

サーモトロピック液晶性側鎖型ポリベンゾオキサゾール(3)

東邦大理 永井 俊次郎、石井 淳一、長谷川 匡俊

【緒言】近年、電子機器の高性能化・小型化・軽量化・薄型化に伴い、半導体素子からの放熱が重要な問題となっている。基板上に実装された半導体素子の模式図を図1に示す。半導体素子から発生した熱は封止剤側および銅配線回路側への2通りの経路で放熱される。封止剤側へ用いる放熱シートには電気絶縁性は不要であるが、回路側に用いる放熱材には、ショート防止のため電気絶縁性が求められる。現在その放熱材として、アルミナなどの熱伝導性フィラーをエポキシ樹脂中分散した複合材料がしばしば用いられているが、その熱伝導率を高めるためには樹脂自体の熱伝導率を高めることが有効である。高分子材料の中でも特にポリベンゾオキサゾール(PBO)繊維は繊維方向に沿って高い熱伝導性を示すことが知られている[1] が、成形性に問題がある。以前本研究室では、図2に示す

半導体素子からの発熱：2つの放熱経路

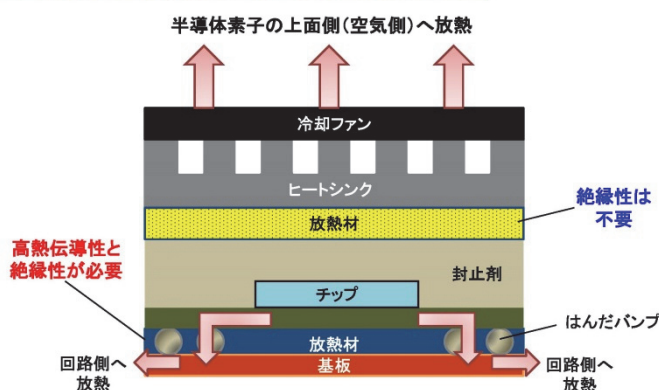


図1 基板上に実装された半導体素子の模式図

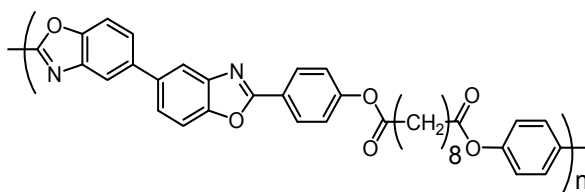


図2 以前検討した主鎖型液晶性 PBO

脂肪酸族サーモトロピック液晶性ポリベンゾオキサゾール(LC-PBO)を磁場配向することにより、フィラーの添加無しで膜厚方向の熱伝導率が飛躍的に増加($\lambda=1.79 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)することを報告した[2]。しかしながらこのPBOの合成工程は煩雑であり、主鎖型であるため熔融粘度が高く、液晶転移温度が高いという問題があった。これは主鎖型液晶ポリマーの構造によるものである。即ち図3に示すように、主鎖型液晶性ポリマーではメソゲンが主鎖骨格中に組み込まれている

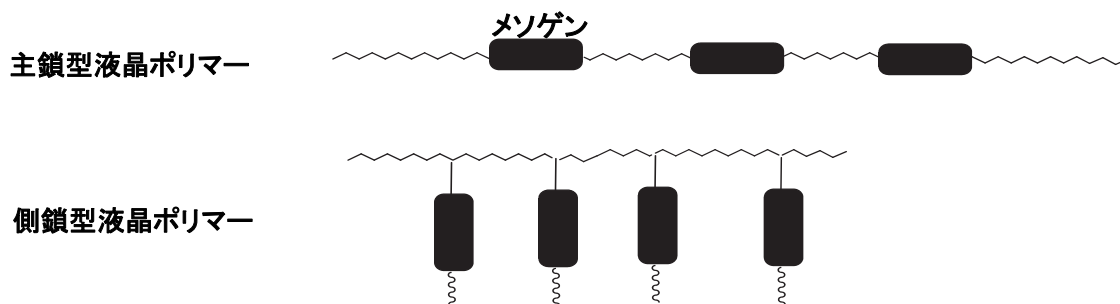


図3 主鎖型および側鎖型液晶ポリマー構造の模式図

ため、メソゲンの分子運動性が乏しい状況にある。一方、側鎖型液晶性ポリマーではメソゲンの一端がフリーであるため、メソゲンの分子運動性(溶融流動性)の観点で有利であり、転移温度の低下が期待される。本研究では、重合が容易で、分子運動性の高さから液晶温度の低下と更に溶解性の向上も期待される側鎖型液晶性 PBO を検討した。

【実験】図4に本研究で用いた BO 基含有ビニルモノマーの概略構造を示す。BO 基含有モノマーは、まず BO 基を含むメソゲン(BO-M)ユニットを合成し、次いでこれに長鎖アルキル基を結合した後、アクリル酸誘導体もしくはメタクリル酸誘導体と反応させて合成し、再結晶により精製した。モノマーの分子構造は FT-IR、¹H-NMR、元素分析より確認した。このモノマーをトルエン溶媒中で AIBN を用いて 70°C /10h ラジカル重合した。得られた側鎖型 PBO を THF に溶解して GPC 測定により分子量を求めた。

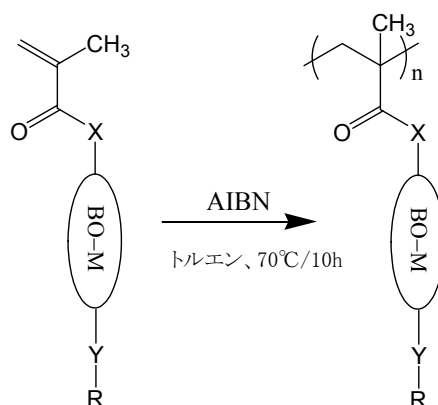


図4 側鎖型モノマーとその重合体

BO 基含有モノマーおよびポリマーについて、示差

走査熱量分析(DSC)にて転移温度を求め、ホットステージ付偏光顕微鏡(POM)により光学異方性組織を観察した。熱拡散率(α)測定に用いる試料は、まず側鎖型 PBO 粉末をトルエンに溶解させ、銅箔上に塗布し、40°C/1h+100°C/1h で乾燥させ、フィルムを得た。次にこれをブロックヒーターで液晶発現温度である 225°Cで 10 分間保持して液晶相を発現させ、これを水中に投入・急冷して、液晶構造を室温で固定した。最後に塩化第二鉄水溶液で銅箔をエッチングし、自立性のあるフィルムを得た。このフィルムを熱拡散率測定に用いた。比熱(c)と密度(ρ)を測定し、 $\lambda = \alpha c \rho$ の関係式より熱伝導率(λ)を求めた。

【結果と考察】本研究では、図4に示す BO 基含有モノマーを合成した。ここで BO-M は BO 基含有メソゲンユニット、X および Y は連結基、R は長鎖アルキル基である。表1に GPC 測定の結果を示す。ラジカル重合により高分子量体が得られたことがわかった。この BO 基含有モノマーについて、DSC 測定と POM 観察を行ったところ、昇温過程では 133.2°Cに融点が見られ、134~139°Cの狭い温度範囲で光学異方性組織が観察された。一方、降温過程においても、133~136°Cの狭い温度範囲で同様な光学異方性組織が観察された(表1)。図5に降温過程におけるモノマーの POM 写真(@135°C)を示す。またラジカル重合により得られた側鎖型 PBO では、昇温過程において 150°C付近で流動性が現れ、194~223°Cの温度範囲で液晶組織(図6)が観察された。一方、降温過程では、185~206°Cの間で液晶組織が観察された。(表1)このように本研究で得られた側鎖型 PBO の

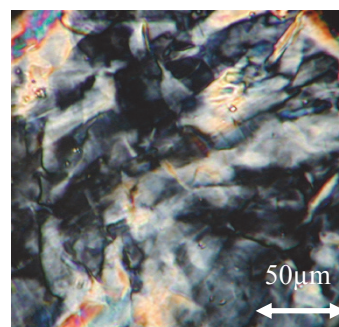


図5 BO 基含有モノマーの POM 写真(降温@135°C)

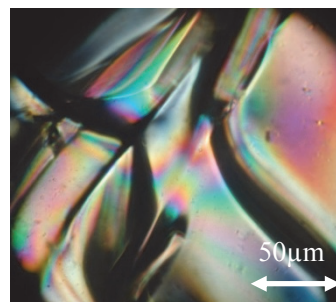


図6 BO 基含有ポリマーの POM 写真(昇温@204°C)

液晶形成温度は、**図1**に示す主鎖型 PBO よりも約 20°C 低下した。これはメソゲンの束縛の違いにより、本研究で得られた側鎖型 PBO のメソゲンの運動性が高いためである。

熱伝導率を測定するために、この PBO のトルエン溶液を銅箔上にキャスト・製膜し、自作のスリット型ブロックヒーターに挿入して、225°C で 10 分間保持し液晶相を形成させた後、水中に投入・急冷して室温で液晶相を固定化した(**図7**)。銅箔をエッチアウトして膜厚約 60 μm の自立膜を得た。**図8**に本研究で得られた側鎖型 PBO、主鎖型 PBO および比較例として汎用高分子フィルムの熱伝導率を示す。ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)、およびポリアミド(PI)は約 0.1~0.2 [W m⁻¹ K⁻¹]という低い熱伝導率値であった。それに対し、以前本研究室で得られた主鎖型 PBO は 0.37 [W m⁻¹ K⁻¹]と比較的高い値であった。本研究で得られた側鎖型 PBO は主鎖型 PBO より更に高い 0.60 [W m⁻¹ K⁻¹]を示した。このように側鎖型液晶性 PBO は液晶構造を制御することで、溶液加工性と共に優れた熱伝導性を発現することがわかった。

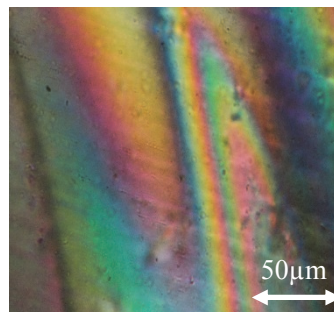


図7 急冷した側鎖型 PBO 膜の POM 写真(@室温)

表1 モノマーの液晶性とポリマーの粘度、分子量及び液晶性

	η_{inh} (dL/g)	M_w	M_n	T_{LC} (°C) (Heating process)	T_{LC} (°C) (Cooling process)
側鎖型 PBO モノマー	—	—	—	134–139	133–136
側鎖型 PBO	0.21	110,000	17,000	194–223	185–206

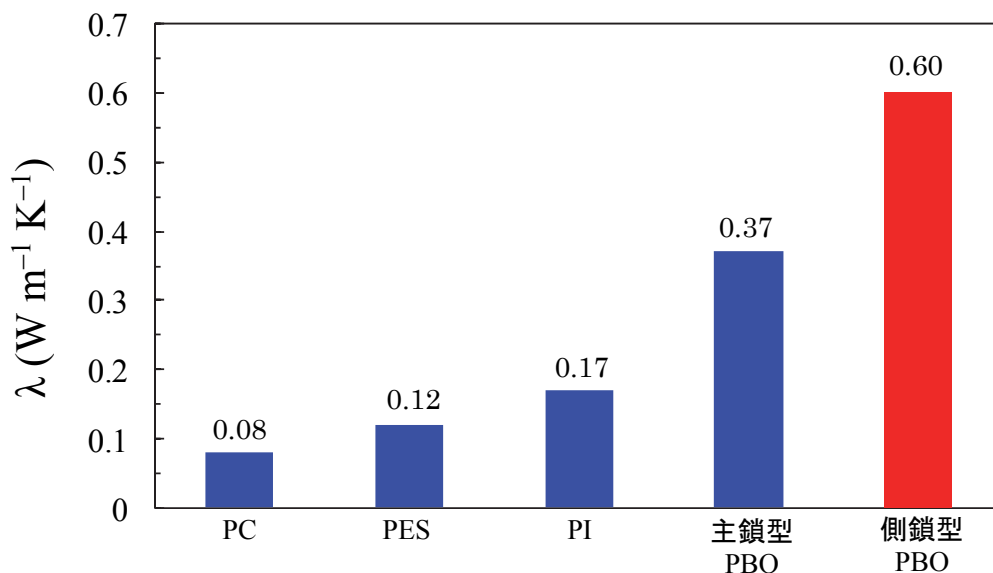


図8 側鎖型および主鎖型液晶性 PBO と一般の高分子系との熱伝導率の比較

【参考文献】 [1] X. Wang et al, *Macromolecules*, **46**, 4937 (2013).

[2] M. Hasegawa et al., *Polym. Int.*, **60**, 1240 (2011).

【謝辞】本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(2012年-2016年)の助成により実施された。