(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年10月7日(07.10.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/201062 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/26 (2006.01) *C09K 5/14* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/013737

(22) 国際出願日： 2021年3月30日(30.03.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-064897 2020年3月31日(31.03.2020) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (**NITTO DENKO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 Osaka (JP).

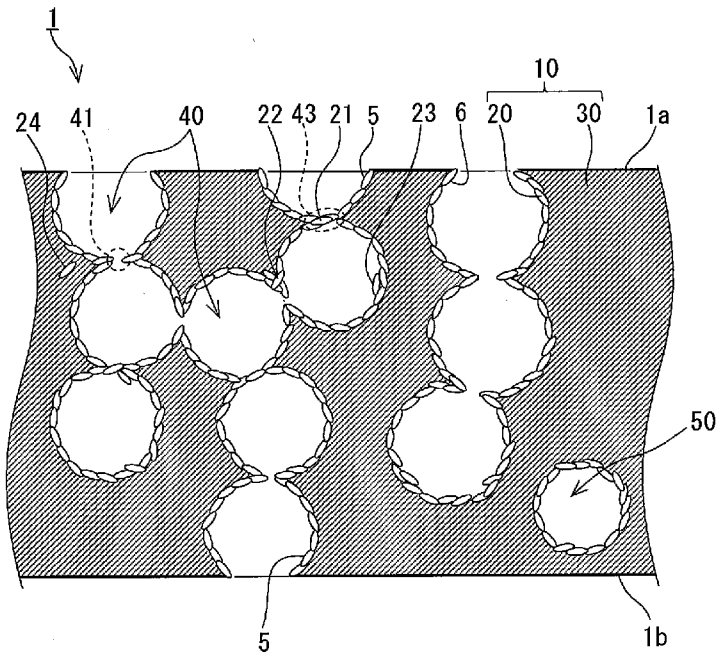
(72) 発明者: 大塚 哲弥 (**OTSUKA Tetsuya**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 三村 貴信 (**MIMURA Takanobu**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 加藤 智也 (**KATO Tomoya**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 鎌田 耕一，外 (**KAMADA Koichi** et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満４丁目３番２５号梅田プラザビル別館８階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称： 複合材料



(57) **Abstract:** A composite material 1 according to the present invention comprises a solid section 10 containing inorganic particles 20 and a resin 30. A porous structure containing a plurality of voids 40 is formed in the solid section 10. P_1 determined by equation (1) below is 6 or greater in the composite material 1. In equation (1), the thermal conductivity is a value measured, in accordance with the American Society for Testing and Materials (ASTM) standard D5470-01, using one test body and a symmetrical configuration system. Equation (1): P_1 = ((Thermal conductivity [W/(m·K)] of composite material 1)/(content [vol%] of inorganic particles 20)) × 100

WO 2021/201062 A1

［続葉有］

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:本発明に係る複合材料１は、無機粒子２０及び樹脂３０を含む固体部１０を備えている。固体部１０の内部に、複数の空隙４０を含む多孔質構造が形成されている。複合材料１において、下記式(１)により決定されるP_Iが６以上である。式(１)において、熱伝導率は、米国材料試験協会規格(ASTM) D5470-01に準拠して、試験体１枚及び対称構成方式にて測定した値である。 P_I＝(複合材料１の熱伝導率[W／(m・K)]／無機粒子２０の含有量[体積%])×１００・・・式(１)

明　細　書

発明の名称 ： 複合材料

技術分野

[0001]　本発明は、複合材料に関する。

背景技術

[0002]　従来、発泡材料などの複数の空隙を有する材料において熱伝導性を高める試みがなされている。

[0003]　例えば、特許文献１には、無機材料からなる鱗片状のフィラーと、そのフィラーを結合する熱硬化性樹脂からなる結合樹脂と、を備えた複合材料が開示されている。この複合材料は、複数のボイドが分散するように形成された発泡材料であり、ボイドの内壁には、フィラーの平坦面同士が重なるように、フィラーが集積されている（請求項１及び図１）。特許文献１には、フィラーの厚さに対するフィラーの平坦面の平均長さの比率、すなわちアスペクト比が５０未満であると、フィラーの平坦面同士が重なり難いことが記載されている。

[0004]　無機フィラーを用いながらも断熱性に優れた複合材料も提案されている。特許文献２には、ポリオール、発泡剤、層状粘土鉱物等を含む組成物から得られるポリウレタンフォームが開示されている。この複合材料は、高い独立気泡率を有し、その内部では無機フィラーである層状粘土鉱物が均一に分散されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１８－１０９１０１号公報

特許文献2：特開２００９－１９１１７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006]　従来の発泡技術による複合材料では、フィラーの配置を制御することが困

難であり、改善の余地がある。本発明は、従来の発泡技術からは得ることができない新規な複合材料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

[0007] 本発明は、

無機粒子及び樹脂を含む固体部を備えた複合材料であって、

前記固体部の内部に、複数の空隙を含む多孔質構造が形成され、

下記式（１）により決定されるP_1が６以上である、複合材料を提供する。

P_1＝（前記複合材料の熱伝導率［W／（ｍ・Ｋ）］／前記無機粒子の含有量［体積%］）×１００　・・・（１）

式（１）において、前記熱伝導率は、米国材料試験協会規格（ASTM） D5470-01に準拠して、試験体１枚及び対称構成方式にて測定した値である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、少量の無機粒子により高い熱伝導率を達成することに適した複合材料を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、本実施形態に係る複合材料の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]図２は、本実施形態に係る複合材料の別の一例を模式的に示す断面図である。

[図3]図３は、本実施形態に係る複合材料において、超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型Ｘ線分光法による測定位置を説明する図である。

[図4]図４は、サンプル１に係る複合材料の断面を光学顕微鏡で観察した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。以下の説明は、本発明の例示であり、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0011] 図１に示すように、本実施形態に係る複合材料１は、固体部１０を備えている。固体部１０は、無機粒子２０及び樹脂３０を含む。固体部１０の内部には、例えば、無機粒子２０を介し、又は無機粒子２０を介さずに直接、互いに接する複数の空隙４０を含む多孔質構造が形成されている。例えば、無機粒子２０の少なくとも一部は、空隙４０に面する固体部１０の壁面に存在している。伝熱路５及び６は、例えば、複数の空隙４０にわたって、すなわち複数の空隙４０の周縁部を経由して、延びている。伝熱路５及び６は、連続して、言い換えると互いに接する又は近接するように配置された複数の無機粒子２０により形成されている。伝熱路５及び６は、例えば、固体部１０の内部を通過せずに、より具体的には固体部１０の壁面に沿って、延びている。例えば、一部の伝熱路５は、複合材料１の表面１ａからこの表面１ａと反対側の表面１ｂにまで達している。

[0012] 複合材料１において、下記式（１）により決定されるP_1が６以上である。ここで、式（１）において、熱伝導率は、米国材料試験協会規格（ASTM） D5470-01に準拠して、試験体１枚及び対称構成方式にて測定した値である。

P_1＝（複合材料１の熱伝導率［W／（ｍ・Ｋ）］／無機粒子２０の含有量［体積%］）×１００ ・・・式（１）

[0013] 値P_1は、７．５以上であってもよく、１０以上であってもよく、１２以上であってもよく、１４以上であってもよい。値P_1の上限値は、特定の値に限定されない。その値は、例えば、５０であり、４０であってもよく、３０であってもよく、２５であってもよい。

[0014] 複合材料１は、無機粒子２０の含有量に対して高い熱伝導率を発揮しうる。複合材料１は、例えば、０．５W／（ｍ・Ｋ）以上の熱伝導率を有し、好ましくは０．５５W／（ｍ・Ｋ）以上、より好ましくは０．６W／（ｍ・Ｋ）以上、場合によっては０．７W／（ｍ・Ｋ）以上の熱伝導率を有しうる。熱伝導率の上限値は、特定の値に限定されない。その値は、例えば、２．１W／（ｍ・Ｋ）であってもよく、２．０W／（ｍ・Ｋ）であってもよく、１．９W／（ｍ・Ｋ）であってもよい。複合材料１の熱伝導率は、米国材料試

験協会規格（ASTM） D5470-01（一方向熱流定常法）に準拠して、試験体１枚及び対称構成方式にて測定した値である。

[0015] 特許文献１に記載の技術のように、互いに離間した空隙を含む経路を経由する伝熱路を形成するためには、離間した空隙の外周同士が無機粒子で結ばれるように固体部１０の内部を縦断する無機粒子が必要となる。このため、無機粒子のアスペクト比を高く設定する必要がある。これに対し、図１に示した形態によれば、無機粒子２０のアスペクト比が高くなくても、伝熱路５及び６が確保され、複合材料１が高い熱伝導性能を発揮しうる。複合材料１には、隣接する空隙４０を結び、かつその間において固体部１０に囲まれた無機粒子２０が含まれていなくてもよい。

[0016] 図１に示したような特定の断面に、すべての伝熱路が現れるとは限らないこと、さらに特定の伝熱路のすべての部分が現れるとは限らないこと、には注意する必要がある。例えば、伝熱路６は、図１を見る限りは表面１ｂにまで延びていないように見える。しかし、伝熱路６は、この断面には現れない無機粒子を通過して表面１ｂにまで達している。同様に、特定の断面のみではすべての空隙の接触は確認できない。例えば、空隙５０は、図１を見る限りは孤立している。しかし、空隙５０は、紙面の厚さ方向に隣接する別の空隙に接触している。

[0017] ただし、すべての伝熱路が表面１ａから表面１ｂに到達している必要はない。また、多孔質構造に含まれるすべての空隙が別の空隙に直接又は無機粒子を介して接している必要もない。

[0018] 接続部４１及び４３には樹脂３０が存在しない。接続部４１には樹脂３０及び無機粒子２０が存在しない。接続部４１において直接接している空隙４０は、連通する１つの空間を形成している。無機粒子２１が存在する接続部４３において互いに接している空隙４０は、無機粒子２１の間の微小な隙間を介して連通する１つの空間を形成していてもよく、互いに分離した空間として存在していてもよい。ただし、図１では無機粒子２１を介して接しているように見える空隙４０が、図１とは別の断面においては直接接して連通し

ていてもよい。

[0019] 図２に示すように、空隙４０の内部には粒子６０が存在していてもよい。粒子６０は、典型的には樹脂粒子である。この樹脂粒子は、後述する第１樹脂により構成されていてもよい。粒子６０は、熱処理により収縮した第１樹脂でありうる。収縮前の樹脂粒子は、空隙４０に相当する形状を有していてもよい。空隙内を占めていた樹脂は、図１に示したように除去されていてもよいし、図２に示したように変形して残存していてもよい。後者の場合、粒子６０は、無機粒子２０に接していてもよい。特定の断面では粒子６０の存在が確認できない空隙５０の内部にも、別の断面を観察すると粒子６０の存在が確認されることがある。図２に示した形態では、空隙４０及び５０の少なくとも一部に、当該空隙よりも小さい粒子６０が存在している。

[0020] 空隙４０の周縁の無機粒子２０は、空隙４０に露出していてもよく露出していなくてもよい。空隙４０の周縁に沿って連続して、すなわち互いに接して又は近接して、存在する無機粒子２０と、空隙４０の壁面との間に、無機粒子２０を含まない表層が存在していてもよい。

[0021] 無機粒子２０は、例えば、樹脂３０の熱伝導率より高い熱伝導率を有する限り、特定の材料に限定されない。無機粒子２０の例は、六方晶窒化ホウ素（ｈ－ＢＮ）、アルミナ、結晶性シリカ、非晶性シリカ、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭素繊維、銀、銅、アルミニウム、炭化ケイ素、黒鉛、酸化亜鉛、窒化ケイ素、炭化ケイ素、立方晶窒化ホウ素（ｃ－ＢＮ）、ベリリア、及びダイヤモンドである。無機粒子２０の形状は、特定の形状に限定されない。形状の例は、球形状、ロッド状（短繊維状を含む）、鱗片状、及び顆粒状である。顆粒状とは、例えば、バインダーを用いて複数の無機粒子２０を凝集させた形状又は複数の無機粒子２０の焼結体を意味する。

[0022] 無機粒子２０のアスペクト比は、特定の値に限定されない。無機粒子２０のアスペクト比は、５０未満、４０以下、さらに３０以下であってもよい。無機粒子２０のアスペクト比は、１以上であってもよく、それを超える値、例えば２以上、さらに３以上であってもよい。特に断らない限り、アスペク

ト比は、粒子の最小径に対する粒子の最大径の比（最大径／最小径）により定める。なお、本明細書において、最小径は、最大径を定める線分の中点を通過する最短の線分により定める。

[0023] 無機粒子２０の平均粒径は、特定の値に限定されない。無機粒子２０の平均粒径は、例えば、０．０５μｍ～１００μｍであり、０．１μｍ～５０μｍ、０．１μｍ～３０μｍ、０．５～１０μｍであってもよい。「平均粒径」は、例えば、レーザー回折散乱法によって求めることができる。平均粒径は、例えば、マイクロトラック・ベル社製の粒度分布計（マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸＩＩ）を用いて、頻度が体積基準の分率で示される粒度分布曲線より求められる、５０％累積値（メディアン径）d_{50}である。

[0024] 無機粒子２０の形状は、例えば、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）等を用いた観察によって決定できる。例えば、アスペクト比（最大径／最小径）が１．０以上１．７未満、特に１．０以上１．５以下、さらには１．０以上１．３以下であって、輪郭の少なくとも一部、特に実質的に全部、が曲線として観察される場合、無機粒子２０は、球形状であると判断できる。

[0025] 鱗片状は一対の主面及び側面を有する板状の形状である。主面は、無機粒子２０の最も面積の大きい面であり、通常は実質的に平坦な面である。無機粒子２０が鱗片状である場合、アスペクト比は、上述の定義に代え、平均厚さに対する主面の平均寸法の比として定義される。鱗片状である無機粒子２０の厚さは、一対の主面間の距離を意味する。平均厚さは、ＳＥＭを用いて任意の５０個の無機粒子２０の厚さを測定し、その平均値を算出することによって求めることができる。主面の平均寸法は、上述の粒度分布計を用いて測定したd_{50}の値を用いることができる。鱗片状である無機粒子２０のアスペクト比は、１．５以上、１．７以上、さらに５以上であってもよい。

[0026] ロッド状は、棒状、柱状、樹状、針状、及び円錐形状などの棒状の形状である。ロッド状である無機粒子２０のアスペクト比は、１．５以上、１．７以上、さらに５以上であってもよい。なお、無機粒子２０の形状を問わず、アスペクト比の上限の例は、上述したとおりである。

[0027] 無機粒子２０が球形状である場合、平均粒径は、例えば、０．１μｍ～５０μｍであり、好ましくは０．１μｍ～１０μｍであり、より好ましくは０．５μ～５μｍである。無機粒子２０がロッド状である場合、無機粒子２０の短軸長さは、例えば、０．０１μｍ～１０μｍであり、好ましくは０．０５μｍ～１μｍである。また、無機粒子２０の長軸長さは、例えば、０．１μｍ～２０μｍであり、好ましくは０．５μ～１０μｍである。無機粒子２０が鱗片状である場合、無機粒子２０の主面の平均寸法は、例えば、０．１μｍ～２０μｍであり、好ましくは０．５μｍ～１５μｍである。また、無機粒子２０の厚さは、例えば、０．０５μｍ～１μｍであり、好ましくは０．０８μｍ～０．５μｍである。無機粒子２０がロッド状である場合、無機粒子２０の最小径（通常は短軸長さ）は、例えば、０．０１μｍ～１０μｍであり、好ましくは０．０５μｍ～１μｍである。また、無機粒子２０の最大径（通常は長軸長さ）は、例えば、０．１μｍ～２０μｍであり、好ましくは０．５μ～１０μｍである。無機粒子２０のサイズがこのような範囲であれば、空隙４０に沿って無機粒子２０が配置されやすいため、複数の空隙４０にわたって延びる伝熱路５が確実に形成されうる。無機粒子２０が顆粒状である場合、平均粒径は、例えば、１０μｍ～１００μｍであり、好ましくは２０μｍ～６０μｍである。

[0028] 複合材料１における無機粒子２０の含有量は、特定の値に限定されない。複合材料１における無機粒子２０の含有量は、例えば、１０質量％～８０質量％であり、好ましくは１０質量％～７０質量％、より好ましくは１０質量％～５５質量％である。また、複合材料１における無機粒子２０の含有量は、例えば、１体積％～５０体積％であり、好ましくは２体積％～４５体積％、より好ましくは５体積％～４０体積％、特に好ましくは５体積％～３０体積％である。無機粒子２０の含有量を適切に調節することによって、複合材料１は、より高い熱伝導性能を発揮しうるとともに、適切な剛性を有しうる。

[0029] 複合材料１における無機粒子２０の含有量［質量％］は、複合材料１から

無機粒子２０以外の材料を焼失等により除去して求めることができる。精度の高い測定とするために、無機粒子の含有量［質量％］は、元素分析を用いて算出してもよい。具体的には、複合材料１に酸を加え、マイクロ波を照射し、複合材料１を加圧酸分解する。酸は、例えば、フッ酸、濃硫酸、濃塩酸、及び王水等を使用できる。加圧酸分解して得られた溶液について、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ＩＣＰ－ＡＥＳ）を用いて元素を分析する。その結果に基づいて、無機粒子２０の含有量［質量％］を求めることができる。

[0030] 複合材料１における無機粒子２０の含有量［体積％］は、複合材料１に含まれている無機粒子２０の質量及び密度と、複合材料１の体積及び空隙率とから求めることができる。具体的には、無機粒子２０の質量と密度とから、複合材料１における無機粒子２０の体積Ａを算出する。これとは別に、複合材料１の空隙率に基づいて、空隙４０の体積を含まない複合材料１の体積Ｂを算出する。無機粒子２０の含有量［体積％］は、（Ａ／Ｂ）×１００により求めることができる。空隙率の算出方法は、後述する。

[0031] 無機粒子２０の密度は、複合材料１を電気炉にて高温加熱により有機材料を焼失させ、残った無機粒子２０について、日本産業規格（JIS） R 1628:1997又はJIS Z 2504:2012に準拠して求めることができる。

[0032] 無機粒子２０の少なくとも一部は、空隙４０に面する固体部１０の壁面に存在する。無機粒子２０の別の一部２１及び２２は、空隙４０の接続部４３に存在していてもよい。固体部１０の壁面において、無機粒子の一部２３は、他の無機粒子と積層されていてもよい。無機粒子２０の少なくとも一部は、それぞれ、隣接する無機粒子と接触し、又はごく近接し、伝熱路５及び６の一部を構成している。ただし、無機粒子２０の別の一部２４は、樹脂３０に囲まれて存在していてもよい。言い換えると、固体部１０は、その内部に空隙４０に接していない無機粒子２４を含みうる。

[0033] 無機粒子２０の実質的にすべてが、固体部１０の壁面と空隙４０同士の接続部４１及び４３とに存在していてもよい。本明細書において、「実質的に

すべて」は、７０質量％以上、さらには８０質量％以上、特に９０質量％以上であることを意味する。この形態によれば、熱伝導率の向上に寄与する無機粒子の比率が高くなる。固体部１０の内部における無機粒子２０の分布は、例えば、超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡におけるエネルギー分散型Ｘ線分光法を用いて分析できる。

[0034] 空隙４０に面する固体部１０の壁面の一部は、無機粒子２０以外の材料、典型的には樹脂３０により構成されていてもよい。樹脂３０は、例えば後述する第２樹脂である。

[0035] 固体部１０を構成する樹脂３０は、例えば、架橋ポリマーであり、具体的には熱硬化性樹脂である。熱硬化性樹脂の例は、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アニリン樹脂、シリコーン樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキルベンゼン樹脂、グアナミン樹脂、キシレン樹脂、及びイミド樹脂である。樹脂の硬化温度は、例えば、２５℃～１６０℃である。

[0036] 空隙４０及び５０の外形は、球形状であってもよく、実質的に球形であってもよい。本明細書において、「実質的に球形」は、最小径に対する最大径の比（最大径／最小径）が１．０～１．５、特に１．０～１．３であることを意味する。ただし、空隙４０及び５０の外形は、特定の形状に限定されない。その外形は、ロッド状、多面体状であってもよく、球形状と呼ぶには上記比が大き過ぎる楕円状であってもよい。空隙４０及び５０は、その５０％以上、さらには８０％以上が球形状であってもよい。発泡技術では、空隙の形状が不規則になるため、この程度に揃った形状の空隙を形成することは困難である。

[0037] 空隙４０の平均径は、特定の値に限定されない。その値は、例えば、５０μｍ～５０００μｍであり、好ましくは１００μｍ～２０００μｍ、より好ましくは３００μｍ～１５００μｍである。本明細書において、空隙４０の「平均径」は、複合材料１の断面をＳＥＭで観察することによって求めた径の平均値を意味する。具体的には、空隙の全体を観察できる任意の１００個

の空隙４０について、その最大径及び最小径を測定してその平均値を各空隙の径とし、その値が大きいほうから１５個の空隙の径の平均値を「平均径」と定義する。ただし、空隙４０の大きさによっては、ＳＥＭに代えて、光学顕微鏡を用いて平均径を測定してもよい。なお、後述する複合材料の製造方法において使用する第１樹脂の粒子径がよく揃っているときは、その粒子径を複合材料の空隙の平均径とみなしても、実質的には値に相異は生じない。

[0038] 複合材料１において、複合材料１の体積に対する空隙４０の体積の比、つまり空隙率は、特定の値に限定されない。その空隙率は、例えば、１０体積％～６０体積％であり、好ましくは１５体積％～５０体積％、より好ましくは２０体積％～４５体積％である。

[0039] 空隙率は、ＳＥＭを用いて複合材料１の断面を観察し、観察した全面積に対する空隙４０の総面積の比率を算出し、１０枚の異なる断面の画像についての比率の平均をとることにより求めることができる。ただし、製造過程が既知の場合に限っては、以下のようにして求めてもよい。後述する第１樹脂の質量及び第１樹脂の表面に無機粒子２０が配置された複合粒子の質量から、複合粒子に含まれている無機粒子２０の質量を算出する。これとは別に、無機元素分析によって、複合材料１における無機粒子２０の含有量［質量％］を算出する。無機粒子２０の含有量［質量％］と複合材料１の質量とから、複合材料１における無機粒子２０の質量が算出される。複合材料１における無機粒子２０の質量と複合粒子に含まれている無機粒子２０の質量とから、複合材料１を製造するときに使用した複合粒子の数量が算出される。空隙４０の平均径から空隙４０の体積を算出する。空隙４０の体積と複合粒子の数量の積によって、複合材料１における空隙４０の総体積を求める。この値を複合材料１の体積で除することによって空隙率を算出する。

[0040] 複数の空隙４０は、実質的に相似である外形を有していてもよい。本明細書において、「実質的に相似」とは、個数基準により、空隙４０の８０％以上、特に９０％以上が同種の幾何学的形状、例えば、球形状及び正多面体状を有することを意味する。実質的に相似である複数の空隙４０の外形は、好

ましくは球形状である。この外形は実質的に球形であってもよい。発泡により形成した複数の空隙も個々の膨張に伴って互いに接することがある。しかし、この場合は、通常、発泡により生じる内部圧力が空隙の接続部に作用し、接続部近傍を大きく変形させる。このため、発泡による技術では、事実上、互いに接するとともに実質的に外形が相似である複数の空隙を形成することができない。

[0041] 多孔質構造は、複合材料１の一方の主面から他方の主面に至る貫通孔を有していてもよい。複合材料１が板状である場合、複合材料１の一方の主面に設けられている空隙は、複合材料１の他方の主面に面した空間に連通していてもよい。また、複合材料１の一方の主面に設けられている空隙は、複合材料１の一方の主面と交差する側面に接した空間に連通していてもよい。このような構成によれば、複合材料１は、熱伝導性と通気性とを両立しうる。本明細書において、「主面」は、複合材料１の最も広い面積を有する面を意味する。

[0042] 複数の空隙４０は、局部的に接していてもよい。これにより、空隙率を増加させた場合であっても、複合材料１の強度が低下しにくい。接続部４１における空隙の連通部の径は、空隙４０の平均径の２５％以下、２０％以下、さらには１５％以下であってもよい。連通部の径は、平均径と同様、ＳＥＭ又はＸ線ＣＴにより測定できる。空隙４０の接続部４３は無機粒子２１で画されているために連通部が存在しない。

[0043] 本実施形態に係る複合材料１では、例えば、下記式（２）により決定される値P_0が３０以上であってもよい。このような構成によれば、弾性率、硬度、緩衝性、及び防振性などの物性及び機能が変化しにくい複合材料１を得ることができる。加えて、このような構成によれば、無機粒子２０の使用量を低減させることが可能になるため、複合材料１の製造コストを低減させることが可能になる。

P_0＝（空隙４０の平均径［μｍ］／無機粒子２０の平均粒径［μｍ］）×（空隙率［体積％］／１００）　・・・式（２）

[0044] 値P_0の上限値は、特定の値に限定されない。その値は、例えば、１０００であり、好ましくは７００、より好ましくは５００、特に好ましくは４５０である。

[0045] 以上の説明から明らかな通り、複合材料１は、非発泡体であってもよい。特許文献１に記載されたような従来の発泡体は、図１及び２に示したような特徴的な構造、すなわち微細かつ正確に無機粒子２０の配置が制御された構造を有し得ない。

[0046] 図３を参照して、本明細書において、複合材料１の特定の領域における各元素の組成を求めるための測定領域の決定方法を以下に例示する。まず、複合材料１について、ＳＥＭによって空隙４０を観察する。ＳＥＭによって観察された空隙４０の最長径を測定し、この最長径の長さＬを有する線分Ａを定める。次に、線分Ａの中点を通過して線分Ａに直交し、かつ、空隙４０の一方の端から他方の端まで長さＬ’を有する線分Ｂを定める。さらに、線分Ａの中点を重心とし、かつ、隣り合う２辺が線分Ａ及び線分Ｂにそれぞれ平行であって平行な線分Ａ又は線分Ｂの２倍の長さ（線分Ａに平行な方向に２Ｌ、線分Ｂに平行な方向に２Ｌ’）を有する長方形Ｃを定める。この長方形Ｃから空隙部分を除いた領域を測定領域と定義する。

[0047] この測定領域内を、５０μｍ四方の正方形で定められた複数の領域Ｄに分割する。複数の領域Ｄのそれぞれにおいて、領域Ｄに含まれている原子の割合を分析する。分析には、例えば、超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡におけるエネルギー分散型Ｘ線分光法が用いられる。

[0048] 複数の領域Ｄにおいて上記した分析の結果、無機粒子に含まれている原子（例えばＢ）の割合［原子％］が最大となる領域における値をＹと定義する。同様に、無機粒子に含まれている原子（例えばＢ）の割合［原子％］が最小となる値をＸと定義する。このとき、Ｙ／Ｘが、例えば、Ｙ／Ｘ≧２の関係を満たす。上記Ｙ／Ｘの下限値は、２．２であってもよく、２．５であってもよく、場合によっては３．０であってもよい。Ｙ／Ｘの上限値は特定の値に限定されない。その値は、１０であってもよく、９．５であってもよく

、９であってもよく、８であってもよく、７であってもよく、６であってもよい。なお、分析対象とする原子は、無機粒子が化合物から構成される場合はその化合物の正イオンの元素とするとよく、無機粒子が単体から構成される場合はその単体を構成する元素とするとよい。例えば、無機粒子が窒化ホウ素(ＢＮ)の場合、分析対象の原子はホウ素（Ｂ）である。無機粒子がアルミナ（Al_2O_3）の場合、分析対象の原子はアルミニウム（Ａｌ）である。

[0049] Ｙを示す領域Ｄは、空隙４０との間に別の空隙が存在しない領域、すなわち空隙４０に隣接する領域であってもよい。本実施形態では、下記式により決定される値Ｑが、例えば、６５以上である。値Ｑは、６８以上であってもよく、７０以上であってもよい。値Ｑの最大値は、特定の値に限定されない。その値は、１００であってもよく、９５であってもよい。

Ｑ＝１００×Ｙ／（Ｙ＋Ｘ）

[0050] ＜複合材料の製造方法＞

以下に、本実施形態に係る複合材料１の製造方法の一例について説明する。

[0051] 複合材料１は、第２樹脂を含む固体部１０と複数の空隙４０とを含む。複合材料１の製造方法は、複数の第１樹脂、典型的には樹脂粒子を含む粒子集合体の空隙に第２樹脂又は第２樹脂の前駆体を含む流動体を充填する工程と、複数の樹脂粒子を加熱して収縮又は除去することにより、複数の空隙４０を形成する工程と、をこの順に具備する。ここで、複数の樹脂粒子の表面には複数の無機粒子２０が含まれる。

[0052] まず、複合粒子を得るために、第１樹脂と粘着剤との混合物を作製する。粘着剤は、無機粒子２０を第１樹脂の粒子の表面に貼り付けるための添着剤である。粘着剤は、例えば、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）及び／又はエマルジョンを含む。次に、この混合物に無機粒子２０を加え、混合することによって、第１樹脂の表面に無機粒子２０が配置された複合粒子を得る。混合の方法は、特定の方法に限定されない。混合の方法の例は、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサー、超音波ミキサー、ホモジナイザ、及び

自転公転ミキサーを用いた混合である。

[0053] 次に、複合粒子が互いに接して粒子集合体を形成するように複合粒子を型の内部に収容する。この型へ別途調製した流動体をさらに加えて混合体を調製する。流動体は、第２樹脂を含む。流動体は、第２樹脂の前駆体を含んでいてもよい。流動体は、複数の複合粒子の少なくとも一部が互いに接している粒子集合体の空隙に充填される。流動体は、少なくとも、複合粒子の表面及び複合粒子同士の接触部分に存在している。こうして、互いに接する無機粒子２０により形成された伝熱路が複数の複合粒子の表面を経由して延びるように複数の複合粒子の少なくとも一部が互いに接している複合粒子の集合体が形成される。

[0054] 次に、混合体から気泡を取り除く。混合体から気泡を取り除く方法は、特定の方法に限定されない。その方法の例は、減圧脱気である。減圧脱気は、例えば、２５℃～２００℃で１秒間～１０秒間実施される。

[0055] その後、混合体を加熱することによって流動体の流動性を低下させる。流動体は加熱されることによって、例えば、第２樹脂の前駆体から第２樹脂が生成する反応が進行し、或いは第２樹脂の硬化が進行し、その流動性が低下する。こうして第２樹脂を含む固体部１０が生成される。これにより、複合材料の前駆体が得られる。

[0056] 次に、複合材料の前駆体から第１樹脂を収縮又は除去することによって、複合材料１を作製する。複合材料の前駆体から第１樹脂を収縮又は除去する方法は、特定の方法に限定されない。方法の例は、複合材料の前駆体を加熱する方法と、複合材料の前駆体を特定の溶媒に浸漬させる方法である。これらの方法が併用されてもよい。これにより、空隙４０が形成される。こうして、第１樹脂の表面から第２樹脂の表面へと無機粒子２０が「転写」され、第２樹脂の壁面に無機粒子２０を備えた複合材料１を得ることができる。

[0057] 複合材料の前駆体を加熱する温度は、第１樹脂を軟化させることができる温度であれば、特定の温度に限定されない。その温度は、例えば、９５℃～１３０℃であってもよく、１２０℃～１６０℃であってもよい。

[0058] 複合材料の前駆体を特定の溶媒に浸漬させる場合、溶媒は、第２樹脂を溶解させず、かつ第１樹脂を溶解させることができれば、特定の溶媒に限定されない。溶媒の例は、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、及びアセトンである。

[0059] 第１樹脂（樹脂粒子）は、中空構造を有していてもよい。中空構造における中空部は、単一の中空部であってもよく、発泡樹脂ビーズのように複数の中空部から構成されていてもよい。中空構造を有する樹脂粒子を用いた場合は、加熱処理により第１樹脂を構成する樹脂が軟化して中空部が消失又は収縮し、それに応じて複数の空隙４０が形成されることになる。ただし、樹脂粒子の中空構造は必須ではない。複合材料の前駆体を特定の溶媒に浸漬させる場合、第１樹脂は、例えば、第２樹脂より容易に溶媒に溶解することが好ましい。このような方法によれば、所望の形状を有する空隙４０が形成されやすい。第１樹脂は、例えば、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）、エチレン酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ＡＢＳ）、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（ＥＰＤＭ）、及び熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）である。樹脂粒子は、後述する方法によって作製されてもよく、特定のサイズを有する市販の樹脂粒子を用いてもよい。原料とする第２樹脂は、例えば、架橋ポリマーであり、樹脂３０として上記に例示した熱硬化性樹脂である。

[0060] 第１樹脂は、特定のサイズに限定されない。第１樹脂が球形である場合、その平均径は、例えば、５０μｍ～５０００μｍであり、好ましくは３００μｍ～２０００μｍ、特に５００μｍ～１５００μｍである。第１樹脂のサイズを適切に調節することによって、複合材料１は、適切な空隙率を有しうる。加えて、複合材料は、適切な空隙のサイズを有しうる。第１樹脂は、これらのサイズから選ばれる複数種のサイズの樹脂を使用してもよい。つまり、第１樹脂は、互いに実質的に相似である外形を有していてもよい。これに

より、複合材料１は、複数の空隙４０が互いに実質的に相似である外形を有することができる。

[0061] 本実施形態に係る複合材料１の製造方法によれば、無機粒子２０の少なくとも一部は、空隙４０に面して存在しうる。加えて、複数の空隙４０にわたって延びる伝熱路が無機粒子２０により形成されうる。

[0062] 本実施形態に係る複合材料１の製造方法によれば、発泡工程を経ることなく空隙４０が形成される。つまり、空隙４０は、発泡により形成されたものではない。

実施例

[0063] 実施例により、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0064] （ポリスチレンビーズの作製）

純水１００重量部、リン酸三カルシウム０．２重量部、及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．０１重量部を、撹拌機が付属されているオートクレーブに加えた。このオートクレーブに、開始剤としてベンゾイルパーオキサイド０．１５重量部及び１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン０．２５重量部を加えて混合液を作製した。混合液を３５０回転／分で撹拌しながら、スチレンモノマー１００重量部を加えた。その後、この溶液を９８℃まで昇温させることによって重合反応を実施した。重合反応が約８０％終了したとき、反応溶液を３０分間かけて１２０℃まで昇温させた。その後、反応溶液を１２０℃で１時間保温して、スチレン樹脂粒子含有溶液を作製した。スチレン樹脂粒子含有溶液を９５℃まで冷却した後、発泡剤としてシクロヘキサン２重量部及びブタン７重量部をオートクレーブに圧入した。その後、この溶液を再度１２０℃まで昇温させた。その後、溶液を１２０℃で１時間保温した後、室温まで冷却することによって、重合スラリーを得た。この重合スラリーを脱水、洗浄、及び乾燥させることによって、発泡性スチレン樹脂粒子を得た。この発泡性スチレン樹脂粒子をふるいにかけて、粒子径が０．２ｍｍ～０．３ｍｍの発泡性スチレン樹脂粒子を得た。

この発泡性スチレン樹脂粒子を、大開工業社製の加圧式発泡機（ＢＨＰ）を用いて、６５０μｍ～１２００μｍの平均径を有する球形状の発泡ポリスチレンビーズを得た。この発泡ポリスチレンビーズを、公称目開き（JIS Z 8801-1:2019）が１．１８ｍｍ及び１ｍｍであるＪＩＳ試験用ふるいにかけた。このとき、公称目開きが１．１８ｍｍのふるいを通過し、かつ、公称目開きが１ｍｍのふるいを通過しなかった発泡ポリスチレンビーズを使用した。

[0065]（水分散型アクリル系粘着剤の調製）

冷却管、窒素導入管、温度計、及び撹拌機を備えた反応容器に、イオン交換水４０重量部を入れ、窒素ガスを導入しながら６０℃で１時間以上撹拌して窒素置換を行った。この反応容器に、２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチルプロピオンアミジン］ｎ水和物（重合開始剤）０．１重量部を加えて混合液を調製した。この混合液を６０℃に保温しながら、モノマーエマルションＡを４時間かけて徐々に滴下して乳化重合反応を行って反応液を得た。モノマーエマルションＡとしては、２－エチルヘキシルアクリレート９８重量部、アクリル酸１．２５重量部、メタクリル酸０．７５重量部、ラウリルメルカプタン（連鎖移動剤）０．０５重量部、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、商品名「ＫＢＭ－５０３」）０．０２重量部、及びポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム（乳化剤）２重量部を、イオン交換水３０重量部に加えて乳化したものを使用した。モノマーエマルションＡの滴下が終了した後、この反応液をさらに３時間、６０℃で保持し、その後、反応液を室温まで冷却した。次に、１０％アンモニア水をこの反応液に添加して、反応液のｐＨを７に調整して、アクリル系重合体エマルション（水分散型アクリル系重合体）Ａを得た。上記アクリル系重合体エマルションＡに含まれるアクリル系重合体１００重量部当たり、固形分基準で１０重量部の粘着付与樹脂エマルション（荒川化学工業株式会社製、商品名「Ｅ－８６５ＮＴ」）を加えて、混合物を得た。さらに、この混合物：蒸留水の重量比で表して、１０：５になるように、この混合物に蒸留水を加えて、水分散型アクリル系粘着剤を得た

。

[0066] （サンプル１）

ガラス製容器に、市販のポリスチレンビーズ（平均径：３０００μｍ）（かさ密度：０．０１７ｇ／ｃｍ^3）及び水分散型アクリル系粘着剤を、１：７の重量比になるように秤量して加えた。この混合物を、生産日本社製ユニパックＬ－４に加えた。ユニパックを密閉し、このユニパックを５分間手で振ることによって、混合物を混合させた。次に、この混合物に、昭和電工社製の鱗片状の窒化ホウ素（ＵＨＰ－１Ｋ、主面の平均寸法：８μｍ、厚さ：０．４μｍ）を、ポリスチレンビーズと窒化ホウ素とが、７：２４の重量比になるように、ユニパックにさらに加えて混合物を調製した。このユニパックを５分間手で振ることによって、窒化ホウ素が被覆されたポリスチレンビーズを作製した。

[0067] 信越化学工業社製のシリコーン樹脂（ＫＥ－１０６Ｆ）及びシリコーンオイル（ＫＦ－９６－１０ＣＳ）を１０：５の重量比で加えた。この混合物に、信越化学工業社製の硬化剤（ＣＡＴ－１０６）を、シリコーン樹脂と硬化剤とが１０：０．８５の重量比になるようにさらに加えることによって、熱硬化性樹脂を作製した。

[0068] 前述の窒化ホウ素が被覆されたポリスチレンビーズを９５ｍｍ×９５ｍｍ×２４ｍｍのプラスチックケースに充填し、プラスチックケースに吉田隆ステンレス社製の平織金網（直径：０．１８ｍｍ、５０メッシュ）を敷き、さらにその上に、ステンレス製パンチングメタル（直径：５ｍｍ、厚さ：１ｍｍ、ピッチ：８ｍｍ）を敷き、クランプで固定させた。

[0069] このプラスチックケースに前述の熱硬化性樹脂を加え、減圧脱泡させた。このときの圧力は、ゲージ圧で、－０．０８ＭＰａ～－０．０９ＭＰａであった。この操作を３回繰り返して、ポリスチレンビーズ間に、熱硬化性樹脂を含浸させた。次に８０℃で２時間加熱することによってシリコーン樹脂を硬化させて、ポリスチレンビーズが内包された樹脂成形品を得た。この樹脂成形品を所定の寸法に切断した。切断後の樹脂成形品の全体を、酢酸エチル

に３０分間浸漬することによって、ポリスチレンビーズを溶解させ、樹脂成形品から流出させた。その後、樹脂成形品を９０℃で３時間乾燥させた。これにより、サンプル１に係る複合材料を作製した。

[0070] （サンプル２～４）

表１に記載したポリスチレンビーズ及び窒化ホウ素を使用したことと、表１に記載した分量になるように混合物を調製したこととを除き、サンプル１と同様にして、サンプル２～４に係る複合材料を得た。

[0071] （サンプル５）

表１に記載したポリスチレンビーズ及び窒化ホウ素を使用したことと、表１に記載した分量になるように混合物を調製したことと、熱硬化性樹脂に代えて、窒化ホウ素が１０質量％含まれている熱硬化性樹脂を使用したこととを除き、サンプル１と同様にして、サンプル５に係る複合材料を得た。

[0072] （サンプル６及び７）

表１に記載したポリスチレンビーズ及び窒化ホウ素を使用したことと、表１に記載した分量になるように混合物を調製したことと、熱硬化性樹脂に代えて窒化ホウ素が２０質量％含まれている熱硬化性樹脂を使用したこととを除き、サンプル１と同様にして、サンプル６及び７に係る複合材料を得た。

[0073] （サンプル８）

表１に記載したポリスチレンビーズ及び窒化ホウ素を使用したことと、表１に記載した分量になるように混合物を調製したことと、熱硬化性樹脂に代えて窒化ホウ素が５０質量％含まれている熱硬化性樹脂を使用したこととを除き、サンプル１と同様にして、サンプル８に係る複合材料を得た。

[0074] （サンプル９～１４）

窒化ホウ素、シリコーン樹脂、及びエタノールを表２に記載の分量になるように秤量して加え、混合させることによって、スラリー状の混合物を調製した。次に、混合物を、直径５０ｍｍ、高さ７ｍｍの有底筒状の金型内に加えた。次に、金型内の混合物を、１００℃で１時間加熱することにより、エタノールでシリコーン樹脂を発泡させつつ、発泡したシリコーン樹脂を硬化

させることで、サンプル９～１４に係る複合材料を得た。

[0075]（無機粒子の含有量［体積%］の算出）

サンプル１～１４に係る複合材料における無機粒子の含有量［体積%］は、以下のようにして求めた。まず、サンプル１～１４に係る複合材料から有機物を除去し、無機粒子を抽出した。抽出した無機粒子の質量を、窒化ホウ素の密度２．３ｇ／ｃｍ^{3}で除することによって無機粒子の体積Ａを算出した。これとは別に、複合材料の体積及び空隙率から、空隙の体積を含まない複合材料の体積Ｂを算出した。複合材料における無機粒子の含有量［体積%］は、（Ａ／Ｂ）×１００により求めた。

[0076]（無機粒子の含有量［質量%］の算出）

サンプル１～１４に係る複合材料における無機粒子の含有量［質量%］は、以下のようにして求めた。まず、サンプル１～１４に係る複合材料約１０ｍｇをフッ素樹脂製の容器に秤量して加えた。このフッ素樹脂製の容器にフッ酸を加えて密栓した。フッ素樹脂製の容器にマイクロ波を照射し、最高温度２２０℃で加圧酸分解した。得られた溶液に超純水を加えて５０ｍＬに定容した。この溶液を日立ハイテクサイエンス社製のＩＣＰ－ＡＥＳ　ＳＰＳ－３５２０ＵＶによってホウ素を定量することによって、無機粒子の含有量［質量%］を求めた。

[0077]（熱伝導率の測定）

米国材料試験協会規格（ASTM） D5470-01（一方向熱流定常法）に準拠して、レスカ社製の熱伝導率測定装置ＴＣＭ１００１を用いて、試験体１枚及び対称構成方式にて熱流計法によりサンプル１～１４に係る複合材料の熱伝導率を測定した。具体的に、まず、厚さｔの各複合材料を２０ｍｍ×２０ｍｍの大きさに切断し、試験片を得た。試験片の主面の両面に、サンハヤト社製のシリコーングリース（ＳＨＣ－２０、熱伝導率：０．８４Ｗ／（ｍ・Ｋ））を、シリコーングリース層の厚さが３００μｍ以下の所定の厚さになるように塗布した。標準ロッドとして、加熱ブロック（１１０℃）を有する上部ロッド及び冷却ブロック（２０℃）を有する下部ロッドを使用した。試験ブ

ロックとして、無酸素銅製のブロックを使用した。試験片を、シリコーングリース層を介して無酸素銅製のブロックで挟んで測定試料を作製した。この測定試料を、上部ロッドと下部ロッドとの間に挟んだ。試験片の厚み方向に熱を流した。

[0078] 試験片の上面及び下面の間の温度差ΔT_Sを下記式（３）及び（４）に従って決定した。式（３）及び（４）において、ΔT_Cは、無酸素銅製のブロック（試験ブロック）の上層の上面及び下層の下面の間の温度差である。加えて、q_1は、上部ロッドの複数の測温点における温度差に基づいて算出される温度勾配によって決定される熱流束［W／m^2］であり、q_2は、下部ロッドの複数の測温点における温度差に基づいて算出される温度勾配によって決定される熱流束［W／m^2］である。t_bは、無酸素銅製のブロックの厚みの和である。k_bは、無酸素銅製のブロックの熱伝導率である。

$$\Delta T_S = \Delta T_C - (q_S \times t_b) / k_b \quad \text{式（３）}$$

$$q_S = (q_1 + q_2) / 2 \quad \text{式（４）}$$

[0079] 試験片の厚み方向における熱伝導率λ［W／（ｍ・Ｋ）］を、下記式（５）に従って決定した。

$$\lambda = q_S \times t / \Delta T_S \quad \text{式（５）}$$

[0080] 上記（熱伝導率の測定）によって得られた熱伝導率の値λ及びこの熱伝導率の値を用いて算出されたP_1の値を表１及び２に示す。なお、試験片の厚さｔは、カメラを用いた測定により決定した。

[0081]（組成分析）

日立ハイテクノロジーズ社製の超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡（ＳＵ８２２０）を用いて、サンプル１～１４に係る複合材料の特定の領域を測定し、エネルギー分散型Ｘ線分光法によって複合材料の特定の領域内に含まれる無機粒子に含まれている原子の割合を算出した。まず、サンプル１～１４に係る複合材料について、上記した方法により、測定領域を定めた。この測定領域において、無機粒子に含まれている原子の割合を測定した。無機粒子が窒化ホウ素の場合、測定対象とした原子は、ホウ素（Ｂ）である。測定

領域内において、無機粒子に含まれている原子の割合［原子%］の最大値をＹとして、無機粒子に含まれている原子の割合［原子%］の最小値をＸとして、Ｙ／Ｘを算出した。また、上記した方法により、値Ｑを算出した。結果を表１及び２に示す。

[0082] サンプル１～７に係る複合材料では、P_1が６以上であった。そのため、サンプル１～７に係る複合材料は、無機粒子の含有量に対して高い熱伝導率を達成することに適していることがわかった。

[0083] 図４に示す通り、サンプル１に係る複合材料では、無機粒子及び樹脂を含む固体部を備えており、固体部の内部に、複数の空隙が含まれていた。さらに、サンプル１に係る複合材料では、空隙は、それぞれが互いに実質的に相似である外形を有していた。加えて、空隙の外形は、実質的に球形であった。さらに、複数の空隙は、直接又は前記無機粒子を介して互いに接していた。

[0084] [表1]

		サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル6	サンプル7	サンプル8
ポリスチレンビーズ［質量%］		7	7	7	7	7	7	5	7
水分散型アクリル系粘着剤［質量%］		10	10	10	7	7	7	5	7
窒化ホウ素［質量%］		24	33	27	14	16	16	34	16
樹脂［質量%］		59	50	56	72	60	52	37	20
空隙の平均径［μm］		3000	3000	3000	1000	1000	1000	1000	1000
空隙率［体積%］		41	40	41	27	34	27	29	34
無機粒子	アスペクト比	20	7	90	50	20	20	7	20
	主面の平均寸法［μm］	8	0.7	18	5	8	8	0.7	8
	厚さ［μm］	0.4	0.1	0.2	0.1	0.4	0.4	0.1	0.4
	含有量［質量%］	12	14	13	12	26	36	52	66
	含有量［体積%］	4	5	4	4	10	15	28	38
熱伝導率λ［W/(m·K)］		0.59	0.62	0.81	0.89	1.21	1.25	1.81	2.17
P_0		154	1714	68	54	43	34	414	43
P_1		15.1	12.4	20.3	22.8	12.7	8.3	6.5	5.7
Y／X		5.7	5.0	5.3	5.9	2.8	2.5	2.8	1.8
Q		85.0	83.3	84.2	85.5	73.7	71.7	73.5	64.2

[0085]

[表2]

		サンプル9	サンプル10	サンプル11	サンプル12	サンプル13	サンプル14
窒化ホウ素［質量%］		14	20	20	20	34	60
シリコーン樹脂［質量%］		84	78	78	78	64	38
エタノール［質量%］		2	2	2	2	2	2
空隙の平均径［μm］		200	200	200	200	200	200
空隙率［体積%］		50	50	50	50	50	50
無機粒子	アスペクト比	50	20	7	50	7	20
	主面の平均寸法［μm］	5	8	0.7	5	0.7	8
	厚さ［μm］	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.4
	含有量［質量%］	14	20	20	20	34	60
	含有量［体積%］	6	7	7	7	12	32
熱伝導率λ［W/(m·K)］		0.12	0.13	0.12	0.13	0.38	1.24
P_0		20	13	143	20	143	13
P_1		2.0	1.9	1.7	1.9	3.2	3.9
Y／X		1.3	1.5	1.3	1.4	1.3	1.2
Q		55.7	60.5	55.9	57.6	56.8	55.3

[0086] 特許文献１に記載の実施例１－１の複合材料の作製方法と、本実施形態のサンプル１４の複合材料の作製方法とは類似する。そのため、特許文献１の実施例１－１の複合材料の構造と本実施形態のサンプル１４の複合材料の構造とは類似すると考えられる。ここで、特許文献１の段落００５５の記載によれば、特許文献１に記載されている複合材料の熱伝導率は、非定常法であるフラッシュ法により測定されている。一方、本実施形態に係る複合材料の熱伝導率は、複合材料の界面抵抗を含む一方向熱流定常法により測定されている。そのため、特許文献１の実施例１－１に記載の複合材料の熱伝導率の値（３．８５Ｗ／ｍ・Ｋ）と、本実施形態に係るサンプル１４の複合材料の熱伝導率の値とは大きく異なっている。特許文献１の実施例１－１では、フィラーの充填量に対する熱伝導率の値が最も大きい。特許文献１に記載の技術によれば、P_1は３．９以下であった。サンプル１～７に係る複合材料では、P_1が６以上であった。そのため、本実施形態に係る複合材料は、無機粒子の含有量に対してより高い熱伝導率を達成することに適していることがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 無機粒子及び樹脂を含む固体部を備えた複合材料であって、

前記固体部の内部に、複数の空隙を含む多孔質構造が形成され、

下記式（１）により決定されるP_1が６以上である、複合材料。

P_1＝（前記複合材料の熱伝導率［W／（ｍ・Ｋ）］／前記無機粒子の含有量［体積%］）×１００　・・・式（１）

式（１）において、前記熱伝導率は、米国材料試験協会規格（ASTM） D5470-01に準拠して、試験体１枚及び対称構成方式にて測定した値である。

[請求項2] 前記P_1が７．５以上である、請求項１に記載の複合材料。

[請求項3] 前記無機粒子の少なくとも一部は、前記空隙に面する前記固体部の壁面に存在し、

前記複数の空隙は、直接又は前記無機粒子を介して互いに接し、

前記複数の空隙にわたって延びる伝熱路が互いに接する前記無機粒子により形成されている、請求項１又は２に記載の複合材料。

[請求項4] 下記式（２）により決定される値P_0が３０以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載の複合材料。

P_0＝（前記空隙の平均径［μｍ］／前記無機粒子の平均粒径［μｍ］）×（空隙率［体積%］／１００）　・・・式（２）

[請求項5] 熱伝導率が０．５W／（ｍ・Ｋ）以上である、請求項４に記載の複合材料。

[請求項6] 前記複数の空隙は、実質的に相似である外形を有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の複合材料。

[請求項7] 前記空隙の前記外形が実質的に球形である、請求項６に記載の複合材料。

[請求項8] 前記無機粒子の実質的にすべてが、前記壁面と前記空隙同士の接続部とに存在する、請求項３に記載の複合材料。

[請求項9] 当該複合材料は、非発泡体である、請求項１～８のいずれか１項に

記載の複合材料。

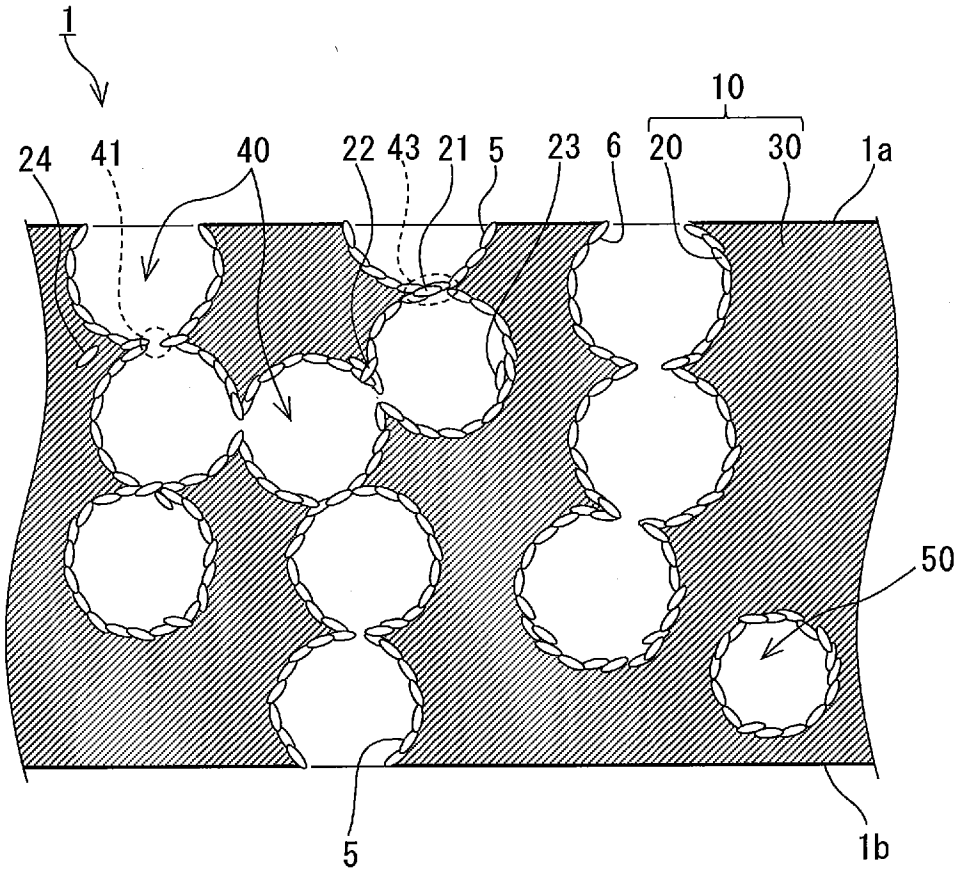
[請求項10] 前記空隙の平均径は、５０μｍ～５０００μｍであり、

前記無機粒子の平均粒径は、０．１μｍ～５０μｍである、請求項１～９のいずれか１項に記載の複合材料。

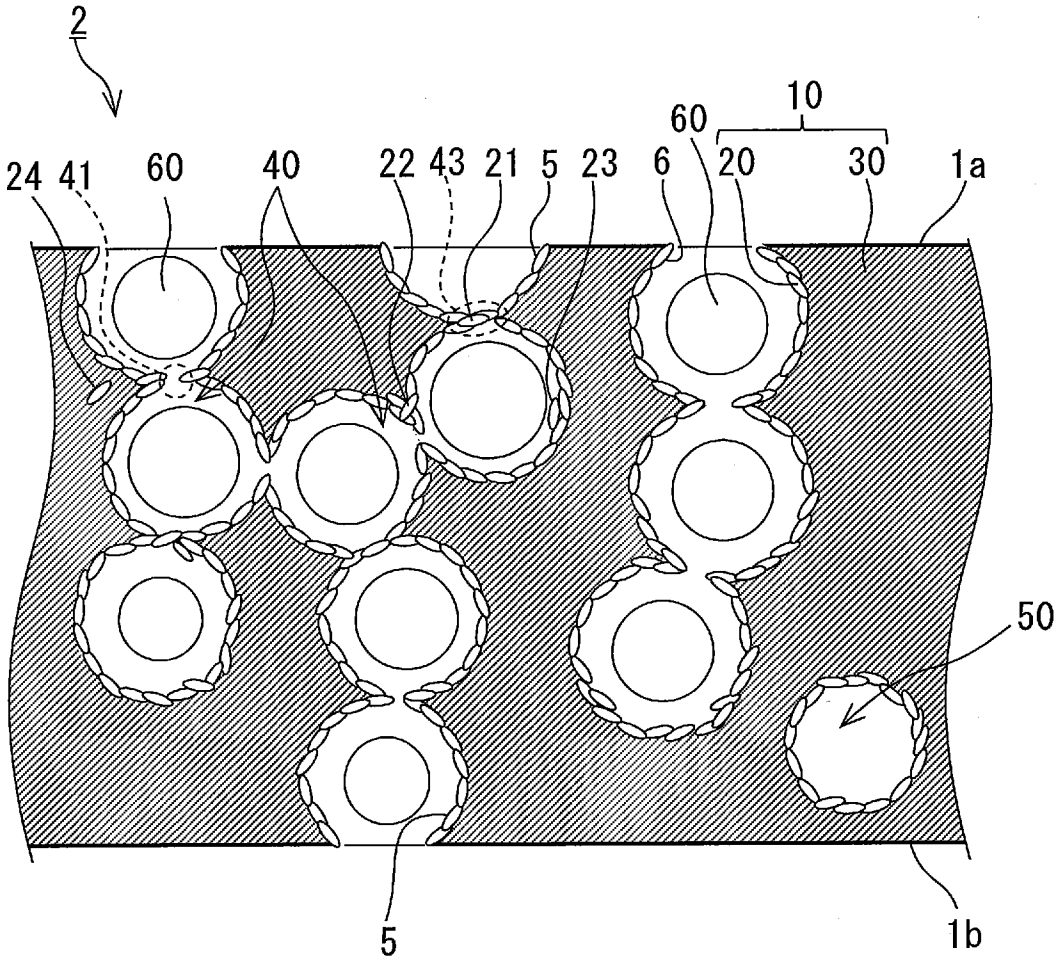
[請求項11] 前記無機粒子のアスペクト比は、１以上５０未満である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の複合材料。

[請求項12] 空隙率が１０体積％～６０体積％である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の複合材料。

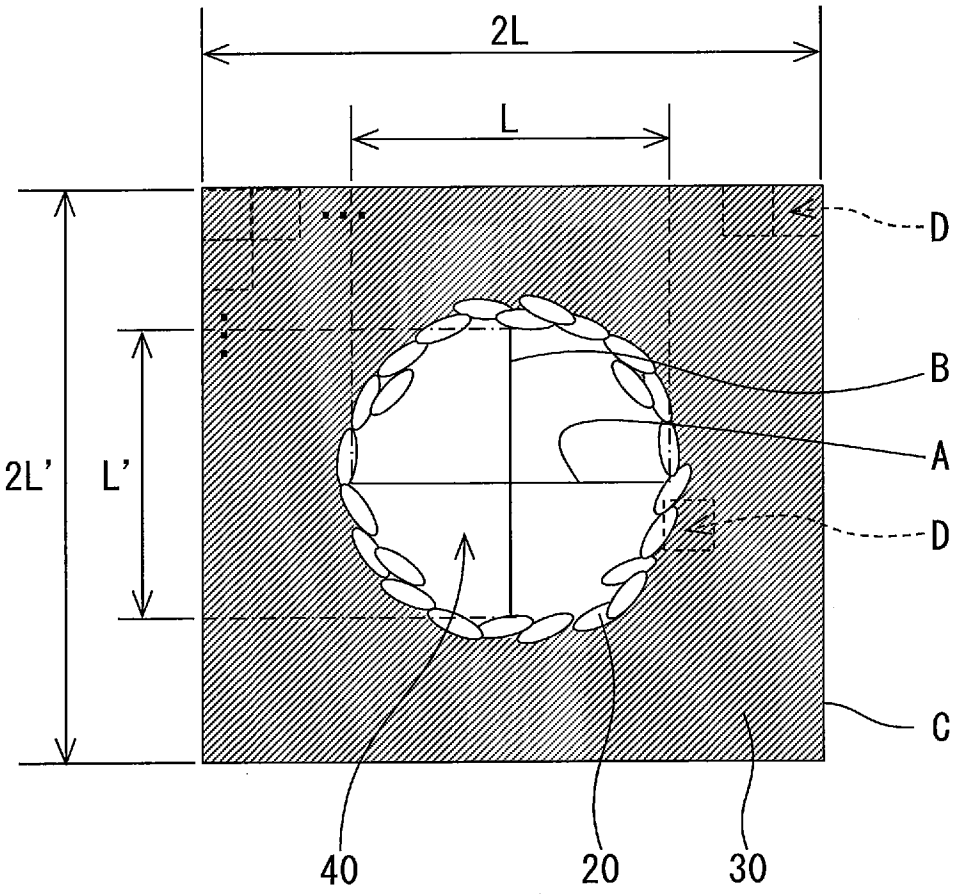
[図1]



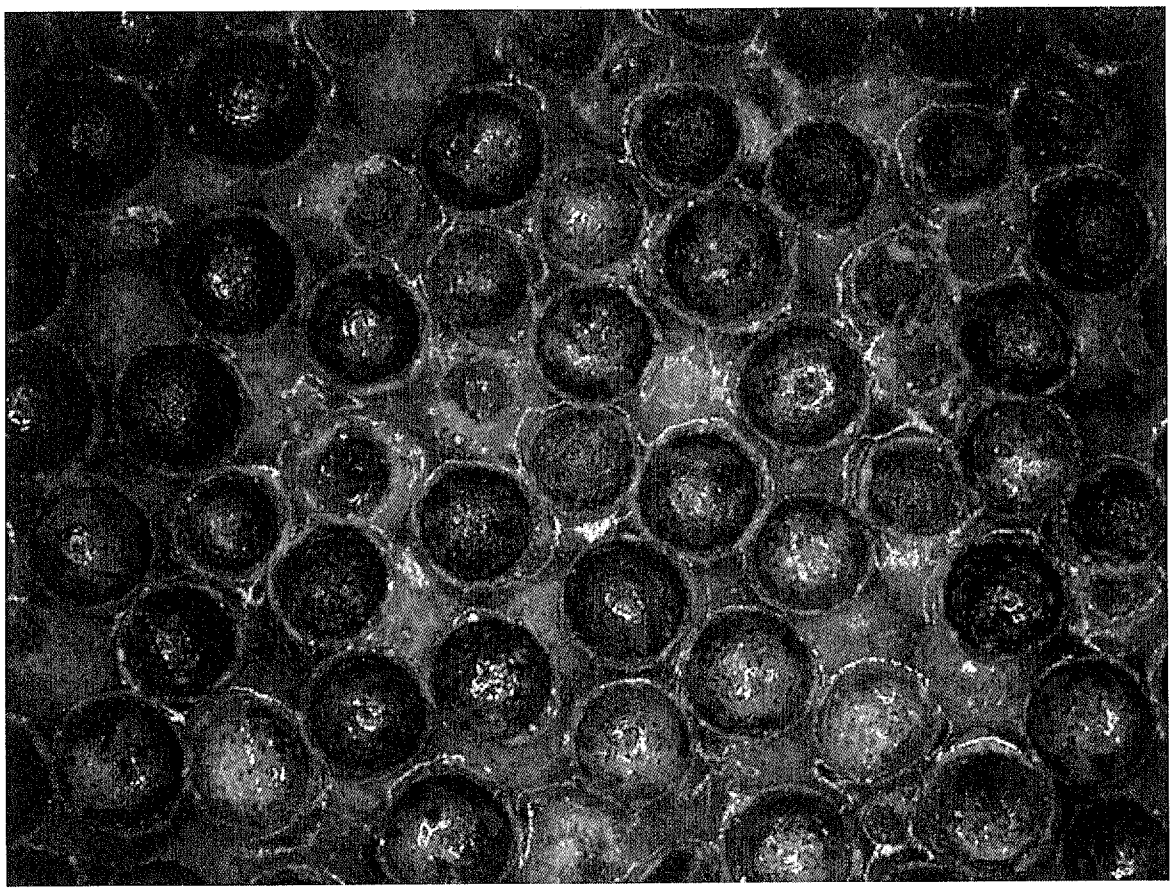
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/013737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J 9/26(2006.01)i; C09K 5/14(2006.01)i
FI: C08J9/26 102; C09K5/14 E

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)
C08J9/26; 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2018-109101 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 12 July 2018 (2018-07-12) claims, paragraphs [0009], [0018], [0023], examples, drawings	1-3, 6, 7, 10-12 1-12
Y	JP 2013-014716 A (NITTO DENKO CORP.) 24 January 2013 (2013-01-24) claims, paragraphs [0045]-[0047], examples	1-12
A	JP 2019-044130 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 22 March 2019 (2019-03-22) claims	1-12
A	JP 2019-533049 A (INTERFACIAL CONSULTANTS LLC) 14 November 2019 (2019-11-14) claims, examples	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 June 2021 (14.06.2021)	29 June 2021 (29.06.2021)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/013737

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-109101 A	12 Jul. 2018	US 2018/0178421 A1 claims, paragraphs [0009], [0029], [0034], examples, figures EP 3342809 A1 CA 2990105 A CN 108250691 A KR 10-2018-0077051 A TW 201823325 A RU 2017145295 A BR 102017027752 A	
JP 2013-014716 A	24 Jan. 2013	(Family: none)	
JP 2019-044130 A	22 Mar. 2019	(Family: none)	
JP 2019-533049 A	14 Nov. 2019	US 2019/0284359 A1 claims, examples WO 2018/075765 A1 EP 3528939 A1 KR 10-2019-0062447 A CN 110167666 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/013737

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 9/26(2006.01)i; C09K 5/14(2006.01)i
FI: C08J9/26 102; C09K5/14 E

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J9/26; 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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2018-109101 A (トヨタ自動車株式会社) 12.07.2018 (2018-07-12) 特許請求の範囲、[0009]、[0018]、[0023]、実施例、図面	1-3,6,7,10-12
Y		1-12
Y	JP 2013-014716 A (日東電工株式会社) 24.01.2013 (2013-01-24) 特許請求の範囲、[0045]-[0047]、実施例	1-12
A	JP 2019-044130 A (積水化学工業株式会社) 22.03.2019 (2019-03-22) 特許請求の範囲	1-12
A	JP 2019-533049 A (インターフェイシャル・コンサルタンツ・エルエルシー) 14.11.2019 (2019-11-14) 特許請求の範囲、実施例	1-12

☐ 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	国際調査報告の発送日
14.06.2021	29.06.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
岩田　行剛 4F 2931
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/013737

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-109101 A	12.07.2018	US 2018/0178421 A1 Claim, [0009], [0029], [0034], Examples, Figures EP 3342809 A1 CA 2990105 A CN 108250691 A KR 10-2018-0077051 A TW 201823325 A RU 2017145295 A BR 102017027752 A	
JP 2013-014716 A	24.01.2013	（ファミリーなし）	
JP 2019-044130 A	22.03.2019	（ファミリーなし）	
JP 2019-533049 A	14.11.2019	US 2019/0284359 A1 Claims, Examples WO 2018/075765 A1 EP 3528939 A1 KR 10-2019-0062447 A CN 110167666 A	