

パーフルオロアルキレン鎖の導入による低誘電損失ポリマーの合成

岩手大学理工学部 大石好行

1. はじめに

次世代通信システムでは、高速伝送、大容量伝送、低遅延通信、多重接続などが要求されており、電気信号の高周波化が進められている。また、自動車分野においては、車載レーダーシステムとしてミリ波帯の高周波領域の電気信号が用いられている。次世代の通信システムを実現するためには、回路基板やプリント配線基板の電気信号の伝送損失を抑える低誘電率および低誘電正接を有する絶縁材料の開発が急務である。電気信号の伝送損失は導体損失と誘電損失の和で表される。誘電損失は、周波数、誘電率、誘電正接に比例するため、回路基板の絶縁材料としては、低誘電率(2.5 以下)、低誘電正接(0.002 以下)を有する低誘電損失材料が必須となる。

そこで本研究では、低誘電特性に優れている棒状構造のパーフルオロアルキレン基に着目して、パーフルオロアルキレン含有ポリマーを合成し、その誘電特性を評価した。

2. パーフルオロアルキレン(R_f)含有モノマーの合成

含フッ素モノマーとしては、古くから、フッ素置換、トリフルオロメチル置換およびヘキサフルオロイソプロピリデン置換のモノマーが広く使用されてきたが、パーフルオロアルキレン(R_f)含有のモノマーおよびポリマーの研究例は非常に少ない。パーフルオロアルキレン(R_f)含有モノマーはパーフルオロアルキレンジアイオダイドとアリアルイオダイドの銅触媒を用いるウルマンカップリング反応で簡便に合成することができる(式1)。

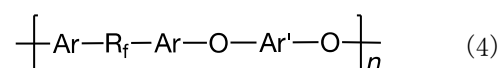
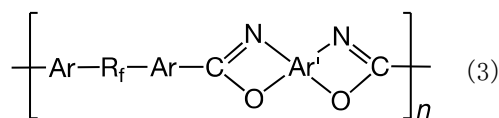
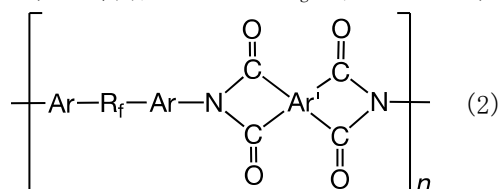


3. パーフルオロアルキレン(R_f)含有ポリマーの合成と誘電特性

パーフルオロヘキシレン(R_{f6})含有ジアミンとヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)を60°Cで重合し、得られたポリアミド酸を250°Cで熱イミド化して淡黄色透明な含フッ素ポリイミド(式2)を合成した。R_{f6}の分子間力が低いことからガラス転移温度(T_g)が215°C、線熱膨張係数(CTE)が92 ppm/°C、引張強度が58 MPaとなるが、熱分解温度(5%重量減少温度 T_{d5}: 500°C)が高く、低誘電率(D_k: 2.55)および低誘電正接(D_f: 0.0022)を有している。さらに長鎖のパーフルオロオクチレン(R_{f8})基を有するポリイミドでは、T_g(190°C)がさらに低下するが、低い誘電特性(D_k: 2.44、D_f: 0.0018)を示す。耐ハンダリフロー性に向けて T_gを高めるために、ヘキサフルオロイソプロピリデン含有ジアミンと共重合を行うと、T_gは265°Cまで上昇するがD_k(2.60)とD_f(0.0037)が高くなる。

パーフルオロヘキシレン(R_{f6})含有ジカルボン酸クロリドとビス(アミノヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP)の重合を *in situ* シリル化法により行いポリヒドロキシアミドを合成し、これを250°Cで環化して黄色透明な含フッ素ポリベンゾオキサゾール(PBO: 式3)を合成した。ポリイミドと同様に、ガラス転移温度(T_g)は210°C、線熱膨張係数(CTE)が97 ppm/°C、5%重量減少温度(T_{d5})が500°Cとなるが、オキサゾール環がイミド環より極性が低いために、さらに低い誘電率(D_k: 2.33)と低い誘電正接(D_f: 0.0016)を示した。ヘキサフルオロイソプロピリデン含有ジカルボン酸クロリドからのPBO(T_g: 309°C、D_k: 2.44、D_f: 0.0053)と比較すると、R_{f6}含有PBOではT_gが低くなるが、優れた低誘電特性を有している。

パーフルオロヘキシレン(R_{f6})基は電子求引性基であるために、芳香族求核置換重合の活性なジフルオリドモノマーとなり得る。R_{f6}含有ジフルオリドとビスフェノールの重合を炭酸カリウム法により170~190°Cで行うことにより、無色透明な含フッ素ポリエーテル(式4)を合成した。ヘキサフルオロイソプロピリデン含有ビスフェノールからのポリエーテルは、非常に低い誘電率(D_k: 2.15)を示したが、分子間力が低いために、低いガラス転移温度(T_g: 95°C)と高い誘電正接(D_f: 0.0042)を示した。そこで、脂環式やカルド型ビスフェノールを用いると、比較的高いT_g(155~190°C)と低い誘電特性(D_k: 2.33~2.46、D_f: 0.0012~0.0015)を達成することができる。



Synthesis of Low Dielectric loss Polymers having Perfluoroalkylene Chains

Yoshiyuki Oishi (Department of Chemistry, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551 Japan)

Tel: +81-19-621-6930, Fax: +81- 19-621-6930, E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp