

(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  
2010年7月1日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/073880 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09J 7/00 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)  
C09J 11/04 (2006.01) H01L 23/373 (2006.01)  
C09J 121/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070178
- (22) 国際出願日: 2009年12月1日(01.12.2009)
- (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 2008-329742 2008年12月25日(25.12.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 熊本 拓朗 (KUMAMOTO, Takurou) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 西岡 亮子 (NISHIOKA, Ryoko) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 星野 哲郎, 外 (HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番

10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HEAT-CONDUCTIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE LAMINATED SHEET AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 熱伝導性感圧接着性積層シート及び電子部品

(57) Abstract: Provided are a heat-conductive pressure-sensitive adhesive laminated sheet having high heat conductivity, insulating properties and flexibility, and an electronic component equipped with said sheet. The heat-conductive pressure-sensitive adhesive laminated sheet (F) has a layer A, which is made of a heat-conductive pressure-sensitive adhesive composition (EA) that contains at least one kind of polymer (S1) selected from a group comprising rubber, elastomers and resins, an expanded graphite powder (B) and/or pitch-based carbon fibers (C), and a layer B, which is made of a heat-conductive pressure-sensitive adhesive composition (EB) that contains at least one kind of polymer (S2) selected from a group comprising rubber, elastomers and resins and a flame-retardant heat-conductive inorganic compound (D). Also disclosed is an electronic component equipped with said sheet.

(57) 要約: 高い熱伝導性、絶縁性及び柔軟性を備える熱伝導性感圧接着性積層シート、並びに、該シートを備えた電子部品を提供する。ゴム、エラストマー及び樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体(S1)と、膨張化黒鉛粉(B)及び/又はPITCH系炭素繊維(C)と、を含む熱伝導性感圧接着剤組成物(EA)からなるA層、並びに、ゴム、エラストマー及び樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体(S2)と、難燃性熱伝導無機化合物(D)と、を含む熱伝導性感圧接着剤組成物(EB)からなるB層、を備える、熱伝導性感圧接着性積層シート(F)、並びに、該シートを備えた電子部品とする。



WO 2010/073880 A1

## 明 細 書

**発明の名称：**熱伝導性感圧接着性積層シート及び電子部品

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性、絶縁性及び柔軟性を備える熱伝導性感圧接着性積層シート、並びに、該シートを備えた電子部品に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、プラズマディスプレイパネル（PDP）、集積回路（IC）チップ等のような電子部品は、その高性能化に伴って発熱量が増大している。その結果、温度上昇による機能障害対策を講じる必要性が生じている。一般的には、電子部品等の発熱体に、金属製のヒートシンク、放熱板、放熱フィン等の放熱体を取り付けることで、熱を拡散、放熱させる方法が取られている。発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うためには、各種熱伝導シートが使用されているが、一般に、発熱体と放熱体とを固定する用途においては熱伝導性感圧接着性シートが必要とされている。一方、LED搭載機器、ノートパソコン、携帯電話機、携帯情報端末（PDA）などの小型電子機器では、温度上昇による機能障害対策がより重要となっているが、薄型化が進んだ結果、熱対策を行うスペースがなくなり、従来行われてきたファン、フィンを用いての放熱が困難とされている。この場合、より高い熱伝導性を有する熱伝導性感圧接着性シートが必要とされている。

[0003] このような熱伝導性感圧接着性シートは、熱伝導性に加えて、用途に応じたその他の性能も要求されることがある。熱伝導性感圧接着性シートなどのようなシート状の部材に複数の性能を備えさせるためには、異なる性能を持った層を積層して積層シートとすることが考えられる。例えば、特許文献1には、芳香族ポリアミドフィルムに樹脂層や金属層を積層した積層シートに関する技術が開示されており、かかる積層シートによれば、絶縁性などを備える信頼性が高い積層シートとすることができるとしている。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-144510号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記したように、熱伝導性感圧接着性シートは、用途に応じて熱伝導性以外の性能も要求される。具体的には、熱伝導性に加えて、柔軟性を要求され、また特にLED光源等へ直接貼り付ける用途に対応するための絶縁性も要求されてきている。しかしながら、上記特許文献1に開示されている技術を含めて、これまでに開示されている従来の技術では、熱伝導性、絶縁性及び柔軟性を備えた熱伝導性感圧接着性シートを提供することは困難であった。例えば、熱伝導性及び絶縁性を両立させるためには、金属層と樹脂層からなる積層シートなどが考えられるが、金属層を用いれば、柔軟性が損なわれるため柔軟性が求められる用途には好適ではない。さらに金属層と樹脂層とは柔軟性に差があるため、折り曲げたりした際に界面で剥離しやすいなどの問題もあった。

[0006] そこで、本発明は、熱伝導性、絶縁性及び柔軟性を備える熱伝導性感圧接着性積層シート、並びに、該シートを備えた電子部品を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、所定の材料からなる高い熱伝導性及び柔軟性を有する層と、所定の材料からなる絶縁性及び柔軟性を有する層とを積層して密着させた積層シートとすることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] かくして、第1の本発明によれば、ゴム、エラストマー及び樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体（S1）と、膨張化黒鉛粉（B）及び／又はPITCH系炭素繊維（C）と、を含む熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）からなるA層、並びに、ゴム、エラストマー及び樹脂よりなる群か

ら選ばれる少なくとも一種の重合体（S2）と、難燃性熱伝導無機化合物（D）と、を含む熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）からなるB層、を備える、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）が提供される。

[0009] 上記第1の本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）において、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）が、重合体（S1）100質量部に対し、30質量部以上300質量部以下の膨張化黒鉛粉（B）及び／又は100質量部以上400質量部以下のPITCH系炭素繊維（C）を含み、熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）が、重合体（S2）100質量部に対し、50質量部以上300質量部以下の難燃性熱伝導無機化合物（D）を含むことが好ましい。

[0010] 上記第1の本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）において、前記B層の体積固有抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。

[0011] 上記第1の本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）において、重合体（S1）が（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）であり、重合体（S2）が（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）であることが好ましい。本発明において、「（メタ）アクリル」とは、「アクリル、及び／又は、メタクリル」を意味する。重合体（S1）を（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）とするとともに、重合体（S2）を（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）とすることによって、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）に接着性・柔軟性を付与させやすい。

[0012] 上記第1の本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）において、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）を含む熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）が、さらに（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）を含み、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）を含む熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）が、さらに（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 2$ ）を含むことが好ましい。かかる形態とすることによって、A層及びB層の成形性を向上させるとともに、A層及びB層の界面をより密着させることができる。A層及びB層の界面を密着させることによって、熱伝導性感圧接着性積層シ

ト（F）の熱伝導性を向上させることができる。

[0013] 上記第1の本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）及び（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 2）を含む熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）を層状に成形しながら、又は層状に成形した後、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 2）を重合させることで、B層を作製し、その後、B層の一方の面側に、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）及び（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 1）を含む熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）塗布し、該熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）を層状に成形しながら、又は層状に成形した後、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 1）を重合させることで、B層の一方の面側に熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）からなるA層を積層したものであることが好ましい。かかる形態とすることによって、A層とB層とをより密着させることができ、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の熱伝導性をより向上させることができる。

[0014] また、第1の本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）及び（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 1）を含む熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）を層状に成形しながら、又は層状に成形した後、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 1）を重合させることで、A層を作製し、その後、A層の一方の面側に、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）及び（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 2）を含む熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）塗布し、該熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）を層状に成形しながら、又は層状に成形した後、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 2）を重合させることで、A層の一方の面側に熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）からなるB層を積層したものであっても良い。かかる形態とすることによっても、A層とB層とをより密着させることができ、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の熱伝導性をより向上させることができる。

[0015] また、第2の本発明によれば、第1の本発明の熱伝導性感圧接着性シート

(F) を備えた電子部品が提供される。

[0016] 第2の本発明の電子部品としては、エレクトロルミネッセンス (EL)、発光ダイオード (LED) 光源を有する機器、自動車のパワーデバイス、燃料電池、バッテリー、太陽電池、携帯電話、携帯情報端末 (PDA)、ノートパソコン、液晶、表面伝導型電子放出素子ディスプレイ (SED)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、又は集積回路 (IC) などを挙げることができる。

### 発明の効果

[0017] 本発明によれば、高い熱伝導性、絶縁性及び柔軟性を備える熱伝導性感圧接着性積層シート、並びに、該シートを備えた電子部品を得ることができる。

### 発明を実施するための形態

[0018] 本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート (F) は、ゴム、エラストマー及び樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体 (S1) と、膨張化黒鉛粉 (B) 及び／又は PITCH 系炭素繊維 (C) と、を含む熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA) からなる A 層、並びに、ゴム、エラストマー及び樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体 (S2) と、難燃性熱伝導無機化合物 (D) と、を含む熱伝導性感圧接着剤組成物 (EB) からなる B 層を備えている。

[0019] 1. 熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA)

熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA) は、ゴム、エラストマー及び樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体 (S1) と、膨張化黒鉛粉 (B) 及び／又は PITCH 系炭素繊維 (C) と、を含む。以下にこれらの各物質について詳細に説明する。

[0020] <重合体 (S1)>

重合体 (S1) を構成するものとしては、ゴム、エラストマー及び樹脂の中から任意に選んだ少なくとも一種を挙げることができる。そして、熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA) からなる A 層に接着性又は粘着性を備えさせる

には、重合体（Ｓ１）に接着性又は粘着性を備えさせることが好ましい。重合体（Ｓ１）に、接着性又は粘着性を備えさせるためには、ゴム、エラストマー及び樹脂は、接着性又は粘着性を有するものの中から選ぶことが好ましい。しかしながら、接着性又は粘着性を有しないゴム、エラストマー及び樹脂に、粘接着性付与剤を組み合わせることもできる。

[0021] 本発明に用いることができるゴム、エラストマー及び樹脂の具体例を以下に列記する。

[0022] 天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴムなどの、共役ジエン重合体；ブチルゴム；スチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーイソプレンランダム共重合体、スチレンーブタジエンーイソプレンランダム共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体などの、芳香族ビニール共役ジエン共重合体；スチレンーブタジエン共重合体の水素添加物などの、芳香族ビニール共役ジエン共重合体の水素添加物；アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーイソプレン共重合ゴムなどの、シアン化ビニル化合物ー共役ジエン共重合体；アクリロニトリルーブタジエン共重合体の水素添加物などの、シアン化ビニル化合物ー共役ジエン共重合体の水素添加物；シアン化ビニールー芳香族ビニール共役ジエン共重合体；シアン化ビニル化合物ー芳香族ビニール共役ジエン共重合体の水素添加物；シアン化ビニル化合物ー共役ジエン共重合体とポリ（ハロゲン化ビニル）との混合物；ポリアクрил酸、ポリメタク릴酸、ポリアクрил酸メチル、ポリメタク릴酸メチル、ポリアクрил酸エチル、ポリメタク릴酸エチル、ポリ（アクрил酸nーブチル）、ポリ（メタク릴酸nーブチル）、ポリ（アクрил酸2－エチルヘキシル）、ポリ（メタク릴酸2－エチルヘキシル）、ポリ〔アクрил酸－（アクрил酸nーブチル）〕、ポリ〔アクрил酸－（アクрил酸2－エチルヘキシル）〕、ポリ〔アクрил酸－（アクрил酸nーブチル）－（アクрил酸2－エチルヘキシル）〕、ポリ〔メタク릴酸－（ク

リル酸  $n$  -ブチル) ]、ポリ [メタクリル酸 - (アクリル酸 2 -エチルヘキシル) ]、ポリ [メタクリル酸 - (アクリル酸  $n$  -ブチル) - (アクリル酸 2 -エチルヘキシル) ]、ポリ [アクリル酸 - メタクリル酸 - (アクリル酸  $n$  -ブチル) ]、ポリ [アクリル酸 - メタクリル酸 - (アクリル酸 2 -エチルヘキシル) ]、ポリ [アクリル酸 - メタクリル酸 - (アクリル酸  $n$  -ブチル) - (アクリル酸 2 -エチルヘキシル) ]、ポリアクリル酸ステアリル、ポリメタクリル酸ステアリルなどの、(メタ)アクリル重合体；ポリエピクロロヒドリンゴム、ポリエピブROMヒドリンゴムなどの、ポリエピハロヒドリンゴム；ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどの、ポリアルキレンオキシド；エチレン - プロピレン - ジエン共重合体 (EPDM)；シリコーンゴム；シリコーン樹脂；フッ素ゴム；フッ素樹脂；ポリエチレン；エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - ブテン共重合体などの、エチレン -  $\alpha$  -オレフィン共重合体；ポリプロピレン、ポリ - 1 -ブテン、ポリ - 1 -オクテンなどの、 $\alpha$  -オレフィン重合体；ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ臭化ビニル樹脂などの、ポリハロゲン化ビニル樹脂；ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ臭化ビニリデン樹脂などの、ポリハロゲン化ビニリデン樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6、ナイロン - 6, 12などの、ポリアミド；ポリウレタン；ポリエステル；酢酸ビニル；ポリ (エチレン - ビニルアルコール)；などを挙げることができる。

[0023] 上記したゴム、エラストマー及び樹脂の具体例の中でも、スチレン - イソプレンブロック共重合体、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体、ポリアクリル酸エチル、ポリ (アクリル酸  $n$  -ブチル)、ポリ (アクリル酸 2 -エチルヘキシル)、ポリ [アクリル酸 - (アクリル酸  $n$  -ブチル)]、ポリ [アクリル酸 - (アクリル酸 2 -エチルヘキシル)]、ポリ [アクリル酸 - (アクリル酸  $n$  -ブチル) - (アクリル酸 2 -エチルヘキシル)]、ポリ [メタクリル酸 - (アクリル酸  $n$  -ブチル)]、ポリ [メタクリル酸 - (アクリル酸 2 -エチルヘキシル)]、ポリ [メタクリル酸 - (アクリル

酸  $n$  - ブチル) - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ]、ポリ [アクリル酸 - メタクリル酸 - (アクリル酸  $n$  - ブチル) ]、ポリ [アクリル酸 - メタクリル酸 - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ]、ポリ [アクリル酸 - メタクリル酸 - (アクリル酸  $n$  - ブチル) - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ] が、接着性、粘着性に優れるため好ましい。

[0024] より好ましくは、ポリ (アクリル酸  $n$  - ブチル)、ポリ (アクリル酸 2 - エチルヘキシル)、ポリ [アクリル酸 - (アクリル酸  $n$  - ブチル) ]、ポリ [アクリル酸 - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ]、ポリ [アクリル酸 - (アクリル酸  $n$  - ブチル) - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ]、ポリ [メタクリル酸 - (アクリル酸  $n$  - ブチル) ]、ポリ [メタクリル酸 - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ]、ポリ [メタクリル酸 - (アクリル酸  $n$  - ブチル) - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ]、ポリ [アクリル酸 - メタクリル酸 - (アクリル酸  $n$  - ブチル) ]、ポリ [アクリル酸 - メタクリル酸 - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ]、ポリ [アクリル酸 - メタクリル酸 - (アクリル酸  $n$  - ブチル) - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ] が挙げられる。

[0025] さらに好ましくは、ポリ [アクリル酸 - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ]、ポリ [メタクリル酸 - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ]、ポリ [アクリル酸 - メタクリル酸 - (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) ] が挙げられる。

[0026] ゴム、エラストマー、及び、樹脂の具体例として挙げた上記物質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。重合体 (S 1) を構成するものとしては、後に詳細に説明するように、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A P 1) が好ましく、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A P 1) の存在下に (メタ) アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  1) を重合することにより得られるものが特に好ましい。

[0027] 重合体 (S 1) に所望により配合される粘接着性付与剤としては、各種公知のものを使用できる。例えば石油樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂及

びロジン樹脂が挙げられるが、これらのなかでも石油樹脂が好ましい。これらは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0028] 石油樹脂の具体例としては、ペンテン、ペンタジエン、イソプレンなどから得られるC 5石油樹脂；インデン、メチルインデン、ビニルトルエン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレンなどから得られるC 9石油樹脂；上記各種モノマーから得られるC 5-C 9共重合石油樹脂；シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンから得られる石油樹脂；それらの石油樹脂の水素化物；それらの石油樹脂を無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、（メタ）アクリル酸、フェノールなどで変性した変性石油樹脂；などを挙げることができる。

[0029] テルペン系樹脂としては $\alpha$ -ピネン樹脂、 $\beta$ -ピネン樹脂や、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンなどのテルペン類とスチレンなどの芳香族モノマーを共重合させた芳香族変性のテルペン系樹脂などを例示できる。

[0030] フェノール樹脂としては、フェノール類とホルムアルデヒドの縮合物を使用できる。該フェノール類としては、フェノール、m-クレゾール、3, 5-キシレノール、p-アルキルフェノール、レゾルシンなどが挙げられ、これらフェノール類とホルムアルデヒドをアルカリ触媒で付加反応させたレゾールや、酸触媒で縮合反応させて得られるノボラックなどが例示できる。また、ロジンにフェノールを酸触媒で付加させ熱重合することにより得られるロジンフェノール樹脂なども例示できる。

[0031] ロジン樹脂としてはガムロジン、ウッドロジンもしくはトール油ロジンや、前記ロジンを用いて不均化もしくは水素添加処理した安定化ロジンや重合ロジンや、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、（メタ）アクリル酸、フェノールなどで変性した変性ロジンや、それらのエステル化物などが挙げられる。

[0032] 上記エステル化物を得るためのエステル化に用いられるアルコールとしては多価アルコールが好ましく、その例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの

2価アルコールや、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコールや、ペンタエリスリトール、ジグリセリンなどの4価アルコールや、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコールなどが挙げられ、これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0033] これら粘接着性付与剤の軟化点は特に限定されないが、200℃以下の高軟化点のものから室温にて液状のものを適宜選択して使用できる。

[0034] ((メタ) アクリル酸エステル重合体 (AP1))

熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA) をA層とする際に、該A層に接着性・柔軟性を付与させやすいという観点からは、重合体 (S1) が(メタ) アクリル酸エステル重合体 (AP1) であることが好ましい。以下、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (AP1) について詳細に説明する。

[0035] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (AP1) は、特に限定されないが、ガラス転移温度が-20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ) アクリル酸エステル単量体の単位 (a1)、及び、有機酸基を有する単量体単位 (a2) を含有することが好ましい。

[0036] ガラス転移温度が-20℃以下となる単独重合体を成形する(メタ) アクリル酸エステル単量体の単位 (a1) を与える(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a1m) には、特に限定はないが、例えば、アクリル酸エチル (単独重合体のガラス転移温度は、-24℃)、アクリル酸プロピル (同-37℃)、アクリル酸ブチル (同-54℃)、アクリル酸sec-ブチル (同-22℃)、アクリル酸ヘプチル (同-60℃)、アクリル酸ヘキシル (同-61℃)、アクリル酸オクチル (同-65℃)、アクリル酸2-エチルヘキシル (同-50℃)、アクリル酸2-メトキシエチル (同-50℃)、アクリル酸3-メトキシプロピル (同-75℃)、アクリル酸3-メトキシブチル (同-56℃)、アクリル酸2-エトキシメチル (同-50℃)、メタクリル酸オクチル (同-25℃)、メタクリル酸デシル (同-49℃) などを挙げることができる。

- [0037] これらの（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 1 m）は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。
- [0038] これらの（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 1 m）は、それから導かれる単量体単位（a 1）が（メタ）アクリル酸エステル重合体（A P 1）中、好ましくは80質量%以上99.9質量%以下、より好ましくは85質量%以上99.5質量%以下となるような量で重合に使用される。（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 1 m）の使用量が、上記範囲内であると、これから得られるA層の室温付近での感圧接着性に優れる。
- [0039] 有機酸基を有する単量体単位（a 2）を与える単量体（a 2 m）は、特に限定されず、その代表的なものとして、カルボキシル基、酸無水物基、スルホン酸基などの有機酸基を有する単量体を挙げることができるが、これらのほか、スルフェン酸基、スルフィン酸基、燐酸基などを含有する単量体も使用することができる。
- [0040] カルボキシル基を有する単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸や、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸の他、イタコン酸メチル、マレイン酸ブチル、フマル酸プロピルなどの $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステルなどを挙げることができる。また、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの、加水分解などによりカルボキシル基に誘導することができる基を有するものも同様に使用することができる。
- [0041] スルホン酸基を有する単量体の具体例としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和スルホン酸、及び、これらの塩を挙げることができる。
- [0042] これらの有機酸基を有する単量体のうち、カルボキシル基を有する単量体の方がより好ましく、中でも、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。これらは、工業的に安価で容易に入手することができ、他の単量体成分との共重

合性も良く、生産性の点でも好ましい。

これらの有機酸基を有する単量体（a 2 m）は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0043] これらの有機酸基を有する単量体（a 2 m）は、それから導かれる単量体単位（a 2）が（メタ）アクリル酸エステル重合体（A P 1）中、0. 1 質量%以上 2 0 質量%以下、好ましくは0. 5 質量%以上 1 5 質量%以下となるような量で重合に使用されるのが望ましい。上記範囲内での使用においては、重合時の重合系の粘度を適正な範囲に保つことができる。

[0044] なお、有機酸基を有する単量体単位（a 2）は、前述のように、有機酸基を有する単量体（a 2 m）の重合によって、（メタ）アクリル酸エステル重合体中に導入するのが簡便であり好ましいが、（メタ）アクリル酸エステル重合体生成後に、公知の高分子反応により、有機酸基を導入してもよい。

[0045] （メタ）アクリル酸エステル重合体（A P 1）は、有機酸基以外の官能基を含有する単量体（a 3 m）から誘導される重合体単位（a 3）を含有していてもよい。

[0046] 有機酸基以外の官能基としては、水酸基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、メルカプト基などを挙げることができる。

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

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

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

[0050] エポキシ基を有する単量体としては、（メタ）アクリル酸グリシジル、ア

リルグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

[0051] 有機酸基以外の官能基を含有する単量体 (a 3 m) は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0052] これらの有機酸基以外の官能基を有する単量体 (a 3 m) は、それから導かれる単量体単位 (a 3) が (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A P 1) 中、10質量%以下となるような量で重合に使用されるのが好ましい。10質量%以下の単量体 (a 3 m) を使用することにより、重合時の粘度を適正に保つことができる。

[0053] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A P 1) は、上述したガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体の単位 (a 1)、有機酸基を有する単量体単位 (a 2)、及び、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位 (a 3) 以外に、これらの単量体と共重合可能な単量体 (a 4 m) から誘導される単量体単位 (a 4) を含有していてもよい。単量体 (a 4 m) は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0054] 単量体 (a 4 m) から導かれる単量体単位 (a 4) の量は、アクリル酸エステル重合体 (A 1) の10質量%以下が好ましく、より好ましくは、5質量%以下である。

[0055] 単量体 (a 4 m) は、特に限定されないが、その具体例として、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を成形する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m) 以外の (メタ) アクリル酸エステル単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステル、アルケニル芳香族単量体、共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体、シアン化ビニル単量体、カルボン酸不飽和アルコールエステル、オレフィン系単量体などを挙げることができる。

[0056] ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m) 以外の (メタ) アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル (単独重合体のガラス転移温度は、1

0℃)、メタクリル酸メチル(同105℃)、メタクリル酸エチル(同63℃)、メタクリル酸プロピル(同25℃)、メタクリル酸ブチル(同20℃)などを挙げることができる。

[0057]  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルの具体例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、イタコン酸ジメチルなどを挙げることができる。

[0058] アルケニル芳香族単量体の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチル $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、及び、ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。

[0059] 共役ジエン系単量体の具体例としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレンと同義)、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、シクロペンタジエンなどを挙げることができる。

[0060] 非共役ジエン系単量体の具体例としては、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどを挙げることができる。

[0061] シアン化ビニル単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -エチルアクリロニトリルなどを挙げることができる。

[0062] カルボン酸不飽和アルコールエステル単量体の具体例としては、酢酸ビニルなどを挙げることができる。

[0063] オレフィン系単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテンなどを挙げることができる。

[0064] (メタ)アクリル酸エステル重合体(AP1)の重量平均分子量( $M_w$ )は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(GPC法)で測定して、10万から40万の範囲にあることが好ましく、15万から30万の範囲にあることが、より好ましい。

[0065] (メタ)アクリル酸エステル重合体(AP1)は、ガラス転移温度が-20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(

a 1 m)、有機酸基を有する単量体 (a 2 m)、必要に応じて使用する、有機酸基以外の官能基を含有する単量体 (a 3 m)、及び、必要に応じて使用するこれらの単量体と共重合可能な単量体 (a 4 m) を共重合することによって特に好適に得ることができる。

[0066] 重合の方法は、特に限定されず、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などのいずれであってもよく、これ以外の方法でもよい。好ましくは、溶液重合であり、中でも重合溶媒として、酢酸エチル、乳酸エチルなどのカルボン酸エステルやベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒を用いた溶液重合がより好ましい。

[0067] 重合に際して、単量体は、重合反応容器に分割添加してもよいが、全量を一括添加するのが好ましい。

[0068] 重合開始の方法は、特に限定されないが、重合開始剤として熱重合開始剤を用いるのが好ましい。熱重合開始剤は、特に限定されず、過酸化物及びアゾ化合物のいずれでもよい。

[0069] 過酸化物重合開始剤としては、*t*-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシドや、ベンゾイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシドのようなペルオキシドの他、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩などを挙げることができる。これらの過酸化物は、還元剤と適宜組み合わせ、レドックス系触媒として使用することもできる。

[0070] アゾ化合物重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)などを挙げることができる。

[0071] 重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、単量体 100 質量部に対して、0.01 質量部以上 50 質量部以下の範囲であるのが好ましい。

[0072] これらの単量体のその他の重合条件 (重合温度、圧力、攪拌条件など) は、特に制限がない。

[0073] 重合反応終了後、必要により、得られた重合体を重合媒体から分離する。

分離の方法は、特に限定されないが、溶液重合の場合、重合溶液を減圧下に置き、重合溶媒を留去することにより、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (AP1) を得ることができる。

[0074] (メタ)アクリル酸エステル重合体 (AP1) の重量平均分子量は、重合の際に使用する重合開始剤の量や、連鎖移動剤の量を適宜調整することによって制御することができる。

[0075] ((メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha 1$ ))

熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA) をA層とする際に、該A層の成形性を向上させるという観点からは、重合体 (S1) が、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (AP1) の存在下に(メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha 1$ ) を重合することにより得られるものであることが特に好ましい。また、後に詳述するように、熱伝導性感圧接着剤組成物 (EB) に含有される重合体 (S2) も、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (AP2) の存在下に(メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha 2$ ) を重合することにより得られるものであることが好ましく、熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA) からなるA層及び熱伝導性感圧接着剤組成物 (EB) からなるB層を積層して熱伝導性感圧接着性積層シート (F) とする際には、はじめにA層又はB層のどちらか一方の層を先に作製し(熱伝導性感圧接着剤組成物中の(メタ)アクリル酸エステル単量体を重合させて作製し)、その後、他方の層となる熱伝導性感圧接着剤組成物 (EB) 又は熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA) をその上に塗布し、塗布した熱伝導性感圧接着剤組成物中の(メタ)アクリル酸エステル単量体を重合させて(メタ)アクリル酸エステル重合体に変換させることが好ましい。かかる形態とすることによって、A層とB層とをより密着させることができ、熱伝導性感圧接着性積層シート (F) の熱伝導性をより向上させることができる。

[0076] (メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha 1$ ) は、(メタ)アクリル酸エステル単量体を含有するものであれば、特に限定されないが、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単

量体（a 5 m）を含有するものであることが好ましい。

[0077] ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 5 m）の例としては、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A P 1）の合成に用いる（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 1 m）と同様の（メタ）アクリル酸エステル単量体を挙げることができる。（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 5 m）は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0078] また、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）は、（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 5 m）及びそれと共重合可能な単量体との混合物として用いてもよい。

[0079] 特に好ましい（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）は、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 5 m）、及び、有機酸基を有する単量体（a 6 m）からなるものである。

[0080] 有機酸基を有する単量体（a 6 m）の例としては、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A P 1）の合成に用いる単量体（a 2 m）として例示したものと同様の有機酸基を有する単量体を挙げることができる。有機酸基を有する単量体（a 6 m）は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0081] （メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）における、（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 5 m）の比率は、好ましくは70質量%以上99.9質量%以下、より好ましくは75質量%以上99質量%以下である。（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 5 m）の比率が、上記範囲にあるときは、A層の感圧接着性や柔軟性に優れる。

[0082] （メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）における、有機酸基を有する単量体（a 6 m）の比率は、0.1質量%以上30質量%以下が好ましく、より好ましくは1質量%以上25質量%以下である。有機酸基を有する単量体（a 6 m）の比率が、上記範囲にあるときは、熱伝導性感圧接着性シート

の硬度が適正となり、高温（１００℃）での感圧接着性が良好なものとなる。

- [0083] （メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  １）は、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  ５ m）及び有機酸基を有する単量体（ $\alpha$  ６ m）の他に、これらと共重合可能な単量体（ $\alpha$  ７ m）を２０質量％以下の範囲で含有することができる。
- [0084] 上記単量体（ $\alpha$  ７ m）の例としては、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A P １）の合成に用いる単量体（ $\alpha$  ３ m）、単量体（ $\alpha$  ４ m）、又は下記に示す多官能性単量体として例示するものと同様の単量体を挙げることができる。
- [0085] 共重合可能な単量体（ $\alpha$  ７ m）としては、前述したように、二以上の重合性不飽和結合を有する、多官能性単量体を用いることもできる。多官能性単量体を共重合させることにより、共重合体に分子内及び／又は分子間架橋を導入して、感圧接着剤としての凝集力を高めることができる。
- [0086] 多官能性単量体としては、１， ６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１， ２－エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１， １２－ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどの多官能性（メタ）アクリレートや、２， ４－ビス（トリクロロメチル）－６－p－メトキシスチレン－５－トリアジンなどの置換トリアジンの他、４－アクリルオキシベンゾフェノンのようなモノエチレン系不飽和芳香族ケトンなどを用いることができる。中でも、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール

テトラ（メタ）アクリレートが好ましい。これらは、1種を単独で、あるいは2種以上を併用して使用することができる。

[0087] （メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）は、上記の多官能性単量体を含有していることが好ましい。多官能性単量体は、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）100質量%に対して、好ましくは0.1質量%以上5質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上3質量%以下含有しているのが望ましい。

[0088] 熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）に含有される（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）の量は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP 1）100質量部に対して、下限が20質量部であることが好ましく、40質量部であることがより好ましく、60質量部であることがさらに好ましい。また、上限は170質量部であることが好ましく、150質量部であることがより好ましく、130質量部であることがさらに好ましく、80質量部であることが特に好ましい。熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）に含有される（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）の量が上記範囲の下限（20質量部）未満又は上限（170質量部）を超えると、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）をA層とした際に、該A層の感圧接着保持性が劣ることがある。

[0089] 上述したように、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）からなるA層を単独で作製する際、又は、熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）からなるB層上にA層を積層して熱伝導性感圧接着性積層シート（F）とする際に、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）中の（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）を重合させることが好ましい。該重合を促進するため、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP 1）及び（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）に加えて、さらに、重合開始剤を含有することが好ましい。

[0090] 重合開始剤としては、光重合開始剤、アゾ系熱重合開始剤、有機過酸化物熱重合開始剤などが挙げられるが、得られるA層の接着力等の観点から、有機過酸化物熱重合開始剤が好ましく用いられる。

- [0091] 光重合開始剤としては、公知の各種光重合開始剤を用いることができる。その中でも、ホスホンオキサイド系化合物が好ましい。好ましい光重合開始剤であるホスホンオキサイド系化合物としては、ビス（2，4，6-トリメチルベンジル）フェニルホスフィンオキサイド、2，4，6-トリメチルベンジルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。
- [0092] アゾ系熱重合開始剤としては、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）などが挙げられる。
- [0093] 有機過酸化物熱重合開始剤としては、t-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシドや、ベンゾイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、1，6-ビス（t-ブチルペルオキシカルボニルオキシ）ヘキサン、1，1-ビス（t-ブチルペルオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサノンのようなペルオキシドなどを挙げることができるが、熱分解時に臭気の原因となる揮発性物質を放出しないことが好ましい。有機過酸化物熱重合開始剤の中でも、1分間半減期温度が100℃以上かつ170℃以下のものが好ましい。
- [0094] 有機過酸化物熱重合開始剤などの重合開始剤の使用量は、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 1）100質量部に対し、下限が、好ましくは0.1質量部、より好ましくは0.3質量部、さらに好ましくは0.5質量部であり、上限が、好ましくは10質量部、より好ましくは5質量部、さらに好ましくは3質量部である。
- [0095] （メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 1）の重合転化率は、95質量%以上であることが好ましい。重合転化率が低すぎると、得られるA層に単量体臭が残るので好ましくない。
- [0096] <膨張化黒鉛粉（B）>
- 本発明に用いることができる膨張化黒鉛粉（B）の例としては、酸処理した黒鉛を500℃～1200℃にて熱処理して100ml/g～300ml/gに膨張させ、次いで、粉砕することを含む工程を経て得られたものを挙

げることができる。より好ましくは、黒鉛を強酸で処理した後アルカリ中で焼結し、その後再度強酸で処理したものを $500^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ にて熱処理して、酸を除去すると共に $100\text{ ml/g}\sim 300\text{ ml/g}$ に膨張させ、次いで、粉碎することを含む工程を経て得られたものを挙げることができる。上記熱処理の温度は、特に好ましくは $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ である。

[0097] 本発明に用いる膨張化黒鉛粉（B）の平均粒径は $30\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $50\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $80\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ である。膨張化黒鉛粉（B）の平均粒径が上記範囲の下限未満では、A層の熱伝導率を向上させる効果が低くなる傾向にある。一方、膨張化黒鉛粉（B）の平均粒径が上記範囲の上限を超えると、A層の表面に膨張化黒鉛粉（B）が大きなドメインで存在することにより、被接着体との界面において空隙ができやすくなり、A層の熱伝導性及び粘着性が低下する虞や、成形性が悪くなる虞がある。

[0098] 膨張化黒鉛粉（B）の平均粒径は、レーザー式粒度測定機（株式会社セイシン企業製）を用い、マイクロソーティング制御方式（測定領域内にのみ測定対象粒子を通過させ、測定の信頼性を向上させる方式）により測定する。この測定方法は、セル中に測定対象の膨張化黒鉛粉（B） $0.01\text{ g}\sim 0.02\text{ g}$ が流されることで、測定領域内に流れてくる膨張化黒鉛粉（B）に波長 $670\text{ nm}$ の半導体レーザー光が照射され、その際のレーザー光の散乱と回折が測定機にて測定されることにより、フランクホーファの回折原理から、平均粒径及び粒径分布が計算され、その結果が表示される。

[0099] 熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）に膨張化黒鉛粉（B）が含有される場合、その含有量は、重合体（S1）を100質量部として、下限が30質量部であることが好ましく、35質量部であることがより好ましく、40質量部であることがさらに好ましい。一方、上限は、300質量部であることが好ましく、270質量部であることがより好ましく、250質量部であることがさらに好ましい。熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）に含有される膨張化黒鉛粉（B）の量が上記範囲の下限（30質量部）未満であれば、A層の

熱伝導率を向上させる効果が低くなる傾向にある。一方、上記範囲の上限（300質量部）を超えると、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）の粘度が上昇し、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）からA層を得る際の生産性が低下する他、絶縁性が低下する虞がある。

[0100] <PITCH系炭素繊維（C）>

PITCH系炭素繊維（C）とは、ピッチ（石油、石炭、コールタールなどの副生成物）を原料とする炭素繊維であり、熱伝導率が高いという特長を有する。熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）にPITCH系炭素繊維（C）が含有される場合、その含有量は、重合体（S1）を100質量部として、下限が100質量部であることが好ましく、120質量部であることがより好ましく、130質量部であることがさらに好ましい。一方、上限は、400質量部であることが好ましく、300質量部であることがより好ましく、270質量部であることがさらに好ましい。PITCH系炭素繊維（C）の含有量が上記範囲の上限（400質量部）を超えると、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）をA層とした際に、該A層の表面状態が悪くなる傾向にある。一方、上記範囲の下限（100質量部）未満であれば、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）をA層とした際に、該A層の熱伝導率を向上させる効果が低くなる傾向にある。

[0101] <その他の成分>

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）には、さらに、必要により、発泡剤、外部架橋剤、顔料、その他の充填材、老化防止剤、増粘剤、などの公知の各種添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。

[0102] （発泡剤）

熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）には、それから得られるA層を発泡させるために、発泡剤を添加することもできる。発泡剤としては、熱分解性有機発泡剤が好ましい。さらに、熱分解性有機発泡剤としては、80℃以上かつ200℃以下の分解開始温度を有するものが好ましい。

[0103] そのような熱分解性有機発泡剤の具体例としては、4, 4' -オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）などが挙げられる。アゾジカルボアミドなどの、熱分解開始温度が200℃より高い有機発泡剤に後述する発泡助剤を一定量混合して熱分解開始温度を100℃以上かつ200℃以下とした発泡システムも同様に熱分解性有機発泡剤とすることができる。

[0104] 上記発泡助剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸と亜鉛華（酸化亜鉛のこと）の混合物、라우リン酸亜鉛、라우リン酸と亜鉛華の混合物、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸と亜鉛華の混合物、ステアリン酸ナトリウム、라우リン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、라우リン酸カリウム、パルミチン酸カリウム、などが挙げられる。

[0105] （外部架橋剤）

また、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）には、感圧接着剤としての凝集力を高め、耐熱性などを向上させるために、外部架橋剤を添加して、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）の存在下に（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 1）を重合してなる重合体に架橋構造を導入することができる。

[0106] 外部架橋剤の例としては、トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンジイソシアネート、ジフェニルメタントリイソシアネートなどの多官能性イソシアネート系架橋剤；ジ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、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのエポキシ架橋剤；メラミン樹脂架橋剤；アミノ樹脂架橋剤；金属塩架橋剤；金属キレート架橋剤；過酸化物架橋剤；などが挙げられる。

[0107] 外部架橋剤は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）の存在下に（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$ 1）を重合してなる重合体を得た後、これに添加して、加熱処理や放射線照射処理を行うことにより、共重合体の分子内及び／又は分子間に架橋を形成させるものである。

[0108] （その他）

顔料としては、カーボンブラックや、二酸化チタンなど、有機系、無機系

を問わず使用できる。その他の充填材としては、クレーなどの無機化合物などが挙げられる。フラーレンやカーボンナノチューブなどのナノ粒子を添加してもよい。老化防止剤としては、ラジカル重合を阻害する可能性が高いため通常は使用しないが、必要に応じてポリフェノール系、ハイドロキノン系、ヒンダードアミン系などの酸化防止剤を使用することができる。増粘剤としては、アクリル系ポリマー粒子、微粒シリカなどの無機化合物微粒子、酸化マグネシウムなどのような反応性無機化合物を使用することができる。

[0109] 2. 熱伝導性感圧接着剤組成物 (E B)

熱伝導性感圧接着剤組成物 (E B) は、ゴム、エラストマー及び樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体 (S 2) と、難燃性熱伝導無機化合物 (D) と、を含む。以下にこれらの各物質について詳細に説明する。

[0110] <重合体 (S 2)>

重合体 (S 2) を構成するものとしては、ゴム、エラストマー及び樹脂の中から任意に選んだ少なくとも一種を挙げることができる。そして、熱伝導性感圧接着剤組成物 (E B) からなる B 層に接着性又は粘着性を備えさせるには、重合体 (S 2) に接着性又は粘着性を備えさせることが好ましい。重合体 (S 2) に、接着性又は粘着性を備えさせるためには、ゴム、エラストマー及び樹脂は、接着性又は粘着性を有するものの中から選ぶことが好ましい。しかしながら、接着性又は粘着性を有しないゴム、エラストマー及び樹脂に、粘接着性付与剤を組み合わせて用いることもできる。

[0111] 重合体 (S 2) を構成することができる、ゴム、エラストマー及び樹脂の例としては、重合体 (S 1) と同様の重合体を挙げることができる。また、それらの中から重合体 (S 2) として好ましいものは、重合体 (S 1) と同様の理由から、重合体 (S 1) と同様の重合体を挙げることができる。重合体 (S 2) は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なお、重合体 (S 2) としては、重合体 (S 1) と同じ重合体を選択してもよく、異なる重合体を選択してもよい。

[0112] 重合体 (S 2) に所望により配合される粘着付与剤の例としては、重合体

(S 1)の説明において列記した粘着付与剤の例と同様のものを挙げることができる。また、それらの中から重合体(S 2)に配合される粘着付与剤として好ましいものは、重合体(S 1)に配合される粘着付与剤と同様の理由から、重合体(S 1)に配合される粘着付与剤と同様のものを挙げることができる。重合体(S 2)に配合される粘着付与剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なお、重合体(S 2)に配合される粘着付与剤としては、重合体(S 1)に配合される粘着付与剤と同じものを選択してもよく、異なるものを選択してもよい。

[0113] ((メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 2))

重合体(S 1)と同様に、熱伝導性感圧接着剤組成物(EB)をB層とする際に、該B層に接着性・柔軟性を付与させやすいという観点からは、重合体(S 2)が(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 2)であることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 2)の例としては、(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 1)と同様の重合体を挙げることができる。また、それらの中から(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 2)として好ましいものは、(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 1)と同様の理由から、(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 2)と同様の重合体を挙げることができる。(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 2)は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なお、(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 2)としては、(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 1)と同じ重合体を選択してもよく、異なる重合体を選択してもよい。

[0114] ((メタ)アクリル酸エステル単量体( $\alpha$  2))

熱伝導性感圧接着剤組成物(EB)をB層とする際に、該B層の成形性を向上させるという観点からは、重合体(S 2)が、(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 2)の存在下に(メタ)アクリル酸エステル単量体( $\alpha$  2)を重合することにより得られるものであることが特に好ましい。また、上述したように、熱伝導性感圧接着剤組成物(EA)に含有される重合体(S

1) も、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (AP 1) の存在下に (メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  1) を重合することにより得られるものであることが好ましく、熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA) からなる A 層及び熱伝導性感圧接着剤組成物 (EB) からなる B 層を積層して熱伝導性感圧接着性積層シート (F) とする際には、はじめに A 層又は B 層のどちらか一方の層を先に作製し (熱伝導性感圧接着剤組成物中の (メタ)アクリル酸エステル単量体を重合させて作製し)、その後、他方の層となる熱伝導性感圧接着剤組成物 (EB) 又は熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA) をその上に塗布し、塗布した熱伝導性感圧接着剤組成物中の (メタ)アクリル酸エステル単量体を重合させて (メタ)アクリル酸エステル重合体に変換させることが好ましい。かかる形態とすることによって、A 層と B 層とをより密着させることができ、熱伝導性感圧接着性積層シート (F) の熱伝導性をより向上させることができる。

[0115] (メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  2) の例としては、(メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  1) と同様の単量体を挙げることができる。また、それらの中から (メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  2) として好ましいものは、(メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  1) と同様の理由から、(メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  1) と同様の単量体を挙げることができる。(メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  2) は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なお、(メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  2) としては、(メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  1) と同じ単量体を選択してもよく、異なる単量体を選択してもよい。

[0116] また、上述したように、熱伝導性感圧接着剤組成物 (EB) からなる B 層を単独で作製する際、又は、熱伝導性感圧接着剤組成物 (EA) からなる A 層上に B 層を積層して熱伝導性感圧接着性積層シート (F) とする際に、熱伝導性感圧接着剤組成物 (EB) 中の (メタ)アクリル酸エステル単量体 ( $\alpha$  2) を重合させることが好ましい。該重合を促進するため、熱伝導性感圧接着剤組成物 (EB) は、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (AP 2) 及

び（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 2$ ）に加えて、さらに、重合開始剤を含有することが好ましい。該重合開始剤の例としては、熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）に含有される重合開始剤と同様のものを挙げることができる。それらの中から好ましいものとしては、熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）に含有される重合開始剤と同様の理由から、同様ものを挙げることができる。

[0117] 熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）に含有される（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 2$ ）の量は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A P 2）100質量部に対して、下限が10質量部であることが好ましく、20質量部であることがより好ましく、30質量部であることがさらに好ましい。また、上限は150質量部であることが好ましく、100質量部であることがより好ましく、80質量部であることがさらに好ましく、50質量部であることが特に好ましい。熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）に含有される（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 2$ ）の量が上記範囲の下限（10質量部）未満又は上限（150質量部）を超えると、熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）をB層とした際に、該B層の感圧接着保持性が劣ることがある。

[0118] <難燃性熱伝導無機化合物（D）>

本発明に用いることができる難燃性熱伝導無機化合物（D）は特に限定されることはなく、その具体例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、2水和石膏、ホウ酸亜鉛、カオリンクレー、アルミン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸アルミニウム、ドーソナイトなどが挙げられる。難燃性熱伝導無機化合物（D）は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0119] 難燃性熱伝導無機化合物（D）の形状も特に限定されず、球状、針状、繊維状、鱗片状、樹枝状、平板状および不定形状のいずれでもよい。

[0120] 難燃性熱伝導無機化合物（D）の中でも、特に水酸化アルミニウムが好ましい。水酸化アルミニウムを用いることにより、B層に優れた難燃性を付与することができる。

[0121] 水酸化アルミニウムとしては、通常、 $0.2\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.7\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の粒径を有するものを使用する。また、 $1\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ の平均粒径を有するのが好ましい。平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のものは熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）の粘度を増大させ、また、同時に硬度も増大し、B層の形状追随性を低下させる虞があり、かつ、熱伝導性が低くなる傾向にある。一方、平均粒径が $80\mu\text{m}$ を超えるものは、B層の表面が荒れてしまい、高温で接着力が低下したり、高温で熱変形したりする虞がある。

[0122] 熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）に含有される難燃性熱伝導無機化合物（D）の量は、重合体（S 2）を100質量部として、下限が50質量部であることが好ましく、70質量部であることがより好ましい。一方、上限は300質量部であることが好ましく、250質量部であることがより好ましい。難燃性熱伝導無機化合物（D）の含有量が上記範囲の下限（50質量部）未満では、B層の高温せん断力や熱伝導率、難燃性などが低下する傾向にある。一方、上記範囲の上限（300質量部）を超えると、B層の硬度が増大し、形状追随性が低下する傾向にある。

[0123] <その他の成分>

熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）には、さらに、必要により、発泡剤、外部架橋剤、顔料、その他の充填材、老化防止剤、増粘剤、などの公知の各種添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。これらの例としては、熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）に含有されるものとして例示したものと同様のものを挙げることができる。

[0124] 3. 熱伝導性感圧接着性積層シート（F）

本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）は、熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）からなるA層と、熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）からなるB層とを備えている。A層は高い熱伝導性及び柔軟性を有し、B層は熱伝導性、絶縁性及び柔軟性を有するため、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）を、高い熱伝導性、絶縁性及び柔軟性を有する積層シートとすることができ

る。

[0125] A層とB層とを積層した熱伝導性感圧接着性積層シート(F)は、熱伝導性感圧接着剤組成物(E B)をシート状に成形してB層を作製した後、該B層の一方の面側に熱伝導性感圧接着剤組成物(E A)を層状に成形・積層することで得られる。また、熱伝導性感圧接着剤組成物(E A)をシート状に成形してA層を作製した後、該A層の一方の面側に熱伝導性感圧接着剤組成物(E B)を層状に成形・積層することでも得られる。熱伝導性感圧接着剤組成物(E A)をシート状に成形してA層とする際、及び、熱伝導性感圧接着剤組成物(E B)をシート状に成形してB層とする際には、加熱することが好ましい。

[0126] 熱伝導性感圧接着性積層シート(F)は、好ましくは、(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 2)及び(メタ)アクリル酸エステル単量体( $\alpha$  2)を含有する熱伝導性感圧接着剤組成物(E B)をシート状に成形しながら、又は、シート状に成形した後、熱伝導性感圧接着剤組成物(E B)中の(メタ)アクリル酸エステル単量体( $\alpha$  2)を重合してなるB層の一方の面側に、(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 1)及び(メタ)アクリル酸エステル単量体( $\alpha$  1)を含有する熱伝導性感圧接着剤組成物(E A)を塗布し、該熱伝導性感圧接着剤組成物(E A)を層状に成形しながら、又は層状に成形した後、(メタ)アクリル酸エステル単量体( $\alpha$  1)を重合させることで、B層の一方の面側にA層を積層したものである。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 1)及び(メタ)アクリル酸エステル単量体( $\alpha$  1)を含有する熱伝導性感圧接着剤組成物(E A)をシート状に成形しながら、又は、シート状に成形した後、熱伝導性感圧接着剤組成物(E A)中の(メタ)アクリル酸エステル単量体( $\alpha$  1)を重合してなるA層の一方の面側に、(メタ)アクリル酸エステル重合体(AP 2)及び(メタ)アクリル酸エステル単量体( $\alpha$  2)を含有する熱伝導性感圧接着剤組成物(E B)を塗布し、該熱伝導性感圧接着剤組成物(E B)を層状に成形しながら、又は層状に成形した後、(メタ)アクリル酸エステル単量体( $\alpha$  2)を重合

させることで、A層の一方の面側にB層を積層したものであることも好ましい。かかる形態とすることによって、A層とB層とをより密着させることができ、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の熱伝導性をより向上させることができる。

[0127] A層及びB層のうち、一方の層に他方の層を積層しながら、又は積層した後、例えば、A層及びB層を熱風、電気ヒーター、赤外線などにより加熱することによって、A層及びB層をより密着させることができる。このときの加熱温度は、有機過酸化物熱重合開始剤が効率良く分解し、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）及び（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 2$ ）の重合が進行する条件が好ましい。温度範囲は、用いる有機過酸化物熱重合開始剤の種類により異なるが、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $130^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0128] B層よりA層を先に成形する場合、A層は、好ましくは、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）が（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）及び（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）を含有し、該熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）をシート状に成形しながら、又はシート状に成形した後、該（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）の存在下に該（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）を重合することにより得られる、該熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）の固化物（EA'）のシート状成形体である。

[0129] また、A層よりB層を先に成形する場合、B層は、好ましくは、熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）が（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）及び（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 2$ ）を含有し、該熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）をシート状に成形しながら、又はシート状に成形した後、該（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）の存在下に該（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 2$ ）を重合することにより得られる、該熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）の固化物（EB'）のシート状成形体である。

[0130] ただし、熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）中の、単量体などに代表され

る液体成分の含有量が5質量%以下である場合には、熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）はその固化物（E A'）と略等価とみなすことができる。実際、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）などの液体成分を実質的に含んでいない熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）は、その固化物（E A'）と等価であると考えることができる。熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）において、該熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）中の、単量体などに代表される液体成分の含有量が5質量%以下である場合には、熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）を、該液体成分を固化（例えば、前記単量体を重合）することなしに、そのまま成形してA層とすることができる。熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）についても同様である。

[0131] 熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）又はその固化物（E A'）をシート状に成形する方法は、特に限定されない。好適な方法としては、例えば、熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）を、剥離処理したポリエステルフィルムなどの工程紙の上に塗布するキャスト法、熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）又はその固化物（E A'）を、必要ならば二枚の剥離処理した工程紙間に挟んで、ロールの間を通す方法、及び、押出機を用い、押出す際に、ダイスを通して厚さを制御する方法、などが挙げられる。熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）又はその固化物（E B'）をシート状に成形する方法についても同様である。

[0132] 本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）におけるA層及びB層の厚さは特に限定されないが、A層及びB層の積層体の厚さは、通常、 $50\mu\text{m}$ ～5mmである。 $50\mu\text{m}$ より薄いと、面方向への熱拡散性能の低下が起こる可能性がある他、発熱体と放熱体に貼付する際に空気を巻き込み易く、結果として十分な熱伝導性を得られない虞がある。一方、5mmより厚いと、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）の厚み方向の熱抵抗が大きくなり、放熱性が損なわれる虞があり、また薄型化機器等での使用スペースが確保できなくなる可能性がある。

[0133] B層における体積固有抵抗値としては、 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ （＝1.

$0 \times 10^8 \Omega \cdot m$ ) 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot cm (= 1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m)$  以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot cm (= 1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot m)$  以上であることがより好ましい。

[0134] 本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）は、A層及びB層のみからなるものであってもよく、A層及びB層からなる積層体の一方の面側又は両面側に基材を備えた複合体であってもよい。該基材の種類は、特に限定されない。

[0135] 熱伝導性感圧接着性積層シート（F）をA層及びB層のみからなるものとする場合、上述したようにA層及びB層には粘着性を付与させることができるため、両面に粘着性を有した積層シートとすることができる。

[0136] A層及びB層からなる積層体の一方の面側又は両面側に基材を備えさせる場合、該基材の具体例としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ベリリウム銅などの熱伝導性に優れる金属、及び、合金の箔状物や、熱伝導性シリコンなどのそれ自体熱伝導性に優れるポリマーからなるシート状物や、熱伝導性フィラーを含有させた熱伝導性プラスチックフィルムや、各種不織布や、ガラスクロスや、ハニカム構造体などを挙げることができる。

[0137] プラスチックフィルムとしては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、芳香族ポリアミドなどの耐熱性ポリマーからなるフィルムを使用することができる。

#### [0138] 4. 電子部品

本発明の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）は、電子部品の一部として用いることができる。その際、放熱体のような基材上に直接的に形成して、電子部品の一部として提供することもできる。当該電子部品の具体例としては、エレクトロルミネッセンス（EL）、発光ダイオード（LED）光源を有する機器における発熱部周囲の部品、自動車等のパワーデバイス周囲の部

品、燃料電池、バッテリー、太陽電池、携帯電話、携帯情報端末（PDA）、ノートパソコン、液晶、表面伝導型電子放出素子ディスプレイ（SED）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、集積回路（IC）など発熱部を有する機器や部品を挙げることができる。

## 実施例

[0139] 以下に、実施例にて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、ここで用いる「部」や「%」は、特に断らない限り、質量基準である。

[0140] <界面での剥離>

A層（比較例では、C層。以下同じ。）及びB層（比較例では、D層。以下同じ。）の界面の外観を目視で確認した。A層及びB層の界面において、A層及びB層が自然に剥離していることを確認できた場合を「有」、A層及びB層の剥離を確認できなかった場合を「無」として、結果を表1及び2に示した。

[0141] <体積固有抵抗>

熱伝導性感圧接着性積層シートを50mm×50mmの大きさに裁断した試料を用意した。前記熱伝導性感圧接着性積層シートの両端から5mmの部分を、カッターを用いて切り取った後、A層とB層とをカッターを用いて界面から切り離し、B層の部分に体積固有抵抗計を用いて、左右両端に電流を流す2端子法にて抵抗値を測定した。該測定を3回行い、その平均値を熱伝導性感圧接着性積層シートの体積固有抵抗値として、結果を表1及び2に示した。

[0142] <放熱性能>

断熱材の上に、熱伝導性感圧接着性積層シートを25mm×120mmの大きさに切断した試料を、A層が下になるように載せ、さらにその上に、接触面積が25mm×25mmとなる平板状のセラミックヒータを載せた。このとき、試料の短辺側の一端とセラミックヒータの一端面とを揃えるようにして載せた。その後、23℃雰囲気下で、セラミックヒータに20Vの電圧

を付加し、60分後にセラミックヒータと試料とを上面側からサーモビジョンで撮影した。セラミックヒータ表面の最も温度が高い部分を確認し、セラミックヒータに試料を接触させてない場合のセラミックヒータの温度との差分を温度低減度とした。結果を表1及び2に示した。この温度低減度の値が大きいほど、放熱性能が高いと言える。

[0143] <硬度>

30mm×50mmの大きさに切断した熱伝導性感圧接着性積層シートを複数枚用意した。それらの表面にタルクを使用して粉打ちし、厚さが6mm程度になるように積層した試料を用意した。該試料を硬度計（商品名「CL-150」、高分子計器株式会社製）の試料台上に載せ、ダンパーを落として硬度の測定を行った。ダンパーが試料に接してから20秒後の値を測定値として読み取った。測定は23℃雰囲気下で行った。結果を表1及び2に示した。

[0144] （実施例1）

反応器に、アクリル酸2-エチルヘキシル94%とアクリル酸6%とからなる単量体混合物100部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.03部及び酢酸エチル700部を入れて均一に溶解し、窒素置換後、80℃で6時間重合反応を行った。重合転化率は97%であった。得られた重合体を減圧乾燥して酢酸エチルを蒸発させ、粘性のある固体状の（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）を得た。（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は270,000、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）／数平均分子量（M<sub>n</sub>）は3.1であった。重量平均分子量（M<sub>w</sub>）及び数平均分子量（M<sub>n</sub>）は、テトラヒドロフランを溶離液とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレン換算で求めた。

[0145] 次に、電子天秤を用いて、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びペンタエリスリトールジアクリレートを60：35：5の割合で混合した多官能性単量体0.2部、アクリル酸2-エチルヘキシル（以下、「2EHA」と略記する。）22.6部、メ

タクリル酸（以下、「MAA」と略記する。）2.3部、有機過酸化物熱重合開始剤である1,6-ビス（*t*-ブチルペルオキシカルボニルオキシ）ヘキサン（以下、「tBCH」と略記する。）〔1分間半減期温度は150℃である。〕1.5部の順で計量して混合し、液体原料を得た。

[0146] 次に、上記（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）75.2部と、水酸化アルミニウム（D）（商品名「B103ST」、日本軽金属株式会社製、平均粒径：8  $\mu$ m）150.4部と、上記液体原料と、を列記した順でホバート容器に投入して減圧下において攪拌混合しながら脱泡し、熱伝導性感圧接着剤組成物（EB1）を得た。使用した原料について、表1に示す。なお、混合は、株式会社小平製作所製のホバートミキサー（商品名「ACM-5LVT型、容量：5L」）を用いて、下記条件に従って行った。混合条件：恒温槽（商品名「ビスコメイト 150III」、東機産業株式会社製）を用いて、ホバート容器の温調を40℃に設定。

1. 回転数メモリ3×10分で混合
2. 回転数メモリ5×20分で混合
3. 回転数メモリ3×10分、-0.1MPaで真空脱泡しながら混合

[0147] その後、縦400mm、横400mm、深さ1mmの金型の底面に離型剤付きポリエステルフィルム以下（以下、「離型PET」という。）を敷いてから、上記の熱伝導性感圧接着剤組成物（EB1）を、上記金型いっぱい注入し、その上を離型PETで覆った。金型に注入した熱伝導性感圧接着剤組成物（EB1）をシート状に成形した後、155℃の熱風炉で30分間加熱して重合を行わせ、B層を得た。

B層中の残存単量体量から（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物（ $\alpha$ 1）の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。

[0148] 一方、（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）61.9部と、PITCH系炭素繊維（C）（商品名「XN-100-03Z」、日本グラファイトファイバー株式会社製）132.7部と、B層に用いた多官能性単量体と同様の多官能性単量体0.2部、35.4部の2EHA、2.7部のMA

A、及び、1. 8部のt B C Hをこの順で計量して混合してなる液体原料と、を列記した順でホバート容器に投入して減圧下において攪拌混合しながら脱泡し、熱伝導性感圧接着剤組成物（E A 1）を得た。なお、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A P 1）は（メタ）アクリル酸エステル重合体（A P 2）と同様のものであり、混合方法は熱伝導性感圧接着剤組成物（E B 1）と同様である。

[0149] B層の一方の面側の離型P E Tを剥がし、その面に熱伝導性感圧接着剤組成物（E A 1）を塗布して、その上を離型P E Tで覆った。これを155℃の熱風炉で30分間加熱して、重合を行わせ、両面を離型P E Tで覆われた、熱伝導性感圧接着性積層シート（F 1）を得た。なお、A層、B層共に、厚さは1mmであった。

A層中の残存単量体量から（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物（ $\alpha$  2）の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。

前記熱伝導性感圧接着性積層シート（F 1）について各特性を評価した結果を表1に示す。

[0150] （実施例2～7）

表1に示すように、各配合物種及びその量を変更した以外は実施例1と同様にして、熱伝導性感圧接着剤組成物（E A 2）～（E A 7）、及び、（E B 2）～（E B 7）を得て、それらから熱伝導性感圧接着性シート（F 2）～（F 7）を得た。該熱伝導性感圧接着性積層シート（F 2）～（F 7）について、それぞれ、各特性を評価した結果を表1に示す。

[0151] （比較例1、2）

表2に示すように、各配合物種及びその量を変更した以外は実施例1と同様にして、熱伝導性感圧接着剤組成物（E C 1）～（E C 2）、及び、（E D 1）～（E D 2）を得て、それらから、実施例のA層に相当するC層及び実施例のB層に相当するD層からなる熱伝導性感圧接着性積層シート（F C 1）～（F C 2）を作製した。但し、比較例2のC層には、厚さ1mmのアルミニウム板を用いた。上記熱伝導性感圧接着性積層シート（F C 1）～（

FC 2) について、それぞれ、各特性を評価した結果を表 2 に示す。

[0152]

[表1]

|                                         | 実施例                    |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
|-----------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                         | 1                      | 2                      | 3                      | 4                      | 5                      | 6                      | 7                      |
| A層                                      |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| (メタ) アクリル酸エステル重合体 (AP1) [部]             | EA1                    | EA2                    | EA3                    | EA4                    | EA5                    | EA6                    | EA7                    |
| (メタ) アクリル酸                              | 61.9                   | 61.9                   | 61.9                   | 61.9                   | 61.9                   | 61.9                   | 61.9                   |
| エステル単量体 (α1) [部]                        | 35.4                   | 35.4                   | 35.4                   | 35.4                   | 35.4                   | 35.4                   | 35.4                   |
| 2EHA                                    | 2.7                    | 2.7                    | 2.7                    | 2.7                    | 2.7                    | 2.7                    | 2.7                    |
| MAA                                     | 0.2                    | 0.2                    | 0.2                    | 0.2                    | 0.2                    | 0.2                    | 0.2                    |
| 多官能性単量体                                 | 1.8                    | 1.8                    | 1.8                    | 1.8                    | 1.8                    | 1.8                    | 1.8                    |
| 有機過酸化物熱重合開始剤[部]                         | 132.7                  | 132.7                  | 132.7                  | 132.7                  | 132.7                  | 132.7                  | 132.7                  |
| PITCH系炭素繊維 (C) [部]                      | 44.2                   | 44.2                   | 44.2                   | 44.2                   | 44.2                   | 44.2                   | 44.2                   |
| 膨張化黒鉛粉 (B) [部]                          |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 難燃性熱伝導無機化合物 (D) [部]                     |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| B層                                      |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| (メタ) アクリル酸エステル重合体 (AP2) [部]             | EB1                    | EB2                    | EB3                    | EB4                    | EB5                    | EB6                    | EB7                    |
| (メタ) アクリル酸                              | 75.2                   | 75.2                   | 75.2                   | 75.2                   | 75.2                   | 75.2                   | 75.2                   |
| エステル単量体 (α2) [部]                        | 22.6                   | 22.6                   | 22.6                   | 22.6                   | 22.6                   | 22.6                   | 22.6                   |
| 2EHA                                    | 2.3                    | 2.3                    | 2.3                    | 2.3                    | 2.3                    | 2.3                    | 2.3                    |
| MAA                                     | 0.2                    | 0.2                    | 0.2                    | 0.2                    | 0.2                    | 0.2                    | 0.2                    |
| 多官能性単量体                                 | 1.5                    | 1.5                    | 1.5                    | 1.5                    | 1.5                    | 1.5                    | 1.5                    |
| 有機過酸化物熱重合開始剤[部]                         | 150.4                  | 150.4                  | 150.4                  | 150.4                  | 150.4                  | 150.4                  | 150.4                  |
| 難燃性熱伝導無機化合物 (D) [部]                     |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 積層シート (F)                               |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 界面同士の剥離                                 | F1                     | F2                     | F3                     | F4                     | F5                     | F6                     | F7                     |
| B層の体積固有抵抗値 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] | 無                      | 無                      | 無                      | 無                      | 無                      | 無                      | 無                      |
| 温度低減効果 [°C]                             | $1.0 \times 10^{13} <$ | $1.0 \times 10^{13} <$ | $1.0 \times 10^{13} <$ | $1.0 \times 10^{13} <$ | $1.0 \times 10^{13} <$ | $1.0 \times 10^{13} <$ | $1.0 \times 10^{13} <$ |
| 硬度                                      | 20                     | 25                     | 25                     | 26                     | 30                     | 17                     | 38                     |
|                                         | 52                     | 53                     | 52                     | 60                     | 56                     | 50                     | 58                     |

[0153] [表2]

|                                         |            | 比較例<br>1               | 比較例<br>2               |
|-----------------------------------------|------------|------------------------|------------------------|
| C層                                      |            |                        |                        |
|                                         |            | EC 1                   | EC 2                   |
| (メタ) アクリル酸エステル重合体 (AP1) [部]             |            | 61.9                   | アル<br>ミ<br>ニ<br>ウ<br>ム |
| (メタ) アクリル酸<br>エステル単量体 ( $\alpha$ 1) [部] | 2EHA       | 35.4                   |                        |
|                                         | MAA        | 2.7                    |                        |
|                                         | 多官能性単量体    | 0.2                    |                        |
| 有機過酸化物熱重合開始剤 [部]                        | tBCH       | 1.8                    |                        |
| PITCH系炭素繊維 (C) [部]                      | XN-100-03Z |                        |                        |
| 膨張化黒鉛粉 (B) [部]                          | EC-100     |                        |                        |
| 難燃性熱伝導無機化合物 (D) [部]                     | B103ST     | 177.0                  |                        |
| D層                                      |            |                        |                        |
|                                         |            | ED 1                   | ED 2                   |
| (メタ) アクリル酸エステル重合体 (AP2) [部]             |            | 75.2                   | 75.2                   |
| (メタ) アクリル酸<br>エステル単量体 ( $\alpha$ 2) [部] | 2EHA       | 22.6                   | 22.6                   |
|                                         | MAA        | 2.3                    | 2.3                    |
|                                         | 多官能性単量体    | 0.2                    | 0.2                    |
| 有機過酸化物熱重合開始剤 [部]                        | tBCH       | 1.5                    | 1.5                    |
| 難燃性熱伝導無機化合物 (D) [部]                     | B103ST     | 150.4                  | 150.4                  |
| 積層シート                                   |            |                        |                        |
|                                         |            | FC 1                   | FC 2                   |
| 界面同士の剥離                                 |            | 無                      | 有                      |
| D層の体積固有抵抗値 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] |            | $1.0 \times 10^{13} <$ | $1.0 \times 10^{13} <$ |
| 温度低減効果 [ $^{\circ}\text{C}$ ]           |            | 2                      | 13                     |
| 硬度                                      |            | 32                     | 87                     |

[0154] 上記結果から、実施例1～7の熱伝導性感圧接着性積層シートはA層とB層との界面で剥離せず、高い熱伝導性、絶縁性及び柔軟性を有する（硬度が低い）ことがわかる。一方、C層が膨張化黒鉛粉（B）及びPITCH系炭素繊維（C）を共に含まない比較例1の熱伝導性感圧接着性積層シートは熱伝導性が劣っていた。また、C層がアルミニウム板である比較例2の熱伝導性感圧接着性積層シートは、界面の密着性が不十分で剥離していたため、熱伝導性が劣っており、さらに硬度が高く、形状追従性にも劣っていた。

[0155] <発光ダイオード（LED）光源を有する機器に用いた際の表面温度低減効果>

（実施例A）

市販のLED照明（日立ライティング株式会社製／LES7L／K6N-A）を分解し、LEDチップを搭載した基板の裏側に、実施例5で利用したシートを60cm×60cmの大きさに切って貼り付け、再度組み立てた後、点灯させた。LED照明を60分間点灯したときのLEDチップ上の拡散

板の表面温度をサーモビジョンで測定した。結果を表 3 に示す。

[0156] (比較例 A)

市販の LED 照明（日立ライティング株式会社製／LES7L/K6N-A）を 60 分間点灯したときの LED チップ上の拡散板の表面温度をサーモビジョンで測定した。結果を表 3 に示す。

[0157] (比較例 B)

実施例 5 で使用したシートの代わりに、市販の  $0.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  の単層シートを  $60 \text{ cm} \times 60 \text{ cm}$  に切って使用した他は、実施例 A と同様にして評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0158] [表 3]

(表 3)

|           | 実施例 A | 比較例 A | 比較例 B                                    |
|-----------|-------|-------|------------------------------------------|
| 使用した放熱シート | F5    | なし    | $0.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$<br>のシート |
| 表面温度 (°C) | 45    | 53    | 52                                       |

[0159] 本発明のシートを使用した実施例 A では、LED 表面温度の低減が達成され、シートを用いない場合（比較例 A）に比較して、LED 表面温度を  $7^\circ\text{C}$  下げることができた。

一方、市販の  $0.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  の単層シートを使用した比較例 B では、シートを用いない場合（比較例 A）に比較して、LED 表面温度は  $1^\circ\text{C}$  しか下がらなかった。

[0160] 以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲及び明細書全体から読み取れる発明の要旨あるいは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う熱伝導性感圧接着性積層シート及び電子部品もまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

## 請求の範囲

- [請求項1] ゴム、エラストマー及び樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体（S1）と、膨張化黒鉛粉（B）及び／又はPITCH系炭素繊維（C）と、を含む熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）からなるA層、並びに、ゴム、エラストマー及び樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体（S2）と、難燃性熱伝導無機化合物（D）と、を含む熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）からなるB層、を備える、熱伝導性感圧接着性積層シート（F）。
- [請求項2] 前記熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）が、前記重合体（S1）100質量部に対し、30質量部以上300質量部以下の前記膨張化黒鉛粉（B）及び／又は100質量部以上400質量部以下の前記PITCH系炭素繊維（C）を含み、前記熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）が、前記重合体（S2）100質量部に対し、50質量部以上300質量部以下の前記難燃性熱伝導無機化合物（D）を含む、請求の範囲第1項に記載の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）。
- [請求項3] 前記B層の体積固有抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である、請求の範囲第1項又は第2項に記載の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）。
- [請求項4] 前記重合体（S1）が（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP1）であり、前記重合体（S2）が（メタ）アクリル酸エステル重合体（AP2）である、請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）。
- [請求項5] 前記熱伝導性感圧接着剤組成物（EA）が、さらに（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）を含み、前記熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）が、さらに（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 2$ ）を含む、請求の範囲第4項に記載の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）。
- [請求項6] 前記熱伝導性感圧接着剤組成物（EB）を層状に成形しながら、又は層状に成形した後、前記（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 2$ ）を重合させることで、B層を作製し、その後、前記B層の一方の面側

に、前記熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）を塗布し、該熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）を層状に成形しながら、又は層状に成形した後、前記（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）を重合させることで、前記B層の前記一方の面側に前記熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）からなるA層を積層する、請求の範囲第5項に記載の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）。

[請求項7] 前記熱伝導性感圧接着剤組成物（E A）を層状に成形しながら、又は層状に成形した後、前記（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  1）を重合させることで、A層を作製し、その後、前記A層の一方の面側に、前記熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）を塗布し、該熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）を層状に成形しながら、又は層状に成形した後、前記（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha$  2）を重合させることで、前記A層の前記一方の面側に前記熱伝導性感圧接着剤組成物（E B）からなるB層を積層する、請求の範囲第5項に記載の熱伝導性感圧接着性積層シート（F）。

[請求項8] 請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の熱伝導性感圧接着性シート（F）を備えた電子部品。

[請求項9] エレクトロルミネッセンス（E L）、発光ダイオード（L E D）光源を有する機器、自動車のパワーデバイス、燃料電池、バッテリー、太陽電池、携帯電話、携帯情報端末（P D A）、ノートパソコン、液晶、表面伝導型電子放出素子ディスプレイ（S E D）、プラズマディスプレイパネル（P D P）、又は集積回路（I C）である、請求の範囲第8項に記載の電子部品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070178

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J7/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J121/00(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i, H01L23/373(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10, H01L23/373, B32B1/00-35/00

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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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         | WO 2007/019261 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.),<br>15 February 2007 (15.02.2007),<br>claims; page 8, lines 3 to 11; page 9, line 5 to page 10, line 2<br>& JP 2009-503241 A & US 2008/0206544 A1<br>& EP 1922377 A1 & KR 10-0700346 B<br>& CN 101243151 A | 1-9                   |
| Y         | WO 2007/116686 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.),<br>18 October 2007 (18.10.2007),<br>claims<br>& KR 10-2008-0113427 A & CN 101454419 A                                                                                                                            | 1-9                   |

☒ 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  
05 March, 2010 (05.03.10)

Date of mailing of the international search report  
16 March, 2010 (16.03.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070178

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2008-186590 A (Teijin Ltd.),<br>14 August 2008 (14.08.2008),<br>claims<br>(Family: none)                                                                                                                      | 1-9                   |
| Y         | JP 2005-354002 A (3M Innovative Properties Co.),<br>22 December 2005 (22.12.2005),<br>claims; paragraphs [0017], [0039], [0040],<br>[0066], [0067]<br>& US 2007/0231552 A1 & WO 2006/001943 A2<br>& CN 1968810 A | 6,7                   |
| A         | WO 2008/149920 A1 (Kaneka Corp.),<br>11 December 2008 (11.12.2008),<br>claims<br>(Family: none)                                                                                                                  | 1-9                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J7/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J121/00(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i,  
H01L23/373(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J1/00-201/10, H01L23/373, B32B1/00-35/00

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 0 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | WO 2007/019261 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2007.02.15,<br>Claim、第8頁3-11行、第9頁5行-第10頁2行<br>&JP 2009-503241 A &US 2008/0206544 A1 &EP 1922377 A1<br>&KR 10-0700346 B &CN 101243151 A | 1-9            |
| Y               | WO 2007/116686 A1 (日本ゼオン株式会社) 2007.10.18,<br>請求の範囲<br>&KR 10-2008-0113427 A &CN 101454419 A                                                                                                 | 1-9            |

☒ 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

0 5 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

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

4 V

9 1 5 8

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                   |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2008-186590 A (帝人株式会社) 2008. 08. 14,<br>特許請求の範囲<br>(ファミリーなし)                                                                                                   | 1-9            |
| Y                     | JP 2005-354002 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ<br>ンパニー) 2005. 12. 22,<br>特許請求の範囲、【0017】【0039】【0040】【0066】【0067】<br>&US 2007/0231552 A1 &WO 2006/001943 A2 &CN 1968810 A | 6, 7           |
| A                     | WO 2008/149920 A1 (株式会社カネカ) 2008. 12. 11,<br>請求の範囲<br>(ファミリーなし)                                                                                                   | 1-9            |