

技術論文

# マテリアルズインフォマティクスを活用した高周波対応 フレキシブル誘電材料の開発

## Development of High-Frequency Responsive Flexible Dielectric Materials Using Materials Informatics

小林 哲也\*  
Tetsuya KOBAYASHI

### 抄 録

本研究では材料開発における計算科学とインフォマティクスの進展を背景に、マテリアルズインフォマティクス (Materials Informatics: MI) を活用した新しい材料開発スキームの構築を目指した。高周波対応フレキシブル誘電材料の開発をモデルケースとして、MI 技術を用いて誘電材料であるポリイミドのモノマー種を効率的に絞り込み、低誘電率・低誘電正接材料の探索を実行した。探索した化合物について実際にサンプルを作製し、誘電率と誘電正接の予測値と実測値を比較することで、提案する材料開発スキームの有効性を検証した。

### Abstract

**In this study, we aimed to develop a novel materials development strategy utilizing materials informatics (MI), leveraging recent advancements in computational science and informatics. Using the development of high-frequency flexible dielectric materials as a model system, we employed MI technology to systematically narrow down the types of polyimide monomers of dielectric materials and to identify those exhibiting a low dielectric constant and low loss tangent. The selected monomers were synthesized into samples. By comparing the predicted dielectric constants and losses with the experimentally measured values, we validated the effectiveness of the proposed materials development approach.**

### 1. はじめに

材料開発の分野においては、計算機の計算能力の飛躍的な向上により計算科学やインフォマティクスを用いた研究開発が国内外で活発化している。特に、材料科学とデータ科学を融合したマテリアルズインフォマティクス (Materials Informatics: MI) は、従来の経験則に依らない新しい材料開発手法として注目されている。この MI の活用により材料組成の探索範囲の拡大や開発期間の短縮が期待できるが、MI 技術の導入においては、材料特性の計算技術、機械学習技術、機械学習のための分子構造の数値表現 (記述子設計) 技術など、材料・物性に適合した各技術を組み合わせた MI 技術のスキームを構築することが必要であると考える。そこで、MI を活用した材料開発スキームの構築を目指し、具体的なモデルケースとして高周波対応フレキシブル誘電材料の開発を題材に MI 技術の導入の有効性を検証した。

高周波対応フレキシブル誘電材料の開発動向においては、ギガヘルツ帯域以上の高周波数帯を活用する動きが一段と加速しており、近年普及が拡大している第5世代移動通信システム 5G 等においては更なる大容量・高速伝送の実現が求められている。この誘電材料は一般的に銅箔と積層されて回路基板材料として IoT デバイス等に用いられるが、周波数が高くなるほど伝送損失が大きくなるため伝送損失の低減が重要となる。伝送損失は回路基板材料の誘電損と導体損に大別されるが、誘電材料の誘電率、誘電正接が高いほど誘電損は大きくなる。そのため、ポリイミド基板を用いた一般的なフレキシブル回路基板材料においては、ポリイミドフィルムの低誘電率化と低誘電正接化が課題となっている。

ポリイミドはテトラカルボン酸二無水物モノマーと芳香族ジアミンモノマーの重合により得られる。ポリイミドの分子設計においてはモノマー種によって誘電特性が大きく変わることが明らかになっているため、これらを組み合わせ

\* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) 総合研究所 基盤技術センター 研究員 博士(工学) 千葉県木更津市築地1 〒292-0835

せて所望の特性を実現する試みが試行錯誤的に実施されてきた。一方で、モノマー種の選択肢、モノマー配合比率、プロセス条件等その探索空間の広さから、限られた範囲における条件検討となっており、未踏領域が残されている可能性があると考えている。このような背景を踏まえ、本研究ではポリイミドの低誘電率・低誘電正接材料の開発を題材として、ポリイミドのモノマー種の広範囲な探索範囲に対して、MI技術により効率的に化合物を絞り込む材料開発スキームを提案する。探索した化合物は実際にサンプルを作製・評価し、誘電率、誘電正接の予測値と実測値を比較して、本材料開発スキームの有効性を検証した。

## 2. MIを活用した材料開発スキームの検討

### 2.1 MIを活用した材料開発スキーム

本研究において検討するMIを活用した材料開発スキームの概略を図1に示す。低誘電率・低誘電正接の特性発現に対する仮説を立て、その仮説に基づいてポリイミドのモノマーを選定し、材料を試作・評価するという材料開発の流れに対して、ポリイミドのモノマー選定の段階において、機械学習と計算科学を活用したスキームを追加する。具体的な材料開発の流れとして、一般的に誘電率と誘電正接は正の相関がある<sup>2)</sup>ことを踏まえ、まず機械学習を用いて誘電率の回帰モデルを作成して、探索範囲の中から低誘電率となる候補材料の絞り込みを行う。次に、絞り込まれた材料に対して計算科学を用いて誘電率、誘電正接について詳細な計算を実行し、低誘電率・低誘電正接が期待される候補材料の選定を実施する。最後に、選定した候補材料を実際に合成し、低誘電率、低誘電正接となっているか計測評価により確認することで、本材料開発スキームの有効性を検証する。

誘電率、誘電正接は次式のように複素誘電関数として表現される。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (1)$$

$$\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (2)$$

ここで、 $\omega$ は周波数、 $\varepsilon(\omega)$ は誘電関数、 $\varepsilon'$ は誘電率、 $\varepsilon''$ は交流電場を加えた場合に電気エネルギーの一部が熱となって失われる損失量、 $\tan\delta$ は誘電正接、 $i$ は虚数単位を表す。誘電材料に電場を印加すると種々の分極が発生することが知られており、電子雲のひずみによる電子分極、原子の相

対的な位置の変化による原子分極、双極子による分子の配向による配向分極がある。本検討でターゲットとしている高周波のギガヘルツ帯域において、誘電率 $\varepsilon'$ は次式のように電子分極、原子分極、配向分極の寄与の和で表される。

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{ele} + \varepsilon'_{vib} + \varepsilon'_{dip} \quad (3)$$

ここで、 $\varepsilon'_{ele}$ 、 $\varepsilon'_{vib}$ 、 $\varepsilon'_{dip}$ はそれぞれ電子分極由来、原子分極由来、配向分極由来の誘電率である。なお、ギガヘルツ帯域において $\varepsilon''$ は分子の回転運動による配向分極の寄与が支配的である。これらの分極を考慮して誘電率、誘電正接を計算するためには、電子分極の寄与については第一原理計算、原子分極と配向分極の寄与については分子動力学計算がスケール的には妥当な手法であると考えられる。しかしながら、本研究では第一原理計算モデルは数100原子程度必要であり、また、分子動力学計算で10GHzなどの高周波数における誘電特性を計算するためには、数10ナノ秒以上の非常に長い時間スケールでのデータが必要となるため、両者とも計算負荷が高いと予想される。そこで、全周波数域に渡って応答を示す電子分極由来の誘電率 $\varepsilon'_{ele}$ が低い化合物を機械学習によって効率的に探索し、さらに選定した候補材料に対して分子動力学法を用いて残りの項の $\varepsilon'_{vib}$ 、 $\varepsilon'_{dip}$ について詳細な計算を実施するという流れを検討した。

### 2.2 低誘電率材料の探索

ポリイミドの構造と誘電特性を結びつけた計算データ群を構築するために、第一原理計算による電子分極由来の誘電率 $\varepsilon'_{ele}$ の計算を実施した。この計算には第一原理計算プログラムパッケージOpenMX<sup>3)</sup>を使用した。機械学習用の教師データを作成するため、酸二無水物10種類とジアミン10種類のモノマーから構成されるポリイミド100種類について計算を実行した。ポリイミドのモノマー構造は本報では省略するが公知の文献<sup>4,5)</sup>から選定した。ポリイミドの一般構造式は図2のように表される。ポリイミドの計算モデルとして、酸二無水物モノマーとジアミンモノマーを交互に4量体結合させた1本鎖モデルを作成し、密度汎関数理論に基づき構造最適化計算を実行した。得られた安定構造に対して誘電率を計算した。計算結果の妥当性を検証するため、計算結果の一部に対して実測との比較を行った。図3にCBDA/TFMB、10EFDA/TFMB、10EFDA/4FMPD、

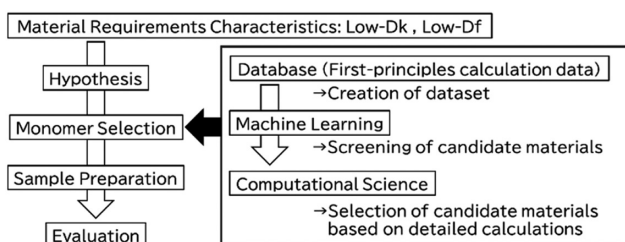


図1 MIを活用した材料開発スキーム  
Material development scheme using MI

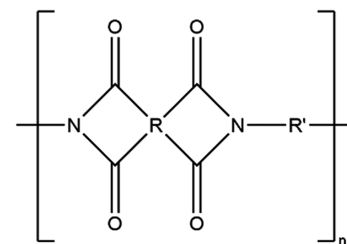


図2 ポリイミドの一般構造式  
General structural formula of polyimide

BPDA/TFMB, PMDA/ODA, BPDA/PDA (スラッシュの前後はそれぞれ酸二無水物モノマー, ジアミンモノマーの略称名) における電子分極由来の誘電率の計算結果と実測<sup>6,7)</sup>の誘電率との比較を示す。計算結果は実測値に対して序列が一致した。また, この結果からギガヘルツ帯域においては, 電子分極の寄与が大きい可能性があることが分かった。図4に計算されたポリイミド100種類の電子分極由来の誘電率  $\epsilon'_{ele}$  の分布をヒストグラムとして示す。これらの計算データを教師データとして機械学習を実施した。

### 2.3 機械学習による誘電率の回帰モデルの構築

機械学習を用いて誘電率の予測を行うために, ポリイミドの化学構造について数密度 ECFP<sup>8)</sup> を用いて, 機械学習用の説明変数を作成した。この数密度 ECFP は代表的な分子記述子である ECFP を構成原子数で割ることにより, 部分構造の数密度として数値化する手法である。この特徴量を説明変数とし, 電子分極由来の誘電率を目的変数として, 機械学習の手法であるガウス過程回帰を用いて回帰モデルを構築した。ただし, 数密度 ECFP ではデータ数に対して説明変数が大量に生成されるため, 解析の信頼性が下がる可能性があることを踏まえ, 統計的処理により目的変数に対して寄与度の低い説明変数を削除してから回帰モデルを

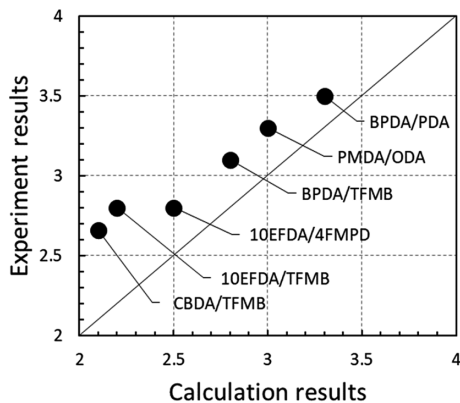


図3 電子分極由来の誘電率の第一原理計算結果と誘電率の実測結果(文献値)の比較

Comparison of first-principles calculation results of dielectric constant derived from electronic polarization and measured dielectric constant values (literature values)

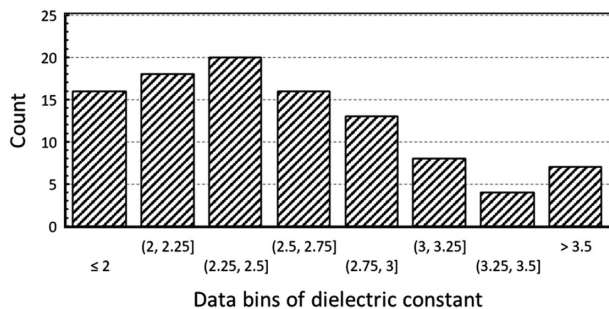


図4 電子分極由来の誘電率データの分布  
Distribution of dielectric constant data derived from electronic polarization

構築した。回帰モデルが未知材料に対してどの程度予測できるかどうかを評価するために K 分割交差検証を実施した。具体的には K=10 とした。教師データ 100 個をデータ 10 個ずつの 10 グループに分けて, その内の 1 グループをテストデータに, 残りを訓練データとし正解率の評価を行った。これを 10 グループのデータ全てが 1 回ずつテストデータになるように 10 回訓練を行って正解率の平均を取った。図5に, テストデータに対する 10 分割交差検証の結果を示す。ここで, 正解率の指標として決定係数  $R^2$  を用いた。決定係数は 1 に近いほど回帰モデルの予測性能が高いことを意味する。回帰モデルのテストデータに対する決定係数  $R^2$  は 0.73 となり, 未知材料に対する予測性能は実用上妥当な性能であると考えている。

次に, 構築した回帰モデルを用いてポリイミドの電子分極由来の誘電率  $\epsilon'_{ele}$  の予測を行った。予測対象のポリイミドは, 文献<sup>4,5)</sup>より得た公知なモノマーの中から, 1 種類のテトラカルボン酸二無水物モノマーと, 1~2 種類の芳香族または脂環系のジアミンモノマーを組み合わせる仮想的にポリイミドの構造を生成したものとした。図6にその予測対象ポリイミド 820 種類に対する誘電率の予測結果を低い順に, 上位約 10% の 80 位までを示す。構築した回帰モデルを用いることにより, 820 種類の誘電率をわずか数秒で予測することが可能となった。実際には, テトラカルボ

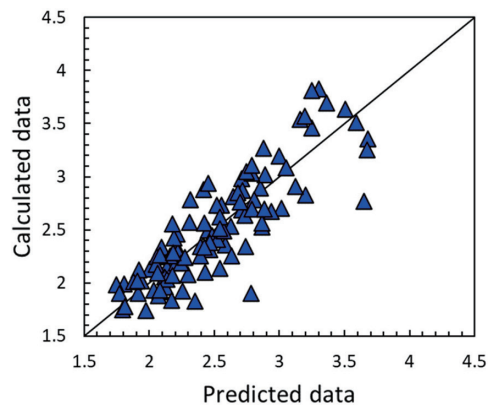


図5 テストデータに対する 10 分割交差検証の結果  
Results of 10-fold cross-validation on the test data

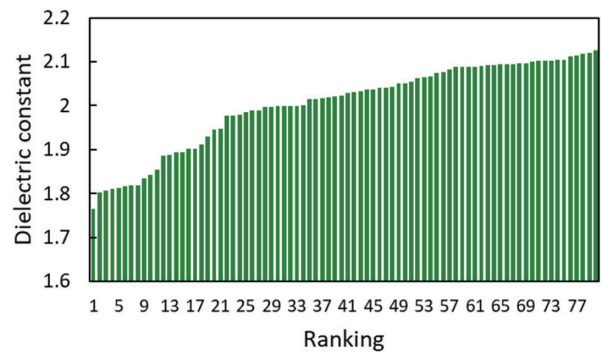


図6 機械学習による誘電率  $\epsilon'_{ele}$  の予測結果  
Prediction results of dielectric constant using machine learning



ン酸二無水物モノマーとジアミンモノマーの組み合わせは膨大になるため、本機械学習法の開発期間短縮への効果は非常に大きいと期待できる。ここで、上位約 10% の 80 種類を低誘電率材料の候補材料とした。さらに、実際の重合プロセス条件を考慮して、フィルム化のしやすさ等を踏まえこれらの 80 種類から 8 種類まで計算対象の選定を行った。これらの候補材料に対して、分子動力学法を用いて原子分極、配向分極由来の誘電率、誘電正接の計算を実施した。

2.4 分子動力学計算による原子分極、配向分極由来の誘電特性の計算

誘電特性の周波数依存性は次式で与えられる<sup>9)</sup>。

$$\epsilon(\omega) = \langle \Delta M_\alpha^2 \rangle / (Vk_b T) \cdot \{1 - i\omega \int_0^\infty e^{-i\omega t} \Phi(t) dt\} + \epsilon'_{ele} \quad (4)$$

$$\Phi(t) = \langle M_\alpha(0) \cdot M_\alpha(t) \rangle - \langle M_\alpha \rangle^2 / \langle \Delta M_\alpha^2 \rangle \quad (5)$$

$$\langle \Delta M_\alpha^2 \rangle = \langle M_\alpha^2 \rangle - \langle M_\alpha \rangle^2 \quad (6)$$

ただし、 $M_\alpha$  は双極子モーメント、 $\alpha$  は  $x, y, z$  座標、 $V$  は体積、 $k_b$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $t$  は時間、山括弧  $\langle \rangle$  はアンサンブル平均、 $M_\alpha(0) \cdot M_\alpha(t)$  は双極子モーメントの自己相関関数を表す。式 (4) は線形応答理論により導かれており、平衡状態における熱ゆらぎによる双極子モーメント  $M_\alpha$  の時間変化から、誘電特性を計算していることを意味する。まず双極子モーメント  $M_\alpha$  の時間変化を分子動力学法によって計算する。ただし、各原子における電荷は点電荷として計算しており経時変化しないため、双極子モーメント  $M_\alpha$  は点電荷間の距離のみによって経時変化する。分子動力学計算のシミュレーションソフトウェアとして LAMMPS<sup>10)</sup> を用いた。点電荷は B3LYP/6-31G(d) レベルの密度汎関数法で計算した。ポリイミドの分子動力学モデルにおいて総原子数は 6000 原子程度、分子数は 16、力場は GAFF<sup>11)</sup> とした。表 1 に示すように温度の上昇と降下を繰り返して構造緩和計算を実施して、構造緩和後の計算モデルに対して双極子モーメントベクトル  $M_\alpha$  の経時変化を取得した。得られた双極子モーメントベクトル  $M_\alpha$  を用いて、式 (1) ~ (6) により誘電率、誘電正接を算出した。

図 7 に選定された 8 種類のポリイミドについて損失量  $\epsilon''$  の計算結果を示す。ターゲット周波数の 20GHz ~ 60GHz

表 1 ポリイミドの分子動力学モデルの構造緩和手順  
Structural relaxation procedure for molecular dynamics model of polyimide

	Ensemble	Temperature	Total time
1	NVT	300K	100 ps
2	NPT	300K	1 ns
3	NPT	800K	1 ns
4	NPT	300K	1 ns
5	NPT	800K	1 ns
6	NPT	300K	1 ns
7	NPT	800K	1 ns
8	NPT	296K	30 ns

において  $\epsilon''$  の低い No.1 と、リファレンスとして No.6 の 2 種類をサンプル作製の対象とした。この 2 種類の化合物に対して試作を行い、スプリットシリンダー共振器を用いて誘電率、誘電正接を計測した。図 8 に No.1 と No.6 のサンプルの誘電率、誘電正接の予測結果と計測結果を示す。誘電率、誘電正接の計算値は実測に対して過小評価しているが、2 サンプル間の大小関係は捉えている。前述した通り一般的に誘電率と誘電正接は正の相関関係にあるため、両者が過小評価されていることを踏まえると、過小評価の原因として共通の要因があると考えた。共通要因として配向分極の寄与に着目すると、式 (4) ~ (6) より、配向分極由来の誘電率、誘電正接は双極子モーメントから計算している。本検討では線形応答理論により、系に交流電場を与え

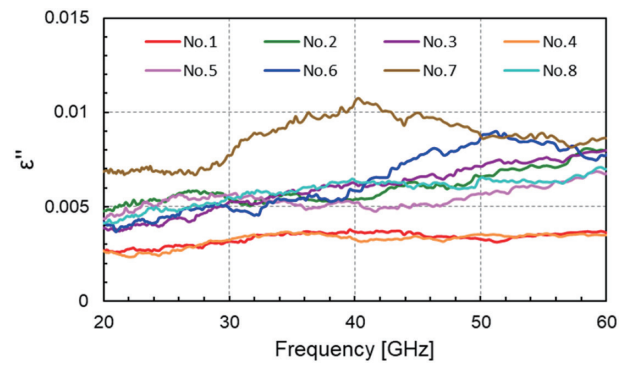
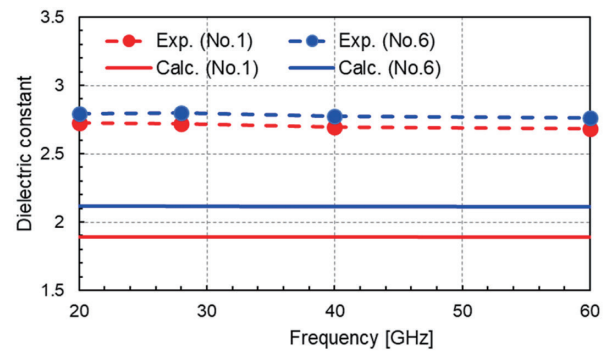
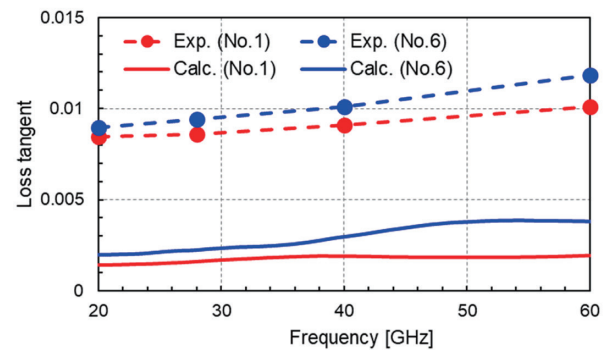


図 7 損失量  $\epsilon''$  の計算結果  
Calculation results of  $\epsilon''$



(a) dielectric constant



(b) loss tangent

図 8 誘電率・誘電正接の予測結果と実測結果  
Predicted results and measured results for (a) dielectric constant and (b) loss tangent

た際の配向分極の応答を、熱平衡における分子の双極子モーメントの微小なゆらぎの自己相関関数として近似している。一方で、実際には数 10GHz の高周波交流電場を与えているため配向分極の応答は分子の微小なゆらぎより大きくなるのが想定される。このような要因から、分子の運動が実際の状態よりも小さく見積もられ双極子モーメントが過小評価された可能性がある。これらを踏まえると、分子動力学シミュレーションにおいて、実際の条件の交流電場を考慮することができれば、過小評価は改善されると考えている。また、ポリイミドはイミド環のカルボニル基の極性が大きいいため高い吸水率を示し、その誘電正接は湿度条件によって変化を生じ、吸水率の増加に伴って誘電正接が高くなることが報告されている<sup>11)</sup>。このことも計算値の過小評価の一要因となっていると考えている。

本検討の探索範囲において、最も低誘電率・低誘電正接と予測されたサンプル No.1 については、一般的な芳香族ポリイミドの平均的な誘電特性である誘電率 3.5、誘電正接 0.01 と比較すると、これより低誘電特性を有していることが分かった。このように本モデル事例においては、広範囲な探索範囲に対して効率的に化合物を絞り込むことに成功し、これは開発期間の短縮に繋がることから本 MI スキームの有効性を確認することができたと考えている。

### 3. おわりに

MI を活用した材料開発スキームの構築を目指し、具体的なモデルケースとして高周波対応フレキシブル誘電材料の開発を題材に、本研究で提案した材料開発スキームの有効性について検討した。本検討により 100 データ程度の比

較的数の少ない教師データをもとにした機械学習が材料開発に有効であること、回帰モデルを用いると非常に短い時間で材料特性の予測を実行できることなどについて知見を得た。今後は、低誘電率、低誘電正接に加え、その他の材料特性も兼ね揃えたトータルバランスの優れた機能材料の開発に MI 技術を実践展開していく所存である。

### 謝 辞

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト:P16010) の結果得られたものである。

### 参照文献

- 1) 田中顕裕：エレクトロニクス実装学会誌. 8 (4), 271 (2005)
- 2) 河合晃：表面技術. 72 (6), 315 (2021)
- 3) Ozaki, T.: Physical Review B. 67, 155108 (2003)
- 4) 安藤慎治：ポリイミド・芳香族系高分子最近の進捗 2013. 32 (2013)
- 5) 安藤慎治：ポリイミドの最近の進捗 1995. 11 (1995)
- 6) 長谷川匡俊：ポリイミドの最近の進捗 2001. 103 (2001)
- 7) 安藤慎治：材料の科学と工学. 49 (5), 194 (2012)
- 8) Minami, T., Okuno, Y.: MRS Advances. 3 (49), 2975 (2018)
- 9) Karasawa, N., Goddard, III, W.A.: Macromolecules. 28 (20), 6765 (1995)
- 10) Thompson, A.P., Aktulga, H.M., Berger, R. et al.: Computer Physics Communications. 271, 108171 (2022)
- 11) Fukunaga, K., Kurahashi, S.: IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering. 2 (6), 596 (2007)



小林哲也 Tetsuya KOBAYASHI  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
総合研究所 基盤技術センター  
研究員 博士(工学)  
千葉県木更津市築地1 〒292-0835