

(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 11 月 26 日(26.11.2015)



(10) 国際公開番号

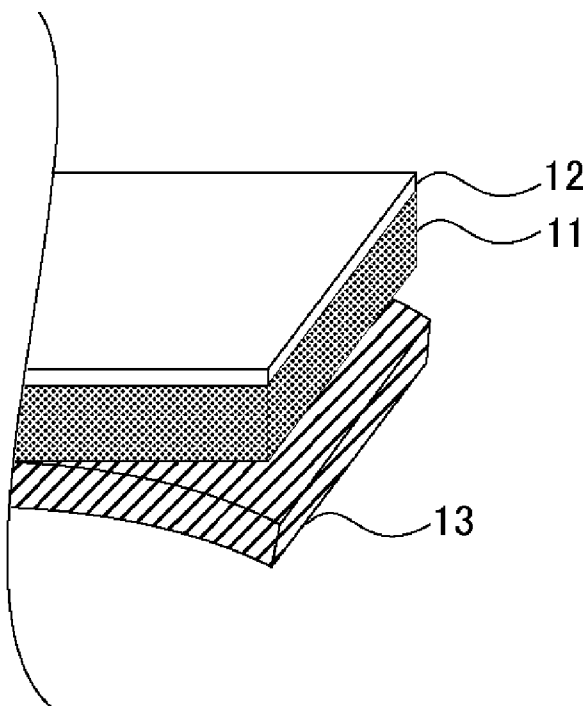
WO 2015/178332 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) H01L 23/36 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) H05K 7/20 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064148
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 18 日(18.05.2015)
- (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 2014-106581 2014 年 5 月 22 日(22.05.2014) JP
特願 2014-106582 2014 年 5 月 22 日(22.05.2014) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社 (DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 2 号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8 階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松島 昌幸 (MATSUSHIMA, Masayuki); 〒1410032 東京都品川区大崎 1 丁目 1 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 野口 信博 (NOGUCHI, Nobuhiro); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3-16-1 エルヴァージュ神田錦町 2 階 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, 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), ユーラシア (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).

[続葉有]

(54) Title: ACRYLIC THERMALLY CONDUCTIVE COMPOSITION, AND THERMALLY CONDUCTIVE SHEET

(54) 発明の名称: アクリル系熱伝導組成物、及び熱伝導性シート



(57) Abstract: Provided are: an acrylic thermally conductive composition capable of forming a sheet having excellent flexibility and capable of low outgassing; and a thermally conductive sheet. An acrylic thermally conductive composition containing a monofunctional (meth)acrylate, a multifunctional (meth)acrylate, a photopolymerization initiator, thermally conductive particles, a plasticizer, and a thiol compound, wherein the plasticizer comprises one or more types selected from adipate, a pimelic acid ester, a suberic acid ester, azelate, and a sebacic acid ester. Furthermore, the thiol compound is multifunctional thiol, and the thermally conductive sheet has a thermally conductive resin layer (11) obtained by photocuring the acrylic thermally conductive composition.

(57) 要約: 低アウトガスが可能であり、優れた柔軟性を有するシートが形成可能であるアクリル系熱伝導組成物、及び熱伝導性シートを提供する。アクリル系熱伝導組成物は、単官能(メタ)アクリレートと、多官能(メタ)アクリレートと、光重合開始剤と、熱伝導性粒子と、可塑剤と、チオール化合物とを含有し、前記可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種である。また、チオール化合物が、多官能チオールである。熱伝導性シートは、アクリル系熱伝導組成物を光硬化させてなる熱伝導樹脂層(11)を有する。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：アクリル系熱伝導組成物、及び熱伝導性シート

技術分野

[0001] 本発明は、電子部品等の放熱対策に用いられるアクリル系熱伝導組成物、及び熱伝導性シートに関する。本出願は、日本国において2014年5月22日に出願された日本特許出願番号特願2014-106581、及び2014年5月22日に出願された日本特許出願番号特願2014-106582を基礎として優先権を主張するものであり、この出願は参照されることにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の高性能化に伴い、電子部品等の放熱対策が必要となっている。また、ハードディスク装置、レーザー装置等の精密機器は、放熱対策とともに部材より生じるアウトガス対策が必要となる。

[0003] 例えば、ハードディスク装置は、記憶量の向上のためにヘッドが高密度化しており、また、アクセス速度を上げるために記録媒体をモーターで高速に回転させる必要がある。このため、モーターの発する熱を効率よく放熱する必要があるとともに、アウトガスのヘッド等への付着等の事態を回避する必要がある。

[0004] 熱伝導性シートは、耐熱性、柔軟性等の観点から主にシリコーン系樹脂が多く用いられているが、シリコーン系樹脂は、少なからず低分子シロキサンガスが発生するため、接点障害を引き起こす虞がある。

[0005] このため、非シリコーン系のアクリル系の熱伝導性シートが、開発されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、従来のアクリル系の熱伝導性シートは、シロキサンガス以外の多種のアウトガスの放出が懸念されている。また、従来のアクリル系の熱伝導性シートは、柔軟性が損なわれるため、発熱体や放熱体に対して優れた密着性を得ることが困難である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-123624号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、低アウトガスが可能なアクリル系熱伝導組成物、及び熱伝導性シートを提供することを第1の目的とする。また、優れた柔軟性を有するシートが形成可能なアクリル系熱伝導組成物、及び熱伝導性シートを提供することを第2の目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、鋭意検討を行った結果、可塑剤として、特定のジカルボン酸エステルを用いることにより、低アウトガスが可能であることを見出した。また、本発明者は、鋭意検討を行った結果、可塑剤として、特定のジカルボン酸エステル、及びチオール化合物を用いることにより、優れた柔軟性が得られることを見出した。

[0009] すなわち、第1の発明に係るアクリル系熱伝導組成物は、単官能（メタ）アクリレートと、多官能（メタ）アクリレートと、光重合開始剤と、熱伝導性粒子と、可塑剤と、チオール化合物とを含有し、前記可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

[0010] また、第2の発明に係るアクリル系熱伝導組成物は、単官能（メタ）アクリレートと、多官能（メタ）アクリレートと、光重合開始剤と、熱伝導性粒子と、可塑剤と、チオール化合物とを含有し、前記可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種であり、前記チオール化合物が、多官能チオールであることを特徴とする。

[0011] また、第1の発明に係る熱伝導性シートは、単官能（メタ）アクリレートと、多官能（メタ）アクリレートと、光重合開始剤と、熱伝導性粒子と、可塑剤と、チオール化合物とを含有し、前記可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種であるアクリル系熱伝導組成物を光硬化させてなる熱伝導樹脂層を有することを特徴とする。

[0012] また、第2の発明に係る熱伝導性シートは、単官能（メタ）アクリレートと、多官能（メタ）アクリレートと、光重合開始剤と、熱伝導性粒子と、可塑剤と、チオール化合物とを含有し、前記可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種であり、前記チオール化合物が、多官能チオールであるアクリル系熱伝導組成物を光硬化させてなる熱伝導樹脂層を有することを特徴とする。

発明の効果

[0013] 第1の発明によれば、可塑剤がアジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種であるため、アウトガスの発生を抑制することができる。また、第2の発明によれば、チオール化合物が、多官能チオールであるため、優れた柔軟性を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本発明の一実施の形態に係る熱伝導性シートの一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら下記順序にて詳細に説明する。

1. アクリル系熱伝導組成物
2. 熱伝導性シート
3. 実施例

[0016] <1. アクリル系熱伝導組成物>

本発明の一実施形態として示すアクリル系熱伝導組成物は、(A) 単官能(メタ)アクリレートと、(B) 多官能(メタ)アクリレートと、(C) 光重合開始剤と、(D) 熱伝導性粒子と、(E) 可塑剤と、(F) チオール化合物とを含有し、(E) 可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種である。なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリル酸エステル(アクリレート)とメタクリル酸エステル(メタクリレート)とを包含する意味である。

[0017] [(A) 単官能(メタ)アクリレート]

単官能(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、低アウトガスの観点から、直鎖又は分岐鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*n*-ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、*n*-ヘプチル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、*n*-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、*n*-ドデシル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、*n*-トリデシル(メタ)アクリレート、*n*-テトラデシル(メタ)アクリレート、*n*-ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、*n*-ラウリル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、柔軟性を付与する観点から、

炭素数 8 ～ 18 の直鎖又は分岐鎖アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを用いることが好ましく、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-ドデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレートを好ましく用いることができる。

[0018] 〔（B）多官能（メタ）アクリレート〕

多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、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、トリ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）アクリレートなどの2官能の（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、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（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モノヒドロキシペンタ（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3官能以上の（メタ）アクリレートが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、柔軟性を付与する観点から、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート又はポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートの少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0019] また、多官能（メタ）アクリレートとして、同一分子内に異なる2種以上の重合性官能基を有する異種重合性モノマーを用いることが好ましい。ラジカル重合性基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基、スチリル基、アクリレート基、メタクリレート基などが挙げられ、カチオン重合性基としては、ビニルエーテル基、エポキシ基、オキセタニル基、グリシ

ジル基などが挙げられる。これらの異種重合性モノマーの中でも、硬化性の観点から、同一分子内に（メタ）アクリロイル基とビニルエーテル基とを有するモノマーを用いることが好ましい。

[0020] 同一分子内に（メタ）アクリロイル基とビニルエーテル基とを有するモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸 2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸 2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸 3-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸 2-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸 1-メチル-2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸 4-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸 6-ビニロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸 4-ビニロキシシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸 4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸 2-（2-ビニロキシイソプロポキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸 2-〔2-（2-ビニロキシエトキシ）エトキシ〕エチルなどが挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。これらの中でも、低アウトガスの観点から、（メタ）アクリル酸 2-（2-ビニロキシエトキシ）エチルを用いることが好ましい。

[0021] また、多官能（メタ）アクリレートのアクリル系熱伝導組成物中の含有量は、柔軟性や低アウトガスの観点から、単官能（メタ）アクリレート 100 質量部に対し、1 質量部以上 50 質量部以下、好ましくは 3 質量部以上 15 質量部以下である。

[0022] [（C）光重合開始剤]

光重合開始剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾインアルキルエーテル系、ベンジルジメチルケタール系、 α -ヒドロキシケトン系、アシルフォスフィンオキサイド系などが挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。これらの中でも、円滑な光硬化を実現する観点から、アシルフォスフィンオキサイド系又は α -ヒドロキシケトン系の少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

[0023] アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、2，4，6-tert

リメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルーペンチルフォスフィンオキシドなどが挙げられる。

[0024] α －ヒドロキシケトン系光重合開始剤としては、オリゴ〔２－ヒドロキシ－２－メチルー１－〔４－（１－メチルビニル）フェニル〕プロパノン、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、２－ヒドロキシ－２－メチルー１－フェニル－プロパン－１－オン、１－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル〕－２－ヒドロキシ－２－メチルー１－プロパン－１－オン、２－ヒドロキシ－１－〔４－〔４－（２－ヒドロキシ－２－メチループロピオニル）－ベンジル〕－フェニル－２－メチループロパン－１－オン等を挙げることができる。

[0025] 光重合開始剤のアクリル系熱伝導組成物中の含有量は、適正な硬化物性を得る観点から、単官能（メタ）アクリレート１００質量部に対し、０．０５質量部以上５．０質量部、好ましくは０．１質量部以上３．０質量部以下である。

[0026] 〔（Ｄ）熱伝導性粒子〕

熱伝導性粒子としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物、アルミニウム、銅、銀などの金属、アルミナ、マグネシアなどの金属酸化物、窒化アルミ、窒化ホウ素、窒化珪素などの窒化物、カーボンナノチューブなどが挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。これらの中でも、良好な難燃性と絶縁性とを実現する点から、水酸化アルミニウム、アルミナ、窒化アルミニウム、酸化マグネシウムから選択される１種以上を用いることが好ましい。

[0027] また、熱伝導性粒子として、樹脂との界面強化や樹脂に対する分散性の向上のため、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、ステアリン酸などで処理したものをを用いてもよい。

[0028] また、熱伝導性粒子の平均粒径は、０．５ μm 以上１００ μm 以下とする

ことが好ましく、特に、分散性と熱伝導性の点から、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の小径のフィラーと、平均粒径 $25\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の大径のフィラーを併用することが好ましい。

[0029] 熱伝導性粒子のアクリル系熱伝導組成物中の含有量は、単官能（メタ）アクリレート 100 質量部に対し、 100 質量部以上 2000 質量部、好ましくは 300 質量部以上 1000 質量部以下である。熱伝導性粒子の含有量が少なすぎると、熱伝導性シートの熱伝導性を十分に高めることが困難となり、熱伝導性粒子の含有量が多すぎると、熱伝導性シートの柔軟性が低下する傾向がある。また、平均粒径の異なる 2 種の熱伝導性フィラーを使用する場合、小径のフィラーと大径のフィラーの配合比は $15 : 85 \sim 90 : 10$ とすることが好ましい。

[0030] [(E) 可塑剤]

可塑剤は、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも 1 種である。このようなジカルボン酸エステルは、アジピン酸 ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$)、ピメリン酸 ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$)、スベリン酸 ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$)、アゼライン酸 ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$)、セバシン酸 ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$) から選択されるジカルボン酸とアルコールとを常法でエステル化することにより得ることができる。

[0031] アルコールとしては、直鎖状又は分岐状のいずれを用いてエステル化してもよい。直鎖状アルコールとしては、例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクタノール、デシルアルコールなどが挙げられる。また、分岐状アルコールとしては、例えば、イソブチルアルコール、イソヘプチルアルコール、 2 -エチルヘキシルアルコール、イソオクチルアルコール、 $3, 5, 5$ -トリメチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、イソデシルアルコール、イソウンデシルアルコール、イソドデシルアルコール、イソトリデシルアルコールなどが挙げられる。

[0032] これらの中でも、柔軟性の付与の観点から、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸から選択される1種と、イソデシルアルコール、イソウンデシルアルコール、イソドデシルアルコール、イソトリデシルアルコールから選択される1種とをエステル化したジカルボン酸エステルを用いることが好ましい。

[0033] さらに、これらのジカルボン酸エステルの中でも、低アウトガスの観点から、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸から選択される1種とイソデシルアルコールとをエステル化した、アジピン酸ジイソデシル、ピメリン酸ジイソデシル、スベリン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジイソデシル、セバシン酸ジイソデシルから選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0034] 可塑剤のアクリル系熱伝導組成物中の含有量は、単官能（メタ）アクリレート100質量部に対し、30質量部以上250質量部以下、好ましくは50質量部以上150質量部以下であることが好ましい。可塑剤の含有量が少なすぎると、熱伝導性シートの柔軟性が損なわれるとともに低アウトガスを実現するのが困難となり、可塑剤の含有量が多すぎると、熱伝導性シートの強度不足となる場合がある。

[0035] [(F) チオール化合物]

チオール化合物は、架橋剤として機能し、熱伝導性シートに柔軟性を付与する。チオール化合物としては、例えば、1-ペンタンチオール、1-ヘキササンチオール、1-ヘプタンチオール、1-オクタンチオール、1-デカンチオール、1-ドデカンチオールなどの1官能チオール化合物、1,4-ビス（3-メルカプトブチルオキシ）ブタン、メタンジチオール、エタンジチオール、プロパンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、シクロヘキサンジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、1,2-ジメルカプト-プロピルメチルエーテル、8-オクタンジチオール、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコール

ビスチオグリコレート、ジプロピレングリコールビス（２－メルカプトアセテート）、ジプロピレングリコールビス（３－メルカプトアセテート）、ビス（メルカプトメチル）シクロヘキサン、２－ジシクロヘキシルアミノ－４，６－ジメルカプト－Ｓ－トリアジン、ビス（２－メチルメルカプトメチル）スルフィド、６－ジブチルアミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールなどの２官能チオール化合物、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、２－メチル－２－（（３－メルカプト－１－オキソプロピル）－メチル）プロパン－１，３－ジイルビス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコール、２，４，６－トリメルカプト－Ｓ－トリアジンなどの３官能チオール化合物、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ジペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートなどの４官能チオール化合物、ジペンタエリスリトールペンタキスチオグリコレートなどの５官能チオール化合物、ジペンタエリスリトールヘキサキスチオグリコレートなどの６官能チオール化合物などが挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。これらの中でも、柔軟性を付与する観点から、２官能以上の多官能チオールを用いることが好ましく、３官能チオール又は４官能チオールの少なくともいずれか１種を用いることがより好ましい。

[0036] チオール化合物のアクリル系熱伝導組成物中の含有量は、適正な柔軟性を付与する観点から、単官能（メタ）アクリレート１００質量部に対し、０．１質量部以上１０．０質量部、好ましくは２質量部以上８質量部以下である。

[0037] [他の成分]

また、アクリル系熱伝導組成物には、他の成分として、酸化防止剤、熱劣化防止剤、難燃剤、着色剤などを配合することができる。

[0038] 酸化防止剤としては、熱劣化で発生するラジカルの捕捉する一次酸化防止剤、熱劣化で発生する過酸化物を分解する二次酸化防止剤などが挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0039] 一次酸化防止剤は、パーオキシラジカルを補足して樹脂の酸化劣化を防止するためのものであり、従来公知の一次酸化防止剤を適用することができ、好ましくはフェノール系酸化防止剤を使用することができる。フェノール系酸化防止剤としては、ヘキサメチレンビス〔(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド〕、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス〔3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド〕グリコールエステル、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4-sec-ブチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス〔2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル〕テレフタレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス〔(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、テトラキス〔メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-{(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-

メチルフェニル) プロピオネート]、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ブタンなどが挙げられる。これらの中でも、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ブタンを用いることが好ましい。

[0040] 一次酸化防止剤のアクリル系熱伝導組成物中の含有量は、一次酸化防止剤の適正な添加効果を実現し且つ硬化が阻害されないようにする観点から、単官能(メタ) アクリレート100質量部に対し、0.5質量部以上4.0質量部以下、好ましくは1.0質量部以上3.0質量部以下である。

[0041] 二次酸化防止剤は、ヒドロオキサイドラジカルを分解して樹脂の酸化劣化を防止するためのものであり、従来公知の二次酸化防止剤を適用することができ、好ましくはリン系酸化防止剤を使用することができる。リン系酸化防止剤としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス[2-*tert*-ブチル-4-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル] ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル) モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ-*tert*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル) イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-*n*-ブチリデンビス(2-*tert*-ブチル-5-メチルフェノール) ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル) ブタントリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ビフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキ

サー 10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、4-[3-[(2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン)-6-イルオキシ]プロピル]-2-メチル-6-tert-ブチルフェノール等を挙げることができる。中でも、4-[3-[(2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン)-6-イルオキシ]プロピル]-2-メチル-6-tert-ブチルフェノールを好ましく挙げることができる。

[0042] 二次酸化防止剤のアクリル系熱伝導組成物中の含有量は、二次酸化防止剤の適正な添加効果を実現し且つ硬化が阻害されないようにする観点から、単官能(メタ)アクリレート100質量部に対し、0.5質量部以上8.0質量部以下、好ましくは0.8質量部以上4.0質量部以下である。

[0043] また、一次酸化防止剤100質量部に対する二次酸化防止剤の配合量は、二次酸化防止剤の適正な添加効果を実現し且つ硬化阻害が生じないようにする観点から、好ましくは50~270質量部、より好ましくは80~130質量部である。

[0044] 熱劣化防止剤は、熱と酸素との作用により生じたポリマーラジカルを補足し、安定なラジカル化合物として保持し、アクリル系熱伝導組成物の熱と酸素による熱劣化を防止する。熱劣化防止剤としては、1, 1-ビス(2-ヒドロキシー-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)メタンのアクリル酸モノエステルを挙げることができる。

[0045] 熱劣化防止剤のアクリル系熱伝導組成物中の含有量は、熱劣化防止剤の適正な添加効果を実現し且つ硬化が阻害されないようにする観点から、単官能(メタ)アクリレート100質量部に対し、0.1質量部以上4.0質量部以下、好ましくは0.2質量部以上3.0質量部以下である。

[0046] また、一次酸化防止剤100質量部に対する熱劣化防止剤の配合量は、劣化防止剤の適正な添加効果を実現し且つ硬化阻害が生じないようにする観点

から、好ましくは10質量部以上130質量部以下、より好ましくは20質量部以上100質量部以下である。

[0047] このような構成からなるアクリル系熱伝導組成物は、可塑剤として、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種を含むことにより、アウトガスの発生を抑制することができる。また、アクリル系熱伝導組成物は、前述の可塑剤を含み、チオール化合物として、多官能チオールを含むことにより、シートに優れた柔軟性を付与することができる。

[0048] <2. 熱伝導性シート>

次に、前述したアクリル系熱伝導組成物を用いた熱伝導性シートについて説明する。本発明の一実施形態として示す熱伝導性シートは、(A)単官能(メタ)アクリレートと、(B)多官能(メタ)アクリレートと、(C)光重合開始剤と、(D)熱伝導性粒子と、(E)可塑剤と、(F)チオール化合物とを含有し、(E)可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種であるアクリル系熱伝導組成物を光硬化させてなる熱伝導樹脂層を有する。

[0049] 図1は、本発明の一実施の形態に係る熱伝導性シートの一例を示す断面図である。この熱伝導性シートは、前述のアクリル系熱伝導組成物を光硬化させてなる熱伝導樹脂層11と、熱伝導樹脂層11を支持する支持樹脂層12とを備える。また、熱伝導樹脂層11面に使用時には剥離される剥離フィルム13が貼付されている。

[0050] 熱伝導樹脂層11は、前述のアクリル系熱伝導組成物が光硬化したものである。熱伝導樹脂層11の熱伝導率は、 $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であることが好ましい。また、熱伝導樹脂層11の荷重 1 kgf/cm^2 時の圧縮率は、10%以上であることが好ましい。圧縮率が高いほど、熱伝導樹脂層が圧縮され易く、柔軟性が優れており、発熱体や放熱体に対して優れた密着性が得られる。

- [0051] 支持樹脂層 1 2 としては、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-アクリル共重合体樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂などの熱可塑性樹脂が挙げられる。これらの中でも、ポリビニルアセタール樹脂又はポリビニルブチラール樹脂にスチレン・イソプレンブロック共重合体を添加したものを好ましく用いることができる。また、支持樹脂層 1 2 は、着色剤により、黒色、白色などに着色されていてもよい。
- [0052] 剥離フィルム 1 3 としては、例えば、シリコンなどの剥離剤を P E T (Polyethylene Terephthalate)、O P P (Oriented Polypropylene)、P M P (Poly-4-methylpentene-1)、P T F E (Polytetrafluoroethylene) などに塗布したものをを用いることができる。
- [0053] 熱伝導性シートは、例えば、次のように製造することができる。まず、ポリビニルアセタール樹脂にスチレン-ビニルイソプレンブロック共重合体を添加して支持樹脂組成物を調製し、支持樹脂組成物をバーコーターで P E T フィルムに塗布して支持樹脂層 1 2 を形成する。そして、支持樹脂層 1 2 上にアクリル系熱伝導組成物を塗布し、アクリル系熱伝導組成物面と支持樹脂層面の両側から紫外線を所定の条件で照射して支持樹脂層 1 2 上に熱伝導樹脂層 1 1 を形成する。これにより、支持樹脂層 1 2 と熱伝導樹脂層 1 1 とからなる熱伝導性シートを製造することができる。
- [0054] このように熱伝導樹脂層 1 1 の可塑剤として、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも 1 種を含み、チオール化合物として、多官能チオールを含むため、優れた柔軟性を得ることができる。さらに、1 5 0℃、1 5 分間、保管加温した際のアウトガス量を 2 0 0 p p m 以下とすることが可能となる。また、熱伝導性シートは、熱伝導率、柔軟性を損なわずに、アウトガスが低減されているため、ハードディスク装置、レーザー装置等の精密機器に好適に使用することができる。

実施例

[0055] <3. 実施例>

以下、本発明の実施例について説明する。本実施例では、アクリル系熱伝導組成物からなる層を有する熱伝導性シートを作製した。そして、各熱伝導性シートについて、熱伝導率の測定、圧縮率の測定、及びアウトガス量の測定を行った。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。

[0056] 熱伝導性シートの作製、熱伝導率の測定、圧縮率の測定、及びアウトガス量の測定は、次のように行った。

[0057] [熱伝導性シートの作製]

ポリビニルアセタール樹脂（エスレック B X-1、積水化学（株））とスチレン・イソプレンプロック共重合体（ハイブラー 5125、（株）クラレ）とを 8：2 の割合で混合して支持樹脂組成物を得た。この支持樹脂組成物をバーコーターで PET フィルムに塗布し、厚み 0.5 mm の支持樹脂層を形成した。

[0058] 支持樹脂層上にアクリル系熱伝導組成物を塗布し、アクリル系熱伝導組成物面と支持樹脂層面の両側から紫外線を $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の照射強度で同時に 5 分間照射して支持樹脂層上に熱伝導樹脂層を形成し、厚み 0.005 mm の支持樹脂層と厚み 1.0 mm の熱伝導樹脂層とからなる熱伝導性シートを作製した。

[0059] [熱伝導率の測定]

アクリル系熱伝導組成物をバーコーターで PET フィルムに塗布し、アクリル系熱伝導組成物面と支持樹脂層面の両側から紫外線を $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の照射強度で同時に 10 分間照射して支持樹脂層上に厚み 1.0 mm の熱伝導樹脂層を形成した。熱伝導樹脂層の厚み方向の熱伝導率は、ASTM D 5470 に準拠した熱伝導率測定装置を用い、荷重 $1 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ をかけて測定した。

[0060] [圧縮率の測定]

アクリル系熱伝導組成物をバーコーターで PET フィルムに塗布し、アクリル系熱伝導組成物面と支持樹脂層面の両側から紫外線を $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の照

射強度で同時に10分間照射して支持樹脂層上に厚み1.0mmの熱伝導樹脂層を形成した。熱伝導樹脂層の圧縮率は、初期の厚さと荷重1kgf/cm²をかけた際の厚さとを測定して算出した。

[0061] [アウトガス量の測定]

前述のように作製した熱伝導シートを用いてアウトガス量を測定した。熱伝導性シートのアウトガス量は、パージ&トラップ法にて測定した。熱伝導性シートをアンプル瓶に封入し、パージ&トラップ装置にて150℃で15分間加熱してガスを採取し、次いでGC/MS装置に導入し、発生するガス量をテトラデカン換算で求めた。

[0062] [1. 可塑剤について]

可塑剤として、セバシン酸ジイソデシル(DIDS)、アジピン酸ジイソデシル(DIDA)を用いてアウトガス量を検証した。

[0063] <実施例1>

表1に示すように、単官能アクリレートとしてISTAを100質量部、アジピン酸エステルとしてDIDAを100.00質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを9.87質量部、多官能チオールを4.21質量部、酸化防止剤を2.11質量部、二次酸化防止剤を2.11質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.07質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.15質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを642.11質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを642.11質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0064] 表1に示すように、実施例1の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.72W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は11.30%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが1.195 μ g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが0.689 μ g/g、光開始剤分解

物のガスが4.738 $\mu\text{g/g}$ 、炭素数18のアルコールのガスが23.1 $\mu\text{g/g}$ 、I S T Aのガスが13.3 $\mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが47.4 $\mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、90.4 $\mu\text{g/g}$ であった。

[0065] <実施例2>

表1に示すように、単官能アクリレートとしてI S T Aを100質量部、セバシン酸エステルとしてD I D Sを123.53質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを12.59質量部、多官能チオールを4.55質量部、酸化防止剤を2.38質量部、二次酸化防止剤を2.37質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.09質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.17質量部、平均粒径(D50)60~80 μm の水酸化アルミニウムを717.65質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μm の水酸化アルミニウムを717.65質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0066] 表1に示すように、実施例2の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.65 W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は10.50%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが2.427 $\mu\text{g/g}$ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが2.921 $\mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが6.367 $\mu\text{g/g}$ 、炭素数18のアルコールのガスが20.7 $\mu\text{g/g}$ 、I S T Aのガスが10.9 $\mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが54.4 $\mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、97.7 $\mu\text{g/g}$ であった。

[0067] <実施例3>

表1に示すように、単官能アクリレートとしてI S T Aを100質量部、アジピン酸エステルとしてD I D Aを65.13質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを7.02質量部、多官能チオールを3.55質量部、酸化防止剤を1.76質量部、二次酸化防止剤を1.73質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.06質量部、 α -ヒドロキシケ

トン系光開始剤を0.12質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを581.40質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを581.40質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0068] 表1に示すように、実施例3の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.77W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は14.48%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが3.151 μ g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが2.534 μ g/g、光開始剤分解物のガスが7.658 μ g/g、炭素数18のアルコールのガスが31.8 μ g/g、I S T Aのガスが13.4 μ g/g、及びその他のガスが41.2 μ g/g発生し、全アウトガス量は、99.8 μ g/gであった。

[0069] <実施例4>

表1に示すように、単官能アクリレートとしてI S T Aを100質量部、セバシン酸エステルとしてD I D Sを123.46質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを10.98質量部、多官能チオールを4.37質量部、酸化防止剤を2.37質量部、二次酸化防止剤を2.34質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.08質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.16質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを716.61質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを716.61質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0070] 表1に示すように、実施例4の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.65W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は27.07%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが1.972 μ g/g、トルエン、エチルベ

ンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが $2.519 \mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが $8.097 \mu\text{g/g}$ 、炭素数18のアルコールのガスが $18.1 \mu\text{g/g}$ 、ISTAのガスが $11.4 \mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが $52.9 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $95.0 \mu\text{g/g}$ であった。

[0071] <実施例5>

表1に示すように、単官能アクリレートとしてISTAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDSを63.32質量部、アジピン酸エステルとしてDIDAを37.02質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを9.84質量部、多官能チオールを4.19質量部、酸化防止剤を2.10質量部、二次酸化防止剤を2.12質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.07質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.15質量部、平均粒径(D50)60~80 μm の水酸化アルミニウムを641.98質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μm の水酸化アルミニウムを641.98質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0072] 表1に示すように、実施例5の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、 $1.67 \text{W/m} \cdot \text{K}$ であり、圧縮率は17.66%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが $3.509 \mu\text{g/g}$ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが $3.597 \mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが $6.855 \mu\text{g/g}$ 、炭素数18のアルコールのガスが $22.2 \mu\text{g/g}$ 、ISTAのガスが $29.3 \mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが $31.9 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $97.4 \mu\text{g/g}$ であった。

[0073] <実施例6>

表1に示すように、単官能アクリレートとしてISTAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDSを63.22質量部、アジピン酸エステルとしてDIDAを36.88質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを9.83質量部、多官能チオールを4.10質量部、酸化防止剤を

2. 1 1 質量部、二次酸化防止剤を 2. 2 3 質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を 0. 0 8 質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を 0. 1 5 質量部、平均粒径 (D 5 0) 6 0 ~ 8 0 μ m の水酸化アルミニウムを 6 4 2. 1 1 質量部、及び平均粒径 (D 5 0) 7. 4 μ m の水酸化アルミニウムを 6 4 2. 1 1 質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0074] 表 1 に示すように、実施例 6 の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1. 8 0 W / m · K であり、圧縮率は 1 8. 9 8 % であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが 3. 1 0 6 μ g / g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが 3. 3 2 0 μ g / g、光開始剤分解物のガスが 7. 1 4 8 μ g / g、炭素数 1 8 のアルコールのガスが 2 2. 4 μ g / g、I S T A のガスが 1 0. 9 μ g / g、及びその他のガスが 3 4. 2 μ g / g 発生し、全アウトガス量は、8 1. 0 μ g / g であった。

[0075]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
単官能(メタ)アクリレート	100	100	100	100	100	100
可塑剤	—	123.53	—	123.48	63.32	63.22
	100.00	—	65.13	—	37.02	36.88
多官能(メタ)アクリレート	9.87	12.59	7.02	10.98	9.84	9.93
チオール化合物	4.21	4.55	3.55	4.37	4.19	4.10
添加剤	2.11	2.38	1.76	2.37	2.10	2.11
	2.11	2.37	1.73	2.34	2.12	2.23
光重合開始剤	0.07	0.09	0.06	0.08	0.07	0.08
	0.15	0.17	0.12	0.16	0.15	0.15
熱伝導性粒子	642.11	717.65	581.40	716.61	641.98	642.11
	642.11	717.65	581.40	716.61	641.98	642.11
熱伝導組成物	1502.73	1680.98	1342.17	1677.90	1502.77	1502.80
シート特性	1.72	1.65	1.77	1.65	1.67	1.80
	11.30	10.50	14.48	27.07	17.66	18.98
アウトガス測定値	1.195	2.427	3.151	1.972	3.509	3.106
	0.689	2.921	2.534	2.519	3.597	3.320
	4.738	6.367	7.658	8.097	6.855	7.148
	23.1	20.7	31.8	18.1	22.2	22.4
	13.3	10.9	13.4	11.4	29.3	10.9
	47.4	54.4	41.2	52.9	31.9	34.2
トータルアウトガス [ug/g]	90.4	97.7	99.8	95.0	97.4	81.0

I S T A : イソステアリルアクリレート

D I D S : セバシン酸ジイソデシル

D I D A : アジピン酸ジイソデシル

ポリプロピレングリコールジアクリレート：M-270、東亜合成（株）

多官能チオール：ペンタエリスリトール テトラキス（3-メルカプトブチレート）（カレンズMT PE1、昭和電工（株））

酸化防止剤：3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸ステアリル（AO-50、（株）ADEKA）

二次酸化防止剤：1，1-ビス（2-ヒドロキシ-3，5-ジ-tert-ペンチルフェニル）メタンのアクリル酸モノエステル（Sumilizer GP、住友化学（株））

アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤：ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（Irgacure 819、BASFジャパン（株））

α -ヒドロキシケトン系光開始剤：オリゴ〔2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノン（esacure one、Lamberti（株））

[0076] 実施例1～6のように、可塑剤として、セバシン酸ジイソデシル（DIDS）、アジピン酸ジイソデシル（DIDA）を用いることにより、1.0W/m・K以上の熱伝導率、10%以上の圧縮率、及び100ppm以下のアウトガス量を実現することができた。よって、可塑剤として、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種を用いることにより、優れた柔軟性が得られ、低アウトガスを実現できることがわかった。

[0077] 次に、単官能アクリレートとして、ラウリルアクリレート（LA）を用い、可塑剤として、セバシン酸ジイソデシル（DIDS）を用いてアウトガス量を検証した。

[0078] ＜実施例7＞

表2に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDSを214.0質量部、ポリプロピレングリコ

ールジアクリレートを18.0質量部、多官能チオールを6.0質量部、酸化防止剤を2.0質量部、二次酸化防止剤を2.0質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を1.0質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を2.0質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを935.0質量部、平均粒径(D50)7.4 μ mのチタネート系カップリング剤で表面処理した水酸化アルミニウムを469.0質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを468.0質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0079] 表2に示すように、実施例7の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.80W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は14.60%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが1.195 μ g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが0.689 μ g/g、光開始剤分解物のガスが4.738 μ g/g、ドデカノールのガスが30.9 μ g/g、及びLAのガスが4.1 μ g/g発生し、全アウトガス量は、68.2 μ g/gであった。

[0080] <実施例8>

表2に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDSを47.0質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを4.0質量部、多官能チオールを2.0質量部、酸化防止剤を0.8質量部、二次酸化防止剤を0.8質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.3質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.7質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを414.3質量部、平均粒径(D50)7.4 μ mのチタネート系カップリング剤で表面処理した水酸化アルミニウムを205.7質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを205.9質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法

により、熱伝導性シートを得た。

[0081] 表2に示すように、実施例8の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、 $1.77 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、圧縮率は 11.23% であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが 6.296 g/g 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが $3.720 \mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが $22.661 \mu\text{g/g}$ 、ドデカノールのガスが $67.7 \mu\text{g/g}$ 、及びLAのガスが $13.4 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $113.8 \mu\text{g/g}$ であった。

[0082] [表2]

	実施例7	実施例8
単官能(メタ)アクリレート	LA	100
可塑剤	DIDS	214.0
多官能(メタ)アクリレート	ポリプロピレングリコールジアクリレート	18.0
チオール化合物	多官能チオール	6.0
添加剤	酸化防止剤	2.0
	二次酸化防止剤	2.0
光重合開始剤	アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤	1.0
	α -ヒドロキシケトン系光開始剤	2.0
熱伝導性粒子	水酸化アルミニウム(60-80 μm)	935.0
	表面処理水酸化アルミニウム(7.4 μm)	469.0
	水酸化アルミニウム(7.4 μm)	468.0
	TOTAL [質量部]	2217.0
シート特性	熱伝導率 [$\text{W/m} \cdot \text{K}$]	1.80
	圧縮率 [%]	14.80
アウトガス測定値	アセトン・IPA等のケトン・アルコール系	1.195
	トルエン・EB・キシレン等の芳香族系	0.689
	光開始剤分解物	4.738
	ドデカノールorC18アルコール	30.9
	LA	4.1
	トータルアウトガス [$\mu\text{g/g}$]	68.2

LA：ラウリルアクリレート

DIDS：セバシン酸ジイソデシル

ポリプロピレングリコールジアクリレート（M-270、東亜合成（株））

多官能チオール：ペンタエリスリトール テトラキス（3-メルカプトブチレート）（カレンズMT PE1、昭和電工（株））

酸化防止剤：3-（3，5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸ステアリル（AO-50、（株）ADEKA）

二次酸化防止剤：1，1-ビス（2-ヒドロキシ-3，5-tert-ペンチルフェニル）メタンのアクリル酸モノエステル（Sumilizer GP、住友化学（株））

アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤：ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（Irgacure 819、BASFジャパン（株））

α -ヒドロキシケトン系光開始剤：オリゴ〔2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノン（esacure one、Lamberti（株））

[0083] 実施例7，8のように、単官能（メタ）アクリレートとして、イソステアリルアクリレート（ISTA）に代えて、ラウリルアクリレート（LA）を用いた場合でも、低アウトガス量を実現することができた。

[0084] 次に、単官能アクリレートとして、ラウリルアクリレート（LA）を用い、可塑剤として、アセチル化モノグリセラド、ポリエーテルエステル系樹脂、ポリカルボジイミドを用いて検証した。

[0085] ＜比較例1＞

表3に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、可塑剤としてアセチル化モノグリセラドを100.0質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを9.7質量部、多官能チオールを4.1質量部、酸化防止剤を2.1質量部、二次酸化防止剤を2.1質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.1質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.2質量部、平均粒径（D50）60～80 μ mの水酸化アルミニ

ウムを640.1質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを640.1質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0086] 表3に示すように、比較例1の熱伝導性シートは、シート化ができず、熱伝導率及び圧縮率が測定できなかった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが6.928g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが3.612 μ g/g、光開始剤分解物のガスが1.484 μ g/g、ドデカノールのガスが26.8 μ g/g、ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)のガスが1.4 μ g/g、LAのガスが146.6 μ g/g、及びその他のガスが395.2 μ g/g発生し、全アウトガス量は、582.0 μ g/gであった。

[0087] <比較例2>

表3に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、可塑剤としてポリエーテルエステル系を72.2質量部、ポリカルボジイミドを5.0質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを11.2質量部、多官能チオールを5.6質量部、酸化防止剤を1.9質量部、二次酸化防止剤を1.9質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.1質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.1質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを585.5質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを585.5質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0088] 表3に示すように、比較例2の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、2.05W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は20.24%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが1.251g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが1.193 μ g/g、光開始剤分解物

のガスが $8.647 \mu\text{g/g}$ 、ドデカノールのガスが $31.5 \mu\text{g/g}$ 、ジブチルヒドロキシルエン（BHT）のガスが $2.2 \mu\text{g/g}$ 、LAのガスが $118.8 \mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが $97.7 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $261.4 \mu\text{g/g}$ であった。

[0089] [表3]

		比較例1	比較例2
単官能(メタ)アクリレート	LA	100	100
可塑剤	DIDS		
	アセチル化モノグリセラド	100	
	ポリエーテルエステル系	—	72.2
多官能(メタ)アクリレート	ポリカルボジイミド	—	5.0
	ポリプロピレングリコールジメタクリレート	9.7	11.2
チオール化合物	多官能チオール	4.1	5.6
	酸化防止剤	2.1	1.9
添加剤	二次酸化防止剤	2.1	1.9
	アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤	0.1	0.1
光重合開始剤	α -セドクロキネトン系光開始剤	0.2	0.1
熱伝導性粒子	水酸化アルミニウム(60-80 μm)	640.1	585.5
	水酸化アルミニウム(7.4 μm)	640.1	585.5
熱伝導組成物	TOTAL [質量部]	1498.0	1368.9
シート特性	熱伝導率 [W/m·K]	—	2.05
	圧縮率 [%]	—	20.24
アウトガス測定値	アセトン・IPA等のケトン・アルコール系	6.928	1.251
	トルエン・EB・キシレン等の芳香族系	3.612	1.193
	光開始剤分解物	1.484	8.647
	ドデカノールorC18アルコール	26.8	31.5
	BHT	1.4	2.2
	LA	145.6	118.8
	その他	395.2	97.7
	トータルアウトガス [ug/g]	582.0	261.4

LA：ラウリルアクリレート

アセチル化モノグリセラド（リケマールPL-012、理研ビタミン（株））

ポリエーテルエステル系樹脂（W262、DIC（株））

ポリカルボジイミド（Elastostab H01、Elastogran（株））

ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（M-270、東亜合

成（株）

多官能チオール：ペンタエリスリトール テトラキス（３－メルカプトブチレート）（カレンズMT PE 1、昭和電工（株））

酸化防止剤：３－（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸ステアリル（AO－50、（株）ADEKA）

二次酸化防止剤：１，１－ビス（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－*tert*－ペンチルフェニル）メタンのアクリル酸モノエステル（Sumilizer GP、住友化学（株）

）

アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤：ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド（Irgacure 819、BASFジャパン（株））

α－ヒドロキシケトン系光開始剤：オリゴ〔２－ヒドロキシ－２－メチル－１－〔４－（１－メチルビニル）フェニル〕プロパノン（esacure one、Lamberti（株））

[0090] 比較例１，２では、可塑剤として、アセチル化モノグリセラド、ポリエーテルエステル系樹脂、ポリカルボジイミドを用いているため、アウトガス量が200ppm以上であった。

[0091] 〔２．単官能（メタ）アクリレート及び多官能（メタ）アクリレートについて〕

単官能アクリレートとして、ラウリルアクリレート（LA）、イソステアリルアクリレート（ISTA）を用い、可塑剤として、セバシン酸ジイソデシル（DIDS）、アジピン酸ジイソデシル（DIDA）を用い、多官能（メタ）アクリレートとして、アクリル酸２－（２－ビニロキシエトキシ）エチル（VEEA）、ポリプロピレングリコールジアクリレートを用いてアウトガス量を検証した。

[0092] <実施例９>

表４に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、セバ

シン酸エステルとしてDIDSを77.2質量部、異種重合性モノマーを5.81質量部、多官能チオールを5.59質量部、酸化防止剤を1.88質量部、二次酸化防止剤を1.81質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.06質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.15質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを587.0質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを587.0質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0093] 表4に示すように、実施例9の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.943W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は12.68%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが3.182g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが1.014 μ g/g、光開始剤分解物のガスが6.752 μ g/g、ドデカノールなどのガスが30.9 μ g/g、ジブチルヒドロキシルトルエン(BHT)のガスが0.6 μ g/g、LAのガスが13.4 μ g/g、及びその他のガスが39.5 μ g/g発生し、全アウトガス量は、95.3 μ g/gであった。

[0094] <実施例10>

表4に示すように、単官能アクリレートとしてISTAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDSを75.4質量部、異種重合性モノマーを6.83質量部、多官能チオールを5.76質量部、酸化防止剤を1.92質量部、二次酸化防止剤を1.92質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.06質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.17質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを586.5質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを586.5質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0095] 表4に示すように、実施例10の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.796

W/m・Kであり、圧縮率は27.09%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが7.158 g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが2.561 μ g/g、光開始剤分解物のガスが4.441 μ g/g、ジブチルヒドロキシルトルエン（BHT）のガスが0.5 μ g/g、及びその他のガスが51.6 μ g/g発生し、全アウトガス量は、66.3 μ g/gであった。

[0096] <実施例11>

表4に示すように、単官能アクリレートとしてISTAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDSを77.2質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを11.35質量部、多官能チオールを5.52質量部、酸化防止剤を1.92質量部、二次酸化防止剤を1.91質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.03質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.07質量部、平均粒径（D50）60~80 μ mの水酸化アルミニウムを586.5質量部、及び平均粒径（D50）7.4 μ mの水酸化アルミニウムを586.5質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0097] 表4に示すように、実施例11の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.740 W/m・Kであり、圧縮率は23.76%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが4.006 g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが4.522 μ g/g、光開始剤分解物のガスが2.210 μ g/g、ジブチルヒドロキシルトルエン（BHT）のガスが2.1 μ g/g、及びその他のガスが83.2 μ g/g発生し、全アウトガス量は、96.0 μ g/gであった。

[0098] <実施例12>

表4に示すように、単官能アクリレートとしてLAを50.5質量部、I

STAを49.5質量部、セバシン酸エステルとしてDIDSを77.1質量部、異種重合性モノマーを6.46質量部、多官能チオールを5.72質量部、酸化防止剤を1.93質量部、二次酸化防止剤を1.93質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.06質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.16質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを587.8質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを587.8質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0099] 表4に示すように、実施例12の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.943 W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は15.53%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが8.479 g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが2.274 μ g/g、光開始剤分解物のガスが3.625 μ g/g、ドデカノールなどのガスが13.9 μ g/g、ジブチルヒドロキシルトルエン(BHT)のガスが0.6 μ g/g、LAのガスが4.0 μ g/g、及びその他のガスが56.1 μ g/g発生し、全アウトガス量は、88.9 μ g/gであった。

[0100] <実施例13>

表4に示すように、単官能アクリレートとしてISTAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDSを99.9質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを9.95質量部、多官能チオールを4.14質量部、酸化防止剤を2.16質量部、二次酸化防止剤を2.13質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.15質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.34質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを640.9質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを640.9質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを

得た。

[0101] 表4に示すように、実施例13の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、 $1.747 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、圧縮率は23.29%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが 14.294 g/g 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが $10.750 \mu\text{g/g}$ 、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）のガスが $11.7 \mu\text{g/g}$ 、LAのガスが $3.3 \mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが $30.1 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $70.2 \mu\text{g/g}$ であった。

[0102] <実施例14>

表4に示すように、単官能アクリレートとしてISTAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDSを100.3質量部、異種重合性モノマーを6.85質量部、多官能チオールを4.06質量部、酸化防止剤を2.10質量部、二次酸化防止剤を2.10質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.14質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.35質量部、平均粒径（D50） $60 \sim 80 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムを641.4質量部、及び平均粒径（D50） $7.4 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムを641.4質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0103] 表4に示すように、実施例14の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、 $1.773 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、圧縮率は25.33%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが 11.445 g/g 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが $6.776 \mu\text{g/g}$ 、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）のガスが $12.1 \mu\text{g/g}$ 、LAのガスが $3.5 \mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが $30.4 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $64.2 \mu\text{g/g}$ であった。

[0104] <実施例15>

表4に示すように、単官能アクリレートとしてISTAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDAを81.0質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを8.15質量部、多官能チオールを3.81質量部、酸化防止剤を1.90質量部、二次酸化防止剤を1.90質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.07質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.13質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを581.0質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを581.0質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0105] 表4に示すように、実施例15の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.675 W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は23.38%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが2.827 g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが2.936 μ g/g、光開始剤分解物のガスが7.528 μ g/g、ドデカノールなどのガスが22.8 μ g/g、ISTAのガスが19.3 μ g/g、及びその他のガスが32.3 μ g/g発生し、全アウトガス量は、87.7 μ g/gであった。

[0106] <実施例16>

表4に示すように、単官能アクリレートとしてISTAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDAを123.5質量部、異種重合性モノマーを3.35質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを5.88質量部、多官能チオールを5.65質量部、酸化防止剤を2.35質量部、二次酸化防止剤を2.35質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.08質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.16質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを717.7質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを717.7質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そし

て、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0107] 表4に示すように、実施例16の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、 $1.525 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、圧縮率は48.27%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが 2.974 g/g 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが $1.841 \mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが $7.275 \mu\text{g/g}$ 、ドデカノールなどのガスが $16.7 \mu\text{g/g}$ 、ISTAのガスが $7.1 \mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが $30.0 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $65.8 \mu\text{g/g}$ であった。

[0108] <実施例17>

表4に示すように、単官能アクリレートとしてISTAを100質量部、セバシン酸エステルとしてDIDAを81.0質量部、異種重合性モノマーを2.17質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを4.10質量部、多官能チオールを3.87質量部、酸化防止剤を1.92質量部、二次酸化防止剤を1.90質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.09質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.13質量部、平均粒径(D50) $60 \sim 80 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムを581.0質量部、及び平均粒径(D50) $7.4 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムを581.0質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを得た。

[0109] 表4に示すように、実施例17の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、 $1.048 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、圧縮率は81.27%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが 4.248 g/g 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが $1.790 \mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが $4.753 \mu\text{g/g}$ 、ドデカノールなどのガスが $22.4 \mu\text{g/g}$ 、ISTAのガスが $5.8 \mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが $37.4 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $76.4 \mu\text{g/g}$ であった。

[0110] [表4]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
単官能(メタ)アクリレート	LA	—	—	50.5	—	—	—	—	—
	ISTA	100	100	49.5	100	100	100	100	100
可塑剤	DIDS	77.2	75.4	77.2	99.9	100.3	—	—	—
	DIDA	—	—	—	—	—	81.0	123.5	81.0
多官能(メタ)アクリレート	異種重合性モノマ-	5.81	6.83	—	8.46	—	—	3.35	2.17
	ポリプロピレングリコールジアクリレート	—	—	11.35	—	—	8.15	5.88	4.10
チオール化合物	多官能チオール	5.59	5.76	5.52	5.72	4.14	3.81	5.65	3.87
添加剤	酸化防止剤	1.88	1.82	1.82	1.83	2.16	1.90	2.35	1.92
	二系酸化防止剤	1.81	1.82	1.91	1.93	2.13	1.90	2.35	1.90
光重合開始剤	アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤	0.06	0.06	0.03	0.06	0.15	0.07	0.08	0.09
	α-セドロキシケトン系光開始剤	0.15	0.17	0.07	0.16	0.34	0.13	0.16	0.13
熱伝導性粒子	水酸化アルミニウム(80-300μm)	587.0	586.5	586.5	587.8	640.9	581.0	717.7	581.0
	水酸化アルミニウム(74μm)	587.0	586.5	586.5	587.8	640.9	581.0	717.7	581.0
熱伝導組成物	TOTAL [質量部]	1366.55	1365.12	1371.89	1368.90	1500.55	1368.82	1687.66	1357.02
シート特性	熱伝導率 [W/m・K]	1.943	1.796	1.740	1.943	1.747	1.675	1.525	1.048
	圧縮率 [%]	12.68	27.09	23.76	15.53	23.29	23.38	48.27	81.27
	アセトン・IPA等のケトン・アルコール系	3.182	7.152	4.006	8.479	14.294	11.445	2.974	4.248
	トルエン・EB・キシレン等の芳香族系	1.014	2.561	4.522	2.274	10.750	6.776	2.936	1.841
アウトガス測定値	光開始剤分解物	6.762	4.441	2.210	3.625	—	—	7.528	4.753
	ドデカノールC16アルコール	30.9	—	—	13.9	—	—	16.7	22.4
	BHT	0.6	0.5	2.1	0.6	11.7	—	—	—
	LA	13.4	—	—	4.0	3.3	—	—	—
	ISTA	—	—	—	—	—	—	—	—
その他	その他	39.5	51.6	83.2	56.1	30.1	19.3	7.1	5.8
トータルアウトガス [ug/g]	トータルアウトガス [ug/g]	95.3	66.3	96.0	88.9	70.2	87.7	65.8	76.4

LA : ラウリルアクリレート

ISTA : イソステアリルアクリレート

DIDS : セバシン酸ジイソデシル

D I D A : アジピン酸ジイソデシル

異種重合性モノマー : アクリル酸 2 - (2 - ビニロキシエトキシ) エチル
(V E E A)

ポリプロピレングリコールジアクリレート : M - 2 7 0、東亜合成 (株)

多官能チオール : ペンタエリスリトール テトラキス (3 - メルカプトブチ
レート) (カレンズ M T P E 1、昭和電工 (株))

酸化防止剤 : 3 - (3, 5 - 次 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェ
ニル) プロピオン酸ステアリル (A O - 5 0、(株) A D E K A)

二次酸化防止剤 : 1, 1 - ビス (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t e r t
- ペンチルフェニル) メタンのアクリル酸モノエステル (S u m i l i z e
r G P、住友化学 (株))

アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤 : ビス (2, 4, 6 - トリメチ
ルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイド (I r g a c u r e 8 1
9、B A S F ジャパン (株))

α - ヒドロキシケトン系光開始剤 : オリゴ [2 - ヒドロキシ - 2 - メチル
- 1 - { 4 - (1 - メチルビニル) フェニル } プロパノン (e s a c u r e
o n e、L a m b e r t i (株))

[0111] 実施例 9 と実施例 1 0 との比較より、単官能 (メタ) アクリレートとして、
ラウリルアクリレートよりもアルキル基の炭素数が大きいイソステアリル
アクリレートを用いることにより、アウトガスを低減させることができるこ
とがわかった。

[0112] また、例えば、実施例 1 0 と実施例 1 1 との比較より、多官能 (メタ) ア
クリレートとして、同一分子内に (メタ) アクリロイル基とビニルエーテル
基とを有するモノマーを用いることにより、アウトガスを低減させることが
できることがわかった。

[0113] [3. チオール化合物の官能数、及び添加量の影響について]

次に、チオール化合物の官能数、及び添加量を変えて、圧縮率による柔軟
性及びアウトガス量を検証した。

[0114] <実施例 18>

表5に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、可塑剤としてセバシン酸エステル（DIDA）を73質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを7.4質量部、4官能チオールを3.42質量部、酸化防止剤を1.9質量部、二次酸化防止剤を1.9質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.2質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.43質量部、平均粒径（D50）60～80 μm の水酸化アルミニウムを551質量部、及び平均粒径（D50）7.4 μm の水酸化アルミニウムを551質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0115] 表5に示すように、実施例18の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、2.0 W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は18.3%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが6.768 $\mu\text{g/g}$ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが2.358 $\mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが22.512 $\mu\text{g/g}$ 、ドデカノールのガスが77.4 $\mu\text{g/g}$ 、BHTのガスが1.7 $\mu\text{g/g}$ 、LAのガスが11.0 $\mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが38.5 $\mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、160.4 $\mu\text{g/g}$ であった。

[0116] <実施例 19>

表5に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、可塑剤としてセバシン酸エステル（DIDA）を73質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを7.4質量部、3官能チオールを3.42質量部、酸化防止剤を1.8質量部、二次酸化防止剤を1.9質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.2質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.44質量部、平均粒径（D50）60～80 μm の水酸化アルミニウムを553質量部、及び平均粒径（D50）7.4 μm の水酸化アルミニウムを553質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組

成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0117] 表5に示すように、実施例19の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、 $2.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、圧縮率は12.7%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが $5.991 \mu\text{g/g}$ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが $2.097 \mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが $19.375 \mu\text{g/g}$ 、ドデカノールのガスが $75.5 \mu\text{g/g}$ 、BHTのガスが $1.8 \mu\text{g/g}$ 、LAのガスが $17.9 \mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが $40.0 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $162.7 \mu\text{g/g}$ であった。

[0118] <実施例20>

表5に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、可塑剤としてセバシン酸エステル(DIDA)を76質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを12.2質量部、2官能チオールを3.8質量部、酸化防止剤を1.9質量部、二次酸化防止剤を1.9質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.2質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.44質量部、平均粒径(D50) $60 \sim 80 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムを577質量部、及び平均粒径(D50) $7.4 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムを577質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0119] 表5に示すように、実施例20の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、 $1.8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、圧縮率は14.2%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが $3.216 \mu\text{g/g}$ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが $3.623 \mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが $24.969 \mu\text{g/g}$ 、ドデカノールのガスが $62.0 \mu\text{g/g}$ 、BHTのガスが $2.0 \mu\text{g/g}$ 、LAのガスが $17.2 \mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが $40.7 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $153.7 \mu\text{g/g}$

gであった。

[0120] <比較例3>

表5に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、可塑剤としてセバシン酸エステル(DIDA)を73質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを7.5質量部、酸化防止剤を1.8質量部、二次酸化防止剤を1.8質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.2質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.41質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを543質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アルミニウムを543質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0121] 表5に示すように、比較例3の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.6W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は1.6%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが5.995 μ g/g、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが2.362 μ g/g、光開始剤分解物のガスが10.425 μ g/g、ドデカノールのガスが87.1 μ g/g、BHTのガスが1.4 μ g/g、LAのガスが10.7 μ g/g、及びその他のガスが42.9 μ g/g発生し、全アウトガス量は、161.0 μ g/gであった。

[0122] <比較例4>

表5に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、可塑剤としてセバシン酸エステル(DIDA)を72質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを7.4質量部、2官能チオールを3.45質量部、酸化防止剤を1.8質量部、二次酸化防止剤を1.8質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.2質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.43質量部、平均粒径(D50)60~80 μ mの水酸化アルミニウムを551質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μ mの水酸化アル

ミニウムを551質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0123] 表5に示すように、比較例4の熱伝導樹脂はシート化できなかった。この熱伝導樹脂をパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが8.483 $\mu\text{g/g}$ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが0.819 $\mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが5.029 $\mu\text{g/g}$ 、ドデカノールのガスが7.3 $\mu\text{g/g}$ 、BHTのガスが0.6 $\mu\text{g/g}$ 、LAのガスが2.4 $\mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが4.1 $\mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、28.9 $\mu\text{g/g}$ であった。

[0124] <比較例5>

表5に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、可塑剤としてセバシン酸エステル(DIDA)を73質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレートを7.6質量部、1官能チオールを3.40質量部、酸化防止剤を1.8質量部、二次酸化防止剤を1.8質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.2質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.42質量部、平均粒径(D50)60~80 μm の水酸化アルミニウムを553質量部、及び平均粒径(D50)7.4 μm の水酸化アルミニウムを553質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0125] 表5に示すように、比較例5の熱伝導樹脂はシート化できなかった。この熱伝導樹脂をパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが5.510 $\mu\text{g/g}$ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが0.718 $\mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが3.737 $\mu\text{g/g}$ 、ドデカノールのガスが13.8 $\mu\text{g/g}$ 、BHTのガスが1.2 $\mu\text{g/g}$ 、LAのガスが4.6 $\mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが10.7 $\mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、40.4 $\mu\text{g/g}$ であった。

[0126] <比較例 6>

表 5 に示すように、単官能アクリレートとして LA を 100 質量部、可塑剤としてセバシン酸エステル (DIDA) を 73 質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレート を 7.6 質量部、4 官能チオール を 1.85 質量部、酸化防止剤 を 1.9 質量部、二次酸化防止剤 を 1.8 質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤 を 0.2 質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤 を 0.44 質量部、平均粒径 (D50) 60~80 μm の水酸化アルミニウム を 553 質量部、及び平均粒径 (D50) 7.4 μm の水酸化アルミニウム を 553 質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0127] 表 5 に示すように、比較例 6 の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、2.0 W/m $\cdot$ K であり、圧縮率は 4.19% であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが 0.636 $\mu\text{g/g}$ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが 0.504 $\mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが 21.157 $\mu\text{g/g}$ 、ドデカノールのガスが 90.8 $\mu\text{g/g}$ 、BHT のガスが 1.1 $\mu\text{g/g}$ 、LA のガスが 12.5 $\mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが 44.4 $\mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、171.1 $\mu\text{g/g}$ であった。

[0128] <比較例 7>

表 5 に示すように、単官能アクリレートとして LA を 100 質量部、可塑剤としてセバシン酸エステル (DIDA) を 75 質量部、ポリプロピレングリコールジアクリレート を 7.5 質量部、4 官能チオール を 5.06 質量部、酸化防止剤 を 1.8 質量部、二次酸化防止剤 を 1.8 質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤 を 0.2 質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤 を 0.43 質量部、平均粒径 (D50) 60~80 μm の水酸化アルミニウム を 552 質量部、及び平均粒径 (D50) 7.4 μm の水酸化アルミニウム を 552 質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組

成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0129] 表5に示すように、比較例7の熱伝導樹脂はシート化できなかった。この熱伝導樹脂をパージ&トラップ装置にて測定した結果、アセトン、イソプロピルアルコール等のケトン、アルコール系のガスが $2.358 \mu\text{g/g}$ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系のガスが $0.527 \mu\text{g/g}$ 、光開始剤分解物のガスが $11.377 \mu\text{g/g}$ 、ドデカノールのガスが $12.4 \mu\text{g/g}$ 、BHTのガスが $0.8 \mu\text{g/g}$ 、LAのガスが $4.6 \mu\text{g/g}$ 、及びその他のガスが $8.2 \mu\text{g/g}$ 発生し、全アウトガス量は、 $40.2 \mu\text{g/g}$ であった。

[0130]

[表5]

	実施例18	実施例19	実施例20	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
単官能(メタ)アクリレート	LA	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤	DIDS	73	76	73	72	73	73	75
多官能(メタ)アクリレート	ポリプロピレングリコールジアクリレート	7.4	7.4	7.5	7.4	7.6	7.5	7.5
チオール化合物	4官能チオール	3.42	—	—	—	—	1.65	5.06
	3官能チオール	—	3.40	—	—	—	—	—
	2官能チオール	—	—	—	3.45	—	—	—
	1官能チオール	—	—	—	—	3.40	—	—
添加剤	酸化防止剤	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	1.9	1.8
	二次酸化防止剤	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	1.8	1.8
光重合開始剤	アシルフォスフィンオキシライド系光開始剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	α -セドロキシケトン系光開始剤	0.43	0.44	0.41	0.43	0.42	0.44	0.43
熱伝導性粒子	水酸化アルミニウム(60-80 μ m)	551	553	543	551	553	553	552
	水酸化アルミニウム(7.4 μ m)	551	553	543	551	553	553	552
熱伝導組成物	TOTAL [質量部]	1291	1295	1270	1289	1294	1293	1295
シート特性	熱伝導率 [W/m $\cdot$ K]	2.0	2.0	1.8	シート不可	シート不可	2.0	シート不可
	圧縮率 [%]	18.3	12.7	14.2	シート不可	シート不可	4.2	シート不可
アウトガス測定値	アセトン・IPA等のケトン・アルコール系	6.768	5.991	3.216	8.483	5.510	0.636	2.358
	トルエン・EB・キシレン等の芳香族系	2.358	2.097	3.623	0.819	0.716	0.504	0.527
	光開始剤分解物	22.512	19.375	24.969	5.029	3.737	21.157	11.377
	ドデカノールorC18アルコール	77.4	75.5	62.0	67.1	13.8	90.8	12.4
	BHT	1.7	1.8	2.0	1.4	0.6	1.1	0.8
	LA	11.0	17.9	17.2	10.7	2.4	12.5	4.6
	その他	35.5	40.0	40.7	4.1	10.7	44.4	8.2
	トータルアウトガス [ug/g]	163.4	162.7	153.7	28.9	40.4	171.1	40.2

LA : ラウリルアクリレート

DIDS : セバシン酸ジイソデシル

ポリプロピレングリコールジアクリレート : M-270、東亜合成(株)

4官能チオール：ペンタエリスリトール テトラキス（3-メルカプトブチレート）（カレンズMT PE 1、昭和電工（株））

3官能チオール：1, 3, 5-トリス（3-メルカプトブチリルオキシエチル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン（カレンズMT NR 1、昭和電工（株））

2官能チオール：1, 4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン（カレンズMT BD 1、昭和電工（株））

1官能チオール：（カレンズMT EHMP、昭和電工（株））

酸化防止剤：3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸ステアリル（AO-50、（株）ADEKA）

二次酸化防止剤：1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル）メタンのアクリル酸モノエステル（Sumilizer GP、住友化学（株））

アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤：ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（Irgacure 819、BASFジャパン（株））

α -ヒドロキシケトン系光開始剤：オリゴ〔2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノン（esacure one、Lamberti（株））

[0131] 比較例3のように、チオール化合物を添加しなかった場合、圧縮率が低く、柔軟性のある熱伝導性シートを得ることができなかった。また、比較例4のように、実施例18, 19とポリプロピレングリコールジアクリレートの添加量が略同一の場合、シート化できなかった。これは、架橋しなかった2官能チオールが残存したためであると考えられる。また、比較例5のように、1官能チオールを添加した場合、シート化できなかった。これは、1官能チオールが架橋せずに残存したためであると考えられる。また、比較例6のように、チオール化合物の添加量が少なすぎる場合、圧縮率が低く、柔軟性が得られない。また、比較例7のようにチオール化合物の添加量が多すぎる

場合、シート化できなかった。これは、架橋しなかったチオール化合物が残存したためであると考えられる。

[0132] 一方、実施例 18～20 のように、チオール化合物として多官能チオールを添加した場合、10%以上の圧縮率が得られ、優れた柔軟性を得ることができた。また、実施例 20 のように、実施例 18, 19 よりもポリプロピレングリコールジアクリレートの添加量が多い場合、2 官能チオールでも優れた柔軟性を得ることができた。

[0133] [4. 単官能アクリレート、及び多官能（メタ）アクリレートの影響について]

次に、単官能アクリレート、及び多官能（メタ）アクリレートを変えて、圧縮率による柔軟性及びアウトガス量を検証した。

[0134] <実施例 21>

表 6 に示すように、単官能アクリレートとして I S T A を 100 質量部、可塑剤として D I D S を 73.8 質量部、多官能（メタ）アクリレートとしてポリプロピレングリコールジアクリレートを 7.4 質量部、多官能チオールを 3.5 質量部、酸化防止剤を 1.8 質量部、二次酸化防止剤を 2.0 質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を 0.2 質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を 0.43 質量部、平均粒径（D50）60～80 μm の水酸化アルミニウムを 543 質量部、及び平均粒径（D50）7.4 μm の水酸化アルミニウムを 543 質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0135] 表 6 に示すように、実施例 21 の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.659 W/m・K であり、圧縮率は 33.89% であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、全アウトガス量は、113.7 $\mu\text{g/g}$ であった。

[0136] <実施例 22>

表 6 に示すように、単官能アクリレートとして L A を 100 質量部、可塑

剤としてDIDSを72.5質量部、多官能（メタ）アクリレートとしてポリエチレングリコールジアクリレートを4.6質量部、多官能チオールを3.7質量部、酸化防止剤を1.8質量部、二次酸化防止剤を1.8質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.2質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.40質量部、平均粒径（D50）60～80 μm の水酸化アルミニウムを550質量部、及び平均粒径（D50）7.4 μm の水酸化アルミニウムを550質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0137] 表6に示すように、実施例22の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、2.019 W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は10.44%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、全アウトガス量は、162.7 $\mu\text{g/g}$ であった。

[0138] <比較例8>

表6に示すように、単官能アクリレートとしてLAを100質量部、可塑剤としてDIDSを70.8質量部、多官能（メタ）アクリレートとしてポリエチレングリコールジアクリレートを7.5質量部、多官能チオールを3.4質量部、酸化防止剤を1.8質量部、二次酸化防止剤を1.8質量部、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤を0.2質量部、 α -ヒドロキシケトン系光開始剤を0.40質量部、平均粒径（D50）60～80 μm の水酸化アルミニウムを539質量部、及び平均粒径（D50）7.4 μm の水酸化アルミニウムを539質量部、ミキサーに仕込んで混練し、アクリル系熱伝導組成物を得た。そして、前述の方法により、熱伝導性シートを作製した。

[0139] 表6に示すように、比較例8の熱伝導樹脂層の熱伝導率は、1.662 W/m $\cdot$ Kであり、圧縮率は4.87%であった。また、熱伝導シートをパージ&トラップ装置にて測定した結果、全アウトガス量は、145.1 $\mu\text{g/g}$ であった。

[0140] [表6]

		実施例21	実施例22	比較例8
単官能(メタ)アクリレート	LA	—	100	100
	ISTA	100	—	—
可塑剤	DIDS	73.8	72.5	70.8
多官能(メタ)アクリレート	ポリプロピレングリコールジアクリレート	7.4	—	—
	ポリエチレングリコールジアクリレート	—	4.6	7.5
チオール化合物	多官能チオール	3.5	3.7	3.4
添加剤	酸化防止剤	1.8	1.8	1.8
	二次酸化防止剤	2.0	1.8	1.8
光重合開始剤	アシルフオスフィンオキサイド系光開始剤	0.2	0.2	0.2
	α -ヒドロキシケトン系光開始剤	0.43	0.40	0.40
熱伝導性粒子	水酸化アルミニウム(60-80 μ m)	543	550	539
	水酸化アルミニウム(74 μ m)	543	550	539
熱伝導組成物	TOTAL [質量部]	1275	1284	1263
シート特性	熱伝導率 [W/m $\cdot$ K]	1.659	2.019	1.662
	圧縮率 [%]	33.39	10.44	4.87
アウトガス測定値	トータルアウトガス [ug/g]	113.7	162.7	145.1

LA : ラウリルアクリレート

ISTA : イソステアリルアクリレート

DIDS : セバシン酸ジイソデシル

ポリプロピレングリコールジアクリレート : M-270、東亜合成 (株)

ポリエチレングリコールジアクリレート : M-240、東亜合成 (株)

多官能チオール : ペンタエリスリトール テトラキス (3-メルカプトブチレート) (カレンズMT PE1、昭和電工 (株))

酸化防止剤 : 3- (3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリル (AO-50、(株) ADEKA)

二次酸化防止剤：1，1－ビス（2－ヒドロキシ－3，5－ジ－*tert*－ペンチルフェニル）メタンのアクリル酸モノエステル（Sumilizer GP、住友化学（株））

アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤：ビス（2，4，6－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド（Irgacure 819、BASFジャパン（株））

α －ヒドロキシケトン系光開始剤：オリゴ〔2－ヒドロキシ－2－メチル－1－〔4－（1－メチルビニル）フェニル〕プロパノン（esacure one、Lamberti（株））

[0141] 実施例21のように、単官能（メタ）アクリレートとして、イソステアリルアクリレート（ISTA）を用いた場合、ラウリルアクリレート（LA）を用いた実施例18よりも、高い圧縮率が得られ、さらにアウトガス量を低減させることができた。

[0142] 実施例22のように、多官能（メタ）アクリレートとして、ポリエチレングリコールジアクリレートを用いた場合、ポリプロピレングリコールジアクリレートを用いた実施例18よりも、圧縮率が低下した。また、比較例8のように、ポリエチレングリコールジアクリレートを実施例18と略同量添加した場合、さらに圧縮率が低下した。これは、ポリエチレングリコールジアクリレートがポリプロピレングリコールジアクリレートよりも直鎖の炭素数が小さいためであると考えられる。

符号の説明

[0143] 11 熱伝導樹脂層、12 支持樹脂層、13 剥離フィルム

請求の範囲

- [請求項1] 単官能（メタ）アクリレートと、多官能（メタ）アクリレートと、光重合開始剤と、熱伝導性粒子と、可塑剤と、チオール化合物とを含有し、
- 前記可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種であるアクリル系熱伝導組成物。
- [請求項2] 前記可塑剤の含有量が、前記単官能（メタ）アクリレート100質量部に対し、30質量部以上250質量部以下である請求項1記載のアクリル系熱伝導組成物。
- [請求項3] 前記可塑剤が、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸から選択される1種と、イソデシルアルコール、イソウンデシルアルコール、イソドデシルアルコール、イソトリデシルアルコールから選択される1種とをエステル化したジカルボン酸エステルである請求項1又は2記載のアクリル系熱伝導組成物。
- [請求項4] 前記可塑剤が、アジピン酸ジイソデシル、ピメリン酸ジイソデシル、スベリン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジイソデシル、セバシン酸ジイソデシルから選択される少なくとも1種である請求項1又は2記載のアクリル系熱伝導組成物。
- [請求項5] 前記多官能（メタ）アクリレートが、1分子内に（メタ）アクリロイル基とビニルエーテル基とを有するモノマーを含む請求項1乃至4のいずれか1項に記載のアクリル系熱伝導組成物。
- [請求項6] 前記単官能（メタ）アクリレートが、炭素数8～22の直鎖又は分岐鎖アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートである請求項1乃至5のいずれか1項に記載のアクリル系熱伝導組成物。
- [請求項7] 前記光重合開始剤が、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤又は α -ヒドロキシケトン系光開始剤の少なくとも1種である請求項1乃至6のいずれか1項に記載のアクリル系熱伝導組成物。

- [請求項8] 単官能（メタ）アクリレートと、多官能（メタ）アクリレートと、熱伝導性粒子と、光重合開始剤と、可塑剤と、チオール化合物とを含有し、前記可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種であるアクリル系熱伝導組成物を光硬化させてなる熱伝導樹脂層を有する熱伝導性シート。
- [請求項9] 単官能（メタ）アクリレートと、多官能（メタ）アクリレートと、光重合開始剤と、熱伝導性粒子と、可塑剤と、チオール化合物とを含有し、
前記可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも1種であり、
前記チオール化合物が、多官能チオールであるアクリル系熱伝導組成物。
- [請求項10] 前記多官能（メタ）アクリレートの含有量が、前記単官能（メタ）アクリレート100質量部に対し、3質量部以上15質量部以下であり、
前記チオール化合物の含有量が、前記単官能（メタ）アクリレート100質量部に対し、3質量部以上8質量部以下である請求項9記載のアクリル系熱伝導組成物。
- [請求項11] 前記チオール化合物が、3官能チオール又は4官能チオールの少なくともいずれか1種である請求項9又は10記載のアクリル系熱伝導組成物。
- [請求項12] 前記多官能（メタ）アクリレートが、1分子内に（メタ）アクリロイル基とビニルエーテル基とを有するモノマーを含む請求項9乃至11のいずれか1項に記載のアクリル系熱伝導組成物。
- [請求項13] 前記可塑剤が、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸から選択される1種と、イソデシルアルコール、イソ

ウンデシルアルコール、イソドデシルアルコール、イソトリデシルアルコールから選択される１種とをエステル化したジカルボン酸エステルである請求項９乃至１１のいずれか１項に記載のアクリル系熱伝導組成物。

[請求項14] 前記可塑剤が、アジピン酸ジイソデシル、ピメリン酸ジイソデシル、スベリン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジイソデシル、セバシン酸ジイソデシルから選択される少なくとも１種である請求項９乃至１３のいずれか１項に記載のアクリル系熱伝導組成物。

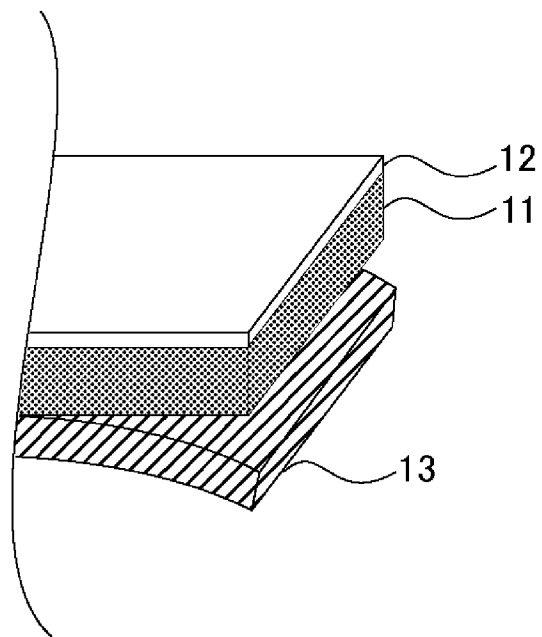
[請求項15] 前記可塑剤の含有量が、前記単官能（メタ）アクリレート１００質量部に対し、３０質量部以上２５０質量部以下である請求項９乃至１４のいずれか１項に記載のアクリル系熱伝導組成物。

[請求項16] 前記単官能（メタ）アクリレートが、炭素数８～２２の直鎖又は分岐鎖アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートである請求項９乃至１５のいずれか１項に記載のアクリル系熱伝導組成物。

[請求項17] 前記光重合開始剤が、アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤又は α -ヒドロキシケトン系光開始剤の少なくとも１種である請求項９乃至１６のいずれか１項に記載のアクリル系熱伝導組成物。

[請求項18] 単官能（メタ）アクリレートと、多官能（メタ）アクリレートと、光重合開始剤と、熱伝導性粒子と、可塑剤と、チオール化合物とを含有し、前記可塑剤が、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルから選択される少なくとも１種であり、前記チオール化合物が、多官能チオールであるアクリル系熱伝導組成物を光硬化させてなる熱伝導樹脂層を有する熱伝導性シート。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H05K7/20(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)

C08F2/44, C08F2/48, C08L33/06, H01L23/36, H05K7/20

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.
Y	JP 2010-138357 A (3M Innovative Properties Co.), 24 June 2010 (24.06.2010), claims; paragraphs [0009], [0030] to [0035]; each example; table 1 & US 2011/0245373 A1 & WO 2010/074840 A2 & EP 2370510 A2 & TW 201026802 A & KR 10-2011-0104951 A & CN 102307939 A & SG 171965 A	1-18
Y	JP 2009-102484 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims; paragraphs [0007], [0120] to [0121]; examples (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 August 2015 (11.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

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/JP2015/064148

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/024810 A1 (Bridgestone Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; paragraphs [0009], [0016] to [0033]; examples & JP 2011-46773 A & US 2012/0157564 A1 & EP 2471873 A1 & CN 102482502 A	1-18
Y	JP 2009-216829 A (The Inctec Inc., Dainippon Printing Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; paragraphs [0022] to [0030], [0041] to [0054]; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2008-111053 A (3M Innovative Properties Co.), 15 May 2008 (15.05.2008), entire text & US 2010/0314573 A1 & WO 2008/055014 A1 & EP 2079798 A1 & KR 10-2009-0084836 A & CN 101528845 A & TW 200838921 A & AT 555165 T	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H05K7/20(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. C08F2/44, C08F2/48, C08L33/06, H01L23/36, H05K7/20

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
Y	JP 2010-138357 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）2010.06.24, 特許請求の範囲、段落0009、0030～0035、各実施例、表1 & US 2011/0245373 A1 & W0 2010/074840 A2 & EP 2370510 A2 & TW 201026802 A & KR 10-2011-0104951 A & CN 102307939 A & SG 171965 A	1-18
Y	JP 2009-102484 A（積水化学工業株式会社）2009.05.14, 特許請求の範囲、段落0007、0120～0121、実施例（ファミリーなし）	1-18

☒ 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

1 1 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 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100-8915
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）

新留 豊

4 J

9 6 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y	WO 2011/024810 A1 (株式会社ブリヂストン) 2011.03.03, 特許請求の範囲、段落 0 0 0 9、0 0 1 6 ~ 0 0 3 3、実施例 & JP 2011-46773 A & US 2012/0157564 A1 & EP 2471873 A1 & CN 102482502 A	1-18
Y	JP 2009-216829 A (ザ・インクテック株式会社、大日本印刷株式会社) 2009.09.24, 特許請求の範囲、段落 0 0 2 2 ~ 0 0 3 0、0 0 4 1 ~ 0 0 5 4、実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2008-111053 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2008.05.15, 全文 & US 2010/0314573 A1 & WO 2008/055014 A1 & EP 2079798 A1 & KR 10-2009-0084836 A & CN 101528845 A & TW 200838921 A & AT 555165 T	1-18