

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/204366 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 5/14 (2006.01)

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/JP2024/012275

(22) 国際出願日:

2024年3月27日(27.03.2024)

(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 2023-051161 2023年3月28日(28.03.2023) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 金子 絵梨 (KANEKO, Eri); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 小野塚 正雄 (ONOZUKA, Masao); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 宮田 建治 (MIYATA, Kenji); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門 E S ビル 8 階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: HEAT DISSIPATION GREASE

(54) 発明の名称: 放熱グリース

(57) Abstract: This heat dissipation grease contains boron nitride primary particles, and the aspect ratio of the boron nitride primary particles is 0.3-9. The present invention makes it possible to provide a heat dissipation grease that can reduce interfacial thermal resistance.

(57) 要約: 本発明の放熱グリースは、窒化ホウ素一次粒子を含み、窒化ホウ素一次粒子の前記窒化ホウ素一次粒子のアスペクト比が0.3~9である。本発明によれば、界面熱抵抗を低減できる放熱グリースを提供することができる。



WO 2024/204366 A1

明 細 書

発明の名称：放熱グリース

技術分野

[0001] 本発明は、放熱グリースに関する。

背景技術

[0002] 近年、高性能化及び小型化が進む電子機器内部の発熱密度は年々増加しており、使用時に発生する熱を如何に効率的に放熱するかが課題となっている。電子機器の発熱部に応じて電子機器の冷却機構の細部は異なるものの、基本的には、電子機器内部において、発熱部と冷却部材を接触させて、除熱する方法がとられる。この際、発熱部材と冷却部材との間に隙間があると除熱効率が低下するため、一般的には、放熱部材を介して発熱部と冷却部材を間接的に接触させて、除熱をおこなう。

[0003] このような放熱部材として、例えば、放熱グリースが挙げられる。放熱グリースは、放熱フィラーと液状ポリマーとを混練してペースト状にしたものである。放熱グリースの実装部材の表面への濡れ性が良好であり、実装部材の表面のミクロな凹凸への追従性が良好であるため、界面熱抵抗を低くすることができる。また、放熱グリースは流動性があるので、圧力をかけて押し潰すと、グリース層を薄くできるので、グリース層の内部熱抵抗も低くすることができる。したがって、放熱グリースは、放熱部材のなかでも熱伝導性能が高い。

[0004] 放熱フィラーとして窒化ホウ素粒子を使用した放熱グリースが従来技術として知られている（例えば、特許文献1参照）。窒化ホウ素粒子の熱伝導率は高いので、放熱フィラーとして窒化ホウ素粒子を使用すると、放熱グリースの熱伝導性能をさらに高くすることができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-194379号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、放熱フィラーとして窒化ホウ素粒子を使用すると、放熱グリースの粘度を低減することが難しくなり、その結果、放熱グリースの実装部材の表面への濡れ性が悪くなる。そして、放熱グリースにおける実装部材の表面のミクロな凹凸への追従性が悪くなるため、界面熱抵抗が高くなる。
- [0007] そこで、本発明は、界面熱抵抗を低減できる放熱グリース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] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、放熱グリースにおける窒化ホウ素一次粒子のアスペクト比を制御することにより、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1] 窒化ホウ素一次粒子を含み、前記窒化ホウ素一次粒子のアスペクト比が0.3～9である放熱グリース。

[2] 前記窒化ホウ素一次粒子の長軸長さが0.5～20 μm である上記[1]に記載の放熱グリース。

[3] 前記窒化ホウ素一次粒子と異なる放熱フィラーをさらに含み、前記放熱フィラーは球状フィラーを含む上記[1]又は[2]に記載の放熱グリース。

発明の効果

- [0009] 本発明によれば、界面熱抵抗を低減できる放熱グリースを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]図1は、非晶質窒化ホウ素のX線回折パターンを示す図である。
- [図2]図2は、実施例で使用した窒化ホウ素一次粒子1の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

発明を実施するための形態

[0011] [放熱グリース]

本発明の放熱グリースは、窒化ホウ素一次粒子を含み、窒化ホウ素一次粒子のアスペクト比が0.3～9である。

[0012] (窒化ホウ素一次粒子)

<アスペクト比>

本発明の放熱グリースに使用する窒化ホウ素一次粒子における結晶a b面の最大幅／結晶c軸方向の最大厚さ、で定義されるアスペクト比（以下、単にアスペクト比と呼ぶ）は、好ましくは0.3～9である。窒化ホウ素一次粒子のアスペクト比が0.3未満であったり、9よりも大きかったりすると、放熱グリースの粘度が高くなる。そして、放熱グリースの実装部材の表面への濡れ性が悪くなり、放熱グリースにおける実装部材の表面のミクロな凹凸への追従性が悪くなるため、界面熱抵抗が高くなる。このような観点から、本発明の放熱グリースに使用する窒化ホウ素一次粒子のアスペクト比は、好ましくは0.3～9であり、より好ましくは0.6～8であり、さらに好ましくは0.9～7である。なお、窒化ホウ素一次粒子のアスペクト比は、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0013] <長軸長さ>

本発明の放熱グリースに使用する窒化ホウ素一次粒子の長軸長さは、好ましくは0.5 μm 以上である。窒化ホウ素一次粒子の長軸長さが0.5 μm 以上であると、放熱グリースの界面熱抵抗をさらに低減できるとともに、放熱グリース中の窒化ホウ素一次粒子の含有量が低くなっても、放熱グリースの熱伝導率を高くすることができる。このような観点から、本発明の放熱グリースに使用する窒化ホウ素一次粒子の長軸長さは、より好ましくは3.5～15 μm である。なお、窒化ホウ素一次粒子の長軸長さは、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0014] <窒化ホウ素一次粒子の製造方法>

本発明の放熱グリースに使用する窒化ホウ素一次粒子は、例えば、以下に

説明するフラックス法による製造方法により、製造することができる。本発明の放熱グリースに使用する窒化ホウ素一次粒子の製造方法は、例えば、ホウ酸及びメラミンを焼成して得られた非晶質窒化ホウ素と、ホウ酸リチウムとを含む混合物を溶融して融液を作製する工程（A）、上記融液を冷却する工程（B）、及びホウ酸リチウムを酸により溶解してホウ酸リチウムから窒化ホウ素粒子を取り出す工程（C）を含む。以下、本発明の放熱グリースに使用する窒化ホウ素一次粒子の製造方法の一例の各工程を詳細に説明する。

[0015] （１）工程（A）

工程（A）では、ホウ酸及びメラミンを焼成して得られた非晶質窒化ホウ素と、ホウ酸リチウムとを含む混合物を溶融して融液を作製する。

<非晶質窒化ホウ素>

工程（A）で使用する非晶質窒化ホウ素はホウ酸及びメラミンを焼成して得られたものである。ホウ酸及びメラミンの全体におけるホウ素原子と窒素原子のモル比率は、必ずしも 5 : 5 に固定する必要はなく、反応性や収率に応じて、ホウ素原子と窒素原子のモル比率を、2 : 8 ~ 8 : 2 の範囲で、好ましくは 3 : 7 ~ 7 : 3 の範囲で適宜変えることが可能である。

[0016] 焼成は非酸化雰囲気で行うことが好ましく、焼成温度は 400 ~ 1200℃ が好ましく、焼成時間は 1 ~ 5 時間が好ましい。焼成温度を 400℃ 以上とすることにより、非晶質窒化ホウ素中に酸素や炭素が残存することを抑制できる。また、焼成温度を 1200℃ 以下にすることにより窒化ホウ素の結晶化の進行を抑制できる。焼成温度は一定に保持しても、連続的または不連続的に変化させてもよく、焼成時間や昇温冷却の速度にも特に制限はない。さらに焼成する装置類にも特に限定はないが、原料を収納する容器には、例えば六方晶窒化ホウ素製の容器を用いることができ、加熱装置として、例えば電気ヒータを用いた焼成炉を用いることができる。

[0017] 非晶質窒化ホウ素は、完全な非晶質である必要はなく、一部結晶化していてもよい。また、ホウ酸粒子及びメラミン粒子の間の密着により反応効率を上げるために、ホウ酸及びメラミンの混合粉末に対してブリケットング、

もしくはタブレッティングを実施してもよい。

[0018] 窒化ホウ素一次粒子の原料として非晶質窒化ホウ素を用いることにより、ホウ酸リチウムに窒化ホウ素を、より完全に溶解させることができ、ホウ酸リチウムに窒化ホウ素をさらに均一に溶解させることができる。そして、これにより、窒化ホウ素一次粒子の厚さ方向（ c 軸方向）の結晶成長が促進し、窒化ホウ素粒子の厚さ方向の長さ（ T ）に対する面方向の最大長さ（長軸長さ）（ F ）のアスペクト比（ F/T ）を小さくすることができる。一方、窒化ホウ素一次粒子の原料として結晶質窒化ホウ素を用いると、ホウ酸リチウム中に結晶質窒化ホウ素が溶けにくく、低アスペクト比の窒化ホウ素一次粒子の形成が進まないと考えられる。また、溶け残りの窒化ホウ素がホウ酸リチウム中に存在し、これが核となって窒化ホウ素一次粒子の面方向（ a 軸方向もしくは b 軸方向）の結晶成長が促進するので、窒化ホウ素一次粒子の厚さ方向の長さ（ T ）に対する面方向の最大長さ（長軸長さ）（ F ）のアスペクト比（ F/T ）は大きくなると考えられる。

[0019] （1-1）ホウ酸リチウム

工程（A）でフラックスとしてホウ酸リチウムを使用することにより、窒化ホウ素一次粒子の厚さ方向（ c 軸方向）の結晶成長が促進し、窒化ホウ素一次粒子の厚さ方向の長さ（ T ）に対する面方向の最大長さ（長軸長さ）（ F ）のアスペクト比（ F/T ）を小さくすることができる。工程（A）で使用するホウ酸リチウムには、例えば、四ホウ酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）、ホウ酸三リチウム（ Li_3BO_3 ）、メタホウ酸リチウム（ LiBO_2 ）等が挙げられる。これらのホウ酸リチウムは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのホウ酸リチウムの中で、ホウ酸三リチウム（ Li_3BO_3 ）が好ましい。

[0020] （1-2）非晶質窒化ホウ素及びホウ酸リチウムを含む混合物

非晶質窒化ホウ素及びホウ酸リチウムを含む混合物における非晶質窒化ホウ素のモル数は、ホウ酸リチウム1モルに対して、好ましくは1.0～0.5モルである。非晶質窒化ホウ素のモル数が8～0.7モルであると、本発明

の放熱グリースに使用する窒化ホウ素一次粒子を容易に作製できる。このような観点から、非晶質窒化ホウ素のモル数は、ホウ酸リチウム 1 モルに対して、より好ましくは 8 ～ 0.7 モルであり、さらに好ましくは 5 ～ 1 モルである。

[0021] (1-3) 融液の作製

工程 (A) では、混合物を溶融して融液を作製する。混合物を溶融するときに使用するルツボはカーボンルツボ又は窒化ホウ素ルツボが好ましい。混合物を溶融する溶融温度は、混合物が完全に溶解するとともにホウ酸リチウムの揮発を抑制できる温度であれば特に限定されない。混合物を溶融するときの溶融温度は、例えば、1000～1700℃であり、好ましくは1100～1500℃である。混合物を溶融するときの溶融時間は、混合物が完全に溶解する時間であれば特に限定されない。混合物を溶融するときの溶融時間は、例えば、1～30時間であり、好ましくは5～20時間である。混合物を溶融するときの雰囲気は窒素雰囲気が好ましい。

[0022] (2) 工程 (B)

工程 (B) では、上記融液を冷却する。融液の冷却は、特に限定されず、融液を徐冷してもよいし、放冷してもよい。融液を徐冷するときの徐冷速度は、例えば、0.5～10℃/分である。

[0023] (3) 工程 (C)

工程 (C) では、ホウ酸リチウムを酸により溶解してホウ酸リチウムから窒化ホウ素一次粒子を取り出す。ホウ酸リチウム及び窒化ホウ素粒子の入ったルツボごとを酸に投入してもよいし、ルツボから取り出した内容物を酸に投入してもよい。ホウ酸リチウムを溶解し、窒化ホウ素一次粒子をあまり溶解しないという観点から、ホウ酸リチウムを溶解するために使用する酸は希硝酸が好ましい。

[0024] <放熱グリース中の窒化ホウ素一次粒子の含有量>

本発明の放熱グリース中の窒化ホウ素一次粒子の含有量は1～20体積%である。放熱グリース中の窒化ホウ素一次粒子の含有量が1体積%以上であ

ると、放熱グリースの熱伝導率が高くなり、その結果、界面熱抵抗が低くなる。一方、放熱グリース中の窒化ホウ素一次粒子の含有量が20体積%以下であると、放熱グリースの粘度が高くなることを抑制でき、その結果、放熱グリースの実装部材の表面への濡れ性が良好になる。そして、放熱グリースにおける実装部材の表面のミクロな凹凸への追従性がよくなるため、界面熱抵抗がさらに低くなる。このような観点から、放熱グリース中の窒化ホウ素一次粒子の含有量は、好ましくは2.5～15体積%であり、より好ましくは5～10体積%である。

[0025] (窒化ホウ素一次粒子以外の放熱フィラー)

本発明の放熱グリースは、窒化ホウ素一次粒子に加えて、窒化ホウ素一次粒子以外の放熱フィラー（以下、単に放熱フィラーと呼ぶ）を含むことが好ましい。放熱フィラーには、例えば、無定形粒状フィラー、球状フィラー、針状フィラー、繊維状フィラー、板状フィラーなどが挙げられる。これらの放熱フィラーは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。放熱グリースの粘度の上昇を抑制しながら放熱フィラーの含有量が高めることができるという観点から、これらの放熱フィラーの中で、球状フィラーが好ましい。球状フィラーには、例えば、アルミナ、シリカ、炭酸カルシウム、酸化亜鉛などが挙げられる。これらの球状フィラーは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。放熱グリースの熱伝導率をさらに高めることができるという観点から、これらの球状フィラーの中で、アルミナが好ましい。

[0026] <放熱フィラーにおける球状フィラーの含有量>

放熱フィラーが球状フィラーを含む場合、放熱フィラーにおける球状フィラーの含有量は、好ましくは80～100体積%であり、より好ましくは90～100体積%であり、さらに好ましくは95～100体積%である。

[0027] <放熱フィラーの含有量と窒化ホウ素一次粒子の含有量との合計>

放熱フィラーの含有量と窒化ホウ素一次粒子の含有量との合計は、好ましくは45～90体積%である。放熱フィラーの含有量と窒化ホウ素一次粒子

の含有量との合計が45～90体積%であると、放熱グリースの粘度の上昇を抑制しながら放熱グリースの熱伝導率をさらに高めることができる。このような観点から、放熱フィラーの含有量と窒化ホウ素一次粒子の含有量との合計は、より好ましくは55～88体積%であり、さらに好ましくは75～85体積%である。

[0028] <放熱フィラーの平均粒子径>

放熱フィラーの体積基準の平均粒子径は、好ましくは0.1～150 μm であり、より好ましくは0.1～120 μm である。放熱フィラーの平均粒子径が上記範囲内であることにより、流動性及び放熱フィラーの分散性がより向上し、ボイドや割れの発生がより抑制される傾向にある。なお、放熱フィラーを複数種用いる場合には、それぞれの放熱フィラーの平均粒子径が、上記範囲を満たすことが好ましい。また、放熱フィラーを複数種用いる場合には、それぞれの放熱フィラーの平均粒子径を勘案し、充填が密になるように大きい粒子径～小さい粒子径を適切な比率で配合することで、充填量が高くても流動性及び放熱フィラーの分散性を高めることができる。

[0029] <放熱フィラーの球形度>

放熱フィラーの球形度は、通常、1より小さく、好ましくは0.8以上である。放熱フィラーの球形度が0.8以上であると、放熱グリースの粘度の上昇を抑制しながら、放熱フィラーの含有量を高めることができ、その結果、放熱グリースの熱伝導率をさらに高めることができる。このような観点から、放熱フィラーの球形度は、より好ましくは0.85以上であり、さらに好ましくは0.9以上である。放熱フィラーの球形度は、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0030] (液状ポリマー)

本発明の放熱グリースは、窒化ホウ素一次粒子に加えて液状ポリマーを含むことが好ましい。本発明の放熱グリースに使用する液状ポリマーとしては、グリースに通常使用される液状ポリマーであれば、特に制限されない。本発明の放熱グリースに使用する液状ポリマーには、例えば、ポリオレフィン

、アルキル芳香族、脂環式化合物などの炭化水素油、ポリグリコール、フェニルエーテルなどのポリエーテル類、ジエステル、ポリオールエステルなどのエステル類、芳香族リン酸エステルなどのリン化合物、シリコンオイルなどのケイ素化合物、フッ素化ポリエーテルなどのハロゲン化合物、鉱物油、フロロシリコン、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。これらの液状ポリマーの中で、耐熱性、耐候性、電気絶縁性及び化学的安定性の観点からシリコンオイルが好ましい。

[0031] <含有量>

放熱グリースの粘度及び熱伝導率の観点から、液状ポリマーの含有量は、窒化ホウ素、放熱フィラー、液状ポリマー及び分散剤の合計を100体積%としたときに、好ましくは5～55体積%であり、より好ましくは7～45体積%であり、さらに好ましくは10～25体積%である。

[0032] <粘度>

本発明の放熱グリースに使用する液状ポリマーにおける25℃の温度及び 1 s^{-1} のせん断速度で測定したときの粘度は、好ましくは $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。25℃の温度及び 1 s^{-1} のせん断速度で測定したときの粘度は $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であると、放熱グリースの塗布性がさらに良好になる。このような観点から、本発明の放熱グリースに使用する液状ポリマーにおける25℃の温度及び 1 s^{-1} のせん断速度で測定したときの粘度は、より好ましくは $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。放熱グリースのポンピングアウト現象を抑制する観点から、本発明の放熱グリースに使用する液状ポリマーにおける25℃の温度及び 1 s^{-1} のせん断速度で測定したときの粘度は、好ましくは $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であり、より好ましくは $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上である。液状ポリマーの粘度は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0033] (分散剤)

本発明の放熱グリースは、窒化ホウ素一次粒子及び液状ポリマーに加えて分散剤を含んでもよい。放熱グリースが分散剤を含むことにより、放熱グリースの粘度をより大きく低減することができる。なお、分散剤とは、液状ポ

リマー中に窒化ホウ素一次粒子を均一に分散させることを目的として用いるものである。分散剤は、窒化ホウ素一次粒子を含む放熱グリースの粘度を低減できるものであれば特に限定されないが、アニオン性基及びカチオン性基を有する分散剤が好ましく、後述の共重合体を含む分散剤がより好ましい。また、分散剤は、必要に応じて、溶剤やその他任意の添加剤をさらに含んでもよい。

[0034] 分散剤により、放熱グリースにおいて、窒化ホウ素一次粒子や放熱フィラーの凝集や沈降を防止し、安定性を向上させることができるほか、液状ポリマーに対して窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーを高充填で含有させることを可能にしたり、放熱グリースの粘度を低下させたりすることができる。また、その他に、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性の向上にともなう種々の効果を向上させることができる。

[0035] 分散剤は、静電反発力によって窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーを分散させ、放熱フィラー同士の再凝集を防ぐことができる。また、分散剤は、立体障害反発力による分散性向上効果をさらに有することが好ましい。

[0036] <共重合体>

分散剤に用いる共重合体は、アニオン性基を有する（メタ）アクリル系単量体単位Aと、カチオン性基を有する（メタ）アクリル系単量体単位Bと、上記（メタ）アクリル系単量体単位A及び上記（メタ）アクリル系単量体単位B以外の（メタ）アクリル系単量体単位Cとを有し、（メタ）アクリル系単量体単位Cの重量平均分子量が2,000～9,000であることが好ましい。共重合体は、上記構成を有することにより、放熱グリースの粘度を著しく低減することができる。

[0037] なお、本明細書において、「単量体」とは、重合前の重合性不飽和結合を有するモノマーをいい、「単量体単位」とは、重合後に共重合体の一部を構成する繰り返し単位であって、所定の単量体に由来する単位をいう。また、以下において、「（メタ）アクリル系単量体単位A」を、単に「単位A」ともいい、「（メタ）アクリル系単量体単位B」を、単に「単位B」ともいい

、「（メタ）アクリル系単量体単位C」を、単に「単位C」ともいう。

[0038] <アニオン性基を有する（メタ）アクリル系単量体単位A>

（メタ）アクリル系単量体単位Aは、アニオン性基を有する繰り返し単位である。アニオン性基としては、特に制限されないが、例えば、カルボキシ基、リン酸基、フェノール性ヒドロキシ基、スルホン酸基が挙げられる。このなかでも、カルボキシ基、リン酸基、及びフェノール性ヒドロキシ基からなる群より選ばれる一種以上であることが好ましく、カルボキシ基であることがより好ましい。このような基を有することにより、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。その結果、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。

[0039] また、単位Aは、アニオン性基に結合した電子吸引性基をさらに有することが好ましい。このような電子吸引性基としては、アニオン性基のアニオンを安定化させる作用を有するものであれば特に限定されない。例えば、カルボキシ基の α 位の炭素原子にハロゲン元素等の電子吸引性の置換基を含むアクリル系単量体を用いてもよい。このような基を有することにより、窒化ホウ素粒子及び放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。その結果、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。

[0040] 単位Aは、アニオン性基に結合した電子供与性基を有しないあるいは、電子供与性の低い基を有することが好ましい。このような電子供与性基としては、アニオン性基のアニオンを不安定化させる作用を有するものであれば特に限定されない。例えば、カルボキシ基の α 位の炭素原子にメチル基等の電子供与性基の置換基を含まないアクリル系単量体を用いてもよい。このような構造とすることにより、放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。その結果、共重合体は、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。

[0041] このような（メタ）アクリル系単量体としては、特に制限されないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アシッドフォスフォキシプロピルメタクリレート、アシッドフォスフォキシポリオキシエチレングリコールモノメタ

クリレート、アシッドフォスフォキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート、リン酸変性エポキシアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、4-ヒドロキシフェニルアクリレート、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。このなかでも、アクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が好ましく、アクリル酸がより好ましい。このような単量体に由来する単位を含むことにより、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーに対する共重合体の親和性がより向上し、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。その結果、共重合体は、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。単位Aは、一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

[0042] (カチオン性基を有する(メタ)アクリル系単量体単位B)

(メタ)アクリル系単量体単位Bは、カチオン性基を有する繰り返し単位である。カチオン性基としては、特に制限されないが、例えば、カチオン性基が、第一級アミノ基、第二級アミノ基、第三級アミノ基、及び第四級アンモニウム塩からなる群より選ばれる一種以上であることが好ましい。このなかでも、第三級アミノ基がより好ましい。このような基を有することにより、放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。その結果、共重合体は、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。

[0043] また、単位Bは、カチオン性基に結合した電子供与性基をさらに有することが好ましい。このような電子供与性基としては、カチオン性基のカチオンを安定化させる作用を有するものであれば特に限定されない。例えば、アミノ基の α 位の炭素原子にメチル基等の電子供与性の置換基を含むアクリル系単量体を用いてもよい。このような基を有することにより、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。その結果、共重

合体は、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。

[0044] 単位Bは、カチオン性基に結合した電子吸引性基を有しないあるいは、電子吸引性の低い基を有することが好ましい。このような電子吸引性基としては、カチオン性基のカチオンを不安定化させる作用を有するものであれば特に限定されない。例えば、アミノ基の α 位の炭素原子にカルボキシル基等の電子吸引性基の置換基を含まないアクリル系単量体を用いてもよい。このような構造とすることにより、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。その結果、共重合体は、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。

[0045] このような（メタ）アクリル系単量体としては、特に制限されないが、例えば、1-アミノエチルアクリレート、1-アミノプロピルアクリレート、1-アミノエチルメタクリレート、1-アミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、*t*-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート四級塩、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレートベンジルクロライド4級塩等が挙げられる。これらのなかでも、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート及び2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレートが好ましく、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレートがより好ましい。このような単量体に由来する単位を含むことにより、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーに対する共重合体の親和性がより向上し、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。その結果、共重合体は、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。単位Bは、一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

[0046] （（メタ）アクリル系単量体単位C）

（メタ）アクリル系単量体単位Cは、単位A及び単位B以外の（メタ）ア

クリル系単量体単位であり、分子中にカチオン性基およびアニオン性基を含まない（メタ）アクリル系単量体である。

[0047] 共重合体を放熱グリースに混合することを想定した場合、（メタ）アクリル系単量体Cは、その放熱グリースに用いられる液状ポリマーとの親和性又は相溶性の高い骨格を有することが好ましい。このような骨格としては、特に制限されないが、例えば、オキシアルキレン骨格等の両親媒性骨格、ジメチルシロキサンなどのシロキサン骨格、アルキルやアリアル等の炭化水素骨格等の疎水性骨格、又はリン酸ジエステル骨格等の親水性骨格が挙げられる。このなかでも、オキシアルキレン骨格、シロキサン骨格、炭化水素骨格が好ましく、シロキサン骨格及び炭化水素骨格がより好ましく、シロキサン骨格がさらに好ましい。このような骨格を有することにより、共重合体と液状ポリマーとの間の相溶性がより向上し、放熱グリースにおける窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。その結果、共重合体は、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。

[0048] このような（メタ）アクリル系単量体としては、特に制限されないが、例えば、エトキシカルボニルメチル（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、フェノール（エチレンオキサイド2モル変性）（メタ）アクリレート、フェノール（エチレンオキサイド4モル変性）（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（エチレンオキサイド4モル変性）（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（エチレンオキサイド8モル変性）（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（プロピレンオキサイド2.5モル変性）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性フタル酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフルル（メタ）アクリレート、等のオキシアルキレン骨格を有する（メタ）アクリル系単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル

(メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン (メタ) アクリレート等のエステル部が炭化水素骨格を有する (メタ) アクリル系単量体；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等の水酸基を有する (メタ) アクリル系単量体；N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド、ダイアセトン (メタ) アクリルアミド、又はアクリロイルモルホリン等のアミド結合を有する (メタ) アクリル系単量体； α -ブチル- ω -(3-メタクリロキシプロピル) ポリジメチルシロキサン等のシロキサン骨格を有する (メタ) アクリル系単量体；(メタ) アクリロイルオキエチルジアルキルホスフェート等のリン酸ジエステル骨格を有する (メタ) アクリル系単量体；1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、2-エチル-2-ブチル-プロパンジオール (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリストールジ (メタ) アクリレート、2-(1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド) エチル (メタ) アクリレート、ヘキサジオール

ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール構造を有する多官能（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリル系単量体等が挙げられる。単位Cは、一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。これらのなかで、 α -ブチル- ω -(3-メタクリロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン等のシロキサン骨格を有する（メタ）アクリル系単量体が好ましい。

[0049] （メタ）アクリル系単量体Cの重量平均分子量は、好ましくは2,000～9,000である。（メタ）アクリル系単量体Cの重量平均分子量が2,000以上であると、液状ポリマーに対する共重合体の親和性が良好となり、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性がさらに改善される。その結果、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。また、（メタ）アクリル系単量体Cの重量平均分子量が9,000以下であると、共重合体を液状ポリマーに容易に溶解させることができる。このような観点から、（メタ）アクリル系単量体Cの重量平均分子量は、より好ましくは2500～7000であり、さらに好ましくは3000～6000であり、よりさらに好ましくは3500～5500である。なお、（メタ）アクリル系単量体Cの重量平均分子量は、（メタ）アクリル系単量体単位Cの重量平均分子量である。

[0050] 単位Aの含有量は、単位A、単位B、及び単位Cの合計100モル%に対して、30～80モル%であることが好ましく、40～65モル%であることがより好ましい。単位Aの含有量が30モル%以上であることにより、液状ポリマーに対する共重合体の親和性がより向上し、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。その結果、共重合体は、本発明の放熱グリースの粘度を十分に低減することができる。また、単位Aの含有量が80モル%以下であることにより、十分な含有量で単位B及び単位Cを共重合体に含有させることができる。

[0051] 単位Bの含有量は、単位A、単位B、及び単位Cの合計100モル%に対して、0.1～5モル%であることが好ましく、0.5～3モル%であることがより好ましい。単位Bの含有量を0.1モル%以上とすることで放熱フ

ィラーに対する共重合体の親和性が良好となる。また、5モル%以下とすることで、十分な含有量で単位A及び単位Cを共重合体に含有させることができる。

[0052] 単位A及び単位Bの総含有量は、単位A、単位B、及び単位Cの合計100モル%に対して、30.1～85モル%であることが好ましく、35～75モル%であることがより好ましい。単位A及び単位Bの総含有量が30.1モル%以上であることにより、液状ポリマーに対する共重合体の親和性がより向上し、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。また、単位A及び単位Bの総含有量が85モル%以下であることにより、十分な含有量で単位Cを共重合体に含有させることができる。

[0053] 単位Bに対する単位Aのモル比は、6～800であることが好ましく、200～400であることがより好ましい。単位Bに対する単位Aのモル比が上記範囲内であることにより、液状ポリマーに対する共重合体の親和性がより向上し、窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性がより向上する傾向にある。

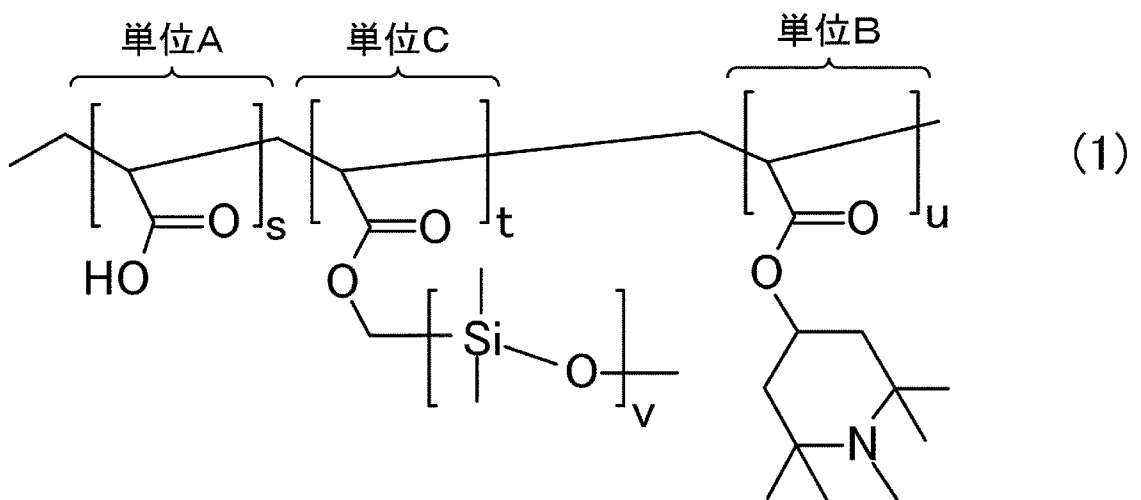
[0054] 単位Cの含有量は、単位A、単位B、及び単位Cの合計100モル%に対して、20～70モル%であることが好ましく、30～55モル%であることがより好ましい。単位Cの含有量を20モル%以上とすることで、共重合体の粘性に由来するハンドリング性が良好となる。また、70モル%以下とすることで、十分な含有量で単位A及び単位Bを共重合体に含有させることができる。

[0055] 共重合体の重量平均分子量は、40,000～80,000であることが好ましく、50,000～70,000であることがより好ましい。共重合体の重量平均分子量が40,000以上であることにより、共重合体による立体障害反発力により窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーはより凝集しにくくなり、放熱グリース中の窒化ホウ素一次粒子及び放熱フィラーの分散性はさらに改善される。また、共重合体の重量平均分子量が80,000以下であることにより、共重合体を液状ポリマーに溶解させることがより容易に

なる。重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミネーションクロマトグラフィー）により求めることができる。

[0056] 共重合体は、次の一般式（１）で表される共重合体であることが好ましい。一般式（１）で表される共重合体はランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。なお、次の一般式（１）で表される共重合体の単位Aはアクリル酸に由来し、アニオン性基はカルボキシ基である。また、次の一般式（１）で表される共重合体の単位Bは1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジルメタクリレートに由来し、カチオン性基は第三級アミノ基である。さらに、次の一般式（１）で表される共重合体の単位Cは α -ブチルー ω -(3-メタクリロキシプロピル)ポリジメチルシロキサンに由来し、シロキサン骨格を有する。

[0057] [化1]



式中、sは、共重合体の重量平均分子量が40,000～80,000である場合、単位Aの含有量が単位A、単位B、及び単位Cの合計100モル%に対して30～80モル%となるような整数であり、tは、共重合体の重量平均分子量が40,000～80,000である場合、単位Cの含有量が単位A、単位B、及び単位Cの合計100モル%に対して20～70モル%となるような整数であり、uは、共重合体の重量平均分子量が40,000～80,000である場合、単位Bの含有量が単位A、単位B、及び単位Cの合計100モル%に対して0.1～5.0モル%となるような整数である。

また、 v は、単位Cの重量平均分子量が2,000～9,000となるような整数である。

[0058] <共重合体の製造方法>

上記共重合体の製造方法は、特に制限されず、(メタ)アクリル系単量体の公知の重合方法を用いることができる。重合方法としては、ラジカル重合、アニオン重合などが挙げられる。この中でも、ラジカル重合が好ましい。

[0059] ラジカル重合に用いる熱重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；過酸化ベンゾイル、*tert*-ブチルヒドロペルオキシドやジ-*tert*-ブチルペルオキシドなどの有機過酸化物などが挙げられる。また、ラジカル重合に用いる光重合開始剤としては、特に制限されないが、ベンゾイン誘導体が挙げられる。また、そのほかATRPやRAFTなどのリビングラジカル重合に用いる公知の重合開始剤を用いることもできる。

[0060] 重合条件は、特に制限されず、用いる開始剤や溶剤の沸点、そのほか単量体の種類により適宜調整することができる。

[0061] 単量体の添加順序は、特に制限されないが、例えば、ランダム共重合体を合成する観点から単量体を混合して重合を開始してもよいし、ブロック共重合体を合成する観点から単量体を重合系に順次添加してもよい。

[0062] <含有量>

放熱グリースにおける分散剤の含有量は、放熱グリースの粘度の観点から、好ましくは0.1～5体積%であり、より好ましくは0.1～4.5体積%であり、さらに好ましくは0.1～4体積%である。

[0063] (その他の成分)

本発明の放熱グリースは、本発明の効果を阻害しない範囲で、窒化ホウ素一次粒子、窒化ホウ素一次粒子以外の放熱フィラー、液状ポリマー及び分散剤以外の成分（以下、その他の成分と呼ぶ）を含んでもよい。その他の成分には、例えば、着色剤、カップリング材、レベリング材等が挙げられる。また、本発明の放熱グリースは、上記その他の成分に加えて、必要に応じて、

反応遅延剤等の添加剤をさらに含んでもよい。なお、放熱グリースが着色剤を含む場合、着色剤の含有量は、放熱グリース100質量部に対して、好ましくは0.001～0.2質量部である。

[0064] (粘度)

本発明の放熱グリースにおける25℃の温度及び1 s⁻¹のせん断速度で測定したときの粘度は、好ましくは4000 Pa・s以下である。25℃の温度及び1 s⁻¹のせん断速度で測定したときの粘度は4000 Pa・s以下であると、放熱グリースの塗布性がさらに良好になる。このような観点から、本発明の放熱グリースにおける25℃の温度及び1 s⁻¹のせん断速度で測定したときの粘度は、より好ましくは2500 Pa・s以下であり、さらに好ましくは2000 Pa・s以下である。放熱グリースのポンピングアウト現象を抑制する観点から、本発明の放熱グリースにおける25℃の温度及び1 s⁻¹のせん断速度で測定したときの粘度は、好ましくは100 Pa・s以上であり、より好ましくは200 Pa・s以上である。放熱グリースの粘度は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0065] (熱伝導率)

本発明の放熱グリースの熱伝導率は、好ましくは1.0 W/m・K以上である。放熱グリースの熱伝導率が1.0 W/m・K以上であると、発熱部と冷却部材との間の熱伝導性をさらに改善することができる。このような観点から、本発明の放熱グリースの熱伝導率は、より好ましくは3.0 W/m・K以上であり、さらに好ましくは5.0 W/m・K以上である。本発明の放熱グリースの熱伝導率の範囲の上限値は、特に限定されないが、通常、10 W/m・K以下である。放熱グリースの熱伝導率は、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0066] (界面熱抵抗)

本発明の放熱グリースの界面熱抵抗は、好ましくは0.154 K/W以下である。放熱グリースの界面熱抵抗が0.154 K/W以下であると、発熱部と冷却部材との間の熱伝導性をさらに改善することができる。このような

観点から、本発明の放熱グリースの界面熱抵抗は、より好ましくは K/W 以下であり、さらに好ましくは $0.130 K/W$ 以下である。本発明の放熱グリースの界面熱抵抗の範囲の下限値は、特に限定されないが、通常、 $0.05 K/W$ 以上である。放熱グリースの界面熱抵抗は、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0067] (放熱グリースの製造方法)

本発明の放熱グリースは、遊星攪拌機、万能混合攪拌機、ニーダー、ハイブリッドミキサー等で窒化ホウ素一次粒子等の原料を混練りすることによって製造することができる。

実施例

[0068] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0069] [放熱グリース調製用原料]

放熱グリースの調整用原料として以下のものを用意した。また、窒化ホウ素一次粒子及び分散剤については、以下に示す方法により作製した。

(液状ポリマー)

・シリコンオイル：信越シリコン社製「KF-96-100CS」、ジメチルシリコンオイル、粘度 $0.1 Pa \cdot s$

(放熱フィラー)

・アルミナA：DAW45S（デンカ社製、商品名）、球状アルミナ、平均粒径： $45 \mu m$ 、円形度 0.98

・アルミナB：DAW05（デンカ社製、商品名）、球状アルミナ、平均粒径： $5 \mu m$ 、円形度 0.98

・アルミナC：ASFP40（デンカ社製、商品名）、超微粉アルミナ、平均粒径： $0.4 \mu m$ 、円形度 0.99

[0070] 液状ポリマーの粘度は、後述の放熱グリースの粘度の測定方法と同様の方法により測定した。

[0071] 放熱フィラーの平均粒子径は、島津製作所製「レーザー回折式粒度分布測

定装置「SALD-20」を用いて測定を行った。評価サンプルは、ガラスビーカーに50mlの純水と測定する放熱フィラーを5g添加して、スパチュラを用いて攪拌し、その後超音波洗浄機で10分間、分散処理を行った。分散処理を行った放熱フィラーの分散液を、スポイトを用いて、装置のサンプル部に一滴ずつ添加して、吸光度が安定したところで測定を行った。平均粒径は、D50（メジアン径）を採用した。

[0072] 放熱フィラーの球形度の測定は、湿式フロー式粒子径・形状分析装置（商品名「FPLA-3000」、Malvern Panalytical社製）を用いて行った。試料を純水に分散させたのち、液体を平面伸張流動セル内に流し、セル内を移動する放熱フィラーを100個以上、対物レンズにて画像として記録し、この記録画像及び次の式（1）から平均円形度を算出した。式（1）中、HDは円相等径を表し、対象粒子の投影面積と真円の面積比から求めた。PMは対象粒子の投影周囲長を表す。このようにして算出された放熱フィラー200個の平均値を平均円形度とした。

式（1）：平均円形度＝ $\pi \cdot HD / PM$

この平均円形度から、式：平均球形度＝（平均円形度）²により平均球形度求めた。

[0073] [窒化ホウ素一次粒子の作製]

（窒化ホウ素一次粒子1の作製）

100gのホウ酸（富士フィルム和光純薬株式会社製）及び100gのメラミン（富士フィルム和光純薬株式会社製）を混合して混合粉末を作製した。作製した混合粉末を恒温恒湿機に入れ、80℃、相対湿度95%で1時間加湿し、その後1時間乾燥することでホウ酸メラミン塩を得た。ホウ酸メラミン塩を窒素雰囲気中、1000℃の焼成温度で2時間焼成して、非晶質窒化ホウ素を作製した。作製した非晶質窒化ホウ素のX回折パターンを図1に示す。また、比較のため、六方晶窒化ホウ素粉末（デンカ株式会社製、商品名「SP-3」）のX線回折パターンも図1に示す。X回折パターンから、得られた非晶質窒化ホウ素が非晶質であることを確認できた。

[0074] 窒化ホウ素（BN）及びホウ酸三リチウム（ Li_3BO_3 ）換算での非晶質窒化ホウ素及びホウ酸三リチウムのモル比が2：1となるように、得られた非晶質窒化ホウ素及びホウ酸三リチウム（株式会社豊島製作所製）を、低周波共振音響ミキサ（Resodyn Acoustic Mixers, Inc.製、商品名「LabRAM II」）に投入し、混合して混合物を作製した。得られた混合物を窒化ホウ素容器に充填し、混合物を充填した窒化ホウ素容器を管状炉に設置した。そして、窒素雰囲気（窒素ガス流量1 L／分）で、1300℃の溶融温度で混合物を20時間溶融して混合物の融液を作製した。その後、650℃の温度まで、5℃／分の冷却速度で融液を冷却し、650℃以降の温度では、自然冷却させ窒化ホウ素粒子を析出及び成長させた。窒化ホウ素容器を室温まで冷却した後、窒化ホウ素容器の内容物を取り出した。5 gの窒化ホウ素容器の内容物、22 mLの蒸留水及び10 mLの60%硝酸をビーカーに投入した後、スターラーを使用してビーカーの内容物を1時間攪拌し、窒化ホウ素容器の内容物中のホウ酸三リチウムを希硝酸で溶解した。そして、吸引ろ過によりビーカーの内容物から窒化ホウ素一次粒子を取り出した。取り出した窒化ホウ素一次粒子を100℃の乾燥温度で2時間乾燥して、窒化ホウ素一次粒子1を得た。得られた窒化ホウ素一次粒子1の走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。

[0075] （窒化ホウ素一次粒子2の作製）

窒化ホウ素（BN）及びホウ酸三リチウム（ Li_3BO_3 ）換算での非晶質窒化ホウ素及びホウ酸三リチウムのモル比が2：1となるように混合物を作製し、溶融温度を1500℃とした以外は窒化ホウ素一次粒子1の作製方法と同様の方法で、窒化ホウ素一次粒子2を作製した。

[0076] （窒化ホウ素一次粒子3の作製）

窒化ホウ素（BN）及びホウ酸三リチウム（ Li_3BO_3 ）換算での非晶質窒化ホウ素及びホウ酸三リチウムのモル比が1：1となるように混合物を作製し、混合物を1時間溶融した以外は窒化ホウ素一次粒子1の作製方法と同様の方法で、窒化ホウ素一次粒子3を作製した。

[0077] (窒化ホウ素一次粒子4の作製)

窒化ホウ素 (BN) 及びホウ酸三リチウム (Li_3BO_3) 換算での非晶質窒化ホウ素及びホウ酸三リチウムのモル比が 10 : 1 となるように混合物を作製、1500℃で溶融した以外は窒化ホウ素一次粒子1の作製方法と同様の方法で、窒化ホウ素一次粒子4を作製した。

[0078] (窒化ホウ素一次粒子5の作製)

窒化ホウ素 (BN) 及びホウ酸三リチウム (Li_3BO_3) 換算での非晶質窒化ホウ素及びホウ酸三リチウムのモル比が 1 : 1 となるように混合物を作製し、1100℃で20時間溶融した以外は窒化ホウ素一次粒子1の作製方法と同様の方法で、窒化ホウ素一次粒子5を作製した。

[0079] (窒化ホウ素一次粒子6の作製)

窒化ホウ素一次粒子として鱗片状の窒化ホウ素一次粒子 (デンカ株式会社製、商品名「SP3-7」) を使用した。

[0080] (窒化ホウ素一次粒子の長軸長さ及びアスペクト比)

得られた窒化ホウ素一次粒子の長軸長さ及びアスペクト比は、以下のようにして測定した。

走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製、商品名「JSM-7001F」) を使用して、任意に選択した100個の窒化ホウ素一次粒子の厚さ方向の長さ及び面方向の最大長さ (長軸長さ) を測定した。そして、これらの平均値を厚さ方向の長さ (T) 及び面方向の最大長さ (長軸長さ) (F) とした。その結果からアスペクト比 (F/T) を算出した。

[0081] [分散剤の調製]

分散剤の調製には以下の原料を用いた。

(アニオン性基を有する (メタ) アクリル系単量体 A)

(A-1) アクリル酸、東亜合成株式会社製

(カチオン性基を有する (メタ) アクリル系単量体 B)

(B-1) 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジルメタクリレート、ADEKA株式会社製「アデカスタブLA-82」

((メタ) アクリル系単量体C)

(C - 1) α -ブチル- ω -(3-メタクリロキシプロピル) ポリジメチルシロキサン、JNC株式会社製「サイラプレーンFM-0721」重量平均分子量5,000

[0082] 分散剤の調製は次の方法で行った。まず、攪拌機付のオートクレーブ内にアクリル酸：48.4モル%、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ペリジルメタクリレート：1.6モル%、 α -ブチル- ω -(3-メタクリロキシプロピル) ポリジメチルシロキサン（重量平均分子量5,000）：50.0モル%からなる(メタ)アクリル系単量体100質量部を添加した。次いで、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（東京化成工業株式会社製）を、(メタ)アクリル系単量体の総和100質量部に対して0.05質量部、溶媒としてトルエン（試薬特級）、および2-プロパノール（試薬特級）の体積比=7:3の混合溶液を1000質量部加え、オートクレーブ内を窒素により置換した。その後、オートクレーブをオイルバス中で65℃にて20時間加熱し、ラジカル重合を行った。重合終了後、減圧下に120℃で1時間脱気し、分散剤を得た。なお、 α -ブチル- ω -(3-メタクリロキシプロピル) ポリジメチルシロキサンの重量平均分子量は5,000であったので、単位Cの重量平均分子量は5,000となる。

[0083] 分散剤の仕込み量100%に対する重合率は、ガスクロマトグラフィ分析により分析したところ、98%以上であった。このことから、分散剤が有する各単量体単位の比率は、分散剤の仕込み比と同程度と推定された。

[0084] また、得られた分散剤の重量平均分子量を、GPC（ゲルパーミネーションクロマトグラフィー）法を用いて、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量として求めた。なお、測定条件は以下のとおりである。

高速GPC装置：東ソー株式会社製「HLC-8020」

カラム：東ソー株式会社製「TSK guardcolumn MP (XL)」6.0mm ID×4.0cm 1本、及び東ソー株式会社製「TSK-GELMULTIPOREHXL-M」7.8mm ID×30.0

c m (理論段数 1 6, 0 0 0 段) 2 本、計 3 本 (全体として理論段数 3 2, 0 0 0 段)

展開溶媒 : テトラヒドロフラン

ディテクター : R I (示差屈折率計)

[0085] なお、表 1 に記した分散剤の組成はモル比 (%) で記したモル比は、各単量体の添加量と分子量より算出した。また、 α -ブチル- ω -(3-メタクリロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン (モル比は、重量平均分子量を基に算出した)。

[0086] 上記のように合成した分散剤の組成及び重量平均分子量を下記表 1 に示す。

[0087] <放熱グリースの調製>

(実施例 1)

窒化ホウ素一次粒子 1 の割合が 1 0 体積%、放熱フィラーの割合が 7 2 体積%、液状ポリマーの割合が 1 4 体積%及び分散剤の割合が 4 体積%となるように、窒化ホウ素一次粒子 1、放熱フィラー、液状ポリマー及び分散剤を秤量し、これを万能混合機に添加した。次いで、万能混合機中で真空混練し、実施例 1 の放熱グリースを調製した。得られた放熱グリースの評価を表 2 に記す。

[0088] (実施例 2 ~ 7 及び比較例 1 ~ 3)

窒化ホウ素一次粒子の種類及び含有量、放熱フィラーの含有量等を表 2 に記載のものに変更した以外は、実施例 1 の放熱グリースと同様の方法により、実施例 2 ~ 7 及び比較例 1 ~ 3 の放熱グリースを調製した。得られた放熱グリースの評価結果を表 2 に記す。

[0089] 放熱グリースの評価は、以下の方法により行った。

(粘度)

Thermo Scientific 社製回転式レオメータ MARS III にて、上部治具として 3 5 mm 中の平行プレートを用い、ペルチェ素子にて温度制御が可能な 3 5 mm 中下部プレートの上に、放熱グリースを

載せ、上部治具で厚み0.5 mmまで圧縮し、はみ出した部分はかきとり、25℃にて測定を行った。せん断速度0.1～100 s⁻¹の粘度を測定し、せん断速度1 s⁻¹の粘度を評価に用いた。なお、液状ポリマーの粘度も同様の方法で測定した。

[0090] (界面熱抵抗及び内部熱抵抗)

樹脂材料熱抵抗測定装置(株式会社日立テクノロジーアンドサービス製)を使用して放熱グリースの厚さを変えて、放熱グリースの熱抵抗を測定した。そして、得られた放熱グリースの厚さ(x)(mm)及び熱抵抗(y)(K/W)のデータを最小自乗法により、 $y = ax + b$ の一次式に近似した。そして、bの値を界面熱抵抗(K/W)とし、xの値が1 mmのときのaxの値(K/W)を内部熱抵抗とした。

[0091] (熱伝導率)

上記内部抵抗の逆数を熱伝導率とした。

[0092] [表1]

表 1

単位 A	(A-1)	アクリル酸	モル%	48.4
単位 B	(B-1)	1,2,2,6,6-ヘンタメチル-4-ヒドロキシジメタクリレート		1.6
単位 C	(C-1)	α-ブチル-ω-(3-メタクリロキシプロピル)ポリメチルシロキサン		50
単位Cの重量平均分子量				5000
分散剤の重量平均分子量				65000

[0093] [表2]

表 2

		単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
窒化ホウ素一次粒子	種類	—	粒子 1	粒子 1	粒子 1	粒子 2	粒子 3	粒子 4	粒子 5	粒子 6	—
	含有量	体積%	10	5	2.5	5	5	5	5	10	—
	長軸長さ	μm	2.3	2.3	2.3	15	2	5	1	4.0	—
	アスペクト比	—	3.6	3.6	3.6	7	2	9	0.9	50以上	—
放熱フィラー	総含有量	体積%	72	77	79.5	77	77	77	77	72	82
	アルミナA	体積%	45	45	45.4	45	45	45	45	45	45
	アルミナB	体積%	14	19	21.9	19	19	19	19	14	24
	アルミナC	体積%	12	12	12.2	12	12	12	12	12	12
液状ポリマー	含有量	体積%	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	粘度	Pa・s	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
分散剤	含有量	体積%	4	4	4	4	4	4	4	4	4
放熱グリース	粘度	Pa・s	1251	409	204	330	1132	995	1687	1,000,000以上	150
	熱伝導率	W/m・K	5.25	5.12	5.08	5.21	5.32	5.18	5.15	—	5.00
	界面熱抵抗	K/W	0.108	0.126	0.147	0.080	0.110	0.150	0.120	—	0.160
	内部熱抵抗	K/W	1.91	1.95	1.97	1.92	1.88	1.93	1.94	—	2.09

[0094] 実施例 1～7 の放熱グリースでは、窒化ホウ素一次粒子のアスペクト比が

0.3～9の範囲内であったので、放熱グリースの界面熱抵抗が低かった。

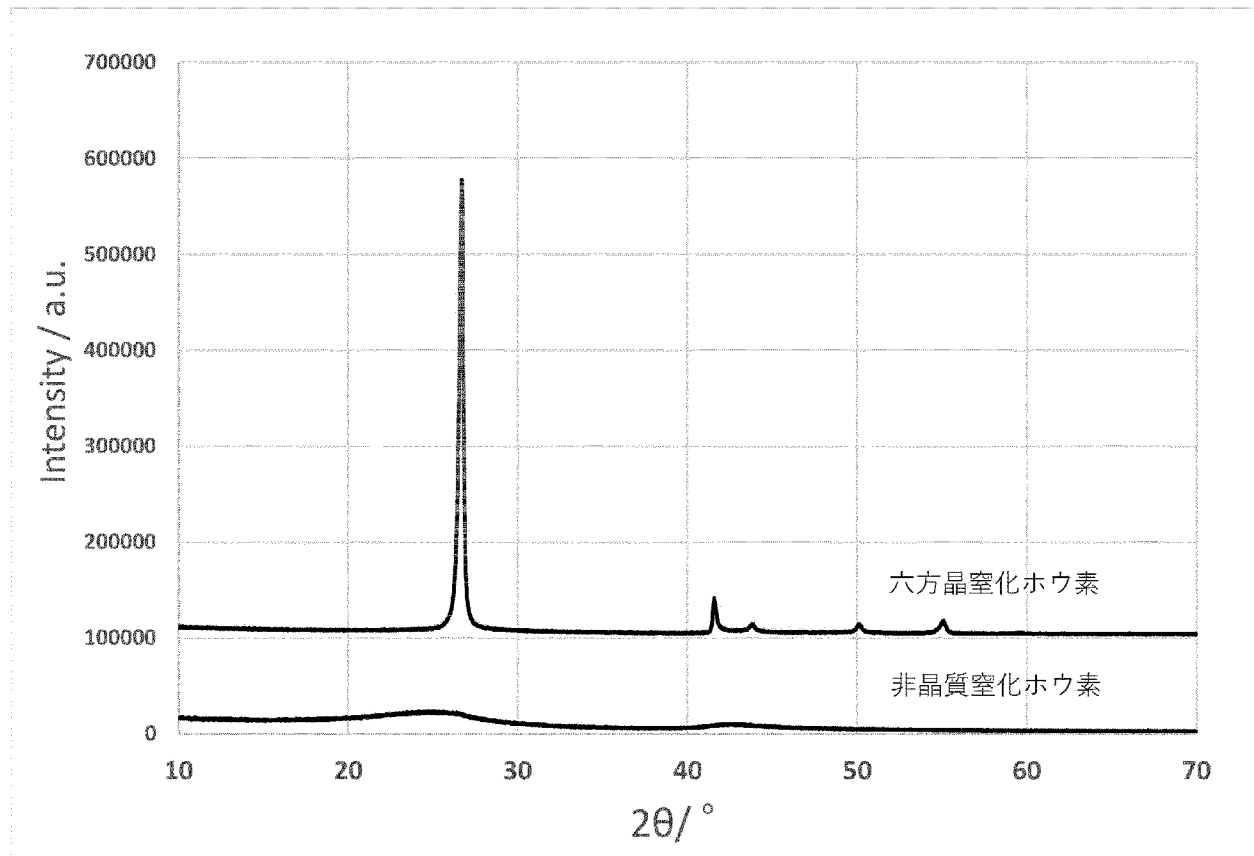
比較例1の放熱グリースでは、窒化ホウ素一次粒子のアスペクト比が0.3よりも小さかったので、放熱シートの粘度が高くなり、ペースト状にならなかった。このため、熱伝導率、界面熱抵抗及び内部熱抵抗の測定ができなかった。

比較例2の放熱グリースは、窒化ホウ素一次粒子を含まないので、熱伝導率が低くなり、その結果、界面熱抵抗が高くなった。

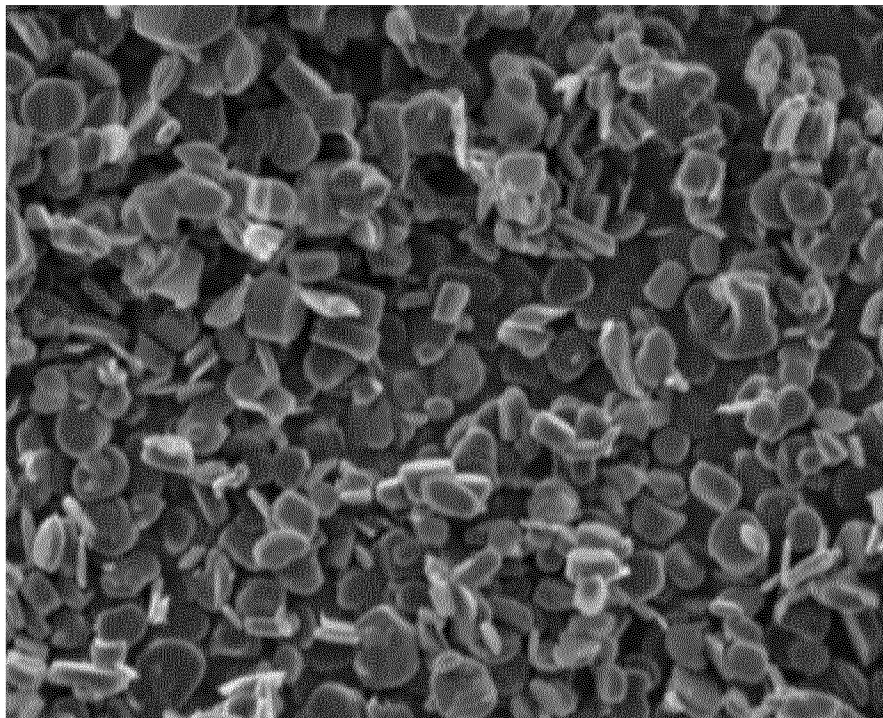
請求の範囲

- [請求項1] 窒化ホウ素一次粒子を含み、
 前記窒化ホウ素一次粒子のアスペクト比が0.3～9である放熱グ
 リース。
- [請求項2] 前記窒化ホウ素一次粒子の長軸長さが0.5～20 μm である請求
 項1に記載の放熱グリース。
- [請求項3] 前記窒化ホウ素一次粒子と異なる放熱フィラーをさらに含み、
 前記放熱フィラーは球状フィラーを含む請求項1又は2に記載の放
 熱グリース。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K 5/14 (2006.01)i FI: C09K5/14 101E 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) C09K5/14 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/124126 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 05 July 2018 (2018-07-05) claims, examples, paragraphs [0032]-[0033], [0041], [0043]	1-3
Y	claims, examples, paragraphs [0032]-[0033], [0041], [0043]	1-3
Y	JP 2007-106809 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC) 26 April 2007 (2007-04-26) claims, examples, paragraph [0016]	1-3
Y	CN 103709757 A (WUXI CNPC LUBRICATING GREASE CO., LTD.) 09 April 2014 (2014-04-09) claims, examples	1-3
Y	CN 103214848 A (SHENZHEN SUNYES NEW MATERIAL CO., LTD.) 24 July 2013 (2013-07-24) claims, examples	1-3
Y	JP 2006-188638 A (POLYMATECH CO., LTD.) 20 July 2006 (2006-07-20) claims, examples, paragraph [0018]	1-3
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 07 June 2024		Date of mailing of the international search report 25 June 2024
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/JP2024/012275

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-201483 A (HITACHI, LTD.) 19 July 2002 (2002-07-19) claims, examples	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/012275

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/124126	A1	05 July 2018	US 2020/0148537 A1 claims, examples, paragraphs [0089]-[0104], [0114], [0121] CN 110099865 A EP 3564185 A1 KR 10-2019-0082952 A TW 201829301 A	
JP	2007-106809	A	26 April 2007	(Family: none)	
CN	103709757	A	09 April 2014	(Family: none)	
CN	103214848	A	24 July 2013	(Family: none)	
JP	2006-188638	A	20 July 2006	(Family: none)	
JP	2002-201483	A	19 July 2002	US 2003/0008961 A1 claims, examples	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09K 5/14(2006.01)i
FI: C09K5/14 101E

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））
C09K5/14

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 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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）
CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2018/124126 A1（昭和電工株式会社）05.07.2018（2018 - 07 - 05） 請求の範囲，実施例，[0032]-[0033]，[0041]，[0043]	1-3
Y	請求の範囲，実施例，[0032]-[0033]，[0041]，[0043]	1-3
Y	JP 2007-106809 A（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社）26.04.2007（2007 - 04 - 26） 特許請求の範囲，実施例，[0016]	1-3
Y	CN 103709757 A（WUXI CNPC LUBRICATING GREASE CO., LTD.）09.04.2014（2014 - 04 - 09） 特許請求の範囲，実施例	1-3
Y	CN 103214848 A（SHENZHEN SUNYES NEW MATERIAL CO., LTD.）24.07.2013（2013 - 07 - 24） 特許請求の範囲，実施例	1-3
Y	JP 2006-188638 A（ポリマテック株式会社）20.07.2006（2006 - 07 - 20） 特許請求の範囲，実施例，[0018]	1-3

☒ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

07.06.2024

国際調査報告の発送日

25.06.2024

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）

小久保 敦規 4V 4512

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
Y	JP 2002-201483 A (株式会社日立製作所) 19.07.2002 (2002 - 07 - 19) 特許請求の範囲, 実施例	1-3

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/JP2024/012275

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/124126	A1	05.07.2018	US 2020/0148537 A1 claims, examples, [0089]- [0104], [0114], [0121] CN 110099865 A EP 3564185 A1 KR 10-2019-0082952 A TW 201829301 A	
JP	2007-106809	A	26.04.2007	(ファミリーなし)	
CN	103709757	A	09.04.2014	(ファミリーなし)	
CN	103214848	A	24.07.2013	(ファミリーなし)	
JP	2006-188638	A	20.07.2006	(ファミリーなし)	
JP	2002-201483	A	19.07.2002	US 2003/0008961 A1 claims, examples	