

フッ素化ポリベンゾオキサゾールの合成と低誘電特性

岩手大学院理工 ○高橋駿太・塚本 匡・芝崎祐二・大石好行

<緒言>

ポリベンゾオキサゾール (PBO) は、優れた耐熱性、機械特性および電気絶縁性を併せ持つ複素環状ポリマーであり、低誘電特性の PBO はオプトエレクトロニクス分野に応用されている。PBO の誘電特性を低くする手法としては、分子の分極率を低下させるために、フッ素原子や脂環式構造の導入が検討されている。また、PBO の合成には、脱水縮合剤を用いる一段階法と前駆体ポリマーを経由する二段階法が知られており、高分子量の PBO を合成する二段階法として *in situ* シリル化法が報告されている¹⁾。そこで本研究では、低誘電特性が期待できるパーフルオロアルキレン基を主鎖に導入した新規な PBO を合成し、その熱特性と誘電特性を明らかにすることを目的とした。

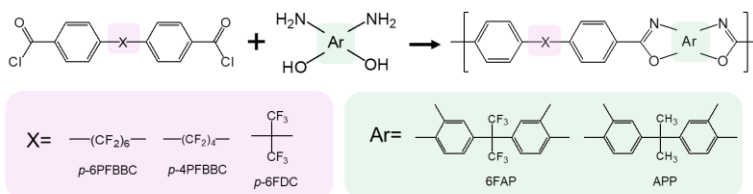


Figure 1. Synthesis of PBOs.

<結果と考察>

パーフルオロアルキレン含有ジカルボン酸ジクロリド ($x = 4$: *p*-4PFBBC, $x = 6$: *p*-6PFBBC) は、ジヨードパーフルオロアルカンと 4-ヨードトルエンのウルマンカップリングを含む三段階の反応で高収率に合成し、昇華により精製した。PBO の前駆体ポリマーであるポリヒドロキシアミド (PHA) の合成は、シリル化剤である *N,O*-ビス (トリメチルシリル) アセトアミド (BSA) を用いる *in situ* シリル化法により行なった。蒸留 NMP にビス (*o*-アミノフェノール) を溶解し 2 倍モルの BSA を加えて *in situ* にシリル化を行い、パーフルオロアルキレン含有ジカルボン酸ジクロリド (*p*-4PFBBC または *p*-6PFBBC) を加えて室温で 8 時間重縮合を行い、PHA を合成した。PHA の対数粘度 (η_{inh}) は 0.3~0.7dL/g であり、高分子量体を得ることができた。PBO フィルムの作成は PHA を NMP に溶解させガラス板にキャストし、300°C で 1 時間加熱脱水閉環させて、褐色透明な PBO フィルムを作製した。*p*-6FDC 系では最終温度を 350°C で 1 時間行なった。

PBO フィルムの熱特性は TGA, TMA, DMA 測定により行なった。6FAP 系では窒素中における 5% 重量減少温度 (T_{d5}) は 513°C 以上であり、ガラス転移温度 (T_g) は 210°C 以上であった。それに対し APP 系では窒素中における 5% 重量減少温度 (T_{d5}) は 493°C であり、ガラス転移温度 (T_g) は 171°C であった。また、空洞共振器 (10 GHz, TM モード) により測定した誘電率 (D_k) は 2.33~2.52 であった。特に誘電正接 (D_f) ではパーフルオロアルキレン基含有 PBO では 0.0016~0.0022 とほぼ同等の低い値を示したのに対し、*p*-6FDC 系では 0.0045 と高い値を示した。これはパーフルオロアルキレン基の特異な構造に起因する特徴的な特性である。

Table 1. Properties of PBOs

Polymer	Ft ^{a)} (mm)	T_g (°C) ^{b)}	ϵ ^{c)}	10GHz TM	
				D_k ^{d)}	D_f ^{d)}
PBO(<i>p</i> -6PFBBC-6FAP)	0.030	210	2.37	2.33	0.0016
PBO(<i>p</i> -6PFBBC-APP)	0.035	171	2.50	2.52	0.0022
PBO(<i>p</i> -4PFBBC-6FAP)	0.026	221	2.43	2.46	0.0021
PBO(<i>p</i> -6FDC-6FAP)	0.058	309	2.43	2.44	0.0045

a) Film thickness. b) Measured by DMA at a Heating rate of 20°C/min. c) Dielectric constant calculated from the: $\epsilon = n_{ave}^2$. d) Measured by cavity resonator. ($D_k = k$: dielectric constant, $D_f = \tan\delta$)

<結言>

本研究では、パーフルオロアルキレン含有ジカルボン酸とビス (*o*-アミノフェノール) の *in situ* シリル化法により、高分子量の前駆体ポリマーであるポリヒドロキシアミド (PHA) を合成することができ、熱脱水環化により新規な含フッ素ポリベンゾオキサゾール (PBO) フィルムを作製することができた。パーフルオロアルキレン基は低い分子間力と低い分極率を有するために、この含フッ素 PBO は 210°C 以上の T_g 等の熱特性を有しつつ低誘電特性を示した。

1) Y. Oishi, A. Konno, J. Oravec, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **19**, 669 (2006).

Synthesis and properties of novel fluorinated polybenzoxazoles with low dielectric properties

Shunta Takahashi, 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