

(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
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/119666 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 45/14 (2006.01) B32B 9/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052124
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)
- (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 2013-018534 2013 年 2 月 1 日(01.02.2013) JP
特願 2013-024795 2013 年 2 月 12 日(12.02.2013) 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). 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 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 稲田 敬(INADA, Takashi); 〒5660072 大阪府摂津

市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 小林 幹明(KOBAYASHI, Mikiaki); 〒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).

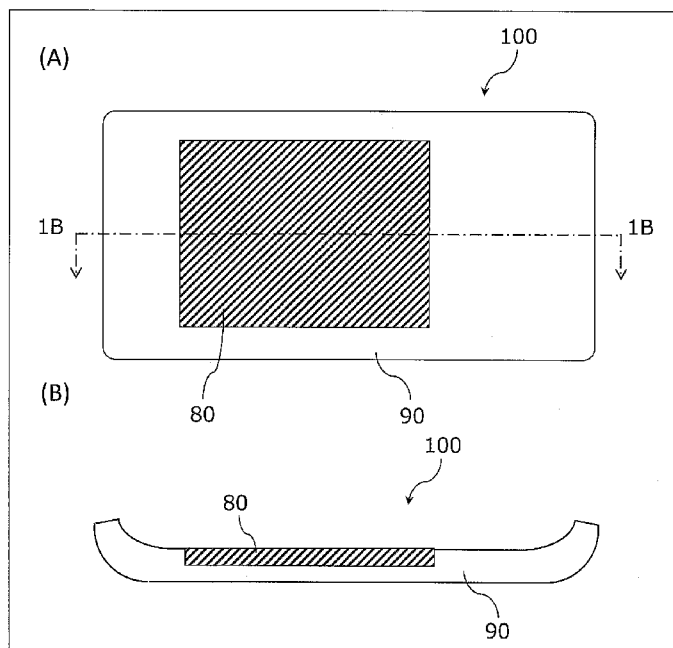
(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RESIN MOLDED BODY AND GRAPHITE SHEET LAMINATE

(54) 発明の名称: 樹脂成形体の製造方法、及びグラファイトシート積層体



(57) Abstract: In order to prevent positional shift of a graphite sheet laminate during the production of a resin molded body that is obtained by integrally molding the graphite sheet laminate and a resin, the present invention uses a graphite sheet laminate that has a configuration wherein a first affixing layer having an elastic modulus at 250°C of from 7.0×10^4 Pa to 5.0×10^7 Pa (inclusive) is in contact with at least one main surface of a graphite sheet.

(57) 要約: グラファイトシート積層体と樹脂とが一体成形された樹脂成形体の製造時におけるグラファイトシート積層体の位置ズレを防止するために、グラファイトシートの少なくとも一方の主面に、250°Cでの弾性率が 7.0×10^4 Pa 以上 5.0×10^7 Pa 以下である第一固定層がグラファイトシートと接触している構成を含むグラファイトシート積層体を用いる。



(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, 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：

樹脂成形体の製造方法、及びグラファイトシート積層体

技術分野

[0001] 本発明は、グラファイトシート積層体、及びこれを用いたグラファイトシートと樹脂とが一体成形された樹脂成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ＩＣやＣＰＵの高機能化が進んだ結果、電子機器の発熱密度が急速に上昇しており、ＩＣやＣＰＵ等の発熱部材と面している部分の局所的な温度上昇による低温やけど等が問題視されるようになっている。そして、熱伝導率が高く、かつ熱伝導率の異方性に優れるグラファイトシートが注目されている。

[0003] 一般に、グラファイトシートを電子機器に使用する場合、グラファイトシートと両面テープなどの粘着層とを組み合わせるグラファイト複合体とした上で、粘着層を介して筐体を構成する樹脂成形体にグラファイト複合体を貼り合わせる方法や、電子機器の筐体を成形する際にグラファイトシートを同時に筐体へ挿入し、グラファイトシートを筐体の一部として複合体化することで、筐体の薄肉性を維持しつつ、熱伝導率の高い筐体を得る方法が考えられている。

[0004] 例えば、グラファイトシートを成形金型内に配置した後、その金型内に樹脂材料を射出成形するインサート成形法により、グラファイトフィルムと樹脂との複合体を成形する方法が開示されている（特許文献１）。しかしながら当該方法には、グラファイトシートそのものを用いてインサート成形した場合に、成形体を形成する樹脂を射出した際、樹脂がグラファイトシートにうまく密着せず、グラファイトシートの位置ズレが発生してしまうという課題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開平 1 1 - 1 7 9 8 3 0 号公報（1 9 9 9 年 7 月 6 日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、グラファイトシートが位置ズレを生じることなく、グラファイトシートと樹脂との一体成形品をインサート成形により製造することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の樹脂成形体の製造方法は、上記課題を解決するために、グラファイトシートの少なくとも一方の主面に、射出成形時の導入樹脂温度において弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下となる第一固定層が接触する構成を含むグラファイトシート積層体を、一方の射出成形型のキャビティー面にグラファイトシート積層体の第一固定層側と反対側の主面が接触するように沿わせた後で、射出成形型を型締めしてキャビティーに溶融状態の樹脂を射出してグラファイトシート積層体と樹脂とを接着させることを特徴としている。
- [0008] 本発明の樹脂成形体の製造方法は、上記課題を解決するために、グラファイトシートの少なくとも一方の主面に、 250°C での弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下となる第一固定層が接触する構成を含むグラファイトシート積層体を、一方の射出成形型のキャビティー面にグラファイトシート積層体の第一固定層側と反対側の主面が接触するように沿わせた後で、射出成形型を型締めしてキャビティーに溶融状態の樹脂を射出してグラファイトシート積層体と樹脂とを接着させることを特徴としている。
- [0009] 本発明の樹脂成形体の製造方法では、グラファイトシートの第一固定層側と反対側の主面には、射出成形時の導入樹脂温度で弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下となる第二固定層が形成されていることが好ま

しい。

[0010] 本発明の樹脂成形体の製造方法では、射出成形時の導入樹脂温度が230℃以上350℃以下であることが好ましい。

[0011] 本発明の樹脂成形体の製造方法では、更に、第二固定層のグラファイトシートと反対側の主面には、支持体が形成されていることが好ましい。

[0012] 本発明の樹脂成形体の製造方法では、支持体の厚みが、1 μm～50 μmであることが好ましい。

[0013] 本発明の樹脂成形体の製造方法では、グラファイトシートの厚みが、グラファイトシート積層体の厚みの5%～75%であることが好ましい。

[0014] 本発明のグラファイトシート積層体は、上記課題を解決するために、グラファイトシートの少なくとも一方の主面に、250℃での弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下である第一固定層がグラファイトシートと接触している構成を含むことを特徴としている。

[0015] 本発明のグラファイトシート積層体では、第一固定層は、80℃での弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下のものであることが好ましい。

[0016] 本発明のグラファイトシート積層体では、第一固定層は、250℃における弾性率が80℃における弾性率よりも高いことが好ましい。

[0017] 本発明のグラファイトシート積層体は、グラファイトシートの第一固定層側と反対側の主面に、80℃での弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下、250℃での弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下である第二固定層がグラファイトシートと接触している構成を含むことが好ましい。

[0018] 本発明のグラファイトシート積層体では、第二固定層は、250℃における弾性率が80℃における弾性率よりも高いことが好ましい。

[0019] 本発明のグラファイトシート積層体では、第二固定層は、グラファイトシートの第一固定層側と反対側の主面に形成され、更に、支持体が、第二固定層のグラファイトシートとは反対側の主面に形成されていることが好ましい

。

[0020] 本発明のグラファイトシート積層体では、支持体の厚みが、 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0021] 本発明のグラファイトシート積層体では、グラファイトシートの厚みが、グラファイトシート積層体の厚みの $5\% \sim 75\%$ であることが好ましい。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、射出成型型のキャビティー面にグラファイトシート積層体の第一固定層が接触するように沿わせて行う射出成型において、グラファイトシートの位置ズレを抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]射出成型における金型とグラファイトシート積層体の配置を示す図である。

[図2]一実施形態のグラファイトシート積層体を表す模式的断面図である。

[図3]一実施形態のグラファイトシート積層体を表す模式的断面図である。

[図4]一実施形態のグラファイトシート積層体を表す模式的断面図である。

[図5]一実施形態の樹脂成形体を表す模式図であり、(A)は平面図、(B)は(A)の1 B - 1 B線における断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明は、グラファイトシート10の少なくとも一方の主面に、射出成型時の導入樹脂温度において弾性率が $7.0 \times 10^4\ \text{Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7\ \text{Pa}$ 以下となる第一固定層55が接触する構成を含むグラファイトシート積層体81を、一方の射出成型型のキャビティー面110にグラファイトシート積層体81の第一固定層55側と反対側の主面が接触するように沿わせた後に、射出成型型を型締めしてキャビティーに溶融状態の樹脂を射出してグラファイトシート積層体81と樹脂とを接着させることを特徴とする樹脂成形体の製造方法である。ここで、射出成型時の導入樹脂温度とは、図1を参照して、射出成型機のゲート40の先端部分での樹脂温度のことである。樹脂温度は、金型からゲート40に向かって熱電対42を挿入し、熱電対42が

樹脂と接触するように設置して測定する。尚、熱電対42は、樹脂の導入を妨げないように、金型からゲート40側に出して配置する。

[0025] なお、本明細書において「主面」とは、構成（例えば、グラファイトシート、または、グラファイト積層体など）の表面を形成する面のうち、大きな面積を占める面を意図する。

[0026] 例えば、「主面」は、構成の表面を形成する面のうち、一番大きな面積を占める面であってもよいし、二番目に大きな面積を占める面であってもよい。

[0027] 更に具体的には、一方の主面を、一番大きな面積を有する面とし、他方の主面を、一方の主面と同じ（又は、略同じ）面積を有する面とすることが可能である。また、一方の主面を、一番大きな面積を有する面とし、他方の主面を、二番目に大きな面積を占める面とすることも可能である。また、一方の主面を、二番目に大きな面積を占める面とし、他方の主面を、一番大きな面積を有する面とすることも可能である。

[0028] また、「主面」は、構成の表面を形成する面の全面積を100（%）としたとき、30（%）以上を占める面であってもよく、40（%）以上を占める面であってもよく、50（%）以上を占める面であってもよく、60（%）以上を占める面であってもよく、70（%）以上を占める面であってもよく、80（%）以上を占める面であってもよく、90（%）以上を占める面であってもよい。

[0029] 以下、グラファイトシート積層体について詳しく説明する。

[0030] <第一固定層>

第一固定層55は、射出樹脂と接触するように図1のように金型21内にセットされ、グラファイトシート積層体81が成形体に対してズレることなく配置されるための役割を果たす。第一固定層55は、導入樹脂温度における弾性率が、 $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下、好ましくは $8.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $3.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下のものを選定するのが良い。また、樹脂導入

温度は、 230°C 以上 350°C 以下（例えば、 250°C または 310°C ）であることが好ましい。第一固定層55の導入樹脂温度における弾性率が、 $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であれば、導入される樹脂の導入温度が 300°C 以上になる場合もある射出成形であっても、第一固定層55が流されず、表面活性が低く、他材料との接着性が低いグラファイトシート10を用いた場合であっても、グラファイトシート積層体81を樹脂成形体の所望の位置に設置することができる。また、第1固定層55の弾性率を適度な柔らかさに設定することで、第1固定層55は、タック性を有し、導入された樹脂（つまり成形体を形成する樹脂）との接着性を発揮し、位置ズレや接着不良を抑制することができる。

[0031] 更に具体的に、導入樹脂温度における第一固定層55の弾性率は、 1.0×10^5 以上 3.2×10^7 以下であってもよく、 1.0×10^5 以上 1.0×10^7 以下であってもよく、 2.1×10^6 以上 3.2×10^7 以下であってもよい。第一固定層55の導入樹脂温度における弾性率が当該値の時に、導入される樹脂の導入温度が 300°C 以上になる場合もある射出成形であっても、第一固定層55が流されず、表面活性が低く、他材料との接着性が低いグラファイトシート10を用いた場合であっても、グラファイトシート積層体81を樹脂成形体の所望の位置に設置することができる。また、第1固定層55の弾性率を適度な柔らかさに設定することで、第1固定層55は、タック性を有し、導入された樹脂（つまり成形体を形成する樹脂）との接着性を発揮し、位置ズレや接着不良を抑制することができる。

[0032] また、金型温度における第一固定層55の弾性率は、好ましくは $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下、さらに好ましくは $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下である。金型温度における第一固定層55の弾性率を、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下とすることで、高温の樹脂が導入された際もグラファイトシート積層体81が流されず、グラファイトシート積層体81の位置ズレを防止することができる。さらに、第1固定層55が

好適な軟らかさを有するため、導入される樹脂が射出の勢いで第一固定層55に食い込むことで、第一固定層55と樹脂とは広い接触面積を有することができる。また、金型温度は、70℃以上150℃以下（例えば、25℃または80℃）であることが好ましい。

[0033] 更に具体的に、金型温度における第一固定層55の弾性率は、 3.0×10^5 以上 5.0×10^7 以下であってもよく、 8.5×10^6 以上 5.0×10^7 以下であってもよく、 3.0×10^5 以上 4.0×10^6 以下であってもよい。金型温度における第一固定層55の弾性率が当該値の時にも、高温の樹脂が導入された際もグラファイトシート積層体81が流されず、グラファイトシート積層体81の位置ズレを防止することができる。さらに、第一固定層55が好適な軟らかさを有するため、導入される樹脂が射出の勢いで第一固定層55に食い込むことで、第一固定層55と樹脂とは広い接触面積を有することができる。

[0034] さらに、第一固定層55の弾性率としては、好ましくは金型温度における弾性率が 1.0×10^4 Pa以上 5.0×10^6 Pa以下であって、導入樹脂温度における弾性率が 7.0×10^4 Pa以上 5.0×10^7 Pa以下であり、より好ましくは金型温度における弾性率が 5.0×10^4 Pa以上 3.0×10^6 Pa以下であって、導入樹脂温度における弾性率が 8.5×10^4 Pa以上 3.0×10^7 Pa以下であり、さらに好ましくは、金型温度における弾性率が 8.0×10^4 Pa以上 1.0×10^6 Pa以下であって、導入樹脂温度における弾性率が 1.0×10^5 Pa以上 1.0×10^7 Pa以下である。ここで、金型温度における弾性率とは、すなわち70℃～150℃のいずれかの温度での弾性率のことである。また、導入樹脂温度における弾性率とは、すなわち230℃～350℃のいずれかの温度における弾性率のことである。70℃～150℃のいずれかの温度での弾性率が、230℃～350℃のいずれかの温度に上昇した際に、上記のような弾性率になる第一固定層55を用いることが好ましい。

[0035] 更に具体的に、導入樹脂温度における第一固定層55の弾性率が、1.0

$\times 10^5$ 以上 3.2×10^7 以下のときに、金型温度における第一固定層55の弾性率は、 3.0×10^5 以上 5.0×10^7 以下、 8.5×10^6 以上 5.0×10^7 以下、または、 3.0×10^5 以上 4.0×10^6 以下であってもよい。また、導入樹脂温度における第一固定層55の弾性率が、 1.0×10^5 以上 1.0×10^7 以下のときに、金型温度における第一固定層55の弾性率は、 3.0×10^5 以上 5.0×10^7 以下、 8.5×10^6 以上 5.0×10^7 以下、または、 3.0×10^5 以上 4.0×10^6 以下であってもよい。また、導入樹脂温度における第一固定層55の弾性率が、 2.1×10^6 以上 3.2×10^7 以下のときに、金型温度における第一固定層55の弾性率は、 3.0×10^5 以上 5.0×10^7 以下、 8.5×10^6 以上 5.0×10^7 以下、または、 3.0×10^5 以上 4.0×10^6 以下であってもよい。

[0036] また、第一固定層55は、射出成形時の導入樹脂温度において、弾性率が高いものであることが好ましい。つまり、金型内に導入してきた樹脂が第一固定層55に接触した際に第一固定層55が硬化することで、強固な接着効果を発揮し、樹脂と第一固定層55とを強固に接着し、グラファイトシート積層体81の位置ズレを防止することができる。また、グラファイトシート10と第一固定層55間においても、金型温度において、グラファイトシート10の表面の凹凸に第一固定層55が浸透し、その後導入樹脂温度において、硬化するため、良好な接着性を発揮することができる。つまり、樹脂導入前は、ある程度の軟らかさを有する材料であって、樹脂が接触した際に弾性率が上昇する材料によって、第一固定層55が形成されていることが好ましい。

[0037] 第一固定層55を形成する樹脂としては、特に限定されないが、例えば、アクリル系、エポキシ系、フェノール系の樹脂などを適宜使用することができる。

[0038] <第二固定層>

本発明のグラファイトシート積層体80には、図2のようにグラファイトシート10の第一固定層55側と反対側の主面に第二固定層51が形成され

ていても良い。第二固定層51は、後述するような支持体を形成する場合には、支持体とグラファイトシート10との位置ズレを防止する役割を果たす。また、第二固定層51は、支持体がない場合にも、グラファイトシート10の機械強度の弱さを補強し、グラファイトシート10の破れや折れを抑制する機能を発現する。

[0039] 第二固定層51としては、導入樹脂温度における弾性率が、好ましくは $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下、より好ましくは $8.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下のものを選定するのが良い。第二固定層51の導入樹脂温度における弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下であれば、グラファイトシート10から第二固定層51が位置ズレすることなく、成形体を得ることができる。

[0040] 導入樹脂温度における第二固定層51の弾性率は、 9.6×10^5 以上 2.1×10^6 以下であってもよい。導入樹脂温度における第二固定層51の弾性率が当該値の時にも、グラファイトシート10から第二固定層51が位置ズレすることなく、成形体を得ることができる。

[0041] さらに、第二固定層51の弾性率としては、好ましくは、金型温度での弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下、導入樹脂温度での弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下、より好ましくは、金型温度での弾性率が $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $3.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下、導入樹脂温度での弾性率が $8.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、さらに好ましくは、金型温度での弾性率が $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下、導入樹脂温度での弾性率が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下である。

[0042] 更に具体的に、金型温度における第二固定層51の弾性率は、 5.0×10^5 以上 1.0×10^7 以下であってもよい。さらに、第二固定層51の弾性率としては、好ましくは、金型温度での弾性率が、 5.0×10^5 以上 1.0×10^7 以下、導入樹脂温度での弾性率が、 9.6×10^5 以上 2.1×10^6

以下であってもよい。

[0043] ここで、金型温度での弾性率とは、すなわち 70℃～150℃（例えば、25℃または80℃）のいずれかの温度での弾性率のことである。また、導入樹脂温度での弾性率とは、すなわち 230℃～350℃（例えば、250℃または310℃）のいずれかの温度における弾性率のことである。70℃～150℃でのいずれかの温度での弾性率が、230℃～350℃のいずれかの温度に上昇した際に、上記のような弾性率になる第二固定層 51 を用いることが好ましい。

[0044] また、第二固定層 51 は、射出成形時の導入樹脂温度において、弾性率が高いものであることが好ましい。

[0045] 第二固定層 51 を形成する樹脂としては、特に限定されないが、例えば、アクリル系、エポキシ系、フェノール系の樹脂などを適宜使用することができる。

[0046] <支持体>

グラファイトシート積層体には、支持体が固着されていることが好ましい。支持体とは、グラファイトシートの機械的強度を補強するための材料であり、図3のように、グラファイトシート 10 が支持体 31 に固着されることにより、グラファイトシート積層体 85 は、グラファイトシート 10 単体の場合に比して高い機械特性（剛性および弾性）を有することができる。このグラファイトシート積層体 85 を射出成形（インサート成形）に供することで、射出成形時の樹脂圧力（射出圧）に起因するグラファイトシート 10 の破断や折れ等の不具合を防ぐことができる。

[0047] 支持体 31 としては、例えば、PET フィルム、アクリルフィルム、ABS フィルム、PEN フィルム、PE フィルム等の樹脂フィルムや、アルミ箔、銅箔、SUS 箔等の金属箔等が挙げられる。

[0048] 支持体 31 の形成方法は、特に限定されないが、フィルム状の材料をラミネートによって貼り合わせる方法や、液状の樹脂を塗工によって形成する方法、などが挙げられる。また、支持体 31 とグラファイトシート 10 との間

に接着剤などの固定層（例えば、第二固定層）を設けることもできる。例えば、グラファイトシート10の主面に形成されている第一固定層55と同様の材料によって固定層を形成することで、グラファイトシート10と支持体31との接着強度を良好に保つことができる。

[0049] グラファイトシート積層体85の機械強度を高めてグラファイトシート10の破砕等を防止する観点から、支持体31は、引張弾性率が、1 GPa以上であることが好ましく、2 GPa以上であることがより好ましく、3 GPa以上であることがさらに好ましい。支持体31の厚みは、上記の機械強度特性を満足するように適宜に設定され得るが、1 μm ～50 μm が好ましく、2 μm ～25 μm がより好ましく、4 μm ～18 μm がさらに好ましい。支持体31の厚みを1 μm ～50 μm にすることで、成形体とした際の反りも低減できるため良い。支持体31には、意匠性を持たせるために、色のついた支持体を用いたり、支持体31に印刷やコーティングをしておいても良い。

[0050] 支持体31の厚みは、50 μm 以下（例えば、1 μm ～50 μm ）であってもよく、25 μm 以下（例えば、1 μm ～25 μm ）であってもよく、18 μm 以下（例えば、1 μm ～18 μm ）であってもよく、9 μm 以下（例えば、1 μm ～9 μm ）であってもよい。

[0051] <グラファイトシート>

本発明で用いるグラファイトシート10は、高分子グラファイトシートである。高分子グラファイトシートは、例えば、高分子フィルムが熱処理によって炭素化され、ついでグラファイト化されることによって得られる。高分子グラファイトシートとしては、例えばシート面方向の熱伝導が400～1700 W/(m・K)程度、厚さ方向の熱伝導度が5～20 W/(m・K)程度の熱伝導異方性を有するものが好適に用いられる。このような熱伝導異方性の高い高分子グラファイトシートは、例えば、公知の方法により得られる。例えば、ポリイミドフィルムを2400℃以上の温度で熱処理して得られるグラファイトシートは上記の特性を満たし得る。

[0052] グラファイトシート10の厚みは、 $1\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ が好ましく、 $3\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ がさらに好ましい。厚みが前記範囲内であれば、本発明の複合成形体が電子機器等に用いられた場合の放熱性が改善されるとともに、複合成形体（換言すれば、電子機器等）の薄型化が可能である。複合成形体の薄型化の観点、および支持体との固着強度を高める観点から、グラファイトシート10の厚みは、 $40\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0053] 更に具体的に、グラファイトシート10の厚みは、 $150\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ ）が好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ）が更に好ましく、 $40\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ ）が更に好ましく、 $25\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ）が最も好ましい。厚みが前記範囲内であれば、本発明の複合成形体が電子機器等に用いられた場合の放熱性が改善されるとともに、複合成形体（換言すれば、電子機器等）の薄型化が可能である。

[0054] また、グラファイトシート10による熱伝導率異方性を保持しつつ、グラファイトシート積層体としたときの当該グラファイトシート積層体の弾性や剛性を高めるとの観点から、グラファイトシート10の厚みは、本発明のグラファイトシート積層体全体の $5\%\sim 75\%$ が好ましく、 $7\%\sim 60\%$ がより好ましく、 $10\%\sim 50\%$ がさらに好ましく、 $12\%\sim 40\%$ が特に好ましい。グラファイトシート積層体におけるグラファイトシート10の厚み比率が前記範囲であれば、グラファイトシート積層体の機械特性（剛性、弾性等）や熱的特性（熱線膨張係数等）は、主に支持体31の特性に支配される。そのため、射出成形時のグラファイトシート10の変形・破砕や位置ズレが抑止されるとともに、射出成形樹脂とグラファイトシート10との熱線膨張係数の差に起因する複合成形品の反りも抑制される傾向がある。

[0055] なお、支持体31が形成されていない樹脂成形体の場合も、グラファイトシート10による熱伝導率異方性を保持しつつ、グラファイトシート積層体としたときの当該グラファイトシート積層体の弾性や剛性を高めるとの観点

から、グラファイトシート10の厚みは、本発明のグラファイトシート積層体全体の5%~75%が好ましく、7%~60%がより好ましく、10%~50%がさらに好ましく、12%~40%が特に好ましい。グラファイトシート積層体におけるグラファイトシート10の厚み比率が前記範囲であれば、支持体31が形成されている時と比較すれば若干劣るものの、従来技術と比較して、射出成形時のグラファイトシート10の変形・破砕や位置ズレが抑止されるとともに、射出成形樹脂とグラファイトシート10との熱線膨張係数の差に起因する複合成形品の反りも抑制される傾向がある。

[0056] 射出成形時のグラファイトシート10の破砕、位置ズレ、外観不良等を防止するため、グラファイトシート10自体の弾性率は、好ましくは1 GPa以上、より好ましくは5 GPa以上であると良い。一方、本発明者らの検討によれば、グラファイトシート10を支持体31との積層体として射出成形に供する場合は、グラファイトシート10の厚みが小さい方が、樹脂成形体の反りが抑制される傾向がある。そのため、グラファイトシート10の厚みは前記範囲であることが好ましい。

[0057] グラファイトシート10は、貫通孔を有していることが好ましい。その開孔率は、好ましくは2%以上40%以下、より好ましくは3%以上30%以下、さらに好ましくは5%以上20%以下である。グラファイトフィルム10の開孔率が2%以上であれば、貫通孔が反りを緩和させる働きをし、反りの小さな樹脂成形体を得ることが出来る。また、グラファイトフィルム10の開孔率が40.0%以下であれば、高い放熱性を保つことができる。

[0058] <グラファイトシート積層体の厚み>

グラファイトシート積層体の厚みとしては、好ましくは250 μ m以下、より好ましくは150 μ m以下、さらに好ましくは100 μ m以下、特に好ましくは80 μ m以下である。グラファイトシート積層体の厚みを250 μ m以下とすることで、樹脂成形体の反りも低減できるため良い。

[0059] <グラファイトシート積層体の引張り強度>

グラファイトシート積層体の強度としては、引張り強度が、好ましくは8

0 MPa 以上、より好ましくは 150 MPa 以上、さらに好ましくは 200 MPa 以上である。グラファイトシート積層体の引張り強度を 80 MPa 以上とすることで、射出成形時のグラファイトシート積層体の破断や折れなどを抑制することができる。

[0060] <グラファイトシート積層体の構成>

本発明のグラファイトシート積層体は、グラファイトシート的一方の主面に第一固定層を有する。また、第一固定層 55 は、図 1 のように射出樹脂と接するように金型内に配置され、グラファイトシート積層体 81 の位置ズレを防止する。

[0061] 第一固定層 55 側と反対側のグラファイトシート 10 の主面には、図 2 のように第二固定層 51 が形成されていても良い。第二固定層 51 は、後述するような支持体を形成する場合には、支持体とグラファイトシート 10 との位置ズレを防止する役割を果たす。また、支持体がない場合にもグラファイトシート 10 の機械強度の弱さを補強し、破れや折れを抑制する機能を発現する。

[0062] 更に図 3 のように、支持体 31 が、グラファイトシート 10 における第二固定層 51 とは反対側の面に形成されていても良い。支持体 31 は、グラファイトシート 10 の機械強度の弱さを補強し、グラファイトシート 10 の破れや折れを抑制する機能を発現する。

[0063] また、樹脂の射出圧による位置ズレや変形を効率的に抑止するためには、図 4 のように第一固定層 55 がグラファイトシート 10 の側周部を覆っており、支持体 31（または第二固定層 51）と第一固定層 55 とによって、グラファイトシート 10 が封止されていてもよい。なお、グラファイトシート 10 の側面は、第二固定層 51 によって覆われていてもよい。また、第二固定層 51 と第一固定層 55 との両方が、グラファイトシート 10 の側面を覆っていてもよい。

[0064] <樹脂成形体>

図 5 は、一実施形態にかかる樹脂成形体 100 を表す図であり、(A) は

平面図、（Ｂ）は断面図である。本発明の樹脂成形体１００は、グラファイトシート積層体８０と樹脂９０とが一体成形されたものである。

[0065] <樹脂成形体の製造方法>

樹脂成形体は、図１のようにグラファイトシート積層体８１を成形金型内に配置した後、その金型内に樹脂材料を射出成形するインサート成形法によって製造され得る。本発明の製造方法に用いられる金型は、特に限定されず、一般の射出成形に用いられているものを使用できる。

[0066] グラファイトシート積層体８１は、図１のように、一方の射出成形型のキャビティー面１１０にグラファイトシート積層体８１の第一固定層５５側とは反対側の主面が接触するように沿わされる。その後に、射出成形型を型締めしてキャビティーに溶融状態の樹脂を射出して（換言すれば、一方の射出成形型のキャビティー面１１０と、他方の射出成形型の対向面１２０との間に溶融状態の樹脂を射出して）

、グラファイトシート積層体８１と樹脂とを接着させる。つまり、第一固定層５５が導入樹脂と接触するように、グラファイトシート積層体８１は金型内に配置される。そして、グラファイトシート積層体８１の第一固定層５５側と反対側の主面は、樹脂成形体の表面層の一部として形成されることになる。

[0067] 金型内でのグラファイトシート積層体８１の設置位置は特に限定されないが、樹脂導入口の直下に、グラファイトシート積層体８１が設置されることが好ましい。樹脂導入口の直下において、樹脂の射出圧力は、グラファイトシート積層体８１の表面に対して垂直方向へ向かう圧力成分が大きいため、グラファイトシート積層体８１に対して、金型壁面に向かって押し付けられる力が付与される。一方、グラファイトシート積層体８１の面方向の圧力成分は小さいため、樹脂の射出圧によるグラファイトシート積層体８１への剪断力が抑制され、グラファイトシート１０が射出圧によって流されることによる位置ズレや、グラファイトシート１０の変形等を防ぐことができる。

[0068] また、グラファイトシート積層体８１が、金型内の樹脂導入口から最も遠

い位置に配置されることも好ましい。樹脂導入口から離れた位置では、圧力損失に伴って射出圧が小さくなっているため、グラファイトシート積層体 81 に加わる剪断力が抑制され、グラファイトシート 10 の位置ズレや、グラファイトシート 10 の変形等を防ぐことができる。

[0069] グラファイトシート積層体 81 が形成されている部分のキャビティーの厚み（換言すれば、一方の射出成形型のキャビティー面 110 と、他方の射出成形型の対向面 120 との間の距離）が、1.0 mm 以下、さらには 0.8 mm 以下、特には 0.6 mm 以下であるとき、グラファイトシート積層体 81 に加わる射出圧力が高くなるため、インサートされる材料の位置ズレや変形が起きやすくなるが、本発明のグラファイトシート積層体 81 を用いれば、位置ズレや変形なく、射出成形することが可能になる。

[0070] （射出成形に用いる樹脂）

本発明の射出成形に用いる樹脂としては、特に限定されず、一般的な射出成形に用いられる樹脂が使用できる。射出成形に用いられる樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体（EMMA）、アクリロニトリル - スチレン共重合体（AS）、アクリロニトリル - ブタジエーン - スチレン共重合体（ABS）等のビニル系ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート等のポリエステル系ポリマー、ナイロン 6 やナイロン 6, 6 等のポリアミド系ポリマー、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、液晶性ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド、シンジオタクチックポリスチレン、フッ素系ポリマー、変性ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルサルフォン（PES）、芳香族ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリカーボネート、液晶ポリマー、ポリサルフォン（PSF）、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、その他のエンジニアリングプラスチック、スーパーエンジニアリングプラスチック等

が挙げられる。

[0071] 特に、厚みが小さく、かつ高強度の成形体を得るためには、ガラス繊維やカーボン繊維を含む繊維強化樹脂が好適に用いられる。このような繊維強化樹脂は、熔融粘度が高く、射出成形時の樹脂の圧力が高くなる傾向がある。そのため、グラファイトシートが単体で射出成形に供された場合は、グラファイトシートの変形による外観不良や、グラファイトシートの位置ズレを生じやすい。一方、本発明では、グラファイトシートが支持体に固着されたグラファイトシート積層体を用いられるため、熔融粘度の高い繊維強化樹脂が用いられた場合でも、外観不良や位置ズレが抑制される。また、支持体の表面の特性を調整することによって、表面の滑り性を改善して、樹脂の射出圧によるグラファイトシート積層体への剪断応力を低減させることもできる。

[0072] 勿論、本発明は、上述した支持体を必須構成とはしない。本発明は、支持体が無い場合であっても、従来技術と比較して、熔融粘度の高い繊維強化樹脂が用いられた場合でも、外観不良や位置ズレが抑制される。更に、本発明は、支持体が無い場合であっても、従来技術と比較して、樹脂の射出圧によるグラファイトシート積層体への剪断応力を低減させることもできる。

[0073] (射出成形時の導入樹脂温度)

本発明の射出成形時の導入樹脂温度は、一般的な射出成形に用いられる条件が使用できる。なお、グラファイトシートは面方向に熱伝導率が高く、厚み方向への熱伝導率が低いため、隣接して配置される樹脂層や支持体等に対して断熱効果を有する。そのため、グラファイトシート積層体のグラファイトシート側の面に射出成形が行われる場合は、樹脂温度が、樹脂層や支持体の耐熱温度を多少上回る場合でも、熱による変質を抑制することができる。

[0074] 本発明の射出成形時の導入樹脂温度が、230℃以上、260℃以上、290℃以上、310℃以上になるにつれて、グラファイトシート積層体に加わる熱が高くなるため、インサートされる材料の位置ズレや変形が起きやすくなるが、本発明のグラファイトシート積層体を用いれば、位置ズレや変形なく、射出成形することが可能になる。

[0075] 本発明は、以下のように構成することも可能である。

[0076] <1>本発明は、グラファイトシートの少なくとも一方の主面に、射出成形時に導入樹脂温度において弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下となる第一固定層が接触する構成を含むグラファイトシート積層体を、一方の射出成形型のキャビティー面にグラファイトシート積層体の第一固定層側と反対側主面が接触するように沿わせた後に、射出成形型を型締めしてキャビティーに溶融状態の樹脂を射出してグラファイトシート積層体と樹脂とを接着させることを特徴とする樹脂成形体の製造方法に関する。

[0077] <2>グラファイトシート積層体の第一固定層側と反対側主面には射出成形時に導入樹脂温度で弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下となる第二固定層が形成されていることを特徴とする<1>に記載の樹脂成形体の製造方法に関する。

[0078] <3>射出成形時の導入樹脂温度が 230°C 以上 350°C 以下であることを特徴とする<1>又は<2>に記載の樹脂成形体の製造方法に関する。

[0079] <4>更に、第二固定層のグラファイトシートと反対側の主面には支持体が形成されていることを特徴とする<1>~<3>のいずれかに記載の樹脂成形体の製造方法に関する。

[0080] <5>グラファイトシートの一方の主面に、 80°C で弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下、 250°C で弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下である第一固定層がグラファイトシートと接触する構成を含むグラファイトシート積層体に関する。

[0081] <6>更に、グラファイトシートの他方の主面に 80°C での弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下、 250°C で弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下である第二固定層がグラファイトシートと接触する構成を含む<5>に記載のグラファイトシート積層体に関する。

[0082] <7>第一固定層は、 250°C における弾性率が 80°C における弾性率よりも高いことを特徴とする<5>又は<6>に記載のグラファイトシート積層体に関する。

[0083] <8>第二固定層は、250℃における弾性率が80℃における弾性率よりも高いことを特徴とする<5>～<7>のいずれかに記載のグラファイトシート積層体に関する。

[0084] <9>第二固定層は、グラファイトシートの主面と反対側に形成され、更に支持体が第二固定層のグラファイトシートとは反対側の面に形成されていることを特徴とする<6>～<8>のいずれかに記載のグラファイトシート積層体に関する。

実施例

[0085] 以下に実施例を挙げて、本発明の内容をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0086] なお、各実施例および比較例において、樹脂成形体の成形性等は、以下の基準により評価を行った。

[0087] [評価方法]

<引張強度の測定>

グラファイトシート積層体の引張強度の測定には、引張試験機（東洋精機製作所製 ストログラフVES1D）を用い、JIS K 7078に準拠して測定を行った。測定は、チャック間距離100mm、引張速度50mm／分、室温下（25℃の雰囲気）で行い、3回測定した際の平均値を引張強度とした。

[0088] [樹脂成形体の評価]

<位置ズレ>

樹脂成形体におけるグラファイトシート積層体の位置ズレの有無は、目視による評価および面積保持率により評価した。面積保持率は、複合積層体のグラファイトシート（GS）のうち、金型内の配置場所（30mm×30mmの領域）内で保持されている部分の面積率（％）である。また、目視による評価は、以下の基準によりおこなった。

A：グラファイトシート積層体が、金型内に配置した場所からずれることなく、元の面形

状を保持している状態

B：グラファイトシート積層体が金型内に配置した場所からわずかにずれているが、成形体の中に保持されている状態

<外観（形態保持性）>

複合成形体の外観は、グラファイトシート積層体の皺・割れ・破れの状態を目視で評価した。

[0089] A：グラファイトシート積層体が皺なく、割れない状態

B：グラファイトシート積層体に皺が入ったが、割れない状態

C：グラファイトシート積層体が割れて元の大きさを保持できず、ばらばらになった状態（インサート成形では複合成形体が得られない）

<反り>

樹脂成形品を水平面上に載置した際の反り量（水平面から成形品の端面までの距離）により評価した。

[0090] A：目視では反りが確認できない（反り量2.0mm未満）

B：目視にて反りが確認でき、反り量は2.0mm以上〔固定層〕。

[0091] 〔固定層〕

第一固定層、第二固定層として、下記の材料を用いた。尚、固定層A～固定層Cの弾性率を表1に示す。

<固定層A>

アクリル系樹脂A（日栄加工社製、NeoFix10）

<固定層B>

エポキシフィルム（トーヨーケム社製、TSU0041SI-10DL）

<固定層C>

アクリル系樹脂B（十条ケミカル社製、JELCONバインダーインキG-2S）

<固定層D>

アクリル系樹脂C

<固定層E>

アクリル系樹脂D

<弾性率の測定>

ティー・エー・インスツルメント社製の動的粘弾性測定装置A R E Sを用い、サンプル厚み0.5 mm、周波数1 Hz、昇温速度5℃/min、25℃～320℃の温度域で測定した。

[0092] [表1]

	弾性率(Pa)				
	25℃	80℃	200℃	250℃	310℃
固定層A	8.0×10^4	5.0×10^4	5.0×10^2	-	-
固定層B	3.2×10^9	2.3×10^9	5.0×10^8	3.5×10^8	1.0×10^8
固定層C	1.0×10^7	5.0×10^5	8.0×10^5	9.6×10^5	2.1×10^6
固定層D	8.5×10^6	3.0×10^5	8.0×10^4	1.0×10^5	4.0×10^6
固定層E	5.0×10^7	4.0×10^6	8.5×10^6	1.0×10^7	3.2×10^7

[実施例1]

<グラファイトシート積層体の作製>

支持体として、厚み18 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)を用い、この支持体の一方の面の全体に、第二固定層としてアクリル系樹脂B(固定層C)を、乾燥後の厚みが18 μmとなるように塗布した。

このアクリル系樹脂 B（固定層 C）上に、厚み $40\text{ }\mu\text{m}$ のグラファイトシート（熱伝導率 $1500\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ）を載せ、支持体とグラファイトシートとを固着した。その後、図 3 のように、第一固定層として、さらにアクリル系樹脂 B（固定層 C）が $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚みで形成された、グラファイトシート積層体 85 を得た。

[0093] <射出成形>

$40\text{ mm}\times 60\text{ mm}$ の大きさにカットした上記のグラファイトシート積層体 85 を、PET フィルム側の面が金型内面と接するように配置し、図 1 のようにグラファイトシート積層体の第一固定層が樹脂射出面となるように、射出成形機の金型内に設置した。次いで、30% ガラス繊維強化ポリカーボネートを射出成形して、グラファイトシート積層体 85 が成形体の内部であって、かつ、成形体の表面に露出するように挿入された、厚み 0.6 mm 、サイズ $60\times 120\text{ mm}$ のグラファイトシート樹脂複合成形体を得た。グラファイトシート積層体 85 の金型内への固定は、吸引口 45 により行った。金型温度は 80°C 、射出樹脂を導入する樹脂導入温度は 310°C であった。結果を表 2 に示す。

[0094] [比較例 1]

第一固定層としてアクリル系樹脂 B（固定層 C）の代わりに、エポキシフィルム（固定層 B）を用いたこと以外は実施例 1 と同様である。尚、エポキシフィルムは、半硬化（B ステージ）のエポキシフィルムとグラファイトシートとを貼り合わせ、熱プレスにより 80°C 、常圧にて 30 分保持後、 130°C 、 $5\text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力にて 90 分保持し、エポキシ樹脂を硬化させることで形成した。結果を表 2 に示す。

[0095] [比較例 2]

第一固定層としてアクリル系樹脂 B（固定層 C）の代わりに、アクリル系樹脂 A（固定層 A）を用いたこと以外は実施例 1 と同様である。結果を表 2 に示す。

[0096]

[表2]

	グラファイト積層体										評価					
	構成										引張り強度 (MPa)	位置ズレ			外観	反り
	支持体		第二固定層		GS	第一固定層		厚み (μm)	目視	面積 (%)						
種類	厚み (μm)	種類	厚み (μm)	厚み (μm)	種類	厚み (μm)	厚み (μm)									
実施例1	PET	18	C	18	40	C	10	50	A	100	A	A	A			
実施例9	PET	18	C	18	40	E	10	50	B	100	B	A	A			
比較例1	PET	18	C	18	40	B	10	50	C	80	A	A	A			
実施例10	PET	18	C	18	40	D	10	50	B	100	B	A	A			
比較例2	PET	18	C	18	40	A	10	50	C	70	B	B	A			

比較例1では、250℃の弾性率が低すぎるために、グラファイトシート積層体の位置ズレが発生したが、実施例9のように弾性率を上昇させることによって、グラファイトシート積層体の位置ズレが改善した。

[0097] 一方、比較例2では、250℃の弾性率が高すぎるために、射出樹脂とグラファイト積層体との密着性が悪く、グラファイトシート積層体の位置ズレが発生したが、実施例10のように弾性率を低下させることによって、グラ

ファイトシート積層体の位置ズレが改善した。

[0098] 更に、実施例 1 のように 250℃の弾性率を 9.6×10^5 に調整することによって、グラファイトシート積層体の位置ズレを無くすことができた。

[0099] [実施例 2]

厚み 50 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様である。結果を表 3 に示す。

[0100] [実施例 3]

厚み 25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様である。結果を表 3 に示す。

[0101] [実施例 4]

厚み 9 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様である。結果を表 3 に示す。

[0102] [実施例 5]

厚み 40 μm のグラファイトシート (熱伝導率 1500 W/(m·K)) に、第一固定層としてアクリル系樹脂 B (固定層 C) を厚み 30 μm で形成し、グラファイトシート積層体を得た。射出成形においては、グラファイトシート積層体のグラファイトシート面が金型内面と接するように配置し、図 1 のように、グラファイトシート積層体の第一固定層が樹脂射出面となるように、射出成形機の金型内にグラファイトシート積層体を設置し射出成形を行った。それ以外は実施例 1 と同様である。結果を表 3 に示す。

[0103] [実施例 6]

第一固定層としてアクリル系樹脂 B (固定層 C) を厚み 10 μm で形成したこと以外は実施例 5 と同様である。結果を表 3 に示す。

[0104] [比較例 3]

グラファイトシート積層体の代わりにグラファイトシートそのものを用いたこと以外は、実施例 1 と同様である。

[0105]

[表3]

	グラファイト積層体										評価				
	構成										引張り強 度 (MPa)	位置ズレ		外観	反り
	支持体		第二固定層		GS	第一固定層		厚み (μm)	目視	面積 (%)					
			種類	厚み (μm)		種類	厚み (μm)								
実施例2	PET	50	C	18	40	C	10	250	A	100	A	B			
実施例3	PET	25	C	18	40	C	10	250	A	100	A	A			
実施例1	PET	18	C	18	40	C	10	220	A	100	A	A			
実施例4	PET	9	C	18	40	C	10	200	A	100	A	A			
実施例5	-	-	-	-	40	C	30	150	A	100	A	A			
実施例6	-	-	-	-	40	C	10	80	A	100	B	A			
比較例3	-	-	-	-	40	-	-	40	-	-	C	A			

引張り強度の小さいグラファイトシート単体を用いた比較例3では、射出時の樹脂の勢いでグラファイトシートが破れてしまい、グラファイトシートが複合された成形体を得ることができなかった。一方、グラファイトシートに厚み10 μm の第一固定層を形成した実施例6では、第一固定層がグラファイトシートの強度を補強したことによって、折れは発生したが、破れは抑

制されていた。また、厚み $30\mu\text{m}$ の第一固定層を形成した場合、破れ、折れともに抑制することができた。更に、第一固定層が形成されていない側の面に支持体としてPETフィルムを形成した実施例1～4においても、支持体であるPETフィルムがグラファイトシートを補強したことによって、破れ、折れを抑制することができた。ただし、実施例2のように支持体の厚みが $50\mu\text{m}$ と厚くなると、成形体に反りが発生した。

[0106] [実施例7]

ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）の代わりにポリエチレンナフタレートフィルム（PEN）を用いたこと以外は実施例1と同様である。結果を表4に示す。

[0107]

[表4]

	グラファイト積層体										評価				
	構成										引張り強度 (MPa)	位置ズレ		外観	反り
	支持体		第二固定層		GS	第一固定層		厚み (μm)	面積 (%)						
種類	厚み (μm)	種類	厚み (μm)	厚み (μm)	種類	厚み (μm)	厚み (μm)	目視	面積 (%)						
実施例1	PET	18	C	18	40	40	C	10	86	220	A	100	A	A	
実施例7	PEN	18	C	18	40	40	C	10	86	220	A	100	A	A	

ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）の代わりにポリエチレンナフタレートフィルム（PEN）を用いた場合でも、PETを用いた場合同様、良好な成形体を得ることができた。

[0108] [実施例8]

グラファイトシートにNCドリル加工にて直径0.20mmの貫通孔を貫通孔ピッチ0.50mmで形成し（開孔率12.6%）、貫通孔を有するグ

ラファイトシートを得た。グラファイトシートとして、貫通孔を有するグラファイトシートを用いたこと以外は、実施例2と同様である。結果を表5に示す。

[0109] [表5]

	グラファイト積層体										評価		
	構成							引張り強度 (MPa)	厚み (μm)	位置ズレ		外観	反り
	支持体		第二固定層		GS	第一固定層				目視	面積 (%)		
						種類	厚み (μm)						
実施例2	PET	50	C	18	40	C	10	220	118	A	100	A	B
実施例8	PET	50	C	18	40 (穴)	C	10	220	118	A	100	A	A

実施例8のようにグラファイトシートに貫通孔を形成することで、成形後の収縮の応力を貫通孔が吸収し、反りが低減したものと考えられる。

[0110] [表6]

	グラファイト積層体										評価		
	構成							厚み (μm)	引張り強 度 (MPa)	位置ズレ		外観	反り
	支持体		第二固定層		GS	第一固定層				面積 (%)			
種類	厚み (μm)	種類	厚み (μm)	厚み (μm)	種類	厚み (μm)	目視						
実施例 11	PET	18	C	18	150	C	10	220	A	100	A	C	
実施例 12	PET	18	C	18	100	C	10	220	A	100	A	B	
実施例1 13	PET	18	C	18	40	C	10	220	A	100	A	A	
実施例 13	PET	18	C	18	25	C	10	220	A	100	A	A	

[実施例 9]

第一固定層としてアクリル系樹脂D（固定層E）を厚み10 μm で形成した
こと以外は実施例1と同様である。結果を表2に示す。

[0111] 比較例1では、250℃における第一固定層の弾性率が低すぎてグラファ
イト積層体の位置ズレが発生したが、実施例9のように第一固定層の弾性率
を上昇させることで、グラファイト積層体の位置ズレが改善した。

[0112] [実施例10]

第一固定層としてアクリル系樹脂C（固定層D）を厚み10 μ mで形成したこと以外は実施例1と同様である。結果を表2に示す。

[0113] 比較例2では、250℃における第一固定層の弾性率が高すぎるため、グラファイト積層体と射出樹脂との密着性が悪く、グラファイト積層体の位置ズレが発生したが、実施例10のように第一固定層の弾性率を低下させることで、グラファイト積層体の位置ズレが改善した。

[0114] [実施例11]

グラファイトシートの厚みを150 μ mとしたこと以外は実施例1と同様である。結果を表6に示す。

[0115] [実施例12]

グラファイトシートの厚みを100 μ mとしたこと以外は実施例1と同様である。結果を表6に示す。

[0116] [実施例13]

グラファイトシートの厚みを25 μ mとしたこと以外は実施例1と同様である。結果を表6に示す。

[0117] 実施例1、11～13などから、グラファイトシートの厚みを薄くすれば、樹脂成形品の反りを低減できることが明らかになった。

[0118] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項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についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

符号の説明

[0119] 10 : グラファイトシート
 21 : 金型
 31 : 支持体
 40 : ゲート
 41 : 樹脂導入部

- 4 2 : 熱電対
- 4 5 : 吸引口
- 5 1 : 第二固定層
- 5 5 : 第一固定層
- 8 0、8 1、8 2、8 5 : グラファイトシート積層体
- 9 0 : 樹脂
- 1 0 0 : 樹脂成形体
- 1 1 0 : キャビティー面
- 1 2 0 : 対向面

請求の範囲

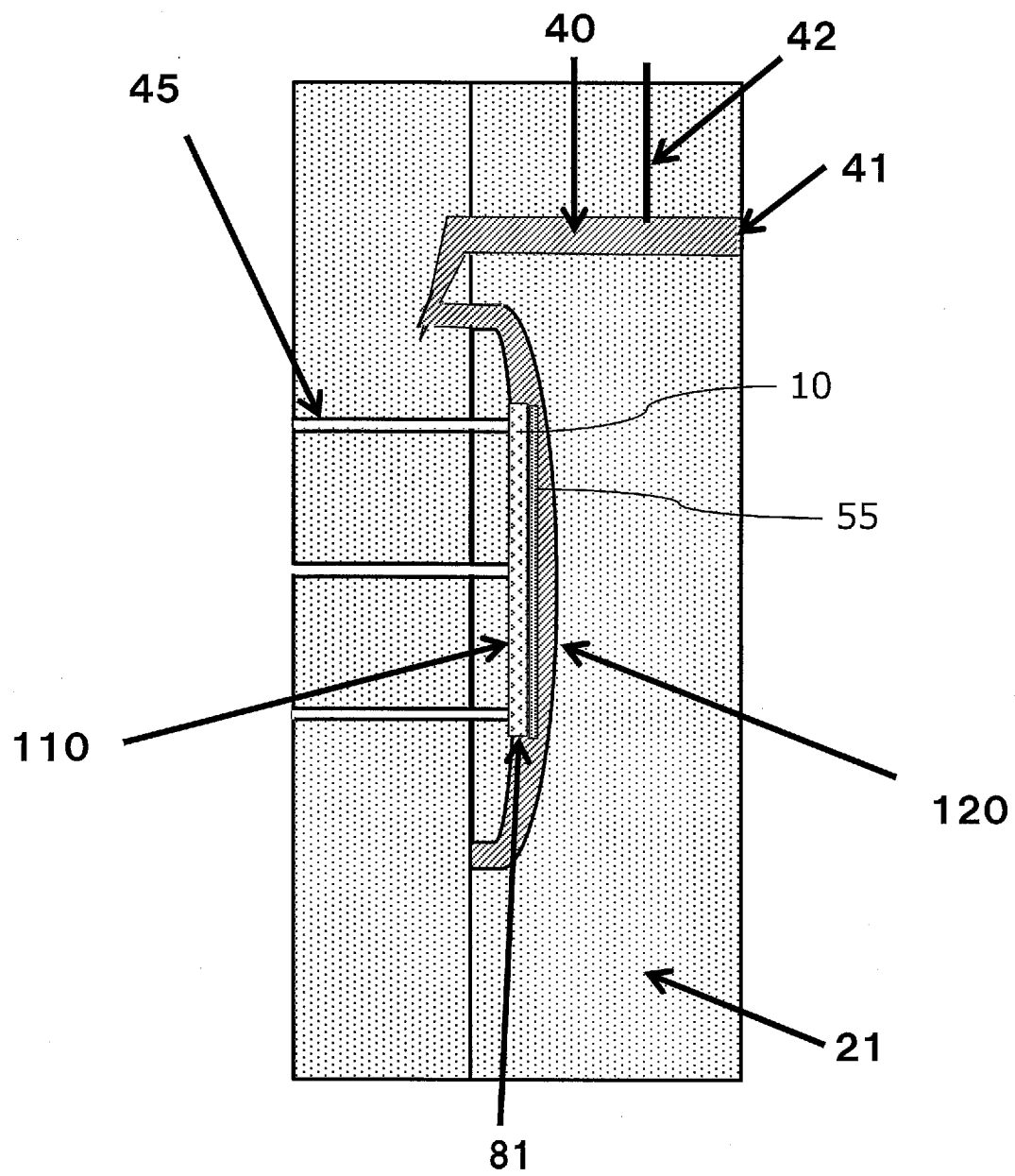
- [請求項1] グラファイトシートの少なくとも一方の主面に、射出成形時の導入樹脂温度において弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下となる第一固定層が接触する構成を含むグラファイトシート積層体を、一方の射出成形型のキャビティー面にグラファイトシート積層体の第一固定層側と反対側の主面が接触するように沿わせた後で、射出成形型を型締めしてキャビティーに熔融状態の樹脂を射出してグラファイトシート積層体と樹脂とを接着させることを特徴とする樹脂成形体の製造方法。
- [請求項2] グラファイトシートの少なくとも一方の主面に、 250°C での弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下となる第一固定層が接触する構成を含むグラファイトシート積層体を、一方の射出成形型のキャビティー面にグラファイトシート積層体の第一固定層側と反対側の主面が接触するように沿わせた後で、射出成形型を型締めしてキャビティーに熔融状態の樹脂を射出してグラファイトシート積層体と樹脂とを接着させることを特徴とする樹脂成形体の製造方法。
- [請求項3] グラファイトシートの第一固定層側と反対側の主面には、射出成形時の導入樹脂温度で弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下となる第二固定層が形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂成形体の製造方法。
- [請求項4] 射出成形時の導入樹脂温度が 230°C 以上 350°C 以下であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の樹脂成形体の製造方法。
- [請求項5] 更に、第二固定層のグラファイトシートと反対側の主面には、支持体が形成されていることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の樹脂成形体の製造方法。
- [請求項6] 支持体の厚みが、 $1 \mu\text{m}$ ～ $50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項5に記載の樹脂成形体の製造方法。

- [請求項7] グラファイトシートの厚みが、グラファイトシート積層体の厚みの5%～75%であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の樹脂成形体の製造方法。
- [請求項8] グラファイトシートの少なくとも一方の主面に、250℃での弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下である第一固定層がグラファイトシートと接触している構成を含むことを特徴とするグラファイトシート積層体。
- [請求項9] 第一固定層は、80℃での弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下のものであることを特徴とする請求項8に記載のグラファイトシート積層体。
- [請求項10] 第一固定層は、250℃における弾性率が80℃における弾性率よりも高いことを特徴とする請求項8または9に記載のグラファイトシート積層体。
- [請求項11] グラファイトシートの第一固定層側と反対側の主面に、80℃での弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下、250℃での弾性率が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下である第二固定層がグラファイトシートと接触している構成を含むことを特徴とする請求項8～10の何れか1項に記載のグラファイトシート積層体。
- [請求項12] 第二固定層は、250℃における弾性率が80℃における弾性率よりも高いことを特徴とする請求項11に記載のグラファイトシート積層体。
- [請求項13] 第二固定層は、グラファイトシートの第一固定層側と反対側の主面に形成され、
更に、支持体が、第二固定層のグラファイトシートとは反対側の主面に形成されていることを特徴とする請求項11または12に記載のグラファイトシート積層体。
- [請求項14] 支持体の厚みが、 $1 \mu\text{m}$ ～ $50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項

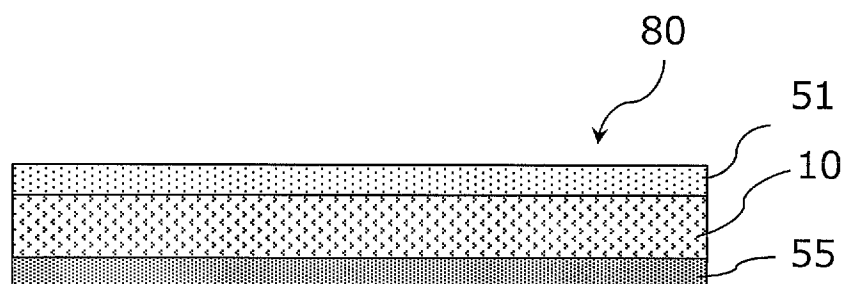
13に記載のグラファイトシート積層体。

[請求項15] グラファイトシートの厚みが、グラファイトシート積層体の厚みの5%～75%であることを特徴とする請求項8～14の何れか1項に記載のグラファイトシート積層体。

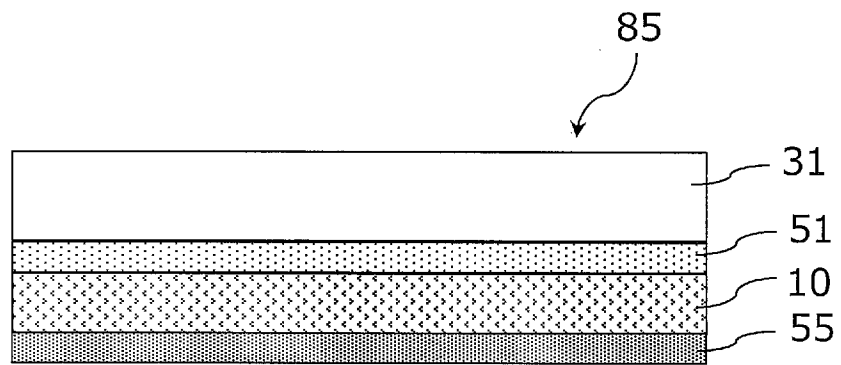
[図1]



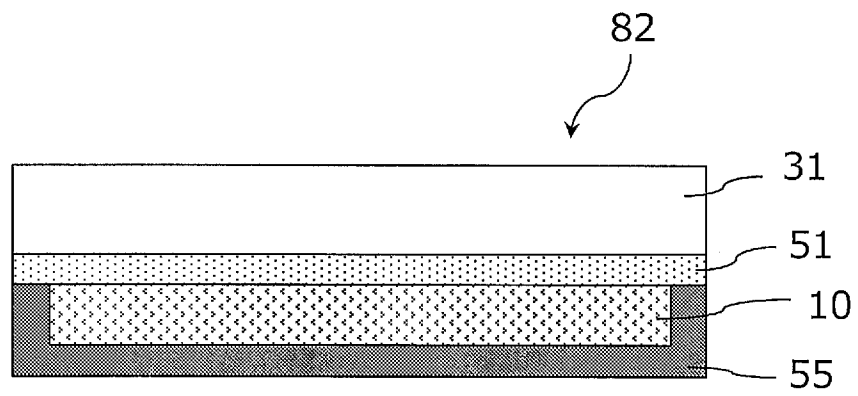
[図2]



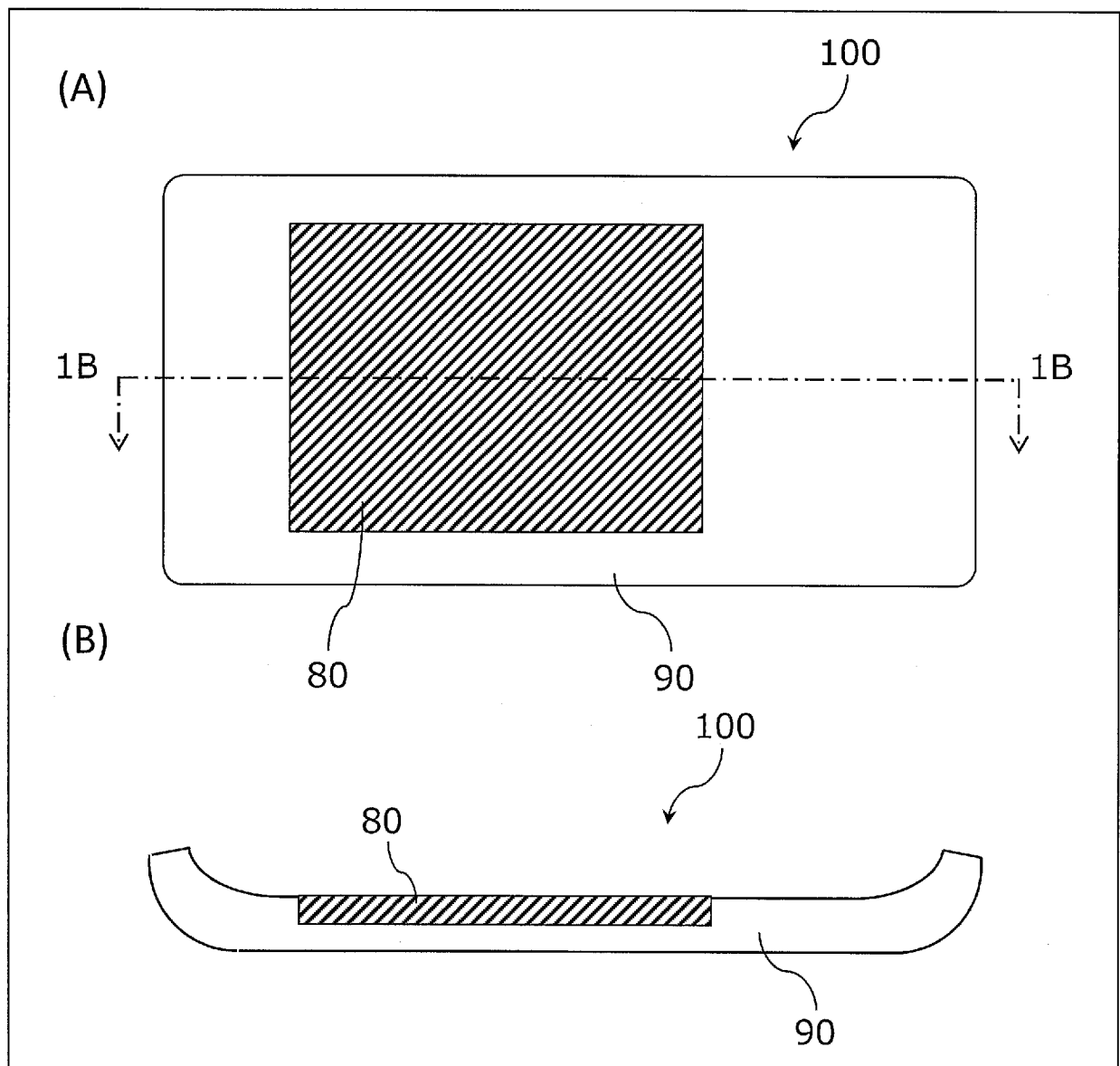
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C45/14(2006.01) i, B32B9/04(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)

B29C45/14, B32B9/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 11-179830 A (Toray Industries, Inc.), 06 July 1999 (06.07.1999), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2006-306068 A (Kaneka Corp.), 09 November 2006 (09.11.2006), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2008-272976 A (Kaneka Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text (Family: none)	1-15

☒ 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
03 April, 2014 (03.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052124

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 2010-10599 A (Fuji Polymer Industries Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2010-149509 A (Fuji Polymer Industries Co., Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), entire text & US 2010/0132871 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C45/14(2006.01)i, B32B9/04(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（I P C））

Int.Cl. B29C45/14, B32B9/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	JP 11-179830 A（東レ株式会社）1999.07.06, 文献全体 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 2006-306068 A（株式会社カネカ）2006.11.09, 文献全体 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 2008-272976 A（株式会社カネカ）2008.11.13, 文献全体 （ファミリーなし）	1-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

上坊寺 宏枝

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

9 8 3 4

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 2010-10599 A (富士高分子工業株式会社) 2010. 01. 14, 文献全体 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2010-149509 A (富士高分子工業株式会社) 2010. 07. 08, 文献全体 & US 2010/0132871 A1	1-15