

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-201225

(P2019-201225A)

(43) 公開日 令和1年11月21日(2019.11.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 23/36 (2006.01)	H O 1 L 23/36	D 5 E 3 2 2
H O 5 K 7/20 (2006.01)	H O 5 K 7/20	F 5 F 1 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2019-150085 (P2019-150085)	(71) 出願人	000108410
(22) 出願日	令和1年8月20日 (2019.8.20)		デクセリアルズ株式会社
(62) 分割の表示	特願2018-9437 (P2018-9437) の分割		東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階
原出願日	平成28年12月27日 (2016.12.27)	(74) 代理人	100107515
(31) 優先権主張番号	特願2016-12672 (P2016-12672)		弁理士 廣田 浩一
(32) 優先日	平成28年1月26日 (2016.1.26)	(74) 代理人	100107733
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 流 良広
		(74) 代理人	100115347
			弁理士 松田 奈緒子
		(72) 発明者	金谷 紘希
			東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導シート、熱伝導シートの製造方法、放熱部材及び半導体装置

(57) 【要約】

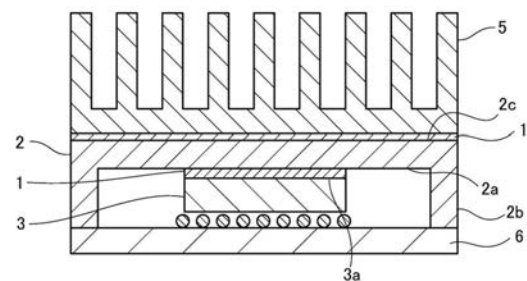
【課題】 優れた熱伝導性と優れた絶縁性との両立ができる熱伝導シートなどの提供。

【解決手段】 バインダ樹脂と、絶縁被覆炭素繊維と、前記絶縁被覆炭素繊維以外の熱伝導性フィラーとを含有し、

前記絶縁被覆炭素繊維と、前記バインダ樹脂との質量比（絶縁被覆炭素繊維／バインダ樹脂）が、1.30未満であり、

前記絶縁被覆炭素繊維が、炭素繊維と、前記炭素繊維の表面の少なくとも一部に重合性材料の硬化物からなる皮膜とを含有する熱伝導シートである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダ樹脂と、絶縁被覆炭素繊維と、前記絶縁被覆炭素繊維以外の熱伝導性フィラーとを含有し、

前記絶縁被覆炭素繊維と、前記バインダ樹脂との質量比（絶縁被覆炭素繊維／バインダ樹脂）が、1.30未満であり、

前記絶縁被覆炭素繊維が、炭素繊維と、前記炭素繊維の表面の少なくとも一部にラジカル重合性材料の硬化物からなる皮膜とを含有し、

前記皮膜の平均厚みが、100nm以上1,000nm以下であることを特徴とする熱伝導シート。

【請求項 2】

前記熱伝導性フィラーの含有量が、48体積％～75体積％である請求項1に記載の熱伝導シート。

【請求項 3】

荷重0.5kgf/cm²における圧縮率が、3％以上である請求項1から2のいずれかに記載の熱伝導シート。

【請求項 4】

前記皮膜の平均厚みが、200nm以上1,000nm以下である請求項1から3のいずれかに記載の熱伝導シート。

【請求項 5】

前記熱伝導性フィラーが、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、及び酸化亜鉛の少なくともいずれかを含有する請求項1から4のいずれかに記載の熱伝導シート。

【請求項 6】

前記バインダ樹脂が、シリコン樹脂である請求項1から5のいずれかに記載の熱伝導シート。

【請求項 7】

請求項1から6のいずれかに記載の熱伝導シートの製造方法であって、

前記バインダ樹脂と、前記絶縁被覆炭素繊維と、前記熱伝導性フィラーとを含有する熱伝導性樹脂組成物を所定の形状に成型して硬化することにより、前記熱伝導性樹脂組成物の成型体を得る工程と、

前記成型体をシート状に切断し、成型体シートを得る工程と、を含むことを特徴とする熱伝導シートの製造方法。

【請求項 8】

前記ラジカル重合性材料と、前記炭素繊維と、重合開始剤と、溶媒とを混合して得られる混合物にエネルギーを付与して前記重合開始剤を活性化することにより、前記炭素繊維の表面の少なくとも一部に前記ラジカル重合性材料の硬化物からなる皮膜を形成し、前記絶縁被覆炭素繊維を得る工程を更に含む、請求項7に記載の熱伝導シートの製造方法。

【請求項 9】

電子部品の発する熱を放熱するヒートスプレッダと、

前記ヒートスプレッダに配設され、前記ヒートスプレッダと前記電子部品との間に挟持される請求項1から6のいずれかに記載の熱伝導シートとを有することを特徴とする放熱部材。

【請求項 10】

電子部品と、

前記電子部品の発する熱を放熱するヒートスプレッダと、

前記ヒートスプレッダに配設され、前記ヒートスプレッダと前記電子部品との間に挟持される請求項1から6のいずれかに記載の熱伝導シートとを有することを特徴とする半導体装置。

【請求項 11】

ヒートシンクを備え、

10

20

30

40

50

前記ヒートスプレッダと前記ヒートシンクとの間に請求項 1 から 6 のいずれかに記載の熱伝導シートが挟持されている請求項 10 に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子等の発熱体とヒートシンク等の放熱体との間に配置される熱伝導シート、熱伝導シートの製造方法、並びに前記熱伝導シートを備えた放熱部材及び半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、パーソナルコンピュータ等の各種電気機器やその他の機器に搭載されている半導体素子においては、駆動により熱が発生し、発生した熱が蓄積されると半導体素子の駆動や周辺機器へ悪影響が生じることから、各種冷却手段が用いられている。半導体素子等の電子部品の冷却方法としては、当該機器にファンを取り付け、機器筐体内の空気を冷却する方式や、その冷却すべき半導体素子に放熱フィンや放熱板等のヒートシンクを取り付ける方法等が知られている。

【0003】

上述の半導体素子にヒートシンクを取り付けて冷却を行う場合、半導体素子の熱を効率よく放出させるために、半導体素子とヒートシンクとの間に熱伝導シートが設けられている。この熱伝導シートとしては、シリコン樹脂に熱伝導性フィラー等の充填剤を分散含有させたものが広く用いられており、熱伝導性フィラーの 1 つとして、炭素繊維が好適に採用されている（例えば、特許文献 1～4 参照）。

しかし、炭素繊維を含有した熱伝導シートは、熱伝導性に優れる一方で、電気伝導性が高くなりやすいという問題がある。

【0004】

そのため、熱伝導シートの絶縁性を高めることを目的として、導電性熱伝導性繊維の表面に電気絶縁性材料をコーティングした熱伝導性繊維を用いた熱伝導シートが提案されている（例えば、特許文献 5 参照）。

しかし、この提案の技術では、近年要求される、優れた熱伝導性と優れた絶縁性との両立の点では、不十分である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特許第 5671266 号公報

【特許文献 2】特開 2005-54094 号公報

【特許文献 3】特許第 5660324 号公報

【特許文献 4】特許第 4791146 号公報

【特許文献 5】特開 2003-174127 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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、優れた熱伝導性と優れた絶縁性との両立ができる熱伝導シート、及びその製造方法、並びに前記熱伝導シートを用いた放熱部材及び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】

【0007】

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> バインダ樹脂と、絶縁被覆炭素繊維と、前記絶縁被覆炭素繊維以外の熱伝導性フィラーとを含有し、

10

20

30

40

50

前記絶縁被覆炭素繊維と、前記バイнда樹脂との質量比（絶縁被覆炭素繊維／バイнда樹脂）が、1.30未満であり、

前記絶縁被覆炭素繊維が、炭素繊維と、前記炭素繊維の表面の少なくとも一部に重合性材料の硬化物からなる皮膜とを含有することを特徴とする熱伝導シートである。

<2> 前記熱伝導性フィラーの含有量が、48体積%～75体積%である前記<1>に記載の熱伝導シートである。

<3> 荷重0.5kgf/cm²における圧縮率が、3%以上である前記<1>から<2>のいずれかに記載の熱伝導シートである。

<4> 前記重合性材料が、ラジカル重合性2重結合を2つ以上有する化合物を含有する前記<1>から<3>のいずれかに記載の熱伝導シートである。

<5> 前記熱伝導性フィラーが、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、及び酸化亜鉛の少なくともいずれかを含有する前記<1>から<4>のいずれかに記載の熱伝導シートである。

<6> 前記バイнда樹脂が、シリコーン樹脂である前記<1>から<5>のいずれかに記載の熱伝導シートである。

<7> 前記<1>から<6>のいずれかに記載の熱伝導シートの製造方法であって、前記バイнда樹脂と、前記絶縁被覆炭素繊維と、前記熱伝導性フィラーとを含有する熱伝導性樹脂組成物を所定の形状に成型して硬化することにより、前記熱伝導性樹脂組成物の成型体を得る工程と、

前記成型体をシート状に切断し、成型体シートを得る工程と、
を含むことを特徴とする熱伝導シートの製造方法である。

<8> 前記重合性材料が、ラジカル重合性材料である前記<7>に記載の熱伝導シートの製造方法である。

<9> 前記重合性材料と、前記炭素繊維と、重合開始剤と、溶媒とを混合して得られる混合物にエネルギーを付与して前記重合開始剤を活性化することにより、前記炭素繊維の表面の少なくとも一部に前記重合性材料の硬化物からなる皮膜を形成し、前記絶縁被覆炭素繊維を得る工程を更に含む、前記<7>から<8>のいずれかに記載の熱伝導シートの製造方法である。

<10> 電子部品の発する熱を放熱するヒートスプレッダと、

前記ヒートスプレッダに配設され、前記ヒートスプレッダと前記電子部品との間に挟持される前記<1>から<6>のいずれかに記載の熱伝導シートとを有することを特徴とする放熱部材である。

<11> 電子部品と、

前記電子部品の発する熱を放熱するヒートスプレッダと、

前記ヒートスプレッダに配設され、前記ヒートスプレッダと前記電子部品との間に挟持される前記<1>から<6>のいずれかに記載の熱伝導シートとを有することを特徴とする半導体装置である。

<12> ヒートシンクを備え、

前記ヒートスプレッダと前記ヒートシンクとの間に前記<1>から<6>のいずれかに記載の熱伝導シートが挟持されている前記<11>に記載の半導体装置である。

【発明の効果】

【0008】

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、優れた熱伝導性と優れた絶縁性との両立ができる熱伝導シート、及びその製造方法、並びに前記熱伝導シートを用いた放熱部材及び半導体装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、本発明が適用された熱伝導シート、放熱部材及び半導体装置を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0010】

(熱伝導シート)

本発明の熱伝導シートは、バインダ樹脂と、絶縁被覆炭素繊維と、熱伝導性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。

【0011】

<バインダ樹脂>

前記バインダ樹脂としては、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、熱硬化性ポリマーなどが挙げられる。

【0012】

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。

【0013】

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preneゴム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、クロロprene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。

【0014】

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。

【0015】

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るが、液状シリコーンゲルの主剤と、硬化剤とを含有することが好ましい。そのようなシリコーン樹脂としては、例えば、付加反応型シリコーン樹脂、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、付加反応型シリコーン樹脂が特に好ましい。

【0016】

前記付加反応型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主剤、Si-H基を有するポリオルガノシロキサンを硬化剤とした、2液性の付加反応型シリコーン樹脂が好ましい。

【0017】

前記液状シリコーンゲルの主剤と、硬化剤との組合せにおいて、前記主剤と前記硬化剤との配合割合としては、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。

【0018】

前記バインダ樹脂の含有量としては、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、10体積%~40体積%が好ましく、15体積%~40体積%がより好ましく、20体積%~40体積%が特に好ましい。

本明細書において「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

【0019】

<絶縁被覆炭素繊維>

前記絶縁被覆炭素繊維は、炭素繊維と、前記炭素繊維の表面の少なくとも一部に皮膜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。

前記皮膜は、重合性材料の硬化物からなる。

【0020】

—炭素繊維—

10

20

30

40

50

前記炭素繊維としては、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、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維、PBO繊維を黒鉛化した炭素繊維、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）等で合成された炭素繊維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、PBO繊維を黒鉛化した炭素繊維、ピッチ系炭素繊維が特に好ましい。

【0021】

前記炭素繊維は、必要に応じて、前記皮膜との密着性を高めるために、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。

10

【0022】

前記炭素繊維の平均繊維長（平均長軸長さ）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、 $50\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ が好ましく、 $75\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ がより好ましく、 $90\mu\text{m}\sim 170\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0023】

前記炭素繊維の平均繊維径（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、 $4\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 14\mu\text{m}$ がより好ましい。

20

【0024】

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、 $9\sim 30$ 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。

【0025】

—重合性材料の硬化物—

前記重合性材料の硬化物は、重合性材料を硬化して得られる。言い換えれば、前記硬化物は、前記重合性材料の重合物でもある。

30

【0026】

前記重合性材料としては、重合性を有する有機材料であれば、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、重合性を有する有機化合物、重合性を有する樹脂などが挙げられる。

前記重合性材料が起こす重合としては、例えば、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などが挙げられる。これらの中でも、適用できる重合性材料、重合開始剤、溶剤の種類が多く、多様な硬化物が得られる点で、ラジカル重合が好ましい。

すなわち、前記重合性材料は、ラジカル重合性材料が好ましい。

【0027】

—ラジカル重合性材料—

前記ラジカル重合性材料としては、エネルギーを利用してラジカル重合する材料であれば、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、ラジカル重合性2重結合を有する化合物などが挙げられる。

40

【0028】

前記ラジカル重合性2重結合としては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。

【0029】

前記ラジカル重合性2重結合を有する化合物における前記ラジカル重合性2重結合の個数としては、耐熱性、及び耐溶剤性を含む皮膜強度の点から、2つ以上が好ましい。すな

50

わち、前記ラジカル重合性 2 重結合を有する化合物は、ラジカル重合性 2 重結合を 2 つ以上有する化合物を少なくとも 1 種以上含有することが好ましい。

【0030】

前記ラジカル重合性 2 重結合を 2 つ以上有する化合物としては、例えば、ジビニルベンセン、(メタ)アクリロイル基を 2 つ以上有する化合物などが挙げられる。

前記(メタ)アクリロイル基を 2 つ以上有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エトキシ化ビスフェノール A ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ここで、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基、及びメタアクリロイル基の総称であり、(メタ)アクリレートとは、アクリレート、及びメタアクリレートの総称である。

【0031】

前記ラジカル重合性材料は、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0032】

前記ラジカル重合性材料の分子量としては、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、50~500 が好ましい。

【0033】

前記硬化物及び前記皮膜における前記重合性材料に由来する構成単位の含有量としては、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、50 質量%以上が好ましく、90 質量%以上がより好ましい。

【0034】

前記絶縁被覆炭素繊維における前記皮膜の平均厚みとしては、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、高い絶縁性を実現する点から、50 nm 以上が好ましく、100 nm 以上がより好ましく、200 nm 以上が特に好ましい。前記平均厚みの上限値としては、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、例えば、前記平均厚みとしては、1,000 nm 以下が好ましく、500 nm 以下がより好ましい。

前記平均厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により求めることができる。

【0035】

前記熱伝導シートにおいて、前記絶縁被覆炭素繊維は、その長手方向の端部において、前記皮膜が存在していなくてもよい。特に、前記熱伝導シートは、ブロック状の成型体をスライスして作製される場合もあることから、前記熱伝導シートの表面においては、前記絶縁被覆炭素繊維は、その長手方向の端部において、前記皮膜が存在していなくてもよい。

【0036】

前記絶縁被覆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、2 体積%~20 体積%が好ましく、10 体積%~20 体積%がより好ましい。前記含有量が、2 体積%未満であると、前記熱伝導シートの熱特性(特に熱伝導性)が不十分となることがあり、20 体積%を超えると、前記熱伝導シートの絶縁性が不十分となることがある。

【0037】

前記絶縁被覆炭素繊維と、前記バインダ樹脂との質量比（絶縁被覆炭素繊維／バインダ樹脂）は、1.30未満であり、0.10以上1.30未満が好ましく、0.30以上1.30未満がより好ましく、0.50以上1.30未満が更に好ましく、0.60以上1.20以下が特に好ましい。前記質量比が、1.30以上であると、前記熱伝導シートの絶縁性が不十分となる。

なお、前記熱伝導シートは、前記絶縁被覆炭素繊維を含有する。すなわち、前記絶縁被覆炭素繊維と、前記バインダ樹脂との質量比（絶縁被覆炭素繊維／バインダ樹脂）の下限値が0.00ではない（前記質量比が0.00超である）ことは、当然である。

【0038】

前記絶縁被覆炭素繊維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、例えば、後述する絶縁被覆炭素繊維作製工程などが挙げられる。

【0039】

<熱伝導性フィラー>

前記熱伝導性フィラーとしては、前記絶縁被覆炭素繊維以外の熱伝導性フィラーであれば、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、無機物フィラーなどが挙げられる。

【0040】

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、前記絶縁被覆炭素繊維及び前記炭素繊維とは異なる。

【0041】

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、酸化アルミニウム（アルミナ）、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、酸化アルミニウム、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、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化亜鉛が特に好ましい。

【0042】

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、熱伝導シートの柔軟性が向上する。

【0043】

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 μm ～10 μm が好ましく、1 μm ～5 μm がより好ましく、3 μm ～5 μm が特に好ましい。前記平均粒径が、1 μm 未満であると、粘度が大きくなり、混合しにくくなることがあり、10 μm を超えると、前記熱伝導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 μm ～6.0 μm が好ましく、0.3 μm ～2.0 μm がより好ましく、0.5 μm ～1.5 μm が特に好ましい。前記平均粒径が、0.3 μm 未満であると、粘度が大きくなり、混合しにくくなることがあり、6.0 μm を超えると、前記熱伝導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。

【0044】

前記熱伝導性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、45体積%～75体積%が好ましく、48体積%～75体積%がより好ましく、48体積%～70体積%が特に好ましい。前記含有量が、45体積%未満であると、前記熱伝導シートの熱抵抗が大きくなることがあり、75体積%を超えると、前記熱伝導シートの柔軟性が低下することがある。

【0045】

<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。

10

【0046】

前記熱伝導シートの平均厚みとしては、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、0.05mm～5.00mmが好ましく、0.07mm～4.00mmがより好ましく、0.10mm～3.00mmが特に好ましい。

【0047】

前記熱伝導シートの表面は、突出した前記絶縁被覆炭素繊維による凸形状を追従するように、前記熱伝導シートから滲み出した滲出成分で覆われていることが好ましい。

前記熱伝導シートの表面をこのようにする方法は、例えば、後述する表面被覆工程により行うことができる。

【0048】

前記熱伝導シートは、使用される半導体素子周辺の電子回路の短絡防止の点から、1,000Vの印加電圧における体積抵抗率が、 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。前記体積抵抗率は、例えば、JIS K-6911に準じて測定される。

前記体積抵抗率の上限値としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記体積抵抗率は、 $1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が挙げられる。

20

【0049】

前記熱伝導シートは、電子部品及びヒートシンクに対する密着性の点から、荷重0.5kgf/cm²における圧縮率が、3%以上であることが好ましく、5%以上がより好ましい。

前記熱伝導シートの圧縮率の上限値としては、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、前記熱伝導シートの圧縮率は、30%以下が好ましい。

30

【0050】

(熱伝導シートの製造方法)

本発明の熱伝導シートの製造方法は、成型体作製工程と、成型体シート作製工程とを少なくとも含み、好ましく絶縁被覆炭素繊維作製工程と、表面被覆工程とを含み、更に必要に応じて、その他の工程を含む。

前記熱伝導シートの製造方法は、本発明の前記熱伝導シートを製造する方法である。

【0051】

<成型体作製工程>

前記成型体作製工程としては、バインダ樹脂、絶縁被覆炭素繊維、及び熱伝導性フィラーを含有する熱伝導性樹脂組成物を所定の形状に成型して硬化することにより、前記熱伝導性樹脂組成物の成型体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。

40

【0052】

—熱伝導性樹脂組成物—

前記熱伝導性樹脂組成物は、バインダ樹脂と、絶縁被覆炭素繊維と、熱伝導性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。

前記バインダ樹脂としては、前記熱伝導シートの説明において例示した前記バインダ樹脂が挙げられる。

前記絶縁被覆炭素繊維としては、前記熱伝導シートの説明において例示した前記絶縁被

50

覆炭素繊維が挙げられる。

前記熱伝導性フィラーとしては、前記熱伝導シートの説明において例示した前記熱伝導性フィラーが挙げられる。

【0053】

前記成型体作製工程において、前記熱伝導性樹脂組成物を所定の形状に成型する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、押出し成型法、金型成型法などが挙げられる。

【0054】

前記成型体作製工程は、中空状の型内に、前記熱伝導性樹脂組成物を充填し、前記熱伝導性樹脂組成物を熱硬化することにより行われることが、得られる前記熱伝導シートにおいて前記絶縁被覆炭素繊維をランダムに配向できる点で、好ましい。

得られる前記熱伝導シートにおいては、前記絶縁被覆炭素繊維がランダムに配向していることにより、前記絶縁被覆炭素繊維同士の交絡が増えるため、前記絶縁被覆炭素繊維が、一定方向に配向している場合よりも、熱伝導率が大きくなる。また、前記絶縁被覆炭素繊維がランダムに配向していることにより、前記絶縁被覆炭素繊維同士の交絡に加え、前記熱伝導性フィラー（例えば、無機物フィラー）との接点も増えるため、前記絶縁被覆炭素繊維が、一定方向に配向している場合よりも、更に熱伝導率が大きくなる。

【0055】

前記押出し成型法、及び前記金型成型法としては、特に制限されず、公知の各種押出し成型法、及び金型成型法の中から、前記熱伝導性樹脂組成物の粘度や、得られる熱伝導シートに要求される特性等に応じて適宜採用することができる。

【0056】

前記押出し成型法において、前記熱伝導性樹脂組成物をダイより押し出す際、あるいは前記金型成型法において、前記熱伝導性樹脂組成物を金型へ圧入する際、例えば、前記バインダ樹脂が流動し、その流動方向に沿って一部の前記絶縁被覆炭素繊維が配向するが、多くは配向がランダムになっている。

【0057】

なお、ダイの先端にスリットを取り付けた場合、押し出された成型体ブロックの幅方向に対して中央部は、絶縁被覆炭素繊維が配向しやすい傾向がある。その一方、成型体ブロックの幅方向に対して周辺部は、スリット壁の影響を受けて絶縁被覆炭素繊維がランダムに配向されやすい。

【0058】

成型体（ブロック状の成型体）の大きさ及び形状は、求められる熱伝導シートの大きさに応じて決めることができる。例えば、断面の縦の大きさが0.5cm～15cmで横の大きさが0.5cm～15cmの直方体が挙げられる。直方体の長さは必要に応じて決定すればよい。

【0059】

前記成型体作製工程における前記熱伝導性樹脂組成物の硬化は熱硬化であることが好ましい。前記熱硬化における硬化温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記バインダ樹脂が、液状シリコーンゲルの主剤と、硬化剤とを含有する場合、60℃～120℃が好ましい。前記熱硬化における硬化時間としては、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、0.5時間～10時間などが挙げられる。

【0060】

<成型体シート作製工程>

前記成型体シート作製工程としては、前記成型体をシート状に切断し、成型体シート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、例えば、スライス装置により行うことができる。

【0061】

前記成型体シート作製工程においては、前記成型体をシート状に切断して、成型体シ

10

20

30

40

50

トを得る。得られる前記成型体シートの表面においては、前記絶縁被覆炭素繊維が突出している。これは、前記成型体をスライス装置等によりシート状に切断する際に、前記バインダ樹脂の硬化成分と、前記絶縁被覆炭素繊維との硬度差により、前記バインダ樹脂の硬化成分がスライス装置等の切断部材に引っ張られて伸長し、前記成型体シート表面において、前記絶縁被覆炭素繊維表面から前記バインダ樹脂の硬化成分が除去されるためと考えられる。

【0062】

前記スライス装置としては、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、超音波カッター、かんな（鉋）などが挙げられる。前記成型体の切断方向としては、成型方法が押出し成型法である場合には、押出し方向に配向しているものもあるため

10

【0063】

前記成型体シートの平均厚みとしては、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、0.06mm～5.01mmが好ましく、0.08mm～4.01mmがより好ましく、0.11mm～3.01mmが特に好ましい。

【0064】

<表面被覆工程>

前記表面被覆工程としては、前記成型体シートの表面を、突出した前記絶縁被覆炭素繊維による凸形状を追従するように、前記成型体シートから滲み出した滲出成分により覆う工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、プレス処理、成型体シート放置処理などが挙げられる。

20

ここで、「滲出成分」とは、前記熱伝導性樹脂組成物に含まれるが、硬化に寄与しなかった成分であって、非硬化性成分、及びバインダ樹脂のうちの硬化しなかった成分などを意味する。

【0065】

ープレス処理ー

前記プレス処理としては、前記成型体シートをプレスして、前記成型体シートの表面を、突出した前記絶縁被覆炭素繊維による凸形状を追従するように、前記成型体シートから滲み出した滲出成分により覆う処理であれば、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。

30

【0066】

前記プレスは、例えば、平盤と表面が平坦なプレスヘッドとからなる一对のプレス装置を使用して行うことができる。また、ピンチロールを使用して行ってもよい。

【0067】

前記プレスの際の圧力としては、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、低すぎるとプレスをしない場合と熱抵抗が変わらない傾向があり、高すぎるとシートが延伸する傾向があるので、0.1MPa～100MPaが好ましく、0.5MPa～95MPaがより好ましい。

【0068】

前記プレスの時間としては、特に制限はなく、バインダ樹脂の成分、プレス圧力、シート面積、滲出成分の滲み出し量等に応じて、適宜選択することができる。

40

【0069】

前記プレス処理においては、滲出成分の滲み出し、前記成型体シート表面の被覆の効果をより促進させるために、ヒータを内蔵したプレスヘッドを用いて、加熱しながら行ってもよい。このような効果を高めるため、加熱温度はバインダ樹脂のガラス転移温度以上で行うことが好ましい。これにより、プレス時間を短縮することができる。

【0070】

前記プレス処理においては、前記成型体シートをプレスすることにより、前記成型体シートより滲出成分を滲み出させ、前記滲出成分によって表面を被覆する。したがって、得

50

られる熱伝導シートは、電子部品やヒートスプレッダの表面に対する追従性、密着性が向上し、熱抵抗を低減させることができる。また、前記滲出成分による被覆が熱伝導シート表面の絶縁被覆炭素繊維の形状を反映する程度の厚みである場合には、熱抵抗の上昇を回避できる。

【0071】

なお、成型体シートは、プレスされることにより厚み方向に圧縮され、絶縁被覆炭素繊維及び熱伝導性フィラー同士の接触の頻度を増大させることができる。これにより、熱伝導シートの熱抵抗を低減させることが可能となる。

【0072】

前記プレス処理は、前記成型体シートを所定の厚みに圧縮するためのスペーサを用いて行われることが好ましい。即ち、熱伝導シートは、例えば、プレスヘッドと対峙する載置面にスペーサを配置して成型体シートがプレスされることにより、スペーサの高さに応じた所定のシート厚に形成することができる。

【0073】

－成型体シート放置処理－

前記成型体シート放置処理としては、前記成型体シートを放置して、前記成型体シートの表面を、前記成型体シートから滲み出した滲出成分により覆う処理であれば、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。

【0074】

成型体シートより滲み出たバインダ樹脂の滲出成分によって、成型体シートの表面及び成型体シート表面より露出する前記絶縁被覆炭素繊維を被覆する処理は、前記プレス処理に代え、前記成型体シート放置処理であってもよい。この場合も、プレス処理と同様に、得られる熱伝導シートは、電子部品やヒートスプレッダの表面に対する追従性、密着性が向上し、熱抵抗を低減させることができる。また、前記滲出成分による被覆が熱伝導シート表面の絶縁被覆炭素繊維の形状を反映する程度の厚みである場合には、熱抵抗の上昇を回避できる。

【0075】

前記放置の時間としては、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。

【0076】

<絶縁被覆炭素繊維作製工程>

前記絶縁被覆炭素繊維作製工程は、混合物にエネルギーを付与して重合開始剤を活性化することにより、炭素繊維の表面の少なくとも一部に重合性材料の硬化物からなる皮膜を形成し、前記絶縁被覆炭素繊維を得る工程である。

【0077】

前記混合物は、前記重合性材料と、前記炭素繊維と、前記重合開始剤と、溶媒とを混合して得られる。

【0078】

前記混合物にエネルギーを付与する際、前記混合物は攪拌されていることが好ましい。

【0079】

前記混合物に、前記エネルギーを付与して前記重合開始剤を活性化することによって、炭素繊維同士の凝集を招くことなく、所望の厚みを有する絶縁性の皮膜を炭素繊維上に形成することができる。そして、得られた絶縁被覆炭素繊維は、従来の皮膜に比べて絶縁性に優れた皮膜を形成できる結果、高い熱伝導性は維持しつつ、絶縁性が大きく向上したものとなる。

【0080】

－重合開始剤－

前記重合開始剤としては、前記エネルギーが付与されることにより活性種を発生し、前記重合性材料を重合させることができれば、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。

前記重合性材料がラジカル重合性材料である場合、前記重合開始剤としては、例えば、

10

20

30

40

50

アゾ化合物、有機過酸化物等の熱重合開始剤、アルキルフェノン型、アシルフォスフィンオキサイド型等の紫外線重合開始剤などが挙げられる。

前記エネルギーとしては、熱エネルギー、光エネルギーなどが挙げられる。

【0081】

すなわち、前記エネルギーとして熱エネルギーを用いる際は、例えば、前記混合物を、前記熱重合開始剤の熱分解温度以上に加熱することで、前記熱重合開始剤を活性化させ、前記重合性材料の重合を行う。前記熱エネルギーは、例えば、熱伝導による伝熱で前記混合物に付与される。

また、前記エネルギーとして光エネルギーを用いる際は、例えば、前記混合物に紫外線を照射することで、前記紫外線重合開始剤を活性化させ、前記重合性材料の重合を行う。

10

【0082】

—溶媒—

前記溶媒としては、有機溶媒、水などが挙げられる。

前記有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ジエチルエーテル、ポリエーテル（グライム）、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、キシレン、トルエン、ベンゼン、ジメチルスルホキシド、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノールなどが挙げられる。

これらの中でも、前記ラジカル重合性材料として、ジビニルベンゼンを用いた場合には、エタノール又はエタノールとイソプロピルアルコールとの混合物を用いることが好ましく、前記ラジカル重合性材料として、（メタ）アクリロイル基を2つ以上有する化合物を用いた場合には、エタノール又はエタノールとトルエンとの混合物を用いることが好ましい。

20

【0083】

—脱気—

前記絶縁被覆炭素繊維を作製する際には、前記混合物に対して、脱気を行ってもよい。これは、前記炭素繊維の表面濡れ性を促進するためである。前記脱気の方法については、特に限定はされず、例えば減圧や超音波を用いて行う方法等が挙げられる。

【0084】

—イナータ化—

30

前記絶縁被覆炭素繊維を作製する際には、イナータ化を行ってもよい。

前記イナータ化とは、酸素濃度を低下させる処理を意味する。

これは、後述する重合反応が酸素により阻害されることを防ぐためである。前記イナータ化の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記混合物を攪拌しながら窒素等の不活性ガスをバブリングにより供給する方法、容器内を減圧と窒素パージとにより窒素置換する方法などが挙げられる。

【0085】

—重合反応—

前記絶縁被覆炭素繊維を作製する際には、例えば、前記混合物を攪拌しながらエネルギーを付与して、前記炭素繊維の少なくとも一部に、前記重合性材料の硬化物からなる皮膜を形成する。

40

【0086】

前記エネルギーが熱エネルギーの場合、重合時の前記混合物の温度は0℃～200℃であることが好ましく、25℃～150℃であることがより好ましく、50℃～100℃であることが特に好ましい。これは前記皮膜の形成を確実に行うことができ、高い絶縁性を有する前記絶縁被覆炭素繊維を得ることができるためである。

【0087】

前記絶縁被覆炭素繊維作製工程においては、前記重合反応後に、室温まで降温（除冷）することが好ましい。これは、溶媒の温度を下げて、溶媒中に微量に溶解した重合物を前記皮膜として析出させるためである。除冷の方法については、特に限定はされず、例えば

50

、温度管理しながら反応容器を冷却槽に浸す方法が挙げられる。

【0088】

前記絶縁被覆炭素繊維作製工程においては、例えば、重合反応前は、溶媒中に炭素繊維や重合性材料（モノマー）が攪拌下、分散・溶解された状態で存在する。エネルギー付与後、モノマーは溶液中で重合し、溶媒中での析出臨界鎖長まで重合した後に炭素繊維を析出のきっかけ（核）として、その表面にポリマーが析出する。その際、形成されたポリマーは全体として捉えた場合、溶媒に不溶であるか、溶解したとしてもごく僅かである。この析出したポリマーに重合性基が残る場合には、モノマーの反応が期待され、またさらに析出が起こり、物理的・化学的な積層が期待される。その後、除冷を行うことで、反応槽の温度が下がるとともに、溶媒に対する溶解度が低下する結果、溶媒中に微量に溶解した

10

ポリマーについても、ポリマー膜厚への寄与が想定され、寄与を緩やかとすることで合一の懸念を低下できる。そして、前記絶縁被覆炭素繊維作製工程では、ランダムな相分離による包埋となるエマルジョン重合に比べ、炭素繊維表面への選択性が高く均一な皮膜を形成することが可能となる。そして、形成された絶縁皮膜は、従来の絶縁被覆に比べて高い絶縁性を有する。

上記重合反応は、炭素繊維に重合物（硬化物）からなる絶縁皮膜を析出させる反応であり、析出重合に近い反応である。ただし、静電的な引力・吸着や、モノマー、開始剤成分の吸収、表面官能基による結合に主因した機構でない点で、通常の析出重合とは異なるものである。

【0089】

20

また、前記絶縁被覆炭素繊維作製工程では、前記除冷の後、得られた絶縁被覆炭素繊維を沈降させることができる。

得られた絶縁被覆炭素繊維を沈降させることで、溶媒との分離を行うことが容易となる。なお、沈降は、除冷後、反応容器を一定時間静置することで行うことができる。

【0090】

（放熱部材）

本発明の放熱部材は、ヒートスプレッダと、熱伝導シートとを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の部材を有する。

【0091】

（半導体装置）

30

本発明の半導体装置は、電子部品と、ヒートスプレッダと、熱伝導シートとを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の部材を有する。

【0092】

前記電子部品としては、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。

【0093】

前記ヒートスプレッダは、前記電子部品の発する熱を放熱する部材であれば、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。

【0094】

前記熱伝導シートは、本発明の前記熱伝導シートであり、前記ヒートスプレッダに配設され、前記ヒートスプレッダと前記電子部品との間に挟持される。

40

【0095】

本発明の半導体装置の一例を図を用いて説明する。

【0096】

図1は、本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。本発明の熱伝導シート1は、半導体素子等の電子部品3の発する熱を放熱するものであり、図1に示すように、ヒートスプレッダ2の電子部品3と対峙する主面2aに固定され、電子部品3と、ヒートスプレッダ2との間に挟持されるものである。また、熱伝導シート1は、ヒートスプレッダ2とヒートシンク5との間に挟持される。そして、熱伝導シート1は、ヒートスプレッダ2とともに、電子部品3の熱を放熱する放熱部材を構成する。

50

【0097】

ヒートスプレッダ2は、例えば方形板状に形成され、電子部品3と対峙する主面2aと、主面2aの外周に沿って立設された側壁2bとを有する。ヒートスプレッダ2は、側壁2bに囲まれた主面2aに熱伝導シート1が設けられ、また主面2aと反対側の他面2cに熱伝導シート1を介してヒートシンク5が設けられる。ヒートスプレッダ2は、高い熱伝導率を有するほど、熱抵抗が減少し、効率よく半導体素子等の電子部品3の熱を吸熱することから、例えば、熱伝導性の良い銅やアルミニウムを用いて形成することができる。

【0098】

電子部品3は、例えばBGA等の半導体素子であり、配線基板6へ実装される。またヒートスプレッダ2も、側壁2bの先端面が配線基板6に実装され、これにより側壁2bによって所定の距離を隔てて電子部品3を囲んでいる。

10

【0099】

そして、ヒートスプレッダ2の主面2aに、熱伝導シート1が接着されることにより、電子部品3の発する熱を吸収し、ヒートシンク5より放熱する放熱部材が形成される。ヒートスプレッダ2と熱伝導シート1との接着は、熱伝導シート1自身の粘着力によって行うことができるが、適宜、接着剤を用いてもよい。接着剤としては、熱伝導シート1のヒートスプレッダ2への接着と熱伝導を担う公知の放熱性樹脂、あるいは放熱性の接着フィルムを用いることができる。

【実施例】

【0100】

次いで、本発明の実施例について説明する。本実施例では、熱伝導シートのサンプルを作製し、各サンプルについて、各種評価を行った。

20

なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0101】

(製造例1)

<絶縁被覆炭素繊維の作製>

ガラス容器に、平均繊維径9 μ m、平均繊維長100 μ mのピッチ系炭素繊維（商品名XN-100-10M：日本グラファイトファイバー（株）製）を100g、エタノール450gを投入し、攪拌翼にて混合してスラリー液を得た。流量160mL/minで窒素をスラリー液に加えてイナート化を行いながら、スラリーにジビニルベンゼン（93%ジビニルベンゼン、和光純薬工業（株）製）25gを加えた。

30

ジビニルベンゼンを加えた10分後に、予め50gのエタノールに溶解させておいた0.500gの重合開始剤（商品名V-65、油性アゾ重合開始剤、和光純薬工業（株）製）をスラリー液に投入した。投入後、5分間攪拌した後に、窒素によるイナート化を停止させた。

その後、攪拌しながら昇温を開始し70℃で温度を保持し、40℃まで降温した。尚、昇温開始から降温開始までを反応時間とした。降温後、15分間静置し、スラリー液中に分散している固形分を沈降させた。沈降後、デカンテーションにて上澄みを除去し、再度溶媒を750g加えて15分間攪拌して固形分を洗浄した。

洗浄後、吸引濾過にて固形分を回収し、回収した固形分を、100℃にて6時間乾燥することで、絶縁被覆炭素繊維を得た。

40

【0102】

(製造例2～8)

<絶縁被覆炭素繊維の作製>

製造例1において、配合を表2-1及び表2-2のように変更した以外は、製造例1と同様にして、絶縁被覆炭素繊維を得た。

【0103】

(比較製造例1)

<絶縁被覆炭素繊維の作製>

ポリエチレン製容器に、平均繊維径9 μ m、平均繊維長100 μ mのピッチ系炭素繊維

50

(商品名 X N - 1 0 0 - 1 0 M : 日本グラファイトファイバー (株) 製) を 1 0 0 g、テトラエトキシシラン (T E O S) 2 0 0 g、エタノール 9 0 0 g を投入し、攪拌翼にて混合した。

その後、5 0 °C まで加温しながら、反応開始剤 (1 0 % アンモニア水) 1 7 6 g を 5 分かけて投入した。溶媒の投入が完了した時点を 0 分として、3 時間攪拌を行った。

攪拌終了後、降温させ、吸引濾過して固形分を回収し、固形分を水とエタノールを用いて洗浄し、再度吸引濾過を行い、固形分を回収した。

回収した固形分を 1 0 0 °C にて 2 時間乾燥後、更に 2 0 0 °C で 8 時間焼成を行うことで、絶縁被覆炭素繊維を得た。

【0104】

10

(評価)

製造例 1 ~ 8、及び比較製造例 1 で得られた絶縁被覆炭素繊維について、以下の評価を行った。また、抵抗については、絶縁被覆をしていない以下の炭素繊維の評価も行った。評価結果を表 2 - 1 及び表 2 - 2 に示す。

比較試料 1 :

平均繊維径 9 μm 、平均繊維長 1 0 0 μm のピッチ系炭素繊維 (商品名 X N - 1 0 0 - 1 0 M : 日本グラファイトファイバー (株) 製)

比較試料 2 :

平均繊維径 9 μm 、平均繊維長 1 2 0 μm のピッチ系炭素繊維 (商品名 X N - 1 0 0 - 1 2 M : 日本グラファイトファイバー (株) 製)

20

比較試料 3 :

平均繊維径 9 μm 、平均繊維長 1 5 0 μm のピッチ系炭素繊維 (商品名 X N - 1 0 0 - 1 5 M : 日本グラファイトファイバー (株) 製)

【0105】

(1) 回収率

絶縁被覆炭素繊維の各サンプルについて、その質量を測定した後、用いた炭素繊維の質量で除することで回収率の算出を行った。算出された回収率については、大きいほど被覆の量が大きなことがわかる。

【0106】

(2) 被覆の膜厚

30

絶縁被覆炭素繊維の各サンプルについて、収束イオンビーム (F I B) を用いて切断した後、透過型電子顕微鏡 (T E M) を用いて、断面を観察して、被覆の平均膜厚を測長した。

【0107】

(3) 被覆炭素繊維の抵抗

絶縁被覆炭素繊維の各サンプルを、充填密度が 0 . 7 5 0 g / c m ³ となるように筒状の容器 (直径 : 9 m m、長さ : 1 5 m m) へ投入した後、高抵抗測定装置を用いて、二端子法で、印加電圧を変化させた場合の抵抗の測定を行った。ただし、絶縁被覆を行っていない炭素繊維については、低抵抗測定装置を用いて四端子法で、印加電圧が最大 1 0 V の範囲で抵抗の測定を行った。

40

また、抵抗値が極めて高く、測定範囲 (表 1 を参照) を超えたサンプルについては、表 2 - 1 及び表 2 - 2 の中で、「O v e r R a n g e」と示している。

高抵抗測定装置を用いた場合の測定可能範囲は、以下のとおりである。

【0108】

【表 1】

		測定可能範囲
抵抗 (Ω)	測定電圧 1V	1.0×10^3 以上 1.0×10^{11} 未満
	測定電圧 10V	1.0×10^3 以上 1.0×10^{11} 未満
	測定電圧 50V	1.0×10^6 以上 1.0×10^{12} 未満
	測定電圧 100V	1.0×10^6 以上 1.0×10^{12} 未満
	測定電圧 250V	1.0×10^6 以上 1.0×10^{12} 未満
	測定電圧 500V	1.0×10^7 以上 1.0×10^{13} 未満
	測定電圧 1000V	1.0×10^8 以上 1.0×10^{15} 未満

【0 1 0 9】

【表 2 - 1】

			製造例					比較 製造例	比較試料		
			1	2	3	4	5	1	1	2	3
配合 (g)	炭素 繊維	XN-100-10M	100					100	XN-100 -10M	XN-100 -12M	XN-100 -15M
		XN-100-12M		100		100	100				
		XN-100-15M			100						
	モノマー	ジビニルベンゼン	25	25	25	15					
		ダイエチレング					18.75				
		TEOS						200			
	開始剤	V-65	0.500	0.500	0.500	0.400	0.375				
		10%NH ₃ 水溶液						176			
	溶媒	エタノール	500	500	500	500	500	900			
反応条件			温度 (°C)	70	70	70	70	50	—	—	—
			時間 (hr)	4	4	4	4	4	—	—	—
評価		回収率	107%	108%	107%	105%	109%	107%	—	—	—
		TEM膜厚 (N=2 Ave.)	213nm	261nm	253nm	120nm	300nm	70nm	—	—	—
		凝集	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
		抵抗 Ω	10V	OverRange					1.03E-10	3.98E-01	5.70E-02
		100V	OverRange					7.31E-09	—		
		500V	OverRange					1.65E-09	—		
		1000V	6.08E-13	2.74E-14	1.33E-12	2.70E-12	1.10E-14	6.02E-08	—		

【0 1 1 0】

【表 2 - 2】

			製造例 6	製造例 7	製造例 8
配合 (g)	炭素 繊維	XN100-10M			
		XN100-12M	100	100	100
		XN100-15M			
	モノマー	ジビニルベンゼン	25	25	25
		ダイエチレング			
		TEOS			
	開始剤	V-65	0.5	0.5	0.5
		10%NH3水溶液			
溶媒	エタノール	500	500	500	
反応条件		温度 (°C)	70	70	70
		時間 (hr)	4.5	5	5.5
評価	回収率		108%	109%	108%
	TEM膜厚 (nm)		302	325	396
	凝集		なし	なし	なし
	抵抗 Ω	10V	Over Range		
		100V	Over Range		
		500V	Over Range		
		1000V	3.03E+13	4.62E+13	3.61E+14

【0 1 1 1】

表 2-1 及び表 2-2 中、「E」は、「10 のべき乗」を表す。すなわち、「1E+3」は「1000」を表し、「1E-1」は、「0.1」を表す。表 4-1～表 4-5 においても同様である。

【0112】

XN-100-10M：平均繊維径 9 μm、平均繊維長 100 μm のピッチ系炭素繊維、日本グラファイトファイバー（株）

XN-100-12M：平均繊維径 9 μm、平均繊維長 120 μm のピッチ系炭素繊維、日本グラファイトファイバー（株）

XN-100-15M：平均繊維径 9 μm、平均繊維長 150 μm のピッチ系炭素繊維、日本グラファイトファイバー（株）

ライトエステル EG：エチレングリコールジメタクリレート、共栄社化学株式会社

【0113】

（実施例 1）

以下の配合で混合し、シリコーン樹脂組成物（熱伝導性樹脂組成物）を調製した。

ー配合ー

ー配合物 1（合計 100 体積％）ー

・製造例 1 の絶縁被覆炭素繊維 12.43 体積％

・アルミナ 54.23 体積％

（商品名：DAW03、平均粒子径 4 μm、デンカ(株)）

・シリコーン樹脂 33.34 体積％

【0114】

なお、シリコーン樹脂は、以下のとおりである。

ーシリコーン樹脂ー

・シリコーン樹脂 A 55 質量％

（商品名：527（A）、東レ・ダウコーニング(株)）

・シリコーン樹脂 B 45 質量％

（商品名：527（B）、東レ・ダウコーニング(株)）

【0115】

得られたシリコーン樹脂組成物を、内壁に剥離処理した PET フィルムを貼った直方体状の金型（42 mm×42 mm）の中に押し出してシリコーン成型体を成型した。得られたシリコーン成型体をオーブンにて 100℃で 6 時間硬化してシリコーン硬化物とした。

【0116】

得られたシリコーン硬化物を、オーブンにて 100℃、1 時間加熱した後、超音波カッターで切断し、厚み 2.05 mm の成型体シートを得た。超音波カッターのスライス速度は、毎秒 50 mm とした。また、超音波カッターに付与する超音波振動は、発振周波数を 20.5 kHz とし、振幅を 60 μm とした。

【0117】

得られた成型体シートを剥離処理をした PET フィルムで挟んだ後、厚み 1.98 mm のスペーサを入れてプレスすることにより、厚み 2.00 mm の熱伝導シートサンプルを得た。プレス条件は、50℃、0.5 MPa 設定で、3 min とした。スライス直後の表面に見えるフィラーはバインダで被覆されていないが、プレスによってフィラーがシートに押し付けられ、シート内に没入することでバインダ成分が表面に出てくるのでシート表面のフィラー形状を反映してバインダで被覆されている。プレス後にシートと接触していた剥離 PET 面にはバインダ成分が確認できる。

【0118】

<評価>

以下の評価を行った。結果を表 4-1 に示した。

【0119】

<<熱特性（有効熱伝導率、熱抵抗、圧縮率）>>

熱特性の測定は、ASTM-D5470 に準拠した熱抵抗測定装置（デクセリアルズ（

10

20

30

40

50

株)製)を用いて行った。

なお、有効熱伝導率は、厚み方向の熱伝導率である。

また、各特性は、荷重 0.5 kgf/cm^2 をかけて測定した。

【0120】

<<電気特性(体積抵抗率、絶縁破壊電圧)>>

－体積抵抗率－

抵抗測定器((株)三菱化学アナリティック製ハイレスタUX)を用いて、印加電圧を変化させた場合の体積抵抗率を測定した。

抵抗値が極めて高く、測定範囲(表1を参照)を超えたサンプルについては、表4-1～表4-5の中で、「Over Range」又は「O. R.」と示し、抵抗値が極めて低く、測定範囲(表1を参照)を下回ったサンプルについては、表4-3の中で、「Under Range」と示している。

なお、体積抵抗の測定範囲は抵抗値の測定範囲に依拠するため、表1中の測定範囲の単位は Ω である。

【0121】

－絶縁破壊電圧－

絶縁破壊電圧は、超高電圧耐圧試験器((株)計測技術研究所製、7473)を用いて、昇圧速度 0.05 kV/秒 、室温で測定した。絶縁破壊が生じた時点の電圧を絶縁破壊電圧(kV 又は kV/mm)とした

【0122】

(実施例2～10、比較例1～6)

実施例1において、配合物の配合を、表3-1又は表3-2、及び表4-1～表4-3に記載の通りに変更した以外は、実施例1と同様にして熱伝導シートを作製した。

得られた熱伝導シートについて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表4-1～表4-3に示した。

【0123】

(実施例11～19)

実施例1において、配合物の配合及びシート厚みを、表3-3、及び表4-4～表4-5に記載の通りに変更した以外は、実施例1と同様にして熱伝導シートを作製した。

得られた熱伝導シートについて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表4-4～表4-5に示した。

【0124】

【表3-1】

シリコーン樹脂		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
527 (A)	質量%	55	55	0	0	0	0	0	55	0	0
527 (B)		45	45	0	0	0	0	0	45	0	0
CY52-276 (A)		0	0	55	55	55	55	55	0	55	55
CY52-276 (B)		0	0	45	45	45	45	45	0	45	45

【0125】

【表3-2】

シリコーン樹脂		比較例					
		1	2	3	4	5	6
527 (A)	質量%	56	57	57	50	59	56
527 (B)		44	43	43	50	41	44
CY52-276 (A)		0	0	0	0	0	0
CY52-276 (B)		0	0	0	0	0	0

【0126】

10

20

30

40

【表 3 - 3】

シリコン樹脂		実施例								
		11	12	13	14	15	16	17	18	19
527 (A)	質量%	55	55	55	55	55	55	55	55	55
527 (B)		45	45	45	45	45	45	45	45	45

【0 1 2 7】

5 2 7 (A) : シリコン樹脂、東レ・ダウコーニング (株)

5 2 7 (B) : シリコン樹脂、東レ・ダウコーニング (株)

C Y 5 2 - 2 7 6 (A) : シリコン樹脂、東レ・ダウコーニング (株)

C Y 5 2 - 2 7 6 (B) : シリコン樹脂、東レ・ダウコーニング (株)

10

【0 1 2 8】

【表 4 - 1】

			実施例				
			1	2	3	4	5
配合比 (体積%)	炭素繊維	製造例 1	12.43				
		製造例 2		12.43	10.06	13.18	13.82
		製造例 3					
		製造例 4					
		製造例 5					
		比較製造例 1					
		XN-100-10M					
		XN-100-12M					
	XN-100-15M						
	アルミナ	DAW03	54.23	54.23	37.62	26.00	25.84
	窒化アルミ	H1					
		JC			25.32	33.16	33.13
	シリコン樹脂		33.34	33.34	26.99	27.67	27.20
	合計 (体積%)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
熱伝導性フィラー含有量 (体積%)			54.23	54.23	62.94	59.16	58.97
炭素繊維 (C)-シリコン樹脂 (S) 比率		C/S (質量比)	0.85	0.85	0.85	1.09	1.16
熱特性	有効熱伝導率	[W/mK]	8.96	9.90	9.91	11.93	12.80
	熱抵抗	[℃・cm ² /W]	1.99	1.82	1.78	1.49	1.42
	圧縮率	[%]	10.73	10.09	11.66	10.84	9.05
電気特性	体積抵抗率 [(Ω・cm)]	1V	Over Range				
		10V	Over Range				
		50V	Over Range				
		100V	Over Range				
		250V	Over Range				
		500V	0. R.	6.51E+12	Over Range		
		1000V	2.94E+13	1.1E+13	3.32E+13	3.73E+13	9.48E+12
	絶縁破壊電圧	[kV]	1.93	1.84	2.24	2.13	1.90
		[kV/mm]	0.97	0.92	1.12	1.07	0.95

20

30

40

【0 1 2 9】

【表 4 - 2】

			実施例				
			6	7	8	9	10
配合比 (体積%)	炭素繊維	製造例 1					
		製造例 2	8.57	6.82	12.76		
		製造例 3					
		製造例 4	13.34			8.57	
		製造例 5					8.57
		比較製造例 1					
		XN-100-10M					
		XN-100-12M					
	XN-100-15M						
	アルミナ	DAW03	30.43	31.30	53.01	30.43	30.43
	窒化アルミ	H1					
		JC	35.12	36.12		35.12	35.12
	シリコン樹脂		25.88	25.76	34.23	25.88	25.88
	合計 (体積%)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
熱伝導性フィラー含有量 (体積%)		65.55	67.42	53.01	65.55	65.55	
炭素繊維 (C)-シリコン樹脂 (S) 比率		C/S (質量比)	0.76	0.61	0.85	0.76	0.76
熱特性	有効熱伝導率	[W/mK]	10.06	9.05	12.84	11.23	9.60
	熱抵抗	[°C・cm ² /W]	1.80	1.96	1.34	1.63	1.84
	圧縮率	[%]	9.35	11.49	13.80	8.42	11.84
電気特性	体積抵抗率 [(Ω・cm)]	1V	Over Range				
		10V	Over Range				
		50V	Over Range				
		100V	Over Range				
		250V	Over Range				
		500V	Over Range				4.53E+12
		1000V	4.19E+13	3.98E+13	8.48E+12	1.93E+13	8.09E+12
	絶縁破壊電圧	[kV]	2.67	2.94	1.82	2.23	3.80
		[kV/mm]	1.34	1.47	0.91	1.12	1.90

【0 1 3 0】

10

20

30

【表 4 - 3】

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
配合比 (体積%)	炭素繊維	製造例 1						
		製造例 2						
		製造例 3						
		製造例 4						23.07
		製造例 5						
		比較製造例 1					12.48	
		XN-100-10M	22.34	23.07				
		XN-100-12M				19.63		
	XN-100-15M			23.07				
	アルミナ	DAW03	20.66	42.68	42.68	6.05	54.44	42.69
	窒化アルミ	H1	23.84					
		JC				41.90		
	シリコン樹脂		33.16	34.25	34.25	32.42	33.08	34.24
	合計 (体積%)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
熱伝導性フィラー含有量 (体積%)			44.50	42.68	42.68	47.95	54.44	42.69
炭素繊維 (C)-シリコン樹脂 (S) 比率		C/S (質量比)	1.54	1.54	0.86	0.70	0.86	1.54
熱特性	有効熱伝導率	[W/mK]	17.21	11.54	15.30	22.80	8.78	12.79
	熱抵抗	[°C・cm ² /W]	0.85	1.17	0.83	0.78	1.82	1.36
	圧縮率	[%]	27.14	32.47	36.38	10.80	20.26	12.79
電気特性	体積抵抗率 [(Ω・cm]	1V	4.40E+04	2.51E+04	1.20E+03	1.80E+03	Over Range	
		10V	Under Range				Over Range	
		50V	Under Range				Over Range	
		100V	Under Range				Over Range	
		250V	Under Range				Over Range	
		500V	Under Range				8.37E+12	0. R.
		1000V	Under Range				4.29E+11	4.53E+11
	絶縁破壊電圧	[kV]	0.04	0.04	0.04	0.04	1.61	1.30
		[kV/mm]	0.02	0.02	0.02	0.02	0.805	0.65

【 0 1 3 1】

【表 4 - 4】

			実施例				
			11	12	13	14	15
配合比 (体積%)	炭素繊維	製造例6	12.43				
		製造例7		12.43			
		製造例8			12.43	12.43	12.43
	アルミナ	DAW03	54.23	54.23	54.23	54.23	54.23
	シリコン樹脂		33.34	33.34	33.34	33.34	33.34
	合計 (体積%)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
熱伝導性フィラー含有率 (体積%)			66.66	66.66	66.66	66.66	66.66
シート厚み [mm]			2.0	2.0	1.0	1.5	2.0
炭素繊維-シリコン樹脂 比率		C/S (質量比)	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
熱特性	有効 熱伝導率	[W/m・K]	8.22	8.25	5.72	6.76	7.86
	熱抵抗	[°C・cm ² /W]	1.58	1.92	1.66	2.05	2.39
	圧縮率	[%]	15.4	21.4	6.64	5.12	6.1
電気特性	体積抵抗率 Ω・cm	1V	Over Range				
		10V	Over Range				
		50V	Over Range				
		100V	Over Range				
		250V	Over Range				
		500V	Over Range				
		1000V	2.21E+13	3.11E+13	1.09E+13	3.89E+13	3.77E+13
	絶縁 破壊電圧	[kV]	2.11	2.23	1.11	1.89	2.51
		[kV/mm]	1.06	1.12	1.11	1.26	1.26

10

20

30

40

50

【 0 1 3 2 】

【 表 4 - 5 】

			実施例			
			16	17	18	19
配合比 (体積%)	炭素繊維	製造例6				
		製造例7				
		製造例8	12.43	12.43	12.43	3.22
	アルミナ	DAW03	54.23	54.23	54.23	53.7
	シリコン樹脂		33.34	33.34	33.34	43.08
	合計 (体積%)		100.00	100.00	100.00	100.00
熱伝導性フィラー含有率 (体積%)			66.66	66.66	66.66	56.92
シート厚み [mm]			2.5	3.0	3.5	0.44
炭素繊維-シリコン樹脂 比率		C/S (質量比)	0.37	0.37	0.37	0.075
熱特性	有効 熱伝導率	[W/m・k]	8.29	8.7	8.84	1.07
	熱抵抗	[°C・cm ² /W]	2.81	3.31	3.73	3.43
	圧縮率	[%]	6.1	6.45	6.42	16.3
電気特性	体積抵抗率 Ω・cm	1V	Over Range			
		10V	Over Range			
		50V	Over Range			
		100V	Over Range			
		250V	Over Range			
		500V	Over Range			
		1000V	3.49E+13	3.28E+13	2.88E+13	1.23E+12
	絶縁 破壊電圧	[kV]	3.07	3.44	3.80	0.60
		[kV/mm]	1.23	1.15	1.09	1.36

10

20

【 0 1 3 3 】

・ H 1 : 窒化アルミ、平均粒子径 1 μm 、(株) トクヤマ・ J C : 窒化アルミ、平均粒子径 1 . 2 μm 、東洋アルミニウム (株)

【 0 1 3 4 】

ここで、各成分の比重は以下のとおりである。

シリコン樹脂 : 0 . 9 7

炭素繊維 : 2 . 2 2

アルミナ : 3 . 7 5

窒化アルミ : 3 . 2 5

30

【 0 1 3 5 】

実施例 1 ~ 1 9 では、優れた熱伝導性と優れた絶縁性との両立ができていた。

さらに、炭素繊維の絶縁被覆の厚みやシート厚みを変えた場合でも、良好な特性を示した。

比較例 1 ~ 4 では、絶縁被覆炭素繊維を用いてないため、絶縁性が不十分であった。

比較例 5 では、比較製造例 1 で得られた絶縁被覆炭素繊維を用いているものの、絶縁性は、本発明の熱伝導性シートには及ばなかった。

40

質量比 (絶縁被覆炭素繊維 / バインダ樹脂) が 1 . 3 0 以上の比較例 6 では、絶縁性が、本発明の熱伝導性シートには及ばなかった。

【 符号の説明 】

【 0 1 3 6 】

1 熱伝導シート

2 ヒートスプレッダ

2 a 主面

3 電子部品

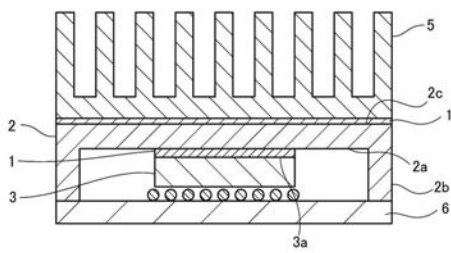
3 a 上面

5 ヒートシンク

50

6 配線基板

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 内田 信一
東京都品川区大崎1丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式
会社内
- (72)発明者 内田 俊介
東京都品川区大崎1丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式
会社内
- (72)発明者 リシャブ グプタ
東京都品川区大崎1丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式
会社内
- (72)発明者 荒巻 慶輔
東京都品川区大崎1丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式
会社内

Fターム(参考) 5E322 AA01 AA03 AA11 AB06 AB08 EA11 FA04
5F136 BC07 FA25 FA52 FA53 FA54 FA63 FA71 FA82 GA11 GA12