

(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/208408 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 23/36 (2006.01) *H01L 23/373* (2006.01)
B29C 47/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066095
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 18 日(18.06.2014)
- (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 2013-135221 2013 年 6 月 27 日(27.06.2013) JP
特願 2014-116981 2014 年 6 月 5 日(05.06.2014) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社 (DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目 1 番 2 号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8 階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒巻 慶輔 (ARAMAKI, Keisuke); 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川 1 0 7 8 デクセリアルズ株式会社内 Tochigi (JP). 芳成 篤哉 (YOSHINARI, Atsuya); 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川 1 0 7 8 デクセリアルズ株式会社内 Tochigi (JP). 石井 拓洋 (ISHII, Takuhiro); 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川 1 0 7 8 デクセ

リアルズ株式会社内 Tochigi (JP). 内田 信一 (UCHIDA, Shin-ichi); 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川 1 0 7 8 デクセリアルズ株式会社内 Tochigi (JP). 伊東 雅彦 (ITO, Masahiko); 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川 1 0 7 8 デクセリアルズ株式会社内 Tochigi (JP). 内田 俊介 (UCHIDA, Syunsuke); 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川 1 0 7 8 デクセリアルズ株式会社内 Tochigi (JP).

(74) 代理人: 廣田 浩一, 外 (HIROTA, Koichi et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木 1-24-10 T S ビル 4 階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).

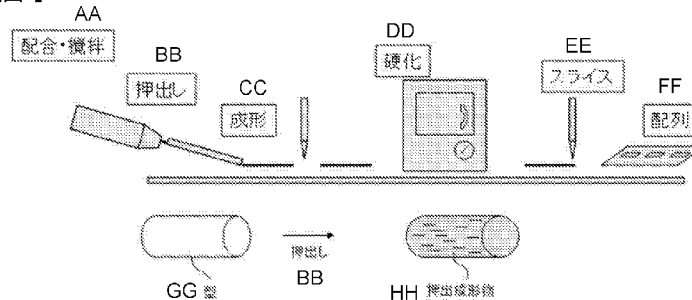
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.

[続葉有]

(54) Title: THERMALLY CONDUCTIVE SHEET, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 熱伝導性シート、及びその製造方法、並びに半導体装置

【図2】



- AA Blending and stirring
BB Extrusion
CC Molding
DD Curing
EE Slicing
FF Arranging
GG Mold
HH Extrusion molded product

(57) Abstract: A thermally conductive sheet which is held between a heat source and a heat dissipation member in a semiconductor device, and which contains a binder, carbon fibers and an inorganic filler. The average fiber length of the carbon fibers is 50-250 μm . This thermally conductive sheet has a thermal resistance of less than $0.17 \text{ K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ under a load of 7.5 kgf/cm^2 as determined in accordance with ASTM-D5470, while having an average thickness of 500 μm or less.

(57) 要約: 半導体装置の熱源と放熱部材との間に挟持される熱伝導性シートであって、バインダーと、炭素繊維と、無機物フィラーとを含有し、前記炭素繊維の平均繊維長が、 $50 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ であり、ASTM-D5470に従って測定される、荷重 7.5 kgf/cm^2 条件下での熱抵抗が、 $0.17 \text{ K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 未満であり、平均厚みが、 $500 \mu\text{m}$ 以下である熱伝導性シートである。

WO 2014/208408 A1



(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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).

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、及びその製造方法、並びに半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性シート、及びその製造方法、並びに半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の更なる高性能化に伴って、半導体素子の高密度化、及び高実装化が進んでいる。これに伴い、電子機器を構成する電子部品から発熱する熱を更に効率よく放熱することが重要となっている。半導体素子は、効率よく放熱させるために、熱伝導性シートを介して放熱フィン、放熱板等のヒートシンクに取り付けられている。熱伝導性シートとしては、シリコンに無機物フィラー等の充填剤（熱伝導性フィラー）を分散含有させたものが広く使用されている。前記無機物フィラーとしては、例えば、アルミナ、窒化アルミニウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。

[0003] このような熱伝導性シートにおいては、高熱伝導性を目的として種々の検討が行われている。

例えば、マトリックス内に配合されている無機物フィラーの充填率を高めることが行われている。しかし、無機物フィラーの充填率を高めると柔軟性が損なわれたり、無機物フィラーの充填率が高いことから粉落ちが発生するおそれがあるため、無機物フィラーの充填率を高める方法には限界がある。

また、窒化ホウ素（BN）、黒鉛等の鱗片状粒子、炭素繊維などをマトリックス内に充填させる技術が提案されている（例えば、特許文献1及び2参照）。これらの提案の技術は、鱗片状粒子などが有する熱伝導率の異方性を利用する技術である。例えば、炭素繊維の場合、繊維方向には約 $600\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $200\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を有している。窒化ホウ素の場合には、面方向では約 $110\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、面方向に対して垂直な方向では約2

W/m・K程度であり、異方性を有することが知られている。

[0004] 近年は、半導体素子の高密度化、及び高実装化が著しく進み、熱伝導性シートには、更なる高熱伝導性が要求されている。また、高熱伝導性は、厚みが薄いシートで得られることが求められている。

前記炭素繊維を用いると、優れた高熱伝導性と柔軟性とを両立した熱伝導性シートが得られる（例えば、特許文献3参照）。しかし、厚みが薄いシート（例えば、平均厚みが500 μ m以下）では、界面の熱抵抗が大きくなるため、近年求められる優れた高熱伝導性と、優れた柔軟性とを両立できる熱伝導性シートが得られていない。

[0005] したがって、厚みが薄くても、優れた高熱伝導性と、優れた柔軟性とを両立できる熱伝導性シート、及びその製造方法、並びに前記熱伝導性シートを用いた半導体装置の提供が求められているのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-335957号公報

特許文献2：特開2012-15273号公報

特許文献3：特開2011-241403号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、厚みが薄くても、優れた高熱伝導性と、優れた柔軟性とを両立できる熱伝導性シート、及びその製造方法、並びに前記熱伝導性シートを用いた半導体装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 半導体装置の熱源と放熱部材との間に挟持される熱伝導性シートであって、

バインダーと、炭素繊維と、無機物フィラーとを含有し、
前記炭素繊維の平均繊維長が、 $50\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ であり、
ASTM-D5470に従って測定される、荷重 $7.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 条件下での熱抵抗が、 $0.17\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 未満であり、
前記熱伝導性シートの平均厚みが、 $500\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱伝導性シートである。

<2> ASTM-D5470に従って熱抵抗を測定する際の荷重 $2.0\text{kgf}/\text{cm}^2\sim$ 荷重 $7.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ の範囲において、熱抵抗が、 $0.20\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 以下である前記<1>に記載の熱伝導性シートである。

<3> 炭素繊維の一部が、熱伝導性シートの表面に、前記炭素繊維の長軸が前記熱伝導性シートの面方向に沿って、配されている前記<1>から<2>のいずれかに記載の熱伝導性シートである。

<4> 無機物フィラーが、アルミナを含有する前記<1>から<3>のいずれかに記載の熱伝導性シートである。

<5> アルミナの平均粒径が、 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である前記<4>に記載の熱伝導性シートである。

<6> 無機物フィラーが、窒化アルミニウムを含有する前記<1>から<5>のいずれかに記載の熱伝導性シートである。

<7> 炭素繊維の含有量が、 $20\text{体積}\%\sim 40\text{体積}\%$ である前記<1>から<6>のいずれかに記載の熱伝導性シートである。

<8> 無機物フィラーの含有量が、 $30\text{体積}\%\sim 55\text{体積}\%$ である前記<1>から<7>のいずれかに記載の熱伝導性シートである。

<9> 熱伝導性シートの平均厚み(μm)が、炭素繊維の平均繊維長(μm)よりも大きい前記<1>から<8>のいずれかに記載の熱伝導性シートである。

<10> 前記<1>から<9>のいずれかに記載の熱伝導性シートの製造方法であって、

バインダー前駆体と、炭素繊維と、無機物フィラーとを含有する熱伝導性

組成物を押出機で押出して、押出成形物を得る押出成形工程と、

前記押出成形物を硬化させて硬化物とする硬化工程と、

前記硬化物を、前記押出しの方向に対し垂直方向に平均厚み $500\mu\text{m}$ 以下に切断する切断工程とを含むことを特徴とする熱伝導性シートの製造方法である。

<11> 熱源と、放熱部材と、前記熱源と前記放熱部材との間に挟持される熱伝導性シートとを有し、

前記熱伝導性シートが、前記<1>から<9>のいずれかに記載の熱伝導性シートであることを特徴とする半導体装置である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、厚みが薄くても、優れた高熱伝導性と、優れた柔軟性とを両立できる熱伝導性シート、及びその製造方法、並びに前記熱伝導性シートを用いた半導体装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A]図1Aは、押出成形の際の炭素繊維の配向の様子を示す模式図である。

[図1B]図1Bは、押出成形の際の炭素繊維の配向の様子を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明の熱伝導性シートの製造方法の一例を説明するための概略図である。

[図3]図3は、本発明の半導体装置の一例を示す概略断面図である。

[図4]図4は、実施例1の熱伝導性シートの表面のSEM写真である。

[図5]図5は、荷重と熱抵抗との関係を示したグラフである。

[図6]図6は、実施例16の熱伝導性シートの表面及び断面のSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0011] (熱伝導性シート)

本発明の熱伝導性シートは、バインダーと、炭素繊維と、無機物フィラーとを少なくとも含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

前記熱伝導性シートは、半導体装置の熱源と放熱部材との間に挟持され使用される。

[0012] <バインダー>

前記バインダーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、バインダー樹脂などが挙げられる。前記バインダー樹脂としては、例えば、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーの硬化物などが挙げられる。

[0013] 前記熱可塑性ポリマーとしては、例えば、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、又はこれらのポリマーアロイなどが挙げられる。

[0014] 前記熱可塑性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α -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、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、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、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS）樹脂、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、脂肪族ポリアミド類、芳香族ポリアミド類、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸又はそのエステル、ポリアクリル酸又はそのエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、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、シリコーン樹脂、アイオノマーなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記熱可塑性エラストマーとしては、例えば、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などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0015] 前記熱硬化性ポリマーとしては、例えば、架橋ゴム、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン、ポリイミドシリコーン、熱硬化型ポリフェニレンエーテル、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテルなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0016] 前記架橋ゴムとしては、例えば、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、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、アクリルゴム、ポリイソブチレンゴム、シリコーンゴムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0017] これらの中でも、成形加工性、耐候性に優れると共に、電子部品に対する密着性及び追従性の点から、前記熱硬化性ポリマーは、シリコーン樹脂であることが特に好ましい。

[0018] 前記シリコーン樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、付加反応型液状シリコーン樹脂、過酸化物を加硫に用いる熱加硫型ミラブルタイプのシリコーン樹脂などが挙げられる。これらの中でも、電子機器の放熱部材としては、電子部品の発熱面とヒートシンク面との密着性が要求されるため、付加反応型液状シリコーン樹脂が特に好ましい。

[0019] 前記付加反応型液状シリコーン樹脂としては、ビニル基を有するポリオルガノシロキサンをA液、Si-H基を有するポリオルガノシロキサンをB液とした、2液性の付加反応型シリコーン樹脂が好ましい。A液とB液との混合比率は所望とする熱伝導性シートの柔軟性によって適宜選択される。

[0020] 前記熱伝導性シートにおける前記バインダーの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、25体積%～50体積%が好ましい。

[0021] <炭素繊維>

前記炭素繊維としては、平均繊維長（平均長軸長さ）が、 $50\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、ピッチ系、PAN系、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法（化学気相成長法）、CCVD法（触媒化学気相成長法）等で合成されたものを用いることができる。これらの中でも、熱伝導性の点からピッチ系炭素繊維が特に好ましい。

前記炭素繊維は、必要に応じて、その一部又は全部を表面処理して用いることができる。前記表面処理としては、例えば、酸化処理、窒化処理、ニトロ化、スルホン化、あるいはこれらの処理によって表面に導入された官能基若しくは炭素繊維の表面に、金属、金属化合物、有機化合物等を付着あるいは結合させる処理などが挙げられる。前記官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基などが挙げられる。

[0022] 炭素繊維の一部が、熱伝導性シートの表面に、前記炭素繊維の長軸が前記熱伝導性シートの面方向に沿って、配されていることが、熱抵抗を低下させる点で好ましい。

[0023] 前記炭素繊維の平均繊維長（平均長軸長さ）は、 $50\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ であり、 $75\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ が好ましく、 $100\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ がより好ましい。前記平均繊維長が、 $50\mu\text{m}$ 未満であると、異方性熱伝導性が十分に得られず、熱抵抗が高くなってしまう。前記平均繊維長が、 $250\mu\text{m}$ を超えると、前記熱伝導性シートの圧縮性が低下して、使用時に十分に低い熱抵抗が得られなくなる。

[0024] 前記炭素繊維の平均短軸長さとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $6\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ が好ましく、 $8\mu\text{m}$ ～ $13\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0025] 前記炭素繊維のアスペクト比（平均長軸長さ／平均短軸長さ）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、８以上が好ましく、１２～３０がより好ましい。前記アスペクト比が、８未満であると、炭素繊維の繊維長（長軸長さ）が短いため、熱伝導率が低下してしまうことがある。

ここで、前記炭素繊維の平均長軸長さ、及び平均短軸長さは、例えばマイクロ스코プ、走査型電子顕微鏡（SEM）などにより測定することができる。

[0026] 前記熱伝導性シートにおける前記炭素繊維の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、２０体積％～４０体積％が好ましく、２２体積％～３６体積％がより好ましく、２８体積％～３６体積％が特に好ましい。前記含有量が、２０体積％未満であると、十分に低い熱抵抗を得ることが困難になることがあり、４０体積％を超えると、前記熱伝導性シートの成形性及び前記炭素繊維の配向性に影響を与えてしまうことがある。

[0027] <無機物フィラー>

前記無機物フィラーとしては、その形状、材質、平均粒径などについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、球状、楕円球状、塊状、粒状、扁平状、針状などが挙げられる。これらの中でも、球状、楕円形状が充填性の点から好ましく、球状が特に好ましい。

なお、本明細書において、前記無機物フィラーは、前記炭素繊維とは異なる。

[0028] 前記無機物フィラーとしては、例えば、窒化アルミニウム（窒化アルミ：AlN）、シリカ、アルミナ（酸化アルミニウム）、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化亜鉛、炭化ケイ素、ケイ素（シリコン）、酸化珪素、酸化アルミニウム、金属粒子などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、アルミナ、窒化ホウ

素、窒化アルミニウム、酸化亜鉛、シリカが好ましく、熱伝導率の点から、アルミナ、窒化アルミニウムが特に好ましい。

[0029] なお、前記無機物フィラーは、表面処理が施されていてもよい。前記表面処理としてカップリング剤で前記無機物フィラーを処理すると、前記無機物フィラーの分散性が向上し、熱伝導性シートの柔軟性が向上する。

[0030] 前記無機物フィラーの平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記無機物フィラーがアルミナの場合、その平均粒径は、 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $4\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。前記平均粒径が、 $1\ \mu\text{m}$ 未満であると、粘度が大きくなり、混合しにくくなることもあり、 $10\ \mu\text{m}$ を超えると、前記熱伝導性シートの熱抵抗が大きくなることがある。

前記無機物フィラーが窒化アルミニウムの場合、その平均粒径は、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 6.0\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。前記平均粒径が、 $0.3\ \mu\text{m}$ 未満であると、粘度が大きくなり、混合しにくくなることもあり、 $6.0\ \mu\text{m}$ を超えると、前記熱伝導性シートの熱抵抗が大きくなることがある。

前記無機物フィラーの平均粒径は、例えば、粒度分布計、走査型電子顕微鏡（SEM）により測定することができる。

[0031] 前記無機物フィラーの比表面積としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記無機物フィラーがアルミナの場合、その比表面積は、 $0.3\ \text{m}^2/\text{g} \sim 0.9\ \text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。

前記無機物フィラーが窒化アルミニウムの場合、その比表面積は、 $1\ \text{m}^2/\text{g} \sim 3\ \text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。

前記無機物フィラーの比表面積は、例えば、BET法により測定できる。

[0032] 前記熱伝導性シートにおける前記無機物フィラーの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $30\ \text{体積}\% \sim 55$

体積％が好ましく、３５体積％～５０体積％がより好ましい。前記含有量が、３０体積％未満であると、前記熱伝導性シートの熱抵抗が大きくなることがあり、５５体積％を超えると、前記熱伝導性シートの柔軟性が低下することがある。

[0033] <その他の成分>

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、チキソトロピー性付与剤、分散剤、硬化促進剤、遅延剤、微粘着付与剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤、着色剤などが挙げられる。

[0034] 前記熱伝導性シートの平均厚みは、５００μm以下であり、１００μm～４００μmが好ましく、２００μm～３５０μmがより好ましい。前記平均厚みは、荷重をかけていない時の平均厚みである。

[0035] 前記熱伝導性シートの平均厚み（μm）は、前記炭素繊維の平均繊維長（μm）よりも大きいことが好ましい。そうすることにより、使用時に、圧縮しやすく、十分に低い熱抵抗が得られる。

[0036] 前記熱伝導性シートは、荷重 7.5 kgf/cm² をかけた時の圧縮率が、５％以上であることが好ましく、１０％～７０％であることがより好ましい。前記圧縮率が、５％未満であると、圧縮時に熱抵抗が小さくならないことがある。

前記圧縮率は、以下の式により求めることができる。

$$\text{圧縮率 (\%)} = 100 \times (X - Y) / X$$

X：荷重をかける前の熱伝導性シートの平均厚み（μm）

Y：荷重 7.5 kgf/cm² をかけた後の熱伝導性シートの平均厚み（μm）

[0037] 前記熱伝導性シートは、ASTM-D5470に従って測定される、荷重 7.5 kgf/cm² 条件下での熱抵抗が、0.17 K・cm²/W 未満である。前記熱抵抗の下限値としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.04 K・cm²/W が好ましい。

ここで、荷重をかけて熱抵抗を測定するのは、使用時には、通常、半導体装置の熱源と放熱部材との間に挟持されることで熱伝導性シートに荷重がかかるためである。そして、熱伝導性シートに荷重がかかっている場合と、荷重がかかっていない場合とでは、前記熱伝導性シートの厚み、前記熱伝導性シート内の前記炭素繊維の密度、及び配向、並びに前記熱伝導性シート内の前記無機物フィラーの密度などが異なるため、熱抵抗が変化する。

[0038] 前記熱伝導性シートは、ASTM-D5470に従って熱抵抗を測定する際の荷重 2.0 kgf/cm^2 ～荷重 7.5 kgf/cm^2 の範囲において、熱抵抗が、 $0.20\text{ K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 以下であることが好ましい。そうすることにより、使用環境に左右されず、非常に優れた熱抵抗を有する熱伝導性シートが得られる点で有利である。前記熱抵抗の下限値としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.04\text{ K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ が好ましい。

[0039] 前記熱伝導性シートの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、以下で説明する本発明の熱伝導性シートの製造方法が好ましい。

[0040] (熱伝導性シートの製造方法)

本発明の熱伝導性シートの製造方法は、押出成形工程と、硬化工程と、切断工程とを少なくとも含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

[0041] <押出成形工程>

前記押出成形工程は、熱伝導性組成物を押出機で押出して、押出成形物を得る工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0042] ー熱伝導性組成物ー

前記熱伝導性組成物は、バインダー前駆体と、炭素繊維と、無機物フィラーとを含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

[0043] 前記バインダー前駆体は、後述する硬化工程によって硬化して前記熱伝導性シートのバインダーになる、前記バインダーの前駆体であって、例えば、

本発明の前記熱伝導性シートの説明において例示した前記熱硬化性ポリマーなどが挙げられる。

前記炭素繊維は、本発明の前記熱伝導性シートの説明において例示した前記炭素繊維である。

前記無機物フィラーは、本発明の前記熱伝導性シートの説明において例示した前記無機物フィラーである。

[0044] 前記熱伝導性組成物は、前記バインダー前駆体、前記炭素繊維、前記無機物フィラー、及び更に必要に応じてその他の成分を、ミキサー等を用いて混合することにより調製することができる。

[0045] 押出機を用いて、前記熱伝導性組成物を型内に押出成形することにより、押出成形物を得ることができる。

[0046] 前記押出機としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記押出機の押出口には、通常、複数のスリットが設けられており、これにより、炭素繊維が押出し方向に配向される。

前記スリットの形状、大きさとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記スリットの形状としては、例えば、平板状、格子状、ハニカム状などが挙げられる。前記スリットの大きさ（幅）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.5 mm～10 mmが好ましい。

前記熱伝導性組成物の押出し速度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.001 L/min以上が好ましい。

[0047] 前記型の形状、大きさ、材質などについては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記形状としては、中空円柱状、中空角柱状などが挙げられる。前記大きさとしては、作製する熱伝導性シートの大きさに応じて適宜選定することができる。前記材質としては、例えば、ステンレスなどが挙げられる。

[0048] 前記熱伝導性組成物が押出機等を通過する過程において、前記炭素繊維、

前記無機物フィラーなどは熱伝導性組成物の中心方向に集められ、押出成形物の表面と中心とでは、前記炭素繊維、及び前記無機物フィラーの密度が異なる。即ち、押出機を通過した熱伝導性組成物（成形体）の表面には、前記炭素繊維、及び前記無機物フィラーが表面に突出していないので、熱伝導性組成物（成形体）を硬化した硬化物の表面部（熱伝導性シートにおける外周部）が良好な微粘着性を備え、被着体（半導体装置等）への接着性が良好となる。

また、図 1 A 及び図 1 B に示すように、炭素繊維 11、及び無機物フィラー 12 を含む熱伝導性組成物を押出成形することで、炭素繊維を押出し方向に配向させることができる。

ここで、前記微粘着性とは、経時及び湿熱による接着力上昇が少ない再剥離性を持ち、被着体に貼った場合に簡単に位置がずれない程度の粘着性を有することを意味する。

[0049] <硬化工程>

前記硬化工程は、前記押出成形物を硬化させて硬化物とする工程である。

前記押出成形工程で成形された押出成形物は、用いるバインダー前駆体に応じた適切な硬化反応により硬化物となる。

前記押出成形物の硬化方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記バインダー前駆体としてシリコン樹脂等の熱硬化性ポリマーを用いる場合には、加熱により硬化させることが好ましい。

前記加熱に用いる装置としては、例えば、遠赤外炉、熱風炉などが挙げられる。

前記加熱温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、40℃～150℃で行うことが好ましい。

前記シリコン樹脂が硬化したシリコン硬化物の柔軟性は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリコン硬化物の架橋密度、炭素繊維の充填量、無機物フィラーの充填量などによって調整す

ることができる。

[0050] <切断工程>

前記切断工程としては、前記硬化物を、前記押出しの方向に対し垂直方向に平均厚み $500\mu\text{m}$ 以下に切断する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0051] 前記切断は、例えば、超音波カッター、かんな（鉋）などを用いて行われる。前記超音波カッターでは、発信周波数と振幅を調節することができ、発信周波数は $10\text{kHz}\sim 100\text{kHz}$ 、振幅は $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲で調節することが好ましい。前記切断を超音波カッターではなく、カッターナイフ、ミートスライサー（回転刃）で行うと、切断面の表面粗さ R_a が大きくなり、熱抵抗が大きくなってしまう。

[0052] 前記切断工程によると、硬化反応が完了した硬化物を、前記押出しの方向に対し垂直方向に所定の厚みに切断することにより、前記炭素繊維が熱伝導性シートの厚み方向に配向（垂直配向）した熱伝導性シートを得ることができる。

また、前記付加反応型液状シリコン樹脂における、前記A液と前記B液との混合比率（質量比）がA液：B液＝5：5～6：4の範囲にある場合には、切断時に炭素繊維の一部が、熱伝導性シートの表面に、前記炭素繊維の長軸が前記熱伝導性シートの面方向に沿って、付着することで、前記熱伝導性シートの面方向に沿って配された炭素繊維を熱伝導性シートの表面に有する熱伝導性シートを得ることができる。

[0053] また、前記熱伝導性シートの面方向に沿って配された炭素繊維を熱伝導性シートの表面に有する熱伝導性シートを得るには、前記付加反応型液状シリコン樹脂における、前記A液と前記B液との混合比率（質量比）は、A液：B液＝5：5～6：4が特に好ましい。混合比率において、A液が少なくなると炭素繊維は熱伝導性シート表面に付着せず、多くなると熱伝導性シートの柔軟性が高くなり過ぎ、製造が困難となることがある。

[0054] ここで、本発明の熱伝導性シートの製造方法の一例を図を用いて説明する

。

図2に示すように、押出し、成形、硬化、切断（スライス）などの一連の工程を経て熱伝導性シートが製造される。

図2に示すように、まず、バインダー前駆体、炭素繊維、及び無機物フィラーを配合及び攪拌して熱伝導性組成物を調製する。次に、調製した熱伝導性組成物を押出成形する際に、複数のスリットを通過させることで熱伝導性組成物中に配合された炭素繊維を熱伝導性シートの厚み方向に配向させる。次に、得られた成形体を硬化させた後、硬化物を前記押出し方向に対し垂直方向に超音波カッターで所定の厚みに切断（スライス）することにより、熱伝導性シートが作製できる。

[0055] （半導体装置）

本発明の半導体装置は、放熱部材と、熱源と、熱伝導性シートとを有し、更に必要に応じて、その他の部材を有する。

前記熱伝導性シートは、前記熱源と前記放熱部材との間に挟持されている。

。

[0056] ＜熱源＞

前記熱源としての半導体素子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、CPU、MPU、グラフィック演算素子などが挙げられる。

[0057] ＜放熱部材＞

前記放熱部材としては、半導体素子から発生する熱を伝導して外部に放散させるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、放熱器、冷却器、ヒートシンク、ヒートスプレッダー、ダイパッド、プリント基板、冷却ファン、ペルチェ素子、ヒートパイプ、筐体などが挙げられる。

[0058] ＜熱伝導性シート＞

前記熱伝導性シートは、本発明の前記熱伝導性シートである。

[0059] ここで、図3は、半導体装置10の一例を示す概略図であり、基板1上に

半導体素子 2 が配設されており、放熱部材 4 との間に、熱伝導性シート 3 が挟持されている。

実施例

[0060] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0061] 以下の実施例及び比較例において、アルミナ粒子及び窒化アルミニウムの平均粒径は粒度分布計により測定した値である。また、ピッチ系炭素繊維の平均長軸長さ及び平均短軸長さは、マイクロ스코プ（H i R O X C o L t d 製、K H 7 7 0 0）で測定した値である。

[0062] （実施例 1）

ー熱伝導性シートの作製ー

シリコーン A 液（ビニル基を有するオルガノポリシロキサン）と、シリコーン B 液（H-S i 基を有するオルガノポリシロキサン）とを 3 : 7（A 液 : B 液）の質量比で混合した二液性の付加反応型液状シリコーン樹脂に、分級して比表面積を調整したアルミナ（平均粒径 $4 \mu\text{m}$ 、球状、比表面積 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、新日鉄住金マテリアルズ株式会社マイクロン社製）18 体積％と、窒化アルミニウム（平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 、球状、比表面積 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、H グレード、株式会社トクヤマ製）21 体積％と、ピッチ系炭素繊維（平均繊維長 $100 \mu\text{m}$ 、平均短軸長さ $9.2 \mu\text{m}$ 、XN100-10M、日本グラファイトファイバー株式会社製）31 体積％とを分散させて、シリコーン樹脂組成物を調製した。なお、上記配合における体積％は、得られる熱伝導性シートにおける体積％である。

また、アルミナ及び窒化アルミニウムは、シランカップリング剤でカップリング処理したものをを用いた。

得られたシリコーン樹脂組成物を押出機で型（中空円柱状）の中に押出成形し、シリコーン成形体を作製した。押出機の出出口にはスリット（吐出形状：平板）が形成されている。

得られたシリコーン成形体をオーブンにて 100°C で 6 時間加熱して、シ

リコーン硬化物とした。

得られたシリコーン硬化物を、平均厚みが $100\mu\text{m}$ となるように超音波カッターで押出しの方向に対し垂直方向にスライス切断した（発信周波数 20.5kHz 、振幅 $50\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ ）。以上により、平均厚み $100\mu\text{m}$ 、縦 30mm 、横 30mm の正形状の実施例1の熱伝導性シートを作製した。

得られた熱伝導性シートは、その断面をマイクロスコープ（HIROX Co. Ltd製、KH7700）で観察したところ、ピッチ系炭素繊維が熱伝導性シートの厚み方向に対し $0^\circ\sim 5^\circ$ に配向していた。図4に、熱伝導性シートの表面のSEM写真を示した。

また、得られた熱伝導性シートの圧縮率を測定した。その結果を表5-1に示した。

[0063] [評価]

<熱抵抗>

ASTM-D5470に従って熱抵抗を測定した。結果を表1、表4、及び図5に示した。

熱抵抗は、荷重 $0.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $1.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $1.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $2.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $3.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $4.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $5.3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $6.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $7.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件下でそれぞれ測定した。

[0064] <柔軟性>

柔軟性は熱伝導性シートの圧縮率で評価した。具体的には、熱伝導性シートに荷重 $7.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ をかけた時の圧縮率を測定し、以下の評価基準で評価した。

[評価基準]

○：圧縮率が5%以上

×：圧縮率が5%未満

[0065] <炭素繊維の一部が、熱伝導性シートの表面に、前記炭素繊維の長軸が前記

熱伝導性シートの面方向に沿って、配されているか（熱伝導性シートの表面における炭素繊維の有無）＞

炭素繊維の一部が、熱伝導性シートの表面に、前記炭素繊維の長軸が前記熱伝導性シートの面方向に沿って、配されているか否かを図4のようなSEM写真により確認した。以下の評価基準で評価した。結果を表1に示した。

〔評価基準〕

A：配されている

B：配されていない

[0066]（実施例2～15、比較例1～4）

実施例1において、炭素繊維の種類及び量（体積％）、アルミナの種類及び量（体積％）、窒化アルミニウムの種類及び量（体積％）、並びに熱伝導性シートの平均厚みを、表1～3に記載の炭素繊維の種類及び量（体積％）、アルミナの種類及び量（体積％）、窒化アルミニウムの種類及び量（体積％）、並びに熱伝導性シートの平均厚みに変更した以外は、実施例1と同様にして、熱伝導性シートを作製した。

得られた熱伝導性シートについて、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1～4及び図5に示した。

[0067]（実施例16）

実施例1において、シリコンA液とシリコンB液との配合比率（質量比）を5：5に変更した以外は、実施例1と同様にして、熱伝導性シートを作製した。

得られた熱伝導性シートについて、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表3及び図5に示した。また、各荷重における圧縮率を測定した。測定結果を表5-1に示した。更に、熱伝導性シートのSEM写真を図6に示した。ここで、SEM写真上の矢印よりも上の部分は熱伝導性シートの表面を示し、下の部分は熱伝導性シートの断面を示す。

[0068]（実施例17）

実施例7において、シリコンA液とシリコンB液との配合比率（質量

比)を5:5に変更した以外は、実施例7と同様にして、熱伝導性シートを作製した。

得られた熱伝導性シートについて、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表3に示した。また、各荷重における圧縮率を測定した。測定結果を表5-2に示した。

[0069] (比較例X、Y、Z)

市販品の熱伝導性シートについて、荷重と熱抵抗との関係を実施例1と同様にして測定した。結果を表4及び図5に示した。

なお、比較例Xの熱伝導性シートは、親和産業株式会社製SS-HCT α 50-302(厚み0.2mm)であり、比較例Yの熱伝導性シートは、アクシス社製のインジウムシートであり、比較例Zの熱伝導性シートは、Nilaco社製のインジウムシートである。

[0070] [表1]

					実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
炭素繊維	平均繊維長	50 μm			—	—	—	—	—	—	—
		100 μm			31	35	28	33	31	—	—
		150 μm			—	—	—	—	—	24.5	20
		250 μm			—	—	—	—	—	—	—
炭素繊維の合計量 (体積%)					31	35	28	33	31	24.5	20
アルミナ	平均粒径	4 μm	比表面積	0.3m ² /g	18	15.5	19	16	18	20	21
		5 μm		0.7m ² /g	—	—	—	—	—	—	—
		5 μm		0.9m ² /g	—	—	—	—	—	—	—
		1 μm		1m ² /g	—	20.5	22	19	21	—	—
AIN	1 μm			3m ² /g	21	—	—	—	—	23	23
無機物フィラーの合計量 (体積%)					39	36	41	35	39	43	44
熱伝導性シートの 平均厚み [μm]					100	100	130	140	350	350	260
熱抵抗 (荷重7.5kgf/cm ²)			測定時の平均厚み [μm]		60	60	80	100	300	300	200
			熱抵抗 [K・cm ² /W]		0.04	0.04	0.07	0.08	0.10	0.15	0.13
柔軟性					○	○	○	○	○	○	○
熱伝導性シートの表面における炭素繊維の有無					B	B	B	B	B	B	B

[0071]

[表2]

					実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
炭素繊維	平均繊維長	50 μm			—	—	—	—	—	2	—	—
		100 μm			31	31	31	—	23	25	—	31
		150 μm			—	—	—	22	—	—	23	—
		250 μm			—	—	—	—	5	—	—	—
炭素繊維の合計量 (体積%)					31	31	31	22	28	27	23	31
アルミナ	平均粒径	比表面積	4 μm	0.3 m^2/g	16	18	16	—	18	20	44	18
			5 μm	0.7 m^2/g	2	—	2	—	—	—	—	—
			5 μm	0.9 m^2/g	—	—	—	20	—	—	—	—
			1 μm	1 m^2/g	21	19	19	—	20	—	—	—
AIN	1 μm			3 m^2/g	—	2	2	23	22	—	—	21
無機物フィラーの合計量 (体積%)					39	39	39	43	40	40	44	39
熱伝導性シートの 平均厚み [μm]					150	140	150	360	150	250	260	240
熱抵抗 (荷重7.5 kgf/cm^2)			測定時の平均厚み [μm]		100	100	100	300	100	200	200	200
			熱抵抗 [$\text{K} \cdot \text{cm}^2/\text{W}$]		0.06	0.05	0.04	0.16	0.15	0.13	0.16	0.06
柔軟性					○	○	○	○	○	○	○	○
熱伝導性シートの表面における炭素繊維の有無					B	B	B	B	B	B	B	B

[0072] [表3]

					実施例16	実施例17	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
炭素繊維	平均繊維長	50 μm			—	—	—	—	—	—
		100 μm			31	—	—	—	—	—
		150 μm			—	20	24.5	22	20	20
		250 μm			—	—	—	—	—	—
炭素繊維の合計量 (体積%)					31	20	24.5	22	20	20
アルミナ	平均粒径	4 μm	比表面積	0.3 m^2/g	18	21	20	—	21	—
		5 μm		0.7 m^2/g	—	—	—	—	—	
		5 μm		0.9 m^2/g	—	—	—	20	—	—
AIN		1 μm		1 m^2/g	—	—	—	—	—	—
		1 μm		3 m^2/g	21	23	23	23	23	—
無機物フィラーの合計量 (体積%)					39	44	43	43	44	0
熱伝導性シートの 平均厚み [μm]					100	260	410	410	500	—
熱抵抗 (荷重7.5kgf/cm ²)			測定時の平均厚み [μm]		60	200	350	350	450	—
			熱抵抗 [K・cm ² /W]		0.04	0.13	0.17	0.18	0.26	—
柔軟性					○	○	○	○	○	—
熱伝導性シートの表面における炭素繊維の有無					A	A	B	B	B	B

*炭素繊維（平均繊維長：50 μm ）：XN100-05M（日本グラファイトファイバー株式会社製）

*炭素繊維（平均繊維長：100 μm ）：XN100-10M（日本グラファイトファイバー株式会社製）

*炭素繊維（平均繊維長：150 μm ）：XN100-15M（日本グラフ

アイトファイバー株式会社製)

*炭素繊維（平均繊維長：250 μm ）：XN100-25M（日本グラフィットファイバー株式会社製）

*アルミナ：新日鉄住金マテリアルズ株式会社製

*AIN（比表面積：1 m^2/g ）：JC（東洋アルミ株式会社製）

*AIN（比表面積：3 m^2/g ）：Hグレード（トクヤマ株式会社製）

[0073] [表4]

	荷重 [kgf/cm ²]	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.3	6.0	7.5
実施例1	熱抵抗 [K·cm ² /W]	0.55	0.29	0.23	0.16	0.12	0.08	0.05	0.05	0.04
実施例7	熱抵抗 [K·cm ² /W]	0.64	0.35	0.25	0.20	0.18	0.16	0.15	0.14	0.13
実施例14	熱抵抗 [K·cm ² /W]	0.31	0.17	0.17	0.16	0.16	0.17	0.17	0.18	0.16
実施例15	熱抵抗 [K·cm ² /W]	0.78	0.41	0.28	0.20	0.13	0.10	0.07	0.06	0.06
比較例3	熱抵抗 [K·cm ² /W]	0.50	0.34	0.28	0.27	0.26	0.25	0.25	0.25	0.26
比較例X	熱抵抗 [K·cm ² /W]	0.42	0.28	0.24	0.22	0.20	0.20	0.19	0.19	0.18
比較例Y	熱抵抗 [K·cm ² /W]	1.46	0.89	0.66	0.54	0.34	0.31	0.26	0.22	0.19
比較例Z	熱抵抗 [K·cm ² /W]	1.11	0.86	0.71	0.49	0.45	0.38	0.36	0.34	0.28

[0074] [表5-1]

	荷重 [kgf/cm ²]	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.3	6.0	7.5
実施例1	熱抵抗 [K·cm ² /W]	0.55	0.29	0.23	0.16	0.12	0.08	0.05	0.05	0.04
	圧縮率[%]	21.6	25.6	27.9	31.9	36.5	37.1	38.8	39.9	40.5
実施例16	熱抵抗 [K·cm ² /W]	0.33	0.27	0.19	0.14	0.09	0.07	0.05	0.05	0.04
	圧縮率[%]	31.0	33.2	35.6	38.9	42.1	44.9	47.4	48.4	48.9

[表5-2]

	荷重 [kgf/cm ²]	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.3	6.0	7.5
実施例7	熱抵抗 [K·cm ² /W]	0.64	0.35	0.25	0.20	0.18	0.16	0.15	0.14	0.13
	圧縮率[%]	2.66	6.94	8.11	9.11	10.48	11.15	11.61	11.92	12.68
実施例17	熱抵抗 [K·cm ² /W]	0.48	0.32	0.24	0.19	0.17	0.16	0.14	0.13	0.13
	圧縮率[%]	13.8	19.1	21.7	23.8	25.5	26.3	27.5	28.4	28.9

[0075] 実施例1～15の熱伝導性シートは、平均厚みが500 μm 以下と薄くても、ASTM-D5470に従って測定される、荷重7.5 kgf/cm²条

件下での熱抵抗が、 $0.17 \text{ K} \cdot \text{cm}^2/\text{W}$ 未満であり、優れた熱抵抗を有しており、かつ柔軟性にも優れていた。

実施例1において、シリコンA液とシリコンB液との配合比率（質量比）をA液：B液＝5：5に変えた実施例16の熱伝導性シートは、炭素繊維の一部が、熱伝導性シートの表面に、前記炭素繊維の長軸が前記熱伝導性シートの面方向に沿って、配されることで、発熱体もしくは放熱部材と炭素繊維の接触面積が増加して、熱抵抗の低下をもたらした。また、シリコンA液とシリコンB液の配合比率（質量比）をA液：B液＝5：5とすることで柔軟性が向上し、炭素繊維の一部が熱伝導性シート表面方向に沿って付着し、低荷重の場合における熱抵抗の低下につながった。

実施例7において、シリコンA液とシリコンB液との配合比率（質量比）をA液：B液＝5：5に変えた実施例17の熱伝導性シートも上記と同様の傾向が得られた。

一方、比較例1～3では、優れた熱抵抗と、優れた柔軟性とを両立できていなかった。比較例4では、シート形成性が悪く、評価ができなかった。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の熱伝導性シートは、熱伝導性が高いので、例えば、温度によって素子動作の効率や寿命等に悪影響が出るCPU、MPU、パワートランジスタ、LED、レーザーダイオード、各種電池（リチウムイオン電池などの各種二次電池、各種燃料電池、キャパシタ、アモルファスシリコン、結晶シリコン、化合物半導体、湿式太陽電池等の各種太陽電池など）等の各種の電気デバイス周りや、熱の有効利用が求められる暖房機器の熱源周り、熱交換器や床暖房装置の熱配管周りなどに好適用いられる。

符号の説明

[0077]	1	基板
	2	半導体素子
	3	熱伝導性シート
	4	放熱部材

- 1 0 半導体装置
- 1 1 炭素繊維
- 1 2 無機物フィラー

請求の範囲

- [請求項1] 半導体装置の熱源と放熱部材との間に挟持される熱伝導性シートであって、
- バインダーと、炭素繊維と、無機物フィラーとを含有し、
- 前記炭素繊維の平均繊維長が、 $50\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ であり、
- ASTM-D5470に従って測定される、荷重 $7.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 条件下での熱抵抗が、 $0.17\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 未満であり、
- 前記熱伝導性シートの平均厚みが、 $500\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱伝導性シート。
- [請求項2] ASTM-D5470に従って熱抵抗を測定する際の荷重 $2.0\text{kgf}/\text{cm}^2\sim$ 荷重 $7.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ の範囲において、熱抵抗が、 $0.20\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 以下である請求項1に記載の熱伝導性シート。
- [請求項3] 炭素繊維の一部が、熱伝導性シートの表面に、前記炭素繊維の長軸が前記熱伝導性シートの面方向に沿って、配されている請求項1から2のいずれかに記載の熱伝導性シート。
- [請求項4] 無機物フィラーが、アルミナを含有する請求項1から3のいずれかに記載の熱伝導性シート。
- [請求項5] アルミナの平均粒径が、 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である請求項4に記載の熱伝導性シート。
- [請求項6] 無機物フィラーが、窒化アルミニウムを含有する請求項1から5のいずれかに記載の熱伝導性シート。
- [請求項7] 炭素繊維の含有量が、 $20\text{体積}\%\sim 40\text{体積}\%$ である請求項1から6のいずれかに記載の熱伝導性シート。
- [請求項8] 無機物フィラーの含有量が、 $30\text{体積}\%\sim 55\text{体積}\%$ である請求項1から7のいずれかに記載の熱伝導性シート。
- [請求項9] 熱伝導性シートの平均厚み (μm) が、炭素繊維の平均繊維長 (μm) よりも大きい請求項1から8のいずれかに記載の熱伝導性シート

。

[請求項10] 請求項1から9のいずれかに記載の熱伝導性シートの製造方法であって、

 バインダー前駆体と、炭素繊維と、無機物フィラーとを含有する熱伝導性組成物を押出機で押出して、押出成形物を得る押出成形工程と、

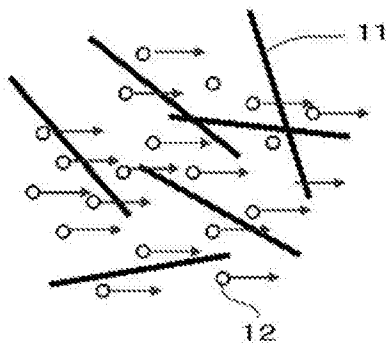
 前記押出成形物を硬化させて硬化物とする硬化工程と、

 前記硬化物を、前記押出しの方向に対し垂直方向に平均厚み500 μ m以下に切断する切断工程とを含むことを特徴とする熱伝導性シートの製造方法。

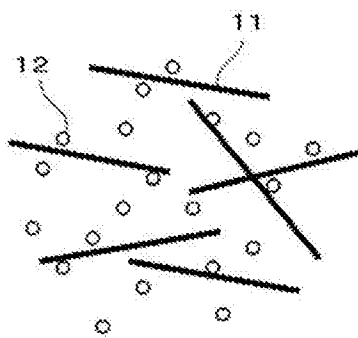
[請求項11] 熱源と、放熱部材と、前記熱源と前記放熱部材との間に挟持される熱伝導性シートとを有し、

 前記熱伝導性シートが、請求項1から9のいずれかに記載の熱伝導性シートであることを特徴とする半導体装置。

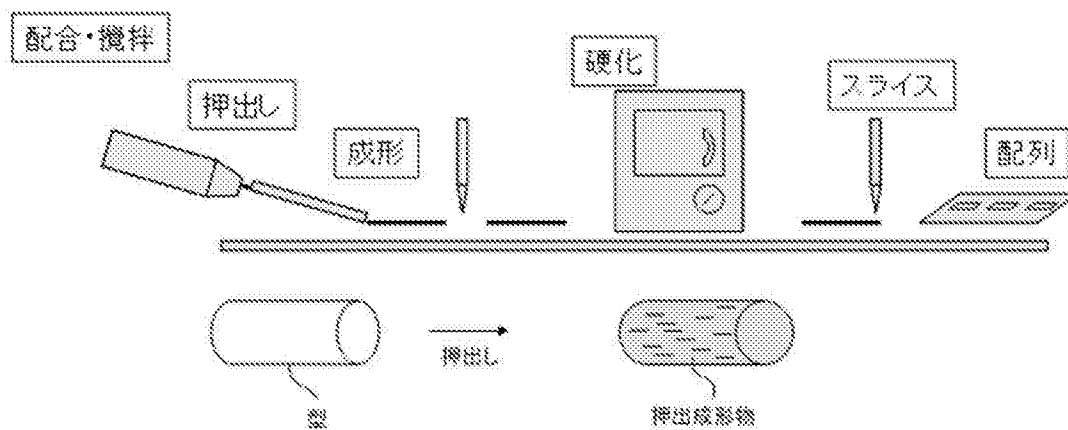
[図1A]



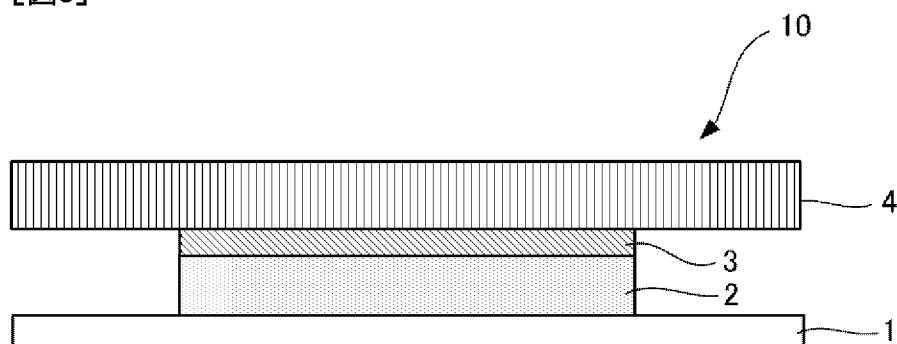
[図1B]



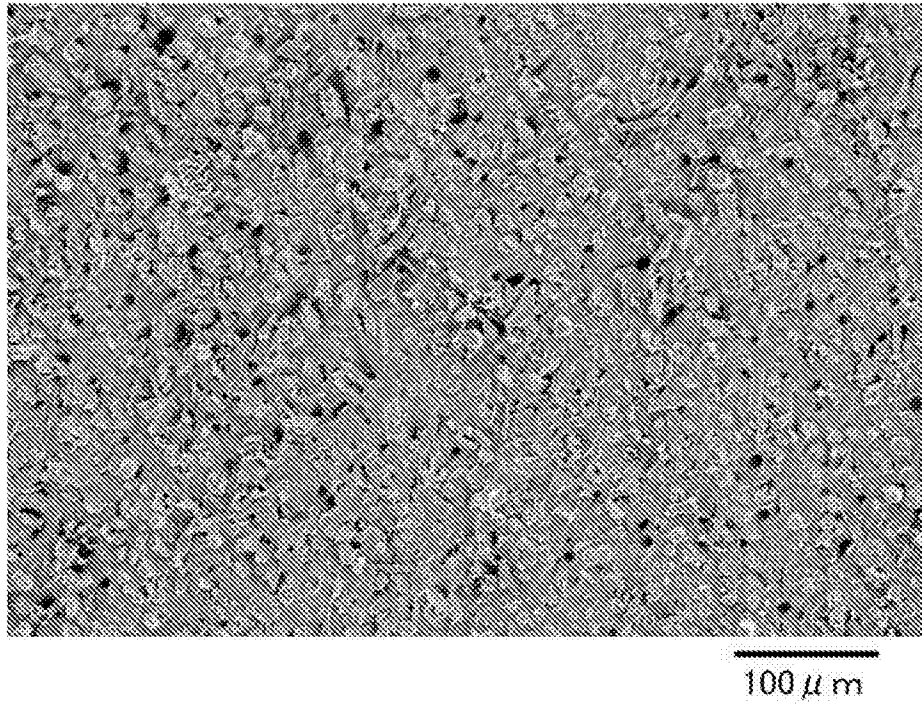
[図2]



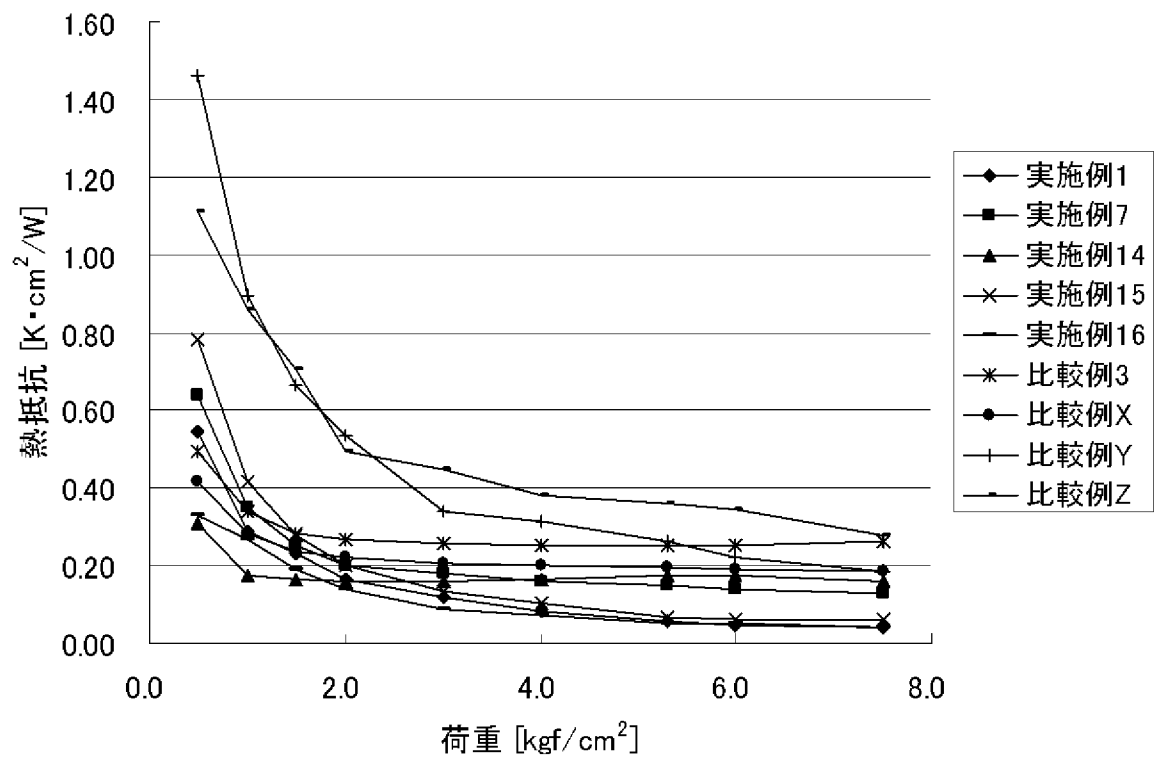
[図3]



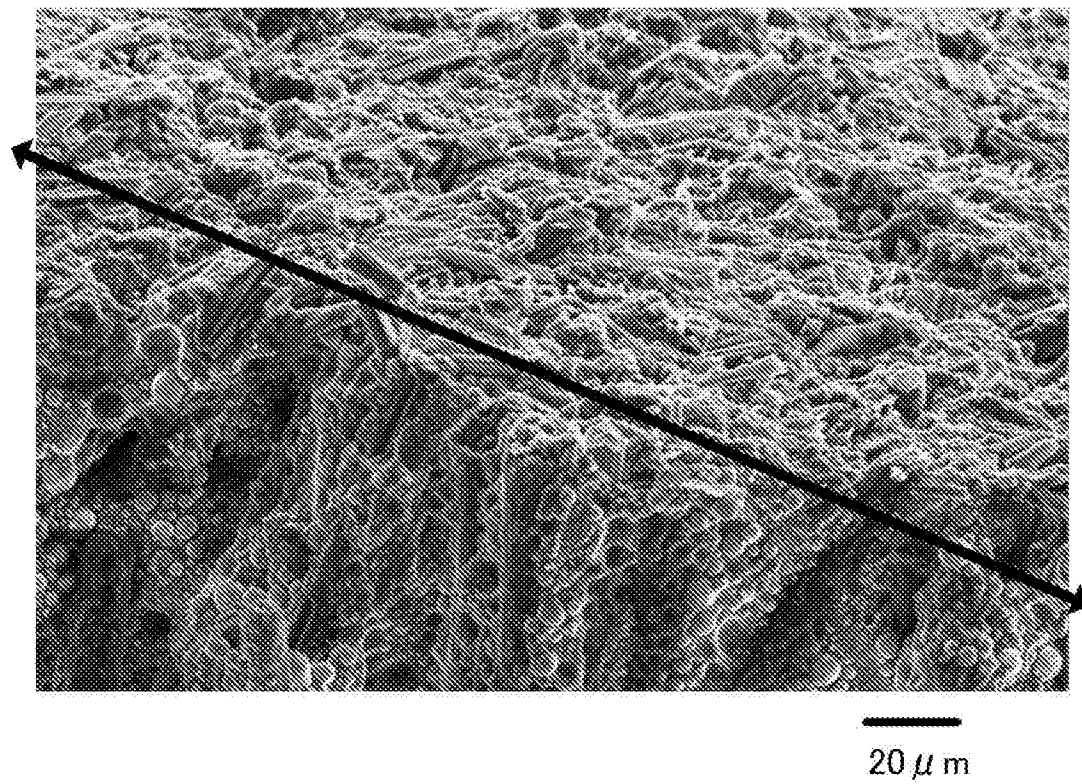
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L23/36(2006.01)i, B29C47/00(2006.01)i, H01L23/373(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)

H01L23/36, B29C47/00, H01L23/373

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X	JP 2012-23335 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0015] to [0031], [0037], [0040], [0042] to [0054], [0068], [0079]; fig. 1, 2 & US 2013/0136895 A1 & EP 2583993 A1 & TW 201209972 A & CN 102971365 A & KR 10-2013-0117752 A	1-11
A	JP 11-302545 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 02 November 1999 (02.11.1999), paragraphs [0004], [0016] to [0040]; fig. 1 & EP 937744 A1	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "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)
 "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

"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
 "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
 "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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 September, 2014 (12.09.14)

Date of mailing of the international search report
22 September, 2014 (22.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L23/36(2006.01)i, B29C47/00(2006.01)i, H01L23/373(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（I P C））

Int.Cl. H01L23/36, B29C47/00, H01L23/373

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X	JP 2012-23335 A（ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社）2012.02.02, 段落【0015】－【0031】、【0037】、【0040】、【0042】－【0054】、【0068】、【0079】、図1, 2 & US 2013/0136895 A1 & EP 2583993 A1 & TW 201209972 A & CN 102971365 A & KR 10-2013-0117752 A	1－11
A	JP 11-302545 A（日石三菱株式会社）1999.11.02, 段落【0004】、【0016】－【0040】、図1 & EP 937744 A1	1－11

☐ 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

「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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

佐久 聖子

5 D

3 1 4 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3551