

ミリ波帯域 (25~330 GHz) における各種ポリイミドの誘電特性

(東京科学大・物質理工) 劉 浩男・澤田 梨々花・安藤 慎治

(EM ラボ) 柳本 舎那・柳本 吉之

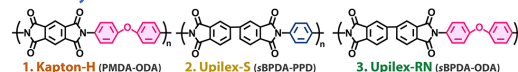
【要旨】

11 種のポリイミド (PI) の誘電率 (D_k) および誘電正接 (D_f) を、特殊な Fabry-Pérot 共振器群を用いて 25~330 GHz の高周波広帯域で系統的に調査した。全ての PI において、周波数の増加につれて D_k は連続的に低下し、 D_f は一貫して増加して、測定した周波数範囲において明確なピークは観測されなかった。周波数増加に伴って双極子分極の分率は低下し、 D_k は徐々に近赤外領域の屈折率の二乗値 (n^2) に近づいた。また、誘電分散と誘電分極 (P_i) との相関を基に考察すると、高周波数域の D_k は双極子配向分極 (P_d) よりも電子分極 (P_e) との相関が強かった。さらに含フッ素 PI では、フッ素含有率 ($F\%$) が高くなるほど周波数増加に伴う D_k の低下が顕著になった。一方、 D_f の増加は極性基の重量分率 ($Polar\%$) と負の相関を示した。特に TFDB ジアミンを含む PI は、他の PI に比べ周波数増加に伴って D_f が顕著に増加し、THz 領域に特徴的な吸収ピークが存在する可能性が示された。これらの結果は、第 5 世代/第 6 世代無線通信技術向けの高性能高分子絶縁材料の開発に資すると期待される。

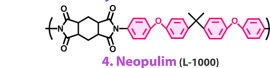
【緒言】

第 5 世代 (5G) から第 6 世代 (6G) への無線通信技術の急速な進展に伴い、通信ネットワークにおけるミリ波技術の利用が拡大している。この技術は、5G では主にサブ 6 GHz から 100 GHz まで、6G ではさらなる高周波化により最大 300 GHz に達する可能性がある。それに伴い、誘電特性と耐熱性に優れた高分子系絶縁材料への需要が増加しており、具体的には誘電率 (D_k) が 2.8 以下、誘電損失 (D_f) が 0.01 以下の低誘電材料が求められている。これらの特性は、数十 GHz から数百 GHz という未利用周波数域における効率的な信号伝送とエネルギー損失の最小化を可能にし、5G や 6G が目指す高速・高応答性の通信に極めて重要である。こうした材料の中で、ポリイミド (PI) はその優れた熱安定性、機械的強靱性、柔軟性、軽量性および良好な誘電特性を有することから注目されている。最も汎用的な PI である Kapton では、MHz~THz 領域における誘電特性が、インピーダンス分光法^[1]や時間領域分光法^[2]などの確立された手法を用いて既に調査されている。PI の分子構造と誘電特性との相関は未だ十分に解明されていないが、われわれの研究^[3]により、10 GHz における PI の誘電率および誘電損失が、それぞれ面内の電子分極および双極子分極と密接に関連し、さらに湿度感受性とも比例関係にあることが報告されている。しかしながら、GHz 領域での PI の誘電特性に関する既往の研究は、60 GHz 以下の周波数帯域に限られており、次世代低誘電 PI 材料の設計において制約となっている。本研究ではこのギャップを埋めるべく、25~330 GHz の周波数領域において、異なる構造を有する 11 種の PI の誘電特性を系統的に測定し、その構造との相関を詳細に議論した。既報^[4]と合わせ、得られた成果が 5G/6G 用途向けの低誘電率 PI 材料の設計に寄与することを期待する。

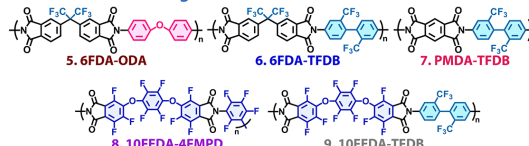
❖ Wholly aromatic PIs



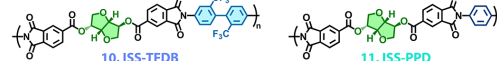
❖ Semi-alicyclic PIs



❖ Fluorine-containing PIs



❖ ISS-PIs



Scheme 1. Chemical structures of polyimides (PIs) used in this study.

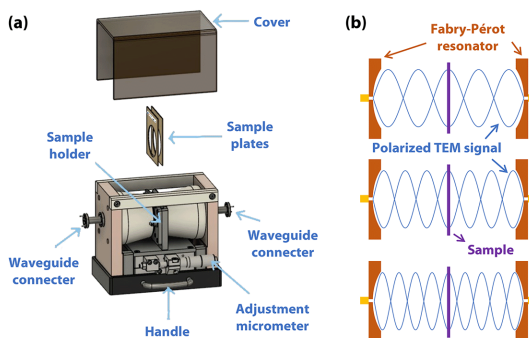


Fig. 1. (a) Experimental setup for high-frequency (25~330 GHz) dielectric measurement using a Fabry-Pérot resonator. (b) Explanatory figures of multiple resonances in a single resonator.

【実験】

本研究で使用した 11 種の PI の構造を **Scheme 1** に示す. 市販品を除く PI 群は, ポリアミド酸薄膜の熱イミド化により膜厚 25 μm 以上の自立膜として調製した. PI の D_k および D_f は, 共鳴周波数の異なる Fabry-Pérot 共振器 3 種 (EM ラボ社製) をベクトルネットワークアナライザ (Keysight 社製) に接続して定量した (**Fig. 1a**). 他のスプリットシリンダ共振器法やフリースペース法と比較しても, 110~330 GHz で低 D_f を示す薄膜試料を正確に測定できるのは, Fabry-Pérot 共振器に限定される. **Fig. 1b** に示すように, この共振器は対向する 2 枚の凹面鏡で構成され, 多数の周波数で共振する定在波を形成する. フィルム試料をこの定在波の腹の中心に配置することで, 各共振周波数点における D_k および D_f の測定が可能となる.

【結果と考察】

Figs. 2, 3 は, 25~330 GHz (170~220 GHz を除く) における 11 種類の PI の D_k および D_f の周波数依存性を示している. データの重なりを避けるため, 図は分割して示している. **Figs. 2a, 3a** には, 4 種の市販 PI (1. Kapton-H, 2. Upilex-S, 3. Upilex-RN, 4. Neopulim) に加え, イソソルビド由来のバイオベース PI (11. ISS-PPD^[5]) を示し, **Figs. 2b, 3b** には, 6 種のフッ素含有 PI (5. 6FDA-ODA^[6], 6. 6FDA-TFDB^[6], 7. PMDA-TFDB^[6], 8. 10FEDA-4FMPD^[7], 9. 10FEDA-TFDB^[7], 10. ISS-TFDB^[5]) を示している. 周波数の増加に伴い, 全ての試料で D_k は連続的に低下し, D_f は一貫して増加する傾向が見られた. 特に, 全ての PI において, D_k および D_f に明確なピークは観察されなかった. 異なる PI 間の D_k および D_f の周波数分散を特徴づけるために, D_k については周波数を対数目盛で図示し, D_f については線形目盛で図示したところ, それぞれの測定点間には明確な線形相関が観察された. このため各 PI 間の D_k および D_f の分散の比較には単純な傾き (k_{Dk} および k_{Df}) が利用可能である. そこで本研究では, 古典的なデバイの理論ではなく, **Figs. 2, 3** に示すように, D_k については対数フィッティングを, D_f については線形フィッティングを適用した.

PI の周波数分散特性を詳しく調べるため, 代表的な周波数点として 30, 130, 230, 330 GHz における D_k および D_f を選択して **Fig. 4** に図示した. D_k 値に基づき 11 種の PI は 3 つのグループに分類された. フッ素含有率 (F%) が特に高い 6, 8, 9 はきわめて低い D_k を示し, これはフッ素原子の低い原子分極率を反映している. 一方, 市販 PI である

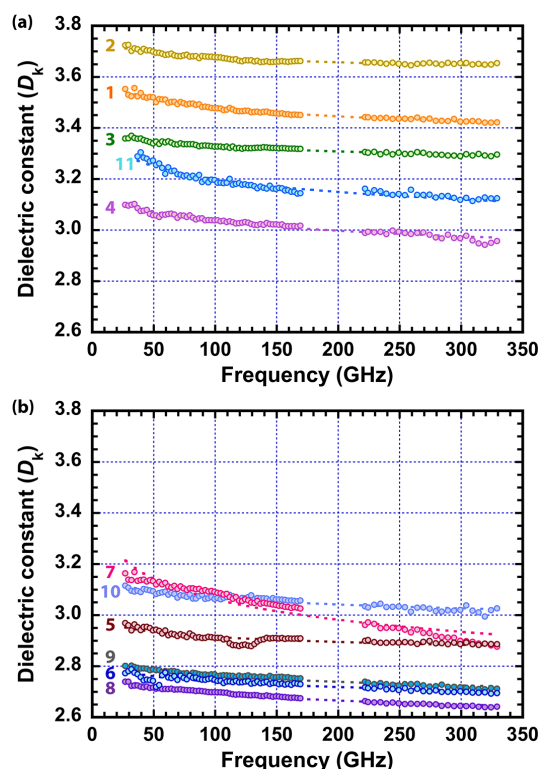


Fig. 2. Frequency-dependent D_k spectra of (a) 1. Kapton-H, 2. Upilex-S, 3. Upilex-RN, 4. Neopulim, 11. ISS-PPD and (b) 5. 6FDA-ODA, 6. 6FDA-TFDB, 7. PMDA-TFDB, 8. 10FEDA-4FMPD, 9. 10FEDA-TFDB, 10. ISS-TFDB).

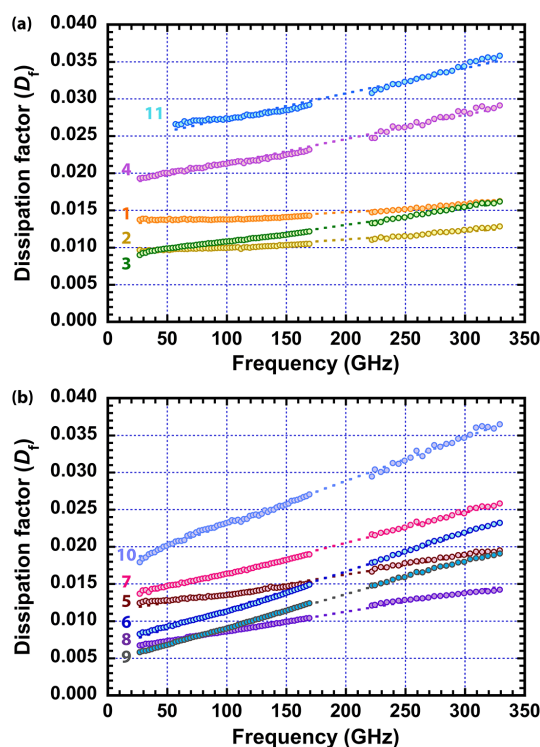


Fig. 3. Frequency-dependent D_f spectra of the PIs. The dashed lines represent a linear fit.

1, 2, 3は高い D_k を示しており、これらが有する高分極性の芳香族構造や高密度な分子間凝集によるものと考えられる。残りの PI はこれら 2 グループの中間的な位置にある。PI の D_k の序列は、やや特殊な挙動を示す 7 を除き、全ての周波数範囲ではほぼ一定であったが、 D_f の序列は周波数の増加とともに変動し、PI の構造に強く依存することが Fig. 3 より明らかになった。高い $F\%$ を有する 6, 8, 9 は 30 GHz ではきわめて低い D_f を示したが、330 GHz でも優れた低 D_f を維持しているのは全フッ素化された 8 のみであった。化学構造の特徴を検討すると、ジアミン成分に TFDB を含むことが D_f の周波数増加率 (k_{Df}) の上昇に寄与することが明らかで、TFDB 成分を有する 7 および 10 でも大きな k_{Df} が観察された。特筆すべきは、市販の 1, 2, 3 が高い D_k を有するにもかかわらず、330 GHz に至るまで一貫して特異的に低い D_f を示した点である。これらを除くと、 D_k が高い PI (4, 10, 11) は概して D_f も高い傾向を示している。

PI の繰り返し単位中の極性基 (特にイミド基およびエステル基) は、大きな双極子分極を有し D_k 増加の要因となることが報告されている。30 GHz および 330 GHz における PI の誘電率と極性基重量分率 ($Polar\%$) との関係を Fig. 5a に示す。30 GHz では比較的良好な線形関係 ($R^2=0.94$) が見られるものの、330 GHz ではその関係性はやや低下する ($R^2=0.88$)。高分子物質の誘電特性に影響を与える全分極 (P_t) は、電子分極 (P_e) および双極子配向分極 (P_d) の和からなり、電気領域 (10^8 – 10^{11} Hz) において P_t および P_e はそれぞれ $(D_k-1)/(D_k+2)$ および $(n^2-1)/(n^2+2)$ (n は屈折率) で評価できる^[8]。ポリマーの誘電率 D_k は主として P_e により決定されるが、 D_f は基本的に P_d に起因する^[3]。一般的な高分子の主たる双極子緩和は、数百 MHz 以下の周波数範囲で生じ、GHz 領域では交流電場の高速変化に対して電気双極子が追従できなくなるため、周波数の増加とともに P_d の寄与が低下し、 P_e の影響が相対的に強くなる。このために、330 GHz における D_k と $Polar\%$ の関係性が弱くなったと考えられる。Fig. 5b に D_f と $Polar\%$ の関係を示す。30 GHz では (1, 2, 3 を除き) 弱い正の相関が見られるが、330 GHz では P_d が支配的となるため、明確な相関は見られない。

10^{14} Hz 以上の光学的周波数領域では P_e が支配的となり、 D_k は Maxwell 式として知られる通り、 n^2 に漸近する。Fig. 6 に 30 GHz および 330 GHz における各 PI の D_k と n^2 の関係を示す。いずれの周波数でも D_k は n^2 と正の相関を示し、特に 330 GHz ではその近似直線が $D_k=n^2$ に漸近した。同様に、 P_t における P_e の割合が 0.83 から 0.84 へと増加することが Fig. 7 より確認された。全ての PI において周波数増加とともに P_d/P_t の値が連続的に低下する傾向が見られたが、特に 7 において P_d/P_t の減少が最も顕著であった。これは 7 の剛直な棒状鎖構造に起因する分子運動の制約が、 P_d の誘電応答を強く抑制することを示唆している。

誘電特性の周波数分散の解析により、GHz 領域における PI 構造の特性評価や D_k と D_f の傾向の理解が可能となる。各 PI の k_{Dk} および k_{Df} の分布を Fig. 8 に示す。剛直棒状

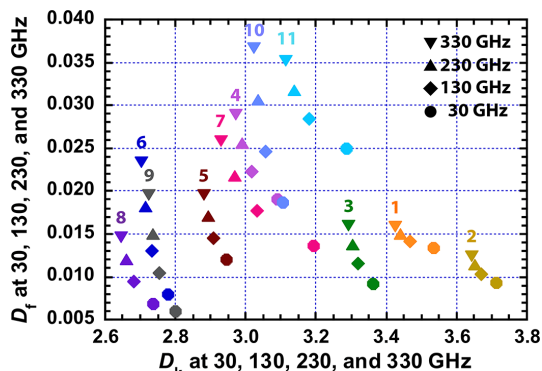


Fig. 4. The relationship between D_k and D_f of PIs.

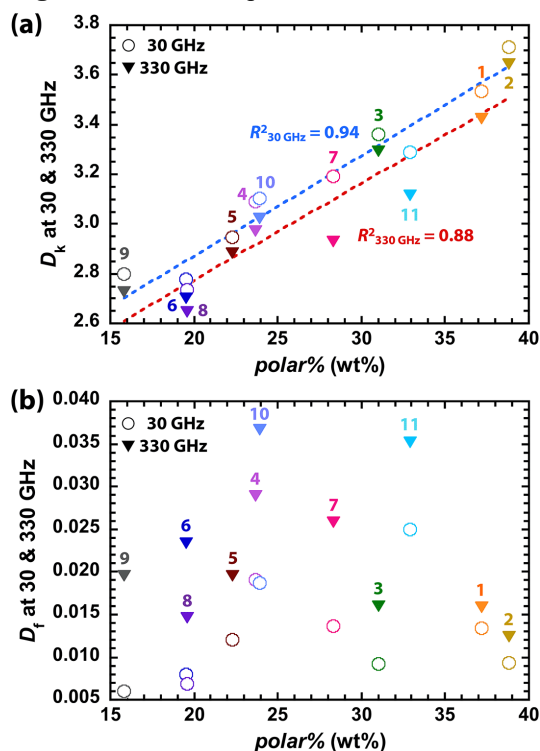


Fig. 5. Relationship between (a) D_k and (b) D_f (30 and 330 GHz) and the weight fraction of Polar groups ($Polar\%$).

の7およびバイオベースPIである10および11を除き、Fig. 2に示すように周波数増加に伴って D_k がほぼ平行に低下し、その傾き k_{Dk} は -0.114 から -0.061 の範囲に収まった。

本研究の結果、25～330 GHzの全測定範囲において低 D_k と低 D_f を両立するには、フッ素原子を適切な位置に多数導入することの有効性が示された。特に全フッ素化された8は極めて低い D_k と D_f を示し、優れた誘電特性を発揮した。一方、 D_f の増加傾向(k_{Df})については、TFDB成分を含むPI群(6, 7, 9, 10)がより大きな k_{Df} 値を示すのに対し、ODA成分を含むPI群(1, 3, 5)は小さな k_{Df} 値を示した。前者のPI群では、 D_k が効果的に低下するものの、TFDBに含まれるトリフルオロメチル($-\text{CF}_3$)基の協同的振動に起因する吸収損失がTHz領域に存在することで、 k_{Df} に負の影響を与えた可能性がある。特筆すべきことに、市販PIである1, 2, 3が全てのPI中で最も低い k_{Df} 値を示した。これは分子が稠密な凝集構造や秩序構造を形成することで局所的な分子運動が抑制され、低い D_f 値が広い周波数域で維持されるためである。

【結論】

25～330 GHzの周波数範囲で、11種のPI群の誘電分散の解析を行い、低 D_k と低 D_f を実現する分子構造について検討した。周波数の増加につれて、 D_k に対する P_d の影響が弱まり、 P_e の影響が徐々に強まったが、330 GHzにおいてもPolar%が小さいPIほど低い D_k 値を示した。興味深いことに D_f に対して P_d の支配的な影響力が低下するにもかかわらず、多くの場合、Polar%の小さなPIは D_f 値も低かった。この現象は一見矛盾しているが興味深い。Polar%の低下は k_{Df} の増加に関連するため、優れた誘電特性を示すPIの化学構造は、測定周波数範囲に依存する可能性がある。また、本研究は複数のフッ素原子を適切な位置に導入することが誘電特性の向上に重要であることを明らかにしており、今後の有用な設計指針となりうる。さらに、GHz領域におけるPIの局所的な分子運動は外部からの交流電場の印加によっても明確な吸収ピークを示さず、分子動力学シミュレーションとの対比にはやや困難が残る。近い将来、これらPI群のTHz帯域における分光学的研究を進めることにより、異なる構造のPIがGHz領域で示す誘電応答のメカニズムを間接的に推定できるようになることが期待される。

【参考文献】

- [1] Y. Liu, C. Qian, L. Qu, Y. Wu, Y. Zhang, X. Wu, B. Zou, W. Chen, Z. Chen, Z. Chi, S. Liu, X. Chen, J. Xu, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 6543. [2] P.D. Cunningham, N.N. Valdes, F.A. Vallejo, L.M. Hayden, B. Polishak, X.H. Zhou, J. Luo, A.K.Y. Jen, J.C. Williams, R.J. Twieg, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 43505. [3] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128, 6979. [4] H. Liu, R. Sawada, S. Yanagimoto, Y. Yanagimoto, S. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **2024**, 124, 232903. [5] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules* **2022**, 55, 6787. [6] T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, N. Yamada, *Macromolecules* **1991**, 24, 5001. [7] S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *Macromolecules* **1992**, 25, 5858. [8] C.-C. Kuo, Y.-C. Lin, Y.-C. Chen, P.-H. Wu, S. Ando, M. Ueda, W.-C. Chen, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 362.

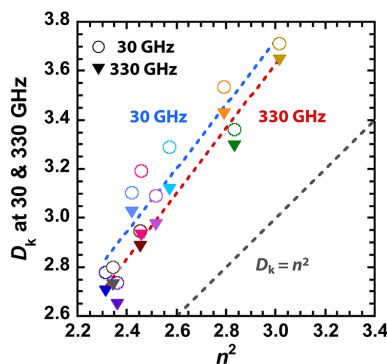


Fig. 6. Relationship between electronic Polarization (P_e) and total Polarization (P_t) (30 and 330 GHz).

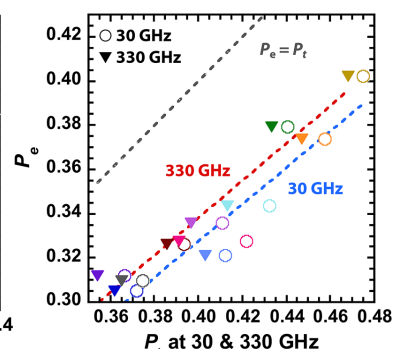


Fig. 7. Relationship between D_k values (30 and 330 GHz) and the square of refractive index (n^2).

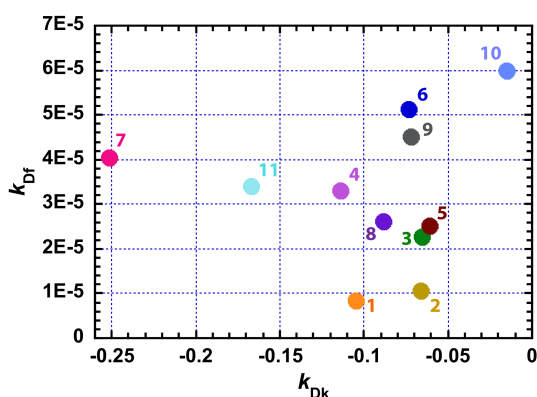


Fig. 8. Relationship between k_{Dk} and k_{Df} of various PIs in the 25–330 GHz range.