

明 細 書

発明の名称： 接着シート及び放熱部材

技術分野

[0001] 本発明は、接着シート及び放熱部材に関する。

背景技術

[0002] 一般に、例えば半導体チップ等の電子部品には、放熱性向上の観点から、ヒートスプレッド等の放熱部品が固定される。放熱部品は、例えば、樹脂組成物を用いて形成される一对の接着剤層と、一对の接着剤層の一方から他方へ延びる複数のカーボンナノチューブとを有する接着シートによって、接着対象物である電子部品に接着される。接着シートによる接着は、接着シートの接着剤層を熱硬化させることにより、実現される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-228563号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上述の接着シートには、接着時の熱による接着対象物へのダメージを低減するという点で改善の余地がある。

[0005] 開示の技術は、上記に鑑みてなされたものであって、接着時の熱による接着対象物へのダメージを低減することができる接着シート及び放熱部材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

[0006] 本願の開示する接着シートは、一つの態様において、一对の接着剤層と、線状の複数の熱伝導体とを有する。一对の接着剤層は、樹脂組成物を用いて形成され、対向する。複数の熱伝導体は、一对の接着剤層の一方によって一方の端部が被覆され、一对の接着剤層の他方によって他方の端部が被覆される。樹脂組成物は、（A）熱硬化性樹脂、（B）ガラス転移温度が50℃以

上である熱可塑性樹脂、及び（C）ガラス転移温度が50℃未満である熱可塑性樹脂を含有する。

発明の効果

[0007] 本願の開示する接着シートの一つの態様によれば、接着時の熱による接着対象物へのダメージを低減することができる、という効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施形態に係る接着シートの構成を示す図である。

[図2]図2は、実施形態に係る放熱部材の構成を示す図である。

[図3]図3は、実施形態に係る半導体装置の構成を示す図である。

[図4]図4は、実施例及び比較例1～7に係る樹脂組成物（ワニス）の配合比を示す図である。

[図5]図5は、比較例3～7及び実施例に係る接着シートの厚さと熱抵抗との関係を示す図である。

[図6]図6は、実施例に係る接着シートと放熱部品との接着部分を拡大した写真である。

[図7]図7は、比較例3及び実施例に係る接着シートのせん断強度を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に、本願の開示する接着シート及び放熱部材の実施形態を図面に基いて詳細に説明する。なお、この実施形態により開示技術が限定されるものではない。

[0010] [接着シートの構成]

図1は、実施形態に係る接着シート10の構成を示す図である。図1においては、接着シート10の断面を模式的に示している。図1に示す接着シート10は、一对の接着剤層11、12と、複数のカーボンナノチューブ13とを有する。

[0011] 一对の接着剤層11、12は、樹脂組成物を用いて形成され、互いに対向している。接着剤層11の接着剤層12と対向する面とは反対側の面には、

保護フィルム 11a が設けられる。接着剤層 12 の接着剤層 11 と対向する面とは反対側の面には、保護フィルム 12a が設けられる。保護フィルム 11a、12a としては、例えば、シリコン系離型剤あるいは非シリコン系離型剤で処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム（以下「離型 PET フィルム」と呼称する。）を用いることができる。接着剤層 11、12 を形成する樹脂組成物については、後述する。

[0012] 複数のカーボンナノチューブ 13 は、炭素からなる線状且つ円筒状の結晶であり、例えば CVD (Chemical Vapor Deposition) 法によって、Si 基板などから形成される。複数のカーボンナノチューブ 13 は、長手方向が接着剤層 11、12 の厚さ方向を向くように互いに隣接して配置される。カーボンナノチューブ 13 の一方の端部は、接着剤層 11 によって被覆され、カーボンナノチューブ 13 の他方の端部は、接着剤層 12 によって被覆される。カーボンナノチューブ 13 は、長手方向の熱伝導率が他の方向の熱伝導率よりも高い性質を有する熱伝導体である。複数のカーボンナノチューブ 13 は、例えば炭素繊維であってもよい。かかる炭素繊維としては、カーボンナノチューブ 13 以外に、例えば、フラーレンやグラファイト等が用いられても良い。

[0013] [樹脂組成物]

接着剤層 11、12 を形成する樹脂組成物は、(A) 熱硬化性樹脂、(B) ガラス転移温度が 50℃ 以上である熱可塑性樹脂、及び (C) ガラス転移温度が 50℃ 未満である熱可塑性樹脂を含有する。

[0014] 接着シート 10 が (A) ~ (C) 成分を含有する樹脂組成物を用いて形成される接着剤層 11、12 を有することで、接着時の熱による接着対象物へのダメージを低減することができる。

[0015] 接着剤層 11、12 を形成する樹脂組成物は、必要に応じて、(D) 硬化剤、(E) 硬化促進剤、(F) 無機充填材、(G) カップリング剤、及び (H) その他の添加剤をさらに含み得る。

[0016] 本開示における熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂のガラス転移温度 (T_g)

）は、示差走査熱量計（DSC）により、JIS K 7121（2012年）に準拠して測定することができる。具体的には、測定装置としてX-DSC7000（SII社製）を用い、この装置に、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂の試料を封入したDSC測定用パンをセットし、窒素雰囲気下で昇温速度5℃/分で270℃まで昇温する。そして、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線のこう配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度を「ガラス転移温度」とする。

[0017] 以下、樹脂組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

[0018] <（A）熱硬化性樹脂>

接着剤層11、12を形成する樹脂組成物は、（A）熱硬化性樹脂を含む。本実施形態において、（A）成分としては、例えば、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ビニルベンジル樹脂等が挙げられ、なかでも低温硬化性等の観点からエポキシ樹脂が好ましい。これらの熱硬化性樹脂は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、ガラス転移温度が低い熱硬化性樹脂を使用すると反りが抑制される傾向となるが、硬化物のリフロー耐性が低下するので、ガラス転移温度が50℃以上の熱硬化性樹脂を使用することが好ましい。熱硬化性樹脂のガラス転移温度は、55℃以上がより好ましく、60℃以上がさらに好ましく、70℃以上が特に好ましい。上記熱硬化性樹脂のガラス転移温度の上限は、特に限定されないが、加工性および取扱性の観点から、好ましくは400℃以下であり、より好ましくは350℃以下であり、さらに好ましくは300℃以下である。

[0019] 熱硬化性樹脂全体に対する、ガラス転移温度が50℃以上の熱硬化性樹脂の含有量は、樹脂組成物に用いられる熱硬化性樹脂100重量%に対して、60重量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が特に好ましい。

[0020] エポキシ樹脂は、特に限定されるものではなく、平均して1分子当り2個

以上のエポキシ基を有するものを使用することができる。エポキシ樹脂としては、例えば、水素添加エポキシ樹脂（水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール F 型エポキシ樹脂等）、フッ素含有エポキシ樹脂、鎖状脂肪族型エポキシ樹脂、環状脂肪族型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、炭化水素鎖を主骨格に含むエポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、芳香族グリシジルアミン型エポキシ樹脂（例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルー p - アミノフェノール、ジグリシジルトルイジン、ジグリシジルアニリン等）、脂環式エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールのジグリシジリエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジリエーテル化物、フェノール類のジグリシジリエーテル化物、およびアルコール類のジグリシジリエーテル化物、並びにこれらのエポキシ樹脂のアルキル置換体等が挙げられる。

[0021] エポキシ樹脂は、1 種のみを使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。エポキシ樹脂のエポキシ当量は、反応性等の観点から、好ましくは 50～5,000、より好ましくは 50～3,000、さらに好ましくは 80～2,000、特に好ましくは 100～1,500 である。なお、「エポキシ当量」とは、1 グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数 (g/e q) であり、JIS K 7236 に規定された方法に従って測定される。エポキシ樹脂の重量平均分子量は、好ましくは 5,000 以下である。

[0022] 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 (GPC) 法 (ポリスチレン換算) で測定される。GPC 法による重量平均分子量は、具体的には、測定装置として島津製作所製 LC-9A/RID-6A を、カ

ラムとして昭和電工社製 S h o d e x K-800P/K-804L/K-804L を、移動相としてクロロホルム等を用いて、カラム温度 40℃ にて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて算出することができる。

[0023] 本開示の樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の含有量は、樹脂組成物の靱性付与の観点から、樹脂組成物の不揮発分 100 質量% に対して、好ましくは 10～70 質量% であり、より好ましくは 15～65 質量% であり、さらに好ましくは 20～60 質量% である。

[0024] < (B) ガラス転移温度が 50℃ 以上である熱可塑性樹脂 >

接着剤層 11、12 を形成する樹脂組成物は、(B) ガラス転移温度が 50℃ 以上である熱可塑性樹脂を含む。本実施形態において、(B) 成分としては、例えば、ガラス転移温度が 50℃ 以上である、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエステル樹脂、(メタ) アクリル系ポリマー等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、1 種のみを使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。ガラス転移温度が 50℃ 以上である熱可塑性樹脂を用いることにより、シート状の形態への成膜が可能となる。

[0025] 上記熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、樹脂組成物に適度な剛性を持たせる等の観点から、好ましくは 55℃ 以上であり、より好ましくは 60℃ 以上であり、さらに好ましくは 70℃ 以上である。上記熱可塑性樹脂のガラス転移温度の上限は、特に限定されないが、加工性および取扱性の観点から、好ましくは 500℃ 以下であり、より好ましくは 400℃ 以下であり、さらに好ましくは 300℃ 以下である。

[0026] 樹脂組成物から形成される樹脂組成物層への可撓性の付与、接着シートを調製する際の樹脂組成物ワニスの塗工性（はじき防止）等の観点から、ガラス転移温度が 50℃ 以上である熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、15,000 以上が好ましく、20,000 以上がより好ましい。しかし、この重量平均分子量が大きすぎると、ガラス転移温度が 50℃ 以上である熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂（特に、エポキシ樹脂）との相溶性が低下する等の傾向が

ある。そのため、この重量平均分子量は、1,000,000以下が好ましく、800,000以下がより好ましい。

[0027] ガラス転移温度が50℃以上である熱可塑性樹脂としては、熱硬化性樹脂（特にエポキシ樹脂）との相溶性が良好である等の観点から、ガラス転移温度が50℃以上であるフェノキシ樹脂が好ましい。

[0028] ガラス転移温度が50℃以上であるフェノキシ樹脂も、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂と同様に、エポキシ基を有し得る。ガラス転移温度が50℃以上であるフェノキシ樹脂の重量平均分子量は、好ましくは10,000～500,000であり、より好ましくは20,000～300,000である。

[0029] 好適なガラス転移温度が50℃以上であるフェノキシ樹脂としては、ビスフェノールA骨格、ビスフェノールF骨格、ビスフェノールS骨格、ビスフェノールアセトフェノン骨格、ノボラック骨格、ビフェニル骨格、フルオレン骨格、ジシクロペンタジエン骨格、およびノルボルネン骨格から選択される1種以上の骨格を有するものが挙げられる。ガラス転移温度が50℃以上であるフェノキシ樹脂は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0030] ガラス転移温度が50℃以上であるフェノキシ樹脂の市販品としては、例えば、「YX7200B35」（三菱ケミカル社製：ビフェニル骨格含有フェノキシ樹脂）、「1256」（三菱ケミカル社製：ビスフェノールA骨格含有フェノキシ樹脂）、「YX6954BH35」（三菱ケミカル社製：ビスフェノールアセトフェノン骨格含有フェノキシ樹脂）、「FX-293」（日鉄ケミカル&マテリアル社製：ビスフェノールA骨格含有樹脂）、「FX-310」（日鉄ケミカル&マテリアル社製：ビスフェノールA骨格含有樹脂）等が挙げられる。

[0031] ガラス転移温度が50℃以上である熱可塑性樹脂としては、熱硬化性樹脂（特にエポキシ樹脂）との相溶性が良好である等の観点から、ガラス転移温度が50℃以上であるポリエステル樹脂もまた好ましい。

[0032] ガラス転移温度が50℃以上であるポリエステル樹脂としては、例えば「UE-9200」、「UE-3600」、「UE-9800」、「UE-9900」、「UE-9820」、「UE-3550」、「UE-3380」（いずれもユニチカ社製：飽和共重合ポリエステル樹脂）等が挙げられる。

[0033] 本開示の樹脂組成物中のガラス転移温度が50℃以上である熱可塑性樹脂の含有量は、樹脂組成物のシート状の形態への成膜の観点から、樹脂組成物の不揮発分100質量%に対して、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは4～45質量%であり、さらに好ましくは5～40質量%である。

[0034] <（C）ガラス転移温度が50℃未満である熱可塑性樹脂>

接着剤層11、12を形成する樹脂組成物は、（C）ガラス転移温度が50℃未満である熱可塑性樹脂を含む。本実施形態において、（C）成分としては、例えば、ガラス転移温度が50℃未満である、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエステル樹脂、（メタ）アクリル系ポリマー等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。ガラス転移温度が50℃未満である熱可塑性樹脂は、上記ガラス転移温度が50℃以上である熱可塑性樹脂と併用することにより、基材の接着や絶縁層形成、特に異種材料基材間の接着や絶縁層形成の際、密着性を維持することができる。

[0035] 上記熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、本発明の効果の観点から、好ましくは45℃以下であり、より好ましくは40℃以下であり、さらに好ましくは30℃以下である。上記熱可塑性樹脂のガラス転移温度の下限は、本発明の効果が発揮されれば特に限定されないが、樹脂組成物の耐熱性の観点から、好ましくは-50℃以上であり、より好ましくは-40℃以上であり、さらに好ましくは-30℃以上である。

[0036] 樹脂組成物から形成される樹脂組成物層への可撓性の付与、接着シートを調製する際の樹脂組成物ワニスの塗工性（はじき防止）等の点から、ガラス

転移温度が50℃未満である熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、15,000以上が好ましく、20,000以上がより好ましい。しかし、この重量平均分子量が大きすぎると、ガラス転移温度が50℃未満である熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂（特に、エポキシ樹脂）との相溶性が低下する等の傾向がある。そのため、この重量平均分子量は、1,000,000以下が好ましく、800,000以下がより好ましい。

[0037] ガラス転移温度が50℃未満である熱可塑性樹脂としては、熱硬化性樹脂（特にエポキシ樹脂）との相溶性が良好である等の観点から、ガラス転移温度が50℃未満であるフェノキシ樹脂が好ましい。

[0038] ガラス転移温度が50℃未満であるフェノキシ樹脂も、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂と同様に、エポキシ基を有し得る。ガラス転移温度が50℃未満であるフェノキシ樹脂の重量平均分子量は、好ましくは10,000～500,000であり、より好ましくは20,000～300,000である。

[0039] 好適なガラス転移温度が50℃未満であるフェノキシ樹脂としては、ビスフェノールA骨格、ビスフェノールF骨格、ビスフェノールS骨格、ビスフェノールアセトフェノン骨格、ノボラック骨格、ピフェニル骨格、フルオレン骨格、ジシクロペンタジエン骨格、およびノルボルネン骨格から選択される1種以上の骨格を有するものが挙げられる。ガラス転移温度が50℃未満であるフェノキシ樹脂は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0040] ガラス転移温度が50℃未満であるフェノキシ樹脂の市販品としては、例えば、「YX7180BH40」（三菱ケミカル社製）等が挙げられる。

[0041] ガラス転移温度が50℃未満である熱可塑性樹脂としては、熱硬化性樹脂（特にエポキシ樹脂）との相溶性が良好である等の観点から、ガラス転移温度が50℃未満であるポリエステル樹脂もまた好ましい。

[0042] ガラス転移温度が50℃未満であるポリエステル樹脂としては、例えば「UE-3510」、「UE-3400」、「UE-3220」、「UE-3

500」、「UE-9100」（いずれもユニチカ社製：飽和共重合ポリエステル樹脂）等が挙げられる。

[0043] 本発明の樹脂組成物中のガラス転移温度が50℃以上である熱可塑性樹脂の含有量は、樹脂組成物のシート状の形態への成膜の観点から、樹脂組成物の不揮発分100質量%に対して、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは4～45質量%であり、さらに好ましくは5～40質量%である。

[0044] <（D）硬化剤>

接着剤層11、12を形成する樹脂組成物は、（D）硬化剤を含み得る。

（D）成分は、熱硬化性樹脂を硬化する機能を有するものであれば特に限定されない。反りや熱ひずみの発生量を抑制する観点から、硬化剤として、140℃以下（好ましくは120℃以下）の温度下で、熱硬化性樹脂を硬化し得るもの（低温硬化可能なもの）が好ましい。

[0045] 硬化剤としては、熱硬化性樹脂として好ましいエポキシ樹脂の硬化剤につき、例示する。かかる硬化剤としては、例えば、イオン液体、酸無水物化合物、イミダゾール化合物、3級アミン系化合物、ジメチルウレア化合物、アミンアダクト化合物、有機酸ジヒドラジド化合物、有機ホスフィン化合物、ジシアンジアミド化合物、1級・2級アミン系化合物等が挙げられる。硬化剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。低温硬化が可能な硬化剤は、好ましくはイオン液体、酸無水物化合物、イミダゾール化合物、3級アミン系化合物、ジメチルウレア化合物およびアミンアダクト化合物から選ばれる1種以上であり、より好ましくはイオン液体、酸無水物化合物、イミダゾール化合物、3級アミン系化合物、およびジメチルウレア化合物から選ばれる1種以上である。

[0046] 本開示の樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、樹脂組成物の不揮発分100質量%に対して0.1～40質量%が好ましく、0.5～38質量部がより好ましく、1～35質量部がさらに好ましい。この含有量が0.1質量%よりも少ないと、十分な硬化性が得られないおそれがあり、この含有量が40

質量%より多いと、樹脂組成物の保存安定性が損なわれることがある。

[0047] < (E) 硬化促進剤 >

接着剤層 11、12 を形成する樹脂組成物は、(D) 硬化剤に加え、硬化時間を調整する等の目的で (E) 硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤としては、熱硬化性樹脂として好ましいエポキシ樹脂の硬化促進剤につき、例示する。かかる硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール化合物、3級アミン系化合物、ジメチルウレア化合物、およびアミンアダクト化合物等が挙げられる。硬化促進剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0048] 本開示の樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合には、その含有量は、樹脂組成物の不揮発分 100 質量%に対して 0.05 ~ 10 質量%が好ましく、0.1 ~ 8 質量%がより好ましく、0.5 ~ 5 質量%がさらに好ましい。この含有量が 0.05 質量%未満であると、硬化が遅くなり熱硬化時間が長くなる傾向にあり、10 質量%を超えると樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向となる。

[0049] 本開示における樹脂組成物は、(D) 硬化剤と (E) 硬化促進剤とを組み合わせ使用するのが好ましい。低温硬化が可能な硬化剤および硬化促進剤の組み合わせとして、イオン液体、酸無水物化合物、イミダゾール化合物、3級アミン系化合物、ジメチルウレア化合物、およびアミンアダクト化合物から選ばれる 2 種以上が好ましい。

[0050] 本発明における硬化剤としてのイオン液体を構成するカチオンとしては、イミダゾリウムイオン、ピペリジニウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピラゾニウムイオン、グアニジニウムイオン、ピリジニウムイオン等のアンモニウム系カチオン；テトラアルキルホスホニウムカチオン（例えば、テトラブチルホスホニウムイオン、トリブチルヘキシルホスホニウムイオン等）等のホスホニウム系カチオン；トリエチルスルホニウムイオン等のスルホニウム系カチオン等が挙げられる。

[0051] 本発明における硬化剤としてのイオン液体を構成するアニオンとしては、

フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物系アニオン；メタンスルホン酸イオン等のアルキル硫酸系アニオン；トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ヘキサフルオロホスホン酸イオン、トリフルオロトリス（ペンタフルオロエチル）ホスホン酸イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、トリフルオロ酢酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン等の含フッ素化合物系アニオン；フェノールイオン、2-メトキシフェノールイオン、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールイオン等のフェノール系アニオン；アスパラギン酸イオン、グルタミン酸イオン等の酸性アミノ酸イオン；グリシンイオン、アラニンイオン、フェニルアラニンイオン等の中性アミノ酸イオン；N-ベンゾイルアラニンイオン、N-アセチルフェニルアラニンイオン、N-アセチルグリシンイオン等の下記一般式（1）で示されるN-アシルアミノ酸イオン；ギ酸イオン、酢酸イオン、デカン酸イオン、2-ピロリドン-5-カルボン酸イオン、 α -リポ酸イオン、乳酸イオン、酒石酸イオン、馬尿酸イオン、N-メチル馬尿酸イオン、安息香酸イオン等のカルボン酸系アニオンが挙げられる。

[0052] 本発明における硬化剤としての酸無水物化合物としては、例えば、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物等が挙げられる。酸無水物化合物の具体例としては、リカシッドTH、TH-1A、HH、MH、MH-700、MH-700G（いずれも新日本理化社製）等が挙げられる。

[0053] 本発明における硬化剤および硬化促進剤としてのイミダゾール化合物としては、例えば、1H-イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリ

アジン、2-フェニル-4,5-ビス(ヒドロキシメチル)-イミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物等が挙げられる。イミダゾール化合物の具体例としては、キュアゾール2MZ、2P4MZ、2E4MZ、2E4MZ-CN、C11Z、C11Z-CN、C11Z-CNS、C11Z-A、2PHZ、1B2MZ、1B2PZ、2PZ、C17Z、1,2DMZ、2P4MHZ-PW、2MZ-A、2MA-OK(いずれも四国化成工業社製)等が挙げられる。

[0054] 本発明における硬化剤および硬化促進剤としての3級アミン系化合物の具体例としては、DBN(1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン)、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン)、DBUの2-エチルヘキサン酸塩、DBUのフェノール塩、DBUのp-トルエンスルホン酸塩、U-CAT SA 102(サンアプロ社製: DBUのオクチル酸塩)、DBUのギ酸塩等のDBU-有機酸塩、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(TAP)などが挙げられる。

[0055] 本発明における硬化剤および硬化促進剤としてのジメチルウレア化合物の具体例としては、DCMU(3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア)、U-CAT 3512T(サンアプロ社製)等の芳香族ジメチルウレア、U-CAT 3503N(サンアプロ社製)等の脂肪族ジメチルウレア等が挙げられる。中でも硬化性の点から、芳香族ジメチルウレアが好ましく用いられる。

[0056] 本発明における硬化剤および硬化促進剤としてのアミンアダクト化合物としては、例えば、エポキシ樹脂への3級アミンの付加反応を途中で止めるこ

とによって得られるエポキシアダクト化合物等が挙げられる。アミンアダクト系化合物の具体例としては、アミキュアPN-23、アミキュアMY-24、アミキュアPN-D、アミキュアMY-D、アミキュアPN-H、アミキュアMY-H、アミキュアPN-31、アミキュアPN-40、アミキュアPN-40J（いずれも味の素ファインテクノ社製）等が挙げられる。

[0057] < (F) 無機充填材 >

接着剤層11、12を形成する樹脂組成物は、(F) 無機充填材をさらに含み得る。そのような無機充填材としては、例えば、未焼成ハイドロタルサイト、半焼成ハイドロタルサイト、焼成ハイドロタルサイト、タルク、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、クレー、マイカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、ケイ酸塩等が挙げられる。無機充填材は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、無機充填材の一次粒子の粒経は、5 μm 以下が好ましく、3 μm 以下がより好ましい。例えば、一次粒子の粒経が0.001~3 μm のもの、より好ましくは0.005~2 μm のものをを用いることができる。

[0058] 無機充填材の粒子形態は特に限定されず、略球状、直方体状、板状、繊維のような直線形状、分岐形状のものをを用いることができる。無機充填材は、タルク、シリカ、ゼオライト、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、ケイ酸塩、マイカ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が好ましく、タルク、シリカがより好ましく、タルクが特に好ましい。シリカとしては、無定形シリカ、熔融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカ（水分散型、有機溶剤分散型、気相シリカ等）が好ましく、沈殿、沈降しにくく、樹脂との複合化がしやすいという観点から、有機溶剤分散型コロイダルシリカ（オルガノシリカゾル）が特に好ましい。

[0059] 無機充填材は、表面処理剤で表面処理したものを用いることができる。表面処理に使用する表面処理剤としては、例えば、高級脂肪酸、アルキルシラン類、シランカップリング剤等を使用することができ、なかでも、高級脂肪酸、アルキルシラン類が好適である。表面処理剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0060] < (G) カップリング剤 >

接着剤層 11、12を形成する樹脂組成物は、(G) カップリング剤を含有していてもよい。カップリング剤としては、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤、チタネートカップリング剤が挙げられる。

[0061] 本開示の樹脂組成物中のカップリング剤の含有量は、樹脂組成物の不揮発分100質量%に対して0～15質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましい。

[0062] < (H) その他の添加剤 >

接着剤層 11、12を形成する樹脂組成物は、上述の成分とは異なるその他の添加剤をさらに含有していてもよい。このような添加剤としては、例えば、ゴム粒子、シリコーンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素樹脂パウダー等の有機充填材；オルペン、ベントン等の増粘剤；シリコーン系、フッ素系、高分子系の消泡剤またはレベリング剤；トリアゾール化合物、チアゾール化合物、トリアジン化合物、ポルフィリン化合物等の密着性付与剤；リン系化合物、金属水酸化物等の難燃剤；等を挙げることができる。

[0063] [樹脂組成物の製造方法]

本開示の樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、上記配合成分、又は、必要に応じて溶媒等を添加した上記配合成分を、混練ローラーや回転ミキサーなどを用いて混合する方法などが挙げられる。

[0064] [接着剤層の特性]

本開示の樹脂組成物を用いて形成される接着剤層 11、12は、150℃以下（好ましくは120℃以下）の温度下で硬化し得るという特性を示す。例えば、接着剤層 11、12の熱硬化条件は、樹脂組成物の種類等によって

も異なるが、硬化温度が50℃～150℃の範囲であり、硬化時間は、5分間～120分間の範囲である。

[0065] 仮に本開示の樹脂組成物とは異なる他の樹脂組成物を用いて接着剤層が形成される場合、かかる接着剤層は、150℃以下の温度下において硬化しない。実施形態の接着剤層11、12は、(A)～(C)成分を含有する樹脂組成物を用いて形成される。その結果、接着剤層11、12を150℃以下（好ましくは120℃以下）の温度下で硬化させることができることから、接着シート10は、接着時の熱による接着対象物へのダメージを低減することができる。

[0066] このように、実施形態に係る接着シート10は、接着時の熱による接着対象物へのダメージを低減することができる。したがって、実施形態に係る接着シート10は、例えば、接着対象物である半導体チップ等の電子部品に放熱部材を接着する際の接着シートとして好適に使用することができる。

[0067] [接着シートの製造方法]

接着シート10を得るためには、まず、有機溶剤を配合してワニス状にした本開示の樹脂組成物を保護フィルム（例えば、保護フィルム11a又は保護フィルム12a）上に塗布する。次いで、得られた塗膜（ワニス）を加熱あるいは熱風吹きつけ等で乾燥して保護フィルム上に樹脂組成物層（例えば、接着剤層11又は接着剤層12）を形成する。次いで、複数のカーボンナノチューブ（例えば、カーボンナノチューブ13）の両端を接着剤層で被覆することにより、上述した接着シート10が得られる。

[0068] 接着シート10に使用する保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、シクロオレフィンポリマー、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。） 、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミドなどのプラスチックフィルムが挙げられる。プラスチックフィルムとしては、特にPETが好ましい。また保護フィルムはアルミ箔、ステンレス箔、銅箔等の金属箔であってもよい。保護フィルムには、シリコーン樹脂系離

型剤、アルキッド樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤等による離型処理、マツト処理、コロナ処理等が施されていてもよい。保護フィルムの厚さは、特に限定されないが、取扱い性等の観点から、好ましくは $20\sim 200\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $20\sim 125\mu\text{m}$ である。

[0069] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（以下、「MEK」とも略称する）、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。有機溶剤はいずれか1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0070] 乾燥条件は特に制限はないが、通常 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度で $3\sim 15$ 分程度が好適である。

[0071] 乾燥後の樹脂組成物層（接着剤層）の厚さは、通常 $3\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲である。

[0072] 樹脂組成物層（接着剤層）の硬化は通常熱硬化によって行われる。その手段としては、例えば、熱風循環式オーブン、赤外線ヒーター、ヒートガン、高周波誘導加熱装置、ヒートツールの圧着による加熱等が挙げられる。硬化した樹脂組成物層（硬化物層）を接着対象物に十分に満足できる接着強度で接着させる観点から、硬化温度は、 50°C 以上が好ましく、 55°C 以上がより好ましく、硬化時間は、 10 分以上が好ましく、 20 分以上がより好ましい。

[0073] [放熱部材の構成]

図2は、実施形態に係る放熱部材2の構成を示す図である。図2においては、放熱部材2の断面を模式的に示している。図2に示す放熱部材2は、放熱板20と、接着シート10とを有する。

[0074] 放熱板 20 は、ヒートスプレッドとも呼ばれる放熱部品である。放熱板 20 の材料としては、熱伝導率の良好な材料であることが好ましい。例えば、放熱板 20 の材料としては、銅 (Cu)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al) 又はそれらの合金等を用いることができる。なお、放熱板 20 の材料としては、熱伝導率が良好な材料であれば、金属以外の材料を用いることもできる。

[0075] 放熱板 20 は、板状部 21 と、板状部 21 の周縁に形成された枠状の側壁部 22 とを有しており、板状部 21 及び側壁部 22 によって半導体チップを収容するための凹部 23 が形成される。

[0076] 接着シート 10 は、放熱板 20 に接着される。具体的には、接着剤層 11 から保護フィルム 11a が剥離された後、接着剤層 11 の露出面が放熱板 20 の凹部 23 の底面に接着される。

[0077] [半導体装置の構成]

放熱部材 2 は、例えば半導体チップ等の電子部品を有する半導体装置における放熱部材として好適に使用することができる。図 3 は、実施形態に係る半導体装置 3 の構成を示す図である。図 3 においては、半導体装置 3 の断面を模式的に示している。図 3 に示す半導体装置 3 は、配線基板 30 と、半導体チップ 40 と、放熱部材 2 とを有する。

[0078] 配線基板 30 は、基板本体 31、接続用パッド 32 及びはんだボール 33 を有する。基板本体 31 は、接続用パッド 32 及びはんだボール 33 が基板本体 31 内部を通じて相互に電氣的に接続された構造を有する。基板本体 31 内部には配線層が形成されていてもよく、配線層が形成されていなくてもよい。なお、基板本体 31 内部に配線層が形成される場合には、複数の配線層が層間絶縁層を介して積層され、各配線層と各層間絶縁層に形成されたビアとによって接続用パッド 32 及びはんだボール 33 が電氣的に接続される。基板本体 31 としては、例えばコア基板を有するコア付きビルドアップ基板やコア基板を有さないコアレス基板等を用いることができる。

[0079] 接続用パッド 32 は、半導体チップ 40 を実装するために、基板本体 31

の上面に形成される。配線基板 30 の上面に半導体チップ 40 が実装される際には、半導体チップ 40 の接続端子 41 が接続用パッド 32 に接続される。接続用パッド 32 の材料としては、例えば、銅 (Cu) 又は銅合金を用いることができる。

[0080] はんだボール 33 は、基板本体 31 の下面に形成される。はんだボール 33 の材料としては、例えば、鉛 (Pb) を含む合金、錫 (Sn) と Cu の合金、錫 (Sn) と銀 (Ag) の合金、錫 (Sn) と銀 (Ag) と銅 (Cu) の合金などを用いることができる。はんだボール 33 は、例えば、マザーボード等の外部部品と接続される外部接続端子を形成する。

[0081] 半導体チップ 40 は、例えば、シリコン (Si) 等からなる薄板化された半導体基板上に、半導体集積回路 (図示略) が形成された素子形成面 (ここでは、下面) 側がパッシベーション膜で覆われ、その素子形成面に接続端子 41 が配設された構造を有する。

[0082] 半導体チップ 40 としては、例えば、CPU (Central Processing Unit) チップや GPU (Graphics Processing Unit) チップなどのロジックチップを用いることができる。また、半導体チップ 40 としては、例えば、DRAM (Dynamic Random Access Memory) チップ、SRAM (Static Random Access Memory) チップやフラッシュメモリチップなどのメモリチップを用いることができる。半導体チップ 40 の大きさは、例えば、平面視で 10 mm × 10 mm 程度である。半導体チップ 40 の厚さは、例えば、10 ~ 50 μ m とすることができる。

[0083] 半導体チップ 40 は、例えば、配線基板 30 にフリップチップ実装される。すなわち、半導体チップ 40 は、接続端子 41 を介して、配線基板 30 の接続用パッド 32 と電氣的に接続される。接続端子 41 としては、例えば、金 (Au) バンプやはんだバンプを用いることができる。はんだバンプの材料としては、例えば、鉛 (Pb) を含む合金、錫 (Sn) と銅 (Cu) の合金、錫 (Sn) と銀 (Ag) の合金、錫 (Sn) と銀 (Ag) と銅 (Cu) の合金などを用いることができる。

- [0084] 半導体チップ40の下面と配線基板30の上面との間にはアンダーフィル樹脂45が充填されている。アンダーフィル樹脂45の材料としては、例えば、エポキシ系樹脂などの絶縁樹脂を用いることができる。
- [0085] 半導体チップ40の上方には、放熱部材2が配置される。すなわち、放熱部材2における接着シート10の接着剤層12から保護フィルム12aが剥離された後、接着剤層12の露出面が半導体チップ40の上面に接着される。そして、接着剤層12が熱硬化される。これにより、放熱部材2が接着シート10によって接着対象物である半導体チップ40に接着される。
- [0086] 接着シート10は、(A)～(C)成分を含有する樹脂組成物を用いて形成される接着剤層11、12を有する。その結果、接着剤層11、12を140℃以下（好ましくは120℃以下）の温度下で硬化させることができることから、接着シート10は、接着時の熱による接着対象物（つまり、半導体チップ40）へのダメージを低減することができる。
- [0087] なお、放熱部材2は、配線基板30上に搭載されてもよい。この場合、放熱部材2の放熱板20は、例えば、半導体チップ40を取り囲むように配線基板30の周縁部に接着剤25によって接着されてもよい。接着剤25の材料としては、例えば、シリコンポリマー系の樹脂を用いることができる。
- [0088] 半導体チップ40は、放熱部材2の放熱板20に形成された凹部23に収容される。
- [0089] [接着シートの各種特性]
- 以下に、(A)～(C)成分を含有する樹脂組成物を用いて形成される接着剤層を有する接着シートの実施例と、その他の樹脂組成物を用いて形成される接着剤層を有する接着シートの比較例1～7とを挙げて、接着シートの各種特性について具体的に説明する。なお、本開示は、以下の実施例によって限定されない。なお、以下の記載において、成分の量における「部」および「%」は、特に断りがない限り、それぞれ「質量部」および「質量%」を意味する。
- [0090] <実施例>

<成分>

実施例および比較例 1 ～ 7 で用いた成分を以下に示す。

(A) 熱硬化性樹脂：

・ 液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂および液状ビスフェノール F 型エポキシ樹脂の混合物（新日鐵化学工業社製「Z X - 1 0 5 9」、エポキシ当量：約 1 6 5、T g：1 5 5℃）

(B) ガラス転移温度が 5 0℃以上である熱可塑性樹脂：

・ フェノキシ樹脂溶液（三菱ケミカル社製「Y X 7 2 0 0 B 3 5」、溶媒：M E K、不揮発分：3 5 %、T g：1 5 6℃）

(C) ガラス転移温度が 5 0℃未満である熱可塑性樹脂：

・ フェノキシ樹脂溶液（三菱ケミカル社製「Y X 7 1 8 0 B H 4 0」、溶媒：M E K とシクロヘキサノンとの混合溶媒、不揮発分：4 0 %、T g：1 5℃）

(D) 硬化剤：

・ 四国化成工業社製「2 E 4 M Z」
・ 味の素ファインテクノ社製「A i l - 0 1」

(E) 硬化促進剤：

・ サンアプロ社製「U - C A T 3 5 1 2 T」
・ 富士フイルム和光純薬社製「サリチル酸」

(F) 無機充填材

・ アドマテックス社製「S O - C 2」

(G) カップリング剤

・ 信越化学工業社製「K B M - 5 7 3」

[0091] 実施例では、図 4 に示す配合比のワニスを用いた以下の手順で作製し、得られたワニスを用いて接着剤層を作製し、複数のカーボンナノチューブの両端を接着剤層で被覆して、接着シートを作製した。図 4 は、実施例及び比較例 1 ～ 7 に係る樹脂組成物（ワニス）の配合比を示す図である。なお、図 4 に記載の各成分の使用量（部）は、ワニス中の各成分の不揮発分の量を示す。

[0092] 具体的には、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂および液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合物（新日鐵化学工業社製「Z X - 1 0 5 9」）と、フェノキシ樹脂溶液（三菱ケミカル社製「Y X 7 2 0 0 B 3 5」）と、フェノキシ樹脂溶液（三菱ケミカル社製「Y X 7 1 8 0 B H 4 0」）とを配合し、高速回転ミキサーで均一に分散した混合物を得た。得られた混合物に、硬化促進剤（サンアプロ社製「U - C A T 3 5 1 2 T」及び富士フィルム和光純薬社製「サリチル酸」）と、硬化剤（四国化成工業社製「2 E 4 M Z」）とを配合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂組成物のワニスを得た。

[0093] 得られたワニスを、保護フィルムである離型PETフィルムの離型面上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚さが20 μm となるようにダイコーターにて均一に塗布する。次いで、ワニスの塗膜を80℃で10分間乾燥して、離型PETフィルムの離型面上に樹脂組成物層（接着剤層）を形成した。

[0094] 次いで、例えばCVD法によって、Si基板などから複数のカーボンナノチューブを形成し、カーボンナノチューブの両端を接着剤層で被覆し、実施例に係る接着シートを得た。

[0095] <比較例1>

樹脂組成物の配合をフェノキシ樹脂溶液（三菱ケミカル社製「Y X 7 1 8 0 B H 4 0」）を除いた配合に変えたこと以外は実施例1と同様の方法にて、樹脂組成物層の厚さ20 μm の熱硬化型接着シートを作製した。

[0096] <比較例2>

樹脂組成物の配合をフェノキシ樹脂溶液（三菱ケミカル社製「Y X 7 2 0 0 B 3 5」）を除いた配合に変えたこと以外は実施例1と同様の方法にて、熱硬化型接着シートの作製を試みた。しかしながら、熱硬化型接着シートの成膜が困難だった。

[0097] <比較例3>

比較例3では、ポリフェニレンエーテル（PPE）系樹脂のワニスを以下の手順で作製し、得られたワニスをを用いて接着剤層を作製し、複数のカーボ

ンナノチューブの両端を接着剤層で被覆し、接着シートを作製した。

[0098] 具体的には、PPE系樹脂を高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂組成物のワニスを得た。

[0099] 得られたワニスを、保護フィルムである離型PETフィルムの離型面上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚さが20 μ mとなるようにダイコーターにて均一に塗布する。次いで、ワニスの塗膜を80℃で10分間乾燥して、離型PETフィルムの離型面上に樹脂組成物層（接着剤層）を形成した。

[0100] 次いで、例えばCVD法によって、Si基板などから複数のカーボンナノチューブを形成し、カーボンナノチューブの両端を接着剤層で被覆し、比較例3に係る接着シートを得た。

[0101] <比較例4>

樹脂組成物の配合において以下の変更を行ったこと以外は実施例1と同様の方法にて、樹脂組成物層の厚さ20 μ mの熱硬化型接着シートを作製した。

- ・液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂および液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合物（新日鐵化学工業社製「ZX-1059」）の使用量（部）を変えた。

- ・フェノキシ樹脂溶液（三菱ケミカル社製「YX7200B35」）の使用量（部）を変えた。

- ・フェノキシ樹脂溶液（三菱ケミカル社製「YX7180BH40」）を除いた。

- ・硬化剤（味の素ファインテクノ社製「AiI-01」）を用いた。

- ・硬化促進剤（富士フイルム和光純薬社製「サリチル酸」）を除いた。

- ・無機充填材（アドマテックス社製「SOC2」）を用いた。

- ・カップリング剤（信越化学工業社製「KBM-573」）を用いた。

[0102] <比較例5>

樹脂組成物の配合において以下の変更を行ったこと以外は比較例4と同様の方法にて、樹脂組成物層の厚さ20 μ mの熱硬化型接着シートを作製した。

- 。
- ・無機充填材（アドマテックス社製「S O - C 2」）の使用量（部）を変えた。
- ・カップリング剤（信越化学工業社製「K B M - 5 7 3」）の使用量（部）を変えた。

[0103] <比較例 6>

樹脂組成物の配合において以下の変更を行ったこと以外は比較例 4 と同様の方法にて、樹脂組成物層の厚さ 2 0 μ m の熱硬化型接着シートを作製した。

- 。
- ・無機充填材（アドマテックス社製「S O - C 2」）を除いた。
- ・カップリング剤（信越化学工業社製「K B M - 5 7 3」）を除いた。

[0104] <比較例 7>

樹脂組成物の配合において以下の変更を行ったこと以外は比較例 4 と同様の方法にて、樹脂組成物層の厚さ 2 0 μ m の熱硬化型接着シートを作製した。

- 。
- ・無機充填材（アドマテックス社製「S O - C 2」）を除いた。

[0105] <比較例 1、3 及び実施例に係る接着シートの熱硬化条件>

比較例 1、3 及び実施例に係る接着シートにおける接着剤層を熱硬化した。接着剤層の熱硬化に用いた硬化温度は 1 0 0℃であり、硬化時間は 6 0 分である。この結果、実施例に係る接着シートでは、接着剤層の熱硬化が完了していることが確認された。ここで、接着剤層の熱硬化が完了しているとは、接着剤層の硬度が所定の硬度以上であることを意味する。これに対し、比較例 1、3 に係る接着シートでは、硬化温度 1 0 0℃、硬化時間 6 0 分では、接着剤層の熱硬化が未だ完了していないことが確認された。ここで、接着剤層の熱硬化が未だ完了していないとは、接着剤層の硬度が所定の硬度未満であることを意味する。

[0106] このように、実施例に係る接着シートでは、接着剤層が 1 0 0℃の温度下で硬化可能であった。したがって、実施例に係る接着シートを用いることに

より、接着時の熱による接着対象物へのダメージを低減することが可能となる。

[0107] <比較例 3～7 及び実施例に係る接着シートの放熱性能>

比較例 3～7 及び実施例に係る接着シートの厚さと熱抵抗との関係を実験により調べた。図 5 は、比較例 3～7 及び実施例に係る接着シートの厚さと熱抵抗との関係を示す図である。なお、図 5 の実験においては、比較例 3～7 及び実施例に係る接着シートを、厚さを変えて複数作製し、各厚さの接着シートについて熱抵抗を測定した。熱抵抗の測定は、各厚さの接着シートが放熱部品（例えば、放熱板 20）に接着された状態で、行われた。この結果、実施例に係る接着シートは、比較例 3～7 に係る接着シートよりも熱抵抗が小さいことが確認された。このことから、実施例に係る接着シートは、比較例 3～7 に係る接着シートよりも放熱性能に優れることが分かる。これは、図 6 に示すように、実施例に係る接着シートの接着剤層（例えば、接着剤層 11）を形成する樹脂組成物（例えば、樹脂組成物 11b）が毛細管現象によりカーボンナノチューブ 13 に吸い上げられ、放熱板 20 とカーボンナノチューブ 13 との間の接着剤層（例えば、接着剤層 11）の厚みが薄くなったためと考えられる。図 6 は、実施例に係る接着シートと放熱部品との接着部分を拡大した写真である。なお、図 6 に示すように、カーボンナノチューブ 13 は、毛細管現象によりカーボンナノチューブ 13 に吸い上げられた樹脂組成物（例えば、樹脂組成物 11b）によって被覆されている。

[0108] <比較例 3 及び実施例に係る接着シートの密着強度>

比較例 3 及び実施例に係る接着シートのせん断強度を実験により調べた。図 7 は、比較例 3 及び実施例に係る接着シートのせん断強度を示す図である。なお、図 7 の実験においては、比較例 3 及び実施例に係る接着シートの一方の接着剤層のうち一方に銅（Cu）からなる部材を接着させ、他方にアルミニウム（Al）からなる部材を接着させ、各接着シートについてせん断強度を測定した。この結果、実施例に係る接着シートは、比較例 3 に係る接着シートよりもせん断強度が約 8 倍大きいことが確認された。このことから、

実施例に係る接着シートは、比較例３に係る接着シートよりも部材に対する密着強度が大きいことが分かる。

- [0109] 以上のように、実施形態に係る接着シート（一例として、接着シート１０）は、一对の接着剤層（一例として、接着剤層１１、１２）と、線状の複数の熱伝導体（一例として、カーボンナノチューブ１３）とを有する。一对の接着剤層は、樹脂組成物を用いて形成され、対向する。複数の熱伝導体は、一对の接着剤層の一方によって一方の端部が被覆され、一对の接着剤層の他方によって他方の端部が被覆される。樹脂組成物は、（Ａ）熱硬化性樹脂、（Ｂ）ガラス転移温度が５０℃以上である熱可塑性樹脂、及び（Ｃ）ガラス転移温度が５０℃未満である熱可塑性樹脂を含有する。これにより、接着時の熱による接着対象物へのダメージを低減することができる。

符号の説明

- [0110] ２ 放熱部材
３ 半導体装置
１０ 接着シート
１１、１２ 接着剤層
１３ カーボンナノチューブ
２０ 放熱板
４０ 半導体チップ

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂組成物を用いて形成され、対向する一対の接着剤層と、
前記一対の接着剤層の一方によって一方の端部が被覆され、前記一対の接着剤層の他方によって他方の端部が被覆される線状の複数の熱伝導体と
を有し、
前記樹脂組成物は、
(A) 熱硬化性樹脂、
(B) ガラス転移温度が50℃以上である熱可塑性樹脂、及び
(C) ガラス転移温度が50℃未満である熱可塑性樹脂
を含有することを特徴とする接着シート。
- [請求項2] 前記(A)成分は、
エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、及びビニルベンジル樹脂から選択される一種以上の樹脂である
ことを特徴とする請求項1に記載の接着シート。
- [請求項3] 前記(B)成分は、
ガラス転移温度が50℃以上である、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエステル樹脂、及び(メタ)アクリル系ポリマーから選択される一種以上の樹脂である
ことを特徴とする請求項1に記載の接着シート。
- [請求項4] 前記(C)成分は、
ガラス転移温度が50℃未満である、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエステル樹脂、及び(メタ)アクリル系ポリマーから選択される一種以上の樹脂である
ことを特徴とする請求項1に記載の接着シート。

- [請求項5] 前記複数の熱伝導体は、
炭素繊維である
ことを特徴とする請求項1に記載の接着シート。
- [請求項6] 放熱部品と、
前記放熱部品に接着される接着シートと
を有し、
前記接着シートは、
樹脂組成物を用いて形成され、対向する一对の接着剤層と、
前記一对の接着剤層の一方によって一方の端部が被覆され、前記一
対の接着剤層の他方によって他方の端部が被覆される線状の複数の熱
伝導体と
を有し、
前記樹脂組成物は、
(A) 熱硬化性樹脂、
(B) ガラス転移温度が50℃以上である熱可塑性樹脂、及び
(C) ガラス転移温度が50℃未満である熱可塑性樹脂
を含有することを特徴とする放熱部材。