

(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
2017年10月26日(26.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/183705 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/205 (2017.01) *B32B 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015963
- (22) 国際出願日: 2017年4月21日(21.04.2017)
- (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 2016-086367 2016年4月22日(22.04.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 沓水 真琴 (KUTSUMIZU, Makoto); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 西川 泰司 (NISHIKAWA, Yasushi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 加藤 祐介 (KATO, Yuusuke); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府

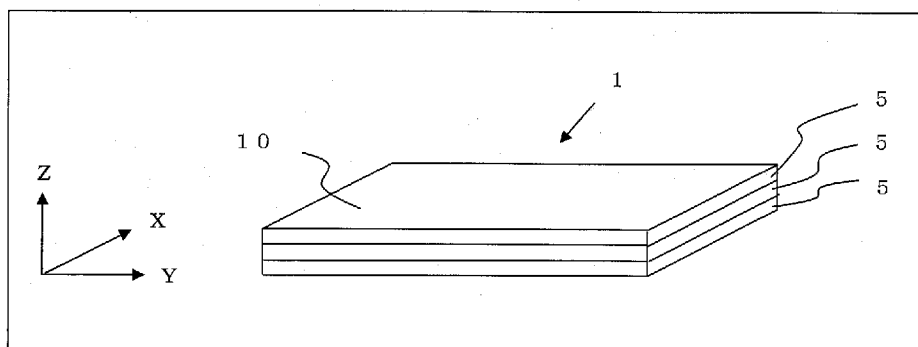
大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

- (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, 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).

(54) Title: HIGHLY ORIENTED GRAPHITE AND METHOD FOR PRODUCING HIGHLY ORIENTED GRAPHITE

(54) 発明の名称: 高配向性グラファイト、および、高配向性グラファイトの製造方法

図 1



(57) Abstract: A high-quality thin highly oriented graphite is produced by adjusting pressure applied to a laminate, which is the raw material, during a carbonization step and a graphitization step.

(57) 要約: 炭化工程および黒鉛化工程にて、原料である積層体に加える圧力を調節することによって、良質な薄型の高配向性グラファイトを製造する。



WO 2017/183705 A1

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

高配向性グラファイト、および、高配向性グラファイトの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高配向性グラファイト、および、高配向性グラファイトの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の発熱問題を解決するために、熱源で発生した熱を温度の低い部分に効率的に移動させることで電子機器の温度上昇を抑制する放熱部材が求められており、そのような放熱部材として、従来から、グラファイトシートが用いられている（例えば、特許文献1～3を参照）。

[0003] 近年、上述したグラファイトシートよりも更に高い放熱能力もしくは伝熱能力を有する材料が求められ、このような材料として、層状のグラファイト（以下、「グラファイト層」という）が積層方向に20mm以上積層した、厚型の高配向性グラファイトに注目が集まっている。なお、高配向性グラファイトとは、グラファイト層が高度に配向したグラファイトのことであり、具体的には、グラファイト層の配向方向への熱伝導率が800W/mK以上のグラファイトを意図する。

[0004] 厚型の高配向性グラファイトの製造方法としては、例えば、高分子フィルムまたは炭素質フィルムを複数枚積層した積層体を高温にて黒鉛化する工程を有する製造方法であって、当該工程において、積層体に20kg/cm²以上の加圧を行う製造方法、を挙げることができる（例えば、特許文献4を参照）。

[0005] 厚型の高配向性グラファイトは、比較的大きな電子機器に用いるには有用であるが、スマートフォンなどの小型の電子機器の発達により、小型の電子機器にも用いることができる薄型の高配向性グラファイトに対する要求が、近年、高まりつつある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-295921号公報

特許文献2：特開平7-109171号公報

特許文献3：特開2008-305917号公報

特許文献4：WO2015/129317A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 薄型の高配向性グラファイトに対する要求が高まりつつある中、厚型の高配向性グラファイトの製造方法にしたがって薄型の高配向性グラファイトを製造する試みがなされた。

[0008] しかし、厚型のグラファイトの製造方法では、良質な薄型の高配向性グラファイトを製造することができないことが明らかになった。

[0009] 例えば、厚型の高配向性グラファイトの製造方法では、黒鉛化工程において材料に加える圧力を高くする必要がある。この場合、材料に加える圧力を高くするためには、特殊な炉を用いる必要があり、当該炉のサイズが高配向性グラファイトの大きさを限定することとなる。それ故に、厚型のグラファイトの製造方法では、薄型であって、かつ、大きな高配向性グラファイトを製造することができなかった。

[0010] 本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、薄型の高配向性グラファイト、および、薄型の高配向性グラファイトの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、厚型の高配向性グラファイトを製造する場合には、黒鉛化工程において材料に加える圧力を高くするという従来知見とは逆に、黒鉛化工程において材料に加える圧力を低くすることにより、良質な薄型の高配向性グラファイトを製造できることを見

出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] 本発明の一態様に係る高配向性グラファイトは、グラファイト層が積層された高配向性グラファイトであって、前記高配向性グラファイトは、(i) 前記グラファイト層の積層方向への厚さが $8\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下のものであり、かつ、(ii) 表面に、前記グラファイト層の面方向に広がる、広さが 225mm^2 以上の面を有するものであり、かつ、(iii) 密度が $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下のものである、ことを特徴としている。

[0013] 本発明の一態様に係る高配向性グラファイトの製造方法は、厚さが $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 未満の高分子フィルムを複数枚積層してなる積層体を 700°C 以上 1500°C 以下の最高温度で加熱する炭化工程と、前記炭化工程後の前記積層体を 2700°C 以上の最高温度で加熱する黒鉛化工程と、を有し、前記炭化工程では、前記積層体を $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で加圧し、前記黒鉛化工程では、前記積層体を、 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下で加圧するか、または、加圧しないことを特徴としている。

発明の効果

[0014] 本発明の一態様によれば、型抜き加工に適した高配向性グラファイトを実現することができる。

[0015] 本発明の一態様によれば、薄型であり、かつ、面積の広い高配向性グラファイトを実現することができる。

[0016] 本発明の一態様によれば、グラファイト層とグラファイト層との間の密着性が高い高配向性グラファイトを実現することができる。

[0017] 本発明の一態様によれば、亀裂の少ない高配向性グラファイトを実現することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一態様に係る高配向性グラファイトの概略を示す図である。

[図2]グラファイト層とグラファイト層との間に発生した浮きの像である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態や実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上B以下」を意図する。

[0020] 本実施形態の高配向性グラファイトは、グラファイト層が積層された高配向性グラファイトである。なお、本明細書において「グラファイト層」とは、グラフェンを意図し、「高配向性グラファイト」とは、グラファイト層の配向方向への熱伝導率が 800 W/mK 以上のグラファイトを意図する。

[0021] 図1に示すように、高配向性グラファイト1は、複数のグラファイト層5が積層されたものである。各グラファイト層5は、X軸およびY軸によって規定される面上に広がるものであって、これらのグラファイト層5が、Z軸方向に向かって複数積層されることによって、高配向性グラファイト1が形成されている。図1に示すように、高配向性グラファイト1は、その表面に、最も外側に配置されたグラファイト層5によって形成される面10を有している。なお、本明細書中、「積層方向」とは、図1に示すZ軸の方向を意図し、「面方向」とは、図1に示すX軸および／またはY軸によって規定される方向を意図する。また、図1に示すグラファイト層5の各々は、同一の高分子フィルムに由来するものであってもよいし、異なる高分子フィルムに由来するものであってもよく、その由来は限定されない。

[0022] (高配向性グラファイトの積層方向への厚さ)

本高配向性グラファイトの積層方向への厚さは、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下である。後述する実施形態の高配向性グラファイトの製造方法であれば、薄型の高配向性グラファイトを実現することが可能である。それ故に、本配向性グラファイトの積層方向への厚さは、上述した厚さに限定されず、 $50\text{ }\mu\text{m}$

以上 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $105\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $128\text{ }\mu\text{m}$ 以下、または、 $110\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以下が、より好ましい。上記構成であれば、本高配向性グラファイトを小型の電子機器用の放熱材料または伝熱材料として用いることにより、当該電子機器の放熱能力または伝熱能力を向上させることができる。また、上記構成であれば、加工（例えば、型抜き加工）し易い高配向性グラファイトを実現することができる。

[0023] （高配向性グラファイトの形状）

本高配向性グラファイトは、表面に、グラファイト層の面方向に広がる、広さが 225 mm^2 以上の面（例えば、図1の面10を参照）を有するものである。後述する実施形態の高配向性グラファイトの製造方法であれば、面積の広い高配向性グラファイトを実現することが可能である。それ故に、上述した面の広さは、上述した広さに限定されず、 500 mm^2 以上、 1000 mm^2 以上、 5000 mm^2 以上、 10000 mm^2 以上、 20000 mm^2 以上、 30000 mm^2 以上、 40000 mm^2 以上、または、 50000 mm^2 以上であり得る。なお、上述した面の広さの上限値は、特に限定されない。

[0024] 厚型の高配向性グラファイトの製造方法では、黒鉛化工程において材料に加える圧力を高くする必要がある。この場合、材料に加える圧力を高くするためには、特殊な炉（具体的には、小さな炉）を用いる必要があり、当該炉のサイズが高配向性グラファイトの大きさを限定することとなる。一方、本願発明では黒鉛化工程において材料に加える圧力を高くする必要はない。それ故に、本願発明では特殊な炉を用いる必要がないので（換言すれば、大きな炉を用いることができるので）、薄いのみならず、大きな高配向性グラファイトを作製することができる。

[0025] （高配向性グラファイトの密度）

本高配向性グラファイトの密度は、 1.60 g/cm^3 以上 2.15 g/cm^3 以下である。上記密度の上限値は、 2.10 g/cm^3 であることが好ましく、 2.00 g/cm^3 であることがより好ましい。上記密度の下限値は、 1.85 g/cm^3 であることが好ましく、 1.90 g/cm^3 であることが

より好ましい。本高配向性グラファイトの密度は、より具体的に、 1.85 g/cm^3 以上 2.00 g/cm^3 以下であることが好ましい。上記構成であれば、高配向性グラファイトが適度な柔らかさを有しているので（換言すれば、高配向性グラファイトが過度に硬くないので）、加工（例えば、型抜き加工）時の取り扱いに優れた高配向性グラファイトを実現することができ、かつ、型抜き後の浮きが少ないグラファイトを得ることができる。

[0026] （高配向性グラファイトの特性－１）

本高配向性グラファイトは、型（例えば、 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の形状の型、より具体的には、 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ のピナクル型）を用いて本高配向性グラファイトを型抜きした場合に、抜き出された高配向性グラファイト片に、層間剥離またはグラファイトの欠けが発生するものを「C」、バリが発生するものを「B」、層間剥離、グラファイトの欠け、バリのいずれも発生しないものを「A」と評価したときに、「A」または「B」に評価されるものであることが好ましい。上記構成によれば、加工時の取り扱いに優れた高配向性グラファイトを実現することができる。なお、バリが発生している高配向性グラファイト片とは、型を用いて高配向性グラファイトから高配向性グラファイト片を抜き出したときに、型の形状を有する高配向性グラファイト片に、更に、型からはみ出したグラファイトの部分が存在している状態を意図する。例えば、 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の形状の型を用いて高配向性グラファイトから高配向性グラファイト片を抜き出したときに、抜き出された高配向性グラファイト片が、型の形状にそったグラファイトの部分（ $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ ）と、型の形状からはみ出したグラファイトの部分と、を有していることを意図する。

[0027] なお、層間剥離、グラファイトの欠け、および、バリの各々の発生の有無は、後述する実施例にて説明する方法にしたがって判定することができる。

[0028] （高配向性グラファイトの特性－２）

本高配向性グラファイトは、当該高配向性グラファイト内の任意の $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ の領域に、面方向に向かって長さ 3 cm 以上のグラファイ

ト層間の浮きが5箇所以上発生しているものを「C」、面方向に向かって長さ3 cm以上のグラファイト層間の浮きが1～4箇所発生しているものを「B」、層間の浮きが発生していないものを「A」と評価したときに、「A」または「B」に評価されるものであることが好ましい。上記構成によれば、加工（例えば、型抜き加工）時の取り扱いに優れた高配向性グラファイトを実現することができる。なお、グラファイト層間の浮きとは、熱処理工程中にグラファイト層間が接着せず、グラファイト層間に空間がある状態、を意図する。浮きの形状としては、線状の浮き、および、丸い浮きなどもあり、その形状は限定されない。

[0029] なお、浮きの発生の有無は、後述する実施例にて説明する方法にしたがって判定することができる。

[0030] （高配向性グラファイトの作製方法）

本実施形態で使用する高配向性グラファイトは、複数枚の高分子フィルムまたは複数枚の炭素質フィルムを直接積層した積層体を2400℃以上まで加熱処理することによって得られたものである。

[0031] 具体的には、高分子フィルムを1000℃程度の温度まで予備加熱し、炭素質フィルムを得る炭化工程と、炭化工程で作製された炭素質フィルムを2400℃以上の温度まで加熱し、グラファイト化する黒鉛化工程とを経て、高配向性グラファイトが得られる。炭化工程で得られる炭素質フィルムは、高分子フィルムの6割程度の重さとなり、ガラス状である。また、黒鉛化工程では、グラファイト層の再配列が起こり、高配向性が発現する。尚、炭化工程と黒鉛化工程とは連続して行っても、炭化工程を終了させて、その後黒鉛化工程のみを単独で行っても構わない。

[0032] （炭化工程）

炭化工程は、複数枚積層された高分子フィルムの積層体に荷重をかけながら1000℃程度の温度（例えば、最高温度は、700℃以上1500℃以下）まで熱処理し、高分子フィルムを炭素化する工程である。

[0033] 炭化工程における荷重は、0.2 kg/cm²以上である。炭化工程におけ

る荷重が 0.2 kg/cm^2 以上であれば、高分子フィルム間の接着、および、炭素質フィルム間の接着が良好になり、後述する黒鉛化工程における荷重を小さくしたとしても、グラファイト層間の接着が良好であり、かつ、グラファイト層同士が過度に圧縮されていない高配向性グラファイトを実現することができる。

[0034] 炭化工程における荷重は、より具体的に、 0.2 kg/cm^2 以上 10 kg/cm^2 以下であることが好ましく、 0.3 kg/cm^2 以上 10 kg/cm^2 以下であることが更に好ましく、 0.4 kg/cm^2 以上 5 kg/cm^2 以下であることが最も好ましい。

[0035] 炭化工程における昇温速度は、特に限定されないが、 0.2°C/min ～ 5°C/min であることが好ましい。昇温速度が 5°C/min 以下であれば、炭化時における高分子フィルムからの分解ガスの排出が緩やかになる。その結果、高分子フィルムを複数枚積層している場合、分解ガスによる高分子フィルムの押し上げを抑制できるために、層間がより密着した炭素質フィルムの積層体を得ることができる。一方、昇温速度が 0.2°C/min 以上であれば、炭素化が外側から順次進行し、急激な高分子フィルムの収縮を抑えることができるため、炭素質フィルムの割れを抑制することができる。

[0036] 本実施形態で使用する高分子フィルムは、ポリイミド、ポリアミド、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾビスチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾビスオキサゾール、ポリパラフェニレンビニレン、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾビスイミダゾール、ポリチアゾールのうちから選ばれた少なくとも一種類以上の高分子フィルムであり得る。特に、本願発明のグラファイトフィルムの原料フィルムとして好ましいのは、ポリイミドフィルムである。

[0037] また、本実施形態で使用する高分子フィルムの厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $25\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $13\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。上記構成によれば、高分子フィルムの分解ガスを効率的に排出することがで

きるので、より良質な薄型の高配向性グラファイトを製造することができる。

[0038] また、炭化工程で使用される積層体に含まれる高分子フィルムの枚数は、複数枚であり、6～70枚であることが好ましく、10～60枚であることが好ましく、15～50枚であることが特に好ましい。

[0039] 炭化工程に供する高分子フィルムを複数枚積層してなる積層体の厚さは、特に限定されないが、好ましくは200 μ m以上2mm以下であり、好ましくは250 μ m以上2mm以下であり、より好ましくは250 μ m以上1mm以下である。上記構成によれば、高分子フィルムの分解ガスを効率的に排出することができるので、より良質な薄型の高配向性グラファイトを製造することができる。

[0040] (黒鉛化工程)

黒鉛化工程は、炭素質フィルムの積層体を2400℃以上の温度（例えば、最高温度が、2400℃以上、2500℃以上、2600℃以上、または、2700℃以上）まで熱処理し、炭素質フィルムの積層体を黒鉛化する工程である。炭素質フィルムの積層体とは、高分子フィルムを積層した後、炭素化したものをいう。

[0041] 黒鉛化工程では、炭素質フィルムの積層体を(i) 1.0kg/cm²以下で加圧するか、または、炭素質フィルムの積層体を加圧しない、好ましくは(i i) 0.5kg/cm²以下で加圧するか、または、炭素質フィルムの積層体を加圧しない。黒鉛化時の荷重が1.0kg/cm²以下であれば、グラファイト層間の接着が良好であり、かつ、グラファイト層同士が過度に圧縮されていない、加工（例えば、型抜き加工）性に優れた高配向性グラファイトを実現することができる。

[0042] 黒鉛化工程における荷重は、より具体的に、0kg/cm²以上0.5kg/cm²以下であることが好ましく、0kg/cm²以上0.3kg/cm²以下であることが更に好ましく、0kg/cm²以上0.1kg/cm²以下であることが更に好ましく、0kg/cm²以上0.05kg/cm²以下であ

ることが最も好ましい。上述した各数値範囲では、下限値は「 0 kg/cm^2 」であるが、各数値範囲における下限値は、「 0.01 kg/cm^2 」であってもよい。

[0043] 黒鉛化工程では、 1.0 kg/cm^2 よりも重い荷重を炭素質フィルムの積層体にかけることはない。厚型の高配向性グラファイトを製造する場合には、黒鉛化工程において材料に加える圧力を高くするという従来知見とは逆に、本実施形態では、黒鉛化工程において材料に加える圧力を低くすることにより、良質な薄型の高配向性グラファイトを製造できる。

[0044] 黒鉛化工程で加圧する場合は、少なくとも 2400°C 以上の何れかの温度範囲において行えばよい。

[0045] また、黒鉛化工程における加圧は、当該黒鉛化工程が終了するまで継続的に行うことが好ましいが、必ずしも当該黒鉛化工程が終了するまで継続的に行う必要はない。例えば、 2400°C 以上の何れかの温度範囲において少なくとも1回加圧を行う工程を有してさえいれば、 2400°C 以上の温度範囲において加圧を行わない状態にて、黒鉛化を進行させる工程を含んでもよく、このような構成も、本願発明の範疇に包含される。より具体的に、 $2400\sim 2500^\circ\text{C}$ の温度範囲において加圧した状態で黒鉛化を行った後、 2500°C 以降では加圧せずに黒鉛化を進行させる方法や、 $2400\sim 2500^\circ\text{C}$ の間は加圧せずに黒鉛化を進行させた後、 2500°C 以降は加圧した状態で黒鉛化を行う方法などであってもよい。

[0046] 黒鉛化工程における昇温速度は、特に限定されないが、 $0.2^\circ\text{C/min}\sim 10^\circ\text{C/min}$ であることが好ましい。当該構成であれば、内部ガスを適度に排出することができ、グラファイト層間の膨張を抑制できるため良い。

[0047] (加工工程)

本高配向性グラファイトの製造方法は、黒鉛化工程の後で、高配向性グラファイトから当該高配向性グラファイトの一部を型抜きする加工工程を有していてもよい。本高配向性グラファイトは、型抜き加工に適した特性を有しているので、加工工程によって、所望の形状を有する高配向性グラファイト

を高精度に作製することができる。

[0048] 加工工程に用いる型は、特に限定されず、所望の型を用いることができる。例えば、50mm×50mmの形状の型、より具体的には、50mm×50mmのピナクル型を用いることも可能であるが、これらに限定されない。

[0049] (用途)

本実施形態の高配向性グラファイトは、熱伝導性に優れるため、あらゆる熱に関わる用途に使用することが可能である。例えば、スマートフォン、半導体（例えば、車載PCU）、半導体レーザー、通信モジュール、および、レーダーなどに使用することが可能である。

[0050] 本発明は、以下のように構成することも可能である。

[0051] <1>グラファイト層が積層された高配向性グラファイトであって、前記高配向性グラファイトは、(i)前記グラファイト層の積層方向への厚さが8μm以上1mm以下のものであり、かつ、(ii)表面に、前記グラファイト層の面方向に広がる、広さが225mm²以上の面を有するものであり、かつ、(iii)密度が1.60g/cm³以上2.15g/cm³以下のものである、ことを特徴とする高配向性グラファイト。

[0052] <2>前記高配向性グラファイトは、密度が1.85g/cm³以上2.00g/cm³以下のものであることを特徴とする<1>に記載の高配向性グラファイト。

[0053] <3>前記高配向性グラファイトは、前記グラファイト層の積層方向への厚さが110μm以上125μm以下のものであることを特徴とする<1>または<2>に記載の高配向性グラファイト。

[0054] <4>前記高配向性グラファイトは、50mm×50mmの型を用いて当該高配向性グラファイトを型抜きした場合に、抜き出された高配向性グラファイト片に、層間剥離またはグラファイトの欠けが発生するものを「C」、バリが発生するものを「B」、層間剥離、グラファイトの欠け、バリのいずれも発生しないものを「A」と評価したときに、「A」または「B」に評価されるものであることを特徴とする<1>~<3>の何れかに記載の高配向

性グラファイト。

- [0055] <5>前記高配向性グラファイトは、当該高配向性グラファイト内の200mm×200mmの領域に、面方向に向かって長さ3cm以上のグラファイト層間の浮きが5箇所以上発生しているものを「C」、面方向に向かって長さ3cm以上のグラファイト層間の浮きが1～4箇所発生しているものを「B」、層間の浮きが発生していないものを「A」と評価したときに、「A」または「B」に評価されるものであることを特徴とする<1>～<4>の何れかに記載の高配向性グラファイト。
- [0056] <6>厚さが1μm以上50μm未満の高分子フィルムを複数枚積層してなる積層体を700℃以上1500℃以下の最高温度で加熱する炭化工程と、前記炭化工程後の前記積層体を2700℃以上の最高温度で加熱する黒鉛化工程と、を有し、前記炭化工程では、前記積層体を0.2kg/cm²以上で加圧し、前記黒鉛化工程では、前記積層体を、1.0kg/cm²以下で加圧するか、または、加圧しないことを特徴とする高配向性グラファイトの製造方法。
- [0057] <7>前記黒鉛化工程の後で、前記積層体から当該積層体の一部を型抜きする加工工程を有することを特徴とする<6>に記載の高配向性グラファイトの製造方法。
- [0058] <8>前記高分子フィルムは、厚さが1μm以上13μm以下のものであることを特徴とする<6>または<7>に記載の高配向性グラファイトの製造方法。
- [0059] <9>前記積層体は、前記高分子フィルムを15枚以上50枚以下積層してなるものであることを特徴とする<6>～<8>の何れかに記載の高配向性グラファイトの製造方法。
- [0060] <10>前記炭化工程では、前記積層体を0.3kg/cm²以上10kg/cm²以下で加圧することを特徴とする<6>～<9>の何れかに記載の高配向性グラファイトの製造方法。
- [0061] <11>前記黒鉛化工程では、前記積層体を、0.5kg/cm²以下で加

圧するか、または、加圧しないことを特徴とする<6>~<10>の何れかに記載の高配向性グラファイトの製造方法。

[0062] <12>前記高分子フィルムが、ポリイミドフィルムであることを特徴とする<6>~<11>の何れかに記載の高配向性グラファイトの製造方法。

[0063] 本発明は、以下のように構成することも可能である。

[0064] [1] グラファイト層が積層された高配向性グラファイトであって、前記高配向性グラファイトは、(i) 前記グラファイト層の積層方向への厚さが $8\mu\text{m}$ 以上 20mm 未満のものであり、かつ、(ii) 表面に、前記グラファイト層の面方向に広がる、広さが 225mm^2 以上の面を有するものである、ことを特徴とする高配向性グラファイト。

[0065] [2] 前記高配向性グラファイトは、密度が $2.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下のものであることを特徴とする[1]に記載の高配向性グラファイト。

[0066] [3] 前記高配向性グラファイトは、 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ の型を用いて当該高配向性グラファイトを型抜きした場合に、抜き出された高配向性グラファイト片に、層間剥離またはグラファイトの欠けが発生するものを「C」、バリが発生するものを「B」、層間剥離、グラファイトの欠け、バリのいずれも発生しないものを「A」と評価したときに、「A」または「B」に評価されるものであることを特徴とする[1]または[2]に記載の高配向性グラファイト。

[0067] [4] 前記高配向性グラファイトは、当該高配向性グラファイト内の $200\text{mm}\times 200\text{mm}$ の領域に、面方向に向かって長さ 3cm 以上のグラファイト層間の浮きが5箇所以上発生しているものを「C」、面方向に向かって長さ 3cm 以上のグラファイト層間の浮きが1~4箇所発生しているものを「B」、層間の浮きが発生していないものを「A」と評価したときに、「A」または「B」に評価されるものであることを特徴とする[1]~[3]の何れかに記載の高配向性グラファイト。

[0068] [5] 高分子フィルムを複数枚積層してなる積層体を 700°C 以上 1500°C 以下の最高温度で加熱する炭化工程と、前記炭化工程後の前記積層体を

2700℃以上の最高温度で加熱する黒鉛化工程と、を有し、前記炭化工程では、前記積層体を0.2kg/cm²以上で加圧し、前記黒鉛化工程では、前記積層体を、1.0kg/cm²以下で加圧するか、または、加圧しないことを特徴とする高配向性グラファイトの製造方法。

[0069] 〔6〕前記黒鉛化工程の後で、前記積層体から当該積層体の一部を型抜きする加工工程を有することを特徴とする〔5〕に記載の高配向性グラファイトの製造方法。

[0070] 〔7〕前記高分子フィルムは、厚さが1μm以上50μm未満のものであることを特徴とする〔5〕または〔6〕に記載の高配向性グラファイトの製造方法。

[0071] 〔8〕前記炭化工程に供する積層体は、厚さが200μm以上2mm以下のものであることを特徴とする〔5〕～〔7〕の何れかに記載の高配向性グラファイトの製造方法。

[0072] 〔9〕前記炭化工程では、前記積層体を10kg/cm²以下で加圧することを特徴とする〔5〕～〔8〕の何れかに記載の高配向性グラファイトの製造方法。

実施例

[0073] <型抜きの評価>

得られたグラファイトを、50mm×50mmのピナクル型を用いて型抜きし、抜き出されたグラファイトに、層間剥離またはグラファイトの欠け発生していた場合を「C」、バリが発生していた場合を「B」、層間剥離、グラファイトの欠け、バリのいずれも発生していなかった場合を「A」と評価した。

[0074] 「層間剥離」が発生しているか否かは、目視検査することによって判定した。つまり、目視検査を行った時に、50mm×50mmのグラファイトの外周端部にグラファイト層間の剥離が発生していれば、層間剥離が発生していると判定し、50mm×50mmのグラファイトの外周端部にグラファイト層間の剥離が発生していなければ、層間剥離が発生していないと判定した。

。

[0075] 「グラファイトの欠け」が発生しているか否かは、目視検査することによって判定した。つまり、目視検査を行った時に、グラファイトに長さ0.5 mm以上の欠けがあれば、ラファイトの欠けが発生していると判定し、グラファイトに長さ0.5 mm以上の欠けがなければ、グラファイトの欠けが発生していないと判定した。

[0076] 「バリ」が発生しているか否かは、目視検査することによって判定した。つまり、目視検査を行った時に、50 mm×50 mmのグラファイトの外周端部に長さ2 mm以上のバリがあった場合を、バリが発生していると判定し、50 mm×50 mmのグラファイトの外周端部に長さ2 mm以上のバリがなかった場合を、バリが発生していないと判定した。

[0077] <層の浮きの評価>

得られたグラファイトの200 mm角の領域に、面方向に向かって長さ3 cm以上のグラファイト層間の浮きが5箇所以上発生していた場合を「C」、面方向に向かって長さ3 cm以上のグラファイト層間の浮きが1～4箇所発生していた場合を「B」、層間の浮きが発生していなかった場合を「A」と評価した。

[0078] 「浮き」が発生しているか否かは、目視検査することによって判定した。図2に、作製されたグラファイト内の領域であって、グラファイト層間の浮きが発生している領域の像を示す。図2に示すように、グラファイト層間の浮きが発生している領域は、作製されたグラファイトの表面が、例えば、線状に延びた膨らんだ形状となる。当該線の長さを測定するとともに、所定の長さの線の数を数えることによって、「A」～「C」の何れかに判定した。なお、グラファイト層間の浮きとは、熱処理工程中にグラファイト層間が接着せず、グラファイト層間に空間がある状態、を意図する。浮きの形状としては、上述した線状以外に、例えば、丸形などもあり、その形状は限定されない。線状以外の形状（例えば、丸形）の浮きについては、当該形状の中の最大長を測定し、当該最大長に基づいて、「A」～「C」の何れかに判定し

た。

[0079] (実施例1)

サイズ220mm×220mm、厚み12.5μmのポリイミドフィルムを20枚重ね、当該ポリイミドフィルムの積層体の上下に、厚み200μmの天然黒鉛シート20枚と厚み10mmの黒鉛製の板とを配置し、炭化炉内にセットした。炭化工程では、ポリイミドフィルムの積層体に、単位面積あたり10kg/cm²の荷重がかかるようにプレス加圧しながら、当該積層体を0.5℃/minの昇温速度にて1400℃の温度まで加熱し、ポリイミドフィルム20枚が接着した炭化フィルムを得た。次に、黒鉛化工程では、得られた炭化フィルムの上下に200μmの天然黒鉛シートを配置した後、更に、0.05kg/cm²の荷重が炭化フィルムにかかるように、炭化フィルムの上に黒鉛製の重石板を載せた後、当該炭化フィルムを黒鉛化炉に投入し、2900℃まで5℃/minの昇温速度で炭化フィルムを加熱し、炭化フィルムを黒鉛化した。

[0080] (実施例2)

炭化工程での荷重を5kg/cm²にしたこと以外は、実施例1と同様であった。

[0081] (実施例3)

炭化工程での荷重を0.4kg/cm²にしたこと以外は、実施例1と同様であった。

[0082] (実施例4)

炭化工程での荷重を0.2kg/cm²にしたこと以外は、実施例1と同様であった。

[0083] (比較例1)

炭化工程での荷重を0.05kg/cm²にしたこと以外は、実施例1と同様であった。

[0084] (試験結果1)

表1において、炭化工程での荷重を変えた実施例1～4、および、比較例

1の試験結果を対比すると、炭化工程での荷重を 0.05 kg/cm^2 とした比較例1では、グラファイト層間が十分に密着せず、グラファイト層の浮きが発生した。一方、炭化時の荷重を 0.2 kg/cm^2 以上とした実施例1～4では、グラファイト層の浮きが改善された。また、 0.2 kg/cm^2 の荷重である実施例4と 0.4 kg/cm^2 の荷重である実施例3との比較から、炭化工程での荷重を重くすることで、グラファイト層の浮きがより改善されるとともに、型抜き時のグラファイト層間の剥離が抑制された。一方、実施例1～実施例3の間の比較から、荷重をある程度抑制することでグラファイトの亀裂を抑えることができ、亀裂、および、層の浮きのいずれをも抑制するためには、炭化工程での荷重を $0.4\text{ kg/cm}^2\sim 5\text{ kg/cm}^2$ とすることが好ましいことが明らかになった。

[0085] (実施例5)

厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを用い、積層枚数を10枚にしたこと以外は、実施例3と同様であった。

[0086] (比較例2)

厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを用い、積層枚数を5枚にしたこと以外は、実施例3と同様であった。

[0087] (比較例3)

厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを用い、積層枚数を3枚にしたこと以外は、実施例3と同様であった。

[0088] (試験結果2)

表1において、実施例3および5、並びに、比較例2および3の試験結果を対比すると、ポリイミドフィルムの厚みを $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満とすることで、グラファイト層の浮きを改善できることが示唆された。これは、厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上のポリイミドフィルムでは、黒鉛化工程の間に、フィルム内部で発生するガスをフィルム外部に排出することが難しく、グラファイト層の間にガスが溜まり、グラファイト層の間の密着性を保てないためである。また、実施例3と実施例5との比較から、より厚みの薄いポリイミドフィルム（例え

ば、 $12.5\mu\text{m}$ 以下)を用いることで、グラファイト層の浮きを更に抑制できることがわかる。

[0089] (実施例6)

黒鉛化工程での荷重を $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ にしたこと以外は、実施例3と同様であった。

[0090] (実施例7)

黒鉛化工程にてプレス加圧して、荷重 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ にて炭化フィルムを熱処理したこと以外は、実施例3と同様であった。なお、使用した黒鉛化炉のサイズに合わせて、本試験では、サイズ $110\text{mm}\times 110\text{mm}$ のポリイミドフィルムを用いた。

[0091] (比較例4)

黒鉛化工程にてプレス加圧して、荷重 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ にて炭化フィルムを熱処理したこと以外は、実施例3と同様であった。なお、使用した黒鉛化炉のサイズに合わせて、本試験では、サイズ $110\text{mm}\times 110\text{mm}$ のポリイミドフィルムを用いた。

[0092] (比較例5)

黒鉛化工程にてプレス加圧して、荷重 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ にて炭化フィルムを熱処理したこと以外は、実施例3と同様であった。なお、使用した黒鉛化炉のサイズに合わせて、本試験では、サイズ $110\text{mm}\times 110\text{mm}$ のポリイミドフィルムを用いた。

[0093] (試験結果3)

表1において、黒鉛化工程での荷重を変えた実施例3、6および7、並びに、比較例4および5の試験結果を対比すると、黒鉛化工程での荷重が $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上である比較例4および5では、型抜き時にバリ、および、グラファイトの欠けが発生した。また、荷重を $1\text{kg}/\text{cm}^2$ とした実施例7では、グラファイトの欠けは発生しなかったが、抜いたグラファイトにバリが発生していた。一方、黒鉛化工程での荷重を $1\text{kg}/\text{cm}^2$ よりも軽くした実施例3および6ではグラファイトの欠け、および、バリの発生はみられなかつ

た。これは、黒鉛化工程での荷重を $1 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以下とすることで、グラファイトの内部にわずかに空隙を残すことができ、当該空隙によって型抜き時の応力を分散できるためであると考えられる。また、グラファイトの密度（換言すれば、グラファイト内の空隙割合）は、 $2.15 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下が良いことがわかる。

[0094] （実施例 8）

ポリイミドフィルムの積層枚数を 40 枚にしたこと以外は、実施例 3 と同様であった。

[0095] （実施例 9）

ポリイミドフィルムの積層枚数を 60 枚にしたこと以外は、実施例 3 と同様であった。

[0096] （試験結果 4）

表 1 において、ポリイミドフィルムの積層枚数を 20 枚、40 枚、60 枚とした実施例 3、8 および 9 を対比すると、ポリイミドの積層枚数が 20 枚、40 枚である実施例 3 と実施例 8 において、型抜きの評価と層の浮きの評価がともに「A」評価であり、型抜き時にバリ、および、グラファイトの欠けが発生しなかった。これより、積層される高分子フィルムの数 60 枚未満であることが特に良いことがわかる。また、得られたグラファイトの密度が $1.91 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、 $1.85 \text{ g} / \text{cm}^3$ である実施例 3 と実施例 8 とでは、型抜きの評価と層の浮きの評価がともに「A」評価であり、型抜き時にバリ、および、グラファイトの欠けが発生しなかった。これより、グラファイトの密度（換言すれば、グラファイト内の空隙割合）は、 $1.85 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上が特に良いことがわかる。

[表1]

	高分子フィルム					炭化条件		黒鉛化条件		グラファイト			評価	
	種類	厚み μm	積層枚数	合計厚み mm	サイズ mm	昇温速度 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	荷重 kg/cm^2	昇温速度 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	荷重 kg/cm^2	サイズ mm	厚み μm	密度 g/cm^3	型抜き	層の浮き
実施例1	PI	12.5	20	0.25	220×220	0.5	10	5	0.05	200×200	115	2.00	A	A
実施例2	PI	12.5	20	0.25	220×220	0.5	5	5	0.05	200×200	115	2.00	A	A
実施例3	PI	12.5	20	0.25	220×220	0.5	0.4	5	0.05	200×200	120	1.91	A	A
実施例4	PI	12.5	20	0.25	220×220	0.5	0.2	5	0.05	200×200	127	1.81	B	B
実施例5	PI	25	10	0.25	220×220	0.5	0.4	5	0.05	200×200	140	1.84	B	B
実施例6	PI	12.5	20	0.25	220×220	0.5	0.4	5	0.1	200×200	118	1.93	A	A
実施例7	PI	12.5	20	0.25	110×110	0.5	0.4	5	1	100×100	107	2.15	B	A
実施例8	PI	12.5	40	0.50	220×220	0.5	0.4	5	0.05	200×200	120	1.85	A	A
実施例9	PI	12.5	60	0.75	220×220	0.5	0.4	5	0.05	200×200	120	1.79	B	B
比較例1	PI	12.5	20	0.25	220×220	0.5	0.05	5	0.05	取得できず	-	-	-	C
比較例2	PI	50	5	0.25	220×220	0.5	0.4	5	0.05	取得できず	-	-	-	C
比較例3	PI	100	3	0.30	220×220	0.5	0.4	5	0.05	取得できず	-	-	-	C
比較例4	PI	12.5	20	0.25	110×110	0.5	0.4	5	2	100×100	104	2.20	C	A
比較例5	PI	12.5	20	0.25	110×110	0.5	0.4	5	40	100×100	103	2.22	C	A

産業上の利用可能性

[0097] 本発明の高配向性グラファイトは、熱伝導性に優れるのみならず薄型であるため、様々な電子機器（例えば、スマートフォン、半導体（例えば、車載

PCU)、半導体レーザー、通信モジュール、および、レーダー)用の伝熱材料または放熱材料として用いることができる。

符号の説明

- [0098] 1 高配向性グラファイト
 5 グラファイト層
 10 面

請求の範囲

- [請求項1] グラファイト層が積層された高配向性グラファイトであって、
 前記高配向性グラファイトは、(i) 前記グラファイト層の積層方向への厚さが $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下のものであり、かつ、(ii) 表面に、前記グラファイト層の面方向に広がる、広さが 225 mm^2 以上の面を有するものであり、かつ、(iii) 密度が 1.60 g/cm^3 以上 2.15 g/cm^3 以下のものである、ことを特徴とする高配向性グラファイト。
- [請求項2] 前記高配向性グラファイトは、密度が 1.85 g/cm^3 以上 2.00 g/cm^3 以下のものであることを特徴とする請求項1に記載の高配向性グラファイト。
- [請求項3] 前記高配向性グラファイトは、前記グラファイト層の積層方向への厚さが $110\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものであることを特徴とする請求項1または2に記載の高配向性グラファイト。
- [請求項4] 前記高配向性グラファイトは、 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ の型を用いて当該高配向性グラファイトを型抜きした場合に、抜き出された高配向性グラファイト片に、層間剥離またはグラファイトの欠けが発生するものを「C」、バリが発生するものを「B」、層間剥離、グラファイトの欠け、バリのいずれも発生しないものを「A」と評価したときに、「A」または「B」に評価されるものであることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の高配向性グラファイト。
- [請求項5] 前記高配向性グラファイトは、当該高配向性グラファイト内の $200\text{ mm}\times 200\text{ mm}$ の領域に、面方向に向かって長さ 3 cm 以上のグラファイト層間の浮きが5箇所以上発生しているものを「C」、面方向に向かって長さ 3 cm 以上のグラファイト層間の浮きが1～4箇所発生しているものを「B」、層間の浮きが発生していないものを「A」と評価したときに、「A」または「B」に評価されるものであることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の高配向性グラファイト。

イト。

[請求項6] 厚さが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 未満の高分子フィルムを複数枚積層してなる積層体を 700°C 以上 1500°C 以下の最高温度で加熱する炭化工程と、

前記炭化工程後の前記積層体を 2700°C 以上の最高温度で加熱する黒鉛化工程と、を有し、

前記炭化工程では、前記積層体を $0.2\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で加圧し、

前記黒鉛化工程では、前記積層体を、 $1.0\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 以下で加圧するか、または、加圧しないことを特徴とする高配向性グラファイトの製造方法。

[請求項7] 前記黒鉛化工程の後で、前記積層体から当該積層体の一部を型抜きする加工工程を有することを特徴とする請求項6に記載の高配向性グラファイトの製造方法。

[請求項8] 前記高分子フィルムは、厚さが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $13\ \mu\text{m}$ 以下のものであることを特徴とする請求項6または7に記載の高配向性グラファイトの製造方法。

[請求項9] 前記積層体は、前記高分子フィルムを15枚以上50枚以下積層してなるものであることを特徴とする請求項6～8の何れか1項に記載の高配向性グラファイトの製造方法。

[請求項10] 前記炭化工程では、前記積層体を $0.3\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 以上 $10\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 以下で加圧することを特徴とする請求項6～9の何れか1項に記載の高配向性グラファイトの製造方法。

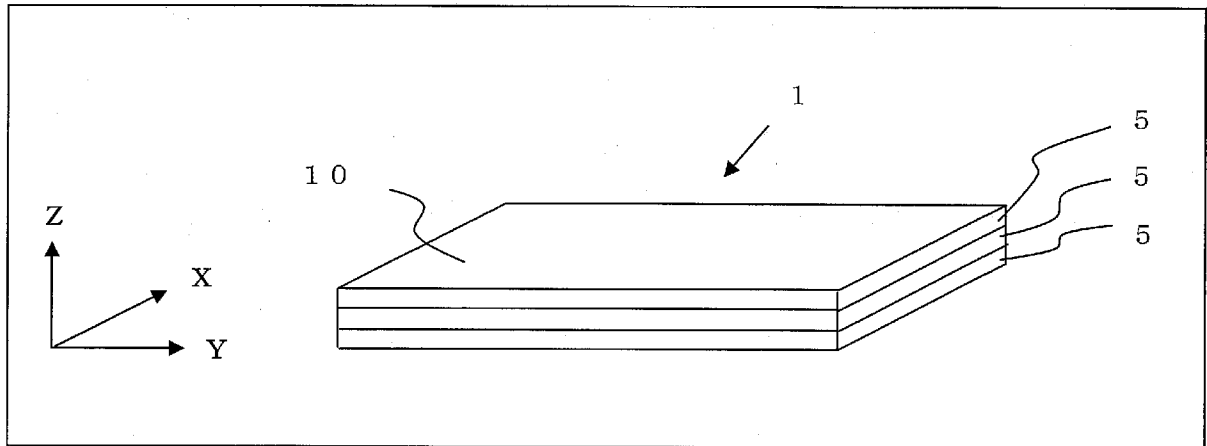
[請求項11] 前記黒鉛化工程では、前記積層体を、 $0.5\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 以下で加圧するか、または、加圧しないことを特徴とする請求項6～10の何れか1項に記載の高配向性グラファイトの製造方法。

[請求項12] 前記高分子フィルムが、ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項6～11の何れか1項に記載の高配向性グラファイトの製造

方法。

[図1]

図 1



[図2]

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B32/205(2017.01) i, B32B9/00(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)

C01B32/205, B32B9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2006/057183 A1 (Kaneka Corp.), 01 June 2006 (01.06.2006), paragraphs [0030] to [0033]; examples; claims; drawings & US 2008/0014426 A1 paragraphs [0057] to [0060]; examples; claims; drawings	1-5 6-12
A	JP 4-202056 A (Research Development Corp. of Japan), 22 July 1992 (22.07.1992), entire text & US 5449507 A entire text & EP 488356 A1 & DE 69124938 D	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
26 May 2017 (26.05.17)

Date of mailing of the international search report
06 June 2017 (06.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/143120 A1 (Kaneka Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), entire text & US 2010/0196716 A1 entire text & EP 2154109 A1 & CN 101687647 A & KR 10-2010-0017842 A	1-12
A	EP 2636643 A1 (BEIJING JONES CO., LTD.), 11 September 2013 (11.09.2013), entire text (Family: none)	1-12
A	CN 102745674 A (SUN, Weifeng), 24 October 2012 (24.10.2012), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B32/205(2017.01)i, B32B9/00(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. C01B32/205, B32B9/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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	WO 2006/057183 A1 (株式会社カネカ) 2006.06.01, [0030] ~ [0033]、実施例、請求の範囲、図面 & US 2008/0014426 A1 [0057] ~ [0060]、実施例、請求の範囲、図面	1-5 6-12
A	JP 4-202056 A (新技術事業団) 1992.07.22, 全文 & US 5449507 A 全文 & EP 488356 A1 & DE 69124938 D	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

26.05.2017

国際調査報告の発送日

06.06.2017

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）

山口 俊樹

4G

5077

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 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
A	WO 2008/143120 A1 (株式会社カネカ) 2008.11.27, 全文 & US 2010/0196716 A1 全文 & EP 2154109 A1 & CN 101687647 A & KR 10-2010-0017842 A	1-12
A	EP 2636643 A1 (BEIJING JONES CO., LTD.) 2013.09.11, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	CN 102745674 A (SUN, Weifeng) 2012.10.24, 全文 (ファミリーなし)	1-12