

(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
2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

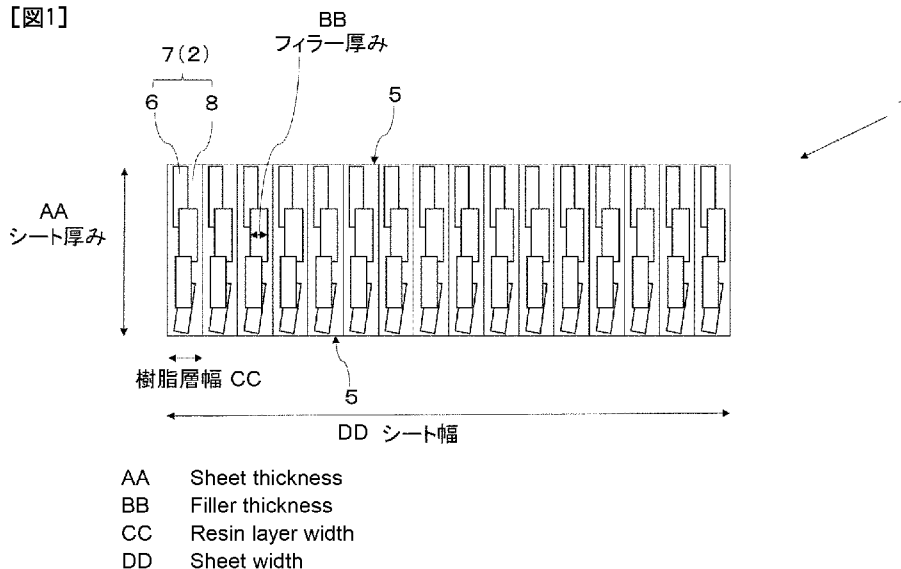
WO 2020/153377 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 23/36 (2006.01) *C08K 3/38* (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) *C08J 7/00* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/001992
- (22) 国際出願日: 2020年1月21日(21.01.2020)
- (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 2019-008849 2019年1月22日(22.01.2019) JP
 特願 2019-008850 2019年1月22日(22.01.2019) JP
 特願 2019-008851 2019年1月22日(22.01.2019) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 星山 裕希 (HOSHIYAMA, Yuuki); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜3535番地 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル8階 ダイヤ特許事務所 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,

(54) Title: THERMALLY-CONDUCTIVE RESIN SHEET

(54) 発明の名称: 熱伝導性樹脂シート

[図1]



(57) Abstract: The thermally-conductive resin sheet according to the present invention has a thermal conductivity rate of 7 W/m · K or more and a 30%-compression strength of 1500 kPa or less, and exhibits, after a heat resistance test of being subjected to heat application for 1000 hours at 150 ° C, a change rate of 30% or less in terms of the 30%-compression strength. According to the present invention, it is possible to provide a thermally-conductive resin sheet that shows excellent long term stability in physical properties such as thermal conductivity, flexibility, and not becoming stiff over time.

(57) 要約: 本発明の熱伝導性樹脂シートは、熱伝導率が 7 W/m · K 以上であり、30% 圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、150 °C で 1000 時間加熱する耐熱試験後の 30% 圧縮強度の変化率が 30% 以下である。本発明によれば、熱伝導性、柔軟性、及び経時で硬くならないなどの長期間の物性の安定性に優れた熱伝導性樹脂シートを提供することができる。

WO 2020/153377 A1

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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).

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：熱伝導性樹脂シート

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性樹脂シートに関する。

背景技術

[0002] 熱伝導性樹脂シートは、主に、半導体パッケージのような発熱体と、アルミニウムや銅等の放熱体との間に配置して、発熱体で発生する熱を放熱体に速やかに移動させる機能を有する。近年、半導体素子の高集積化や半導体パッケージにおける配線の高密度化によって、半導体パッケージの単位面積当たりの発熱量が大きくなっており、これに伴い、従来の熱伝導シートに比べ、熱伝導率が向上した、より速やかな熱放散を促すことができる熱伝導性樹脂シートへの需要が高まってきている。

このような熱伝導性樹脂シートとして、熱伝導性フィラーを含有させた熱伝導性樹脂シートが知られている。例えば、特許文献1では、液状のポリブテンと熱伝導性フィラーを含有する熱伝導性樹脂シートに関する発明が記載されており、特許文献2では、エポキシ樹脂と、熱伝導性フィラーとして六方晶窒化ホウ素などを含有する熱伝導性樹脂シートに関する発明が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-38763号公報

特許文献2：特開2013-254880号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 熱伝導性樹脂シートは、一般には、熱伝導率を向上させるために、熱伝導性フィラーの含有量を高くすると、シートが硬くなってしまい、シートを使用する電子機器内部でハンダクラックや基板の反りなどが生じ、電子部品に

ダメージを与えることが懸念される。すなわち、熱伝導性樹脂シートの熱伝導率を高くしつつ、柔軟性を良好に保つことは難しく、これらを両立する技術が望まれている。

近年、熱伝導性樹脂シートを長期間使用すると硬くなってしまふなど、経時でシートの物性が変化して、電子部品にダメージを与えることが問題視されており、長期間安定的な物性を維持することが求められている。

また、近年、熱伝導性樹脂シートを長期間使用すると、熱伝導性樹脂シートからアウトガスが発生し、そのアウトガスがカメラレンズ等の光学部品を曇らせ、電子機器の動作不良を起こさせることが問題となっている。また、アウトガス中の低分子シロキサンが接点障害を起こすことも問題となっている。

[0005] 本発明は、上記従来課題に鑑みてなされたものであって、本発明の課題は、熱伝導性、柔軟性、及び経時で硬くならないなどの長期間の物性の安定性に優れる熱伝導性樹脂シートを提供することである。また、本発明の別の課題は、熱伝導性及び柔軟性に優れ、アウトガスの発生を抑制した熱伝導性樹脂シートを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、 30% 圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、 150°C で 1000 時間加熱する耐熱試験後の 30% 圧縮強度の変化率が 30% 以下である熱伝導性樹脂シートが上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

さらに、本発明者らは、熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、 30% 圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、アウトガスの総量が 500 ppm 以下であり、アウトガス中に含まれるシロキサン総量が 20 ppm 以下である熱伝導性樹脂シートが上記別の課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、下記 [1] ~ [13] に関する。

[1] 熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、30%圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、 150°C で1000時間加熱する耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率が30%以下である、熱伝導性樹脂シート。

[2] 熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、30%圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、アウトガスの総量が 500 ppm 以下であり、アウトガス中に含まれるシロキサン総量が 20 ppm 以下である、熱伝導性樹脂シート。

[3] 引張強度が 0.08 MPa 以上であり、前記耐熱試験後の引張強度の変化率が0~30%である、上記[1]又は[2]に記載の熱伝導性樹脂シート。

[4] 前記熱伝導性樹脂シートを30%圧縮し、その状態で 23°C にて24時間養生させた後、面引張強度測定を行った場合の面引張強度が 0.10 N/mm^2 以上であるか、又は面引張強度測定における伸びが 0.20 mm 以上である、上記[1]~[3]のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。

[5] エラストマー樹脂を含有する、上記[1]~[4]のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。

[6] 前記エラストマー樹脂が、液状エラストマー樹脂を含有する、上記[5]に記載の熱伝導性樹脂シート。

[7] 前記液状エラストマー樹脂の 25°C における粘度が $1\sim150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である、上記[6]に記載の熱伝導性樹脂シート。

[8] 熱伝導性フィラーを含有する、上記[1]~[7]のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。

[9] 前記熱伝導性フィラーが、非球状フィラーを含有する、上記[8]に記載の熱伝導性樹脂シート。

[10] 前記熱伝導性フィラーの長軸がシート面に対して 60° 以上の角度で配向している、上記[8]又は[9]に記載の熱伝導性樹脂シート。

[11] 架橋されている、上記[1]~[10]のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。

[12] オイルブリード距離が 10 mm 以下である、上記[1]~[11]

のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。

[13] 少なくとも一方の表層部のゲル分率が、中央部のゲル分率よりも高い、上記[1]～[12]のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、熱伝導性、柔軟性、及び経時で硬くならないなどの長期間の物性の安定性に優れる熱伝導性樹脂シートを提供することができる。さらに、本発明によれば、熱伝導性及び柔軟性に優れ、アウトガスの発生を抑制した熱伝導性樹脂シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]積層体からなる熱伝導性樹脂シートの模式的断面図である。

[図2]積層体からなる熱伝導性樹脂シートの使用状態における模式的断面図である。

[図3]面引張強度及び伸びを測定する方法を説明する模式図である。

[図4]面引張強度及び伸びを測定する方法を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] [熱伝導性樹脂シート]

本発明の熱伝導性樹脂シートは、熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、30%圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、 150°C で1000時間加熱する耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率が30%以下である、熱伝導性樹脂シートである。

一般に、熱伝導性樹脂シートは、熱伝導率を高めるにつれて、柔軟性が低下する傾向があるが、本発明の熱伝導性樹脂シートは、熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上と高いにも関わらず、30%圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、柔軟性にも優れている。

さらに、本発明の熱伝導性樹脂シートは、耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率が30%以下であり、長期間の物性の安定性に優れる。

[0011] (熱伝導率)

本発明の熱伝導性樹脂シートの熱伝導率は $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。熱伝

導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満であると、発熱体から発生する熱を十分に放熱することができない。熱伝導性樹脂シートの放熱性を向上させる観点から、熱伝導性樹脂シートの熱伝導率は、好ましくは $8\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、より好ましくは $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。また、熱伝導性樹脂シートの熱伝導率は、高ければ高い方がよいが、通常、 $100\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下である。熱伝導率は、例えば、後述する熱伝導性フィラーの含有量や配向などを調節することで、所望の値に調整しやすくなる。

[0012] (30%圧縮強度)

本発明の熱伝導性樹脂シートの30%圧縮強度は、 1500 kPa 以下である。30%圧縮強度が 1500 kPa を超えると、シートの柔軟性が低下し、シートを使用する電子機器内部の電子部品などにダメージを与えやすくなる。熱伝導性樹脂シートの柔軟性を高める観点から、熱伝導性樹脂シートの30%圧縮強度は、好ましくは 1000 kPa 以下、より好ましくは 800 kPa 以下である。また、熱伝導性樹脂シートの30%圧縮強度は、通常 50 kPa 以上であり、好ましくは 200 kPa 以上である。

熱伝導性樹脂シートの30%圧縮強度は、後述する熱伝導性樹脂シートを構成する樹脂の種類、架橋の有無、熱伝導性フィラーの量などにより調節することができる。

30%圧縮強度は、当初の厚さの30%に相当する厚さ分だけ圧縮したときの荷重を意味し、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0013] 本発明の熱伝導性樹脂シートは耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率が30%以下である。耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率が30%を超えると、熱伝導性樹脂シートを長期間使用した際に、硬くなることで、シートを使用する電子機器内部の電子部品などにダメージを与えやすくなる。熱伝導性樹脂シートの適切な柔軟性を維持して、長期間安定して使用する観点から、熱伝導性樹脂シートの耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率は、0~20%であることが好ましく、0~15%であることがより好ましく、0~10%であることが更に好ましい。

耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率は、使用する樹脂の種類、ゲル分率、熱伝導性フィラーの量などにより調節することができる。特に、耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率を少なくするためには、ゲル分率が一定値以上である、架橋されている熱伝導性樹脂シートを用いることが好ましい。これは、架橋することで、樹脂中の熱により反応しうる活性点が減少し、又は熱によるブリード物が少なくなり、これらにより熱による熱伝導性樹脂シートの構造変化が生じにくくなるためと考えられる。

なお、本明細書において、耐熱試験とは、試料を150℃で1000時間加熱する試験を意味する。また、耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率(%)は、次の式(1)により求められる。

$$\left| \left(1 - \frac{\text{耐熱試験前の30\%圧縮強度}}{\text{耐熱試験後の30\%圧縮強度}} \right) \times 100 \right| \quad \text{式(1)}$$

式(1)は、 $\left(1 - \frac{\text{耐熱試験前の30\%圧縮強度}}{\text{耐熱試験後の30\%圧縮強度}} \right) \times 100$ の絶対値を表す。

[0014] 本発明は、熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、30%圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、アウトガスの総量が 500 ppm 以下であり、アウトガス中に含まれるシロキサン総量が 20 ppm 以下である、熱伝導性樹脂シートも提供することができる。

一般に、熱伝導性樹脂シートは、熱伝導率を高めるにつれて、柔軟性が低下する傾向があるが、本発明の熱伝導性樹脂シートは、熱伝導率が $7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上と高いにも関わらず、30%圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、柔軟性にも優れている。

さらに、本発明の熱伝導性樹脂シートは、アウトガスの総量が 500 ppm 以下であるので、アウトガスが非常に発生しにくい熱伝導性樹脂シートである。また、このようにアウトガスが発生しにくい上に、アウトガス中に含まれるシロキサン総量が 20 ppm 以下であるので、接点不良が非常に起こりにくい。

[0015] (アウトガスの総量)

本発明の熱伝導性樹脂シートのアウトガスの総量は500ppm以下である。アウトガスの総量が500ppmよりも大きいと、例えば、光学部品が曇り動作不良が生じるなどの電子機器の不具合が発生するおそれがある。このような観点から、熱伝導性樹脂シート中のアウトガスの総量は、好ましくは400ppm以下であり、より好ましくは300ppm以下である。

熱伝導性樹脂シートのアウトガスの総量は、熱伝導性樹脂シートの組成、架橋の有無などによって調整できるが、アウトガスの総量を低減する観点から、特に、熱伝導性樹脂シートの少なくとも一方の表層部のゲル分率を、中央部のゲル分率よりも大きくしたり、厚さ方向のゲル分率の比を調節したりすることが有効である。なお、表層部のゲル分率、中央部のゲル分率及び厚さ方向のゲル分率の比については、後で詳しく説明する。

熱伝導性樹脂シートのアウトガスの総量は、ガスクロマトグラフィー—質量分析法（GC—MS法）により測定できる。

[0016] （アウトガス中のシロキサンの総量）

本発明の熱伝導性樹脂シートのアウトガスに含まれるシロキサンの総量は、20ppm以下である。シロキサンの総量が20ppmよりも大きいと、熱伝導性樹脂シートを電子機器の放熱に使用した際の接点障害が起こるおそれがある。なお、上記シロキサンの総量は、熱伝導性樹脂シート中のシロキサン総量を意味する。

このような観点から、熱伝導性樹脂シートのアウトガス中のシロキサンの総量は、15ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることがより好ましく、5ppm以下であることが更に好ましく、0ppmであることが特に好ましい。

シロキサンの総量は、熱伝導性樹脂シートにおけるシリコーン系樹脂の含有量を一定以下にすることなどにより調整することができる。なお、熱伝導性樹脂シートにおけるシリコーン系樹脂の含有量については、後で詳しく説明する。

[0017] また、本発明の熱伝導性樹脂シートは、上記のとおり熱伝導率を7W/m

・ K以上、30%圧縮強度を1500kPa以下とし、かつ耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率、アウトガスの総量、及びアウトガス中のシロキサンの総量を上記の範囲に調整することが好ましい。これにより、熱伝導性、柔軟性、及び長期間の物性の安定性に優れ、さらにアウトガスの発生を抑制した熱伝導性樹脂シートを提供することができる。

[0018] (面引張強度)

本発明の熱伝導性樹脂シートは、熱伝導性樹脂シートを30%圧縮し、その状態で23℃にて24時間養生させた後、面引張強度測定を行った場合の面引張強度が0.10N/mm²以上であるか、又は面引張強度測定における伸びが0.20mm以上であることが好ましい。

本発明の熱伝導性樹脂シートが、面引張強度が0.10N/mm²以上、又は伸びが0.20mm以上のいずれかを満足することにより、熱伝導性樹脂シートを電子機器内部の被着体（発熱体及び放熱体の間等）に配置した場合の密着性が良好になり、被着体などの線膨張係数の差により熱伝導性樹脂シートが剥離することを防止することができる。そのため、熱伝導性樹脂シートを長期間安定的に使用することができる。

熱伝導性樹脂シートの密着性をより向上させ、剥離を高度に防止する観点から、熱伝導性シートの面引張強度が0.10N/mm²以上であり、かつ面引張強度測定における伸びが0.20mm以上であることがより好ましい。

[0019] 本発明の熱伝導性樹脂シートの面引張強度は、より好ましくは0.11N/mm²以上であり、さらに好ましくは0.13N/mm²以上である。前記面引張強度は通常は1.00N/mm²以下である。

本発明の熱伝導性樹脂シートの面引張強度測定における伸びは、より好ましくは0.23mm以上であり、さらに好ましくは0.30mm以上である。前記伸びは通常は2mm以下である。

熱伝導性樹脂シートの面引張強度及び伸びは、後述する熱伝導性樹脂シートを構成する樹脂の種類、ゲル分率、熱伝導性フィラーの量などにより調節することができる。

[0020] 面引張強度測定の方法を、図3、図4を用いて説明する。

(1) 厚さ10mm大きさ50mm×50mmのポリカーボネート板11、厚さ2mm大きさ25mm×25mmの熱伝導性樹脂シート12、平板部13a（大きさ25mm×25mm）と、平板部13aの中心部から鉛直上に固定された棒状部材13b（長さ25mm）とからなるT型アルミ治具（A5052）13とを準備する。

(2) 図3に示すように、ポリカーボネート板11と、T型アルミ治具13の平板部13aとの間に熱伝導性樹脂シート12を挟み、荷重をかけて、熱伝導性樹脂シート12を厚みの30%分圧縮し密着させる。圧縮時の熱伝導性シート12の厚さは1.4mmである。

(3) 上記(2)の状態で23℃、24時間養生させた後、荷重を開放し、60分経過した後、ポリカーボネート板を引張試験機に固定し、図4に示すように、T型アルミ治具13を上方に1.0mm/分で引張り、この時の、熱伝導性樹脂シートの歪み（厚さ方向に伸びた長さ：mm）と、応力（N/mm²）の関係を測定した。

本測定において、応力の最大値を「面引張強度」と定義し、応力が0.01N/mm²時点での歪みを「伸び」と定義した。

[0021] (引張強度)

本発明の熱伝導性樹脂シートの引張強度は、0.08MPa以上であることが好ましい。引張強度が0.08MPa以上であると、熱伝導性樹脂シートの機械強度を確保でき、例えば、熱伝導性樹脂シートを発熱体等の被着体から剥がす際に、シートの一部が破れるのを防止しやすくなり、また、発熱体等との密着性を良好にすることができる。熱伝導性樹脂シートの引張強度は、好ましくは0.1MPa以上であり、より好ましくは0.3MPa以上であり、更に好ましくは0.5MPa以上である。熱伝導性樹脂シートの引張強度は、後述する熱伝導性樹脂シートを構成する樹脂の種類、ゲル分率、熱伝導性フィラーの量などにより調節することができる。

本発明の熱伝導性樹脂シートは、耐熱試験後の引張強度の変化率が0～3

0%の範囲であることが好ましい。引張強度の変化率が上記範囲であると、熱伝導性樹脂シートを長期間使用した場合においても、引張強度が低くなりすぎることがないため、熱伝導性樹脂シートの可撓性が適度に維持され、熱伝導性樹脂シートのリワーク性が良好であるため作業時のハンドリング性に優れる。熱伝導性樹脂シートの耐熱試験後の引張強度の変化率は、0~28%であることが好ましく、0~20%であることがより好ましい。耐熱試験後の引張強度の変化率は、熱伝導性樹脂シートのゲル分率、熱伝導性フィラーの量などにより調節することができる。

耐熱試験後の引張強度の変化率(%)は、次の式(2)により求められる。

$$\left| \left(1 - \frac{\text{耐熱試験前の引張強度}}{\text{耐熱試験後の引張強度}} \right) \times 100 \right| \quad \text{式(2)}$$

式(2)は、 $\left(1 - \frac{\text{耐熱試験前の引張強度}}{\text{耐熱試験後の引張強度}} \right) \times 100$ の絶対値を表す。

引張強度は、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0022] (アスカーC硬度)

本発明の熱伝導性樹脂シートのアスカーC硬度は、柔軟性を良好とする観点から、70以下であることが好ましく、60以下であることがより好ましく、50以下であることが更に好ましい。アスカーC硬度を上記のとおり調整することにより、シートを使用する電子機器内部の電子部品などにダメージを与え難くなる。熱伝導性樹脂シートのアスカーC硬度は、後述する熱伝導性樹脂シートを構成する樹脂の種類、架橋の有無、ゲル分率、熱伝導性フィラーの量などにより調節することができる。

本発明の熱伝導性樹脂シートは、耐熱試験後のアスカーC硬度の変化率が0~30%であることが好ましく、0~20%であることがより好ましく、0~10%であることが更に好ましい。耐熱試験後のアスカーC硬度の変化率を上記のとおりとすることにより、熱伝導性樹脂シートを長期間使用した際に、硬くなること防止し、電子部品などの発熱体にダメージを与え難くな

る。耐熱試験後のアスカーC硬度の変化率は、熱伝導性樹脂シートの架橋の有無、ゲル分率、熱伝導性フィラーの量などにより調節することができる。

耐熱試験後のアスカーC硬度の変化率(%)は、次の式(3)により求められる。

$$\left| \left(1 - \frac{\text{耐熱試験前のアスカーC硬度}}{\text{耐熱試験後のアスカーC硬度}} \right) \times 100 \right| \quad \text{式(3)}$$

式(3)は(1 - 耐熱試験前のアスカーC硬度 / 耐熱試験後のアスカーC硬度) × 100の絶対値を表す。

アスカーC硬度は、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0023] (樹脂)

本発明の熱伝導性樹脂シートは、樹脂を含有し、その樹脂の種類は、特に制限されないが、柔軟性を良好とする観点から、エラストマー樹脂であることが好ましい。

エラストマー樹脂の種類としては、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、天然ゴム、ポリイソプレングム、ポリブタジエンゴム、水素添加ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソプレングムブロック共重合体、水素添加スチレン-イソプレングム-スチレンブロック共重合体、アクリルゴム(なお、アクリルゴムとは、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルを含むモノマーの重合物を意味する)等が挙げられる。

上記したエラストマー樹脂は、常温(23℃)かつ常圧(1気圧)で固体状のエラストマーであってもよいし、液状のエラストマーであってもよい。

[0024] 本発明の熱伝導性樹脂シート中の樹脂全量基準で、エラストマー樹脂の含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは100質量%である。

[0025] 本発明の熱伝導性樹脂シートの柔軟性を向上させる観点から、熱伝導性樹

脂シート中のエラストマー樹脂は、液状エラストマー樹脂を含有することが好ましい。液状エラストマー樹脂としては、特に限定されず、例えば、上記したエラストマー樹脂のうち液状のものを用いることができるが、中でも、液状アクリロニトリルブタジエンゴム、液状エチレン-プロピレン-ジエンゴム、液状ポリイソプレングム、液状ポリブタジエンゴムが好ましい。

エラストマー樹脂は、1種のみを用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。

[0026] 液状エラストマー樹脂の25℃における粘度は、好ましくは1~150 Pa・sであり、より好ましくは10~100 Pa・sである。液状エラストマー樹脂を2種以上混合して使用する場合は、混合した後の粘度が上記のとおりであることが好ましい。上記範囲であると、後述するオイルブリード距離を短くすることができ、電子部品の汚染を防止しやすくなる。

[0027] エラストマー樹脂全量基準に対して、液状エラストマーの含有量は、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、更に好ましくは100質量%である。

[0028] 熱伝導性樹脂シートは、シリコーン、液状シリコーンなどのシリコーン系樹脂の含有量を一定値以下にすることが好ましい。具体的には、熱伝導性樹脂シート中の樹脂全量基準で、シリコーン系樹脂の含有量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは0質量%である。このようにすることで、アウトガスに含まれるシロキサン量を低減することが可能となる。

[0029] (熱伝導性フィラー)

本発明の熱伝導性樹脂シートは、熱伝導性フィラーを含有することが好ましい。熱伝導性フィラーは好ましくは、熱伝導性樹脂シート中の樹脂に分散されている。熱伝導性フィラーの熱伝導率は特に限定されないが、好ましくは12 W/m・K以上であり、より好ましくは15~70 W/m・K、さらに好ましくは25~70 W/m・Kである。

熱伝導性フィラーの材質としては、例えば、炭化物、窒化物、酸化物、水

酸化物、金属、炭素系材料などが挙げられる。

炭化物としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化アルミニウム、炭化チタン、炭化タングステンなどが挙げられる。

窒化物としては、例えば、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化ホウ素ナノチューブ、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化クロム、窒化タングステン、窒化マグネシウム、窒化モリブデン、窒化リチウムなどが挙げられる。

酸化物としては、例えば、酸化鉄、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）（酸化アルミニウムの水和物（ペーサイトなど）を含む。）、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウムなどが挙げられる。また、酸化物として、チタン酸バリウムなどの遷移金属酸化物などや、さらには、金属イオンがドーピングされている、例えば、酸化インジウムスズ、酸化アンチモンズなどが挙げられる。

[0030] 水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

金属としては、例えば、銅、金、ニッケル、錫、鉄、または、それらの合金が挙げられる。

炭素系材料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、ダイヤモンド、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、ナノホーン、カーボンマイクロコイル、ナノコイルなどが挙げられる。

[0031] 上記以外の熱伝導性フィラーとして、ケイ酸塩鉱物であるタルクを挙げることができる。

これら熱伝導性フィラーは、単独使用または2種類以上併用することができる。熱伝導性フィラーは、熱伝導性の観点からは、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、グラフェン、窒化ホウ素ナノチューブ、カーボンナノチューブ、及びダイヤモンドからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。また、熱伝導性フィラーが、後述する非球状フィラーの場合には、窒化ホウ素、グラフェンの少なくとも何れかであることが好ましく、一方で、球状フィラーの場合には酸化アル

ミニウムが好ましい。さらに電気絶縁性が要求される用途では、窒化ホウ素がより好ましい。

[0032] 熱伝導性フィラーの平均粒子径は、好ましくは0.1~300 μm 、より好ましくは0.5~100 μm 、更に好ましくは5~50 μm である。平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置により粒度分布を測定して求めることができる。

[0033] 熱伝導性樹脂シート中の熱伝導性フィラーの含有量は、樹脂100質量部に対して、好ましくは180~3000質量部であり、より好ましくは200~2500質量部、更に好ましくは250~1000質量部である。

熱伝導性フィラーの含有量は、フィラーの形状に応じて、適宜調整することが好ましい。

[0034] 熱伝導性フィラーの形状は、特に限定されず、球状フィラーでも非球状フィラーでもよいが、非球状フィラーであることが好ましい。

熱伝導性フィラーとしては、非球状フィラーを含むことが好ましい。非球状フィラーを用いることにより、球状フィラーを用いる場合と比較して、熱伝導性樹脂シートの引張強度が高くなりやすい。また、比較的少量で、熱伝導性を向上させ易いため、良好な柔軟性と高熱伝導性とを両立させた熱伝導性樹脂シートを得やすい。

ここで、「球状」とはアスペクト比が1.0~2.0、好ましくは1.0~1.5の形状であることを意味し、必ずしも真球であることを意味しない。なお、球状フィラーの場合のアスペクト比は、長径/短径比を意味する。また、「非球状」とは上記球状以外の形状、すなわちアスペクト比が2を超える形状を意味する。

[0035] 非球状フィラーとしては、例えば、鱗片状、薄片状などの板状フィラー、針状フィラー、繊維状フィラー、樹枝状フィラー、不定形状フィラーなどが挙げられる。中でも、熱伝導性樹脂シートの熱伝導性を良好とする観点から、板状フィラーが好ましい。

熱伝導性フィラーのアスペクト比は、熱伝導性を向上させる観点から、5

以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、15以上であることがさらに好ましい。

熱伝導性樹脂シートは、アスペクト比が高い熱伝導性フィラーを後述するように高い配向角度で配向させることで、厚さ方向の熱伝導性を一層向上させることが可能である。

なお、非球状フィラーにおいて、アスペクト比とは、フィラーの最大長さの最小長さに対する比（最大長さ／最小長さ）であり、例えば、形状が板状である場合は、フィラーの最大長さの厚みに対する比（最大長さ／厚み）である。アスペクト比は走査型電子顕微鏡で、十分な数（例えば250個）の熱伝導性フィラーを観察して平均値として求めるとよい。

[0036] 熱伝導性フィラーの最小長さ（板状フィラーの場合は厚さに相当）は、熱伝導率を向上させる観点から、好ましくは0.05～500 μ m、より好ましくは0.25～250 μ mである。

[0037] 熱伝導性フィラーが、非球状フィラーを含む場合は、非球状フィラーの含有量は、樹脂100質量部に対して、好ましくは180～700質量部であり、より好ましくは200～600質量部であり、更に好ましくは300～500質量部である。180質量部以上であると熱伝導性が高くなり、本発明で規定する熱伝導率を達成し易くなる。また、700質量部以下であると柔軟性が良好となりやすい。

熱伝導性フィラー中の非球状フィラーの含有量は、熱伝導性フィラー全量基準で、60質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、100質量%であることが更に好ましい。

[0038] （その他の添加剤）

本発明の熱伝導性樹脂シートには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤、前記熱伝導性フィラー以外の充填材、分解温度調整剤等の熱伝導性樹脂シートに一般的に使用する添加剤を配合されてもよい。

[0039] （配向）

熱伝導性樹脂シートにおいて、熱伝導性フィラーの長軸が熱伝導性樹脂シートの表面であるシート面に対して 45° より大きい角度で配向していることが好ましく、より好ましくは 50° 以上、更に好ましくは 60° 以上、更に好ましくは 70° 以上、更に好ましくは 80° 以上の角度で配向していることが好ましい。熱伝導性フィラーがこのような配向をしている場合は、熱伝導性樹脂シートの厚み方向の熱伝導率が向上する。なお、熱伝導性フィラーの長軸は、前記した熱伝導性フィラーの最大長さと同方向が一致している。

[0040] 上記角度は、熱伝導性樹脂シートの厚さ方向の断面を走査型電子顕微鏡により観察することにより測定できる。例えば、まず、熱伝導性樹脂シートの厚み方向の中央部分の薄膜切片を作製する。そして、走査型電子顕微鏡（SEM）により倍率3000倍で該薄膜切片中の熱伝導性フィラーを観察し、観察されたフィラーの長軸と、シート面を構成する面とのなす角度を測定することにより、求めることができる。本明細書において、 45° 、 50° 、 60° 、 70° 、 80° 以上の角度とは、上記のように測定された値の平均値がその角度以上であることを意味する。例えば「 70° 以上の角度で配向している」は、 70° は平均値であるため、配向角度が 70° 未満の熱伝導性フィラーの存在を否定するものではない。なお、なす角度が 90° を超える場合は、その補角を測定値とする。

[0041] (ゲル分率)

熱伝導性樹脂シートの全体のゲル分率は、柔軟性を良好とする観点から、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下であり、また、耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率、引張強度の変化率、アスカーク硬度の変化率を小さくする観点から、ゲル分率は5質量%以上が好ましく、10質量%以上が好ましい。

このように、ゲル分率を一定以上にすることで、耐熱試験後の物性変化が少なくなる。これは、後述するように、熱伝導性樹脂シートを架橋し、ゲル分率を高めることで、熱により反応する活性点が少なくなる、又は熱によるブリード物が少なくなるからと推測される。

また、熱伝導性樹脂シートの柔軟性を良好にする観点、耐熱試験後の引張強度の変化率を所望の範囲にする観点、オイルがブリードアウトするのを抑止する観点、及びアウトガスの発生を抑制する観点から、熱伝導性樹脂シートの少なくとも一方の表層部のゲル分率が、中央部のゲル分率よりも高いことが好ましい。より好ましくは、両方の表層部のゲル分率が、中央部のゲル分率よりも高いことが好ましい。

ゲル分率は、樹脂の架橋の程度と相関し、一般に架橋の程度が大きいほど、ゲル分率は大きくなる。表層部のゲル分率を中央部のゲル分率より大きくする方法は特に限定されないが、例えば、後述する電子線照射により行う場合は、電子線の加速電圧及び照射量を調整すればよい。

なお、表層部とは、熱伝導性樹脂シートの厚みに対して表面（シート面）から25%までの領域をいい、中央部とは表層部以外の領域を意味する。

[0042] 熱伝導性樹脂シートの表層部のゲル分率は、15～50質量%であることが好ましく、20～45質量%であることがより好ましく、26～40質量%であることが更に好ましい。

表層部のゲル分率は、少なくとも片方の表層部のゲル分率が上記のとおりであることが好ましく、両方の表層部のゲル分率が上記のとおりであることが好ましい。

熱伝導性樹脂シートの中央部のゲル分率は、2～35質量%であることが好ましく、3～30質量%であることが好ましく、3～25質量%であることが更に好ましい。

厚さ方向のゲル分率の比（中央部のゲル分率／表層部のゲル分率）は、0.10～0.90であることが好ましく、0.15～0.80であることが好ましい。また、熱伝導性樹脂シートの両方の表層部について、厚さ方向のゲル分率の比を上記のとおりとすることが好ましい。このような範囲であると、熱伝導性樹脂シートの柔軟性を良好にしつつ、オイルのブリードアウト及びアウトガスの発生を効果的に抑制できる。

[0043] （オイルブリード距離）

本発明の熱伝導性樹脂シートは、オイルブリード距離が10mm以下であることが好ましい。オイルブリード距離が10mm以下であると、熱伝導性樹脂シートの使用時に、電子部品や光信号部品などの汚染が防止され、短絡や光信号の減衰、散乱などを抑制しやすくなる。オイルブリード距離は、好ましくは9mm以下であり、より好ましくは8mm以下である。

オイルブリード距離は、上記したように、熱伝導性樹脂シートの少なくとも一方の表層部のゲル分率を、中央部のゲル分率よりも大きくしたり、厚さ方向のゲル分率の比を上記のとおり調節したり、あるいは、エラストマー樹脂の粘度を調節することにより、所望の値に調整しやすくなる。

オイルブリード距離は、A4サイズの紙の上に、サンプル（熱伝導性樹脂シート）を置き、125℃で、336時間後のサンプルの端部からのオイルの染み出しの距離を測定することで求める。染み出しの距離は、サンプルの各辺からの最大の染み出し距離を測定し、その平均値として算出する。

[0044]（誘電特性）

本発明の熱伝導性樹脂シートの周波数1MHzにおける誘電率は、5.0以下であることが好ましい。誘電率が5.0以下であると、熱伝導性樹脂シートに起因する伝送損失やノイズを低減することができる。このような観点から、周波数1MHzにおける誘電率は、4.5以下であることがより好ましい。

また、同様の観点から、本発明の熱伝導性樹脂シートの周波数1MHzにおける誘電正接は、0.01以下であることが好ましく、0.005以下であることがより好ましい。

なお、本発明の熱伝導性樹脂シートでは、熱伝導性フィラーとして窒化ホウ素等の誘電率及び誘電正接の低いものを使用し、かつそのような熱伝導性フィラーの配合量を高くすることにより、誘電率及び誘電正接を上記範囲内に調整することができる。

[0045]（積層体）

本発明の熱伝導性樹脂シートは単層でもよいし、積層体でもよい。熱伝導

性を良好とする観点から、樹脂及び非球状フィラーを含む樹脂層が積層された積層体が好ましい。以下、樹脂及び非球状フィラーを含む樹脂層が積層された積層体の実施形態の一例を図1により説明する。

各図において、各フィラーは上下に隣接するフィラーと重複しているが、本発明においてフィラー同士は必ずしも重複していなくてよい。

図1に示すように、熱伝導性樹脂シート1は、複数の樹脂層2を積層した構造を有している。複数の樹脂層2の積層面に対する垂直面が樹脂シート1の表面であるシート面5となる。

[0046] 熱伝導性樹脂シート1の厚み（すなわち、シート面5とシート面5との間の距離）は特に限定されないが、例えば、0.1～30mmの範囲とすることができる。

樹脂層2の1層の厚み（樹脂層幅）は特に限定されないが、好ましくは1000 μ m以下、より好ましくは500 μ m以下であり、そして、好ましくは0.1 μ m以上、より好ましくは0.5 μ m以上、更に好ましくは1 μ m以上とすることができる。このように厚みを調整することにより、熱伝導性を高めることができる。

樹脂層2は、熱伝導性フィラー6を含有する熱伝導性樹脂層7である。熱伝導性樹脂層7は、樹脂8中に熱伝導性の熱伝導性フィラー6が分散された構造を有する。

各樹脂層2においては、熱伝導性フィラーは、上記のようにシート面に対して45°より大きい角度、より好ましくは50°以上、更に好ましくは60°以上、更に好ましくは70°以上、更に好ましくは80°以上の角度で配向している。

[0047] 熱伝導性樹脂層7の厚みは、熱伝導性樹脂層7中に含まれる熱伝導性フィラー6の厚みの好ましくは1～1000倍、より好ましくは1～500倍である。

熱伝導性樹脂層7の幅（厚み）を上記範囲とすることにより、熱伝導性フィラー6を、その長軸が、前記シート面に対して90°に近い角度に配向さ

せやすくなる。なお熱伝導性樹脂層 7 の幅は、上記範囲内であれば均等でなくてもよい。

[0048] [熱伝導性樹脂シートの製造方法]

本発明の熱伝導性樹脂シートの製造方法は、特に限定されないが、単層の熱伝導性樹脂シートを製造する場合は、例えば、非球状の熱伝導性フィラー、樹脂、及び必要に応じて添加剤を押出機に供給し熔融混練して得た混合物を、押出機からシート状に押出すことによって熱伝導性樹脂シートを成形すればよい。

[0049] (積層体の製造方法)

本発明の積層体からなる熱伝導性樹脂シートの製造方法は、特に限定されないが、以下に説明するように、混練工程、積層工程、さらに必要に応じてスライス工程を含む方法により製造することができる。

[0050] <混練工程>

熱伝導性フィラーと樹脂とを混練して、熱伝導性樹脂組成物を作製する。

前記の混練は、例えば、熱伝導性フィラーと樹脂とを、プラストミル等の二軸スクリュウ混練機や二軸押出機等を用いて、加熱下において混練することが好ましく、これにより、熱伝導性フィラーが樹脂中に均一に分散された熱伝導性樹脂組成物を得ることができる。

次いで、該熱伝導性樹脂組成物をプレスすることにより、シート状の樹脂層（熱伝導性樹脂層）を得ることができる。

[0051] <積層工程>

積層工程では、前記混練工程で得た樹脂層を積層して n 層構造の積層体を作成する。積層方法としては、例えば、混練工程で作製した樹脂層を x_i 分割して積層し、 x_i 層構造の積層体を作製後、必要に応じて、熱プレスを行い、その後、更に、必要に応じて、分割と積層と前記の熱プレスを繰り返し替えて、幅が $D \mu\text{m}$ で n 層構造の積層体を作製する方法を用いることができる。

熱伝導性フィラーが板状である場合、積層工程後の積層体の幅 ($D \mu\text{m}$)、前記熱伝導性フィラーの厚み ($d \mu\text{m}$) は、 $0.0005 \leq d / (D/n)$

≤ 1 を満足することが好ましく、 $0.001 \leq d / (D/n) \leq 1$ を満足することがより好ましく、 $0.02 \leq d / (D/n) \leq 1$ を満足することが更に好ましい。

このように、複数回の成形を行う場合には、各回における成形圧を、1回の成形で行う場合に比べて、小さくすることができるため、成形に起因する積層構造の破壊等の現象を回避することができる。

その他の積層方法として、例えば、多層形成ブロックを備える押出機を用い、前記多層形成ブロックを調製して、共押し成形により、前記 n 層構造で、かつ、前記厚さ $D \mu\text{m}$ の積層体を得る方法を用いることもできる。

具体的には、第1の押出機及び第2の押出機の双方に前記混練工程で得た熱伝導性樹脂組成物を導入し、第1の押出機及び第2の押出機から熱伝導性樹脂組成物を同時に押し出す。第1の押出機及び第2の押出機から押し出された熱伝導性樹脂組成物は、フィードブロックに送られる。フィードブロックでは、第1の押出機及び上記第2の押出機から押し出された熱伝導性樹脂組成物が合流する。それによって、熱伝導性樹脂組成物が積層された2層体を得ることができる。次に、前記の2層体を多層形成ブロックへと移送し、押し出し方向に平行な方向であり、かつ積層面に垂直な複数の面に沿って2層体を複数に分割後、積層して、 n 層構造で、厚み $D \mu\text{m}$ の積層体を作製することができる。このとき、1層当たりの厚み (D/n) は、多層形成ブロックを調整して所望の値とすることができる。

[0052] (スライス工程)

前記積層工程で得た積層体を積層方向に対して平行方向にスライスすることにより、熱伝導性樹脂シートを作製することができる。

[0053] (その他工程)

熱伝導性樹脂シートの製造方法においては、樹脂を架橋する工程を設けることが好ましい。架橋することにより、熱伝導性樹脂シートの耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率、引張強度の変化率、アスカ-C硬度の変化率を小さくしやすくなる。架橋は、例えば、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等の電離性

放射線を照射する方法、有機過酸化物を用いる方法等により行えばよい。ただし、熱伝導性樹脂シートの表層部のゲル分率を、中央部のゲル分率よりも大きくする場合は、スライス工程の後に、シート面（シート表面）に電離性放射線を照射することが好ましく、電離性放射線の中でも、電子線が好ましい。表層部のゲル分率を、中央部のゲル分率よりも大きくすることを目的に電子線照射を行う場合の加速電圧は50～800kVが好ましい。電子線照射の照射量は50～700kGyが好ましい。

[0054] また、熱伝導性樹脂シートの厚さ方向のゲル分率の比を上記したように所望の範囲とする観点から、熱伝導性樹脂シートの両面に対して、それぞれ、複数回の電子線照射を行うことが好ましく、それぞれ、2回の電子線照射を行うことがより好ましい。

熱伝導性樹脂シートに2回の電子線照射を行う場合、2回の電子線照射のうち、一方の電子線照射（第1の電子線照射）の加速電圧は、他方の電子線照射（第2の電子線照射）の加速電圧よりも高くすることが好ましく、第1の電子線照射の照射量は、第2の電子線照射の照射量よりも低くすることが好ましい。このように電子線照射の条件を調節することで、熱伝導性樹脂シートの厚さ方向のゲル分率の比を上記した所望の範囲に調整しやすくなる。すなわち、第1の電子線照射では、比較的高い加速電圧で電子線を照射するため、シートの中央部まで架橋されるが、電子線照射量が低いため、中央部の架橋度（ゲル分率）はさほど高くはならない。第2の電子線照射では、比較的低い加速電圧で電子線を照射するため、シートの中央部は架橋され難く、また電子線照射量が高いため、シート表面の架橋が進行してゲル分率が高くなる。

より具体的には、第1の電子線照射の加速電圧は500～1000kVであることが好ましく、650～850kVであることがより好ましく、700～800kVであることが更に好ましい。第1の電子線照射の照射量は50～400kGyであることが好ましく、100～200kGyであることがより好ましい。第2の電子線照射の加速電圧は50～450kVであるこ

とが好ましく、200～400kVであることがより好ましい。第2の電子線照射の照射量は450～800kGyであることが好ましく、500～700kGyであることがより好ましい。なお、第1の電子線照射及び第2の電子線照射の順序は特に限定されない。例えば、第1の電子線照射の後に第2の電子線照射を実施してもよいし、第2の電子線照射の後に第1の電子線照射を実施してもよい。

[0055] 本発明の熱伝導性樹脂シートは、熱伝導性、柔軟性、耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率が低く、長期間の物性安定性に優れている。このような特性を利用して、本発明の熱伝導性樹脂シートは、例えば、電子機器内部の発熱体と放熱体の間に配置させることで、発熱体から放熱体への熱放散を促進させることができる。このことを図1で説明した熱伝導性樹脂シート1を用いて説明する。

図2に示すように、熱伝導性樹脂1は、シート面5が発熱体3や放熱体4と接するように配置される。また、熱伝導性樹脂シート1は、発熱体3と放熱体4等の2つの部材の間において、圧縮した状態で配置される。なお、発熱体3は、例えば、半導体パッケージ等であり、放熱体4は、例えば、アルミニウムや銅などの金属等である。熱伝導性樹脂シート1をこのような状態で使用することにより、発熱体3で発生した熱が、放熱体4へ熱拡散しやすくなり、効率的な放熱が可能となる。

実施例

[0056] 本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[0057] 以下の実施例及び比較例で使用した材料は以下のとおりである。

(1) 樹脂

・液状エラストマー1：液状ポリブタジエンゴム、株式会社クラレ社製、商品名「L-1203」

・液状エラストマー2：液状ポリブタジエンゴム、クレイバレー社製、商品名「LBH3000」

・シリコン樹脂：旭化成ワッカーシリコン製、商品名「SEMICOS
IL 962TC」

[0058] (2) 熱伝導性フィラー

(i) 窒化ホウ素 デンカ社製、商品名「SGP」

形状；非球状（板状）

アスペクト比；20

長辺方向熱伝導率；250W/m・K

厚み；1 μm

(ii) アルミナ（酸化アルミニウム） 昭和電工株式会社製、商品名「
AS-20」

形状；球状

平均粒子径；22 μm

[0059] 各種物性、評価方法は以下のとおりである。

<粘度>

樹脂50gを、25℃で、B型粘度計（東洋産業社製）で測定した。

<配向角度>

熱伝導性樹脂シートの断面を走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製
S-4700）で観察した。倍率3000倍の観察画像から、任意の20個
のフィラーについて、シート面とのなす角を測定し、その平均値を配向角度
とした。

<熱伝導率>

得られた熱伝導性樹脂シートの厚み方向の熱伝導率を、レーザーフラッシ
ュ法熱定数測定装置（NETZSCH社製「LFA447」）を用いて測定
を行った。

<30%圧縮強度>

得られた熱伝導性樹脂シートの30%圧縮強度を、エー・アンド・ディ社
製「RTG-1250」を用いて測定した。サンプル寸法を2mm×15m
m×15mm、測定温度を23℃、圧縮速度を1mm/minとして測定を

行った。

<引張強度>

得られた熱伝導性樹脂シートの引張強度を、エー・アンド・ディ社製「RTG-1250」を用いて測定した。サンプル寸法を1.5mm×10mm×60mm、測定温度を23℃、引張速度を500mm/minとして測定を行った。

<アスカ-C硬度>

25mm角の熱伝導性樹脂シートを、厚み10mm以上になるように積層し、アスカ-C硬度計C型（高分子計器株式会社製）で測定した。

[0060] <耐熱試験後の各種物性の変化率>

得られた熱伝導性樹脂シートを150℃、1000時間オーブンで加熱し、30%圧縮強度、引張強度、アスカ-C硬度をそれぞれ測定し、以下の式で耐熱試験後の物性変化率を求めた。

耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率は下記式（1）で求めた。

$$\left| \left(1 - \frac{\text{耐熱試験前の30\%圧縮強度}}{\text{耐熱試験後の30\%圧縮強度}} \right) \times 100 \right| \quad \text{式（1）}$$

耐熱試験後の引張強度の変化率は下記式（2）で求めた。

$$\left| \left(1 - \frac{\text{耐熱試験前の引張強度}}{\text{耐熱試験後の引張強度}} \right) \times 100 \right| \quad \text{式（2）}$$

耐熱試験後のアスカ-C硬度の変化率は下記式（3）で求めた。

$$\left| \left(1 - \frac{\text{耐熱試験前のアスカ-C硬度}}{\text{耐熱試験後のアスカ-C硬度}} \right) \times 100 \right| \quad \text{式（3）}$$

[0061] <ゲル分率>

熱伝導性樹脂シートのゲル分率を下記のとおり測定した。

熱伝導性樹脂シートをA g 秤量し、これを120℃のキシレン中に24時間浸漬して不溶解分を200メッシュの金網で濾過し、金網上の残渣を真空乾燥して乾燥残渣の重量を測定し（B g）、熱伝導性樹脂シートの重量とフィルター配合割合より算出した熱伝導性樹脂シート内のフィルター重量より（C g

）、下記式により算出した。なお、各実施例、比較例では、熱伝導性樹脂シートを厚さ方向に均等に採取して、ゲル分率を測定した。

$$\text{ゲル分率 (質量\%)} = ((B - C) / A) \times 100$$

[0062] <オイルブリード距離>

A4サイズの紙上の中央に厚さ2mm、大きさ30mm角のサンプルを置き、125℃、336時間後にサンプル端部からオイルの染み出した距離を測定した。染み出しの距離は、サンプルの各辺からの最大の染み出し距離を測定し、その平均値として算出する。

[0063] <アウトガス分析>

得られた熱伝導性樹脂シートのアウトガス量、シロキサン量をGC/MS装置 TurboMatrix 350 (パーキンエルマー製) を用いて測定した。各条件詳細は以下の通りである。

サンプル量：20mg

加熱条件：150℃、60min (キャリアガス (He) 流量：20mL/min)

二次脱着：350℃、40min

スプリット：入口 25 mL/min 出口 25 mL/min

注入量2.5%

GC/MS 装置：JMS Q1000 (日本電子製)

カラム：EQUITY-1 (無極性) 0.32mm×60m×0.2μm

GC 昇温：40℃で4分間保持して、昇温速度10℃/minで300℃まで昇温して10分間保持した

He 流量：1.5mL/min

イオン化電圧：70eV

MS測定範囲：29~600amu (scan500ms)

MS温度：イオン源；230℃， インターフェイス；250℃

[0064] <面引張強度測定>

熱伝導性樹脂シートの面引張強度測定を以下(1)~(3)により測定し

た。

(1) 厚さ10mm大ききさ50mm×50mmのポリカーボネート板11、厚さ2mm大ききさ25mm×25mmの熱伝導性樹脂シート12、平板部13a(大ききさ25mm×25mm)と、平板部13aの中心部から鉛直上に固定された棒状部材13b(長さ25mm)とからなるT型アルミ治具(A5052)13とを準備する。

(2) 図3に示すように、ポリカーボネート板11と、T型アルミ治具13の平板部13aとの間に熱伝導性樹脂シート12を挟み、荷重をかけて、熱伝導性樹脂シート12を厚みの30%分圧縮し密着される。圧縮時の熱伝導性シート12の厚さは1.4mmである。

(3) 上記(2)の状態では23℃、24時間養生させた後、荷重を開放し、60分経過した後、ポリカーボネート板を引張試験機(A&D製、テンシロンRTG-1310)に固定し、図4に示すように、T型アルミ治具13を上方に1.0mm/分で引張り、この時の、熱伝導性樹脂シートの歪み(厚さ方向に伸びた長さ:mm)と、応力(N/mm²)の関係を測定した。なお、測定はチャック間距離0.17mm、標線間距離0.17mmの条件で行った。

本測定において、応力の最大値を「面引張強度」と定義し、応力が0.01N/mm²時点での歪みを「伸び」と定義した。

<外観>

上記した面引張強度測定において、上記(3)において、荷重を開放させた後の熱伝導性樹脂シートの外観を目視により観察し、以下の基準で評価した。

A・・・ポリカーボネート板への密着性が良好で、かつ気泡及びクラックが確認されない。

B・・・ポリカーボネート板への密着性が悪いか、又は密着性が良好の場合であっても、気泡及びクラックのいずれかが確認された。

C・・・荷重解放後に熱伝導性樹脂シート12の厚みが1.4mmから0.1

mm以上変化した。

D・・・BとCの現象の両方が見られた。

[0065] <組み付け試験>

BGA (Ball Grid Array) の実装されたテスト用基板に、得られた耐熱試験前後のそれぞれの熱伝導性樹脂シートを30%圧縮となるように組み付け試験を行い、組み付け後のハンダクラック、ショートなどの不良の有無を電気抵抗値、もしくはX線装置を用いて観察した。以下の評価基準で評価した。

A：不良なし

B：不良が存在し、不良1%未満もしくは電気抵抗値変化が1%未満

C：不良1%以上もしくは電気抵抗値変化が1%以上

[0066] <リワーク性の評価>

寸法1. 5mm×20mm×100mmの熱伝導性樹脂シートを40℃にてフィルム（材質はPET）に貼り付けた。その後、23℃、剥離角度90°、剥離速度30mm/分の条件で剥離試験を行った。

A：熱伝導性樹脂シートをきれいに剥離することができた

B：熱伝導性樹脂シートが剥離中に千切れた（破断した）

[0067] <汚染性試験>

BGAの実装されたテスト用基板に得られた熱伝導性樹脂シートを30%圧縮となるように組み付け、125℃、1000時間後の汚染性を目視で、以下の評価基準で評価した。

A：汚染無

B：BGA周辺にのみ汚染有り

C：BGA周辺及び基板上に汚染有り

[0068] <曇り度テスト>

得られた熱伝導性樹脂シート30mm角を入れたサンプル瓶をガラス板でふたをし、その上に冷却板を乗せてサンプル瓶をホットプレートで150℃に加熱した。24時間加熱後のガラス板を目視で、以下の評価基準で評価し

た。

A：曇りなし

B：ライトを使用して確認できる曇りあり

C：肉眼で確認できる曇りあり

[0069] <誘電特性>

熱伝導性樹脂シートを15mm×15mmの大きさに裁断して、約400μmになるように積層して積層体を得た。HP4291B（HEWLETT PACKARD社製）を用いて、積層体の23℃での周波数1MHzにおける誘電率および誘電正接を測定した。

[0070]（実施例1）

液状エラストマー1（株式会社クラレ社製、商品名「L-1203」）100質量部と、窒化ホウ素（デンカ社製、商品名「SGP」）330質量部とからなる混合物を溶融混練後、プレスすることにより厚さ0.5mm、幅80mm、奥行き80mmのシート状の樹脂層を得た。次に積層工程として、得られた樹脂層を16等分して重ねあわせて総厚さ8mm、幅20mm、奥行き20mmの16層からなる積層体を得た。次いで積層方向に平行にスライスし、厚さ2mm、幅8mm、奥行き20mmの熱伝導性樹脂シートを得た。該熱伝導性樹脂シートの積層体を構成する樹脂層の1層の厚みは0.5mmであった。次いで該熱伝導性樹脂シートの両面にそれぞれ加速電圧750kV、線量150kGyの電子線を照射した後、さらに両面それぞれに加速電圧300kV、線量600kGyの電子線を照射してシートを架橋させた。この熱伝導性樹脂シートについて表1の各項目について評価した。

[0071]（実施例2）

表1のとおり樹脂及び熱伝導性フィラーの種類及び量を変更した以外は、実施例1と同様にして熱伝導性樹脂シートを得た。この熱伝導性樹脂シートについて表1の各項目について評価した。

[0072]（比較例1）

2液硬化型のシリコン樹脂（旭化成ワッカーシリコン製、商品名「S

EMICOSIL 962TC」混合比はA材：B材＝1：1）100質量部と、窒化ホウ素（デンカ社製、商品名「SGP」）330質量部とからなる混合物を熔融混練後、プレスすることにより厚さ0.5mm、幅80mm、奥行き80mmのシート状の樹脂層を得た。次に積層工程として、得られた樹脂層を16等分して重ねあわせて総厚さ8mm、幅20mm、奥行き20mmの16層からなる積層体を得た。次いで積層方向に平行にスライスし、厚さ2mm、幅8mm、奥行き20mmの熱伝導性樹脂シートを得た。該熱伝導性樹脂シートの積層体を構成する樹脂層の1層の厚みは0.5mmであった。次いで該熱伝導性樹脂シートを100℃で5分間加熱してシートを架橋させた。この熱伝導性樹脂シートについて表1の各項目について評価した。

[0073]（比較例2～3）

表1のとおり樹脂及び熱伝導性フィラーの種類及び量を変更した以外は、比較例1と同様にして熱伝導性樹脂シートを得た。この熱伝導性樹脂シートについて表1の各項目について評価した。

[0074]

[表1]

組成	実施例		比較例	
	1	2	1	2
樹脂 [質量部]	液状エラストマー1(L-1203)			
	100			
熱伝導性ファイバー [質量部]	液状エラストマー2(Krasol LBH3000)			
		100		
樹脂の粘度[Pa·s]	シリコン樹脂			
	330	400	100	100
電子線架橋の条件	窒化ホウ素			
	35	65	330	400
熱伝導性ファイバーの配向角度 [°]	7ルミナ			
	750kV-150kGy 300kV-600kGy	750kV-150kGy 300kV-600kGy	150	150
熱伝導率 [W/m·K]	樹脂の粘度[Pa·s]			
	85	80	—	—
30%圧縮強度[kPa]	電子線架橋の条件			
	10.5	10.9	83	82
引張強度[MPa]	熱伝導率 [W/m·K]			
	750	1420	950	9.3
アスカ-C硬度	30%圧縮強度[kPa]			
	0.71	0.44	0.22	1340
耐熱試験後の30%圧縮強度[kPa]	引張強度[MPa]			
	870	1490	1790	0.16
耐熱試験後の引張強度[MPa]	アスカ-C硬度			
	0.57	0.37	0.13	47
耐熱試験後のアスカ-C硬度	耐熱試験後の30%圧縮強度[kPa]			
	14	5	60	72
30%圧縮強度の変化率[%]	耐熱試験後のアスカ-C硬度			
	25	19	69	40
引張強度の変化率[%]	30%圧縮強度の変化率[%]			
	9	7	33	78
アスカ-C硬度変化率[%]	引張強度の変化率[%]			
	5	7	16	35
オイルブリード距離[mm]	アスカ-C硬度変化率[%]			
	28	16	15	13
ゲル分率(全体) [%] (*1)	オイルブリード距離[mm]			
	34	28	15	16
表層部のゲル分率 [%] (*1)	ゲル分率(全体) [%] (*1)			
	24	5	15	17
中央部のゲル分率 [%]	表層部のゲル分率 [%] (*1)			
	0.71	0.18	1.07	15
厚み方向のゲル分率比	中央部のゲル分率 [%]			
	285	241	830	15
アウトガス量[ppm]	厚み方向のゲル分率比			
	0	0	230	0.88
シロキサン量[ppm]	アウトガス量[ppm]			
	0.16	0.11	0.09	537
面引張強度 [N/mm ²]	シロキサン量[ppm]			
	0.55	0.24	0.23	131
密着後外觀	面引張強度 [N/mm ²]			
	A	A	A	0.07
組付け試験(耐熱試験前/耐熱試験後)	伸び[mm]			
	A/A	A/A	A/B	0.19
リフーク性(耐熱試験前/耐熱試験後)	密着後外觀			
	A/A	A/A	A/B	A
汚染性	組付け試験(耐熱試験前/耐熱試験後)			
	A	A	A/B	A/C
曇り度テスト	リフーク性(耐熱試験前/耐熱試験後)			
	A	A	C	A/B
誘電率@1MHz	汚染性			
	4.2	3.8	4.6	C
誘電正接@1MHz	曇り度テスト			
	0.004	0.002	0.005	C
性能	誘電率@1MHz			
	0.004	0.002	0.005	0.004
評価	誘電正接@1MHz			
	0.004	0.002	0.005	0.004

(*1) 表層部のゲル分率は、シートの間層部のゲル分率を示している。両層部のゲル分率は同一の値であった。

[0075] 実施例1～2に示す本発明の熱伝導性樹脂シートは、熱伝導率及び柔軟性が高く、かつ組付け試験の結果が良好であり、経時で硬くなることなく長期間物性が安定していた。

また、本発明の熱伝導性樹脂シートは、熱伝導率及び柔軟性が高く、アウトガス量及びシロキサン量が少なく、かつ曇り度テストの結果が良好であっ

た。これに加えて、オイルブリード距離も短く、かつ曇り度テストの結果も良好であり、種々の物性バランスに優れる熱伝導性樹脂シートであった。これに対して、比較例1～3に示す熱伝導性樹脂シートは、長期間良好な物性を維持するのが難しく、さらにアウトガス量及びシロキサン量が多く、かつ曇り度テストの結果が悪く、アウトガスの発生が抑制されていないことが分かった。

符号の説明

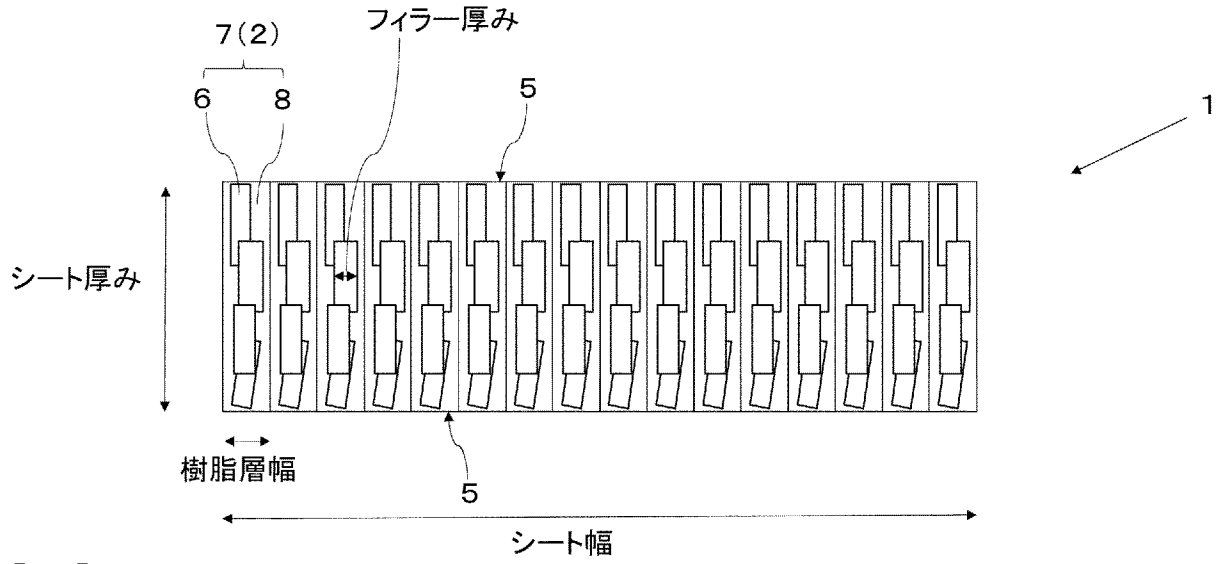
- [0076]
- 1 熱伝導性樹脂シート
 - 2 樹脂層
 - 3 発熱体
 - 4 放熱体
 - 5 シート面
 - 6 熱伝導性フィラー
 - 7 熱伝導性樹脂層
 - 8 樹脂
 - 1 1 ポリカーボネート板
 - 1 2 熱伝導性樹脂シート
 - 1 3 T型アルミ治具
 - 1 3 a 平板部
 - 1 3 b 棒状部材

請求の範囲

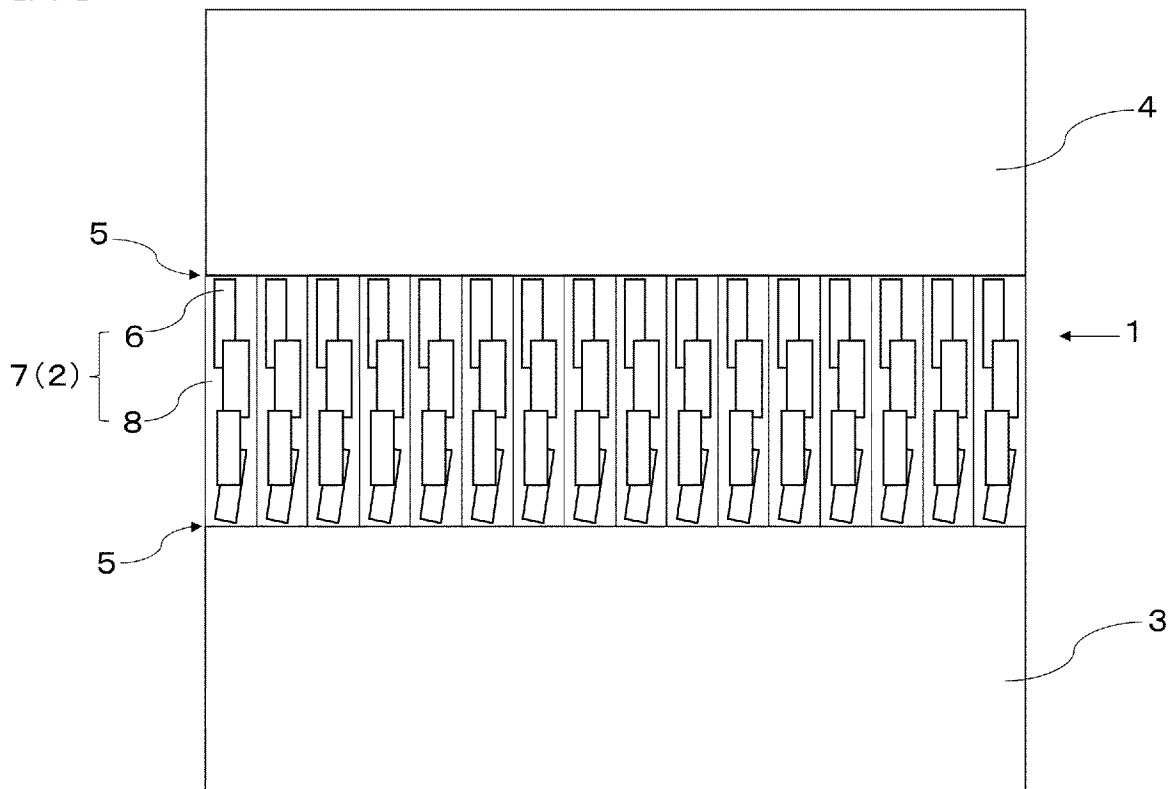
- [請求項1] 熱伝導率が $7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であり、30%圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、 150°C で1000時間加熱する耐熱試験後の30%圧縮強度の変化率が30%以下である、熱伝導性樹脂シート。
- [請求項2] 熱伝導率が $7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であり、30%圧縮強度が 1500 kPa 以下であり、アウトガスの総量が 500 ppm 以下であり、アウトガス中に含まれるシロキサン総量が 20 ppm 以下である、熱伝導性樹脂シート。
- [請求項3] 引張強度が 0.08 MPa 以上であり、前記耐熱試験後の引張強度の変化率が0~30%である、請求項1又は2に記載の熱伝導性樹脂シート。
- [請求項4] 前記熱伝導性樹脂シートを30%圧縮し、その状態で 23°C にて24時間養生させた後、面引張強度測定を行った場合の面引張強度が 0.10 N/mm^2 以上であるか、又は面引張強度測定における伸びが 0.20 mm 以上である、請求項1~3のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。
- [請求項5] エラストマー樹脂を含有する、請求項1~4のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。
- [請求項6] 前記エラストマー樹脂が、液状エラストマー樹脂を含有する、請求項5に記載の熱伝導性樹脂シート。
- [請求項7] 前記液状エラストマー樹脂の 25°C における粘度が $1 \sim 150 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、請求項6に記載の熱伝導性樹脂シート。
- [請求項8] 熱伝導性フィラーを含有する、請求項1~7のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。
- [請求項9] 前記熱伝導性フィラーが、非球状フィラーを含有する、請求項8に記載の熱伝導性樹脂シート。
- [請求項10] 前記熱伝導性フィラーの長軸がシート面に対して 60° 以上の角度で配向している、請求項8又は9に記載の熱伝導性樹脂シート。

- [請求項11] 架橋されている、請求項1～10のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。
- [請求項12] オイルブリード距離が10mm以下である、請求項1～11のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。
- [請求項13] 少なくとも一方の表層部のゲル分率が、中央部のゲル分率よりも高い、請求項1～12のいずれかに記載の熱伝導性樹脂シート。

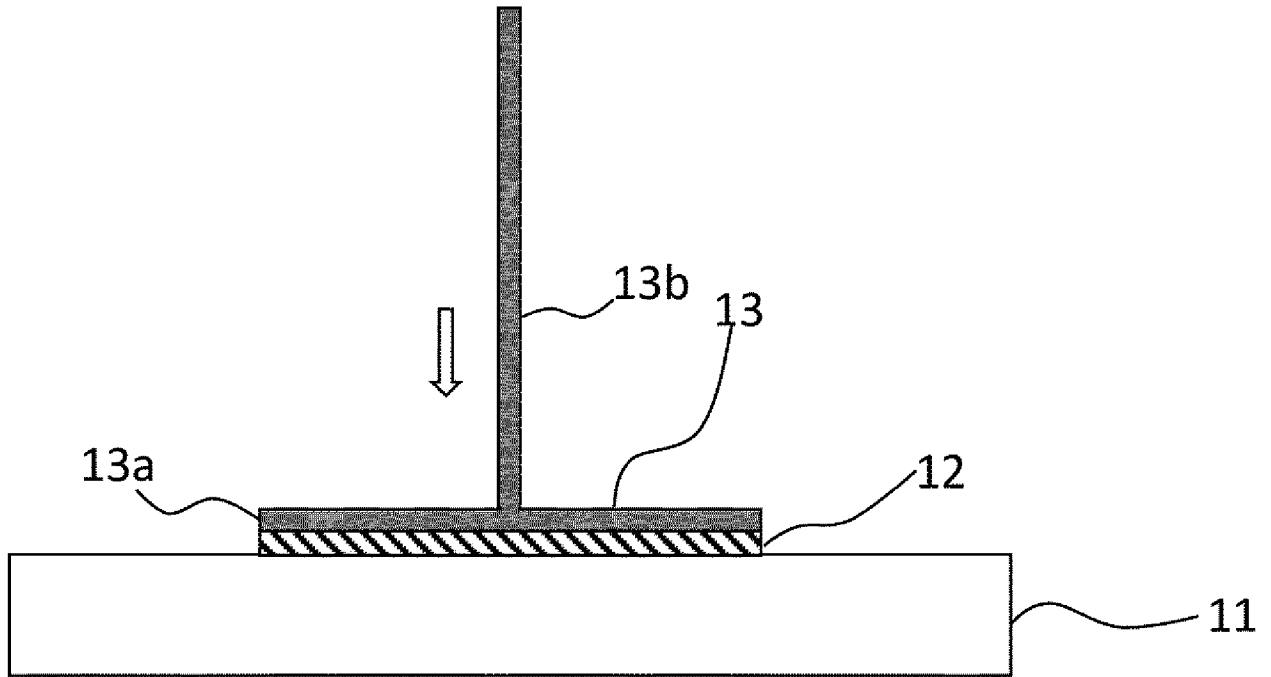
[図1]



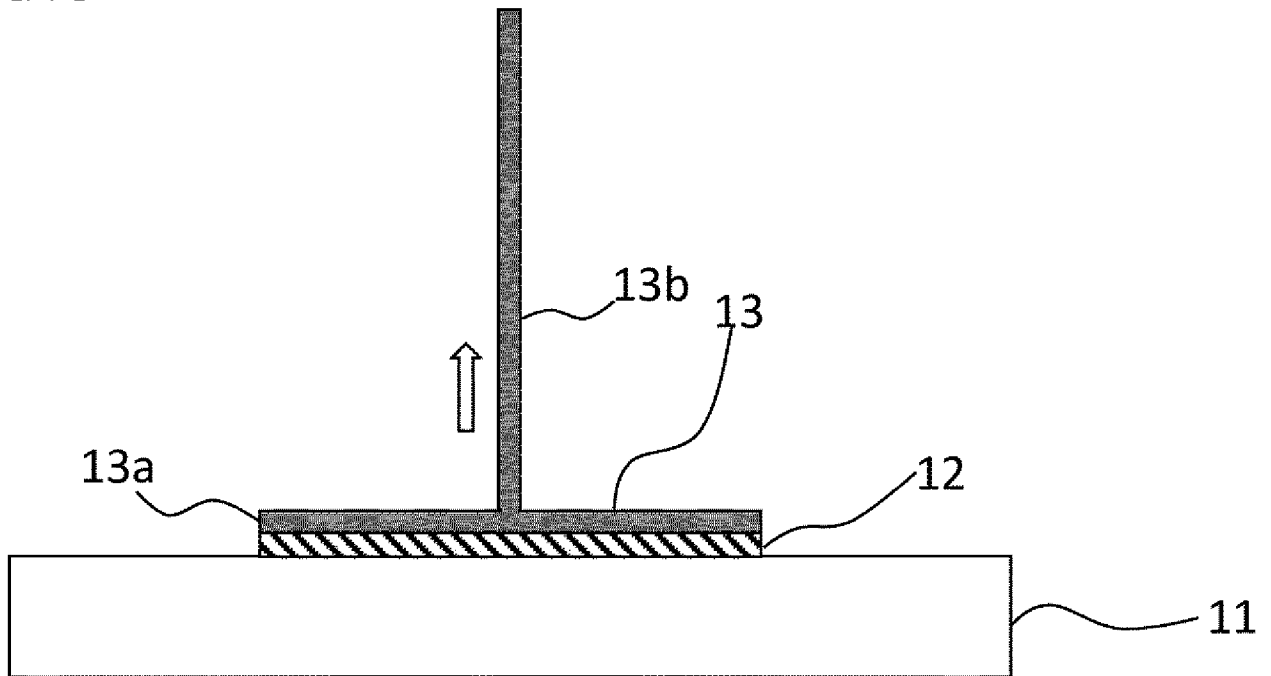
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/001992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 23/36(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i; C08J 7/00(2006.01)i FI: C08J5/18 CEQ; C08L21/00; C08K3/38; C08J7/00 305; H01L23/36 D 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) C08J5/18; C08J7/00; H01L23/36; C08L; C08K 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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 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.
X	WO 2018/101445 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 07.06.2018 (2018-06-07) claims paragraphs [0010], [0015], [0023], [0026]-[0028], [0030]-[0034], examples, table 1, drawings	1-13
X A	JP 2010-132866 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 17.06.2010 (2010-06-17) claims, paragraphs [0007], [0008], [0029], [0032], [0034], [0042], examples	1-12 13
X A	JP 2011-162642 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 25.08.2011 (2011-08-25) claims, paragraphs [0005], [0007], [0029], [0031], [0041], examples	1-12 13
A	WO 2018/030430 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 15.02.2018 (2018-02-15) entire text	1-13
A	JP 2013-103375 A (DAICEL CORPORATION) 30.05.2013 (2013-05-30) entire text	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 03 April 2020 (03.04.2020)		Date of mailing of the international search report 14 April 2020 (14.04.2020)
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/JP2020/001992

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 2010-77220 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 08.04.2010 (2010-04-08) entire text	1-13
P, A	WO 2019/022070 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 31.01.2019 (2019-01-31) entire text	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/001992

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/101445 A1	07 Jun. 2018	US 2019/0241786 A1 claims, examples, table 1, drawings EP 3549974 A1 CN 109843991 A KR 10-2019-0087431 A	
JP 2010-132866 A	17 Jun. 2010	(Family: none)	
JP 2011-162642 A	25 Aug. 2011	(Family: none)	
WO 2018/030430 A1	15 Feb. 2018	US 2019/0176448 A1 EP 3499561 A1 KR 10-2019-0039943 A CN 109729739 A	
JP 2013-103375 A	30 May 2013	(Family: none)	
JP 2010-77220 A	08 Apr. 2010	(Family: none)	
WO 2019/022070 A1	31 Jan. 2019	JP 2019-24045 A TW 201908460 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 23/36(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i; C08J 7/00(2006.01)i FI: C08J5/18 CEQ; C08L21/00; C08K3/38; C08J7/00 305; H01L23/36 D		
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（IPC）） C08J5/18; C08J7/00; H01L23/36; C08L; C08K 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X	WO 2018/101445 A1（積水化学工業株式会社）07.06.2018（2018-06-07） 請求の範囲、[0010]、[0015]、[0023]、[0026]～[0028]、[0030]～[0034]、実施例、表1、図面	1-13
X	JP 2010-132866 A（日立化成工業株式会社）17.06.2010（2010-06-17） 特許請求の範囲、[0007]、[0008]、[0029]、[0032]、 [0034]、[0042]、実施例	1-12
A		13
X	JP 2011-162642 A（日立化成工業株式会社）25.08.2011（2011-08-25） 特許請求の範囲、[0005]、[0007]、[0029]、[0031]、 [0041]、実施例	1-12
A		13
A	WO 2018/030430 A1（積水化学工業株式会社）15.02.2018（2018-02-15） 全文	1-13
A	JP 2013-103375 A（株式会社ダイセル）30.05.2013（2013-05-30） 全文	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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抵触するものではなく、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	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
03.04.2020	14.04.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 芦原 ゆりか 4F 9161 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2010-77220 A (古河電気工業株式会社) 08.04.2010 (2010 - 04 - 08) 全文	1-13
P, A	WO 2019/022070 A1 (積水化学工業株式会社) 31.01.2019 (2019 - 01 - 31) 全文	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/001992

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/101445	A1	07.06.2018	US	2019/0241786	A1	クレーム, 実施例, 表1, 図面
				EP	3549974	A1	
				CN	109843991	A	
				KR	10-2019-0087431	A	
JP	2010-132866	A	17.06.2010	(ファミリーなし)			
JP	2011-162642	A	25.08.2011	(ファミリーなし)			
WO	2018/030430	A1	15.02.2018	US	2019/0176448	A1	EP 3499561 A1 KR 10-2019-0039943 A CN 109729739 A
				EP	3499561	A1	
				KR	10-2019-0039943	A	
				CN	109729739	A	
JP	2013-103375	A	30.05.2013	(ファミリーなし)			
JP	2010-77220	A	08.04.2010	(ファミリーなし)			
WO	2019/022070	A1	31.01.2019	JP	2019-24045	A	TW 201908460 A
				TW	201908460	A	