

(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
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/069178 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/00 (2006.01) C09J 133/00 (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01) C09J 133/14 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077273
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 7 日(07.10.2013)
- (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 2012-239442 2012 年 10 月 30 日(30.10.2012) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中山 純一(NAKAYAMA, Junichi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 藤川 憲一(FUJIKAWA, Kenichi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 山口 美穂(YAMAGUCHI, Miho); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 東城 翠(TOJO, Midori); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 4 丁目 5 番 3 6 号 セントラル新大阪ビル 3 F いくみ特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

[続葉有]

(54) Title: THERMALLY CONDUCTIVE ADHESIVE SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 熱伝導性粘着シートおよびその製造方法

図 1

図 1 (a)

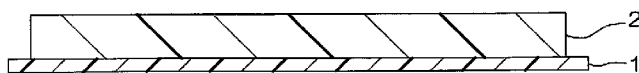


図 1 (b)

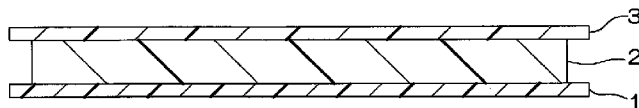
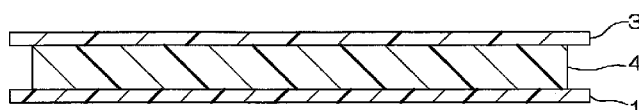


図 1 (c)



(57) Abstract: This thermally conductive adhesive sheet is provided with an acrylic adhesive layer. The acrylic adhesive layer contains three or more kinds of thermally conductive particles which have different average particle diameters, and the porosity when the three or more kinds of thermally conductive particles are mixed is 72% or less. The content ratio of the three or more kinds of thermally conductive particles relative to the acrylic adhesive layer is from 55% by volume to 75% by volume (inclusive).

(57) 要約: 熱伝導性粘着シートは、アクリル系粘着剤層を備える。アクリル系粘着剤層は、平均粒子径が異なる 3 種以上の熱伝導性粒子を含有し、3 種以上の熱伝導性粒子を混合したときの空間率が、72%以下であり、アクリル系粘着剤層に対する 3 種以上の熱伝導性粒子の含有割合が、55 体積%以上 75 体積%以下である。

WO 2014/069178 A1



(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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：熱伝導性粘着シートおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性粘着シートおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、熱伝導性シートにおいて、アクリル系粘着剤中に熱伝導性粒子を含有させることにより、ベースとなる粘着剤に比べて熱伝導性を向上させることが知られている。

[0003] 例えば、アクリル共重合体と、平均粒径が $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の金属酸化物の粒子と、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の水和金属化合物の粒子を含有する熱伝導性粘着シートが提案されている（下記特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-27039号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1に記載の熱伝導性粘着シートでは、異なる2種の平均粒子径の熱伝導性粒子（金属酸化物粒子および水和金属化合物粒子）を配合することにより、熱伝導性粒子を粘着シート内に密に充填し、熱伝導性を高めている。

[0006] しかしながら、単に2種の平均粒子径の熱伝導性粒子を配合するのみでは、十分に密に充填することができず、さらなる熱伝導性の向上が望まれている。

[0007] また、熱伝導性粒子が密に充填されることにより、熱伝導性粒子が粘着シート内で接触または干渉し、過度に粘着シートの硬度が高くなる場合がある。そうすると、適度な柔らかさが求められる粘着シートとして不具合が生じる。

[0008] そこで、本発明の目的は、熱伝導性に優れ、良好な硬度（適度な柔らかさ）を備える熱伝導性粘着シートおよびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の熱伝導性粘着シートは、アクリル系粘着剤層を備え、前記アクリル系粘着剤層は、平均粒子径が異なる3種以上の熱伝導性粒子を含有し、前記3種以上の熱伝導性粒子を混合したときの空間率が、72%以下であり、前記アクリル系粘着剤層に対する前記3種以上の熱伝導性粒子の含有割合が、55体積%以上75体積%以下であることを特徴としている。

[0010] また、本発明の熱伝導性粘着シートは、前記3種以上の熱伝導性粒子のうち少なくとも1種の熱伝導性粒子は、金属酸化物または金属窒化物からなり、それ以外の熱伝導性粒子は、金属水酸化物からなることが好適である。

[0011] 本発明の熱伝導性粘着シートは、前記金属酸化物または金属窒化物からなる熱伝導性粒子の含有割合が、前記アクリル系粘着剤層に対して、5体積%以上25体積%以下であることが好適である。

[0012] 本発明の熱伝導性粘着シートは、前記3種類以上の熱伝導性粒子が、平均粒子径3 μ m未満の第1熱伝導性粒子、平均粒子径3 μ m以上70 μ m未満の第2熱伝導性粒子、および、平均粒子径70 μ m以上の第3熱伝導性粒子を含有することが好適である。

[0013] 本発明の熱伝導性粘着シートは、前記3種類以上の熱伝導性粒子が、平均粒子径3 μ m未満の第1熱伝導性粒子、平均粒子径3 μ m以上70 μ m未満の第2熱伝導性粒子、および、平均粒子径3 μ m以上70 μ m未満で鱗片状である第4熱伝導性粒子を含有することが好適である。

[0014] 本発明の熱伝導性粘着シートでは、前記アクリル系粘着剤層は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、極性基含有モノマーを5質量%以上含有するモノマー成分を重合することにより得られるアクリル系ポリマーを含有することが好適である。

[0015] 本発明の熱伝導性粘着シートでは、前記モノマー成分は、カルボキシル基を有するモノマーを実質的に含まないことが好適である。

- [0016] 本発明の熱伝導性粘着シートでは、前記極性基含有モノマーは、窒素含有モノマーおよび／または水酸基含有モノマーを含有することが好適である。
- [0017] 本発明の熱伝導性粘着シートは、前記熱伝導性粘着シートの硬度が、タイプC硬さ試験において、タイプCデュロメータの加圧面を密着させてから30秒後に測定したときに、80以下であることが好適である。
- [0018] 本発明の熱伝導性粘着シートは、前記熱伝導性粘着シートの厚み方向における熱伝導率が、 $1.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であることが好適である。
- [0019] 本発明の熱伝導性粘着シートでは、前記熱伝導性粘着シートは、UL94難燃性試験において、V-0規格を満たすことが好適である。
- [0020] 本発明の熱伝導性粘着シートの製造方法は、アクリル系粘着剤層を備える熱伝導性粘着シートの製造する方法であって、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするモノマー成分に、平均粒子径が異なる3種以上である熱伝導性粒子を混合して、粘着剤原料を得る工程、および前記粘着剤原料を反応させ、前記アクリル系粘着剤層を得る工程を備え、前記3種以上の熱伝導性粒子を混合したときの空間率が、72%以下であり、前記アクリル系粘着剤層に対する前記3種以上の熱伝導性粒子の含有割合が、55体積%以上75体積%以下であることを特徴している。

発明の効果

- [0021] 本発明の熱伝導性粘着シートによれば、アクリル系粘着剤層を備え、アクリル系粘着剤層は、平均粒子径が異なる3種以上の熱伝導性粒子を含有し、3種以上の熱伝導性粒子を混合したときの空間率が、72%以下であり、アクリル系粘着剤に対する前記3種以上の熱伝導性粒子の含有割合が、55体積%以上75体積%以下である。
- [0022] そのため、本発明の熱伝導性粘着シートは、厚み方向の熱伝導性に優れ、良好な硬度を有する。
- [0023] また、本発明の熱伝導性粘着シートの製造方法によれば、熱伝導性に優れ、良好な硬度を有する熱伝導性粘着シートを簡便に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、熱伝導性粘着シートの作製方法を説明する説明図であって、図1(a)は、ベースフィルムの上に粘着剤原料を塗布する工程を示し、図1(b)は、粘着剤原料の塗膜の上にカバーフィルムを配置する工程を示し、図1(c)は、粘着剤原料を反応させる工程を示す。

発明の実施形態

[0025] 本発明の熱伝導性粘着シートは、モノマー成分および／またはポリマー成分と、熱伝導性粒子とを含有している粘着剤原料からシート状に形成されている。

[0026] モノマー成分としては、例えば、必須成分として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーが挙げられ、任意成分として、極性基含有モノマー、これらのモノマーと共重合可能な共重合可能モノマーが挙げられる。

[0027] (メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとしては、メタクリル酸アルキルエステルモノマーおよび／またはアクリル酸アルキルエステルモノマーであって、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシルなどが挙げられる。

[0028] これらの(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーのうち、特に接着

特性のバランスを取りやすい点から、好ましくは、（メタ）アクリル酸C 2－12アルキルエステル、より好ましくは、（メタ）アクリル酸C 4－9アルキルエステルが挙げられる。

[0029] （メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーは、モノマー成分中に、例えば、60質量%以上、好ましくは、80質量%以上、例えば、99質量%以下の割合で配合される。

[0030] 極性基含有モノマーとしては、例えば、窒素含有モノマー、水酸基含有モノマー、スルホ基含有モノマー、窒素・水酸基併有モノマー、窒素・スルホ基併有モノマー、水酸基・リン酸基併有モノマー、カルボキシル基含有モノマーなどが挙げられる。

[0031] 窒素含有モノマーとしては、例えば、N－（メタ）アクリロイルモルホリン、N－アクリロイルピロリジンなどの環状（メタ）アクリルアミド、例えば、（メタ）アクリルアミド、N－置換（メタ）アクリルアミド（例えば、N－エチル（メタ）アクリルアミド、N－n－ブチル（メタ）アクリルアミドなどのN－アルキル（メタ）アクリルアミド、例えば、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジ（n－ブチル）（メタ）アクリルアミド、N，N－ジ（t－ブチル）（メタ）アクリルアミドなどのN，N－ジアルキル（メタ）アクリルアミド）などの非環状（メタ）アクリルアミド、例えば、N－ビニル－2－ピロリドン（NVP）、N－ビニル－2－ピペリドン、N－ビニル－3－モルホリノン、N－ビニル－2－カプロラクタム、N－ビニル－1，3－オキサジン－2－オン、N－ビニル－3，5－モルホリンジオンなどのN－ビニル環状アミド、例えば、アミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどのアミノ基含有モノマー、例えば、N－シクロヘキシルマレイミド、N－フェニルマレイミドなどのマレイミド骨格含有モノマー、例えば、N－メチルイタコンイミド、N－エチルイタ

コンイミド、N-ブチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミド、N-シクロヘキシルイタコンイミドなどのイタコンイミド系モノマーなどが挙げられる。

[0032] 水酸基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチルメタクリレートなどが挙げられる。

[0033] スルホ基含有モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などが挙げられる。

[0034] 窒素・水酸基併有モノマーとしては、例えば、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド(HEAA)、N-(2-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(1-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシブチル)(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシブチル)(メタ)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシブチル)(メタ)アクリルアミドなどのN-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

[0035] 窒素・スルホ基併有モノマーとしては、例えば、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸などが挙げられる。

[0036] 水酸基・リン酸基併有モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどが挙げられる。

[0037] カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられる。

[0038] これらの極性基含有モノマーのうち、粘着剤層（後述）に高い接着性と保持力を付与するという点から、好ましくは、窒素含有モノマー、水酸基含有モノマー、窒素・水酸基含有モノマーが挙げられ、より好ましくは、N-ビニル-2-ピロリドン、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

[0039] 極性基含有モノマーは、モノマー成分中に、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上、また、例えば、30質量%以下、好ましくは、25質量%以下の割合で配合される。極性基含有モノマーの配合割合が上記範囲内であると、粘着剤層に良好な保持力を付与することができる。

[0040] なお、モノマー成分中に、好ましくは、カルボキシル基含有モノマーは、実質的に含まない。具体的には、カルボキシル基含有モノマーの配合割合は、モノマー成分中に、例えば、5質量%以下、好ましくは、1質量%以下、さらに好ましくは、0.5質量%以下である。カルボキシル基含有モノマーの配合割合が上記範囲内であると、熱伝導性粒子をゲル化することなく分散することができる。

[0041] 共重合可能モノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー、例えば、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸3-メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸メトキシエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールなどのアルコキシ基含有モノマー、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有モノマー、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー、例えば、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、イソブチレンなどの α -オレフィン、例えば、2-イソシアナートエチルアクリレート、2-イソシアナートエチルメタクリレートなどのイソシアネート基含有モノマー、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー

、例えば、アルキルビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー、例えば、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートなどの複素環含有（メタ）アクリル酸エステル、例えば、フルオロアルキル（メタ）アクリレートなどのハロゲン原子含有モノマー、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのアルコキシシリル基含有モノマー、例えば、（メタ）アクリル基含有シリコーンなどのシロキサン骨格含有モノマー、例えば、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどの脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸フェノキシジエチレングリコールなどの芳香族炭化水素基含有（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0042] これらの共重合可能モノマーのうち、好ましくは、アルコキシ基含有モノマー、より好ましくは、アクリル酸2-メトキシエチルが挙げられる。アルコキシ基含有モノマーを配合することで、粘着剤層の被着体に対する密着性を向上させることができ、被着体からの熱を効率よく伝導させることができる。

[0043] 共重合可能モノマーは、モノマー成分中に、例えば、30質量%以下、好ましくは、20質量%以下、また、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上の割合で配合される。

[0044] これらのモノマーは、単独（1種類のみ）で使用することもでき、また、2種以上組み合わせて使用することもできる。

[0045] また、モノマー成分は、粘着剤原料中に、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上、より好ましくは、10質量%以上、また、例えば、90質量%以下、好ましくは、60質量%以下、さらに好ましくは、50質量%以下の割合で配合される。

[0046] ポリマー成分としては、例えば、上記したモノマー成分を反応させて得ら

れる重合体（ポリマー）が挙げられる。詳しくは、ポリマーとしては、特に制限されないが、例えば、アクリルポリマー、より詳しくは、必須成分として、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーが用いられ、任意成分として、極性基含有モノマー、これらのモノマーと共重合可能な共重合可能モノマーが用いられたアクリル重合体などが挙げられる。なお、ポリマーには、上記したモノマーの一部重合物が含まれる。

[0047] これらのポリマーは、単独（１種類のみ）で使用することもでき、また、２種以上組み合わせて使用することもできる。

[0048] ポリマー成分は、粘着剤原料中に、例えば、１質量％以上、好ましくは、５質量％以上、より好ましくは、１０質量％以上、また、例えば、５０質量％以下、好ましくは、４０質量％以下、さらに好ましくは、３０質量％以下の割合で配合される。

[0049] なお、粘着剤原料にモノマー成分およびポリマー成分の両方が配合される場合、モノマー成分及びポリマー成分は、粘着剤原料中に、その総量が、例えば、１質量％以上、好ましくは、５質量％以上、より好ましくは、１０質量％以上、また、例えば、５０質量％以下、好ましくは、４０質量％以下、さらに好ましくは、３０質量％以下の割合となるように、配合される。

[0050] 熱伝導性粒子としては、例えば、水和金属化合物などが挙げられる。

[0051] 水和金属化合物は、分解開始温度が１５０～５００℃の範囲であり、一般式 $M \times O_y \cdot n H_2O$ （ M は金属原子、 x 、 y は金属の原子価によって定まる１以上の整数、 n は含有結晶水の数）で表される化合物または上記化合物を含む複塩である。

[0052] 水和金属化合物としては、例えば、水酸化アルミニウム $[Al_2O_3 \cdot 3H_2O]$ ；または $Al(OH)_3$ 、ペーナイト $[Al_2O_3 \cdot H_2O]$ ；または $AlOOH$ 、水酸化マグネシウム $[MgO \cdot H_2O]$ ；または $Mg(OH)_2$ 、水酸化カルシウム $[CaO \cdot H_2O]$ ；または $Ca(OH)_2$ 、水酸化亜鉛 $[Zn(OH)_2]$ 、珪酸 $[H_4SiO_4]$ ；または H_2SiO_3 ；または $H_2Si_2O_5$ 、水酸化鉄 $[Fe_2O_3 \cdot H_2O]$ または $2FeO(OH)$ 、水酸化銅 $[Cu$

(OH)₂]、水酸化バリウム [BaO · H₂O ; または BaO · 9H₂O]、酸化ジルコニウム水和物 [ZrO · nH₂O]、酸化スズ水和物 [SnO · H₂O]、塩基性炭酸マグネシウム [3MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 3H₂O]、ハイドロタルサイト [6MgO · Al₂O₃ · H₂O]、ドウソナイト [Na₂CO₃ · Al₂O₃ · nH₂O]、硼砂 [Na₂O · B₂O₅ · 5H₂O]、ホウ酸亜鉛 [2ZnO · 3B₂O₅ · 3.5H₂O] などが挙げられる。

[0053] 水和金属化合物は、市販されており、例えば、水酸化アルミニウムとして、商品名「ハイジライトH-100-ME」（平均粒子径75 μm）（昭和電工社製）、商品名「ハイジライトH-10」（平均粒子径55 μm）（昭和電工社製）、商品名「ハイジライトH-32」（平均粒子径8 μm）（昭和電工社製）、商品名「ハイジライトH-31」（平均粒子径18 μm）（昭和電工社製）、商品名「ハイジライトH-42」（平均粒子径1 μm）（昭和電工社製）、商品名「B103ST」（平均粒子径8 μm）（日本軽金属社製）、商品名「BE033T」（平均粒子径3 μm）（日本軽金属社製）など、例えば、水酸化マグネシウムとして、商品名「KISUMA 5A」（平均粒子径1 μm）（協和化学工業社製）などが挙げられる。

[0054] また、熱伝導性粒子としては、上記した水和金属化合物の他に、例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ガリウムなどの金属窒化物、例えば、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化銅、酸化ニッケルなどの金属酸化物、例えば、炭化ケイ素、アンチモン酸ドーブ酸化スズ、炭酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、銅、銀、金、ニッケル、アルミニウム、白金、カーボンブラック、カーボンチューブ（カーボンナノチューブ）、カーボンファイバー、ダイヤモンドなどが挙げられる。

[0055] これらの熱伝導性粒子は、市販されており、例えば、窒化ホウ素として、商品名「HP-40」（水島合金鉄社製）、商品名「PT110」（平均粒子径35 μm）（モメンティブ社製）、商品名「PT620」（モメンティブ社製）など、例えば、酸化アルミニウムとして、商品名「AL-13KT

」(平均粒子径 $97\ \mu\text{m}$) (昭和電工社製)、商品名「AS-50」(昭和電工社製)、商品名「AS-10」(昭和電工社製) など、例えば、アンチモン酸ドープスズとして、商品名「SN-100S」(石原産業社製)、商品名「SN-100P」(石原産業社製)、商品名「SN-100D (水分散品)」(石原産業社製) など、例えば、酸化チタンとして、商品名「TTOシリーズ」(石原産業社製) など、例えば、酸化亜鉛として、商品名「SnO-310」(住友大阪セメント社製)、商品名「SnO-350」(住友大阪セメント社製)、商品名「SnO-410」(住友大阪セメント社製) などが挙げられる。

[0056] これらの熱伝導性粒子のうち、好ましくは、水和金属化合物が挙げられ、より好ましくは、粘着剤層に高い熱伝導性と難燃性とを付与するという理由から、水酸化アルミニウムが挙げられる。また、金属窒化物、金属酸化物も好ましく挙げられ、より好ましくは、窒化ホウ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムが挙げられる。

[0057] なお、熱伝導性粒子の形状は特に限定されず、バルク状、針形状、板形状、鱗片状(層状を含む)であってもよい。バルク形状には、例えば、球形状、直方体形状、破碎状、丸味状、凝集体またはそれらの異形状が含まれる。

[0058] 熱伝導性粒子は、平均粒子径が異なる3種以上の熱伝導性粒子を含有している。具体的には、平均粒子径が異なる3種類以上の熱伝導性粒子を混合したときの空間率が、72%以下であり、好ましくは、70%以下であり、さらに好ましくは、65%以下であり、また、例えば、30%以上、好ましくは、50%以上、さらに好ましくは、55%以上である。

[0059] 空間率が上記範囲内であると、高い熱伝導率を粘着剤層に付与することができる。

[0060] 空間率は、「空間率(%) = $100 - \{ (\text{タップ密度}) / (\text{熱伝導性粒子の真密度}) \} \times 100$ 」により、算出される。なお、タップ密度は、粉体特性評価装置(パウダーテスタ「PT-R」、ホソカワミクロン社製)を用い

て、測定される。

[0061] 熱伝導性粒子の真密度は、例えば、 0.8 g/cm^3 以上、好ましくは、 1.5 g/cm^3 以上であり、また、例えば、 20 g/cm^3 以下、好ましくは、 10 g/cm^3 以下でもある。

[0062] 熱伝導性粒子の真密度は、乾式密度計（ガス置換法）によって求められる。

[0063] 好ましくは、熱伝導性粒子が、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ 未満の第1熱伝導性粒子と、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以上 $70 \mu\text{m}$ 未満の第2熱伝導性粒子と、少なくともさらに平均粒子径が異なる1種の熱伝導性粒子を含有している。

[0064] より好ましくは、熱伝導性粒子が、第1熱伝導性粒子と、第2熱伝導性粒子と、平均粒子径 $70 \mu\text{m}$ 以上の第3熱伝導性粒子とを含有している。または、熱伝導性粒子が、第1熱伝導性粒子と、第2熱伝導性粒子と、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以上 $70 \mu\text{m}$ 未満で鱗片状である第4熱伝導性粒子とを含有している。このような3種類以上の熱伝導性粒子を含有すると、より一層高い熱伝導率を粘着剤層に付与することができる。

[0065] 第1熱伝導性粒子の平均粒子径は、 $3 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは、 $2 \mu\text{m}$ 以下であり、また、例えば、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上である。第1熱伝導性粒子の形状は、上記した形状が挙げられ、好ましくは、バルク状が挙げられる。

[0066] 第2熱伝導性粒子の平均粒子径は、 $3 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $20 \mu\text{m}$ 以上であり、また、例えば、 $70 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは、 $60 \mu\text{m}$ 未満である。第2熱伝導性粒子の形状は、上記した形状が挙げられ、好ましくは、バルク状が挙げられる。

[0067] 第3熱伝導性粒子の平均粒子径は、 $70 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $90 \mu\text{m}$ 以上であり、また、例えば、 $300 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは、 $150 \mu\text{m}$ 未満である。第3熱伝導性粒子の形状は、上記した形状が挙げられ、好ましくは、バルク状が挙げられる。

[0068] 第4熱伝導性粒子は、鱗片状に形成され、その平均粒子径は、 $3 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $20 \mu\text{m}$ 以上であり、また、例えば、 $70 \mu\text{m}$ 未満、好まし

くは、 $50\mu\text{m}$ 未満である。

[0069] 熱伝導性粒子の平均粒子径は、レーザー散乱法における粒度分布測定法によって求められる（具体的には、レーザー散乱式粒度分布計により計測する）粒度分布に基づいて、 $D50$ 値（累積 50% メジアン径）として求められる。

[0070] また、3種以上の熱伝導性粒子において、好ましくは、そのうち少なくとも1種の熱伝導性粒子が、金属酸化物または金属窒化物から形成され、それ以外の熱伝導性粒子が、金属水酸化物から形成されている。

[0071] 具体的には、第1熱伝導性粒子は、好ましくは、金属水酸化物、より好ましくは、水酸化アルミニウムから形成されている。第2熱伝導性粒子は、好ましくは、金属水酸化物、金属酸化物または金属窒化物、より好ましくは、水酸化アルミニウムまたは酸化マグネシウムから形成されている。また、第3熱伝導性粒子は、好ましくは、金属酸化物または金属窒化物、より好ましくは、金属酸化物、さらに好ましくは、酸化アルミニウムから形成されている。また、第4熱伝導性粒子は、金属酸化物または金属窒化物、より好ましくは、金属窒化物、さらに好ましくは、窒化ホウ素から形成されている。

[0072] この場合、金属水酸化物から形成される熱伝導性粒子は、粘着剤原料に対して、例えば、 30 体積%以上、好ましくは、 40 体積%以上であり、また、例えば、 70 体積%以下、好ましくは、 60 体積%以下の割合で配合される。また、金属酸化物または金属窒化物（より好ましくは、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムまたは窒化ホウ素）から形成される熱伝導性粒子の含有割合は、粘着剤原料に対して、例えば、 5 体積%以上、好ましくは、 8 体積%以上であり、また、例えば、 25 体積%以下、好ましくは、 20 体積%以下の配合割合で配合される。

[0073] また、熱伝導性粒子は、3種以上の平均粒子径の熱伝導性粒子を含有していればよく、例えば、4種類の平均粒子径の熱伝導性粒子を含有することもできる。

[0074] 熱伝導性粒子が、4種類の平均粒子径の熱伝導性粒子を含有する場合、例

例えば、第1熱伝導性粒子が、第2熱伝導性粒子、第3熱伝導性粒子、および、第4熱伝導性粒子のいずれにおいても、さらに2種類以上の平均粒子径を備えることができる。具体的には、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 未満の第2熱伝導性粒子が、さらに、例えば、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 未満の第2熱伝導性粒子および平均粒子径 $40\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 未満の第2熱伝導性粒子を備えることができる。

[0075] また、第1熱伝導性粒子が、第2熱伝導性粒子、第3熱伝導性粒子、および、第4熱伝導性粒子は、2種類以上の異なる材料からなる熱伝導性粒子を備えることができる。具体的には、例えば、第2熱伝導性粒子は、2種類の異なる材料からなる熱伝導性粒子を備える。すなわち、熱伝導性粒子は、好ましくは、第1熱伝導性粒子と、異なる材料から形成される2種の第2熱伝導性粒子とを備えている。このような2種類の異なる材料としては、好ましくは、金属水酸化物と金属酸化物との組み合わせが挙げられ、より好ましくは、水酸化マグネシウムと酸化マグネシウムとの組み合わせが挙げられる。

[0076] 熱伝導性粒子全量中における第1熱伝導性粒子の配合割合は、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上、より好ましくは、30質量%以上であり、また、例えば、70質量%以下、好ましくは、55質量%以下、より好ましくは、45質量%以下でもある。

[0077] 熱伝導性粒子全量中における第2熱伝導性粒子の配合割合は、例えば、15質量%以上、好ましくは、25質量%以上、より好ましくは、35質量%以上であり、また、例えば、70質量%以下、好ましくは、60質量%以下、より好ましくは、50質量%以下でもある。なお、第2熱伝導性粒子が異なる2種の材料を備えたり、異なる2種の平均粒子径を備える場合は、その配合割合の合計は、熱伝導性粒子全量中に対して、例えば、30質量%以上、好ましくは、40質量%以上、より好ましくは、50質量%以上であり、また、例えば、80質量%以下、好ましくは、75質量%以下、より好ましくは、70質量%以下でもある。

[0078] 熱伝導性粒子が第3熱伝導性粒子を含む場合、熱伝導性粒子全量中における

る第3熱伝導性粒子の配合割合は、例えば、5質量%以上、好ましくは、10質量%以上、より好ましくは、15質量%以上であり、また、例えば、50質量%以下、好ましくは、40質量%以下、より好ましくは、30質量%以下でもある。

[0079] 熱伝導性粒子が第4熱伝導性粒子を含む場合、熱伝導性粒子全量中における第4熱伝導性粒子の配合割合は、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上、より好ましくは、10質量%以上であり、また、例えば、40質量%以下、好ましくは、30質量%以下、より好ましくは、20質量%以下でもある。

[0080] これらの熱伝導性粒子全量は、粘着剤原料中に、例えば、75質量%以上、好ましくは、80質量%以上であり、例えば、90質量%以下、好ましくは、87質量%以下の割合で配合される。また、熱伝導性粒子全量は、粘着剤原料中に、55体積%以上、好ましくは、60体積%以上であり、75体積%以下、好ましくは、70体積%以下の割合で配合される。

[0081] 熱伝導性粒子の配合割合が上記範囲内であると、高い熱伝導率、良好な硬度および難燃性を粘着剤層に付与することができる。

[0082] 次いで、粘着剤原料の調製方法について説明する。

[0083] 粘着剤原料を調製するには、まず、上記したモノマー成分と、重合開始剤とを含有するモノマー組成物を調製する。

[0084] モノマー組成物を調製するには、上記したモノマー成分に重合開始剤を配合する。

[0085] 重合開始剤としては、例えば、光重合開始剤、熱重合開始剤などが挙げられる。

[0086] 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 α -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤などが挙げられる。

- [0087] ベンゾインエーテル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、アニソールメチルエーテルなどが挙げられる。
- [0088] アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-(*t*-ブチル)ジクロロアセトフェノンなどが挙げられる。
- [0089] α -ケトール系光重合開始剤としては、例えば、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどが挙げられる。
- [0090] 芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤としては、例えば、2-ナフタレンスルホニルクロライドなどが挙げられる。
- [0091] 光活性オキシム系光重合開始剤としては、例えば、1-フェニル-1, 1-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)-オキシムなどが挙げられる。
- [0092] ベンゾイン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインなどが挙げられる。
- [0093] ベンジル系光重合開始剤としては、例えば、ベンジルなどが挙げられる。
- [0094] ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ポリビニルベンゾフェノンなどが挙げられる。
- [0095] チオキサントン系光重合開始剤としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、デシルチオキサントンなどが挙げられる。

- [0096] 熱重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ハイドレートなどのアゾ系重合開始剤、例えば、ジベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルマレエート、t-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素などの過酸化物系重合開始剤、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、例えば、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムとの組み合わせなどのレドックス系重合開始剤などが挙げられる。
- [0097] これらの重合開始剤は、単独(1種類のみ)で使用することもでき、また、2種以上組み合わせて使用することもできる。
- [0098] これらの重合開始剤のうち、重合時間を短くすることができる利点などから、好ましくは、光重合開始剤が挙げられる。
- [0099] 重合開始剤として光重合開始剤を配合する場合には、光重合開始剤は、特に限定されないが、例えば、モノマー成分100質量部に対して、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、0.05質量部以上であり、また、例えば、5質量部以下、好ましくは、3質量部以下の割合で配合される。
- [0100] また、重合開始剤として熱重合開始剤を配合する場合には、熱重合開始剤は、特に限定されず、利用可能な割合で配合される。
- [0101] モノマー組成物では、必要により、モノマー成分の一部を重合させることもできる。
- [0102] モノマー成分の一部を重合させるには、光重合開始剤を配合している場合

には、モノマー成分と光重合開始剤との混合物に紫外線を照射する。紫外線を照射するには、光重合開始剤が励起されるような照射エネルギーで、モノマー組成物の粘度（BH粘度計、No. 5ロータ、10rpm、測定温度30℃）が、例えば、5Pa・s以上（好ましくは、10Pa・s以上）、例えば、30Pa・s以下（好ましくは、20Pa・s以下）になるまで、照射する。

[0103] また、熱重合開始剤を配合している場合には、モノマー成分と熱重合開始剤との混合物を、例えば、熱重合開始剤の分解温度以上、具体的には、20～100℃程度の重合温度で、光重合開始剤を配合している場合と同様に、モノマー組成物の粘度（BH粘度計、No. 5ロータ、10rpm、測定温度30℃）が、例えば、5Pa・s以上（好ましくは、10Pa・s以上）、例えば、30Pa・s以下（好ましくは、20Pa・s以下）になるまで加熱する。

[0104] なお、モノマー成分の一部を重合させてモノマー組成物を調製する場合には、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーと、極性基含有モノマーおよび共重合可能モノマーから選択されるモノマーと、重合開始剤とを配合して、上記したように、モノマーの一部を重合させ、その後、架橋剤を配合することもできる。

[0105] 架橋剤は、エチレン系不飽和炭化水素基を複数有する多官能化合物であって、例えば、ヘキサンジオールジ（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートなどの2官能以上の多官能オ

リゴマーが挙げられる。

[0106] 架橋剤は、単独使用または2種以上併用することができる。

[0107] 架橋剤として、好ましくは、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0108] 架橋剤の含有割合は、モノマー成分100質量部に対して、例えば、0.001質量部以上、好ましくは、0.01質量部以上であり、また、例えば、10質量部以下、好ましくは、1質量部以下でもある。

[0109] 次に、粘着剤原料を調製するには、得られたモノマー組成物に、上記した熱伝導性粒子を配合し、混合する。

[0110] なお、熱伝導性粒子などは、有機溶剤などの溶媒中に分散又は溶解した状態で、モノマー組成物に配合することができる。

[0111] これにより、粘着剤原料が調製される。

[0112] また、粘着剤原料は、熱伝導性粒子が配合されたモノマー組成物において、モノマー成分をすべて重合させることにより熱伝導性粒子を含有するポリマー成分を形成し、その後、そのポリマー成分を有機溶媒などの溶媒に溶解させることにより、ポリマー組成物として調製することもできる。

[0113] なお、モノマー組成物やポリマー組成物には、必要により、分散剤、粘着付与剤、アクリル系オリゴマー、シランカップリング剤、フッ素系界面活性剤、可塑剤、充填材、老化防止剤、着色剤などの添加剤を配合することもできる。

[0114] 熱伝導性粒子を凝集させることなく安定して分散させる観点から、モノマー組成物やポリマー組成物中に、好ましくは、分散剤を配合する。分散剤としては、例えば、リン酸エステル系分散剤が挙げられ、具体的には、ポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルアリル）エーテルまたはポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸モノエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸ジエステル、リン酸トリエステル、これらの誘導体などが挙げられる。

- [0115] 具体的には、第一工業製薬社製の「プライサーフシリーズ」A 2 1 2 E、A 2 0 8 F、A 2 1 0 G、A 2 1 2 C、A 2 1 5 C、東邦化学社製の「フォスファノール」R E 6 1 0、R S 7 1 0、R S 6 1 0などが挙げられる。
- [0116] これらのリン酸エステル系分散剤は、単独または2種以上混合して使用することができる。
- [0117] 粘着剤原料中における分散剤の配合割合は、例えば、0.01質量%以上、好ましくは、0.1質量%以上であり、また、例えば、10質量%以下、好ましくは、5質量%以下でもある。
- [0118] 得られた粘着剤原料の粘度（BM粘度計、No. 4ロータ、12rpm、測定温度23℃）は、例えば、50Pa・s以下、好ましくは、40Pa・s以下、より好ましくは、35Pa・s以下であり、また、例えば、5Pa・s以上、より好ましくは、10Pa・s以上でもある。
- [0119] なお、粘着剤原料には、気泡を含有させることもできる。気泡を含有した粘着剤原料を用いて、熱伝導性粘着シートを作製することにより、熱伝導性粘着シートを発泡体とすることができる。
- [0120] 粘着剤原料に気泡を含有させるには、例えば、中央部に貫通孔を持った円盤上に多数の歯を有するステータ（固定歯）と、ステータに対向し、円盤上に多数の歯を有するロータ（回転歯）とを備えた攪拌装置を用いて、ステータの歯とロータの歯との間に粘着剤原料を導入し、ロータを高速回転させながら、ステータの貫通孔を通して気泡を形成させるための気体を、粘着剤原料中に導入する。
- [0121] 粘着剤原料に導入される気体としては、特に限定されず、例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴンなどの不活性ガス、例えば、空気などが挙げられる。
- [0122] 粘着剤原料に導入される気体としては、粘着剤原料の反応を阻害しにくいことから、好ましくは、不活性ガス、より好ましくは、窒素が挙げられる。
- [0123] 気泡は、例えば、粘着剤原料の全体積に対して、例えば、5体積%以上、好ましくは、10体積%以上、より好ましくは、12体積%以上であり、また、例えば、50体積%以下、好ましくは、40体積%以下、より好ましく

は、35体積%以下の割合で導入される。

[0124] 図1は、熱伝導性粘着シートの作製方法を説明する説明図である。

[0125] 次いで、熱伝導性粘着シートの作製方法について説明する。

[0126] 熱伝導性粘着シートを作製するには、まず、図1(a)に示すように、基材としてのベースフィルム1の剥離処理が施された面に粘着剤原料2を塗布する。

[0127] ベースフィルム1としては、例えば、ポリエステルフィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルムなど）、例えば、フッ素系ポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロフルオロエチレンーフッ化ビニリデン共重合体など）からなるフッ素系フィルム、例えば、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）からなるオレフィン系樹脂フィルム、例えば、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム（ナイロンフィルム）、レーヨンフィルムなどのプラスチック系基材フィルム（合成樹脂フィルム）、例えば、上質紙、和紙、クラフト紙、グラシン紙、合成紙、トップコート紙などの紙類、例えば、これらを複層化した複合体などが挙げられる。

[0128] なお、粘着剤原料2がモノマー組成物として調製され、光重合開始剤を含有している場合には、粘着剤原料2に対する紫外線の照射を妨げないように、紫外線を透過するベースフィルム1を使用する。

[0129] 粘着剤原料2をベースフィルム1に塗布する方法としては、例えば、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアークナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーターなどによる押出しコート法などが挙げられる。

[0130] 粘着剤原料2の塗工厚みとしては、例えば、10 μ m以上、好ましくは、50 μ m以上、より好ましくは、100 μ m以上であり、また、例えば、1

0000 μm 以下、好ましくは、5000 μm 以下、より好ましくは、3000 μm 以下でもある。

[0131] 熱伝導性粘着シートを作製するには、次いで、図1 (b) に示すように、粘着剤原料2の塗膜の上にカバーフィルム3を配置する。カバーフィルム3を塗膜の上に配置するには、カバーフィルム3の剥離処理が施された面が塗膜に接触するように、配置する。

[0132] カバーフィルム3としては、例えば、上記したベースフィルム1と同様のフィルムが挙げられる。また、粘着剤原料2がモノマー組成物として調製され、光重合開始剤を含有している場合には、粘着剤原料2に対する紫外線の照射を妨げないように、紫外線を透過するカバーフィルム3を使用する。

[0133] 熱伝導性粘着シートを作製するには、次いで、粘着剤原料2がモノマー組成物として調製されている場合には、図1 (c) に示すように、粘着剤原料2を反応させて、アクリル系粘着剤層4を形成する。

[0134] 粘着剤原料2を反応させるには、上記したように、光重合開始剤を配合している場合には、粘着剤原料2に紫外線を照射し、熱重合開始剤を配合している場合には、粘着剤原料2を加熱する。

[0135] また、粘着剤原料2がポリマー組成物から調製されている場合には、粘着剤原料2の塗工後、乾燥させて、溶媒を除去することにより、アクリル系粘着剤層4を形成する。

[0136] これにより、熱伝導性粘着シートを得る。

[0137] 得られた熱伝導性粘着シートのアクリル系粘着剤層4の厚みは、例えば、10 μm 以上、好ましくは、50 μm 以上、より好ましくは、100 μm 以上であり、また、例えば、10000 μm 以下、好ましくは、5000 μm 以下、より好ましくは、3000 μm 以下でもある。

[0138] アクリル系粘着剤層4の厚みを10 μm 以上とすることにより、より良好な接着力を得ることができる。また、アクリル系粘着剤層4の厚みを10000 μm 以下とすることにより、より良好な熱伝導性を得ることができる。

[0139] また、得られた熱伝導性粘着シートは、アクリル系粘着剤層4に対する熱

伝導性粒子の含有割合が、55体積%以上、好ましくは、60体積%以上であり、また、75体積%以下、好ましくは、70体積%以下でもある。

[0140] 熱伝導性粒子の含有割合が55体積%未満であると、十分な熱伝導性を得ることができない。一方、熱伝導性粒子の含有割合が75体積%を超過すると、シートとしての形状を保つことができない。

[0141] 金属酸化物または金属窒化物（好ましくは、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムまたは窒化ホウ素）からなる熱伝導性粒子の含有割合は、アクリル系粘着剤層4に対して、例えば、5体積%以上、好ましくは、8体積%以上であり、また、例えば、25体積%以下、好ましくは、20体積%以下でもある。金属酸化物または金属窒化物の含有割合が上記範囲であると、熱伝導性、難燃性が良好となる。

[0142] 金属水酸化物からなる熱伝導性粒子の含有割合は、アクリル系粘着剤層4に対して、例えば、30体積%以上、好ましくは、40体積%以上であり、また、例えば、70体積%以下、好ましくは、60体積%以下である。

また、得られた熱伝導粘着シートは、好ましくは、平均粒子径3 μ m未満の第1熱伝導性粒子と、平均粒子径3 μ m以上70 μ m未満の第2熱伝導性粒子と、平均粒子径70 μ m以上の第3熱伝導性粒子および／または平均粒子径3 μ m以上70 μ m未満で鱗片状である第4熱伝導性粒子とを含有している。

[0143] また、得られた熱伝導性粘着シートの90度剥離接着力（ステンレス鋼板に接着した後、ステンレス鋼板に対して剥離角度90度で剥離速度300mm/分剥離したときの接着力）は、例えば、3N/20mm以上、好ましくは、10N/20mm以上、より好ましくは、15N/20mm以上であり、例えば、100N/20mm以下である。

[0144] また、得られた熱伝導性粘着シートの硬度（JIS K 7312に規定されるタイプC硬さ試験に準じて測定する。）は、タイプCデュロメータの加圧面を密着させてから3

0秒後に測定したときに、例えば、80以下、好ましくは、70以下であり

、また、例えば、20以上、好ましくは、30以上である。

[0145] 硬度が上記範囲であると、段差追従性、作業性が良好である。

[0146] また、得られた熱伝導性粘着シートのアクリル系粘着剤層4の熱伝導率（後述の実施例に記載の方法により測定する。）は、例えば、 $1.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上、好ましくは、 $2.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上、さら好ましくは、 $2.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であり、例えば、 $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下である。

[0147] また、得られた熱伝導性粘着シートは、例えば、難燃性UL94規格がV-0である。熱伝導性粘着シートは、難燃性UL94規格がV-0であると、難燃性に優れる。

[0148] この熱伝導性粘着シートは、アクリル系粘着剤層4を備えている。そのため、そのアクリル系粘着剤層4は、その両面において、タック性を備えている。従って、両面性の粘着（感圧接着）シートとして使用することができる。

[0149] また、この熱伝導性粘着シートでは、アクリル系粘着剤層4が、平均粒子径が異なる3種以上の熱伝導性粒子を含有し、3種以上の熱伝導性粒子を混合したときの空間率が、72%以下であり、アクリル系粘着剤層4に対する3種以上の熱伝導性粒子の含有割合が、55体積%以上75体積%以下である。

[0150] この熱伝導性粘着シートによれば、そのアクリル系粘着剤層4に熱伝導性粒子が適度な距離を保ちながら密に充填されているため、アクリル系粘着剤層4が変形する際にも、熱伝導性粒子同士の接触または干渉が抑制される。よって、優れた熱伝導性および良好な硬度（適度な柔らかさ）を兼ね備えている。さらには、良好な難燃性も備えている。

[0151] また、上記した熱伝導性粘着シートの製造方法は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするモノマー成分（モノマー組成物）に、平均粒子径が異なる3種以上である熱伝導性粒子を混合して、粘着剤原料2を得る工程、および粘着剤原料2を反応させ、アクリル系粘着剤層4を得る工程を備えている。

[0152] そのため、粘着剤原料2をベースフィルム1に塗布して、アクリル系粘着剤層4を形成することができるので、熱プレスなどの圧縮工程を実施せずとも、熱伝導性粒子が密に充填され、熱伝導性粒子間に発生する隙間（モノマー成分やポリマー成分などが充填される箇所）を減らすことができる。そのため、優れた熱伝導性を備える熱伝導性粘着シートを簡便に製造することができる。

[0153] また、この熱伝導性粘着シートは、熱伝導性と難燃性とに優れるため、半導体装置、ハードディスク、LED装置（テレビジョン、照明、ディスプレイなど）、EL装置（有機ELディスプレイ、有機EL照明など）、キャパシタやコンデンサ、バッテリー（リチウムイオンバッテリーなど）、パワーモジュールなどの用途に好適に用いることができる。

実施例

[0154] 以下、本発明を各実施例および各比較例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例および比較例によって何ら限定されるものではない。

[0155] なお、以下に示す実施例の数値は、上記の実施形態において記載される数値（すなわち、上限値または下限値）に代替することができる。

[0156] 各実施例および各比較例で用いる測定方法の詳細を次に記載する。

- ・熱伝導性粒子の平均粒子径：下記に従い測定した。

[0157] レーザー散乱法における粒度分布測定用によって求められる（具体的には、レーザー散乱式粒度分布計（商品名SALD-2100、島津製作所社製）により計測する粒度分布に基づいて、D50値（累積50%メジアン径）として求められる。

- ・熱伝導性粒子の空隙率（%）

熱伝導性粒子の空間率を下記の式に従って、算出した。

[0158]
$$\text{空間率（\%）} = 100 - \{ (\text{タップ密度}) / (\text{熱伝導性粒子の真密度}) \} \times 100$$

タップ密度は、パウダーテスタ「PT-R」（ホソカワミクロン社製）を用いて、測定モードとして「固めかさ密度」測定を選択することにより、測

定した。詳しくは、目開き 1、1 mm のふるいを用いて、熱伝導性粒子をカップに充填し、次いで、タッピングストロークを 18 mm として、360 回タッピングした。タッピング終了後、カップ上部を平板で擦切り、カップに充填された熱伝導性粒子の質量から、タップ密度を求めた。

[0159] 熱伝導性粒子の真密度は、乾式密度計（商品名アキュピック 1330、島津製作所社製）（ガス置換法）により算出した。

[0160] 異なる材料を含有する熱伝導性粒子の場合は、各熱伝導性粒子の真密度および配合割合より、理論真密度を算出した。この値を表 1 に示す。

[0161] 1. 実施例および比較例

実施例 1

（モノマー組成物の調製）

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとして、アクリル酸 2-エチルヘキシル（2EHA）82 質量部と、アクリル酸 2-メトキシエチル（MEA）12 質量部と、極性基含有モノマーとして、N-ビニル-2-ピロリドン（NVP）5 質量部およびヒドロキシエチルアクリルアミド（HEAA）1 質量部とを配合し、混合して、モノマー成分を得た。

[0162] 得られたモノマー成分に、光重合開始剤として商品名「イルガキュア 651」（2, 2-ジメトキシー-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、チバ・ジャパン社製）0.10 質量部および商品名「イルガキュア 184」（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チバ・ジャパン社製）0.05 質量部を配合した。

[0163] その後、混合物に、粘度（BH 粘度計 No. 5 ロータ、10 rpm、測定温度 30℃）が約 20 Pa・s になるまで紫外線を照射して、モノマーの一部が重合した部分重合物（シロップ状）を調製した。

[0164] 調製した部分重合物に、架橋剤として、DPHA（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、商品名「KAYARAD DPHA-40H」、日本化薬社製）0.05 質量部と、分散剤として、商品名「プライサーフ A212E」（第一工業製薬社製）3 質量部とを配合し、混合して、モノマー組

成物を得た。

[0165] (粘着剤原料の調製)

得られたモノマー組成物に、熱伝導性粒子として、ハイジライトH-42 (商品名、昭和電工社製、水酸化アルミニウム、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 、破碎状) 266質量部、ハイジライトH-10 (商品名、昭和電工社製、水酸化アルミニウム、平均粒子径 $5.5\ \mu\text{m}$ 、破碎状) 74質量部、および、AL-13KT (商品名、昭和電工社製、平均粒子径 $9.7\ \mu\text{m}$ 、凝集体) 85質量部を配合し、混合して、粘着剤原料を得た。

[0166] (熱伝導性粘着シートの作製)

得られた粘着剤原料を、片面に剥離処理が施されているベースフィルム (ポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名「ダイアホイルMRF38」、三菱化学ポリエステルフィルム社製) の剥離処理面に、乾燥及び硬化後の厚みが $1000\ \mu\text{m}$ となるように塗布した (図1(a) 参照)。

[0167] 次いで、ベースフィルムとの間に粘着剤原料の塗膜を挟むように、粘着剤原料の塗膜の上に、カバーフィルム (ベースフィルムと同じフィルム) を配置した (図1(b) 参照)。

[0168] 次いで、粘着剤原料に、両側 (ベースフィルム側およびカバーフィルム側) から紫外線 (照度約 $5\ \text{mW}/\text{cm}^2$) を3分間 (照射エネルギー $900\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ に相当) 照射した。

[0169] これにより、粘着剤原料中のモノマー成分を重合させて、アクリル系粘着剤層を形成し、熱伝導性粘着シートを作製した (図1(c) 参照)。

[0170] 実施例1の熱伝導性粘着シートの粘着剤層は、その表面および裏面において、タック性を有した。このことから、両面粘着シートであることが確認できた。

[0171] 粘着剤層中における熱伝導性粒子の配合割合 (質量%、体積%)、粘着剤層中における水酸化アルミニウムの配合割合 (体積%)、粘着剤層中における金属酸化物および金属窒化物 (具体的には、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび窒化ホウ素) の配合割合 (体積%)、および、熱伝導性粒子

の空間率を、表 1 に示す。

[0172] 実施例 2 ～ 6

熱伝導性粒子の種類及びその配合割合を表 1 に示す配合割合とした以外は、実施例 1 と同様にして、熱伝導性粘着シートを作製した。

[0173] 各実施例の熱伝導性粘着シートの粘着剤層はいずれも、その表面および裏面において、タック性を有した。このことから、両面粘着シートであることが確認できた。

[0174] 粘着剤層中における熱伝導性粒子の配合割合（質量％、体積％）、粘着剤層中における水酸化アルミニウムの配合割合（体積％）、粘着剤層中における金属酸化物および金属窒化物の配合割合（体積％）、および、熱伝導性粒子の空間率を、表 1 に示す。

[0175] 比較例 1 ～ 4

熱伝導性粒子の種類及びその配合割合を表 1 に示す配合割合とした以外は、実施例 1 と同様にして、熱伝導性粘着シートを作製した。なお、比較例 4 においては、比較例 4 に記載の配合割合における粘着剤原料では、シート状に形成することができなかった。

[0176] 各比較例の熱伝導性粘着シートの粘着剤層はいずれも、その表面および裏面において、タック性を有した。このことから、両面粘着シートであることが確認できた。

[0177] 粘着剤層中における熱伝導性粒子の配合割合（質量％、体積％）、粘着剤層中における水酸化アルミニウムの配合割合（体積％）、粘着剤層中における金属酸化物および金属窒化物の配合割合（体積％）、および、熱伝導性粒子の空間率を、表 1 に示す。

[0178] 2. 評価

（熱伝導率）

熱伝導性テープの熱伝導率を測定した。すなわち、厚み方向（TD）における熱伝導率を、キセノンフラッシュアナライザー「LFA-447 型」（NETZSCH 社製）を用いるパルス加熱法により測定した。

[0179] 熱伝導性粘着シートを、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の正方形に切り出して切片を得、切片の表面（厚み方向一方向）に熱伝導性シートカーボンスプレー（カーボンのアルコール分散溶液）を塗布して乾燥し、かかる部分を受光部とし、裏面（厚み方向他方向）にカーボンスプレーを塗布して、これを検出部とした。

[0180] 次に、受光部に、キセノンフラッシュによりエネルギー線を照射して、検出部の温度を検出することによって、厚み方向の熱拡散率（ D_1 ）を測定した。

[0181] 得られた熱拡散率（ D_1 ）から、次式によって、熱伝導性粘着シートの厚み方向の熱伝導率（ TC_1 ）を求めた。この結果を表1に示す。

$$[0182] \quad TC_1 = D_1 \times \rho \times C_p$$

ρ : 熱伝導性テープの 25°C における密度（試料を $2.5\text{ cm}\phi$ に打ち抜き、厚み・重量から密度を算出した）

C_p : 熱伝導性テープの比熱（比熱はDSCにより下記比熱容量測定により測定した。）

（比熱容量測定）

比熱容量の測定を、示差走査熱量測定装置（以下DSC）「EXSTAR 6200」（セイコーインスツル社製）を用いて、下記条件にて行った。

[0183] DSCを用いて、比熱容量を測定する場合、次式にて算出することが可能である。

$$[0184] \quad C_p = h / H \cdot m' / m \cdot C'_p$$

C_p : 熱伝導性テープの比熱容量（ $\text{J} / \text{g}^\circ\text{C}$ ）

C'_p : 基準物質の比熱容量（ $\text{J} / \text{g}^\circ\text{C}$ ）

h : 空容器と熱伝導テープのDSC曲線の差

H : 空容器と基準物質のDSC曲線の差

m : 熱伝導テープ重量（ g ）

m' : 基準物質重量（ g ）

基準物質としては、サファイヤを用いて測定を行い（ 25°C における比熱

容量は、 $0.75 \text{ J/g}^\circ\text{C}$ ）、空容器、サファイヤ、熱伝導テープそれぞれを、 -15°C にて5分間等温保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温、 65°C に到達した後、5分間等温保持した。これにより、空容器、サファイヤ、熱伝導テープそれぞれのDSC曲線を得て、上式により 25°C における熱伝導テープの比熱容量を求めた。この操作を三回繰り返し、これらの平均値を比熱容量として用いた。

[0185] (硬度)

各実施例および各比較例の熱伝導性粘着シートを用いて、JIS K 7312 (1996) に準じて、下記条件にて試験を実施した。

[0186] 詳しくは、熱伝導性粘着シートの粘着剤層を幅20mm、長さ20mmに切断し、厚みが4mmになるように積層させたものを評価用サンプルとして、アスカC硬度計（高分子計器社製）で、 23°C 、50%RH雰囲気下において、アスカC硬度計の加圧面を密着させてから30秒後の硬さ（アスカC硬度）を測定した。この結果を表1に示す。

[0187] (難燃性)

各実施例および比較例で作製した熱伝導性粘着シートを、 $12.7 \text{ mm} \times 127 \text{ mm}$ の大きさにカットし、ベースフィルムおよびカバーフィルムを剥がして、それぞれ5つの試験片を作製し、UL 94 難燃性試験を実施した。

[0188] 詳しくは、それらの試験片を、その上端を固定して下端を垂下させた。そして、試験片の下端に、まず、10秒間、バーナーの炎を当て、その後、炎を試験片から離れた後、再度、試験片の下端に、10秒間、炎を当てた。

[0189] そして、以下の評価基準に従って、V-0規格の合否を評価した。この結果を表1に示す。

[0190] 1：各試験片の合計有炎燃焼時間（最初の炎をあてた後の燃焼時間と、2回目の炎をあてた後の燃焼時間の合計）が10秒以内である。

[0191] 2：各試験片5つの合計有炎燃焼時間の総計が50秒以内である。

[0192] 3：2回目に炎をあてた後の各試験片の有炎燃焼時間および無炎燃焼時間が30秒以内である。

[0193] 4 : 試験片から燃焼滴下物が落下した場合に、下に配置された綿に着火しない。

[0194] 5 : 各試験片はいずれもその吊り下げ部分まで燃え尽きない。

[0195] ○ : 上記した 1 ～ 5 を満たす評価項目数が 3 個以上であり、V－O 規格を満たしている。

[0196] × : 上記した 1 ～ 5 を満たす評価項目数が 3 個未満であり、V－O 規格を満たしていない。

[0197]

[表1]

【表1】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
モノマー成分	2EHA	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
	MEA	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	NVP	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	HEAA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
重合開始剤	イルカキ7184	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	イルカキ7651	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	DHPA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	ブライザー7A212E	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
熱伝導性粒子	Al(OH)3	266	80	168	175	118	243	340	300	92	384
	ハジライトH-42 (粒径1um)	0	114	0	0	0	0	0	0	0	0
	BE033 (粒径3um)	0	194	0	0	0	0	0	0	0	0
	ハジライトH-31 (粒径18um)	74	0	128	175	222	243	0	40	122	508
	ハジライトH-10 (粒径55um)	85	97	0	0	85	122	85	85	53	223
	AL-13KT (粒径97um)	0	0	232	0	0	0	0	0	0	0
	MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MCP524-50 (粒径50um)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
熱伝導性粒子の配合割合(質量%)	PT110 (粒径35um)	80	82	84	80	80	86	80	80	72	92
	熱伝導性粒子の配合割合(体積%)	61	64	65	62	61	69	61	61	50	81
	Al(OH)3の配合割合(体積%)	53	56	42	54	53	60	53	53	43	70
	A2O3MgOおよびBNの配合割合(体積%)	8	8	22	8	8	9	8	8	6	11
	熱伝導性粒子の真密度 (g/cm3)	2.61	2.61	2.81	2.39	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61
	空間率(%)	70	53	53	62	55	61	75	73	59	59
	熱伝導率(W/m・K)	1.8	2.1	2.2	2.1	1.9	2.7	1.6	1.6	1.2	*1
	硬度	77	55	56	60	63	78	90	87	40	*1
評価	難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	*1

*1 シート状に形成できなかったため、測定不可。

[0198] なお、モノマー成分、重合開始剤、架橋剤および分散剤の単位は、質量部である。

[0199] また、表中、各成分について、以下にその詳細を記載する。

- ・ハイジライトH-42：商品名、昭和電工社製、水酸化アルミニウム、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 、破碎状、真密度 $2.4\ \text{g}/\text{cm}^3$

- ・BE033：商品名、日本軽金属社製、水酸化アルミニウム、平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 、破碎状、真密度 $2.4\ \text{g}/\text{cm}^3$

- ・ハイジライトH-31：商品名、昭和電工社製、水酸化アルミニウム、平均粒子径 $18\ \mu\text{m}$ 、破碎状）、真密度 $2.4\ \text{g}/\text{cm}^3$

- ・ハイジライトH-10：商品名、昭和電工社製、水酸化アルミニウム、平均粒子径 $55\ \mu\text{m}$ 、破碎状、真密度 $2.4\ \text{g}/\text{cm}^3$

- ・MCP524-50：商品名、宇部マテリアルズ社製、酸化マグネシウム、平均粒子径 $50\ \mu\text{m}$ 、球状、真密度 $3.6\ \text{g}/\text{cm}^3$

- ・AL-13KT：商品名、昭和電工社製、酸化アルミニウム、平均粒子径 $97\ \mu\text{m}$ 、凝集体、真密度 $4.0\ \text{g}/\text{cm}^3$

- ・PT110：商品名モメンティブ社製、窒化ホウ素、平均粒子径 $35\ \mu\text{m}$ 、鱗片状、真密度 $2.3\ \text{g}/\text{cm}^3$

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0200] 本発明の熱伝導性粘着シートは、各種の工業製品に適用することができ、例えば、半導体装置、ハードディスク、LED装置、EL装置、キャパシタやコンデンサ、バッテリー、パワーモジュールなどに貼着する放熱シートなどが挙げられる。

請求の範囲

- [請求項1] アクリル系粘着剤層を備え、
 前記アクリル系粘着剤層は、平均粒子径が異なる 3 種以上の熱伝導性粒子を含有し、
 前記 3 種以上の熱伝導性粒子を混合したときの空間率が、72%以下であり、
 前記アクリル系粘着剤層に対する前記 3 種以上の熱伝導性粒子の含有割合が、55 体積%以上 75 体積%以下であることを特徴する、熱伝導性粘着シート。
- [請求項2] 前記 3 種以上の熱伝導性粒子のうち少なくとも 1 種の熱伝導性粒子は、金属酸化物または金属窒化物からなり、それ以外の熱伝導性粒子は、金属水酸化物からなることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱伝導性粘着シート。
- [請求項3] 前記金属酸化物または金属窒化物からなる熱伝導性粒子の含有割合が、前記アクリル系粘着剤層に対して、5 体積%以上 25 体積%以下であることを特徴とする、請求項 2 に記載の熱伝導性粘着シート。
- [請求項4] 前記 3 種類以上の熱伝導性粒子が、平均粒子径 3 μm 未満の第 1 熱伝導性粒子、平均粒子径 3 μm 以上 70 μm 未満の第 2 熱伝導性粒子、および、平均粒子径 70 μm 以上の第 3 熱伝導性粒子を含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の熱伝導性粒子。
- [請求項5] 前記 3 種類以上の熱伝導性粒子が、平均粒子径 3 μm 未満の第 1 熱伝導性粒子、平均粒子径 3 μm 以上 70 μm 未満の第 2 熱伝導性粒子、および、平均粒子径 3 μm 以上 70 μm 未満で鱗片状である第 4 熱伝導性粒子を含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の熱伝導性粒子。
- [請求項6] 前記アクリル系粘着剤層は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、極性基含有モノマーを 5 質量%以上含有するモノマー成分を重合することにより得られるアクリル系ポリマーを含有するこ

とを特徴とする、請求項 1 に記載の熱伝導性粘着シート。

[請求項7] 前記モノマー成分は、カルボキシル基を有するモノマーを実質的に含まないことを特徴とする、請求項 6 に記載の熱伝導性粘着シート。

[請求項8] 前記極性基含有モノマーは、窒素含有モノマーおよび／または水酸基含有モノマーを含有することを特徴とする、請求項 6 に記載の熱伝導性粘着シート。

[請求項9] 前記熱伝導性粘着シートの硬度が、タイプ C 硬さ試験において、タイプ C デュロメータの加圧面を密着させてから 30 秒後に測定したときに、80 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱伝導性粘着シート。

[請求項10] 前記熱伝導性粘着シートの厚み方向における熱伝導率が、 $1.7 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$ 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱伝導性粘着シート。

[請求項11] 前記熱伝導性粘着シートは、UL 94 難燃性試験において、V-0 規格を満たすことを特徴とする、請求項 1 に記載の熱伝導性粘着シート。

[請求項12] アクリル系粘着剤層を備える熱伝導性粘着シートの製造する方法であって、

(メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分とするモノマー成分に、平均粒子径が異なる 3 種以上である熱伝導性粒子を混合して、粘着剤原料を得る工程、および

前記粘着剤原料を反応させ、前記アクリル系粘着剤層を得る工程を備え、

前記 3 種以上の熱伝導性粒子を混合したときの空間率が、72% 以下であり、

前記アクリル系粘着剤層に対する前記 3 種以上の熱伝導性粒子の含有割合が、55 体積% 以上 75 体積% 以下であることを特徴する、熱伝導性粘着シートの製造方法。

[図1]

図1

図1 (a)

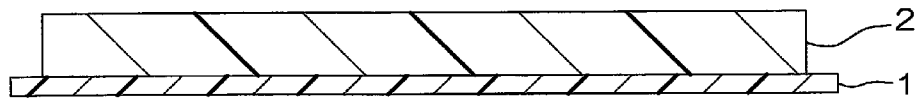


図1 (b)

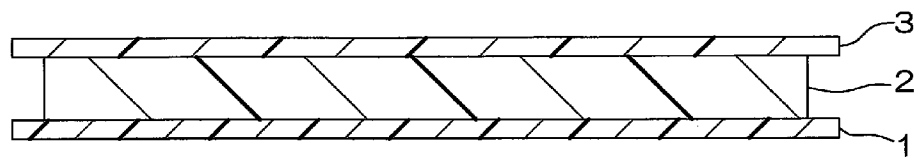
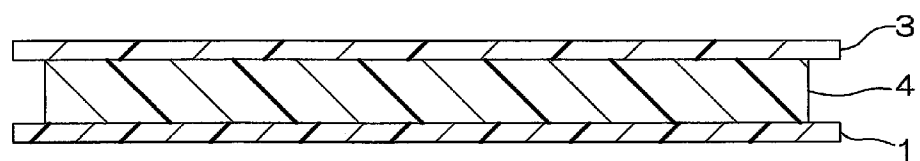


図1 (c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J7/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J7/00, C09J4/02, C09J11/04, C09J133/00, C09J133/14

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2010/087230 A1 (Nitto Denko Corp.), 05 August 2010 (05.08.2010), entire text & JP 2010-174173 A & US 2011/0290468 A1 & EP 2392628 A1 & CN 102300949 A & TW 201031732 A & KR 10-2011-0122144 A	1-12
A	JP 2001-348488 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 18 December 2001 (18.12.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-12

☒ 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
27 December, 2013 (27.12.13)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077273

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 2004-59851 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 26 February 2004 (26.02.2004), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2004-27039 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 29 January 2004 (29.01.2004), entire text (Family: none)	1-12
A	WO 2012/108289 A1 (Nitto Denko Corp.), 16 August 2012 (16.08.2012), entire text; all drawings & JP 2012-180495 A & TW 201233761 A	1-12

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, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J7/00, C09J4/02, C09J11/04, C09J133/00, C09J133/14

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/087230 A1（日東電工株式会社）2010.08.05, 全文 & JP 2010-174173 A & US 2011/0290468 A1 & EP 2392628 A1 & CN 102300949 A & TW 201031732 A & KR 10-2011-0122144 A	1-12
A	JP 2001-348488 A（松下電工株式会社）2001.12.18, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2004-59851 A（大日本インキ化学工業株式会社）2004.02.26, 全文（ファミリーなし）	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

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）

吉田 邦久

4 Z

4 7 5 0

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-27039 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004. 01. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	W0 2012/108289 A1 (日東電工株式会社) 2012. 08. 16, 全文, 全図 & JP 2012-180495 A & TW 201233761 A	1-12