

(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
2016年10月6日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/159238 A1

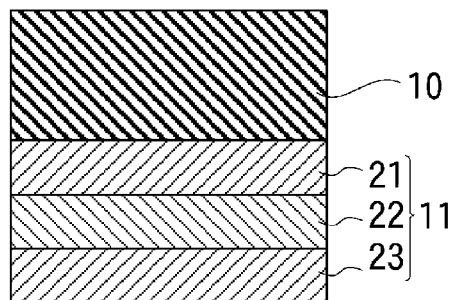
- (51) 国際特許分類:
H05K 7/20 (2006.01) *H01L 23/36* (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01) *H01L 23/373* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060664
- (22) 国際出願日: 2016年3月31日(31.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-073547 2015年3月31日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社 (DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長島 稔 (NAGASHIMA, Minoru); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 樋山 晃男 (HIYAMA, Teruo); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 石島 茂男, 外 (ISHIJIMA, Shigeo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2-18 虎ノ門興業ビル3階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

[続葉有]

(54) Title: HEAT DIFFUSION SHEET

(54) 発明の名称: 熱拡散シート

2



(57) Abstract: Provided is a heat diffusion sheet which has a high thermal conductivity in the spreading direction, and which can be re-used even if peeled off from an object to which the heat diffusion sheet is to be attached. Provided is a heat diffusion sheet 2 that is provided with, laminated in sequence from a graphite sheet 10 which has a thickness equal to or greater than 20 μm but smaller than 80 μm , an acrylic adhesive layer 21 which has a thickness of 5-15 μm , and which does not contain a thermal conductive material, a polyester film 22 which has a thickness of 5-30 μm , and a silicon adhesive layer 23 which is thinner than the polyester film 22, has a thickness of 2-25 μm , does not contain a thermal conductive material, and has a peeling strength of 0.005-1.0 N/cm. Heat generated by the object to which the silicon adhesive layer 23 is to be attached is easily transferred to the graphite sheet 10, and the heat diffusion sheet 2 is easily peeled off and re-used.

(57) 要約: 広がり方向の熱伝導率が高く、被着体から剥離させても再使用できる熱拡散シートを提供する。グラファイトシート10の厚みを20 μm 以上80 μm 未満にし、厚みが5 μm 以上15 μm 以下の範囲であり、熱伝導性材料を含有しないアクリル系粘着剤層21と、厚みが5 μm 以上30 μm 以下の範囲であるポリエステルフィルム22と、前記ポリエステルフィルムよりも薄く、厚みが2 μm 以上25 μm 以下の範囲であり、熱伝導性材料を含有せず、且つ剥離強度が0.005 N/cm以上1.0 N/cm以下であるシリコン粘着剤層23を、グラファイトシート10から順次積層してなる熱拡散シート2を提供する。シリコン粘着剤層23を貼付する被着体の発熱がグラファイトシート10に伝達されやすく、また、剥離して再利用もしやすい。

WO 2016/159238 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：熱拡散シート

技術分野

[0001] 本発明は、放熱に用いる熱拡散シートに係り、特に、熱を、熱拡散シートの広がり方向に拡散させる熱拡散シートに関する。

背景技術

[0002] 近年、パソコン、携帯電話、PDAなどの電子機器の性能向上は著しく、それはCPUの著しい性能向上によっている。このようなCPUの性能向上に伴い、CPUの発熱量も著しく増加し、電子機器における放熱をどの様に行うかが重要な課題になっている。

[0003] 熱対策としてはファンによる空冷やヒートパイプ、水を用いた水冷などの方法があるが、これらはいずれも新たな放熱のための装置を必要とし、機器の重量増加を招くだけでなく、騒音や使用電気量の増加などを招くという欠点がある。

[0004] 一方で、CPUの発生する熱を出来るだけ迅速に広い面積に拡散させる方法は冷却効率を上げることを目的としたもので、携帯電話やパソコンなどの電子機器における冷却方法としては最も現実的なものである。

[0005] ところで、有機EL素子に代表されるディスプレイデバイスでは、近年、大型化が進み、デバイスの精度、特に均一性が重要視されている。特に有機EL素子においては、素子自体が有機物で構成されている為、熱による劣化が素子の寿命、特に、発光特性、及び色度変化に影響を与えることが知られており、デバイスを構成する駆動回路などの発熱により、経時変化を伴うことがある。

[0006] この様な放熱目的に使用される熱伝導シートとして、近年では、シート状のグラファイトが大きな注目を集めている。

その理由は、良質のグラファイトシートは $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上 $1000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下の非常に高い熱伝導性を有しており、他のゲル状の放熱

材料やシート状の放熱材料の熱伝導度の特性に比べて著しく高性能であり、熱を拡散させるためには最適だからである。

[0007] 特許文献 1 には、発熱体からの熱を放熱部材に直接伝達するための熱伝導性シートが記載されており、特許文献 2 や特許文献 3 には、発熱体からの熱を平面方向に拡散させる熱拡散性の熱伝導性シートが記載されている。

[0008] 熱伝導性シートとしては、特許文献 1 のものではなく、特許文献 2 や特許文献 3 に記載された熱伝導性シートが注目され、特に、グラファイトをシート化したいわゆるグラファイトシートが注目されている。

[0009] すなわち、グラファイトシートは、平面方向に $100\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上 $1000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下の高い熱伝導性を有しており、発熱体からの熱を拡散させて電子機器内の温度を均一化させることで、機器内の配置された部品の機能低下を防止している。

[0010] 特許文献 2 の実施の形態 3 (段落 0048) には、PET フィルムなどの基材の両面に粘着剤層を形成した両面テープをグラファイトシートの片面に予め貼付しておき、その粘着剤層により、電子機器の貼付対象の表面(以下、被着面と言う)に貼付する技術が開示されているが、通常粘着剤層は熱伝導性を有さず、シート全体の熱拡散効果を低下させる傾向にある。また、通常粘着剤層として使用されるアクリル系粘着剤層では、貼り直しのために剥離することが困難である。

[0011] そのため、特許文献 3 では、グラファイトシートの片面にシリコーンゴム等の弾性層(粘着剤層に相当)に熱伝導性材料を含有させたグラファイトシート(請求項 1)を提供することで、熱伝導率の低下防止と、貼り直しのための剥離を容易にすることを試みている。

[0012] しかし、画像パネル、とりわけ、OLED パネル(有機 EL パネル)のような画像表示パネルは、そのパネルを構成する表面がガラスであり非常に平滑であるが、粘着剤層に熱伝導性材料を含有させると粘着剤層表面に凹凸が形成されるため、初期の密着性が低下する不具合がある。この密着性の低下は、剥離の容易性には貢献するものの、相対的に粘着剤層を構成する樹脂成分

の割合が低下するから、接着信頼性の低下は避けられない(課題1)。

- [0013] また、グラファイトシートの厚みが300 μ m以下の場合には、それほど問題にはならないが、グラファイトシートの厚みがそれ以上厚くなると、シート全体の剛性が高くなる結果、剥離する際にシートを曲げることが困難となる。そのために、グラファイトシートを、グラファイトシートが貼付されている表面から剥離する際に、グラファイトシートと表面とが成す角度が大きくならないようにしながら上方側に引っ張ることになるが、その場合シリコーン粘着剤層が凝集破壊しやすく、その結果、被着面に残りやすい結果となる(課題2)。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開2007-180281号公報
特許文献2：特開2008-060527号公報
特許文献3：特開2007-012913号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 上記の問題点を克服するために、本発明の目的は、優れた熱伝導率を十分確保したまま、素子やデバイスが発生する熱を効率よく伝播することのできる再剥離可能な熱拡散シートを提供することにある。

また、本発明の目的は、接着信頼性が高い熱拡散シートを提供することにある。

また、本発明の目的は、シリコーン粘着剤層を凝集破壊させずに剥離させることができる熱拡散シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 上述の目的を達成するための本発明に係る発明は、グラファイトシートと、前記グラファイトシートの表面に配置された複合粘着剤フィルムとを有する熱拡散シートであって、前記グラファイトシートの厚みは20 μ m以上8

0 μm 未満であり、前記複合粘着剤フィルムの厚みは5 μm 以上15 μm 以下の範囲であり、前記複合粘着剤フィルムは、前記グラファイトシート上に配置され、熱伝導性材料が含有されないアクリル系粘着剤層と、前記アクリル系粘着剤層上に配置され、厚みが5 μm 以上30 μm 以下の範囲であるポリエステルフィルムと、前記ポリエステルフィルム上に配置され、前記ポリエステルフィルムよりも薄く、厚みが2 μm 以上25 μm 以下の範囲であり、熱伝導性材料を含有せず、且つ剥離強度が0.005 N/cm以上1.0 N/cm以下であるシリコン粘着剤層とを有することを特徴とする熱拡散シートである。

発明の効果

[0017] 上述の通り、本発明はグラファイトシートに対して、複合化された粘着剤層を有する複合粘着剤フィルムを用いた熱拡散シートである。このような熱拡散シートにおいては、まず、グラファイトシートの使用により、広がり方向に優れた熱伝導率を有しており、発熱素子から発生した熱は、熱拡散シートの広がり方向に伝達され、熱拡散シートが均一な温度になり、熱拡散シートが貼付された被着体が部分的に発熱しても、均一に温度上昇する効果を奏する。

[0018] また、シリコン粘着剤層は、片面はポリエステルフィルムと強固に粘着されており、他方の面は、ガラス板等の被着体から剥離可能な粘着力にされているので、被着体から剥離した後、再利用することができる。

[0019] 複合粘着剤フィルムの熱伝導率は低いが、厚さは薄く形成されており、複合粘着剤フィルムの膜厚方向の熱抵抗が小さくされているから、被着体から発生する熱は、グラファイトシートに伝達されやすい。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の熱拡散シートを説明するための図

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の実施の形態を下記の項目にしたがって述べる。

1. 本発明の熱拡散シート(粘着剤付きグラファイトシート)

2. グラファイトシート
3. 複合粘着剤フィルム
4. アクリル系粘着剤層
5. ポリエステルフィルム
6. シリコン粘着剤層
7. ポリエステルフィルムとシリコン粘着剤層の関係
8. 粘着剤付きグラファイトシートの製造方法

[0022] <1. 本発明の粘着剤付きグラファイトシート>

図1の符号2は、本発明の熱拡散シートであり、グラファイトシート10と、複合粘着剤フィルム11とを有している。

この熱拡散シート2は、有機EL素子に代表されるディスプレイデバイスのような機器内及び部位に貼付され、その熱源からの熱を拡散する役割を果たすものである。

[0023] <2. グラファイトシート>

本発明に用いられるグラファイトシート10は、主に天然黒鉛から製造され、高い熱伝導性を有し、且つ数十ミクロンから数千ミクロンの任意の厚みに調整できるという特性を持っている。

本発明に用いられるグラファイトシート10は、その結晶性から、熱伝導に異方性があり、厚み方向の熱伝導率は低く、熱が伝わりにくくされており、広がり方向(シートの表面と平行な方向)の熱伝導率は高く、熱が伝わりやすくされている。広がり方向への熱伝導率は、銅やアルミニウムの数倍の大きさを有しており、また、グラファイトシート10は金属シートに比べて軽い。

[0024] グラファイトシートの厚みは、通常、50 μm 以上2000 μm 以下の範囲内であるが、本発明の熱拡散シート2に使用されるグラファイトシート10の場合には、OLEDの画像パネルのように薄型化が要請される機器に使用されるという目的や、シート自体の柔軟性が損なわれシワが発生しやすいと言う不具合に対処するためには、80 μm 未満が好ましい。そして、本発

明の複合粘着剤フィルム 11 は、後述するように、グラファイトシート 10 の厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合、特に $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合に薄型化に適しており、シワの発生も防止される。

[0025] なお、グラファイトシート 10 の熱伝導率は、 $200\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上 $2000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であり、その熱伝導率は、グラファイトの配向、分子量や圧延密度などにより影響を受ける。

[0026] <3. 複合粘着剤フィルム>

本発明の複合粘着剤フィルム 11 は、上記のグラファイトシート 10 の片面に形成され、グラファイトシート 10 を、貼付対象物の表面に貼付する役割を持つ。

[0027] また、複合粘着剤フィルム 11 は、後述するように熱伝導性材料を含有していないため、複合粘着剤フィルム 11 の全体の熱伝導率は $0.05\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上 $0.5\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下の範囲である。

[0028] したがって、グラファイトシート 10 の熱伝導性を損なわないように、また本発明の他の効果に影響を与えないようにするため、複合粘着剤フィルム 11 の総厚みを $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲、特に、 $22\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $55\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲とするのが好ましい。

[0029] 複合粘着剤フィルム 11 は、ポリエステルフィルム 22 の片面にアクリル系粘着剤層 21 が設けられ、その片面の反対側の面にシリコーン粘着剤層 23 が設けられて構成されており、熱拡散シート 2 は、アクリル系粘着剤層 21 の表面がグラファイトシート 10 の表面に接触してグラファイトシート 10 と複合粘着剤フィルム 11 とが接着されたものである。

[0030] <4. アクリル系粘着剤層>

アクリル系粘着剤層 21 を構成する材料は、ベースポリマーとなるアクリル共重合体(a)と、ベースポリマーに相溶し粘着性を発現させる粘着付与剤(b)と、アクリル共重合体(a)の凝集力を調整する硬化剤(c)を含んでおり、グラファイトシート 10 にアクリル系粘着剤層 21 が接触する前に、アクリル共重合体(a)と硬化剤(c)との反応は、完全ではないが、終了している。

[0031] アクリル共重合体(a)としては、メタクリロイル基、水酸基、カルボキシル基、メチロール基、またはアミド基などの官能基を有する単量体として、2-ヒドロキシエチルメタクリレートその他に、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルまたはプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリルまたはメタクリルアミドなどからなるモノマーから選択されたアクリル共重合体を使用することができる。また、粘着付与剤(b)としては、フェノール系樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂、水添ロジン系樹脂、キシレン樹脂、アクリル樹脂からなる低分子のポリマーを使用することができる。

[0032] 硬化剤(c)としては、アクリル共重合体(a)の成分として水酸基などを有するモノマーなどを含有している場合には、イソシアネート型硬化剤などを使用することができ、その一方、エポキシなどの官能基を有するモノマーなどを含有している場合には、エチレンイミン型硬化剤などを使用することができる。

[0033] アクリル系粘着剤層21の厚みは、5 μm 以上15 μm 以下であり、特に、10 μm 以下である。5 μm よりも薄い場合には、被着体との接着力不足となる不具合があり、その一方15 μm よりも厚い場合には、ポリエステルフィルム22の厚みにもよるが、熱抵抗が上昇し良好な熱伝導が得られない不具合がある。10 μm 以下の場合には更に熱抵抗が小さくなる。

なお、熱伝導性材料を含有しないのは、後述のシリコーン粘着剤層23と同様である。

[0034] <5. ポリエステルフィルム>

ポリエステルフィルム22は、複合粘着剤フィルム11全体の強度を発生させることができ、後述するシリコーン粘着剤層23の厚みとの関係から、剥離が容易となる役割がある。

また、アクリル系粘着剤層21とシリコーン粘着剤層23を直接積層する際に両層が混合されるのを防止する役目も果たしている。

[0035] ポリエステルフィルム22には、ポリエチレンテレフタレート（PET）を好ましく使用することができ、その厚みは $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲がよく、特に、 $10\mu\text{m}$ 以上がよく、また、 $25\mu\text{m}$ 以下の範囲がよい。二軸延伸加工されたPETフィルムを用いる場合は、引っ張り強度については、縦延伸方向で 100MPa 以上 300MPa 以下の範囲がよく、横延伸方向で 10MPa 以上 50MPa 以下の範囲がよい。

そして、貯蔵弾性率については 1000Pa 以上 10000MPa 以下の範囲がよい。

[0036] <6. シリコン粘着剤層>

シリコン粘着剤層23は、付加反応型シリコン樹脂からなり、OLED等の画像パネル(ガラス)に対する付着力(剥離強度)が 0.005N/cm 以上 1.0N/cm 以下となる観点から選択される。具体的には、ジメチルシロキサンなどのオルガノシロキサンを使用することができる。

[0037] なお、上述の通り、複合粘着剤フィルム11はポリエステルフィルム22によって強度が向上されているから、本発明はシリコン粘着剤層23を厚く形成する必要がなく、具体的には、シリコン粘着剤層23の厚みは、接着性が必要であるから $2\mu\text{m}$ 以上の厚み、特に $5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、剥離性を良好にする観点から $25\mu\text{m}$ 以下、特に、 $20\mu\text{m}$ 以下の厚みが好ましい。

また、シリコン粘着剤層23は、前述のアクリル系粘着剤層21と同様に、熱伝導性材料を含有しない。

[0038] <7. ポリエステルフィルムとシリコン粘着剤層の関係>

ポリエステルフィルム22とシリコン粘着剤層23は、アクリル系粘着剤層21とは異なり、剥離性を左右するが、グラファイトシート10の厚みや所望の面積に伴って、その厚みの関係を変更することが好ましい。

[0039] 例えば、グラファイトシート10の厚みが $50\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 未満であり、その面積が、 25cm^2 以上 300cm^2 以下(例えば、 $12\text{cm}\times6.7\text{cm}$)と比較的小さい場合には、ポリエステルフィルム22の厚みは $10\mu\text{m}$ 以

上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲とし、シリコーン粘着剤層 23 の厚みはポリエステルフィルム 22 の厚みよりも薄く、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

すなわち、シリコーン粘着剤層 23 の厚みに対して、ポリエステルフィルム 22 の厚みを 1.0 倍より大きく 4.0 倍以下の範囲とするのが好ましい。

[0040] また、グラファイトシート 10 の面積が、 4000 cm^2 以上 15000 cm^2 以下 (例えば $121.7\text{ cm} \times 68.5\text{ cm}$) と比較的大きい場合には、ポリエステルフィルム 22 の厚みは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下とし、シリコーン粘着剤層 23 の厚みはポリエステルフィルム 22 の厚みよりも薄い条件の下、 $10\text{ }\mu\text{m}$ より大きく $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。すなわち、シリコーン粘着剤層 23 の厚みに対して、ポリエステルフィルム 22 の厚みは 1.0 倍よりも大きく 3.0 倍以下とするのが好ましい。

[0041] <8. 粘着剤付きグラファイトシートの製造方法>

本発明の粘着剤付きグラファイトシートの製造方法は、上記に説明したグラファイトシート 10 を用意し、そのグラファイトシート 10 に対して、アクリル系粘着剤層 21、ポリエステルフィルム 22 及びシリコーン粘着剤層 23 を順次形成してもよく、また、ポリエステルフィルム 22 の片面に、ポリエステルフィルム 22 と接触するアクリル系粘着剤層 21 を形成し、他面にポリエステルフィルム 22 と接触するシリコーン粘着剤層 23 を形成した両面粘着シートである複合粘着剤フィルム 11 を用意し、その複合粘着剤フィルム 11 のアクリル系粘着剤層 21 側とグラファイトシート 10 とを接触させ、グラファイトシート 10 に複合粘着剤フィルム 11 を貼付して本発明の熱拡散シート (粘着剤付きグラファイトシート) 2 を製造しても良い。

[0042] また、ポリエステルフィルム 22 にシリコーン粘着剤層 23 を形成した中間シート A を形成し、他方、剥離フィルム上にアクリル系粘着剤層 21 を形成した中間シート B を形成しておき、前記中間シート A のポリエステルフィルム 22 の表面と、前記中間シート B のアクリル系粘着剤層 21 の表面とを

接触させて、中間シートAと中間シートBとを貼付させて両面粘着シートである複合粘着剤フィルム11を作成し、そのアクリル系粘着剤層21側の剥離フィルムを除去し、露出したアクリル系粘着剤層21の表面をグラファイトシート10の表面に接触させて、複合粘着剤フィルム11をグラファイトシート10に貼付し、本発明の熱拡散シート2を製造しても良い。

[0043] また、ポリエステルフィルム22にシリコン粘着剤層23が設けられた中間シートAと、グラファイトシート10にアクリル系粘着剤層21の材料が塗布されてアクリル系粘着剤層21が設けられた中間シートCとを用意し、中間シートAのポリエステルフィルム22の表面を露出させ、その露出された表面に、前記中間シートCのアクリル系粘着剤層21の表面を接触させて貼付し、本発明の熱拡散シート2を製造しても良い。

実施例

[0044] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

<膨張黒鉛圧延シートの調整方法>

過マンガン酸カリウムを濃硫酸に溶解した混液約15重量部に対し、天然黒鉛100重量部を浸漬して得た鱗片状黒鉛を約900℃に加熱し、容積比で約150 cm³/gに膨張させた膨張黒鉛をプレス成形して密度約1.5 g/cm³の膨張黒鉛を得た。上述の膨張黒鉛から、さらに不純物を取り除き、密度約1.7 g/cm³の膨張黒鉛を得た。これをさらに圧延処理し、厚み0.127 mm、0.106 mm、0.076 mm、0.051 mm、0.040 mmのフィルム状の膨張黒鉛圧延シートを得た。これを平面方向の熱拡散率を測定できるサーモウェーブアナライザーで測定したところ、熱拡散率は、それぞれ4×10⁻⁴ m²/s、4×10⁻⁴ m²/s、4×10⁻⁴ m²/s、3×10⁻⁴ m²/s、3×10⁻⁴ m²/sであった。

[0045] <炭化黒鉛シートの調整方法>

市販のポリイミドフィルム（（株）カネカ製・アピカルAHの厚さ25、50、75、125、225 μm）を黒鉛板に挟み、電気炉を用いて窒素雰囲気下で、1000℃まで昇温した後、1000℃で1時間熱処理して炭化

処理（炭素化処理）を行い得られた炭素化フィルムを板状の平滑なグラファイトで上から挟んだ状態で、直方体状の黒鉛容器内に保持し、容器をコークスを主成分とするカーボン粉末で覆い、雰囲気加熱ではなく、容器及びカーボン粉末全体に直流電圧を通电することで3000℃まで加熱し、厚み0.040mm、0.025mmのグラファイトフィルムを作製した。これを平面方向の熱拡散率を測定できるサーモウェーブアナライザーで測定したところ、熱拡散率は、どちらも $1 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ であった。

[0046] 〈シリコン粘着剤層の作製方法〉

アルケニル基としてビニル基を有するオルガノジメチルポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとからなる付加型オルガノポリシロキサン〔信越化学（株）製：商品名「KS-847H」；固形分30質量％〕10質量部に、トルエンとメチルエチルケトンとの混合溶剤（質量比で6：4）15質量部と、白金触媒〔信越化学（株）製：商品名「PL-50T」〕0.1質量部とを添加して調製した塗工液（固形分12質量％）を、厚さ12μmと、厚さ20μmの二種類のポリエステルフィルム22〔帝人デュポンフィルム（株）製のポリエチレンテレフタレートフィルム：商品名「G2」〕に、マイヤーバー#3を用いてそれぞれ塗布し、160℃で60秒間乾燥させ、シリコンエラストマーからなり、微粘着性を有するシリコン粘着剤層23をポリエステルフィルム22上に形成した。

[0047] 塗工液は、塗布量 $1.0 \text{g}/\text{m}^2$ で塗布し厚さ20μmのシリコン粘着剤層23を形成し、また、その1/4の塗布量を塗布し厚さ5μmのシリコン粘着剤層23を形成した。

[0048] 〈アクリル系粘着剤層の作製方法〉

アクリルモノマー及びアクリルポリマーを混合した樹脂液55重量部に、粘着付与剤として、水添ロジンである〔荒川化学工業（株）社製 商品名「KE311」〕を5重量部加えて混合し、更にトルエン40重量部を加えて均一になるまで混合した。これに、TDI系イソシアネート変性架橋剤である〔日本ポリウレタン工業（株）社製：商品名「コロネートL」〕を2重量

部加えて、さらに均一になるまで混合した。この塗工液を厚さ $38\ \mu\text{m}$ の離型フィルム上に、マイヤーバー # 3 を用いて塗布量 $10\ \text{g}/\text{m}^2$ で塗布し、 130°C で 120 秒間乾燥させ、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のアクリル系粘着剤層 21 を離型フィルム上に形成した。また、半分の塗布量で、厚さ $5\ \mu\text{m}$ のアクリル系粘着剤層 21 を離型フィルム上に形成した。

[0049] 〈複合粘着剤フィルム〉

得られた上記組成物を、 $1\ \text{kg}/\text{cm}$ の線圧で加熱できる装置にてラミネートし、ポリエステルフィルム 22 の片面にシリコン粘着剤層 23 が配置され、その反対側の面にアクリル系粘着剤層 21 が配置された構造の複合粘着剤フィルム 11 を作成した。

[0050] 〈実施例 1 ～ 5〉

上述の工程で製造したグラファイトシート 10 (このグラファイトシート 10 には膨張黒鉛圧延シートと炭化黒鉛シートの両方が含まれる。) と複合粘着剤フィルム 11 とを真空加熱プレスにより、アクリル系粘着剤層 21 がグラファイトシート 10 に接触して固定されている熱拡散シート 2 を得た。

[0051] この熱拡散シート 2 は積層体であり、ポリエステルフィルムが $25\ \mu\text{m}$ の熱拡散シート 2 (実施例 1、4) と $12\ \mu\text{m}$ の熱拡散シート 2 (実施例 2、3、5) を作成した。

[0052] 〈比較例 1、2〉

本発明に用いた複合粘着剤フィルム 11 に替えて、熱伝導性材料が含有されておらず、両面にアクリル系粘着剤層が形成された両面粘着シート(「市販品 1」)を、複合粘着剤フィルムとしてグラファイトシート 10 の片面に貼付し、熱拡散シートを作成した。この両面粘着シートは、比較例 1 では、グラファイトシート側と被着体側とにアクリル系粘着剤層が $10\ \mu\text{m}$ 形成されており、比較例 2 では、グラファイトシート側と被着体側とにアクリル系粘着剤層が $30\ \mu\text{m}$ 形成されており、グラファイトシート層の厚さは $106\ \mu\text{m}$ と $127\ \mu\text{m}$ である。

被着体にアクリル系粘着剤層が貼付されるので、剥離性は悪い。

[0053] <比較例 3>

厚さ $12\ \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムに、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のアクリル系粘着剤層と、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のシリコン粘着剤層とを形成し、アクリル系粘着剤層を、厚さ $127\ \mu\text{m}$ のグラファイトシートに貼付した。シリコン粘着剤層には、デクセリアルズ（株）製のシリコン粘着剤シート〔商品名 T4082S〕を用いた。

シリコン粘着剤層の厚みがポリエステルフィルムよりも厚く、剥離が困難であり又ポリエステルフィルムが変形することがあり、作業性が悪い。

[0054] <比較例 4>

上述の工程で製造したグラファイトシートに、上述のシリコン粘着剤層用の塗工液を塗布・乾燥させ、シリコン粘着剤層 23 を形成し、熱拡散シートを得た。複合粘着剤フィルムは用いていない。

[0055] <測定試験>

各実施例 1～5 と比較例 1～4 の熱拡散シートについて、下記試験を行った。

○熱拡散率試験

熱拡散シートを $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ にポンチで切り抜き、熱拡散率測定装置（サーモウェーブアナライザー TA3：（株）ベテル製）を用いて、 25°C の温度下で平衡状態に達した時の熱拡散率を算出した。熱拡散率は数値が高いほど好ましく、 $10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ 以上が望まれる。

[0056] ○剥離性試験

熱拡散シートをガラス板（ソーダライムガラス）に、 1 kg/cm の線圧でラミネートし、常温にて 7 日経過後、複合粘着剤シートをガラス板から剥離出来るかを確認した。さらに、剥離後の剥離残渣がガラス板の表面上に残っていないかを確認した。

[0057] ○接着信頼性試験

熱拡散シートをガラス板（ソーダライムガラス）に、 1 kg/cm の線圧でラミネートし、 60°C $75\% \text{RH}$ に調整された大気恒温恒湿オーブンに投入

し、1000hr 経過後の外観を確認した。

[0058] <試験結果>

○測定値

各試験の結果を、下記表 1、2 に示す。

[0059] [表1]

表 1 実施例 1 ～ 5 の熱拡散シートの測定結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
グラファイトシートの厚み (μm)	76 (膨張黒鉛)	51 (膨張黒鉛)	40 (膨張黒鉛)	40 (炭化黒鉛)	25 (炭化黒鉛)
アクリル系粘着剤層厚 (μm)	10	5	5	5	5
ポリエステルフィルム厚 (μm)	25	12	12	25	12
シリコン粘着剤層厚 (μm)	20	5	5	5	5
シリコン粘着剤層の剥離強度 (N/cm)	0.7	0.6	0.5	0.5	0.3
複合粘着剤フィルム総厚 (μm)	55	22	22	35	22
ポリエステルフィルム厚 (μm) /シリコン粘着剤層厚 (μm)	1.25	2.4	2.4	5	2.4
熱拡散率 (m ² /s)	1×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}	8×10^{-4}	8×10^{-4}
剥離性	A (良好)	A (良好)	A (良好)	A (良好)	A (良好)
接着信頼性	A (良好)	A (良好)	A (良好)	A (良好)	A (良好)

[0060]

[表2]

表2 比較例1～4の熱拡散シートの測定結果

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
グラファイトシートの厚み (μm)	106 (膨張黒鉛)	127 (膨張黒鉛)	127 (膨張黒鉛)	127 (膨張黒鉛)
アクリル系粘着剤層厚 (μm): グラファイトシート側	10	30	10	—
シリコン粘着剤層厚 (μm): グラファイトシート側	—	—	—	—
ポリエステルフィルム厚 (μm)	12	12	12	—
シリコン粘着剤層厚 (μm): 被着体側	—	—	20	20
アクリル系粘着剤層厚 (μm): 被着体側	10	30	—	—
被着体側のシリコン粘着剤層または アクリル粘着剤層の剥離強度 (N/cm)	5	10	4	5
複合粘着剤フィルム総厚 (μm)	32	72	42	20
ポリエステルフィルム厚 (μm) /シリコン粘着剤層厚 (μm): 被着体側	1.2	0.4	0.6	—
熱拡散率 (m^2/s)	1×10^{-4}	6×10^{-5}	1×10^{-4}	2×10^{-4}
剥離性	B (可能)	C (不良)	B (可能)	C (不良)
接着信頼性	C (不良)	A (良好)	A (良好)	A (良好)

(“—”は、設けられていないことを表す。)

[0061] ○剥離性の評価

表1、2中の剥離性の欄には、下記の評価が示されている。

A良好：ガラス板から少ない力で剥離でき、ガラス板から剥離した面に残渣が残らない

B可能：ガラス板から一応剥離できる。ガラス板から剥離した面に残渣が残らないが、ポリエステルフィルムの変形が発生する。

C不良：ガラス板から剥離するのにかなり力が必要。ガラス板から剥離した面に残渣が残る

○接着信頼性の評価

表1、2中、接着信頼性の欄には、下記の評価が示されている。

A良好：浮きの発生が全く無く、端部もきちんと接着している

B可能：浮きの発生はほぼ無いが、端部が一部盛り上がっている

C不良：浮きの発生があり、端部が盛り上がっている

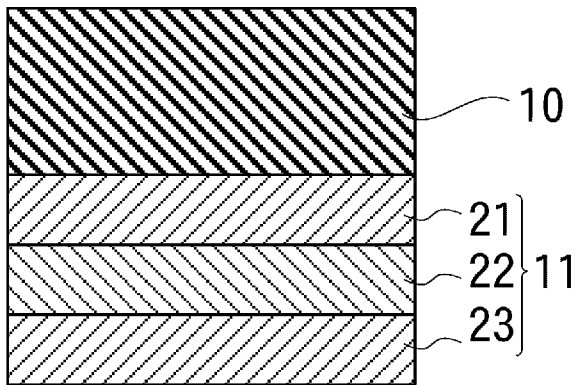
符号の説明

- [0062] 2 ……熱拡散シート
- 1 0 ……グラファイトシート
- 1 1 ……複合粘着剤フィルム
- 2 1 ……アクリル系粘着剤層
- 2 2 ……ポリエステルフィルム
- 2 3 ……シリコン粘着剤層

請求の範囲

- [請求項1] グラファイトシートと、前記グラファイトシートの表面に配置された複合粘着剤フィルムとを有する熱拡散シートであって、
- 前記グラファイトシートの厚みは20 μm 以上80 μm 未満であり、
- 、
- 前記複合粘着剤フィルムの厚みは5 μm 以上15 μm 以下の範囲であり、
- 前記複合粘着剤フィルムは、
- 前記グラファイトシート上に配置され、熱伝導性材料が含有されないアクリル系粘着剤層と、
- 前記アクリル系粘着剤層上に配置され、厚みが5 μm 以上30 μm 以下の範囲であるポリエステルフィルムと、
- 前記ポリエステルフィルム上に配置され、前記ポリエステルフィルムよりも薄く、厚みが2 μm 以上25 μm 以下の範囲であり、熱伝導性材料を含有せず、且つ剥離強度が0.005 N/cm以上1.0 N/cm以下であるシリコン粘着剤層とを有することを特徴とする熱拡散シート。

[図1]

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K7/20(2006.01)i, B32B9/04(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H01L23/373(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)

H05K7/20, B32B9/04, H01L23/36, H01L23/373

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2010-1191 A (Kaneka Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), entire text (Family: none)	1
A	WO 2008/149920 A1 (Kaneka Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), entire text; fig. 1 to 9 & JP 5707039 B2	1
A	JP 2007-261087 A (Kaneka Corp.), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text; fig. 1 to 16 (Family: none)	1



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

"I"

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
14 June 2016 (14.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

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/JP2016/060664

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-254979 A (DIC Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), entire text (Family: none)	1
A	JP 2010-219290 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text (Family: none)	1
P,A	WO 2015/151613 A1 (Dexerials Corp.), 08 October 2015 (08.10.2015), entire text; fig. 1 & JP 2015-201639 A & TW 201542389 A	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060664

Object to be covered by this search:

Although claim 1 sets forth that the thickness of the composite adhesive film is "within the range of from 5 μm to 15 μm (inclusive)", the maximum value of the thickness of the polyester film and the maximum value of the thickness of the silicone adhesive layer set forth in claim 1 exceed the maximum value of the thickness of the composite adhesive film. Consequently, claim 1 includes a technically incorrect description, and thus the invention of claim 1 is unclear.

However, by taking the disclosure in paragraph [0028] of the description into consideration, it can be rationally assumed that the thickness of the composite adhesive film would be corrected to be "within the range of from 20 μm to 100 μm (inclusive)".

Consequently, this international search has been carried out on those wherein the thickness of the composite adhesive film is "within the range of from 20 μm to 100 μm (inclusive)".

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K7/20(2006.01)i, B32B9/04(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H01L23/373(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（I P C））

Int.Cl. H05K7/20, B32B9/04, H01L23/36, H01L23/373

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
A	JP 2010-1191 A（株式会社カネカ）2010.01.07, 全文（ファミリーなし）	1
A	W0 2008/149920 A1（株式会社カネカ）2008.12.11, 全文, 図 1-9 & JP 5707039 B2	1
A	JP 2007-261087 A（株式会社カネカ）2007.10.11, 全文, 図 1-16（ファミリーなし）	1

☒ 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

1 4 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

梅本 章子

5 D

2 9 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

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
A	JP 2010-254979 A (D I C株式会社) 2010. 11. 11, 全文 (ファミリーなし)	1
A	JP 2010-219290 A (信越化学工業株式会社) 2010. 09. 30, 全文 (ファミリーなし)	1
P, A	WO 2015/151613 A1 (デクセリアルズ株式会社) 2015. 10. 08, 全文, 図 1 & JP 2015-201639 A & TW 201542389 A	1

＜調査の対象について＞

請求項１には、複合粘着剤フィルムの厚みは「 $5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下の範囲」であると記載されているが、請求項１に記載されたポリエステルフィルムの厚みの最大値、及び、シリコン粘着剤層の厚みの最大値は、複合粘着剤フィルムの厚みの最大値を超えており、技術的に正しくない記載を含むため、発明が不明確である。

しかし、明細書の段落００２８の記載を参酌すると、複合粘着剤フィルムの厚みは「 $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲」と補正されることが合理的に予測できる。

よって、調査は、複合粘着剤フィルムの厚みが「 $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲」であるものについて行った。