

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6378533号
(P6378533)

(45) 発行日 平成30年8月22日(2018.8.22)

(24) 登録日 平成30年8月3日(2018.8.3)

(51) Int. Cl. F I
C09J 7/38 (2018.01) C O 9 J 7/38
C09J 11/04 (2006.01) C O 9 J 11/04
C09J 201/00 (2006.01) C O 9 J 201/00

請求項の数 8 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2014-97977 (P2014-97977)	(73) 特許権者	000003964 日東電工株式会社
(22) 出願日	平成26年5月9日(2014.5.9)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(65) 公開番号	特開2015-164996 (P2015-164996A)	(74) 代理人	100101362 弁理士 後藤 幸久
(43) 公開日	平成27年9月17日(2015.9.17)		
審査請求日	平成29年3月23日(2017.3.23)	(72) 発明者	古田 憲司 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2013-116542 (P2013-116542)	(72) 発明者	寺田 好夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
(32) 優先日	平成25年6月1日(2013.6.1)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2014-20794 (P2014-20794)		
(32) 優先日	平成26年2月5日(2014.2.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱伝導性粒子を含有している粘着剤層を有する熱伝導性粘着シートであって、一方の面が粘着面であり、他方の面が非粘着面であり、

前記粘着剤層の厚みが25～200μmであり、

総厚みが140～240μmであり、

前記非粘着面側の算術平均表面粗さRaが0.001～0.5μmであり、

前記熱伝導性粒子として、D50平均粒径10～25μmの粒子群Aと、D50平均粒径0.1～3μmの粒子群Bとを含み、

前記粒子群Aと前記粒子群Bの配合割合(重量比)は、3：7～7：3であり、

前記粘着剤層における前記熱伝導性粒子の総含有量は、粘着剤層の全体積(100体積%)に対して、25体積%以上75体積%以下であり、

平均粒径が5μm以下の前記熱伝導性粒子を、前記粘着剤層中のベースポリマー100重量部に対して、50～300重量部含み、

熱伝導性粘着シート両側の部材を熱的に接続することを特徴とする熱伝導性粘着シート

【請求項2】

前記粘着面を10mm×20mmの貼付面積でポリエチレンテレフタレートフィルムに貼り付け、80の雰囲気下100gの荷重を1時間印加する保持力試験において、貼付け初期からのズレ量が0.5mm以下である請求項1記載の熱伝導性粘着シート。

【請求項 3】

前記粘着剤層の一方の面にのみ非粘着層を有する請求項 1 又は 2 記載の熱伝導性粘着シート。

【請求項 4】

前記非粘着層の厚みと前記粘着剤層の厚みの比（前者／後者）が、 $0.04 \sim 0.6$ である請求項 3 記載の熱伝導性粘着シート。

【請求項 5】

熱抵抗値が $6 \text{ K} \cdot \text{cm}^2 / \text{W}$ 以下である請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の熱伝導性粘着シート。

【請求項 6】

初期弾性率が $0.5 \sim 2000 \text{ MPa}$ である請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の熱伝導性粘着シート。

【請求項 7】

前記非粘着面が黒色である請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の熱伝導性粘着シート。

【請求項 8】

薄型電気・電子機器用に用いる請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の熱伝導性粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性粘着シートに関する。より詳細には、シート両側の部材に対し熱的には接続しているが、一方の部材に対し物理的には接合していない熱伝導性粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器の高集積化・高性能化に伴い、電子機器に用いられる熱伝導部材（例えば粘着シートなど）には、高い熱伝導性が求められるようになってきている。熱伝導性を有する粘着シートとして、粘着シートの粘着剤層中に粒子（例えば、水酸化アルミニウム、アルミナなど）を添加した両面粘着シートが知られている（特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【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】

【0004】

しかしながら、上記両面粘着シートは、熱伝導性は良好であっても、粘着シートの両表面が被着体（電気・電子機器等の部材や部品）に貼着固定されるので、部材や部品の自由な取り外しができないという欠点を有している。また、特に基材レス両面粘着シートは、自己支持性が小さいため、被着体貼り付け時に粘着シートに皺ができやすいという問題や、表面平滑性に劣るといった問題がある。

【0005】

従って、本発明の目的は、シート両側の部材や部品（以下、「部材等」と称する場合がある）間を熱的に接続でき、優れた熱伝導性を発揮するとともに、一方の面では部材等の被着体を貼着固定でき、他方の面においては部材等は貼着固定されず、該部材等を必要な時に動かしたり取り外したりできる熱伝導性粘着シートを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、上記特性に加え、被着体貼り付け時にシートに皺が生じにくい熱伝導性粘着シートを提供することにある。

さらに、本発明の別の目的は、上記特性に加え、シート表面が平滑で、シートの片方の面に接している部材や部品を動かしたり取り外したりする際、その操作を円滑に行うこと

10

20

30

40

50

ができる熱伝導性粘着シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、熱伝導性粒子を含有している粘着剤層を有する熱伝導性粘着シートにおいて、一方の面を粘着面とし、他方の面を非粘着面とすると、シート両側の部材等を熱的に接続でき、優れた熱伝導性を発揮するとともに、一方の面側の部材等は貼着固定され、他方の面側の部材等は物理的に固定されず、該部材等を必要な時に動かしたり取り外したりできることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、熱伝導性粒子を含有している粘着剤層を有する熱伝導性粘着シートであって、一方の面が粘着面であり、他方の面が非粘着面となっていることを特徴とする熱伝導性粘着シートを提供する。

10

【0008】

前記熱伝導性粘着シートは、前記粘着剤層の一方の面にのみ非粘着層を有するものであってもよい。この場合、前記非粘着層の厚みと粘着剤層の厚みの比（前者／後者）は、0.04～0.6であるのが好ましい。

【0009】

また、前記熱伝導性粘着シートの熱抵抗値は $6 \text{ K} \cdot \text{cm}^2 / \text{W}$ 以下であるのが好ましい。

【0010】

さらに、前記熱伝導性粘着シートの総厚みは、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

20

【0011】

また、前記熱伝導性粘着シートの初期弾性率は、 $0.5 \sim 2000 \text{ MPa}$ であるのが好ましい。

【0012】

さらに、前記熱伝導性粘着シートの非粘着面側の算術平均表面粗さ R_a は、 $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0013】

さらにまた、前記非粘着面は黒色であることが好ましい。

【0014】

また、前記熱伝導性粘着シートは、薄型電気・電子機器用に用いることができる。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明の熱伝導性粘着シートは、熱伝導性粒子を含有している粘着剤層を有するとともに、一方の面が粘着面であり、他方の面が非粘着面となっているため、シート両側の部材間を熱的に接続でき、優れた熱伝導性が発揮される（例えば、粘着面側の被着体の熱を非粘着面側の部材へ伝導する）とともに、粘着面では部材等の被着体が貼着固定され、非粘着面では部材等は貼着固定されず、該部材等を必要な時に動かしたり取り外したりすることができる。また、一方の面が非粘着面であるため、被着体貼り付け時に粘着シートに皺が生じにくい。さらに、粘着シートの非粘着面を平滑にできるので、非粘着面に接している部材等を円滑に動かしたり取り外したりできるとともに、該部材等を動かしても粘着シートが被着体に対してずれたり、粘着シートに皺が生じたりしない。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本発明の熱伝導性粘着シートの一例を示す概略断面図である。

【図2】図2は、本発明の熱伝導性粘着シートの他の例を示す概略断面図である。

【図3】図3は、熱特性評価装置を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の熱伝導性粘着シートは、熱伝導性粒子を含有している粘着剤層を有する熱伝導

50

性粘着シートであって、一方の面が粘着面であり、他方の面が非粘着面となっている。

【0018】

なお、本明細書において、「粘着シート」には「粘着テープ」も含まれる。また、本明細書において、粘着剤層を形成する際に用いられる組成物（塗工液等）を「粘着剤組成物」と称する場合がある。また、上記「非粘着層」には、熱伝導性粘着シートの使用時に剥離される剥離ライナー（セパレータ）は含まない。

【0019】

本発明の熱伝導性粘着シートの両面のうち、一方の面は粘着面、他方の面は非粘着面である。このような熱伝導性粘着シートとして、例えば、前記熱伝導性粒子を含有している粘着剤層の一方の面にのみ非粘着層を積層した粘着シートなどが挙げられる。前記非粘着層として、例えば、基材などが挙げられる。

10

【0020】

図1は本発明の熱伝導性粘着シートの一例を示す概略断面図である。また、図2は本発明の熱伝導性粘着シートの他の例を示す概略断面図である。1は熱伝導性粘着シート、10は粘着剤層（熱伝導性粘着剤層）、20は非粘着層（基材）である。図2において、21, 23はプラスチックフィルム、22は金属箔を示す。

【0021】

〔非粘着層〕

非粘着層として、例えば、基材などが挙げられる。前記基材としては、特に限定されないが、例えば、布、不織布、フェルト、ネット等の繊維系基材；各種の紙等の紙系基材；アルミニウム、金、銀、銅、亜鉛、ニッケル、合金等の金属箔又は金属板等の金属系基材；各種樹脂によるフィルムやシート等のプラスチック基材；発泡シート等の発泡体；グラファイト；これらの積層体などが挙げられる。これらのなかでも、強度や強靱性、電気絶縁性の点より、少なくともプラスチックフィルムを有する基材が好ましい。基材は単層であっても複層であってもよい。

20

【0022】

上記プラスチック基材を構成する材料としては、特に限定されないが、例えば、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、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン；ポリビニルアルコール；ポリ塩化ビニリデン；ポリ塩化ビニル；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；ポリ酢酸ビニル；ポリアミド；ポリイミド；セルロース類；フッ素系樹脂；ポリエーテル；ポリエーテルアミド；ポリエーテルエーテルケトン；ポリフェニレンスルフィド；ポリスチレン等のポリスチレン系樹脂；ポリカーボネート；ポリエーテルスルホンなどが挙げられる。なお、上記材料は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

30

【0023】

なかでも、上記プラスチック基材を構成する材料としては、強度、取り扱い性（ハンドリング性）、コスト、寸法安定性、投錨力のバランスの良さから、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル、ポリイミドが好ましく、より好ましくはポリエチレンテレフタレートである。すなわち、上記基材は、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムであることが好ましく、より好ましくはポリエチレンテレフタレートフィルムである。

40

【0024】

また、上記少なくともプラスチックフィルムを有する基材のうち複層基材としては、2以上のプラスチックフィルムの積層体、プラスチックフィルムと金属箔との積層体などが挙げられる。これらのなかでも、熱伝導性等の点で、プラスチックフィルム/金属箔の層構成、プラスチックフィルム/金属箔/プラスチックフィルムの層構成を有する積層体が好ましい。これらの積層体に用いられるプラスチックフィルムとしては、前記と同様の理由から、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムが好ましく、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。また、前記積

50

層体に用いられる金属箔としては、熱伝導性等の点から、アルミニウム箔、銅箔等が好ましい。

【0025】

また、上記基材は、必要に応じて、表面処理が施されていてもよい。このような表面処理としては、例えば、粘着剤層との密着性を高めるため、慣用の表面処理、例えば、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理等の化学的又は物理的方法による酸化処理等；粘着剤層との密着性を高めるためのプライマー処理；表面の耐擦傷性（耐擦過性）を向上させるためのハードコート処理；粘着シートがロール状に巻回しすることにより粘着面を保護する場合における基材背面への剥離処理などが挙げられる。

10

【0026】

本発明において、熱伝導性粘着シートに熱輻射性を付与したり熱輻射性を向上させる手段を講じてもよい。熱伝導性粘着シートに熱輻射性を付与したり向上させると、例えば、電気・電子機器等に使用する際、発熱した電子部品の熱を電気機器内部全体或いは周囲の空間に効率よく放射（拡散）でき、熱による電気・電子機器の性能の低下等を抑制、防止できる。熱伝導性粘着シートに熱輻射性を付与、向上させる方法として、例えば、(i) 非粘着面（非粘着層の最表面）の色（色味）を暗色系にする、(ii) 前記非粘着層の最外層に熱輻射層を設けるなどの方法がある。

【0027】

前記(i)において、非粘着面（非粘着層の最表面）の色は、好ましくは、黒色、暗灰色、茶色、赤色、えんじ色、濃緑色、濃青色、紺色、濃紫色等であり、特に好ましくは黒色である。例えば、非粘着面（非粘着層の最表面）の色（材料の色）を、 $L^*a^*b^*$ 表色系で示すと、 L^* （明度）は35以下（0～35）であることが好ましく、30以下（0～30）であることがより好ましく、 a^* 及び b^* は、例えば、両方とも-30～30の範囲であることが好ましく、-20～20の範囲であることがより好ましく、-10～10の範囲であることがさらに好ましく、-5～5であることが特に好ましい。なお、 $L^*a^*b^*$ 表色系で規定される L^* 、 a^* 、 b^* は、例えば色彩色差計（コニカミノルタ社製、装置名「CR-200」）を用いて測定することができる。 $L^*a^*b^*$ 表色系は、1976年に国際照明委員会（CIE）で規格化され、日本工業規格では、JIS Z 8781-4：2013に規定されている。

20

30

【0028】

前記(i)の具体的態様として、前記基材として上記の色に着色又は塗装された基材を用いることが挙げられる。例えば、上記暗色系の色に着色又は塗装されたポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムを基材として用いることが好ましく、特に、黒色に着色又は塗装された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等）を基材として用いることが特に好ましい。

【0029】

前記(ii)において、熱輻射層の形成に用いる熱輻射材としては、輻射率の高い材料（例えば、0.6～1、好ましくは0.7～1、さらに好ましくは0.8～1）であればよく、例えば、炭素材料、セラミックス、酸化スズ-酸化アンチモン系半導体、金属などが挙げられる。熱輻射材は1種単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。輻射率の測定方法としては、JIS A 1423：1983に規定された方法を援用できる。熱輻射層は前記基材の外側面に直接又は他の層を介して積層することにより形成できる。より具体的には、前記基材表面に、熱輻射材を含有する塗料、インクなどを塗工、印刷したり、前記基材表面に、熱輻射材を含有する塗膜或いは印刷層をテープ基材の背面側に設けた粘着テープ又はシートを貼付することにより、熱輻射層を設けることができる。前記熱輻射材を含有する塗料、インクとしては、市販の熱放射塗料等を使用できる。また、前記粘着テープ又はシートとしては、市販の黒色テープ、熱放射シート等を使用できる。なお、熱輻射層を設ける場合、熱輻射層の色は必ずしも暗色系でなくてもよい。

40

【0030】

50

上記非粘着層（基材など）の厚みは、特に限定されないが、取り扱い性や熱伝導性、耐貼り付けシワ性、平滑性の点より、その下限は、好ましくは2 μmであり、より好ましくは5 μm、さらに好ましくは9 μmである。また、その上限は、好ましくは100 μmであり、より好ましくは50 μm、さらに好ましくは40 μmである。

【0031】

[粘着剤層]

熱伝導性粘着シートの粘着剤層は接着性を発揮する。このような粘着剤層は粘着剤組成物により形成される。例えば、後述のアクリル系粘着剤層はアクリル系粘着剤組成物により形成される。

【0032】

上記粘着剤層を構成する粘着剤としては、特に限定されないが、例えば、ウレタン系粘着剤、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、エポキシ系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、フッ素系粘着剤などが挙げられる。これらの中でも、耐候性、耐熱性、機能、コストや使用目的に応じた粘着剤設計のしやすさの点より、アクリル系粘着剤が好ましい。つまり、本発明の熱伝導性粘着シートは、アクリル系粘着剤層を有することが好ましい。

【0033】

上記アクリル系粘着剤層は、ベースポリマーとしてアクリル系ポリマーを含有する。上記アクリル系ポリマーは、構成モノマー成分として、アクリル系モノマー（分子中に（メタ）アクリロイル基を有するモノマー）を含むポリマーである。上記アクリル系ポリマーは、構成モノマー成分として、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含むポリマーであることが好ましい。なお、アクリル系ポリマーは、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0034】

上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸s-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸ノナデシル、（メタ）アクリル酸エイコシル、などの炭素数が1~20であるアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを挙げることができる。中でも、粘着特性のバランスを取りやすいという観点から、炭素数が1~12（特に、2~12）のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、より好ましくは炭素数が4~9のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルである。上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0035】

上記アクリル系ポリマーを構成する全モノマー成分（100重量%）に対する上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルの割合は、特に限定されないが、60重量%以上（例えば60~99重量%）であることが好ましく、より好ましくは70重量%以上（例えば70~98重量%）、さらに好ましくは80重量%以上（例えば80~98重量%）である。

【0036】

上記アクリル系ポリマーは、構成するモノマー成分として、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルのみを含むポリマーであってもよいが、必要に応じた機能の付与を可能に

10

20

30

40

50

する点、粘着剤の各種特性やアクリル系ポリマーの構造などをより適切にコントロールする点より、構成するモノマー成分として、上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとともに、共重合性モノマーを含むポリマーであってもよい。なお、共重合性モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0037】

上記共重合性モノマーとしては、極性基含有モノマーが挙げられる。上記極性基含有モノマーとしては、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、窒素含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー、リン酸基含有モノマーなどが挙げられる。なお、極性基含有モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

10

【0038】

上記カルボキシル基含有モノマーは、1分子中にカルボキシル基を1つ以上有するモノマーであるが、無水物の形態であってもよい。上記カルボキシル基含有モノマーとしては、特に限定されないが、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。なお、カルボキシル基含有モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0039】

特に、上記アクリル系ポリマーは、構成するモノマー成分として、カルボキシル基含有モノマーを実質的に含まないことが好ましい。また、カルボキシル基含有モノマーを「実質的に含まない」とは、アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分にカルボキシル基含有モノマーが全く含有されないか、あるいは、アクリル系ポリマーを構成する全モノマー成分(100重量%)に対するカルボキシル基含有モノマーの割合が0.1重量%以下であることをいう。

20

【0040】

上記アクリル系粘着剤層が後述する熱伝導性粒子を含有する場合、上記アクリル系ポリマーが構成するモノマー成分としてカルボキシル基含有モノマーを含んでいると、熱伝導性粒子によっては、極性基含有モノマーを含有させたことによる接着性向上の効果を得ることが困難となる場合があり、また、アクリル系粘着剤層を形成する組成物であるアクリル系粘着剤組成物の流動性が低下して、粘着剤層の形成が困難となる場合がある。これらの原因は十分明らかにはなっていないが、カルボキシル基含有モノマーのカルボキシル基と、熱伝導性粒子の有する官能基(例えば水酸基など)とが反応し、アクリル系粘着剤組成物が必要以上に硬くなったり、また、粘着剤層が必要以上に硬くなり、粘着剤層の濡れ性が低下するためと推測される。

30

【0041】

共重合性モノマーとして水酸基含有モノマーを含んでいると、熱伝導性粒子の分散性が良好となり、また、アクリル系粘着剤層で被着体への良好な濡れ性が得やすくなる。上記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。中でも、(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-ヒドロキシブチルが好ましい。なお、水酸基含有モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

40

【0042】

共重合性モノマーとして窒素含有モノマーを含んでいると、適度な極性を付与して、アクリル系粘着剤層で、貼り付け初期の接着性、接着信頼性などの良好な接着特性が得やすくなる。上記窒素含有モノマーとしては、例えば、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ

50

) アクリルアミド、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 ; 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 ; (メタ) アクリルアミド、N - 置換 (メタ) アクリルアミドなどの非環状 (メタ) アクリルアミドが挙げられる。上記N - 置換 (メタ) アクリルアミドとしては、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 ; 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が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

さらに、上記窒素含有モノマーとしては、例えば、N - ビニル - 2 - ピロリドン (NV P)、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 ; アミノエチル (メタ) アクリレート、N , N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N , N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレートなどのアミノ基を有するモノマー ; N - シクロヘキシルマレイミド、N - フェニルマレイミドなどのマレイミド骨格を有するモノマー ; 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。なお、窒素含有モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 4 4 】

中でも、上記窒素含有モノマーとしては、N - ヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミド、N - ビニル環状アミド、環状 (メタ) アクリルアミド、N - 置換 (メタ) アクリルアミドが好ましく、より好ましくはN - (2 - ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、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) アクリルアミドである。

【 0 0 4 5 】

上記アクリル系ポリマーを構成する全モノマー成分 (1 0 0 重量 %) に対する上記窒素含有モノマーの割合は、特に限定されないが、その下限は、1 重量 % 以上であることが好ましく、より好ましくは2 重量 % 以上である。また、その上限は、1 0 重量 % 以下であることが好ましく、より好ましくは7 重量 % 以下である。

【 0 0 4 6 】

上記スルホン酸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、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、(メタ) アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などが挙げられる。なお、スルホン酸基含有モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 4 7 】

上記リン酸基含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。なお、リン酸基含有モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 4 8 】

上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分中の上記極性基含有モノマーの配合割合は、特に限定されないが、例えば、上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分全

10

20

30

40

50

量(100重量%)に対して、0.1重量%以上が好ましく、より好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上、さらに好ましくは2重量%以上、さらに好ましくは3重量%以上、特に好ましくは5重量%以上である。また、上記極性基含有モノマーの配合割合は、特に限定されないが、例えば、上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分全量(100重量%)に対して、40重量%以下が好ましく、より好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下、特に好ましくは20重量%以下である。上記モノマー成分中の上記極性基含有モノマーの配合割合は、特に限定されないが、例えば、上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分全量(100重量%)に対して、0.1~40重量%が好ましい。上記配合割合が、上記の範囲内にあると、粘着剤層の凝集力が適度となり、高い保持力及び粘着力が得られる。

10

【0049】

また、上記共重合性モノマーとしては、アルコキシ基を有するモノマーが挙げられる。共重合性モノマーとしてアルコキシ基を有するモノマーを含んでいると、アクリル系粘着剤層の濡れ性を向上させることができ、被着体(熱の発生源)からの熱を効率よく伝導させることができる。上記アルコキシ基を有するモノマーとしては、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が挙げられる。なお、アルコキシ基を有するモノマーは、単独で又は2種以上組み合わせ用いることができる。

【0050】

上記アクリル系ポリマーを構成する全モノマー成分(100重量%)に対する上記アルコキシ基を有するモノマーの割合は、特に限定されないが、その下限は、3重量%であることが好ましく、より好ましくは5重量%であり、また、その上限は、20重量%であることが好ましく、より好ましくは15重量%である。

20

【0051】

さらに、上記共重合性モノマーとしては、多官能モノマーが挙げられる。かかる多官能モノマーによれば、アクリル系ポリマーに架橋構造を導入することができ、粘着剤層の凝集力を調整することができる。上記多官能モノマーとしては、例えば、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(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、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなどが挙げられる。なお、上記多官能モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせ用いることができる。

30

【0052】

上記アクリル系ポリマーを構成する全モノマー成分(100重量%)に対する上記多官能モノマーの割合は、特に限定されないが、その下限は、0.01重量%であることが好ましく、より好ましくは0.02重量%であり、また、その上限は、2重量%であることが好ましく、より好ましくは1重量%である。多官能モノマーの割合が0.01重量%以上であると、高い凝集力を得て、高い保持力が得やすくなり、好ましい。一方、多官能モノマーの割合が2重量%以下であると、凝集力が高くなりすぎて、接着性が低下する不具合の発生を抑制でき、好ましい。

40

【0053】

他にも、上記共重合性モノマーとしては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基を有するモノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基を有するモノマー；スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、イソブチレンなどの

50

オレフィン；2 - イソシアナートエチルアクリレート、2 - イソシアナートエチルメタクリレートなどのイソシアネート基を有するモノマー；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；ビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートなどの複素環を有する（メタ）アクリル酸エステル；フッ素（メタ）アクリレートなどのハロゲン原子を有するモノマー；3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのアルコキシシリル基を有するモノマー；シリコーン（メタ）アクリレートなどのシロキサン結合を有するモノマー；シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどの脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリレート；フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸フェノキシジエチレングリコールなどの芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

10

【0054】

上記アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は、特に限定されないが、低弾性のアクリル系粘着剤層が得やすくなる点、段差吸収性が良好なアクリル系粘着剤層が得やすくなる点より、その上限は、 -10 であることが好ましく、より好ましくは -20 であり、また、その下限は、 -70 であることが好ましく、より好ましくは -65 である。アクリル系ポリマーの T_g は、構成するモノマー成分の組成や配合量を選択することにより、調製できる。ここで、アクリル系ポリマーの T_g とは、モノマー成分を構成する各モノマーのホモポリマーの T_g および該モノマーの重量分率（共重合組成）に基づいて $F_o x$ の式から求められる値をいう。ホモポリマーの T_g の値は、各種の公知資料（日刊工業新聞社の「粘着技術ハンドブック」など）から得ることができる。

20

【0055】

上記アクリル系ポリマーは、上記モノマー成分を重合することにより得ることができる。重合方法としては、特に限定されないが、例えば、溶液重合、乳化重合、塊状重合、光重合（活性エネルギー線重合）などが挙げられる。中でも、熱や活性エネルギー線（例えば、線、線、線、中性性子線、電子線などの電離性放射線や紫外線など）を利用する重合方法が好ましく、より好ましくは熱重合開始剤や光重合開始剤などの重合開始剤を用いた、熱や活性エネルギー線による重合方法が好ましい。なお、重合開始剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

30

【0056】

特に、上記重合方法としては、重合時間を短くすることができる点などから、光重合開始剤を用いた活性エネルギー線（特に紫外線）による重合方法が好ましい。すなわち、粘着剤層としては、活性エネルギー線硬化型粘着剤層であることが好ましい。

【0057】

上記光重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 α -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤などが挙げられる。なお、光重合開始剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

40

【0058】

上記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。上記アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、2,2 - ジエトキシアセトフェノン、2,2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4 - フェノキシジクロロアセトフェノン、4 - (t - ブチル)ジクロロアセトフェノンなどが挙げ

50

られる。上記 - ケトール系光重合開始剤としては、例えば、2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル] - 2 - メチルプロパン - 1 - オンなどが挙げられる。上記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。上記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。上記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。上記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。上記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、 - 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。上記ケトール系光重合開始剤としては、例えば、ベンジルメチルケトールなどが挙げられる。上記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。

10

【 0 0 5 9 】

上記光重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分 1 0 0 重量部に対して、その下限は、0 . 0 1 重量部であることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 5 重量部であり、また、その上限は、5 重量部であることが好ましく、より好ましくは 3 重量部である。

20

【 0 0 6 0 】

光重合に際して、活性エネルギー線（特に紫外線）の照射エネルギーや照射時間などは特に限定されない。光重合開始剤を活性させて、モノマー成分の反応を生じさせることができればよい。

【 0 0 6 1 】

上記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 - メチルプロチロニトリル、2, 2 - アゾビス (2 - メチルプロピオン酸) ジメチル、4, 4 - アゾビス - 4 - シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、2, 2 - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロライド、2, 2 - アゾビス [2 - (5 - メチル - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2 - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) 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；ジベンゾイルペルオキシド、t - ブチルペルマレエート、t - ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素などの過氧化物系重合開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせ、過氧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。なお、熱重合開始剤は、単独で又は 2 種以上組み合わせ用いることができる。

30

【 0 0 6 2 】

熱重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、例えば、従来、重合開始剤として利用可能な範囲で選択できる。熱を利用して重合する場合、例えば、モノマー成分および熱重合開始剤を適宜な溶剤（例えばトルエンや酢酸エチルなどの有機溶剤）に溶解し、例えば、20 ~ 100（好ましくは 40 ~ 80）で反応させることにより、アクリル系ポリマーを得ることができる。

40

【 0 0 6 3 】

〔 熱伝導性粒子 〕

本発明の熱伝導性粘着シートは、粘着剤層に熱伝導性粒子を含有しているので、良好な熱伝導性が得られるとともに、粘着シートを燃えにくくでき、粘着シートで炎を広がりにくくできる。すなわち、優れた熱伝導性と難燃性が得られる。熱伝導性粒子は、単独で又は 2 種以上組み合わせ用いることができる。

50

【0064】

上記熱伝導性粒子としては、例えば、金属水酸化物、水和金属化合物などが挙げられる。上記水和金属化合物は、分解開始温度が150～500の範囲にあって、一般式 $M_{m1}O_{n1} \cdot XH_2O$ （ここにMは金属、 $m1$ 、 $n1$ は金属の原子価によって定まる1以上の整数、Xは含有結晶水を示す数）で表される化合物または該化合物を含む複塩である。

【0065】

上記金属水酸化物及び上記水和金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、水酸化アルミニウム $[Al_2O_3 \cdot 3H_2O]$ ；または $Al(OH)_3$ 、ペーマイト $[Al_2O_3 \cdot H_2O]$ ；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 $[BaO \cdot H_2O]$ ；または $BaO \cdot 9H_2O$ 、酸化ジルコニウム水和物 $[ZrO \cdot nH_2O]$ 、酸化スズ水和物 $[SnO \cdot H_2O]$ 、塩基性炭酸マグネシウム $[3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O]$ 、ハイドロタルサイト $[6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O]$ 、ドウソナイト $[Na_2CO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O]$ 、硼砂 $[Na_2O \cdot B_2O_5 \cdot 5H_2O]$ 、ホウ酸亜鉛 $[2ZnO \cdot 3B_2O_5 \cdot 3.5H_2O]$ などが挙げられる。中でも、優れた難燃性が得られるという点から、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが好ましい。上記水和金属化合物及び上記金属水酸化物は、それぞれ、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0066】

上記水和金属化合物、金属水酸化物は、市販品を用いることができる。水酸化アルミニウムの市販品としては、例えば、商品名「ハイジライトH-100-ME」（平均粒径75 μm ）（昭和電工社製）、商品名「ハイジライトH-10」（平均粒径55 μm ）（昭和電工社製）、商品名「ハイジライトH-31」（平均粒径18 μm ）（昭和電工社製）、商品名「ハイジライトH-32」（平均粒径8 μm ）（昭和電工社製）、商品名「ハイジライトH-42」（平均粒径1 μm ）（昭和電工社製）、商品名「ハイジライトH-43M」（平均粒径0.8 μm ）（昭和電工社製）、商品名「B103ST」（平均粒径8 μm ）（日本軽金属社製）などが挙げられる。また、水酸化マグネシウムの市販品としては、例えば、商品名「KISUMA 5A」（平均粒径1 μm ）（協和化学工業社製）、商品名「ECOMAG Z-10」（平均粒径1.4 μm 、タテホ化学工業社製）などが挙げられる。

【0067】

さらに、上記熱伝導性粒子としては、例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ガリウムなどの金属窒化物；酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化銅、酸化ニッケル、アンチモン酸ドーブ酸化スズなどの金属酸化物が挙げられる。加えて、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、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。

【0068】

このような熱伝導性粒子は、一般の市販品を用いることができる。窒化ホウ素の市販品としては、例えば、商品名「HP-40」（水島合金鉄社製）、商品名「PT620」（モメンティブ社製）などが挙げられる。酸化アルミニウムの市販品としては、例えば、商品名「AS-50」（昭和電工社製）、商品名「AL-13KT」（平均粒径96 μm ）（昭和電工社製）などが挙げられる。アンチモン酸ドーブスズの市販品としては、例えば、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）などが挙げられる。酸化チタンの市販品としては、例えば、商品名「TTOシリーズ」（石原産業社製）などが挙げられる。酸化亜鉛の市販品としては、商品名「SnO-310」（住友大阪セメント社

10

20

30

40

50

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。

【0069】

中でも、上記熱伝導性粒子としては、熱伝導性、難燃性、コスト面より、金属水酸化物、水和金属化合物、金属酸化物が好ましく、より好ましくは水酸化アルミニウム、アルミナ、酸化マグネシウムである。すなわち、上記熱伝導性粒子は、金属水酸化物、水和金属化合物及び金属酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1の粒子であることが好ましく、より好ましくは水酸化アルミニウム、アルミナ及び酸化マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも1の粒子である。上記熱伝導性粒子としては、特に水酸化アルミニウムが好ましい。

10

【0070】

上記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、層状であってもよい。バルク形状には、例えば球形状、直方体形状、破砕状またはそれらの異形状が含まれる。

【0071】

上記熱伝導性粒子の平均粒径は、特に限定されないが、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましい。その下限は、より好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ である。また、その上限は、より好ましくは $200 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $100 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $50 \mu\text{m}$ である。

【0072】

なお、平均粒径は、レーザー散乱法における粒度分布測定法によって求められる体積基準の値である。具体的には、レーザー散乱式粒度分布計により、D50値を測定することによって求められるものである。

20

【0073】

上記粘着剤層における上記熱伝導性粒子の総含有量は、特に限定されないが、粘着剤層の全体積(100体積%)に対して、25体積%以上75体積%以下であることが好ましい。その下限は、より好ましくは30体積%である。また、その上限は、より好ましくは70体積%であり、さらに好ましくは60体積%である。上記熱伝導性粒子の含有割合が25体積%以上であると、良好な熱伝導性や良好な難燃性が得やすくなり、好ましい。また、上記熱伝導性粒子の含有割合が75体積%以下であると、可とう性の低下を抑制でき、また、粘着力や保持力の低下を抑制でき、好ましい。なお、上記含有量(含有割合)で用いている単位「体積%」は、熱伝導性粒子の密度を用いて、単位「重量%」に換算できる。

30

【0074】

一般的に、粘着剤層に金属水酸化物や水和金属化合物等の熱伝導性粒子が含まれると難燃性が向上することが知られている。しかし、粘着剤層中に含まれる上記熱伝導性粒子の割合が増すにつれ、難燃性が向上するが、上記熱伝導性粒子を含まない粘着剤層に比べ、粘着力が低下することも知られている。また、上記熱伝導性粒子の割合が多いと、粘着剤層表面が平滑とならず表面が荒れたり、厚みが均一とならない場合があり、特に粘着剤層が薄い場合は、かすれ(粘着剤層が存在する箇所と、存在しない所が発生してしまうこと)などの不具合が生じる場合がある。一方、粘着剤層中に含まれる上記熱伝導性粒子の割合が少ない場合は、難燃性の効果が得られない。すなわち、上記熱伝導性粒子を用いて、難燃性と粘着性を両立することは困難と認識されていた。しかしながら、本発明者らは、粘着剤層に含まれる上記熱伝導性粒子の平均粒径が小さい場合(例えば $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の場合など)、難燃性が向上する上に、粘着力の低下が少ないことを見出した。中でも、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下(特に $8 \mu\text{m}$ 以下)である上記熱伝導性粒子を含むと、粘着剤層の粘着力は、上記熱伝導性粒子を含まない以外は組成が同じ粘着剤層の粘着力よりも高くなる場合があり、その上、難燃性にも優れる。

40

【0075】

以上のことから、上記熱伝導性粒子の平均粒径は、難燃性と粘着性を両立でき、塗工性

50

に優れるという観点からは、 $10\ \mu\text{m}$ 以下（例えば、 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ ）であるのが好ましい。なかでも、上記熱伝導性粒子を添加しても粘着力が一層低下しにくくなり、上記熱伝導性粒子を含まない粘着剤層よりも粘着力が高くなる場合があるという観点からは、 $8\ \mu\text{m}$ 以下（例えば $0.1\sim 8\ \mu\text{m}$ ）が好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下（例えば $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ ）がより好ましい。

【0076】

平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の上記熱伝導性粒子の含有量は、粘着剤層中のアクリル系ポリマー等のベースポリマー100重量部に対して、例えば20～330重量部が好ましく、下限は、より好ましくは50重量部、さらに好ましくは60重量部、特に好ましくは100重量部である。上記含有量が、20重量部以上であることにより、優れた難燃性が得られる。上記含有量が、330重量部以下であることにより、粘着剤層が薄い場合（例えば厚みが $50\ \mu\text{m}$ 以下の場合）でも粘着力が高く、耐反発性（被着体の形状に合わせて折り曲げられて（例えば、 90° や 180° に折り曲げられて）貼り付けても、被着体から剥がれにくい性質）や、貼り付け時の粘着性（タック）に優れるという特性が得られる。さらに、粘着剤層の厚みが均一となり、粘着剤層表面にかすれなどの不具合がなく平滑となり、塗工性（厚みが均一で、表面が平滑な粘着剤層を容易に塗工できる特性）にも優れる。

10

【0077】

上記熱伝導性粒子は、難燃性に優れ、粘着性に優れるという観点からは、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下（好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下）の上記熱伝導性粒子を、上記粘着剤層中の上記アクリル系ポリマー等のベースポリマー100重量部に対して、20～330重量部（好ましくは50～300重量部、より好ましくは100～300重量部）含むのが好ましい。

20

【0078】

上記熱伝導性粒子は、平均粒径の異なる2種以上の上記熱伝導性粒子を併用してもよい。2種以上の平均粒径の異なる上記熱伝導性粒子を併用する場合、例えば、平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以上の粒子と、平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ 未満の粒子とを組み合わせる用いることが好ましい。このように平均粒径の異なる上記熱伝導性粒子を併用することで、粘着剤層内に上記熱伝導性粒子を、より密に充填できる。このような効果を得るためには、例えば、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の粒子と、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ 未満の粒子との配合比（重量比）が、1：10～10：1が好ましく、より好ましくは1：5～5：1、さらに好ましくは1：2～2：1である。

30

【0079】

上記熱伝導性粒子は、例えば、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上の熱伝導性粒子（粒子群A）と、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 未満の熱伝導性粒子（粒子群B）を併用してもよい。前記粒子群Aと粒子群Bとを配合した場合、粘着剤組成物は、より細密充填構造をとりやすくなる。細密充填構造を有する粘着剤組成物は、流動性が上昇し、粘度が低下することで、被着体への密着性が一層向上（粘着力が一層増加）する場合がある。また、粘着剤層の厚みが均一になりやすい。前記粒子群Aと粒子群Bの配合割合（重量比）は、好ましくは2：8～8：2、より好ましくは3：7～7：3である。前記粒子群Aの平均粒径は、例えば $10\sim 100\ \mu\text{m}$ であり、その下限は、好ましくは $12\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $15\ \mu\text{m}$ である。また、その上限は、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $25\ \mu\text{m}$ である。また、粒子群Bの平均粒径は、例えば $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満であり、その下限は、好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ である。また、その上限は、好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\ \mu\text{m}$ である。

40

【0080】

〔分散剤〕

上記粘着剤層には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記熱伝導性粒子を凝集させることなく安定して分散させるために、さらに分散剤が含まれていてもよい。

【0081】

50

上記分散剤としては、特に限定されないが、例えば、リン酸エステルが好適に用いられる。リン酸エステルとしては、ポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルアリル）エーテルまたはポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸モノエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸ジエステル、リン酸トリエステル、或いはその誘導体などがある。中でも、ポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸モノエステル、リン酸ジエステルを用いることが好ましい。上記分散剤は、単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

【0082】

上記分散剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、上記粘着剤層中のベースポリマー（例えば、アクリル系粘着剤層である場合の上記アクリル系ポリマー）100重量部に対して、0.01～10重量部であることが好ましい。その下限は、より好ましくは0.05重量部であり、さらに好ましくは0.1重量部である。また、その上限は、より好ましくは5重量部であり、さらに好ましくは3重量部である。

10

【0083】

上記分散剤は、一般の市販品を用いることができ、例えば、商品名「プライサーフA212E」（第一工業製薬社製）、商品名「プライサーフA210G」（第一工業製薬社製）、商品名「プライサーフA212C」（第一工業製薬社製）、商品名「プライサーフA210F」（第一工業製薬社製）、商品名「フォスファノールRE610」（東邦化学社製）、商品名「フォスファノールRS710」（東邦化学社製）、商品名「フォスファノールRS610」（東邦化学社製）などが挙げられる。

20

【0084】

〔フッ素系界面活性剤〕

上記粘着剤層には、さらに、フッ素系界面活性剤が含まれていてもよい。上記フッ素系界面活性剤を用いることにより、ベースポリマーと熱導電性粒子との密着度や摩擦抵抗が低減され、応力分散性が向上する場合がある。そのため、本発明の熱伝導性粘着シートにおいて、より高い粘着性が得られる場合がある。

【0085】

上記フッ素系界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、分子中にオキシC₂₋₃アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有するフッ素系界面活性剤が好ましい。中でも、アクリル系ポリマー等のベースポリマーに対する分散性の観点から、上記フッ素系界面活性剤は、分子中にC₂₋₃アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有するフッ素系の非イオン型界面活性剤であることが好ましい。なお、上記フッ素系界面活性剤は、単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

30

【0086】

上記フッ素化炭化水素基としては、特に制限されないが、例えば、パーフルオロ基が好ましい。上記パーフルオロ基は、1価であってもよく、2価以上の多価であってもよい。また、上記フッ素化炭化水素基は二重結合や三重結合を有していてもよく、直鎖でも枝分かれ構造や環式構造を有していてもよい。上記フッ素化炭化水素基の炭素数は、特に限定されないが、例えば、1または2以上が好ましく、より好ましくは3～30、さらに好ましくは4～20である。フッ素化炭化水素基を有すると、上記粘着剤層に気泡が含まれる場合、気泡混合性および気泡安定性を高める効果も得られる。上記フッ素化炭化水素基は、上記フッ素系界面活性剤分子中に、1種導入されていてもよいし、2種以上導入されていてもよい。

40

【0087】

上記オキシC₂₋₃アルキレン基は、式：-R-O-（Rは炭素数2または3の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基）で表される。上記オキシC₂₋₃アルキレン基は、特に限定されないが、例えば、オキシエチレン基（-CH₂CH₂O-）、オキシプロピレン基[-CH₂CH(CH₃)O-]などが挙げられる上記オキシC₂₋₃アルキレン基は、末端の酸素原子に水素原子が結合したアルコール、他の炭化水素基と結合したエーテル、カルボニ

50

ル基を介して他の炭化水素基と結合したエステルなど、いずれの形態でもよい。また、環式エーテル類やラクトン類など、環状構造の一部に該構造を有する形態でもよい。上記オキシC₂₋₃アルキレン基は、上記フッ素系界面活性剤分子中に、1種導入されていてもよいし、2種以上導入されていてもよい。

【0088】

上記フッ素系界面活性剤は、特に制限されないが、例えば、オキシC₂₋₃アルキレン基を有する単量体、及びフッ素化炭化水素基を有する単量体を含むモノマー成分を重合して得られた共重合体が挙げられる。上記フッ素系界面活性剤が共重合体である場合には、例えば、ブロック共重合体、グラフト共重合体などであってもよい。

【0089】

上記ブロック共重合体（主鎖にオキシC₂₋₃アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有する共重合体）としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンパーフルオロアルキルエーテル、ポリオキシエチレンパーフルオロアルキレート、ポリオキシプロピレンパーフルオロアルキルエーテル、ポリオキシイソプロピレンパーフルオロアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンパーフルオロアルキレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーパーフルオロアルキレート、ポリオキシエチレングリコールパーフルオロアルキレートなどが挙げられる。

【0090】

上記グラフト共重合体（側鎖にオキシC₂₋₃アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有する共重合体）としては、特に限定されないが、例えば、少なくともポリオキシアルキレン基を有するビニル系化合物およびフッ素化炭化水素基を有するビニル系化合物を含むモノマー成分を重合して得られる共重合体が挙げられ、特に、アクリル系共重合体が好ましい。上記ポリオキシアルキレン基を有するビニル系化合物としては、例えば、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルキレン（メタ）アクリレートが挙げられる。上記フッ素化炭化水素基を有するビニル系化合物としては、例えば、パーフルオロブチル（メタ）アクリレート、パーフルオロイソブチル（メタ）アクリレート、パーフルオロペンチル（メタ）アクリレートなどのパーフルオロアルキル（メタ）アクリレートなど、フッ素化炭化水素を含有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

【0091】

上記フッ素系界面活性剤は、オキシC₂₋₃アルキレン基およびフッ素化炭化水素基以外にも、アクリル系ポリマーへの分散性を阻害しない範囲内で、分子中に脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、アミド基、アミノ基など様々な官能基を有していてもよい。例えば、上記フッ素系界面活性剤がビニル系共重合体である場合は、モノマー成分として、ポリオキシアルキレン基を有するビニル系化合物およびフッ素化炭化水素基を有するビニル系化合物と共重合可能なモノマー成分が用いられてもよい。このような共重合可能なモノマーは、単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

【0092】

上記共重合可能なモノマー成分としては、例えば、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシルなどの（メタ）アクリル酸C₁₋₂₀アルキルエステル；シクロペンチル（メタ）アクリレートなどの脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル；フェニル（メタ）アクリレートなどの芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好適に用いられる。その他、マレイン酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有単量体；ビニルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸基含有単量体；スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；エチレン、ブタジエンなどのオレフィンまたはジエン類；ビニルアルキルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリルアミドなどのアミド基含有単量体；（メタ）アクリロイルモルホリンなどのアミノ基含有単量体；（メタ）アクリル酸メチルグリシジルなどのグリシジル基含有単量体；2-メタクリロイルオキシエ

10

20

30

40

50

チルイソシアネートなどのイソシアネート基含有単量体；ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼンなどの多官能性共重合性単量体（多官能モノマー）などが挙げられる。

【0093】

上記フッ素系界面活性剤の重量平均分子量は、特に制限されないが、例えば、20000未満（例えば500以上、20000未満）であると、上記アクリル系ポリマー等のベースポリマーと、上記熱伝導性粒子との間の密着性や摩擦抵抗を低減する効果が高い。さらに重量平均分子量20000以上（例えば20000～100000、好ましくは22000～80000、さらに好ましくは24000～60000）のフッ素系界面活性剤を併用すると、上記粘着剤層に気泡が含まれる場合、気泡の混合性や、混合された気泡の安定性が高まる。

10

【0094】

フッ素系界面活性剤の使用量（固形分）としては、特に制限されないが、例えば、上記アクリル系ポリマー等のベースポリマーを形成するための全モノマー成分100重量部（ベースポリマー100重量部）に対して、0.01～5重量部が好ましい。その下限は、0.02重量部が好ましく、さらに好ましくは0.03重量部である。また、その上限は、3重量部が好ましく、さらに好ましくは2重量部である。上記使用量が、0.01重量部以上であると、上記粘着剤層に気泡が含まれる場合、気泡の安定性が得られ、5重量部以下であると、良好な粘着性能が得られる。

【0095】

20

上記粘着剤層は、上記分散剤や上記フッ素系界面活性剤を単独で用いた場合より少ない含有量で、上記金属水酸化物及び/又は上記水和金属化合物が凝集することなく安定して存在して粘着剤層の応力分散性が向上し、より高い粘着性が期待できるという観点から、上記分散剤と、上記フッ素系界面活性剤とを併用して用いてもよい。上記分散剤と、上記フッ素系界面活性剤とを併用して用いる場合、その配合割合は特に限定されないが、上記分散剤と上記フッ素系界面活性剤の比（重量比）が、1：20～20：0.01が好ましく、より好ましくは1：10～10：0.01、さらに好ましくは1：5～5：0.01である。

【0096】

オキシC₂₋₃アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有し、且つ重量平均分子量20000未満のフッ素系界面活性剤の具体例としては、商品名「フタージェント251」（株式会社ネオス製）、商品名「FTX-218」（株式会社ネオス製）、商品名「メガファックF-477」（DIC社製）、商品名「メガファックF-470」（DIC社製）、商品名「サーフロンS-381」（AGCセイミケミカル社製）、商品名「サーフロンS-383」（AGCセイミケミカル社製）、商品名「サーフロンS-393」（AGCセイミケミカル社製）、商品名「サーフロンKH-20」（AGCセイミケミカル社製）、商品名「サーフロンKH-40」（AGCセイミケミカル社製）などが挙げられる。オキシC₂₋₃アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有し、且つ重量平均分子量20000以上であるフッ素系界面活性剤の具体例としては、商品名「エフトップEF-352」（三菱マテリアル電子化成社製）、商品名「エフトップEF-801」（三菱マテリアル電子化成社製）、商品名「ユニダインTG-656」（ダイキン工業社製）などが挙げられる。

30

40

【0097】

[架橋剤]

上記粘着剤層には、粘着剤層の凝集力を調整できるという観点から、さらに架橋剤が含まれていてもよい。上記架橋剤は、公知慣用の架橋剤を使用することができ、例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、シリコン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、シラン系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン系架橋剤、金属キレート系架橋剤などを挙げることができる。中でも、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤が好ましい。

50

【0098】

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

10

【0099】

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

【0100】

上記架橋剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、上記粘着剤層中の上記アクリル系ポリマー等のベースポリマー100重量部に対して、0.01~5重量部が好ましい。その上限は、より好ましくは3重量部であり、さらに好ましくは2重量部である。上記含有量が5重量部以下であることにより良好な可とう性が得られ、0.01重量部以上であることにより高い凝集性が得られる。

20

【0101】

[粘着付与樹脂]

上記粘着剤層には、粘着性が一層向上するという観点から、さらに粘着付与樹脂が含まれていてもよい。特に、上記アクリル系ポリマー等のベースポリマーを構成するモノマー成分にカルボキシル基含有モノマーが含まれない場合は、粘着剤層の厚みが薄いと、高い粘着力が得られにくいいため、粘着付与樹脂が含まれることが好ましい。上記粘着付与樹脂としては、特に限定されないが、紫外線を照射して、モノマー成分を共重合してアクリル系ポリマーを得る場合、併用しても重合阻害が起こりにくいという理由から、水素添加型の粘着付与樹脂を用いることが好ましい。水素添加型の粘着付与樹脂としては、例えば、ロジン系樹脂、石油系樹脂、テルペン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、スチレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂などの粘着付与樹脂に水素添加した誘導体(水素添加型ロジン系樹脂、水素添加型石油系樹脂、水素添加型テルペン系樹脂など)が挙げられる。中でも、水素添加型ロジン系樹脂が好ましい。上記水素添加型ロジン系粘着付与樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどの未変性ロジン(生ロジン)を水添化により変性した変性ロジンなどが挙げられる。

30

【0102】

上記粘着付与樹脂の軟化点は、特に限定されないが、例えば、80~200が好ましく、より好ましくは90~200である。粘着付与樹脂の軟化点が当該範囲であることにより、凝集力が一層向上する。

40

【0103】

上記粘着付与樹脂の含有量は、特に限定されないが、上記粘着剤層中の上記アクリル系ポリマー等のベースポリマー100重量部に対して、1~50重量部が好ましい。その下限は、より好ましくは2重量部、さらに好ましくは3重量部である。また、その上限は、より好ましくは40重量部、さらに好ましくは30重量部である。上記含有量が50重量部以下であることで、高い凝集力が得られ、1重量部以上であることで高い粘着力が得られる。

50

【0104】

上記粘着付与樹脂は、一般の市販品を用いることができ、例えば、商品名「スーパーエステルA-100」（軟化点95～105、荒川化学工業社製）、商品名「スーパーエステルA-125」（軟化点120～130、荒川化学工業社製）などの水素添加型ロジン系樹脂を用いることができる。

【0105】

[アクリル系オリゴマー]

上記粘着剤層には、粘着性が一層向上するという観点から、さらにアクリル系オリゴマーが含まれていてもよい。上記アクリル系オリゴマーは、上記アクリル系ポリマーよりもガラス転移温度(T_g)が高く、重量平均分子量が小さい重合体であり、粘着付与樹脂として機能し、かつ紫外線を用いた重合の際に重合阻害を起こしにくいという利点を有する。

10

【0106】

[シランカップリング剤]

上記粘着剤層には、粘着力、耐久力がより向上するという点や、上記熱伝導性粒子と上記アクリル系ポリマー等のベースポリマーとの親和性をより向上させるという点から、さらにシランカップリング剤が含まれていてもよい。

【0107】

上記シランカップリング剤としては、公知のものを適宜用いることができ、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミンなどのアミノ基含有シランカップリング剤；3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのインシアネート基含有シランカップリング剤などが挙げられる。上記シランカップリング剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

20

【0108】

上記シランカップリング剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、上記粘着剤層中の上記アクリル系ポリマー等のベースポリマー100重量部に対して、0.01～10重量部が好ましい。その下限は、より好ましくは0.02重量部であり、さらに好ましくは0.05重量部である。また、その上限は、より好ましくは5重量部であり、さらに好ましくは2重量部である。上記シランカップリング剤を上記範囲で用いることにより、凝集力や耐久性がより向上する。

30

【0109】

[気泡]

上記粘着剤層は、気泡を含有する粘着剤層であってもよい。上記気泡を含有する粘着剤層は、粘着剤層に厚みとクッション性を付与することができ、被着体表面の凹凸を埋める性能、即ち凹凸吸収性(凹凸追従性)が向上する。

40

【0110】

[その他の添加剤]

上記粘着剤層には、上記アクリル系ポリマー等のベースポリマー、上記熱伝導性粒子、上記分散剤、上記フッ素系界面活性剤、上記架橋剤、上記粘着付与樹脂、上記アクリル系オリゴマー、上記シランカップリング剤の他に、用途に応じて、その他の添加剤が含まれていてもよい。上記その他の添加剤としては、例えば、可塑剤、充填剤、老化防止剤、着色剤(顔料や染料など)などが挙げられる。

【0111】

上記粘着剤層の厚みは、例えば、25～400μmであり、その下限は、好ましくは4

50

5 μm であり、より好ましくは50 μm であり、さらに好ましくは75 μm 、特に好ましくは100 μm である。また、その上限は、好ましくは250 μm であり、より好ましくは200 μm であり、さらに好ましくは150 μm である。上記厚みとすることにより、十分な粘着力と保持力を得ることができる。

【0112】

上記粘着剤層は、上記アクリル系ポリマー等のベースポリマー、及び、上記熱伝導性粒子、必要に応じて加えられる、上記分散剤などを混合した粘着剤組成物から形成することができる。具体的には、例えば、上記アクリル系ポリマー等のベースポリマーを形成するためのモノマー成分、上記重合開始剤（例えば、光重合開始剤、熱重合開始剤など）、適当な溶剤（トルエンや酢酸エチルなど）などを混合してモノマー溶液を調製し、該モノマー溶液に対して重合開始剤の種類に応じた重合反応を行って、モノマー成分が共重合したアクリル系ポリマー等のベースポリマーを含むポリマー溶液を調製した後、該ポリマー溶液に、上記熱伝導性粒子、必要に応じて上記分散剤などを配合して、塗工に適した粘度を有する粘着剤組成物を調製する。また、紫外線照射等の活性エネルギー線により硬化させる場合には、アクリル系ポリマー等のベースポリマーを形成するためのモノマー成分、光重合開始剤などを混合してモノマー混合物を調製し、該モノマー混合物に対して紫外線等の活性エネルギー線の照射を行って、一部のモノマー成分のみが重合した部分重合物を含む組成物（シロップ）を調製した後、該シロップに上記熱伝導性粒子、必要に応じて上記分散剤などを配合して、塗工に適した粘度を有する組成物を調製し、該組成物を用いて粘着剤層を形成してもよい。

【0113】

上記粘着剤組成物は、塗工性に優れるという観点から、適度な粘度を有することが好ましい。上記粘着剤組成物の粘度としては、例えば、0.5 ~ 50 Pa \cdot s が好ましく、下限は、より好ましくは1 Pa \cdot s、さらに好ましくは5 Pa \cdot s である。また、上限は、より好ましくは40 Pa \cdot s である。上記粘度が50 Pa \cdot s 以下であると、粘着剤層を形成する際に、粘着剤組成物の塗工が容易となる。なお、本明細書において粘度とは、粘度計としてBH粘度計を用いて、ローター：No. 5ローター、回転数：10 rpm、測定温度：30 の条件で測定された粘度をいうものとする。

【0114】

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

【0115】

[剥離ライナー]

本発明の熱伝導性粘着シートの粘着剤層表面（粘着面）は、使用時までには剥離ライナーにより保護されていてもよい。剥離ライナーは粘着剤層の保護材として用いられており、粘着シートを被着体に貼付する際に剥がされる。なお、剥離ライナーは、必ずしも設けられていなくてもよい。

【0116】

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

【0117】

上記剥離ライナーとしては、例えば、剥離ライナー用基材の少なくとも一方の面に剥離処理層が形成されている剥離ライナーを好適に用いることができる。このような剥離ライ

10

20

30

40

50

ナー用基材としては、ポリエステルフィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルムなど）、オレフィン系樹脂フィルム（ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなど）、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム（ナイロンフィルム）、レーヨンフィルムなどのプラスチック系基材フィルム（合成樹脂フィルム）や紙類（上質紙、和紙、クラフト紙、グラシン紙、合成紙、トップコート紙など）の他、これらを、ラミネートや共押し出しなどにより、複層化したもの（2～3層の複合体）などが挙げられる。

【0118】

上記剥離処理層を構成する剥離処理剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコン系剥離処理剤、フッ素系剥離処理剤、長鎖アルキル系剥離処理剤などを用いることができる。剥離処理剤は単独でまたは2種以上組み合わせで使用することができる。なお、剥離ライナーの厚みや、形成方法などは、特に限定されない。

10

【0119】

本発明の熱伝導性粘着シートの製造方法は、上記粘着剤組成物の組成などによって異なり、特に限定されず、公知の形成方法を利用することができるが、例えば、以下の（1）～（4）などの方法が挙げられる。

（1）上記アクリル系ポリマー等のベースポリマーを形成するモノマー成分、該モノマー成分の部分重合物、前記熱伝導性粒子、必要に応じて、上記分散剤などを含む粘着剤組成物を、非粘着層（基材など）上に塗布（塗工）して組成物層を形成し、該組成物層を硬化（例えば、熱硬化や紫外線などの活性エネルギー線照射による硬化）させて粘着剤層を形成して粘着シートを製造する方法

20

（2）上記アクリル系ポリマー等のベースポリマーを形成するモノマー成分、該モノマー成分の部分重合物、前記熱伝導性粒子、必要に応じて、上記分散剤などを含む粘着剤組成物を、セパレータ上に塗布（塗工）して組成物層を形成し、該組成物層を硬化（例えば、熱硬化や紫外線などの活性エネルギー線照射による硬化）させて粘着剤層を形成した後、該粘着剤層を非粘着層（基材など）上に転写して粘着シートを製造する方法

（3）上記アクリル系ポリマー等のベースポリマー（ポリマー溶液などを含む）、前記熱伝導性粒子、必要に応じて、上記分散剤などを均一に溶解、分散させた粘着剤組成物を、非粘着層（基材など）上に塗布（塗工）し、乾燥させて粘着剤層を形成して粘着シートを製造する方法

30

（4）上記アクリル系ポリマー等のベースポリマー（ポリマー溶液などを含む）、前記熱伝導性粒子、必要に応じて、上記分散剤などを均一に溶解、分散させた粘着剤組成物を、セパレータ上に塗布（塗工）し、乾燥させて粘着剤層を形成した後、該粘着剤層を非粘着層（基材など）上に転写して粘着シートを製造する方法

【0120】

上記（1）～（4）における硬化方法としては、生産性に優れるという点、及び熱伝導性粒子を含有する薄い粘着剤層を形成する場合でも、均質で表面平滑な粘着剤層を形成できる点で、活性エネルギー線により硬化させる方法（特に紫外線により硬化させる方法）が好ましい。なお、活性エネルギー線による硬化は、空気中の酸素に阻害される場合があるため、例えば、硬化の際には、粘着剤層上にセパレータを貼り合わせる、窒素雰囲気下で硬化させる等により、酸素を遮断することが好ましい。

40

【0121】

なお、気泡を含有する粘着剤層を得る場合、上記熱伝導性粒子を含む粘着剤組成物に、気泡（気泡形成ガス）を導入して混合させることにより得られる気泡含有粘着剤組成物を、所定の面上に塗布して、気泡を含有する粘着剤層を形成することができる。

【0122】

上記粘着剤組成物を所定の面上に塗布（塗工）する方法としては、公知のコーティング方法を採用することができ、特に限定されないが、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、エアナイフコート、カーテンコート、リップ

50

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。

【0123】

本発明の熱伝導性粘着シートの厚み（総厚み）は、近年のモバイル機器や家電などの小型化に対応するため、例えば、50～500 μm である。その下限は、好ましくは80 μm 、より好ましくは100 μm 、さらに好ましくは140 μm である。また、その上限は、好ましくは300 μm 、より好ましくは250 μm 、さらに好ましくは240 μm である。上記厚みが50 μm 以上であることにより、段差部分に追従しやすくなり、段差吸収性が向上する。上記厚みが500 μm 以下であることにより、一層耐反発性に優れる。なお、熱伝導性粘着シートの厚み（総厚み）には剥離ライナーの厚みは含まれない。

【0124】

本発明の熱伝導性粘着シートにおいて、非粘着層（基材など）の厚みと粘着剤層の厚みの比（前者/後者）は、例えば、0.04～1.0である。その下限は、好ましくは0.05、より好ましくは0.06であり、その上限は、好ましくは0.6、より好ましくは0.4、さらに好ましくは0.3である。非粘着層（基材など）の厚みと粘着剤層の厚みの比が上記の範囲であると、より優れた熱伝導性、耐貼り付けシワ性、及び平滑性が得られる。

【0125】

また、本発明の熱伝導性粘着シートにおいて、非粘着層（基材など）の厚みと粘着シートの総厚みの比（前者/後者）は、例えば、0.03～0.6である。その下限は、好ましくは0.04、より好ましくは0.05であり、その上限は、好ましくは0.5、より好ましくは0.3、さらに好ましくは0.2である。非粘着層（基材など）の厚みと粘着剤層の厚みの比が上記の範囲であると、より優れた熱伝導性、耐貼り付けシワ性、及び平滑性が得られる。

【0126】

本発明の熱伝導性粘着シートの粘着面の180°ピール粘着力（180°引き剥がし粘着力）（23℃、50%RH、引張速度300mm/min、剥離角度180°の剥離条件、対SUS304鋼板）は、2N/20mm以上（例えば、2～20N/20mm）であることが好ましく、より好ましくは2.5N/20mm以上（例えば、2.5～20N/20mm）である。

【0127】

本発明の熱伝導性粘着シートは、熱抵抗値が6K $\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 以下であることが好ましい。その上限は、より好ましくは5K $\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 、さらに好ましくは4.5K $\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ である。また、その下限は、例えば、1K $\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ であり、通常3K $\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ である。熱抵抗値がこの範囲にあると、より優れた熱伝導性が得られる。

【0128】

本発明の熱伝導性粘着シートは、熱伝導率が0.3W/m $\cdot\text{K}$ 以上であることが好ましい。その下限は、より好ましくは0.4W/m $\cdot\text{K}$ であり、さらに好ましくは0.45W/m $\cdot\text{K}$ である。また、その上限は、例えば、2.0W/m $\cdot\text{K}$ であり、通常1.5W/m $\cdot\text{K}$ である。熱伝導率がこの範囲にあると、より優れた熱伝導性が得られる。

【0129】

熱抵抗値、熱伝導率は、例えば、後述の（評価）の「（1）熱抵抗値、熱伝導率」に記載の方法によって評価することができる。

【0130】

本発明の熱伝導性粘着シートは、UL94規格の難燃性試験で、VTM-0又はV-0の難燃性を有することが好ましい。

【0131】

本発明の熱伝導性粘着シートは、初期弾性率が0.5～2000MPaの範囲であることが好ましい。その下限は、より好ましくは5MPaであり、さらに好ましくは50MPaである。また、その上限は、より好ましくは1000MPaであり、さらに好ましくは500MPaである。初期弾性率がこの範囲にあると、より優れた耐貼り付けシワ性が得

10

20

30

40

50

られる。

【0132】

本発明の熱伝導性粘着シートは、非粘着面側の算術平均表面粗さ R_a が $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。その下限は、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ である。また、その上限は、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ である。算術平均表面粗さ R_a がこの範囲にあると、優れた平滑性が得られる。

【0133】

本発明の熱伝導性粘着シートは、保持力(80、100gf)が 0.5mm 以下であることが好ましい。上記保持力は、より好ましくは 0.3mm 以下であり、さらに好ましくは 0.15mm 以下である。

10

【0134】

本発明の熱伝導性粘着シートは、熱伝導性、耐貼り付けシワ性、平滑性に優れるため、モバイル機器(例えば、携帯電話、スマートフォン、携帯情報端末など)、家電製品(例えば、デジタルカメラ、ビデオムービー、パーソナルコンピューターなど)、ハードディスク、LED照明、リチウムイオンバッテリーなどの電子機器の内部に用いられる構成部材(電気・電子機器構成部材)を固定するなどの用途において好適に用いることができる。近年、電気・電子機器の小型化高密度化が進み、電気・電子機器を使用する際に内部で発生した熱が機器外部へ放冷し難くなってきているため、高熱にさらされた電気・電子機器内部が発火する恐れがある。本発明の熱伝導性粘着シートは、優れた熱伝導性を有しているため、内部に熱がこもりやすい小型又は薄型(例えば、厚さ $1 \sim 20 \text{mm}$)の電気・電子機器内部の電気・電子機器構成部材の固定用途に好適である。

20

【実施例】

【0135】

以下、本発明について実施例を挙げてさらに具体的に説明する。本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、実施例8～10は、参考例として記載するものである。

【0136】

(実施例1)

モノマー成分として、アクリル酸2-エチルヘキシル82重量部、アクリル酸2-メトキシエチル12重量部、N-ビニル-2-ピロリドン(NVP)5重量部、ヒドロキシエチルアクリルアミド(HEAA)1重量部とが混合されたモノマー混合物に、光重合開始剤として商品名「イルガキュアー651」(2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、BASFジャパン社製)0.05重量部および商品名「イルガキュアー184」(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、BASFジャパン社製)0.05重量部を配合した後、粘度(BH粘度計No.5ローター、10rpm、測定温度 30)が約 $20 \text{Pa} \cdot \text{s}$ になるまで紫外線を照射して、モノマー成分の一部が重合した混合物(モノマー混合物の部分重合物、シロップ)を作製した。

30

上記シロップ100重量部に、多官能モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(商品名「KAYARAD DPHA-40H」、日本化薬社製)0.05重量部と、分散剤として商品名「プライサーFA212E」(第一工業製薬社製)1重量部とを添加した。さらに、熱伝導性粒子として、水酸化アルミニウム粉末である商品名「ハイジライトH-31」(形状:破砕状、平均粒径: $18 \mu\text{m}$ 、昭和電工社製)100重量部と、水酸化アルミニウム粉末である商品名「ハイジライトH-42」(形状:破砕状、平均粒径: $1 \mu\text{m}$ 、昭和電工社製)100重量部とを添加し、組成物を得た。

40

片面に剥離処理が施されているポリエチレンテレフタレート製の剥離ライナー(商品名「ダイアホイルMRF38」(三菱化学ポリエステルフィルム社製)の剥離処理面に、上記組成物を塗布して組成物層を設け、この組成物層の上に、上記と同様の剥離ライナーを剥離処理面が組成物層側となるように積層した。

次に、照度約 $5 \text{mW} / \text{cm}^2$ の紫外線を、積層体の両面から3分間照射し、組成物層を

50

硬化させて、厚み 175 μm の粘着剤層を形成し、剥離ライナー / 粘着剤層 / 剥離ライナーの構成を有する積層体を得た。なお、粘着剤層に含まれるアクリル系ポリマーのガラス転移温度は、-62.8 であった。また、粘着剤層に含まれるアクリル系ポリマーの重量は、上記シロップを構成するモノマーと、多官能モノマーの合計量に相当する。

次いで、上記粘着剤層の片面の剥離ライナーを剥離し、上記粘着剤層の表面と、ポリエチレンテレフタレートフィルム（基材）（商品名「ルミラー S 10 # 12」、東レ株式会社製、厚み 12 μm ）とを貼り合わせて、剥離ライナー / 粘着剤層 / 基材の構成を有する片面粘着シートを作製した。片面粘着シートの総厚（剥離ライナーを除く厚み）は、187 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合（粒子体積比率）は 42.9 体積%であった。

【0137】

（実施例 2）

基材として、ポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名「ルミラー S 10 # 25」、東レ株式会社製、厚み 25 μm ）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、剥離ライナー / 粘着剤層 / 基材の構成を有する片面粘着シートを作製した。片面粘着シートの総厚（剥離ライナーを除く厚み）は、200 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合（粒子体積比率）は 42.9 体積%であった。

【0138】

（実施例 3）

粘着剤層の厚みを 150 μm とし、且つ基材として、ポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名「ルミラー S 10 # 38」、東レ株式会社製、厚み 38 μm ）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、剥離ライナー / 粘着剤層 / 基材の構成を有する片面粘着シートを作製した。片面粘着シートの総厚（剥離ライナーを除く厚み）は、188 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合（粒子体積比率）は 42.9 体積%であった。

【0139】

（実施例 4）

粘着剤層の厚みを 150 μm とし、且つ基材として、ポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名「ルミラー S 10 # 50」、東レ株式会社製、厚み 50 μm ）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、剥離ライナー / 粘着剤層 / 基材の構成を有する片面粘着シートを作製した。片面粘着シートの総厚（剥離ライナーを除く厚み）は、200 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合（粒子体積比率）は 42.9 体積%であった。

【0140】

（実施例 5）

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 M 110 - 9」、三菱化学株式会社製、厚み 9 μm ）2 枚とアルミ箔（厚み 7 μm ）を接着剤で貼り合わせて、ポリエチレンテレフタレートフィルム / アルミ箔 / ポリエチレンテレフタレートフィルムの 3 層構造の基材を作製した。基材の厚みは 30 μm である。

粘着剤層の厚みを 175 μm とし、且つ基材として、上記 3 層構造の基材を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、剥離ライナー / 粘着剤層 / 基材の構成を有する片面粘着シートを作製した。片面粘着シートの総厚（剥離ライナーを除く厚み）は、205 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合（粒子体積比率）は 42.9 体積%であった。

【0141】

（実施例 6）

ポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名「ルミラー S 10 # 25」、東レ株式会社製、厚み 25 μm ）（商品名「ダイアホイル M 110 - 9」、三菱化学株式会社製、厚み 9 μm ）各 1 枚とアルミ箔（厚み 7 μm ）を接着剤で貼り合わせて、ポリエチレンテレフタレートフィルム / アルミ箔 / ポリエチレンテレフタレートフィルムの 3 層構造の基

10

20

30

40

50

材を作製した。基材の厚みは47 μm である。

粘着剤層の厚みを150 μm とし、且つ基材として、上記3層構造の基材を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、剥離ライナー/粘着剤層/基材の構成を有する片面粘着シートを作製した。なお、前記基材のうち厚み9 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム側に粘着剤層を設けた。片面粘着シートの総厚(剥離ライナーを除く厚み)は、197 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合(粒子体積比率)は42.9体積%であった。

【0142】

(実施例7)

ポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名「ルミラーS10#38」、東レ株式会社製、厚み38 μm) (商品名「ダイヤホイル M110-9」、三菱化学株式会社製、厚み9 μm) 各1枚とアルミ箔(厚み7 μm)を接着剤で貼り合わせて、ポリエチレンテレフタレートフィルム/アルミ箔/ポリエチレンテレフタレートフィルムの3層構造の基材を作製した。基材の厚みは60 μm である。

粘着剤層の厚みを125 μm とし、且つ基材として、上記3層構造の基材を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、剥離ライナー/粘着剤層/基材の構成を有する片面粘着シートを作製した。なお、前記基材のうち厚み9 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム側に粘着剤層を設けた。片面粘着シートの総厚(剥離ライナーを除く厚み)は、185 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合(粒子体積比率)は42.9体積%であった。

【0143】

(実施例8)

基材として、ポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名「ルミラー2DC61」、東レ株式会社製、厚み2 μm)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、剥離ライナー/粘着剤層/基材の構成を有する片面粘着シートを作製した。片面粘着シートの総厚(剥離ライナーを除く厚み)は、177 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合(粒子体積比率)は42.9体積%であった。

【0144】

(実施例9)

粘着剤層の厚みを38 μm とし、且つ基材として、アルミニウム箔(商品名「BESPA」、住軽アルミニウム箔株式会社製、厚み12 μm)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、剥離ライナー/粘着剤層/基材の構成を有する基材付き片面粘着シートを作製した。さらに上記、基材付き片面粘着シートのアルミニウム箔上に黒色片面テープ(熱輻射層)(商品名「UTS-10BAF」、日東電工株式会社製、厚み10 μm)を貼り合わせて、剥離ライナー/粘着剤層/基材層/熱輻射層の構成を有する片面粘着シートを作製した。片面粘着シートの総厚(剥離ライナーを除く厚み)は、60 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合(粒子体積比率)は42.9体積%であった。

【0145】

(実施例10)

熱輻射層として、黒色片面テープ(商品名「UTS-20BAF」、日東電工株式会社製、厚み20 μm)を用いたこと以外は、実施例9と同様にして、剥離ライナー/粘着剤層/基材層/熱輻射層の構成を有する片面粘着シートを作製した。片面粘着シートの総厚(剥離ライナーを除く厚み)は、70 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合(粒子体積比率)は42.9体積%であった。

【0146】

(比較例1)

実施例1と同様にして、剥離ライナー/粘着剤層(厚み175 μm)/剥離ライナーの構成を有する積層体を得た。これを両面粘着シートとした。両面粘着シートの総厚(剥離ライナーを除く厚み)は、175 μm であった。粘着剤層における熱伝導性粒子の含有割合(粒子体積比率)は42.9体積%であった。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 7 】

(評価)

実施例、比較例で得られた粘着シートについて、下記の測定又は評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 8 】

(1) 熱抵抗値、熱伝導率

上記の実施例、比較例で得られた粘着シートについて、厚み方向における熱伝導率を、図 3 に示す熱特性評価装置を用いて実施した。図 3 の (a) は熱特性評価装置の正面概略図であり、図 3 の (b) は熱特性評価装置の側面概略図である。なお、測定の際に剥離ライナーは除かれている。

具体的には、1 辺が 2 0 m m の立方体となるように形成されたアルミニウム製 (A 5 0 5 2、熱伝導率：1 4 0 W / m · K) の一対のブロック (「ロッド」と称する場合もある。) L 間に、粘着シート 1 (幅：2 0 m m、長さ：2 0 m m) を挟み込み、一対のブロック L を粘着シート 1 で貼り合わせた。

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

このとき、粘着シート 1 で貼り合わされた一対のブロック L は、発熱体 H および放熱体 C を貫通する一対の圧力調整用ネジ T の間に位置している。なお、圧力調整用ネジ T と発熱体 H との間にはロードセル R が配置されており、圧力調整用ネジ T を締め込んだときの圧力が測定されるように構成されており、かかる圧力を粘着シート 1 に加わる圧力として用いた。

具体的には、この試験において、圧力調整用ネジ T を、粘着シート 1 に加わる圧力が 2 5 N / c m ² (2 5 0 k P a) となるように締め込んだ。

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

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

測定はまず初めに、圧力調整用ネジ T を締め込んで、粘着シート 1 に圧力を加え、発熱体 H の温度を 8 0 に設定するとともに、放熱体 C に 2 0 の冷却水を循環させた。

そして、発熱体 H および上下のブロック L の温度が安定した後、上下のブロック L の温度を各温度センサー D で測定し、上下のブロック L の熱伝導率 (W / m · K) と温度勾配から粘着シート 1 を通過する熱流束を算出するとともに、上下のブロック L と粘着シート 1 との界面の温度を算出した。そして、これらを用いて圧力における熱伝導率 (W / m · K) および熱抵抗 (K · c m ² / W) を、下記の熱伝導率方程式 (フーリエの法則) を用いて算出した。

$$Q = - \text{g r a d } T$$

$$R = L /$$

Q : 単位面積あたりの熱流速

g r a d T : 温度勾配

L : シートの厚み

: 熱伝導率

R : 熱抵抗

【 0 1 4 9 】

(2) 耐貼り付けシワ性

上記の実施例、比較例で得られた各粘着シートを 2 0 m m × 1 0 0 m m の大きさに切出

し、サンプルとした。SUS304BA板を被着体として、サンプルの基材面より2kgローラー1往復にて貼り合わせた。貼り合せ方向に対して垂直方向に発生した基材面のシワの発生個数を下記の基準で評価した。

○：10mm以上におよぶシワが20カ所未満

△：10mm以上におよぶシワが20カ所以上50カ所未満

×：10mm以上におよぶシワが50カ所以上

【0150】

(3) 初期弾性率

上記の実施例、比較例で得られた粘着シートを評価サンプルとして初期長さ10mm、断面積1.2~5.0mm²となるよう切断し、測定温度23℃、チャック間距離10mm、引張速度300mm/minで引張試験を行い、サンプルの伸びの変化量(mm)を測定した。その結果、得られたS-S曲線の初期の立ち上がりの部分に接線を引き、その接線が100%伸びに相当するときの引張強度を評価サンプルの断面積で割り、引張弾性率(MPa)とした。

10

【0151】

(4) 平滑性(算術平均表面粗さRa)

上記の実施例、比較例で得られた粘着シートをスライドガラスに貼り合わせた後、基材表面(比較例1では粘着面)の表面粗さについて、光学式プロファイラーNT9100(Veeco社製)を使用して、Measurement Type: VSI(Infinitesimal Scan)、Objective: 2.5X、FOV: 1.0X、Modulation Threshold: 0.1%の条件で、n=3で測定した。測定後、Terms Removal: Tilt Only(Plane Fit)、Window Filtering: Noneにてデータ解析を行い、算術平均表面粗さRa(μm)を求めた。

20

【0152】

(5) 保持力

上記の実施例、比較例で得られた粘着シートを評価サンプルとして、JIS Z1528の保持力の評価に準じて行った。粘着シートの片面(粘着面)に東レ社製「ルミラーS-10#25」を用いて裏打ち材付きのサンプルを得た。裏打ち材付きサンプルを10mm×20mmの面積になるように2kgローラー1往復にて貼付けを行い、30分間23℃の室温にて養生したのち、80%の雰囲気下100gの荷重を1時間印加し、貼付け初期からのズレ量を確認して保持力(mm)の値とした。

30

【0153】

(6) 被着体B側への糊残り

上記の実施例、比較例で得られた各粘着シートを評価サンプルとして20mm×100mmの大きさに切出し、剥離ライナーを剥がして、露出した粘着面をSUS304BA板(被着体A)に2kgローラー1往復(速度: 5mm/秒)にて貼り合わせた。次いで、基材面(比較例1では他方の剥離ライナーを剥がして露出した粘着面)をSUS304BA板(被着体B)上に設置し、2kgローラー1往復(速度: 5mm/秒)にて押圧した。これを80℃で2時間加温し、1時間室温で放冷した後、サンプルを被着体Bとの界面で、引き剥がし角度180°にて10mm/秒の速度で剥離し、被着体Bに糊残りがしているかどうかを目視観察し、以下の基準で評価した。

40

○：糊残りなし

×：糊残りあり

【0154】

【表 1】

	実 施 例										比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
粘着剤層の厚み(μm)	175	175	150	150	175	150	125	175	38	38	175
非粘着層の厚み(μm)	12	25	38	50	30	47	60	2	22	32	-
総厚み(μm)	187	200	188	200	205	197	185	177	60	70	175
非粘着層の厚み/粘着剤層の厚み	0.069	0.14	0.25	0.33	0.17	0.31	0.48	0.011	0.58	0.84	-
非粘着層の厚み/総厚み	0.064	0.13	0.20	0.25	0.15	0.24	0.32	0.011	0.37	0.46	-
熱抵抗値(K・cm ² /W)	3.42	4.26	5.12	5.88	4.11	5.14	5.89	1.8	1.12	1.42	1.7
熱伝導率(W/m・K)	0.55	0.47	0.37	0.34	0.50	0.38	0.31	0.61	0.51	0.43	0.61
耐貼り付けシワ性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×
初期弾性率(MPa)	62.5	184	398	640	290	600	700	14	72	75	6
算術平均表面粗さRa(μm)	0.18	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.8	0.12	0.11	1.1
保持力(mm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
被着体への糊残り	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

表 1

【符号の説明】

【 0 1 5 5 】

- 1 0 粘着剤層
- 2 0 非粘着層(基材)
- 2 1 プラスチックフィルム

10

20

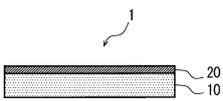
30

40

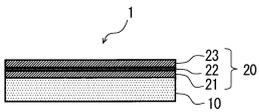
50

- 2 2 金属箔
- 2 3 プラスチックフィルム
- 1 粘着シート（熱伝導性粘着シート）
- 2 温度計
- 3 接触式変位計
- C 放熱体
- D 温度センサー
- H 発熱体（ヒートブロック）
- L ブロック（ロッド）
- P プローブ
- R ロードセル
- T 圧力調整用ネジ

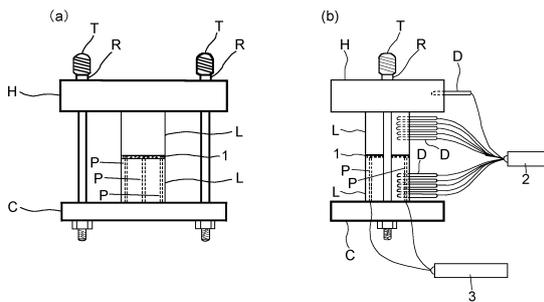
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-229392(JP,A)
特開2011-241329(JP,A)
特開2007-332293(JP,A)
特開2012-180495(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10