

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年12月1日(01.12.2016)



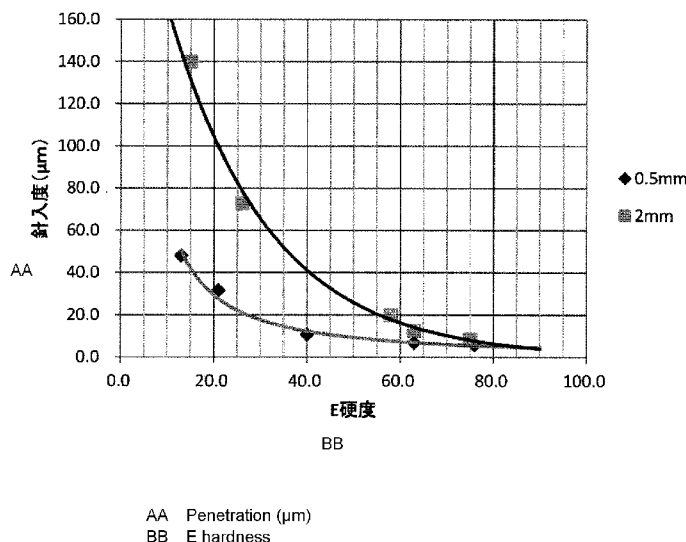
(10) 国際公開番号
WO 2016/190258 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 23/373 (2006.01) C09K 5/14 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) H01L 23/36 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01) H05K 7/20 (2006.01)
C08L 83/07 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065080
- (22) 国際出願日: 2016年5月20日(20.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-108953 2015年5月28日(28.05.2015) JP
- (71) 出願人: ポリマテック・ジャパン株式会社
(POLYMATECH JAPAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
3380837 埼玉県さいたま市桜区田島八丁目10
番1号 Saitama (JP). パナソニックIPマネジ
メント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL
PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番6
1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 渡部 泰佳(WATANABE, Yasuyoshi); 〒
3380837 埼玉県さいたま市桜区田島八丁目10
番1号 ポリマテック・ジャパン株式会社内
Saitama (JP). 坂口 佳也(SAKAGUCHI, Yoshiya); 〒
5718501 大阪府門真市大字門真1006番地
パナソニック株式会社内 Osaka (JP). 中山 雅文
(NAKAYAMA, Masafumi); 〒5718501 大阪府門真市
大字門真1006番地 パナソニック株式会
社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大竹 正悟(OHTAKE, Seigo); 〒1060044 東
京都港区東麻布二丁目33番5号 第4松坂ビ
ル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,

[続葉有]

(54) Title: HEAT CONDUCTIVE SHEET

(54) 発明の名称: 熱伝導性シート



(57) Abstract: To provide a heat conductive sheet which has high heat conductivity, while having insulating properties. This heat conductive sheet is configured by laminating: a graphite oriented heat conductive layer that contains plagiohedral graphite powder in a polymer matrix, said plagiohedral graphite powder having a plagiohedral surface oriented in the thickness direction of the sheet; and an insulating heat conductive layer in which an insulating heat conductive filler is dispersed in a polymer matrix, and which has heat conductivity and insulating properties. This heat conductive sheet has both high heat conductivity and insulating properties, while having excellent handleability and being easy to be affixed to an object to be bonded.

(57) 要約: 絶縁性を備えつつ熱伝導性が高い熱伝導性シートを提供すること。高分子マトリクスに扁形面がシートの厚み方向に配向している扁形黒鉛粉末を含む黒鉛配向熱伝導層と、高分子マトリクスに絶縁性熱伝導性充填材が分散しており熱伝導性と絶縁性とを備える絶縁熱伝導層と、を積層した熱伝導性シートとした。この熱伝導性シートは高い熱伝導性と、絶縁性を併せ持ち、また、被着体に固定し易く取扱い性にも優れている。



WO 2016/190258 A1



IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：熱伝導性シート

技術分野

[0001] 本発明は、発熱体と放熱体の間に配置して用いられる熱伝導性シートに関する。

背景技術

[0002] コンピュータや自動車部品等の電子機器では、半導体素子や機械部品等の発熱体から生じる熱を放熱するためヒートシンクなどの放熱体を用いられており、この放熱体への熱の伝達効率を高める目的で発熱体と放熱体の間に熱伝導性シートを配置することがある。こうした熱伝導性シートとして、例えば、鱗片状黒鉛を熱伝導材として充填し配向させた熱伝導性シートが特開2012-038763号公報（特許文献1）に開示されている。

[0003] ところで、このような黒鉛を配向した熱伝導性シートは厚み方向に高い熱伝導性を有しているものの、黒鉛が導電性を有しているため絶縁性が要求される用途へは使用することができなかった。こうした問題に対して、鱗片状黒鉛を熱伝導材として充填し配向させた熱伝導性シートの一方面に絶縁性の樹脂フィルムを積層した熱伝導性シートがWO2008/053843号公報（特許文献2）に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-038763号公報
特許文献2：WO2008/053843号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、鱗片状黒鉛を配向させた熱伝導性シートに絶縁性の樹脂フィルムを積層した熱伝導性シートは、樹脂フィルムを設けなかった熱伝導性シートと比較すると熱伝導性が大きく損なわれるため、高い熱伝導性が求め

られる用途には採用し難いという問題があった。また、絶縁性の樹脂フィルムの表面が硬いため、被着体への固定が困難で取扱い性が悪いという問題もあった。

[0006] そこで本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、絶縁性を備えつつ熱伝導性が高い熱伝導性シートの提供を目的とする。また本発明は、取扱い性にも優れた熱伝導性シートの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成する本発明の熱伝導性シートは以下のとおり構成される。

即ち、高分子マトリクスに扁形面がシートの厚み方向に配向している扁形黒鉛粉末を含む黒鉛配向熱伝導層と、高分子マトリクスに絶縁性熱伝導性充填材が分散しており熱伝導性と絶縁性とを備える絶縁熱伝導層と、を積層した熱伝導性シートである。

[0008] 高分子マトリクスに扁形面がシートの厚み方向に配向している扁形黒鉛粉末を含む黒鉛配向熱伝導層を備えるため、シートの厚み方向の熱伝導性に優れるとともに、シートの側面方向へも熱を伝えることができる。即ち、黒鉛化炭素繊維を配向した熱伝導性シートと比較すると、黒鉛化炭素繊維を用いた場合は炭素繊維の軸方向であるシートの厚み方向へ優れた熱伝導性を発揮するが、その軸方向は一方向にすぎない。これに比べて扁形黒鉛粉末を用いた場合は、扁形黒鉛粉末の面方向に熱伝導性を発揮するため、一方向に限定されない面の広がり方向に熱伝導性を発揮できる。

[0009] また、扁形黒鉛粉末の面と面とが重なるため、扁形黒鉛粉末どうしが接触する確率が高い。そのため、面の広がり方向への熱伝導性が高く、黒鉛粉末どうしの熱伝導を促進して、扁形黒鉛粉末の配向方向への熱伝導性を高めている。

[0010] さらに、扁形黒鉛粉末の面の法線方向がシートの厚み方向に対してランダムに向いているため、圧縮された際に扁形黒鉛粉末が曲がり難く、安定した熱伝導性を発揮することができる。

[0011] 高分子マトリクスに絶縁性熱伝導性充填材が分散しており熱伝導性と絶縁

性とを備える絶縁熱伝導層を備えるため、黒鉛配向熱伝導層のみからなる熱伝導性シートと比較して熱伝導性を大きく低下させることなく、絶縁性を付加することができる。そのため、絶縁性が要求される用途に対して好適に利用することができる。

[0012] 前記高分子マトリクスは、液状シリコンの主剤と硬化剤の硬化体からなるものとすることができる。

[0013] 高分子マトリクスを液状シリコンの主剤と硬化剤の硬化体からなる熱伝導性シートとすれば、硬化させて高分子マトリクスとする前の高分子組成物の段階で粘度を低く抑えることができ、扁形黒鉛粉末や熱伝導性充填材の充填を容易に行うことができる。そのため、配向性能の高い熱伝導性シートとすることができる。

[0014] 黒鉛配向熱伝導層は、ASTM D2240で規定されるタイプ00硬さが10～80であり、絶縁熱伝導層は、黒鉛配向熱伝導層よりも硬く、且つASTM D2240で規定されるタイプE硬さが70以下であり、厚みが0.15～1.5mmである熱伝導性シートとすることができる。

[0015] 黒鉛配向熱伝導層をASTM D2240で規定されるタイプ00硬さを10～80としたため、圧縮性に優れ、被着体へ密着させることができるため、熱抵抗を低く抑えて高い熱伝導性をもたらすことができる。そして、絶縁熱伝導層は黒鉛配向熱伝導層よりも硬いため、圧縮時に絶縁熱伝導層が過剰に圧縮されることなく絶縁性を維持し易い。その絶縁熱伝導層の硬さは、ASTM D2240で規定されるタイプE硬さで70以下であるため、被着体との密着性にも優れ、硬すぎた場合に密着性が悪化して熱伝導性も悪化するという状態になり難い。さらに、絶縁熱伝導層の厚みが0.15～1.5mmであるため、薄すぎた場合に生じ易いピンホールの発生を抑え、厚すぎた場合に生じ易い熱伝達阻害を起し難い。

[0016] 前記絶縁熱伝導層の硬さはE硬度で20以上とすることができる。

絶縁熱伝導層の硬さをE硬度で20以上とすれば、圧縮時にも絶縁熱伝導層が過剰に潰されることなく熱伝導性シートの絶縁性が安定する。硬さの上

限がE硬度で70以下であるため、被着体へ追従する柔軟性も合せ持ち熱抵抗を低くすることができる。

[0017] 前記黒鉛配向熱伝導層のシートの厚み方向の熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上で $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であり、前記絶縁熱伝導層の熱伝導率が $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上で $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満である熱伝導性シートとすることができる。

熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上で $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下の黒鉛配向熱伝導層と、熱伝導率が $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上で $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満の絶縁熱伝導層とすることで、熱伝導性シートの熱伝導率を黒鉛配向熱伝導層の熱伝導率に近い値にすることができる。そのため、絶縁熱伝導層を付加することによる熱伝導性シートの熱伝導率の低下を低く抑えることができる。

[0018] 絶縁熱伝導層の熱伝導率は、 $5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることが好ましい。

熱伝導率を $5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上とすれば、絶縁熱伝導層の厚みを 1.5 mm 程度にまで厚膜にしても、熱伝導性シートの熱伝導率の低下を抑え、高い熱伝導性を維持することができる。

[0019] 絶縁熱伝導層の熱伝導率 (W) (単位： $W/m\cdot K$) と厚み (T) (単位： mm) とが、次の式 (1) の関係を満たす熱伝導性シートとすることができる。

$$0 < T \leq 0.21W - 0.26 \quad \dots \quad \text{式 (1)}$$

絶縁熱伝導層について、熱伝導率 (W) (単位： $W/m\cdot K$) と厚み (T) (単位： mm) とが式 (1) を満たすものとすれば、熱伝導率の高い熱伝導性シートとすることができる。

[0020] 前記絶縁熱伝導層の厚みは黒鉛配向熱伝導層の厚みよりも薄くすることができる。

絶縁熱伝導層の方の厚みを薄くすることで、熱伝導性シートの熱伝導率の低下を抑えることができる。また、相対的に厚くなる黒鉛配向熱伝導層を確実に圧縮して熱抵抗を低下させることができる。

[0021] 前記黒鉛配向熱伝導層にはアスペクト比が2以下の熱伝導性充填材を含ませることができる。

黒鉛配向熱伝導層にアスペクト比が2以下の熱伝導性充填材を含むことで、扁形黒鉛粉末を単独で充填させた場合に比べて、扁形黒鉛粉末とそれ以外の熱伝導性充填材の両者を高充填させることができる。そのため、高い熱伝導性を得ることができる。

発明の効果

[0022] 本発明の熱伝導性シートによれば、高い熱伝導性とともにも絶縁性を併せ持つ熱伝導性シートである。また、本発明の熱伝導性シートによれば、被着体に固定し易く取扱い性に優れている。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]表面積頻度による扁形黒鉛粉末の粒度分布を示すグラフ図である。

[図2]針入度とE硬度の関係を示すグラフ図である。

[図3]熱伝導性シートの熱伝導率と絶縁熱伝導層の厚みとの関係を示すグラフ図である。

[図4]絶縁熱伝導層の厚みと熱伝導率の相関を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0024] 実施形態に即してさらに詳しく説明する。なお、各実施形態において同一の材質、組成、製法、作用、効果等については重複説明を省略する。

[0025] 第1実施形態： 第1実施形態として示す熱伝導性シートは、シート状に形成された黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層とが積層した構成からなる。

[0026] <黒鉛配向熱伝導層>

黒鉛配向熱伝導層は、高分子マトリクスとなる液状の高分子組成物に、扁形黒鉛粉末や、扁形黒鉛粉末以外の熱伝導性充填材を配合した混合組成物を硬化してシート状に形成した層であり、扁形黒鉛粉末は、その扁平な面（扁形面）が高分子マトリクス中でシートの厚み方向に配向している。この扁形黒鉛粉末の厚み方向の配向をより具体的に説明すると、シートの厚み方向に対して扁形面のなす角度が30°未満の扁形黒鉛粉末の数の割合が50%を超える状態にあることをいう。

[0027] 黒鉛配向熱伝導層の硬さは、アメリカ材料試験協会で採用されているAS

TM D 2 2 4 0に規定されるタイプ〇〇デュロメータ硬さ（以下「〇〇硬度」という。）で10～80とすることが好ましい。

[0028] 〇〇硬度が80を超える場合は、実際の使用時に、黒鉛配向熱伝導層の圧縮性が悪化するため、積層した絶縁熱伝導層が過剰に圧縮されて絶縁熱伝導層が想定よりも薄厚になるまで潰されることや、その変形に伴う亀裂の発生などに起因して絶縁性が低下するおそれがある。絶縁熱伝導層をより硬質にすれば絶縁性の低下は抑制できるが、そうすると熱伝導性シート全体が硬くなり、発熱体や放熱体の形状への追従性が悪化し、発熱体や放熱体と熱伝導性シートとの密着性が低下して熱伝導性が低下するおそれがある。それに対して〇〇硬度が80以下の場合には、絶縁熱伝導層に対する過剰圧縮のおそれが少なく、発熱体や放熱体の形状に沿って熱伝導性シートが良好に追従するため、発熱体や放熱体と熱伝導性シートとの密着性を十分に確保することができる。

[0029] そうした一方で、〇〇硬度が10未満の場合には、形状の保持が難しいことから圧縮により黒鉛の配向が乱れ、熱伝導性が損なわれるおそれがある。〇〇硬度が10以上であれば、形状が保持され易くなり取扱い性が向上する。

[0030] なお、黒鉛配向熱伝導層の硬さは、扁形黒鉛粉末や熱伝導性充填材の充填量を高めることによって硬くなるため、黒鉛配向熱伝導層の硬さを好ましい範囲にするために、高分子マトリクスには黒鉛配向熱伝導層としたときの所望の硬さよりも柔らかいものを選択する。

[0031] 黒鉛配向熱伝導層の厚みは、0.25～10mmとすることが好ましい。厚みが0.25mm未満では、金型内で扁形黒鉛粉末を配向させる際に、金型によって扁形黒鉛粉末の回転のための空間が不十分になり、回転が阻害されることで配向が不十分となるおそれがある。一方、10mmを超える場合には、熱抵抗が大きくなるおそれがある。

[0032] 黒鉛配向熱伝導層の厚み方向、即ち、扁形黒鉛粉末の配向方向の熱伝導率は、 $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上で $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下の範囲とすることができる。熱

伝導率は大きいほど良いが、絶縁熱伝導層の熱伝導率に対してその差が大きくなるに従って熱伝導性シートの熱伝導率を高め難くなる傾向がある。そのため、 $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ を超えると絶縁熱伝導層に対する熱伝導率差が大きくなりすぎ、黒鉛配向熱伝導層の熱伝導率を高めても、熱伝導性シートの熱伝導率がほとんど変わらなくなるからである。この熱伝導率は、後に説明する実験例の方法を用いて算出することができる。なお、本発明において単に熱伝導率という場合には、断りのない限りシートの厚み方向（扁形黒鉛粉末の配向方向）の熱伝導率をいうものとする。

[0033] 黒鉛配向熱伝導層は、配向した扁形黒鉛粉末を含有するため導電性を備える。その導電性の指標としては、体積抵抗率が $500\sim 10000\ \Omega\cdot\text{cm}$ であることが好ましい。導電性と熱伝導率は、ある程度相関があり、導電性が $500\sim 10000\ \Omega\cdot\text{cm}$ の範囲にある黒鉛配向熱伝導層は、高い熱伝導率を備えるためである。体積抵抗率は、黒鉛配向熱伝導層を金メッキした金属板に挟み、初期厚みを10%に圧縮したときの抵抗値をテスターで測定して求めることができる。なお、黒鉛配向熱伝導層についての後述する絶縁破壊電圧は 0 kV/mm である。

[0034] 次に黒鉛配向熱伝導層を構成する各成分について説明する。

[0035] 高分子マトリクス：

高分子マトリクスは、樹脂やゴム等の高分子であり、好ましくは主剤と硬化剤のような混合系からなる液状の高分子組成物を硬化して形成したものとすることができる。したがってこの高分子組成物は、例えば、未架橋ゴムと架橋剤を含むものであったり、架橋剤を含む未架橋ゴムと架橋促進剤を含むものであったりすることができる。また、その硬化反応は常温硬化であっても熱硬化であっても良い。高分子マトリクスがシリコーンゴムであれば、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンとオルガノヒドロジェンポリシロキサンなどが例示できる。また、ポリエステル系熱可塑性エラストマーであれば、ジオールとジカルボン酸とすることができ、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーであれば、ジイソシアネートとジオールとすることができる。

このような高分子組成物（硬化前高分子マトリクス）の中でも、硬化後の高分子マトリクスが特に柔軟であり、熱伝導性充填材の充填性が良い付加反応型のシリコンゴムを用いることが好ましい。

[0036] 扁形黒鉛粉末：

高分子マトリクスの中に含ませる扁形黒鉛粉末は、鱗片状や扁平状等の扁形した黒鉛粉末を含むものである。扁形黒鉛粉末はグラファイトの結晶面が面方向に広がっており、その面内において等方的に極めて高い熱伝導率を備える。そのため、その面方向を所定の方向に揃えることで、特定方向の熱伝導率を高めることができる。

[0037] この黒鉛としては天然黒鉛や人造黒鉛が挙げられるが、高分子フィルムの熱分解により作製された人造黒鉛シート（以下「フィルム熱分解シート」と略記する）を粉砕した扁形黒鉛粉末を用いることが好ましい。フィルム熱分解シートは、特にシート面方向への熱伝導率が高く、これを粉砕した扁形黒鉛粉末も極めて高い熱伝導率を有しているためである。

[0038] フィルム熱分解シートは高分子フィルムを不活性ガス下で2400℃～3000℃の高温で焼成することで得ることができる。焼成は1段階でも良く、2段階以上に分けて行ってもよい。不活性ガスは特に限定されないが、窒素やアルゴンが好適である。

[0039] 黒鉛化する高分子フィルムは、特に限定されないがポリイミド等の芳香族高分子を用いることが好ましい。グラファイト構造が発達した熱伝導性の高い黒鉛フィルムを得ることができるからである。高分子フィルムの厚さは、求める扁形黒鉛粉末の厚さに応じて選択することができるが、400μm以下とすることが好ましく、10～200μmとすることがより好ましい。但し、黒鉛を粉砕するときに黒鉛の層間で剥離が起こり得るため、得られる扁形黒鉛粉末の厚さは高分子フィルムの厚さよりも薄くなることもある。

[0040] フィルム熱分解シートの粉砕方法は特に限定されないが、例えば、ボールミル法、ナノマイザ法、ジェットミル法、ピンミル法などで粉砕することができる。刃でせん断する方法で予め大きめの扁形黒鉛粉末を製造しておくこ

とは好ましい。天然黒鉛を利用する場合は、所定のアスペクト比の黒鉛を扁形状に加工する。扁形黒鉛粉末は、製法が同じ一種の扁形黒鉛粉末を単独で使用しても、製法や由来の異なる複数の扁形黒鉛粉末を混合して使用してもよい。また、粒度分布の異なる扁形黒鉛粉末どうしを混合しても良い。

[0041] 扁形黒鉛粉末のアスペクト比は2を超えることが好ましい。アスペクト比が2以下では、扁形黒鉛粉末を特定方向に配向させることが困難で熱伝導性を高め難いためである。より好ましくはアスペクト比が5以上である。なお、ここでいうアスペクト比は扁形黒鉛粉末の「扁形面の長軸の長さ／厚み」の値である。

[0042] 扁形黒鉛粉末の比表面積は、 $0.70 \sim 1.50 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.85 \sim 1.50 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。比表面積は粒径とも密接に関連しており、比表面積が $0.70 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、大粒径の扁形黒鉛粉末が相対的に多くなりすぎ配向が乱れるおそれがある。また、 $800 \mu\text{m}$ 以上の大粒径の扁形黒鉛粉末の割合が多くなり粘度が高くなる傾向がある。このことは、逆に言えば、所望の粘度に調整する場合に大粒径の扁形黒鉛粉末では高充填し難くいということである。

[0043] 一般に、扁形黒鉛粉末の粒径が大きいほど熱伝導性を高めやすいと考えがちであるが、充填量や配向性を考慮すると扁形黒鉛粉末の粒径が大きいものは熱伝導性を高め難いのが実情である。一方、比表面積が $1.50 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合については、微粉末が増えることから、やはり粘度が高くなる傾向があり、扁形黒鉛粉末を高充填することが困難で熱伝導性を高め難い。 $0.85 \sim 1.50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲をより好ましいとしたのは、扁形黒鉛粉末の充填量と配向性を高めて熱伝導率を高くすることができるからである。なお、ここで比表面積は、BET多点法による値を採用することができる。

[0044] 扁形黒鉛粉末の性状については、表面積頻度で表す粒度分布で見ることができる。表面積頻度による粒度分布とは、レーザ回折・散乱方式粒度分布測定装置により乾式法で測定し、面積基準で粒度の統計をとることで得られた粒度分布である。

[0045] 高分子マトリクス中に扁形黒鉛粉末を高充填し易く熱伝導性を高めることができる扁形黒鉛粉末は、この粒度分布において、 $20\sim 400\ \mu\text{m}$ の範囲にピークを有し、 $20\sim 150\ \mu\text{m}$ 範囲の表面積頻度の最大点P1と、 $200\sim 400\ \mu\text{m}$ 範囲の表面積頻度の最大点P2とを比較したとき、その比である $P2/P1$ の値が $0.2\sim 2.0$ の範囲であることが好ましい。 $P2/P1$ が $0.2\sim 2.0$ であれば、 $20\sim 150\ \mu\text{m}$ と $200\sim 400\ \mu\text{m}$ という離れた粒径の扁形黒鉛粉末の比率が所定の範囲内にあることを示し、 $20\sim 150\ \mu\text{m}$ の扁形黒鉛粉末と、 $200\sim 400\ \mu\text{m}$ の扁形黒鉛粉末とを所定量含むことを意味する。

[0046] 前記比が 0.2 未満の場合には、 $20\sim 150\ \mu\text{m}$ の扁形黒鉛粉末の割合が多いことを示すが、微粉末が増えて高充填し難く熱伝導性を高め難くなる。一方、前記比が 2.0 を超える場合にも、相対的に大粒径の扁形黒鉛粉末が多くなり、高充填し難く熱伝導性を高め難くなる。

[0047] この表面積頻度で表した粒度分布において、 $800\ \mu\text{m}$ 以上となる扁形黒鉛粉末の割合が 0.1% 以下であることが好ましい。 $800\ \mu\text{m}$ 以上の扁形黒鉛粉末は配向を乱すおそれが高く、こうした扁形黒鉛粉末が表面積頻度で 0.1% を超えて含まれる場合には、配向の乱れに起因する熱伝導性の悪化のおそれが高まるからである。

[0048] 扁形黒鉛粉末の含有量は、高分子マトリクス 100 質量部に対して $75\sim 105$ 質量部であることが好ましい。 75 質量部未満では熱伝導性を高め難く、 105 質量部を超えると、混合組成物の粘度が高くなり配向性が悪くなるおそれがある。

[0049] 熱伝導性充填材：

熱伝導性充填材は、黒鉛配向熱伝導層において扁形黒鉛粉末とは別に含有されることが好ましく、扁形黒鉛粉末とともに高分子マトリクスに熱伝導性を付与する材料である。特にアスペクト比が 2 以下の熱伝導性充填材が含まれることが好ましい。

[0050] 扁形黒鉛粉末がシートの厚み方向に配向し、かつ好ましくはこれ以外の熱

伝導性充填材、より好ましくはアスペクト比が小さい熱伝導性充填材を含むことで、配向した扁形黒鉛粉末の面どうしの隙間に熱伝導性充填材が好適に介在し、熱伝導率の高い黒鉛配向熱伝導層が得られる。

[0051] 熱伝導性充填材には、例えば、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物などの球状や不定形の粉末、球状黒鉛などが挙げられる。金属としては、アルミニウム、銅、ニッケルなど、金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、石英など、金属窒化物としては、窒化ホウ素、及び窒化アルミニウムなどを例示することができる。また、金属炭化物としては、炭化ケイ素が挙げられ、金属水酸化物としては、水酸化アルミニウムが挙げられる。これらの熱伝導性充填材の中でも、酸化アルミニウムやアルミニウムは、熱伝導率が高く、球状のものが入手しやすい点で好ましく、水酸化アルミニウムは入手し易く熱伝導性シートの難燃性を高めることができる点で好ましい。

[0052] このような熱伝導性充填材は、アスペクト比が2以下であることが好ましい。アスペクト比が2を超えると、粘度が上昇しやすく高充填し難いためである。こうした理由から、熱伝導性充填材の形状は球状であることが好ましい。

[0053] 熱伝導性充填材の平均粒径は0.5～35 μm であることが好ましい。平均粒径が35 μm を超えると、扁形黒鉛粉末の大きさに近づきその扁形黒鉛粉末の配向を乱すおそれがある。一方、平均粒径が0.5 μm 未満の熱伝導性充填材は、比表面積が大きくなるため粘度が上昇しやすく高充填し難くなる。但し、充填性に悪影響がない場合は、0.5 μm 未満の熱伝導性充填材を含んでもよい。熱伝導性充填材の平均粒径は、レーザ回折散乱法（JIS R 1629）により測定した粒度分布の体積平均粒径で示すことができる。

[0054] 熱伝導性充填材は、高分子マトリクス100質量部に対して、250～700質量部の範囲で添加することが好ましく、350～600質量部の範囲で添加することがより好ましい。250質量部未満の場合には、扁形黒鉛粒子どうしの隙間に介在する量が不足し熱伝導性が悪くなるおそれがある。一

方、700質量部を超えても、熱伝導性を高める効果が上がることがなくなり、かえって扁形黒鉛粉末による熱伝導を阻害するおそれがある。そして350～600質量部の範囲では、熱伝導性に優れ混合組成物の粘度も好適である。

[0055] 添加剤：

熱伝導性シートとしての機能を損なわない範囲で種々の添加剤を含ませることができる。例えば、可塑剤、分散剤、カップリング剤、粘着剤などの有機成分を含んでも良い。またその他の成分として難燃剤、酸化防止剤、着色剤などを適宜添加してもよい。

[0056] 黒鉛配向熱伝導層は、扁形黒鉛粉末とともに熱伝導性充填材を含むことで黒鉛の含有量が比較的少ない柔軟性とシート表面のタック性に優れたシートとすることができる。そのため、発熱体と放熱体との間に挟んで加圧しても、圧縮応力が小さく、基板が歪んだり過剰な圧力がかかったりするおそれが低い。また、黒鉛配向熱伝導層の表面を熱伝導性シートの表面に露出させれば、発熱体や放熱体に固定しやすく作業性に優れた熱伝導性シートとなる。さらに、絶縁熱伝導層と積層する際に黒鉛配向熱伝導層がタック性を有しているため、接着層を設けることなく絶縁熱伝導層と一体化しやすい。よって、接着層を設けるコストがかからず、接着層によって熱伝導性が低下する懸念もない。

[0057] <絶縁熱伝導層>

絶縁熱伝導層は、高分子マトリクスとなる液状の高分子組成物に、絶縁性熱伝導性充填材を配合した混合組成物を硬化してシート状に形成した層であり、絶縁性を有し、黒鉛配向熱伝導層と積層した熱伝導性シートに対して絶縁性を付与している。

このように絶縁熱伝導層は熱伝導性シートに絶縁性を付与するため、所定の絶縁破壊電圧を備えていることが好ましい。絶縁破壊電圧とは、2つの電極の間に電気絶縁性を有する試料を挟み込んだ後、電圧を徐々に上げていくと電流が急激に増加し、試料の一部が溶けて孔が空いたり炭化したりして通

電するようになる際の電圧をいい、より具体的には、JIS K6249に基づき、耐電圧試験器（TOS8650、菊水電子工業株式会社製）を用いて測定した絶縁破壊電圧で3kV/mm以上であることが好ましく、5kV/mm以上であることがより好ましい。

[0058] 高分子マトリクスに絶縁性熱伝導性充填材が配合された絶縁熱伝導層は、黒鉛配向熱伝導層よりも硬く、且つASTM D2240で規定されるタイプE硬さ（以下「E硬度」という。）で70以下であり、かつ20以上であることが好ましい。

[0059] 絶縁熱伝導層の硬さが、黒鉛配向熱伝導層よりも柔らかい場合には、実際の使用時に絶縁熱伝導層が過剰に圧縮されて絶縁性が損なわれるおそれがある。一方、絶縁熱伝導層の硬さがE硬度70を超えると、硬さの上昇により被着体との間の密着性が悪化し熱抵抗の増加が懸念される。

[0060] また、絶縁熱伝導層の硬さをE硬度で20以上とすれば、強度のある絶縁熱伝導層とすることができ、圧縮されても安定した絶縁性を保持できる。そして、被着体へ追従する柔軟性も合わせ持つため熱抵抗を低くすることができる。

[0061] 絶縁熱伝導層の厚みは0.15～1.5mmとすることが好ましく、0.25～1.5mmとすることがより好ましい。厚みが0.15mm未満では、ピンホールができるおそれがあるとともに、薄すぎて絶縁性が損なわれるおそれがある。一方、厚みが1.5mmを超えると、絶縁熱伝導層による熱伝達障害の影響が大きくなるおそれがある。また、厚みが0.25mm以上であれば絶縁破壊電圧が高く安定した絶縁性が得られる。

[0062] 絶縁熱伝導層の熱伝導率は2W/m·K以上で7W/m·K未満であることが好ましく、5W/m·K以上で7W/m·K未満であることがより好ましい。熱伝導率が2W/m·K未満の場合には、熱伝導性シートの熱伝導率を大きく下げてしまうおそれがある。一方、7W/m·K以上とすると含有させる絶縁性熱伝導性充填材の量が多くなることで絶縁熱伝導層が脆くなり、圧縮や変形によって絶縁性が損なわれるおそれがある。5W/m·K以上

で $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満とすることで熱伝導率の低下を少なくすることができる。

[0063] 別途断りのない限り絶縁熱伝導層の熱伝導率も、厚み方向の熱伝導率を示すものとする。例えば窒化硼素など形状異方性のある絶縁性熱伝導性充填材の長軸を厚み方向に配向することすることで、厚み方向の熱伝導率を高めることができる。一方、形状異方性のない球状等の絶縁性熱伝導性充填材を配合した場合には、絶縁熱伝導層は等方的な熱伝導率を有するものとなる。

[0064] 絶縁熱伝導層の熱伝導率 (W) (単位: $W/m\cdot K$) と厚み (T) (単位: mm) との間には次の式 (1) の関係を満たすことが好ましい。

$$0 < T \leq 0.21W - 0.26 \quad \dots \quad \text{式 (1)}$$

この関係式を満たす場合には、高い熱伝導率を備える熱伝導性シートとすることができる。

[0065] 絶縁熱伝導層を構成する各成分のうち、高分子マトリクスや添加剤については黒鉛配向熱伝導層で説明した種類の材質を用いることができる。こうして例示した高分子マトリクスの中で、黒鉛配向熱伝導層に採用した高分子マトリクスと同一の高分子マトリクスを絶縁熱伝導層にも用いることができ、その場合は、化学構造が同じであるため黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層との密着性に優れた熱伝導性シートとすることができる。また、使用する材料が共通し生産管理が容易になるというメリットがある。

[0066] そうした一方で、黒鉛配向熱伝導層に採用した高分子マトリクスとは異なる材料の高分子マトリクスを採用して絶縁熱伝導層に用いることもできる。例えば放熱体に接触させる側の層にはシリコンを用い、基板などの電子機器に接触させる側の層には非シリコン系材料を用いることで、基板側へのシリコンのブリードアウトを抑制し、低分子シロキサンの蒸散を低減することができる。別の例としては、被着体の素材に応じてそれぞれの被着体に密着し易い材質の高分子マトリクスを選択したりするなど、被着体ごとに対応した材質を黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層のそれぞれの層で選択することができる。

- [0067] 絶縁性熱伝導性充填材は、絶縁熱伝導層において高分子マトリクスに熱伝導性を付与する材料であり、黒鉛配向熱伝導層で説明した種類の材質のうち絶縁性のある材料を絶縁熱伝導層にも用いることができる。
- [0068] こうした絶縁性熱伝導性充填材の中でも、熱伝導率が高く、球状である点で酸化アルミニウムが好ましく、熱伝導性シートの難燃性を高めることができる点で水酸化アルミニウムが好ましい。球状のものは粘度が上昇し難く、高充填し易い。酸化アルミニウムや水酸化アルミニウムは、入手の容易さの観点からも好ましい。
- [0069] 絶縁性熱伝導性充填材の平均粒径は0.5～50 μm であることが好ましい。平均粒径が50 μm を超えると、成形性が著しく低下する。一方、平均粒径が0.5 μm 未満の熱伝導性充填材は、比表面積が大きくなるため粘度が上昇し易く高充填し難くなる。但し、充填性に悪影響がない場合は、0.5 μm 未満の熱伝導性充填材を含んでもよい。
- [0070] 絶縁性熱伝導性充填材は、高分子マトリクス100質量部に対して、300～2000質量部の範囲で添加することが好ましく、500～2000質量部の範囲で添加することがより好ましい。300質量部未満の場合には、熱伝導性が低くなるおそれがある。一方、2000質量部を超えても、熱伝導性を高める効果に乏しく、かえって成形性が低下することにより薄い絶縁熱伝導層の形成が困難になる。そして500～1500質量部の範囲では、熱伝導性に優れ、硬化して絶縁熱伝導層とする前の液状組成物の粘度も好適である。
- [0071] 絶縁熱伝導層は、絶縁性熱伝導性充填材を含み扁平黒鉛粉末を含まないことで、熱伝導性があり絶縁性の高いシートとすることができる。そのため、熱伝導性シートに絶縁性を付与することができる。また、黒鉛配向熱伝導層よりも硬い一方である程度の柔らかさを有するため、発熱体と放熱体との間に挟んで加圧しても、黒鉛配向熱伝導層ほどには潰されにくく絶縁性を保持し易い一方で、被着体への密着性も高い。
- [0072] <熱伝導性シート>

黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層とを積層した熱伝導性シートは以下の性質を備える。

まず、熱伝導性シートの熱伝導率は、 $3 \sim 30 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 程度であり、 $10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上が好ましい。 $10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であれば熱伝導性シートとして要求される熱伝導性を備えるからである。

[0073] 黒鉛配向熱伝導層の好ましい熱伝導率は $7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上で $30 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下であり、絶縁熱伝導層の好ましい熱伝導率は $2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上で $7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 未満であるが、両者の熱伝導率の差は小さい方が好ましい。熱伝導率差が大きくなるに従って熱伝導性シートの熱伝導率を高め難くなる傾向があるため、黒鉛配向熱伝導層の絶縁熱伝導層に対する熱伝導率差が大きくなりすぎると、黒鉛配向熱伝導層の熱伝導率を高めても、熱伝導性シートの熱伝導率はほとんど変わらなくなるからである。こうした観点から黒鉛配向熱伝導層の熱伝導率を絶縁熱伝導層の熱伝導率に対する比率でみると5倍以下であることが好ましい。

[0074] 熱伝導性シートは上述の熱伝導率を有する一方で所定の絶縁性も備える。具体的には、 5 kV/mm 以上となる絶縁破壊電圧を備える絶縁熱伝導層を有することで、熱伝導性シートの絶縁破壊電圧もまた 5 kV/mm 以上とすることができる。

[0075] 黒鉛配向熱伝導層の厚みと絶縁熱伝導層の厚みの比は、黒鉛配向熱伝導層の厚みを1としたときに、絶縁熱伝導層の厚みは、 $1 \sim 0.015$ の範囲である。“黒鉛配向熱伝導層の厚み”：“絶縁熱伝導層の厚み” $= 1 : 1$ を超えて絶縁熱伝導層を厚くすると、熱伝導性シートの熱伝導率に対して、絶縁熱伝導層の寄与が大きくなり、熱伝導率が低くなるおそれがある。一方、この比が $1 : 0.015$ を超えて絶縁熱伝導層を薄くすると、絶縁性が低下するか、黒鉛配向熱伝導層が厚くなり熱抵抗が大きくなりすぎるおそれがある。

[0076] <熱伝導性シートの製造方法>

熱伝導性シートの製造方法の一例として、黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層とを別々に製造し、それらを貼合せる方法がある。

- [0077] 黒鉛配向熱伝導層を製造するには、第1に、液状の高分子組成物と扁形黒鉛粉末、熱伝導性充填材を含む混合組成物を磁場に置き、扁形黒鉛粉末を磁場に沿って配向させた後、高分子組成物を硬化させることで黒鉛配向熱伝導層を得る磁場配向製法が挙げられる。
- [0078] 液状の高分子組成物に扁形黒鉛粉末と熱伝導性充填材とを均質に分散させた混合組成物を構成する各成分は、高分子組成物100質量部に対し、扁形黒鉛粉末75～105質量部と、熱伝導性充填材250～700質量部とを含むことが好ましい。この添加割合を体積%に換算すると、高分子組成物30～50体積%に対して、扁形黒鉛粉末10～25体積%、熱伝導性充填材25～60体積%におよそ相当する。これに適宜、添加剤等を含ませることができる。
- [0079] 磁場配向させるために、混合組成物の粘度は、10～300 Pa・sであることが好ましい。10 Pa・s未満では扁形黒鉛粉末や熱伝導性充填材が沈降するおそれがあり、300 Pa・sを超えると流動性が低すぎて磁場で扁形黒鉛粉末が配向しないか、配向に時間がかかりすぎるためである。しかしながら、沈降し難い熱伝導性充填材を用いたり、沈降防止剤等の添加剤を組合せたりすることによって10 Pa・s未満にできる場合もある。
- [0080] 磁場配向製法において、磁力線を印加するための磁力線発生源としては、超電導磁石、永久磁石、電磁石、コイル等が挙げられるが、高い磁束密度の磁場を発生することができる点で超電導磁石が好ましい。これらの磁力線発生源から発生する磁場の磁束密度は、好ましくは1～30テスラである。この磁束密度が1テスラ未満であると、扁形黒鉛粉末を配向させることが難しくなる。一方、30テスラを超える磁束密度は実用上得られにくい。
- [0081] 磁場配向製法において得られた成形体は、そのまま黒鉛配向熱伝導層として用いても良いし、スライスやカットを行い最終的な形状に加工してもよい。金型で成形された黒鉛配向熱伝導層は、シートの表面に高分子マトリクスからなる極薄いスキン層が形成されることがある。このスキン層は扁形黒鉛粉末や熱伝導性充填材の脱落を抑制する効果がある。

[0082] 黒鉛配向熱伝導層を製造するには、第2に、混合組成物に剪断力をかけて薄板状にした予備的シートを製造し、これを複数枚積層して硬化させた積層ブロックを製造し、そしてその積層ブロックを裁断する積層スライス製法がある。

[0083] 積層スライス製法は、まず、液状の高分子組成物に扁形黒鉛粉末と熱伝導性充填材、必要により種々の添加剤を混入し攪拌し、混入させた固形物が均質に分散した混合組成物を調製する。混合組成物は、シート状に伸長させるときに剪断力がかかるように比較的高粘度である $10 \sim 1,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

[0084] 次に、混合組成物に対して剪断力を付与しながら平たく伸長させてシート状に成形する。剪断力をかけることで、扁形黒鉛粉末をシートの平面と平行な方向に配向させることができる。シートの成形手段として、例えば、バーコータやドクターブレード等の塗布用アプリケーションタ、もしくは、押出成形やノズルからの吐出等により、基材フィルム上に混合組成物を塗工する方法が挙げられる。このときのシート厚は $50 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。こうして予備的シートを得ることができる。この予備的シートは、シート面方向と扁形黒鉛粉末の配向方向が同一となっている。

[0085] そして、この予備的シートを複数枚重ねて積層した後、紫外線照射や熱プレス等の高分子組成物を硬化させるための適切な硬化手段を用いて混合組成物を硬化させて積層ブロックを形成する。最後に、扁形黒鉛粉末の配向方向と直交する方向に積層ブロックを切断し、シート状の黒鉛配向熱伝導層を得る。

[0086] 第1の磁場配向製法と第2の積層スライス製法とを比較する。

積層スライス製法では、柔軟で薄い黒鉛配向熱伝導層の作製が難しい。例えば00硬度が50以下程度の場合は可能な限り鋭い刃を用いても、シートが柔らかすぎるためスライスによる押圧力でシートの変形が大きく、品質のよい薄膜シートを得ることが困難である。この問題への対策として冷凍してスライスする方法が挙げられる。しかし、冷凍する方法は例えばアクリルゲ

ルなどでは有効であるが、シリコンを高分子マトリクスとするシートでは、 -40° に冷凍しても硬さがほとんど変わらないため、スライス時の硬さを改善できない。さらに低温まで（実際には -60° 程度まで）冷やせば硬くすることができるが、 -40° を超えて低い温度まで冷やすためには特殊な装置が必要となり、またスライス時の摩擦熱で冷却が阻害されることなども加味すると現実的には採用が難しい。

[0087] また、熱伝導性シートは、一般に被着体どうしの確実な密着と熱抵抗を下げる目的で10～40%程度圧縮して使用される。このとき熱伝導性シートが柔軟であれば圧縮のための応力が小さくなるため、応力によって被着体である基板が歪むおそれが低くなる。ところが積層スライス製法では、硬さの制限を受けるため、非常に柔軟な熱伝導性シートを得ることが難しい。

[0088] 加えて、積層スライス製法では、熱伝導性シートの面方向の物性や熱伝導性に異方性が発生するという問題や、表面の粘着性が損なわれるため、被着体に固定しにくく作業性が悪いという問題がある。また、積層して貼り合わせる工程やスライスする工程が増えるため、コストアップの要因ともなる。さらに、熱伝導性シートを発熱体と放熱体の間に配置する際に、シートどうしの貼り合せ面が倒れ込む方向に加圧力が働き、この結果、貼り合せ面が剥がれたり扁形黒鉛粉末どうしが剥離したりするおそれがある。

[0089] こうした積層スライス製法と比較して磁場配向製法では、扁形黒鉛粉末の扁平な面の法線方向が、熱伝導性シートの面方向に対して平行であるというだけでなく、この扁形面どうしはそれぞれランダムな方向を向くという特性がある。積層スライス製法では扁形黒鉛粉末の扁形面の法線方向が、熱伝導性シートの面方向に対して平行であり、かつ、この扁形面どうしも平行である。即ち、磁場配向製法による扁形黒鉛粉末の配向は、扁形黒鉛の扁形面どうしが重なり合う場合も重なり合わない場合もあるため、扁形黒鉛の扁形面どうしが剥離し難い性質を有している。そのため、シートの面方向には等方的に熱を伝えることができる。また、複数のシートを貼り合わせた貼り合せ面を備えないため、その貼り合せ面が剥離し易いといった問題も生じない。

さらに、絶縁熱伝導層と積層する際には表面に粘着性がある方が好ましいが、そうした粘着性のある表面を形成し易い。したがって、以上のような理由から、磁場配向製法により製造する方が好ましい。

[0090] なお、磁場配向製法でも積層スライス製法でも、配向方向に垂直な平面でスライスやカットをすることで、カット面に扁形黒鉛粉末や熱伝導性充填材が表出するため、これらの扁形黒鉛粉末や熱伝導性充填材が被着体に広い面積で接触するため、熱伝導性を高めることができる。

[0091] 次に絶縁熱伝導層の製造方法について説明する。

絶縁熱伝導層は、液状の高分子組成物と、熱伝導性充填材を含む混合組成物を調製し、次いで高分子組成物を硬化させる。混合組成物を構成する各成分は、高分子組成物100質量部に対し、熱伝導性充填材300～2000質量部を含むことが好ましい。この添加割合を体積%に換算すると、高分子組成物中で熱伝導性充填材およそ50～90体積%に相当する。これに適宜添加剤等を含ませることができる。

[0092] 絶縁熱伝導層の成形方法としては、バーコータ法、ドクターブレード法、押出成形法（Tダイ法等）、カレンダー成形法、プレス成形法、注型法等が挙げられる。したがって、混合組成物の粘度は、これらの方法で薄膜を形成できる範囲とすることが好ましい。

[0093] 黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層との貼合せは、黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層の少なくとも一方が高分子マトリクスに由来する粘着性を備えていればそのまま貼合せることによって一体化することができる。この貼り合わせの観点からは、黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層の両方に粘着性があることが好ましい。黒鉛配向熱伝導層も絶縁熱伝導層も所定の柔らかさを有することから、その表面もそのまま互いに貼り合わせすることができる程度に粘着性がある場合が多いが、こうした粘着性がない場合には、粘着剤等を介して積層することもできる。

[0094] 熱伝導性シートの製造方法の別の例としては、黒鉛配向熱伝導層をまずシート状に形成し、その上に絶縁熱伝導層となる混合組成物を塗布してその高

分子組成物を硬化させる方法がある。この製造方法によれば、黒鉛配向熱伝導層の表面で絶縁熱伝導層を硬化させるため、両者を貼り合わせる手順を省略することができる。

なお、これらの製造方法は一例であって、これら以外に公知の製造方法を採用することもできる。

[0095] 第2実施形態： 第2実施形態として示す熱伝導性シートは、黒鉛配向熱伝導層の両面に絶縁熱伝導層が積層したシート状の熱伝導性シートである。本実施形態によれば、導電性粉末である黒鉛を含む黒鉛配向熱伝導層が絶縁熱伝導層で挟まれるため、黒鉛の脱落を防ぎ、回路の短絡を抑制することができる。

[0096] 第3実施形態： 第3実施形態として示す熱伝導性シートは、絶縁熱伝導層の両面に黒鉛配向熱伝導層が積層したシート状の熱伝導性シートである。絶縁熱伝導層を上述の積層スライス製法で作製すれば表面のタック性を低減することができるが、こうした滑り性の良い表面を両面に備えた熱伝導性シートとすることができる。

[0097] 各実施形態の特徴的な構成は、不具合のない範囲で組合せることができ、例えば、第1実施形態で示した熱伝導性シート2枚を積層するような構成とすることもできる。

実施例

[0098] より具体的な実施例を示して本発明をさらに説明する。

扁形黒鉛粉末の作製：

厚さ25 μm のポリイミドフィルムをアルゴンガス雰囲気中、2600℃で4時間熱処理し、厚さ約17 μm の黒鉛フィルムとした後、これをピンミルで粉砕した。粉砕の際に回転数と処理時間を変化させて粒度の異なる扁形黒鉛粉末1～4を作製した。具体的には、低回転の短時間処理で粒径の大きい扁形黒鉛粉末4を得た。次いでこれよりも回転数を高くし粉砕時間を長くして扁形黒鉛粉末3を得た。さらに扁形黒鉛粉末3よりも回転数を高くし粉砕時間を長くして扁形黒鉛粒子2を得た。そしてさらに扁形黒鉛粉末2より

も回転数を高くし粉碎時間を長くして扁形黒鉛粉末1を得た。

[0099] <扁形黒鉛粉末の粒度分布>

扁形黒鉛粉末1~4について、レーザ回折・散乱方式粒度分布測定装置LS230(BeckmanCoulter社製)を用いて粒度分布を測定した。このときドライパウダーモジュールを用いて乾式粉末を濃度3~5%になるようにバイブレータとオーガを調整し、測定時間60秒に設定して、光学モデルとしてFraunhoferを選択し、面積基準で頻度(表面積頻度)を算出した。このようにして求めた扁形黒鉛粉末1~4の粒度分布を図1に示す。

[0100] 扁形黒鉛粉末1~4を電子顕微鏡で観察すると、扁形黒鉛粉末1では約35 μ m程度の鱗片状粒子が最も多く見られた。また、扁形黒鉛粉末2では80 μ m程度の鱗片状粒子が最も多く、300 μ m程度までの鱗片状粒子も多く見られた。また、扁形黒鉛粉末3では、300~400 μ m程度の鱗片状粒子が最も多く見られ、扁形黒鉛粉末4では100~400 μ m程度の鱗片状粒子が多く見られるとともに、800 μ m以上の大きめの粒子も散見された。

[0101] <扁形黒鉛粉末の比表面積>

扁形黒鉛粉末1~4について、自動比表面積測定装置Gemini(株式会社島津製作所製)を用いて、BET多点法により比表面積を測定したところ、扁形黒鉛粉末1~4の比表面積は、それぞれ順に、2.33m²/g、1.27m²/g、0.91m²/g、0.83m²/gであった。

[0102] <扁形黒鉛粉末のアスペクト比>

扁形黒鉛粉末1~4の各扁形黒鉛粉末の形状を電子顕微鏡で観察したところ、扁形黒鉛粉末1~4の何れも長軸の長さが35~400 μ mの扁形粒子が数多く見られた。これらの扁形黒鉛粉末の厚さは約17 μ mであるため、そのアスペクト比は2~24程度である。

[0103] 黒鉛配向熱伝導層の作製：

以下に示す黒鉛配向熱伝導層1~4を作製した。

[0104] <黒鉛配向熱伝導層 1>

液状の高分子組成物として付加反応型シリコンであって、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサン（主剤）とオルガノハイドロジェンポリシロキサン（硬化剤）の混合物（比重：1.0）に、上記扁形黒鉛粉末2（比重：2.2）と扁形黒鉛粉末3（比重：2.2）、熱伝導性充填材1として粒径 $3\mu\text{m}$ でアスペクト比が略1である球状酸化アルミニウム（比重：4.0）と、熱伝導性充填材2として粒径 $10\mu\text{m}$ でアスペクト比が略1である球状酸化アルミニウム（比重：4.0）とを表1に示す割合（それぞれ質量部で示す）で配合して、この組成物が均一になるように混合攪拌した後に脱泡して黒鉛配向熱伝導層1用の混合組成物を調製した。なお、扁形黒鉛粉末と熱伝導性充填材は予めシランカップリング剤で表面処理したものをを用いた。

[0105] 続いて、この混合組成物を、金型成形でシート状に成形した。そして、磁力線をシートの厚み方向に印加するように、超電導磁石による8テスラの磁場中に10分間静置した。次に、 120°C で30分間加熱し黒鉛配向熱伝導層1を得た。この黒鉛配向熱伝導層1は厚みが 2.0mm および 10.0mm の試験片として作製した。

[0106] なお、熱伝導性充填材の平均粒径は、レーザ回折散乱法（JIS R1629）により測定した粒度分布の体積平均粒径を示したものである。また、熱伝導性充填材のアスペクト比は、電子顕微鏡で観察したものである。熱伝導性充填材1, 2および後述する熱伝導性充填材3のアスペクト比は略1.0であった。

[0107] <黒鉛配向熱伝導層 2～4>

黒鉛配向熱伝導層1を製造した際の混合組成物中の各成分の配合を変更して、黒鉛配向熱伝導層1と同様の方法で黒鉛配向熱伝導層2～4を作製した。黒鉛配向熱伝導層2～4となる混合組成物中の各成分の配合（質量部）を表1に示す。この黒鉛配向熱伝導層2～4も厚みが 2.0mm および 10.0mm の試験片として作製した。

[0108]

[表1]

		黒鉛配向 熱伝導層1	黒鉛配向 熱伝導層2	黒鉛配向 熱伝導層3	黒鉛配向 熱伝導層4
配 合	扁形黒鉛 粉末1	-	-	-	-
	扁形黒鉛 粉末2	30	30	30	30
	扁形黒鉛 粉末3	60	60	60	60
	扁形黒鉛 粉末4	-	-	-	-
	熱伝導性 充填材1	250	250	250	250
	熱伝導性 充填材2	200	-	200	200
	絶縁性 熱伝導性 充填材3	-	-	-	-
	主剤	90	90	80	80
	硬化材	10	10	20	20
	可塑剤	-	-	-	-

[0109] 絶縁熱伝導層の作製：

以下に示す絶縁熱伝導層1～8を作製した。

[0110] <絶縁熱伝導層1>

液状の高分子組成物として黒鉛配向熱伝導層1に用いたものと同じ付加反応型シリコーン（主剤および硬化剤）に、絶縁性熱伝導性充填材として前記熱伝導性充填材1と同じ粒径3 μmでアスペクト比が略1である球状酸化アルミニウム（比重：4.0）と、絶縁性熱伝導性充填材3として粒径40 μmでアスペクト比が略1である球状酸化アルミニウム（比重：4.0）とを表2で示す割合（それぞれ質量部で示す）で配合し、攪拌混合した後に脱泡して絶縁熱伝導層1用の混合組成物を調製した。絶縁性熱伝導性充填材も予めシランカップリング剤で表面処理したものをを用いた。続いて、この混合組成物を、金型成形でシート状に成形し、120℃で30分間加熱して絶縁熱伝導層1を得た。この絶縁熱伝導層1は厚みが0.10mm、0.15mm、0.25mm、0.50mm、0.75mm、10.0mmの各試験片として作製した。

[0111] <絶縁熱伝導層 2～8>

絶縁熱伝導層 1 を製造した際の混合組成物の配合を表 2 に示す配合（質量部）に変更して、絶縁熱伝導層 1 と同様の方法で絶縁熱伝導層 2～8 を作製した。絶縁熱伝導層 4，5 に添加した可塑剤は、ジメチルポリシロキサン（シリコンオイル）（粘度 100 mPa・s）である。

絶縁熱伝導層 2～8 は厚みが 0.5 mm および 1.0 mm の試験片として作製したが、絶縁熱伝導層 6 については、厚みが 0.25 mm、0.75 mm の試験片も作製した。

[0112] [表2]

		絶縁熱伝導層1	絶縁熱伝導層2	絶縁熱伝導層3	絶縁熱伝導層4	絶縁熱伝導層5	絶縁熱伝導層6	絶縁熱伝導層7	絶縁熱伝導層8
配 合	扁形黒鉛粉末1	-	-	-	-	-	-	-	-
	扁形黒鉛粉末2	-	-	-	-	-	-	-	-
	扁形黒鉛粉末3	-	-	-	-	-	-	-	-
	扁形黒鉛粉末4	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱伝導性充填材1	520	520	520	560	560	240	320	520
	熱伝導性充填材2	-	-	-	-	-	-	-	-
	絶縁性熱伝導性充填材3	780	780	780	840	840	360	480	780
	主剤	90	82	80	64	66	88	85	95
	硬化材	10	18	20	6	4	12	15	5
	可塑剤	-	-	-	30	30	-	-	-

[0113] 熱伝導性シートの作製：

以下に示す熱伝導性シート 1～21 を作製した。

[0114] <熱伝導性シート 1～19>

上記黒鉛配向熱伝導層 1～4 と、絶縁熱伝導層 1～8 から、次の表 3～5 で示すように、黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層を選択し、その選択した黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層とを積層して熱伝導性シート 1～19 を作製した。

黒鉛配向熱伝導層 1～4 と絶縁熱伝導層 1～8 は、何れも表面が微粘着性

を有しており、直接重ねるだけで容易に剥がれることはなく一体化することができる。

[0115] <熱伝導性シート20>

黒鉛配向熱伝導層1に、絶縁熱伝導層を設けなかったものを熱伝導シート20とした。

[0116] <熱伝導性シート21>

黒鉛配向熱伝導層1に、絶縁熱伝導層との比較としてのポリイミドフィルム（熱伝導率が0.16W/m・Kで、厚みが50μm）を積層したものを熱伝導性シート21とした。

[0117] [表3]

	熱伝導性シート1	熱伝導性シート2	熱伝導性シート3	熱伝導性シート4	熱伝導性シート5	熱伝導性シート6	熱伝導性シート7	熱伝導性シート8	
黒鉛配向熱伝導層のNo.	1	1	1	1	1	1	3	4	
	厚み(mm)	2	2	2	2	2	2	2	
	E硬度(換算値)	13	13	13	13	13	13	63	75
	00硬度	40	40	40	40	40	40	80	90
	針入度(μm)	147	147	147	147	147	147	14.7	7.2
熱伝導率(W/m・K)	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	
絶縁熱伝導層のNo.	1	8	2	3	5	4	2	3	
	厚み(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	E硬度	40	10	70	80	18	25	70	80
	00硬度(換算値)	62	38	86	94	44	50	86	94
	針入度(μm)	12.3	69.9	6.1	5.1	33.4	22.1	5.9	5.1
熱伝導率(W/m・K)	5.0	5.0	5.0	5.0	6.0	6.0	5.0	5.0	
評価	熱伝導率(W/m・K)	13.4	14.0	12.9	11.5	13.9	13.1	10.9	10.6
	熱伝導率の低下率(%)	5.0	0.7	8.5	18.4	1.4	7.1	22.7	24.8
	絶縁破壊電圧(kV/mm)	>5	0	>5	>5	4.0	>5	>5	>5
	絶縁安定性	○	○	○	○	×	○	○	○
	取扱い性	○/○	○/○	○/○	○/×	○/○	○/○	○/○	×/×
	総合	◎	×	◎	△	△	◎	◎	△

[0118]

[表4]

	熱伝導性 シート9	熱伝導性 シート10	熱伝導性 シート11	熱伝導性 シート12	熱伝導性 シート13	熱伝導性 シート14	熱伝導性 シート15
黒鉛配向熱伝導層 のNo.	1	1	2	2	2	1	1
厚み(mm)	2	2	2	2	2	2	2
E硬度(換算値)	13	13	13	13	13	13	13
OO硬度	40	40	40	40	40	40	40
針入度(μm)	147	147	147	147	147	147	147
熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	14.1	14.1	11.4	11.4	11.4	14.1	14.1
絶縁熱伝導層 のNo.	6	7	6	7	1	1	1
厚み(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	0.15
E硬度	20	40	20	40	40	40	40
OO硬度(換算値)	46	62	46	62	62	62	62
針入度(μm)	29.3	12.3	29.3	12.3	12.3	6.4	7.2
熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	1.5	2.5	1.5	2.5	5.0	5.0	5.0
熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	9.0	10.1	7.8	8.4	10.5	13.9	13.9
熱伝導率の 低下率(%)	36.2 ×	28.4 △	31.6 ×	26.3 △	7.9 ○	1.4 ○	1.4 ○
絶縁破壊電圧 (kV/mm)	>5 ○	>5 ○	>5 ○	>5 ○	>5 ○	1.5 ×	3.0 ○
絶縁安定性	○	○	○	○	○	○	○
取扱い性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
総合	△	○	△	○	◎	×	◎
評価							

[0119]

[表5]

	熱伝導性 シート16	熱伝導性 シート17	熱伝導性 シート18	熱伝導性 シート19	熱伝導性 シート20	熱伝導性 シート21	
黒鉛配向熱伝導層 のNo.	1	1	1	1	1	1	
厚み(mm)	2	2	2	2	2	2	
E硬度(換算値)	13	13	13	13	13	13	
OO硬度	40	40	40	40	40	40	
針入度(μm)	147	147	147	147	147	147	
熱伝導率 (W/m·K)	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	
絶縁熱伝導層 のNo.	6	6	1	1	なし	ポリ イミド	
厚み(mm)	0.25	0.75	0.25	0.75	-	0.050	
E硬度	20	20	40	40	-	-	
OO硬度(換算値)	46	46	62	62	-	-	
針入度(μm)	23.1	51.4	8.6	20.9	-	0	
熱伝導率 (W/m·K)	1.5	1.5	5.0	5.0	-	0.16	
評 価	熱伝導率 (W/m·K)	10.9	8.4	13.9	13.3	14.1	7.4
	熱伝導率の 低下率(%)	22.7 △	40.4 ×	1.4 ○	5.7 ○	- -	47.5 ×
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	>5 ○	>5 ○	>5 ○	>5 ○	0 ×	>5 ○
	絶縁安定性	○	○	○	○	○	○
	取扱い性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/×
	総合	○	△	◎	◎	×	×

[0120] 各種特性の試験：

<硬さの測定>

黒鉛配向熱伝導層 1～4 については、タイプ OO デュロメータを用いて厚みが 10.0 mm の試験片の OO 硬度を測定した。その結果を表 3～5 に示す。また、絶縁熱伝導層 1～8 については、タイプ E デュロメータを用いて厚みが 10.0 mm の試験片の E 硬度を測定した。その結果も表 3～5 に示す。(注：表 3～5 で示す黒鉛配向熱伝導層や絶縁熱伝導層の厚みは 10.0 mm ではないが、OO 硬度や E 硬度は原則として厚みに依存しないため 10.0 mm 厚での測定結果を記した)

[0121] なお、OO 硬度が 40～90 の試験片について E 硬度を測定したところ、OO 硬度と E 硬度との関係に相関があり、以下の近似式を得た。

$$(E \text{ 硬度}) = 1.25 \times (OO \text{ 硬度}) - 37.4$$

この近似式に基づき、OO硬度からE硬度への換算値、およびE硬度からOO硬度への換算値も表3～5に示す。

[0122] <針入度の測定>

上記硬さとは別の硬さの指標とするため針入度を測定した。より具体的には、熱機械分析装置（島津製作所製、TMA-50）にて直径0.5mmの円柱状の突起を備えた針入用プローブを用い、縦10mm×横10mmにカットした各試験片をセットした後、荷重レートを1g/min、目標荷重を0.5gとして23℃で3分間（即ち、荷重は最初の30秒で0から0.5gに上昇し、30秒から3分まで0.5gで一定である）のプローブの沈み込み深さを測定した。その結果を表3～5に示す。

[0123] この結果の一部から、実測した針入度の値と、その試験片と同じ構成で厚みが10.0mmの試験片から実測したE硬度（または実測したOO硬度から換算したE硬度）の値とを対比して図2に示す。より具体的には、厚みが2mmと0.5mmの試験片について測定した針入度の値と、その試験片と同じ構成で厚みが10.0mmの試験片のE硬度の値とをグラフ上にプロットし、それらのプロットから厚みごとの関係式（図2における2つの曲線）を導いたものである。

この図2で示すように、針入度は試験片厚みの影響を受けるが、こうした関係式を導いておけば、ある厚みの試験片の針入度を測定することで、この関係式を利用してE硬度を推測することができる。即ち、厚みが2mmや0.5mmの試験片であれば、図2で示される2つの関係式に実測した針入度を代入すればE硬度が求められる。また、厚みが2mmや0.5mm以外であっても、この両関係式と同様にして予め特定の長さに対する関係式を作成しておけば、その関係式に実測した針入度を代入してE硬度を推測することができる。

[0124] また、黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層とを積層した熱伝導性シートの針入度は、その熱伝導性シートと同じ厚みで黒鉛配向熱伝導層単独でなる試験

片の針入度と、その熱伝導性シートと同じ厚みで絶縁熱伝導層単独でなる試験片の針入度の間の値となる。

この間の値はまた、黒鉛配向熱伝導層側から測定した針入度と、絶縁熱伝導層側から測定した針入度で異なり、黒鉛配向熱伝導層よりも絶縁熱伝導層が硬ければ、絶縁熱伝導層側から測定した針入度の方が低い（硬い）値となる。

[0125] したがって、これらの知見を総合すれば、厚みが L mm の試験片の表裏両面から針入度を測定し、表面側の針入度が A μ m であり、裏面側の針入度が B μ m であり、 $A > B$ である場合に、表面側の層は、図 2 から厚みが L mm として針入度から換算した E 硬度よりも柔らかい E 硬度からなる層であることがわかり、裏面側の層は、図 2 から厚みが L mm として針入度から換算した E 硬度よりも硬い E 硬度からなる層であることがわかる。

[0126] <熱抵抗値の測定と熱伝導率の算出>

縦 10 mm \times 横 10 mm にカットした試験片を、発熱基板（発熱量 Q : 25 W）とヒートシンク（株式会社アルファ製「FH60-30」）との間に挟み、ヒートシンクに一定の荷重（ 2 kgf / cm^2 ）を加えた。このヒートシンクの上部には、冷却ファン（風量 0.01 kg / sec、風圧 49 Pa）が取り付けられており、ヒートシンク及び発熱基板には温度センサが接続されている。冷却ファンを作動させた状態で、発熱基板に通電する。通電の開始後、 5 分経過した時点で、発熱基板の温度（ T_1 ）及びヒートシンクの温度（ T_2 ）を測定し、各温度を次の式（2）に代入することにより各試験片の熱抵抗値を算出した。

$$\text{熱抵抗値 (}^\circ\text{C/W)} = (T_1 - T_2) / \text{発熱量 } Q \quad \dots \text{ 式 (2)}$$

[0127] そして次の式（3）によって熱抵抗値から熱伝導率へ換算した。

$$\text{熱抵抗値 (}^\circ\text{C/W)} = \text{熱通過方向厚み (m)} / (\text{熱通過断面積 (m}^2\text{)} \times \text{熱伝導率 (W/m} \cdot \text{K)}) \quad \dots \text{ 式 (3)}$$

こうして得た熱伝導率の値を表 3 ~ 5 に示す。

[0128] <絶縁破壊電圧の測定>

絶縁性の評価の指標となる絶縁破壊電圧を測定した。2つの電極の間に試験片を挟み込んだ後に200gの荷重をかけた状態で電圧を徐々に上げていくと、電流が急激に増加し、試験片の一部が溶けて孔が空いたり炭化したりして通電するようになるが、この際の電圧が絶縁破壊電圧である。より具体的には、JIS K6249に基づき、耐電圧試験器（TOS8650、菊水電子工業株式会社製）を用いて絶縁破壊電圧を測定した。試験片はそれぞれ5つ準備して5回試験を行った。表3～5には5回の平均値を示す。

[0129] <粘着性の試験>

熱伝導性シート表面の粘着性を試験した。水平に配置したステンレス板の上に、縦10mm×横10mmにカットした熱伝導性シートの試験片を置き、その上に剥離フィルムを介して200gの重りを10秒間置いて熱伝導性シートをステンレス板に押し付けた。その後、ステンレス板を180度反転させたときに、10秒の間に試験片が剥離して落下するか否かを試験した。なお、ステンレス板としては、表面仕上げが2Bのものを用い、ステンレス板へ熱伝導性シートを置く際には、黒鉛配向熱伝導層側を置く場合と、絶縁熱伝導層側を置く場合の両方で試験を行った。表3～5には黒鉛配向熱伝導層側を置いた場合／絶縁熱伝導層側を置いた場合、の順に評価結果を示す。

[0130] 各種特性の評価：

<硬さ>

硬さが0040の黒鉛配向熱伝導層に種々の硬さの絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シート1～6を比較すると、最も柔軟な硬さE10の絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シート2は、熱伝導率では最も良い結果であったが、絶縁破壊電圧が0kV/mmとなり所望の絶縁性を備えていなかった。また、硬さがE18の絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シート5は、絶縁破壊電圧の平均値は4kV/mmであるが、5回のうちの1回だけ0kV/mmという測定結果となった。また、硬さがE25、E40、E70、E80の絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シート1、3～6は、何れも絶縁破壊電圧が5kV/mmを超えていた。こうした結果から絶縁熱伝導層が柔らかいほど

熱伝導率が高くなる傾向が見られた。

[0131] 次に、硬さを0080、0090に変更した黒鉛配向熱伝導層に、種々の硬さの絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シート7、8をみると、熱伝導性シート7、8は、5 kV/mmを超える絶縁破壊電圧を備えていた。また、熱伝導率については、熱伝導性シート8の熱伝導率がやや低かった。

[0132] 絶縁破壊電圧が所望の値にならなかった熱伝導性シート2は、黒鉛配向熱伝導層よりも絶縁熱伝導層の硬さの方が柔らかい組合せであり、電極で挟み圧縮した試験片を見ると、絶縁熱伝導層が周囲にはみ出して広がる様子が見られた。このことから、黒鉛配向熱伝導層よりも絶縁熱伝導層の方が柔らかいと、圧縮したときに絶縁熱伝導層が過剰に圧縮されて絶縁性が低下することがわかる。

[0133] 一方、熱伝導性シート5で、N=5のうち1回だけ0 kV/mmという測定結果になった理由は、圧縮により絶縁熱伝導層に亀裂等が入り絶縁性が低下したものと考えられる。絶縁熱伝導層の硬さは、黒鉛配向熱伝導層よりもやや硬いもののE18とかなり柔軟であったため、強度的には弱く脆かったものと考えられる。

[0134] 黒鉛配向熱伝導層の硬さが0090の熱伝導性シート8や、絶縁熱伝導層の硬さがE80の熱伝導性シート4で熱伝導率が低くなる傾向があったことから、黒鉛配向熱伝導層の硬さは0080以下が好ましく、絶縁熱伝導層の硬さはE70以下が好ましいことがわかる。

[0135] <熱伝導率>

種々の熱伝導率の黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層とを組合せた熱伝導性シート1、9~13を比較する。熱伝導性シート1、9、10は、熱伝導率が14.1 W/m·Kの黒鉛配向熱伝導層に、それぞれ熱伝導率が5.0 W/m·K、1.5 W/m·K、2.5 W/m·Kの絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シートである。熱伝導率が5.0 W/m·Kの絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シート1は、熱伝導率が高いだけでなく、絶縁熱伝導層を積層したことによる熱伝導率の低下が小さく、黒鉛配向熱伝導層の熱伝導率に極

めて近い熱伝導率を備えることがわかる。このことは、熱伝導率が $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の黒鉛配向熱伝導層に、熱伝導率がそれぞれ $1.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $5.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シート11~13でも同様であった。

[0136] <絶縁熱伝導層の厚み>

熱伝導性シート14、15は、厚みが 0.10 mm 、 0.15 mm の絶縁熱伝導層を積層したものである。絶縁熱伝導層の厚みが 0.15 mm の熱伝導性シート15は、 3.0 kV/mm の絶縁破壊電圧を備えていたが、厚みが 0.10 mm の熱伝導性シート14は、絶縁破壊電圧が 1.5 kV/mm まで低下していた。このことから、絶縁熱伝導層の厚みは、 0.15 mm 以上であることが好ましいことがわかる。

[0137] <絶縁熱伝導層の熱伝導率と厚みの関係>

熱伝導性シート16~19と、熱伝導性シート1、9は、熱伝導率が $14.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ で厚みが 2 mm の黒鉛配向熱伝導層に、熱伝導率が $1.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ または $5.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の絶縁熱伝導層について、厚みを 0.25 mm 、 0.50 mm 、 0.75 mm と変化させたものを積層した熱伝導性シートである。

これらの絶縁熱伝導層の厚みをx軸に、熱伝導性シートの熱伝導率をy軸にプロットしたグラフを図3に示す。

[0138] 図3のプロットより、「(1) 熱伝導率 $1.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シートの熱伝導率が $13.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ となる厚み」、
「(2) 熱伝導率 $5.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シートの熱伝導率が $13.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ となる厚み」を求めると、それぞれ(1)が 0.06 mm 、(2)が 0.82 mm となった。

[0139] 次に、絶縁熱伝導層の熱伝導率をx軸に、ここで求めた熱伝導性シートの熱伝導率が $13.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ となる各絶縁熱伝導層の厚みをy軸としたグラフを図4に示す。

この図4より、近似式として $y = 0.21x - 0.26$ を導き出すことが

できた。

そして、上式から、熱伝導率が $13.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の熱伝導性シートを得るための絶縁熱伝導層の熱伝導率 $W(x)$ (単位: $\text{W/m} \cdot \text{K}$) と厚さ $T(y)$ (単位: mm) との関係を表す次の式 (1) を導出した。

$$0 < T \leq 0.21W - 0.26 \quad \dots \text{式 (1)}$$

[0140] <絶縁破壊電圧>

絶縁破壊電圧については、 3 kV/mm 以上のものについて “○”、 3 kV/mm 未満のものについて “×” と評価した。この結果も表 3～5 に示す。

[0141] <絶縁安定性>

絶縁破壊電圧の測定において、測定結果のばらつきの大さを評価した。より具体的には、平均値が 3 kV/mm を超えるものの、5回の測定のうち1回以上 0 kV/mm となったものを “×” とし、そうでないものを “○” とした。

[0142] <熱伝導率の低下率>

熱伝導率の高い黒鉛配向熱伝導層に対してそれよりは熱伝導率が低い絶縁熱伝導層を積層したことによる熱伝導率の低下の程度を評価した。即ち、次の式 (4) で示すように黒鉛配向熱伝導層の熱伝導率から熱伝導性シートの熱伝導率を引き、黒鉛配向熱伝導層の熱伝導率で割ったものを、黒鉛配向熱伝導層に対する熱伝導性シートの熱伝導率の低下率 (以下単に「熱伝導率の低下率」) と定義し、算出した。

$$\text{熱伝導率の低下率} = (\text{黒鉛配向熱伝導層の熱伝導率} - \text{熱伝導性シートの熱伝導率}) / \text{黒鉛配向熱伝導層の熱伝導率} \quad \dots \text{式 (4)}$$

[0143] こうして求めた熱伝導率の低下率の値を表 3～5 に示す。また、この値が 10% 未満のものは、黒鉛配向熱伝導層単独の場合に比べて熱伝導率の低下が少なく絶縁熱伝導層を設けたことの悪影響を抑制できたとして “○”、 10% 以上 30% 未満のものは、絶縁熱伝導層を設けたことの悪影響をやや抑制できたとして “△”、 30% 以上のものは、黒鉛配向熱伝導層単独の場合

に比べて熱伝導率の低下が甚だしいとして“×”と評価した。この結果も併せて表3～5に示す。

[0144] <取扱い性（粘着性）>

熱伝導性シートは、表面に粘着性を有することで被着体に固定することができ、電子機器への装着作業が容易になる。そこで、この被着体への固定の可否を取扱い性という観点から評価した。上記粘着性の試験において、10秒の間に熱伝導性シートの試験片が剥離して落下したものを取扱い性が悪いとして“×”、落下しなかったものを“○”と評価した。

[0145] 表3～5で示すように、取扱い性試験の結果、熱伝導性シート3の絶縁熱伝導層側が“△”となり取扱い性がやや悪く、熱伝導性シート4の絶縁熱伝導層側は“×”となり、被着体に固着しない結果となった。このことから、絶縁熱伝導層の硬さはE70以下が好ましいことがわかる。また、熱伝導性シート7、8の取扱い性の評価結果は、黒鉛配向熱伝導層側について硬さが0080の熱伝導性シート7でやや悪く、硬さが0090の熱伝導性シート8では熱伝導性シートが被着体に固着しない結果となった。このことから、黒鉛配向熱伝導層の硬さは0080以下が好ましいことがわかる。

[0146] <熱伝導性と絶縁性についての総合評価>

以上のように、種々の観点からの評価を総合した総合評価を各熱伝導性シートについて行った。絶縁性の全くない（絶縁破壊電圧の評価が×）熱伝導性シート2、14、20、および熱伝導率の低下率と取扱い性について×であった熱伝導性シート21は、総合評価を×とした。そうした一方で何れの評価についても×がなかったものを“◎”とした。また、評価に△があるものを“○”、さらに、絶縁破壊電圧の評価以外の何れかの評価に×があるものを“△”と評価した。こうした総合評価も表3～5に示す。

[0147] 以上より、取扱い性が悪く絶縁性または熱伝導率の低下率の激しい樹脂フィルムを用いる熱伝導性シートと比較して、黒鉛配向熱伝導層と絶縁熱伝導層を積層した熱伝導性シートはそれらの2つ以上の特性が悪いということはない。また、所定の硬さや、厚み、熱伝導率等を備える熱伝導性シートは、

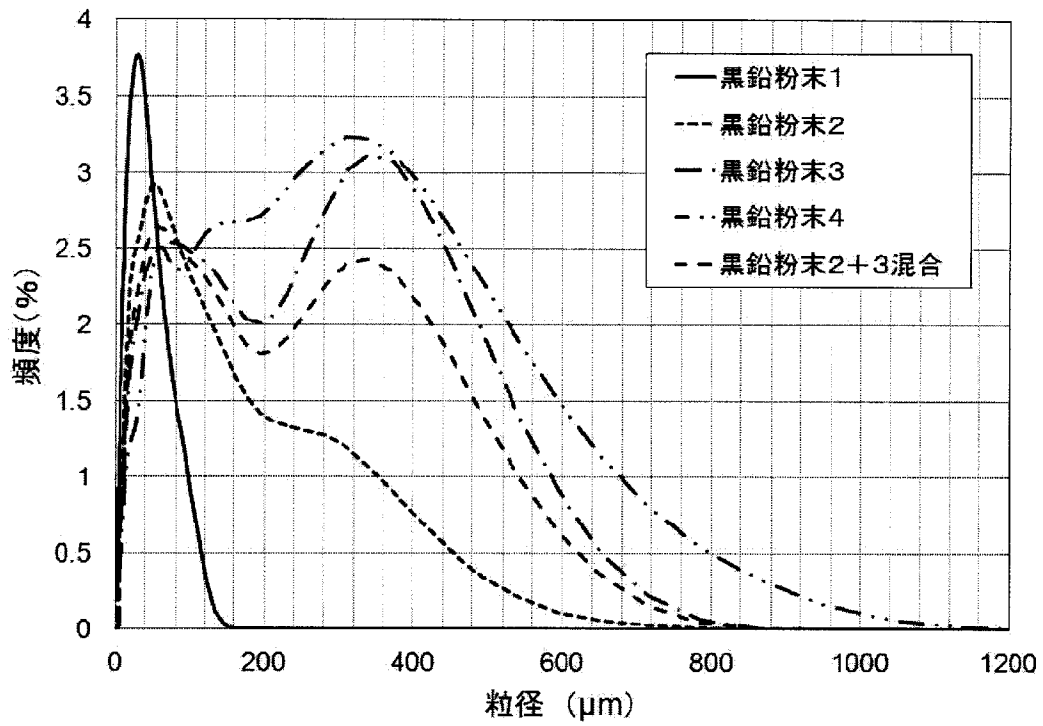
取扱い性も熱伝導性も良く優れた性質を備えた熱伝導性シートである。

請求の範囲

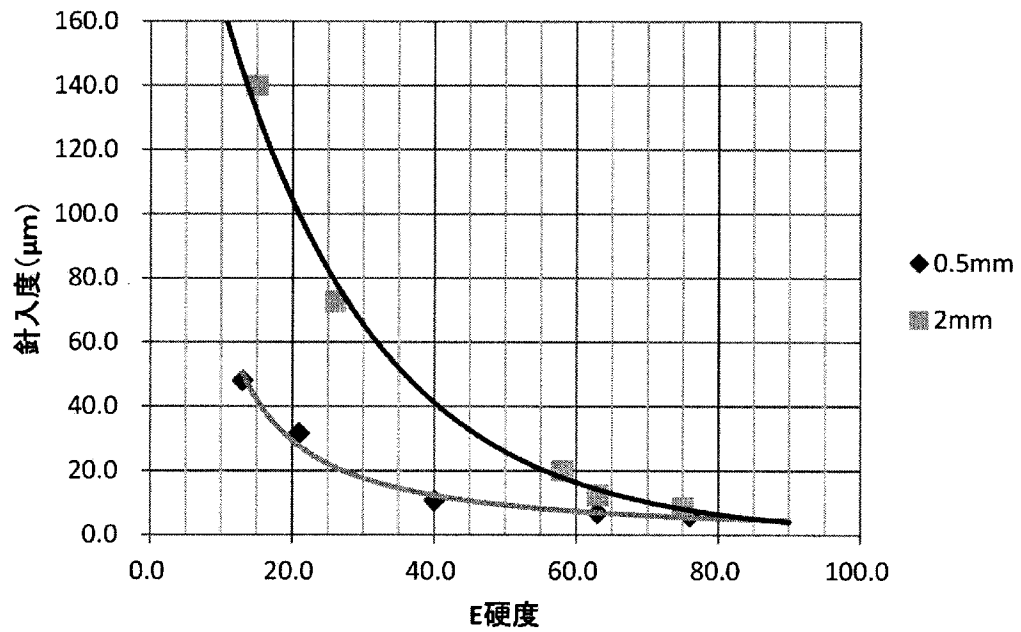
- [請求項1] 高分子マトリクスに扁形面がシートの厚み方向に配向している扁形黒鉛粉末を含む黒鉛配向熱伝導層と、高分子マトリクスに絶縁性熱伝導性充填材が分散しており熱伝導性と絶縁性とを備える絶縁熱伝導層と、を積層した熱伝導性シート。
- [請求項2] 高分子マトリクスが液状シリコンの主剤と硬化剤の硬化体からなるものである請求項1記載の熱伝導性シート。
- [請求項3] 黒鉛配向熱伝導層は、ASTM D2240で規定されるタイプ00硬さが10～80であり、
絶縁熱伝導層は、黒鉛配向熱伝導層よりも硬く、ASTM D2240で規定されるタイプE硬さが70以下であり、且つ厚みが0.15～1.5mmである請求項1または請求項2記載の熱伝導性シート。
- [請求項4] 黒鉛配向熱伝導層のシートの厚み方向の熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上で $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であり、絶縁熱伝導層の熱伝導率が $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上で $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満であり、黒鉛配向熱伝導層の厚み方向の熱伝導率を絶縁熱伝導層の熱伝導率よりも高くした請求項1～請求項3何れか1項記載の熱伝導性シート。
- [請求項5] 絶縁熱伝導層の熱伝導率（W）（単位： $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ）と、厚み（T）（単位：mm）とが、次の式（1）の関係を満たす請求項1～請求項4何れか1項記載の熱伝導性シート。
$$0 < T \leq 0.21W - 0.26 \quad \dots \quad \text{式（1）}$$
- [請求項6] 絶縁熱伝導層の厚みが黒鉛配向熱伝導層の厚みよりも薄い請求項1～請求項5何れか1項記載の熱伝導性シート。
- [請求項7] 絶縁熱伝導層の熱伝導率が $5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である請求項1～請求項6何れか1項記載の熱伝導性シート。
- [請求項8] 絶縁熱伝導層の硬さがE硬度で20以上である請求項1～請求項7何れか1項記載の熱伝導性シート。

[請求項9] 黒鉛配向熱伝導層にアスペクト比が2以下の熱伝導性充填材を含む請求項1～請求項8何れか1項記載の熱伝導性シート。

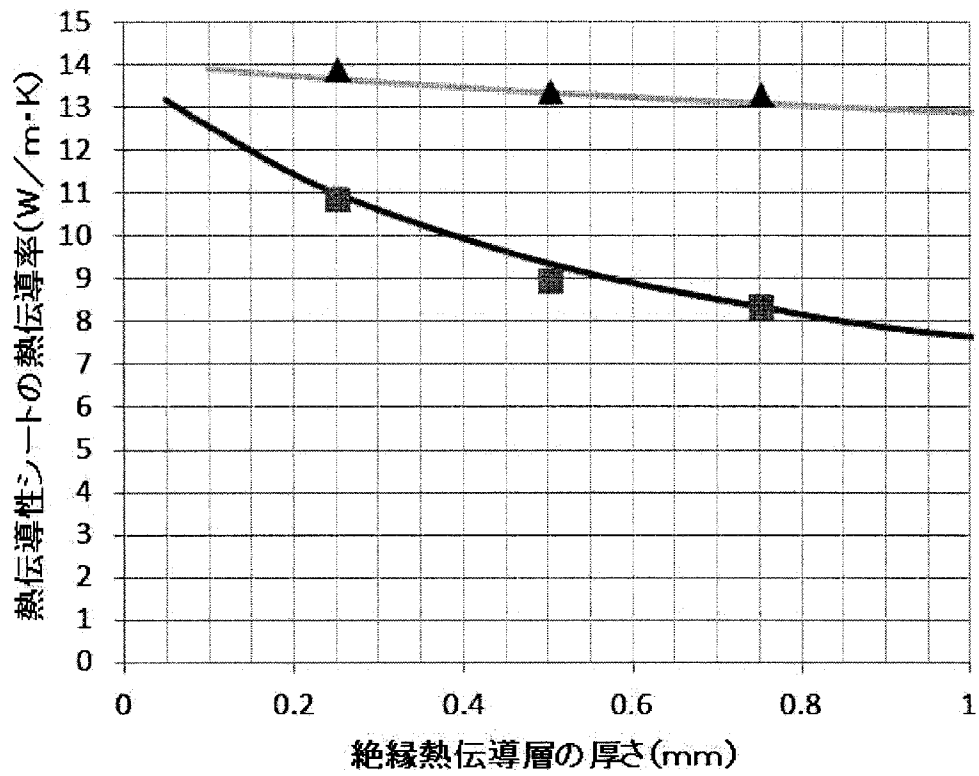
[図1]



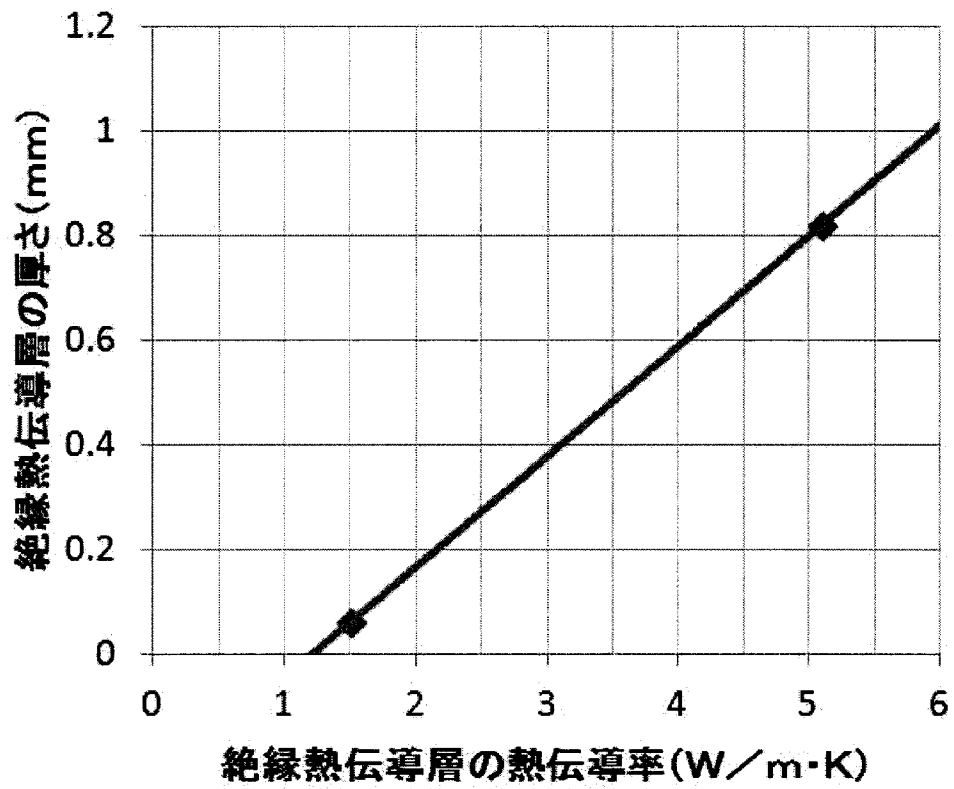
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L23/373(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09K5/14(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H05K7/20(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L23/373, C08K3/04, C08L83/05, C08L83/07, C09K5/14, H01L23/36, H05K7/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-363421 A (Polymatech Co., Ltd.), 18 December 2002 (18.12.2002), paragraphs [0015] to [0060]; fig. 1 to 7 & US 2002/0197923 A1 paragraphs [0021] to [0090]; fig. 1 to 7B & EP 1265281 A2	1-9
Y	JP 2004-87735 A (Toshiba Corp.), 18 March 2004 (18.03.2004), paragraphs [0092] to [0100]; fig. 8 (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 July 2016 (26.07.16)	Date of mailing of the international search report 09 August 2016 (09.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L23/373(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09K5/14(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H05K7/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L23/373, C08K3/04, C08L83/05, C08L83/07, C09K5/14, H01L23/36, H05K7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-363421 A（ポリマテック株式会社）2002.12.18, 段落[0015]-[0060], 図1-7 & US 2002/0197923 A1, [0021]-[0090], 図1-7B & EP 1265281 A2	1-9
Y	JP 2004-87735 A（株式会社東芝）2004.03.18, 段落[0092]-[0100], 図8（ファミリーなし）	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 26.07.2016	国際調査報告の発送日 09.08.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 久松 和之 電話番号 03-3581-1101 内線 3551