

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-229392

(P2012-229392A)

(43) 公開日 平成24年11月22日 (2012.11.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 7/02 (2006.01)	C O 9 J 7/02 Z	4 H O 2 8
C09J 11/04 (2006.01)	C O 9 J 11/04	4 J O O 4
C09J 133/00 (2006.01)	C O 9 J 133/00	4 J O 4 O
C09K 5/08 (2006.01)	C O 9 K 5/00 E	5 F 1 3 6
C09K 21/02 (2006.01)	C O 9 K 21/02	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-184256 (P2011-184256)	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(22) 出願日	平成23年8月26日 (2011. 8. 26)	(74) 代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
(31) 優先権主張番号	特願2011-86866 (P2011-86866)	(74) 代理人	100149607 弁理士 宇田 新一
(32) 優先日	平成23年4月9日 (2011. 4. 9)	(72) 発明者	古田 憲司 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	寺田 好夫 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 難燃性熱伝導性粘着シート

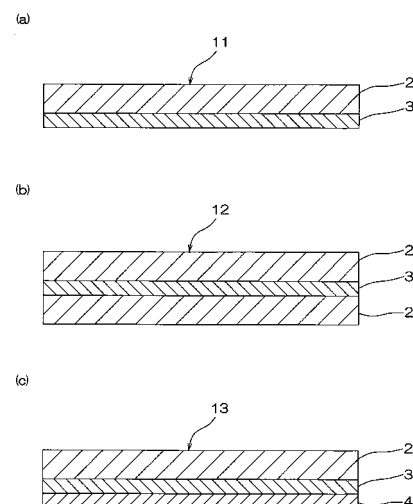
(57) 【要約】

【課題】熱伝導性と難燃性に優れ、かつ被着体への貼り付けやすさに優れる難燃性熱伝導性粘着シートを提供すること。

【解決手段】基材 2 と、基材 2 の少なくとも片面に難燃性熱伝導性粘着剤層 3 を有する難燃性熱伝導性粘着シート 1 1 であって、基材 2 がポリエステルフィルムを含み、且つポリエステルフィルムの厚みが 1 0 ~ 4 0 μm であり、熱抵抗が 1 0 c m ² ・ K / W 以下であることを特徴とする難燃性熱伝導性粘着シートを提供する。

【選択図】図 1

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材の少なくとも片面に設けられた難燃性熱伝導性粘着剤層とを有する難燃性熱伝導性粘着シートであって、

前記基材がポリエステルフィルムを含み、且つポリエステルフィルムの厚みが $10 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、

熱抵抗が $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下であることを特徴とする難燃性熱伝導性粘着シート。

【請求項 2】

前記難燃性熱伝導性粘着剤層がハロゲン系難燃成分を実質的に含有しないことを特徴とする、請求項 1 に記載の難燃性熱伝導性粘着シート。

10

【請求項 3】

前記難燃性熱伝導性粘着剤層の厚みが $10 \sim 250 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の難燃性熱伝導性粘着シート。

【請求項 4】

前記難燃性熱伝導性粘着剤層は、(a) アクリル系ポリマー 100 重量部と、(b) 水和金属化合物 100 ～ 500 重量部とを含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の難燃性熱伝導性粘着シート。

【請求項 5】

前記 (a) アクリル系ポリマーは、極性基含有モノマーとして、窒素含有モノマーおよび/または水酸基含有モノマーを構成成分として含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の難燃性熱伝導性粘着シート。

20

【請求項 6】

前記難燃性熱伝導性粘着剤層は、(b) 水和金属化合物として、1 次平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子と、1 次平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 未満の粒子とを $1 : 10 \sim 10 : 1$ (重量比) の割合で含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の難燃性熱伝導性粘着シート。

【請求項 7】

引張弾性率が $10 \sim 600 \text{ MPa}$ であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の難燃性熱伝導性粘着シート。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、難燃性と熱伝導性とを併せ持つ難燃性熱伝導性粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、アクリル系粘着剤中に熱伝導性のフィラーを含有させることにより、ベースとなる粘着剤に比べて熱伝導性を向上させることが行われている。例えば、特許文献 1 には、特定の粒子径の窒化ホウ素粒子と、アクリルポリマー成分とを用いることで、高い接着力(粘着力)を熱伝導性粘着シートに付与することができることが開示されている。

【0003】

40

また熱伝導性粘着シートは、チップ部品の封止や、発熱部品の搭載された回路と放熱板との間の絶縁層の形成などといった電子部品用途において広く用いられている。使用される熱伝導性粘着シートには、熱伝導性や接着性、保持力といった接着特性の他に、装置の熱暴走による発火の危険性を低減させるため、高い難燃性が求められている。

【0004】

例えば特許文献 2 には、アクリル酸のような極性ビニルモノマー 0.5 ～ 10 質量部を必須とするモノマー混合物から調製されるアクリルコポリマー 100 質量部と、粘着付与樹脂 10 ～ 100 質量部からなる感圧接着剤組成物 100 質量部に対して、熱伝導性粒子および非ハロゲン系の難燃剤の両方の機能を有する水和金属化合物 50 ～ 250 質量部を含有することを特徴とする電気絶縁性の熱伝導性難燃性感圧接着剤および感圧接着テープ

50

が開示されている。この発明では、水和金属化合物を多量に配合することに伴う接着力の低下を補うために粘着付与剤を配合しているが、十分な熱伝導性は得られていない。

【0005】

また例えば特許文献3には熱伝導性と難燃性を有する熱伝導性難燃性感圧性接着剤およびシートとして、アクリル系ポリマー、熱伝導性を有しかつハロゲンを含まない難燃剤、および熱伝導性フィラーを含有する熱伝導性難燃性感圧接着剤およびシートが開示されている。特許文献3においては、難燃剤として水酸化アルミニウムが、熱伝導性フィラーとして酸化アルミニウムを用いる実例が記載され、その粒径を規定することで少ない充填量であっても十分な熱伝導性および難燃性を得られることが記載されているが、熱伝導性、難燃性とも満足いくものではなかった。

10

【0006】

これら特許文献1～3に開示されているとおり、熱伝導性および難燃性を満足させるためには熱伝導性粒子および難燃剤を多量に配合することが考えられるが、粘着剤組成物（粘性液体）の流動性が失われることにより粘着シートの調製が困難になること、および粘着剤層が硬くなり接着性能が低下するという問題もある。

【0007】

また柔軟な熱伝導性粘着シートを、凹凸面や曲面などの特殊な形状の被着体に追従させつつ貼り付けようとする、熱伝導性粘着シートに皺や破れ、あるいは伸びが発生するなど加工性が問題になる。これらの問題を解決するため、熱伝導性粘着シートを例えばプラスチックフィルムの基材で保持することが行われている（例えば、特許文献4）。しかしながらプラスチックフィルム自体が可燃性である場合が多く、例えばUL94 V-0規格の難燃性を満足することが困難であった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2010-174173号公報

【特許文献2】特開平11-269438号公報

【特許文献3】特開2002-294192号公報

【特許文献4】特開2001-168246号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、熱伝導性と難燃性に優れ、かつ被着体への貼り付けやすさに優れる難燃性熱伝導性粘着シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の厚みのポリエステルフィルムを基材として用いることで、熱伝導性を損なうことなく、貼り付けやすさと難燃性とを両立する難燃性熱伝導性粘着シートを完成した。すなわち難燃性熱伝導性粘着シートの作業性（貼付性）を向上させる場合、厚い基材を設けることが考えられるが、基材自体の難燃性と熱伝導性が乏しい場合、基材を厚くすると、難燃性と熱伝導性が低下する。一方、基材を薄くすれば難燃性と熱伝導性が向上することが予想されるが、基材としてポリエステルフィルムを用いた場合、基材の厚みが一定以上薄くなると逆に難燃性が低下するという予想外の現象が確認された。これは着火した難燃性熱伝導性粘着シートが消火される速度よりも、ポリエステルフィルムが薄いために熔融延焼が速いという理由によるものと考えられる。すなわち基材としてポリエステルフィルムを用いた難燃性熱伝導性粘着シートの場合、特定の厚みの範囲において難燃性と熱伝導性を同時に満足できることを見出し、本発明を完成させた。

40

【0011】

すなわち本発明は、基材と、前記基材の少なくとも片面に設けられた難燃性熱伝導性粘

50

着剤層とを有する難燃性熱伝導性粘着シートであって、前記基材がポリエステルフィルムを含み、且つポリエステルフィルムの厚みが $10 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、熱抵抗が $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下であることを特徴とする難燃性熱伝導性粘着シートを提供する。

【0012】

本発明の難燃性熱伝導性粘着シートにおいては、前記難燃性熱伝導性粘着剤層がハロゲン系難燃成分を実質的に含有しないことが好適であり、また前記難燃性熱伝導性粘着剤層の厚みが $10 \sim 250 \mu\text{m}$ であることが好適である。

【0013】

また本発明の難燃性熱伝導性粘着シートにおいては、前記難燃性熱伝導性粘着剤層は、
(a) アクリル系ポリマー100重量部と(b) 水和金属化合物100～500重量部とを含有することが好適であり、また(a) アクリル系ポリマーは、極性基含有モノマーとして、窒素含有モノマーおよび/または水酸基含有モノマーを構成成分として含むことが好適である。

10

【0014】

さらに本発明の難燃性熱伝導性粘着シートにおいては、(b) 水和金属化合物として、1次平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子と、1次平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 未満の粒子とを1:10～10:1(重量比)の割合で含有することが好適である。

【0015】

また本発明の難燃性熱伝導性粘着シートは、引張弾性率が $10 \sim 600 \text{ MPa}$ であることが好適である。

20

【発明の効果】

【0016】

本発明の難燃性熱伝導性粘着シートによれば、熱伝導性と難燃性とに優れ、かつ被着体への貼り付けやすさに優れる難燃性熱伝導性粘着シートを提供することができる。このような難燃性熱伝導性粘着シートは、その特性を活かし、ハードディスク、LED照明、リチウムイオンバッテリーなどの用途において賞用される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明の難燃性熱伝導性粘着シートの例を部分的に示す概略断面図であり、(a)は、基材の一方面に難燃性熱伝導性粘着剤層が形成された構成(b)は、基材の両方面に難燃性熱伝導性粘着剤層が形成された構成(c)は、基材の一方面に難燃性熱伝導性粘着剤層が形成され、基材の他方面に非難燃性熱伝導性粘着剤層が形成された構成を示す。

30

【図2】図2は、実施例において熱伝導率および熱抵抗を測定する熱特性評価装置の説明図であり、(a)は、正面図、(b)は、側面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

(難燃性熱伝導性粘着シート)

本発明の難燃性熱伝導性粘着シートは、基材と、基材の少なくとも片面に設けられた難燃性熱伝導性粘着剤層とを有する難燃性熱伝導性粘着シートであって、基材がポリエステルフィルムを含み、且つポリエステルフィルムの厚みが $10 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、熱抵抗が $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下であることを特徴とする。

40

【0019】

本発明の難燃性熱伝導性粘着シートについて、図面を参照して説明する。本発明の難燃性熱伝導性粘着シートは、ポリエステルフィルムを含む基材の少なくとも片面に難燃性熱伝導性粘着剤層を備えている。このような難燃性熱伝導性粘着シートとしては、両面が接着面(粘着面)となっている形態を有していてもよく、片面のみが接着面となっている形態を有していてもよい。具体的には、図1(a)で示されるように、基材の一方の面に難燃性熱伝導性粘着剤層が形成された、片面のみが接着面となる難燃性熱伝導性粘着シート、図1(b)または(c)で示されるように、基材の少なくとも一方の面に難燃性熱伝導

50

性粘着剤層が形成され且つ基材の反対面にも粘着面が形成された両面が接着面となる難燃性熱伝導性粘着シートなどが挙げられる。なお本発明において「シート」とは「テープ」「シート」「フィルム」などの形状を含む概念として用いられる。またその使用目的に応じた形状に打ち抜き加工や切断加工がなされていてもよい。

【0020】

図1は本発明の難燃性熱伝導性粘着シートの例を部分的に示す概略断面図である。図1において、11、12、13は、それぞれ、ポリエステルフィルムを含む基材の少なくとも片面に難燃性熱伝導性粘着剤層を設けた難燃性熱伝導性粘着シート、2は難燃性熱伝導性粘着剤層、3は基材、4は粘着剤層（非難燃性熱伝導性粘着剤層）である。図1（a）で示される難燃性熱伝導性粘着シート11は、基材3の片面に難燃性熱伝導性粘着剤層2が設けられた構成を有している。図1（b）で示される難燃性熱伝導性粘着シート12は、基材3の両面に難燃性熱伝導性粘着剤層2が設けられた構成を有している。図1（c）で示される難燃性熱伝導性粘着シート13は、基材3の一方の面に難燃性熱伝導性粘着剤層2が形成され、かつ他方の面に粘着剤層（非難燃性熱伝導性粘着剤層）4が形成された構成を有している。

10

【0021】

なお、図1（a）で示される基材3の片面に難燃性熱伝導性粘着剤層2が形成された構成の場合、難燃性熱伝導性粘着剤層2が形成されていない基材3の他面については、汚れや傷防止のための処理層が形成されていてもよい。たとえば汚れ防止用の処理層としては、汚れを付きにくくするために表面張力の低いシリコンやフッ素などで基材の表面を処理したものを利用することができる。表面張力としては特に限定されないが、好ましくは50dyne/cm以下、より好ましくは40dyne/cm以下、更に好ましくは30dyne/cm以下である。また、傷防止のための処理層としては、たとえばエンピツ硬度H以上、よりこのましくは2H以上、さらに好ましくは3H以上である。

20

【0022】

また、本発明の難燃性熱伝導性粘着シートは、ロール状に巻回された形態で形成されていてもよく、シートが積層された形態で形成されていてもよい。難燃性熱伝導性粘着シートがロール状に巻回された形態を有している場合や積層されている場合、剥離ライナーにより難燃性熱伝導性粘着剤層同士が直接接することを防止することができる。

30

【0023】

本発明の難燃性熱伝導性粘着シートの厚さ（総厚）は、10～1000μmであることが好ましく、更に50～500μmであることが好ましい。難燃性熱伝導性粘着シートの厚さが10μm未満であるとフィラーの平均粒径を超えるため製膜できないという不具合があり、一方1000μmを超えると熱抵抗を10cm²・K/W以下とすることが困難となるという不具合がある。なお本発明において難燃性熱伝導性粘着シートの厚さ（総厚）とは、難燃性熱伝導性粘着シートを構成する基材および難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さの総和であり、例えば後述する剥離ライナーの厚さは含まれない。

【0024】

なお本発明の難燃性熱伝導性粘着シートは、環境安全性の観点からハロゲン系難燃成分を実質的に含まないことが好ましい。すなわち本発明の難燃性熱伝導性粘着シートを構成する基材および難燃性熱伝導性粘着剤層の両方において、その構成成分中にハロゲン系難燃成分を実質的に含まないことが好ましい。なお本発明においてハロゲン系難燃成分を実質的に含まないとは、ハロゲン系難燃成分を全く使用しないか、一般に使用される評価方法において検出限界以下であることをいう。

40

（基材）

本発明において、基材はポリエステルフィルムを含むことを特徴とする。本発明において用いることが出来るポリエステルフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などを挙げるができる。これらの素材は単独でまたは2種以上組み合わせて

50

使用することができる。ポリエステルフィルムを基材として用いることで、例えばポリオレフィン系フィルムやポリアミドフィルム、ポリイミドフィルムなどの基材と比べ破断強度やヤング率、絶縁破壊電圧が高いという利点がある。

【0025】

本発明においてポリエステルフィルムの厚みは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $11 \sim 39 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $12 \sim 38 \mu\text{m}$ である。ポリエステルフィルムの厚みが上記範囲内であれば、UL94 V-0の難燃規格を満足する難燃性を得ることが出来る。一方ポリエステルフィルムの厚みが $10 \mu\text{m}$ 未満、あるいは $40 \mu\text{m}$ を超えるとUL94 V-0の難燃規格を満足することができない。

【0026】

すなわち、ポリエステルフィルムの厚みが $10 \mu\text{m}$ 未満であると、延焼中のテープのドリップという現象でUL94 V-0の難燃規格を満足できない。またポリエステルフィルムの厚みが $40 \mu\text{m}$ を超えるとポリエステルフィルムが燃えてしまうという理由でUL94 V-0の難燃規格を満足できない。

【0027】

また本発明の難燃性熱伝導性粘着シートにおいては、前記ポリエステルフィルムの厚みと後述する難燃性熱伝導性粘着剤層の厚み（粘着剤層の総厚）との比が、 $1:1 \sim 1:50$ であることが好ましく、更に $1:2 \sim 1:40$ であることが好ましい。ポリエステルフィルムの厚みに対して難燃性熱伝導性粘着剤層の厚みの比が50を超えると、熱伝導性が損なわれる場合があり、厚みの比が1未満であるとテープの取扱性が悪化する場合がある。

【0028】

なお、本発明において基材は、ポリエステルフィルム単体であってもよいが、本発明の効果を損なわない範囲であれば、その他の基材と積層された形態を有していてもよい。このような基材としては、例えば、紙などの紙系基材、例えば、布、不織布、ネットなどの繊維系基材、例えば、金属箔、金属板などの金属系基材、例えば、プラスチックのフィルムやシートなどのプラスチック系基材、例えば、ゴムシートなどのゴム系基材、例えば、発泡シートなどの発泡体やこれらの積層体（特に、プラスチック系基材と他の基材との積層体や、プラスチックフィルム（またはシート）同士の積層体など）などの適宜な薄葉体を用いることができる。このようなプラスチックのフィルムやシートにおける素材としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）などの α -オレフィンモノマー成分とするオレフィン系樹脂、例えば、ポリ塩化ビニル（PVC）、例えば、酢酸ビニル系樹脂、例えば、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、例えば、ポリアミド（ナイロン）、全芳香族ポリアミド（アラミド）などのアミド系樹脂、例えば、ポリイミド系樹脂、例えば、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）などが挙げられる。これらの素材は単独でまたは2種以上組み合わせ使用することができ、その積層形態は特に限定されない。

【0029】

本発明において、ポリエステルフィルムに他のフィルム、樹脂層を積層して基材とする場合、基材全体の厚みは、 $11 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $12 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが望ましい。基材全体の厚みが $11 \mu\text{m}$ 未満であると熱伝導性は向上するが取扱性が低下する場合があり、一方基材全体の厚みが $40 \mu\text{m}$ を超えると取扱性は向上するものの熱伝導性が低下する場合がある。

【0030】

基材の表面は、難燃性熱伝導性粘着剤層などとの密着性を高めるため、慣用の表面処理、例えば、コロナ処理、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理などの化学的または物理的方法による酸化処理などが施されていてもよく、下塗り剤や剥離剤などによるコーティング処理などが施されていてもよい。

【0031】

本発明において、難燃性熱伝導性粘着シートの熱抵抗は、 $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下、好

10

20

30

40

50

ましくは $6 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下、更に好ましくは $4 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下である。難燃性熱伝導性粘着シートの熱抵抗が $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下を超えると、熱伝導性シートとしての機能が十分に発揮できない。

【0032】

また本発明の難燃性熱伝導性粘着シートの難燃性は、UL94 V-0規格を満足する必要がある。UL94 V-0規格を満足すれば、発火した際にも垂直延焼を抑制できるという利点があり、例えば電子機器の熱伝導部材として用いることができる。

(難燃性熱伝導性粘着剤層)

本発明の難燃性熱伝導性粘着シートに用いる難燃性熱伝導性粘着剤層は、特に限定されず、従来周知の難燃性熱伝導性粘着剤層を用いることができる。本発明で難燃性熱伝導性粘着剤層とは、UL94 V-2、好ましくはV-1、さらに好ましくはV-0の性能を有する事を指す。熱伝導性、難燃性を両立しやすく、接着力や保持力といった粘着特性にも優れるという点から、アクリル系ポリマーを主成分とするアクリル系粘着剤層が好ましい。特に難燃性熱伝導性粘着シートの熱抵抗を $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下とし、UL94 V-0規格を満足する難燃性を得るには、(a)アクリル系ポリマーに(b)水和金属化合物を含有する難燃性熱伝導性粘着剤層を用いることが好適である。

10

(アクリル系ポリマー)

本発明において、難燃性熱伝導性粘着剤層を構成する(a)アクリル系ポリマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、極性基含有モノマーを含むモノマー成分を共重合してなるアクリル系ポリマーを用いる。アクリル系ポリマーは、単独で

20

【0033】

アクリル系ポリマーを構成する(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル、などの(メタ)アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステルを挙げることができる。

30

【0034】

特に接着特性のバランスを取りやすいという点から、好ましくは(メタ)アクリル酸 C_{2-12} アルキルエステル、さらに好ましくは(メタ)アクリル酸 C_{4-9} アルキルエステルを用いることができる。

【0035】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分において主成分として用いられているのであって、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの割合は、例えば、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して60重量%以上(例えば60~99重量%)、好ましくは80重量%以上(例えば80~98重量%)であることが重要である。

40

【0036】

本発明における(a)アクリル系ポリマーは、モノマー成分として、極性基含有モノマーをモノマー成分中5重量%以上含有することが好ましい。極性基含有モノマーをモノマー成分中5重量%以上含有することにより、例えば、被着体への接着力を向上させたり、難燃性熱伝導性粘着剤層の凝集力を高めたりすることができる。

50

【 0 0 3 7 】

なお本発明においては、モノマー成分としてカルボキシル基含有モノマーを実質的に含まないことが好ましい。ここで「カルボキシル基含有モノマー」とは、1分子中にカルボキシル基（無水物の形態であり得る。）を1つ以上有するモノマーであって、例えば（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などを例示することができる。また、モノマー成分がカルボキシル基含有モノマーを「実質的に含まない」とは、モノマー成分がカルボキシル基含有モノマーを全く含有しないか、あるいはその含有量がモノマー成分の0.1重量%以下であることをいう。

【 0 0 3 8 】

すなわち本発明においてアクリル系ポリマー中にカルボキシル基含有モノマーを含むと、接着性の低下を引き起こす傾向にある。また後述する水和金属化合物と配合した際に、粘着剤組成物の流動性が低下して、粘着シートの調製が困難になる場合もある。これらの原因は十分明らかににはなっていないが、水和金属化合物に含まれる官能基（例えば水酸基）とカルボキシル基が反応し、アクリル系ポリマーと水和金属化合物が結合した状態になることから、カルボキシル基含有モノマーの極性基としての接着力向上効果が発揮できないと考えられ、またアクリル系ポリマーが疑似架橋したようになるため（すなわち硬くなり）流動性が低下し、また濡れ性が低下することにより接着特性が低下するものと考えられる。従ってカルボキシル基含有モノマーを極少量含むことは問題ないものの、実質的に含まれるような場合は、水和金属化合物を多量に含有させることができず、本発明の目的である、熱伝導性と難燃性に優れ、かつ被着体への貼り付けやすさに優れる難燃性熱伝導性粘着シートを提供することができない場合がある。

【 0 0 3 9 】

前記極性基含有モノマーとしては、例えば、窒素含有モノマー、水酸基含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー、リン酸基含有モノマーなどを挙げることが出来る。極性基含有モノマーは単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。本発明においては、高い接着性と保持力を得るという理由から、窒素含有モノマー、水酸基含有モノマーを好適に用いることができる。

【 0 0 4 0 】

本発明において水酸基含有モノマーとしては、例えば、（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、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、（メタ）アクリル酸10-ヒドロキシデシル、（メタ）アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチルメタクリレートなどを挙げることができる。これらの水酸基含有モノマーにおいては、被着体への濡れ性が良好であるという点から、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチルを好適に用いることができる。

【 0 0 4 1 】

本発明において窒素含有モノマーとしては、例えば、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド（HEAA）、N-（2-ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド、N-（1-ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド、N-（3-ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシブチル）（メタ）アクリルアミド、N-（3-ヒドロキシブチル）（メタ）アクリルアミド、N-（4-ヒドロキシブチル）（メタ）アクリルアミドなどのN-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルアミド、例えば、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、N-アクリロイルピロリジンなどの環状（メタ）アクリルアミド、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド（例えば、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-n-ブチル（メタ）アクリルアミドなどのN-アルキル（メタ）アクリルアミド、例えば、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジ（n

- ブチル) (メタ) アクリルアミド、N, N - ジ (t - ブチル) (メタ) アクリルアミドなどのN, N - ジアルキル (メタ) アクリルアミド) などの非環状 (メタ) アクリルアミド、例えば、N - ビニル - 2 - ピロリドン (NVP)、N - ビニル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 3 - モルホリノン、N - ビニル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 1, 3 - オキサジン - 2 - オン、N - ビニル - 3, 5 - モルホリンジオンなどのN - ビニル環状アミド、例えば、アミノエチル (メタ) アクリレート、N, N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレートなどの、アミノ基を有するモノマー、例えば、N - シクロヘキシルマレイミド、N - フェニルマレイミドなどの、マレイミド骨格を有するモノマー、例えば、N - メチルイタコンイミド、N - エチルイタコンイミド、N - ブチルイタコンイミド、N - 2 - エチルヘキシルイタコンイミド、N - ラウリルイタコンイミド、N - シクロヘキシルイタコンイミドなどの、イタコンイミド系モノマーなどを挙げることができる。

10

【0042】

これらの窒素含有モノマーにおいては、貼り付け初期の接着性が良好であるという点から、N - ビニル - 2 - ピロリドン、N - (メタ) アクリロイルモルホリン、N, N - ジエチル (メタ) アクリルアミドを好適に用いることができる。

【0043】

本発明においてスルホン酸基含有モノマーとしては、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、(メタ) アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロ

20

【0044】

本発明においてリン酸基含有モノマーとしては、2 - ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどを挙げることができる。

【0045】

本発明において極性基含有モノマーの割合は、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して5重量%以上、例えば5 ~ 30重量%であり、好ましくは6 ~ 25重量%含有することが望ましい。極性基含有モノマーの使用量が5重量%以上であれば、良好な保持力を得ることができる。一方、極性基含有モノマーの使用量が5重量%未満であると難燃性熱伝導性粘着剤層の凝集力が低下し、高い保持力が得られない場合があり、30重量%を超えると難燃性熱伝導性粘着剤層の凝集力が高くなりすぎ、接着性が低下する場合がある。

30

【0046】

本発明においては、モノマー成分として、必要に応じて多官能モノマーを用いることができる。かかる多官能モノマーを用いることで、アクリル系ポリマーに架橋構造を導入することができ、難燃性熱伝導性粘着剤層として必要な凝集力を調整することができる。

【0047】

前記多官能モノマーとしては、例えば、ヘキサンジオール (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、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、ビニル (メタ) アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ジブチル (メタ) アクリレート、ヘキシジル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。多官能モノマーは単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

40

【0048】

本発明において、多官能モノマーの割合は、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して2重量%以下、例えば、0.01 ~ 2重量%であることが好ましく

50

、さらに好ましくは0.02～1重量%である。多官能モノマーの使用量がアクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して2重量%を超えると、難燃性熱伝導性粘着剤層の凝集力が高くなりすぎ接着性が低下する場合がある。また、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して0.01重量%未満であると、難燃性熱伝導性粘着剤層の凝集力が低下する場合がある。

【0049】

本発明における(a)アクリル系ポリマーは、モノマー成分として、必要に応じてその他のモノマーを用いることができる。かかるその他のモノマーを用いることによって、例えば、粘着剤の各種特性やアクリル系ポリマーの構造などをより適切にコントロールし得る。

10

【0050】

本発明において用いるその他のモノマーとしては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどの、エポキシ基を有するモノマー、例えば、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸メトキシエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールなどの、アルコキシ基を有するモノマー、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの、シアノ基を有するモノマー、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー、例えば、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、イソブチレンなどの α -オレフィン、例えば、2-イソシアナートエチルアクリレート、2-イソシアナートエチルメタクリレートなどの、イソシアネート基を有するモノマー、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー、例えば、ビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー、例えば、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどの、複素環を有する(メタ)アクリル酸エステル、例えば、フッ素(メタ)アクリレートなどの、ハロゲン原子を有するモノマー、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの、アルコキシシリル基を有するモノマー、例えば、シリコーン(メタ)アクリレートなどの、シロキサン結合を有するモノマー、例えば、炭素数21以上のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、例えば、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの、脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリレート、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸フェノキシジエチレングリコールなどの、芳香族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートなどが挙げられる。その他のモノマーは単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

20

30

【0051】

これらのモノマーの中でも、本発明においては、アルコキシ基を有するモノマーを用いることが好ましく、その中でも特にアクリル酸2-メトキシエチルを用いることが好ましい。アルコキシ基を有するモノマーを併用することで、難燃性熱伝導性粘着剤層の濡れ性を向上させることができ、被着体(熱の発生源)からの熱を効率よく伝導させることができる。

40

【0052】

本発明において、その他のモノマーの割合は、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して30重量%以下、好ましくは20重量%以下とすることが適当であり、その他のモノマーを実質的に含有しないモノマー成分であってもよい。前記アルコキシ基を有するモノマーを用いる場合は、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して5重量%以上(例えば5～20重量%)、好しくは8重量%以上(例えば8～15重量%)とすることができる。

【0053】

本発明において、(a)アクリル系ポリマーは、そのガラス転移温度(T_g)が凡そ-10以下(典型的には凡そ-10～-70)であり、好ましくは-20以下(典

50

型的には凡そ - 20 ~ - 70) であることが望ましい。すなわち、モノマー成分は、該モノマー成分を重合させて得られるアクリル系ポリマーの Tg が当該範囲となるようにモノマー成分の組成および配合量を調整することが好ましい。ここで、アクリル系ポリマーの Tg とは、モノマー成分を構成する各モノマーのホモポリマーの Tg および該モノマーの重量分率（共重合組成）に基づいて Fox の式から求められる値をいう。ホモポリマーの Tg の値は、各種の公知資料（日刊工業新聞社の「粘着技術ハンドブック」など）から得ることができる。

【0054】

本発明では、アクリル系ポリマーの調製に際して、前記モノマー成分を共重合することにより得ることができる。共重合の方法は特に限定されず、熱重合開始剤や光重合開始剤（光開始剤）などの重合開始剤を用いた、熱や紫外線による硬化反応を利用することができる。

10

【0055】

このような重合開始剤としては、重合時間を短くすることができる利点などから、光重合開始剤を好適に用いることができる。すなわち、紫外線を用いた重合を利用して、モノマー成分を共重合し、アクリル系ポリマーを得ることが好ましい。なお、重合開始剤は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0056】

前記重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 α -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤などを用いることができる。

20

【0057】

具体的には、ベンゾインエーテル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、アニソールメチルエーテルなどが挙げられる。アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-(*t*-ブチル)ジクロロアセトフェノンなどが挙げられる。 α -ケトール系光重合開始剤としては、例えば、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンなどが挙げられる。芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤としては、例えば、2-ナフタレンスルホニルクロライドなどが挙げられる。光活性オキシム系光重合開始剤としては、例えば、1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)-オキシムなどが挙げられる。

30

【0058】

また、ベンゾイン系光重合開始剤には、例えば、ベンゾインなどが含まれる。ベンジル系光重合開始剤には、例えば、ベンジルなどが含まれる。ベンゾフェノン系光重合開始剤は、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ポリビニルベンゾフェノン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどが含まれる。ケタール系光重合開始剤には、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、デシルチオキサントンなどが含まれる。

40

【0059】

光重合開始剤の使用量としては、特に限定されないが、例えば、モノマー成分100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.05~3重量部の範囲から選択することができる。

50

【 0 0 6 0 】

光重合開始剤の活性化に際しては、紫外線を前記モノマー成分と光重合開始剤の混合物に照射することが重要である。紫外線の照射エネルギーや、その照射時間などは特に限定されず、光重合開始剤を活性させて、モノマー成分の反応を生じさせることができればよい。

【 0 0 6 1 】

なお、前記熱重合開始剤としては、例えば、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル、2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオン酸) ジメチル、4, 4' - アゾビス - 4 - シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロライド、2, 2' - アゾビス [2 - (5 - メチル - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) ニ硫酸塩、2, 2' - アゾビス (N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン) ヒドロクロライド、2, 2' - アゾビス [N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] ハイドレートなどのアゾ系重合開始剤、例えば、ジベンゾイルペルオキシド、t - ブチルペルマレート、t - ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素などの過酸化物系重合開始剤、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、例えば、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムとの組み合わせなどのレドックス系重合開始剤などが挙げられる。熱重合開始剤の使用量としては特に限定されず、従来、重合開始剤として利用可能な範囲であればよい。モノマー成分を熱重合法により重合させる場合は、モノマー成分および熱重合開始剤を適宜な溶剤 (例えばトルエンや酢酸エチル) に溶解し、例えば 20 ~ 100 (典型的には 40 ~ 80) 程度の重合温度で加熱することで行うことができる。

(水和金属化合物)

難燃性熱伝導性粘着剤層を構成する (b) 水和金属化合物は、分解開始温度が 150 ~ 500 の範囲にあって、一般式 $M_m O_n \cdot X H_2 O$ (ここに M は金属、m, n は金属の原子価によって定まる 1 以上の整数、X は含有結晶水を示す数) で表される化合物または該化合物を含む複塩である。本発明における (b) 水和金属化合物としては、例えば水酸化アルミニウム [$Al_2 O_3 \cdot 3 H_2 O$; または $Al (OH)_3$]、ペーマイト [$Al_2 O_3 \cdot H_2 O$; または $Al OOH$]、水酸化マグネシウム [$Mg O \cdot H_2 O$; または $Mg (OH)_2$]、水酸化カルシウム [$Ca O \cdot H_2 O$; または $Ca (OH)_2$]、水酸化亜鉛 [$Zn (OH)_2$]、珪酸 [$H_4 Si O_4$; または $H_2 Si O_3$; または $H_2 Si_2 O_5$]、水酸化鉄 [$Fe_2 O_3 \cdot H_2 O$ または $2 Fe O (OH)$]、水酸化銅 [$Cu (OH)_2$]、水酸化バリウム [$Ba O \cdot H_2 O$; または $Ba O \cdot 9 H_2 O$]、酸化ジルコニウム水和物 [$Zr O \cdot n H_2 O$]、酸化スズ水和物 [$Sn O \cdot H_2 O$]、塩基性炭酸マグネシウム [$3 Mg CO_3 \cdot Mg (OH)_2 \cdot 3 H_2 O$]、ハイドロタルサイト [$6 Mg O \cdot Al_2 O_3 \cdot H_2 O$]、ドウソナイト [$Na_2 CO_3 \cdot Al_2 O_3 \cdot n H_2 O$]、硼砂 [$Na_2 O \cdot B_2 O_5 \cdot 5 H_2 O$]、ホウ酸亜鉛 [$2 Zn O \cdot 3 B_2 O_5 \cdot 3 \cdot 5 H_2 O$] などを挙げることができる。また、水和金属化合物として、例えば、ハイドロタルサイト、硼砂などを挙げることにもできる。

これらの水和金属化合物は、単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。これらの水和金属化合物の中でも、熱伝導性が高く、高い難燃性を発揮するという理由から、水酸化アルミニウムが特に好ましい。

【 0 0 6 2 】

本発明において用いる (b) 水和金属化合物の形状は特に限定されず、バルク状、針形状、板形状、層状であってもよい。バルク形状には、例えば球形状、直方体形状、破砕状またはそれらの異形状が含まれる。

【 0 0 6 3 】

本発明において (b) 水和金属化合物の粒子径は、バルク形状 (球状) の水和金属化合物の場合には、1 次平均粒子径として 0.1 ~ 1000 μm 、好ましくは 1 ~ 100 μm

、さらに好ましくは $5 \sim 80 \mu\text{m}$ である。1次平均粒子径が $1000 \mu\text{m}$ を超えると水和金属化合物が難燃性熱伝導性粘着剤層の厚みを超えて厚みバラツキの原因となるという不具合がある。なお、1次平均粒子径は、レーザー散乱法における粒度分布測定法によって求められる体積基準の値である。具体的には、レーザー散乱式粒度分布系により、 $D50$ 値を測定することによって求められるものである。

【0064】

(b)水和金属化合物が針形状または板形状の熱伝導粒子の場合には、最大長さが $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 45 \mu\text{m}$ である。最大長さが $1000 \mu\text{m}$ を超えると熱伝導粒子同士が凝集しやすくなり、取り扱いが難しくなるという不具合がある。さらにこれらのアスペクト比(針状結晶の場合には、長軸長さ/短軸長さ、または長軸長さ/厚みで表現される。また板状結晶の場合には、対角長さ/厚み、または長辺長さ/厚みで表現される)が $1 \sim 10000$ 、好ましくは $1 \sim 1000$ である。

10

【0065】

本発明において、(b)水和金属化合物は粒子径の異なる2種以上の水和金属化合物を併用することが好ましい。2種以上の粒子径の異なる水和金属化合物を併用する場合、水和金属化合物の粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以上の大きな粒子と $5 \mu\text{m}$ 未満の小さな粒子とを組み合わせ用いることが好ましい。このように粒子径の大きさの異なる水和金属化合物を併用することで、熱伝導性粒子が難燃性熱伝導性粘着剤層内により最密に充填されるようになり、水和金属化合物による熱伝導パスが構築されやすくなり、熱伝導性が向上するという効果がある。このような効果を得るためには、例えば、前記1次平均粒子径または前記最大長さが $5 \mu\text{m}$ 以上の大きな粒子と $5 \mu\text{m}$ 未満の小さな粒子との配合比(重量比)が $1:10 \sim 10:1$ 、好ましくは $1:5 \sim 5:1$ 、より好ましくは $1:2 \sim 2:1$ であることが望ましい。

20

【0066】

本発明において、このような(b)水和金属化合物は、一般の市販品を用いることができ、例えば水酸化アルミニウムとしては、商品名「ハイジライトH-100-ME」(1次平均粒子径 $75 \mu\text{m}$) (昭和電工社製)、商品名「ハイジライトH-10」(1次平均粒子径 $55 \mu\text{m}$) (昭和電工社製)、商品名「ハイジライトH-32」(1次平均粒子径 $8 \mu\text{m}$) (昭和電工社製)、商品名「ハイジライトH-42」(1次平均粒子径 $1 \mu\text{m}$) (昭和電工社製)など、商品名「B103ST」(1次平均粒子径 $8 \mu\text{m}$) (日本軽金属社製)などを、水酸化マグネシウムとしては、商品名「KISUMA 5A」(1次平均粒子径 $1 \mu\text{m}$) (協和化学工業社製)などを用いることができる。

30

【0067】

本発明の難燃性熱伝導性粘着剤層を構成する(b)水和金属化合物の含有量は、特に限定されないが、難燃性熱伝導性粘着剤層中のアクリル系ポリマー100重量部に対して、 $100 \sim 500$ 重量部、好ましくは $200 \sim 450$ 重量部、更に好ましくは $300 \sim 400$ 重量部であることが好適である。水和金属化合物の含有量が、アクリル系ポリマー100重量部に対して、 $100 \sim 500$ 重量部であれば、高い熱伝導率と難燃性を得ることができる。一方、水和金属化合物の含有量が100重量部未満であると、十分な熱伝導性や難燃性を付与することができない場合があり、また500重量部を超えると可とう性が低くなり、粘着力や保持力が低下する場合がある。

40

【0068】

本発明においては、熱伝導性を向上させるために、その他の熱伝導性粒子を含有させてもよい。本発明において用いることのできる熱伝導性粒子としては、例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ガリウム、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化銅、酸化ニッケル、アンチモン酸ドープ酸化スズ、炭酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、銅、銀、金、ニッケル、アルミニウム、白金、カーボンブラック、カーボンチューブ(カーボンナノチューブ)、カーボンファイバー、ダイヤモンドなどを挙げることができる。

50

。熱伝導性粒子の大きさ（粒子径）については、前記水和金属化合物と同様に扱うことができる。

【0069】

本発明において、このような熱伝導性粒子は、一般の市販品を用いることができ、例えば、窒化ホウ素としては商品名「HP-40」（水島合金鉄社製）、商品名「PT620」（モメンティブ社製）などを、酸化アルミニウムとしては、商品名「AS-50」（昭和電工社製）などを、アンチモン酸ドーブスズとしては、商品名「SN-100S」（石原産業社製）、商品名「SN-100P」（石原産業社製）、商品名「SN-100D」（水分散品）」（石原産業社製）などを、酸化チタンとしては、商品名「TTOシリーズ」（石原産業社製）などを、酸化亜鉛としては、商品名「SnO-310」（住友大阪セメント社製）、商品名「SnO-350」（住友大阪セメント社製）、商品名「SnO-410」（住友大阪セメント社製）などを挙げるることができる。

10

【0070】

本発明において熱伝導性粒子を併用する場合、その含有量は、特に限定されないが、難燃性熱伝導性粘着剤層中のアクリル系ポリマー100重量部に対して、250重量部以下、好ましくは1～270重量部、更に好ましくは5～280重量部であることが好適である。熱伝導性粒子の含有量が280重量部を超えると難燃性熱伝導性粘着剤層の可とう性が低下する場合があります、あるいは難燃性が低下する場合がある。

【0071】

また、本発明の難燃性熱伝導性粘着剤層には、水和金属化合物および熱伝導性粒子を凝集させることなく安定して分散させるために、分散剤を用いることが好ましい。分散剤としては、特に限定されないが、リン酸エステルが好適に用いられる。リン酸エステルとしては、ポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルアリル）エーテルまたはポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸モノエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸ジエステル、リン酸トリエステル、或いはその誘導体などがある。これらのリン酸エステル系分散剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。その中でも熱伝導性粒子の経時安定性を考慮すれば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸モノエステル、リン酸ジエステルを用いることが好ましい。たとえば、商品名「プライサーフA212E」（第一工業製薬社製）、商品名「プライサーフA210G」（第一工業製薬社製）、商品名「プライサーフA212C」（第一工業製薬社製）、商品名「プライサーフA215C」（第一工業製薬社製）、商品名「フォスファノールRE610」（東邦化学社製）、商品名「フォスファノールRS710」（東邦化学社製）、商品名「フォスファノールRS610」（東邦化学社製）などである。また、分散剤の配合量は特に限定されないが、アクリル系ポリマー100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05重量部～5重量部、より好ましくは0.1重量部～3重量部である。

20

30

本発明においては、難燃性を向上させるために、接着性や熱伝導性に悪影響を与えない範囲で、その他の難燃剤を含有させてもよい。本発明において用いることのできる難燃剤としては、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム-カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、ドロマイトなどの金属炭酸塩、例えば、メタホウ酸バリウム、酸化マグネシウム、ポリリン酸アンモン、ほう酸亜鉛、錫化合物、有機リン系、赤リン系、カーボンブラック、シリコン系難燃剤などを挙げるることができる。

40

【0072】

本発明において難燃剤を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、難燃性熱伝導性粘着剤層中のアクリル系ポリマー100重量部に対して、250重量部以下である。難燃剤の含有量が250重量部を超えるとモノマーのブリードアウトにより接着性が著しく低下する場合があります、あるいは熱伝導性が低下する場合がある。なお、難燃剤の含有量が、アクリル系ポリマー100重量部に対して、好ましくは1～270重量部、更に好ましくは5～280重量部であることも好適である。

50

【0073】

本発明において、(b)水和金属化合物の他に前記熱伝導性粒子および/または難燃剤を併用する場合、その合計量は、難燃性熱伝導性粘着剤層中のアクリル系ポリマー100重量部に対して、100～500重量部、好ましくは200～450重量部、更に好ましくは300～400重量部であることが好適である。水和金属化合物、熱伝導性粒子および/または難燃剤の含有量が、アクリル系ポリマー100重量部に対して、100～500重量部であれば、高い熱伝導率と難燃性を得ることができる。一方、水和金属化合物、熱伝導性粒子および/または難燃剤の含有量が100重量部未満であると、十分な熱伝導性や難燃性を付与することができない場合があり、また500重量部を超えると可とう性が低くなり、粘着力や保持力が低下する場合がある。

10

【0074】

また本発明において(b)水和金属化合物の他に前記熱伝導性粒子および/または難燃剤を併用する場合、水和金属化合物の含有割合は、水和金属化合物、熱伝導性粒子および/または難燃剤の合計量に対し50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上であることが好適である。水和金属化合物の含有割合が50重量%以上であれば、高い熱伝導率と難燃性を得ることができる。一方水和金属化合物の含有割合が50重量%未満であると、十分な熱伝導性や難燃性を付与することができない場合がある。

(気泡)

本発明の難燃性熱伝導性粘着シートにおいて、難燃性熱伝導性粘着剤層は、気泡を含有することもできる。難燃性熱伝導性粘着剤層に気泡を含有させることにより、難燃性熱伝導性粘着シートに厚みとクッション性を付与することができ、被着体との間の凹凸面に対する追従性が向上する。

20

【0075】

気泡の含有量は難燃性熱伝導性粘着シートの熱伝導特性などを損なわない範囲で適宜選択できるが、難燃性熱伝導性粘着剤層の全体積に対して通常5～50体積%、好ましくは10～40体積%、更に好ましくは12～35体積%である。気泡量が5体積%未満であると、被着体への密着性や凹凸追従性に劣る場合が多い。また50体積%を超えると気泡による断熱効果が大きくなりすぎて熱伝導性が低下したり、シートを貫通する気泡が形成し、接着性が劣ったり、難燃性熱伝導性粘着剤層が柔らかくなりすぎ、せん断力が劣るなどの恐れがある。

30

【0076】

難燃性熱伝導性粘着剤層に混合される気泡は、基本的には、独立気泡タイプの気泡であることが望ましいが、独立気泡タイプの気泡と連続気泡タイプの気泡とが混在していてもよい。

【0077】

また、このような気泡としては、通常、球状の形状を有しているが、いびつな形状の球状を有していてもよい。前記気泡において、その平均気泡径(直径)としては、特に限定されず、例えば、1～1000 μm 、好ましくは10～500 μm 、さらに好ましくは30～300 μm の範囲から選択することができる。

40

【0078】

なお、気泡に含まれる気体成分(気泡を形成するガス成分、「気泡形成ガス」と称する場合がある)としては、特に限定されず、窒素、二酸化炭素、アルゴンなどの不活性ガスの他、空気などの各種気体成分を用いることができる。気泡形成ガスとしては、気泡形成ガスを混合した後に、重合反応などの反応を行う場合は、その反応を阻害しないものを用いることが重要である。気泡形成ガスとしては、反応を阻害しないことや、コスト的観点などから窒素が好適である。

【0079】

気泡を混合する方法としては特に限定されないが、好適には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、極性基含有モノマーをモノマー成分中5重量%以上含有する

50

モノマー成分の混合物またはその部分重合物、および水和金属化合物、を含有する難燃性熱伝導性粘着剤層の前駆体組成物（以下、「前駆体組成物」と称する場合がある）に（c）気泡を混合することで、気泡を含有する前駆体組成物を作成し、これに紫外線を照射して難燃性熱伝導性粘着剤層を形成することが望ましい。

【0080】

気泡を混合する方法としては、公知の気泡混合方法を利用することができる。例えば、装置の例としては、中央部に貫通孔を持った円盤上に、細かい歯が多数ついたステータと、歯のついているステータとを対向しており、円盤上にステータと同様の細かい歯がついているローターとを備えた装置などが挙げられる。この装置におけるステータ上の歯とローター上の歯との間に前駆体組成物を導入し、ローターを高速回転させながら、貫通孔を通して気泡を形成させるためのガス成分（気泡形成ガス）を前駆体組成物中に導入させることにより、気泡形成ガスが前駆体組成物中に細かく分散され混合された、気泡を含有する前駆体組成物を得ることができる。

10

【0081】

なお、気泡の合一を抑制または防止するためには、気泡の混合から、難燃性熱伝導性粘着剤層の形成までの行程を一連の工程として連続的に行うことが好ましい。すなわち、前述のようにして気泡を混合させて気泡を含有する前駆体組成物を調製した後、続いて、該気泡を含有する前駆体組成物を用いて、適宜な形成方法を利用して難燃性熱伝導性粘着剤層を形成することが好ましい。

20

（フッ素系界面活性剤）

本発明において、気泡を含有する前駆体組成物には、フッ素系界面活性剤を配合することができる。フッ素系界面活性剤を用いることにより、水和金属化合物と難燃性熱伝導性粘着剤層中のアクリル系ポリマーとの密着度や摩擦抵抗が低減され、応力分散性が発現する。そのため、本発明の難燃性熱伝導性粘着剤層は、高い接着性が得られる。フッ素化炭化水素基を有することにより上記摩擦抵抗などの低減効果に加えて、気泡混合性および気泡安定性を高める効果も得られる。

【0082】

フッ素系界面活性剤としては分子中にオキシ C_{2-3} アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有するフッ素系界面活性剤が用いられる。オキシ C_{2-3} アルキレン基は式： $-R-O-$ （ R は炭素数2または3の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基）で表される。フッ素系界面活性剤はオキシ C_{2-3} アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有していれば特に限定されないが、アクリル系ポリマーに対する分散性の観点から非イオン型界面活性剤が好ましい。また、分子中にオキシエチレン基（ $-CH_2CH_2O-$ ）、オキシプロピレン基〔 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 〕などのいずれか1種を有していてもよく、2種以上を有していてもよい。なお、フッ素系界面活性剤は、単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

30

【0083】

フッ素化炭化水素基としては、特に制限されないがパーフルオロ基が好適であり、該パーフルオロ基は、1価であってもよく、2価以上の多価であってもよい。また、フッ素化炭化水素基は二重結合や三重結合を有していてもよく、直鎖でも枝分かれ構造や環式構造を有していてもよい。フッ素化炭化水素基の炭素数としては特に限定されず、1または2以上、好ましくは3～30、さらに好ましくは4～20である。これらのフッ素化炭化水素基が界面活性剤分子中に1種または2種以上導入されている。オキシ C_{2-3} アルキレン基としては、末端の酸素原子に水素原子が結合したアルコール、他の炭化水素基と結合したエーテル、カルボニル基を介して他の炭化水素基と結合したエステルなど、いずれの形態でもよい。また、環式エーテル類やラクトン類など、環状構造の一部に該構造を有する形態でもよい。

40

【0084】

フッ素系界面活性剤の構造としては特に制限されないが、例えば、オキシ C_{2-3} アルキレン基を有する単量体およびフッ素化炭化水素基を有する単量体をモノマー成分として

50

含む共重合体を好適に用いることができる。このような共重合体としては、ブロック共重合体、グラフト共重合体など、様々な構造が考えられるが、いずれも好適に用いられる。

【0085】

ブロック共重合体（主鎖にオキシ C_{2-3} アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有する共重合体）としては、例えば、ポリオキシエチレンパーフルオロアルキルエーテル、ポリオキシエチレンパーフルオロアルキレート、ポリオキシプロピレンパーフルオロアルキルエーテル、ポリオキシイソプロピレンパーフルオロアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンパーフルオロアルキレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーパーフルオロアルキレート、ポリオキシエチレングリコールパーフルオロアルキレートなどである。

10

【0086】

グラフト共重合体（側鎖にオキシ C_{2-3} アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有する共重合体）としては、モノマー成分として少なくとも、ポリオキシアルキレン基を有するビニル系化合物およびフッ素化炭化水素基を有するビニル系化合物を含む共重合体、特に、アクリル系共重合体が好適に用いられる。ポリオキシアルキレン基を有するビニル系化合物としては、例えば、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルキレン（メタ）アクリレートが挙げられる。フッ素化炭化水素基を有するビニル系化合物としては、例えば、パーフルオロブチル（メタ）アクリレート、パーフルオロイソブチル（メタ）アクリレート、パーフルオロペンチル（メタ）アクリレートなどのパーフルオロアルキル（メタ）アクリレートなど、フッ素化炭化水素を含有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

20

【0087】

フッ素系界面活性剤は、分子中に上記構造の他に脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基などの構造を有していてもよく、アクリル系ポリマーへの分散性を阻害しない範囲内でカルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、アミド基、アミノ基など様々な官能基を有していてもよい。例えばフッ素系界面活性剤がビニル系共重合体である場合は、モノマー成分として、ポリオキシアルキレン基を有するビニル系化合物およびフッ素化炭化水素基を有するビニル系化合物と共重合可能なモノマー成分が用いられてもよい。このようなモノマーは単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

30

【0088】

上記共重合可能なモノマー成分としては、例えば、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシルなどの（メタ）アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステル、例えば、シクロペンチル（メタ）アクリレートなどの脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル、例えば、フェニル（メタ）アクリレートなどの芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好適に用いられる。その他、マレイン酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有単量体、例えば、ビニルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸基含有単量体、例えば、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物、例えば、エチレン、ブタジエンなどのオレフィンまたはジエン類、例えば、ビニルアルキルエーテルなどのビニルエーテル類、例えば、アクリルアミドなどのアミド基含有単量体、例えば、（メタ）アクリロイルモルホリンなどのアミノ基含有単量体、例えば、（メタ）アクリル酸メチルグリシジルなどのグリシジル基含有単量体、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基含有単量体などが挙げられる。さらにまた、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼンなどの多官能性共重合性単量体（多官能モノマー）が用いられてもよい。

40

【0089】

フッ素系界面活性剤の重量平均分子量は特に制限されないが、重量平均分子量が2000未満（例えば500以上、20000未満）であると難燃性熱伝導性粘着剤層中のアクリル系ポリマーと熱伝導性粒子との間の密着性や摩擦抵抗を低減する効果が高い。さらに重量平均分子量20000以上（例えば20000～100000、好ましくは220

50

00~80000、さらに好ましくは24000~60000)のフッ素系界面活性剤を併用すると、気泡の混合性や、混合された気泡の安定性が高まる。

【0090】

オキシC₂₋₃アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有し、且つ重量平均分子量20000未満のフッ素系界面活性剤の具体例としては、商品名「フタージェント251」(ネオス社製)、商品名「FTX-218」(ネオス社製)、商品名「メガファックF-477」(大日本インキ化学工業社製)、商品名「メガファックF-470」(大日本インキ化学工業社製)、商品名「サーフロンS-381」(セイケミカル社製)、商品名「サーフロンS-383」(セイケミカル社製)、商品名「サーフロンS-393」(セイケミカル社製)、商品名「サーフロンKH-20」(セイケミカル社製)、商品名「サーフロンKH-40」(セイケミカル社製)などが挙げられる。オキシC₂₋₃アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有し、且つ重量平均分子量20000以上であるフッ素系界面活性剤の具体例としては、商品名「エフトップEF-352」(ジェムコ社製)、商品名「エフトップEF-801」(ジェムコ社製)、商品名「ユニダインTG-656」(ダイキン工業社製)などが挙げられ、いずれも本発明に好適に用いることができる。

10

20

【0091】

フッ素系界面活性剤の使用量(固形分)としては、特に制限されないが、例えば、難燃性熱伝導性粘着剤層のアクリル系ポリマーを形成するための全モノマー成分100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.02~3重量部、さらに好ましくは0.03重量部~2重量部の範囲で選択することができる。0.01重量部未満であると気泡の安定性が得にくく、5重量部を超えると、接着性能が低下する場合がある。

【0092】

本発明においては、前記した水和金属化合物を安定して分散させる分散剤と、水和金属化合物と難燃性熱伝導性粘着剤層中のアクリル系ポリマーとの密着度や摩擦抵抗を低減し応力分散性を発現させるフッ素系界面活性剤を併用して用いることができる。これら分散剤とフッ素系界面活性剤を併用して用いることで、単独で用いる場合よりも少ない量で水和金属化合物が難燃性熱伝導性粘着剤層中で凝集することなく安定して存在し、熱伝導性の向上に寄与できる。また、難燃性熱伝導性粘着剤層の応力分散性も向上し、より高い接着性が期待できる。これら2種の添加剤を併用して用いる場合、その配合量は特に限定されないが、分散剤とフッ素系界面活性剤の比(重量比)が1:20~20:0.01、好ましくは1:10~10:0.01、より好ましくは1:5~5:0.01で用いることが望ましい。

30

40

【0093】

本発明では、難燃性熱伝導性粘着剤層中に気泡を安定的に混合して存在させるために、気泡は前駆体組成物中に最後の成分として配合し混合させることが好ましく、特に、気泡を混合する前の前駆体組成物の粘度を高くすることが好ましい。前駆体組成物の粘度としては、混合された気泡を安定的に保持することが可能な粘度であれば特に限定されないが、例えば、粘度計としてBH粘度計を用いて、ローター:No.5ローター、回転数:10rpm、測定温度:30の条件で測定された粘度としては、5~50Pa・s(好ましくは10~40Pa・s)であることが望ましい。前駆体組成物の粘度(BH粘度計、No.5ローター、10rpm、30)が、5Pa・s未満であると、粘度が低すぎて、混合した気泡がすぐに合一して系外に抜けてしまう場合があり、一方、50Pa・sを超えていると、難燃性熱伝導性粘着剤層を形成する際に粘度が高すぎて塗工が困難となる。

【0094】

なお、前駆体組成物の粘度は、例えば、アクリルゴム、増粘性添加剤などの各種ポリマー成分を配合する方法、アクリル系ポリマーを形成するためのモノマー成分(例えば、アクリル系ポリマーを形成させるための(メタ)アクリル酸エステルなどのモノマー成分など)を一部重合させ部分重合物とする方法などにより、調製することができる。具体的には、例えば、アクリル系ポリマーを形成するためのモノマー成分(例えば、アクリル系ポ

50

リマーを形成させるための（メタ）アクリル酸エステルなどのモノマー成分など）と、重合開始剤（例えば、光重合開始剤、熱重合開始剤など）とを混合してモノマー混合物を調製し、該モノマー混合物に対して重合開始剤の種類に応じた重合反応を行って、一部のモノマー成分のみが重合した部分重合物を含む組成物（シロップ）を調製した後、該シロップに水和金属化合物と、必要に応じてモノマー、分散剤やフッ素系界面活性剤および後述する各種添加剤とを配合して、気泡を安定的に含有することが可能な適度な粘度を有する前駆体組成物を調製することができる。そして、この前駆体組成物に、気泡を導入して混合させることにより、気泡を安定的に含有している気泡を含有する前駆体組成物を得ることができる。なお、前記シロップの調製に際しては、モノマー混合中に、予め、フッ素系界面活性剤や水和金属化合物が適宜配合されてもよい。

10

本発明において、難燃性熱伝導性粘着剤層の凝集力を調整するには、前述の多官能モノマーを配合しアクリル系ポリマーに架橋構造を導入する方法以外に、架橋剤を用いることも可能である。架橋剤は、通常用いる架橋剤を使用することができ、たとえば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、シリコーン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、シラン系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン系架橋剤、金属キレート系架橋剤などを挙げることができる。特に、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤を好適に使用することができる。

【0095】

具体的には、イソシアネート系架橋剤の例としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、および、これらとトリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体を挙げることができる。あるいは、1分子中に少なくとも1つ以上のイソシアネート基と、1つ以上の不飽和結合を有する化合物、具体的には、2-イソシアナートエチル（メタ）アクリレートなどもイソシアネート系架橋剤として使用することができる。

20

【0096】

エポキシ系架橋剤としては、ビスフェノールA、エピクロルヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレングリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジアミングリシジリアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミンおよび1,3-ビス(N,N'-ジアミングリシジリアミノメチル)シクロヘキサンなどを挙げることができる。

30

【0097】

本発明において架橋剤を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、難燃性熱伝導性粘着剤層中のアクリル系ポリマー100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.01~3重量部、更に好ましくは0.01~2重量部であることが好適である。架橋剤の含有量が5重量部を超えると可とう性が得られない場合があり、0.01重量部未満であると凝集性が得られない場合がある。

40

【0098】

本発明の難燃性熱伝導性粘着剤層には、接着性を向上させるために、粘着付与樹脂を含有させることができる。粘着付与樹脂としては特に限定されないが、紫外線を用いた重合を利用して、モノマー成分を共重合し、アクリル系ポリマーを得る場合、併用しても重合阻害が起こりにくいという理由から、水素添加型の粘着付与樹脂を用いることが好ましい。このような水素添加型の粘着付与樹脂としては、例えば、石油系樹脂、テルペン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、スチレン系樹脂、ロジン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂などの粘着付与樹脂に水素添加した誘導体から選ぶことができる。たとえば、水素添加型石油系樹脂は、芳香族系、ジシクロペンタジエン系、脂肪族系、芳香族-

50

ジシクロペンタジエン共重合系などから選ぶことができる。また、水素添加型テルペン系樹脂は、テルペンフェノール樹脂、芳香族テルペン樹脂などから選ぶことができる。これらの中でも、特に、石油系樹脂またはテルペン系樹脂を用いることが好ましい。

【0099】

粘着付与樹脂の軟化点は80～200 が好ましく、100～200 がより好ましい。粘着付与樹脂の軟化点が当該範囲であることにより、高い凝集力が得られるという効果が得られる。

【0100】

本発明において、粘着付与樹脂を用いる場合、その含有量は特に限定されないが、難燃性熱伝導性粘着剤層中のアクリル系ポリマー100重量部に対して1～50重量部であることが好ましく、更に好ましくは2～40重量部であり、特に好ましくは3～30重量部である。粘着付与樹脂の添加量が50重量部を超えると、凝集力が低下する場合があります、1重量部未満であると接着力の向上効果が得られない場合がある。

10

【0101】

本発明においては、接着性を向上させるために、アクリル系オリゴマーを含有させることができる。アクリル系オリゴマーは、(a)アクリル系ポリマーよりもガラス転移温度(T_g)が高く、重量平均分子量が小さい重合体であり、粘着付与樹脂として機能し、かつ紫外線を用いた重合の際に重合阻害を起こしにくいという利点を有する。

【0102】

本発明において、アクリル系オリゴマーは、ガラス転移温度(T_g)が約0 以上300 以下、好ましくは約20 以上300 以下、さらに好ましくは約40 以上300 以下であることが望ましい。ガラス転移温度(T_g)が約0 未満であると難燃性熱伝導性粘着剤層の室温以上での凝集力が低下し、保持特性や高温での接着性が低下する場合がある。なおアクリル系オリゴマーのT_gは、前述の(a)アクリル系ポリマーのT_gと同じく、Foxの式に基づいて計算することができる。

20

【0103】

アクリル系オリゴマーの重量平均分子量は、1000以上30000未満、好ましくは1500以上20000未満、さらに好ましくは2000以上10000未満である。重量平均分子量が30000以上であると、接着力の向上効果が充分には得られない場合がある。また、1000未満であると、低分子量となるため接着力や保持特性の低下を引き起こす場合がある。

30

【0104】

本発明において、アクリル系オリゴマーの重量平均分子量の測定は、GPC法によりポリスチレン換算して求めることができる。具体的には東ソー社製のHPLC8020に、カラムとしてTSKgelGMH-H(20)×2本を用いて、テトラヒドロフラン溶媒で流速約0.5ml/分の条件にて測定される。

【0105】

本発明において、アクリル系オリゴマーを構成するモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシルのような(メタ)アクリル酸アルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニルのような(メタ)アクリル酸の脂環族アルコールとのエステル、例えば、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルのような(メタ)アクリル酸アリールエステル、例えば、テルペン化合物誘導体アルコールから得られる(メタ)アクリル酸エステル

40

50

、例えば、などを挙げることができる。このような（メタ）アクリル酸エステルは単独であるいは２種以上を組み合わせで使用することができる。

【０１０６】

（メタ）アクリル系オリゴマーとしては、（メタ）アクリル酸イソブチルや（メタ）アクリル酸ｔ－ブチルのようなアルキル基が分岐構造を持った（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルや（メタ）アクリル酸イソボルニルのような（メタ）アクリル酸の脂環式アルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸フェニルや（メタ）アクリル酸ベンジルのような（メタ）アクリル酸アリールエステルなどの環状構造を持った（メタ）アクリレートに代表される、比較的嵩高い構造を有するアクリル系モノマーをモノマー単位として含んでいることが好ましい。このような嵩高い構造をアクリル系オリゴマーに持たせることで、難燃性熱伝導性粘着剤層の接着性をさらに向上させることができる。特に嵩高さという点で環状構造をもったものは効果が高く、環を複数含有したものはさらに効果が高い。また、アクリル系オリゴマーの合成の際や難燃性熱伝導性粘着剤層の作製の際に紫外線（紫外線）を採用する場合には、重合阻害を起こしにくいという点で、飽和結合を有したものが好ましく、アルキル基が分岐構造を持った（メタ）アクリレート、あるいは脂環式アルコールとのエステルを、アクリル系オリゴマーを構成するモノマーとして好適に用いることができる。

10

【０１０７】

このような点から、本発明においては、アクリル系オリゴマーとしては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル（ＣＨＭＡ）およびメタクリル酸イソブチル（ＩＢＭＡ）の共重合体、メタクリル酸シクロヘキシル（ＣＨＭＡ）およびメタクリル酸イソボルニル（ＩＢＸＭＡ）の共重合体、メタクリル酸シクロヘキシル（ＣＨＭＡ）およびアクリロイルモルホリン（ＡＣＭＯ）の共重合体、メタクリル酸シクロヘキシル（ＣＨＭＡ）およびジエチルアクリルアミド（ＤＥＡＡ）の共重合体、アクリル酸１－アダマンチル（ＡＤＡ）およびメタクリル酸メチル（ＭＭＡ）の共重合体、メタクリル酸ジシクロペンタニル（ＤＣＰＭＡ）およびメタクリル酸イソボルニル（ＩＢＸＭＡ）の共重合体、メタクリル酸ジシクロペンタニル（ＤＣＰＭＡ）、メタクリル酸シクロヘキシル（ＣＨＭＡ）、メタクリル酸イソボルニル（ＩＢＸＭＡ）、アクリル酸イソボルニル（ＩＢＸＡ）、アクリル酸ジシクロペンタニル（ＤＣＰＡ）、メタアクリル酸１－アダマンチル（ＡＤＭＡ）、アクリル酸１－アダマンチル（ＡＤＡ）の各単独重合体などを挙げることができる。

20

30

【０１０８】

本発明において、アクリル系オリゴマーを用いる場合、その含有量は特に限定されないが、難燃性熱伝導性粘着剤層中のアクリル系ポリマー１００重量部に対して１～７０重量部であるが、好ましくは２～５０重量部であり、さらに好ましくは３～４０重量部である。アクリル系オリゴマーの添加量が７０重量部を超えると、凝集力が低下する場合があります、あるいは弾性率が高くなり低温での接着性が悪くなったり、室温においても粘着力を発現しなくなる場合がある。またアクリル系オリゴマーの添加量が１重量部未満であると、接着力の向上効果が得られない場合がある。

【０１０９】

本発明の難燃性熱伝導性粘着剤層には接着力、耐久力、水和金属化合物とアクリル系ポリマーとの親和性をより向上させる目的でシランカップリング剤を用いることができる。シランカップリング剤としては、公知のものを特に制限なく適宜用いることができる。

40

【０１１０】

具体的には、例えば、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤、例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）プロピルアミンなどのアミノ基含有シランカップリング剤、例えば、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシブ

50

ロピルトリエトキシシランなどの（メタ）アクリル基含有シランカップリング剤、例えば、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのインシアネート基含有シランカップリング剤などが挙げられる。これらシランカップリング剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0111】

上記シランカップリング剤の含有量は、前記アクリル系ポリマー100重量部に対し、シランカップリング剤0.01～10重量部含有することが好ましく、0.02～5重量部含有することがより好ましく、0.05～2重量部含有することがさらに好ましい。上記シランカップリング剤を上記範囲で用いることにより、より確実に凝集力や耐久性の向上したものとすることができるが、一方、0.01重量部未満では、難燃性熱伝導性粘着剤層に含有される熱伝導性粒子の表面を被覆できず、親和性が向上しない場合があり、一方、10重量部を超えると、熱伝導性を低下させる場合がある。

10

（他の成分）

本発明において、難燃性熱伝導性粘着剤層には、（a）アクリル系ポリマー、（b）水和金属化合物および前記した気泡や各種成分の他に、難燃性熱伝導性粘着剤層の用途に応じて、適宜な添加剤が含まれていてもよい。例えば、可塑剤、充填剤、老化防止剤、着色剤（顔料や染料など）などの適宜な添加剤を含んでもよい。

（難燃性熱伝導性粘着剤層の作製）

本発明の難燃性熱伝導性粘着シートにおいて、少なくとも（a）アクリル系ポリマーと（b）水和金属化合物とを含む難燃性熱伝導性粘着剤組成物を用いて難燃性熱伝導性粘着剤層を形成する場合、公知の形成方法を利用して形成することができる。例えば、アクリル系ポリマーを形成するためのモノマー成分と、重合開始剤（例えば、光重合開始剤、熱重合開始剤など）と適当な溶剤（トルエンや酢酸エチルなど）とを混合してモノマー溶液を調製し、該モノマー溶液に対して重合開始剤の種類に応じた重合反応を行って、モノマー成分が共重合したアクリル系ポリマーを含むポリマー溶液を調製した後、該ポリマー溶液に水和金属化合物と、必要に応じて各種添加剤とを配合して、塗工に適した粘度を有する難燃性熱伝導性粘着剤組成物を調製する。難燃性熱伝導性粘着剤組成物を、所定の面上に塗布し、必要に応じて乾燥や硬化などを行うことにより、難燃性熱伝導性粘着剤層を形成することができる。

20

【0112】

また本発明において、紫外線を用いた硬化を用いる場合は、アクリル系ポリマーを形成するためのモノマー成分と、光重合開始剤とを混合してモノマー混合物を調製し、該モノマー混合物に対して紫外線の照射を行って、一部のモノマー成分のみが重合した部分重合物を含む組成物（シロップ）を調製した後、該シロップに水和金属化合物と、必要に応じてモノマー、分散剤やフッ素系界面活性剤および各種添加剤とを配合して、塗工に適した粘度を有する前駆体組成物を調製する。前駆体組成物を、所定の面上に塗布した後、紫外線の照射を行って、硬化させることにより、難燃性熱伝導性粘着剤層を形成することができる。

30

【0113】

また本発明において、気泡を有する難燃性熱伝導性粘着剤層を得る場合、前記前駆体組成物に、気泡を導入して混合させることにより、気泡を含有する前駆体組成物を得る。この気泡を含有する前駆体組成物を、所定の面上に塗布した後、紫外線の照射を行って、硬化させることにより、気泡を有する難燃性熱伝導性粘着剤層を形成することができる。

40

【0114】

なお前記難燃性熱伝導性粘着剤組成物や前駆体組成物を所定の面上に塗布する際のコーティングする方法としては、従来広く用いられているコーティング方法を採用することができる。例えば、ポリエステルフィルムを含む基材や剥離ライナー上にコーティング液をコーティングし、乾燥した後に別の剥離ライナーを貼り合せして難燃性熱伝導性粘着剤層を作製することができる。本発明における難燃性熱伝導性粘着剤層の形成方法としては、たとえば、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロール

50

ブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーターなどによる押出しコート法などの方法が挙げられる。

【0115】

本発明において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚みとしては、特に制限されず、例えば、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲から選択することができる。難燃性熱伝導性粘着剤層の厚みが $10 \mu\text{m}$ よりも小さいと、十分な接着力と保持力を得ることが出来ない場合があり、一方 $250 \mu\text{m}$ よりも大きいと、十分な熱伝導性を得ることが出来ない場合がある。

【0116】

本発明において、難燃性熱伝導性粘着シートは引張弾性率が $10 \text{MPa} \sim 600 \text{MPa}$ であることが好ましく、 $20 \sim 500 \text{MPa}$ であることがより好ましい。引張弾性率がこの範囲内であれば、難燃性熱伝導性粘着シートの伸びが適度で被着体に対する貼り付け性が良好という利点がある。一方、難燃性熱伝導性粘着シートの引張弾性率が 10MPa 以下であると、難燃性熱伝導性粘着シートを貼り付ける際に伸びてしまい、貼り付け不良がおこる場合がある。また難燃性熱伝導性粘着シートの引張弾性率が 600MPa を超えると、難燃性熱伝導性粘着シートが反発するために貼り付けられない場合がある。引張弾性率は後述する実施例の評価の記載に従って測定される。

(粘着剤層(非難燃性熱伝導性粘着剤層))

本発明の難燃性熱伝導性粘着シートにおいて、本発明の効果を損なわない限り、粘着剤層として前記した難燃性熱伝導性粘着剤層以外の粘着剤層(非難燃性熱伝導性粘着剤層)を設けることができる。基材の一方の面に難燃性熱伝導性粘着剤層が設けられ、且つ基材の他方の面に非難燃性熱伝導性粘着剤層が設けられている場合(図1(c))、当該非難燃性熱伝導性粘着剤層は、公知の粘着剤(例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、フッ素系粘着剤、エポキシ系粘着剤など)を用いて、公知の粘着剤層の形成方法を利用して形成することができる、また、非難燃性熱伝導性粘着剤層の厚みは、特に限定されず、目的や使用方法などに応じて適宜選択することができる。

(剥離ライナー)

本発明では、難燃性熱伝導性粘着剤層や非難燃性熱伝導性粘着剤層などの粘着剤層の接着面(粘着面)を保護するために、剥離ライナーが用いられていてもよい。すなわち、剥離ライナーは必ずしも設けられていなくてもよい。なお、剥離ライナーは、該剥離ライナーにより保護されている接着面を利用する際に(すなわち、剥離ライナーにより保護されている粘着剤層に被着体を貼着する際に)剥がされる。

【0117】

このような剥離ライナーとしては、慣用の剥離紙などを利用できる。具体的には、剥離ライナーとしては、例えば、剥離処理剤による剥離処理層を少なくとも一方の表面に有する基材の他、フッ素系ポリマー(例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体など)からなる低接着性基材や、無極性ポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂など)からなる低接着性基材などを用いることができる。

【0118】

剥離ライナーとしては、例えば、剥離ライナー用基材の少なくとも一方の面に剥離処理層が形成されている剥離ライナーを好適に用いることができる。このような剥離ライナー用基材としては、ポリエステルフィルム(ポリエチレンテレフタレートフィルムなど)、オレフィン系樹脂フィルム(ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなど)、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム(ナイロンフィルム

10

20

30

40

50

）、レーヨンフィルムなどのプラスチック系基材フィルム（合成樹脂フィルム）や紙類（上質紙、和紙、クラフト紙、グラシン紙、合成紙、トップコート紙など）の他、これらを、ラミネートや共押し出しなどにより、複層化したもの（２～３層の複合体）などが挙げられる。

【０１１９】

一方、剥離処理層を構成する剥離処理剤としては、特に制限されず、例えば、シリコーン系剥離処理剤、フッ素系剥離処理剤、長鎖アルキル系剥離処理剤などを用いることができる。剥離処理剤は単独でまたは２種以上組み合わせで使用することができる。

なお、剥離ライナーの厚さや、形成方法などは、特に制限されない。

本発明の難燃性熱伝導性粘着シートによれば、熱伝導性と難燃性とに優れ、かつ被着体への貼り付けやすさに優れるため、その特性を活かし、ハードディスク、ＬＥＤ照明、リチウムイオンバッテリーなどの用途において好適に用いることが出来る。

【実施例】

【０１２０】

以下に、実施例および比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例および比較例により何ら限定されるものではない。

（実施例１）

モノマー成分としてアクリル酸２－エチルヘキシル８２重量部およびアクリル酸２－メトキシエチル１２重量部と、極性基含有モノマーとしてＮ－ビニル－２－ピロリドン（ＮＶＰ）５重量部と、ヒドロキシエチルアクリルアミド（ＨＥＡＡ）１重量部とが混合されたモノマー混合物に、光重合開始剤として商品名「イルガキュアー６５１」（２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、チバ・ジャパン社製）０．０５重量部および商品名「イルガキュアー１８４」（１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チバ・ジャパン社製）０．０５重量部を配合した後、粘度（ＢＨ粘度計Ｎｏ．５ローター、１０ｒｐｍ、測定温度３０）が約２０Ｐａ・ｓになるまで紫外線を照射して、一部が重合した組成物（シロップ）を作製した。

【０１２１】

このシロップ１００重量部に、多官能モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（商品名「ＫＡＹＡＲＡＤ ＤＰＨＡ－４０Ｈ」、日本化薬社製）０．０５重量部と、分散剤として商品名「ブライサーフＡ２１２Ｅ」（第一工業製薬社製）１重量部とを添加した。さらに、水和金属化合物として、水酸化アルミニウム粉末である商品名「ハイジライトＨ－３２」（形状：破碎状、粒径：８μｍ、昭和電工社製）１７５重量部および水酸化アルミニウム粉末である商品名「ハイジライトＨ－１０」（形状：破碎状、粒径：５５μｍ）（昭和電工社製）１７５重量部を添加し、前駆体組成物を作製した。

【０１２２】

前駆体組成物を、片面に剥離処理が施されているポリエチレンテレフタレート製の２枚の剥離ライナー（商品名「ダイアホイルＭＲＦ３８」（三菱化学ポリエステルフィルム社製）の剥離処理面の間に、乾燥および硬化後の厚さが５４μｍとなるように塗布した。つまりポリエチレンテレフタレート製の剥離ライナーの間に前駆体組成物を挟み込んでいる。ついで照度約５ｍＷ／ｃｍ^２の紫外線を両面から３分間照射し、モノマー成分を重合させてアクリル系ポリマーとし、難燃性熱伝導性粘着剤層を作製した。アクリル系ポリマーのガラス転移温度は、－６２．８であった。

【０１２３】

前記難燃性熱伝導性粘着剤層の片面の剥離ライナーを剥離し、難燃性熱伝導性粘着剤層を厚みが１２μｍのポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ルミラーＳ－１０」（東レ社製）の両面に貼り合わせ、ポリエチレンテレフタレートフィルムと、その両面に設けられた難燃性熱伝導性粘着剤層とを備える、総厚（剥離ライナーの厚みを除く。つまり、ポリエチレンテレフタレートフィルムの厚み１２μｍおよび各難燃性熱伝導性粘着剤層の厚み５４μｍ。以下同様。）が１２０μｍの難燃性熱伝導性粘着シートを作成した。

（実施例２）

10

20

30

40

50

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $119\text{ }\mu\text{m}$ とした以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $250\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

(実施例 3)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $244\text{ }\mu\text{m}$ とした以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $500\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

(実施例 4)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $47.5\text{ }\mu\text{m}$ とし、基材として厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ルミラー S - 10」(東レ社製)を用いた以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $120\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

10

(実施例 5)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $112.5\text{ }\mu\text{m}$ とし、基材として厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ルミラー S - 10」(東レ社製)を用いた以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $250\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

(実施例 6)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $237.5\text{ }\mu\text{m}$ とし、基材として厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ルミラー S - 10」(東レ社製)を用いた以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $500\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

20

(実施例 7)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $41\text{ }\mu\text{m}$ とし、基材として厚みが $38\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ルミラー S - 10」(東レ社製)を用いた以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $120\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

(実施例 8)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $106\text{ }\mu\text{m}$ とし、基材として厚みが $38\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ルミラー S - 10」(東レ社製)を用いた以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $250\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

30

(比較例 1)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $59\text{ }\mu\text{m}$ とし、基材として厚みが $2\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ルミラー 2DC - 61」(東レ社製)を用いた以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $120\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

(比較例 2)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $124\text{ }\mu\text{m}$ とし、基材として厚みが $2\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ルミラー 2DC - 61」(東レ社製)を用いた以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $250\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

40

(比較例 3)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $249\text{ }\mu\text{m}$ とし、基材として厚みが $2\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム、「ルミラー 2DC - 61」(東レ社製)を用いた以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $500\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

(比較例 4)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $231\text{ }\mu\text{m}$ とし、基材として厚みが $38\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ルミラー S - 10」(東レ社製)を用いた以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $500\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

50

(比較例 5)

実施例 1 において、難燃性熱伝導性粘着剤層の厚さを $100\text{ }\mu\text{m}$ とし、基材として厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ルミラー S - 10」(東レ社製)を用いた以外は実施例 1 と同様の処方で、総厚が $250\text{ }\mu\text{m}$ の難燃性熱伝導性粘着剤シートを作製した。

(試験評価)

各実施例および各比較例で得た難燃性熱伝導性粘着シートについて以下の試験を行った。試験結果を表 1 に示す。

(熱抵抗)

熱抵抗の測定は、図 2 に示す熱特性評価装置を用いて行った。

10

【0124】

具体的には、1 辺が 20 mm の立方体となるように形成されたアルミニウム製 (A 5052、熱伝導率: $140\text{ W/m}\cdot\text{K}$) の一対のブロック (ロッドと称する場合もある。) L 間に、各実施例および各比較例の難燃性熱伝導性粘着シート S ($20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$) を挟み込み、一対のブロック L を接着シートではり合わせた。

【0125】

そして、一対のブロック L が上下となるように発熱体 (ヒーターブロック) H と放熱体 (冷却水が内部を循環するように構成された冷却ベース板) C との間に配置した。具体的には、上側のブロック L の上に発熱体 H を配置し、下側にブロック L の下に放熱体 C を配置した。

20

【0126】

この際、難燃性熱伝導性粘着シート S で貼りあわされた一対のブロック L は、発熱体 H および放熱体 C を貫通する一対の圧力調整用ネジ T の間に位置している。なお、圧力調整用ネジ T と発熱体 H との間にはロードセル R が配置されており、圧力調整用ネジ T を締めこんだ際の圧力が測定されるように構成されており、斯かる圧力を難燃性熱伝導性粘着シート S に加わる圧力として用いた。

【0127】

また、下側のブロック L および難燃性熱伝導性粘着シート S を放熱体 C 側から貫通するように接触式変位計の 3 本のプローブ P (直径 1 mm) を設置した。この際、プローブ P の上端部は、上側のブロック L の下面に接触した状態になっており、上下のブロック L 間の間隔 (接着シート S の厚み) を測定可能に構成されている。

30

【0128】

発熱体 H および上下のブロック L には温度センサー D を取り付けた。具体的には、発熱体 H の 1 箇所、上下のブロック L の 5 箇所に上下方向に 5 mm 間隔で温度センサー D をそれぞれ取り付けた。

【0129】

測定はまず初めに、圧力調整用ネジ T を締めこんで、難燃性熱伝導性粘着シート S に圧力を加え、発熱体 H の温度を 80°C に設定するとともに、放熱体 C に 20°C の冷却水を循環させた。

【0130】

そして、発熱体 H および上下のブロック L の温度が安定した後、上下のブロック L の温度を各温度センサー D で測定し、上下のブロック L の熱伝導率 ($\text{W/m}\cdot\text{K}$) と温度勾配から難燃性熱伝導性粘着シート S を通過する熱流束を算出するとともに、上下のブロック L と難燃性熱伝導性粘着シート S との界面の温度を算出した。そして、これらを用いて当該圧力における熱伝導率 ($\text{W/m}\cdot\text{K}$) および熱抵抗 ($\text{cm}^2\cdot\text{K/W}$) を、下記の熱伝導率方程式 (フーリエの法則) を用いて算出した。

40

【0131】

$$Q = -\lambda \text{ grad } T$$

Q : 単位面積あたりの熱流速

grad T : 温度勾配

50

L : シートの厚み

λ : 熱伝導率

R : 熱抵抗

今回、難燃性熱伝導性粘着シート S に加える圧力 25 N/cm^2 (250 kPa) における熱伝導率 (後述) と熱抵抗とを採用した。

(熱伝導性)

熱伝導性の測定は、上記で説明した図 2 に示す熱特性評価装置を用いて行った。

【0132】

各実施例および各比較例の難燃性熱伝導性粘着シート S ($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) を熱抵抗の測定の場合と同様にして評価装置に装填した。

10

【0133】

測定はまず初めに、圧力調整用ネジ T を締めこんで、上下のブロックの間に挟み込み難燃性熱伝導性粘着シート S に 25 N/cm^2 (250 kPa) の圧力を加え、発熱体 H の発熱量 30 W 一定に設定するとともに、放熱体 C に 20°C の冷却水を循環させた。その際、熱電対の温度変化が 30 秒間で 0.02°C 以下の場合を安定状態とみなし、シートから最も近いヒーター側の熱電対の温度をモジュール温度として読み取った。

(引張弾性率)

各実施例および各比較例の難燃性熱伝導性粘着シートを評価サンプルとして、初期の長手方向長さ 20 mm 、初期の幅 10 mm 、断面積 (厚み方向および長手方向に沿う断面積) が $1.2 \sim 5.0 \text{ mm}^2$ となるよう (つまり、実施例 1、4、7 および比較例 1 では、 $0.12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} = 1.2 \text{ mm}^2$ 、実施例 2、5、8 および比較例 2、5 では、 $0.25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} = 2.5 \text{ mm}^2$ 、実施例 3、6 および比較例 3、4 では、 $0.50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} = 5.0 \text{ mm}^2$) 切断した。次いで、測定温度 23°C 、チャック間距離 20 mm 、引張速度 300 mm/min で引張試験を行い、評価サンプルの伸びの変化量 (mm) を測定した。その結果、得られた S - S 曲線の初期の立ち上がりの部分に接線を引き、その接線が 100% 伸びに相当するときの引張強度を評価サンプルの断面積で割り、引張弾性率とした。

20

(難燃性)

各実施例および各比較例で作製した難燃性熱伝導性粘着シートを $12.7 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm}$ の大きさにカットし、両面の剥離フィルムを剥がして各々 5 つの試験片を得た。試験片の一端を垂直に保持し吊り下げた。バーナーの炎を自由端に最初に 10 秒間あて、炎から離れた後、さらに 10 秒間炎をあてた。得られた各シートを以下の評価基準に従って、UL 94 V - 0 の可否を評価した。

30

(1) 各試験片の合計有炎燃焼時間 (最初の炎をあてた後の燃焼時間と、2 回目の炎をあてた後の燃焼時間の合計) が 10 秒以内である。

(2) 各試験片 5 つの合計有炎燃焼時間の総計が 50 秒以内である。

(3) 2 回目に炎をあてた後の各試験片の有炎燃焼時間および無炎燃焼時間が 30 秒以内である。

(4) いずれかの試験片から燃焼滴下物が落下して下に配置された綿に着火しない。

(5) 試験片はいずれもその吊り下げ部分まで燃え尽きない。

40

【0134】

○ : 上記した (1) ~ (5) を満たす評価項目数が 5 個以上である。

【0135】

× : 上記した (1) ~ (5) を満たす評価項目数が 5 個未満である。

【0136】

【表 1】

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	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]					
基材厚み	12	12	12	25	25	25	38	38	2	2	2	38	50
各難燃性 熱伝導性 粘着剤層の厚み	54	119	244	47.5	112.5	237.5	41	106	59	124	249	231	100
シート総厚*1	120	250	500	120	250	500	120	250	120	250	500	500	250
熱抵抗	2.0	4.2	8.3	2.1	4.4	8.8	2.7	5.6	1.6	3.5	6.8	11.1	7.3
熱伝導性 モジュール温度	53.5	62.5	72.0	54.4	63.5	74.2	56.4	67.0	51.5	60.3	69.5	80.1	70.5
引張弾性率	56.3	62.5	68.8	165	184	202	358	398	11.2	14	21.1	438	640
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×

*1:剥離ライナーの厚みを除く

表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 8 の難燃性熱伝導性粘着シートは、基材として厚

10

20

30

40

50

みが $10 \sim 40 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを用いており、高い難燃性 (UL 94 V-0) を有することが分かる。また熱抵抗も $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以下であり、熱伝導性も高いことが分かる。

【0137】

一方、比較例 1～3 は、基材として厚みが $10 \mu\text{m}$ 未満のポリエステルフィルムを用いており、UL 94 V-0 の難燃性規格を満足しない。また比較例 4 は熱抵抗が $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 以上であるため、熱伝導性に劣り熱伝導性シートとして十分機能しない。比較例 5 は基材として厚みが $40 \mu\text{m}$ を超えるポリエステルフィルムを用いており、UL 94 V-0 の難燃性規格を満足しない。

【符号の説明】

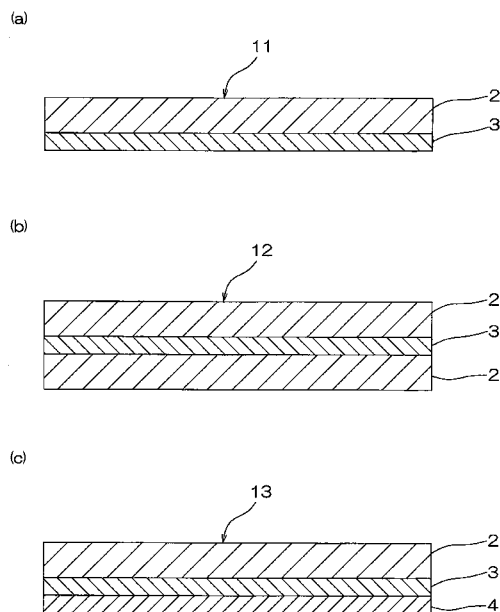
10

【0138】

- 11 難燃性熱伝導性粘着シート
- 12 難燃性熱伝導性粘着シート
- 13 難燃性熱伝導性粘着シート
- 2 難燃性熱伝導性粘着剤層
- 3 基材

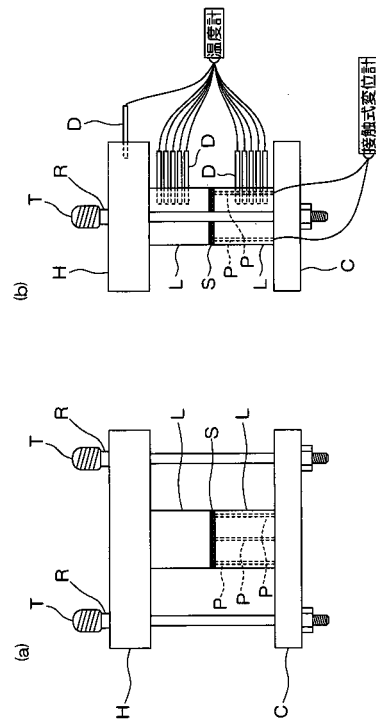
【図 1】

図1



【図 2】

図2



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 23/373 (2006.01) H 0 1 L 23/36 M

(72)発明者 東城 翠
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

(72)発明者 中村 公一
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

F ターム(参考) 4H028 AA08 AB04 BA06
4J004 AA10 AB01 CA06 CB03 CC02 CE01 DA03 DB02 EA05 EA06
FA04 FA05 FA08
4J040 DF041 DF051 DF061 DF101 DH031 GA05 GA22 HA136 JA09 JB09
KA03 KA36 KA43 LA03 LA06 LA08 LA11 MA02 MA04 MA10
MB03 MB04 MB05 MB10 NA19 PA23 PA33
5F136 BC07 FA51 FA55 FA56 FA63 FA82