

● 高分子の誘電特性 Dielectric Properties in Polymers

高田 じゆん
Jun Takada

Key Word : Dielectric Properties, Dielectric Relaxation, Polyacrylate, Glass Transition Temperature

1 緒言

高分子は絶縁性が高く、この性質を利用して電線の被覆などに広く用いられている。しかし、ここに交流電場が印加されると電気エネルギーの一部が熱に変換され、発熱という形で損失がおきる。同様のことは高分子を電子通信機器の部材として用いた場合にも起き、伝送損失として問題となる¹⁾。

この問題は、高分子にみられる「誘電緩和」という現象が原因となっている。よって、電子材料として高分子を用いる場合、誘電緩和をはじめとする誘電特性の把握が重要となる。

そこで本稿では、高分子の誘電特性について解説していく。また、具体的なデータとして各種ポリアクリレートの実測例を用い、誘電特性とガラス転移温度 (Glass Transition Temperature:以下 T_g) の関係などを議論する。

2 誘電率の基礎

2.1 誘電率とは？

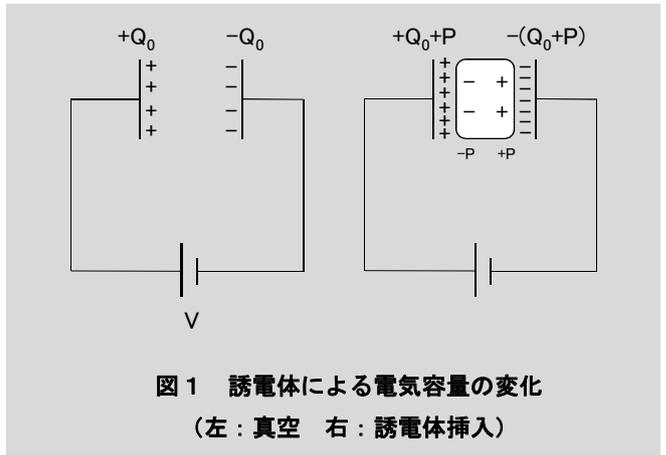
高分子の誘電特性について議論する前に、まず誘電率という物理量の概要を説明する。静電場を印加することで内部に分極を生じるが、直流電流がほとんど流れない物質を誘電体という。この誘電体を平行平板コンデンサーに挟んで直流電場を印加した場合と、コンデンサー内部が真空であった場合を考える。

内部が真空の場合 (図1左)、コンデンサーに電位差 V を与えると電流が瞬間的に流れ (変位電流)、正極と負極の平行板にそれぞれ $+Q_0$ と $-Q_0$ の電荷が貯まる。この時のコンデンサーの電気容量 C_0 は $C_0 = Q_0/V$ と表される。

コンデンサーに誘電体を挿入すると (図1右)、印加電圧によって誘電体に分極 P が生じ、この分極によって平行板上の電荷が P だけ相殺される。しかし、平行板間の電位差 V は変わらないから、これを維持するために平行板には $+(Q_0 + P)$ と $-(Q_0 + P)$ の電荷が貯まる。

この時の電気容量 C は $C = (Q_0 + P)/V$ となり、電気容量が誘電体分極由来の P だけ増加したことになる。こうして得ら

れた C と C_0 の比である $C/C_0 = (Q_0 + P)/Q_0 = 1 + P/Q_0$ が物質の誘電率 ϵ となる。この関係式から、誘電体由来の分極が大きいほど誘電率も大きくなることが分かる。また、ここでは誘電体の分極は瞬時に起こるとして話を進めたが、実際に分極の進行にはある程度の時間が必要となる。つまり、電圧を印加してから測定までの経過時間によって誘電率は変化するということである。誘電特性について考える場合、この時間依存性が非常に重要となる。



2.2 交流電場下での誘電率の挙動

前節では誘電率の時間依存性について述べた。これを調べるための測定では、ほとんどの場合、直流電場ではなく交流電場を用いる。そこで、本節では交流電場下での誘電率の挙動について述べる。

誘電体に直流電場 E_0 を階段状に印加したとき、瞬時に生じる分極を P_1 、十分に時間が経過した後の分極を P_∞ とする。さらに、分極の時間変化を表す関数を $\phi(t)$ とすると、時刻 t における分極 $P(t)$ は

$$P(t) = P_1 + P_\infty \phi(t)$$

と書ける。

続いて、 P_1 をもたらず誘電率を ϵ_1 (瞬間的な分極)、 P_∞ を

もたらす誘電率を ϵ_∞ (充分時間がたった時の誘電率) とすると

$$P_1 = \epsilon_0 \epsilon_1 E_0$$

$$P_\infty = \epsilon_0 (\epsilon_\infty - \epsilon_1) E_0 \quad \epsilon_0: \text{真空の誘電率}$$

となり、これらの式をまとめると分極の時間変化は次のように表せる。

$$P(t) = \epsilon_0 \{ \epsilon_1 + (\epsilon_\infty - \epsilon_1) \phi(t) \} E_0$$

ここで $\phi(t)$ を、単一緩和時間 τ を持つ指数関数で表される緩和と仮定し²⁾、これをフーリエ変換すると、誘電率の周波数依存性は

$$\begin{aligned} \epsilon^*(\omega) &= \epsilon_1 + (\epsilon_\infty - \epsilon_1) / (1 + i\omega\tau) \quad i: \text{虚数単位} \\ &= \epsilon_1 + (\epsilon_\infty - \epsilon_1) / (1 + \omega^2\tau^2) - i(\epsilon_\infty - \epsilon_1)\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2) \end{aligned}$$

となる。さらに、

$$\epsilon' = \epsilon_1 + (\epsilon_\infty - \epsilon_1) / (1 + \omega^2\tau^2)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_\infty - \epsilon_1)\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)$$

と置くと、誘電率は

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$$

という複素数として表現でき、 ϵ' を誘電率、 ϵ'' を誘電損失率、 ϵ''/ϵ' を誘電損失正接 ($\tan\delta$) という。

図2に $\epsilon_\infty = 5$ 、 $\epsilon_1 = 2$ 、 $\tau = 100$ sとした場合の、誘電率の周波数依存性を示した。 ϵ'' を見ると、0.01 Hzにピークを持つことが分かる。これは τ の逆数に相当し、ここから系の緩和時間を読み取ることができる。また、 ϵ' はこの周波数帯で値が変化している。これは、0.01 Hzより高周波数側では誘電体の分極が進んでいないため誘電率は小さく、低周波数側では分極が充分進んだため誘電率が大きくなることを示している。

次に ϵ' と ϵ'' の意味を説明する。粘弾性測定における貯蔵弾性率や損失弾性率と同様に、 ϵ' は静電エネルギーの蓄積度合、 ϵ'' は静電エネルギーを熱として外部に散逸する損失電力の程度を示している。このように、誘電特性の測定値の意味は、粘弾性の周波数分散測定と共通性があり、データの見方も似ている。よって、誘電特性測定と粘弾性測定を対応させると、双方を深く理解することができる。

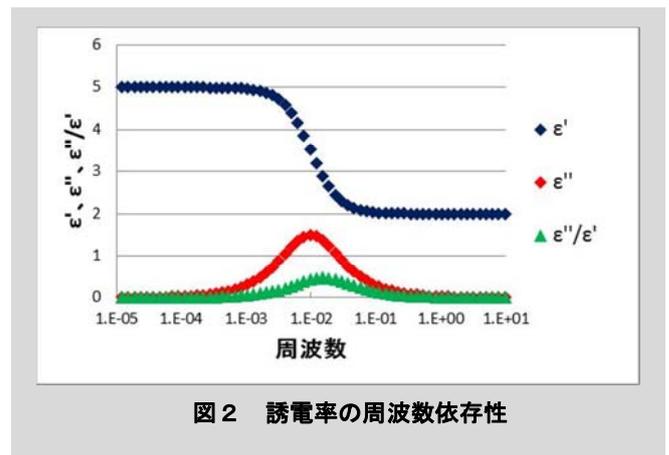


図2 誘電率の周波数依存性

3 高分子の誘電特性

3.1 高分子で重要な誘電特性の起源

高分子のほとんどは電気を通しにくく、誘電体とみなすことができる。誘電体に外部電場を印加すると、種々の分極が発生する。この分極としては電子雲のひずみによる電子分極、原子やイオンの相対的な位置の変化によるイオン分極、そして双極子の配向による分極がある³⁾。これらは幅広い時間・空間スケールにわたっているが、高分子の誘電特性に関与するのは、主に双極子の配向による分極である。双極子の起源には、電場を印加しなくても双極子能をもつ永久双極子と、電場によって誘起される誘起双極子の2つがある。永久双極子は原子の電気陰性度差によるものであり、本稿では特に断らない限り、「双極子」は「永久双極子」を指すものとする。

図3に外部電場印加による双極子配向のイメージを示した。外部電場がない状態では、誘電体内部の双極子の向きはランダムである。これに外部電場を印加すると、双極子は電場の向きに配向し、誘電率は増加する。しかし、双極子の運動は周囲の分子から抵抗を受けるため、配向は瞬時に起こるわけではない。双極子が受ける抵抗に応じて、ある程度の時間の遅れ (緩和時間に相当) を伴って配向していく⁴⁾。

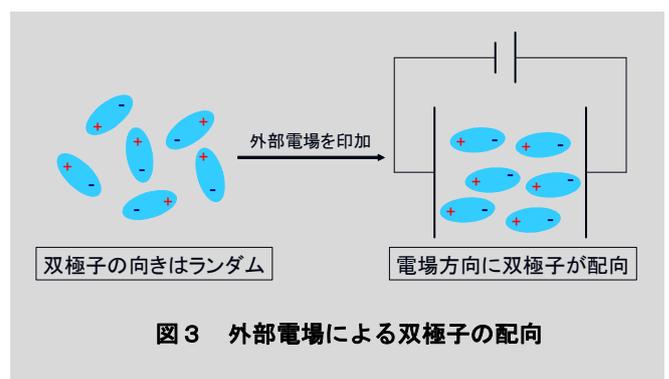


図3 外部電場による双極子の配向

この時間の遅れ（誘電緩和現象）を図4で説明する。図4は図2（誘電率の周波数依存性）に双極子の運動の様子を付記したものである。誘電率は、ある周波数領域より高周波数側（領域A）では小さく、低周波数側（領域C）では大きくなる。この挙動は、交流電場下に置かれた双極子の運動から次のように説明できる。

領域A：高周波数側では電場変化の時間が短く、双極子が追従できない。よって双極子配向が起きず、誘電率は小さい値をとる（ $\epsilon_1=2$ となる）。

領域B：この周波数領域では、電場変化の時間が双極子の運動に要する時間に近くなる。よって、双極子配向が起きはじめ、誘電率大きくなってくる。

領域C：電場変化の時間内に十分に双極子が配向できるようになる。そうすると、誘電率は一定（ $\epsilon_\infty=5$ ）になる。

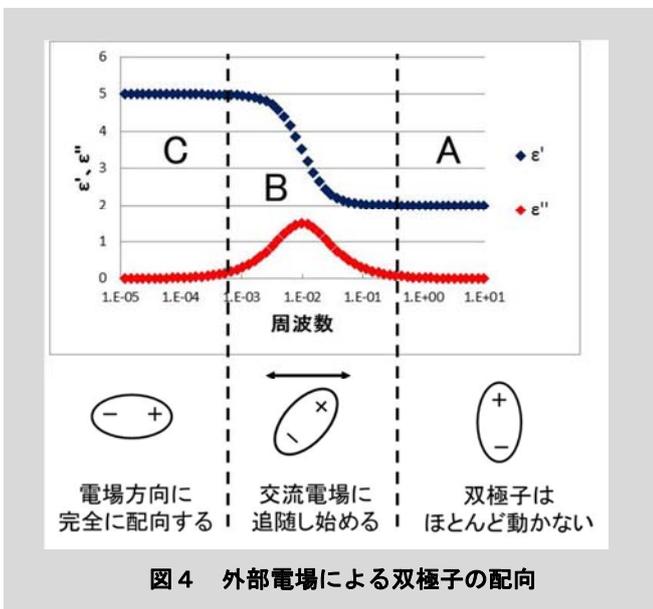


図4 外部電場による双極子の配向

このように、「ある高分子がどのような誘電率を持つか？」は測定周波数や緩和時間で決まる。その一例として、図5に緩和時間 τ を変えた場合の ϵ' の変化を示した。

図5より、系の緩和時間を短くすると、グラフは高周波数側にシフトすることが分かる。これは、双極子の緩和時間が短くなったことで、より短時間で電場変化に追従できるようになったためである。この変化を測定温度と関連付けると、測定温度を上げるとそれによって双極子の運動性も上がり、緩和時間が短くなったと解釈することができる。このように温度を変えると、測定時間が対応することを「温度-時間換算則が成り立つ」という。

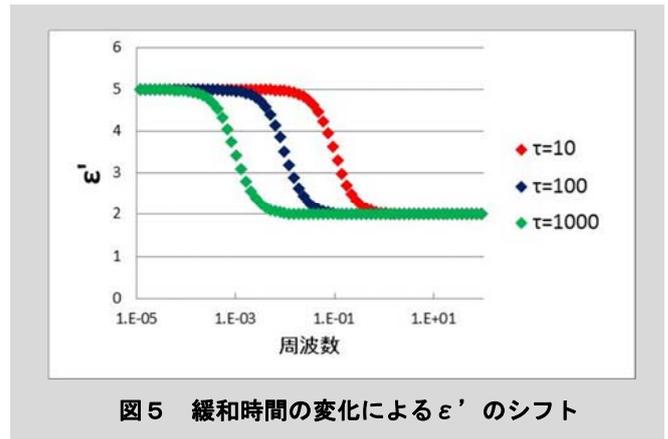


図5 緩和時間の変化による ϵ' のシフト

3.2 双極子の構造による高分子の分類

高分子の誘電緩和と双極子の運動を関連付けるには、双極子が高分子鎖にどのように付いているかを知る必要がある。この観点から、StockmayerはA型、B型、C型の3つに高分子を分類した⁵⁾ (図6)。

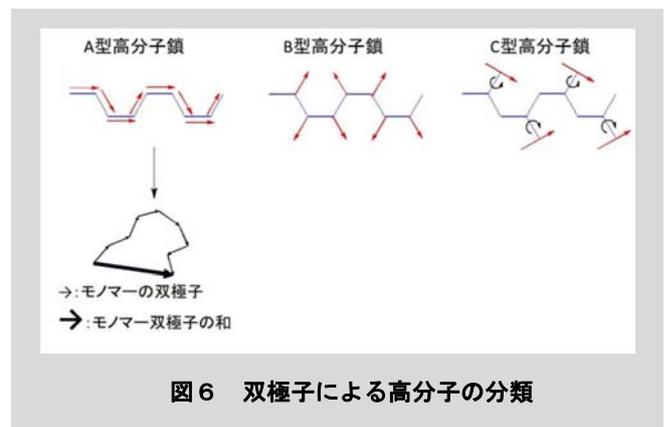


図6 双極子による高分子の分類

A型高分子は、高分子の主鎖に平行な双極子を持つ高分子である。A型高分子では、主鎖上双極子の和が高分子鎖の両末端を結ぶベクトルに比例する。そのため、誘電特性測定では高分子鎖の両末端間距離が変化する運動、つまり、高分子鎖全体が動いている様子を観察することができる⁶⁾。A型高分子としてはポリオキシエチレンが挙げられる。

B型高分子は、主鎖と直交する方向に固定された双極子を持つ高分子である。B型高分子の場合、双極子の運動は高分子鎖の局所的なねじれによっておきる。そのためA型とは異なり、誘電特性測定では高分子鎖の局所運動を観察することができる⁶⁾。こうした局所運動は高分子のガラス転移挙動と密接な関係にある。B型高分子としては、ポリ塩化ビニルやポリアクリレートが挙げられる。

C型高分子は、双極子が回転できる形で側鎖に固定されている高分子である。C型高分子では、双極子の運動は側鎖の回転によって起こる。C型の双極子の運動は一般に、B型の双極子の運動より速く、このことは4章での議論で重要となる。ポリアクリレートはC型高分子にも分類される。

4 各種ポリアクリレートの誘電特性の測定例

ポリアクリレートは様々な粘着剤の主要原料として利用されている。近年、需要が伸びている用途として、タッチパネル用の粘着剤がある。この用途では、粘着剤の誘電率がタッチパネルの感度に影響を与えるといわれており、顧客の要望に合わせた調整が必要である。このための基礎的な知見として、3種類のポリアクリレートの誘電特性を測定した。このデータを用いて、誘電特性の見方を解説する。

4.1 測定に用いたサンプルと測定条件

測定に用いたサンプルはポリメチルアクリレート（以下PMA）、ポリエチルアクリレート（PEA）とポリブチルアクリレート（PBA）の3種類である。各サンプルの数平均分子量（ M_n ）、ガラス転移温度（ T_g ）、モノマーの化学構造と誘電率（23°C、1 kHz）⁷⁾を表1にまとめた。

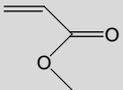
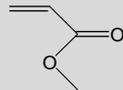
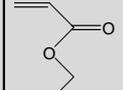
	PMA	PEA	PBA
M_n (GPC)	270000	323000	332000
T_g (°C, DSC)	11	-17	-48
モノマーの化学構造			
モノマーの誘電率	6.6	5.8	5.1

表1 測定サンプルの特性

測定条件は以下の通りである。

- 測定装置：Agilent製 インピーダンスアナライザー 4294A
- 治具：誘電体テストフィクチャー 16451B
- 測定周波数：1 k~100MHz
- 測定温度：23°C（恒温室温度）

今回の測定では、容量法と呼ばれる手法を用いた。この方法では測定サンプルを電極に挟んでコンデンサーを形成し、インピーダンスアナライザーで静電容量とコンダクタンスを測定する。正しくコンデンサーを形成するには、サンプルを電極に密着させる必要がある。上記の3サンプルは T_g が低く柔らかかったため、容易に電極に密着させることができた。しかし、硬いサンプルではサンプル表面に金属蒸着を行うなどの工夫が必要になることもある。

また、容量法が適用できる交流電場の周波数帯は最大でも1 GHz程度であり、これより高周波数での測定には伝送法や共振法を用いる必要がある。これらの方法では、1 G~100GHzの周波数範囲まで測定を行うことが可能である⁸⁾。

4.2 PMAの測定結果

図7にPMAの測定結果を示した。tan δ に着目すると、高周波数側（ $10^7 \sim 10^8$ Hz）にピークが観察され、低周波数側（ 10^3 Hz付近）では、tan δ の上昇が見える。この上昇をピークのすそとすると、図7には2つのtan δ ピークが現れていると考えられる。tan δ のピークは双極子の運動が起きていることを示唆しており、サンプルであるポリアクリレートは、B型とC型の両方の双極子を持っている。これらのことから、PMAでは側鎖の速い回転（C型）と、主鎖のねじれによる双極子の運動（B型）の2つが検出され、高周波数側がC型由来、低周波数側がB型由来と帰属できる。

次に誘電率（ ϵ' ）を見ていく。 ϵ' は高周波数側tan δ のピーク付近で増加し、 $10^4 \sim 10^6$ Hzでは増加傾向が弱くなっている。さらに低周波数側では、再び増加傾向を見せており、この挙動はtan δ とよく対応している。

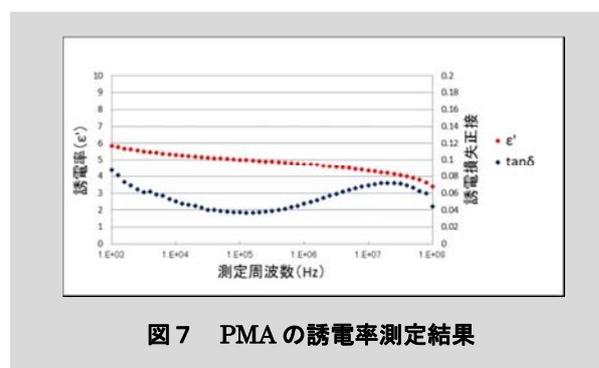


図7 PMAの誘電率測定結果

この結果は次のように解釈できる。

- ①C型に由来する双極子の回転運動は非常に速いため、23°Cという測定温度でも高周波領域に観察される。
- ②B型に由来する双極子の運動はガラス転移に関連付けられる。PMAの T_g は11°Cであり、23°Cでは測定周波数領域で十分に双極子の配向が起きていない。より低周波数領域まで測定すると、双極子の配向が進み、 ϵ' は増加していく。

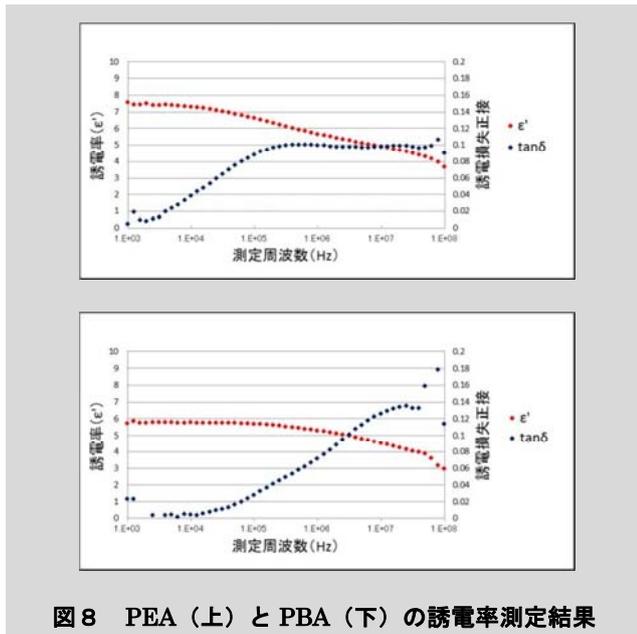
4.3 PEAとPBAの測定結果

図8にPEAとPBAの誘電率測定結果を示した。tan δ を見ると、それぞれの特徴は次のようにまとめられる。

- ①PEAではtan δ のピークがブロードになっている。これはポリアクリレートのB型由来のピークとC型由来のピークが重なったためである。B型の方が運動性は低いので、低周波数側のピークがB型由来と帰属できる。
- ②PBAでは、tan δ ピークの左半分が現れている。低周波数側にピークは観察されないため、このピークはB型由来と考えられる。
- ③PEAとPBAのB型由来tan δ ピークを比較すると、PBAのほうが高周波数側に現れている。これは、23°CではPBAのB型双極子の運動がPEAのB型双極子より速いことを示している。この

結果はPBAの T_g がPEAよりも低いことに対応している。

さらに、低周波数側の ϵ' を見ると、PEAはPBAよりも値が大きいことが分かる。これは双極子濃度と関連している。ポリアクリレートの双極子は側鎖のエステル基である。表1の化学構造を見ると、モノマー中に占めるエステル基の体積分率はPEAの方が大きいことが分かる。よって、ポリマーの密度が同じであると仮定すれば、PBAよりもPEAの方が双極子密度が高いといえる。この違いが低周波数側の ϵ' の差につながったと考えられる。



4.4 誘電率調整のための考え方

表1のモノマー誘電率を見ると、最も値が小さいのはBAモノマーである。よって、3つのモノマーを使ったポリマーの誘電率を下げるには、BAを主成分とする方法が考えられる。しかし、図7と図8を比較すると、測定周波数範囲で ϵ' が小さいのはPMAであり、モノマーの大小とは一致しない。これは、PMAの T_g がPEAやPBAよりも高く、測定条件下では双極子配向が充分に進んでいないためである。

よって、「23°C、1k~100MHzの周波数帯で誘電率を下げるには、PMAを主成分とする」という考え方のほうが妥当である。しかし、温度が上がると双極子が配向しやすくなり、 ϵ' のグラフは高周波数側にシフトする。もし、その条件でPMAの双極子配向が充分に進むのであれば、 ϵ' の序列はモノマー誘電率と一致すると考えられる。

このように、組成を変えて誘電率を調整するには、目的とする周波数帯と使用温度を考慮することが非常に重要である。

5 まとめ

我々はいついつい「物質Aの誘電率はBである」というように、誘電率を物質固有のものと考えてしまうことが多い。しかし、固有の値として考えられるのは2.2で述べた ϵ_∞ であり、実際には測定条件によって ϵ_1 から ϵ_∞ の間の値をとる。特に高分子材料は複数の緩和機構を持っており、緩和時間も長いいため、誘電特性は注意深く調べなければならない。

高分子材料は電子機器向け用途が広がっており、誘電率を制御することの重要性も増大している。そのような際に本稿が思考の手助けとなれば、望外の喜びである。

引用文献と注

- 1) 竹澤由高, 高橋昭雄, 高分子学会編, “高分子基礎科学One Point4 ネットワークポリマー”, 第1版, 共立出版 (2012) p.76.
- 2) 1つの緩和時間を持つ緩和過程をDebye (デバイ) 型という。実際の系では複数の緩和時間があることがほとんどであり、Debye型モデルから計算されるよりも緩和は緩やかになる。
- 3) 高分子学会編, “基礎高分子科学”, 第1版, 東京化学同人 (2006) p.238.
- 4) 電子分極やイオン分極は非常に短時間で起きる。よって、双極子配向が問題になる時間領域では、これらは、「瞬時に起きる」と見なすことができる。
- 5) Stocmayer WH, *Pure Appl.Chem*, **15**, 539(1967).
- 6) 村橋俊介, 小高忠男, 蒲池幹治, 則末尚志編, “高分子化学”, 第5版, 共立出版(2007) p.311.
- 7) 低分子化合物の緩和時間は短いので、1kHzでも充分に双極子の配向分極は進んでいると考えられる。
- 8) 合成樹脂工業協会, “ネットワークポリマーの分析・物性評価の実際-基礎から最先端まで”, (2014) p.212.