(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6684408号
(P6684408)
(45)発行日　令和2年4月22日(2020.4.22)　(24)登録日　令和2年4月1日(2020.4.1)

(51)Int.Cl.　F I
C08J 5/18 (2006.01)　C08J 5/18 CFH

請求項の数 8　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願2018-514235(P2018-514235)
(86)(22)出願日　平成29年4月7日(2017.4.7)
(86)国際出願番号　PCT/JP2017/014533
(87)国際公開番号　WO2017/187940
(87)国際公開日　平成29年11月2日(2017.11.2)
審査請求日　平成31年3月28日(2019.3.28)
(31)優先権主張番号　特願2016-90588(P2016-90588)
(32)優先日　平成28年4月28日(2016.4.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　313001332
積水ポリマテック株式会社
埼玉県さいたま市桜区田島八丁目１０番１号
(74)代理人　100106220
弁理士　大竹　正悟
(72)発明者　工藤　大希
埼玉県さいたま市桜区田島八丁目１０番１号　ポリマテック・ジャパン株式会社内
(72)発明者　山田　智功
埼玉県さいたま市桜区田島八丁目１０番１号　ポリマテック・ジャパン株式会社内

審査官　赤澤　高之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱伝導性組成物、熱伝導性シート、および熱伝導性シートの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
架橋によりゴムまたはゲル状のマトリクスとなる反応性液状樹脂と、この反応性液状樹脂の硬化温度よりも１０℃以上高い沸点を有する揮発性液体と、熱伝導性充填材とを混合して熱伝導性組成物を得る工程と、
前記反応性液状樹脂を前記揮発性液体の沸点よりも１０℃以上低い温度で架橋、硬化させて（表面のみ硬化を除く。）、前記揮発性液体を含む成形体を形成する工程と、
この成形体を加熱して、当該揮発性液体を揮発させる工程と、を順に実行する熱伝導性シートの製造方法であり、
前記熱伝導性充填材に炭素繊維を含み、
前記成形体を形成する工程の前にこの炭素繊維を所定の方向に配向させる配向工程を実行する熱伝導性シートの製造方法。
【請求項２】
前記成形体を形成する工程において、所望のシート厚みよりも厚肉となる塊状成形体を形成し、
この塊状成形体をスライスして所望のシート厚みの成形体を得るスライス工程を実行し、
このスライス工程の後に、前記揮発性液体を揮発させる工程を実行する請求項１記載の熱伝導性シートの製造方法。
【請求項３】

前記スライス工程では、塊状成形体を炭素繊維の配向方向と略垂直な平面でスライスして、炭素繊維が厚み方向に配向した所望のシート厚みの成形体を得る請求項２記載の熱伝導性シートの製造方法。
【請求項４】
架橋によりゴムまたはゲル状のマトリクスとなる反応性液状樹脂と、この反応性液状樹脂の硬化温度よりも１０℃以上高い沸点を有する揮発性液体と、熱伝導性充填材とを混合して熱伝導性組成物を得る工程と、
前記反応性液状樹脂を前記揮発性液体の沸点よりも１０℃以上低い温度で架橋、硬化させて（表面のみ硬化を除く。）、前記揮発性液体を含む成形体を形成する工程と、
この成形体を加熱して、当該揮発性液体を揮発させる工程と、を順に実行する熱伝導性シートの製造方法であり、
前記成形体を形成する工程において、所望のシート厚みよりも厚肉となる塊状成形体を形成し、
この塊状成形体をスライスして所望のシート厚みの成形体を得るスライス工程を実行し、
このスライス工程の後に、前記揮発性液体を揮発させる工程を実行する熱伝導性シートの製造方法。
【請求項５】
請求項１～請求項４何れか１項記載の熱伝導性シートの製造方法により製造され、
架橋構造を有するゴムまたはゲル状のマトリクスと、熱伝導性充填材とを含む熱伝導性シートであって、
イソプロピルアルコールへの３分間浸漬時に０．１～１％の重量増加率を示す熱伝導性シート。
【請求項６】
前記熱伝導性充填材に、繊維軸方向がシートの厚み方向に配向した炭素繊維を含む請求項５記載の熱伝導性シート。
【請求項７】
マトリクスが付加反応型シリコーンの硬化体でなる請求項５または請求項６記載の熱伝導性シート。
【請求項８】
前記マトリクスが架橋によりゴムまたはゲル状のマトリクスとなる反応性液状樹脂の硬化体でなり、２００℃を超える沸点を有する不揮発性液体を含む請求項５～請求項７何れか１項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、発熱体と放熱体の間に配置して用いられる熱伝導性組成物や熱伝導性シートと、この熱伝導性シートの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
コンピュータや自動車部品等の電子機器では、半導体素子や機械部品等の発熱体から生じる熱を放熱するためヒートシンクなどの放熱体が用いられており、この放熱体への熱の伝達効率を高める目的で発熱体と放熱体の間に熱伝導性シートを配置することがある。こうした熱伝導性シートとして、例えば、熱伝導材として炭素繊維を充填して配向させた熱伝導性シートが特開２００５－１４６０５７号公報（特許文献１）に開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００５－１４６０５７号公報

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
ところで、近年、電子機器はますます小型化、高性能化が進み、発熱量は増加の一途をたどっている。そのため、熱伝導性シートについても、より熱伝導率の高いものが望まれている。
【０００５】
以上のような背景のもとになされたのが本発明である。即ち本発明は、熱伝導性の高い熱伝導性組成物や熱伝導性シート、および熱伝導性シートの製造方法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】
【０００６】
上記目的を達成する本発明は次のとおり構成される。
【０００７】
即ち本発明は、架橋によりゴムまたはゲル状のマトリクスとなる反応性液状樹脂と、この反応性液状樹脂の硬化温度よりも１０℃以上高い沸点を有する揮発性液体と、熱伝導性充填材とを混合して熱伝導性組成物を得る工程と、前記反応性液状樹脂を前記揮発性液体の沸点よりも１０℃以上低い温度で架橋、硬化させて成形体を形成する工程と、この成形体を加熱して、当該揮発性液体を揮発させる工程と、を順に実行する熱伝導性シートの製造方法である。
【０００８】
こうした製造方法としたため、炭素繊維や炭素繊維以外の熱伝導性充填材を同量含ませて別の方法で製造した熱伝導性シートに比べて高い熱伝導性を示す。その理由として、揮発性液体の揮発による収縮で、含有される炭素繊維等の熱伝導性充填材どうしの接触が促進されることが考えられる。また、熱伝導性組成物の粘度が低くなり炭素繊維等の熱伝導性充填材を分散させる工程で、炭素繊維の折れを抑制することができるためと考えられる。
【０００９】
前記熱伝導性充填材に炭素繊維を含み、前記成形体を形成する工程の前にこの炭素繊維を所定の方向に配向させる配向工程を実行することができる。
前記熱伝導性充填材に炭素繊維を含み、前記成形体を形成する工程の前にこの炭素繊維を所定の方向に配向させる配向工程を実行したため、炭素繊維の配向方向の熱伝導率を高めることができる。
【００１０】
前記成形体を形成する工程において、所望のシート厚みよりも厚肉となる塊状成形体を形成し、この塊状成形体をスライスして所望のシート厚みの成形体を得るスライス工程を実行し、このスライス工程の後に、前記揮発性液体を揮発させる工程を実行することができる。
前記成形体を形成する工程において、所望のシート厚みよりも厚肉となる塊状成形体を形成し、この塊状成形体をスライスして所望のシート厚みの成形体を得るスライス工程を実行し、このスライス工程の後に、前記揮発性液体を揮発させる工程を実行したため、揮発性液体の揮発を速やかに、十分に行うことができる。即ち、スライスした表面は炭素繊維等の熱伝導性充填材の露出により表面積が大きくなっているため、揮発性液体の揮発が促進される。そのため、シートの表面に炭素繊維等が露出せず、表面の樹脂があたかも保護膜のように作用して揮発性液体の揮発を妨げる場合と異なり、閉じ込められた揮発性液体がシート内で発泡することを抑制することができる。また、揮発性液体による発泡が起こり難いため、やや高い温度で揮発性液体を揮発させることが可能である。
【００１１】
前記スライス工程については、塊状成形体を炭素繊維の配向方向と略垂直な平面でスライスして、炭素繊維が厚み方向に配向した所望のシート厚みの成形体を得るように実行す

ることができる。
塊状成形体を形成し炭素繊維の配向方向と略垂直な平面でスライスしたため、炭素繊維に沿ってシート表面へ移行した揮発性液体が露出した炭素繊維の端部から揮発し易くなる。したがって、揮発性液体を速やかに、そして充分に揮発させることができる。
【００１２】
以上の製造方法によれば、
１．揮発性液体の揮発前にマトリクスに硬化させることで、揮発性液体の発泡を抑制しつつ、揮発性液体を短時間に揮発させることができる。
２．揮発性液体の揮発前にマトリクスに硬化させることで、揮発性液体が揮発するときの収縮で、含有される炭素繊維等の熱伝導性充填材どうしの接触を促進し、熱伝導性を高めることができる。
３．塊状成形体の状態で硬化することで反応性液状樹脂の硬化時における揮発性液体の揮発を抑制することができる。
４．炭素繊維等を配向させた後、その配向方向に交差する面から揮発性液体を揮発させることで、炭素繊維の配向に沿ってシート内の揮発性液体がシート表面へ移行するのを促進し、揮発性液体を短時間に揮発させることができる。
５．シートの表面をスライス面とすることで、シート表面の表面積を大きくして、揮発速度を速めることができる。
【００１３】
また本発明は、架橋構造を有するゴムまたはゲル状のマトリクスと、熱伝導性充填材とを含む熱伝導性シートであって、イソプロピルアルコールへの３分間浸漬時に０．１～１％の重量増加率を示す熱伝導性シートとすることができる。
【００１４】
架橋構造を有するゴムまたはゲル状のマトリクスと、熱伝導性充填材とを含む熱伝導性シートについて、イソプロピルアルコールへの３分間浸漬時に０．１～１％の重量増加を示すものであるため、熱伝導率の高い熱伝導性シートとすることができる。
この現象は、マトリクスに揮発性液体の存在した空間があったことから、この空間にイソプロピルアルコールが速やかに浸入することにより得られた結果であると推測され、こうした空間が無い従来技術による熱伝導性シートによる重量増加率が０．１％未満となるのに比べて明らかに相違する。
【００１５】
前記熱伝導性充填材に、繊維軸方向がシートの厚み方向に配向した炭素繊維を含む熱伝導性シートとすることができる。
前記熱伝導性充填材に、繊維軸方向がシートの厚み方向に配向した炭素繊維を含むため、炭素繊維を配向させていない熱伝導性シートよりも配向方向への熱伝導率を高めることができる。
【００１６】
マトリクスが付加反応型シリコーンの硬化体でなる熱伝導性シートとすることができる。マトリクスが付加反応型シリコーンの硬化体でなる熱伝導性シートとしたため、熱伝導性充填材を高充填することができ、熱伝導性が高い熱伝導性シートである。
【００１７】
前記マトリクスが架橋によりゴムまたはゲル状のマトリクスとなる反応性液状樹脂の硬化体でなり、２００℃を超える沸点を有する不揮発性液体を含む熱伝導性シートとすることができる。
前記マトリクスが架橋によりゴムまたはゲル状のマトリクスとなる反応性液状樹脂の硬化体でなり、２００℃を超える沸点を有する不揮発性液体を含むため、揮発性液体を揮発した後に熱伝導性シートが硬くなりすぎることを防ぐことができる。特に揮発性液体を多めに配合して熱伝導性充填材を高充填したとき、熱伝導性シートが硬くなる傾向があるが、揮発性液体の一部を不揮発性液体に置き換えることで、熱伝導性シートの硬さを調整することができる。

【００１８】
さらに本発明は、架橋によりゴムまたはゲル状のマトリクスとなる反応性液状樹脂と、揮発性液体と、熱伝導性充填材とを含む熱伝導性組成物であって、前記揮発性液体が、前記反応性液状樹脂の硬化温度よりも１０℃以上高い沸点を有する熱伝導性組成物を提供する。
【００１９】
架橋によりゴムまたはゲル状のマトリクスとなる反応性液状樹脂と、揮発性液体と、熱伝導性充填材とを含む熱伝導性組成物であって、前記揮発性液体が、前記反応性液状樹脂の硬化温度よりも１０℃以上高い沸点を有するため、反応性液状樹脂を硬化させる間に揮発性液体を揮発させることなく、反応性液状樹脂が十分に硬化した後に、揮発性液体を揮発させることができる。
【００２０】
前記揮発性液体の沸点よりも高い沸点を有する不揮発性液体を含む熱伝導性組成物とすることができる。
前記揮発性液体の沸点よりも高い沸点を有する不揮発性液体を含むため、揮発性液体を揮発させた後に熱伝導性シートが硬くなりすぎることを防ぐことができる。特に揮発性液体を多めに配合して熱伝導性充填材を高充填したとき、熱伝導性シートが硬くなる傾向があるが、揮発性液体の一部を不揮発性液体に置き換える事で、熱伝導性シートの硬さを調整することができる。
【発明の効果】
【００２１】
本発明の熱伝導性組成物および熱伝導性シートによれば、熱伝導性を高くすることができる。
本発明の熱伝導性シートの製造方法によれば、熱伝導性が高い熱伝導性シートを製造することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２２】
【図１】熱伝導率測定機の概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００２３】
本発明の熱伝導性組成物と熱伝導性シートについて実施形態に即してさらに詳しく説明する。
【００２４】
熱伝導性組成物は、架橋してゴムまたはゲル状のマトリクスとなる反応性液状樹脂と揮発性液体に炭素繊維等の熱伝導性充填材が混合、分散した液状組成物であり、熱伝導性シートは、この反応性液状樹脂が架橋して硬化したマトリクス中に炭素繊維等の熱伝導性充填材を有する固形のシート状物である。先ず、こうした熱伝導性組成物や熱伝導性シートに含まれる材料について説明する。
【００２５】
反応性液状樹脂およびマトリクス：
反応性液状樹脂は、反応前は液状であり所定の条件で硬化して架橋構造を形成するものである。マトリクスはこの反応性液状樹脂が硬化して架橋構造を形成したゴムやゲルである。ここで架橋構造とはポリマーの少なくとも一部が３次元的に架橋し、加熱によって溶融しない硬化体を形成しているものをいう。
【００２６】
こうした反応性液状樹脂としては、熱硬化性のゴムやゲルを挙げることができ、より具体的には、付加反応型シリコーン、ポリオールとイソシアネートの反応を利用するウレタンゴム、アクリレートのラジカル反応やカチオン反応を利用するアクリルゴム、柔軟な骨格を有するエポキシ樹脂等を例示することができるが、付加反応型シリコーンを用いることが好ましい。付加反応型シリコーンは、炭素繊維等の熱伝導性充填材を高充填しやすく

、触媒等により所定の温度で硬化するように調整できるからである。より具体的には、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサンおよびハイドロジェンオルガノポリシロキサンの組合せが低粘度で熱伝導性充填材を高充填できるため好適である。また、光硬化性のゴムやゲルを用いることもできる。

【００２７】

反応性液状樹脂は、後述する揮発性液体の沸点（Ｔ１）よりも１０℃以上低い温度（Ｔ２）で硬化する樹脂を用いる。また、揮発性液体の沸点よりも２０℃以上低い温度で硬化する樹脂であることが好ましい。

【００２８】

硬化可能な温度と、沸点Ｔ１との差が１０℃未満の場合には、硬化反応の進行と同時に揮発性液体が揮発してしまうとともに、その揮発により硬化物内に気泡が発生するおそれがある。こうした気泡は、炭素繊維の配向を乱すだけでなく、断熱作用によって熱伝導性シートの熱伝導性を著しく低下させる原因になる。硬化可能な温度における硬化時間は限定しないが固体になる程度まで硬化を進行させたときに、揮発性液体の揮発量が１０％以下であることが好ましい。また、生産性を考慮すると硬化時間は１２０分以下であることが好ましい。

【００２９】

反応性液状樹脂はまた、熱伝導性充填材として炭素繊維を含む場合は、これを配向した状態で含有させるために、硬化前の状態で低粘度であることが好ましく、配向後には所定の条件で硬化可能な性質を備えるものが好ましい。

【００３０】

揮発性液体：

揮発性液体は、反応性液状樹脂と均一に混ざり、反応性液状樹脂を硬化させた後に揮発させる成分である。この揮発性液体には前記反応性樹脂の硬化する温度に対応して決定する所定の沸点（Ｔ１）を備えたものである。即ち、反応性液状樹脂が硬化する温度（Ｔ２）よりも１０℃以上高い温度を沸点（Ｔ１）として有する揮発性液体であり、温度（Ｔ２）よりも２０℃以上高い沸点を有することが好ましい。

【００３１】

温度Ｔ２との関係で上記温度Ｔ１が決定されるものであるが、その温度は６０～２００℃の範囲とすることが好ましく、１００～１３０℃の範囲とすることがより好ましい。沸点Ｔ１が６０℃未満の場合には、相対的に反応性液状樹脂の硬化温度も低くなり、室温でも硬化反応が進むおそれがあり、ポットライフが極めて短くなるおそれがある。一方、沸点Ｔ１が２００℃を超えると、揮発性液体を揮発させる温度で、反応性液状樹脂の硬化体が劣化するおそれがある。また、沸点が１００℃以上あれば、反応性液状樹脂の硬化温度を８０℃程度に設定することができるため、常温でのポットライフを充分に長くすることができる。また、沸点が１３０℃以下であれば、揮発性液体を揮発させるときに１５０℃程度までの加熱で短時間に揮発させることができるため、マトリクスとなる付加反応型シリコーンの劣化を確実に抑制することができる。

【００３２】

揮発性液体の添加量は、前記反応性液状樹脂１００質量部に対して、１０～６０質量部とすることが好ましい。１０質量部未満では、熱伝導性を高める効果が小さく、６０質量部を超えると、揮発量が多くなりすぎることから、熱伝導性シートが発泡しやすく、また硬化後に揮発性液体の一部が残留して熱伝導性シートの硬さが必要以上に柔らかくなってしまうおそれがある。こうした揮発性液体としては、トルエン等の芳香族化合物や、反応性液状樹脂と相溶するその他の化合物を用いることができる。

【００３３】

炭素繊維等の熱伝導性充填材の添加量は、熱伝導性組成物中において炭素繊維の配向を行わせようとすると、その配向が可能な粘度になるまでしか熱伝導性充填材を添加できない。ところが、揮発性液体を液状成分として含めば、炭素繊維の配向後にその揮発性液体を蒸発させることができ、これにより、全成分中の炭素繊維等の熱伝導性充填材の配合割

合を増加させることができる。したがって、揮発性液体を用いずに炭素繊維を配向させる場合に比べて、揮発性液体を用いた場合は炭素繊維を高充填させることができ、熱伝導性を高めることができる。

【００３４】

不揮発性液体：

熱伝導性組成物や熱伝導性シートには、前記揮発性液体の沸点である温度Ｔ１において実質的に不揮発性である不揮発性液体を含むことができる。この不揮発性液体は揮発性液体の沸点よりも高い沸点を有するものとすることができ、好ましくはその沸点が２００℃を超えるものである。この不揮発性液体も反応性液状樹脂と均一に混ざることが好ましく、熱伝導性シートに残存して可塑剤として作用する。そのため、熱伝導性シートを柔軟にして、熱伝導性シートと発熱体や放熱体との間の接触熱抵抗を低くすることができる。

【００３５】

また、不揮発性液体として、反応性液状樹脂よりも低粘度のものを選択すれば、熱伝導性組成物の粘度を下げることができる。このことは、配向性を高める効果が期待でき、あるいは、後述する炭素繊維や炭素繊維以外の熱伝導性充填材をより高充填できるということである。したがって、熱伝導性組成物や熱伝導性シートの熱伝導率を高めることができる。

【００３６】

こうした不揮発性液体の添加量は、前記反応性液状樹脂１００質量部に対して、１０～２００質量部とすることが好ましい。１０質量部未満では、粘度を下げる効果や熱伝導性シートを柔軟にする効果が小さく、２００質量部を超えると、相対的にマトリクスの割合が少なくなり熱伝導性シートの強度が低下するおそれや、ブリードが発生するおそれがある。

【００３７】

熱伝導性充填材：

マトリクスの中に含有される熱伝導性充填材としては、まず炭素繊維や鱗片状黒鉛粉末を挙げることができる。炭素繊維は、繊維状、棒状、針状等の何れの形状であっても良く、炭素繊維はその繊維軸方向に極めて高い熱伝導率を備える。そのため、その繊維軸方向を所定の方向に揃えることで、特定方向の熱伝導率を高めることができる。また、鱗片状黒鉛粉末は、グラファイトの結晶面が面方向に広がっており、その面内において等方的に極めて高い熱伝導率を備える。そのため、その鱗片面の面方向をシートの厚み方向に揃えることで、シートの厚み方向の熱伝導率を高めることができる。

【００３８】

炭素繊維は黒鉛化されたものが好ましく、その原料としては、例えば、ナフタレン等の縮合多環炭化水素化合物、ＰＡＮ（ポリアクリロニトリル）、ピッチ、ポリベンザゾール繊維等の縮合複素環化合物等が挙げられるが、特にメソフェーズピッチやポリベンザゾール繊維を用いることが好ましい。メソフェーズピッチを用いることにより、その異方性により紡糸工程でピッチが繊維軸方向に配向し、その繊維軸方向に優れた熱伝導性を有する黒鉛化炭素繊維を得ることができる。このメソフェーズピッチは、紡糸可能ならば特に限定されるものではなく、一種を単独で用いても、二種以上を適宜組み合わせて用いてもよいが、メソフェーズピッチを単独で用いること、すなわち、メソフェーズピッチ含有量１００％の黒鉛化炭素繊維が、高熱伝導化、紡糸性および品質の安定性の面から特に好ましい。

【００３９】

また、ポリベンザゾール繊維は、主鎖の芳香族環を有し、これを熱処理して黒鉛化させると、主鎖方向に黒鉛層面が高度に発達した炭素粉末を得ることができる。そのため、得られる炭素繊維は、六方晶系の黒鉛結晶構造のＣ軸に垂直な方向、すなわち基底面（黒鉛層面）に平行な方向に特に優れた熱伝導率を有するものとなる。特に、主鎖に芳香族環を有する高分子材料は、その芳香族環構造が多いほど黒鉛化しやすい傾向にあり、ポリベンザゾール繊維を用いると、著しく熱伝導性に優れた炭素繊維を得ることができる。

【００４０】
炭素繊維は、紡糸、不融化および炭化の各処理を順次行い、所定の粒径に粉砕又は切断した後に黒鉛化したものや、炭化後に粉砕又は切断した後に黒鉛化したものを用いることができる。黒鉛化前に粉砕又は切断する場合には、粉砕で新たに表面に露出した表面において黒鉛化処理時に縮重合反応、環化反応が進みやすくなるため、黒鉛化度を高めて、より一層熱伝導性を向上させた黒鉛化炭素繊維を得ることができる。一方、紡糸した炭素繊維を黒鉛化した後に粉砕する場合は、黒鉛化後の炭素繊維が剛いため粉砕し易く、短時間の粉砕で比較的繊維長分布の狭い炭素繊維を得ることができる。
【００４１】
炭素繊維の繊維直径は、好ましくは５～２０μｍである。繊維直径が５～２０μｍの範囲が工業的に生産しやすく、シートの熱伝導性を高めることができる。一方、繊維直径が５μｍよりも小さく、或いは２０μｍよりも大きいと生産性が低下する。
【００４２】
炭素繊維の平均繊維長は、好ましくは１０～６００μｍ、より好ましくは８０～５００μｍである。平均繊維長が１０μｍより短いと、マトリクス中において炭素繊維同士の接触が少なく、熱の伝達経路が不充分となり、熱伝導性が低下するおそれがある。一方、平均繊維長が６００μｍよりも長いと、炭素繊維が嵩高くなり、マトリクス中に高充填することが困難になる。なお、この平均繊維長は、炭素繊維を顕微鏡で観察した粒度分布から算出することができる。
【００４３】
また、炭素繊維の平均繊維長は、シート厚の４０％以下が好ましく、且つシート厚の８０％を超える繊維長の炭素繊維の含有量が５質量％以下であることが好ましい。シート厚の８０％を超える繊維長の炭素繊維の含有量が５質量％を超えるとシートを圧縮したときに、その圧縮厚みを超える炭素繊維が多くなるからである。あるいは、炭素繊維の平均繊維長がシート厚の５０％以下であれば、圧縮時にもシート厚を超える炭素繊維の量を少なくすることができる。こうした懸念を考慮すると、炭素繊維の粒度分布は狭い方が好ましい。また、異なる粒度分布を備える複数の炭素繊維を混合して用いることは、熱伝導率を高めるという観点から好ましい。
【００４４】
炭素繊維のアスペクト比は２を超えることが好ましい。アスペクト比が２以下では、炭素繊維を特定方向に配向させることが困難で熱伝導性を高め難いためである。より好ましくはアスペクト比が５以上である。なお、ここでいうアスペクト比は炭素繊維の「繊維の長さ／繊維の直径」の値である。
【００４５】
炭素繊維の繊維軸方向における熱伝導率は、好ましくは４００Ｗ／ｍ・Ｋ以上、より好ましくは８００Ｗ／ｍ・Ｋ以上、特に好ましくは１０００Ｗ／ｍ・Ｋ以上である。熱伝導性シートの熱伝導率を高めるためである。
【００４６】
炭素繊維の含有量は、マトリクス１００質量部に対して６０～２５０質量部であることが好ましい。６０質量部未満では熱伝導性を高め難く、２５０質量部を超えると、熱伝導性組成物の粘度が高くなり配向性が悪くなるおそれがある。
【００４７】
鱗片状黒鉛粉末としては、扁平状等とも称される扁形した黒鉛粉末を含むものである。鱗片状黒鉛粉末はグラファイトの結晶面が面方向に広がっており、その面内において等方的に極めて高い熱伝導率を備える。そのため、その鱗片面の面方向をシートの厚み方向に揃えることで、シートの厚み方向の熱伝導率を高めることができる。そうした一方で、鱗片面に対する法線方向はランダムな方向を向いている。したがって、シートの広がり方向では異方性を発現せずに、等方的に熱を伝えるように構成されている。
【００４８】
この鱗片状黒鉛粉末には天然黒鉛や人造黒鉛が挙げられるが、高分子フィルムを熱分解

し、得られた人造黒鉛シートを粉砕して作製した鱗片状黒鉛粉末を用いることが好ましい。こうした鱗片状黒鉛粉末はシート面方向への熱伝導率を高めることができる。黒鉛化の原料となる高分子フィルムにはポリイミド等の芳香族高分子を用いることが好ましい。グラファイト構造が発達した熱伝導性の高い黒鉛フィルムを得ることができるからである。

【００４９】

鱗片状黒鉛粉末のアスペクト比は２を超えることが好ましい。アスペクト比が２以下では、鱗片状黒鉛粉末を特定方向に配向させることが困難で熱伝導性を高め難い。より好ましくはアスペクト比が５以上である。なお、ここでいうアスペクト比は鱗片状黒鉛粉末の「鱗片面の長軸の長さ／厚み（短軸）」の値である。また、アスペクト比が高いほど単位重量当りの配向方向の熱伝導率を高める効果が高まるが、一方でアスペクト比が高すぎると熱伝導性組成物の粘度が高くなりやすい。このような観点からアスペクト比は１０～１０００の範囲であることがより好ましい。

【００５０】

鱗片状黒鉛粉末は、その平均粒径が１０～４００μｍの範囲であることが好ましい。平均粒径が１０μｍ未満では、粘度上昇が大きくなり特性が向上し難い。また、平均粒径が４００μｍを超えると、シートからの脱落が目立つようになる。

【００５１】

鱗片状黒鉛粉末の含有量は、マトリクス１００質量部に対して１０～７０質量部であることが好ましく、２０～６０質量部であることがより好ましい。１０質量部未満では熱伝導性を高め難く、７０質量部を超えると、熱伝導性組成物の粘度が高くなり配向性が悪くなり、また熱伝導性も高まらないおそれがある。また、２０～６０質量部の範囲では熱伝導性を飛躍的に高めることができる。

【００５２】

炭素繊維と鱗片状黒鉛粉末を合わせた熱伝導性充填材のマトリクス中の含有量は、マトリクス１００質量部に対して８０～３００質量部とすることが好ましい。８０質量部未満では、熱伝導性を充分に高めることができないおそれがあり、３００質量部を超えても、熱伝導性をあまり高めることができないばかりか、熱伝導性組成物の粘度が高くなりすぎ、炭素繊維および鱗片状黒鉛粉末を配向することが難しくなるためである。

【００５３】

ところで、炭素繊維と鱗片状黒鉛粉末を比較して熱伝導性について考察すると次のようになる。

炭素繊維は、一軸の略棒状であるため、液状樹脂内での流動抵抗が小さく配向し易いとともに、粘度が上昇し難いことから高充填し易いという特徴がある。そうした一方で、炭素繊維は一軸状であるため他の熱伝導性充填材と接触する面積は小さく、高充填しなければ熱伝導性を高め難いと思われる。

鱗片状黒鉛粉末は、鱗片状であるため、液状樹脂内での流動抵抗が大きく配向し難いとともに、粘度が上昇し易いことから高充填が難しいという特徴がある。しかし、鱗片状であるため他の熱伝導性充填材と接触する面積は大きく、比較的低充填でも熱伝導性を高め易いと思われる。

【００５４】

実際に、熱伝導性組成物中で炭素繊維や鱗片状黒鉛粉末を配向させるための粘度の上限は、例えば押出し成形等の流動配向を利用する場合には１０００Ｐａ・ｓ程度であり、磁場によって配向する場合には５００Ｐａ・ｓ程度である。したがって、このような配向可能な所定の粘度内で、熱伝導性充填材を含有させることを検討すると、炭素繊維を単独で含有させる場合は、比較的高充填ができるものの熱伝導性を所望の程度にまでは高めるのは難しい。また、鱗片状黒鉛粉末を単独で含有させる場合は、熱伝導性を高め易いと思われるものの高充填することができず、やはり熱伝導性を所望の程度にまで高めるのは困難である。

【００５５】

ところが、炭素繊維と鱗片状黒鉛粉末の合計量を１００％としたとき、炭素繊維の割合

を４６～９２％の範囲としたときに炭素繊維単独の場合や鱗片状黒鉛粉末単独の場合よりも熱伝導性を高めることができる。また、５４～８５％の範囲としたときに熱伝導性を飛躍的に高めることができる。

【００５６】

熱伝導性組成物や熱伝導性シートに含ませる熱伝導性充填材には、炭素繊維や鱗片状黒鉛粉末（以下「炭素繊維等」ともいう）以外に例えば、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物などの球状や不定形の粉末、球状黒鉛などを挙げることができる。金属としては、アルミニウム、銅、ニッケルなど、金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、石英など、金属窒化物としては、窒化ホウ素、および窒化アルミニウムなどを例示することができる。また、金属炭化物としては、炭化ケイ素が挙げられ、金属水酸化物としては、水酸化アルミニウムが挙げられる。これらの熱伝導性粉末の中でも、酸化アルミニウムやアルミニウムは、熱伝導率が高く、球状のものが入手しやすい点で好ましく、水酸化アルミニウムは入手し易く熱伝導性シートの難燃性を高めることができる点で好ましい。

【００５７】

このような熱伝導性充填材は、アスペクト比が２以下であることが好ましい。アスペクト比が２を超えると、粘度が上昇しやすく高充填し難いためである。反対に、アスペクト比が２以下の粉末は、ある程度多量に添加しても熱伝導性組成物の粘度が上昇し難く、また異なる粒径の粉末どうしを併用することで、単独で用いた場合よりも熱伝導性組成物の粘度を下げる効果があるからである。したがって、その形状も球状であることが好ましい。

【００５８】

また、炭素繊維等以外の熱伝導性充填材には、非磁性体または極めて磁性が弱い熱伝導性粉末を用いることも好ましい。炭素繊維は、熱伝導性組成物の粘度にもよるが約１Ｔ（テスラ）以上の強磁場中に熱伝導性組成物を置くと、所望の方向に炭素繊維を配向させることができる。そうした一方で、非磁性体や極めて磁性が弱い熱伝導性粉末は、上記磁場中での相互作用が小さいか、無いため、熱伝導性シート中で配向させずにランダムに分散させることができる。このため、こうした非磁性体または磁性が弱い熱伝導性粉末を熱伝導性シートに含ませることで、シートの厚み方向のみならず面方向にも熱を伝え易くすることができる。したがって、この熱伝導性粉末の寄与により炭素繊維をシートの面方向に連結する作用が働き、シートの厚み方向への熱伝導性も向上させることができる。

【００５９】

また、上記炭素繊維等以外の熱伝導性充填材の平均粒径は０．５～５０μｍであることが好ましい。平均粒径が５０μｍを超えると、炭素繊維等の大きさに近づきそれらの配向を乱すおそれがある。一方、平均粒径が０．５μｍ未満の熱伝導性充填材は、比表面積が大きくなるため粘度が上昇し易く高充填し難くなる。但し、充填性に悪影響がない場合は、０．５μｍ未満の熱伝導性充填材を含んでもよい。また、平均繊維長が５０μｍ以下の炭素繊維または平均粒径が５０μｍ以下の鱗片状黒鉛粉末を用いる場合には、それらよりも平均粒径の小さい熱伝導性充填材を用いることが好ましい。熱伝導性充填材の平均粒径は、レーザ回折散乱法（ＪＩＳ　Ｒ１６２９）により測定した粒度分布の体積平均粒径で示すことができる。

【００６０】

炭素繊維等以外の熱伝導性充填材は、マトリクス１００質量部に対して、２５０～１０００質量部の範囲で添加することが好ましく、３５０～９００質量部の範囲で添加することがより好ましい。２５０質量部未満の場合には、炭素繊維等どうしの隙間に介在する量が不足し熱伝導性が悪くなるおそれがある。一方、１０００質量部を超えても、熱伝導性を高める効果が上がることがなくなり、かえって炭素繊維等による熱伝導を阻害するおそれがある。そして３５０～９００質量部の範囲では、熱伝導性に優れ熱伝導性組成物の粘度も好適である。

【００６１】

また、炭素繊維や鱗片状黒鉛粉末、あるいはそれ以外の熱伝導性充填材などの全ての熱伝導性充填材の含有量は、マトリクス１００質量部に対して、４００～１３００質量部の範囲で添加することが好ましい。４００質量部未満の場合には、熱伝導性が悪くなるおそれがある。一方、１３００質量部を超えても、熱伝導性を高める効果が上がることがなくなり、硬くなる等の不都合が大きくなる。

【００６２】

添加剤：

熱伝導性シートとしての機能を損なわない範囲で種々の添加剤を含ませることができる。例えば、可塑剤、分散剤、カップリング剤、粘着剤などの有機成分を含んでも良い。またその他の成分として難燃剤、酸化防止剤、着色剤などを適宜添加してもよい。

【００６３】

製造方法：

上記原料を用いた熱伝導性組成物および熱伝導性シートの製造について説明する。

反応性液状樹脂と、揮発性液体、および熱伝導性充填材、必要により不揮発性液体や添加剤を混合、攪拌し、反応性液状樹脂中に熱伝導性充填材を分散させた熱伝導性組成物を得る。反応性液状樹脂が主剤と硬化剤との混合により硬化させるような液状樹脂の場合は、主剤と硬化剤の何れか一方、または両方に熱伝導性充填材等を分散させることができ、主剤と硬化剤とを混合して熱伝導性組成物を得る。

【００６４】

次に所定の型内に熱伝導性組成物を注入する。一の実施態様として、最終的に得られる熱伝導性シートとは異なる形状の型で成形する方法についてまず説明する。ここで用いる型は、最終的な熱伝導性シートの形状とする前の段階の塊状成形体を得るためのものである。熱伝導性組成物から略直方体の外形をした塊状成形体を形成しておき、これを後工程で切断または切削（以下これらをまとめて「スライス」ともいう）し、薄く形成することで、所望の厚みからなる熱伝導性シートを得る方法である。

【００６５】

型内の熱伝導性組成物に対しては、磁場を印加し炭素繊維や鱗片状黒鉛粉末をシートの厚み方向に配向させる。磁場配向によって炭素繊維等を配向させるためには、熱伝導性組成物の粘度は、１０～５００Ｐａ・ｓであることが好ましい。１０Ｐａ・ｓ未満では炭素繊維等や炭素繊維以外の熱伝導性充填材が沈降するおそれがあり、５００Ｐａ・ｓを超えると流動性が低すぎて磁場で炭素繊維等が配向しないか、配向に時間がかかりすぎるためである。しかしながら、沈降し難い熱伝導性充填材を用いたり、沈降防止剤等の添加剤を組合せたりすることによって１０Ｐａ・ｓ未満にできる場合もある。

【００６６】

磁力線を印加するための磁力線発生源としては、超電導磁石、永久磁石、電磁石、コイル等が挙げられるが、高い磁束密度の磁場を発生することができる点で超電導磁石が好ましい。これらの磁力線発生源から発生する磁場の磁束密度は、好ましくは１～３０テスラである。この磁束密度が１テスラ未満であると、炭素繊維等を配向させることが難しくなる。一方、３０テスラを超える磁束密度は実用上得られにくい。

【００６７】

炭素繊維等の配向は、磁場の印加に変えて押出成形によって行うことができる。押出成形では、流動配向の性質を利用して押出成形中の熱伝導性組成物の流動方向に炭素繊維等を配向させることができるからである。また、スリットコーター等で薄く伸ばすように塗布することで、コーティング方向に炭素繊維等を配向させることができる。こうして得られた薄膜配向シートは複数枚積層して一体とすることで塊状成形体とすることができる。

【００６８】

なお、本発明において炭素繊維が配向している状態とは、５０％を超える炭素繊維の繊維軸方向が、所定の方向から１５°以内の範囲を向いている状態を意味するものとする。また、鱗片状黒鉛粉末が配向している状態とは、５０％を超える鱗片状黒鉛粉末の鱗片面の面方向が、所定の方向から１５°以内の範囲を向いている状態を意味するものとする。

【００６９】
次に、炭素繊維等の配向状態を維持したまま、揮発性液体の沸点（Ｔ１）よりも１０℃以上低い温度に加熱して、反応性液状樹脂を硬化して塊状成形体を形成する。
【００７０】
炭素繊維等の配向工程および反応性液状樹脂の硬化工程では、加熱温度を揮発性液体の沸点（Ｔ１）よりも１０℃以上低くすることで、揮発性液体の揮発を抑制するとともに、揮発性液体が沸騰することによる気泡の発生を抑制することができる。また、塊状成形体を形成することで、その内部に揮発性液体を保持したまま、反応性液状樹脂を硬化することができる。
【００７１】
反応性液状樹脂を硬化した後に、得られた塊状成形体を炭素繊維等の配向方向と略垂直な平面でスライスして、炭素繊維等が厚み方向に配向した配向シートを作製するスライス工程を実行する。切断手段としては、刃物、線材、レーザなど種々の手段を利用することができ、刃物としてはせん断刃、押し切り刃、カンナなどを用いることができる。得られた塊状成形体をカンナにより切削する場合には、カンナ平面からの刃角を４５°、突出する刃先を０．５ｍｍとし、塊状成形体に０．２～０．３ＭＰａ程度の圧力でカンナを押し付けて切削することができる。
【００７２】
こうしたスライス工程を行うことにより、得られた熱伝導性シートの表面はスライス面となっている。
【００７３】
このスライス面には、必要に応じて研磨工程を実行することができる。研磨工程では、研磨紙や布やヤスリなどを用いて、シートの表面から露出した炭素繊維の端面を研磨する。これにより、露出した炭素繊維等の端面が平坦に潰される。こうした端面は、発熱体や放熱体との密着性を高めて、最終的に得られる熱伝導性シートの熱抵抗を低減する効果を奏する。
【００７４】
なお、これまで説明した方法では、まず塊状成形体を成形していたが、始めから所望の大きさのシート状の成形体を成形してもよい。この場合は、炭素繊維等を配向させた後、反応性液状樹脂を硬化させる工程までを、上記塊状成形体の形成の代わりに行う。その後の工程は、塊状成形体をスライスして生じた熱伝導性シートの取扱いと同じである。
【００７５】
次に、スライスした熱伝導性シートを加熱して、揮発性液体を揮発させる揮発工程を実行する。このとき、加熱する温度は、揮発性液体の沸点Ｔ１以上とすることが好ましい。沸点以上の温度にすることで、速やかに揮発性液体を揮発することができるためである。この揮発工程を行うには、それ以前に反応性液状樹脂を硬化させる硬化工程を行っておく必要がある。この操作を逆にし、揮発性液体を揮発させてから反応性液状樹脂を硬化させた場合には、所定の揮発性液体を含ませずに熱伝導性充填材を充填した場合と同じであり、熱伝導率を高めることはできない。反応性液状樹脂を硬化させた後、揮発性液体を揮発させることで熱伝導率が高くなる理由は定かではないが、硬化したマトリクスに固定された状態の熱伝導性充填材どうしが、揮発性液体の揮発に伴う収縮で、強く接触することに起因するのではないかと推測できる。反対に、マトリクスが硬化する前に揮発性液体が揮発したのでは、熱伝導性充填材が固定されず、収縮の応力は緩和されてしまうため、接触状態は改善されないものと思われる。
【００７６】
マトリクスとして硬化させた後に揮発性液体を揮発させると、揮発性液体の沸点Ｔ１を超える温度に加熱しても、すでにマトリクスが硬化しているため発泡し難いという効果もある。したがって、発泡を生じさせる不都合を抑制しつつ、短時間で揮発性液体を揮発させることができるというメリットもある。
【００７７】

そして、マトリクスが硬化している塊状成形体を作製した後、その塊状成形体をスライスし薄厚のシート状に形成しているため、塊状成形体とせずに最初から薄厚のシート状にマトリクスを硬化、形成するよりも、内部に揮発性液体が止まり易く蒸発し難い。即ち、塊状成形体を形成すれば、全体的に表面積が小さくなるだけでなく、塊状成形体の表面にマトリクス密度の濃いスキン層が形成されこの樹脂層があたかも保護膜のように作用し、揮発性液体の揮発を妨げるからである。これに対し、スライスした後であれば、その表面積が増大するだけでなく、配向した炭素繊維等の端部がシート表面に露出しスキン層が無くなるため、炭素繊維等に沿ってシート表面へ移行した揮発性液体は、露出した炭素繊維等の端部から揮発し易くなるものと思われる。したがって、塊状成形体を形成した方が、マトリクスへの硬化、揮発性液体の揮発という二段階の工程を行い易く、マトリクスの硬化時に揮発性液体の揮発も進んでしまうという不都合を避けやすい。

【００７８】

そして、反応性液状樹脂を硬化させた後に揮発性液体を揮発させる、という工程を経て製造された熱伝導性シートは、揮発性液体が抜けた空間が、あたかもスポンジのようになった架橋構造を有しているものと推定される。換言すれば、揮発性液体を含包して３次元的に架橋されたマトリクスの状態から揮発性液体を揮発させて除去しても、マトリクスの架橋状態は変化しないままで収縮する。この状態は分析することは困難であるが、揮発性液体の存在した空間があったことから、浸透性のあるイソプロピルアルコールに浸漬させると、この揮発性液体が存在していた空間にイソプロピルアルコールが速やかに浸入するものと思われる。

【００７９】

熱伝導性組成物の性質：

上記熱伝導性組成物は、発熱体と放熱体の間に簡単に塗布することができ、その後、所望の温度で反応性液状樹脂を硬化させ、その温度よりも高い揮発性液体の沸点以上の温度で揮発性液体を揮発させることで、高い熱伝導率を有する熱伝導性組成物の硬化体を得ることができる。

【００８０】

熱伝導性シートの性質：

上記熱伝導性シートでは熱伝導率を高めることができる。この熱伝導性シートは、見た目や、組成分析、構造分析によっても従来の熱伝導性シートと区別することが難しい。しかしながら、従来の熱伝導性シートにおいては、イソプロピルアルコールに３分間浸漬させたときの重量増加率が概ね０．０５％以下であるのに対し、この熱伝導性シートでは、０．１～１％の重量増加が見られる点で異なる。

【００８１】

なお、ここでイソプロピルアルコールを含浸させる溶剤として選択した理由は、マトリクスを溶解せずに、マトリクスに対して適度な親和性を有するからである。例えば、水を選択すると、マトリクスとの親和性が低くどの熱伝導性シートを浸漬させてもほとんど重量増加を起こさず、変化が無い。一方、トルエンを選択すると、マトリクスとの親和性が高すぎ、マトリクスの架橋状態に寄らず大きく膨潤してしまうため、どの熱伝導性充填材を浸漬させても重量増加が大きくなって変化がわかり難い。

【実施例】

【００８２】

熱伝導性組成物の調製：

試料１：

付加反応型シリコーンの主剤１００質量部に対し、揮発性液体としてトルエン（沸点１１０．６℃）を６０質量部と、炭素繊維（平均繊維長１５０μｍ）２３０質量部と、炭素繊維以外の熱伝導性充填材として酸化アルミニウムＡ（球状、平均粒径１０μｍ）１２０質量部および水酸化アルミニウム（不定形、平均粒径８μｍ）６００質量部と、不揮発性液体としてジメチルシリコーンオイル（粘度１０００ｃｐｓ）１００質量部と、を混合して熱伝導性組成物（主剤）を得た。また、付加反応型シリコーンの硬化剤についても主剤

と同じように、付加反応型シリコーンの硬化剤１００質量部に対し、揮発性液体としてトルエン（沸点１１０．６℃）を６０質量部と、炭素繊維（平均繊維長１５０μｍ）２３０質量部と、炭素繊維以外の熱伝導性充填材として酸化アルミニウムＡ（球状、平均粒径１０μｍ）１２０質量部および水酸化アルミニウム（不定形、平均粒径８μｍ）６００質量部と、不揮発性液体としてジメチルシリコーンオイル（粘度１０００ｃｐｓ）１００質量部と、を混合して熱伝導性組成物（硬化剤）を得た。そして、熱伝導性組成物（主剤）と熱伝導性組成物（硬化剤）を混合することで、試料１の熱伝導性組成物（主剤と硬化剤の混合物）を得た。この配合を表１に示す。

【００８３】

試料２～試料７：

表１に示す原材料と配合（質量部）に変更した以外は試料１と同様にして試料２～試料７の熱伝導性組成物を得た。ここで、炭素繊維以外の熱伝導性充填材として酸化アルミニウムＢは、球状で平均粒径３μｍであり、酸化アルミニウムＣは、球状で平均粒径２０μｍである。

【００８４】

また、試料１と同様に、同量の主剤と硬化剤を準備して混合することは他の試料でも同じであり、主剤と硬化剤は、含まれる付加反応型シリコーンが主剤か硬化剤かが異なるだけで、それ以外の配合物の材質、混合量は同じである。

【００８５】

上記原材料について、炭素繊維の平均繊維長は電子顕微鏡により測定した。具体的には、電子顕微鏡で１００本の炭素繊維の長さを測定し、その平均値を平均繊維長とした。炭素繊維以外の熱伝導性充填材の平均粒径は、レーザ回折散乱法（ＪＩＳ　Ｒ１６２９）により測定した粒度分布の体積平均粒径である。

【００８６】

【表１】

		試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7
配合	付加反応型シリコーン	100	100	100	100	100	100	100
	トルエン	60	―	―	20	―	60	―
	MEK	―	―	60	―	―	―	―
	炭素繊維	230	230	230	110	110	230	230
	酸化アルミニウムA	120	120	120	―	―	120	120
	酸化アルミニウムB	―	―	―	450	450	―	―
	酸化アルミニウムC	―	―	―	450	450	―	―
	水酸化アルミニウム	600	600	600	―	―	600	600
	ジメチルシリコーンオイル	100	160	100	―	―	100	160
特性	重量増加率（%）	0.22	0	0.04	0.2	0	0.22	0.01
	熱伝導率（W/m･K）	15	10	7	11	8	2.2	1.8

【００８７】

熱伝導性シートの作製：

上記試料１の熱伝導性組成物に対して以下に示す製造例１の工程を経て試料１の熱伝導性シートを作製した。また、試料２の熱伝導性組成物に対しては以下に示す製造例２の工程を経て試料２の熱伝導性シートを作製した。以下同様にして、試料３～試料７の熱伝導

性組成物に対して、以下に示す製造例３～製造例７の工程を経て試料３～試料７の熱伝導性シートを作製した。

【００８８】

製造例１：

試料１の熱伝導性組成物をブロック形状の型に流し込み、型内の成形材料に振動を与えながら、炭素繊維が型の上下方向に配向するように１０テスラの磁場を印加した。続いて、９０℃で６０分間加熱して付加反応型シリコーンを硬化させた後、型から成形体を取り出した。得られた成形体は、炭素繊維の配向方向を厚み方向として、その厚みが０．５ｍｍとなるようにスライスし、さらに２６ｍｍ×２６ｍｍ四方のシート形状となるように切断してシート材を得た。次にこのシート材を１１０℃６０分間加熱し、さらにその後に１５０℃６０分加熱して揮発性液体を揮発させて、試料１の熱伝導性シートを得た。

試料１の熱伝導性組成物中の揮発性液体の含有量は５．０質量％であり、揮発前後の重量減少から上記加熱により揮発性液体の９０％以上が揮発していることがわかった。

【００８９】

製造例２：

製造例２は、製造例１と同様の工程を実施した。但し、試料２では揮発性液体を含まず、変わりに不揮発性液体を同量だけ増やしたことに伴い、１５０℃６０分の加熱は行ったものの揮発工程とはしなかった。

【００９０】

製造例３：

試料３の熱伝導性組成物は、揮発性液体としてトルエンの代わりに、メチルエチルケトンを用い、製造例１と同じ工程を実行した。メチルエチルケトンを用いることで、９０℃６０分の加熱を行って付加反応型シリコーンの硬化が完了するよりも早く揮発性液体であるメチルエチルケトンの揮発が完了するようにした。メチルエチルケトンの沸点は７９．６℃であり、付加反応型シリコーンの硬化温度である９０℃より低いため、製造例１と同様の工程であっても付加反応型シリコーンの硬化工程の前に揮発性液体であるメチルエチルケトンの揮発工程を実行できた。なお、メチルエチルケトンの揮発は、完全には密閉していない型を用いることで、型外に逃げることができるようにして行った。

【００９１】

製造例４：

製造例１では、塊状成形体を硬化してからスライスして、揮発性液体を揮発させたが、製造例４では、シート状に成形体を硬化してから、揮発性液体を揮発させた。具体的には、試料４の熱伝導性組成物をシート形状の型に流し込み、型内の成形材料に振動を与えながら、炭素繊維が型の上下方向（シートの厚み方向）に配向するように１０テスラの磁場を印加した。続いて、９０℃で６０分間加熱して付加反応型シリコーンを硬化させた後、型から成形体を取り出し、その厚みが０．５ｍｍであり、２６ｍｍ×２６ｍｍ四方のシート材を得た。その後の工程は製造例１と同じである。

【００９２】

製造例５：

製造例５は、製造例４と同様の工程を実施した。但し、試料５では揮発性液体を含まないため、１５０℃６０分の加熱工程は行ったものの揮発工程とはしなかった。

【００９３】

製造例６：

製造例６は、製造例４において、炭素繊維を配向させるための配向工程を実施しなかった点が異なり、それ以外は製造例４と同様の工程を行った。

【００９４】

製造例７：

製造例７は、製造例５において、炭素繊維を配向させるための配向工程を実施しなかった点が異なり、それ以外は製造例５と同様の工程を行った。

上記製造例１～製造例７については簡単に比較できるように、以下の表２に工程の概要

について示す。

【００９５】

【表２】

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7
組成物	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7
製造工程	↓ 配向工程 ↓ ↓ ↓ 硬化工程 （塊状） ↓ スライス工程 ↓ 揮発工程 ↓	↓ 配向工程 ↓ ↓ ↓ 硬化工程 （塊状） ↓ スライス工程 ↓ ↓ ↓	↓ 配向工程 ↓ 揮発工程 ↓ 硬化工程 （塊状） ↓ スライス工程 ↓ ↓ ↓	↓ 配向工程 ↓ ↓ ↓ 硬化工程 （シート状） ↓ ↓ ↓ 揮発工程 ↓	↓ 配向工程 ↓ ↓ ↓ 硬化工程 （シート状） ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ 硬化工程 （シート状） ↓ ↓ ↓ 揮発工程 ↓	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ 硬化工程 （シート状） ↓ ↓ ↓ ↓ ↓
シート	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7

【００９６】

熱伝導性シートの特性：

試料状態：

各試料の熱伝導性シートは良好に製造できたが、試料３の熱伝導性シートは、揮発工程において塊状成形体の内部に多数の気泡が発生しており、この気泡が多数の貫通孔となった熱伝導性シートとなった。

【００９７】

熱伝導率：

各試料の熱伝導性シートの熱伝導率は、図１の概略図で示した熱伝導率測定機を用い、ＡＳＴＭ　Ｄ５４７０－０６に準拠した方法で測定した。より具体的には、試験片Ｓとしての各試料の熱伝導性シートを、測定面が２５．４ｍｍ×２５．４ｍｍで側面が断熱材１１で覆われた銅製ブロック１２の上に貼付し、上方の銅製ブロック１３で挟み、圧縮率が１０％になるようにロードセル１６によって荷重をかけた。ここで、下方の銅製ブロック１２はヒーター１４と接している。また、上方の銅製ブロック１３はファン付きのヒートシンク１５に接続している。次いで、下方の銅製ブロック１２の表面が８０℃になるようにヒーター１４を発熱させ、温度が略定常状態となる１５分後に、上方の銅製ブロック１３の温度（θ_{j0}）とヒーターの発熱量（Ｑ）を測定し、以下の式（１）から各試料の熱抵抗を、さらに以下の式（２）から熱伝導率を求めた。また、このときの各試験片Ｓの厚みＴも測定した。

【００９８】

$$熱抵抗=(\theta_{j1}-\theta_{j0})/Q \quad \cdots\cdots(1)式$$

【００９９】
式（１）において、θ_{j1}は下方の銅製ブロック１２の温度（８０℃）、θ_{j0}は上方の銅製ブロック１３の温度、Ｑは発熱量である。
【０１００】
熱伝導率＝Ｔ／熱抵抗　・・・・（２）式
【０１０１】
式（２）において、Ｔは各試験片の厚みである。
各試料の熱伝導性シートの熱伝導率を表１に示す。
【０１０２】
重量増加率：
熱伝導性組成物や熱伝導性シートが揮発性液体を含んだものであれば、その揮発性液体を揮発させると、揮発分だけ体積の減少が生じる。このうち、反応性液状樹脂を硬化させた後、揮発性液体を揮発させたものは、マトリクス内に揮発性液体を含んでいた空間があったことから溶剤を含みやすい性質があるのに対し、揮発性液体を揮発させた後に反応性液状樹脂を硬化させたものは、マトリクス内にもともとそうした空間がないことから溶剤を含みやすいとはいえないと考えられる。こうした考察に基づき以下の実験を行った。
【０１０３】
各試料の熱伝導性シートをイソプロピルアルコールに３分間浸漬した後、その試料を取り出して表面の溶剤を拭き取り、乾いた状態にしてその試料の重量を測定した。その重量を浸漬前の重量と比較して重量増加率（％）を算出した。この重量増加率の算出式を以下の（３）式で示す。また、この結果を表１に示す。
【０１０４】
重量増加率(％)＝[(浸漬後の重量－浸漬前の重量)／浸漬前の重量]×１００　・・・・（３）式
【０１０５】
考察：
揮発性液体を含む試料１の熱伝導性組成物から製造した熱伝導性シートは、揮発性液体を含まない試料２の熱伝導性組成物から製造した熱伝導性シートに比べて、その熱伝導率は５０％高くなった。したがって、揮発性液体を添加して硬化させた後に、揮発させることは、熱伝導率の向上に極めて高い効果があることがわかる。また、試料１に対して揮発性液体を変更して、反応性液状樹脂の硬化前これを揮発させた試料３の熱伝導性シートでは、多くの気泡が発生しており、その熱伝導率も極めて低いものとなった。その理由は、気泡が熱伝導を阻害することに加え、断面を観察すると炭素繊維の配向が乱れており、発泡によって配向が乱されたためと思われた。このことから、硬化前に塊状成形体から揮発性液体を揮発させることは、発泡の原因となり、好ましくないことがわかる（試料１～試料３）。
【０１０６】
塊状成形体を形成せずに最初からシート状に成形した試料４の熱伝導性シートも、高い熱伝導性が得られた。また、揮発性液体を含まない試料５では熱伝導率が低く、この試料５の熱伝導性シートに比べて、試料４の熱伝導性シートは、３Ｗ／ｍ・Ｋ熱伝導率が向上して、割合では３８％の向上であった（試料４、試料５）。
【０１０７】
試料４の熱伝導性シートは、試料１の熱伝導性シートよりも熱伝導率は低下しているが、揮発工程を実効しなかった試料２の熱伝導性シートよりも熱伝導率が高いことから、揮発工程は、その配合量から予測される熱伝導率よりも、熱伝導率をより高める効果があることがわかる。また、炭素繊維を配向しなかった試料６の熱伝導性シートは、熱伝導率が大きく低下しており、炭素繊維の配向は熱伝導率を飛躍的に高まることがわかる（試料１、試料４、試料６：）。
【０１０８】
揮発性液体を含む試料６の熱伝導性組成物から製造した熱伝導性シートは、揮発性液体

を含まない試料７の熱伝導性組成物から製造した熱伝導性シートに比べて、その熱伝導率は２０％強高くなった。即ち、炭素繊維を配向しない場合であっても、揮発工程による熱伝導率向上の効果があることがわかる（試料６、試料７：）。

【０１０９】

炭素繊維が配向した塊状成形体をスライスした試料２、試料１の対比による熱伝導率向上は５０％であり、シート状で炭素繊維を配向した試料５、試料４の対比による熱伝導率向上は３８％、シート状で且つ炭素繊維を配向しなかった試料７、試料６の対比による熱伝導率向上は２２％であった。これらのことから、揮発工程によって熱伝導率を高める効果は、炭素繊維を配向した場合に大きくなり、さらに塊状成形体をスライスする方法で極めて大きくなることがわかる。

【０１１０】

イソプロピルアルコールに浸漬した実験から、反応性液状樹脂を硬化させた後、揮発性液体を揮発させる工程を実行して得た熱伝導性シートは、いずれも０．１％以上の重量増加率を示す一方で、揮発性液体を揮発させる工程を行わないなど、これと異なる工程を実行した熱伝導性シートは、いずれも０．０４％以下であった。この結果より、反応性液状樹脂を硬化させた後、揮発性液体を揮発させる工程を実行して得た熱伝導性シートか否かの違いをイソプロピルアルコールに対する浸漬後の重量増加率で判断することが可能であると推測した。

【０１１１】

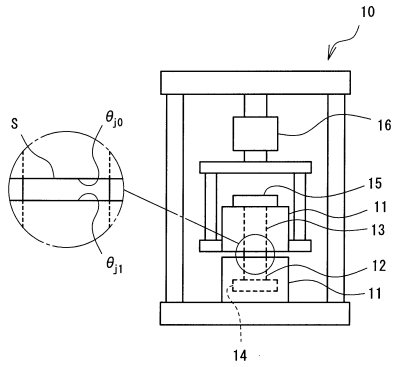
上記実施形態や実施例で示した形態は本発明の例示であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、実施形態や実施例の変更または公知技術の付加や、組合せ等を行い得るものであり、それらの技術もまた本発明の範囲に含まれるものである。

【符号の説明】

【０１１２】

１０　熱伝導率測定機
１１　断熱材
１２　下方の銅製ブロック
１３　上方の銅製ブロック
１４　ヒーター
１５　ファン付きヒートシンク
１６　ロードセル
Ｓ　　試験片
θ_{j0}　上方の銅製ブロック１３の温度
θ_{j1}　下方の銅製ブロック１２の温度

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０１４－２０１６２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－０３８１３７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／０１５２３３（WO，Ａ１）
特開２０１４－０３１５０１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１６／０３１２１２（WO，Ａ１）
特開平１１－２３３６９４（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２８０３９５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／１５８９４２（WO，Ａ１）
特開２０１０－０１８６４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ　５／００－　５／０２
Ｃ０８Ｊ　５／１２－　５／２２
Ｂ２９Ｃ　３５／００－　３５／１８
Ｃ０８Ｌ　１／００－１０１／１４
Ｃ０８Ｋ　３／００－　１３／０８