

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06831

研究課題名（和文）ミリ波帯における超低損失コンポジット誘電体の材料設計指針の確立

研究課題名（英文）Material Design of Millimeter Wave Low-Dielectric Loss Composites

研究代表者

今井 祐介（IMAI, YUSUKE）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長

研究者番号：30356513

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：セラミックスフィラーをポリマーマトリックスに分散させたコンポジット材料のミリ波帯における低誘電損失化に有効な、低誘電損失セラミックスフィラーの組成・形状制御技術および表面状態制御技術を開発した。また、コンポジット誘電材料の材料設計に重要な、異形状を有するセラミックスフィラーの分散・配向状態がコンポジットの特性に及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、情報通信・ITS・セキュリティ等、さまざまな分野において、ミリ波帯を活用した技術の開発が進められており、それに伴ってミリ波デバイスに用いられる材料の高性能化が求められている。本研究により、低誘電損失化を図るフィラー表面処理技術、低損失セラミックスフィラーの合成技術、コンポジット中のフィラーの分散・配向状態に関する設計技術を高めることができた。これらの知見を活用し、各種ミリ波デバイスに用いられるコンポジット誘電材料の特性向上を図り、ミリ波技術の普及に貢献する。

研究成果の概要（英文）：We investigated the material design of polymer-based composites filled with ceramics particles, aiming for the development of low dielectric loss composite substrate materials suitable for millimeter wave applications. Low dielectric constant and low dielectric loss ceramics fillers, MgAl₂O₄, Mg₂SiO₄, and Zn₂SiO₄, with various shapes were successfully synthesized. Surface modification methodology useful to reduce dielectric loss was developed. Anisotropic dielectric properties of the composites were studied to clarify the effect of dispersion/orientation state of anisotropic-shaped hexagonal boron nitride fillers. Anisotropic thermal conductivity was also dependent on the filler orientation. These findings can be utilized for material design of low loss dielectric composites.

研究分野：ポリマー系複合材料

キーワード：高周波 コンポジット セラミックスフィラー 低誘電損失 異方性 配向

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、情報通信・ITS・セキュリティ等、さまざまな分野において、ミリ波を活用した技術の開発が進められている。それに伴い、各種デバイスに用いられる誘電材料に関しても、ミリ波用途に適した誘電特性を有する材料への要求が増している。比誘電率に関しては、デバイスサイズの小型化の観点(高比誘電率が望ましい)と信号伝搬速度や製造歩留まりの観点(低比誘電率が望ましい)から相反する要求があり、用途に応じて適度な値($\epsilon_r = 3\sim 6$ 程度の範囲内)に精密に調整できることが求められる。また、誘電損失に関しては、できる限りこれを低減する必要がある。さらに、高周波になるほど、誘電体内を伝搬する電磁波の波長が短くなることから、誘電特性の空間的な均一性の向上も求められている。

単独の材料系でこれらの要求をすべて満たすことは難しく、ポリマー系のマトリックスにセラミックフィラーを複合化した粒子分散型コンポジット材料が注目される。我々は、適切なフィラー材料の選択により、誘電損失の増大を抑制しつつ、比誘電率を任意に制御できるコンポジット材料創製の可能性があること、さらに、フィラーの特徴的な形状(柱状、板状等)を活かすことによって、コンポジット材料の低熱膨張率化、比誘電率の温度変化の抑制等の効果を得られることを見出している。しかしながら、未だ前述の誘電特性に対する要求を十分に満たす材料系を見出すには至っていない。その原因の一端は、コンポジット材料の誘電特性、特に損失を支配する要因に関する理解が不十分であり、また、損失を低減させる方法論が確立されていないことにあった。

2. 研究の目的

本研究では、コンポジット材料を構成する材料のうち、特にフィラーとして用いるセラミック粒子に着目し、低誘電損失化に資するフィラーの表面改質、精密組織制御による低誘電損失フィラー合成、フィラーの分散・配向状態の影響の解明、に関する研究を進めることで、低誘電損失コンポジット材料の設計指針を確立することを目指した。

3. 研究の方法

本研究では、超低損失コンポジット誘電材料の創製に向けて、主にフィラー粒子に着目して、種々の低誘電正接化フィラーを開発した。フィラー粒子に関する各検討の効果を比較検討するため、コンポジット化するマトリックスポリマーとしては、統一してアイソタクティックポリプロピレン(iPP)を用いた。iPPは汎用性プラスチックの中で最も誘電損失が低いもののひとつ($\tan\delta \sim 1 \times 10^{-4}$)であり、また、極性基を持たないため、セラミックフィラーから大きな影響を受けにくい。このため、様々なフィラーを用いた場合の誘電特性を比較するのに適している。フィラーとの混合方法や成形方法を変更することで、フィラーの分散・配向状態の制御を行った。

ミリ波領域の誘電特性を精密に評価する方法として、共振法を用いた。12GHz付近に TE_{011} モードの共振ピークを持つ円筒型空洞共振器を用いて、平板試料の面内方向の誘電特性を測定した。また、平衡型円板共振器法により、複数の TM_{0m0} モードの共振ピークから、対応する複数の周波数における平板試料面に垂直な方向(厚さ方向)の誘電特性を測定した。これらの測定から、コンポジットの誘電特性の異方性を評価した。

4. 研究成果

(1) 低誘電損失化に資するフィラーの表面改質

セラミックフィラーをポリマーマトリックスに分散させたコンポジット誘電体において、フィラー粒子表面の極性官能基数を抑制する表面処理の効果について検討を行った。平均粒径50nmの酸化マグネシウムナノ粒子をモデルフィラーとして用い、ナノ粒子表面のトリメチルシリル化処理を施し、iPPとのコンポジットの誘電損失の変化を調べた。空洞共振法により測定した誘電正接の値は、未処理のMgOナノ粒子を用いたものと比較して40%程度減少しており、ナノフィラー表面の極性官能基数の抑制が誘電損失の低減に有効であることを示した。また、走査型電子顕微鏡観察から、トリメチルシリル化処理によりiPPへのナノ粒子の分散性およびフィラーとポリマーとの密着性が大幅に向上していることも確認された。

(2) 精密組織制御による低誘電損失フィラー合成

スピネル系では中間スピネル構造を持つ $MgAl_2O_4$ 、珪酸塩系ではフォルステライト(Mg_2SiO_4)に着目し、Mgの拡散によるフィラー形状制御を目的として溶融塩法によるフィラーの形状制御の可能性について検討した。スピネル系では、出発原料のアルミナ粒子の形状を反映した板状および球状スピネルフィラーが得られた(図1)。またフォルステライト系でも同様に、シリカ粒子の形状およびサイズに依存した球状フィラーが得られ、フィラー形状・サイズを制御したフィラーの合成手法を確立した。さらに、これらのフィラーを分散させたコンポジットの比誘電率は、フィラーの充填量に依存し、Bruggemanモデルと良い一致を示した。また、誘電正接は、11GHz近傍の共振周波数において0.001以下を示し、コンポジット誘電体材料用フィラーとしての有用性も示した。

低損失フィラーの形状制御の可能性の検討として、ウィルマイト(Zn_2SiO_4)に対して溶融塩法

によるフィラーの形状制御の可能性とそれを用いたコンポジットの誘電特性について検討した。固相合成したウィルマイトに対し、KCl を用いることにより図2に示すように柱状ウィルマイトフィラーが得られ、KCl の添加量によりフィラーサイズが異なることが明らかとなった。10～30vol%の柱状ウィルマイトフィラーを充填したコンポジットの比誘電率は、図3から明らかのように、Bruggeman モデルと良い一致を示しながら、2.2～3.3まで変化した。また、誘電正接は30vol%充填したコンポジットにおいて、 4.5×10^{-4} であり、比較的低い誘電正接が得られている。これらの誘電特性は、固相合成したウィルマイトフィラーを用いたコンポジットの値とほぼ同等であり、フィラーの形状による顕著な差は認められず、低損失な柱状ウィルマイトフィラーが得られることが明らかとなった。

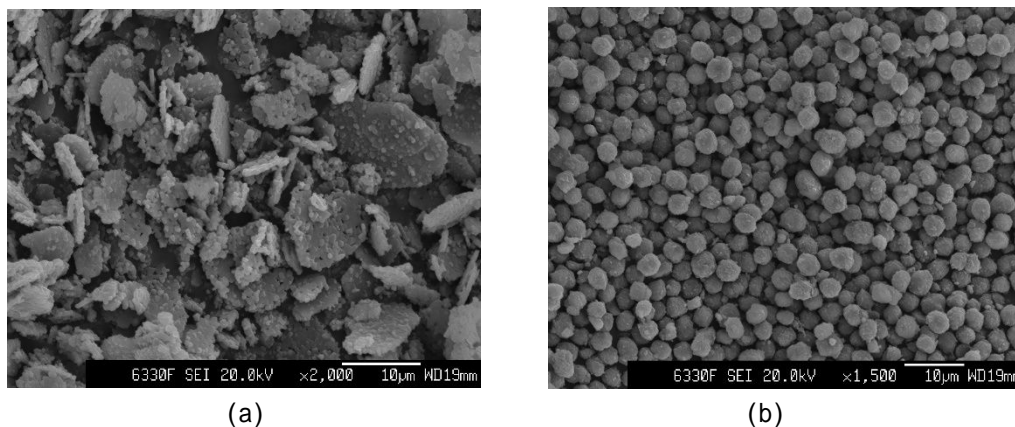


図1. (a)板状 $MgAl_2O_4$ フィラーと(b)球状 $MgAl_2O_4$ フィラーのSEM写真

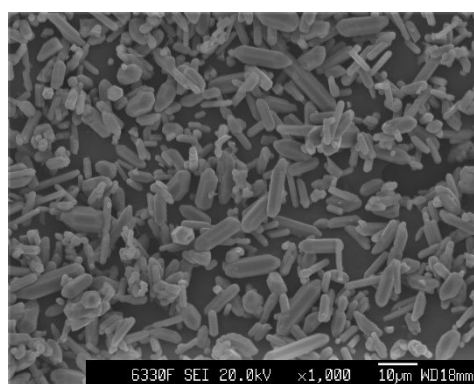


図2. 柱状 Zn_2SiO_4 フィラーのSEM写真

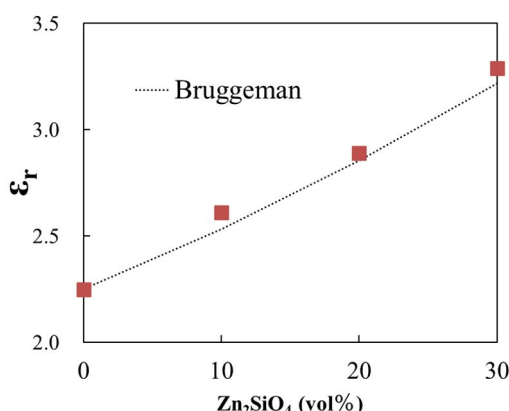


図3. iPP/柱状 Zn_2SiO_4 コンポジットの比誘電率の充填量依存

(3) フィラーの分散・配向状態の影響の解明

形状および特性に異方性を有するフィラーとして、薄片化処理を施した六方晶窒化ホウ素(hBN)を用い、フィラー濃度および配向状態の異なる平板状コンポジット試料を作製した。異なる共振モードを利用する複数の測定手法を用いることで、誘電特性の異方性を評価した。hBNは高熱伝導フィラーとしても知られており、配向制御はコンポジットの熱伝導特性にも大きく影響すると考えられる。

図4にhBN/iPPコンポジットの誘電特性の周波数依存性を示す。平衡型円板共振器法で測定した比誘電率は10～120GHzの範囲でほぼ一定の値を示した。一方、誘電正接に関しては、すべての周波数域で 4×10^{-4} 以下が維持されており、薄片化hBNをミリ波帯の低誘電損失フィラーとして活用できることを確認した。また、空洞共振法の測定結果との対比から、コンポジットの面内方向と厚さ方向の比誘電率には大きな差があることがわかった。さらに、フィラー濃度依存性において、面内方向の比誘電率はBruggeman則で表される増加挙動を示したが、厚さ方向はそれとは異なる挙動を示すことを見出した(図5)。この結果は、コンポジットの比誘電率の設計において、フィラー自身の比誘電率の異方性に加え、形状異方性に由来する配向状態の影響を考慮する必要があることを示していると考えられる。

熱伝導特性にも大きな異方性があり、平板試料に成形した場合には、面内方向の熱伝導率が厚さ方向に比べて10～20倍以上大きかった。これは、hBNの形状異方性により、平板面内への配

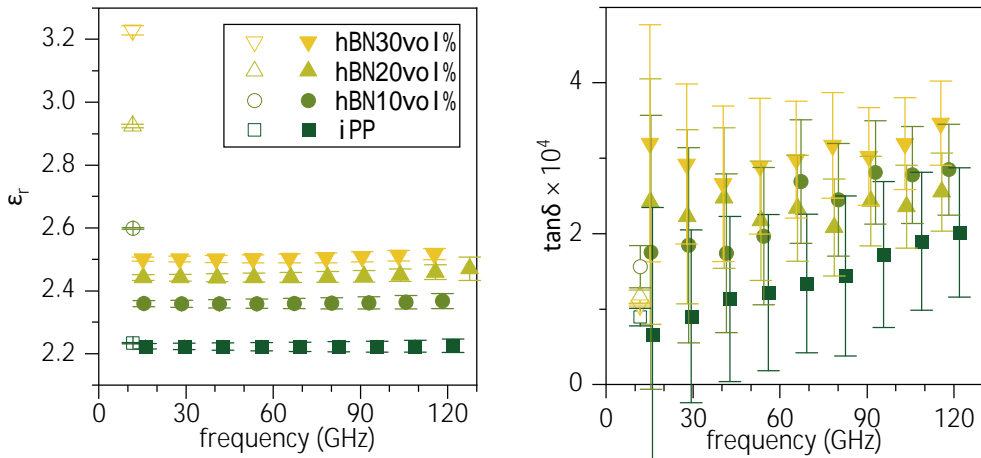


図4. hBN コンポジットの誘電特性の周波数依存性 (中空) 面内方向 (中実) 厚さ方向

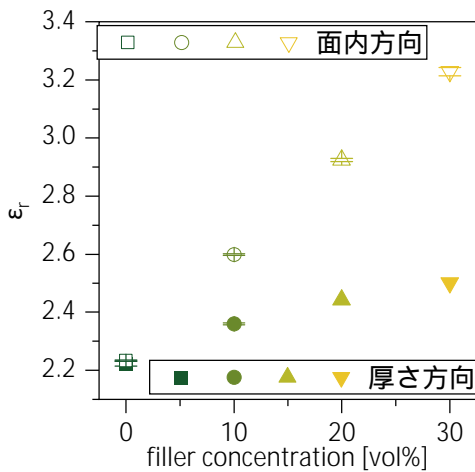


図5. hBN コンポジットの誘電特性のフィラー濃度依存性

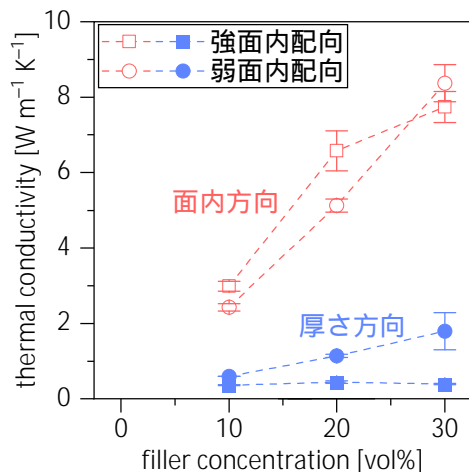


図6. hBN コンポジットの熱伝導率のフィラー濃度依存性

向が起こりやすいためであると考えられる。しかしながら、成形法を工夫しフィラーの配向を乱すことにより、実用的により重要である厚さ方向の熱伝導率を数倍向上することができた (図6)。配向の程度の異なる試料におけるフィラー濃度依存性は、比誘電率と熱伝導率では異なっていることが明らかになった。これらの知見を活用することで、高周波コンポジット誘電材料の材料設計の最適化を図ることができると期待される。

(4) 今後の展望

本研究により、低誘電損失化を図るフィラー表面処理技術、低損失セラミックスフィラーの合成技術、コンポジット中のフィラーの分散・配向状態に関する設計技術を高めることができた。これらの知見を活用し、より熱的・力学的特性に優れたマトリックスポリマーとのコンポジット化を行うことで、より実用性の高い材料開発に展開していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 今井祐介、菅章紀、小川宏隆、加藤悠人、堀部雅弘
2. 発表標題 薄片化窒化ホウ素充填コンポジットの誘電および熱伝導異方性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今泉裕佑、今井祐介、菅章紀、高橋奨、堀田裕司、小川宏隆
2. 発表標題 球状MgAl ₂ O ₄ フィラーとiPPマトリックスからなるマイクロ波誘電特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今泉裕佑、今井祐介、高橋奨、菅章紀、堀田裕司、小川宏隆
2. 発表標題 Mg ₂ SiO ₄ フィラーとiPPマトリックスからなるマイクロ波誘電体の高周波特性
3. 学会等名 平成29年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yusuke Imai, Susumu Takahashi, Akinori Kan, Yuji Hotta, Hiroataka Ogawa
2. 発表標題 Improvement of high frequency dielectric properties of organic polymer substrate materials with inorganic fillers
3. 学会等名 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	菅 章紀 (KAN AKINORI) (70387760)	名城大学・理工学部・准教授 (33919)	