

# 硫黄ポリマーの「低極性架橋」コンセプトに基づく超低誘電損失樹脂の創出

早稲田大学 理工学術院総合研究所

渡辺 清瑚

## 1. はじめに

近年の情報化社会 (AI、IoT、ビッグデータ) の急速な進展を受け、情報通信の高速化・大容量化に係る技術への要請が著しく高まっている。特に、現行の 5G 通信では既に数十 GHz 帯の電波が用いられているが、2030 年以降に実装が予定される次世代通信 (6G 以降) では、さらに高い周波数 (～数百 GHz) の電波の利用が想定されている。

一方で、半導体の回路基板材料 (低誘電損失樹脂) に求められる特性は一層厳格化しており、要求される誘電損失は経験的な下限値に到達しつつある。これは、材料の伝送損失が誘電率 ( $D_k$ ) の平方根、誘電正接 ( $D_f$ )、周波数の積に比例するため、通信を高速化 (高周波数化) すると必然的に伝送損失が増加することに起因する。以上の背景から、超低誘電損失 (目標:  $D_k < 2.5$ ,  $D_f < 0.001$ ) を達成できる樹脂の分子設計指針が学術・産業界の双方から求められてきた。

## 2. 低誘電損失高分子に関する現状と課題、研究目的

以上の経緯から、これまでに多くの低誘電損失樹脂<sup>1-4)</sup>が報告されている (図 1)。代表的な骨格はポリイミド (PI) であり、集積回路化に必須な機械特性、耐熱性、感光性などを一挙に両立できるが、分子骨格内に極性の高い結合 (C=O、C-N 結合等) を含むことから、分極率の低い元素 (ケイ素、フッ素等) を導入しても到達可能な誘電正接には限界がある。また、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) (PPO) は C=O 結合などを有さないため PI よりも低誘電損失化が容易であるが、依然としてエーテル結合が存在することから、誘電正接は最低でも  $D_f \sim 0.002$  (10 GHz) に留まっていた。

一方で、直近ではこの限界値を下回る構造が報告され始めつつある。例えば、分極率の低い炭素・水素原子のみで構成される全炭化水素ポリマー<sup>5)</sup>は顕著に低い誘電損失 ( $D_k \sim 2.5$ ,  $D_f < 0.0005$ ) を示すが、回路基板材料への実装を考えると低い寸法安定性や難燃性に課題が残る。さらに、フッ素樹脂の一つであるポリ(テトラフルオロエチレン) (PTFE)<sup>6)</sup> は構成元素の分極率が低いことから異例の低誘電損失 ( $D_k = 2.1$ ,  $D_f = 0.0003$ , 10 GHz) を示すが、環境毒性・残留性の高いフッ素を豊富に含むため、近年の PFAS 規制に伴い利用が制限されつつある。

したがって本研究では、この限界を突破できる有望な材料群として、硫黄ポリマーの一つであるポリ(フェニレンスルフィド) (PPS) 誘導体 (図 1 赤, 緑, 黄プロット) に新たに着目し、分子構造と誘電特性の相関を調査した。併せて、PPS 誘導体の低誘電損失を維持しながら耐熱

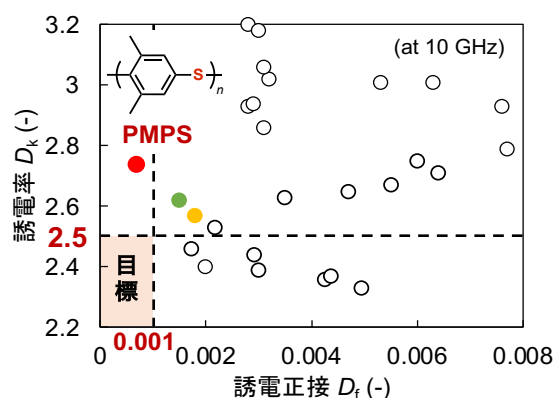


図 1. 従来の低誘電損失樹脂 (PI, PPO) (○)<sup>1-4)</sup> と、PPS 誘導体 (●, ●, ●) の誘電損失.

性を向上させることを目的に、比較的低極性の熱硬化性基を側鎖や末端として導入した誘導体を合成し、架橋前後の熱・誘電特性について調査した。

### 3. ポリ(フェニレンスルフィド)誘導体の分子構造と誘電特性の相関

まずは PPS 誘導体の基本的な誘電損失を調査するため、汎用的な PPO の酸素原子を硫黄に置換したジメチル置換 PPS (PMPS) を合成した (図 2)。PMPS は PPO と比較して炭素-ヘテロ原子間の電気陰性度差 ( $\chi_{C-X}$ ,  $X = O \text{ or } S$ ) が大きく減少し分子が低極性化するため、従来限界を下回る誘電正接を示した ( $D_f = 0.00222$  (PPO),  $0.00087$  (PMPS),  $10 \text{ GHz}$ )。なお、誘電率は硫黄への置換を通じて増加したが ( $D_f = 2.48$  (PPO),  $2.80$  (PMPS),  $10 \text{ GHz}$ )、これは硫黄原子の高い電子分極率に由来すると考えられる。また、PMPS と PPO の交互共重合体 **P1**, **P2** を合成したところ、両者は  $10 \text{ GHz}$  においては中間の誘電損失を示したが、**P1** は周波数を  $80 \text{ GHz}$  まで増加させても特異的に誘電正接が増加せず、 $D_f < 0.002$  を維持した。詳細な機構を調査すると、**P1** は PMPS 骨格の炭素-硫黄結合と PPO 骨格の炭素-酸素結合が交互に配列しつつも並進対称性が高いことから、双極子の微小な偏りに基づいて分子間相互作用が発現し、分子運動が抑制されることに由来することが判明した。以上の成果は *Commun. Mater.* 誌 <sup>7)</sup> に報告した。

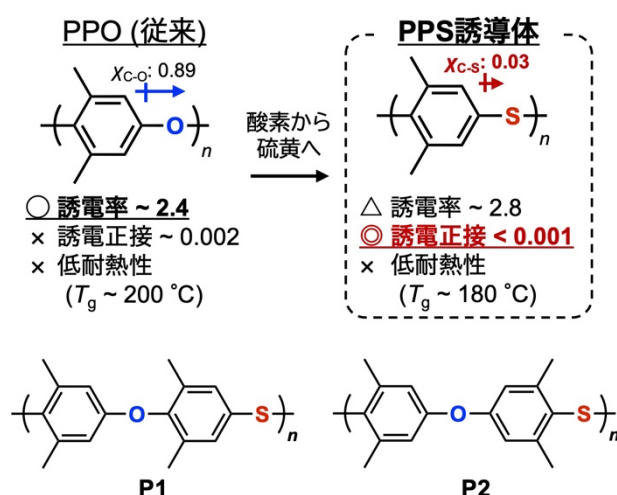


図 2. (上) 従来の低誘電損失ポリマー PPO<sup>4)</sup>と、申請者らの PPS 誘導体<sup>7)</sup>の比較。(下) 共重合体 **P1**, **P2** の構造式。

### 4. ベンゾシクロブテン (BCB) 基の導入による熱硬化性の付与<sup>8)</sup>

前項で示した PMPS を含む PPS 誘導体は超低誘電損失を示すが、熱可塑性であるため、ガラス転移温度 ( $T_g < 200^\circ\text{C}$ ) が低いことが課題であった。実用面を見据えると、回路形成に必要な銅はんだフロー ( $250^\circ\text{C}$  での長時間保持) に樹脂が耐える必要があり、その達成には分子鎖の剛直性を増加させるための構造設計が必要である。

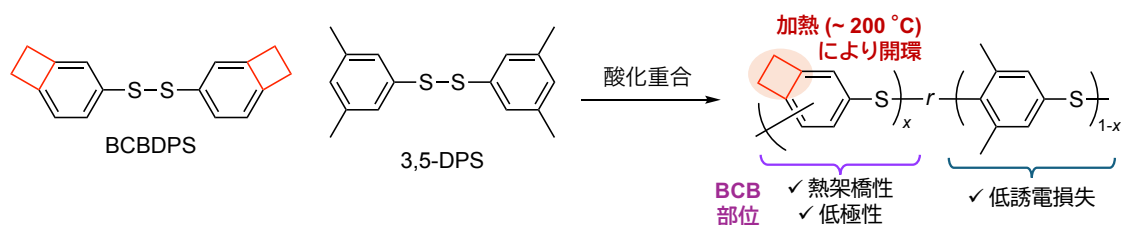


図 3. 酸化重合による共重合体 **P3** の合成。

そこで、低極性かつ熱硬化性を付与可能な官能基として、炭化水素骨格のみから成り、添加剤不要で架橋可能なベンゾシクロブテン (BCB) 基に着目し、PPS 誘導体への導入を試みた (図 3 右辺)。BCB 基は  $200^\circ\text{C}$  程度の加熱のみで開環し、続く Diels-Alder 反応や自己重合によって直鎖および環状の架橋構造を形成できる。

まずはネットワーク化可能な PPS 誘導体の合成を目指し、PMPS に対して BCB 基を少量導入した共重合体 **P3** ( $x = 0.04, 0.08$ ) と、BCB 骨格からなるホモポリマー **BCBPPS** ( $x = 1.00$  の **P3**) を酸化重合法により合成した (図 3)。示差走査熱量測定 (DSC) より、**P1** は初回昇温時に 200 °C 前後から発熱ピークが観測され、ピーク面積から算出したエンタルピーは BCB 含有量 ( $x$ ) が多いほど増加したことから熱硬化性が示された。加えて、2 回目昇温時には発熱ピークが観測されず **PMPS** 以上の  $T_g$  を示したことから、**P3** は初回昇降温の過程で熱架橋が完全に進行し、ネットワーク構造が形成されたことで耐熱性が向上したことが実証された。また、BCB 骨格の導入率や共重合配列を詳細に制御すると、**P3** の熱架橋時により高効率でネットワーク構造を形成できるようになり、更に高い耐熱性を示すことを明らかにした。

また、硬化後の **P3** は **PMPS** に匹敵する低誘電損失 ( $D_k \sim 2.6, D_f \sim 0.002, 10\text{--}40\text{ GHz}$ ) を示したほか、高周波数測定 (80–170 GHz) により  $D_f$  の周波数依存スペクトルを測定したところ、**P3** は **PMPS** よりも低い周波数依存性を示した (傾き  $k_f = 2.3 \times 10^{-5}\text{ GHz}^{-1}$  (**PMPS**),  $1.36 \times 10^{-5}\text{ GHz}^{-1}$  (**P3**))。以上のことから、**P3** は熱架橋によってネットワーク状の高分子へと変換でき、局所的な分子運動が直鎖体と比較して抑制されたことで、高周波数における  $D_f$  を低く維持できることが判明した。以上の成果は現在、論文投稿準備中である。

## 5. PPS 誘導体への末端選択的な官能基導入反応の開発と熱硬化性付与<sup>9)</sup>

PPS 誘導体に熱硬化性を付与する他の戦略として、末端への選択的な熱硬化性官能基の導入を試みた。通常合成される PPS 誘導体は、主鎖内のジスルフィド結合を還元することにより片末端のみが反応性のチオール基で修飾した誘導体へ変換可能であるが、架橋後のネットワーク構造の形成に必須な両末端修飾体の合成手法は確立されていなかった。これに対し、本研究では代表者らが以前報告した末端ハロゲン化 PPS 誘導体の合成手法<sup>10)</sup>を応用し、加熱のみで反応可能な

マレイミド基を導入した PPS 誘導体を一段階合成し、その熱・誘電特性を調査した。

具体的には、ジメチル置換 DPS (3,5-DPS) の酸化重合により **PMPS** を合成後、単独重合性を有さないマレイミド終端 DPS (**BMIDPS**) をキャッピング剤として反応系に添加することで末端修飾反応を進行させることで、末端にマレイミド基を有するテレケリック型 **PMPS** (**BMIPMPS**) を一段

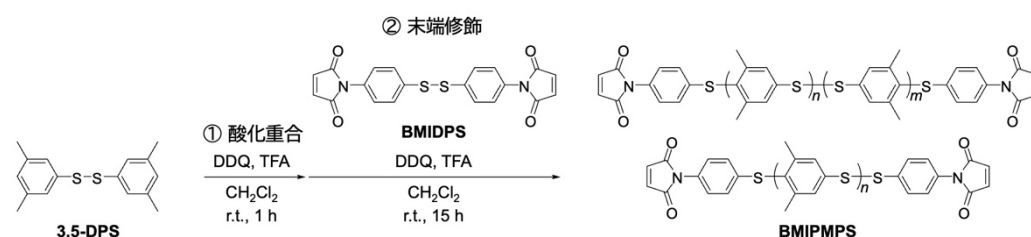


図 4. 両末端マレイミド修飾 **PMPS** (**BMIPMPS**) の合成スキーム。

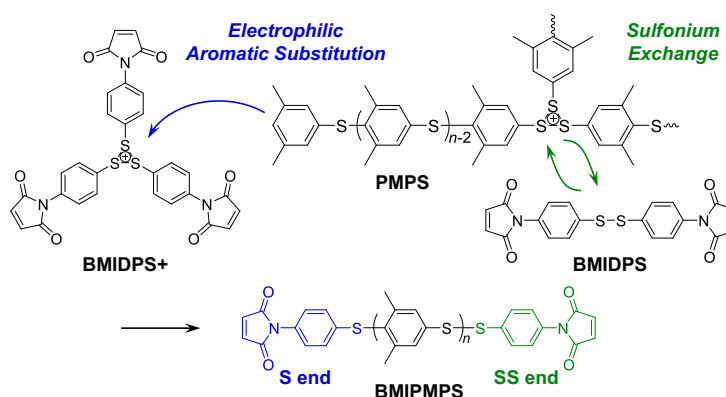


図 5. マレイミド末端を有する PPS 誘導体の合成における末端修飾メカニズム。

階で合成した (図 4)。 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  核磁気共鳴 (NMR) 測定により **BMIPMPS** の詳細な生成メカニズム (図 5) を解明すると、**BMIPMPS** は (1) 活性種のスルホニウムと **BMIDPS** のジスルフィド間の交換反応 (図 5 緑)、(2) **BMIDPS** 由来のスルホニウム (**BMIDPS+**) と他のモノマーあるいはオリゴマーとの求電子置換反応 (図 5 青) のいずれかで末端修飾が進行することが判明し、それぞれのメカニズムに対応する末端構造 (スルフィド末端: **S end** あるいはジスルフィド末端: **SS end**) が生成物の NMR スペクトルから観測された。特に、スルホニウム交換反応 (上記(1)) による末端修飾率は各モノマーの添加量 ( $[\text{BMIDPS}]/[\text{3,5-DPS}]$ ) に依存するが、求電子置換反応 (上記(2)) による末端修飾率は酸 (TFA) の添加量に依存したため、TFA 添加量を増加させてスルホニウムカチオンの対アニオンによる安定化効果を狙ったところ、スルフィド末端の割合が増加し、末端修飾率も大幅に向上した ( $>95\%$ )。また、**BMIPMPS** は DSC により熱硬化性を示すことが判明し、高耐熱性 ( $T_g > 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) と低誘電損失 ( $D_k \sim 2.80$ ,  $D_f \sim 0.0018$ ,  $10\text{ GHz}$ ) を両立した。今後は適用可能な末端構造を拡張し、より低極性の熱硬化性官能基を定量的に導入できる反応条件を精査することで、更に高い耐熱性と低い誘電損失を示す PPS 誘導体を実現する。

## 6. まとめ

本研究では、低誘電損失樹脂の分子設計におけるボトルネックとなっていた、誘電損失の経験的限界を突破できる鍵物質として、極性の低い硫黄ポリマーの一つである PPS 誘導体に着目し、分子構造と誘電損失の相関解明と、主鎖内部や末端に熱硬化性官能基を付与した架橋性 PPS 誘導体への構造拡張を行った。得られた PPS 誘導体の誘電損失はフッ素樹脂には匹敵しないものの、汎用的な構造である PI や PPO を凌ぐ値を示しており、低誘電損失樹脂の部分構造に硫黄を導入することの有用性を初めて実証した。なお、3–5 項に示した成果と併せ、直近 5–10 年の低誘電損失樹脂に関する文献を整理し、GHz 帯における誘電損失を制御するための方法論と課題・展望を総説として取り纏め、*ACS Appl. Electron. Mater.* 誌<sup>11)</sup>に報告した。

本研究で開発した PPS 誘導体は、フッ素フリーながらも異例の低誘電正接を示すことに加え、高い難燃性も付与できることから、半導体の回路基板材料への実装を志向する上で有利である。加えて、4, 5 項に示した熱硬化性の PPS 誘導体は、熱処理前は溶媒可溶である一方で、熱処理による架橋を経ることで分子鎖がネットワーク化し溶媒不溶となることから、層間絶縁膜の基盤材料となる銅張積層板の作製工程にも適用できる。今後は PPS 誘導体をはじめ、多様な硫黄ポリマーの主鎖・側鎖・末端構造を幅広く拡張することで、より実用的かつ電気絶縁性の高い超低誘電損失樹脂の開発に繋げる予定である。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人 天野工業技術研究所 2025 年研究助成の支援により実施されました。深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) Q. Fang *et al.*, “Low-Dielectric Polymers Derived From Biomass”, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 2835.

- 2) J. Zhao *et al.*, “Effect of Fluorinated Substituents on Solubility and Dielectric Properties of the Liquid Crystalline Poly(ester imides)” *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, 5, 141.
- 3) W.-C. Chen *et al.*, “Correlating the Molecular Structure of Polyimides with the Dielectric Constant and Dissipation Factor at a High Frequency of 10 GHz”, *ACS Appl Polym. Mater.* **2021**, 3, 362.
- 4) H. Yang *et al.*, “Graft Architected Poly(phenylene oxide)-Based Flexible Films with Superior Dielectric Properties for High-Frequency Communication Above 100 GHz”, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2024**, 6, 4708.
- 5) W. Fu *et al.*, “Research Progress and Applications of Benzocyclobutene-Based Functional Polymers”, *Macromol. Chem. Phys.* **2025**, 226, 2400338.
- 6) R. Chen *et al.*, “The Interface Strengthening and Mechanism of Polytetrafluoroethylene/Copper Foil Composites with Ultra-Low Dielectric Loss”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2026**, 65, 2728.
- 7) Seigo Watanabe, Shuma Miura, Tomohiro Miura, Yoshino Tsunekawa, Daisuke Ito, Kenichi Oyaizu, “Poly(phenylene sulfide) Derivatives as Ultralow Dielectric Loss Materials with Stable Frequency Response”, *Commun. Mater.* **2025**, 6, 181.
- 8) Seigo Watanabe *et al.*, Manuscript in preparation.
- 9) Seigo Watanabe *et al.*, Manuscript in preparation.
- 10) Seigo Watanabe, Hiromichi Nishio, Kenichi Oyaizu, “Facile synthesis of telechelic poly(phenylene sulfide)s by means of electron-deficient aromatic sulfonium electrophiles”, *RSC Adv.* **2023**, 13, 32363.
- 11) Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu, “Emerging Low-Dielectric-Loss Polymers for Next-Generation GHz-Frequency Communications”, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2026**, 8, 3723.