

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年2月23日(23.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/022123 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/030862
- (22) 国際出願日: 2022年8月15日(15.08.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-133005 2021年8月17日(17.08.2021) JP
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). 国立大学法人岩手大学(NATIONAL CORPORATION UNIVERSITY, IWATE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0208550 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 Iwate (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 大石 好行 (OISHI, Yoshiyuki); 〒0208550 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 国立大学法人岩手大学内 Iwate (JP). 野口 剛 (NOGUCHI, Tsuyoshi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING POLYAMIDE COMPOUND AND FLUORINE-CONTAINING POLYBENZOXAZOLE

(54) 発明の名称: 含フッ素ポリアミド化合物および含フッ素ポリベンゾオキサゾール

(57) Abstract: The present invention provides: a fluorine-containing polyamide compound which has specific repeating units; and a fluorine-containing polybenzoxazole which has specific repeating units.

(57) 要約: 特定の繰り返し単位を有する含フッ素ポリアミド化合物、および、特定の繰り返し単位を有する含フッ素ポリベンゾオキサゾールを提供する。



WO 2023/022123 A1

明 細 書

発明の名称：

含フッ素ポリアミド化合物および含フッ素ポリベンゾオキサゾール

技術分野

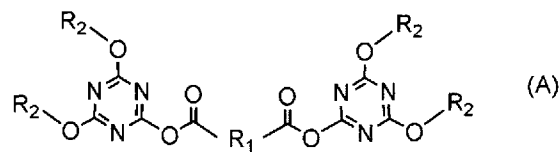
[0001] 本開示は、含フッ素ポリアミド化合物および含フッ素ポリベンゾオキサゾールに関する。

背景技術

[0002] ポリベンゾオキサゾール樹脂は、ポリアミド樹脂と同様に、耐熱性および機械特性に優れた樹脂であり、半導体用の層間絶縁膜や保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル配線板のカバーコートやソルダーレジストなどとして利用されている。このような電気・電子材料に応用するために、イオン性不純物を含まない純度の高いポリベンゾオキサゾール前駆体であるポリヒドロキシアミドの製造方法（特許文献1、特許文献2）が提案されている。

[0003] 特許文献2には、下記式（A）

[化1]



（式（A）中、R₁は、その構造中にO、N、S、F及びSiから選ばれる1種以上の元素を含む2価の芳香族残基または、炭素数1～12の2価の有機基を示す。R₂は炭素数1～4のアルキル基または、炭素数6～8の芳香族残基を示す。）で表されるジカルボン酸トリアジン活性エステルと、ビスアミノフェノール化合物との重合反応により得られるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂であって、重量平均分子量が10,000～1,000,000の範囲であり、かつ、イオン性不純物の含有量が10ppm以下であるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂が記載されている。

[0004] また、プリント基板などに応用するために、分極率の小さいフッ素原子を導入した含フッ素ポリベンゾオキサゾールが報告されている（特許文献3、特許文献4、特許文献5）。

[0005] しかし、高周波プリント基板に対応できる低誘電率、低誘電正接かつ良好な成形性を併せ持つポリベンゾオキサゾール樹脂が要求されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平9-183846号公報
特許文献2：特開2011-256219号公報
特許文献3：特開2000-212281号公報
特許文献4：特開2000-219742号公報
特許文献5：特開2006-45321号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本開示では、高周波プリント基板に対応できる程度に、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低い含フッ素ポリベンゾオキサゾールを得ることができる高溶解性の含フッ素ポリアミド化合物を提供することを目的とする。

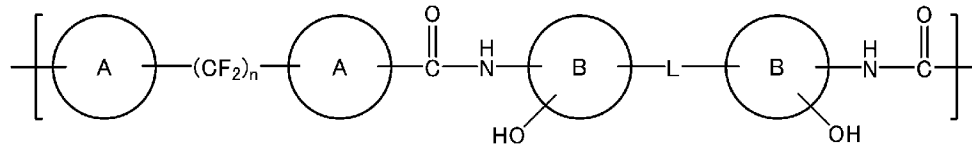
また、本開示では、高周波プリント基板に対応できる程度に、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低い含フッ素ポリベンゾオキサゾールを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示によれば、式(1)で示される繰り返し単位を有する含フッ素ポリアミド化合物が提供される。

式(1)：

[化2]



(式(1)中、 n は1～8の整数、 L は連結基、環Aおよび環Bは、独立に、炭化水素環を表す。)

[0009] 式(1)において、環Aが、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環またはターフェニル環であることが好ましい。

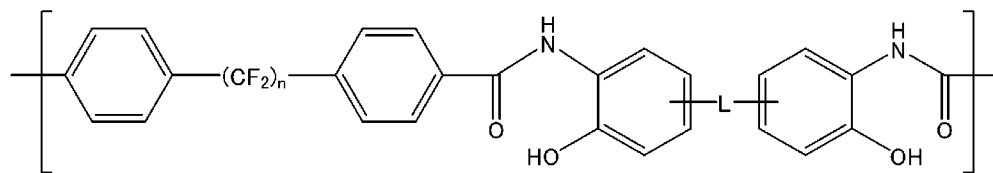
式(1)において、環Bが、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環またはターフェニル環であることが好ましい。

式(1)において、前記連結基が、単結合、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、2価の非フッ素化有機基または2価のフッ素化有機基であることが好ましい。

式(1)で示される繰り返し単位が、式(1-1)で示される繰り返し単位であることが好ましい。

式(1-1)：

[化3]



(式(1-1)中、 n および L は前記のとおりである。)

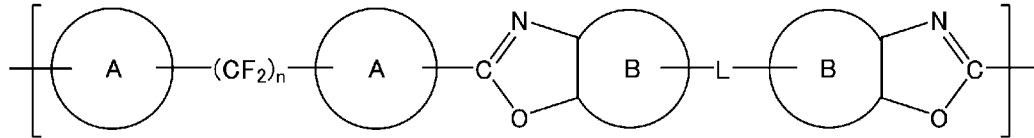
式(1)で示される繰り返し単位の平均重合度が2～100であることが好ましい。

[0010] また、本開示によれば、式(2)で示される繰り返し単位を有する含フッ

素ポリベンゾオキサゾールが提供される。

式（２）：

[化4]



（式（２）中、 n は１～８の整数、 L は連結基、環 A および環 B は、独立に、炭化水素環を表す。）

[0011] 式（２）において、環 A が、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環またはターフェニル環であることが好ましい。

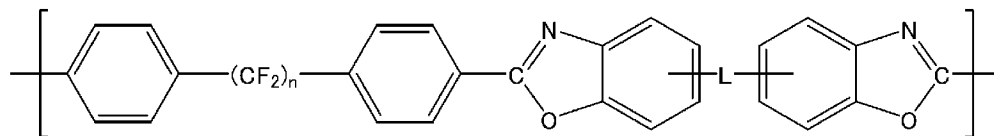
式（２）において、環 B が、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環またはターフェニル環であることが好ましい。

式（２）において、前記連結基が、単結合、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、２価の非フッ素化有機基または２価のフッ素化有機基であることが好ましい。

式（２）で示される繰り返し単位が、式（２－１）で示される繰り返し単位であることが好ましい。

式（２－１）：

[化5]



（式（２－１）中、 n および L は前記のとおりである。）

式（２）で示される繰り返し単位の平均重合度が２～１００であることが好ましい。

[0012] また、本開示によれば、上記の含フッ素ポリアミド化合物、または、上記の含フッ素ポリベンゾオキサゾールを含有する低誘電材料が提供される。

[0013] また、本開示によれば、上記の含フッ素ポリアミド化合物、または、上記の含フッ素ポリベンゾオキサゾールを含有するプリント基板の絶縁材料が提供される。

発明の効果

[0014] 本開示によれば、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低い含フッ素ポリベンゾオキサゾールを得ることができる高溶解性の含フッ素ポリアミド化合物を提供することができる。

また、本開示によれば、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低い含フッ素ポリベンゾオキサゾールを提供することができる。

発明を実施するための形態

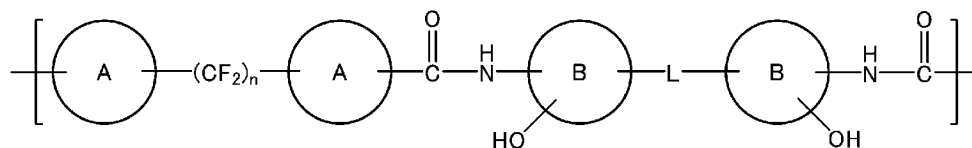
[0015] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0016] <含フッ素ポリアミド化合物>

本開示の含フッ素ポリアミド化合物は、式（１）で示される繰り返し単位を有する。

[0017] 式（１）：

[化6]



（式（１）中、 n は1～8の整数、 L は連結基、環Aおよび環Bは、独立に、炭化水素環を表す。）

[0018] n は1～8の整数を表す。 n としては、4～8の整数が好ましく、4、6または8がより好ましい。

[0019] L は連結基を表す。連結基としては、単結合、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO$

一、2価の非フッ素化有機基または2価のフッ素化有機基が好ましく、単結合、 $-O-$ 、2価の非フッ素化有機基または2価のフッ素化有機基がより好ましく、2価の非フッ素化有機基または2価のフッ素化有機基がさらに好ましく、2価のフッ素化有機基が特に好ましい。

[0020] 上記非フッ素化有機基は、フッ素原子を有しない2価の有機基である。上記非フッ素化有機基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の非フッ素化アルキレン基または非フッ素化アリーレン基が好ましい。

[0021] 上記フッ素化有機基は、1つ以上のフッ素原子を有する2価の有機基である。Lとしては、直鎖状もしくは分岐鎖状のフッ素化アルキレン基が好ましい。

[0022] 上記フッ素化アルキレン基としては、パーフルオロアルキレン基が好ましい。

[0023] 上記フッ素化アルキレン基の炭素数は、含フッ素ポリアミド化合物の誘電率および誘電正接を低くし、溶解性をより一層高くすることができることから、好ましくは1~15であり、より好ましくは2以上であり、より好ましくは10以下であり、さらに好ましくは6以下である。

[0024] 上記フッ素化アルキレン基としては、 $-C(CF_3)_2-$ が好ましい。

[0025] 環Aおよび環Bは、独立に、炭化水素環を表す。炭化水素環は、単環または多環であってよく、また、脂肪族炭化水素環または芳香族炭化水素環であってよい。脂肪族炭化水素環は、芳香族性を有しない飽和または不飽和の炭化水素環であってよい。

[0026] 環Aの炭化水素環に隣接するカルボニル基およびジフルオロメチレン基が、炭化水素環に結合する位置は特に限定されず、炭化水素環を構成する炭素原子のうち、任意の炭素原子に結合することができる。

[0027] 環Aの炭素数は、好ましくは3~30であり、より好ましくは5以上であり、さらに好ましくは6以上であり、より好ましくは20以下であり、さらに好ましくは18以下である。

[0028] 環Aの炭化水素環は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよ

い。置換基としては、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基などのアルキル基、トリフルオロメチル基などのハロゲン化アルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。

[0029] 環Aとしては、

シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環などの単環の飽和炭化水素環；

シクロプロペン環、シクロブテン環、シクロプロペン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環などの単環の非芳香族不飽和炭化水素環；

ノルボルネン環、ノルボルナジエン環、デカヒドロナフタレン環、ビスクロウンデカン環、スピロビスクロペンタン環などの多環の非芳香族炭化水素環；

ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオレン環、テトラセン環、クリセン環、ピレン環、ペンタセン環、ベンゾピレン環、トリフェニレン環、ビフェニル環、ターフェニル基、ジフェニルメタン環、ジフェニルエーテル環、ジフェニルスルホン環、ジフェニルケトン環などの芳香族炭化水素環；

などが挙げられる。

[0030] 環Aとしては、なかでも、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環またはターフェニル環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。これらは、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

[0031] 環Bの炭化水素環に隣接するアミノ基およびLの連結基が、炭化水素環に結合する位置は特に限定されず、炭化水素環を構成する炭素原子のうち、任意の炭素原子に結合することができる。

[0032] 環Bの炭素数は、好ましくは3～30であり、より好ましくは5以上であり、さらに好ましくは6以上であり、より好ましくは20以下であり、さらに好ましくは18以下である。

[0033] 環Bの炭化水素環は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基などのアルキル基、トリフルオロメチル基などのハロゲン化アルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。

[0034] 環Bとしては、

シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環などの単環の飽和炭化水素環；

シクロプロペン環、シクロブテン環、シクロプロペン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環などの単環の非芳香族不飽和炭化水素環；

ノルボルネン環、ノルボルナジエン環、デカヒドロナフタレン環、ビスクロウンデカン環、スピロビスクロペンタン環などの多環の非芳香族炭化水素環；

ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオレン環、テトラセン環、クリセン環、ピレン環、ペンタセン環、ベンゾピレン環、トリフェニレン環、ビフェニル環、ターフェニル基、ジフェニルメタン環、ジフェニルエーテル環、ジフェニルスルホン環、ジフェニルケトン環などの芳香族炭化水素環；

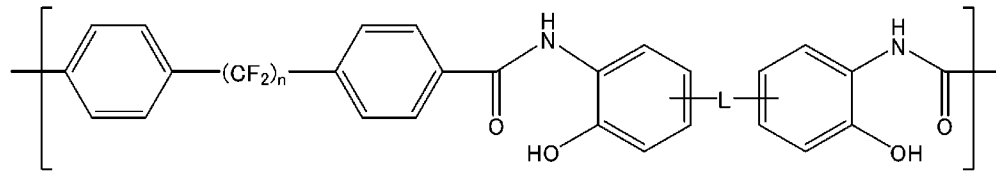
などが挙げられる。

[0035] 環Bとしては、なかでも、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環またはターフェニル環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。これらは、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

[0036] 式(1)で示される繰り返し単位としては、式(1-1)で示される繰り返し単位が好ましい。

[0037] 式(1-1)：

[化7]



(式(1-1)中、 n および L は前記のとおりである。)

[0038] 本開示の含フッ素ポリアミド化合物において、式(1)で示される繰り返し単位の平均重合度としては、好ましくは200以下であり、より好ましくは150以下であり、さらに好ましくは100以下であり、2以上であってよく、3以上であってもよい。平均重合度は、本開示の含フッ素ポリアミド化合物の数平均分子量(M_n)から計算により求められる。

[0039] 本開示の含フッ素ポリアミド化合物の数平均分子量(M_n)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による標準ポリスチレン換算で、好ましくは1万以上であり、より好ましくは2万以上であり、好ましくは100万以下であり、より好ましくは50万以下である。

[0040] 本開示の含フッ素ポリアミド化合物の分子量分布(M_w/M_n)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による標準ポリスチレン換算で、好ましくは2以上であり、好ましくは5以下であり、より好ましくは4以下である。

[0041] 本開示の含フッ素ポリアミド化合物の対数粘度 η_{inh} は、好ましくは0.3 dL/g以上であり、より好ましくは0.5 dL/g以上である。対数粘度 η_{inh} は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶媒に含フッ素ポリアミド化合物を溶解させて、溶液濃度0.5 g/dLの溶液を調製し、得られた溶液の30℃での粘度を測定し、以下の式により算出できる。

$$\text{対数粘度 } \eta_{inh} = \ln(\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) / \text{溶液濃度}$$

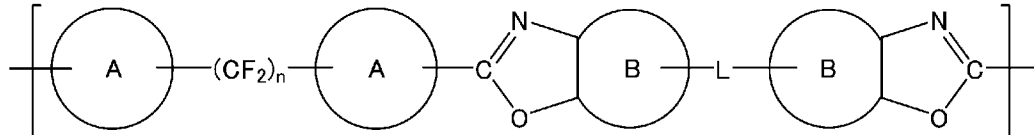
[0042] 本開示の含フッ素ポリアミド化合物は、後述する式(2)で示される繰り返し単位を有する含フッ素ポリベンゾオキサゾールの前駆体として、好適に利用できる。

[0043] <含フッ素ポリベンゾオキサゾール>

本開示の含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、式（２）で示される繰り返し単位を有する。

[0044] 式（２）：

[化8]



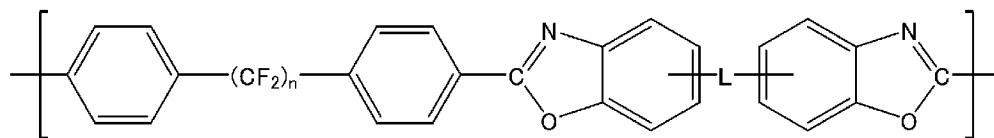
（式（２）中、 n は１～８の整数、 L は連結基、環 A および環 B は、独立に、炭化水素環を表す。）

[0045] 式（２）における n 、 L 、環 A および環 B は、式（１）における n 、 L 、環 A および環 B と同様である。

[0046] 式（２）で示される繰り返し単位としては、式（２－１）で示される繰り返し単位が好ましい。

[0047] 式（２－１）：

[化9]



（式（２－１）中、 n および L は前記のとおりである。）

[0048] 本開示の含フッ素ポリベンゾオキサゾールのガラス転移温度は、好ましくは $50\sim 400^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $100\sim 350^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $150\sim 260^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移温度は、示差走査熱量測定法（DSC）、動的粘弾性測定法（DMA）または熱機械分析法（TMA）により、測定する値である。

[0049] 本開示の含フッ素ポリベンゾオキサゾールにおいて、式（２）で示される繰り返し単位の平均重合度としては、好ましくは 200 以下であり、より好

ましくは100以下であり、2以上であってよく、3以上であってもよい。平均重合度は、本開示の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの数平均分子量（ M_n ）から計算により求められる。

含フッ素ポリベンゾオキサゾールの誘電率および誘電正接をより一層低くすることができることから、含フッ素ポリベンゾオキサゾールとしては、平均重合度が比較的大きなポリマーであってよく、たとえば、平均重合度が100超のポリマーであってもよい。

[0050] 本開示の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの数平均分子量（ M_n ）は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算で、好ましくは1万以上であり、より好ましくは2万以上であり、好ましくは100万以下であり、より好ましくは50万以下である。

[0051] 本開示の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの分子量分布（ M_w/M_n ）は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算で、好ましくは2以上であり、好ましくは5以下であり、より好ましくは4以下である。

[0052] 本開示の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの対数粘度 η_{inh} は、好ましくは0.3 dL/g以上であり、より好ましくは0.5 dL/g以上である。対数粘度 η_{inh} は、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの溶媒に含フッ素ポリベンゾオキサゾールを溶解させて、溶液濃度0.5 g/dLの溶液を調製し、得られた溶液の30℃での粘度を測定し、以下の式により算出できる。

$$\text{対数粘度 } \eta_{inh} = \ln (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) / \text{溶液濃度}$$

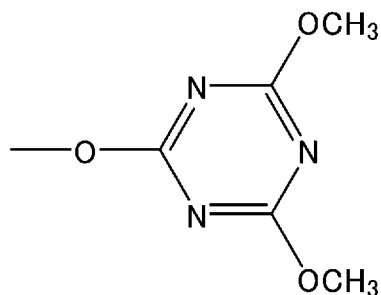
[0053] <含フッ素ポリアミド化合物の製造方法>

本開示の含フッ素ポリアミド化合物は、式（3）で示されるフッ素化合物（3）を、後述する製造方法により製造した後、得られたフッ素化合物（3）と式（4）で示される化合物（4）とを重合させることにより、好適に製造することができる。

[0054] 式（3）：

トキシ基、エトキシ基、塩素原子、または、

[化12]

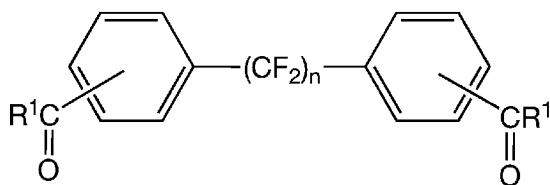


が好ましい。

[0062] フッ素化化合物 (3) としては、式 (3-1) で示される化合物が好ましい。

式 (3-1) :

[化13]

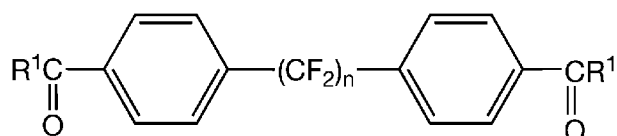


(式 (3-1) 中、 n および R^1 は前記のとおりである。)

[0063] フッ素化化合物 (3) としては、式 (3-1 a) または式 (3-1 b) で示される化合物がさらに好ましい。

式 (3-1 a) :

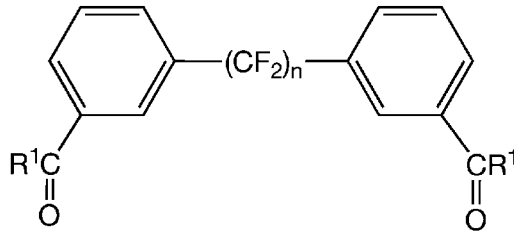
[化14]



(式 (3-1 a) 中、 n および R^1 は前記のとおりである。)

[0064] 式 (3-1 b) :

[化15]



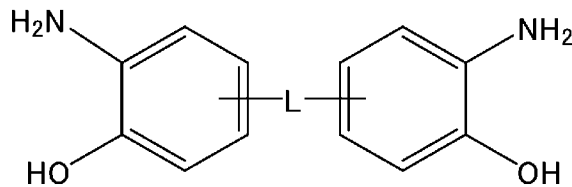
(式(3-1b)中、 n および R^1 は前記のとおりである。)

[0065] 式(4)における L および環Bは、式(1)における L および環Bと同様である。

[0066] フッ素化化合物(4)としては、式(4-1)で示される化合物が好ましい。

式(4-1) :

[化16]



(式(4-1)中、 L は前記のとおりである。)

[0067] フッ素化化合物(3)と化合物(4)との重合は、溶媒中で行うことができる。溶媒はフッ素化化合物(3)および化合物(4)と実質的に反応せず、かつ、フッ素化化合物(3)および化合物(4)を良好に溶解させる性質を有する他、フッ素化化合物(3)と化合物(4)の重合により得られる化合物に対して良溶媒であることが望ましい。このような溶媒としては、特に限定はされないが、ジメチルスルホキシド(DMSO)、 N,N -ジメチルホルムアミド(DMF)、 N,N -ジメチルアセトアミド(DMAc)、 N -メチル-2-ピロリドン(NMP)、1,3-ジメチルイミダゾリドン(DMI)、テトラメチル尿素(TMU)、 N,N' -ジメチルプロピレン尿素(DMPU)、ジメチルスルホン、スルホラン、テトラヒドロフラン(THF)、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトンなどがあげられる

。中でも、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、1,3-ジメチルイミダゾリドン（DMI）が好ましい。これら溶媒の使用量は、フッ素化合物（3）または化合物（4）の0.1モルに対して通常10~1000mL、好ましくは50~400mLである。

[0068] 重合は、添加剤の存在下に実施することもできる。たとえば、分子量の大きな化合物を得るために、塩化リチウムや塩化カルシウム等の無機塩類を添加してもよい。添加剤としては、なかでも塩化リチウムが好ましい。添加剤の添加量は、溶媒量に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。また、分子量の大きな化合物を得るために、トリアルキルシリルクロリド、N, O-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド（BSA）、N, O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド（BSTFA）などのシリル化剤を添加しても良い。シリル化剤としては、なかでもBSAが好ましい。シリル化剤の添加量は化合物（4）に対して4倍モル量以下が好ましく、1~2倍モル量がより好ましい。

[0069] 重合は、たとえば、フッ素化合物（3）および化合物（4）のいずれか一方を溶媒に溶解させ、得られた溶液に他方の化合物を添加し、次いで窒素等の不活性雰囲気下で攪拌しながら反応させることにより、行うことができる。重合温度としては、-50~100℃が好ましく、-10~80℃がより好ましい。重合時間としては、0.1~50時間が好ましく、1~24時間がより好ましい。

[0070] 式（1）で示される繰り返し単位の平均重合度は、フッ素化合物（3）と化合物（4）とのモル比、重合温度、重合時間、重合溶液濃度などを変化させることによって、調整することができる。

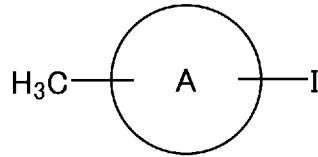
[0071] 上記の製造方法によって、通常は、含フッ素ポリアミド化合物の溶液が得られる。得られた含フッ素ポリアミド化合物の溶液は、各種の用途にそのまま用いてもよい。また、得られた含フッ素ポリアミド化合物の溶液を、メタノールや水等の貧溶媒に投じて含フッ素ポリアミド化合物を分離した後、再沈殿法によって精製を行って副生成物や無機塩類等を除去することにより、

純度の高い含フッ素ポリアミド化合物を得てもよい。

[0072] 次に、式(3)で示されるフッ素化化合物(3)の製造方法を説明する。
フッ素化化合物(3)は、式(5)で示される化合物(5)と、式(6)で示される化合物(6)とを反応させることにより、式(7)で示される化合物(7)を得た後、得られた化合物(7)を酸化させることにより、R¹がOHであるフッ素化化合物(3)を製造することができる。

[0073] 式(5)：

[化17]



(式(5)中、環Aは式(3)と同様である。)

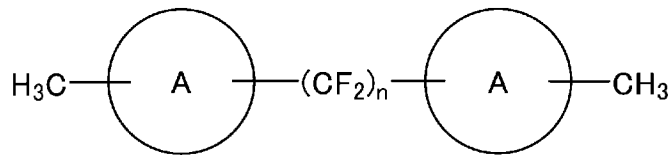
[0074] 式(6)：



(式(6)中、nは、式(3)と同様である。)

式(7)：

[化18]

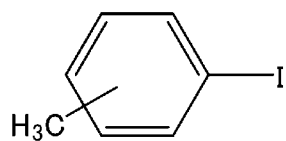


(式(7)中、nおよび環Aは、式(3)と同様である。)

[0075] 化合物(5)としては、式(5-1)で示される化合物が好ましく、4-ヨードトルエンまたは3-ヨードトルエンがより好ましい。

式(5-1)

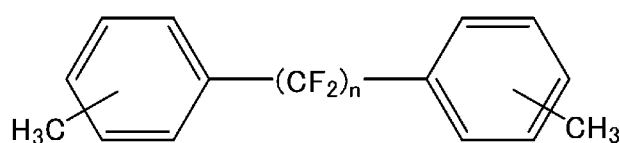
[化19]



[0076] 化合物(7)としては、式(7-1)で示される化合物が好ましい。

式(7-1) :

[化20]

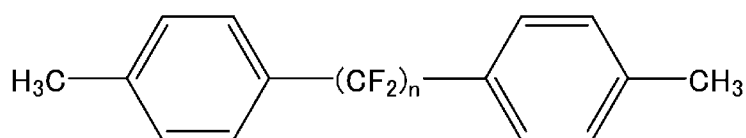


(式(7-1)中、nは、式(3)と同様である。)

[0077] 化合物(7)としては、式(7-1a)または式(7-1b)で示される化合物がさらに好ましい。

式(7-1a) :

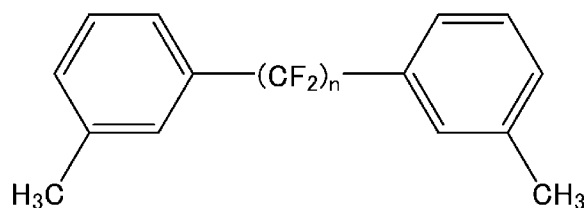
[化21]



(式(7-1a)中、nは、式(3)と同様である。)

[0078] 式(7-1b) :

[化22]

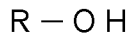


(式(7-1b)中、nは、式(3)と同様である。)

[0079] さらに、R¹がOHであるフッ素化合物(3)と、式(8)で示される化

合物（８）とを反応させることにより、所望の R^1 で示される基（たとえば、アルコキシ基、芳香族オキシ基）を有するフッ素化化合物（３）を製造することができる。

式（８）：



（式（８）中、 R は、置換基を有していてもよい直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または置換基を有していてもよい芳香族基である。）

[0080] また、 R^1 が OH であるフッ素化化合物（３）と、ハロゲン化剤とを反応させることにより、 R^1 がハロゲン原子であるフッ素化化合物（３）を製造することができる。

[0081] また、 R^1 が OH であるフッ素化化合物（３）と、塩化トリアジン化合物とを反応させることにより、 R^1 がトリアジニルオキシ基であるフッ素化化合物（３）を製造することができる。

[0082] 化合物（５）と化合物（６）との反応は、溶媒中で行うことができる。溶媒は、化合物（５）および化合物（６）と実質的に反応せず、かつ、化合物（５）および化合物（６）を良好に溶解させる性質を有する他、得られる化合物（７）に対して良溶媒であることが望ましい。このような溶媒としては、特に限定はされないが、ジメチルスルホキシド（ $DMSO$ ）、 N, N -ジメチルホルムアミド（ DMF ）、 N, N -ジメチルアセトアミド（ $DMAc$ ）、 N -メチル- 2 -ピロリドン（ NMP ）、 $1, 3$ -ジメチルイミダゾリドン（ DMI ）、スルホラン、テトラヒドロフラン（ THF ）、シクロヘキサノン、アセトンなどがあげられる。中でも、ジメチルスルホキシド（ $DMSO$ ）が好ましい。これら溶媒の使用量は、化合物（５）および化合物（６）の 0.1 モルに対して通常 $10 \sim 1000$ mL、好ましくは $50 \sim 400$ mLである。

[0083] 化合物（５）と化合物（６）との反応は、たとえば、化合物（５）および化合物（６）のいずれか一方を溶媒に溶解させ、得られた溶液に他方の化合物を添加し、次いで窒素等の不活性雰囲気下で攪拌しながら反応させること

により、行うことができる。反応温度としては、50～150℃が好ましく、100～140℃がより好ましい。反応時間としては、0.5～50時間が好ましく、1～30時間がより好ましい。

[0084] 化合物(5)と化合物(6)との反応は、2, 2'-ビピリジルなどの塩基を添加し、銅、銅化合物などの触媒の存在下に行ってもよい。

[0085] 化合物(7)の酸化は、たとえば、CrO₃、KMnO₄などの酸化剤を用いて行うことができる。また、化合物(7)の酸化は、硫酸、酢酸などの酸性化合物の存在下に行うことが好ましい。

[0086] R¹がOHであるフッ素化化合物(3)と、ハロゲン化剤との反応に用いるハロゲン化剤としては、塩化チオニル、三塩化リン、五塩化リンなどが挙げられる。反応温度は、たとえば、20～100℃であってよい。フッ素化化合物(3)とハロゲン化剤との反応は、溶媒中で行うこともできる。溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒が挙げられる。

[0087] R¹がOHであるフッ素化化合物(3)と、塩化トリアジン化合物との反応は、N-メチルモルホリン(NMM)の存在下で、溶媒中に行うことができ、この反応により、トリアジン系活性ジエステルを合成することができる。溶媒は、フッ素化化合物(3)、塩化トリアジン化合物およびN-メチルモルホリン(NMM)と実質的に反応せず、かつ、フッ素化化合物(3)、塩化トリアジン化合物およびN-メチルモルホリン(NMM)を良好に溶解させる性質を有する他、得られるトリアジン系活性ジエステルに対して良溶媒であることが望ましい。このような溶媒としては、特に限定はされないが、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、1,3-ジメチルイミダゾリドン(DMI)、スルホラン、テトラヒドロフラン(THF)、アセトンなどがあげられる。中でも、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)が好ましい。これら溶媒の使用量は、フッ素化化合物(3)または塩化トリアジン化合物の0.1モルに対して

通常10～1000mL、好ましくは50～400mLである。

[0088] R¹がOHであるフッ素化合物(3)と、塩化トリアジン化合物との反応は、たとえば、R¹がOHであるフッ素化合物(3)および塩化トリアジン化合物のいずれか一方を溶媒に溶解させ、得られた溶液に他方の化合物を添加し、次いで窒素等の不活性雰囲気下で攪拌しながら反応させることにより、行うことができる。反応温度としては、50～150℃が好ましく、100～140℃がより好ましい。反応時間としては、0.5～50時間が好ましく、1～30時間がより好ましい。

[0089] <含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造方法>

本開示の含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、上記の製造方法により含フッ素ポリアミド化合物を得た後、含フッ素ポリアミド化合物を脱水環化させることにより、好適に製造することができる。また、含フッ素ポリアミド化合物を製造する際に、フッ素化合物(3)と化合物(4)との重合を加温状態で行った場合には、化合物の一部または全部が脱水環化して、式(2)で示される繰り返し単位を有する化合物が形成され、結果として、生成物の一部または全部として、本開示の含フッ素ポリベンゾオキサゾールが得られることがある。すなわち、本開示には、含フッ素ポリアミド化合物および含フッ素ポリベンゾオキサゾールの混合物も含まれる。

[0090] 含フッ素ポリアミド化合物の脱水環化は、含フッ素ポリアミド化合物を加熱することにより実施できる。脱水環化のための加熱の温度としては、110～450℃が好ましく、150～400℃がより好ましい。加熱の時間としては、0.1～10時間が好ましく、0.5～8時間がより好ましい。脱水環化は、大気中、窒素もしくはアルゴン雰囲気中または減圧下で実施できる。

[0091] 本開示の含フッ素ポリアミド化合物および含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いことから、低誘電材料として好適に使用できる。

[0092] 本開示の含フッ素ポリアミド化合物および含フッ素ポリベンゾオキサゾー

ルは、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いことからプリント基板の絶縁材料として好適に使用できる。

[0093] 本開示の含フッ素ポリアミド化合物および含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いことから、プリント配線板、フレキシブルプリント基板、TAB用テープ、COF用テープあるいは金属配線など、また、金属配線、ICチップなどのチップ部材などのカバー基材、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、電子ペーパー、太陽電池などのベース基材などの電子部品や電子機器類の素材として好適に使用できる。

[0094] 本開示の含フッ素ポリアミド化合物および含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、特に、高周波における誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いことから、高周波、特に3～30GHzのマイクロ波を利用する電子部品や電子機器類の素材として好適に使用できる。たとえば、高周波回路の絶縁板、接続部品の絶縁材、プリント基板、高周波用真空管のベースやアンテナカバー、同軸ケーブル、LANケーブル等の被覆電線などの素材として好適に使用できる。また、3～30GHzのマイクロ波を利用する、衛星通信機器、携帯電話基地局などの機器の素材として、好適に使用することができる。

[0095] プリント基板としては特に限定されないが、たとえば、携帯電話、各種コンピューター、通信機器等の電子回路のプリント配線基板が挙げられる。

[0096] 同軸ケーブルとしては特に限定されないが、たとえば、内部導体、絶縁被覆層、外部導体層及び保護被覆層が芯部より外周部に順に積層することからなる構造を有するものが挙げられる。

[0097] 本開示の含フッ素ポリアミド化合物および含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いとともに、耐熱性、溶剤溶解性、電気絶縁性および柔軟性にも優れ、薄膜化が容易であることから、フィルム、レジスト材料等に好適に利用できる。なかでも、

[0098] 上記フィルムは、本開示の含フッ素ポリアミド化合物または含フッ素ポリベンゾオキサゾールを、押出成形法、カレンダー成形法、溶液キャスト法等

の公知のフィルム成形法により成形することにより製造することができる。
また、本開示の含フッ素ポリアミド化合物を含む溶液をキャストし、加熱することにより、含フッ素ポリアミド化合物の脱水環化による含フッ素ポリベンゾオキサゾールの生成とフィルム化とを同時に行うこともできる。さらに、フィルムに対して、サンドブラスト処理、コロナ処理、プラズマ処理、エッチング処理などを行ってもよい。

[0099] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

実施例

[0100] つぎに本開示の実施形態について実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0101] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0102] (1) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) : 東ソー (株) 製高速GPCシステムHLC-8220GPC、カラム: 東ソーTSKgel α -M、溶離液: 10mmol/L臭化リチウムを含むN-メチル-2-ピロリドン (NMP)、カラム温度: 40°C、検出器: 示差屈折率計 (RI)、検量線: 標準ポリスチレン

(2) 赤外スペクトル (FT-IR) : 日本分光 (株) 製FT/IR-4200

(3) 核磁気共鳴スペクトル (NMR) : BRUKER製AC400P

(4) 熱重量測定 (TGA) : (株) 日立ハイテクサイエンス製TG/DTA7300、昇温速度10°C/min

(5) 示差走査熱量測定 (DSC) : (株) 日立ハイテクサイエンス製DSC7000、昇温速度20°C/min

(6) 熱機械分析 (TMA) : (株) 日立ハイテクサイエンス製TMA7000、昇温速度10°C/min

(7) 動的粘弾性測定 (DMA) : (株) 日立ハイテクサイエンス製DMA

7100、昇温速度2℃/min

(8) 引張試験：(株)島津製作所製オートグラフAGS-D型、引張速度10mm/min

(9) 紫外可視分光光度計：(株)島津製作所UV-1800

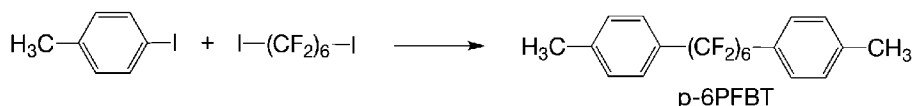
(10) 屈折率測定：Metricon Model 2010/M PRISM COUPLER

(11) 誘電率測定：AET製誘電率・誘電正接測定装置（空洞共振器タイプ、10~20GHz、TEモード、TMモード）

[0103] <合成例1>

1,6-ビス(p-メチルフェニル)パーフルオロヘキサン(p-6PFBT)

[0104] [化23]



[0105] 攪拌子、冷却管、窒素導入管を取り付けた100mLの三口フラスコに、p-ヨードトルエン(11.55g、53mmol)とDMSO(15mL)を加えて溶解させた。次に、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン(14.40g、26mmol)と銅粉(14.17g、223mmol)を加え、段階的に120℃まで昇温して、120℃で24時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、吸引ろ過で銅粉を除去し、減圧下でDMSOを留去した。得られた粗生成物をジエチルエーテル(100mL)に溶解させ、蒸留水で洗浄した。有機層を分取して無水硫酸ナトリウムで一晩脱水した。エバポレータでジエチルエーテルを留去することで、白色の生成物(収量：11.5g、収率：92%)を得た。メタノールと蒸留水の混合溶媒から再結晶を行った。白色針状結晶で融点が65~66℃であった。

[0106] 得られた生成物の物性を以下に示す。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3045 (Ar-H)、2987 (C-H)、2946 (C-H)、1615 (C=C)、1516 (C=C)、1298 (C-F)、1191 (C-F)、1147 (C-F)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 2.41 (s, 6H, CH_3)、7.28 (d, 4H, Ar-H)、7.44 (d, 4H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 21.49、126.84、129.30、142.27

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : -122.09、-121.45、-110.50

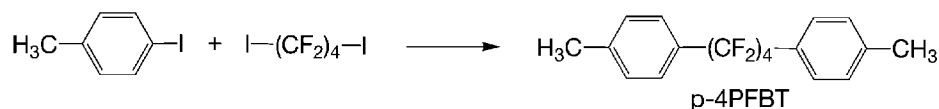
元素分析 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_{12}$) : 計算値 炭素49.81%、水素2.93%

測定値 炭素49.62%、水素2.97%

[0107] <合成例2>

1,4-ビス(p-メチルフェニル)パーフルオロブタン (p-4PFBT)

[0108] [化24]



[0109] 攪拌子、冷却管、窒素導入管を取り付けた100mLの三口フラスコに、p-ヨードトルエン(11.77g、54mmol)とDMSO(15mL)を加えて溶解させた。次に、1,4-ジヨードパーフルオロブタン(12.25g、27mmol)と銅粉(14.17g、220mmol)を加え、段階的に120℃まで昇温して、120℃で24時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、吸引ろ過で銅粉を除去し、減圧下でDMSOを留去した。得られた粗生成物をジエチルエーテル(100mL)に溶解させ、蒸留水で洗浄した。有機層を分取して無水硫酸ナトリウムで一晩脱水した。エバポレータでジエチルエーテルを留去することで、白色の生成物を得た。メタノールと蒸留水の混合溶媒で再結晶を行い、白色針状結晶を得た。収量は

1. 2 g (収率11%)で、融点は146~147℃であった。

[0110] 得られた生成物の物性を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 2.39 (s, 6H, CH_3)、7.26 (d, 4H, Ar-H)、7.45 (d, 4H, Ar-H)

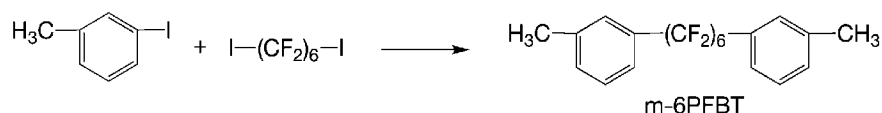
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 21.49、126.85、129.19、141.98

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : -121.45、-110.31

[0111] <合成例3>

1,6-ビス(m-メチルフェニル)パーフルオロヘキサン(m-6PFBT)

[0112] [化25]



[0113] 攪拌子、冷却管、窒素導入管を取り付けた100mLの三口フラスコに、m-ヨードトルエン(2.18g、10mmol)とDMSO(4mL)を加えて溶解させた。次に、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン(2.79g、5mmol)と銅粉(3.43g、54mmol)を加え、段階的に120℃まで昇温して、120℃で24時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、吸引ろ過で銅粉を除去し、減圧下でDMSOを留去した。得られた粗生成物をジエチルエーテル(100mL)に溶解させ、蒸留水で洗浄した。有機層を分取して無水硫酸ナトリウムで一晩脱水した。エバポレータでジエチルエーテルを留去することで、液状の生成物を得た。減圧蒸留(150℃/0.8Torr)により、無色透明液体を得た。収量は1.3g(収率55%)であった。

[0114] 得られた生成物の物性を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 2.41 (s, 6H, CH_3)、7.35~7.38 (m, 8H, Ar-H)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , ppm) : 21.14、124.10、127.39、128.51、129.32、132.61、138.62

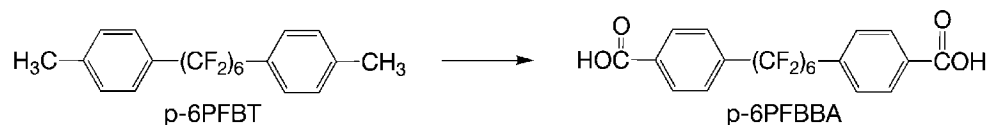
^{19}F -NMR (CDCl_3 , ppm) : -121.76、-121.28、-110.51

元素分析 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_{12}$) : 計算値 炭素49.81%、水素2.93%
測定値 炭素49.55%、水素2.98%

[0115] <合成例4>

1,6-ビス(p-カルボキシフェニル)パーフルオロヘキサン(p-6PFBA)

[0116] [化26]



[0117] 攪拌子、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を取り付けた500mLの三口フラスコに、p-6PFBT(10.61g、22mmol)、酢酸(180mL)、濃硫酸(18mL)を加えて溶解させ0℃に冷却した。無水酢酸(77mL)に三酸化クロム(17.4g、174mmol)を溶解させた溶液を滴下し、滴下が終了した後に室温で12時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応溶液を蒸留水(1L)に投入して生成物を析出させ、吸引ろ過によって白色粉末状の生成物を回収し、80℃で12時間減圧乾燥を行った。乾燥後の生成物をDMFと蒸留水の混合溶媒で再結晶を行い、100℃で12時間減圧乾燥を行うことで、白色粉末結晶を得た。収量は9.7g(収率81%)であった。

[0118] 得られた生成物の物性を以下に示す。

FT-IR (KBr , cm^{-1}) : 3147~2613 (O-H)、1699 (C=O)、1582 (C=C)、1516 (C=C)、1292 (C-F)、1214 (C-F)、1134 (C-F)

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, ppm) : 7.80 (d, 4H, Ar-H)

、 8. 13 (d、 4 H、 A r-H)、 13. 44 (s、 2 H、 C O O H)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 、 ppm) : 127. 69、 130. 49、 131. 67、 135. 30、 166. 76

^{19}F -NMR (DMSO- d_6 、 ppm) : -121. 97、 -121. 52、 -110. 42

元素分析 ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{O}_4$) : 計算値 炭素44. 30%、水素1. 86%

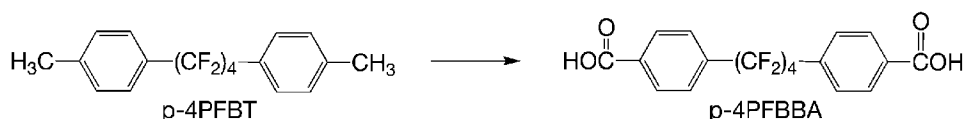
測定値 炭素44. 09%、水素1. 97%

%

[0119] <合成例5>

1, 4-ビス (p-カルボキシフェニル) パーフルオロブタン (p-4PFBBAA)

[0120] [化27]



[0121] 攪拌子、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を取り付けた500 mLの三口フラスコに、p-4PFBT (1. 84 g、4. 8 mmol)、酢酸 (55 mL)、濃硫酸 (5. 5 mL) を加えて溶解させ0°Cに冷却した。無水酢酸 (30 mL) に三酸化クロム (5. 2 g、52 mmol) を溶解させた溶液を滴下し、滴下が終了した後に室温で12時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応溶液を蒸留水 (500 mL) に投入して白色生成物を析出させ、吸引ろ過によって回収し、80°Cで12時間減圧乾燥を行った。収量は1. 1 g (収率52%) であった。

[0122] 得られた生成物の物性を以下に示す。

FT-IR (KBr、 cm^{-1}) : 3300~2500 (O-H)、1698 (C=O)、1579 (C=C)、1515 (C=C)、1291 (C-F)、1199 (C-F)、1133 (C-F)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm) : 7.75 (d, 4H, Ar-H)

、8.09 (d, 4H, Ar-H)、13.48 (s, 2H, COOH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm) : 127.63, 130.39、1

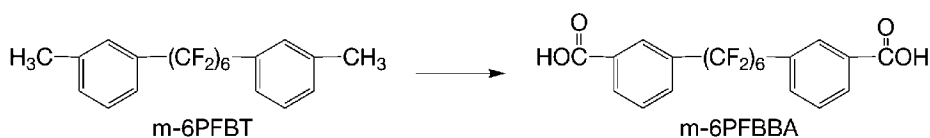
32.22、135.05、166.79

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm) : -121.01、-109.95

[0123] <合成例6>

1,6-ビス(m-カルボキシフェニル)パーフルオロヘキサン(m-6PFBBA)

[0124] [化28]



[0125] 攪拌子、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を取り付けた500mLの三口フラスコに、m-6PFBT(1.12g、2.3mmol)、酢酸(50mL)、濃硫酸(5mL)を加えて溶解させ0℃に冷却した。無水酢酸(30mL)に三酸化クロム(5.4g、54mmol)を溶解させた溶液を滴下し、滴下が終了した後に室温で12時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応溶液を蒸留水(500mL)に投入して生成物を析出させ、吸引ろ過によって白色粉末状の生成物を回収し、80℃で12時間減圧乾燥を行った。収量は1.0g(収率83%)で、融点は269~270℃あった。

[0126] 得られた生成物の物性を以下に示す。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3400~2600 (O-H)、1700 (C=O)、1614 (C=C)、1290 (C-F)、1194 (C-F)、1135 (C-F)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm) : 7.74~7.77 (m, 2H, Ar-H)、7.93 (d, 2H, Ar-H)、8.08 (s, 2H, Ar-H)、8.22 (d, 2H, Ar-H)、13.55 (s, 2H, COOH)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , ppm) : 127.48、128.43、130.63、131.51、132.38、133.98、166.54

^{19}F -NMR (DMSO- d_6 , ppm) : -121.47、-121.00、-109.70

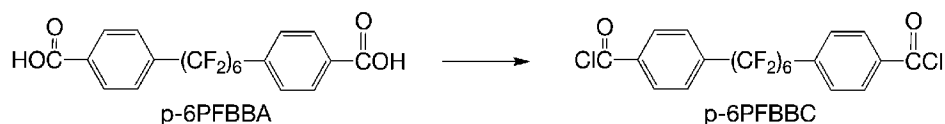
元素分析 ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{O}_4$) : 計算値 炭素44.30%、水素1.86%

実測値 炭素43.95%、水素2.08%

[0127] <合成例7>

1,6-ビス(p-クロロカルボニルフェニル)パーフルオロヘキサン(p-6PFBBC)

[0128] [化29]



[0129] 攪拌子、冷却管、塩化カルシウム管を取り付けたナスフラスコ(100 mL)に、p-6PFBBA(5.38 g、9.9 mmol)と塩化チオニル(40 mL)を加えた。その後、ゆっくりと85℃まで昇温し、1時間攪拌した。室温まで放冷し、減圧下に過剰の塩化チオニルを留去し、固体の生成物を得た。これを昇華(140℃/0.8 Torr)により精製し、白色の針状結晶(収量:4.4 g、収率:77%)を得た。融点は129~130℃であった。

[0130] 得られた生成物の物性を以下に示す。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3064 (Ar-H)、1746 (C=O)、1146 (C-F)

^1H -NMR (CDCl_3 , ppm) : 7.75 (d, 4H, Ar-H)、8.24 (d, 4H, Ar-H)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , ppm) : 127.78、131.40、135

. 49, 136.44, 167.76

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : -121.60, -121.10, -111.33

元素分析 ($\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{O}_2$) : 計算値 炭素41.48%、水素1.39%

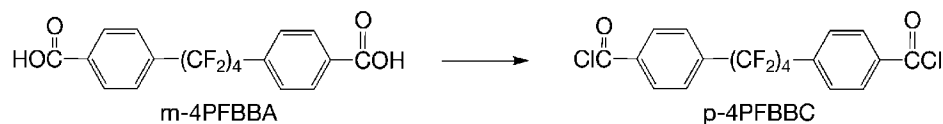
実測値 炭素41.43%、水素1.

48%

[0131] <合成例8>

1,4-ビス(p-クロロカルボニルフェニル)パーフルオロブタン(p-4PFBBC)

[0132] [化30]



[0133] 合成例7と同様に、p-4PFBBAと塩化チオニルの反応により、固体の生成物を得た。これを昇華により精製し、白色の針状晶の生成物を得た。融点は109~110℃であった。

[0134] 得られた生成物の物性を以下に示す。

FT-IR (KBr , cm^{-1}) : 3063 (Ar-H)、1746 (C=O)、1142 (C-F)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 7.70 (d, 4H, Ar-H)、8.20 (d, 4H, Ar-H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : -121.31, -110.35

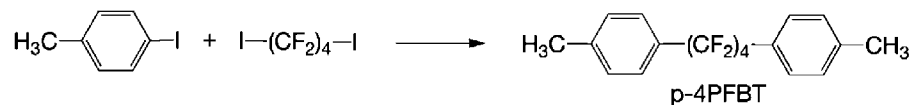
[0135] <合成例9>

ビス(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-p-ドデカフルオロヘキシレンジベンゾエート(p-DFBBT)

[0136]

)

[0140] [化32]



[0141] 攪拌子、冷却管、窒素導入管を取り付けた100 mLの三口フラスコに、*p*-ヨードトルエン（20.46 g、94 mmol）とDMSO（65 mL）を加えて溶解させた。次に、1,4-ジヨードパーフルオロブタン（21.27 g、47 mmol）、2,2-ビピリジル（3.01 g、19 mmol）と銅粉（21.37 g、336 mmol）を加え、段階的に70℃まで昇温して、70℃で48時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、吸引ろ過で銅粉を除去し、減圧下でDMSOを留去した。得られた粗生成物をジエチルエーテル（100 mL）に溶解させ、蒸留水で洗浄した。有機層を分取して無水硫酸ナトリウムで一晩脱水した。エバポレータでジエチルエーテルを留去することで、淡緑色の生成物を得た。酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒で再結晶を行い、白色針状結晶を得た。収量は8.8 g（収率48%）で、融点は146~147℃であった。

[0142] 得られた生成物の物性を以下に示す。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3046 (Ar-H)、2987 (C-H)、2946 (C-H)、1615 (C=C)、1516 (C=C)、1298 (C-F)、1191 (C-F)、1147 (C-F)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 2.39 (s, 6H, CH_3)、7.27 (d, 4H, Ar-H)、7.44 (d, 4H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 21.49、126.85、129.19、141.98

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : -121.45、-110.31

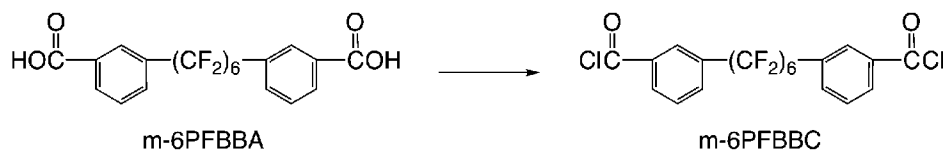
元素分析 ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_8$) : 計算値 炭素56.55%、水素3.69%

実測値 炭素56.21%、水素3.72%

[0143] <合成例11>

1, 6-ビス (m-クロロカルボニルフェニル) パーフフルオロヘキサン (m-6PFBBC)

[0144] [化33]



[0145] 合成例7と同様に、m-6PFBBA (7.4 g、14 mmol) と塩化チオニル (40 mL) の反応により、固体の生成物を得た。これを減圧蒸留により精製し、白色結晶を得た。収量は5.8 g (収率: 72%) で、融点は38~39°Cであった。

[0146] 得られた生成物の物性を以下に示す。

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3063 (Ar-H)、1746 (C=O)、1142 (C-F)

元素分析 ($\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{O}_2$): 計算値 炭素41.48%、水素1.39%

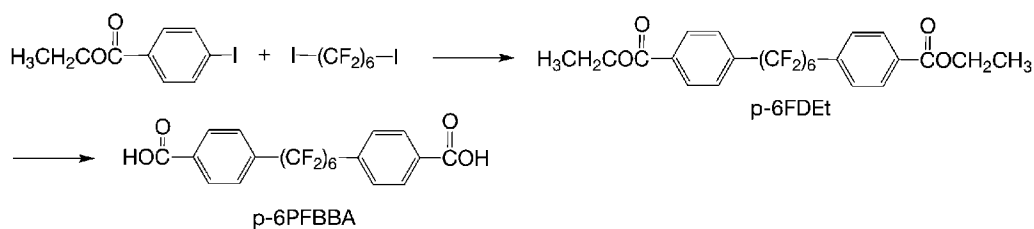
実測値 炭素41.31%、水素1.

4.9%

[0147] <合成例12>

1, 6-ビス (p-カルボキシフェニル) パーフフルオロヘキサン (p-6PFBBA)

[0148] [化34]



[0149] 攪拌子、冷却管、窒素導入管を取り付けた100 mLの三口フラスコに、p-ヨード安息香酸エチル (2.01 g、7.3 mmol) とDMSO (20 mL) を加えて溶解させた。次に、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサ

ン (2.01 g、3.6 mmol)、2, 2'-ビピリジル (0.24 g、1.5 mmol) と銅粉 (2.30 g、36 mmol) を加え、段階的に 120°C まで昇温して、120°C で 24 時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、反応液を蒸留水 (600 mL) に投入して生成物と銅粉を沈殿させた。吸引ろ過で沈殿物を回収し、60°C で 12 時間減圧乾燥させた。乾燥した沈殿物にトルエン (100 mL) を加えて加熱還流し、熱時ろ過により銅粉を除去し、ろ液からトルエンを留去することにより p-6 FDEt を得た。これをトルエンで再結晶を行い、白色板状結晶を得た。収量は 1.36 g (収率 63%) で、融点は 100~101°C であった。

[0150] 得られた p-6 FDEt の物性を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : 1.40-1.43 (t, 6H, CH₃)、4.40-4.44 (q, 4H, CH₂)、7.66-7.68 (d, 4H, Ar-H)、8.16-8.17 (d, 4H, Ar-H)

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm) : 14.4、61.7、127.1、129.8、165.6

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm) : -121.8、-121.1、-111.0

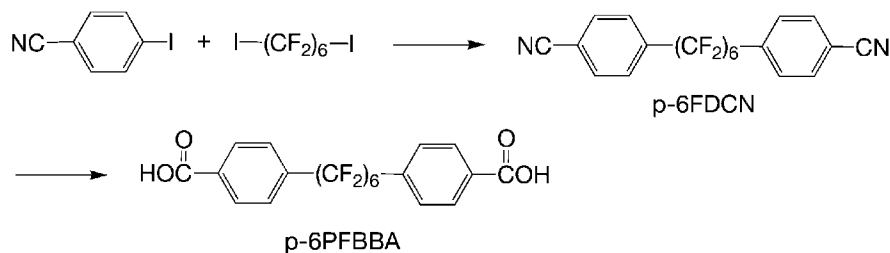
[0151] p-6 FDEt (1.30 g、2.2 mmol) に 50 wt % 水酸化カリウム水溶液 7 g とメタノール (20 mL) を加えて、12 時間加熱還流させた。室温に冷却後、蒸留水を加えて希釈し、不溶物をろ別後、ろ液に濃塩酸を加えて酸性にした。析出した p-6 PFBB A を吸引ろ過で回収し、蒸留水で洗浄後、DMF と蒸留水の混合溶媒で再結晶を行い、白色粉末結晶を得た。収量は 0.95 g (収率 80%) であった。

[0152] <合成例 13>

1, 6-ビス (p-カルボキシフェニル) パーフルオロヘキサン (p-6 PFBB A)

[0153]

[化35]



[0154] 攪拌子、冷却管、窒素導入管を取り付けた100mLの三口フラスコに、p-ヨードベンゾニトリル（1.82g、7.9mmol）とDMSO（20mL）を加えて溶解させた。次に、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン（2.20g、4.0mmol）、2,2'-ビピリジル（0.25g、1.6mmol）と銅粉（2.52g、40mmol）を加え、段階的に120℃まで昇温して、120℃で24時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、反応液を蒸留水（600mL）に投入して生成物と銅粉を沈殿させた。吸引ろ過で沈殿物を回収し、60℃で12時間減圧乾燥させた。乾燥した沈殿物にトルエン（100mL）を加えて加熱還流し、熱時ろ過により銅粉を除去し、ろ液からトルエンを留去することによりp-6FDCNを得た。これをトルエンで再結晶を行い、白色結晶を得た。収量は0.78g（収率39%）で、融点は154～155℃であった。

[0155] 得られたp-6FDCNの物性を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 7.72–7.74 (d, 4H, Ar-H)、7.82–7.83 (d, 4H, Ar-H)

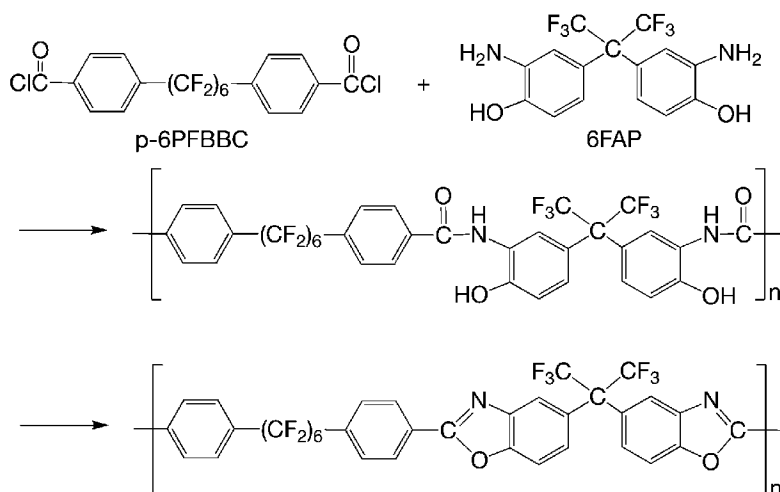
[0156] p-6FDCN（0.70g、1.4mmol）に50wt%水酸化カリウム水溶液4gとメタノール（10mL）を加えて、12時間加熱還流させた。室温に冷却後、蒸留水を加えて希釈し、不溶物をろ別後、ろ液に濃塩酸を加えて酸性にした。析出したp-6PFBBaを吸引ろ過で回収し、蒸留水で洗浄後、DMFと蒸留水の混合溶媒で再結晶を行い、白色粉末結晶を得た。収量は0.68g（収率89%）であった。

[0157] <実施例1>

フッ素化ポリアミド化合物（p-6PFBBC/6FAP）およびフッ素化

ポリベンゾオキサゾール (p-6PFBBC/6FAP)

[0158] [化36]



[0159] 窒素導入管を取り付けた三口フラスコ (100 mL) に攪拌子を入れ、ヒートガンで熱し乾燥したのち、6FAP (0.70 g、1.9 mmol)、蒸留精製したNMP (5 mL) を加え、攪拌して溶解させた。その後、シリル化剤BSA (0.77 g、3.8 mmol) を加え室温で1時間反応させた。反応溶液を液体窒素で固化させ、p-6PFBBC (1.10 g、1.9 mmol) を加え、室温で8時間攪拌して反応させた。重合溶液を蒸留水 (400 mL) に投入し、フッ素化ポリアミド化合物 (p-6PFBBC/6FAP) を沈殿させた。沈殿したポリアミドを吸引ろ過により回収し80°Cで12時間減圧乾燥させた。収量1.24 g (収率75%) であった。

ポリアミドを蒸留精製したNMPに溶かし、20 wt%の溶液を調整した。この溶液をガラス板上に流延させた。これを室温で3時間減圧乾燥させ、その後、60°Cで3時間、100°Cで3時間、150°Cで1時間、200°Cで1時間、250°Cで1時間、300°Cで1時間減圧下に加熱処理を行うことで、茶色透明なキャストフィルム (厚さ30 μm) を得た。

[0160] ポリアミドの特性は以下のとおりである。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3414 (N-H)、1667 (C=O)、1134 (C-F)

対数粘度 (η_{inh}) : 0.73 dL/g (0.5 g/dL濃度のNMP溶液、

30°C測定)

数平均分子量 (M_n) : 71,000

重量平均分子量 (M_w) : 135,000

分子量分布 (M_w/M_n) : 1.9

溶解性 (10wt%) : NMP、DMAc、THF、TMUに可溶

[0161] ポリベンゾオキサゾールの特性は以下のとおりである。

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 1560 (C=N)、1140 (C-F)

元素分析 (C₃₅H₁₄F₁₈N₂O₂) :

計算値 炭素50.26%、水素1.69%、窒素3.35%

実測値 炭素50.12%、水素1.87%、窒素3.42%

溶解性 : 有機溶媒に不溶

5%重量減少温度 : 497°C (空气中)、520°C (窒素中) (TGA)

10%重量減少温度 : 518°C (空气中)、539°C (窒素中) (TGA)

炭化収率 : 56% (窒素中、800°C) (TGA)

ガラス転移温度 : 210°C (DSC)、213°C (TMA)、210°C (DMA)

熱膨張係数 : 97 ppm/°C (50~100°C)

引張強度 : 48MPa

破断伸び : 8%

引張弾性率 : 1.9GPa

カットオフ波長 : 335nm

500nmでの透過率 : 73%

平均屈折率 (n_{ave}) : 1.540 (d線)

複屈折 (Δn) : 0.002 (d線)

屈折率から求められる誘電率 (ε) : 2.37 (ε = n_{ave}²)

誘電率 (D_k) : 2.34 (10GHz、TEモード)、2.33 (10GHz、TMモード)、2.33 (20GHz、TEモード)

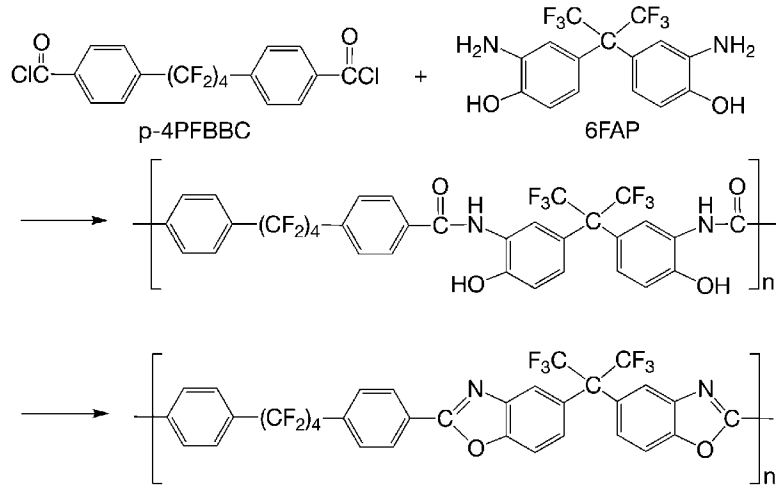
誘電正接 (D_f) : 0.0014 (10GHz、TEモード)、0.0016

(10GHz、TMモード)、0.0018(20GHz、TEモード)

[0162] <実施例2>

フッ素化ポリアミド化合物 (p-4PFBBC/6FAP) およびフッ素化ポリベンゾオキサゾール (p-4PFBBC/6FAP)

[0163] [化37]



[0164] 窒素導入管を取り付けた三口フラスコ(100mL)に攪拌子を入れ、ヒートガンで熱し乾燥したのち、6FAP(0.70g、1.9mmol)、蒸留したNMP(5mL)を加え、攪拌して溶解させた。その後、シリル化剤BSA(0.77g、3.8mmol)を加え室温で1時間反応させた。反応溶液を液体窒素で固化させ、p-4PFBBC(0.91g、1.9mmol)を加え、室温で8時間攪拌して反応させた。重合溶液を蒸留水(400mL)に投入し、フッ素化ポリアミド化合物(p-4PFBBC/6FAP)を沈殿させた。沈殿したポリアミドを吸引ろ過により回収し80℃で12時間減圧乾燥させた。

ポリアミドを蒸留したNMPに溶かし、20wt%の溶液を調整し、ガラス板上に流延させた。これを減圧下に室温で3時間乾燥させ、その後、60℃で3時間、100℃で3時間、150℃で1時間、200℃で1時間、250℃で1時間、300℃で1時間減圧下に加熱処理を行うことで、茶色透明なキャストフィルム(厚さ26μm)を得た。

[0165] ポリアミドの特性は以下のとおりである。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3414 (N-H)、1667 (C=O)、
1134 (C-F)

対数粘度 (η_{inh}) : 0.34 dL/g (0.5 g/dL濃度のNMP溶液、
30°C測定)

溶解性 (10wt%) : NMP、DMAc、THF、TMUに可溶

[0166] ポリベンゾオキサゾールの特性は以下のとおりである。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 1560 (C=N)、1140 (C-F)

元素分析 ($\text{C}_{33}\text{H}_{14}\text{F}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$) :

計算値 炭素53.82%、水素1.92%、窒素3.80%

実測値 炭素53.81%、水素2.12%、窒素4.00%

溶解性 : 有機溶媒に不溶

5%重量減少温度 : 467°C (空气中)、513°C (窒素中) (TGA)

10%重量減少温度 : 500°C (空气中)、533°C (窒素中) (TGA)

炭化収率 : 53% (窒素中、800°C) (TGA)

ガラス転移温度 : 226°C (TMA)、228°C (DMA)

熱膨張係数 : 83 ppm/°C (80~120°C)

カットオフ波長 : 335 nm

500 nmでの透過率 : 80%

平均屈折率 (n_{ave}) : 1.560 (d線)

複屈折 (Δn) : 0.002 (d線)

屈折率から求められる誘電率 (ϵ) : 2.43 ($\epsilon = n_{ave}^2$)

誘電率 (D_k) : 2.56 (10GHz、TEモード)、2.46 (10GHz、
TMモード)、2.61 (20GHz、TEモード)

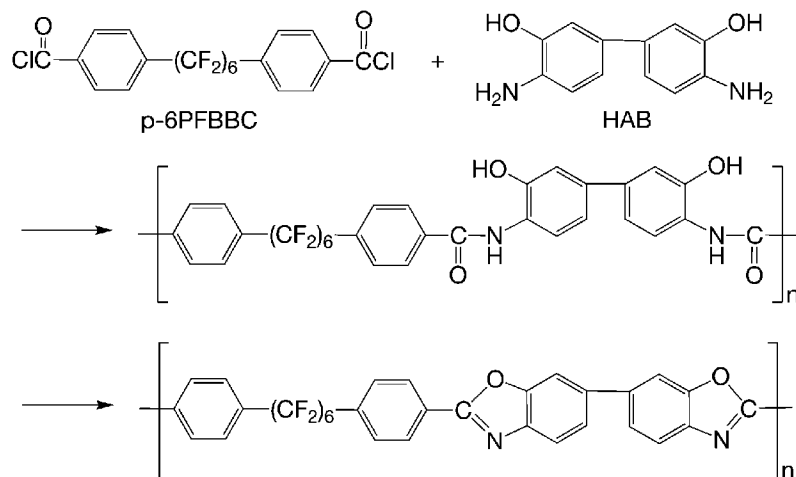
誘電正接 (D_f) : 0.0021 (10GHz、TEモード)、0.0021
(10GHz、TMモード)、0.0018 (20GHz、TEモード)

[0167] <実施例3>

フッ素化ポリアミド化合物 (p-6PFBBC/HAB) およびフッ素化ポ

リベンゾオキサゾール (p-6PFBBC/HAB)

[0168] [化38]



[0169] 窒素導入管を取り付けた三口フラスコ (100 mL) に攪拌子を入れ、ヒートガンで熱し乾燥したのち、HAB (0.41 g、1.9 mmol)、蒸留したNMP (5 mL) を加え、攪拌して溶解させた。その後、シリル化剤BSA (0.77 g、3.8 mmol) を加え室温で1時間反応させた。反応溶液を液体窒素で固化させ、p-6PFBBC (1.10 g、1.9 mmol) を加え、室温で8時間攪拌して、フッ素化ポリアミド化合物 (p-6PFBBC/6FAP) の溶液を得た。この重合溶液をガラス板上に流延させ、減圧下に室温で3時間、60℃で3時間、100℃で3時間、150℃で1時間、200℃で1時間、250℃で1時間、300℃で1時間、400℃で30分間の加熱処理を行うことで、フッ素化ポリベンゾオキサゾール (p-6PFBBC/HAB) の茶色のキャストフィルム (厚さ24 μm) を得た。

[0170] ポリアミドの特性は以下のとおりである。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3413 (N-H)、1662 (C=O)、1139 (C-F)

[0171] ポリベンゾオキサゾールの特性は以下のとおりである。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 1599 (C=N)、1139 (C-F)

元素分析 ($\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$) :

計算値 炭素 55.99%、水素 2.06%、窒素 4.08%

実測値 炭素 56.57%、水素 2.28%、窒素 4.11%

溶解性：有機溶媒に不溶

5%重量減少温度：486℃（空气中）、534℃（窒素中）（TGA）

10%重量減少温度：515℃（空气中）、559℃（窒素中）（TGA）

炭化収率：54%（窒素中、800℃）（TGA）

ガラス転移温度：246℃（DMA）

熱膨張係数：66 ppm/℃（60～120℃）

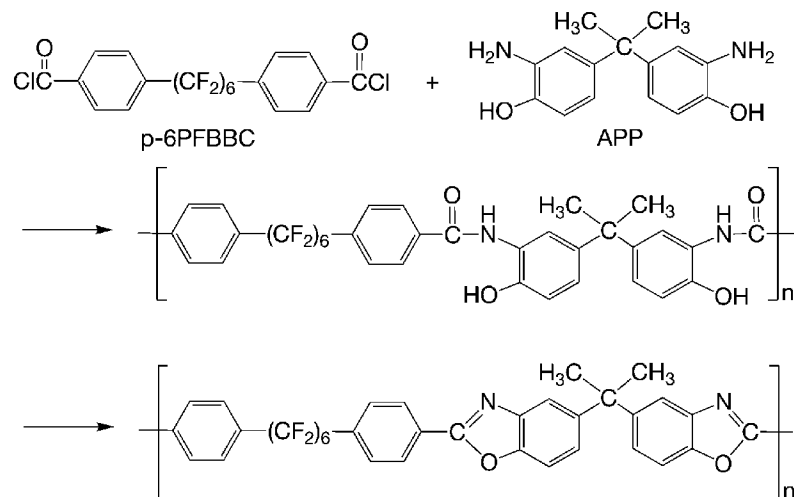
誘電率（ D_k ）：2.60（10GHz、TEモード）、2.67（10GHz、TMモード）、2.61（20GHz、TEモード）

誘電正接（ D_f ）：0.0013（10GHz、TEモード）、0.0013（10GHz、TMモード）、0.0014（20GHz、TEモード）

[0172] <実施例4>

フッ素化ポリアミド化合物（p-6PFBBC/APP）およびフッ素化ポリベンゾオキサゾール（p-6PFBBC/APP）

[0173] [化39]



[0174] 実施例1の6FAPの代わりにAPPを用いて、同様にポリアミドを合成し、300℃で1時間の加熱処理により、ポリベンゾオキサゾールフィルム（茶色透明、厚さ35μm）を作製した。

[0175] ポリアミドの特性は以下のとおりである。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3414 (N-H)、1655 (C=O)、
1134 (C-F)

対数粘度 (η_{inh}) : 0.45 dL/g (0.5 g/dL濃度のNMP溶液、
30°C測定)

数平均分子量 (M_n) : 48,000

重量平均分子量 (M_w) : 96,000

分子量分布 (M_w/M_n) : 2.0

溶解性 (10wt%) : NMP、DMAc、THF、TMUに可溶

[0176] ポリベンゾオキサゾールの特性は以下のとおりである。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 1559 (C=N)、1140 (C-F)

溶解性 : 有機溶媒に不溶

5%重量減少温度 : 439°C (空气中)、493°C (窒素中) (TGA)

10%重量減少温度 : 457°C (空气中)、510°C (窒素中) (TGA)

炭化収率 : 55% (窒素中、800°C) (TGA)

ガラス転移温度 : 175°C (TMA)、171°C (DMA)

熱膨張係数 : 95 ppm/°C (60~160°C)

カットオフ波長 : 351 nm

500 nmでの透過率 : 72%

平均屈折率 (n_{ave}) : 1.580 (d線)

複屈折 (Δn) : 0.002 (d線)

屈折率から求められる誘電率 (ϵ) : 2.50 ($\epsilon = n_{ave}^2$)

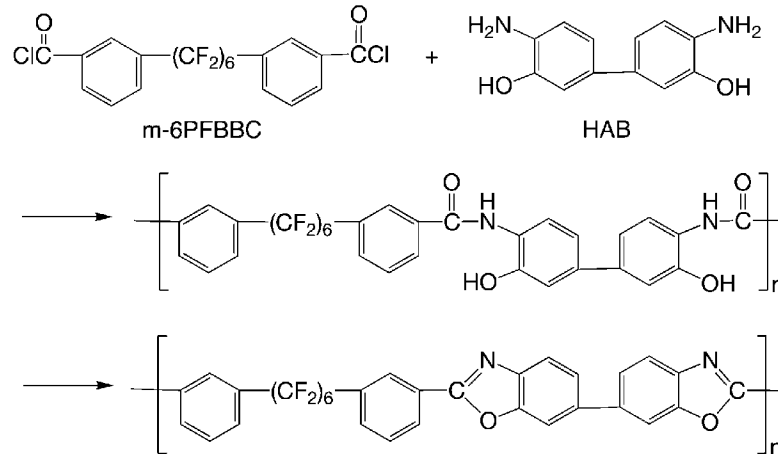
誘電率 (D_k) : 2.54 (10GHz、TEモード)、2.52 (10GHz、
TMモード)、2.51 (20GHz、TEモード)

誘電正接 (D_f) : 0.0022 (10GHz、TEモード)、0.0022
(10GHz、TMモード)、0.0021 (20GHz、TEモード)

[0177] <実施例5>

フッ素化ポリアミド化合物 (m-6PFBBC/HAB) およびフッ素化ポリベンゾオキサゾール (m-6PFBBC/HAB)

[0178] [化40]



[0179] 実施例3のp-6PFBBCの代わりにm-6PFBBCを用いて、同様にポリアミドを合成し、350℃で1時間の加熱処理により、ポリベンゾオキサゾールフィルム（茶色透明、厚さ40μm）を作製した。

[0180] ポリアミドの特性は以下のとおりである。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3414 (N-H)、1660 (C=O)、1134 (C-F)

対数粘度 (η_{inh}) : 0.47 dL/g (0.5 g/dL濃度のNMP溶液、30℃測定)

溶解性 (10wt%) : NMP、DMAc、TMUに可溶

[0181] ポリベンゾオキサゾールの特性は以下のとおりである。

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 1559 (C=N)、1140 (C-F)

溶解性 : 有機溶媒に不溶

5%重量減少温度 : 476℃ (空气中)、512℃ (窒素中) (TGA)

10%重量減少温度 : 509℃ (空气中)、541℃ (窒素中) (TGA)

炭化収率 : 59% (窒素中、800℃) (TGA)

ガラス転移温度 : 227℃ (TMA)、225℃ (DMA)

熱膨張係数 : 68 ppm/℃ (100~200℃)

平均屈折率 (n_{ave}) : 1.645 (d線)

複屈折 (Δn) : 0.004 (d線)

屈折率から求められる誘電率 (ϵ) : 2.70 ($\epsilon = n_{ave}^2$)

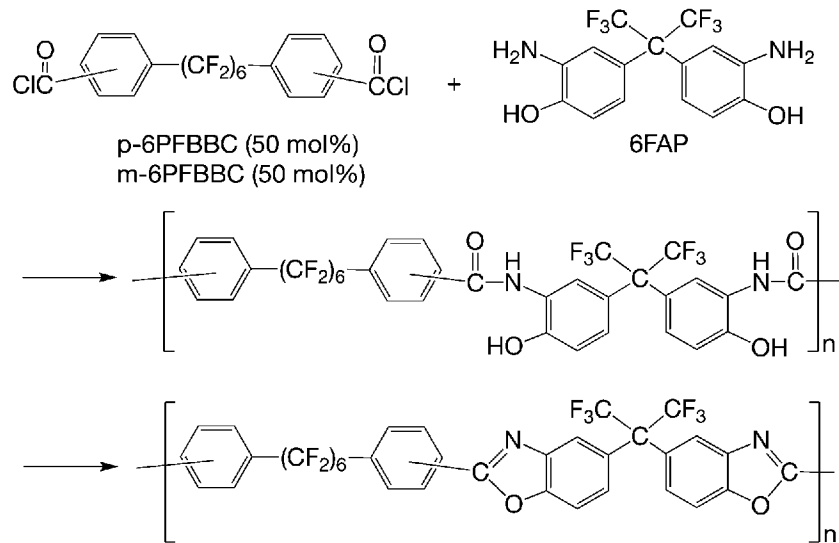
誘電率 (D_k) : 2.63 (10GHz、TEモード)、2.63 (10GHz、TMモード)、2.64 (20GHz、TEモード)

誘電正接 (D_f) : 0.0027 (10GHz、TEモード)、0.0029 (10GHz、TMモード)、0.0026 (20GHz、TEモード)

[0182] <実施例6>

フッ素化ポリアミド化合物 (p-6PFBBC/m-6PFBBC/6FAP) およびフッ素化ポリベンゾオキサゾール (p-6PFBBC/m-6PFBBC/6FAP)

[0183] [化41]



[0184] 実施例1のp-6PFBBCの代わりにp-6PFBBC(50mol%)とm-6PFBBC(50mol%)を用いて、同様にポリアミドを合成し、300℃で1時間の加熱処理により、ポリベンゾオキサゾールフィルム(茶色透明、厚さ28 μ m)を作製した。

[0185] ポリアミドの特性は以下のとおりである。

対数粘度 (η_{inh}) : 0.32 dL/g (0.5g/dL濃度のNMP溶液、30℃測定)

[0186] ポリベンゾオキサゾールの特性は以下のとおりである。

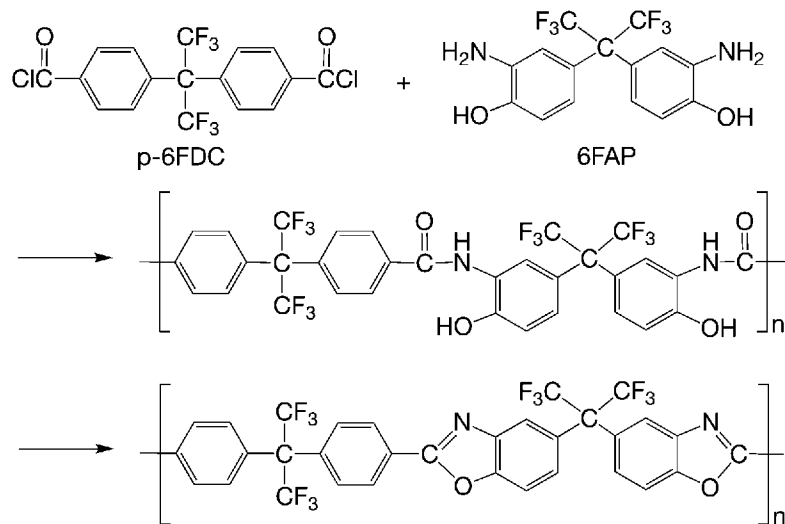
5%重量減少温度 : 463℃ (空气中)、499℃ (窒素中) (TGA)

10%重量減少温度：489℃（空气中）、523℃（窒素中）（TGA）
 炭化収率：50%（窒素中、800℃）（TGA）
 ガラス転移温度：192℃（TMA）、191℃（DMA）
 熱膨張係数：84 ppm/℃（80～160℃）
 平均屈折率（ n_{ave} ）：1.541（d線）
 複屈折（ Δn ）：0.002（d線）
 屈折率から求められる誘電率（ ϵ ）：2.38（ $\epsilon = n_{ave}^2$ ）
 誘電率（ D_k ）：2.35（10GHz、TEモード）、2.37（10GHz、TMモード）、2.37（20GHz、TEモード）
 誘電正接（ D_f ）：0.0020（10GHz、TEモード）、0.0021（10GHz、TMモード）、0.0021（20GHz、TEモード）

[0187] <比較例1>

フッ素化ポリアミド化合物（p-6FDC/6FAP）およびフッ素化ポリベンゾオキサゾール（p-6FDC/6FAP）

[0188] [化42]



[0189] 実施例1のp-6PFBBCの代わりにp-6FDCを用いて、同様にポリアミドを合成し、350℃で1時間の加熱処理により、ポリベンゾオキサゾールフィルム（淡黄色透明、厚さ58μm）を作製した。

[0190] ポリアミドの特性は以下のとおりである。

対数粘度 (η_{inh}) : 0.58 dL/g (0.5 g/dL濃度のNMP溶液、30°C測定)

数平均分子量 (M_n) : 51,000

重量平均分子量 (M_w) : 97,000

分子量分布 (M_w/M_n) : 1.9

[0191] ポリベンゾオキサゾールの特性は以下のとおりである。

5%重量減少温度 : 489°C (空气中)、512°C (窒素中) (TGA)

10%重量減少温度 : 512°C (空气中)、531°C (窒素中) (TGA)

炭化収率 : 55% (窒素中、800°C) (TGA)

ガラス転移温度 : 299°C (TMA)、309°C (DMA)

熱膨張係数 : 62 ppm/°C (60~200°C)

平均屈折率 (n_{ave}) : 1.560 (d線)

複屈折 (Δn) : 0.000 (d線)

屈折率から求められる誘電率 (ϵ) : 2.43 ($\epsilon = n_{ave}^2$)

誘電率 (D_k) : 2.44 (10GHz、TEモード)、2.44 (10GHz、TMモード)、2.39 (20GHz、TEモード)

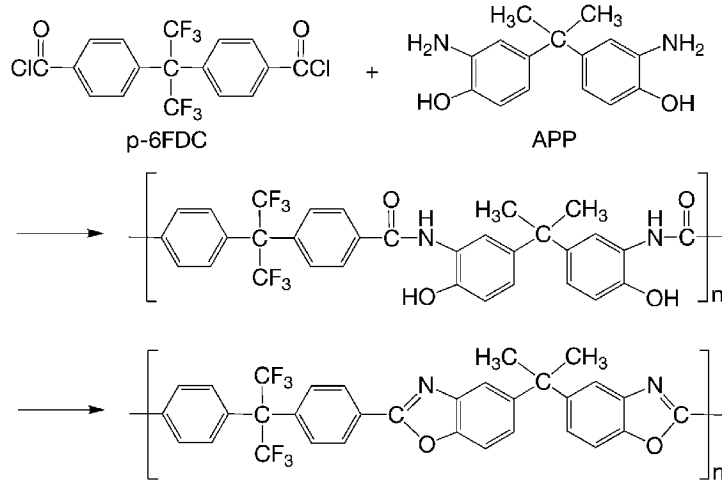
誘電正接 (D_f) : 0.0046 (10GHz、TEモード)、0.0053 (10GHz、TMモード)、0.0045 (20GHz、TEモード)

[0192] <比較例2>

フッ素化ポリアミド化合物 (p-6FDC/APP) およびフッ素化ポリベンゾオキサゾール (p-6FDC/APP)

[0193]

[化43]



[0194] 実施例4のp-6PFBBCの代わりにp-6FDCを用いて、同様にポリアミドを合成し、350℃で1時間の加熱処理により、ポリベンゾオキサゾールフィルム（茶色透明、厚さ40μm）を作製した。

[0195] ポリアミドの特性は以下のとおりである。

対数粘度 (η_{inh}) : 0.53 dL/g (0.5 g/dL濃度のNMP溶液、30℃測定)

数平均分子量 (Mn) : 50,000

重量平均分子量 (Mw) : 115,000

分子量分布 (Mw/Mn) : 2.3

[0196] ポリベンゾオキサゾールの特性は以下のとおりである。

5%重量減少温度 : 435℃ (空气中)、514℃ (窒素中) (TGA)

10%重量減少温度 : 476℃ (空气中)、527℃ (窒素中) (TGA)

炭化収率 : 64% (窒素中、800℃) (TGA)

ガラス転移温度 : 283℃ (TMA)、278℃ (DMA)

熱膨張係数 : 69 ppm/℃ (80~200℃)

平均屈折率 (n_{ave}) : 1.613 (d線)

複屈折 (Δn) : 0.002 (d線)

屈折率から求められる誘電率 (ϵ) : 2.60 ($\epsilon = n_{ave}^2$)

誘電率 (D_k) : 2.50 (10GHz、TEモード)、2.51 (10GH

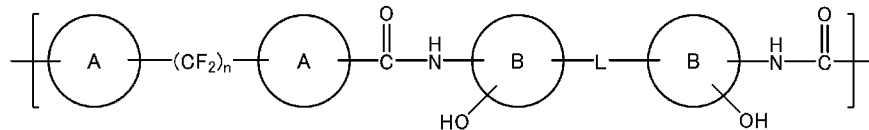
z、TMモード)、2.51 (20GHz、TEモード)
誘電正接 (D_f) : 0.0036 (10GHz、TEモード)、0.0042
(10GHz、TMモード)、0.0042 (20GHz、TEモード)

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で示される繰り返し単位を有する含フッ素ポリアミド化合物。

式(1) :

[化44]



(式(1)中、nは1～8の整数、Lは連結基、環Aおよび環Bは、独立に、炭化水素環を表す。)

[請求項2] 環Aが、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環またはターフェニル環である請求項1に記載の含フッ素ポリアミド化合物。

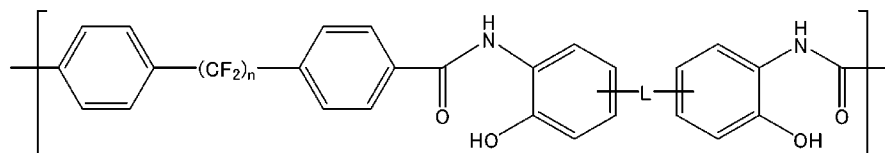
[請求項3] 環Bが、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環またはターフェニル環である請求項1または2に記載の含フッ素ポリアミド化合物。

[請求項4] 前記連結基が、単結合、-SO₂-, -O-, -CO-, 2価の非フッ素化有機基または2価のフッ素化有機基である請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素ポリアミド化合物。

[請求項5] 式(1)で示される繰り返し単位が、式(1-1)で示される繰り返し単位である請求項1～4のいずれかに記載の含フッ素ポリアミド化合物。

式(1-1) :

[化45]



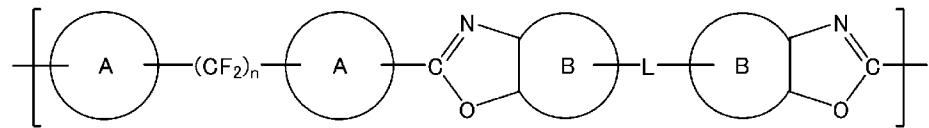
(式(1-1)中、nおよびLは前記のとおりである。)

[請求項6] 式(1)で示される繰り返し単位の平均重合度が2~100である請求項1~5のいずれかに記載の含フッ素ポリアミド化合物。

[請求項7] 式(2)で示される繰り返し単位を有する含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

式(2) :

[化46]



(式(2)中、nは1~8の整数、Lは連結基、環Aおよび環Bは、独立に、炭化水素環を表す。)

[請求項8] 環Aが、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環またはターフェニル環である請求項7に記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

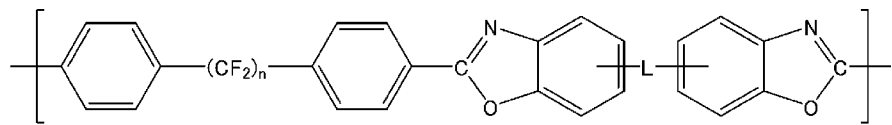
[請求項9] 環Bが、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環またはターフェニル環である請求項7または8に記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

[請求項10] 前記連結基が、単結合、-SO₂-、-O-、-CO-、2価の非フッ素化有機基または2価のフッ素化有機基である請求項7~9のいずれかに記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

[請求項11] 式(2)で示される繰り返し単位が、式(2-1)で示される繰り返し単位である請求項7~10のいずれかに記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

式(2-1) :

[化47]



(式(2-1)中、 n および L は前記のとおりである。)

[請求項12] 式(2)で示される繰り返し単位の平均重合度が2~100である請求項7~11のいずれかに記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

[請求項13] 請求項1~6のいずれかに記載の含フッ素ポリアミド化合物、または、請求項7~12のいずれかに記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾールを含有する低誘電材料。

[請求項14] 請求項1~6のいずれかに記載の含フッ素ポリアミド化合物、または、請求項7~12のいずれかに記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾールを含有するプリント基板の絶縁材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/030862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G 73/22(2006.01) FI: C08G73/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G73/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAKUBOVICH, A. Y. et al. General polycondensation synthesis of high-molecular-weight linear poly(perfluoroalkylenes) with aromatic and heteroaromatic rings in the chain. Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A, 1970, vol. 12, no. 11, pp. 2520-2531 summary, pp. 2522-2524	1-12
Y		13-14
Y	JP 2006-45321 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.) 16 February 2006 (2006-02-16) paragraphs [0001], [0020]-[0022]	13-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 October 2022		Date of mailing of the international search report 25 October 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/030862

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2006-45321 A	16 February 2006	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/22(2006.01)i FI: C08G73/22		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G73/22		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	YAKUBOVICH, A.Y. et al., General polycondensation synthesis of high-molecular-weight linear poly(perfluoroalkylenes) with aromatic and heteroaromatic rings in the chain, <i>Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A</i> , 1970, Vol.12, No.11, pp.2520-2531 Summary, pp.2522-2524	1-12
Y		13-14
Y	JP 2006-45321 A (住友電気工業株式会社) 16.02.2006 (2006 - 02 - 16) [0001]、[0020]-[0022]	13-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.10.2022	国際調査報告の発送日 25.10.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 尾立 信広 4J 8380 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/030862

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-45321 A	16.02.2006	(ファミリーなし)	