

明 細 書

発明の名称：熱伝導性シート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導率が高く、かつ定常荷重値が低く柔らかい熱伝導性シート及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年のCPU等の半導体の性能向上はめざましくそれに伴い発熱量も膨大になっている。そのため発熱するような電子部品には放熱体に取り付けられ、半導体と放熱部との密着性を改善する為に熱伝導性シートが使われている。しかし近年、機器の小型化、高性能化に伴い熱伝導性シートには高い熱伝導率及び定常荷重値が低く柔らかい特性が求められている。特許文献1には、硬化前の熱伝導性シリコン組成物の粘度を23℃において800Pa・s以下とし、圧縮性、絶縁性、熱伝導性などを改良することが提案されている。特許文献2には、熱伝導性フィラーの平均粒子径を特定なものとする事により、電子部品への密着性、追従性を向上させることが提案されている。特許文献3には、熱伝導性シート表面に凹凸を形成して柔軟性を上げ、電子部品への追従性を向上させることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-147600号公報

特許文献2：特開2003-253136号公報

特許文献3：特開2001-217360号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、従来の熱伝導性シートは、定常荷重値と柔らかさに問題があり、さらなる改善が求められていた。

本発明は前記従来の問題を解決するため、熱伝導率が高く、かつ定常荷重

値が低く柔らかい熱伝導性シート及びその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の熱伝導性シートは、マトリックス樹脂と熱伝導性粒子を含む熱伝導性シートであって、前記マトリックス樹脂成分100体積部に対し、前記熱伝導性粒子は200体積部以上を含み、前記マトリックス樹脂成分は、熱伝導性粒子を含まない状態で架橋反応後のポリマー粘度が、25℃において500Pa・s以下であり、前記熱伝導性シートの熱伝導率は2.0W/m・K以上であり、初期厚み1.5mmの熱伝導性シートの50%圧縮荷重値が圧縮速度5.0mm/minで圧縮した際、最大荷重値が100kPa以上であり、かつ1分後の荷重値が0kPaより大きく、100kPa以下であることを特徴とする。

[0006] 本発明の製造方法は、前記の熱伝導性シートの製造方法であって、下記組成のコンパウンドをシート成形し、加熱硬化することを特徴とする。

(A) ベースポリマー成分：1分子中に平均2個以上かつ分子鎖両末端のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する直鎖状オルガノポリシロキサン：100体積部

(B) 架橋成分：1分子中に平均2個以上のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンが、前記A成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、3モル未満の量

(C) 触媒成分：A成分に対して金属原子重量で0.01～1000ppm

(D) 熱伝導性粒子：A成分100体積部に対して200体積部以上

発明の効果

[0007] 本発明は、マトリックス樹脂成分100体積部に対し、前記熱伝導性粒子は200体積部以上を含み、前記マトリックス樹脂成分は、熱伝導性粒子を含まない状態で架橋反応後のポリマー粘度が、25℃において500Pa・s以下であり、前記熱伝導性シートの熱伝導率は2.0W/m・K以上であり、初期厚み1.5mmの熱伝導性シートの50%圧縮荷重値が圧縮速度5

、 0 mm/min で圧縮した際、最大荷重値が 100 kPa 以上であり、かつ1分後の荷重値が 0 kPa より大きく、 100 kPa 以下であることにより、熱伝導率が高く、かつ定常荷重値が低く柔らかい熱伝導性シートを提供できる。とくに、マトリックス樹脂成分は、熱伝導性粒子を含まない状態で架橋反応後のポリマー粘度が、 25°C において $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることにより、熱伝導率は高く、定常荷重値は低く、圧縮緩和は大きく、ゆっくりと圧縮することで、低荷重で挟持可能であり、挟持体へのダメージが小さく、荷重値が低く柔らかいことから電子部品の凹凸への追従性が良く、初期荷重値もあることによりシートの取り扱い性が良好である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は本発明の一実施例で使用する圧縮荷重測定装置の模式的側面断面図である。

[図2]図2A-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

[0009] 本発明は、マトリックス樹脂と熱伝導性粒子を含む熱伝導性シートである。マトリックス樹脂は熱硬化性樹脂とする。このマトリックス樹脂成分は、熱伝導性粒子を含まない状態で架橋反応後のポリマー粘度が、 25°C において $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下とする。これにより、圧縮特性を改善し、定常荷重値が低く柔らかい熱伝導性シートとなる。具体的には、初期厚み 1.5 mm の熱伝導性シートの 50% 圧縮荷重値が圧縮速度 5.0 mm/min で圧縮した際、最大荷重値が 100 kPa 以上であり、かつ1分後の荷重値が 0 kPa より大きく、 100 kPa 以下となる。好ましくは、前記最大荷重値は 250 kPa 以上であり、より好ましくは 400 kPa 以上である。また1分後の荷重値は、好ましくは $0.5\sim 50\text{ kPa}$ であり、より好ましくは $0.5\sim 30\text{ kPa}$ である。従来は荷重値を下げるため未反応オイルを添加しており、これによりオイルブリードの問題があったが、本発明は未反応オイルを添加しないことから、オイルブリードの問題はない。

- [0010] マトリックス樹脂成分100体積部に対し、熱伝導性粒子は200体積部以上を含む。これにより熱伝導率は $2.0\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上となる。好ましくは、マトリックス樹脂成分100体積部に対し、熱伝導性粒子は250体積部以上であり、より好ましくは300体積部以上である。また、シート形状を維持するためマトリックス樹脂成分100体積部に対し、熱伝導性粒子は1000体積部以下を含むことが好ましい。さらに好ましくは、マトリックス樹脂成分100体積部に対し、熱伝導性粒子は900体積部以下であり、より好ましくは800体積部以下である。
- [0011] 前記のマトリックス樹脂成分はシリコンポリマーが好ましい。シリコンポリマーは耐熱性が高く、柔らかさもあり、放熱シートとして良好な特性を有する。シリコンポリマーは付加硬化型、過酸化物硬化型、縮合型など使用できるが、この中でも触媒成分を使用する付加硬化型シリコンポリマーが好ましい。
- [0012] 前記のマトリックス樹脂成分は、熱伝導性粒子を含まない状態で架橋反応後のポリマー粘度は $1\sim 300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ が好ましく、より好ましくは $1\sim 150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。これにより、さらに好ましい定常荷重値の柔らかさとなる。
- [0013] 熱伝導性粒子は、金属酸化物、金属水酸化物、窒化アルミニウム、窒化硼素およびシリカから選ばれる少なくとも一つであるのが好ましい。これらの熱伝導性粒子は、熱伝導性が高く、電気絶縁性も高いからである。前記熱伝導性粒子は、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。
- [0014] 前記熱伝導性粒子のトータル量を母数としたとき、平均粒子径 $30\sim 100\mu\text{m}$ の熱伝導性粒子は50vol%以上であり、平均粒子径 $30\mu\text{m}$ 未満の熱伝導性粒子は50vol%以下とするのが好ましい。さらに好ましくは、平均粒子径 $30\sim 100\mu\text{m}$ の熱伝導性粒子は60vol%以上であり、平均粒子径 $30\mu\text{m}$ 未満の熱伝導性粒子は40vol%以下である。このよ

うにすると、大粒子の間に小粒子が隙間なく充填し熱伝導性を高くできる。

[0015] 前記平均粒子径 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ の熱伝導性粒子は真球状が好ましい。真球状であればマトリックス樹脂のオルガノポリシロキサンと混合しやすい。また、平均粒子径 $30 \mu\text{m}$ 未満の熱伝導性粒子は不定形が好ましい。不定形であると大粒子の真球状熱伝導性粒子の間に隙間なく充填し熱伝導性を高くできる。

[0016] 熱伝導性シートは、下記組成のコンパウンドをシート成形し、架橋して得るのが好ましい。

(A) ベースポリマー成分：1 分子中に平均 2 個以上かつ分子鎖両末端のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する直鎖状オルガノポリシロキサン：100 体積部

(B) 架橋成分：1 分子中に平均 2 個以上のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンが、前記 A 成分中のケイ素原子結合アルケニル基 1 モルに対して、3 モル未満の量

(C) 触媒成分：A 成分に対して金属原子重量で $0.01 \sim 1000 \text{ ppm}$

(D) 熱伝導性粒子：A 成分 100 体積部に対して 200 体積部以上（A 成分 100 質量部に対して好ましくは $400 \sim 3000$ 質量部）

前記シートの加熱硬化条件は、温度 $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、時間 $5 \sim 180$ 分が好ましい。

[0017] 以下、各成分について説明する。

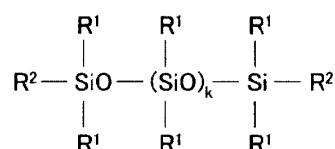
(1) ベースポリマー成分（A 成分）

ベースポリマー成分は、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を 2 個以上含有するオルガノポリシロキサンであり、アルケニル基を 2 個以上含有するオルガノポリシロキサンは本発明のシリコーンゴム組成物における主剤（ベースポリマー成分）である。このオルガノポリシロキサンは、アルケニル基として、ビニル基、アリル基等の炭素原子数 $2 \sim 8$ 、特に $2 \sim 6$ の、ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に 2 個以上有する。粘度は 25°C で $10 \sim 100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、特に $100 \sim 10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが

作業性、硬化性などから望ましい。

[0018] 具体的には、下記一般式（化1）で表される1分子中に平均2個以上かつ分子鎖両末端のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンを使用する。側鎖はアルキル基で封鎖された直鎖状オルガノポリシロキサンである。25℃における粘度は10～100,000mPa・sのものが作業性、硬化性などから望ましい。なお、この直鎖状オルガノポリシロキサンは少量の分岐状構造（三官能性シロキサン単位）を分子鎖中に含有するものであってもよい。

[0019] [化1]



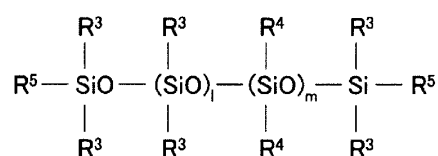
[0020] 式中、R¹は互いに同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基であり、R²はアルケニル基であり、kは0又は正の整数である。ここで、R¹の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の一価炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～10、特に1～6のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、並びに、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基、シアノエチル基等が挙げられる。R²のアルケニル基としては、例えば炭素原子数2～6、特に2～3のものが好ましく、具体的にはビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、好ましくはビニル基であ

る。一般式（１）において、 k は、一般的には $0 \leq k \leq 10000$ を満足する 0 又は正の整数であり、好ましくは $5 \leq k \leq 2000$ 、より好ましくは $10 \leq k \leq 1200$ を満足する整数である。

[0021] A 成分のオルガノポリシロキサンとしては一分子中に例えばビニル基、アリル基等の炭素原子数 2～8、特に 2～6 のケイ素原子に結合したアルケニル基を 3 個以上、通常、3～30 個、好ましくは、3～20 個程度有するオルガノポリシロキサンを併用しても良い。分子構造は直鎖状、環状、分岐状、三次元網状のいずれの分子構造のものであってもよい。好ましくは、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された、25℃での粘度が $10 \sim 100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、特に $100 \sim 10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の直鎖状オルガノポリシロキサンである。

[0022] アルケニル基は分子のいずれかの部分に結合していればよい。例えば、分子鎖末端、あるいは分子鎖非末端（分子鎖途中）のケイ素原子に結合しているものを含んでも良い。なかでも下記一般式（化 2）で表される分子鎖両末端のケイ素原子上にそれぞれ 1～3 個のアルケニル基を有し（但し、この分子鎖末端のケイ素原子に結合したアルケニル基が、両末端合計で 3 個未満である場合には、分子鎖非末端（分子鎖途中）のケイ素原子に結合したアルケニル基を、（例えばジオルガノシロキサン単位中の置換基として）、少なくとも 1 個有する直鎖状オルガノポリシロキサンであって）、上記でも述べた通り 25℃における粘度が $10 \sim 100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のものが作業性、硬化性などから望ましい。なお、この直鎖状オルガノポリシロキサンは少量の分岐状構造（三官能性シロキサン単位）を分子鎖中に含有するものであってもよい。

[0023] [化 2]



[0024] 式中、 R^3 は互いに同一又は異種の非置換又は置換一価炭化水素基であって

、少なくとも1個がアルケニル基である。R⁴は互いに同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基であり、R⁵はアルケニル基であり、l, mは0又は正の整数である。ここで、R³の一価炭化水素基としては、炭素原子数1～10、特に1～6のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブロモエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基やシアノエチル基等が挙げられる。

[0025] また、R⁴の一価炭化水素基としても、炭素原子数1～10、特に1～6のものが好ましく、上記R¹の具体例と同様のものが例示できるが、但しアルケニル基は含まない。R⁵のアルケニル基としては、例えば炭素数2～6、特に炭素数2～3のものが好ましく、具体的には前記式(化1)のR²と同じものが例示され、好ましくはビニル基である。

[0026] l, mは、一般的には $0 < l + m \leq 10000$ を満足する0又は正の整数であり、好ましくは $5 \leq l + m \leq 2000$ 、より好ましくは $10 \leq l + m \leq 1200$ で、かつ $0 < l / (l + m) \leq 0.2$ 、好ましくは、 $0.0011 \leq l / (l + m) \leq 0.1$ を満足する整数である。

[0027] (2) 架橋成分(B成分)

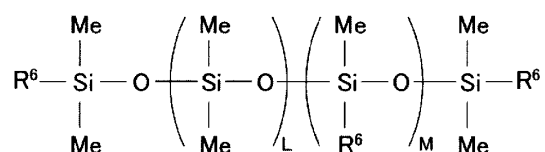
本発明のB成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは架橋剤として作用するものであり、この成分中のSi-H基とA成分中のアルケニル基とが付加反応(ヒドロシリル化)することにより硬化物を形成するものである。

かかるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子（即ち、Si-H基）を2個以上有するものであればいずれのものでもよく、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、三次元網状構造のいずれであってもよいが、一分子中のケイ素原子の数（即ち、重合度）は2～1000、特に2～300程度のものを使用することができる。

[0028] 水素原子が結合するケイ素原子の位置は特に制約はなく、分子鎖の末端でも非末端（途中）でもよい。また、水素原子以外のケイ素原子に結合した有機基としては、前記一般式（化1）のR¹と同様の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基が挙げられる。

[0029] B成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては下記構造のものが例示できる。

[0030] [化3]



[0031] 上記の式中、R⁶は互いに同一又は異種の水素、アルキル基、フェニル基、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、アルコキシ基であり、少なくとも2つは水素である。Lは0～1,000の整数、特に0～300の整数であり、Mは1～200の整数である。

[0032] （3）触媒成分（C成分）

C成分の触媒成分は、本組成物の一段階目の硬化を促進させる成分である。C成分としては、ヒドロシリル化反応に用いられる触媒を用いることができる。例えば白金黒、塩化第2白金酸、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類やビニルシロキサンとの錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などの白金族金属触媒が挙げられる。C成分の配合量は、硬化に必要な量であればよく、所望の硬化速度などに応じて適宜調整することができる。

。A成分に対して金属原子重量として0.01～1000ppm添加するのが好ましい。

[0033] (4) 熱伝導性粒子 (D成分)

D成分の熱伝導性粒子は、マトリックス成分であるA成分100体積部に対して200体積部以上 (A成分100質量部に対して好ましくは400～3000質量部) 添加するのが好ましい。これにより熱伝導率を高く保つことができる。熱伝導粒子としては、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、水酸化アルミニウム及びシリカから選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。形状は球状、鱗片状、多面体状等様々なものを使用できる。アルミナを使用する場合は、純度99.5質量%以上の α -アルミナが好ましい。熱伝導性粒子の比表面積は0.06～10m²/gの範囲が好ましい。比表面積はBET比表面積であり、測定方法はJIS R1626にしたがう。平均粒子径を用いる場合は、0.1～100 μ m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。

[0034] 熱伝導性粒子は平均粒子径が異なる少なくとも2つの無機粒子を併用してもよい。このようにすると大きな粒子径の間に小さな粒子径の熱伝導性無機粒子が埋まり、最密充填に近い状態で充填でき、熱伝導性が高くなるからである。

[0035] 無機粒子は、 $R_aSi(OR')_{3-a}$ (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。

[0036] (5)その他の成分

本発明の組成物には、必要に応じて前記以外の成分を配合することができる。例えばベンガラなどの無機顔料、フィラーの表面処理等の目的でアルキルトリアルコキシシランなどを添加してもよい。フィラー表面処理などの目的で添加する材料として、アルコキシ基含有シリコーンを添加しても良い。

実施例

[0037] 以下実施例を用いて説明する。本発明は実施例に限定されるものではない。

<圧縮荷重>

圧縮荷重の測定方法はASTM D575-91 : 2012に従った。図1は本発明の一実施形態で使用する圧縮荷重測定装置の模式的側面断面図である。この圧縮荷重測定装置1は、試料台2とロードセル6を備え、アルミプレート3と5の間に熱伝導性シート試料4を挟持し、図1のように取り付け、ロードセル6により規定の厚みまで圧縮する。厚みの50%圧縮時における荷重値の最大荷重値、その圧縮を1分間保持後の荷重値を記録する。

測定条件

試料：円形（直径28.6mm、厚さ1.5mm）

圧縮率：50%

アルミプレートサイズ：円形（直径28.6mm）（圧縮面）

圧縮速度：5 mm/min

圧縮方式：TRIGGER方式（荷重2 Nを感知した点を測定開始位置とする方式）

測定装置：アイコーエンジニアリング製、MODEL-1310NW（ロードセル 200kgf）

<熱伝導率>

熱伝導性シートの熱伝導率は、ホットディスク(ISO/CD 22007-2準拠)により測定した。この熱伝導率測定装置11は図2Aに示すように、ポリイミドフィルム製センサ12を2個の熱伝導性シート試料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2B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。熱伝導率は以下の式（数1）で算出した。

[0038] [数1]

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

λ : 熱伝導率 (W/m・K)

P_o : 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)

$D(\tau)$: 無次元化された τ の関数

$\Delta T(\tau)$: センサの温度上昇 (K)

<粘度>

JIS K 7117-1 : 1999 準拠

測定装置:ブルックフィールド型回転粘度計C型(スピンドル番号は粘度に合わせて変更)

回転速度: 10 RPM

測定温度: 25 °C

[0039] (実施例1)

(1) マトリックス樹脂成分

マトリックス樹脂成分として二液室温硬化シリコンポリマーを使用した。この二液室温硬化シリコンポリマーのA液にはベースポリマー成分と白金系金属触媒が予め添加されており、B液にはベースポリマー成分と架橋成分が予め添加されている。熱伝導性粒子を含まない状態でA液とB液を混合し、硬化させると、架橋反応後のポリマー粘度は30 Pa・s (25 °C) であった。未硬化の二液室温硬化シリコンポリマーは100質量部(組成物全体を100 vol %としたとき、20.5 vol %)とした。

(2) 熱伝導性粒子

熱伝導性粒子としてアルミナを1500質量部(組成物全体を100 vol %としたとき、79.5 vol %)とした。

アルミナの内訳は次のとおりである。

(i) 真球状、平均粒子径75 μmを900質量部(同、48.5 vol %)

(ii) 不定形、平均粒子径2.2 μmを400質量部(同、20.5 vol %)

(iii) 不定形、平均粒子径0.6 μmを200質量部(同、10.5 vol %)

(3) 熱伝導性シート成形

前記未硬化の二液室温硬化シリコンポリマーと熱伝導性粒子を均一に混合し、ポリエステル(PET)フィルムに挟んで厚み1.5 mmに圧延し、100 °Cで120分間硬化処理した。

(4) 熱伝導性シートの物性

得られた熱伝導性シートは、熱伝導率5.5 W/mK、最大荷重値450

kPa、1分後荷重値6kPa、荷重値条件：50%圧縮、圧縮速度5mm/minであった。熱伝導性シートの厚みは1.5mmであった。

[0040] (実施例2)

シリコンポリマーを変えた以外は実施例1と同様に実験した。

(1) ベースポリマー：架橋反応後ポリマー粘度100Pa・s (25℃)

(2) 熱伝導性粒子

熱伝導性粒子としてアルミナを1500質量部（組成物全体を100vol%としたとき、79.5vol%）とした。

アルミナの内訳は次のとおりである。

(i) 真球状、平均粒子径75μmを900質量部（同、48.5vol%）

(ii) 不定形、平均粒子径2.2μmを400質量部（同、20.5vol%）

(iii) 不定形、平均粒子径0.6μmを200質量部（同、10.5vol%）

(3) 熱伝導性シートの物性

得られた熱伝導性シートは、熱伝導率5.2W/mK、最大荷重値500kPa、1分後荷重値12kPa、荷重値条件：50%圧縮、圧縮速度5mm/minであった。熱伝導性シートの厚みは1.5mmであった。

[0041] (実施例3)

シリコンポリマーとフィラーを変えた以外は実施例1と同様に実験した。

(1) ベースポリマー：架橋反応後ポリマー粘度100Pa・s (25℃)

(2) 熱伝導性粒子

熱伝導性粒子としてアルミナを1500質量部（組成物全体を100vol%としたとき、79.5vol%）とした。

アルミナの内訳は次のとおりである。

(i) 真球状、平均粒子径37μmを900質量部（同、48.5vol%）

(ii) 不定形、平均粒子径2.2μmを400質量部（同、20.5vol%）

%)

(iii) 不定形、平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ を 200 質量部 (同、10.5 vol %)

(3) 熱伝導性シートの物性

得られた熱伝導性シートは、熱伝導率 4.5 W/mK 、最大荷重値 900 kPa 、1 分後荷重値 20 kPa 、荷重値条件：50% 圧縮、圧縮速度 5 mm/min であった。熱伝導性シートの厚みは 1.5 mm であった。

[0042] (実施例 4)

シリコンポリマーとフィラーを変えた以外は実施例 1 と同様に実験した。

(1) ベースポリマー：架橋反応後ポリマー粘度 $60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C)

(2) 熱伝導性粒子

熱伝導性粒子としてアルミナを 900 質量部 (組成物全体を 100 vol % としたとき、69.3 vol %) とした。

アルミナの内訳は次のとおりである。

(i) 真球状、平均粒子径 $75 \mu\text{m}$ を 600 質量部 (同、46.2 vol %)

(ii) 不定形、平均粒子径 $2.2 \mu\text{m}$ を 300 質量部 (同、23.1 vol %)

(3) 熱伝導性シートの物性

得られた熱伝導性シートは、熱伝導率 3.2 W/mK 、最大荷重値 150 kPa 、1 分後荷重値 2 kPa 、荷重値条件：50% 圧縮、圧縮速度 5 mm/min であった。熱伝導性シートの厚みは 1.5 mm であった。

[0043] (比較例 1)

シリコンポリマーを変えた以外は実施例 1 と同様に実験した。

(1) ベースポリマー：架橋反応後ポリマー粘度 $1200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C)

(2) 熱伝導性粒子

熱伝導性粒子としてアルミナを 1500 質量部 (組成物全体を 100 vol

1%としたとき、79.5 vol%)とした。

アルミナの内訳は次のとおりである。

(i)真球状、平均粒子径 $75\mu\text{m}$ を900質量部(同、48.5 vol%)

(ii)不定形、平均粒子径 $2.2\mu\text{m}$ を400質量部(同、20.5 vol%)

(iii)不定形、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ を200質量部(同、10.5 vol%)

(3) 熱伝導性シートの物性

得られた熱伝導性シートは、熱伝導率 5.2W/mK 、最大荷重値 1800kPa 、1分後荷重値 170kPa 、荷重値条件:50%圧縮、圧縮速度 5mm/min であった。熱伝導性シートの厚みは 1.5mm であった。

[0044] (比較例2)

シリコンポリマーとフィラーを変えた以外は実施例1と同様に実験した。

(1) ベースポリマー:架橋反応後ポリマー粘度 $60\text{Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)

(2) 熱伝導性粒子

熱伝導性粒子としてアルミナを450質量部(組成物全体を100 vol%)としたとき、52.9 vol%)とした。

アルミナの内訳は次のとおりである。

(i)真球状、平均粒子径 $75\mu\text{m}$ を300質量部(同、35.3 vol%)

(ii)不定形、平均粒子径 $2.2\mu\text{m}$ を150質量部(同、17.6 vol%)

(3) 熱伝導性シートの物性

得られた熱伝導性シートは、熱伝導率 1.5W/mK 、最大荷重値 30kPa 、1分後荷重値 0kPa 、荷重値条件:50%圧縮、圧縮速度 5mm/min であった。熱伝導性シートの厚みは 1.5mm であった。

以上の条件と結果を表1にまとめる。

[0045]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
マトリックス樹脂成分添加量 (vol%)		100	100	100	100	100	100
マトリックス樹脂成分のみの架橋後粘度 (Pa・s, at25℃)		30	30	100	60	1200	60
熱伝導 性粒子	真球状 30-100 μm (vol%)	48.5	48.5	48.5	46.2	48.5	35.3
	不定形 1-10 μm (vol%)	20.5	20.5	20.5	23.1	20.5	17.6
	不定形 1 μm 未満 (vol%)	10.5	10.5	10.5	0	10.5	0
	トータル添加量 (vol%)	79.5	79.5	79.5	69.3	79.5	52.9
シートの熱伝導率 (W/m・K)		5.5	5.2	4.5	3.2	5.2	1.5
シートの最大荷重値 (kPa)		450	500	900	150	1800	30
シートの1分後の荷重値 (kPa)		6	12	20	2	170	0

[0046] 表1から明らかなとおり、実施例1～4は、熱伝導率は高く、定常荷重値は低く、圧縮緩和は大きく、ゆっくりと圧縮することで、低荷重で挟持可能であり、挟持体へのダメージが小さく、荷重値が低く柔らかいことから電子部品の凹凸への追従性が良く、初期荷重値もあることによりシートの取り扱い性が良好であることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0047] 本発明の熱伝導性シートは、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、車載用途などの発熱部と放熱部との間の放熱体として有用である。半導体を含む電子部品の放熱体として有用である。

符号の説明

- [0048] 1 圧縮荷重測定装置
 2 試料台
 3, 5 アルミプレート
 4 熱伝導性シート試料
 6 ロードセル
 11 熱伝導率測定装置
 12 センサ

- 1 3 a, 1 3 b 熱伝導性シート試料
- 1 4 センサの先端
- 1 5 印加電流用電極
- 1 6 抵抗値用電極（温度測定用電極）

請求の範囲

- [請求項1] マトリックス樹脂と熱伝導性粒子を含む熱伝導性シートであって、
前記マトリックス樹脂成分100体積部に対し、前記熱伝導性粒子は200体積部以上を含み、
前記マトリックス樹脂成分は、熱伝導性粒子を含まない状態で架橋反応後のポリマー粘度が、25℃において500Pa・s以下であり、
前記熱伝導性シートの熱伝導率は2.0W/m・K以上であり、
初期厚み1.5mmの熱伝導性シートの50%圧縮荷重値が圧縮速度5.0mm/minで圧縮した際、最大荷重値が100kPa以上であり、かつ1分後の荷重値が0kPaより大きく、100kPa以下であることを特徴とする熱伝導性シート。
- [請求項2] 前記マトリックス樹脂成分はシリコンポリマーである請求項1に記載の熱伝導性シート。
- [請求項3] 前記マトリックス樹脂成分は、付加硬化型シリコンポリマーである請求項1又は2に記載の熱伝導性シート。
- [請求項4] 前記マトリックス樹脂成分は、熱伝導性粒子を含まない状態で架橋反応後のポリマー粘度が1～150Pa・sである請求項1～3のいずれかに記載の熱伝導性シート。
- [請求項5] 前記熱伝導性粒子は、金属酸化物、金属水酸化物、窒化アルミニウム、窒化硼素およびシリカから選ばれる少なくとも一つである請求項1～4のいずれか1項に記載の熱伝導性シート。
- [請求項6] 前記熱伝導性粒子のトータル量を母数としたとき、平均粒子径30～100μmの熱伝導性粒子は50vol%以上であり、平均粒子径30μm未満の熱伝導性粒子は50vol%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の熱伝導性シート。
- [請求項7] 前記平均粒子径30～100μmの熱伝導性粒子は真球状である請求項6項に記載の熱伝導性シート。

- [請求項8] 前記平均粒子径 $30\ \mu\text{m}$ 未満の熱伝導性粒子は不定形である請求項6に記載の熱伝導性シート。
- [請求項9] 前記の熱伝導性粒子は、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請求項1～8のいずれか1項に記載の熱伝導性シート。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の熱伝導性シートの製造方法であって、
下記組成のコンパウンドをシート成形し、加熱硬化することを特徴とする熱伝導性シートの製造方法。
(A) ベースポリマー成分：1分子中に平均2個以上かつ分子鎖両末端のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する直鎖状オルガノポリシロキサン：100体積部
(B) 架橋成分：1分子中に平均2個以上のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンが、前記A成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、3モル未満の量
(C) 触媒成分：A成分に対して金属原子重量で0.01～1000ppm
(D) 熱伝導性粒子：A成分100体積部に対して200体積部以上
- [請求項11] 前記シートの加熱硬化条件は、温度90～120℃、時間5～180分である請求項10に記載の熱伝導性シートの製造方法。