

(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8月26日(26.08.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/166541 A1

(51) 国際特許分類:

<i>B32B 27/00</i> (2006.01)	<i>C08L 101/02</i> (2006.01)
<i>B32B 27/18</i> (2006.01)	<i>C08L 63/00</i> (2006.01)
<i>C08G 59/20</i> (2006.01)	<i>C09K 5/14</i> (2006.01)
<i>C08G 59/40</i> (2006.01)	<i>C08K 3/00</i> (2018.01)
<i>C08G 59/62</i> (2006.01)	<i>C08K 3/28</i> (2006.01)
<i>H01L 23/36</i> (2006.01)	<i>C08K 3/38</i> (2006.01)
<i>H01L 23/373</i> (2006.01)	<i>B32B 7/027</i> (2019.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/002045

(22) 国際出願日: 2021年1月21日(21.01.2021)

(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 2020-026006 2020年2月19日(19.02.2020) JP  
特願 2020-070944 2020年4月10日(10.04.2020) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 林 大介 (HAYASHI Daisuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 人見 誠一 (HITOMI Seiichi); 〒2588577 神奈川県足

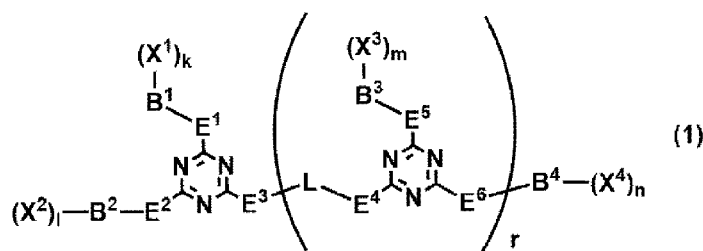
柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 新居 輝樹 (NIORI Teruki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 高橋 慶太 (TAKAHASHI Keita); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小澤 信 (OZAWA Shin); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 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, 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,

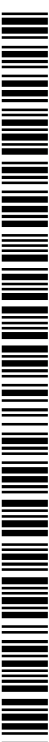
(54) Title: HEAT CONDUCTIVE MATERIAL FORMING COMPOSITION, HEAT CONDUCTIVE SHEET, HEAT CONDUCTIVE MULTILAYER SHEET, AND DEVICE HAVING HEAT CONDUCTIVE SHEET

(54) 発明の名称: 熱伝導材料形成用組成物、熱伝導シート、熱伝導性多層シート、及び、熱伝導層付きデバイス



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a composition for forming a heat conductive material having excellent heat conductivity. Also, the present invention addresses the problem of providing a heat conductive sheet, a heat conductive multilayer sheet, and a device having a heat conductive sheet, which are formed of said composition. A heat conductive material forming composition according to the present invention contains inorganic particles and a compound represented by general formula (1).

(57) 要約: 本発明は、熱伝導性に優れる熱伝導材料を形成するための組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、上記組成物により形成される、熱伝導シート、熱伝導性多層シート、及び、熱伝導層付きデバイスを提供することも課題とする。本発明の熱伝導材料形成用組成物は、無機粒子と一般式(1)で表される化合物とを含む、熱伝導材料形成用組成物である。



WO 2021/166541 A1

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：

熱伝導材料形成用組成物、熱伝導シート、熱伝導性多層シート、及び、熱伝導層付きデバイス

技術分野

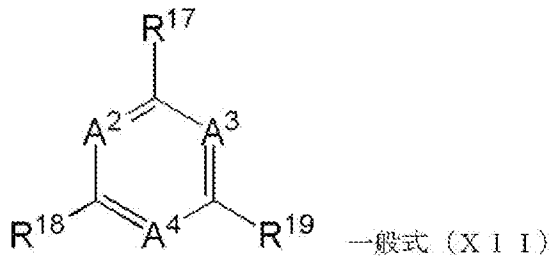
[0001] 本発明は、熱伝導材料形成用組成物、熱伝導シート、熱伝導性多層シート、及び、熱伝導層付きデバイスに関する。

背景技術

[0002] パーソナルコンピュータ、一般家電、及び自動車等の様々な電気機器に用いられているパワー半導体デバイスは、近年、小型化が急速に進んでいる。小型化に伴い高密度化されたパワー半導体デバイスから発生する熱の制御が困難になっている。

このような問題に対応するため、パワー半導体デバイスからの放熱を促進する熱伝導材料が用いられている。

例えば、特許文献1には、放熱シートに用いられる熱伝導材料として、下記一般式(X11)で表される化合物を含有する熱伝導材料が記載されている(〔請求項1〕〔請求項8〕〔請求項19〕〔請求項20〕)



先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2017/131007号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らは、特許文献1に記載された熱伝導材料について、一般式(1)中の、 $A^2$ 、 $A^3$ および $A^4$ をそれぞれ $-N=$ とし、トリアジン環を有する化合物について検討したところ、熱伝導性について改善の余地があることを知見した。

[0005] そこで、本発明は、熱伝導性に優れた熱伝導材料を形成するための組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記組成物により形成される、熱伝導シート、熱伝導性多層シート、及び、熱伝導層付きデバイスを提供することをも課題とする。

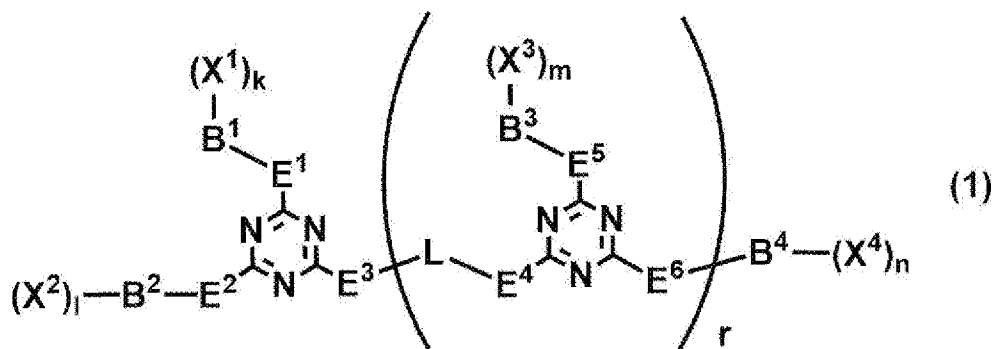
### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、トリアジン環を2個以上有する化合物を配合した熱伝導材料形成用組成物を用いることにより、形成される熱伝導材料の熱伝導性が向上することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0007] [1] 無機粒子と一般式(1)で表される化合物とを含む、熱伝導材料形成用組成物。

[化1]



上記一般式(1)中、

$E^1 \sim E^6$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-NH-$ 、又は、 $-NR-$ を表す。 $R$ は、置換基を表す。

$B^1$ 、 $B^2$ 、 $B^3$ 、及び $B^4$ は、それぞれ、 $k+1$ 価、 $l+1$ 価、 $m+1$ 価、及び $n+1$ 価の有機基を表し、それらの少なくとも1つが、置換基を有して

いてもよい  $k + 1$  価、  $l + 1$  価、  $m + 1$  価、又は、  $n + 1$  価の芳香環基を表す。

L は、2 価の有機基を表す。

k、 l、 m、及び、 n は、それぞれ独立に、0 以上の整数を表す。

k が 2 以上の場合、k 個存在する  $X^1$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。

l が 2 以上の場合、l 個存在する  $X^2$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。

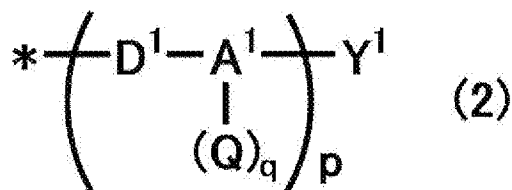
m が 2 以上の場合、m 個存在する  $X^3$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。

n が 2 以上の場合、n 個存在する  $X^4$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。

また、k、 l、 m、及び、 n の合計は 2 以上である。

$X^1 \sim X^4$  は、それぞれ独立に、一般式 (2) で表される基を表す。

[化2]



上記一般式 (2) 中、\* は、結合位置を表す。

$D^1$  は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$A^1$  は、置換基を有していてもよい芳香環基、又は、置換基を有していてもよい脂肪族環基を表す。

Q 及び  $Y^1$  は、それぞれ独立に、水酸基、エポキシ基を有する 1 価の基、アミノ基、チオール基、カルボン酸基、イソシアネート基、及び、オキセタニル基を有する 1 価の基からなる群から選択される特定官能基を表す。

p は、0 以上の整数を表す。

q は、0 ~ 2 の整数を表す。

上記一般式 (2) 中、 $D^1$  が複数存在する場合、複数存在する  $D^1$  は、それ

ぞれ同一でも異なってもよい。A<sup>1</sup>が複数存在する場合、複数存在するA<sup>1</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよい。Qが複数存在する場合、複数存在するQは、それぞれ同一でも異なってもよい。

rは、1以上の整数である。

[2] 上記一般式(1)中のLが、置換基を有してもよい2価の芳香環基、置換基を有してもよい2価の脂肪族環基、及び、炭素数2以上の分岐を有してもよいアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種を有する2価の有機基である、[1]に記載の熱伝導材料形成用組成物。

[3] 上記一般式(1)中のLが、置換基を有してもよい2価の芳香環基を有する2価の有機基である、[1]又は[2]に記載の熱伝導材料形成用組成物。

[4] 上記一般式(1)で表される化合物のハンセン溶解度パラメータ値が $28 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下である、[1]～[3]のいずれかに記載の熱伝導材料形成用組成物。

[5] 上記一般式(1)で表される化合物のハンセン溶解度パラメータ値が $26 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下である、[1]～[4]のいずれかに記載の熱伝導材料形成用組成物。

[6] 更に、硬化促進剤を含む、[1]～[5]のいずれかに記載の熱伝導材料形成用組成物。

[7] 上記無機粒子が、無機窒化物である、[1]～[6]のいずれかに記載の熱伝導材料形成用組成物。

[8] 上記無機粒子が、窒化ホウ素である、[1]～[7]のいずれかに記載の熱伝導材料形成用組成物。

[9] 上記熱伝導材料形成用組成物の全固形分に対して、上記一般式(1)で表される化合物の含有量が3～40質量%である、[1]～[8]のいずれかに記載の熱伝導材料形成用組成物。

[10] [1]～[9]のいずれかに記載の熱伝導材料形成用組成物を

硬化して形成される熱伝導シート。

[11] [10]に記載の上記熱伝導シートと、  
上記熱伝導シートの片面又は両面に設けられた、接着剤層又は粘着剤層と、  
を有する、熱伝導性多層シート。

[12] デバイスと、  
上記デバイス上に配置された、[10]に記載の熱伝導シート又は[11]  
に記載の熱伝導性多層シートを含む熱伝導層と、を有する、熱伝導層付き  
デバイス。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、熱伝導性に優れる熱伝導材料を形成するための組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、上記組成物により形成される熱伝導シート、熱伝導性多層シート、及び、熱伝導層付きデバイスを提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の熱伝導材料形成用組成物、熱伝導シート、熱伝導性多層シート、及び、熱伝導層付きデバイスについて詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされる場合があるが、本発明はそのような実施態様に制限されない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、エポキシ基は、オキシラニル基とも呼ばれる官能基であり、例えば、飽和炭化水素環基の隣接する炭素原子2個がオキシ基(—O—)により結合してオキシラン環を形成している基等もエポキシ基を含む。エポキシ基は、可能な場合、置換基(メチル基等)を有していてもよいし有していなくてもよい。

[0010] 本明細書において、酸無水物基は、特段の記載が無い場合、1価の基であってもよく、2価の基であってもよい。なお、酸無水物基が1価の基を表す場合、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、及び、無水ト

リメリット酸等の酸無水物から任意の水素原子を除いて得られる置換基が挙げられる。また、酸無水物基が2価の基を表す場合、 $*-CO-O-CO-*$ で表される基を意図する（\*は結合位置を表す）。

[0011] なお、本明細書において、置換又は無置換を明記していない置換基等については、可能な場合、目的とする効果を損なわない範囲で、その基に更に置換基（例えば、後述する置換基群Y）を有していてもよい。例えば、「アルキル基」という表記は、目的とする効果を損なわない範囲で、置換又は無置換のアルキル基を意味する。

なお、本明細書において「してもよい」、及び、「していてもよい」等といった表現は、「してもよい」、及び、「していてもよい」とされた条件を満たしてもよく、満たさなくてもよいことを意図する。例えば、「置換基を有していてもよい」とは、「置換基を有さなくてもよい」ことをも含む。

また、本明細書において、「置換基を有していてもよい」という場合の置換基の種類、置換基の位置、及び置換基の数は特に制限されない。置換基の数は例えば、1個、又は、2個以上が挙げられる。置換基の例としては水素原子を除く1価の非金属原子団が挙げられ、例えば、以下の置換基群Yから選択できる。

本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられる。

[0012] 置換基群Y：

ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、-I等）、水酸基、アミノ基、カルボン酸基及びその共役塩基基、無水カルボン酸基、シアネートエステル基、不飽和重合性基、エポキシ基、オキセタニル基、アジリジニル基、チオール基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、アルデヒド基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アル

キルカルバモイルオキシ基、N-アリアルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリアルカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリアルカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリアルスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリアルアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリアルウレイド基、N', N'-ジアリアルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリアルウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリアルウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリアルウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリアルウレイド基、N'-アリアル-N-アルキルウレイド基、N'-アリアル-N-アリアルウレイド基、N', N'-ジアリアル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリアル-N-アリアルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリアル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリアル-N-アリアルウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリアル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリアル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリアルカルバモイル基、N, N-ジアリアルカルバモイル基、N-アルキル-N-アリアルカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、スルホ基 (-SO<sub>3</sub>H) 及びその共役塩基基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリアルスルフィナモイル基、N, N-ジアリアルスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリアルスルフィナモイル基、

スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基 ( $-SO_2NHSO_2$  (alkyl)) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基 ( $-SO_2NHSO_2$  (aryl)) 及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基 ( $-CONHSO_2$  (alkyl)) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基 ( $-CONHSO_2$  (aryl)) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ( $-Si(Oalkyl)_3$ )、アリーロキシシリル基 ( $-Si(Oaryl)_3$ )、ヒドロキシシリル基 ( $-Si(OH)_3$ ) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ( $-PO_3H_2$ ) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基 ( $-PO_3(alkyl)_2$ )、ジアリールホスホノ基 ( $-PO_3(aryl)_2$ )、アルキルアリールホスホノ基 ( $-PO_3(alkyl)(aryl)$ )、モノアルキルホスホノ基 ( $-PO_3H(alkyl)$ ) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノ基 ( $-PO_3H(aryl)$ ) 及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基 ( $-OPO_3H_2$ ) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基 ( $-OPO_3(alkyl)_2$ )、ジアリールホスホノオキシ基 ( $-OPO_3(aryl)_2$ )、アルキルアリールホスホノオキシ基 ( $-OPO_3(alkyl)(aryl)$ )、モノアルキルホスホノオキシ基 ( $-OPO_3H(alkyl)$ ) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノオキシ基 ( $-OPO_3H(aryl)$ ) 及びその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、及びアルキル基。

また、これらの置換基は、可能であるならば置換基同士、又は置換している基と結合して環を形成してもよいし、していなくてもよい。

また、本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を1種単独でも用いても、2種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上の物質を併用する場合、その成分についての含有量とは、特段の断りが無い

限り、併用した物質の合計の含有量を指す。

[0013] [熱伝導材料形成用組成物]

本発明の熱伝導材料形成用組成物（以下、「本発明の組成物」とも略す。）は、無機粒子と後述する一般式（1）で表される化合物（以下、「特定化合物」とも略す。）とを含む。

[0014] このような構成を有する本発明の熱伝導材料形成用組成物は、熱伝導性に優れた熱伝導材料を形成することができる。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

すなわち、特定化合物は、トリアジン環を2つ以上有する化合物であるため、無機粒子との親和性が高いと考えられる。

また、特定化合物は、所定の基（特定官能基）を少なくとも2個有しているため、親和性の高い無機粒子との間だけでなく、特定化合物同士の間、特定化合物と所望に応じて加えるその他の成分（例えば、フェノール化合物及び／又はエポキシ化合物）との間などでも相互作用が生じていると考えられる。

そのため、特定化合物の特定官能基を介した相互作用によって特定化合物を介した熱伝導のパスが形成されるため、本発明の組成物を用いて形成される熱伝導材料の熱伝導性が向上している、と本発明者らは推測している。

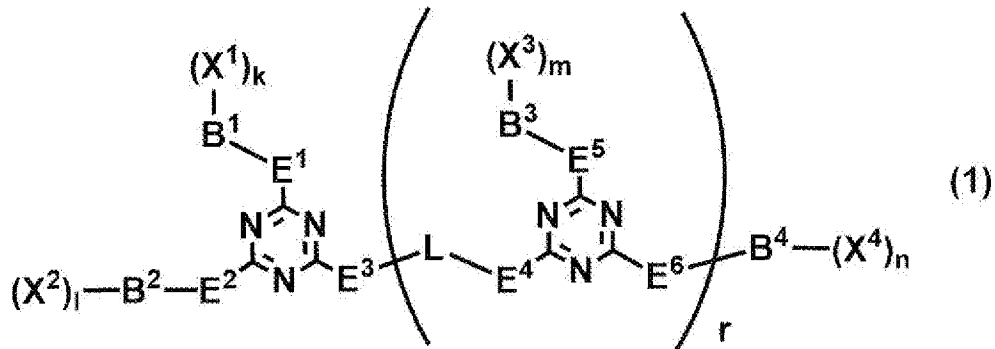
[0015] 以下、組成物に含まれる成分について詳述する。

[0016] [特定化合物]

本発明の熱伝導材料形成用組成物は特定化合物を含む。

特定化合物は、一般式（1）で表される化合物である。

[化3]



[0017] 一般式(1)中、 $E^1 \sim E^6$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-NH-$ 、又は、 $-NR-$ を表す。

Rは、置換基を表す。Rの表す置換基としては、例えば、炭素数1~5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基などが挙げられる。 $E^1 \sim E^6$ のうちに $-NR-$ が複数存在する場合、複数存在するRはそれぞれ同一でも異なってもよい。

中でも、一般式(1)中、得られる熱伝導材料の熱伝導性がより優れる点から、 $E^1 \sim E^6$ は、それぞれ独立に、 $-NH-$ 、又は、 $-NR-$ が好ましく、 $-NH-$ がより好ましい。

[0018] 一般式(1)中、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $B^3$ 、及び $B^4$ は、それぞれ、 $k+1$ 価、 $l+1$ 価、 $m+1$ 価、及び $n+1$ 価の有機基を表し、それらの少なくとも1つが、置換基を有していてもよい $k+1$ 価、 $l+1$ 価、 $m+1$ 価、又は、 $n+1$ 価の芳香環基を表す。

[0019]  $B^1 \sim B^4$ が表す有機基としては、例えば、炭素数1~20のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基からj個の水素原子を除いた基などが挙げられる。なお、j個とは、 $k+1$ 個、 $l+1$ 個、 $m+1$ 個、又は、 $n+1$ 個のことをいう。

ここで、j個の水素原子を除く前の炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよい炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3~20の脂肪族環基、及び、置換基を有していてもよい炭素数3~20の芳香環基などが挙げられる。

炭素数 1～20 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、及び、ヘプタンなどが挙げられる。

炭素数 3～20 の脂肪族環基としては、例えば、シクロヘキサン環基、シクロヘプタン環基、ノルボルナン環基、及び、アダマンタン環基などが挙げられる。

炭素数 3～20 の芳香環基としては、例えば、炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基、及び、炭素数 3～20 の芳香族複素環基などが挙げられる。

炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などが挙げられ、炭素数 3～20 の芳香族複素環基としては、例えば、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、チアゾール環、カルバゾール環、インドール環、及び、ベンゾチアゾール環などが挙げられる。

[0020] これらのうち、 $B^1 \sim B^4$  が表す有機基としては、熱伝導材料の熱伝導性がより優れる点から、置換基を有していてもよい芳香環基から  $j$  個の水素原子を除いた基であることが好ましく、ベンゼン環から  $j$  個の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

[0021] 一般式 (1) 中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、及び、 $n$  は、それぞれ独立に、0 以上の整数を表す。ただし、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、及び、 $n$  の合計は 2 以上である。

$l$ 、 $m$ 、及び、 $n$  は、それぞれ独立に、0～5 が好ましく、1～2 がより好ましい。

なお、 $k$  が 0 の場合、 $B^1$  は  $X^1$  を有さない。 $l$  が 0 の場合、 $B^2$  は  $X^2$  を有さない。 $m$  が 0 の場合、 $B^3$  は  $X^3$  を有さない。 $n$  が 0 の場合、 $B^4$  は  $X^4$  を有さない。

[0022]  $k$  が 2 以上の場合（つまり、 $X^1$  が複数存在する場合）、複数 ( $k$  個) 存在する  $X^1$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。 $l$  が 2 以上の場合（つまり、 $X^2$  が複数存在する場合）、複数 ( $l$  個) 存在する  $X^2$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。 $m$  が 2 以上の場合（つまり、 $X^3$  が複数存在する場

合)、複数(m個)存在する $X^3$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。  
 $n$ が2以上の場合(つまり、 $X^4$ が複数存在する場合)、複数(n個)存在する $X^4$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0023] 一般式(1)中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、及び、 $n$ の合計数は、2以上であり、2~12の整数であることが好ましく、4~8の整数であることがより好ましい。

言い換えると、それぞれ複数存在してもよい $X^1$ ~ $X^4$ の合計数は2以上であり、2~12の整数であることが好ましく、4~8の整数であることがより好ましい。

[0024] 例えば、 $k$ が1以上(より好ましくは1~2)であるのが好ましく、 $l$ が1以上(より好ましくは1~2)であるのが好ましく、 $m$ が1以上(より好ましくは1~2)であるのが好ましく、 $n$ が1以上(より好ましくは1~2)であるのが好ましい。

つまり、 $B^1$ が、 $X^1$ を1個以上(より好ましくは1~2個)有するのが好ましく、 $B^2$ が、 $X^2$ を1個以上(好ましくは1~2個)有するのが好ましく、 $B^3$ が、 $X^3$ を1個以上(好ましくは1~2個)有するのが好ましい。

[0025]  $L$ は、2価の有機基を表す。

有機基としては、例えば、置換基を有してもよい芳香環基、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい脂肪族環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^N)-$ 若しくは $-C(=O)-$ 、又は、これらを組み合わせた基が挙げられる。

$R^N$ は、置換基を表す。 $R^N$ の表す置換基としては、例えば、炭素数1~5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基などが挙げられる。

また、芳香環基、脂肪族炭化水素基、及び、脂肪族環基が有してもよい置換基としては、例えば、炭素数1~5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基などが挙げられる。

[0026] 芳香環基としては、例えば、炭素数6~20の芳香族炭化水素基、及び、炭素数3~20の芳香族複素環基などが挙げられる。

炭素数6～20の芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環などの単環式芳香環基；ナフタレン環、及び、アントラセン環などの多環式芳香環基；などが挙げられ、炭素数3～20の芳香族複素環基としては、例えば、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、及び、チアゾール環などの単環式芳香環基；ベンゾチアゾール環、カルバゾール環、及び、インドール環などの多環式芳香環基；などが挙げられる。

なお、Lとしての芳香環基は、上記例示から2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0027] 脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数1～12のアルキレン基などが挙げられ、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、メチルヘキシレン基、および、ヘプチレン基などが挙げられる。

[0028] 脂肪族環基としては、例えば、シクロヘキサン環基、シクロヘプタン環基、ノルボルナン環基、及び、アダマンタン環基などが挙げられる。

なお、Lとしての脂肪族環基は、上記例示から2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0029] 置換基を有していてもよい芳香環基、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい脂肪族環基、又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^N)-$ 若しくは $-C(=O)-$ を組み合わせた基としては、これらの2つ以上の組み合わせからなる2価の連結基だけでなく、同種の基（例えば、芳香環基）を単結合を介して2つ以上組み合わせた2価の連結基であってもよい。

[0030] 本発明においては、熱伝導材料の熱伝導性がより優れる点から、Lの両末端が炭素原子であることが好ましい。末端の炭素原子は環状構造の一部でもよい。

また、本発明においては、熱伝導材料の熱伝導性がより優れる点から、上記一般式(1)中のLが、置換基を有していてもよい2価の芳香環基、置換基を有していてもよい2価の脂肪族環基、及び、炭素数2以上の分岐を有し

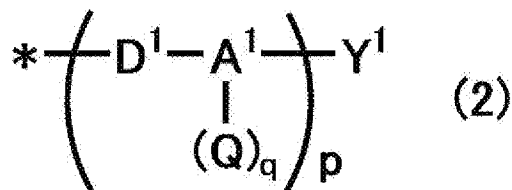
ていてもよいアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種を有する2価の有機基であることが好ましく、熱伝導性がより優れるとの理由から置換基を有していてもよい2価の芳香環基を有する2価の有機基がより好ましい。

[0031] 一般式(1)中、 $r$ は1以上の整数である。

$r$ は1~20の整数であることが好ましく、1~10の整数であることがより好ましい。

[0032] 一般式(1)中、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、一般式(2)で表される基を表す。

[0033] [化4]



[0034] 上記一般式(2)中、 $*$ は、 $B^1 \sim B^4$ のいずれかとの結合位置を表す。

[0035] 上記一般式(2)中、 $D^1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

上記2価の連結基としては、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^N-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基、又は、これらの組み合わせからなる基が挙げられる。 $-NR^N-$ における $R^N$ は、水素原子又は置換基を表す。上記アルキレン基は、炭素数1~8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。

中でも、 $D^1$ は、「単結合」又は「 $-O-$ 、 $-CO-$ 、及び、アルキレン基からなる群から選択される組み合わせからなる基」が好ましく、単結合、 $*^A$ -アルキレン基- $O-CO-*^B$ 、 $*^A-CO-O$ -アルキレン基- $*^B$ 、 $*^A-O$ -アルキレン基- $O-*^B$ 、 $*^A-CO-O$ -アルキレン基- $O-CO-*^B$ 、 $*^A-CO-O$ -アルキレン基- $O-*^B$ 、又は、 $*^A-O$ -アルキレン基- $O-CO-*^B$ がより好ましい。

$*^A$ は、 $A^1$ とは反対側の結合位置であり、 $*^B$ は、 $A^1$ との結合位置である。

[0036] 上記一般式(2)中、 $A^1$ は、置換基を有していてもよい芳香環基、又は、

置換基を有していてもよい脂肪族環基を表す。

なお、A<sup>1</sup>は、D<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、及び、Qに対して、上記芳香環基又は上記脂肪族環基を構成する原子で結合する。

[0037] A<sup>1</sup>の一態様である、置換基を有していてもよい芳香環基は、単環式芳香環基でも多環式芳香環基でもよい。

上記単環式芳香環基の員環数は6～10が好ましい。

上記多環式芳香環基を構成する環の数は2～4が好ましく、2がより好ましい。上記多環式芳香環基を構成する環の員環数は、それぞれ独立に、5～10が好ましい。

上記芳香環基は、芳香族炭化水素環基でも芳香族複素環基でもよい。

上記芳香族複素環基が有するヘテロ原子の数は、1～5が好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及び、ホウ素原子が挙げられる。中でも、窒素原子、硫黄原子、又は、酸素原子が好ましい。

上記芳香環基としては、例えば、ベンゼン環基、ナフタレン環基、アントラセン環基、ベンゾチアゾール環基、カルバゾール環基、及び、インドール環基等が挙げられる。

[0038] A<sup>1</sup>の一態様である、置換基を有していてもよい脂肪族環基は、単環でも、多環でもよい。

上記単環の脂肪族環基の員環数は6～10が好ましい。

上記多環の脂肪族環基を構成する環の数は2～4が好ましく、2がより好ましい。上記多環のシクロアルカン環基を構成する環の員環数は、それぞれ独立に、5～10が好ましい。

上記脂肪族環基の、環員原子である炭素原子の数は6以上が好ましく、6～12がより好ましい。上記環員原子である炭素原子の数とは、脂肪族環を構成する環員原子である炭素原子の数を意図する。

上記脂肪族環基としては、例えば、シクロヘキサン環基、シクロヘプタン環基、ノルボルナン環基、及び、アダマンタン環基が挙げられる。

[0039] 上記一般式(2)中、Q及びY<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水酸基(-OH)、エポキシ基を有する1価の基、アミノ基、チオール基(-SH)、カルボン酸基(-COOH)、イソシアネート基(-NCO)、及び、オキセタニル基を有する1価の基からなる群から選択される特定官能基を表す。

つまり、一般式(2)で表される基は、少なくとも1個の特定官能基を有する基である。ここで、一般式(2)で表される基が「特定官能基を有する基である」とは、一般式(2)で表される基が一部分として特定官能基を含む基であってもよく、一般式(2)で表される基が特定官能基そのものであってもよい。

[0040] 上記特定官能基としての、エポキシ基を有する1価の基は、例えば、「-L<sup>○○</sup>-エポキシ基」で表される基が好ましい。L<sup>○○</sup>は、単結合又は2価の連結基であり、酸素原子、アルキレン基(好ましくは炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基)、又は、これらの組み合わせからなる基が好ましい。

中でも、上記エポキシ基を有する1価の基は、「-O-アルキレン基-エポキシ基」が好ましい。

なお、エポキシ基が有していてもよい置換基としては、炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

[0041] 上記特定官能基としての、アミノ基としては特に限定されず、1級、2級、及び、3級のいずれであってもよい。例えば、-N(R<sup>E</sup>)<sub>2</sub>(R<sup>E</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基(直鎖状でも分岐鎖状でもよい))が挙げられる。アルキル基中の炭素数は、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が更に好ましい。なお、アルキル基は、更に置換基を有していてもよい。

[0042] 上記特定官能基としての、オキセタニル基を有する1価の基は、例えば、「-L<sup>○○</sup>-オキセタニル基」で表される基が好ましい。L<sup>○○</sup>は、単結合又は2価の連結基であり、酸素原子、アルキレン基(好ましくは炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基)、又は、これらの組み合わせからなる

基が好ましい。

中でも、上記オキセタニル基を有する1価の基は、「 $\text{—O—}$ アルキレン基—オキセタニル基」が好ましい。

なお、オキセタニル基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

[0043] 中でも、特定官能基は、水酸基、又は、エポキシ基を有する1価の基が好ましい。

[0044] 上記一般式(2)中、 $p$ は、0以上の整数を表す。

中でも、 $p$ は、0～5が好ましく、0～1がより好ましい。

$p$ が0である場合、 $Y^1$ は、 $B^1 \sim B^4$ のいずれかと直接結合する。つまり、 $X^1 \sim X^4$ は、特定官能基そのものであってもよい。

[0045] 上記一般式(2)中、 $q$ は、0～2の整数を表す。

中でも、 $q$ は、0～1が好ましい。

[0046] なお、特定化合物中に、一般式(2)で表される基が複数存在する場合、複数の一般式(2)で表される基は、それぞれ同一でも異なってもよい。

例えば、一般式(2)中、 $D^1$ が複数存在する場合、複数存在する $D^1$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。 $A^1$ が複数存在する場合、複数存在する $A^1$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。 $Q$ が複数存在する場合、複数存在する $Q$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0047] 特定化合物は一般式(2)で表される基を1種単独で有していてもよく、2種以上有していてもよい。

中でも、特定化合物は、「特定官能基として水酸基のみを有する化合物」、又は「特定官能基としてエポキシ基を有する1価の基のみを有する化合物」であるのが好ましい。

[0048] 本発明においては、耐水性が向上するとの理由から、一般式(1)で表される化合物のハンセン溶解度パラメーター(以下、「HSP」とも略す。)値が $28 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下であることが好ましく、 $26 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下であるこ

とがより好ましい。特定化合物のHSP値の下限は制限されず、例えば、 $10MPa^{0.5}$ 以上が好ましい。

特定化合物のHSP値は、下記式から計算した値を採用する。

$$HSP \text{ 値} = (HSP_d^2 + HSP_p^2 + HSP_h^2)^{0.5}$$

$HSP_d$ 、 $HSP_p$ 、 $HSP_h$ は、それぞれ、HSP値の分散項、極性項、水素結合項を表わす（単位はそれぞれ $MPa^{0.5}$ ）

$HSP_d$ 、 $HSP_p$ 、 $HSP_h$ は、HSPiP (Hansen Solubility Paramet

[0049] 本発明の熱伝導材料形成用組成物において、熱伝導材料の熱伝導性がより優れる点から、特定化合物の含有量は組成物の全固形分に対して、3～40質量%が好ましく、8～25質量%がより好ましい。

[0050] また、本発明の組成物中、特定化合物の含有量は、無機粒子の質量に対して、4～60質量%が好ましく、10～35質量%がより好ましく、12～30質量%が更に好ましい。

特定化合物は1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

[0051] [フェノール化合物]

本発明の組成物は、更に、フェノール化合物を含んでもよい。

なお、フェノール化合物は、特定化合物以外の化合物である。例えば、特定化合物がフェノール性水酸基を有する場合でも、特定化合物は、フェノール化合物には該当しない。

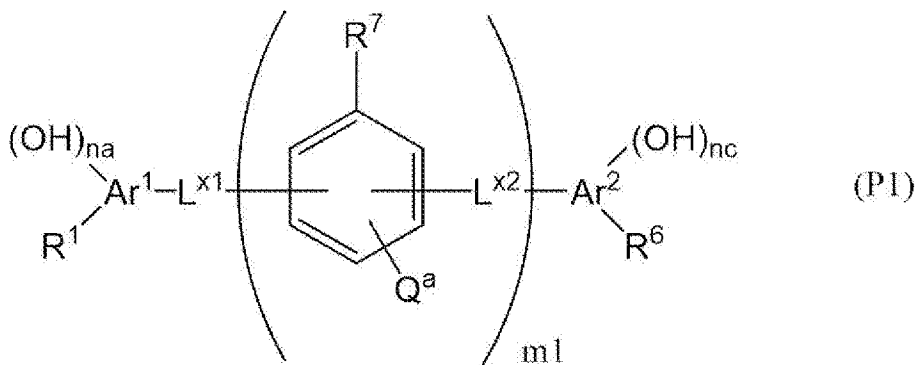
得られる熱伝導材料の熱伝導性がより優れる点から、フェノール化合物としては、一般式(P1)で表される化合物、又は、一般式(P2)で表される化合物からなる群から選択される1種以上であるのが好ましい。

[0052] <一般式(P1)で表される化合物>

一般式(P1)を以下に示す。

[0053]

[化5]



[0054] 一般式 (P1) 中、 $m_1$  は0以上の整数を表す。

$m_1$  は、0～10が好ましく、0～3がより好ましく、0又は1が更に好ましく、1が特に好ましい。

[0055] 一般式 (P1) 中、 $n_a$  及び  $n_c$  は、それぞれ独立に、1以上の整数を表す。

$n_a$  及び  $n_c$  は、それぞれ独立に、1～4が好ましい。

[0056] 一般式 (P1) 中、 $R^1$  及び  $R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボン酸基、ボロン酸基、アルデヒド基、アルキル基、アルコキシ基、又は、アルコシカルボニル基を表す。

上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキル基の炭素数は、1～10が好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

上記アルコキシ基におけるアルキル基部分、及び、上記アルコシカルボニル基におけるアルキル基部分は、上記アルキル基と同様である。

$R^1$  及び  $R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子又はハロゲン原子が好ましく、水素原子又は塩素原子がより好ましく、水素原子が更に好ましい。

[0057] 一般式 (P1) 中、 $R^7$  は、水素原子又は水酸基を表す。

$R^7$  が複数存在する場合、複数存在する  $R^7$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。

$R^7$  が複数存在する場合、複数存在する  $R^7$  のうち、少なくとも1個の  $R^7$  が水酸基を表すのも好ましい。

[0058] 一般式 (P 1) 中、 $L^{\times 1}$ は、単結合、 $-C(R^2)(R^3)-$ 、又は、 $-CO-$ を表し、 $-C(R^2)(R^3)-$ 又は $-CO-$ が好ましい。

$L^{\times 2}$ は、単結合、 $-C(R^4)(R^5)-$ 、又は、 $-CO-$ を表し、 $-C(R^4)(R^5)-$ 、又は、 $-CO-$ が好ましい。

$R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

上記置換基は、それぞれ独立に、水酸基、フェニル基、ハロゲン原子、カルボン酸基、ボロン酸基、アルデヒド基、アルキル基、アルコキシ基、又は、アルコキシカルボニル基が好ましく、水酸基、ハロゲン原子、カルボン酸基、ボロン酸基、アルデヒド基、アルキル基、アルコキシ基、又は、アルコキシカルボニル基がより好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキル基の炭素数は、1~10が好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

上記アルコキシ基におけるアルキル基部分、及び、上記アルコキシカルボニル基におけるアルキル基部分は、上記アルキル基と同様である。

上記フェニル基は、置換基を有していても有していなくてもよく、置換基を有する場合は1~3個の水酸基を有するのがより好ましい。

$R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基が好ましく、水素原子がより好ましい。

$L^{\times 1}$ 及び $L^{\times 2}$ は、それぞれ独立に、 $-CH_2-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、又は、 $-CH(Ph)-$ が好ましい。

上記Phは置換基を有していてもよいフェニル基を表す。

なお、一般式 (P 1) 中に、 $R^4$ が複数存在する場合、複数存在する $R^4$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。 $R^5$ が複数存在する場合、複数存在する $R^5$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0059] 一般式 (P 1) 中、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、それぞれ独立に、ベンゼン環基又はナフタレン環基を表す。

$A r^1$ 及び $A r^2$ は、それぞれ独立に、ベンゼン環基が好ましい。

[0060] 一般式 (P 1) 中、 $Q^a$ は、水素原子、アルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、カルボン酸基、ボロン酸基、アルデヒド基、アルコキシ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキル基の炭素数は、1～10が好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

上記アルコキシ基におけるアルキル基部分、及び、上記アルコキシカルボニル基におけるアルキル基部分は、上記アルキル基と同様である。

上記フェニル基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

$Q^a$ は、 $Q^a$ が結合するベンゼン環基が有していてもよい水酸基に対して、パラ位に結合するのが好ましい。

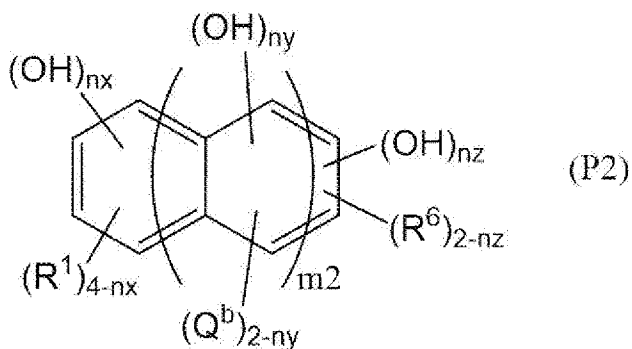
$Q^a$ は、水素原子又はアルキル基が好ましい。上記アルキル基はメチル基が好ましい。

[0061] なお、一般式 (P 1) 中に $R^7$ 、 $L^{x2}$ 、及び／又は、 $Q^a$ が複数存在する場合、複数存在する $R^7$ 、 $L^{x2}$ 、及び／又は、 $Q^a$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0062] <一般式 (P 2) で表される化合物>

一般式 (P 2) を以下に示す。

[0063] [化6]



[0064] 一般式 (P 2) 中、 $m_2$ は0以上の整数を表す。

$m_2$ は、0～10が好ましく、0～4がより好ましい。

[0065] 一般式 (P 2) 中、 $n_x$  は、0~4 の整数を表す。

$n_x$  は、1~2 が好ましく、2 がより好ましい。

[0066] 一般式 (P 2) 中、 $n_y$  は、0~2 の整数を表す。

$n_y$  が複数存在する場合、複数存在する  $n_y$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。

複数存在してもよい  $n_y$  のうち、少なくとも 1 個の  $n_y$  は 1 を表すのが好ましい。例えば、 $m_2$  が 1 を表す場合、1 個存在する  $n_y$  が 1 を表すのが好ましい。 $m_2$  が 4 を表す場合、4 個存在する  $n_y$  の少なくとも 1 個の  $n_y$  が 1 を表すのが好ましく、2 個の  $n_y$  が 1 を表すのがより好ましい。

[0067] 一般式 (P 2) 中、 $n_z$  は、0~2 の整数を表す。

$n_z$  は、1 が好ましい。

[0068] 一般式 (P 2) 中で、 $n_x$  と、複数存在し得る  $n_y$  と、 $n_z$  との合計数は、2 以上が好ましく、2~10 がより好ましい。

[0069] 一般式 (P 2) 中、 $R^1$  及び  $R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボン酸基、ボロン酸基、アルデヒド基、アルキル基、アルコキシ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

一般式 (P 2) 中の  $R^1$  及び  $R^6$  は、一般式 (1) 中の  $R^1$  及び  $R^6$  とそれぞれ同様である。

$R^1$  が複数存在する場合、複数存在する  $R^1$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。 $R^6$  が複数存在する場合、複数存在する  $R^6$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0070] 一般式 (P 2) 中、 $Q^b$  は、水素原子、アルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、カルボン酸基、ボロン酸基、アルデヒド基、アルコキシ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキル基の炭素数は、1~10 が好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

上記アルコキシ基におけるアルキル基部分、及び、上記アルコキシカルボ

ニル基におけるアルキル基部分は、上記アルキル基と同様である。

上記フェニル基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

Q<sup>b</sup>は、水素原子が好ましい。

Q<sup>b</sup>が複数存在する場合、複数存在するQ<sup>b</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0071] 一般式 (P 2) で表される化合物の具体例としては、ベンゼントリオール (好ましくは 1, 3, 5-ベンゼントリオール) が挙げられる。

[0072] その他のフェノール化合物としては、例えば、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂、多価ヒドロキシ化合物とホルムアルデヒドとから合成される多価フェノールノボラック樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールフェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールクレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、ビフェニル変性ナフトール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、及び、アルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂などが好ましい。

[0073] フェノール化合物の水酸基含有量の下限値は、3.0 mmol/g 以上が好ましく、8.0 mmol/g 以上がより好ましく、11.0 mmol/g 以上が更に好ましく、12.0 mmol/g 以上が特に好ましく、13.0 mmol/g 以上が最も好ましい。上限値は、25.0 mmol/g 以下が好ましく、23.0 mmol/g 以下がより好ましい。

なお、上記水酸基含有量は、フェノール化合物 1 g が有する、水酸基 (好ましくはフェノール性水酸基) の数を意図する。

また、フェノール化合物は、水酸基以外にも、エポキシ化合物と重合反応できる活性水素含有基 (カルボン酸基等) を有していてもよいし、有していなくてもよい。フェノール化合物の活性水素の含有量 (水酸基及びカルボン

酸基等における水素原子の合計含有量) の下限値は、 $8.0 \text{ mmol/g}$  以上が好ましく、 $10.5 \text{ mmol/g}$  以上がより好ましく、 $11.0 \text{ mmol/g}$  以上が更に好ましく、 $12.0 \text{ mmol/g}$  以上が特に好ましく、 $13.0 \text{ mmol/g}$  以上が最も好ましい。上限値は、 $25.0 \text{ mmol/g}$  以下が好ましく、 $23.0 \text{ mmol/g}$  以下がより好ましい。

[0074] フェノール化合物の分子量の上限値は、 $600$  以下が好ましく、 $500$  以下がより好ましく、 $450$  以下が更に好ましく、 $400$  以下が特に好ましい。下限値は、 $110$  以上が好ましく、 $300$  以上がより好ましい。

[0075] フェノール化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

本発明の組成物がフェノール化合物を含む場合、フェノール化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、 $1.0 \sim 25.0$  質量%が好ましく、 $3.0 \sim 20.0$  質量%がより好ましい。

なお、本発明の組成物は、フェノール化合物及び特定化合物以外の化合物として、後述のエポキシ化合物と反応可能な基を有する化合物（「その他の活性水素含有化合物」ともいう）を含んでもよい。

本発明の組成物が、フェノール化合物を含み、かつ、その他の活性水素含有化合物を含む場合、本発明の組成物中における、フェノール化合物の含有量に対する、その他の活性水素含有化合物の含有量の質量比（その他の活性水素含有化合物の含有量/フェノール化合物の含有量）は、 $0 \sim 1$  が好ましく、 $0 \sim 0.1$  がより好ましく、 $0 \sim 0.05$  が更に好ましい。

[0076] [エポキシ化合物]

本発明の組成物は、更に、エポキシ化合物を含んでもよい。

なお、エポキシ化合物は、特定化合物以外の化合物である。例えば、特定化合物がエポキシ基を有する場合でも、特定化合物は、エポキシ化合物には該当しない。

エポキシ化合物は、1分子中に、少なくとも1個のエポキシ基（オキシラニル基）を有する化合物である。エポキシ基は、可能な場合、置換基を有し

ていても有していなくてもよい。

エポキシ化合物が有するエポキシ基の数は、1分子中、2以上が好ましく、2~40がより好ましく、2~10が更に好ましく、2が特に好ましい。

エポキシ化合物の分子量は、150~10000が好ましく、150~2000がより好ましく、250~400が更に好ましい。

[0077] エポキシ化合物のエポキシ基含有量の下限値は、2.0 mmol/g以上が好ましく、4.0 mmol/g以上がより好ましく、5.0 mmol/g以上が更に好ましい。上限値としては、20.0 mmol/g以下が好ましく、15.0 mmol/g以下がより好ましい。

なお、上記エポキシ基含有量は、エポキシ化合物1gが有する、エポキシ基の数を意図する。

エポキシ化合物は、常温（23℃）で、液状であるのが好ましい。

[0078] エポキシ化合物は、液晶性を示してもよく示さなくてもよい。

つまり、エポキシ化合物は、液晶化合物であってよい。言い換えれば、エポキシ基を有する液晶化合物もエポキシ化合物として使用できる。

エポキシ化合物（液晶性のエポキシ化合物であってよい）としては、例えば、少なくとも部分的に棒状構造を含む化合物（棒状化合物）、及び、少なくとも部分的に円盤状構造を含む化合物円盤状化合物が挙げられる。

中でも、得られる熱伝導材料の熱伝導性がより優れる点から棒状化合物が好ましい。

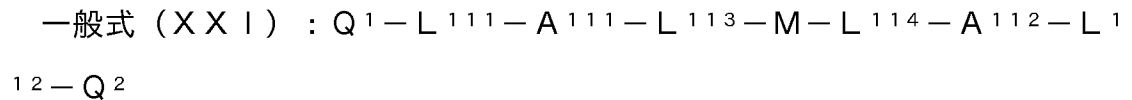
以下、棒状化合物及び円盤状化合物について詳述する。

[0079] （棒状化合物）

棒状化合物であるエポキシ化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類、及び、アルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が挙げられる。以上のような低分子化合物だけではなく、

高分子化合物も使用できる。上記高分子化合物は、低分子の反応性基を有する棒状化合物が重合した高分子化合物である。

好ましい棒状化合物としては、下記一般式 (X X I) で表される棒状化合物が挙げられる。



[0080] 一般式 (X X I) 中、 $Q^1$  及び  $Q^2$  はそれぞれ独立に、エポキシ基であり、 $L^{111}$ 、 $L^{112}$ 、 $L^{113}$ 、及び、 $L^{114}$  はそれぞれ独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。 $A^{111}$  及び  $A^{112}$  はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の連結基 (スペーサ基) を表す。M はメソゲン基を表す。

$Q^1$  及び  $Q^2$  のエポキシ基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

[0081] 一般式 (X X I) 中、 $L^{111}$ 、 $L^{112}$ 、 $L^{113}$ 、及び、 $L^{114}$  はそれぞれ独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$L^{111}$ 、 $L^{112}$ 、 $L^{113}$ 、及び、 $L^{114}$  で表される 2 価の連結基としては、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^{112}-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NR^{112}-$ 、 $-NR^{112}-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-O-CO-NR^{112}-$ 、 $-NR^{112}-CO-O-$ 、及び、 $-NR^{112}-CO-NR^{112}-$  からなる群より選ばれる 2 価の連結基であるのが好ましい。上記  $R^{112}$  は炭素数 1 ~ 7 のアルキル基又は水素原子である。

中でも、 $L^{113}$  及び  $L^{114}$  は、それぞれ独立に、 $-O-$  が好ましい。

$L^{111}$  及び  $L^{112}$  は、それぞれ独立に、単結合が好ましい。

[0082] 一般式 (X X I) 中、 $A^{111}$  及び  $A^{112}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の連結基を表す。

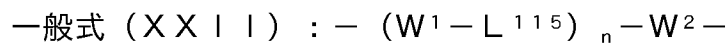
2 価の連結基は、隣接していない酸素原子及び硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。中でも、炭素数 1 ~ 12 の、アルキレン基、アルケニレン基、又は、アルキニレン基が好ましい。上記、アルキレン基、アルケニレン

ン基、又は、アルキニレン基がエステル基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

2価の連結基は直鎖状であるのが好ましく、また、上記2価の連結基は置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子）、シアノ基、メチル基、及び、エチル基が挙げられる。

中でも、 $A^{111}$ 及び $A^{112}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～12のアルキレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

[0083] 一般式 (XXI) 中、Mはメソゲン基を表し、上記メソゲン基としては、公知のメソゲン基が挙げられる。中でも、下記一般式 (XXII) で表される基が好ましい。



[0084] 一般式 (XXII) 式中、 $W^1$ 及び $W^2$ は、それぞれ独立に、2価の環状アルキレン基、2価の環状アルケニレン基、アリーレン基、又は、2価のヘテロ環基を表す。 $L^{115}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。 $n$ は、1～4の整数を表す。

[0085]  $W^1$ 及び $W^2$ としては、例えば、1,4-シクロヘキサジイル、1,4-シクロヘキサンジイル、1,4-フェニレン、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジイル、1,3,4-オキサジアゾール-2,5-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、チオフェン-2,5-ジイル、及び、ピリダジン-3,6-ジイルが挙げられる。1,4-シクロヘキサンジイルの場合、トランス体及びシス体の構造異性体のどちらの異性体であってもよく、任意の割合の混合物でもよい。中でも、トランス体が好ましい。

$W^1$ 及び $W^2$ は、それぞれ置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、上述した置換基群Yで例示された基が挙げられ、より具体的には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子）、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、及び、

プロピル基等)、炭素数1~10のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、及び、エトキシ基等)、炭素数1~10のアシル基(例えば、ホルミル基、及び、アセチル基等)、炭素数1~10のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、及び、エトキシカルボニル基等)、炭素数1~10のアシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、及び、プロピオニルオキシ基等)、ニトロ基、トリフルオロメチル基、及び、ジフルオロメチル基等が挙げられる。

$W^1$ が複数存在する場合、複数存在する $W^1$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

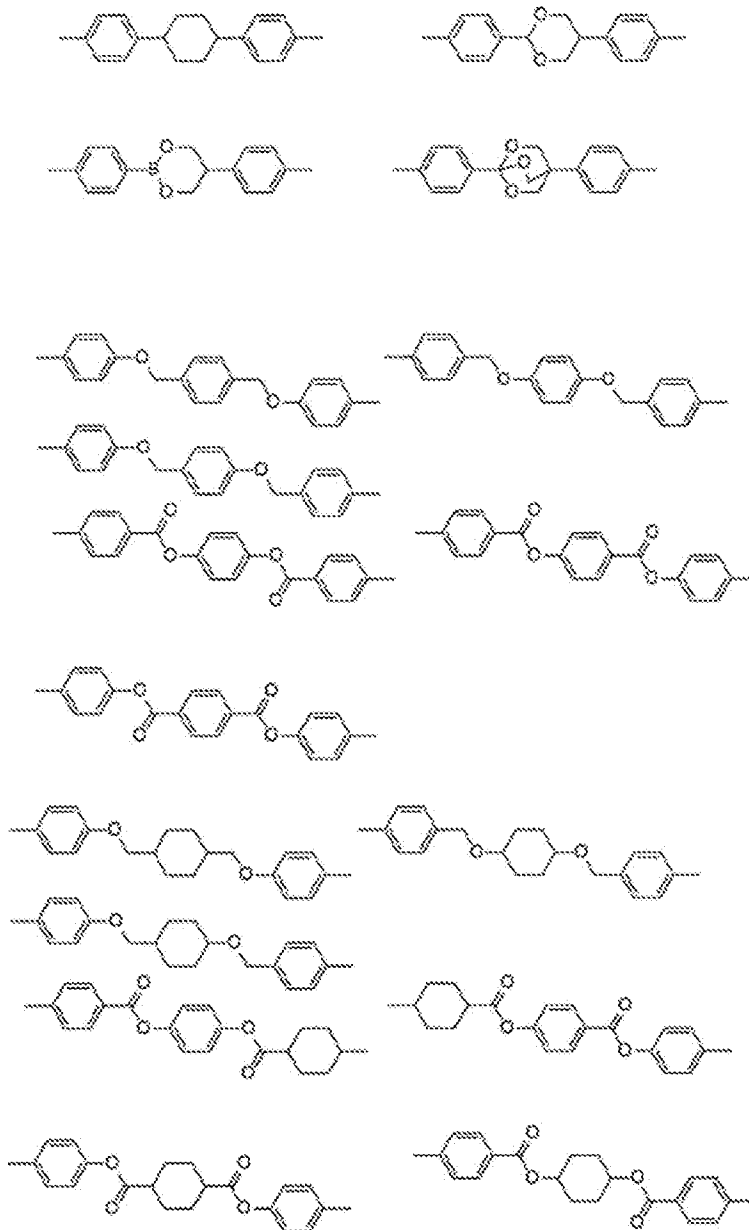
[0086] 一般式(X X | |)式中、 $L^{115}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。 $L^{115}$ で表される2価の連結基としては、上述した $L^{111}$ ~ $L^{114}$ で表される2価の連結基の具体例が挙げられ、例えば、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2-O-$ 、及び、 $-O-CH_2-$ が挙げられる。

$L^{115}$ が複数存在する場合、複数存在する $L^{115}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0087] 上記一般式(X X | |)で表されるメソゲン基の基本骨格で好ましい骨格を、以下に例示する。上記メソゲン基は、これらの骨格に置換基が置換していてもよい。

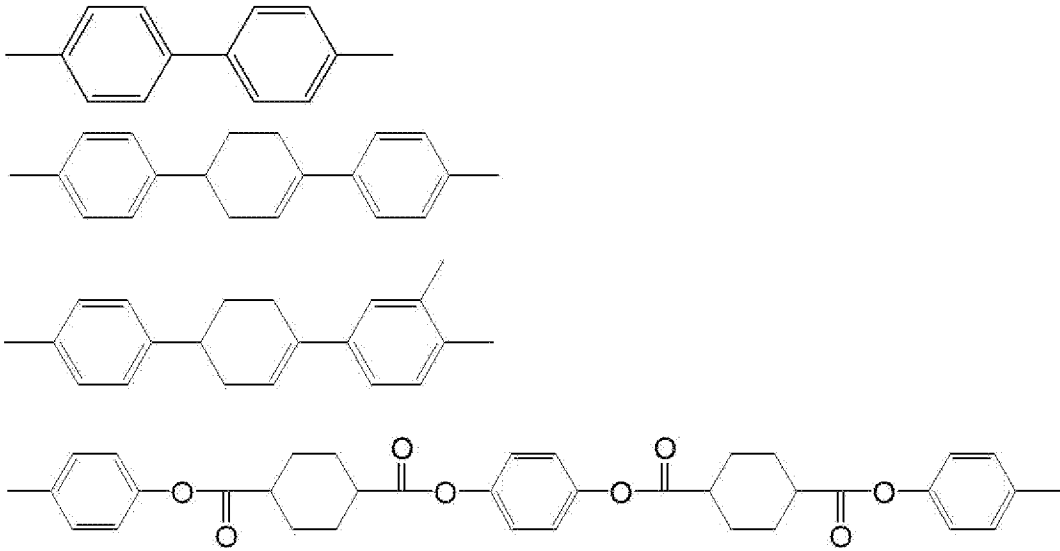
[0088]

[化7]



[0089]

[化8]



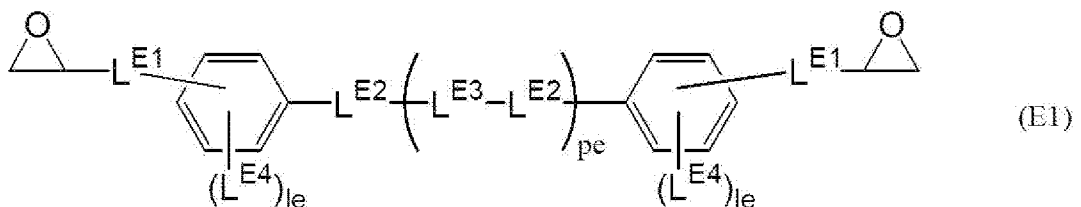
[0090] 上記骨格の中でも、得られる熱伝導シートの熱伝導性がより優れる点でビフェニル骨格が好ましい。

なお、一般式 (X X I) で表される化合物は、特表平 11-513019 号公報 (WO 97/00600) に記載の方法を参照して合成できる。

棒状化合物は、特開平 11-323162 号公報及び特許 4118691 号に記載のメソゲン基を有するモノマーであってもよい。

[0091] 中でも、棒状化合物は、一般式 (E 1) で表される化合物であるのが好ましい。

[0092] [化9]



[0093] 一般式 (E 1) 中、 $L^{E1}$  は、それぞれ独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。

中でも、 $L^{E1}$  は、2 価の連結基が好ましい。

2 価の連結基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、置換意を有していてもよいアルキレン基、又は、これらの 2 以上の組み合わせからなる基が

好ましく、 $-O-$ アルキレン基 $-$ 又は $-$ アルキレン基 $-O-$ がより好ましい。  
。

なお上記アルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれでもよいが、炭素数1~2の直鎖状アルキレン基が好ましい。

複数存在する $L^{E1}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0094] 一般式(E1)中、 $L^{E2}$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-C(-CH_3)=CH-$ 、 $-CH=C(-CH_3)-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N=N^+(-O^-)-$ 、 $-N^+(-O^-)=N-$ 、 $-CH=N^+(-O^-)-$ 、 $-N^+(-O^-)=CH-$ 、 $-CH=CH-CO-$ 、 $-CO-CH=CH-$ 、 $-CH=C(-CN)-$ 、又は、 $-C(-CN)=CH-$ を表す。

中でも、 $L^{E2}$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-O-$ 、又は、 $-O-CO-$ が好ましい。

$L^{E2}$ が複数存在する場合、複数存在する $L^{E2}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0095] 一般式(E1)中、 $L^{E3}$ は、それぞれ独立に、単結合、又は、置換基を有していてもよい、5員環若しくは6員環の芳香族環基又は5員環若しくは6員環の非芳香族環基、又は、これらの環からなる多環基を表す。

$L^{E3}$ で表される芳香族環基及び非芳香族環基の例としては、置換基を有していてもよい、1,4-シクロヘキサンジイル基、1,4-シクロヘキセンジイル基、1,4-フェニレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジイル基、1,3,4-オキサジアゾール-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、チオフェン-2,5-ジイル基、及び、ピリダジン-3,6-ジイル基が挙げられる。1,4-シクロヘキサンジイル基の場合、トランス体及びシス体の構造異性体のどちらの異性体であってもよく、任意の割合の混合物でもよい。中でも、トランス体であるのが好ましい。

中でも、 $L^{E3}$ は、単結合、1, 4-フェニレン基、又は、1, 4-シクロヘキセンジイル基が好ましい。

$L^{E3}$ で表される基が有する置換基は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又は、アセチル基が好ましく、アルキル基（好ましくは炭素数1）がより好ましい。

なお、置換基が複数存在する場合、置換基は、それぞれ同一でも異なってもよい。

$L^{E3}$ が複数存在する場合、複数存在する $L^{E3}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0096] 一般式 (E 1) 中、 $p_e$ は、0以上の整数を表す。

$p_e$ が2以上の整数である場合、複数存在する $(-L^{E3}-L^{E2}-)$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

中でも、 $p_e$ は、0~2が好ましく、0又は1がより好ましく、0が更に好ましい。

[0097] 一般式 (E 1) 中、 $L^{E4}$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。

置換基は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又は、アセチル基が好ましく、アルキル基（好ましくは炭素数1）がより好ましい。

複数存在する $L^{E4}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、次に説明する $l_e$ が2以上の整数である場合、同一の $(L^{E4})_l_e$ 中に複数存在する $L^{E4}$ も、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0098] 一般式 (E 1) 中、 $l_e$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。

中でも、 $l_e$ は、それぞれ独立に、0~2が好ましい。

複数存在する $l_e$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0099] 棒状化合物は、ビフェニル骨格を有するのが好ましい。

言い換えると、エポキシ化合物は、ビフェニル骨格を有するのが好ましく、この場合のエポキシ化合物は棒状化合物であるのがより好ましい。

[0100] (円盤状化合物)

円盤状化合物であるエポキシ化合物は、少なくとも部分的に円盤状構造を有する。

円盤状構造は、少なくとも、脂環又は芳香族環を有する。特に、円盤状構造が、芳香族環を有する場合、円盤状化合物は、分子間の $\pi-\pi$ 相互作用によるスタッキング構造の形成により柱状構造を形成しうる。

円盤状構造として、具体的には、*Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7990-7993又は特開平7-306317号公報に記載のトリフェニレン構造、並びに、特開2007-2220号公報及び特開2010-244038号公報に記載の3置換ベンゼン構造等が挙げられる。

[0101] 上記円盤状化合物は、エポキシ基を3個以上有するのが好ましい。3個以上のエポキシ基を有する円盤状化合物を含むエポキシ化合物の硬化物はガラス転移温度が高く、耐熱性が高い傾向がある。

円盤状化合物が有するエポキシ基の数は、8以下が好ましく、6以下より好ましい。

[0102] 円盤状化合物の具体例としては、*C. Destrade et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); *B. Kohne et al.*, *Angew. Chem. Soc. Chem. Comm.*, page 1794 (1985); *J. Zhang et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, page 2655 (1994)、及び特許第4592225号に記載されている化合物等において末端の少なくとも1個(好ましくは3個以上)をエポキシ基とした化合物が挙げられる。

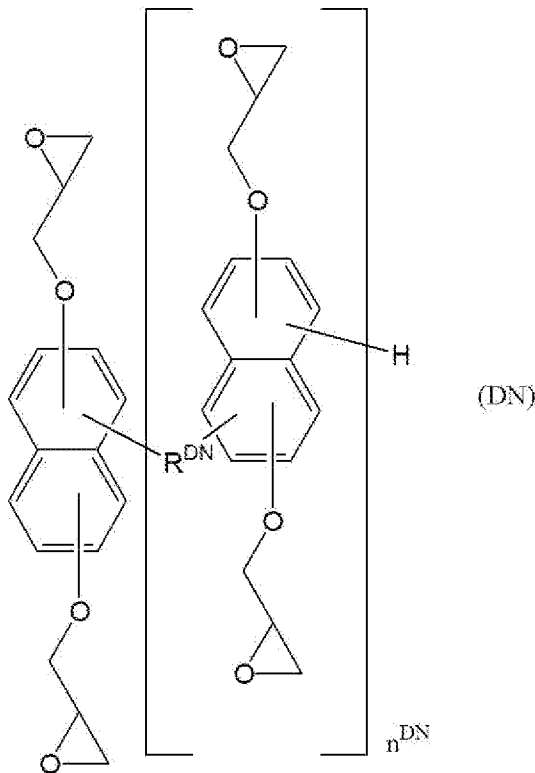
円盤状化合物としては、*Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7990-7993、及び特開平7-306317号公報に記載のトリフェニレン構造、並びに特開2007-2220号公報、及び、特

開 2010-244038 号公報に記載の 3 置換ベンゼン構造において末端の少なくとも 1 個（好ましくは 3 個以上）をエポキシ基とした化合物等が挙げられる。

[0103] （その他のエポキシ化合物）

上述のエポキシ化合物以外の、その他のエポキシ化合物としては、例えば、一般式（BN）で表されるエポキシ化合物が挙げられる。

[0104] [化10]



[0105] 一般式（DN）中、 $n^{DN}$ は、0以上の整数を表し、0～5が好ましく、1がより好ましい。

$R^{DN}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-S-$ 、アルキレン基（炭素数は、1～10が好ましい。）、アリーレン基（炭素数は、6～20が好ましい。）、又は、これらの組み合わせからなる基が好ましく、アルキレン基がより好ましく、メチレン基がより好ましい。

[0106] その他のエポキシ化合物としては、エポキシ基が、縮環している化合物も挙げられる。このような化合物としては、例えば、3, 4 : 8, 9-ジエポ

キシビシクロ [4. 3. 0] ノナン等が挙げられる。

[0107] その他のエポキシ化合物としては、他にも、例えば、ビスフェノールA、F、S、AD等のグリシジルエーテルであるビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、ビスフェノールAD型エポキシ化合物等；水素添加したビスフェノールA型エポキシ化合物、水素添加したビスフェノールAD型エポキシ化合物等；フェノールノボラック型のグリシジルエーテル（フェノールノボラック型エポキシ化合物）、クレゾールノボラック型のグリシジルエーテル（クレゾールノボラック型エポキシ化合物）、ビスフェノールAノボラック型のグリシジルエーテル等；ジシクロペンタジエン型のグリシジルエーテル（ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物）；ジヒドロキシペンタジエン型のグリシジルエーテル（ジヒドロキシペンタジエン型エポキシ化合物）；ポリヒドロキシベンゼン型のグリシジルエーテル（ポリヒドロキシベンゼン型エポキシ化合物）；ベンゼンポリカルボン酸型のグリシジルエステル（ベンゼンポリカルボン酸型エポキシ化合物）；及び、トリスフェノールメタン型エポキシ化合物が挙げられる。

[0108] エポキシ化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

本発明の組成物がエポキシ化合物を含む場合、エポキシ化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、1.0～25.0質量%が好ましく、3.0～20.0質量%がより好ましい。

[0109] 本発明の組成物は、上述のフェノール化合物及びエポキシ化合物の、少なくとも一方を含むのが好ましい。

この場合、組成物は、上述の通り、フェノール化合物及びエポキシ化合物のうちの、フェノール化合物のみを含んでもよい（エポキシ化合物を実質的に含まなくてもよい）し、エポキシ化合物のみを含んでもよい（フェノール化合物を実質的に含まなくてもよい）し、それぞれの両方を含んでもよい。

本発明の組成物が、エポキシ化合物及びフェノール化合物をそれぞれ含む

場合、組成物における、エポキシ化合物の含有量とフェノール化合物の含有量との比は、エポキシ化合物のエポキシ基と、フェノール化合物の水酸基との当量比（エポキシ基の数／水酸基の数）が、 $30/70 \sim 70/30$ となる量が好ましく、 $35/65 \sim 65/35$ となる量がより好ましい。

また、本発明の組成物が、エポキシ化合物及びフェノール化合物をそれぞれ含む場合、組成物における、エポキシ化合物の含有量とフェノール化合物の含有量との比は、エポキシ化合物のエポキシ基と、フェノール化合物の活性水素（水酸基における水素原子等）との当量比（エポキシ基の数／活性水素の数）が、 $30/70 \sim 70/30$ となる量が好ましく、 $35/65 \sim 65/35$ となる量がより好ましい。

[0110] また、組成物における、フェノール化合物に含まれる水酸基の数と特定化合物に含まれる水酸基の数とを合計した水酸基数に対する、エポキシ化合物に含まれるエポキシ基の数と特定化合物に含まれるエポキシ基の数とを合計したエポキシ基数の比（エポキシ基の数／水酸基の数）は、 $30/70 \sim 70/30$ となる量が好ましく、 $40/60 \sim 60/40$ となる量がより好ましく、 $42/58 \sim 58/42$ となる量が更に好ましい。

この場合、組成物は、エポキシ化合物及びフェノール化合物の一方のみを含んでいてもよいし、両方とも含んでいてもよいし、両方とも含んでいなくてもよい。

[0111] また、組成物が、エポキシ基を有する特定化合物、活性水素を有する特定化合物、及び／又は、その他の活性水素含有化合物を含む場合、エポキシ化合物、及び、エポキシ基を有する特定化合物の合計含有量と、フェノール化合物、活性水素を有する特定化合物、及び、その他の活性水素含有化合物の合計含有量との比は、系中のエポキシ基と活性水素（水酸基における水素原子等）との当量比（エポキシ基の数／活性水素の数）が、 $30/70 \sim 70/30$ となる量が好ましく、 $40/60 \sim 60/40$ となる量がより好ましく、 $42/58 \sim 58/42$ となる量が更に好ましい。

[0112] 本発明の組成物が、エポキシ化合物及びフェノール化合物の両方を含む場

合、組成物において、フェノール化合物とエポキシ化合物との合計含有量は、固形分の全質量に対して、5～90質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましく、15～40質量%が更に好ましい。

[0113] 〔無機粒子〕

本発明の熱伝導材料形成用組成物は無機粒子を含む。

無機粒子としては、例えば、酸化鉄、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ などの無機酸化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの無機窒化物；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶；モンモリロナイトなどの粘土；などの微粒子が挙げられる。

[0114] 本発明においては得られる熱伝導材料の熱伝導性がより優れるとの理由から、上記無機粒子が、無機窒化物又は無機酸化物であることが好ましく、無機窒化物であることがより好ましい。

無機窒化物としては、具体的には、例えば、窒化ホウ素 ( $\text{BN}$ )、窒化炭素 ( $\text{C}_3\text{N}_4$ )、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、窒化ガリウム ( $\text{GaN}$ )、窒化インジウム ( $\text{InN}$ )、窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ )、窒化クロム ( $\text{Cr}_2\text{N}$ )、窒化銅 ( $\text{Cu}_3\text{N}$ )、窒化鉄 ( $\text{Fe}_4\text{N}$ 又は $\text{Fe}_3\text{N}$ )、窒化ランタン ( $\text{LaN}$ )、窒化リチウム ( $\text{Li}_3\text{N}$ )、窒化マグネシウム ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ )、窒化モリブデン ( $\text{Mo}_2\text{N}$ )、窒化ニオブ ( $\text{NbN}$ )、窒化タンタル ( $\text{TaN}$ )、窒化チタン ( $\text{TiN}$ )、窒化タングステン ( $\text{W}_2\text{N}$ 、 $\text{WN}_2$ 、又は、 $\text{WN}$ )、窒化イットリウム ( $\text{YN}$ )、及び、窒化ジルコニウム ( $\text{ZrN}$ )等が挙げられる。

上記の無機窒化物は、単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。

無機窒化物は、得られる熱伝導材料の熱伝導性がより優れる点で、ホウ素原子、アルミニウム原子、及び、珪素原子からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。より具体的には、無機窒化物は、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、又は、窒化ケイ素であるのが好ましく、窒化ホウ素

又は窒化アルミニウムであるのがより好ましく、窒化ホウ素であるのが更に好ましい。

[0115] 無機粒子の形状は特に限定されず、例えば、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、鱗片状、凝集状、及び、不定形状等が挙げられる。中でも粒子の形状は鱗片状と凝集状が好ましい。

また、形状の異なる無機粒子を1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

[0116] 無機粒子の大きさは特に限定されないが、無機粒子の分散性がより優れる点で、無機粒子の平均粒径は $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $300\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。下限は特に限定されないが、取り扱い性の点で、 $10\text{nm}$ 以上が好ましく、 $100\text{nm}$ 以上がより好ましい。

上記平均粒径の測定方法としては、電子顕微鏡を用いて、 $100$ 個の無機粒子を無作為に選択して、それぞれの無機粒子の粒径（長径）を測定し、それらを算術平均して求める。なお、市販品を用いる場合、カタログ値を用いてもよい。

[0117] 本発明の組成物中、無機粒子の含有量は、組成物の全固形分に対して、 $60\sim 90$ 質量%が好ましく、 $70\sim 85$ 質量%がより好ましく、 $75\sim 80$ 質量%が更に好ましい。

本明細書で組成物の固形分とは、組成物が溶媒を含有する場合に、溶媒を除いたすべての成分を意図し、溶媒以外の成分であれば液状成分であっても固形分とみなす。

[0118] 熱伝導材料の熱伝導性がより優れる点で、組成物に含まれる無機粒子の平均粒径は $3\mu\text{m}$ より大きいことが好ましく、 $4\sim 50\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0119] また、無機物は、平均粒径が異なる無機物をそれぞれ有するのも好ましく、例えば、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以上の無機物である無機物Xと、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 未満の無機物である無機物Yとの両方を含むのも好ましい。

上記無機物Xの平均粒径は、 $20\sim 300\mu\text{m}$ が好ましく、 $30\sim 200$

$\mu\text{m}$ がより好ましい。上記無機物Yの平均粒径は、 $10\text{nm}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $100\text{nm}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

無機物Xは、無機窒化物又は無機酸化物が好ましく、無機窒化物がより好ましく、窒化ホウ素が更に好ましい。

無機物Yは、無機窒化物又は無機酸化物が好ましく、窒化ホウ素又は酸化アルミニウムがより好ましく、窒化ホウ素が更に好ましい。

無機物X及び無機物Yは、それぞれ、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

無機物中、無機物Xの含有量と無機物Yの含有量との質量比（無機物Xの含有量／無機物Yの含有量）は、 $50/50\sim 99/1$ が好ましく、 $75/25\sim 97/3$ が更に好ましい。

また、組成物により形成される熱伝導材料の熱伝導性がより優れるとの理由から、無機粒子中の窒化ホウ素の含有量は $55\%$ 以上が好ましく、 $75\%$ 以上がさらに好ましい。

#### [0120] [硬化促進剤]

本発明の組成物は、更に、熱伝導材料の熱伝導性がより優れる点から、硬化促進剤を含んでいてもよい。

硬化促進剤としては、例えば、トリフェニルホスフィン、三フッ化ホウ素アミン錯体、及び、特開2012-67225号公報の段落0052に記載の化合物が挙げられる。その他にも、2-メチルイミダゾール（商品名；2MZ）、2-ウンデシルイミダゾール（商品名；C11-Z）、2-ヘプタデシルイミダゾール（商品名；C17Z）、1,2-ジメチルイミダゾール（商品名；1,2DMZ）、2-エチル-4-メチルイミダゾール（商品名；2E4MZ）、2-フェニルイミダゾール（商品名；2PZ）、2-フェニル-4-メチルイミダゾール（商品名；2P4MZ）、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（商品名；1B2MZ）、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール（商品名；1B2PZ）、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール（商品名；2MZ-CN）、1-シアノエチル-2-ウンデシル

イミダゾール（商品名；C11Z-CN）、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト（商品名；2PZCNS-PW）、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン（商品名；2MZ-A）、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン（商品名；C11Z-A）、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン（商品名；2E4MZ-A）、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物（商品名；2MA-OK）、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール（商品名；2PHZ-PW）、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール（商品名；2P4MHZ-PW）、及び、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール（商品名；2PZ-CN）などのイミダゾール系硬化促進剤等が挙げられる（いずれも四国化成工業（株）製）。

硬化促進剤は、1種単独で使用してもよく2種以上使用してもよい。

組成物が硬化促進剤を含む場合、エポキシ化合物及びエポキシ基を有する特定化合物の合計含有量に対する、硬化促進剤の含有量は、0.01~10質量%が好ましく、0.1~5質量%がより好ましい。

[0121] 〔分散剤〕

本発明の組成物は、更に、分散剤を含んでもよい。

組成物が分散剤を含むと、組成物中での無機物の分散性が向上し、より優れた熱伝導率と接着性を実現できる。

[0122] 分散剤としては、通常使用される分散剤から適宜選択できる。例えば、DISPERBYK-106（BYK-Chemie GmbH製）、DISPERBYK-111（BYK-Chemie GmbH製）、ED-113（楠本化成株式会社製）、アジスパーPN-411（味の素ファインテクノ製）、及び、REB122-4（日立化成工業製）等が挙げられる。

分散剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

本発明の組成物が分散剤を含む場合、無機物の含有量に対する、分散剤の含有量は、0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましい。

[0123] [溶媒]

本発明の組成物は、更に、溶媒を含んでいてもよい。

溶媒の種類は特に制限されず、有機溶媒であるのが好ましい。有機溶媒としては、例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、及び、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

本発明の組成物が溶媒を含む場合、溶媒の含有量は、組成物の固形分濃度を、20～90質量%とする量が好ましく、30～85質量%とする量がより好ましく、40～85質量%とする量が更に好ましい。

[0124] [組成物の製造方法]

本発明の組成物の製造方法は特に制限されず、公知の方法を採用でき、例えば、上述した各種成分を混合して製造できる。混合する際には、各種成分を一括で混合しても、順次混合してもよい。

成分を混合する方法に特に制限はなく、公知の方法を使用できる。混合に使用する混合装置は、液中分散機が好ましく、例えば、自転公転ミキサー、高速回転せん断型攪拌機等の攪拌機、コロイドミル、ロールミル、高圧噴射式分散機、超音波分散機、ビーズミル、及び、ホモジナイザーが挙げられる。混合装置は1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。混合の前後、及び／又は、同時に、脱気処理を行ってもよい。

[0125] [熱伝導材料の製造方法]

本発明の組成物を硬化処理して熱伝導材料が得られる。

本発明の組成物の硬化方法は、特に制限されないが、熱硬化反応が好ましい。

熱硬化反応の際の加熱温度は特に制限されない。例えば、50～250℃の範囲で適宜選択すればよい。また、熱硬化反応を行う際には、温度の異なる

る加熱処理を複数回にわたって実施してもよい。

硬化処理は、フィルム状又はシート状とした組成物について行うのが好ましい。具体的には、例えば、組成物を塗布成膜し硬化反応を行えばよい。

硬化処理を行う際は、基材上に組成物を塗布して塗膜を形成してから硬化させるのが好ましい。この際、基材上に形成した塗膜に、更に異なる基材を接触させてから硬化処理を行ってもよい。硬化後に得られた硬化物（熱伝導材料）は、基材の一方又は両方と分離してもよいし分離しなくてもよい。

また、硬化処理を行う際に、別々の基材上に組成物を塗布して、それぞれ塗膜を形成し、得られた塗膜同士を接触させた状態で硬化処理を行ってもよい。硬化後に得られた硬化物（熱伝導材料）は、基材の一方又は両方と分離してもよいし分離しなくてもよい。

[0126] 硬化処理は、組成物を半硬化状態にした時点で終了してもよい。また、組成物を半硬化状態にした後、更に硬化処理を実施して、硬化を完全にしてもよい。

組成物を半硬化状態にするための硬化処理（以下、「半硬化処理」とも略す。）と、硬化を完全にするための硬化処理（以下、「本硬化処理」とも略す。）とを、別々の工程に分けて行ってもよい。

[0127] 例えば、半硬化処理では、基材上に組成物を塗布して塗膜を形成した後、そのまま無加圧で基材上の塗膜を加熱等して半硬化状態の熱伝導材料（以下、「半硬化膜」とも略す。）としてもよいし、プレス加工を併用しながら基材上の塗膜を加熱等して半硬化膜としてもよい。プレス加工をする場合、プレス加工は、上記加熱等の、前後に実施されてもよいし、最中に実施されてもよい。半硬化処理においてプレス加工を実施すると、得られる半硬化膜の膜厚の調整、及び／又は、半硬化膜中のボイド量の低減をしやすい場合がある。

半硬化処理において、別々の基材上に形成した塗膜同士を積層させた状態で半硬化処理を行ってもよいし、塗膜同士を積層させずに半硬化処理を行ってもよい。半硬化処理は、組成物から形成された塗膜と、更に、上記塗膜以

外の材料とを接触させた状態で実施してもよい。

[0128] 得られた、半硬化膜を、そのまま熱伝導材料として使用してもよいし、半硬化膜に更に本硬化処理を施してから完全に硬化した熱伝導材料として使用してもよい。

本硬化処理においては、半硬化膜を、そのまま無加圧で加熱等してもよいし、プレス加工を行ってから、又は、行いながら加熱等してもよい。この際、本硬化処理において、別々の半硬化膜同士を積層させた状態で本硬化処理を行ってもよいし、半硬化膜同士を積層させずに本硬化処理を行ってもよい。

また、本硬化処理は、半硬化膜を、使用されるデバイス等に接触するように配置した状態で実施してもよい。本硬化処理によって、デバイスと本発明の熱伝導材料とが接着するのも好ましい。

[0129] 半硬化処理及び／又は本硬化処理等における硬化処理の際に行ってもよいプレス加工に使用するプレスに制限はなく、例えば、平板プレスを使用してもよいしロールプレスを使用してもよい。

ロールプレスを使用する場合は、例えば、基材上に塗膜を形成して得た塗膜付き基材を、2本のロールが対向する1対のロールに挟持し、上記1対のロールを回転させて上記塗膜付き基材を通過させながら、上記塗膜付き基材の膜厚方向に圧力を付加するのが好ましい。上記塗膜付き基材は、塗膜の片面にのみ基材が存在していてもよいし、塗膜の両面に基材が存在していてもよい。上記塗膜付き基材は、ロールプレスに1回だけ通過させてもよいし複数回通過させてもよい。

半硬化処理及び／又は本硬化処理等における硬化処理の際に、平板プレスによる処理とロールプレスによる処理とは一方のみを実施してもよいし両方を実施してもよい。

[0130] 硬化反応を含む熱伝導材料の作製については、「高熱伝導性コンポジット材料」（シーエムシー出版、竹澤由高著）を参照できる。

[0131] 熱伝導材料の形状に特に制限はなく、用途に応じて様々な形状に成形でき

る。成形された熱伝導材料の典型的な形状としては、例えば、シート状が挙げられる。

つまり、本発明の組成物を用いて得られる熱伝導材料は、熱伝導シート（以下、「本発明の熱伝導シート」とも略す。）であるのも好ましい。

また、本発明の組成物を用いて得られる熱伝導材料の熱伝導性は異方的ではなく等方的であるのが好ましい。

[0132] 熱伝導材料は、絶縁性（電気絶縁性）であるのが好ましい。言い換えると、本発明の組成物は、熱伝導性絶縁組成物であるのが好ましい。

例えば、熱伝導材料の23℃相対湿度65%における体積抵抗率は、 $10^{10}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましく、 $10^{12}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上がより好ましく、 $10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、通常 $10^{18}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

[0133] [熱伝導シート]

本発明の組成物を用いて得られる熱伝導材料は、本発明の組成物から形成される部材以外の、他の部材と組み合わせて使用されてもよい。

例えば、シート状の熱伝導材料（熱伝導シート）は、本発明の組成物から形成された層の他の、シート状の支持体と組み合わせられていてもよい。

シート状の支持体としては、プラスチックフィルム、金属フィルム、又は、ガラス板が挙げられる。プラスチックフィルムの材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリオレフィン、セルロース誘導体、及び、シリコンが挙げられる。金属フィルムとしては、銅フィルムが挙げられる。

シート状の熱伝導材料（熱伝導シート）の膜厚は、 $100\sim 300\mu\text{m}$ が好ましく、 $150\sim 250\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0134] さらに、本発明の熱伝導シートの片面又は両面に接着剤層又は粘着剤層を配した熱伝導性多層シート（以下、「本発明の熱伝導性多層シート」とも略す。）に成形することができる。

このような接着剤層及び／又は粘着剤層を介して、熱伝導材料をデバイスのような熱を移動させるべき対象物と接合することで、熱伝導材料と対象物との、より強固な接合を実現できる。

例えば、本発明の熱伝導性多層シートとして、本発明の熱伝導シートと、上記熱伝導シートの片面又は両面に設けられた、接着剤層又は粘着剤層と、を有する、熱伝導性多層シートを作製してもよい。

なお、上記熱伝導シートの片面又は両面には、それぞれ接着剤層及び粘着剤層の一方が設けられていてもよく、両方が設けられていてもよい。上記熱伝導シートの一面に接着剤層が設けられていて、他の面に粘着剤層が設けられていてもよい。また、上記熱伝導シートの片面又は両面には、接着剤層及び／又は粘着剤層が部分的に設けられていてもよく、全面的に設けられていてもよい。

なお、上述の通り、本発明において熱伝導シート等の熱伝導材料は半硬化状態（半硬化膜）であってもよく、熱伝導性多層シートにおける熱伝導シートが半硬化状態であってもよい。熱伝導性多層シートにおける接着剤層は硬化していてもよく半硬化状態であってもよく未硬化状態であってもよい。

[0135] <接着剤層>

接着剤層は接着性を有する化合物（樹脂及び／又は低分子量体等）を少なくとも1種含むのが好ましい。

接着剤層は、必要に応じてフィラー等のその他の成分を更に含んでもよい。

[0136] 上記接着性を有する化合物としては、接着時において、絶縁性、接着性、及び／又は、柔軟性を有する化合物が好ましい。

中でも接着性及び絶縁性の観点から、ポリイミド樹脂、変性ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、変性ポリアミドイミド樹脂、及び、エポキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

エポキシ化合物は、アクリル変性ゴムを含有するエポキシ樹脂であってもよい。

[0137] 上記ポリイミド樹脂及び変性ポリイミド樹脂としては、例えば、ユピコートFS-100L（宇部興産株式会社製）、セミコファインSP-300、SP-400、SP-800（東レ株式会社製）、及び、Uイミドシリーズ（ユニチカ株式会社製）等に代表される製品等が挙げられる。

[0138] 上記ポリアミドイミド樹脂や変性ポリアミドイミド樹脂としては、例えば、KSシリーズ（日立化成工業株式会社製）、バイロマックスシリーズ（東洋紡績株式会社製）、及び、トーロン（ソルベイアドバンスドポリマーズ社製）等が挙げられる。

中でも、高耐熱性及び高接着性の観点から、KSシリーズ（日立化成工業株式会社製）に代表される変性ポリアミドイミド樹脂を用いることが好ましい。

[0139] 上記接着剤層に用いられる、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、及び、変性ポリアミドイミド樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

またこれらの樹脂は、通常、樹脂が溶剤に溶解したワニス状態であり、PETフィルム等の支持体に直接塗布し溶剤を乾燥させることによりフィルム化して接着剤層として用いることもできる。

[0140] また、接着性を有する化合物としてエポキシ化合物を用いてもよい。具体的には、例えば、エポキシ化合物、その硬化剤、及び、硬化剤促進剤を含むエポキシ組成物を接着剤層としてもよい。上記エポキシ組成物には、グリシジルアクリレートを添加することも好ましい。

エポキシ組成物の詳細については、例えば、特開2002-134531号公報、特開2002-226796号公報、及び、2003-221573号公報等の記載を参照することもできる。

[0141] 接着剤層に使用されるエポキシ化合物は、硬化して接着作用を呈するものであればよく、特に制限はない。例えば、分子量が500以下のビスフェノールA型又はビスフェノールF型の液状であるエポキシ化合物を用いると積層時の流動性を向上させられる。高T<sub>g</sub>（ガラス転移温度）化を目的に多官

能のエポキシ化合物を加えてもよく、多官能エポキシ化合物としては、例えば、フェノールノボラック型のエポキシ化合物、クレゾールノボラック型のエポキシ化合物等が挙げられる。

接着剤層に使用されるエポキシ化合物として、本発明の組成物において使用できるエポキシ化合物として説明したエポキシ化合物を使用してもよい。

[0142] エポキシ化合物の硬化剤としては、例えば、ポリアミド、ポリアミン、酸無水物、ポリスルフィド、三弗化硼素、又は、フェノール化合物（フェノールノボラック樹脂、フェノール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物であるビスフェノールA、ビスフェノールF、若しくは、ビスフェノールS等）が挙げられる。吸湿時の耐電食性に優れる観点から、フェノール化合物であるフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、又は、クレゾールノボラック樹脂等を用いるのも好ましい。

また、上記硬化剤として、本発明の組成物において使用できるフェノール化合物として説明したフェノール化合物を使用してもよい。

[0143] 硬化剤を用いる場合は、硬化剤とともに硬化促進剤を用いることが好ましい。硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィンやイミダゾールを用いるのも好ましい。イミダゾールとしては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、及び、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテートが挙げられる。イミダゾール類は、例えば、四国化成工業株式会社から2E4MZ、2PZ-CN、2PZ-CNSという商品名で市販されている。

[0144] 接着剤層に用いるエポキシ化合物は、エポキシ化合物と相溶性がある高分子量樹脂と併用されることも好ましい。

エポキシ化合物と相溶性がある高分子量樹脂としては、例えば、高分子量エポキシ化合物、極性の大きい官能基含有ゴム、及び、極性の大きい官能基含有反応性ゴムが挙げられる。

上記極性の大きい官能基含有反応性ゴムとしては、アクリルゴムにカルボ

キシル基のような極性が大きい官能基を付加したアクリル変性ゴムが挙げられる。

[0145] ここで、エポキシ化合物と相溶性があるとは、硬化後にエポキシ化合物と分離して二つ以上の相に分かれることなく、均質混和物を形成する性質を言う。

上記高分子量樹脂の重量平均分子量は特に制限されない。Bステージにおける接着剤のタック性の低減や硬化時の可撓性を向上させる観点から、重量平均分子量が3万以上であることが好ましい。

[0146] 高分子量エポキシ化合物は、分子量が3万～8万の高分子量エポキシ化合物、さらには、分子量が8万を超える超高分子量エポキシ化合物（特公平7-59617号、特公平7-59618号、特公平7-59619号、特公平7-59620号、特公平7-64911号、特公平7-68327号公報参照）があり、いずれも日立化成工業株社で製造している。極性の大きい官能基含有反応性ゴムとして、カルボキシル基含有アクリルゴムは、例えば、ナガセケムテックス社から、HTR-860P（商品名）が販売されている。

[0147] 上記エポキシ化合物と相溶性がありかつ重量平均分子量が3万以上の高分子量樹脂を用いる場合、その添加量は、接着剤層を構成する樹脂を100質量部とした場合に、10質量部以上であることが好ましい、また、40重量部以下であることが好ましい。

10質量部以上であると、エポキシ化合物を主成分とする相（以下エポキシ化合物相という）の可撓性の向上、タック性の向上、及び／又は、クラック抑制等を実現しやすく、絶縁性が低下しにくい。40重量部以下であると、エポキシ化合物相のT<sub>g</sub>を向上させられる。

[0148] 高分子量エポキシ化合物の重量平均分子量は、2万以上50万以下であることが好ましい。この範囲では、シート状態及び／又はフィルム状態での強度及び／又は可撓性が向上し、タック性も抑制しやすい。

[0149] 上記接着剤層に好適に用いられる、ポリアミドイミド樹脂、変性ポリアミ

ドイミド樹脂及び、エポキシ化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

またこれらの化合物は、化合物が溶媒に溶解したワニス状態の混合物にしてもよい。このような混合物を、PETフィルム等の支持体に直接塗布し、溶媒を乾燥させることにより、化合物をフィルム化して接着剤層として用いることができる。

[0150] (シランカップリング剤)

接着剤層には、異種材料間の界面結合をよくするために、シランカップリング剤を配合してもよい。

上記シランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、及び、N- $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

中でも、接着強度の観点から、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、又は、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランが好ましい。

接着剤層がシランカップリング剤を含む場合、その配合量は、添加による効果及び／又は耐熱性への影響の観点から、上記接着性を有する化合物100質量部に対し、0.1~10質量部が好ましい。

[0151] (フィラー)

接着剤層は、フィラー（好ましくは無機フィラー）を含んでもよい。

接着剤層がフィラーを含むことで、接着剤層の取扱い性や熱伝導性が向上する。また難燃性を与えること、熔融粘度を調整すること、チクソトロピック性を付与すること、及び／又は、表面硬度を向上すること等が可能になる。

[0152] 接着剤層がフィラーを含む場合、その含有量は特に制限されない。中でも上記含有量は、接着剤層に含まれる上記接着性を有する化合物100体積部に対して、20~50体積部が好ましい。

配合の効果の点から上記含有量が30体積部以上であることがより好ましい。また接着剤の貯蔵弾性率の好適化、接着性の向上、及び／又は、ボイド抑制などを実現して絶縁性の低下等を抑制する観点から、上記含有量が50体積部以下であることも好ましい。

[0153] 無機フィラーとしては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナ（酸化アルミニウム）、窒化アルミニウム、ほう酸アルミウイスカ、窒化ホウ素、結晶性シリカ、非晶性シリカ、窒化ケイ素、タルク、マイカ、及び、硫酸バリウムが挙げられる。

中でも、熱伝導率が高いため放熱性が良く、不純物を制御しやすく、耐熱性及び絶縁性が良好な点で、アルミナ、窒化ホウ素、又は、窒化アルミニウムが好ましい。

フィラーは、1種類単独で使用してもよく、2種類以上を使用してもよい。

[0154] 接着剤層に含まれるフィラーの平均粒子径は特に制限されない。例えば、熱伝導性の観点から、0.1～10 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.2～5 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0155] 接着剤層におけるフィラーの含有量は、接着性と熱伝導性のバランスをとる観点から、接着剤層の全体積に対して、50体積%以下（例えば20体積%以上50体積%以下）であることも好ましい。

[0156] 特に、接着剤層が接着性を有する化合物としてエポキシ化合物及び変性ポリアミドイミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含み、フィラーとしてアルミナ及び酸化ケイ素からなる群より選択される少なくとも1種を含み、フィラーの含有量は接着性を有する化合物100体積部に対して25体積部以上100体積部以下であり、フィラーの平均粒子径は0.2～5 $\mu\text{m}$ であることが、接着強度と熱伝導率の観点から好ましい。

[0157] 接着剤層の膜厚は熱伝導率と接着性の観点から、1～16 $\mu\text{m}$ が好ましく

、2～15 μmがより好ましく、3～14 μmが更に好ましく、4～12 μmが特に好ましい。

接着剤層の膜厚は、マイクロメータ、触針式膜厚計、針式膜厚計等を用いて測定することができる。

[0158] <粘着剤層>

上記粘着剤層の材料としては、各種粘着剤及び／又は熱硬化系材料等で、必要とする耐熱性能及び熱伝導性能を有するものであれば、特に限定することなく使用できる。また、粘着剤層中に各種熱伝導性フィラーを混合して熱伝導性を高めた粘着剤を用いてもよい。

[0159] 粘着剤層を形成する粘着剤としては、例えば、アクリル系粘着剤、オレフィン系粘着剤、シリコン系粘着剤、天然ゴム系粘着剤、及び、合成ゴム系粘着剤が挙げられる。

電子機器における半導体付近での使用用途では、アウトガスが発生しにくい点で、アクリル系粘着剤又はオレフィン系粘着剤が好ましい。また耐熱性の観点からは、シリコン樹脂を主原料とするシリコン系粘着剤が好ましい。

なお、「シリコン樹脂を主原料とする粘着剤」とは、シリコン樹脂を60質量%以上（好ましくは80質量%以上）含む粘着剤のことである。

シリコン樹脂を主原料とする粘着剤としては、例えば、過酸化物架橋（硬化）型シリコン系粘着剤及び付加反応型シリコン系粘着剤が挙げられる。中でも、薄層にした場合の厚み精度が高く、転写法での粘着剤層形成が容易な点で、付加反応型シリコン系粘着剤が好ましい。

[0160] 付加反応型シリコン系粘着剤としては、例えば、シリコンゴムとシリコンレジンを含有し、さらに必要に応じて架橋剤、充填剤、可塑剤、老化防止剤、帯電防止剤、及び／又は、着色剤（顔料、染料など）等の添加剤を含有する粘着剤が挙げられる。

[0161] 上記シリコンゴムとしては、シリコン系のゴム成分であれば特に制限されないが、フェニル基を有しているオルガノポリシロキサン（特に、メチ

ルフェニルシロキサンを主な構成単位としているオルガノポリシロキサン)を含むシリコーンゴムが好ましい。このようなシリコーンゴムにおけるオルガノポリシロキサンには、必要に応じて、ビニル基などの各種官能基が導入されていてもよい。

[0162] 上記シリコーンレジンとしては、シリコーン系粘着剤に使用されているシリコーン系のレジンであれば特に制限されないが、例えば、構成単位「 $R_3SiO_{1/2}$ 」からなる単位、構成単位「 $SiO_2$ 」からなる単位、構成単位「 $RSiO_{3/2}$ 」からなる単位、及び、構成単位「 $R_2SiO$ 」からなる単位からなる群より選択される少なくともいずれか1種の単位を有する(共)重合体からなるオルガノポリシロキサンを含むシリコーンレジンが挙げられる。なお、上記構成単位におけるRは、炭化水素基又はヒドロキシル基を示す。

[0163] アクリル系粘着剤は、(メタ)アクリル酸、及び/又は、(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体及び共重合体が挙げられる。

[0164] 中でも、柔軟性、化学的安定性、加工性、及び/又は、粘着性のコントロール可能性に優れる点で、アクリル系粘着剤は、アクリル酸ブチル、又は、アクリル酸2-エチルヘキシル等を主な原料成分としたポリ(メタ)アクリル酸エステル系の高分子化合物が好ましい。

[0165] 上記高分子化合物は、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、及び、アクリル酸2-エチルヘキシル等から選ばれる1以上のモノマーと、アクリル酸、アクリロニトリル、及び/又は、ヒドロキシエチルアクリレート等とを共重合し、 $-COOH$ 基、 $-CN$ 基、 $-OH$ 基等の極性基を導入した構造を有する共重合体が好ましい。

[0166] また、アクリル系粘着剤には、柔軟性を損なわない範囲で架橋構造を導入してもよい。架橋構造を導入することで、長期間の密着保持性及び膜強度を改善しやすい。例えば、 $-OH$ 基等の極性基を有するポリマーに、複数のイソシアネート基やエポキシ基等の上記極性基と結合する官能基を持つ化合物を、上記極性基と反応させることで、架橋構造を導入できる。

[0167] [熱伝導層付きデバイス]

本発明の組成物を用いて得られる熱伝導材料は放熱シート等の放熱材として使用でき、各種デバイスの放熱用途に使用できる。より具体的には、デバイス上に本発明の熱伝導材料を含む熱伝導層を配置して熱伝導層付きデバイスを作製して、デバイスからの発熱を効率的に熱伝導層で放熱できる。上記熱伝導層は、上述した熱伝導性多層シート含む熱伝導層であってもよい。

本発明の組成物を用いて得られる熱伝導材料は十分な熱伝導性を有するとともに、高い耐熱性を有しているため、パーソナルコンピュータ、一般家電、及び、自動車等の様々な電気機器に用いられているパワー半導体デバイスの放熱用途に適している。

更に、本発明の組成物を用いて得られる熱伝導材料は、半硬化状態であっても十分な熱伝導性を有するため、各種装置の部材の隙間等の、光硬化のための光を到達させるのが困難な部位に配置する放熱材としても使用できる。また、接着性にも優れるため、熱伝導性を有する接着剤としての使用も可能である。

## 実施例

[0168] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0169] [実施例 1～40 及び比較例 1～12 (組成物の調製)]

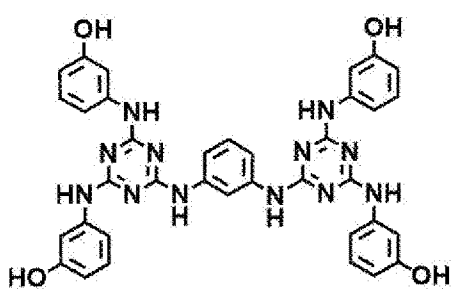
[各種成分]

以下に、実施例及び比較例で使用した各種成分を示す。

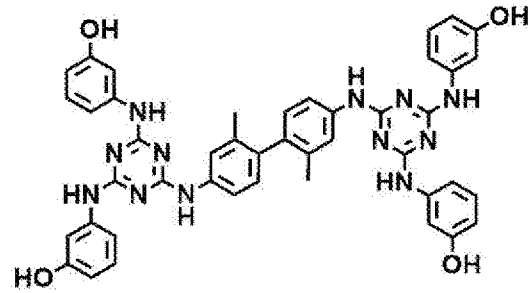
<特定化合物及び比較用化合物>

以下に、実施例で使用した特定化合物を示す。以下の C-1～C-11 が特定化合物であり、D-1～D-2 が特定化合物に該当しない化合物 (比較用化合物) である。

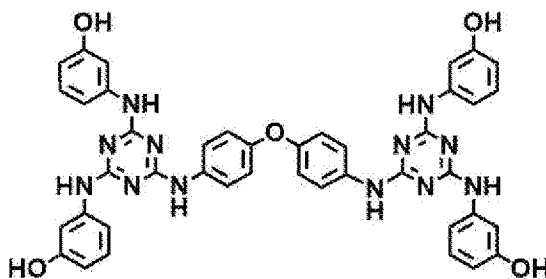
[化11]



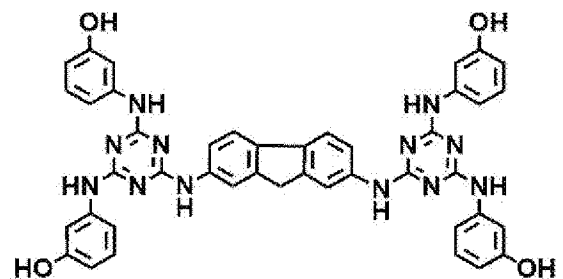
C-1



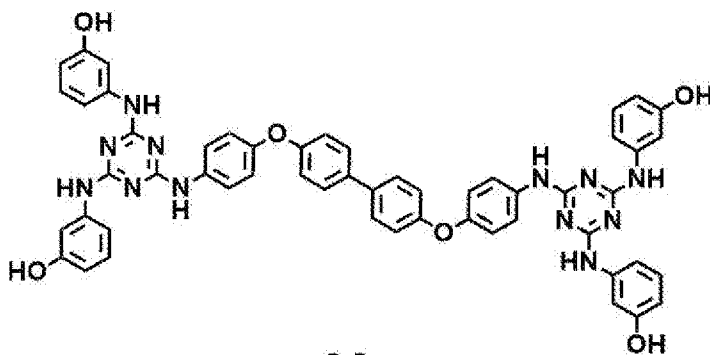
C-2



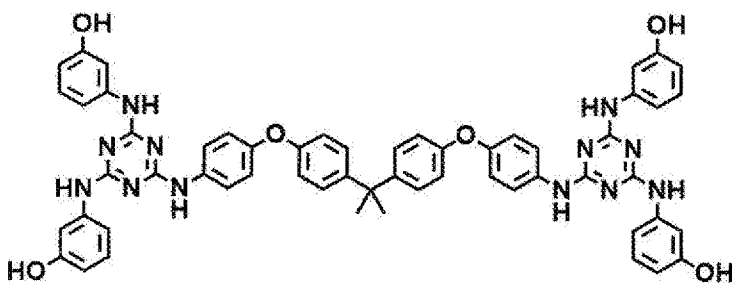
C-3



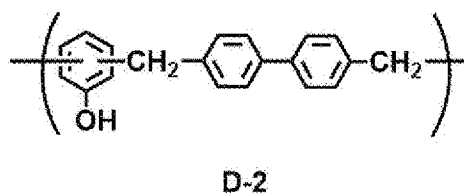
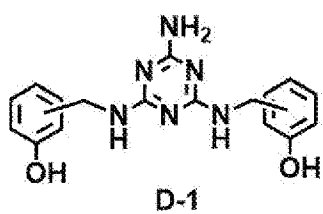
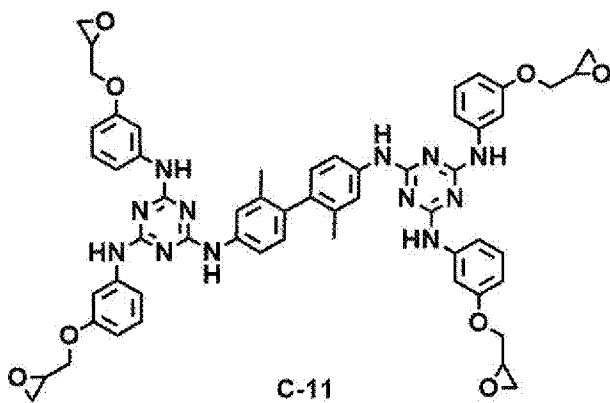
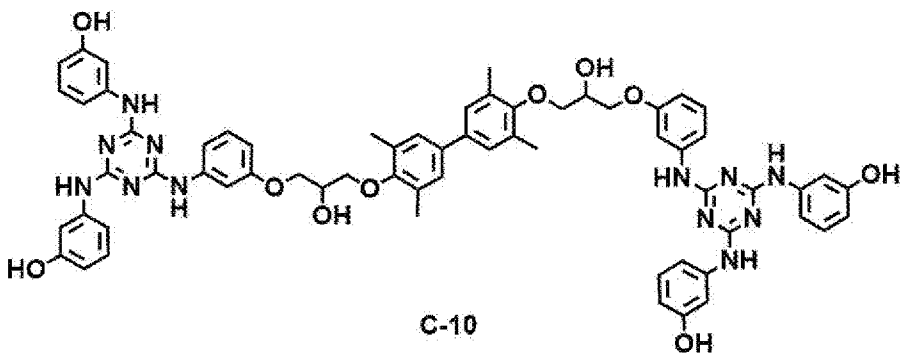
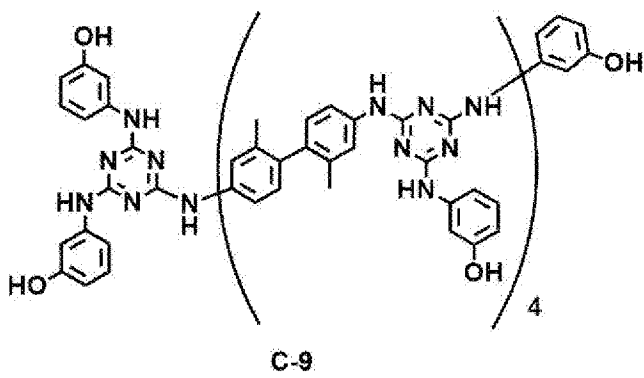
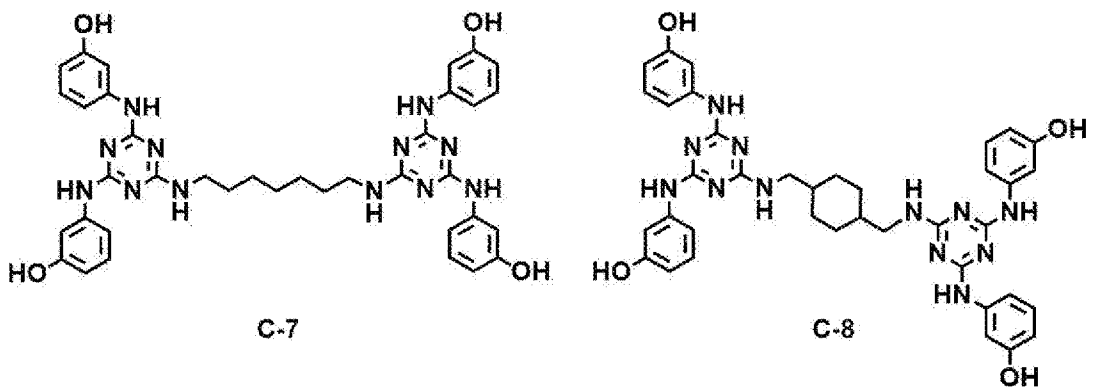
C-4



C-5



C-6

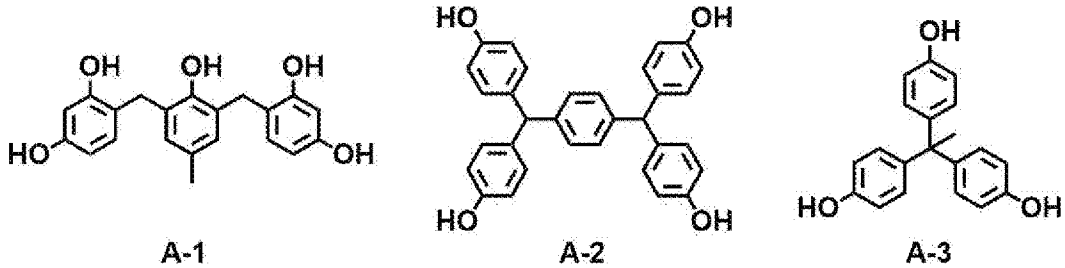


## [0170] &lt;フェノール化合物&gt;

以下に、実施例で使用したフェノール化合物 A-1 ~ A-3 を示す。

なお、実施例で使用したフェノール化合物 A-1 は、米国特許第 4992596 号明細書を参考に合成した。

## [0171] [化12]

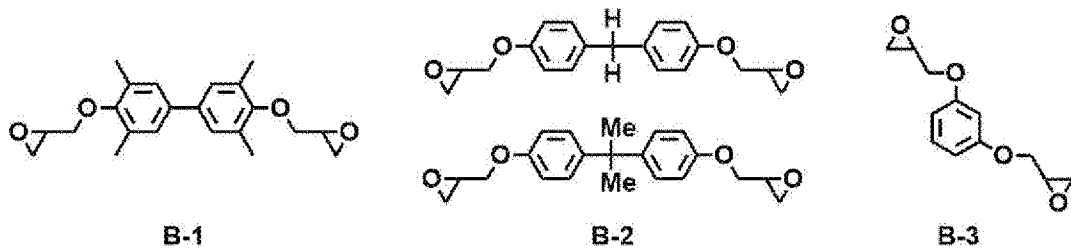


## [0172] &lt;エポキシ化合物&gt;

以下に、実施例及び比較例で使用したエポキシ化合物を示す。以下の C-11 が特定化合物であり、B-1 ~ B-3 が特定化合物に該当しない化合物である。

なお、下記 B-2 は 2 種類のエポキシ化合物の混合物である（商品名：エポトート Z X-1059、東都化成株式会社製）。

## [0173] [化13]



## [0174] &lt;無機物（無機窒化物、及び、その他の無機物）&gt;

以下に、実施例及び比較例で使用した無機物を示す。

「AA-3」：酸化アルミニウム（平均粒径：3  $\mu\text{m}$ 、住友化学製）

「AA-04」：酸化アルミニウム（平均粒径：0.4  $\mu\text{m}$ 、住友化学製）

「HP-40 MF100」：凝集状窒化ホウ素（平均粒径：40  $\mu\text{m}$ 、水島合金鉄製）

「SP-3」：鱗片状窒化ホウ素（平均粒径：4 μm、デンカ株式会社製）

[0175] <硬化促進剤>

硬化促進剤として、 $\text{PPh}_3$ （トリフェニルホスフィン）を使用した。

[0176] <溶媒>

溶媒として、シクロペンタノンを使用した。

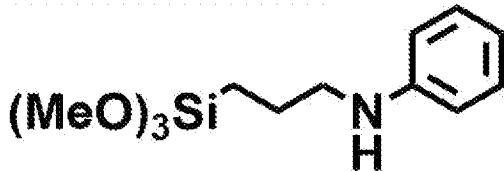
[0177] <分散剤>

分散剤として、DISPERBYK-106（酸性基を有するポリマー塩）を使用した。

[0178] <酸化アルミニウム用表面修飾剤（有機シラン分子）>

酸化アルミニウム用表面修飾剤として、下記化合物を使用した。

[化14]



[0179] [実施例1～40及び比較例1～12（組成物の調製）]

下記表1～表3に示す組み合わせのエポキシ化合物とフェノール化合物とを、下記表1～表3に記載の添加量（g）で配合した硬化液を調製した。

得られた硬化液の全量、溶媒、分散剤、表面修飾剤（酸化アルミニウム用表面修飾剤）、及び、硬化促進剤の順で混合した後、無機物（無機窒化物、無機酸化物）を添加した。得られた混合物を自転公転ミキサー（THINKY社製、あわとり練太郎ARE-310）で5分間処理して、各実施例又は比較例の組成物（熱伝導材料形成用組成物）を得た。

なお、下記表1～表3中、例えば、実施例1および実施例31は、それぞれ同様の組成物であるが、後述する評価対象の作製方法がそれぞれ異なる例である。

[0180] ここで、溶媒の添加量は、組成物の固形分濃度が50～80質量%になる量とした。

なお、組成物の固形分濃度は、組成物の粘度がそれぞれ同程度になるように、上記範囲内で組成物ごとに調整した。

硬化促進剤の添加量は、組成物中の硬化促進剤の含有量が、エポキシ化合物及びエポキシ基を有する特定化合物の合計含有量に対して、1質量%となる量とした。

無機物の添加量（無機窒化物とその他の無機物との合計添加量）は、下記表1～表3に示す添加量（g）とした。

また、無機物は、各無機物の含有量の比（質量比）が下記表1～表3に示す関係を満たすように混合して使用した。

分散剤の添加量は、組成物中の分散剤の含有量が、無機物の含有量に対して、0.2質量%となる量とした。

酸化アルミニウム用表面修飾剤の添加量は、組成物中の酸化アルミニウム用表面修飾剤の含有量が、酸化アルミニウムの含有量（AA-3とAA-04との合計含有量）に対して、0.2質量%となる量とした。なお、組成物が酸化アルミニウムを含まない場合、酸化アルミニウム用表面修飾剤は使用しない。

[0181] [作製方法A：実施例1～15、18～19、22～25、28～29及び比較例1～2（熱伝導シートの作製）]

<熱伝導シートの作製>

アプリケーションを用いて、離型処理したポリエステルフィルム（NP-100A パナック社製、膜厚100 $\mu$ m）の離型面上に、調製した下記表1～表3に記載の組成物を均一に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで5分間放置して塗膜を得た。

このような塗膜付きポリエステルフィルムを2枚作製し、2枚の塗膜付きポリエステルフィルム同士を塗膜面同士で貼り合せてから、空気下で平板の熱プレス（熱板温度65 $^{\circ}$ C、圧力12MPaで1分間処理）することで半硬化膜を得た。

得られた半硬化膜を空気下で熱プレス（熱板温度160 $^{\circ}$ C、圧力12MP

aで20分間処理した後、更に、常圧下で180℃90分)で処理して塗膜を硬化し、樹脂シートを得た。樹脂シートの両面にあるポリエステルフィルムを剥がし、平均膜厚200 $\mu$ mの熱伝導シートを得た。

[0182] [作製方法A：実施例16～17、20～21及び26～27（熱伝導性多層シートの作製）]

＜半硬化膜の作製＞

アプリケーションを用いて、離型処理したポリエステルフィルム（NP-100A パナック社製、膜厚100 $\mu$ m）の離型面上に、調製した下記表1～表3に記載の組成物を均一に塗布し、120℃で5分間放置して塗膜を得た。

このような塗膜付きポリエステルフィルムを2枚作製し、2枚の塗膜付きポリエステルフィルム同士を塗膜面同士で貼り合せてから、空気下で平板の熱プレス（熱板温度65℃、圧力12MPaで1分間処理）することで半硬化膜を得た。

[0183] <接着剤層フィルム1の調製（エポキシ系接着材層、フィラー無）>

エポキシ樹脂としてB-3を21.6部、硬化剤としてA-1を13.3部、硬化促進剤としてPPH<sub>3</sub>（トリフェニルホスフィン）を0.21部、シクロペンタノン64.9部を混合して接着材層用塗工液を得た。

アプリケーションを用いて、離型処理したポリエステルフィルム（NP-100A パナック社製、膜厚100 $\mu$ m）の離型面上に、調製した接着材層用塗工液を均一に塗布し、120℃で5分間放置して塗膜を得た。尚、接着材層の膜厚は5 $\mu$ mとなるようにした。

[0184] <接着剤層フィルム2の調製（エポキシ系接着材層、フィラー有）>

エポキシ樹脂としてB-3を21.6部、硬化剤としてA-1を13.3部、硬化促進剤としてPPH<sub>3</sub>を0.21部、アルミナAA-04を35部、シクロペンタノン100部を混合して接着材層用塗工液を得た。

アプリケーションを用いて、離型処理したポリエステルフィルム（NP-100A パナック社製、膜厚100 $\mu$ m）の離型面上に、調製した接着材層

用途工液を均一に塗布し、120℃で5分間放置して塗膜を得た。尚、接着材層の膜厚は5μmとなるようにした。

[0185] <多層シートの作製>

上記で作製した半硬化膜の両面に設置された離型PETを剥離し、下記表1～表3に記載する接着剤層を有する接着剤層フィルムを接着材層が半硬化膜に対向するようにそれぞれ重ね、ラミネータを用いて、温度120℃、圧力0.7MPa、真空度 $\leq$ 1kPa、時間15秒間の条件で、接着剤層を貼り付けて、多層シートを得た。

[0186] <多層シート硬化物の作製>

得られた多層シートを空気下で熱プレス（熱板温度160℃、圧力12MPaで20分間処理した後、更に、常圧下で180℃90分）で処理して塗膜を硬化し、樹脂シートを得た。樹脂シートの両面にあるポリエステルフィルムを剥がし、平均膜厚200μmの多層シート硬化物（熱伝導性多層シート）を得た。

[0187] [作製方法B：実施例31、34～35及び比較例3～5（熱伝導シートの作製）]

<熱伝導シートの作製>

アプリケーションを用いて、離型処理したPETフィルム（PET756501、リンテック社製、膜厚75μm）の離型面上に、調製した下記表1～表3に記載の組成物を均一に塗布し、120℃で4分間放置して塗膜を得た。

上記塗膜の表面に、更に、新たな上記ポリエステルフィルムを、離型面側を対抗させて貼り合わせた。ポリエステルフィルムに挟まれた塗膜を、空気下でロールプレスすることで半硬化膜を得た。ロールプレスの際は、塗膜の膜面の温度が100℃になるように加熱し、線圧は544N/cmとした。

得られた半硬化膜を空気下で熱プレス（熱板温度160℃、圧力12MPaで20分間処理した後、更に、常圧下で180℃90分）で処理して塗膜を硬化し、樹脂シートを得た。樹脂シートの両面にあるポリエステルフィル

ムを剥がし、平均膜厚200 $\mu$ mの熱伝導シートを得た。

[0188] [作製方法B：実施例32～33及び比較例6～7（熱伝導性多層シートの作製）]

以下の方法で作製した半硬化膜を用いた以外は、実施例16と同様の方法で、多層シート硬化物（熱伝導性多層シート）を得た。

<半硬化膜の作製>

アプリケーションを用いて、離型処理したPETフィルム（PET756501、リンテック社製、膜厚75 $\mu$ m）の離型面上に、調製した下記表1～表3に記載の組成物を均一に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで4分間放置して塗膜を得た。

上記塗膜の表面に、更に、新たな上記ポリエステルフィルムを、離型面側を対抗させて貼り合わせた。ポリエステルフィルムに挟まれた塗膜を、空気下でロールプレスすることで半硬化膜を得た。ロールプレスの際は、塗膜の膜面の温度が100 $^{\circ}$ Cになるように加熱し、線圧は544N/cmとした。

[0189] [作製方法C：実施例36、39～40及び比較例8～10（熱伝導シートの作製）]

<熱伝導シートの作製>

アプリケーションを用いて、離型処理したPETフィルム（PET756501、リンテック社製、膜厚75 $\mu$ m）の離型面上に、調製した下記表1～表3に記載の組成物を均一に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで4分間加熱してから、さらに80 $^{\circ}$ Cで2分間加熱することで、半硬化膜を得た。

得られた半硬化膜を空気下で熱プレス（熱板温度160 $^{\circ}$ C、圧力12MPaで20分間処理した後、更に、常圧下で180 $^{\circ}$ C90分）で処理して塗膜を硬化し、樹脂シートを得た。樹脂シートの両面にあるポリエステルフィルムを剥がし、平均膜厚200 $\mu$ mの熱伝導シートを得た。

[0190] [作製方法C：実施例37～38及び比較例11～12（熱伝導性多層シートの作製）]

以下の方法で作製した半硬化膜を用いた以外は、実施例16と同様の方法

で、多層シート硬化物（熱伝導性多層シート）を得た。

＜半硬化膜の作製＞

アプリケーションを用いて、離型処理したPETフィルム（PET756501、リンテック社製、膜厚75 $\mu$ m）の離型面上に、調製した下記表1～表3に記載の組成物を均一に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで4分間加熱してから、さらに80 $^{\circ}$ Cで2分間加熱することで、半硬化膜を得た。

[0191] [実施例1～40及び比較例1～12（熱伝導シート及び熱伝導性多層シートの評価）]

＜熱伝導性＞

各組成物を用いて得られた、それぞれの熱伝導シート及び熱伝導性多層シートを用いて、熱伝導性評価を実施した。下記の方法で熱伝導率の測定を行い、下記の基準に従って熱伝導性を評価した。

[0192] （熱伝導率（W/m $\cdot$ k）の測定）

（1）NETZSCH社製の「LFA467」を用いて、レーザーフラッシュ法で熱伝導シートの厚み方向の熱拡散率を測定した。

（2）メトラー・トレド社製の天秤「XS204」を用いて、熱伝導シートの比重をアルキメデス法（「固体比重測定キット」使用）で測定した。

（3）セイコーインスツル社製の「DSC320/6200」を用い、10 $^{\circ}$ C/分の昇温条件の下、25 $^{\circ}$ Cにおける熱伝導シートの比熱を求めた。

（4）得られた熱拡散率に比重及び比熱を乗じて、熱伝導シートの熱伝導率を算出した。

[0193] （評価基準）

測定された熱伝導率を下記基準に照らして区分し、熱伝導性の評価とした。

「A」：17W/m $\cdot$ K以上

「B」：13W/m $\cdot$ K以上17W/m $\cdot$ K未満

「C」：10W/m $\cdot$ K以上13W/m $\cdot$ K未満

「D」：10W/m $\cdot$ K未満

結果を下記表 1～表 3 に示す。

[0194] <耐水性>

各組成物を用いて得られた、それぞれの熱伝導シート及び熱伝導性多層シートを用いて、耐水性評価を実施した。下記の方法で含水率の測定を行い、下記の基準に従って耐水性を評価した。

[0195] (耐水性の測定)

硬化後の熱伝導シートを 85℃85%の湿熱条件下に 48 時間曝し、前後のシート重量変化から含水率を算出した。

「A」：0.6%未満

「B」：0.6%以上0.8%未満

「C」：0.8%以上1.0%未満

「D」：1.0%以上

結果を下記表 1～表 3 に示す。

[0196] [結果]

以下、下記表 1～表 3 に各熱伝導シート及び熱伝導性多層シートで使用したフェノール化合物、エポキシ化合物、無機物、硬化促進剤、接着剤層の種類と添加量 (g) 及び分散剤の添加量 (g) とともに、評価結果を示す。

[0197]

[表1]

表 1	組成物														評価	
	特定化合物又は比較用化合物		フェニール化合物		エポキシ化合物		硬化促進剤		分散剤		無機物		接着剤層の種類	作製方法	熱伝導率	耐水性
	種類	添加量 (g)	HSP値 (MPa <sup>0.5</sup> )	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	無機物内での質量比				
実施例1	C-1	14.2	26.9	-	-	B-3	9.5	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	B	
実施例2	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	A	
実施例3	C-3	14.9	26.8	-	-	B-3	8.8	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	B	
実施例4	C-4	14.8	26.4	-	-	B-3	8.8	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	B	
実施例5	C-5	15.9	27.1	-	-	B-3	7.8	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	B	
実施例6	C-6	16.1	26.2	-	-	B-3	7.6	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	B	
実施例7	C-7	14.3	25.5	-	-	B-3	9.4	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	B	A	
実施例8	C-8	14.4	26.2	-	-	B-3	9.3	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	B	B	
実施例9	C-9	16.4	25.8	-	-	B-3	7.2	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	A	
実施例10	C-10	16.9	25.5	-	-	B-3	6.8	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	A	
実施例11	C-2	12.1	25.8	-	-	B-1	11.5	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	A	
実施例12	C-2	13.0	25.8	-	-	B-2	10.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	A	
実施例13	C-11	18.5	26.6	A-1	5.1	-	-	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	B	
実施例14	C-11	16.2	26.6	A-2	7.5	-	-	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	B	
実施例15	C-11	16.9	26.6	A-3	6.7	-	-	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	A	A	B	
実施例16	C-2	14.2	25.8	-	-	B-3	9.5	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	接着剤層1	A	A	A
実施例17	C-2	14.2	25.8	-	-	B-3	9.5	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	接着剤層2	A	A	A

[0198] [表2]

表 2	組成物											評価						
	特定化合物又は比較用化合物		フェノール化合物		エポキシ化合物		硬化促進剤		分散剤		無機物		接着剤層 種類	作製 方法	熱伝 導率	耐水性		
	種類	添加量 (g)	HSP値 (MPa <sup>0.5</sup> )	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	無機物内での 質量比	添加量 (g)						
実施例18	C-2	14.3	25.8	-	-	B-3	8.4	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =84/11/5	77	なし	A	A	A		
実施例19	C-2	13.7	25.8	-	-	B-3	8.0	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =77/16/7	78	なし	A	A	A	A	
実施例20	C-2	13.7	25.8	-	-	B-3	8.0	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =77/16/7	78	接着剤層1	A	B	A	A	
実施例21	C-2	13.7	25.8	-	-	B-3	8.0	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =77/16/7	78	接着剤層2	A	B	A	A	A
実施例22	C-2	13.0	25.8	-	-	B-3	7.6	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =70/21/9	79	なし	A	B	A	A	A
実施例23	C-2	12.4	25.8	-	-	B-3	7.3	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =58/29/13	80	なし	A	B	A	A	A
実施例24	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =99/1	76	なし	A	A	A	A	A
実施例25	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =95/5	76	なし	A	A	A	A	A
実施例26	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =95/5	76	接着剤層1	A	A	A	A	A
実施例27	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =95/5	76	接着剤層2	A	A	A	A	A
実施例28	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =90/10	76	なし	A	A	A	A	A
実施例29	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =85/15	76	なし	A	A	A	A	A
実施例30	C-2	10.4	25.8	-	-	-	-	-	-	-	HP-40 MF100のみ	76	なし	A	A	A	A	
	C-11	13.3	26.6	-	-	-	-	-	-	-	HP-40 MF100のみ	76	なし	A	A	A	A	

[0199] [表3]

表 3	組成物											評価				
	特定化合物又は比較用化合物		フェノール化合物		エポキシ化合物		硬化促進剤		分散剤		無機物		接着剤層の種類	作製方法	熱伝導率	耐水性
	種類	添加量 (g)	HS-P値 (MPa <sup>0.5</sup> )	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	無機物内での質量比				
実施例31	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	なし	B	A	A
実施例32	C-2	14.2	25.8	-	-	B-3	9.5	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	接着剤層1	B	A	A
実施例33	C-2	14.2	25.8	-	-	B-3	9.5	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	接着剤層2	B	A	A
実施例34	C-2	14.3	25.8	-	-	B-3	8.4	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =84/11/5	77	なし	B	A	A
実施例35	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =95/5	76	なし	B	A	A
実施例36	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	なし	C	A	A
実施例37	C-2	14.2	25.8	-	-	B-3	9.5	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	接着剤層1	C	A	A
実施例38	C-2	14.2	25.8	-	-	B-3	9.5	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100のみ	76	接着剤層2	C	A	A
実施例39	C-2	14.3	25.8	-	-	B-3	8.4	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =84/11/5	77	なし	C	A	A
実施例40	C-2	14.9	25.8	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =95/5	76	なし	C	A	A
比較例1	D-1	9.2	31.8	-	-	B-3	14.4	PPh3	0.16	0.17	HP40-MF100のみ	76	なし	A	B	D
比較例2	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP40-MF100のみ	76	なし	A	D	A
比較例3	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP40-MF100のみ	76	なし	B	D	A
比較例4	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =84/11/5	76	なし	B	D	A
比較例5	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =95/5	76	なし	B	D	A
比較例6	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP40-MF100のみ	76	接着剤層1	B	D	A
比較例7	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP40-MF100のみ	76	接着剤層2	B	D	A
比較例8	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP40-MF100のみ	76	なし	C	D	A
比較例9	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =84/11/5	76	なし	C	D	A
比較例10	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =95/5	76	なし	C	D	A
比較例11	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/AA-3/AA-04 =84/11/5	76	接着剤層1	C	D	A
比較例12	D-2	14.9	22.6	-	-	B-3	8.7	PPh3	0.16	0.17	HP-40 MF100/SP-3 =95/5	76	接着剤層2	C	D	A

[0200] 上記表1～表3に示す結果から、本発明の組成物を用いれば、熱伝導性に

優れる熱伝導シート及び熱伝導性多層シートが得られることが確認された。また、組成物を用いて得られる熱伝導シート及び熱伝導性多層シートは耐水性に優れることが確認された。

また、平板プレス又はロールプレス等のプレスを用いて半硬化膜を作製した場合でも、プレスを用いずに半硬化膜を作製した場合でも、本発明の組成物から形成される熱伝導材料は本発明の効果を実現できることが確認された。

[0201] 特定化合物のLが、「2価の芳香環基を有する2価の有機基」である条件において、得られる熱伝導シートの熱伝導性がより優れることが確認された（実施例1～6、9～10と、実施例7及び8との比較）。

[0202] 特定化合物のハンセン溶解度パラメーターが28以下である場合、得られる熱伝導シート及び熱伝導性多層シートが耐水性に優れることが確認された（実施例1～30及び比較例2と、比較例1との比較）。

また、特定化合物のハンセン溶解度パラメーターが26以下である場合、得られる熱伝導シート及び熱伝導性多層シートが耐水性により優れることが確認された（実施例1、3～6、8、13～15及び比較例1と、実施例2、7、9～12、16～30及び比較例2との比較）。

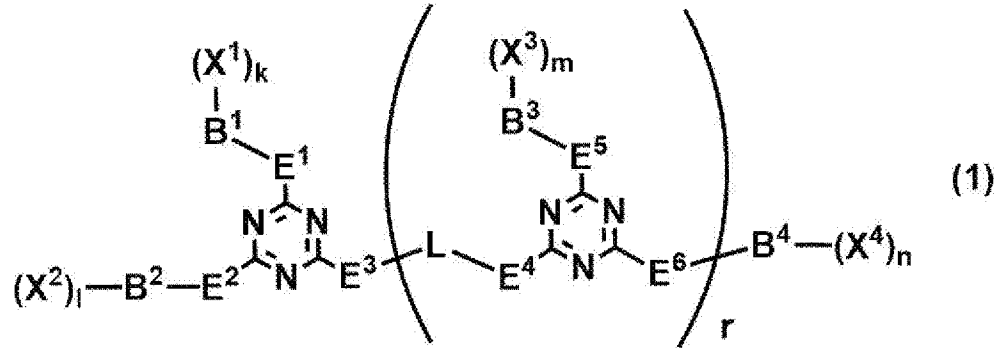
[0203] 熱伝導シートが含む無機物の構成が75質量%以上は窒化ホウ素である条件において、熱伝導性により優れることが確認された（実施例18～19と、実施例22～23との比較）。

また、熱伝導性多層シートが含む無機物の構成が80質量%以上は窒化ホウ素である条件において、熱伝導性により優れることが確認された（実施例16～17と実施例20～21との比較）。

## 請求の範囲

[請求項1] 無機粒子と一般式(1)で表される化合物とを含む、熱伝導材料形成用組成物。

[化1]



前記一般式(1)中、

$E^1 \sim E^6$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-NH-$ 、又は、 $-NR-$ を表す。Rは、置換基を表す。

$B^1$ 、 $B^2$ 、 $B^3$ 、及び $B^4$ は、それぞれ、 $k+1$ 価、 $l+1$ 価、 $m+1$ 価、及び $n+1$ 価の有機基を表し、それらの少なくとも1つが、置換基を有していてもよい $k+1$ 価、 $l+1$ 価、 $m+1$ 価、又は、 $n+1$ 価の芳香環基を表す。

Lは、2価の有機基を表す。

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、及び、 $n$ は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。

$k$ が2以上の場合、 $k$ 個存在する $X^1$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

$l$ が2以上の場合、 $l$ 個存在する $X^2$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

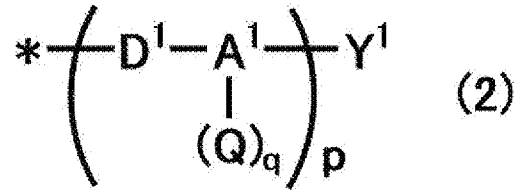
$m$ が2以上の場合、 $m$ 個存在する $X^3$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

$n$ が2以上の場合、 $n$ 個存在する $X^4$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

また、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、及び、 $n$ の合計は2以上である。

X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、一般式（2）で表される基を表す。

[化2]



前記一般式（2）中、\*は、結合位置を表す。

D<sup>1</sup>は、単結合又は2価の連結基を表す。

A<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよい芳香環基、又は、置換基を有していてもよい脂肪族環基を表す。

Q及びY<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水酸基、エポキシ基を有する1価の基、アミノ基、チオール基、カルボン酸基、イソシアネート基、及び、オキセタニル基を有する1価の基からなる群から選択される特定官能基を表す。

pは、0以上の整数を表す。

qは、0～2の整数を表す。

前記一般式（2）中、D<sup>1</sup>が複数存在する場合、複数存在するD<sup>1</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよい。A<sup>1</sup>が複数存在する場合、複数存在するA<sup>1</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよい。Qが複数存在する場合、複数存在するQは、それぞれ同一でも異なってもよい。

rは、1以上の整数である。

[請求項2]

前記一般式（1）中のLが、置換基を有していてもよい2価の芳香環基、置換基を有していてもよい2価の脂肪族環基、及び、炭素数2以上の分岐を有していてもよいアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種を有する2価の有機基である、請求項1に記載の熱伝導材料形成用組成物。

[請求項3]

前記一般式（1）中のLが、置換基を有していてもよい2価の芳香環基を有する2価の有機基である、請求項1又は2に記載の熱伝導材

料形成用組成物。

- [請求項4] 前記一般式(1)で表される化合物のハンセン溶解度パラメーター値が $28 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱伝導材料形成用組成物。
- [請求項5] 前記一般式(1)で表される化合物のハンセン溶解度パラメーター値が $26 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の熱伝導材料形成用組成物。
- [請求項6] 更に、硬化促進剤を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の熱伝導材料形成用組成物。
- [請求項7] 前記無機粒子が、無機窒化物である、請求項1～6のいずれか1項に記載の熱伝導材料形成用組成物。
- [請求項8] 前記無機粒子が、窒化ホウ素である、請求項1～7のいずれか1項に記載の熱伝導材料形成用組成物。
- [請求項9] 前記熱伝導材料形成用組成物の全固形分に対して、前記一般式(1)で表される化合物の含有量が3～40質量%である、請求項1～8のいずれか1項に記載の熱伝導材料形成用組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の熱伝導材料形成用組成物を硬化して形成される熱伝導シート。
- [請求項11] 請求項10に記載の前記熱伝導シートと、  
前記熱伝導シートの片面又は両面に設けられた、接着剤層又は粘着剤層と、を有する、熱伝導性多層シート。
- [請求項12] デバイスと、  
前記デバイス上に配置された、請求項10に記載の熱伝導シート又は請求項11に記載の熱伝導性多層シートを含む熱伝導層と、を有する、熱伝導層付きデバイス。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/002045

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/18(2006.01)i; C08G 59/20(2006.01)i; C08G 59/40(2006.01)i; C08G 59/62(2006.01)i; H01L 23/36(2006.01)i; H01L 23/373(2006.01)i; C08L 101/02(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C09K 5/14(2006.01)i; C08K 3/00(2018.01)i; C08K 3/28(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i; B32B 7/027(2019.01)i                  FI: H01L23/36 M; C08L101/02; C08G59/20; C08G59/62; C08L63/00 Z; C08K3/00; C09K5/14 E; C08K3/38; B32B27/00 A; B32B7/027; B32B27/00 M; H01L23/36 D; C08G59/40; C08K3/28; B32B27/18 Z                  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																																
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b>                  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  B32B27/00; B32B27/18; C08G59/20; C08G59/40; C08G59/62; H01L23/36; H01L23/373; C08L101/02; C08L63/00; C09K5/14; C08K3/00; C08K3/28; C08K3/38; B32B7/027                  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)</p>																																
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018/147425 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 16 August 2018 (2018-08-16) paragraphs [0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]</td> <td>1, 2, 6-8, 10, 12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>paragraphs [0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]</td> <td>4, 5, 9, 11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>entire text, all drawings</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-143243 A (NORITAKE CO., LTD.) 22 July 2013 (2013-07-22) paragraph [0012]</td> <td>4, 5, 9, 11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>entire text, all drawings</td> <td>1-3, 6-8, 10, 12</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p> <table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2018/147425 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 16 August 2018 (2018-08-16) paragraphs [0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]	1, 2, 6-8, 10, 12	Y	paragraphs [0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]	4, 5, 9, 11	A	entire text, all drawings	3	Y	JP 2013-143243 A (NORITAKE CO., LTD.) 22 July 2013 (2013-07-22) paragraph [0012]	4, 5, 9, 11	A	entire text, all drawings	1-3, 6-8, 10, 12	* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																														
X	WO 2018/147425 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 16 August 2018 (2018-08-16) paragraphs [0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]	1, 2, 6-8, 10, 12																														
Y	paragraphs [0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]	4, 5, 9, 11																														
A	entire text, all drawings	3																														
Y	JP 2013-143243 A (NORITAKE CO., LTD.) 22 July 2013 (2013-07-22) paragraph [0012]	4, 5, 9, 11																														
A	entire text, all drawings	1-3, 6-8, 10, 12																														
* Special categories of cited documents:	"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																															
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																															
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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																															
"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)	"&" document member of the same patent family																															
"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																																
Date of the actual completion of the international search 01 April 2021 (01.04.2021)	Date of mailing of the international search report 20 April 2021 (20.04.2021)																															
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/JP2021/002045

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/147425 A1	16 Aug. 2018	US 2019/0359876 A1 paragraphs [0037]- [0109], [0245]-[0280]	
JP 2013-143243 A	22 Jul. 2013	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/18(2006.01)i; C08G 59/20(2006.01)i; C08G 59/40(2006.01)i; C08G 59/62(2006.01)i; H01L 23/36(2006.01)i; H01L 23/373(2006.01)i; C08L 101/02(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C09K 5/14(2006.01)i; C08K 3/00(2018.01)i; C08K 3/28(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i; B32B 7/027(2019.01)i</p> <p>FI: H01L23/36 M; C08L101/02; C08G59/20; C08G59/62; C08L63/00 Z; C08K3/00; C09K5/14 E; C08K3/38; B32B27/00 A; B32B7/027; B32B27/00 M; H01L23/36 D; C08G59/40; C08K3/28; B32B27/18 Z</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B27/00; B32B27/18; C08G59/20; C08G59/40; C08G59/62; H01L23/36; H01L23/373; C08L101/02; C08L63/00; C09K5/14; C08K3/00; C08K3/28; C08K3/38; B32B7/027</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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										
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																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018/147425 A1 (富士フイルム株式会社) 16.08.2018 (2018 - 08 - 16) [0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]</td> <td>1, 2, 6-8, 10, 12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>[0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]</td> <td>4, 5, 9, 11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>全文, 全図</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-143243 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 22.07.2013 (2013 - 07 - 22) [0012]</td> <td>4, 5, 9, 11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>全文, 全図</td> <td>1-3, 6-8, 10, 12</td> </tr> </tbody> </table>			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 2018/147425 A1 (富士フイルム株式会社) 16.08.2018 (2018 - 08 - 16) [0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]	1, 2, 6-8, 10, 12	Y	[0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]	4, 5, 9, 11	A	全文, 全図	3	Y	JP 2013-143243 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 22.07.2013 (2013 - 07 - 22) [0012]	4, 5, 9, 11	A	全文, 全図	1-3, 6-8, 10, 12
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 2018/147425 A1 (富士フイルム株式会社) 16.08.2018 (2018 - 08 - 16) [0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]	1, 2, 6-8, 10, 12																		
Y	[0009]-[0041], [0147], [0148], [0155], [0157]	4, 5, 9, 11																		
A	全文, 全図	3																		
Y	JP 2013-143243 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 22.07.2013 (2013 - 07 - 22) [0012]	4, 5, 9, 11																		
A	全文, 全図	1-3, 6-8, 10, 12																		
<p><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。</p>																				
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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							
* 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																			
“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	“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																			
“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	“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																			
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																			
“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																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.04.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>20.04.2021</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>庄司 一隆 5F 1215</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3516</p>																			

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/JP2021/002045

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/147425 A1	16.08.2018	US 2019/0359876 A1 [0037]-[0109], [0245]- [0280]	
JP 2013-143243 A	22.07.2013	(ファミリーなし)	