

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 15 日(15.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/156258 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/02 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) C09J 133/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09J 133/10 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01) H01L 23/373 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060759
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 6 日(06.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-079009 2014 年 4 月 7 日(07.04.2014) JP
特願 2014-079011 2014 年 4 月 7 日(07.04.2014) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北川 明子(KITAGAWA, Hiromi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 熊本 拓朗

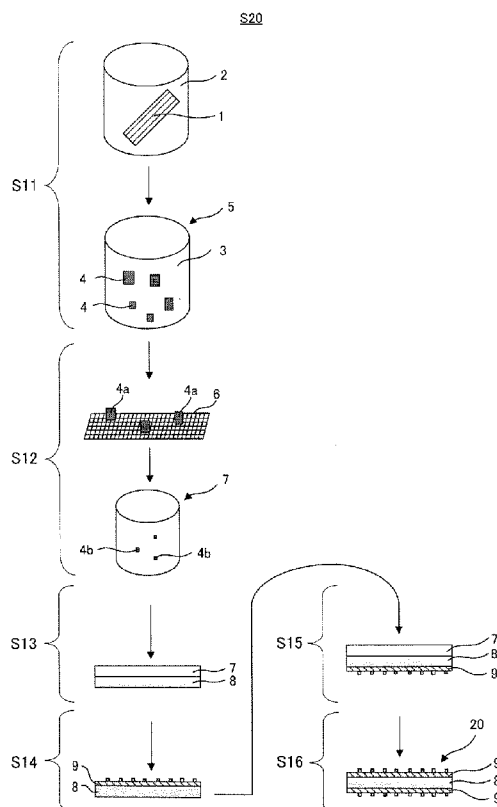
(KUMAMOTO, Takurou); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 山本 典輝, 外(YAMAMOTO, Noriaki et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR THERMALLY CONDUCTIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE LAMINATED SHEET, THERMALLY CONDUCTIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE LAMINATED SHEET, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法、熱伝導性感圧接着性積層シート、及び、電子機器



(57) Abstract: A production method for a thermally conductive pressure-sensitive adhesive laminated sheet (F) comprising a thermally conductive pressure-sensitive adhesive layer and a thermal diffusion layer having a thermal conductivity in the plane direction of at least 10 W/(m·K), said production method including: a polymer gel-containing dispersion liquid preparation step in which a crosslinked body-containing polymer composition (A) containing a thermally-conductive filler (C1) and a (meth) acrylate ester polymer (A0) is immersed in a solvent and agitated, and a polymer gel-containing dispersion liquid is prepared; a filtration step in which the polymer gel-containing dispersion liquid is filtered using a mesh having prescribed mesh openings and a filtrate is obtained; a coating step in which the filtrate is coated on at least one surface of the thermal diffusion layer to a prescribed thickness; and a solvent removal step in which the solvent in the filtrate upon the thermal diffusion layer is removed and the thermally conductive pressure-sensitive adhesive layer is obtained. The production method for a thermally conductive pressure-sensitive adhesive laminated sheet (F) is characterized by: the prescribed mesh openings being no more than 1.3 times the prescribed thickness; and the gel fraction of a post-filtration crosslinked body-containing polymer composition (H), obtained by drying the filtrate obtained by supplying the crosslinked body-containing polymer composition (A) to the polymer gel-containing dispersion liquid preparation step and the filtration step, being at least 75 mass%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/156258 A1



ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

面方向の熱伝導率が $10\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である熱拡散層と、熱伝導性感圧接着層と、を備えた熱伝導性感圧接着性積層シート (F) の製造方法であって、熱伝導性フィラー (C1) 及び (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A0) を含有する含架橋体高分子組成物 (A) を、溶剤に浸漬し、攪拌して高分子ゲル含有分散液を作製する高分子ゲル含有分散液作製工程と、高分子ゲル含有分散液を所定の目開きを有するメッシュでろ過して濾液を得る濾過工程と、濾液を熱拡散層の少なくとも一方の面に所定の厚さに塗布する塗布工程と、熱拡散層上の濾液中の溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を得る溶剤除去工程と、を含み、所定の目開きが、所定の厚さの 1.3 倍以下であり、含架橋体高分子組成物 (A) を高分子ゲル含有分散液作製工程及び濾過工程に供して得られる濾液を乾燥してなる濾過後含架橋体高分子組成物 (H) のゲル分率が 75 質量%以上であることを特徴とする、熱伝導性感圧接着性積層シート (F) の製造方法とする。

明 細 書

発明の名称：

熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法、熱伝導性感圧接着性積層シート、及び、電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法、該製造方法により得られる熱伝導性感圧接着性積層シート、及び、該熱伝導性感圧接着性積層シートを備えた電子機器に関する。

背景技術

[0002] 近年、プラズマディスプレイパネル（PDP）、集積回路（IC）チップ等のような電子部品は、その高性能化に伴って発熱量が増大している。その結果、温度上昇による機能障害対策を講じる必要が生じている。一般的には、金属製のヒートシンク、放熱板、放熱フィン等の放熱体を電子部品等に備えられる発熱体に取り付けることによって放熱させる方法が採られている。発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うためには、熱伝導性が高い、シート状の部材（熱伝導性シート）を発熱体と放熱体との間に挟むことが行われている。

[0003] 熱伝導性シートのうち、電子部品の温度が局所的に上昇するいわゆるヒートスポット対策として、特に厚み方向に直交する方向（面方向）の熱伝導性に優れる「熱拡散シート」を使用されることがある。熱拡散シートは、熱を厚み方向へ伝えるとともに、面方向へ速やかに拡散させることにより、ヒートスポットを緩和させることができる。

[0004] 熱拡散シートは、その材質上、表面が硬く、形状追随性に劣り、発熱体又は放熱体に対する密着性が悪かった。そのため、発熱体と放熱体との間に挟んだときにシートにクラックが生じる場合や、本来期待されているほどの熱伝導性及び熱拡散性が得られない場合があった。そこで、熱拡散シートの少なくとも片面に、感圧接着層等の柔軟性及び接着性を有する層を備えさせる

ことにより、他の部材との密着性を向上させることが行われる。例えば特許文献1には、板状の窒化ホウ素粒子およびゴム成分を含有し、厚み方向に対する直交方向の熱伝導率が、 $4\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である熱伝導層と、熱伝導層の少なくとも一方面に積層される粘着剤層とを備えることを特徴とする熱伝導性シートが開示されている。

以下、一方の面に熱拡散シートからなる基材層（以下、「熱拡散層」と称する。）を備え、他方の面に熱伝導性及び感圧接着性を有する熱伝導性感圧接着層を備えた少なくとも2層からなる積層シート、又は、中間層として熱拡散層を備え、表裏層として熱伝導性感圧接着層を備えた少なくとも3層からなる積層シートを、熱伝導性感圧接着性積層シートという。熱伝導性感圧接着性積層シートは、熱伝導性感圧接着層側の面を発熱体又は放熱体である被着体に貼りつけて使用される。

[0005] 熱伝導性感圧接着性積層シートを被着体に貼り付ける際、熱伝導性感圧接着性積層シートと被着体との間に空気が噛み込まれて残留してしまうことがあった。このように残留した空気（空気溜まり）の発生は、接着性及び熱伝導率低下の要因となる。そこで、このような空気の噛み込みを解消するための技術として、例えば特許文献2には、基材と、基材の一方の側に設けられた装飾層と、基材の他方の側に設けられた粘着剤層とを備え、一方の面から他方の面に貫通する貫通孔が複数形成されている粘着シートであって、貫通孔の基材、装飾層及び粘着剤層における孔径は $0.1\sim300\mu\text{m}$ であり、孔密度は $30\sim50,000\text{個}/100\text{cm}^2$ であることを特徴とする粘着シートが開示されている。

[0006] また、特許文献3には、窓ガラス等の平滑な被貼着体に貼り付けて使用する貼着シートであって、合成樹脂フィルムよりなるシート体と、シート体の一方面に形成され、被貼着体に貼り付けられる貼着層と、シート体及び貼着層を貫通するように形成されたスリットとを備え、スリットの少なくとも全体は、その一端とその他端とを結ぶ直線に重ならない、貼着シートが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2013-176980号公報

特許文献2：特開2005-75953号公報

特許文献3：特開2012-126855号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記特許文献2や特許文献3に開示されている技術によれば、シートと被着体との間の空気を、シートの厚み方向に貫通して設けられた孔やスリットを介して排出することができるため、シートと被着体との間に空気が残留することを抑制することができる。

[0009] しかしながら、上記従来技術のようにシートに貫通孔やスリットを設けると、シートの外観が損なわれる虞があった。また、該貫通孔やスリットにより発熱体と放熱体とが空気の層を介して厚み方向に連通するため、熱伝導性が損なわれる虞があった。さらに、粘着層が自己粘着性を有する場合、粘着シートを貼り直すためにシートを剥がした際に、被着体に粘着層の一部（シートカス）が残ることがあり、粘着シートを貼り直すことが困難となることがあった。

また、粘着シートに微細な貫通孔やスリットを設けるためには、シートの作製工程に加えて、レーザー又はカッターを用いた精密加工を行う必要があり、製造工程の複雑化又は製造設備の高度化が必要となる場合があった。

[0010] そこで本発明は、被着体に貼り付けた際の空気の噛み込みを抑制でき、貼り直しが容易である熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法であって、簡易な設備で製造することが可能な熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法、該製造方法により得られる熱伝導性感圧接着性積層シート、及び、該熱伝導性感圧接着性積層シートを備えた電子機器を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、所定の条件により熱伝導性感圧接着性積層シートを作製したところ、熱伝導性感圧接着層の表面に微小な凹凸が形成されることにより、空気の噛み込みを抑制でき、且つ、貼り直しが容易となることを見出した。
- [0012] すなわち、本発明の第1の態様は、面方向の熱伝導率が $10\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である熱拡散層と、熱伝導性感圧接着層と、を備えた熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法であって、熱伝導性フィラー（C1）及び（メタ）アクリル酸エステル重合体（AO）を含有する含架橋体高分子組成物（A）を、溶剤に浸漬し、攪拌して高分子ゲル含有分散液を作製する高分子ゲル含有分散液作製工程と、高分子ゲル含有分散液を所定の目開きを有するメッシュでろ過して濾液を得る濾過工程と、濾液を熱拡散層の片面に所定の厚さに塗布する塗布工程と、熱拡散層上の濾液中の溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を得る溶剤除去工程と、を含み、所定の目開きが、所定の厚さの1.3倍以下であり、含架橋体高分子組成物（A）を高分子ゲル含有分散液作製工程及び濾過工程に供して得られる濾液を乾燥してなる濾過後含架橋体高分子組成物（H）のゲル分率が75質量%以上であることを特徴とする、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法である。
- [0013] 本発明の第2の態様は、面方向の熱伝導率が $10\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である熱拡散層と、熱伝導性感圧接着層と、を備えた熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法であって、熱伝導性フィラー（C1）及び（メタ）アクリル酸エステル重合体（AO）を含有する含架橋体高分子組成物（A）を、溶剤に浸漬し、攪拌して高分子ゲル含有分散液を作製する高分子ゲル含有分散液作製工程と、高分子ゲル含有分散液を所定の目開きを有するメッシュでろ過して濾液を得る濾過工程と、濾液を熱拡散層の一方の面に所定の厚さに塗布する第1塗布工程と、熱拡散層の一方の面に塗布された濾液中の溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を得る第1溶剤除去工程と、濾液を熱拡散層の他方の面に所定の厚さに塗布する第2塗布工程と、熱拡散層の他方の面に塗布された濾液中の溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を得る第2溶剤除去

工程と、を含み、所定の目開きが、所定の厚さの1.3倍以下であり、含架橋体高分子組成物(A)を高分子ゲル含有分散液作製工程及び濾過工程に供して得られる濾液を乾燥してなる濾過後含架橋体高分子組成物(H)のゲル分率が75質量%以上であることを特徴とする、熱伝導性感圧接着性積層シート(F)の製造方法である。

[0014] 本明細書中において「熱伝導性フィラー」とは、添加することによって熱伝導性感圧接着性積層シート(F)の熱伝導性を向上させることができ、自身の熱伝導率が $0.3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であるフィラーを意味する。また「(メタ)アクリル」とは、「アクリル、及び／又は、メタクリル」を意味する。

[0015] 本発明の第1及び第2の態様において、含架橋体高分子組成物(A)が、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)と、(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)と、多官能性単量体(B1)と、熱伝導性フィラー(C1)と、を含む前駆体組成物において、少なくとも(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)の重合反応と、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)及び／又は(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)由来の構造単位を含む重合体の架橋反応と、を行うことにより得られるものであることが好ましい。

[0016] 本明細書中において「(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)の重合反応」とは、(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)由来の構造単位を含む重合体を得る重合反応を意味する。また、「(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)及び／又は(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)由来の構造単位を含む重合体の架橋反応」とは、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)同士の架橋反応、(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)由来の構造単位を含む重合体同士の架橋反応、及び、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)と(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)由来の構造単位を含む重合体との架橋反応のうち、一又は複数の架橋反応を意味する。

[0017] 本発明の第1及び第2の態様において、メッシュの所定の目開きが1000 μ m以下であることが好ましい。

[0018] 本発明の第3の態様は、上記本発明の第1及び第2の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法により得られる熱伝導性感圧接着性積層シート（F）である。

[0019] 本発明の第4の態様は、上記本発明の第2の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シート（F）を備えた電子機器である。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、被着体に貼り付けた際の空気の噛み込みを抑制でき、貼り直しが容易である熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法であって、簡易な設備で製造することが可能な熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法を提供することができる。また、該製造方法によって得られる熱伝導性感圧接着性積層シート、及び、該熱伝導性感圧接着性積層シートを備えた電子機器を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の第1の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法の一実施形態を説明するフローチャートである。

[図2]本発明の第1の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法S10の各製造工程S1～S4の様子を概略的に示した図である。

[図3]本発明の第2の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法の一実施形態を説明するフローチャートである。

[図4]本発明の第2の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法S20の各製造工程S11～S16の様子を概略的に示した図である。

[図5]熱伝導性感圧接着性積層シートの使用例を概略的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下に示す形態は本発明の例示であり、本発明は以下に示す形態に限定されない。また、特に断らない限り、数値A及びBについて「A～B」という表記は「A以上B以下

」を意味するものとする。かかる表記において数値Bのみに単位を付した場合には、当該単位が数値Aにも適用されるものとする。

[0023] 1. 熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法（I）

以下、本発明の第1の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法について説明する。図1は、本発明の第1の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法S10（以下、「本製造方法S10」と略記することがある。）を説明するフローチャートである。図1に示すように本製造方法S10は、高分子ゲル含有分散液作製工程S1と、濾過工程S2と、塗布工程S3と、溶剤除去工程S4と、を含む。図2は、本製造方法S10の各工程S1～S4の様子を概略的に示す図である。図2最下部のS4に示すように、本製造方法S10により製造される熱伝導性感圧接着性積層シート（F）10は、熱拡散層8と、表面に凹凸を有する熱伝導性感圧接着層9と、を備える。以下、各工程について説明する。

[0024] 1. 1. 高分子ゲル含有分散液作製工程S1

高分子ゲル含有分散液作製工程S1は、熱伝導性フィラー（C1）及び（メタ）アクリル酸エステル重合体（A0）を含有する含架橋体高分子組成物（A）を、溶剤に浸漬し、攪拌して高分子ゲル含有分散液を作製する工程である。

[0025] <（メタ）アクリル酸エステル重合体（A0）>

本発明において（メタ）アクリル酸エステル重合体（A0）は、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を主成分とする重合体である。

なお、「主成分」とは、50重量%以上含有する成分であることを意味する。

[0026] （メタ）アクリル酸エステル重合体（A0）は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）と、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）と、多官能性単量体（B1）と、熱伝導性フィラー（C1）と、を含む前駆体組成物において、少なくとも（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）の重合反応と、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）及び／又は（メタ）ア

クリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) 由来の構造単位を含む重合体の架橋反応と、を行うことにより得られる含架橋体高分子組成物 (A) の、ポリマー成分であることが好ましい。

[0027] <熱伝導性フィラー (C 1)>

本発明において、含架橋体高分子組成物 (A) は熱伝導性フィラー (C 1) を含有する。本発明に用いる熱伝導性フィラー (C 1) は、添加することによって熱伝導性感圧接着層の熱伝導性を向上させることができ、熱伝導率が $0.3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上である無機化合物である。

[0028] 熱伝導性フィラー (C 1) の具体例としては、水酸化アルミニウム、水酸化ガリウム、水酸化インジウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどの金属水酸化物；酸化アルミニウム (アルミナ)、酸化マグネシウム、酸化亜鉛などの金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸アルミニウムなどの金属炭酸塩；窒化ホウ素、窒化アルミニウムなどの金属窒化物；ホウ酸亜鉛水和物；カオリンクレー；アルミン酸カルシウム水和物；ドーソナイト；シリカ；膨張化黒鉛粉、人造黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維などの、炭素含有導電性フィラー；等を挙げることができる。中でも金属水酸化物及び金属酸化物が好ましく、金属水酸化物がより好ましく、水酸化アルミニウム及び酸化アルミニウム (アルミナ) がより好ましく、水酸化アルミニウムがさらに好ましい。熱伝導性フィラー (C 1) は一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0029] 含架橋体高分子組成物 (A) が含有する熱伝導性フィラー (C 1) の量は、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 0) 100 質量部に対して、150 質量部以上 1500 質量部以下であることが好ましく、200 質量部以上 1300 質量部以下であることがより好ましく、350 質量部以上 1000 質量部以下であることが更に好ましい。熱伝導性フィラー (C 1) の含有量を上記下限以上とすることによって、熱伝導性感圧接着層の熱伝導性を向上させる効果を発揮しやすくなる。一方、熱伝導性フィラー (C 1) の含有量を上記上限以下とすることによって、含架橋体高分子組成物 (A) 及び濾過

後含架橋体高分子組成物（H）の硬度が上昇することを防止することができる、それにより、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の空気抜性が低下することを防止することができる。

[0030] 熱伝導性フィラー（C1）の平均粒径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、熱伝導性フィラー（C1）のBET比表面積は、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。熱伝導性フィラー（C1）の平均粒径及びBET比表面積を上記範囲内とすることによって、熱伝導性フィラー（C1）の含有量を増やしても、含架橋体高分子組成物（A）及び濾過後含架橋体高分子組成物（H）が脆くなりにくくすることができ、作業性に優れる。

[0031] なお、本発明において「BET比表面積」とは、以下の方法で計測したものを意味する。まず、窒素及びヘリウムの混合ガスをBET比表面積測定装置内に導入し、試料（BET比表面積の測定対象物）を入れた試料セルを液体窒素に浸して、窒素ガスを試料表面に吸着させる。吸着平衡に達した後、試料セルを水浴に入れ常温まで温め、試料に付着していた窒素を脱着させる。窒素ガスの吸着、脱着時に試料セルを通過する前後のガスの混合比は変化するので、この変化を窒素及びヘリウムの混合比が一定のガスを対照として熱伝導度検出器（TCD）で検知し、窒素ガスの吸着量及び脱着量を求める。測定前に単位量の窒素ガスを装置内に導入してキャリブレーションを行い、TCDで検出した値に対応する表面積の値を求めておくことにより、その試料の表面積を求める。そして、求めた表面積をその試料の質量で除すことにより、BET比表面積を求めることができる。

[0032] 含架橋体高分子組成物（A）を得るにあたり、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A0）及び熱伝導性フィラー（C1）に加え、求められる性能を満足できる範囲で、更に、公知の各種添加剤を導入してもよい。

公知の添加剤としては、例えば、リン酸エステル等の難燃剤；発泡剤（発泡助剤を含む。）；ガラス繊維；外部架橋剤；顔料；二酸化チタンなどのフ

イラー；フラーレン、カーボンナノチューブなどのナノ粒子；ポリフェノール系、ハイドロキノン系、ヒンダードアミン系などの酸化防止剤；などを挙げることができる。

[0033] 含架橋体高分子組成物（A）は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 1）と、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）と、多官能性単量体（B 1）と、熱伝導性フィラー（C 1）と、を含む前駆体組成物において、少なくとも（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）の重合反応と、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 1）及び／又は（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）由来の構造単位を含む重合体の架橋反応と、を行うことにより得られるものであることが好ましい。該重合反応及び該架橋反応によって、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 1）と、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）と、多官能性単量体（B 1）とを含む成分から、前記含架橋体高分子組成物（A）のポリマー成分としての（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 0）が好適に得られる。含架橋体高分子組成物（A）は、ポリマー成分としての（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 0）と、熱伝導性フィラー（C 1）と、を含む。なお、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 0）と熱伝導性フィラー（C 1）とは、少なくとも一部分において結合していてもよい。

[0034] <前駆体組成物>

前駆体組成物は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 1）と、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）と、多官能性単量体（B 1）と、熱伝導性フィラー（C 1）と、を含んでいる。また、後述するように、前駆体組成物は重合開始剤（D 1）、及び、リン酸エステル（E 1）を含んでいてもよい。なお、前駆体組成物を用いて含架橋体高分子組成物（A）を得る際には、少なくとも（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）の重合反応及び架橋反応が行われる。当該重合反応及び架橋反応を行うことによって（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）由来の構造単位を含む重合体は（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 1）の成分と混合及び／又は一部結合する

。

本発明において、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)、(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)、及び、多官能性単量体(B1)の3つを総称して「(メタ)アクリル樹脂前駆体(P1)」と呼ぶことがある。

[0035] 本発明において、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)及び(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)の使用割合は、(メタ)アクリル樹脂前駆体(P1)を100質量%として、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)が5質量%以上70質量%以下、(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)が29.9質量%以上94.9質量%以下であることが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)が5質量%以上60質量%以下、(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)が39.8質量%以上94.8質量%以下であることがより好ましく、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)が10質量%以上50質量%以下、(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)が49.7質量%以上89.7質量%以下であることが更に好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)及び(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)の使用割合を上記範囲とすることによって、前駆体組成物を成形し易くなる。

[0036] ((メタ)アクリル酸エステル重合体(A1))

本発明に用いることができる(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)は特に限定されないが、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体の単位(a1)、及び、有機酸基を有する単量体単位(a2)を含有することが好ましい。

[0037] 上記(メタ)アクリル酸エステル単量体の単位(a1)を与える(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)は特に限定されないが、例えば、アクリル酸エチル(単独重合体のガラス転移温度は、 -24°C)、アクリル酸n-プロピル(同 -37°C)、アクリル酸n-ブチル(同 -54°C)、アクリル酸sec-ブチル(同 -22°C)、アクリル酸n-ヘプチル(同 -60°C)、アクリル酸n-ヘキシル(同 -61°C)、アクリル酸n-オクチル(同

−65℃)、アクリル酸2-エチルヘキシル(同−50℃)、メタクリル酸n-オクチル(同−25℃)、メタクリル酸n-デシル(同−49℃)などの、ガラス転移温度が−20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸アルキルエステル;アクリル酸2-メトキシエチル(同−50℃)、アクリル酸3-メトキシプロピル(同−75℃)、アクリル酸3-メトキシブチル(同−56℃)、アクリル酸エトキシメチル(同−50℃)などの、ガラス転移温度が−20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル;などを挙げることができる。中でも、ガラス転移温度が−20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ガラス転移温度が−20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルが好ましく、ガラス転移温度が−20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸アルキルエステルがより好ましく、アクリル酸2-エチルヘキシルがさらに好ましい。

[0038] これらの(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0039] (メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)は、それから導かれる単量体単位(a1)が、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)中、好ましくは80質量%以上99.9質量%以下、より好ましくは85質量%以上99.5質量%以下となるような量で重合に供する。(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)の使用量が上記範囲内であると、重合時の重合系の粘度を適正な範囲に保つことが容易になる。

[0040] 次に、有機酸基を有する単量体単位(a2)について説明する。有機酸基を有する単量体単位(a2)を与える単量体(a2m)は特に限定されないが、その代表的なものとして、カルボキシル基、酸無水物基、スルホン酸基などの有機酸基を有する単量体を挙げることができる。また、これらのほか、スルフェン酸基、スルフィン酸基、燐酸基などを含有する単量体も使用することができる。

- [0041] カルボキシル基を有する単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸や、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸の他、イタコン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノプロピルなどの α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステルなどを挙げることができる。また、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの、加水分解などによりカルボキシル基に誘導することができる基を有するものも同様に使用することができる。
- [0042] スルホン酸基を有する単量体の具体例としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの α , β -不飽和スルホン酸、及び、これらの塩を挙げることができる。
- [0043] 単量体 (a 2 m) としては、上に例示した有機酸基を有する単量体のうち、カルボキシル基を有する単量体がより好ましく、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸がさらに好ましく、(メタ)アクリル酸が特に好ましい。これらの単量体は工業的に安価で容易に入手することができ、他の単量体成分との共重合性も良く、生産性の点でも好ましい。なお、単量体 (a 2 m) は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。
- [0044] 有機酸基を有する単量体 (a 2 m) は、それから導かれる単量体単位 (a 2) が(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A 1) 中、好ましくは0.1質量%以上20質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上15質量%以下となるような量で重合に供する。有機酸基を有する単量体 (a 2 m) の使用量が上記範囲内であると、重合時の重合系の粘度を適正な範囲に保つことが容易になる。
- [0045] なお、有機酸基を有する単量体単位 (a 2) は、前述のように、有機酸基を有する単量体 (a 2 m) の重合によって、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A 1) 中に導入するのが簡便であり好ましいが、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A 1) 生成後に、公知の高分子反応により、有機酸基を導

入してもよい。

[0046] また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)は、有機酸基以外の官能基を有する単量体(a3m)から誘導される単量体単位(a3)を含有していてもよい。上記有機酸基以外の官能基としては、水酸基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、メルカプト基などを挙げることができる。

[0047] 水酸基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピルなどの、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルなどを挙げることができる。

[0048] アミノ基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、アミノスチレンなどを挙げることができる。

[0049] アミド基を有する単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体などを挙げることができる。

[0050] エポキシ基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

[0051] 有機酸基以外の官能基を有する単量体(a3m)は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0052] これらの有機酸基以外の官能基を有する単量体(a3m)は、それから導かれる単量体単位(a3)が、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)中、10質量%以下となるような量で重合に使用することが好ましい。10質量%以下の単量体(a3m)を使用することにより、重合時の重合系の粘度を適正な範囲に保つことが容易になる。

[0053] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)は、上述したガラス転移温度が-20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a1)、有機酸基を有する単量体単位(a2)、及び、有機酸基以外の官能基を有する単量体単位(a3)以外に、上述した単量体と共重合

可能な単量体（a 4 m）から誘導される単量体単位（a 4）を含有していてもよい。

[0054] 単量体（a 4 m）は、特に限定されないが、その具体例として、上記（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 1 m）以外の（メタ）アクリル酸エステル単量体、 α ， β －エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステル、アルケニル芳香族単量体、シアン化ビニル単量体、カルボン酸不飽和アルコールエステル、オレフィン系単量体などを挙げることができる。

[0055] 上記（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 1 m）以外の（メタ）アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル（単独重合体のガラス転移温度は、10℃）、メタクリル酸メチル（同105℃）、メタクリル酸エチル（同63℃）、メタクリル酸n－プロピル（同25℃）、メタクリル酸n－ブチル（同20℃）などを挙げることができる。

[0056] α ， β －エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルの具体例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、イタコン酸ジメチルなどを挙げることができる。

[0057] アルケニル芳香族単量体の具体例としては、スチレン、 α －メチルスチレン、メチル α －メチルスチレン、及びビニルトルエンなどを挙げることができる。

[0058] シアン化ビニル単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α －クロロアクリロニトリル、 α －エチルアクリロニトリルなどを挙げることができる。

[0059] カルボン酸不飽和アルコールエステル単量体の具体例としては、酢酸ビニルなどを挙げることができる。

[0060] オレフィン系単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテンなどを挙げることができる。

[0061] 単量体（a 4 m）は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0062] 単量体（a 4 m）は、それから導かれる単量体単位（a 4）の量が、（メ

タ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) 中、好ましくは 10 質量%以下、より好ましくは 5 質量%以下となるような量で重合に供する。

[0063] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) は、上述した、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m)、有機酸基を有する単量体 (a 2 m)、必要に応じて使用する、有機酸基以外の官能基を含有する単量体 (a 3 m)、及び、必要に応じて使用するこれらの単量体と共重合可能な単量体 (a 4 m) を共重合することによって特に好適に得ることができる。

[0064] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) を得る際の重合方法は特に限定されず、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などのいずれであってもよく、これら以外の方法でもよい。ただしこれらの重合方法の中で溶液重合が好ましく、中でも重合溶媒として、酢酸エチル、乳酸エチルなどのカルボン酸エステルやベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒を用いた溶液重合がより好ましい。重合に際して、単量体は、重合反応容器に分割添加してもよいが、全量を一括添加するのが好ましい。重合開始の方法は、特に限定されないが、重合開始剤として熱重合開始剤を用いるのが好ましい。当該熱重合開始剤は特に限定されず、例えば過酸化物重合開始剤やアゾ化合物重合開始剤を用いることができる。

[0065] 過酸化物重合開始剤としては、*t*-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシドや、ベンゾイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシドのようなペルオキシドの他、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩などを挙げることができる。これらの過酸化物は、還元剤と適宜組み合わせ、レドックス系触媒として使用することもできる。

[0066] アゾ化合物重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などを挙げることができる。

[0067] 重合開始剤の使用量は特に限定されないが、単量体 100 質量部に対して

0.01質量部以上50質量部以下の範囲であることが好ましい。

[0068] これらの単量体のその他の重合条件（重合温度、圧力、攪拌条件など）は、特に制限がない。

[0069] 重合反応終了後、必要により、得られた重合体を重合媒体から分離する。分離の方法は特に限定されない。例えば、溶液重合の場合、重合溶液を減圧下に置き、重合溶媒を留去することによって、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）を得ることができる。

[0070] （メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）の重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法（GPC法）で測定して、標準ポリスチレン換算で1000以上100万以下の範囲にあることが好ましく、10万以上50万以下の範囲にあることが、より好ましい。（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）の重量平均分子量は、重合の際に使用する重合開始剤の量や、連鎖移動剤の量を適宜調整することによって制御することができる。

[0071] （（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ））

（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）は、（メタ）アクリル酸エステル単量体を含有するものであれば特に限定されないが、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体（a5m）を含有するものであることが好ましい。

[0072] ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体（a5m）の例としては、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）の合成に用いる（メタ）アクリル酸エステル単量体（a1m）と同様の（メタ）アクリル酸エステル単量体を挙げることができる。（メタ）アクリル酸エステル単量体（a5m）は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0073] （メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）における（メタ）アクリル酸エステル単量体（a5m）の比率は、好ましくは50質量%以上100質量%以下、より好ましくは75質量%以上100質量%以下である。（メタ）

アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) における (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 5 m) の比率を上記範囲とすることによって、熱伝導性感圧接着性や柔軟性に優れた熱伝導性感圧接着層を得やすくなる。

[0074] また、(メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) は、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 5 m)、及び、これらと共重合可能な有機酸基を有する単量体 (a 6 m) の混合物としてもよい。

[0075] 上記単量体 (a 6 m) の例としては、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) の合成に用いる単量体 (a 2 m) として例示したものと同様の有機酸基を有する単量体を挙げることができる。単量体 (a 6 m) は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0076] (メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) における単量体 (a 6 m) の比率は、30質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下である。(メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) における単量体 (a 6 m) の比率を上記範囲とすることによって、熱伝導性感圧接着性や柔軟性に優れた熱伝導性感圧接着層を得やすくなる。

[0077] (メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) は、(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 5 m) 及び所望により共重合させることができる有機酸基を有する単量体 (a 6 m) の他に、これらと共重合可能な単量体 (a 7 m) も含む混合物としてもよい。

[0078] 上記単量体 (a 7 m) の例としては、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) の合成に用いる単量体 (a 3 m)、及び単量体 (a 4 m) として例示したものと同様の単量体を挙げることができる。単量体 (a 7 m) は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0079] (メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) における単量体 (a 7 m) の比率は、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。

[0080] (多官能性単量体 (B 1))

本発明において、前駆体組成物は多官能性単量体（B 1）を必須の成分として含む。通常、ラジカル熱重合などの重合時には、多官能性単量体を用いずともある程度の架橋反応は進行する。しかしながら、所望の量の架橋構造を確実に形成させ、メッシュの目開き以下の粒子径を有する高分子ゲルを製作し、微小な凹凸を有する感圧接着層を形成できることから、多官能性単量体（B 1）を含むことが好ましい。

[0081] 本発明に用いることができる多官能性単量体（B 1）としては、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）に含まれる単量体と共重合可能なものを用いる。また、当該多官能性単量体（B 1）は重合性不飽和結合を複数有しており、該不飽和結合を末端に有することが好ましい。このような多官能性単量体（B 1）を用いることによって、共重合体に分子内及び／又は分子間架橋を導入して、架橋体高分子組成物（A）及び濾過後含架橋体高分子組成物（H）のゲル分率を所望の範囲とすることが容易になる。

[0082] 多官能性単量体（B 1）としては、例えば 1，6－ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1，2－エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，12－ドデカンジオールジ（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、ポリプロピレングリコールジ（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、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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどの多官能性（メタ）アクリレートや、2，4－ビス（トリクロロメチル）－6－p－メトキシスチレン－5－トリアジンなどの置換トリアジンの他、4－アクリルオキシベンゾフェノンのようなモノエチレン系不飽和芳香族ケトンなどを用いることができる。多官能性（メタ）アクリレートが好ましく、ペンタエリスリトールジ（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テトラ（メタ）アクリレ

ートがより好ましい。多官能性単量体（B 1）は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0083] 多官能性単量体（B 1）の使用量は、（メタ）アクリル樹脂前駆体（P 1）を100質量%として、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.2質量%以上10質量%以下であることがより好ましく、0.3質量%以上8質量%以下であることが更に好ましい。多官能性単量体（B 1）の使用量を上記範囲とすることによって、メッシュの目開き以下の粒子径を有する高分子ゲルを作製し、微小な凹凸を有する熱伝導性感圧接着層を形成し易くなる。また、熱伝導性感圧接着層に適正な凝集力を付与し易くなる。

[0084] <熱伝導性フィラー（C 1）>

熱伝導性フィラー（C 1）については、既に上述したためここでの説明は割愛する。

[0085] 熱伝導性フィラー（C 1）の使用量は、（メタ）アクリル樹脂前駆体（P 1）100質量部に対して150質量部以上1500質量部以下であることが好ましく、200質量部以上1300質量部以下であることがより好ましく、350質量部以上1000質量部以下であることが更に好ましい。熱伝導性フィラー（C 1）の使用量を上記下限以上とすることによって、熱伝導性感圧接着層の熱伝導性を向上させる効果を発揮しやすくなる。一方、熱伝導性フィラー（C 1）の使用量を上記上限以下とすることによって、含架橋体高分子組成物（A）及び濾過後含架橋体高分子組成物（H）の硬度が上昇することを防止することができ、それにより、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の空気抜性が低下することを防止することができる。

[0086] （重合開始剤（D 1））

含架橋体高分子組成物（A）を得る際、上述したように（メタ）アクリル樹脂前駆体（P 1）に含まれる成分が重合する。当該重合反応を促進するため、重合開始剤（D 1）を用いることが好ましい。当該重合開始剤（D 1）としては、光重合開始剤、アゾ系熱重合開始剤、有機過酸化物熱重合開始剤

などが挙げられる。ただし、得られる熱伝導性感圧接着層に強い接着性を付与する等の観点からは、有機過酸化物熱重合開始剤を用いることが好ましい。

[0087] 光重合開始剤としては、公知の各種光重合開始剤を用いることができる。その中でも、アシルホスフィンオキサイド系化合物が好ましい。好ましい光重合開始剤であるアシルホスフィンオキサイド系化合物としては、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0088] アゾ系熱重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などが挙げられる。

[0089] 有機過酸化物熱重合開始剤としては、t-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシドや、ベンゾイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、1, 6-ビス(t-ブチルペルオキシカルボニルオキシ)ヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンのようなペルオキシドなどを挙げることができる。ただし、熱分解時に臭気の原因となる揮発性物質を放出しないものが好ましい。また、有機過酸化物熱重合開始剤の中でも、1分間半減期温度が100℃以上かつ170℃以下のものが好ましい。

[0090] 上記重合開始剤(D1)の使用量は、(メタ)アクリル樹脂前駆体(P1)100質量部に対して0.01質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以上5質量部以下であることがより好ましく、0.3質量部以上2質量部以下であることが更に好ましい。

重合開始剤(D1)の使用量を上記範囲とすることによって、(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)の重合転化率を適正な範囲にし易くなり、熱伝導性感圧接着層に単量体臭が残ることを防止し易くなる。

なお、(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)の重合転化率は、95

質量%以上であることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)の重合転化率が95質量%以上であれば、熱伝導性感圧接着層に単量体臭が残ることを防止し易くなる。

[0091] <リン酸エステル(E 1)>

前駆体組成物は、リン酸エステル(E 1)を含有していてもよい。リン酸エステル(E 1)を含有することによって、熱伝導性感圧接着層に優れた難燃性を付与し易くなる。

[0092] 本発明に用いるリン酸エステル(E 1)は、25℃における粘度が3000 mPa・s以上であることが好ましい。リン酸エステル(E 1)の粘度を上記範囲とすることで、前駆体組成物を、所望の形状に成形してから重合及び架橋反応を行う場合に、前駆体組成物を成形し易くなる。なお、本発明においてリン酸エステル(E 1)の「粘度」とは、以下に説明する方法によって測定した粘度を意味する。

[0093] (リン酸エステル(E 1)の粘度測定方法)

リン酸エステル(E 1)の粘度測定には、B型粘度計(東京計器株式会社製)を用いて、以下に示す手順で行う。

(1) 常温の環境でリン酸エステルを300 ml計量し、500 mlの容器に入れる。

(2) 攪拌用ロータNo. 1、2、3、4、5、6、7から、いずれかを選択し、粘度計に取り付ける。

(3) リン酸エステルが入った容器を粘度計の上に置き、ロータを該容器内の縮合リン酸エステルに沈める。このとき、ロータの目印となる凹みが丁度、リン酸エステルの液状界面にくるように沈める。

(4) 回転数を20、10、4、2の中から選択する。

(5) 攪拌スイッチを入れ、1分後の数値を読み取る。

(6) 読み取った数値に、係数Aを掛け算した値が粘度[mPa・s]となる。

なお、係数Aは、下記表1に示すように、選択したロータNo. と回転数と

から決まる。

[0094] [表1]

(表1)

No. \ 回転数	20	10	4	2
1	5	10	25	50
2	20	40	100	200
3	50	100	250	500
4	100	200	500	1000
5	200	400	1000	2000
6	500	1000	2500	5000
7	2000	4000	10000	20000

[0095] また、本発明に用いるリン酸エステル（E 1）は、大気圧下での15℃以上100℃以下の温度領域において常に液体であることが好ましい。リン酸エステル（E 1）が混合する際に液体であれば、作業性が良く、含架橋体高分子組成物（A）を得ることが容易になる。リン酸エステル（E 1）を含んだ含架橋体高分子組成物（A）を得る際、15℃以上100℃以下の環境で、前駆体組成物を構成する各物質を混合することが好ましい。混合時の温度を上記範囲とすることによって、前駆体組成物のガラス転移温度以上とし、前駆体組成物に含まれる単量体等の揮発あるいは重合反応が始まってしまうことを防止し易くなるため、環境性及び作業性を良くすることができる。

[0096] 本発明には、リン酸エステル（E 1）として、縮合リン酸エステルも非縮合リン酸エステルも用いることができる。ここでいう「縮合リン酸エステル」とは、1分子内にリン酸エステル部位が複数存在するものを意味し、「非縮合リン酸エステル」とは、1分子内にリン酸エステル部位が1つだけ存在するものを意味する。これまでに説明した条件を満たすリン酸エステル（E 1）の具体例を以下に列記する。

[0097] 縮合リン酸エステルの具体例としては、1, 3-フェニレンビス（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（ジフェニルホスフェート）などの芳香族縮合リン酸エステル；ポリオキシアルキレンビスジクロロアルキルホスフェートなどの含ハロゲン系縮合リン酸エステル；非芳香族非ハロゲン系縮合リン酸エステル

；などが挙げられる。これらの中でも、比重が比較的小さく、有害物質（ハロゲンなど）の放出の危険がなく、入手も容易であることなどから、芳香族縮合リン酸エステルが好ましく、1, 3-フェニレンビス（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）がより好ましい。

[0098] 非縮合リン酸エステルの具体例としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルー2, 6-キシレニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル；トリス（ β -クロロプロピル）ホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェートなどの含ハロゲン系リン酸エステル；などが挙げられる。この中でも、有害物質（ハロゲンなど）が発生しないことなどから、芳香族リン酸エステルが好ましい。

[0099] リン酸エステル（E 1）は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0100] 熱伝導性感圧接着層にリン酸エステル（E 1）を用いる場合、その量は、（メタ）アクリル樹脂前駆体（P 1）の合計を100質量部として、120質量部以下であることが好ましく、100質量部以下であることがより好ましい。リン酸エステル（E 1）の含有量を上記範囲とすることによって、熱伝導性感圧接着層の感圧接着性を維持しやすくなる。

[0101] （その他の添加剤）

前駆体組成物には、熱伝導性感圧接着層に求められる熱伝導性や感圧接着性等の性能を満足できる範囲で、これまでに説明した物質以外にも公知の各種添加剤を添加することができる。

公知の添加剤としては、発泡剤（発泡助剤を含む。）；上述した熱伝導性フィラー（C 1）を除いた金属の水酸化物や金属塩水和物などの熱伝導性フィラー；ガラス繊維；P I T C H系炭素繊維などの、上述した熱伝導性フィラー（C 1）を除いた熱伝導性無機化合物；外部架橋剤；顔料；二酸化チタ

ンなどのフィラー；フラーレン、カーボンナノチューブなどのナノ粒子；ポリフェノール系、ハイドロキノン系、ヒンダードアミン系などの酸化防止剤；などを挙げることができる。

[0102] <含架橋体高分子組成物（A）>

含架橋体高分子組成物（A）は、熱伝導性フィラー（C 1）及び（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 0）を含有する。

含架橋体高分子組成物（A）は、前駆体組成物を構成する上述した物質を混合して前駆体組成物を作製した後、少なくとも（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）の重合反応と、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 1）及び／又は（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）由来の構造単位を含む重合体の架橋反応と、を行うことにより得ることが好ましい。ここで、「含架橋体高分子組成物（A）」には、架橋されておらず、溶剤に溶解する線状高分子又は分岐高分子等の非架橋成分が含まれていることが好ましい。

[0103] 含架橋体高分子組成物（A）のゲル分率は75質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましい。ゲル分率が75質量%以上であることにより、メッシュの目開き以下の粒子径を有する高分子ゲルを作製し、所望のゲル分率を有する濾過後含架橋体高分子組成物（H）を作製することが容易になり、微小な凹凸を有する熱伝導性感圧接着層を作製し易くなる。一方、含架橋体高分子組成物（A）のゲル分率は99質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましい。ゲル分率が99質量%以下であることにより、熱伝導性感圧接着層において、非架橋成分によって架橋成分同士を繋ぐ役割を果たすことで、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）において、基材層から熱伝導性感圧接着層が剥がれ落ちることを効果的に防止することができ、また、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の感圧接着性を高くすることができる。

本発明におけるゲル分率とは、例えば、含架橋体高分子組成物（A）の乾燥サンプル0.2gを目開き234 μ mの金網で包み、酢酸エチル100ml中に23時間浸漬し、取り出すことで濾過を行い、その後取り出した金網

を50℃で1時間乾燥させ、目開き234μmの金網に残った不溶解分の乾燥質量を測定し、次式により求められる値である。

$$\text{ゲル分率 (質量\%)} = \left(\frac{\text{(酢酸エチル浸漬後目開き234}\mu\text{mの金網に残った不溶解分の乾燥質量)}}{\text{(酢酸エチル浸漬前のサンプルの乾燥質量)}} \right) \times 100$$

[0104] 高分子ゲル含有分散液作製工程S1において、上記重合及び架橋反応を行う際には加熱することが好ましい。当該加熱には、例えば、熱風、電気ヒーター、赤外線等を用いることができる。このときの加熱温度は、重合開始剤が効率良く分解し、(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)の重合が進行する温度が好ましい。温度範囲は、用いる重合開始剤の種類等により異なるが、100℃以上200℃以下が好ましく、120℃以上180℃以下がより好ましい。

[0105] 前駆体組成物の全体を短時間で均等に加熱し、均質な含架橋体高分子組成物(A)を作製する観点から、前駆体組成物をシート状に成形してから加熱することが好ましい。ここで、前駆体組成物をシート状に成形する方法は特に限定されない。好適な方法としては、例えば、任意の基材間に上記前駆体組成物を挟んでシート状に成形する方法、このようにして挟んだ前駆体組成物をさらに2つのロールの間に通して押圧することでシート状に成形する方法、及び、押出機を用いて上記前駆体組成物を押出し、その際にダイスを通して厚さを制御することでシート状に成形する方法などが挙げられる。

前駆体組成物をシート状に成形してから重合及び架橋反応を行うことにより、シート状の含架橋体高分子組成物(A)を得ることができる。含架橋体高分子組成物(A)がシート状であることは、所定量の溶剤に浸漬させる含架橋体高分子組成物(A)の量を調整し易くなるため、生産性の観点からも好ましい。

[0106] 溶剤に浸漬させる際の含架橋体高分子組成物(A)の形状及びサイズは、含架橋体高分子組成物(A)を溶剤に浸漬及び攪拌することを妨げないものであれば、特に限定されない。そのため、例えば、上記前駆体組成物を原料

とする熱伝導性感圧接着性シートの製造工程において切り捨てられることとなる製品の端部、或いは、ちぎれた使用済みの熱伝導性感圧接着性シートを材料として使用することができる。従って、本発明の熱伝導性感圧接着性積層シートの製造方法は、経済性及び資源の有効活用の観点からも、好ましく採用することができる。一方、高分子ゲル含有分散液作製工程 S 1 の一部として、上記のように含架橋体高分子組成物 (A) のシート状物を用いる以外にも、ブロック状に切り出したもの、又は、破砕したものを浸漬させてもよい。

[0107] <溶剤>

高分子ゲル含有分散液作製工程 S 1 において、含架橋体高分子組成物 (A) を溶剤中に浸漬して攪拌する。このとき用いる溶剤としては、含架橋体高分子組成物 (A) と構成単位が類似する線状高分子又は分岐高分子を少なくとも部分的に溶解することのできる溶剤を用いることが好ましい。このような溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；シクロヘキサン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；等が挙げられる。中でも、安価であり、取り扱い性に優れ、後述する溶剤除去工程 S 4 で容易に溶剤を除去し易い観点から、酢酸エチル又はトルエンを用いることがより好ましい。

溶剤は、一種類を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。

[0108] 含架橋体高分子組成物 (A) を浸漬する溶剤の量は、含架橋体高分子組成物 (A) の非架橋成分を溶解することが可能な量であればよく、含架橋体高分子組成物 (A) のゲル分率により適宜設定することが可能である。

[0109] <高分子ゲル含有分散液>

高分子ゲル含有分散液作製工程 S 1 において、含架橋体高分子組成物 (A) を溶剤中に浸漬して攪拌することにより高分子ゲル含有分散液を作製する。含架橋体高分子組成物 (A) を溶剤中に浸漬し、攪拌すると、含架橋体高

分子組成物（A）のうち、線状高分子、分岐高分子等の非架橋成分は溶剤を吸収して膨潤後、少なくともその一部が溶剤に溶解する。一方、含架橋体高分子組成物（A）のうちの架橋成分は、有限の膨潤性を示し、溶剤を吸収して膨潤後、溶解することなく高分子ゲルとなる。

図2のS1にその概略図を示す。すなわち、含架橋体高分子組成物（A）1を溶剤2に浸漬し、攪拌することにより、非架橋成分を含む分散液3と高分子ゲル4とからなる高分子ゲル含有分散液5を作製する。なお、非架橋成分は必ずしも存在していなくともよいが、存在していることが好ましい。

[0110] 含架橋体高分子組成物（A）を溶剤中に浸漬後、攪拌する方法は、含架橋体高分子組成物（A）と溶剤とに十分なシアを与え、所定の大きさの粒子径を有する高分子ゲルを作製することができるものであれば、特に限定されない。例えば、100質量部のブロック状の含架橋体高分子組成物（A）を300質量部の酢酸エチル又はトルエンに浸漬した後攪拌する場合、回転数1000rpmで300分間攪拌すれば、含架橋体高分子組成物（A）と溶剤とのシアが十分となり、所定の大きさの粒子径を有する高分子ゲルを作製することができる。攪拌の回転数及び攪拌時間は、溶剤に浸漬する含架橋体高分子組成物（A）の質量、形状、又は、サイズ（溶剤に対する体積比）により、適宜設定することが可能である。

[0111] 高分子ゲル含有分散液作製工程S1において、放置時間中に分散液中で含架橋体高分子組成物（A）のさらなる架橋反応が進行してしまう可能性を抑止できるという観点から、含架橋体高分子組成物（A）を溶剤中に浸漬後、さらに酸化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤としては、ポリフェノール系、ハイドロキノン系、ヒンダードアミン系などの酸化防止剤を挙げることができる。

酸化防止剤の使用量は、含架橋体高分子組成物（A）の前駆体組成物のうち（メタ）アクリル樹脂前駆体（P1）100質量部に対して0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.3質量部以上8質量部以下であることがより好ましく、0.5質量部以上5質量部以下であることが更

に好ましい。酸化防止剤の使用量を上記範囲とすることによって、メッシュの目開き以下の粒子径を有する高分子ゲルを作製し、微小な凹凸を有する熱伝導性感圧接着層を形成し易くなる。また、熱伝導性感圧接着層に適正な凝集力を付与し易くなる。

酸化防止剤を添加するタイミングは、分散液中で含架橋体高分子組成物（A）のさらなる架橋反応が進行してしまう前であれば特に限定されず、含架橋体高分子組成物（A）を溶剤に浸漬する前、又は、浸漬するのと同時に溶剤中に添加してもよい。

[0112] 1. 2. 濾過工程 S 2

濾過工程 S 2 は、上記高分子ゲル含有分散液を所定の目開きを有するメッシュで濾過して濾液を得る工程である。図 2 の S 2 にその概略図を示す。すなわち、濾過工程 S 2 において、固定したメッシュ 6 に高分子ゲル含有分散液 5 を注ぎ、濾液 7 を得る。このとき、メッシュ 6 の目開きよりも大きい粒子径を有する高分子ゲル粒子 4 a は、残渣としてメッシュ 6 上に残り、メッシュ 6 の目開き以下の粒子径を有する高分子ゲル 4 b は、メッシュを通過し、濾液 7 中に含まれることとなる。

[0113] 濾過の方法は、所定の粒子径を有するメッシュを通過した濾液を得ることができるものであれば特に限定されない。例えば、常温常圧での自然濾過を行ってもよく、濾過時間の短縮又は収率の向上を目的として、減圧濾過又は加圧濾過を行ってもよい。

[0114] 濾過工程 S 2 で使用するメッシュは、溶剤に対して繊維膨張し、濾過精度が変化することを防止できるものであれば特に限定されない。このようなメッシュとしては、例えば、ステンレスメッシュ、亜鉛メッキメッシュ等の金属メッシュや、ナイロンメッシュ、ポリエステルメッシュ、ポリエチレンメッシュ、テフロン（登録商標）メッシュ等樹脂製のメッシュが挙げられ、耐溶剤性、汎用性、安価で手に入りやすい観点から金属メッシュを使用することが好ましい。

[0115] メッシュの目開きは後述する熱拡散層上に塗布する濾液の厚さの 1. 3 倍

以下であることが必要である。メッシュの目開きを濾液の厚さの1.3倍以下にすることによって、濾液を塗工する際にピンホールが生じることを防ぐことができる他、溶剤除去工程S4で濾液から溶剤を除去して熱伝導性感圧接着剤層を形成した際に、熱伝導性感圧接着層の表面に過度の大きさの凹凸が生じることを防ぐことができ、熱伝導性感圧接着層表面の微小な凹凸により生じる自着性を効果的に付与することができる。

また、メッシュの目開きは、1000 μ m以下であることが好ましく、800 μ m以下であることがより好ましく、600 μ m以下であることが更に好ましい。メッシュの目開きを1000 μ m以下とすることによって、濾液に含まれる高分子ゲルの粒子径をメッシュの目開き以下のものに限定することが可能となり、塗布する濾液の厚さが厚い場合でも、溶剤除去工程S4で濾液から溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を形成した際に、熱伝導性感圧接着層の表面に過度の大きさの凹凸が生じることを防ぐことができ、熱伝導性感圧接着層表面の微小な凹凸により生じる自着性をより効果的に付与することができる。

また、メッシュの目開きは250 μ m以上であることが好ましく、260 μ m以上であることがより好ましく、280 μ m以上であることが更に好ましい。メッシュの目開きを250 μ m以上とすることによって、溶剤除去工程S4で濾液から溶剤を除去して熱伝導性感圧接着剤層を形成した際に、熱伝導性感圧接着層の表面に適度な大きさの凹凸を生じさせることができ、熱伝導性感圧接着層表面の微小な凹凸により生じる空気抜き性と自着性を効果的に付与することができる。

[0116] 濾過工程S2により得られる濾液の固形分濃度は、好ましくは10～40質量%、より好ましくは15～35質量%である。濾液の固形分濃度が10～40質量%の範囲内にあることにより、濾液の取り扱い性に優れ、後述する塗布工程S3において濾液を所定の厚さに塗布することが容易になる他、後述する溶剤除去工程S4において溶剤の除去が容易になる。

[0117] 濾過後含架橋体高分子組成物(H)のゲル分率は75質量%以上であり、

85質量%以上であることが好ましい。ゲル分率が75質量%以上であることにより、メッシュの目開き以下の粒子径を有する高分子ゲルを作製し、微小な凹凸を有する熱伝導性感圧接着層を作製し易くなる。一方、濾過後含架橋体高分子組成物（H）のゲル分率は99質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましい。ゲル分率が99質量%以下であることにより、熱伝導性感圧接着層において、非架橋成分によって架橋成分同士を繋ぐ役割を果たすことで、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）において、熱拡散層から熱伝導性感圧接着層が剥がれ落ちることを効果的に防止することができ、また、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の感圧接着性を高くすることができる。

本発明における濾過後含架橋体高分子組成物（H）のゲル分率とは、例えば、濾過後含架橋体高分子組成物（H）の乾燥サンプル0.2gを目開き234 μ mの金網で包み、酢酸エチル100ml中に24時間浸漬し、取り出すことで濾過を行い、その後取り出した金網を50℃で1時間乾燥させ、目開き234 μ mの金網に残った不溶解分の乾燥質量を測定し、次式により求められる値である。

$$\text{ゲル分率（質量\%）} = \left(\left(\text{酢酸エチル浸漬後目開き234}\mu\text{mの金網に残った不溶解分の乾燥質量} \right) / \left(\text{酢酸エチル浸漬前のサンプルの乾燥質量} \right) \right) \times 100$$

[0118] 1. 3. 塗布工程S3

塗布工程S3は濾液を熱拡散層上に所定の厚さに塗布する工程である。図2のS3に熱拡散層8に濾液7が塗布された積層体を示す。塗布工程S3で熱拡散層に濾液を塗布する方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を適用できる。例えば、ダイコーター、バーコーター、グラビアコーター、ナイフコーター、ロールコーター、ドクターブレード等を用いた塗布方法を採用することができる。

[0119] 上述のように、濾過工程S2で使用するメッシュの目開きは熱拡散層上に塗布する厚さの1.3倍以下であることが必要である。従って、熱拡散層上

に濾液を塗布する厚さは、メッシュの目開きの（１．３分の１）倍以上（すなわち０．７７倍以上）とすることが必要である。また、かかる条件を満たしつつ、塗布する濾液の厚さは $200\mu\text{m}$ 以上 $800\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以上 $700\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以上 $600\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。塗布する濾液の厚さを上記範囲とすることによって、被着体との熱伝導性感圧接着層との間に十分な密着性を保つことができる。

[0120] <熱拡散層>

塗布工程Ｓ３において、熱拡散層上に濾過工程Ｓ２で得た濾液が塗布される。熱拡散層は、面方向に高い熱伝導性を有し、発熱体から受けた熱を熱拡散層の面方向へ拡散しつつ放熱体への熱伝導を行う層である。熱拡散層の面方向の熱伝導率は、 $10\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であり、 $20\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることが好ましく、 $30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることがより好ましい。熱拡散層の面方向の熱伝導率を上記下限以上とすることにより、熱伝導性感圧接着性積層シート（Ｆ）に適切な熱拡散性を付与し、ヒートスポットを緩和し易くなる。

一方、発熱体から放熱体への熱伝導を担う観点から熱拡散層は厚み方向にも一定の熱伝導性を有していることが好ましい。熱拡散層の厚み方向の熱伝導率は、 $10\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であり、 $20\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることが好ましく、 $30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることがより好ましい。

また、熱拡散層は、溶剤除去工程Ｓ４後には熱伝導性感圧接着層の下地となることにより、熱伝導性感圧接着層の凝集力が多少不足した場合でも、熱伝導性感圧接着層のシート形状を保つことができる。

[0121] 熱拡散層は、感圧接着性を有さない材料によって構成されていてもよい。熱拡散層が感圧接着性を有さない材料によって構成されている場合であって、かつ、熱拡散層表面に接するように物体が配置されている場合、熱拡散層表面から物体を取り外す際に、熱伝導性感圧接着性積層シート（Ｆ）の表面が物体に固着することを防止できるため、物体を固定しなおす場合でも熱伝

導性感圧接着性積層シート（F）をそのまま再利用することが可能となる。かかる観点から、熱拡散層表面は滑り性を備えていることが好ましい。ただし、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）に物体を固定する際には、ネジなどの固定部材を用いることが好ましい。なお、熱拡散層は、感圧接着性を有する材料によって構成されていてもよい。

[0122] 上記条件を満たす熱拡散層を構成する好ましい材料としては、グラファイトシート、アルミニウム箔や銅箔など金属製の箔、又は、バインダー樹脂中に熱伝導性フィラーが充填されたシート状物などの熱伝導材料（Thermal Interface Material；以下、単に「TIM」ということがある。）が挙げられる。

ここで、バインダー樹脂中に熱伝導性フィラーが充填されたシート状物を作製する場合、充填する熱伝導性フィラーとしては、上記熱伝導性フィラー（C1）と同一のものを挙げることができる。また、バインダー樹脂としては、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、シアネートエステル樹脂、ウレタン樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂などを挙げることができる。これらの中でも安価で入手できるなどの観点からは、シリコン樹脂、アクリル樹脂が好ましく、アクリル樹脂がより好ましい。なお、熱拡散層は一種の材料で構成されていてもよく複数種の材料を組み合わせで構成されていてもよい。シート状物は、さらに公知の添加剤を含んでよい。

[0123] 上記材料以外にも、用途に応じて適宜材料を選択することにより、熱拡散層には、耐擦傷性、絶縁性等の機能を複合的に備えさせることが可能である。また、熱拡散層と熱伝導性感圧接着層との間には、本発明が意図する効果を妨げない範囲で他の層を介在させてもよい。

[0124] 熱拡散層の厚さは、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の用途、及び、選択する材料に応じて適宜設定することが可能である。熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の熱抵抗を低くする観点からは薄い方が好ましく、取り扱い

いを容易にする観点からは、ある程度の厚さを有することが好ましい。熱拡散層の厚さは、0.05 mm以上10 mm以下が好ましく、0.08 mm以上5 mm以下がより好ましく、0.1 mm以上3 mm以下が更に好ましい。

[0125] 1. 4. 溶剤除去工程 S 4

溶剤除去工程 S 4 は塗布工程 S 3 で熱拡散層の片面に塗布された濾液から溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を得る工程である。溶剤除去工程 S 4 で溶剤を除去する方法は、特に限定されず、公知の加熱方法を適用できる。例えば、熱拡散層及び濾液の塗膜を有する積層体を大気中に放置して溶剤を自然蒸発させる方法；熱拡散層及び濾液の塗膜を有する積層体真空乾燥機に投入して真空乾燥を行う方法；熱拡散層及び濾液の塗膜を有する積層体をオーブンに投入して加熱する方法；等が挙げられる。加熱する方法を用いる場合の加熱温度は、溶剤を気化させることが可能であり、熱拡散層の機能を損ねる条件でなければ特に限定されない。加熱温度は、例えば、溶剤が酢酸エチル（沸点 77.1℃）の場合には100℃程度で加熱すればよく、溶剤がトルエン（沸点 110℃）の場合には150℃程度で加熱すればよく、好ましくは溶剤の沸点以上200℃以下である。加熱時間は、基材上に塗布する濾液の量に応じて適宜設定することが可能であり、好ましくは10分～3時間である。

[0126] <熱伝導性感圧接着層（片面）>

溶剤除去工程 S 4 において、熱拡散層上の濾液から溶剤を除去することにより、熱拡散層上に熱伝導性感圧接着層が形成される。図 2 の S 4 に、熱拡散層 8 の片面に熱伝導性感圧接着層 9 が積層されてなる熱伝導性感圧接着性積層シート（F）10 の概略図を示した。図 2 の S 4 に表れているように、熱伝導性感圧接着層 9 の表面には凹凸が形成されている。当該凹凸は微小であり、外観に影響を与えることがない。

本製造方法 S 10 により製造される熱伝導性感圧接着性積層シート（F）10 によれば、熱伝導性感圧接着層の表面に微小な凹凸が形成されていることにより、該熱伝導性感圧接着性積層シート（F）10 の貼り付け時に噛み

込まれる空気を該凹凸部分から外部へ抜くことのできるため、空気の噛み込みを抑制することが可能となる。また、該凹凸部分は吸盤のように機能し、熱拡散層側から押しつけるように圧力を加えることにより被着体に密着する、いわゆる自着性を有するため、凹凸が形成されていることにより接着性及び熱伝導率が低下することがない。

[0127] 本発明の第1の態様において、熱伝導性感圧接着層の厚さは特に限定されないが、熱伝導性感圧接着層を薄く形成することによって、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の厚さ方向の熱抵抗を低くすることができる。一方、熱伝導性感圧接着層にある程度の厚さをもたせることによって、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の取り扱いが容易になる。これらの観点から、熱伝導性感圧接着層の厚さは $50\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $70\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0128] 2. 熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法（11）

次に、本発明の第2の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法について説明する。図3は、本発明の第2の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法S20（以下、「本製造方法S20」と略記することがある。）を説明するフローチャートである。図3に示すように本製造方法S20は、高分子ゲル含有分散液作製工程S11と、濾過工程S12と、第1塗布工程S13と、第1溶剤除去工程S14と、第2塗布工程S15と、第2溶剤除去工程S16と、を含む。図4は、本製造方法S20の各工程S11～S16の様子を概略的に示す図である。図4右下のS16に示すように、本製造方法S20により製造される熱伝導性感圧接着性積層シート（F）20は、中間層としての熱拡散層8と、表面に凹凸を有する表裏層としての熱伝導性感圧接着層9、9と、を備える。以下、各工程について説明する。

[0129] 2. 1. 高分子ゲル含有分散液作製工程S11

高分子ゲル含有分散液作製工程S11は、上記高分子ゲル含有分散液作製

工程 S 1 と同一の工程とすることができる。なお、上記高分子ゲル含有分散液作製工程 S 1 に関する記載中、「S 1」は「S 1 1」と、「溶剤除去工程 S 4」は「第 1 溶剤除去工程 S 1 4 及び第 2 溶剤除去工程 S 1 6」と、「図 2」は「図 4」と、読み替えるものとする。

[0130] 2. 2. 濾過工程 S 1 2

濾過工程 S 1 2 は、上記濾過工程 S 2 と同一の工程とすることができる。なお、上記濾過工程 S 2 に関する記載中、「S 2」は「S 1 2」と、「塗布工程 S 3」は「第 1 塗布工程 S 1 3 及び第 2 塗布工程 S 1 5」と、「溶剤除去工程 S 4」は「第 1 溶剤除去工程 S 1 4 及び第 2 溶剤除去工程 S 1 6」と、「図 2」は「図 4」と、読み替えるものとする。

[0131] 2. 3. 第 1 塗布工程 S 1 3

第 1 塗布工程 S 1 3 は濾過工程 S 1 2 で得た濾液を熱拡散層の一方の面に所定の厚さに塗布する工程である。第 1 塗布工程 S 1 3 は、塗布工程 S 3 と同一の工程とすることができる。なお、上記塗布工程 S 3 に関する記載中、「塗布工程 S 3」は「第 1 塗布工程 S 1 3」と、「濾過工程 S 2」は「濾過工程 S 1 2」と、「溶剤除去工程 S 4」は「第 1 溶剤除去工程 S 1 4 及び第 2 溶剤除去工程 S 1 6」と、「図 2」は「図 4」と、読み替えるものとする。また、本発明の第 2 の態様に係る熱伝導性感圧接着性積層シート (F) は、熱拡散層の両面に熱伝導性感圧接着層が積層されているため、通常、発熱体又は放熱体には、熱拡散層ではなく熱伝導性感圧接着層を介して接触する。よって、上記塗布工程 S 3 に関する説明において、熱拡散層表面が備えていることが好ましい「滑り性」等の性質は必ずしも要求されない。

[0132] 2. 4. 第 1 溶剤除去工程 S 1 4

第 1 溶剤除去工程 S 1 4 は第 1 塗布工程 S 1 3 で熱拡散層の一方の面に塗布された濾液から溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を得る工程である。図 4 の S 1 4 に熱拡散層 8 の一方の面に熱伝導性感圧接着層 9 が積層された積層体を示す。第 1 溶剤除去工程 S 1 4 で溶剤を除去する方法は、特に限定されず、上記溶剤除去工程 S 4 で例示した公知の方法を適用できる。

[0133] 2. 5. 第2塗布工程S 1 5

第2塗布工程S 1 5は、濾過工程S 1 2で得た濾液を熱拡散層の他方の面（第1塗布工程S 1 3で濾液を塗布した面と反対側の面）に所定の厚さに塗布する工程である。図4のS 1 5に熱拡散層8の一方の面に熱伝導性感圧接着層9が積層され、他方の面に濾液7が塗布された積層体を示す。第2塗布工程S 1 5で熱拡散層に濾液を塗布する方法、及び、塗布する濾液の厚さは、第1塗布工程S 1 3と同様とすることができる。

[0134] 2. 6. 第2溶剤除去工程S 1 6

第2溶剤除去工程S 1 6は第2塗布工程S 1 5で熱拡散層の他方の面に塗布された濾液から溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を得る工程である。図2のS 1 6に熱拡散層8の他方の面にも熱伝導性感圧接着層9が積層され、熱拡散層8の両面に熱伝導性感圧接着層9、9が積層されてなる熱伝導性感圧接着性積層シート（F）20を示す。第2溶剤除去工程S 1 6で溶剤を除去する方法は、第1溶剤除去工程S 1 4と同様とすることができる。

[0135] <熱伝導性感圧接着層（両面）>

第1溶剤除去工程S 1 4及び第2溶剤除去工程S 1 6において、熱拡散層上の濾液から溶剤を除去することにより、熱拡散層上に熱伝導性感圧接着層が形成される。図4のS 1 4には熱拡散層8の片面に熱伝導性感圧接着層9が積層されている様子が、図4のS 1 6には熱拡散層8の表裏面に熱伝導性感圧接着層9、9が積層されている様子が表れている。図4のS 1 4及びS 1 6に表れているように、熱伝導性感圧接着層9の表面には凹凸が形成されている。当該凹凸は微細であり、外観に影響を与えることがない。

本製造方法S 2 0により製造される熱伝導性感圧接着性積層シート（F）20によれば、熱伝導性感圧接着層の表面に微小な凹凸が形成されていることにより、該熱伝導性感圧接着性積層シート（F）20の貼り付け時に噛み込まれる空気を該凹凸部分から外部へ抜くことのできるため、空気の噛み込みを抑制することが可能となる。また、該凹凸部分は吸盤のように機能し、熱拡散層側から押しつけるように圧力を加えることにより被着体に密着する、

いわゆる自着性を有するため、凹凸が形成されていることにより接着性及び熱伝導率が低下することがない。

[0136] 本発明の第2の態様において、熱伝導性感圧接着層の厚さは特に限定されないが、熱伝導性感圧接着層を薄く形成することによって、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の厚さ方向の熱抵抗を低くすることができる。一方、熱伝導性感圧接着層にある程度の厚さをもたせることによって、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の取り扱いが容易になる。これらの観点から熱伝導性感圧接着層の1層の厚さは、それぞれ、 $50\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $70\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0137] 以上、高分子ゲル含有分散液作製工程S11と、濾過工程S12と、第1塗布工程S13と、第1溶剤除去工程S14と、第2塗布工程S15と、第2溶剤除去工程S16と、をこの順に含む形態について、本製造方法S20を説明したが、本発明は当該実施形態に限定されない。例えば、熱拡散層の表裏に濾液を所定の厚みに塗布した後、熱拡散層の表裏の濾液から溶剤を同時に除去する形態、すなわち、第1塗布工程S13及び第2塗布工程S15を行った後に、第1溶剤除去工程S14及び第2溶剤除去工程S16を同時に行う形態としてもよい。

[0138] 3. 諸特性

従来のシートに形成される貫通孔やスリットによれば、貫通孔やスリットがシートの厚み方向に貫通しているため、発熱体と放熱体とが空気の層を介して厚み方向に連通するため、熱伝導性及び熱拡散性が損なわれる虞があった。また、熱拡散層が耐擦傷性、絶縁性等の機能を複合的に備えている場合には、貫通孔やスリット部分において熱拡散層の当該機能が発揮されない虞があった。一方、本発明に係る熱伝導性感圧接着性積層シート（F）では、凹凸は熱伝導性感圧接着層のみに形成されているため、発熱体と放熱体とが空気の層を介して厚み方向に連通することはなく、熱伝導性及び熱拡散性が損なわれ難い。また、熱拡散層の機能が損なわれる恐れがない。さらに、本

製造方法による熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造は、レーザー又はカッターを用いた精密加工を行う必要がないため、簡易な製造設備により行うことが可能である。

[0139] 4. 使用例

本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）は、特に熱拡散層の面方向の熱伝導性が高く、且つ熱伝導性感圧接着層が熱伝導性に加えて感圧接着性を有しているため、発熱体と放熱体との間に介在させて、発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うなどの用途に使用できる。また、本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）は、電子機器に備えられる発熱体である電子部品に取り付け、該電子部品の一部として用いることができる。本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の使用例について、図5を参照しつつ説明する。図5は、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の使用例を説明する図である。

[0140] 図5（A）は、パーソナルコンピュータ等の電子機器の一部を概略的に示す斜視図である。図5（A）には、基板11、基板11上に設置した発熱体である電子部品12、放熱体であるヒートシンク13、及び電子部品12とヒートシンク13との間に配置した熱伝導性感圧接着性積層シート（F）14と、を示している。

図5（A）に示したように、電子部品12とヒートシンク13とで熱伝導性感圧接着性積層シート（F）14を挟んでビスなどの任意の固定手段により固定することによって、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）14は高い熱伝導性を有しているので、電子部品12で発した熱は熱伝導性感圧接着性積層シート（F）14を介してヒートシンク13へと効率よく伝えられ、ヒートシンク13から放熱される。

[0141] 図5（B）は、放熱体であるヒートシンク23に熱伝導性感圧接着性積層シート（F）24、24を介して発熱体であるNPNトランジスタ22a及びPNPトランジスタ22bを取り付けた様子を概略的に示す斜視図である。

図5（B）に示したように、1つのヒートシンク23に熱伝導性感圧接着性積層シート（F）24、24を介してNPNトランジスタ22a及びPNPトランジスタ22bを任意の固定手段により取り付けることによって、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）24は高い熱伝導性を有しているので、NPNトランジスタ22a及びPNPトランジスタ22bで発した熱は熱伝導性感圧接着性積層シート（F）24、24を介してヒートシンク23へと効率よく伝えられ、ヒートシンク23から放熱される。このとき、NPNトランジスタ22a及びPNPトランジスタ22bが、共に、高い熱伝導性を有する熱伝導性感圧接着性積層シート（F）24、24を介して一つのヒートシンク23に取り付けられていることによって、NPNトランジスタ22aとPNPトランジスタ22bとで温度差が生じることを抑制できる。

[0142] 図5（C）は、発熱体である2つのトランジスタ32、32が熱伝導性感圧接着性積層シート（F）34を介して任意の固定手段により固定された様子を概略的に示す断面図である。

図5（C）に示したように、2つの発熱体32、32が熱伝導性感圧接着性積層シート（F）34を介して固定されることによって、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）34は高い熱伝導性を有しているので、2つの発熱体32、32の一方の温度が他方に比べて高くなれば、一方から他方へと速やかに熱を伝えられるので、2つの発熱体32、32の間で温度差が生じることを抑制できる。

[0143] なお、上記例では放熱体としてヒートシンクを用いたが、電子部品の筐体などを放熱体とすることもできる。以下、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の他の使用例について説明する。

[0144] 本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）は、電子機器に備えられる電子部品の一部として用いることができる。当該電子機器及び電子部品の具体例としては、エレクトロルミネッセンス（EL）、発光ダイオード（LED）光源を有する機器における発熱部周囲の部品、自動車等のパワーデバイス周囲の部品、燃料電池、太陽電池、バッテリー、携帯電話、携帯情報端末

(PDA)、ノートパソコン、液晶パネル、表面伝導型電子放出素子ディスプレイ(SED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、又は集積回路(IC)などの発熱部を有する機器や部品を挙げることができる。

[0145] なお、本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート(F)の電子機器への使用方法の一例としては、LED光源を例にすると下記に記述するような使用方法を挙げることができる。すなわちLED光源に直接貼り付ける；LED光源と放熱材料(ヒートシンク、ファン、ペルチェ素子、ヒートパイプ、グラファイトシート等)との間に挟みこむ；LED光源に接続された放熱材料(ヒートシンク、ファン、ペルチェ素子、ヒートパイプ、グラファイトシート等)に貼り付ける；LED光源を取り囲む筐体として使用する；LED光源を取り囲む筐体に貼り付ける；LED光源と筐体との隙間を埋める；等の方法である。LED光源の用途例としては、透過型の液晶パネルを有する表示装置のバックライト装置(テレビ、携帯、PC、ノートPC、PDA等)；車両用灯具；工業用照明；商業用照明；一般住宅用照明；等が挙げられる。

[0146] また、LED光源以外の具体例としては、以下のものが挙げられる。すなわち、PDPパネル；IC発熱部；冷陰極管(CCL)；有機EL光源；無機EL光源；高輝度発光LED光源；高輝度発光有機EL光源；高輝度発光無機EL光源；CPU；MPU；半導体素子；等である。

[0147] 更に本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート(F)の使用方法としては、装置の筐体に貼り付けること等を挙げることができる。例えば、自動車等に備えられる装置に使用する場合、自動車に備えられる筐体の内部に貼り付ける；自動車に備えられる筐体の外側に貼り付ける；自動車に備えられる筐体の内部にある発熱部(カーナビ／燃料電池／熱交換器)と該筐体とを接続する；自動車に備えられる筐体の内部にある発熱部(カーナビ／燃料電池／熱交換器)に接続した放熱板に貼り付ける；こと等が挙げられる。

[0148] なお、自動車以外にも、同様の方法で本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート(F)を使用することができる。その対象としては、例えばパソコン；住宅；テレビ；携帯電話機；自動販売機；冷蔵庫；太陽電池；表面伝導型電

子放出素子ディスプレイ（SED）；有機ELディスプレイ；無機ELディスプレイ；有機EL照明；無機EL照明；有機ELディスプレイ；ノートパソコン；PDA；燃料電池；半導体装置；炊飯器；洗濯機；洗濯乾燥機；光半導体素子と蛍光体とを組み合わせた光半導体装置；各種パワーデバイス；ゲーム機；キャパシタ；等が挙げられる。

[0149] 更に、本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）は上記の使用方法に留まらず、用途に応じて他の方法で使用することも可能である。例えば、カーペットや温暖マット等の熱の均一化のために使用する；LED光源／熱源の封止剤として使用する；太陽電池セルの封止剤として使用する；太陽電池のバックシートとして使用する；太陽電池のバックシートと屋根との間に使用する；自動販売機内部の断熱層の内側に使用する；有機EL照明の筐体内部に、乾燥剤や吸湿剤と共に使用する；有機EL照明の筐体内部の熱伝導層及びその上に、乾燥剤や吸湿剤と共に使用する；有機EL照明の筐体内部の熱伝導層、放熱層、及びその上に、乾燥剤や吸湿剤と共に使用する；有機EL照明の筐体内部の熱伝導層、エポキシ系の放熱層、及びその上に、乾燥剤や吸湿剤と共に使用する；人や動物を冷やすための装置、衣類、タオル、シート等の冷却部材に対し、身体と反対の面に使用する；電子写真複写機、電子写真プリンタ等の画像成形装置に搭載する定着装置の加圧部材に使用する；電子写真複写機、電子写真プリンタ等の画像成形装置に搭載する定着装置の加圧部材そのものとして使用する；制膜装置の処理対象体を載せる熱流制御用伝熱部として使用する；制膜装置の処理対象体を載せる熱流制御用伝熱部に使用する；放射性物質格納容器の外層と内装の間に使用する；太陽光線を吸収するソーラパネルを設置したボックス体の中に使用する；CCFLバックライトの反射シートとアルミシャーシの間に使用する；こと等を挙げることができる。

実施例

[0150] 以下に、実施例にて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、ここで用いる「部」や「%」は、特に断ら

ない限り、質量基準である。

[0151] 〔評価方法（１）〕

熱伝導性感圧接着層を片面に有する実施例１、２に係る熱伝導性感圧接着性積層シート、及び、比較例１～３で得られたシートの性能を、以下に示す方法で評価した。

[0152] ＜空気抜性＞

後に説明するようにして熱伝導性感圧接着性積層シート（以下、単に「シート」ということがある。）を作製後、 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の正方形にカットし、熱伝導性感圧接着層側の面が接するようにガラス板に載せ、熱拡散層側の面から荷重 0.5 gf のローラーを１往復させてガラス板に貼りつけた。このとき、下記により算出される面積が 100 mm^2 以上となる空気溜まりが存在するか否かで評価した。下記により算出される面積が 100 mm^2 以上となる空気溜まりが存在しない場合を「○」、存在する場合を「×」として、その結果を表３に示した。この評価が「○」であれば、噛み込まれる空気が少なく、密着性及び外観品質に優れていると言える。

空気溜まりの面積の算出は、最も大きな空気溜まりを囲むことができる最も面積の小さい長方形を作図し、その長方形の面積を測定することにより算出した。

[0153] ＜熱拡散効果＞

後に説明するようにしてシートを作製後、 $25\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ の大きさにカットし、断熱材の上に、熱伝導性感圧接着性積層シートを熱拡散層が下になるように載せ、さらにその上（熱伝導性感圧接着層側の面）に、厚さ 0.05 mm の両面テープを介して接触面積が $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ となるよう、 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ の平板状のセラミックヒータを載せた。このとき、シートの短辺とセラミックヒータの一辺とを揃えるようにして載せた。その後、 23°C 雰囲気下で、セラミックヒータに 20 V の電圧を付加し、 60 分後にセラミックヒータとシートとを上面側からサーモビジョンで撮影した。セラミックヒータ表面温度の最も高温部の温度を測定し、その結果を表３に示

した。本測定値が90℃以下であれば熱拡散効果が高いと判断した。

[0154] [熱伝導性感圧接着性積層シートの作製]

(実施例1)

反応器に、アクリル酸2-エチルヘキシル94%とアクリル酸6%とからなる単量体混合物100部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.03部及び酢酸エチル700部を入れて均一に溶解し、窒素置換後、80℃で6時間重合反応を行った。重合転化率は97%であった。得られた重合体を減圧乾燥して酢酸エチルを蒸発させ、粘性のある固体状の(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1-1)を得た。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1-1)の重量平均分子量(Mw)は270,000、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)は3.1であった。重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、テトラヒドロフランを溶離液とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレン換算で求めた。

[0155] 次に、アクリル酸2-エチルヘキシル(2EHA)69部と、有機過酸化物熱重合開始剤(1,6-ビス(t-ブチルペルオキシカルボニルオキシ)ヘキサン(1分間半減期温度は150℃である。))1部と、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びペンタエリスリトールジアクリレートを60:35:5の割合で混合した、架橋剤である多官能性単量体(ライトアクリレートPE-3A、共栄社化学株式会社製)1部と、熱伝導性フィラー(C1)としての水酸化アルミニウム(日本軽金属株式会社製、商品名「BF-083」、平均粒径:8μm、BET比表面積:0.8m²/g)300部、及び、アルミナ(昭和電工株式会社製、商品名「AL-47-H」、平均粒径:3μm、BET比表面積:1.1m²/g)300部と、リン酸エステル(味の素ファインテクノ株式会社製、商品名「レオフォス65」、化合物名「リン酸トリアリールイソプロピル化物」)85部と、を電子天秤で計量し、これらを上記(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1-1)30部と混合した。混合には、恒温槽(

東機産業株式会社製、商品名「ビスコメイト 150111」) 及びホバートミキサー (株式会社小平製作所製、商品名「ACM-5LVT型」、容量: 5 L) を用いた。ホバート容器の温調は50℃に設定し、真空(-0.1 MPa G) にして、回転数目盛を3にして30分間攪拌し、前駆体組成物Z1を得た。

[0156] 次に上記前駆体組成物Z1を、厚さ75 μ mの離型PETフィルム上に垂らし、当該前駆体組成物Z1上にさらに、厚さ75 μ mの他の離型PETフィルムを被せた。前駆体組成物Z1が離型PETフィルムに挟持されたこの積層体を、前駆体組成物Z1 (含架橋体高分子組成物(A)) の厚さが1 mmとなるように間隔を調整した2つのロールの間に通し、前駆体組成物Z1をシート状に成形した。その後、当該積層体をオーブンに投入し、120℃で15分間加熱し、引き続き、150℃で25分間加熱した。これによって、(メタ) アクリル酸エステル単量体及び多官能性単量体を重合させ、またほぼ同時に、架橋剤である多官能性単量体により、(メタ) アクリル酸エステル重合体(A1-1) 及び(メタ) アクリル酸エステル単量体由来の構造単位を含む重合体を架橋させることにより、離型フィルムに挟持された厚さ1 mmの含架橋体高分子組成物(A)を得た。なお、含架橋体高分子組成物(A)中の残存単量体量から、全単量体の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。

[0157] 次に、反応器に、300質量部のトルエン、1質量部の酸化防止剤(AO-60、株式会社ADEKA製) 及び100質量部の含架橋体高分子組成物(A)を入れ、含架橋体高分子組成物(A)をトルエンに浸漬させた。その後、ホバートミキサー (小平製作所 商品名ACM-5LVT型) を用いて、回転数1000 rpmで300分間攪拌し、401質量部の高分子ゲル含有分散液を作製した。

[0158] 次に、上記高分子ゲル含有分散液が入れている反応器とは異なる反応器上に目開き299 μ mの金属メッシュを固定し、金属メッシュの上に401質量部の高分子ゲル含有分散液を注ぎ、金属メッシュを通過させることに

より、386質量部の濾液を作製した（すなわち、15質量部が $299\mu\text{m}$ のメッシュを通過できなかった成分である）。なお、濾液の固形分濃度は22.0%であった。

含架橋体高分子組成物（A）を濾過した後に得られる濾液の一部を真空乾燥して濾過後含架橋体高分子組成物（H）を得た。濾過後含架橋体高分子組成物（H）について、ゲル分率を測定したところ、89.5質量%であった。これにより、含架橋体高分子組成物（A）の、目開き $234\mu\text{m}$ にて測定されるゲル分率は91.1質量%であると計算される。

[0159] 次に、熱拡散層として $200\text{mm}\times 300\text{mm}$ にカットした厚さ $200\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の上に、上記濾液を厚さ $200\mu\text{m}$ となるように、バーコータを用いて塗工することにより塗布した。

表2に使用したアルミニウム箔のXY方向（面方向）の熱伝導率及び硬度のカタログ値を示す。

[0160] 次に、アルミニウム箔及び濾液の塗膜からなる積層体をオーブンに投入し、 150°C で30分間加熱した。この溶剤除去工程によって、濾液から溶剤を気化させることにより、アルミニウム箔の上に厚さ $100\mu\text{m}$ の熱伝導性感圧接着層を形成し、アルミニウム箔（熱拡散層）の片面に熱伝導性感圧接着層が積層されてなる熱伝導性感圧接着性積層シート（F）を得た。

[0161] （実施例2及び比較例1～3）

前駆体組成物に用いる各物質の配合を、実施例1で用いた表2の前駆体組成物Z1に代えて前駆体組成物Z2に変更し、基材層を厚さ $100\mu\text{m}$ のグラファイトシート（熱拡散層；大成ラミネート株式会社製）に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例2に係るシートを作製した。また、比較例1では、熱伝導性感圧接着層を積層せず、実施例1で使用したアルミニウム箔そのものに対して、上記評価を行った。また、前駆体組成物を実施例1で用いた前駆体組成物Z1から前駆体組成物ZC1に変更し、基材層を実施例2で使用したグラファイトシートに変更した以外は、実施例1と同様にして比較例2に係るシートを作製した。また、基材層を実施例1で用いたアルミ

ニウム箔から厚さ100 μ mのPETフィルムに変更した以外は、実施例1と同様にして比較例3に係るシートを作製した。

[0162] [表2]

(表2)

熱伝導性感圧接着層	前駆体組成物	Z1	Z2	ZC1
	(メタ)アクリル酸 エステル重合体[部]	30	30	30
	2EHA[部]	69	69	69
	有機過酸化物 熱重合開始剤[部]	1	1	1
	多官能性単量体[部]	1	1	
	リン酸エステル[部]	85		85
	水酸化アルミニウム[部]	300		300
	アルミナ [部]	300	300	300
熱拡散層	素材	アルミニウム	グラファイト	
	入手先	植木工作所(有)	大成ラミネート	
	XY方向熱伝導率[W/(m $\cdot$ K)]	120	300	
	硬度	99<	99<	

[0163] [表3]

(表3)

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
熱伝導性感圧接着層	前駆体組成物	Z1	Z2	-	ZC1	Z1
	濾過後含架橋体 高分子組成物(H)の ゲル分率[質量%]	89.5	88.5	-	69.0	89.5
	厚み[μ m]	100	100	-	100	100
基材層	組成	アルミニウム	グラファイト	アルミニウム	グラファイト	PET
	厚み[μ m]	200	100	200	100	100
空気抜性		○	○	-	×	○
熱拡散効果[°C]		83	80	98	93	116

[0164] 表3に示したように、実施例1及び2に係るシートは空気抜性及び熱拡散性に優れていた。一方、熱伝導性感圧接着層を有さない比較例1に係るシートは硬度が高いためガラス板に貼りつかず、空気抜性を評価することができなかった。また、熱拡散性にも劣るものであった。前駆体組成物が多官能性単量体を含んでいなかった比較例2に係るシートは、空気抜性及び熱拡散性に劣るものであった。熱拡散層の代わりにPETフィルム（面方向の熱伝導率0.2W/(m $\cdot$ K)）を使用した比較例3に係るシートは空気抜性には優れるものの熱拡散性に劣るものであった。

[0165] [評価方法(11)]

次に、熱伝導性感圧接着層を両面に有する実施例 3、4 に係る熱伝導性感圧接着性積層シート、及び、比較例 4～6 で得られたシートの性能を、以下に示す方法で評価した。

[0166] <空気抜性>

後に説明するようにして表裏層として、熱伝導性感圧接着層 1 及び熱伝導性感圧接着層 2 を有する熱伝導性感圧接着性積層シート（以下、単に「シート」ということがある。）を作製後、100mm×100mmの正方形にカットし、熱伝導性感圧接着層 1 又熱伝導性感圧接着層 2 の面が接するようにガラス板に載せ、上面から荷重 0.5gf のローラーを 1 往復させてガラス板に貼りつけた。このとき、下記により算出される面積が 100mm²以上となる空気溜まりが存在するか否かで評価した。下記により算出される面積が 100mm²以上となる空気溜まりが存在しない場合を「○」、存在する場合を「×」として、その結果を表 4 に示した。この評価が「○」であれば、噛み込まれる空気が少なく、密着性及び外観品質に優れていると言える。

空気溜まりの面積の算出は、最も大きな空気溜まりを囲むことができる最も面積の小さい長方形を作図し、その長方形の面積を測定することにより算出した。

[0167] <熱拡散効果>

後に説明するようにしてシートを作製後、25mm×120mmの大きさにカットし、断熱材の上に、熱伝導性感圧接着性積層シートを熱伝導性感圧接着層 1 側の面が下になるように載せ、さらにその上（熱伝導性感圧接着層 2 側の面）に、厚さ 0.05mm の両面テープを介して接触面積が 25mm×25mm となるよう、25mm×25mm の平板状のセラミックヒータを載せた。このとき、シートの短辺とセラミックヒータの一辺とを揃えるようにして載せた。その後、23℃雰囲気下で、セラミックヒータに 20V の電圧を付加し、60 分後にセラミックヒータとシートとを上面側からサーモビジョンで撮影した。セラミックヒータ表面温度の最も高温部の温度を測定し、その結果を表 4 に示した。本測定値が 90℃以下であれば熱拡散効果が高

いと判断した。

[0168] [熱伝導性感圧接着性積層シートの作製]

(実施例3)

実施例1と同様の方法で濾液（固形分濃度22.0%）を作製した。次に、熱拡散層として200mm×300mmにカットした厚さ200 μ mのアルミニウム箔（実施例1と同一）の上に、上記濾液を厚さ200 μ mとなるように、バーコータを用いて塗工することにより塗布した。

[0169] 次に、アルミニウム箔及び濾液の塗膜からなる積層体をオーブンに投入し、150℃で30分間加熱した。この溶剤除去工程によって、濾液から溶剤を気化させることにより、アルミニウム箔の一方の面に厚さ100 μ mの熱伝導性感圧接着層を形成し、アルミニウム箔と熱伝導性感圧接着層1とからなる積層体を得た。

[0170] 次に、アルミニウム箔の他方の面（熱伝導性感圧接着層1が積層されている面と反対側の面）に、上記濾液を厚さ200 μ mとなるように、バーコータを用いて塗工することにより塗布した。

[0171] 次に、熱伝導性感圧接着層1、アルミニウム箔、及び、濾液の塗膜からなる積層体をオーブンに投入し、150℃で30分間加熱した。この溶剤除去工程によって、濾液から溶剤を気化させることにより、アルミニウム箔の他方の面に厚さ100 μ mの熱伝導性感圧接着層2を形成し、中間層であるアルミニウム箔（熱拡散層）と表裏層である熱伝導性感圧接着層1、2とからなる熱伝導性感圧接着性積層シート（F）を得た。

[0172] (実施例4及び比較例4～6)

熱伝導性感圧接着層1の材料となる前駆体組成物に用いる各物質の配合を、実施例3で用いた表2の前駆体組成物Z1に代えて前駆体組成物Z2に変更し、基材層をグラファイトシート（実施例2と同一）に変更した以外は、実施例3と同様にして実施例4に係るシートを作製した。また、比較例4では、熱伝導性感圧接着層1、2を積層せず、実施例3で使用したアルミニウム箔そのものに対して、上記評価を行った。また、熱伝導性感圧接着層2の

材料となる前駆体組成物を実施例3で用いた前駆体組成物Z1から前駆体組成物ZC1に変更し、基材層を実施例4で使用したグラファイトシートに変更した以外は、実施例3と同様にして比較例5に係るシートを作製した。また、基材層を実施例3で用いたアルミニウム箔から厚さ100 μ mのPETフィルム（面方向の熱伝導率0.2W/(m・K)）に変更した以外は、実施例3と同様にして比較例6に係るシートを作製した。

[0173] [表4]

(表4)

		実施例3	実施例4	比較例4	比較例5	比較例6
熱伝導性 感圧接着層1	前駆体組成物	Z1	Z2	-	Z1	Z1
	濾過後含架橋体 高分子組成物(H)の ゲル分率[質量%]	89.5	88.5	-	89.5	89.5
	厚み[μ m]	100	100	-	100	100
基材層	組成	アルミニウム	グラファイト	アルミニウム	グラファイト	PET
	厚み[μ m]	200	100	200	100	100
熱伝導性 感圧接着層2	前駆体組成物	Z1	Z1	-	ZC1	Z1
	濾過後含架橋体 高分子組成物(H)の ゲル分率[質量%]	89.5	89.5	-	69.0	89.5
	厚み[μ m]	100	100	-	100	100
熱伝導性感圧接着層1 空気抜性		○	○	-	○	○
熱伝導性感圧接着層2 空気抜性		○	○	-	×	○
熱拡散効果[°C]		83	80	98	91	123

[0174] 表4に示したように、実施例3及び4に係るシートは、熱伝導性感圧接着層1、2ともに空気抜性に優れ、熱拡散性にも優れていた。一方、熱伝導性感圧接着層を有さない比較例4に係るシートは硬度が高いためガラス板に貼りつかず、空気抜性を評価することができなかった。また、熱拡散性にも劣るものであった。比較例5に係るシートは、前駆体組成物が多官能性単量体を含んでいなかった熱伝導性感圧接着層2側の面の空気抜性に劣り、熱拡散効果にも劣っていた。熱拡散層であるアルミ箔の代わりにPETフィルムを使用した比較例6に係るシートは、熱伝導性感圧接着層1、2の空気抜性に優れるものの、熱拡散性に劣るものであった。

符号の説明

- [0175] 1 含架橋体高分子組成物 (A)
2 溶剤

- 3 分散液
- 4、4 a、4 b 高分子ゲル
- 5 高分子ゲル含有分散液
- 6 メッシュ
- 7 濾液
- 8 熱拡散層
- 9 熱伝導性感圧接着層
- 10、20、14、24、34 熱伝導性感圧接着性積層シート（F）
- 11 基板
- 12、22 a、22 b、32 発熱体
- 13、23 放熱体

請求の範囲

[請求項1] 面方向の熱伝導率が $10\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である熱拡散層と、熱伝導性感圧接着層と、を備えた熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法であって、

熱伝導性フィラー（C1）及び（メタ）アクリル酸エステル重合体（A0）を含有する含架橋体高分子組成物（A）を、溶剤に浸漬し、攪拌して高分子ゲル含有分散液を作製する高分子ゲル含有分散液作製工程と、

前記高分子ゲル含有分散液を所定の目開きを有するメッシュでろ過して濾液を得る濾過工程と、

前記濾液を前記熱拡散層の片面に所定の厚さに塗布する塗布工程と、

前記熱拡散層上の前記濾液中の前記溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を得る溶剤除去工程と、

を含み、

前記所定の目開きが、前記所定の厚さの1.3倍以下であり、

前記含架橋体高分子組成物（A）を前記高分子ゲル含有分散液作製工程及び前記濾過工程に供して得られる濾液を乾燥してなる濾過後含架橋体高分子組成物（H）のゲル分率が75質量%以上であることを特徴とする、

熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法。

[請求項2] 面方向の熱伝導率が $10\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である熱拡散層と、熱伝導性感圧接着層と、を備えた熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法であって、

熱伝導性フィラー（C1）及び（メタ）アクリル酸エステル重合体（A0）を含有する含架橋体高分子組成物（A）を溶剤に浸漬し、攪拌して高分子ゲル含有分散液を作製する高分子ゲル含有分散液作製工程と、

前記高分子ゲル含有分散液を所定の目開きを有するメッシュでろ過し

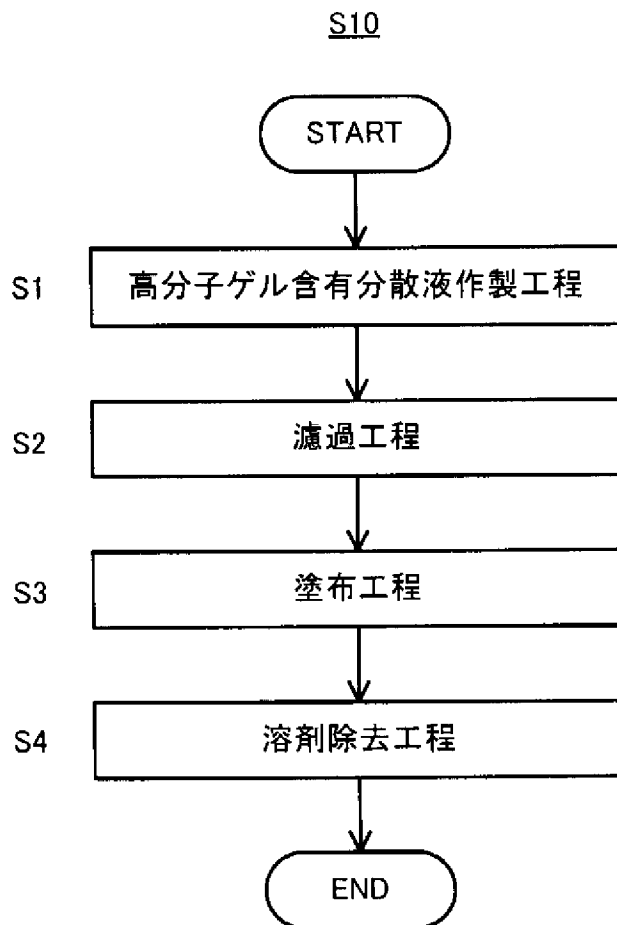
て濾液を得る濾過工程と、
前記濾液を前記熱拡散層の一方の面に所定の厚さに塗布する第1塗布工程と、
前記熱拡散層の前記一方の面に塗布された前記濾液中の前記溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を得る第1溶剤除去工程と、
前記濾液を前記熱拡散層の他方の面に前記所定の厚さに塗布する第2塗布工程と、
前記熱拡散層の前記他方の面に塗布された前記濾液中の前記溶剤を除去して熱伝導性感圧接着層を得る第2溶剤除去工程と、
を含み、
前記所定の目開きが、前記所定の厚さの1.3倍以下であり、
前記含架橋体高分子組成物(A)を前記高分子ゲル含有分散液作製工程及び前記濾過工程に供して得られる濾液を乾燥してなる濾過後含架橋体高分子組成物(H)のゲル分率が75質量%以上であることを特徴とする、
熱伝導性感圧接着性積層シート(F)の製造方法。

[請求項3] 前記含架橋体高分子組成物(A)が、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)と、(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)と、多官能性単量体(B1)と、熱伝導性フィラー(C1)と、を含む前駆体組成物において、少なくとも(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)の重合反応と、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)及び／又は(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)由来の構造単位を含む重合体の架橋反応と、を行うことにより得られるものである、請求項1又は2に記載の熱伝導性感圧接着性積層シート(F)の製造方法。

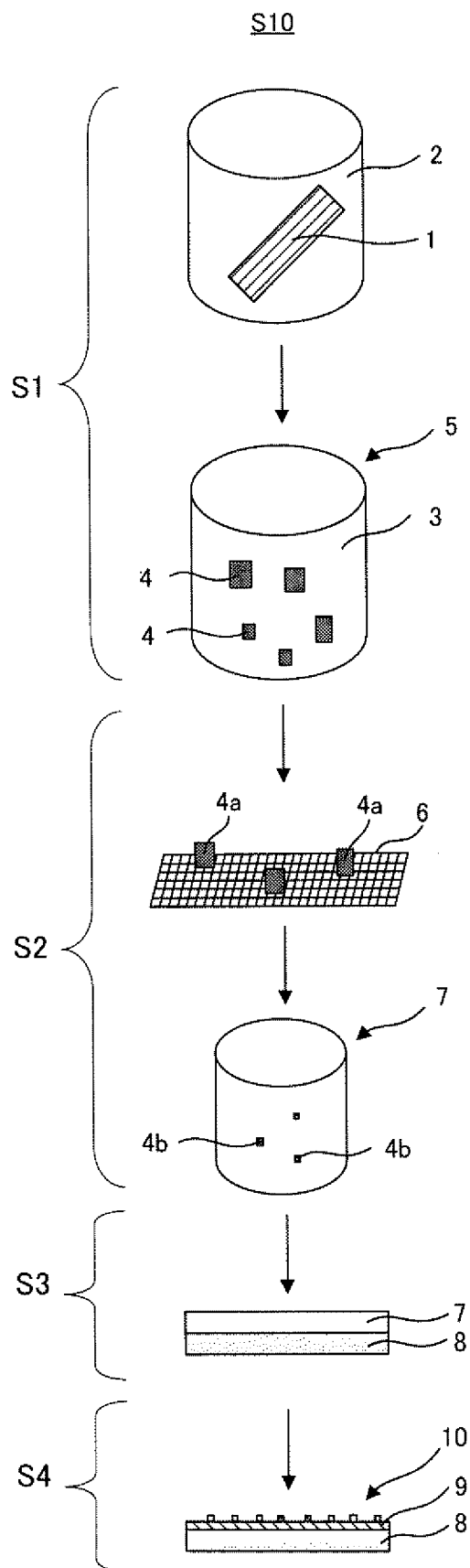
[請求項4] メッシュの所定の目開きが1000 μ m以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の熱伝導性感圧接着性積層シート(F)の製造方法。

- [請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の製造方法により得られる熱伝導性感圧接着性積層シート（F）。
- [請求項6] 請求項 5 に記載の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）を備えた電子機器。

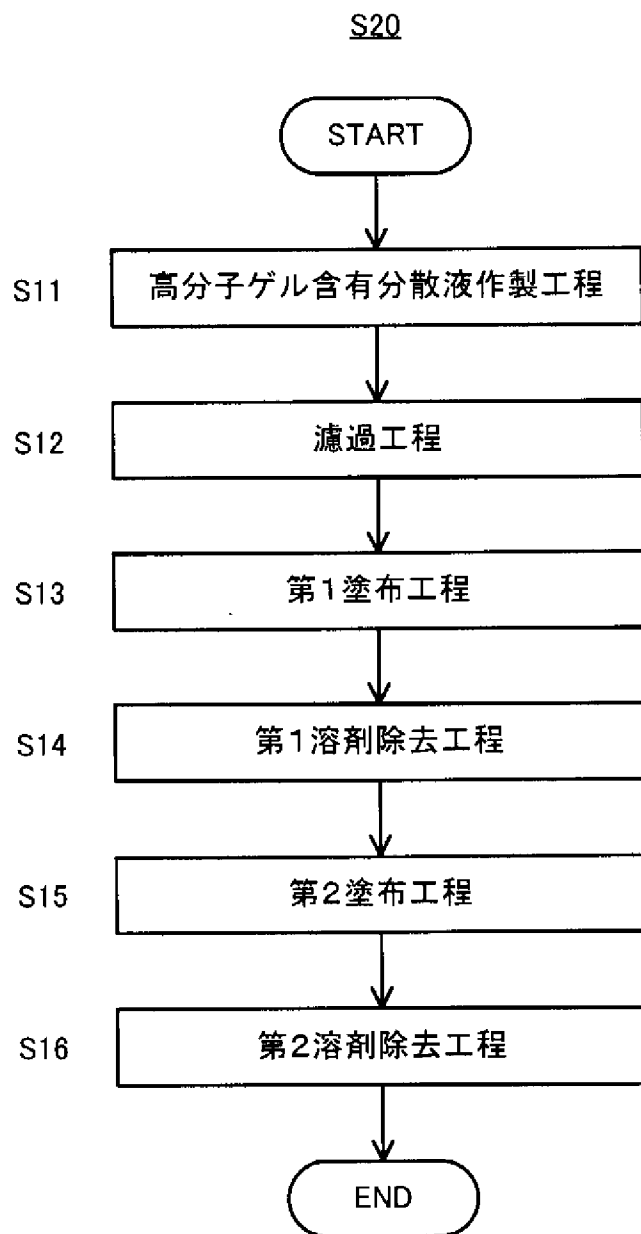
[図1]



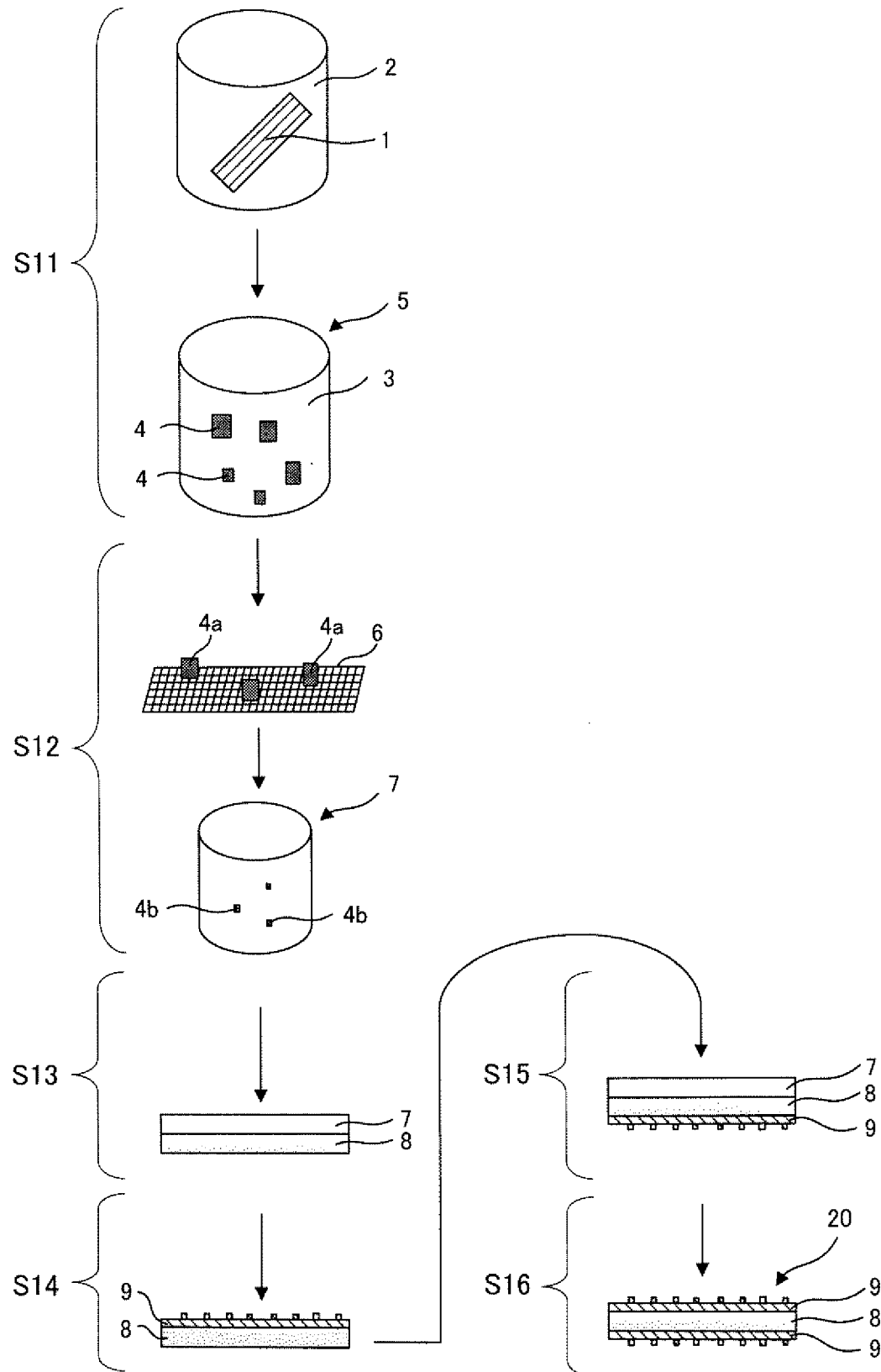
[図2]



[図3]

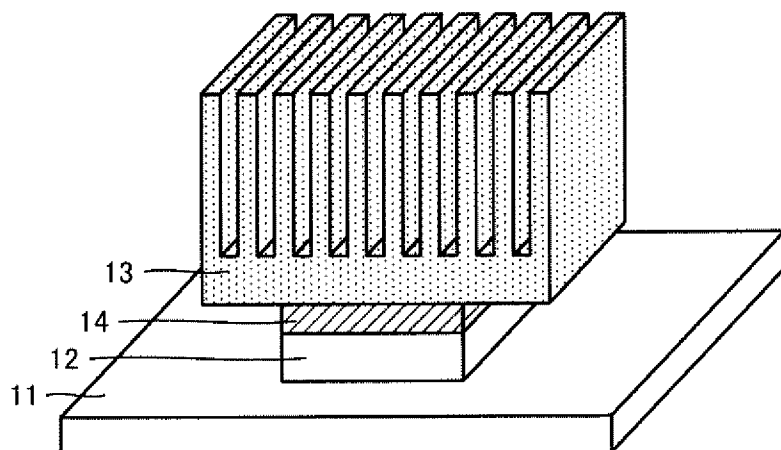


[図4]

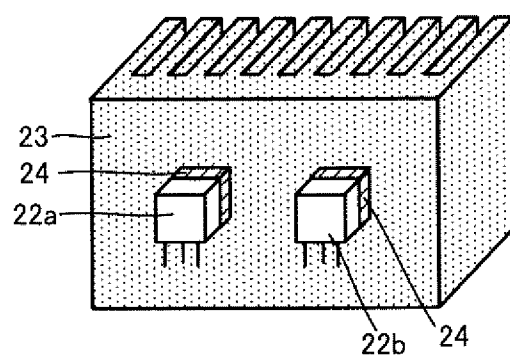
S20

[図5]

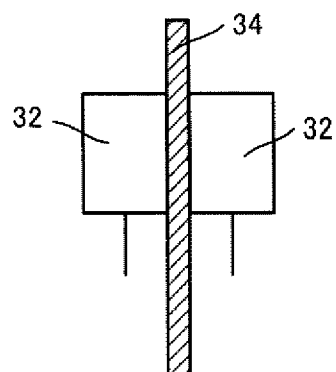
(A)



(B)



(C)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J7/02(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B33/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J133/08(2006.01)i, C09J133/10(2006.01)i, H01L23/373(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J7/02, B32B27/18, B32B27/30, B32B33/00, C09J11/04, C09J133/08, C09J133/10, H01L23/373

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-005336 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 January 2014 (16.01.2014), claims; paragraphs [0005] to [0007], [0104]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2002-285121 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 October 2002 (03.10.2002), claims; paragraphs [0004], [0009], [0022] to [0024]; examples (Family: none)	1-6
A	WO 2014/021090 A1 (Nitto Denko Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), claims; paragraphs [0008], [0085]; examples & CN 104487531 A & TW 201404586 A & JP 2014-25028 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
29 June 2015 (29.06.15)

Date of mailing of the international search report
07 July 2015 (07.07.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060759

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-156923 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 04 July 1991 (04.07.1991), claims; page 1, lower right column, lines 13 to 17; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2011-089113 A (DIC Corp.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims; paragraph [0007]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 4-216888 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 06 August 1992 (06.08.1992), claims; paragraphs [0008], [0025] to [0026]; examples & US 4968562 A & EP 444354 A2 & DE 69026927 C & AU 6928391 A & BR 9100129 A & CA 2032766 A	1-6
P, A	JP 2014-114377 A (DIC Corp.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims; paragraph [0006]; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J7/02(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B33/00(2006.01)i,
C09J11/04(2006.01)i, C09J133/08(2006.01)i, C09J133/10(2006.01)i, H01L23/373(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J7/02, B32B27/18, B32B27/30, B32B33/00, C09J11/04, C09J133/08, C09J133/10, H01L23/373

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-005336 A（日本ゼオン株式会社）2014. 01. 16, 特許請求の範囲, 段落【0005】 - 【0007】 , 【0104】 , 実施例 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2002-285121 A（日本ゼオン株式会社）2002. 10. 03, 特許請求の範囲, 段落【0004】 , 【0009】 , 【0022】 - 【0024】 , 実施例 （ファミリーなし）	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

仁科 努

4 Z

4 0 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/021090 A1 (日東電工株式会社) 2014. 02. 06, 請求の範囲, 段落【0008】, 【0085】, 実施例 & CN 104487531 A & TW 201404586 A & JP 2014-25028 A	1-6
A	JP 3-156923 A (三井東圧化学株式会社) 1991. 07. 04, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第13-17行, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2011-089113 A (D I C株式会社) 2011. 05. 06, 特許請求の範囲, 段落【0007】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 4-216888 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャ リング カンパニー) 1992. 08. 06, 特許請求の範囲, 段落【0008】, 【0025】 - 【0026】, 実施例 & US 4968562 A & EP 444354 A2 & DE 69026927 C & AU 6928391 A & BR 9100129 A & CA 2032766 A	1-6
P, A	JP 2014-114377 A (D I C株式会社) 2014. 06. 26, 特許請求の範囲, 段落【0006】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6