

ポリイミドを中心とした有機・高分子材料の高周波誘電特性

東京工業大学 物質理工学院・安藤 慎治

有機・高分子物質（分子性物質）の比誘電率（ D_k ）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_i と次の Clausius-Mossotti 式で結ばれている。なお本節では、高分子膜の誘電物性の計測上の制約（TE モード）から、面内方向の誘電物性と光学物性を考える。

$$P_t = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} = \frac{N\alpha_t}{3\epsilon_0} \quad (1)$$

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。

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面内屈折率 n_{TE} は、微視的な面内の電子分極率 α_e 、平均屈折率 n_{av} と次式で結ばれている。

$$P_{e(TE)} = \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{N\alpha_e}{3\epsilon_0} \quad (2)$$

ここで、 $P_{e(TE)}$ はモル電子分極であり、Debye の関係式を用いると、 P_t と $P_{e(TE)}$ の差（= モル双極子分極、 $P_{d(TE)}$ ）は、面内方向の永久双極子モーメント μ_{TE} と次式で結ばれる。

$$P_{d(TE)} = P_t - P_{e(TE)} = \left(\frac{D_k - 1}{D_k + 2} - \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} \right) \approx \frac{N_A \mu_{TE}^2}{9\epsilon_0 k_B T} \quad (3)$$

ここで、 N_A は Avogadro 数、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。電子分極のみの場合（ $P_t = P_{e(TE)}$ ）は $D_k = n_{TE}^2$ が成り立つ。(3)より環境温度も考慮すべきであり、また水(H₂O)が極めて大きな D_k を有することから、測定環境の湿度が高分子の誘電特性に与える影響は大きい。

図 1 に複素誘電率の実部（ D_k ）と虚部（誘電損失 D_f ）の周波数依存性（誘電分散）の模式図を示す。図の左側は双極子分極を含む電氣的領域、右側は原子分極（赤外振動）と電子分極からなる光学的領域と呼ばれるが、非イオン性高分子では、原子分極の寄与はほぼ無視できる。

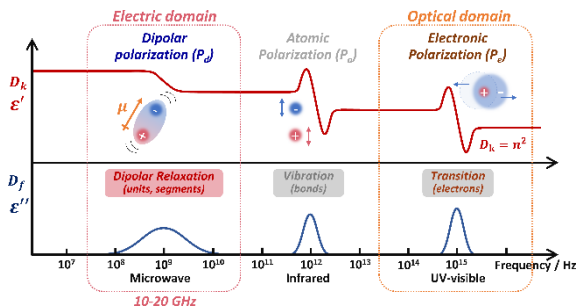


Fig. 1 Frequency dependence of complex permittivity.

図 2 に P_t, P_d, P_e の関係を模式的に示す。 P_t は D_k から、 P_e は屈折率から評価でき、 P_d はその差として算出される。

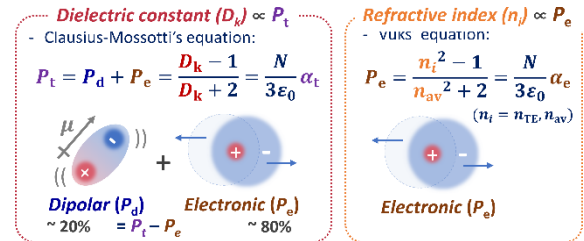


Fig. 2 Relations between three polarizations (P_t, P_d, P_e).

図 3 に 10 GHz における 15 種のポリイミド（PI）薄膜における D_k, D_f の実測値と極性基（=イミド基+エステル基）分率（ R_p ）および P_t, P_e, P_d との関係を示す。まず、 D_k は R_p と高い相関にあり、また D_k とほぼ比例関係にある P_t も、 $P_{e(TE)}$ と高い相関にある。これはすでに指摘されているように、PI の D_k がイミド基分率や n_{TE}^2 に概ね比例することと一致する。一方、PI の D_f は R_p との相関が見えないものの分類（色分け）が可能であり、かつ極めて興味深いことに D_f は $P_{d(TE)}$ と比較的高い相関にある。つまり D_f は μ_{TE} の局所運動により生ずるエネルギー損失であるため、誘電分極から電子分極の項を差し引いた $P_{d(TE)}$ によって良く説明され、これは(3)式とも符合する。

最後に、PI における誘電物性と光学物性にはともに強い異方性があり、実験値・解析値ともに等方的パラメーターでは有意な相関が得られにくいことを付記する。

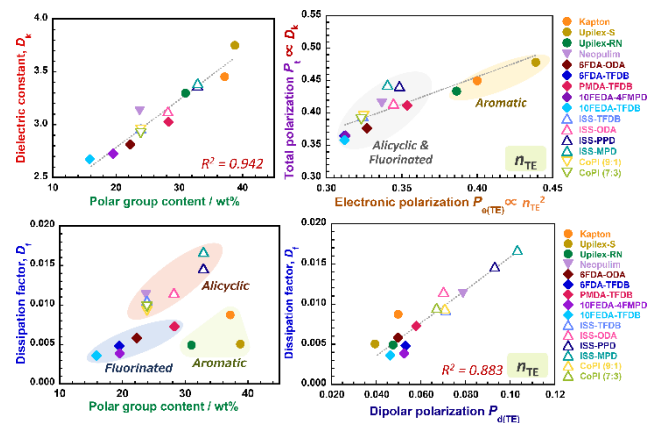


Fig. 3 Relations between the experimental values (D_k, D_f, P_t) versus the polar group content (R_p) and the electronic and dipolar polarizations ($P_{e(TE)}$ and $P_{d(TE)}$).

- 【文献】 1) ACS Appl. Polym. Mater., 2021, 3, 362–371.
2) 安藤慎治 ナノファイバー学会誌, 2023, 13 (印刷中).

謝辞：各種PI群の誘電・光学物性の測定・解析における澤田梨々花さん（修士学生）の貢献に感謝します。