

低誘電性を有するポリエーテルエーテルケトンの合成

Synthesis of Poly (Ether Ether Ketone) with Low Dielectric Property.

(平成 14 年 9 月受理)

清野博史* (SEINO Hiroshi)
 荒川幸弘** (ARAKAWA Yukihiro)
 上田充*** (UEDA Mitsuru)

Abstract

A new poly (ether ether ketone) was prepared by the polycondensation of 1,3-bis (4-hydroxyphenyl) adamantane with 4,4'-difluorobenzophenone. Diol, 1,3-bis (4-hydroxyphenyl) adamantane, was synthesized from adamantane in three steps. The nucleophilic substitutions were conducted at 180 °C in *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), producing poly (ether ether ketone) (**PEEK**) with inherent viscosities up to 0.62 dL · g⁻¹. This **PEEK** is soluble in *m*-cresol, NMP and sulfuric acid and show excellent transparency. The **PEEK** showed a low dielectric constant and excellent thermal stabilities.

1. 緒 言

情報技術 (IT) 関連分野において、通信技術の進歩および通信素子の高性能化に伴い、この分野で用いられる材料には高度な性能・機能が要求されている。高速・高密度情報通信を行う上で、配線とそれを覆う層間絶縁膜の特性が大きく影響を及ぼす。配線にはセミミクロンサイズの線幅が要求されており、絶縁膜には低誘電性 (誘電率) が要求されている。誘電率は電気信号の伝搬速度や誘電損失に影響を与え、誘電率が高いと通信速度および通信密度が低下する。そのため、層間絶縁膜に低誘電性を付与することは、今後の通信素子開発上、重要となる。

層間絶縁膜として、現在、ポリイミド⁽¹⁾ やポリベンズオキサゾール⁽²⁾ といった高耐熱性高分子が用いられているが、これらの高分子では誘電率を 3.0 以下にすることは困難である。そのため、これらのポリマーと比較して劣らぬ耐熱性を有し、さらなる低誘電率を有するポリマーが代替品として要求されている。

ここで、低誘電性ポリマーの一つとして知られるポリエーテルエーテルケトン (**PEEK**) に着目した。**PEEK** は、イミド環等に比べて極性の低いエーテル結合を有し、これがポリマーの低誘電性に寄与している。また、これまでに低誘電性を付与できる構造について、

ポリイミドを中心として研究が行われてきた^{(3)~(6)}。この知見を応用し、低誘電性を付与する構造をポリマー中に導入することにより、**PEEK** のさらなる低誘電率化が実現できると考えられる。

そこで、新規モノマーを設計・合成し、ジオールとジハライドをモノマーとした脱塩重縮合法により、低誘電性を有する新規 **PEEK** を合成することを本研究の目的とした。

2. 実 験

2.1 試 薬

4,4'-ジフルオロベンゾフェノンは、市販品をエタノールから再結晶することにより精製した。*N*-メチル-2-ピロリジノン (NMP) は、水素化カルシウムを加え減圧蒸留することにより精製した (88 °C / 16 mmHg)。その他の試薬は市販品を購入後そのまま使用した。

2.2 トリエチルアミン (TEA)

市販品の TEA 500 g を 1000 mL の三角フラスコに移し、適当量 (約 30 ~ 50 g) の水酸化カリウムを加え半日室温で攪拌し、その後 *p*-トルエンスルホン酸クロライドを約 20 g 加え一晩攪拌した。*p*-トルエンスルホン酸クロライドの大部分が反応したら随時これを適当量追加し、室温で攪拌を続け、不純物として混入する 1 級アミン、2 級アミンを除去した。次に、こ

* : 福島工業高等専門学校 物質工学科

** : 福島工業高等専門学校 物質工学科 卒業生

*** : 東京工業大学大学院 理工学研究科

の溶液を濾紙にて濾別し、濾液の TEA に再度水酸化カリウム適当量 (約 10 ~ 20 g) 加え、室温にて半日予備乾燥を行った。濾別により水酸化カリウムを除去し、濾液を 500 mL ナス型フラスコに移した。これに金属ナトリウムを入れ、水素ガスの発生が少なくなったのを確認した後に、冷却管を取り付け、マントルヒーターにて 1 日加熱還流を行った。これをそのまま常圧蒸留した。

2.3 プロモアダマンタン類合成

1-プロモアダマンタンと 1,3-ジプロモアダマンタンは以前報告された手順⁽⁶⁾⁽⁷⁾に従い合成した。

2.4 1,3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) アダマンタン

1,3-ジプロモアダマンタン (1.45 g, 5.0 mmol)、フェノール (14.1 g, 0.15 mol) 及び、塩化アルミニウム (1.65 g, 12.5 mmol) を混合し、100 °C で一晩攪拌した。反応終了後、反応物に蒸留水を加え、60 分間還流させることにより余剰のフェノールを除去した。これをメタノールから再結晶を行い、白色板状結晶を得た。収量 1.05 g (66 %) ; IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 3350 (-OH), 2900, 2850 (C-H), 1610, 1510 (Ar) ; ¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) = 1.70 (2H, s, H-6), 1.81 (8H, m, H-4, -8, -9, -10), 1.83 (2H, s, H-2), 2.20 (2H, s, H-5, -7), 6.69 (4H, d, Ar-H-c), 7.17 (4H, d, Ar-H-b), 9.14 (2H, s, -OH) ; ¹³C-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) = 29.0 (C-5, -7), 35.2 (C-6), 35.9 (C-1, -3), 41.8 (C-4, -8, -9, -10), 49.0 (C-2), 114.4 (C-c), 125.2 (C-b), 140.6 (C-a), 154.6 (C-d) ; 元素分析 : 計算値 (C₂₂H₂₄O₂) : C, 82.46; H, 7.55; O, 9.99、測定値 : C, 82.23; H, 7.76; O, 10.26。

2.5 ポリマー合成

NMP (2.2 mL) に 1,3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) アダマンタン (0.3204 g, 1.0 mmol)、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン (0.2182 g, 1.0 mmol) および、炭酸カリウム (0.30 g, 2.2 mmol) を加え、窒素雰囲気下、180 °C で 24 時間攪拌した。反応終了後、NMP で希釈し、蒸留水に投じ、ポリマーを得た。濾別・減圧乾燥後、メタノールでソックスレー抽出することにより精製した。収量 0.49 g (97 %) ; 対数粘度 : η_{inh} (dL · g⁻¹) = 0.66 ; IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 1655 (C=O), 1240, 1160 (C-O-C) ; ¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) = 1.70 (2H, s, H_f), 1.81 (8H, d, H_a), 1.83 (2H, s, H_c), 2.20 (2H, s, H_e), 7.00 (4H, d, H_a), 7.03 (4H, d, H_g), 7.40 (4H, d, H_d), 7.77 (4H, d, H_b) ; ¹³C-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) = 29.9 (C-g), 36.1 (C-h), 37.4 (C-e), 42.7 (C-f), 49.7 (C-i), 117.2 (C-b),

120.0 (C-k), 126.7 (C-c), 132.2 (C-m), 132.4 (C-l), 147.1 (C-d), 153.4 (C-a), 161.8 (C-j), 194.3 (C-n)。

2.6 フィルム作成

得られた PEEK をシクロヘキサノンに溶解させ、ポリマーの 20 wt% 溶液を調整した。この溶液をガラス板状にキャストし、次の手順で加熱することによりフィルムを作成した。50 °C, 1h ; 100 °C, 0.5h ; 150 °C, 0.5h ; 200 °C, 2h。

2.7 測定

FT-IR スペクトルは Nicolet MAGNA-IR560 spectrometer を用いて、KBr 錠剤法にて測定した。NMR スペクトルは VARIAN MURCURY-300 (300 MHz) で CDCl₃ 中、テトラメチルシラン (TMS) を基準ピークとして室温で測定した。TGA 測定は、SEIKO SSS 5000 TG-200 を用い、昇温速度 10 °C · min⁻¹ で行った。DSC 測定は、SEIKO SSS 5000 DSC-200 を用い、昇温速度 10 °C · min⁻¹ で行った。粘度測定はオストワルド粘度計を用い、*N*-メチル-2-ピロリジノン (NMP) を溶媒として 30 °C で行った。UV スペクトルは JASCO V-560 で測定した。屈折率は、Mericon model PC-2000 プリズムカップラーを用い、石英板上に塗膜した PEEK フィルムに、波長 1.320 μ m の電磁波を室温で照射することにより測定した。フィルム面に対して平行方向 (TE : transverse electric) と垂直方向 (TM : transverse magnetic) の直線偏光レーザー光を用いて面内屈折率 (n_{TE}) 及び面外屈折率 (n_{TM})、膜厚を測定した。

3. 結果と考察

3.1 分子設計

ポリイミドにおける低誘電率化の研究において、モル分極率の小さい原子を導入すること⁽³⁾ や極性の低減⁽⁴⁾、高高い構造の導入⁽⁵⁾ などが効果を示すことが知られている。このような構造を導入することにより、ポリイミド以外のポリマーにも低誘電率を付与できると考えられる。そこで、低誘電性を付与する構造の中でも極性が低く、高高い構造である脂環式構造に着目した。このうち、アダマンチル基は低誘電率化に寄与する整列しにくい構造をも有する。さらには化学反応により構造の転換が容易であり、種々のモノマーに導入することができ、応用性に富む。さらに、一般に芳香環に比べ脂肪族構造は耐熱性が弱いとされているが、アダマンチル基は多環式構造であるため、比較的高い耐熱性を示す⁽⁸⁾。これらの理由から、耐熱性を損なうことなく低誘電率化が可能なアダマンチル構造をポリマー中に導入することとし、モノマーとして 1,3-ビス

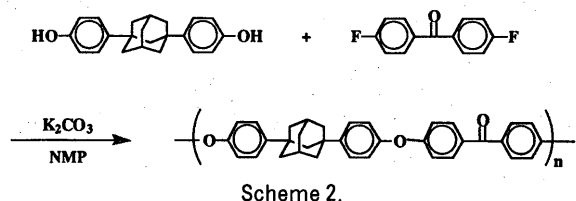
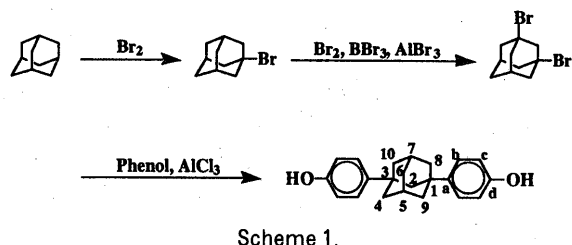
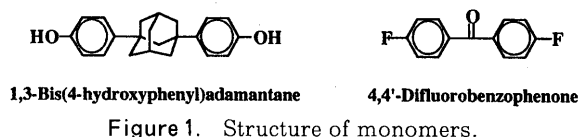


Table 1. Synthesis of PEEK.

Run	Temperature (°C)	η_{inh} (dL·g ⁻¹) ^a	Yield (%)
1 ^a	150	0.40	96
2 ^a	180	0.62	98
3 ^b	180	0.66	97

a : Reaction was carried out with 1 mmol of each monomers and 2.2 mmol of potassium carbonate in 2.2 mL of NMP.

b : Reaction was carried out with 2 mmol of each monomers and 4.4 mmol of potassium carbonate in 4.4 mL of NMP.

c : Measured at a concentration of 0.5 g·dL⁻¹ in NMP at 30 °C.

(4-ヒドロキシフェニル) アダマンタン (BHPA) と 4,4'-ジフルオロベンゾフェノン (DFB) を選択した。

3.2 モノマー合成

BHPA は、アダマンタンを出発原料として3段階で合成した (Scheme 1)。はじめに、アダマンタンを臭素で処理することにより、1-ブロモアダマンタンを合成した⁽⁶⁾。次に1-ブロモアダマンタンを三臭化ホウ素及び臭化アルミニウム存在下、臭素で処理することで1,3-ジブロモアダマンタンに変換した⁽⁷⁾。さらに、塩化アルミニウムを触媒として、1,3-ジブロモアダマンタンとフェノールとをFriedel-Craftsアルキル化反応させることで、目的のBHPAを合成した。

3.3 ポリマー合成

BHPA と DFB との重合は、NMP 中、炭酸カリウム存在下、所定温度で等モルの BHPA と DFB を 24 時間反応させることにより行った (Scheme 2)。重合結果を Table 1 に示す。

重合の結果、定量的に対数粘度が 0.40 dL·g⁻¹ 以上のポリマーが得られた。

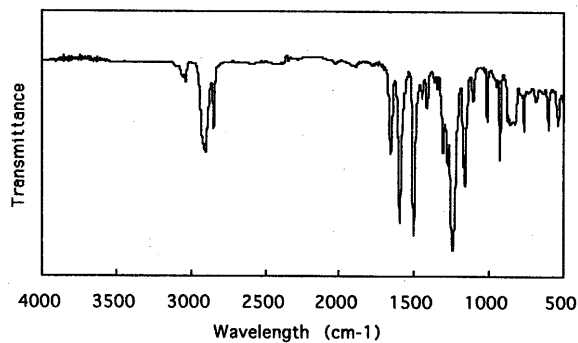
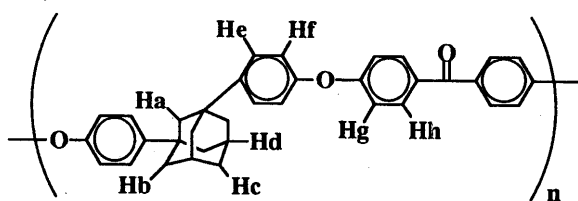
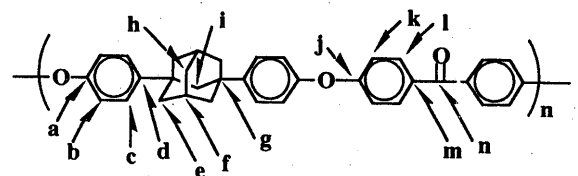


Figure 2. IR spectrum of the PEEK film.



δ (ppm)	Proton
1.70	H _c (2H, S)
1.81	H _b (8H, d)
1.83	H _a (2H, S)
2.20	H _d (2H, S)
7.00	H _f (4H, d)
7.03	H _g (4H, d)
7.40	H _e (4H, d)
7.77	H _h (4H, d)

Figure 3. ¹H-NMR chemical shifts for PEEK.

Carbons	a	b	c	d	e	f	g
δ (ppm)	153.4	117.2	126.7	147.1	42.7	29.9	37.4
Carbons	h	i	j	k	l	m	n
δ (ppm)	36.1	49.7	161.8	120.0	132.4	132.2	194.3

Figure 4. ¹³C-NMR chemical shifts for PEEK.

3.4 ポリマーのキャラクタリゼーション

得られたポリマーの構造確認は、IR スペクトル及び NMR スペクトルにて行った。IR スペクトル (Figure 2) において、1650 cm⁻¹ および 1240 cm⁻¹ にカルボニル基及びエーテル結合に帰因する吸収がそれぞれ観察された。また、¹H、¹³C-NMR スペクトル測定 (Figure 3、Figure 4) ならびに応用次元測定 (DEPT)、二次元 NMR スペクトル測定 (Relayed-C OSY、HMQC、HOM2DJ) により、詳細な構造を確認した。

Table 2. Solubilities of PEEK.

Solvent	Solubility
Acetone	-
Methanol	-
2-Propanol	-
1,4-Dioxane	+
Cyclohexanone	++
2-Butanone	-
<i>m</i> -Cresol	++
4-Butyrolactone	-
2-Methoxyethanol	-
THF	++
DMF	±
DMSO	-
NMP	++
DMAc	±
H ₂ SO ₄	++
CHCl ₃	++
CH ₂ Cl ₂	++

++ : Soluble at room temperature.

+ : Soluble at heating.

± : Partially soluble.

- : Insoluble.

Table 3. Thermal properties of the PEEK film^a.

	Initial decomposition temperature	Temperature of 5% weight loss	Temperature of 10% weight loss
In Air	350 °C	509 °C	547 °C
In N ₂	401 °C	520 °C	530 °C

a : Measured by thermogravimetry at a heating rate of 10 °C·min⁻¹

以上のスペクトルによる構造解析の結果、合成したポリマーは目的の構造を有するポリエーテルエーテルケトン (PEEK) であることが示された。

3.5 物性評価

3.5.1 溶解性

得られた PEEK の各種溶媒に対する定性的な溶解性試験を行った (Table 2)。得られた PEEK はアセトン、メタノール、2-プロパノール、2-ブタノン、4-ブチロラクトン、2-メトキシエタノール、DMSO には不溶性であったが、NMP、*m*-クレゾール、シクロヘキサノンなどの有機溶媒および硫酸には良好な溶解性を示した。

3.5.2 熱特性

熱重量分析 (TG/DTA)、示差走査熱量分析 (DSC)、および熱機械分析 (TMA) 測定を行うことにより、PEEK の熱特性を分析した。TG/DTA 測定結果 (Figure 4, Table 3) より、通常雰囲気下、窒素雰囲気下ともに分解開始温度が 350 °C 以上、また 10% 重量減少温度が 500 °C 以上であることから、得られた PEEK が高い耐熱性を有することが示された。また、DSC 測定 (Figure 5) より、目標の 250 °C 以上とい

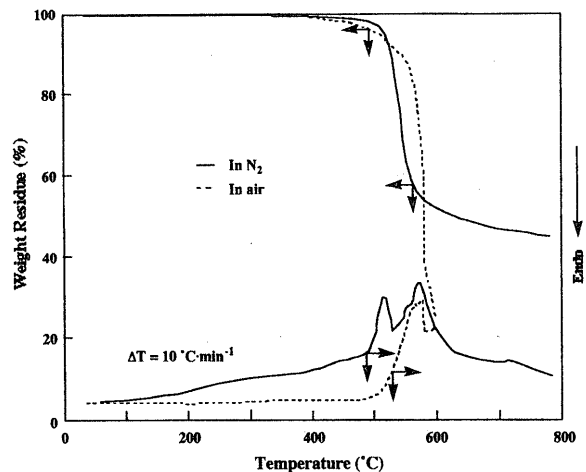


Figure 5. TG-DTA curves of the PEEK film in nitrogen and air.

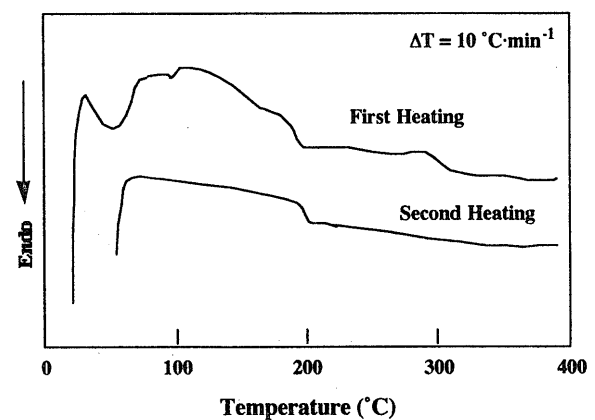


Figure 6. DSC curves of the PEEK film in nitrogen.

Table 4. Refractive indices and birefringence of the PEEK film.

d (μm) ^a	n_{TE} ^b	n_{TM} ^c	n_{AV} ^d	Δn ^e	ϵ^f
8.7	1.6201	1.6043	1.6148	0.0158	2.87

a : Film thickness.

b : The in-plane refractive index.

c : The out-of-plane refractive index.

d : Average refractive index ; $n_{AV} = (2n_{TE} + n_{TM}) / 3$.e : Birefringence ; $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$.f : Optically estimated dielectric constant ; $\epsilon = 1.10n_{AV}^2$.

う値は得られなかったが、ガラス転移温度は First Heating で 186 °C、Second Heating で 196 °C に観察された。この値は、代表的な PEEK であるヒドロキノンと 4,4'-ジフルオロベンゾフェノンから合成される PEEK⁽¹¹⁾ のガラス転移温度 (143 °C) より非常に高い温度となっており、アダマンチル基がポリマーに剛直性を与えていることが示された。

3.5.3 紫外-可視光スペクトル

PEEK の紫外-可視光 (UV-Vis.) スペクトル測定を行った (Figure 6)。その結果、370 nm より短波長の光には透明性を示さなかった。これは、ポリマー構造中にベンゾフェノン骨格が存在し、また、ベンゾフェ

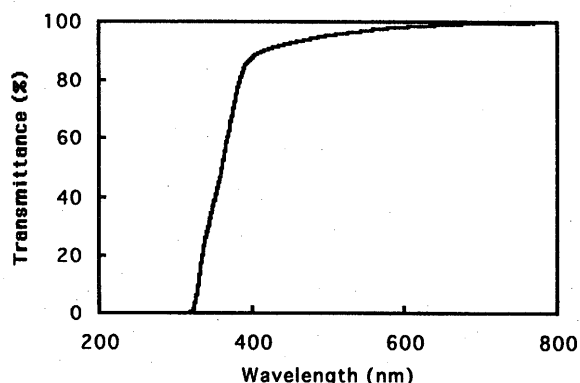


Figure 7. UV-Vis. spectrum of the PEEK film.

ノンがこの領域まで吸収を示すことから、この骨格の吸収により透明性が低下したと考えられる。しかしながら、370 nm より長波長の光には良好な透明性を示した。

3.5.4 誘電率

Table 4 に示した屈折率測定の結果より、PEEK フィルムの平均屈折率 (n_{AV}) は 1.6148 であった。ここで、材料の誘電率 (ϵ) は光学的には屈折率 (n) を用いて、Maxwell の式 $\epsilon = n^2$ から求めることができる。実際に 1 MHz の周波数において、おおよそ 10 % の赤外線吸収の付加的寄与を受け、 $\epsilon = 1.10n_{AV}^2$ が成り立つ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。この式を用い、1.6148 の n_{AV} から誘電率を求めると、2.87 となった。この値は代表的な PEEK の 3.3 (1 MHz) より非常に低く、低誘電性フッ素含有芳香族ポリイミド⁽¹²⁾ の 2.92 と比べても低い値となった。このことから、アダマンチル基を導入することによる PEEK への低誘電率化の効果が示された。

4. 結 論

1,3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) アダマンタンと 4,4'-ジフルオロベンゾフェノンの脱塩重縮合反応により、新規なポリエーテルエーテルケトン (PEEK) を合成することに成功した。この PEEK は、アダマンチル基を導入することで誘電率が 2.87 と低誘電性を示し、光学特性、熱特性も良好なため、今後の工業的応

用が十分に期待できることが示された。

謝 辞

本研究を進める上で直接実験をご指導・御援助下さいました物質工学科 井上和人教授に感謝申し上げます。東京工業大学理工学研究科 安藤慎治教授には誘電率測定のご協力を頂き、感謝申し上げます。また、多大なるご協力を賜りました物質工学科 芳賀俊彦技官・舟山義一技官に感謝いたします。

参考文献

- (1) H. Seino, O. Haba, A. Mochizuki and M. Ueda, *Polymer*, **40**, 551 (1999)
- (2) K. Itoya, H. Sawada, M. Kakimoto and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A*, **32**, 2947 (1994)
- (3) F. W. Mercer and M. T. McKenzie, *High Perform. Polym.*, **5**, 97 (1993)
- (4) Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, *Macromolecules*, **35**, 2277 (2002)
- (5) Y-T. Chern and H. C. Shiue, *Macromolecules*, **30**, 5766 (1997)
- (6) S. E. Denmark and B. R. Henke, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2188 (1991)
- (7) H. Seino, A. Mochizuki and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A*, **37**, 3584 (1999)
- (8) Y-T. Chern and H. C. Shiue, *Macromolecules*, **30**, 4646 (1997)
- (9) W. Volksen, H. J. Cha, M. I. Sanchez and D. Y. Yoon, *React. Funct. Polym.*, **30**, 61 (1996)
- (10) D. Boese, H. Lee, D. Y. Yoon, J. D. Swallen and J. F. Rabolt, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **30**, 2285 (1992)
- (11) J. B. Rose and P. A. Staniland: *U. S. Pat.*, 4,320,224 (1982)
- (12) H. Seino, O. Haba, A. Mochizuki, M. Yoshioka and M. Ueda, *High Perform. Polym.*, **9**, 333 (1997)