

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175275 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 47/00 (2006.01) *C22C 1/10* (2006.01)
H01L 23/373 (2006.01) *H05K 7/20* (2006.01)
C22C 1/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006536

(22) 国際出願日: 2020年2月19日(19.02.2020)

(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 2019-032907 2019年2月26日(26.02.2019) JP
特願 2019-139903 2019年7月30日(30.07.2019) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川野 敏史 (KAWANO, Toshifumi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
平原 聡(HIRAHARA, Satoshi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
森竹 慎治(MORITAKE, Shinji); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: HEAT DISSIPATION MEMBER

(54) 発明の名称: 放熱部材

(57) Abstract: This heat dissipation member has a porous metal and carbon particles filling the pores of the porous metal, wherein the carbon particles contain flaky graphite. When the average pore diameter of the porous metal is denoted by D1 and the average value of the maximum diameters of the carbon particles is denoted by D2, it is preferable to satisfy $D1 \geq D2 \times 1.2$. Said heat dissipation member can be produced by impregnating the porous metal with the dispersion liquid of the carbon particles.

(57) 要約: 多孔質金属と、該多孔質金属の孔内に充填された炭素粒子とを有し、該炭素粒子が薄片状黒鉛を含む放熱部材。多孔質金属の平均孔径をD1、炭素粒子の最大径の平均値をD2としたとき、 $D1 \geq D2 \times 1.2$ であることが好ましい。この放熱部材は、多孔質金属に、炭素粒子の分散液を含浸させることで製造することができる。



WO 2020/175275 A1

明 細 書

発明の名称：放熱部材

技術分野

[0001] 本発明は、各種電子機器や照明機器等において、熱を放出させて温度上昇を防止するために用いられる放熱部材に関する。

背景技術

[0002] ICやLEDなど電子回路からの発熱を拡散して局所的な昇温を防ぐために、放熱部材が用いられている。

[0003] 放熱部材の材料としては、通常、銅（熱伝導率：約400W/m・K）やアルミニウム（熱伝導率：約240W/m・K）などの高熱伝導性の金属が用いられている。放熱部材としては黒鉛シートも用いられている。黒鉛シートの中には熱伝導率1000W/m・Kを超えるものもある。黒鉛シートは、特許文献1に記載されているように、ポリイミドなどの樹脂を高温で焼成することで製造されている。

[0004] 特許文献2には、合金粉と黒鉛粉を混合して混合粉とし、この混合粉を圧縮成形したのち焼結してなる軽合金部材補強用多孔質金属焼結体が記載されている。

[0005] 特許文献3には、グラフェンを多孔性金属発泡体基板上に化学蒸着で成膜し、これを圧縮してグラフェンメタルコンポジットを形成するグラフェンメタルコンポジットの製造方法が記載されている。特許文献3には、このグラフェンメタルコンポジットが熱及び電気伝導性に優れた特性を有することが記載されている。

[0006] 特許文献1：特開2010-215441号公報

特許文献2：特開2003-73755号公報

特許文献3：特表2018-536617号公報

[0007] スマートフォンなどの小型の電子デバイスに用いるためには、放熱部材は熱伝導性に優れるだけでなく、軽量かつ薄肉である必要がある。

[0008] しかし、従来の放熱部材のうち、銅やアルミニウム製のものは熱伝導率が不十分であり、かつ重いために小型のデバイス、例えばスマートフォンなどへの利用には不向きであった。

[0009] 特許文献1では黒鉛を用いている。黒鉛は熱伝導率が大きく、かつ軽量という利点を持つ。しかし、黒鉛は平面的分子構造を持つため、炭素原子が共有結合する平面内では高い熱伝導率を有するものの、その垂直方向（一般にはシートの厚み方向）では10W/m・K程度の低い熱伝導率しか得られない。このため、放熱量を上げるためにシートを厚くしてもシートの厚み方向に熱が伝わらず十分な放熱効果を得ることが難しい。また、黒鉛シートは強度が弱く、取り扱い時に損傷しやすい。さらに樹脂を焼成して黒鉛シートとするには3000℃近辺の高温で長時間処理しなければならないため、作製に要する時間が長く、かつ膨大な電力を要する。

[0010] 特許文献2における多孔質金属焼結体は、合金と黒鉛とが均等に分布したものである。この多孔質金属焼結体は、多孔質金属の孔内に薄片状黒鉛を充填してなる本発明の放熱部材とは構造面から異なる。しかも、特許文献2では熱伝導性を改善する検討はなされていない。

[0011] 特許文献3のグラフェンメタルコンポジットは、特許文献3の図3にも示されているように、多孔性金属発泡体の孔内面にグラフェンの極薄の層が形成されたものである。金属に炭素を複合化することによる熱伝導性の向上効果は十分ではない。

発明の概要

[0012] 本発明は、全方位的に高い熱伝導率を持ち、かつ軽量で、取り扱いに十分な強度を有し、しかも大電力や長時間を要することなく効率的に製造可能な放熱部材を提供することを課題とする。

[0013] 本発明者は、多孔質金属内の孔内に薄片状黒鉛を充填した複合材を用いることで、上記課題を解決することができることを見出した。

即ち、本発明は以下を要旨とする。

[0014] [1] 多孔質金属と、該多孔質金属の孔内に充填された炭素粒子とを有し

、該炭素粒子が薄片状黒鉛を含む放熱部材。

[0015] [2] 前記薄片状黒鉛の厚みが700nm以下である[1]に記載の放熱部材。

[0016] [3] 前記多孔質金属の平均孔径をD1、前記炭素粒子の最大径の平均値をD2としたとき、 $D1 \geq D2 \times 1.2$ である[1]または[2]に記載の放熱部材。

[0017] [4] 前記多孔質金属の平均孔径をD1としたときに、 $D1 \leq 1\text{mm}$ 以下である[3]に記載の放熱部材。

[0018] [5] 前記多孔質金属の平均孔径をD1、前記炭素粒子の最大径の平均値をD2としたとき、 $D2 \times 2000 \geq D1$ である[1]ないし[4]のいずれかに記載の放熱部材。

[0019] [6] 前記多孔質金属の表面の少なくとも一部が炭素粒子で覆われている[1]ないし[5]のいずれかに記載の放熱部材。

[0020] [7] [1]ないし[6]のいずれかに記載の放熱部材の製造方法であり、多孔質金属に、炭素粒子の分散液を含浸させる工程を含む放熱部材の製造方法。

[0021] [8] [1]ないし[6]のいずれかに記載の放熱部材を有するモジュール。

発明の効果

[0022] 多孔質金属の孔内に炭素粒子を充填した複合材よりなる本発明の放熱部材は以下の優れた特長を有する。

- 1) 炭素粒子に由来して高い熱伝導率を有する。
- 2) 炭素粒子の熱伝導が低下する方向は金属の熱伝導で補助できるために全方位的に高い熱伝導率を持つ。
- 3) 炭素粒子の複合化で軽量の放熱部材とすることができる。
- 4) 多孔質金属の孔を厚み方向に向いたものを多くすることで厚み方向に特に高い熱拡散率を得ることができる。
- 5) 柔軟性を持たせることも可能であることから、平坦ではない熱源、例

えば曲面をする熱源に接触させて使用することもできる。

6) 多孔質金属を基体とするため、従来の黒鉛シートに比べ高い機械的強度を持ち、取り扱い時に損傷しにくい。

7) 多孔質金属の製造、製造された多孔質金属内への炭素粒子の充填による本発明の放熱部材の製造は、樹脂を焼成して黒鉛シートを製造する場合に比べ、工程時間が短く、かつ使用する電力も抑制される。

8) 分子間力の強い炭素粒子を用いることで、金属と炭素粒子を、あるいは炭素粒子同士を、有機バインダー等を介さずに分子間力で直接接合できるので、高い熱伝導を得ることができると同時に製造プロセスを簡略化できる。

9) 基体となる多孔質金属は電磁波遮蔽性能や吸音性能を有するものであるため、電磁波遮蔽や吸音といった性能をも併せ持つことができる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0024] 本発明の放熱部材は、多孔質金属と、該多孔質金属の孔内に充填された炭素粒子とを有し、該炭素粒子が薄片状黒鉛を含むことを特徴とする。

[0025] [多孔質金属]

本発明に用いる多孔質金属の構成材料としては、熱伝導率が $100\text{ W/m}\cdot\text{K}$ より高い金属又は合金を用いるのが好ましい。このような高熱伝導率金属としては、例えば Cu、Al、Ag、Au、Mg、Mo、Wなどが挙げられる。特に熱伝導率が $200\text{ W/m}\cdot\text{K}$ より高く、かつ比較的安価なものが好ましい。このようなものとして Cu、Al、Agから選ばれる少なくとも一つが挙げられる。多孔質金属は、これらの金属の2種以上の合金よりなるものであってもよい。

[0026] 本発明に用いる多孔質金属は、放熱部材を軽量にするため、また、十分な量の炭素粒子を内包するために、その空隙率は、好ましくは70%以上であり、より好ましくは75%以上であり、特に好ましくは80%以上であり、最も好ましくは85%以上である。一方、放熱部材の機械的強度を確保する

ために、多孔質金属の空隙率は、99%以下であることが好ましく、97%以下であることがより好ましく、95%以下であることが特に好ましい。

[0027] 多孔質金属の空隙率は、多孔質金属の質量 M (g)と、見掛け体積 V (cm^3)、多孔質金属の構成金属の比重 D (g/cm^3)から下記式により算出される。

$$\text{空隙率 (\%)} = [1 - \{M \div (V \times D)\}] \times 100$$

[0028] 多孔質金属の孔径をある程度確保して炭素粒子を充填し易くする観点から、多孔質金属の気孔の孔径の平均値 D_1 は、0.05mm以上であることが好ましく、0.08mm以上であることがより好ましく、0.1mm以上であることがさらに好ましく、0.12mm以上であることが特に好ましく、0.14mm以上であることが最も好ましい。一方、多孔質金属の強度を確保する観点から、また D_1 が大きすぎると多孔質金属が炭素粒子を保持しきれなくなり欠陥が発生してしまうことから、 D_1 は、2mm以下であることが好ましく、1mm以下であることがより好ましく、0.8mm以下であることがさらに好ましく、0.6mm以下であることが特に好ましく、0.5mm以下であることが最も好ましい。

[0029] 多孔質金属の孔径の平均値 D_1 は、光学顕微鏡ないし走査型電子顕微鏡 (SEM) にて多孔質金属を平面視したときに観察される気孔について測定される20個の孔径の算術平均値である。

[0030] 多孔質金属の孔は連続気孔であることが好ましい。例えばシート状の多孔質金属であれば、孔はシート的一方の面から他方の面まで貫通していることが好ましい。

[0031] 水平に置いたシートの上方から見た孔の形状 (平面視形状) は円形であっても四角形など他の形状であってもよい。

[0032] 多孔質金属シートは、金属シート内に孔が形成された形態でもよいし、金属細線が結合した形態でもよい。多孔質金属シートは、メッシュ状であってもよい。

[0033] 本発明の放熱部材の形状、寸法は、その用途 (適用対象) によって異なり

、特に制限はない。スマートフォンなどの小型の電子デバイスに用いる場合、放熱部材の基体となる多孔質金属は、厚さ 2 mm 以下のシート状であることが好ましい。

シート状の多孔質金属の厚さは十分な熱伝導性を得るために 10 μ m 以上であることが好ましい。シート状の多孔質金属の厚さは、取り扱い時の機械的強度の確保の観点からは 20 μ m 以上であることが好ましい。

[0034] このような多孔質金属の製造方法としては、特に制限されないが、次のような方法などが挙げられる。

- 1) 熔融金属中に発泡剤を入れて凝固させる方法
- 2) 金属粉末を高圧不活性ガス中で加圧焼結する方法
- 3) 金属粉末と発泡剤を混合して加熱する方法
- 4) 熔融金属中にガスを溶解させた後に凝固させる方法
- 5) 金属粉末とバインダーを混合したスラリーに発泡剤を入れスラリーを基板上に塗布してから加熱して発泡させる方法

シート状の放熱部材を製造するにはスラリーを塗布する方法が好ましい。

[0035] [炭素粒子]

炭素粒子としては薄片状黒鉛及び繊維状黒鉛が挙げられるが、本発明では、少なくとも薄片状黒鉛を用いる。分子間力の強い薄片状黒鉛を用いることは各々の粒子のベーサル面、および粒子と金属面とが分子間力で結合して熱伝導性を向上させることができるので好ましい形態である。

[0036] 粒子のベーサル面が結合するために好ましい薄片状黒鉛の厚みの下限は 0.3 nm 以上である。薄片状黒鉛の厚みの上限は特に限定されないが、例えば 700 nm 以下であり、300 nm 以下が好ましく、200 nm 以下がより好ましく、120 nm 以下がさらに好ましく、100 nm 以下がなおさら好ましく、50 nm 以下が特に好ましく、25 nm 以下がとりわけ好ましい。薄片状黒鉛の中でも厚みが 10 nm 以下の薄片状黒鉛、いわゆるグラフェンが最も好ましい。グラフェンの中でも、平均厚み 8 nm 以下のものが好ましく、この厚みは 6 nm 以下がより好ましく、4 nm 以下が最も好ましい。

- [0037] 繊維状の黒鉛としてはカーボンナノチューブ、カーボンファイバーが挙げられる。繊維状黒鉛の好ましい直径（繊維径）は10～100000nmである。
- [0038] 前述の多孔質金属の孔内に炭素粒子が入り込んでいくためには、多孔質金属の平均孔径D1が炭素粒子の最大径の平均値D2より十分大きいことが好ましい。従って、 $D1 \geq D2 \times 1.2$ であることが好ましく、 $D1 \geq D2 \times 1.5$ であることがより好ましく、 $D1 \geq D2 \times 2$ がさらに好ましく、 $D1 \geq D2 \times 5$ が特に好ましく、 $D1 \geq D2 \times 10$ が最も好ましい。
- [0039] 一方で、炭素粒子の最大径の平均値D2に対して多孔質金属の平均孔径D1が過度に大きいものは、多孔質金属の強度が不足する上に炭素粒子間に空隙が発生することによる接触性の低下を防ぎ、引いては放熱性の低下を防ぐ。従って、 $D2 \times 5000 \leq D1$ であることが好ましく、 $D2 \times 2000 \leq D1$ であることがより好ましく、 $D2 \times 1000 \leq D1$ がさらに好ましく、 $D2 \times 500 \leq D1$ が特に好ましく、 $D2 \times 100 \leq D1$ が最も好ましい。
- [0040] 炭素粒子間の接合部は熱抵抗を生じるので、大きい炭素粒子を用いて粒子間接合部の数を減らした方が良い。この観点から、炭素粒子の最大径の平均値D2は、0.1μm以上であることが好ましく、1μm以上であることがより好ましく、3μm以上であることがさらに好ましく、5μm以上であることが特に好ましく、10μm以上であることが最も好ましい。
- [0041] 一方、多孔質金属の孔内に挿入する観点から、D2は、500μm以下であることが好ましく、200μm以下であることがより好ましく、100μm以下であることがさらに好ましく、50μm以下であることが特に好ましく、40μm以下であることがとりわけ好ましく、20μm以下であることが最も好ましい。
- [0042] 炭素粒子の最大径とは、炭素粒子を2枚の平行な板で挟んだ場合に、この2枚の平行な板の間隔が最も大きくなる部分の当該間隔の大きさに該当する。例えば薄片状黒鉛であればそのベーサル面の最も大きい径部分の長さが最大径である。繊維状黒鉛であれば繊維長さが最大径である。

[0043] 炭素粒子の最大径の平均値 D_2 は、例えば炭素粒子の20個以上を走査型電子顕微鏡（SEM）あるいは走査型プローブ顕微鏡（SPM）で観察して測定された値の算術平均値として求められる。

グラフェンの厚みの平均値についても、同様に、20個以上のグラフェン粒子の厚みを走査型電子顕微鏡（SEM）あるいは走査型プローブ顕微鏡（SPM）で観察して測定された値の算術平均値として求めることができる。

[0044] 高い熱伝導率の放熱部材を得るためには、多孔質金属の孔内に充填された炭素粒子は多孔質金属の空隙体積の40%以上を占めていることが好ましい。この割合は、より好ましくは45%以上であり、さらに好ましくは50%以上であり、特に好ましくは55%以上である。一方で、製造上の観点から、多孔質金属の空隙体積を占める炭素粒子の割合は通常95%以下である。

[0045] 十分な熱伝導率を得るために、炭素粒子中の炭素原子は炭素粒子全体の90原子%以上であることが好ましく、より好ましくは95～100原子%である。

[0046] 炭素粒子を多孔質金属の孔内に充填する方法としては、特に制限されないが、次のような方法などが挙げられる。

1) 炭素粒子を分散媒に分散させた分散液に多孔質金属を浸漬して分散液を含浸させた後（キャスト法、ディップコート法など）、該分散液から該多孔質金属を取り出した後に、該多孔質金属から分散媒を除去する方法

2) 炭素粒子を分散媒に分散させた分散液を多孔質金属に塗布（スピコート、ブレードコート、バーコート、ダイコートなど）してから分散媒を除去する方法

3) ろ紙上に多孔質金属を置き、炭素粒子を分散媒に分散させた分散液をこの多孔質金属上に供給し、ろ紙の下部から真空吸引を行って、分散液を多孔質金属の孔内に浸入させ、その後分散媒を除去する真空ろ過法

[0047] 分散媒としては水、アルコール類、アセトンなどが用いられる。分散媒としては、安価でかつ安全性の高い水やエタノール、イソプロピルアルコールといったアルコール類が好ましい。水を用いた場合、多孔質金属を腐食させ

る場合があるのでアルコール類を用いることが特に好ましい。

[0048] 分散液の炭素粒子濃度には特に制限はないが、分散液を効率的に多孔質金属の孔内に浸入させて高い充填率で炭素粒子を充填する観点から0.1～5質量％程度とすることが好ましい。

[0049] 分散液には分散を補助するための分散剤（例えば、BASF社製Pluronic P123）を添加することもできる。分散液には、炭素粒子を結合させるためのバインダー（例えばカルボキシメチルセルロース）を添加することもできる。ただし、これらの有機物を添加すると、その後の加熱焼成による有機物の除去で、有機物の存在していた箇所がボイドとなり、その部分では熱伝導性が得られなくなる。このため、熱伝導性の観点からは、これらの分散剤やバインダーは使用しないことが好ましい。

[0050] 分散液含浸後の分散媒の除去には加熱乾燥、真空乾燥などの方法が用いられる。

[0051] 分散媒の除去後に分散剤等の有機不純物を除去するために多孔質金属の融点以下の温度で加熱することもできる。この加熱温度は通常100～800℃程度である。

[0052] [放熱部材]

放熱部材は熱源と広面積で接触することで伝熱効果を上げることができる。このため、本発明の放熱部材の熱源側表面は平坦であることが好ましい。前述の含浸法で炭素粒子を多孔質金属に充填させた場合は多孔質金属表面を炭素粒子が覆い、平坦化することができる。放熱部材を2つの部材を熱的に結合させる中間層として用いる場合、放熱部材の両面が平坦であることが好ましい。

[0053] 熱源と反対側の放熱部材面から熱を空気等に逃がすためには、熱源と反対側の放熱部材の表面積を大きくすることが好ましい。この場合、熱源と反対側の放熱部材の表面近傍の炭素粒子を除去して多孔質金属を露出させることで表面積を大きくすることができる。

[0054] 放熱部材の表面には炭素粒子が剥落することを防ぐための保護膜を形成し

てもよい。保護膜としては厚さ $10\ \mu\text{m}$ 以下の有機あるいは無機の薄膜を用いることができる。

[0055] [接触層]

放熱部材と熱源やヒートシンクなどとの接触時の熱抵抗を低減するために、放熱部材の片面ないし両面に接触層を設けても良い。接触層は隣接する部材との熱抵抗を低減するために、柔軟性が高く、かつ熱伝導率が比較的高いものであることが好ましい。接触層の好ましい熱伝導率は $1\ \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である。

[0056] 放熱部材がLEDやICなど電気を利用する電気部材と接触する際には、電気部材の短絡を防ぐために接触層は絶縁性のものであることが好ましい。接触層は保護層を兼ねることもできる。

[0057] 接触層の材料の例としてはシリコン樹脂、アクリル樹脂、EPDM（エチレンプロピレンジエンゴム）などが挙げられる。

[0058] 接触層は放熱部材より熱伝導率が低いので、厚すぎると放熱部材の効果が小さくなる。接触層の厚みは放熱部材の厚みの $1/30$ 以上、 $1/5$ 以下であることが好ましい。

[0059] [本発明が効果を奏する理由]

本発明の放熱部材が熱伝導性の効果を奏する理由は、以下のとおり推察される。

多孔質金属内部は、いわば金属の細線で形成されており、その中の特に細い部分が大きな熱抵抗となる。多孔質金属の孔内に炭素粒子を充填することで、そのような熱抵抗部分がなくなり、熱拡散率が向上する。

適切な形状の炭素粒子を多孔質金属の孔内に充填することで、金属と炭素粒子、および炭素粒子同士が分子間力で強く接合し、その間に熱が良好に流れるようになることで全方位的に高い熱拡散率が得られる。

多孔質金属の孔を厚み方向に向いたものを多くすることで厚み方向に特に高い熱拡散率を得ることができる。

実施例

[0060] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0061] 以下の実施例において、多孔質金属としては、以下のものを用いた。

実施例1～4、比較例1, 2, 4: アズワン社製 銅製多孔質金属シート「Cu-MF-30-□50-1」(寸法: 50mm×50mm×厚み1mm、平均孔径: 0.52mm、空隙率: 91%)

実施例5: アズワン社製 銅メッシュ(厚み: 0.38mm、平均孔径: 0.45mm、空隙率: 49%)

実施例6: アズワン社製 銅製多孔質金属シート「Cu-MF-80A-□50-1」(寸法: 50mm×50mm×厚み1mm、平均孔径: 0.26mm、空隙率: 81%)

実施例7: アズワン社製 銀製多孔質金属シート「Ag-MF-80A-□50-1」(寸法: 50mm×50mm×厚み1mm、平均孔径: 0.16mm、空隙率: 85%)

比較例3: アズワン社製 銅メッシュ(厚み: 0.4mm、平均孔径: 1.4mm、空隙率: 76%)

実施例8: シート面に孔を均等に設けた銅製パンチングシート(寸法: 20mm×20mm×厚み0.5mm、平均孔径: 1.0mm、開口率/空隙率: 34%)

実施例9: シート面に孔を均等に設けたアルミニウム製パンチングシート(寸法: 20mm×20mm×厚み1.0mm、平均孔径: 1.0mm、開口率/空隙率: 34%)

[0062] [実施例1]

シグマアルドリッチ社製 製品番号900413の炭素粒子(グラフェン)粉末(最大径の平均値: 25 μ m、厚み: 6~8nm(平均厚み: 7.1 μ m)) 300mgと、イソプロピルアルコール300mLを容器に入れ、超音波バスで2時間超音波を印加することにより分散させた。

[0063] 分散液100mLをペトリ皿に入れ、ここへ20mm×20mm(質量295mg)に切断した多孔質金属シート(アズワン社製 銅製多孔質金属シ

ート「Cu-MF-30-□50-1」（寸法：50mm×50mm×厚み1mm、平均孔径：0.52mm、空隙率：91%）を浸漬させた。このとき多孔質金属シートの下面からも炭素粒子（グラフェン）分散液が入り込むように、多孔質金属シートとペトリ皿の間には100μm厚のPETフィルムをスペーサーとして入れた。1時間浸漬させた後にペトリ皿をオーブンに移動し、イソプロピルアルコールが全て蒸発するまで80℃で加熱した。このようにして分散液をペトリ皿に入れて蒸発させるプロセスを3回繰り返した。

[0064] この結果、多孔質金属シートの孔内に炭素粒子（グラフェン）が充填された複合シートを得ることができた。この複合シートの多孔質金属シートの上面は炭素粒子（グラフェン）で覆われて平坦化されたが下面は多孔質金属と炭素粒子（グラフェン）の両方が現れた面となった。この結果一方の面が平坦であり、他方の面の表面積が大きい複合シートとなった。

[0065] この複合シートを加熱オーブンに入れ200℃で1時間加熱することで有機不純物を除去して放熱部材とした。この放熱部材は柔軟性があり、手で曲げることが可能であった。

[0066] この放熱部材について、炭素粒子（グラフェン）充填前の多孔質金属シートと、炭素粒子（グラフェン）充填後の複合シートの質量差から算出した炭素粒子（グラフェン）の担持量は220mgであった。多孔質金属シートの表面を覆う炭素粒子（グラフェン）分を若干差し引いて、多孔質金属シートの空隙体積を占める炭素粒子（グラフェン）の体積割合は、約60%と算出された。

[0067] [実施例2]

炭素粒子（グラフェン）粉末を、STREM CHEMICALS社製「06-0220」（最大径の平均値：12μm、平均厚み：2.5nm）とした以外は、実施例1と同様にして、複合シートを作成した。

[0068] この放熱部材について、炭素粒子（グラフェン）充填前の多孔質金属シートと、炭素粒子（グラフェン）充填後の複合シートの質量差から算出した炭

素粒子（グラフェン）の担持量は250mgであった。多孔質金属シートの表面を覆う炭素粒子（グラフェン）分を若干差し引いて、多孔質金属シートの空隙体積を占める炭素粒子（グラフェン）の体積割合は、約67%と算出された。

[0069] [実施例3]

炭素粒子（薄片状黒鉛）粉末を、グラフェンプラットフォーム社製「GNH-XZ」（最大径の平均値：2 μ m、平均厚み：130nm）とした以外は、実施例1と同様にして、複合シートを作成した。

[0070] この放熱部材について、炭素粒子（薄片状黒鉛）充填前の多孔質金属シートと、炭素粒子（薄片状黒鉛）充填後の複合シートの質量差から算出した炭素粒子（薄片状黒鉛）の担持量は150mgであった。多孔質金属シートの表面を覆う炭素粒子（薄片状黒鉛）分を若干差し引いて、多孔質金属シートの空隙体積を占める炭素粒子（薄片状黒鉛）の体積割合は、約40%と算出された。

[0071] [実施例4]

炭素粒子（グラフェン）粉末として、天然黒鉛をボールミルで粉砕することで自製したもの（最大径の平均値：0.16 μ m、平均厚み：0.8nm）を用いた以外は、実施例1と同様にして、複合シートを作成した。

[0072] この放熱部材について、炭素粒子（グラフェン）充填前の多孔質金属シートと、炭素粒子（グラフェン）充填後の複合シートの質量差から算出した炭素粒子（グラフェン）の担持量は210mgであった。多孔質金属シートの表面を覆う炭素粒子（グラフェン）分を若干差し引いて、多孔質金属シートの空隙体積を占める炭素粒子（グラフェン）の体積割合は、約57%と算出された。

[0073] [実施例5]

多孔質金属シートとして、アズワン社製 銅メッシュ（厚み：0.38mm、平均孔径：0.45mm、空隙率：49%）を用いた以外は、実施例2と同様にして、複合シートを作成した。

[0074] の放熱部材について、炭素粒子（グラフェン）充填前の多孔質金属シートと、炭素粒子（グラフェン）充填後の複合シートの質量差から算出した炭素粒子（グラフェン）の担持量は150mgであった。多孔質金属シートの表面を覆う炭素粒子（グラフェン）分を若干差し引いて、多孔質金属シートの空隙体積を占める炭素粒子（グラフェン）の体積割合は、約75%と算出された。

[0075] [実施例6]

多孔質金属シートとして、アズワン社製 銅製多孔質金属シート「Cu-MF-80A-□50-1」（寸法：50mm×50mm×厚み1mm、平均孔径：0.26mm、空隙率：81%）を用いた以外は、実施例2と同様にして、複合シートを作成した。

[0076] この放熱部材について、炭素粒子（グラフェン）充填前の多孔質金属シートと、炭素粒子（グラフェン）充填後の複合シートの質量差から算出した炭素粒子（グラフェン）の担持量は200mgであった。多孔質金属シートの表面を覆う炭素粒子（グラフェン）分を若干差し引いて、多孔質金属シートの空隙体積を占める炭素粒子（グラフェン）の体積割合は、約60%と算出された。

[0077] [実施例7]

多孔質金属シートとして、アズワン社製 銀製多孔質金属シート「Ag-MF-80A-□50-1」（寸法：50mm×50mm×厚み1mm、平均孔径：0.16mm、空隙率：85%）を用いた以外は、実施例2と同様にして、複合シートを作成した。

[0078] この放熱部材について、炭素粒子（グラフェン）充填前の多孔質金属シートと、炭素粒子（グラフェン）充填後の複合シートの質量差から算出した炭素粒子（グラフェン）の担持量は230mgであった。多孔質金属シートの表面を覆う炭素粒子（グラフェン）分を若干差し引いて、多孔質金属シートの空隙体積を占める炭素粒子（グラフェン）の体積割合は、約67%と算出された。

[0079] [比較例 1]

炭素粒子（グラフェン）粉末として、Luxor社製（型番無し）のもの（最大径の平均値：330 μm 、平均厚み：1.6 nm）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして複合シートの作成を試みたが、多孔質金属シートの孔内部に炭素粒子（グラフェン）粉末を十分に充填することはできなかった。

[0080] [比較例 2]

炭素粒子（グラフェン）粉末を、XG SCIENCES社製「XGnP C-500」（最大径の平均値：0.12 μm 、平均厚み：2.8 nm）とした以外は、実施例 1 と同様にして複合シートの作成を試みたが、多孔質金属シートの孔内部に炭素粒子（グラフェン）粉末を十分に充填することはできなかった。

[0081] [比較例 3]

多孔質金属シートとして、アズワン社製 銅メッシュ（厚み：0.4 mm、平均孔径：1.4 mm、空隙率：76%）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして複合シートの作成を試みたが、多孔質金属シートの孔内部に炭素粒子（グラフェン）粉末を十分に充填することはできなかった。

[0082] [比較例 4]

炭素粒子を、天然黒鉛を実施例 4 におけるより短時間のボールミル粉砕で自製した炭素粒子（最大径の平均値：9 μm 、平均厚み：750 nm）とした以外は、実施例 1 と同様にして複合シートの作成を試みたが、多孔質金属シートの孔内部に炭素粒子を十分に充填することはできなかった。

[0083] [実施例 8]

多孔質金属シートとして、シート面に孔を均等に設けた銅製パンチングシート（寸法：20 mm×20 mm×厚み0.5 mm、平均孔径：1.0 mm、開口率/空隙率：34%）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、複合シートを作成した。この放熱部材において、多孔質金属シートの空隙体積を占める炭素粒子（グラフェン）の体積割合は95%であった。

[0084] [実施例 9]

多孔質金属シートとして、シート面に孔を均等に設けたアルミニウム製パンチングシート（寸法：20 mm×20 mm×厚み1.0 mm、平均孔径：1.0 mm、開口率／空隙率：34%）を用いた以外は、実施例2と同様に、複合シートを作成した。この放熱部材において、多孔質金属シートの空隙体積を占める炭素粒子（グラフェン）の体積割合は93%であった。

[0085] [孔内への充填性評価]

実施例1～9及び比較例1～4における炭素粒子の多孔質金属シートの孔内への充填性を、目視でシートの透過光を見ることにより充填状態および剥離状態として確認し、以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

A：欠陥なく充填することができ、充填後、以下の剥離試験で剥離しない。

B：欠陥なく充填することができるが、充填後、以下の剥離試験で一部剥離する。

C：炭素粒子を孔内部に十分に充填できない。

[0086] <剥離試験>

剥離試験は、スリーエムジャパン社製メンディングテープ（12 mm幅）をシート表面に接着した後、一気に剥がすことにより行った。

[0087] [熱拡散率の測定]

実施例1で得られた放熱部材の熱拡散率を株式会社ベテル製サーモウェーブアナライザTA3で測定したところ、シート面内方向に $6.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{秒}$ 、厚み方向には $3.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{秒}$ の熱拡散率が得られた。銅の熱拡散率は $1.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{秒}$ であるので、銅の約1/6の重さで柔軟性のある放熱部材によって、面内方向には銅の約半分、厚み方向には約1/3の熱拡散率を得ることができた。

同様に実施例2～9で得られた放熱部材についてもシート面内方向と厚み方向の熱拡散率を測定し、結果を表1に示した。

特に、実施例2および実施例4～9の厚みが薄い炭素粒子（グラフェン）を用いたものでは厚み方向の熱拡散率が特に高くなっている。薄い炭素粒子

(グラフェン)は分子間力が強いため、厚み方向に多く向いた多孔質金属シートの孔に沿って炭素粒子(グラフェン)が配列するものと考えられる。

[0088] [表1]

	D1 (mm)	D2 (μ m)	D1/D2	炭素粒子 平均厚み (nm)	孔内への 充填性	熱拡散率($\text{m}^2/\text{秒}$)	
						シート面内方向	厚み方向
実施例1	0.52	25	21	7.1	A	6.3×10^{-5}	3.8×10^{-5}
実施例2	0.52	12	43	2.5	A	1.7×10^{-5}	2.3×10^{-4}
実施例3	0.52	2	260	130	B	2.7×10^{-5}	8.5×10^{-6}
実施例4	0.52	0.16	3250	0.8	A	2.7×10^{-5}	3.8×10^{-5}
実施例5	0.45	12	38	2.5	A	4.5×10^{-5}	2.6×10^{-4}
実施例6	0.26	12	22	2.5	A	2.5×10^{-5}	1.6×10^{-4}
実施例7	0.16	12	13	2.5	A	5.3×10^{-5}	1.3×10^{-4}
比較例1	0.52	330	1.6	1.6	C		
比較例2	0.52	0.12	4333	2.8	C		
比較例3	1.4	12	117	2.5	C		
比較例4	0.52	9	58	750	C		
実施例8	1	12	83	2.5	A	8.4×10^{-5}	2.5×10^{-4}
実施例9	1	12	83	2.5	A	1.9×10^{-5}	2.1×10^{-4}

[0089] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2019年2月26日付で出願された日本特許出願2019-032907及び2019年7月30日付で出願された日本特許出願2019-139903に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明の放熱部材は、全方位的に高い熱伝導率を持ち、かつ軽量で、取り扱いに十分な強度を有し、しかも大電力や長時間を要することなく効率的に製造することができる。このため、本発明の放熱部材は、スマートフォン、PCなど電子機器の筐体、電子回路基板、LED照明機器、さらにモーター等の放熱の用途に好適に用いることができる。本発明の放熱部材は、柔軟性を持たせることも可能であることから、発熱体と金属ヒートシンクの間を熱

的に接続する、いわゆるT I M部材として用いることもできる。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質金属と、該多孔質金属の孔内に充填された炭素粒子とを有し、該炭素粒子が薄片状黒鉛を含む放熱部材。
- [請求項2] 前記薄片状黒鉛の厚みが700nm以下である請求項1に記載の放熱部材。
- [請求項3] 前記多孔質金属の平均孔径を D_1 、前記炭素粒子の最大径の平均値を D_2 としたとき、 $D_1 \geq D_2 \times 1.2$ である請求項1または2に記載の放熱部材。
- [請求項4] 前記多孔質金属の平均孔径を D_1 としたときに、 $D_1 \leq 1\text{mm}$ 以下である請求項3に記載の放熱部材。
- [請求項5] 前記多孔質金属の平均孔径を D_1 、前記炭素粒子の最大径の平均値を D_2 としたとき、 $D_2 \times 2000 \geq D_1$ である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の放熱部材。
- [請求項6] 前記多孔質金属の表面の少なくとも一部が炭素粒子で覆われている請求項1ないし5のいずれか1項に記載の放熱部材。
- [請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の放熱部材の製造方法であり、多孔質金属に、炭素粒子の分散液を含浸させる工程を含む放熱部材の製造方法。
- [請求項8] 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の放熱部材を有するモジュール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 47/00(2006.01)i; H01L 23/373(2006.01)i; C22C 1/08(2006.01)i; C22C 1/10(2006.01)i; H05K 7/20(2006.01)i

FI: H01L23/36 M; C22C1/10 E; C22C47/00 Z; H05K7/20 B; H05K7/20 D; H05K7/20 F; C22C1/08 A.; C22C1/08 F

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)

C22C47/00; H01L23/373; C22C1/08; C22C1/10; 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2016-181644 A (HEIAN MFG. CO., LTD.) 13.10.2016 (2016-10-13) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2005-235968 A (TOSHIBA CORP.) 02.09.2005 (2005-09-02) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2014-95114 A (KITAGAWA INDUSTRIES CO., LTD.) 22.05.2014 (2014-05-22) entire text, all drawings	1-8



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
13 May 2020 (13.05.2020)

Date of mailing of the international search report
26 May 2020 (26.05.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006536

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-181644 A	13 Oct. 2016	(Family: none)	
JP 2005-235968 A	02 Sep. 2005	(Family: none)	
JP 2014-95114 A	22 May 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 47/00(2006.01)i; H01L 23/373(2006.01)i; C22C 1/08(2006.01)i; C22C 1/10(2006.01)i; H05K 7/20(2006.01)i FI: H01L23/36 M; C22C1/10 E; C22C47/00 Z; H05K7/20 B; H05K7/20 D; H05K7/20 F; C22C1/08 A; C22C1/08 F		
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）） C22C47/00; H01L23/373; C22C1/08; C22C1/10; 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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 2016-181644 A（株式会社平安製作所）13.10.2016（2016-10-13） 全文、全図	1-8
A	JP 2005-235968 A（株式会社東芝）02.09.2005（2005-09-02） 全文、全図	1-8
A	JP 2014-95114 A（北川工業株式会社）22.05.2014（2014-05-22） 全文、全図	1-8
☐ 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 13.05.2020		国際調査報告の発送日 26.05.2020
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） 庄司 一隆 5F 1215 電話番号 03-3581-1101 内線 3516

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/JP2020/006536

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-181644	A	13.10.2016	(ファミリーなし)	
JP	2005-235968	A	02.09.2005	(ファミリーなし)	
JP	2014-95114	A	22.05.2014	(ファミリーなし)	