(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
2018年6月7日(07.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/101445 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01)　*C08K 3/34* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)　*C08K 3/38* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)　*C08L 101/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)　*H01L 23/36* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)　*H01L 23/373* (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01)　*H05K 7/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/043186

(22) 国際出願日：　2017年11月30日(30.11.2017)

(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 2016-233140　2016年11月30日(30.11.2016) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 浜田　晶啓 (**HAMADA, Masahiro**); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜３５３５番地 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 向畑 大輔 (**MUKOHATA, Daisuke**); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜３５３５番地 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 下西 弘二 (**SHIMONISHI, Koji**); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜３５３５番地 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 星山 裕希 (**HOSHIYAMA, Yuuki**); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜３５３５番地 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (**TAGUCHI, Masahiro** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル８階 ダイヤ特許事務所 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** THERMALLY CONDUCTIVE SHEET

(54) 発明の名称： 熱伝導シート

(57) **Abstract:** The thermally conductive sheet according to the present invention contains: an elastomer resin at a volume percentage of 30%-70%; and a thermally conductive filler at a volume percentage of 30%-70%, wherein the viscosity of the elastomer resin at 25°C is not more than 3,000 Pa·s, the elastomer resin has a lamella length of at least 20 mm, and the thermally conductive sheet has an initial Asker C hardness of not more than 50. The present invention can provide a thermally conductive sheet that exhibits an initial flexibility sufficient to provide an excellent shape conformability and that exhibits a reduced residual stress after compression by the application of pressure.

(57) 要約：本発明の熱伝導シートは、体積割合が３０～７０％のエラストマー樹脂と、体積割合が３０～７０％の熱伝導性フィラーとを含む熱伝導シートであって、前記エラストマー樹脂の２５℃での粘度が３０００Ｐａ・ｓ以下で、かつラメラ長が２０ｍｍ以上である、初期のアスカーＣ硬度が５０以下の熱伝導シートである。本発明によれば、形状追従性を良好とする程度の初期の柔軟性を有し、かつ圧力を加え圧縮した後には、残留応力が低下する熱伝導シートを提供することができる。

WO 2018/101445 A1

明　細　書

発明の名称 ： 熱伝導シート

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導シートに関する。

背景技術

[0002] 熱伝導シートは、主に、半導体パッケージのような発熱体と、アルミニウムや銅等の放熱体との間に配置して、発熱体で発生する熱を放熱体に速やかに移動させる機能を有する。近年、半導体素子の高集積化や半導体パッケージにおける配線の高密度化によって、半導体パッケージの単位面積当たりの発熱量が大きくなっており、これに伴い、従来の熱伝導シートに比べ、熱伝導率を向上して、より速やかな熱放散を促すことができる熱伝導シートへの需要が高まってきている。

また、様々な形状を有する半導体パッケージ等の発熱体に密着させるために、形状追従性のよい熱伝導シート（柔軟な熱伝導シート）が望まれている。

特許文献１には、熱伝導性フィラーである窒化ホウ素、及び付加反応型液状シリコーンを含む混合物を加熱・硬化させて得られる熱伝導シートに関する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平１１－２６６６１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献１に記載の熱伝導シートは、アスカーＣ硬度が４５以下であり柔軟性が良好であるものの、熱伝導シートを発熱体と放熱体の間に圧縮して導入した後に、残留応力が低減せず、そのため復元力が強い傾向にあった。

一般に、熱伝導シートは、半導体パッケージ等の発熱体と放熱体の間に配

置された際に、復元力が強いと、圧力に弱い電子部品等の発熱体に対して用いる場合には、発熱体を破損するおそれがある。

すなわち、発熱体と放熱体との間に導入する際には、形状追従性を良好とする程度の柔軟性を有し、かつ、一定時間経過後は、電子部品等の発熱体の破損を防止するため、残留応力が低減する熱伝導シートが求められている。

本発明は、上記従来の課題に鑑みてなされたものであって、形状追従性を良好とする程度の初期の柔軟性を有し、かつ圧力を加え圧縮した後には、残留応力が低下する熱伝導シート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

[0005] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、エラストマー樹脂と熱伝導性フィラーを含む熱伝導シートであって、エラストマー樹脂と熱伝導性フィラーの体積割合を調整し、かつ、エラストマー樹脂の粘度とラメラ長を制御した、熱伝導シートが上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

[0006] すなわち、本発明は、下記［１］～［９］に関する。

［１］体積割合が３０～７０％のエラストマー樹脂と、体積割合が３０～７０％の熱伝導性フィラーとを含む熱伝導シートであって、前記エラストマー樹脂の２５℃での粘度が３０００Ｐａ・ｓ以下で、かつエラストマー樹脂のラメラ長が２０ｍｍ以上である、初期のアスカーＣ硬度が５０以下の熱伝導シート。

［２］熱伝導率が５Ｗ／ｍ・Ｋ以上である、上記［１］に記載の熱伝導シート。

［３］測定開始から３０秒経過時のアスカーＣ硬度が、前記初期のアスカーＣ硬度の半分以下である、上記［１］又は［２］に記載の熱伝導シート。

［４］２５％圧縮強度が２００ｋＰａ以下である、上記［１］～［３］のいずれかに記載の熱伝導シート。

［５］５０％圧縮強度が１０００ｋＰａ以下である、上記［１］～［４］のいずれかに記載の熱伝導シート。

［６］ゲル分率が２０％以下である、上記［１］～［５］のいずれかに記載の熱伝導シート。

［７］前記熱伝導性フィラーが、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、タルク、窒化アルミニウム、グラフェン、窒化ホウ素ナノチューブ、カーボンナノチューブ、及びダイヤモンドからなる群から選択される少なくとも１種である、上記［１］～［６］のいずれかに記載の熱伝導シート。

［８］前記熱伝導性フィラーの平均粒径が２００μｍ以下であり、熱伝導率が８Ｗ／ｍ・Ｋ以上である、上記［１］～［７］のいずれかに記載の熱伝導シート。

［９］前記エラストマー樹脂と、熱伝導性フィラーとを含有する樹脂層が面方向に積層された積層体であり、積層された樹脂層の１層の厚みが１０００μｍ以下である、上記［１］～［８］のいずれかに記載の熱伝導シート。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、形状追従性を良好とする程度の初期の柔軟性を有し、かつ圧力を加え圧縮した後には、残留応力が低下する熱伝導シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]積層体からなる熱伝導シートの模式的断面図である。

[図2]積層体からなる熱伝導シートの使用状態における模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] ［熱伝導シート］

本発明の熱伝導シートは、体積割合が３０～７０％のエラストマー樹脂と、体積割合が３０～７０％の熱伝導性フィラーとを含む熱伝導シートであって、前記エラストマー樹脂の２５℃での粘度が３０００Ｐａ・ｓ以下で、かつ前記エラストマー樹脂のラメラ長が２０ｍｍ以上である、初期のアスカーＣ硬度が５０以下の熱伝導シートである。

[0010] （エラストマー樹脂）

本発明の熱伝導シートを構成するエラストマー樹脂は、熱伝導シート全体における体積割合は３０～７０％である。体積割合が３０％未満であると、熱伝導シートの柔軟性が不十分となり、７０％を超えると、熱伝導性が悪くなる。

熱伝導シート全体におけるエラストマー樹脂の体積割合は、好ましくは３５～６５％であり、より好ましくは４０～６０％であり、更に好ましくは４５～５５％である。エラストマー樹脂の体積割合は、比重が既知であることより、質量により算出することができる。

エラストマー樹脂の２５℃における粘度は、３０００Ｐａ・ｓ以下である。３０００Ｐａ・ｓを超えると、熱伝導シートの柔軟性が不十分となる。エラストマー樹脂の２５℃における粘度は、熱伝導シートの柔軟性をより向上させる観点から、好ましくは２０００Ｐａ・ｓ以下であり、より好ましくは１０００Ｐａ・ｓ以下であり、更に好ましくは５００Ｐａ・ｓ以下であり、更に好ましくは２００Ｐａ・ｓ以下である。そして、エラストマー樹脂の２５℃における粘度は、成型性の観点から、好ましくは１Ｐａ・ｓ以上であり、より好ましくは１０Ｐａ・ｓ以上である。

なお、エラストマー樹脂の粘度は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0011] 本発明では、エラストマー樹脂のラメラ長を規定している。ラメラ長は、詳細には、実施例に記載の方法で測定されるが、エラストマー樹脂からなる液体にリングを沈め、リングを一定速度で引き上げた際に、リングに形成される液膜が切れるまでの長さを測定することにより得られる値であり、液膜の伸びを示す指標である。このため、ラメラ長は、エラストマー樹脂を含む熱伝導シートの伸びの指標となる。

本発明のエラストマー樹脂のラメラ長は２０ｍｍ以上である。ラメラ長が２０ｍｍ未満であると、熱伝導シートの柔軟性が悪くなり、また圧力を加えた後の残留応力も低減し難くなる。一般に、エラストマー樹脂の粘度が低くなって、ラメラ長が小さいほうがエラストマー樹脂を含むシートの柔軟性は

良好になると考えられるが、本発明のようなエラストマー樹脂に加え、一定量の熱伝導性フィラーを含有している熱伝導シートの場合、ラメラ長が小さすぎると、逆に柔軟性は悪化する。これは、ラメラ長が小さいエラストマー樹脂を用いると、熱伝導性フィラー同士が衝突しやすくなり、これにより流動性が低下し、結果、柔軟性が悪くなるものと推察される。また、流動性が低下すると、圧力を加えた後の残留応力も低減し難くなると考えられる。このように、エラストマー樹脂と熱伝導性フィラーとを含む熱伝導シートの場合、エラストマー樹脂の粘度に加えて、ラメラ長を制御することが、シートの柔軟性をコントロールする上で重要である。

ラメラ長は好ましくは２５ｍｍ以上であり、より好ましくは３０ｍｍ以上であり、そして、好ましくは１４０ｍｍ以下であり、より好ましくは１００ｍｍ以下であり、更に好ましくは６５ｍｍ以下である。ラメラ長がこのような範囲であると、熱伝導シートの柔軟性がより向上する。

エラストマー樹脂のラメラ長は、上記のように、一般にはエラストマー樹脂の粘度に相関する。そのため、エラストマー樹脂の分子量や、構成単位であるモノマーの種類、共重合体であればコモノマーの組成比等により調整することができる。

[0012] エラストマー樹脂のガラス転移温度は、室温以下（例えば２５℃以下）であることが好ましい。このようなエラストマー樹脂を用いた熱伝導シートは、柔軟性に優れる。

[0013] エラストマー樹脂の種類としては、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム、液状アクリロニトリルブタジエンゴム、エチレン－プロピレン－ジエンゴム、液状エチレン－プロピレン－ジエンゴム、エチレン－プロピレンゴム、液状エチレン－プロピレンゴム、天然ゴム、液状天然ゴム、ポリブタジエンゴム、液状ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、液状ポリイソプレンゴム、スチレン－ブタジエンブロック共重合体、液状スチレン－ブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレン－ブタジエンブロック共重合体、液状水素添加スチレン－ブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレン－

ブタジエン－スチレンブロック共重合体、液状水素添加スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン－イソプレンブロック共重合体、液状水素添加スチレン－イソプレンブロック共重合体、水素添加スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体、液状水素添加スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体、シリコーン、液状シリコーン、アクリルゴム、液体アクリルゴム（なお、アクリルゴムとは、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルを含むモノマーの重合物を意味する）等が挙げられる。これらの中では、液状のエラストマー樹脂が好ましく、液状アクリロニトリルブタジエンゴム、液状エチレン－プロピレン－ジエンゴム、液状ポリイソプレンゴム、液状シリコーンが好ましい。また、上記液状でないエラストマーは柔軟性を得る為、液状の同系等の樹脂と混練し、用いることが好ましい。

[0014] （熱伝導性フィラー）

本発明の熱伝導シートを構成する熱伝導性フィラーは、熱伝導シート全体における体積割合は３０～７０％である。体積割合が３０％未満であると、熱伝導シートの熱伝導性が不十分となり、７０％を超えると、柔軟性が悪くなる。

熱伝導シート全体における熱伝導性フィラーの体積割合は、好ましくは３５～６５％であり、より好ましくは４０～６０％であり、更に好ましくは４５～５５％である。熱伝導性フィラーの体積割合は、比重が既知であることより、質量により算出することができる。

熱伝導性フィラーの熱伝導率は、熱伝導性を向上させる観点から、好ましくは８Ｗ／ｍ・Ｋ以上であり、より好ましくは２０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である。

[0015] 熱伝導性フィラーの形状は、特に限定されず、例えば、球状フィラー、破砕フィラー、板状フィラーなどを用いることができるが、この中でも、熱伝導シートの熱伝導性を向上させる観点から板状フィラーを用いることが好ましい。板状フィラーの場合において、表面を構成する各面のうち、面積が最大である面をＸＹ平面とし、ＸＹもしくはＹＺ平面を構成する辺の最小寸法

を厚みと定義した場合に、ＸＹ平面の長手方向寸法／厚み＞２．０の形状を有することが好ましい。

[0016] 板状フィラーの厚さは、熱伝導率を向上させる観点から、好ましくは０．０５～５００μｍ、より好ましくは０．２５～２５０μｍである。

熱伝導性フィラーの光散乱法によって測定される平均粒径は、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．５μｍ以上、更に好ましくは１μｍ以上であり、そして、好ましくは２００μｍ以下であり、より好ましくは１５０μｍ以下であり、更に好ましくは１００μｍ以下である。なお、板状フィラーにおける粒径は、前記ＸＹ平面の長手方向の寸法とする。

[0017] 熱伝導性フィラーの材質としては、例えば、炭化物、窒化物、酸化物、水酸化物、金属、炭素系材料などが挙げられる。

炭化物としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化アルミニウム、炭化チタン、炭化タングステンなどが挙げられる。

窒化物としては、例えば、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化ホウ素ナノチューブ、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化クロム、窒化タングステン、窒化マグネシウム、窒化モリブデン、窒化リチウムなどが挙げられる。

酸化物としては、例えば、酸化鉄、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）（酸化アルミニウムの水和物（ベーマイトなど）を含む。）、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウムなどが挙げられる。また、酸化物として、チタン酸バリウムなどの遷移金属酸化物などや、さらには、金属イオンがドーピングされている、例えば、酸化インジウムスズ、酸化アンチモンスズなどが挙げられる。

[0018] 水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

金属としては、例えば、銅、金、ニッケル、錫、鉄、または、それらの合金が挙げられる。

炭素系材料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、ダイヤモンド、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー

、ナノホーン、カーボンマイクロコイル、ナノコイルなどが挙げられる。

[0019] 上記以外の熱伝導性フィラーとして、ケイ酸塩鉱物であるタルクを挙げることができる。

これら熱伝導性フィラーは、単独使用または２種類以上併用することができる。熱伝導性フィラーは、熱伝導性の観点からは、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、タルク、窒化アルミニウム、グラフェン、窒化ホウ素ナノチューブ、カーボンナノチューブ、ダイヤモンドの少なくとも何れかであることが好ましく、窒化ホウ素、グラフェンの少なくとも何れかであることがより好ましい。さらに電気絶縁性が要求される用途では、窒化ホウ素がより好ましい。

[0020] （その他の添加剤）

本発明の熱伝導シートには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤、前記熱伝導性フィラー以外の充填材、分解温度調整剤等の熱伝導シートに一般的に使用する添加剤を配合されてもよい。

[0021] （積層体）

本発明の熱伝導シートはエラストマー樹脂及び熱伝導性フィラーを含む単層でもよいし、エラストマー樹脂及び熱伝導性フィラーを含む樹脂層が積層された積層体でもよい。熱伝導性を良好とする観点から積層体が好ましい。以下、積層体の実施形態の一例を図１、２により説明する。

図１、２においては、板状の熱伝導性フィラー６の存在を明確にするため、樹脂の断面であることを表すハッチングを省略している。また、各図において、各フィラーは上下に隣接するフィラーと重複しているが、本発明においてフィラー同士の重複は必須ではない。

図１に示すように、熱伝導シート１は、複数の樹脂層２を積層した構造を有している。複数の樹脂層２の積層面に対する垂直面がシート面５となる。図２に示すように、熱伝導シート１は、シート面５が発熱体３や放熱体４と接するように配置される。また、熱伝導シート１は、発熱体３と放熱体４等の２つの部材の間において、圧縮した状態で配置される。なお、発熱体３は

、例えば、半導体パッケージ等であり、放熱体４は、例えば、アルミニウムや銅などの金属等である。

[0022] 熱伝導シート１の厚み（すなわち、シート面５とシート面５との間の距離）は特に限定されないが、例えば、０．１～３０ｍｍの範囲とすることができる。

樹脂層２の１層の厚み（樹脂層幅）は特に限定されないが、好ましくは１０００μｍ以下、より好ましくは５００μｍ以下、更に好ましくは１００μｍ以下であり、そして、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．５μｍ以上、更に好ましくは１μｍ以上とすることができる。このように厚みを調整することにより、熱伝導性を高めることができる。

樹脂層２は、熱伝導性フィラー６を含有する熱伝導性樹脂層７である。熱伝導性樹脂層７は、エラストマー樹脂８中に熱伝導性の熱伝導性フィラー６を分散させた構造を有する樹脂層２である。

[0023] 熱伝導性フィラーの種類は、特に限定されないが、図１、２に示すように、板状フィラーを用いることが好ましく、板状フィラーの長軸が、シート面に対して４５°以上の角度であることが好ましく、より好ましくは５０°以上、更に好ましくは６０°以上、更に好ましくは７０°以上、更に好ましくは８０°以上略垂直に配向していることが好ましい。板状フィラーがこのような配向をしている場合は、熱伝導シートの熱伝導率が向上する。これは、おそらく、熱伝導シート内で、発熱体から放熱体方向への熱伝導パスが形成されるからと考えられる。

[0024] 上記角度を求める方法は特に限定されないが、熱伝導性樹脂層７において、上記板状フィラー６の最も配向している方向、通常成形時の樹脂流動方向と平行な方向に、厚み方向の中央部分の薄膜切片を作製し、該薄膜切片を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察することで求めることができる。走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察において、倍率３０００倍で熱伝導性板状フィラーを観察し、観察された板状フィラーの長軸と、熱伝導性樹脂層７においてシート面を構成する面とのなす角度を測定することにより、上記角度を求

めることができる。本明細書において、４５°、５０°、６０°、７０°、８０°以上の角度とは、上記のように測定された値の平均値がその角度以上であることを意味し、配向角度が８０°未満の板状フィラー６の存在を否定するものではない。なお、なす角度が９０°を超える場合は、その補角を測定値とする。

[0025] 熱伝導性樹脂層７の厚みは、熱伝導性樹脂層７中に含まれる熱伝導性板状フィラー６の厚みの好ましくは１～１０００倍、より好ましくは１～５００倍、更に好ましくは１～５０倍、更に好ましくは１～１０倍、更に好ましくは１～３倍、更に好ましくは１～２倍とする。熱伝導性樹脂層７の幅を上記範囲とすることにより、熱伝導性板状フィラー６を、その長軸が、前記シート面に対して８０°以上の角度となるように配向させることができる。なお熱伝導性樹脂層７の幅は、上記範囲内であれば均等でなくてもよい。

[0026] （熱伝導シートの物性）

本発明の熱伝導シートの初期のアスカーＣ硬度は５０以下である。初期のアスカーＣ硬度が５０を超えると、柔軟性が悪くなり、発熱体に対する形状追従性が低下する。なお、初期のアスカーＣ硬度は、熱伝導シートに対してアスカーＣ硬度の測定を開始した時点での硬度の測定値のことである。熱伝導シートの初期のアスカーＣ硬度は、好ましくは４５以下であり、より好ましくは４０以下であり、そして、好ましくは１０以上である。

本発明の熱伝導シートの３０秒経過時のアスカーＣ硬度は、好ましくは３０以下であり、より好ましくは２０以下である。また、熱伝導シートの３０秒経過時のアスカーＣ硬度は、好ましくは初期のアスカーＣ硬度の半分以下である。このような値にすることにより、熱伝導シートに対して、一定の圧力を加えた後の残留応力が低減され、発熱体である電子部品等の破損を抑制することができる。なお、３０秒経過時のアスカーＣ硬度は、アスカーＣ硬度の測定を開始した後、３０秒経過した時点でのアスカーＣ硬度であり、詳細には実施例に記載した方法により測定することができる。アスカーＣ硬度は、熱伝導性フィラー等の充填材の含有量、エラストマー樹脂の柔らかさ、

充填材とエラストマー樹脂との親和性等を制御することにより調節することができる。

[0027] 熱伝導シートの熱伝導率は、シートの放熱性の観点から、好ましくは５Ｗ／ｍ・Ｋ以上であり、より好ましくは６Ｗ／ｍ・Ｋ以上であり、更に好ましくは７Ｗ／ｍ・Ｋ以上である。また、熱伝導シートの熱伝導率は、通常、１００Ｗ／ｍ・Ｋ以下である。

熱伝導シートのゲル分率は、好ましくは２０％以下であり、より好ましくは１０％以下であり、更に好ましくは５％以下であり、より更に好ましくは０％である。熱伝導シートのゲル分率を低くすることにより、初期のアスカーＣ硬度に対する３０秒経過後のアスカーＣ硬度（３０秒経過後のアスカーＣ硬度／初期のアスカーＣ硬度）を低くすることができる。ゲル分率は、実施例に記載の方法で測定することができる。ゲル分率は、後述するように、例えば、エラストマー樹脂の架橋の有無や、架橋の程度を制御することにより調整することができ、未架橋のエラストマー樹脂を用いることがゲル分率を低くすることができ好ましい。

[0028] 熱伝導シートの２５％圧縮強度は、柔軟性を良好とする観点、及び圧縮後の残留応力を低減する観点から、好ましくは２００ｋＰａ以下、より好ましくは１９０ｋＰａ以下である。熱伝導シートの５０％圧縮強度は、同様の観点から、好ましくは１０００ｋＰａ以下、より好ましくは８００ｋＰａ以下、更に好ましくは７００ｋＰａ以下である。

[0029] ［熱伝導シートの製造方法］

本発明の熱伝導シートの製造方法は、特に限定されないが、熱伝導性フィラー、エラストマー樹脂、及び必要に応じて添加剤を押出機に供給し溶融混練して、押出機からシート状に押出すことによって熱伝導シートを成形すればよい。

[0030] （積層体の製造方法）

本発明の積層体からなる熱伝導シートの製造方法は、特に限定されないが、以下説明する、混練工程、積層工程、さらに必要に応じてスライス工程を

含む方法を用いて製造することができる。

[0031] ＜混練工程＞

熱伝導性フィラーとエラストマー樹脂とを混練して、熱伝導性樹脂組成物を作製する。

前記の混練は、例えば、熱伝導性フィラーとエラストマー樹脂とを、プラストミル等の二軸スクリュー混練機や二軸押出機等を用いて、加熱下において混練することが好ましく、これにより、熱伝導性フィラーがエラストマー中に均一に分散された熱伝導性樹脂組成物を得ることができる。

次いで、該熱伝導性樹脂組成物をプレスすることにより、シート状の樹脂層（熱伝導性樹脂層）を得ることができる。

[0032] ＜積層工程＞

積層工程では、前記混練工程で得た樹脂層を積層してｎ層構造の積層体を作成する。積層方法としては、例えば、混練工程で作製した樹脂層をx_i分割して積層し、x_i層構造の積層体を作製後、必要に応じて、熱プレスを行い、その後、更に、必要に応じて、分割と積層と前記の熱プレスを繰り替えして、幅がＤμｍでｎ層構造の積層体を作製する方法を用いることができる。

熱伝導性フィラーが板状である場合、積層工程後の積層体の幅（Ｄμｍ）、前記熱伝導性フィラーの厚み（ｄμｍ）は、０．０２≦ｄ／（Ｄ／ｎ）≦１を満足することが好ましい。

このように、複数回の成形を行う場合には、各回における成形圧を、１回の成形で行う場合に比べて、小さくすることができるため、成形に起因する積層構造の破壊等の現象を回避することができる。

その他の積層方法として、例えば、多層形成ブロックを備える押出機を用い、前記多層形成ブロックを調製して、共押出し成形により、前記ｎ層構造で、かつ、前記厚さＤμｍの積層体を得る方法を用いることもできる。

具体的には、第１の押出機及び第２の押出機の双方に前記混練工程で得た熱伝導性樹脂組成物を導入し、第１の押出機及び第２の押出機から熱伝導性樹脂組成物を同時に押出す。第１の押出機及び第２の押出機から押出された

熱伝導性樹脂組成物は、フィードブロックに送られる。フィードブロックでは、第１の押出機及び上記第２の押出機から押出された熱伝導性樹脂組成物が合流する。それによって、熱伝導性樹脂組成物が積層された２層体を得ることができる。次に、前記の２層体を多層形成ブロックへと移送し、押出し方向に平行な方向であり、かつ積層面に垂直な複数の面に沿って２層体を複数に分割後、積層して、ｎ層構造で、厚みＤμｍの積層体を作製することができる。このとき、１層当たりの厚み（Ｄ／ｎ）は、多層形成ブロックを調整して所望の値とすることができる。

[0033]（スライス工程）

前記積層工程で得た積層体を必要に応じて所望の高さになるよう積層し、圧力を掛けて合着した後、積層方向に対して平行方向にスライスすることにより、熱伝導シートを作製する。

[0034]（その他工程）

上記した各工程の間、又は各工程とともに、エラストマー樹脂を架橋する工程を設けてもよい。架橋は、例えば、電子線、α線、β線、γ線等の電離性放射線を照射する方法が挙げられる。しかし、エラストマー樹脂の架橋の程度が大きいと、熱伝導シートの圧縮後の残留応力が低下し難く、発熱体である電子部品等の破損が生じやすくなるため、電離性放射線の照射量を５Ｍｒａｄ以下に調整することが好ましく、エラストマー樹脂を架橋しないことがより好ましい。

実施例

[0035] 本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例で使用した材料は以下のとおりである。

（１）エラストマー樹脂

（ｉ）液状アクリロニトリルブタジエンゴム１　ＪＳＲ株式会社製、商品名「Ｎ２３１Ｌ」

（ｉｉ）アクリロニトリルブタジエンゴム２

下記（Ａ）７．２体積％と下記（Ｂ）４０．８体積％との混合物

（Ａ）アクリロニトリルブタジエンゴム　ＪＳＲ株式会社製、商品名「Ｎ２８０」

（Ｂ）液体アクリロニトリルブタジエンゴム　ＪＳＲ株式会社製、商品名「Ｎ２３１Ｌ」

（ｉｉｉ）アクリロニトリルブタジエンゴム３

下記（Ａ）３８体積％と下記（Ｂ）１０体積％との混合物

（Ａ）アクリロニトリルブタジエンゴム　ＪＳＲ株式会社製、商品名「Ｎ２８０」

（Ｂ）液体アクリロニトリルブタジエンゴム　ＪＳＲ株式会社製、商品名「Ｎ２３１Ｌ」

（ｉｖ）液状イソプレンゴム１　株式会社クラレ製、商品名「ＬＩＲ－３０」

（ｖ）液状イソプレンゴム２　株式会社クラレ製、商品名「ＫＬ－１０」

（ｖｉ）液状シリコーン　東レダウコーニング株式会社製、商品名「ＳＥ１７２０ＣＶ」

（ｖｉｉ）液状ＥＰＤＭ（液状エチレン－プロピレン－ジエンゴム）三井化学株式会社製、商品名「ＰＸ－０６８」

（ｖｉｉｉ）アクリロニトリルブタジエンゴム４

下記（Ａ）１４．４体積％と下記（Ｂ）３３．６体積％との混合物

（Ａ）アクリロニトリルブタジエンゴム　ＪＳＲ株式会社製、商品名「Ｎ２８０」

（Ｂ）液体アクリロニトリルブタジエンゴム　ＪＳＲ株式会社製、商品名「Ｎ２３１Ｌ」

（ｖｘ）液状イソプレンゴム３

液状イソプレンゴム１（株式会社クラレ製、商品名「ＬＩＲ－３０」）１４．４体積％と液状イソプレンゴム２（株式会社クラレ製、商品名「ＫＬ－１０」）３３．６体積％との混合物

（２）熱伝導性フィラー

（ｉ）窒化ホウ素　デンカ社製、商品名「SGP」

形状；板状フィラー

長辺方向熱伝導率；２５０Ｗ／ｍ・Ｋ

厚み：１μｍ

（ｉｉ）グラフェン　ブリヂストンケービージー社製、商品名「ＷＧＮＰ」

形状；板状フィラー

長辺方向熱伝導率；１０００Ｗ／ｍ・Ｋ

厚み；２μｍ

[0036] 各種物性、評価方法は以下のとおりである。

＜粘度＞

エラストマー樹脂５０ｇを、２５℃で、Ｂ型粘度計（東洋産業社製）で測定した。

＜熱伝導率＞

２５ｍｍ角の熱伝導シートをセラミックヒーターと水冷式放熱板の間に挟み、加熱した。２０分経過した後、セラミックヒーターの温度Ｔ１と水冷式放熱板の温度Ｔ２を測定し、セラミックヒーターの印加電力Ｗ、熱伝導シートの厚さｔ、熱伝導シートの面積Ｓを下記式に代入して熱伝導率λを算出した。

$\lambda = t \times W / \{S \times (T1 - T2)\}$

＜アスカーＣ硬度＞

（初期アスカーＣ硬度）

２５ｍｍ角の熱伝導シートを、厚み１０ｍｍ以上となるように積層し、アスカーゴム硬度計Ｃ型（高分子計器株式会社製）で測定した。

（３０秒経過後のアスカーＣ硬度）

アスカーＣ硬度の測定を開始して、３０秒経過した時点でのアスカーＣ硬度を測定した。

アスカーＣ硬度の測定は２５℃で行った。

＜圧縮強度＞

ＪＩＳ　Ｋ６７６７－７．２．３（ＪＩＳ２００９）に準拠して測定した。ただし、サンプル寸法は、２ｍｍ×２０ｍｍ×２０ｍｍで測定を行った。

＜ラメラ長＞

１００φ深さ５０ｍｍの容器に４０ｍｍの高さまでエラストマー樹脂を入れ、６０φのリングをエラストマー樹脂界面から深さ２ｍｍまで沈め、２ｍｍ／ｓの速度でリングを持ち上げた。引き上げた際に形成された膜が破泡した地点と界面の距離よりラメラ長を算出した。なお、測定は温度２５℃、相対湿度８０％で行った。

＜ゲル分率＞

熱伝導シートのゲル分率を下記のとおり測定した。

熱伝導シートをＡｇ秤量し、これを１２０℃のキシレン中に２４時間浸漬して不溶解分を２００メッシュの金網で濾過し、金網上の残渣を真空乾燥して乾燥残渣の重量を測定し（Ｂｇ）、熱伝導シートの重量とフィラー配合割合より算出した熱伝導シート内のフィラー重量より（Ｃg）、下記式により算出した。

ゲル分率（重量％）＝（（Ｂ－Ｃ）／Ａ）×１００

[0037] 実施例１

液状アクリロニトリルブタジエンゴム１（ＪＳＲ株式会社製、Ｎ２３１Ｌ）４８体積％と、窒化ホウ素５２体積％とからなる混合物を溶融混練後、プレスすることにより厚さ０．５ｍｍ、幅８０ｍｍ、奥行き８０ｍｍのシート状の樹脂層を得た。次に積層工程として、得られた樹脂層を１６等分して重ねあわせて総厚さ８ｍｍ、幅２０ｍｍ、奥行き２０ｍｍの１６層からなる積層体を得た。次いで積層方向に平行にスライスし、厚さ２ｍｍ、幅８ｍｍ、奥行き２０ｍｍの熱伝導シートを得た。この場合、積層体を構成する樹脂層の１層の厚みは０．５ｍｍ（５００μｍ）である。この熱伝導シートを断面方向（厚さ方向）から熱性能、硬度、圧縮強度を測定した。

[0038] 実施例２～８、比較例１～２

配合を表１に記載のとおり変更したこと以外は、実施例１と同様にして樹脂発泡シートを得た。評価結果を表１に示す。

[0039] [表1]

表1

			実施例								比較例	
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
組成	エラストマー[vol%]	液状アクリロニトリルブタジエンゴム1	48					70				
		アクリロニトリルブタジエンゴム2					48					
		アクリロニトリルブタジエンゴム3									48	
		アクリロニトリルブタジエンゴム4								48		
		液状イソプレンゴム1		48								
		液状イソプレンゴム2										48
		液状イソプレンゴム3							48			
		液状 シリコーン			48							
		液状EPDM				48						
	エラストマーの粘度[Pa・s]		850	130	140	74	1921	850	54	2954	6300	21
	エラストマーのラメラ長[mm]		55	40	42	32	64	55	23	69	82	16
	熱伝導性フィラー[vol%]	窒化ホウ素	52	52	52	52	52		52	52	52	52
		グラフェン						30				
性能	熱伝導率[W/m・K]		8.4	8.3	7.9	8.5	8.2	9.5	7.1	8.3	8.2	6.2
	アスカーC硬度（初期）		33	16	18	14	45	42	31	48	80	35
	アスカーC硬度（30s経過後）		16	7	7	6	22	20	15	23	65	33
	25%圧縮強度[kPa]		181	111	121	108	181	176	202	195	451	251
	50%圧縮強度[kPa]		549	380	391	365	621	615	966	664	2421	1412
	ゲル分率（%）		1	0	1	1	0	1	0	1	1	0

[0040] 本発明の熱伝導シートである実施例１～８は、初期のアスカーＣ硬度が５０以下であり、柔軟性が良好で、かつ３０秒経過後のアスカーＣ硬度が初期の半分以下となっているため、圧力を加えた後に、残留応力が低減されることが分かった。

これに対して、比較例１は、粘度が本発明で規定する値より高いエラストマー樹脂を用いた例であるが、初期のアスカーＣ硬度が高く、柔軟性に劣ることが分かった。比較例２は、ラメラ長が本発明で規定する値より低いエラストマー樹脂を用いた例であるが、初期のアスカーＣ硬度は低かったが、３０秒経過後のアスカーＣ硬度が初期とあまり変化しておらず、残留応力が低減されないことが分かった。

符号の説明

[0041] 1 熱伝導シート

2 樹脂層

3 発熱体

4 放熱体

5 シート面

6 熱伝導性板状フィラー

7 熱伝導性樹脂層

8 エラストマー樹脂

請求の範囲

[請求項1] 体積割合が３０～７０％のエラストマー樹脂と、体積割合が３０～７０％の熱伝導性フィラーとを含む熱伝導シートであって、前記エラストマー樹脂の２５℃での粘度が３０００Ｐａ・ｓ以下で、かつ前記エラストマー樹脂のラメラ長が２０ｍｍ以上である、初期のアスカーＣ硬度が５０以下の熱伝導シート。

[請求項2] 熱伝導率が５Ｗ／ｍ・Ｋ以上である、請求項１に記載の熱伝導シート。

[請求項3] 測定開始から３０秒経過時のアスカーＣ硬度が、前記初期のアスカーＣ硬度の半分以下である、請求項１又は２に記載の熱伝導シート。

[請求項4] ２５％圧縮強度が２００ｋＰａ以下である、請求項１～３のいずれかに記載の熱伝導シート。

[請求項5] ５０％圧縮強度が１０００ｋＰａ以下である、請求項１～４のいずれかに記載の熱伝導シート。

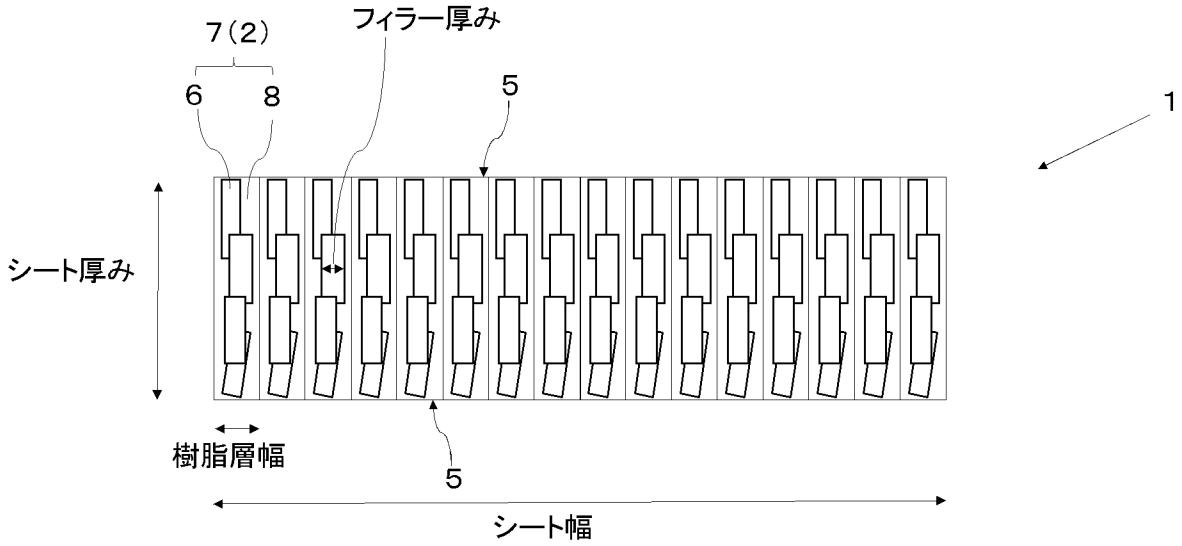
[請求項6] ゲル分率が２０％以下である、請求項１～５のいずれかに記載の熱伝導シート。

[請求項7] 前記熱伝導性フィラーが、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、タルク、窒化アルミニウム、グラフェン、窒化ホウ素ナノチューブ、カーボンナノチューブ、及びダイヤモンドからなる群から選択される少なくとも１種である、請求項１～６のいずれかに記載の熱伝導シート。

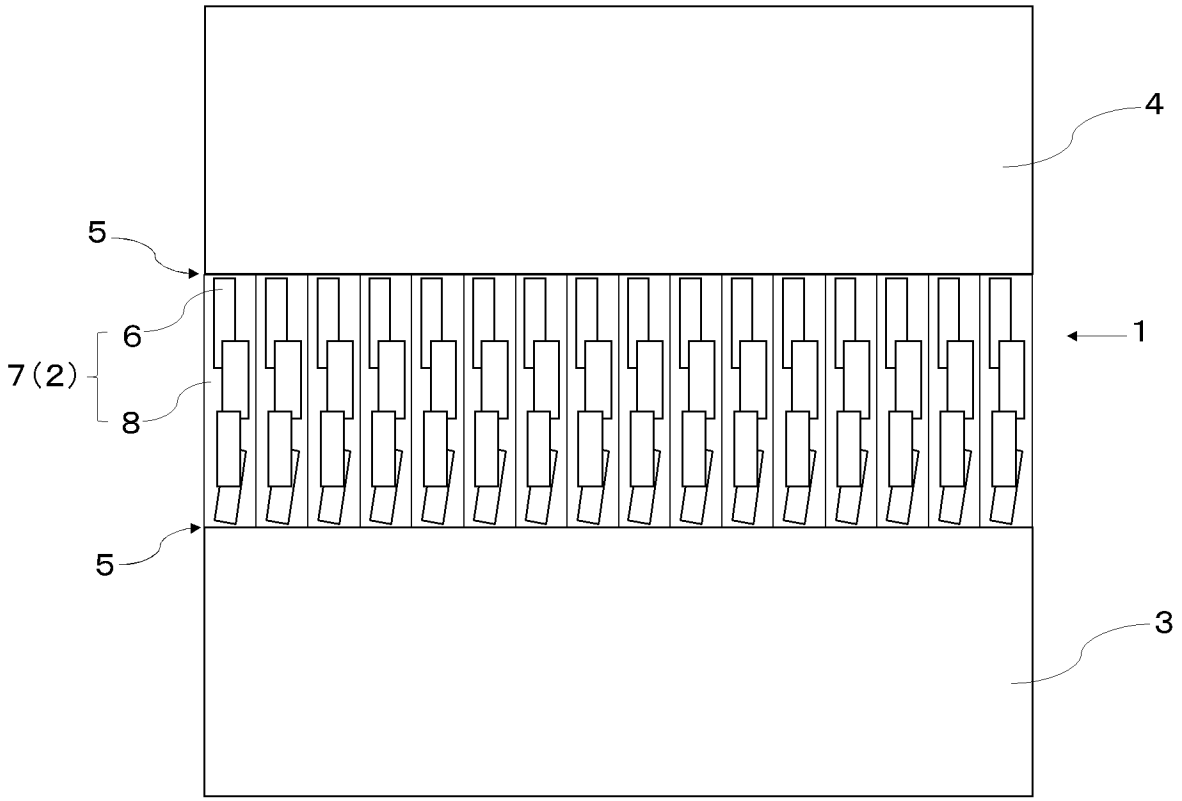
[請求項8] 前記熱伝導性フィラーの平均粒径が２００μｍ以下であり、熱伝導率が８Ｗ／ｍ・Ｋ以上である、請求項１～７のいずれかに記載の熱伝導シート。

[請求項9] 前記エラストマー樹脂と、熱伝導性フィラーとを含有する樹脂層が面方向に積層された積層体であり、積層された樹脂層の１層の厚みが１０００μｍ以下である、請求項１～８のいずれかに記載の熱伝導シート。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/043186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/28(2006.01)i, C08K3/34(2006. 01}i, C08K3/38(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H01L23/373(2006.01)i, H05K7/20(2006.01)i
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)
Int. Cl. C08J5/18, B32B7/02, B32B27/18, C08K3/04, C08K3/22, C08K3/28, C08K3/34, C08K3/38, C08L101/00, H01L23/36, H01L23/373, H05K7/20

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-209537 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 06 November 2014, claims, paragraphs [0010]-[0012], [0017], [0018], embodiments (Family: none)	1-9
X	WO 2014/083890 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 05 June 2014, claims, paragraphs [0010], [0011], [0014], [0017]-[0019], embodiments & JP 2013-227486 A & JP 2013-229590 A & JP 2013-229591 A & JP 2013-229592 A & US 2015/0316332 A1 claims, paragraphs [0016], [0018], [0023], [0027]-[0032], examples & EP 2927269 A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/043186

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-200437 A (POLYMATECH CO., LTD.) 15 July 2003, claims, paragraphs [0015]-[0020], embodiments, comparative example (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４３１８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/18(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/28(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H01L23/373(2006.01)i, H05K7/20(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C08J5/18, B32B7/02, B32B27/18, C08K3/04, C08K3/22, C08K3/28, C08K3/34, C08K3/38, C08L101/00, H01L23/36, H01L23/373, H05K7/20

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

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	JP 2014-209537 A（積水化学工業株式会社）2014.11.06, ［特許請求の範囲］、［００１０］－［００１２］、［００１７］、［００１８］、実施例（ファミリーなし）	1-9
X	WO 2014/083890 A1（積水化学工業株式会社）2014.06.05, 請求の範囲、［００１０］、［００１１］、［００１４］、［００１７］－［００１９］、実施例 & JP 2013-227486 A & JP 2013-229590 A & JP 2013-229591 A & JP 2013-229592 A & US 2015/0316332 A1, claims, [0016], [0018], [0023], [0027]-[0032], examples & EP 2927269 A1	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
１９．０２．２０１８	２７．０２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｆ　４０４９
赤澤　高之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

Ｃ（続き）．　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	JP 2003-200437 A（ポリマテック株式会社）2003.07.15,［特許請求の範囲］、［００１５］－［００２０］実施例、比較例（ファミリーなし）	1-9