

フッ素化ポリアリーレンエーテルの合成と低誘電特性

岩手大院理工 ○渡辺和樹・塚本 匡・芝崎祐二・大石好行

<緒言>

次世代の移動通信システム分野では、高周波信号に対応するプリント基板の絶縁材料として、伝送損失を低減させる低誘電率および低誘電正接を有する樹脂の開発が進められている。ベンゼン環とエーテル結合から成るポリフェニレンエーテルは低誘電特性に優れており、絶縁材料として応用されている。また、炭素-フッ素結合は結合エネルギーが大きく分極率が小さいことから、耐熱性および低誘電特性に優れており、トリフルオロメチル基やヘキサフルオロイソプロピリデン基を有する低誘電芳香族ポリエーテルが既に合成されている。しかし、パーフルオロアルキレン鎖を有する芳香族ポリエーテルの誘電特性については報告されていない。そこで本研究では、パーフルオロアルキレン含有芳香族ポリエーテル¹⁾に着目し、その耐熱性および誘電特性を明らかにした。

<結果・考察>

ポリエーテルの合成: パーフルオロアルキレン含有芳香族ジフルオリド(FPPFH)とビスフェノールを DMI に溶解させ、炭酸カリウムおよびトルエンを加えて、170~190°Cで4~24時間の重縮合によりポリエーテルを簡便に合成した。ポリマーの数平均分子量は5~14万であった。DMAc、THF、CHCl₃、シクロヘキサノンなどに溶解し、溶液キャスト法により、無色透明なキャストフィルムを作製した。

ポリエーテルの熱特性: ガラス転移温度(T_g)は95~190°Cであり、メチル置換ビフェニル構造(TMP-BP)やカルド構造を含むポリマーの T_g が167°C以上と高くなることを確認した。

これはポリマー分子鎖の回転運動が抑制されたことに起因していると考えられる。また、窒素雰囲気下における熱分解温度($T_{d5\%}$)は432~546°Cと高い値を示した。

ポリエーテルの誘電特性: d線の平均屈折率(n_{ave})から算出される誘電率($\epsilon = n_{ave}^2$)と空洞共振器(20 GHz)を用いて測定した誘電率(D_k)には同様の傾向が見られ、カルド型 TBIS-RX、BPFL(D_k : 2.4) > ビフェニル型 BP、TMP-BP(D_k : 2.3) > フッ素置換 BisAF(D_k : 2.1)の順に D_k が低下した。また、誘電正接(D_f)においては、ポリマーの分子運動を抑制することにより、メチル置換ビフェニル TMP-BP(D_f : 0.0016)とキサンテン構造 TBIS-RX(D_f : 0.0015)のポリマーが低い D_f 値を示した。

<結言>

パーフルオロアルキレン鎖含有芳香族ポリエーテルに、剛直なキサンテン構造を導入することにより、 T_g を高め D_f を低下させることができ、分子運動を抑制するメチル置換ビフェニル構造を導入することにより、 T_g を高め D_k と D_f を低下させることができた。これらの新規なフッ素化芳香族ポリエーテルは、耐熱性、低誘電特性および成形加工性を有していることから、高周波対応の高速伝送基板の絶縁材料としての応用が期待される。

1) J. W. Labadie *et al.*, *Macromolecules*, **23**, 5371 (1990).

Development of new fluorinated aromatic polyethers with low dielectric properties

Kazuki Watanabe, Tadashi Tsukamoto, Yuji Shibasaki, Yoshiyuki Oishi (Graduate School of Science and Engineering, 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

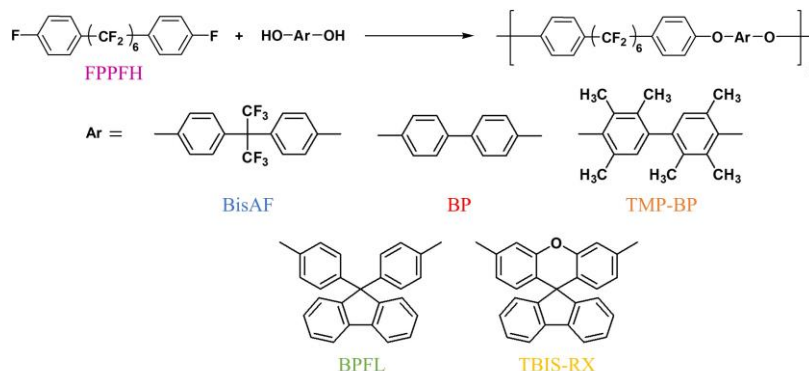


Table 1. Properties of Polyarylene ethers

polyarylene ether	T_g^a (°C)	$T_{d5\%}^b$ (°C)		n_d^c		n_{ave}^e	ϵ^f	D_k^g	D_f^g
		Air	N ₂	TE ^d	TM ^d				
FPPFH-BisAF	95	505	507	1.501	1.497	1.500	2.25	2.125	0.0043
FPPFH-BP	103	507	542	1.555	1.544	1.551	2.41	2.400	0.0023
FPPFH-TMP-BP	167	415	432	1.524	1.518	1.522	2.32	2.334	0.0016
FPPFH-BPFL	172	530	546	1.573	1.571	1.572	2.47	2.411	0.0020
FPPFH-TBIS-RX	190	507	545	1.580	1.577	1.579	2.49	2.436	0.0015

^{a)} Obtained by DSC under N₂ at a heating rate of 20 °C/min. ^{b)} 5% weight loss temperature by TGA at a heating rate of 10 °C/min. ^{c)} Refractive index by Prism coupler (d-line: 587 nm). ^{d)} TE, in-plane refractive index; TM, out-of-plane refractive index. ^{e)} $n_{ave} = \sqrt{(2 \times n_{TE}^2 + n_{TM}^2) / 3}$; n_{TE} and n_{TM} were used at a wavelength of 587 nm. ^{f)} Dielectric constant calculated from the equation; $\epsilon = n_{ave}^2$. ^{g)} Measured in TE mode at 20 GHz in a cavity resonator