

(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  
2019年1月17日(17.01.2019)



(10) 国際公開番号  
**WO 2019/013343 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C01B 21/064* (2006.01) *C09C 1/00* (2006.01)  
*C01B 21/072* (2006.01) *C09C 3/08* (2006.01)  
*C08F 2/44* (2006.01) *C09K 5/14* (2006.01)  
*C08G 59/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/026599
- (22) 国際出願日: 2018年7月13日(13.07.2018)
- (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 2017-138356 2017年7月14日(14.07.2017) 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: 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). 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). 林 直之 (HAYASHI Naoyuki); 〒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: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町

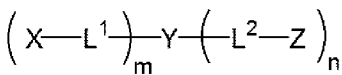
2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

- (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))

(54) Title: SURFACE-MODIFIED INORGANIC NITRIDE, COMPOSITION, THERMALLY CONDUCTIVE MATERIAL, DEVICE PROVIDED WITH THERMALLY CONDUCTIVE LAYER

(54) 発明の名称: 表面修飾無機窒化物、組成物、熱伝導材料、熱伝導層付きデバイス



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a surface-modified inorganic nitride that has excellent dispersibility. The present invention also addresses the problem of providing: a composition that includes the surface-modified inorganic nitride; a thermally conductive material; and a device that is provided with a thermally conductive layer. This surface-modified inorganic nitride includes: an inorganic nitride; and a compound that is adsorbed up on the surface of the inorganic nitride and is represented by general formula (I).

(57) 要約: 本発明の課題は、分散性に優れる表面修飾無機窒化物を提供することにある。また、本発明の他の課題は、上記表面修飾無機窒化物を含む組成物、熱伝導材料、及び熱伝導層付きデバイスを提供することにある。本発明の表面修飾無機窒化物は、無機窒化物と、上記無機窒化物表面上に吸着した下記一般式(1)で表される化合物と、を含む。



WO 2019/013343 A1

## 明 細 書

発明の名称：

表面修飾無機窒化物、組成物、熱伝導材料、熱伝導層付きデバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、表面修飾無機窒化物、組成物、熱伝導材料、及び熱伝導層付きデバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 無機窒化物の応用範囲を広げるために、その表面を修飾する方法が提案されている。

例えば、特許文献1の実施例では、窒化アルミニウム粒子の表面を、4-ビフェニルカルボン酸又は4-ビフェニルメタノール等で処理する方法が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-236376号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 一方で、無機窒化物を樹脂バインダー等の有機物と混合して使用する場合、無機窒化物の有機物に対する親和性のより一層の向上が求められている。例えば、窒化ホウ素等の無機窒化物を有機物と混合して熱伝導材料として用いる場合、熱伝導性のより一層の向上の点から、有機物中での無機窒化物の分散性の向上が望まれている。無機窒化物の分散性向上のためには、無機窒化物の表面を改質することが必要とされている。

本発明者らは、窒化ホウ素の表面を、特許文献1を参照して4-ビフェニルカルボン酸又は4-ビフェニルメタノールで処理した表面修飾無機窒化物を用意し、この表面修飾無機窒化物を有機物と混合して熱伝導材料を作製して、有機物中での表面修飾無機窒化物の分散性を評価したところ、分散性が

不十分であり、更なる改善が必要であることが確認された。

[0005] そこで、本発明は、分散性に優れる表面修飾無機窒化物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記表面修飾無機窒化物を含む組成物、熱伝導材料、及び熱伝導層付きデバイスを提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、一般式(1)で表される化合物で表面処理をした無機窒化物を用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

[0007] [1] 無機窒化物と、上記無機窒化物表面上に吸着した下記一般式(1)で表される化合物と、を含む、表面修飾無機窒化物。

[2] 上記Xが、水酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、ホスフィン酸基、スルホン酸基、又はチオール基である、[1]に記載の表面修飾無機窒化物。

[3] 上記Yが、芳香族炭化水素環基である、[1]又は[2]に記載の表面修飾無機窒化物。

[4] 上記Yが、ベンゼン環を3環以上含む多環式芳香族炭化水素環基である、[3]に記載の表面修飾無機窒化物。

[5] 上記Yが、ピレン環基である、[4]に記載の表面修飾無機窒化物。

[6] 上記無機窒化物が、窒化ホウ素及び窒化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種である、[1]～[5]のいずれかに記載の表面修飾無機窒化物。

[7] 上記無機窒化物が、窒化ホウ素である、[6]に記載の表面修飾無機窒化物。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載の表面修飾無機窒化物と、重合

性モノマーと、を含む組成物。

〔 9 〕 上記重合性モノマーが、アクリロイル基、メタクリロイル基、オキシラニル基、オキセタニル基、及びビニル基からなる群より選ばれる基を有する、〔 8 〕に記載の組成物。

〔 10 〕 上記重合性モノマー又はその硬化物が、液晶性を示す、〔 8 〕又は〔 9 〕に記載の組成物。

〔 11 〕 熱伝導材料を形成するために用いられる、〔 8 〕～〔 10 〕のいずれかに記載の組成物。

〔 12 〕 〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の表面修飾無機窒化物を含む、熱伝導材料。

〔 13 〕 シート状である、〔 12 〕に記載の熱伝導材料。

〔 14 〕 放熱シートに用いられる、〔 12 〕又は〔 13 〕に記載の熱伝導材料。

〔 15 〕 デバイスと、上記デバイス上に配置された〔 12 〕～〔 14 〕のいずれかに記載の熱伝導材料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、分散性に優れる表面修飾無機窒化物を提供することができる。

また、本発明によれば、上記表面修飾無機窒化物を含む組成物、熱伝導材料、及び熱伝導層付きデバイスを提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]窒化ホウ素添加前後の化合物C-2含有溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。

[図2]窒化ホウ素添加前後の化合物C-3含有溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。

[図3]窒化ホウ素添加前後の化合物C-8含有溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。

[図4]窒化ホウ素添加前後の化合物C-15含有溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。

[図5]窒化ホウ素添加前後の化合物C-28含有溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の表面修飾無機窒化物、組成物、熱伝導材料、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ことがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

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。

本明細書において、「(メタ)アクリロイル基」との記載は、「アクリロイル基及びメタクリロイル基のいずれか一方又は双方」の意味を表す。

本明細書において、オキシラニル基はエポキシ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つがオキシ基(—O—)により結合してオキシラン環を形成している基等もオキシラニル基に含む。

本明細書において、酸無水物基は、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であればよい。

[0011] 本明細書において、「表面修飾無機窒化物」は、後述する一般式(1)で表される化合物(以下、「特定化合物」ともいう。)で表面修飾されている無機窒化物を意味する。

本明細書において、「表面修飾」とは、無機窒化物表面の少なくとも一部に後述する特定化合物が吸着している状態を意味する。吸着の形態は特に限定されないが、結合している状態であることが好ましい。なお、表面修飾は、特定化合物の一部が脱離して得られる有機基(例えば、カチオン性基)が

無機窒化物表面に結合している状態も含む。結合は、共有結合、配位結合、イオン結合、水素結合、ファンデルワールス結合、及び、金属結合等、いずれの結合であってもよい。表面修飾は、無機窒化物表面の少なくとも一部に単分子膜を形成するようになされていてもよい。

なお、本明細書において、表面修飾は、無機窒化物表面の一部のみであっても、全体であってもよい。

[0012] 本明細書において、「置換基を有していてもよい」というときの置換基の種類、置換基の位置、及び、置換基の数は特に限定されない。置換基の数は例えば、1つ、2つ、3つ、又はそれ以上であってもよい。置換基の例としては水素原子を除く1価の非金属原子団を挙げることができ、例えば、以下の置換基群Tから選択することができる。

[0013] 置換基群T：ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、-I）、水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオール基、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、アミノ基、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-アリー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-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、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-アリールアシルアミノ基、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'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、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-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジア

リール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、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-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-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、カルボキシ基及びその共役塩基基、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-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、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-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリー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<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>(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<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>(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<sub>2</sub>(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<sub>2</sub>(aryl)) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 (-Si(Oalkyl)<sub>3</sub>)、アリーロキシシリル基 (-Si(Oaryl)<sub>3</sub>)、ヒドロキシシリル基 (-Si(OH)<sub>3</sub>) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) 及びその共役塩基基、ジアルキ

ルホスホノ基 ( $-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$ )、ジアリーールホスホノ基 ( $-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$ )、アルキルアリーールホスホノ基 ( $-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$ )、モノアルキルホスホノ基 ( $-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$ ) 及びその共役塩基基、モノアリーールホスホノ基 ( $-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$ ) 及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$ )、ジアリーールホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$ )、アルキルアリーールホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$ )、モノアルキルホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$ ) 及びその共役塩基基、モノアリーールホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$ ) 及びその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、アリーール基、アルキル基、複素環基、オキシラニル基、アルケニル基及びアルキニル基。

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。

[0014] [表面修飾無機窒化物]

本発明の表面修飾無機窒化物は、無機窒化物と、上記無機窒化物表面上に吸着した後述する一般式 (1) で表される化合物 (特定化合物) とを含む。言い換えれば、本発明の表面修飾無機窒化物は、無機窒化物の表面を後述する特定化合物で修飾してなる表面修飾無機窒化物である。

[0015] 本発明の表面修飾無機窒化物においては、無機窒化物の表面修飾剤として、後述する一般式 (1) で表される化合物 (特定化合物) を用いている。

特定化合物の特徴点としては、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基である Y が、置換基として、水素結合性基である X を有する基 (一般式 (1) 中の  $*-\text{L}^1-\text{X}$  で表される基) と、吸着性基である Z を有する基 (一般式 (1) 中の  $*-\text{L}^2-\text{Z}$  で表される基) を各々 1 個以上有している点が挙げられる。

上記特定化合物は、上記水素結合性基の存在により、複数の特定化合物同士が水素結合性相互作用によって連結し易い。この結果として、上記特定化

合物同士が連結して、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基（Yに相当）を複数個有する平面構造を形成し、無機窒化物の表面に吸着しやすくなると考えられる。また、特に、無機窒化物が窒化ホウ素である場合、吸着性がより優れることを確認している。

上記機序によって無機窒化物の表面を特定化合物で修飾することにより形成された表面修飾無機窒化物は、分散性に優れる。この結果として、上記表面修飾無機窒化物を含む材料は、上記材料中において表面修飾無機窒化物が偏在することなく良好に分散して存在するため、その熱伝導性が優れると推測される。特に、上記特定化合物が重合性基を有する場合、上記表面修飾無機窒化物と重合性モノマーとを含む組成物から得られる硬化物は、重合性モノマーを介して表面修飾無機窒化物同士の導電パスが形成され易いため、より熱伝導性が向上すると考えられる。

更に、特定化合物が分子中に縮環構造を有する場合、得られる表面修飾無機窒化物は、重合性モノマーを配向させる機能も有するものと考えられる。この結果として、特に、重合性モノマー又はその硬化物が液晶性を示す場合、表面修飾無機窒化物表面上で重合性モノマー又はその硬化物が配向（垂直配向）され、表面修飾無機窒化物間に配向した液晶成分が介在する形となり、表面修飾無機窒化物間での熱伝導性がより向上し、結果として材料全体の熱伝導性がより向上すると推測される。

[0016] 以下、表面修飾無機窒化物に含まれる成分について詳述し、その後、表面修飾無機窒化物の製造方法及びその用途等について詳述する。

[0017] <無機窒化物>

無機窒化物の種類は特に限定されない。

無機窒化物の例としては、窒化ホウ素（BN）、窒化炭素（ $C_3N_4$ ）、窒化ケイ素（ $Si_3N_4$ ）、窒化ガリウム（GaN）、窒化インジウム（InN）、窒化アルミニウム（AlN）、窒化クロム（ $Cr_2N$ ）、窒化銅（ $Cu_3N$ ）、窒化鉄（ $Fe_4N$ 又は $Fe_3N$ ）、窒化ランタン（LaN）、窒化リチウム（ $Li_3N$ ）、窒化マグネシウム（ $Mg_3N_2$ ）、窒化モリブデン（ $Mo_2N$ ）、窒化

ニオブ (NbN)、窒化タンタル (TaN)、窒化チタン (TiN)、窒化タングステン ( $W_2N$ 、 $WN_2$ 又は $WN$ )、窒化イットリウム (YN)、及び、窒化ジルコニウム (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、得られる表面修飾無機窒化物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、及び、窒化ケイ素からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、窒化ホウ素及び窒化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましく、窒化ホウ素が特に好ましい。

[0018] 無機窒化物の形状は特に限定されず、粒子状、フィルム状、又は板状であってもよい。粒子状の場合、例えば、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、鱗片状、凝集状、又は不定形状であればよい。

[0019] 無機窒化物の大きさは特に限定されないが、表面修飾無機窒化物の分散性がより優れる点で、無機窒化物の平均粒径は $500\mu m$ 以下が好ましく、 $300\mu m$ 以下がより好ましく、 $200\mu m$ 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、 $10nm$ 以上が好ましく、 $100nm$ 以上がより好ましい。

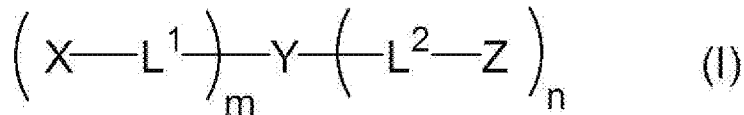
上記平均粒径の測定方法としては、電子顕微鏡を用いて、 $100$ 個の無機窒化物を無作為に選択して、それぞれの無機窒化物の粒径(長径)を測定し、それらを算術平均して求める。なお、市販品を用いる場合、カタログ値を用いてもよい。

[0020] <一般式(1)で表される化合物>

一般式(1)で表される化合物(特定化合物)は、上述したように、無機窒化物表面に吸着する成分である。以下、特定化合物について説明する。

[0021]

[化1]



[0022] 一般式 (I) 中、m及びnは、各々独立に、1以上の整数を表す。m及びnの上限としては特に限定されないが、例えば、各々10以下である。

[0023] 一般式 (I) 中、Xは、水酸基 (-OH)、カルボン酸基 (-COOH)、ホスホン酸基 (-PO(OH)<sub>2</sub>)、リン酸基 (-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>)、ホスフィン酸基 (-HPO(OH))、スルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H)、チオール基 (-SH)、又はアミノ基を表す。

[0024] 上記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。具体的には、-N(R<sup>A</sup>)<sub>2</sub> (R<sup>A</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、又はアルキル基 (直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれも含む。)) が挙げられる。アルキル基中の炭素数は、例えば1~10であり、1~6が好ましく、1~3がより好ましい。なお、アルキル基は、更に置換基 (例えば、置換基群Tで例示された基) を有していてもよい。) で表されるアミノ基が挙げられる。

[0025] 上記Xとしては、分散性がより優れる点で、水酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、ホスフィン酸基、スルホン酸基、又はチオール基が好ましい。

一般式 (I) 中、Xが複数個ある場合、複数個あるXは、各々同一でも異なってもよい。

[0026] 上記Yは、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。

芳香族炭化水素環基としては、単環式芳香族炭化水素環基及び多環式芳香族炭化水素環基のいずれであってもよい。

単環式芳香族炭化水素環基を構成する単環式芳香族炭化水素環としては特に限定されないが、例えば、5員~10員の環が挙げられ、5員又は6員の環が好ましい。単環式芳香族炭化水素環としては、例えば、シクロペンタジエニル環及びベンゼン環等が挙げられる。

[0027] 多環式芳香族炭化水素環としては、上記単環式芳香族炭化水素環を2個以上有していれば特に限定されないが、ベンゼン環を2環以上含む縮合環がより好ましく、ベンゼン環を3環以上含む縮合環が更に好ましい。なお、上記縮合環中に含まれる単環式芳香族炭化水素環の個数の上限は特に制限されないが、例えば、10個以下の場合が多い。

多環式芳香族炭化水素環としては、具体的に、ビフェニレン、インダセン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフェナンスリレン、アセアンスリレン、ピレン、クリセン、テトラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、及びトリフェニレンが挙げられる。本発明の効果により優れる点で、上記のうち、ベンゼン環を2環以上含む縮合環がより好ましく、ベンゼン環を3環以上含む縮合環が更に好ましく、ピレン又はペリレンが特に好ましく、ピレンが最も好ましい。

[0028] 芳香族複素環基としては、単環式芳香族複素環基及び多環式芳香族複素環基のいずれであってもよい。なお、多環式芳香族複素環基を構成する多環式芳香族複素環とは、2個以上の単環式芳香族複素環からなる縮合環、及び1個以上の単環式芳香族複素環と1個以上の単環式芳香族炭化水素環からなる縮合環を意味する。

単環式芳香族複素環としては特に限定されないが、例えば、5員～10員の環が挙げられ、5員又は6員の環が好ましい。単環式芳香族複素環が含むヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が挙げられる。

単環式芳香族複素環としては、例えば、チオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、及びトリアジン環が挙げられる。

多環式芳香族複素環としては、具体的に、ベンゾイミダゾール環、インドール環、キノリン環、及びキノキサリン環等が挙げられる。

[0029] 上記Yとしては、分散性がより優れる点で、芳香族炭化水素環基が好まし

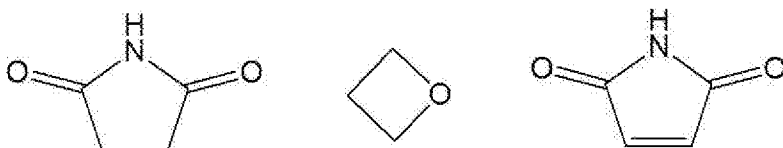
く、多環式芳香族炭化水素環基がより好ましい。

なお、上記Yで表される芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、置換基（例えば、置換基群Tで例示された基）を有していてもよい。

[0030] 上記Zは、アルデヒド基（ $-CHO$ ）、コハク酸イミド基、オニウム基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子（F原子、Cl原子、Br原子、及びI原子）、ニトリル基（ $-CN$ ）、ニトロ基（ $-NO_2$ ）、アクリロイル基（ $-COCH_2=CH_2$ ）、メタクリロイル基（ $-COCH(CH_3)=CH_2$ ）、オキセタニル基、ビニル基（ $-CH=CH_2$ ）、アルキニル基（アルキンから水素原子を一つ除いた基。例えば、エチニル基、及びプロパー-2-イン-1-イル基等が含まれる。）、若しくは、マレイミド基、又は、カーボネート基を有する基（例えば、アルキルカーボネート基（ $-O-CO-O-R^B$ ； $R^B$ については後述する。））を表す。

[0031] 上記コハク酸イミド基、オキセタニル基、及びマレイミド基は、それぞれ下記式より表される化合物から、任意の位置の水素原子を一つ除いて形成される基を表す。

[0032] [化2]



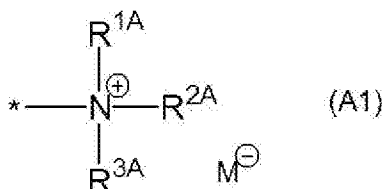
[0033] また、上記オニウム基とは、オニウム塩構造を有する基を意味する。オニウム塩とは、化学結合に関与しない電子対を有する化合物が、その電子対によって、他の陽イオン形の化合物と配位結合して生ずる化合物である。通常、オニウム塩は、カチオンとアニオンとを含む。

オニウム塩構造としては特に限定されないが、例えば、アンモニウム塩構造、ピリジニウム塩構造、イミダゾリウム塩構造、ピロリジニウム塩構造、ピペリジニウム塩構造、トリエチレンジアミン塩構造、ホスホニウム塩構造、スルホニウム塩構造、及びチオピリリウム塩構造等が挙げられる。なお、カウンターとなるアニオンの種類は特に限定されず、公知のアニオンが用い

られる。アニオンの価数も特に限定されず、例えば、1～3価が挙げられ、1～2価が好ましい。

オニウム基としては、なかでも、下記一般式（A1）で表されるアンモニウム塩構造を有する基が好ましい。

[0034] [化3]



[0035] 一般式（A1）中、 $R^{1A} \sim R^{3A}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基（直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれも含む。）を表す。アルキル基中の炭素数は、例えば1～10であり、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。 $M^{-}$ は、アニオンを表す。 $*$ は、結合位置を表す。なお、アルキル基は、更に置換基（例えば、置換基群Tで例示された基）を有していてもよい。

[0036] 上記ハロゲン化アルキル基としては特に限定されないが、例えば、炭素数1～10のアルキル基にハロゲン原子が1個以上置換したものが挙げられる。上記アルキル基（直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれも含む。）の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子が好ましい。なお、ハロゲン化アルキル基は、更に置換基（例えば、置換基群Tで例示された基）を有していてもよい。

[0037] 上記カーボネート基を有する基としては、カーボネート基を有しさえすれば特に限定されないが、例えば、アルキルカーボネート基（ $-O-CO-O-R^B$ ）が挙げられる。

上記 $R^B$ で表されるアルキル基中の炭素数は、例えば1～10であり、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。なお、アルキル基は、更に置換基（例えば、置換基群Tで例示された基）を有していてもよい。

[0038] 一般式（1）中、Zが複数個ある場合、複数個あるZは、各々同一でも異なってもよい。

[0039] 上記 $L^1$ 及び $L^2$ は、各々独立に、単結合、又は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-N=N-$ 、及び2価の炭化水素基からなる群より選ばれるいずれか1種又は2種以上を組み合わせた2価の連結基を表す。2価の炭化水素基は、更に置換基（例えば、置換基群Tで例示された基）を有していてもよい。

上記2価の炭化水素基としては、例えば、アルキレン基、アルケニレン基（例： $-CH=CH-$ ）、アルキニレン基（例： $-C\equiv C-$ ）、及びアリーレン基（例：フェニレン基）が挙げられる。上記アルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。また、その炭素数は、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。

$R^{11}$ は、水素原子又はアルキル基（直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましい）を表す。

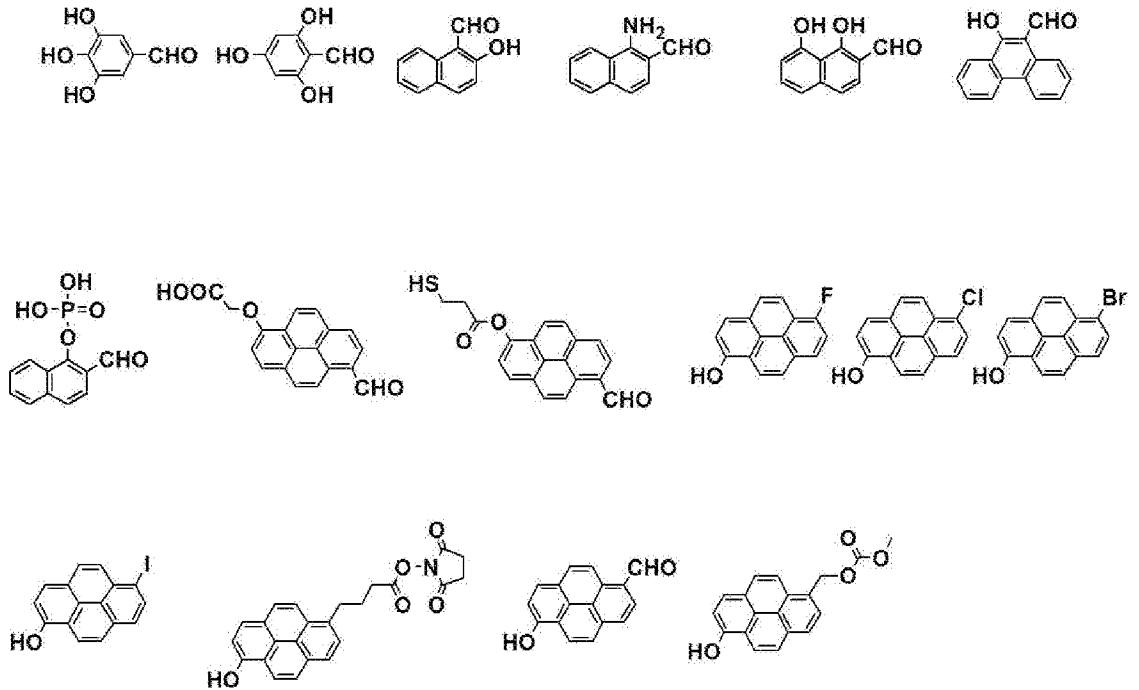
上記 $L^1$ 及び $L^2$ としては、分散性により優れる点で、各々独立に、単結合、 $-AL-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-AL-O-$ 、 $-O-AL-$ 、 $-AL-CO-O-$ 、 $-CO-O-AL-$ 、 $-AL-O-CO-$ 、 $-O-CO-AL$ 、 $-AL-O-AL-$ 、 $-AL-NR^{11}-CO-$ 、 $-AL-CO-NR^{11}-$ 、 $-NR^{11}-CO-AL-$ 、 $-CO-NR^{11}-AL-$ 、又は $-AR-O-AL-O-$ が好ましく、単結合がより好ましい。上記ALは、炭素数1～10のアルキレン基（炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。）を表す。また、上記ARは、アリーレン基を表す。上記アルキレン基及びアリーレン基は、更に置換基（例えば、置換基群Tで例示された基）を有していてもよい。

なお、一般式(1)中、複数個ある $L^1$ は、各々同一でも異なってもよい。また、複数個ある $L^2$ は、各々同一でも異なってもよい。

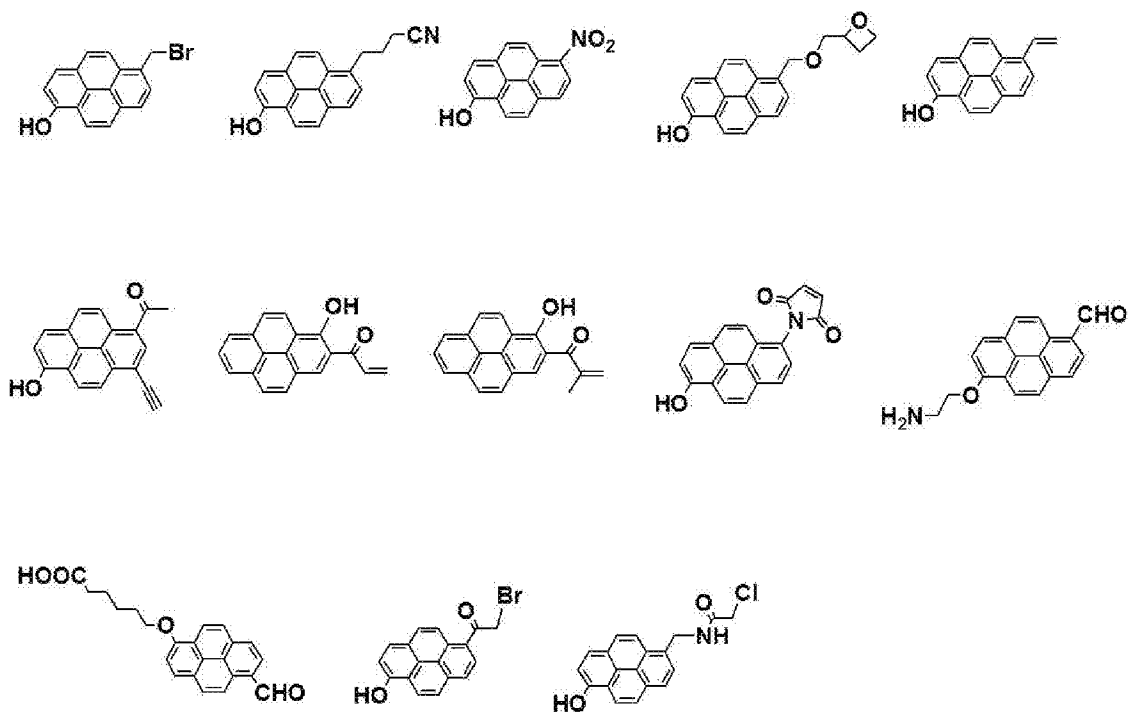
[0040] 上記特定化合物の分子量は、例えば、100以上であり、表面修飾無機窒化物の分散性により優れる点で、150以上が好ましく、280以上がより好ましく、また、溶解度の観点から、3,000以下が好ましく、2,000以下がより好ましい。

[0041] 以下に、特定化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、下記例示において、「Me」はメチル基を表し、「Et」はエチル基を表す。

[0042] [化4]

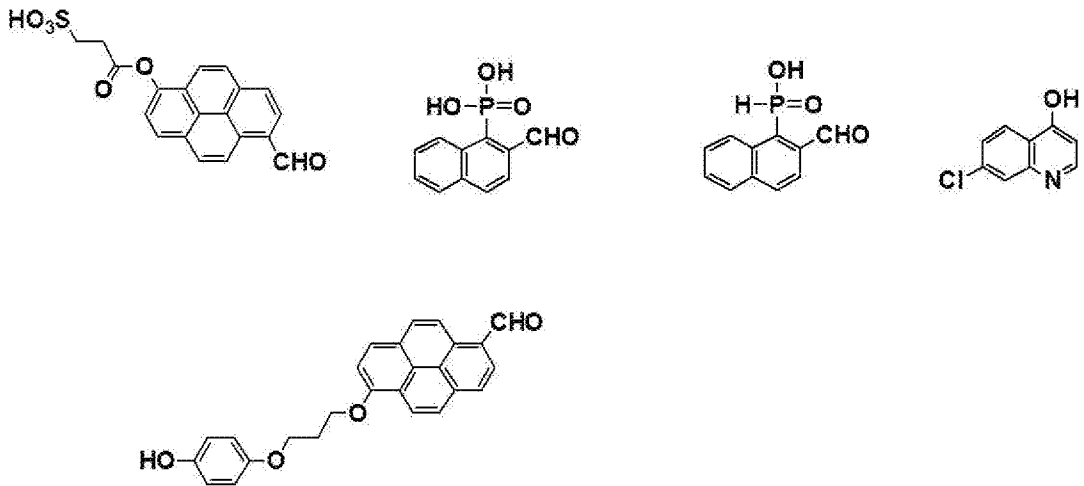


[0043] [化5]



[0044]

[化6]



[0045] &lt;表面修飾無機窒化物の製造方法&gt;

表面修飾無機窒化物の製造方法は特に限定されず、例えば、無機窒化物と特定化合物とを接触させる工程を有する方法が挙げられる。

無機窒化物と特定化合物との接触は、例えば、無機窒化物及び特定化合物を含む溶液を攪拌することにより実施される。

[0046] 上記溶液の溶媒の種類は特に限定されないが、有機溶媒が好ましい。有機溶媒としては、例えば、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が挙げられる。

上記溶液は、後述の重合性モノマー等のその他の成分を含むものであってもよい。この場合、得られた混合物は、後述する組成物として用いることもできる。

[0047] 無機窒化物と特定化合物との混合比は、無機窒化物の構造及び表面積、並びに、特定化合物の分子のアスペクト比等の分子構造を考慮して決定すればよい。

攪拌条件（攪拌回転数、温度条件）は特に限定されない。

[0048] &lt;表面修飾無機窒化物&gt;

表面修飾無機窒化物において、特定化合物は、無機窒化物を表面修飾している。特定化合物は、無機窒化物と水素結合等の結合を形成し、表面修飾を達成していることが好ましい。

表面修飾無機窒化物の形状は特に限定されず、粒子状、フィルム状及び板状であってもよい。

[0049] 表面修飾無機窒化物中における特定化合物と無機窒化物との質量比（特定化合物の質量／無機窒化物の質量）は特に限定されないが、表面修飾無機窒化物の分散性がより優れる点で、上記質量比は0.0001～0.5が好ましく、0.0005～0.1がより好ましい。

[0050] 表面修飾無機窒化物では特定化合物が無機窒化物表面に吸着していればよく、他の表面修飾剤が無機窒化物表面に吸着していてもよい。つまり、表面修飾無機窒化物は、無機窒化物と、無機窒化物表面上に吸着した特定化合物及び他の表面修飾剤とを含んでもよい。

[0051] [組成物]

上記表面修飾無機窒化物は、各種材料への分散性が改善されている。これを利用して、表面修飾無機窒化物は、他の材料と混合して、組成物として様々な用途に適用できる。

組成物中における表面修飾無機窒化物の含有量は特に限定されず、組成物の用途に応じて適宜最適な含有量が選択される。表面修飾無機窒化物の含有量は、組成物中の全固形分に対して、例えば、0.01～95質量%であり、なかでも、表面修飾無機窒化物の特性がより現れる点で、表面修飾無機窒化物の含有量は、組成物中の全固形分に対して、20～95質量%が好ましく、30～90質量%がより好ましく、40～85質量%が更に好ましい。

組成物は、表面修飾無機窒化物を1種含んでも、2種以上含んでもよい。

[0052] 組成物には、上述したように、表面修飾無機窒化物以外の材料が含まれていてもよく、例えば、重合性モノマー、硬化剤、硬化促進剤、及び重合開始剤等が挙げられる。

以下、各種成分について詳述する。

[0053] <重合性モノマー>

重合性モノマーは、熱又は光等の所定の処理によって硬化する化合物であ

る。

重合性モノマーは、重合性基を有する。

重合性基の種類は特に制限されず、公知の重合性基が挙げられ、反応性の点から、付加重合反応が可能な官能基が好ましく、重合性エチレン性不飽和基又は環重合性基がより好ましい。重合性基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、オキシラニル基、ビニル基、マレイミド基、スチリル基、アリル基、及びオキセタニル基等が挙げられる。なお、上記各基中の水素原子は、ハロゲン原子等他の置換基で置換されていてもよい。重合性基は、なかでも、反応性の観点から、アクリロイル基、メタクリロイル基、オキシラニル基、オキセタニル基、及びビニル基からなる群より選ばれる基であることが好ましい。

なお、重合性モノマーに含まれる重合性基の数は特に限定されないが、組成物を硬化して得られる硬化物の耐熱性がより優れる点で、2個以上であることが好ましく、3個以上であることがより好ましい。上限は特に限定されないが、8個以下の場合が多い。

[0054] 重合性モノマーの種類は特に限定されず、公知の重合性モノマーを用いることができる。例えば、特許第4118691号の段落0028に記載のエポキシ樹脂モノマー及びアクリル樹脂モノマー、特開2008-13759号公報の段落0006~0011に記載のエポキシ化合物、並びに、特開2013-227451号公報の段落0032~0100に記載のエポキシ樹脂混合物等が挙げられる。

また、ビスフェノールAジグリシジルエーテルモノマー、及びビスフェノールFジグリシジルエーテルモノマー等も用いることができる。

[0055] 組成物中における重合性モノマーの含有量は特に限定されず、組成物の用途に応じて適宜最適な含有量が選ばれる。なかでも、重合性モノマーの含有量は、組成物中の全固形分に対して、10~90質量%が好ましく、15~70質量%がより好ましく、15~60質量%が更に好ましい。

組成物は、重合性モノマーを1種含んでいても、2種以上含んでいてもよ

い。

[0056] 重合性モノマーは、液晶性を示すことが好ましい。つまり、重合性モノマーが、液晶化合物であることが好ましい。言い換えれば、重合性基を有する液晶化合物であることが好ましい。

また、重合性モノマーの硬化物が液晶性を示すことも好ましい。なお、重合性モノマーの硬化物とは、重合性モノマー自体を硬化させて得られる硬化物を意図し、上述した表面修飾無機窒化物は含まれない。なお、上記硬化物を得る際には、必要に応じて、後述する硬化剤を用いてもよい。

以上のように、重合性モノマー又はその硬化物は、液晶性を示すことが好ましい。つまり、重合性モノマー又はその硬化物は、液晶成分であることが好ましい。

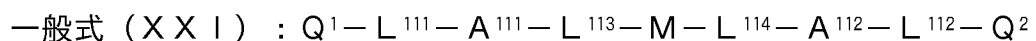
重合性モノマーは、棒状液晶化合物及び円盤状液晶化合物のいずれであってもよい。つまり、重合性モノマーは、重合性基を有する棒状液晶化合物及び重合性基を有する円盤状液晶化合物のいずれであってもよい。

以下、棒状液晶化合物及び円盤状液晶化合物について詳述する。

[0057] (棒状液晶化合物)

棒状液晶化合物としては、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液晶化合物だけではなく、高分子液晶化合物も用いることができる。上記高分子液晶化合物は、低分子の反応性基を有する棒状液晶化合物が重合した高分子化合物である。

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



式中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ はそれぞれ独立に、重合性基であり、 $L^{111}$ 、 $L^{112}$ 、 $L^{113}$ 及

びL<sup>114</sup>はそれぞれ独立に、単結合又は2価の連結基を表す。A<sup>111</sup>及びA<sup>112</sup>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。

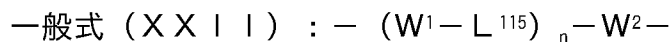
なお、重合性基の定義は、上述の通りである。

[0058] L<sup>111</sup>、L<sup>112</sup>、L<sup>113</sup>及びL<sup>114</sup>で表される2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^{112}-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NR^{112}-$ 、 $-NR^{112}-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-O-CO-NR^{112}-$ 、 $-NR^{112}-CO-O-$ 、及び、 $-NR^{112}-CO-NR^{112}-$ からなる群より選ばれる2価の連結基であることが好ましい。上記R<sup>112</sup>は炭素数1～7のアルキル基又は水素原子である。

[0059] A<sup>111</sup>及びA<sup>112</sup>は、炭素数1～20の2価の連結基を表す。なかでも、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く、炭素数1～12のアルキレン基がより好ましい。

2価の連結基は直鎖状であることが好ましく、隣接していない酸素原子又は硫黄原子を含んでいてもよい。また、上記2価の連結基は置換基を有していてもよく、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、又は、臭素原子）、シアノ基、メチル基、及び、エチル基が挙げられる。

[0060] Mで表されるメソゲン基としては、公知のメソゲン基が挙げられる。なかでも、下記一般式（XXII）で表される基が好ましい。



式中、W<sup>1</sup>及びW<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、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<sup>115</sup>は、単結合又は2価の連結基を表す。nは、1、2又は3を表す。

[0061] W<sup>1</sup>及びW<sup>2</sup>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。なかでも、トランス体であることが好ましい。

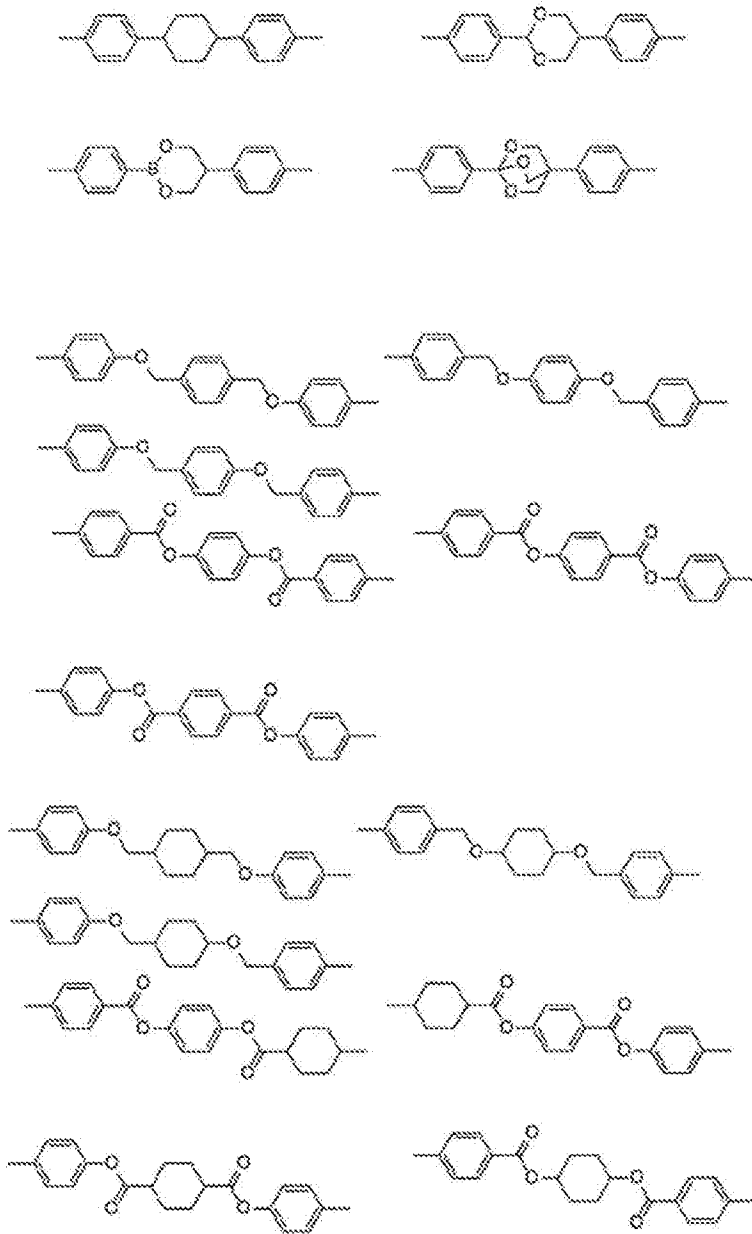
$W^1$ 及び $W^2$ は、それぞれ置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられ、より具体的には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子）、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、及び、プロピル基等）、炭素数1～10のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、炭素数1～10のアシル基（例えば、ホルミル基、アセチル基等）、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、炭素数1～10のアシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等）、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。

[0062]  $L^{115}$ 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。

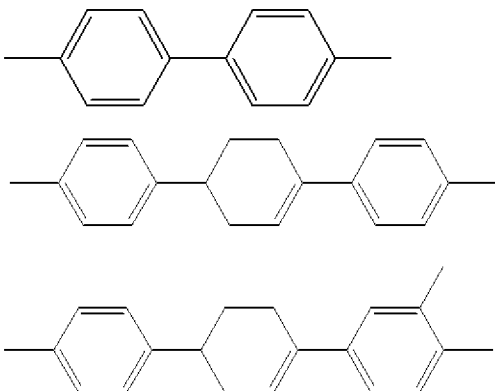
[0063] 上記一般式(XXII)で表されるメソゲン基の基本骨格で好ましいものを、以下に例示する。これらに上記置換基が置換していてもよい。

[0064]

[化7]



[0065] [化8]



[0066] 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。

棒状液晶化合物は、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。

[0067] (円盤状液晶化合物)

円盤状液晶化合物は、少なくとも部分的に円盤状構造を有する。円盤状構造は、少なくとも芳香族環を有する。そのため、円盤状液晶化合物は、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、及び、特開 2007-2220 号公報、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。

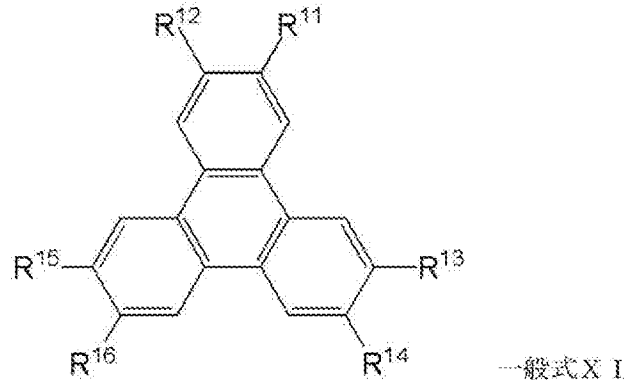
[0068] なかでも、重合性モノマーとして円盤状液晶化合物を用いることにより、高い熱伝導性を示す熱伝導材料が得られる。その理由としては、棒状液晶化合物が直線的 (一次元的) にしか熱伝導できないのに対して、円盤状液晶化合物は法線方向に平面的 (二次元的) に熱伝導できるため、熱伝導パスが増え、熱伝導率が向上する、と考えられる。

また、円盤状液晶化合物を用いることにより、組成物の硬化物の耐熱性が向上する。

[0069] 円盤状液晶化合物は、3 個以上の重合性基を有することが好ましい。3 個以上の重合性基を有する円盤状液晶化合物を含む組成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。円盤状液晶化合物は棒状液晶化合物と比較して、メソゲン部分の特性に影響を与えることなく 3 個以上の重合性基を有しやすい。円盤状液晶化合物が有する重合性基の数は 8 個以下であることが好ましく、6 個以下であることがより好ましい。

[0070] 円盤状液晶化合物としては、以下の一般式 (X I) で表される化合物又は一般式 (X I I) で表される化合物が好ましい。

[0071] [化9]



[0072] 式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び $R^{16}$ はそれぞれ独立に $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ 又は $*-X^{12}-Y^{12}$ を表し、 $*$ はトリフェニレン環との結合位置を表し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び $R^{16}$ のうち2つ以上は $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ であり、 $X^{11}$ 及び $X^{12}$ はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-OC(=O)NH-$ 、 $-OC(=O)S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)NH-$ 、 $-NHC(=O)S-$ 、 $-S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-SC(=O)O-$ 、 $-SC(=O)NH-$ 、又は $-SC(=O)S-$ を表し、 $L^{11}$ は2価の連結基又は単結合を表し、 $P^{11}$ は重合性基を表し、 $Y^{12}$ は、水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又は、炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基において1つ又は2つ以上のメチレン基が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、又は $-C(=O)O-$ で置換された基を表す。

[0073]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び $R^{16}$ は3つ以上が $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ であることが好ましい。なかでも、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ のいずれか1つ以上、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ のいずれか1つ以上、並びに、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ のいずれか1つ以上が $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ であることがより好ましく、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び $R^{16}$ が全て $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ であることが更に好ましく、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び $R^{16}$ が全て同一の $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ であることが特に好ましい。

[0074] X<sup>11</sup>及びX<sup>12</sup>としては、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-OC(=O)NH-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、又は $NHC(=O)O-$ が好ましく、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)NH-$ 又は $-C(=O)NH-$ がより好ましく、 $-C(=O)O-$ が更に好ましい。

[0075] L<sup>11</sup>は、X<sup>11</sup>とP<sup>11</sup>とを連結する2価の連結基又は単結合を表す。2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、炭素数1~10（好ましくは炭素数1~8、より好ましくは炭素数1~6）のアルキレン基、炭素数6~20（好ましくは炭素数6~14、より好ましくは炭素数6~10）のアリーレン基、又は、これらの組み合わせからなる基等が挙げられる。

炭素数1~10のアルキレン基としては、例えば、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、及び、ヘキシレン基等が挙げられる。

炭素数6~20のアリーレン基としては、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、及び、アントラセニレン基等が挙げられ、1,4-フェニレン基が好ましい。

[0076] 上記アルキレン基及び上記アリーレン基は、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Tで例示された基が挙げられる。置換基の数は1~3個であることが好ましく、1個であることがより好ましい。置換基の置換位置は特に限定されない。置換基としては、ハロゲン原子又は炭素数1~3のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。アルキレン基及びアリーレン基は無置換であることも好ましい。特にアルキレン基は無置換であることが好ましい。

[0077] P<sup>11</sup>は、重合性基を表す。重合性基の定義は、上述の通りである。

P<sup>11</sup>は、アクリロイル基、メタクリロイル基、又はオキシラニル基であることが好ましい。

なお、P<sup>11</sup>がヒドロキシ基であるとき、L<sup>11</sup>はアリーレン基を含み、このアリーレン基はP<sup>11</sup>と結合していることが好ましい。

[0078] Y<sup>12</sup>は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又は、炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基において1つ又は2つ以上のメチレン基が-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-C(=O)-、-OC(=O)-、又は-C(=O)O-で置換された基を表す。

Y<sup>12</sup>が炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又は、炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基において1つ又は2つ以上のメチレン基が-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-C(=O)-、-OC(=O)-、又は-C(=O)O-で置換された基の場合、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

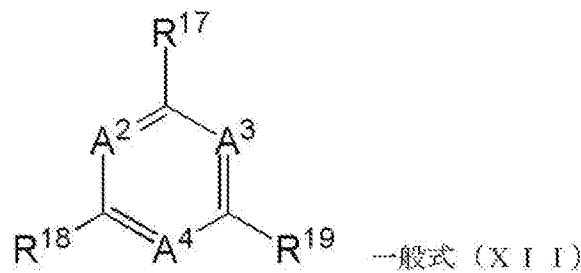
炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、及び、ドデシル基が挙げられる。

環状のアルキル基の炭素数は、3以上が好ましく、5以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下が更に好ましく、6以下が特に好ましい。環状のアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及び、シクロオクチル基が挙げられる。

Y<sup>12</sup>としては、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又は、炭素数1～20のアルキレンオキシド基が好ましく、炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数1～20のエチレンオキシド基若しくはプロピレンオキシド基がより好ましい。

[0079] 上記一般式 (X I) で表される化合物の具体例については、特開平 7-281028 号公報の段落 0028~0036、特開平 7-306317 号公報、特開 2005-156822 号公報の段落 0016~0018、特開 2006-301614 号公報の段落 0067~0072、及び液晶便覧 (平成 12 年丸善株式会社発刊) 330 頁~333 頁に記載のものを参照することができる。

[0080] [化10]



[0081] 式中、 $A^2$ 、 $A^3$ 及び $A^4$ はそれぞれ独立に $-CH=$ 又は $-N=$ を表し、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、及び $R^{19}$ はそれぞれ独立に、 $*-X^{211}-(Z^{21}-X^{212})_{n21}-L^{21}-P^{21}$ 又は $*-X^{211}-(Z^{22}-X^{222})_{n22}-Y^{22}$ を表し、 $*$ は中心環との結合位置を表し、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、及び $R^{19}$ のうち2つ以上は $*-X^{211}-(Z^{21}-X^{212})_{n21}-L^{21}-P^{21}$ であり、 $X^{211}$ 、 $X^{212}$ 、及び $X^{222}$ はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-OC(=O)NH-$ 、 $-OC(=O)S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)NH-$ 、 $-NHC(=O)S-$ 、 $-S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-SC(=O)O-$ 、 $-SC(=O)NH-$ 、又は $-SC(=O)S-$ を表し、 $Z^{21}$ 及び $Z^{22}$ はそれぞれ独立に、5員環若しくは6員環の芳香族基、又は、5員環若しくは6員環の非芳香族基を表し、 $L^{21}$ は、 $X^{212}$ と $P^{21}$ とを連結する2価の連結基又は単結合を表し、 $P^{21}$ は重合性基を表し、 $Y^{22}$ は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又は、炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基において1つ又は2つ以上のメチレン基が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、

—OC(=O)—、又は—C(=O)O—で置換された基を表し、 $n_{21}$ 及び $n_{22}$ はそれぞれ独立に、0～3の整数を表し、 $n_{21}$ 及び $n_{22}$ が2以上の場合の複数個ある $Z^{21}-X^{212}$ 及び $Z^{22}-X^{222}$ は同一でも異なってもよい。

[0082]  $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、及び $R^{19}$ は全て、 $*-X^{211}-(Z^{21}-X^{212})_{n_{21}}-L^{21}-P^{21}$ であることが好ましい。 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、及び $R^{19}$ は全て同一の $*-X^{211}-(Z^{21}-X^{212})_{n_{21}}-L^{21}-P^{21}$ であることがより好ましい。

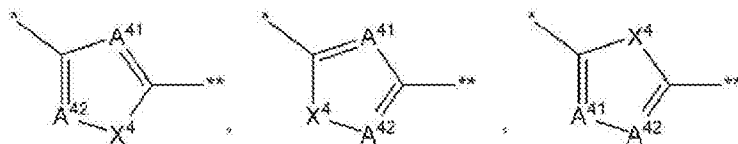
[0083]  $X^{211}$ 、 $X^{212}$ 、及び $X^{222}$ としては、単結合、又は、—OC(=O)—が好ましい。

$Z^{21}$ 及び $Z^{22}$ はそれぞれ独立に、5員環若しくは6員環の芳香族基、又は、5員環若しくは6員環の非芳香族基を表し、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、及び、2価の複素環基等が挙げられる。

[0084] 上記芳香族基及び非芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。置換基は1つ又は2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。置換基の置換位置は特に限定されない。置換基としては、ハロゲン原子又はメチル基が好ましい。ハロゲン原子としては塩素原子又はフッ素原子が好ましい。上記芳香族基及び非芳香族基は無置換であることも好ましい。

[0085] 2価の複素環としては、例えば、以下の複素環が挙げられる。

[化11]



[0086] 式中、\*は $X^{211}$ に結合する部位を示し、\*\*は $X^{212}$ （又は $X^{222}$ ）に結合する部位を示し； $A^{41}$ 及び $A^{42}$ はそれぞれ独立にメチン基又は窒素原子を表し； $X^4$ は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基又はイミノ基を表す。

$A^{41}$ 及び $A^{42}$ は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、両方が窒素原子であることがより好ましい。また、 $X^4$ は酸素原子であることが好ま

しい。

[0087]  $L^{21}$ は、 $X^{212}$ と $P^{21}$ とを連結する2価の連結基又は単結合を表し、一般式(X I)における $L^{11}$ と同義である。 $L^{21}$ としては、 $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、炭素数1~10(好ましくは炭素数1~8、より好ましくは炭素数1~6)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。

[0088]  $P^{21}$ は、重合性基を表す。重合性基の定義は、上述の通りである。

$P^{21}$ は、アクリロイル基、メタクリロイル基、又はオキシラニル基であることが好ましい。

[0089]  $Y^{22}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又は、炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基において1つ又は2つ以上のメチレン基が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、又は $-C(=O)O-$ で置換された基を表し、一般式(X I)における $Y^{12}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0090]  $n_{21}$ 及び $n_{22}$ はそれぞれ独立に、0~3の整数を表し、1~3の整数が好ましく、2又は3がより好ましい。

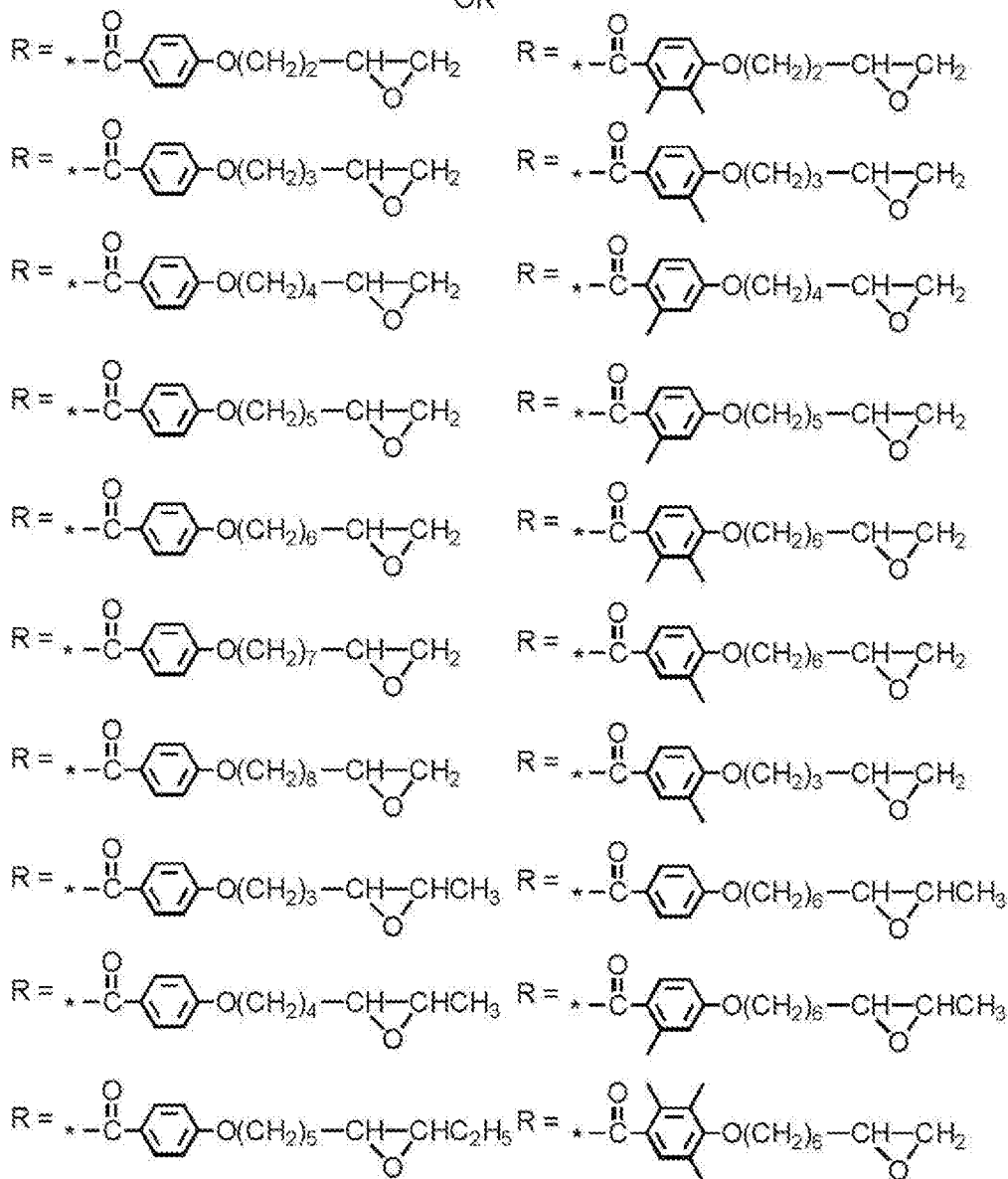
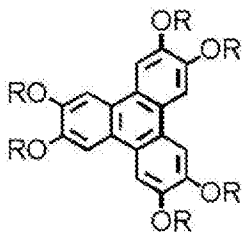
[0091] 一般式(X I I)で表される化合物の詳細及び具体例については、特開2010-244038号公報の段落0013~0077の記載を参照することができ、その内容は本明細書に組み込まれる。

[0092] 電子密度を減らすことでスタッキングを強くし、カラム状集合体を形成しやすくなるという点で、一般式(X I)又は一般式(X I I)で表される化合物としては、水素結合性官能基を有する化合物であることが好ましい。

水素結合性官能基としては、 $-OC(=O)NH-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)NH-$ 、 $-NHC(=O)S-$ 、及び、 $SC(=O)NH-$ 等が挙げられる。

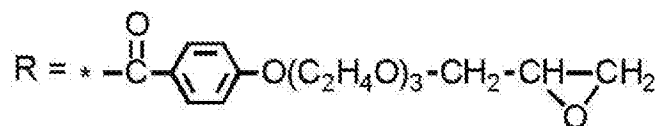
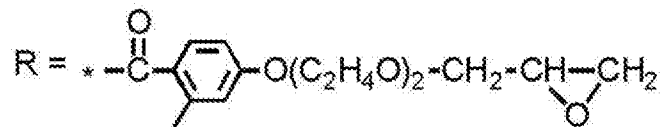
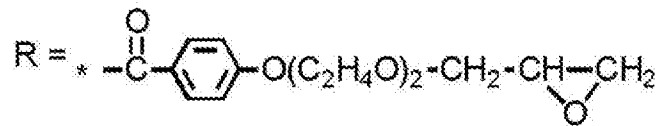
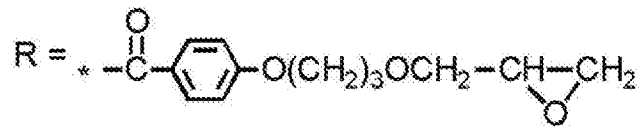
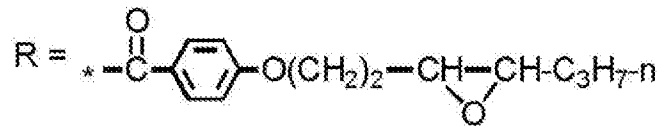
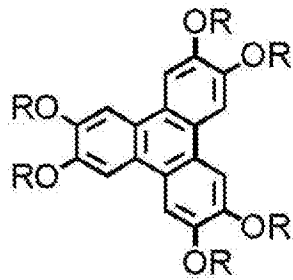
[0093] 一般式(X I)で表される化合物、及び、一般式(X I I)で表される化合物として特に好ましい具体例としては以下の化合物が挙げられる。

[0094] [化12]



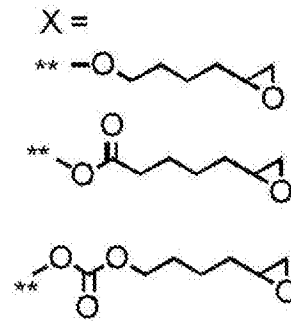
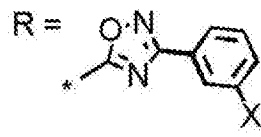
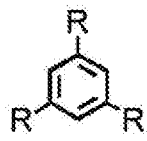
[0095]

[化13]

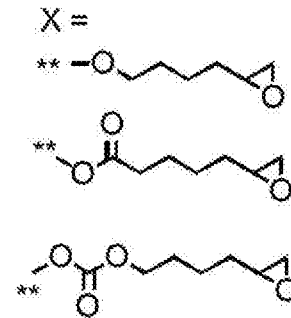
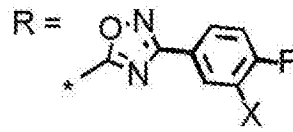
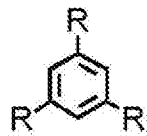
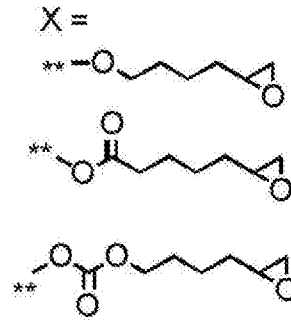
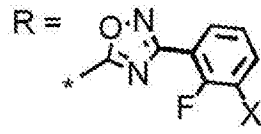
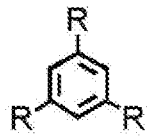


[0096]

[化14]

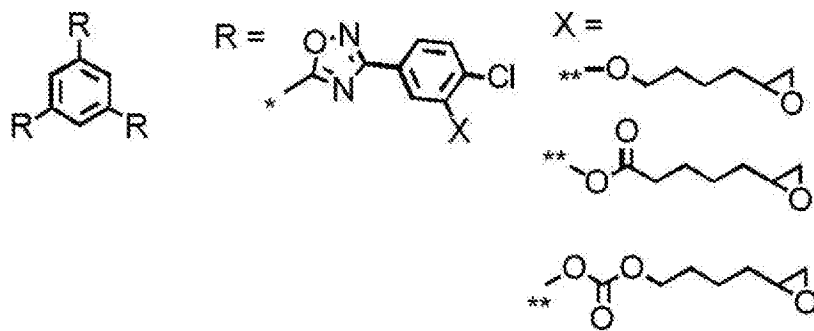
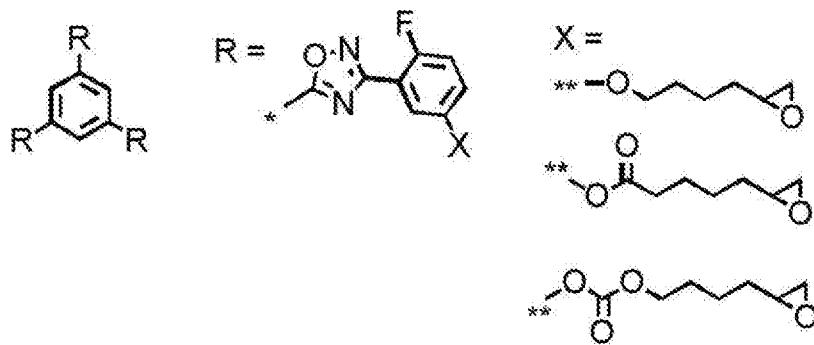
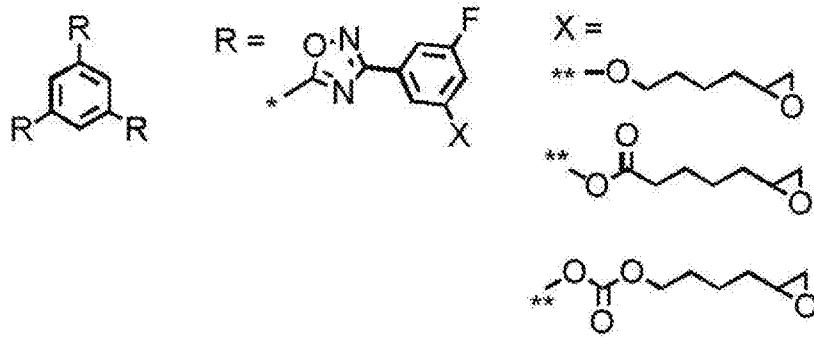


\*\*は結合位置を示す。以下同じ



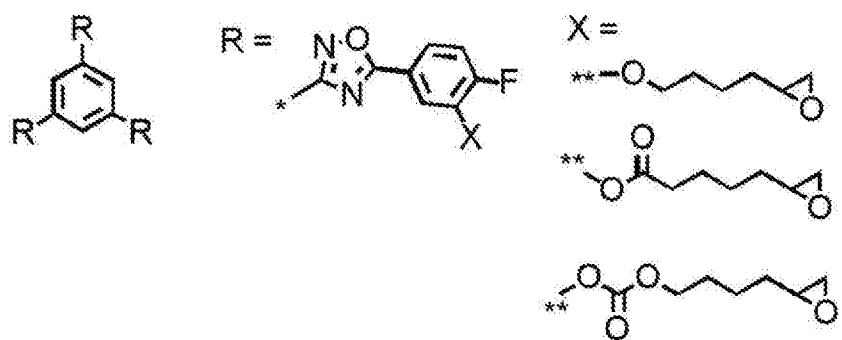
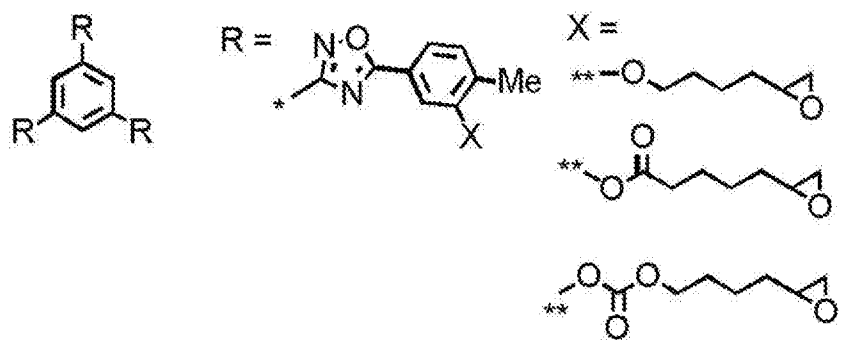
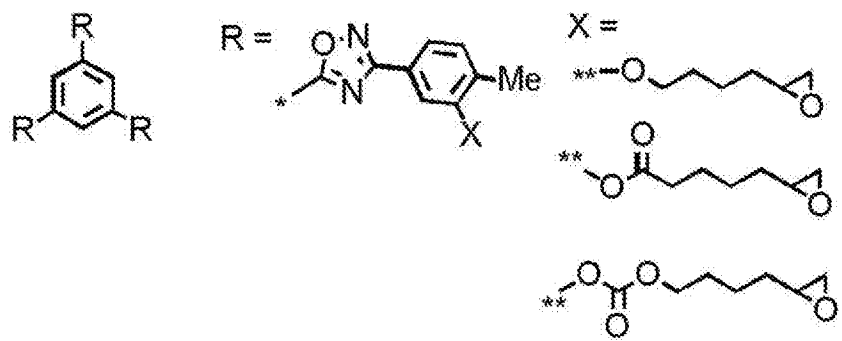
[0097]

[化15]



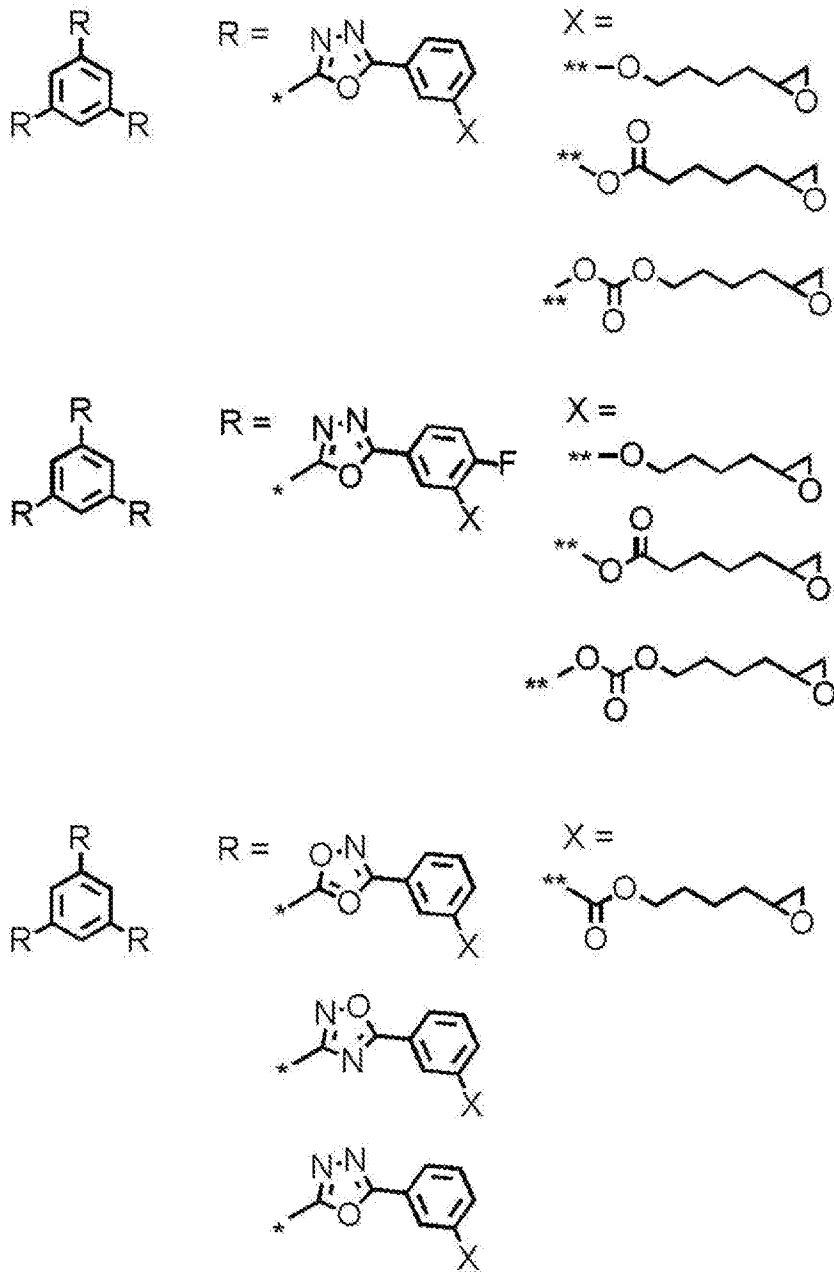
[0098]

[化16]



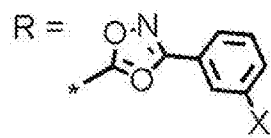
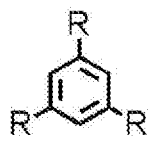
[0099]

[化17]

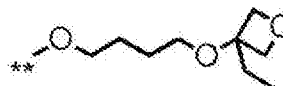
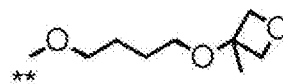
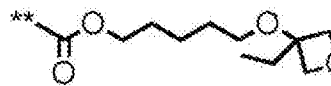
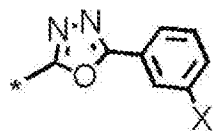
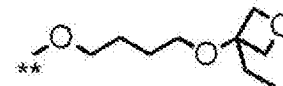
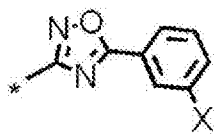
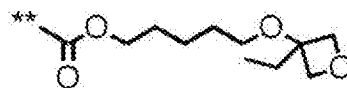
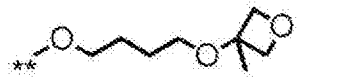


[0100]

[化18]

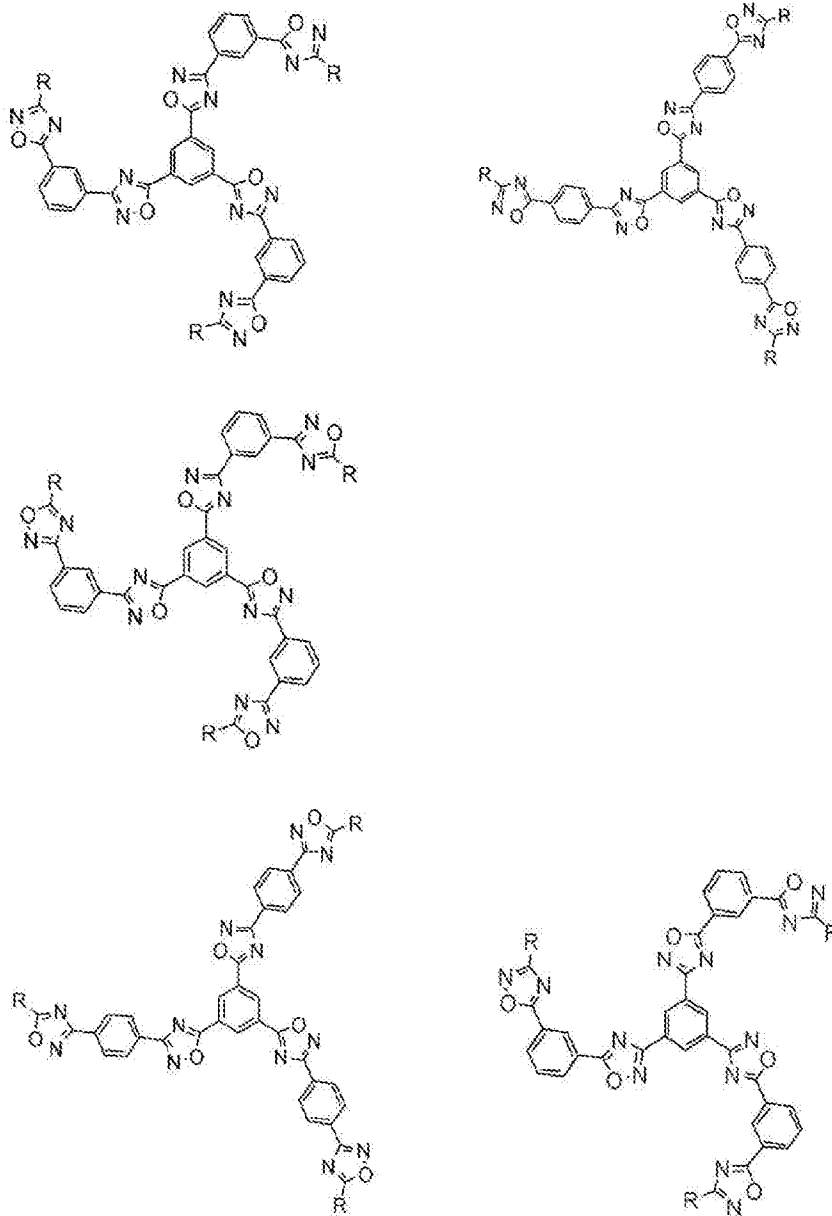


X =



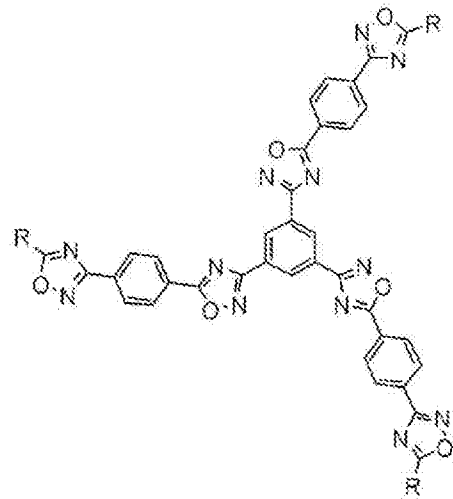
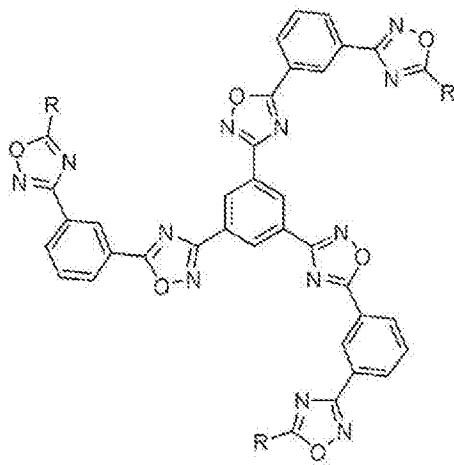
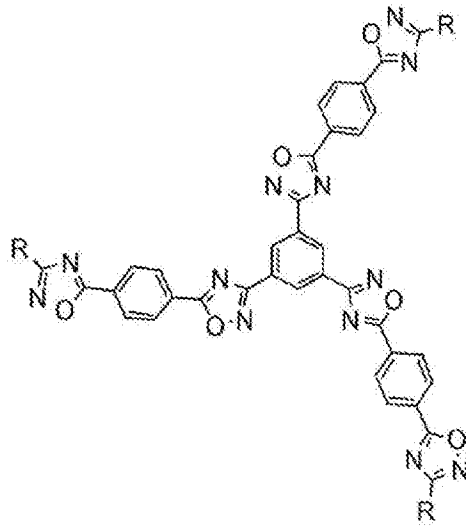
[0101]

[化19]



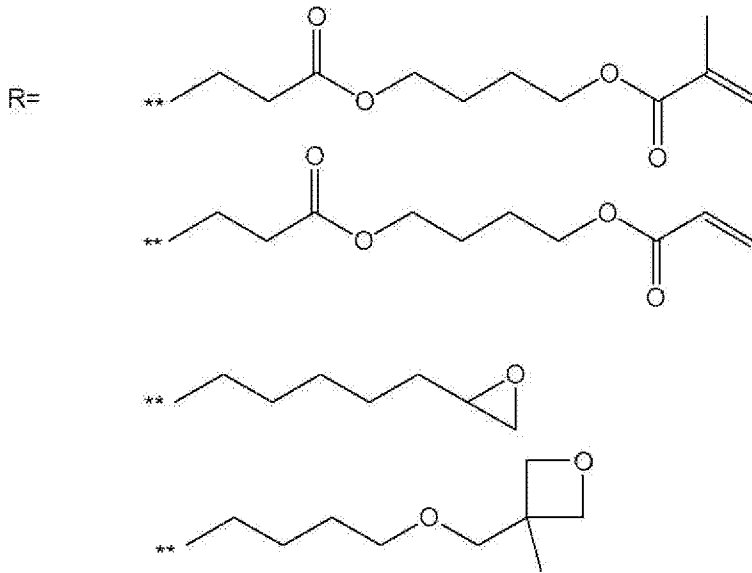
[0102]

[化20]



[0103]

[化21]



[0104] 一般式 (X I) で表される化合物は、特開平 7-306317 号公報、特開平 7-281028 号公報、特開 2005-156822 号公報、及び特開 2006-301614 号公報に記載の方法に準じて合成できる。

一般式 (X I I) で表される化合物は、特開 2010-244038 号公報、特開 2006-76992 号公報、及び特開 2007-2220 号公報に記載の方法に準じて合成できる。

[0105] <その他の成分>

(硬化剤)

組成物は、更に、硬化剤を含んでもよい。

硬化剤の種類は特に限定されず、上述した重合性モノマーを硬化し得る化合物であればよい。硬化剤としては、ヒドロキシ基、アミノ基、チオール基、イソシアネート基、カルボキシ基、(メタ)アクリロイル基、及び無水カルボン酸基からなる群より選ばれる官能基を有する化合物であることが好ましく、ヒドロキシ基、(メタ)アクリロイル基、アミノ基、及びチオール基からなる群より選ばれる官能基を有する化合物であることがより好ましい。

硬化剤は、上記官能基を 2 個以上含むことが好ましく、2 又は 3 個含むことがより好ましい。

[0106] 硬化剤としては、例えば、アミン系硬化剤、フェノール系硬化剤、グアニ

ジン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、アクリル系硬化剤、酸無水物系硬化剤、活性エステル系硬化剤、ベンゾオキサジン系硬化剤、及び、シアネートエステル系硬化剤等が挙げられる。なかでも、アクリル系硬化剤、フェノール系硬化剤、又は、アミン系硬化剤が好ましい。

[0107] 組成物中における硬化剤の含有量は特に限定されないが、組成物中の全固形分に対して、1～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましい。

[0108] (硬化促進剤)

組成物は、更に、硬化促進剤を含んでいてもよい。

硬化促進剤の種類は限定されず、例えば、トリフェニルホスフィン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、三フッ化ホウ素アミン錯体、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、及び、特開2012-67225号公報の段落0052に記載のものが挙げられる。

組成物中における硬化促進剤の含有量は特に限定されないが、組成物中の全固形分に対して、0.1～20質量%が好ましい。

[0109] (重合開始剤)

組成物は、更に、重合開始剤を含んでいてもよい。

特に、特定化合物又は重合性モノマーが(メタ)アクリロイル基を有する場合には、組成物は、特開2010-125782の段落0062及び特開2015-052710の段落0054に記載の重合開始剤を含むことが好ましい。

組成物中における重合開始剤の含有量は特に限定されないが、組成物中の全固形分に対して、0.1～50質量%が好ましい。

[0110] (溶媒)

組成物は、更に、溶媒を含んでいてもよい。

溶媒の種類は特に限定されず、有機溶媒であることが好ましい。有機溶媒としては、例えば、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。

## [0111] &lt;組成物の製造方法&gt;

組成物の製造方法は特に限定されず、公知の方法を採用でき、例えば、上述した各種成分（表面修飾無機窒化物及び重合性モノマー等）を公知の方法で混合することにより製造できる。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。

また、上述したように、表面修飾無機窒化物を製造する際に、無機窒化物、特定化合物、及び、その他の添加剤を一括して混合して、組成物を製造してもよい。

## [0112] &lt;組成物の硬化方法&gt;

組成物の硬化方法は特に限定されず、重合性モノマーの種類によって適宜最適な方法が選ばれる。硬化方法は、例えば、熱硬化反応であっても、光硬化反応であってもよく、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限定されない。例えば、50～200℃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、温度の異なる加熱処理を複数回にわたって実施してもよい。

[0113] なお、硬化反応は、シート状とした組成物に対して実施することが好ましい。具体的には、例えば、組成物を塗布し、得られた塗膜に対して硬化反応を実施すればよい。その際、プレス加工を行ってもよい。

[0114] また、硬化反応は、半硬化反応であってもよい。つまり、得られる硬化物が、いわゆるBステージ状態（半硬化状態）であってもよい。

上記のような半硬化させた硬化物をデバイス等に接触するように配置した後、更に加熱等によって本硬化させることにより、硬化物である熱伝導材料を含む層とデバイスとの接着性がより向上する。

## [0115] &lt;用途&gt;

上記表面修飾無機窒化物及び上記組成物は、種々の用途に適用することができる。例えば、顔料、触媒、電極材料、半導体材料、熱伝導材料、及び潤滑剤等として様々な分野に応用することができる。つまり、上記表面修飾無機窒化物を含む材料は、種々の用途に適用できる。なお、表面修飾無機窒化

物を含む材料の形状は特に限定されず、例えば、シート状であってもよい。

なかでも、上記表面修飾無機窒化物及び上記組成物は、熱伝導材料又は潤滑剤を形成するために用いることが好ましい。

以下、この好適用途に関して詳述する。

[0116] (熱伝導材料)

本発明の熱伝導材料は、表面修飾無機窒化物を含む。

熱伝導材料中には、表面修飾無機窒化物以外の成分が含まれていてもよく、例えば、バインダーが挙げられる。なお、バインダーとしては、上述した重合性モノマーが硬化して形成されるバインダーが挙げられる。

熱伝導材料は、上述した組成物を硬化して作製することができる。つまり、上記組成物は、熱伝導材料を形成するために用いることができる。なお、硬化反応を含む熱伝導材料の作製については、「高熱伝導性コンジット材料」(シーエムシー出版、竹澤由高著)を参照することができる。

なお、上記熱伝導材料には表面修飾無機窒化物が含まれていればよく、その製造方法は上記組成物を用いる態様には限定されない。

[0117] 熱伝導材料は、熱伝導性に優れる材料であり、放熱シート等の放熱材として用いることができる。例えば、パワー半導体デバイス等の各種デバイスの放熱用途に用いることができる。より具体的には、デバイス上に上記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することにより、デバイスからの発熱を効率的に熱伝導層で放熱することができる。

[0118] 熱伝導材料の形状は特に限定されず、用途に応じて、様々な形状に成形されたものであってもよい。典型的には、熱伝導材料は、シート状であることが好ましい。

[0119] なお、上記熱伝導材料は、完全に硬化した状態であってもよく、半硬化状態(上述したBステージ状態)であってもよい。上述したように、半硬化状態の熱伝導材料であればデバイス上に配置した後、加熱処理を施すことにより、デバイス上に接着性に優れた熱伝導層を形成することができる。

[0120] (潤滑剤)

上記表面修飾無機窒化物は、潤滑剤の作製に好適に使用することができる。つまり、表面修飾無機窒化物の用途として、表面修飾無機窒化物を含む潤滑剤が挙げられる。

潤滑剤は、グリース（低分子モノマー、高分子樹脂）等と表面修飾無機窒化物とを混合することにより作製できる。グリースとしては、公知の材料を用いることができる。

潤滑剤を作製する際には、表面修飾無機窒化物中の無機窒化物としては、窒化ホウ素が好ましく挙げられる。窒化ホウ素は、高温領域でそのもの自身が潤滑性を示すことが知られているからである。

## 実施例

[0121] 以下に実施例に基づい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、及び処理手順等は、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。

[0122] [実験系の確立]

アリザリンは、酸化亜鉛と結合して酸化亜鉛表面を修飾することがよく知られている化合物である（特許5479175号）。アリザリン（和光純薬社製、カタログ番号015-01151）12mgをメチルエチルケトン300mLに溶解させて、この溶液の可視吸収スペクトル（測定装置：島津製作所製UV-3100PC）を用いて波長427nmの吸光度を測定した。さらに、この溶液（25mL）に、別に用意した酸化亜鉛微粒子（和光純薬社製、264-00365）を添加して、軽く攪拌した。約5分後、得られた溶液の上澄み液を0.45ミクロンフィルター（ザルトリウス社製Minisart RC15）を使用してフィルターろ過した。得られたろ液について、上記と同様に吸光度を測定した。その結果、酸化亜鉛微粒子添加前の溶液の吸光度に対して、酸化亜鉛微粒子添加後の溶液の吸光度が27.6%であった。得られた結果から、上記のような吸光度の比較を行うことにより、吸光度の減少分から化合物の無機窒化物の表面修飾の有無、及び、その程

度を決定できることが分かった。

[0123] (無機窒化物への吸着試験)

下記化合物C-2 (10 mg) をアセトニトリル (100 mL) に溶解し、さらに1/10に希釈することにより溶液を得た。得られた溶液の紫外可視吸収スペクトル (測定装置: 島津製作所製UV-3100PC) を測定し、吸収極大波長での吸光度Xを求めた。

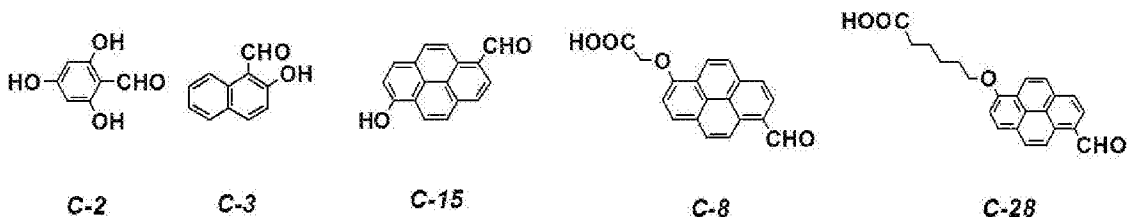
次に、上記溶液 (20 mL) にデンカ株式会社製窒化ホウ素「SGPS」 (0.5 g) を添加し数秒間攪拌した。攪拌後、得られた溶液の上澄み液をフィルターろ過した。得られたろ液を用いて、上記と同様に、ろ液の紫外可視吸収スペクトル (測定装置: 島津製作所製UV-3100PC) を測定し、吸収極大波長での吸光度Yを求めた。紫外可視吸収スペクトルの結果を図1に示す。

次いで、窒化ホウ素を添加する前の溶液の吸収極大波長での吸光度Xに対する、窒化ホウ素を添加して得られた上記ろ液の吸収極大波長での吸光度Yの割合 (残存率 (%)) を算出した。残存率 (%) が小さいほど、窒化ホウ素への吸着に優れることを意味する。結果を表1に示す。

[0124] さらに、C-2の代わりに、後述する表1に示す各化合物を用い、上記と同様の手順に従って、窒化ホウ素の添加後の吸光度の残存率 (%) を算出した。各結果を後述する表1にまとめて示す。

また、以下の化合物を用いた場合の紫外可視吸収スペクトルの結果を図2~5にそれぞれ示す。

[0125] [化22]



[0126]

[表1]

表1	吸収極大波長 (nm)	吸着前の吸光度 (吸光度X)	吸着後の吸光度 (吸光度Y)	残存率 (%)
C-2	288	1.24	1.06	85.5
C-3	318	0.42	0.38	90.5
C-8	412	0.64	0.08	12.5
C-15	418	0.73	0.33	45.2
C-28	418	0.53	0.03	5.7

[0127] 上記表1の結果から分かるように、表1に示す各化合物を用いた場合、いずれも吸光度の減少が確認された。この結果より、表1に示す各化合物は、窒化ホウ素の表面に吸着することが確認された。なお、後述する実施例で用いられる化合物C-1~16、C-18~C-35のうち、表1に示す化合物以外の化合物を用いた場合においても吸光度の減少が確認された。この結果より、後述する実施例で用いられる化合物C-1~16、C-18~C-35のうち、表1に示す化合物以外の化合物についても、窒化ホウ素の表面に吸着することが確認された。

[0128] [組成物の調製及び評価]

<各種成分>

以下に、実施例及び比較例で使用する各種成分を示す。

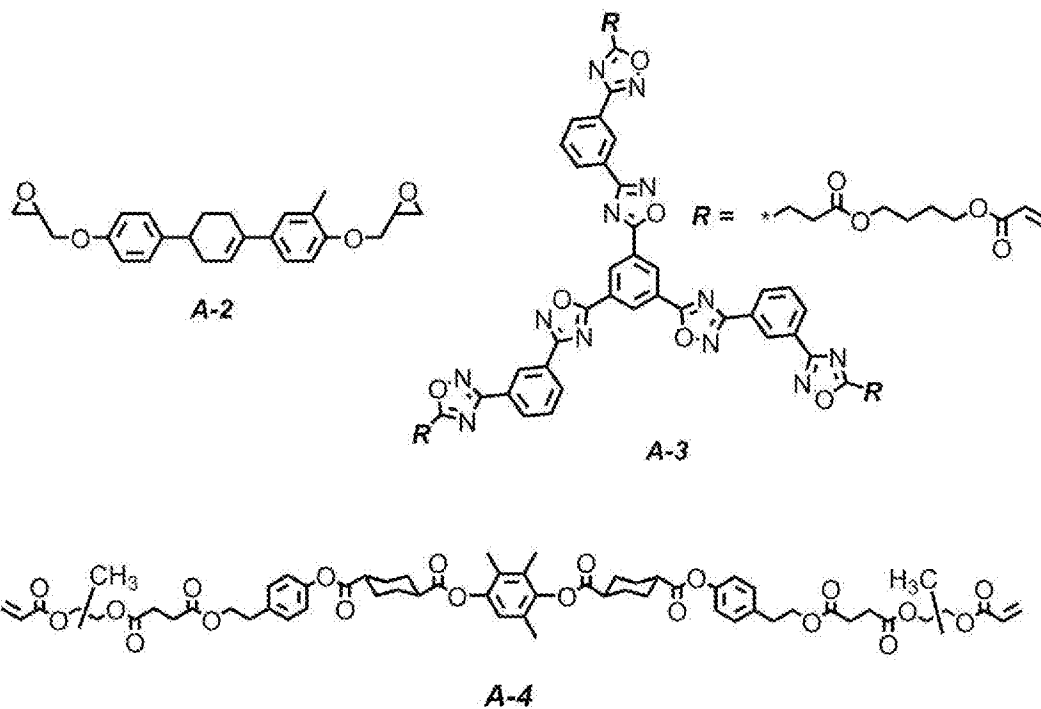
[0129] (重合性モノマー)

重合性モノマーとして、下記A-1~A-8で表される化合物を用いた。

[0130] A-1: ビスフェノールFジグリシジルエーテル樹脂とビスフェノールAジグリシジルエーテル樹脂の混合物、エポキシ当量: 165.7g/eq、全塩素: 0.008質量%、粘度: 2,340mPa·s、新日鉄住金化学社製。

[0131]

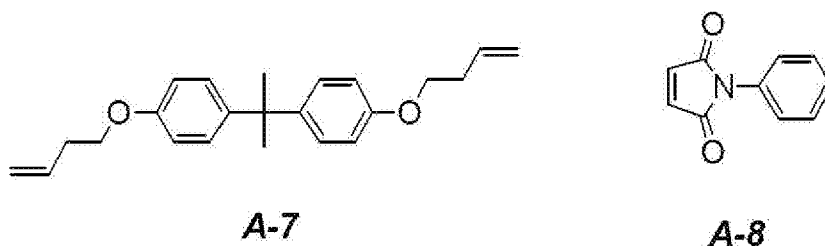
[化23]



[0132] A-5 : 「TMPT」 (トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学工業 (株) 製)。

A-6 : 「OXT-121」 (多官能オキセタン、東亜合成 (株) 製)。

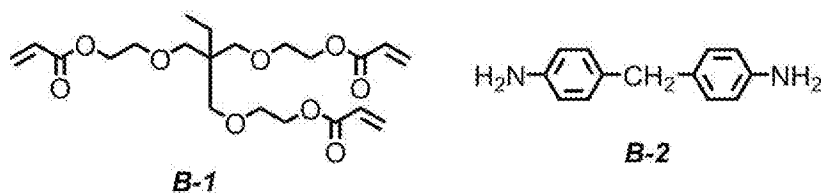
[0133] [化24]



[0134] (添加剤)

添加剤として、下記B-1 ~ B-3 で表される化合物を用いた。

[0135] [化25]



[0136] B-3 : 「KAYAHARD GPH-65」 (日本化薬 (株) 製)

[0137] (溶剤)

溶剤として、MEK (メチルエチルケトン) を用いた。

[0138] (重合開始剤)

重合開始剤として、VAm-110 (油溶性アゾ重合開始剤、和光純薬 (株) 社製) を用いた。

[0139] (無機窒化物)

無機窒化物としては、下記のものを用いた。

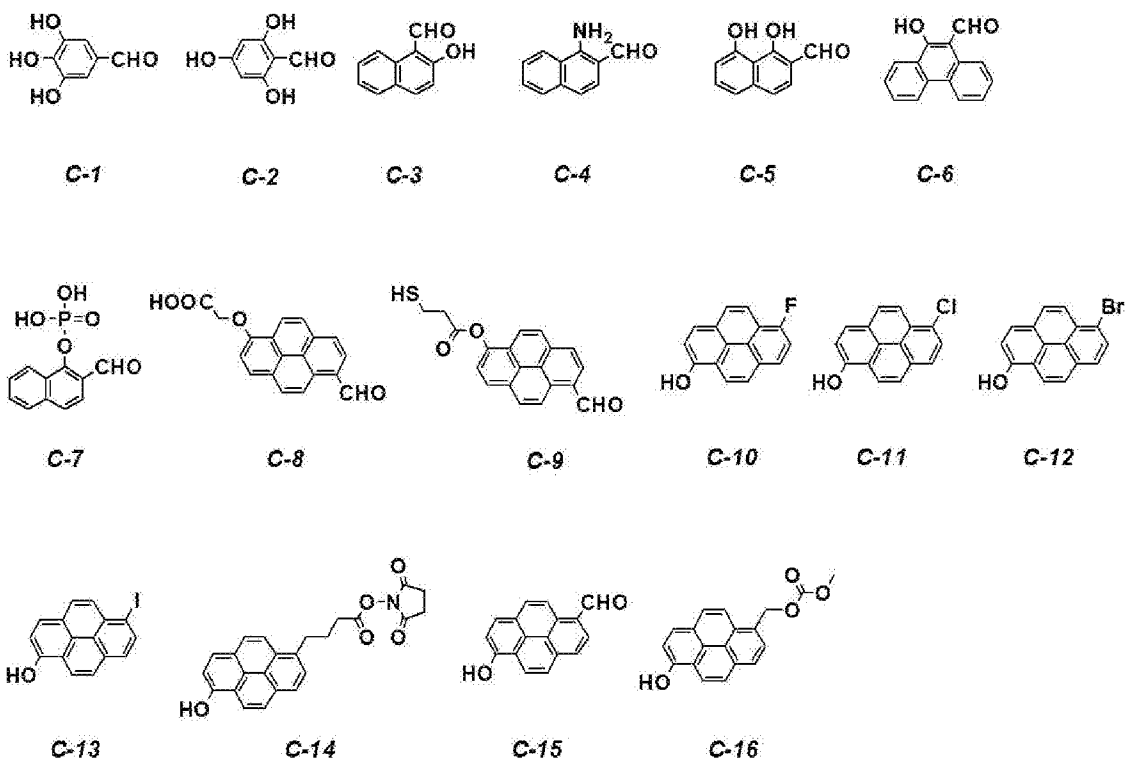
SGPS (窒化ホウ素、平均粒径  $12 \mu\text{m}$ 、デンカ (株) 社製)

S-30 (窒化アルミニウム、平均粒径  $35 \mu\text{m}$ 、(株) MARUWA 社製)

[0140] (表面修飾剤)

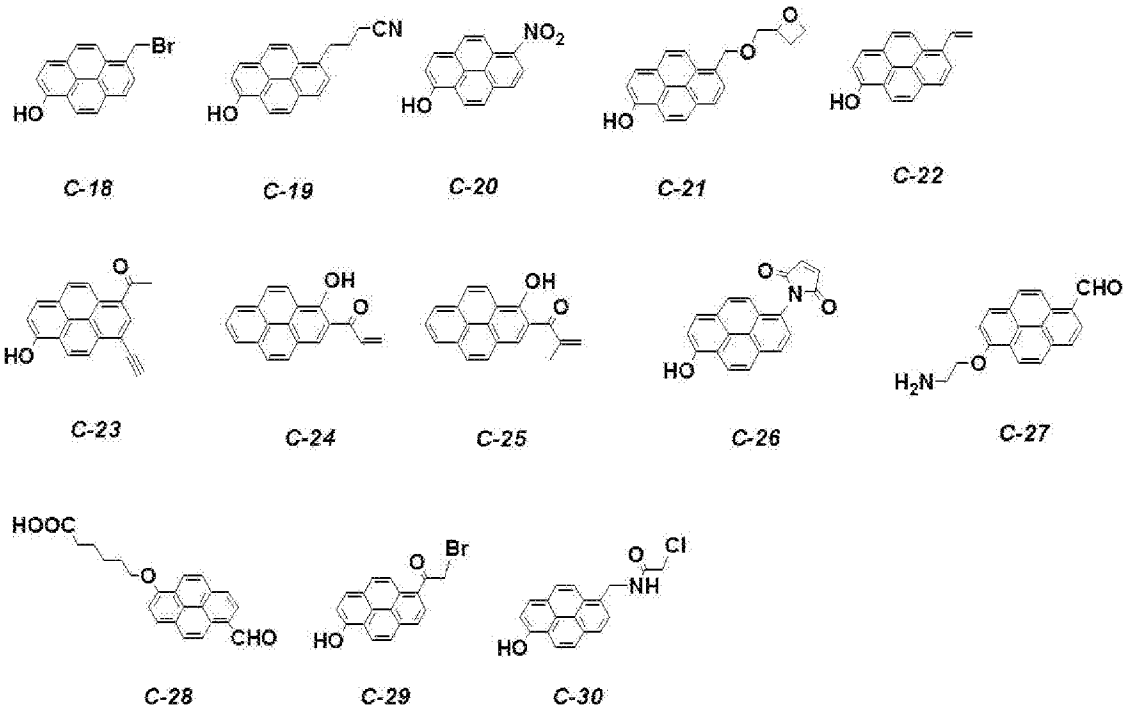
表面修飾剤として、下記C-1~C-16、C-18~C-35で表される化合物を用いた。

[0141] [化26]

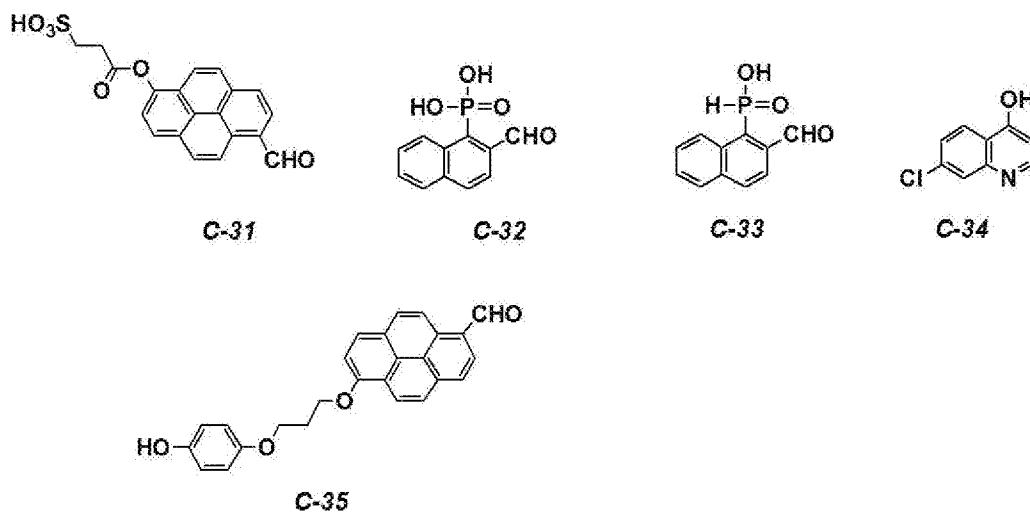


[0142]

[化27]



[0143] [化28]



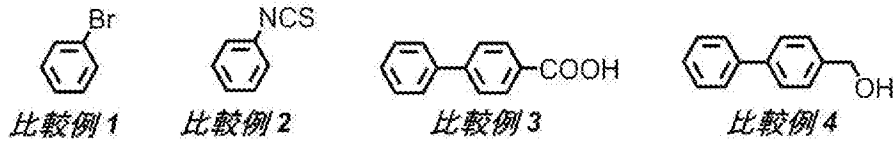
[0144] (比較用表面修飾剤)

比較用表面修飾剤として、下記D-1～D-4で表される化合物を用いた

。

[0145]

[化29]



[0146] &lt;実施例1&gt;

下記表2に示す各種成分を、重合性モノマー、MEK（メチルエチルケトン）、添加剤、表面修飾剤（一般式（1）で表される化合物）、及び重合開始剤の順で混合した後、無機窒化物を添加した。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分間処理することで組成物1を得た。なお、組成物1の最終的な固形分は、表2に記載された固形分濃度（「溶媒」欄内に記載）になるよう、MEKで調整した。

[0147] 次に、アプリケーターを用いて、ポリエステルフィルム（NP-100A パナック社製、膜厚100 $\mu$ m）の離型面上に膜厚が約600 $\mu$ mになるように組成物1を塗布し、空気下で1時間放置することで塗膜1を得た。

次に、塗膜1の塗膜面を別のポリエステルフィルムで覆い、真空熱プレス（熱板温度130 $^{\circ}$ C、真空度 $\leq$ 1kPa、圧力12MPa、処理時間5時間）で処理することで塗膜を硬化し、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、表1に示す平均膜厚（実施例1では平均膜厚350 $\mu$ m）の熱伝導性シート1を得た。

[0148] （評価）

得られた熱伝導性シート1に対し、下記の評価を実施した。

[1]分散性評価

分散性評価は、熱伝導性シート1を用いて実施した。具体的には、熱伝導性シート1の膜厚を任意の5か所の位置において測定し、その測定ばらつきについて標準偏差を求め、下記の基準にしたがって評価した。標準偏差が小さい場合（言い換えると膜厚のばらつきが小さい場合）、表面修飾無機窒化物が良好に分散していることを示す。一方、標準偏差が大きい場合（言い換

えると膜厚のばらつきが大きい場合)、硬化物中において凝集等が発生し表面凹凸が生じていることを意味し、つまり表面修飾無機窒化物の分散性が劣っていることを示す。

膜厚測定は、アイフェイズ社製の「アイフェイズ・モバイル1 u」を用いて実施した。

(評価基準)

- 「A」：標準偏差が5未満
- 「B」：標準偏差が5以上10未満
- 「C」：標準偏差が10以上30未満
- 「D」：標準偏差が30以上

結果を表2に示す。

#### [0149] [2]熱伝導性評価

熱伝導性評価は、熱伝導性シート1を用いて実施した。熱伝導率の測定は下記の方法で行い、下記の基準にしたがって熱伝導性を評価した。

・熱伝導率 ( $W/m \cdot K$ ) の測定

(1) アイフェイズ社製の「アイフェイズ・モバイル1 u」を用いて、熱伝導性シート1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」(「固体比重測定キット」使用)を用いて、熱伝導性シート1の比重を測定した。

(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、 $25^{\circ}C$ における熱伝導性シート1の比熱をDSC7のソフトウェアを用いて比熱を求めた。

(4) 得られた熱拡散率に比重及び比熱を乗じることで、熱伝導性シート1の熱伝導率を算出した。

(評価基準)

- 「A」： $15 W/m \cdot K$ 以上
- 「B」： $12 W/m \cdot K$ 以上 $15 W/m \cdot K$ 未満
- 「C」： $9 W/m \cdot K$ 以上 $12 W/m \cdot K$ 未満

「D」： 9W/m・K未満

結果を表2に示す。

[0150] <実施例2～45、比較例1～4>

実施例1と同様の手順により、下記表2に示す実施例及び比較例の各組成物を得た。なお、組成物の最終的な固形分は、表2に記載された固形分濃度（「溶媒」欄内に記載）になるよう、MEKで調整した。

また、得られた各組成物から熱伝導性シート2～45、比較用熱伝導性シート1～4を作製し、実施例1と同様の評価試験を実施した。結果を表2に示す。

[0151] 表2において、各成分欄に記載される（数値）は、組成物中の全固形分に対する各成分の含有量（質量％）を意味する。

また、表2中に記載される「膜厚（ $\mu\text{m}$ ）」は、熱伝導性シートの平均膜厚を意味する。

表2において、実施例44で使用する硬化促進剤Aは、トリフェニルホスフィンである。

[0152]

[表2]

表2	硬化性組成物										評価		
	重合性 モノマー (質量%)	添加剤 (質量%)	重合開始剤 (質量%)	無発泡化合物 (質量%)	表面修飾剤(一般式(1)で表される化合物)				溶媒 (固形分濃度 (質量%))	分散性	熱伝導性	膜厚 [μm]	
					種類 (質量%)	Yの種類	Xの種類	Zの種類					
実施例1	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-1(3)	ベンゼン環基	水酸基	アルキル基	MEK(40)	B	C	350	
実施例2	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-2(3)	ベンゼン環基	水酸基	アルキル基	MEK(40)	B	C	350	
実施例3	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-3(3)	ナフタレン環基	水酸基	アルキル基	MEK(40)	B	C	350	
実施例4	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-4(3)	ナフタレン環基	アミノ基	アルキル基	MEK(40)	C	C	350	
実施例5	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-5(3)	ナフタレン環基	水酸基	アルキル基	MEK(40)	B	C	350	
実施例6	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-6(3)	フェナントレン環基	水酸基	アルキル基	MEK(40)	A	B	350	
実施例7	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-7(3)	ナフタレン環基	リン酸基	アルキル基	MEK(40)	B	C	350	
実施例8	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-8(3)	ピレン環基	カルボン酸基	アルキル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例9	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-9(3)	ピレン環基	チオール基	アルキル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例10	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-10(3)	ピレン環基	水酸基	ハロゲン原子	MEK(40)	A	A	250	
実施例11	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-11(3)	ピレン環基	水酸基	ハロゲン原子	MEK(40)	A	A	250	
実施例12	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-12(3)	ピレン環基	水酸基	ハロゲン原子	MEK(40)	A	A	250	
実施例13	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-13(3)	ピレン環基	水酸基	ハロゲン原子	MEK(40)	A	A	250	
実施例14	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-14(3)	ピレン環基	水酸基	コハク酸イミド基	MEK(40)	A	A	250	
実施例15	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-15(3)	ピレン環基	水酸基	アルキル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例16	A-1(22)	B-2(15)	なし	SGPS(60)	C-16(3)	ピレン環基	水酸基	アルキルカーボネート基	MEK(40)	A	A	250	

[0153]

[表3]

表2つづき	硬化性組成物										評価		
	重合性 モノマー (質量%)	添加剤 (質量%)	重合開始剤 (質量%)	無酸素化合物 (質量%)	表面修飾剤(一般式(1)で表される化合物)				溶媒 (固形分濃度 (質量%))	分散性	熱伝導性	膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	
					種類 (質量%)	Yの種類	Xの種類	Zの種類					
実施例17	A-1 (22)	B-2 (15)	なし	SAPS (60)	C-18 (3)	ビレン環基	水酸基	ハロゲン化アルキル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例18	A-1 (22)	B-2 (15)	なし	SAPS (60)	C-18 (3)	ビレン環基	水酸基	ニトリル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例19	A-1 (22)	B-2 (15)	なし	SAPS (60)	C-20 (3)	ビレン環基	水酸基	ニトロ基	MEK(40)	A	A	250	
実施例20	A-1 (22)	B-2 (15)	なし	SAPS (60)	C-21 (3)	ビレン環基	水酸基	オキセタニル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例21	A-2 (22)	B-2 (15)	なし	SAPS (60)	C-15 (3)	ビレン環基	水酸基	アルテヒド基	MEK(40)	A	A	250	
実施例22	A-3 (36)	なし	VAm-110 (1)	SAPS (60)	C-22 (3)	ビレン環基	水酸基	ビニル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例23	A-4 (36)	なし	VAm-110 (1)	SAPS (60)	C-23 (3)	ビレン環基	水酸基	アルキニル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例24	A-3 (36)	なし	VAm-110 (1)	SAPS (60)	C-24 (3)	ビレン環基	水酸基	アクリロイル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例25	A-4 (36)	なし	VAm-110 (1)	SAPS (60)	C-25 (3)	ビレン環基	水酸基	メタクリロイル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例26	A-3 (36)	なし	VAm-110 (1)	SAPS (60)	C-26 (3)	ビレン環基	水酸基	マレイミド基	MEK(40)	A	A	250	
実施例27	A-1 (22)	B-2 (15)	なし	SAPS (60)	C-27 (3)	ビレン環基	アミノ基	アルテヒド基	MEK(40)	B	A	250	
実施例28	A-1 (22)	B-2 (15)	なし	SAPS (60)	C-28 (3)	ビレン環基	カルボン酸基	アルテヒド基	MEK(40)	A	A	250	
実施例29	A-1 (22)	B-2 (15)	なし	SAPS (60)	C-29 (3)	ビレン環基	水酸基	ハロゲン化アルキル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例30	A-1 (22)	B-2 (15)	なし	SAPS (60)	C-30 (3)	ビレン環基	水酸基	ハロゲン化アルキル基	MEK(40)	A	A	250	
実施例31	A-1 (20)	B-2 (12)	なし	SAPS (65)	C-15 (3)	ビレン環基	水酸基	アルテヒド基	MEK(40)	A	A	250	
実施例32	A-1 (16)	B-2 (9)	なし	SAPS (70)	C-15 (3)	ビレン環基	水酸基	アルテヒド基	MEK(40)	A	A	250	

[表4]

表2つづき	種化性組成物										評価		
	重合性モノマー (質量%)	添加剤 (質量%)	重合開始剤 (質量%)	無機窒化物 (質量%)	表面修飾剤(一般式①で表される化合物)			溶媒 (固形分濃度 (質量%))	分散性	熱伝導性	膜厚 (μm)		
					種類 (質量%)	Yの種類	Xの種類					Zの種類	
実施例33	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	S-30 (60)	C-15 (3)	ビレン環基	水酸基	アルデヒド基	MEK (40)	B	A	350	
実施例34	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	SGPS (60)	C-31 (3)	ビレン環基	スルホン酸基	アルデヒド基	MEK (40)	A	A	250	
実施例35	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	SGPS (60)	C-32 (3)	ナフタレン環基	ホスホン酸基	アルデヒド基	MEK (40)	B	C	350	
実施例36	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	SGPS (60)	C-33 (3)	ナフタレン環基	ホスフィン酸基	アルデヒド基	MEK (40)	B	C	350	
実施例37	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	SGPS (60)	C-34 (3)	キノリン環基	水酸基	ハロゲン原子	MEK (40)	C	C	350	
実施例38	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	SGPS (60)	C-35 (3)	ビレン環基	水酸基	アルデヒド基	MEK (40)	A	A	250	
実施例39	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	SGPS (60)	C-24 (3)	ビレン環基	水酸基	アクリロイル基	MEK (40)	A	A	250	
実施例40	A-5 (36)	なし	VAm-110 (1)	SGPS (60)	C-24 (3)	ビレン環基	水酸基	アクリロイル基	MEK (40)	A	A	250	
実施例41	A-6 (22)	B-3 (16)	なし	SGPS (60)	C-24 (3)	ビレン環基	水酸基	アクリロイル基	MEK (40)	A	A	250	
実施例42	A-7 (36)	なし	VAm-110 (1)	SGPS (60)	C-24 (3)	ビレン環基	水酸基	アクリロイル基	MEK (40)	A	A	250	
実施例43	A-8 (36)	なし	VAm-110 (1)	SGPS (60)	C-24 (3)	ビレン環基	水酸基	アクリロイル基	MEK (40)	A	A	250	
実施例44	A-1 (36)	B-3 (16)	硬化促進剤A(1)	SGPS (60)	C-35 (3)	ビレン環基	水酸基	アルデヒド基	MEK (40)	A	A	250	
実施例45	A-4 (30)	B-1 (6)	VAm-110 (1)	SGPS (60)	C-23 (3)	ビレン環基	水酸基	アルギニル基	MEK (40)	A	A	250	
比較例1	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	SGPS (60)	比較例1 (3)	ベンゼン環基	—	ハロゲン原子	MEK (40)	D	D	350	
比較例2	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	SGPS (60)	比較例2 (3)	ベンゼン環基	—	チオインジアンホート基	MEK (40)	D	D	400	
比較例3	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	SGPS (60)	比較例3 (3)	ビフェニル基	カルボン酸基	—	MEK (40)	D	D	350	
比較例4	A-1 (22)	B-2 (16)	なし	SGPS (60)	比較例4 (3)	ビフェニル基	水酸基	—	MEK (40)	D	D	350	

[0155] 上記表に示すように、本発明の表面修飾無機窒化物を用いると熱伝導率がより優れることが確認された。このような熱伝導率の向上は、サンプル中で

の表面修飾無機窒化物の分散性が向上したためである。つまり、表面修飾無機窒化物と有機物との親和性が向上したことが確認された。

また、実施例15と実施例33の対比から、無機窒化物として、窒化ホウ素を用いた場合、分散性がより優れることが確認された。

また、実施例1～45の対比から、一般式(1)中、Xとしては、水酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、ホスフィン酸基、スルホン酸基、又はチオール基を有する場合、分散性により優れる傾向があることが確認された。

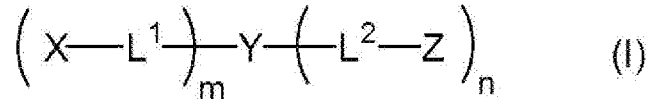
また、実施例1～45の対比から、一般式(1)中、Yがベンゼン環を3環以上含む多環式芳香族炭化水素環基である場合（好ましくはピレン環基である場合）、熱伝導性がより向上することが確認された。

また、実施例39～43の対比から、重合性モノマーが、アクリロイル基、メタクリロイル基、オキシラニル基、オキセタニル基、及びビニル基からなる群より選ばれる基を有する場合、熱伝導性がより向上することが確認された。

## 請求の範囲

[請求項1] 無機窒化物と、前記無機窒化物表面上に吸着した下記一般式（I）で表される化合物と、を含む、表面修飾無機窒化物。

[化1]



一般式（I）中、Xは、水酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、ホスフィン酸基、スルホン酸基、チオール基、又はアミノ基を表す。Yは、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。Zは、アルデヒド基、コハク酸イミド基、オニウム基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、オキセタニル基、ビニル基、アルキニル基、若しくは、マレイミド基、又は、カーボネート基を有する基を表す。L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>は、各々独立に、単結合、又は、-O-、-CO-、-S-、-CS-、-NR<sup>11</sup>-、-N=N-、及び2価の炭化水素基からなる群より選ばれるいずれか1種又は2種以上を組み合わせた2価の連結基を表す。R<sup>11</sup>は、水素原子又はアルキル基を表す。m及びnは、各々独立に、1以上の整数を表す。

なお、一般式（I）中、Xが複数個ある場合、複数個あるXは、各々同一でも異なってもよい。また、Zが複数個ある場合、複数個あるZは、各々同一でも異なってもよい。また、L<sup>1</sup>が複数個ある場合、複数個あるL<sup>1</sup>は、各々同一でも異なってもよい。また、L<sup>2</sup>が複数個ある場合、複数個あるL<sup>2</sup>は、各々同一でも異なってもよい。

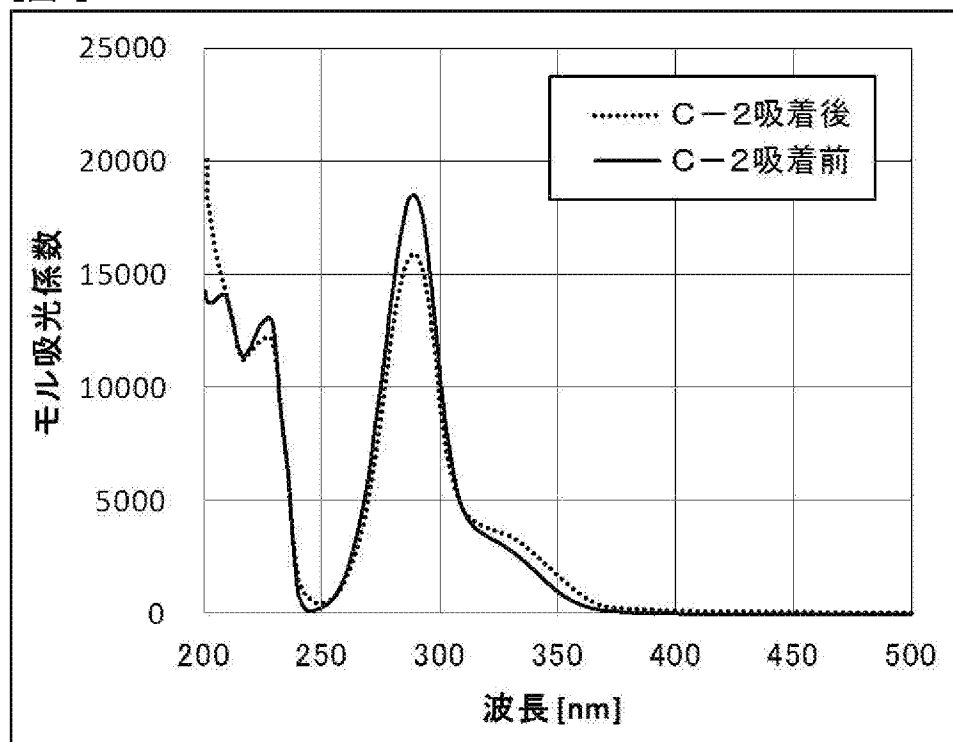
[請求項2] 前記Xが、水酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、ホスフィン酸基、スルホン酸基、又はチオール基である、請求項1に記載の表面修飾無機窒化物。

[請求項3] 前記Yが、芳香族炭化水素環基である、請求項1又は2に記載の表

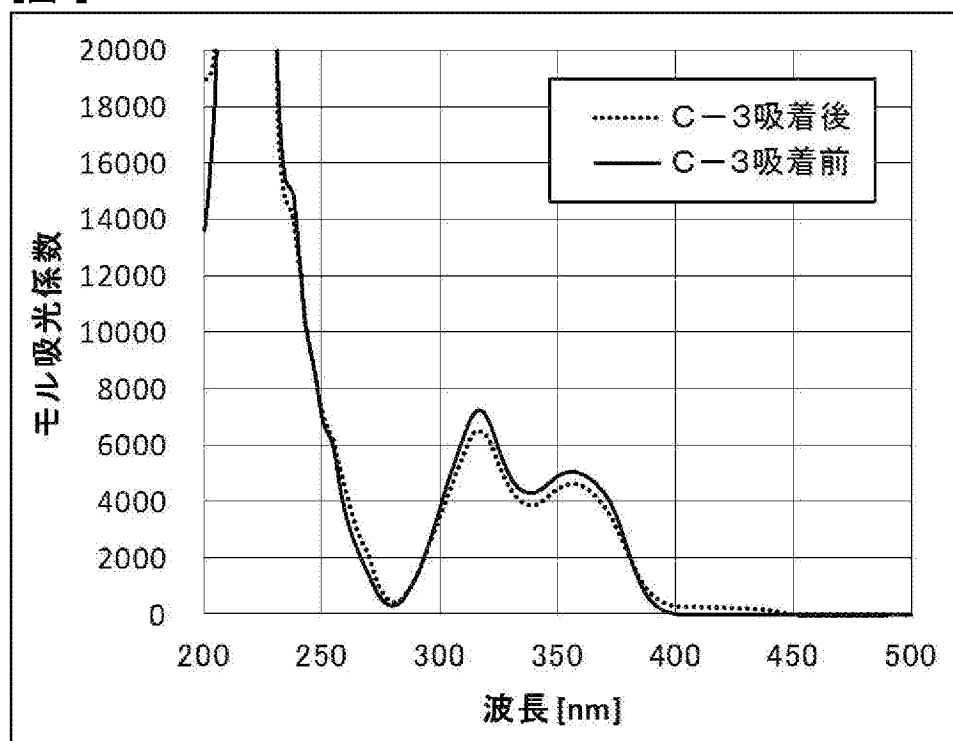
面修飾無機窒化物。

- [請求項4] 前記Yが、ベンゼン環を3環以上含む多環式芳香族炭化水素環基である、請求項3に記載の表面修飾無機窒化物。
- [請求項5] 前記Yが、ピレン環基である、請求項4に記載の表面修飾無機窒化物。
- [請求項6] 前記無機窒化物が、窒化ホウ素及び窒化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の表面修飾無機窒化物。
- [請求項7] 前記無機窒化物が、窒化ホウ素である、請求項6に記載の表面修飾無機窒化物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の表面修飾無機窒化物と、重合性モノマーと、を含む組成物。
- [請求項9] 前記重合性モノマーが、アクリロイル基、メタクリロイル基、オキシラニル基、オキセタニル基、及びビニル基からなる群より選ばれる基を有する、請求項8に記載の組成物。
- [請求項10] 前記重合性モノマー又はその硬化物が、液晶性を示す、請求項8又は請求項9に記載の組成物。
- [請求項11] 熱伝導材料を形成するために用いられる、請求項8～10のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項12] 請求項1～7のいずれか1項に記載の表面修飾無機窒化物を含む、熱伝導材料。
- [請求項13] シート状である、請求項12に記載の熱伝導材料。
- [請求項14] 放熱シートに用いられる、請求項12又は13に記載の熱伝導材料。
- [請求項15] デバイスと、前記デバイス上に配置された請求項12～14のいずれか1項に記載の熱伝導材料を含む熱伝導層とを有する、熱伝導層付きデバイス。

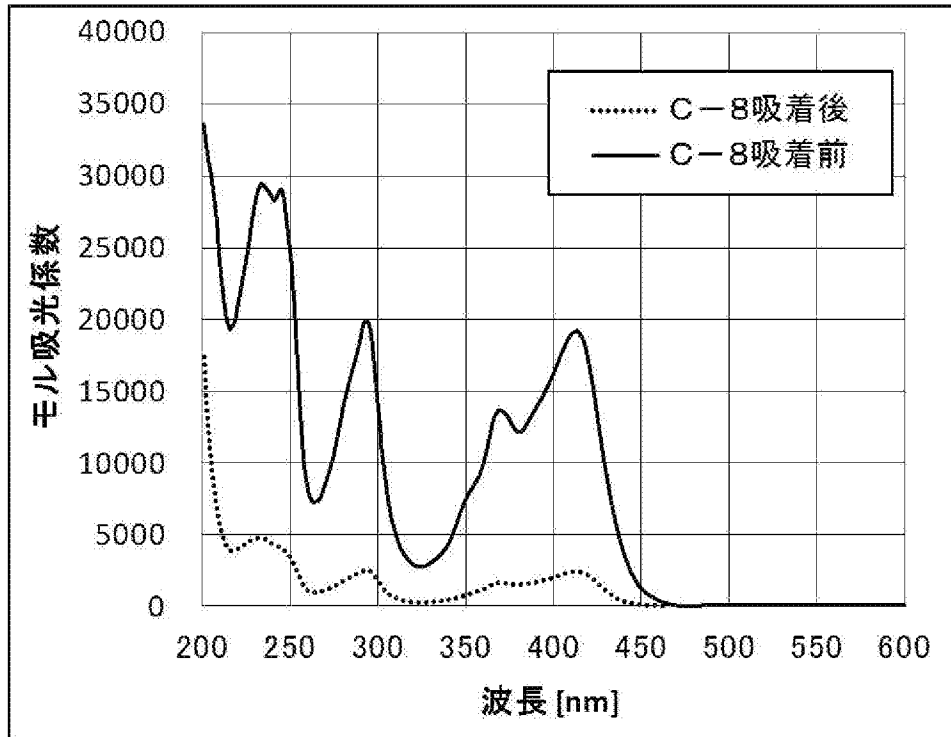
[図1]



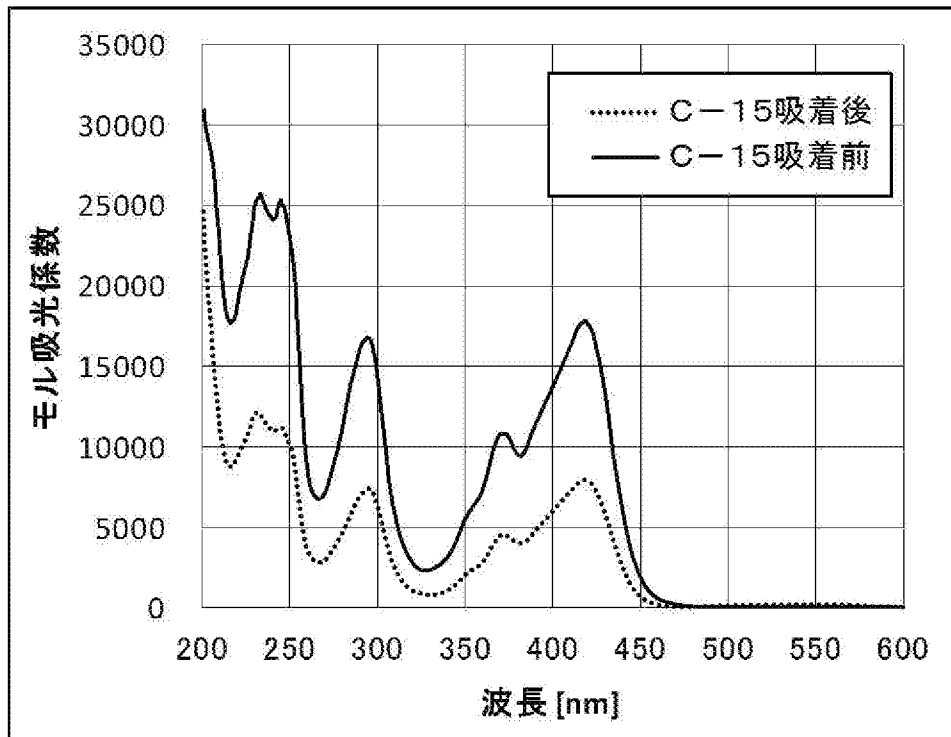
[図2]



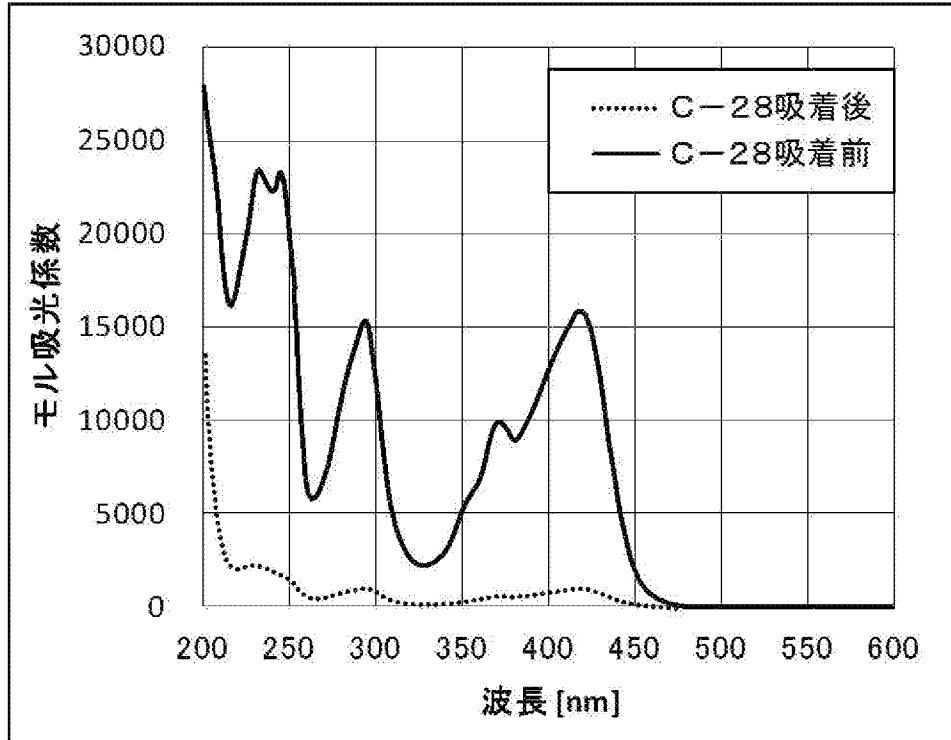
[図3]



[図4]



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/026599

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C01B21/064 (2006.01) i, C01B21/072 (2006.01) i, C08F2/44 (2006.01) i, C08G59/50 (2006.01) i, C09C1/00 (2006.01) i, C09C3/08 (2006.01) i, C09K5/14 (2006.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C01B21/064, C01B21/072, C08F2/44, C08G59/50, C09C1/00, C09C3/08, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-221039 A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 01 October 2009, paragraphs [0030]-[0032], [0048]-[0050] (Family: none)	1, 3, 6-15 2, 4, 5
X A	JP 1-98668 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 17 April 1989, page 2, upper left column, lines 3-8, page 2, upper right column, lines 10-14, page 2, lower left column, line 13 to page 3, upper left column, line 13 (Family: none)	1, 3, 6-15 2, 4, 5
P, X	WO 2017/131005 A1 (FUJIFILM CORP.) 03 August 2017, claims 1, 2, 4-7, 9-11, 14-18 (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* 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 04 October 2018 (04.10.2018)	Date of mailing of the international search report 16 October 2018 (16.10.2018)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B21/064(2006.01)i, C01B21/072(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i, C09C1/00(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i, C09K5/14(2006.01)i

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))

Int.Cl. C01B21/064, C01B21/072, C08F2/44, C08G59/50, C09C1/00, C09C3/08, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2009-221039 A (新神戸電機株式会社) 2009.10.01, [0030]-[0032], [0048]-[0050] (ファミリーなし)	1, 3, 6-15 2, 4, 5
X A	JP 1-98668 A (日立化成工業株式会社) 1989.04.17, 第2頁左上欄第3行-第8行, 第2頁右上欄第10行-第14行, 第2頁左下欄第13行-第3頁左上欄第13行 (ファミリーなし)	1, 3, 6-15 2, 4, 5
P, X	WO 2017/131005 A1 (富士フイルム株式会社) 2017.08.03, 請求項1, 2, 4-7, 9-11, 14-18 (ファミリーなし)	1-15

☐ 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、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

04.10.2018

国際調査報告の発送日

16.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西山 義之

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3129