

(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  
2018年4月19日(19.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/070351 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C09J 7/02* (2006.01)      *C09J 11/06* (2006.01)  
*B32B 27/00* (2006.01)      *C09J 133/00* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01)      *H01L 23/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2017/036461
- (22) 国際出願日:                      2017年10月6日(06.10.2017)
- (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 2016-202641      2016年10月14日(14.10.2016) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 崇則 (ITO Takanori); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 遠藤 晃洋 (ENDO Akihiro); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 石原 靖久 (ISHIHARA Yasuhisa); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: THERMALLY CONDUCTIVE COMPOSITE SILICONE RUBBER SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 熱伝導性複合シリコンゴムシートおよびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a thermally conductive composite silicone rubber sheet formed by laminating an acrylic adhesive layer on one side of a non-adhesive/high-hardness thermally conductive silicone rubber sheet, wherein the acrylic adhesive layer is a cured product of an acrylic adhesive composition containing: an acrylic adhesive made of a polymer of a monomer mixture in which 5-50 mol% of hydroxyl group-containing monomers are contained in all of the constituent monomers; and 0.05-5 parts by mass of a chelate-based curing agent with respect to 100 parts by mass of the acrylic adhesive, and the thermally conductive silicone rubber sheet has a thermally conductive silicone rubber layer which, as a cured product of a thermally conductive silicone composition containing a thermally conductive filler, has a durometer A hardness of 60-96.

(57) 要約: 熱伝導性充填材を含有する熱伝導性シリコン組成物の硬化物であり、該硬化物のデュロメータA硬度が60~96である熱伝導性シリコンゴム層を有する非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの片面に、水酸基含有モノマーを全構成モノマー中5~50モル%含むモノマー混合物の重合体からなるアクリル系粘着剤およびキレート系硬化剤を前記アクリル系粘着剤100質量部に対して0.05~5質量部含むアクリル系粘着剤組成物の硬化物であるアクリル系粘着層を積層してなる熱伝導性複合シリコンゴムシート。

WO 2018/070351 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

### 熱伝導性複合シリコンゴムシートおよびその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、発熱性電子部品等の放熱用絶縁シートとして好適な、作業性、リワーク性、放熱特性に優れる熱伝導性複合シリコンゴムシートおよびその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 各種電子機器に使用されているパワートランジスタ、サイリスタ等の発熱性電子部品、およびIC、LSI、CPU、MPU等の集積回路素子は、熱の発生により特性が低下すること、また素子の寿命低下を招くことから、放熱を円滑に行うために、電子機器内での配置が考慮されている。その他に、特定の部品または機器全体を冷却フィンで強制空冷したり、集積回路素子に対しては放熱用シート（以下、放熱シートという）を介して冷却部材や基板、筐体に熱を逃がしたりする等の考慮もなされている。

[0003] しかし近年、パーソナルコンピュータに代表される電子機器の高集積化が進み、機器内の上記発熱性電子部品や集積回路素子の発熱量が増加するにつれて、従来の強制空冷方式や放熱シートではこれら部品や素子の冷却または放熱が不十分な場合がある。特に、携帯可能なラップトップ型またはノートブック型のパーソナルコンピュータの場合は、強制空冷方式以外の冷却方法が必要になっている。また放熱シートについては、素子が形成されるプリント基板の材料には熱伝導性の劣るガラス補強エポキシ樹脂やポリイミド樹脂が使用されているので、従来の放熱シートでは素子で発生した熱を十分に基板に逃がすことができない。そこで素子の近傍に、自然冷却タイプあるいは強制冷却タイプの放熱フィンまたはヒートパイプ等の放熱器を設置し、素子の発生熱を、放熱媒体を介して放熱器に伝え、放熱させる方式が採られている。

[0004] この方式の放熱媒体として、素子と放熱器との間の熱伝導を良好にするために、放熱用熱伝導性グリースや厚さ0.2～10.0mm程度の放熱シートが使用されている。放熱用熱伝導性グリースとしては、例えばシリコンオイルにシリカファイバー、酸化亜鉛、窒化アルミニウム等の熱伝導性充填材を配合した熱伝導性シリコングリースが知られている（特許文献1：特公昭57-36302号公報）が、オイルブリードの危険性があること、電子部品の組立作業性を低下させること、熱履歴により空隙が発生して熱伝導性が低下すること等、多くの不具合が発生していた。一方、放熱シートとしては、高充填、高硬度のシリコンゴム層をガラスクロス等の布状補強材で補強したものがよく知られている（特許文献2：特開昭56-161140号公報）。この種の放熱シートはゴム層の硬度が高く、熱伝導を担うとともに、絶縁性を確保する役割も兼ね備えることができ、非常に重宝される。しかしながら、放熱シートは表面タックを殆ど有していないために、発熱体への実装固定が非常に困難であった。

[0005] 実装固定の作業性を向上させるために、高硬度の熱伝導性シリコンゴムシートの片面または両面に粘着剤層を設け、さらに粘着剤層面を離型紙等の離型性保護シートで保護した放熱シートも市販されているが、この複合型の放熱シートの場合は、粘着剤層の粘着力が所望の粘着力より強力になるケースがあり、実装の際、位置ずれが発生すると、リワークが困難であったり、リワークの際に粘着剤層が破壊されたりすることがあった。さらに、シリコン系粘着層をシリコンゴムシートの片面または両面に使用した場合には、経時でシリコン系粘着層の粘着剤成分がシリコンゴムシートの内部に移行してしまい、表面の粘着力が低下してしまうという課題があった。さらにまたはこの現象を回避するために、シリコン系粘着層の厚みを増大することが考えられるが、前述したリワーク性が非常に困難となる上に、シリコン粘着剤は熱伝導性に劣るために、所望の放熱性能が得られなくなる。

[0006] またシリコン系粘着層よりも熱伝導性の良いアクリル系粘着層を熱伝導性シリコンゴムシートの片面または両面に積層した放熱シートが報告され

ている（特許文献3：特開2001-348542号公報）。しかし、製法としては、セパレータ上でアクリル系粘着層を硬化させ、その上から熱伝導性シリコンゴムシートを塗布し硬化させてなるため、工程が煩雑になるとともに、放熱ゴムシート内部に強度向上を目的としてガラスクロス等の補強材を設けることが困難であった。さらにアクリル系粘着層と熱伝導性シリコンゴムシートとの密着を得る上で、アクリル系粘着層にプライマーを添加する、もしくはシリコンゴムシートに接着成分を添加する必要があったが、これらの成分が経時でブリードして、実機を汚染する可能性もあった。

[0007] またアクリル系粘着層の硬化剤としては、イソシアネート系硬化剤、エポキシ系硬化剤、キレート系硬化剤が一般的に用いられており、カルボキシル基含有モノマーを有するアクリル系粘着剤に対して、イソシアネート系硬化剤とキレート系硬化剤を併用する例も報告されている（特許文献4：特開2009-132752号公報）。しかし、イソシアネート系硬化剤は、シリコン放熱シートの付加硬化を阻害する付加毒となるために、シリコン放熱シートとの積層体に対しては使用が難しいという課題があった。またカルボキシル基含有モノマーを有するアクリル系粘着剤によっては、残存する未反応のカルボキシル基によってシリコンポリマーがクラッキングするおそれがあり、信頼性の観点で好ましくなかった。

[0008] そして、前述のような補強材で補強された高硬度熱伝導性シリコンゴムシートに低硬度熱伝導性シリコンゴム層を積層した放熱シートも開示されている（特許文献5：特開平06-155517号公報）。しかし、この複合型の放熱シートの場合は、製造上の問題から全体の厚さが0.45mm未満のものが得られないため、低硬度熱伝導性シリコンゴム層自体はたとえ良好な高熱伝導率を持っていても、複合品全体として薄いものが得られず、熱抵抗が大きくなるという欠点があった。また、従来の複合型放熱シートの場合は、一般的に低硬度シートの作業性改善のために、高硬度シートを積層することを主としており、厚い低硬度層と薄い高硬度層で構成されていた。

しかしながら、この構成の場合、低硬度層が圧力により圧縮変形するため、スペースの保証による絶縁保証が困難になる場合があった。

[0009] そこで、薄膜、低硬度で微粘着性の熱伝導性シリコーンゴム層が積層されることにより、作業性および絶縁保証性が犠牲にされることなく、良好な接触により熱伝導性が向上し、微粘着による作業性、リワーク性が付与された放熱シートも開示されている（特許文献6：特開2014-193598号公報）。しかし、低硬度のシリコーンゴム層はリワーク性には富むが、凝集力に乏しいために得られる粘着力は非常に乏しく、実装状況によっては、発熱体への仮固定が困難であった。また特許文献6には、粘着力の重要な指標となる、JIS C 2107に準拠した引張り速度300mm/分で引きはがしを行った場合の剥離力は定義されていない。

[0010] 以上のように、高硬度のシリコーン放熱シートは、その強度により、放熱性に加え、絶縁信頼性に優れるが、実装作業性に不利であった。また、実装作業性を向上させる手法として片面または両面に粘着剤層を設ける際に、特にシリコーン系粘着層を用いた場合には、経時で粘着剤成分がシリコーン放熱シート内部に移行してしまい、粘着力の低下がみられた。またアクリル系粘着層を用いた場合、シリコーン系粘着層よりも熱伝導性の面で有利であったが、シリコーン放熱シートに対して密着をとる上で、プライマー成分を使用した煩雑な製法が必要であった。さらにアクリル系粘着層の硬化剤として、イソシアネート系硬化剤を使用した際に、放熱シリコーンゴムシートの付加毒となり、硬化不良を引き起こすおそれがあった。さらに、カルボキシル基含有モノマーを有するアクリル系粘着剤によっては、残存する未反応のカルボキシル基によってシリコーンポリマーがクラッキングする可能性もあった。

[0011] 一方、低硬度・高硬度の複合シートにおいては、その構成から、薄膜化が困難であったり、高圧力下でのスペース保証や絶縁保証が困難であったりした。また、製造プロセスが煩雑になり、経時変化が抑制できない欠点があった。さらに、低硬度層によっては凝集力に乏しいために、実装条件で所望の

粘着性が得られず、実機への仮固定が不十分になるケースもあった。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0012] 特許文献1：特公昭57-36302号公報  
特許文献2：特開昭56-161140号公報  
特許文献3：特開2001-348542号公報  
特許文献4：特開2009-132752号公報  
特許文献5：特開平06-155517号公報  
特許文献6：特開2014-193598号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、熱伝導性、強度、絶縁性に優れ、かつ実機に対する十分な粘着力、低熱抵抗、リワーク性、長期に亘る粘着力の信頼性を両立した熱伝導性複合シリコンゴムシートおよびその製造方法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

- [0014] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、熱伝導性充填材を含有する熱伝導性シリコン組成物を硬化させてなり、硬化後のデュロメータA硬度が60～96である熱伝導性シリコンゴム層を有し、好ましくは厚みが50～900 $\mu$ mの範囲である非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの片面に、水酸基含有モノマーを全構成モノマー中5～50モル%含むアクリル系粘着剤100質量部に対して、キレート系硬化剤を0.05～5質量部含有してなるアクリル系粘着剤組成物を塗工し、加熱成型して、好ましくは厚みが2～40 $\mu$ mであるアクリル系粘着層を積層するという簡易な製造プロセスにより、作業性、実機に対する粘着力、低熱抵抗、リワーク性、絶縁保証性、長期に亘る粘着力の信頼性に優れた熱伝導性複合シリコンゴムシートが得られることを見出し、本発明をなすに至

った。

[0015] 従って、本発明は、下記の熱伝導性複合シリコーンゴムシートおよびその製造方法を提供する。

[1]

熱伝導性充填材を含有する熱伝導性シリコーン組成物の硬化物であり、該硬化物のデュロメータA硬度が60～96である熱伝導性シリコーンゴム層を有する非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートの片面に、水酸基含有モノマーを全構成モノマー中5～50モル%含むモノマー混合物の重合体からなるアクリル系粘着剤およびキレート系硬化剤を前記アクリル系粘着剤100質量部に対して0.05～5質量部含むアクリル系粘着剤組成物の硬化物であるアクリル系粘着層を積層してなる熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

[2]

前記アクリル系粘着剤組成物が、さらに粘着付与樹脂をアクリル系粘着剤100質量部に対して0.05～5質量部含むものである[1]記載の熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

[3]

前記アクリル系粘着層の厚みが、2～40 $\mu$ mである[1]または[2]記載の熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

[4]

水酸基含有モノマーが、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチルおよび2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルから選ばれるものである[1]～[3]のいずれかに記載の熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

[5]

モノマー混合物が、水酸基含有モノマーと、水酸基を含まない(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含むものである[1]～[4]のいずれかに

記載の熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

〔6〕

前記キレート系硬化剤が、アルミキレート硬化剤である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

〔7〕

非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートが、中間補強層としてガラスクロスを含むものである〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

〔8〕

ガラスクロスが、熱伝導性シリコーン樹脂で目止めされたものである〔7〕記載の熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

〔9〕

J I S C 2 1 0 7 に準拠し、熱伝導性複合シリコーンゴムシートのアクリル系粘着層をS U S板に貼り付け、2 5℃／3 0分間放置した後の、引張り速度3 0 0 m m／分で引きはがしを行った場合の剥離力が、0. 0 5～1. 0 (N／2 5 m m) である〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

〔10〕

前記熱伝導性シリコーンゴム層の熱伝導率が、1. 0 W／m－K以上である〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

〔11〕

前記アクリル系粘着層表面が保護シートで被覆されており、熱伝導性複合シリコーンゴムシートがロール状に巻かれている〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の熱伝導性複合シリコーンゴムシート。

〔12〕

前記非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートの片面に、アクリル系粘着剤とキレート系硬化剤を含むアクリル系粘着剤組成物を直接塗布・加熱硬化することで成型する〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の熱伝導性複

合シリコーンゴムシートの製造方法。

### 発明の効果

[0016] 本発明の熱伝導性複合シリコーンゴムシートは、高硬度・高強度で非粘着性の熱伝導性シリコーンゴムシートを有することで、作業性、絶縁保証性、熱伝導性に優れる。さらに、シリコーン粘着層よりも熱伝導性の良いアクリル系粘着層が積層されることにより、低熱抵抗、絶縁保証性が犠牲にされることなく、実機との良好な粘着性が発現し、作業性が向上した放熱シートとなる。また、アクリル系粘着層は、非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートと相溶性がないため、粘着力の経時変化を抑制できる。さらに、本発明に用いるアクリル系粘着層は、水酸基を有するアクリル系粘着剤とキレート系硬化剤を含むアクリル系粘着剤組成物の塗工液を直接非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシート上に塗布して成型することができ、プライマー等を使用した従来の積層方法よりもより簡便なプロセスで、アクリル系粘着層と熱伝導性シリコーンゴムシートとの密着を可能とする。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱伝導性複合シリコーンゴムシートは、下記非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートの片面に、後述するアクリル系粘着層を積層してなるものである。

[0018] [非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシート]

本発明に用いられる非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートは、熱伝導性充填材を含有し、硬化後のデュロメータA硬度が60～96である熱伝導性シリコーン組成物を硬化させてなる熱伝導性シリコーンゴム層を有するものである。

[0019] [熱伝導性シリコーン組成物]

熱伝導性シリコーン組成物は、無機質充填材を含有するものであり、該熱伝導性シリコーン組成物としては、

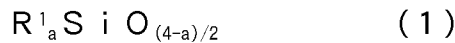
(a) オルガノポリシロキサン、

- (b) 硬化剤、
- (c) 熱伝導性充填材

を含むものであることが好ましい。

[0020] [(a) オルガノポリシロキサン]

(a) 成分のオルガノポリシロキサンは、下記平均組成式(1)で表されるものである。



(式中、R<sup>1</sup>は同一または異なる非置換もしくは置換の炭素原子数1～18、好ましくは炭素原子数1～10、より好ましくは炭素原子数1～8の1価炭化水素基であり、aは1.90～2.05の正数である。)

[0021] 上記式(1)中、R<sup>1</sup>としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基等が挙げられる。

[0022] この(a)成分のオルガノポリシロキサンとしては、一般的には、主鎖がジメチルシロキサン単位からなるもの、または、前記主鎖のメチル基の一部がビニル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等で置き換えられたものが好ましい。また、その分子鎖末端が、トリオルガノシリル基または水酸基で封鎖されたものが好ましく、前記トリオルガノシリル基としては、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、トリビニルシリル基等が例示される。

[0023] また、(a)成分の重合度は、20～12,000が好ましく、特に50～10,000の範囲とすることが好ましい。(a)成分は、オイル状であってもゴム状であってもよく、熱伝導性シリコーン組成物の成型方法等に従

って選択すればよい。なお、重合度は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）分析におけるポリスチレン換算の数平均重合度として求めることができる値である（以下、同じ）。

[0024] 下記（b）成分の硬化剤が、オルガノヒドロジェンポリシロキサンおよび白金系触媒を含む付加反応硬化型のものである場合、（a）成分のオルガノポリシロキサンは、ケイ素原子結合アルケニル基を1分子中に2個以上、好ましくは3個以上50個以下有するオルガノポリシロキサンであることが好ましい。ケイ素原子結合アルケニル基の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる場合がある。また、ケイ素原子に結合する上記アルケニル基としてはビニル基が好ましい。ケイ素原子結合アルケニル基は、分子鎖末端および分子鎖側鎖のいずれか一方または両方にあればよく、分子鎖末端にケイ素原子結合アルケニル基を少なくとも1個有していることが好ましい。

[0025] この場合の（a）成分のオルガノポリシロキサンの具体例としては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン等を挙げることができる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

[0026] また、下記（b）成分の硬化剤が、有機過酸化物である場合、（a）成分のオルガノポリシロキサンは、特に限定されないが、1分子中に少なくとも

2個の上記アルケニル基を有するものであることが好ましい。

[0027] この場合の（a）成分のオルガノポリシロキサンの具体例としては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルフェニルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル（3，3，3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

[0028] [（b）硬化剤]

（b）成分の硬化剤としては、ヒドロシリル化反応硬化剤や、有機過酸化物を用いることができる。

（b）成分の硬化剤がヒドロシリル化反応硬化剤である場合、前記硬化剤として、1分子中にケイ素原子結合水素原子（SiH基）を平均2個以上、好ましくは5～100個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金系触媒とを用いる。

[0029] 前記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、アルケニル基を有する（a）成分に付加反応する架橋剤として機能するものである。

このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの具体例としては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシ

ロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられる。オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

[0030] オルガノヒドロジェンポリシロキサンの含有量は、通常、(a)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、オルガノヒドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が、通常、0.1~4モル、好ましくは0.3~2モルとなる量である。含有量が少なすぎると熱伝導性シリコーン組成物が十分に硬化しなくなることがあり、一方、多すぎると得られる熱伝導性シリコーン組成物の硬化物(シリコーンゴム)が非常に硬質となり、表面に多数のクラックを生じるなどの問題が発生することがある。

[0031] オルガノヒドロジェンポリシロキサンとともに用いられる白金系触媒は、熱伝導性シリコーン組成物の硬化を促進するための触媒であり、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体等が挙げられる。

白金系触媒の含有量は特に限定されず、触媒としての有効量でよいが、(a)成分に対して白金系触媒中の白金金属が質量換算で、通常、0.01~1,000ppmとなる量であり、好ましくは0.1~500ppmとなる量である。含有量が少なすぎると熱伝導性シリコーン組成物が十分に硬化しなくなることがあり、一方、多量に使用しても熱伝導性シリコーン組成物の硬化速度は向上せず、経済的に不利となることがある。

[0032] 一方、(b)成分の硬化剤が有機過酸化物である場合、前記有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、2-メチルベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(

t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

有機過酸化物の添加量は、上記(a)成分のオルガノポリシロキサン100質量部に対して、通常、0.1~5質量部、特に0.5~3質量部の範囲となる量であることが好ましい。

[0033] [(c) 熱伝導性充填材]

(c)成分の熱伝導性充填材としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素等の無機粉末が例示される。また、熱伝導性充填材の形状は、球状、不定形状、針状、板状など、特に限定されるものではない。

(c)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

[0034] この(c)成分の平均粒径は、好ましくは1 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下、より好ましくは1 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下である。平均粒径が大きすぎるとシート表面の状態が荒れて、熱抵抗が上昇してしまう場合がある。なお、本発明において、平均粒径は、マイクロトラック粒度分布測定装置MT3300EX(日機装株式会社)による体積基準の測定値である。

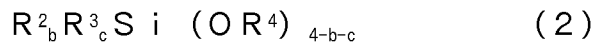
[0035] (c)成分の配合量は、(a)成分100質量部に対して、通常、100~4,000質量部、特に200~2,500質量部の範囲が好ましい。前記配合量が少なすぎると熱伝導性が不十分なものとなりやすく、一方、多すぎると(c)成分の熱伝導性シリコーン組成物中への均一な配合が困難になるとともに成型加工性が悪くなってしまうことがある。

[0036] [(d) 表面処理剤]

熱伝導性シリコーン組成物には、さらに(d)成分として表面処理剤を配合することができる。表面処理剤としては、下記の(d-1)あるいは(d-2)成分を用いることが好ましい。

[0037] (d-1)成分

(d-1) 成分は、下記一般式(2)で表されるアルコキシシラン化合物である。



(式中、 $R^2$ は独立に炭素原子数6~15のアルキル基であり、 $R^3$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~12の1価炭化水素基であり、 $R^4$ は独立に炭素原子数1~6のアルキル基であり、 $b$ は1~3の整数、 $c$ は0~2の整数であり、但し $b+c$ は1~3の整数である。)

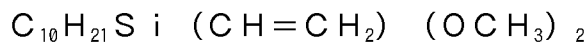
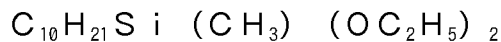
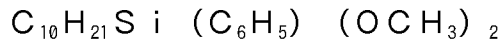
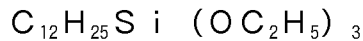
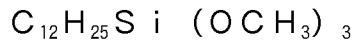
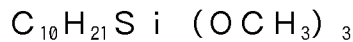
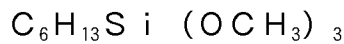
[0038] 上記式(2)において、 $R^2$ で表されるアルキル基としては、例えば、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基等が挙げられる。この $R^2$ で表されるアルキル基の炭素原子数が6~15の範囲を満たすと(c)成分の濡れ性が十分向上し、取り扱い性がよく、熱伝導性シリコン組成物の低温特性が良好なものとなる。

[0039]  $R^3$ で表される非置換または置換の1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基、ならびにこれらの基に炭素原子が結合している水素原子の一部または全部が、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、シアノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられ、代表的なものは炭素原子数が1~10、特に代表的なものは炭素原子数が1~6のものであり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ブロモエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等の炭素原子数1~

3の非置換または置換のアルキル基およびフェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基等の非置換または置換のフェニル基が挙げられる。

[0040] R<sup>4</sup>で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、これらの中でもメチル基およびエチル基が好ましい。

[0041] 上記(d-1)成分の好適な具体例としては、下記のを挙げる事ができる。

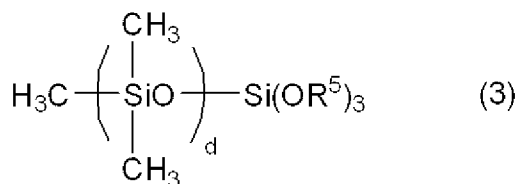


[0042] (d-1)成分は、1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

[0043] (d-2)成分

(d-2)成分は、下記一般式(3)で表される分子鎖片末端がトリアルコキシシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサンである。

[化1]

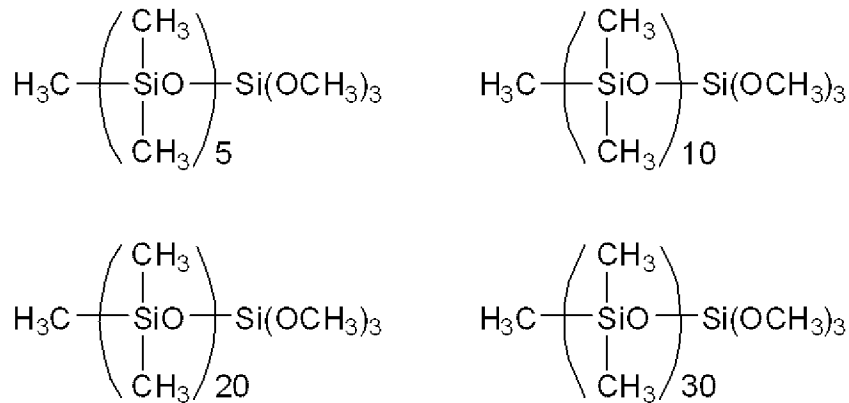


(式中、R<sup>5</sup>は独立に炭素原子数1~6のアルキル基であり、dは5~100の整数、好ましくは5~50の整数である。)

[0044] 上記式（３）において、 $R^5$ で表されるアルキル基としては、上記式（２）中の $R^4$ で表されるアルキル基と同様のものが例示でき、これらの中でもメチル基およびエチル基が好ましい。

[0045] 上記（ $d-2$ ）成分の好適な具体例としては、下記のことを挙げるができる。

[化2]



（ $d-2$ ）成分は、１種単独でも２種以上組み合わせても使用することができる。

[0046] （ $d$ ）成分の表面処理剤としては、（ $d-1$ ）成分と（ $d-2$ ）成分のいずれか一方でも両者を組み合わせても差し支えない。

（ $d$ ）成分を配合する場合、（ $a$ ）成分１００質量部に対して５～８０質量部、特に１０～５０質量部配合することが好ましい。（ $d$ ）成分が多すぎると（ $c$ ）成分が経時でオイルブリードして実機を汚染する場合があります、少なすぎると（ $c$ ）成分を（ $a$ ）成分に充填することができない場合がある。

[0047] [その他の成分]

熱伝導性シリコン組成物には、本発明の目的を損なわない範囲でその他の添加剤を配合することができる。このような添加剤として、具体的には、フュームドシリカ、沈降性シリカ等の補強性シリカ；シリコンオイル、シリコンウェッター等の可塑剤；白金、酸化チタン、ベンゾトリアゾール等の難燃剤；１－エチニル－１－シクロヘキサノール等のアセチレン化合物系付加反応制御剤；有機顔料、無機顔料等の着色剤；酸化鉄、酸化セリウム等

の耐熱性向上剤；内添離型剤；トルエン等の溶剤などを挙げることができる。

[0048] [熱伝導性シリコーン組成物の調製方法]

熱伝導性シリコーン組成物は、上記各成分を均一に混合することにより調製できる。また、下記方法によって調製することもできる。

まず、上述した（a）オルガノポリシロキサンと（c）熱伝導性充填材とを、ニーダー、バンバリーミキサー、プラネタリーミキサー、品川ミキサー等の混合機を用いて、必要に応じ100℃以上程度の温度に加熱しながら混練りする。この混練り工程で、所望により、熱伝導性能を損なわない範囲内で、上述した補強性シリカ、可塑剤、難燃剤等を添加・混合してもよい。

混練り工程で得られた均一混合物を、室温に冷却した後、ストレーナー等を通して濾過し、次いで、2本ロール、品川ミキサー等を用いて、前記混合物に所要量の上記（b）硬化剤を添加して、再度、混練りする。この再度の混練り工程で、所望により、上述したアセチレン化合物系付加反応制御剤、着色剤、耐熱性向上剤、内添離型剤等を添加・混合してもよい。

[0049] [連続成型用コーティング材の調製方法]

上記で得られた熱伝導性シリコーン組成物は連続成型用として好適に用いられ、該組成物は、コーティング材として直接用いてもよいが、必要に応じて、さらにトルエン等の溶剤を加えて、プラネタリーミキサー、ニーダー等の攪拌機に投入して混合し、コーティング材としても差し支えない。

[0050] [熱伝導性シリコーン組成物の硬化条件]

得られた熱伝導性シリコーン組成物の硬化条件としては、付加反応硬化型の場合は、80～200℃、好ましくは100～150℃程度にて、5～30分間、好ましくは10～20分間とすることができ、また、過酸化物硬化型の場合は、100～200℃、好ましくは110～180℃程度にて、5～20分間、好ましくは5～15分間とすることができる。

[0051] [熱伝導性シリコーン組成物の硬化物の硬度]

上記で得られた熱伝導性シリコーン組成物の硬化物（熱伝導性シリコーン

ゴム層)の硬度は、デュロメータA硬度で60~96であり、好ましくは80~96である。硬度が低すぎると、取り扱い時にゴム層表面に傷が付きやすくなったり、連続成型の際、ロール状に巻き取ったときにゴム層表面同士が融着するおそれがある、またスペースの保証が困難になる。また硬度が高すぎると柔軟性に乏しくなり、シートを折り曲げたときに割れが発生する可能性がある。なお、上記硬度は、6mm厚の熱伝導性シリコン組成物の硬化物を二枚重ねた状態で、デュロメータA硬度計を使用して硬度を測定したものである。

[0052] [熱伝導性シリコン組成物の硬化物の熱伝導率]

上記で得られた熱伝導性シリコン組成物の硬化物(熱伝導性シリコンゴム層)の25℃における熱伝導率は、1.0W/m-K以上、より好ましくは1.2W/m-K以上である。熱伝導率が1.0W/m-K未満では、熱伝導特性が不十分である。熱伝導率の上限は特に制限されないが、通常2.0W/m-K未満である。該熱伝導率は、京都電子工業株式会社製のTPA-501を用いて測定できる(以下、同じ)。

[0053] [非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシート]

本発明に用いられる非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートは、上記熱伝導性シリコン組成物の硬化物からなる熱伝導性シリコンゴム層を有するものである。

また、かかる非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートには、強度の向上を目的とし、中間補強層としてガラスクロスやポリイミドを含むことができる。またガラスクロスを中間層とする際には、後述するようにガラスクロスは熱伝導性シリコン樹脂で目止めすることが好ましい。

[0054] [ガラスクロス]

中間補強層に用いるガラスクロスは、厚みが30μm以上50μm以下で、質量が30g/m<sup>2</sup>以下であることが好ましく、さらには厚みが30μm以上45μm以下で、質量が5g/m<sup>2</sup>以上25g/m<sup>2</sup>以下であることがより好ましい。ガラスクロスは熱伝導率が比較的低いので、熱伝導を考えた際には

薄い方が好ましい。しかし、薄くなりすぎると強度が低下してしまい破れやすくなる、または成型性に乏しくなるおそれがある。

[0055] [熱伝導性シリコーン樹脂]

ガラスクロスを目止めする熱伝導性シリコーン樹脂としては、上述した熱伝導性シリコーン組成物の硬化物を用いることができ、該硬化物の25℃における熱伝導率は1.0W/m-K以上であることが好ましい。1.0W/m-K未満だと熱伝導性シリコーン樹脂で目止めされたガラスクロスの熱伝導性が悪くなり、熱伝導性複合シリコーンゴムシート全体の熱伝導性を悪化させてしまう場合がある。

[0056] [熱伝導性シリコーン樹脂で目止めされたガラスクロスの製造方法]

上記で得られた熱伝導性シリコーン組成物（コーティング材）を、ガラスクロスに塗布する。逐次、乾燥炉、加熱炉および巻き取り装置を備えたコンマコーター、ナイフコーター、キスコーター等のコーティング装置を用いて、熱伝導性シリコーン組成物を連続的にガラスクロスに塗布した後、溶剤等を乾燥・蒸散させ、付加反応硬化型の場合は、80～200℃、好ましくは100～150℃程度に、また、過酸化物硬化型の場合は、100～200℃、好ましくは110～180℃程度に、加熱して、熱伝導性シリコーン樹脂で目止めされたガラスクロスを得る。

また、目止め後のガラスクロスの厚みは100μm以下が好ましい、より好ましくは90μm以下である。目止めされたガラスクロスの厚みが100μmを超えると熱伝導性複合シリコーンゴムシート全体の熱伝導性シリコーンゴム層が占める厚みの割合が小さくなってしまうため、熱伝導性複合シリコーンゴムシート全体の熱伝導性を考えたときに不利である。

[0057] [非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートの製造方法]

上記工程により得られた、熱伝導性シリコーン樹脂で目止めされたガラスクロスの片面（表面）に、熱伝導性シリコーン組成物（コーティング材）を塗布する。逐次、乾燥炉、加熱炉および巻き取り装置を備えたコンマコーター、ナイフコーター、キスコーター等のコーティング装置を用いて、連続的

に熱伝導性シリコン樹脂で目止めされたガラスクロスの片面（表面）に塗布した後、溶剤等を乾燥・蒸散させ、付加反応硬化型の場合は、80～200℃、好ましくは100～150℃程度に、また、過酸化物硬化型の場合は、100～200℃、好ましくは110～180℃程度に、加熱して、熱伝導性シリコンゴム層を積層する。さらに同様に、熱伝導性シリコン樹脂で目止めされたガラスクロスのもう片面（裏面）に、熱伝導性シリコン組成物（コーティング材）を上記と同様に塗布、加熱して、熱伝導性シリコンゴム層を積層する。なお、表面と裏面の熱伝導性シリコンゴム層を構成する熱伝導性シリコン組成物の組成は同一である必要はなく異なってもよい。このように、熱伝導性シリコンゴム層は、非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの最外層であることが好ましい。

[0058] [非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの厚み]

本発明の熱伝導性複合シリコンゴムシートにおける非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの総厚みは、50 $\mu$ m以上900 $\mu$ m以下が好ましく、より好ましくは60 $\mu$ m以上700 $\mu$ m以下である。非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの総厚みが薄すぎると非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシート中に含まれる熱伝導性充填材が突出し、シート表面の滑らかさが損なわれてしまい、後述するアクリル系粘着層の積層も困難となる。また、非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの総厚みが厚すぎるとシリコンゴムシートの厚みばらつきが大きくなり、粘着層の均一な塗工が困難となる場合があり、また熱抵抗が大きく上昇してしまい、所望の放熱性能が得られない場合がある。

[0059] [アクリル系粘着層]

本発明に用いられるアクリル系粘着層は、

(X) 官能基として水酸基を有するアクリル系粘着剤：100質量部、

(Y) キレート系硬化剤：0.05～5質量部

を含むアクリル系粘着剤組成物を硬化させてなるものであり、硬化後の厚みが2～40 $\mu$ mであることが好ましい。

[0060] [(X) 官能基として水酸基を有するアクリル系粘着剤]

(X) 成分であるアクリル系粘着剤は、官能基として水酸基を特定量有するものであり、ラジカル重合性不飽和モノマーを、重合開始剤を用いて従来公知の重合方法、例えば、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法等によって重合することにより得ることができる。

ここで、ラジカル重合性不飽和モノマーとしては、水酸基含有モノマーを特定量含む必要があり、該水酸基含有モノマーと、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含むモノマー混合物であることが好ましい。

[0061] かかる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2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル等が挙げられる。水酸基含有モノマーは、1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

また、水酸基含有モノマーの含有量は、アクリル系粘着剤全構成モノマー中5~50モル%であり、好ましくは10~30モル%である。水酸基含有モノマーが5モル%未満である場合、後述するキレート系硬化剤を使用しても、非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートと良好な密着を得ることができない。水酸基含有モノマーが50モル%を超える量である場合、得られるアクリル系粘着層のリワーク性が低下してしまう。

[0062] (メタ)アクリル酸アルキルエステルは、アルキル基の炭素原子数が1~14の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。かかる(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)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル等の直鎖または分岐脂肪族アルコールのアクリル酸エステルおよび対応するメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、

アルキル基の炭素原子数が1～10のものが好ましく、炭素原子数1～8のものがより好ましい。

(メタ) アクリル酸アルキルエステルの含有量は、アクリル系粘着剤全構成モノマー中50～95モル%が好ましく、さらに好ましくは70～90モル%である。

[0063] また、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、水酸基含有モノマー以外のモノマーを必要に応じて選択することができる。具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸等のカルボキシル基含有モノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマー、N-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド、N-アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド、メチロール化アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミドモノマー、燐酸基含有ビニルモノマーや酢酸ビニル、スチレン、ブタジエン等のビニルモノマー等が挙げられる。これらモノマーを用いる場合、その含有量は特に限定されないが、アクリル系粘着剤全構成モノマー中5～45モル%の範囲が好ましい。

[0064] アクリル系粘着剤は、種々の重合開始剤を用い、その量、重合温度等の重合諸条件を適時調整することにより得ることができる。重合開始剤は、過酸化化物やアゾ系化合物を使用することが一般的である。過酸化化物としては、例えば、ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ヒドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類等が好ましい。

[0065] またアクリル系粘着剤は、そのガラス転移温度が-70℃以上0℃以下であることが好ましく、-60℃以上-30℃以下がより好ましい。ガラス転移温度が、-70℃以上0℃以下の範囲にあることで得られるアクリル系粘着層と非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートとの密着が得られやすくなる。

[0066] またアクリル系粘着剤は、その重量平均分子量が20万～80万であるこ

とが好ましく、30万～60万がより好ましい。重量平均分子量が20万～80万の範囲にあることで、アクリル系粘着層の凝集力を適切にしやすくなるために所望の密着性を得やすくなる。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる、標準のポリスチレン換算の値である（以下、同じ）。

[0067] [(Y) キレート系硬化剤]

(Y) 成分であるキレート系硬化剤は、公知のキレート系硬化剤を用いることができ、前記アクリル系粘着剤に配合して加熱・硬化することで得られるアクリル系粘着層に凝集力を付与でき、基材となる非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートと良好な密着が発現する。

公知のキレート系硬化剤としては、チタンキレート硬化剤、アルミキレート硬化剤、ジルコニウムキレート硬化剤などが挙げられる。これら硬化剤は、それぞれ単独で使用しても、組み合わせて使用してもよいが、この中でもアルミキレート硬化剤が非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートと良好な密着を得る上で好ましい。

また、キレート系硬化剤の配位子としては、アセト酢酸エチル、エチルアセトン、アセチルアセトン等が公知であり、アルミキレート硬化剤を例にすると、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムアルキルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）等が挙げられる。このなかでも前記（X）成分に配合して塗工液とした際の保存性の観点から、アセチルアセトン配位子を有するものが好ましい。

[0068] またキレート系硬化剤の合計添加量は、アクリル系粘着剤100質量部に対して0.05～5質量部であり、0.5～3質量部であることが好ましい。添加量が0.05質量部未満であるときは、得られるアクリル系粘着層の凝集力が得られにくく、非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートと良好な密着を得ることができない。さらに実機に対するリワーク性も低下す

る。一方、5質量部を超えると、被着体に対する濡れ性が低下し、所望の粘着力を得ることができない。またアクリル系粘着層から経時でキレート系硬化剤が溶出する可能性がある。

[0069] また、アクリル系粘着剤組成物には、前述した(X)官能基として水酸基を特定量有するアクリル系粘着剤と、(Y)キレート系硬化剤に加えて、さらに必要に応じて(Z)粘着付与樹脂を用いることもできる。

[0070] [(Z)粘着付与樹脂]

(Z)成分である粘着付与樹脂としては、各種の粘着付与樹脂を特に制限なく使用できる。例えば、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、C5系石油樹脂、C9系石油樹脂、クマロン樹脂等が挙げられる。これらの粘着付与樹脂は、1種単独で使用しても、また2種以上組み合わせて使用してもよい。

またその添加量は、アクリル系粘着剤100質量部に対して5質量部以下であることが好ましい。5質量部を超えると、被着体に対する濡れ性が著しく低下し、所望の粘着力を得ることができないおそれがある。なお、配合する場合、0.05質量部以上とすることが好ましい。

[0071] [アクリル系粘着剤組成物の調製方法]

アクリル系粘着剤組成物は、前記(X)官能基として水酸基を有するアクリル系粘着剤、(Y)キレート系硬化剤、および必要により(Z)粘着付与樹脂を一括でミキサー等に仕込み、混合することで調製できる。

また、アクリル系粘着剤組成物は、必要に応じてキシレン、トルエン等の溶剤で希釈した塗工液とすることができる。塗工液の粘度としては、200~1,000 mPa・sであることが好ましい。粘度が200 mPa・sより小さいときは、塗工液が液だれしてしまい、得られるアクリル系粘着層の厚みにばらつきが生じやすい。一方、粘度が1,000 mPa・sを超える際は、塗工液にボイドが含まれやすくなり、アクリル系粘着層を形成した際に、熱抵抗の上昇や外観不良が生じる。

[0072] [アクリル系粘着剤組成物の硬化条件]

得られたアクリル系粘着剤組成物またはその塗工液の硬化条件としては、 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80\sim 140^{\circ}\text{C}$ 程度にて、 $1\sim 20$ 分間、好ましくは $2\sim 10$ 分間とすることができる。

[0073] [アクリル系粘着層の厚さ]

ここで、熱伝導性複合シリコーンゴムシートにおけるアクリル系粘着層の厚さは、 $2\sim 40\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $5\sim 15\ \mu\text{m}$ である。厚さが $2\ \mu\text{m}$ 未満では、実機に対して所望の粘着力を得ることができない場合がある。厚さが $40\ \mu\text{m}$ を超えると、熱伝導性複合シリコーンゴムシートの熱抵抗が大きく上昇してしまう場合がある。また、粘着力が過剰になることで、リワーク性が低下する場合がある。

[0074] [熱伝導性複合シリコーンゴムシートの製造方法]

上記工程により得られたアクリル系粘着剤組成物の塗工液を、上記非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートの片面に塗布する。逐次、乾燥炉、加熱炉および巻き取り装置を備えたコンマコーター、ナイフコーター、キスコーター等のコーティング装置を用いて、連続的に非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシート、好適には熱伝導性シリコーンゴム層上に塗布した後、溶剤等を乾燥・蒸散させ、 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱し、硬化させて、片面にアクリル系粘着層を有する熱伝導性複合シリコーンゴムシートを得る。このように、本発明の熱伝導性複合シリコーンゴムシートは、上記非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートの片面に、上記アクリル系粘着剤組成物を直接塗布・加熱硬化するという簡易な製造プロセスにより得ることができる。

なお、本発明の熱伝導性複合シリコーンゴムシートは、該シートのアクリル系粘着層がPETセパレータ等の保護シートで被覆されており、またロール状に巻かれていることが好ましい。

[0075] [熱伝導性複合シリコーンゴムシートにおけるアクリル系粘着層の粘着力の測定]

JIS C 2107に準拠し、上記で得られたアクリル系粘着層を有す

る熱伝導性複合シリコーンゴムシートを幅25mmとし、このアクリル系粘着層面を、厚さ10mmのSUS板に対して2kgローラーで5往復して貼り付けた。これを25℃/30分間放置した後に、定速引張り試験機にて引張り速度300mm/分で200mm引きはがした際の応力を観測し、粘着力とした。この粘着力は、0.05~1.0(N/25mm)であることが好ましく、より好ましくは0.1~0.5(N/25mm)である。粘着力が0.05N/25mm未満では粘着力が不足し、所望の実装位置に熱伝導性複合シリコーンゴムシートを貼り付けることが困難になる場合がある。一方、1.0N/25mmを超えると、実機でのリワーク性が低下してしまい、アクリル系粘着層を引きはがした際の粘着層成分の残留が懸念される。

### 実施例

[0076] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0077] [非粘着性・高硬度熱伝導性シリコーンゴムシートの調製]

下記実施例および比較例に用いられている成分を下記に示す。

(a) 成分：平均重合度8,000のジメチルビニルシロキシ基で両末端が封止されたジメチルポリシロキサン

(b) 成分：2-メチルベンゾイルパーオキシサイド

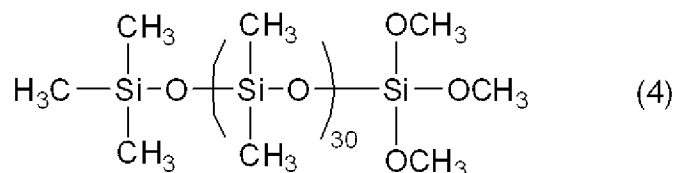
(c) 成分：

(c-1) 平均粒径が1μmの不定形酸化アルミニウム

(c-2) 平均粒径が10μmの球状酸化アルミニウム

(d) 成分：下記式(4)で示される片末端がトリメトキシシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサン

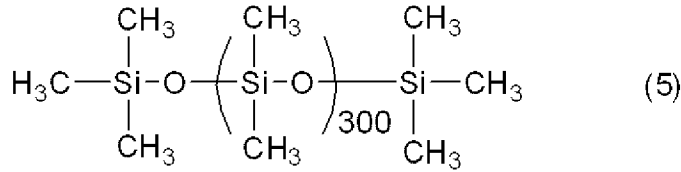
[化3]



(e) 成分：可塑剤として、下記式(5)で示されるジメチルポリシロキサ

ン

[化4]



[0078] (ガラスクロス)

厚みが40 μmで、質量が25 g/m<sup>2</sup>のガラスクロス

[0079] 上記(a)成分、(b)成分、(c-1)成分、(c-2)成分、(d)成分、(e)成分をバンバリーミキサーに投入し、20分混練りすることで熱伝導性シリコン組成物を得た。この熱伝導性シリコン組成物の20質量%に当たるトルエンを添加し、プラネタリーミキサーを用いて混練りし、コーティング材を得た。

[0080] 得られたコーティング材を、コンマコーターを用いてガラスクロス上に塗工を行った。用いたコンマコーターは、幅が1,300mmで有効オープン長が15mである。15mのオープンは5mずつ3つのゾーンに区切られ、ゾーンごとで温度を調整できるようになっており、コンマ部に近い側から80℃、150℃、180℃とし、塗工速度は2m/分とした。ガラスクロスに連続的にコーティング材を塗工し、巻き取ることで、熱伝導性シリコン樹脂(熱伝導性シリコン組成物の硬化物)で目止めされたガラスクロスを得た。目止めされたガラスクロスの厚みは80 μmであった。

[0081] 上記目止めされたガラスクロス上に、上記と同様のコーティング材を、ガラスクロスへの目止めで用いたコンマコーターを用い、塗工条件も同様にして塗工を行った。片面に塗工し巻き取り後、裏面にも同様に塗工し巻き取ることで、目止めされたガラスクロスの両面に熱伝導性シリコンゴム層を有する総厚200 μmの非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートを得た。

[0082] [熱伝導性複合シリコンゴムシートの調製]

下記実施例および比較例に用いられている成分を下記に示す。

(X) 成分：官能基として水酸基を有するアクリル系粘着剤

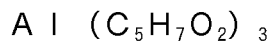
(X-1) アクリル酸ブチル (A)、アクリル酸メチル (B)、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル (C) を主モノマーとし、その重量平均分子量が50万であり、各モノマーの構成比が(A) : (B) : (C) = 40 : 40 : 20であり、ガラス転移温度が-50℃であるアクリル系粘着剤

(X-2) アクリル酸ブチル (A)、アクリル酸メチル (B)、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル (C) を主モノマーとし、その重量平均分子量が50万であり、各モノマーの構成比が(A) : (B) : (C) = 50 : 48 : 2であり、ガラス転移温度が-50℃であるアクリル系粘着剤

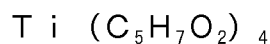
(X-3) アクリル酸ブチル (A)、アクリル酸メチル (B)、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル (C) を主モノマーとし、その重量平均分子量が50万であり、各モノマーの構成比が(A) : (B) : (C) = 20 : 10 : 70であり、ガラス転移温度が-50℃であるアクリル系粘着剤

[0083] (Y) 成分：キレート系硬化剤

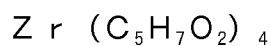
(Y-1) アルミキレート硬化剤：アルミニウムトリス (アセチルアセトネート)



(Y-2) チタンキレート硬化剤：チタニウムテトラ (アセチルアセトネート)



(Y-3) ジルコニアキレート硬化剤：ジルコニウムテトラ (アセチルアセトネート)



[0084] (Z) 成分：粘着付与樹脂

(Z-1) ロジン系粘着付与樹脂 (荒川化学工業株式会社製、KE-311)

[0085] 品川ミキサーに、上記 (X) 成分、(Y) 成分、(Z) 成分とキシレンを適宜仕込み、500Hz / 15分間攪拌することで、粘度が700mPa・

sであるアクリル系粘着剤組成物の塗工液を調製した。この塗工液を前述のコンマコーターを用いて、上記で別途調製した非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの片面に塗工を行った。乾燥ゾーンは、コンマ部に近い側から80℃、120℃、140℃とし、塗工速度は8m/分とした。非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートに連続的に上記アクリル系粘着剤組成物の塗工液を塗工し、加熱乾燥することで得られたアクリル系粘着層を、剥離シリコン処理PETフィルムでラミネート後に巻き取ることで、熱伝導性複合シリコンゴムシートを得た。また、コンマコーターのヘッド部のギャップを調整することで、アクリル系粘着層の厚みを所望の厚みに調整することも可能であった。

[0086] [評価方法]

・熱伝導性シリコンゴムの硬度：

熱伝導性シリコン組成物を140℃/10分の硬化条件にて6mm厚のシート状に硬化させて熱伝導性シリコンゴムを得、2枚重ねてデュロメータA硬度計を用いて測定した。

[0087] ・熱伝導性シリコンゴムの熱伝導率：

熱伝導性シリコン組成物を140℃/10分の硬化条件にて6mm厚のシート状に硬化させて熱伝導性シリコンゴムを得、該熱伝導性シリコンゴムの熱伝導率を京都電子工業株式会社製のTPA-501を用いて測定した。

[0088] ・熱伝導性複合シリコンゴムシートにおけるアクリル系粘着層の厚み：

マイクロゲージを使用してアクリル系粘着層を含む熱伝導性複合シリコンゴムシートの厚みを計測し、そこから非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの厚みを差し引いた値を算出し、この値をアクリル系粘着層の厚みとした。

[0089] ・熱伝導性複合シリコンゴムシートにおけるアクリル系粘着層の粘着力：

JIS C 2107に準拠し、SUS板に対して、25mm幅の上記熱伝導性複合シリコンゴムシートの粘着層側を貼り付けて25℃/30分間

放置した後に180°ピール試験を行い、剥離力を計測し、アクリル系粘着層の粘着力とした。また、熱伝導性複合シリコンゴムシートの粘着層側に保護フィルムを貼り付けた状態で、60℃/2ヶ月エージング後に再度上記測定を行い、アクリル系粘着層の経時安定性を評価した。

[0090] ・熱伝導性複合シリコンゴムシートのリワーク性：

上記ピール試験の際に、SUS板に対しての直径1mm以上のアクリル系粘着層の残留物がない場合に、リワーク性良好(○)であるとした。なお、直径1mm以上のアクリル系粘着層の残留物がある場合には、リワーク性不可(×)として、粘着力の値も測定不可とした。

[0091] [表1]

成分(質量部)		実施例					
		1	2	3	4	5	6
(a)		100	100	100	100	100	100
(b)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(c)	(c-1)	560	560	560	560	560	560
	(c-2)	1,680	1,680	1,680	1,680	1,680	1,680
(c)の合計		2,240	2,240	2,240	2,240	2,240	2,240
(d)		40	40	40	40	40	40
(e)		15	15	15	15	15	15
(X-1)		100	100	100	100	100	100
(Y-1)		1.0	—	—	1.0	—	—
(Y-2)		—	1.5	—	—	2.5	—
(Y-3)		—	—	2.0	—	—	3.0
(Z-1)		—	0.1	—	1.0	2.5	2.0
評価結果							
硬度 (デュロメータA)		90	90	90	90	90	90
熱伝導率 (W/m-K)		3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
粘着層の厚み (μm)		10	10	10	10	10	10
リワーク性		○	○	○	○	○	○
初期粘着力 (N/25mm)		0.27	0.37	0.41	0.15	0.20	0.18
60℃/2ヶ月後の粘着力 (N/25mm)		0.26	0.33	0.36	0.14	0.18	0.15

[0092]

[表2]

成分(質量部)		比較例					
		1	2	3	4	5	6
(a)		100	100	100	100	100	100
(b)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(c)	(c-1)	560	560	560	560	560	560
	(c-2)	1,680	1,680	1,680	1,680	1,680	1,680
(c)の合計		2,240	2,240	2,240	2,240	2,240	2,240
(d)		40	40	40	40	40	40
(e)		15	15	15	15	15	15
(X-1)		100	100	—	—	100	100
(X-2)		—	—	100	—	—	—
(X-3)		—	—	—	100	—	—
(Y-1)		0.01	8.0	2.0	3.5	—	—
(Y-2)		—	—	—	—	0.01	—
(Y-3)		—	—	—	—	0.01	7.0
(Z-1)		—	—	—	—	0.5	1.0
評価結果							
硬度 (デュロメータA)		90	90	90	90	90	90
熱伝導率 (W/m-K)		3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
粘着層の厚み ( $\mu\text{m}$ )		10	10	10	10	10	10
リワーク性		×	○	×	×	×	○
初期粘着力 (N/25mm)		ND	0.02	ND	ND	ND	0.03
60°C/2ヶ月後の粘着力 (N/25mm)		ND	0.02	ND	ND	ND	0.03

[0093] 上記の結果から明らかなように、実施例1～6では、アクリル系粘着層となり得るアクリル系粘着剤組成物において、水酸基含有モノマーの構成比が5～50モル%であるアクリル系粘着剤を使用し、各種キレート系硬化剤の添加量がアクリル系粘着剤100質量部に対して0.05～5質量部とし、さらに好ましくは添加剤として粘着付与樹脂を併用した場合には、その添加量をアクリル系粘着剤100質量部に対して0.05～5質量部とし、さらにアクリル系粘着層の厚みを2～40 $\mu\text{m}$ としたため、顕著な熱抵抗の上昇がなく、リワーク性にも優れ、粘着力の経時変化のないアクリル系粘着層を有する熱伝導性複合シリコンゴムシートを得ることができた。

[0094] 一方、比較例 1、5 では、アクリル系粘着層となり得るアクリル系粘着剤組成物において、キレート系硬化剤の添加量がアクリル系粘着剤 100 質量部に対して 0.05 質量部よりも小さいため、アクリル系粘着層に十分な凝集力を付与できずに、リワーク性が低下した。比較例 2、6 では、アクリル系粘着層となり得るアクリル系粘着剤組成物において、キレート系硬化剤の添加量がアクリル系粘着剤 100 質量部に対して 5 質量部よりも大きいために、アクリル系粘着層が硬くなりすぎて所望の粘着力を得ることができなかった。比較例 3 では、アクリル系粘着層となり得るアクリル系粘着剤組成物において、水酸基含有モノマーの構成比が 5 モル%よりも小さいアクリル系粘着剤を用いているために、キレート系硬化剤を使用しても非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートに対する密着が得られずに、さらにリワーク性も低下した。比較例 4 では、アクリル系粘着層となり得るアクリル系粘着剤組成物において、水酸基含有モノマーの構成比が 50 モル%よりも大きいアクリル系粘着剤を用いているために、キレート系硬化剤を使用してもアクリル系粘着層の凝集力を上げることができずに、リワーク性が低下した。

## 請求の範囲

- [請求項1] 熱伝導性充填材を含有する熱伝導性シリコン組成物の硬化物であり、該硬化物のデュロメータA硬度が60～96である熱伝導性シリコンゴム層を有する非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの片面に、水酸基含有モノマーを全構成モノマー中5～50モル%含むモノマー混合物の重合体からなるアクリル系粘着剤およびキレート系硬化剤を前記アクリル系粘着剤100質量部に対して0.05～5質量部含むアクリル系粘着剤組成物の硬化物であるアクリル系粘着層を積層してなる熱伝導性複合シリコンゴムシート。
- [請求項2] 前記アクリル系粘着剤組成物が、さらに粘着付与樹脂をアクリル系粘着剤100質量部に対して0.05～5質量部含むものである請求項1記載の熱伝導性複合シリコンゴムシート。
- [請求項3] 前記アクリル系粘着層の厚みが、2～40 $\mu$ mである請求項1または2記載の熱伝導性複合シリコンゴムシート。
- [請求項4] 水酸基含有モノマーが、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチルおよび2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルから選ばれるものである請求項1～3のいずれか1項に記載の熱伝導性複合シリコンゴムシート。
- [請求項5] モノマー混合物が、水酸基含有モノマーと、水酸基を含まない(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含むものである請求項1～4のいずれか1項に記載の熱伝導性複合シリコンゴムシート。
- [請求項6] 前記キレート系硬化剤が、アルミキレート硬化剤である請求項1～5のいずれか1項に記載の熱伝導性複合シリコンゴムシート。
- [請求項7] 非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートが、中間補強層としてガラスクロスを含むものである請求項1～6のいずれか1項に記載の熱伝導性複合シリコンゴムシート。
- [請求項8] ガラスクロスが、熱伝導性シリコン樹脂で目止めされたものであ

る請求項7記載の熱伝導性複合シリコンゴムシート。

[請求項9] J I S C 2 1 0 7 に準拠し、熱伝導性複合シリコンゴムシートのアクリル系粘着層をS U S板に貼り付け、2 5℃/3 0分間放置した後の、引張り速度3 0 0 m m / 分で引きはがしを行った場合の剥離力が、0 . 0 5 ~ 1 . 0 ( N / 2 5 m m ) である請求項1 ~ 8 のいずれか1 項に記載の熱伝導性複合シリコンゴムシート。

[請求項10] 前記熱伝導性シリコンゴム層の熱伝導率が、1 . 0 W / m - K 以上である請求項1 ~ 9 のいずれか1 項に記載の熱伝導性複合シリコンゴムシート。

[請求項11] 前記アクリル系粘着層表面が保護シートで被覆されており、熱伝導性複合シリコンゴムシートがロール状に巻かれている請求項1 ~ 1 0 のいずれか1 項に記載の熱伝導性複合シリコンゴムシート。

[請求項12] 前記非粘着性・高硬度熱伝導性シリコンゴムシートの片面に、アクリル系粘着剤とキレート系硬化剤を含むアクリル系粘着剤組成物を直接塗布・加熱硬化することで成型する請求項1 ~ 1 1 のいずれか1 項に記載の熱伝導性複合シリコンゴムシートの製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/036461

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C09J7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)i, H01L23/36(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)

Int.Cl. C09J1/00-201/10, B32B27/00-27/42, C08J5/18, H01L23/36

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-193598 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 09 October 2014, claims, paragraph [0026], examples 1-6 & CN 104015433 A & KR 10-2014-0108133 A & TW 201437016 A	1-12
A	JP 11-307697 A (POLYMATECH CO., LTD.) 05 November 1999, claims, paragraphs [0014], [0019], examples 2-5 (Family: none)	1-12

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

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

Date of the actual completion of the international search 25 December 2017	Date of mailing of the international search report 16 January 2018
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036461

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-057283 A (CHOI, B. Y.) 03 March 2005, claims, paragraphs [0031], [0033], fig. 1 & KR 10-0541387 B1 & CN 1582104 A & TW 200508283 A	1-12
A	JP 2001-348542 A (MOCHIDA CORPORATION) 18 December 2001, claims, paragraph [0012], examples 1, 2, fig. 1 & US 2002/0011660 A1, claims, paragraph [0021], examples 1, 2, fig. 1 & TW 256711 B	1-12
A	JP 2013-194085 A (FUJI POLYMER INDUSTRIES CO., LTD.) 30 September 2013, claims, paragraphs [0049], [0050], examples 1, 2, fig. 1 (Family: none)	1-12
A	JP 63-130686 A (SOKEN KAGAKU KK) 02 June 1988, claims, page 1, right column, lines 9-12, page 2, lower right column, lines 2-16, page 3, upper left column, lines 14-18, examples 1-3 (Family: none)	1-12
A	US 3886126 A (MCKENNA JR, L. W.) 27 May 1975, claims, examples 5-11 & GB 1448937 A & DE 2416991 A & FR 2224535 A & BE 813425 A & NL 7404665 A & AU 6762774 A & CA 1126893 A & IT 1006390 B	1-12
A	JP 2012-106409 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 07 June 2012, claims, paragraphs [0025], [0028], fig. 1 & CN 102464888 A & KR 10-2012-0053467 A & TW 201233540 A	1-12

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C09J7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C09J1/00-201/10, B32B27/00-27/42, C08J5/18, H01L23/36</p>												
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2017年											
日本国実用新案登録公報	1996-2017年											
日本国登録実用新案公報	1994-2017年											
<p>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)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 2014-193598 A (信越化学工業株式会社) 2014.10.09, 特許請求の範囲、【0026】、実施例 1-6 &amp; CN 104015433 A &amp; KR 10-2014-0108133 A &amp; TW 201437016 A</td> <td style="text-align:center;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 11-307697 A (ポリマテック株式会社) 1999.11.05, 特許請求の範囲、【0014】【0019】、実施例 2-5 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-12</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2014-193598 A (信越化学工業株式会社) 2014.10.09, 特許請求の範囲、【0026】、実施例 1-6 & CN 104015433 A & KR 10-2014-0108133 A & TW 201437016 A	1-12	A	JP 11-307697 A (ポリマテック株式会社) 1999.11.05, 特許請求の範囲、【0014】【0019】、実施例 2-5 (ファミリーなし)	1-12
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
A	JP 2014-193598 A (信越化学工業株式会社) 2014.10.09, 特許請求の範囲、【0026】、実施例 1-6 & CN 104015433 A & KR 10-2014-0108133 A & TW 201437016 A	1-12										
A	JP 11-307697 A (ポリマテック株式会社) 1999.11.05, 特許請求の範囲、【0014】【0019】、実施例 2-5 (ファミリーなし)	1-12										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">25.12.2017</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">16.01.2018</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;"> <p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">澤村 茂実</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p> </td> <td style="width:10%; text-align:center;">4Z</td> <td style="width:30%; text-align:center;">9158</td> </tr> </table>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">澤村 茂実</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>	4Z	9158						
<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">澤村 茂実</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>	4Z	9158										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-057283 A (チョイ, ビョンーヨン) 2005.03.03, 特許請求の範囲、【0031】【0033】、図1 & KR 10-0541387 B1 & CN 1582104 A & TW 200508283 A	1-12
A	JP 2001-348542 A (持田商工株式会社) 2001.12.18, 特許請求の範囲、【0012】、実施例1-2、図1 & US 2002/0011660 A1 Claims、[0021]、Examples 1-2、FIG.1 & TW 256711 B	1-12
A	JP 2013-194085 A (富士高分子工業株式会社) 2013.09.30, 特許請求の範囲、【0049】 - 【0050】、実施例1-2、図1 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 63-130686 A (綜研化学株式会社) 1988.06.02, 特許請求の範囲、第1頁右欄第9-12行、第2頁右下欄 第2-16行、第3頁左上欄第14-18行、実施例1-3 (ファミリーなし)	1-12
A	US 3886126 A (MCKENNA JR, Lawrence W) 1975.05.27, Claims、EXAMPLES 5-11 & GB 1448937 A & DE 2416991 A & FR 2224535 A & BE 813425 A & NL 7404665 A & AU 6762774 A & CA 1126893 A & IT 1006390 B	1-12
A	JP 2012-106409 A (信越化学工業株式会社) 2012.06.07, 特許請求の範囲、【0025】【0028】、図1 & CN 102464888 A & KR 10-2012-0053467 A & TW 201233540 A	1-12