

超低誘電正接と高耐熱性を備えたリン系難燃剤「PQ-60」の設計と応用

郭 碧濤 | 晋一化工股份有限公司 先端材料研究所

はじめに

移動体通信規格は5Gから6Gに移行し、さらに4年後には6G (30GHz~300 GHz)に移行する計画が検討されている。これらは高周波と表現しつつも、通信に使われる波長が現在のギガヘルツ (GHz)の周波数帯からその一つ上のテラヘルツ (THz)帯を用いる時代に、マイクロ波に替わってミリ波を用いる通信技術の時代に進化することが分かる。そして、信号技術に関する主な課題として、高速伝送と低伝送損失などが挙げられる。そして2つの課題に直接に関わる解決策として、高分子絶縁材料のうち、例えば、アンテナ、レーダー、サーバー、基地局、ルーター、IoT電子製品などに用いられるものにおいて低誘電特性、すなわち、比誘電率 (ϵ_r)と誘電正接 ($\tan\delta$)が必須である。

6G通信は、既存の5G通信のさらなる性能向上に加え、高速、大容量、低遅延、多接続へと進化すると同時に、空、海、超低消費電力と低コストを実現する。過去10年ごとの移動通信技術の進化から、2030年には6Gが商用化されると予測されている。

誘電理論と分子設計

比誘電率と Clausius-Mossottiの式

真空プレート電極にDC電圧 V を印加すると、両方の電極に電荷 Q_0 が発生する。このデバイスは真空コンデンサーと

呼ばれる。この静電容量は、次の式で表される。

$$C_0 = \frac{Q_0}{V} = \epsilon_0 \frac{A}{d} \dots\dots\dots (1)$$

A : プレート電極の面積
 d : プレート電極間の距離
 ϵ_0 : 真空誘電率

この真空コンデンサーの2つの電極板の間に誘電体を挿入すると、**図1**に示す通り、電極の電荷は Q まで増加する。

$$Q = Q_0 + Q' \dots\dots\dots (2)$$

Q_0 : 真空コンデンサーのプレート間の電荷
 Q' : プレート間に誘電体を挿入すると増加する電荷
 C : 誘電体容量

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon_r C_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} = \epsilon \frac{A}{d} \dots\dots\dots (3)$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0} \dots\dots\dots (4)$$

ϵ_r : 比誘電率

樹脂の比誘電率を推測するために、下記 Clausius-Mossottiの式を用いる。

$$\epsilon_r = \frac{(1+2a)}{(1-a)} \dots\dots\dots (5)$$

$$a = \frac{\sum P_i}{\sum V_i}$$

P_i : 各原子団のモル分極
 V_i : 各原子団のモル体積

モル分極およびモル体積の実測値を用いて算出された比誘電率は、実測値 (1MHz) に一致する精度が良いことが知

られている¹⁾。比誘電率の予測方法として Clausius-Mossottiの式が用いられているが、この式によると、比誘電率を低くするためには、モル分極率の小さな原子団とモル体積の大きな原子団を用いることが分かる。

比誘電率の値は誘電体の分極によって決まり、誘電体の分極は分子構造とその物理的状態に関連する。分子の極性は、双極子モーメントによって測定できる。分子双極子モーメントは、分子内のすべての原子間結合モーメントのベクトル和である。

実際、分子の誘電率と双極子モーメントの間にはこのような単純な関係があるだけでなく、他の構造要因の影響も受ける。分子内の極性基の位置に応じて、誘電率への影響が異なる。一般的に、分子の主鎖にある極性基の移動度は低く、極性基の配列は主鎖のコンフォメーションによって変化するため、この極性基が誘電率に与える影響は小さくなる。側基の極性基、特に柔軟な極性側基はより可動性が高く、誘電率に大きな影響を与える。また、分子構造の対称性も大きく影響し、対称性が高いほど誘電率は小さくなる。液体状態の分子は、固体状態の分子よりも移動性が高く、誘電率に大きな影響を与える。

誘電正接とデバイ緩和

誘電正接とは、実際のコンデンサーの抵抗によって消費されるエネルギーと、交流電場下でコンデンサーに保存され

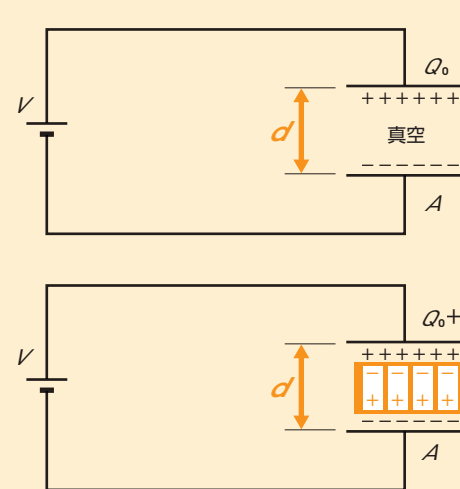


図1 直流の場合のコンデンサ図

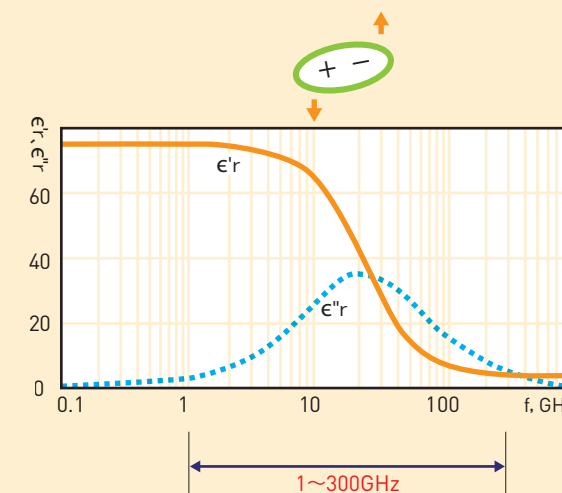


図3 水(30°C)のデバイ緩和現象²⁾

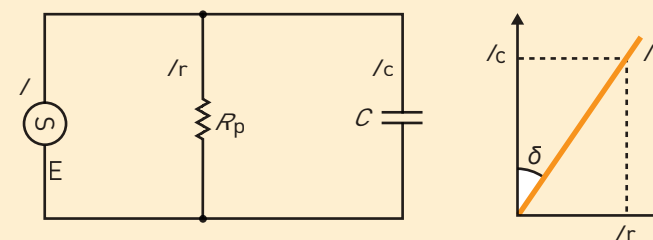


図2 交流の場合のコンデンサ図

たエネルギーの比率である **図2**。

誘電正接 ($\tan\delta$) の定義は次のとおりである。

$$\frac{I_r}{I_c} = \frac{1}{\omega C R_p} = \tan\delta \dots\dots\dots (6)$$

C : 理想的なコンデンサーの静電容量
 I_c : 充電電流
 I_r : 損失電流
 R_p : 非理想的なコンデンサーの寄生抵抗
 δ : 損失角
 ω : 波の角周波数

デバイ緩和は、双極子が交流電界に応答して生じる誘電緩和現象である。電界の変化に対して低周波で追従できていた双極子であっても、高周波では応答

しにくくなり、電界の位相から遅れるようになる。その応答し易さは緩和周波数 f_r により表現される。

例えば、低周波数 $f < f_r$ においては、双極子は電界と同位相で運動できることから大きな分極をもたらす、誘電率実部は大きな値を示す。

一方、高周波数 $f > f_r$ においては、双極子の運動が電界の変化に追いつかないため、誘電緩和の影響は軽減される。

デバイ関係式:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(1 - j\omega\tau)} = \epsilon' - j\epsilon'' \dots\dots\dots (7)$$

ϵ^* : 複素誘電率
 ϵ_∞ : 高周波上限での誘電率
 ϵ_s : 静的な低周波誘電率

ω : 場の周波数
 τ : 媒質の緩和時間

$$\text{実部 } \epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(1 - \omega^2\tau^2)}$$

$$\text{虚部 } \epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{(1 - \omega^2\tau^2)}$$

ϵ'' とはデバイ緩和 (Debye relaxation) である。そして、誘電正接 ($\tan\delta$) という概念的定義は、次の通りである。

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{(\epsilon_s - \omega^2\tau^2\epsilon_\infty)} \dots\dots\dots (8)$$

緩和周波数 f_r が一つである場合に記述される誘電緩和過程の例として、純水の誘電緩和挙動を **図3** に示す³⁾。交流電界の周波数が 22GHz を超えると、配向の分極が電場の変化に追いつかなくな

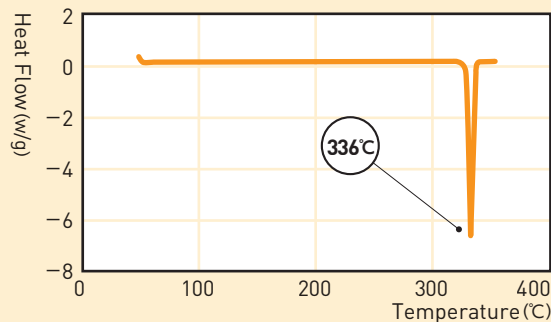


図4 PQ-60の示差走査熱量測定(DSC)

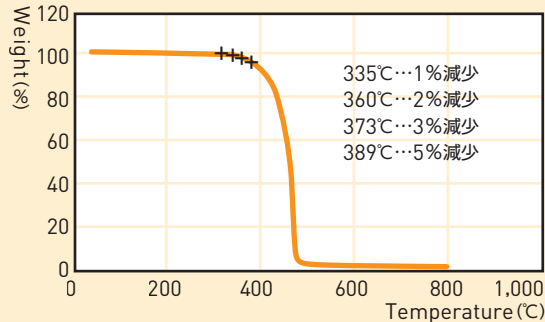


図5 PQ-60の熱質量分析(TGA)

り、水分子の双極子回転と配向のシフトが徐々に減少し、 ϵ'' と ϵ'' も徐々に減少する⁴⁾。

分子の誘電正接に影響する要因としては、分子のサイズ、極性基の濃度、極性基またはセグメントの振動や回転⁵⁾、および、架橋度が含まれる。その他に、ポリマー中に残っている微量の触媒、イオン、極性溶媒、水分も誘電正接に左右すると考えられる。

本研究ではClausius-Mossotti式、デバイ緩和等の誘電理論により絶縁材料用難燃剤を設計・検証する。具体的には、5Gおよび6Gの移動通信分野などに用いられる高周波用プリント配線板や封止材料に適用可能な絶縁材料を想定し、

高耐熱性と低誘電を示す難燃剤を設計し、その特性を解析する。

PQ-60の特長

PQ-60は分子骨格が平面剛直な構造をとっているため、分子が密に並び、結晶化しやすく、高い屈折率($n=1.70$)と高い耐熱性(融点=336°C/熱分解温度=373°C)を示す^{図4、図5}。結晶状態では、分子骨格の動きが凍結し、骨格上の極性基の配向移動が困難になる。分子内の極性基は互いに対称であり、電界下での分子の動きを低減し、低極性ペンダント基は交流電界下での振動と回転を低減し、超低誘電正接の特性が予想できる。

図6に認められるように、PQ-60は結晶性粒子の長いストライプである。クロロホルムに溶解して再結晶化した場合には、図7に現れているように直方体の結晶が光学顕微鏡で明瞭に観察できる。このような直方体の結晶粒子は、樹脂と混合して硬化させた後、硬化物の熱膨張を小さくするのに役立つ。PQ-60の粒径D50は2 μ m未満であり、樹脂中のPQ-60の分散は良好と考えられる。

5Gと6G通信の分野における、プリント回路基板や半導体パッケージ材料に使用される一般的な低誘電特性ポリマーには、LCP(液晶ポリマー)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、PPE(ポリフェニレンエーテル)、変性BMI(ビスマレイミド)、

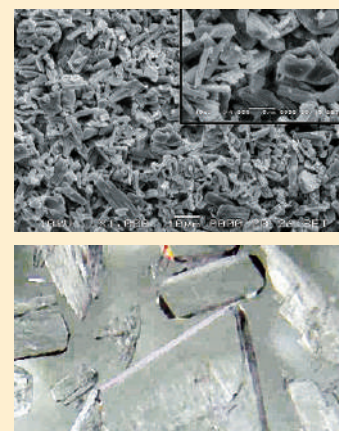


図6 PQ-60の走査電子顕微鏡(SEM)分析

図7 PQ-60の光学顕微鏡写真

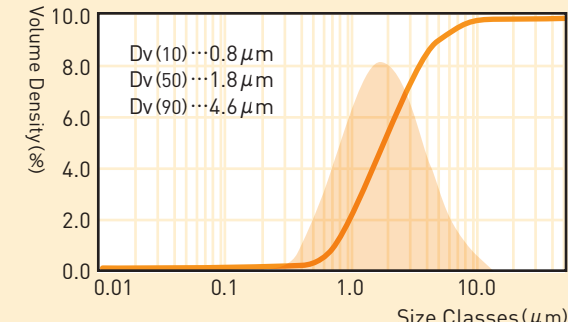


図8 PQ-60の粒度分析

PI(ポリイミド)およびスチレン系樹脂が含まれている。これらの樹脂のうち、PPE、変性BMI、スチレン系樹脂は難燃性が不十分であり、難燃剤を添加して難燃性を向上させる必要がある。

PQ-60の応用例

モバイル通信装置の開発動向は高速化および小型軽量化に向かっており、高密度基板が従来の基板にとって代わるようとしている。その基板も薄型化、多層化、高密度化に向かい、同時に半導体も埋め込む内蔵化(Embedded)に移行し、低誘電性であるとともに難燃性であるという特性が、基板材料やパッケージ用材料に対して求められると考えられる。

1,2-Bis(vinylphenyl)ethane(簡称BVPE)単独重合の硬化温度は165°C、硬化物のガラス転移点Tgは350°Cで、10GHz周波数での ϵ_r は2.5、 $\tan\delta$ は0.0012を示す。BVPEは溶媒に可溶であるが、結晶が容易に沈殿し、処理が困難であることが知られている。そのため、脂肪アミン変性BMI(B-5710)を使用し、BVPEとPQ-60を混合して、その欠点を改善した。それぞれの重量比B-5710:BVPE=50:50、B-5710:BVPE:PQ-60=50:50:30をMEK(メチルエチルケトン)に溶かし、その樹脂溶液

の中に0.1phrのDCP(1,2-ジクロロプロパン)を加えて、硬化温度は90°C/2時間+120°C/2時間+150°C/2時間+180°C/2時間、最後に230°C/2時間で、硬化させて均質な硬化物を得た。上記の硬化物の ϵ_r 、 $\tan\delta$ 、Tg、UL-94を測定した結果を表2に示す。

自動車の制御用電子機器は、高温多湿などの極限環境にさらされる場合があるので、その中に半導体封止材料として用いられる絶縁性高分子には誘電特性と耐熱性が求められる。また、封止材料に添加する難燃剤が有する誘電特性に加えて耐熱性についても検討する必要がある。

表3に示すように、ベンゾオキサジン変性ビスマレイミド樹脂(B-36TP)に添加するPQ-60難燃剤の量が増えると熱分解温度(Td3/Td5)および比誘電率(ϵ_r)の値も高くなるが、誘電正接($\tan\delta$)と熱膨張係数(CTE)が低下する。B-36TPは、PQ-60を30phr以上に添加すると硬化物の難燃性(UL-94、V-0)が達成される。

おわりに

本研究では、5Gから6G通信技術の急速な発展にともない、誘電理論に基づき、分子構造の精密制御の視点から、環境負荷を低減できる耐熱性リン系難燃

剤を設計されていた。無線通信や車載電子材料向けの耐熱性高分子材料は、超低誘電正接、難燃性、耐熱性、低熱膨張、高屈折など多機能化を実現し、高周波通信部材やパワーモジュールの信頼性、安全性を確保すると考えられる。



郭 碧濤(工学博士)
晋一化工股份有限公司
社長兼 事業本部 本部長
立大開発グループ研究会 主席
☎ 886-2-77335355
✉ 8131@cychi.com
<https://www.chinyee.com.tw/>

参考文献

- 1) 柿本雅明、高橋昭雄監修：“エレクトロニクス実装用基板材料の開発”、シーエムシー出版(2010) p121~122.
- 2) 倉田直樹、福岡孝博、望月周：“低誘電率感光性ポリイミドの開発”、ポリイミド最近の進歩(2001) p116.
- 3) 加藤悠人：“誘電率等材料定数の測定技術と標準供給に関する調査研究”、研計量標準報告 Vol.9、No.1(2014) p101.
- 4) Agilent：“Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of 29 Materials”、<http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-2589EN.pdf>(2006) p12.
- 5) 何曼君、張紅東、陳維孝、董西俠：“高分子物理”、復旦大学出版社(2019) p263 & p268.

表1 PQ-60の特長

リン含有量 (wt%)	11.0~12.0
融点/DSC (°C)	336
屈折率 n^{20}	1.700
粒子径D (50) (μ m)	<2
Td3/TGA (°C)	373
Td5/TGA (°C)	389
水分量 (%)	<0.10

表2 B-5710/BVPE系におけるPQ-60の添加特性

B-5710 (Wt)	BVPE (Wt)	PQ-60 (Wt)	Tg (°C)	ϵ_r (10GHz)	$\tan\delta$ (10GHz)	UL-94
50	50	0	207	2.47	0.0012	NG
50	50	30	206	2.46	0.0009	V-0

表3 B-36TPにおけるPQ-60の添加特性

重量比率 B-36TP:PQ-60	Td3 (°C)	Td5 (°C)	ϵ_r (10GHz)	$\tan\delta$ (10GHz)	CTE ppm/K	UL-94
100:0	349	375	2.20	0.0022	333	NG
100:20	352	378	2.23	0.0019	260	V-1
100:30	354	379	2.36	0.0016	236	V-0
100:50	355	380	2.41	0.0014	194	V-0