(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
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/010521 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *H05K 7/20* (2006.01)
H01L 23/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068478

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 5 日(05.07.2013)

(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 2012-153146 2012 年 7 月 7 日(07.07.2012) JP

(71) 出願人: デクセリアルズ株式会社 (DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目１１番２号 ゲートシティ大崎イーストタワー８階 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 荒巻 慶輔 (ARAMAKI Keisuke); 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川１０７８ デクセリアルズ株式会社 鹿沼事業所 第３工場内 Tochigi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所 (TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市多摩区三田１－２６－２８ ニューウェル生田ビル２０１号室 Kanagawa (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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)）

WO 2014/010521 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING THERMALLY CONDUCTIVE SHEET

(54) 発明の名称 : 熱伝導性シートの製造方法

(57) **Abstract**: A method for producing a thermally conductive sheet having favorable thermal conductivity which does not impart a load to a heat-generating body and a heat-radiating body such as a load which impedes the normal operation thereof, when positioning the sheet between the heat-generating body and the heat-radiating body, and eliminates the need to use a high-cost magnetic-generating device and makes it possible to incorporate a large amount of a fiber filler into a heat-hardening resin composition, when creating a thermally conductive sheet, the method for producing a thermally conductive sheet having: a step (A) for preparing a composition for forming a thermally conductive sheet by dispersing a fiber filler into a binder resin; a step (B) for forming a molded block from the prepared composition for forming a thermally conductive sheet, by using an extrusion-molding method or a die-molding method; a step (C) for slicing the formed molded block into sheets; and a step (D) for pressing the sliced surface of the obtained sheets.

(57) 要約: 熱伝導性シートを作成する際に、高コストの磁気発生装置の使用を不要とし、熱硬化性樹脂組成物中に多量に繊維状フィラを配合できるようにし、発熱体と放熱体との間に配した際に、それらに対しそれらの正常な動作を妨げるような負荷をかけなくても、良好な熱伝導性を示す熱伝導性シートの製造方法は、工程（Ａ）繊維状フィラをバインダ樹脂に分散させることにより熱伝導性シート形成用組成物を調製する工程；工程（Ｂ）調製された熱伝導性シート形成用組成物から、押出し成形法又は金型成形法により成形体ブロックを形成する工程；工程（Ｃ）形成された成形体ブロックをシート状にスライスする工程；及び工程（Ｄ）得られたシートのスライス面をプレスする工程、を有する。

明　細　書

発明の名称 ： 熱伝導性シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性シートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 駆動の際に発熱を伴うＩＣチップ等の発熱体の故障を防止するため、発熱体を放熱フィン等の放熱体に熱伝導性シートを介して密着させることが行われている。近年、このような熱伝導性シートの熱伝導性を高める工夫として、熱硬化性樹脂に繊維状フィラーが分散した層状の熱硬化性樹脂組成物中の当該繊維状フィラーを、層の厚み方向に磁場発生装置を用いて配向させた後、熱硬化性樹脂を硬化させて熱伝導性シートを製造することが提案されている（特許文献１）。この熱伝導性シートは、シートの表面に繊維状フィラーの端部が露出しており、発熱体と放熱体との間に適用された際に、繊維状フィラーの露出した端部が熱伝導性シート内に没入する構成となっている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第４８１４５５０号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献１の技術では、繊維状フィラーを意図したように配向させるためには、高コストの磁気発生装置を使用しなければならないという問題があった。また、繊維状フィラーを磁気発生装置で配向させるためには、熱硬化性樹脂組成物の粘度を低くしなければならず、このため繊維状フィラーの含有量を大きく増加させることができず、熱伝導性シートの熱伝導性が不十分になるという問題があった。更に、発熱体と放熱体との間への熱伝導性シートの適用条件によっては、露出した繊維状フィラーの端部が熱伝導性シート内に没入しないという問題もあった。反対に、露出した繊維状

フィラーの端部を熱伝導性シート内に完全に没入させるために、発熱体と放熱体との間に配した際、それらに対しそれらの正常な動作を妨げるような負荷をかけざるを得ない場合があるという問題もあった。

[0005] 本発明の目的は、以上の従来の技術の問題点を解決することであり、熱伝導性シートを製造する際に、高コストの磁気発生装置の使用を不要とし、熱硬化性樹脂組成物中に多量に繊維状フィラーを配合できるようにし、発熱体と放熱体との間に配した際に、それらに対しそれらの正常な動作を妨げるような負荷をかけなくても、良好な熱伝導性を示す熱伝導性シートを製造できるようにすることである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、繊維状フィラーを熱伝導性シートの厚み方向に配向させるということが、従来技術の問題点を引き起こしている主原因ではないかとの仮定の下、繊維状フィラーの配向状態を検討したところ、バインダ樹脂に繊維状フィラーを比較的多量に含有させて熱伝導性シート形成用組成物を調製し、しかも繊維状フィラーを磁気発生装置を使用して意図的に配向させずに、単に熱伝導性シート形成用組成物から押出し成形法又は金型成形法により成形体ブロックを形成し、それをスライスし、更にプレス処理することにより上述の目的を達成できる熱伝導性シートを製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 即ち、本発明は、熱伝導性シートの製造方法であって、以下の工程（Ａ）～（Ｄ）：

工程（Ａ）

繊維状フィラーをバインダ樹脂に分散させることにより熱伝導性シート形成用組成物を調製する工程；

工程（Ｂ）

調製された熱伝導性シート形成用組成物から、押出し成形法又は金型成形法により成形体ブロックを形成する工程；

工程（Ｃ）

形成された成形体ブロックをシート状にスライスする工程；及び

工程（Ｄ）

得られたシートのスライス面をプレスする工程

を有する製造方法を提供する。

[0008] また、本発明は、上述の製造方法により得られた熱伝導性シート、並びに、この熱伝導性シートが発熱体と放熱体との間に配されたサーマルデバイスを提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の製造方法によれば、バインダ樹脂に繊維状フィラーを比較的多量に含有させて熱伝導性シート形成用組成物を調製し、しかも単に熱伝導性シート形成用組成物から押出し成形法又は金型成形法により成形体ブロックを形成し、それをスライスして得たシートを更にプレス処理する。このため、一部の繊維状フィラーは、成型時のバインダ樹脂の流動に沿って配向するものの、多くは配向がランダムになっていると考えられるが、スライス後のプレスによりシートが圧縮され、繊維状フィラーがシート内部で互いに接触するのでシート内部の熱伝導性が改善された熱伝導性シートを製造できる。しかもシートの表面を平滑化することができるので、発熱体や放熱体との密着性が良好になり、発熱体と放熱体との間に配した際に、それらに対しそれらの正常な動作を妨げるような負荷をかけなくても、良好な熱伝導性を示す熱伝導性シートを製造できる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の熱伝導性シートの製造方法は、以下の工程（Ａ）～（Ｄ）を有する。工程毎に詳細に説明する。

[0011] ＜工程（Ａ）＞

まず、繊維状フィラーをバインダ樹脂に分散させることにより熱伝導性シート形成用組成物を調製する。

[0012] 熱伝導性シート形成用組成物を構成する繊維状フィラーは、発熱体からの熱を効率良く放熱体に伝導させるためのものである。このような繊維状フィ

ラーとしては、平均径が小さすぎるとその比表面積が過大となって熱伝導性シート形成用組成物の粘度が高くなりすぎることが懸念され、大きすぎると熱伝導性シートの表面凹凸が大きくなって、発熱体や放熱体への密着性が低下することが懸念されるので、好ましくは８～１２μｍである。また、そのアスペクト比（長さ／径）は、小さすぎると熱伝導性シート形成用組成物の粘度が高過ぎる傾向があり、大きすぎると熱伝導性シートの圧縮を阻害する傾向があるので、好ましくは２～５０、より好ましくは３～３０である。

[0013] 繊維状フィラーの具体例としては、好ましくは、例えば、炭素繊維、金属繊維（例えば、ニッケル、鉄等）、ガラス繊維、セラミックス繊維（例えば、酸化物（例えば、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素等）、窒化物（例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム等）、ホウ化物（例えば、ホウ化アルミニウム等）、炭化物（例えば、炭化ケイ素等）等の非金属系無機繊維）を挙げることができる。

[0014] 繊維状フィラーは、熱伝導性シートに対して要求される機械的性質、熱的性質、電気的性質などの特性に応じて選択される。中でも、高弾性率、良好な熱伝導性、高導電性、電波遮蔽性、低熱膨張性等を示す点からピッチ系炭素繊維を好ましく使用することができる。

[0015] 繊維状フィラーの熱伝導性シート形成用組成物中の含有量は、少なすぎると熱伝導率が低くなり、多すぎると粘度が高くなる傾向があるので、繊維状フィラーの熱伝導性シート含有量は各種材料の添加量を調整することにより、好ましくは１６～４０体積％、より好ましくは２０～３０体積％であり、熱伝導シート形成用組成物を構成する後述のバインダ樹脂１００質量部に対し、好ましくは１２０～３００質量部、より好ましくは１３０～２５０質量部である。

[0016] なお、繊維状フィラーの他に、本発明の硬化を損なわない範囲で、板状フィラー、鱗片状フィラー、球状フィラー等を併用することができる。特に、繊維状フィラーの熱伝導性シート形成用組成物中での二次凝集の抑制という観点から、０．１～５μｍ径の球状フィラー（好ましくは球状アルミナや球

状窒化アルミ）の好ましい範囲は、３０～６０体積%、より好ましくは３５～５０体積%であり、繊維状フィラー１００質量部に対し、好ましくは１００～９００質量部を併用する。

[0017] バインダ樹脂は、繊維状フィラーを熱伝導性シート内に保持するものであり、熱伝導性シートに要求される機械的強度、耐熱性、電気的性質等の特性に応じて選択される。このようなバインダ樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、熱硬化性樹脂の中から選択することができる。

[0018] 熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体等のエチレンーαオレフィン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレンーアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体（ＡＢＳ）樹脂、ポリフェニレンーエーテル共重合体（ＰＰＥ）樹脂、変性ＰＰＥ樹脂、脂肪族ポリアミド類、芳香族ポリアミド類、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル等のポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリル酸類、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルケトン、ポリケトン、液晶ポリマー、シリコーン樹脂、アイオノマー等が挙げられる。

[0019] 熱可塑性エラストマーとしては、スチレンーブタジエンブロック共重合体又はその水添化物、スチレンーイソプレンブロック共重合体又はその水添化物、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

[0020] 熱硬化性樹脂としては、架橋ゴム、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂等が挙げられる。架橋ゴムの具体例としては、天然ゴム、アクリルゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、クロロプレンゴム、エチレンープロピレン共重合ゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、及びシリコーンゴムが挙げられる。

[0021] 熱伝導性シート形成用組成物は、繊維状フィラーとバインダ樹脂と必要に応じて配合される各種添加剤や揮発性溶剤とを公知の手法により均一に混合することにより調製することができる。

[0022] ＜工程（Ｂ）＞

次に、調製された熱伝導性シート形成用組成物から、押出し成形法又は金型成形法により成形体ブロックを形成する。

[0023] 押出し成形法、金型成形法としては、特に制限されず、公知の各種押出し成形法、金型成形法の中から、熱伝導性シート形成用組成物の粘度や熱伝導性シートに要求される特性等に応じて適宜採用することができる。

[0024] 押出し成形法において、熱伝導性シート形成用組成物をダイより押し出す際、あるいは金型成形法において、熱伝導性シート形成用組成物を金型へ圧入する際、バインダ樹脂が流動し、その流動方向に沿って一部の繊維状フィラーが配向するが、多くは配向がランダムになっている。この場合、全繊維状フィラー中の配向がランダムになっている繊維状フィラーの割合（繊維状フィラーの配向ランダム率）は、少なすぎると後述する工程（Ｄ）のプレスの後に互いに接触する繊維状フィラーの割合が少なく、熱伝導性シートの熱伝導性が不十分となる傾向があり、多すぎてもシートの厚み方向の熱伝導性が不十分となることが懸念されるので、好ましくは５５～９５％、より好ましくは６０～９０％である。繊維状フィラーの配向ランダム率は、電子顕微鏡観察によりカウントすることができる。

[0025] なお、配向ランダム率が０％という状態は、単位立方体（例えば０．５ｍｍ角）に含まれている繊維状フィラーのすべてが、ある一定方向（例えば、シート厚み方向）に配向している状態を意味している。ランダム率が１００％という状態は、単位立方体（例えば０．５ｍｍ角）に含まれている繊維状フィラーのうち、ある一定方向（例えば、シート厚み方向）に配向している集合が存在しない状態を意味している。配向ランダム率が５０％という状態は、単位立方体（例えば０．５ｍｍ角）に含まれている繊維状フィラーのうち、ある一定方向（例えば、シート厚み方向）に配向している集合に属している繊維状フィラーの割合が５０％である状態を意味している。従って、配向ランダム率が５５％という状態は、単位立方体（例えば０．５ｍｍ角）に含まれている繊維状フィラーのうち、ある一定方向（例えば、シート厚み方向）に配向している集合に属している繊維状フィラーの割合が４５％である状態を意味しており、配向ランダム率が９５％という状態は、単位立方体（例えば０．５ｍｍ角）に含まれている繊維状フィラーのうち、ある一定方向（例えば、シート厚み方向）に配向している集合に属している繊維状フィラーの割合が５％である状態を意味している。

[0026] この配向ランダム率は、シートの一断面を観察した際、厚み方向に配置され且つ所定の長さが確認できる繊維状フィラーを除することにより算出できる。また、観察する断面数を増やし、得られた配向ランダム率の平均をとることで、その数値精度を高めることができる。

[0027] 成形体ブロックの大きさ・形状は、求められる熱伝導性シートの大きさに応じて決めることができる。例えば、断面の縦の大きさが０．５～１５ｃｍで横の大きさが０．５～１５ｃｍの直方体が挙げられる。直方体の長さは必要に応じて決定すればよい。

[0028] ＜工程（Ｃ）＞

次に、形成された成形体ブロックをシート状にスライスする。スライスにより得られるシートの表面（スライス面）には、繊維上フィラーが露出する。スライスする方法としては特に制限はなく、成形体ブロックの大きさや機

械的強度により公知のスライス装置（好ましくは超音波カッタ）の中から適宜選択することができる。成形体ブロックのスライス方向としては、成形方法が押出し成形方法である場合には、押出し方向に配向しているものもあるために押出し方向に対して６０～１２０度、より好ましくは７０～１００度の方向である。特に好ましくは９０度（垂直）の方向である。

[0029] スライス厚としても、特に制限はなく、熱伝導性シートの使用目的等に応じて適宜選択するこができる。

[0030] ＜工程（Ｄ）＞

次に、得られたシートのスライス面をプレスする。これにより熱伝導性シートが得られる。プレスの方法としては、平盤と表面が平坦なプレスヘッドとからなる一対のプレス装置を使用することができる。また、ピンチロールでプレスしてもよい。

[0031] プレスの際の圧力としては、一般に、低すぎるとプレスをしない場合と熱抵抗が変わらない傾向があり、高すぎるとシートが延伸する傾向がある。また、プレスの際に延伸防止のためにスペーサーを介在させた場合には、プレス圧力を高めに設定することができる。通常、シートにかかる圧力は、１～１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}であるが、スペーサーを使用しない場合には、好ましくは２～８ｋｇｆ／ｃｍ^2、より好ましくは３～７ｋｇｆ／ｃｍ^{2}であり、スペーサーを使用する場合には、プレス時の設定圧力は０．１～３０ＭＰａ、好ましくは０．５～２０ＭＰａである。

[0032] 本発明において、スペーサーとしては、作成したいシートの厚みと同じ厚みの硬質材料からなるフレームやプレートを使用することができる。例えば、スペーサーとして、作成したいシートの厚みと同じ厚みの正方形（例えば２５ｃｍ角）のステンレススチール板に、正方形（例えば１０ｃｍ角）の穴を４箇所設けて、漢字の“田”のような形状のフレームとしたものを例示することができるが、これに限定されるものではない。

[0033] このようなプレスは、プレスの効果をより高め、プレス時間を短縮するために、バインダ樹脂のガラス転移温度以上で行うことが好ましい。通常、０

～１８０℃の温度範囲内、好ましくは室温（約２５℃）～１００℃の温度範囲内、より好ましくは３０～１００℃の温度範囲内でプレスする。

[0034] 本発明において、プレス後のシート厚は圧縮により薄くなるが、シートの圧縮率[｛（プレス前のシート厚－プレス後のシート厚）／プレス前のシート厚｝×１００]が小さすぎると熱抵抗が小さくならない傾向があり、大きすぎるとシートが延伸する傾向があるので、圧縮率が２～１５％となるようにプレスを行う。

[0035] また、プレスによりシートの表面を平滑にすることができる。平滑の程度は表面光沢度（グロス値）で評価することができる。表面光沢度が低すぎると熱伝導性が低下するので、入射角６０度反射角６０度で光沢計で測定した表面光沢度（グロス値）が０．２以上となるようプレスを行うことが好ましい。

[0036] 以上説明した熱伝導性シートの製造方法により得られた当該熱伝導性シートも本発明の一態様であって、その好ましい態様は、繊維状フィラーの配向ランダム率が５５～９５％、厚みが０．１～５０ｍｍ、光沢計による表面光沢度（グロス値）が０．２以上となるものである。

[0037] このような熱伝導性シートは、発熱体で生じた熱を放熱体に逃がすためにそれらの間に配された構造のサーマルデバイスを与えることができる。発熱体としては、ＩＣチップ、ＩＣモジュール等が挙げられ、放熱体としては、ステンレス等の金属材料から形成されたヒートシンク等が挙げられる。

[0038] 以上説明したように、熱伝導性シートの熱的特性は含有されている繊維状フィラーの配向ランダム率に大きく依存しているが、その熱的性質は、シートの厚み方向に繊維状フィラーがどのような角度のバラツキで並んでいるのかということでも評価することができる。具体的には、熱伝導性シートの一断面を５０～３００倍の光学顕微鏡で撮影し、シートの表面方向を９０度としたときに、撮影画像を取り込み、繊維状フィラーの角度分布を求め、更にその標準偏差を求めればよい。標準偏差が１０°以上であることが好ましい。

実施例

[0039] 実施例１

シリコーンＡ液（ビニル基を有するオルガノポリシロキサン）１７体積％と、シリコーンＢ液（ヒドロジェンシリル基を有するオルガノポリシロキサン）１６体積％と、アルミナ粒子（平均粒子径３μｍ）２２体積％と、球状の窒化アルミニウム（平均粒子径１μｍ）２２体積％と、ピッチ系炭素繊維（平均長軸長１５０μｍ、平均軸径８μｍ）２３体積％とを均一に混合することにより熱伝導性シート形成用シリコーン樹脂組成物を調製した。質量部で換算すると、シリコーン樹脂１００質量部に対し、ピッチ系炭素繊維１５３質量部を混合して熱伝導性シート形成用シリコーン樹脂組成物を調製した。

[0040] この熱伝導性シート形成用シリコーン樹脂組成物を、直方体状の内部空間を有する金型中に流し込み、１００℃のオーブン中で６時間加熱硬化させることにより成形体ブロックを作成した。なお、金型の内面には、剥離処理面が内側となるように剥離ポリエチレンテレフタレートフィルムを貼り付けておいた。

[0041] 得られた成形体ブロックを０．２ｍｍ厚に超音波カッタでスライスしてシートを得た。このシートの表面には、スライスの際の剪断力で繊維状フィラーの一部が表面に露出し、シート表面に微小凹凸が形成されていた。

[0042] このようにして得られたシートをステンレス定盤上に載置し、シートに対し２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の荷重が印加されるように、常温（２５℃）で、表面が鏡面仕上げの平坦なステンレスプレスヘッドで３０分間プレスすることにより、表面が平滑な熱伝導性シートを得た。このプレス後のシート厚と圧縮率とを表１に示す。

[0043] なお、伝導性シートの平面を１００倍の光学顕微鏡で撮影し、シートの表面方向を９０度としたときに、撮影画像を取り込み、繊維状フィラーの角度分布を求め、更にその標準偏差を求めた。角度分布の平均は－１２．９°で標準偏差は１５．６°であった。

[0044] 実施例２～４５、比較例１

実施例の成形体ブロックのスライス厚、プレス条件（圧力、温度）を表１に示すように変更すること以外、実施例１と同様の操作で熱伝導性シートを得た。また、プレス後のシート厚と圧縮率とを表１に示す。

[0045] 比較例１

プレスを行わないこと以外は、実施例１と同様の操作で熱伝導性シートを得た。

[0046] 実施例４６～５１

実施例の成形体ブロックのスライス厚、プレス条件（圧力、温度）、ピッチ系炭素繊維の平均長軸長（μｍ）と平均軸径（μｍ）とを表１に示すように変更し、また、プレス時にスペーサー（作成したいシートの厚みと同じ厚みを有する２５ｃｍ角のステンレススチール板に１０ｃｍ角の穴を４箇所設けたもの）を使用し、更に、実施例４６、４７についてはシリコーン樹脂１００質量部に炭素繊維２４０質量部を混合し、実施例４８～５１についてはシリコーン樹脂１００質量部に炭素繊維１５０質量部を混合すること以外、実施例１と同様の操作で熱伝導性シートを得た。プレス前後のシート厚と圧縮率とを表１に示す。

[0047] ＜評価＞

得られた熱伝導性シートに対し、シートにかかる圧力を表１に示す数値とした上で、それぞれの熱抵抗[（Ｋ／Ｗ）並びに（Ｋ・ｃｍ^2／Ｗ）]をＡＳＴＭ－Ｄ５４７０に準拠した熱抵抗測定装置を用いて測定した。得られた結果を表１に示す。実用上、熱抵抗は、プレス前のシート厚が０．１ｍｍ以上０．２ｍｍ未満のときには０．４Ｋ／Ｗ（１．２５６（Ｋ・ｃｍ^2／Ｗ））以下、シート厚が０．２ｍｍ以上０．６ｍｍ未満のときには０．１３０Ｋ／Ｗ（０．４１（Ｋ・ｃｍ^2／Ｗ））以下、シート厚が０．６ｍｍ以上１．０ｍｍ未満のときには０．１４０Ｋ／Ｗ（０．４４（Ｋ・ｃｍ^2／Ｗ））以下、シート厚が１．０ｍｍ以上３．０ｍｍ未満のときには０．５Ｋ／Ｗ（１．５７（Ｋ・ｃｍ^2／Ｗ））以下であることが望まれる。

[0048] また、実施例６、１０、２１、２５、４６～５１及び比較例１については、表面光沢度（グロス値）を光沢度計（入射角６０度、反射角６０度）を用いて測定した。得られた結果を表１に示す。

[0049] [表1]

	実施例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
プレス温度(℃)	常温	常温	常温	常温	常温	常温	常温	常温	45	45	35	35	35	35	35	
シートにかかる圧力(kgf/cm^2)	5	8	4	7	2	3	2	3	5	3	2	3	2	3	2	
プレス前シート厚(mm)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.5	0.6	0.6	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.5	0.6	
プレス後シート厚(mm)	0.161	0.143	0.251	0.235	0.448	0.407	0.532	0.487	0.166	0.17	0.268	0.253	0.445	0.404	0.526	
圧縮率(%)	19.5	28.5	16.3	21.7	10.4	18.6	11.3	18.8	17.0	15.0	10.7	15.7	11.0	12.0	12.3	
測定時厚(mm)	0.165	0.145	0.262	0.247	0.458	0.422	0.545	0.502	0.171	0.181	0.275	0.264	0.445	0.404	0.526	
熱抵抗(K/W)	0.050	0.038	0.057	0.045	0.09	0.074	0.092	0.084	0.037	0.039	0.061	0.049	0.088	0.074	0.091	
熱抵抗(K･cm^2/W)	0.157	0.119	0.179	0.141	0.283	0.232	0.289	0.264	0.116	0.122	0.192	0.154	0.276	0.232	0.286	
グロス値	--	--	--	--	--	0.2	--	--	--	0.7	--	--	--	--	--	
	実施例															
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
プレス温度(℃)	35	80	80	80	80	80	80	80	80	常温	常温	40	40	80	80	
シートにかかる圧力(kgf/cm^2)	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	
プレス前シート厚(mm)	0.6	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.5	0.6	0.6	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	
プレス後シート厚(mm)	0.481	0.167	0.159	0.266	0.25	0.442	0.398	0.518	0.478	0.553	0.481	0.545	0.469	0.532	0.451	
圧縮率(%)	19.8	16.5	20.5	11.3	16.7	11.6	20.4	13.7	20.3	14.9	26.0	16.2	27.8	18.2	30.6	
測定時厚(mm)	0.498	0.176	0.141	0.287	0.272	0.462	0.409	0.532	0.513	0.567	0.505	0.559	0.486	0.551	0.466	
熱抵抗(K/W)	0.082	0.051	0.038	0.058	0.046	0.086	0.072	0.09	0.08	0.108	0.126	0.107	0.139	0.105	0.138	
熱抵抗(K･cm^2/W)	0.257	0.160	0.119	0.182	0.144	0.270	0.226	0.283	0.251	0.339	0.396	0.336	0.436	0.330	0.433	
グロス値	--	--	--	--	--	1.2	--	--	--	0.3	--	--	--	--	--	
	実施例															比較例
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	1
プレス温度(℃)	常温	常温	常温	常温	40	40	40	40	80	80	80	80	常温	40	80	35
シートにかかる圧力(kgf/cm^2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
プレス前シート厚(mm)	0.2	0.3	0.5	0.6	0.2	0.3	0.5	0.6	0.2	0.3	0.5	0.6	0.65	0.65	0.65	0.5
プレス後シート厚(mm)	0.19	0.281	0.462	0.551	0.188	0.279	0.459	0.549	0.181	0.276	0.457	0.542	0.594	0.59	0.58	
圧縮率(%)	5.3	6.3	7.6	8.1	6.0	7.0	8.2	8.5	9.5	8.0	8.6	9.7	8.6	9.2	11.7	
測定時厚(mm)	0.188	0.279	0.458	0.547	0.184	0.275	0.456	0.537	0.178	0.274	0.452	0.537	0.59	0.586	0.575	0.474
熱抵抗(K/W)	0.094	0.096	0.099	0.107	0.092	0.095	0.097	0.105	0.09	0.093	0.095	0.104	0.123	0.122	0.12	0.132
熱抵抗(K･cm^2/W)	0.295	0.301	0.311	0.336	0.289	0.298	0.305	0.330	0.283	0.292	0.298	0.327	0.386	0.383	0.377	0.414
グロス値	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.1
	実施例															
	46	47	48	49	50	51										
平均長軸長(μm)	100	100	150	150	250	40										
平均軸径(μm)	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2										
スペーサーの使用有無	有	有	有	有	有	有										
プレス温度(℃)	100	70	常温	60	60	80										
プレス設定圧力(MPa)	1.4	1.4	5	20	5	4										
圧縮率(%)	0.10	0.10	2.03	2.00	2.54	1.55										
プレス後シート厚(mm)	0.06	0.07	1.96	1.92	2.464	1.50										
圧縮率(%)	66.67	42.86	2.57	4.17	3.25	3.33										
測定時厚(mm)	0.06	0.07	2.00	1.95	2.48	1.48										
熱抵抗(K/W)	0.025	0.029	0.24	0.236	0.0301	0.283										
熱抵抗(K･cm^2/W)	0.079	0.091	0.754	0.741	0.945	0.889										
グロス値	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2										

[0050] 表１の実施例１～４５の熱伝導性シートは、プレス後において各シート厚で、それぞれ良好な低い熱抵抗を示した。また、表面光沢度を測定した実施例６、１０、２１、２５の熱伝導性シートの表面光沢度（グロス値）は０．

２以上であった。

[0051] また、プレス圧が上昇するにつれて熱抵抗が低下する傾向があり、プレス温度が上昇するにつれて熱抵抗が上昇する傾向があり、シート厚が厚くなるにつれて熱抵抗が上昇する傾向があることが分かる。

[0052] 他方、プレスを施していない比較例１の熱伝導性シートの場合、熱抵抗が０．１３０Ｋ／Ｗを超えてしまい、しかもグロス値が０．１であり、表面光沢度が低いものであった。

[0053] また、実施例４６の熱伝導性シートの場合、プレスの際にスペーサーを用いているため、プレス温度を１００℃と高く設定し、しかも炭素繊維の平均長軸長が１００μｍと比較的短いため、シートの圧縮率が６７％と非常に高いものであった。このため、プレス前において０．１０ｍｍというシート厚で、良好な低い熱抵抗を示した。また、表面光沢度（グロス値）は０．１以上であった。

[0054] 実施例４７の熱伝導性シートの場合、プレス温度を７０℃に設定したこと以外、実施例４６と同様の操作が繰り返されていた。このため、圧縮率が約４３％と実施例４６の場合に比べ低くなっていたが、プレス前において０．１０ｍｍというシート厚で、良好な低い熱抵抗を示した。また、表面光沢度（グロス値）は０．１以上であった。

[0055] 実施例４８～５１の熱伝導性シートの場合は、プレスの際にスペーサーを用いており、しかもシート厚が比較的厚いものであったが、プレス圧力が１．２～２０ＭＰａと比較的高く設定されていたため、プレス前において１．５５～２．５４ｍｍというシート厚で、良好な低い熱抵抗を示した。また、表面光沢度（グロス値）は０．２以上であった。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明の製造方法によれば、繊維状フィラーの多くは、成形時に配向がランダムになっているが、スライス後のプレスによりシートが圧縮され、繊維状フィラーがシート内部で互いに接触するのでシート内部の熱伝導性が改善された熱伝導性シートを製造できる。しかもシートの表面を平滑化すること

ができるので、発熱体や放熱体との密着性が良好になり、発熱体と放熱体との間に配した際に、それらに対しそれらの正常な動作を妨げるような負荷をかけなくても、良好な熱伝導性を示す熱伝導性シートを製造できる。従って、本発明は、ＩＣチップやＩＣモジュールなどの発熱体と放熱体との間に配するための熱伝導性シートの製造に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 熱伝導性シートの製造方法であって、以下の工程（Ａ）～（Ｄ）：

工程（Ａ）

繊維状フィラーをバインダ樹脂に分散させることにより熱伝導性シート形成用組成物を調製する工程；

工程（Ｂ）

調製された熱伝導性シート形成用組成物から、押出し成形法又は金型成形法により成形体ブロックを形成する工程；

工程（Ｃ）

形成された成形体ブロックをシート状にスライスする工程；及び

工程（Ｄ）

得られたシートのスライス面をプレスする工程

を有する製造方法。

[請求項2] 工程（Ａ）における繊維状フィラーとして、平均径が８～１２μｍで、アスペクト比が２～５０の炭素繊維、金属繊維、ガラス繊維又はセラミックス繊維を使用する請求項１記載の製造方法。

[請求項3] 工程（Ａ）におけるバインダ樹脂が、シリコーン樹脂である請求項１又は２記載の製造方法。

[請求項4] 熱伝導性シート形成用組成物中の繊維状フィラーの含有量が、バインダ樹脂１００質量部に対し１２０～３００質量部である請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

[請求項5] 工程（Ｃ）において、押出し成形法により形成された成形体ブロックのスライスの方向が、押出し方向に対し６０～１２０度である請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。

[請求項6] 工程（Ｄ）において、シートにかかる圧力が１～８ｋｇｆ／ｃｍ^{2}となるようにプレスする請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] 工程（Ｄ）において、スペーサーを使用した場合、０．１～３０ＭＰａの設定圧力でプレスする請求項１～５のいずれかに記載の製造方

法。

[請求項8] 工程（Ｄ）において、プレスをバインダ樹脂のガラス転移温度以上に加熱しながら行う請求項１～７のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] 工程（Ｄ）において、シートの圧縮率が２～１５％となるようにプレスを行う請求項１～８のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10] 工程（Ｄ）において、プレス後にシートの表面光沢度（グロス値）が０．１以上となるようにプレスを行う請求項１～９のいずれかに記載の製造方法。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれかに記載の製造方法により得られた熱伝導性シート。

[請求項12] 繊維状フィラーの配向ランダム率が、５５～９５％である請求項１１記載の熱伝導性シート。

[請求項13] 発熱体と放熱体と、それらの間に配された請求項１１または１２記載の熱伝導性シートとからなるサーマルデバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/068478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J5/18(2006.01)i, *H01L23/36*(2006.01)i, *H05K7/20*(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)
C08J5/18, H01L23/36, H05K7/20, B29D7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 56-166019 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 19 December 1981 (19.12.1981), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2009-215404 A (Teijin Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2008-211021 A (NEC Corp.), 11 September 2008 (11.09.2008), entire text (Family: none)	1-13

☒ 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 25 September, 2013 (25.09.13)	Date of mailing of the international search report 08 October, 2013 (08.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/068478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-84649 A (Teijin Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2005-347616 A (Fujitsu Ltd.), 15 December 2005 (15.12.2005), entire text (Family: none)	1-13
A	WO 2011/158942 A1 (Sony Chemical & Information Device Corp.), 22 December 2011 (22.12.2011), entire text & JP 2012-23335 A & JP 2012-1638 A & US 2013/0136895 A1 & EP 2583993 A1 & CN 102971365 A & TW 201209972 A	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６８４７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/18(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H05K7/20(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.　C08J5/18, H01L23/36, H05K7/20, B29D7/00

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 56-166019 A (松下電工株式会社) 1981.12.19, 文献全体 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-215404 A (帝人株式会社) 2009.09.24, 文献全体 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2008-211021 A (日本電気株式会社) 2008.09.11, 文献全体 (ファミリーなし)	1-13

☑　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 ２５．０９．２０１３	国際調査報告の発送日 ０８．１０．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｓ　９８３４ 上坊寺　宏枝 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
A	JP 2007-84649 A (帝人株式会社) 2007.04.05, 文献全体 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-347616 A (富士通株式会社) 2005.12.15, 文献全体 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2011/158942 A1 (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社) 2011.12.22, 文献全体 & JP 2012-23335 A & JP 2012-1638 A & US 2013/0136895 A1 & EP 2583993 A1 & CN 102971365 A & TW 201209972 A	1-13