Ru 錯体触媒によるジシクロペンタジエン樹脂に 空気を内包させた超高周波用絶縁材料

正員 大島 弘安* 非会員 高亀 壽*
非会員 辻 篤樹* 非会員 脇本 幸雄* 非会員 木村 徹**

Air Containing Dicyclopentadiene Polymer Using Ruthenium Catalyst, for UHF Insulating Material

Hiroyasu Oshima*, Member, Hisashi Kohkame*, Non-member,
Atsuki Tsuji*, Non-member, Yukio Wakimoto*, Non-member, Toru Kimura**, Non-member

Data transmission speed in electronic systems has increased steadily as a result of the development of information technologies. The insulation materials used in these systems require a very low dielectric constant (ϵ_r) and a similarly low dielectric loss ($\tan \delta$). Such materials have been developed for satellite communications and high grade computer systems, however, operating speeds in popular electronics such as mobile or personal systems will also exceed 1GHz in the near future. When that happens, cost will become an even more important factor in the selection of high-performance insulation materials.

Dicyclopentadiene polymer (Metathene) has a ϵ_r of 2.51 and a $\tan \delta$ of 0.0029 at 1GHz. Moreover, Metathene containing air (63% air by volume) measures as low as 1.57 for ϵ_r and 0.001 for $\tan \delta$ at the same frequency.

This paper presents an assessment of the appropriateness of Metathene for high-frequency applications.

キーワード：比誘電率，誘電正接，超高周波，プラスチック，絶縁材料，ジシクロペンタジエン樹脂

Keywords: dielectric constant, dielectric loss, UHF, plastic, insulating material, Dicyclopentadiene polymer

1. はじめに

情報技術の発展と電子機器の高性能化に伴い機器が取扱う周波数は年とともに急激に上昇している。そして情報需要の増加に伴い今後もさらにそれが加速される見通しである。図1はそれらを時系列的に眺め、また近い将来を予測したものである⁽¹⁾。今が丁度1GHzを超える初年にあたる。

誘電(絶縁)材料を信号伝送路の構成部材の1つとして見たとき、1GHz以下の周波数領域では伝送する信号の減衰は誘電損失よりも表皮効果による導体損失の方が支配的であった。

しかし、1GHzを境に誘電損失の方が導体損失を上回り、以降周波数の増加に伴いその差は拡大する⁽²⁾⁽³⁾(図2)。

伝送路単位長さ当りの誘電損失 P_i (dB/インチ)は

$$P_i = k_1 f \sqrt{\epsilon_r} \tan \delta \dots\dots\dots (1)$$

また信号伝播速度 V (m/sec)は、光速を C とすると

$$V = k_2 \frac{C}{\sqrt{\epsilon_r}} \dots\dots\dots (2)$$

で表される⁽³⁾。

このためこのような周波数領域で使われる誘電(絶縁)材料には ϵ_r と $\tan \delta$ とが共に小さい値を持つ材料が望まれる。このような材料はこれまでも衛星通信や超高速コンピュータの分野などで用いられてきたが、これからは民需にまで大きく広がるのでそのコストが重視されるようになる。

これまでの開発過程を見ると、藤川らは1987年にガラス基材フッ素樹脂銅張積層板を紹介し⁽⁴⁾、つづいて1990年ポリフェニレンオキサイド(PPO)積層板を紹介した⁽⁵⁾。

また塚本らはプラスチック誘電体層に気泡体からなる層を含めたプリント配線基盤を1987年に特許出願し、実施例として $\epsilon_r = 1.1 \sim 1.2$, $\tan \delta = 0.001$ (1MHz)を得たと報告

* 金沢工業大学
〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1
Kanazawa Institute of Technology
7-1, Ohgigaoka, Nonoichi, Ishikawa 921-8501
** 日立化成工業(株) 総合研究所
〒308-8523 下館市大字下江連1250番地
Research & Development Center Hitachi Chemical Co., Ltd.
1250, Shimoezure, Shimodate 308-8523

している⁽⁶⁾。菅原らは平面アンテナの利得向上を目的にポリエチレンと空気を複合化し低 ϵ_r , 低 $\tan \delta$ を達成したと報告している⁽⁷⁾。樹脂自体が低 ϵ_r , 低 $\tan \delta$ であるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を繊維化し, その中に更に微小中空球体を分散させる手法が1989年に特許出願され, 実施例として $\epsilon_r = 1.5 \sim 1.8$ が得られたと報告している⁽⁸⁾。ガラスクロス入り熱硬化ポリフェニレンエーテル(PPE)では $\epsilon_r = 3.6$, $\tan \delta = 0.0022$ (1MHz) が得られガラスクロス入りPTFEの代替を狙っている⁽⁹⁾。加工性を重視して変性エポキシ樹脂系やベンゾシクロブテン樹脂系のものも開発され, 前者では $\epsilon_r = 4.0$, $\tan \delta = 0.0071$ (1GHz), 後者では $\epsilon_r = 2.7$, $\tan \delta = 0.0023$ (1GHz) を得たと報告している⁽¹⁰⁾。

現存する樹脂の中で ϵ_r , $\tan$ が最も低いものは PTFE である。さらに PTFE を延伸加工し連続多孔質としたゴアテックスでは空孔率 80% で $\epsilon_r = 1.16$ (計算値) となる⁽¹¹⁾。しかし反面 PTFE は生産性(成形性、加工性、寸法安定性など)に問題があり、溶剤に溶けず高融点かつ高熔融粘度であるため製造コストが高む⁽¹²⁾⁽¹³⁾。これらの欠点を補うため他の材料との複合化などが施される。例えばゴアテックス表面に熱硬化性接着層をコートしたものでは $\epsilon_r = 1.76$, $\tan = 0.003$ (1 MHz) となり、空孔内に熱硬化性材料を完全に

含浸させたものでは $\varepsilon_r = 2.8$, $\tan \delta = 0.0013$ となる。またゴアテックスの基本構造を極力残し、銅箔を耐熱性接着剤で接着したものは $\varepsilon_r = 1.52$, $\tan \delta = 0.0005$ (10GHz)であるが、これをガラスクロスで補強したものでは $\varepsilon_r = 1.76$, $\tan \delta = 0.0007$ (10GHz)となり、さらに機械的強度と接着強度とを高めるため高圧で積層すると空孔が減少するので $\varepsilon_r = 2.30$, $\tan \delta = 0.001$ (10GHz)に増加する⁽¹¹⁾。

このように電気的には最良の PTFE も機械特性を補強すると電気特性は低下し、一方 PTFE 以外は低 ϵ_r 化と低 $\tan \delta$ 化とが進められ両者のせめぎ合いとなっている。

図3の中で印は各種樹脂の ϵ_r , $\tan$ を比較したものであり、また印は複合化の目的が多様であり一概には比較できないが、文中に述べられた複合材料のそれを示したものである。

図3 各種樹脂と複合材料の特性
Fig. 3. Properties of some polymer and complexed material.

DCPD 樹脂は石油精製過程からその原材料を得るもので、これまでも DCPD 樹脂は存在した。しかしこれまでの DCPD 樹脂はタングスタンあるいはモリブデン系の触媒原料に活性化剤としてアルキル・アルミニウム類を衝突混合させ、触媒を作りながら DCPD を重合するもので、空気中の微量の水分や酸素と活性化剤とが急速に結合して触媒活性を失うため全工程を不活性ガスで密封することが必要であった。また複合材料に含まれる水分によって硬化阻害が生じるため他材料との複合化も難しかった。このためこの方法では多量の空気を内包させた DCPD 樹脂を安定に得ることはできなかった。1997 年カリフォルニア工科大学のグラブス教授によって開発された Ru 錯体触媒を用いる DCPD 重合法(メタセン)は触媒が高活性かつ安定なため空気雰囲気下での重合が可能となり、また種々の材料との複合化も容易となり新しい可能性が生まれた⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。本研究ではこの特徴を積極的に生かし、樹脂内部に多量の空気を内包させ ε_r , $\tan \delta$ を下げを試みた。

2. メタセンとは

DCPDの開環メタセシス重合樹脂は韌性に優れた熱硬化性樹脂である。DCPD樹脂は炭素骨格に水素が架橋した化合物で、その分子構造を図4に示す。

図4 DCPD硬化物の分子構造
Fig. 4. Molecular structure of DCPD Polymer.

メタセンは重合反応の調整が容易でマイルドな条件で硬化できるため発泡手段としてはあまり一般的ではないプラスチックバルーンなども使用できる。

図5にメタセンシート材(厚み3 mm)のサンシャインウェザーメーターでの耐候性試験結果を示す。照射3,000時間までは強度の低下は認められない。しかしメタセン硬化物は図4に示すように分子内に多くの二重結合と第三級炭素を含んでいる。これらのサイトは酸化され易く長時間空气中に放置しておくで硬化物表面に変色、脆性化等の現象が発生する。したがって長期間屋外で使用される部分や外観を重視する部分では塗装や密閉化によって酸素と紫外線を遮断する必要がある。

図5 耐候性試験結果
Fig. 5. Weathering test.

図6、図7に一般的な絶縁材料とメタセンシート材の ϵ_r , $\tan \delta$ を比較する。メタセンシート材はポリエチレン、ポリプロピレン、テフロンとほぼ同じ ϵ_r , $\tan \delta$ を持つことが分かる。

図6 メタセンと他の材料との ϵ_r の比較
Fig. 6. Comparison of ϵ_r for some materials.

図7 メタセンと他の材料との $\tan \delta$ の比較
Fig. 7. Comparison of $\tan \delta$ for some materials.

3. 空気を内包したメタセン

メタセンシート材はDCPDとRu錯体触媒とを重量比100:1で混合し、炉で硬化させて作成する。硬化条件は40℃1時間(1次硬化)140℃1時間(2次硬化)である。

3.1 空気を内包させる方法

空気を内包させる方法として次の3つを試みた。

(1) プラスチックバルーンを複合

DCPD100gにRu錯体触媒1gとプラスチックバルーン25gを加え形枠に流し込み硬化させる。

硬化条件

1次硬化 40℃ 1時間 炉内
2次硬化 140℃ 1時間 炉内

プラスチックバルーンは平均粒径50~80 μ mの中空バルーンである。バルーンの殻はアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルメタクリル酸等のポリマーの複合材料であり、バルーン中はイソペンタンと空気の混合物である。したがって厳密には内包される気体は空気だけではない。

(2) 攪拌機で空気を混入

DCPD100gにRu錯体触媒1gを加え、攪拌機で硬化開始まで攪拌する。

硬化条件

1次硬化 40℃ 1時間 ウォーターバス
2次硬化 140℃ 1時間 炉内

(3) 整泡剤を加え、攪拌機で空気を混入

DCPD100gにRu錯体触媒1g、整泡剤1gを加え、

撈拌機で硬化開始まで撈拌する。

硬化条件

1次硬化 40 1時間 ウォーターバス

2次硬化 140 1時間 炉内

整泡剤 信越化学工業(株) X-20-1612

図8にプラスチックバルーンを複合させた材料の断面拡大写真を示す。50～80μmのプラスチックバルーンがつぶれることなくほぼ均一に硬化物内に充填されていることが確認できる。

図8 プラスチックバルーン入りメタセンの断面写真
Fig. 8. Sectional view of balloon-contained-metathene.

3・2 空気を内包したメタセンの特性

(1) 試料の比重と空気含有率

試作した試料の比重と、それから計算で求めた空気含有率(%)を表1に示す。

空気含有率(%)

$$= \frac{\text{メタセンニート材の比重} - \text{測定試料片の比重}}{\text{メタセンニート材の比重}} \times 100$$

.....(3)

メタセンニート材の比重：1.03

表1 試料の比重と空気含有率

Table 1. Specific gravity and air content rate.

Sample	Approach	Specific Gravity	Air Content Rate (%)
A	Metathene + Plastic Balloon	0.38	63
B		0.36	65
C		0.38	63
D		0.37	63
E		0.38	63
F	Stirred	0.95	7
G		0.99	4
H	Metathene + Foam Control Agent	0.98	5
I		1.00	3

(2) 試料の高周波特性

試料A～Iの高周波特性を測定した。測定周波数は1MHz

～1GHz、恒温槽設定温度は25℃である。

測定器：HP4291 ヒューレットパッカード

RFインピーダンス・マテリアル・アナライザー

恒温槽：SU240Y タバイエスペック

ϵ_r , $\tan \delta$ の測定結果を表2に示す。また図9に ϵ_r の比較、図10に $\tan \delta$ の比較を示す(共に1GHz)。

表2 比誘電率、誘電正接の測定結果

Table 2. ϵ_r & $\tan \delta$ of sample.

Sample	AirContentRate (%)	Dielectric Constant (ϵ_r)	Dielectric Loss ($\tan \delta$)
A	63	1.57	0.0010
B	65	1.55	0.0011
C	63	1.58	0.0010
D	63	1.58	0.0017
E	63	1.57	0.0016
F	7	2.37	0.0050
G	4	2.42	0.0020
H	5	1.97	0.0035
I	3	2.18	0.0031
Metathene neat	0	2.51	0.0029

図9 比誘電率の比較

Fig. 9. Comparison of ϵ_r (1GHz)

図10 $\tan \delta$ の比較

Fig. 10. Comparison of $\tan \delta$ (1GHz).

空気を内包したメタセンはメタセンシート材に比べ ε_r , $\tan$ とともに改善されている。特にプラスチックバルーンを複合させたメタセンではメタセンシート材と比較して ε_r は約 40% 低減でき, $\tan$ は約 1/3 に低減できた。

3・3 試料の ε_r , $\tan$ の計算値との比較

空気を内包するメタセンの ε_r と $\tan$ について推計を試み, 実測値と比較する。

(1) ε_r の推計と実測値

複合材料の ε_r の推計には次の 3 つの方法があることが知られている。

$$\text{並列式: } \varepsilon = \left\{ \varepsilon_a - (\varepsilon_a - 1) X \right\} \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{対数式: } \varepsilon = \varepsilon_a^{(1-X)} \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{直列式: } \varepsilon = \frac{\varepsilon_a}{1 + (\varepsilon_a - 1) X} \dots\dots\dots (6)$$

(ε : 混合体の ε_r , ε_a : 樹脂の ε_r , X : 空気の体積比率)

3 つの推計値と実測値を比べると図 11 のようになる。整泡剤を用いたもの以外は推計値に近い値となっている。

図 11 ε_r の推計値と実測値の比較

Fig. 11. Comparison of ε_r , estimated and measured.

(2) $\tan$ の推計と実測値

メタセンと空気の並列構造であると見なし, メタセンシート材での誘電正接を $\tan \delta_0$ とし, 誘電損と静電容量はシート部分の面積比 ($1 \cdot X$) に比例すると仮定すると, 複合材料の $\tan$ (推計値) は,

$$\tan \delta = \tan \delta_0 \times \frac{1 - X}{1 + \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) X} \dots\dots\dots (7)$$

となる。

推計値と実測値を比べると図 12 のようになる。

プラスチックバルーン複合材は推計値に近い値を示している。

図 12 $\tan$ の推計値と実測値の比較

Fig. 12. Comparison of $\tan$, estimated and measured.

3・4 周波数特性

代表的な試料について ε_r , $\tan$ の 10MHz ~ 1GHz での周波数特性を図 13, 図 14 に示す。 ε_r , $\tan$ とともに全周波数域に亘って特異点はなく安定した値を示している。

図 13 ε_r の周波数特性 (10MHz ~ 1GHz)

Fig. 13. Frequency properties of ε_r .

図 14 $\tan$ の周波数特性 (10MHz ~ 1GHz)

Fig. 14. Frequency property of $\tan$.

3・5 プラスチックバルーン複合材の機械特性

プラスチックバルーン複合材の曲げ強さ, 曲げ弾性率を測定した。JIS K7203 に準じ 3 点曲げ試験で行った。結果を表 3 に示す。

表3 プラスチックバルーン複合材の機械特性
Table 3. Mechanical properties of balloon-contained-metathene.

Sample	Flexural Strength (MPa)	Modulus (MPa)
A	12.9	358
B	11.9	346
C	12.8	378
D	12.5	357
E	12.9	373
Average	12.6	362

4. おわりに

これまで述べてきたようにメタセンは生産性が良く、強靱で ϵ_r と $\tan \delta$ が共に小さい熱硬化性樹脂である。これにさらに空気を63体積%内包させることによって ϵ_r を1.57, $\tan \delta$ を0.001まで低減することができた。空気を内包させるにはプラスチックバルーンによる方法が最も作り易く、ばらつきが少なく、かつ推計値に近いものが得られた。これらのことから空気を内包したメタセンは超高周波に触れる配線板、ブッシング、スペーサー、充填材などに広い用途があるものと考えられる。それぞれの用途によって要求される電氣的・機械的特性は異なるであろうが、それぞれを満たすような他の材料との複合化と空気含有率を自由に制御する技術の開発とが待たれる。

最後に、本研究に対し有益な助言を頂いた石川県工業試験場繊維部 守田啓輔氏と化学食品部 豊田丈柴氏に感謝する。
(平成14年6月24日受付, 平成14年12月9日再受付)

文 献

- (1) 枝 洋樹・大石基之:「バスよりシリアル/GHz 伝送への決断 第1部次世代インターフェイス」, 日経エレクトロニクス, No.798, pp.104-109(2001)
- (2) 枝 洋樹・大石基之:「バスよりシリアル/GHz 伝送への決断 第3部実現技術」, 日経エレクトロニクス, No.798, pp.118-127(2001)
- (3) 碓井有三:「ボード上のGHz動作/定量分析が最良の処方箋」, 日経エレクトロニクス, No.812, pp.117-113(2002)
- (4) 藤川彰司・三沢英人・平川勝利:「高周波回路用プリント配線板材料」, 電子技術, Vol.29, No.8, pp.121-129(1987)
- (5) 藤川彰司:「高周波用プリント配線材料と特性」, 電子技術, Vol.32, No.4, pp.106-111(1990)
- (6) 塚本活也・政元京治・橋田義弘:「プリント配線板材料」, 公開特許公報, 昭62-69580
- (7) 菅原隆男・田崎 聡・山口 豊・太田雅彦・神谷雅巳:「平面アンテナ用低伝送損失基板MCL-100S」, 日立化成テクニカルレポート, No.12, pp.25-28(1989)
- (8) 佐藤喜昭:「低誘電率複合材料」, 公開特許公報, 昭64-60648
- (9) 鈴木鉄秋:「低誘電・高耐熱多層プリント配線板材料」, 電子材料, 1996/10, pp.64-69(1996)
- (10) 飛澤晃彦:「動作周波数の高速化に対応したプリント配線板LE, LB」, 電子材料, pp.106-109(2001-10)
- (11) 畠山 実・井上 博・羽崎芳人・浦上 明:「ゴアテックスプリント配線板」, 電子材料, 1991/10, pp.61-66(1991)
- (12) 水野康之・橋本大輔・高野 希・根岸春巳・杉村 猛:「高周波対応低伝送損失基板材料MCL-LX-67F」, 日立化成テクニカルレポートNo.34, pp.33-36(2000)

- (13) 佐瀬茂雄:「配線基板用材料の高速化対応と開発動向」, 信学技報, EMD2000-75, pp.9-12(2000)
- (14) R. H. Grubbs, et al.: High Activity Ruthenium or Osmium Metal Carbene Complexes for Olefin Metathesis Reactions and Synthesis Thereof, WO 96/04289, California Institute of Technology (1996-2)
- (15) R. H. Grubbs, et al.: High Activity Ruthenium or Osmium Carbene Complexes, WO 97/06185, California Institute of Technology (1997-2)
- (16) R. H. Grubbs, et al.: Peroxide Crosslinking of ROMP Polymers, WO 97/03096, California Institute of Technology. (1997-1)
- (17) 「他目的高機能DCPD樹脂 Metathene」, 日立化成テクニカルレポート, No.36, p.50(2001)

大島 弘安

(正員) 1959年金沢大学電気工学科卒業。同年(株)日立製作所入社, 鉄道用エレクトロニクス, 計算機制御システムなどの開発に従事。1992年金沢工業大学教授となり 現在に至る。電気学会, IEEE, 計測自動制御学会などの会員。工学博士。技術士(電気・電子部門)。

高亀 壽

(非会員) 1961年広島大学大学院修士課程(化学専攻)修了。同年(株)日立製作所入社。1980年日立化成工業(株)に転属。主に耐候性プラスチック, 電子材料用耐熱樹脂などエンジニアリングプラスチックの開発に従事。1996年金沢工業大学工学基礎教育課程講師に就任。工学博士。

辻 篤樹

(非会員) 2001年金沢工業大学経営工学科卒業。同年金沢工業大学大学院工学研究科修士課程経営工学専攻入学, 現在に至る。

脇本 幸雄

(非会員) 2001年金沢工業大学経営工学科卒業。同年金沢工業大学大学院工学研究科修士課程経営工学専攻入学, 現在に至る。

木村 徹

(非会員) 1979年東京理科大学工学部工業化学科卒業, 同年日立化成工業(株)入社, 強化プラスチック複合材料, DCPD成形材料などの開発に従事 現在に至る。