

分子動力学シミュレーションを用いたポリイミドの分子構造と 高周波誘電特性の相関解析

東工大物質 ○細谷 亮平・劉 浩男・澤田 梨々花・安藤 慎治・古屋 秀峰

<序論>

近年の無線通信技術の発展に伴い、ミリ波領域 (30~300 GHz) やサブテラヘルツ波領域 (0.1~1 THz) の活用が期待されている。高速・大容量の通信を実現するため、材料開発においては高分子絶縁体の比誘電率 (D_k) と誘電正接 (D_f) の低減が重要視されている。分子動力学シミュレーション (MD) は誘電体の分子設計を行う上で効果的な手段として期待されるが、現実系との相関の低さが大きな課題となっている。その要因の一つに湿度の影響が挙げられる。回路基板や層間絶縁膜などに使用されるポリイミド (PI) の場合、誘電特性に対する吸水率や相対湿度の影響は無視できないが、それらの関係性に関する報告の少なさが、MD の材料開発への利用を困難なものとしてきた。最近、安藤ら¹は精密に調湿した環境下で 15 種の PI の誘電特性を測定して D_k と D_f の湿度依存性を定量的に明らかにし、また 25~330 GHz における D_k と D_f の周波数依存性を計測²することにより、様々な PI の誘電特性と湿度、周波数の関係性が明らかになりつつある。そこで本研究では、参考文献 1 内の 13 種の PI (Fig. 1) の D_k と D_f を MD を用いて算出し、実測値との相関を検証した。また、それらの 1~500 GHz における周波数依存性を解析するとともに、分子ダイナミクスの観点から構造と誘電特性の関係性を考察した。

<計算方法>

1. MD : PI のシミュレーションモデルは高分子物性自動計算プログラム RadonPy³ (MD シミュレータ : LAMMPS) の自動計算スキームを用いて作成した。力場には GAFF2_mod を適用し、約 1000 原子×10 分子の系を 600 K で作成した後、21-step の降温プロセス⁴によって 300 K のアモルファス構造を作成した。さらに、密度やポテンシャルエネルギー等の安定性を指標に、1 atm の NPT 平衡化計算を 5~100 ns まで実施した。誘電特性は、300 K、1 atm で XYZ 軸の各方向に 1~500 GHz の交流電場を印加する方法を用いた。

2. D_k と D_f の算出 : 双極子モーメントの変化から電束密度を算出し、電束密度の周期変化を複素解析することにより D_k と D_f を取得した。また、電子分極による寄与を考慮し、RadonPy の計算過程で得られた屈折率 (n) の二乗を補正項として MD の結果に加算した。

3. 分子ダイナミクス : トラジェクトリデータから、系内に存在する全ての二面角構造の時系列データを抽出し、電場の時系列データと相互相関解析を実施した。得られた相関係数の周期変化から、電場に対する構造の応答の位相差を解析した。

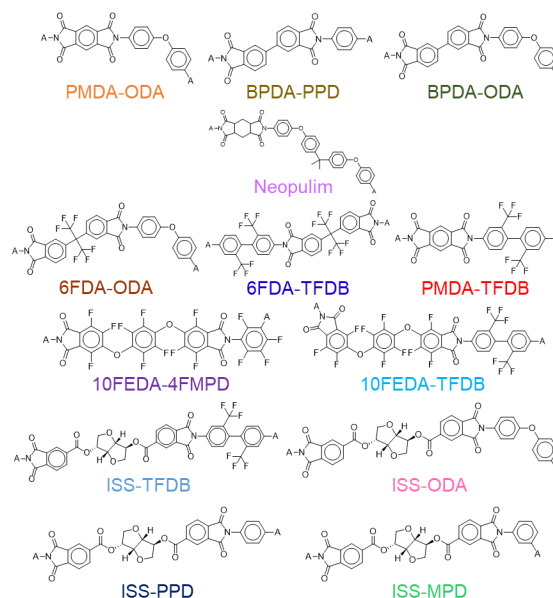


Fig. 1 Monomer unit structures of PIs.

<結果と考察>

10 GHz における実測値と MD によって得られた D_k 及び D_f の相関を Fig. 2 に示す。縦軸は 10~60 %RH 環境下での測定結果から推定された 0 %RH の外挿値¹を用いた。 D_k と D_f どちらも実測と高い相関性を示すことから、MD の結果を基に PI の誘電特性が十分に議論可能であることが確認された。MD による D_k と D_f の周波数依存性 (1~500 GHz) を Fig. 3 に示す。 D_k はいずれも周波数の上昇に伴って低下する傾向を示し、酸無水物部に大きな ISS 基を持つ PI の低下が顕著である。 D_f に関しては、全ての PI が 50 GHz 以上で増加する傾向を示したが、その増加率には有意差が見られた。Fig. 3 で顕著な変化を示した 30~300 GHz 領域について、曲線の傾きから D_k と D_f の変化率 (それぞれ k_{Dk} , k_{Df}) を算出したところ、構造に共通性のある PI が類似した変化傾向を示すことが明らかとなった (Fig. 4 : 絶対値が変化率の大きさに相当する)。この特徴は、44~48 %RH における測定結果²には見られないことから、

Molecular Dynamics Simulation Analysis of Correlation between the Structure of Polyimides and the Dielectric Properties in the Higher Frequency Range

Ryohei Hosoya, Haonan Liu, Ririka Sawada, Shinji Ando, Hidemine Furuya (School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S1-20 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

Tel: +81-3-5734-3551, E-mail: hosoya.r.aa@m.titech.ac.jp

PI への水吸着が周波数依存性に影響することが示唆される。高周波数帯において低い D_k と小さな D_f を示す材料を設計する目的から考察すると、Fig. 3 と Fig. 4 の結果より、構造にフッ素基を導入することがきわめて効果的であると言える。また、嵩高い ISS 系 PI は相対的に k_{Dk} の変化が大きく、かつ k_{Df} の変化が小さい領域に集中するが、一方、剛直な PMDA-ODA や BPDA-PPD、BPDA-ODA は、 k_{Dk} の変化が小さく k_{Df} の変化が大きい領域に集中する傾向にあることから、分子鎖の動きやすさや自由体積なども D_k , D_f の周波数依存性に関係することが考えられる。

Figs. 3 と 4 はフッ素の含有量だけでなく、その結合様式も誘電特性に影響を与えることを示唆している。全フッ素化ポリイミド (10FEDA-4FMPD) は特に優れた誘電特性 (ともに低い D_k , D_f , k_{Df}) を示す一方で、ジアミン部に $-\text{CF}_3$ 基を有する TFDB 系 PI は幅広い周波数帯において D_f 値が高く、 k_{Df} が大きく変化することが確認された。電場と二面角構造の変化を相互相関解析したところ、 $-\text{CF}_3$ 基の周辺では印加電場に起因する運動が特に顕著であることと、Fig. 5 に示すように隣接した二つの $-\text{CF}_3$ 基間で位相の異なる乱雑な運動が誘起されやすいことが、誘電損失を増大させる原因と推測された。

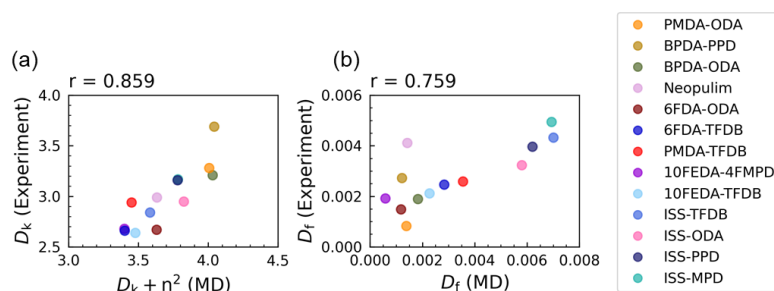


Fig. 2 Correlation between the experiment and MD for (a) D_k and (b) D_f at 10 GHz.

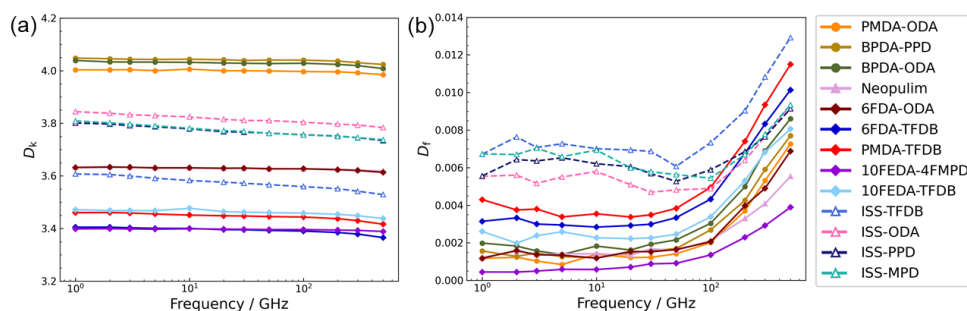


Fig. 3 Frequency dependence of (a) D_k and (b) D_f .

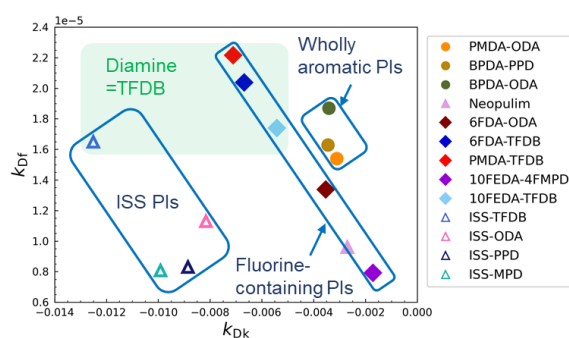


Fig. 4 Relationship between the decline rate of D_k and the increase rate of D_f in the 30-300 GHz range.

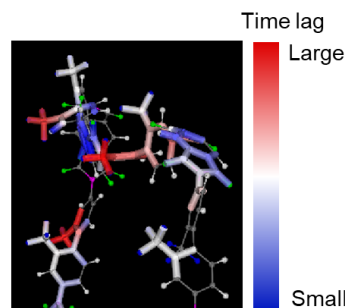


Fig. 5 Snapshot of PMDA-TFDB simulated at 100 GHz.

<謝辞>

本研究は、文部科学省「富岳」成果創出加速プログラム「データ駆動型高分子材料研究を変革するデータ基盤創出」(JPMXP 1020210314)、計算の一部は自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センター (課題番号: 23-IMS-C099, 24-IMS-C094) にて実施いたしました。

<参考文献>

- (1) Sawada, R.; Ando, S. *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128, 16, 6979–6990
- (2) Liu, H.; Sawada, R.; Yanagimoto, S.; Yanagimoto Y.; Ando, S. *Appl. Phys. Lett.* **2024**, 124, 232903.
- (3) Hayashi, Y.; Shiomi, J.; Morikawa, J.; Yoshida, R. *npj Comput. Mater.* **2022**, 8, 222.
- (4) Larsen, G. S.; Lin, P.; Hart, K. E.; Colina, C. M. *Macromolecules* **2011**, 44, 6944–6951.