



(21)申請案號：112150263

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C09K5/14 (2006.01)

H05K7/20 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/23

世界智慧財產權組織

PCT/JP2022/047751

(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：戈歌爾 里卡多 米佐古奇 GORGOLL, RICARDO MIZOGUCHI (BR)；高橋信

行 TAKAHASHI, NOBUYUKI (JP)；小船美香 KOBUNE, MIKA (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：5 共 59 頁

(54)名稱

導熱片、散熱裝置以及導熱片的製造方法

(57)摘要

一種導熱片，包括：導熱層，含有選自由鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子所組成的群組中的至少一種石墨粒子（A），於所述鱗片狀粒子的情況下面方向配向於厚度方向，於所述橢圓體狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向，於所述棒狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向；以及黏接層，包含樹脂成分及導熱性填料，位於所述導熱層的主表面的至少一部分。

A thermal conductive sheet includes a thermal conductive layer including at least one kind of graphite particles (A) selected from the group consisting of scale-like particles, ellipsoidal particles and rod-like particles, in which, in a case of scale-like particles, a plane direction of the particle is oriented in a thickness direction of the heat conduction sheet, and in a case of ellipsoidal particles or rod-like particles, a long axis direction of the particle is oriented in the thickness direction of the heat conduction sheet, and an adhesive layer including a resin component and a thermal conductive filler and positioned on at least a portion of a main plane of the thermal conductive layer.

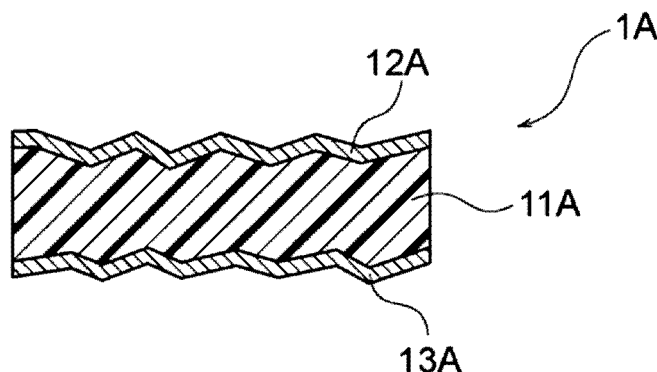
指定代表圖：

符號簡單說明：

1A:導熱片

11A:導熱層

12A、13A:黏接層



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】導熱片、散熱裝置以及導熱片的製造方法

【英文發明名稱】 THERMAL CONDUCTIVE SHEET, HEAT DISSIPATION DEVICE, AND METHOD OF MANUFACTURING THERMAL CONDUCTIVE SHEET

【中文】

一種導熱片，包括：導熱層，含有選自由鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子所組成的群組中的至少一種石墨粒子（A），於所述鱗片狀粒子的情況下面方向配向於厚度方向，於所述橢圓體狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向，於所述棒狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向；以及黏接層，包含樹脂成分及導熱性填料，位於所述導熱層的主表面的至少一部分。

【英文】

A thermal conductive sheet includes a thermal conductive layer including at least one kind of graphite particles (A) selected from the group consisting of scale-like particles, ellipsoidal particles and rod-like particles, in which, in a case of scale-like particles, a plane direction of the particle is oriented in a thickness direction of the heat conduction sheet, and in a case of ellipsoidal particles or rod-like particles, a long axis direction of the particle is oriented in the thickness direction of the heat conduction sheet, and an adhesive layer including a resin component and a thermal conductive filler and

positioned on at least a portion of a main plane of the thermal conductive layer.

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

1A:導熱片

11A:導熱層

12A、13A:黏接層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】導熱片、散熱裝置以及導熱片的製造方法

【英文發明名稱】THERMAL CONDUCTIVE SHEET, HEAT

DISSIPATION DEVICE, AND METHOD OF MANUFACTURING
THERMAL CONDUCTIVE SHEET

【技術領域】

【0001】本揭示是有關於一種導熱片、散熱裝置以及導熱片的製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，由使用多層配線板的半導體封裝中的配線及電子零件的搭載密度的高密度化所引起的發熱量增大，由半導體元件的高積體化所引起的每單位面積的發熱量增大，期望提高自半導體封裝的熱散發性。

【0003】一般簡便地使用藉由將導熱膏或導熱片夾持於半導體封裝等發熱體與鋁、銅等散熱體之間並使其密接來散發熱的散熱裝置。通常，較導熱膏而言，導熱片的組裝散熱裝置時的作業性更優異。

【0004】近年來，中央處理單元（Central Processing Unit，CPU）的晶片有藉由多芯化及多晶片化而大面積化的傾向。另外，有減低作為發熱體的CPU與散熱體的壓接壓力的傾向。因此，對導熱片要求壓接時的柔軟性。另外，對導熱片要求導熱性優異，以便即使因晶片階差而導致導熱片變厚，亦成為低熱阻。

【0005】作為導熱片，亦已知有填充了導熱性填料的樹脂片。作為填充了導熱性填料的導熱性優異的樹脂片，提出多種選擇導熱性高的無機粒子作為導熱性填料，進而使無機粒子相對於片的面垂直地配向而成的樹脂片。

例如，提出有導熱性填料（氮化硼）配向於大致垂直於片的方向的導熱片（例如，參照專利文獻 1），及分散於凝膠狀物質中的碳纖維相對於片的面垂直地配向的結構的導熱片（例如，參照專利文獻 2）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】[專利文獻 1]日本專利特開 2002-26202 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2001-250894 號公報

【發明內容】

【0007】[發明所欲解決之課題]

於專利文獻 1 及專利文獻 2 中，研究了藉由使導熱性填料、碳纖維等配向於相對於片的面垂直的方向來抑制熱阻的方法。為了應對伴隨半導體的高性能化及大型化的發熱量的增大，期望導熱片的進一步的低熱阻化。因此，較佳為於基於導熱片中包含的導熱性填料、碳纖維等的配向以外的方法的基礎上實現低熱阻化。

【0008】本發明的一形態的目的在於提供一種熱阻小的導熱片、包括導熱片的散熱裝置及能夠製造熱阻小的導熱片的導熱片的製造方法。

[解決課題之手段]

【0009】用於解決所述課題的具體的手段包含以下的態樣。

<1> 一種導熱片，包括：導熱層，含有選自由鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子所組成的群組中的至少一種石墨粒子（A），於所述鱗片狀粒子的情況下面方向配向於厚度方向，於所述橢圓體狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向，於所述棒狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向；以及

黏接層，包含樹脂成分及導熱性填料，位於所述導熱層的主表面的至少一部分。

<2> 如<1>所述的導熱片，其中，所述樹脂成分包含選自由硬化性的樹脂成分、黏著性的樹脂成分及熱塑性的樹脂成分所組成的群組中的至少一種。

<3> 如<2>所述的導熱片，其中，所述樹脂成分是硬化性的樹脂成分，所述黏接層為經半硬化的狀態。

<4> 如<1>至<3>中任一項所述的導熱片，其中，所述樹脂成分包含熱塑性的樹脂成分。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的導熱片，其中，所述熱塑性的樹脂成分包含熱塑性環氧樹脂。

<6> 如<1>至<5>中任一項所述的導熱片，其中，所述導熱性填料為選自銀、銅、鋁、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鎂、氧化鈹、氮化硼、氮化鋁、氮化矽、碳化矽、二氧化矽、氟化鋁、氟化鈣及氧化鋅中的至少一種的粒子。

< 7 > 如 < 6 > 所述的導熱片，其中，所述導熱性填料為銀粒子。

< 8 > 如 < 7 > 所述的導熱片，其中，相對於導熱性填料 100 質量%，所述銀粒子的含有率為 50 質量%~100 質量%。

< 9 > 如 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述的導熱片，其中，所述導熱性填料的含有率相對於所述黏接層總量而為 70 質量%~99 質量%。

< 10 > 如 < 1 > 至 < 9 > 中任一項所述的導熱片，其中，所述黏接層的平均厚度為 2 μm ~50 μm 。

< 11 > 一種散熱裝置，包括發熱體、散熱體、以及配置於所述發熱體及所述散熱體之間的如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的導熱片，

於所述導熱層中，所述黏接層處於位於所述發熱體側的主表面及位於所述散熱體側的主表面的至少一個主表面的至少一部分。

< 12 > 一種散熱裝置，包括發熱體、散熱體、以及配置於所述發熱體及所述散熱體之間的如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的導熱片，

於所述發熱體與所述導熱片的界面及所述散熱體與所述導熱片的界面中的至少一者中，以氣體區域的面積相對於測定區域的面積的比例計算出的空隙率為 0%~25%。

< 13 > 一種導熱片的製造方法，製造如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的導熱片，所述導熱片的製造方法具有：

準備含有所述石墨粒子(A)的組成物的步驟；使用所述組成物形成所述導熱層的步驟；以及於所述導熱層的主表面的至少一部分形成黏接層的步驟。

[發明的效果]

【0010】藉由本揭示，可提供熱阻小的導熱片、包括導熱片的散熱裝置及能夠製造熱阻小的導熱片的導熱片的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖 1 是作為本發明的一實施形態的導熱片的概略結構圖。

圖 2 是作為本發明的一實施形態的、發熱體為半導體晶片且散熱體為散熱器的散熱裝置的概略剖面圖。

圖 3 是併入至作為本發明的一實施形態的散熱裝置中的導熱片的概略結構圖。

圖 4 是表示於實施例 1～實施例 2 及比較例 1 中，藉由圖像分析而得的界面的狀態的圖。

圖 5 是表示於實施例 3～實施例 7 及比較例 2～比較例 4 中，藉由圖像分析而得的界面的狀態的圖。

【實施方式】

【0012】以下，對用於實施本發明的形態進行詳細說明。但是，本發明並不限定於以下的實施形態。於以下的實施形態中，除特別明示的情況以外，其構成要素（亦包括要素步驟等）並非必需。數值及其範圍亦同樣如此，並不限制本發明。

於本揭示中，「步驟」的用語中，除包含與其他步驟獨立的步驟以外，即便於無法與其他步驟明確區別的情況下，只要達成該步驟的目的，則亦包含該步驟。

於本揭示中，使用「～」所表示的數值範圍中包含「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍內所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中所記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，各成分亦可包含多種與之相當的物質。於組成物中存在多種與各成分相符的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

於本揭示中，亦可包含多種與各成分相符的粒子。於組成物中存在多種與各成分相符的粒子的情況下，只要無特別說明，則各成分的粒子徑是指關於組成物中所存在的該多種粒子的混合物的值。

於本揭示中，「層」或「膜」的用語中，當觀察該層或膜所存在的區域時，除包含形成於該區域的整體的情況以外，亦包含僅形成於該區域的一部分的情況。

於本揭示中，「積層」的用語表示將層重疊，二層以上的層可結合，二層以上的層亦能夠拆裝。

【0013】[導熱片]

本揭示的導熱片包括：導熱層，含有選自由鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子所組成的群組中的至少一種石墨粒子(A)，於所述鱗片狀粒子的情況下面方向配向於厚度方向，於所述橢圓體狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向，於所述棒狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向；以及黏接層，包含樹脂成分及導熱性填料，位於所述導熱層的主表面的至少一部分。

【0014】認為，本揭示的導熱片藉由包括石墨粒子(A)配向於厚度方向的導熱層，厚度方向的導熱性優異，顯示出低的熱阻。

【0015】進而認為，導熱片藉由包括包含石墨粒子(A)的導熱層以及所述黏接層而顯示出更低的熱阻。其理由可推測如下。再者，本揭示並不限定於以下的推測。於石墨粒子(A)配向於厚度方向的導熱片中，於與被黏物接觸的表面存在凹凸，熱阻的大部分來自由導熱片和與導熱片接觸的發熱體、散熱體等被黏物的接觸而產生的間隙所引起的阻抗(亦稱為「接觸熱阻」)。於本揭示的導熱片中，藉由將包含樹脂成分與導熱性填料的黏接層配置於導熱層的主表面的至少一部分，於使導熱片與發熱體、散熱體等被黏物加熱壓接時，黏接層會因熱、壓力等而軟化、變形等。藉由黏接層軟化、變形等，對導熱片與被黏物進行加熱壓接時產生的間隙(例如，來自導熱片的凹凸的間隙)被該黏接層填埋。藉此，可在減少導熱片與被黏物的間隙的同時，經由黏接層而使導熱片與被黏物密接，因此接觸熱阻大幅降低。

【0016】即便於發熱體、散熱體等被黏物的表面存在凹凸的情況下，亦容易產生接觸熱阻。於該情況下，藉由調整導熱片中包含的導熱性填料等的配向的方法，難以降低熱阻。另一方面，藉由使用本揭示的導熱片，可經由黏接層使導熱片與於表面存在凹凸的被黏物密接。此時，於對導熱片與被黏物進行加熱壓接時產生的間隙（例如，來自被黏物的凹凸的間隙）被黏接層填埋，因此接觸熱阻大幅降低。

【0017】本揭示的導熱片中包含的導熱層至少包含石墨粒子（A），於起到本揭示的效果的範圍內，亦可包含後述的成分。以下，對本揭示的導熱層中所使用的材料進行說明。

【0018】＜石墨粒子（A）＞

導熱片中包含的導熱層含有石墨粒子（A）。認為石墨粒子（A）主要作為高導熱性填料發揮功能。石墨粒子（A）是選自由鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子所組成的群組中的至少一種。另外，石墨粒子（A）於鱗片狀粒子的情況下面方向配向於厚度方向，於橢圓體狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向，及於棒狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向。另外，石墨粒子（A）較佳為於鱗片狀粒子的情況下結晶中的六員環面配向於面方向，於橢圓體狀粒子的情況下結晶中的六員環面配向於長軸方向，及於棒狀粒子的情況下結晶中的六員環面配向於長軸方向。所謂六員環面，為六方晶系中形成有六員環的面，且是指（0001）結晶面。

【0019】石墨粒子（A）的形狀更佳為鱗片狀。藉由選擇鱗片狀的

石墨粒子，有導熱性進一步提高的傾向。可認為這是因為例如鱗片狀的石墨粒子於導熱層中更容易朝規定的方向配向。

【0020】可藉由 X 射線繞射測定來確認石墨粒子（A）的結晶中的六員環面是否配向於鱗片狀粒子的面方向、橢圓體狀粒子的長軸方向或棒狀粒子的長軸方向。石墨粒子（A）的結晶中的六員環面的配向方向具體而言利用以下的方法來確認。

【0021】首先，製作石墨粒子（A）的鱗片狀粒子的面方向、橢圓體狀粒子的長軸方向或棒狀粒子的長軸方向沿著片的面方向配向的測定用樣晶片。作為測定用樣晶片的具體的製作方法，例如可列舉以下的方法。

【0022】對樹脂、與相對於樹脂而為 10 體積%以上的量的石墨粒子（A）的混合物進行片化。此處使用的「樹脂」只要為不顯現妨礙 X 射線繞射的峰值且能夠形成片狀物的材料，則並無特別限制。具體而言，可使用丙烯酸橡膠、丙烯腈丁二烯橡膠（acrylonitrile butadiene rubber，NBR）、苯乙烯-異丁烯-苯乙烯共聚物（styrene-isobutylene-styrene，SIBS）等具有作為黏合劑的凝聚力的非晶質樹脂。

【0023】以成為原來厚度的 1/10 以下的方式按壓（press）該混合物的片，將按壓後的片的多張積層而形成積層體。重複三次以上進而將該積層體壓扁至 1/10 以下為止的操作而獲得測定用樣晶片。藉由該操作，於測定用樣晶片中，石墨粒子（A）於鱗片狀粒子的情況下，成為面方向沿著測定用樣晶片的面方向配向的狀態，於橢圓

體狀粒子的情況下，成為長軸方向沿著測定用樣品片的面方向配向的狀態，及於棒狀粒子的情況下，成為長軸方向沿著測定用樣品片的面方向配向的狀態。

【0024】對以所述方式製作的測定用樣品片的表面進行 X 射線繞射測定。測定於 $2\theta=77^\circ$ 附近顯現的與石墨的 (110) 面對應的峰值的高度 H_1 、及於 $2\theta=27^\circ$ 附近顯現的與石墨的 (002) 面對應的峰值的高度 H_2 。於如此般製作的測定用樣品片中， H_1 除以 H_2 而得的值成為 $0\sim 0.02$ 。

【0025】由此，所謂「石墨粒子 (A) 的結晶中的六員環面於鱗片狀粒子的情況下配向於面方向，於橢圓體狀粒子的情況下配向於長軸方向，及於棒狀粒子的情況下配向於長軸方向」，是指對含有石墨粒子 (A) 的片的表面進行 X 射線繞射測定而於 $2\theta=77^\circ$ 附近顯現的與石墨粒子 (A) 的 (110) 面對應的峰值的高度除以於 $2\theta=27^\circ$ 附近顯現的與石墨粒子 (A) 的 (002) 面對應的峰值的高度而得的值成為 $0\sim 0.02$ 的狀態。

【0026】於本揭示中，X 射線繞射測定是利用以下的條件進行。

裝置：例如布魯克 AXS (Bruker AXS) 股份有限公司的「D8DISCOVER」

X 射線源：波長 1.5406 nm 的 $\text{CuK}\alpha$ 、40 kV、40 mA

步幅 (測定步寬)： 0.01°

步進時間：720 sec

【0027】此處，所謂「石墨粒子於鱗片狀粒子的情況下，面方向配

向於導熱層的厚度方向，於橢圓體狀粒子的情況下，長軸方向配向於導熱層的厚度方向，及於棒狀粒子的情況下，長軸方向配向於導熱層的厚度方向」，是指於鱗片狀粒子的情況下，面方向與導熱層的表面（主表面）所形成的角度（以下，亦稱為「配向角度」）為 60° 以上，於橢圓體狀粒子的情況下，長軸方向與導熱層的表面（主表面）所形成的角度（以下，亦稱為「配向角度」）為 60° 以上，及於棒狀粒子的情況下，長軸方向與導熱層的表面（主表面）所形成的角度（以下，亦稱為「配向角度」）為 60° 以上。配向角度較佳為 80° 以上，更佳為 85° 以上，進而佳為 88° 以上。

【0028】配向角度為利用掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）觀察導熱層的剖面，並對任意的 50 個石墨粒子（A），於鱗片狀粒子的情況下測定面方向與導熱層表面（主表面）所形成的角度（配向角度）時的平均值，於橢圓體狀粒子的情況下測定長軸方向與導熱層表面（主表面）所形成的角度（配向角度）時的平均值，及於棒狀粒子的情況下測定長軸方向與導熱層表面（主表面）所形成的角度（配向角度）時的平均值。

【0029】石墨粒子（A）的粒子徑並無特別限制。石墨粒子（A）的平均粒子徑以質量平均粒子徑計而較佳為導熱層的平均厚度的 $1/2$ 以上且平均厚度以下。若石墨粒子（A）的質量平均粒子徑為導熱層的平均厚度的 $1/2$ 以上，則於導熱層中形成有效的導熱路徑，有提高導熱率的傾向。若石墨粒子（A）的質量平均粒子徑為導熱層的平均厚度以下，則可抑制石墨粒子（A）自導熱層的表面

突出，有導熱層的表面的密接性優異的傾向。

【0030】於鱗片狀粒子的情況下，以面方向配向於厚度方向的方式製作導熱層的方法並無特別限制，於橢圓體狀粒子的情況下，以長軸配向於厚度方向的方式製作導熱層的方法並無特別限制，及於棒狀粒子的情況下，以長軸方向配向於厚度方向的方式製作導熱層的方法並無特別限制，例如可使用日本專利特開 2008-280496 號公報中所記載的方法。具體而言，可利用使用組成物製作片，將該片積層來製作積層體，從而對該積層體的側端面（例如，以相對於自積層體的主表面而出的法線而為 $0^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 的角度）進行切片的方法（以下，亦稱為「積層切片法」）。

【0031】再者，於使用所述積層切片法的情況下，用作原料的石墨粒子（A）的粒子徑以質量平均粒子徑計而較佳為導熱層的平均厚度的 $1/2$ 倍以上，亦可超過平均厚度。關於用作原料的石墨粒子（A）的粒子徑亦可超過導熱層的平均厚度的理由，其原因在於：例如即便包含超過導熱層的平均厚度的粒子徑的石墨粒子（A），連同石墨粒子（A）一起亦進行切片而形成導熱層，因此，結果石墨粒子（A）不自導熱層的表面突出。另外，若如此連同石墨粒子（A）一起進行切片，則產生許多於導熱層的厚度方向貫通的石墨粒子（A），形成極其有效的導熱路徑，有進一步提高導熱性的傾向。

【0032】於使用積層切片法的情況下，用作原料的石墨粒子（A）的粒子徑以質量平均粒子徑計而更佳為導熱層的平均厚度的 1 倍

～5 倍，進而佳為 2 倍～4 倍。若石墨粒子（A）的質量平均粒子徑為導熱層的平均厚度的 1 倍以上，則形成更有效的導熱路徑，進一步提高導熱性。若為導熱層的平均厚度的 5 倍以下，則可抑制於石墨粒子（A）的表面部佔據的面積過大，從而可抑制密接性的降低。

【0033】石墨粒子（A）的質量平均粒子徑（D50）於使用適應雷射繞射-散射法的雷射繞射式粒度分佈裝置（例如，日機裝股份有限公司的「麥奇克系列（Microtrac Series） MT3300」）測定並自小粒徑側描繪質量累積粒度分佈曲線的情況下，與質量累積成為 50%的粒子徑相對應。

【0034】導熱層亦可包含鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子以外的石墨粒子，亦可包含球狀石墨粒子、人造石墨粒子、薄片化石墨粒子、酸處理石墨粒子、膨脹石墨粒子、碳纖維薄片等。

作為石墨粒子（A），較佳為鱗片狀粒子，就結晶度高且容易獲得大粒徑的鱗片的觀點而言，較佳為將經片化的膨脹石墨粉碎而獲得的鱗片狀的膨脹石墨粒子。

【0035】例如，就導熱性與密接性的平衡的觀點而言，導熱層中的石墨粒子（A）的含有率較佳為 15 體積%～50 體積%，更佳為 20 體積%～45 體積%，進而佳為 25 體積%～40 體積%。

若石墨粒子（A）的含有率為 15 體積%以上，則有導熱性提高的傾向。另外，若石墨粒子（A）的含有率為 50 體積%以下，則有可抑制黏著性及密接性的降低的傾向。

再者，於導熱層含有鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子以外的石墨粒子的情況下，較佳為石墨粒子整體的含有率為所述範圍。

【0036】石墨粒子(A)的含有率(體積%)為利用下式而求出的值。

$$\text{石墨粒子(A)的含有率(體積\%)} = [(Aw/Ad) / \{ (Aw/Ad) + (Xw/Xd) \}] \times 100$$

Aw：石墨粒子(A)的質量組成(質量%)

Xw：其他任意成分的質量組成(質量%)

Ad：石墨粒子(A)的密度(本揭示中Ad以2.1進行計算)

Xd：其他任意成分的密度

【0037】<於25℃下為液狀的成分(B)>

本揭示的導熱片中包含的導熱層可含有於25℃下為液狀的成分(以下，亦稱為「液狀成分(B)」)。於本揭示中所謂「於25℃下為液狀」，是指於25℃下顯示出流動性與黏性，且作為顯示出黏性的尺度的黏度於25℃下為0.0001 Pa·s～1000 Pa·s的物質。於本揭示中所謂「黏度」，定義為於25℃下使用流變儀以5.0 s⁻¹的剪切速度測定時的值。詳細而言，「黏度」是作為剪切黏度，使用安裝有錐板(直徑為40 mm、圓錐角為0°)的旋轉式剪切黏度計，於溫度25℃下測定。

【0038】液狀成分(B)於25℃下的黏度較佳為0.001 Pa·s～100 Pa·s，

更佳為 0.01 Pa·s ~ 10 Pa·s。

【0039】液狀成分（B）只要於 25℃ 下為液狀，則並無特別限制，較佳為高分子化合物（聚合物）。作為液狀成分（B），可列舉：聚丁烯、聚異戊二烯、聚硫醚、丙烯腈橡膠、矽酮橡膠、烴樹脂、萜烯樹脂、丙烯酸樹脂等。其中，就耐熱性的觀點而言，液狀成分（B）較佳為包含聚丁烯。液狀成分（B）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0040】此處，聚丁烯是指將異丁烯或正丁烯聚合而獲得的聚合體。亦包含將異丁烯與正丁烯共聚而獲得的聚合體。作為結構，是指具有「-CH₂-C(CH₃)₂-」或「-CH₂-CH(CH₂CH₃)-」所表示的結構單元的聚合體。亦有時稱為聚異丁烯。聚丁烯只要包含所述結構即可，關於其他結構並無特別限制。

【0041】作為聚丁烯，可列舉丁烯的均聚物、及丁烯與其他單體成分的共聚物。作為與其他單體成分的共聚物的例子，可列舉異丁烯與苯乙烯的共聚物或異丁烯與乙烯的共聚物。共聚物亦可為無規共聚物、嵌段共聚物及接枝共聚物的任一種。

【0042】作為聚丁烯，例如可列舉日油股份有限公司的「日油聚丁烯™emawetto（註冊商標）」、JXTG 能源股份有限公司的「日石聚丁烯」、JXTG 能源股份有限公司的「Tetrax」、JXTG 能源股份有限公司的「haimoru」、及巴工業股份有限公司的「聚異丁烯」。

【0043】認為液狀成分（B）例如主要兼具耐熱性及耐濕度性優異的應力緩和劑與黏著性賦予劑來發揮功能。另外，藉由與後述的熱

熔劑(D)併用，有可進一步提高凝聚力及加熱時的流動性的傾向。

【0044】就進一步提高黏著力、密接性、片強度、耐水解性等的觀點而言，導熱層中液狀成分(B)的含有率較佳為 10 體積%~55 體積%，更佳為 15 體積%~50 體積%，進而佳為 20 體積%~50 體積%。

若液狀成分(B)的含有率為 10 體積%以上，則有進一步提高黏著性及密接性的傾向。若液狀成分(B)的含有率為 55 體積%以下，則有片強度及導熱性的下降可更有效地得到抑制的傾向。

【0045】<丙烯酸酯系高分子(C)>

導熱片中包含的導熱層亦可含有丙烯酸酯系高分子(C)。認為丙烯酸酯系高分子(C)例如主要兼具黏著性賦予劑與如厚度恢復以追隨翹曲的彈性賦予劑來發揮功能。

【0046】丙烯酸酯系高分子(C)例如可較佳地使用將丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸腈、丙烯酸、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸 2-乙基己酯等作為主要的原料成分，視需要使丙烯酸甲酯等進行共聚而成的丙烯酸酯系高分子(所謂丙烯酸橡膠)。丙烯酸酯系高分子(C)可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0047】丙烯酸酯系高分子(C)的重量平均分子量較佳為 100,000~1,000,000，更佳為 250,000~700,000，進而佳為 400,000~600,000。若重量平均分子量為 100,000 以上，則有膜強度優異的傾向，若為 1,000,000 以下，則有柔軟性優異的傾向。

重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法並使用標準聚苯乙烯

的校準曲線來測定。

【0048】丙烯酸酯系高分子（C）的玻璃轉移溫度（ T_g ）較佳為 20℃ 以下，更佳為 -70℃ ~ 0℃，進而佳為 -50℃ ~ -20℃。若玻璃轉移溫度為 20℃ 以下，則有柔軟性及黏著性優異的傾向。

玻璃轉移溫度（ T_g ）可進行基於拉伸的動態黏彈性測定，並根據由此導出的 $\tan\delta$ 來算出。

【0049】丙烯酸酯系高分子（C）可藉由內部添加而存在於導熱層整體，亦可藉由塗佈或含浸於表面而局部存在於表面。特別是若塗佈於單面或含浸於單面，則可僅對單面賦予強的黏性，因此就獲得操作性良好的片的方面而言較佳。

【0050】導熱層中丙烯酸酯系高分子（C）的含有率較佳為 3 體積% ~ 25 體積%，更佳為 5 體積% ~ 20 體積%，進而佳為 7 體積% ~ 15 體積%。

【0051】< 熱熔劑（D） >

導熱片中包含的導熱層亦可含有熱熔劑（D）。熱熔劑（D）具有提高導熱層的強度、及提高加熱時的流動性的效果。

【0052】作為熱熔劑（D），例如可列舉：芳香族系石油樹脂、萘烯酚樹脂、及環戊二烯系石油樹脂。另外，熱熔劑（D）亦可為氫化芳香族系石油樹脂、或氫化萘烯酚樹脂。熱熔劑（D）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0053】其中，於使用聚丁烯作為液狀成分（B）的情況下，熱熔劑（D）較佳為包含選自由氫化芳香族系石油樹脂、及氫化萘烯酚樹

脂所組成的群組中的至少一種。該些熱熔劑（D）的穩定性高，且與聚丁烯的相容性優異，因此於構成導熱層的情況下，有可達成更優異的導熱性、柔軟性、及操作性的傾向。

【0054】作為能夠市售獲取的氫化芳香族系石油樹脂，例如可列舉荒川化學工業股份有限公司的「alcon」、及出光興產股份有限公司的「imarv」。另外，作為能夠市售獲取的氫化萘烯酚樹脂，例如可列舉安原化工（Yasuhara chemical）股份有限公司的「Clearon」。另外，作為能夠市售獲取的環戊二烯系石油樹脂，例如可列舉日本瑞翁（zeon）股份有限公司的「Quinton」、及丸善石油化學股份有限公司的「Marukarez」。

【0055】熱熔劑（D）較佳為於 25℃ 下為固形，軟化溫度為 40℃～150℃。若使用熱塑性的樹脂作為熱熔劑（D），則熱壓接時的軟化流動性提高，結果有提高密接性的傾向。另外，若軟化溫度為 40℃ 以上，則可保持室溫附近的凝聚力，結果有容易獲得所需的片強度且處理性優異的傾向。若軟化溫度為 150℃ 以下，則熱壓接時的軟化流動性變高，結果有提高密接性的傾向。軟化溫度更佳為 60℃～120℃。再者，軟化溫度可藉由環球法（JIS K 2207：1996）來測定。

【0056】就提高黏著力、密接性、片強度等的觀點而言，導熱層中的熱熔劑（D）的含有率較佳為 3 體積%～25 體積%，更佳為 5 體積%～20 體積%，進而佳為 5 體積%～15 體積%。

若熱熔劑（D）的含有率為 3 體積%以上，則有黏著力、加熱

流動性、片強度等變充分的傾向，若為 25 體積%以下，則有柔軟性變充分且操作性及耐熱循環性優異的傾向。

【0057】＜抗氧化劑（E）＞

導熱片中包含的導熱層例如亦可出於賦予高溫時的熱穩定性的目的而含有抗氧化劑（E）。作為抗氧化劑（E），可列舉：酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、胺系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、胍系抗氧化劑、醯胺系抗氧化劑等。抗氧化劑（E）可根據所使用的溫度條件等來適宜選擇，更佳為酚系抗氧化劑。抗氧化劑（E）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0058】作為能夠市售獲取的酚系抗氧化劑，例如可列舉艾迪科（ADEKA）股份有限公司的艾迪科斯塔波（Adekastab）AO-50、艾迪科斯塔波（Adekastab）AO-60、及艾迪科斯塔波（Adekastab）AO-80。

【0059】導熱層中的抗氧化劑（E）的含有率並無特別限制，較佳為 0.1 體積%～5 體積%，更佳為 0.2 體積%～3 體積%以下，進而佳為 0.3 體積%～1 體積%以下。若抗氧化劑（E）的含有率為 0.1 體積%以上，則有可充分獲得抗氧化效果的傾向。若抗氧化劑（E）的含有率為 5 體積%以下，則有可抑制導熱層的強度降低的傾向。

【0060】＜其他成分＞

導熱片中包含的導熱層亦可根據目的而含有石墨粒子（A）、液狀成分（B）、丙烯酸酯系高分子（C）、熱熔劑（D）、及抗氧化劑（E）以外的其他成分。例如，就阻燃性的觀點而言，導熱層亦

可含有阻燃劑。阻燃劑並無特別限定，可自通常所使用的阻燃劑中適宜選擇。例如，可列舉紅磷系阻燃劑及磷酸酯系阻燃劑。其中，就安全性優異、藉由塑化效果而密接性提高的觀點而言，較佳為磷酸酯系阻燃劑。

【0061】作為紅磷系阻燃劑，除使用純粹的紅磷粒子以外，亦可出於提高安全性或穩定性的目的來使用施加各種塗佈者、進行母料化而成者等。具體而言，可列舉磷化學工業股份有限公司的 novared、novaexcel、novakuel、novaperet（均為商品名）等。

【0062】作為磷酸酯系阻燃劑，可列舉：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯等脂肪族磷酸酯；磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸三-二甲苯酯、磷酸甲苯二 2,6-二甲苯酯、磷酸三(第三丁基化苯基)酯、磷酸三(異丙基化苯基)酯、磷酸三芳基異丙基化物等芳香族磷酸酯；磷酸間苯二酚雙二苯酯、雙酚 A 雙(磷酸二苯酯)、磷酸間苯二酚雙二-二甲苯酯等芳香族縮合磷酸酯等。

該些中就耐水解性優異、且藉由塑化效果而提高密接性的效果優異的觀點而言，較佳為雙酚 A 雙(磷酸二苯酯)。

【0063】導熱層中的阻燃劑的含有率並無限制，可以使阻燃性發揮的量使用，較佳為設為 30 體積%以下程度，就抑制由阻燃劑成分於導熱層的表面滲出而引起的熱阻的惡化的觀點而言，較佳為設為 20 體積%以下。

【0064】導熱層的平均厚度並無特別限制，可根據目的適宜選擇。導熱層的厚度可根據所使用的半導體封裝等的規格來適宜選擇。

厚度越小則有熱阻越降低的傾向，厚度越大則有翹曲追隨性越提高的傾向。導熱層的平均厚度可為 20 μm ～3000 μm ，就導熱性及密接性的觀點而言，較佳為 30 μm ～500 μm ，更佳為 50 μm ～400 μm 。

導熱層的平均厚度是藉由使用電子顯微鏡對測定對象的剖面進行觀察、或者使用測微計隨機測定三個部位的厚度，作為其算術平均值來提供。

【0065】＜黏接層＞

本揭示的導熱片包括黏接層，所述黏接層包含樹脂成分與導熱性填料，且位於所述導熱層的主表面的至少一部分。

【0066】作為樹脂成分，可列舉硬化性的樹脂成分、黏著性的樹脂成分、熱塑性的樹脂成分等。作為硬化性的樹脂成分，可列舉熱硬化性的樹脂成分、光硬化性的樹脂成分等。樹脂成分可包含一種以上的硬化性的樹脂成分，亦可包含一種以上的黏著性的樹脂成分，亦可包含一種以上的熱塑性的樹脂成分。另外，樹脂成分亦可為兩種以上的樹脂成分的混合物。

【0067】作為硬化性的樹脂成分，例如可列舉環氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、不飽和聚酯樹脂、醇酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂等聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、矽酮樹脂及熱硬化型(甲基)丙烯酸樹脂。其中，就密接性的觀點而言，較佳為環氧樹脂。

【0068】作為黏著性的樹脂成分、熱塑性的樹脂成分等，例如可列

舉聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚碳酸酯 (polycarbonate, PC)、聚苯乙烯、聚氯乙烯、乙烯基系聚合物、聚酯、聚醯胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物樹脂 (ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) 樹脂)、熱塑型(甲基)丙烯酸樹脂、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯共聚物樹脂(AES(acrylonitrile-ethylene-propylene-diene-styrene) 樹脂)、熱塑性環氧樹脂、苯氧基樹脂及熱塑性彈性體。藉由使用熱塑性的樹脂成分，容易藉由加熱對黏接層進行軟化、熔融等，再利用性及恢復性優異。進而，使用熱塑性的樹脂成分的導熱片與使用硬化性的樹脂成分（特別是熱硬化性的樹脂成分）的導熱片相比，保存穩定性優異，亦能夠室溫保存。其中，就能夠藉由加熱實現低黏度化、能夠進一步減少被黏物與導熱片之間間隙的觀點而言，熱塑性的樹脂成分較佳為熱塑性環氧樹脂。

【0069】熱塑性的樹脂成分可為非晶性熱塑性樹脂，非晶性熱塑性樹脂例如可為熱塑性環氧樹脂及苯氧基樹脂中的至少一者。所謂非晶性熱塑性樹脂，是具有熔點 (T_m)，但於使用示差掃描量熱計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 的測定中，伴隨熔解的吸熱峰值未被確認為明確的吸熱峰值、或所述吸熱峰值非常小的樹脂。

【0070】非晶性熱塑性樹脂的熔解熱較佳為 15 J/g 以下，更佳為 11 J/g 以下，進而佳為 7 J/g 以下，特佳為 4 J/g 以下，最佳為熔解峰值為檢測極限以下。

【0071】所述熔解熱是根據 DSC（示差掃描量熱計）的吸熱峰值的面積與熱塑性的樹脂成分的質量而算出。此時，使用除去了導熱性填料等黏接層中包含的成分的熱塑性的樹脂成分的質量計算出熔解熱。

例如，熔解熱可以如下方式求出。

首先，秤量 2 mg～10 mg 的試樣，並放入至鋁製盤中，使用 DSC（例如，理學（Rigaku）股份有限公司製造的 DSC8231）以 10 °C/min 升溫至 200°C 以上而獲得 DSC 曲線。接著，根據由該 DSC 曲線求出的熔解時的吸熱峰值的面積與所述秤量值計算出熔解熱。

【0072】熱塑性環氧樹脂較佳為（a）二官能環氧樹脂單體或寡聚物與（b）包含選自由酚性羥基、羧基、巰基、異氰酸酯基及氰酸酯基所組成的群組中的相同或不同的兩個官能基的二官能性化合物的聚合物。所述聚合物可藉由於咪唑觸媒等觸媒的存在下對（a）成分及（b）成分進行加熱而生成。

【0073】所謂所述（a）二官能環氧樹脂單體或寡聚物，是指分子內具有兩個環氧基的環氧樹脂單體或寡聚物。

作為所述（a）的具體例，可列舉雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、二官能的苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、二官能的萘型環氧樹脂、二官能的脂環式環氧樹脂、二官能的縮水甘油酯型環氧樹脂（例如鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯及二聚酸二縮水甘油酯）、二官能的縮水甘油胺型環氧樹脂（例如二縮水甘油苯胺及二縮水

甘油甲苯胺)、二官能的雜環式環氧樹脂、二官能的二芳基砜型環氧樹脂、對苯二酚型環氧樹脂(例如對苯二酚二縮水甘油醚、2,5-二-第三丁基對苯二酚二縮水甘油醚及間苯二酚二縮水甘油醚)、二官能的伸烷基縮水甘油醚系化合物(例如丁二醇二縮水甘油醚、丁烯二醇二縮水甘油醚及丁炔二醇二縮水甘油醚)、含有二官能的縮水甘油基的乙內醯脲化合物(例如 1,3-二縮水甘油基-5,5-二烷基乙內醯脲及 1-縮水甘油基-3-(縮水甘油氧基烷基)-5,5-二烷基乙內醯脲)、含有二官能的縮水甘油基的矽氧烷(例如 1,3-雙(3-縮水甘油氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷及 α,β -雙(3-縮水甘油氧基丙基)聚二甲基矽氧烷)以及其改質物。該些中,就反應性及作業性的方面而言,較佳為雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂及聯苯型環氧樹脂。

【0074】作為所述(b)的包含酚羥基的二官能性化合物,可列舉兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚等具有一個苯環的一核體芳香族二羥基化合物類、雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚 A)、雙(4-羥基苯基)甲烷(雙酚 F)、雙(4-羥基苯基)乙烷(雙酚 AD)、雙(4-羥基苯基)砜(雙酚 S)等雙酚類、二羥基萘等具有稠環的化合物、二烯丙基間苯二酚、二烯丙基雙酚 A、三烯丙基二羥基聯苯等導入有烯丙基的二官能酚化合物、二丁基雙酚 A 等。

【0075】作為所述(b)的包含羧基的二官能性化合物,可列舉己二酸、琥珀酸、丙二酸、環己烷二羧酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸等。

【0076】作為所述 (b) 的包含巰基的二官能性化合物，可列舉乙二醇雙巰基乙酸酯、乙二醇雙巰基丙酸酯等。

【0077】作為所述 (b) 的包含異氰酸酯基的二官能性化合物，可列舉二苯基甲烷二異氰酸酯 (diphenylmethane diisocyanate, MDI)、異佛爾酮二異氰酸酯 (isophorone diisocyanate, IPDI)、六亞甲基二異氰酸酯 (hexamethylene diisocyanate, HMDI)、甲苯二異氰酸酯 (tolylene diisocyanate, TDI) 等。

【0078】作為所述 (b) 的包含氰酸酯基的二官能性化合物，可列舉 2,2-雙(4-氰酸基苯基)丙烷、1,1-雙(4-氰酸基苯基)乙烷、雙(4-氰酸基苯基)甲烷等。

【0079】於所述 (b) 中，就獲得熱塑性的聚合物的觀點而言，較佳為包含酚羟基的二官能性化合物，就耐熱性及黏接性的觀點而言，較佳為包含兩個酚性羟基且包含雙酚結構或聯苯結構的二官能性化合物，就耐熱性及成本的觀點而言，較佳為雙酚 A、雙酚 F 或雙酚 S。

【0080】於所述 (a) 為雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂，所述 (b) 為雙酚 A、雙酚 F 或雙酚 S 的情況下，藉由所述 (a) 與 (b) 的聚合而獲得的聚合物較佳為以對伸苯基結構和醚鍵為主骨架，且具有利用伸烷基將該些連結的主鏈、以及藉由複加成而生成的羟基配置於側鏈的結構。

藉由包含對伸苯基骨架的直鏈狀的結構，可提高聚合後的聚

合物的機械強度，並且藉由配置於側鏈的羥基，可提高密接性。其結果，可於維持熱硬化性樹脂的作業性的同時實現高黏接強度。

【0081】熱塑性環氧樹脂的環氧當量(分子量/環氧基數)可為 1600 g/eq 以上，亦可為 2000 g/eq 以上，亦可為 5000 g/eq 以上，還可為 9000 g/eq 以上。

環氧樹脂的環氧當量設為依照日本工業標準 (Japanese Industrial Standards, JIS) K 7236 : 2009 的方法測定的值。

【0082】黏接層亦可包含苯氧基樹脂作為熱塑性的樹脂成分。

苯氧基樹脂例如是由雙酚類及表氯醇合成的多羥基聚醚，且具有熱塑性。

【0083】苯氧基樹脂的製造中，已知有利用二元酚類與表氯醇的直接反應的方法、利用二元酚類的二縮水甘油醚與二元酚類的加聚反應的方法。於二元酚類與表氯醇的直接反應的情況下，作為二元酚類，例如可列舉雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、雙酚、伸聯苯基二醇 (biphenylene diol)、芴二苯基等酚類；乙二醇、丙二醇、二乙二醇等脂肪族二醇。其中，就成本、黏接性、黏度、耐熱性等觀點而言，較佳為雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S 等。該些可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

苯氧基樹脂包含與環氧樹脂類似的化學結構，較佳為以對伸苯基結構和醚鍵為主骨架，且包含將該些連結的主鏈、以及羥基配置於側鏈的結構。

【0084】關於熱塑性環氧樹脂及苯氧基樹脂，利用凝膠滲透層析

(Gel Permeation Chromatography, GPC) 測定而得的聚苯乙烯換算的值即重量平均分子量較佳為分別獨立地為 10,000~500,000，更佳為 18,000~300,000，進而佳為 20,000~200,000。重量平均分子量是根據藉由 GPC 檢測的溶出峰值位置算出，分別為標準聚苯乙烯換算計的分子量的值。若重量平均分子量為該值的範圍，則熱塑性與耐熱性的平衡良好。若重量平均分子量為 10,000 以上，則耐熱性優異，若為 500,000 以下，則熔融時的黏度低，黏接性變高。

【0085】作為導熱性填料，可列舉導熱性優異的含金屬的粒子、非金屬粒子等，例如可列舉金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氫氧化物、金屬碳化物、金屬氟化物及碳。導熱性填料例如可為導熱率為 $10 \text{ W/(m}\cdot\text{k)}$ 以上的填料。導熱性填料可為絕緣性，亦可為導電性。

【0086】導熱性填料可為選自銀、銅、鋁、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鎂、氧化鋇、氮化硼、氮化鋁、氮化矽、碳化矽、二氧化矽、氟化鋁、氟化鈣及氧化鋅中的至少一種粒子。其中，就導熱性的觀點而言，較佳為銀粒子。

【0087】氮化硼是絕緣性粒子，於該方面較佳地用於要求絕緣性的用途中。但是，氮化硼的形狀為鱗片狀且導熱率有各向異性，容易配向於面方向，其結果，有厚度方向的導熱率降低的傾向。因此，於使用氮化硼的情況下，就導熱性的觀點而言，需要以氮化硼配向於厚度方向的方式形成黏接層，黏接層的形成步驟容易變得繁雜。

【0088】另一方面，銀、銅、鋁等金屬粒子與氮化硼等陶瓷填料相

比，導熱率高，導熱率的各向異性亦小。因此，於形成黏接層時無需使金屬粒子配向於厚度方向，可容易地形成導熱率優異的黏接層，導熱片的熱阻適宜地降低。進而，藉由使用銀粒子作為金屬粒子而於比較低的溫度下進行粒子彼此的燒結。因此，藉由燒結形成銀粒子的網路，有與其他導熱性填料相比可獲得高導熱率的傾向。另外，燒結後的銀粒子與發熱體、散熱體等被黏物的密接性優異，因此有熱阻進一步降低的傾向。

【0089】導熱性填料較佳為包含銀粒子。於導熱性填料包含銀粒子的情況下，相對於導熱性填料 100 質量%，銀粒子的含有率可為 50 質量%～100 質量%，亦可為 80 質量%～100 質量%，亦可為 90 質量%～100 質量%。

【0090】就導熱性優異的觀點及進一步減少被黏物與導熱片之間的間隙的觀點而言，導熱性填料的粒子徑（較佳為銀粒子的粒子徑）可為 0.1 μm ～50 μm ，亦可為 0.2 μm ～20 μm ，亦可為 0.5 μm ～10 μm ，亦可為 0.5 μm ～5 μm 。

【0091】導熱性填料的粒子徑（D50）於使用適應雷射繞射-散射法的雷射繞射式粒度分佈裝置（例如，日機裝股份有限公司製造的「麥奇克系列（Microtrac Series）MT3300」）測定並自小粒徑側描繪質量累積粒度分佈曲線的情況下，與質量累積成為 50%的粒子徑相對應。

【0092】於本揭示的導熱片中，黏接層只要位於導熱層的主表面的至少一部分即可，黏接層可位於該主表面整體，黏接層亦可位於該

主表面的一部分（例如與發熱體、散熱體等被黏物接觸的部分）。

【0093】黏接層可位於一個主表面，黏接層亦可位於兩個主表面。

【0094】例如就導熱性與密接性的平衡的觀點而言，相對於黏接層總量，黏接層中包含的樹脂成分的含有率較佳為 1 質量%～30 質量%，更佳為 3 質量%～25 質量%，進而佳為 5 質量%～20 質量%。

【0095】於黏接層包含熱塑性的樹脂成分的情況下，相對於樹脂成分總量，熱塑性的樹脂成分的含有率可為 50 質量%以上，亦可為 60 質量%以上，亦可為 80 質量%以上，亦可為 90 質量%以上。

所述熱塑性的樹脂成分的含有率的上限並無特別限定，可為 100 質量%，亦可為 95 質量%以下。

【0096】例如，就導熱性與密接性的平衡的觀點而言，相對於黏接層總量，黏接層中包含的導熱性填料的含有率較佳為 70 質量%～99 質量%，更佳為 75 質量%～97 質量%，進而佳為 80 質量%～95 質量%。

【0097】相對於黏接層總量，黏接層中包含的樹脂成分及導熱性填料的合計含有率可為 80 質量%～100 質量%，亦可為 90 質量%～100 質量%。

【0098】黏接層可包含樹脂成分及導熱性填料以外的成分，亦可不包含樹脂成分及導熱性填料以外的成分。作為樹脂成分及導熱性填料以外的成分，可列舉於所述導熱層的項目中說明的熱熔劑（D）、抗氧化劑（E）、其他成分等。

【0099】於黏接層包含熱硬化性的樹脂成分的情況下，就提高處理性的觀點而言，黏接層較佳為經半硬化的狀態。例如，藉由對包含熱硬化性的樹脂成分及導熱性填料的樹脂組成物實施加熱、乾燥等處理，可獲得為經半硬化的狀態的黏接層。

【0100】於本揭示中，所謂經半硬化的狀態，是指黏接層的黏度於常溫（ $25^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ ）下為 $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。再者，所述黏度是藉由動態機械分析儀（Dynamic Mechanical Analyzer，DMA）（動態黏彈性測定裝置；頻率 1 Hz、載荷 10 g；升溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ）進行測定。

【0101】獲得經半硬化的狀態的黏接層的方法並無特別限定。例如，只要對導熱層的主表面賦予包含熱硬化性的樹脂成分、導熱性填料、溶劑等的樹脂組成物，對被賦予的樹脂組成物進行加熱、乾燥等即可。或者，亦可對剝離膜賦予樹脂組成物，接著進行加熱、乾燥等後，將包含進行加熱、乾燥等後的樹脂組成物的黏接層熱輥層壓於導熱層的主表面。作為加熱、乾燥等的方法，可列舉熱真空壓製、熱輥層壓等。

【0102】所述黏接層的平均厚度較佳為 $2 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ ，更佳為 $2 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ ，進而佳為 $2 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。藉由黏接層的平均厚度為 $2 \mu\text{m}$ 以上，有可進一步減少被黏物與導熱片之間間隙而進一步減少接觸熱阻的傾向。藉由黏接層的平均厚度為 $50 \mu\text{m}$ 以下，有導熱片的導熱性更優異的傾向。

亦可使用電子顯微鏡對作為測定對象的導熱層的剖面進行觀

察，藉此隨機測定三個部位的厚度，並將其算術平均值設為黏接層的平均厚度。或者，亦可對於不包含黏接層的導熱層以及包含黏接層的導熱片，藉由使用測微計而隨機測定三個部位的厚度，並分別求出其算術平均值作為導熱層的平均厚度以及導熱片的平均厚度。然後，亦可藉由自導熱層的平均厚度中減去導熱片的平均厚度來求出黏接層的平均厚度。

於在導熱層的兩個主表面形成有黏接層的情況下，黏接層的平均厚度是指形成於兩個主表面的黏接層的厚度的合計值。

【0103】就與被黏物的黏接時進一步減少被黏物與導熱片之間の間隙的觀點而言，導熱片（與被黏物的黏接前）的表面粗糙度 R_a 可為 $10\ \mu\text{m}$ 以下，就導熱片的生產性的觀點而言，亦可為 $2\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。

於本揭示中，表面粗糙度 R_a 是指基於 JIS B0601：2013 而測定出的值。

【0104】於導熱片中，導熱層的厚度方向上的導熱率較佳為大於黏接層的厚度方向上的導熱率。例如，導熱層的厚度方向上的導熱率相對於黏接層的厚度方向上的導熱率的比率（導熱層的導熱率/黏接層的導熱率）只要大於 1 即可，例如，可為大於 1 且 20 以下，亦可為大於 1 且 10 以下，亦可為 $2 \sim 8$ 。

導熱層的厚度方向上的導熱率及黏接層的導熱率可藉由氙閃光（Xe-flash）法進行測定。再者，於樹脂成分包含硬化性的樹脂成分的情況下，黏接層的導熱率是指硬化後的黏接層的導熱率。

【0105】黏接層的導熱率可為 $5.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上，亦可為 $5.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}) \sim 20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，亦可為 $7.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}) \sim 15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

【0106】導熱片亦可於至少其中一面具有保護膜，較佳為於兩面具有保護膜。藉此可保護導熱片的黏著面。

【0107】保護膜例如可使用聚乙烯、聚酯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚萘二甲酸酯、甲基戊烯等樹脂膜，塗料紙、塗料布、及鋁等金屬箔。該些保護膜可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而製成多層膜。保護膜較佳為以矽酮系、二氧化矽系等的脫模劑等進行表面處理。

【0108】導熱片的用途並無特別限定。本揭示的導熱片特別適於作為將半導體晶片設為發熱體並將散熱器設為散熱體時的介隔存在有半導體晶片與散熱器的導熱片(TIM1; Thermal Interface Material 1)、晶粒接合膜等半導體晶片用的膜狀黏接材料等。於利用導熱片作為晶粒接合膜的情況下，亦可製成與切割帶積層而成的切割/晶粒接合一體型膜。

【0109】使用圖 1 對導熱片的實施形態進行說明。本揭示的導熱片並不限定於以下的實施形態。

圖 3 所示的導熱片 1A 包括導熱層 11A 及黏接層 12A、黏接層 13A，黏接層 12A 位於導熱層 11A 的其中一個主表面，且黏接層 13A 位於導熱層 11A 的另一個主表面。

如圖 1 所示，導熱片 1A 中的導熱層 11A 的兩個主表面可藉由具有凹凸形狀而變得不平坦。或者，導熱片 1A 中的導熱層 11A

的兩個主表面亦可變得平坦（例如，參照圖 3）。

【0110】[導熱片的製造方法]

導熱片的製造方法只要是可獲得具有所述結構的導熱片的方法，則並無特別限制。導熱片的製造方法具有準備含有所述石墨粒子（A）的組成物的步驟（亦稱為「準備步驟」、使用所述組成物形成所述導熱層的步驟（亦稱為「形成步驟」、以及於所述導熱層的主表面的至少一部分形成黏接層的步驟（亦稱為「黏接層形成步驟」）。

【0111】<準備步驟>

於準備步驟中，準備含有石墨粒子（A）與任意的其他成分（例如於 25℃ 下為液狀的成分（B）、丙烯酸酯系高分子（C）、熱熔劑（D）、抗氧化劑（E）、其他成分）的組成物。作為調配各成分的方法，只要能夠均勻地混合各成分，則可使用任一方法，並無特別限定。另外，組成物亦可獲取市售者來準備。關於組成物的製備的詳情，可參照日本專利特開 2008-280496 號公報的段落[0033]。

【0112】<形成步驟>

於形成步驟中，使用含有石墨粒子（A）及任意的其他成分的組成物形成所述導熱層。例如，只要將所述組成物成形為片材狀來形成導熱層即可。

【0113】形成步驟較佳為具有使所述組成物片材化而獲得片材的步驟（亦稱為「片材製作步驟」、製作所述片材的積層體的步驟（亦稱為「積層體製作步驟」、以及將所述積層體的側端面切片的

步驟（亦稱為「切片步驟」）。

【0114】《片製作步驟》

片製作步驟只要可對之前的步驟中獲得的組成物進行片化，則可利用任一方法來進行，並無特別限定。例如較佳為使用選自由軋製、按壓、擠出、及塗敷所組成的群組中的至少一種成形方法來實施。關於片製作步驟的詳情，可參照日本專利特開 2008-280496 號公報的段落[0034]。

【0115】《積層體製作步驟》

積層體製作步驟是形成之前的步驟中獲得的片的積層體。積層體例如可依次將獨立的多張片重疊來製作，亦可折疊一張片來製作，亦可捲繞一張片來製作。關於積層體製作步驟的詳情，可參照日本專利特開 2008-280496 號公報的段落[0035]～段落[0037]。

【0116】《切片步驟》

切片步驟只要可對之前的步驟中獲得的積層體的側端面進行切片，則可為任一方法，並無特別限定。藉由於導熱層的厚度方向貫通的石墨粒子（A）形成極其有效的導熱路徑，進一步提高導熱性，就所述觀點而言，較佳為以石墨粒子（A）的質量平均粒子徑的 2 倍以下的厚度進行切片。關於切片步驟的詳情，可參照日本專利特開 2008-280496 號公報的段落[0038]。

【0117】＜黏接層形成步驟＞

黏接層形成步驟只要可於導熱層（例如，進行切片而獲得的切片片材）的主表面的至少一部分形成黏接層，則可為任意的方

法，並無特別限定。例如，只要對導熱層的主表面賦予包含熱硬化性的樹脂成分、導熱性填料、溶劑等的樹脂組成物，並藉由對被賦予的樹脂組成物進行加熱、乾燥等而使溶劑揮發即可。或者，亦可對剝離膜賦予樹脂組成物，接著進行加熱、乾燥等後，將包含進行加熱、乾燥等後的樹脂組成物的黏接層熱輥層壓於導熱層的主表面。作為加熱、乾燥等的方法，可列舉熱真空壓製、熱輥層壓等。形成於導熱層的主表面的黏接層可為經半硬化的狀態。

【0118】導熱片的製造方法亦可更具有於黏接層形成步驟後於導熱片貼附保護膜並進行層壓的步驟（亦稱為「層壓步驟」）。

【0119】＜層壓步驟＞

層壓步驟只要將於黏接層形成步驟中獲得的導熱片貼附於保護膜，則可為任一方法，並無特別限定。

【0120】藉由利用所述方法製造導熱片，容易形成有效的導熱路徑，因此有獲得高導熱性與密接性優異的導熱片的傾向。

【0121】[散熱裝置]

本揭示的散熱裝置是如下裝置：包括發熱體、散熱體、以及配置於所述發熱體及所述散熱體之間的本揭示的導熱片，於所述導熱層中，所述黏接層處於位於所述發熱體側的主表面及位於所述散熱體側的主表面的至少一個主表面的至少一部分。於導熱層中，較佳為黏接層分別處於位於發熱體側的主表面的至少一部分及位於散熱體側的主表面的至少一部分，更佳為黏接層分別處於位於發熱體側的主表面的與發熱體相向的區域及位於散熱體側的

主表面的與散熱體相向的區域。

【0122】作為發熱體，可列舉：半導體晶片、半導體封裝、功率模組等。作為散熱體，可列舉：散熱器、散熱片、水冷管等。

【0123】以下，使用圖 2 對散熱裝置的一例進行更具體的說明。對使用半導體晶片作為發熱體、使用散熱器作為散熱體的散熱裝置進行說明。半導體晶片及散熱器分別是發熱體及散熱體的一例，本揭示並不限定於該些。使導熱片 1 的其中一面密接於半導體晶片 2，使另一面密接於散熱器 3 來使用。半導體晶片 2 是使用填底膠材 5 而被固定於基板 4，散熱器 3 是藉由密封材 6 而固著於基板 4，藉由按壓來提高導熱片 1 與半導體晶片 2 及散熱器 3 的密接性。再者，無須相對於一張導熱片 1 而發熱體及散熱體分別為一個。例如，可相對於一張導熱片 1 而設置多個半導體晶片 2，亦可相對於多張導熱片 1 而設置一個半導體晶片 2，抑或可相對於多張導熱片 1 而設置多個半導體晶片 2。黏接層位於導熱片 1 的半導體晶片 2 側的主表面及導熱片 1 的散熱器 3 側的主表面。例如，於圖 3 所示的導熱片 1 中，黏接層 13 位於導熱片 1 的半導體晶片 2 側的主表面，黏接層 12 位於導熱片 1 的散熱器 3 側的主表面。進而，黏接層 13 可與半導體晶片 2 接觸，黏接層 12 可與散熱器 3 接觸。

【0124】散熱裝置是使本揭示的導熱片配置於發熱體與散熱體之間而成。藉由經由導熱片而積層發熱體與散熱體，可效率良好地將來自發熱體的熱傳導至散熱體。藉由可效率良好地進行導熱，可提

供於散熱裝置的使用中壽命提高、於長期使用中亦穩定地發揮功能的散熱裝置。

【0125】可特佳地使用導熱片的溫度範圍例如可為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，亦可為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，亦可為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。由此，作為發熱體，例如可列舉半導體封裝、顯示器、發光二極體(light emitting diode, LED)、電燈、汽車用功率模組及產業用功率模組作為較佳的發熱體的例子。

【0126】作為散熱體，例如可列舉：鋁或銅的鰭片、利用板等的散熱片、連接於熱管的鋁或銅的塊、利用泵使冷卻液體於內部循環的鋁或銅的塊、以及帕耳帖(Peltier)元件及包括其的鋁或銅的塊。

【0127】散熱裝置藉由使導熱片的各個面與發熱體及散熱體接觸來構成。使發熱體與導熱片的其中一面接觸的方法、及使散熱體與導熱片的另一面接觸的方法只要為可將各個以充分地密接的狀態固定的方法，則並無特別限制。

【0128】例如可列舉以下方法：將導熱片配置於發熱體與散熱體之間，並利用能夠加壓至 $0.05\text{ MPa} \sim 1\text{ MPa}$ 程度的夾具加以固定，於該狀態下使發熱體發熱，或者利用烘箱等加熱至 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右。另外，可列舉使用可於 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $0.05\text{ MPa} \sim 1\text{ MPa}$ 下進行加熱加壓的按壓機的方法。該方法中較佳的壓力的範圍為 $0.10\text{ MPa} \sim 1\text{ MPa}$ ，較佳的溫度的範圍為 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。藉由將壓力設為 0.10 MPa 以上或將加熱溫度設為 100°C 以上，有可獲得優異的密接性的傾向。另外，藉由壓力為 1 MPa 以下或加熱溫度為 180°C

以下，有進一步提高密接的可靠性的傾向。認為這是因為可抑制導熱片被過度壓縮而厚度變薄，或周邊構件的應變或殘留應力變得過大。

【0129】作為配置於發熱體與散熱體之間的導熱片，只要是所述的導熱片，則並無特別限定。例如亦可將圖 1 所示的導熱片配置於發熱體與散熱體之間。

【0130】於使用圖 1 所示的導熱片 1A 的情況下，藉由於發熱體與散熱體之間配置有導熱片 1A 的狀態下進行加熱加壓，位於導熱片 1A 的主表面的黏接層 12A 及黏接層 13A 軟化、或發生變形。對導熱片 1A 與發熱體及散熱體進行加熱壓接時產生的間隙被軟化、變形等的黏接層填埋。藉此，可於減少導熱片與被黏物的間隙的同時使導熱片與被黏物經由黏接層而密接。使用如圖 1 所示般的表面不平坦的導熱片 1A 的情況亦於在發熱體與散熱體之間配置有導熱片 1A 的狀態下被加熱加壓。藉此，不平坦的導熱片 1A 藉由加壓而被平坦化，於製造散熱裝置時，如圖 3 所示般成為平坦的導熱片 1，因此導熱片與被黏物的間隙的產生得到抑制。

例如，藉由應用包含熱硬化性的樹脂成分的黏接層，因加熱壓接而變形的黏接層填埋導熱片與被黏物的間隙，且利用加熱使熱硬化性的樹脂成分硬化。藉此，可使導熱片與被黏物經由黏接層而密接。

例如，藉由應用包含熱塑性的樹脂成分的黏接層，因加熱壓接而軟化的黏接層填埋導熱片與被黏物的間隙。

藉由以上操作，可減少導熱片與發熱體或散熱體之間的間隙，接觸熱阻大幅降低。

【0131】關於導熱片，相對於配置於發熱體與散熱體之間進行壓接之前的初期厚度而言的、於壓接後進一步減少的厚度的比例（壓縮率）亦可為 1%～35%。

【0132】固定時除使用夾子以外亦可使用螺桿、彈簧等夾具，就使密接持續的方面而言，較佳為利用接著劑等通常所使用的手段進而進行固定。

【0133】於發熱體與導熱片的界面以及散熱體與導熱片的界面上，以氣體區域的面積相對於測定區域的面積的比例計算出的空隙率較佳為 0%～25.0%，更佳為 0%～20.0%。藉此，可減少於對導熱片與發熱體或散熱體進行加熱壓接時產生的間隙（例如，來自導熱片的凹凸的間隙及來自發熱體或散熱體的凹凸的間隙）。結果，推測接觸熱阻大幅降低。

於本揭示中，於黏接層所處的導熱層的主表面側及黏接層不所處的導熱層的主表面側此兩種情況下，較佳為空隙率滿足所述數值範圍。

【0134】於黏接層所處的導熱層的主表面側，所述空隙率較佳為 0%～10.0%，更佳為 0%～5.0%，進而佳為 0%～2.0%。

【0135】於本揭示中，界面的空隙率可如以下般求出。首先，使用超音波圖像診斷裝置（例如，英思特科（Insight）-300，英思特科（Insight）股份有限公司），於反射法、35 MHz 的條件下觀察界面

的貼附狀態。算出未貼附的氣體區域的面積的比例，基於以下的式子求出界面的空隙率即可。

$$\text{界面的空隙率}(\%) = 100 \times (\text{氣體區域的面積} / \text{測定區域的面積})$$

【0136】界面的空隙率例如能夠藉由對黏接層的厚度、形成黏接層的樹脂組成物的組成、導熱片的壓縮率等進行調整來對其數值範圍進行調整。

[實施例]

【0137】以下，藉由實施例來對本發明進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施例。

【0138】（實施例 1～實施例 2）

以成為表 1 所示的混合比率（體積%）的方式將下述材料投入至混練機（森山（Moriyama）股份有限公司，DS3-SGHM-E 型加壓雙臂型捏合機），於溫度 150℃ 的條件下進行混練，從而獲得組成物。

【0139】＜石墨粒子（A）＞

（A）-1：鱗片狀的膨脹石墨粒子（昭和電工材料股份有限公司的「HGF-L」，質量平均粒子徑：270 μm，藉由使用所述 X 射線繞射測定的方法來確認結晶中的六員環面配向於鱗片狀粒子的面方向）。

＜液狀成分（B）＞

(B)-1：異丁烯-正丁烯共聚物（日油股份有限公司的「日油聚丁烯™emawetto（註冊商標），grade 30N」）

(B)-2：異丁烯的均聚物（新日本石油股份有限公司的「Tetrax 6T」）

< 丙烯酸酯系高分子 (C) >

(C)-1：丙烯酸酯共聚樹脂（丙烯酸丁酯/丙烯酸乙酯/丙烯酸腈/丙烯酸共聚物，重量平均分子量：53 萬， $T_g = -39^{\circ}\text{C}$ ）

< 熱熔劑 (D) >

(D)-1：氫化石油樹脂（荒川化學工業股份有限公司的「alcon P90」）

< 抗氧化劑 (E) >

(E)-1：受阻酚系抗氧化劑（艾迪科（ADEKA）股份有限公司的「艾迪科斯塔波（Adekastab）AO-60」）

【0140】（導熱層的製作）

將混練而獲得的組成物放入至擠出成形機（派克（Parker）股份有限公司，商品名：HKS40-15 型擠出機），並擠出為寬 20 cm、厚 1.5 mm～1.6 mm 的平板形狀而獲得一次片。使用 40 mm×150 mm 的模具刀對所獲得的一次片進行按壓衝壓，並積層 61 張經衝壓的片，以高度成為 80 mm 的方式夾持高度 80 mm 的間隔件而在積層方向以 90℃施加 30 分鐘的壓力，從而獲得 40 mm×150 mm×80 mm 的積層體。繼而，利用木工用切片機對該積層體的 80 mm×150 mm 的側端面進行切片來獲得厚 0.11 mm 的導熱層。

【0141】（導熱片的製作）

（實施例 1）

準備包含熱硬化性的樹脂成分（雙酚 F 型環氧樹脂）6 質量份、（甲酚酚醛清漆型環氧樹脂）4 質量份、（酚樹脂）8 質量份、（丙烯酸酯系樹脂）6 質量份、導熱性填料（銀粒子、粒子徑 1.5 μm ）76 質量份及溶劑（環己酮）39 質量份的樹脂組成物。將所準備的樹脂組成物塗佈於剝離膜上，並利用 130℃ 的烘箱使樹脂組成物乾燥。藉由對以所述方式獲得的導熱層的一個主表面以 70℃ 進行熱輥層壓，而獲得於一個主表面形成有黏接層（表 2 中的黏接層 1）的導熱片。

（實施例 2）

準備包含熱硬化性的樹脂成分（雙酚 F 型環氧樹脂）4 質量份、（甲酚酚醛清漆型環氧樹脂）3 質量份、（酚樹脂）6 質量份、（丙烯酸酯系樹脂）5 質量份、導熱性填料（銀粒子、粒子徑 1.5 μm ）83 質量份及溶劑（環己酮）39 質量份的樹脂組成物。將所準備的樹脂組成物塗佈於剝離膜上，並利用 130℃ 的烘箱使樹脂組成物乾燥。藉由對以所述方式獲得的導熱層的一個主表面以 70℃ 進行熱輥層壓，而獲得於一個主表面形成有黏接層（表 2 中的黏接層 2）的導熱片。

【0142】（比較例 1）

將表 1 所示的各材料以成為表 1 的混合比率（體積%）的方式，並利用與實施例 1～實施例 2 相同的步驟進行混練、積層、壓

製、及切片，從而製作導熱層。於各比較例中，不形成黏接層而將導熱層用作導熱片。

【0143】[表 1]

		體積%
石墨粒子 (A)	(A) -1	33.8
液狀成分 (B)	(B) -1	28.4
	(B) -2	13.1
丙烯酸酯系高分子 (C)	(C) -1	10.0
熱熔劑 (D)	(D) -1	14.3
抗氧化劑 (E)	(E) -1	0.4
合計體積%		100

【0144】於實施例 1～實施例 2 及比較例 1 的導熱片中，各評價藉由以下方法來進行。將結果示於表 2 及圖 4。

【0145】（熱阻的測定）

使用桌上型氬閃光分析儀(LFA 467 超級閃光(Hyper Flash))測定熱阻。將 Φ14 mm 導熱片夾於 1 mm 的銅板，製作三層結構的樣品。作為樣品製作條件，於溫度 150℃、壓力 0.14 MPa 加壓 3 分鐘。於包含熱硬化性樹脂的情況下，為了使樹脂硬化而於 175℃ 的烘箱中加熱 1 小時，並於常溫下充分冷卻。另外，作為測定的前處理，利用碳噴霧對銅表面施加黑化處理並進行測定。獲得自三層結構中除去銅板成分的影響的導熱率 λ，由所獲得的導熱率 λ 與厚度 t，利用以下的式子如以下般算出每單位面積（1 cm²）的熱阻值 X（K·cm²/W）。

$$X = (10 \times t) / \lambda$$

t：實施例 1～實施例 4 或比較例 1 的導熱片的厚度（mm）

λ ：導熱率（W/（m·K））

【0146】（界面的空隙率的評價）

於利用（熱阻的測定）中記載的方法而製作的三層結構的樣品中，關於界面的空隙率的評價，如以下般進行評價。使用超音波圖像診斷裝置（英思特科（Insight）-300，英思特科（Insight）股份有限公司），於反射法、35 MHz、增益電平為 10 dB、對比度臨限值為 30%～70%的條件下觀察界面的貼附狀態。進而，藉由圖像分析軟體（ImageJ）對該圖像進行二值化（具體而言，將直方圖的 0～83 作為黑色部、84～255 作為白色部進行黑白化），算出 $\Phi 11$ mm 的面積（測定區域的面積，再者，於圖 4 中表示 $\Phi 14$ mm 的圖像）中未貼附的氣體區域的面積的比例，基於以下的式子求出界面的空隙率（%）。

界面的空隙率(%)=100×(氣體區域的面積/測定區域的面積)

【0147】（厚度的評價）

於實施例 1～實施例 2 中使用測微計對進行熱輥層壓之前的黏接層的厚度進行測定。接著，於相同的條件下對實施例 1～實施例 2 及比較例 1 的導熱片進行壓縮。接著，使用測微計對壓縮後的導熱片的最大厚度（表 2 中的「壓縮後的厚度」）進行測定。

【0148】[表 2]

		實施例 1	實施例 2	比較例 1
黏接層	-	1	2	-
黏接層的厚度	μm	25	20	-
黏接層的導熱率	W/m·K	6.7	10	-
塗佈面	-	單面	單面	無
壓縮後厚度	mm	0.125	0.114	0.103
熱阻	K·cm ² /W	0.161	0.132	0.164
熱阻的變化率 (以比較例 1 為基準)	%	-2%	-20%	-
界面的空隙率 (面 1：有黏接層的面)	%	0.4	0	28.2
界面的空隙率 (面 2：無黏接層的面)	%	22.3	8.1	24.3
導熱層的導熱率/黏接層的導熱率	-	6.5	4.3	-

【0149】確認到，於使用包含樹脂成分與導熱性填料的樹脂組成物在導熱層的主表面形成有黏接層的實施例 1～實施例 2 中，與於導熱層的主表面未形成該黏接層的比較例 1 相比，能夠降低熱阻。

【0150】（導熱層 1 的製作）

將表 1 所示的各材料以成為表 1 的混合比率（體積％）的方式，並利用與實施例 1～實施例 2 相同的步驟進行混練、積層、壓製、及切片，從而製作導熱層 1。

【0151】（導熱層 2 的製作）

相對於表 1 的配方，將石墨粒子（A）的調配比例增加至 40.0 體積％，將其他成分的調配比例如表 3 所示般進行變更，除此之外與導熱層 1 同樣地製作導熱層 2。

【0152】 [表 3]

		體積%
石墨粒子 (A)	(A) -1	40.0
液狀成分 (B)	(B) -1	25.7
	(B) -2	11.9
丙烯酸酯系高分子 (C)	(C) -1	9.1
熱熔劑 (D)	(D) -1	13.0
抗氧化劑 (E)	(E) -1	0.3
合計體積%		100.0

【0153】 (導熱片的製作)

(實施例 3)

準備下述所示的包含雙酚 A 型環氧樹脂 16 質量份、雙酚 S 1 質量份、導熱性填料（銀粒子、粒子徑 1.5 μm）83 質量份、三苯基膦 0.1 質量份及溶劑（甲基乙基酮）32 質量份的樹脂組成物。將所準備的樹脂組成物塗佈於剝離膜上，於 70℃、5 分鐘的條件下進行加熱，然後於 160℃、2 小時的條件下進行加熱，藉此使雙酚 A 型環氧樹脂及雙酚 S 進行反應而製成熱塑性環氧樹脂。對以所述方式獲得的導熱層 1 的一個主表面以 140℃的條件進行熱輥層壓而獲得於一個主表面形成有黏接層（表 4 中的黏接層 3）的導熱片。

再者，使用測微計進行測定的進行熱輥層壓之前的黏接層的厚度為 10 μm。

將製作後述的熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力設為 0.14 MPa。

【0154】 (實施例 4)

與實施例 3 同樣地獲得於一個主表面形成有黏接層（表 4 中

的黏接層 3) 的導熱片。

將製作熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力條件變更為 0.28 MPa，除此以外與實施例 3 同樣地進行熱阻的測定。

【0155】（實施例 5）

對以所述方式獲得的導熱層 1 的兩個主表面進行熱輥層壓，除此以外與實施例 3 同樣地獲得於兩個主表面形成有黏接層（表 4 中的黏接層 3) 的導熱片。

將製作後述的熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力設為 0.14 MPa。

【0156】（實施例 6）

與實施例 5 同樣地獲得於兩個主表面形成有黏接層（表 4 中的黏接層 3) 的導熱片。

將製作熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力條件變更為 0.28 MPa，除此以外與實施例 5 同樣地進行熱阻的測定。

【0157】（實施例 7）

將導熱層 1 變更為導熱層 2，除此以外與實施例 6 同樣地獲得於兩個主表面形成有黏接層（表 4 中的黏接層 3) 的導熱片。

將製作後述的熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力設為 0.28 MPa。

【0158】（比較例 2 及比較例 3）

於比較例 2 及比較例 3 中，不形成黏接層而將導熱層 1 用作導熱片。

將製作後述的熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力分別設為 0.14 MPa 及 0.28 MPa。

【0159】（比較例 4）

於比較例 2 及比較例 3 中，不形成黏接層而將導熱層 2 用作導熱片。

將製作後述的熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力設為 0.28 MPa。

【0160】於實施例 3～實施例 7 及比較例 2～比較例 4 的導熱片中，與所述同樣地求出壓縮後的導熱片的厚度，如以下般求出導熱片的熱阻。將結果示於表 4 中。

【0161】（熱阻的測定）

熱阻是使用桌上型氙閃光分析儀（LFA 447 超級閃光（Hyper Flash））進行測定。將 15 mm 見方的導熱片夾於 1 mm 的銅板中，製作三層結構的樣品。作為樣品製作條件，於溫度 150℃、壓力 0.14 MPa 或 0.28 MPa 下進行加壓。為了使樹脂充分地密接於銅板，於 150℃ 的烤箱中加熱 30 分鐘後，於 180℃ 的烤箱中加熱 1 小時，並於常溫下充分進行冷卻。另外，作為測定的前處理，利用碳噴霧對銅表面施加黑化處理並進行測定。獲得自三層結構中除去銅板部分的影響後的導熱率 λ ，由所獲得的導熱率 λ 與厚度 t ，利用以下的式子如以下般算出每單位面積（1 cm²）的熱阻值 X （K·cm²/W）。

$$X = (10 \times t) / \lambda$$

t：實施例 1～實施例 4 或比較例 1 的導熱片的厚度（mm）

λ ：導熱率（W/（m·K））

【0162】[表 4]

	單位	實施例					比較例		
		3	4	5	6	7	2	3	4
導熱層		1	1	1	1	2	1	1	2
黏接層		單面	單面	兩面	兩面	兩面	-	-	-
壓力	MPa	0.14	0.28	0.14	0.28	0.28	0.14	0.28	0.28
溫度		150℃/30min+180℃/1h					-		
壓縮後厚度	mm	0.103	0.098	0.113	0.104	0.097	0.095	0.100	0.092
熱阻	K·cm ² /W	0.128	0.103	0.116	0.081	0.078	0.178	0.136	0.156

【0163】與實施例 1 及實施例 2 同樣地於實施例 3～實施例 7 中求出導熱層的導熱率/黏接層的導熱率。進而，如以下般求出界面的空隙率。將結果示於表 5 及圖 5 中。

再者，於黏接層配置於導熱層的兩面的情況下，界面的空隙率（有黏接層的面）設為兩面的空隙率的算術平均值。

於黏接層未配置於導熱層的兩面的情況下，界面的空隙率（無黏接層的面）設為兩面的空隙率的算術平均值。

【0164】（界面的空隙率的評價）

於利用（熱阻的測定）中記載的方法而製作的三層結構的樣品中，關於界面的空隙率的評價，如以下般進行評價。使用超音波圖像診斷裝置（英思特科（Insight）-350、英思特科（Insight）股份有限公司），於反射法、75 MHz、增益電平為 10 dB、對比度臨限值為 30%～70%的條件下觀察界面的貼附狀態。進而，藉由圖像分析軟體（ImageJ）對該圖像進行二值化（具體而言，將直方圖的

0～216 作為黑色部，將 217～255 作為白色部進行黑白化)，算出 10.4 mm 見方的面積（測定區域的面積）中未貼附的氣體區域的面積的比例，基於以下的式子求出界面的空隙率（％）。

界面的空隙率(％)=100×(氣體區域的面積/測定區域的面積)

【0165】[表 5]

	單位	實施例					比較例		
		3	4	5	6	7	2	3	4
導熱層		1	1	1	1	2	1	1	2
黏接層		單面	單面	兩面	兩面	兩面	-	-	-
界面的空隙率 (有黏接層的面)	％	0.2	0.2	0.1	0	0.1	-	-	-
界面的空隙率 (無黏接層的面)	％	22.6	13.0	-	-	-	61.7	36.7	63.0
導熱層的導熱率 /黏接層的導熱率	-	5.1	5.1	5.1	5.1	7.2	-	-	-

【0166】如表 4 所示，確認到，於使用包含熱塑性的樹脂成分與導熱性填料的樹脂組成物在導熱層的主表面形成有黏接層的實施例 3～實施例 7 中，與於導熱層的主表面未形成該黏接層的比較例 2～比較例 4 相比，能夠降低熱阻。

如表 5 所示，推測於實施例 3～實施例 7 中，界面的空隙率的值較比較例 2～比較例 4 低，能夠藉由降低界面的空隙率來降低熱阻。

【0167】本說明書中所記載的所有文獻、專利申請案、及技術規格是與具體且分別記載各文獻、專利申請案、及技術規格藉由參照而併入的情況相同程度地，藉由參照而併入本說明書中。

【符號說明】

【0168】

- 1、1A:導熱片
- 2:半導體晶片
- 3:散熱器
- 4:基板
- 5:填底膠材
- 6:密封材
- 11、11A:導熱層
- 12、12A、13、13A:黏接層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種導熱片，包括：

導熱層，含有選自由鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子所組成的群組中的至少一種石墨粒子（A），於所述鱗片狀粒子的情況下面方向配向於厚度方向，於所述橢圓體狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向，於所述棒狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向；以及

黏接層，包含樹脂成分及導熱性填料，位於所述導熱層的主表面的至少一部分。

【請求項2】如請求項1所述的導熱片，其中，所述樹脂成分包含選自由硬化性的樹脂成分、黏著性的樹脂成分及熱塑性的樹脂成分所組成的群組中的至少一種。

【請求項3】如請求項2所述的導熱片，其中，所述樹脂成分是硬化性的樹脂成分，所述黏接層為經半硬化的狀態。

【請求項4】如請求項1至3中任一項所述的導熱片，其中，所述樹脂成分包含熱塑性的樹脂成分。

【請求項5】如請求項2至4中任一項所述的導熱片，其中，所述熱塑性的樹脂成分包含熱塑性環氧樹脂。

【請求項6】如請求項1至5中任一項所述的導熱片，其中，所述導熱性填料為選自銀、銅、鋁、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鎂、氧化鈹、氮化硼、氮化鋁、氮化矽、碳化矽、二氧化矽、氟化鋁、氟化鈣及氧化鋅中的至少一種的粒子。

【請求項7】如請求項6所述的導熱片，其中，所述導熱性填料為銀粒子。

【請求項8】如請求項7所述的導熱片，其中，相對於導熱性填料100質量%，所述銀粒子的含有率為50質量%~100質量%。

【請求項9】如請求項1至8中任一項所述的導熱片，其中，所述導熱性填料的含有率相對於所述黏接層總量而為70質量%~99質量%。

【請求項10】如請求項1至9中任一項所述的導熱片，其中，所述黏接層的平均厚度為2 μm ~50 μm 。

【請求項11】一種散熱裝置，包括發熱體、散熱體、以及配置於所述發熱體及所述散熱體之間的如請求項1至10中任一項所述的導熱片，

於所述導熱層中，所述黏接層處於位於所述發熱體側的主表面及位於所述散熱體側的主表面的至少一個主表面的至少一部分。

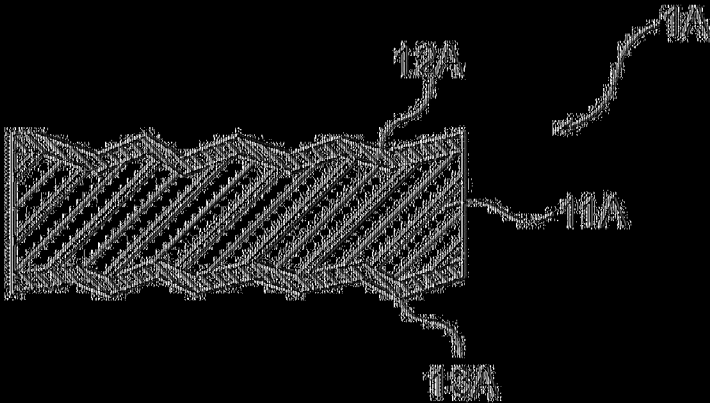
【請求項12】一種散熱裝置，包括發熱體、散熱體、以及配置於所述發熱體及所述散熱體之間的如請求項1至10中任一項所述的導熱片，

於所述發熱體與所述導熱片的界面及所述散熱體與所述導熱片的界面中的至少一者中，以氣體區域的面積相對於測定區域的面積的比例計算出的空隙率為0%~25%。

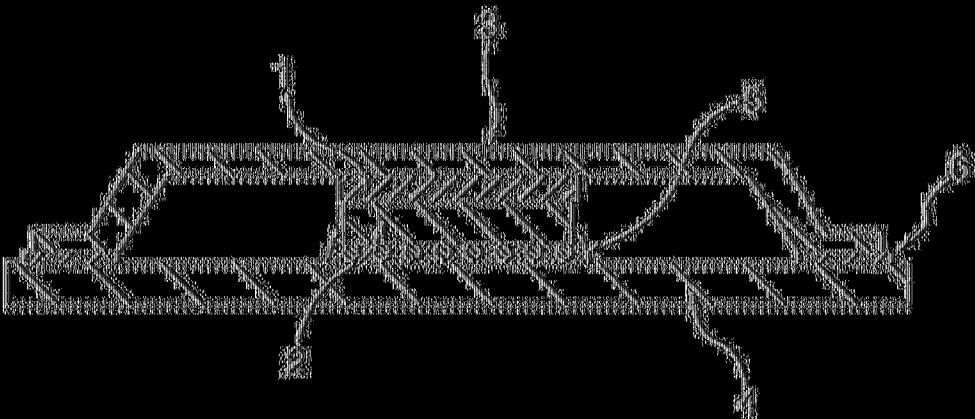
【請求項13】一種導熱片的製造方法，製造如請求項1至10中任一項所述的導熱片，所述導熱片的製造方法具有：

準備含有所述石墨粒子（A）的組成物的步驟；
使用所述組成物形成所述導熱層的步驟；以及
於所述導熱層的主表面的至少一部分形成黏接層的步驟。

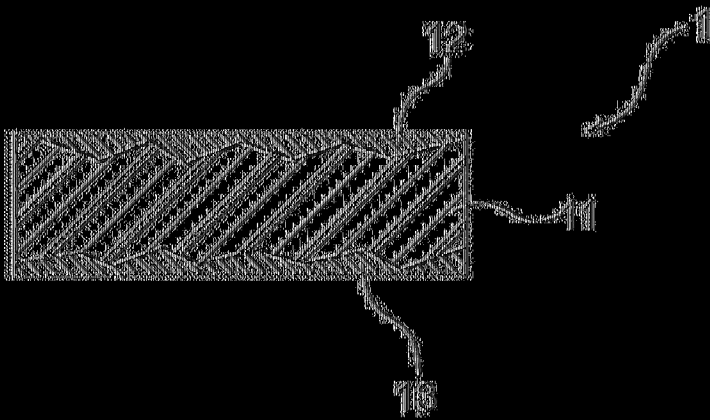
|(發明圖式)|



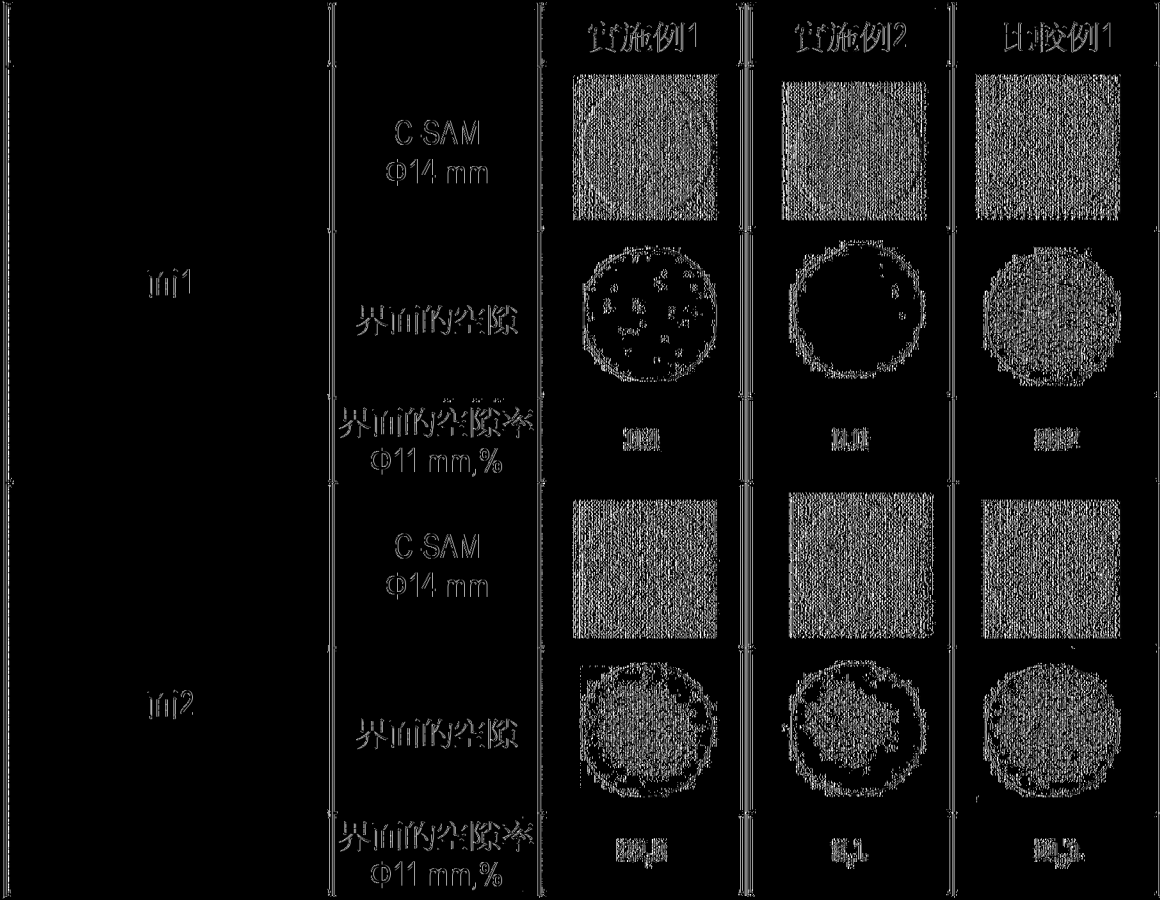
|圖1|



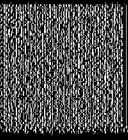
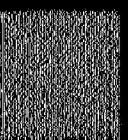
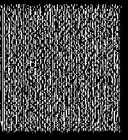
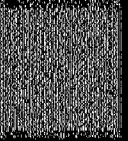
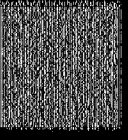
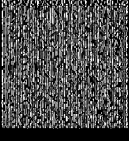
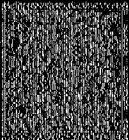
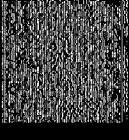
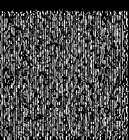
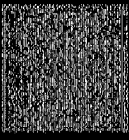
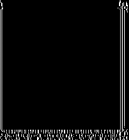
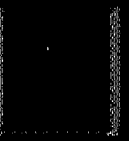
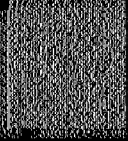
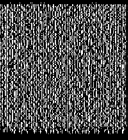
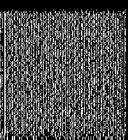
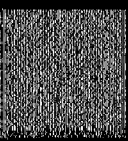
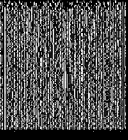
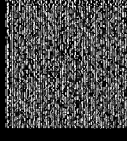
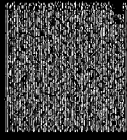
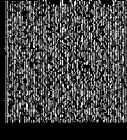
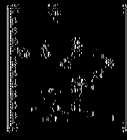
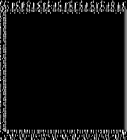
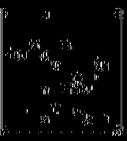
|圖2|



|圖3|



〔圖4〕

單位	比較例2	比較例3	比較例4	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
C-SAV '04 見方								
表面の空隙								
表面の空隙率%	56.6	19.5	55.8	45.1	25.7	0.0	0.0	0.0
至1								
C-SAV '04 見方								
表面の空隙								
表面の空隙率%	66.8	53.9	70.2	0.2	0.2	0.1	0.0	0.2
至2								

[55]

【發明說明書】

【中文發明名稱】導熱片、散熱裝置以及導熱片的製造方法

【英文發明名稱】THERMAL CONDUCTIVE SHEET, HEAT

DISSIPATION DEVICE, AND METHOD OF MANUFACTURING
THERMAL CONDUCTIVE SHEET

【技術領域】

【0001】本揭示是有關於一種導熱片、散熱裝置以及導熱片的製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，由使用多層配線板的半導體封裝中的配線及電子零件的搭載密度的高密度化所引起的發熱量增大，由半導體元件的高積體化所引起的每單位面積的發熱量增大，期望提高自半導體封裝的熱散發性。

【0003】一般簡便地使用藉由將導熱膏或導熱片夾持於半導體封裝等發熱體與鋁、銅等散熱體之間並使其密接來散發熱的散熱裝置。通常，較導熱膏而言，導熱片的組裝散熱裝置時的作業性更優異。

【0004】近年來，中央處理單元（Central Processing Unit，CPU）的晶片有藉由多芯化及多晶片化而大面積化的傾向。另外，有減低作為發熱體的CPU與散熱體的壓接壓力的傾向。因此，對導熱片要求壓接時的柔軟性。另外，對導熱片要求導熱性優異，以便即使因晶片階差而導致導熱片變厚，亦成為低熱阻。

【0005】作為導熱片，亦已知有填充了導熱性填料的樹脂片。作為填充了導熱性填料的導熱性優異的樹脂片，提出多種選擇導熱性高的無機粒子作為導熱性填料，進而使無機粒子相對於片的面垂直地配向而成的樹脂片。

例如，提出有導熱性填料（氮化硼）配向於大致垂直於片的方向的方向的導熱片（例如，參照專利文獻 1），及分散於凝膠狀物質中的碳纖維相對於片的面垂直地配向的結構的導熱片（例如，參照專利文獻 2）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】[專利文獻 1]日本專利特開 2002-26202 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2001-250894 號公報

【發明內容】

【0007】[發明所欲解決之課題]

於專利文獻 1 及專利文獻 2 中，研究了藉由使導熱性填料、碳纖維等配向於相對於片的面垂直的方向來抑制熱阻的方法。為了應對伴隨半導體的高性能化及大型化的發熱量的增大，期望導熱片的進一步的低熱阻化。因此，較佳為於基於導熱片中包含的導熱性填料、碳纖維等的配向以外的方法的基礎上實現低熱阻化。

【0008】本發明的一形態的目的在於提供一種熱阻小的導熱片、包括導熱片的散熱裝置及能夠製造熱阻小的導熱片的導熱片的製造方法。

[解決課題之手段]

【0009】用於解決所述課題的具體的手段包含以下的態樣。

<1> 一種導熱片，包括：導熱層，含有選自由鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子所組成的群組中的至少一種石墨粒子（A），於所述鱗片狀粒子的情況下面方向配向於厚度方向，於所述橢圓體狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向，於所述棒狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向；以及

黏接層，包含樹脂成分及導熱性填料，位於所述導熱層的主表面的至少一部分。

<2> 如<1>所述的導熱片，其中，所述樹脂成分包含選自由硬化性的樹脂成分、黏著性的樹脂成分及熱塑性的樹脂成分所組成的群組中的至少一種。

<3> 如<2>所述的導熱片，其中，所述樹脂成分是硬化性的樹脂成分，所述黏接層為經半硬化的狀態。

<4> 如<1>至<3>中任一項所述的導熱片，其中，所述樹脂成分包含熱塑性的樹脂成分。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的導熱片，其中，所述熱塑性的樹脂成分包含熱塑性環氧樹脂。

<6> 如<1>至<5>中任一項所述的導熱片，其中，所述導熱性填料為選自銀、銅、鋁、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鎂、氧化鈹、氮化硼、氮化鋁、氮化矽、碳化矽、二氧化矽、氟化鋁、氟化鈣及氧化鋅中的至少一種的粒子。

< 7 > 如 < 6 > 所述的導熱片，其中，所述導熱性填料為銀粒子。

< 8 > 如 < 7 > 所述的導熱片，其中，相對於導熱性填料 100 質量%，所述銀粒子的含有率為 50 質量%~100 質量%。

< 9 > 如 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述的導熱片，其中，所述導熱性填料的含有率相對於所述黏接層總量而為 70 質量%~99 質量%。

< 10 > 如 < 1 > 至 < 9 > 中任一項所述的導熱片，其中，所述黏接層的平均厚度為 2 μm ~50 μm 。

< 11 > 一種散熱裝置，包括發熱體、散熱體、以及配置於所述發熱體及所述散熱體之間的如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的導熱片，

於所述導熱層中，所述黏接層處於位於所述發熱體側的主表面及位於所述散熱體側的主表面的至少一個主表面的至少一部分。

< 12 > 一種散熱裝置，包括發熱體、散熱體、以及配置於所述發熱體及所述散熱體之間的如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的導熱片，

於所述發熱體與所述導熱片的界面及所述散熱體與所述導熱片的界面中的至少一者中，以氣體區域的面積相對於測定區域的面積的比例計算出的空隙率為 0%~25%。

< 13 > 一種導熱片的製造方法，製造如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的導熱片，所述導熱片的製造方法具有：

準備含有所述石墨粒子(A)的組成物的步驟；使用所述組成物形成所述導熱層的步驟；以及於所述導熱層的主表面的至少一部分形成黏接層的步驟。

[發明的效果]

【0010】藉由本揭示，可提供熱阻小的導熱片、包括導熱片的散熱裝置及能夠製造熱阻小的導熱片的導熱片的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖 1 是作為本發明的一實施形態的導熱片的概略結構圖。

圖 2 是作為本發明的一實施形態的、發熱體為半導體晶片且散熱體為散熱器的散熱裝置的概略剖面圖。

圖 3 是併入至作為本發明的一實施形態的散熱裝置中的導熱片的概略結構圖。

圖 4 是表示於實施例 1～實施例 2 及比較例 1 中，藉由圖像分析而得的界面的狀態的圖。

圖 5 是表示於實施例 3～實施例 7 及比較例 2～比較例 4 中，藉由圖像分析而得的界面的狀態的圖。

【實施方式】

【0012】以下，對用於實施本發明的形態進行詳細說明。但是，本發明並不限定於以下的實施形態。於以下的實施形態中，除特別明示的情況以外，其構成要素（亦包括要素步驟等）並非必需。數值及其範圍亦同樣如此，並不限制本發明。

於本揭示中，「步驟」的用語中，除包含與其他步驟獨立的步驟以外，即便於無法與其他步驟明確區別的情況下，只要達成該步驟的目的，則亦包含該步驟。

於本揭示中，使用「～」所表示的數值範圍中包含「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍內所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中所記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，亦可包含多種與各成分相符的物質。於組成物中存在多種與各成分相符的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

於本揭示中，亦可包含多種與各成分相符的粒子。於組成物中存在多種與各成分相符的粒子的情況下，只要無特別說明，則各成分的粒子徑是指關於組成物中所存在的該多種粒子的混合物的值。

於本揭示中，「層」或「膜」的用語中，當觀察該層或膜所存在的區域時，除包含形成於該區域的整體的情況以外，亦包含僅形成於該區域的一部分的情況。

於本揭示中，「積層」的用語表示將層重疊，二層以上的層可結合，二層以上的層亦能夠拆裝。

【0013】[導熱片]

本揭示的導熱片包括：導熱層，含有選自由鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子所組成的群組中的至少一種石墨粒子(A)，於所述鱗片狀粒子的情況下面方向配向於厚度方向，於所述橢圓體狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向，於所述棒狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向；以及黏接層，包含樹脂成分及導熱性填料，位於所述導熱層的主表面的至少一部分。

【0014】認為，本揭示的導熱片藉由包括石墨粒子(A)配向於厚度方向的導熱層，厚度方向的導熱性優異，顯示出低的熱阻。

【0015】進而認為，導熱片藉由包括包含石墨粒子(A)的導熱層以及所述黏接層而顯示出更低的熱阻。其理由可推測如下。再者，本揭示並不限定於以下的推測。於石墨粒子(A)配向於厚度方向的導熱片中，於與被黏物接觸的表面存在凹凸，熱阻的大部分來自由導熱片和與導熱片接觸的發熱體、散熱體等被黏物的接觸而產生的間隙所引起的阻抗(亦稱為「接觸熱阻」)。於本揭示的導熱片中，藉由將包含樹脂成分與導熱性填料的黏接層配置於導熱層的主表面的至少一部分，於使導熱片與發熱體、散熱體等被黏物加熱壓接時，黏接層會因熱、壓力等而軟化、變形等。藉由黏接層軟化、變形等，對導熱片與被黏物進行加熱壓接時產生的間隙(例如，來自導熱片的凹凸的間隙)被該黏接層填埋。藉此，可在減少導熱片與被黏物的間隙的同時，經由黏接層而使導熱片與被黏物密接，因此接觸熱阻大幅降低。

【0016】即便於發熱體、散熱體等被黏物的表面存在凹凸的情況下，亦容易產生接觸熱阻。於該情況下，藉由調整導熱片中包含的導熱性填料等的配向的方法，難以降低熱阻。另一方面，藉由使用本揭示的導熱片，可經由黏接層使導熱片與於表面存在凹凸的被黏物密接。此時，於對導熱片與被黏物進行加熱壓接時產生的間隙（例如，來自被黏物的凹凸的間隙）被黏接層填埋，因此接觸熱阻大幅降低。

【0017】本揭示的導熱片中包含的導熱層至少包含石墨粒子（A），於起到本揭示的效果的範圍內，亦可包含後述的成分。以下，對本揭示的導熱層中所使用的材料進行說明。

【0018】＜石墨粒子（A）＞

導熱片中包含的導熱層含有石墨粒子（A）。認為石墨粒子（A）主要作為高導熱性填料發揮功能。石墨粒子（A）是選自由鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子所組成的群組中的至少一種。另外，石墨粒子（A）於鱗片狀粒子的情況下面方向配向於厚度方向，於橢圓體狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向，及於棒狀粒子的情況下長軸方向配向於厚度方向。另外，石墨粒子（A）較佳為於鱗片狀粒子的情況下結晶中的六員環面配向於面方向，於橢圓體狀粒子的情況下結晶中的六員環面配向於長軸方向，及於棒狀粒子的情況下結晶中的六員環面配向於長軸方向。所謂六員環面，為六方晶系中形成有六員環的面，且是指（0001）結晶面。

【0019】石墨粒子（A）的形狀更佳為鱗片狀。藉由選擇鱗片狀的

石墨粒子，有導熱性進一步提高的傾向。可認為這是因為例如鱗片狀的石墨粒子於導熱層中更容易朝規定的方向配向。

【0020】可藉由 X 射線繞射測定來確認石墨粒子（A）的結晶中的六員環面是否配向於鱗片狀粒子的面方向、橢圓體狀粒子的長軸方向或棒狀粒子的長軸方向。石墨粒子（A）的結晶中的六員環面的配向方向具體而言利用以下的方法來確認。

【0021】首先，製作石墨粒子（A）的鱗片狀粒子的面方向、橢圓體狀粒子的長軸方向或棒狀粒子的長軸方向沿著片的面方向配向的測定用樣晶片。作為測定用樣晶片的具體的製作方法，例如可列舉以下的方法。

【0022】對樹脂、與相對於樹脂而為 10 體積%以上的量的石墨粒子（A）的混合物進行片化。此處使用的「樹脂」只要為不顯現妨礙 X 射線繞射的峰值且能夠形成片狀物的材料，則並無特別限制。具體而言，可使用丙烯酸橡膠、丙烯腈丁二烯橡膠（acrylonitrile butadiene rubber，NBR）、苯乙烯-異丁烯-苯乙烯共聚物（styrene-isobutylene-styrene，SIBS）等具有作為黏合劑的凝聚力的非晶質樹脂。

【0023】以成為原來厚度的 1/10 以下的方式按壓（press）該混合物的片，將按壓後的片的多張積層而形成積層體。重複三次以上進而將該積層體壓扁至 1/10 以下為止的操作而獲得測定用樣晶片。藉由該操作，於測定用樣晶片中，石墨粒子（A）於鱗片狀粒子的情況下，成為面方向沿著測定用樣晶片的面方向配向的狀態，於橢圓

體狀粒子的情況下，成為長軸方向沿著測定用樣品片的面方向配向的狀態，及於棒狀粒子的情況下，成為長軸方向沿著測定用樣品片的面方向配向的狀態。

【0024】對以所述方式製作的測定用樣品片的表面進行 X 射線繞射測定。測定於 $2\theta=77^\circ$ 附近顯現的與石墨的 (110) 面相對應的峰值的高度 H_1 、及於 $2\theta=27^\circ$ 附近顯現的與石墨的 (002) 面相對應的峰值的高度 H_2 。於如此般製作的測定用樣品片中， H_1 除以 H_2 而得的值成為 $0\sim 0.02$ 。

【0025】由此，所謂「石墨粒子 (A) 的結晶中的六員環面於鱗片狀粒子的情況下配向於面方向，於橢圓體狀粒子的情況下配向於長軸方向，及於棒狀粒子的情況下配向於長軸方向」，是指對含有石墨粒子 (A) 的片的表面進行 X 射線繞射測定而於 $2\theta=77^\circ$ 附近顯現的與石墨粒子 (A) 的 (110) 面相對應的峰值的高度除以於 $2\theta=27^\circ$ 附近顯現的與石墨粒子 (A) 的 (002) 面相對應的峰值的高度而得的值成為 $0\sim 0.02$ 的狀態。

【0026】於本揭示中，X 射線繞射測定是利用以下的條件進行。

裝置：例如布魯克 AXS (Bruker AXS) 股份有限公司的「D8DISCOVER」

X 射線源：波長 1.5406 nm 的 $\text{CuK}\alpha$ 、40 kV、40 mA

步幅 (測定步寬)： 0.01°

步進時間：720 sec

【0027】此處，所謂「石墨粒子於鱗片狀粒子的情況下，面方向配

向於導熱層的厚度方向，於橢圓體狀粒子的情況下，長軸方向配向於導熱層的厚度方向，及於棒狀粒子的情況下，長軸方向配向於導熱層的厚度方向」，是指於鱗片狀粒子的情況下，面方向與導熱層的表面（主表面）所形成的角度（以下，亦稱為「配向角度」）為 60° 以上，於橢圓體狀粒子的情況下，長軸方向與導熱層的表面（主表面）所形成的角度（以下，亦稱為「配向角度」）為 60° 以上，及於棒狀粒子的情況下，長軸方向與導熱層的表面（主表面）所形成的角度（以下，亦稱為「配向角度」）為 60° 以上。配向角度較佳為 80° 以上，更佳為 85° 以上，進而佳為 88° 以上。

【0028】配向角度為利用掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）觀察導熱層的剖面，並對任意的 50 個石墨粒子（A），於鱗片狀粒子的情況下測定面方向與導熱層表面（主表面）所形成的角度（配向角度）時的平均值，於橢圓體狀粒子的情況下測定長軸方向與導熱層表面（主表面）所形成的角度（配向角度）時的平均值，及於棒狀粒子的情況下測定長軸方向與導熱層表面（主表面）所形成的角度（配向角度）時的平均值。

【0029】石墨粒子（A）的粒子徑並無特別限制。石墨粒子（A）的平均粒子徑以質量平均粒子徑計而較佳為導熱層的平均厚度的 $1/2$ 以上且平均厚度以下。若石墨粒子（A）的質量平均粒子徑為導熱層的平均厚度的 $1/2$ 以上，則於導熱層中形成有效的導熱路徑，有提高導熱率的傾向。若石墨粒子（A）的質量平均粒子徑為導熱層的平均厚度以下，則可抑制石墨粒子（A）自導熱層的表面

突出，有導熱層的表面的密接性優異的傾向。

【0030】於鱗片狀粒子的情況下，以面方向配向於厚度方向的方式製作導熱層的方法並無特別限制，於橢圓體狀粒子的情況下，以長軸方向配向於厚度方向的方式製作導熱層的方法並無特別限制，及於棒狀粒子的情況下，以長軸方向配向於厚度方向的方式製作導熱層的方法並無特別限制，例如可使用日本專利特開 2008-280496 號公報中所記載的方法。具體而言，可利用使用組成物製作片，將該片積層來製作積層體，從而對該積層體的側端面（例如，以相對於自積層體的主表面而出的法線而為 $0^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 的角度）進行切片的方法（以下，亦稱為「積層切片法」）。

【0031】再者，於使用所述積層切片法的情況下，用作原料的石墨粒子（A）的粒子徑以質量平均粒子徑計而較佳為導熱層的平均厚度的 $1/2$ 倍以上，亦可超過平均厚度。關於用作原料的石墨粒子（A）的粒子徑亦可超過導熱層的平均厚度的理由，其原因在於：例如即便包含超過導熱層的平均厚度的粒子徑的石墨粒子（A），連同石墨粒子（A）一起亦進行切片而形成導熱層，因此，結果石墨粒子（A）不自導熱層的表面突出。另外，若如此連同石墨粒子（A）一起進行切片，則產生許多於導熱層的厚度方向貫通的石墨粒子（A），形成極其有效的導熱路徑，有進一步提高導熱性的傾向。

【0032】於使用積層切片法的情況下，用作原料的石墨粒子（A）的粒子徑以質量平均粒子徑計而更佳為導熱層的平均厚度的 1 倍

～5 倍，進而佳為 2 倍～4 倍。若石墨粒子（A）的質量平均粒子徑為導熱層的平均厚度的 1 倍以上，則形成更有效的導熱路徑，進一步提高導熱性。若為導熱層的平均厚度的 5 倍以下，則可抑制於石墨粒子（A）的表面部佔據的面積過大，從而可抑制密接性的降低。

【0033】石墨粒子（A）的質量平均粒子徑（D50）於使用適應雷射繞射-散射法的雷射繞射式粒度分佈裝置（例如，日機裝股份有限公司的「麥奇克系列（Microtrac Series） MT3300」）測定並自小粒徑側描繪質量累積粒度分佈曲線的情況下，與質量累積成為 50%的粒子徑相對應。

【0034】導熱層亦可包含鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子以外的石墨粒子，亦可包含球狀石墨粒子、人造石墨粒子、薄片化石墨粒子、酸處理石墨粒子、膨脹石墨粒子、碳纖維薄片等。

作為石墨粒子（A），較佳為鱗片狀粒子，就結晶度高且容易獲得大粒徑的鱗片的觀點而言，較佳為將經片化的膨脹石墨粉粹而獲得的鱗片狀的膨脹石墨粒子。

【0035】例如，就導熱性與密接性的平衡的觀點而言，導熱層中的石墨粒子（A）的含有率較佳為 15 體積%～50 體積%，更佳為 20 體積%～45 體積%，進而佳為 25 體積%～40 體積%。

若石墨粒子（A）的含有率為 15 體積%以上，則有導熱性提高的傾向。另外，若石墨粒子（A）的含有率為 50 體積%以下，則有可抑制黏著性及密接性的降低的傾向。

再者，於導熱層含有鱗片狀粒子、橢圓體狀粒子及棒狀粒子以外的石墨粒子的情況下，較佳為石墨粒子整體的含有率為所述範圍。

【0036】石墨粒子(A)的含有率(體積%)為利用下式而求出的值。

$$\text{石墨粒子(A)的含有率(體積\%)} = [(Aw/Ad) / \{ (Aw/Ad) + (Xw/Xd) \}] \times 100$$

Aw：石墨粒子(A)的質量組成(質量%)

Xw：其他任意成分的質量組成(質量%)

Ad：石墨粒子(A)的密度(本揭示中Ad以2.1進行計算)

Xd：其他任意成分的密度

【0037】<於25℃下為液狀的成分(B)>

本揭示的導熱片中包含的導熱層可含有於25℃下為液狀的成分(以下，亦稱為「液狀成分(B)」)。於本揭示中所謂「於25℃下為液狀」，是指於25℃下顯示出流動性與黏性，且作為顯示出黏性的尺度的黏度於25℃下為0.0001 Pa·s～1000 Pa·s的物質。於本揭示中所謂「黏度」，定義為於25℃下使用流變儀以5.0 s⁻¹的剪切速度測定時的值。詳細而言，「黏度」是作為剪切黏度，使用安裝有錐板(直徑為40 mm、圓錐角為0°)的旋轉式剪切黏度計，於溫度25℃下測定。

【0038】液狀成分(B)於25℃下的黏度較佳為0.001 Pa·s～100 Pa·s，

更佳為 $0.01 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

【0039】液狀成分（B）只要於 25°C 下為液狀，則並無特別限制，較佳為高分子化合物（聚合物）。作為液狀成分（B），可列舉：聚丁烯、聚異戊二烯、聚硫醚、丙烯腈橡膠、矽酮橡膠、烴樹脂、萜烯樹脂、丙烯酸樹脂等。其中，就耐熱性的觀點而言，液狀成分（B）較佳為包含聚丁烯。液狀成分（B）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0040】此處，聚丁烯是指將異丁烯或正丁烯聚合而獲得的聚合體。亦包含將異丁烯與正丁烯共聚而獲得的聚合體。作為結構，是指具有「 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 」或「 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 」所表示的結構單元的聚合體。亦有時稱為聚異丁烯。聚丁烯只要包含所述結構即可，關於其他結構並無特別限制。

【0041】作為聚丁烯，可列舉丁烯的均聚物、及丁烯與其他單體成分的共聚物。作為與其他單體成分的共聚物的例子，可列舉異丁烯與苯乙烯的共聚物或異丁烯與乙烯的共聚物。共聚物亦可為無規共聚物、嵌段共聚物及接枝共聚物的任一種。

【0042】作為聚丁烯，例如可列舉日油股份有限公司的「日油聚丁烯TM·emawetto（註冊商標）」、JXTG 能源股份有限公司的「日石聚丁烯」、JXTG 能源股份有限公司的「Tetrax」、JXTG 能源股份有限公司的「haimoru」、及巴工業股份有限公司的「聚異丁烯」。

【0043】認為液狀成分（B）例如主要兼具耐熱性及耐濕度性優異的應力緩和劑與黏著性賦予劑來發揮功能。另外，藉由與後述的熱

熔劑(D)併用，有可進一步提高凝聚力及加熱時的流動性的傾向。

【0044】就進一步提高黏著力、密接性、片強度、耐水解性等的觀點而言，導熱層中液狀成分(B)的含有率較佳為 10 體積%~55 體積%，更佳為 15 體積%~50 體積%，進而佳為 20 體積%~50 體積%。

若液狀成分(B)的含有率為 10 體積%以上，則有進一步提高黏著性及密接性的傾向。若液狀成分(B)的含有率為 55 體積%以下，則有片強度及導熱性的下降可更有效地得到抑制的傾向。

【0045】<丙烯酸酯系高分子(C)>

導熱片中包含的導熱層亦可含有丙烯酸酯系高分子(C)。認為丙烯酸酯系高分子(C)例如主要兼具黏著性賦予劑與如厚度恢復以追隨翹曲的彈性賦予劑來發揮功能。

【0046】丙烯酸酯系高分子(C)例如可較佳地使用將丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸 2-乙基己酯等作為主要的原料成分，視需要使丙烯酸甲酯等進行共聚而成的丙烯酸酯系高分子(所謂丙烯酸橡膠)。丙烯酸酯系高分子(C)可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0047】丙烯酸酯系高分子(C)的重量平均分子量較佳為 100,000~1,000,000，更佳為 250,000~700,000，進而佳為 400,000~600,000。若重量平均分子量為 100,000 以上，則有膜強度優異的傾向，若為 1,000,000 以下，則有柔軟性優異的傾向。

重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法並使用標準聚苯乙烯

的校準曲線來測定。

【0048】丙烯酸酯系高分子（C）的玻璃轉移溫度（ T_g ）較佳為 20℃ 以下，更佳為 -70℃ ~ 0℃，進而佳為 -50℃ ~ -20℃。若玻璃轉移溫度為 20℃ 以下，則有柔軟性及黏著性優異的傾向。

玻璃轉移溫度（ T_g ）可進行基於拉伸的動態黏彈性測定，並根據由此導出的 $\tan\delta$ 來算出。

【0049】丙烯酸酯系高分子（C）可藉由內部添加而存在於導熱層整體，亦可藉由塗佈或含浸於表面而局部存在於表面。特別是若塗佈於單面或含浸於單面，則可僅對單面賦予強的黏性，因此就獲得操作性良好的片的方面而言較佳。

【0050】導熱層中丙烯酸酯系高分子（C）的含有率較佳為 3 體積% ~ 25 體積%，更佳為 5 體積% ~ 20 體積%，進而佳為 7 體積% ~ 15 體積%。

【0051】< 熱熔劑（D） >

導熱片中包含的導熱層亦可含有熱熔劑（D）。熱熔劑（D）具有提高導熱層的強度、及提高加熱時的流動性的效果。

【0052】作為熱熔劑（D），例如可列舉：芳香族系石油樹脂、萘烯酚樹脂、及環戊二烯系石油樹脂。另外，熱熔劑（D）亦可為氫化芳香族系石油樹脂、或氫化萘烯酚樹脂。熱熔劑（D）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0053】其中，於使用聚丁烯作為液狀成分（B）的情況下，熱熔劑（D）較佳為包含選自由氫化芳香族系石油樹脂、及氫化萘烯酚樹

脂所組成的群組中的至少一種。該些熱熔劑（D）的穩定性高，且與聚丁烯的相容性優異，因此於構成導熱層的情況下，有可達成更優異的導熱性、柔軟性、及操作性的傾向。

【0054】作為能夠市售獲取的氫化芳香族系石油樹脂，例如可列舉荒川化學工業股份有限公司的「alcon」、及出光興產股份有限公司的「imarv」。另外，作為能夠市售獲取的氫化萘烯酚樹脂，例如可列舉安原化工（Yasuhara chemical）股份有限公司的「Clearon」。另外，作為能夠市售獲取的環戊二烯系石油樹脂，例如可列舉日本瑞翁（zeon）股份有限公司的「Quinton」、及丸善石油化學股份有限公司的「Marukarez」。

【0055】熱熔劑（D）較佳為於 25℃ 下為固形，軟化溫度為 40℃～150℃。若使用熱塑性的樹脂作為熱熔劑（D），則熱壓接時的軟化流動性提高，結果有提高密接性的傾向。另外，若軟化溫度為 40℃ 以上，則可保持室溫附近的凝聚力，結果有容易獲得所需的片強度且處理性優異的傾向。若軟化溫度為 150℃ 以下，則熱壓接時的軟化流動性變高，結果有提高密接性的傾向。軟化溫度更佳為 60℃～120℃。再者，軟化溫度可藉由環球法（JIS K 2207：1996）來測定。

【0056】就提高黏著力、密接性、片強度等的觀點而言，導熱層中的熱熔劑（D）的含有率較佳為 3 體積%～25 體積%，更佳為 5 體積%～20 體積%，進而佳為 5 體積%～15 體積%。

若熱熔劑（D）的含有率為 3 體積%以上，則有黏著力、加熱

流動性、片強度等變充分的傾向，若為 25 體積%以下，則有柔軟性變充分且操作性及耐熱循環性優異的傾向。

【0057】＜抗氧化劑（E）＞

導熱片中包含的導熱層例如亦可出於賦予高溫時的熱穩定性的目的而含有抗氧化劑（E）。作為抗氧化劑（E），可列舉：酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、胺系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、胍系抗氧化劑、醯胺系抗氧化劑等。抗氧化劑（E）可根據所使用的溫度條件等來適宜選擇，更佳為酚系抗氧化劑。抗氧化劑（E）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0058】作為能夠市售獲取的酚系抗氧化劑，例如可列舉艾迪科（ADEKA）股份有限公司的艾迪科斯塔波（Adekastab）AO-50、艾迪科斯塔波（Adekastab）AO-60、及艾迪科斯塔波（Adekastab）AO-80。

【0059】導熱層中的抗氧化劑（E）的含有率並無特別限制，較佳為 0.1 體積%～5 體積%，更佳為 0.2 體積%～3 體積%以下，進而佳為 0.3 體積%～1 體積%以下。若抗氧化劑（E）的含有率為 0.1 體積%以上，則有可充分獲得抗氧化效果的傾向。若抗氧化劑（E）的含有率為 5 體積%以下，則有可抑制導熱層的強度降低的傾向。

【0060】＜其他成分＞

導熱片中包含的導熱層亦可根據目的而含有石墨粒子（A）、液狀成分（B）、丙烯酸酯系高分子（C）、熱熔劑（D）、及抗氧化劑（E）以外的其他成分。例如，就阻燃性的觀點而言，導熱層亦

可含有阻燃劑。阻燃劑並無特別限定，可自通常所使用的阻燃劑中適宜選擇。例如，可列舉紅磷系阻燃劑及磷酸酯系阻燃劑。其中，就安全性優異、藉由塑化效果而密接性提高的觀點而言，較佳為磷酸酯系阻燃劑。

【0061】作為紅磷系阻燃劑，除使用純粹的紅磷粒子以外，亦可出於提高安全性或穩定性的目的來使用施加各種塗佈者、進行母料化而成者等。具體而言，可列舉磷化學工業股份有限公司的 novared、novaexcel、novakuel、novaperet（均為商品名）等。

【0062】作為磷酸酯系阻燃劑，可列舉：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯等脂肪族磷酸酯；磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸三-二甲苯酯、磷酸甲苯二 2,6-二甲苯酯、磷酸三(第三丁基化苯基)酯、磷酸三(異丙基化苯基)酯、磷酸三芳基異丙基化物等芳香族磷酸酯；磷酸間苯二酚雙二苯酯、雙酚 A 雙(磷酸二苯酯)、磷酸間苯二酚雙二-二甲苯酯等芳香族縮合磷酸酯等。

該些中就耐水解性優異、且藉由塑化效果而提高密接性的效果優異的觀點而言，較佳為雙酚 A 雙(磷酸二苯酯)。

【0063】導熱層中的阻燃劑的含有率並無限制，可以使阻燃性發揮的量使用，較佳為設為 30 體積%以下程度，就抑制由阻燃劑成分於導熱層的表面滲出而引起的熱阻的惡化的觀點而言，較佳為設為 20 體積%以下。

【0064】導熱層的平均厚度並無特別限制，可根據目的適宜選擇。導熱層的厚度可根據所使用的半導體封裝等的規格來適宜選擇。

厚度越小則有熱阻越降低的傾向，厚度越大則有翹曲追隨性越提高的傾向。導熱層的平均厚度可為 $20\ \mu\text{m}\sim 3000\ \mu\text{m}$ ，就導熱性及密接性的觀點而言，較佳為 $30\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $50\ \mu\text{m}\sim 400\ \mu\text{m}$ 。

導熱層的平均厚度是藉由使用電子顯微鏡對測定對象的剖面進行觀察、或者使用測微計隨機測定三個部位的厚度，作為其算術平均值來提供。

【0065】＜黏接層＞

本揭示的導熱片包括黏接層，所述黏接層包含樹脂成分與導熱性填料，且位於所述導熱層的主表面的至少一部分。

【0066】作為樹脂成分，可列舉硬化性的樹脂成分、黏著性的樹脂成分、熱塑性的樹脂成分等。作為硬化性的樹脂成分，可列舉熱硬化性的樹脂成分、光硬化性的樹脂成分等。樹脂成分可包含一種以上的硬化性的樹脂成分，亦可包含一種以上的黏著性的樹脂成分，亦可包含一種以上的熱塑性的樹脂成分。另外，樹脂成分亦可為兩種以上的樹脂成分的混合物。

【0067】作為硬化性的樹脂成分，例如可列舉環氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、不飽和聚酯樹脂、醇酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂等聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、矽酮樹脂及熱硬化性(甲基)丙烯酸樹脂。其中，就密接性的觀點而言，較佳為環氧樹脂。

【0068】作為黏著性的樹脂成分、熱塑性的樹脂成分等，例如可列

舉聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚碳酸酯 (polycarbonate, PC)、聚苯乙烯、聚氯乙烯、乙烯基系聚合物、聚酯、聚醯胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物樹脂 (ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) 樹脂)、熱塑性(甲基)丙烯酸樹脂、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯共聚物樹脂(AES(acrylonitrile-ethylene-propylene-diene-styrene) 樹脂)、熱塑性環氧樹脂、苯氧基樹脂及熱塑性彈性體。藉由使用熱塑性的樹脂成分，容易藉由加熱對黏接層進行軟化、熔融等，再利用性及恢復性優異。進而，使用熱塑性的樹脂成分的導熱片與使用硬化性的樹脂成分（特別是熱硬化性的樹脂成分）的導熱片相比，保存穩定性優異，亦能夠室溫保存。其中，就能夠藉由加熱實現低黏度化、能夠進一步減少被黏物與導熱片之間間隙的觀點而言，熱塑性的樹脂成分較佳為熱塑性環氧樹脂。

【0069】熱塑性的樹脂成分可為非晶性熱塑性樹脂，非晶性熱塑性樹脂例如可為熱塑性環氧樹脂及苯氧基樹脂中的至少一者。所謂非晶性熱塑性樹脂，是具有熔點 (T_m)，但於使用示差掃描量熱計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 的測定中，伴隨熔解的吸熱峰值未被確認為明確的吸熱峰值、或所述吸熱峰值非常小的樹脂。

【0070】非晶性熱塑性樹脂的熔解熱較佳為 15 J/g 以下，更佳為 11 J/g 以下，進而佳為 7 J/g 以下，特佳為 4 J/g 以下，最佳為熔解峰值為檢測極限以下。

【0071】所述熔解熱是根據 DSC（示差掃描量熱計）的吸熱峰值的面積與熱塑性的樹脂成分的質量而算出。此時，使用除去了導熱性填料等黏接層中包含的成分的熱塑性的樹脂成分的質量計算出熔解熱。

例如，熔解熱可以如下方式求出。

首先，秤量 2 mg～10 mg 的試樣，並放入至鋁製盤中，使用 DSC（例如，理學（Rigaku）股份有限公司製造的 DSC8231）以 10 °C/min 升溫至 200°C 以上而獲得 DSC 曲線。接著，根據由該 DSC 曲線求出的熔解時的吸熱峰值的面積與所述秤量值計算出熔解熱。

【0072】熱塑性環氧樹脂較佳為（a）二官能環氧樹脂單體或寡聚物與（b）包含選自由酚性羥基、羧基、巰基、異氰酸酯基及氰酸酯基所組成的群組中的相同或不同的兩個官能基的二官能性化合物的聚合物。所述聚合物可藉由於咪唑觸媒等觸媒的存在下對（a）成分及（b）成分進行加熱而生成。

【0073】所謂所述（a）二官能環氧樹脂單體或寡聚物，是指分子內具有兩個環氧基的環氧樹脂單體或寡聚物。

作為所述（a）的具體例，可列舉雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、二官能的苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、二官能的萘型環氧樹脂、二官能的脂環式環氧樹脂、二官能的縮水甘油酯型環氧樹脂（例如鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯及二聚酸二縮水甘油酯）、二官能的縮水甘油胺型環氧樹脂（例如二縮水甘油苯胺及二縮水

甘油甲苯胺)、二官能的雜環式環氧樹脂、二官能的二芳基醚型環氧樹脂、對苯二酚型環氧樹脂(例如對苯二酚二縮水甘油醚、2,5-二-第三丁基對苯二酚二縮水甘油醚及間苯二酚二縮水甘油醚)、二官能的伸烷基縮水甘油醚系化合物(例如丁二醇二縮水甘油醚、丁烯二醇二縮水甘油醚及丁炔二醇二縮水甘油醚)、含有二官能的縮水甘油基的乙內醯脲化合物(例如 1,3-二縮水甘油基-5,5-二烷基乙內醯脲及 1-縮水甘油基-3-(縮水甘油氧基烷基)-5,5-二烷基乙內醯脲)、含有二官能的縮水甘油基的矽氧烷(例如 1,3-雙(3-縮水甘油氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷及 α,β -雙(3-縮水甘油氧基丙基)聚二甲基矽氧烷)以及其改質物。該些中,就反應性及作業性的方面而言,較佳為雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂及聯苯型環氧樹脂。

【0074】作為所述(b)的包含酚羥基的二官能性化合物,可列舉兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚等具有一個苯環的一核體芳香族二羥基化合物類、雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚 A)、雙(4-羥基苯基)甲烷(雙酚 F)、雙(4-羥基苯基)乙烷(雙酚 AD)、雙(4-羥基苯基)醚(雙酚 S)等雙酚類、二羥基萘等具有稠環的化合物、二烯丙基間苯二酚、二烯丙基雙酚 A、三烯丙基二羥基聯苯等導入有烯丙基的二官能酚化合物、二丁基雙酚 A 等。

【0075】作為所述(b)的包含羧基的二官能性化合物,可列舉己二酸、琥珀酸、丙二酸、環己烷二羧酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸等。

【0076】作為所述(b)的包含巰基的二官能性化合物，可列舉乙二醇雙巰基乙酸酯、乙二醇雙巰基丙酸酯等。

【0077】作為所述(b)的包含異氰酸酯基的二官能性化合物，可列舉二苯基甲烷二異氰酸酯(diphenylmethane diisocyanate, MDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)、六亞甲基二異氰酸酯(hexamethylene diisocyanate, HMDI)、甲苯二異氰酸酯(tolylene diisocyanate, TDI)等。

【0078】作為所述(b)的包含氰酸酯基的二官能性化合物，可列舉2,2-雙(4-氰酸基苯基)丙烷、1,1-雙(4-氰酸基苯基)乙烷、雙(4-氰酸基苯基)甲烷等。

【0079】於所述(b)中，就獲得熱塑性的聚合物的觀點而言，較佳為包含酚羟基的二官能性化合物，就耐熱性及黏接性的觀點而言，較佳為包含兩個酚性羟基且包含雙酚結構或聯苯結構的二官能性化合物，就耐熱性及成本的觀點而言，較佳為雙酚 A、雙酚 F 或雙酚 S。

【0080】於所述(a)為雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂，所述(b)為雙酚 A、雙酚 F 或雙酚 S 的情況下，藉由所述(a)與(b)的聚合而獲得的聚合物較佳為以對伸苯基結構和醚鍵為主骨架，且具有利用伸烷基將該些連結的主鏈、以及藉由複加成而生成的羟基配置於側鏈的結構。

藉由包含對伸苯基骨架的直鏈狀的結構，可提高聚合後的聚

合物的機械強度，並且藉由配置於側鏈的羥基，可提高密接性。其結果，可於維持熱硬化性樹脂的作業性的同時實現高黏接強度。

【0081】熱塑性環氧樹脂的環氧當量(分子量/環氧基數)可為 1600 g/eq 以上，亦可為 2000 g/eq 以上，亦可為 5000 g/eq 以上，還可為 9000 g/eq 以上。

環氧樹脂的環氧當量設為依照日本工業標準 (Japanese Industrial Standards , JIS) K 7236 : 2009 的方法測定的值。

【0082】黏接層亦可包含苯氧基樹脂作為熱塑性的樹脂成分。

苯氧基樹脂例如是由雙酚類及表氯醇合成的多羥基聚醚，且具有熱塑性。

【0083】苯氧基樹脂的製造中，已知有利用二元酚類與表氯醇的直接反應的方法、利用二元酚類的二縮水甘油醚與二元酚類的加聚反應的方法。於二元酚類與表氯醇的直接反應的情況下，作為二元酚類，例如可列舉雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、雙酚、伸聯苯基二醇 (biphenylene diol)、芴二苯基等酚類；乙二醇、丙二醇、二乙二醇等脂肪族二醇。其中，就成本、黏接性、黏度、耐熱性等觀點而言，較佳為雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S 等。該些可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

苯氧基樹脂包含與環氧樹脂類似的化學結構，較佳為以對伸苯基結構和醚鍵為主骨架，且包含將該些連結的主鏈、以及羥基配置於側鏈的結構。

【0084】關於熱塑性環氧樹脂及苯氧基樹脂，利用凝膠滲透層析

(Gel Permeation Chromatography, GPC) 測定而得的聚苯乙烯換算的值即重量平均分子量較佳為分別獨立地為 10,000~500,000，更佳為 18,000~300,000，進而佳為 20,000~200,000。重量平均分子量是根據藉由 GPC 檢測的溶出峰值位置算出，分別為標準聚苯乙烯換算計的分子量的值。若重量平均分子量為該值的範圍，則熱塑性與耐熱性的平衡良好。若重量平均分子量為 10,000 以上，則耐熱性優異，若為 500,000 以下，則熔融時的黏度低，黏接性變高。

【0085】作為導熱性填料，可列舉導熱性優異的含金屬的粒子、非金屬粒子等，例如可列舉金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氫氧化物、金屬碳化物、金屬氟化物及碳。導熱性填料例如可為導熱率為 $10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 以上的填料。導熱性填料可為絕緣性，亦可為導電性。

【0086】導熱性填料可為選自銀、銅、鋁、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鎂、氧化鋇、氮化硼、氮化鋁、氮化矽、碳化矽、二氧化矽、氟化鋁、氟化鈣及氧化鋅中的至少一種粒子。其中，就導熱性的觀點而言，較佳為銀粒子。

【0087】氮化硼是絕緣性粒子，於該方面較佳地用於要求絕緣性的用途中。但是，氮化硼的形狀為鱗片狀且導熱率有各向異性，容易配向於面方向，其結果，有厚度方向的導熱率降低的傾向。因此，於使用氮化硼的情況下，就導熱性的觀點而言，需要以氮化硼配向於厚度方向的方式形成黏接層，黏接層的形成步驟容易變得繁雜。

【0088】另一方面，銀、銅、鋁等金屬粒子與氮化硼等陶瓷填料相

比，導熱率高，導熱率的各向異性亦小。因此，於形成黏接層時無需使金屬粒子配向於厚度方向，可容易地形成導熱率優異的黏接層，導熱片的熱阻適宜地降低。進而，藉由使用銀粒子作為金屬粒子而於比較低的溫度下進行粒子彼此的燒結。因此，藉由燒結形成銀粒子的網路，有與其他導熱性填料相比可獲得高導熱率的傾向。另外，燒結後的銀粒子與發熱體、散熱體等被黏物的密接性優異，因此有熱阻進一步降低的傾向。

【0089】導熱性填料較佳為包含銀粒子。於導熱性填料包含銀粒子的情況下，相對於導熱性填料 100 質量%，銀粒子的含有率可為 50 質量%~100 質量%，亦可為 80 質量%~100 質量%，亦可為 90 質量%~100 質量%。

【0090】就導熱性優異的觀點及進一步減少被黏物與導熱片之間的間隙的觀點而言，導熱性填料的粒子徑（較佳為銀粒子的粒子徑）可為 0.1 μm ~50 μm ，亦可為 0.2 μm ~20 μm ，亦可為 0.5 μm ~10 μm ，亦可為 0.5 μm ~5 μm 。

【0091】導熱性填料的粒子徑（D50）於使用適應雷射繞射-散射法的雷射繞射式粒度分佈裝置（例如，日機裝股份有限公司製造的「麥奇克系列（Microtrac Series）MT3300」）測定並自小粒徑側描繪質量累積粒度分佈曲線的情況下，與質量累積成為 50%的粒子徑相對應。

【0092】於本揭示的導熱片中，黏接層只要位於導熱層的主表面的至少一部分即可，黏接層可位於該主表面整體，黏接層亦可位於該

主表面的一部分（例如與發熱體、散熱體等被黏物接觸的部分）。

【0093】黏接層可位於一個主表面，黏接層亦可位於兩個主表面。

【0094】例如就導熱性與密接性的平衡的觀點而言，相對於黏接層總量，黏接層中包含的樹脂成分的含有率較佳為 1 質量%～30 質量%，更佳為 3 質量%～25 質量%，進而佳為 5 質量%～20 質量%。

【0095】於黏接層包含熱塑性的樹脂成分的情況下，相對於樹脂成分總量，熱塑性的樹脂成分的含有率可為 50 質量%以上，亦可為 60 質量%以上，亦可為 80 質量%以上，亦可為 90 質量%以上。

所述熱塑性的樹脂成分的含有率的上限並無特別限定，可為 100 質量%，亦可為 95 質量%以下。

【0096】例如，就導熱性與密接性的平衡的觀點而言，相對於黏接層總量，黏接層中包含的導熱性填料的含有率較佳為 70 質量%～99 質量%，更佳為 75 質量%～97 質量%，進而佳為 80 質量%～95 質量%。

【0097】相對於黏接層總量，黏接層中包含的樹脂成分及導熱性填料的合計含有率可為 80 質量%～100 質量%，亦可為 90 質量%～100 質量%。

【0098】黏接層可包含樹脂成分及導熱性填料以外的成分，亦可不包含樹脂成分及導熱性填料以外的成分。作為樹脂成分及導熱性填料以外的成分，可列舉於所述導熱層的項目中說明的熱熔劑（D）、抗氧化劑（E）、其他成分等。

【0099】於黏接層包含熱硬化性的樹脂成分的情況下，就提高處理性的觀點而言，黏接層較佳為經半硬化的狀態。例如，藉由對包含熱硬化性的樹脂成分及導熱性填料的樹脂組成物實施加熱、乾燥等處理，可獲得為經半硬化的狀態的黏接層。

【0100】於本揭示中，所謂經半硬化的狀態，是指黏接層的黏度於常溫（ $25^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ ）下為 $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。再者，所述黏度是藉由動態機械分析儀（Dynamic Mechanical Analyzer，DMA）（動態黏彈性測定裝置；頻率 1 Hz、載荷 10 g；升溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ）進行測定。

【0101】獲得經半硬化的狀態的黏接層的方法並無特別限定。例如，只要對導熱層的主表面賦予包含熱硬化性的樹脂成分、導熱性填料、溶劑等的樹脂組成物，對被賦予的樹脂組成物進行加熱、乾燥等即可。或者，亦可對剝離膜賦予樹脂組成物，接著進行加熱、乾燥等後，將包含進行加熱、乾燥等後的樹脂組成物的黏接層熱輥層壓於導熱層的主表面。作為加熱、乾燥等的方法，可列舉熱真空壓製、熱輥層壓等。

【0102】所述黏接層的平均厚度較佳為 $2 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ ，更佳為 $2 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ ，進而佳為 $2 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。藉由黏接層的平均厚度為 $2 \mu\text{m}$ 以上，有可進一步減少被黏物與導熱片之間的間隙而進一步減少接觸熱阻的傾向。藉由黏接層的平均厚度為 $50 \mu\text{m}$ 以下，有導熱片的導熱性更優異的傾向。

亦可使用電子顯微鏡對作為測定對象的導熱層的剖面進行觀

察，藉此隨機測定三個部位的厚度，並將其算術平均值設為黏接層的平均厚度。或者，亦可對於不包含黏接層的導熱層以及包含黏接層的導熱片，藉由使用測微計而隨機測定三個部位的厚度，並分別求出其算術平均值作為導熱層的平均厚度以及導熱片的平均厚度。然後，亦可藉由自導熱片的平均厚度中減去導熱層的平均厚度來求出黏接層的平均厚度。

於在導熱層的兩個主表面形成有黏接層的情況下，黏接層的平均厚度是指形成於兩個主表面的黏接層的厚度的合計值。

【0103】就與被黏物的黏接時進一步減少被黏物與導熱片之間隙的觀點而言，導熱片（與被黏物的黏接前）的表面粗糙度 R_a 可為 $10\ \mu\text{m}$ 以下，就導熱片的生產性的觀點而言，亦可為 $2\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。

於本揭示中，表面粗糙度 R_a 是指基於 JIS B0601：2013 而測定出的值。

【0104】於導熱片中，導熱層的厚度方向上的導熱率較佳為大於黏接層的厚度方向上的導熱率。例如，導熱層的厚度方向上的導熱率相對於黏接層的厚度方向上的導熱率的比率（導熱層的導熱率/黏接層的導熱率）只要大於 1 即可，例如，可為大於 1 且 20 以下，亦可為大於 1 且 10 以下，亦可為 $2 \sim 8$ 。

導熱層的厚度方向上的導熱率及黏接層的導熱率可藉由氙閃光（Xe-flash）法進行測定。再者，於樹脂成分包含硬化性的樹脂成分的情況下，黏接層的導熱率是指硬化後的黏接層的導熱率。

【0105】黏接層的導熱率可為 $5.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上，亦可為 $5.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}) \sim 20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，亦可為 $7.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}) \sim 15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

【0106】導熱片亦可於至少其中一面具有保護膜，較佳為於兩面具有保護膜。藉此可保護導熱片的黏著面。

【0107】保護膜例如可使用聚乙烯、聚酯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚萘二甲酸酯、甲基戊烯等樹脂膜，塗料紙、塗料布、及鋁等金屬箔。該些保護膜可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而製成多層膜。保護膜較佳為以矽酮系、二氧化矽系等的脫模劑等進行表面處理。

【0108】導熱片的用途並無特別限定。本揭示的導熱片特別適於作為將半導體晶片設為發熱體並將散熱器設為散熱體時的介隔存在有半導體晶片與散熱器的導熱片(TIM1; Thermal Interface Material 1)、晶粒接合膜等半導體晶片用的膜狀黏接材料等。於利用導熱片作為晶粒接合膜的情況下，亦可製成與切割帶積層而成的切割/晶粒接合一體型膜。

【0109】使用圖 1 對導熱片的實施形態進行說明。本揭示的導熱片並不限定於以下的實施形態。

圖 1 所示的導熱片 1A 包括導熱層 11A 及黏接層 12A、黏接層 13A，黏接層 12A 位於導熱層 11A 的其中一個主表面，且黏接層 13A 位於導熱層 11A 的另一個主表面。

如圖 1 所示，導熱片 1A 中的導熱層 11A 的兩個主表面可藉由具有凹凸形狀而變得不平坦。或者，導熱片 1A 中的導熱層 11A

的兩個主表面亦可變得平坦（例如，參照圖 3 中的導熱層 11）。

【0110】[導熱片的製造方法]

導熱片的製造方法只要是可獲得具有所述結構的導熱片的方法，則並無特別限制。導熱片的製造方法具有準備含有所述石墨粒子（A）的組成物的步驟（亦稱為「準備步驟」、使用所述組成物形成所述導熱層的步驟（亦稱為「形成步驟」、以及於所述導熱層的主表面的至少一部分形成黏接層的步驟（亦稱為「黏接層形成步驟」）。

【0111】<準備步驟>

於準備步驟中，準備含有石墨粒子（A）與任意的其他成分（例如於 25℃ 下為液狀的成分（B）、丙烯酸酯系高分子（C）、熱熔劑（D）、抗氧化劑（E）、其他成分）的組成物。作為調配各成分的方法，只要能夠均勻地混合各成分，則可使用任一方法，並無特別限定。另外，組成物亦可獲取市售者來準備。關於組成物的製備的詳情，可參照日本專利特開 2008-280496 號公報的段落[0033]。

【0112】<形成步驟>

於形成步驟中，使用含有石墨粒子（A）及任意的其他成分的組成物形成所述導熱層。例如，只要將所述組成物成形為片材狀來形成導熱層即可。

【0113】形成步驟較佳為具有使所述組成物片材化而獲得片材的步驟（亦稱為「片材製作步驟」、製作所述片材的積層體的步驟（亦稱為「積層體製作步驟」、以及將所述積層體的側端面切片的

步驟（亦稱為「切片步驟」）。

【0114】《片製作步驟》

片製作步驟只要可對之前的步驟中獲得的組成物進行片化，則可利用任一方法來進行，並無特別限定。例如較佳為使用選自由軋製、按壓、擠出、及塗敷所組成的群組中的至少一種成形方法來實施。關於片製作步驟的詳情，可參照日本專利特開 2008-280496 號公報的段落[0034]。

【0115】《積層體製作步驟》

積層體製作步驟是形成之前的步驟中獲得的片的積層體。積層體例如可依次將獨立的多張片重疊來製作，亦可折疊一張片來製作，亦可捲繞一張片來製作。關於積層體製作步驟的詳情，可參照日本專利特開 2008-280496 號公報的段落[0035]～段落[0037]。

【0116】《切片步驟》

切片步驟只要可對之前的步驟中獲得的積層體的側端面進行切片，則可為任一方法，並無特別限定。藉由於導熱層的厚度方向貫通的石墨粒子（A）形成極其有效的導熱路徑，進一步提高導熱性，就所述觀點而言，較佳為以石墨粒子（A）的質量平均粒子徑的 2 倍以下的厚度進行切片。關於切片步驟的詳情，可參照日本專利特開 2008-280496 號公報的段落[0038]。

【0117】＜黏接層形成步驟＞

黏接層形成步驟只要可於導熱層（例如，進行切片而獲得的切片片材）的主表面的至少一部分形成黏接層，則可為任意的方

法，並無特別限定。例如，只要對導熱層的主表面賦予包含熱硬化性的樹脂成分、導熱性填料、溶劑等的樹脂組成物，並藉由對被賦予的樹脂組成物進行加熱、乾燥等而使溶劑揮發即可。或者，亦可對剝離膜賦予樹脂組成物，接著進行加熱、乾燥等後，將包含進行加熱、乾燥等後的樹脂組成物的黏接層熱輥層壓於導熱層的主表面。作為加熱、乾燥等的方法，可列舉熱真空壓製、熱輥層壓等。形成於導熱層的主表面的黏接層可為經半硬化的狀態。

【0118】導熱片的製造方法亦可更具有於黏接層形成步驟後於導熱片貼附保護膜並進行層壓的步驟（亦稱為「層壓步驟」）。

【0119】＜層壓步驟＞

層壓步驟只要將於黏接層形成步驟中獲得的導熱片貼附於保護膜，則可為任一方法，並無特別限定。

【0120】藉由利用所述方法製造導熱片，容易形成有效的導熱路徑，因此有獲得高導熱性與密接性優異的導熱片的傾向。

【0121】[散熱裝置]

本揭示的散熱裝置是如下裝置：包括發熱體、散熱體、以及配置於所述發熱體及所述散熱體之間的本揭示的導熱片，於所述導熱層中，所述黏接層處於位於所述發熱體側的主表面及位於所述散熱體側的主表面的至少一個主表面的至少一部分。於導熱層中，較佳為黏接層分別處於位於發熱體側的主表面的至少一部分及位於散熱體側的主表面的至少一部分，更佳為黏接層分別處於位於發熱體側的主表面的與發熱體相向的區域及位於散熱體側的

主表面的與散熱體相向的區域。

【0122】作為發熱體，可列舉：半導體晶片、半導體封裝、功率模組等。作為散熱體，可列舉：散熱器、散熱片、水冷管等。

【0123】以下，使用圖 2 對散熱裝置的一例進行更具體的說明。對使用半導體晶片作為發熱體、使用散熱器作為散熱體的散熱裝置進行說明。半導體晶片及散熱器分別是發熱體及散熱體的一例，本揭示並不限定於該些。使導熱片 1 的其中一面密接於半導體晶片 2，使另一面密接於散熱器 3 來使用。半導體晶片 2 是使用填底膠材 5 而被固定於基板 4，散熱器 3 是藉由密封材 6 而固著於基板 4，藉由按壓來提高導熱片 1 與半導體晶片 2 及散熱器 3 的密接性。再者，無須相對於一張導熱片 1 而發熱體及散熱體分別為一個。例如，可相對於一張導熱片 1 而設置多個半導體晶片 2，亦可相對於多張導熱片 1 而設置一個半導體晶片 2，抑或可相對於多張導熱片 1 而設置多個半導體晶片 2。黏接層位於導熱片 1 的半導體晶片 2 側的主表面及導熱片 1 的散熱器 3 側的主表面。例如，於圖 3 所示的導熱片 1 中，黏接層 13 位於導熱片 1 的半導體晶片 2 側的主表面，黏接層 12 位於導熱片 1 的散熱器 3 側的主表面。進而，黏接層 13 可與半導體晶片 2 接觸，黏接層 12 可與散熱器 3 接觸。

【0124】散熱裝置是使本揭示的導熱片配置於發熱體與散熱體之間而成。藉由經由導熱片而積層發熱體與散熱體，可效率良好地將來自發熱體的熱傳導至散熱體。藉由可效率良好地進行導熱，可提

供於散熱裝置的使用中壽命提高、於長期使用中亦穩定地發揮功能的散熱裝置。

【0125】可特佳地使用導熱片的溫度範圍例如可為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，亦可為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，亦可為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。由此，作為發熱體，例如可列舉半導體封裝、顯示器、發光二極體(light emitting diode, LED)、電燈、汽車用功率模組及產業用功率模組作為較佳的發熱體的例子。

【0126】作為散熱體，例如可列舉：鋁或銅的鰭片、利用板等的散熱片、連接於熱管的鋁或銅的塊、利用泵使冷卻液體於內部循環的鋁或銅的塊、以及帕耳帖(Peltier)元件及包括其的鋁或銅的塊。

【0127】散熱裝置藉由使導熱片的各個面與發熱體及散熱體接觸來構成。使發熱體與導熱片的其中一面接觸的方法、及使散熱體與導熱片的另一面接觸的方法只要為可將各個以充分地密接的狀態固定的方法，則並無特別限制。

【0128】例如可列舉以下方法：將導熱片配置於發熱體與散熱體之間，並利用能夠加壓至 $0.05\text{ MPa} \sim 1\text{ MPa}$ 程度的夾具加以固定，於該狀態下使發熱體發熱，或者利用烘箱等加熱至 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右。另外，可列舉使用可於 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $0.05\text{ MPa} \sim 1\text{ MPa}$ 下進行加熱加壓的按壓機的方法。該方法中較佳的壓力的範圍為 $0.10\text{ MPa} \sim 1\text{ MPa}$ ，較佳的溫度的範圍為 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。藉由將壓力設為 0.10 MPa 以上或將加熱溫度設為 100°C 以上，有可獲得優異的密接性的傾向。另外，藉由壓力為 1 MPa 以下或加熱溫度為 180°C

以下，有進一步提高密接的可靠性的傾向。認為這是因為可抑制導熱片被過度壓縮而厚度變薄，或周邊構件的應變或殘留應力變得過大。

【0129】作為配置於發熱體與散熱體之間的導熱片，只要是所述的導熱片，則並無特別限定。例如亦可將圖 1 所示的導熱片配置於發熱體與散熱體之間。

【0130】於使用圖 1 所示的導熱片 1A 的情況下，藉由於發熱體與散熱體之間配置有導熱片 1A 的狀態下進行加熱加壓，位於導熱片 1A 的主表面的黏接層 12A 及黏接層 13A 軟化、或發生變形。對導熱片 1A 與發熱體及散熱體進行加熱壓接時產生的間隙被軟化、變形等的黏接層填埋。藉此，可於減少導熱片與被黏物的間隙的同時使導熱片與被黏物經由黏接層而密接。使用如圖 1 所示般的表面不平坦的導熱片 1A 的情況亦於在發熱體與散熱體之間配置有導熱片 1A 的狀態下被加熱加壓。藉此，不平坦的導熱片 1A 藉由加壓而被平坦化，於製造散熱裝置時，如圖 3 所示般成為平坦的導熱片 1，因此導熱片與被黏物的間隙的產生得到抑制。

例如，藉由應用包含熱硬化性的樹脂成分的黏接層，因加熱壓接而變形的黏接層填埋導熱片與被黏物的間隙，且利用加熱使熱硬化性的樹脂成分硬化。藉此，可使導熱片與被黏物經由黏接層而密接。

例如，藉由應用包含熱塑性的樹脂成分的黏接層，因加熱壓接而軟化的黏接層填埋導熱片與被黏物的間隙。

藉由以上操作，可減少導熱片與發熱體或散熱體之間的間隙，接觸熱阻大幅降低。

【0131】關於導熱片，相對於配置於發熱體與散熱體之間進行壓接之前的初期厚度而言的、於壓接後進一步減少的厚度的比例（壓縮率）亦可為 1%～35%。

【0132】固定時除使用夾子以外亦可使用螺桿、彈簧等夾具，就使密接持續的方面而言，較佳為利用接著劑等通常所使用的手段進而進行固定。

【0133】於發熱體與導熱片的界面以及散熱體與導熱片的界面上，以氣體區域的面積相對於測定區域的面積的比例計算出的空隙率較佳為 0%～25.0%，更佳為 0%～20.0%。藉此，可減少於對導熱片與發熱體或散熱體進行加熱壓接時產生的間隙（例如，來自導熱片的凹凸的間隙及來自發熱體或散熱體的凹凸的間隙）。結果，推測接觸熱阻大幅降低。

於本揭示中，於黏接層所處的導熱層的主表面側及黏接層不所處的導熱層的主表面側此兩種情況下，較佳為空隙率滿足所述數值範圍。

【0134】於黏接層所處的導熱層的主表面側，所述空隙率較佳為 0%～10.0%，更佳為 0%～5.0%，進而佳為 0%～2.0%。

【0135】於本揭示中，界面的空隙率可如以下般求出。首先，使用超音波圖像診斷裝置（例如，英思特科（Insight）-300，英思特科（Insight）股份有限公司），於反射法、35 MHz 的條件下觀察界面

的貼附狀態。算出未貼附的氣體區域的面積的比例，基於以下的式子求出界面的空隙率即可。

$$\text{界面的空隙率}(\%) = 100 \times (\text{氣體區域的面積} / \text{測定區域的面積})$$

【0136】界面的空隙率例如能夠藉由對黏接層的厚度、形成黏接層的樹脂組成物的組成、導熱片的壓縮率等進行調整來對其數值範圍進行調整。

[實施例]

【0137】以下，藉由實施例來對本發明進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施例。

【0138】（實施例 1～實施例 2）

以成為表 1 所示的混合比率（體積%）的方式將下述材料投入至混練機（森山（Moriyama）股份有限公司，DS3-SGHM-E 型加壓雙臂型捏合機），於溫度 150℃ 的條件下進行混練，從而獲得組成物。

【0139】＜石墨粒子（A）＞

（A）-1：鱗片狀的膨脹石墨粒子（昭和電工材料股份有限公司的「HGF-L」，質量平均粒子徑：270 μm，藉由使用所述 X 射線繞射測定的方法來確認結晶中的六員環面配向於鱗片狀粒子的面方向）。

＜液狀成分（B）＞

(B)-1：異丁烯-正丁烯共聚物（日油股份有限公司的「日油聚丁烯™·emawetto（註冊商標），grade 30N」）

(B)-2：異丁烯的均聚物（新日本石油股份有限公司的「Tetrax 6T」）

< 丙烯酸酯系高分子 (C) >

(C)-1：丙烯酸酯共聚樹脂（丙烯酸丁酯/丙烯酸乙酯/丙烯酸腈/丙烯酸共聚物，重量平均分子量：53 萬， $T_g = -39^{\circ}\text{C}$ ）

< 熱熔劑 (D) >

(D)-1：氫化石油樹脂（荒川化學工業股份有限公司的「alcon P90」）

< 抗氧化劑 (E) >

(E)-1：受阻酚系抗氧化劑（艾迪科（ADEKA）股份有限公司的「艾迪科斯塔波（Adekastab）AO-60」）

【0140】（導熱層的製作）

將混練而獲得的組成物放入至擠出成形機（派克（Parker）股份有限公司，商品名：HKS40-15 型擠出機），並擠出為寬 20 cm、厚 1.5 mm～1.6 mm 的平板形狀而獲得一次片。使用 40 mm×150 mm 的模具刀對所獲得的一次片進行按壓衝壓，並積層 61 張經衝壓的片，以高度成為 80 mm 的方式夾持高度 80 mm 的間隔件而在積層方向以 90℃ 施加 30 分鐘的壓力，從而獲得 40 mm×150 mm×80 mm 的積層體。繼而，利用木工用切片機對該積層體的 80 mm×150 mm 的側端面進行切片來獲得厚 0.11 mm 的導熱層。

【0141】（導熱片的製作）

（實施例 1）

準備包含熱硬化性的樹脂成分（雙酚 F 型環氧樹脂）6 質量份、（甲酚酚醛清漆型環氧樹脂）4 質量份、（酚樹脂）8 質量份、（丙烯酸酯系樹脂）6 質量份、導熱性填料（銀粒子、粒子徑 1.5 μm ）76 質量份及溶劑（環己酮）39 質量份的樹脂組成物。將所準備的樹脂組成物塗佈於剝離膜上，並利用 130℃ 的烘箱使樹脂組成物乾燥。藉由對以所述方式獲得的導熱層的一個主表面以 70℃ 進行熱輥層壓，而獲得於一個主表面形成有黏接層（表 2 中的黏接層 1）的導熱片。

（實施例 2）

準備包含熱硬化性的樹脂成分（雙酚 F 型環氧樹脂）4 質量份、（甲酚酚醛清漆型環氧樹脂）3 質量份、（酚樹脂）6 質量份、（丙烯酸酯系樹脂）5 質量份、導熱性填料（銀粒子、粒子徑 1.5 μm ）83 質量份及溶劑（環己酮）39 質量份的樹脂組成物。將所準備的樹脂組成物塗佈於剝離膜上，並利用 130℃ 的烘箱使樹脂組成物乾燥。藉由對以所述方式獲得的導熱層的一個主表面以 70℃ 進行熱輥層壓，而獲得於一個主表面形成有黏接層（表 2 中的黏接層 2）的導熱片。

【0142】（比較例 1）

將表 1 所示的各材料以成為表 1 的混合比率（體積%）的方式，並利用與實施例 1～實施例 2 相同的步驟進行混練、積層、壓

製、及切片，從而製作導熱層。於各比較例中，不形成黏接層而將導熱層用作導熱片。

【0143】[表 1]

		體積%
石墨粒子 (A)	(A) -1	33.8
液狀成分 (B)	(B) -1	28.4
	(B) -2	13.1
丙烯酸酯系高分子 (C)	(C) -1	10.0
熱熔劑 (D)	(D) -1	14.3
抗氧化劑 (E)	(E) -1	0.4
合計體積%		100

【0144】於實施例 1～實施例 2 及比較例 1 的導熱片中，各評價藉由以下方法來進行。將結果示於表 2 及圖 4。

【0145】（熱阻的測定）

使用桌上型氬閃光分析儀(LFA 467 超級閃光(Hyper Flash))測定熱阻。將 Φ14 mm 導熱片夾於 1 mm 的銅板，製作三層結構的樣品。作為樣品製作條件，於溫度 150℃、壓力 0.14 MPa 加壓 3 分鐘。於包含熱硬化性樹脂的情況下，為了使樹脂硬化而於 175℃ 的烘箱中加熱 1 小時，並於常溫下充分冷卻。另外，作為測定的前處理，利用碳噴霧對銅表面施加黑化處理並進行測定。獲得自三層結構中除去銅板成分的影響的導熱率 λ，由所獲得的導熱率 λ 與厚度 t，利用以下的式子如以下般算出每單位面積（1 cm²）的熱阻值 X（K·cm²/W）。

$$X = (10 \times t) / \lambda$$

t：實施例 1～實施例 4 或比較例 1 的導熱片的厚度（mm）

λ ：導熱率（W/（m·K））

【0146】（界面的空隙率的評價）

於利用（熱阻的測定）中記載的方法而製作的三層結構的樣品中，關於界面的空隙率的評價，如以下般進行評價。使用超音波圖像診斷裝置（英思特科（Insight）-300，英思特科（Insight）股份有限公司），於反射法、35 MHz、增益電平為 10 dB、對比度臨限值為 30%～70%的條件下觀察界面的貼附狀態。進而，藉由圖像分析軟體（ImageJ）對該圖像進行二值化（具體而言，將直方圖的 0～83 作為黑色部、84～255 作為白色部進行黑白化），算出 $\Phi 11$ mm 的面積（測定區域的面積，再者，於圖 4 中表示 $\Phi 14$ mm 的圖像）中未貼附的氣體區域的面積的比例，基於以下的式子求出界面的空隙率（%）。

界面的空隙率(%)=100×(氣體區域的面積/測定區域的面積)

【0147】（厚度的評價）

於實施例 1～實施例 2 中使用測微計對進行熱輥層壓之前的黏接層的厚度進行測定。接著，於相同的條件下對實施例 1～實施例 2 及比較例 1 的導熱片進行壓縮。接著，使用測微計對壓縮後的導熱片的最大厚度（表 2 中的「壓縮後的厚度」）進行測定。

【0148】[表 2]

		實施例 1	實施例 2	比較例 1
黏接層	-	1	2	-
黏接層的厚度	μm	25	20	-
黏接層的導熱率	W/m·K	6.7	10	-
塗佈面	-	單面	單面	無
壓縮後厚度	mm	0.125	0.114	0.103
熱阻	K·cm ² /W	0.161	0.132	0.164
熱阻的變化率 (以比較例 1 為基準)	%	-2%	-20%	-
界面的空隙率(面 1：有黏接層的面)	%	0.4	0	28.2
界面的空隙率(面 2：無黏接層的面)	%	22.3	8.1	24.3
導熱層的導熱率/黏接層的導熱率	-	6.5	4.3	-

【0149】確認到，於使用包含樹脂成分與導熱性填料的樹脂組成物在導熱層的主表面形成有黏接層的實施例 1～實施例 2 中，與於導熱層的主表面未形成該黏接層的比較例 1 相比，能夠降低熱阻。

【0150】（導熱層 1 的製作）

將表 1 所示的各材料以成為表 1 的混合比率（體積％）的方式，並利用與實施例 1～實施例 2 相同的步驟進行混練、積層、壓製、及切片，從而製作導熱層 1。

【0151】（導熱層 2 的製作）

相對於表 1 的配方，將石墨粒子（A）的調配比例增加至 40.0 體積％，將其他成分的調配比例如表 3 所示般進行變更，除此之外與導熱層 1 同樣地製作導熱層 2。

【0152】[表 3]

		體積%
石墨粒子 (A)	(A) -1	40.0
液狀成分 (B)	(B) -1	25.7
	(B) -2	11.9
丙烯酸酯系高分子 (C)	(C) -1	9.1
熱熔劑 (D)	(D) -1	13.0
抗氧化劑 (E)	(E) -1	0.3
合計體積%		100.0

【0153】（導熱片的製作）

（實施例 3）

準備下述所示的包含雙酚 A 型環氧樹脂 16 質量份、雙酚 S 1 質量份、導熱性填料（銀粒子、粒子徑 1.5 μm）83 質量份、三苯基膦 0.1 質量份及溶劑（甲基乙基酮）32 質量份的樹脂組成物。將所準備的樹脂組成物塗佈於剝離膜上，於 70℃、5 分鐘的條件下進行加熱，然後於 160℃、2 小時的條件下進行加熱，藉此使雙酚 A 型環氧樹脂及雙酚 S 進行反應而製成熱塑性環氧樹脂。對以所述方式獲得的導熱層 1 的一個主表面以 140℃的條件進行熱輥層壓而獲得於一個主表面形成有黏接層（表 4 中的黏接層 3）的導熱片。

再者，使用測微計進行測定的進行熱輥層壓之前的黏接層的厚度為 10 μm。

將製作後述的熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力設為 0.14 MPa。

【0154】（實施例 4）

與實施例 3 同樣地獲得於一個主表面形成有黏接層（表 4 中

的黏接層 3) 的導熱片。

將製作熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力條件變更為 0.28 MPa，除此以外與實施例 3 同樣地進行熱阻的測定。

【0155】（實施例 5）

對以所述方式獲得的導熱層 1 的兩個主表面進行熱輥層壓，除此以外與實施例 3 同樣地獲得於兩個主表面形成有黏接層（表 4 中的黏接層 3) 的導熱片。

將製作後述的熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力設為 0.14 MPa。

【0156】（實施例 6）

與實施例 5 同樣地獲得於兩個主表面形成有黏接層（表 4 中的黏接層 3) 的導熱片。

將製作熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力條件變更為 0.28 MPa，除此以外與實施例 5 同樣地進行熱阻的測定。

【0157】（實施例 7）

將導熱層 1 變更為導熱層 2，除此以外與實施例 6 同樣地獲得於兩個主表面形成有黏接層（表 4 中的黏接層 3) 的導熱片。

將製作後述的熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力設為 0.28 MPa。

【0158】（比較例 2 及比較例 3）

於比較例 2 及比較例 3 中，不形成黏接層而將導熱層 1 用作導熱片。

將製作後述的熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力分別設為 0.14 MPa 及 0.28 MPa。

【0159】（比較例 4）

於比較例 2 及比較例 3 中，不形成黏接層而將導熱層 2 用作導熱片。

將製作後述的熱阻測定用的三層結構樣品時的壓力設為 0.28 MPa。

【0160】於實施例 3～實施例 7 及比較例 2～比較例 4 的導熱片中，與所述同樣地求出壓縮後的導熱片的厚度，如以下般求出導熱片的熱阻。將結果示於表 4 中。

【0161】（熱阻的測定）

熱阻是使用桌上型氬閃光分析儀（LFA 447 超級閃光（Hyper Flash））進行測定。將 15 mm 見方的導熱片夾於 1 mm 的銅板中，製作三層結構的樣品。作為樣品製作條件，於溫度 150℃、壓力 0.14 MPa 或 0.28 MPa 下進行加壓。為了使樹脂充分地密接於銅板，於 150℃ 的烤箱中加熱 30 分鐘後，於 180℃ 的烤箱中加熱 1 小時，並於常溫下充分進行冷卻。另外，作為測定的前處理，利用碳噴霧對銅表面施加黑化處理並進行測定。獲得自三層結構中除去銅板部分的影響後的導熱率 λ ，由所獲得的導熱率 λ 與厚度 t ，利用以下的式子如以下般算出每單位面積（1 cm²）的熱阻值 X （K·cm²/W）。

$$X = (10 \times t) / \lambda$$

t：實施例 1～實施例 4 或比較例 1 的導熱片的厚度（mm）

λ：導熱率（W/（m·K））

【0162】[表 4]

	單位	實施例					比較例		
		3	4	5	6	7	2	3	4
導熱層		1	1	1	1	2	1	1	2
黏接層		單面	單面	兩面	兩面	兩面	-	-	-
壓力	MPa	0.14	0.28	0.14	0.28	0.28	0.14	0.28	0.28
溫度		150℃/30min+180℃/1h					-		
壓縮後厚度	mm	0.103	0.098	0.113	0.104	0.097	0.095	0.100	0.092
熱阻	K·cm ² /W	0.128	0.103	0.116	0.081	0.078	0.178	0.136	0.156

【0163】與實施例 1 及實施例 2 同樣地於實施例 3～實施例 7 中求出導熱層的導熱率/黏接層的導熱率。進而，如以下般求出界面的空隙率。將結果示於表 5 及圖 5 中。

再者，於黏接層配置於導熱層的兩面的情況下，界面的空隙率（有黏接層的面）設為兩面的空隙率的算術平均值。

於黏接層未配置於導熱層的兩面的情況下，界面的空隙率（無黏接層的面）設為兩面的空隙率的算術平均值。

【0164】（界面的空隙率的評價）

於利用（熱阻的測定）中記載的方法而製作的三層結構的樣品中，關於界面的空隙率的評價，如以下般進行評價。使用超音波圖像診斷裝置（英思特科（Insight）-350、英思特科（Insight）股份有限公司），於反射法、75 MHz、增益電平為 10 dB、對比度臨限值為 30%～70%的條件下觀察界面的貼附狀態。進而，藉由圖像分析軟體（ImageJ）對該圖像進行二值化（具體而言，將直方圖的

0～216 作為黑色部，將 217～255 作為白色部進行黑白化)，算出 10.4 mm 見方的面積（測定區域的面積）中未貼附的氣體區域的面積的比例，基於以下的式子求出界面的空隙率（％）。

界面的空隙率(％)=100×(氣體區域的面積/測定區域的面積)

【0165】[表 5]

	單位	實施例					比較例		
		3	4	5	6	7	2	3	4
導熱層		1	1	1	1	2	1	1	2
黏接層		單面	單面	兩面	兩面	兩面	-	-	-
界面的空隙率 (有黏接層的面)	％	0.2	0.2	0.1	0	0.1	-	-	-
界面的空隙率 (無黏接層的面)	％	22.6	13.0	-	-	-	61.7	36.7	63.0
導熱層的導熱率 /黏接層的導熱率	-	5.1	5.1	5.1	5.1	7.2	-	-	-

【0166】如表 4 所示，確認到，於使用包含熱塑性的樹脂成分與導熱性填料的樹脂組成物在導熱層的主表面形成有黏接層的實施例 3～實施例 7 中，與於導熱層的主表面未形成該黏接層的比較例 2～比較例 4 相比，能夠降低熱阻。

如表 5 所示，推測於實施例 3～實施例 7 中，界面的空隙率的值較比較例 2～比較例 4 低，能夠藉由降低界面的空隙率來降低熱阻。

【0167】本說明書中所記載的所有文獻、專利申請案、及技術規格是與具體且分別記載各文獻、專利申請案、及技術規格藉由參照而併入的情況相同程度地，藉由參照而併入本說明書中。

【符號說明】**【0168】**

1、1A:導熱片

2:半導體晶片

3:散熱器

4:基板

5:填底膠材

6:密封材

11、11A:導熱層

12、12A、13、13A:黏接層