

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4833398号
(P4833398)

(45) 発行日 平成23年12月7日(2011.12.7)

(24) 登録日 平成23年9月30日(2011.9.30)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	
CO8J 5/00	(2006.01)	CO8J 5/00	CEQ
CO8K 7/06	(2006.01)	CO8J 5/00	CER
CO9K 5/08	(2006.01)	CO8J 5/00	CEZ
HO1L 23/36	(2006.01)	CO8K 7/06	

請求項の数 2 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-281703 (P2000-281703)
 (22) 出願日 平成12年9月18日(2000.9.18)
 (65) 公開番号 特開2002-88257 (P2002-88257A)
 (43) 公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)
 審査請求日 平成19年9月11日(2007.9.11)

(73) 特許権者 000237020
 ポリマテック株式会社
 東京都中央区日本橋本町4丁目8番16号
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (72) 発明者 飛田 雅之
 東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマ
 テック 株式会社 R&Dセンター 内
 審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

X線回折法による黒鉛層間の面間隔(d002)が0.3370nm未満で、かつ、(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク強度比(P101/P100)が1.15以上であるとともに強磁性体で被覆されていない黒鉛化炭素繊維と、高分子材料とを含有する熱伝導性高分子組成物に対して磁束密度2テスラ以上の磁場を印加し、前記黒鉛化炭素繊維を一定方向に配向させた状態で前記熱伝導性高分子組成物を固化させることを特徴とする熱伝導性成形体の製造方法。

【請求項2】

前記黒鉛化炭素繊維は、メソフェーズピッチを原料に用いて紡糸、不融化及び炭化の各処理を順次行った後に粉碎し、その後黒鉛化して得られるものであり、その繊維直径が5~20μm、平均粒径が5~500μmである請求項1に記載の熱伝導性成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた熱伝導性を有する熱伝導性成形体の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、電子機器等において半導体素子や電源、光源などの電子部品が発生する熱を効果的に外部へ放散させるための放熱部材、伝熱部材あるいはそれらの構成材料として好適な熱伝導性成形体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器においては、高性能化、小型化及び軽量化に伴う半導体パッケージの高密度実装化、LSIの高集積化及び高速化によって、各種の電子部品で発生する熱を効果的に外部へ放散させる熱対策が非常に重要な課題になっている。従来、この熱対策として、プリント配線基板、半導体パッケージ、放熱板、筐体等を熱伝導性に優れる材料（熱伝導性高分子組成物）で形成すること、放熱板等の放熱部材と発熱源との間に熱伝導性を有する高分子グリズや前記熱伝導性高分子組成物よりなるシート材（熱伝導性成形体）を介在させることなどが実施されている。

【0003】

従来の熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体としては、高分子材料に熱伝導性充填剤として、酸化アルミニウムや窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、炭化ケイ素、石英、水酸化アルミニウムなどの金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物などを充填したものが知られている。

【0004】

また、炭素繊維や黒鉛粉末を熱伝導性充填剤として配合した熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体も知られている。具体的には、黒鉛粉末を熱可塑性樹脂に充填した熱伝導性樹脂成形品（特開昭62-131033号公報）、カーボンブラックや黒鉛などを含有するポリエステル樹脂組成物（特開平4-246456号公報）、一方向に引揃えた炭素繊維に黒鉛粉末と熱硬化性樹脂を含浸した機械的強度の高い熱伝導性成形品（特開平5-17593号公報）、断面構造を特定したピッチ系炭素繊維を利用した熱伝導性材料（特開平5-222620号公報）、粒径1~20 μm の人造黒鉛を配合したゴム組成物（特開平5-247268号公報）、特定のAspect比の黒鉛化炭素繊維をシリコンゴムなどの高分子に分散した熱伝導性シート（特開平9-283955号公報）、結晶面間隔が0.330~0.340nmの球状黒鉛粉末をシリコンゴムに配合した組成物及び放熱シート（特開平10-298433号公報）、特定の加熱処理を施した黒鉛微粒子をシリコンゴムに配合した導電性と熱伝導性とを有するシリコンゴム組成物（特開平11-158378号公報）、特定長さの炭素繊維をシリコンゴムに配合した導電性と熱伝導性に優れる組成物（特開平11-279406号公報）等である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、発熱量が一段と増大し続ける最近の電子機器においては、熱対策として適用される熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体に、より一層優れた熱伝導性が要求されており、上述した従来の熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体では、そのニーズに十分応えることができないという問題があった。

【0006】

本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、優れた熱伝導性を有し、電子機器等における放熱部材、伝熱部材あるいはそれらの構成材料として好適な熱伝導性成形体の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、X線回折法による黒鉛層間の面間隔（ d_{002} ）が0.3370nm未満で、かつ、（101）回折ピークと（100）回折ピークのピーク強度比（ P_{101}/P_{100} ）が1.15以上であるとともに強磁性体で被覆されていない黒鉛化炭素繊維と、高分子材料とを含有する熱伝導性高分子組成物に対して磁束密度2テスラ以上の磁場を印加し、前記黒鉛化炭素繊維を一定方向に配向させた状態で前記熱伝導性高分子組成物を固化させることを要旨とする。

【0008】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の熱伝導性成形体の製造方法において、前記

10

20

30

40

50

黒鉛化炭素繊維は、メソフェーズピッチを原料に用いて紡糸、不融化及び炭化の各処理を順次行った後に粉碎し、その後黒鉛化して得られるものであり、その繊維直径が5～20 μm、平均粒径が5～500 μmであることを要旨とする。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体化した実施形態を詳細に説明する。

本実施形態における熱伝導性成形体は、高分子材料と、熱伝導性充填剤として黒鉛化炭素繊維とを含有する熱伝導性高分子組成物を所定の形状に成形したものであり、その熱伝導性成形体中における黒鉛化炭素繊維は一定方向に配向している。

【0011】

まず、熱伝導性充填剤として用いられる黒鉛化炭素繊維について説明する。

ここで用いられる黒鉛化炭素繊維は、X線回折法による黒鉛層間の面間隔(d002)が0.3370 nm未満で、かつ、(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク強度比(P101/P100)が1.15以上である。面間隔(d002)が0.3370 nm以上又はピーク強度比(P101/P100)が1.15未満の場合は、得られる熱伝導性成形体に十分な熱伝導性を持たせることができず不適当である。尚、黒鉛層間の面間隔(d002)の下限値は、理論値として算出される0.3354 nmであり、ピーク強度比(P101/P100)の上限値は、3である。

【0012】

ここで、X線回折法とは、X線源にCuK α 、標準物質に高純度シリコンを使用して回折パターンを測定するものである。面間隔(d002)は、(002)回折パターンのピーク位置と半値幅から求められる。また、ピーク強度比(P101/P100)は、得られた回折線図にベースラインを引き、このベースラインから(101)(244.5度)、(100)(242.5度)の各ピークの高さ(P101)、(P100)を測定し、(P101)を(P100)で除して求められる。

【0013】

黒鉛化炭素繊維の原料としては、例えば、ナフタレンやフェナントレン等の縮合多環炭化水素化合物、石油系ピッチや石炭系ピッチ等の縮合複素環化合物等が挙げられる。中でも石油系ピッチ又は石炭系ピッチが好ましく、特に光学的異方性ピッチ、すなわちメソフェーズピッチが好ましい。これらは、一種を単独で用いても、二種以上を適宜組み合わせ

【0014】

黒鉛化炭素繊維の形態としては、繊維状(繊維状の形態が維持された粉碎品や切断品も含む)、ウィスカー状、マイクロコイル状、ナノチューブ状等が挙げられるが、特に限定されない。

【0015】

黒鉛化炭素繊維の繊維直径は、好ましくは5～20 μm、より好ましくは5～15 μm、特に好ましくは8～12 μmである。繊維直径が5 μmよりも小さかったり20 μmよりも大きいと、生産性が低下するため好ましくない。

【0016】

黒鉛化炭素繊維の平均粒径は、好ましくは5～500 μm、より好ましくは15～100 μm、特に好ましくは15～45 μmである。平均粒径が5 μmよりも小さいと、黒鉛化炭素繊維同士の接触が少なくなると熱の伝導経路が不十分になるために、熱伝導性成形体の熱伝導性が低下する。逆に平均粒径が500 μmよりも大きいと、黒鉛化炭素繊維が高くなるために高分子材料中に高濃度で充填させることが困難となる。尚、黒鉛化炭素繊維の平均粒径の値は、レーザー回折方式による粒度分布から算出することができる。

【0017】

黒鉛化炭素繊維の熱伝導率は特に限定されないが、繊維の長さ方向における熱伝導率で400 W/m \cdot K以上が好ましく、800 W/m \cdot K以上がより好ましく、1000 W/m

10

20

30

40

50

・ K 以上が特に好ましい。

【 0 0 1 8 】

黒鉛化炭素繊維は、電解酸化などによる酸化処理によって、あるいはカップリング剤やサイジング剤で処理することによって表面を改質させたものでもよい。この場合には、高分子材料との濡れ性や充填性を向上させたり、界面の剥離強度を改良したりすることができる。また、無電解メッキ法、電解メッキ法、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの物理的蒸着法、化学的蒸着法、塗装、浸漬、微細粒子を機械的に固着させるメカノケミカル法などの方法によって金属やセラミックスを表面に被覆させたものでもよい。

【 0 0 1 9 】

次に、高分子材料について説明する。

高分子材料としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、熱硬化性樹脂、架橋ゴム等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体等のエチレン - オレフィン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、フッ素樹脂（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等）、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレン - アクリロニトリル共重合体、A B S樹脂、ポリフェニレンエーテル（P P E）樹脂、変性 P P E樹脂、脂肪族ポリアミド類、芳香族ポリアミド類、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸類（ポリメタクリル酸メチル等のポリメタクリル酸エステル）、ポリアクリル酸類、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルケトン、ポリケトン、液晶ポリマー、アイオノマー等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

熱可塑性エラストマーとしては、スチレン - ブタジエン共重合体及びスチレン - イソプレングラフト共重合体とそれらの水添物、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド、ベンゾシクロブテン、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート、シリコーン樹脂、ポリウレタン、ポリイミドシリコーン、熱硬化型 P P E樹脂、熱硬化型変性 P P E樹脂等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

架橋ゴムとしては、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、スチレン - ブタジエン共重合ゴム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、クロロプレングム、エチレン - プロピレン共重合ゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

これらの高分子材料の中でも耐熱性などの温度特性及び電氣的信頼性の点から、シリコーンゴム、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステル、ポリイミド、ビスマレイミド樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、フッ素樹脂、P P E樹脂及び熱可塑性エラストマーより選ばれる少なくとも一種が好ましい。これらの高分子材料は、一種を単独で用いても、二種以上を適宜組み合わせ合わせて用いてもよく、二種以上の高分子材料からなるポリマーアロイを使用してもよい。また、高分子材料の架橋方法については特に限定されず、熱硬化、光硬化、湿気硬化等、公知の架橋方法を採用することができる。

10

20

30

40

50

【0025】

尚、これらの高分子材料は用途や要求性能に応じて適宜選択して用いられる。例えば誘電率、誘電正接が小さく、かつ高周波領域での周波数特性を要求される配線基板用途には、フッ素樹脂、熱硬化型PPE樹脂、熱硬化型変性PPE樹脂及びポリオレフィン系樹脂が好ましい。また、接着剤用途には、エポキシ樹脂、ポリイミド、アクリル樹脂等の接着性高分子が好ましい。

【0026】

続いて、上記の黒鉛化炭素繊維と高分子材料とを含有する熱伝導性高分子組成物、及びその熱伝導性高分子組成物を所定の形状に成形した熱伝導性成形体について説明する。

【0027】

熱伝導性高分子組成物に含まれる高分子材料と黒鉛化炭素繊維の比は、目的とする最終製品の要求性能によって適宜決定されるが、100重量部の高分子材料に対して黒鉛化炭素繊維を5～500重量部とするのが好ましく、40～300重量部がより好ましい。黒鉛化炭素繊維の配合量が5重量部よりも少ないと、得られる熱伝導性成形体の熱伝導率が小さくなって放熱特性が低下する。逆に500重量部を超えると、配合組成物の粘度が増大して黒鉛化炭素繊維を均一に分散させることが困難になり、また気泡の混入が避けられず好ましくない。

【0028】

さらに熱伝導性高分子組成物には、上述の黒鉛化炭素繊維の他に、その他の熱伝導性充填剤、難燃材、軟化剤、着色材、安定剤等を必要に応じて配合してもよい。その他の熱伝導性充填剤としては、金属やセラミックス、具体的には、銀、銅、金、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、水酸化アルミニウムのほか、金属被覆樹脂、上述の黒鉛化炭素繊維以外の黒鉛化炭素繊維、黒鉛化されていない炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ等が挙げられる。また、その形態としては、球状、粉状、繊維状、針状、鱗片状、ウィスカー状、マイクロコイル状、単層ナノチューブ、多層ナノチューブ状等が挙げられる。尚、最終製品として特に電気絶縁性が要求される用途においては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、水酸化アルミニウム等の電気絶縁性の充填剤が好ましい。また、揮発性の有機溶剤や低粘度の軟化剤、反応性可塑剤を添加してもよく、これらを添加した場合には熱伝導性高分子組成物の粘度を低下させることができ、黒鉛化炭素繊維を一定方向に配向させやすくすることができる。

【0029】

シート状に成形した熱伝導性成形体（熱伝導性シート）場合、その硬度は、用途に応じて適宜決定されるが、使用時の応力緩和性と追従性に関しては柔軟なほど、すなわち低硬度ほど有利である。具体的な硬度としては、ショアA硬度で70以下が好ましく、40以下がより好ましく、アスカ-C硬度で30以下のゲル状のシリコンゴムや熱可塑性エラストマーを高分子材料として使用したものが特に好ましい。また、厚みも特に限定されないが、好ましくは50 μ m～10mm、より好ましくは200 μ m～5mmである。50 μ mよりも薄いと製造しにくく、また取り扱いにくい。10mmよりも厚くなると熱抵抗が大きくなるので好ましくない。

【0030】

次に、熱伝導性成形体の使用方法を説明する。

熱伝導性成形体は、電子機器等において半導体素子や電源、光源などの電子部品が発生する熱を効果的に外部へ放散させるための放熱部材、伝熱部材あるいはそれらの構成材料等として用いられる。具体的には、シート状に加工して半導体素子等の発熱部材と放熱器等の放熱部材との間に介在させて用いたり、放熱板、半導体パッケージ用部品、ヒートシンク、ヒートスプレッダー、ダイパッド、プリント配線基板、冷却ファン用部品、ヒートパイプ、筐体等に成形加工して用いたりする。

【0031】

図1は、シート状の熱伝導性成形体を伝熱部材として用いた例を示す図である。図1(a)

10

20

30

40

50

に示す例では、半導体素子 1 1 (ボールグリッドアレイ型半導体パッケージ) と放熱板 1 2 との間に熱伝導性成形体 1 3 が介在されている。図 1 (b) に示す例では、半導体素子 1 1 (チップサイズ型半導体パッケージ) とプリント配線基板 1 4 との間に熱伝導性成形体 1 3 が介在されている。図 1 (c) に示す例では、半導体素子 1 1 (ピングリッドアレイ型半導体パッケージ) とヒートシンク 1 5 との間に熱伝導性成形体 1 3 が介在されている。図 1 (d) に示す例では、複数の半導体素子 1 1 と筐体 1 6 との間に熱伝導性成形体 1 3 が介在されている。また図 2 は、プリント配線基板 1 4 を熱伝導性成形体で構成した例を示す図である。同図に示すプリント配線基板 1 4 は、熱伝導性高分子組成物を板状に成形した基板 1 7 を備え、その基板 1 7 上には銅箔などからなる導電層 1 8 が形成されている。

10

【 0 0 3 2 】

次に、熱伝導性成形体の製造方法を説明する。

ピッチを原料とする繊維状 (繊維状の形態が維持された粉碎品や切断品) の黒鉛化炭素繊維は、紡糸、不融化及び炭化の各処理を順次行った後に粉碎又は切断し、その後黒鉛化して製造される。尚、粉碎又は切断は、炭化の後に限定されるものでなく、不融化の後に行っても、黒鉛化の後に行ってもよいが、炭化の後が最も好ましい。黒鉛化後に粉碎又は切断した場合には、繊維軸方向に発達した黒鉛層面に沿って開裂が生じやすく、破断面表面積の割合が大きくなって熱伝導性が低下するため好ましくない。

【 0 0 3 3 】

紡糸工程における紡糸方法としては、メルトスピニング法、メルトブロー法、遠心紡糸法、渦流紡糸法等が挙げられるが、紡糸時の生産性や得られる黒鉛化炭素繊維の品質の観点からメルトブロー法が好ましい。またメルトブロー法の場合、数十ボイズ以下の低粘度で紡糸し、かつ高速冷却することによって、黒鉛層面が繊維軸に平行に配列しやすくなるという利点もある。

20

【 0 0 3 4 】

メルトブロー法の場合、紡糸孔の直径は 0 . 1 ~ 0 . 5 mm が好ましく、0 . 1 5 ~ 0 . 3 mm がより好ましい。紡糸孔の直径が 0 . 1 mm よりも小さいと目詰まりが生じやすく、また紡糸ノズルの製作が困難になるため好ましくない。逆に 0 . 5 mm を超えると、繊維直径が 2 5 μ m 以上と大きくなりやすく、また繊維直径がばらつきやすくなり品質管理上も好ましくない。紡糸速度は、生産性の面から毎分 5 0 0 m 以上が好ましく、毎分 1 5 0 0 m 以上がより好ましく、毎分 2 0 0 0 m 以上が特に好ましい。紡糸温度は、原料ピッチの軟化点以上でピッチが変質しない温度以下であればよいが、通常は 3 0 0 ~ 4 0 0 、好ましくは 3 0 0 ~ 3 8 0 である。前記紡糸温度との関係から、原料ピッチの軟化点は 2 3 0 ~ 3 5 0 が好ましく、2 5 0 ~ 3 1 0 がより好ましい。

30

【 0 0 3 5 】

不融化工程における不融化処理の方法としては、二酸化窒素や酸素等の酸化性ガス雰囲気中で加熱処理する方法、硝酸やクロム酸等の酸化性水溶液中で処理する方法、光や線等により重合処理する方法等が挙げられるが、空気中で加熱処理する方法が簡便なことから好ましい。空気中で加熱処理する方法を採る場合、好ましくは 3 / 分以上、より好ましくは 5 / 分以上の平均昇温速度で、3 5 0 程度まで昇温させながら加熱処理することが望ましい。

40

【 0 0 3 6 】

続く炭化工程における炭化処理及び黒鉛化工程における黒鉛化処理は、不活性ガス雰囲気中で加熱処理することによって行われる。炭化処理の際の処理温度は好ましくは 2 5 0 ~ 1 5 0 0 、より好ましくは 5 0 0 ~ 9 0 0 である。また黒鉛化処理の際の処理温度は好ましくは 2 5 0 0 以上、より好ましくは 3 0 0 0 以上である。

【 0 0 3 7 】

粉碎又は切断処理には、ピクトリーミル、ジェットミル、高速回転ミル等の粉碎機、又はチョップド繊維で用いられる切断機等が使用される。粉碎又は切断を効率よく行うためには、ブレードを取付けたロータを高速に回転させることにより、繊維軸に対して直角方向

50

に繊維を寸断する方法が適切である。この粉碎又は切断処理によって生じる黒鉛化炭素繊維の平均粒径は、ロータの回転数、ブレードの角度等を調整することにより制御される。尚、繊維の粉碎方法としてはボールミル等の磨砕機による方法もあるが、この方法の場合、繊維の直角方向への加圧力が働いて繊維軸方向への縦割れの発生が多くなるので不適当である。

【0038】

上記のようにして得られた黒鉛化炭素繊維と高分子材料とを混合し、必要に応じて脱泡操作などを行うことで、熱伝導性高分子組成物が得られる。この混合の際には、ブレンダー、ミキサー、ロール、押出機などの混合装置又は混練装置を使用してもよい。そして、得られた熱伝導性高分子組成物を、所定の形状に成形することで熱伝導性成形体を得られ、特にシート状に成形した場合には熱伝導性シートが得られる。この成形の方法としては、プレス成形法、押出成形法、射出成形法、注型成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などが挙げられるほか、熱伝導性高分子組成物が液状の場合には、塗装法、印刷法、ディスプレイ法、ポッティング法などが挙げられる。また、シート状に成形する場合には、圧縮成形法、注型成形法、押出成形法、ブレード成形法、カレンダー成形法が好ましい。

10

【0039】

熱伝導性高分子組成物中における黒鉛化炭素繊維を一定方向に配向させる方法としては、流動場又はせん断場を利用する方法、磁場を利用する方法、電場を利用する方法等が挙げられる。中でも、黒鉛化炭素繊維の比較的大きい異方性磁化率を利用して、熱伝導性高分子組成物に外部から強磁場を印加して黒鉛化炭素繊維を磁力線と平行に配向させる方法が、効率的で、なおかつ配向方向を任意に設定できることから好ましい。

20

【0040】

磁場配向を利用して熱伝導性成形体を製造する場合には、金型のキャビティ内に注入された前記熱伝導性高分子組成物に対して磁場を印加し、その熱伝導性高分子組成物に含まれる黒鉛化炭素繊維を一定方向に配向させた状態で熱伝導性高分子組成物を固化させる。

【0041】

例えば図3に示すような板状の熱伝導性成形体21において黒鉛化炭素繊維を厚み方向(図3におけるZ軸方向)に配向させる場合には、図4(a)に示すように、磁力線Mの向きが熱伝導性成形体21(図3参照)の厚み方向に一致するように磁場発生手段22を配置して、金型23のキャビティ23a内に注入された熱伝導性高分子組成物24に対して磁場を印加する。また、熱伝導性成形体21の面内方向(図3におけるX軸方向、Y軸方向等)に黒鉛化炭素繊維を配向させる場合には、図4(b)に示すように、磁力線Mの向きが熱伝導性成形体21(図3参照)の面内方向に一致するように磁場発生手段22を配置して、金型23のキャビティ23a内に注入された熱伝導性高分子組成物24に対して磁場を印加する。

30

【0042】

尚、図4(a)、(b)に示す例では、一对の磁場発生手段22を金型23を間に挟んで配置させるようにしたが、各例において一方の磁場発生手段22を省略してもよい。また、図4(a)、(b)に示す例では、互いのS極とN極とが対向するように一对の磁場発生手段22を配置したが、S極同士又はN極同士が対向するように一对の磁場発生手段22を配置してもよい。さらに、磁力線Mは必ずしも直線状でなくてもよく、曲線状や矩形状でもよい。また、磁力線Mが一方向だけでなく2方向以上に延びるように磁場発生手段22を配置してもよい。

40

【0043】

前記磁場発生手段22としては、永久磁石、電磁石等が挙げられる。磁場発生手段22によって形成される磁場の磁束密度は、0.05~30テスラの範囲が好ましく、0.5テスラ以上がより好ましく、2テスラ以上が特に好ましい。

【0044】

以上詳述した本実施形態によれば次のような効果が発揮される。

- ・ 熱伝導性成形体に含まれる黒鉛化炭素繊維のX線回折法による黒鉛層間の面間隔(d

50

002)を0.3370nm未満とし、さらにピーク強度比(P101/P100)を1.15以上とすることにより、熱伝導性成形体の熱伝導性を大幅に改善させることができる。このため、本実施形態における熱伝導性成形体は優れた熱伝導性を発揮することができ、電子機器等における放熱部材、伝熱部材あるいはそれらの構成材料として好適に用いることができる。熱伝導性が大幅に改善される理由は定かではないが、黒鉛化炭素繊維を高分子材料中に分散させた場合、熱の伝達経路が黒鉛化炭素繊維のミクロ構造と非常に強く関連しているものと考えられる。

【0045】

・ 黒鉛化炭素繊維は繊維の長さ方向における熱伝導性が非常に優れている。従って、黒鉛化炭素繊維が配合された熱伝導性成形体では、黒鉛化炭素繊維を一定方向に配向させることによってその配向方向における熱伝導性を著しく向上させることができ、熱伝導性に異方性を有する熱伝導性成形体を得ることができる。

10

【0046】

・ 黒鉛化炭素繊維の原料としてメソフェーズピッチを用いることにより、得られる熱伝導性成形体の熱伝導性をさらに向上させることができる。また、メソフェーズピッチ含有量100%の黒鉛化炭素繊維、すなわち黒鉛化炭素繊維の原料としてメソフェーズピッチのみを用いた場合には、紡糸性、品質の安定性をも向上させることができる。

【0047】

・ 黒鉛化炭素繊維の繊維直径は5~20 μm 、平均粒径は5~500 μm とすることにより、高分子材料に高濃度で充填させることができるとともに、得られる熱伝導性成形体の熱伝導性を向上させることができる。また工業的に生産も容易である。

20

【0048】

・ 粉碎又は切断を紡糸、不融化及び炭化の各処理を順次行った後に行うようにすることで、繊維の縦割れを抑制することができる。さらには、黒鉛化処理の際、粉碎又は切断して新たに露出した面において縮重合反応、環化反応が進みやすい傾向にあることから、熱伝導性に優れた黒鉛化炭素繊維を得やすいという利点もある。

【0049】

・ 熱伝導性高分子組成物に対して外部から磁場を印加して、その熱伝導性高分子組成物中に含まれる黒鉛化炭素繊維を一定方向に配向させ、その状態で熱伝導性高分子組成物を固化させるようにしたため、黒鉛化炭素繊維を効率的に配向させることができるとともに、その配向方向を任意に設定することができる。

30

【0050】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。

(黒鉛化炭素繊維の試作例1)

光学異方性で比重1.25の石油系メソフェーズピッチを原料として、幅3mmのスリットの中に直径0.2mmの紡糸孔を有するダイスを使用し、スリットから加熱空気を噴出させて、紡糸温度360で溶融ピッチを牽引して平均直径13 μm のピッチ系繊維を製造した。紡出された繊維をベルト上に捕集してマットとし、空気中で室温から300まで平均昇温速度6/分で昇温して不融化処理した。引続き、この不融化処理繊維を700で軽度炭化処理した後、高速回転ミルで粉碎して炭素繊維粉碎品を得た。この炭素繊維粉碎品を、アルゴン雰囲気下で、2300まで昇温後、2300で40分間保持し、次いで3/分の速度で3000まで昇温し、さらに3000で1時間保持してから降温し、黒鉛化された炭素繊維粉碎品を製造した。この黒鉛化炭素繊維粉碎品(試作例1)の密度、繊維直径、平均粒径、X線回折パラメータ及び繊維の長さ方向における熱伝導率について測定した結果を表1に示す。尚、繊維の長さ方向における熱伝導率は、粉碎せずマット形状のまま同様の条件で黒鉛化したものを用いて測定した。

40

【0051】

(黒鉛化炭素繊維の試作例2)

光学異方性で比重1.25の石油系メソフェーズピッチを原料として、幅3mmのスリッ

50

トの中に直径0.2mmの紡糸孔を有するダイスを使用し、スリットから加熱空気を噴出させて、紡糸温度360で熔融ピッチを牽引して平均直径15μmのピッチ系繊維を製造した。紡出された繊維をベルト上に捕集してマットとし、空気中で室温から300まで平均昇温速度6/分で昇温して不融化処理した。引続き、この不融化処理繊維を700で軽度に炭化処理した後、高速回転ミルで粉碎して炭素繊維粉碎品を得た。この炭素繊維粉碎品をアルゴン雰囲気下で、2300まで昇温後、2300で40分間保持し、次いで3/分の速度で3100まで昇温し、さらに3100で1時間保持してから降温し、黒鉛化された炭素繊維粉碎品を製造した。この黒鉛化炭素繊維粉碎品(試作例2)の密度、繊維直径、平均粒径、X線回折パラメータ及び繊維の長さ方向における熱伝導率について測定した結果を表1に示す。尚、繊維の長さ方向における熱伝導率は、粉碎せずマット形状のまま同様の条件で黒鉛化したものを用いて測定した。

10

【0052】

(黒鉛化炭素繊維の試作例3)

三菱化学株式会社製の超高弾性率ピッチ系黒鉛化炭素繊維を高速回転ミルで粉碎して黒鉛化炭素繊維粉碎品(試作例3)を製造した。この黒鉛化炭素繊維粉碎品の密度、繊維直径、平均粒径、X線回折パラメータ及び繊維の長さ方向における熱伝導率について測定した結果を表1に示す。

【0053】

(黒鉛化炭素繊維の試作例4)

日本グラファイトファイバー株式会社製の超高弾性率ピッチ系黒鉛化炭素繊維を高速回転ミルで粉碎して黒鉛化炭素繊維粉碎品(試作例4)を製造した。この黒鉛化炭素繊維粉碎品の密度、繊維直径、平均粒径、X線回折パラメータ及び繊維の長さ方向における熱伝導率について測定した結果を表1に示す。

20

【0054】

【表1】

		試作例1	試作例2	試作例3	試作例4
密度	(g/cm ³)	2.23	2.24	2.18	2.19
繊維直径	(μm)	8.8	9.5	9.1	9.0
平均粒径	(μm)	20	25	20	25
X線回折パラメータ d(002)	(nm)	0.3368	0.3358	0.3375	0.3371
	(P101/P100)	1.20	1.37	1.04	1.09
熱伝導率	(W/m·K)	1000	1100	600	1000

30

(実施例1)

試作例1の黒鉛化炭素繊維をシランカップリング剤で表面処理し、その処理後の黒鉛化炭素繊維125重量部を不飽和ポリエステル樹脂(株式会社日本触媒製エポラック)100重量部に混合し真空脱泡して熱伝導性高分子組成物を調製した。続いて、その熱伝導性高分子組成物を所定の金型のキャビティ内に注入し、磁力線の向きが熱伝導性成形体の厚み方向に一致する磁場(磁束密度10テスラ)を印加して熱伝導性高分子組成物中の黒鉛化炭素繊維を十分に配向させた後に加熱硬化させて、厚み1.5mm×縦20mm×横20mmの板状の熱伝導性成形体を得た。

40

【0055】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は厚み方向(Z軸方向)に揃って配向していた。熱伝導性成形体の厚み方向及び面内方向における熱伝導率を測定したところ、それぞれ1.5W/m·K、2.7W/m·Kであった。

【0056】

(実施例2)

50

実施例 1 において、磁力線の向きが熱伝導性成形体の面内方向（X 軸方向）に一致する磁場をキャビティ内の熱伝導性高分子組成物に印加するように変更した。それ以外は実施例 1 と同様にして板状の熱伝導性成形体を作製した。

【 0 0 5 7 】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は面内方向（X 軸方向）に揃って配向していた。熱伝導性成形体の厚み方向、面内方向（X 軸方向）及び面内方向（Y 軸方向）における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $2.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $12.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【 0 0 5 8 】

（実施例 3）

試作例 2 の黒鉛化炭素繊維をシランカップリング剤で表面処理し、その処理後の黒鉛化炭素繊維 100 重量部を液状エポキシ樹脂（スリーボンド株式会社製 TB2280C）100 重量部に混合し真空脱泡して熱伝導性高分子組成物を調製した。続いて、その熱伝導性高分子組成物を所定の金型のキャビティ内に注入し、磁力線の向きが熱伝導性成形体の厚み方向に一致する磁場（磁束密度 8 テスラ）を印加して熱伝導性高分子組成物中の黒鉛化炭素繊維を十分に配向させた後に加熱硬化させて、厚み 3 mm × 縦 20 mm × 横 20 mm の板状の熱伝導性成形体を得た。

【 0 0 5 9 】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は厚み方向に揃って配向していた。熱伝導性成形体の厚み方向及び面内方向における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $8.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【 0 0 6 0 】

（実施例 4）

実施例 3 において、磁力線の向きが熱伝導性成形体の面内方向（X 軸方向）に一致する磁場をキャビティ内の熱伝導性高分子組成物に印加するように変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして板状の熱伝導性成形体を作製した。

【 0 0 6 1 】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は面内方向（X 軸方向）に揃って配向していた。熱伝導性成形体の厚み方向、面内方向（X 軸方向）及び面内方向（Y 軸方向）における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $2.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $9.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【 0 0 6 2 】

（実施例 5）

試作例 1 の黒鉛化炭素繊維をシランカップリング剤で表面処理し、その処理後の黒鉛化炭素繊維 110 重量部と酸化アルミニウム粉末（昭和電工株式会社製 AS-20）60 重量部とを、液状シリコンゴム（GE 東芝シリコン株式会社製 TSE3070）100 重量部に混合し真空脱泡して熱伝導性高分子組成物を調製した。続いて、その熱伝導性高分子組成物を所定の金型のキャビティ内に注入し、磁力線の向きが熱伝導性成形体の厚み方向に一致する磁場（磁束密度 12 テスラ）を印加して熱伝導性高分子組成物中の黒鉛化炭素繊維を十分に配向させた後に加熱硬化させて、厚み 0.5 mm × 縦 20 mm × 横 20 mm の板状の熱伝導性成形体（アスカー C 硬度 17）を得た。

【 0 0 6 3 】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は厚み方向に揃って配向していた。熱伝導性成形体の厚み方向及び面内方向における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $11.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【 0 0 6 4 】

（実施例 6）

実施例 5 において、磁力線の向きが熱伝導性成形体の面内方向（X 軸方向）に一致する磁場をキャビティ内の熱伝導性高分子組成物に印加するように変更した。それ以外は実施例 5 と同様にして板状の熱伝導性成形体（アスカー C 硬度 17）を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は面内方向（X軸方向）に揃って配向していた。熱伝導性成形体の厚み方向における熱伝導率、面内方向（X軸方向）、面内方向（Y軸方向）における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $2.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $10.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【 0 0 6 6 】

（実施例 7）

スチレン系熱可塑性エラストマー（旭化成工業株式会社製 タフテック H1053）100重量部に溶剤としてトルエン2000重量部を加えて溶解し、そこに試作例1の黒鉛化炭素繊維60重量部を混合して熱伝導性高分子組成物を調製した。続いて、その熱伝導性高分子組成物を所定の金型のキャビティ内に注入し、磁力線の向きが熱伝導性成形体の高さ方向に一致する磁場（磁束密度6テスラ）を印加して熱伝導性高分子組成物中の黒鉛化炭素繊維を十分に配向させた後にトルエンを揮発させて加熱乾燥し、高さ40mm×縦20mm×横20mmの熱伝導性成形体を得た。

10

【 0 0 6 7 】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は高さ方向に揃って配向していた。熱伝導性成形体の高さ方向及び面内方向における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $7.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【 0 0 6 8 】

（比較例 1）

実施例 1 において、熱伝導性高分子組成物を硬化させる際の磁場の印加を省略した。それ以外は実施例 1 と同様にして板状の熱伝導性成形体を作製した。

20

【 0 0 6 9 】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は一定方向に配向せずランダムに分散していた。熱伝導性成形体の厚み方向及び面内方向における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $1.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $4.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【 0 0 7 0 】

（比較例 2）

実施例 3 において、試作例 2 の黒鉛化炭素繊維に代えて試作例 4 の黒鉛化炭素繊維を使用するように変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして板状の熱伝導性成形体を作製した。

30

【 0 0 7 1 】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は厚み方向に揃って配向していた。熱伝導性成形体の厚み方向及び面内方向における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $5.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【 0 0 7 2 】

（比較例 3）

実施例 5 において、熱伝導性高分子組成物を硬化させる際に印加する磁場の磁束密度を 1.5 テスラに変更した。それ以外は実施例 5 と同様にして板状の熱伝導性成形体を作製した。

40

【 0 0 7 3 】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は十分に配向しておらず、厚み方向及び面内方向における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $2.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $3.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【 0 0 7 4 】

（比較例 4）

実施例 5 において、試作例 1 の黒鉛化炭素繊維に代えて試作例 3 の黒鉛化炭素繊維を使用するように変更するとともに、熱伝導性高分子組成物を硬化させる際に印加する磁場の磁束密度を 10 テスラに変更した。それ以外は実施例 5 と同様にして板状の熱伝導性成形体（アスカー C 硬度 17 ）を作製した。

50

【0075】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は厚み方向に揃って配向していた。熱伝導性成形体の厚み方向及び面内方向における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $8.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0076】

(比較例5)

比較例4において、試作例3の黒鉛化炭素繊維に代えて試作例4の黒鉛化炭素繊維を使用するように変更した。それ以外は比較例4と同様にして板状の熱伝導性成形体(アスカールC硬度17)を作成した。

【0077】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は厚み方向に揃って配向していた。熱伝導性成形体の厚み方向及び面内方向における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $9.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0078】

(比較例6)

実施例7において、試作例1の黒鉛化炭素繊維に代えて試作例4の黒鉛化炭素繊維を使用するように変更した。それ以外は実施例7と同様にして板状の熱伝導性成形体を作成した。

【0079】

この熱伝導性成形体中の黒鉛化炭素繊維は厚み方向に揃って配向していた。熱伝導性成形体の厚み方向及び面内方向における熱伝導率を測定したところ、それぞれ $5.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $2.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

上記の結果より、実施例1~7並びに比較例2及び比較例4~6の熱伝導性成形体は、黒鉛化炭素繊維の配向方向における熱伝導率の値が、その他の方向における熱伝導率の値に比べて著しく大きく、熱伝導性に異方性があることが示された。また、その配向方向における熱伝導率の値は、試作例1又は試作例2の黒鉛化炭素繊維を使用した実施例1~7のほうが、試作例3又は試作例4の黒鉛化炭素繊維を使用した比較例2及び比較例4~6に比べて大きく、優れた熱伝導性を有することが示された。さらに、磁場を印加しなかった比較例1及び磁場を印加したが磁束密度の小さい比較例3の場合は、黒鉛化炭素繊維が配向していないために熱伝導性に異方性がなく、熱伝導率の値も小さいことが示された。

【0080】

(実施例8)

実施例3の板状の熱伝導性成形体を使って配線基板を作製した。すなわち、実施例3の熱伝導性成形体を基板とし、その基板の上に電気絶縁性エポキシ系接着剤を塗布し、厚さ $35 \mu\text{m}$ の銅箔をプレスで加圧接着した後、銅箔をエッチングすることにより、基板の上に導体回路を形成した。この配線基板の上にトランジスタ(株式会社東芝製 TO-220)を半田付けし、反対面を冷却ファンで冷却しながら通電し、トランジスタと配線基板の温度差より熱抵抗を求めたところ、 $0.18 \text{ }^\circ\text{C/W}$ であった。

【0081】

(比較例5)

比較例2の板状の熱伝導性成形体を使って実施例8と同様にして配線基板を作製した。この配線基板の上にトランジスタ(株式会社東芝製 TO-220)を半田付けし、反対面を冷却ファンで冷却しながら通電し、トランジスタと配線基板の温度差より熱抵抗を求めたところ、 $0.25 \text{ }^\circ\text{C/W}$ であった。

【0082】

なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・ 図1(a)~(d)に示すプリント配線基板14、図1(c)に示すヒートシンク15及び図1(d)に示す筐体16を熱伝導性成形体で構成してもよい。この場合、熱の放散効果を高めることができる。

【0083】

・ 前記実施形態における黒鉛化炭素繊維に加えて、下記の(A)と(B)の2種の黒鉛化炭素繊維うちの少なくとも一方をさらに熱伝導性充填剤として含有させて熱伝導性高分子組成物を構成するように変更してもよい。

【0084】

(A) メソフェーズピッチを原料に用いて紡糸、不融化及び炭化の各処理を順次行った後に粉碎し、その後黒鉛化して得られる黒鉛化炭素繊維。

(B) 平均粒径が500 μm以下であり、かつ下記(1)及び(2)の物性を備えた黒鉛化炭素繊維。

【0085】

(1) レーザー回折法で測定される粒度分布

10%累積径(μm) : 6 ~ 20

50%累積径(μm) : 15 ~ 40

90%累積径(μm) : 40 ~ 150

(2) タップ密度(g/cm³) : 0.6 ~ 1.5

(A) に示す黒鉛化炭素繊維を含ませた場合には、熱伝導性成形体の熱伝導性を相乗的に向上させることができる。また、(B) に示す黒鉛化炭素繊維を含ませた場合には、熱伝導性成形体の熱伝導性を相乗的に向上させるとともに加工性も向上させることができる。

【0090】

【発明の効果】

本発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。

請求項1に記載の発明によれば、優れた熱伝導性を発揮することができ、電子機器等における放熱部材、伝熱部材あるいはそれらの構成材料として好適に用いることができる熱伝導性成形体の製造方法が提供される。また、優れた熱伝導性を有する熱伝導性成形体を効率的に製造することができる。

【0091】

請求項2に記載の発明によれば、請求項1に記載の発明の効果に加え、熱伝導性をさらに向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) ~ (d) は熱伝導性成形体の適用例を示す側面図。

【図2】 同じく熱伝導性成形体の適用例を示す断面図。

【図3】 四角板状の熱伝導性成形体を示す斜視図。

【図4】 (a), (b) は熱伝導性成形体の製造方法を示す概念図。

【符号の説明】

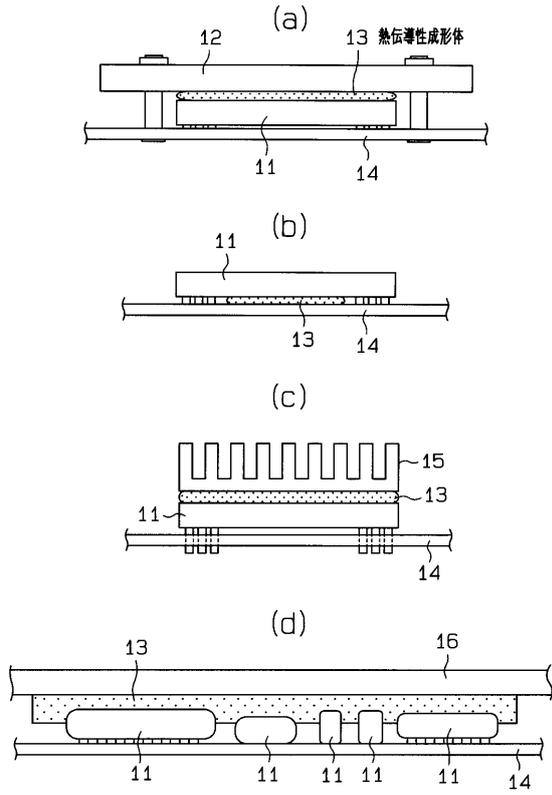
13, 21 ... 熱伝導性成形体、17 ... 熱伝導性成形体としての基板。

10

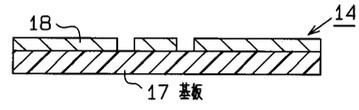
20

30

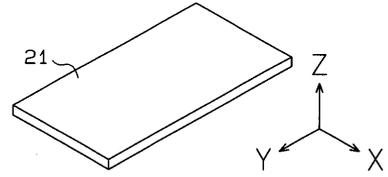
【図1】



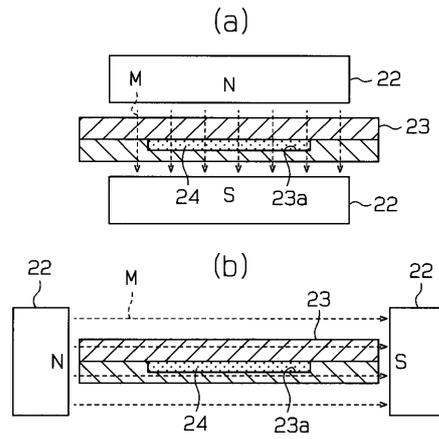
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 L</i>	<i>23/373</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 K</i>	<i>5/00</i>	<i>D</i>
<i>D 0 1 F</i>	<i>9/145</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>23/36</i>	<i>D</i>
			<i>H 0 1 L</i>	<i>23/36</i>	<i>M</i>
			<i>D 0 1 F</i>	<i>9/145</i>	

(56) 参考文献 特開平 1 1 - 3 0 2 5 4 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 9 5 9 9 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 6 4 2 1 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 9 2 3 3 7 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B 31/00-31/36
C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14
H01L 23/39-23/473