

4-シクロヘキシルフェニル基を側鎖に有する ポリフェニレンエーテルスルホンの合成と性質

(東京科学大学・物質理工) [○]曾根健太郎・前田颯・畠山歓・難波江裕太・早川晃鏡

【要旨】

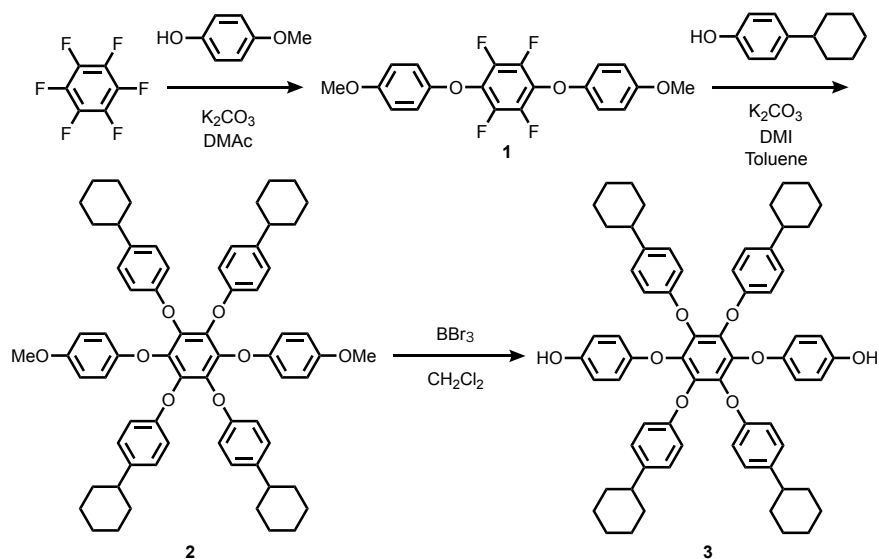
次世代移動通信システムにおけるミリ波からサブテラヘルツ帯の高周波の利用に向けて、半導体素子の層間絶縁膜等に使用される高分子材料の低誘電損失化が急務となっている。本研究では、低誘電率と低誘電正接の両立を目指した高分子材料の開発を目的とし、誘電損失の低減が期待される嵩高い置換基を導入したポリフェニレンエーテルスルホンの合成に取り組み、耐熱性ならびに誘電特性について明らかにした。

【緒言】

次世代情報通信技術の実現において、ミリ波やサブテラヘルツ帯といった高周波数帯の活用に伴う電波の伝送損失の増加は重要な課題の一つである。特に、基板材料に使用される絶縁材料においては、伝送損失(誘電損失)の低減が次世代通信システムの発展に向けた重要な技術要素として注目を集めている[1]。デバイス内部における電波信号の誘電損失は誘電率の平方根と誘電正接に比例することから、低誘電率かつ低誘電正接を両立した材料の開発が求められている。誘電率の低減に関しては、Clausius-Mossottiの式に基づく分子設計が報告されており、モル分極の低減や自由体積の増加により、低誘電率ポリマーの実現が進められている[2]。一方、低誘電正接の実現には、分子の配向分極の低減や剛直な分子構造の導入が有効であると報告されている[3]。現在は、耐熱性や機械的特性に優れたポリイミドが広く用いられており、低誘電損失化に向けた活発な研究が進められている。しかしながらポリイミドは配向分極や電荷移動(CT)相互作用、さらには吸水性の高さが誘電損失の要因となっており、低誘電損失化には限界がある。このような背景のもと、ポリイミド以外のポリマー系における分子設計の検討が求められている。本研究では、ポリフェニレンエーテルスルホンに着目し、低誘電損失材料の開発を行った。ポリフェニレンエーテルスルホンは、合成が比較的簡便でかつ、ポリイミドに匹敵する耐熱性や機械的特性を有する。さらに、非晶性ポリマーであることから、誘電物性評価に適した自己支持性フィルムの作製が容易であるという利点も備えている。低誘電損失を指向した分子設計として、ポリマーの側鎖に嵩高い置換基である4-シクロヘキシルフェノキシ基を導入した。これにより、自由体積を増加させて誘電率の低減を図るとともに、側鎖導入による主鎖の回転運動の抑制、さらには側鎖間の相互作用を通じた分子のスタッキング効果により、分子鎖の運動性を低下させ、誘電正接の低減を目指した。

【実験】

モノマーは、ヘキサフルオロベンゼンを出発物質とし、三段階の反応によって合成した[4]。第1段階では、ヘキサフルオロベンゼンのパラ位に対し芳香族求核置換反応を用いて4-メトキシフェノキシ基を導入した。続く第2段階では、残存するフルオロ基に対して4-シクロヘキシルフェノキシ基を導入した。最終段階として、第1段階で導入されたメトキシ基を三臭化ホウ素により脱保護することで、新規ビスフェノールモノマーを得た。得られたモノマーとビス(4-フルオロフェニル)スルホンの芳香族求核置換重合により、ポリマー(P1)を合成した(Scheme 1)。さらに、置換基の有無による物性への影響を比較するため、ビスフェノール A およびビス(4-フルオロフェニル)スルホンの重合により、側鎖を有さない標準的なポリエーテルスルホン(P2)の合成を行った。フィルムの作製は、合成したポリマーをテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、得られた溶液をガラス基板上にキャストすることで行った。室温で通気乾燥した後、ホットプレート上で $30^{\circ}\text{C} \rightarrow 40^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C} \rightarrow 60^{\circ}\text{C}$ と段階的に加熱し、最終的に 80°C で真空乾燥を行った。水中でフィルムを剥離することで、P1 および P2 のいずれにおいても自己支持性を有するフィルムの作製に成功した。



Scheme 1. Synthesis of the monomer

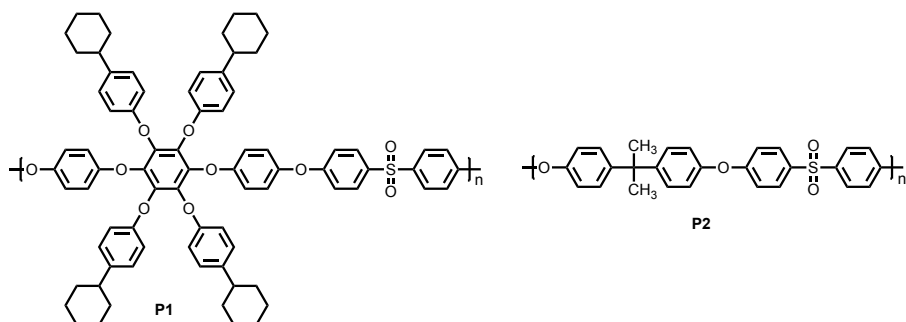


Figure 1. Chemical structures of the synthesized polymers

【結果と考察】

合成した各ポリマーについて、Size Exclusion Chromatography (SEC) により分子量を測定した。その結果、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、および固有粘度(η_{inh})の値から、重合反応が適切に進行していることがわかった。

さらに合成した各ポリマーの熱安定性評価として、Thermogravimetric Analysis (TGA) および Differential Scanning Calorimetry (DSC)を行った。5%重量減少温度($T_{d-5\%}$)は、P1 で 427°C, P2 で 490°C となり、いずれも高い耐熱性を示した。また、ガラス転移温度 (T_g) は、P1 で 112°C, P2 で 178°Cと測定され、側鎖構造の違いによる熱的性質の差異が明らかとなった。

Table 1. Characterization of Poly (ether sulfone)s

	M_n^a [kg/mol]	M_w^a [kg/mol]	M_w/M_n^a	η_{inh}^b [dL/g]	$T_{d-5\%}^c$ [°C]	T_g^d [°C]
P1	105	279	2.7	0.91	427	112
P2	107	193	1.8	0.73	490	178

^aDetermined by SEC in THF, Shodex LF 804 column at 40 °C using polystyrene standards. ^bMeasured in DMAc at a solid content of 0.5 wt% at 30 °C using an Ostwald viscometer. ^cDetermined by TG. ^dDetermined by DSC.

WAXD 測定の結果、4-シクロヘキシルフェニル基を導入した P1 においては、 $2\theta=5^\circ$ 付近に明瞭なピークが観察され、高次構造の形成が示唆された。このピークは、側鎖導入によって誘起された分子鎖間のスタッキングに起因するものと考えられる。

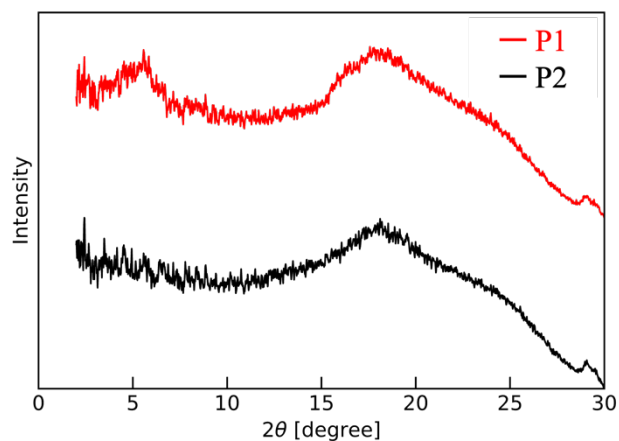


Figure 2. WAXD profiles of polymers

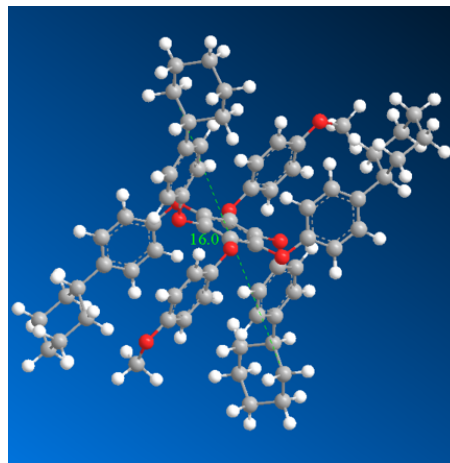


Figure 3. 3D structure of the monomer

また、作製したフィルムを用いて、10 GHz および 20 GHz における誘電率および誘電正接の測定を行った。その結果、各周波数において P1 の誘電率および誘電正接は P2 と比較して低い値を示し、ポリマーの側鎖に導入した 4-シクロヘキシルフェノキシ基が、

これらの値の低減に効果的であることが明らかとなった。この結果は、当初の分子設計の狙い通り、側鎖の4-シクロヘキシルフェノキシ基の導入により自由体積が増加し、さらに分子鎖間のスタッキングによって分子の運動性が抑制されたことに起因すると考えられる。

Table 2. Dielectric properties of P1 and P2

	(D_k) 誘電率		(D_f) 誘電正接	
	10GHz	20GHz	10GHz	20GHz
P1	2.74	2.73	0.0182	0.0271
P2	3.04	3.01	0.0406	0.0469

【結論】

本研究では、ポリフェニレンエーテルスルホンを基盤とする低誘電損失材料の開発を目的として、4-シクロヘキシルフェノキシ基を有する新規ビスフェノールモノマーの合成および、それを用いたポリマーの合成を行った。得られたポリマーは側鎖を持たないポリマーと比較して、誘電率および誘電正接いずれにおいても低い値を示した。これにより、4-シクロヘキシルフェノキシ基の側鎖導入が誘電損失の低減に有効な分子設計手法であることが示唆された。

【参考文献】

- [1] J.G. Andrews, S. Buzzi, W. Choi, S. Hanly, A. Lozano, A.C.K. Soong, J.C. Zhang, What Will 5G Be?, IEEE Journal on Selected Areas in Communications 32 (2014) 1065–1082.
- [2] R. Bei, C. Qian, Y. Zhang, Z. Chi, S. Liu, X. Chen, J. Xu, M.P. Aldred, Intrinsic low dielectric constant polyimides: relationship between molecular structure and dielectric properties, J. Mater. Chem. C 5 (2017) 12807–12815.
- [3] Y.-C. Chen, Y.-C. Lin, E.-C. Chang, C.-C. Kuo, M. Ueda, W.-C. Chen, Investigation of the structure–dielectric relationship of polyimides with ultralow dielectric constant and dissipation factors using density functional theory, Polymer 256 (2022) 125184.
- [4] K. Matsumoto, T. Higashihara, M. Ueda, Locally and Densely Sulfonated Poly(ether sulfone)s as Proton Exchange Membrane, Macromolecules 42 (2009) 1161–1166.

【謝辞】

誘電率・誘電正接測定は、東京科学大学・安藤慎治教授ならびに澤田梨々花様（安藤研）のご指導とご協力により実施した。