

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6011390号
(P6011390)

(45) 発行日 平成28年10月19日 (2016.10.19)

(24) 登録日 平成28年9月30日 (2016.9.30)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 101/06 (2006.01)

C O 8 L 101/06

C O 8 K 7/16 (2006.01)

C O 8 K 7/16

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

C O 8 J 3/12 (2006.01)

C O 8 J 3/12 1 O 1

C O 9 K 5/00 (2006.01)

C O 8 J 3/12 C E R

請求項の数 7 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-36098 (P2013-36098)
 (22) 出願日 平成25年2月26日 (2013.2.26)
 (65) 公開番号 特開2014-162873 (P2014-162873A)
 (43) 公開日 平成26年9月8日 (2014.9.8)
 審査請求日 平成27年10月9日 (2015.10.9)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目7番1号
 (72) 発明者 中里 睦
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキＳＣホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 岸 大将
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキＳＣホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 坂口 香織
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキＳＣホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 坂本 大気
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキＳＣホールディングス株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易変形性凝集体、熱伝導性樹脂組成物、熱伝導性部材、および熱伝導性接着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均一次粒子径が 0.1 ~ 10 μm の球状の熱伝導性粒子 (A) 100 重量部と、
 イミノ基、アミド基およびアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基を
 有する有機結着剤 (B) 0.1 ~ 30 重量部とを含む、

平均粒子径が 2 ~ 100 μm 、圧縮変形率 10 % に要する平均圧縮力が 5 mN 以下であ
 ることを特徴とする易変形性凝集体 (D)。

(但し、下記 (ア)、(イ) の場合を除く。

(ア) 平均一次粒子径が 5 μm のアルミナ粒子 100 重量部と、ポリビニルピロリドン 1
 0 重量部とを含み、平均粒子径が 40 μm 、平均圧縮力が 2 mN である易変形性凝集体。

(イ) 平均一次粒子径が 2 μm のアルミナ粒子 100 重量部と、ポリウレタン樹脂 2 重量
 部とを含み、平均粒子径が 20 μm 、平均圧縮力が 0.5 mN である易変形性凝集体。) 10

【請求項 2】

請求項 1 記載の易変形性凝集体 (D) 20 ~ 90 体積%と、バインダー樹脂 (E) 10
 ~ 80 体積%と、前記バインダー樹脂 (E) を溶解する溶剤 (F) と、を含有することを
 特徴とする熱伝導性樹脂組成物 (G)。

【請求項 3】

有機結着剤 (B) が、前記溶剤 (F) に溶解しないことを特徴とする請求項 2 記載の熱
 伝導性樹脂組成物 (G)。

【請求項 4】

有機結着剤（Ｂ）が、水溶性樹脂であり、バインダー樹脂（Ｅ）が非水溶性樹脂であることを特徴とする請求項２または３記載の熱伝導性樹脂組成物（Ｇ）。

【請求項５】

請求項２～４いずれか１項に記載の熱伝導性樹脂組成物（Ｇ）から溶剤（Ｆ）が除去されてなる熱伝導性部材（Ｈ）。

【請求項６】

請求項５記載の熱伝導性部材（Ｈ）を加圧してなることを特徴とする熱伝導性部材（Ｉ）。

【請求項７】

剥離フィルムと、請求項５記載の熱伝導性部材（Ｈ）または請求項６記載の熱伝導性部材（Ｉ）を具備する熱伝導性接着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電子機器の熱を逃がすための熱伝導性部材の形成に好適に使用できる熱伝導性変形性凝集体、熱伝導性樹脂組成物、および熱伝導部材に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、エレクトロニクス分野の発展が目覚しく、特に電子機器の小型化、軽量化、高密度化、高出力化が進み、これらの性能に対する要求がますます高度なものとなっている。電子回路の小型化、高密度化のために高絶縁性や信頼性が求められるほか、特に、電子機器の高出力化に伴う発熱による電子機器の劣化防止のための放熱性向上が強く求められている。

エレクトロニクス分野では絶縁材として高分子材料が好適に用いられており、放熱性を向上させるため、高分子材料の熱伝導性の向上が望まれるようになった。しかし、高分子材料の熱伝導性向上には限界があったため、熱伝導性粒子を高分子材料に混合し、放熱性を向上させる方法が開発された。また、近年は、熱伝導性部材として、それらをシート状に成形した熱伝導性を有する接着シートや、粘着シートとしての利用も検討されている。

【０００３】

例えば、特許文献１には、層状珪酸塩が均一分散されたナノコンポジットポリアミド樹脂と、熱伝導性無機フィラーとを含有する成形用樹脂が開示されている。熱伝導性無機フィラーとしては、アルミナ、酸化マグネシウム、シリカ、酸化亜鉛、窒化ホウ素、炭化珪素、窒化珪素などが開示されている。

従来よりも少ない使用量で成形体に熱伝導性を付与できるよう、熱伝導性無機フィラーには、熱伝導性の向上が求められている。

【０００４】

特許文献２には、平均粒子径が１０μm以下の高熱伝導性粒子を、造粒、焼結することにより、熱伝導性を向上させた平均粒子径が３～８５μmの球状の複合粒子を得、前記複合粒子の利用が提案されている。

具体的には、アルミナや窒化アルミニウムや結晶性シリカ等の熱伝導性粒子を、シランカップリング剤や熱硬化性樹脂でコーティング処理した後、低くても８００℃、通常は１０００～２８００℃の熱伝導性粒子の融点近い温度で焼結し、球状の複合粒子を得る方法が提案されている（[０００９]、[００２１]～「００２２」、[００２８]～[００３２]参照）。

特許文献２によれば、複合粒子の凝集力を高めるために焼結すると開示する。しかし、造粒後、熱伝導性粒子の融点近い温度で焼結する結果、造粒の際使用したバインダーは消失してしまい、焼結後の複合粒子の凝集力は決して高くなく、むしろ焼結後の複合粒子は脆くて造粒状態を維持できず、崩壊し易い。

あるいは、融点以上の温度で十分焼結すれば、熱伝導性粒子同士が癒着一体化するので、凝集力の高いものを得ることはできる。しかし、癒着一体化の結果、巨大な硬い粒子と

10

20

30

40

50

になってしまう。

【 0 0 0 5 】

特許文献 3 には、アルミナ、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム等の無機質粉末と熱硬化性樹脂組成物とを含み、粉末、造粒粉末、顆粒状態に加工されてなる粉体組成物の利用が提案されている。しかし、この方法で用いている無機質粉末はサイズが大きいほか、熱硬化性樹脂組成物を使用しているため、凝集体内で樹脂が硬化するため、得られるのは強固な結合をもった硬い粉体組成物である。

【 0 0 0 6 】

特許文献 4 には、アルミナ粒子粉末の表面を表面改質剤で被覆した後、前記表面改質剤被覆粒子表面に炭素粉末を付着させた複合粒子粉末を、窒素雰囲気下で 1 3 5 0 ~ 1 7 5 0 にて加熱焼成する窒化アルミニウムの製造方法が開示されている（特許請求の範囲、[0 0 3 4]、[0 0 4 2]、[0 0 4 6] ~ [0 0 4 9]」参照）。

【 0 0 0 7 】

特許文献 5 には、平均粒子径が 1 0 ~ 5 0 0 μm かつ気孔率が 0 . 3 % 以上の球状窒化アルミニウム焼結粉が開示されている。具体的には一次粒子径が 0 . 1 ~ 0 . 8 μm の粉末を全量の 1 0 重量 % 以上含む窒化アルミニウム粉末と、酸化リチウムや酸化カルシウム等の焼結助剤とを含むスラリーを噴霧乾燥し、さらに 1 4 0 0 ~ 1 8 0 0 で焼成する、前記球状窒化アルミニウム焼結粉の製造方法が記載されている（請求項 1、4、[0 0 3 5] 参照）。

特許文献 4、5 の場合も、特許文献 2 の場合と同様に、非常に高温で焼結する上、焼結助剤等と窒化アルミニウムとが強固に結合するため、得られるのは、凝集体としては硬い窒化アルミニウムか、あるいは焼結して一体化された巨大で硬い窒化アルミニウム粒子である。

【 0 0 0 8 】

特許文献 6 には、鱗片状窒化ホウ素の一次粒子を等方的に凝集させた二次凝集粒子の利用が開示されている。

具体的には、鱗片状窒化ホウ素を 1 8 0 0 前後にて仮焼きした後、粉碎してなる一次粒子から形成される顆粒を 2 0 0 0 で焼成し、気孔率が 5 0 % 以下、平均気孔径が 0 . 0 5 ~ 3 μm の二次凝集体を得る方法が開示されている（[0 0 1 4]、[0 0 2 6]、[0 0 2 7] 参照）。

【 0 0 0 9 】

特許文献 7 には、不規則形状の非球状窒化ホウ素粒子を凝集させた球状窒化ホウ素凝集体の利用が開示されている。

【 0 0 1 0 】

特許文献 8 には、窒化珪素質焼結体の利用が開示され、特許文献 9 には焼結処理してなる球状酸化亜鉛粒子粉末の利用が開示されている。

【 0 0 1 1 】

一方、熱伝導性粒子を使用した熱伝導性部材としては、例えば、特許文献 1 0 や 1 1 には無機粒子を使用した熱伝導性接着シートが開示されている。これら熱伝導性部材の熱伝導性を高めるためには、粒子の充填率を上げることが効果的であるが、粒子量の増加に伴い、高分子材料成分が減少するため、成膜性、基材追従性の低下が起こってしまう。また、特に接着シート用途においては、充填率を高めることにより接着成分が減少し、接着性が失われてしまうといった課題があった。

【 0 0 1 2 】

そこで、特許文献 1 2 や 1 3 のように、粒子の充填率が低い状態で粒子の接触（熱伝パス）を形成させるため、熱伝導性部材に磁場や電場をかけて粒子の配向制御する方法が報告されている。しかし、これらの手法は、工業化を考えたときに実用的なものではない。

【 0 0 1 3 】

また、特許文献 1 4 では、二次粒子を塗膜中に近接して配置させた三次集合体を形成し、低充填量で、高熱伝導性を発現する試みも報告されている。この報告でも、造粒のため

10

20

30

40

50

の結着剤にはシランカップリング剤が使用されており、該二次粒子を150、4時間以上乾燥させ、カップリング反応させることで、造粒体としての操作性を向上させている反面、粒子の柔軟性は失われている。そのため、熱伝導性、接着強度とも不十分である。

【0014】

このように、従来の熱伝導性粒子やその二次粒子（凝集体）を用いた熱伝導性樹脂組成物や熱伝導性シートでは、高い熱伝導性を有し、かつ優れた成膜性、基材追従性および接着性を達成することは困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開2006-342192号公報

【特許文献2】特開平9-59425号公報

【特許文献3】特開2000-239542号公報

【特許文献4】特開2006-256940号公報

【特許文献5】特開2006-206393号公報

【特許文献6】特開2010-157563号公報

【特許文献7】特表2008-510878号公報

【特許文献8】特開2007-039306号公報

【特許文献9】特開2009-249226号公報

【特許文献10】特開平6-162855号公報

【特許文献11】特開2004-217861号公報

【特許文献12】特開2006-335957号公報

【特許文献13】特開2007-332224号公報

【特許文献14】特開2010-84072号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、高い熱伝導性を有し、優れた成膜性および基材追従性を有する熱伝導性易変形性凝集体や熱伝導性部材および、さらに接着性に優れる接着シートを作製するための、熱伝導性樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

すなわち、本発明は、平均一次粒子径が0.1~10 μ mの球状の熱伝導性粒子（A）100重量部と、窒素原子を有する有機結着剤（B）0.1~30重量部と、を含む平均粒子径が2~100 μ m、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力が5mN以下であることを特徴とする易変形性凝集体（D）に関する。

また、本発明は、易変形性凝集体（D）20~90体積%と、バインダー樹脂（E）10~80体積%と、前記バインダー樹脂（E）を溶解する溶剤（F）と、を含有することを特徴とする前記熱伝導性樹脂組成物（G）に関する。

また、本発明は、窒素原子を有する有機結着剤（B）が、前記溶剤（F）に溶解しないことを特徴とする前記熱伝導性樹脂組成物（G）に関する。

また、本発明は、窒素原子を有する有機結着剤（B）が、水溶性樹脂であり、バインダー樹脂（E）が非水溶性樹脂であることを特徴とする前記熱伝導性樹脂組成物（G）に関する。

また、本発明は、前記熱伝導性樹脂組成物（G）から溶剤（F）が除去されてなる熱伝導性部材（H）に関する。

また、本発明は、前記熱伝導性部材（H）を加圧してなることを特徴とする熱伝導性部材（I）に関する。

さらに、本発明は、剥離フィルムと、前記熱伝導性部材（H）または請求項6記載の熱伝導性部材（I）を具備する熱伝導性接着シートに関する。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0018】

本発明の易変形性凝集体を用いることにより、より少ない使用量で従来と同程度の熱伝導性を熱伝導部材に付与したり、あるいは従来と同程度の使用量でより高い熱伝導性を熱伝導部材に付与することができる。

また、本発明の熱伝導性樹脂組成物は、熱伝導性の高い易変形性凝集体を使用しているため、高い熱伝導性、優れた成膜性、基材追従性を有する熱伝導性部材および、さらに接着性に優れた接着シートを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

10

【図1】平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ の熱伝導性粒子(A)、平均一次粒子径が $10\mu\text{m}$ の熱伝導性粒子(A)、および、平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ の熱伝導性粒子(A)を窒素原子を有する有機結着剤(B)で凝集させた平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の易変形性凝集体(D)の、圧縮変形率と圧縮力との関係を示す図である。

【図2】平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ の熱伝導性粒子(A)のSEM写真。

【図3a】平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ の熱伝導性粒子(A)を窒素原子を有する有機結着剤(B)で凝集させた平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の易変形性凝集体(D)を含有する熱硬化性シートの平面のSEM写真。

【図3b】図3aの熱硬化性シートを加圧下に熱硬化した硬化物の平面のSEM写真。

【図3c】図3aの熱硬化性シートを加圧下に熱硬化した硬化物の断面のSEM写真。

20

【図4】平均一次粒子径 $10\mu\text{m}$ の熱伝導性粒子(A)のSEM写真。

【発明を実施するための形態】

【0020】

<易変形性凝集体(D)>

本発明の易変形性凝集体(D)は、平均一次粒子径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の球状の熱伝導性粒子(A)100重量部と、窒素原子を有する有機結着剤(B)0.1~30重量部とを含み、平均粒子径が $2\sim 100\mu\text{m}$ 、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力が5mN以下である。

【0021】

本発明における「易変形性」とは、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力が5mN以下であることをいう。圧縮変形率10%に要する平均圧縮力とは、圧縮試験により測定した、粒子を10%変形させるための荷重の平均値のことであり、例えば、微小圧縮試験機(株式会社島津製作所製、MCT-210)で測定することができる。

30

具体的には、測定対象のごく少量の試料を顕微鏡にて拡大し、任意の一粒を選択し、該測定対象粒子を加圧圧子の下部に移動させ、前記加圧圧子に負荷を加え、前記測定対象粒子を圧縮変形させる。前記試験機は、前記測定対象粒子の圧縮変位を計測するための検出器を、前記加圧圧子の上部に備えている。前記検出器にて、前記測定対象粒子の圧縮変位を計測し、変形率を求める。そして、前記測定対象粒子を10%圧縮変形するために要する圧縮力(以下、「10%圧縮変形力」とも略す)を求める。任意の他の測定対象粒子について、同様にして「10%圧縮変形力」を求め、10個の測定対象粒子についての「10%圧縮変形力」の平均値を「圧縮変形率10%に要する平均圧縮力」とする。

40

なお、本発明の易変形性凝集体(D)は、後述するように小さな熱伝導性粒子(A)が複数集合した状態のものであるが、圧縮変形率の測定においては凝集体を一粒の単位とする。

【0022】

図1は、図2および図4に示すような凝集させていない熱伝導性粒子(A)と、図2に示すような熱伝導性粒子(A)を凝集させた易変形性凝集体(D)、についての圧縮変形率と圧縮力との関係を示す図である。易変形性凝集体(D)の大きさは、図4に示す熱伝導性粒子(A)の大きさと同程度である。

図1に示す通り、凝集させていない熱伝導性粒子(A)は、ごく僅かに変形させるため

50

に大きな力を要する。一方、図 2 と同じの大きさの熱伝導性粒子 (A) を図 4 の熱伝導性粒子 (A) と同程度の大きさに凝集させた場合、図 1 に示す通り、はるかに小さな力で変形させることができる。

即ち、本発明の凝集体 (D) は、「易変形性」凝集体である。

図 3 a は、本発明の凝集体 (D) を含む熱伝導性部材の一種である熱硬化性シートの平面の SEM 写真であり、図 3 b は、熱伝導性部材 (H) を加圧下に熱硬化した硬化物の平面の SEM 写真であり、図 3 c は硬化物の断面の SEM 写真である。図 3 a、b、c から、本発明の凝集体 (D) が「易変形性」凝集体であることが確認できる。

なお、本発明の凝集体 (D) が「易変形性」であるが故に、熱伝導性に優れる理由については、後述する。

10

【0023】

< 熱伝導性粒子 (A) >

熱伝導性粒子 (A) は熱伝導性を有するものであれば特に限定されず、例えば、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化ホウ素等の金属窒化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸金属塩、ケイ酸カルシウム等のケイ酸金属塩、水和金属化合物、結晶性シリカ、非結晶性シリカ、炭化ケイ素またはこれらの複合物、金、銀等の金属、カーボンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブ、炭素繊維等の炭素化合物等が挙げられる。

20

これらは、1 種を単独で用いても良く、2 種以上を併用することもできる。

【0024】

また、熱伝導性粒子 (A) の形状は、特に限定されず、例えば、球状、扁球状、板状、多角形、ワイヤー状、不定形等が挙げられる。

これらは、1 種を単独で用いても良く、2 種以上を併用することもできる。

【0025】

電子回路用途で用いる場合は、絶縁性を有していることが好ましく、金属酸化物、金属窒化物が好適に用いられ、なかでも熱伝導率の観点から、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素がより好適に用いられる。

30

得られる易変形性凝集体 (D) を電子材料用途等に用いる場合には、熱伝導性粒子 (A) としては、加水分解されにくい酸化アルミニウムがより好ましい。

また、耐加水分解性を向上するための処理を予め施した窒化アルミニウム等の金属窒化物を用い、易変形性凝集体 (D) を得れば、得られた易変形性凝集体 (D) は、電子材料用途等に用いることもできる。

【0026】

熱伝導性粒子 (A) は、得られる易変形性凝集体 (D) の空隙の少なさ、変形しやすさの点で球状であることが重要である。つまり、球状粒子を用いると、空隙の少ない密な易変形性凝集体 (D) を得ることができる。易変形性凝集体 (D) 内の空隙は、熱伝導性を悪化させるので、空隙の生成をできるだけ防止することは、熱伝導性向上の点で重要である。また、熱伝導性粒子 (A) が球状であると、凝集体内の熱伝導性粒子 (A) 同士の粒子間の摩擦係数が小さい。その結果、凝集体に力が加えられた際、凝集体内の熱伝導性粒子 (A) の位置関係が容易に変化し、凝集体が崩壊することなく変形し易い。

40

一方、板状や針状の熱伝導性粒子を用いた場合、得られるのは、空隙の多い凝集体であって、凝集体内の構成粒子同士の摩擦が大きく、変形しにくい凝集体となる。

【0027】

なお、本発明において球状であるとは、例えば、「円形度」であらわすことができ、この円形度とは、粒子を SEM 等で撮影した写真から任意の数の粒子を選び、粒子の面積を

50

S、周囲長をLとしたとき、(円形度) = $4 \pi S / L^2$ として表すことができる。円形度を測定するには、各種画像処理ソフト、または画像処理ソフトを搭載した装置を使用することができるが、本発明では、東亜医用電子(株)製フロー式粒子像分析装置FPIA-1000を用いて粒子の平均円形度を測定した際の平均円形度が0.9~1のものをいう。好ましくは、平均円形度が0.96~1である。

【0028】

易変形性凝集体(D)を得るために用いられる熱伝導性粒子(A)は、平均一次粒子径が0.1~10 μm であり、0.3~10 μm であることが望ましい。一種類の大きさの熱伝導性粒子(A)を用いる場合には、平均一次粒子径が0.3~5 μm のものをを用いることが好ましい。大きさの異なる複数の種類の熱伝導性粒子(A)を用いることもでき、その場合には、比較的小さなものと比較的大きなものを組み合わせて用いることが、凝集体内の空隙率を減らすという点で好ましい。

平均一次粒子径が小さ過ぎると、凝集体内における一次粒子同士の接点が多くなり、接触抵抗が大きくなるため熱伝導性が低下する傾向にある。一方、平均一次粒子径が大き過ぎると凝集体を作成しようとしても崩壊し易く、凝集体自体が形成されにくい。

なお、本発明における熱伝導性粒子(A)の平均一次粒子径は、粒度分布計(例えば、Malvern Instruments社製、マスターサイザー2000)で測定したときの値である。

また、本発明の易変形性凝集体(D)が崩壊しにくいことは、例えば、ガラスサンプル管に易変形性凝集体(D)を空隙率70%となるように入れ、振とう機にて2時間振とうしても、振とう後の平均粒子径が振とう前の平均粒子径の80%以上であることから支持される。

【0029】

<窒素原子を有する有機結着剤(B)>

本発明における窒素原子を有する有機結着剤(B)は、熱伝導性粒子(A)同士を結着させる「つなぎ」の役割を果たす。また、有機結着剤(B)中の窒素原子と、バインダー樹脂(E)の骨格とが非共有結合性相互作用することにより、熱伝導性部材(H)および熱伝導性部材(I)の凝集力が向上し、例えば、接着シートとして用いた際には、接着力向上につながる。

窒素原子を有する有機結着剤(B)としては、窒素原子を有していれば特に制限されず、また「つなぎ」の役割を果たせる範囲において分子量は問わず、例えば、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、チオウレア基、アミド基、チオアミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アジノ基、ジアゼニル基、アゾ基、アンモニオ基、イミニオ基、ジアゾニオ基、ジアゾ基、アジド基、イソシアネート基などの官能基を1種または2種以上有する樹脂が挙げられる。中でも窒素元素導入量を制御しやすいウレタン基、アミド基、アミノ基を有する樹脂が好ましい。

【0030】

ウレタン基を有する樹脂としては、多官能イソシアネートと多官能ポリオールを反応することにより得られる反応生成物などが挙げられる。

多官能イソシアネートとは、イソシアネート基を2つ以上有する化合物であり、例えば、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トリレンジイソシアネート、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエテルジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネートの等の芳香族ジイソシアネート；

トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチ

10

20

30

40

50

レンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；

、'-ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、'-ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、'-ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート；

3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネートを挙げることができる。

また上記ジイソシアネートのトリメチロ-ルプロパンアダクト体、水と反応したビュレット体、イソシアヌレート環を有する3量体などの3つ以上のイソシアネートを有する多官能イソシアネートを挙げることができる。

多官能ポリオールとは、水酸基を2つ以上有する化合物であり、

例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ポリブチレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 9-ノナンジオール、シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA、ポリカプロラクトンジオール、トリメチロールエタン、ポリトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、アラビトール、キシリトール、ガラクトール、グリセリン、ポリグリセリン、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコール類；

2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸〔ジメチロールブタン酸〕、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸〔ジメチロールプロピオン酸〕、2, 2-ビス（ヒドロキシエチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（ヒドロキシプロピル）プロピオン酸、酒石酸、ジヒドロキシメチル酢酸、ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸、4, 4-ビス（p-ヒドロキシフェニル）ペンタン酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、ホモゲンチジン酸等の酸性基含有低分子多価アルコール類；

ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシドのブロック共重合体又はランダム共重合体等のポリエーテルポリオール類；

該多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール類；

カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネート系ポリオール等、ポリブタジエン系ポリオール等のポリマーポリオールなどが挙げられる。

【0031】

アミド基を有する樹脂としては、多官能の1級または2級アミンと、多官能ポリオールを反応することにより得られる反応生成物、アミド基を有する不飽和二重結合性化合物を重合することにより得られる反応生成物などが挙げられる。

多官能の1級または2級アミンとしては、1級アミノ基または2級アミノ基を2つ以上有する化合物であり、

例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロ

10

20

30

40

50

パンのような脂肪族ポリアミン；

サンテクノケミカル社製のジェファーマミン E D R 1 4 8 のようなポリエーテル骨格のジアミン；

1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、1 - シクロヘキシルアミノ - 3 - アミノプロパン、3 - アミノメチル - 3, 3, 5 - トリメチル - シクロヘキシルアミン、三井東圧化学（株）製の N B D A（ノルボルナンジアミン）に代表されるノルボルナン骨格のジアミン、N - アミノエチルピペラジンのような脂環式炭化水素基を有するポリアミン；

メタキシリレンジアミン、テトラメチルキシリレンジアミンのような芳香族炭化水素基に結合する脂肪族炭化水素基を有するポリアミン；

ポリアミドの分子末端、およびポリウレタンの分子末端にアミノ基を有するポリアミドアミンやポリウレタンアミン等が挙げられる。

10

多官能ポリオールとしては、上述の多官能ポリオールを用いることができる。

アミド基を有する不飽和二重結合性化合物としては、（メタ）アクリルアミド、N - メチル（メタ）アクリルアミド、N, N - ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N - ジメチル（メタ）アクリルアミド、N - メチロール（メタ）アクリルアミド、N - メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N - ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N - メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

【0032】

アミノ基を有する樹脂としては、アミノ基を有する不飽和二重結合性化合物を重合することにより得られる反応生成物、アミノ基を有する環状化合物の開環重合により得られる反応性生物などが挙げられる。

20

アミノ基を有する不飽和二重結合性化合物としては、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸 t - ブチルアミノエチル、N - （メタ）アクリロイルモルホリン、N - ビニル - 2 - ピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、アリルアミン、などが挙げられる。

アミノ基を有する環状化合物としては、エチレンイミンなどが挙げられる。

【0033】

窒素原子を有する有機結着剤（B）は、1種類を単独で用いても、2種類以上を混合して用いても良い。

30

【0034】

また、窒素原子を有する有機結着剤（B）は、溶剤（F）に不溶であることが好ましい。ここでいう不溶とは、窒素原子を有する有機結着剤（B）1gを、溶剤（F）100gに入れ、25℃で24時間攪拌したときに、目視で沈殿が確認されることをいう。窒素原子を有する有機結着剤（B）は、熱伝導性粒子同士の結着させる「つなぎ」の役割を果たしているため、溶剤（F）に不溶であると、熱伝導性樹脂組成物中で易変形性凝集体（D）がその凝集状態を保持することができるためである。

【0035】

また、窒素原子を有する有機結着剤（B）は水溶性樹脂であることが好ましい。後述の熱伝導性部材（I）が接着シートである場合は、好適に使用できる。ここでいう水溶性とは、樹脂1gを水100gに入れ、25℃で24時間攪拌したときに、目視で沈殿が確認されないことをいう。

40

水溶性樹脂は、特に限定されないが、例えばポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

【0036】

本発明の易変形性凝集体（D）は、上記熱伝導性粒子（A）100重量部に対し、上記窒素原子を有する有機結着剤（B）を0.1～30重量部含有するものであり、1～10重量部含有することが好ましい。0.1重量部より少ないと、熱伝導性粒子（A）を十分に結着することができず形態を維持するために十分な強度が得られないため好ましくない。また、30重量部より多い場合は、熱伝導性粒子（A）同士を結着させる効果は大きく

50

なるが、熱伝導性粒子(A)同士間に必要以上に結着剤が入り込み、熱伝導性を阻害する恐れがあるため好ましくない。

【0037】

本発明の易変形性凝集体(D)の平均粒子径は2~100 μm が好ましく、より好ましくは5~50 μm である。平均粒子径が2 μm より小さい場合、凝集体(D)を構成する熱伝導性粒子(A)の数が少なくなり、凝集体としての効果が低く、変形性にも劣るため好ましくない。平均粒子径が100 μm を超えると、単位体積あたりの易変形性凝集体(D)の重量が大きくなり、分散体として用いた場合に沈降したり、形成する熱伝導性部材の膜厚に自由度がなくなる等の問題が生じるため好ましくない。

なお、本発明における易変形性凝集体(D)の平均粒子径は、粒度分布計(例えば、Malvern Instruments社製、マスターサイザー2000)で測定したときの値である。

【0038】

また、易変形性凝集体(D)の比表面積は、特に制限されないが、10 m^2/g 以下であることが好ましく、5 m^2/g 以上であることがさらに好ましい。10 m^2/g より大きい場合、バインダー樹脂(E)が粒子表面や凝集体内部に吸着し、成膜性の低下・接着力の低下する傾向にあるため、好ましくない。

【0039】

上記比表面積は、BET比表面積計(例えば、日本ベル社製、BELSORP-mini)で測定したときの値である。

【0040】

このような本発明の易変形性凝集体(D)は、例えば、平均一次粒子径が0.1~10 μm の球状の熱伝導性粒子(A)100重量部と窒素原子を有する有機結着剤(B)0.1~30重量部と前記窒素原子を有する有機結着剤(B)を溶解する溶剤(C)とを含有するスラリーを得、次いで、前記スラリーから前記溶剤(C)を除去することによって、得ることができる。

あるいは、熱伝導性粒子(A)100重量部と窒素原子を有する有機結着剤(B)0.1~30重量部とを混合することにより得たり、熱伝導性粒子(A)100重量部に、窒素原子を有する有機結着剤(B)0.1~30重量部と前記窒素原子を有する有機結着剤(B)を溶解する溶剤(C)とを含有する有機結着剤溶液を吹き付けた後、もしくは吹き付けつつ、溶剤(C)を除去することによって、得たりすることもできる。

組成が均一な易変形性凝集体(D)を得るためには、熱伝導性粒子(A)と窒素原子を有する有機結着剤(B)とを溶剤(C)中で予め混合してスラリーとする工程を経、その後溶剤(C)を除去することが好ましい。

【0041】

<溶剤(C)>

溶剤(C)は、熱伝導性粒子(A)を分散し、かつ窒素原子を有する有機結着剤(B)を溶解するものである。

上記溶剤(C)は、窒素原子を有する有機結着剤(B)を溶解することができれば特に制限はなく、窒素原子を有する有機結着剤(B)の種類により適宜選択することができる。溶剤(C)としては、例えば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、脂肪族系溶剤、芳香族系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、水等を使用することができ、2種類以上を混合して使用することもできる。

【0042】

上記溶剤(C)は、除去し易さの点から、沸点は低いほうが好ましく、例えば、水、エタノール、メタノール、酢酸エチル等、沸点が110以下であると好ましい。

また、上記溶剤(C)の使用量は、除去し易さの点からは少ない方が好ましいが、窒素原子を有する有機結着剤(B)の溶解性や乾燥用の装置に合わせて適宜変更することができる。

【0043】

前記スラリーから溶剤(C)を除去する方法は特に制限はなく、市販の装置を用いて易

10

20

30

40

50

変形性凝集体（Ｄ）を製造することができる。例えば、噴霧乾燥、攪拌乾燥、静置乾燥等の方法の中から選択することができる。中でも、比較的丸くて、粒子径の揃った易変形性凝集体（Ｄ）を生産性良く得られるという点から、噴霧乾燥を好適に用いることができる。

具体的には、前記スラリーを霧状に噴霧しながら、溶剤（Ｃ）を揮発・除去すればよい。噴霧条件や揮発条件を適宜選択することができる。

【００４４】

<熱伝導性樹脂組成物（Ｇ）>

次に、熱伝導性樹脂組成物（Ｇ）について説明する。熱伝導性樹脂組成物（Ｇ）は、易変形性凝集体（Ｄ）とバインダー樹脂（Ｅ）と溶剤（Ｆ）とを含むことが好ましい。

【００４５】

<バインダー樹脂（Ｅ）>

バインダー樹脂（Ｅ）は、熱伝導性部材を形成しうるものであれば特に限定されないが、例えば、

ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ブチラル樹脂、アセタル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン樹脂、ニトロセルロース、ベンジルセルロース、セルロース（トリ）アセテート、カゼイン、シェラック、ギルソナイト、ゼラチン、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル/マレイン酸共重合体樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、マレイン酸樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ペンゾグアナミン樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂、ロジン、ロジンエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、カルボキシメチルニトロセルロース、エチレン/ビニルアルコール樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、変性塩素化ポリオレフィン樹脂および塩素化ポリウレタン樹脂からなる群より用途に応じて選ばれる１種または２種以上を適宜使用することができる。

中でも柔軟性の観点からウレタン系樹脂、電子部品として用いる際の、絶縁性、耐熱性等の観点からエポキシ系樹脂が好適に用いられる。

なお、易変形性凝集体（Ｄ）を構成する窒素原子を有する有機結着剤（Ｂ）は、易変形性を確保するために、非硬化性であることが好ましい。しかし、熱伝導性樹脂組成物（Ｇ）や熱伝導性部材（Ｈ）に含まれるバインダー樹脂（Ｅ）は、バインダー樹脂（Ｅ）自体硬化するか、もしくは適当な硬化剤との反応により硬化するものを用いることができる。

【００４６】

また、バインダー樹脂（Ｅ）は非水溶性樹脂であることが好ましい。ここでいう非水溶性とは、樹脂１ｇを水１００ｇに入れ、２５℃で２４時間攪拌したときに、目視で沈殿が確認されることをいい、具体的には、前記窒素原子を有する有機結着剤（Ｂ）における水溶性樹脂以外のものが挙げられる。

バインダー樹脂（Ｅ）は非水溶性樹脂であると、後述の熱伝導性部材（Ｉ）に接着性を付与する場合に好ましい。

【００４７】

<溶剤（Ｆ）>

溶剤（Ｆ）は、熱伝導性樹脂組成物（Ｇ）中に易変形性凝集体（Ｄ）及びバインダー樹脂（Ｅ）を均一に分散させるために用いられる。

【００４８】

用いられる溶剤（Ｆ）は、バインダー樹脂（Ｅ）を溶解し得るものであって、易変形性凝集体（Ｄ）を構成する窒素原子を有する有機結着剤（Ｂ）を溶解しないものを適宜選択

10

20

30

40

50

することが重要である。熱伝導性樹脂組成物（G）を得る際、窒素原子を有する有機結着剤（B）を溶解してしまう溶剤（F）を用いると、易変形性凝集体（D）の凝集状態を保持できなくなる場合がある。

例えば、窒素原子を有する有機結着剤（B）としてポリアクリルアミドやポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂を選択した場合には、熱伝導性樹脂組成物（G）を得る際の溶剤（F）として、トルエンやキシレン等の非水性溶剤を選択すれば良い。

窒素原子を有する有機結着剤（B）として非水溶性ポリウレタン樹脂や非水溶性ポリアミド樹脂等の非水溶性樹脂を選択した場合には、熱伝導性樹脂組成物（G）を得る際の溶剤（F）として、水やアルコール等の水性溶剤を選択すれば良い。

なお、ここでいう「不溶」とは、窒素原子を有する有機結着剤（B）1gを、溶剤（F）100gに入れ、25℃で24時間攪拌し、目視で沈殿が確認されることとする。

【0049】

熱伝導性樹脂組成物（G）中の易変形性凝集体（D）の含有量は、目標とする熱伝導性、用途に応じて適宜選択することができるが、高熱伝導性を得るためには、熱伝導性樹脂組成物（G）の固形分を基準として、20～90体積％であることが好ましい。さらに好ましくは30～80体積％の範囲であることが好ましい。20体積％未満の含有量だと、易変形性凝集体（D）の添加効果が薄く十分な熱伝導性が得られない。一方、90体積％を越えると相対的にバインダー樹脂（E）の含有量が少なくなり、形成される熱伝導性部材（H）や熱伝導性部材（I）が脆くなったり、熱伝導性部材（I）内に空隙が出来るおそれがあり、熱伝導性部材（I）を使用している間に熱伝導性が徐々に低下する可能性がある。ここでいう体積％とは、熱伝導性樹脂組成物（G）中の固形分に対する熱伝導性粒子（A）、窒素原子を有する有機結着剤（B）、バインダー樹脂（E）の重量比と比重をもとに計算した理論値を示す。

【0050】

易変形性凝集体（D）は、1種を単独で用いることも、平均粒子径の異なるものや、構成する熱伝導性粒子（A）の種類や平均一次粒子径の異なるものや、構成する窒素原子を有する有機結着剤（B）の種類や量の異なるものを、複数併用しても良い。

【0051】

また、熱伝導性樹脂組成物（G）は、さらに凝集していない熱伝導性粒子も併用することができる。凝集していない熱伝導性粒子も併用することにより、易変形性凝集体（D）間の隙間を埋めたり、易変形性凝集体（D）が変形する際、隙間が生じた場合、熱伝導性粒子（A）間の隙間を埋めたりし、更なる熱伝導性の向上効果が期待できる。

併用し得る熱伝導性粒子としては、例えば熱伝導性粒子（A）として例示したものが挙げられる。

【0052】

<熱伝導性樹脂組成物（G）の製造>

熱伝導性樹脂組成物（G）は、易変形性凝集体（D）と、バインダー樹脂（E）と、必要に応じて溶剤（F）とを攪拌混合することで製造することが好ましい。攪拌混合には一般的な攪拌方法を用いることができ、例えば、ディスパー、スクランデックス、ペイントコンディショナー、サンドミル、らいかい機、メディアレス分散機、三本ロール、ビーズミル等が挙げられ、これらを組み合わせで行うことができる。

【0053】

攪拌混合後は、熱伝導性樹脂組成物（G）から気泡を除去するために、脱泡工程を経ることが好ましい。脱泡の方法については特に限定されず、一般的な手法を用いて行うことができるが、例えば、真空脱泡、超音波脱泡等が挙げられる。

【0054】

<添加剤>

熱伝導性樹脂組成物（G）には、必要に応じて各種添加剤を加えることができる。各種添加剤としては、例えば、基材密着性を高めるためのカップリング剤、吸湿時の絶縁信頼性を高めるためのイオン捕捉剤、レベリング剤、難燃剤等、その他充填剤等が挙げられる

。難燃剤としては、特に限定されないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。

これらは1種を用いてもよいし、複数種を併用することもできる。

【0055】

<熱伝導性部材(H)、熱伝導性部材(I)>

次に、熱伝導性部材(H)および熱伝導性部材(I)について説明する。

易変形性凝集体(D)とバインダー樹脂(E)と溶剤(F)とを含む熱伝導性樹脂組成物(G)を得、前記熱伝導性樹脂組成物(G)から溶剤(F)を除去し、熱伝導性部材(H)を得ることができる。次いで、前記熱伝導性部材(H)に圧力を加え、含まれている易変形性凝集体(D)を変形させることによって、前記熱伝導性部材(H)の熱伝導性を向上させた熱伝導性部材(I)を得ることができる。

10

例えば、熱伝導性樹脂組成物(G)を用いて、接着性や粘着性のある熱伝導性シート(熱伝導性部材(H))を得、放熱対象の物品と放熱部材との間に前記熱伝導性シートを挟み圧力を加えることによって、放熱対象の物品と放熱部材とを貼り合わせると共に、前記熱伝導性シートの熱伝導性を向上させた熱伝導性部材(I)とし、放熱対象の物品の熱を効率良く放熱部材に伝えることができる。

また、熱伝導性樹脂組成物(G)から接着性や粘着性のない熱伝導性シート(熱伝導性部材(H))を得、前述の接着性や粘着性のある熱伝導性シートの代わりに用いることによって、放熱対象の物品の熱を効率良く放熱部材に伝えることができる。

【0056】

20

あるいは、易変形性凝集体(D)とバインダー樹脂(E)とを含有する熱伝導性樹脂組成物(G)を得、前記熱伝導性樹脂組成物(G)に圧力を加え、含まれている易変形性凝集体(D)を変形させることによって、熱伝導性部材(I)を得ることもできる。

例えば、圧力を加え、熱伝導性樹脂組成物(G)から熱伝導性シート等(熱伝導性部材(I))を得ることができる。

【0057】

放熱対象の物品としては、集積回路、ICチップ、ハイブリッドパッケージ、マルチモジュール、パワートランジスタやLED用基板等の種々の電子部品が挙げられる他、建材、車両、航空機、船舶等に用いられる物品であって、熱を運び易く、耐久性、性能劣化を防ぐためにその熱を外部に逃がす必要がある物品があげられる。

30

【0058】

ところで、高熱伝導性を実現するためには、熱を伝えたい方向により多くの熱伝導経路を形成することが重要である。

本発明の易変形性凝集体(D)は、熱伝導性粒子(A)が凝集しているので、粒子間の距離が近く、熱伝導経路を予め形成しているので、効率良く熱伝導させることができる。

しかも、本発明の易変形性凝集体(D)は「易変形性」であることによって、高熱伝導性を実現できる。即ち、易変形性凝集体(D)に力が加わった際に易変形性凝集体(D)は崩壊することなく、易変形性凝集体(D)内の熱伝導性粒子(A)同士の密着性が向上することにより、予め形成された熱伝導経路を増強できる。あわせて、易変形性凝集体(D)を構成する熱伝導性粒子(A)の位置が容易に変化できることによって、放熱対象の物品と放熱部材との間で、易変形性凝集体(D)が界面の形状に追従し、放熱対象の物品や放熱部材と熱伝導性粒子(A)との接触面積が増え、熱流入面積や熱伝播経路を飛躍的に増大させることができる。

40

【0059】

図に基づいてさらに詳細に説明する。

図3aは、図2に示す平均一次粒子径が1 μ mの熱伝導性粒子(A)を窒素原子を有する有機結着剤(B)で凝集させた、平均粒子径10 μ mの易変形性凝集体(D)を含有する熱硬化性シートの平面のSEM写真であり、図3b、cは、前記熱硬化性シートを加圧下に熱硬化した硬化物の、それぞれ平面、断面のSEM写真である。熱硬化性シートに圧力を加えることによって、易変形性凝集体(D)内の熱伝導性粒子(A)同士がより密着

50

すると共に、熱伝導性粒子（Ａ）が硬化物の表面に多く存在し、界面の形状に追従していることが確認できる。

これに対し、図４に示されるような、凝集させていない熱伝導性粒子（Ａ）であって、その大きさが図３ａに示す易変形性凝集体（Ｄ）と同程度のものは易変形性を有さないため、熱硬化性シートの加圧の前後で上記のような変化はほとんど確認できない。

このように本発明の易変形性凝集体（Ｄ）は「易変形性」であるが故に、熱伝導性に優れ、より少ない使用量でも高い熱伝導性を有する。よって、本発明の熱伝導性樹脂組成物（Ｇ）は、基材追従性および成膜性に優れる熱伝導性部材（Ｈ）および熱伝導性部材（Ｉ）を得ることができ、さらには、有機結着剤（Ｂ）中に窒素原子を有することにより、接着性に優れる接着シートを得ることができる。

10

【００６０】

本発明の熱伝導率（ $W/m \cdot K$ ）は、試料中を熱が伝導する速度を表す熱拡散率（ mm^2/s ）に測定試料の比熱容量（ $J/(g \cdot K)$ ）と密度（ g/cm^3 ）を乗じた下記式で得ることができる。

熱伝導率（ $W/m \cdot K$ ）

= 熱拡散率（ mm^2/s ）× 比熱容量（ $J/(g \cdot K)$ ）× 密度（ g/cm^3 ）

【００６１】

熱拡散率の測定は、測定サンプルの形状や目的に応じて、例えば、周期加熱法、ホットディスク法、温度波分析法、フラッシュ法等を選択することができるが、本発明では、キセノンフラッシュアナライザーLFA447 NanoFlash(NETZSCH社製)を用いたフラッシュ法で熱拡散率を測定した。

20

【００６２】

< 熱伝導性接着シート >

熱伝導性部材の１つとして、熱伝導性接着シートを例にとって説明する。

熱伝導性シートは、基材上に溶剤（Ｆ）を含有する熱伝導性樹脂組成物（Ｇ）を塗工・乾燥し、形成できる。なお、熱伝導性シートは熱伝導性フィルムと称されることもある。

【００６３】

塗工方法としては、特に限定されず、公知の手法を用いることができ、例えば、ナイフコート、ダイコート、リップコート、ロールコート、カーテンコート、バーコート、グラビアコート、フレキシココート、ディップコート、スプレーコート、スピンコート等が挙げられる。

30

【００６４】

基材は、例えば、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムや、前記プラスチックフィルムに離型処理したフィルム（以下、剥離フィルムという）等を使用することができる。さらに、アルミニウム、銅、ステンレス、ベリリウム銅などの金属や、これらの合金の箔状物を基材として使用することができる。

【００６５】

熱伝導層の厚さは、用途に応じて適宜決定しうるが、接着シートや粘着シート等のように、熱源とヒートシンク等の間に存在し、熱を逃がすために用いられるような場合には、熱伝導性や種々の物性の観点より、通常 $10 \sim 200 \mu m$ 、好ましくは $30 \sim 150 \mu m$ とするのが良い。また、筐体のように熱源からの熱がこもらないようなパッケージとして用いられるような場合には、強度等を鑑みて $200 \mu m$ 以上、場合によっては $1 mm$ 程度の厚さとすることもできる。

40

【００６６】

次いで、熱伝導性シートの熱伝導層の表面に他の基材を重ね、加熱下で加圧プレスすることによって、前駆部材であった熱伝導性シートの熱伝導性を高め、熱伝導性部材（Ｉ）とすることができる。

剥離フィルムに熱伝導性樹脂組成物（Ｇ）を塗工・乾燥した場合には、熱伝導層の表面に他の剥離フィルムを重ね、加熱下で加圧プレスし、２枚の剥離フィルムに挟まれたシー

50

ト状の熱伝導性部材（I）を得、剥離フィルムを剥がしシート状の熱伝導性部材（I）を単離できる。あるいは熱伝導層の表面に剥離フィルム以外の他の基材を重ね、加熱下で加圧プレスし、熱伝導性部材（I）を得ることもできる。

【0067】

加圧プレス処理は、特に限定されず、公知のプレス処理機を使用することができる。また、プレス時の温度は適宜選択することが出来るが、熱硬化性接着シートとして使用するのであれば、バインダー樹脂（E）の熱硬化が起こる温度以上で加熱することが望ましい。必要に応じて真空下にてプレスすることができる。

【0068】

プレス時の圧力は、易変形性凝集体（D）が変形できる圧力を加えることができれば適宜選択することができるが、1 MPa 以上であることが好ましい。

10

【0069】

また、溶剤（F）を含有しない熱伝導性樹脂組成物（G）を加圧下に成型することによって、高熱伝導の成型物を得ることもできる。

【実施例】

【0070】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例における、「部」、「%」、及び「vol %」は、それぞれ「重量部」、「重量%」、及び「体積%」を表し、Mwは重量平均分子量を意味する。

20

なお、平均一次粒子径、円形度、平均粒子径、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力、崩壊しにくさ等については以下のようにして求めた。

【0071】

<平均一次粒子径>

Malvern Instruments社製粒度分布計マスターサイザー2000を用いて測定した。測定条件は乾式ユニットを用いて空気圧2.5バール、また、フィード速度はサンプルにより最適化を行った。

【0072】

<円形度>

東亜医用電子（株）製フロー式粒子像分析装置FPIA-1000を用いて粒子の平均円形度を測定した。具体的にはトルエン10mlに測定したい粒子約5mgを分散させて分散液を調製し、超音波（20kHz、50W）を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5,000~2万個/μlとして、前記装置により測定を行い、円相当径粒子群の円形度を測定し、平均円形度を求めた。

30

【0073】

<平均粒子径>

Malvern Instruments社製粒度分布計マスターサイザー2000を用いて測定した。測定条件は乾式ユニットを用いて空気圧2.5バール、また、フィード速度はサンプルにより最適化を行った。

【0074】

40

<圧縮変形率10%に要する平均圧縮力>

圧縮変形率10%に要する平均圧縮力は、微小圧縮試験機（株式会社島津製作所製、MCT-210）圧縮試験により粒子を10%変形させるための荷重を測定領域内で無作為に選んだ10個の粒子について測定し、その平均値とした。

【0075】

<崩壊しにくさ：振とう試験後の平均粒子径の維持率>

ガラスサンプル管に易変形性凝集体（D）を空隙率70%となるように入れ、振とう機にて2時間振とうしたのちに粒子径分布を測定し、処理後の粒子径が処理前の平均粒子径の80%以上であることを指標とし確認した。

【0076】

50

< バインダー樹脂の合成例 >

(樹脂合成例 1)

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、テレフタル酸とアジピン酸と 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールから得られるポリエステルポリオール ((株) クラレ製「クラレポリオール P - 1 0 1 1」、 $M_n = 1 0 0 6$) 4 0 1 . 9 重量部、ジメチロールブタン酸 1 2 . 7 重量部、イソホロンジイソシアネート 1 5 1 . 0 重量部、トルエン 4 0 . 0 重量部を仕込み、窒素雰囲気下 9 0 、 3 時間反応させ、これにトルエン 3 0 0 . 0 重量部を加えてイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た。

次に、イソホロンジアミン 2 7 . 8 重量部、ジ - n - ブチルアミン 3 . 2 重量部、2 - プロパノール 3 4 2 . 0 重量部、トルエン 3 9 6 . 0 重量部を混合したものに、得られたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液 8 1 5 . 1 重量部を添加し、7 0 、 3 時間反応させ、トルエン 1 4 4 . 0 重量部、2 - プロパノール 7 2 . 0 重量部で希釈し、固形分 3 0 %、 $M_w = 5 4 , 0 0 0$ 、酸価 = 8 m g K O H / g のポリウレタンポリウレア樹脂の溶液 E - 1 を得た。

【 0 0 7 7 】

(樹脂合成例 2)

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、導入管、窒素導入管を備えた 4 口フラスコに、ポリカーボネートジオール (クラレポリオール C - 2 0 9 0 : 株式会社クラレ製) 2 9 2 . 1 重量部、テトラヒドロ無水フタル酸 (リカシッド TH : 新日本理化株式会社製) 4 4 . 9 重量部、溶剤としてトルエン 3 5 0 . 0 重量部を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 6 0 まで昇温し、均一に溶解させた。続いてこのフラスコを 1 1 0 に昇温し、3 時間反応させた。その後、4 0 に冷却後、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (Y D - 8 1 2 5 : 東都化成株式会社製) 6 2 . 9 重量部、触媒としてトリフェニルホスフィン 4 . 0 重量部を添加して 1 1 0 に昇温し、8 時間反応させた。室温まで冷却後、トルエンで固形分が 3 5 % になるように調整し、 $M_w = 2 5 0 0 0$ のカルボキシル基含有変性エステル樹脂 E - 2 溶液を得た。

【 0 0 7 8 】

(樹脂合成例 3)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた 4 口フラスコに、ブチルアクリレート 9 8 . 5 重量部、アクリル酸 1 . 5 重量部、酢酸エチル 1 5 0 . 0 重量部を仕込み、窒素置換下で 7 0 まで加熱し、アゾビスイソブチロニトリル 0 . 1 5 重量部を添加し重合を開始した。重合開始後 3 時間後から 1 時間おきに 5 時間後までそれぞれアゾビスイソブチロニトリル 0 . 1 5 重量部を添加し更に 2 時間重合を行った。その後、酢酸エチル 1 5 0 . 0 重量部を追加して重合を終了させ、固形分 2 5 %、 $M_w = 8 4 0 0 0$ のアクリル樹脂 E - 3 を得た。

【 0 0 7 9 】

< 易変形性凝集体 (D) の実施例 >

(実施例 1 : (D - 1))

アルミナ粒子 (株式会社アドマテックス製「A O - 5 0 2」、平均一次粒子径 : 約 1 μ m、平均円形度 : 0 . 9 9) : 1 0 0 重量部、 $M_w = 1 8 0 0$ のポリ (エチレンイミン) の 4 重量 % 水溶液 : 1 2 5 重量部 (固形分 : 5 重量部)、及びイオン交換水 : 2 5 重量部を、ディスパーで 1 0 0 0 r p m、1 時間、攪拌してスラリーを得た。このスラリーをミニスプレードライヤー (日本ビュッヒ社製「B - 2 9 0」) にて、1 2 5 雰囲気下で、噴霧乾燥し、平均粒子径約 1 0 μ m、圧縮変形率 1 0 % に要する平均圧縮力 : 約 0 . 4 m N、振とう試験後の平均粒子径の維持率 : 9 5 % の易変形性凝集体 D - 1 を得た。

【 0 0 8 0 】

(実施例 2 : (D - 2))

アルミナ粒子 (昭和電工株式会社製「C B - P 0 2」、平均一次粒子径 : 約 2 μ m、平

10

20

30

40

50

均円形度：0.98）：100重量部、 $M_w = 5000$ のポリ（アリルアミン）の4wt%水溶液：50重量部（固形分：2重量部）、及びイオン交換水：100重量部を用いた以外は実施例1と同様にして、平均粒子径約15 μm 、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力：約0.3mN、振とう試験後の平均粒子径の維持率：92%の易変形性凝集体D-2を得た。

【0081】

（実施例3：（D-3））

アルミナ粒子（株式会社アドマテックス製「AO-509」、平均一次粒子径：約10 μm 、平均円形度：0.99）：100部、 $M_w = 50000$ のポリ（ジアリルアミン塩酸塩）の4wt%水溶液：12.5重量部（固形分：0.5重量部）、及びイオン交換水：137.5重量部を用いた以外は実施例1と同様にして、平均粒子径約40 μm 、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力：約3.2mN、振とう試験後の平均粒子径の維持率：90%の易変形性凝集体D-3を得た。

10

【0082】

（実施例4：（D-4））

窒化アルミニウム（株式会社トクヤマ製「Hグレード」、平均一次粒子径：約1 μm 、平均円形度：0.97）：100重量部、 $M_w = 10000$ のポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）の4wt%水溶液：50重量部（固形分：2重量部）、及びイオン交換水：100重量部を用いた以外は実施例1と同様にして、平均粒子径約15 μm 、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力：約2mN、振とう試験後の平均粒子径の維持率：96%の易変形性凝集体D-4を得た。

20

【0083】

（実施例5：（D-5））

アルミナ粒子（昭和電工株式会社製「CB-P05」、平均一次粒子径：約5 μm 、平均円形度：0.99）：100重量部、 $M_w = 5000$ のポリ（ビニルピロリドン）の20重量%水溶液：25重量部（固形分：10重量部）、及びイオン交換水：125重量部を用いた以外は実施例1と同様にして、平均粒子径約30 μm 、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力：約1mN、振とう試験後の平均粒子径の維持率：92%の易変形性凝集体D-5を得た。

【0084】

（実施例6：（D-6））

実施例1でのポリ（エチレンイミン）の4重量%水溶液の代わりに、ポリウレタン樹脂（東洋紡績株式会社：パイロンUR-1400）の20重量%トルエン溶液：10重量部（固形分：2重量部）用い、イオン交換水の代わりにトルエンを140重量部用い、噴霧乾燥温度を125 から140 に変更した以外は、実施例1と同様にして、平均粒子径約20 μm 、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力：約0.5mN、振とう試験後の平均粒子径の維持率：93%の易変形性凝集体D-6を得た。

30

【0085】

（実施例7：（D-7））

実施例1と同様のスラリーを得た後、ハイスピードミキサ（株式会社アーステクニカ製「LFS-2」）にて、攪拌下乾燥し、水分を除去し、平均粒子径約100 μm 、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力：約3mN、振とう試験後の平均粒子径の維持率：98%の易変形性凝集体D-7を得た。

40

【0086】

（比較例1：（D'-1））

実施例2の「CB-P02」の代わりに、アルミナ粒子（昭和電工株式会社製「CB-A20S」、平均一次粒子径：約20 μm 、平均円形度：0.98、圧縮変形率10%に要する平均圧縮力：約220mN）を用いた以外は、実施例2と同様にして前記アルミナ粒子に対し、 $M_w = 5000$ のポリ（アリルアミン）の4wt%水溶液を用い、易変形性凝集体を得ようとしたが、崩壊し易く、凝集体の態を成さない生成物D'-1を得た。

50

【 0 0 8 7 】

(比較例 2 : (D ' - 2))

実施例 1 の $M_w = 1800$ のポリ (エチレンイミン) を使用せず、イオン交換水を 150 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして、易変形性凝集体を得ようとしたが、崩壊し易く、凝集体の態を成さない生成物 D' - 2 を得た。

【 0 0 8 8 】

(比較例 3 : (D ' - 3))

実施例 1 の $M_w = 1800$ のポリ (エチレンイミン) の 4 w t % 水溶液を 1250 重量部 (固形分 : 50 重量部) とし、イオン交換水を 50 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして、平均粒子径約 $20 \mu m$ 、圧縮変形率 10 % に要する平均圧縮力 : 約 0.8 mN、振とう試験後の平均粒子径の維持率 : 12 % の易変形性凝集体 D' - 3 を得た。

【 0 0 8 9 】

(比較例 4 : (D ' - 4))

比較例 3 におけるポリ (エチレンイミン) の 4 w t % 水溶液の代わりに、シランカップリング剤 (信越化学社製「KBM - 04」、テトラメトキシシラン (10 重量 % 溶液) : 20 重量部 (固形分 : 2 重量部) を用い、イオン交換水を 130 重量部とした以外は比較例 3 と同様にして、スラリーを得、前記スラリーを 125 雰囲気下、噴霧乾燥・硬化し、平均粒子径約 $15 \mu m$ 、圧縮変形率 10 % に要する平均圧縮力 : 約 42 mN、振とう試験後の平均粒子径の維持率 : 75 % の易変形性凝集体 D' - 4 を得た。

【 0 0 9 0 】

(比較例 5 : (D ' - 5))

比較例 4 と同様のスラリーを得、前記スラリーを、125 雰囲気下で、噴霧乾燥後、アルミナの融点以上の 2100 で焼結し、平均粒子径約 $15 \mu m$ 、圧縮変形率 10 % に要する平均圧縮力 : 約 200 mN、振とう試験後の平均粒子径の維持率 : 98 % の易変形性凝集体 D' - 5 を得た。

【 0 0 9 1 】

(比較例 6 : (D ' - 6))

アルミナ粒子 (住友化学 (株) 製、「AL - 33」、平均一次粒子径 : 約 $12 \mu m$ 、平均円形度 : 0.9) 100 重量部、エポキシ樹脂組成物 (ジャパンエポキシレジン製、「エピコート 1010」2 重量部、及びトルエン : 148 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、易変形性凝集体を得ようとしたが、崩壊し易く、凝集体の態を成さない生成物 D' - 6 を得た。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

表 1	易変形性凝集体 (D)	配合組成					性状			
		熱伝導性粒子 (A)		有機結着剤 (B)		溶剤 (C)	平均粒子径 (μm)	平均圧縮力 (mN)	崩壊しにくさ (振とう後、平均粒子径維持率 (%))	
		平均一次粒子径 (μm)	円形度	(A) 100重量部に 対する (B) の固形量 (重量部)						
実施例1	D-1	AO-502 (アルミナ)	1	0.99	ホリ(エチレンイミン)	5	H ₂ O	10	0.4	95
実施例2	D-2	CB-P02 (アルミナ)	2	0.98	ホリ(アリルアミン)	2	H ₂ O	15	0.3	92
実施例3	D-3	AO-509 (アルミナ)	10	0.99	ホリ(ジアリルアミン)塩酸塩	0.5	H ₂ O	40	3.2	90
実施例4	D-4	Hグレード [®] (窒化アルミ)	1	0.97	ホリ(N-イソプロピルアクリルアミド)	2	H ₂ O	15	2	96
実施例5	D-5	CB-P05 (アルミナ)	5	0.99	ホリ(ビニルピロリドン)	10	H ₂ O	30	1	92
実施例6	D-6	AO-502 (アルミナ)	1	0.99	ホリウレタン樹脂	2	トルエン	20	0.5	93
実施例7	D-7	AO-502 (アルミナ)	1	0.99	ホリ(エチレンイミン)	5	H ₂ O	100	3	98
比較例1	D ⁺ -1	CB-A20S (アルミナ)	20	0.98	ホリ(アリルアミン)	2	H ₂ O	凝集体を生成できず		-
比較例2	D ⁺ -2	AO-502 (アルミナ)	1	0.99	-	0	H ₂ O	凝集体を生成できず		-
比較例3	D ⁺ -3	AO-502 (アルミナ)	1	0.99	ホリ(エチレンイミン)	50	H ₂ O	20	0.8	12
比較例4	D ⁺ -4	AO-502 (アルミナ)	1	0.99	シランカップリング剤	2	H ₂ O	15	42	75
比較例5	D ⁺ -5	AO-502 (アルミナ)	1	0.99	シランカップリング剤	2	H ₂ O	15	200	98
比較例6	D ⁺ -6	AI-33 (アルミナ)	12	0.9	エポキシ樹脂	2	トルエン	凝集体を生成できず		-

【 0 0 9 3 】

表 1 における略称を以下に示す。

10

20

30

40

50

H₂O：イオン交換水

【0094】

表1に示すように、凝集体を生成するには、熱伝導性粒子(A)の平均一次粒子径が10 μm以下であり、窒素原子を有する有機結着剤(B)を使用することが必要である。また、溶剤(C)は、有機結着剤を溶解することができればよい。比較例1, 2, 6は凝集体を形成することができない。また比較例3に示すように、有機結着剤(B)が多すぎると、振とう時に凝集体同士がさらに凝集してしまい、衝撃により変質してしまう。また、比較例4, 5に示すように、Siカップリング剤を有機結着剤として使用したり、アルミナの融点以上で焼結したりと、熱伝導性粒子(A)同士を強固に結着させると、易変形性に乏しくなることがわかる。

10

【0095】

<熱伝導性樹脂組成物(G)、熱伝導性部材(H)、熱伝導性部材(I)、熱伝導性接着シートの実施例>

(実施例8)

実施例1で得られた易変形性凝集体D-1(平均粒子径10 μm)37.1重量部と、樹脂合成例1で得られたポリウレタンポリウレア樹脂E-1の30%トルエン/2-プロパノール溶液31.5重量部と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート1001」)の50%MEK溶液3.15重量部とをディスペー搅拌し、2-プロパノール6.5重量部、トルエン25.8重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して易変形性凝集体の含有率50vol%の熱伝導性樹脂組成物を得た。

20

得られた熱伝導性樹脂組成物を、コンマコーターを用いて剥離処理シート(厚さ75 μmの離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルム)に塗工し、100℃で2分加熱乾燥し、熱伝導性層の厚みが50 μmの熱伝導性部材(H)を得た。後述する方法にて求めた熱伝導率は3(W/m・K)であった。

この熱伝導性部材(H)を、150℃、2MPaで1時間プレスすることにより、熱伝導性層の厚みが45 μm、熱伝導率6.6(W/m・K)の熱伝導性部材(I)を具備する熱伝導性接着シートを得た。

また、剥離処理シートを剥離した熱伝導性部材(H)を、40 μmの銅箔と、250 μmのアルミ板の間に挟み、150℃、2MPaで1時間プレスした。後述する方法にて求めたシートの接着力は18 N/cmであった。

30

【0096】

(実施例9)

実施例2で得られた易変形性凝集体D-2(平均粒子径15 μm)37.1重量部と、樹脂合成例1で得られたポリウレタンポリウレア樹脂E-1の30%トルエン/2-プロパノール溶液31.5重量部と、硬化剤としてエピコート1031S(ジャパンエポキシレジン(株)製)の50%MEK溶液3.15重量部とをディスペー搅拌し、2-プロパノール6.5重量部、トルエン25.8重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して易変形性凝集体の含有率70vol%の熱伝導性樹脂組成物を得た。

得られた熱伝導性樹脂組成物を、実施例8と同様にして、熱伝導性層の厚みが65 μm、熱伝導率3.0(W/m・K)の熱伝導性部材(H)を得、さらに実施例8と同様にプレスして、熱伝導性層の厚みが60 μm、熱伝導率5.8(W/m・K)、接着力20 N/cmの熱伝導性部材(I)を得た。

40

【0097】

(実施例10)

実施例3で得られた易変形性凝集体D-3(平均粒子径40 μm)32.4重量部と、樹脂合成例1で得られたポリウレタンポリウレア樹脂E-1の30%トルエン/2-プロパノール溶液50.4重量部と硬化剤としてエピコート1031S(ジャパンエポキシレジン(株)製)の50%MEK溶液5.0重量部とをディスペー搅拌し、2-プロパノール6.5重量部、トルエン25.8重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して易変形性凝集体の含有率40vol%の熱伝導性樹脂組成物を得た。

50

得られた熱伝導性樹脂組成物を、実施例 8 と同様にして、熱伝導性層の厚みが $60\text{ }\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $2.5\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ の熱伝導性部材 (H) を得、さらに実施例 8 と同様にプレスして、熱伝導性層の厚みが $55\text{ }\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $5.5\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ 、接着力 22 N/cm の熱伝導性部材 (I) を得た。

【0098】

(実施例 11)

実施例 4 で得られた易変形性凝集体 D - 4 (平均粒子径 $15\text{ }\mu\text{m}$) 36.0 重量部と、樹脂合成例 2 で得られたカルボキシル基含有変性エステル樹脂 E - 2 の 35% トルエン溶液 36.0 重量部と、熱硬化助剤としてケミタイト PZ (株式会社日本触媒製) 1 重量部とを混合しディスペー搅拌し、2-プロパノール 5.8 重量部、トルエン 23.2 重量部

10

で粘度を調整した後、超音波脱泡して易変形性凝集体の含有率 $50\text{ vol}\%$ の熱伝導性樹脂組成物を得た。

得られた熱伝導性樹脂組成物を、実施例 8 と同様にして、熱伝導性層の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $4.5\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ の熱伝導性部材 (H) を得、さらに実施例 8 と同様にプレスして、熱伝導性層の厚みが $44\text{ }\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $8.3\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ 、接着力 15 N/cm の熱伝導性部材 (I) を得た。

【0099】

(実施例 12)

実施例 5 で得られた易変形性凝集体 D - 5 (平均粒子径 $30\text{ }\mu\text{m}$) 22.8 重量部と、樹脂合成例 3 で得られたアクリル樹脂 E - 3 の 25% 酢酸エチル溶液 68.8 重量部と、

20

熱硬化助剤としてケミタイト PZ (株式会社日本触媒製) 1.72 重量部とを混合しディスペー搅拌し、メチルエチルケトン (MEK) 11.0 重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して易変形性凝集体の含有率 $25\text{ vol}\%$ の熱伝導性樹脂組成物を得た。

得られた熱伝導性樹脂組成物を、実施例 8 と同様にして、熱伝導性層の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $1.8\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ の熱伝導性部材 (H) を得、さらに実施例 8 と同様にプレスして、熱伝導性層の厚みが $45\text{ }\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $3.1\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ 、接着力 16 N/cm の熱伝導性部材 (I) を得た。

【0100】

(実施例 13)

実施例 6 で得られた易変形性凝集体 D - 6 (平均粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$) 38.3 重量部と、水系エマルジョン樹脂 (ポリゾール AX - 590、昭和電工株式会社製、固形分 49%) 13.8 重量部とを混合しディスペー搅拌し、水 48.0 重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して易変形性凝集体の含有率 $60\text{ vol}\%$ の熱伝導性樹脂組成物を得た。

30

得られた熱伝導性樹脂組成物を、実施例 8 と同様にして、熱伝導性層の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $1.8\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ の熱伝導性部材 (H) を得、さらに実施例 8 と同様にプレスして、熱伝導性層の厚みが $45\text{ }\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $3.1\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ 、接着力 18 N/cm の熱伝導性部材 (I) を得た。

【0101】

(実施例 14)

実施例 7 で得られた易変形性凝集体 D - 7 (平均粒子径 $100\text{ }\mu\text{m}$) 61.6 重量部とポリエステルウレタン樹脂パイロン UR 6100 (東洋紡績株式会社製) 18.7 重量部、硬化剤として硬化剤としてエポキシ系硬化剤テトラッド X (三菱ガス化学株式会社製) 0.08 重量部とをディスペー搅拌し、トルエン 20.0 重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して易変形性凝集体の含有率 $65\text{ vol}\%$ の熱伝導性樹脂組成物を得た。

40

得られた熱伝導性樹脂組成物を、実施例 8 と同様にして、熱伝導性層の厚みが $110\text{ }\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $2.8\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ の熱伝導性部材 (H) を得、さらに実施例 8 と同様にプレスして、熱伝導性層の厚みが $100\text{ }\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $6.5\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ 、接着力 16 N/cm の熱伝導性部材 (I) を得た。

【0102】

(比較例 7)

50

平均一次粒子径 $1\ \mu\text{m}$ の球状の酸化アルミニウム粉末（アドマテックス株式会社製、A O - 5 0 2 ） 3 6 . 0 重量部と、樹脂合成例 1 で得られたポリウレタンポリウレア樹脂 E - 1 の 3 0 % トルエン / 2 - プロパノール溶液 3 6 . 0 重量部と、硬化剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピコート 1 0 0 1 （ジャパンエポキシレジン（株）製）の 5 0 % M E K 溶液 3 . 6 重量部とをディスペー搅拌し、2 - プロパノール 5 . 7 重量部、トルエン 2 2 . 7 重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して酸化アルミニウムの含有率 5 0 v o l % の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を、コンマコーターを用いて剥離処理シート（厚さ $75\ \mu\text{m}$ の離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルム）に塗工し、 100°C で 2 分加熱乾燥し、熱伝導性層の厚みが $50\ \mu\text{m}$ 、熱伝導率 $0.5\ (\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ の熱伝導性部材（H）を得た。さらに、この塗布層に剥離処理シートを重ね、 150°C 、 $2\ \text{MPa}$ で 1 時間プレスして、厚みが $45\ \mu\text{m}$ のシートを得た。このシートの熱伝導率は $0.8\ (\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ と低いものであった。

また、剥離処理シートを剥離した熱伝導性部材（H）を、 $40\ \mu\text{m}$ の銅箔と、 $250\ \mu\text{m}$ のアルミ板の間に挟み、 150°C 、 $2\ \text{MPa}$ で 1 時間プレスした。得られたサンプルの接着力は $16\ \text{N}/\text{cm}$ であった。

【0103】

（比較例 8）

平均一次粒子径 $20\ \mu\text{m}$ の球状の酸化アルミニウム粉末（昭和電工株式会社製、C B - A 2 0 S ） 3 6 . 0 重量部と、樹脂合成例 1 で得られたポリウレタンポリウレア樹脂 E - 1 の 3 0 % トルエン / 2 - プロパノール溶液 3 6 . 0 重量部と、硬化剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピコート 1 0 0 1 （ジャパンエポキシレジン（株）製）の 5 0 % M E K 溶液 3 . 6 重量部とをディスペー搅拌し、2 - プロパノール 5 . 7 重量部、トルエン 2 2 . 7 重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して酸化アルミニウムの含有率 5 0 v o l % の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を、比較例 7 と同様にして、熱伝導性層の厚みが $50\ \mu\text{m}$ 、熱伝導率 $0.4\ (\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ の熱伝導性部材（H）を得、さらに比較例 7 と同様にプレスして、厚みが $45\ \mu\text{m}$ 、熱伝導率が $0.7\ (\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ 、接着力 $15\ \text{N}/\text{cm}$ のシートを得た。

【0104】

（比較例 9）

比較例 3 で得られた凝集体 D ' - 3 （平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ ） 3 8 . 3 重量部と、樹脂合成例 1 で得られたポリウレタンポリウレア樹脂 E - 1 の 3 0 % トルエン / 2 - プロパノール溶液 2 7 . 0 重量部と、硬化剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピコート 1 0 0 1 （ジャパンエポキシレジン（株）製）の 5 0 % M E K 溶液 2 . 7 重量部とをディスペー搅拌し、2 - プロパノール 7 . 0 重量部、トルエン 2 8 . 0 重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して凝集体の含有率 6 0 v o l % の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を、比較例 7 と同様にして、熱伝導性層の厚みが $60\ \mu\text{m}$ 、熱伝導率 $0.3\ (\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ の熱伝導性部材（H）を得、さらに比較例 7 と同様にプレスして、厚みが $50\ \mu\text{m}$ 、熱伝導率が $0.4\ (\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ 、接着力 $15\ \text{N}/\text{cm}$ のシートを得た。

【0105】

（比較例 10）

比較例 4 で得られた凝集体 D ' - 4 （平均粒子径 $15\ \mu\text{m}$ ） 3 8 . 3 重量部と、樹脂合成例 1 で得られたポリウレタンポリウレア樹脂 E - 1 の 3 0 % トルエン / 2 - プロパノール溶液 2 7 . 0 重量部と、硬化剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピコート 1 0 0 1 （ジャパンエポキシレジン（株）製）の 5 0 % M E K 溶液 2 . 7 重量部とをディスペー搅拌し、2 - プロパノール 7 . 0 重量部、トルエン 2 8 . 0 重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して凝集体の含有率 6 0 v o l % の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を、比較例 7 と同様にして、熱伝導性層の厚みが $60\ \mu\text{m}$ 、熱伝導

10

20

30

40

50

率 0.2 (W/m・K) の熱伝導性部材 (H) を得、さらに比較例 7 と同様にプレスして、厚みが 50 μ m、熱伝導率が 0.4 (W/m・K)、接着力 2 N/cm のシートを得た。

また、このシートは粒子が破碎したことに起因するクラックが多く見られた。

【0106】

(比較例 11)

比較例 5 で作製した D'-5 (平均粒子径 15 μ m) 38.3 重量部と、樹脂合成例 2 で得られたカルボキシ基含有変性エステル樹脂 E-2 の 35% トルエン溶液 27.0 重量部と、硬化剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピコート 1001 (ジャパンエポキシレジン (株) 製) の 50% MEK 溶液 2.7 重量部とをディスパー攪拌し、2-ブ

10

ロパノール 7.0 重量部、トルエン 28.0 重量部で粘度を調整した後、超音波脱泡して非凝集体の含有率 60 vol% の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を、比較例 7 と同様にして、熱伝導性層の厚みが 60 μ m、熱伝導

率 0.7 (W/m・K) の熱伝導性部材 (H) を得、さらに比較例 7 と同様にプレスして、厚みが 50 μ m、熱伝導率が 0.9 (W/m・K)、接着力 1 N/cm のシートを得た。

また、このシートは粒子が破碎したことに起因するクラックが多く見られた。

【0107】

<熱伝導性部材、接着シートの評価>

(熱伝導率の測定方法)

20

サンプル試料を 15 mm 角に切り出し、サンプル表面を金蒸着しカーボンスプレーでカーボン被覆した後、キセノンフラッシュアナライザー LFA447 NanoFlash (NETZSCH 社製) にて、試料環境 25 での熱拡散率を測定した。また、比熱容量はエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の高感度型示差走査熱量計 DSC 220C を用いて測定した。さらに、密度は水中置換法を用いて算出した。

【0108】

(接着力の測定方法)

熱伝導性部材 (I) を具備する接着シート (3 層構成のサンプル: Cu 箔 (40 μ m) / 熱伝導部材 (I) / アルミ板 (250 μ m)) を、TENSILON UCT-1T (ORIENTEC 社製) にて、5 kgf、引っ張り速度 50 mm/分の条件により、接着力

30

【表 2】

表 2	熱伝導性樹脂組成物 (G)				熱伝導性部材 (H)	熱伝導性部材 (I) を具備する接着シート	
	凝集体 (D)		ハインダー樹脂 (E)	溶剤 (F)	熱伝導率 (W/mK)	熱伝導率 (W/mK)	接着力 (N/cm)
		含有量 (VOL%)					
実施例 8	D-1	50	樹脂合成例 1	Tol/IPA/MEK	3	6.6	18
実施例 9	D-2	70	樹脂合成例 1	Tol/IPA/MEK	3	5.8	20
実施例 10	D-3	40	樹脂合成例 1	Tol/IPA/MEK	2.5	5.5	22
実施例 11	D-4	50	樹脂合成例 2	Tol/IPA	4.5	8.3	15
実施例 12	D-5	25	樹脂合成例 3	酢酸エチル/MEK	1.8	3.1	16
実施例 13	D-6	60	ポリゾール AX-590	水	1.8	3.1	18
実施例 14	D-7	65	ハイロン UR6100	Tol	2.8	6.5	16
比較例 7	非凝集体	AO-502	樹脂合成例 1	Tol/IPA/MEK	0.5	0.8	16
比較例 8	非凝集体	CB-A20S	樹脂合成例 1	Tol/IPA/MEK	0.4	0.7	15
比較例 9		D'-3	樹脂合成例 1	Tol/IPA/MEK	0.3	0.4	15
比較例 10		D'-4	樹脂合成例 1	Tol/IPA/MEK	0.2	0.4	2
比較例 11		D'-5	樹脂合成例 2	Tol/IPA/MEK	0.7	0.9	1

40

【0109】

表 2 中の略語について以下に示す。

Tol: トルエン

50

I P A : 2 - プロパノール

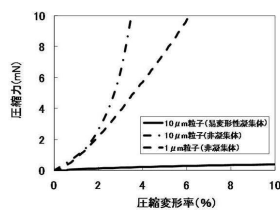
M E K : メチルエチルケトン

【 0 1 1 0 】

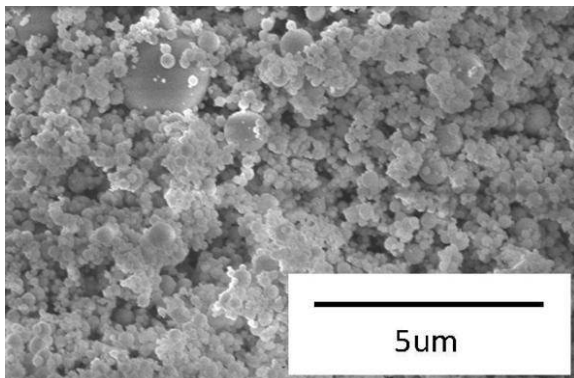
表 2 に示すように、本発明の易変形性凝集体 (D) を含む熱伝導性樹脂組成物 (G) は、プレスすることにより、熱伝導率に優れた熱伝導性部材 (I) を提供する。比較例 7 ~ 1 1 に示すように、熱伝導性樹脂組成物 (G) 中に、易変形性凝集体 (D) を含まない樹脂組成物では、十分な熱伝導率を発現できない。また、比較例 8 に示すように、樹脂組成物作製中に、凝集体が崩れても樹脂分が多いために十分な熱伝導経路がなく、高い熱伝導率を発現できない。さらに、比較例 1 0、1 1 に示すように、窒素原子を含まない有機結着剤を用いると十分な接着力が得られない。

10

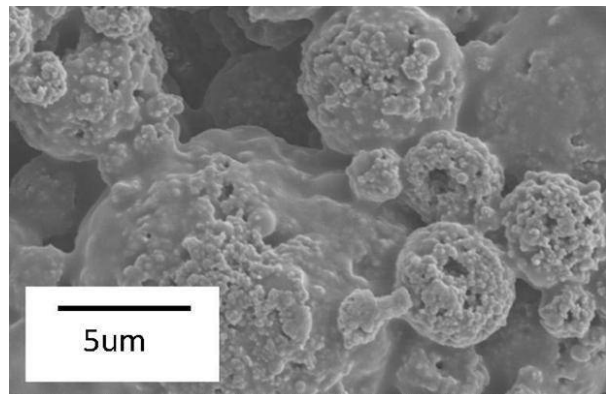
【 図 1 】



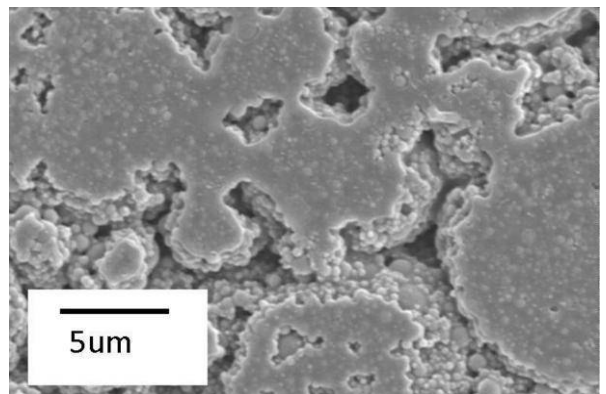
【 図 2 】



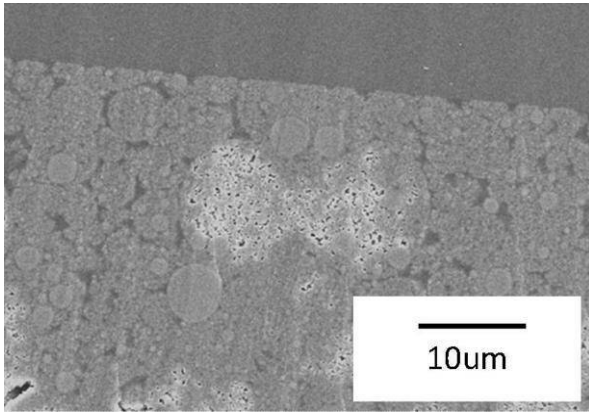
【 図 3 a 】



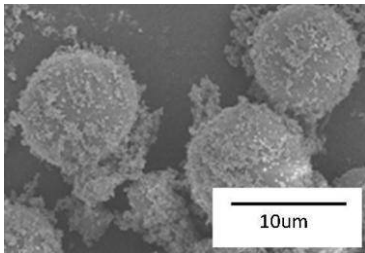
【 図 3 b 】



【図 3 c】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 9 J	7/02	(2006.01)	C 0 8 J	3/12	C E Z
C 0 9 J	201/00	(2006.01)	C 0 9 K	5/00	
C 0 9 J	11/04	(2006.01)	C 0 9 J	7/02	Z
C 0 9 J	11/08	(2006.01)	C 0 9 J	201/00	
			C 0 9 J	11/04	
			C 0 9 J	11/08	

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開2014-031506(JP,A)
 特許第5263429(JP,B2)
 特開2010-157563(JP,A)
 特表2008-510878(JP,A)
 特開平09-059425(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 0 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8
 C 0 8 K 7 / 0 0 - 7 / 2 8
 C 0 9 J 7 / 0 0 - 7 / 0 4
 1 1 / 0 0 - 1 1 / 0 8
 2 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 C 0 9 K 5 / 0 0 - 5 / 2 0