

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6451451号
(P6451451)

(45) 発行日 平成31年1月16日(2019.1.16)

(24) 登録日 平成30年12月21日(2018.12.21)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 23/36 (2006.01)

H O 1 L 23/36 D

H O 5 K 7/20 (2006.01)

H O 5 K 7/20 F

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

C O 8 K 3/38 (2006.01)

C O 8 K 3/38

C O 8 K 3/22 (2006.01)

C O 8 K 3/22

請求項の数 8 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-69225 (P2015-69225)
 (22) 出願日 平成27年3月30日(2015.3.30)
 (65) 公開番号 特開2016-189412 (P2016-189412A)
 (43) 公開日 平成28年11月4日(2016.11.4)
 審査請求日 平成30年1月10日(2018.1.10)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋二丁目2番1号
 (72) 発明者 太田 大志
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋イ
 ンキＳＣホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 皆川 勇一
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋イ
 ンキＳＣホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 遠藤 航
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋イ
 ンキＳＣホールディングス株式会社内

審査官 木下 直哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 伝導性シートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダーと、平均アスペクト比が10～3000の伝導性物質とを含んでなる凹部を有する伝導性シートの製造方法であって、
 前記凹部の十点平均粗さ R_z が、前記伝導性物質の平均長径の1/3以上且つ前記伝導性シートの厚みの1/2以下である伝導性シートの製造方法であって、
 バインダーと、平均アスペクト比が10～3000の伝導性物質とを含んでなる伝導性シート原反の片面もしくは両面を、凸部を有する部材に接触させる接触工程と、
 前記凸部を有する部材と前記伝導性シート原反と剥離させる剥離工程を含むことを特徴とする伝導性シートの製造方法。

【請求項 2】

伝導性物質が、熱伝導性物質である請求項1記載の伝導性シートの製造方法。

【請求項 3】

さらに、剥離工程に、伝導性シートの凹部を充填材料で充填する充填工程を含む、請求項1または2記載の伝導性シートの製造方法。

【請求項 4】

請求項1～3いずれか1項記載の伝導性シートを製造する工程と、
 前記伝導性シートを加圧する工程を備える、伝導性接着シートの製造方法。

【請求項 5】

伝導性物質が、窒化ホウ素であり、

伝導性接着シートの厚み方向にX線を照射して得られるX線回折図において、窒化ホウ素の配向度（ $\langle 100 \rangle$ 面と $\langle 002 \rangle$ 面の回折ピークの強度比（ $I_{\langle 100 \rangle} / I_{\langle 002 \rangle}$ ）が0.015以上であることを特徴とする請求項4記載の伝導性接着シートの製造方法。

【請求項6】

伝導性物質が、アルミナであり、

伝導性接着シートの厚み方向にX線を照射して得られるX線回折図において、アルミナの配向度（ $\langle 110 \rangle$ 面と $\langle 006 \rangle$ 面の回折ピーク強度比（ $I_{\langle 110 \rangle} / I_{\langle 006 \rangle}$ ）が5以上であることを特徴とする請求項4記載の伝導性接着シートの製造方法。

【請求項7】

請求項1～3いずれか1項記載の伝導性シートを製造する工程と、
前記伝導性シートおよび発熱部材を積層する工程と、
を備える積層体の製造方法。

【請求項8】

発熱部材が、電子部品である請求項7記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子機器の熱や帯電した静電気を逃がすためなどの伝導性シートとその製造方法、伝導性接着シート及び発熱部材と伝導性シートの積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

【0004】

熱伝導性粒子を使用した熱伝導性部材として、例えば、特許文献1や2には無機粒子を使用した熱伝導性接着シートが開示されている。これら熱伝導性部材の熱伝導性を高めるためには、粒子の充填率を上げることが効果的であるが、粒子量の増加に伴い、高分子材料成分が減少するため、成膜性、基材追従性の低下が起こってしまう。また、特に接着シート用途においては、充填率を高めることにより接着成分が減少し、接着性が失われてしまうといった課題があった。

【0005】

そこで、特許文献3や4のように、粒子の充填率が低い状態で粒子の接触（熱伝パス）を形成させるため、熱伝導性部材に磁場や電場をかけて粒子の配向制御する方法が報告されている。しかし、これらの手法は、工業化を考えたときに実用的なものではない。

【0006】

また、特許文献5や6では、シート厚み方向の熱伝導性を向上させた熱伝導性シートとして、マトリックス樹脂中に鱗片状窒化ホウ素の二次凝集粒子を含む熱伝導性シートが提案されている。しかしこれらの手法は、熱伝導性シート中の鱗片状窒化ホウ素をランダムに配向させているに過ぎず、熱伝導物質の長径方向がシート厚み方向へ十分に配向できて

10

20

30

40

50

いない。

【 0 0 0 7 】

すなわち、凝集粒子の配向度が熱伝導シート中における配向度の限界となっており、シート厚み方向の熱伝導性が十分に向上しないため、放熱特性に優れた熱伝導シートが得られないという問題がある。

また、特許文献 5 及び 6 に記載の熱伝導性シートを得るための二次凝集窒化ホウ素粒子を得るためには、噴霧乾燥、攪拌乾燥、静置乾燥等の公知の方法によって製造する必要があり、生産工程が増加するという問題がある。

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 7 では、パワーデバイスにおいて、熱伝導性シートと接する面に所定の大きさの凹凸を設けることで、熱伝導シートをパワーモジュールに組み込んだ際に、部材との界面付近において熱伝導性シート中の鱗片状窒化ホウ素を厚み方向に配向させたパワーモジュールが提案されている。しかしこの手法では、パワーモジュールの熱伝導性シートに接する部材に凹凸面を設ける必要があり、シートとしての汎用性が不足しているという問題がある。

10

【 0 0 0 9 】

このように、従来の手法では、高い熱伝導性を有する熱伝導性樹脂組成物や熱伝導性シートを作製することが困難であった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

20

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開平 6 - 1 6 2 8 5 5 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 4 - 2 1 7 8 6 1 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 3 3 5 9 5 7 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 7 - 3 3 2 2 2 4 号公報

【 特許文献 5 】 特開平 1 1 - 2 6 6 6 1 号公報

【 特許文献 6 】 特開平 1 1 - 6 0 2 1 6 号公報

【 特許文献 7 】 特開 2 0 1 1 - 1 4 2 1 2 9 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

30

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、所定のアスペクト比を有する伝導性物質を含む伝導性シート表面に、凸部を有する部材を接触させることで伝導性シート表面に凹凸を形成させ、シート厚み方向の熱伝導性を向上させた伝導性シートの製造方法を提案することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は、バインダーと、平均アスペクト比が 1 0 ~ 1 0 0 0 の伝導性物質とを含んでなる凹部を有する伝導性シートの製造方法であって、前記凹部の十点平均粗さ R_z J I S が、前記伝導性物質の平均長径の 1 / 3 以上且つ前記伝導性シートの厚みの 1 / 2 以下である伝導性シートの製造方法であって、バインダーと、平均アスペクト比が 1 0 ~ 1 0 0 0 の伝導性物質とを含んでなる伝導性シート原反の片面もしくは両面を、凸部を有する部材に接触させる接触工程と、前記凸部を有する部材と前記伝導性シート原反と剥離させる剥離工程を含むことを特徴とする伝導性シートの製造方法に関する。

40

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、伝導性物質が、熱伝導性物質である上記伝導性シートの製造方法に関する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、さらに、剥離工程に、伝導性シートの凹部を充填材料で充填すること充填工程を含む、上記伝導性シートの製造方法に関する。

50

【0015】

また、本発明は、請上記伝導性シートを加圧加熱してなる、伝導性接着シートに関する。

【0016】

また、本発明は、伝導性物質が、窒化ホウ素であり、
伝導性接着シートの厚み方向にX線を照射して得られるX線回折図において、窒化ホウ素の配向度（＜100＞面と＜002＞面の回折ピークの強度比（ $I_{<100>} / I_{<002>}$ ）が0.015以上であることを特徴とする上記伝導性接着シートに関する。

【0017】

また、本発明は、伝導性物質が、アルミナであり、
伝導性接着シートの厚み方向にX線を照射して得られるX線回折図において、アルミナの配向度（＜110＞面と＜006＞面の回折ピーク強度比（ $I_{<110>} / I_{<006>}$ ）が5以上であることを特徴とする上記伝導性接着シートに関する。

10

【0018】

また、本発明は、上記伝導性シートと、発熱部材と積層してなる積層体に関する。

【0019】

また、本発明は、発熱部材が、電子部品である上記積層体に関する。

【発明の効果】

【0020】

本発明の凹部を有する伝導性シートは、あらかじめ伝導性シートの表面に凹凸を形成することにより、所定のアスペクト比を有する伝導性物質を、シート厚み方向に配向させることで、伝導性を向上させることができ、加圧加熱して積層体を得る際にもその配向が低下しない放熱特性に優れた伝導性シートの製造方法及び伝導性接着シートを提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】凹部を有する伝導性シートの表面写真である。

【図2】伝導性シート凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シートの断面写真である。

【図3】伝導性シート凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シートの断面図の拡大写真である。

30

【発明を実施するための形態】

【0022】

<実施の工程1（接触工程）、2（剥離工程）>

<凸部を有する部材に接触させる接触工程と、前記凸部を有する部材と前記伝導性シート原反と剥離させる剥離工程を含むことを特徴とする伝導性シートの製造方法>

本発明に用いられる凹部を有する伝導性シートの製造方法について説明する。前記伝導性物質の平均長径の1/3以上且つ前記伝導シートの厚みの1/2以下の十点平均粗さ R_z を有する凹部が前記伝導シート片面もしくは両面に形成されればよく、凹部を形成させる方法については限定しない。

【0023】

40

凹部を形成させる方法として、例えば、伝導シートの片面もしくは両面に、凸部を有するシート状の部材を貼り合せ、プレス機により圧力をかけ、その後、シート状部材を剥離する方法が挙げられる。

また、プレス機は、2つのロールで圧力をかけるものであってもよく、この場合、凸部を有するシート状の部材の代わりに、凸部を有するロールを用いても良い。

凸部を有するロールを用いた場合、もう一方のロールが、平滑な面を有するロール（例えば、金属ロール）である場合は、表面は凹部を有し、裏面は平滑な伝導シートを得ることができる。また、もう一方のロール面が、変形可能なロール（例えば、ゴムロール）である場合、表面に凹部が形成されると同時に裏面に凸部を有する伝導シートを得ることもできる。

50

2つのロールがそれぞれ、凸部を有するロールであってもよい。より好ましいのは、表面と裏面の凹部の位置を合わせた加工であり、同じ賦型の2つのロールの位置を合わせること、そのロール間にある伝導シートの両面の凹部の位置を合わせた加工が可能である。

また、片面に凹部を形成させた伝導シートを、凹部が表面にくるように、2枚以上積層させる方法によって作製してもよい。

【0024】

本発明における「十点平均粗さ R_z JIS」とは、JIS表面粗さ(B0601:2013)により定義される。

この十点平均粗さ R_z JISは、断面曲線から基準長さだけ抜き取った部分において、最高から5番目までの山頂の標高の平均値と、最深から5番目までの谷底の標高の平均値との差であり、以下の式によって表される。

$$R_z = ((R_1 + R_3 + R_5 + R_7 + R_9) - (R_2 + R_4 + R_6 + R_8 + R_{10})) / 5$$
上記式中、 $R_1 + R_3 + R_5 + R_7 + R_9$ は、最高から5番目までの山頂の標高を意味し、 $R_2 + R_4 + R_6 + R_8 + R_{10}$ は、最深から5番目までの谷底の標高を意味する。凹部の十点平均粗さ R_z JISが、前記伝導性物質の平均長径の1/3未満であると、伝導性シートと発熱部材とを積層してなる積層体を形成した際に、伝導性物質の配向制御効果が十分に得られない。

【0025】

また、凹部の十点平均粗さ R_z JISが、伝導性シートの厚みの1/2を超えると、伝導性シートの電気絶縁性が低下してしまう。

【0026】

<伝導性シートの製造方法>

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

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

【0027】

基材は、例えば、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムに離型処理したフィルム(以下、剥離フィルムという)等を使用することができる。

【0028】

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

【0029】

<伝導性樹脂組成物の製造方法>

伝導性樹脂組成物は、伝導性物質と、バインダー樹脂と、必要に応じて溶剤とを攪拌混合することで製造することが好ましい。攪拌混合には一般的な攪拌方法を用いることができ、例えば、ディスパー、スキャンデックス、ペイントコンディショナー、サンドミル、らいかい機、メディアレス分散機、三本ロール、ピーズミル等が挙げられ、これらを組み合わせることができる。

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

【0030】

< 伝導性物質 >

平均アスペクト比が10～1000の伝導性物質がアルミナ、窒化ホウ素、カーボンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブ、炭素繊維等の炭素化合物、及び鱗片状又は板状に加工した金、銀、アルミニウム等の金属粉末等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用することもできる。絶縁且つ熱伝導性が求められる場合は、アルミナ及び窒化ホウ素が良い。

【0031】

伝導性物質の平均長径は、3 μm 以上50 μm 以下が好ましい。

伝導性物質の平均長径が3 μm 未満であると、伝導性物質の平均アスペクト比が小さくなり、凹部を有する伝導性シートの凹凸によって、伝導性物質の長径方向をシート厚み方向に配向させることが難しくなる。

10

また、伝導性物質とバインダー樹脂との界面が増大するため、界面抵抗によって所望の熱伝導性が得られない。

【0032】

逆に、伝導性物質の平均長径が50 μm を超えると、シート厚み方向に加わる圧力によって伝導性物質がシート面方向に配向する割合が大きくなり、所望の熱伝導性が得られない。

伝導性シートにおける伝導性物質の含有量は、20体積%以上90体積%以下であることが好ましい。

さらに好ましくは30～80体積%の範囲であることが好ましい。

20

特に、伝導性シートは、伝導性物質の配向制御によってシート厚み方向の熱伝導性を高めることができるため、伝導性物質の含有量を増大させなくても、所望の熱伝導性が得られる。

【0033】

20体積%未満の含有量だと、伝導性物質の添加効果が薄く十分な熱伝導性が得られない。

一方、90体積%を越えると相対的にバインダー樹脂の含有量が少なくなり、形成される伝導性シートが脆く、伝導性シート内に空隙が出来るおそれがあり、伝導性シートを使用している間に熱伝導性が徐々に低下する可能性がある。

ここでいう体積%とは、伝導性樹脂組成物中の固形分に対する伝導性物質、バインダー樹脂の重量比と比重をもとに計算した理論値を示す。

30

【0034】

伝導性シートは、伝導性を向上させる観点から、伝導性物質の一次粒子を凝集させた二次凝集体をさらに含有することができる。

この二次凝集体を構成する一次粒子の平均長径は、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは1 μm 以上10 μm 以下である。

【0035】

大きさの異なる複数の種類の伝導性物質を用いることもでき、その場合には、比較的小さなものと比較的大きなものを組み合わせて用いることが、凝集体内の空隙率を減らすという点で好ましい。

40

【0036】

一次粒子の平均長径が小さ過ぎると、凝集体内における一次粒子同士の接点が多くなり、接触抵抗が大きくなるため熱伝導性が低下する傾向にある。

一方、一次粒子の平均長径が大き過ぎると、一次粒子の凝集密度が低く、空隙が多くなりすぎてしまうため、二次凝集体自体の熱伝導性が低下すると共に、伝導性シートを作製する際に二次凝集体が崩れ易くなる。その結果、所望の伝導性の向上効果が得られない。

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

【0037】

50

二次凝集体の平均粒径は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下である。二次凝集体の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 未満であると、所望の伝導性が得られないことがある。一方、二次凝集体の平均粒径が $100\mu\text{m}$ を超えると、伝導性シートを与える樹脂組成物に二次凝集体を混練分散させることが難しくなり、作業性や成形性に支障を生じることがある。

なお、二次凝集体の形状は、球状に限定されることはなく、鱗片状等の他の形状であってもよい。ただし、球状以外の他の形状の場合、平均粒径は当該形状における長辺の長さを意味する。

【0038】

二次凝集体は、所定の伝導性物質の一次粒子を用いて、公知の方法に従って製造することができる。具体的には、所定の伝導性物質の一次粒子を噴霧乾燥、攪拌乾燥、静置乾燥等の公知の方法によって得ることができる。

【0039】

< バインダー >

本発明に用いられるバインダー樹脂について説明する。

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

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

バインダー樹脂自体硬化するか、もしくは適当な硬化剤との反応により硬化するものを用いることができる。

【0040】

< 添加剤 >

伝導性樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤を加えることができる。各種添加剤としては、例えば、基材密着性を高めるためのカップリング剤、吸湿時の絶縁信頼性を高めるためのイオン捕捉剤、レベリング剤、難燃剤等、その他充填剤等が挙げられる。難燃剤としては、特に限定されないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは1種を用いてもよいし、複数種を併用することもできる。

【0041】

< 実施の工程3(充填工程) >

< 剥離工程に、伝導性シートの凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シートの製造方法 >

本発明に用いられる伝導性シートの凹部を充填材料で充填する充填工程について説明する。

熱伝導性にくわえ、シートとしては、接着性が求められており、凹部に充填材料を充填

10

20

30

40

50

することで、樹脂層が厚くなるために、被着体との接着性が向上し、凸部は、樹脂層が薄いために熱伝導性が維持する。

その結果、得られる伝導性シートは、熱伝導性と接着性に優れたものとなる。

充填方法としては、特に限定されず、公知の手法を用いることができ、例えば、予め種々の方法により作製された充填材料のシートと伝導性シートをラミネートもしくは加圧プレスする方法、伝導性シート上へ種々の方法で塗布する方法などが挙げられる。

充填材料は、樹脂のみでもよく、場合によっては、上記伝導性物質が含まれていてもよい。

【0042】

< 積層体 >

本発明の伝導性シート（凹部を有する伝導性シートあるいは凹部を充填した伝導性シート）と発熱部材とを積層してなる積層体は、伝導性シートを発熱部材と放熱部材との間に介在させ、伝導性シートをこれら被着体に接着させることで得られる。

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

放熱部材としては、例えば、アルミニウムや銅のフィンや板等を利用したヒートスプレッド又はヒートシンク、ヒートパイプに接続されているアルミニウムや銅のブロック、内部に冷却液体をポンプで循環させているアルミニウムや銅のブロック、又はペルチェ素子及びこれを備えたアルミニウムや銅のブロック等が挙げられる。

本発明の積層体は、本発明の製造方法により得られた伝導性シートを介して、発熱部材と放熱部材とを接着させることで成立する。

例えば、半導体チップとヒートシンクとを接着させてなる半導体装置が挙げられる。

接着させる方法に特に制限はないが、１５０～２００ に加熱して接着させる方法が簡便であり、一般的である。

また、十分に密着させた状態で接着させるため、低圧力をかけた状態で加熱する方法が好ましい。

【0043】

伝導性シートと、発熱部材と積層してなる積層体を作製する方法は、発熱部材と放熱部材との間に、前記凹部を有する伝導性シートを挟み、加熱下で加圧プレスすることによって、積層体を得ることができ、発熱部材の熱を効率良く放熱部材に伝えることができる。

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

【0044】

プレス時の圧力は、適宜選択することができるが、１ＭＰa以上であることが好ましい。

本発明の凹部を有する伝導性シートは、あらかじめ伝導性シートの表面に凹凸を形成することにより、所定のアスペクト比を有する伝導性物質を、シート厚み方向に配向させることで伝導性が向上することを特徴としており、積層体を得た際にも、発熱部材の熱を、凹部を有する伝導性シートを介して効率良く放熱部材に伝えることが可能となる。

【0045】

本発明の伝導性シートの凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シートは、凹部を充填材料で充填することにより、積層体を得る際に、伝導性物質のシート厚み方向への配向がより低下しないものとなる。しかし、内部に凹部の形状をそのまま保持しているため、伝導性シートとしての性能は維持されている。

【0046】

また、本発明の凹部を有する伝導性シートは、あらかじめ伝導性シートの表面または内

10

20

30

40

50

部に凹凸を形成させていることから、積層体において、伝導性シートに接する部材(発熱部材及び放熱部材)に凹凸面を設ける必要がなく、シートとしての汎用性が高い。

【実施例】

【0047】

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

なお、平均一次粒子径、平均粒子径、配向度、熱伝導率については以下のようにして求めた。

【0048】

<平均一次粒子径>

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

【0049】

<平均粒子径>

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

【0050】

<配向度の測定方法>

伝導性接着シートにおける鱗片状窒化ホウ素の配向度については、X線回折装置を用い、CuK α 線で45KV、40mAの条件で $2\theta = 3 \sim 90^\circ$ をスキャンし、 $41.6^\circ < 100 >$ 面と $26.9^\circ < 002 >$ 面の回折ピークを求め、回折ピークの強度比($I < 100 > / I < 002 >$)より求めた。

伝導性接着シートにおける鱗片状アルミナの配向度については、X線回折装置を用い、CuK α 線で45KV、40mAの条件で $2\theta = 3 \sim 90^\circ$ をスキャンし、 $37.8^\circ < 110 >$ 面と $41.7^\circ < 006 >$ 面の回折ピークを求め、回折ピークの強度比($I < 110 > / I < 006 >$)より求めた。

【0051】

<熱伝導率>

サンプル試料を15mm角に切り出し、サンプル表面に金を蒸着し、カーボンスプレーによりカーボンを被覆した後、キセノンフラッシュアナライザーLF447NanoFlash(NEZZSCH社製)にて、試料環境25℃での熱拡散率を測定した。比熱容量はエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の高感度型示差走査熱量計DSC220Cを用いて測定した。密度は水中置換法を用いて算出した。これらパラメータから、熱伝導率を求めた。

表中の略語について以下に示す。

Tol: トルエン、

IPA: 2-プロパノール

【0052】

<樹脂合成例1>

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、テレフタル酸とアジピン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールから得られるポリエステルポリオール((株)クラレ製「クラレポリオールP-1011」、Mn=1006)401.9重量部、ジメチロールブタン酸12.7重量部、イソホロンジイソシアネート151.0重量部、トルエン40.0重量部を仕込み、窒素雰囲気下90℃、3時間反応させ、これ

にトルエン300.0重量部を加えてイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶

10

20

30

40

50

液を得た。

次に、イソホロンジアミン 27.8 重量部、ジ-n-ブチルアミン 3.2 重量部、2-プロパノール 342.0 重量部、トルエン 396.0 重量部を混合したものに、得られたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液 815.1 重量部を添加し、70、3 時間反応させ、トルエン 144.0 重量部、2-プロパノール 72.0 重量部で希釈し、 $Mw = 54,000$ 、酸価 = 8 mg KOH/g のポリウレタンポリウレア樹脂（樹脂合成例 1）溶液を得た。

【0053】

<樹脂合成例 2>

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、導入管、窒素導入管を備えた 4 口フラスコに、ポリカーボネートジオール（クラレポリオール C-2090：株式会社クラレ製）292.1 重量部、テトラヒドロ無水フタル酸（リカシッド TH：新日本理化株式会社製）44.9 重量部、溶剤としてトルエン 350.0 重量部を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 60 まで昇温し、均一に溶解させた。続いてこのフラスコを 110 に昇温し、3 時間反応させた。その後、40 に冷却後、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（YD-8125：東都化成株式会社製）62.9 重量部、触媒としてトリフェニルホスフィン 4.0 重量部を添加して 110 に昇温し、8 時間反応させた。室温まで冷却後、トルエンで固形分が 3.5% になるように調整し、 $Mw = 25000$ のカルボキシル基含有変性エステル樹脂（樹脂合成例 2）溶液を得た。

【0054】

<樹脂合成例 3>

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた 4 口フラスコに、ブチルアクリレート 98.5 重量部、アクリル酸 1.5 重量部、酢酸エチル 150.0 重量部を仕込み、窒素置換下で 70 まで加熱し、アゾビスイソブチロニトリル 0.15 重量部を添加し重合を開始した。重合開始後 3 時間後から 1 時間おきに 5 時間後までそれぞれアゾビスイソブチロニトリル 0.15 重量部を添加し更に 2 時間重合を行った。その後、酢酸エチル 150.0 重量部を追加して重合を終了させ、固形分 2.5%、 $Mw = 84000$ のアクリル樹脂（樹脂合成例 3）を得た。

【0055】

<実施例 1>

<伝導性樹脂組成物>

伝導性物質として窒化ホウ素粒子（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT160」、平均一次粒子径：8 μm ）27.69 質量部と、シランカップリング剤（信越化学工業株式会社製「KBM-5103」）0.28 質量部と、バインダー樹脂として、樹脂合成例 1 で得られたポリウレタンポリウレア樹脂の 2.5% MEK（メチルエチルケトン）溶液 48.13 質量部と、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製「エピコート 1001」）の 5.0% MEK 溶液 4.81 質量部とをディスペー搅拌により混合し、溶剤としてイソプロピルアルコール 4.78 質量部およびトルエン 19.12 質量部で固形分が 4.0 重量% となるように調整した後、真空脱泡して伝導性物質の含有率が 4.5 vol% の伝導性樹脂組成物を得た。

【0056】

<伝導性シート>

得られた伝導性樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて剥離処理シート（厚さ 75 μm の離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルム）に塗工し、100 で 2 分加熱乾燥し、伝導性シート原反を得た。

【0057】

<両面に凹部を有する伝導性シート>

得られた伝導性シート原反を、凸部を有するエンボスロール（凸部が、四角錐台形状で上辺 30 μm 、底辺 250 μm 、高さ 110 μm ）に接触させ、凸部を有するエンボスロールと伝導性シートと剥離させ、凹部を有する伝導性シートを得た。得られた凹部を有する

10

20

30

40

50

伝導性シートの剥離処理シートを剥離し、剥離面同士を、ラミネーターを用いて、温度 80、圧力 0.6 MPa、0.5 m/s の条件で、加熱加圧処理し、貼り合せ、十点平均粗さ $R_z JIS = 16.8$ である凹部を有する伝導性シートを得た。

【0058】

< 伝導性接着シート >

この凹部を有する伝導性シートを、150、2 MPa で 1 時間プレスすることにより、厚みが 138 μm 、配向度 0.018、熱伝導率 3.5 ($W/m \cdot K$) の伝導性接着シートを得た。

【0059】

< 実施例 2 >

伝導性物質として窒化ホウ素粒子を含有率 55 vol % となるように添加したこと以外は、実施例 1 と同様にしての凹部を有する伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0060】

< 実施例 3 >

伝導性物質として窒化ホウ素粒子を含有率 65 vol % となるように添加したこと以外は、実施例 1 と同様にしての凹部を有する伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0061】

< 実施例 4 >

伝導性物質として窒化ホウ素粒子 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT120」、平均一次粒子径: 13 μm) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしての凹部を有する伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0062】

< 実施例 5 >

伝導性物質として窒化ホウ素粒子 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT110」、平均一次粒子径: 45 μm) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしての凹部を有する伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0063】

< 実施例 6 >

バインダー樹脂として、樹脂合成例 2 で得られたカルボキシル基含有変性エステル樹脂の 35 % MEK 溶液を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしての凹部を有する伝導性シートを及び伝導性接着シート得た。

【0064】

< 実施例 7 >

伝導性物質として窒化ホウ素粒子 (スリーエム・ジャパン株式会社製「P1e t e l e t 009」、平均一次粒子径: 9 μm) を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしての凹部を有する伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0065】

< 実施例 8 >

伝導性物質としてアルミナ (キンセイマテックス株式会社製「02025」、平均一次粒子径: 2 μm) を用い、含有率 60 vol % となるように添加したこと以外は、実施例 1 と同様にしての凹部を有する伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0066】

< 実施例 9 >

伝導性物質としてアルミナ (キンセイマテックス株式会社製「02050」、平均一次粒子径: 5 μm) を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にしての凹部を有する伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0067】

< 実施例 10 >

伝導性物質として X G S c i e n c e s 社 (鱗片状グラフェン粉末 M グレード、平均アスペクト比 3000、平均厚み 3 nm) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしての凹

10

20

30

40

50

部を有する伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0068】

<実施例11>

<充填材料>

バインダー樹脂として、樹脂合成例1で得られたポリウレタンポリウレア樹脂の25% MEK溶液100質量部と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製「エピコート1001」）の50% MEK溶液10質量部とをディスパー攪拌により混合し、真空脱泡して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて剥離処理シート（厚さ25 μmの離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルム）に塗工し、100℃で2分加熱乾燥し、厚さ10 μmの充填材料を得た。

10

【0069】

<伝導性シートの凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シート>

得られた充填材料を実施例1で得られた凹部を有する伝導性シートの凹部を充填するように、ラミネーターを用いて、温度80℃、圧力0.6 MPa、0.5 m/sの条件で、加熱加圧処理し、貼り合せ、厚みが159 μmの凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シートを得た。

【0070】

<伝導性接着シート>

この凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シートを、150℃、2 MPaで1時間プレスすることにより、伝導性接着シートを得た。

20

【0071】

<実施例12>

伝導性物質として窒化ホウ素粒子を含有率55 vol%となるように添加したこと以外は、実施例11と同様にしての凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0072】

<実施例13>

伝導性物として窒化ホウ素粒子を含有率65 vol%となるように添加したこと以外は、実施例11と同様にしての凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

30

【0073】

<実施例14>

伝導性物質として窒化ホウ素粒子（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT120」、平均一次粒子径：13 μm）を用いたこと以外は、実施例11と同様にしての凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0074】

<実施例15>

<片面に凹部を有する伝導性シート>

40

実施例7で得られた伝導性シートを、凸部を有するエンボスロール（凸部が、四角錐台形状で上辺30 μm、底辺250 μm、高さ110 μm）に接触させ、凸部を有するエンボスロールと伝導性シートと剥離させ、凹部を有する伝導性シートを得た。得られた凹部を有する伝導性シートと実施例11の充填材料を、凹部を充填するように、ラミネーターを用いて、温度80℃、圧力0.6 MPa、0.5 m/sの条件で、加熱加圧処理し、貼り合せ、厚みが85 μmの伝導性シート凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シートを得た。

【0075】

<伝導性接着シート>

この凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シートを、150℃、2 MPaで

50

1 時間プレスすることにより、伝導性接着シートを得た。

【0076】

< 実施例 16 >

伝導性物質として窒化ホウ素粒子（スリーエム・ジャパン株式会社製「P1e t e l e t 009」、平均一次粒子径：9 μm）を用い、含有率 55 vol % となるように添加したこと以外は、実施例 11 と同様にしての凹部を有する凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0077】

< 実施例 17 >

< 伝導性樹脂組成物 >

伝導性物質として窒化ホウ素粒子（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT160」、平均一次粒子径：8 μm）14.28 質量部と、シランカップリング剤（信越化学工業株式会社製「KBM-5103」）0.14 質量部と、バインダー樹脂として、樹脂合成例 1 で得られたポリウレタンポリウレア樹脂の 25 % MEK 溶液 82.30 質量部と、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製「エピコート 1001」）の 50 % MEK 溶液 8.23 質量部とをディスパー攪拌により混合し、溶剤としてイソプロピルアルコール 0.65 質量部およびトルエン 2.62 質量部で固形分が 35 重量 % となるように調整した後、真空脱泡して伝導性物質の含有率が 20 vol % の伝導性樹脂組成物を得た。

【0078】

< フィラー入り充填材料 >

得られた伝導性樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて剥離処理シート（厚さ 38 μm の離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルム）に塗工し、100 で 2 分加熱乾燥し、厚さ 10 μm のフィラー入り充填材料を得た。

【0079】

< 伝導性シート凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シート >

得られたフィラー入り充填材料を実施例 3 で得られた凹部を有する伝導性シートの凹部を充填するように、ラミネーターを用いて、温度 80 、圧力 0.6 MPa、0.5 m/s の条件で処理し、貼り合せ、厚みが 154 μm の凹部をフィラー入り充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シートを得た。

【0080】

< 伝導性接着シート >

この凹部をフィラー入り充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シートを、150、2 MPa で 1 時間プレスすることにより、伝導性接着シートを得た。

【0081】

< 実施例 18 >

伝導性物質として窒化ホウ素粒子（スリーエム・ジャパン株式会社製「P1e t e l e t 009」、平均一次粒子径：9 μm）を用いたこと以外は、実施例 17 と同様にして、凹部をフィラー入り充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0082】

< 実施例 19 >

< 伝導性樹脂組成物 >

伝導性物質として窒化ホウ素粒子（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT160」、平均一次粒子径：8 μm）10.28 質量部及び窒化ホウ素の二次凝集体（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PTX60」、平均粒子径：60 μm）23.13 質量部と、シランカップリング剤（信越化学工業株式会社製「KBM-5103」）0.33 質量部と、バインダー樹脂として、樹脂合成例 1 で得られたポリウレタンポリウレア樹脂の 25 % MEK 溶液 24.97 質量部と、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製「エピ

コート1001)の50%MEK溶液2.50質量部とをディスパー攪拌により混合し、溶剤としてイソプロピルアルコール8.25質量部およびトルエン33.02質量部で固形分が40重量%となるように調整した後、真空脱泡して伝導性物質の含有率が45vol%の伝導性樹脂組成物を得た。

【0083】

<伝導性シートの凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シート及び伝導性接着シート>

得られた伝導性樹脂組成物から、実施例1同様に伝導性シート及び凹部を有する伝導性シートを得、更に実施例11同様に伝導性シート凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

10

【0084】

<実施例20>

窒化ホウ素粒子(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT160」、平均一次粒子径:8 μ m)の代わりに、窒化ホウ素粒子(スリーエム・ジャパン株式会社製「P1e1e1e1009」、平均一次粒子径:9 μ m)を用い、バインダー樹脂として、樹脂合成例3で得られたアクリル樹脂の25%MEK溶液を用いたこと以外は、実施例19と同様に伝導性シート凹部を充填材料で充填する充填工程を含む伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0085】

<比較例1>

20

<伝導性樹脂組成物>

伝導性物質として窒化ホウ素粒子(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT160」、平均一次粒子径:8 μ m)27.69質量部と、シランカップリング剤(信越化学工業株式会社製「KBM-5103」)0.28質量部と、バインダー樹脂として、樹脂合成例1で得られたポリウレタンポリウレア樹脂の25%MEK溶液48.13質量部と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート1001)の50%MEK溶液4.81質量部とをディスパー攪拌により混合し、溶剤としてイソプロピルアルコール4.78質量部およびトルエン19.12質量部で固形分が40重量%となるように調整した後、真空脱泡して伝導性物質の含有率が45vol%の伝導性樹脂組成物を得た。

30

【0086】

<伝導性シート>

得られた伝導性樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて剥離処理シート(厚さ75 μ mの離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルム)に塗工し、100℃で2分加熱乾燥し、伝導性シートを得た。

【0087】

<伝導性接着シート>

得られた伝導性シートの剥離処理シートを剥離し、剥離面同士を、ラミネーターを用いて、温度80℃、圧力0.6MPa、0.5m/sの条件で、加熱加圧処理し、貼り合せ、150℃、2MPaで1時間プレスすることにより、厚みが146 μ mの伝導性接着シートを得た。このシートの配向度は0.012と低く、熱伝導率も2.7(W/m \cdot K)と低いものであった。

40

【0088】

<比較例2>

伝導性物質として窒化ホウ素粒子を含有率55vol%となるように添加したこと以外は、比較例1と同様にして伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0089】

<比較例3>

伝導性物質として窒化ホウ素粒子を含有率65vol%となるように添加したこと以外は、比較例1と同様にして伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

50

50

80、圧力0.6MPa、0.5m/sの条件で、加熱加圧処理し、貼り合せ、150、2MPaで1時間プレスすることにより、伝導性接着シートを得た。

【0100】

<比較例12>

伝導性物質として窒化ホウ素粒子を含有率55vol%となるように添加したこと以外は、比較例11と同様にして伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0101】

<比較例13>

伝導性物として窒化ホウ素粒子を含有率65vol%となるように添加したこと以外は、比較例11と同様にして伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

10

【0102】

<比較例14>

伝導性物質として窒化ホウ素粒子(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT120」、平均一次粒子径:13μm)を用いたこと以外は、比較例11と同様にして伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

【0103】

<比較例15>

<伝導性樹脂組成物>

伝導性物質として窒化ホウ素粒子(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT160」、平均一次粒子径:8μm)10.28質量部及び窒化ホウ素の二次凝集体(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PTX60」、平均粒子径:60μm)23.13質量部と、シランカップリング剤(信越化学工業株式会社製「KBM-5103」)0.33質量部と、バインダー樹脂として、樹脂合成例1で得られたポリウレタンポリウレア樹脂の25%MEK溶液24.97質量部と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート1001」)の50%MEK溶液2.50質量部とをディスパー攪拌により混合し、溶剤としてイソプロピルアルコール8.25質量部およびトルエン33.02質量部で固形分が40重量%となるように調整した後、真空脱泡して伝導性物質の含有率が45vol%の伝導性樹脂組成物を得た。

20

【0104】

<伝導性シート及び伝導性接着シート>

得られた伝導性樹脂組成物から、比較例11と同様に伝導性シートを得、更に実施例11と同様に伝導性接着シートを得た。

30

【0105】

<比較例16>

窒化ホウ素粒子(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「PT160」、平均一次粒子径:8μm)の代わりに、窒化ホウ素粒子(スリーエム・ジャパン株式会社製「P1elelet009」、平均一次粒子径:9μm)を用い、バインダー樹脂として、樹脂合成例3で得られたアクリル樹脂の25%MEK溶液を用いたこと以外は、比較例15と同様に伝導性シート及び伝導性接着シートを得た。

40

【0106】

<熱伝導率の測定方法>

サンプル試料を15mm角に切り出し、サンプル表面を金蒸着しカーボンスプレーでカーボン被覆した後、キセノンフラッシュアナライザーLFA447 NanoFlash(NE TZSCH社製)にて、試料環境25での熱拡散率を測定した。また、比熱容量はエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の高感度型示差走査熱量計DSC220Cを用いて測定した。さらに、密度は水中置換法を用いて算出した。

上記実施例1~20及び比較例1~16の伝導性接着シートの熱伝導性について、レーザーフラッシュ法を用いて測定したシート厚み方向の熱伝導率により評価した。この熱伝導率の結果を、表1に示した。

50

【 0 1 0 7 】
【 表 1 】

表1.	伝導性樹脂組成物										伝導性接着シート								
	伝導性物質				二次凝集体						伝導性接着シート								
	種類	品名	平均一次粒子径	含有量(体積%)	二次凝集体	平均粒子径(μm)	含有量(体積%)	充填材料	バインダー樹脂	溶剤	伝導性シートの厚み(μm)	配向度	熱伝導率(W・m ² ・K)	伝導性物質のアスペクト比	RzJIS(μm)	伝導性シートの厚みの1/2(μm)	伝導性物質の平均長さの1/3(μm)	凹部形成	
	実施例1	窒化ホウ素	PT160	8	45	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	133	0.018	3.5	40	16.8	69	3	片面	
	実施例2	窒化ホウ素	PT160	8	55	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	135	0.017	5.0	40	6.1	68	3	片面	
	実施例3	窒化ホウ素	PT160	8	65	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	156	0.016	6.1	40	16.8	78	3	片面	
	実施例4	窒化ホウ素	PT120	13	45	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	141	0.001	2.5	35	15.9	71	4	片面	
	実施例5	窒化ホウ素	PT110	45	45	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	123	0.001	1.8	10	19.3	62	15	片面	
	実施例6	窒化ホウ素	PT160	8	55	-	-	-	樹脂合成例-2	Tol/IPA	148	0.017	4.8	40	15.4	74	3	片面	
	実施例7	窒化ホウ素	P1etelet009	9	55	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	152	0.017	4.9	30	14.3	76	3	片面	
	実施例8	アルミナ	02025	2	60	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	95	7.98	1.0	25	11.2	48	1	片面	
	実施例9	アルミナ	02050	5	60	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	99	6.46	0.7	50	13.2	50	2	片面	
	実施例10	グラフェン	Mグレート	9	45	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	123	-	1.6	3000	16.6	62	3	片面	
	実施例11	窒化ホウ素	PT160	8	45	-	-	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	159	0.022	1.8	40	18.1	80	3	片面	
	実施例12	窒化ホウ素	PT160	8	55	-	-	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	152	0.015	2.0	40	15.6	76	3	片面	
	実施例13	窒化ホウ素	PT160	8	65	-	-	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	167	0.016	2.9	40	18.5	84	3	片面	
	実施例14	窒化ホウ素	PT120	13	45	-	-	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	133	0.001	1.0	35	17.3	67	4	片面	
	実施例15	窒化ホウ素	P1etelet009	9	55	-	-	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	85	0.015	2.1	30	14.6	43	3	片面	
	実施例16	窒化ホウ素	P1etelet009	9	55	-	-	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	87	0.016	2.2	30	16.8	44	3	片面	
	実施例17	窒化ホウ素	PT160	8	65	-	-	ファイラー入り	樹脂合成例-1	Tol/IPA	154	0.016	3.2	40	16.8	77	3	片面	
	実施例18	窒化ホウ素	P1etelet009	9	65	-	-	ファイラー入り	樹脂合成例-1	Tol/IPA	164	0.016	3.3	30	16.2	82	3	片面	
	実施例19	窒化ホウ素	PT160	8	20	窒化ホウ素	60	45	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	158	0.045	10.2	40	27.3	79	3	片面
	実施例20	窒化ホウ素	P1etelet009	9	20	窒化ホウ素	60	45	樹脂のみ	樹脂合成例-3	Tol/IPA	154	0.051	11.5	30	23.2	77	3	片面
	比較例1	窒化ホウ素	PT160	8	45	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	146	0.012	2.7	40	1.1	73	3	片面	
	比較例2	窒化ホウ素	PT160	8	55	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	148	0.012	3.8	40	1.0	73	3	片面	
	比較例3	窒化ホウ素	PT160	8	65	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	167	0.012	4.7	40	1.1	84	3	片面	
	比較例4	窒化ホウ素	PT120	13	45	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	138	0.001	1.8	35	1.1	68	4	片面	
	比較例5	窒化ホウ素	PT110	45	45	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	127	0.001	1.4	10	1.4	64	15	片面	
	比較例6	窒化ホウ素	PT160	8	55	-	-	-	樹脂合成例-2	Tol/IPA	142	0.011	3.5	40	1.1	71	3	片面	
	比較例7	窒化ホウ素	P1etelet009	9	55	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	151	0.011	3.6	30	1.1	76	3	片面	
	比較例8	アルミナ	02025	2	60	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	97	0.950	0.8	25	0.8	49	1	片面	
	比較例9	アルミナ	02050	5	60	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	100	0.040	0.5	50	0.9	50	2	片面	
	比較例10	グラフェン	Mグレート	9	45	-	-	-	樹脂合成例-1	Tol/IPA	125	-	1.3	3000	1.2	63	3	片面	
	比較例11	窒化ホウ素	PT160	8	45	-	-	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	120	0.011	1.4	40	1.0	60	3	片面	
	比較例12	窒化ホウ素	PT160	8	55	-	-	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	158	0.011	1.6	40	0.9	79	3	片面	
	比較例13	窒化ホウ素	PT160	8	65	-	-	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	168	0.011	1.9	40	1.0	84	3	片面	
	比較例14	窒化ホウ素	PT120	13	45	-	-	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	121	0.001	0.8	35	1.0	61	4	片面	
	比較例15	窒化ホウ素	PT160	8	20	窒化ホウ素	60	45	樹脂のみ	樹脂合成例-1	Tol/IPA	148	0.038	8.8	40	15.1	74	3	片面
	比較例16	窒化ホウ素	P1etelet009	9	20	窒化ホウ素	60	45	樹脂のみ	樹脂合成例-3	Tol/IPA	151	0.037	9.9	30	11.1	76	3	片面

10

20

30

40

50

【0108】

<十点平均粗さ R_z JIS の測定方法>

図1に示すような凹部を有する伝導性シートの「十点平均粗さ R_z JIS」をレーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製：VK-100）にて、以下の方法にて算出した。

「十点平均粗さ R_z JIS」とは、JIS表面粗さ（B0601：2013）により定義される。

この十点平均粗さ R_z JIS は、断面曲線から基準長さだけ抜き取った部分において、最高から5番目までの山頂の標高の平均値と、最深から5番目までの谷底の標高の平均値との差であり、以下の式によって表される。

$$R_z = ((R_1 + R_3 + R_5 + R_7 + R_9) - (R_2 + R_4 + R_6 + R_8 + R_{10})) / 5$$
 10
上記式中、 $R_1 + R_3 + R_5 + R_7 + R_9$ は、最高から5番目までの山頂の標高を意味し、 $R_2 + R_4 + R_6 + R_8 + R_{10}$ は、最深から5番目までの谷底の標高を意味する。

【0109】

<配向度の測定方法>

伝導性接着シートにおける鱗片状窒化ホウ素の配向度については、X線回折装置を用い、CuK α 線で45KV、40mAの条件で $2\theta = 3 \sim 90^\circ$ をスキャンし、 $41.6^\circ < 100 >$ 面と $26.9^\circ < 002 >$ 面の回折ピークを求め、回折ピークの強度比（ $I < 100 > / I < 002 >$ ）として表1に示した。

【0110】

伝導性接着シートにおける鱗片状アルミナの配向度については、X線回折装置を用い、CuK α 線で45KV、40mAの条件で $2\theta = 3 \sim 90^\circ$ をスキャンし、 $37.8^\circ < 110 >$ 面と $41.7^\circ < 006 >$ 面の回折ピークを求め、回折ピークの強度比（ $I < 110 > / I < 006 >$ ）として表1に示した。 20

【0111】

実施例1～14は、それぞれ同じ数字の比較例と対比すると、実施例のシートは、本発明の製造方法で製造されているのに対し、比較例のシートは、凸部を有する部材と接触する工程がない製法で製造されている。

また、実施例19は比較例15に、実施例20は比較例16と対比される。

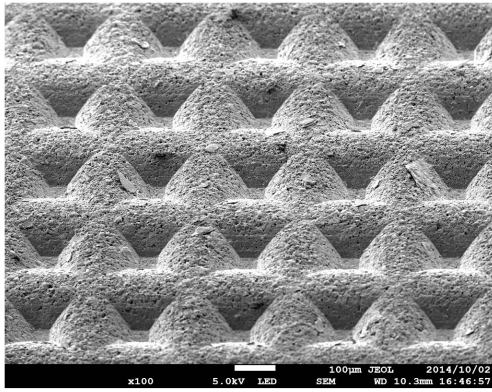
表1の結果に示されているように、実施例1～20の伝導性接着シートは、比較例1～16の伝導性接着シートに比べて、凸部を有する部材と接触することによって、配向度及び熱伝導率が高く、熱伝導性に優れていることがわかった。 30

特に図2からもわかるように、加熱加圧処理し、伝導性接着シート作製後も、伝導性シートの凹部形状を維持できており、伝導性物質のシート厚み方向の配向により、熱伝導性が向上できている。

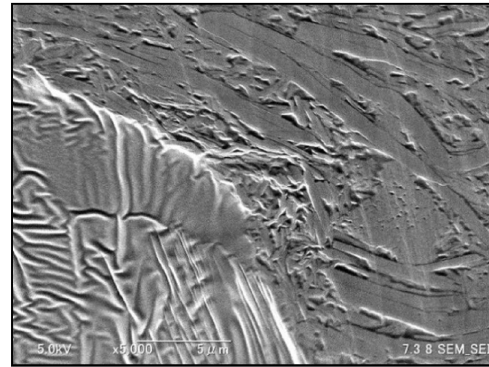
【0112】

以上の結果から、本発明の凹部を有する伝導性シートは、あらかじめ伝導性シートの表面に凹凸を形成することにより、所定のアスペクト比を有する伝導性物質を、シート厚み方向に配向させることで伝導性を向上させることができ、加圧加熱して積層体を得る際にもその配向が低下しない放熱特性に優れた伝導性シートの製造方法及び伝導性接着シートを提供することができる。 40

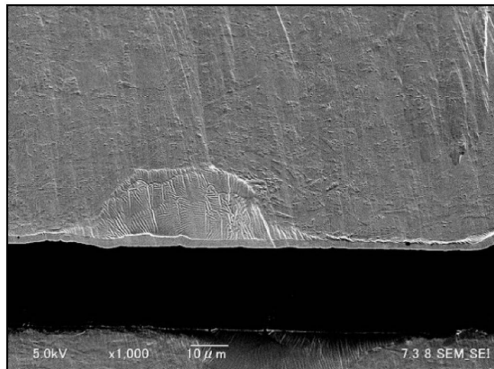
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 8 J	5/18	(2006.01)	C 0 8 J	5/18	C E R
B 3 2 B	7/025	(2019.01)	C 0 8 J	5/18	C E Z
			B 3 2 B	7/02	1 0 4

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 0 5 3 2 9 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 1 2 8 3 1 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 1 9 4 2 3 2 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 2 / 1 3 2 9 2 6 (W O , A 1)
 特開平 0 2 - 1 6 6 7 5 5 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 2 5 4 8 8 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B	1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 J	5 / 0 0 - 5 / 0 2
C 0 8 J	5 / 1 2 - 5 / 2 2
C 0 8 K	3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L	1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
H 0 1 L	2 3 / 2 9
H 0 1 L	2 3 / 3 4 - 2 3 / 3 6
H 0 1 L	2 3 / 3 7 3 - 2 3 / 4 2 7
H 0 1 L	2 3 / 4 4
H 0 1 L	2 3 / 4 6 7 - 2 3 / 4 7 3
H 0 5 K	7 / 2 0