

(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
2018年8月16日(16.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/147241 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 32/205 (2017.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2018/003867

(22) 国際出願日:

2018年2月5日(05.02.2018)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-023370 2017年2月10日(10.02.2017) 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: 稲葉 啓介 (INABA, Keisuke); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP). 太田 雄介 (OHTA, Yusuke); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP). 片山 覚嗣 (KATAYAMA, Satoshi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大

阪工場内 Osaka (JP). 沓水 真琴 (KUTSUMIZU, Makoto); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP). 西川 泰司 (NISHIKAWA, Yasushi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP).

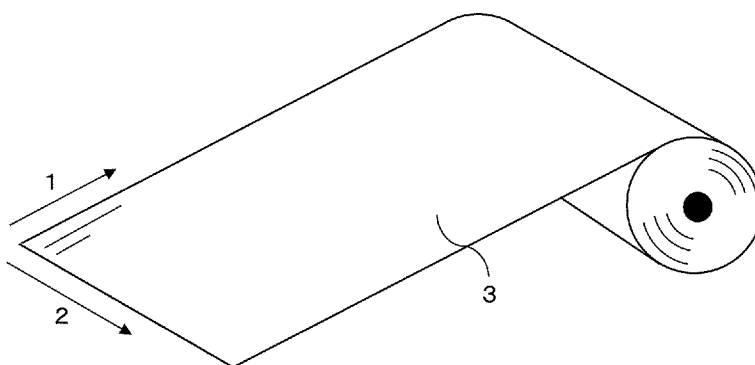
(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: GRAPHITE FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: グラファイトフィルムおよびその製造方法

図 1



(57) Abstract: A graphite film with heightened thermal diffusivity in one in-plane direction, and a manufacturing method thereof, are provided. This graphite film (3) has a first axis direction (1), which is the direction with the highest thermal diffusivity in the film plane, and a second axis direction (2), which is perpendicular to the first axis direction (1) in the film plane, wherein the value obtained by dividing the thermal diffusivity of the first axis direction (1) by the thermal diffusivity of the second axis direction (2) is 1.020-1.300.

(57) 要約: 本発明では、面内における一方向に対し、より熱拡散性を高めたグラファイトフィルム、及びその製造方法を提供する。フィルム面において最も熱拡散率が高い方向である第1の軸方向(1)と、フィルム面において当該第1の軸方向(1)と直交する第2の軸方向(2)とを備えるグラファイトフィルムであって、前記第1の軸方向(1)の熱拡散率を前記第2の軸方向(2)の熱拡散率で除した値が、1.020以上1.300以下であるグラファイトフィルム(3)である。

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

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： グラファイトフィルムおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子機器および精密機器などの放熱フィルムおよびヒートスプレッド材料として使用されるグラファイトフィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の半導体素子は、高性能化および高集積化が進む一方でサイズの小型化が進んでいる。それにより、電子機器の発熱量も増大しており、その発熱は局所的なものとなっている。このような熱を拡散するための材料として、軽量で熱伝導性に優れたグラファイトフィルムが重要な位置を占めている。（特許文献１）。そのようなグラファイトフィルムは携帯電話やスマートフォンに用いられてきている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開昭６１－２７５１１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 携帯電話やスマートフォンでは高機能化により発熱量が増大する一方、熱を拡散するスペースには限りがある。そのため、限られた空間内でより効率的に放熱できる材料が求められている。このような電子機器には長方形のものも多く、面内方向においてどちらか一方向へより熱を拡散することが求められる。

[0005] よって、本発明では、面内における一方向に対しより高い熱拡散性が求められる電子機器の放熱性を高める放熱部材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムは、フィルム面において最も熱拡散率が高い方向である第１の軸方向と、フィルム面において当該第

1の軸方向と直交する第2の軸方向とを備えるグラファイトフィルムであって、第1の軸方向の熱拡散率を第2の軸方向の熱拡散率で除した値が、1.020以上1.300以下である。

[0007] 本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムの製造方法は、高分子フィルムの厚みを高分子フィルムの厚みの0.900倍以上1.500倍以下の厚みになるまで熱処理して原料グラファイトフィルムを作製し、原料グラファイトフィルムを、1.00N/cm以上20.00N/cm以下の張力を一方向に加えた状態で、原料グラファイトフィルムの厚みの0.600倍以下の厚みになるまで圧縮するものである。

発明の効果

[0008] 本発明のグラファイトフィルム及びその製造方法によれば、面内における一方向に対しより高い熱拡散性が求められる電子機器の放熱性を高めることができる放熱部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムの斜視図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムに係るラマンスペクトル図の一例である。

[図3]原料グラファイトフィルムの圧延処理を示す模式図である。

[図4]本発明の放熱性の評価方法を示す上面図である。

[図5]本発明の放熱性の評価方法を示す側面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムは、フィルム面において最も熱拡散率が高い方向である第1の軸方向と、フィルム面において当該第1の軸方向と直交する第2の軸方向とを備えるグラファイトフィルムであって、第1の軸方向の熱拡散率を第2の軸方向の熱拡散率で除した値が、1.020以上1.300以下であるグラファイトフィルムである。それにより、面内における一方向にのみしか放熱スペースを設けられないような電子機器においても効率的に放熱することができる。なお、本発明において放熱性

の評価は、実施例に記載の方法に従って行う。

[0011] <熱拡散率>

熱拡散率の測定は、距離変化法で測定する。すなわち、第1の軸方向の熱拡散率を測定する場合は、第1の軸方向に放射測温位置を移動させ、周期加熱位置と放射測温位置との距離を変化させることで第1の軸方向の熱拡散率を測定する。同様に、第2の軸方向の熱拡散率を測定する場合は、第2の軸方向に放射測温位置を移動させ、周期加熱位置と放射測温位置との距離を変化させることで第2の軸方向の熱拡散率を測定する。

[0012] グラファイトフィルムの面方向（フィルム面に対して平行な方向）の熱拡散率は、光交流法による熱拡散率測定装置である *L a s e r P i t*（アルバック理工（株）製）を用い、縦4mm、横40mmの形状に切り取ったグラファイトフィルムの試料について、20℃の雰囲気下で10Hzの交流条件で測定する。第1の軸方向の熱拡散率を測定する際は、第1の軸方向が横40mmとなるようにする。同様に、第2の軸方向の熱拡散率を測定する際は、第2の軸方向が横40mmとなるようにする。

[0013] <異方熱拡散性>

異方熱拡散性とは、グラファイトフィルムの面方向において、熱拡散率が異方性を有することである。本発明において異方熱拡散性は、第1の軸方向の熱拡散率を第2の軸方向の熱拡散率で除した値で評価し、1.020以上1.300以下であり、1.020以上1.150以下が好ましく、1.030以上1.150以下がより好ましく、1.040以上1.150以下がさらに好ましい。上記の値を満たすグラファイトフィルムは、異方熱拡散性に優れており、面方向の熱拡散方向を制御することが可能である。すなわち異方熱拡散性に優れるグラファイトフィルムは、特定の方向へ特に熱を伝導することができるため、放熱方向が決まっている電子機器等の放熱材料および放熱部品として好ましく用いることができる。

[0014] <伸び率>

図1に示すように、グラファイトフィルム3のフィルム面において最も熱

伝導率が高い方向 1 を、第 1 の軸方向と定義する。そしてフィルム面において第 1 の軸方向と直交する軸方向 2 を第 2 の軸方向と定義する。

[0015] 伸び率は、後述する引張り試験を行うことで測定したものである。第 1 の軸方向の伸び率は、第 2 の軸方向の伸び率よりも小さいことが好ましい。特に、グラフィートフィルムの異方熱拡散性を向上させる点から、第 1 の軸方向の伸び率は、0.10%以上 2.00%以下が好ましく、0.20%以上 1.80%以下がより好ましく、第 2 の軸方向の伸び率は、1.00%以上 5.00%以下が好ましく、1.50%以上 4.00%以下がより好ましい。

[0016] 第 1 の軸方向の伸び率を第 2 の軸方向の伸び率で除した値は、グラフィートフィルムの異方熱拡散性を向上させる点から、0.100 以上 0.900 以下が好ましく、0.160 以上 0.700 以下がより好ましい。

[0017] <引張り試験>

引張り試験は、ASTM-D-882 に準拠して行う。具体的には、グラフィートフィルムから JIS K 6251 に記載のダンベル状 1 号形の試料を切り出し、(株)東洋精機製作所製のストログラフ VES1D を試験機として用い、チャック間距離 100 mm、引張速度 50 mm/分、室温下の条件で、破断するまで試料を第 1 の軸方向または第 2 の軸方向に伸ばして行う。この試験を第 1 の軸方向について 3 回行い、第 2 の軸方向についても 3 回行う。そして第 1 の軸方向の伸び率および第 2 の軸方向の伸び率のそれぞれについて、3 回測定した値の平均値を算出する。第 1 の軸方向の伸び率を測定する際は、第 1 の軸方向が試験機のチャック間と平行になるように試料をセットする。同様に、第 2 の軸方向の伸び率を測定する際は、第 2 の軸方向が試験機のチャック間と平行になるように試料をセットする。

[0018] 伸び率は、破断したときの試料長さから試験前の試料長さを引いたものを試験前の試料長さで除して得られる。

伸び率 = ((破断したときの試料長さ - 試験前の試料長さ) / 試験前の試料長さ) × 100

＜ラマン分光測定＞

ラマン分光測定には、LabRam HR-800 (HORIBA Jobin Yvon製)を使用する。対物レンズ×100、ビーム径1 μ m、フィルターなし、積算時間20秒、積算回数5回、光源He-Neレーザー633nmの条件でグラファイトフィルムのラマンスペクトルを測定する。

[0019] 測定する試料は、以下のように準備する。グラファイトフィルムを幅15mm、長さ80mmの短冊状の試料を切り出す。グラファイトフィルムの表面にセロハンテープを貼り、そのセロハンテープを剥がして、グラファイトフィルムの表面を剥離する作業を行う。この作業を、剥離後のグラファイトフィルムの重さが、剥離前のグラファイトフィルムの重さの75%の重さになるまで、グラファイトフィルム的一方の面側に対してのみ繰り返し行い、剥離面を露出させる。

[0020] ラマン分光測定は、グラファイトフィルムの剥離面に対して行い、第1の軸方向と第2の軸方向のそれぞれの方向について、レーザーに対する測定方向を変えて行う。

[0021] 図2に、ラマン分光測定によって得られたラマンスペクトルの一例（実施例1に係るグラファイトフィルムをラマン分光測定によって得られたラマンスペクトル図）を示す。図2中に記載の「内部」とは、剥離させた側のグラファイトフィルムの剥離面にレーザーを照射して測定したものである。図中に記載の「表面」とは、剥離させていない側のグラファイトフィルム表面にレーザーを照射して測定したものである。

[0022] このラマンスペクトルに現れているGバンド（1590 cm^{-1} 付近）は、グラファイトにおける炭素原子の6員環構造の面内伸縮振動に由来する。このラマンスペクトルに現れているDバンド（1300～1400 cm^{-1} 付近）は、グラファイト構造の乱れや欠陥に由来する。第1の軸方向の内部、第2の軸方向の内部ともに、Dバンドのピークが現れる。図2では、第1の軸方向の内部のDバンドとGバンドとのピーク比（Dバンド/Gバンド）は0.067である。また、図2では、第2の軸方向の内部のDバンドとGバン

ドとのピーク比（Dバンド／Gバンド）は0.112である。図2の第1の軸方向の内部と、第2の軸方向の内部とのDバンドのピークから、グラファイトフィルム内部のグラファイト構造の乱れや欠陥が熱拡散性に影響を与えていると考えられる。図2のように、本発明の一実施形態のグラファイトフィルムの剥離面をラマン分光測定すると、 $1300\sim1400\text{ cm}^{-1}$ 付近に、Dバンドのピークが現れることが好ましい。

[0023] <グラファイトフィルムの製造方法>

本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムの製造方法において、高分子フィルムを熱処理して原料グラファイトフィルムを作製し、原料グラファイトフィルムに張力を加えながら厚み方向（フィルム面に対して垂直な方向）に圧縮することによってグラファイトフィルムを得る。得られた原料グラファイトフィルムおよびグラファイトフィルムは、面方向に発達した層状のグラファイト（グラファイト層）が複数積層したものである。

[0024] <高分子フィルム>

原料グラファイトフィルムの製造に適した高分子フィルムは、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、ポリチアゾール等を原料とするフィルムが挙げられる。特に、高分子フィルムは、ポリイミドフィルムが好ましい。ポリイミドフィルムは、他の有機材料を原料とする高分子フィルムよりも、炭化および黒鉛化によりグラファイトの層構造が発達し易いためである。

[0025] <原料グラファイトフィルム>

高分子フィルムから原料グラファイトフィルムを得るには、炭化工程、黒鉛化工程を連続で行っても良いし、非連続で行っても良い。また、炭化工程と黒鉛化工程とを分離せず、一つの工程で行ってもよい。炭化工程では、出発物質である高分子フィルムを減圧下または不活性ガス中で予備加熱処理して炭化する。この炭化工程は、通常 1000°C 程度の温度で行われる。炭化

工程の次の黒鉛化工程は、減圧下または不活性ガス中で行われるが、不活性ガスとしてはアルゴン、ヘリウムが適している。本発明の一実施形態に係る製造方法における黒鉛化の熱処理温度は、 2400°C 以上が好ましく、 2600°C 以上がより好ましく、 2800°C 以上がさらに好ましく、 2900°C 以上が特に好ましい。また、原料グラファイトフィルムを得る方法は、高分子フィルムに張力を一方向に加えた状態で熱処理する工程を含むことが好ましい。張力は、 0.1 N/cm 以上 5.0 N/cm 以下が好ましく、 0.2 N/cm 以上 3.0 N/cm 以下がより好ましい。熱処理工程において、高分子フィルムの一方向に張力を加えることで、グラファイト結晶の配向が張力をかけた方向に揃いやすくなり、異方熱拡散性が発現しやすくなる。

[0026] なお、原料グラファイトフィルムは、一方向（例えば、第1の軸方向）に長い長尺のフィルムであっても良いし、枚葉のフィルムであっても良い。

[0027] 原料グラファイトフィルムは、高分子フィルムを熱処理により発泡させることによって、グラファイト層間に空間を有していることが好ましい。異方熱拡散性をグラファイトフィルムに付与する点から、高分子フィルムの厚みの 0.900 倍以上 1.500 倍以下の厚みになるまで熱処理するのが好ましく、高分子フィルムの厚みの 0.933 倍以上 1.493 倍以下の厚みになるまで熱処理することがより好ましい。

[0028] 原料グラファイトフィルムの密度は、 0.60 g/cm^3 以上 1.50 g/cm^3 以下であることが好ましく、 0.72 g/cm^3 以上 1.35 g/cm^3 以下であることがより好ましい。

[0029] <圧縮>

原料グラファイトフィルムの圧縮は、フィルムに対して、所定の張力を一方向に加えた状態で行う。圧縮する装置は、下記の条件で圧縮を行えるものであれば特に限定されないが、後述する圧延装置でも良いし、プレス機械装置でもよい。なお、張力を加えながら圧縮を容易に行える点から、圧延装置が好ましい。

[0030] また、圧縮では、異方熱拡散性をグラファイトフィルムに付与する点から

、原料グラファイトフィルムの厚みの0.350倍以上0.600倍以下の厚みまで圧縮することが好ましく、原料グラファイトフィルムの厚みの0.350倍以上0.570倍以下の厚みまで圧縮することがより好ましく、原料グラファイトフィルムの厚みの0.400倍以上0.550倍以下の厚みまで圧縮することがさらに好ましい。なお本明細書において、圧縮後のフィルム（グラファイトフィルム）の厚みを原料グラファイトフィルムの厚みで除した値を圧縮率という。

[0031] <圧縮時に加える張力>

圧縮時に原料グラファイトフィルムに加える張力は、グラファイトフィルムに異方熱拡散性を付与する点から、0.40N/cm以上30.00N/cm以下が好ましく、1.00N/cm以上20.00N/cm以下がより好ましい。

[0032] <圧縮時に加える線圧>

圧縮時の線圧は、異方熱拡散性をグラファイトフィルムに付与する点から、原料グラファイトフィルム200mm幅あたり、圧延において、1t以上3t以下負荷することが好ましい。なお、グラファイトフィルムの幅が200mmに満たない場合にはその幅の比率にしたがって、線圧を小さくすることが好ましい。すなわち、グラファイトフィルムの幅が10mmのとき、線圧は0.05t以上0.15t以下負荷することが好ましい。なお、本明細書中、線圧とは、原料グラファイトフィルムを圧縮する際に使用する圧延体の設定プレス圧を意図する。

[0033] <圧延装置>

本発明の一実施形態で使用する圧延装置は特に制限されないが、例えば、クリアランス式の圧延装置または、圧力式の圧延装置を挙げることができる。クリアランス式の圧延装置は、2つの圧延体を備えており、さらに圧延体間のクリアランスを調節する機構を備えている。圧力式の圧延装置は、2つの圧延体を備えており、さらに圧延体同士の接触圧力を調節する機構を備えている。圧延装置は、原料グラファイトフィルムを2つの圧延体の間を通過

させて圧縮する。

[0034] 2つの圧延体の種類の組み合わせは、特に限定されないが、金属ロール同士の組み合わせ、樹脂ロール同士の組み合わせ、金属ロールと樹脂ロールとの組み合わせが好ましい。金属ロールの硬度はD 9 5 超が好ましく、樹脂ロールの硬度はD 7 7 以上が好ましく、D 8 5 以上がより好ましい。2つの圧延体の少なくとも一方の圧延体は、ロールを回転させることで連続的に圧延体間を通過させることができるので、ロール形状であることが好ましい。

[0035] また圧延装置を用いて、原料グラファイトフィルムの搬送方向（圧延方向）に張力を加える場合、得られたグラファイトフィルムの第1の軸方向は、搬送方向（圧延方向）となる。張力は原料グラファイトフィルムの圧延方向に加えることが好ましい。

[0036] <クリアランス式の圧延装置>

図3を用いて、原料グラファイトフィルム8を圧延するための2つの圧延体4間のクリアランス6について説明する。本発明の一実施形態におけるクリアランス6とは、2つの圧延体4間の隙間を指す。本発明の一実施形態に係るクリアランス6の距離は、2つの圧延体にそれぞれ基準を設け、基準間の距離を計測することで測定できる。本発明の一実施形態においてクリアランス0 μm （以下、ゼロ点という）とは、圧延体4同士の接触によって圧延体4が変形することなく、本来の圧延体4の形状で圧延体4同士を接触させた状態をいう。本発明の一実施形態に係る圧延体4は、圧延体4間での接触圧力で変形する場合があるため、ゼロ点の設定時に注意が必要である。

[0037] 圧延体に設ける基準は、当業者がクリアランス0 μm を測定できるような各圧延体上の点であれば適宜設定することができる。例えば、図3のように2つの圧延体4がロール形状である場合には、各圧延体4（ロール）の midpoint を基準として2つの圧延体4の midpoint 間の距離7を測定することが好ましい。本明細書では、2つの圧延体4の midpoint 間の距離7をゼロ点から10 μm 広げた状態をクリアランス+10 μm 、2つの圧延体4の midpoint 間の距離7をゼロ点から10 μm 狭めた状態をクリアランス-10 μm と定義する。また、

圧延体が板形状の場合には、圧延体が原料グラファイトフィルムと接触する面と反対の面に基準を設けて、ゼロ点を測定してもよい。

[0038] なお、本発明は、以下のような構成とすることも可能である。

[0039] 本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムは、フィルム面において最も熱拡散率が高い方向である第1の軸方向と、フィルム面において当該第1の軸方向と直交する第2の軸方向とを備えるグラファイトフィルムであって、第1の軸方向の熱拡散率を第2の軸方向の熱拡散率で除した値が、1.020以上1.300以下である。

[0040] また、本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムにおいては、引張り試験で測定した第1の軸方向の伸び率が、引張り試験で測定した第2の軸方向の伸び率よりも小さくてもよい。なお、引張り試験は、ASTM-D-882に準拠して行い、グラファイトフィルムからJIS K 6251に記載のダンベル状1号形の試料を切り出し、チャック間距離100mm、引張速度50mm/分、室温下で破断するまで試料を伸ばして、伸び率を算出するものである。また、本発明のグラファイトフィルムにおいては、第1の軸方向の伸び率が0.20%以上1.80%以下であり、第2の軸方向の伸び率が1.50%以上4.00%以下であってもよい。

[0041] また、本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムにおいては、表面を剥離させて剥離面を露出させ、剥離面をラマン分光測定すると、1300～1400 cm^{-1} 付近に、Dバンドのピークが現れてもよい。

[0042] 本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムの製造方法は、高分子フィルムの厚みを高分子フィルムの厚みの0.900倍以上1.500倍以下の厚みになるまで熱処理して原料グラファイトフィルムを作製し、原料グラファイトフィルムを、1.00N/cm以上20.00N/cm以下の張力を一方向に加えた状態で、原料グラファイトフィルムの厚みの0.600倍以下の厚みになるまで圧縮するものである。

[0043] また、本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムの製造方法では、圧縮は圧延で行い、張力は圧延方向に加えてもよい。

[0044] また、本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムの製造方法では、原料グラファイトフィルムは、高分子フィルムの一方向に張力を加えた状態で熱処理する工程を含んでもよい。

[0045] また、本発明の一実施形態に係るグラファイトフィルムの製造方法では、圧縮は、原料グラファイトフィルムに1 t / 200 mm以上の線圧を負荷してもよい。

実施例

[0046] 以下において、本発明の種々の実施例を比較例と共に説明する。

[0047] <高分子フィルムの作製方法>

[樹脂Aの高分子フィルムの作製]

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下、ODAと記載）75モル%、p-フェニレンジアミン（以下、PDAと記載）25モル%からなるジアミンを溶解したジメチルフォルムアミド（以下、DMFと記載）溶液に、100モル%のピロメリット酸二無水物（以下、PMDAと記載）からなる酸二無水物を、ジアミンと当モル量となるように溶解してポリアミド酸を18.5 wt %含む溶液を得た。この溶液を冷却しながら、ポリアミド酸に含まれるカルボン酸基に対して、1当量の無水酢酸、1当量のイソキノリン、およびDMFを含むイミド化触媒を添加し脱泡した。次にこの混合溶液を、乾燥後に所定の厚みになるようにアルミ箔上に塗布した。アルミ箔上の混合溶液層は、熱風オーブンおよび遠赤外線ヒーターを用いて乾燥した。

[0048] アルミ箔上の混合溶液層の出来上がり厚みが75 μ mの場合の乾燥条件を以下に示す。アルミ箔上の混合溶液層として、熱風オーブンで120℃において混合溶液を240秒乾燥して、自己支持性を有するゲルフィルムを作製した。そのゲルフィルムをアルミ箔から引き剥がし、フレームに固定した。さらに、ゲルフィルムを、熱風オーブンにて120℃で30秒、275℃で40秒、400℃で43秒、450℃で50秒、および遠赤外線ヒーターにて460℃で23秒と段階的に加熱して乾燥した。その他の厚みに対しては、厚みに比例して焼成時間を調整した。例えば厚み50 μ mのフィルムの場合

合には、 $75\text{ }\mu\text{m}$ の場合よりも焼成時間を $1/2$ に短く設定した。以上のようにして、樹脂Aの高分子フィルム（複屈折 0.14 ）を作製した。

[0049] <原料グラファイトフィルム>

(1) 原料グラファイトフィルム (GS1)

厚み $75\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 250 mm 、長さ 50 m の樹脂Aの高分子フィルムを、連続炭化工程によって熱処理（炭化処理）した。連続炭化工程は、長尺の高分子フィルムを加熱処理装置へ連続的に供給しながら連続焼成する炭化工程である。また、連続炭化工程は、窒素不活性ガス中で行った。連続炭化工程を実施する温度は、 720°C 、高分子フィルムにかかる張力は 0.5 N/cm であった。次に、連続炭化工程における熱処理によって炭化処理されたフィルムを、昇温速度 1.0°C/min で 2900°C まで昇温して黒鉛化処理することで原料グラファイトフィルム (GS1) を得た。

[0050] 原料グラファイトフィルム (GS1) の厚みは $70\text{ }\mu\text{m}$ 、密度は 1.05 g/cm^3 、幅は 200 mm 、原料グラファイトフィルムの厚みを高分子フィルムの厚みで除した値（原料グラファイトフィルムの厚み／高分子フィルムの厚み）は 0.933 となった。

[0051] (2) 原料グラファイトフィルム (GS2)

炭化処理されたフィルムを昇温速度 2.5°C/min で昇温して黒鉛化処理した以外は、GS1と同様の方法にて原料グラファイトフィルム (GS2) を得た。

[0052] 原料グラファイトフィルム (GS2) の厚みは $95\text{ }\mu\text{m}$ 、密度は 0.85 g/cm^3 、幅は 200 mm 、原料グラファイトフィルムの厚み／高分子フィルムの厚みは 1.267 となった。

[0053] (3) 原料グラファイトフィルム (GS3)

炭化処理されたフィルムを昇温速度 0.5°C/min で昇温して黒鉛化処理した以外は、GS1と同様の方法にて原料グラファイトフィルム (GS3) を得た。

[0054] 原料グラファイトフィルム (GS3) の厚みは $60\text{ }\mu\text{m}$ 、密度は 1.35

g/cm^3 、幅は200mm、原料グラファイトフィルムの厚み／高分子フィルムの厚みは0.800となった。

[0055] (4) 原料グラファイトフィルム (GS4)

炭化処理されたフィルムを昇温速度3.0℃/minで昇温して黒鉛化処理した以外は、GS1と同様の方法にて原料グラファイトフィルム (GS4) を得た。

[0056] 原料グラファイトフィルム (GS4) の厚みは112 μm 、密度は0.72 g/cm^3 、幅は200mm、原料グラファイトフィルムの厚み／高分子フィルムの厚みは1.493となった。

[0057] (5) 原料グラファイトフィルム (GS5)

炭化処理されたフィルムを昇温速度0.35℃/minで昇温して黒鉛化処理した以外は、GS1と同様の方法にて原料グラファイトフィルム (GS5) を得た。

[0058] 原料グラファイトフィルム (GS5) の厚みは45 μm 、密度は1.80 g/cm^3 、幅は200mm、原料グラファイトフィルムの厚み／高分子フィルムの厚みは0.600となった。

[0059] (6) 原料グラファイトフィルム (GS6)

厚み75 μm 、幅250mm、長さ50mの樹脂Aの高分子フィルムを、円筒炭化工程によって熱処理した。円筒炭化工程は、長尺の高分子フィルムを直径100mmの黒鉛の筒に巻き付けた状態で、加熱処理装置内で炭化する工程である。また、円筒炭化工程は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス中で行った。円筒炭化工程を実施する温度は、1400℃、昇温速度は5℃/minであった。次に、円筒炭化工程における熱処理によって炭化処理されたフィルムを、昇温速度1.0℃/minで2900℃まで昇温して黒鉛化処理することで原料グラファイトフィルム (GS6) を得た。

[0060] 原料グラファイトフィルム (GS6) の厚みは95 μm 、密度は0.85 g/cm^3 、幅は200mm、原料グラファイトフィルムの厚み／高分子フィルムの厚みは1.267となった。

[0061] 表1に、原料グラファイトフィルム（GS1）～（GS6）の製造方法および特性を示す。

[0062] [表1]

原料グラファイトフィルム	炭化方式	黒鉛化条件・昇温速度	黒鉛化条件・最高温度	厚み	密度	原料グラファイトフィルムの厚み／高分子フィルムの厚み	幅
		°C/min	°C	μm	g/cm ³		mm
GS1	連続炭化	1.00	2900	70	1.05	0.933	200
GS2	連続炭化	2.50	2900	95	0.85	1.267	200
GS3	連続炭化	0.50	2900	60	1.35	0.800	200
GS4	連続炭化	3.00	2900	112	0.72	1.493	200
GS5	連続炭化	0.35	2900	45	1.80	0.600	200
GS6	円筒炭化	1.00	2900	95	0.85	1.267	200

<原料グラファイトフィルムの面方向の熱拡散率>

グラファイトフィルムの面方向の熱拡散率は、光交流法による熱拡散率測定装置であるL a s e r P i t（アルバック理工（株）製）を用い、縦4mm、横40mmの形状に切り取ったグラファイトフィルムの試料について、20℃の雰囲気下で10Hzの交流条件で測定した。第1の軸方向の熱拡散率を測定する際は、第1の軸方向が横40mmとなるように試料を切り出した。同様に、第2の軸方向の熱拡散率を測定する際は、第2の軸方向が横40mmとなるように試料を切り出した。

[0063] <グラファイトフィルムの長さ>

グラファイトフィルムの長さは、第1の軸方向および第2の軸方向を、それぞれ定規を用いて、室温23℃の恒温室にて測定した。

[0064] <グラファイトフィルムの厚み>

グラファイトフィルムの厚みは、厚みゲージであるH E I D E N H A I N - C E R T O（ハイデンハイン（株）製）を用い、室温23℃の恒温室にて測定した。

[0065] <グラファイトフィルムの密度>

グラファイトフィルムの密度は、10cm角のグラファイトフィルムの重量（g）を縦（10cm）、横（10cm）、厚みの積で算出したグラファイトフィルムの体積（cm³）で除して算出した。

[0066] <グラファイトフィルムの圧縮率>

グラファイトフィルムの圧縮率は、圧縮後のフィルム（グラファイトフィルム）の厚みを原料グラファイトフィルムの厚みで除して算出した。

[0067] 圧縮率＝グラファイトフィルムの厚み／原料グラファイトフィルムの厚み。

[0068] <グラファイトフィルムの伸び率>

グラファイトフィルムの伸び率は、以下の引張り試験を行うことで測定した。引張り試験は、ASTM-D-882に準拠して行う。具体的には、グラファイトフィルムからJIS K 6251に記載のダンベル状1号形の試料を切り出し、（株）東洋精機製作所製のストログラフVES1Dを試験機として用い、ASTM-D-882に準拠し、チャック間距離100mm、引張速度50mm／分、室温下の条件で、破断するまで試料を伸ばして行った。この試験を第1の軸方向について3回行い、第2の軸方向についても3回行った。そして第1の軸方向の伸び率の平均値と、第2の軸方向の伸び率の平均値とをそれぞれ算出した。第1の軸方向の伸び率を測定する際は、第1の軸方向が試験機のチャック間と平行になるように試料をセットした。同様に、第2の軸方向の伸び率を測定する際は、第2の軸方向が試験機のチャック間と平行になるように試料をセットした。

[0069] 伸び率は、破断したときの試料長さから試験前の試料長さを引いたものを試験前の試料長さで除して得た。各試料長さは、定規で測定した。

[0070] 伸び率＝（破断したときの試料長さ－試験前の試料長さ）／試験前の試料長さ。

[0071] <圧延体の硬度>

圧延体の硬さの測定は、JIS K 6253-3記載の加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－硬さの求め方に従って行った。JIS K 6253-3に定められた形状の押針を、定められたばねの力で試験片表面に押し付け、そのときの押針の押し込み深さから得られる硬さを測定した。具体的には、アスカ－ゴム硬度計D型（高分子計器（株）製）を使用して、室温23℃の恒温室に

て測定した。試験数は5回実施し、その中央値を表に記載した。

[0072] <圧延装置のクリアランス>

圧延体間のクリアランスは、圧延体（ロール）の midpoint を基準として圧延体の midpoint 間の距離を測定した。具体的には、圧延体の midpoint 間の距離がゼロ点から広がった分の長さ、または圧延体の midpoint 間の距離がゼロ点から狭まった分の長さをクリアランスとした。

[0073] <放熱性の評価>

放熱性の評価は、下記のようにして行った。グラファイトフィルム3を長さ方向が熱拡散率の高い方向になるように幅20mm、長さ70mmに切り出し、図4、図5のようにグリース11（信越化学工業（株）製シリコングリースG-775）を介して、ヒーター12（10mm×20mm）および冷却ブロック13上に設置した。冷却ブロック13とグラファイトフィルム3との接触面積は、10mm×20mmとした。次に、グラファイトフィルム3、ヒーター12および冷却ブロック13を断熱材14で覆った。冷却ブロック13を水冷により18℃に制御し、ヒーター12には0.5Wで印加した後、60分後のヒーター12の温度を測定した。

[0074] [実施例1]

原料グラファイトフィルム（GS1）を、2つの圧延体を取り付けた（株）サンクメタル製の10t精密ロールプレス（クリアランス式）にて圧縮（圧延）した。圧延体は両方とも、φ200mmで幅250mm、SKD11製（硬度D95より大）の金属ロールを用いた。フィルム搬送方向である圧延方向（第1の軸方向）に5.00N/cmの張力を原料グラファイトフィルムに加えつつ、圧延体間のクリアランスを10μmに調整し、プレス圧を3tに設定した精密ロールプレスで原料グラファイトフィルムを圧縮した。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表2に示す。なお、表2中、「圧力（t）」は「線圧（t/200mm）」を意図する。また、図2は、実施例1に係るグラファイトフィルムをラマン分光測定によって得られたラマンスペクトル図である。

[0075] [実施例 2]

圧縮時に 3.75 N/cm の張力を加えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表 2 に示す。

[0076] [実施例 3]

圧縮時に 2.50 N/cm の張力を加えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表 2 に示す。

[0077] [実施例 4]

圧縮時に 1.00 N/cm の張力を加えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表 2 に示す。

[0078] [実施例 5]

圧縮時に 10.00 N/cm の張力を加えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表 2 に示す。

[0079] [実施例 6]

圧縮時に 20.00 N/cm の張力を加えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表 2 に示す。

[0080] [比較例 1]

圧縮時に 0.90 N/cm の張力を加えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表 2 に示す。

[0081] [比較例 2]

原料グラファイトフィルム (GS1) を、プレス圧を 150 kg/cm に設定した (株) 神藤金属工業所の 50 t プレス機を用いて圧縮した。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表 2

に示す。

[0082] [比較例 3]

原料グラファイトフィルム（GS 2）を用いたこと以外は、比較例 2 と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表 2 に示す。

[0083]

[表2]

	原料グラファイトフィルム	圧縮					熱拡散率				伸び率		放熱効果		
		圧延体	圧力	クリアランス	張力	圧縮後の厚み	圧縮率	第1の軸方向	第2の軸方向	第1の軸方向/ 第2の軸方向	第1の軸方向/ 第2の軸方向	%	%	ヒータ・温度	℃
			t	μm	N/cm	μm		cm ² /s	cm ² /s	向					
実施例1	GS1	金属×金属	3	10	5.00	37	0.529	8.70×10 ⁻⁴	8.10×10 ⁻⁴	1.074	0.40	2.50	0.180	63.7	
実施例2	GS1	金属×金属	3	10	3.75	37	0.529	8.60×10 ⁻⁴	8.20×10 ⁻⁴	1.049	0.60	2.20	0.273	64.2	
実施例3	GS1	金属×金属	3	10	2.50	37	0.529	8.50×10 ⁻⁴	8.20×10 ⁻⁴	1.037	0.80	1.90	0.421	64.8	
実施例4	GS1	金属×金属	3	10	1.00	37	0.529	8.50×10 ⁻⁴	8.30×10 ⁻⁴	1.024	0.80	1.50	0.533	64.8	
実施例5	GS1	金属×金属	3	10	10.00	37	0.529	8.80×10 ⁻⁴	8.00×10 ⁻⁴	1.100	1.60	3.50	0.457	63.2	
実施例6	GS1	金属×金属	3	10	20.00	37	0.529	8.90×10 ⁻⁴	8.00×10 ⁻⁴	1.110	1.80	4.00	0.450	62.7	
比較例1	GS1	金属×金属	3	10	0.90	37	0.529	8.50×10 ⁻⁴	8.40×10 ⁻⁴	1.012	0.90	1.30	0.692	65.0	
比較例2	GS1	なし	プレス処理 150kg/cm			なし	37	0.529	8.45×10 ⁻⁴	8.45×10 ⁻⁴	1.000	1.00	1.000	65.1	
比較例3	GS2	なし	プレス処理 150kg/cm			なし	39	0.411	8.30×10 ⁻⁴	8.30×10 ⁻⁴	1.000	1.60	1.000	65.2	

実施例1～11、比較例1および比較例2の比較から、異方熱拡散性として、第1の軸方向の熱拡散率を第2の軸方向の熱拡散率で除した値が、1.

0.24以上である場合は、ヒーター温度が65.0℃未満となり、効率的に放熱できていることがわかる。これは、圧縮工程において、1.00N/cm以上の張力をかけながら圧延したことで、放熱が必要な方向に対してより配向性を高めることができたためであると考えられる。

[0084] [実施例7]

原料グラファイトフィルム(GS2)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表3に示す。なお、表3中、「圧力(t)」は「線圧(t/200mm)」を意図する。

[0085] [実施例8]

原料グラファイトフィルム(GS2)を用いて、圧縮時に3.75N/cmの張力を加えたこと以外は、実施例1と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表3に示す。

[0086] [実施例9]

原料グラファイトフィルム(GS2)を用いて、圧縮時に2.50N/cmの張力を加えたこと以外は、実施例1と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表3に示す。

[0087] [実施例10]

原料グラファイトフィルム(GS3)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表3に示す。

[0088] [実施例11]

原料グラファイトフィルム(GS4)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表3に示す。

[0089] [比較例4]

原料グラファイトフィルム（GS5）を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表3に示す。

[0090] [表3]

	原料グラファイトフィルム	圧縮					熱拡散率				伸び率			放熱効果	
		圧力	圧入深	圧力	圧縮後の厚み	圧縮率	第1の軸方向 cm ² /s	第2の軸方向 cm ² /s	第1の軸方向/ 第2の軸方向	第1の軸方向 %	第2の軸方向 %	第1の軸方向/ 第2の軸方向	ヒーター温度 °C		
実施例1	GS1	3	10	5.00	37	0.529	8.70×10^{-4}	8.10×10^{-4}	1.074	0.40	2.50	0.160	63.7		
実施例7	GS2	3	10	5.00	39	0.411	8.90×10^{-4}	7.90×10^{-4}	1.127	1.00	3.50	0.286	61.9		
実施例8	GS2	3	10	3.75	39	0.411	8.60×10^{-4}	8.00×10^{-4}	1.075	1.20	3.00	0.400	63.4		
実施例9	GS2	3	10	2.50	39	0.411	8.40×10^{-4}	8.20×10^{-4}	1.024	1.40	2.00	0.700	64.5		
実施例10	GS3	3	10	5.00	34	0.567	8.70×10^{-4}	8.30×10^{-4}	1.048	1.00	3.20	0.313	64.2		
実施例11	GS4	3	10	5.00	43	0.384	8.70×10^{-4}	7.60×10^{-4}	1.117	1.20	3.50	0.343	59.4		
比較例4	GS5	3	10	5.00	34	0.756	8.40×10^{-4}	8.30×10^{-4}	1.012	0.90	1.30	0.692	65.9		

比較例 4 では、実施例 1、実施例 4～8 と同様、 5.00 N/cm の張力をかけながら圧延を行なったが、異方熱拡散性はあまり発現せず、ヒーター温度も 65°C を超える結果となった。一方、実施例 1、実施例 4～8 では、異方熱拡散性が発現し、放熱性も優れていることがわかる。これは、グラファイトフィルムの圧延前後での圧縮率と関係しており、圧縮率が 0.567 以下の場合に良好な放熱性を示していることがわかる。

[0091] [実施例 12]

プレス圧 1 t に設定した精密ロールプレスで原料グラファイトフィルムを圧縮したこと以外は、実施例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表 4 に示す。なお、表 4 中、「圧力 (t)」は「線圧 ($\text{t}/200\text{ mm}$)」を意図する。

[0092]

[表4]

	原料グラファイトフィルム	圧縮				熱拡散率			伸び率		放熱効果	
		圧力	クリアランス	張力	圧縮後の厚み	圧縮率	第1の軸方向 cm ² /s	第2の軸方向 cm ² /s	第1の軸方向 %	第2の軸方向 %	第1の軸方向/ 第2の軸方向	ヒーター温度 ℃
実施例1	GS1	3	10	5.00	37	0.529	8.70×10 ⁻⁴	8.10×10 ⁻⁴	0.40	2.50	0.160	63.7
実施例12	GS1	1	10	5.00	40	0.571	8.50×10 ⁻⁴	8.20×10 ⁻⁴	0.20	2.00	0.100	63.1

実施例1と実施例12との比較から、加圧圧力（線圧）は大きいほうが異方熱拡散性を上げることができ、放熱性も高められることがわかる。

[0093] [実施例 13]

下記の点以外は、実施例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを得た。圧延体は両方とも、 $\phi 200\text{ mm}$ で幅 250 mm 、硬度 D 85 の樹脂ロールを用いた。圧延体間のクリアランスを、 $-200\text{ }\mu\text{ m}$ に調整した。圧縮時に 1.00 N/cm の張力を加えた。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表 5 に示す。なお、表 5 中、「圧力 (t)」は「線圧 ($\text{t}/200\text{ mm}$)」を意図する。

[0094]

[表5]

	原料グラファイトフィラメント	圧縮				熱拡散率				伸び率		放熱効果 ヒーター温度 ℃
		圧力 t	クリアランス μm	張力 N/cm	圧縮後の厚み μm	圧縮率	第1の軸方向 cm ² /s	第2の軸方向 cm ² /s	第1の軸方向/ 第2の軸方向	第1の軸方向 %	第2の軸方向 %	
実施例1	GS1	3	10	5.00	37	0.529	8.70×10^{-4}	8.10×10^{-4}	1.074	0.40	2.50	63.7
実施例13	GS1	3	-200	1.00	37	0.529	8.60×10^{-4}	8.20×10^{-4}	1.049	0.80	1.90	64.2

実施例1と実施例13との比較から、圧延体の材質は硬度が高いほど異方熱拡散性を高められることがわかる。

[0095] [実施例 1 4]

原料グラファイトフィルム（GS6）を用いたこと以外は、実施例4と同様にしてグラファイトフィルムを得た。得られたグラファイトフィルムの熱拡散率と伸び率とを測定した。その結果を表6に示す。

[0096]

[表6]

	原料グラファイトフィルム	圧縮				熱拡散率				伸び率		放熱効果	
		圧力	圧力	クアアリス	張力	圧縮後の厚み	圧縮率	第1の軸方向		第1の軸方向/第2の軸方向		第1の軸方向/第2の軸方向	ヒーター温度
								cm ² /s	cm ² /s	%	%		°C
実施例4	GS2	3	3	10	5.00	39	0.411	8.90×10^{-4}	7.90×10^{-4}	1.00	3.50	0.286	61.9
実施例14	GS6	3	3	10	5.00	39	0.411	8.80×10^{-4}	8.00×10^{-4}	1.20	3.40	0.353	62.4

実施例4と実施例14との比較から、熱処理工程においても面内の一方向に対し、張力をかけることでより異方熱拡散性を高められることがわかる。

符号の説明

- [0097]
1. 第1の軸方向（最も熱拡散率が高い方向）
 2. 第2の軸方向（第1の軸方向と直交する方向）
 3. グラファイトフィルム
 4. 圧延体
 5. 中点
 6. クリアランス
 7. 中点間の距離
 8. 原料グラファイトフィルム
11. グリース
 12. ヒーター
 13. 冷却ブロック
 14. 断熱材

請求の範囲

- [請求項1] フィルム面において最も熱拡散率が高い方向である第1の軸方向と、フィルム面において当該第1の軸方向と直交する第2の軸方向とを備えるグラファイトフィルムであって、
- 前記第1の軸方向の熱拡散率を前記第2の軸方向の熱拡散率で除した値が、1.020以上1.300以下である、グラファイトフィルム。
- [請求項2] 引張り試験で測定した前記第1の軸方向の伸び率が、引張り試験で測定した前記第2の軸方向の伸び率よりも小さい、請求項1に記載のグラファイトフィルム。
- 引張り試験：測定は、ASTM-D-882に準拠して行い、グラファイトフィルムからJIS K 6251に記載のダンベル状1号形の試料を切り出し、チャック間距離100mm、引張速度50mm／分、室温下で破断するまで試料を伸ばして、伸び率を算出する。
- [請求項3] 引張り試験で測定した前記第1の軸方向の伸び率が0.20%以上1.80%以下であり、
- 引張り試験で測定した前記第2の軸方向の伸び率が1.50%以上4.00%以下である、請求項1または請求項2に記載のグラファイトフィルム。
- 引張り試験：測定は、ASTM-D-882に準拠して行い、グラファイトフィルムからJIS K 6251に記載のダンベル状1号形の試料を切り出し、チャック間距離100mm、引張速度50mm／分、室温下で破断するまで試料を伸ばして、伸び率を算出する。
- [請求項4] 前記グラファイトフィルムの表面を剥離させて剥離面を露出させ、該剥離面をラマン分光測定すると、1300～1400 cm^{-1} 付近に、Dバンドのピークが現れる、請求項1～3のいずれか1項に記載のグラファイトフィルム。
- [請求項5] 高分子フィルムを、当該高分子フィルムの厚みの0.900倍以上

1. 500倍以下の厚みになるまで熱処理して原料グラファイトフィルムを作製し、

前記原料グラファイトフィルムを、 1.00 N/cm 以上 20.00 N/cm 以下の張力を一方向に加えた状態で、該原料グラファイトフィルムの厚みの 0.600 倍以下の厚みになるまで圧縮する、グラファイトフィルムの製造方法。

[請求項6] 前記圧縮は圧延で行い、

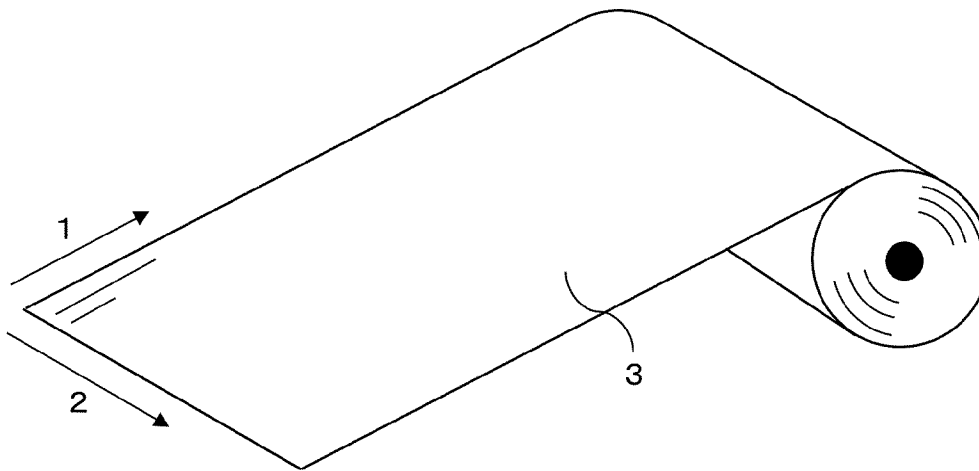
前記張力は圧延方向に加える、請求項5に記載のグラファイトフィルムの製造方法。

[請求項7] 前記原料グラファイトフィルムは、高分子フィルムの一方向に張力を加えた状態で熱処理する工程を含む、請求項5または請求項6に記載のグラファイトフィルムの製造方法。

[請求項8] 前記圧縮は、前記原料グラファイトフィルムに $1\text{ t}/200\text{ mm}$ 以上の線圧を負荷する、請求項5～7のいずれか1項に記載のグラファイトフィルムの製造方法。

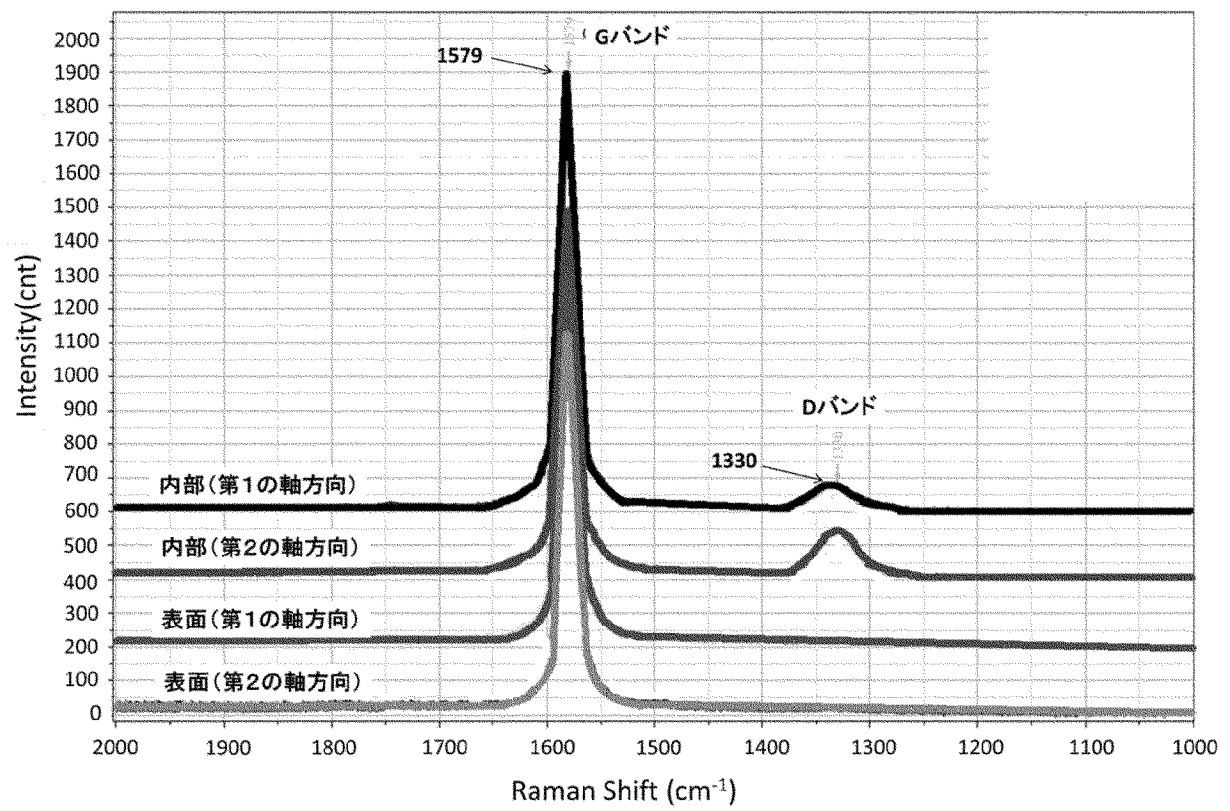
[図1]

図 1



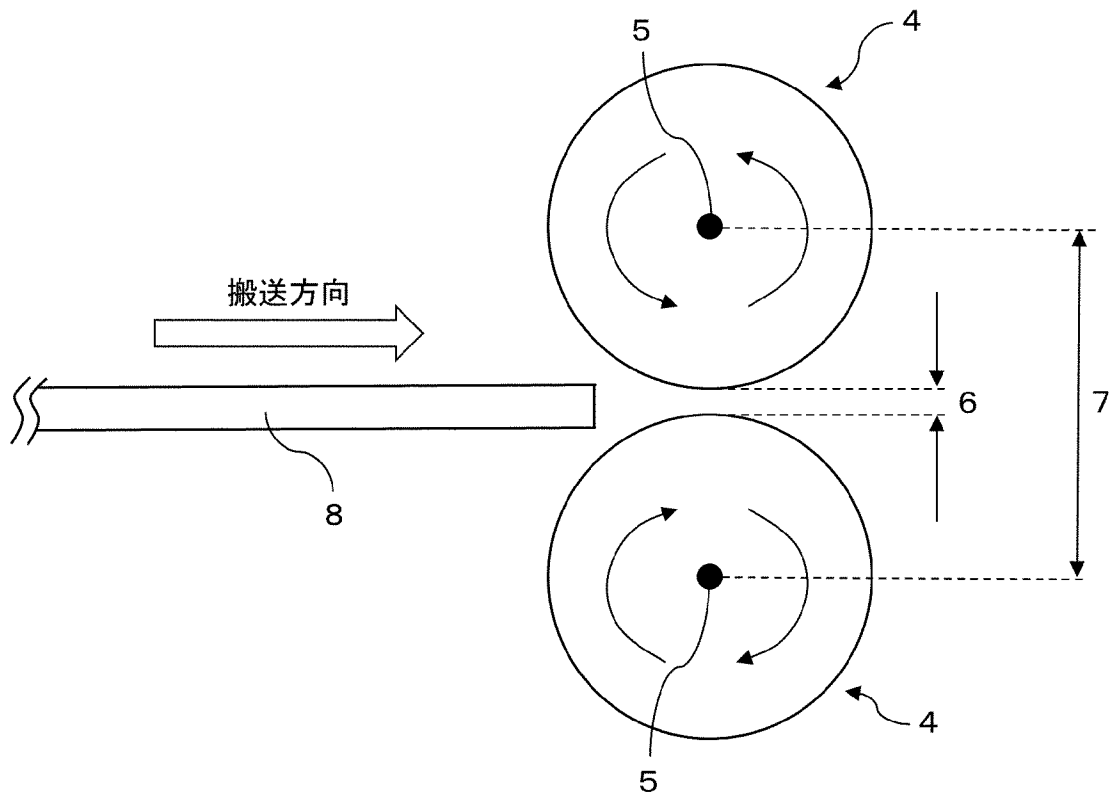
[図2]

図 2



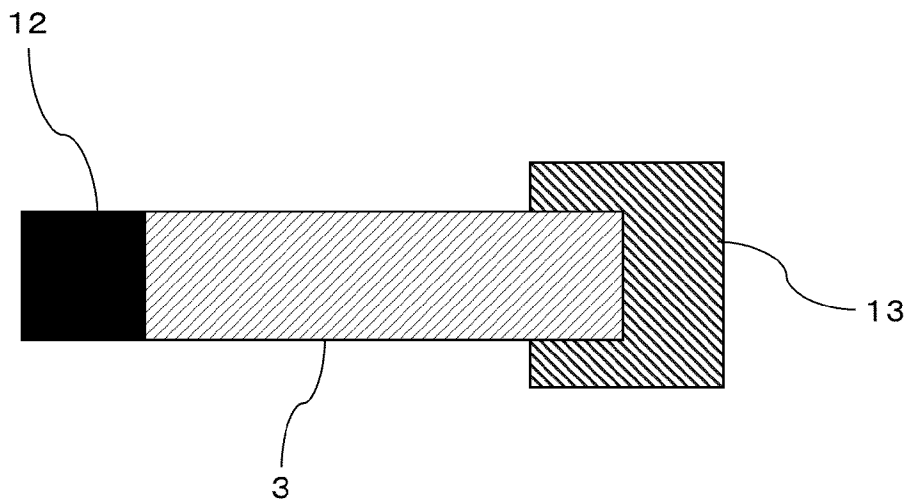
[図3]

図 3



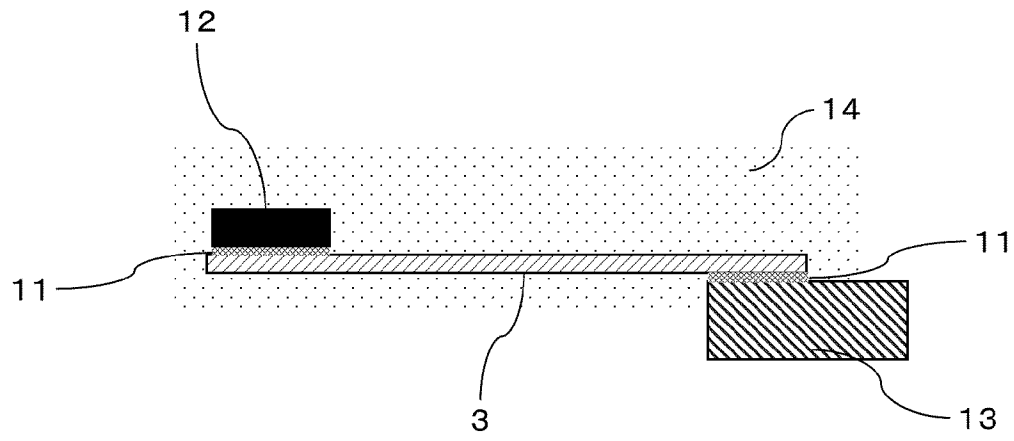
[図4]

図 4



[図5]

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B32/205 (2017.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C01B32/205

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-072036 A (KANEKA CORPORATION) 12 April 2012 (Family: none)	1-8
A	JP 04-149013 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 22 May 1992 (Family: none)	1-8
A	JP 2004-299937 A (KANEKA CORPORATION) 28 October 2004 (Family: none)	1-8



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

25.04.2018

Date of mailing of the international search report

15.05.2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003867

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-275116 A (RESERACH DEVELOPMENT CORP.) 05 December 1986 & US 4915984 A1 & EP 205970 A2	1-8

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

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

JSTPlus/JST7580 (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
A	JP 2012-072036 A (株式会社カネカ) 2012.04.12, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 04-149013 A (松下電器産業株式会社) 1992.05.22, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-299937 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004.10.28, (ファミリーなし)	1-8

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

25.04.2018

国際調査報告の発送日

15.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

塩谷 領大

4G

4665

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	JP 61-275116 A (新技術開発事業団) 1986. 12. 05, & US 4915984 A1 & EP 205970 A2	1-8