

明 細 書

発明の名称：電磁波吸収性熱伝導性組成物及びそのシート

技術分野

[0001] 本発明は、特定周波領域の電磁波ノイズを効率的に吸収できる電磁波吸収性熱伝導性組成物及びそのシートに関する。

背景技術

[0002] 近年、パソコンや自動車等に搭載される電子部品の高集積化や高密度化によって、電子部品からの単位面積当たりの発熱量が大きくなっている。これに伴い、従来の放熱材料に比べて、熱伝導率を向上して、より速やかに熱を放出できる高熱伝導性材料への需要が高まっている。また、絶縁性を求められる用途においては、高い使用温度環境でも安定して高い絶縁性が求められている。一方、CPUにおいては高速処理化の要請により動作周波数の高周波化が著しく、これに伴い高周波成分（電磁波ノイズ）が発生し、この電磁波ノイズが通信線等の信号に乗って誤動作等の悪影響を及ぼすおそれがある。そこで、CPUからの発熱を外部に効率よく放出する手段として、熱伝導性シリコングリス、熱伝導性シリコンゴムなどを放熱媒体として金属ヒートシンクに効率よくCPUの発熱を伝達する方式が取られているが、本方式では、熱伝導性シリコンゴム等に電磁波吸収効果（電磁波ノイズ抑制効果）を有しないため、電磁波ノイズによる誤動作等の問題を回避することは不可能である。

[0003] 従来技術として、特許文献1には熱伝導性フィラーを含む多孔質層と、電磁波遮蔽又は電磁波吸収フィラーを含む層との2層構造の接着テープが提案されている。また特許文献2には、オルガノポリシロキサンに電磁波吸収フィラーと熱伝導性フィラーを混合することが提案されている。さらに特許文献3には、軟磁性粉体を分散させたシリコングル層と、有機分子又はガラスシートを積層することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-136766号公報

特許文献2：特開2005-015679号公報

特許文献3：特開2003-023287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、従来の電磁波吸収性熱伝導性組成物は18～26.5GHzの周波数帯における比透磁率虚数部(μ'')が低いという問題があった。

本発明は、前記従来の問題を解決するため、18～26.5GHzの周波数帯における比透磁率虚数部(μ'')の値が大きく、前記周波領域の電磁波ノイズを効率的に吸収でき、かつ熱伝導率も高い電磁波吸収性熱伝導性組成物及びそのシートを提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の電磁波吸収性熱伝導性組成物は、マトリックス樹脂成分と金属軟磁性体粒子と熱伝導性粒子を含み、前記金属軟磁性体粒子はカルボニル鉄粒子であり、電磁波吸収性熱伝導性組成物を母数としたとき30体積%以上含み、前記電磁波吸収性熱伝導性組成物の比透磁率虚数部(μ'')の値が、18～26.5GHzの周波数範囲の少なくとも一部帯域で0.9以上であり、シートに成形された状態での厚み方向の熱伝導率が2.0W/m・K以上であることを特徴とする。

[0007] 本発明の電磁波吸収性熱伝導性シートは、前記の電磁波吸収性熱伝導性組成物がシートに成形されており、前記シートの比透磁率虚数部(μ'')の値が、18～26.5GHzの周波数範囲の少なくとも一部帯域で0.9以上であり、前記シートの厚み方向の熱伝導率が2.0W/m・K以上であることを特徴とする。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、マトリックス樹脂成分と金属軟磁性体粒子と熱伝導性粒

子を含み、前記金属軟磁性体粒子はカルボニル鉄粒子であることにより、18～26.5 GHzの周波数帯における比透磁率虚数部(μ'')の値が大きく、前記周波領域の電磁波ノイズを効率的に吸収でき、かつ熱伝導率も高い電磁波吸収性熱伝導性組成物及びその成形体を提供できる。すなわち、金属軟磁性体粒子は数多く存在するが、その中でもカルボニル鉄粒子を選択したこと、及び熱伝導性粒子と併用することにより、前記周波領域の電磁波ノイズを効率的に吸収するとともに、前記電磁波ノイズ吸収による発熱を速やかに外部に伝導できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1 A, Bは本発明の一実施例で使用する熱伝導率の測定方法を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0010] 複素透磁率は μ' （実数部）と μ'' （虚数部）で表示される。このうち比透磁率虚数部（ μ'' ）は磁気損失項であり、電磁波吸収材料の特性として非常に重要である。近年、PCなど電子機器の高性能化、無線LANなど通信機器の通信速度の高速化に伴い、それらから放射される電磁波ノイズの周波数も高くなり、GHz帯域、特に20GHz帯付近以上の周波数の電磁波ノイズの懸念が高まっている。従って、これらの周波数域の電磁波ノイズを効率的に吸収できる電磁波吸収材が求められている。また吸収した電磁波は熱に変換されるため、その熱を効率よく逃がすために電磁波吸収材自体が熱伝導性を有する事が必要である。本発明はこのような背景から検討を重ね完成したものである。

[0011] 本発明で使用するカルボニル鉄粒子とは、カルボニル法（ペンタカルボニル鉄（iron carbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ）を熱分解する方法）によって得られた鉄粒子の事である。カルボニル鉄粒子の平均粒子径は0.1 μm 以上100 μm 以下が好ましく、より好ましくは1 μm 以上20 μm 以下であり、さらに好ましくは1 μm 以上10 μm 以下である。添加量は、電磁波吸収性熱伝導性組成物を母数としたとき30体積%以上であり、好ましくは34体積%以上であ

る。好ましい上限値は63体積%以下であり、より好ましくは60体積%以下である。電磁波吸収性熱伝導性組成物の比透磁率虚数部(μ'')の値が、18～26.5GHzの周波数範囲の少なくとも一部帯域で0.9以上であり、これ未満では電磁波ノイズの吸収性が好ましくない。また本発明のシートの熱伝導率が2.0W/m・K以上であり、これ未満では熱伝導率は好ましくない。

[0012] 熱伝導性粒子は、マトリックス樹脂成分100質量部としたとき100質量部以上が好ましく、より好ましくは200質量部以上である。好ましい上限値は800質量部以下であり、より好ましくは700質量部以下である。電磁波吸収性熱伝導性組成物を母数としたとき、熱伝導性粒子は7～45体積%が好ましく、より好ましくは13～41体積%である。一例として酸化アルミニウムを使用する場合、マトリックス樹脂成分100質量部としたとき300質量部以上700質量部以下であり、好ましくは350質量部以上660質量部以下である。電磁波吸収性熱伝導性組成物を母数としたとき、酸化アルミニウムは18～45体積%が好ましく、より好ましくは21～41体積%である。

[0013] 前記熱伝導性粒子は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属ほう化物、及び金属単体から選択された少なくとも一種の熱伝導性無機粒子が好ましい。例えば、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、炭化ケイ素、六方晶窒化ホウ素、黒鉛、グラフェン、カーボンブラック等が挙げられる。また、1種を単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。熱伝導性粒子の平均粒子径は、0.1 μ m以上100 μ m以下の範囲が好ましい。粒子径の測定はレーザー回折光散乱法により、体積基準による累積粒度分布のD50(メジアン径)を測定する。この測定器としては、例えば堀場製作所社製のレーザー回折／散乱式粒子分布測定装置LA-950S2がある。

[0014] 前記マトリックス樹脂成分は熱硬化性樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂はシリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メ

ラミン樹脂等があるがここに挙げた限りではない。この中でもシリコーン樹脂が好ましい。シリコーン樹脂は耐熱性が高く、柔らかさもあり、電磁波吸収性熱伝導性シートとして良好な特性を有する。シリコーン樹脂の硬化タイプは付加硬化型、過酸化物硬化型、縮合型などがある。何れを使用してもよく、2種以上の硬化タイプを併用してもよい。

[0015] 前記熱硬化性樹脂は、硬化前の状態で、V型回転式粘度計（ローターNo. 2、回転数30rpm）で測定した粘度が、温度25℃において1.5Pa・s以下である液状シリコーン樹脂であるのが好ましい。粘度が1.5Pa・sを上回ると、金属軟磁性体粒子や熱伝導性粒子を必要量充填することが困難であったり、充填後の組成物が高粘度となり混練性や成形性が著しく悪化するため好ましくない。

[0016] 前記金属軟磁性体粒子及び熱伝導性粒子から選ばれる少なくとも一つの粒子は、シラン化合物、チタネート化合物、アルミネート化合物、もしくはその部分加水分解物により表面処理されているのが好ましい。これにより、硬化触媒や架橋剤の失活を防止でき、貯蔵安定性を向上できる。シラン化合物としては、 $R_aSi(OR')_{3-a}$ （Rは炭素数1～20の非置換または置換有機基、R'は炭素数1～4のアルキル基、aは0もしくは1）で示されるシラン化合物、もしくはその部分加水分解物で表面処理するのが好ましい。 $R_aSi(OR')_{3-a}$ （Rは炭素数1～20の非置換または置換有機基、R'は炭素数1～4のアルキル基、aは0もしくは1）で示されるアルコキシシラン化合物（以下単に「シラン」という。）は、一例としてメチルトリメトキシラン、エチルトリメトキシラン、プロピルトリメトキシラン、ブチルトリメトキシラン、ペンチルトリメトキシラン、ヘキシルトリメトキシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等のシラン化合物がある。

前記シラン化合物は、一種又は二種以上混合して使用することができる。表面処理剤として、アルコキシシランと片末端シラノールシロキサンを併用してもよい。ここでいう表面処理とは共有結合のほか吸着なども含む。

[0017] 本発明の電磁波吸収性熱伝導性組成物はシートに成形されており、前記シートの比透磁率虚数部(μ'')の値は、18～26.5 GHzの周波数範囲の少なくとも一部帯域で0.9以上であり、好ましくは18～26.5 GHzの周波数範囲の全帯域で0.9以上である。また、前記シートの厚み方向の熱伝導率は2.0 W/m・K以上であり、好ましくは2.5 W/m・K以上である。シート成形物は、電磁波発生源かつ発熱体である半導体などの電子部品と放熱部の間に組み込みやすい。

[0018] マトリックス樹脂成分と金属軟磁性体粒子と熱伝導性粒子を含む電磁波吸収性熱伝導性組成物を作成するには、まず、公知の混合手段を用いて前記少なくとも3成分混合する。例えば、混練機または攪拌機により、マトリックス樹脂に金属軟磁性体粒子と熱伝導性粒子を混合する。マトリックス樹脂は、一般に、主剤、硬化剤、硬化促進剤等と呼ばれる複数の成分から構成されている。マトリックス樹脂成分と金属軟磁性体粒子と熱伝導性粒子を混合するにあたっては、これらの混合の順序は問わない。まず樹脂を構成する主剤、硬化剤、硬化促進剤等を所定の割合で混合したのちに各フィラーとの混合を行ってもよいし、あるいは、主剤とフィラーを混合した後に、硬化剤、硬化促進剤等を加えてさらに混合してもよい。

[0019] 本発明の電磁波吸収性熱伝導性組成物は、プレス成形、真空プレス成形、射出成形、押出成形、カレンダー成形、圧延成形等の方法で所望の形状に成形する。

[0020] 以下図面を用いて説明する。以下の図面において、同一符号は同一物を示す。図1A、Bは本発明の一実施例で使用する熱伝導率の測定方法を示す説明図である。熱伝導率測定装置11は図1Aに示すように、ポリイミドフィルム製センサ12を2個の電磁波吸収性熱伝導性組成物シート試料13a、13bで挟み、センサ12に定電力をかけ、一定発熱させてセンサ12の温

度上昇値から熱特性を解析する。センサ 12 は先端 14 が直径 7 mm であり、図 1 B に示すように、電極の 2 重スパイラル構造となっており、下部に印加電流用電極 15 と抵抗値用電極（温度測定用電極）16 が配置されている。

実施例

[0021] 以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。但し、以下の実施例は本発明の一部の実施形態を示すものに過ぎないため、本発明をこれらの実施例に限定して解釈するべきではない。

[0022] <熱伝導率>

電磁波吸収性熱伝導性組成物シートの熱伝導率は、図 1 A, B 及び前記のとおり、ホットディスク (ISO/CD 22007-2 準拠) により測定した。熱伝導率は以下の式（数 1）で算出した。

[数1]

$$\lambda = \frac{P_0 \cdot D(r)}{\pi^{3/2} \cdot r} \cdot \frac{D(r)}{\Delta T(r)}$$

λ : 熱伝導率 (W/m·K)
 P_0 : 定電力 (W)
 r : センサの半径 (m)
 τ : $\sqrt{\alpha \cdot t / r^2}$
 α : 試料の熱拡散率 (m²/s)
 t : 測定時間 (s)
 $D(r)$: 無次元化された r の関数
 $\Delta T(r)$: センサの温度上昇 (K)

<電磁波吸収性>

比透磁率虚数部 (μ'') の測定方法は、特開 2011-187671 号公報、特許第 4512919 号公報等で知られており、本発明でもこれを援用する。比透磁率虚数部 (μ'') は、次のようにして測定した。後述の実施例、比較例で得たシートを 10.67 mm × 4.32 mm の長方形にカットした試料を、市販の導波管サンプルホルダー（厚み 3 mm）に挿入し、ベクトルネットワークアナライザ（アジレントテクノロジー E8361A）を用

いて反射係数及び透過係数を測定した。その値からN i c o l s o n - R o s s - W e i r法により複素比透磁率を算出した。

<粘度>

使用するシリコーン樹脂の粘度は、硬化前の状態で、V型回転式粘度計（ローターN o . 2、回転数30rpm）、温度25℃で測定した。

[0023] （実施例1～5）

市販の液状シリコーン樹脂A液（白金系触媒入り）10.4gと液状シリコーン樹脂B液（架橋剤入り）10.4gを自公転ミキサーで混合し、マトリックス樹脂とした。前記マトリックス樹脂に予めシラン化合物で表面処理されたカルボニル鉄粒子及び酸化アルミニウムを混合し、表1,表2に示す組成物を得た。次いで、両面にポリエチレンテレフタレートフィルムを積層し、温度100℃で10分間加熱プレス成形し、厚み1.5mmのシートを作製した。得られたシートの物性は表1,表2に示すとおりである。

[0024] （比較例1～6）

市販の液状シリコーン樹脂A液（白金系触媒入り）10.4gと液状シリコーン樹脂B液（架橋剤入り）10.4gを自公転ミキサーで混合し、マトリックス樹脂とした。前記マトリックス樹脂に予めシラン化合物で表面処理された鉄系軟磁性合金粒子のうち何れか一種を混合し、表2,表3に示す組成物を得た。次いで、両面にポリエチレンテレフタレートフィルムを積層し、温度100℃で10分間加熱プレス成形し、厚み1.5mmのシートを作製した。得られたシートの物性は表2,表3に示すとおりである。

[0025]

[表1]

原料	説明	添加量 phr, ()内は Vol%			
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
液状シリコン樹脂 I	粘度 0.4Pa・s	100	100	100	100
液状シリコン樹脂 II	粘度 60Pa・s	—	—	—	—
酸化アルミニウム 62 μ m	熱伝導性粒子	368 (23)	368 (25)	368 (25)	368 (25)
カルボニル鉄粒子 1.4 μ m	金属軟磁性体粒子	—	—	—	1200 (42)
カルボニル鉄粒子 4 μ m	金属軟磁性体粒子	1450 (47)	1200 (42)	—	—
カルボニル鉄粒子 5.3 μ m	金属軟磁性体粒子	—	—	1200 (42)	—
比透磁率虚数部 (μ'')	at 18GHz	1.4	1.2	1.3	1.3
	at 20GHz	1.3	1.4	1.1	1.2
	at 26.5GHz	0.9	0.9	0.9	0.9
熱伝導率 (W/m・K)		2.5	2.4	2.7	2.1

(備考)phr は parts per hundred rubber の略。ゴム 100 重量部に対する各種配合剤の重量部。以下同。

[0026] [表2]

原料	説明	添加量 phr, ()内は Vol%			
		実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
液状シリコン樹脂 I	粘度 0.4Pa・s	100	—	—	—
液状シリコン樹脂 II	粘度 60Pa・s	—	100	100	100
酸化アルミニウム 62 μ m	熱伝導性粒子	368 (29)	—	—	—
カルボニル鉄粒子 4 μ m	金属軟磁性体粒子	840 (34)	400 (34)	250 (24)	—
Fe-Ni 粒子 10 μ m	鉄系軟磁性合金粒子	—	—	—	620 (42)
Fe-Cr 粒子 8 μ m	鉄系軟磁性合金粒子	—	—	—	—
Fe-Si 粒子 300 μ m	鉄系軟磁性合金粒子	—	—	—	—
Fe-Si-Al 粒子 170 μ m	鉄系軟磁性合金粒子	—	—	—	—
比透磁率虚数部 (μ'')	at 18GHz	1.0	0.9	0.7	0.7
	at 20GHz	1.0	0.9	0.7	0.6
	at 26.5GHz	0.7	0.6	0.6	0.4
熱伝導率 (W/m・K)		2.0	0.7	0.5	0.6

[0027]

[表3]

原料	説明	添加量 phr, ()内は Vol%		
		比較例 4	比較例 5	比較例 6
液状シリコン樹脂 I	粘度 0.4Pa・s	—	—	—
液状シリコン樹脂 II	粘度 60Pa・s	100	100	100
酸化アルミニウム 62 μ m	熱伝導性粒子	—	—	—
カルボニル鉄粒子 4 μ m	金属軟磁性体粒子	—	—	—
Fe-Ni 粒子 10 μ m	鉄系軟磁性合金粒子	—	—	—
Fe-Cr 粒子 8 μ m	鉄系軟磁性合金粒子	280 (42)	—	—
Fe-Si 粒子 300 μ m	鉄系軟磁性合金粒子	—	290 (42)	—
Fe-Si-Al 粒子 170 μ m	鉄系軟磁性合金粒子	—	—	290 (42)
比透磁率虚数部 (μ'')	at 18GHz	0.7	0.3	0.1
	at 20GHz	0.6	0.3	0.1
	at 25GHz	0.4	0.2	0.1
熱伝導率 (W/m・K)		0.5	0.5	0.4

[0028] 表 1～3 から明らかなとおり、実施例 1～5 は、18～26.5GHz の周波数帯における比透磁率虚数部 (μ'') の値が大きく、前記周波領域の電磁波ノイズを効率的に吸収でき、かつ熱伝導率も高いことが確認できた。

産業上の利用可能性

[0029] 本発明の電磁波吸収性熱伝導性組成物及びそのシートは、LED、家電などの電子部品、光通信機器を含む情報通信モジュール、車載部品などの用途において、放熱と電磁波ノイズの二つの問題を同時に対策できるため、有用性が高い。

符号の説明

- [0030] 11 熱伝導率測定装置
 12 センサ
 13a, 13b 熱伝導性シート試料
 14 センサの先端
 15 印加電流用電極
 16 抵抗値用電極 (温度測定用電極)