

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5146256号
(P5146256)

(45) 発行日 平成25年2月20日(2013.2.20)

(24) 登録日 平成24年12月7日(2012.12.7)

(51) Int. Cl. F I
H O 1 L 23/36 (2006.01) H O 1 L 23/36 D

請求項の数 7 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2008-275338 (P2008-275338)	(73) 特許権者	000005223 富士通株式会社
(22) 出願日	平成20年10月27日(2008.10.27)		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2009-260238 (P2009-260238A)	(74) 代理人	100087479 弁理士 北野 好人
(43) 公開日	平成21年11月5日(2009.11.5)		100114915 弁理士 三村 治彦
審査請求日	平成23年8月8日(2011.8.8)	(72) 発明者	岩井 大介 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-68992 (P2008-68992)	(72) 発明者	近藤 大雄 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
(32) 優先日	平成20年3月18日(2008.3.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シート状構造体及びその製造方法、並びに電子機器及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の炭素元素の線状構造体と、
 複数の前記線状構造体の間隙に充填され、複数の前記線状構造体を保持する充填層と、
 複数の前記線状構造体の少なくとも一方の端部に形成され、前記充填層の構成材料よりも熱伝導率の高い材料よりなる第1の被膜と、
前記第1の被膜と前記線状構造体との間に形成されたグラファイト層と
 を有することを特徴とするシート状構造体。

【請求項2】

請求項1記載のシート状構造体において、
 前記第1の被膜は、隣接する前記線状構造体を互いに結合することを特徴とするシート状構造体。

10

【請求項3】

請求項1又は2記載のシート状構造体において、
 複数の前記線状構造体の他方の端部に形成された第2の被膜を更に有することを特徴とするシート状構造体。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか1項に記載のシート状構造体において、
 複数の前記線状構造体のそれぞれは、シートの膜厚方向に対して傾いており、隣接する前記線状構造体が互いに接触している

20

ことを特徴とするシート状構造体。

【請求項 5】

発熱部と、

前記発熱部により生じた熱を放熱する放熱部と、

前記発熱部と前記放熱部との間に配置され、複数の炭素元素の線状構造体と、複数の前記線状構造体の少なくとも一方の端部に形成された被膜と、前記被膜と前記線状構造体との間に形成されたグラファイト層とを有するシート状構造体と

を有することを特徴とする電子機器。

【請求項 6】

第 1 の基板上に、触媒金属膜を形成する工程と、

前記触媒金属膜を触媒として、前記第 1 の基板上に、端部がグラファイト層により覆われた複数の炭素元素の線状構造体を成長する工程と、

前記グラファイト層により覆われた複数の前記線状構造体の端部上に、第 1 の被膜を形成する工程と、

前記第 1 の被膜上に第 2 の基板を貼り合わせた後、複数の前記線状構造体と前記第 1 の基板との界面から前記第 1 の基板を剥離する工程と、

前記線状構造体間に充填材を充填し、充填層を形成する工程と、

前記第 2 の基板を除去する工程と

を有することを特徴とするシート状構造体の製造方法。

【請求項 7】

発熱部と、前記発熱部により生じた熱を放熱する放熱部とを、複数の炭素元素の線状構造体と、複数の前記線状構造体の少なくとも一方の端部に形成された被膜と、前記被膜と前記線状構造体との間に形成されたグラファイト層とを有するシート状構造体を介して接合する工程と、

前記被膜の融点よりも高い温度で熱処理を行い、前記被膜をリフローする工程と

を有することを特徴とする電子機器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シート状構造体及びその製造方法に係り、特に、炭素元素の線状構造体を有するシート状構造体及びその製造方法、並びにこのようなシート状構造体を用いた電子機器及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

サーバーやパーソナルコンピュータの中央処理装置（CPU：Central Processing Unit）などに用いられる電子部品には、半導体素子から発する熱を効率よく放熱することが求められる。このため、半導体素子の直上に設けられたインジウムシートなどの熱伝導性シートを介して、銅などの高い熱伝導度を有する材料のヒートスプレッドが配置された構造を有している。

【0003】

しかしながら、近年におけるレアメタルの大幅な需要増加によりインジウム価格は高騰しており、インジウムよりも安価な代替材料が待望されている。また、物性的に見てもインジウムの熱伝導度（ $50 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）は高いとはいえず、半導体素子から生じた熱をより効率的に放熱させるために更に高い熱伝導度を有する材料が望まれている。

【0004】

このような背景から、インジウムよりも高い熱伝導度を有する材料として、カーボンナノチューブに代表される炭素元素の線状構造体が注目されている。カーボンナノチューブは、非常に高い熱伝導度（ $1500 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）を有するだけでなく、柔軟性や耐熱性に優れた材料であり、放熱材料として高いポテンシャルを有している。

【0005】

10

20

30

40

50

カーボンナノチューブを用いた熱伝導シートとしては、樹脂中にカーボンナノチューブを分散した熱伝導シートや、基板上に配向成長したカーボンナノチューブ束を樹脂等によって埋め込んだ熱伝導シートが提案されている。

【特許文献1】特開2005-150362号公報

【特許文献2】特開2006-147801号公報

【特許文献3】特開2006-303240号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、カーボンナノチューブを用いた従来の熱伝導シートでは、カーボンナノチューブの有する高い熱伝導度を十分に生かすことができなかった。

【0007】

本発明の目的は、炭素元素の線状構造体を用いた熱伝導度及び電気伝導度が極めて高いシート状構造体及びその製造方法、並びにこのようなシート状構造体を用いた高性能の電子機器及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

実施形態の一観点によれば、複数の炭素元素の線状構造体と、複数の前記線状構造体の間に充填され、複数の前記線状構造体を保持する充填層と、複数の前記線状構造体の少なくとも一方の端部に形成され、前記充填層の構成材料よりも熱伝導率の高い材料よりなる第1の被膜と、前記第1の被膜と前記線状構造体との間に形成されたグラファイト層とを有するシート状構造体が提供される。

【0010】

また、実施形態の他の観点によれば、発熱部と、前記発熱部により生じた熱を放熱する放熱部と、前記発熱部と前記放熱部との間に配置され、複数の炭素元素の線状構造体と、複数の前記線状構造体の少なくとも一方の端部に形成された被膜と、前記被膜と前記線状構造体との間に形成されたグラファイト層とを有するシート状構造体とを有する電子機器が提供される。

【0011】

また、実施形態の更に他の観点によれば、第1の基板上に、触媒金属膜を形成する工程と、前記触媒金属膜を触媒として、前記第1の基板上に、端部がグラファイト層により覆われた複数の炭素元素の線状構造体を成長する工程と、前記グラファイト層により覆われた複数の前記線状構造体の端部上に、第1の被膜を形成する工程と、前記第1の被膜上に第2の基板を貼り合わせた後、複数の前記線状構造体と前記第1の基板との界面から前記第1の基板を剥離する工程と、前記線状構造体間に充填材を充填し、充填層を形成する工程と、前記第2の基板を除去する工程とを有するシート状構造体の製造方法が提供される。

【0013】

また、実施形態の更に他の観点によれば、発熱部と、前記発熱部により生じた熱を放熱する放熱部とを、複数の炭素元素の線状構造体と、複数の前記線状構造体の少なくとも一方の端部に形成された被膜と、前記被膜と前記線状構造体との間に形成されたグラファイト層とを有するシート状構造体を介して接合する工程と、前記被膜の融点よりも高い温度で熱処理を行い、前記被膜をリフローする工程とを有する電子機器の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0014】

開示のシート状構造体及びその製造方法によれば、端部に熱伝導率の高い材料の被膜が形成された炭素元素の線状構造体を用い、当該線状構造体がシートの膜厚方向に配向したシート構造体を形成するので、線状構造体とシート状構造への被着体との間の接触熱抵抗及び接触抵抗を大幅に低減することができる。これにより、シート状構造体の熱伝導性及

10

20

30

40

50

び電気伝導性を向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

[第1実施形態]

第1実施形態によるカーボンナノチューブシート及びその製造方法について図1乃至図7を用いて説明する。

【0016】

図1は、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す斜視図である。図2は、接触熱抵抗と被膜14のコーティング長との関係をシミュレーションにより求めた結果を示すグラフである。図3は、カーボンナノチューブシートを介して発熱体と放熱体とが接続された状態を示す模式図である。図4乃至図7は、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図である。

10

【0017】

はじめに、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造について図1を用いて説明する。

【0018】

本実施形態によるカーボンナノチューブシート10は、図1に示すように、両端部が熱伝導性及び/又は導電性を有する材料の被膜14により被覆された複数のカーボンナノチューブ12が、樹脂材料や金属材料等よりなる充填層16内に埋め込まれた構造を有している。

20

【0019】

カーボンナノチューブ12は、シートの面に垂直な方向に配向している。カーボンナノチューブ12は、単層カーボンナノチューブ及び多層カーボンナノチューブのいずれでもよい。カーボンナノチューブ12の密度は、放熱性及び電気伝導性の観点から、 1×10^{10} 本/cm²以上であることが望ましい。カーボンナノチューブ12の長さは、カーボンナノチューブシート10の用途によって決まり、特に限定されるものではないが、好ましくは5 μ m~500 μ m程度の値に設定することができる。

【0020】

カーボンナノチューブ12の端部に設けられた被膜14は、熱伝導率の高い材料であれば、特に限定されるものではない。カーボンナノチューブシート10の全体としての熱伝導率を向上する観点からは、充填層16の構成材料よりも熱伝導率の高い材料により形成することが望ましい。一般的な樹脂材料の熱伝導率が1(W/m \cdot K)程度であることに鑑みれば、カーボンナノチューブシート10の両表面に形成された被膜14は、熱伝導率の高い材料、例えば熱伝導率が0.1(W/m \cdot K)以上の材料により形成することが効果的である。カーボンナノチューブシート10を電気伝導用途に用いる場合には、導電性を有する材料、例えば、金属や合金等を適用することができる。被膜14の構成材料としては、例えば、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、金(Au)、インジウム(In)、低融点はんだ等を用いることができる。また、被膜14は、単層構造である必要はなく、例えばチタン(Ti)と金(Au)との積層構造など、2層或いは3層以上の積層構造であってもよい。

30

40

【0021】

カーボンナノチューブ12の端部に熱伝導率の高い被膜14を設けることにより、被膜14を設けない場合と比較して、カーボンナノチューブシート10の被着体(放熱体、発熱体)に対する接触面積を増加することができる。これにより、カーボンナノチューブ12と被着体との間の接触熱抵抗が低減され、カーボンナノチューブシート10の熱伝導性を高めることができる。

【0022】

また、被膜14として、融点の低い材料、例えばインジウム(融点:157程度)や低融点はんだなどを用いれば、カーボンナノチューブシート10を被着体と接触した後に被膜14をリフローすることも可能である。これにより、カーボンナノチューブシート1

50

0と被着体との間の接触部の凹凸を被膜14の構成材料で埋めることができ、これらの間の熱伝導性や導電性を更に向上することができる。

【0023】

図2は、接触熱抵抗と被膜14のコーティング長との関係をシミュレーションにより求めた結果を示すグラフである。横軸が被膜14のコーティング長 L_c であり、縦軸が接触熱抵抗 R_{th} である。

【0024】

図3は、カーボンナノチューブシート10を介して発熱体50と放熱体60とが接続された状態を示す模式図である。図3では、カーボンナノチューブシート10として、1本のカーボンナノチューブ12だけを示している。被膜14は、カーボンナノチューブ12の端部領域を囲うように形成されている。被膜14のコーティング長 L_c とは、図3に示すように、被膜14により覆われた部分のカーボンナノチューブ12の長さである。

【0025】

図2のシミュレーションでは、直径 $100\mu\text{m}$ の領域に、 1×10^{11} 本/ cm^2 の密度で、熱伝導率が $1000\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、長さが $100\mu\text{m}$ のカーボンナノチューブ12が形成されていると仮定した。また、金よりなる被膜14とカーボンナノチューブ12との間の接触面積のうちの30%が熱伝導に寄与するものとの仮定した。

【0026】

図2に示すように、カーボンナノチューブ12の接触熱抵抗は、被膜14のコーティング長 L_c が大きいほどに低くなっている。特に、被膜14のコーティング長 L_c が約 100nm 以下では、コーティング長 L_c に対する接触熱抵抗の変化は極めて大きく、数十 nm 以上の被覆によって接触熱抵抗は1桁以上低減する。

【0027】

カーボンナノチューブ12を 1×10^{11} 本/ cm^2 程度の密度で成長した場合、コーティング長 L_c は、カーボンナノチューブ12の端面上に堆積される膜厚のおよそ3倍程度となる。

【0028】

また、 1×10^{11} 本/ cm^2 程度の密度でカーボンナノチューブ12を成長した場合、カーボンナノチューブ12間の間隔は、およそ $30\sim 50\text{nm}$ となる。この場合、カーボンナノチューブ12の端面上に堆積される被膜14の膜厚を 100nm 程度以上に設定すると、隣接するカーボンナノチューブ12上に形成された被膜14は互いに接続され、被膜14はカーボンナノチューブシート10の表面に連続して形成されることになる。

【0029】

被膜14の膜厚は、カーボンナノチューブシート10に要求される特性に応じて適宜設定することができる。

【0030】

被膜14の最小膜厚は、上述の接触熱抵抗の観点から規定することができる。例えば、 1×10^{11} 本/ cm^2 程度の密度でカーボンナノチューブ12を成長した場合、被膜14の膜厚を 30nm 程度以上(コーティング長 L_c がおよそ 100nm 以上)とすることが望ましい。これにより、被膜14を形成しない場合と比較して、接触熱抵抗を1桁以上改善することができる。

【0031】

被膜14の最大膜厚は、カーボンナノチューブシート10に要求される熱伝導性の観点から規定することができる。被膜14として金を用いた場合、金の熱伝導率は $300[\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}]$ 程度であり、カーボンナノチューブ12のおよそ $1/10$ である。このため、被膜14を厚く付けすぎると、カーボンナノチューブシート10全体としての熱伝導性を低下する虞があるからである。

【0032】

また、隣接するカーボンナノチューブ12が被膜14によって接続されているか接続されていないかは、カーボンナノチューブシート10の用途に応じて選択することができる

10

20

30

40

50

。

【0033】

隣接するカーボンナノチューブ12が被膜14によって接続されていない場合、カーボンナノチューブ12の1本1本が独立しているため、高いたわみ性を有している。このため、被着体に接触したときの弾力性を向上することができる。

【0034】

他方、隣接するカーボンナノチューブ12が被膜14によって接続されている場合、カーボンナノチューブ12の長さにばらつきが生じ、一部のカーボンナノチューブ12が被着体に直に接しないような場合にも、被膜14を介した横方向の熱伝導・電気伝導によって総てのカーボンナノチューブ12を熱伝導体として用いることができ、熱伝導性を向上

10

【0035】

また、本実施形態によるカーボンナノチューブシート10は、被膜14の表面が充填層16によって覆われていない。これにより、カーボンナノチューブシート10を放熱体又は発熱体と接触したとき、カーボンナノチューブ12が放熱体又は発熱体に対して直に接するため、熱伝導効率を大幅に高めることができる。

【0036】

また、カーボンナノチューブ12は導電性を有しているため、被膜14を導電性材料によって形成することにより、カーボンナノチューブ12を、シートを貫く配線体として用いることもできる。すなわち、本実施形態によるカーボンナノチューブシート10は、熱

20

伝導シートとしてのみならず、縦型配線シートとしても利用可能である。カーボンナノチューブシートを配線シートとして用いる場合には、カーボンナノチューブ12と被着体との間の接触抵抗が低減され、カーボンナノチューブシート10の導電性を高めることができる。

【0037】

充填層16の構成材料としては、カーボンナノチューブの埋め込みの際に液体状の性質を示し、その後に硬化できるものであれば特に限定されるものではない。例えば、有機系充填材としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂などを適用することができる。また、無機系充填材としては、SOG (Spin On Glass) などの

30

塗布型絶縁膜形成用組成物などを適用することができる。また、インジウム、はんだ、金属ペースト（例えば、銀ペースト）などの金属材料を適用することもできる。また、例えばポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性ポリマを適用することもできる。また、カーボンナノチューブシート10自体に撓み性や柔軟性が必要な場合には、硬化後にゴム状やゲル状になる充填材を用いてもよい。

【0038】

また、充填層16には、必要に応じて、添加物を分散混合してもよい。添加物としては、例えば熱伝導性の高い物質や導電性の高い物質が考えられる。充填層16部分に熱伝導性の高い添加物を分散混合することにより、充填層16部分の熱伝導率を向上することができ、カーボンナノチューブシート全体としての熱伝導率を向上することができる。カーボンナノチューブシートを導電性シートとして用いる場合にあっては、充填層16部分に

40

導電性の高い添加物を分散混合することにより、充填層16部分の導電率を向上することができ、カーボンナノチューブシート全体としての導電率を向上することができる。充填層16として例えば有機系充填材などの熱伝導性の低い絶縁材料を用いる場合には、特に有効である。熱伝導性の高い材料としては、カーボンナノチューブ、金属材料、窒化アルミニウム、シリカ、アルミナ、グラファイト、フラーレン等を適用することができる。電導性の高い材料としては、カーボンナノチューブ、金属材料等を適用することができる。

【0039】

次に、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法について図4乃至図7を用いて説明する。

【0040】

50

まず、カーボンナノチューブシート10を形成するための土台として用いる基板30を用意する。基板30としては、シリコン基板などの半導体基板、アルミナ（サファイア）基板、MgO基板、ガラス基板などを用いることができる。また、これら基板上に薄膜が形成されたものでもよい。例えば、シリコン基板上に膜厚300nm程度のシリコン酸化膜が形成されたものを用いることができる。

【0041】

基板30は、カーボンナノチューブ12の形成後に剥離されるものである。この目的のもと、基板30としては、少なくともカーボンナノチューブ12に接する面が、カーボンナノチューブ12から容易に剥離できる材料によって形成されていることが望ましい。或いは、カーボンナノチューブシート10に対して選択的にエッチングできる材料によって形成されていることが望ましい。

10

【0042】

次いで、基板30上に、例えばスパッタ法により、例えば膜厚2.5nmのFe（鉄）膜を形成し、Feの触媒金属膜32を形成する（図4（a））。

【0043】

触媒金属としては、Feのほか、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Au（金）、Ag（銀）、Pt（白金）又はこれらのうち少なくとも一の材料を含む合金を用いてもよい。また、触媒として、金属膜以外に、微分型静電分級器（DMA：differential mobility analyzer）等を用い、予めサイズを制御して作製した金属微粒子を用いてもよい。この場合も、金属種については薄膜の場合と同様でよい。

20

【0044】

また、これら触媒金属の下地膜として、Mo（モリブデン）、Ti（チタン）、Hf（ハフニウム）、Zr（ジルコニウム）、Nb（ニオブ）、V（バナジウム）、Ta₂N（窒化タンタル）、TiSi_x（チタンシリサイド）、Al（アルミニウム）、Al₂O₃（酸化アルミニウム）、TiO_x（酸化チタン）、Ta（タンタル）、W（タングステン）、Cu（銅）、Au（金）、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、TiN（窒化チタン）などの膜又はこれらのうち少なくとも一の材料を含む合金からなる膜を形成してもよい。例えば、Fe（2.5nm）/Al（10nm）の積層構造、Co（2.6nm）/TiN（5nm）の積層構造等を適用することができる。金属微粒子を用いる場合は、例えば、Co（平均直径：3.8nm）/TiN（5nm）などの積層構造を適用することができる。

30

【0045】

次いで、基板30上に、例えばホットフィラメントCVD法により、触媒金属膜32を触媒として、カーボンナノチューブを成長する。カーボンナノチューブの成長条件は、例えば、原料ガスとしてアセチレン・アルゴンの混合ガス（分圧比1：9）を用い、成膜室内の総ガス圧を1kPa、ホットフィラメント温度を1000℃、成長時間を20分とする。これにより、層数が3～6層（平均4層程度）、直径が4～8nm（平均6nm）、長さが80μm（成長レート：4μm/min）の多層カーボンナノチューブを成長することができる。なお、カーボンナノチューブは、熱CVD法やリモートプラズマCVD法などの他の成膜方法により形成してもよい。また、成長するカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブでもよい。また、炭素原料としては、アセチレンのほか、メタン、エチレン等の炭化水素類や、エタノール、メタノール等のアルコール類などを用いてもよい。

40

【0046】

こうして、基板30上に、基板30の法線方向に配向（垂直配向）した複数のカーボンナノチューブ12を形成する（図4（b））。なお、上記の成長条件で形成したカーボンナノチューブ12の面密度は、 1×10^{11} 本/cm²程度であった。

【0047】

次いで、カーボンナノチューブ12上に、例えばスパッタ法により、例えば膜厚10nmのチタン（Ti）膜と、例えば膜厚300nmの金（Au）膜とを堆積する。これによ

50

り、カーボンナノチューブ12上に、Au/Tiの積層構造の被膜14aを形成する(図5(a))。この際、カーボンナノチューブ12端部のコーティング長Lcは、堆積膜厚のおよそ3倍程度となる。

【0048】

被膜14aの構成材料は、充填層16の構成材料よりも熱伝導率の高い材料であれば特に限定されるものではない。カーボンナノチューブシート10を電気伝導用途に用いる場合には、導電性を有する材料、例えば、金属や合金等を適用することができる。被膜14aの構成材料としては、例えば、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、金(Au)、インジウム(In)、低融点はんだ等を用いることができる。被膜14aは、これら金属の単層構造でもよいし、上述のようなチタンと金との積層構造など、2層或いは3層以上の積層構造であってもよい。

10

【0049】

なお、上記の例でAu/Tiの積層構造を用いているのは、チタンがカーボンナノチューブ12に対する密着性に優れているからである。金膜とカーボンナノチューブ12との間にチタン膜を形成することにより、カーボンナノチューブ12と被膜14aとの間の接触熱抵抗並びに接触抵抗を低減することができる。密着性を向上する観点からは、10nm程度以上のチタン膜を形成することが望ましい。

【0050】

次いで、基板30上に形成されたカーボンナノチューブ12を転写するための基板として、基板30とは別の基板(又はシート)40を用意する。基板40としては、シリコン基板などの半導体基板、アルミナ(サファイア)基板、MgO基板、ガラス基板などを用いることができる。また、これら基板上に薄膜が形成されたものでもよい。例えば、シリコン基板上に膜厚300nm程度のシリコン酸化膜が形成されたものを用いることができる。

20

【0051】

次いで、基板40上に、接着材層42を形成する。接着材層の構成材料としては、後に形成する充填層16の構成材料に対して選択エッチング性を有する材料を適用する。例えば、充填層16を水溶性のないシリコン系樹脂により形成する場合には、接着材層42としては水溶性のあるポリビニルアルコール(PVA)を用いることができる。

【0052】

次いで、接着材層42が形成された基板40上に、基板30上に形成されたカーボンナノチューブ12を転写する(図5(b))。まず、被膜14aの形成面と接着材層42とが向き合うように基板30と基板40とを貼り合わせる。次いで、基板30とカーボンナノチューブ12との界面から、基板30を剥離する。被膜14aの接着材層42に対する接着力は、カーボンナノチューブ12の基板30に対する接着力よりも強いため、基板30をカーボンナノチューブ12との界面から容易に剥離することができる。これにより、基板40上にカーボンナノチューブ12を転写することができる。

30

【0053】

次いで、基板40に転写したカーボンナノチューブ12上に、例えばスパッタ法により、例えば膜厚10nmのチタン(Ti)膜と、例えば膜厚50nmの金(Au)膜とを堆積する。これにより、カーボンナノチューブ12上に、Au/Tiの積層構造よりなる被膜14bを形成する(図6(a))。この際、カーボンナノチューブ12端部のコーティング長Lcは、堆積膜厚のおよそ3倍程度となる。

40

【0054】

被膜14bの構成材料は、充填層16の構成材料よりも熱伝導率の高い材料であれば特に限定されるものではない。カーボンナノチューブシート10を電気伝導用途に用いる場合には、導電性を有する材料、例えば、金属や合金等を適用することができる。被膜14bの構成材料としては、例えば、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、金(Au)、インジウム(In)、低融点はんだ等を用いることができる。被膜14bは、これら金属の単層構造でもよいし、上述のようなチタンと金との積層構造など、2層或いは3層以上の積層構

50

造であってもよい。

【0055】

次いで、例えばディップ法により、充填層16となる充填材を、カーボンナノチューブ12の間隙に充填する。例えば、粘度が800 mPa・sのシリコン系樹脂を、例えば1000 rpm、20秒の条件でスピコーとした基板に対して、カーボンナノチューブ12が転写された基板40を例えば1分間押し付ける。これにより、充填材としてのシリコン系樹脂が、毛細管現象により、カーボンナノチューブ12の間に、カーボンナノチューブ12とほぼ同じ高さまで充填される。

【0056】

充填材は、液体状の性質を示し、その後硬化できるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、有機系充填材としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂などを適用することができる。また、無機系充填材としては、SOGなどの塗布型絶縁膜形成用組成物などを適用することができる。また、インジウム、はんだ、金属ペースト（例えば、銀ペースト）などの金属材料を適用することもできる。また、例えばポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性ポリマを適用することもできる。

10

【0057】

なお、カーボンナノチューブ12が基板40上の全面に形成されている場合、カーボンナノチューブ12間に充填材を浸透する際、1本1本のカーボンナノチューブ12同士の凝集が起こり、カーボンナノチューブ12が元々保持していた配向性を失い、例えば横に倒れるなどの形状変化を起こすことがある。しかしながら、本実施形態では、カーボンナノチューブ12の両端部に被膜14が形成されているため、カーボンナノチューブ12の形状変化を抑制して凝集を防止することができる。

20

【0058】

次いで、カーボンナノチューブ12間に充填した充填材を硬化し、充填層16を形成する（図6（b））。例えば、充填材としてアクリル樹脂等の光硬化性の材料を用いる場合には、光照射によって充填材を硬化させることができる。また、充填材としてエポキシ樹脂やシリコン系樹脂などの熱硬化性の材料を用いる場合には、熱処理によって充填材を硬化させることができる。エポキシ樹脂の場合、例えば150、1時間の熱処理により、熱硬化することができる。また、シリコン系樹脂の場合、例えば200、1時間の熱処理により、熱硬化することができる。

30

【0059】

なお、充填層16の硬化後に、カーボンナノチューブ12上の被膜14bが十分に露出していない又は充填層16によって覆われている場合には、化学的機械的研磨や酸素プラズマアッシングによって、被膜14bの上の充填層16を除去するようにしてもよい。被膜14b上に接着材層42の残渣が残っている場合には、これを除去する効果もある。

【0060】

次いで、両端が被膜14により覆われたカーボンナノチューブ12及び充填層16を基板40から剥離し、カーボンナノチューブシート10を得る（図7）。

【0061】

例えば、接着材層42を充填層16に対して選択的にエッチングすることにより、カーボンナノチューブシート10を容易に剥離することができる。例えば、充填層16がシリコン系樹脂により形成され、接着材層42がポリビニルアルコールにより形成されている場合には、水又は温水中に浸漬することにより、接着材層42を溶解してカーボンナノチューブシート10を剥離することができる。

40

【0062】

このように、本実施形態によれば、カーボンナノチューブの端部に熱伝導率の高い材料よりなる被膜を形成するので、カーボンナノチューブとシートの被着体との間の接触熱抵抗及び接触抵抗を大幅に低減することができる。これにより、カーボンナノチューブシートの熱伝導性及び電気伝導性を向上することができる。

【0063】

50

[第 2 実施形態]

第 2 実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法について図 8 及び図 9 を用いて説明する。図 1 乃至図 7 に示す第 1 実施形態によるカーボンナノチューブシート及びその製造方法と同様の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略し或いは簡潔にする。

【 0 0 6 4 】

図 8 及び図 9 は本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図である。

【 0 0 6 5 】

本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法は、カーボンナノチューブ 1 2 を基板 4 0 上に転写する方法が異なる他は、第 1 実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法と同様である。各構成部分の構成材料や詳細な製造方法は、第 1 実施形態の場合と同様である。

【 0 0 6 6 】

まず、図 4 (a) 乃至図 5 (a) に示す第 1 実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法と同様にして、基板 3 0 上に、カーボンナノチューブ 1 2 と、カーボンナノチューブ 1 2 の端部に形成された被膜 1 4 a とを形成する。

【 0 0 6 7 】

次いで、基板 3 0 上に形成されたカーボンナノチューブ 1 2 を転写するための基板として、基板 3 0 とは別の基板 (又はシート) 4 0 を用意する。

【 0 0 6 8 】

次いで、基板 4 0 上に、犠牲層 4 4 と、被膜 1 4 a に対して熱圧着できる材料の層 4 6 (以下、「熱圧着層 4 6 」と呼ぶ) とを形成する。熱圧着層 4 6 の構成材料としては、例えば被膜 1 4 a の表面が金により形成される場合には、金を適用することができる。犠牲層 4 4 の構成材料としては、熱圧着層 4 6 に対して選択エッチング性のある材料を適用する。熱圧着層 4 6 が例えば金の場合には、例えばチタンを適用することができる。

【 0 0 6 9 】

次いで、接着材層 4 2 が形成された基板 4 0 上に、基板 3 0 上に形成されたカーボンナノチューブ 1 2 を転写する (図 8 (a)) 。まず、被膜 1 4 a の形成面と熱圧着層 4 6 とが向き合うように、基板 3 0 と基板 4 0 とを重ね合わせる。次いで、加熱しながら基板 3 0 と基板 4 0 との間に圧力を加え、被膜 1 4 a と熱圧着層 4 6 とを熱圧着する。次いで、基板 3 0 とカーボンナノチューブ 1 2 との界面から、基板 3 0 を剥離する。被膜 1 4 a の熱圧着層 4 6 に対する接着力は、カーボンナノチューブ 1 2 の基板 3 0 に対する接着力よりも強いため、基板 3 0 をカーボンナノチューブ 1 2 との界面から容易に剥離することができる。これにより、基板 4 0 上にカーボンナノチューブ 1 2 を転写することができる。

【 0 0 7 0 】

次いで、第 1 実施形態の場合と同様にして、基板 4 0 に転写したカーボンナノチューブ 1 2 上に、例えばスパッタ法により、例えば膜厚 1 0 n m のチタン (T i) 膜と、例えば膜厚 5 0 n m の金 (A u) 膜とを堆積する。これにより、カーボンナノチューブ 1 2 上に、A u / T i の積層構造の被膜 1 4 b を形成する (図 8 (b)) 。

【 0 0 7 1 】

次いで、第 1 実施形態の場合と同様にして、カーボンナノチューブ 1 2 の間隙を埋め込む充填層 1 6 を形成する (図 9 (a)) 。

【 0 0 7 2 】

次いで、両端が被膜 1 4 により覆われたカーボンナノチューブ 1 2 及び充填層 1 6 を基板 4 0 から剥離し、カーボンナノチューブシート 1 0 を得る (図 9 (b)) 。

【 0 0 7 3 】

例えば、犠牲層 4 4 を熱圧着層 4 6 に対して選択的にエッチングすることにより、カーボンナノチューブシート 1 0 を容易に剥離することができる。例えば、熱圧着層 4 6 が金により構成され、犠牲層 4 4 がチタンにより構成されている場合には、弗酸水溶液中に浸漬することにより、犠牲層 4 4 を溶解してカーボンナノチューブシート 1 0 を剥離するこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0074】

[第3実施形態]

第3実施形態によるカーボンナノチューブシート及びその製造方法について図10及び図11を用いて説明する。図1乃至図9に示す第1及び第2実施形態によるカーボンナノチューブシート及びその製造方法と同様の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略し或いは簡潔にする。

【0075】

図10は、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す斜視図である。図11は、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図である。

10

【0076】

はじめに、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造について図10を用いて説明する。

【0077】

本実施形態によるカーボンナノチューブシート10は、図10に示すように、カーボンナノチューブ12と被膜14との間に、グラファイト層20を有している。グラファイト層20は、シートの面に平行な層状構造のグラファイトにより形成され、カーボンナノチューブ12の一端側に直に接続して形成されている。グラファイト層14の厚さは、数nm～数百nm程度である。

20

【0078】

グラファイトは、樹脂材料(熱伝導率:1(W/m・K)程度)と比較して500倍以上の熱伝導率を有している。したがって、グラファイト層20を設けることにより、グラファイト層14を形成しない場合と比較して、シートの面に平行な方向への放熱性を500倍以上と大幅に改善することができる。

【0079】

本実施形態によるカーボンナノチューブシート10は、発熱体と放熱体との間に形成する場合、カーボンナノチューブ12のグラファイト層20側の端部が発熱体側に位置するように配置することが望ましい。このようにすることで、発熱体からの熱をグラファイト層20によってシートの面に平行な方向へ迅速に伝搬することができる。これにより、カーボンナノチューブ12を介した放熱体方向への放熱効率を高めることができる。

30

【0080】

次に、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法について図11を用いて説明する。なお、各構成部分の構成材料や詳細な製造方法は、第1実施形態の場合と同様である。

【0081】

まず、カーボンナノチューブシート10を形成するための土台として用いる基板30を用意する。基板30としては、第1実施形態に記載の種々の基板を用いることができる。

【0082】

次いで、基板30上に、例えばスパッタ法により、例えば膜厚5nmのTiN膜と、例えば膜厚2.6nmのCo膜とを順次堆積し、Co/TiNの積層構造の触媒金属膜32を形成する。なお、触媒金属膜38の下地膜としては、TiNのほか、Tiを含有する他の材料、例えばTi(チタン)やTiO₂(酸化チタン)等を用いることができる。

40

【0083】

次いで、基板30上に、例えば熱CVD法により、触媒金属膜32を触媒として、上面がグラファイト層20により覆われたカーボンナノチューブ12を成長する(図11(a))。

【0084】

上面がグラファイト層20により覆われたカーボンナノチューブ12は、アセチレン、メタン、エチレン等の炭化水素類の原料ガスを用い、450～510程度の比較的

50

温で成長することにより、形成することができる。例えば、原料ガスとしてアセチレン・アルゴンの混合ガス（分圧比1：9）を用い、成膜室内の総ガス圧を1 kPa、温度を450～510、成長時間を30分とする。これにより、層数が3～6層（平均4層程度）、直径が4～8 nm（平均6 nm）、長さが20 μmの多層カーボンナノチューブを成長することができる。また、カーボンナノチューブ12上には、厚さ18 nmのグラファイト層20が形成される。

【0085】

上面がグラファイト層20により覆われたカーボンナノチューブ12は、触媒金属膜38の膜厚（Co膜の膜厚）と、成膜温度とを適宜制御することにより、形成することができる。本願発明者等が検討を行ったところでは、Co膜の膜厚を2.0 nm～7.0 nmとし、350～560の成膜温度で成長を行うことにより、上面がグラファイト層20により覆われたカーボンナノチューブ12を形成できることが判った。

10

【0086】

また、形成されるグラファイト層の厚さも、Co膜の膜厚及び成膜温度により制御することができる。例えば、成膜温度が510の温度の場合、Co膜の膜厚が2.1 nmのときに、膜厚4 nmのグラファイト層を形成することができた。また、Co膜の膜厚が2.6 nmのときに、膜厚18 nmのグラファイト層を形成することができた。また、Co膜の膜厚が3.6 nmのときに、膜厚30 nmのグラファイト層を形成することができた。また、成膜温度が450、Co膜の膜厚が3.6 nmのときに、膜厚が20 nmのグラファイト層を形成することができた。

20

【0087】

上面がグラファイト層20により覆われたカーボンナノチューブ12が形成されるメカニズムは明らかではないが、本願発明者等は以下のように推察している。

【0088】

本実施形態において、カーボンナノチューブ12の成長は、比較的低温で行っている。このため、成長初期過程では、触媒金属膜32のCo膜が十分に凝集しておらず、触媒金属膜32上に均一にグラファイトが成長されるものと考えられる。この後、Co膜の凝集とともにカーボンナノチューブの成長が開始され、結果、上面がグラファイト層20により覆われたカーボンナノチューブ12が形成されるものと考えられる。

【0089】

上面がグラファイト層20により覆われたカーボンナノチューブ12を形成する際、グラファイト層20は、成長初期の1秒程度の間に形成される。カーボンナノチューブ12の長さは、成長時間によって任意に制御することができる。

30

【0090】

次いで、第1実施形態の場合と同様にして、例えばスパッタ法により、例えば膜厚10 nmのチタン（Ti）膜と、例えば膜厚50 nmの金（Au）膜とを堆積する。これにより、グラファイト層20上に、Au/Tiの積層構造の被膜14aを形成する（図11（b））。

【0091】

次いで、第1又は第2実施形態の場合と同様にして、基板40上にカーボンナノチューブ12を転写した後、カーボンナノチューブ12の他端側に被膜14bを形成する。

40

【0092】

次いで、第1実施形態の場合と同様にして、カーボンナノチューブ12間に充填層16を形成した後、基板40を剥離し、本実施形態によるカーボンナノチューブシート10を完成する。

【0093】

このように、本実施形態によれば、カーボンナノチューブの端部に熱伝導率の高い材料よりなる被膜を形成するので、カーボンナノチューブとシートの被着体との間の接触熱抵抗及び接触抵抗を大幅に低減することができる。また、カーボンナノチューブの一端に直に接続してグラファイト層を形成するので、シートの面に平行な方向への熱伝導性及び導

50

電性をも高めることができる。これにより、カーボンナノチューブシートの熱伝導性及び電気伝導性を向上することができる。

【0094】

[第4実施形態]

第4実施形態によるカーボンナノチューブシート及びその製造方法について図12を用いて説明する。図1乃至図11に示す第1乃至第3実施形態によるカーボンナノチューブシート及びその製造方法と同様の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略し或いは簡潔にする。

【0095】

図12は、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す平面図及び概略断面図である。図12(a)は本実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す平面図であり、図12(b)は図12(a)のA-A断面図である。

10

【0096】

上記第1乃至第3実施形態では、カーボンナノチューブ12を、シートの全面に均一に形成した。しかしながら、カーボンナノチューブ12は必ずしもシートの全面に均一に形成する必要はなく、例えば図12に示すように、両端が被膜(図示せず)に覆われた複数のカーボンナノチューブ12を含むカーボンナノチューブ束22を、互いに間隔を開けて配置するようにしてもよい。こうすることにより、カーボンナノチューブ間に充填層16を形成する際に、充填材の浸透性を高め、カーボンナノチューブ12が横に倒れるなどの形状変化を効果的に抑制し、カーボンナノチューブが元々保持していた配向性を容易に保持することができる。

20

【0097】

カーボンナノチューブ束22間に必要な間隔は、充填層16となる充填材の粘度等によっても変化するため一概に決定することはできないが、各カーボンナノチューブ束22を構成するカーボンナノチューブ12間の間隔よりも十分に広い幅、好ましくは $0.1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 程度の値に設定することができる。ただし、カーボンナノチューブ束22の間隔が広がるほどに、シート面内におけるカーボンナノチューブの面密度が減少、すなわちシートとしての熱伝導度が減少する。また、シート面内におけるカーボンナノチューブの面密度は、カーボンナノチューブ束22のサイズによっても変化する。したがって、カーボンナノチューブ束22の間隔は、シートに要求される熱伝導度に応じて、カーボン

30

【0098】

各カーボンナノチューブ束22の平面形状は、図12(a)に示す円形に限定されるものではない。カーボンナノチューブ束22の平面形状としては、円形のほか、例えば、三角形、四角形、六角形等の多角形等を用いてもよい。また、複数のカーボンナノチューブ束12の配置も、図12(a)に示すような円形の最細密充填型配列に限定されるものではない。

【0099】

本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法は、基板30上の所定領域(カーボンナノチューブ束22の形成予定領域)上にカーボンナノチューブ12を選択的に成長する他は、上記第1乃至第3実施形態の場合と同様である。

40

【0100】

カーボンナノチューブ12の選択成長を行うためには、触媒金属膜32を、カーボンナノチューブ束22の形成予定領域に選択的に形成すればよい。触媒金属膜32の選択形成には、例えば、フォトレジスト膜を用いたリフトオフ法や、基板30の表面をメタルマスクで覆った状態で触媒金属をスパッタする方法などを適用することができる。

【0101】

図12に示すようなカーボンナノチューブ束22が形成されている場合、充填層16の形成過程において、充填材はまずカーボンナノチューブ束22の間隙に沿って基板40の全面に広がる。そしてその後、充填材は、カーボンナノチューブ束22内に浸透してい

50

く。このため、カーボンナノチューブ束 2 2 間に先んじて充填された充填材が、カーボンナノチューブ束 2 2 内に充填材が浸透する際にカーボンナノチューブ 1 2 の形状を保持するためのサポータとしての役割を果たし、カーボンナノチューブ束 2 2 の形状変化を抑制する。したがって、上述の被膜 1 4 による効果と相俟って、カーボンナノチューブ 1 2 の凝集を更に効果的に防止することができる。

【 0 1 0 2 】

このように、本実施形態によれば、カーボンナノチューブの端部に熱伝導率の高い材料よりなる被膜を形成するので、カーボンナノチューブとシートの被着体との間の接触熱抵抗及び接触抵抗を大幅に低減することができる。また、互いに離間した複数のカーボンナノチューブ束を形成するので、充填層の形成の際にカーボンナノチューブ束の形状変化を防止することができる。これにより、カーボンナノチューブシートの熱伝導性及び電気伝導性を向上することができる。

10

【 0 1 0 3 】

[第 5 実施形態]

第 5 実施形態によるカーボンナノチューブシート及びその製造方法について図 1 3 乃至図 1 5 を用いて説明する。図 1 乃至図 1 2 に示す第 1 乃至第 4 実施形態によるカーボンナノチューブシート及びその製造方法と同様の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略し或いは簡潔にする。

【 0 1 0 4 】

図 1 3 は本実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す斜視図である。図 1 4 及び図 1 5 は、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図である。

20

【 0 1 0 5 】

はじめに、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造について図 1 3 を用いて説明する。

【 0 1 0 6 】

本実施形態によるカーボンナノチューブシート 1 0 は、図 1 3 に示すように、両端部が熱伝導性及び / 又は導電性を有する材料の被膜 1 4 により被覆された複数のカーボンナノチューブ 1 2 を有している。隣接するカーボンナノチューブ 1 2 の端部に形成された被膜 1 4 は、互いに接続されている。すなわち、被膜 1 4 は、カーボンナノチューブシート 1 0 の両表面に全面に渡って連続して形成されている。

30

【 0 1 0 7 】

カーボンナノチューブ 1 2 は、シートの面に垂直な方向に配向している。カーボンナノチューブ 1 2 は、単層カーボンナノチューブ及び多層カーボンナノチューブのいずれでもよい。カーボンナノチューブ 1 2 の密度は、放熱性及び電気伝導性の観点から、 1×10^{10} 本 / cm^2 以上であることが望ましい。カーボンナノチューブ 1 2 の長さは、カーボンナノチューブシート 1 0 の用途によって決まり、特に限定されるものではないが、好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 程度の値に設定することができる。

【 0 1 0 8 】

カーボンナノチューブシート 1 0 の両表面に形成された被膜 1 4 は、熱伝導率の高い材料、例えば熱伝導率が $0.1 (\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$ 以上の材料であれば、特に限定されるものではない。 $0.1 (\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$ 以上の熱伝導率の材料としているのは、一般的な樹脂材料の熱伝導率 ($1 (\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$ 程度) よりも十分に高い熱伝導率の材料とする趣旨に基づくものである。カーボンナノチューブシート 1 0 を電気伝導用途に用いる場合には、導電性を有する材料、例えば、金属や合金等を適用することができる。被膜 1 4 の構成材料としては、例えば、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、金 (Au)、インジウム (In)、低融点はんだ等を用いることができる。また、被膜 1 4 は、単層構造である必要はなく、例えばチタン (Ti) と金 (Au) との積層構造など、2 層或いは 3 層以上の積層構造であってもよい。

40

【 0 1 0 9 】

50

カーボンナノチューブ12の端部に熱伝導性の高い被膜14を設けることにより、被膜14を設けない場合と比較して、カーボンナノチューブシート10の被着体（放熱体、発熱体）に対する接触面積を増加することができる。これにより、カーボンナノチューブ12と被着体との間の接触熱抵抗が低減され、カーボンナノチューブシート10の熱伝導性を高めることができる。

【0110】

1×10^{11} 本/cm²程度の密度でカーボンナノチューブ12を成長した場合、カーボンナノチューブ12間の間隔は、およそ30～50nmとなる。この場合、カーボンナノチューブ12の端面上に堆積される被膜14の膜厚を100nm程度以上に設定すると、隣接するカーボンナノチューブ12上に形成された被膜14は互いに接続され、被膜14はカーボンナノチューブシート10の表面に連続して形成されることになる。

10

【0111】

隣接するカーボンナノチューブ12を被膜14によって接続することにより、カーボンナノチューブ12の長さにはばらつきが生じ、一部のカーボンナノチューブ12が被着体に直に接しないような場合にも、被膜14を介した横方向の熱伝導・電気伝導によって総てのカーボンナノチューブ12を熱伝導体として用いることができ、熱伝導性を向上することができる。

【0112】

また、カーボンナノチューブ12は導電性を有しているため、被膜14を導電性材料によって形成することにより、カーボンナノチューブ12を、シートを貫く配線体として用いることもできる。すなわち、本実施形態によるカーボンナノチューブシート10は、熱伝導シートとしてのみならず、縦型配線シートとしても利用可能である。カーボンナノチューブシートを配線シートとして用いる場合には、カーボンナノチューブ12と被着体との間の接触抵抗が低減され、カーボンナノチューブシート10の導電性を高めることができる。

20

【0113】

また、被膜14として、融点の低い材料、例えばインジウムや低融点はんだなどを用いれば、カーボンナノチューブシート10を被着体と接触した後に被膜14をリフローすることも可能である。これにより、カーボンナノチューブシート10と被着体との間の接触部の凹凸を被膜14で埋めることができ、これらの間の熱伝導性や導電性を更に向上することができる。

30

【0114】

なお、本実施形態によるカーボンナノチューブシート10では、第1乃至第4実施形態によるカーボンナノチューブシートとは異なり、充填層16を形成していない。これは、被膜14をシートの全面に渡って形成することにより、被膜14によってカーボンナノチューブ12を支持できるからである。充填層16の主たる役割は、配向性を維持しつつカーボンナノチューブ12を支持することである。したがって、被膜14によってカーボンナノチューブ12を支持する本実施形態によるカーボンナノチューブシート10では、充填層16は必ずしも必要はない。ただし、本実施形態によるカーボンナノチューブシート10においても、充填層16を形成するようにしてもよい。

40

【0115】

被膜14の膜厚は、カーボンナノチューブシート10に要求される特性等に応じて適宜設定することができる。カーボンナノチューブ12を支持する観点からは、数μm程度以上の膜厚を有することが望ましい。

【0116】

次に、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法について図14及び図15を用いて説明する。なお、各構成部分の構成材料や詳細な製造方法は、第1実施形態の場合と同様である。

【0117】

まず、例えば図4(a)乃至図4(b)に示す第1実施形態によるカーボンナノチュー

50

プシートの製造方法と同様にして、基板 30 上に、カーボンナノチューブ 12 を形成する（図 14 (a)）。なお、第 3 実施形態の場合と同様にして、上端にグラファイト層が形成されたカーボンナノチューブ 12 を形成してもよい。

【0118】

次いで、カーボンナノチューブ 12 上に、例えば蒸着法により、例えば膜厚数 μm のインジウム (In) 膜を堆積する。これにより、カーボンナノチューブ 12 上に In 膜が堆積されるとともに、隣接するカーボンナノチューブ 12 上に形成された In 膜が互いに接続され、全面に渡って連続した In の被膜 14 a が形成される（図 14 (b)）。

【0119】

被膜 14 a の構成材料は、熱伝導率の高い材料であれば特に限定されるものではない。カーボンナノチューブシート 10 を電気伝導用途に用いる場合には、導電性を有する材料、例えば、金属や合金等を適用することができる。被膜 14 a の構成材料としては、例えば、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、金 (Au)、インジウム (In)、低融点はんだ等を用いることができる。被膜 14 a は、これら金属の単層構造でもよいし、上述のようなチタンと金との積層構造など、2 層或いは 3 層以上の積層構造であってもよい。

10

【0120】

次いで、カーボンナノチューブ 12 及び被膜 14 a を、基板 30 から剥離する（図 15 (a)）。

【0121】

次いで、カーボンナノチューブ 12 の、基板 30 の剥離面側に、例えば蒸着法により、例えば膜厚数 μm のインジウム (In) 膜を堆積する。これにより、カーボンナノチューブ 12 上に In 膜が堆積されるとともに、隣接するカーボンナノチューブ 12 上に形成された In 膜が互いに接続され、全面に渡って連続した In の被膜 14 b が形成される。

20

【0122】

被膜 14 b の構成材料は、熱伝導率の高い材料であれば特に限定されるものではない。カーボンナノチューブシート 10 を電気伝導用途に用いる場合には、導電性を有する材料、例えば、金属や合金等を適用することができる。被膜 14 a の構成材料としては、例えば、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、金 (Au)、インジウム (In)、低融点はんだ等を用いることができる。被膜 14 a は、これら金属の単層構造でもよいし、上述のようなチタンと金との積層構造など、2 層或いは 3 層以上の積層構造であってもよい。

30

【0123】

こうして、本実施形態によるカーボンナノチューブシート 10 を完成する（図 15 (b)）。

【0124】

このように、本実施形態によれば、カーボンナノチューブの端部に熱伝導率の高い材料よりなる被膜を形成するので、カーボンナノチューブとシートの被着体との間の接触熱抵抗及び接触抵抗を大幅に低減することができる。これにより、カーボンナノチューブシートの熱伝導性及び電気伝導性を向上することができる。

【0125】

[第 6 実施形態]

第 6 実施形態によるカーボンナノチューブシート及びその製造方法について図 16 乃至図 19 を用いて説明する。図 1 乃至図 15 に示す第 1 乃至第 5 実施形態によるカーボンナノチューブシート及びその製造方法と同様の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略し或いは簡潔にする。

40

【0126】

図 16 は、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す斜視図である。図 17 及び図 18 は、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す工程断面図である。図 19 は、カーボンナノチューブ束を傾ける方法を示す概略図である。

【0127】

はじめに、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造について図 16 を用い

50

て説明する。

【0128】

本実施形態によるカーボンナノチューブシート10は、図16に示すように、複数のカーボンナノチューブ束22と、その両端に形成された被膜14とを有している。隣接するカーボンナノチューブ束22の端部に形成された被膜14は、互いに接続されている。すなわち、被膜14は、カーボンナノチューブシート10の両表面に全面に渡って連続して形成されている。

【0129】

複数のカーボンナノチューブ束22は、カーボンナノチューブシート10の一方の面側（図面において下側）から他方の面側（図面において上側）に向けて、シートの面に垂直な方向と交わる同一の方向に傾くように配向している。傾斜した方向に隣接するカーボンナノチューブ束18同士は、少なくとも一方の端部（図面において上側）近傍において互いに接触している。

10

【0130】

各カーボンナノチューブ束22は、カーボンナノチューブ束22の配向方向に沿って配向した複数のカーボンナノチューブ（図示せず）を有している。各カーボンナノチューブ束22に含まれるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ及び多層カーボンナノチューブのいずれでもよい。カーボンナノチューブ束18に含まれるカーボンナノチューブ12の密度は、放熱性及び電気伝導性の観点から、 1×10^{10} 本/cm²以上であることが望ましい。カーボンナノチューブ12の長さは、カーボンナノチューブシート10の用途によって決まり、特に限定されるものではないが、好ましくは5 μ m～500 μ m程度の値に設定することができる。

20

【0131】

カーボンナノチューブシート10の両表面に形成された被膜14は、熱伝導率の高い材料、例えば熱伝導率が0.1(W/m·K)以上の材料であれば特に限定されるものではない。0.1(W/m·K)以上の熱伝導率の材料としているのは、一般的な樹脂材料の熱伝導率(1(W/m·K)程度)よりも十分に高い熱伝導率の材料とする趣旨に基づくものである。カーボンナノチューブシート10を電気伝導用途に用いる場合には、導電性を有する材料、例えば、金属や合金等を適用することができる。被膜14の構成材料としては、例えば、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、金(Au)、インジウム(In)、低融点はんだ等を用いることができる。また、被膜14は、単層構造である必要はなく、例えばチタン(Ti)と金(Au)との積層構造など、2層或いは3層以上の積層構造であってもよい。

30

【0132】

このように、本実施形態によるカーボンナノチューブシート10では、カーボンナノチューブ束22がシートの一方の面側から他方の面側に向かうように配向している。したがって、配向方向に沿った熱伝導度及び電気伝導度が高いというカーボンナノチューブの特性を十二分に発揮し、シートの膜厚方向の熱伝導性・電気伝導性に優れたカーボンナノチューブシートを実現することができる。また、カーボンナノチューブは導電性をも有しているため、カーボンナノチューブ束22を、シートを貫く配線体として用いることもできる。すなわち、本実施形態によるカーボンナノチューブシート10は、熱伝導シートとしてのみならず、縦型配線シートとしても利用可能である。

40

【0133】

また、本実施形態によるカーボンナノチューブシート10では更に、カーボンナノチューブ束22がシートの面に垂直な方向と交わる方向に傾斜して配向しており、傾斜した方向に隣接するカーボンナノチューブ束22同士は、少なくとも一方の端部近傍において互いに接触している。これにより、シートの面に垂直な方向の熱伝導性及び電気伝導性を更に高めるとともに、シートの面に平行な方向の熱伝導性及び電気伝導性をも向上することができる。

【0134】

50

複数のカーボンナノチューブ束 22 を成長する場合、必ずしも総てのカーボンナノチューブ束 22 の長さが等しいとは限らない。カーボンナノチューブ束 22 の長さにはばらつきが生じると、長いカーボンナノチューブ束 22 だけが被着体に接触することとなり、他のカーボンナノチューブ束 18 を熱伝導体・電気伝導体として利用できない虞がある。

【0135】

隣接するカーボンナノチューブ束 22 同士を互いに接触させることにより、被着体に直接接触しないカーボンナノチューブ束 22 を、他のカーボンナノチューブ束 22 を介して間接的に熱伝導体・電気伝導体として機能させることができる。また、後述の製造方法を用いることにより、傾斜したカーボンナノチューブ束 22 の高さの均一性を高めることができ、被着体に対する接触面積を増加することができる。また、カーボンナノチューブ束 22 を傾斜させることには、カーボンナノチューブ束 22 の密度を向上する効果もある。このような種々の効果により、シートの面に垂直な方向の熱伝導性及び電気伝導性を更に高めることができる。

10

【0136】

また、隣接するカーボンナノチューブ束 22 同士が接触することで、シートの面に平行な方向にもカーボンナノチューブ束 22 を介した熱伝導及び電気伝導のパスが形成され、シートの面に平行な方向の熱伝導性及び電気伝導性をも向上することができる。

【0137】

また、カーボンナノチューブシート 10 の両面に熱伝導性の高い被膜 14 を設けることにより、被膜 14 を設けない場合と比較して、カーボンナノチューブシート 10 の被着体（放熱体、発熱体）に対する接触面積を増加することができる。これにより、カーボンナノチューブ束 22 と被着体との間の接触熱抵抗が低減され、カーボンナノチューブシート 10 の熱伝導性を高めることができる。

20

【0138】

被膜 14 には、カーボンナノチューブ束 22 と被着体との接触面積を増加する効果や、隣接するカーボンナノチューブ束 22 同士の接続をより確実にする効果がある。したがって、被膜 14 を設けることにより、カーボンナノチューブシート 10 と被着体との間の接触熱抵抗・接触抵抗を低減することができる。

【0139】

また、被膜 14 として、融点の低い材料、例えばインジウムや低融点はんだなどを用いれば、カーボンナノチューブシート 10 を被着体と接触した後に被膜 14 をリフローすることも可能である。これにより、カーボンナノチューブシート 10 と被着体との間の接触部の凹凸を被膜 14 で埋めることができ、これらの間の熱伝導性や導電性を更に向上することができる。

30

【0140】

なお、本実施形態によるカーボンナノチューブシート 10 では、第 5 実施形態の場合と同様、充填層 16 を形成していない。これは、被膜 14 をシートの全面に渡って形成することにより、被膜 14 によってカーボンナノチューブ束 22（カーボンナノチューブ）を支持できるからである。充填層 16 の主たる役割は、配向性を維持しつつカーボンナノチューブ束を支持することである。したがって、被膜 14 によってカーボンナノチューブ束 22 を支持する本実施形態によるカーボンナノチューブシート 10 では、充填層 16 は必ずしも必要はない。ただし、本実施形態によるカーボンナノチューブシート 10 においても、充填層 16 を形成するようにしてもよい。

40

【0141】

被膜 14 の膜厚は、カーボンナノチューブシート 10 に要求される特性等に応じて適宜設定することができる。カーボンナノチューブ束 22 を支持する観点からは、数 μm 程度以上の膜厚を有することが望ましい。

【0142】

次に、本実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法について図 17 乃至 19 を用いて説明する。なお、各構成部分の構成材料や詳細な製造方法は、第 1 実施形態の

50

場合と同様である。

【0143】

まず、カーボンナノチューブシート10を形成するための土台として用いる基板30を用意する。

【0144】

次いで、基板30上に、例えばフォトレジスト膜を用いたリフトオフ法により、触媒金属膜32を選択的に形成する。触媒金属膜32を形成する領域は、カーボンナノチューブ束22の形成予定領域である(図17(a))。なお、触媒金属膜32を形成する方法は、リフトオフ法に限定されるものではない。例えば、カーボンナノチューブ束22の形成予定領域に開口部を有するメタルマスクを用いてもよい。このメタルマスクにより基板30の表面を覆った状態で触媒金属をスパッタすることにより、カーボンナノチューブ束22の形成予定領域に選択的に触媒金属膜32を形成することができる。

10

【0145】

触媒金属32の平面的なレイアウトは、特に限定されるものではない。例えば、図12(a)に示すように、円形のカーボンナノチューブ束22の形成領域を最密充填配列したレイアウトを適用することができる。

【0146】

次いで、基板30上に、例えばホットフィラメントCVD法により、触媒金属膜32を触媒として、カーボンナノチューブを成長する。こうして、基板30の触媒金属膜32が形成された領域上に、基板30の法線方向に配向(垂直配向)した複数のカーボンナノチューブを有するカーボンナノチューブ束22を選択的に形成する(図17(b))。

20

【0147】

次いで、このように成長したカーボンナノチューブ束22を、シートの面に垂直な方向と交わる方向に傾ける(図17(c))。

【0148】

本実施形態では、カーボンナノチューブ束22を傾ける際に、基板30の表面に対して均一な圧力を印加できるとともに、圧力を印加した状態で基板30を水平方向に移動させることができる装置を用いる。このような装置としては、特に限定されるものではないが、例えばフリップチップボンダ装置を利用することができる。ここでは、フリップチップボンダ装置を用いた場合を例にして、カーボンナノチューブ束22を傾ける方法について説明するものとする。

30

【0149】

まず、カーボンナノチューブ束22を成長した基板30を、フリップチップボンダ装置のステージ50上に載置する(図19参照)。

【0150】

次いで、フリップチップボンダ装置の加圧ヘッド52により、カーボンナノチューブ束22上から基板30の表面に対して垂直な方向(図において下方向)に、~数 N/cm^2 程度の第1の圧力を印加する(図19参照)。加圧ヘッド52は、例えば図19に示すように、基板30に対して平行な表面を有している。

【0151】

次いで、カーボンナノチューブ束22に第1の圧力を印加した状態で、基板30の表面に平行な第1の方向(図において右方向)に数十マイクロン程度、例えば $30\mu m$ 、加圧ヘッド52を移動する(図19参照)。

40

【0152】

次いで、加圧ヘッド52により印加する圧力を、第1の圧力から、第1の圧力よりも高い $10\sim 50N/cm^2$ 程度の第2の圧力に増加する。この際、第1の圧力から第2の圧力へ断続的に変化してもよいし、第1の圧力から第2の圧力に連続的に徐々に変化してもよいし、第1の圧力から第2の圧力に段階的に徐々に変化してもよい。

【0153】

次いで、カーボンナノチューブ束18に第2の圧力を印加した状態で、基板30の表面

50

に平行な第 1 の方向に更に数ミリ程度、例えば 2 mm、加圧ヘッド 5 2 を移動する。

【 0 1 5 4 】

このようにして、カーボンナノチューブ束 2 2 への圧力の印加と加圧ヘッド 5 2 の移動とを行うにより、カーボンナノチューブ束 2 2 を第 1 の方向に傾け、隣接するカーボンナノチューブ束 2 2 同士を接続することができる。

【 0 1 5 5 】

上述の方法では、カーボンナノチューブ束 2 2 に印加する圧力と加圧ヘッドの移動とを 2 段階で行っている。これは、カーボンナノチューブ束 2 2 が破壊されるのを防止しつつ、カーボンナノチューブ束 2 2 を所望の形状まで傾けるためである。

【 0 1 5 6 】

カーボンナノチューブ束 2 2 が垂直配向した初期の状態では垂直方向に圧力を印加する場合、印加する圧力が強すぎるとカーボンナノチューブ束 2 2 が潰れたり折れたりして破壊されることがある。そこで、まず第 1 段階として、カーボンナノチューブ束 2 2 が破壊されない圧力でカーボンナノチューブ束 2 2 の上端に加圧ヘッド 5 2 を押し付け、カーボンナノチューブ束 2 2 に加圧ヘッド 5 2 を密着させる。そして、この状態で加圧ヘッド 5 2 を水平方向に移動させることにより、カーボンナノチューブ束 2 2 を僅かに傾ける。なお、カーボンナノチューブ束 2 2 上には加圧ヘッド 5 2 が接しているため、カーボンナノチューブ束 2 2 を傾けることには、カーボンナノチューブ束 2 2 の高さばらつきを均一化する効果もある。

【 0 1 5 7 】

カーボンナノチューブ束 2 2 が傾くと、カーボンナノチューブ束 2 2 に加わる圧力が分散されるため、カーボンナノチューブ束 2 2 が破壊されることなくより高い圧力を印加することができるようになる。そこで第 2 段階として、第 1 の圧力よりも高い第 2 の圧力でカーボンナノチューブ束 2 2 の上端に加圧ヘッド 5 2 を押し付け、この状態で加圧ヘッド 5 2 を水平方向に移動させることにより、カーボンナノチューブ束 2 2 を所望の形状まで傾ける。

【 0 1 5 8 】

カーボンナノチューブ束 2 2 に印加する圧力、加圧ヘッド 5 2 の移動方向や移動量は、フリップチップボンダ装置でモニタしながら制御することができる。

【 0 1 5 9 】

長さ 100 μm 、面密度 $1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ のカーボンナノチューブを有するカーボンナノチューブ束 2 2 を $2 \times 3 \text{ cm}^2$ の大きさの基板 3 0 上に 63% の面積割合で形成した試料について本願発明者等が検討したところでは、第 1 の圧力として、数 N / cm^2 程度、例えば $3 \text{ N} / \text{cm}^2$ の圧力が好適であった。また、第 2 の圧力として、数十 N / cm^2 程度、例えば $40 \text{ N} / \text{cm}^2$ の圧力が好適であった。

【 0 1 6 0 】

なお、カーボンナノチューブ束 2 2 に印加する第 1 及び第 2 の圧力は、カーボンナノチューブ束 2 2 が破壊されないように、カーボンナノチューブ束 2 2 の長さ、カーボンナノチューブ束 2 2 内のカーボンナノチューブの面密度やカーボンナノチューブ束 2 2 の面密度等に応じて適宜設定することが望ましい。また、加圧ヘッド 5 2 の水平移動距離も、カーボンナノチューブ束 2 2 の長さ、カーボンナノチューブ束 2 2 に必要な傾斜度合い等に応じて適宜設定することが望ましい。

【 0 1 6 1 】

上記説明では、カーボンナノチューブ束 2 2 を傾ける際に加圧ヘッド 5 2 を移動するとしたが、加圧ヘッド 5 2 は、基板 3 0 に対する相対的な位置を移動すればよい。すなわち、ステージ 5 0 を固定して加圧ヘッド 5 2 を移動してもよいし、加圧ヘッド 5 2 を固定してステージ 5 0 を移動してもよいし、ステージ 5 0 と加圧ヘッド 5 2 とを互いに反対方向に移動してもよい。

【 0 1 6 2 】

次いで、このようにしてカーボンナノチューブ束 2 2 を傾けた後、カーボンナノチュー

10

20

30

40

50

ブ束 2 2 上に、例えば蒸着法により、例えば膜厚数 μm のインジウム (I n) 膜を堆積する。これにより、カーボンナノチューブ束 2 2 上に I n 膜が堆積されるとともに、隣接するカーボンナノチューブ 1 2 上に形成された I n 膜が互いに接続され、全面に渡って連続した I n の被膜 1 4 a が形成される (図 1 8 (a)) 。

【 0 1 6 3 】

被膜 1 4 a の構成材料は、熱伝導率の高い材料であれば特に限定されるものではない。カーボンナノチューブシート 1 0 を電気伝導用途に用いる場合には、導電性を有する材料、例えば、金属や合金等を適用することができる。被膜 1 4 a の構成材料としては、例えば、銅 (C u) 、ニッケル (N i) 、金 (A u) 、インジウム (I n) 、低融点はんだ等を用いることができる。被膜 1 4 a は、これら金属の単層構造でもよいし、上述のようなチタンと金との積層構造など、2 層或いは 3 層以上の積層構造であってもよい。

10

【 0 1 6 4 】

次いで、カーボンナノチューブ束 2 2 及び被膜 1 4 a を、基板 3 0 から剥離する (図 1 8 (b)) 。

【 0 1 6 5 】

次いで、カーボンナノチューブ束 2 2 の、基板 3 0 の剥離面側に、例えば蒸着法により、例えば膜厚数 μm のインジウム (I n) 膜を堆積する。これにより、カーボンナノチューブ束 2 2 上に I n 膜が堆積されるとともに、隣接するカーボンナノチューブ束 2 2 上に形成された I n 膜が互いに接続され、全面に渡って連続した I n の被膜 1 4 b が形成される。

20

【 0 1 6 6 】

被膜 1 4 b の構成材料は、熱伝導率の高い材料であれば特に限定されるものではない。カーボンナノチューブシート 1 0 を電気伝導用途に用いる場合には、導電性を有する材料、例えば、金属や合金等を適用することができる。被膜 1 4 a の構成材料としては、例えば、銅 (C u) 、ニッケル (N i) 、金 (A u) 、インジウム (I n) 、低融点はんだ等を用いることができる。被膜 1 4 a は、これら金属の単層構造でもよいし、上述のようなチタンと金との積層構造など、2 層或いは 3 層以上の積層構造であってもよい。

【 0 1 6 7 】

こうして、本実施形態によるカーボンナノチューブシート 1 0 を完成する (図 1 8 (c)) 。

30

【 0 1 6 8 】

なお、本実施形態の図面では、カーボンナノチューブ束 2 2 の下端に、成長の際に用いた触媒金属膜 3 2 が形成されている状態を示している。触媒金属膜 3 2 は、カーボンナノチューブの成長の際に凝集化してカーボンナノチューブ内に取り込まれるため、実際には図示するような状態で残存してはならず、シートの下面にはカーボンナノチューブ束 1 8 が露出する。また、触媒金属膜 3 2 は、基板 3 0 を剥離する際に同時に除去されることもある。

【 0 1 6 9 】

このように、本実施形態によれば、カーボンナノチューブ束の端部に熱伝導率の高い材料よりなる被膜を形成するので、カーボンナノチューブ束とシートの被着体との間の接触熱抵抗及び接触抵抗を大幅に低減することができる。これにより、カーボンナノチューブシートの熱伝導性及び電気伝導性を向上することができる。また、カーボンナノチューブ束がシート的一方の面から他方の面に向けて配向しているとともに、隣接するカーボンナノチューブ束同士が接続されているので、シートの面に垂直な方向及びシートの面に水平な方向への熱伝導度及び電気伝導度の高いシートを形成することができる。

40

【 0 1 7 0 】

[第 7 実施形態]

本発明の第 7 実施形態による電子機器について図 2 0 を用いて説明する。

【 0 1 7 1 】

図 2 0 は、本実施形態による電子機器の構造を示す概略断面図である。

50

【 0 1 7 2 】

本実施形態では、第 1 乃至第 6 実施形態によるカーボンナノチューブシートを熱伝導シートとして適用した電子機器について説明する。

【 0 1 7 3 】

多層配線基板などの回路基板 1 0 0 上には、例えば CPU などの半導体素子 1 0 6 が実装されている。半導体素子 1 0 6 は、はんだバンプ 1 0 2 を介して回路基板 1 0 0 に電気的に接続されており、回路基板 1 0 0 と半導体素子 1 0 6 との間にはアンダーフィル 1 0 4 が充填されている。

【 0 1 7 4 】

半導体素子 1 0 6 上には、半導体素子 1 0 6 を覆うように、半導体素子 1 0 6 からの熱を拡散するためのヒートスプレッド 1 1 0 が形成されている。半導体素子 1 0 6 とヒートスプレッド 1 1 0 との間には、第 1 又は第 2 実施形態によるカーボンナノチューブシート 1 0 8 が形成されている。

10

【 0 1 7 5 】

ヒートスプレッド 1 1 0 上には、ヒートスプレッド 1 1 0 に伝わった熱を放熱するためのヒートシンク 1 1 4 が形成されている。ヒートスプレッド 1 1 0 とヒートシンク 1 1 4 との間には、カーボンナノチューブシート 1 1 2 が形成されている。

【 0 1 7 6 】

このように、本実施形態による電子機器では、半導体素子 1 0 6 とヒートスプレッド 1 1 0 との間及びヒートスプレッド 1 1 0 とヒートシンク 1 1 4 との間、すなわち発熱部と放熱部との間に、第 1 乃至第 6 実施形態のいずれかによるカーボンナノチューブシート 1 0 8 , 1 1 2 がそれぞれ設けられている。

20

【 0 1 7 7 】

上述のように、第 1 乃至第 6 実施形態によるカーボンナノチューブシートは、カーボンナノチューブがシートの膜面に対して垂直に配向しており、面直方向の熱伝導度が極めて高いものである。また、第 5 及び第 6 実施形態によるカーボンナノチューブシートは、その両面に被膜 1 4 が形成されており、接触熱抵抗を大幅に低減することができる。

【 0 1 7 8 】

したがって、開示のカーボンナノチューブシートを、半導体素子 1 0 6 とヒートスプレッド 1 1 0 との間及びヒートスプレッド 1 1 0 とヒートシンク 1 1 4 との間に形成する熱伝導シートとして用いることにより、半導体素子 1 0 6 から発せられた熱を効率よく水平方向に広げつつヒートスプレッド 1 1 0 及びヒートシンク 1 1 4 に垂直方向に伝えることができ、放熱効率を高めることができる。これにより、電子機器の信頼性を向上することができる。

30

【 0 1 7 9 】

このように、本実施形態によれば、半導体素子とヒートスプレッドとの間及びヒートスプレッドとヒートシンクとの間に、第 1 乃至第 6 実施形態によるカーボンナノチューブシートを配置するので、これらの間の熱伝導度を大幅に向上することができる。これにより、半導体素子から発せられる熱の放熱効率を高めることができ、電子機器の信頼性を向上することができる。

40

【 0 1 8 0 】

[第 8 実施形態]

本発明の第 8 実施形態による電子機器について図 2 1 を用いて説明する。

【 0 1 8 1 】

図 2 1 は、本実施形態による電子機器の構造を示す概略断面図である。

【 0 1 8 2 】

本実施形態では、第 5 又は第 6 実施形態によるカーボンナノチューブシートを熱伝導シートとして適用した電子機器について説明する。

【 0 1 8 3 】

プリント配線基板 1 3 0 上には、多層配線基板などの回路基板 1 0 0 が実装されている

50

。回路基板 100 は、はんだバンプ 132 を介してプリント配線基板 130 に電氣的に接続されている。

【0184】

回路基板 100 上には、例えば CPU などの半導体素子 106 が実装されている。半導体素子 106 は、はんだバンプ 102 を介して回路基板 100 に電氣的に接続されている。

【0185】

半導体素子 106 上には、半導体素子 106 を覆うように、半導体素子 106 からの熱を拡散するためのヒートスプレッド 110 が形成されている。半導体素子 106 とヒートスプレッド 110 との間には、第 1 又は第 2 実施形態によるカーボンナノチューブシート 108 が形成されている。ヒートスプレッド 110 は、例えば有機シーラント 116 によって回路基板 100 に接着されている。

【0186】

このように、本実施形態による電子機器では、半導体素子 106 とヒートスプレッド 110 との間、すなわち発熱部と放熱部との間に、第 1 乃至第 6 実施形態によるカーボンナノチューブシート 108 が設けられている。

【0187】

上述のように、第 1 乃至第 6 実施形態によるカーボンナノチューブシートは、カーボンナノチューブがシートの膜面に対して垂直方向に配向しており、その両端部には接触熱抵抗を低減するための被膜 14 が形成されており、面直方向の熱伝導度が極めて高いものである。

【0188】

したがって、開示のカーボンナノチューブシートを、半導体素子 106 とヒートスプレッド 110 との間に形成する熱伝導シートとして用いることにより、半導体素子 106 から発せられた熱を効率よく水平方向に広げつつヒートスプレッド 110 及びヒートシンク 114 に垂直方向に伝えることができ、放熱効率を高めることができる。これにより、電子機器の信頼性を向上することができる。

【0189】

また、シートの両面に形成された被覆 14 として、電子機器の他の構成部分、例えばはんだバンプ 102、132 や有機シーラント 116 の材料よりも融点の低い材料、例えばインジウムや低融点はんだを用いれば、放熱効率を更に高めることができる。

【0190】

すなわち、被膜 14 を、電子機器の他の構成部分よりも融点の低い材料、例えばインジウムや低融点はんだなどの低融点の材料で形成すれば、他の構成部分にダメージを与えることなく被膜をリフローすることができる。これにより、半導体素子 106 とカーボンナノチューブシート 108 との界面、カーボンナノチューブシート 108 とヒートスプレッド 110 との界面の凹凸を被膜 14 の構成材料で埋めることができ、これらの間の接触熱抵抗を更に低減することができる。

【0191】

被膜 14 をリフローするための熱処理工程は、例えば、回路基板 100 上にヒートスプレッド 110 を接着した後、或いは、回路基板 100 をプリント配線基板 130 上に実装した後に行うことができる。

【0192】

このように、本実施形態によれば、半導体素子とヒートスプレッドとの間に、第 1 乃至第 6 実施形態によるカーボンナノチューブシートを配置するので、これらの間の熱伝導度を大幅に向上することができる。これにより、半導体素子から発せられる熱の放熱効率を高めることができ、電子機器の信頼性を向上することができる。

【0193】

[第 9 実施形態]

本発明の第 9 実施形態による電子機器について図 22 を用いて説明する。

10

20

30

40

50

【0194】

図22は、本実施形態による電子機器の構造を示す概略断面図である。

【0195】

本実施形態では、第1乃至第6実施形態によるカーボンナノチューブシートを、導電性シートを兼ねる熱伝導性シートとして適用した電子機器について説明する。

【0196】

図22に示すように、無線通信基地局などに用いられる高出力増幅器（HPA：High Power Amplifier）120は、パッケージ122に組み込まれ、パッケージ122の裏面においてヒートシンク124に接合される。高出力増幅器120から発せられた熱は、パッケージ122の裏面を通してヒートシンク124に放熱される。同時に、パッケージ122は、電気的なグラウンド（接地面）としても用いられるものであり、ヒートシンク124に対しても電氣的に接続する必要がある。このため、パッケージ122とヒートシンク124との接合には、電気及び熱に対する良導体を用いることが望ましい。

10

【0197】

したがって、図22に示すように、パッケージ122とヒートシンク124との接合部に、第1乃至第6実施形態のいずれかによるカーボンナノチューブシート126を用いることにより、パッケージ122とヒートシンク124とを電氣的に接続することができる。また、高出力増幅器120から発せられた熱を効率よくヒートシンク124に伝えることができ、放熱効率を高めることができる。これにより、電子機器の信頼性を向上することができる。

20

【0198】

このように、本実施形態によれば、高出力増幅器のパッケージとヒートシンクとの間に、カーボンナノチューブがシートの膜厚方向に配向したカーボンナノチューブシートを配置するので、これらの間の熱伝導度を大幅に向上することができる。これにより、高出力増幅器から発せられる熱の放熱効率を高めることができる。これにより、電子機器の信頼性を向上することができる。また、高出力増幅器とグラウンドとしてのヒートシンクとを電氣的に接続することもできる。

【0199】

[変形実施形態]

上記実施形態に限らず種々の変形が可能である。

30

【0200】

例えば、上記実施形態では、炭素元素の線状構造体を用いたシート状構造体の例としてカーボンナノチューブを用いたカーボンナノチューブを示したが、炭素元素の線状構造体を用いたシート状構造体は、これに限定されるものではない。炭素元素の線状構造体としては、カーボンナノチューブのほか、カーボンナノワイヤ、カーボンロッド、カーボンファイバが挙げられる。これら線状構造体は、サイズが異なるほかは、カーボンナノチューブと同様である。これら線状構造体を用いたシート状構造体においても適用することができる。

【0201】

また、上記第1乃至第6実施形態では、カーボンナノチューブシート10の両面に被膜14を設けたが、被膜14はカーボンナノチューブシート10の一方の面側のみに設けるようにしてもよい。カーボンナノチューブシート10の一方の面側のみに被膜14を形成する場合、カーボンナノチューブシート10を熱伝導シートとして用いる場合にあっては、カーボンナノチューブシート10の被膜14側の面が発熱体側に配置されるようにカーボンナノチューブシート10を配置することが望ましい。カーボンナノチューブシート10の一方の面のみに被膜14を形成するには、図5(a)に示す工程の後、充填層16を形成し、基板30から剥離すればよい。

40

【0202】

また、上記第1乃至第4実施形態では、カーボンナノチューブ12間又はカーボンナノチューブ束22間に充填層16を形成したが、充填層16は必ずしも形成する必要はない

50

。充填層 16 は、主として複数のカーボンナノチューブ 12 又はカーボンナノチューブ束 22 を支えてシートの状態を維持するためのものである。したがって、被膜 14 をシートの表面に連続して形成する場合など、被膜 14 によって十分にカーボンナノチューブ 12 を支持できる場合には、必ずしも充填層 16 を形成する必要はない。

【0203】

また、上記第 6 実施形態では、カーボンナノチューブ束 22 を傾けたが、例えば第 1 ~ 第 3 及び第 5 実施形態のようにカーボンナノチューブ 12 を全面に形成したカーボンナノチューブシート 10 において、カーボンナノチューブ 12 を傾けるようにしてもよい。カーボンナノチューブ 12 は、例えば第 6 実施形態に記載の方法により傾けることができる。

10

【0204】

また、上記実施形態に記載の構成材料や製造条件は、当該記載に限定されるものではなく、目的等に応じて適宜変更が可能である。

【0205】

また、カーボンナノチューブシートの使用目的も、上記実施形態に記載のものに限定されるものではない。開示のカーボンナノチューブシートは、熱伝導シートとしては、例えば、CPU の放熱シート、無線通信基地局用高出力増幅器、無線通信端末用高出力増幅器、電気自動車用高出力スイッチ、サーバー、パーソナルコンピュータなどへの適用が考えられる。また、カーボンナノチューブの高い許容電流密度特性を利用して、縦型配線シートやこれを用いた種々のアプリケーションにも適用可能である。

20

【0206】

以上の実施形態に関し、更に以下の付記を開示する。

【0207】

(付記 1) 複数の炭素元素の線状構造体と、
複数の前記線状構造体の間隙に充填され、複数の前記線状構造体を保持する充填層と、
複数の前記線状構造体の少なくとも一方の端部に形成され、前記充填層の構成材料よりも熱伝導率の高い材料よりなる第 1 の被膜と
を有することを特徴とするシート状構造体。

【0208】

(付記 2) 付記 1 記載のシート状構造体において、
前記第 1 の被膜は、隣接する前記線状構造体を互いに結合することを特徴とするシート状構造体。

30

【0209】

(付記 3) 複数の炭素元素の線状構造体と、
複数の前記線状構造体の少なくとも一方の端部に形成され、 $0.1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の熱伝導率を有し、隣接する前記線状構造体を互いに結合する第 1 の被膜と
を有することを特徴とするシート状構造体。

【0210】

(付記 4) 付記 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のシート状構造体において、
前記第 1 の被膜と前記線状構造体との間に形成されたグラファイト層を更に有することを特徴とするシート状構造体。

40

【0211】

(付記 5) 付記 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のシート状構造体において、
複数の前記線状構造体の他方の端部に形成された第 2 の被膜を更に有することを特徴とするシート状構造体。

【0212】

(付記 6) 付記 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のシート状構造体において、
複数の前記線状構造体は、互いに第 1 の間隔をもって配置され、互いに前記第 1 の間隔よりも大きな第 2 の間隔をもって配置された複数の線状構造体束を形成していることを特徴とするシート状構造体。

50

【 0 2 1 3 】

(付記 7) 付記 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のシート状構造体において、複数の前記線状構造体は、シートの膜厚方向に配向していることを特徴とするシート状構造体。

【 0 2 1 4 】

(付記 8) 付記 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のシート状構造体において、複数の前記線状構造体のそれぞれは、シートの膜厚方向に対して傾いており、隣接する前記線状構造体が互いに接触していることを特徴とするシート状構造体。

【 0 2 1 5 】

ことを特徴とするシート状構造体。

10

【 0 2 1 6 】

(付記 9) 付記 5 記載のシート状構造体において、前記第 2 の被膜は、 $0.1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の熱伝導率を有することを特徴とするシート状構造体。

【 0 2 1 7 】

(付記 10) 発熱部と、前記発熱部により生じた熱を放熱する放熱部と、前記発熱部と前記放熱部との間に配置され、複数の炭素元素の線状構造体と、複数の前記線状構造体の少なくとも一方の端部に形成された被膜とを有するシート状構造体とを有することを特徴とする電子機器。

20

【 0 2 1 8 】

(付記 11) 付記 10 記載の電子機器において、前記シート状構造体は、複数の前記線状構造体の間に充填され、複数の前記線状構造体を保持する充填層を更に有することを特徴とする電子機器。

【 0 2 1 9 】

(付記 12) 付記 10 記載の電子機器において、前記被膜は、隣接する前記線状構造体を互いに結合するように形成されており、複数の前記線状構造体は、前記被膜により保持されていることを特徴とする電子機器。

30

【 0 2 2 0 】

(付記 13) 第 1 の基板の上に、触媒金属膜を形成する工程と、前記触媒金属膜を触媒として、前記第 1 の基板の上に、複数の炭素元素の線状構造体を成長する工程と、複数の前記線状構造体の端部上に、第 1 の被膜を形成する工程と、前記第 1 の被膜上に第 2 の基板を貼り合わせた後、複数の前記線状構造体と前記第 1 の基板との界面から前記第 1 の基板を剥離する工程と、前記線状構造体間に充填材を充填し、充填層を形成する工程と、前記第 2 の基板を除去する工程とを有することを特徴とするシート状構造体の製造方法。

40

【 0 2 2 1 】

(付記 14) 付記 13 記載のシート状構造体の製造方法において、前記第 1 の基板を剥離した後、前記第 1 の基板を剥離することにより露出した複数の前記線状構造体の端部上に、第 2 の被膜を形成する工程を更に有することを特徴とするシート状構造体の製造方法。

【 0 2 2 2 】

(付記 15) 基板の上に、触媒金属膜を形成する工程と、前記触媒金属膜を触媒として、前記基板の上に、複数の炭素元素の線状構造体を成長する

50

工程と、

複数の前記線状構造体の端部上に、隣接する前記線状構造体を互いに結合するように、第1の被膜を形成する工程と、

複数の前記線状構造体と前記基板との界面から前記基板を剥離する工程と、
を有することを特徴とするシート状構造体の製造方法。

【0223】

(付記16) 付記15記載のシート状構造体の製造方法において、
前記基板を剥離した後、

前記基板を剥離することにより露出した複数の前記線状構造体の端部上に、第2の被膜を形成する工程を更に有する

ことを特徴とするシート状構造体の製造方法。

【0224】

(付記17) 付記13乃至付記16のいずれか1項に記載のシート状構造体の製造方法において、

複数の前記線状構造体を成長する工程では、端部がグラファイト層により覆われた前記線状構造体を成長する

ことを特徴とするシート状構造体の製造方法。

【0225】

(付記18) 発熱部と、前記発熱部により生じた熱を放熱する放熱部とを、複数の炭素元素の線状構造体と、複数の前記線状構造体の少なくとも一方の端部に形成された被膜とを有するシート状構造体を介して接合する工程と、

前記被膜の融点よりも高い温度で熱処理を行い、前記被膜をリフローする工程と
を有することを特徴とする電子機器の製造方法。

【0226】

(付記19) 付記18記載の電子機器の製造方法において、

前記シート状構造体は、複数の前記線状構造体の間に充填され、複数の前記線状構造体を保持する充填層を更に有する

ことを特徴とする電子機器の製造方法。

【0227】

(付記20) 付記18記載の電子機器の製造方法において、

前記被膜は、隣接する前記線状構造体を互いに結合するように形成されており、
複数の前記線状構造体は、前記被膜により保持されている

ことを特徴とする電子機器の製造方法。

【図面の簡単な説明】

【0228】

【図1】図1は、第1実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す斜視図である。

【図2】図2は、接触熱抵抗と被膜のコーティング長との関係をシミュレーションにより求めた結果を示すグラフである。

【図3】図3は、カーボンナノチューブシートを介して発熱体と放熱体とが接続された状態を示す模式図である。

【図4】図4は、第1実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図(その1)である。

【図5】図5は、第1実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図(その2)である。

【図6】図6は、第1実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図(その3)である。

【図7】図7は、第1実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図(その4)である。

【図8】図8は、第2実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視

10

20

30

40

50

図(その1)である。

【図9】図9は、第2実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図(その2)である。

【図10】図10は、第3実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す斜視図である。

【図11】図11は、第3実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す工程断面図である。

【図12】図12は、第4実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す平面図及び概略断面図である。

【図13】図13は、第5実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す斜視図である。

【図14】図14は、第5実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図(その1)である。

【図15】図15は、第5実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す斜視図(その2)である。

【図16】図16は、第6実施形態によるカーボンナノチューブシートの構造を示す概略断面図である。

【図17】図17は、第6実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す工程断面図(その1)である。

【図18】図18は、第6実施形態によるカーボンナノチューブシートの製造方法を示す工程断面図(その2)である。

【図19】図19は、第6実施形態においてカーボンナノチューブ束を傾ける方法を示す概略図である。

【図20】図20は、第7実施形態による電子機器の構造を示す概略断面図である。

【図21】図21は、第8実施形態による電子機器の構造を示す概略断面図である。

【図22】図22は、第9実施形態による電子機器の構造を示す概略断面図である。

【符号の説明】

【0229】

10 ...カーボンナノチューブシート

12 ...カーボンナノチューブ

14 ...被膜

16 ...充填層

20 ...グラファイト層

22 ...カーボンナノチューブ束

30, 40 ...基板

42 ...接着材層

44 ...犠牲層

46 ...熱圧着層

50 ...ステージ

52 ...加圧ヘッド

100 ...回路基板

102, 132 ...はんだバンブ

104 ...アンダーフィル

106 ...半導体素子

108, 112, 126 ...カーボンナノチューブシート

110 ...ヒートスプレッタ

114, 124 ...ヒートシンク

120 ...高出力増幅器

122 ...パッケージ

130 ...プリント配線基板

10

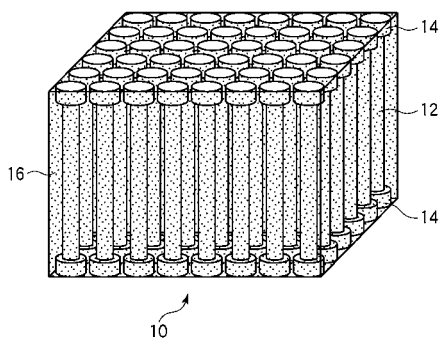
20

30

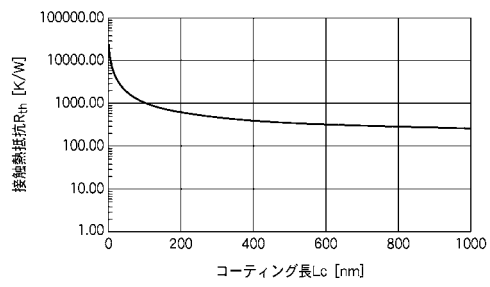
40

50

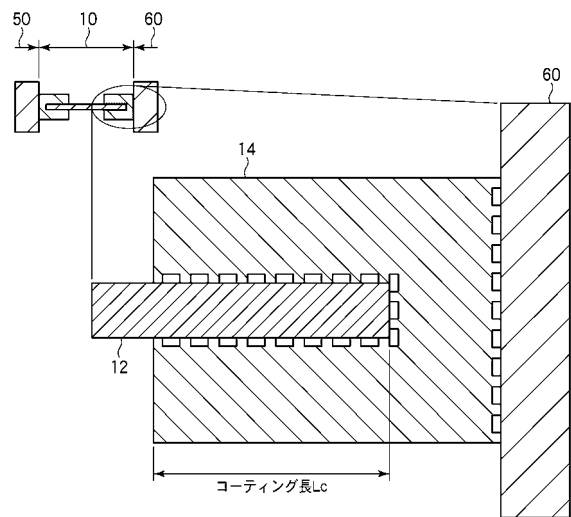
【図1】



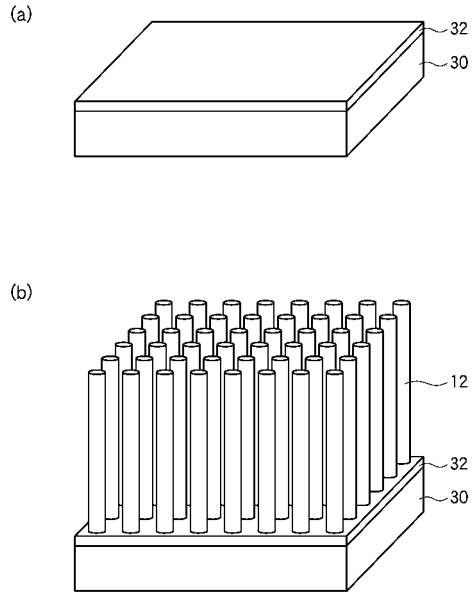
【図2】



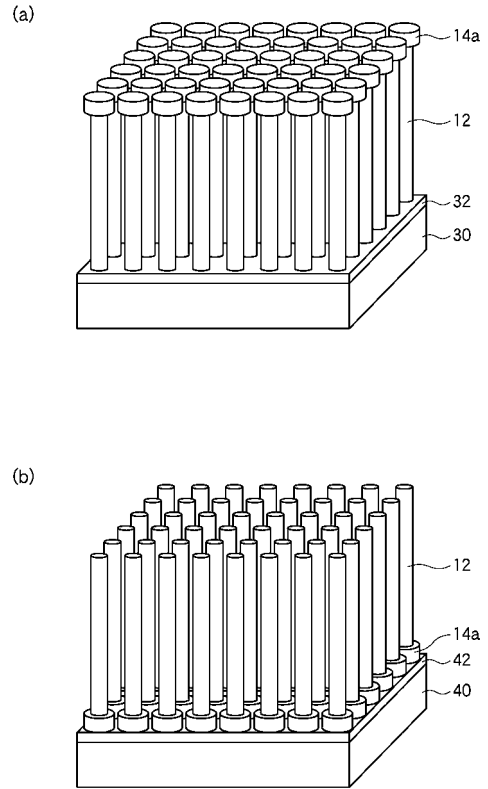
【図3】



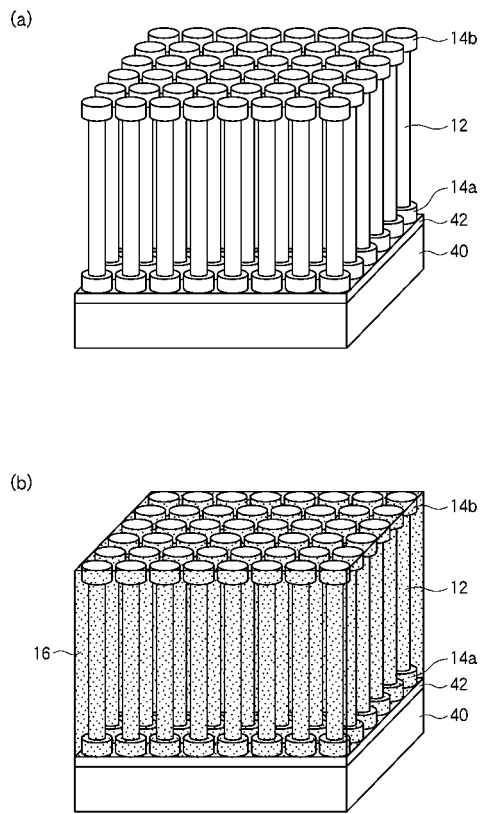
【 図 4 】



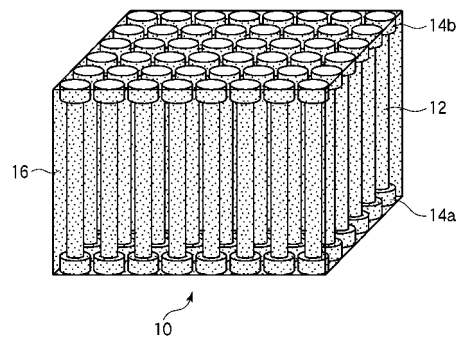
【 図 5 】



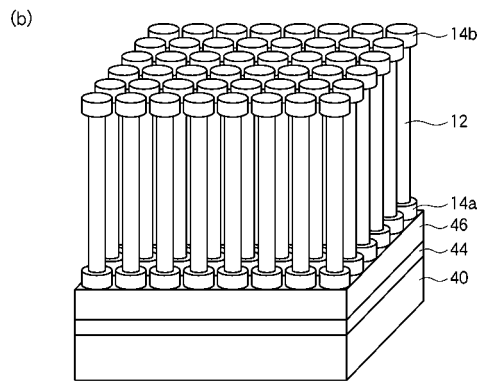
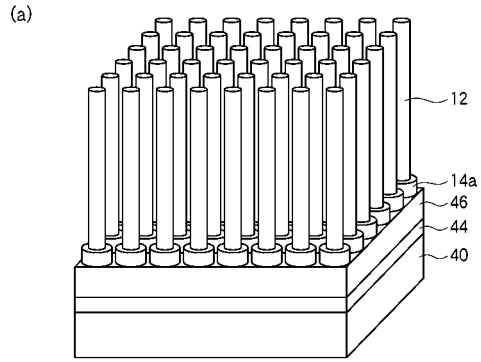
【 図 6 】



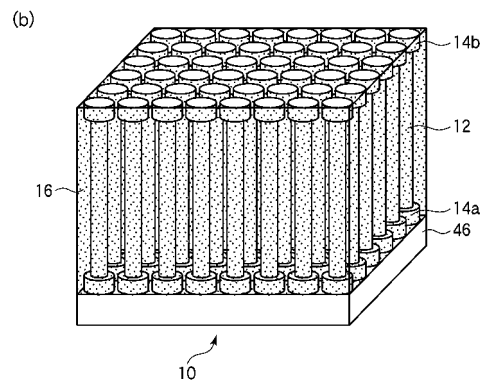
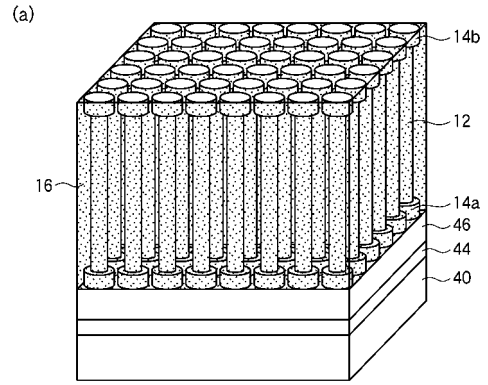
【 図 7 】



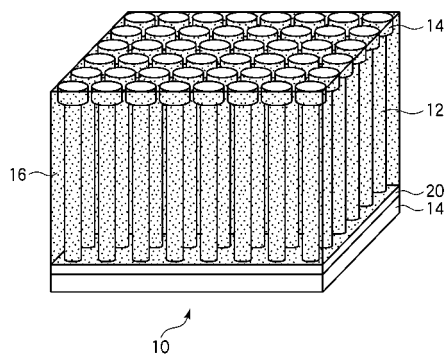
【 図 8 】



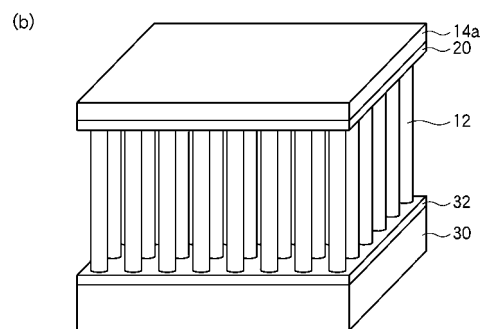
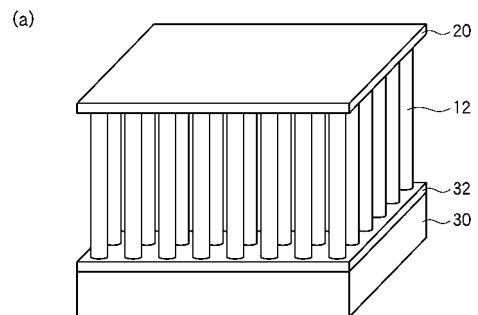
【 図 9 】



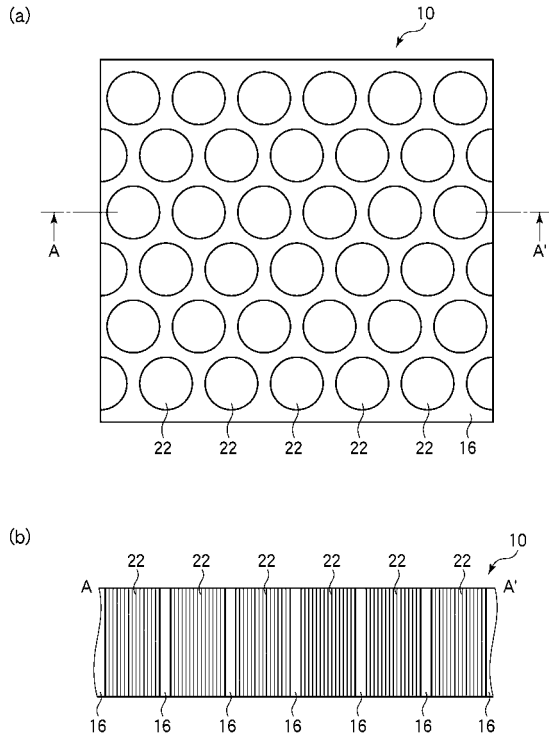
【 図 10 】



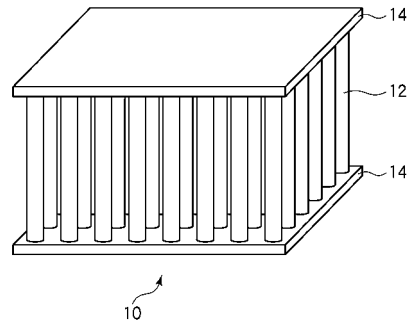
【 図 11 】



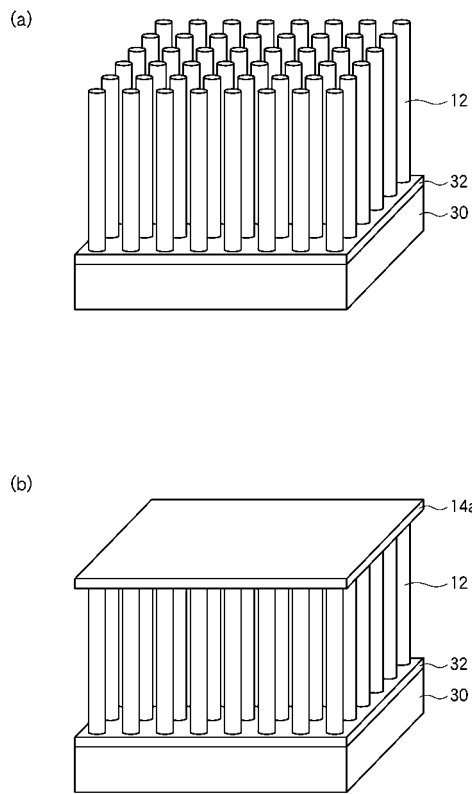
【 1 2 】



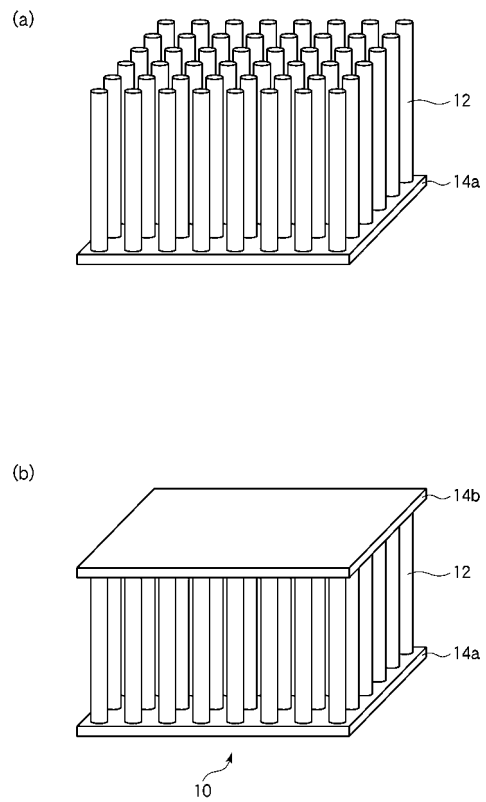
【 1 3 】



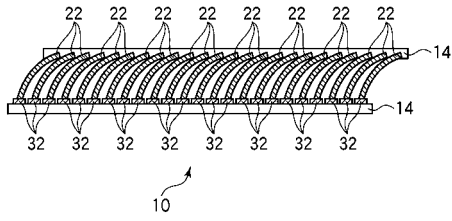
【 1 4 】



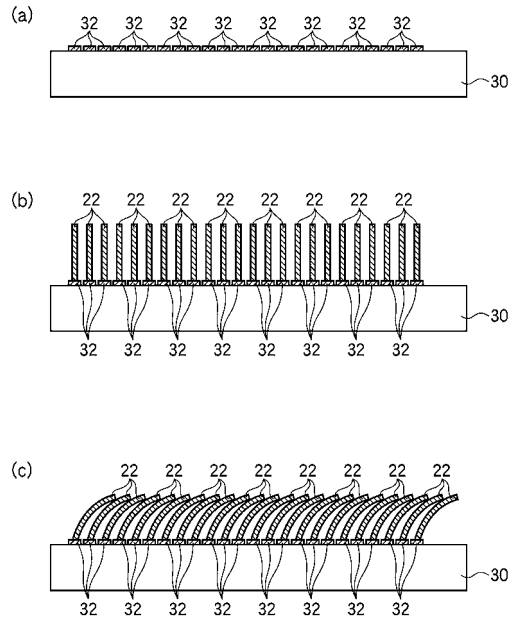
【 1 5 】



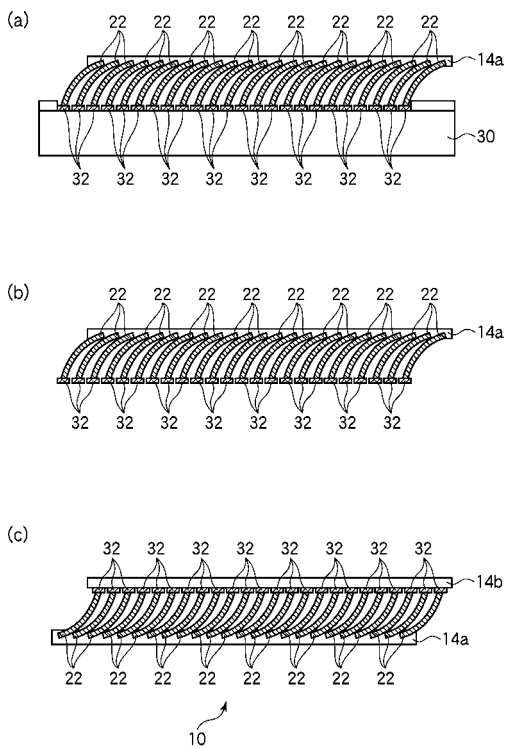
【 図 1 6 】



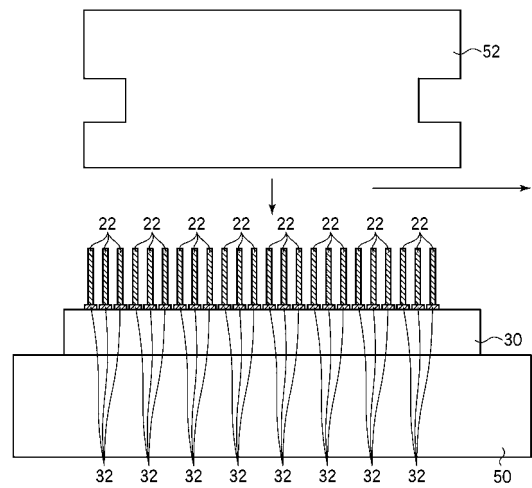
【 図 1 7 】



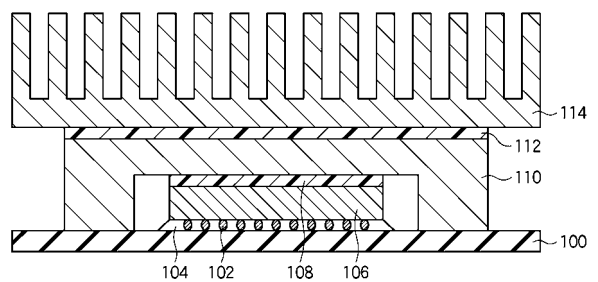
【 図 1 8 】



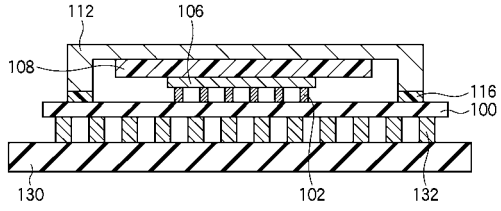
【 図 1 9 】



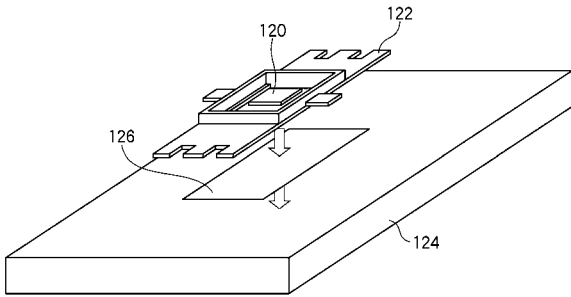
【 図 2 0 】



【図 2 1】



【図 2 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 山口 佳孝
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
- (72)発明者 曾我 育生
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
- (72)発明者 廣瀬 真一
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

審査官 長谷部 智寿

- (56)参考文献 特開2007-009213(JP,A)
特開2006-261108(JP,A)
特開2007-019180(JP,A)
国際公開第2008/035742(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 23/34 - 23/473