(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/203533 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 23/373 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C01B 21/064 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/010529

(22) 国際出願日： 2024年3月18日(18.03.2024)

(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 2023-049554 2023年3月27日(27.03.2023) 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: 佐々木 祐輔 (**SASAKI, Yusuke**); 〒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). 深尾 健司 (**FUKAO, 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ＥＳビル8階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).

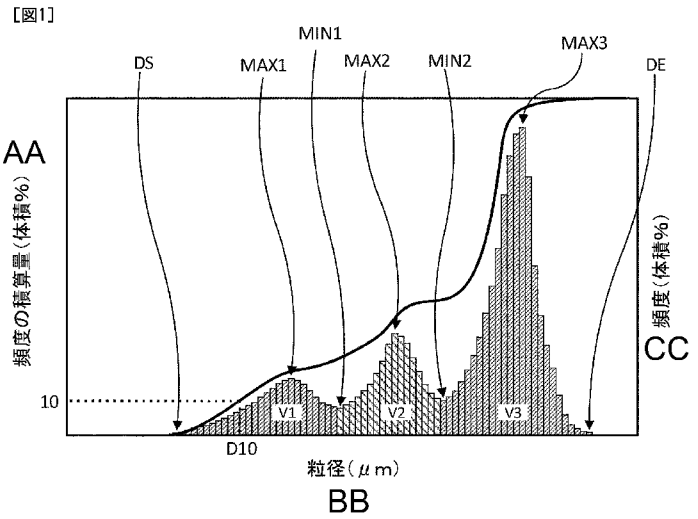
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,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

WO 2024/203533 A1

(54) **Title:** THERMALLY CONDUCTIVE SHEET

(54) 発明の名称： 熱伝導性シート

[図1]



AA Cumulative frequency (volume%)
BB Particle size
CC Frequency (volume%)

(57) **Abstract:** This thermally conductive sheet has a storage elastic modulus of 0.3×10^9 to 1.2×10^9 Pa, and a thermal resistance of 0.07 to 0.12 K/W as measured when a fastening torque is 0.5 N·m. According to the present invention, it is possible to provide a thermally conductive sheet having excellent thermal conductivity and level difference followability.

[続葉有]

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, 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, 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))

(57) 要約:本発明の熱伝導性シートは、貯蔵弾性率が０．３×１０^{9}～１．２×１０^{9}Ｐａであり、締め付けトルクが０．５Ｎ・ｍのときに測定した熱抵抗が０．０７～０．１２Ｋ／Ｗである。本発明によれば、熱伝導性及び段差追従性が優れた熱伝導性シートを提供することができる。

明　細　書

発明の名称 ： 熱伝導性シート

技術分野

[0001]　本発明は熱伝導性シートに関する。

背景技術

[0002]　パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、ＣＰＵ等の発熱性電子部品においては、使用時に発生する熱を如何に効率的に放熱するかが重要な課題となっている。従来から、このような放熱対策としては、（１）発熱性電子部品を実装するプリント配線板の絶縁層を高熱伝導化する、（２）発熱性電子部品または発熱性電子部品を実装したプリント配線板を電気絶縁性の熱インターフェース材(Thermal　Interface　Materials)を介してヒートシンクに取り付ける、ことが一般的に行われてきた。プリント配線板の絶縁層及び熱インターフェース材としては、シリコーン樹脂やエポキシ樹脂にセラミックス粉末を充填させたものが使用されている。

[0003]　セラミックス粉末としては、高熱伝導率、高絶縁性、低比誘電率等の特性を有している窒化ホウ素粉末が注目されている。例えば、特許文献１には、窒化ホウ素の一次粒子が凝集してなる窒化ホウ素粉末であって、体積基準の粒度分布において、５μｍ以上３０μｍ未満の領域に存在するピークＡと、５０μｍ以上１００μｍ未満の領域に存在するピークＢとを有する、窒化ホウ素粉末が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０２０－１６４３６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　特許文献１に記載の窒化ホウ素粉末を用いて、熱伝導性及び絶縁性が優れた熱伝導性シートを得ることができる。しかし、近年の電子機器の小型化、

及び発熱性電子部品の発熱量の増加に伴い、熱伝導性がさらに優れた熱伝導性シートが求められている。また、近年の電子機器の複雑化に伴い、段差を有する実装面に発熱性電子部品を実装する場合があり、熱伝導性シートに優れた段差追従性が求められている。

そこで、本発明は、熱伝導性及び段差追従性が優れた熱伝導性シート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

[0006] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を進めたところ、熱伝導性シートの貯蔵弾性率及び熱抵抗を制御することにより、上記の目的を達成することができた。

本発明は、上記の知見に基づくものであり、以下を要旨とする。

［１］貯蔵弾性率が０．３×１０^{9}～１．２×１０^{9}Ｐａであり、締め付けトルクが０．５Ｎ・ｍのときに測定した熱抵抗が０．０７～０．１２Ｋ／Ｗである熱伝導性シート。

［２］シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイル含む上記［１］に記載の熱伝導性シート。

［３］球状フィラーを含む上記［１］又は［２］に記載の熱伝導性シート。

［４］前記球状フィラーが、一次粒子が凝集した凝集粒子である上記［３］に記載の熱伝導性シート。

［５］シート中ＢＮ配向度が６～７０である上記［１］～［３］のいずれか１つに記載の熱伝導性シート。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、熱伝導性及び段差追従性が優れた熱伝導性シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、熱伝導性フィラーの粒度分布の概念図である。

発明を実施するための形態

[0009] ［熱伝導性シート］

本発明の熱伝導性シートは、貯蔵弾性率が０．３×１０^{9}～１．２×１０^{9}Ｐａであり、締め付けトルクが０．５Ｎ・ｍのときに測定した熱抵抗が０．０７～０．１２Ｋ／Ｗである。これにより、熱伝導性シートの熱伝導性及び段差追従性を改善することができる。

[0010] （貯蔵弾性率）

本発明の熱伝導性シートの貯蔵弾性率は０．３×１０^{9}～１．２×１０^{9}Ｐａである。熱伝導性シートの貯蔵弾性率が０．３×１０^{9}Ｐａ未満であると、熱伝導性シートが柔らかすぎてしまい、熱伝導性シートの強度が不十分になる場合がある。熱伝導性シートの貯蔵弾性率が１．２×１０^{9}Ｐａよりも大きいと、熱伝導性シートの界面熱抵抗が高くなり、熱伝導性シートの熱伝導性が悪くなる場合がある。また、熱伝導性シートの貯蔵弾性率が１．２×１０^{9}Ｐａよりも大きいと、熱伝導性シートの柔軟性が乏しくなり、段差追従性が悪くなる場合がある。このような観点から、本発明の熱伝導性シートの貯蔵弾性率は、好ましくは１．1×１０^{9}～０．４×１０^{9}Ｐａであり、より好ましくは１．０×１０^{9}～０．４５×１０^{9}Ｐａであり、さらに好ましくは０．９５×１０^{9}～０．５×１０^{9}Ｐａである。なお、熱伝導性シートの貯蔵弾性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。また、熱伝導性シートの貯蔵弾性率は、未反応シリコーンオイルを添加することにより、調整することができる。

[0011] （熱抵抗）

本発明の熱伝導性シートの締め付けトルクが０．５Ｎ・ｍのときに測定した熱抵抗が０．０７～０．１２Ｋ／Ｗである。熱伝導性シートの上記熱抵抗を（絶縁性と両立する上で）０．０７℃／Ｗ未満とすることは難しい。熱伝導性シートの上記熱抵抗が０．１２℃／Ｗよりも大きいと、近年の電子機器の小型化、及び発熱性電子部品の発熱量の増加に伴い、厳しくなっている熱伝導性シートの熱伝導性に対する要求に応えることができない場合がある。このような観点から、熱伝導性シートの熱抵抗は、好ましくは０．０７～０

．１１℃／Ｗであり、より好ましくは０．０７～０．１０℃／Ｗである。なお、熱伝導性シートの熱抵抗は、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。また、熱伝導性シートの上記熱抵抗は、シートの熱伝導率を向上させる、柔軟性を向上させることにより、調整することができる。

[0012]（シート中ＢＮ配向度）

本発明の熱伝導性シートのシート中ＢＮ配向度は好ましくは６～７０である。熱伝導性シートのシート中ＢＮ配向度が６～７０であると、熱伝導性フィラーの熱伝導率が低い方向が、熱伝導性シートの厚さ方向に揃っていないことを示しており、熱伝導性シート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、本発明の熱伝導性シートのシート中ＢＮ配向度は、より好ましくは７～６０であり、さらに好ましくは８～５０であり、よりさらに好ましくは１０～４０である。なお、熱伝導性シートのシート中ＢＮ配向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。また、熱伝導性シートのシート中ＢＮ配向度は、使用するフィラーの圧壊強度を向上させる、シート作製時のプレス圧力を調整することにより、調整することができる。

[0013]（絶縁破壊電圧）

本発明の熱伝導性シートの絶縁破壊電圧は、好ましくは１５ｋＶ／ｍｍ以上である。絶縁破壊電圧が１５ｋＶ／ｍｍ以上であると、近年の電子機器の小型化、及び発熱性電子部品の発熱量の増加に伴い、厳しくなっている熱伝導性シートの絶縁性に対する要求に応えることができる。このような観点から、熱伝導性シートの絶縁破壊電圧は、より好ましくは２０ｋＶ／ｍｍ以上であり、さらに好ましくは２５ｋＶ／ｍｍ以上である。熱伝導性シートの絶縁破壊電圧の範囲の上限値は、特に限定されないが、通常５０ｋＶ／ｍｍである。なお、熱伝導性シートの絶縁破壊電圧は、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。また、熱伝導性シートの絶縁破壊電圧は、フィラー充填量を下げることにより、調整することができる。

[0014]（厚さ）

本発明の熱伝導性シートの厚さは、特に限定されないが、好ましくは０．１～１ｍｍであり、より好ましくは０．１５～０．９ｍｍであり、さらに好ましくは０．２～０．８ｍｍである。

[0015]（熱伝導性フィラー）

本発明の熱伝導性シートは、好ましくは熱伝導性フィラーを含む。本発明の熱伝導性シートに使用される熱伝導性フィラーは、熱伝導性シートに通常使用される熱伝導性フィラーであれば、特に限定されない。本発明の熱伝導性シートに使用される熱伝導性フィラーには、例えば、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て使用することができる。熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの充填率を高めて、熱伝導性シートの熱伝導率を高めるという観点から、これらの熱伝導性フィラーの中で、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、窒化アルミ、酸化マグネシウムなどが挙げられる。また、一次粒子が球状フィラーでなくても、一次粒子を凝集させることにより球状の凝集フィラーを得ることができる。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て使用することができる。熱伝導性シート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、一次粒子が凝集した凝集粒子が好ましく、窒化ホウ素の一次粒子が凝集した凝集窒化ホウ素粒子がより好ましい。

[0016]＜圧壊強度＞

本発明の熱伝導性シートに使用される、一次粒子が凝集した凝集粒子の圧壊強度は、好ましくは５～１５ＭＰａである。一次粒子が凝集した凝集粒子の圧壊強度が５ＭＰａ以上であると、熱伝導性シートの作製中に凝集粒子が崩れてしまい、熱伝導性シートのシート中ＢＮ配向度が高くなることを抑制できる。また、一次粒子が凝集した凝集粒子の圧壊強度が１５ＭＰａ以下であると、凝集粒子の変形によってシート内の空隙を低減でき、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、一次粒子が凝集した凝集粒子の圧壊強度は、より好ましくは６～１３ＭＰａであり、さらに好ましくは７～１１ＭＰａである。なお、一次粒子が凝集した凝集粒子の圧壊強度は、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。

[0017] ＜熱伝導性フィラーの粒度分布＞

熱伝導性フィラーの粒度分布は、特に限定されない。例えば、本発明の熱伝導性シートに使用される熱伝導性フィラーの粒度分布は、第１の極大点のみを有してもよいし、第１の極大点、及び第１の極大点よりも粒径が大きい第２の極大点のみを有していてもよい。しかし、図１に示すように、本発明の熱伝導性シートに使用される熱伝導性フィラーの粒度分布は、第１の極大点（ＭＡＸ１）、第１の極大点（ＭＡＸ１）よりも粒径が大きい第２の極大点（ＭＡＸ２）、及び第２の極大点（ＭＡＸ２）よりも粒径が大きい第３の極大点（ＭＡＸ３）を少なくとも有することが好ましい。そして、第１の極大点（ＭＡＸ１）の粒径が０．４μｍ以上１０μｍ未満であり、第２の極大点（ＭＡＸ２）の粒径が１０μｍ以上４０μｍ未満であり、第３の極大点（ＭＡＸ３）の粒径が４０μｍ以上１１０μｍ以下であることが好ましい。これにより、熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの充填性を高めることができ、熱伝導性シートの熱伝導性をさらに優れたものとすることができる。なお、本発明の熱伝導性シートに使用される熱伝導性フィラーの粒度分布は、後述の実施例の方法により、測定することができる。

[0018] 第１の極大点（ＭＡＸ１）の粒径は、好ましくは０．４μｍ以上１０μｍ未満である。第１の極大点（ＭＡＸ１）の粒径が０．４μｍ以上１０μｍ未満であると、熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの充填性をさらに高くし、熱伝導性シート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、第１の極大点（ＭＡＸ１）の粒径は、より好ましくは１．０～９．０μｍであり、さらに好ましくは２．０～８．０μｍである。

[0019] 第２の極大点（ＭＡＸ２）の粒径は、好ましくは１０μｍ以上４０μｍ未満である。第２の極大点（ＭＡＸ２）の粒径が１０μｍ以上４０μｍ未満で

あると、熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの充填性をさらに高くし、熱伝導性シート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、第２の極大点（ＭＡＸ２）の粒径は、より好ましくは１５～３６μｍであり、さらに好ましくは１８～３０μｍである。

[0020] 第３の極大点（ＭＡＸ３）の粒径は、好ましくは４０～１１０μｍである。第３の極大点（ＭＡＸ３）の粒径が４０～１１０μｍであると、熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの充填性をさらに高くし、熱伝導性シート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、第３の極大点（ＭＡＸ３）の粒径は、より好ましくは５０～１００μｍであり、さらに好ましくは６５～９０μｍである。

[0021] 第１の極大点（ＭＡＸ１）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量（Ｖ１）は好ましくは１～２７体積％である。上記積算量（Ｖ１）が１～２７体積％であると、熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの充填性をさらに高くし、熱伝導性シート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、上記積算量（Ｖ１）は、より好ましくは５～２０体積％である。なお、第１の極大点（ＭＡＸ１）を有するピークにおけるピークスタートは、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が小さい側にある極小点である。第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が小さい側に極小点がない場合は、ピークスタートは粒度分布の粒径が小さい側の端（ＤＳ）である。また、第１の極大点（ＭＡＸ１）を有するピークにおけるピークエンドは、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ１）である。そして、頻度の積算量（Ｖ１）は、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が小さい側にある極小点の粒径もしくは粒度分布の粒径が小さい側の端（ＤＳ）の粒径から、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ１）の粒径までの頻度の積算量から、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ１）の粒径の頻度を引き算した値である。なお、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ１）の粒径の頻

度を引き算するのは、第１の極大点（ＭＡＸ１）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量及び第２の極大点（ＭＡＸ２）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量の両方で、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ１）の粒径の頻度が加算されるのを防ぐためである。

[0022] 第２の極大点（ＭＡＸ２）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量（Ｖ２）は好ましくは５～４０体積％である。上記積算量（Ｖ２）が５～４０体積％であると、熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの充填性をさらに高くし、熱伝導性シート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、上記積算量（Ｖ２）は、より好ましくは１０～３０体積％である。なお、第２の極大点（ＭＡＸ２）を有するピークにおけるピークスタートは、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が小さい側にある極小点（ＭＩＮ１）である。また、第２の極大点（ＭＡＸ２）を有するピークにおけるピークエンドは、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ２）である。そして、頻度の積算量（Ｖ２）は、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が小さい側にある極小点（ＭＩＮ１）の粒径から、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径までの頻度の積算量から、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径の頻度を引き算した値である。なお、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径の頻度を引き算するのは、第２の極大点（ＭＡＸ２）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量及び第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量の両方で、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径の頻度が加算されるのを防ぐためである。

[0023] 第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量（Ｖ３）は好ましくは５０～９０体積％であ

る。上記積算量（Ｖ３）が５０～９０体積％であるとであると、熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの充填性をさらに高くし、熱伝導性シート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、上記積算量（Ｖ３）はより好ましくは６０～８０体積％である。なお、第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークにおけるピークスタートは、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が小さい側にある極小点（ＭＩＮ２）である。また、第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークにおけるピークエンドは、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側にある極小点である。第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側に極小点がない場合は、ピークエンドは粒度分布の粒径が大きい側の端（ＤＥ）である。そして、頻度の積算量（Ｖ３）は、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が小さい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径から、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側にある極小点の粒径までの頻度の積算量から、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側にある極小点の粒径の頻度を引き算した値、または、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が小さい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径から、粒度分布の粒径が大きい側の端（ＤＥ）の粒径までの頻度の積算量である。なお、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側にある極小点の粒径の頻度を引き算するのは、第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量、及び第３の極大点（ＭＡＸ３）に隣接する、第３の極大点に対して粒径が大きい側にある極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量の両方で、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側にある極小点の粒径の頻度が加算されるのを防ぐためである。

[0024] 熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの充填性を高めることができる限り、本発明の熱伝導性シートに使用される熱伝導性フィラーの粒度分布は、上述の第１～３の極大点に加えて、他の極大点を有していてもよい。

[0025] ＜熱伝導性フィラーの製造方法＞

本発明の熱伝導性シートに使用される熱伝導性フィラーの製造方法の一例

を以下説明する。

本発明の熱伝導性シートに使用される窒化ホウ素粒子は、例えば、粒度分布が上記第１の極大点を有する第１の熱伝導性フィラー、粒度分布が上記第２の極大点を有する第２の熱伝導性フィラー、及び粒度分布が上記第３の極大点を有する第３の熱伝導性フィラーをそれぞれ作製し、作製した第１～３の熱伝導性フィラーを混合することにより、製造することができる。

[0026] 第１～３の熱伝導性フィラーのうち、第２及び３の熱伝導性フィラーは、それぞれ塊状窒化ホウ素粒子を少なくとも含むものであることが好ましい。また、第１の熱伝導性フィラーは、塊状窒化ホウ素粒子であってもよいが、六方晶窒化ホウ素一次粒子であることが好ましい。第１～３の熱伝導性フィラーそれぞれの極大点は、第１～３の熱伝導性フィラーそれぞれの粒度分布においてピークの頂点を意味する。第１～３の熱伝導性フィラーの粒度分布は、上述した熱伝導性フィラーの粒度分布と同様にして測定される。

[0027] 混合工程では、第３の熱伝導性フィラーの体積割合が、第１の熱伝導性フィラーの体積割合及び第２の熱伝導性フィラーの体積割合よりも多くなるように、第１～３の熱伝導性フィラーを混合してもよい。これにより、熱伝導性フィラーの充填性をさらに高めることができる。第３の熱伝導性フィラーの体積割合は、熱伝導性シートの熱伝導率を向上させる観点から、第１～３の熱伝導性フィラーの合計１００体積部に対して、好ましくは５０～９０体積部であり、より好ましくは６０～８０体積部である。第２の熱伝導性フィラーの体積割合は、熱伝導性シートの熱伝導率を向上させる観点から、第１～３の熱伝導性フィラーの合計１００体積部に対して、好ましくは５～４０体積部であり、より好ましくは１０～３０体積部である。第１の熱伝導性フィラーの体積割合は、熱伝導性シートの熱伝導率を向上させる観点から、第１～３の熱伝導性フィラーの合計１００体積部に対して、好ましくは１～２７体積部であり、より好ましくは５～２０体積部である。

[0028] 熱伝導性フィラーとして用いる塊状窒化ホウ素粒子のそれぞれは、例えば、塊状の炭化ホウ素を粉砕する粉砕工程と、粉砕された炭化ホウ素を窒化し

て炭窒化ホウ素を得る窒化工程と、炭窒化ホウ素を脱炭させる脱炭工程とを備える製造方法により製造することができる。

[0029] 粉砕工程では、塊状の炭化ホウ素（炭化ホウ素塊）を一般的な粉砕機または解砕機を用いて粉砕する。このとき、例えば、粉砕時間及び炭化ホウ素塊の仕込み量を調整することにより、所望の極大点を有する炭化ホウ素粉末を得ることができる。なお、炭化ホウ素粉末の極大点は、上述した窒化ホウ素粒子の極大点と同様に測定することができる。このように、炭化ホウ素粉末の極大点を所望の窒化ホウ素粒子の極大点に近づけるよう調整することにより、上述した極大点を有する第１～３の窒化ホウ素粒子が得られる。

[0030] 続いて、窒化工程では、窒化反応を進行させる雰囲気下かつ加圧条件下で、炭化ホウ素粉末を焼成することにより、炭窒化ホウ素を得る。

[0031] 窒化工程における雰囲気は、窒化反応を進行させる雰囲気であり、例えば、窒素ガス及びアンモニアガス等であってよく、これらの一種単独または２種以上の組合せであってよい。当該雰囲気は、窒化のしやすさとコストの観点から、好ましくは窒素ガスである。当該雰囲気中の窒素ガスの含有量は、好ましくは９５体積％以上、より好ましくは９９．９体積％以上である。

[0032] 窒化工程における圧力は、好ましくは０．６ＭＰａ以上、より好ましくは０．７ＭＰａ以上であり、好ましくは１．０ＭＰａ以下、より好ましくは０．９ＭＰａ以下である。当該圧力は、さらに好ましくは０．７～１．０ＭＰａである。窒化工程における焼成温度は、好ましくは１８００℃以上、より好ましくは１９００℃以上であり、好ましくは２４００℃以下、より好ましくは２２００℃以下である。焼成温度は、さらに好ましくは１８００～２２００℃である。圧力条件及び焼成温度は、炭化ホウ素の窒化をさらに好適に進行させ、工業的にも適切な条件であることから、好ましくは、１８００℃以上かつ０．７～１．０ＭＰａである。

[0033] 窒化工程における焼成時間は、窒化が十分に進む範囲で適宜選定され、好ましくは６時間以上、より好ましくは８時間以上であり、好ましくは３０時間以下、より好ましくは２０時間以下であってよい。

[0034] 脱炭工程では、窒化工程にて得られた炭窒化ホウ素を、常圧以上の雰囲気にて、所定の保持温度で一定時間保持する熱処理を行う。これにより、脱炭かつ結晶化された六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなる塊状窒化ホウ素粒子を得ることができる。

[0035] 脱炭工程における雰囲気は、常圧（大気圧）の雰囲気または加圧された雰囲気である。加圧された雰囲気の場合、圧力は、例えば０．５ＭＰａ以下、好ましくは０．３ＭＰａ以下であってよい。

[0036] 脱炭工程では、例えば、まず、所定の温度（脱炭開始可能な温度）まで昇温した後に、所定の昇温速度で保持温度までさらに昇温する。所定の温度（脱炭開始可能な温度）は、系に応じて設定可能であり、例えば、１０００℃以上であってよく、１５００℃以下であってよく、好ましくは１２００℃以下である。所定の温度（脱炭開始可能な温度）から保持温度へ昇温する速度は、例えば５℃／分以下であってよく、好ましくは、４℃／分以下、３℃／分以下、または２℃／分以下であってもよい。

[0037] 保持温度は、粒成長が良好に起こりやすく、得られる窒化ホウ素粒子の熱伝導率をさらに向上できる観点から、好ましくは１８００℃以上、より好ましくは２０００℃以上である。保持温度は、好ましくは２２００℃以下、より好ましくは２１００℃以下であってよい。

[0038] 保持温度における保持時間は、結晶化が十分に進む範囲で適宜選定され、例えば、０．５時間超えであってよく、粒成長が良好に起こりやすい観点から、好ましくは１時間以上、より好ましくは３時間以上、さらに好ましくは５時間以上、特に好ましくは１０時間以上である。保持温度における保持時間は、例えば４０時間未満であってよく、粒成長が進みすぎて粒子強度が低下することを低減でき、また、コスト削減の観点から、好ましくは３０時間以下、より好ましくは２０時間以下である。

[0039] 脱炭工程においては、原料として、窒化工程で得られた炭窒化ホウ素に加えて、ホウ素源を混合して脱炭及び結晶化を行ってもよい。ホウ素源としては、ホウ酸、酸化ホウ素、またはその混合物が挙げられる。この場合、必要

に応じて当該技術分野で用いられるその他の添加物をさらに用いてもよい。

[0040] 炭窒化ホウ素とホウ素源との混合割合は、適宜選定される。ホウ素源としてホウ酸または酸化ホウ素を用いる場合、ホウ酸または酸化ホウ素の割合は、炭窒化ホウ素１００質量部に対して、例えば１００質量部以上であってよく、好ましくは１５０質量部以上であり、また、例えば３００質量部以下であってよく、好ましくは２５０質量部以下である。

[0041] 以上のようにして得られる窒化ホウ素粒子に対して、篩によって所望の粒度分布を有する窒化ホウ素粒子が得られるように分級する工程（分級工程）を実施してもよい。これにより、第１～３の熱伝導性フィラーとして使用できる第１～３の塊状窒化ホウ素粒子を得ることができる。

[0042] 得られた第１～３の塊状窒化ホウ素粒子を混合して、上述の第１～３の極大点を有する粒度分布を有するブレンド品を得ることができる。混合方法は、第１～３の塊状窒化ホウ素粒子を均一に混合することができれば、特に限定されない。例えば、容器回転型混合装置を用いて第１～３の塊状窒化ホウ素粒子を混合してもよいし、容器固定型混合装置を用いて第１～３の塊状窒化ホウ素粒子を混合してもよいし、流体運動型混合装置を用いて第１～３の塊状窒化ホウ素粒子を混合してもよい。

[0043]（樹脂）

本発明の熱伝導性シートは、好ましくは樹脂を含む。熱伝導性シートに含まれる樹脂としては、特に制限されないが、例えば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、熱硬化性ポリイミド、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂；アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ＡＢＳ（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン）樹脂などの熱可塑性樹脂が挙げられる。このなかでも、シリコーン系樹脂及びエポキシ系樹脂が好ましく、シリコーン樹脂がより好ましい。

[0044]（シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイル）

本発明の熱伝導性シートは、シリコーン樹脂を含む場合、未反応シリコーンオイルをさらに含むことが好ましい。本発明の熱伝導性シートは、シリコーン樹脂に加えて、未反応シリコーンオイルを含むことにより、熱伝導性シートの柔軟性が改善される。その結果、熱伝導性シートの界面熱抵抗がさらに低くなり、熱伝導性シートの熱伝導性をさらに改善することができるとともに段差追従性もさらに改善することができる。

[0045] ＜シリコーン樹脂＞

本発明の熱伝導性シートに使用されるシリコーン樹脂は、熱伝導性シートに通常使用されるシリコーン樹脂であれば、特に限定されない。本発明の熱伝導性シートに使用されるシリコーン樹脂には、例えば、アシル系有機過酸化物、アルキル系有機過酸化物などの有機過酸化物を用いて硬化したラジカル硬化型シリコーン樹脂、白金触媒を用いて硬化した付加反応硬化型シリコーン樹脂などが挙げられる。これらのシリコーン樹脂の中で、ラジカル硬化型シリコーン樹脂が好ましい。ラジカル硬化型シリコーン樹脂には、例えば、重合度が４０００～１００００程度のシリコーンポリマーが使用される。シリコーンポリマーには、例えば、メチルビニル系シリコーンポリマー、メチルフェニルビニル系シリコーンポリマー、メチルフロロアルキル系シリコーンポリマーなどが挙げられる。シリコーン樹脂は、シリカ充填材、分散剤などの添加剤を含んでもよい。なお、シリコーン樹脂におけるラジカル硬化型シリコーン樹脂の含有量は、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。

[0046] ＜未反応シリコーンオイル＞

未反応シリコーンオイルは、不飽和基を有さないシリコーンオイルである。不飽和基を有さないシリコーンオイルには、例えば、有機置換基が全てメチル基で構成されたメチルシリコーンオイル、有機置換基が全てメチル基及びフェニル基で構成されたメチルフェニルシリコーンオイルなどが挙げられる。熱伝導性シートの柔軟性の観点から、これらのシリコーンオイルの中で

、メチルシリコーンオイルが好ましく、ジメチルシリコーンオイルがより好ましい。

[0047] 未反応シリコーンオイルの動粘度は１×１０$^{-2}$ｍ^{2}／ｓ以上であることが好ましい。未反応シリコーンオイルの動粘度が１×１０$^{-2}$ｍ^{2}／ｓ以上であると、熱伝導性シートから未反応シリコーンオイルがしみ出すことを抑制できる。このような観点から、未反応シリコーンオイルの動粘度は、５×１０$^{-2}$ｍ^{2}／ｓ以上であることがより好ましく、６×１０$^{-2}$ｍ^{2}／ｓ以上であることがさらに好ましい。また、熱伝導性シートの柔軟性をさらに改善するという観点から、未反応シリコーンオイルの動粘度は、ｍ^{2}／ｓ以下であることが好ましく、１ｍ^{2}／ｓ以下であることがより好ましく、０．５ｍ^{2}／ｓ以下であることがさらに好ましい。なお、未反応シリコーンオイルの動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。

[0048] ＜質量平均分子量＞

本発明の熱伝導性シートに使用されるシリコーン樹脂の質量平均分子量は、好ましくは３００００～１０００００であり、より好ましくは４００００～８００００であり、さらに好ましくは５００００～６００００である。また、熱伝導性シートの熱伝導性及び段差追従性の改善の観点から、未反応シリコーンオイルの質量平均分子量は、好ましくは５００００～１５００００であり、より好ましくは６００００～１２００００であり、さらに好ましくは７００００～１０００００である。なお、シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルの質量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーを使用して測定することができる。

[0049] （熱伝導性フィラーの含有量）

本発明の熱伝導性シートにおける熱伝導性フィラーの含有量は、熱伝導性フィラー及び樹脂の含有量の合計１００体積％に対して、又は未反応シリコーンオイルを含む場合は、熱伝導性フィラー、シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルの含有量の合計１００体積％に対して、２０～９０体積％であることが好ましく、２５～８５体積％であることがより好ましい。熱伝導

性フィラーの含有量が２０体積％以上であることにより、熱伝導性シートの熱伝導性がより向上する傾向にある。また、熱伝導性フィラーの含有量が９０体積％以下であることにより、熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの分散性が良好となる。

[0050]（未反応シリコーンオイルの含有量）

本発明の熱伝導性シートがシリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルを含む場合、本発明の熱伝導性シートにおける未反応シリコーンオイルの含有量は、１～１５質量％であることが好ましい。熱伝導性シートにおける未反応シリコーンオイルの含有量が１質量％以上であると、熱伝導性シートの柔軟性をさらに改善し、熱伝導性シートの貯蔵弾性率及び熱抵抗をさらに低減することができる。熱伝導性シートにおける未反応シリコーンオイルの含有量が１５質量％以下であると、熱伝導性シートから未反応シリコーンオイルがしみ出すことを抑制できる。このような観点から、本発明の熱伝導性シートにおける未反応シリコーンオイルの含有量は、２～１２質量％であることがより好ましく、５～８質量％であることがさらに好ましくい。

[0051] 熱伝導性シートにおける未反応シリコーンオイルの含有量は、例えば、以下のようにして測定することができる。

５０ｍｍ×５０ｍｍの熱伝導性放熱シートの初期質量を測定（Ａ）、初期質量の２５０倍以上のトルエンに常温で２４時間浸漬した。浸漬後のサンプルを取りだし、１３０℃の乾燥機中で２時間乾燥させることでトルエンを除去し、乾燥質量（Ｂ）を測定した。ＡとＢより未反応シリコーンオイルの含有量は下記式によって得た。

未反応シリコーンオイルの含有量（％）＝（Ａ－Ｂ）／Ａ×１００

[0052]（シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルに対する未反応シリコーンオイルの割合）

本発明の熱伝導性シートがシリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルを含む場合、熱伝導性シートにおけるシリコーン樹脂の含有量（体積％）及び未反応シリコーンオイルの含有量（体積％）の合計の含有量（体積％）に対

する未反応シリコーンオイルの含有量（体積%）の割合（未反応シリコーンオイルの含有量／（シリコーン樹脂の含有量＋未反応シリコーンオイルの含有量））は、好ましくは５～５５％である。未反応シリコーンオイルの含有量の割合が５％以上であると、熱伝導性シートの柔軟性をさらに改善することができ、熱伝導性シートの貯蔵弾性率及び熱抵抗をさらに低減することができる。未反応シリコーンオイルの含有量の割合が５５％以下であると、熱伝導性シートの硬化不足を抑制することができる。このような観点から、未反応シリコーンオイルの含有量の割合は、７～４０％であることがより好ましく、１０～３０％であることがさらに好ましい。

[0053]（熱伝導性シートの製造方法）

本発明の熱伝導性シートは、例えば、熱伝導性フィラーとシリコーン樹脂と未反応シリコーンオイルとを配合して熱伝導性樹脂組成物を作製する工程（Ａ）、熱伝導性樹脂組成物をシート状に成形して、熱伝導性樹脂組成物シートを作製する工程（Ｂ）、及び熱伝導性樹脂組成物シートを加熱及び加圧する工程（Ｃ）を含む製造方法により製造することができる。

[0054]（工程（Ａ））

工程（Ａ）では、熱伝導性フィラーとシリコーン樹脂と未反応シリコーンオイルとを配合して熱伝導性樹脂組成物を作製する。工程（Ａ）で使用する熱伝導性フィラー、シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルについては、既に説明したので、説明を省略する。

[0055]（工程（Ｂ））

工程（Ｂ）では、熱伝導性樹脂組成物をシート状に成形して、熱伝導性樹脂組成物シートを作製する。例えば、ドクターブレード法またはカレンダー加工によって熱伝導性樹脂組成物をシート状に成形することができる。しかし、熱伝導性フィラーが凝集粒子の場合、熱伝導性樹脂組成物がカレンダーロールを通過する際、熱伝導性樹脂組成物中の凝集粒子が崩れるおそれがある。したがって、ドクターブレード法により熱伝導性樹脂組成物をシート状に成形することが好ましい。

[0056]（工程（Ｃ））

工程（Ｃ）では、熱伝導性樹脂組成物シートを加熱及び加圧する。これにより、熱伝導性シート中の熱伝導性フィラーの充填性をさらに高めることができ、熱伝導性シートの熱伝導性をさらに優れたものとすることができる。熱伝導性フィラーの充填性の改善の観点から、熱伝導性樹脂組成物シートの加熱温度は、好ましくは１２０～２００℃であり、より好ましくは１３０～１８０℃である。さらに、熱伝導性樹脂組成物シートの加圧する際の圧力は、好ましくは１～２５ＭＰａであり、より好ましくは５～２０ＭＰａである。

[0057] なお、工程（Ｃ）では、熱伝導性樹脂組成物シート及びガラスクロスの積層体を作製し、その積層体を真空下で加熱及び加圧してもよい。これにより、ガラスクロスを備えた熱伝導性シートを作製することができる。

実施例

[0058] 以下、本発明について、実施例及び比較例により、詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0059] 実施例及び比較例の熱伝導性シートでは、熱伝導性フィラーとして窒化ホウ素粒子を使用した。そして、所定の粒径の極大点を有する３種類の原料窒化ホウ素粒子を混合することにより３つの極大点を有する窒化ホウ素粒子を作製した。実施例及び比較例の熱伝導性シートに用いた窒化ホウ素粒子の原料として使用した原料窒化ホウ素粒子に対して以下の評価を行った。

（平均粒子径）

原料窒化ホウ素粒子の平均粒子径の測定にはベックマンコールター製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置、（ＬＳ－１３　３２０）を用いた。得られた平均粒子径は、測定処理の前にホモジナイザーをかけずに原料窒化ホウ素粒子を測定したものを平均粒子径値として採用した。また、得られた平均粒子径は体積統計値による平均粒子径である。

[0060] ３種類の原料窒化ホウ素粒子を混合して作製した窒化ホウ素粒子に対して以下の評価を行った。

（圧壊強度）

窒化ホウ素粒子の圧壊強度は、ＪＩＳ　Ｒ１６３９－５：２００７に準拠して測定した。具体的には、窒化ホウ素粒子を微小圧縮試験器（「ＭＣＴ－２１１」株式会社島津製作所製）の試料台に散布後、窒化ホウ素粒子の中から凝集窒化ホウ素粒子を２０個選び出し、１粒ずつ圧縮試験を行った。そして、圧壊強度（σ：ＭＰａ）は、粒子内の位置によって変化する無次元数（α＝２．４８）と圧壊試験力（Ｐ：Ｎ）と粒径（ｄ：μｍ）から$\sigma=\alpha\times P/(\pi\times d^2)$の式を用いて算出した。ＪＩＳ　Ｒ１６２５：２０１０に準拠して２０個の無機フィラー成分の圧壊強度をワイブルプロットし、累積破壊率が６３．２％となる圧壊強度を窒化ホウ素粒子の圧壊強度とした。

[0061]（粒度分布）

窒化ホウ素粒子の粒度分布の測定には、ベックマンコールター製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置、（ＬＳ－１３　３２０）を用いた。なお、粒度分布の測定前に、ホモジナイザー等を使用して窒化ホウ素粒子を分散させる処理は行わなかった。

[0062]　実施例及び比較例の熱伝導性シートの作製に未反応シリコーンオイルを使用した。実施例及び比較例の熱伝導性シートに用いた未反応シリコーンオイルに対して以下の評価を行った。

（動粘度）

ＪＩＳ　Ｚ　８８０３:２０１１に記載の方法に準拠して、２５℃における未反応シリコーンオイルの動粘度を測定した。

[0063]　実施例及び比較例の熱伝導性シートに対して以下の評価を行った。

（貯蔵弾性率）

動的粘弾性測定装置（日立ハイテクサイエンス社、ＤＭＡ７１００）を使用し、周波数１Ｈｚ、温度領域０℃～＋２００℃の範囲で測定した。厚み約０．１～０．３ｍｍのフィルムから測定用サンプル（７ｍｍ×４０ｍｍ）を切り出して測定し、５０℃における貯蔵弾性率を求めた。測定に関わる主要測定パラメーターは以下の通りである。

測定周波数　１Ｈｚ

昇温速度　５℃／分

サンプル測定長　２０ｍｍ

歪み　０．１％。

[0064]（熱抵抗）

ＴＯ－３型モデルヒーター及び銅板の間に熱伝導性シートを配置した。そして呼び径が４ｍｍのネジを用いて０．５Ｎ・ｍの締め付けトルクで、熱伝導性シートを締め付けた。なお、１つのＴＯ－３型モデルヒーターと放熱シートとの間の接触面積は約６ｃｍ^{2}であった。その後、電源装置（菊水電子工業株式会社製、型番：PMC３５－３）を用いて、ＴＯ－３型モデルヒーターに１５Ｗの電力を印加した。そして、１５Ｗの電力を印加してから１０分間後のＴＯ－３型モデルヒーターの温度（Ｔ１）及び銅板の温度（Ｔ２）を測定し、以下の式より熱抵抗を算出した。

熱抵抗（℃／Ｗ）＝（Ｔ１－Ｔ２）／１５

[0065]（シート中ＢＮ配向度）

シート中ＢＮ配向度の測定にはＸ線回折装置（リガク社製ＵＬＴＩＭＡ－ＩＶ）を用いた。１．５ｃｍ×１．５ｃｍに切り出した試料を作成し、試料にＸ線を照射して、（００２）面と（１００）面のピーク強度比（００２）／（１００）を算出して評価した。

[0066]（絶縁破壊電圧）

熱伝導性シートの絶縁破壊電圧は、ＪＩＳ　Ｃ　２１１０に準拠し短時間破壊試験（室温２３℃）にて測定した値に基づき、算出した　絶縁性の評価基準は以下の通りである。

◎：絶縁破壊電圧が２０ｋＶ/ｍｍ以上

○：絶縁破壊電圧が１０ｋＶ/ｍｍ以上、２０ｋＶ/ｍｍ未満

×：絶縁破壊電圧が１０ｋＶ/ｍｍ未満。

[0067]（熱伝導率）

ＡＳＴＭ　Ｄ５４７０：２０１７に記載の方法に準拠して、熱伝導性シー

トの熱伝導率を測定した。

熱伝導性の評価基準は以下の通りである。

◎：熱伝導率が５Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上

○：熱伝導率が３Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上、５Ｗ／（ｍ・Ｋ）未満

×：熱伝導率が３Ｗ／（ｍ・Ｋ）未満

[0068]（段差追従性）

長さ２０ｃｍ、幅５ｃｍに切り出した熱伝導性シートを、高さ０．５ｃｍのガラス板２枚にまたがるように設置する。２枚のガラス板の間隔を広げていった際に熱伝導性シートが机上に設置した際のガラス板同士の長さを計測した。

段差追従性の評価基準は以下の通りである。

◎：ガラス板同士の間隔８ｃｍ未満

○：ガラス板同士の間隔８ｃｍ以上、１０ｃｍ未満

×：ガラス板同士の間隔１０ｃｍ以上

[0069] 熱伝導性シートの原料として以下のものを用意した。

（１）シリコーン樹脂

・両末端ビニル基含有シリコーン樹脂：ダウ・東レ社製、商品名「ＣＦ－３１１０」

（２）未反応シリコーンオイル

・未反応シリコーンオイル１：ジメチルシリコーンオイル、旭化成ワッカー社製、商品名「ＳＩＬＩＣＯＮＥ　ＦＬＵＩＤ　ＡＫ１０００００」、動粘度１m^2／ｓ（１００万ｃＳｔ）

・未反応シリコーンオイル２：ジメチルシリコーンオイル、旭化成ワッカー社製、商品名「ＳＩＬＩＣＯＮＥ　ＦＬＵＩＤ　ＡＫ１００００」、動粘度０．１m^2／ｓ（１０万ｃＳｔ）

[0070] 以下のようにして、３つの極大点を有する窒化ホウ素粒子の原料となる、１つの極大点を有する窒化ホウ素粒子Ａ～Ｅを作製した。

[0071]（窒化ホウ素粒子Ａ）

以下のように、炭化ホウ素合成、加圧窒化工程、脱炭結晶化工程にて、窒化ホウ素粒子Ａを作製した。

[0072]（炭化ホウ素合成工程）

新日本電工株式会社製オルトホウ酸（以下ホウ酸）１００質量部と、デンカ株式会社製アセチレンブラック（ＨＳ１００）３５質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合したのち、黒鉛ルツボ中に充填し、アーク炉にて、アルゴン雰囲気で、２２００℃にて５時間加熱し炭化ホウ素（B_4C）を合成した。合成した炭化ホウ素塊をボールミルで３時間粉砕し、篩網を用いて粒径７５μｍ以下に篩分け、さらに硝酸水溶液で洗浄して鉄分等不純物を除去後、濾過・乾燥して平均粒子径５５μｍの炭化ホウ素粉末を作製した。

[0073]（加圧窒化工程）

合成した炭化ホウ素を窒化ホウ素ルツボに充填した後、抵抗加熱炉を用い、窒素ガスの雰囲気で、２０００℃、９気圧（０．８ＭＰａ）の条件で１０時間加熱することにより炭窒化ホウ素（B_4CN_4）を得た。

[0074]（脱炭結晶化工程）

合成した炭窒化ホウ素１００質量部と、ホウ酸９０質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合したのち、窒化ホウ素ルツボに充填し、抵抗加熱炉を用い０．２ＭＰａの圧力条件で、窒素ガスの雰囲気で、室温から１０００℃までの昇温速度を１０℃／ｍｉｎ、１０００℃からの昇温速度を２℃／ｍｉｎで昇温し、焼成温度２０２０℃、保持時間１０時間で加熱することにより、一次粒子が凝集して塊状になった凝集窒化ホウ素粒子を合成した。合成した凝集窒化ホウ素粒子をヘンシェルミキサーにより１５分解砕をおこなった後、篩網を用いて、篩目１５０μｍのナイロン篩にて分級を行った。焼成物を解砕及び分級することより、窒化ホウ素粒子Ａを得た。

[0075] 得られた窒化ホウ素粒子Ａのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は７０μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粒子Ａは一次粒子が凝集してなる凝集窒化ホウ素粒子であった。得られた窒化ホウ素粒子Ａの圧壊強度は９ＭＰａであった。

[0076]（窒化ホウ素粒子Ｂ）

ホウ酸、メラミン、及び炭酸カルシウム（いずれも試薬特級）を、質量比７０：５０：５の割合で混合し、窒素ガス雰囲気中、室温から１４００℃までを１時間で昇温し、１４００℃で３時間保持してから１９００℃までを４時間で昇温し、１９００℃で２時間保持した後、室温まで冷却して六方晶窒化ホウ素を製造した。これを解砕した後、粉砕し、篩い分けして、窒化ホウ素粒子Ｂを準備した。窒化ホウ素粒子Ｂのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は７０μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、窒化ホウ素粒子Ｂは、一次粒子が凝集してなる凝集窒化ホウ素粒子であった。窒化ホウ素粒子Ｂの圧壊強度は２ＭＰａであった。

[0077]（窒化ホウ素粒子Ｃ）

平均粒子径１０μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粒子Ａと同様な方法で窒化ホウ素粒子Ｃを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粒子Ｃのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は２０μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粒子Ｃは、一次粒子が凝集してなる凝集集窒化ホウ素粒子であった。得られた窒化ホウ素粒子Ｃの圧壊強度は８ＭＰａであった。

[0078]（窒化ホウ素粒子Ｄ）

ホウ酸、メラミン、及び炭酸カルシウム（いずれも試薬特級）を、質量比７０：５０：５の割合で混合し、窒素ガス雰囲気中、室温から１４００℃までを１時間で昇温し、１４００℃で３時間保持してから１９００℃までを４時間で昇温し、１９００℃で２時間保持した後、室温まで冷却して六方晶窒化ホウ素を製造した。これを解砕した後、粉砕し、篩い分けして、窒化ホウ素粒子Ｄを準備した。窒化ホウ素粒子Ｄのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は２０μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、窒化ホウ素粒子Ｄは、一次粒子が凝集してなる凝集窒化ホウ素粒子であった。窒化ホウ素粒子Ｄの圧壊強度は１．５ＭＰａであった。

[0079]（窒化ホウ素粒子Ｅ）

窒化ホウ素粒子Ｅとして、市販されている窒化ホウ素粒子（デンカ株式会社製、商品名「ＨＧＰ」）を使用した。窒化ホウ素粒子Ｅのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は３．０μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、窒化ホウ素粒子Ｅは鱗片状の一次粒子であった。

[0080] 以下のようにして、窒化ホウ素粒子１及び２を作製した。

［窒化ホウ素粒子１］

窒化ホウ素粒子Ａ、Ｃ及びＥの体積比が７０：１５：１５となるように、窒化ホウ素粒子Ａ、Ｃ及びＥを混合して窒化ホウ素粒子１を作製した。

[0081] ［窒化ホウ素粒子２］

窒化ホウ素粒子Ｂ、Ｄ及びＥの体積比が７０：１５：１５となるように、窒化ホウ素粒子Ｂ、Ｄ及びＥを混合して窒化ホウ素粒子２を作製した。

［窒化ホウ素粒子３］

窒化ホウ素粒子Ａ、Ｂ、Ｃ及びＥの体積比が３５：３５：１５：１５となるように、窒化ホウ素粒子Ａ、Ｂ、Ｃ及びＥを混合して窒化ホウ素粒子３を作製した。

[0082] 以下のようにして熱伝導性シートを作製した。

［熱伝導性シート１の作製］

窒化ホウ素粒子１の割合が５５体積部、シリコーン樹脂の割合が４０．５体積部及び未反応シリコーンオイル１の割合が４．５体積部になるように窒化ホウ素粒子１、シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルを秤量し、攪拌機（商品名：スリーワンモーター、ＨＥＩＤＯＮ社製）に投入した。また、シリコーン樹脂１００質量部に対して１質量部の硬化剤（2,5-ジメチル―2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、化薬ヌーリオン株式会社製、商品名「トリゴノックス１０１」）、窒化ホウ素粉末の合計１００質量部に対して０．５質量％のシランカップリング剤（ジメチルジメトキシシラン、ダウ・東レ株式会社製、商品名「ＤＯＷＳＩＬ　Ｚ－６３２９　Ｓｉｌａｎｅ」、２５℃における粘度：１ｃｐ）、シランカップリング剤１００質量部に対して１５質量部の水を投入した。上述の原料の合計１００質量部に対して１０

０質量部のトルエンを上記攪拌機にさらに投入した後、タービン型撹拌翼を用いて１５時間混合して熱伝導性樹脂組成物のスラリーを作製した。

そして、ドクターブレード法により、上記スラリーを厚さ０．０５ｍｍのペットフィルム（キャリアフィルム）上に厚さ０．２ｍｍで塗工し、７５℃で５分乾燥させて、ペットフィルム付きのシート状成形体を作製した。２枚のペットフィルム付きのシート状成形体及び補強層としてガラスクロス（ユニチカ社製、商品名「Ｈ２５」）を積層して、積層体を作製した。なお、この積層体の層構造はペットフィルム／熱伝導性樹脂組成物／ガラスクロス/熱伝導性樹脂組成物／ペットフィルムであった。次いで、得られた積層体に対して、真空下（圧力３．５ｋＰａ）、温度１５０℃、圧力１５ＭＰａの条件で３０分間の加熱プレスを行い、両面のペットフィルムを剥離して厚さ０．２ｍｍのシートとした。次いで、それを常圧、１５０℃で４時間の２次加熱を行い、熱伝導性シートとした。

[0083] ［熱伝導性シート２～２３の作製］

窒化ホウ素粒子の種類及び配合量、シリコーン樹脂の配合量及び未反応シリコーンオイルの種類及び配合量を表１に示すように変更した以外は、熱伝導性シート１と同様の方法で、熱伝導性シート２～２３を作製した。なお厚み違いのサンプルは塗工厚みを０．３ｍｍとした。

[0084] 窒化ホウ素粒子、未反応シリコーンオイル及び熱伝導性シートの評価結果を表１～４に示す。

[0085]

[表1]

表1

		放熱シート1	放熱シート2	放熱シート3	放熱シート4	放熱シート5	放熱シート6
		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
窒化ホウ素粒子	種類	粒子1	粒子1	粒子1	粒子1	粒子1	粒子1
	配合量(体積部)	55	55	55	55	55	55
シリコーン樹脂	配合量(体積部)	40.5	36	36	31.5	31.5	27
未反応シリコーンオイル	種類	オイル1	オイル1	オイル1	オイル1	オイル1	オイル1
	配合量(体積部)	4.5	9	9	13.5	13.5	18
シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルに対する未反応シリコーンオイルの割合(体積比)(%)		10	20	20	30	30	40
熱伝導性シート中の未反応シリコーンオイルの含有量(質量%)		2.7	5.3	5.3	8.0	8.0	10.7
窒化ホウ素粒子の評価結果	第1の極大値(μm)	3	3	3	3	3	3
	第2の極大値(μm)	20	20	20	20	20	20
	第3の極大値(μm)	70	70	70	70	70	70
	第1の頻度の積算量(体積%)	15	15	15	15	15	15
	第2の頻度の積算量(体積%)	15	15	15	15	15	15
	第3の頻度の積算量(体積%)	70	70	70	70	70	70
	圧壊強度(MPa)	9	9	9	9	9	9
未反応シリコーンオイルの評価結果	動粘度(m^2/s)	1	1	1	1	1	1
熱伝導性シートの特性	貯蔵弾性率(Pa)	1.2E+09	1.1E+09	1.1E+09	9.9E+08	1.0E+09	9.8E+08
	熱抵抗(℃/W)	0.10	0.09	0.12	0.09	0.10	0.09
熱伝導性シートの評価結果	厚さ(mm)	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
	シート中BN配向度	19	16	14	16	13	18
	絶縁破壊電圧(kV/mm)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	熱伝導率(W/m・K)	◎	◎	◎	◎	◎	○
	段差追従性	○	◎	◎	◎	◎	◎

[0086]

[表2]

表2

		放熱シート7	放熱シート8	放熱シート9	放熱シート10	放熱シート11	放熱シート12
		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
窒化ホウ素粒子	種類	粒子1	粒子1	粒子1	粒子1	粒子1	粒子1
	配合量(体積部)	55	55	55	55	55	55
シリコーン樹脂	配合量(体積部)	27	22.5	22.5	40.5	36	36
未反応シリコーンオイル	種類	オイル1	オイル1	オイル1	オイル2	オイル2	オイル2
	配合量(体積部)	18	22.5	22.5	4.5	9	9
シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルに対する未反応シリコーンオイルの割合(体積比)(%)		40	50	50	10	20	20
熱伝導性シート中の未反応シリコーンオイルの含有量(質量%)		10.7	13.3	13.3	2.7	5.3	5.3
窒化ホウ素粒子の評価結果	第1の極大値(μm)	3	3	3	3	3	3
	第2の極大値(μm)	20	20	20	20	20	20
	第3の極大値(μm)	70	70	70	70	70	70
	第1の頻度の積算量(体積%)	15	15	15	15	15	15
	第2の頻度の積算量(体積%)	15	15	15	15	15	15
	第3の頻度の積算量(体積%)	70	70	70	70	70	70
	圧壊強度(MPa)	9	9	9	9	9	9
未反応シリコーンオイルの評価結果	動粘度(m^2/s)	1	1	1	0.1	0.1	0.1
熱伝導性シートの特性	貯蔵弾性率(Pa)	9.7E+08	5.4E+08	5.3E+08	1.1E+09	8.3E+08	8.2E+08
	熱抵抗(℃/W)	0.11	0.09	0.10	0.11	0.09	0.11
熱伝導性シートの評価結果	厚さ(mm)	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3
	シート中BN配向度	17	20	19	18	16	16
	絶縁破壊電圧(kV/mm)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	熱伝導率(W/m・K)	○	○	○	◎	◎	◎
	段差追従性	◎	◎	◎	○	○	○

[0087]

[表3]

表3

		放熱シート13	放熱シート14	放熱シート15	放熱シート16	放熱シート17	放熱シート18
		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
窒化ホウ素粒子	種類	粒子1	粒子1	粒子1	粒子1	粒子1	粒子1
	配合量(体積部)	55	55	55	55	55	55
シリコーン樹脂	配合量(体積部)	31.5	31.5	27	27	22.5	22.5
未反応シリコーンオイル	種類	オイル2	オイル2	オイル2	オイル2	オイル2	オイル2
	配合量(体積部)	13.5	13.5	18	18	22.5	22.5
シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルに対する未反応シリコーンオイルの割合(体積比)(%)		30	30	40	40	50	50
熱伝導性シート中の未反応シリコーンオイルの含有量(質量%)		8.0	8.0	10.7	10.7	13.3	13.3
窒化ホウ素粒子の評価結果	第1の極大値(μm)	3	3	3	3	3	3
	第2の極大値(μm)	20	20	20	20	20	20
	第3の極大値(μm)	70	70	70	70	70	70
	第1の頻度の積算量(体積%)	15	15	15	15	15	15
	第2の頻度の積算量(体積%)	15	15	15	15	15	15
	第3の頻度の積算量(体積%)	70	70	70	70	70	70
	圧壊強度(MPa)	9	9	9	9	9	9
未反応シリコーンオイルの評価結果	動粘度(m^2/s)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
熱伝導性シートの特性	貯蔵弾性率(Pa)	7.8E+08	7.8E+08	7.3E+08	7.3E+08	7.0E+08	6.8E+08
	熱抵抗(℃/W)	0.09	0.11	0.08	0.11	0.07	0.10
熱伝導性シートの評価結果	厚さ(mm)	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
	シート中BN配向度	16	9	16	18	15	19
	絶縁破壊電圧(kV/mm)	◎	◎	◎	◎	○	○
	熱伝導率(W/m・K)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	段差追従性	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0088]

[表4]

表4

		放熱シート19	放熱シート20	放熱シート21	放熱シート22	放熱シート23
		比較例	比較例	比較例	比較例	実施例
窒化ホウ素粒子	種類	粒子1	粒子1	粒子2	粒子2	粒子3
	配合量(体積部)	55	55	55	55	55
シリコーン樹脂	配合量(体積部)	45	45	45	45	31.5
未反応シリコーンオイル	種類	ー	ー	ー	ー	オイル1
	配合量(体積部)	0	0	0	0	13.5
シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイルに対する未反応シリコーンオイルの割合(体積比)(%)		0	0	0	0	30
熱伝導性シート中の未反応シリコーンオイルの含有量(質量%)		0.0	0.0	0.0	0.0	8.0
窒化ホウ素粒子の評価結果	第1の極大値(μm)	3	3	3	3	3
	第2の極大値(μm)	20	20	20	20	20
	第3の極大値(μm)	70	70	70	70	70
	第1の頻度の積算量(体積%)	15	15	15	15	15
	第2の頻度の積算量(体積%)	15	15	15	15	15
	第3の頻度の積算量(体積%)	70	70	70	70	70
	圧壊強度(MPa)	9	9	1.5	1.5	9
未反応シリコーンオイルの評価結果	動粘度(m^2/s)	ー	ー	ー	ー	1
熱伝導性シートの特性	貯蔵弾性率(Pa)	1.295E+09	1.4E+09	2.5E+08	2.5E+08	9.9E+08
	熱抵抗(℃/W)	0.13	0.14	0.14	0.15	0.11
熱伝導性シートの評価結果	厚さ(mm)	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
	シート中BN配向度	16	17	80	75	72
	絶縁破壊電圧(kV/mm)	○	○	◎	◎	◎
	熱伝導率(W/m・K)	◎	◎	△	△	○
	段差追従性	×	×	◎	◎	○

[0089] 以上の評価結果から、熱伝導性シートの貯蔵弾性率を０．３×１０^{9}～１．２×１０^{9}Ｐａとし、締め付けトルクが０．５Ｎ・ｍのときに測定した熱抵抗を０．０７～０．１２Ｋ／Ｗとすることにより、熱伝導率が高く段差追従性に優れた熱伝導性シートを得られることがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 貯蔵弾性率が０．３×１０^{9}～１．２×１０^{9}Ｐａであり、締め付けトルクが０．５Ｎ・ｍのときに測定した熱抵抗が０．０７～０．１２Ｋ／Ｗである熱伝導性シート。

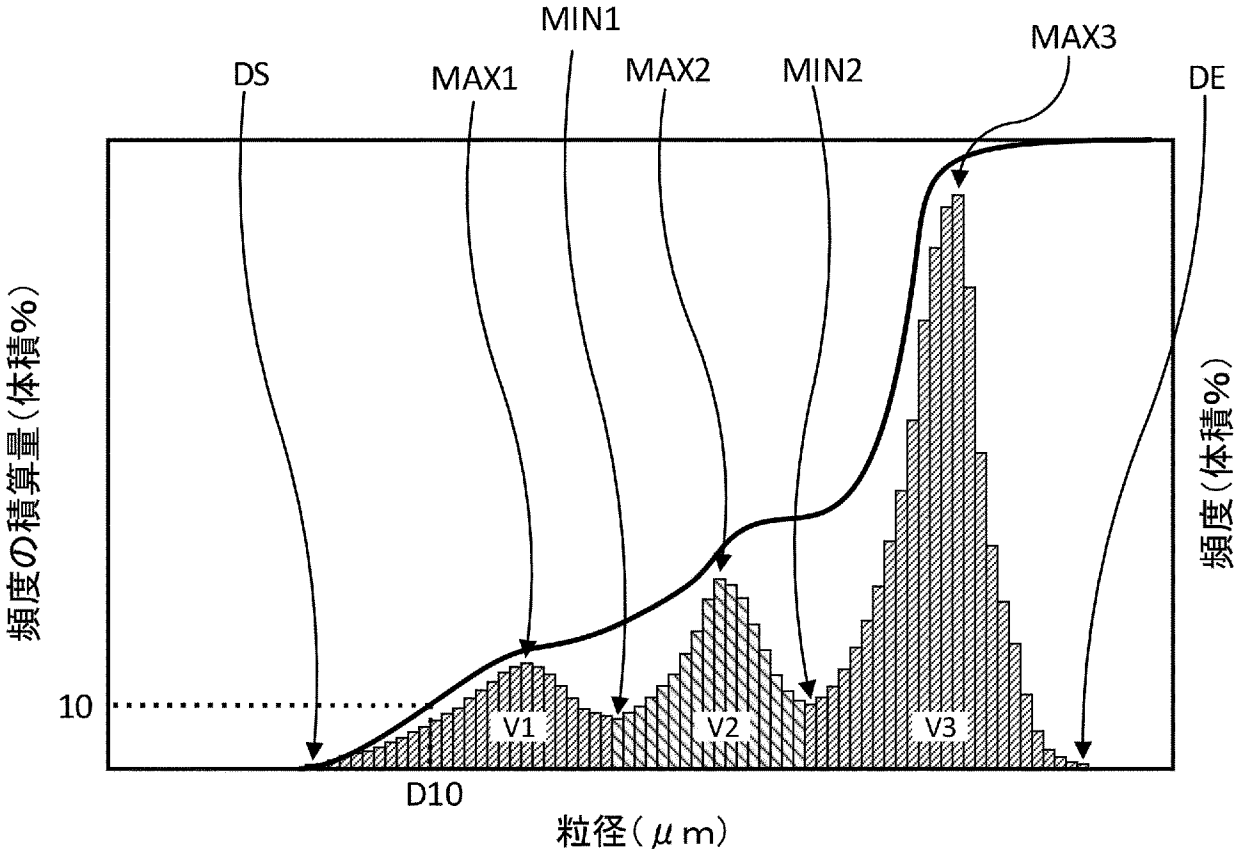
[請求項2] シリコーン樹脂及び未反応シリコーンオイル含む請求項１に記載の熱伝導性シート。

[請求項3] 球状フィラーを含む請求項１又は２に記載の熱伝導性シート。

[請求項4] 前記球状フィラーが、一次粒子が凝集した凝集粒子である請求項３に記載の熱伝導性シート。

[請求項5] シート中ＢＮ配向度が６～７０である請求項３に記載の熱伝導性シート。

[図1]


MIN1
MAX3
DS
MAX1
MAX2
MIN2
DE
頻度の積算量（体積%）
頻度（体積%）
10
V1
V2
V3
D10
粒径（μm）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/010529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 23/373(2006.01)i; ***C01B 21/064***(2006.01)i; ***C08K 3/013***(2018.01)i; ***C08L 83/04***(2006.01)i
FI: H01L23/36 M; C08L83/04; C08K3/013; C01B21/064 M

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)

H01L23/373; C01B21/064; C08K3/013; C08L83/04

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/189626 A1 (BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0027]-[0030], [0056]-[0057], [0064]	1, 2
Y		3-5
Y	WO 2022/149435 A1 (DENKA CO., LTD.) 14 July 2022 (2022-07-14) paragraphs [0009]-[0021], [0041], [0086], fig. 1	3-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
16 May 2024	**28 May 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/010529

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/189626 A1	03 October 2019	(Family: none)	
WO 2022/149435 A1	14 July 2022	US 2024/0026198 A1 paragraphs [0018]-[0030], [0051], [0104], fig. 1 EP 4253315 A1 CN 116670233 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/010529

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 23/373(2006.01)i; C01B 21/064(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 83/04(2006.01)i
FI: H01L23/36 M; C08L83/04; C08K3/013; C01B21/064 M

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））

H01L23/373; C01B21/064; C08K3/013; C08L83/04

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）

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 2019/189626 A1 (バンドー化学株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) 段落0027-0030,0056-0057,0064	1,2
Y		3-5
Y	WO 2022/149435 A1 (デンカ株式会社) 14.07.2022 (2022-07-14) 段落0009-0021,0041,0086, 図1	3-5

☐ 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
“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	国際調査報告の発送日
16.05.2024	28.05.2024

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）
木下　直哉 5D 3858

電話番号 03-3581-1101 内線 3549

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/JP2024/010529

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/189626 A1	03.10.2019	（ファミリーなし）	
WO 2022/149435 A1	14.07.2022	US 2024/0026198 A1 段落0018-0030,0051,0104, 図1 EP 4253315 A1 CN 116670233 A	