

＜研究最前線＞

有機・高分子材料の誘電物性
—ポリイミドを中心に—Dielectric Properties of Organic and Polymeric Materials
—Focusing on Polyimides—

The rapid development of 5th and 6th generation (5G-6G) wireless communication technology has led to a demand for polymeric insulating materials with excellent dielectric properties (low dielectric constant and low dielectric loss) in a higher frequency range than before. In this paper, the dielectric properties of heat-resistant polymers, especially polyimides (PIs), which is a typical polymeric insulating material, are explained by dividing them into the contributions of dipolar polarization and electronic polarization, and the molecular design guidelines for improving their dielectric properties, especially the effect of introducing fluorine-containing groups (especially $-\text{CF}_3$ group), without sacrificing their heat resistance, mechanical properties, and chemical stability are outlined.

東京工業大学物質理工学院

Tokyo Institute of Technology, School of Materials and Chemical Technology

安藤 慎治

Shinji Ando

1. はじめに

第5～6世代（5G～6G）無線通信技術の急速な発展に促されて、これまでほぼ未利用の周波数領域であった数GHz～100GHzにおいて優れた誘電特性（低誘電率・低誘電損失）を有する高分子系の絶縁材料が求められてい

る。現在、実用面では優れた誘電特性と低吸水性を示す熱可塑性液晶ポリマー（LCP）が先行しているが、本論では代表的な高分子系絶縁材料であるポリイミド（PI）を中心とした耐熱性高分子の誘電物性について、その原理を双極子分極と電子分極の寄与に分けて解説するとともに、それらの耐熱性・機械特性・化学的安定性を犠牲にせずに、誘電物性を向上させる分子設計指針について概説する。



安藤 慎治

東京工業大学物質理工学院応用化学系 教授、工学博士

〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-E4-5

1989年3月 東京工業大学大学院理工学研究科高分子工学専攻 博士課程修了。

1989年4月 日本電信電話株式会社（NTT）入社後、境界領域研究所主任研究員。

1995年8月 東京工業大学高分子工学専攻 助教授。

2006年8月 東京工業大学物質科学専攻 教授。

2016年4月～2018年3月 東京工業大学 副学長（安全・コンプライアンス担当）。

2020年4月～2022年3月 東京工業大学 評議員。

現在 東京工業大学物質理工学院応用化学系 教授。

専門：機能性高分子の構造と物性

E-Mail：ando.s.aa@m.titech.ac.jp

2. 有機・高分子物質の分極と誘電率

物質の誘電特性で重要な指標は比誘電率（ ϵ_r ）と誘電損失係数（ $\tan\delta$ ）であり、前者は電気エネルギーを貯蔵する能力を示し、後者は交流電界を加えたときに熱として失われる分率を示す。高分子の誘電特性は、絶縁用途、電気エネルギー貯蔵、半導体パッケージングなど、様々な電氣的用途への適性を決定する上で重要な役割を担っている。

有機・高分子物質（分子性物質）の ϵ_r は巨視的な物性であり、双極子分極、原子分極、電子分極のすべての寄与を含む微視的な分極率 α_T と次のClausius-Mossotti式（C-M式）で結ばれている。

$$P_T = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha_T}{3\epsilon_0} \quad (1)$$

ここで、 P_T はモル誘電分極、 N は単位体積中の分子数、 ϵ_0 は真空の誘電率である。また、 N は下記のように記述できる。

$$N = \frac{N_A}{V} = \frac{N_A \rho}{M} \quad (2)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 V は分子容、 ρ は密度、 M はモル質量である。

一方、光吸収の影響が無視できる波長帯での有機・高分子物質の巨視的な屈折率 n は、微視的な電子分極率 α_e と次の Lorentz-Lorenz 式 (L-L 式) で結ばれている。

$$P_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha_e}{3\epsilon_0} \quad (3)$$

ここで、 P_e はモル電子分極であり、モル屈折とも呼ばれる。Debye の関係式を用いると、 P_T と P_e の差 (モル双極子分極、 P_d) は、測定周波数における分子の双極子モーメント μ と (4) 式で結びつけられる。

$$P_d = P_T - P_e = \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \approx \frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 k_B T} \quad (4)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。つまり、電子分極のみが存在する場合 ($P_T = P_e$) には $\epsilon_r = \epsilon_e = n^2$ が成り立ち、Maxwell の関係式と呼ばれる。(4) で明らかのように、誘電特性の温度依存性も考慮すべき重要な要素であり、使用温度は高分子の誘電特性に大きな影響を与える。

複素誘電率の実部 (誘電率) と虚部 (誘電損失) の周波数依存性 (誘電分散) の模式図を図 1 に示す。図の左側が双極子分極を含む電氣的領域、右側が原子分極 (赤外振動) と電子分極のみからなる光学的領域と呼ばれるが、一般に非イオン性の高分子においては、原子分極の寄与分は小さいため、双極子分極と電子分極の和として議論できる。

代表的な高分子の比誘電率 (ϵ_r) と屈折率 (n) の関係を表 1 に掲げる。ここで、各 ϵ_r の測定条件は統一されておらず、また結晶性高分子は不透明のため、 n は概算値である。すべての高分子において $\epsilon_r = n^2$ の関係は成立せず、誘電分極における双極子分極の寄与を $r_d = P_d/P_T$ で定

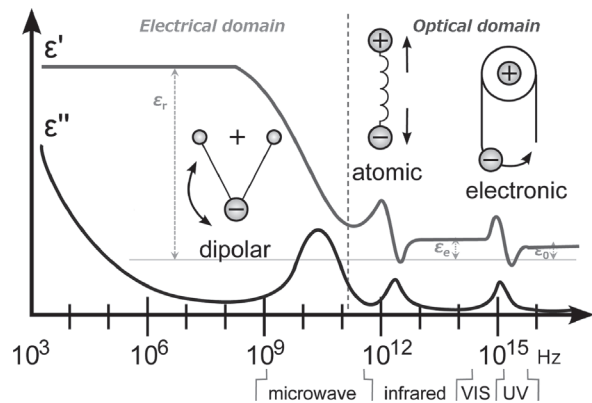


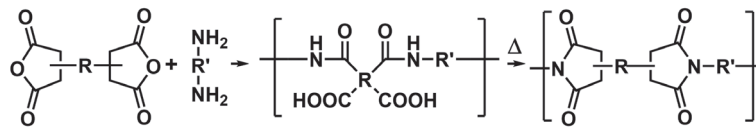
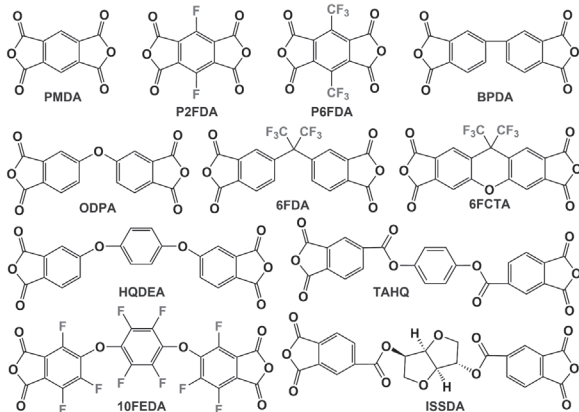
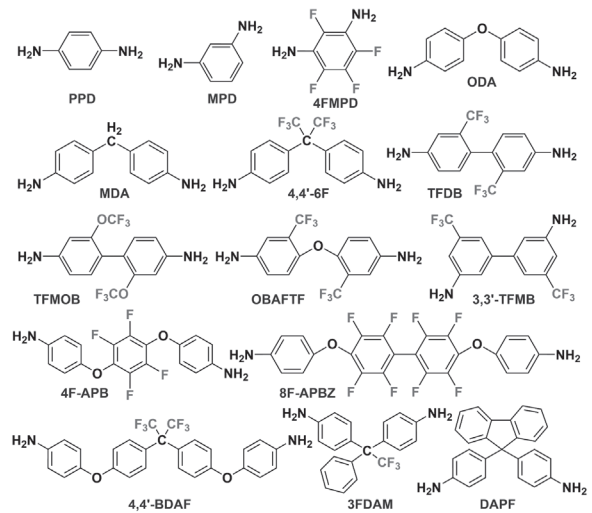
Fig.1. Frequency dependence of complex permittivity

義すると、 r_d は 7~63% に及ぶ。特に、強誘電性を示す PVDF (β 型) や極性の大きなアミド基を含む PA では P_d の寄与が大きく、高 r_d 値の高分子が大きな ϵ_r を示すことが見てとれる。分子鎖の立体化学構造の影響を受けにくい α_e は量子化学 (密度汎関数) 計算により評価が可能で、比容 (または密度) がわかれば有機・高分子物質の屈折率は高精度予測が可能だが、双極子モーメント μ は分子鎖の化学構造のみならず、コンホメーションや結晶系に強く影響され、また分子鎖間の協同的な相互作用や分子運動とも関係するため、計算による予測が困難で、分子動力学法による予測があるものの、現在も経験的モデルによる定性的な予測と解釈がなされている。さらに、水の誘電率は約 80 と極めて大きく、その r_d が 79% に達することから、高分子の吸水率がその誘電特性に及ぼす影響は大きい。高湿環境下では、水分子が高分子の内部に浸透して分子鎖と相互作用することで双極子モーメントが変化し、誘電率や誘電損失が変化する。これは水と強い水素結合を形成する PA が大きな ϵ_r および r_d を示すことから理解される。JIS 規格においては、誘電率測定標準環境として室温 25℃、相対湿度 50% が提示されているが、異なる条件で測定されている場合も多い。

なお、誘電率も屈折率も本来は誘電損失 (消費係数) を含めた複素誘電率 (複素屈折率) の実部であり、どちらも周波数 (波長) 依存性が大きいことから単純比較できないことには注意が必要である。特に光学的領域において、誘電損失および光吸収がピーク値を示す特定の周波数近傍では、 ϵ_r や n に特異的な変化が見られ、異常分散と呼ばれる (図 1 参照)。一般に ϵ_r は単一の周波数 (ν : 1 kHz ~ 数 10 GHz)、 n は単一の波長 (λ : 589, 633 nm) で測

Table 1. Relationship between dielectric constant and refractive index of typical polymers

高分子	ϵ_r	n	P_T	P_e	P_d	r_d (%)
ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)	2.1	1.38	0.27	0.23	0.04	14
ポリエチレン (PE)	2.3	1.49	0.30	0.26	0.04	13
ポリスチレン (PS)	2.7	1.59	0.36	0.34	0.02	7
ポリ塩化ビニル (PVC)	2.92	1.54	0.39	0.31	0.08	20
ポリメチルメタクリレート (PMMA)	3.1	1.49	0.41	0.29	0.12	30
ポリエチレンテレフタレート (PET)	3.25	1.60	0.43	0.34	0.09	20
ポリイミド (Kapton)	3.2	1.65	0.42	0.36	0.06	14
脂肪族ポリアミド (PA)	4.05	1.58	0.50	0.33	0.17	34
ポリフッ化ビニリデン (PVDF β -form)	7.7	1.42	0.69	0.25	0.44	63
水	80	1.33	0.96	0.20	0.76	79

**Fig.2.** Two-step synthesis of polyimide**Fig.3.** Dianhydrides used for low- ϵ_r PIs**Fig.4.** Diamines used for low- ϵ_r PIs

定されるため、異常分散の効果は判別できず、このことも ϵ_r や n の相互比較を困難にしている。

3. ポリイミドの誘電率と低誘電率化

3.1 汎用ポリイミド及び含フッ素ポリイミドの一般的性質

現在、フレキシブルプリント配線板 (FPC) や多層配線板の耐熱性絶縁材として芳香族系のポリイミド (PI) が広く使用されている。PI は一般に図 2 に示す二段階法により溶剤可溶性の前駆体：ポリアミド酸 (PAA) を経て合成される。図 3 と図 4 に標準的な PI および低誘電 PI に用いられる原料物質 (酸無水物・ジアミン) の例を示す。PI のガラス転移温度 (T_g) は一般に 250 ~ 350℃ であり、この熱安

定性は、高温環境下でも誘電特性を維持するために重要である。電気回路における絶縁体の誘電損失は、 $\nu \times \sqrt{\epsilon_r} \times \tan \delta$ に比例することから、まず PI の ϵ_r はできるだけ低いことが望ましい。代表的な PI である Kapton-H (PMDA-ODA) は、 ϵ_r (1 GHz) : 3.2、 r_d : 14 であるが、吸水率が 2.3 ~ 2.9% と高く、環境依存性が懸念される。一方、Upilex-S (BPDA-PPD) は ϵ_r (1 GHz) : 3.4 であるが、半結晶性であることから吸水率は 1.2% と低く抑えられている。高分子の ϵ_r は P_T および単位体積あたりの分極率 (α_r) に対して単調増加することから、低誘電率 PI を得る目的で原料に α_e の小さな含フッ素基の導入が検討されている。これは同時に吸水率を顕著に低下させることから、誘電物性の改善効果が大い。これまで低誘電 PI の

総説が数報、報告されている [1-6]。

含フッ素 PI (FPI) の特徴として、高耐熱性と低誘電率のほか以下に 6 つが挙げられる。

- ① 高透明性・低屈折率・低複屈折：PI は一般に黄色～茶褐色を呈すが、F 原子の電子求引性と低い分極率により FPI は無色～薄黄色かつ低屈折率であり、特に複数のトリフルオロメチル ($-\text{CF}_3$) 基を持つ FPI は α_c の異方性が小さいため複屈折が小さい。
- ② 低誘電損失：他の PI に比べ μ が相対的に小さいため、誘電損失が小さく、高周波用途に適する。
- ③ 低吸水性：高湿度環境下でも物理的・電気的特性を維持でき、吸湿の影響を低減できる。
- ④ 低表面エネルギー：F 原子により表面エネルギーが低く、疎水性、疎油性に優れる。
- ⑤ 耐薬品性：厳しい化学環境下での使用に適する。
- ⑥ 耐紫外線性：紫外線に対する耐性が高く、屋外での使用に適する。

3.2 各種含フッ素原料の構造と FPI の誘電率

Auman ら [7] は、MPD のメタ位に各種の含フッ素基を結合させた PI を合成し、剛直な 6FCTA との組み合わせにより、 ϵ_r (1 MHz) : 2.3、 T_g : 347℃ を有する PI を合成した。この ϵ_r 値は、筆者の知る限り PI の最低値である。これを 6FDA と組み合わせると、 ϵ_r (1 MHz) : 2.7、 T_g : 257℃ となる。また St.Clair ら [8] は、MPD のメタ位に $-\text{CF}_3$ 基が結合したジアミンを 6FDA、BPDA 等と組み合わせることにより、 ϵ_r (10 GHz) : 2.5~2.9、 T_g : 294~325℃ の PI を得ている。Negi ら [9] は低誘電率、良溶解性、高光透過性を与えるジアミンとして 4,4'-BDAPF、3,3'-BDAPF を合成し、6FDA と組合わせた PI は極性溶媒に溶解し、 ϵ_r (10 GHz) : 2.50, 2.40、 T_g : 263℃ である。St.Clair ら [10] は 9 種の FPI について F 含量と ϵ_r (10 GHz) の関係をまとめ、化学構造との対比から、PI 主鎖に直接 $-\text{CF}_3$ 基を導入するよりも、6F と呼ばれる $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -基として導入する方が自由体積をより増加させるため ϵ_r の低減に有効であることを示した。これは 6F よりもさらにかさ高い 3FDAM やカルド型ジアミン (DAPF) によって低い ϵ_r が得られる事実から支持される。Hougham ら [11] は複数の F がベンゼン環に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、 ϵ_r (100 kHz) = 2.75、

$T_g > 330^\circ\text{C}$ を報告している。但し、全フッ素化ジアミンは反応性が極めて低く、高重合度の PI を得ることが難しい。そこで Misra ら [12] は、ペルフルオロフェニル基の両端をフェニルエーテルで挟んで反応性を向上させた 4F-APB、8F-APBZ を用いた PI 合成を試み、 ϵ_r (100 kHz) : 2.83, 2.78、 T_g : 244~271℃ を得ている。

上述のように、含フッ素基の導入により PI の低誘電率化が達成されるが、電子材用途の PI は基板面 (Cu, Si, SiO_2 , Al, セラミックなど) に密着した形で使用されるため、基板材料との熱膨張率差が小さいことが要求される。しかし、主鎖に 6F 結合や複数のエーテル結合が入ると、PI の溶解性が増大して溶剤による亀裂の原因となり、また熱膨張率が増大するため基板との間に応力が生じ、電子材用途に適当でない場合がある。Numata ら [13] は PI の主鎖に複数のパラ-フェニレン結合を導入し直線性の高い構造とすることによって、PI の CTE が小さくなることを示している。また Matsuura ら [14,15] は、直線状の構造を持ち 2 つの $-\text{CF}_3$ 基が側鎖として導入されているジアミン (TFDB、別名 TFMB) を無水ピロメリト酸 (PMDA) 及び 6FDA と共重合することによって、CTE を $-5\sim 82$ ppm/K で制御できることを示した。これらの PI は ϵ_r (1 kHz) : 2.8~3.2 であり、共重合比を変えることにより電子回路や半導体基板の CTE に合わせることができる。TFDB は現在、最も広く使われている含フッ素ジアミンであり、6FDA と並んで FPI 原料の標準品と言える。Hasegawa ら [16] は、TFDB にシクロブタン環を有する酸無水物 CBDA を組み合わせ、 T_g : 350℃、CTE : 21 ppm/K、 ϵ_r : 2.66 (屈折率換算) の柔軟な PI 薄膜を得ている。また Feiring ら [17] は TFMOB を合成し、PMDA との組み合わせで得られる PI は、CTE : 3 ppm/K、 ϵ_r (1 MHz) : 2.6、 T_g : 363℃ と電子材用途に優れた特性を示す。

Hougham ら [11] は、酸無水物を 6FDA に固定して PPD 骨格に $-\text{F}$ や $-\text{CF}_3$ を導入したジアミンから PI を合成し、それらの各種物性 (分子量、密度、屈折率、複屈折、誘電率、 T_g 、 β 緩和温度、熱分解温度) を比較している。特に、F 含量の増加が乾燥状態 (Dry) 及び湿潤状態 (Wet) での ϵ_r (1 MHz) の低下に有効に作用することが図 5 に見てとれるとともに、Wet での ϵ_r が n^2 ($\lambda = 632$ nm) を大きく上回っていることから P_d の寄与は無視できず、PI の誘電特性に吸湿性が強く影響することを示している。

Mercer ら [18] は、18 種の FPI を合成して、

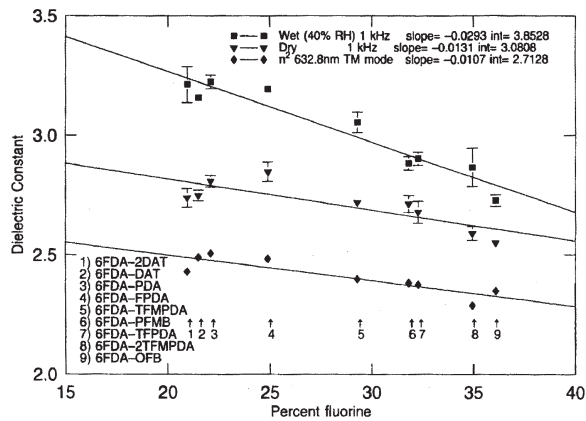


Fig.5. Effect of fluorine incorporation on dielectric constant and refractive index[11]

相対湿度の増加にともなう ϵ_r (10 kHz) の増加割合（誘電率増加率）と吸水率を報告している。F 含量の増加とともに ϵ_r の増加割合と吸水率がともに減少する（図 6a,b）。またイミド基の分率を横軸として図示すると、より高い相関が得られる（図 6c,d）が、これは F 含量の増加にともなってイミド基分率が低下したため（希釈効果）、 ϵ_r の増加割合と吸水率が低下したと解釈することもできる。

含フッ素酸無水物は永らく 6FDA の独壇場であったが、6FDA 系 PI に共通して見られる耐溶剤性の不足と大きな熱膨張率を改良すべく、剛直な構造を持つフッ素化酸無水物の合成が試みられた。Matsuura ら [19] は、PMDA-TFDB の剛直構造を保ちながら F 含量が増加させた P6FDA-TFDB を合成し、 ϵ_r (1 MHz) : 2.6 を得ている。また Auman らが合成した 6FCTA は、6FDA の短所である溶剤溶解性と大きな CTE を改善し、ビフェニル骨格のジアミンを用いた場合、 ϵ_r (1 MHz) : 2.4~2.7、CTE : 6~20 ppm/K を示す。一方、Ando ら [20,21] は、分子構造に水素を含まない P6FDA や 10FEDA と 4FMPD 等を組合わせて全フッ素化 PI (PFPI) 群を合成し、 ϵ_r (1 MHz) : 2.6~2.8、 T_g : 278~309°C を報告している。PFPI は、PI 固有の高耐熱性や可撓性に加え、近赤外域での光透過性が極めて高いことから、光通信波長帯 ($\lambda = 1.3, 1.55 \mu\text{m}$) での光導波路材料にも好適である。

3.3 ポリイミドにおける誘電率と損失係数の関係

絶縁体の誘電損失が $\tan\delta$ に比例することから、 $\tan\delta$ を下げる検討が必須となるが、最近まで ϵ_r と $\tan\delta$ を系統的に調査した例は見られなかった。Tsuchiya ら [22] は 3 種の市販

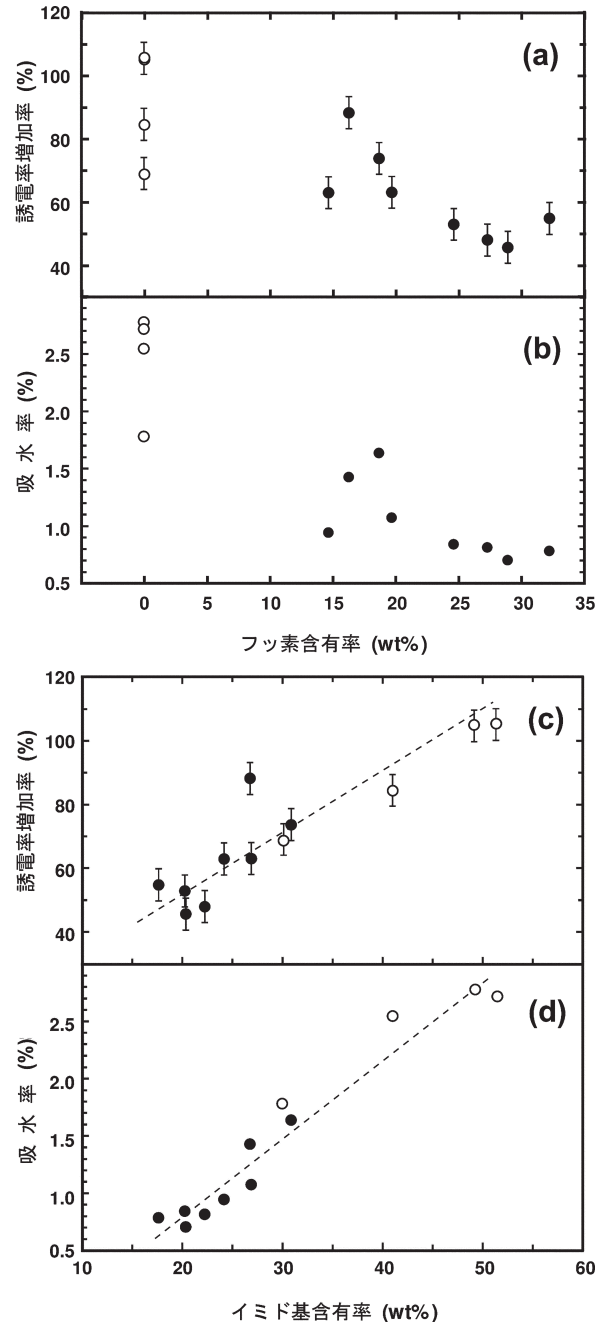


Fig.6. (a,b) Fluorine content and (c,d) imide content dependences of the RH sensitivity of ϵ_r (a,c) and the equilibrium water content (b,d) for FPIs (●) and non-FPIs (○)[18]

FPC 基板 : PI-1 (Kapton-H)、PI-2 (Upilex-S)、LCP (Vecstar) について ϵ_r と $\tan\delta$ の周波数・湿度依存性を比較している（図 7）。結晶性の LCP に比べ 2 種の PI はどちらの依存性も大きい、上述のように Upilex-S が相対的に優れている。

最近、Chen ら [23] は 36 種の PI を合成し、それらの 10 GHz における $D_k (= \epsilon_r)$ 、 $D_f (= \tan\delta)$ と他の物性との関係を図 8 に示すように整理

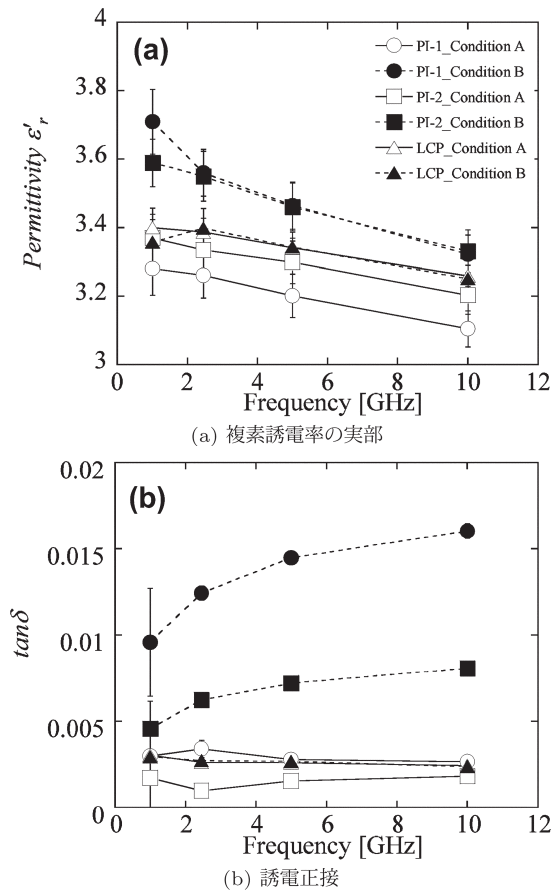


Fig.7. Frequency dependences of (a) ϵ_r and (b) $\tan\delta$ for PI-1 (Kapton), PI-2 (Upilex-S), and LCP (Vecstar) measured under dry (A) and wet (B) conditions[22]

している。 D_k は単位体積当たりの分極率 (P/V) と比較的強い相関があり、また D_f はPI中に含まれる官能基ごとに分類すると、単位体積当たりの双極子モーメント (μ/V) と比較的強い相関にある。

また最近、Sawada ら [24] は植物由来のイソソルビドを主鎖に含む新規の半脂環式酸無水物 ISSDA を合成し、5 種のジアミンとの組合わせにより高透明性PIを調製して、それらの10、20 GHzにおける ϵ_r 、 $\tan\delta$ と他の物性との関係を明らかにしている。図9に示すようにPIの低 ϵ_r 化と低 $\tan\delta$ 化にはイミド基分率の低減とフッ素含量の増加が有効であるが、周波数の増加 (10 → 20 GHz) とともに $\tan\delta$ が増加する傾向は、図7bに示す加湿条件と同様に吸湿の影響が現れていると考えられる。また自由体積分率の増大は、 ϵ_r の低下とともに $\tan\delta$ の増加を引き起こすことから、半脂環式PIは、分子間空隙への吸着水や分子運動による影響を受けやすいと推測される。

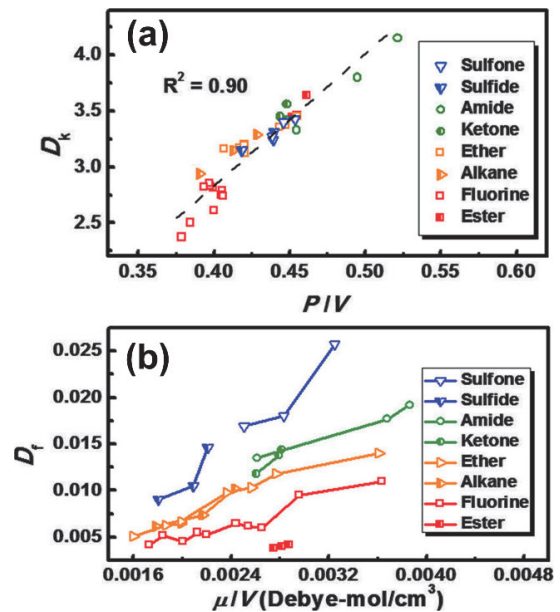


Fig.8. (a) Relationships between D_k (ϵ_r) and P/V and (b) that between D_f ($\tan\delta$) and μ/V of PIs with various functional groups[23]

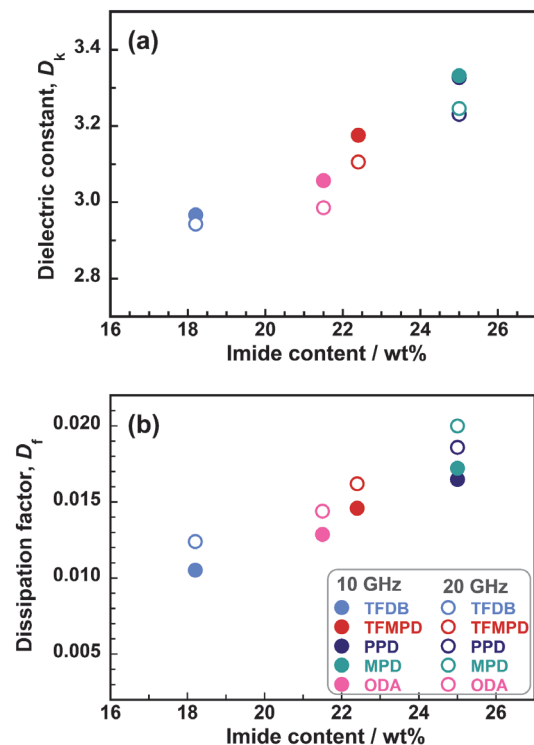


Fig.9. Imide content dependences of (a) D_k (ϵ_r) and (b) D_f ($=\tan\delta$) of five kinds of ISS-PIs measured at 10 and 20 GHz[24]

4. おわりに

数GHz~100GHzにおけるPIの誘電物性の向上 (低 ϵ_r 、低 $\tan\delta$) には、微視的な電子分極を低下させるだけでなく、イミド基に代表される極性基とその局所運動に由来する双極子分極を抑止し、かつ巨大な双極子分極を有

する水分の吸着を低減させる含フッ素基（特に複数の $-\text{CF}_3$ 基）の導入が有効である。これまで種々の化学構造を有するFPIが提案されているが、 $-\text{CF}_3$ 基は ϵ_r を低下させるものの、自由体積分率とCTEを増加させるだけでなく、 T_g を低下させ、分子運動を活発化させることで $\tan\delta$ を増加させる傾向があることから、ベンゼン環に多数のF基を導入したペルフルオロ芳香環を含み、適度に分子間スタッキングを形成する原料物質との組み合わせなど、誘電特性向上に有効性の高い分子設計指針の探索が続けられている。

参考文献

- 1) Maier, G. Low dielectric constant polymers for microelectronics. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 3-65 (2001).
- 2) Volksen, W., Miller, R. D. & Dubois, G. Low Dielectric Constant Materials. *Chem. Rev.* **110**, 56-110 (2010).
- 3) Liu, Y., Zhao, X.-Y., Sun, Y.-G., Li, W.-Z., Zhang, X.-S. & Luan, J. Synthesis and applications of low dielectric polyimide. *Resour. Chem. Mater.* **2**, 49-62 (2023).
- 4) Li, Y., Sun, G., Zhou, Y., Liu, G., Wang, J. & Han, S. Progress in low dielectric polyimide film – A review. *Prog. Org. Coatings* **172**, 107103 (2022).
- 5) Hougham, G. in *Fluoropolymers 2* (eds. Hougham, G., Cassidy, P. E., Johns, K. & Davidson, T.) 233-276 (Springer US, 2002). doi:10.1007/0-306-46919-7_13
- 6) 安藤慎治, 最新ポリイミドー基礎と応用一, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, エヌ・ティー・エス, (2002).
- 7) Auman, B. Synthesis of a new fluoroalkylated diamine, 5-61H,1 H-2-bis(trifluoromethyl)-heptafluoropentyl-9-1,3-phenylenediamine, and polyimides prepared therefrom. *Polymer (Guildf)*. **36**, 651-656 (1995).
- 8) Stoakley, D. M., St. Clair, A. K. & Croall, C. I. Low dielectric, fluorinated polyimide copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **51**, 1479-1483 (1994).
- 9) Negi, Y. S., Suzuki, Y.-I., Kawamura, I., Hagiwara, T., Takahashi, Y., Iijima, M., Kakimoto, M.-A. & Imai, Y. Synthesis and properties of polyimides based on 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane and 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **30**, 2281-2284 (1992).
- 10) Simpson, J. O. & St.Clair, A. K. Fundamental insight on developing low dielectric constant polyimides. *Thin Solid Films* **308-309**, 480-485 (1997).
- 11) Hougham, G., Tesoro, G. & Shaw, J. Synthesis and Properties of Highly Fluorinated Polyimides. *Macromolecules* **27**, 3642-3649 (1994).
- 12) Misra, A. C., Tesoro, G., Hougham, G. & Pendharkar, S. M. Synthesis and properties of some new fluorine-containing polyimides. *Polymer (Guildf)*. **33**, 1078-1082 (1992).
- 13) Numata, S., Oohara, S., Fujisaki, K., Imaizumi, J. & Kinjo, N. Thermal expansion behavior of various aromatic polyimides. *J. Appl. Polym. Sci.* **31**, 101-110 (1986).
- 14) Matsuura, T., Hasuda, Y., Nishi, S. & Yamada, N. 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* **24**, 5001-5005 (1991).
- 15) Matsuura, T., Yamada, N., Nishi, S., Hasuda, Y. & Yamada, N. Polyimides Derived from 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 3. Property Control for Polymer Blends and Copolymerization of Fluorinated Polyimides. *Macromolecules* **26**, 419-423 (1993).
- 16) Hasegawa, M. Semi-Aromatic Polyimides with Low Dielectric Constant and Low CTE. *High Perform. Polym.* **13**, S93-S106 (2001).
- 17) Feiring, A. E., Auman, B. C. & Wonchoba, E. R. Synthesis and properties of fluorinated polyimides from novel 2,2'-bis(fluoroalkoxy)benzidines. *Macromolecules* **26**, 2779-2784 (1993).
- 18) Mercer, F. W. & Goodman, T. D. Effect of Structural Features and Humidity on the Dielectric Constant of Polyimides. *High Perform. Polym.* **3**, 297-310 (1991).
- 19) Matsuura, T., Ishizawa, M., Hasuda, Y. & Nishi, S. Polyimides Derived from 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl.2. Synthesis and Characterization of Polyimides Prepared from Fluorinated Benzenetetracarboxylic Dianhydrides. *Macromolecules* **25**, 3540-3545 (1992).
- 20) Ando, S., Matsuura, T. & Sasaki, S. Perfluorinated Polyimide Synthesis. *Macromolecules* **25**, 5858-5860 (1992).
- 21) Ando, S., Matsuura, T. & Sasaki, S. in

- Fluoropolymers* 2 277-303 (Kluwer Academic Publishers, 1999). doi:10.1007/0-306-46919-7_14
- 22) 土屋明久, 菅間秀晃, 櫻井正己, 日高直美, 橋本 修. マイクロ波帯におけるフレキシブルプリント基板材料の湿度条件下における複素誘電率とその伝送特性, *電子情報通信学会論文誌 C* **J93-C**, 189-194 (2010).
- 23) Kuo, C.-C., Lin, Y.-C., Chen, Y.-C., Wu, P.-H., Ando, S., Ueda, M. & Chen, W.-C. Correlating the Molecular Structure of Polyimides with the Dielectric Constant and Dissipation Factor at a High Frequency of 10 GHz. *ACS Appl. Polym. Mater.* **3**, 362-371 (2021).
- 24) Sawada, R. & Ando, S. Colorless, Low Dielectric, and Optically Active Semialicyclic Polyimides Incorporating a Biobased Isosorbide Moiety in the Main Chain. *Macromolecules* **55**, 6787-6800 (2022).