

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7067571号
(P7067571)

(45)発行日 令和4年5月16日(2022.5.16)

(24)登録日 令和4年5月6日(2022.5.6)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 L	23/373 (2006.01)	H 0 1 L	23/36	M
H 0 1 L	23/36 (2006.01)	H 0 1 L	23/36	D
H 0 5 K	7/20 (2006.01)	H 0 5 K	7/20	F

請求項の数 11 (全20頁)

(21)出願番号	特願2019-571926(P2019-571926)	(73)特許権者	000004455 昭和電工マテリアルズ株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(86)(22)出願日	平成30年2月16日(2018.2.16)	(74)代理人	110001519 特許業務法人太陽国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/005589	(72)発明者	小船 美香 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
(87)国際公開番号	WO2019/159340	(72)発明者	矢嶋 倫明 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
(87)国際公開日	令和1年8月22日(2019.8.22)	審査官	多賀 和宏
審査請求日	令和2年11月4日(2020.11.4)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱伝導シート及び熱伝導シートを用いた放熱装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

鱗片状粒子、楕円体状粒子及び棒状粒子からなる群より選択される少なくとも1種の黒鉛粒子(A)を含有し、

前記鱗片状粒子の場合には面方向、前記楕円体状粒子の場合には長軸方向、前記棒状粒子の場合には長軸方向が、厚み方向に配向しており、

150 における圧縮応力が0.1MPaのときの弾性率が1.4MPa以下であり、
25 におけるタック力が5.0N・mm以上である、熱伝導シート。

【請求項2】

25 で液状である成分(B)をさらに含有する請求項1に記載の熱伝導シート。

【請求項3】

前記25 で液状である成分(B)がポリブテンを含む、請求項1又は請求項2に記載の熱伝導シート。

【請求項4】

アクリル酸エステル系高分子(C)をさらに含有する、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の熱伝導シート。

【請求項5】

前記アクリル酸エステル系高分子(C)のガラス転移温度が20 以下である、請求項4に記載の熱伝導シート。

【請求項6】

エチレン・ - オレフィン共重合体 (D) をさらに含有する請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。

【請求項 7】

ホットメルト剤 (E) をさらに含有する請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。

【請求項 8】

酸化防止剤 (F) をさらに含有する請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。

【請求項 9】

前記黒鉛粒子 (A) が鱗片状粒子を含み、前記鱗片状粒子が、膨張黒鉛粒子を含む請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。 10

【請求項 10】

前記黒鉛粒子 (A) の含有率が 15 体積 % ~ 50 体積 % である請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。

【請求項 11】

発熱体と、放熱体と、前記発熱体及び前記放熱体の間に配置される請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載の熱伝導シートとを備える放熱装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】 20

本発明は、熱伝導シート、及び熱伝導シートを用いた放熱装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、多層配線板の配線の高密度化、半導体パッケージに対する配線の高密度化、電子部品の搭載密度の増大、半導体素子自身の高集積化による単位面積あたりの発熱量の増大等に伴い、半導体パッケージからの放熱性を高めることが望まれている。

【0003】

CPU (中央処理装置、Central Processing Unit) 等の一般的に使用されている半導体パッケージは、半導体チップ等の発熱体と、アルミニウム、銅等の放熱体との間に、熱伝導シート、グリース等の熱伝導材料を挟んで密着させることによって放熱させる仕組みを有している。 30

【0004】

放熱性を高めるために、熱伝導シートには高い熱伝導性が求められる。熱伝導シートの熱伝導性を向上させる目的で、熱伝導性の大きな黒鉛粉末をマトリックス材料中に配合した、様々な熱伝導性複合材料組成物及びその成形加工品が提案されている。

【0005】

例えば、特許文献 1 には、粒子径が $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の人造黒鉛を配合したゴム組成物が開示されている。特許文献 2 には、結晶面間隔が $0.33 \text{nm} \sim 0.34 \text{nm}$ の球状黒鉛を充填したシリコンゴム組成物が開示されている。

【0006】 40

さらに、特許文献 3 には、異方性黒鉛粉をバインダ成分中に一定方向に配向させることで放熱性を向上させた放熱シートが開示されている。また、特許文献 4 には、黒鉛粒子を熱伝導シートの厚み方向に配向させることで熱伝導性を向上させた熱伝導シートが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開平 05 - 247268 号公報

特開平 10 - 298433 号公報

特許第 474334 号

特許第 5 3 1 6 2 5 4 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

一方、熱伝導シートには、発熱体の放熱性を担保するために、部材間の熱変形（反り）に追従可能であることも求められる。特に、近年、パッケージの高性能化に伴い、パッケージ及びチップの大型化が進んでいる。この大型化により、パッケージの反り量がさらに増大することから、従来の熱伝導シートでは反りに追従できず、発熱体及び放熱体から剥がれやすいという問題がある。また、例えば、発熱体である半導体チップと放熱体であるヒートスプレッダとの間に熱伝導シートが用いられる場合には、放熱性を担保するために、

10

【0009】

例えば、特許文献 3 に記載される放熱シートでは、熱可塑性ゴム成分と熱硬化性ゴム成分とを用いることで、放熱シートに求められる耐熱性、強度等の特性と併せて、被着体と密着できるタック性、及び柔軟性の向上を図っている。また、特許文献 4 に記載される熱伝導シートでは、マトリックス材料として特定の有機高分子化合物と硬化剤を用いて、有機高分子化合物を架橋させることにより、強度と共に柔軟性の向上を図っている。しかしながら、特許文献 3 及び特許文献 4 に記載される方法は、反り量が増大した半導体パッケージにおける反りへの追従の観点から、改善の余地があった。

【0010】

本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、発熱体及び放熱体に安定して密着し、放熱性を確保できる熱伝導シート、及びこれを用いた放熱装置を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するための具体的手段は、以下の態様を含む。

< 1 > 鱗片状粒子、楕円体状粒子及び棒状粒子からなる群より選択される少なくとも 1 種の黒鉛粒子（A）を含有し、

前記鱗片状粒子の場合には面方向、前記楕円体状粒子の場合には長軸方向、前記棒状粒子の場合には長軸方向が、厚み方向に配向しており、

150 における圧縮応力が 0.1 MPa のときの弾性率が 1.4 MPa 以下であり、

25 におけるタック力が 5.0 N・mm 以上である、熱伝導シート。

30

< 2 > 25 で液状である成分（B）をさらに含有する < 1 > に記載の熱伝導シート。

< 3 > 前記 25 で液状である成分（B）がポリブテンを含む、< 1 > 又は < 2 > に記載の熱伝導シート。

< 4 > アクリル酸エステル系高分子（C）をさらに含有する、< 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。

< 5 > 前記アクリル酸エステル系高分子（C）のガラス転移温度が 20 以下である、< 4 > に記載の熱伝導シート。

< 6 > エチレン・ - オレフィン共重合体（D）をさらに含有する < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。

40

< 7 > ホットメルト剤（E）をさらに含有する < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。

< 8 > 酸化防止剤（F）をさらに含有する < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。

< 9 > 前記黒鉛粒子（A）が鱗片状粒子を含み、前記鱗片状粒子が、膨張黒鉛粒子を含む < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。

< 10 > 前記黒鉛粒子（A）の含有率が 15 体積% ~ 50 体積% である < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の熱伝導シート。

< 11 > 発熱体と、放熱体と、前記発熱体及び前記放熱体の間に配置される < 1 > ~ < 10 > のいずれか 1 項に記載の熱伝導シートとを備える放熱装置。

50

【発明の効果】

【0012】

本開示によれば、発熱体及び放熱体に安定して密着し、放熱性を確保できる熱伝導シート、及びこれを用いた放熱装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の一実施形態である、発熱体が半導体チップ、放熱体がヒートスプレッドである放熱装置の概略断面図を示す。

【図2】本発明の一実施形態である、発熱体が半導体チップ、放熱体がヒートスプレッドである放熱装置において、反り量を説明する図を示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

20

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において各成分に該当する粒子は複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

30

本開示において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本開示において「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

【0015】

〔熱伝導シート〕

本開示の熱伝導シートは、鱗片状粒子、楕円体状粒子及び棒状粒子からなる群より選択される少なくとも1種の黒鉛粒子（A）（以下、単に「黒鉛粒子（A）」ともいう）を含有し、前記鱗片状粒子の場合には面方向、前記楕円体状粒子の場合には長軸方向、前記棒状粒子の場合には長軸方向が、厚み方向に配向しており、150における圧縮応力が0.1MPaのときの弾性率が1.4MPa以下であり、25におけるタック力が5.0N・mm以上である。

40

本開示の熱伝導シートは、黒鉛粒子（A）が厚み方向に配向していることにより、厚み方向の熱伝導性に優れ、低い熱抵抗を示すと考えられる。さらに、本開示の熱伝導シートは、150における圧縮応力が0.1MPaのときの弾性率が1.4MPa以下であり、25におけるタック力が5.0N・mm以上であることにより、反り量が大きいパッケージに用いても、反りに追従して密着を確保できると考えられる。

【0016】

50

熱伝導シートは、さらに 25 で液状である成分 (B)、アクリル酸エステル系高分子 (C)、エチレン・オレフィン共重合体 (D)、ホットメルト剤 (E)、酸化防止剤 (F) 等を含含有してもよく、その他の成分を含含有してもよい。以下、本開示の熱伝導シートに用いられる材料を説明する。

【 0 0 1 7 】

< 黒鉛粒子 (A) >

熱伝導シートは、黒鉛粒子 (A) を含有する。黒鉛粒子 (A) は、高熱伝導性フィラとして主に機能すると考えられる。黒鉛粒子 (A) は、鱗片状粒子、楕円体状粒子及び棒状粒子からなる群より選択される少なくとも 1 種である。また、黒鉛粒子 (A) は、鱗片状粒子の場合には面方向、楕円体状粒子の場合には長軸方向、及び棒状粒子の場合には長軸方向が、厚み方向に配向している。また、黒鉛粒子 (A) は、鱗片状粒子の場合には面方向、楕円体状粒子の場合には長軸方向、及び棒状粒子の場合には長軸方向に、結晶中の六員環面が配向していることが好ましい。六員環面とは、六方晶系において六員環が形成されている面であり、(0 0 0 1) 結晶面を意味する。

10

【 0 0 1 8 】

黒鉛粒子 (A) の形状は、鱗片状がより好ましい。鱗片状の黒鉛粒子を選択することで、熱伝導性がより向上する傾向にある。これは例えば、鱗片状の黒鉛粒子は、熱伝導シート中で、所定の方向へより容易に配向するためと考えることができる。

【 0 0 1 9 】

黒鉛粒子 (A) の結晶中の六員環面が、鱗片状粒子の面方向、楕円体状粒子の長軸方向又は棒状粒子の長軸方向に配向しているかどうかは、X線回折測定により確認することができる。黒鉛粒子 (A) の結晶中の六員環面の配向方向は、具体的には以下の方法で確認する。

20

【 0 0 2 0 】

まず、黒鉛粒子 (A) の鱗片状粒子の面方向、楕円体状粒子の長軸方向又は棒状粒子の長軸方向が、シートの面方向に沿って配向した測定用サンプルシートを作製する。測定用サンプルシートの具体的な作製方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

樹脂と、樹脂に対して 10 体積%以上の量の黒鉛粒子 (A) との混合物をシート化する。ここで用いる「樹脂」とは、X線回折の妨げになるピークが現れない材料で、かつシート物を形成可能な材料であれば特に制限されない。具体的には、アクリルゴム、NBR (アクリロニトリルブタジエンゴム)、SIBS (スチレン - イソブチレン - スチレン共重合体) 等、バインダとしての凝集力を有する非晶質樹脂を使用することができる。

30

【 0 0 2 2 】

この混合物のシートを、元の厚みの 1 / 10 以下となるようにプレスし、プレスしたシートの複数枚を積層して積層体を形成する。この積層体をさらに 1 / 10 以下まで押し潰す操作を 3 回以上繰り返して測定用サンプルシートを得る。この操作により、測定用サンプルシート中では、黒鉛粒子 (A) が鱗片状粒子の場合には面方向、楕円体状粒子の場合には長軸方向、及び棒状粒子の場合には長軸方向が、測定用サンプルシートの面方向に沿って配向した状態になる。

40

【 0 0 2 3 】

上記のように作製した測定用サンプルシートの表面に対して X 線回折測定を行う。2θ = 7.7° 付近に現れる黒鉛の (1 1 0) 面に対応するピークの高さ H₁ と、2θ = 2.7° 付近に現れる黒鉛の (0 0 2) 面に対応するピークの高さ H₂ とを測定する。このように作製した測定用サンプルシートでは、H₁ を H₂ で割った値が 0 ~ 0.02 となる。

【 0 0 2 4 】

このことより、「黒鉛粒子 (A) の結晶中の六員環面が、鱗片状粒子の場合には面方向、楕円体状粒子の場合には長軸方向、及び棒状粒子の場合には長軸方向に配向している」とは、黒鉛粒子 (A) を含有するシートの表面に対し、X線回折測定を行い、2θ = 7.7° 付近に現れる黒鉛粒子 (A) の (1 1 0) 面に対応するピークの高さを、2θ = 2.7° 付

50

近に現れる黒鉛粒子(A)の(002)面に対応するピークの高さで割った値が0~0.02となる状態をいう。

【0025】

本開示において、X線回折測定は以下の条件で行なう。

装置：例えば、ブルカー・エイエックスエス株式会社「D8DISCOVER」

X線源：波長1.5406nmのCuK α 、40kV、40mA

ステップ(測定刻み幅)：0.01°

ステップタイム：720sec

【0026】

ここで、「黒鉛粒子が鱗片状粒子の場合には面方向、楕円体状粒子の場合には長軸方向、及び棒状粒子の場合には長軸方向が熱伝導シートの厚み方向に配向している」とは、鱗片状粒子の場合には面方向、楕円体状粒子の場合には長軸方向、及び棒状粒子の場合には長軸方向と、熱伝導シートの表面(主面)とのなす角度(以下、「配向角度」ともいう)が、60°以上であることをいう。配向角度は、80°以上であることが好ましく、85°以上であることがより好ましく、88°以上であることがさらに好ましい。

10

【0027】

配向角度は、熱伝導シートの断面をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察し、任意の50個の黒鉛粒子(A)について、鱗片状粒子の場合には面方向と、楕円体状粒子の場合には長軸方向と、及び棒状粒子の場合には長軸方向と、熱伝導シート表面(主面)とのなす角度(配向角度)を測定したときの平均値である。

20

【0028】

黒鉛粒子(A)の粒子径は特に制限されない。黒鉛粒子(A)の平均粒子径は、質量平均粒子径として、熱伝導シートの平均厚みの1/2以上平均厚み以下であることが好ましい。黒鉛粒子(A)の質量平均粒子径が熱伝導シートの平均厚みの1/2以上であると、熱伝導シート中に効率的な熱伝導パスが形成され、熱伝導率が向上する傾向にある。黒鉛粒子(A)の質量平均粒子径が熱伝導シートの平均厚み以下であると、熱伝導シートの表面からの黒鉛粒子(A)の突出が抑えられ、熱伝導シートの表面の密着性に優れる傾向にある。

【0029】

鱗片状粒子の場合には面方向、楕円体状粒子の場合には長軸、及び棒状粒子の場合には長軸方向が、厚み方向に配向するように熱伝導シートを作製する方法は特に制限されず、例えば特開2008-280496号公報に記載されている方法を用いることができる。具体的には、組成物を用いてシートを作製し、当該シートを積層して積層体を作製し、当該積層体の側端面を(例えば、積層体の主面から出る法線に対して0°~30°の角度で)スライスする方法(以下、「積層スライス法」ともいう)を用いることができる。

30

【0030】

尚、上記積層スライス法を用いる場合、原料として用いる黒鉛粒子(A)の粒子径は、質量平均粒子径として、熱伝導シートの平均厚みの1/2倍以上であることが好ましく、平均厚みを超えてもよい。原料として用いる黒鉛粒子(A)の粒子径が熱伝導シートの平均厚みを超えてもよい理由は、例えば、熱伝導シートの平均厚みを超える粒子径の黒鉛粒子(A)を含んでいても、黒鉛粒子(A)ごとスライスして熱伝導シートを形成するため、結果的に黒鉛粒子(A)が熱伝導シートの表面から突出しないからである。またこのように黒鉛粒子(A)ごとスライスすると、熱伝導シートの厚み方向に貫通する黒鉛粒子(A)が多数生じ、極めて効率的な熱伝導パスが形成され、熱伝導性がより向上する傾向にある。

40

【0031】

積層スライス法を用いる場合、原料として用いる黒鉛粒子(A)の粒子径は、質量平均粒子径として、熱伝導シートの平均厚みの1倍~5倍であることがより好ましく、2倍~4倍であることが、さらに好ましい。黒鉛粒子(A)の質量平均粒子径が、熱伝導シートの平均厚みの1倍以上であると、さらに効率的な熱伝導パスが形成され、熱伝導性がより向

50

上する。熱伝導シートの平均厚みの5倍以下であると、黒鉛粒子(A)の表面部に占める面積が大きくなりすぎるのが抑えられ、密着性の低下が抑制できる。

【0032】

黒鉛粒子(A)の質量平均粒子径(D50)は、レーザー回折・散乱法を適応したレーザー回折式粒度分布装置(例えば、日機装株式会社「マイクロトラックシリーズMT3300」)を用いて測定され、重量累積粒度分布曲線を小粒径側から描いた場合に、重量累積が50%となる粒子径に対応する。

【0033】

熱伝導シートは、鱗片状粒子、楕円体状粒子及び棒状粒子以外の黒鉛粒子を含んでいてもよく、球状黒鉛粒子、人造黒鉛粒子、薄片化黒鉛粒子、酸処理黒鉛粒子、膨張黒鉛粒子、炭素繊維フレーク等を含んでいてもよい。

10

黒鉛粒子(A)としては、鱗片状粒子が好ましく、結晶化度が高くかつ大粒径の鱗片が得やすい観点から、シート化した膨張黒鉛を粉砕して得られる、鱗片状の膨張黒鉛粒子が好ましい。

【0034】

熱伝導シート中の黒鉛粒子(A)の含有率は、例えば、熱伝導性と密着性のバランスの観点から、15体積%~50体積%であることが好ましく、20体積%~45体積%であることがより好ましく、25体積%~40体積%であることがさらに好ましい。

黒鉛粒子(A)の含有率が15体積%以上であると、熱伝導性が向上する傾向にある。また、黒鉛粒子(A)の含有率が50体積%以下であると、粘着性及び密着性の低下を抑制できる傾向にある。

20

尚、熱伝導シートが鱗片状粒子、楕円体状粒子及び棒状粒子以外の黒鉛粒子を含有する場合には、黒鉛粒子全体の含有率が上記範囲であることが好ましい。

【0035】

黒鉛粒子(A)の含有率(体積%)は、次式により求めた値である。

黒鉛粒子(A)の含有率(体積%) = $[(Aw / Ad) / \{(Aw / Ad) + (Xw / Xd)\}] \times 100$

Aw: 黒鉛粒子(A)の質量組成(質量%)

Xw: その他の任意成分の質量組成(質量%)

Ad: 黒鉛粒子(A)の密度(本開示においてAdは2.1で計算する。)

Xd: その他の任意成分の密度

30

【0036】

<25で液状の成分(B)>

本開示の熱伝導シートは、25で液状の成分(以下、「液状成分(B)」ともいう)を含有してもよい。本開示において「25で液状」とは、25において流動性と粘性とを示し、かつ粘性を示す尺度である粘度が25において0.0001Pa・s~1000Pa・sである物質を意味する。本開示において「粘度」とは、25でレオメーターを用いて5.0s⁻¹のせん断速度で測定したときの値と定義する。詳細には、「粘度」は、せん断粘度として、コーンプレート(直径40mm、コーン角0°)を装着した回転式のせん断粘度計を用いて、温度25で測定される。

40

【0037】

液状成分(B)の25における粘度は0.001Pa・s~100Pa・sであることが好ましく、0.01Pa・s~10Pa・sであることがより好ましい。

【0038】

液状成分(B)は25で液状である限り特に制限されず、高分子化合物(ポリマー)であることが好ましい。液状成分(B)としては、ポリブテン、ポリイソブレン、ポリサルファイド、アクリロニトリルゴム、シリコンゴム、炭化水素樹脂、テルペン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。中でも、耐熱性の観点から、液状成分(B)はポリブテンを含むことが好ましい。液状成分(B)は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0039】

50

ここで、ポリブテンはイソブテン又はノルマルブテンを重合して得られる重合体をいう。イソブテンとノルマルブテンを共重合して得られる重合体も含む。構造としては、「 $-CH_2-C(CH_3)_2-$ 」又は、「 $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$ 」で表される構造単位を有する重合体をいう。ポリイソブチレンと称されることもある。ポリブテンは上記構造を含んでいればよく、その他の構造については特に制限されない。

【0040】

ポリブテンとしてはブテンの単独重合体、及びブテンと他のモノマー成分との共重合体が挙げられる。他のモノマー成分との共重合体の例としては、例えば、イソブテンとスチレン又はイソブテンとエチレンの少なくとも一方との共重合体が挙げられる。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体及びグラフト共重合体のいずれであってもよい。

10

【0041】

ポリブテンとしては、例えば、日油株式会社の「日油ポリブテンTM・エマウエット（登録商標）」、JXTGエネルギー株式会社の「日石ポリブテン」、JXTGエネルギー株式会社の「テトラックス」、JXTGエネルギー株式会社の「ハイモール」、及び巴工業株式会社の「ポリイソブチレン」が挙げられる。

【0042】

液状成分（B）は、例えば、耐熱性及び耐湿度性に優れた応力緩和剤と粘着性付与剤とを兼ねて主に機能すると考えられる。また、後述するホットメルト剤（E）と併用することにより、凝集力及び加熱時の流動性をより高めることができる傾向にある。

【0043】

熱伝導シート中、液状成分（B）の含有率は、粘着力、密着性、シート強度、耐加水分解性等をより高める観点から、10体積%～55体積%であることが好ましく、15体積%～50体積%であることがより好ましく、20体積%～50体積%であることがさらに好ましい。

20

液状成分（B）の含有率が10体積%以上であると、粘着性及び密着性がより向上する傾向にある。液状成分（B）の含有率が55体積%以下であると、シート強度及び熱伝導性の低下をより効果的に抑制できる傾向にある。

【0044】

<アクリル酸エステル系高分子（C）>

熱伝導シートはアクリル酸エステル系高分子（C）を含有してもよい。アクリル酸エステル系高分子（C）は、例えば、粘着性付与剤と、反りに追従するために厚みが復元するような弾性付与剤とを兼ねて主に機能すると考えられる。

30

【0045】

アクリル酸エステル系高分子（C）は、例えば、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリロニトリル、アクリル酸、グリシジルメタクリレート、アクリル酸2-エチルヘキシル等を主要な原料成分とし、必要に応じてアクリル酸メチル等を共重合させたアクリル酸エステル系高分子（所謂アクリルゴム）が好適に用いられる。アクリル酸エステル系高分子（C）は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0046】

アクリル酸エステル系高分子（C）の重量平均分子量は100,000～1,000,000であることが好ましく、より好ましくは250,000～700,000であり、さらに好ましくは400,000～600,000である。重量平均分子量が、100,000以上であると膜強度に優れる傾向にあり、1,000,000以下であると柔軟性に優れる傾向にある。

40

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定することができる。

【0047】

アクリル酸エステル系高分子（C）のガラス転移温度（ T_g ）は、20以下であることが好ましく、より好ましくは-70～0であり、さらに好ましくは-50～-20である。ガラス転移温度が20以下であると、柔軟性及び粘着性に優れる傾向にある。

50

ガラス転移温度 (T_g) は、動的粘弾性測定 (引張) を行い、それによって導き出される $\tan \delta$ より算出できる。

【0048】

アクリル酸エステル系高分子 (C) は内部添加により熱伝導シート全体に存在させてもよく、表面に塗布又は含浸することにより表面に局在化させてもよい。特に、片面に塗布、又は片面に含浸すると、片面のみに強いタック性を付与できるため、ハンドリング性の良いシートが得られる点で好ましい。

【0049】

<エチレン・オレフィン共重合体 (D)>

熱伝導シートは、エチレン・オレフィン共重合体 (D) を含有してもよい。エチレン・オレフィン共重合体 (D) は、例えば、反りに追従するために厚みが復元するような弾性付与剤として機能すると考えられる。

10

【0050】

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (D) は、エチレンと α -オレフィンとの共重合体であればよく、エチレンと α -オレフィンとの共重合比率は、特に限定されない。 α -オレフィンの種類としてはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが挙げられる。エチレン・ α -オレフィン共重合体 (D) は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0051】

エチレン・オレフィン共重合体 (D) の分子量は、特に制限されない。エチレン・オレフィン共重合体 (D) のメルトマスフローレート (MFR) は、 $1\text{ g} / 10\text{ min} \sim 50\text{ g} / 10\text{ min}$ であることが好ましく、 $5\text{ g} / 10\text{ min} \sim 50\text{ g} / 10\text{ min}$ であることがより好ましく、 $20\text{ g} / 10\text{ min} \sim 40\text{ g} / 10\text{ min}$ であることがさらに好ましい。メルトマスフローレート (MFR) が $1\text{ g} / 10\text{ min}$ 以上であると、流動性が良好となり、熱伝導シートの150℃における圧縮弾性率が高くなりすぎず、高温時の柔軟性が良好に維持される傾向にある。メルトマスフローレート (MFR) が $50\text{ g} / 10\text{ min}$ 以下であると、流動性が高すぎず、取扱い性が向上する傾向にある。尚、本開示においてメルトマスフローレート (MFR) は、断りのない限り、温度190℃、荷重2.16kgにおけるメルトマスフローレート (MFR) を意味する。メルトマスフローレート (MFR) は、メルトインデックスと同義であり、エチレン・オレフィン共重合体 (D) の分子量の指標となる。メルトマスフローレート (MFR) の測定方法はJIS K 7210:1999に示される。

20

30

【0052】

市販で入手可能なエチレン・オレフィン共重合体 (D) としては、例えば、ダウ・ケミカル社のポリオレフィン・エラストマー「エンゲージ」、ダウ・ケミカル社の「EOR 8407」、住友化学株式会社の「エスプレンスPO」、住友化学株式会社の「エクセレンFX」、住友化学株式会社の「エクセレンVL」、株式会社プライムポリマーの「ネオゼックス」、株式会社プライムポリマーの「エポリュー」、及び三井化学株式会社の「ルーカントHC-3000X」が挙げられる。

【0053】

熱伝導シート中のエチレン・オレフィン共重合体 (D) の含有率は、例えば、好適に弾性を付与する観点から、2体積%~20体積%であることが好ましく、3体積%~10体積%であることがより好ましい。エチレン・オレフィン共重合体 (D) の含有率が20体積%以下であると、熱伝導シートが硬くなりすぎず、弾性率が増加することが抑制される傾向にある。

40

【0054】

<ホットメルト剤 (E)>

熱伝導シートはホットメルト剤 (E) を含有していてもよい。ホットメルト剤 (E) は、熱伝導シートの強度向上、及び加熱時の流動性を向上する効果がある。

【0055】

50

ホットメルト剤（E）としては、例えば、芳香族系石油樹脂、テルペンフェノール樹脂、及びシクロペンタジエン系石油樹脂が挙げられる。また、ホットメルト剤（E）は水素化芳香族系石油樹脂、又は水素化テルペンフェノール樹脂であってもよい。ホットメルト剤（E）は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0056】

中でも、液状成分（B）としてポリブテンを用いる場合には、ホットメルト剤（E）は、水素化芳香族系石油樹脂、及び水素化テルペンフェノール樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。これらのホットメルト剤（E）は、安定性が高く、かつポリブテンとの相溶性に優れるため、熱伝導シートを構成した場合に、より優れた熱伝導性、柔軟性、及びハンドリング性が達成できる傾向にある。

10

【0057】

市販で入手可能な水素化芳香族系石油樹脂としては、例えば、荒川化学工業株式会社の「アルコン」、及び出光興産株式会社の「アイマープ」が挙げられる。また、市販で入手可能な水素化テルペンフェノール樹脂としては、例えば、ヤスハラケミカル株式会社の「クリアロン」が挙げられる。また、市販で入手可能なシクロペンタジエン系石油樹脂としては、例えば、日本ゼオン株式会社の「クイントン」、及び丸善石油化学株式会社の「マルカレッツ」が挙げられる。

【0058】

ホットメルト剤（E）は、25で固形であり、軟化温度が40～150であることが好ましい。ホットメルト剤（E）として熱可塑性の樹脂を使用すると、熱圧着時の軟化流動性が向上する結果、密着性が向上する傾向にある。また、軟化温度が40以上であると、室温付近での凝集力を保つことができる結果、必要なシート強度が得やすくなって取扱い性に優れる傾向にある。軟化温度が150以下であると、熱圧着時の軟化流動性が高くなる結果、密着性が向上する傾向にある。軟化温度は、60～120であることがより好ましい。尚、軟化温度は、環球法（JIS K 2207：1996）で測定される。

20

【0059】

熱伝導シート中のホットメルト剤（E）の含有率は、粘着力、密着性、シート強度等を高める観点から、3体積%～25体積%であることが好ましく、5体積%～20体積%であることがより好ましく、5体積%～15体積%であることがさらに好ましい。

30

ホットメルト剤（E）の含有率が3体積%以上であると、粘着力、加熱流動性、シート強度等が十分となる傾向にあり、25体積%以下であると、柔軟性が十分となってハンドリング性及び耐サーマルサイクル性に優れる傾向にある。

【0060】

<酸化防止剤（F）>

熱伝導シートは、例えば高温時の熱安定性を付与する目的で、酸化防止剤（F）を含有していてもよい。酸化防止剤（F）としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、ヒドラジン系酸化防止剤、アミド系酸化防止剤等が挙げられる。酸化防止剤（F）は、使用される温度条件等により適宜選択してよく、フェノール系酸化防止剤がより好ましい。酸化防止剤（F）は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

40

【0061】

市販で入手可能なフェノール系酸化防止剤としては、例えば、株式会社ADEKAのアデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、及びアデカスタブAO-80が挙げられる。

【0062】

熱伝導シート中の酸化防止剤（F）の含有率は特に制限されず、0.1体積%～5体積%であることが好ましく、0.2体積%～3体積%以下であることがより好ましく、0.3体積%～1体積%以下であることがさらに好ましい。酸化防止剤（F）の含有率が0.1体積%以上であると、酸化防止効果が十分に得られる傾向にある。酸化防止剤（F）の含

50

有率が5体積%以下であると熱伝導シートの強度が低下することを抑制できる傾向にある。

【0063】

<その他の成分>

熱伝導シートは、黒鉛粒子(A)、液状成分(B)、アクリル酸エステル系高分子(C)、エチレン・オレフィン共重合体(D)、ホットメルト剤(E)、及び酸化防止剤(F)以外のその他の成分を、目的に応じて含有していてもよい。例えば、熱伝導シートは難燃性を付与する目的で、難燃剤を含有していてもよい。難燃剤は特に限定されず、通常用いられる難燃剤から適宜選択することができる。例えば、赤りん系難燃剤及びりん酸エステル系難燃剤が挙げられる。中でも、安全性に優れ、可塑化効果により密着性が向上する観点から、りん酸エステル系難燃剤が好ましい。

10

【0064】

赤りん系難燃剤としては、純粋な赤りん粒子の他に、安全性又は安定性を高める目的で種々のコーティングを施したものの、マスターバッチ化したもの等を用いてもよい。具体的には、燐化学工業株式会社のノーバレッド、ノーバエクセル、ノーバクエル、ノーバペレット(いずれも商品名)等が挙げられる。

【0065】

りん酸エステル系難燃剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート等の脂肪族リン酸エステル; トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジ2,6-キシレニルホスフェート、トリス(t-ブチル化フェニル)ホスフェート、トリス(イソプロピル化フェニル)ホスフェート、リン酸トリアリールイソプロピル化物等の芳香族リン酸エステル; レゾルシノールビスジフェニルホスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビスジキシレニルホスフェート等の芳香族縮合リン酸エステルなどが挙げられる。

20

これらの中でもビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)が、耐加水分解性に優れ、かつ可塑化効果により密着性を向上する効果に優れる観点から好ましい。

【0066】

熱伝導シート中の難燃剤の含有率は制限されず、難燃性が発揮される量で用いることができ、30体積%以下程度とすることが好ましく、難燃剤成分が熱伝導シートの表面に染み出すことによる熱抵抗の悪化を抑制する観点から、20体積%以下とすることが好ましい。

30

【0067】

熱伝導シートの平均厚みは特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができる。熱伝導シートの厚みは使用される半導体パッケージ等の仕様により適宜選択することができる。厚みが小さいほど熱抵抗が低下する傾向にあり、厚みが大きいほど反り追従性が向上する傾向にある。熱伝導シートの平均厚みは、50 μ m~3000 μ mであってもよく、熱伝導性及び密着性の観点から、100 μ m~500 μ mであることが好ましく、200~400 μ mであることがより好ましい。熱伝導シートの平均厚みは、マイクロメータを用いて3箇所を測定し、その算術平均値として与えられる。

【0068】

熱伝導シートは、少なくとも一方の面に保護フィルムを有していてもよく、両面に保護フィルムを有していることが好ましい。これにより、熱伝導シートの粘着面を保護することができる。

40

【0069】

保護フィルムは、例えば、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルナフタレート、メチルペンテン等の樹脂フィルム、コート紙、コート布、及びアルミ等の金属箔が使用できる。これらの保護フィルムは、1種単独で使用しても、2種以上組み合わせるとして多層フィルムとしてもよい。保護フィルムは、シリコン系、シリカ系等の離型剤などで表面処理されていることが好ましい。

【0070】

50

本開示の熱伝導シートは150における圧縮応力が0.1MPaのときの弾性率が1.4MPa以下であり、かつ、25におけるタック力が5.0N・mm以上である。弾性率及びタック力が上記範囲を満たしていることで、反り量が増大した半導体パッケージにおいて、発熱体及び放熱体に対して密着を維持でき、接着面積を維持することができると考えられる。

【0071】

150における圧縮応力が0.1MPaのときの弾性率が1.4MPa以下であると、柔軟性に優れ、発熱体と放熱体に密着させる際の高温プレス条件において、熱伝導シートが潰れやすくなり、発熱体と放熱体により密着しやすくなる。さらに、高温プレス後にパッケージが常温に戻った際に発生する反りが増大した半導体パッケージにおいても、熱伝導シートが発熱体及び放熱体に安定して密着し、接着面積の低下を抑制できる。

10

【0072】

本開示の熱伝導シートは、150における圧縮応力が0.1MPaのときの弾性率が1.4MPa以下であることが好ましく、1.3MPa以下であることがより好ましく、1.2MPa以下であることがさらに好ましい。上記圧縮弾性率が1.2MPa以下であると密着性がより向上し、反りに追従しやすくなる。150における圧縮応力が0.1MPaのときの弾性率の下限は特に制限されない。上記圧縮弾性率は0.5MPa以上であってもよく、0.7MPa以上であってもよい。

【0073】

熱伝導シートの圧縮弾性率は、圧縮試験装置（例えば、INSTRON 5948 Micro Tester（INSTRON社））を用いて測定することができる。熱伝導シートに厚み方向に荷重を加え、変位（mm）と荷重（N）を測定する。変位（mm）/厚み（mm）で求められる歪み（無次元）を横軸に、荷重（N）/面積（mm²）で求められる応力（MPa）を縦軸に示し、所定の応力のときの傾きを圧縮弾性率（MPa）とする。具体的には、例えば実施例に記載の方法で測定することができる。

20

【0074】

熱伝導シートの25におけるタック力は5.0N・mm以上であり、6.0N・mm以上であることが好ましく、7.0N・mm以上であることがより好ましい。タック力が5.0N・mm以上であると、反りが発生して発熱体と放熱体の間隔が増大した際に、熱伝導シートが発熱体及び放熱体から剥がれることを抑制できる。タック力の上限値は特に制限されない。上記タック力は20.0N・mm以下であってもよく、15.0N・mm以下であってもよい。

30

【0075】

熱伝導シートの25におけるタック力は、万能物性試験機（例えば、テクスチャーアナライザー、（英弘精機株式会社））を用いて測定することができる。25（常温）において、直径7mmのプロブを荷重40Nで熱伝導シートに押し当て10秒間保持した後、プロブを引き上げた際の荷重と変位曲線を積分して得られる面積を、25におけるタック力（N・mm）とする。

【0076】

150における圧縮応力が0.1MPaのときの弾性率が1.4MPa以下であり、25におけるタック力が5.0N・mm以上である熱伝導シートを得る方法は特に制限されず、例えば熱伝導シートに用いられる各成分の配合割合を調整することによって得ることができる。

40

【0077】

熱伝導シートが発熱体及び放熱体から剥がれず、接着面積を維持できると、接触熱抵抗が増大することを抑制することができ、放熱装置全体の放熱特性が低下することを抑制することができる。したがって、発熱体に反りが発生しても、熱伝導シートと発熱体及び放熱体との接着面積が維持されていることが望ましい。

【0078】

熱伝導シートの用途は特に限定されない。本開示の熱伝導シートは、半導体チップを発熱

50

体とし、ヒートスプレッドを放熱体とした場合の、半導体チップとヒートスプレッドを介在する熱伝導シート(TIM1; Thermal Interface Material 1)として特に好適である。特に、本開示の熱伝導シートは、例えば実装過程の加熱及び冷却に伴い反り量の変動しても、反りに追従して半導体チップ及びヒートスプレッドとの十分な接着面積を維持することができる。これにより、反り量の増大した半導体パッケージにおいても、優れた放熱特性を担保することができる。この理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。本開示の熱伝導シートは150における圧縮応力が0.1MPaのときの弾性率が1.4MPa以下であり、25におけるタック力が5.0N・mm以上である。これらの特性により、半導体チップ上に熱伝導シートを介してヒートスプレッドを設けて高温プレスを行うと、熱伝導シートが十分に潰れるとともに、半導体チップ及びヒートスプレッドに熱伝導シートが十分に接着すると考えられる。このため、その後の冷却により反り量に変化しても、反りに追従して接着面積を維持できると考えられる。

【0079】

〔熱伝導シートの製造方法〕

熱伝導シートの製造方法は、上記の構成を有するものが得られるのであれば特に制限されない。熱伝導シートの製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

【0080】

一実施形態において、熱伝導シートの製造方法は、黒鉛粒子(A)と任意のその他の成分を含有する組成物を準備する工程(「準備工程」ともいう)と、前記組成物をシート化してシートを得る工程(「シート作製工程」ともいう)と、前記シートの積層体を作製する工程(「積層体作製工程」ともいう)と、前記積層体の側端面をスライスする工程(「スライシング工程」ともいう)と、を有する。また、熱伝導シートの製造方法は、スライシング工程にて得られたスライスシートを保護フィルムに貼り付けてラミネートする工程(「ラミネート工程」ともいう)をさらに有していてもよい。

【0081】

熱伝導シートをかか方法で製造することで、効率的な熱伝導パスが形成され易く、そのため高熱伝導性と密着性に優れた熱伝導シートが得られる傾向にある。

【0082】

<準備工程>

準備工程では、黒鉛粒子(A)と任意のその他の成分(例えば、25で液状の成分(B)、アクリル酸エステル系高分子(C)、エチレン・オレフィン共重合体(D)、ホットメルト剤(E)、酸化防止剤(F)、その他の成分)を含有する組成物を準備する。各成分を配合する方法としては、各成分を均一に混合することが可能であれば、いずれの方法を用いてもよく、特に限定されない。また、組成物は市販のものを入手して準備してもよい。組成物の調製の詳細は、特開2008-280496号公報の段落[0033]を参照することができる。

【0083】

<シート作製工程>

シート作製工程は、先の工程で得られた組成物をシート化できれば、いずれの方法で行ってもよく、特に限定されない。例えば、圧延、プレス、押出、及び塗工からなる群から選択される少なくとも1つの成形方法を用いて実施することが好ましい。シート作製工程の詳細は、特開2008-280496号公報の段落[0034]を参照することができる。

【0084】

<積層体作製工程>

積層体作製工程は、先の工程で得られたシートの積層体を形成する。積層体は、例えば、独立した複数枚のシートを順に重ね合わせて作製してもよく、1枚のシートを折り畳んで作製してもよく、シートの1枚を捲回させて作製してもよい。積層体作製工程の詳細は、特開2008-280496号公報の段落[0035]~[0037]を参照することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

<スライシング工程>

スライシング工程は、先の工程で得られた積層体の側端面をスライスできれば、いずれの方法であってもよく、特に限定されない。熱伝導シートの厚み方向に貫通する黒鉛粒子（A）によって極めて効率的な熱伝導パスが形成され、熱伝導性がより向上する観点から、黒鉛粒子（A）の質量平均粒子径の2倍以下の厚みでスライスすることが好ましい。スライシング工程の詳細は、特開2008-280496号公報の段落[0038]を参照することができる。

【 0 0 8 6 】

<ラミネート工程>

ラミネート工程は、スライシング工程にて得られたスライスシートを保護フィルムに貼り付けられれば、いずれの方法であってもよく、特に限定されない。

【 0 0 8 7 】

〔放熱装置〕

本開示の放熱装置は、本開示の熱伝導シートを、発熱体と放熱体の間に配置させてなる。発熱体としては、半導体チップ、半導体パッケージ、パワーモジュール等が挙げられる。放熱体としては、ヒートスプレッド、ヒートシンク、水冷パイプ等が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

以下、放熱装置の一例を図1を用いてより具体的に説明する。熱伝導シート1を、半導体チップ2（発熱体）に対しその一方の面を密着させ、他方の面をヒートスプレッド3（放熱体）に密着させて使用する。半導体チップ2（発熱体）は基板4にアンダーフィル材5を用いて固定されており、ヒートスプレッド3（放熱体）はシール材6により基板4に固着され、熱伝導シート1と半導体チップ2及びヒートスプレッド3との密着性を、押しつけることで向上させている。尚、1枚の熱伝導シート1に対し、発熱体及び放熱体が各々1個である必要はない。例えば、1枚の熱伝導シート1に対して複数の半導体チップ2（発熱体）が設けられてもよく、複数枚の熱伝導シート1に対して1個の半導体チップ2（発熱体）が設けられてもよく、複数枚の熱伝導シート1に対して複数の半導体チップ2（発熱体）が設けられてもよい。

【 0 0 8 9 】

放熱装置は、発熱体と放熱体の間に、本開示の熱伝導シートを配置させてなる。熱伝導シートを介して発熱体と放熱体とが積層されていることで、発熱体からの熱を放熱体に効率よく伝導することができる。効率よく熱伝導することができる、放熱装置の使用において寿命が向上し、長期使用においても安定して機能する放熱装置が提供できる。

【 0 0 9 0 】

熱伝導シートを特に好適に使用できる温度範囲は、例えば、 $-10 \sim 150$ である。このことから、発熱体としては、例えば、半導体パッケージ、ディスプレイ、LED、電灯、自動車用パワーモジュール及び産業用パワーモジュールを好適な発熱体の例として挙げることができる。

【 0 0 9 1 】

放熱体としては、例えば、アルミ又は銅のフィン、板等を利用したヒートシンク、ヒートパイプに接続されているアルミ又は銅のブロック、内部に冷却液体をポンプで循環させているアルミ又は銅のブロック、並びにペルチェ素子及びこれを備えたアルミ又は銅のブロックが挙げられる。

【 0 0 9 2 】

放熱装置は、発熱体と放熱体とに熱伝導シートの各々の面を接触させることで構成される。発熱体と熱伝導シートの一方の面とを接触させる方法、及び放熱体と熱伝導シートの他方の面とを接触させる方法は、それぞれを十分に密着させた状態で固定できる方法であれば特に制限されない。

【 0 0 9 3 】

例えば、発熱体と放熱体との間に熱伝導シートを配置し、 $0.05 \text{ MPa} \sim 1 \text{ MPa}$ 程度

10

20

30

40

50

に加圧可能な治具で固定し、この状態で発熱体を発熱させるか、又はオープン等により80～180程度に加熱する方法が挙げられる。また、80～180、0.05MPa～1MPaで加熱加圧できるプレス機を用いる方法が挙げられる。この方法で好ましい圧力の範囲は、0.10MPa～1MPaであり、好ましい温度の範囲は、100～170である。圧力を0.10MPa以上又は加熱温度を100以上とすることで、優れた密着性が得られる傾向にある。また、圧力が1MPa以下又は加熱温度が180以下であることで、密着の信頼性がより向上する傾向にある。これは熱伝導シートが過度に圧縮されて厚みが薄くなったり、周辺部材の歪み又は残留応力が大きくなりすぎたりすることを抑制できるためと考えられる。

【0094】

熱伝導シートは、発熱体と放熱体との間に配置して圧着する前の初期厚みに対する、圧着後により減少した厚みの割合（圧縮率）が、1%～35%であってもよい。

【0095】

固定は、クリップの他、ネジ、バネ等の治具を用いてもよく、接着剤等の通常用いられる手段でさらに固定されていることが、密着を持続させる上で好ましい。

【0096】

本開示の熱伝導シートをTIM1用途に使用する場合の反り量について図2を用いて説明する。反り量の解析範囲は基板側から見たチップ部分aとする。チップ部分aの基板の変位を測定し、その部分の中央と端の変位差を反り量bと定義する。本開示における想定される反り量としては60 μ m～120 μ mであり、反り量が大きいほど、反り発生時に発熱体である半導体チップ及び放熱体であるヒートスプレッドから剥がれやすくなる。本開示は反り量が60 μ m以上である半導体パッケージであっても、剥がれることなく、接着面積を維持する熱伝導シートを提供するものである。

【実施例】

【0097】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、各実施例において、圧縮弾性率、タック力、熱抵抗、及び接着面積の評価は以下の方法により行った。

【0098】

（圧縮弾性率の測定）

測定には、恒温槽が付属している圧縮試験装置（INSTRON 5948 Micro Tester（INSTRON社））を用いた。熱伝導シートを直径14mmの円型に切り抜いて試験に用いた。熱伝導シートを0.1mm厚の紙（離型紙）に挟み、恒温槽の温度150において、熱伝導シートの厚み方向に対して0.1mm/minの変位速度で荷重を加え、変位（mm）と荷重（N）を測定した。変位（mm）/厚み（mm）で求められる歪み（無次元）を横軸に、荷重（N）/面積（mm²）で求められる応力（MPa）を縦軸に示し、応力が0.1MPaのときの傾きを圧縮弾性率（MPa）とした。

【0099】

（タック力の測定）

万能物性試験機（テクスチャーアナライザー、（英弘精機株式会社））を用いて、25（常温）において、直径7mmのプロブを荷重40Nで熱伝導シートに押し当て10秒間保持した後、プロブを引き上げた際の荷重と変位曲線を積分して得られる面積をタック力（N・mm）とした。

【0100】

（熱抵抗の測定）

熱伝導シートを10mm角に切り抜き、発熱体であるトランジスタ（2SC2233）と放熱体である銅ブロックとの間に挟み、トランジスタを80、0.14MPaの圧力で押し付けながら電流を通じた際のトランジスタの温度T1（ ）及び銅ブロックの温度T2（ ）を測定し、測定値と印加電力W1（W）から、単位面積（1cm²）当たりの熱抵抗値X（K・cm²/W）を以下のように算出した。

10

20

30

40

50

$$X = (T1 - T2) \times 1 / W1$$

【0101】

(接着面積評価試験)

パッケージの反りへの追従性を評価するため、簡易のパッケージを作製し、接着面積評価試験に用いた。基板にはMCL-E-700G(R)(0.81mm、日立化成株式会社)、アンダーフィル材にはCEL-C-3730N-2(日立化成株式会社)、シール材にはシリコン系接着剤(SE4450、東レ・ダウコーニング株式会社)を用いた。また、ヒートスプレッドには厚み1mmの銅板の表面にニッケルでメッキ処理したものをを用いた。基板及びヒートスプレッドのサイズを45mm、半導体チップサイズを20mmとし、パッケージを組立てた後のチップ面積部の基板の反り量が60μm~75μmであるパッケージを用いた。

10

反り量は3D加熱表面形状測定装置(サーモレイPS200、AKROMETRIX社)を用いて測定した。チップ面積部(20mm×20mm)の基板の反り量を測定した。パッケージの組立は以下のように行った。厚み0.3mmの熱伝導シートを、30mm角に切り抜き、ヒートスプレッドへ貼り付け、高精度加圧・加熱接合装置(HTB-MM、アルファデザイン株式会社)を用いて熱板温度150、荷重46Nで3分加熱加圧した。その後、150の恒温槽で2時間処理し、シール材を完全に硬化させた。

接着面積は以下のように評価した。超音波画像診断装置(Insight-300、インサイト株式会社)を用いて、反射法、35MHzの条件で貼り付き状態を観察した。さらに、その画像を画像解析ソフト(ImageJ)により2値化し、20mm角のチップ部分のうち、貼り付いている面積の割合を接着面積(%)とした。

20

【0102】

(実施例1~実施例4)

下記材料を表1に示す混合比率(体積%)になるように、ニーダー混練機(株式会社モリヤマ、DS3-SGHM-E型加圧双腕型ニーダー)に投入し、温度150の条件で混練し、組成物を得た。

【0103】

<黒鉛粒子(A)>

(A)-1:鱗片状の膨張黒鉛粒子(日立化成株式会社「HGF-L」、質量平均粒子径:270μm、前述のX線回折測定を用いた方法により、結晶中の六員環面が、鱗片状粒子の面方向に配向していることを確認した)。

30

<液状成分(B)>

(B)-1:イソブテン・ノルマルブテン共重合体(日油株式会社「日油ポリブテンTM・エマウエット(登録商標)、グレード3N」)

(B)-2:イソブテン・ノルマルブテン共重合体(日油株式会社「日油ポリブテンTM・エマウエット(登録商標)、グレード30N」)

(B)-3:イソブテンの単独重合体(新日本石油株式会社「テトラックス6T」)

<アクリル酸エステル系高分子(C)>

(C)-1:アクリル酸エステル共重合樹脂(アクリル酸ブチル/アクリル酸エチル/アクリロニトリル/アクリル酸共重合体、重量平均分子量:53万、Tg=-39)

40

<エチレン・オレフィン共重合体(D)>

(D)-1:エチレンオクテンエラストマー(ダウ・ケミカル社「EOR8407」)

(D)-2:エチレンプロピレン共重合体(三井化学株式会社「ルーカントHC-3000X」)

<ホットメルト剤(E)>

(E)-1:水素化石油樹脂(荒川化学工業株式会社「アルコンP90」)

<酸化防止剤(F)>

(F)-1:ヒンダードフェノール系酸化防止剤(株式会社ADEKA「アデカスタブAO-60」)

【0104】

50

(熱伝導シートの作製)

混練して得た組成物を押し出し成形機（株式会社パーカー、商品名：HKS40-15型押し出し機）に入れ、幅20cm、厚み1.5mm～1.6mmの平板形状に押し出して一次シートを得た。得られた一次シートを、40mm×150mmの型刃を用いてプレス打ち抜きし、打ち抜いたシートを61枚積層し、高さが80mmになるよう、高さ80mmのスペーサを挟んで積層方向に90°で30分間圧力をかけ、40mm×150mm×80mmの積層体を得た。次いで、この積層体の80mm×150mmの側端面を木工用スライサーでスライスし、厚み0.3mmの熱伝導シートを得た。

【0105】

(比較例1～比較例3)

表1に示す各材料を表1の混合比率（体積％）となるよう、実施例1～実施例4と同じ工程で混練、積層、プレス、及びスライスし、熱伝導シートを作製した。

【0106】

【表1】

配合比率（体積％）

分類		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
(A)成分	(A)-1	37.3	37.3	32.3	32.3	37.3	37.3	37.1
(B)成分	(B)-1	24.3	-	-	-	-	-	-
	(B)-2	-	22.1	23.9	23.9	24.3	22.1	-
	(B)-3	23.7	25.3	-	13.4	23.7	-	25.4
(C)成分	(C)-1	-	-	26.8	13.4	-	24.8	-
(D)成分	(D)-1	-	3.6	3.9	3.9	-	3.6	9.3
	(D)-2	-	-	-	-	-	-	21.9
(E)成分	(E)-1	14.7	11.7	12.6	12.6	14.7	11.7	5.8
(F)成分	(F)-1	-	-	0.5	0.5	-	0.5	0.5

【0107】

(圧縮弾性率)

厚み0.3mmの熱伝導シートを前述した圧縮弾性率の測定の通り評価した結果、150における圧縮応力が0.1MPaのときの圧縮弾性率（MPa）は、表2の通りとなった。実施例1～実施例4の圧縮弾性率は1.4MPa以下であり、比較例1～比較例3の圧縮弾性率は1.4MPaより大きくなった。

【0108】

(タック力)

厚み0.3mmの熱伝導シートを前述したタック力の測定の通り評価した結果、実施例1～実施例4におけるタック力は5.0N・mm以上であった。また、比較例1におけるタック力は5.0N・mm以上であったが、比較例2及び比較例3におけるタック力は5.0N・mmより低くなった。

【0109】

(接着面積)

厚み0.3mmの熱伝導シートを前述した接着面積評価試験の通り評価した結果、実施例1～実施例4では接着面積が90％以上を示し、反りに追従でき、十分に接着できたことを確認した。特に実施例2～実施例4は接着面積が95％以上を示し、より優れた反り追従性があることを確認した。一方、比較例1～比較例3の接着面積は72％～76％となり、その大きいチップの四隅が接着しておらず、はがれている様子が確認された。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 0 】

(熱抵抗)

厚み 0.3 mm の熱伝導シートを前述した熱抵抗の測定の通り評価した結果、実施例 1 ~ 実施例 4、及び比較例 1 ~ 比較例 3 の熱抵抗は $0.13 \text{ K} \cdot \text{cm}^2 / \text{W} \sim 0.15 \text{ K} \cdot \text{cm}^2 / \text{W}$ であり、いずれも熱抵抗が小さく、熱伝導性に優れていることが示された。

【 0 1 1 1 】

【表 2】

分類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
圧縮弾性率 (MPa)	1.36	1.33	1.29	1.16	1.44	1.57	1.73
タック力 (N・mm)	7.3	5.2	6.0	7.6	7.2	3.6	1.8
接着面積 (%)	90	97	96	99	72	76	74
熱抵抗 ($\text{K} \cdot \text{cm}^2 / \text{W}$)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.13

10

【 0 1 1 2 】

以上から、黒鉛粒子 (A) を含有し、150 における圧縮応力が 0.1 MPa のときの圧縮弾性率が 1.4 MPa 以下であり、25 におけるタック力が $5.0 \text{ N} \cdot \text{mm}$ 以上である熱伝導シートである実施例 1 ~ 実施例 4 では、反り追従性の指標である接着面積が 90 % 以上を示し、優れた反り追従性を示した。

20

【 0 1 1 3 】

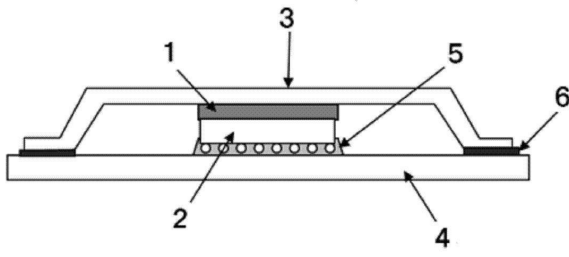
本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

30

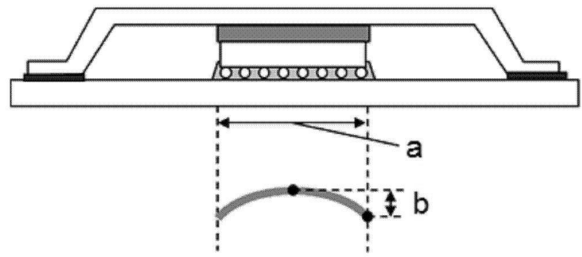
40

50

【図面】
【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2018-014534(JP,A)
特開2014-027144(JP,A)
特開2012-038763(JP,A)
特開2006-306068(JP,A)
特開2017-126614(JP,A)
特開2010-132866(JP,A)
特開2017-186512(JP,A)
特開2012-109311(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01L 23/373
H01L 23/36
H05K 7/20