

(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
2023年1月12日(12.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/282183 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 27/12 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01) *C08K 3/38* (2006.01)
C08L 27/20 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/026319

(22) 国際出願日: 2022年6月30日(30.06.2022)

(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 2021-113709 2021年7月8日(08.07.2021) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 迎弘文(MUKAE, Hirofumi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, 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,

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION FOR EXTRUSION MOLDING, SHEET, AND METHOD FOR PRODUCING SHEET

(54) 発明の名称: 押出成形用樹脂組成物、シート及びシートの製造方法

(57) **Abstract:** Provided are: a resin composition for extrusion molding, which exhibits good thermal conductivity and can suppress the occurrence of bubbles when extrusion molded; a sheet; and a method for producing a sheet. This resin composition for extrusion molding contains a fluoro resin and a thermally conductive filler, wherein the fluoro resin content is 40-75 mass% and the thermally conductive filler content is 25-60 mass%. The thermally conductive filler has a 99% particle diameter (D₉₉) of 20 μm or less in a volume-based cumulative particle size distribution.

(57) 要約: 押出成形しても発泡を抑制することができ、熱伝導性の良好な押出成形用樹脂組成物、シート、及びシートの製造方法を提供する。フッ素樹脂及び熱伝導フィラーを含み、前記フッ素樹脂が40～75質量%、前記熱伝導フィラーが25～60質量%であり、前記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における99%粒子径(D₉₉)が20 μm以下である押出成形用樹脂組成物である。



WO 2023/282183 A1

明 細 書

発明の名称：

押出成形用樹脂組成物、シート及びシートの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、押出成形用樹脂組成物、シート及びシートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体製品やモジュールは発熱量が大きくなっていることから、半導体製品やモジュールに直接接するような放熱材料には、より高い耐熱性、熱伝導性が要求されている。

そのような放熱材料として、加熱溶融性フッ素樹脂をメインマトリクスとし、熱伝導性フィラー又はこのフィラーと補強材を含み、シート中のフィラー含有量が7体積%以上であり、厚みが300 μ m以下であり、熱伝導率が1.5W/m $\cdot$ K以上のフッ素樹脂シートとすることで、熱伝導率の改善を図れて放熱性に優れ、耐熱性や耐久性も良好であり、柔軟性に富んだ、薄いシートが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2014／104292号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述のように、熱伝導性のフッ素樹脂シートが検討されているが、特許文献1のフッ素樹脂シートは、溶剤に分散させたフッ素樹脂とフィラーとを混合した後に基材に塗布し、溶剤を除去した後に、ヒートプレスにより加熱加圧する必要があり、工業性の面で優れたものではなく、改善の余地があった。

[0005] 更に、本発明者は、特許文献1で用いられている熱伝導性フィラーを含有する材料を押出成形すると発泡してしまい、シートを得ることができないことを見出した。

[0006] 本開示は、押出成形しても発泡を抑制することができ、熱伝導性の良好な押出成形用樹脂組成物、シート、及びシートの製造方法を提供することを目的とする。

[0007] また、本開示は、低分子化合物の含有量が少なく、ボイドの発生を抑制することができる押出成形用樹脂組成物、シート、及びシートの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示は、フッ素樹脂及び熱伝導フィラーを含み、上記フッ素樹脂が40～75質量%、上記熱伝導フィラーが25～60質量%であり、上記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における99%粒子径(D₉₉)が20μm以下である押出成形用樹脂組成物（以下、「本開示の第一の押出成形用樹脂組成物」、「本開示の第一の樹脂組成物」とも記載する）に関する。

[0009] 本開示の第一の樹脂組成物は、熱伝導率が0.5W/m・K以上であることが好ましい。

[0010] 本開示の第一の樹脂組成物は、10GHzにおける誘電正接が0.002以下であることが好ましい。

[0011] 上記熱伝導フィラーは窒化ホウ素であることが好ましい。

[0012] 上記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における50%粒子径(D₅₀)が1～5μmであることが好ましい。

[0013] 上記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における90%粒子径(D₉₀)が7μm以下であることが好ましい。

[0014] 上記熱伝導フィラーは、粒子径が14.6～20.6μmの粒子の割合(a)に対する粒子径が24.6～29.4μmの粒子の割合(b)の比((b)/(a))が1.0未満であることが好ましい。

[0015] 上記フッ素樹脂は、融点が320℃以下であることが好ましい。

[0016] 上記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、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、及び、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体からなる群

より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0017] 本開示はまた、本開示の第一の樹脂組成物を用いて得られたシートに関する。

[0018] 上記シートは、表面粗さが $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0019] 本開示はまた、本開示の第一の樹脂組成物を押出成形してシートを得るシートの製造方法に関する。

[0020] 本開示はまた、フッ素樹脂及び熱伝導フィラーを含み、上記フッ素樹脂が40～75質量%、上記熱伝導フィラーが25～60質量%であり、 200°C で1時間加熱した際の質量減少率が0.5質量%以下である押出成形用樹脂組成物（以下、「本開示の第二の押出成形用樹脂組成物」、「本開示の第二の樹脂組成物」とも記載する）に関する。

[0021] 上記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における99%粒子径（ D_{99} ）が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0022] 本開示の第二の樹脂組成物は、熱伝導率が $0.5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることが好ましい。

[0023] 本開示の第二の樹脂組成物は、 10 GHz における誘電正接が0.002以下であることが好ましい。

[0024] 上記熱伝導フィラーは窒化ホウ素であることが好ましい。

[0025] 上記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における50%粒子径（ D_{50} ）が $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0026] 上記熱伝導フィラーは、粒子径が $14.6\sim 20.6\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の割合（a）に対する粒子径が $24.6\sim 29.4\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の割合（b）の比（（b）／（a））が1.0未満であることが好ましい。

[0027] 上記フッ素樹脂は、融点が 320°C 以下であることが好ましい。

[0028] 上記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、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、及び、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0029] 本開示はまた、本開示の第二の樹脂組成物を用いて得られたシートに関する。

[0030] 上記シートは、表面粗さが $6\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0031] 本開示はまた、本開示の第二の樹脂組成物を押出成形してシートを得るシートの製造方法に関する。

発明の効果

[0032] 本開示の第一の押出成形用樹脂組成物によれば、押出成形しても発泡を抑制することができ、熱伝導性の良好な押出成形用樹脂組成物、シート、及びシートの製造方法を提供できる。

本開示の第二の押出成形用樹脂組成物によれば、低分子化合物の含有量が少なく、ボイドの発生を抑制することができる押出成形用樹脂組成物、シート、及びシートの製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本開示を具体的に説明する。

[0034] (本開示の第一の押出成形用樹脂組成物)

本開示の第一の押出成形用樹脂組成物は、フッ素樹脂及び熱伝導フィラーを含み、上記フッ素樹脂が40～75質量%、上記熱伝導フィラーが25～60質量%であり、上記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における99%粒子径(D99)が $20\mu\text{m}$ 以下である。このような樹脂組成物とすることで、押出成形しても発泡を抑制することができ、熱伝導性の良好なものとなることができることから、押出成形用に適している。

このように、本開示の第一の樹脂組成物は押出成形用に適していることから、例えば、本開示の第一の樹脂組成物を用いることで押出成形により熱伝導性の良好なシートを効率的に作製することができる。

[0035] 本開示の第一の樹脂組成物は、フッ素樹脂を含む。

上記フッ素樹脂は、溶融加工可能なフッ素樹脂であることが好ましい。本明細書において、溶融加工可能であるとは、押出機及び射出成形機等の従来の加工機器を用いて、ポリマーを溶融して加工することが可能であることを意

味する。

[0036] 上記フッ素樹脂は、融点が320℃以下であることが好ましく、300℃以下であることがより好ましく、280℃以下であることが更に好ましい。また、120℃以上であることが好ましく、140℃以上であることがより好ましく、160℃以上であることが更に好ましい。

本明細書において、融点は、示差走査熱量計〔DSC〕を用いて10℃/分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

[0037] 上記フッ素樹脂は、メルトフローレート（MFR）が5g/10分以上であることが好ましく、10g/10分以上であることがより好ましく、また、200g/10分以下であることが好ましく、100g/10分以下であることがより好ましい。

上記フッ素樹脂のMFRは、ASTM D1238に従って、メルトインデクサーを用いて、フルオロポリマーの種類によって定められた測定温度（例えば、後述するPFAやFEPの場合は372℃、ETFEの場合は297℃）、荷重（例えば、PFA、FEP及びETFEの場合は5kg）において内径2mm、長さ8mmのノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量（g/10分）として得られる値である。

[0038] 上記フッ素樹脂は、低分子化合物を含まないことが好ましい。本明細書において、低分子化合物とは、200℃で1時間加熱した際に分解やガス化する化合物を指す。

[0039] 上記フッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン〔TFE〕／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕共重合体〔PFA〕、TFE／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕共重合体〔FEP〕、エチレン〔Et〕／TFE共重合体〔ETFE〕、Et／TFE／HFP共重合体〔EFEFP〕、ポリクロロトリフルオロエチレン〔PCTFE〕、クロロトリフルオロエチレン〔CTFE〕／TFE共重合体、Et／CTFE共重合体、ポリフッ化ビニル〔PVF〕、ポリフッ化ビニリデン〔PVDF〕等が挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0040] 上記フッ素樹脂としては、なかでも、PFA、FEP及びETFEからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、PFA及びFEPからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、PFAが更に好ましい。

上記フッ素樹脂は、パーフルオロ樹脂であることも好ましい。

[0041] PFAとしては、特に限定されないが、TFE単位とPAVE単位とのモル比（TFE単位／PAVE単位）が70／30以上99／1未満である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、70／30以上98.9／1.1以下であり、更に好ましいモル比は、80／20以上98.9／1.1以下である。TFE単位が少なすぎると機械物性が低下する傾向があり、多すぎると融点が高くなりすぎ成形性が低下する傾向がある。上記PFAは、TFE及びPAVEと共重合可能な単量体に由来する単量体単位が0.1～10モル％であり、TFE単位及びPAVE単位が合計で90～99.9モル％である共重合体であることも好ましい。TFE及びPAVEと共重合可能な単量体としては、 HF P 、 $\text{C Z}^3 \text{Z}^4 = \text{C Z}^5 (\text{C F}_2)_n \text{Z}^6$ （式中、 Z^3 、 Z^4 及び Z^5 は、同一若しくは異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、 Z^6 は、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、 n は2～10の整数を表す。）で表されるビニル単量体、及び、 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O C H}_2 - \text{R f}^7$ （式中、 R f^7 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。

[0042] 上記PFAは、融点が180～324℃未満であることが好ましく、230～320℃であることがより好ましく、280～320℃であることが更に好ましい。

[0043] FEPとしては、特に限定されないが、TFE単位とHFP単位とのモル比（TFE単位／HFP単位）が70／30以上99／1未満である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、70／30以上98.9／1.1以下であり、更に好ましいモル比は、80／20以上98.9／1.1以下である。TFE単位が少なすぎると機械物性が低下する傾向があり、多すぎると融点が高くなりすぎ成形性が低下する傾向がある。上記FEPは、TFE及

びHFPと共重合可能な単量体に由来する単量体単位が0.1～10モル%であり、TFE単位及びHFP単位が合計で90～99.9モル%である共重合体であることも好ましい。TFE及びHFPと共重合可能な単量体としては、PAVE、アルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。

[0044] 上記FEPは、融点が上記PTFEの融点よりも低く、150～324℃未満であることが好ましく、200～320℃であることがより好ましく、240～320℃であることが更に好ましい。

[0045] ETFEとしては、TFE単位とエチレン単位とのモル比（TFE単位／エチレン単位）が20／80以上90／10以下である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は37／63以上85／15以下であり、更に好ましいモル比は38／62以上80／20以下である。ETFEは、TFE、エチレン、並びに、TFE及びエチレンと共重合可能な単量体からなる共重合体であってもよい。共重合可能な単量体としては、下記式

$$\text{CH}_2=\text{CX}^5\text{Rf}^3, \text{CF}_2=\text{CFRf}^3, \text{CF}_2=\text{CFORf}^3, \text{CH}_2=\text{C}(\text{Rf}^3)_2$$

（式中、 X^5 は水素原子又はフッ素原子、 Rf^3 はエーテル結合を含んでもよいフルオロアルキル基を表す。）で表される単量体が挙げられ、なかでも、 $\text{CF}_2=\text{CFRf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^3$ 及び $\text{CH}_2=\text{CX}^5\text{Rf}^3$ で表される含フッ素ビニルモノマーが好ましく、HFP、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^4$ （式中、 Rf^4 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）及び Rf^3 が炭素数1～8のフルオロアルキル基である $\text{CH}_2=\text{CX}^5\text{Rf}^3$ で表される含フッ素ビニルモノマーがより好ましい。また、TFE及びエチレンと共重合可能な単量体としては、イタコン酸、無水イタコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸であってもよい。TFE及びエチレンと共重合可能な単量体は、含フッ素重合体に対して0.1～10モル%が好ましく、0.1～5モル%がより好ましく、0.2～4モル%が特に好ましい。

[0046] 上記E T F Eは、融点が140～324℃未満であることが好ましく、160～320℃であることがより好ましく、195～320℃であることが更に好ましい。

[0047] 上述した共重合体の各単量体単位の含有量は、NMR、F T - I R、元素分析、蛍光X線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0048] 上記フッ素樹脂は、金属層との接着性の観点から、主鎖骨格中にカルボニル基含有官能基を有するものであってもよい。

[0049] 上記官能基としては、例えば、カーボネート基、カルボン酸ハライド基（ハロゲノホルミル基）、ホルミル基、カルボキシル基、エステル基〔-C(=O)O-〕、酸無水物基〔-C(=O)O-C(=O)-〕、イソシアネート基、アミド基、イミド基〔-C(=O)-NH-C(=O)-〕、ウレタン基〔-NH-C(=O)O-〕、カルバモイル基〔NH₂-C(=O)-〕、カルバモイルオキシ基〔NH₂-C(=O)O-〕、ウレイド基〔NH₂-C(=O)-NH-〕、オキサモイル基〔NH₂-C(=O)-C(=O)-〕等の化学構造上的一部分であるもの等が挙げられる。

アミド基、イミド基、ウレタン基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、ウレイド基、オキサモイル基等の窒素原子に結合する水素原子は、例えばアルキル基等の炭化水素基により置換されていてもよい。

上記官能基としては、金属層との接着性が優れることからカルボキシル基、エステル基、及び、イソシアネート基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、これらの中でも、特に、カルボキシル基が好ましい。

[0050] 上記フッ素樹脂は、金属層との接着性の観点から、主鎖炭素数10⁶個当たり5個以上の上記官能基を有することが好ましい。接着性がより優れることから、上記官能基は、主鎖炭素数10⁶個当たり20個以上がより好ましく、50個以上が更に好ましく、80個以上が特に好ましく、100個以上が殊更に好ましい。また、上記官能基は、主鎖炭素数10⁶個当たり8000個以下が好ましく、1000個以下がより好ましい。

[0051] なお、上述した割合のカルボニル基含有官能基を有するフッ素樹脂を製造する方法は特に限定されない。フッ素樹脂への上記官能基の導入の方法としては、開始剤由来の末端として形成する方法、第3成分のモノマーとして上記官能基源となる官能基を有する単量体を使用する方法、グラフト反応によって上記官能基を有する構成単位を結合させる方法等、公知の任意の方法によって行うことができる。

[0052] カルボニル基含有官能基を上述した範囲のものとすることは、上述した手法をそれぞれ適宜組み合わせることによって行うことができる。

[0053] 例えば、開始剤由来の末端として形成されるカルボニル基含有官能基の量は、重合時の開始剤の選択、配合量、添加方法等によって所定の値とすることができる。その他の方法による場合も、上記官能基源となる官能基を有する単量体の使用量、グラフト反応の反応量等によって上記官能基量を所定の値とすることができる。

[0054] 上記カルボニル基含有官能基数は、以下の方法により測定する。

試料を350℃で圧縮成形し、厚さ0.25～0.3mmのフィルムを作製する。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置〔FT-IR〕（商品名：1760X型、パーキンエルマー社製）により40回スキャンし、分析して赤外吸収スペクトルを得て、完全にフッ素化されて末端基が存在しないベーススペクトルとの差スペクトルを得た。この差スペクトルに現れるカルボニル基の吸収ピークから、下記式に従って試料における炭素原子 1×10^6 個当たりのカルボニル基含有官能基数Nを算出した。

$$N = I \times K / t$$

I：吸光度

K：補正係数

t：フィルムの厚さ（mm）

[0055] 上記フッ素樹脂の含有量は、本開示の第一の樹脂組成物100質量%中、40～75質量%である。上記含有量は、45質量%以上であることが好ましく、48質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であること

が更に好ましく、また、73質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。

[0056] 本開示の第一の樹脂組成物は、熱伝導フィラーを含む。

上記熱伝導フィラーとしては、例えば、熱伝導性の金属酸化物、窒化物、炭化物、金属粉、フッ化カルシウム、カーボン、カーボンナノチューブ、グラファイト、炭素繊維などが挙げられる。

[0057] 上記金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ケイ素などが挙げられる。上記窒化物としては、例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などが挙げられる。上記炭化物としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素などが挙げられる。また、上記金属粉としては、金、銀、銅、アルミニウムなどが挙げられる。上記熱伝導フィラーとしては、これらを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0058] 上記熱伝導フィラーとしては、熱伝導性、電気特性の観点から、なかでも、窒化ホウ素が好ましく、六方晶窒化ホウ素(hBN)がより好ましい。

[0059] 上記窒化ホウ素の具体例としては、デンカ株式会社製のSP-2、SP-3、水島合金鉄株式会社製のFS-1等が挙げられる。

[0060] 上記樹脂組成物に含まれる熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における99%粒子径(D99)が、20 μ m以下である。熱伝導フィラーとして、このような小粒径のフィラーを用いることにより、樹脂組成物を押出成形しても発泡を抑制することができる。熱伝導フィラーのD99としては、19 μ m以下が好ましい。また、上記D99としては、5 μ m以上が好ましく、6 μ m以上がより好ましい。

上記D99は、レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて測定した粒度分布から求めることができる。

[0061] 本明細書において、熱伝導フィラーの粒度分布は、レーザー回折式粒子径分布測定装置(Sympatec GmbH社製、RODOS T4.1)を用いて以下の条件にて測定するものである。

(測定条件)

測定レンジ：R 1 (0.18～35 μm)

分散圧：3 b a r

サンプル量：1 g

[0062] 上記樹脂組成物に含まれる熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における90%粒子径(D90)が、7 μm 以下であることが好ましく、6 μm 以下であることがより好ましい。また、上記D90は、3 μm 以上であることが好ましく、4 μm 以上であることがより好ましく、5 μm 以上であることが更に好ましい。

これにより、上記樹脂組成物の発泡抑制性をより良好にすることができる。

上記D90は、レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて測定した粒度分布から求めることができる。

[0063] 上記樹脂組成物に含まれる熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における50%粒子径(D50)が、1～5 μm であることが好ましい。これにより、上記樹脂組成物の発泡抑制性をより良好にすることができる。熱伝導フィラーのD50としては、2 μm 以上であることがより好ましい。また、上記D50は、4 μm 以下であることがより好ましい。

上記D50は、レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて測定した粒度分布から求めることができる。

[0064] 上記樹脂組成物に含まれる熱伝導フィラーは、粒子径が14.6～20.6 μm の粒子の割合(a)に対する粒子径が24.6～29.4 μm の粒子の割合(b)の比((b)/(a))が1.0未満であることが好ましく、0.8以下であることがより好ましい。上記比は、また、0.1以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましく、0.4以上であることが更に好ましい。

これにより、本開示の第一の樹脂組成物の熱伝導性をより良好なものとすることができる。

上記割合(a)及び(b)は、レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて

測定した粒度分布から求めることができ、上記比は、上記割合（a）及び（b）に基づいて算出することができる。

[0065] 本明細書において、本開示の第一の樹脂組成物中の上記熱伝導フィラーの粒度分布は、該樹脂組成物を灰化させた残渣の熱伝導フィラーについて測定したものであってよい。

[0066] 上記熱伝導フィラーの含有量は、本開示の第一の樹脂組成物100質量%中、25～60質量%である。上記含有量は、27質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、また、55質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、45質量%以下であることが更に好ましい。

上記熱伝導フィラーの含有量が上記範囲内であると、本開示の第一の樹脂組成物の熱伝導性が良好なものとなる。

従来、熱伝導フィラーをフッ素樹脂に多量に配合すると、熔融粘度が極めて高くなり、成形が困難となる傾向があるが、本開示の第一の樹脂組成物は、上記のように熱伝導フィラーを比較的多量に含んでいても成形性に優れる。

[0067] 本開示の第一の樹脂組成物は、メルトフローレート（MFR）が0.5g/10分以上であることが好ましい。MFRが上記範囲内にある樹脂組成物は、成形性に優れる。特に、射出成形や押出成形が可能な成形性を有する。

上記樹脂組成物のMFRは、1.0g/10分以上であることがより好ましく、1.5g/10分以上であることが更に好ましい。また、30g/10分以下であることが好ましく、20g/10分以下であることがより好ましく、10g/10分以下であることが更に好ましい。

上記樹脂組成物のMFRは、ASTM D-1238に準拠して、直径2.1mmで長さが8mmのダイにて、荷重5kg、372℃で測定した値である。

[0068] 本開示の第一の樹脂組成物は、必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。

上記他の成分としては特に限定されないが、チタン酸カリウム等のウイスカ、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、セラミック繊維、チタン酸

カリウム繊維、アラミド繊維、その他の高強度繊維等の繊維状の強化材；タルク、マイカ、クレイ、カーボン粉末、グラファイト、ガラスビーズ、シリカ等の無機充填材；着色剤；難燃剤等通常使用される無機又は有機の充填材；シリコンオイル、二硫化モリブデン等の潤滑剤；顔料；カーボンブラック等の導電剤；ゴム等の耐衝撃性向上剤；ステアリン酸マグネシウム等の滑剤；ベンゾトリアゾール化合物等の紫外線吸収剤；その他の添加剤等を用いることができる。

これらの添加剤は、上記樹脂組成物の効果を損なわない範囲で配合することができる。

[0069] 本開示の第一の樹脂組成物は、例えば、上記フッ素樹脂、上記熱伝導フィラー、及び必要に応じて他の成分を混合することにより製造することができる。上記混合は、単軸及び二軸押出機等を用いて行うことができる。

[0070] 上記樹脂組成物は、本発明の効果をより向上させることができる点で、溶融混練により得られることが好ましい。

[0071] 上記樹脂組成物を溶融混練により得る場合は、原料熱伝導フィラーとして、熱伝導フィラーの凝集体粒子を使用することが好ましい。このような原料熱伝導フィラーを上記フッ素樹脂とともに溶融混練することにより、得られる樹脂組成物のMFRを上述の範囲に容易に制御することができる。また、得られる樹脂組成物における熱伝導フィラーの粒度分布を、上述した好ましい範囲に容易に制御することもできる。

上記凝集体粒子は、熱伝導フィラーの一次粒子が凝集したものである。

[0072] 上記原料熱伝導フィラーは、アスペクト比（長径／短径）が1.0～3.0であることが好ましく、1.0～2.5であることがより好ましい。

上記アスペクト比は、走査型電子顕微鏡（SEM）により測定する長径及び短径から算出することができ、30個のサンプルについて測定したアスペクト比の平均値を採用する。

[0073] 上記溶融混練の温度は、上記フッ素樹脂の融点より高いことが好ましく、上記フッ素樹脂の融点より5℃以上高い温度であることがより好ましい。

[0074] 上記樹脂組成物は、粉末、顆粒、ペレット等の形態の別を問わないものであるが、成形しやすい点で、ペレットであることが好ましい。

[0075] 本開示の第一の樹脂組成物は、6 GHz、25℃における比誘電率が3.2以下であることが好ましく、3.0以下であることがより好ましく、2.8以下であることが更に好ましい。下限は特に規定されないが、2.0であってよい。

上記比誘電率は、ASTM D 150に準拠し、6 GHz、25℃において空洞共振器誘電率測定装置（Agilent Technologies製）を用いて測定する。

[0076] 本開示の第一の樹脂組成物は、10 GHz、25℃における誘電正接が0.002以下であることが好ましく、0.001以下であることがより好ましい。下限は特に限定されないが、0.0001であってよい。

上記誘電正接は、ASTM D 150に準拠し、10 GHz、25℃において空洞共振器誘電率測定装置（Agilent Technologies製）を用いて測定する。

[0077] 本開示の第一の樹脂組成物は、熱伝導率が0.5 W/m・K以上であることが好ましく、0.6 W/m・K以上であることがより好ましく、0.7 W/m・K以上であることが更に好ましい。熱伝導率が上記範囲内にあると、上記樹脂組成物が熱伝導性に一層優れる。

上記熱伝導率は、京都電子工業株式会社製 熱伝導率計 QTM-500を用いて熱線法により測定することができる。

[0078] 本開示の第一の樹脂組成物は、押出成形してシート状に成形加工することができることが好ましい。このような樹脂組成物は、押出成形可能であり、シートやフィルムの形状に加工することが容易である。

[0079] 本開示の第一の樹脂組成物は、200℃で1時間加熱した際の質量減少率が0.5質量%以下であることが好ましい。該質量減少率がこのような範囲であることにより、樹脂組成物中の低分子化合物の含有量を少なくすることができていることから、押出成形時のボイド発生の原因となる化合物の含有量

を少なくできており、結果、ボイドの発生を抑制することが可能となる。該質量減少率としては、0.3質量%以下であることがより好ましい。質量減少率は少ないほど良いため、下限は特に限定されない。

上記質量減少率は、後述する実施例に記載する方法により求めることができる。

[0080] 本開示の第一の樹脂組成物においては、フッ素樹脂と、体積基準の累積粒度分布における99%粒子径(D₉₉)が20μm以下の熱伝導フィラーを含むため、このようなフッ素樹脂と粒径の小さい熱伝導フィラーを混練すると、せん断がかかりやすくなり、混練中に熱が発生しやすくなる。そのため、フッ素樹脂中の低分子化合物が揮発しやすくなり、樹脂組成物中の低分子化合物の含有量を減少させることができることから、従来よりも200℃で1時間加熱した際の質量減少率を小さくすることができるものと考えられる。ここで、本明細書において、低分子化合物とは、200℃で1時間加熱した際に分解やガス化する化合物を指す。

[0081] 上記低分子化合物としては、テトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン〔TFE〕／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕共重合体〔PFA〕、TFE／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕共重合体〔FEP〕、エチレン〔Et〕／TFE共重合体〔ETFE〕、Et／TFE／HFP共重合体〔EFEP〕、ポリクロロトリフルオロエチレン〔PCTFE〕、クロロトリフルオロエチレン〔CTFE〕／TFE共重合体、Et／CTFE共重合体、ポリフッ化ビニル〔PVF〕、ポリフッ化ビニリデン〔PVDF〕等の低分子量体などが挙げられる。

[0082] 本開示の第一の樹脂組成物は、上記低分子化合物の含有量が、本開示の第一の樹脂組成物100質量%中、0.5質量%以下であることが好ましい。より好ましくは0.3質量%以下である。上記低分子化合物の含有量は少ないほど良いため、下限は特に限定されない。

上記低分子化合物の含有量は、加熱による重量減少量測定や、熱重量測定装置による重量減少量測定、有機溶媒で抽出後重量測定、液体クロマトグラフ

ィー質量分析（LC／MS）による測定等により測定することができる。

[0083] 本開示の第一の樹脂組成物を成形することにより、成形品を得ることができる。本開示の第一の樹脂組成物は、押出成形しても発泡を抑制することができる、熱伝導性の良好なものとすることができることから、押出成形法により好適に成形できる。

[0084] 上記成形体の形状としては特に限定されず、例えば、シート状；フィルム状；ロッド状；パイプ状、電線被覆等の種々の形状にすることができる。

上記成形体は、シート又はフィルムであることが好ましく、シートがより好ましい。このように、本開示の第一の樹脂組成物を用いて得られたシートは、本開示の好適な態様の1つである。また、本開示の第一の樹脂組成物を押出成形してシートを得るシートの製造方法も、本開示の好適な態様の1つである。

[0085] 上記シートは、厚さが50 μm 以上であることが好ましく、100 μm 以上であることがより好ましく、200 μm 以上であることが更に好ましい。また、厚さは1 mm以下であることが好ましく、700 μm 以下であることがより好ましく、500 μm 以下であることが更に好ましい。

上記シートの厚さは、デジタルマイクロメーターを用いて測定することができる。

[0086] 上記シートは、表面粗さが6 μm 以下であることが好ましい。上記表面粗さとしては、5 μm 以下がより好ましく、3 μm 以下が更に好ましい。

[0087] 上記表面粗さは、キーエンス社製形状解析レーザー顕微鏡VK-X1000シリーズを用いて倍率5倍でシート表面を観察し、観察画像を得、装置付属の解析アプリケーションを用いて、得られた画像について2.5 mmの距離で算術平均粗さを測定し、同様に合計3か所の画像を撮影し算術平均粗さを測定して、それらの平均値として算出される値である。

[0088] 本開示の第一の樹脂組成物は、熱伝導性に優れ、更に絶縁性、誘電特性にも優れることから、電気・電子機器、自動車、LED、半導体基板、パワー半導体基板、半導体製造装置等の熱伝導性が要求される分野において、多様な

形状に成形して利用することができる。また、電線の被覆材、モーター部材、モーターインシュレーター、リチウムイオン電池部材などにも利用可能である。

[0089] (本開示の第二の押出成形用樹脂組成物)

本開示の第二の押出成形用樹脂組成物は、フッ素樹脂及び熱伝導フィラーを含み、上記フッ素樹脂が40～75質量%、上記熱伝導フィラーが25～60質量%であり、200℃で1時間加熱した際の質量減少率が0.5質量%以下である。このような樹脂組成物とすることで、200℃で1時間加熱することで揮発する低分子化合物の含有量の少ない樹脂組成物とすることができ、押出成形時のボイド（発泡）の発生の原因となる化合物の含有量を少なくできることから、結果、シートのような押出成形品中のボイドの発生を抑制することができる。

[0090] 本開示の第二の樹脂組成物は、フッ素樹脂を含む。

上記フッ素樹脂としては、上述した本開示の第一の樹脂組成物に含まれるフッ素樹脂と同様である。

[0091] 上記フッ素樹脂の含有量は、本開示の第二の樹脂組成物100質量%中、40～75質量%である。上記含有量は、45質量%以上であることが好ましく、48質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましく、また、73質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。

[0092] 本開示の第二の樹脂組成物は、熱伝導フィラーを含む。

上記熱伝導フィラーとしては、例えば、熱伝導性の金属酸化物、窒化物、炭化物、金属粉、フッ化カルシウム、カーボン、カーボンナノチューブ、グラファイト、炭素繊維などが挙げられる。

[0093] 上記金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ケイ素などが挙げられる。上記窒化物としては、例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などが挙げられる。上記炭化物としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素などが挙げられる。

また、上記金属粉としては、金、銀、銅、アルミニウムなどが挙げられる。
上記熱伝導フィラーとしては、これらを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0094] 上記熱伝導フィラーとしては、熱伝導性、電気特性の観点から、なかでも、窒化ホウ素が好ましく、六方晶窒化ホウ素（hBN）がより好ましい。

[0095] 上記窒化ホウ素の具体例としては、デンカ株式会社製のSP-2、SP-3、水島合金鉄株式会社製のFS-1等が挙げられる。

[0096] 上記樹脂組成物に含まれる熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における99%粒子径（D99）が、20 μ m以下であることが好ましい。熱伝導フィラーとして、このような粒径の小さいフィラーを用いることにより、フッ素樹脂とともに混練すると、せん断がかかりやすくなり、混練中に熱が発生しやすくなる。そのため、フッ素樹脂中の低分子化合物が揮発しやすくなり、樹脂組成物中の低分子化合物の含有量を減少させることができることから、押出成形時のボイドの発生をより抑制することができるものと考えられる。熱伝導フィラーのD99としては、19 μ m以下がより好ましい。また、上記D99としては、5 μ m以上が好ましく、6 μ m以上がより好ましい。

上記D99は、レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて測定した粒度分布から求めることができる。

[0097] 上記樹脂組成物に含まれる熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における90%粒子径（D90）が、7 μ m以下であることが好ましく、6 μ m以下であることがより好ましい。また、上記D90は、3 μ m以上であることが好ましく、4 μ m以上であることがより好ましく、5 μ m以上であることが更に好ましい。

これにより、押出成形時のボイドの発生をより抑制することができる。

上記D90は、レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて測定した粒度分布から求めることができる。

[0098] 上記樹脂組成物に含まれる熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布にお

ける50%粒子径(D50)が、1~5 μ mであることが好ましい。これにより、ボイドの発生をより抑制することができる。熱伝導フィラーのD50としては、2 μ m以上であることがより好ましい。また、上記D50は、4 μ m以下であることがより好ましい。

上記D50は、レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて測定した粒度分布から求めることができる。

[0099] 上記樹脂組成物に含まれる熱伝導フィラーは、粒子径が14.6~20.6 μ mの粒子の割合(a)に対する粒子径が24.6~29.4 μ mの粒子の割合(b)の比((b)/(a))が1.0未満であることが好ましく、0.8以下であることがより好ましい。上記比は、また、0.1以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましく、0.4以上であることが更に好ましい。

これにより、本開示の第二の樹脂組成物の熱伝導性をより良好なものとすることができる。

上記割合(a)及び(b)は、レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて測定した粒度分布から求めることができ、上記比は、上記割合(a)及び(b)に基づいて算出することができる。

[0100] 本明細書において、本開示の第二の樹脂組成物中の上記熱伝導フィラーの粒度分布は、該樹脂組成物を灰化させた残渣の熱伝導フィラーについて測定したものであってよい。

[0101] 上記熱伝導フィラーの含有量は、本開示の第二の樹脂組成物100質量%中、25~60質量%である。上記含有量は、27質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、また、55質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、45質量%以下であることが更に好ましい。

上記熱伝導フィラーの含有量が上記範囲内であると、本開示の第二の樹脂組成物の熱伝導性が良好なものとなる。

従来、熱伝導フィラーをフッ素樹脂に多量に配合すると、熔融粘度が極めて

高くなり、成形が困難となる傾向があるが、本開示の第二の樹脂組成物は、上記のように熱伝導フィラーを比較的多量に含んでいても成形性に優れる。

[0102] 本開示の第二の樹脂組成物は、メルトフローレート（MFR）が0.5 g / 10分以上であることが好ましい。MFRが上記範囲内にある樹脂組成物は、成形性に優れる。特に、射出成形や押出成形が可能な成形性を有する。上記樹脂組成物のMFRは、1.0 g / 10分以上であることがより好ましく、1.5 g / 10分以上であることが更に好ましい。また、30 g / 10分以下であることが好ましく、20 g / 10分以下であることがより好ましく、10 g / 10分以下であることが更に好ましい。

上記樹脂組成物のMFRは、ASTM D-1238に準拠して、直径2.1 mmで長さが8 mmのダイにて、荷重5 kg、372℃で測定した値である。

[0103] 本開示の第二の樹脂組成物は、必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。上記他の成分としては上述したとおりである。

[0104] 本開示の第二の樹脂組成物は、例えば、上記フッ素樹脂、上記熱伝導フィラー、及び必要に応じて他の成分を混合することにより製造することができる。上記混合は、単軸及び二軸押出機等を用いて行うことができる。

[0105] 上記樹脂組成物は、本発明の効果をより向上させることができる点で、溶融混練により得られることが好ましい。

[0106] 上記樹脂組成物を溶融混練により得る場合は、原料熱伝導フィラーとして、熱伝導フィラーの凝集体粒子を使用することが好ましい。このような原料熱伝導フィラーを上記フッ素樹脂とともに溶融混練することにより、得られる樹脂組成物のMFRを上述の範囲に容易に制御することができる。また、得られる樹脂組成物における熱伝導フィラーの粒度分布を、上述した好ましい範囲に容易に制御することもできる。

上記凝集体粒子は、熱伝導フィラーの一次粒子が凝集したものである。

[0107] 上記原料熱伝導フィラーは、アスペクト比（長径／短径）が1.0～3.0であることが好ましく、1.0～2.5であることがより好ましい。

上記アスペクト比は、走査型電子顕微鏡（SEM）により測定する長径及び短径から算出することができ、30個のサンプルについて測定したアスペクト比の平均値を採用する。

[0108] 上記溶融混練の温度は、上記フッ素樹脂の融点より高いことが好ましく、上記フッ素樹脂の融点より5℃以上高い温度であることがより好ましい。

[0109] 上記樹脂組成物は、粉末、顆粒、ペレット等の形態の別を問わないものであるが、成形しやすい点で、ペレットであることが好ましい。

[0110] 本開示の第二の樹脂組成物は、200℃で1時間加熱した際の質量減少率が0.5質量%以下である。該質量減少率がこのような範囲であることにより、樹脂組成物中の低分子化合物の含有量を少なくすることができていることから、ボイド発生の原因となる化合物の含有量を少なくできていること、結果、ボイドの発生を抑制することができる。該質量減少率としては、0.3質量%以下であることが好ましい。質量減少率は少ないほど良いため、下限は特に限定されない。

上記質量減少率は、後述する実施例に記載する方法により求めることができる。

[0111] 上記低分子化合物としては、上述した低分子化合物と同様のものが挙げられる。

[0112] 本開示の第二の樹脂組成物は、上記低分子化合物の含有量が、本開示の第二の樹脂組成物100質量%中、0.5質量%以下であることが好ましい。より好ましくは0.3質量%以下である。上記低分子化合物の含有量は少ないほど良いため、下限は特に限定されない。

上記低分子化合物の含有量は、加熱による重量減少量測定や、熱重量測定装置による重量減少量測定、有機溶媒で抽出後重量測定、液体クロマトグラフィー質量分析（LC/MS）による測定等により測定することができる。

[0113] 本開示の第二の樹脂組成物は、6GHz、25℃における比誘電率が3.2以下であることが好ましく、3.0以下であることがより好ましく、2.8以下であることが更に好ましい。下限は特に規定されないが、2.0であっ

てよい。

上記比誘電率は、ASTM D 150に準拠し、6GHz、25℃において空洞共振器誘電率測定装置（Agilent Technologies製）を用いて測定する。

- [0114] 本開示の第二の樹脂組成物は、10GHz、25℃における誘電正接が0.002以下であることが好ましく、0.001以下であることがより好ましい。下限は特に限定されないが、0.0001であってよい。

上記誘電正接は、ASTM D 150に準拠し、10GHz、25℃において空洞共振器誘電率測定装置（Agilent Technologies製）を用いて測定する。

- [0115] 本開示の第二の樹脂組成物は、熱伝導率が0.5W/m・K以上であることが好ましく、0.6W/m・K以上であることがより好ましく、0.7W/m・K以上であることが更に好ましい。熱伝導率が上記範囲内にあると、上記樹脂組成物が熱伝導性に一層優れる。

上記熱伝導率は、京都電子工業株式会社製 熱伝導率計QTM-500を用いて熱線法により測定することができる。

- [0116] 本開示の第二の樹脂組成物は、押出成形してシート状に成形加工することができることが好ましい。このような樹脂組成物は、押出成形可能であり、シートやフィルムの形状に加工することが容易である。

- [0117] 本開示の第二の樹脂組成物を成形することにより、成形品を得ることができる。本開示の第二の樹脂組成物は、低分子化合物の含有量を少なくすることができていることから、ボイド発生の原因となる化合物の含有量を少なくできており、結果、ボイドの発生を抑制することができる。

また、押出成形しても熱伝導性の良好なものとすることができることから、押出成形法により好適に成形できる。

- [0118] 上記成形体の形状としては特に限定されず、例えば、シート状；フィルム状；ロッド状；パイプ状、電線被覆等の種々の形状にすることができる。

上記成形体は、シート又はフィルムであることが好ましく、シートがより好

ましい。このように、本開示の第二の樹脂組成物を用いて得られたシートは、本開示の好適な態様の1つである。また、本開示の第二の樹脂組成物を押出成形してシートを得るシートの製造方法も、本開示の好適な態様の1つである。

[0119] 上記シートは、厚さが $50\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。また、厚さは 1mm 以下であることが好ましく、 $700\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

上記シートの厚さは、デジタルマイクロメーターを用いて測定することができる。

[0120] 上記シートは、表面粗さが $6\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。上記表面粗さとしては、 $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0121] 上記表面粗さは、キーエンス社製形状解析レーザー顕微鏡VK-X1000シリーズを用いて倍率5倍でシート表面を観察し、観察画像を得、装置付属の解析アプリケーションを用いて、得られた画像について 2.5mm の距離で算術平均粗さを測定し、同様に合計3か所の画像を撮影し算術平均粗さを測定して、それらの平均値として算出される値である。

[0122] 本開示の第二の樹脂組成物は、熱伝導性に優れ、更に絶縁性、誘電特性にも優れることから、電気・電子機器、自動車、LED、半導体基板、パワー半導体基板、半導体製造装置等の熱伝導性が要求される分野において、多様な形状に成形して利用することができる。また、電線の被覆材、モーター部材、モーターインシュレーター、リチウムイオン電池部材などにも利用可能である。

実施例

[0123] 次に実施例を挙げて本開示を更に詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0124] 実施例及び比較例の各物性は以下の方法により測定した。

[押出成形時の発泡の有無]

ウルトラミクロトームを用いて、下記方法で作製したシートの断面出しを行い、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察し、表面の発泡の発生状況を以下の基準に従って判断した。

無し：発泡の発生が全く見られない

有り：発泡が発生している

[0125] [シート厚み]

下記方法で作製したシートの膜厚は、株式会社ミットヨ製のデジタルマイクロメーターを用いて測定した。

[0126] [表面粗さ]

下記方法で作製したシートの表面粗さは、キーエンス社製形状解析レーザー顕微鏡VK-X1000シリーズを用いて倍率5倍でシート表面を観察し、観察画像を得、装置付属の解析アプリケーションを用いて、得られた画像について2.5mmの距離で算術平均粗さを測定し、同様に合計3か所の画像を撮影し算術平均粗さを測定して、それらの平均値として算出した。

[0127] [熱伝導率]

京都電子工業株式会社製 熱伝導率計QTM-500を用いて熱線法により測定を行った。サンプルは押出成形によって得られたシートを用いた。N=3で測定し、その平均値を用いた。

[0128] [誘電正接]

EMラボ株式会社製スプリットシリンダを用いて10GHzで誘電正接の測定を行った。サンプルは押出成形によって得られたシートを用いた。

[0129] [質量減少率]

下記方法で作製した樹脂組成物のペレットについて、200℃で1時間加熱する前後での質量を測定し、その差から質量減少率を求めた。具体的には下記式により求めた。

質量減少率 [質量%] = { 1 - (加熱後の質量 [質量部]) / (加熱前の質量 [質量部]) } × 100

[0130] [樹脂組成物中の窒化ホウ素の粒度分布]

ニッケル製のるつぼに樹脂組成物のペレットを5 g 入れ、電気マッフル炉（アドバンテック社製、FUW222PA）にて600℃で2時間過熱し、樹脂を焼き飛ばし灰分残渣を得た。

得られた残渣について、レーザー回折式粒子径分布測定装置（Sympatec GmbH社製、RODOS T4.1）を用いて以下の条件にて測定した。評価は体積基準で行った。また、N=20で測定し、安定したことを確認し、最後のデータを採用した。

（測定条件）

測定レンジ：R1（0.18～35 μm）

分散圧：3 bar

サンプル量：1 g

[0131] 実施例及び比較例では、以下の原料を使用した。

（フッ素樹脂）

PFA：テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、MFR=22 g/10分、融点=305℃

（窒化ホウ素）

BN1：デンカ株式会社製SP-3、凝集窒化ホウ素粒子（ $D_{50}=3\text{ }\mu\text{m}$ ）

BN2：デンカ株式会社製SP-2、凝集窒化ホウ素粒子（ $D_{50}=3\text{ }\mu\text{m}$ ）

BN3：デンカ株式会社製MGP、凝集窒化ホウ素粒子（ $D_{50}=10\text{ }\mu\text{m}$ ）

BN4：昭和電工株式会社製UHP-G1H、凝集窒化ホウ素粒子（ $D_{50}=30\text{ }\mu\text{m}$ ）

[0132] 実施例1

フッ素樹脂（PFA）70質量部と窒化ホウ素（BN1）30質量部を溶融混練して樹脂組成物を作製した。溶融混練は、二軸押し出し機（テクノベル社製MFU20TW）を使用し、380℃で実施した。窒化ホウ素はサイドフィーダーから供給した。

φ20mm Tダイ押し出し機（プラスチック工学研究所製）、ダイス150mm幅を用いて、バレル温度、ダイス温度330～360℃、スクリー回転

数60rpmで押出成形し、シートを成形した。

得られた樹脂組成物、シートを用いて評価を行った。結果を表1に示す。

なお、窒化ホウ素の、粒子径が14.6～20.6 μ mの粒子の割合（a）に対する粒子径が24.6～29.4 μ mの粒子の割合（b）の比（（b）／（a））は0.44であった。

[0133] 実施例2、比較例1～2

フッ素樹脂及び窒化ホウ素の種類、量を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして樹脂組成物、シートを作製し、評価した。結果を表1に示す。

なお、実施例2については、窒化ホウ素の、粒子径が14.6～20.6 μ mの粒子の割合（a）に対する粒子径が24.6～29.4 μ mの粒子の割合（b）の比（（b）／（a））は0.52であった。

[0134] [表1]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
組成 (質量%)	PFA	70	60	70	60
	BN1	30	—	—	—
	BN2	—	40	—	—
	BN3	—	—	30	—
	BN4	—	—	—	40
評価	押出成形時の発泡の有無	無し	無し	有り	有り
	シート厚み(μ m)	200	500	500	300
	表面粗さ(μ m)	1.5	1.9	8.1	8.6
	熱伝導率(W/m $\cdot$ K)	0.7	0.8	0.2	0.2
	誘電正接	0.0009	0.0009	—	—
	質量減少率(質量%)	0.25	0.21	0.52	0.51
	粒径	D50(μ m)	2	3	9
		D90(μ m)	5	6	25
		D99(μ m)	16	19	34

[0135] 上記表1中、誘電正接が「—」とは、シートが発泡しており表面粗さが大きいため測定できなかったことを示している。

[0136] フッ素樹脂及び熱伝導フィラーをそれぞれ所定量含み、熱伝導フィラーの、体積基準の累積粒度分布における99%粒子径（D99）が20 μ m以下である実施例の樹脂組成物は、押出成形しても発泡を抑制することができ、熱伝導性が良好であることが分かる。

また、フッ素樹脂及び熱伝導フィラーをそれぞれ所定量含み、200℃で1

時間加熱した際の質量減少率が0.5質量%以下である実施例の樹脂組成物は、ボイドの発生を抑制することができることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] フッ素樹脂及び熱伝導フィラーを含み、
前記フッ素樹脂が40～75質量%、前記熱伝導フィラーが25～60質量%であり、
前記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における99%粒子径（D₉₉）が20 μ m以下である押出成形用樹脂組成物。
- [請求項2] 熱伝導率が0.5 W/m・K以上である請求項1記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項3] 10 GHzにおける誘電正接が0.002以下である請求項1又は2記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記熱伝導フィラーが窒化ホウ素である請求項1～3のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項5] 前記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における50%粒子径（D₅₀）が1～5 μ mである請求項1～4のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項6] 前記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における90%粒子径（D₉₀）が7 μ m以下である請求項1～5のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項7] 前記熱伝導フィラーは、粒子径が14.6～20.6 μ mの粒子の割合（a）に対する粒子径が24.6～29.4 μ mの粒子の割合（b）の比（（b）／（a））が1.0未満である請求項1～6のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項8] 前記フッ素樹脂は、融点が320℃以下である請求項1～7のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項9] 前記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、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、及び、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～

8のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。

- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物を用いて得られたシート。
- [請求項11] 表面粗さが $6\mu\text{m}$ 以下である請求項10記載のシート。
- [請求項12] 請求項1～9のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物を押出成形してシートを得るシートの製造方法。
- [請求項13] フッ素樹脂及び熱伝導フィラーを含み、
前記フッ素樹脂が40～75質量%、前記熱伝導フィラーが25～60質量%であり、
200℃で1時間加熱した際の質量減少率が0.5質量%以下である押出成形用樹脂組成物。
- [請求項14] 前記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における99%粒子径(D_{99})が $20\mu\text{m}$ 以下である請求項13記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項15] 熱伝導率が $0.5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である請求項13又は14記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項16] 10GHzにおける誘電正接が0.002以下である請求項13～15のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項17] 前記熱伝導フィラーが窒化ホウ素である請求項13～16のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項18] 前記熱伝導フィラーは、体積基準の累積粒度分布における50%粒子径(D_{50})が $1\sim 5\mu\text{m}$ である請求項13～17のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項19] 前記熱伝導フィラーは、粒子径が $14.6\sim 20.6\mu\text{m}$ の粒子の割合(a)に対する粒子径が $24.6\sim 29.4\mu\text{m}$ の粒子の割合(b)の比($(b)/(a)$)が1.0未満である請求項13～18のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項20] 前記フッ素樹脂は、融点が 320°C 以下である請求項13～19のい

ずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。

- [請求項21] 前記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、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、及び、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体からなる群より選択される少なくとも1種である請求項13～20のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物。
- [請求項22] 請求項13～21のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物を用いて得られたシート。
- [請求項23] 表面粗さが6 μm 以下である請求項22記載のシート。
- [請求項24] 請求項13～21のいずれかに記載の押出成形用樹脂組成物を押出成形してシートを得るシートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 27/12(2006.01)i; **C08L 27/18**(2006.01)i; **C08L 27/20**(2006.01)i; **C08J 5/18**(2006.01)i; **C08K 3/38**(2006.01)i
 FI: C08L27/12; C08K3/38; C08L27/18; C08L27/20; C08J5/18 CEW

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)

C08L27/12; C08L27/18; C08L27/20; C08J5/18; 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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 A	JP 2015-134939 A (MITSUI DU PONT FLUORCHEMICAL) 27 July 2015 (2015-07-27) claims 1-3, paragraphs [0015], [0018], [0025], [0026], [0029], [0033], [0034], examples	1-3, 5-16, 18-24 4, 17
X Y	WO 2020/045260 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 05 March 2020 (2020-03-05) claims 1, 6, paragraphs [0002], [0016], [0034], [0036], [0055]-[0057], examples	1-6, 8-18, 20-24 1-24
Y	CN 107639906 A (CHANGZHOU ZHONGYING TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 January 2018 (2018-01-30) claims 1, 2, 5, paragraph [0001], example 5	1-24
A	JP 2006-123201 A (OSAKA GAS CO LTD) 18 May 2006 (2006-05-18)	1-24
A	JP 2014-58625 A (HITACHI METALS LTD) 03 April 2014 (2014-04-03)	1-24

☒ 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

25 August 2022

Date of mailing of the international search report

06 September 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026319**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-72836 A (TOYOTA MOTOR CORP) 12 April 2012 (2012-04-12)	1-24
A	WO 2010/055878 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 20 May 2010 (2010-05-20)	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/026319

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-134939	A	27 July 2015	(Family: none)	
WO	2020/045260	A1	05 March 2020	US 2021/0332229 A1 claims 1, 6, paragraphs [0002], [0015], [0041], [0046], [0091]- [0094], examples	
				EP 3828233 A1	
				KR 10-2021-0032446 A	
				CN 112585210 A	
CN	107639906	A	30 January 2018	(Family: none)	
JP	2006-123201	A	18 May 2006	(Family: none)	
JP	2014-58625	A	03 April 2014	US 2014/0080933 A1	
				CN 103665680 A	
JP	2012-72836	A	12 April 2012	US 2012/0211948 A1	
				EP 2623822 A1	
				CN 102652238 A	
WO	2010/055878	A1	20 May 2010	US 2011/0223427 A1	
				CN 102216047 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 27/12(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i; C08L 27/20(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i FI: C08L27/12; C08K3/38; C08L27/18; C08L27/20; C08J5/18 CEW		
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）） C08L27/12; C08L27/18; C08L27/20; C08J5/18; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 2015-134939 A（三井・デュボンフロロケミカル株式会社）27.07.2015（2015 - 07 - 27） 請求項 1 - 3、[0015]、[0018]、[0025]、[0026]、[0029]、 [0033]、[0034]、実施例	1 - 3, 5 - 1 6, 18 - 24
A		4, 17
X	WO 2020/045260 A1（ダイキン工業株式会社）05.03.2020（2020 - 03 - 05） 請求項 1、6、[0002]、[0016]、[0034]、[0036]、[0055] - [0057]、実施例	1 - 6, 8 - 1 8, 20 - 24
Y		1 - 24
Y	CN 107639906 A（CHANGZHOU ZHONGYING TECHNOLOGY CO., LTD.）30.01.2018（2018 - 01 - 30） 請求項 1、2、5、[0001]、実施例 5	1 - 24
A	JP 2006-123201 A（大阪瓦斯株式会社）18.05.2006（2006 - 05 - 18）	1 - 24
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的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 “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 25.08.2022		国際調査報告の発送日 06.09.2022
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） 三宅 澄也 4J 1201 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-58625 A (日立金属株式会社) 03.04.2014 (2014 - 04 - 03)	1 - 2 4
A	JP 2012-72836 A (トヨタ自動車株式会社) 12.04.2012 (2012 - 04 - 12)	1 - 2 4
A	WO 2010/055878 A1 (日東電工株式会社) 20.05.2010 (2010 - 05 - 20)	1 - 2 4

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/JP2022/026319

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-134939	A	27.07.2015	(ファミリーなし)	
WO	2020/045260	A1	05.03.2020	US 2021/0332229 A1	
				請求項 1、6、[0002]、	
				[0015]、[0041]、	
				[0046]、[0091] –	
				[0094]、実施例	
				EP 3828233 A1	
				KR 10-2021-0032446 A	
				CN 112585210 A	
CN	107639906	A	30.01.2018	(ファミリーなし)	
JP	2006-123201	A	18.05.2006	(ファミリーなし)	
JP	2014-58625	A	03.04.2014	US 2014/0080933 A1	
				CN 103665680 A	
JP	2012-72836	A	12.04.2012	US 2012/0211948 A1	
				EP 2623822 A1	
				CN 102652238 A	
WO	2010/055878	A1	20.05.2010	US 2011/0223427 A1	
				CN 102216047 A	