高分子材料のマイクロ波誘電体特性

Dielectric Properties of Polymer Materials at
Microwave Frequencies

角田 誠*

1. はじめに

高分子材料のマイクロ波誘電体特性は、主として高分子バルクの特性和添加物効果によって決定される。高分子バルクの特性は、その高分子を構成する分子鎖の分子運動に基づく双極子運動（ダイポールモーメント）の大きさに依存し、添加物効果としては充填剤や微量の不純物、および吸水量などがあげられる。

したがって、ここでは、一般的な高分子バルクのマイクロ波物性を、公表されているデータに筆者等のデータを追加しながら解説し、次に複合系について最近のいくつかの報告を紹介する。

Fig.1 Approximate positions of dielectric loss are shown on temperature and frequency.

2. 高分子のマイクロ波誘電緩和

高分子バルクのマイクロ波特性を論じる場合、まず高分子の分子運動を考える必要がある。たとえば、マイクロ波領域で誘電率 (ϵ') が急激に減少したり、誘電損失 (ϵ'') が極大値をもつのは、その高分子固有の分子運動の周期が観測の温度と周波数に一致するためである。この分子運動の種類としては次のものが顕著である。

Fig.1 は結晶性高分子の誘電損失の温度および周波数依存性を模式的に示したものであり、通常4つの分散が観測される。高温側から α , β , γ , δ と便宜上命名す

Fig.2 Relations between $\tan \delta$ and $\log f$ at room temperature for several polymers²⁾.

*Sei Tsunoda. 三菱電機(株)材料デバイス研究所/Mitsubishi Electric Corp., Materials & Electronic Devices Lab.

る。 α 分散は結晶分散あるいは α_c 分散とも呼ばれ、結晶表面の運動に起因し、緩和強度の大きさはその結晶化度に依存する。 β 分散は α_a 分散とも表され、非晶質部分の分散であり、ガラス転移挙動を反映するものである。 γ 分散については諸説あるが、たとえば、高分子主鎖の局所的な運動などが考えられている。そして δ 分散は γ 分散よりさらに小さな運動単位に基づく運動を反映するものであり、たとえば化学的な構造欠陥、水や酸化生成物等の不純物などに基づくものとされている。このうち、マイクロ波領域で特に問題にされるのは γ 分散である。つまり、マイクロ波領域の周波数では、室温付近にこのモードが出現するのである。しかも γ 緩和の観測のされかたは、大別して有極性の高分子と無極性高分子で異なるものである¹⁾。以下に両者の違いをデータに基づいて説明する。

2.1 無極性高分子のマイクロ波特性

Fig.2は、汎用の無極性直鎖状高分子について過去測定されているデータを、A.J.Burが室温下での誘電損失率($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$)の周波数依存性としてまとめたものである²⁾。

・ポリエチレン (PE)

汎用高分子の中でも、PEの電気物性は最も詳細に調べられている。PEの融点(T_m)は130℃であり、ガラス転移温度(T_g)は-30~-50℃である。Fig.2において、PEの室温下での $\tan\delta$ 値は周波数の増加とともに上昇し、1 GHzで極大値をとっている。このピークは γ 緩和に由来するものであり、緩和強度の大きさはPEの非晶部分の割合、すなわち密度の逆数に依存する。こ

Fig.3 Arrhenius plot of polyethylene³⁾.

Fig.4 Temperature dependence of ϵ' and ϵ'' at 2,400 MHz for crosslinked polyethylene.

の分散を理解する意味で、Fig.3にPEで観測される各分散について温度・周波数換算を表す Arrhenius プロットを示す³⁾。ここで、緩和時間(τ)は、

$$2\pi f_{\max}\tau = 1$$

で表される。 $f_{\max}$ は分散のピーク周波数である。この図から、100 kHzにおいては-100℃付近に観測される γ ピークも、マイクロ波帯では室温付近にシフトしてくることがわかる。

また、PEの T_m は130℃であるが、架橋すると耐熱性は上昇する。Fig.4は放射線で架橋したPEの2,400 MHzでの誘電性温度特性である。140℃においても誘電率(ϵ')、誘電損失(ϵ'')とも小さな値で安定している。

・ポリプロピレン (PP)

PPの T_m は170℃、 T_g は0℃でPEよりも耐熱性においてすぐれている。Fig.2において、5 kHz付近に β 緩和に基づく $\tan\delta$ ピークが観測され、それより高周波側では $\tan\delta$ 値は単調減少し、PEの場合のようにマイクロ波領域にピークは観測されない。これは、PPの γ 分散が力学的な粘弾性測定には現れるが電気的な誘電測定では観測されないためである。

また、Fig.2にはPEとPPの共重合体のデータも示したが、共重合体では2 MHz付近に新しい分散が出現している。この分散はPEの γ 分散と β 分散が重畳したものである。

・ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

PTFE (商品名: テフロン) の T_m は327℃で、PPよりもさらに耐熱性にすぐれた高分子である。結晶化度の高いPTFEはハイグレードな電気絶縁材料として200℃近くの温度でも使用できる。Fig.2に示されるよ

Fig. 5 Relation between $\tan \delta$ and $\log f$ at room temperature for polystyrene.

うに、100 kHz 以下の周波数域においては $\tan \delta$ 値は他の高分子よりも小さいが、マイクロ波域では増加し、200 MHz で極大をもっている。この分散も γ 分散に由来するものであり、ピークの高さは非晶部の存在割合に依存する。

・ポリスチレン (PS)

PS は側鎖に剛直なフェニル基を有する代表的な芳香族系の無極性高分子である。PS の γ ピークは 1 kHz では -227°C に観測され、活性化エネルギーは $3.3 \text{ kcal} \cdot$

mole^{-1} と PE と比較すると極めて小さい。したがって、これを室温に換算すると 10^{12} Hz に相当する。Fig. 5 は近赤外域のデータ⁴⁾も含めた $\tan \delta$ 値の周波数特性をプロットしたものであるが、マイクロ波域の $\tan \delta$ の立ち上がりが γ ピークに由来していることがわかる。また、PS はマイクロ波領域においても誘電損失の非常に小さい高分子という特徴がある。

2.2 有極性高分子のマイクロ波特性

・ポリ塩化ビニル (PVC)

PVC は T_g が 95°C の有極性高分子である。Fig. 6 に示すように室温下では 10 kHz に γ 分散のピークが観測される⁵⁾。このピークは温度上昇と共に高周波側にシフトしてゆくがマイクロ波領域では不明確になってしまう。有極性高分子の特徴的な挙動である。これは、 γ ピークよりも低周波側には β ピークが存在し、低温域では両者の分子運動のモードがそれぞれ分離されているが、温度上昇とともにそのモードが重なってしまうためである。Fig. 7 に PVC の β と γ についての Arrhenius プロットを示す³⁾。高温高周波域で β 緩和が γ 緩和に近づいてゆくのわかる。また Fig. 6 に示されるように、温度上昇と共に見かけの γ 分散の緩和強度も上昇してくる。この効果は PVC に可塑剤を配合すると一層顕著になる。これは β ピーク (T_g と関係する) を低温側にシフトさせることによるのである。

・ポリメタクリル酸メチル (PMMA)

PMMA の T_g は 105°C で、側鎖に大きなダイポールモーメントのメチルエステル基を有している。Fig. 8 に PMMA の誘電性周波数依存性の温度変化を示す。81 $^{\circ}\text{C}$ において 1 kHz に γ 緩和に基づく大きなピークが観測されており、PMMA の γ 緩和の挙動も PVC の場合と

Fig. 6 Frequency dependence of ϵ' and $\tan \delta$ for poly(vinyl chloride)⁵⁾.
20 $^{\circ}\text{C}$ (○), 47 $^{\circ}\text{C}$ (●), 76 $^{\circ}\text{C}$ (◐), 96 $^{\circ}\text{C}$ (◑)

Fig. 7 Arrhenius plot of poly(vinyl chloride)³⁾.

Fig.8 Frequency dependence of ϵ' and $\tan \delta$ for poly (methyl methacrylate).
-12°C (○), 23°C (◐), 81°C (●).

高温域では同様である。PMMA の場合、23°Cにおいて、10 MHz あたりに γ 緩和のショルダーとして δ 緩和が観測されている。81°Cの10 GHz での $\tan \delta$ の立ち上がりは δ 緩和によるものである。

・ポリフッ化ビニリデン (PVDF)

PVDF は T_m が 171°C, T_g が -50°C の高分子で、焦電

性や圧電性を示すことが知られている。室温下における PVDF の誘電特性では、Fig.9 に示すように、20 MHz 付近に β 分散に基づく大きな誘電損失ピーク ($\tan \delta_{\max} = 0.2$) が観測される。

PVDF は通常、延伸して使用され、この場合誘電異方性の出現することもよく知られている。大崎は、延伸比 3.0 で一軸延伸した PVDF のマイクロ波誘電測定を β 緩和ピークより少し高周波側で行い、延伸軸方向よりも横方向のほうが ϵ' , ϵ'' とも大きな値を示すことを報告している (Fig.10)⁶⁾。この誘電異方性については、ポリエチレンテレフタレート (PET) においても観測されており⁷⁾、延伸効果として非晶領域の分子が延伸方向に配列し、ダイポールが高分子主鎖と直交しているためとしている。

3. 高分子複合系のマイクロ波誘電特性

以上、高分子バルクのマイクロ波域の誘電特性について述べてきたが、次に複合系になった場合についての最近の報告を簡単に紹介する。

・ポリアセチレン

ポリアセチレンは、導電性高分子として注目されている。ポリアセチレンは単独では $\sigma = 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度であるが、これにドナーあるいはアクセプターをドーピングすると容易に $\sigma = 10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度のものが得られるようになる。この伝導度は 30 GHz の周波数で測定してもほとんど変化せず、伝導に寄与しているキャリアが、電子またはホールであることが確認されている⁸⁾。従来、一般的に行われていた高分子の導電性付与にアルカリ金属塩などの添加があったが、この場合の伝導機構はイオン伝導であり、測定周波数の上昇とともに伝導度は低下

Fig.9 Frequency dependence of ϵ' and $\tan \delta$ at room temperature for poly (vinylidene fluoride).

Fig.10 Frequency dependence of ϵ' and ϵ'' at 20°C and 65% R.H. for uniaxially stretched poly (vinylidene fluoride), draw ratio of 3.0⁹⁾.
transverse direction (○), machine direction (●)

するものであった。

・繊維強化複合材料

繊維強化複合材料である CFRP や GFRP は、炭素繊維やガラス繊維を高分子中に含有させたものであるが、前者は導電性、後者は絶縁性である。繊維配向を利用した一方向強化材におけるマイクロ波特性がト部等によって報告されている⁹⁾。 $V_f = 55\%$ の CFRP の場合、4 GHz において、繊維方向の ρ は $7.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、直角方向では $8.0 \Omega \cdot \text{cm}$ を得ている。この値は、d.c. ではそれぞれ $1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ および $31 \Omega \cdot \text{cm}$ というこで、マイクロ波と d.c. ではほとんど変化しない。一方、ガラス繊維充填系では、ガラス繊維が絶縁体であることから、誘電異方性はマイクロ波領域においては観測されない。

・エポキシ樹脂の硬化とマイクロ波物性

エポキシ樹脂にアミン類や酸無水物を配合して加熱すると重合反応し、三次元高分子が生成する。この重合反応過程を J. Jow 等はマイクロ波物性測定により追跡している¹⁰⁾。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂をアミンで硬化させた場合、2.45 GHz の ϵ'' は反応初期過程において急激に立ち上がり、極大値 ($\epsilon'' > 1.0$) をとった後、急激に減少することを見出している。この場合の ϵ'' 値は、反応過程で生成する活性種の量を反映したものであるとしている。

4. ま と め

以上、高分子材料のマイクロ波誘電特性を概説してきたが、高分子材料単体の特性としては、低周波特性のように緩和時間の長いイオン伝導の寄与等を考える必要がなく、高分子構造に由来する極性と温度依存性だけを考慮すればよいのである。しかし、実用材料においては複合系になっている場合が多く、やはり使用に際しては注意する必要があると考える。

参 考 文 献

- 1) Y. Ishida, Kolloid Z. Z. Polym., **168**, 29 (1960)
- 2) A. J. Bur, Polymer, **26**, 963 (1985)
- 3) P. Hedvig, "Dielectric Spectroscopy of Polymers" (Hilger, 1977)
- 4) J. R. Birch and R. N. Clarke, The Radio and Electronic Engineer, **52**, 565 (1982)
- 5) A. R. Von Hippel, "Dielectric Materials and Applications" (Wiley, 1954)
- 6) S. Osaki, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., **28**, 147 (1990)
- 7) S. Osaki, Polym. J., **19**, 821 (1987)
- 8) A. Feldblum, Y. W. Park, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, W. F. Karasz and J. C. W. Chien, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **19**, 173 (1981)
- 9) ト部 啓, 四方田重昭, 日本複合材料学会誌, **13**, 271 (1987)
- 10) J. Jow, M. C. Hawley, M. Finzel and T. Kern, Polym. Eng. Sci., **28**, 1450 (1988)

〔執筆者紹介〕

角田 誠 (つのだ せい)

昭和 47 年大阪大学理学部卒業。同年三菱電機㈱入社。以来、高分子材料の開発に従事。現在、材料デバイス研究所高分子材料技術部グループマネージャー。