

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/180997 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 23/373 (2006.01) *C08K 5/3472* (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) *H01L 23/36* (2006.01)

JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/011723

(22) 国際出願日: 2018年3月23日(23.03.2018)

(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 2017-071489 2017年3月31日(31.03.2017) JP

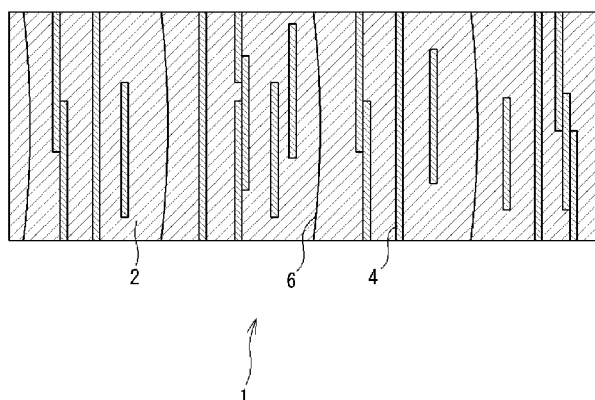
(71) 出願人: バ ン ド ー 化 学 株 式 会 社
(BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/

(72) 発明者: 向 史博(MUKAI, Fumihiro); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP). 荒 憲太郎(ARA, Kentaro); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP). 細川 祐希(HOSOKAWA, Yuki); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP). 山浦 考太郎(YAMAURA, Kotaro); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP).

(54) Title: HEAT CONDUCTIVE SHEET

(54) 発明の名称: 熱伝導性シート

図 1



(57) **Abstract:** A heat conductive sheet which is characterized by containing a silicone rubber, a heat conductive filler and a flame retardant, and which is also characterized in that: the heat conductive filler is formed from boron nitride; the flame retardant is composed of a platinum compound and a triazole compound; and the blending amount of the heat conductive filler is 40-70% by volume.

(57) 要約: シリコーンゴム、熱伝導性フィラー及び難燃剤を含み、前記熱伝導性フィラーは、窒化ホウ素からなり、前記難燃剤は、白金系化合物及びトリアゾール系化合物であり、前記熱伝導性フィラーの配合量は、40～70体積%であることを特徴とする熱伝導性シート。

[続葉有]



WO 2018/180997 A1

(74) 代理人:特許業務法人サンクレスト国際特許事務所(SUNCREST PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6500023 兵庫県神戸市中央区栄町通四丁目1番11号 Hyogo (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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：熱伝導性シート

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性シートに関する。

背景技術

[0002] 電子機器の高密度化・薄型化が急速に進み、ＩＣやパワー部品、高輝度ＬＥＤから発生する熱の影響が重大な問題となっている。この問題を解消するために、発熱部材と放熱部材との間に熱を効率良く伝達する部材である熱伝導性シートを配置して、熱を放出することが行われている。

[0003] 熱伝導性シートとして、例えば、特許文献１には、マトリックス成分としてのシリコンゴムと、熱伝導成分としてのアルミナ粉末と、触媒としての白金族化合物とからなるシリコンゴム組成物を硬化させて作製した熱伝導性シートが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開昭５８－２１９０３４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 熱伝導性シートは、電気部品、自動車部品など、広範な分野で使用されている。

これらの部品は、通常、部品全体として難燃性が求められている。そのため、熱伝導性シート自体も難燃性が求められている。

一方、特許文献１に開示された熱伝導性シートは、十分な難燃性を有するものではなかった。

そのため、熱伝導性シートに難燃剤を配合して難燃性を確保することが考えられる。しかしながら、特許文献１に開示された熱伝導性シートに公知の難燃剤を配合しても、十分な難燃性を確保することができないことがあった

。

[0006] 熱伝導性シートは、厚さが薄いほど熱容量が小さくなるため、難燃性が低下すると考えられていた。しかしながら、本発明者らの検討によれば、シリコーンゴムをマトリックス成分とする熱伝導性シートの場合、必ずしも厚さの薄い熱伝導性シートの方が、それよりも厚さの厚い熱伝導性シートよりも難燃性に劣るわけではないことが明らかとなった。例えば、厚さ0.3mmの熱伝導性シートと厚さ1.0mmの熱伝導性シートとを比較した場合には、厚さ1.0mmの熱伝導性シートの方が難燃性に劣る場合があることが明らかとなった。

この理由については、以下のように推測している。

シリコーンゴムをマトリックス成分とする熱伝導性シートが炎に接して燃焼する場合、熱伝導性シートの灰化（シリコーン→シリカ）はその表面から進行する。このとき、厚さの薄い熱伝導性シートでは、表面から進行する灰化がシートの厚み方向全域に渡り燃焼が即座に停止するのに対して、これよりも厚さの少し厚い熱伝導性シートでは、灰化しない生焼け部が生じ、高温によりポリマーが分解して可燃性ガスを供給し、この可燃性ガスが空気中の酸素と反応して燃焼が継続するため、後者の方が難燃性に劣ることになると考えられる。なお、熱伝導性シートの厚さが十分に厚い場合には、シートの熱容量が十分に大きいため、ポリマーの分解温度まで温度が上昇せず、燃焼源（可燃性ガス）供給が起こりにくく、難燃性に優れると考えられる。

このように、従来の熱伝導性シートでは、厚さに依って難燃性の挙動が大きく異なる（難燃性が厚さ依存性を示す）という課題もあった。

本発明者らはこのような課題を解決すべく鋭意検討を行い、この課題を解決することができる特定の組成の熱伝導性シートを見出し、本発明を完成した。

課題を解決するための手段

[0007] (1) 本発明の熱伝導性シートは、シリコーンゴム、熱伝導性フィラー及び難燃剤を含み、

上記熱伝導性フィラーは、窒化ホウ素からなり、
上記難燃剤は、白金系化合物及びトリアゾール系化合物であり、
上記熱伝導性フィラーの配合量は、40～70体積%である
ことを特徴とする。

[0008] 本発明の熱伝導性シートによれば、上述した組成を有しているため難燃性が厚さ依存性を示さず、熱伝導性シートの厚さに依らず優れた難燃性を確保することができる。

[0009] (2) 上記熱伝導性シートにおいて、上記トリアゾール系化合物の配合量は、0.001～2重量%であることが好ましい。

(3) 上記熱伝導性シートの厚さは、0.1～3.0mmであることが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明の熱伝導性シートによれば、難燃性が厚さ依存性を示さず、かつ熱伝導性シートの厚さに依らず優れた難燃性を確保することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態に係る熱伝導性シートを模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係る熱伝導性シートの製造で使用する押出機を模式的に示す図である。

[図3]実施例及び比較例で製造した熱伝導性シートの燃焼試験の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の実施形態に係る熱伝導性シートを模式的に示す断面図であり、上記熱伝導性シートの厚さ方向に平行な断面図である。

本発明の実施形態に係る熱伝導性シートは、ICチップ等の発熱部材とヒートシンク等の放熱部材の間に配置し、一方の面を発熱部材に接触させ、他方の面を放熱部材に接触させて使用する。

熱伝導性シート1は、図1に示すように、マトリックス成分2と熱伝導性

フィラー４とを有しており、マトリックス成分２中の熱伝導性フィラー４が熱伝導性シート１の厚さ方向にほぼ配向している。熱伝導性シート１では、熱伝導性フィラー４による熱伝導パスが、熱伝導性シート１のほぼ厚さ方向に形成されている。また、熱伝導性シート１は、厚さ方向にウェルドライン６が形成されることもある。

なお、上記熱伝導性シートでは、熱伝導性フィラー以外の成分をまとめてマトリックス成分と称する。

[0013] マトリックス成分２は、少なくともシリコンゴムを含有する。そのため、熱伝導性シート１は耐熱性に優れる。

上記シリコンゴムとしては、シリコン骨格を有する高分子（シリコン）が架橋したものが挙げられる。ここで、シリコンの架橋は、過酸化物架橋であっても良いし、付加反応型の架橋であっても良いが、過酸化物架橋が好ましい。過酸化物架橋によって架橋されたシリコンゴムの方が耐熱性に優れるからである。

[0014] 上記シリコンゴムとしては、例えば、側鎖が全てメチル基で不飽和基を含まないシリコンと側鎖（末端も含む）の一部にビニル基を有するシリコンとの混合物を過酸化物架橋させたものが好ましい。

このとき、上記側鎖の一部にビニル基を有するシリコンは、上記側鎖が全てメチル基で不飽和基を含まないシリコンに対する架橋剤とみなすこともできる。

[0015] 上記側鎖の一部にビニル基を有するシリコンの具体例としては、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、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・メチルフェニルシロキサン共重合体等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

[0016] 上記過酸化物架橋を行う際の有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

更に、架橋時には、架橋促進剤や架橋促進助剤等を併用しても良い。

[0017] 更に、マトリックス成分2は、熱伝導性シート1の要求特性を損なわない範囲で、他のエラストマー成分や、ゴム成分、シリコンオイル等を含有していても良い。

マトリックス成分2がシリコンオイルを含有する場合、当該シリコンオイルの動粘度は、燃焼時間をより短くする観点から1000~200000cs(センチストークス)が好ましく、3000~100000csがより好ましい。

[0018] マトリックス成分2は、難燃剤として、白金系化合物及びトリアゾール系化合物を含有する。

上記白金系化合物としては、例えば、白金の水溶性塩等の白金化合物が挙げられる。

上記白金の水溶性塩としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体等が挙げられる。上記白金系化合物としては、白金の単体を用いても良い。

これらの白金系化合物は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

[0019] 上記白金系化合物の配合量は、上記熱伝導性シートの全体に対して、0.0001～0.2重量%が好ましい。

上記白金系化合物の配合量が0.0001重量%未満では、十分な難燃性を確保することができない場合がある。一方、上記配合量が0.2重量%を超えても、難燃性の向上はさほど見込めないにもかかわらず、コスト上昇を招いてしまう。

[0020] 上記トリアゾール系化合物としては、ベンゾトリアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、及び、これらの誘導体がある。

上記トリアゾール系化合物の具体例としては、例えば、ベンゾトリアゾール、1-メチルベンゾトリアゾール、5,6-ジメチルベンゾトリアゾール、2-フェニルベンゾトリアゾール、1-メチル-1,2,3-トリアゾール、1-フェニル-1,2,3-トリアゾール、4-メチル-2-フェニル-1,2,3-トリアゾール、1-メチル-1,2,4-トリアゾール、1,3-ジフェニル-1,2,4-トリアゾール等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

[0021] 上記トリアゾール系化合物の配合量は、上記熱伝導性シートの全体に対して0.001重量%以上であることが好ましい。上記トリアゾール系化合物の配合量が0.001重量%未満では、熱伝導性シート1の熱伝導率に厚さ依存性が生じることがある。

上記トリアゾール系化合物の配合量の好ましい上限は、上記熱伝導性シートの全体に対して2重量%である。

[0022] マトリックス成分2は、白金系化合物及びトリアゾール系化合物以外の他の難燃剤（ベンガラ、黒鉄などの酸化鉄等）を含有していても良い。

マトリックス成分2は、更に、炭酸カルシウム粉末、シリカ粉末及びゴムパウダーの少なくとも1種を含有していても良い。これらのいずれかを含有させた場合、原料組成物の成形性を向上させることができる。

マトリックス成分2は、更に、補強剤、充填剤、軟化剤、可塑剤、老化防止剤、粘着付与剤、帯電防止剤、練り込み接着剤、カップリング剤等の一般

的な配合・添加剤を含有していても良い。

[0023] 熱伝導性シート1は、熱伝導性フィラー4を含有する。

熱伝導性フィラー4は、窒化ホウ素（BN）からなる。

熱伝導性フィラー4の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。熱伝導性フィラー4の形状は、例えば、鱗片状、板状、膜状、円柱状、角柱状、楕円状、扁平形状などが挙げられる。これらのなかでは鱗片状が好ましい。

熱伝導性フィラー4は、熱伝導パスを形成する観点及びマトリックス成分2中で配向しやすいという観点から、アスペクト比が2以上であることが好ましい。

熱伝導性フィラー4の形状が、鱗片状の場合、平均鱗片幅は、25～45 μm が好ましい。上記平均鱗片幅が25 μm 未満では熱伝導性フィラーの充填性が悪くなり熱伝導パスが形成されにくくなる。一方、上記平均鱗片幅が45 μm を超えると、熱伝導性フィラーを緻密に充填することが困難となり、また、熱伝導性シートを製造する際に熱伝導性フィラーが破損しやすくなる。上記鱗片幅とは、鱗片状の熱伝導性フィラーにおいて最も長い部分の長さをいう。

[0024] 熱伝導性シート1において、窒化ホウ素からなる熱伝導性フィラー4の含有量は、40～70体積％である。熱伝導性フィラー4の含有量がこの範囲にあれば、熱伝導性と絶縁性とをバランス良く備えることができる。

熱伝導性シート1における熱伝導性フィラー4の含有量は、45～60体積％が好ましい。

熱伝導性シート1は、窒化ホウ素からなる熱伝導性フィラー4以外の熱伝導性フィラーを含有していてもよい。

[0025] 熱伝導性シート1の厚さは、0.1～3.0 mmが好ましい。

上記範囲の厚さの熱伝導性シート1は、難燃性が厚さ依存性を示さず、かつ極めて優れた難燃性を確保することができる熱伝導性シートとして特に適している。

[0026] 熱伝導性シート1は、UL94規格のV試験を行った際に、1回目の有炎燃焼時間 t_1 と2回目の有炎燃焼時間 t_2 との和が10秒以下であることが好ましい。上記した有炎燃焼時間の和($t_1 + t_2$)は、5秒以下であることがより好ましい。この場合、上記熱伝導性シートは、格別優れた難燃性を有することになるからである。

[0027] 次に、本発明の実施形態に係る熱伝導性シートを製造する方法について説明する。

上記熱伝導性シートは、例えば、(1)上記熱伝導性シートを製造するための原料組成物を調製し、(2)調製した原料組成物を成形、架橋することによって製造することができる。

(1)上記原料組成物の調製は、例えば、上述したシリコンゴムを得るための成分と上記シリコンゴム以外の成分とを2本ロールで練り込む等によって行う。

[0028] (2)上記原料組成物の成形は、例えば、押出機を用いて行うことができる。

図2は、本発明の実施形態に係る熱伝導性シートの製造で使用する押出機を模式的に示す図である。図2には、押出機の先端部分及びTダイの断面概略図を示す。

押出機100に投入された熱伝導性フィラーを含む原料組成物は、スクリー8によって攪拌・混練され、流路10に沿って第1ギャップ12に導入される。

[0029] 押出機100に投入された原料組成物の流れは、第1ギャップ12によって上下方向(厚さ方向)にしぼり込まれて薄い帯状となる。第1ギャップ12を通過する際、原料組成物にせん断力が作用し、原料組成物中に混合されている熱伝導性フィラーが原料組成物の流れ方向に配向することとなる。この場合、熱伝導性フィラーは厚さの薄い樹脂シート前駆体の面方向に配向する。

[0030] ここで、第1ギャップ12の隙間は、0.1mm以上5.0mm以下であ

ることが好ましい。第1ギャップ12の隙間が0.1mmよりも小さいと、押出し圧力が不必要に上昇するだけでなく、樹脂詰まりが発生してしまうことがある。一方、第1ギャップ12の隙間が5.0mmよりも大きいと、厚さの薄い樹脂シート前駆体の面方向に対する熱伝導性フィラーの配向度が減少することがある。

[0031] 原料組成物の流れ方向に熱伝導性フィラーが配向された厚さの薄い樹脂シート前駆体が第1ギャップ12を完全に通過すると、流路10の断面積が拡大し、流路10の上下方向の長さが長くなるため、厚さ方向にしぼり込まれていた厚さの薄い樹脂シート前駆体の流れは解放されて、押出方向（第1ギャップ12における流れの方向）に対してほぼ垂直となる方向に変化する。その後、当該樹脂シート前駆体は、第2ギャップ14に向かって押し出され、第2ギャップ14内の樹脂シート前駆体は、上記厚さの薄い樹脂シート前駆体が積層された状態となる。その際に熱伝導性フィラーの多くは、第2ギャップ14内の樹脂シート前駆体の厚さ方向に配向させられる。その後、第2ギャップ14を通過した樹脂シート前駆体を必要に応じて所定の条件で加熱することにより架橋が進行し、熱伝導性シートが成形される。その後、成形された熱伝導性シートを必要に応じて厚さ方向に垂直な方向にスライス加工することにより、所定の厚さを有し、熱伝導性フィラーが厚さ方向にほぼ配向した熱伝導性シート1を得ることができる。

[0032] ここで、第2ギャップ14の隙間は第1ギャップ12の隙間の2倍以上20倍以下であることが好ましい。第2ギャップ14の隙間が第1ギャップ12の隙間の2倍よりも小さい場合は、熱伝導性フィラー4の多くが熱伝導性シート1の厚さ方向に配向しなくなることがある。また、第2ギャップ14の隙間が第1ギャップ12の隙間の20倍よりも大きな場合は、部分的に樹脂シート前駆体が乱流した状況が生じやすくなり、その結果、熱伝導性シート1の厚さ方向に配向する熱伝導性フィラー4の割合が減少してしまうことがある。

第2ギャップ14の隙間は第1ギャップ12の隙間の2倍以上10倍以下

であることがより好ましい。

また、上記厚さの薄い樹脂シート前駆体が、第1ギャップ12を通過した後、流路10の上下方向において均等に流れやすくなる観点から、第1ギャップ12の隙間の厚さ方向中心と第2ギャップ14の隙間の厚さ方向中心とは略同一の位置にすることが好ましい。

[0033] 第1ギャップ12における開口部の形状は、特に規定されないが、上流側側面は圧力損失が少ないように傾斜面とすることが好ましく、下流側側面については最も効率良く熱伝導性フィラーを樹脂シートの厚さ方向に配向させるために、傾斜角度を調整することが望ましい。当該傾斜角度としては、例えば、 10° ～ 50° とすることができ、更には、 20° ～ 25° であるのが好ましい。

第1ギャップ12における開口部は、上下共に傾斜を有している必要はなく、どちらか一方のみが傾斜を有していても良い。

なお、第1ギャップ12及び第2ギャップ14の開口部の奥行（即ち、図2において紙面に略垂直な方向における第1ギャップ12及び第2ギャップ14の隙間）は、Tダイの全体にわたって略同一である。また、上記第1ギャップ及び上記第2ギャップにおける開口部の隙間は特に規定されず、樹脂シートの製品幅に応じて種々の設計変更が可能である。

[0034] 本発明の実施形態に係る熱伝導性シートは、下記の製造方法によって製造することもできる。

即ち、上記（1）に記載した方法で、熱伝導性シートを製造するための原料組成物を調製した後、この原料組成物を用いて熱伝導性フィラーが面方向に配向したシート状物を従来公知の方法で複数枚作製し、そのシート状物を複数枚積層した後、上記熱伝導性フィラーが配向した方向に対して垂直な方向から上記シート状物の積層物をカットすることにより作製しても良い。この方法で熱伝導性シートを製造する場合、適宜なタイミングで加熱による架橋処理を施すことが好ましい。

このような方法で製造された熱伝導性シートもまた、熱伝導性フィラーが

熱伝導性シートの略厚さ方向に配向した熱伝導性に優れたシートとなる。

実施例

[0035] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0036] (実施例 1)

表 1 に示した組成の通り、シリコーン（東レ・ダウコーニング株式会社製 DY32 1005U）100 重量部、ビニル基含有シリコーンコンパウンド（東レ・ダウコーニング株式会社製 MR-53）1.75 重量部、架橋剤として有機過酸化物（東レ・ダウコーニング株式会社製、RC-4 50P FD）0.75 重量部、白金化合物を含むビニル基含有ポリジメチルシロキサン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 ME400-FR）50 重量部、酸化鉄を含むシリコーン混和物（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 ME41-F）1 重量部、酸化鉄を含むシリコーン混和物（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 XC87-905）5 重量部、トリアゾール系化合物（和光純薬工業株式会社製 1H-ベンゾトリアゾール）0.4 重量部、シリコーンオイル（信越化学工業株式会社製 KF-96-3000CS）200 重量部、窒化ホウ素（デンカ株式会社製 XGP、平均鱗片幅 $3.5\ \mu\text{m}$ ）794.5 重量部、及び、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム株式会社製 CB 重炭）19.5 重量部、を 2 本ロールで練り込み、幅約 100 mm で、厚さ約 1 mm のリボン状のシートを作製した。

本実施例において、シート全体に対する窒化ホウ素の体積分率は 50% であり、トリアゾール系化合物の含有量は 0.034 重量%である。

[0037] 次に、作製したリボン状のシートをゴム用短軸押出機 100 にて、1 mm の第 1 ギャップ及び 10 mm の第 2 ギャップを有する垂直配向金型を用いて（図 2 参照）、厚さ 10 mm のシートを作製し、180℃で 10 分間の架橋処理を施した。

その後、得られたシートを厚さ方向に垂直な方向にスライス加工し、所定

の厚さの熱伝導性シートを作製した。

ここで、熱伝導性シートの厚さは、 $300\mu\text{m}$ 、 $750\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $1500\mu\text{m}$ 、 $3000\mu\text{m}$ とした。

[0038] (実施例2)

表1に示した組成の通り、シリコーン(DY32 1005U)10重量部、ビニル基含有シリコーンコンパウンド(MR-53)1.75重量部、架橋剤として有機過酸化物(RC-4 50P FD)0.75重量部、白金化合物を含むビニル基含有ポリジメチルシロキサン(ME400-FR)100重量部、酸化鉄を含むシリコーン混和物(ME41-F)1重量部、酸化鉄を含むシリコーン混和物(XC87-905)5重量部、トリアゾール系化合物(和光純薬工業株式会社製 1H-ベンゾトリアゾール)0.4重量部、シリコーンオイル(KF-96-3000CS)200重量部、窒化ホウ素(XGP)779.5重量部、窒化ホウ素(昭和電工株式会社製 UHP-1K、鱗片状、平均粒子径 $8\mu\text{m}$)、及び、重質炭酸カルシウム(CB重炭)19.5重量部、を2本ロールで練り込み、幅約100mmで、厚さ約1mmのリボン状のシートを作製した。

本実施例において、シート全体に対する窒化ホウ素の体積分率は55%であり、トリアゾール系化合物の含有量は、0.034重量%である。

次に、得られたリボン状のシートを用いて、実施例1と同様にして、所定の厚さの熱伝導性シートを作製した。

本実施例において、熱伝導性シートの厚さは、 $1000\mu\text{m}$ 、 $3000\mu\text{m}$ とした。

[0039] (実施例3)

表1に示した組成の通り、シリコーン(DY32 1005U)100重量部、ビニル基含有シリコーンコンパウンド(MR-53)1.75重量部、架橋剤として有機過酸化物(RC-4 50P FD)0.75重量部、白金化合物を含むビニル基含有ポリジメチルシロキサン(ME400-FR)50重量部、酸化鉄を含むシリコーン混和物(ME41-F)1重量部、

酸化鉄を含むシリコン混和物（XC87-905）5重量部、トリアゾール系化合物（和光純薬工業株式会社製 1H-ベンゾトリアゾール）0.4重量部、シリコンオイル（KF-96-3000CS）200重量部、及び、窒化ホウ素（XGP）778.5重量部、を2本ロールで練り込み、幅約100mmで、厚さ約1mmのリボン状のシートを作製した。

本実施例において、シート全体に対する窒化ホウ素の体積分率は50%であり、トリアゾール系化合物の含有量は0.035重量%である。

次に、得られたリボン状のシートを用いて、実施例1と同様にして、所定の厚さの熱伝導性シートを作製した。

本実施例において、熱伝導性シートの厚さは、1000 μ m、3000 μ mとした。

[0040]（比較例1）

表1に示した組成の通り、シリコン（DY32 1005U）100重量部、ビニル基含有シリコンコンパウンド（MR-53）1.75重量部、架橋剤として有機過酸化物（RC-4 50P FD）0.75重量部、白金化合物を含むビニル基含有ポリジメチルシロキサン（ME400-FR）18重量部、酸化鉄を含むシリコン混和物（ME41-F）1重量部、酸化鉄を含むシリコン混和物（XC87-905）5重量部、シリコンオイル（KF-96-3000CS）300重量部、及び、窒化ホウ素（XGP）925.5重量部、を2本ロールで練り込み、幅約100mmで、厚さ約1mmのリボン状のシートを作製した。

本比較例において、シート全体に対する窒化ホウ素の体積分率は50%である。

次に、得られたリボン状のシートを用いて、実施例1と同様にして、所定の厚さの熱伝導性シートを作製した。

本比較例において、熱伝導性シートの厚さは、300 μ m、600 μ m、1000 μ m、3000 μ mとした。

[0041]（比較例2）

表 1 に示した組成の通り、シリコーン（DY32 1005U）100重量部、ビニル基含有シリコーンコンパウンド（MR-53）1.75重量部、架橋剤として有機過酸化物（RC-4 50P FD）0.75重量部、白金化合物を含むビニル基含有ポリジメチルシロキサン（ME400-FR）10重量部、酸化鉄を含むシリコーン混和物（ME41-F）1重量部、酸化鉄を含むシリコーン混和物（XC87-905）5重量部、シリコーンオイル（KF-96-3000CS）200重量部、窒化ホウ素（XGP）765重量部、及び、窒化ホウ素（UHP-1K）77重量部を2本ロールで練り込み、幅約100mmで、厚さ約1mmのリボン状のシートを作製した。

本比較例において、シート全体に対する窒化ホウ素の体積分率は55.07%である。

次に、得られたリボン状のシートを用いて、実施例1と同様にして、所定の厚さの熱伝導性シートを作製した。

本比較例において、熱伝導性シートの厚さは、500 μ m、550 μ m、1000 μ mとした。

[0042]（比較例3）

表 1 に示した組成の通り、シリコーン（DY32 1005U）100重量部、ビニル基含有シリコーンコンパウンド（MR-53）3.5重量部、架橋剤として有機過酸化物（RC-4 50P FD）1.5重量部、白金化合物を含むビニル基含有ポリジメチルシロキサン（ME400-FR）20重量部、酸化鉄を含むシリコーン混和物（ME41-F）1重量部、酸化鉄を含むシリコーン混和物（XC87-905）5重量部、シリコーンオイル（信越化学工業株式会社製 KF-96-10000CS）200重量部、及び、窒化ホウ素（XGP）715重量部、を2本ロールで練り込み、幅約100mmで、厚さ約1mmのリボン状のシートを作製した。

本比較例において、シート全体に対する窒化ホウ素の体積分率は50%である。

次に、得られたリボン状のシートを用いて、実施例 1 と同様にして、所定の厚さの熱伝導性シートを作製した。

本比較例において、熱伝導性シートの厚さは、 $300\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ とした。

[0043]

[表1]

成分	商品名	比重 (g/cm ³)	実施例1		実施例2		実施例3		比較例1		比較例2		比較例3	
			体積分率 (%)	重量比	体積分率 (%)	重量比	体積分率 (%)	重量比	体積分率 (%)	重量比	体積分率 (%)	重量比	体積分率 (%)	重量比
シリコーン	DY32 100SU	1.04	13.31	100.00	1.36	10.00	13.59	100.00	11.43	100.00	13.83	100.00	14.79	100.00
	MR-S3	1.08	0.22	1.75	0.23	1.75	0.23	1.75	0.19	1.75	0.23	1.75	0.50	3.50
架橋剤	過酸化物	RC-4 50P FD	0.10	0.75	0.11	0.75	0.11	0.75	0.09	0.75	0.11	0.75	0.23	1.50
	白金系触媒剤	ME400-FR	7.14	50.00	14.55	100.00	7.28	50.00	2.21	18.00	1.48	10.00	3.17	20.00
難燃剤	ベンゾガラ	ME41-F	0.07	1.00	0.07	1.00	0.07	1.00	0.06	1.00	0.07	1.00	0.07	1.00
	黒鉄	XC87-905	0.42	5.00	0.43	5.00	0.43	5.00	0.36	5.00	0.44	5.00	0.47	5.00
可塑剤	ペンゾトリアゾール	BTA	0.04	0.40	0.04	0.40	0.04	0.40	—	—	—	—	—	—
	シリコーンオイル	KF-96-3000CS 又は KF-96-10000CS	27.59	200.00	28.22	200.00	28.26	200.00	35.66	300.00	28.77	200.00	30.77	200.00
熱伝導性 ファイラー	XGP	2.20	50.00	794.50	50.00	779.50	50.00	778.50	50.00	925.50	50.03	765.00	50.00	715.00
	窒化ホウ素	UHP-1K	—	—	5.00	77.95	—	—	—	—	5.04	77.00	—	—
炭加剤	重質炭	2.70	1.00	19.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重質炭 カルシウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
合計			100.00	1172.90	100.00	1176.35	100.00	1137.40	100.00	1352.00	100.00	1160.50	100.00	1046.00

[0044] (難燃性の評価)

実施例及び比較例で作製したそれぞれの厚さの熱伝導性シートを $13\text{ mm} \times 125\text{ mm}$ のサイズで切り出し、燃焼試験用の評価サンプルとした。

各評価サンプルに対して、米国アンダーライタース・ラボラトリーズ（UL）が定める UL 94 規格の V 試験を行った。なお、評価サンプルのサンプル数は、 $n=5$ とした。

その判定結果は、実施例 1～3 で作製したそれぞれの厚さの熱伝導性シートは、いずれも難燃性区分 V 0 に合格するものであった。

一方、比較例 1 で作製した熱伝導性シートは、厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ の熱伝導性シート及び厚さ $3000\text{ }\mu\text{m}$ の熱伝導性シートが難燃性区分 V 0 に合格するものであり、厚さ $600\text{ }\mu\text{m}$ の熱伝導性シート及び厚さ $1000\text{ }\mu\text{m}$ の熱伝導性シートが難燃性区分 V 1 に合格するものであった。

比較例 2 で作製した熱伝導性シートは、厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ の熱伝導性シート及び厚さ $550\text{ }\mu\text{m}$ の熱伝導性シートが難燃性区分 V 0 に合格するものであり、厚さ $1000\text{ }\mu\text{m}$ の熱伝導性シートが難燃性区分 V 1 に合格するものであった。

比較例 3 で作製したそれぞれの厚さの熱伝導性シートは、いずれも難燃性区分 V 0 に合格するものであった。

[0045] また、上記 V 試験で測定した 1 回目の有炎燃焼時間 t_1 と 2 回目の有炎燃焼時間 t_2 の和（合計燃焼時間： $t_1 + t_2$ ）を算出した。ここでは、熱伝導性シートごとに、各評価サンプルの平均値として合計燃焼時間を算出した。結果を表 2 及び図 3 に示した。

[0046]

[表2]

	試験片厚さ (μm)	合計燃焼時間 $t_1 + t_2$ (sec)
実施例1	300	0
	800	2.9
	1000	2.6
	1500	3.0
	3000	3.8
実施例2	1000	1.5
	3000	2
実施例3	1000	2.7
	3000	3.5
比較例1	300	1.6
	600	11.3
	1000	15.0
	3000	3.5
比較例2	500	3.9
	550	5.2
	1000	12.7
比較例3	300	1.3
	700	7.9
	1000	5.4

[0047] 図3は、実施例及び比較例で作製した熱伝導性シートについて、熱伝導性シートの厚さと、上記合計燃焼時間との関係を示すグラフである。

表2及び図3に示す結果より、本発明の実施形態に熱伝導性シートでは、厚さに依らず優れた難燃性を確保することができることが明らかとなった。

符号の説明

[0048] 1 熱伝導性シート

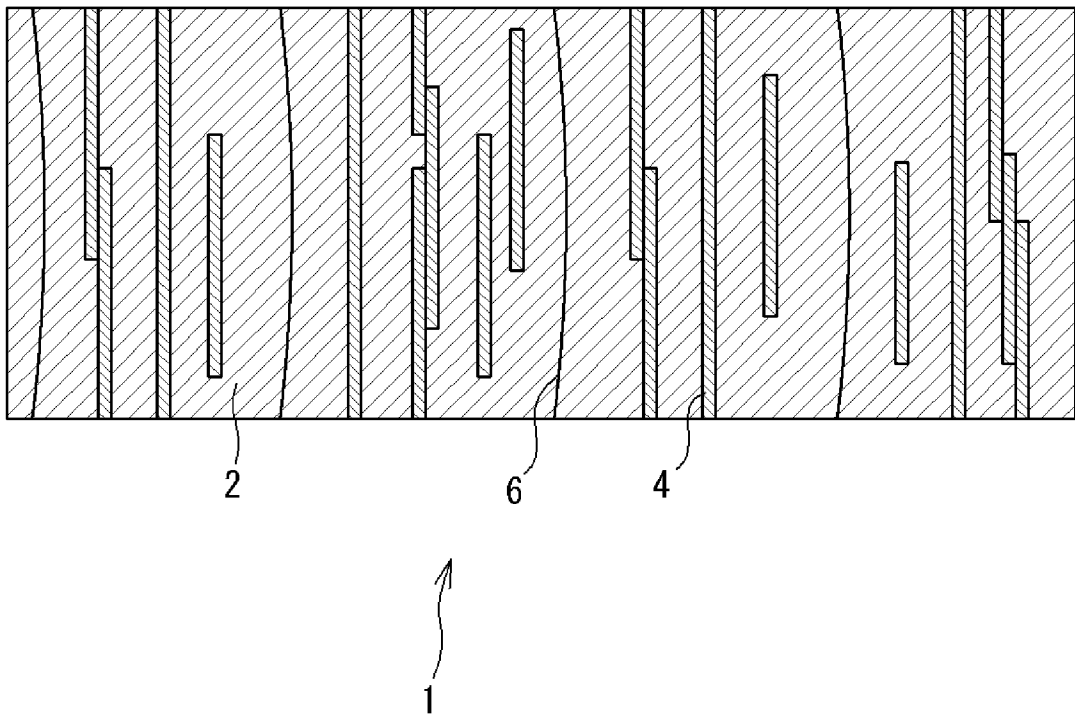
- 2 マトリックス成分
- 4 熱伝導性フィラー
- 6 ウェルドライン
- 8 スクリー
- 10 流路
- 12 第1ギャップ
- 14 第2ギャップ
- 100 押出機

請求の範囲

- [請求項1] シリコーンゴム、熱伝導性フィラー及び難燃剤を含み、
前記熱伝導性フィラーは、窒化ホウ素からなり、
前記難燃剤は、白金系化合物及びトリアゾール系化合物であり、
前記熱伝導性フィラーの配合量は、40～70体積％である
ことを特徴とする熱伝導性シート。
- [請求項2] 前記トリアゾール系化合物の配合量は、0.001～2重量％である
請求項1に記載の熱伝導性シート。
- [請求項3] 厚さが0.1～3.0mmである請求項1又は2に記載の熱伝導性
シート。

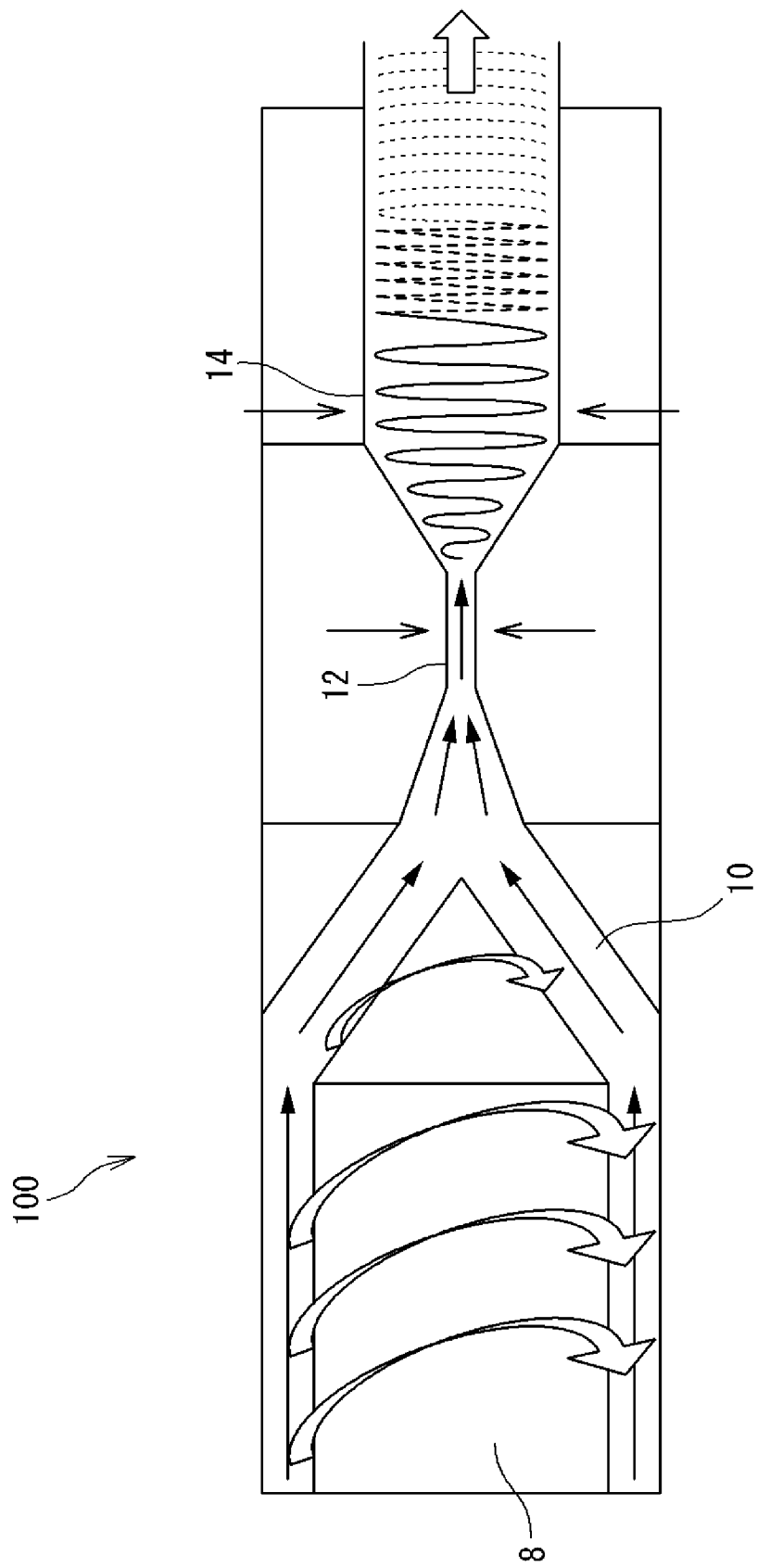
[図1]

図 1

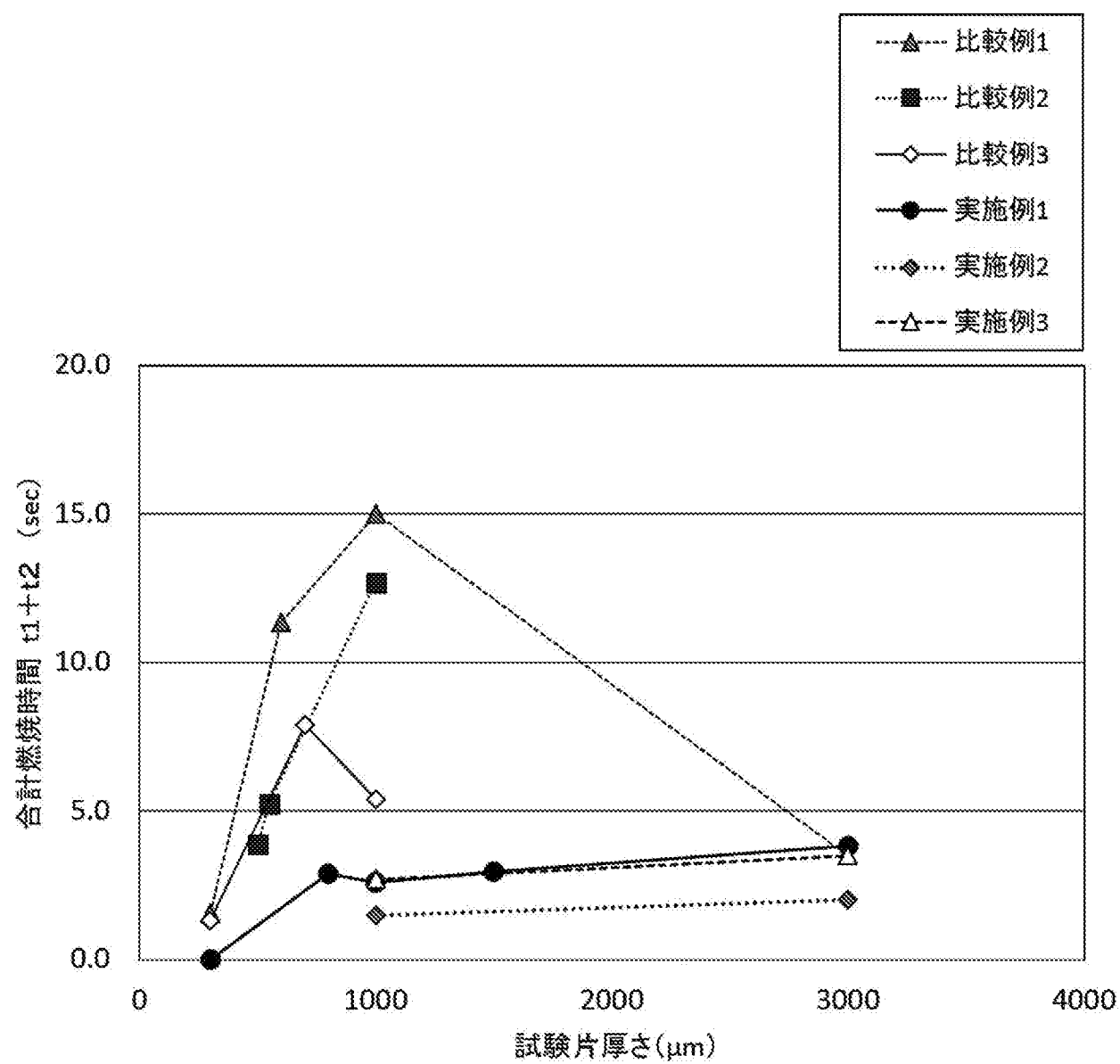


[図2]

図 2



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L23/373(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K5/3472(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L23/373, C08K3/08, C08K3/38, C08K5/3472, C08L83/04, H01L23/36

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	WO 2016/031212 A1 (BANDO CHEMICAL IND) 03 March 2016, paragraphs [0002], [0025]-[0034], [0044], [0047]-[0049], fig. 1 & US 2017/0253783 A1, paragraphs [0002], [0039]-[0048], [0058], [0061], [0062], fig. 1 & CN 106575644 A & KR 10-2017-0042365 A & TW 201608012 A	1-3
Y	JP 11-140325 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 25 May 1999, paragraphs [0003], [0004], [0007], [0008] (Family: none)	1-3



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

"T" 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
23.05.2018

Date of mailing of the international search report
05.06.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011723

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-327834 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 19 November 2003, paragraphs [0002], [0005], [0018]-[0023] & US 2003/0220448 A1, paragraphs [0002], [0006]-[0011], [0024]-[0030]	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L23/373(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K5/3472(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L23/373, C08K3/08, C08K3/38, C08K5/3472, C08L83/04, H01L23/36

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
Y	WO 2016/031212 A1（バンドー化学株式会社） 2016.03.03, 段落[0002], [0025]-[0034], [0044] , [0047]-[0049], 図1 & US 2017/0253783 A1, 段落[0002], [0039]-[0048], [0058] , [0061]-[0062], 図1 & CN 106575644 A & KR 10-2017-0042365 A & TW 201608012 A	1-3
Y	JP 11-140325 A（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社） 1999.05.25, 段落[0003]-[0004], [0007]-[0008]（ファミリーなし）	1-3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.05.2018

国際調査報告の発送日

05.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

黒田 久美子

5D

8393

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-327834 A (信越化学工業株式会社) 2003.11.19, 段落[0002], [0005], [0018]-[0023] & US 2003/0220448 A1, 段落[0002], [0006]-[0011], [0024]-[0030]	1-3