

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-190886

(P2016-190886A)

(43) 公開日 平成28年11月10日(2016.11.10)

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

F 1

C08J 5/18

テーマコード(参考)

CEQ 4 F 071

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2015-69974 (P2015-69974)

(22) 出願日

平成27年3月30日 (2015.3.30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号

(74) 代理人 100104499

弁理士 岸本 達人

(74) 代理人 100101203

弁理士 山下 昭彦

(74) 代理人 100129838

弁理士 山本 典輝

(72) 発明者 出見世 将司

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

F ターム(参考) 4F071 AA12 AB18 AE22 AF44 AH12

BB02 BC01 BC02 BC12

(54) 【発明の名称】熱伝導性自立シート

## (57) 【要約】

【課題】熱伝導率が高く、外観良好で、柔軟性のある熱伝導性自立シートを提供すること。

【解決手段】スチレン-ブタジエン共重合ゴムを主成分として含む樹脂、水酸化アルミニウムおよびアルミナを含有してなる、厚さ10μm~1000μmの熱伝導性自立シート。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

スチレン - ブタジエン共重合ゴムを主成分として含む樹脂、水酸化アルミニウムおよびアルミナを含有してなる、厚さ 10 μm ~ 1000 μm の熱伝導性自立シート。

**【請求項 2】**

前記水酸化アルミニウムの形状が、球状、針状および板状以外の不定形状であり、かつ前記アルミナの形状が球状である、請求項 1 に記載の熱伝導性自立シート。

**【請求項 3】**

前記樹脂 100 重量部に対し、前記水酸化アルミニウムを 400 ~ 1100 重量部、かつ前記アルミナを 70 ~ 200 重量部含有する請求項 1 又は 2 に記載の熱伝導性自立シート。

**【請求項 4】**

前記水酸化アルミニウムと前記アルミナとの含有量比（水酸化アルミニウム / アルミナ）が重量基準で 3 / 1 ~ 9 / 1 である請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の熱伝導性自立シート。

**【請求項 5】**

前記樹脂のムーニー粘度 [ML 1 + 4 (100)] が 10 ~ 100 である請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の熱伝導性自立シート。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、熱伝導性自立シートに関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、スマートフォン、集積回路 (IC) チップ等のような電子部品は、その高性能化に伴って発熱量が増大している。この結果、温度上昇による機能障害対策を講じる必要性が生じている。一般的には、電子部品等の発熱体に、ヒートシンク、放熱金属板、放熱フィン等の放熱体を取り付けることで、熱を拡散、放熱させる方法が取られている。発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うために、各種熱伝導シートが使用されている。

**【0003】**

このような熱伝導性シートに関する技術がこれまでにいくつか開示されている。例えば、特許文献 1 には、硬化成分、ゴム成分および熱伝導性粒子を含有していることを特徴とする熱伝導性補強組成物、及び前記熱伝導性補強組成物からなる樹脂層の片面に積層される補強層を備えていることを特徴とする熱伝導性補強シートが開示されており、かかる熱伝導性補強シートは、強度および熱伝導性が優れるとしている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】****【特許文献 1】特開 2012-12531 号公報****【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

ところで、熱伝導性シートを用いて発熱体から放熱体へと熱を効率良く伝えるためには、該シートの柔軟性を向上させて発熱体と放熱体との密着性を向上させること、また、該シートの厚さを薄くして厚さ方向の熱抵抗を下げることが、重要であると考えられる。しかしながら、本発明者が検討したところ、前記特許文献 1 に記載の熱伝導性補強組成物は、薄く成形すると、乾燥工程でヒビ割れなどの外観不良が発生し、得られる成形物は脆く、自立シートとして使用不可能であること、また、補強層を備えた熱伝導性補強シートとしては使用可能であるものの、柔軟性が著しく低下することが明らかになった。

**【0006】**

10

20

30

40

50

そこで、本発明は、熱伝導率が高く、外観良好で、柔軟性のある熱伝導性自立シートを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明は、以下の熱伝導性自立シートを提供する。

(1) スチレン・ブタジエン共重合ゴムを主成分として含む樹脂、水酸化アルミニウムおよびアルミナを含有してなる、厚さ $10\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の熱伝導性自立シート。

(2) 前記水酸化アルミニウムの形状が、球状、針状および板状以外の不定形状であり、かつ前記アルミナの形状が球状である、(1)に記載の熱伝導性自立シート。

(3) 前記樹脂 $100$ 重量部に対し、前記水酸化アルミニウムを $400 \sim 1100$ 重量部、かつ前記アルミナを $70 \sim 200$ 重量部含有する(1)又は(2)に記載の熱伝導性自立シート。

(4) 前記水酸化アルミニウムと前記アルミナとの含有量比(水酸化アルミニウム/アルミナ)が重量基準で $3/1 \sim 9/1$ である(1)~(3)いずれかに記載の熱伝導性自立シート。

(5) 前記樹脂のムーニー粘度[ML 1+4(100)]が $10 \sim 100$ である(1)~(4)いずれかに記載の熱伝導性自立シート。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、熱伝導率が高く、外観良好で、柔軟性のある熱伝導性自立シートを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

〔熱伝導性自立シート〕

本発明の熱伝導性自立シートは、スチレン・ブタジエン共重合ゴムを主成分として含む樹脂、水酸化アルミニウムおよびアルミナを含有してなり、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。かかるシートは、薄く、柔軟性があり、熱伝導性に優れるため、熱伝導性シートとして各種発熱体に好適に用いることができる。

なお、本発明において「自立シート」とは、前記特許文献1に記載の補強層のような他の支持体が存在していなくとも、シートとしての形状および機能を保つことができるシートをいう。

【0010】

<樹脂>

本発明の熱伝導性自立シートは、スチレン・ブタジエン共重合ゴムを主成分として含む樹脂を含む。なお、本発明において「主成分」とは、 $50$ 重量%以上の含有率を有する成分であることを意味する。

【0011】

本発明に用いる樹脂の主成分であるスチレン・ブタジエン共重合ゴムとは、スチレンとブタジエンとを含む単量体成分を共重合してなる、スチレン単位とブタジエン単位の合計含有量が、全単量体単位中、 $50$ 重量%以上の合成ゴムである。

【0012】

上記スチレン・ブタジエン共重合ゴムには、スチレン、ブタジエン以外の単量体として、以下に示す「その他の単量体」を共重合することができる。

【0013】

「その他の単量体」としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有単量体； $\alpha$ -メチルスチレンなどの、スチレン以外の芳香族ビニル単量体；イソブレンなどの、ブタジエン以外の共役ジエン単量体；エチレン、プロピレン、 $1$ -オクテンなどの、 $\alpha$ -オレフィン単量体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなどの、(メタ)アクリル酸エステル単量体；などを挙げることができる。上記した「その他の単量体」は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい

10

20

30

40

50

。 「その他の単量体」は、重合後における「その他の単量体」の単位が、合計で、全単量体単位中の 50 重量%未満となる量を使用することができる。

【0014】

スチレン - ブタジエン共重合ゴムの製造方法は、公知の乳化重合法や溶液重合法等が挙げられるが、機械的強度、低温特性などに優れるゴムが得られることから溶液重合法が優れる。

【0015】

本発明に用いるスチレン - ブタジエン共重合ゴムにおけるスチレン含有量は特に限定されないが、好ましくは 10 ~ 80 重量%、より好ましくは 20 ~ 50 重量%、さらに好ましくは 20 ~ 30 重量%である。

また、スチレン - ブタジエン共重合ゴムのムーニー粘度 [ML 1 + 4 (100)] も特に限定されないが、機械的強度、加工性などの点から、好ましくは 20 ~ 100、より好ましくは 30 ~ 90、さらに好ましくは 40 ~ 70 の範囲である。上記の好ましい範囲内であると、反発弾性や耐摩耗性の効果が十分に発揮されるだけでなく、加工性にも優れる。

【0016】

また、本発明で用いる樹脂には、上記したスチレン - ブタジエン共重合ゴム以外のゴム成分（以下、「その他のゴム成分」ということがある。）などを併用することができる。

【0017】

「その他のゴム成分」の具体例としては、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、ニトリルゴム (NBR)、エチレンプロピレンゴム (EPM、EPDM)、アクリルゴム (ACM)、ウレタンゴム (U)、シリコーンゴム (Q) などが挙げられる。上記した「その他のゴム成分」は 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0018】

本発明に用いる樹脂中におけるスチレン - ブタジエン共重合ゴムの含有量は、50 重量%以上であり、70 重量%以上が好ましく、90 重量%以上がより好ましく、100 重量%であることがさらに好ましい。また、反発弾性や低温特性といった観点から、本発明に用いる樹脂中における「その他のゴム成分」の合計含有量は、50 重量%未満であり、30 重量%以下が好ましく、10 重量%以下がより好ましく、0 重量%であることがさらに好ましい。

【0019】

本発明において用いる樹脂のムーニー粘度 [ML 1 + 4 (100)] は、好ましくは 10 ~ 100 であり、より好ましくは 20 ~ 100、さらに好ましくは 30 ~ 90、特に好ましくは 40 ~ 70 の範囲である。上記の好ましい範囲内であると、反発弾性や耐摩耗性の効果が十分に発揮されるだけでなく、加工性にも優れる。

【0020】

<水酸化アルミニウム>

本発明では、水酸化アルミニウムを熱伝導性フィラーとして用いる。互いの接触面積を広くするという観点から、本発明で使用する水酸化アルミニウムは、好ましくは、その平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  以上 50  $\mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは、平均粒径が 5  $\mu\text{m}$  以上 40  $\mu\text{m}$  以下である。本発明における、平均粒径とはレーザー式粒度測定器を用いて測定される、D50 値（メジアン径）である。

【0021】

本発明で使用する水酸化アルミニウムの形状は特に限定されず、球状のものその他、針状、板状、その他の不定形状のものを使用することができるが、不定形状のものを含むことが好ましい。不定形状のものとしては、特に、針状および板状以外の不定形状のものを使用することが好ましい。すなわち、前記水酸化アルミニウムとしては、球状、針状および板状以外の不定形状のものを含むことが好ましく、かかる不定形状のものからなるのがより好ましい。かかる形状の水酸化アルミニウムを使用することで、熱特性を向上させること

とができる。なお、不定形状のものの含有量としては、使用する水酸化アルミニウム中、好ましくは50重量%以上、より好ましくは100重量%である。

【0022】

本発明の熱伝導性自立シート中の水酸化アルミニウム含有量は、樹脂100重量部に対し、400～1100重量部が好ましく、500～1000重量部がより好ましく、600～900重量部がさらに好ましい。上記範囲内であれば、加工性及び熱特性を向上させることができる。

【0023】

<アルミナ>

本発明では、水酸化アルミニウムに加え、熱伝導性フィラーとしてアルミナを併用する。互いの接触面積を広くするという観点から、本発明で使用するアルミナは、好ましくは、その平均粒径が0.1μm以上70μm以下であり、より好ましくは、1μm以上50μm以下である。また、外観性を向上させるという観点から、併用するアルミナの粒径は上記範囲内であって、より小粒径のものが好ましい。

10

【0024】

本発明で使用するアルミナの形状は特に限定されず、球状のものの他、針状、板状、その他の不定形状のものを使用することができるが、球状のものを含むことが好ましい。中でも、特に、使用するアルミナ全体が球状のものを使用することがより好ましい。かかる形状のアルミナを使用することで攪拌工程における、攪拌子とのせん断発熱を抑制することができる。なお、球状のものの含有量としては、使用するアルミナ中、好ましくは50重量%以上、より好ましくは100重量%である。

20

【0025】

なお、本発明における球状とは、アスペクト比が1：1～1：2であり、かつ針状および板状に該当しないものを指す。本発明において、針状とは、アスペクト比が2以上の細長い構造を指し、板状とは、アスペクト比が2以上の薄い層状構造を、指す。

【0026】

本発明の熱伝導性自立シート中のアルミナ含有量は、樹脂100重量部に対し、70～200重量部が好ましく、90～180重量部がより好ましく、100～150重量部がさらに好ましい。上記範囲内であれば、加工性及び熱特性を向上させることができる。

30

【0027】

本発明における水酸化アルミニウムとアルミナとの含有量比（水酸化アルミニウム／アルミナ）は、重量基準で、3/1～9/1であることが好ましく、3/1～8/1であることがより好ましく、4/1～7/1であることがさらに好ましい。上記範囲内であれば、加工性及び熱特性を向上させることができる。

【0028】

本発明の熱伝導性自立シートは、上記の水酸化アルミニウムとアルミナ以外の熱伝導性フィラー（以下、「その他のフィラー」ということがある。）を含有することができる。

【0029】

上記の「その他のフィラー」として、黒鉛、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の、その他の高熱伝導性フィラー；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の、その他の低熱伝導性フィラー；などが挙げられる。

40

【0030】

本発明の熱伝導性自立シートには、前記「その他のゴム成分」および前記「その他のフィラー」に加え、リン酸エステルなどの液状難燃剤、トリメリット酸エステルなどの可塑剤を「その他の任意成分」として含めてもよい。

【0031】

本発明の熱伝導性自立シートの厚さは、10μm～1000μmであり、シートの取り扱い安さという観点から、好ましくは10μm～500μm、より好ましくは20μm～300μmである。

【0032】

50

## 〔熱伝導性自立シートの製造方法〕

本発明の熱伝導性自立シートの製造方法は特に限定されず、2軸押出成型、延伸成型、キャストフィルム成型などの製造法を用いても良いが、中でもキャストフィルム成型を用いることが好ましい。キャストフィルム成型は生産性の観点から他の生産法よりも優れる。

## 【0033】

本発明の熱伝導性自立シートを製造するにあたり、通常、公知の方法に従って、樹脂を溶媒に溶解させ、得られた溶液に水酸化アルミニウム、アルミナおよびその他の任意成分等を混合して、材料混合物を調製する。

樹脂を溶解させる溶媒は特に限定されず、トルエン、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、シクロヘキサンなどの有機溶剤を使用できる。なかでも、溶解性の観点からトルエン、酢酸エチルを使用することが好ましい。

## 【0034】

本発明で使用する溶剤は2種類以上併用することができるが、1種類のみの使用が好ましく、なかでもトルエンのみを使用することがより好ましい。

## 【0035】

本発明で使用する溶剤は、樹脂100重量部に対し、100～2000重量部が好ましく、500～1500重量部がより好ましく、750～1200重量部がさらに好ましい。上記範囲内であれば、製膜精度を向上させることができる。

## 【0036】

前記キャストフィルム成型では、得られた材料混合物を任意の支持体上に流延した後、加熱等により溶媒を乾燥して除去し、フィルムを製造する。乾燥条件は、特に限定されるものではなく、用いた溶剤等に応じて適宜決定すればよい。溶媒の乾燥は、一段階で行ってもよいが、得られるシートの収縮を極力抑える観点から、二段階以上の複数段階に分けて行うのが好ましい。

## 【0037】

前記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの樹脂膜などが挙げられる。なお、本発明の熱伝導性自立シートは、支持体上に形成された支持体付きシートとして提供することもできる。

## 【0038】

本発明の熱伝導性自立シートは、熱伝導率が高く、外観良好で、柔軟性があるため、例えば、スマートフォン用基板などに好適に用いることができる。

## 【実施例】

## 【0039】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断らない限り、重量基準である。

## 【0040】

## (実施例1)

攪拌容器にスチレン-ブタジエン共重合ゴム(日本ゼオン株式会社製、商品名「Nipol(登録商標)NS116R」、ムーニー粘度45[ML1+4(100)]を100部、トルエン900部を入れ、スチレン-ブタジエン共重合ゴムが溶解するまで3時間ホモディスパー( TOKUSHU KIKA KOGYO CO. LTD. 製、商品名「T.K. HOMO DISPER」)で攪拌した(回転数3000rpm)。

## 【0041】

次に、液状難燃剤としてリン酸エステル(味の素ファインテクノ株式会社製、商品名「レオフォス110」、動粘度:120mm<sup>2</sup>/s(25))を75部、熱伝導性フィラーとして大粒径球状アルミナ(電気化学工業株式会社製、商品名「DAM-45」、平均粒径:40μm、BET比表面積:0.2m<sup>2</sup>/g)を125部、水酸化アルミニウム(日系軽金属株式会社製、商品名「BFO83」、平均粒径10μm、球状、針状および板

10

20

30

40

50

状でない不定形状)を625部入れ、ホモディスパーにて30分間攪拌した(回転数3000r.p.m.)。次いで、真空状態で10分間脱気攪拌し、混合物を得た。この工程を第1工程とする。

【0042】

第1工程で得た混合物を、厚さ75μmの離型P E Tフィルム上に垂らし、ハンドコーラーにて、乾燥後の厚さが200μmとなるよう、シート状に塗布した。それをオープンに投入し、80°で5分間、120°で5分間、160°で10分間乾燥することで、柔軟性のある、自立性のシート状成形体(熱伝導性自立シート)を得た。

【0043】

(実施例2及び比較例1)

第1工程における各物質の配合並びに乾燥条件を表1に示したように変更した以外は実施例1と同様にしてシート状成形体を作製した。なお、実施例2では、上記大粒径球状アルミナに代わり、小粒径球状アルミナ(電気化学工業株式会社製、商品名「D A M - 0 5」、平均粒径:5μm、B E T比表面積:0.4m<sup>2</sup>/g)を使用した。実施例2では、柔軟性のある、自立性のシート状成形体(熱伝導性自立シート)が得られた。一方、比較例1で得られたシート状成形体は、外観が不良で、脆く、自立性ではなかったため、以後の測定および評価を行えなかった。

【0044】

【表1】

表1

10

20

30

		実施例1	実施例2	比較例1
トルエン		900	900	900
ステレン-ブタジエン共重合ゴム		100	100	100
リン酸エステル		75	75	75
水酸化アルミニウム		625	750	750
アルミナ	大粒径	125	—	—
	小粒径	—	125	—
乾燥条件 (分)	80°C	5	5	5
	110°C	—	5	—
	120°C	5	—	5
	160°C	10	10	10
外観		○	○	×
比重		1.8	1.9	測定不可
XY熱伝導率(面方向) (W/m·K)		1.1	1.7	
Z熱抵抗率(厚み方向) (°C/W)		1.3	1.6	
Z熱伝導率(厚み方向) (W/m·K)		1.2	1.1	
厚み(μm)		200	200	

【0045】

40

以上により得られたシート状成形体を、以下の方法に従って、測定および評価した。

<外観>

目視により、シート状成形体における亀裂、小孔の有無を確認し、以下の評価基準に従って評価した。

[評価基準]

○:亀裂、小孔無し

×:亀裂又は、小孔有り

【0046】

<比重>

シート状成形体を幅2.0cm×長さ4.0cmの大きさに切断し、試験片を5枚用意

50

した。各試験片を自動比重計（株式会社東洋精機製作所製、DENSIMETER-H）のクランプに挟み、比重計上部の天秤のフックに掛けて比重を測定した。測定は23 霧囲気下で行った。5枚の試験片の平均値を、各シート状成形体の比重とした。

【0047】

<XY熱伝導率（面方向）>

シート状成形体を作製した後、それを50mm×110mmの大きさに裁断し、試験片を3枚用意した。その後、各試験片から離型PETフィルムを剥離し、当該離型PETフィルムを剥がした面をリファレンス側にし、PETフィルムに非接触の面をプローブに接触させ、熱伝導率を測定した。熱伝導率（単位：W/m·K）の測定は、迅速熱伝導率計（商品名「QTM-500」、京都電子工業株式会社製）を用いて、非定常熱線比較法により行った。なお、リファレンスプレートには、シリコンゴム（電流値：2A）、石英（電流値：4A）、及び、ジルコニア（電流値：6A）をこの順で使用した。測定は23 霧囲気下で行った。3枚の試験片の平均値を、各シート状成形体のXY熱伝導率（面方向）とした。

【0048】

<Z熱抵抗率（厚み方向）、Z熱伝導率（厚み方向）>

シート状成形体を作製した後、それを12mm×12mmの大きさに裁断し、試験片を3枚用意した。各試験片を樹脂材料熱抵抗測定装置（日立テクノロジーアンドサービス社製、商品名「TRM-046RHE」）の銅柱に挟み、熱抵抗率（単位：1/W）および熱伝導率（単位：W/m·K）を測定した。測定は23 霧囲気下で行った。3枚の試験片の平均値を、各シート状成形体のZ熱抵抗率（厚み方向）およびZ熱伝導率（厚み方向）とした。

【0049】

上記表1によれば、水酸化アルミニウムとアルミナを併用した実施例1と2のシート状成形体は熱伝導率が高く、外観良好であることが分かる。また、実施例2から、粒径の細かいアルミナを使用することで熱特性が向上することがわかる。