsapm.0c01141.
- [34] SAWADA R, ANDO S. Colorless, Low Dielectric, and Optically Active Semialicyclic Polyimides Incorporating a Biobased Isosorbide Moiety in the Main Chain. *Macromolecules*, 2022, 55(15): 6787-6800. DOI:10.1021/acs.macromol.2c01288.
- [35] GOTO K, AKIIE T, INOUE Y et al. Polymer Design for Thermally Stable Polyimides with Low Dielectric Constant. *Macromolecular Symposia*, 2003, 199(1): 321-332. DOI:10.1002/masy.200350927.
- [36] HOUGHAM G, TESORO G, VIEHBECK A et al. Polarization Effects of Fluorine on the Relative Permittivity in Polyimides. *Macromolecules*, 1994, 27(21): 5964-5971. DOI:10.1021/ma00099a006.
- [37] HOUGHAM G, TESORO G, VIEHBECK A. Influence of Free Volume Change on the Relative Permittivity and Refractive Index in Fluoropolyimides. *Macromolecules*, 1996, 29(10): 3453-3456. DOI:10.1021/ma9503423.
- [38] HOUGHAM G G, JEAN Y C. Relative Contributions of Polarizability and Free Volume in Reduction of Refractive Index and Dielectric Constant with Fluorine Substitution in Polyimides by Positron Annihilation Spectroscopy. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 215(1): 103-110. DOI:10.1002/macp.201300430.
- [39] BOESE D, LEE H, YOON D Y et al. Chain orientation and anisotropies in optical and dielectric properties in thin films of stiff polyimides. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1992, 30(12): 1321-1327. DOI:10.1002/polb.1992.090301203.
- [40] BEI R, CHEN K, LIU Q et al. Relationship among the Water Adsorption, Polymer Structure, and High-Frequency Dissipation Factor: Precise Analysis of Water Adsorption of Low-Dielectric Constant Polyimide Films. *Macromolecules*, 2024, 57(5): 2142-2153. DOI:10.1021/acs.macromol.4c00068.
- [41] SAWADA R, LIU H, ANDO S. Vibrational Spectroscopic Analysis of Water Absorption in Polyimides and the Correlation with Dielectric Properties at 10 GHz. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2025, 129(41): 10928-10943. DOI:10.1021/acs.jpcc.5c05709.
- [42] YIN Q, QIN Y, LV J et al. Reducing Intermolecular Friction Work: Preparation of Polyimide Films with Ultralow Dielectric Loss from MHz to THz Frequency. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(49): 17894-17903. DOI:10.1021/acs.iecr.2c03130.
- [43] LIU H, SAWADA R, YANAGIMOTO S, ANDO S et al. Frequency-dependent dielectric properties of aromatic polyimides in the 25-330 GHz range. *Applied Physics Letters*, 2024, 124(23). DOI:10.1063/5.0205692.
- [44] SAWADA R, LIU H, YANAGIMOTO Y, ANDO S et al. Extremely Low Humidity and Frequency Dependence of Dielectric Properties of Highly Fluorinated Polyimides in the 10–330 GHz Range. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(21): 14371-14381. DOI:10.1021/acsapm.5c02706.