

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-222884

(P2017-222884A)

(43) 公開日 平成29年12月21日(2017.12.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24 CFH	4F072
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L 83/04	4J002
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2017-188464 (P2017-188464)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社
(22) 出願日	平成29年9月28日 (2017. 9. 28)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(62) 分割の表示	特願2014-120029 (P2014-120029) の分割	(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
原出願日	平成26年6月10日 (2014. 6. 10)	(74) 代理人	100118599 弁理士 村上 博司
		(74) 代理人	100160738 弁理士 加藤 由加里
		(72) 発明者	石原 靖久 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越 化学工業株式会社 シリコン電子材料技 術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性シート

(57) 【要約】

【課題】コーティング成形により連続的に製造してロール状に巻き取ることができ、かつ高い熱伝導性および高い絶縁性を有するシートを提供する。

【解決手段】熱伝導性樹脂組成物で目止めされたガラスクロスの内面または片面に熱伝導性シリコン組成物の硬化された層を有する熱伝導性シートにおいて、該熱伝導性シリコン組成物がシリコン成分および熱伝導性充填材(C)を含み、該熱伝導性充填材(C)の量が該シリコン成分100質量部に対して1200~2000質量部であり、該熱伝導性充填材(C)が15 μ m未満の平均粒径を有し、該熱伝導性充填材(C)において、粒径45 μ m以上の粒子の量が0~3質量%であり、かつ粒径75 μ m以上の粒子の量が0~0.01質量%であるところの前記熱伝導性シート。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱伝導性樹脂組成物で目止めされたガラスクロスの内面または片面に熱伝導性シリコン組成物の硬化された層を有する熱伝導性シートにおいて、該熱伝導性シリコン組成物がシリコン成分および熱伝導性充填材（C）を含み、該熱伝導性充填材（C）の量が該シリコン成分 100 質量部に対して 1200 ~ 2000 質量部であり、該熱伝導性充填材（C）が 15 μm 未満の平均粒径を有し、該熱伝導性充填材（C）において、粒径 45 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 3 質量%であり、かつ粒径 75 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 0.01 質量%であるところの前記熱伝導性シート。

【請求項 2】

10

前記シリコン成分が、

(A) 下記の平均組成式：



(式中、 R^1 は独立して、置換または非置換の炭素原子数 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基を表わし、 a は 1.90 ~ 2.05 である) を有し、かつ 1 分子中に少なくとも 2 個の、ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである、請求項 1 に記載の熱伝導性シート。

【請求項 3】

前記熱伝導性シリコン組成物が、前記シリコン成分として、

20

(D) 下記 (D1) および (D2) から選択される 1 以上、

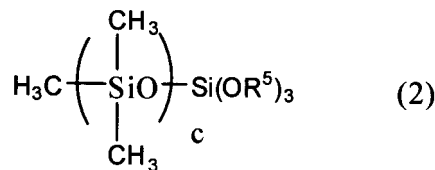
(D1) 下記式 (1)：



(式中、 R^2 は独立して炭素原子数 6 ~ 15 のアルキル基であり、 R^3 は独立して非置換または置換の炭素原子数 1 ~ 12 の 1 価炭化水素基であり、 R^4 は独立して炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 a は 1 ~ 3 の整数、 b は 0 ~ 2 の整数であり、但し $a + b$ は 1 ~ 3 である。) で表わされるアルコキシシラン、および

(D2) 下記式 (2)：

30



(式中、 R^5 は独立して炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 c は 5 ~ 100 の整数である。) で表わされる、片末端がトリアルコキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、

をさらに含む、請求項 2 に記載の熱伝導性シート。

【請求項 4】

40

(D) 成分の量が、シリコン成分の量の合計の 0.01 ~ 60 質量%である、請求項 3 に記載の熱伝導性シート。

【請求項 5】

熱伝導性シートの断面において、ガラスクロス層の厚さが 60 μm 以下であり、熱伝導性シート全体の厚さが、熱伝導性シリコン組成物の硬化された層を目止めされたガラスクロスの内面に有する場合には 130 ~ 900 μm であり、片面に有する場合には 80 ~ 500 μm である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

【請求項 6】

前記熱伝導性シリコン組成物の硬化物が 3.0 W/m·K 以上の熱伝導率を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

50

【請求項 7】

前記熱伝導性シリコン組成物の硬化物が 60 ~ 96 のデュロメータ A 硬度を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

【請求項 8】

前記熱伝導性充填材 (C) が、

(C1) 平均粒径が 0.1 μm 以上 5 μm 未満であり、粒径 45 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 3 質量% であり、かつ粒径 75 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 0.01 質量% であるアルミナ 20 ~ 50 質量%、および

(C2) 平均粒径が 5 μm 以上 15 μm 未満であり、粒径 45 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 3 質量% であり、かつ粒径 75 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 0.01 質量% であるアルミナ 50 ~ 80 質量%

からなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

【請求項 9】

(C2) 成分が球状アルミナである、請求項 8 に記載の熱伝導性シート。

【請求項 10】

総厚が 0.2 mm のときの熱抵抗が、ASTM D5470 にしたがって測定される時、 $1.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

【請求項 11】

総厚が 0.2 mm のときの絶縁破壊電圧が、JIS K6249 にしたがって測定される時、6 kV 以上である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性シートに関する。特に、発熱性電子部品とヒートシンクなどの熱放散部材との間に介在し得る熱伝達材料として使用される熱伝導性シートに関する。

【背景技術】

【0002】

コンバーターや電源などの電子機器に使用されるトランジスタやダイオードなどの半導体は、高性能化・高速化・小型化・高集積化に伴い、それ自身が大量の熱を発生するようになり、その熱による機器の温度上昇は動作不良や破壊を引き起こす。そのため、動作中の半導体の温度上昇を抑制するための多くの熱放散方法及びそれに使用する熱放散部材が提案されている。

【0003】

例えば、電子機器等において動作中の半導体の温度上昇を抑えるために、アルミニウムや銅等の熱伝導率の高い金属板を用いたヒートシンクが使用されている。このヒートシンクは、半導体が発生する熱を伝導し、その熱を外気との温度差によって表面から放出する。一方、半導体とヒートシンクの間は電氣的に絶縁されていなければならない、そのために、発熱性電子部品とヒートシンクとの間にプラスチックフィルムなどを介在させている。しかし、プラスチックフィルムは極めて熱伝導率が低いため、ヒートシンクへの熱の伝達を著しく妨げる。また、トランジスタなどの半導体をヒートシンクにネジで固定する場合には、ネジがプラスチックフィルムを貫通する必要があり、そのときにフィルムに穴が空き、そこをきっかけにフィルムが破れて絶縁性が保持できないという不具合が発生する。絶縁性が保持できないことは、トランジスタやダイオードにとっては致命的である。

【0004】

そこで、破れにくくかつ熱伝導性を付与するために、ガラスクロスに熱伝導性樹脂を積層した熱伝導性シートが開発されている。例えば、ガラスクロスに、窒化ホウ素粉末と球状シリカ粉末を熱伝導性充填材として含んだシリコンゴムを積層した熱伝導性シートがある (特許文献 1)。このシートは、製造の際に加圧が行われる。加圧するためには、適当なサイズのシートを準備し、そしてプレス成形機などを用いる必要があり、バッチ製造と

10

20

30

40

50

なるため、完成した熱伝導性シートをロール状に巻くことができない。これは、生産性や収率の観点から非常に非効率的であり、また、原反シートサイズに制限が掛かるので、実装する場合のサイズにも制限が掛かる。

【0005】

連続成形の方法としてコーティング成形が挙げられる。例えば、ガラスクロスの片面を熱伝導性シリコン樹脂で目止めし、目止めされたガラスクロスに熱伝導性シリコンゴム層をコーティングにより形成することにより、熱伝導性シートを連続的に製造することができる。コーティング成形では、完成したシートを連続的に巻き取ることができるので、非常に効率的である。また、シートの幅方向の長さはコーティング装置のサイズによって制限が掛かるものの、長さ方向の長さは制限されないので、プレス成形に比べて実装の際のサイズの自由度が格段に上がる。しかし、コーティング成形では、プレス成形に比べて表面精度が悪いため、接触熱抵抗が上がる。また、圧力が掛からないため、シリコンゴム層の密度が上がりにくい。そのため、高い熱伝導性を有するシートの製法としては不適であった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平9-199880号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、コーティング成形により連続的に製造してロール状に巻き取ることができ、かつ高い熱伝導性および高い絶縁性を有する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】

【0008】

本発明者らは鋭意検討した結果、熱伝導性樹脂組成物で目止めされたガラスクロスの両面または片面に熱伝導性シリコン組成物の硬化された層を有する熱伝導性シートにおいて、上記熱伝導性シリコン組成物が、特定の粒径を有する熱伝導性充填材を特定量で含むことにより、高い熱伝導性を有する熱伝導性シートを連続成形により製造することができ、したがって、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

30

【0009】

本発明は、熱伝導性樹脂組成物で目止めされたガラスクロスの両面または片面に熱伝導性シリコン組成物の硬化された層を有する熱伝導性シートにおいて、該熱伝導性シリコン組成物がシリコン成分および熱伝導性充填材(C)を含み、該熱伝導性充填材の量が該シリコン成分100質量部に対して1200~2000質量部であり、該熱伝導性充填材が15 μ m未満の平均粒径を有し、該熱伝導性充填材において、粒径45 μ m以上の粒子の量が0~3質量%であり、かつ粒径75 μ m以上の粒子の量が0~0.01質量%であるところの前記熱伝導性シートである。

40

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱伝導性シートは、コーティング成形により連続的に製造してロール状に巻き取ることができ、かつ高い熱伝導性および高い絶縁性を有する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明のシートは、熱伝導性樹脂組成物で目止めされたガラスクロスの両面または片面に熱伝導性シリコン組成物の硬化された層(熱伝導性硬化層と言うことがある)を有する。

【0012】

上記熱伝導性シリコン組成物は、シリコン成分および熱伝導性充填材(C)を含む。

50

上記組成物は、上記シリコン成分として、以下に述べる(A)成分を含み得る。

【0013】

(A)成分は、下記の平均組成式：



(式中、 R^1 は独立して、置換または非置換の炭素原子数1~10、好ましくは1~8の1価炭化水素基を表わし、 a は1.90~2.05である)を有し、1分子中に少なくとも2個の、ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。(A)成分は好ましくは、重合度が20~12,000、より好ましくは50~10,000である。

10

【0014】

上記 R^1 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基およびオクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基およびシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基およびナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基および3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基および3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基およびヘキセニル基等のアルケニル基等が挙げられる。(A)成分はオイル状であってもガム状であってもよい。

【0015】

(A)成分は、付加反応または過酸化物によって硬化される成分であり、1分子中に、ケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上、好ましくは3個以上有する。ケイ素原子に結合したアルケニル基の含有量が上記範囲より少ないと、硬化が付加反応によって行われる場合には、得られる組成物が十分に硬化しない。上記アルケニル基としてはビニル基が好ましい。上記アルケニル基は、分子鎖末端のケイ素原子および分子鎖末端以外のケイ素原子のいずれに結合していてもよく、少なくとも1個のアルケニル基が分子鎖末端のケイ素原子に結合していることが好ましい。

20

【0016】

硬化が付加反応によって行われる場合の(A)成分の具体例として、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体および分子鎖両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン等を挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

30

【0017】

硬化が過酸化物を使用して行われる場合の(A)成分の具体例として、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルフェニルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体および分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等が挙げられる。これらは1種単独でま

40

50

たは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0018】

硬化を付加反応によって行う場合には、硬化剤(B)としてオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用い、白金系触媒の存在下で反応が行われる。過酸化物による硬化の場合には、硬化剤(B)として有機過酸化物が使用される。上記硬化剤および触媒はいずれも、当該分野において周知のものを使用することができる。

【0019】

上記熱伝導性シリコーン組成物は、シリコーン成分として、下記に述べる(D)成分をさらに含み得る。

【0020】

(D)成分は、下記(D1)および(D2)成分から選択される1以上である。(D)成分は、熱伝導性充填材(C)の濡れ性を改善してシリコーン成分への上記充填材の充填を容易にし、したがって、上記充填材の充填量を高めることができる。

【0021】

(D1)成分は下記式(1)：



(式中、 R^2 は独立して炭素原子数6~15のアルキル基であり、 R^3 は独立して非置換または置換の炭素原子数1~12の1価炭化水素基であり、 R^4 は独立して炭素原子数1~6のアルキル基であり、 a は1~3の整数であり、 b は0~2の整数であり、但し $a+b$ は1~3である。)

で表されるアルコキシシランである。

【0022】

上記式(1)において、 R^2 で表されるアルキル基としては、例えばヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基およびテトラデシル基等が挙げられる。この R^2 で表されるアルキル基の炭素原子数が6~15であることにより、熱伝導性充填材(C)の濡れ性が十分向上して熱伝導性シリコーン組成物への充填材の充填が容易になり、また、上記組成物の低温特性が良好なものとなる。

【0023】

R^3 で表される非置換または置換の1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基およびドデシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基およびシクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基およびピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基およびメチルベンジル基等のアラルキル基、ならびにこれらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素、塩素および臭素等のハロゲン原子またはシアノ基などで置換されたもの、例えば、クロロメチル基、2-プロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられる。 R^3 は好ましくは、1~10の炭素原子、より好ましくは1~6の炭素原子を有し、特に、メチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、プロモエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基およびシアノエチル基等の炭素原子数1~3の非置換又は置換のアルキル基、およびフェニル基、クロロフェニル基およびフルオロフェニル基等の非置換又は置換のフェニル基が挙げられる。

【0024】

R^4 で表されるアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルおよびヘキシル等の炭素原子数1~6のアルキル基が挙げられる。

【0025】

(D2)成分は、下記式(2)：

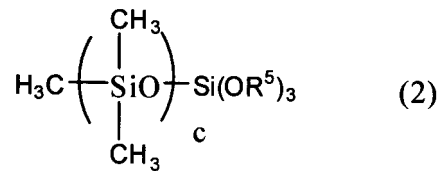
10

20

30

40

50

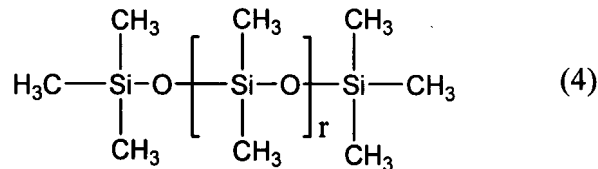


(式中、 R^5 は独立して炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 c は 5 ~ 100 の整数である。) で表される、分子鎖片末端がトリアルコキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサンである。 R^5 で表されるアルキル基としては、上記式 (1) 中の R^4 で表されるアルキル基と同種のもが挙げられる。

10

【0026】

上記熱伝導性シリコン組成物は、シリコン成分として、下記成分 (E) を含んでいてもよい。(E) 成分は可塑剤であり、下記式 (4) :



(式中、 r は 5 ~ 500 の整数である。) で表わされるジメチルシロキサンである。

20

【0027】

熱伝導性充填材 (C) は、一般的に使用されるものでよく、例えば、非磁性の銅やアルミニウム等の金属、アルミナ、シリカ、マグネシア、ベンガラ、ペリリア、チタニアおよびジルコニア等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化ケイ素および窒化硼素等の金属窒化物、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、人工ダイヤモンド、および炭化珪素等が挙げられる。これらは、単独でまたは 2 種以上の組合せで用いることができる。

【0028】

熱伝導性充填材 (C) は、平均粒径が 15 μm 未満、好ましくは 10 μm 未満であり、粒径 45 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 3 質量%、好ましくは 0 ~ 2.5 質量%であり、粒径 75 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 0.01 質量%、好ましくは 0 質量%である。平均粒径、粒径 45 μm 以上の粒子の量および粒径 75 μm 以上の粒子の量のいずれかが上記上限を超えると、熱伝導性シリコン組成物をコーティングして熱伝導性シートを得たとき、充填材が塗膜表面から突出してシート表面の滑らかさが損なわれる場合がある。これは、実装した際の接触熱抵抗の上昇を招き、熱伝導性の点で不利である。

30

【0029】

熱伝導性充填材 (C) は、熱伝導性、電気的絶縁性および価格などを総合的に考慮すると、アルミナが好ましい。特に、

(C1) 平均粒径が 0.1 μm 以上 5 μm 未満、好ましくは 0.5 μm 以上 2 μm 未満であり、粒径 45 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 3 質量%であり、かつ粒径 75 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 0.01 質量%であるアルミナ、および

40

(C2) 平均粒径が 5 μm 以上 15 μm 未満、好ましくは 5 μm 以上 10 μm 未満であり、粒径 45 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 3 質量%であり、かつ粒径 75 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 0.01 質量%であるアルミナ

から成り、(C1) 成分の量が 20 ~ 50 質量%、好ましくは 20 ~ 40 重量%であり、(C2) 成分の量が 50 ~ 80 質量%、好ましくは 60 ~ 80 質量%である熱伝導性充填材が好ましい。

【0030】

熱伝導性シートの表面を滑らかにする点から、熱伝導性充填材 (C) は球状であるのが好ましい。特に、平均粒径が 5 μm 以上 15 μm 未満であるような比較的大きい充填材、例えば上記 (C2) 成分が球状であると、熱伝導性シートの表面をより滑らかにすることがで

50

きる。

【0031】

本発明における平均粒径は、レーザー回折・散乱式の粒子径分布測定装置であるマイクロトラックMT3300EX（日機装）を使用して決定される値（体積基準）である。

【0032】

熱伝導性充填材（C）中の粒径45 μ m以上の粒子の量および粒径75 μ m以上の粒子の量は、以下のようにして決定される。充填材10gを採取し、任意の量の水中に入れて超音波分散させる。目開きが45 μ mと75 μ mの篩を重ねて篩振とう機にセットし、上記水に分散させた熱伝導性充填材を上記振とう機に投入する。各篩上に残った充填材を乾燥させ、秤量する。

10

【0033】

（C）成分の量は、シリコン成分の量の合計100質量部に対して1200～2000質量部、好ましくは1200～1600質量部である。充填量が上記下限未満であると、十分な熱伝導性が得られない。また、上記上限を超えると、シリコンへの充填が難しくなり、また、充填できても、充填材が密になりすぎて、組成物をコーティングして熱伝導性シートを得たときにシート表面の滑らかさが損なわれ、熱抵抗の上昇を招き得る。なお、シリコン成分の量の合計とは、（A）成分および、存在するならば、（D）成分、（E）成分および上述した硬化剤（B）としてのオルガノヒドロジェンポリシロキサン量の合計を意味する。

【0034】

（D）成分の量は、シリコン成分の量の合計の0.01～60質量%であるのが好ましく、より好ましくは5～50質量%である。上記量が上記下限未満であると、熱伝導性充填材（C）のシリコン成分への充填が困難になる場合がある。上記量が上記上限を超えると、得られる硬化物の強度が不十分になる場合がある。

20

【0035】

（E）成分の量は、シリコン成分の量の合計の5～25質量%であるのが好ましい。

【0036】

上記熱伝導性シリコン組成物は好ましくは、その硬化物の熱伝導率が3.0W/mK以上である。また、上記硬化物のデュロメータA硬度が60～96であるのが好ましく、より好ましくは80～96である。硬度が低すぎると、取扱い時に硬化物層表面に傷が付きやすくなったり、連続成形の際、ロール状に巻き取ったときに硬化物層表面同士が融着する恐れがある。また、本発明の熱伝導性シートを電子機器の発熱部位と冷却部位との間にネジ止めによって固定するとき、硬度が低いと、ネジ止めによってかかる圧力によってシートが変形して発熱部位と冷却部位との間のスペースの確保が困難になり、したがって、絶縁性の保持が困難になるという問題を生じる。一方、硬度が高すぎると、柔軟性に乏しくなり、シートを折り曲げたときに割れが発生する可能性がある。

30

【0037】

本発明の熱伝導性シートは、熱伝導性樹脂組成物で目止めされたガラスクロスの内面または片面に上記熱伝導性硬化層を有する。ガラスクロスは、一般に市販されているもので十分であり、例えば、重量が30g/m²以下であるものが使用される。ガラスクロスの厚みは、60 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは30～50 μ m、さらに好ましくは30～45 μ mである。ガラスクロスは熱伝導率が比較的低いので、高い熱伝導性を所望する場合には薄い方が好ましい。しかし、薄くなりすぎると強度が低下する。

40

【0038】

ガラスクロスを目止めするための熱伝導性樹脂組成物は、好ましくは1.2W/mK以上の熱伝導率を有する。

【0039】

目止めのために使用される上記熱伝導性樹脂組成物としては、熱硬化性樹脂に熱伝導性充填材を添加したものが挙げられ、例えば、上記熱伝導性硬化層のための熱伝導性シリコン組成物に関して上述した（A）～（C）成分を含む組成物を包含する。ここで、熱伝導

50

性充填材(C)の量は、シリコン成分の量の合計100質量部に対して200~2000質量部であるのが好ましい。充填材の量が上記下限未満であると、目止め材料の熱伝導率を1.2W/mK以上にすることが難しい。熱伝導性充填材(C)の粒径は制限されない。目止め用の熱伝導性樹脂組成物は、上記熱伝導性硬化層のための熱伝導性シリコン組成物と同じであってもよい。

【0040】

目止めは好ましくは、ガラスクロスを目止めして得られるシート(目止めされたガラスクロスシートと言う)の厚みが100 μ m以下、より好ましくは90 μ m以下、さらに好ましくは85 μ m以下になるように行われる。熱伝導性シートを所定の厚みで製造しようとするとき、上記目止めされたガラスクロスシートの厚みが厚すぎると、熱伝導性硬化層の厚みが薄くなり、これは熱伝導性シートの熱伝導性を低下させる。また、熱伝導性シートの厚みは、絶縁性の確保の点から、200 μ m以上であるのが好ましい。熱伝導性シートの厚みが200 μ mである場合には、目止されたガラスクロスシートの厚みを100 μ m超にすると、その両面の熱伝導性硬化層の厚みは各々50 μ m未満となる。すると、上記熱伝導性硬化層に含まれる熱伝導性充填材がその表面に突出して表面の滑らかさが損なわれ、その結果、熱伝導性が低下する。

10

【0041】

本発明の熱伝導性シートは、後述するように、上記目止めされたガラスクロスシートの両面または片面に上記熱伝導性シリコン組成物を塗布・硬化させて硬化物層を形成することにより得られる。上記塗布は好ましくは、硬化後の硬化物層の厚みが50 μ m以上400 μ m以下、より好ましくは60 μ m以上350 μ m以下になるように行われる。上述したように、上記硬化物層の厚みが薄すぎると、そこに含まれる熱伝導性充填材が突出して熱伝導性硬化層表面の滑らかさが損なわれる。好ましくは、得られる熱伝導性シートは、シート全体の厚さが、熱伝導性硬化層を目止めされたガラスクロスの両面に有する場合には130~900 μ m、より好ましくは150~800 μ mであり、片面に有する場合には80~500 μ m、より好ましくは90~450 μ mである。

20

【0042】

上記熱伝導性シリコン組成物は、以下のようにして調製され得る。(A)および(C)成分を、任意的に(D)および(E)成分とともに、ニーダー、バンパーミキサー、プラネタリーミキサーおよび品川ミキサー等の混合機を用いて、必要に応じ100以上の温度に加熱しながら、混練りする。この混練り工程で、所望により、熱伝導性能を損なわない範囲内で、フュームドシリカおよび沈降性シリカ等の補強性シリカ；シリコンオイル、シリコンウェッター等；白金、酸化チタンおよびベンゾトリアゾール等の難燃剤等を添加してもよい。混練り工程で得られた均一混合物を、室温に冷却した後、ストレーナー等を通して濾過し、次いで、2本ロール、品川ミキサー等を用いて、前記混合物に所要量の硬化剤(B)を添加して、再度、混練りする。この再度の混練り工程において、所望により、1-エチル-1-シクロヘキサノール等のアセチレン化合物系付加反応制御剤、有機顔料や無機顔料等の着色剤、酸化鉄や酸化セリウム等の耐熱性向上剤、および内添離型剤等を添加してもよい。こうして得られた熱伝導性シリコン組成物は、コーティング材として、直接、次工程に供してもよいが、必要に応じて、更にトルエン等の溶剤を加えてもよい。

30

40

【0043】

このようにして得られた熱伝導性シリコン組成物を目止め材料として使用する場合には、乾燥炉、加熱炉および巻き取り装置を備えたコンマコーター、ナイフコーター、キスコーター等の慣用のコーティング装置を用いて、この組成物をガラスクロスに連続的に塗布した後、溶剤等を乾燥・蒸散させ、付加反応による硬化の場合には80~200、好ましくは100~150程度に、過酸化物による硬化の場合には100~200、好ましくは110~180程度に加熱して、目止めされたガラスクロスを得る。

【0044】

本発明の熱伝導性シートは、目止めされたガラスクロスシートの両面または片面に上記熱

50

伝導性シリコン組成物をコーティングして熱伝導性硬化層を形成することにより連続的に製造される。例えば、乾燥炉、加熱炉および巻き取り装置を備えたコンマコーター、ナイフコーター、キスコーター等の慣用のコーティング装置を用いて、上記で得られた熱伝導性シリコン組成物を、目止めされたガラスクロスの一方の面(表面とする)に連続的に塗布した後、溶剤等を乾燥・蒸散させ、付加反応による硬化の場合には80~200、好ましくは100~150程度に、過酸化物による硬化の場合には100~200、好ましくは110~180程度に加熱して熱伝導性硬化層を形成する。両面にコーティングする場合には、表面と同様にして、上記ガラスクロスの他方の面(裏側とする)にも熱伝導性硬化層を形成して熱伝導性シートを得る。表側へのコーティングと裏側へのコーティングを一度に行ってもよい。完成した熱伝導性シートは、連続的にロール状に巻き取られる。表面と裏面の伝導性シリコン組成物は、互いに同一であっても異なってもよい。

10

【0045】

こうして得られた熱伝導性シートは、好ましくは、総厚が0.2mmのときの熱抵抗が、ASTM D5470にしたがって測定されるとき、 $1.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下である。また、好ましくは、総厚が0.2mmのときの絶縁破壊電圧が、JIS K6249にしたがって測定されるとき、6kV以上である。上記熱抵抗および絶縁破壊電圧は熱伝導性シートの厚さにほぼ比例する。

【実施例】

【0046】

以下に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

20

【0047】

実施例および比較例で使用した材料は以下の通りである。

(A)成分:

(A-1)平均重合度8000の、ジメチルビニル基で両末端封止したジメチルポリシロキサン

(A-2)平均重合度3000の、ジメチルビニル基で両末端封止したジメチルポリシロキサン

【0048】

(B)成分:2-メチルベンゾイルパーオキサイド

30

【0049】

(C)成分:

(C-1)平均粒径が $1 \mu\text{m}$ であり、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が3質量%以下であり、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が0%の不定形アルミナ

(C-2)平均粒径が $10 \mu\text{m}$ であり、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が3質量%以下であり、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が0%の球状アルミナ

(C-3)(比較用)平均粒径が $10 \mu\text{m}$ であり、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が10質量%であり、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が3質量%である球状アルミナ

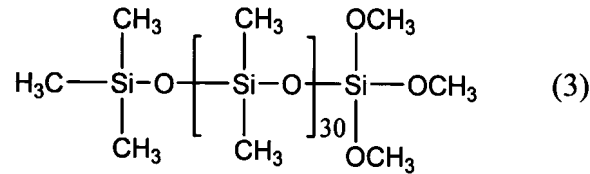
(C-4)(比較用)平均粒径が $20 \mu\text{m}$ であり、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が3%以下であり、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が0%である不定形アルミナ

40

(C-5)平均粒径が $1 \mu\text{m}$ であり、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が3%以下であり、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が0%である破碎状酸化亜鉛

【0050】

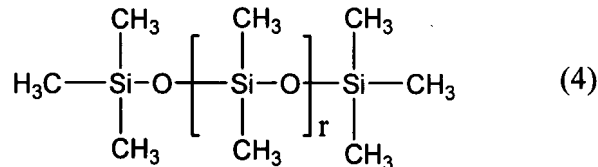
(D)成分:下記式(3)を有する、平均重合度が30であり、片末端がトリメトキシシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサン



【 0 0 5 1 】

(E) 成分：下記式 (4) を有するジメチルポリシロキサン

10

(式中、 $r = 300$)

【 0 0 5 2 】

ガラスクロス：厚みが $40 \mu\text{m}$ で重量が $26 \text{g} / \text{m}^2$

【 0 0 5 3 】

20

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 5

〔熱伝導性シリコン組成物の調製〕

表 1 に示す量 (質量部) の成分をパンバリーミキサーに投入し、20 分間混練りして、熱伝導性シリコン組成物 (ア) ~ (カ) を調製した。

【 0 0 5 4 】

得られたシリコン組成物の硬化物の熱伝導率および硬度を以下の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

熱伝導率

得られたシリコン組成物を、 $60 \times 60 \times 6 \text{mm}$ の金型を用い、硬化後の厚みが 6mm になるように圧力を調整して 160 で 10 分間プレス成形して、 6mm 厚のシート状に硬化させた。熱伝導率計 (TPA - 501、京都電子工業株式会社製の商品名) を用い、2 枚のシートの間にプローブを挟んで該シートの熱伝導率を測定した。

30

硬度

得られたシリコン組成物を、 $60 \times 60 \times 6 \text{mm}$ の金型を用い、硬化後の厚みが 6mm になるように圧力を調整して 160 で 10 分間プレス成形して、 6mm 厚のシート状に硬化させた。このシートを 2 枚重ねたものを試験片としてデュロメータ A 硬度計を用いて硬度を測定した。

【 0 0 5 5 】

〔熱伝導性シートの製造〕

ガラスクロスの目止め

40

上記で得られた熱伝導性シリコン組成物を目止め用組成物として用い、これに、その量の 20 質量 % のトルエンを添加し、プラネタリーミキサーを用いて混練りしてコーティング材を調製した。このコーティング材を、コンマコーターを用いてガラスクロスの片面に塗工することにより、ガラスクロスに目止めを施した。用いたコンマコーターは、幅が 1300mm で、有効オープン長が 15m である。 15m のオープンは 5m ずつ 3 つのゾーンに区切られ、ゾーンごとに温度を調整できるようになっており、コンマ部に近い側から 80 、 150 および 180 とした。塗工速度は $2 \text{m} / \text{分}$ であった。ガラスクロスに上記コーティング材を連続的に塗工し、巻き取ることにより、目止めされたガラスクロスを得た。目止めされたガラスクロスの厚みは $80 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 5 6 】

50

目止めされたガラスクロスへのコーティング

上記で得られた熱伝導性シリコン組成物に、その量の20質量%のトルエンを添加し、プラネタリーミキサーを用いて混練りして得たコーティング材を、上記で得られた目止めされたガラスクロスの一方向の面（表面）に、コンマコーターを用いて、硬化後の厚みが60 μmになるように塗工し、巻き取った。次いで、他方の面（裏面）も同様に塗工し巻き取ることで、総厚200 μmの熱伝導性シートを得た。使用したコンマコーターおよび塗工条件は、上記目止めにおけるものと同じである。なお、比較例5では、目止めされたガラスクロスへの塗工を以下のようにして行った。オープンの温度を、コンマ部に近い側から60、80 および80 とし、塗工速度を2 m / 分とした。オープンの温度を、トルエンを揮発させかつ（B）過酸化物の分解が起こらないような温度に下げることにより、未加硫状態の製品を得た。この未加硫の状態の製品を適当なサイズに切り出し、プレス成形機を用いて、硬化後の厚みが200 μmになるように圧力を調整し、170 / 10分でプレス成形を行うことにより熱伝導性シートを得た。

10

【0057】

得られた熱伝導性シートの熱抵抗および絶縁破壊電圧を以下の方法で測定した。結果を表2に示す。

熱抵抗

A S T M D 5 4 7 0 に従って測定した。

絶縁破壊電圧

J I S K 6 2 4 9 に従って測定した。

20

【0058】

【表 1】

		組成物					
		ア	イ	ウ	エ	オ	カ
(A)成分	A-1	100	70	100	100	100	100
	A-2	0	30	0	0	0	0
(B)成分		20	28	30	35	28	20
(C)成分	C-1	560	560	200	560	560	1100
	C-2	1680	1680	600	0	0	2800
	C-3(比較用)	0	0	0	1680	0	0
	C-4(比較用)	0	0	0	0	1680	0
	C-5	0	50	0	0	0	0
(C)成分の合計		2240	2290	800	2240	2240	3900
(D)成分		40	35	20	40	20	60
(E)成分		15	10	0	15	10	20
シリコン成分((A)+(D)+(E))の量の合計100質量部に対する(C)成分の量(質量部)		1445	1579	666	1445	1723	2167
熱伝導率(W/mK)		3.3	3.3	1.4	3.5	3.7	3.7
デュロメータA硬度		90	85	78	90	91	95

10

20

30

【0059】

【表 2】

		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
目止め用組成物		ア	ア	ウ	イ	ア	ア	ア	ア	ア
熱伝導性硬化層のための組成物	表面	ア	ア	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	エ
	裏面	ア	イ	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	エ
熱抵抗(cm ² ・K/W)		1.33	1.23	1.58	1.12	2.65	2.14	1.92	1.96	1.10
絶縁破壊電圧(kV)		9	9	9	9	10	10	10	10	10

40

【0060】

本発明の熱伝導性シートは、コーティング成形により連続的に製造してロール状に巻き取ったものであり、表 2 から明らかなように、総厚が 0.2 mm のときに、 $1.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下の低い熱抵抗および 6 kV 以上の高い絶縁破壊電圧を有する。

【0061】

50

一方、比較例 1 のシートは、熱伝導性充填材 (C) の量が本発明の範囲より少なく、その結果、熱抵抗が大きかった。粒径 45 μm 以上の粒子の量および粒径 75 μm 以上の粒子の量が本発明の範囲より多い比較例 2 では、シートの表面に粒径の大きいこれらの粒子が突出して表面の滑らかさが損なわれ、熱抵抗が上昇した。平均粒径が本発明の範囲より大きい比較例 3 および充填材の量が多い比較例 4 でも、シート表面の滑らかさが損なわれて熱抵抗が上昇した。比較例 5 のシートは、比較例 2 においてコーティング成形に代えてプレス成形したことのみに異なる。プレス成形することにより、熱抵抗が小さいシートが得られたが、プレス成形では、シートを連続的に製造してロール状に巻き取ることが出来ない。

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 10 月 26 日 (2017.10.26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

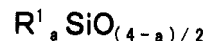
【請求項 1】

熱伝導性樹脂組成物で目止めされたガラスクロスと、該ガラスクロスの両面または片面に積層された熱伝導性シリコン組成物の硬化された層とからなる、熱伝導性シートであって、該熱伝導性シリコン組成物がシリコン成分および熱伝導性充填材 (C) を含み、該熱伝導性充填材 (C) の量が該シリコン成分 100 質量部に対して 1200 ~ 2000 質量部であり、該熱伝導性充填材 (C) が 15 μm 未満の平均粒径を有し、該熱伝導性充填材 (C) において、粒径 45 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 3 質量% であり、かつ粒径 75 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 0.01 質量% であるところの前記熱伝導性シート。

【請求項 2】

前記シリコン成分が、

(A) 下記の平均組成式：



(式中、 R^1 は独立して、置換または非置換の炭素原子数 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基を表わし、 a は 1.90 ~ 2.05 である) を有し、かつ 1 分子中に少なくとも 2 個の、ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである、請求項 1 に記載の熱伝導性シート。

【請求項 3】

前記熱伝導性シリコン組成物が、前記シリコン成分として、

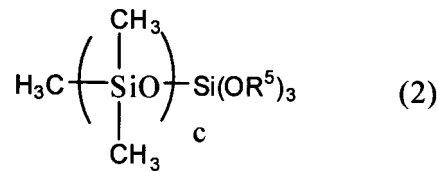
(D) 下記 (D1) および (D2) から選択される 1 以上、

(D1) 下記式 (1)：



(式中、 R^2 は独立して炭素原子数 6 ~ 15 のアルキル基であり、 R^3 は独立して非置換または置換の炭素原子数 1 ~ 12 の 1 価炭化水素基であり、 R^4 は独立して炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 a は 1 ~ 3 の整数、 b は 0 ~ 2 の整数であり、但し $a + b$ は 1 ~ 3 である。) で表わされるアルコキシシラン、および

(D2) 下記式 (2)：



(式中、 R^5 は独立して炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 c は 5 ~ 100 の整数である。) で表わされる、片末端がトリアルコキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン

をさらに含む、請求項 2 に記載の熱伝導性シート。

【請求項 4】

(D) 成分の量が、シリコン成分の量の合計の 0.01 ~ 60 質量% である、請求項 3 に記載の熱伝導性シート。

【請求項 5】

熱伝導性シートの断面において、ガラスクロス層の厚さが 60 μm 以下であり、熱伝導性シート全体の厚さが、熱伝導性シリコン組成物の硬化された層を目止めされたガラスクロスの両面に有する場合には 130 ~ 900 μm であり、片面に有する場合には 80 ~ 500 μm である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

【請求項 6】

前記熱伝導性シリコン組成物の硬化物が 3.0 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

【請求項 7】

前記熱伝導性充填材 (C) が、

(C1) 平均粒径が 0.1 μm 以上 5 μm 未満であり、粒径 45 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 3 質量% であり、かつ粒径 75 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 0.01 質量% であるアルミナ 20 ~ 50 質量%、および

(C2) 平均粒径が 5 μm 以上 15 μm 未満であり、粒径 45 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 3 質量% であり、かつ粒径 75 μm 以上の粒子の量が 0 ~ 0.01 質量% であるアルミナ 50 ~ 80 質量%

からなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

【請求項 8】

(C2) 成分が球状アルミナである、請求項 7 に記載の熱伝導性シート。

【請求項 9】

総厚が 0.2 mm のときの熱抵抗が、ASTM D5470 にしたがって測定される時、1.8 $\text{cm}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

【請求項 10】

総厚が 0.2 mm のときの絶縁破壊電圧が、JIS K6249 にしたがって測定される時、6 kV 以上である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性シート。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明は、熱伝導性樹脂組成物で目止めされたガラスクロスと、該ガラスクロスの両面または片面に積層された熱伝導性シリコン組成物の硬化された層とからなる、熱伝導性シートであって、該熱伝導性シリコン組成物がシリコン成分および熱伝導性充填材 (C) を含み、該熱伝導性充填材の量が該シリコン成分 100 質量部に対して 1200 ~ 2000 質量部であり、該熱伝導性充填材が 15 μm 未満の平均粒径を有し、該熱伝導性充

填材において、粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が $0\sim 3$ 質量%であり、かつ粒径 $75\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の量が $0\sim 0.01$ 質量%であるところの前記熱伝導性シートである。

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 晃洋

群馬県安中市松井田町人見 1 - 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 丸山 貴宏

群馬県安中市磯部二丁目 1 3 番 1 号 株式会社シンコーモールド内

Fターム(参考) 4F072 AB09 AB30 AD47 AE02 AE14 AE23 AF03 AG03 AG16 AH02

AH22 AH25 AJ04 AJ22 AK05 AL12 AL14

4J002 CP031 CP04X CP12W DA016 DE076 DE096 DE136 DE146 DE147 DF016

DJ006 DJ016 FD016 FD017 FD060 FD090 FD14X FD150 FD160 GF00

GQ01 GQ05