

(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
2021年12月16日(16.12.2021)



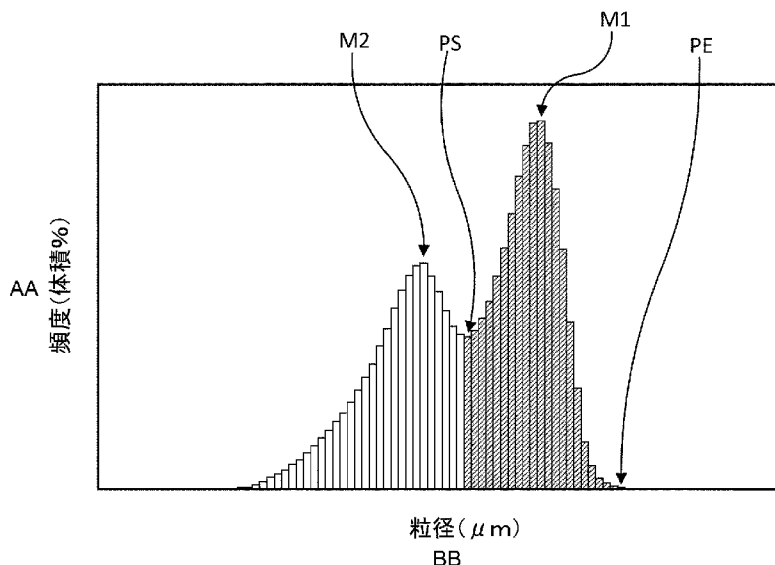
(10) 国際公開番号
WO 2021/251494 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 3/38* (2006.01)
C09K 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/022360
- (22) 国際出願日: 2021年6月11日(11.06.2021)
- (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 2020-102302 2020年6月12日(12.06.2020) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 和田 光祐 (**WADA, Kosuke**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 藤 清隆 (**FUJI, Kiyotaka**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 谷口 佳孝 (**TANIGUCHI, Yoshitaka**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (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 E S 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,

(54) Title: HEAT-CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION AND HEAT DISSIPATION SHEET

(54) 発明の名称: 熱伝導性樹脂組成物及び放熱シート

[図1]



AA Frequency (vol%)
BB Particle diameter (μm)

(57) **Abstract:** The present invention is a heat-conductive resin composition comprising an inorganic filler component and a resin component which are blended with each other, in which the inorganic filler component comprises a first inorganic filler and a second inorganic filler, the particle size distribution of the inorganic filler component has a first maximum point (M1) coming from the first inorganic filler and a second maximum point (M2) coming from the second inorganic filler, the particle size at the first maximum point (M1) is 15 μm or more, the particle size at the second maximum point (M2)



WO 2021/251494 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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))

is two-thirds or less of the particle size at the first maximum point (M1), the cumulative amount of frequency between a peak start (PS) and a peak end (PE) in a peak having the first maximum point (M1) is 50% or more, the first inorganic filler comprises aggregates of hexagonal boron nitride primary particles, and the crush strength is 6 MPa or more. A heat dissipation sheet according to the present invention is produced by molding the heat-conductive resin composition according to the present invention. The present invention can provide: a heat-conductive resin composition having an excellent heat conductivity suitable for use in the production of a thin molded article; and a heat dissipation sheet produced by molding the heat-conductive resin composition.

(57) 要約 : 本発明は、無機フィラー成分と樹脂成分とを配合してなる熱伝導性樹脂組成物であって、無機フィラー成分は第1の無機フィラー及び第2の無機フィラーを含み、無機フィラー成分の粒度分布は、第1の無機フィラーに起因する第1の極大点 (M1) 及び第2の無機フィラーに起因する第2の極大点 (M2) を有し、第1の極大点 (M2) の粒径が15 μm以上であり、第2の極大点 (M2) の粒径が第1の極大点 (M1) の粒径の3分の2以下であり、第1の極大点 (M1) を有するピークにおけるピークスタート (PS) からピークエンド (PE) までの間の頻度の積算量が50%以上であり、第1の無機フィラーが、六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなり、圧壊強度が6 MPa以上である。本発明の放熱シートは本発明の熱伝導性樹脂組成物を成形してなるものである。本発明によれば、薄い成形体を作製するのに好適な優れた熱伝導性を有する熱伝導性樹脂組成物及びその熱伝導性樹脂組成物を成形してなる放熱シートを提供することができる。

明 細 書

発明の名称：熱伝導性樹脂組成物及び放熱シート

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ホウ素粒子を含む熱伝導性樹脂組成物及びその熱伝導性樹脂組成物を成形してなる放熱シートに関する。

背景技術

[0002] パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、CPU等の発熱性電子部品においては、使用時に発生する熱を如何に効率的に放熱するかが重要な課題となっている。従来から、このような放熱対策としては、(1) 発熱性電子部品を実装するプリント配線板の絶縁層を高熱伝導化する、(2) 発熱性電子部品又は発熱性電子部品を実装したプリント配線板を電気絶縁性の熱インターフェース材(Thermal Interface Materials)を介してヒートシンクに取り付ける、ことが一般的に行われてきた。プリント配線板の絶縁層及び熱インターフェース材としては、シリコン樹脂やエポキシ樹脂にセラミックス粉末を充填させたものが使用されている。

[0003] 近年、発熱性電子部品内の回路の高速・高集積化、及び発熱性電子部品のプリント配線板への実装密度の増加に伴って、電子機器内部の発熱密度は年々増加している。そのため、従来にも増して高い熱伝導率を有するセラミックス粉末が求められてきている。

[0004] 以上のような背景により、高熱伝導率、高絶縁性、比誘電率が低いこと等、電気絶縁材料として優れた性質を有している、六方晶窒化ホウ素(Hexagonal Boron Nitride)粉末が注目されている。

[0005] しかしながら、六方晶窒化ホウ素粒子は、面内方向(a軸方向)の熱伝導率が $400\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であるのに対して、厚み方向(c軸方向)の熱伝導率が $2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、結晶構造と鱗片状に由来する熱伝導率の異方向性が大きい。さらに、六方晶窒化ホウ素粉末を樹脂に充填すると、粒子同士が同一方向に揃って配向する。そうすると、樹脂中の六方晶窒化ホウ素粒

子の厚み方向（c軸方向）がそろうことになる。

そのため、例えば、熱インターフェース材の製造時に、六方晶窒化ホウ素粒子の面内方向（a軸方向）と熱インターフェース材の厚み方向が垂直になり、六方晶窒化ホウ素粒子の面内方向（a軸方向）の高熱伝導率を十分に活かすことができなかつた。

[0006] 特許文献1では、一次粒子の六方晶窒化ホウ素粒子が同一方向に配向せずに凝集した窒化ホウ素粉末の使用が提案されている。この窒化ホウ素粉末を樹脂に充填すると、一次粒子の六方晶窒化ホウ素粒子が同一方向に配向せず、熱伝導率の異方性を抑制することができる。一次粒子の六方晶窒化ホウ素粒子が同一方向に配向せずに凝集した窒化ホウ素粉末として、特許文献1に記載されたもの以外に、スプレードライ法で作製した球状窒化ホウ素（特許文献2）、炭化ホウ素を原料として製造した凝集体の窒化ホウ素（特許文献3）、プレスと破碎を繰り返し製造した凝集窒化ホウ素（特許文献4）などが知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平9-202663号公報
特許文献2：特開2014-40341号公報
特許文献3：特開2011-98882号公報
特許文献4：特表2007-502770号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、発熱性電子部品の小型化に伴い、薄い放熱シートが求められている。ところで、セラミック原料粉末と有機質系成分とから構成された薄い成形体を連続して得る方法としてドクターブレード法が知られている。ドクターブレード法は、均一なスラリーをキャリアフィルムの上に薄く延ばして成形体を得る方法である。ドクターブレード法は、電子機器用のセラミック基板

、IC用のセラミックパッケージ、多層セラミックパッケージ、多層セラミック回路基板、セラミックコンデンサー等に広く使用されている。薄い放熱シートを量産するという観点から、薄い放熱シートもドクターブレード法で作製することが望ましい。しかし、熱伝導性を高い水準で維持しつつ、薄い放熱シートを作製するのは困難である。

[0009] 従来の凝集窒化ホウ素を使用してスラリーを作製すると、スラリーの粘度が高くなるので、従来の凝集窒化ホウ素を使用して、ドクターブレード法により薄い成形体を得ることが難しかった。また、従来の凝集窒化ホウ素を使用してドクターブレード法により薄い成形体を作製し、薄い成形体からキャリアフィルムを剥がすと、剥がしたキャリアフィルムに窒化ホウ素粒子が付着してしまうという問題も生じた。

[0010] そこで、本発明は、薄い成形体を作製するのに好適な優れた熱伝導性を有する熱伝導性樹脂組成物及びその熱伝導性樹脂組成物を成形してなる放熱シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を進めたところ、従来の凝集窒化ホウ素を使用してスラリーを作製すると、スラリー作製中に凝集窒化ホウ素から窒化ホウ素粒子が剥がれ、剥がれた窒化ホウ素粒子が、スラリーの粘度を増加させたり、キャリアフィルムに付着したりすることを見出した。

本発明は、上記の知見に基づくものであり、以下を要旨とする。

[1] 無機フィラー成分と樹脂成分とを配合してなる熱伝導性樹脂組成物であって、無機フィラー成分は第1の無機フィラー及び第2の無機フィラーを含み、無機フィラー成分の粒度分布は、第1の無機フィラーに起因する第1の極大点及び第2の無機フィラーに起因する第2の極大点を有し、第1の極大点の粒径が $15\mu\text{m}$ 以上であり、第2の極大点の粒径が第1の極大点の粒径の $\frac{2}{3}$ 以下であり、第1の極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドまでの間の頻度の積算量が50%以上であり、第1の

無機フィラーが、六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなり、圧壊強度が6 MPa以上である熱伝導性樹脂組成物。

[2] 第2の無機フィラーが窒化ホウ素粒子である上記[1]に記載の熱伝導性樹脂組成物。

[3] 第2の無機フィラーが、六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなり、圧壊強度が6 MPa以上である塊状窒化ホウ素粒子である上記[2]に記載の熱伝導性樹脂組成物。

[4] 無機フィラー成分の粒度累積において、0~15 μm の粒径の頻度の積算量が60%未満である上記[1]~[3]のいずれか1つに記載の熱伝導性樹脂組成物。

[5] 上記[1]~[4]のいずれか1つに記載の熱伝導性樹脂組成物を成形してなる放熱シート。

[6] 厚さが0.35 mm以下である上記[5]に記載の放熱シート。

[7] 厚さが0.05 mm以下の基材をさらに含む上記[5]又は[6]に記載の放熱シート。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、薄い成形体を作製するのに好適な優れた熱伝導性を有する熱伝導性樹脂組成物及びその熱伝導性樹脂組成物を成形してなる放熱シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、無機フィラー成分の粒度分布の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] [熱伝導性樹脂組成物]

本発明の熱伝導性樹脂組成物は無機フィラー成分と樹脂成分とを配合してなるものである。

[0015] (無機フィラー成分)

無機フィラー成分は第1の無機フィラーと第2の無機フィラーとを含む。そして、無機フィラー成分の粒度分布は、第1の無機フィラーに起因する第

1の極大点及び第2の無機フィラーに起因する第2の極大点を有し、第1の極大点の粒径が $15\mu\text{m}$ 以上であり、第2の極大点の粒径が第1の極大点の粒径の $\frac{2}{3}$ 以下であり、第1の極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドまでの間の頻度の積算量が50%以上である。なお、熱伝導性樹脂組成物中の無機フィラー成分の粒度分布は、例えば、以下のようにして測定できる。トルエン、キシレン、塩素系炭化水素など溶剤を用いて熱伝導性樹脂組成物の無機フィラー成分以外の成分を溶かし出して、熱伝導性組成物から無機フィラー成分以外の成分を除く。そして、残った無機フィラー成分の粒度分布を、ベックマン・コールター株式会社製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置(LS-13320)を用いて測定する。また、3つ以上のピークが存在する場合は、極大点の頻度が最も高いピークを第1の無機フィラーに起因する極大点を有するピークとし、その次に極大点の頻度が高いピークを第2の無機フィラーに起因する極大点を有するピークとする。なお、粒度分布における頻度の単位は体積%である。

[0016] <第1の無機フィラー>

第1の無機フィラーは、六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなり、圧壊強度が 6MPa 以上である塊状窒化ホウ素粒子である。塊状窒化ホウ素粒子の圧壊強度が 6MPa 未満であると、熱伝導性樹脂組成物をスラリー状にするとき、塊状窒化ホウ素粒子の一部が塊状窒化ホウ素粒子から剥がれ、熱伝導性樹脂組成物の粘度が増加して、ドクターブレード法により薄い成形体を作製することができなかつたり、塊状窒化ホウ素粒子の一部がキャリアフィルムに付着したりする場合がある。このような観点から、塊状窒化ホウ素粒子の圧壊強度は、好ましくは 7MPa 以上であり、より好ましくは 8MPa 以上であり、さらに好ましくは 9MPa 以上であり、よりさらに好ましくは 10MPa 以上であり、特に好ましくは 11MPa 以上である。なお、塊状窒化ホウ素粒子の圧壊強度の上限値は、特に限定されないが、例えば 30MPa 以下である。

[0017] 第1の無機フィラーの圧壊強度はJIS R1639-5に準じて測定す

ることができる。具体的には、第1の無機フィラーの圧壊強度は、以下のようにして測定することができる。トルエン、キシレン、塩素系炭化水素など溶剤を用いて熱伝導性樹脂組成物の無機フィラー成分以外の成分を溶かし出して、熱伝導性樹脂組成物から無機フィラー成分以外の成分を除く。そして、残った無機フィラー成分の粒度分布をベックマン・コールター株式会社製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置、(LS-13320)を用いて測定する。次に、無機フィラー成分を微小圧縮試験器(「MCT-W500」株式会社島津製作所製)の試料台に散布後、無機フィラー成分のX方向及びY方向の径を測ってその平均を無機フィラー成分の粒径とする。第1の極大点の粒径 $\pm 5 \mu\text{m}$ の範囲内の粒径を有する無機フィラー成分を5個選び出し、1粒ずつ圧縮試験を行う。圧壊強度(σ :MPa)は、粒子内の位置によって変化する無次元数($\alpha = 2.48$)と圧壊試験力(P:N)と粒径(d : μm)から $\sigma = \alpha \times P / (\pi \times d^2)$ の式を用いて算出する。JIS R1625に準じて5個の無機フィラー成分の圧壊強度をワイブルプロットし、累積破壊率が63.2%となる圧壊強度を第1の無機フィラーの圧壊強度とする。

[0018] 第1の無機フィラーに起因する第1の極大点の粒径は $15 \mu\text{m}$ 以上である。第1の無機フィラーに起因する第1の極大点の粒径が $15 \mu\text{m}$ 未満であると、熱伝導性樹脂組成物が第1の無機フィラーを高充填で含むことができなくなり、熱伝導性樹脂組成物を用いて作製した放熱シートの熱伝導率が低くなる場合がある。このような観点から、第1の極大点の粒径は、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上であり、よりさらに好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以上であり、とくに好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以上である。また、第1の極大点の粒径は、好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下である。第1の極大点の粒径が $100 \mu\text{m}$ 以下であると、熱伝導性樹脂組成物を用いて薄い放熱シートを作製できる。このような観点から、第1の極大点の粒径は、より好ましくは $90 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $80 \mu\text{m}$ 以下である。なお、第1の極大点の粒径は、例えば、塊状窒化ホウ素粒子の原料である B_4C の粒径

で第1の無機フィラーの平均粒径を調整することにより調節することができる。すなわち、塊状窒化ホウ素粒子の原料である B_4C の粒径を大きくすれば、第1の極大点の粒径は大きくなり、 B_4C の粒径を小さくすれば、第1の極大点の粒径は小さくなる。また、第1の極大点の粒径が第1の無機フィラーに起因するとは、第1の無機フィラーの粒度分布の極大点が無機フィラー成分の粒度分布に第1の極大点として現れることをいう。なお、第1の無機フィラー以外の無機フィラー成分の粒度分布の影響で、第1の極大点の粒径が第1の無機フィラーの粒度分布の極大点の粒径から若干異なる場合がある。

[0019] 第1の極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量は50%以上である。上記積算量が50%未満であると、第1の無機フィラー以外の無機フィラーにより、熱伝導性樹脂組成物の粘度が増加して、ドクターブレード法により薄い成形体を作製することができなかつたり、第1の無機フィラー以外の無機フィラーがキャリアフィルムに付着したりする場合がある。このような観点から、上記積算量は、好ましくは60%以上であり、より好ましくは70%以上である。また、無機フィラー成分が後述の第2の無機フィラーを含有することによる効果を発現できるようにするために、上記積算量は、好ましくは90%以下であり、より好ましくは80%以下である。特に強度の高い大きめの第1の無機フィラーと、後述する第2の無機フィラーとの組み合わせにより、製造性を改善するとともに、無機フィラーが密に詰まった放熱シートにすることができる。なお、第1の極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量は、概ね、第1の無機フィラーの無機フィラー成分における含有量（体積%）である。したがって、無機フィラー成分の組成を分析することにより、第1の極大点に該当する無機フィラーを判別することができる。

[0020] 図1を参照して、第1の極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量を説明する。図1は、無機フィラー成分の粒度分布の一例を示す図である。横軸は対数である。符号M1は第1の極大点を示し、符号M2は第2の極大点を示す。また、PSはピークスタート

を示し、PEはピークエンドを示す。なお、図1に示すように、隣り合うピークの裾が重なる場合は、ピークの谷になる位置がピークスタート(PS)となる。そして、第1の極大点(M1)を有するピークの斜線の部分の積算量が、第1の極大点(M1)を有するピークにおけるピークスタート(PS)からピークエンド(PE)の間の頻度の積算量となる。また、ピークエンド側で隣り合うピークの裾が重なる場合は、ピークの谷になる位置がピークエンドとなる。

[0021] 六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなり、圧壊強度が6 MPa以上である塊状窒化ホウ素粒子は、例えば、ホウ素とアセチレンブラックとを原料として炭化ホウ素を合成し、得られた炭化ホウ素に対して(1)加圧窒化焼成工程及び(2)脱炭結晶化工程を実施することにより塊状窒化ホウ素粒子を製造することができる。以下、各工程を詳細に説明する。

[0022] (1) 加圧窒化焼成工程

加圧窒化焼成工程では、平均粒子径が6~55 μm で炭素量18~21%の炭化ホウ素を加圧窒化焼成する。これにより、本発明の塊状窒化ホウ素粒子の原料として好適な炭窒化ホウ素を得ることができる。

[0023] (i) 加圧窒化工程に使用する原料の炭化ホウ素

加圧窒化工程で使用する原料の炭化ホウ素の粒径が最終的にできる塊状窒化ホウ素粒子に強く影響するため、適切な粒径のものを選択する必要がある、平均粒子径6~55 μm の炭化ホウ素を原料として使用することが望ましい。その際、不純物のホウ酸や遊離炭素が少ないことが望ましい。

[0024] 原料の炭化ホウ素の平均粒子径は、好ましくは6 μm 以上であり、より好ましくは7 μm 以上であり、さらに好ましくは10 μm 以上であり、そして、好ましくは55 μm 以下であり、より好ましくは50 μm 以下であり、さらに好ましくは45以下 μm である。また、原料の炭化ホウ素の平均粒子径は、好ましくは7~50 μm であり、より好ましくは10~45 μm である。なお、炭化ホウ素の平均粒子径は、ベックマン・コールター株式会社製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置(LS-13320)を用いて測定す

ることができる。

[0025] 加圧窒化工程で使用する原料の炭化ホウ素の炭素量は組成上の B_4C （21.7%）より低いことが望ましく、18～21%の炭素量を有する炭化ホウ素を使用することが望ましい。炭化ホウ素の炭素量は、好ましくは18%以上であり、より好ましくは19%以上であり、そして、好ましくは21%以下であり、より好ましくは20.5%以下である。また、炭化ホウ素の炭素量は、好ましくは18～20.5%であり、より好ましくは19～20.5%である。炭化ホウ素の炭素量をこのような範囲にするのは、後述の脱炭結晶化工程の際に発する炭素量が少ない方が、緻密な塊状窒化ホウ素粒子が生成されるためであり、最終的にできる塊状窒化ホウ素粒子の炭素量を低くするためでもある。また炭素量18%未満の安定な炭化ホウ素を作製することは理論組成との乖離が大きくなり過ぎて困難である。

[0026] 原料の炭化ホウ素を製造する方法は、ホウ酸とアセチレンブラックとを混合したのち、雰囲気中、1800～2400℃にて、1～10時間加熱し、炭化ホウ素塊を得ることができる。この素塊を、粉砕後、篩分けし、洗浄、不純物除去、乾燥等を適宜行い、炭化ホウ素粉末を作製することができる。炭化ホウ素の原料であるホウ酸とアセチレンブラックとの混合は、ホウ酸100質量部に対して、アセチレンブラック25～40質量部であるのが好適である。

[0027] 炭化ホウ素を製造する際の雰囲気は、不活性ガスが好ましく、不活性ガスとして、例えば、アルゴンガス及び窒素ガスが挙げられ、これらを適宜単独で又は組み合わせて使用することができる。このうち、アルゴンガスが好ましい。

[0028] また、炭化ホウ素塊の粉砕は、一般的な粉砕機又は解砕機を用いることができ、例えば0.5～3時間程度粉砕を行う。粉砕後の炭化ホウ素は、篩網を用いて粒径75 μm 以下に篩分けすることが好適である。なお、粉砕後の炭化ホウ素の平均粒径を調整することにより、塊状窒化ホウ素粒子の平均粒径を調整することができる。

[0029] (i i) 加圧窒化焼成

加圧窒化焼成は、特定の焼成温度及び加圧条件の雰囲気にて行う。

加圧窒化焼成における焼成温度は、好ましくは1700℃以上であり、より好ましくは1800℃以上であり、そして、好ましくは2400℃以下であり、より好ましくは2200℃以下である。また、加圧窒化焼成における焼成温度は、より好ましくは、1800～2200℃である。

[0030] 加圧窒化焼成における圧力は、好ましくは0.6MPa以上であり、より好ましくは0.7MPa以上であり、そして、好ましくは1.0MPa以下であり、より好ましくは0.9MPa以下である。また、加圧窒化焼成における圧力は、好ましくは0.6～1.0MPaであり、より好ましくは0.7～0.9MPaである。

[0031] 加圧窒化焼成における焼成温度及び圧力条件の組み合わせとして、好ましくは、焼成温度1800℃以上で、圧力0.7～1.0MPaである。これは焼成温度1800℃で、圧力0.7MPa以上の場合、炭化ホウ素の窒化を十分進ませることができる。また、工業的には1.0MPa以下の圧力で生産を行う方が望ましい。

[0032] 加圧窒化焼成における雰囲気として、窒化反応が進行するガスが求められ、例えば、窒素ガス及びアンモニアガス等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。このうち、窒素ガスが窒化のため、またコスト的に好適である。雰囲気中の窒素ガスの濃度は好ましくは95% (V/V) 以上であり、より好ましくは99.9% (V/V) 以上である。

[0033] 加圧窒化焼成における焼成時間は、好ましくは6～30時間であり、より好ましくは8～20時間である。

[0034] (2) 脱炭結晶化工程

脱炭結晶化工程では、加圧窒化工程にて得られた炭窒化ホウ素を、(a) 常圧以上の雰囲気にて、(b) 特定の昇温温度で(c) 特定の温度範囲の焼成温度になるまで昇温を行い、(d) 焼成温度で一定時間保持する熱処理を

行う。これにより、一次粒子（一次粒子が鱗片状の六方晶窒化ホウ素）が凝集して塊状になった塊状窒化ホウ素粒子を得ることができる。とくに上記熱処理の条件を後述する範囲にすれば、圧壊強度を6 MPa以上とすることができる。

この脱炭結晶化工程において、上述の如き、調製された炭化ホウ素から得られた炭窒化ホウ素を、脱炭化させるとともに、所定の大きさの鱗片状にさせつつ、凝集させて塊状窒化ホウ素粒子とする。

[0035] より具体的には、脱炭結晶化工程では、加圧窒化焼成工程で得られた炭窒化ホウ素100質量部と、酸化ホウ素及びホウ酸の少なくとも一方の化合物65～130質量部とを混合して混合物を作製し、得られた混合物を脱炭開始可能な温度に上昇させた後、昇温温度5℃/min以下で1950～2100℃の焼成温度になるまで昇温を行い、上記焼成温度で0.5時間超20時間未満保持する熱処理を行う。このような熱処理を行うことにより、圧壊強度を6 MPa以上とすることができる。

[0036] 脱炭結晶化工程として、好適には、常圧以上の雰囲気にて、脱炭開始可能な温度に上昇させた後、昇温温度5℃/min以下で1950～2100℃の焼成温度になるまで昇温を行い、この焼成温度で0.5時間超20時間未満保持する熱処理を行うことである。さらに、脱炭結晶化工程として、より好適には、常圧以上の雰囲気にて、脱炭開始可能な温度に上昇させた後、昇温温度5℃/min以下で2000～2080℃の焼成温度になるまで昇温を行い、この焼成温度で2～8時間保持する熱処理を行うことである。

[0037] 脱炭結晶化工程において、加圧窒化焼成工程で得られた炭窒化ホウ素と、酸化ホウ素及びホウ酸の少なくとも一方の化合物（さらに、必要に応じて他の原料）とを混合して混合物を作製した後、得られた混合物を脱炭結晶化することが望ましい。塊状窒化ホウ素粒子の圧壊強度を6 MPa以上とする観点から、炭窒化ホウ素と酸化ホウ素及びホウ酸の少なくとも一方の化合物との混合割合は、炭窒化ホウ素100質量部に対して、好ましくは酸化ホウ素及びホウ酸の少なくとも一方の化合物65～130質量部、より好ましくは

酸化ホウ素及びホウ酸の少なくとも一方の化合物70～120質量部である。なお、酸化ホウ素の場合は、ホウ酸に換算した混合割合である。

[0038] 脱炭結晶化工程における「(a) 常圧以上の雰囲気」の圧力条件は、好ましくは常圧以上であり、より好ましくは0.1MPa以上である。また、雰囲気の圧力条件の上限値は、特に限定されないが、好ましくは1MPa以下であり、より好ましくは0.5MPa以下であり、さらに好ましくは0.3MPa以下である。また、雰囲気の圧力条件は、好ましくは0.1～1MPaであり、より好ましくは0.1～0.5MPaであり、さらに好ましくは0.1～0.3MPaである。

[0039] 脱炭結晶化工程における上記「雰囲気」は、窒素ガスが好適であり、雰囲気中窒素ガスの濃度は90%(V/V)以上が好適であり、より好ましくは、窒素ガスは高純度窒素ガス(窒素濃度99.9%(V/V)以上)である。

[0040] 脱炭結晶化工程における「(b) 特定の昇温温度」の昇温は、1段階又は多段階のいずれでもよい。脱炭開始可能な温度にまで上昇させる時間を短縮するため、多段階を選択することが望ましい。多段階における「第1段階の昇温」として、「脱炭開始可能な温度」にまで昇温を行うことが好ましい。「脱炭開始可能な温度」は、特に限定されず、通常行っている温度であればよく、例えば800～1200℃程度(好適には、約1000℃)であればよい。「第1段階の昇温」は、例えば、5～20℃/minの範囲で行うことができ、好適には8～12℃/minである。

[0041] 第1段階の昇温後に、第2段階の昇温を行うことが好ましい。上記「第2段階の昇温」は、脱炭結晶化工程における「(c) 特定の温度範囲の焼成温度になるまで昇温」を行うことが、より好ましい。

上記「第2段階の昇温」は、好ましくは5℃/min以下、より好ましくは4℃/min以下、さらに好ましくは3℃/min以下、よりさらに好ましくは2℃/min以下である。第2段階の昇温速度が5℃/min以下の場合、粒成長がさらに均一になり、塊状窒化ホウ素粒子が均一な構造になる

ので、圧壊強度がさらに高くなる。また、上記「第2段階の昇温」は、好ましくは $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上であり、より好ましくは $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上であり、さらに好ましくは $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上である。「第2段階の昇温」が $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の場合、製造時間を短縮できるので、製造コストを低減できる。「第2段階の昇温」は、好適には、 $0.1\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。

[0042] 上記「(c) 特定の温度範囲の焼成温度になるまで昇温」における特定の温度範囲(昇温後の焼成温度)は、好ましくは 1950°C 以上、より好ましくは 1960°C 以上、さらに好ましくは 2000°C 以上であり、そして、好ましくは 2100°C 以下、より好ましくは 2080°C 以下である。

[0043] 上記「(d) 焼成温度で一定時間保持」の一定時間保持(昇温後の焼成時間)は、好ましくは、 0.5 時間超え 20 時間未満である。上記「焼成時間」は、より好ましくは 1 時間以上、さらに好ましくは 3 時間以上、よりさらに好ましくは 5 時間以上、とくに好ましくは 10 時間以上であり、そして、より好ましくは 18 時間以下、さらに好ましくは 16 時間以下である。昇温後の焼成時間が 0.5 時間超の場合には粒成長が良好に起こり、 20 時間未満であると、粒成長が進みすぎて粒子強度が低下することを低減でき、また、焼成時間が長いことで工業的にも不利になることも低減できる。

[0044] そして、上記加圧窒化焼成工程及び上記脱炭結晶化工程を経て、本発明の塊状窒化ホウ素粒子を得ることができる。さらに、塊状窒化ホウ素粒子間の弱い凝集をほぐす場合には、脱炭結晶化工程にて得られた塊状窒化ホウ素粒子を、粉碎又は解砕し、さらに分級することが望ましい。粉碎及び解砕は、特に限定されず、一般的に使用されている粉碎機及び解砕機を用いればよく、また、分級は、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以上になるような一般的な篩分け方法を用いればよい。例えば、ヘンシェルミキサーや乳鉢により解砕をおこなった後、振動篩機による分級をする方法などが挙げられる。

[0045] <第2の無機フィラー>

第2の無機フィラーに起因する第2の極大点の粒径は第1の極大点の粒径

の3分の2以下である。第2の極大点の粒径が第1の極大点の粒径の3分の2よりも大きいと、熱伝導性樹脂組成物は無機フィラー成分を高充填で含むことができず、無機フィラー成分の一部がキャリアフィルムに付着したり、熱伝導性樹脂組成物を用いて作製した放熱シートの熱伝導率が低くなったりする可能性がある。このような観点から、第2の極大点の粒径は、好ましくは第1の極大点の粒径の60%の粒径以下であり、より好ましくは第1の極大点の粒径の55%の粒径以下であり、さらに好ましくは第1の極大点の粒径の52%の粒径以下である。なお、第2の極大点の粒径の下限値は、例えば、第1の極大点の粒径の20%以上であり、30%以上又は40%以上が好ましい。また、第2の極大点は、第1の極大点と同様にして測定することができる。なお、第2の極大点は複数あってもよい。また、第2の極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量は、概ね、第2の無機フィラーの無機成分における含有量（体積%）である。したがって、無機フィラー成分の組成を分析することにより、第2の極大点に該当する無機フィラーを判別することができる。

第2の極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量は50%以下であり、45%以下であってよく、40%以下であってよく、35%以下であってよい。下限は10%以上であってよく、15%以上であってよく、20%以上であってよく、25%以上であってよい。

[0046] 第2の無機フィラーには、例えば、アルミナ粒子、窒化アルミニウム粒子、窒化ホウ素粒子などが挙げられる。これらの第2の無機フィラーは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中で、第2の無機フィラーは好ましくは窒化ホウ素粒子である。第2の無機フィラーが窒化ホウ素粒子であると、熱伝導性樹脂組成物を用いて作製した放熱シートの熱伝導率をさらに高くすることができる。また、第2の無機フィラーは、より好ましくは六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなり、圧壊強度が6MPa以上である塊状窒化ホウ素粒子である。これにより、熱伝導性

樹脂組成物のスラリーを作製しているとき、第2の無機フィラーの一部が第2の無機フィラーから剥がれて、熱伝導性樹脂組成物のスラリーの粘度が増加することをさらに抑制できるとともに、第2の無機フィラーの一部がキャリアフィルムに付着したりすることをさらに抑制できる。なお、第2の無機フィラーの塊状窒化ホウ素粒子は、第1の無機フィラーの塊状窒化ホウ素粒子と同様な方法で作製することができる。また、塊状窒化ホウ素粒子の原料である B_4C の粒径を調整することにより、第2の無機フィラーに起因する第2の極大点の粒径を第1の極大点の粒径の3分の2以下とすることができる。

[0047] 第2の無機フィラーの圧壊強度はJIS R1639-5に準じて測定することができる。具体的には、第2の無機フィラーの圧壊強度は、以下のようにして測定することができる。トルエン、キシレン、塩素系炭化水素など溶剤を用いて熱伝導性樹脂組成物の無機フィラー成分以外の成分を溶かし出して、熱伝導性樹脂組成物から無機フィラー成分以外の成分を除く。そして、残った無機フィラー成分の粒度分布をベックマン・コールター株式会社製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置、(LS-13320)を用いて測定する。次に、無機フィラー成分を微小圧縮試験器(「MCT-W500」株式会社島津製作所製)の試料台に散布後、無機フィラー成分のX方向及びY方向の径を測ってその平均を無機フィラー成分の粒径とする。第2の極大点の粒径 $\pm 5 \mu m$ の範囲内の粒径を有する無機フィラー成分を5個選び出し、1粒ずつ圧縮試験を行う。圧壊強度(σ :MPa)は、粒子内の位置によって変化する無次元数($\alpha = 2.48$)と圧壊試験力(P :N)と粒径(d : μm)から $\sigma = \alpha \times P / (\pi \times d^2)$ の式を用いて算出する。JIS R1625に準じて5個の無機フィラー成分の圧壊強度をワイブルプロットし、累積破壊率が63.2%となる圧壊強度を第2の無機フィラーの圧壊強度とする。

[0048] 無機フィラー成分の粒度累積において、0~15 μm の粒径の頻度の積算量が60%未満である好ましい。そうすると、無機フィラー成分における粒

径が15 μm 以上である無機フィラーの含有量が、概ね40体積%以上となり、熱伝導性樹脂組成物が無機フィラー成分を高充填で含むことができ、熱伝導性樹脂組成物を用いて作製した放熱シートの熱伝導率をさらに高くすることができる。このような観点から、無機フィラー成分の粒度累積において、0~15 μm の粒径の頻度の積算量は、より好ましくは50%未満であり、さらに好ましくは40%未満であり、よりさらに好ましくは30%未満である。

[0049] (樹脂成分)

樹脂成分の樹脂には、例えばエポキシ樹脂、シリコーン樹脂（シリコーンゴムを含む）、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリアミド（例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等）、ポリエステル（例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等）、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド変性樹脂、ABS樹脂、AAS（アクリロニトリル-アクリルゴム・スチレン）樹脂、AES（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴム-スチレン）樹脂などが挙げられる。これらの中で、耐熱性、柔軟性及びヒートシンク等への密着性の観点から、シリコーン樹脂が好ましい。シリコーン樹脂は有機過酸化物による加硫して硬化するものが好ましい。熱伝導性樹脂組成物の25℃における粘度は、シート状の成形体の柔軟性を改善する観点から、例えば、100,000cp以上である。

[0050] 無機フィラー成分および樹脂成分の合計100体積%中の無機フィラー成分の含有量は、30~85体積%が好ましく、40~80体積%がより好ましい。無機フィラー成分の含有量が30体積%以上の場合、熱伝導率が向上し、十分な放熱性能が得られやすい。また、無機フィラー成分の含有量が85体積%以下の場合、成形時に空隙が生じやすくなることを低減でき、絶縁性や機械強度が低下することを低減できる。また、熱伝導性樹脂組成物10

0体積%中の樹脂成分の含有量は、15～70体積%が好ましく、20～60体積%がより好ましい。

[0051] (溶媒)

熱伝導性樹脂組成物の粘度を調節するために、熱伝導性樹脂組成物は溶媒をさらに含んでもよい。溶媒は、樹脂成分を溶解でき、熱伝導性樹脂組成物を塗布したのち、塗布した熱伝導性樹脂組成物から容易に除去されるものであれば特に限定されない。樹脂成分がシリコン樹脂である場合、溶媒には、例えば、トルエン、キシレン、塩素系炭化水素などが挙げられる。除去が容易であるという観点から、これらの溶媒の中でトルエンが好ましい。溶媒の含有量は、熱伝導性樹脂組成物の目的とする粘度により適宜選択することができる。溶媒の含有量は、例えば、熱伝導性樹脂組成物の溶媒以外の成分100質量部に対して40～200質量部である。

[0052] なお、熱伝導性樹脂組成物は、無機フィラー成分、樹脂成分および溶媒以外の成分が含まれてもよい。その他の成分は添加剤、不純物等であり、その他の成分の含有量は、無機フィラー成分および樹脂成分の合計100質量部に対して、好ましくは5質量部以下であり、より好ましくは3質量部以下であり、さらに好ましくは1質量部以下である。

[0053] [放熱シート]

本発明の放熱シートは本発明の熱伝導性樹脂組成物を成形してなるものである。本発明の熱伝導性樹脂組成物を用いることにより、ドクターブレード法によって、薄い放熱シートを容易に作製することができる。本発明の放熱シートの厚さは、好ましくは0.35mm以下である。放熱シートの厚さが0.35mm以下であると、発熱性電子部品の小型化に伴う放熱シートの厚さの要求に応えることができる。このような観点から、放熱シートの厚さは、より好ましくは0.30mm以下であり、さらに好ましくは0.25 μ m以下であり、よりさらに好ましくは0.20 μ m以下であり、よりさらに好ましくは0.15mm以下であり、よりさらに好ましくは0.12mm以下であり、特に好ましくは0.10mm以下である。

[0054] 放熱シートは、厚さが0.05mm以下の基材を含むことが好ましい。これにより、放熱シートを薄くできるとともに、放熱シートの取扱い中に放熱シートが破損することを抑制できる。基材は、熱伝導性樹脂組成物を保持でき、適度な強度を有し、厚さが0.05mm以下であり、柔軟性を有するものであれば特に限定されない。基材には、例えば、紙、布、フィルム、不織布、金属箔などが挙げられる。これらの中で、熱伝導性樹脂組成物との接着性が良好であり、また、目開き部分を設けることで、基材による熱伝導性樹脂組成物の熱伝導の阻害を抑制できるという観点から、布が好ましく、基材を薄くし、かつ目開きを大きくしても基材の強度をある程度、維持できるという観点から、ガラスクロス及びポリアミドイミド繊維クロスがより好ましく、ガラスクロスがさらに好ましい。また、放熱シートを薄くできるという観点から、基材の厚さはより好ましくは0.03mm以下である。また、基材の強度の観点から、基材の厚さは好ましくは0.005mm以上である。基材がガラスクロスである場合、熱伝導性樹脂組成物とガラスクロスとの間に隙間ができることを抑制するために、ガラスクロスにシランカップリング処理を施してもよい。

[0055] 放熱シートはドクターブレード法で作製することができる。例えば、放熱シートは以下のように作製することができる。無機フィラー成分、樹脂成分などの溶媒以外の原料を溶媒に分散させてスラリー状の熱伝導性樹脂組成物を作製する。なお、以下、スラリー状の熱伝導性樹脂組成物を、単に、「スラリー」と呼ぶ場合がある。なお、第1の無機フィラーとして用いられる塊状窒化ホウ素粒子は圧壊強度が6MPaと高いので、溶媒以外の原料を溶媒に分散させるとき、六方晶窒化ホウ素一次粒子は塊状窒化ホウ素粒子から、ほとんど剥がれない。これにより、熱伝導性樹脂組成物の溶媒以外の原料を溶媒に分散させるとき、スラリーの粘度が上昇することを抑制できる。溶媒量を増やすことにより、スラリーの粘度を低下させることもできる。しかし、この場合、熱伝導性樹脂組成物をシート状に成形する際、熱伝導性樹脂組成物が発泡したり、シート状に成形した成形体から溶媒を除去する際、熱伝

導性組成物中の加硫剤、硬化剤等の添加剤が失効したりすることがあるので、溶媒量を増やすことなく、スラリーの粘度を低下させることが望ましい。また、第1の無機フィラーとして用いられる塊状窒化ホウ素粒子の平均粒子径は $20\mu\text{m}$ 以上と比較的大きいので、熱伝導性樹脂組成物の溶媒以外の原料を溶媒に分散させた後、分散した無機フィラー成分が凝集してスラリーが不均一になることを抑制できる。なお、無機フィラーの平均粒子径が非常に小さいと、分散した無機フィラーが凝集してスラリーが不均一になる場合がある。

[0056] 作製したスラリーはドクターブレード装置に供給される。ドクターブレード装置は、ブレードとキャリアフィルムとの間隙からスラリーを流出して、熱伝導性樹脂組成物をシート状に成形する。なお、成形体の厚さは、ブレードとキャリアフィルムとの間の寸法及びキャリアフィルムの移動速度を調節することにより、精度よくコントロールすることができる。また、スラリーの圧力をより精度よく制御して、成形体の厚さをさらに精度よくコントロールするために、2枚のブレードを持つドクターブレード装置を用いてもよい。

[0057] ブレードとキャリアフィルムとの間隙から流出したスラリーは、キャリアフィルムと一緒にドクターブレード装置内を移動し、移動している間に乾燥して固化してシート状の成形体となる。得られたシート状の成形体は、例えば、加圧及び加熱し硬化させて放熱シートとなる。なお、放熱シートをキャリアフィルムから容易に剥離できるようにするために、キャリアフィルムの表面に剥離剤を塗布してもよい。剥離剤には、例えば、シリコーン系剥離剤、アルキルペンダント系剥離剤、縮合ワックス系剥離剤などが挙げられる。

[0058] 放熱シートが基材を含む場合は、例えば、放熱シートは以下のように作製される。ドクターブレード法により得られた、キャリアフィルムの付いた2枚のシート状の成形体で基材をサンドイッチして積層体を得る。このときの積層体の層構造は、キャリアフィルム／熱伝導性樹脂組成物／基材／熱伝導性樹脂組成物／キャリアフィルムとなる。そして、積層体は加圧及び加熱さ

れ、キャリアフィルムを剥がして、放熱シートとなる。なお、この場合も、放熱シートをキャリアフィルムから容易に剥離できるようにするために、キャリアフィルムの表面に剥離剤を塗布してもよい。

[0059] 放熱シートはカレンダー加工によっても作製することができる。しかし、シート状の熱伝導性樹脂組成物がカレンダーロールを通過する際、熱伝導性樹脂組成物中の塊状窒化ホウ素粒子から塊状窒化ホウ素粒子の一部が剥がれるおそれがある。したがって、放熱シートはドクターブレード法により作製することが好ましい。

実施例

[0060] 以下、本発明について、実施例及び比較例により、詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0061] 実施例及び比較例の熱伝導性樹脂組成物に対して以下の評価を行った。

(スラリーの粘度)

実施例及び比較例の放熱シートの作製に使用したスラリーの粘度は、B型粘度計を用いて、静置後30秒後のスラリーの粘度を回転速度20rpmで測定した。

[0062] (粒度分布)

トルエンを用いて熱伝導性樹脂組成物の無機フィラー成分以外の成分を溶かし出して、熱伝導性樹脂組成物から無機フィラー成分以外の成分を除いた。残った無機フィラー成分の粒度分布をベックマン・コールター株式会社製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置、(LS-13320)を用いて測定した。そして、得られた粒度分布から第1の極大値及び第2の極大値、並びに第1の極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドまでの間の頻度の積算量を求めた。

[0063] (圧壊強度)

トルエン、キシレン、塩素系炭化水素など溶剤を用いて熱伝導性樹脂組成物の無機フィラー成分以外の成分を溶かし出して、熱伝導性樹脂組成物から無機フィラー成分以外の成分を除いた。そして、残った無機フィラー成分の

粒度分布をベックマン・コールター株式会社製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置、(LS-13320)を用いて測定した。次に、無機フィラー成分を微小圧縮試験器(「MCT-W500」株式会社島津製作所製)の試料台に散布後、無機フィラー成分のX方向及びY方向の径を測ってその平均を無機フィラー成分の粒径とした。第1の極大点の粒径 $\pm 5 \mu\text{m}$ の範囲内の粒径を有する無機フィラー成分を5個選び出し、1粒ずつ圧縮試験を行った。圧壊強度(σ :MPa)は、粒子内の位置によって変化する無次元数($\alpha = 2.48$)と圧壊試験力(P :N)と粒径(d : μm)から $\sigma = \alpha \times P / (\pi \times d^2)$ の式を用いて算出した。JIS R1625に準じて5個の無機フィラー成分の圧壊強度をワイブルプロットし、累積破壊率が63.2%となる圧壊強度を第1の無機フィラーの圧壊強度とした。同様な方法で、第2の無機フィラーの圧壊強度も測定した。

[0064] (0~15 μm の粒径の頻度の積算量)

トルエンを用いて熱伝導性樹脂組成物の無機フィラー成分以外の成分を溶かし出して、放熱シートから無機フィラー成分以外の成分を除いた。そして、残った無機フィラー成分の粒度累積をベックマン・コールター株式会社製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置、(LS-13320)を用いて測定した。そして、得られた粒度積算から0~15 μm の粒径の頻度の積算量を算出した。

[0065] 実施例及び比較例の放熱シートに対して以下の評価を行った。

(熱抵抗)

ASTM D5470に準拠して1MPaの荷重をかけて放熱シートの熱抵抗を測定した。

[0066] (相対密度)

アルキメデス法にて放熱シートの密度を理論密度で割り算した相対密度を算出した。

[0067] [実施例1]

実施例1は、以下のように、炭化ホウ素合成、加圧窒化工程、脱炭結晶化

工程にて、塊状窒化ホウ素粒子を作製した。

[0068] (炭化ホウ素合成)

新日本電工株式会社製オルトホウ酸（以下ホウ酸）100質量部と、デンカ株式会社製アセチレンブラック（HS100）35質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合したのち、黒鉛ルツボ中に充填し、アーク炉にて、アルゴン雰囲気、2200℃にて5時間加熱し炭化ホウ素（ B_4C ）を合成した。合成した炭化ホウ素塊をボールミルで1時間粉碎し、篩網を用いて粒径75 μm 以下に篩分け、更に硝酸水溶液で洗浄して鉄分等不純物を除去後、濾過・乾燥して平均粒子径20 μm の炭化ホウ素粉末を作製した。得られた炭化ホウ素粉末の炭素量は20.0%であった。

[0069] (加圧窒化工程)

合成した炭化ホウ素を窒化ホウ素ルツボに充填した後、抵抗加熱炉を用い、窒素ガスの雰囲気、2000℃、9気圧（0.8MPa）の条件で10時間加熱することにより炭窒化ホウ素（ $B_4C N_4$ ）を得た。

[0070] (脱炭結晶化工程)

合成した炭窒化ホウ素100質量部と、ホウ酸90質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合したのち、窒化ホウ素ルツボに充填し、抵抗加熱炉を用い0.2MPaの圧力条件で、窒素ガスの雰囲気、室温から1000℃までの昇温速度を10℃/min、1000℃からの昇温速度を2℃/minで昇温し、焼成温度2020℃、保持時間10時間で加熱することにより、一次粒子が凝集して塊状になった塊状窒化ホウ素粒子を合成した。合成した塊状窒化ホウ素粒子をヘンシェルミキサーにより15分解砕をおこなった後、篩網を用いて、篩目150 μm のナイロン篩にて分級を行った。焼成物を解砕及び分級することより、一次粒子が凝集して塊状になった塊状窒化ホウ素粒子1を得た。

[0071] 得られた塊状窒化ホウ素粒子1のレーザー散乱法により測定した平均粒子径（D50）は40 μm であった。また、塊状窒化ホウ素粒子1の圧壊強度は12MPaであった。

[0072] (放熱シートの作製)

得られた塊状窒化ホウ素粒子1、凝集窒化ホウ素粒子（デンカ株式会社製、商品名「SGPS」、平均粒子径：20 μ m、圧壊強度：1.5MPa）、鱗片状窒化ホウ素粒子（デンカ株式会社製、商品名「SP-3-7」、平均粒子径：3 μ m）及び液状シリコン樹脂1（メチルビニルポリシロキサン、ダウ・東レ株式会社製、商品名「CF-3110」）の合計100体積％に対して、45体積％の塊状窒化ホウ素粒子1、12体積％の凝集窒化ホウ素粒子、3体積％の鱗片状窒化ホウ素粒子及び40体積％のシリコン樹脂1、シリコン樹脂100質量部に対して1質量部の硬化剤（2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、化薬ヌーリオン株式会社製、商品名「トリゴノックス101」）、塊状窒化ホウ素粒子、凝集窒化ホウ素粒子及び鱗片状窒化ホウ素粒子の合計100質量部に対して0.5質量％のシランカップリング剤（ジメチルジメトキシシラン、ダウ・東レ株式会社製、商品名「DOWSIL Z-6329 Silane」、25℃における粘度：1cp）、シランカップリング剤100質量部に対して15質量部の水、並びに上述の原料の合計100質量部に対して110質量部のトルエンを攪拌機（HEIDON社製、商品名「スリーワンモーター」）に投入し、タービン型攪拌翼を用いて15時間混合して熱伝導性樹脂組成物のスラリーを作製した。スラリーの粘度は10000cpであった。

そして、ドクターブレード法により、上記スラリーを厚さ0.05mmのペットフィルム（キャリアフィルム）上に厚さ0.2mmで塗工し、75℃で5分乾燥させて、ペットフィルム付きのシート状成形体を作製した。ガラスクロス（厚さ：0.025mm）の両面に熱伝導性樹脂組成物の塗工面が接するように、ガラスクロスにペットフィルム付きのシート状成形体をサンドイッチし、積層体を作製した。なお、積層体の層構造はペットフィルム／熱伝導性樹脂組成物／ガラスクロス／熱伝導性樹脂組成物／ペットフィルムであった。次いで、得られた積層体に対して、温度150℃、圧力160kg/cm²の条件で25分間の加熱プレスを行い、両面のペットフィルムを剥

離して厚さ0.09mmのシートとした。次いで、それを常圧、150℃で4時間の2次加熱を行い、実施例1の放熱シートとした。

[0073] 〔実施例2〕

トルエンの配合量を110質量部から60質量部に変更し、ドクターブレード法の塗工条件を変更して厚さ0.20mmの放熱シートを作製した以外は実施例1と同様にして、実施例2の放熱シートを作製した。なお、スラリーの粘度は7000cpであった。

[0074] 〔実施例3〕

トルエンの配合量を110質量部から50質量部に変更し、ドクターブレード法の塗工条件を変更して厚さ0.31mmの放熱シートを作製した以外は実施例1と同様にして、実施例3の放熱シートを作製した。なお、スラリーの粘度は8000cpであった。

[0075] 〔実施例4〕

平均粒子径が40 μ mであり圧壊強度が12MPaである塊状窒化ホウ素粒子1を45体積%配合する代わりに、平均粒子径が75 μ mであり圧壊強度が12MPaである塊状窒化ホウ素粒子2を42体積%配合した点、凝集窒化ホウ素粒子を12体積%配合する代わりに平均粒子径が38 μ mであり圧壊強度が12MPaである塊状窒化ホウ素粒子3を11体積%配合した点、鱗片状窒化ホウ素粒子を配合しなかった点、シリコーン樹脂1の配合量を40体積%から47体積%に変更した点、トルエンの配合量を110質量部から100質量部に変更した点及びドクターブレード法の塗工条件を変更して厚さ0.10mmの放熱シートを作製した点を除いて、実施例1と同様にして、実施例4の放熱シートを作製した。なお、実施例4の放熱シートに用いた塊状窒化ホウ素粒子2, 3は、合成した炭化ホウ素塊のボールミルによる粉砕時間を変更して、炭化ホウ素粉末の平均粒子径を変更した以外は、実施例1の放熱シートに用いた塊状窒化ホウ素粒子1と同様な方法で作製した。また、スラリーの粘度は10000cpであった。

[0076] 〔実施例5〕

ドクターブレード法の塗工条件を変更して厚さ0.20mmの放熱シートを作製した以外は実施例4と同様にして、実施例5の放熱シートを作製した。

[0077] [実施例6]

ドクターブレード法の塗工条件を変更して厚さ0.27mmの放熱シートを作製した以外は実施例4と同様にして、実施例6の放熱シートを作製した。

[0078] [実施例7]

塊状窒化ホウ素粒子2の代わりに平均粒子径が55 μ mであり圧壊強度が10MPaである塊状窒化ホウ素粒子4を配合した点、及びドクターブレード法の塗工条件を変更して厚さ0.10mmの放熱シートを作製した点を除いて、実施例1と同様にして、実施例7の放熱シートを作製した。なお、実施例7の放熱シートに用いた塊状窒化ホウ素粒子4は、合成した炭化ホウ素塊のボールミルによる粉砕時間を変更して、炭化ホウ素粉末の平均粒子径を変更した以外は、実施例1の放熱シートに用いた塊状窒化ホウ素粒子1と同様な方法で作製した。また、スラリーの粘度は9500cpであった。

[0079] [実施例8]

ドクターブレード法の塗工条件を変更して厚さ0.20mmの放熱シートを作製した以外は実施例7と同様にして、実施例8の放熱シートを作製した。

[0080] [実施例9]

ドクターブレード法の塗工条件を変更して厚さ0.28mmの放熱シートを作製した以外は実施例7と同様にして、実施例9の放熱シートを作製した。

[0081] [比較例1]

塊状窒化ホウ素粒子1及び鱗片状窒化ホウ素粒子を配合しなかった点、凝集窒化ホウ素粒子の配合量を12体積%から60体積%に変更した点、シランカップリング剤の配合量を0.5質量部から0.2質量部に変更した点、

及びドクターブレード法の塗工条件を変更して厚さ0.20mmの放熱シートを作製した点以外は、実施例1と同様にして、比較例1の放熱シートを作製した。なお、スラリーの粘度は12000cpであった。また、スラリーの粘度が高かったため、0.15mm以下の厚さを有する放熱シートを作製することはできなかった。

[0082] [比較例2]

ドクターブレード法の塗工条件を変更して厚さ0.30mmの放熱シートを作製した点以外は、比較例1と同様にして、比較例2の放熱シートを作製した。

[0083] [比較例3]

塊状窒化ホウ素粒子3を塊状窒化ホウ素粒子1に変更した以外は、実施例7と同様にして、スラリーを作製した。しかし、スラリーの粘度が16000cpと高かったため、0.20mmの厚さを有する放熱シートを作製することはできなかった。

[0084] [比較例4]

塊状窒化ホウ素粒子1の配合量を45体積%から12体積%に変更した点、及び凝集窒化ホウ素粒子の配合量を12体積%から45体積%に変更した点を除いて、実施例1と同様にして、スラリーを作製した。しかし、スラリーの粘度が18000cpと高かったため、0.20mmの厚さを有する放熱シートを作製することはできなかった。

[0085] 実施例1～9及び比較例1～4の放熱シートの評価結果を表1に示す。

[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 | | 実施例7 | | 実施例8 | | 実施例9 | | 比較例1 | | 比較例2 | | 比較例3 | | 比較例4 | | | | |
|------------|----------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|---|
| | 45 | — | 45 | — | 45 | — | 45 | — | 42 | — | 42 | — | 42 | — | 42 | — | 42 | — | 60 | — | 60 | — | 60 | — | 11 | — | 12 | | |
| 配合 | 塊状窒化ホウ素粒子1 | 体積% | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| | 塊状窒化ホウ素粒子2 | 体積% | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| | 塊状窒化ホウ素粒子3 | 体積% | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| | 塊状窒化ホウ素粒子4 | 体積% | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| | 凝集窒化ホウ素粒子 | 体積% | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 60 | 60 | — | — | — | — | — | 45 | | |
| | 鱗片状窒化ホウ素粒子 | 体積% | 3 | 3 | 3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 3 | |
| | シリコーン樹脂1 | 体積% | 40 | 40 | 40 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 40 | 40 | 40 | 40 | 47 | 47 | 40 | 40 | 40 | |
| | シリコーン樹脂2 | 体積% | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| | 硬化剤※1 | 質量部 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | ジカクアリルナフチル※2 | 質量部 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | |
| 水※3 | 質量部 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | |
| トルエン※4 | 質量部 | 110 | 60 | 50 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 110 | | |
| 無機ワイヤ成分の評価 | 第1の極大値の粒径 | μm | 40 | 40 | 40 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 40 | | |
| | 第1の無機ワイヤの圧壊強度 | MPa | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 7 | | |
| | 第1の極大点を有するピークの頻度の積算量 | % | 75 | 75 | 75 | 79 | 79 | 79 | 79 | 79 | 79 | 79 | 79 | 79 | 79 | 79 | 79 | 79 | 79 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 79 | | |
| | 第2の極大点の積算量 | μm | 20 | 20 | 20 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | — | — | — | — | — | — | — | 40 | | |
| | 第2の無機ワイヤの圧壊強度 | MPa | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | — | — | — | — | — | — | — | 12 | | |
| スラリーの評価 | スラリーの粘度 | cp | 10000 | 7000 | 8000 | 10000 | 10000 | 10000 | 10000 | 10000 | 10000 | 10000 | 9500 | 9500 | 9500 | 9500 | 9500 | 9500 | 12000 | 12000 | 12000 | 12000 | 12000 | 16000 | 16000 | 18000 | | | |
| | ガラス繊維の厚さ | mm | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | | | |
| 放熱シートの評価 | 厚さ | mm | 0.09 | 0.20 | 0.31 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.20 | 0.20 | 0.27 | 0.10 | 0.10 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.28 | 0.28 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | | | |
| | 0~15μmの粒径の頻度の積算量 | % | 20 | 17 | 16 | 8 | 8 | 8 | 7 | 7 | 7 | 9 | 9 | 10 | 10 | 8 | 8 | 8 | 76 | 76 | 76 | 82 | 82 | 82 | 82 | ※5 | | | |
| | 熱抵抗 | K/W | 0.45 | 0.51 | 0.68 | 0.42 | 0.42 | 0.60 | 0.60 | 0.65 | 0.65 | 0.36 | 0.36 | 0.48 | 0.48 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | ※5 | | | |
| | 相対密度 | % | 91 | 90 | 88 | 97 | 97 | 94 | 94 | 92 | 92 | 93 | 93 | 94 | 94 | 92 | 92 | 92 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | | | |
| | シリコーン樹脂100質量部に対する配合量 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

※1 シリコーン樹脂100質量部に対する配合量
 ※2 塊状窒化ホウ素粒子、凝集窒化ホウ素粒子及び鱗片状窒化ホウ素粒子の合計100質量部に対する配合量
 ※3 シランカップリング剤100質量部に対する配合量
 ※4 トルエン以外の原料合計100質量部に対する配合量
 ※5 0.20mmの放熱シートを適正に成形できず

[0086] 以上の評価結果から、実施例1～9の放熱シートを作製するために使用したスラリーの粘度は比較例1～4の放熱シートを作製するために使用したスラリーの粘度よりも低いことがわかった。これより、実施例1～9の放熱シートを作製するために使用したスラリーは、比較例1～4の放熱シートを作製するために使用したスラリーに比べて、薄いシートを作製できることがわかった。また、実施例1～9の放熱シートの熱抵抗は比較例1及び2の放熱シートの熱抵抗よりも低いことがわかった。これは、実施例1～9の放熱シートでは、シート状の成形体からPETフィルムを剥がした際、剥がしたPETフィルムに窒化ホウ素粒子が付着していなかったため、放熱シートの表面が平滑であったためと考えられる。一方、比較例1及び2の放熱シートでは、シート状の成形体からPETフィルムを剥がした際、剥がしたPETフィルムに窒化ホウ素粒子が付着したため、放熱シートの表面が粗くなり、これにより、比較例1及び2の放熱シートの熱抵抗が高くなったものと考えられる。

[0087] [実施例10]

シリコン樹脂CF3110をエポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製ビスフェノール型エポキシ樹脂、型番；JER-807）に変更し、硬化剤トリゴノックス101（1質量部）を硬化剤MEH-8005（明和化成株式会社製、10質量部）に変更し、硬化促進剤として2PHZ-PW（四国化成社製、1資料部）を添加した以外は、実施例5と同様にして0.2mmの放熱シートを作製し、熱抵抗を上述の方法で測定した。

[0088] [比較例5]

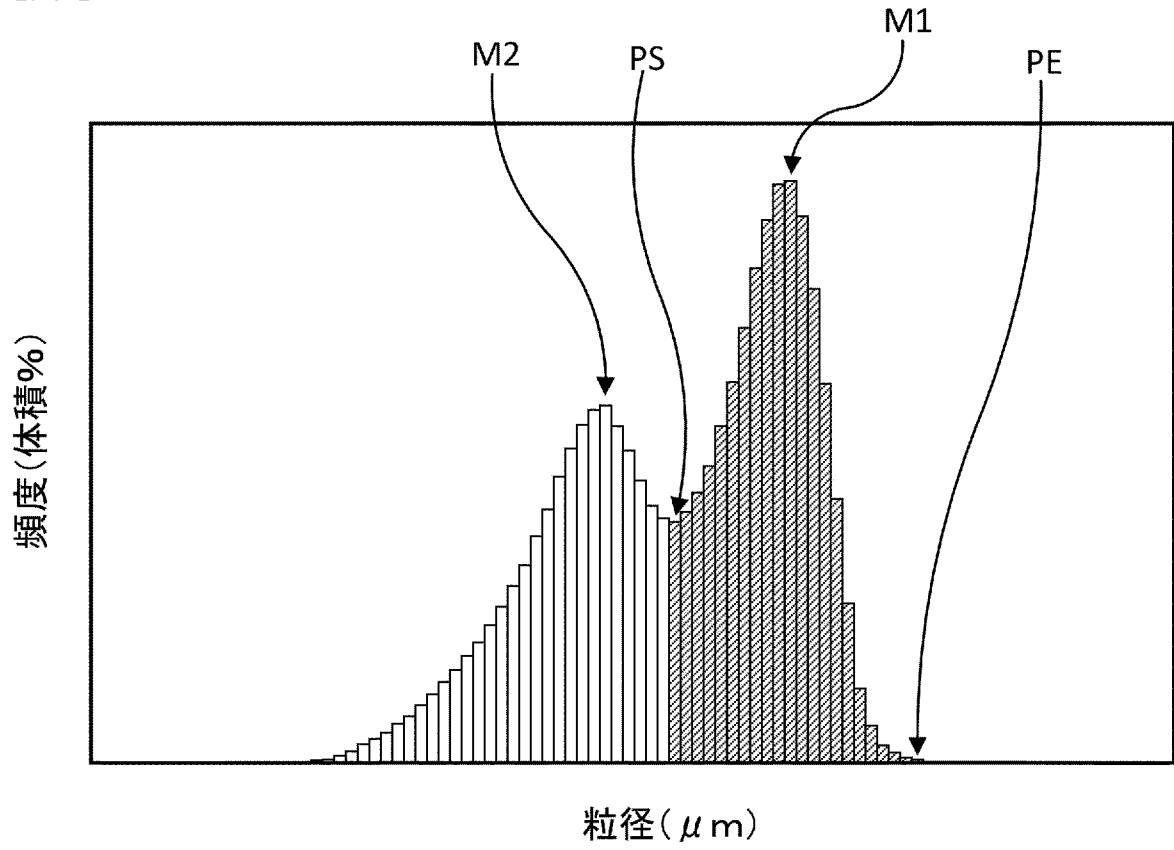
シリコン樹脂CF3110をエポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製ビスフェノール型エポキシ樹脂、型番；JER-807）に変更し、硬化剤トリゴノックス101（1質量部）を硬化剤MEH-8005（明和化成株式会社製、10質量部）に変更し、硬化促進剤として2PHZ-PW（四国化成工業株式会社製、1資料部）を添加した以外は、比較例1と同様にして0.2mmの放熱シートを作製し、熱抵抗を上述の方法で測定した。

[0089] 実施例10の熱抵抗と比較例5の熱抵抗を比較すると実施例10の方が熱抵抗が低く、良好な結果であった。したがって、特定の無機フィラーを組み合わせ得られる効果は、樹脂の種類によらずに得られる。

請求の範囲

- [請求項1] 無機フィラー成分と樹脂成分とを配合してなる熱伝導性樹脂組成物であって、
- 前記無機フィラー成分は第1の無機フィラー及び第2の無機フィラーを含み、
- 前記無機フィラー成分の粒度分布は、前記第1の無機フィラーに起因する第1の極大点及び前記第2の無機フィラーに起因する第2の極大点を有し、
- 前記第1の極大点の粒径が $15\ \mu\text{m}$ 以上であり、前記第2の極大点の粒径が前記第1の極大点の粒径の $\frac{2}{3}$ 以下であり、
- 前記第1の極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドまでの間の頻度の積算量が50%以上であり、
- 前記第1の無機フィラーが、六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなり、圧壊強度が6 MPa以上である熱伝導性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記第2の無機フィラーが窒化ホウ素粒子である請求項1に記載の熱伝導性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記第2の無機フィラーが、六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなり、圧壊強度が6 MPa以上である塊状窒化ホウ素粒子である請求項2に記載の熱伝導性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記無機フィラー成分の粒度累積において、 $0\sim 15\ \mu\text{m}$ の粒径の頻度の積算量が60%未満である請求項1～3のいずれか1項に記載の熱伝導性樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の熱伝導性樹脂組成物を成形してなる放熱シート。
- [請求項6] 厚さが $0.35\ \text{mm}$ 以下である請求項5に記載の放熱シート。
- [請求項7] 厚さが $0.05\ \text{mm}$ 以下の基材をさらに含む請求項5又は6に記載の放熱シート。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/022360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L101/00 (2006.01) i, C09K5/14 (2006.01) i, C08K3/38 (2006.01) i
 FI: C08L101/00, C08K3/38, C09K5/14E

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L101/00, C09K5/14, C08K3/38

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 | 1971-2021 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2021 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 |

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 | JP 2019-73409 A (DENKA CO., LTD.) 16 May 2019 (2019-05-16), claims 1, 3, paragraphs [0019], [0020], [0074], examples 1-9, comparative examples 3-9, tables 1, 2 | 1-7 |
| A | WO 2019/073690 A1 (DENKA CO., LTD.) 18 April 2019 (2019-04-18) | 1-7 |
| A | WO 2018/066277 A1 (DENKA CO., LTD.) 12 April 2018 (2018-04-12) | 1-7 |
| A | WO 2017/135237 A1 (BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 10 August 2017 (2017-08-10) | 1-7 |
| A | JP 2017-92322 A (DENKA CO., LTD.) 25 May 2017 (2017-05-25), paragraphs [0024], [0031], [0032] | 1-7 |
| A | JP 2014-210857 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 13 November 2014 (2014-11-13), paragraphs [0021], [0025] | 1-7 |



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

29 July 2021

Date of mailing of the international search report

17 August 2021

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/022360

| | | |
|-------------------|------------------|---|
| JP 2019-73409 A | 16 May 2019 | (Family: none) |
| WO 2019/073690 A1 | 18 April 2019 | US 2020/0247672 A1 EP 3696140 A1 CN 111212811 A KR 10-2020-0068673 A |
| WO 2018/066277 A1 | 12 April 2018 | US 2020/0040245 A1 EP 3524573 A1 CN 109790025 A KR 10-2019-0058482 A TW 201827383 A |
| WO 2017/135237 A1 | 10 August 2017 | EP 3412733 A1 CN 108495897 A KR 10-2018-0108768 A TW 201741397 A |
| JP 2017-92322 A | 25 May 2017 | (Family: none) |
| JP 2014-210857 A | 13 November 2014 | (Family: none) |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/00(2006.01)i; C09K 5/14(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i FI: C08L101/00; C08K3/38; C09K5/14 E | | |
|---|--|----------------|
| 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）） C08L101/00; C09K5/14; C08K3/38 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 | JP 2019-73409 A (デンカ株式会社) 16.05.2019 (2019-05-16) 請求項1, 3, [0019]-[0020], [0074], 実施例1-9, 比較例3-9, 表1, 2 | 1-7 |
| A | WO 2019/073690 A1 (デンカ株式会社) 18.04.2019 (2019-04-18) | 1-7 |
| A | WO 2018/066277 A1 (デンカ株式会社) 12.04.2018 (2018-04-12) | 1-7 |
| A | WO 2017/135237 A1 (バンドー化学株式会社) 10.08.2017 (2017-08-10) | 1-7 |
| A | JP 2017-92322 A (デンカ株式会社) 25.05.2017 (2017-05-25) [0024], [0031]-[0032] | 1-7 |
| A | JP 2014-210857 A (電気化学工業株式会社) 13.11.2014 (2014-11-13) [0021], [0025] | 1-7 |
| <input 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 “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 | |
| 国際調査を完了した日 29.07.2021 | 国際調査報告の発送日 17.08.2021 | |
| 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） 今井 督 4J 5812 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | |

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/JP2021/022360

| 引用文献 | | | 公表日 | パテントファミリー文献 | | | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-------------|-----------------|----|-----|
| JP | 2019-73409 | A | 16.05.2019 | (ファミリーなし) | | | |
| WO | 2019/073690 | A1 | 18.04.2019 | US | 2020/0247672 | A1 | |
| | | | | EP | 3696140 | A1 | |
| | | | | CN | 111212811 | A | |
| | | | | KR | 10-2020-0068673 | A | |
| WO | 2018/066277 | A1 | 12.04.2018 | US | 2020/0040245 | A1 | |
| | | | | EP | 3524573 | A1 | |
| | | | | CN | 109790025 | A | |
| | | | | KR | 10-2019-0058482 | A | |
| | | | | TW | 201827383 | A | |
| WO | 2017/135237 | A1 | 10.08.2017 | EP | 3412733 | A1 | |
| | | | | CN | 108495897 | A | |
| | | | | KR | 10-2018-0108768 | A | |
| | | | | TW | 201741397 | A | |
| JP | 2017-92322 | A | 25.05.2017 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2014-210857 | A | 13.11.2014 | (ファミリーなし) | | | |