

(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9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/154885 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/158 (2017.01) H01L 23/373 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) H05K 7/20 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008952
- (22) 国際出願日: 2017年3月7日(07.03.2017)
- (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 2016-045888 2016年3月9日(09.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日立造船株式会社 (HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 円山 拓行(MARUYAMA, Hiroyuki); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 井上 鉄也(INOUE, Tetsuya); 〒5598559 大阪府大阪市住

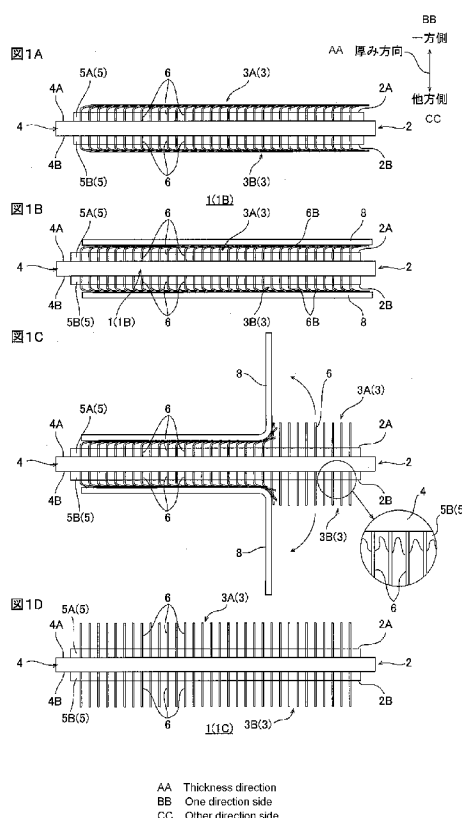
之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 岡本 寛之(OKAMOTO, Hiroyuki); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 セントラル新大阪ビル3F いくみ特許事務所内 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,

[続葉有]

(54) Title: RAISING METHOD FOR CARBON NANOTUBE STRUCTURE BODY, PRODUCTION METHOD FOR CARBON NANOTUBE STRUCTURE BODY, AND CARBON NANOTUBE STRUCTURE BODY

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ構造体の起毛方法、カーボンナノチューブ構造体の製造方法およびカーボンナノチューブ構造体



(57) Abstract: This raising method is for a carbon nanotube structure body comprising a fixing sheet and a carbon nanotube array having a plurality of carbon nanotubes detached from a growth substrate and oriented in a predetermined direction, wherein at least some of the plurality of carbon nanotubes are embedded in or joined to the fixing sheet. The raising method comprises: the step of preparing a carbon nanotube structure body whereby at least some of the plurality of carbon nanotubes are inclined so as to be folded back relative to the fixing sheet; the step of adhering an adhesive tape onto the carbon nanotube array; and the step of detaching the adhesive tape from the carbon nanotube array to cause the plurality of carbon nanotubes to stand up relative to the fixing sheet.

(57) 要約: 固定シートと、成長基板から剥離された複数のカーボンナノチューブが所定方向に配向されるカーボンナノチューブアレイと、を備え、複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部が固定シートに埋め込みまたは接合されてなるカーボンナノチューブ構造体の起毛方法は、複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部を固定シートに対して折り重なるように傾倒する、カーボンナノチューブ構造体を準備する工程と、粘着テープをカーボンナノチューブアレイに貼り付ける工程と、粘着テープをカーボンナノチューブアレイから剥離して複数のカーボンナノチューブを固定シートに対して起立させる工程と、を含んでいる。

WO 2017/154885 A1



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：

カーボンナノチューブ構造体の起毛方法、カーボンナノチューブ構造体の製造方法およびカーボンナノチューブ構造体

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブ構造体の起毛方法、カーボンナノチューブ構造体の製造方法およびカーボンナノチューブ構造体に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブ（以下、CNTとする。）は、優れた機械強度、熱伝導性および電気伝導性を有していることが知られている。そこで、CNTを各種産業製品に利用することが検討されている。

[0003] 例えば、CNTは、電子部品とヒートシンクとの間に配置される熱伝導性材料（Thermal Interface Material：以下、TIMとする。）に利用される。

[0004] そのようなTIMとして、例えば、基板と、基板の両面にアレイ状に配置されるCNTとを備える熱界面パッドが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] そのような熱界面パッドは、化学気相蒸着によって、複数のCNTを基板に対して垂直に配向するように成長させて製造される。そして、熱界面パッドでは、基板上に成長した複数のCNTが、電子部品およびヒートシンクの表面の微細な凹凸（表面粗さ）に追従できるので、電子部品とヒートシンクとの間に空隙が生じることを抑制でき、熱伝導率の向上を図ることができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2015-526904号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかるに、熱界面パッドをTIMとして利用すると、基板に対して垂直に配向する複数のCNTが、電子部品およびヒートシンクとの接触により、基板に対して折り重なるように傾倒する。
- [0008] そのような熱界面パッドを再利用する場合、複数のCNTは既に傾倒しているため、電子部品およびヒートシンクの表面粗さに追従できず、電子部品とヒートシンクとの間に空隙が生じ、熱伝導率が低下してしまうという不具合がある。
- [0009] そこで、本発明は、傾倒した複数のカーボンナノチューブを固定シートに対して起立させることができるカーボンナノチューブ構造体の起毛方法、カーボンナノチューブ構造体の製造方法およびカーボンナノチューブ構造体を提供する。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明〔1〕は、固定シートと、成長基板から剥離された複数のカーボンナノチューブが所定方向に配向されるカーボンナノチューブアレイと、を備え、前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部が前記固定シートに埋め込みまたは接合されてなるカーボンナノチューブ構造体の起毛方法であって、前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部を前記固定シートに対して折り重なるように傾倒するカーボンナノチューブ構造体を準備する工程と、粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイに貼り付ける工程と、前記粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイから剥離して前記複数のカーボンナノチューブを前記固定シートに対して起立させる工程と、を含んでいる、カーボンナノチューブ構造体の起毛方法を含んでいる。
- [0011] しかるに、化学気相成長法（CVD法）により、基板上に成長された複数のCNTでは、基板とCNTとの接着強度を十分に確保することができない。
- [0012] そのため、基板上に成長された複数のCNTをTIMなどとして利用し、複数のCNTが基板に対して折り重なるように傾倒した場合、傾倒した複数

のCNTに粘着テープを貼り付けた後、剥離しても、複数のCNTを基板に対して起立させることはできず、複数のCNTが、粘着テープとともに、基板から離脱してしまう。

[0013] これに対して、上記の方法によれば、成長基板から剥離されたカーボンナノチューブアレイ（以下、CNTアレイとする。）の複数のCNTの少なくとも一部が、固定シートに埋め込みまたは接合されているので、固定シートとCNTとの接着力の向上を図ることができる。

[0014] そのため、複数のCNTの少なくとも一部が固定シートに対して折り重なるように傾倒しても、CNTアレイに粘着テープを貼り付け、粘着テープをCNTアレイから剥離することにより、複数のCNTが固定シートから離脱することを抑制できながら、複数のCNTを固定シートに対して起立させることができる。

[0015] つまり、簡易な方法でありながら、固定シートに対して折り重なるように傾倒した複数のCNTを、固定シートに対して起立させることができる。

[0016] 本発明[2]は、固定シートと、成長基板から剥離された複数のカーボンナノチューブが所定方向に配向されるカーボンナノチューブアレイと、を備え、前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部が前記固定シートに埋め込みまたは接合されるカーボンナノチューブ構造体を準備する工程と、前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部を前記固定シートに対して折り重なるように傾倒させる工程と、粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイに貼り付ける工程と、前記粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイから剥離して前記複数のカーボンナノチューブを前記固定シートに対して起立させる工程と、を含んでいる、カーボンナノチューブ構造体の製造方法を含んでいる。

[0017] しかるに、準備されるCNT構造体において、複数のCNTが固定シートに対して十分に起立していない場合がある。このようなCNT構造体では、利用できる複数のCNTが減少するため、所望する性能を十分に確保できない場合がある。

- [0018] これに対して、上記の方法によれば、準備したCNT構造体において、複数のCNTの少なくとも一部を固定シートに対して折り重なるように傾倒させた後、粘着テープをCNTアレイに貼り付け、粘着テープをCNTアレイから剥離して複数のCNTを固定シートに対して起立させる。
- [0019] そのため、複数のCNTを固定シートに対して十分かつ確実に起立させることができる。よって、簡易な方法でありながら、複数のCNTが固定シートに対して十分かつ確実に起立し、所望する性能を十分に確保できるCNT構造体を製造することができる。
- [0020] 本発明[3]は、前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部を前記固定シートに対して折り重なるように傾倒させる工程と、前記粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイに貼り付ける工程と、前記粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイから剥離して前記複数のカーボンナノチューブを前記固定シートに対して起立させる工程との、一連の工程を複数回行う、[2]に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法を含んでいる。
- [0021] このような方法によれば、複数のカーボンナノチューブ傾倒させる工程と、粘着テープをカーボンナノチューブアレイに貼り付ける工程と、粘着テープをカーボンナノチューブアレイから剥離する工程との、一連の工程を複数回行うので、複数のカーボンナノチューブを固定シートに対して確実に起立させることができる。
- [0022] 本発明[4]は、固定シートと、成長基板から剥離された複数のカーボンナノチューブが所定方向に配向されるカーボンナノチューブアレイと、を備え、前記複数のカーボンナノチューブは、前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部を前記固定シートに対して折り重なるように傾倒させ、粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイに貼り付け、剥離することにより前記固定シートに対して起立していることを特徴とする、カーボンナノチューブ構造体を含んでいる。
- [0023] このような構成によれば、複数のCNTの少なくとも一部が固定シートに埋め込みまたは接合されているので、固定シートとCNTとの粘着力の向上

を図ることができる。

[0024] そして、複数のCNTは、複数のCNTの少なくとも一部を固定シートに対して折り重なるように傾倒させ、粘着テープを複数のCNTに貼り付け、剥離することにより固定シートに対して起立されているので、固定シートに対して十分かつ確実に起立している。そのため、CNT構造体の所望する性能を十分に確保できる。

発明の効果

[0025] 本発明のカーボンナノチューブ構造体の起毛方法は、簡易な方法でありながら、傾倒した複数のCNTを固定シートに対して起立させることができる。

[0026] 本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法は、簡易な方法でありながら、所望する性能を十分に確保できるCNT構造体を製造できる。

[0027] 本発明のカーボンナノチューブ構造体は、所望する性能を十分に確保できる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]図1Aは、本発明のカーボンナノチューブ構造体の起毛方法の第1実施形態を説明するための説明図であって、複数のカーボンナノチューブ（複数のCNT）が固定シートに対して傾倒する熱伝導性シートを準備する工程を示す。図1Bは、図1Aに続いて、粘着テープをCNTアレイに貼り付ける工程を示す。図1Cは、図1Bに続いて、粘着テープをCNTアレイから剥離する工程を示す。図1Dは、図1Cに示す工程により、複数のCNTが固定シートに対して起立した熱伝導性シートを示す。

[図2]図2Aは、成長基板に垂直配向カーボンナノチューブ（VACNTs）を成長させる工程の一実施形態を説明するための説明図であって、基板上に触媒層を形成する工程を示す。図2Bは、図2Aに続いて、基板を加熱して、触媒層を複数の粒状体に凝集させる工程を示す。図2Cは、図2Bに続いて、複数の粒状体に原料ガスを供給して、複数のCNTを成長させて、VACNTsを調製する工程を示す。

[図3]図3 Aは、VACNTsを成長基板から剥離する工程を説明するための説明図であって、VACNTsを成長基板から切断する工程を示す。図3 Bは、図3 Aに続いて、VACNTsを成長基板から剥離して、カーボンナノチューブアレイ（CNTアレイ）とする工程を示す。図3 Cは、図3 Bに示すCNTアレイの斜視図である。

[図4]図4 Aは、図3 Cに示すCNTアレイを高密度化する工程を説明するための説明図であって、CNTアレイを耐熱容器内に収容する工程を示す。図4 Bは、図4 Aに続いて、CNTアレイを加熱処理して、CNTアレイを高密度化する工程を示す。図4 Cは、図4 Bに示す高密度化されたCNTアレイを、固定シートの表面および裏面の両面に配置する工程を示す。

[図5]図5 Aは、図4 Cに示すCNTアレイを固定シートに埋め込んで、熱伝導性シートを準備する工程を示す。図5 Bは、図5 Aに示す熱伝導性シートが電子部品と放熱部材との間に配置された状態の概略構成図である。

[図6]図6 Aは、本発明のカーボンナノチューブ構造体の起毛方法の第2実施形態を説明するための説明図であって、複数のCNTが固定シートに対して傾倒する熱伝導性シートを準備する工程を示す。図6 Bは、図6 Aに続いて、粘着テープをCNTアレイに貼り付け、粘着テープをCNTアレイから剥離する工程を示す。図6 Cは、図6 Bに示す工程により、複数のCNTが固定シートに対して起立する熱伝導性シートを示す。

[図7]図7 Aは、本発明のカーボンナノチューブ構造体の起毛方法の第3実施形態を説明するための説明図であって、複数のCNTが固定シートに対して傾倒する熱伝導性シートを準備する工程を示す。図7 Bは、図7 Aに続いて、粘着テープをCNTアレイに貼り付け、粘着テープをCNTアレイから剥離する工程を示す。図7 Cは、図7 Bに示す工程により、複数のCNTが固定シートに対して起立する熱伝導性シートを示す。

[図8]図8 Aは、本発明のカーボンナノチューブ構造体の起毛方法の第4実施形態を説明するための説明図であって、複数のCNTが固定シートに対して傾倒する熱伝導性シートを準備する工程を示す。図8 Bは、図8 Aに続いて

、粘着テープをCNTアレイに貼り付け、粘着テープをCNTアレイから剥離する工程を示す。図8Cは、図8Bに示す工程により、複数のCNTが固定シートに対して起立する熱伝導性シートを示す。

[図9]図9Aは、本発明のカーボンナノチューブ構造体の起毛方法の第5実施形態を説明するための説明図である。図9Bは、本発明のカーボンナノチューブ構造体の起毛方法の第6実施形態を説明するための説明図である。

[図10]図10Aは、本発明のカーボンナノチューブ構造体の起毛方法の第8実施形態を説明するための説明図であって、複数のCNTが固定シートに対して傾倒するカーボンナノチューブ構造体を準備する工程を示す。図10Bは、図10Aに続いて、粘着テープをCNTアレイに貼り付け、粘着テープをCNTアレイから剥離する工程を示す。図10Cは、図10Bに示す工程により、複数のCNTが固定シートに対して起立するカーボンナノチューブ構造体を示す。

[図11]図11は、粘着テープにより起毛された実施例1のCNTアレイの走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。

[図12]図12は、調製例1および実施例1の熱伝導性シートの熱抵抗を示すグラフである。

[図13]図13は、調製例3および実施例8の熱伝導性シートの熱抵抗を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0029] <第1実施形態（熱伝導性シートの再利用方法）>

本発明の複数のカーボンナノチューブの起毛方法の第1実施形態は、例えば、図1A～図1Dに示すように、カーボンナノチューブ構造体の一例としての熱伝導性シート1であって、固定シート2およびカーボンナノチューブアレイ3（以下、CNTアレイ3とする。）を備える熱伝導性シート1を準備する工程と、粘着テープ8をCNTアレイ3に貼り付ける工程と、粘着テープ8をCNTアレイ3から剥離する工程と、を含んでいる。

[0030] （1）熱伝導性シートの準備工程

熱伝導性シート 1 を準備するには、まず、図 4 C に示すように、固定シート 2 を準備する。第 1 実施形態では、固定シート 2 は、2 つの CNT アレイ 3 を固定可能であり、基材 4 と、2 つの樹脂層 5 とを備えている。

[0031] 固定シート 2 を準備するには、例えば、基材 4 の表面 4 A および裏面 4 B の両面に、樹脂層 5 を配置する（固定シート準備工程）。

[0032] 基材 4 は、シート形状（フィルム形状）を有しており、具体的には、基材 4 は、所定の厚みを有し、その厚み方向と直交する面方向（縦方向および横方向）に延びており、平坦な表面 4 A（厚み方向一方向）および平坦な裏面 4 B（厚み方向他方向）を有している。

[0033] また、基材 4 は、好ましくは、可撓性を有している。基材 4 の厚みは、例えば、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、例えば、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0034] 基材 4 としては、例えば、導電性基材、絶縁性基材が挙げられる。

[0035] 導電性基材は、電気伝導性を有しており、例えば、金属シート、グラファイトシート、カーボンナノチューブ集合体、導電性粒子を含有する樹脂シートなどが挙げられる。

[0036] 金属シートは、金属から形成されるシートである。金属としては、例えば、金、銀、銅、鉄、アルミニウム、チタン、ケイ素、それらの合金などが挙げられ、好ましくは、銅およびアルミニウムが挙げられる。

[0037] グラファイトシートは、黒鉛から形成されるシートである。

[0038] カーボンナノチューブ集合体は、複数の CNT の集合体であって、例えば、プレス成形シート、CNT アレイ（後述）、カーボンナノチューブウェブ積層シート（以下、ウェブ積層シートとする。）などが挙げられる。

[0039] プレス成形シートは、公知のプレス成形により、複数の CNT がシート形状に形成されたものであって、複数の CNT がランダムに配置されている。

[0040] ウェブ積層シートは、複数のカーボンナノチューブ単糸が並列されてシート状に形成されるカーボンナノチューブウェブが、複数積層されて形成される。なお、カーボンナノチューブ単糸は、複数の CNT からなる束（バンド

ル)が直線状に連続的に繋がって形成される。

[0041] 導電性粒子を含有する樹脂シートは、導電性粒子が分散される樹脂材料から形成されるシートである。導電性粒子としては、例えば、上記金属の粒子、炭素材料（例えば、CNT、グラファイト、フラーレン、グラフェンなど）などが挙げられる。このような導電性粒子は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0042] 樹脂材料としては、例えば、熱可塑性樹脂（例えば、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、フッ素系ポリマー、熱可塑性エラストマーなど）などが挙げられる。このような樹脂材料は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0043] このような導電性基材のなかでは、好ましくは、金属シートが挙げられる。

[0044] 絶縁性基材は、電気絶縁性を有しており、例えば、セラミックスシートなどが挙げられる。

[0045] セラミックスシートは、無機物の焼結体から形成されるシートである。無機物としては、例えば、無機酸化物（例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウムなど）、無機窒化物（例えば、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素など）、無機炭化物（例えば、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化タングステンなど）が挙げられる。このような無機物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0046] このような基材4は、熱伝導性シート1の用途に応じて適宜選択される。基材4として導電性基材が選択される場合、熱伝導性シート1に電気伝導性を付与することができ、熱伝導性シート1は、電気熱伝導性シートとして構成される。基材4として絶縁性基材が選択される場合、熱伝導性シート1に電気絶縁性を付与することができ、熱伝導性シート1は、絶縁性熱伝導性シートとして構成される。

[0047] 樹脂層5は、樹脂材料から形成される。樹脂材料としては、熱硬化性樹脂

と、熱可塑性樹脂とが挙げられる。

[0048] 熱硬化性樹脂は、硬化体（硬化後の熱硬化性樹脂）であって、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性エラストマー（例えば、ウレタンゴム、ブチルゴム、フッ素系ゴム、シリコンゴム、アクリルゴムなど）などが挙げられる。

[0049] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレートなど）、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、フッ素系ポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなど）、熱可塑性エラストマー（例えば、オレフィン系エラストマー（例えば、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムなど）、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマーなど）などが挙げられる。

[0050] このような樹脂材料は、単独使用または2種類以上併用することができる。このような樹脂材料のなかでは、好ましくは、熱可塑性樹脂、さらに好ましくは、フッ素系ポリマーおよびPFAが挙げられる。

[0051] なお、第1実施形態では、樹脂層5が熱可塑性樹脂から形成される場合について詳述する。

[0052] 樹脂層5の厚みTは、図5Aに示すように、例えば、10 μ m以上、好ましくは、20 μ m以上、例えば、50 μ m以下、好ましくは、40 μ m以下である。また、樹脂層5の厚みTは、基材4の厚みを100としたときに、例えば、10以上、好ましくは、20以上、例えば、50以下、好ましくは、40以下である。

[0053] また、樹脂層5は、必要に応じて、公知の添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、上記金属の粒子、上記無機酸化物、上記無機窒

化物、上記炭素材料などが挙げられる。このような添加剤は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0054] そして、図４Ｃに示すように、基材４の表面４Ａおよび裏面４Ｂの両面に樹脂層５を配置する方法としては、特に制限されず、例えば、上記の熱可塑性樹脂を基材４の両面に塗布して樹脂層５を形成する方法や、上記の熱可塑性樹脂から形成される樹脂シートを準備して、基材４の両面に配置する方法などが挙げられる。このような方法のなかでは、好ましくは、熱可塑性樹脂から形成される樹脂シートを準備して、基材４の両面に配置する方法が挙げられる。

[0055] これによって、基材４と、基材４の表面４Ａおよび裏面４Ｂの両面に配置される樹脂層５とを備える固定シート２が準備される。

[0056] なお、２つの樹脂層５を互いに区別する場合、基材４の表面４Ａに配置される樹脂層５を第１樹脂層５Ａとし、基材４の裏面４Ｂに配置される樹脂層５を第２樹脂層５Ｂとする。

[0057] そして、第１樹脂層５Ａの厚み方向の一方側の表面が、固定シート２の表面２Ａに対応し、第２樹脂層５Ｂの厚み方向の他方側の表面が、固定シート２の裏面２Ｂに対応する。つまり、固定シート２は、表面２Ａ（第１樹脂層５Ａの厚み方向の一方面）および裏面２Ｂ（第２樹脂層５Ｂの厚み方向の他方面）を有している。

[0058] また、固定シート２とは別に、成長基板１５から剥離されたＣＮＴアレイ３を準備する（ＣＮＴアレイ準備工程）。

[0059] ＣＮＴアレイ３を準備するには、まず、図２Ａ～図２Ｃに示すように、例えば、化学気相成長法（ＣＶＤ法）により、成長基板１５上に垂直配向カーボンナノチューブ１９（Vertically Aligned carbon nanotubes；以下、ＶＡＣＮＴｓ１９とする。）を成長させる。

[0060] 詳しくは、図２Ａに示すように、まず、成長基板１５を準備する。成長基板１５は、特に限定されず、例えば、ＣＶＤ法に用いられる公知の基板が挙

げられ、市販品を用いることができる。

[0061] 成長基板 15 としては、例えば、シリコン基板や、二酸化ケイ素膜 17 が積層されるステンレス基板 16 などが挙げられ、好ましくは、二酸化ケイ素膜 17 が積層されるステンレス基板 16 が挙げられる。なお、図 2 A～図 3 C では、成長基板 15 が、二酸化ケイ素膜 17 が積層されるステンレス基板 16 である場合を示す。

[0062] そして、図 2 A に示すように、成長基板 15 上、好ましくは、二酸化ケイ素膜 17 上に触媒層 18 を形成する。成長基板 15 上に触媒層 18 を形成するには、金属触媒を、公知の成膜方法により、成長基板 15（好ましくは、二酸化ケイ素膜 17）上に成膜する。

[0063] 金属触媒としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケルなどが挙げられ、好ましくは、鉄が挙げられる。このような金属触媒は、単独使用または 2 種類以上併用することができる。成膜方法としては、例えば、真空蒸着およびスパッタリングが挙げられ、好ましくは、真空蒸着が挙げられる。

[0064] これによって、成長基板 15 上に触媒層 18 が配置される。なお、成長基板 15 が、二酸化ケイ素膜 17 が積層されるステンレス基板 16 である場合、二酸化ケイ素膜 17 および触媒層 18 は、例えば、特開 2014-94856 号公報に記載されるように、二酸化ケイ素前駆体溶液と金属触媒前駆体溶液とが混合される混合溶液を、ステンレス基板 16 に塗布した後、その混合液を相分離させ、次いで、乾燥することにより、同時に形成することもできる。

[0065] 次いで、触媒層 18 が配置される成長基板 15 を、図 2 B に示すように、例えば、700℃以上900℃以下に加熱する。これにより、触媒層 18 が、凝集して、複数の粒状体 18 A となる。

[0066] そして、加熱された成長基板 15 に、図 2 C に示すように、原料ガスを供給する。原料ガスは、炭素数 1～4 の炭化水素ガス（低級炭化水素ガス）を含んでいる。炭素数 1～4 の炭化水素ガスとしては、例えば、メタンガス、エタンガス、プロパンガス、ブタンガス、エチレンガス、アセチレンガスな

どが挙げられ、好ましくは、アセチレンガスが挙げられる。

[0067] また、原料ガスは、必要により、水素ガスや、不活性ガス（例えば、ヘリウム、アルゴンなど）、水蒸気などを含むこともできる。

[0068] 原料ガスの供給時間としては、例えば、1分以上、好ましくは、5分以上、例えば、60分以下、好ましくは、30分以下である。

[0069] これによって、複数の粒状体18Aのそれぞれを起点として、複数のCNT6が成長する。なお、図2Cでは、便宜上、1つの粒状体18Aから、1つのCNT6が成長するように記載されているが、これに限定されず、1つの粒状体18Aから、複数のCNT6が成長してもよい。

[0070] 複数のCNT6は、成長基板15上において、互いに略平行となるように、成長基板15の厚み方向（上下方向）に延びている。つまり、複数のCNT6は、成長基板15に対して直交するように配向（垂直に配向）されている。

[0071] CNT6は、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブのいずれであってもよく、好ましくは、多層カーボンナノチューブである。複数のCNT6は、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブのいずれか1種のみを含んでいてもよく、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブのいずれか2種以上を含んでいてもよい。また、CNT6は、可撓性を有している。

[0072] CNT6の平均外径は、例えば、1nm以上、好ましくは、5nm以上、例えば、100nm以下、好ましくは、50nm以下、さらに好ましくは、20nm以下である。

[0073] CNT6の平均長さL（平均配向方向の寸法）は、樹脂層5の厚みTよりも大きく（図5A参照）、例えば、15 μ m以上、好ましくは、50 μ m以上、例えば、1000 μ m以下、好ましくは、500 μ m以下、さらに好ましくは、200 μ m以下である。なお、CNTの平均外径および平均長さは、例えば、電子顕微鏡観察などの公知の方法により測定される。

- [0074] また、CNT 6の平均長さLは、樹脂層5の厚みTに対して、例えば、1倍を超過し、好ましくは、1.5倍以上、さらに好ましくは、2.0倍以上、例えば、15.0倍以下、好ましくは、10.0倍以下、さらに好ましくは、5.0倍以下である。
- [0075] これによって、VACNTs 19が成長基板15上に成長する。VACNTs 19は、図3Cが参照されるように、複数のCNT 6が縦方向に直線的に並ぶ列19Aを、横方向に複数備えている。
- [0076] VACNTs 19において、複数のCNT 6は、面方向（縦方向および横方向）に密集している。具体的には、VACNTs 19（複数のCNT 6）の平均嵩密度は、例えば、 10 mg/cm^3 以上、好ましくは、 20 mg/cm^3 以上、例えば、 50 mg/cm^3 以下である。なお、平均嵩密度は、例えば、単位面積当たり質量（目付量：単位 mg/cm^2 ）と、CNTの平均長さ（SEM（日本電子社製）または非接触膜厚計（キーエンス社製）により測定）とから算出される。
- [0077] 次いで、図3Aおよび図3Bに示すように、成長基板15からVACNTs 19を剥離する。
- [0078] VACNTs 19を成長基板15から剥離するには、例えば、切断刃20を成長基板15の上面に沿ってスライド移動させて、複数のCNT 6の基端部（成長基板15側端部）を一括して切断する。これによって、VACNTs 19が成長基板15から分離される。
- [0079] 切断刃20としては、例えば、カッター刃、剃刀などの公知の金属刃が挙げられ、好ましくは、カッター刃が挙げられる。
- [0080] 次いで、分離されたVACNTs 19を、図3Bに示すように、成長基板15から引き上げる。これにより、VACNTs 19が、成長基板15から剥離されて、CNTアレイ3とされる。また、上記の工程を繰り返すことにより、2つのCNTアレイ3が準備される。
- [0081] CNTアレイ3は、図3Cに示すように、成長基板15から剥離されており、複数のCNT 6からシート形状に形成されるカーボンナノチューブ集合

体である。

[0082] より詳しくは、CNTアレイ3において、複数のCNT6は、CNTアレイ3の厚み方向に配向されており、厚み方向に互いに連続することなく、面方向（縦方向および横方向）に互いに連続してシート形状となるように配列されている。

[0083] つまり、CNTアレイ3は、複数のCNT6が、所定方向に配向されて、CNT6の配向方向と直交する方向に互いに連続することにより、シート形状となるように形成されている。

[0084] これによって、CNTアレイ3は、成長基板15から剥離された状態で、複数のCNT6が面方向に互いに接触するように、形状を保持している。また、CNTアレイ3は、可撓性を有している。なお、複数のCNT6のうち、互いに隣接するCNT6間には、ファンデルワールス力が作用している。

[0085] CNTアレイ3の平均嵩密度の範囲は、上記のVACNTs19の平均嵩密度の範囲と同一である。

[0086] CNTアレイ3のG/D比は、例えば、1以上10以下である。G/D比とは、カーボンナノチューブのラマンスペクトルにおいて、 1350 cm^{-1} 付近に観測されるDバンドと呼ばれるピークのスペクトル強度に対する、 1590 cm^{-1} 付近に観測されるGバンドと呼ばれるピークのスペクトル強度の比である。なお、Dバンドのスペクトルは、カーボンナノチューブの欠陥に由来し、Gバンドのスペクトルは、炭素の六員環の面内振動に由来する。

[0087] このようなCNTアレイ3は、そのまま熱伝導性シート1に利用することができるが、平均嵩密度が相対的に低いため、熱伝導率の向上の観点から好ましくは、高密度化処理される。

[0088] 高密度化処理として、例えば、CNTアレイ3を加熱処理する方法（図4Aおよび図4B参照）や、CNTアレイ3に揮発性の液体を供給する方法が挙げられる。

[0089] CNTアレイ3を加熱処理するには、例えば、図4Aに示すように、CNTアレイ3を耐熱容器45に収容して、加熱炉内に配置する。

- [0090] 耐熱容器45は、耐熱温度が2600℃を超過する耐熱容器であって、例えば、炭素から形成される炭素容器、セラミックスから形成されるセラミックス容器などの公知の耐熱容器が挙げられる。このような耐熱容器のなかでは、好ましくは、炭素容器が挙げられる。
- [0091] 加熱炉としては、例えば、抵抗加熱炉、誘導加熱炉、直通電型電気炉などが挙げられ、好ましくは、抵抗加熱炉が挙げられる。また、加熱炉は、バッチ式であってもよく、連続式であってもよい。
- [0092] 次いで、加熱炉内に不活性ガスを流入して、加熱炉内を不活性ガス雰囲気置換する。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴンなどが挙げられ、好ましくは、アルゴンが挙げられる。
- [0093] 次いで、加熱炉内の温度を、所定の昇温速度で加熱温度まで上昇させた後、温度を維持したまま、所定時間放置する。
- [0094] 昇温速度としては、例えば、1℃/分以上、好ましくは、5℃/分以上、例えば、40℃/分以下、好ましくは、20℃/分以下である。
- [0095] 加熱温度としては、例えば、2600℃以上、好ましくは、2700℃以上、さらに好ましくは、2800℃以上である。加熱温度が上記下限以上であれば、CNTアレイ3において、複数のCNT6を確実に凝集させることができる。
- [0096] また、加熱温度としては、CNT6の昇華温度未満であればよく、3000℃以下であることが好ましい。加熱温度が上記上限以下であれば、CNT6が昇華することを抑制できる。
- [0097] 所定時間としては、例えば、10分以上、好ましくは、1時間以上、例えば、5時間以下、好ましくは、3時間以下である。
- [0098] また、CNTアレイ3は、好ましくは、無負荷の状態（CNTアレイ3に荷重がかけられていない状態、つまり、大気圧下）で加熱処理される。CNTアレイ3を無負荷の状態で加熱処理するには、CNTアレイ3を、耐熱容器45の蓋部および側壁に対して間隔を空けるように、耐熱容器45内に収容する。

- [0099] 以上によって、CNTアレイ3が加熱処理される。CNTアレイ3が加熱処理されると、CNTアレイ3において、複数のCNT6を構成するグラフェンの結晶性が向上し、CNT6の配向性（直線性）が向上する。すると、CNTアレイ3において、互いに隣接するCNT6は、それらの間に作用するファンデルワールス力などにより、配向性（直線性）を維持したまま、束状となるように凝集する。
- [0100] これによって、CNTアレイ3の全体が均一に凝集され、CNTアレイ3が高密度化する。その後、CNTアレイ3を必要により冷却（例えば、自然冷却）する。
- [0101] 加熱処理後のCNTアレイ3の厚みは、複数のCNT6が配向性（直線性）を維持したまま凝集するため、加熱処理前のCNTアレイ3の厚み（CNT6の配向方向長さ）と略同じである。より具体的には、加熱処理後のCNTアレイ3の厚みは、加熱処理前のCNTアレイ3の厚みに対して、例えば、95%以上105%以下、好ましくは、100%である。
- [0102] また、加熱処理後のCNTアレイ3の体積は、加熱処理前のCNTアレイ3の体積に対して、例えば、10%以上、好ましくは、30%以上、例えば、70%以下、好ましくは、50%以下である。また、加熱処理後のCNTアレイ3のG/D比は、例えば、10を超過し、例えば、20以下である。
- [0103] CNTアレイ3に揮発性の液体を供給するには、例えば、CNTアレイ3に揮発性の液体をスプレーするか、CNTアレイ3を揮発性の液体に浸漬させる。
- [0104] 揮発性の液体としては、例えば、水、有機溶媒などが挙げられる。有機溶媒としては、例えば、低級（C1～3）アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなど）、ケトン類（例えば、アセトンなど）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなど）、アルキルエステル類（例えば、酢酸エチルなど）、ハロゲン化脂肪族炭化水素類（例えば、クロロホルム、ジクロロメタンなど）、極性非プロトン類（例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドなど）、脂肪族炭化水素

類（例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど）、脂環族炭化水素類（例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン、トルエンなど）などが挙げられる。

[0105] このような揮発性の液体のなかでは、好ましくは、水および脂肪族炭化水素類が挙げられる。このような揮発性の液体は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0106] CNTアレイ3に揮発性の液体が供給されると、揮発性の液体が気化することにより、複数のCNT6が互いに凝集し、CNTアレイ3の密度が向上する。

[0107] なお、このような高密度化処理は、少なくとも1回実施され、複数回繰り返すこともできる。同一の高密度化処理を複数回繰り返してもよく、複数種類の高密度化処理を組み合わせ実施してもよい。例えば、上記の加熱処理のみを複数回繰り返すこともでき、上記の加熱処理と上記の液体供給処理と組み合わせ実施することもできる。

[0108] 高密度化処理後のCNTアレイ3の平均嵩密度は、例えば、 50 mg/cm^3 以上、好ましくは、 100 mg/cm^3 以上、例えば、 500 mg/cm^3 以下、好ましくは、 300 mg/cm^3 以下、さらに好ましくは、 200 mg/cm^3 以下である。

[0109] 以上によって、基材4および2つの樹脂層5を備える固定シート2と、2つのCNTアレイ3とが準備される。

[0110] 次いで、図4Cに示すように、第1樹脂層5A（表側の樹脂層5）、および、第2樹脂層5B（裏側の樹脂層5）の上に、CNTアレイ3を1つずつ配置する（配置工程）。

[0111] なお、2つのCNTアレイ3を互いに区別する場合、第1樹脂層5Aの上に配置されるCNTアレイ3を第1CNTアレイ3Aとし、第2樹脂層5Bの上に配置されるCNTアレイ3を第2CNTアレイ3Bとする。

[0112] つまり、第1樹脂層5Aの厚み方向一方向（固定シート2の表面2A）に、第1CNTアレイ3Aを配置し、第2樹脂層5Bの厚み方向他方向（固定

シート2の裏面2B)に、第2CNTアレイ3Bを配置する。

[0113] そして、第1CNTアレイ3Aおよび第2CNTアレイ3Bが配置された固定シート2を加熱する(加熱工程)。

[0114] 加熱温度は、樹脂層5(熱可塑性樹脂)が溶融(軟化)する温度以上、樹脂層5(熱可塑性樹脂)が焼失する温度未満であって、例えば、300℃以上400℃以下である。加熱時間は、例えば、1分以上、例えば、30分以下、好ましくは、10分以下である。

[0115] これによって、樹脂層5が溶融し、図5Aに示すように、CNTアレイ3の複数のCNT6の基材4側の端部(一端部)が、対応する樹脂層5を貫通するように、樹脂層5に埋め込まれて、基材4と接触する。

[0116] 具体的には、第1樹脂層5Aが溶融して、第1CNTアレイ3Aの複数のCNT6の厚み方向他方側端部が、第1樹脂層5Aを貫通するように、第1樹脂層5Aに埋め込まれて、基材4の表面4Aに接触する。また、第2樹脂層5Bが溶融して、第2CNTアレイ3Bの複数のCNT6の厚み方向一方側端部が、第2樹脂層5Bを貫通するように、第2樹脂層5Bに埋め込まれて、基材4の裏面4Bに接触する。一方、第1CNTアレイ3Aの複数のCNT6の厚み方向一方側端部は、第1樹脂層5Aから露出し、第2CNTアレイ3Bの複数のCNT6の厚み方向他方側端部は、第2樹脂層5Bから露出している。

[0117] また、溶融状態の樹脂層5が、基材4およびCNTアレイ3と密着するとともに、複数のCNT6の間に入り込む。

[0118] また、加熱工程では、必要により、第1CNTアレイ3Aおよび第2CNTアレイ3Bを、基材4に向かうように、厚み方向の外側から内側に向かって加圧する。

[0119] 圧力としては、例えば、0.1MPa以上、好ましくは、0.5MPa以上、例えば、1.0MPa以下である。

[0120] これにより、第1CNTアレイ3Aの厚み方向他方側端部、および、第2CNTアレイ3Bの厚み方向一方側端部のそれぞれが、確実に基材4と接触

する。

[0121] その後、冷却することにより、溶融状態の樹脂層 5 が、基材 4 および CNT アレイ 3 に密着した状態で硬化する。これによって、CNT アレイ 3 が、対応する樹脂層 5 に固定され、固定シート 2 に支持される。

[0122] 以上によって、固定シート 2 と、固定シート 2 に支持される 2 つの CNT アレイ 3 とを備える熱伝導性シート 1 が準備される。

[0123] このような熱伝導性シート 1 は、好ましくは、可撓性を有している。また、熱伝導性シート 1 において、CNT アレイ 3 の厚み方向と、基材 4 の厚み方向とは互いに一致している。

[0124] また、このような熱伝導性シート 1 では、使用される前の状態において、各 CNT アレイ 3 の CNT 6 は、基材 4 の厚み方向に沿って延びている（基材 4 に対して垂直に配向している。）。以下において、使用される前の熱伝導性シート 1 を、一次熱伝導性シート 1 A とする。

[0125] 一次熱伝導性シート 1 A において、複数の CNT 6 における基材 4 側の端部は、対応する樹脂層 5 に埋め込まれて、基材 4 と接触し、複数の CNT 6 における基材 4 と反対側の端部が、対応する樹脂層 5 から露出し、直立状に突出して自由端となっている。

[0126] そのため、各 CNT アレイ 3 において、CNT 6 は、対応する樹脂層 5 に埋設される埋設部分 6 A と、対応する樹脂層 5 から突出する突出部分 6 B とを有している。

[0127] 埋設部分 6 A は、対応する樹脂層 5 を貫通している。埋設部分 6 A の長さ L_1 は、例えば、上記の樹脂層 5 の厚み T の範囲と同一である。また、埋設部分 6 A の長さ L_1 の割合は、CNT 6 の長さ $L_{100}\%$ に対して、例えば、5%以上、好ましくは、10%以上、さらに好ましくは、20%以上、例えば、70%以下、好ましくは、50%以下である。

[0128] 突出部分 6 B の長さ L_2 は、例えば、 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以上、例えば、 $400\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $300\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $150\mu\text{m}$ 以下である。また、突出部分 6 B の長さ L_2 の割合は、

CNT 6の長さL100%に対して、例えば、30%以上、好ましくは、50%以上、例えば、95%以下、好ましくは、90%以下、さらに好ましくは、80%以下である。

[0129] また、埋設部分6Aの長さL1に対する、突出部分6Bの長さL2の割合($L2/L1$)は、例えば、0.4以上、好ましくは、1以上、例えば、15以下、好ましくは、9以下、さらに好ましくは、4以下である。

[0130] 埋設部分6Aの長さL1の割合が上記下限以上（突出部分6Bの長さL2の割合割合が上記上限以下）であると、樹脂層5がCNTアレイ3を確実に支持することができ、後述する剥離工程において、複数のCNT6が、固定シート2から離脱することを抑制できる。突出部分6Bの長さL2の割合が上記下限以上（埋設部分6Aの長さL1の割合割合が上記上限以下）であると、対象物の表面に対するCNTアレイ3の追従性の向上を図ることができる。

[0131] (2) 熱伝導性シートの使用態様

熱伝導性シート1（一次熱伝導性シート1A）は、TIMとして、図5Bに示すように、例えば、電子部品11（対象物）と、放熱部材10（対象物）との間に、厚み方向に挟まれるように配置されて使用される。

[0132] 電子部品11としては、例えば、半導体素子（IC（集積回路）チップなど）、発光ダイオード（LED）、高出力レーザ発振素子、高出力ランプ、パワー半導体素子などが挙げられる。

[0133] 放熱部材10としては、例えば、ヒートシンク、ヒートスプレッダーなどが挙げられる。

[0134] また、電子部品11の表面11B、および、放熱部材10の表面10Aには、微細な凹凸（表面粗さ）が形成されている。それらの表面粗さRz（JIS B0601-2013に準拠する十点平均粗さ）は、例えば、1μm以上10μm以下である。

[0135] そして、熱伝導性シート1において、第1CNTアレイ3Aの複数のCNT6は、放熱部材10の表面10Aの微細な凹凸に追従して、放熱部材10

の表面 10A と安定して接触している。また、第 2 CNT アレイ 3B の複数の CNT 6 は、電子部品 11 の表面 11B の微細な凹凸に追従して、電子部品 11 の表面 11B と安定して接触している。

[0136] そのため、電子部品 11 が発熱すると、電子部品 11 からの熱が、第 2 CNT アレイ 3B、基材 4 および第 1 CNT アレイ 3A を順次介して、放熱部材 10 に伝達される。

[0137] しかるに、熱伝導性シート 1 を TIM として使用すると、複数の CNT 6 の少なくとも一部が、電子部品 11 および放熱部材 10 との圧縮により、固定シート 2 に対して折り重なるように傾倒する。

[0138] より具体的には、突出部分 6B の遊端部が固定シート 2 の面方向に沿うように（固定シート 2 の厚み方向と交差するように）、各 CNT 6 が傾倒する。そして、傾倒した複数の CNT 6 の突出部分 6B が、固定シート 2 の厚み方向に互いに折り重なる。

[0139] また、CNT 6 の突出部分 6B は、埋設部分 6A に対して、 60° 以下（角度 θ ）、さらには、 80° 以下となるように屈曲して傾倒している。

[0140] なお、各 CNT アレイ 3 において傾倒する CNT 6 は、CNT アレイ 3 の全 CNT 6 に対して、例えば、 90% 以上 100% 以下である。

[0141] また、複数の CNT 6 が傾倒すると、複数の CNT 6 の間に入り込んだ樹脂層 5 の一部が破壊される（図 1C および図 5A 参照）。

[0142] そして、リサイクル（再利用）のために、図 1A に示すように、熱伝導性シート 1 が電子部品 11 と放熱部材 10 との間から離脱されても、複数の CNT 6 の少なくとも一部は、固定シート 2 に対して折り重なるように傾倒する状態が維持される。

[0143] 以上によって、複数の CNT 6 の少なくとも一部が、固定シート 2 に対して折り重なるように傾倒する熱伝導性シート 1 が準備される。以下において、複数の CNT 6 が傾倒する熱伝導性シート 1（使用後の熱伝導性シート 1）を、二次熱伝導性シート 1B とする。

[0144] （3）粘着テープの貼付工程および剥離工程

そして、二次熱伝導性シート 1 B を T I M として再利用する場合、複数の C N T 6 が既に傾倒しているため、複数の C N T 6 が電子部品 1 1 および放熱部材 1 0 の表面粗さに追従できず、複数の C N T 6 の電子部品 1 1 および放熱部材 1 0 の表面に対する接触が不十分となり、電子部品 1 1 および放熱部材 1 0 との間に空隙が生じ、熱伝導率が低下してしまう。

[0145] そのため、熱伝導性シート 1 を再利用する場合、傾倒する複数の C N T 6 を、固定シート 2 に対して起立させる。

[0146] 具体的には、まず、図 1 B に示すように、粘着テープ 8 を C N T アレイ 3 に貼り付ける（貼付工程）。

[0147] 粘着テープ 8 としては、特に制限されず、公知の粘着テープが挙げられる。粘着テープ 8 は、図示しないが、フィルム層と、粘着剤層とを備えている。

[0148] フィルム層は、シート形状を有しており、具体的には、所定の厚みを有し、その厚み方向と直交する面方向に延びている。フィルム層としては、例えば、ポリオレフィンフィルム（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体など）、ポリエステルフィルム、（例えば、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など）、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム（例えば、ナイロンフィルムなど）などが挙げられる。このようなフィルム層のなかでは、好ましくは、ポリオレフィンフィルムおよびポリイミドフィルムが挙げられる。

[0149] 粘着剤層は、フィルム層の厚み方向の一方向上に形成されている。粘着剤層は、例えば、粘着剤（感圧接着剤）から公知の方法により層状に形成されている。

[0150] 粘着剤は、粘着テープの粘着力（後述）を調整する観点から適宜選択されるが、例えば、アクリル系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、フッ素系粘着剤などが挙げられる。このような粘着剤のなかでは、好ましくは、アクリル系粘着剤およびシリコーン系粘着剤が挙げられ、さらに好ましくは、シリコーン系粘着剤が挙げられる。また

、粘着剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0151] このような粘着テープ8の粘着力（ステンレス板に対する粘着テープ8の粘着力）は、例えば、 0.5 N/cm 以上、好ましくは、 1.0 N/cm 以上、さらに好ましくは、 2.0 N/cm 以上、例えば、 10.0 N/cm 以下、好ましくは、 5.0 N/cm 以下、さらに好ましくは、 3.0 N/cm 以下である。

[0152] なお、粘着テープ8の粘着力は、JIS Z 0237（2009）に準拠する 90° 引き剥がし試験（ステンレス試験板に対する引きはがし粘着力試験の方法6）により測定される。具体的には、粘着テープ8の粘着力は、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ の雰囲気下で、幅 24 mm の粘着テープ8をステンレス板に、 2 kg の圧着ローラを2往復させて接着した後、剥離角度（引きはがし角度） 90° 、剥離速度（引張速度） $5.0 \pm 0.2\text{ mm/s}$ の条件で、粘着テープ8をステンレス板から剥離させることにより測定できる。

[0153] 粘着テープ8の粘着力は、後述する剥離工程において、傾倒する複数のCNT6を、固定シート2に対して離脱することなく起立させることができるものを適宜選択する。粘着テープ8の粘着力が上記上限以下であると、後述する剥離工程において、複数のCNT6が、粘着テープ8に付着し、粘着テープ8とともに固定シート2から離脱することを抑制できる。

[0154] そして、粘着テープ8の粘着剤層が、二次熱伝導性シート1BのCNTアレイ3に貼着するように、粘着テープ8をCNTアレイ3に貼り付ける。

[0155] 具体的には、粘着テープ8を2つ準備して、2つの粘着テープ8のうち一方の粘着テープ8を、厚み方向の一方側から、第1CNTアレイ3Aの複数のCNT6の突出部分6Bに貼り付ける。また、2つの粘着テープ8のうち他方の粘着テープ8を、厚み方向の他方側から、第2CNTアレイ3Bの複数のCNT6の突出部分6Bに貼り付ける。なお、2つの粘着テープ8は、対応するCNTアレイ3に同時に貼り付けてもよく、順次貼り付けてもよい。

- [0156] このとき、必要により、粘着テープ8がCNTアレイ3に向かうように、厚み方向の外側（固定シート2の反対側）から内側に向かって加圧する。粘着テープ8に対する圧力（貼付圧力）は、例えば、 0.1 kg/cm^2 以上、好ましくは、 0.5 kg/cm^2 以上、さらに好ましくは、 1.0 kg/cm^2 以上、例えば、 10.0 kg/cm^2 以下、好ましくは、 5.0 kg/cm^2 以下、さらに好ましくは、 3.0 kg/cm^2 以下である。
- [0157] 貼付圧力が上記下限以上であると、後述する剥離工程において、傾倒する複数のCNT6を、固定シート2に対して確実に起立させることができる。貼付圧力が上記上限以下であると、後述する剥離工程において、粘着テープ8の粘着剤が複数のCNT6に付着し、複数のCNT6を汚染してしまうことを抑制できる。
- [0158] なお、貼付圧力は、好ましくは、粘着テープ8の全体に均一に付与される。
- [0159] また、粘着テープ8に貼付圧力を付与するには、例えば、公知の圧着ローラを、厚み方向の外側（固定シート2の反対側）から接触させて、粘着テープ8のフィルム層上を、所定回数（例えば、1回以上5回以下）往復させる。
- [0160] これにより、粘着テープ8のCNTアレイ3に対する貼り付けが完了する。
- [0161] 次に、図1Cに示すように、粘着テープ8をCNTアレイ3から剥離する（剥離工程）。
- [0162] 具体的には、粘着テープ8のCNTアレイ3に対する貼付完了から、例えば、3分以内に、各粘着テープ8の端部を把持して、各粘着テープ8の剥離角度が所定の範囲となるように、各粘着テープ8の端部を固定シート2から離れるように引っ張る。これにより、2つの粘着テープ8が、第1CNTアレイ3Aおよび第2CNTアレイ3Bから剥離する。なお、2つの粘着テープ8は、同時に対応するCNTアレイ3から剥離してもよく、対応するCNTアレイ3から順次剥離してもよい。

- [0163] このとき、粘着テープ8の剥離角度（引きはがし角度）は、特に制限されず、例えば、 45° 以上、好ましくは、 70° 以上、例えば、 180° 以下、好ましくは、 120° 以下である。
- [0164] 剥離角度が上記範囲内であると、傾倒する複数のCNT6を、固定シート2に対して確実に起立させることができる。なお、剥離角度は、固定シート2の面方向に対して、剥離された粘着テープ8がなす角度である。
- [0165] また、粘着テープ8の剥離速度（粘着テープ8の端部の引張速度）は、特に制限されず、例えば、 0.1 mm/s 以上、好ましくは、 1 mm/s 以上、さらに好ましくは、 5 mm/s 以上、例えば、 50 mm/s 以下、好ましくは、 15 mm/s 以下である。
- [0166] 剥離速度が上記下限以上であると、剥離工程の作業効率の向上を図ることができる。剥離速度が上記上限以下であると、粘着テープ8のCNTアレイ3に対する剥離を安定して実施できる。
- [0167] そして、二次熱伝導性シート1Bの傾倒する複数のCNT6は、粘着テープ8のCNTアレイ3からの剥離に伴って、固定シート2から実質的に離脱することなく、固定シート2に対して起立する。つまり、複数のCNT6が、上記の複数のカーボンナノチューブの起毛方法により、固定シート2に対して再び起立される。
- [0168] ここで、固定シート2から離脱するCNTアレイ3は、CNTアレイ3全体に対して、好ましくは、 10% 以下、さらに好ましくは、 5% 以下である。剥離工程は、固定シート2から離脱するCNTアレイ3が、CNTアレイ3全体に対して限りなく 0% になるように行うことが特に好ましい。
- [0169] 上記の複数のカーボンナノチューブの起毛方法により、二次熱伝導性シート1Bの傾倒する複数のCNT6が固定シート2に対して起立された熱伝導性シート1を、以下において、三次熱伝導性シート1Cとする。
- [0170] 三次熱伝導性シート1C（熱伝導性シート1）は、図1Dに示すように、固定シート2と、複数のCNT6が所定方向（固定シート2の厚み方向）に配向されるCNTアレイ3とを備え、複数のCNT6は、複数のCNT6の

少なくとも一部を、固定シート2に対して折り重なるように傾倒させ、粘着テープ8をCNTアレイ3に貼り付け、剥離することにより、固定シート2に対して起立している。

[0171] つまり、各CNTアレイ3の複数のCNT6は、一旦、傾倒された後、固定シート2の厚み方向に沿って延びるように起毛されている。このような三次熱伝導性シート1Cの複数のCNT6は、一次熱伝導性シート1Aの複数のCNT6に対して、例えば、 $\pm 30^\circ$ となるように起立している。

[0172] また、三次熱伝導性シート1Cでは、図1Cに示すように、複数のCNT6が一旦、傾倒しているため、一次熱伝導性シート1Aと比較して、固定シート2に対して起立する複数のCNT6が増加しており、熱伝導性シート1の性能が向上している。

[0173] さらに、三次熱伝導性シート1Cでは、複数のCNT6の間に入り込んだ樹脂層5の一部が破壊されており、複数のCNT6がほぐされている。そのため、三次熱伝導性シート1Cの複数のCNT6は、一次熱伝導性シート1Aと比較して、柔軟性の向上が図られており、対象物に対する追従性が向上している。

[0174] そのため、三次熱伝導性シート1Cは、図5Bに示すように、TIMとして再利用でき、複数のCNT6が、放熱部材10の表面10Aおよび電子部品11の表面11Bの微細な凹凸に確実に追従できる。

[0175] (4) 作用効果

熱伝導性シート1は、図1Aに示すように、成長基板15から剥離されたCNTアレイ3の複数のCNT6の一端部が、固定シート2に埋め込まれているので、固定シート2とCNT6との粘着力の向上を図ることができる。

[0176] そのため、複数のCNT6の少なくとも一部が、固定シート2に対して折り重なるように傾倒しても、図1Bおよび図1Cに示すように、CNTアレイ3に粘着テープ8を貼り付け、粘着テープ8をCNTアレイ3から剥離することにより、複数のCNT6が固定シート2から離脱することを抑制できながら、複数のCNT6を固定シート2に対して起立させることができる。

[0177] つまり、簡易な方法でありながら、固定シート 2 に対して折り重なるように傾倒した複数の CNT 6 を、固定シート 2 に対して起立させることができる。

[0178] <第 2 実施形態>

次に、図 6 A～図 6 C を参照して、本発明の第 2 実施形態について説明する。なお、第 2 実施形態では、上記した第 1 実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

[0179] 第 2 実施形態では、図 6 A に示すように、固定シート 2 が基材 4 のみからなり、CNT アレイ 3 の複数の CNT 6 が基材 4 の界面に接合されている。具体的には、第 1 CNT アレイ 3 A が基材 4 の表面 4 A に配置され、第 1 CNT アレイ 3 A の複数の CNT 6 の厚み方向他方側端部（一端部）が基材 4 の表面 4 A に接合されている。また、第 2 CNT アレイ 3 B が基材 4 の表面 4 A に配置され、第 2 CNT アレイ 3 B の複数の CNT 6 の厚み方向一方側端部（一端部）が基材 4 の裏面 4 B に接合されている。

[0180] つまり、熱伝導性シート 1 は、基材 4（固定シートの一例）と、2 つの CNT アレイ 3 とを備えている。なお、第 2 実施形態において、基材 4 は、金属シートまたはセラミックスシートである。

[0181] このような熱伝導性シート 1 を準備するには、例えば、まず、2 つの CNT アレイ 3 のそれぞれの一方面に、上記の金属を公知の方法により蒸着する。

[0182] そして、CNT アレイ 3 の金属の蒸着面が基材 4 と接触するように、CNT アレイ 3 を基材 4 の表面 4 A および裏面 4 B の両面に配置する。

[0183] 次に、CNT アレイ 3 が配置された基材 4 を、真空下または不活性雰囲気下で加熱する。

[0184] 加熱温度は、例えば、1000℃以上、好ましくは、1500℃以上、例えば、2500℃以下、好ましくは、2000℃以下である。加熱時間は、例えば、1分以上、例えば、60分以下、好ましくは、30分以下である。

[0185] これによって、CNT アレイ 3 の複数の CNT 6 と基材 4 とが接合する。

その後、冷却することにより、熱伝導性シート 1 が準備される。

[0186] このような熱伝導性シート 1 は、第 1 実施形態と同様に、TIM として使用されると（図 5 B 参照）、複数の CNT 6 の少なくとも一部は、図 6 A に示すように、基材 4 に対して折り重なるように傾倒する。

[0187] より具体的には、CNT 6 の遊端部が固定シート 2 の面方向に沿うように（固定シート 2 の厚み方向と交差するように）、各 CNT 6 が傾倒する。また、CNT 6 の傾倒部分（遊端部）は、基材 4 の厚み方向に対して、 60° 以下、さらには、 80° 以下となるように屈曲して傾倒している。

[0188] そのため、熱伝導性シート 1 をリサイクル（再利用）する場合、図 6 B および図 6 C に示すように、第 1 実施形態と同様に、粘着テープ 8 を CNT アレイ 3 に貼り付けた後（貼付工程）、粘着テープ 8 を CNT アレイ 3 から剥離する（剥離工程）。

[0189] これによって、傾倒する複数の CNT 6 が、基材 4 から離脱することなく、基材 4 に対して起立する。そのため、このような第 2 実施形態によっても、上記の第 1 実施形態と同様の作用効果を奏することができる。

[0190] <第 3 実施形態>

次に、図 7 A～図 7 C を参照して、本発明の第 3 実施形態について説明する。なお、第 3 実施形態では、上記した第 1 実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

[0191] 第 3 実施形態では、図 7 A に示すように、2 つの CNT アレイ 3 が、基材 4（固定シートの一例）中において互いに接触している。具体的には、第 1 CNT アレイ 3 A の複数の CNT 6 の厚み方向他方側端部（一端部）が基材 4 の表面 4 A に埋め込まれ、第 2 CNT アレイ 3 B の複数の CNT 6 の厚み方向一方側端部（一端部）が基材 4 の裏面 4 B に埋め込まれている。そして、第 1 CNT アレイ 3 A の複数の CNT 6 の厚み方向他方側端部と、第 2 CNT アレイ 3 B の複数の CNT 6 の厚み方向一方側端部とは、基材 4 中において互いに接触している。一方、第 1 CNT アレイ 3 A の複数の CNT 6 の厚み方向一方側端部および第 2 CNT アレイ 3 B の複数の CNT 6 の厚み方

向他方側端部のそれぞれは、基材4から露出している。

[0192] なお、第3実施形態において、基材4は、金属シートまたは樹脂シートである。

[0193] このような熱伝導性シート1を製造するには、例えば、基材4が金属シートである場合、まず、2つのCNTアレイ3のいずれか一方に、上記金属の粒子が分散される樹脂ペーストを塗布する。そして、2つのCNTアレイ3が、樹脂ペーストを挟むように配置する。

[0194] 次に、樹脂ペーストを挟む2つのCNTアレイ3を、真空下または不活性雰囲気下で加熱する。

[0195] 加熱温度および加熱時間の範囲は、上記の第2実施形態における加熱温度および加熱時間の範囲と同一である。

[0196] これによって、樹脂ペーストが含有する樹脂材料が焼失するとともに、金属の粒子が溶融して、CNTアレイ3の複数のCNT6の間に入り込む。

[0197] そして、基材4が金属シートとして形成され、2つのCNTアレイ3が、基材4に埋め込まれて、基材4中において互いに接触する。その後、冷却することにより、熱伝導性シート1が準備される。

[0198] なお、基材4が樹脂シートである場合、熱伝導性シート1を製造するには、例えば、CNTアレイ3を、基材4の表面4Aおよび裏面4Bの両面に配置し、CNTアレイ3が配置された基材4を加熱する。加熱温度は、例えば、300℃以上400℃以下である。加熱時間は、例えば、1分以上10分以下である。

[0199] これによっても、2つのCNTアレイ3が、基材4に埋め込まれて、基材4中において互いに接触する。そのため、熱伝導性シート1を準備できる。なお、基材4（樹脂シート）には、上記の導電性粒子が含有されていてもよく、含有されていなくてもよい。

[0200] このような熱伝導性シート1は、第1実施形態と同様に、TIMとして使用されると（図5B参照）、複数のCNT6の少なくとも一部は、第2実施形態と同様に、図7Aに示すように、基材4に対して折り重なるように傾倒

する。

[0201] そのため、熱伝導性シート 1 をリサイクル（再利用）する場合、図 7 B および図 7 C に示すように、第 1 実施形態と同様に、粘着テープ 8 を CNT アレイ 3 に貼り付けた後（貼付工程）、粘着テープ 8 を CNT アレイ 3 から剥離する（剥離工程）。

[0202] これによって、傾倒する複数の CNT 6 が、基材 4 から離脱することなく、基材 4 に対して起立する。そのため、このような第 3 実施形態によっても、上記の第 1 実施形態と同様の作用効果を奏することができる。

[0203] <第 4 実施形態>

次に、図 8 A ～図 8 C を参照して、本発明の第 4 実施形態について説明する。なお、第 4 実施形態では、上記した第 1 実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

[0204] 第 1 実施形態～第 3 実施形態では、熱伝導性シート 1 が、固定シート（固定シート 2 または基材 4）の表面および裏面の両面に、複数の CNT 6（CNT アレイ 3）が埋め込みまたは接合されるが、これに限定されない。

[0205] 第 4 実施形態では、熱伝導性シート 1 は、図 8 A に示すように、固定シート 2 の表面 2 A および裏面 2 B のいずれか一方にのみ、複数の CNT 6（CNT アレイ 3）が埋め込みまたは接合されている。複数の CNT 6 における基材 4 側の端部は、樹脂層 5 に埋め込まれて、基材 4 と接触し、複数の CNT 6 における基材 4 と反対側の端部は、樹脂層 5 から露出している。

[0206] このような熱伝導性シート 1 も、第 1 実施形態と同様に、TIM として使用されると（図 5 B 参照）、複数の CNT 6 の少なくとも一部が、固定シート 2 に対して折り重なるように傾倒する。

[0207] そのため、熱伝導性シート 1 をリサイクル（再利用）する場合、図 8 B および図 8 C に示すように、第 1 実施形態と同様に、粘着テープ 8 を CNT アレイ 3 に貼り付けた後（貼付工程）、粘着テープ 8 を CNT アレイ 3 から剥離する（剥離工程）。

[0208] これによって、傾倒する複数の CNT 6 が、固定シート 2 から離脱するこ

となく、固定シート 2 に対して起立する。そのため、このような第 4 実施形態によっても、上記の第 1 実施形態と同様の作用効果を奏することができる。

[0209] <第 5 実施形態および第 6 実施形態（搬送ベルトのメンテナンス方法）>

次に、図 9 A および図 9 B 参照して、本発明の第 5 実施形態および第 6 実施形態について説明する。なお、第 5 実施形態および第 6 実施形態では、上記した第 1 実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

[0210] 第 1 実施形態～第 4 実施形態では、CNT 構造体が熱伝導性シート 1 である場合について詳述するが、CNT 構造体はこれに限定されない。

[0211] 第 5 実施形態および第 6 実施形態において、CNT 構造体は、搬送ベルト 30 であり、搬送ベルト 30 は、対象物の一例としての部品 50 を搬送する搬送ユニット 29 に備えられている。

[0212] 第 5 実施形態において、搬送ユニット 29 は、図 9 A に示すように、第 1 ローラ 31 と、第 2 ローラ 32 と、搬送ベルト 30 と、粘着ローラ 33 とを備えている。

[0213] 第 1 ローラ 31 と第 2 ローラ 32 とは、互いに間隔を隔てて配置されている。

[0214] 搬送ベルト 30 は、エンドレスベルトであって、第 1 ローラ 31 と第 2 ローラ 32 の周りに掛け渡されている。また、搬送ベルト 30 は、第 1 ローラ 31 および第 2 ローラ 32 の回転により、周回移動される。

[0215] 搬送ベルト 30 は、エンドレスベルト状の固定シート 2 と、固定シート 2 の外周面に配置される CNT アレイ 3 とを備えている。

[0216] なお、CNT アレイ 3 は、複数の CNT 6 を備えており、複数の CNT 6 は、固定シート 2 の厚み方向に沿って延びている。また、複数の CNT 6 の固定シート 2 側の端部（一端部）は、固定シート 2 の外周面に埋め込みまたは接合され、複数の CNT 6 の反対側の端部は、直立状に突出して自由端となっている。

- [0217] つまり、搬送ベルト30は、第4実施形態に示すCNT構造体がエンドレスベルト状に形成されたものである。
- [0218] 粘着ローラ33は、第1ローラ31に対して、第2ローラ32の反対側に、僅かに間隔を空けて配置されている。粘着ローラ33の周面には、粘着テープ8が巻回されている。粘着ローラ33に巻回される粘着テープ8において、粘着テープ8の粘着剤層は、フィルム層に対して、粘着ローラ33の径方向外側に位置している。
- [0219] また、粘着ローラ33と第1ローラ31との間には、周回移動する搬送ベルト30が通過するように構成されており、搬送ベルト30のCNTアレイ3には、搬送ベルト30が粘着ローラ33と第1ローラ31との間を通過するときに、粘着テープ8に貼り付けられる。
- [0220] このような搬送ユニット29では、部品50が搬送される。
- [0221] 具体的には、部品50は、搬送開始位置において、搬送ベルト30上に配置される。このとき、部品50は、複数のCNT6と接触し、複数のCNT6は、部品50との接触により、固定シート2に対して折り重なるように傾倒する。これにより、部品50は、搬送ベルト30に対して位置固定（接着）される。
- [0222] そして、部品50は、搬送ベルト30の周回移動に伴って、搬送開始位置から目的位置まで搬送された後、搬送ベルト30から引き上げられ、離脱される。
- [0223] しかし、部品50が離脱されても、複数のCNT6は、傾倒する状態が維持される。以上によって、複数のCNT6の少なくとも一部が、固定シート2に対して折り重なるように傾倒する搬送ベルト30が準備される。
- [0224] このような搬送ベルト30により、再度、部品50が搬送される場合、部品50が既に傾倒している複数のCNT6上に配置されると、複数のCNT6の部品50に対する接触が不十分となり、部品50を搬送ベルト30に対して確実に位置固定（接着）できない。
- [0225] 一方、搬送ユニット29では、傾倒する複数のCNT6が、搬送ベルト3

0の周回移動に伴って、第1ローラ31と粘着ローラ33との間を通過する。このとき、搬送ベルト30のCNTアレィ3には、粘着ローラ33の粘着テープ8に貼り付けられた後（貼付工程）、搬送ベルト30の移動により、粘着テープ8から剥離される（剥離工程）。

[0226] これによって、傾倒する複数のCNT6が、固定シート2から離脱することなく、固定シート2に対して起立する。つまり、複数のCNT6が、上記の複数のカーボンナノチューブの起毛方法により、固定シート2に対して起立される。そのため、搬送ベルト30を連続的かつ円滑にメンテナンスできる。

[0227] よって、搬送ユニット29では、再度、部品50が搬送される場合においても、複数のCNT6の部品50に対する接触を十分に確保でき、部品50を搬送ベルト30に対して確実に位置固定（接着）できる。

[0228] 第6実施形態では、搬送ユニット29は、図9Bに示すように、粘着ローラ33に代えて、粘着ユニット35を備えている。なお、第6実施形態では、上記した第5実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

[0229] 粘着ユニット35は、プレート36と、押圧ローラ39と、送出軸37と、巻取軸38とを備えている。

[0230] プレート36は、第1ローラ31と第2ローラ32との間に配置されている。プレート36は、搬送ベルト30の内周面（固定シート2）と向かい合うように、搬送ベルト30内に配置されている。

[0231] 押圧ローラ39は、搬送ベルト30に対して、プレート36の反対側に僅かに間隔を空けて配置されている。これにより、プレート36と押圧ローラ39との間には、周回移動する搬送ベルト30が通過するように構成されている。

[0232] 送出軸37は、押圧ローラ39に対して間隔を空けて配置されている。送出軸37には、長尺状の粘着テープ8が渦巻き状に複数周巻回されている。送出軸37に巻回される粘着テープ8において、粘着テープ8の粘着剤層は

、フィルム層に対して、送出軸 37 の径方向外側に位置している。

[0233] 巻取軸 38 は、送出軸 37 に対して、押圧ローラ 39 の周方向に間隔を空けて配置されている。

[0234] そして、粘着ユニット 35 では、送出軸 37 から引き出された粘着テープ 8 が、押圧ローラ 39 の周面を通過するように引き回された後、巻取軸 38 の回転により巻き取られるように構成されている。これによって、搬送ベルト 30 の CNT アレイ 3 には、搬送ベルト 30 がプレート 36 と押圧ローラ 39 との間を通過するときに、粘着テープ 8 に貼り付けられる。

[0235] このような搬送ユニット 29 では、部品 50 の搬送により、傾倒した複数の CNT 6 が、搬送ベルト 30 の周回移動に伴って、プレート 36 と押圧ローラ 39 との間を通過する。このとき、搬送ベルト 30 の CNT アレイ 3 は、送出軸 37 から引き出された粘着テープ 8 に貼り付けられた後（貼付工程）、搬送ベルト 30 の周回移動により、粘着テープ 8 から剥離される（剥離工程）。

[0236] これによって、傾倒する複数の CNT 6 が、固定シート 2 から離脱することなく、固定シート 2 に対して起立する。そのため、このような第 6 実施形態によっても、搬送ベルト 30 を連続的かつ円滑にメンテナンスできる。

[0237] <第 7 実施形態（熱伝導性シートの製造方法）>

第 1 実施形態～第 4 実施形態では、例えば、図 1 A～図 1 D に示すように、本発明の複数のカーボンナノチューブの起毛方法が、熱伝導性シート 1 のリサイクル（再利用）に利用され、第 5 実施形態および第 6 実施形態では、図 9 A および図 9 B に示すように、本発明の複数のカーボンナノチューブの起毛方法が、搬送ベルト 30 のメンテナンスに利用されているが、これに限定されない。

[0238] 例えば、熱伝導性シート 1 の性能の向上を図る目的で、一次熱伝導性シート 1 A の複数の CNT 6 を、一旦傾倒させて、二次熱伝導性シート 1 B を準備した後、二次熱伝導性シート 1 B の CNT アレイ 3 に、粘着テープ 8 を貼り付け剥離することにより、三次熱伝導性シート 1 C を製造することもでき

る。

[0239] このような三次熱伝導性シート 1 C では、上記し、図 1 C に示すように、複数の CNT 6 の間に入り込んだ樹脂層 5 の一部が破壊され、複数の CNT 6 がほぐされており、対象物に対する追従性が向上している。つまり、追従性が向上した三次熱伝導性シート 1 C を新品（最終）製品として製造することができる。

[0240] 三次熱伝導性シート 1 C を製造するには、図 5 A に示すように、第 1 実施形態と同様にして、一次熱伝導性シート 1 A を準備する。

[0241] 第 1 実施形態では、図 5 B に示すように、一次熱伝導性シート 1 A が TIM として利用されることにより、複数の CNT 6 の少なくとも一部が傾倒されるが、第 7 実施形態では、一次熱伝導性シート 1 A の CNT アレイ 3 に対して、意図的に厚み方向の外側から加圧して、複数の CNT 6 の少なくとも一部を固定シート 2 に対して折り重なるように傾倒させる（傾倒工程）。なお、傾倒工程は、CNT アレイ 3 を固定シート 2 に埋め込みまたは接合する際に、折り重なるように傾倒される場合も含む。

[0242] 圧力としては、例えば、0.5 MPa 以上、好ましくは、1.0 MPa 以上、例えば、4.0 MPa 以下である。

[0243] これによって、二次熱伝導性シート 1 B が準備される。

[0244] 次に、第 1 実施形態と同様に、図 1 B および図 1 C に示すように、二次熱伝導性シート 1 B の CNT アレイ 3 に、粘着テープ 8 が貼り付けられた後（貼付工程）、粘着テープ 8 が CNT アレイ 3 から剥離される（剥離工程）。

[0245] これにより、CNT アレイ 3 における複数の CNT 6 が、固定シート 2 に対して起立される。以上によって、熱伝導性シート 1（三次熱伝導性シート 1 C）が製造される。

[0246] このような三次熱伝導性シート 1 C は、一次熱伝導性シート 1 A の複数の CNT 6 の少なくとも一部を固定シート 2 に対して折り重なるように傾倒させた後、粘着テープ 8 を CNT アレイ 3 に貼り付け、粘着テープ 8 を CNT

アレイ 3 から剥離して、複数の CNT 6 を固定シート 2 に対して起立させて製造されている。

[0247] そのため、三次熱伝導性シート 1 C では、一次熱伝導性シート 1 A と比較して、複数の CNT 6 が固定シート 2 に対して十分かつ確実に起立している。また、三次熱伝導性シート 1 C は、上記したように、対象物に対する追従性が向上している。

[0248] よって、第 7 実施形態では、簡易な方法でありながら、所望する性能を十分に確保でき、対象物に対する追従性が向上した熱伝導性シート 1 を製造することができる。なお、第 7 実施形態と同様にして、搬送ベルト 30 を製造することもできる。

[0249] また、好ましくは、熱伝導性シート 1 の複数の CNT 6 の少なくとも一部を固定シート 2 に対して折り重なるように傾倒させる工程（傾倒工程）と、粘着テープ 8 を CNT アレイ 3 に貼り付ける工程（貼付工程）と、粘着テープ 8 を CNT アレイ 3 から剥離する工程（剥離工程）との、一連の工程を複数回行う。一連の工程は、傾倒工程と、貼付工程と、剥離工程とを含み、一連の工程では、傾倒工程、貼付工程および剥離工程が順次実施される。繰返回数としては、例えば、2 回以上 10 回以下である。このような方法によれば、複数の CNT 6 を、固定シート 2 に対して確実に起立させるとともに、柔軟性を向上させることができる。

[0250] <第 8 実施形態>

次に、図 10A～図 10C を参照して、本発明の第 8 実施形態について説明する。なお、第 8 実施形態では、上記した第 1 実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

[0251] 第 1 実施形態～第 7 実施形態では、複数の CNT 6 の端部が、固定シート（固定シート 2 または基材 4）に埋め込みまたは接合されるが、これに限定されない。本発明は、複数の CNT の少なくとも一部が固定シートに埋め込みまたは接合されればよい。

[0252] 第 8 実施形態では、図 10A に示すように、CNT アレイ 3 における複数

のCNT 6が、基材4（固定シートの一例）を貫通しており、複数のCNT 6の中央部分（厚み方向における一端部と他端部との間の部分）が、基材4に埋め込まれている。基材4に埋め込まれる埋設部分6Aの長さの割合の範囲は、上記した埋設部分6Aの長さL1の割合の範囲と同じである。また、複数のCNT 6の一端部および他端部のそれぞれが、基材4から露出している。なお、第8実施形態において、基材4として、例えば、金属シート、熱可塑性樹脂シート、熱硬化性樹脂シートなどが挙げられる。

[0253] このようなCNT構造体も、第1実施形態と同様に、TIMとして使用されると（図5B参照）、複数のCNT 6の少なくとも一部が、固定シート2に対して折り重なるように傾倒する。

[0254] そのため、CNT構造体をリサイクル（再利用）する場合、図10Bおよび図10Cに示すように、第1実施形態と同様に、粘着テープ8をCNTアレイ3に貼り付けた後（貼付工程）、粘着テープ8をCNTアレイ3から剥離する（剥離工程）。

[0255] これによって、傾倒する複数のCNT 6が、基材4から離脱することなく、基材4に対して起立する。そのため、このような第8実施形態によっても、上記の第1実施形態と同様の作用効果を奏することができる。

[0256] ＜変形例＞

第1実施形態では、固定シート準備工程において、樹脂層5が熱可塑性樹脂から形成される場合について詳述したが、樹脂層5が熱硬化性樹脂から形成される場合、まず、上記した熱硬化性樹脂に対応する未硬化の樹脂組成物を準備する。未硬化の樹脂組成物は、液状のAステージ状態である。熱硬化性樹脂として、好ましくは、エポキシ樹脂およびフッ素系ゴムが挙げられる。

[0257] そして、その樹脂組成物を、基材4の表面4Aおよび裏面4Bの両面に塗布して、基材4の表面4Aおよび裏面4Bの両面に、樹脂組成物層を形成する。その後、樹脂組成物層のAステージ状態を維持するか、樹脂組成物層を半硬化のBステージ状態とする。

[0258] 次いで、CNTアレイ3を、表側および裏側の両方の樹脂組成物層に埋め込み、CNTアレイ3における基材4側の端部を基材4に接触させる。その後、所定の硬化温度に加熱して、樹脂組成物層を硬化（完全硬化）させて、Cステージ状態の樹脂層5とする。これによっても、熱伝導性シート1（一次熱伝導性シート1A）を準備できる。

なお、基材4の表面4Aに樹脂組成物層を形成し、CNTアレイ3を表側の樹脂組成物層に埋め込み、樹脂組成物層を硬化させて樹脂層5とした後、基材4の裏面4Bに樹脂組成物層を形成し、CNTアレイ3を裏側の樹脂組成物層に埋め込み、樹脂組成物層を硬化させて樹脂層5とすることもできる。また、樹脂組成物層は、Bステージ状態のプリプレグシートを基材4に貼り付けることにより形成してもよい。

[0259] 第1実施形態では、CNTアレイ3の高密度化処理として、加熱処理および液体供給処理が挙げられるが、CNTアレイ3の高密度化処理は、これに限定されず、機械的な圧縮により、CNTアレイ3を高密度化することもできる。

[0260] また、上記の第1実施形態～第8実施形態では、CNT構造体が熱伝導性シートまたは搬送ベルトである場合について説明したが、CNT構造体の用途は、これに限定されず、例えば、防振材、断熱材なども挙げられる。

[0261] これら第1実施形態～第8実施形態および変形例は、適宜組み合わせることができる。

実施例

[0262] 以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、それらに限定されない。以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0263] (調製例1)

ステンレス製の成長基板（ステンレス基板）の表面に二酸化ケイ素膜を積層した後、二酸化ケイ素膜上に、触媒層として鉄を蒸着した。

[0264] 次いで、成長基板を600℃に加熱して、触媒層に原料ガス（アセチレンガス）を、10分間供給した。これにより、成長基板上において、平面視略矩形形状のVACNTsを形成した。

[0265] VACNTsにおいて、CNTsは、互いに略平行となるように延び、成長基板に対して直交するように配向（垂直配向）されていた。CNTは、多層カーボンナノチューブであり、CNTの平均外径は、約12nm、CNTの平均長さは、約150μm、VACNTsの嵩密度は、約50mg/cm³であった。

[0266] 次いで、カッター刃（切断刃）を成長基板に沿って移動させて、VACNTsを成長基板から切り離して、CNTアレイ（CNTs）を準備した。なお、CNTアレイの平均G/D比は、10であった。

[0267] 次いで、厚みが80μmである銅シート（基材）を準備するとともに、厚みが約30μmであり、PFAから形成される樹脂シートを2枚準備した。

[0268] そして、樹脂シートを銅シートの表面および裏面の両面に配置して、固定シートを準備した。

[0269] 次いで、上記のCNTアレイを、表側および裏側の両方の樹脂シート上に配置した。続いて、2つのCNTアレイが銅シートに向かうように、厚み方向の外側から500kPaの力で加圧するとともに、390℃に昇温し、390℃を5分間維持した。これにより、樹脂シートが銅シートに密着するとともに、CNTアレイが、樹脂シートを貫通して、銅シートと接触するように埋め込まれた。

[0270] その後、室温まで冷却するとともに、圧力を開放して、熱伝導性シート（一次熱伝導性シート）を得た。

[0271] (調製例2)

成長基板を700℃に加熱して、触媒層に原料ガス（アセチレンガス）を

15分間供給したこと以外は、調製例1と同様にして、CNTアレイを準備した。CNTアレイにおいて、CNTは、多層カーボンナノチューブであり、CNTの平均外径は、約12nm、CNTの平均長さは、約300 μ m、VACNTsの嵩密度は、約50mg/cm³であった。

[0272] 次いで、CNTアレイ（横20mm、縦30mm、高さ300 μ m）を、耐熱容器である炭素容器（内寸高さ1mm）に収容して、その炭素容器を抵抗加熱炉内に配置した。

[0273] 次いで、抵抗加熱炉内を、アルゴン雰囲気に変換した後、10℃/分で2800℃まで昇温し、2800℃で2時間保持した。これにより、CNTアレイが高密度化され、その後、自然冷却（-100℃/分程度）により、室温まで冷却した。

[0274] 高密度化されたCNTアレイの体積は、加熱処理前のCNTアレイの体積に対して、約40%であった。高密度化されたCNTアレイの嵩密度は、約125mg/cm³であり、った。高密度化されたCNTアレイの平均G/D比は、18であった。

[0275] そして、上記と同様にして、高密度化されたCNTアレイを2つ準備した。

[0276] 次いで、調製例1と同様にして、高密度化されたCNTアレイを、固定シートの樹脂シートに埋め込み、一次熱伝導性シートを得た。

[0277] （調製例3）

CNTアレイが樹脂シートを貫通して、銅シートと接触するように埋め込まれる工程において、370℃を5分間維持したこと以外は、調製例1と同様にして、一次熱伝導性シートを得た。

[0278] CNTアレイにおいて、CNTの平均長さは、約100 μ mであった。CNTアレイの嵩密度は、約50mg/cm³であり、CNTアレイの平均G/D比は、10であった。

[0279] （調製例4）

調製例1と同様にして、基板の表面および裏面の両面にVACNTsを形

成した。そして、両面に V A C N T s が配置される成長基板を一次熱伝導性シートとした。

[0280] (調製例 5)

調製例 1 と同様にして、基板の表面および裏面の両面に V A C N T s を形成し、カッター刃を成長基板に沿って移動させて、V A C N T s を成長基板から切り離して、C N T アレイを準備した。そして、C N T アレイを一次熱伝導性シートとした。

[0281] (実施例 1)

調製例 1 で得られた一次熱伝導性シートを、図 5 B に示すように、放熱部材と電子部品との間に挟み、T I M として使用した。

[0282] その後、熱伝導性シートを放熱部材と電子部品との間から取り出した。熱伝導性シートの複数の C N T を確認したところ、複数の C N T が、固定シートに対して折り重なるように傾倒していた。これにより、二次熱伝導性シートが準備された。

[0283] 次いで、粘着テープ（メンディングテープ、3 M 社製）を、二次熱伝導性シートの C N T アレイに対して、銅シートの反対側から、 1.02 g/cm^2 （ 100 kPa ）で貼り付けた。なお、粘着テープの J I S Z 0237 に準拠する 90° 引き剥がし試験における粘着力は 2.7 N/cm であった。

[0284] 次いで、粘着テープを、引き剥がし角度が 90° となるように、C N T アレイから剥離速度 10 mm/s で剥離した。これによって、複数の C N T が、図 1 1 に示すように、固定シートに対して起立した。

[0285] なお、図 1 1 の上側部分では、粘着テープの貼付および剥離により、複数の C N T が固定シートに対して起立しており、図 1 1 の下側部分では、粘着テープの貼付および剥離がなされず、複数の C N T が固定シートに対して互いに折り重なるように傾倒している。

[0286] 以上によって、三次熱伝導性シートを得た。なお、実施例 1 ～ 8 および比較例 1, 2 における粘着テープの粘着力、粘着テープの貼付条件および剥離

条件を、表 1 に示す。

[0287] (実施例 2)

粘着テープを、粘着テープの固定シートに対する引き剥がし角度が 180° となるように、CNTs から剥離したこと以外は、実施例 1 と同様にして、三次熱伝導性シートを得た。

[0288] (実施例 3)

剥離速度を 1 mm/s に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、三次熱伝導性シートを得た。

[0289] (実施例 4)

粘着テープ（メンディングテープ、3M社製）を、粘着テープ（耐熱マスキングテープ、3M社製、SCOTCH 5413、粘着力： 2.8 N/cm ）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、三次熱伝導性シートを得た。

[0290] (実施例 5)

粘着テープ（メンディングテープ、3M社製）を、粘着テープ（接着フィルム、日立化成社製、ヒタレックス L-3310、粘着力： 0.6 N/cm （ 15 cN/25 mm ））に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、三次熱伝導性シートを得た。

[0291] (実施例 6)

粘着テープのCNTs に対する貼付圧力を、 10 kg/cm^2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、三次熱伝導性シートを得た。

[0292] (実施例 7)

調製例 1 で得られた一次熱伝導性シートを、調製例 2 で得られた一次熱伝導性シートに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、三次熱伝導性シートを得た。

[0293] (実施例 8)

調製例 1 で得られた一次熱伝導性シートを、調製例 3 で得られた一次熱伝導性シートに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、三次熱伝導性シ

ートを得た。

[0294] (比較例 1)

調製例 4 で得られた一次熱伝導性シート（両面に V A C N T s が配置される成長基板）を、放熱部材と電子部品との間に挟み、T I Mとして使用した。このとき、V A C N T sの一部が欠けて、C N Tが脱落した。

[0295] その後、熱伝導性シートを放熱部材と電子部品との間から取り出した。熱伝導性シートの V A C N T sを確認したところ、複数の C N Tが、成長基板に対して折り重なるように傾倒していた。これにより、二次熱伝導性シートが準備された。

[0296] 次に、粘着テープ（メンディングテープ、3 M社製）を、実施例 1と同様に、V A C N T sに貼り付けた後、V A C N T sから剥離した。このとき、V A C N T sの一部が粘着テープに付着し、成長基板から離脱された。

[0297] (比較例 2)

調製例 4 で得られた一次熱伝導性シート（両面に V A C N T s が配置される成長基板）を、調製例 5 で得られた一次熱伝導性シート（C N Tアレイ）に変更したこと以外は、比較例 1と同様に実施した。

[0298] なお、比較例 2では、一次熱伝導性シートを放熱部材と電子部品との間に挟み込むときに、一次熱伝導性シートの一部が欠けて、C N Tが脱落した。また、粘着テープを剥離するときに、複数の C N Tの一部が粘着テープに付着した。

[0299] (比較例 3)

実施例 1と同様に、調製例 1で得られた一次熱伝導性シートを、図 5 Bに示すように、T I Mとして使用した後、放熱部材と電子部品との間から取り出して、二次熱伝導性シートを準備した。

[0300] <評価>

(1) 熱抵抗測定

各調製例および実施例で得られた熱伝導性シート（具体的には、調製例 1

の一次熱伝導性シートおよび実施例 1 の三次熱伝導性シートと、調製例 3 の一次熱伝導性シートおよび実施例 8 の三次熱伝導性シート）について、熱抵抗を熱抵抗測定装置（商品名：T 3 S t e r D y n T I M T e s t e r、メンターグラフィックス社製）により測定した。

[0301] より具体的には、熱伝導性シートが、熱抵抗測定装置が備えるヒーターおよびコールドステージにより、厚み方向の外側から挟まれ、厚み方向の外側からヒーターにより所定の圧力で加圧された。そして、各圧力における熱伝導性シートの熱抵抗が測定された。その結果を、図 1 2 および図 1 3 に示す。

[0302] 図 1 2 では、調製例 1 の一次熱伝導性シートと、実施例 1 の三次熱伝導性シートとが同等の熱抵抗を有することが確認された。つまり、実施例 1 の三次熱伝導性シートが、T I M として良好に再利用できることが、確認された。

[0303] 図 1 3 では、ヒーターの圧力が 8 0 0 k P a 以下である場合において、調製例 3 の一次熱伝導性シートが、実施例 8 の三次熱伝導性シートと比較して、熱抵抗の低減を十分に図れないことが確認された。

[0304] 一次熱伝導性シートでは、樹脂が複数の C N T の間に入り込むので（部分的に存在するので）、複数の C N T が固くなり、T I M として好ましくない性状を示す場合（追従性の低下など）がある。調製例 3 の一次熱伝導性シートでは、複数の C N T が固いため、ヒーターの圧力が 8 0 0 k P a 以下である場合、ヒーターおよびコールドステージに十分に追従できないことが確認された。

[0305] 一方、三次熱伝導性シートでは、複数の C N T が一旦傾倒された後、起立されているので、複数の C N T の間に入り込んだ樹脂が破壊され、複数の C N T がほぐされている。そのため、三次熱伝導性シートでは、一次熱伝導性シートと比較して、柔らかい複数の C N T を得ることができる。この点、実施例 8 の三次熱伝導性シートでは、複数の C N T の柔軟性が向上されており、ヒーターの圧力が 8 0 0 k P a 以下であっても、ヒーターおよびコールド

ステージに十分に追従していることが確認された。

[0306] (2) 起毛試験

各実施例および比較例で得られた熱伝導性シートについて、複数のCNTの状態について、走査型電子顕微鏡SEMにより確認した。そして、複数のCNTの状態を、以下の基準により評価した。その結果を表1に示す。

[0307] A：複数のCNTの全体が固定シートに対して良好に起立した。

B：複数のCNTの大部分が固定シートに対して良好に起立したが、複数のCNTの一部が固定シートに対して折り重なるように傾倒していた。

C：複数のCNTの全体が固定シートに対して良好に起立したが、複数のCNTの一部に粘着テープの粘着剤が付着し、複数のCNTの一部が汚染された。

D：複数のCNTの固定シートに対する起立が確認されないか、または、複数のCNTの一部が粘着テープに付着し、熱伝導性シートから離脱された。

[0308]

[表1]

表 1	実施例 1					
	no.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
	調製例No.	調製例 1				
	CNT長さ	150				
	樹脂層厚み	30				
	粘着力 [N/cm]	2.7				
	貼付圧力 [kg/cm ²]	1.02				
	剥離角度[°]	90	180	90	90	90
	剥離速度 [mm/s]	10	10	1	10	10
	起毛試験	A	A	A	A	C
評価						
表 2	比較例 1					
	no.	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
	調製例No.	調製例 1				
	CNT長さ	150				
	樹脂層厚み	30				
	粘着力 [N/cm]	2.7				
	貼付圧力 [kg/cm ²]	1.02				
	剥離角度[°]	90	90	90	90	90
	剥離速度 [mm/s]	10	10	10	10	10
	起毛試験	A	A	D	D	D
評価						

[0309] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0310] 本発明のカーボンナノチューブ構造体は、各種産業製品に適用することができ、例えば、熱伝導性シート、搬送ベルト、防振材、断熱材などに好適に用いることができる。

本発明のカーボンナノチューブ構造体の起毛方法は、各種産業製品に用いられるカーボンナノチューブ構造体のリサイクルやメンテナンスなどに好適に用いることができる。

本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法は、各種産業製品に用いられるカーボンナノチューブ構造体の製造に好適に用いることができる。

符号の説明

- [0311]
- | | |
|----|---------|
| 1 | 熱伝導性シート |
| 2 | 固定シート |
| 3 | CNTアレイ |
| 6 | CNT |
| 8 | 粘着テープ |
| 15 | 成長基板 |
| 30 | 搬送ベルト |

請求の範囲

[請求項1]

固定シートと、

成長基板から剥離された複数のカーボンナノチューブが所定方向に配向されるカーボンナノチューブアレイと、を備え、

前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部が前記固定シートに埋め込みまたは接合されてなるカーボンナノチューブ構造体の起毛方法であって、

前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部を前記固定シートに対して折り重なるように傾倒する、カーボンナノチューブ構造体を準備する工程と、

粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイに貼り付ける工程と、

前記粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイから剥離して前記複数のカーボンナノチューブを前記固定シートに対して起立させる工程と、を含んでいることを特徴とする、カーボンナノチューブ構造体の起毛方法。

[請求項2]

固定シートと、

成長基板から剥離された複数のカーボンナノチューブが所定方向に配向されるカーボンナノチューブアレイと、を備え、

前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部が前記固定シートに埋め込みまたは接合されるカーボンナノチューブ構造体を準備する工程と、

前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部を前記固定シートに対して折り重なるように傾倒させる工程と、

粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイに貼り付ける工程と、

前記粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイから剥離して前記複数のカーボンナノチューブを前記固定シートに対して起立させる

工程と、を含んでいることを特徴とする、カーボンナノチューブ構造体の製造方法。

[請求項3] 前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部を前記固定シートに対して折り重なるように傾倒させる工程と、

前記粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイに貼り付ける工程と、

前記粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイから剥離して前記複数のカーボンナノチューブを前記固定シートに対して起立させる工程との、

一連の工程を複数回行うことを特徴とする、請求項2に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

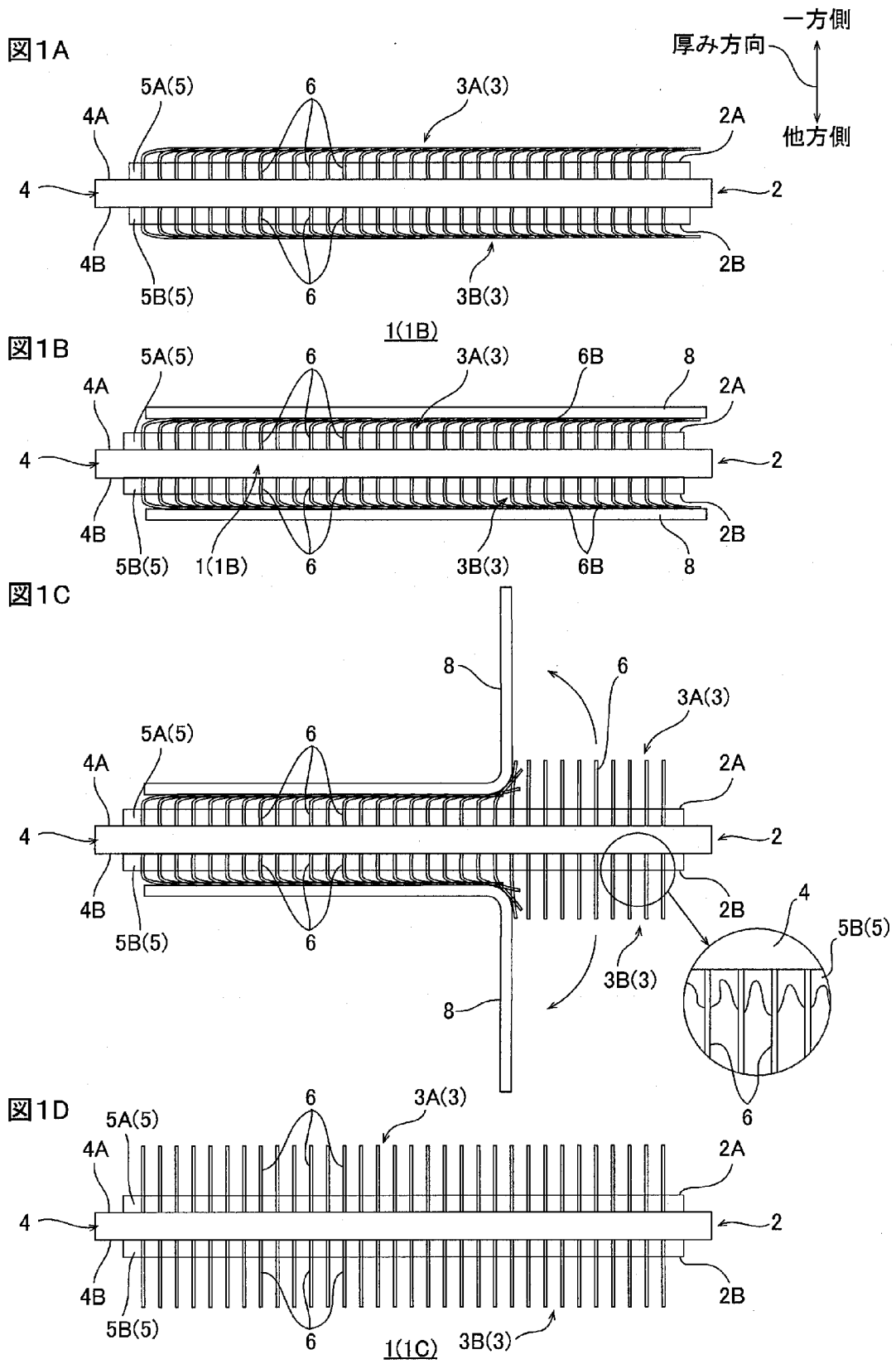
[請求項4] 固定シートと、

成長基板から剥離された複数のカーボンナノチューブが所定方向に配向されるカーボンナノチューブアレイと、を備え、

前記複数のカーボンナノチューブは、

前記複数のカーボンナノチューブの少なくとも一部を前記固定シートに対して折り重なるように傾倒させ、粘着テープを前記カーボンナノチューブアレイに貼り付け剥離することにより前記固定シートに対して起立していることを特徴とする、カーボンナノチューブ構造体。

[図1]



[図2]

図2A

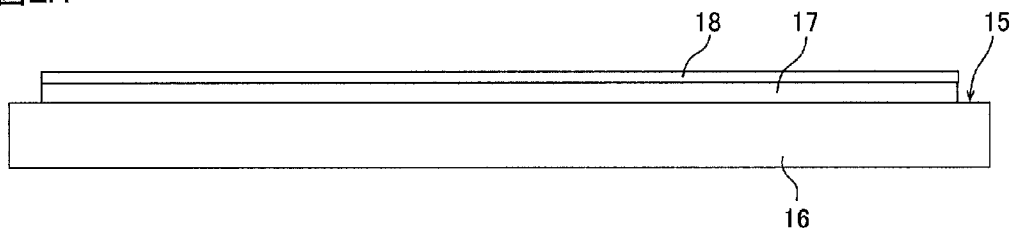


図2B

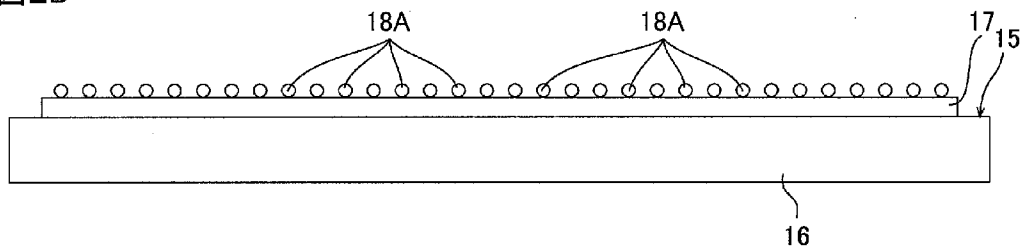
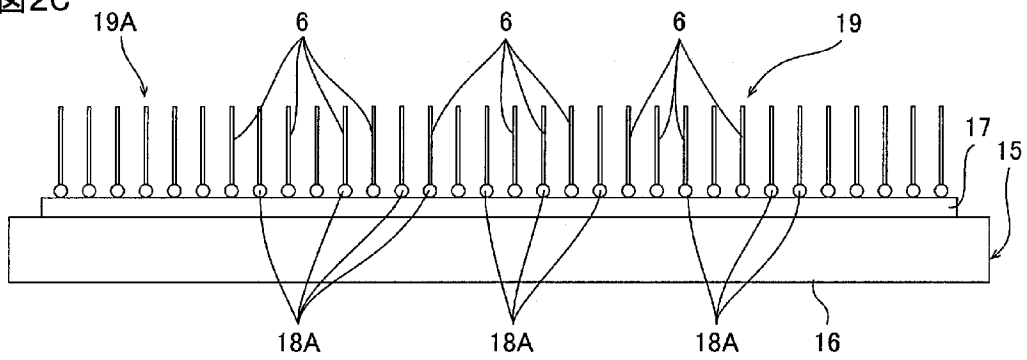
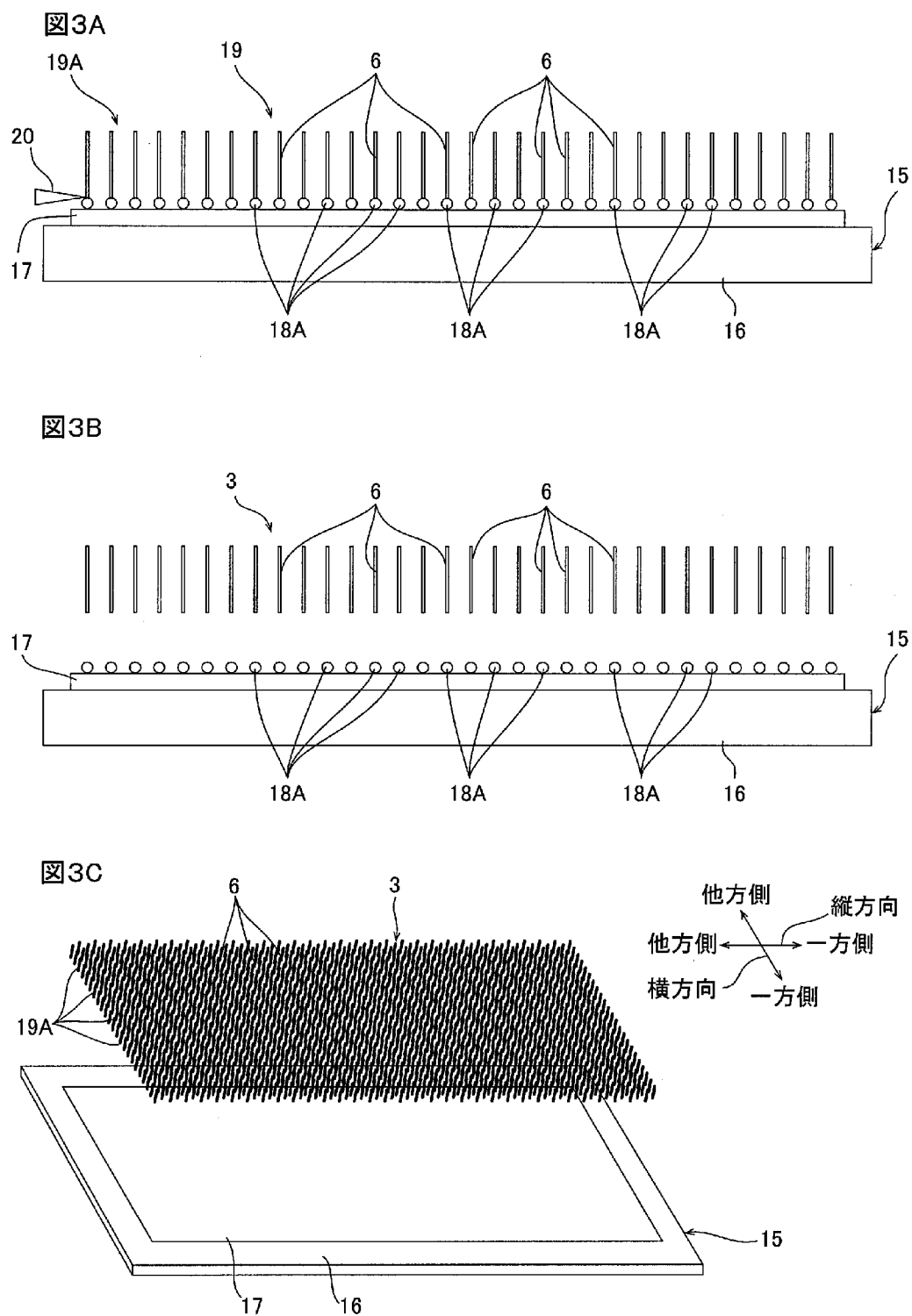


図2C



[図3]



[図4]

図4A

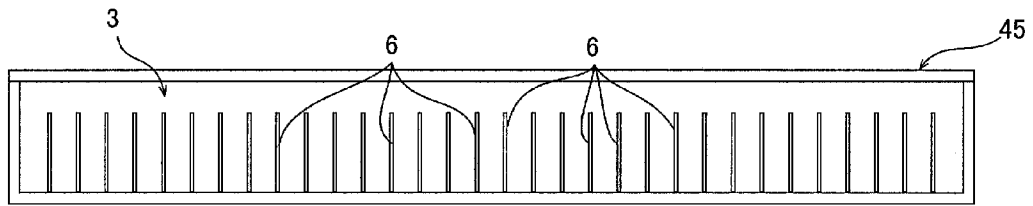


図4B

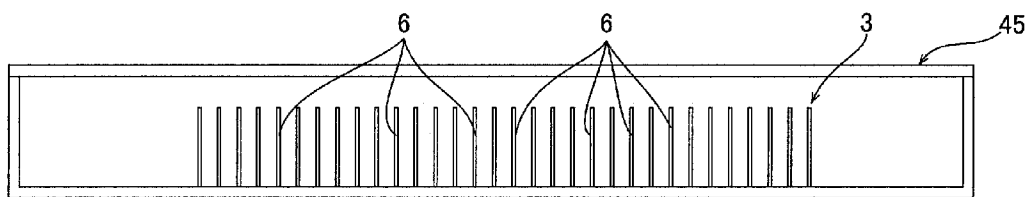
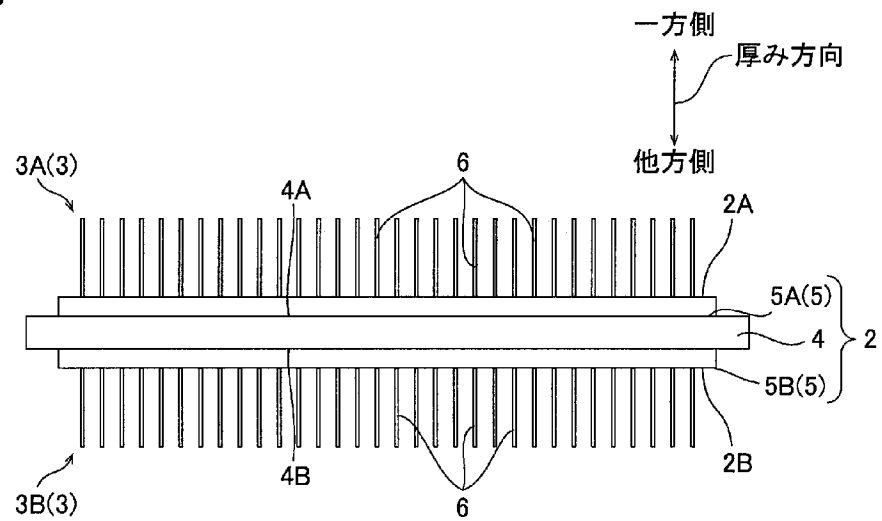
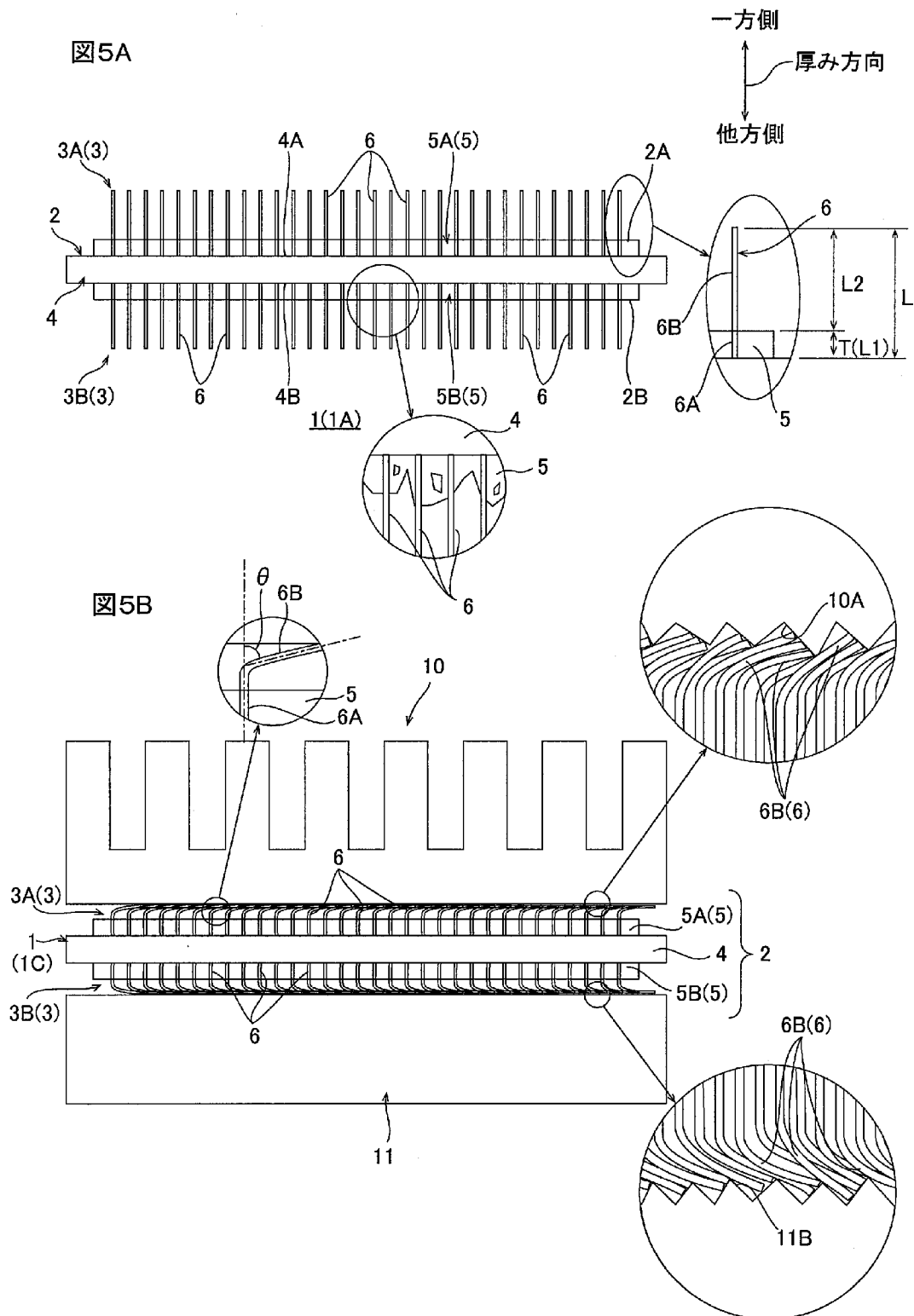


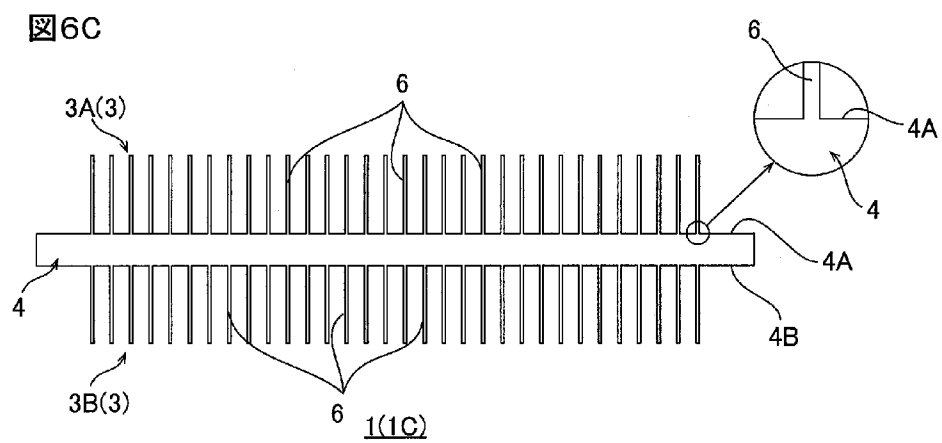
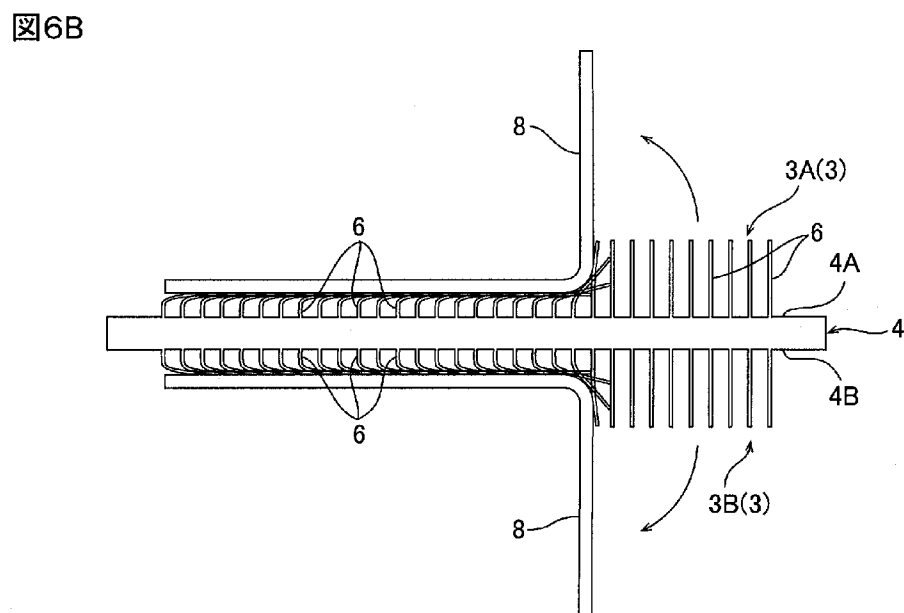
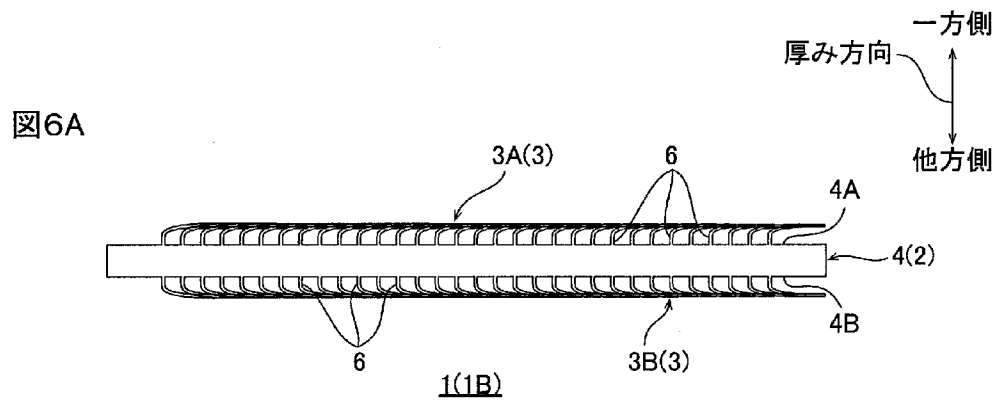
図4C



[図5]



[図6]



[図7]

図7

図7A

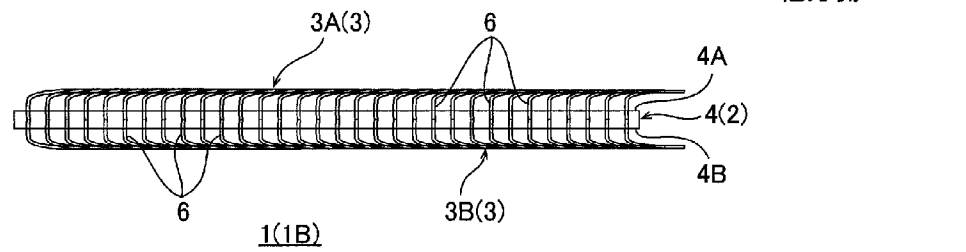


図7B

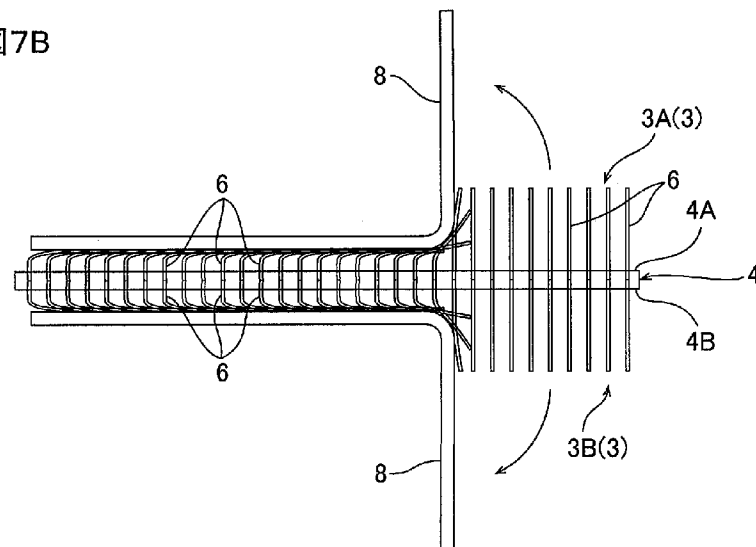
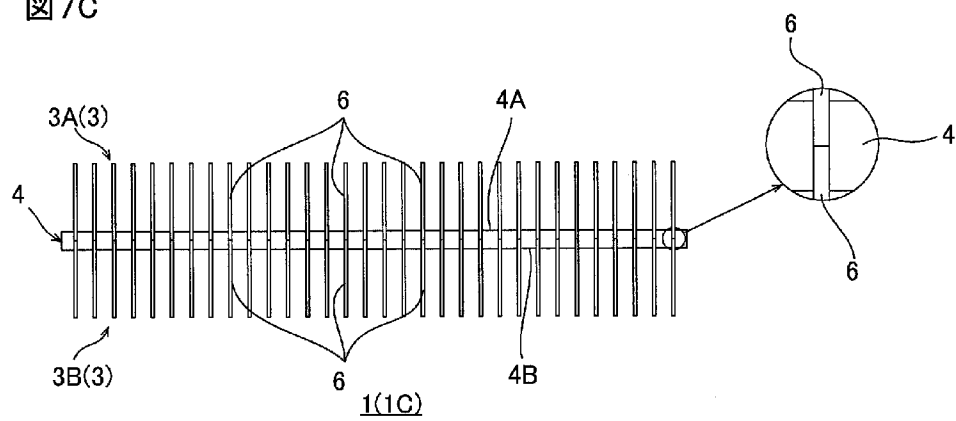


図7C



[図8]

図8A

一方側
↑
厚み方向
↓
他方側

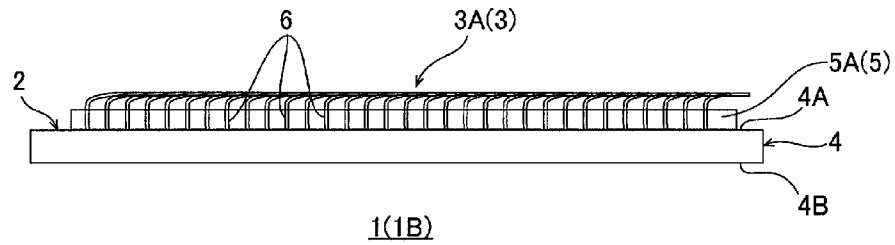


図8B

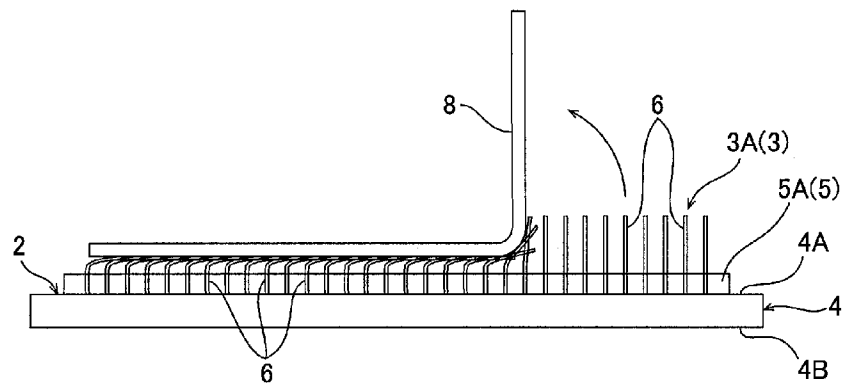
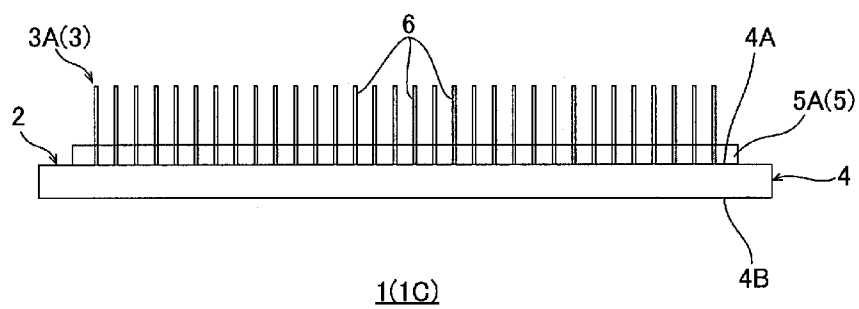


図8C



[図9]

図9A

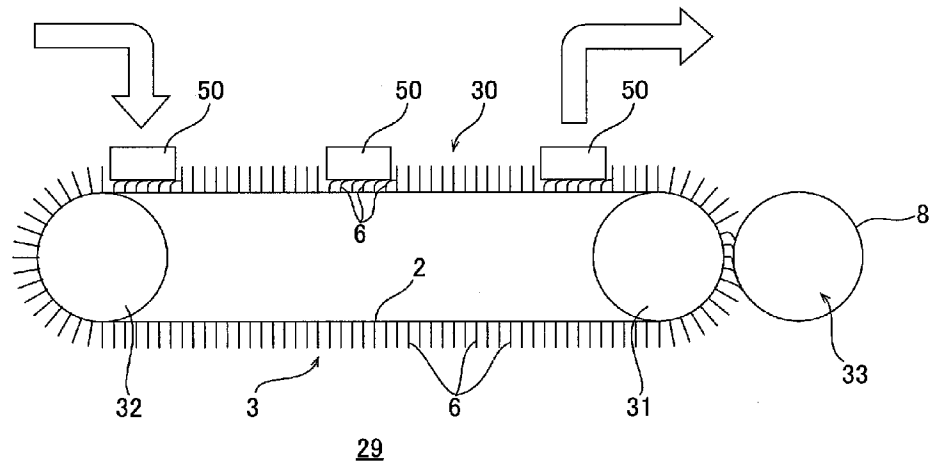
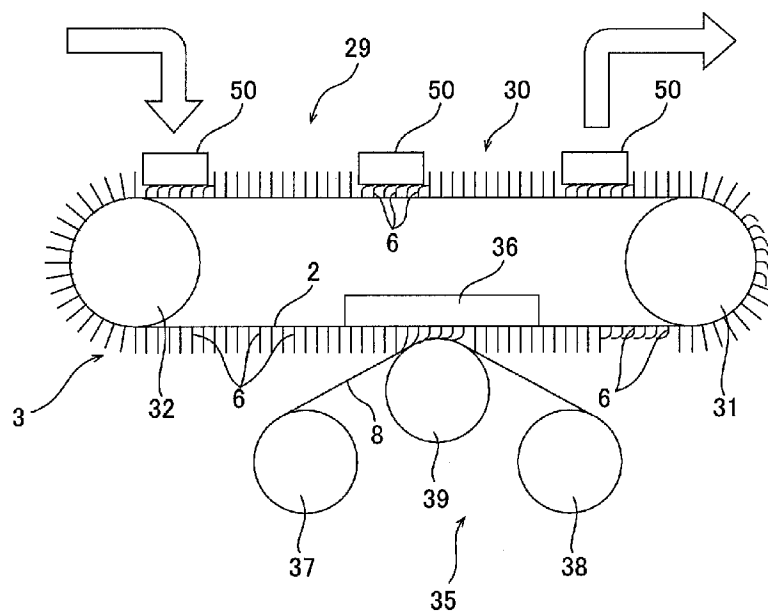


図9B



[図10]

図10A

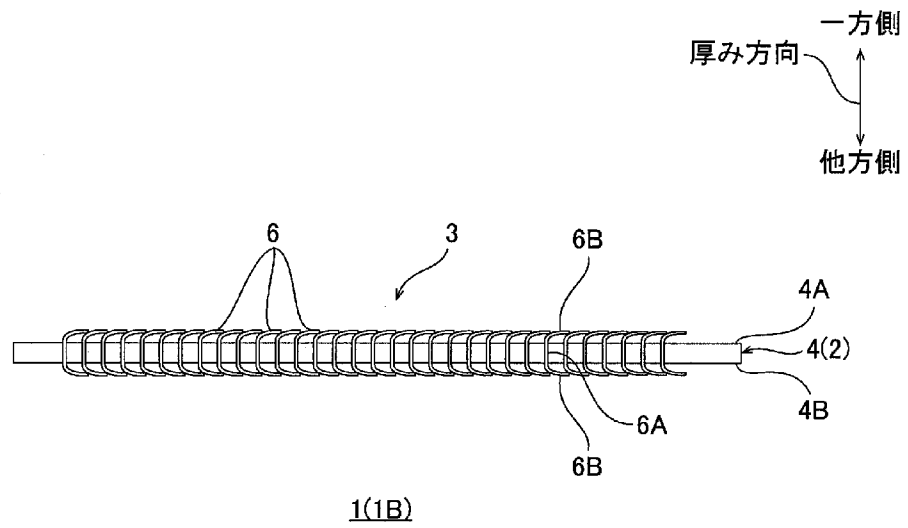


図10B

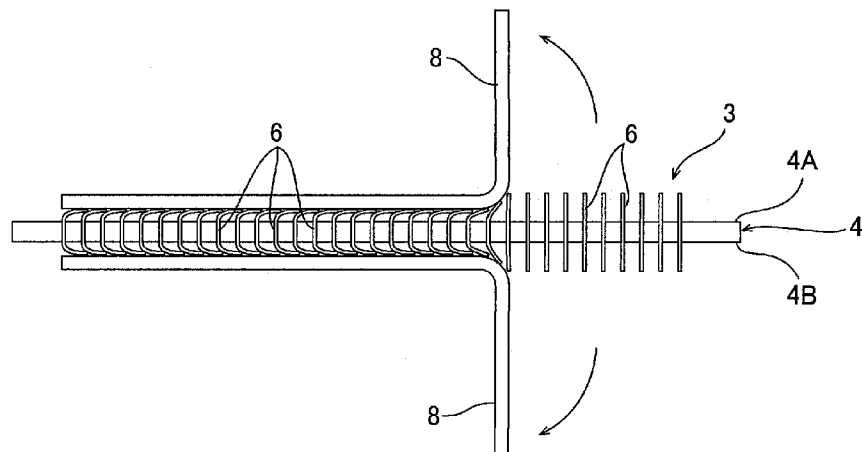
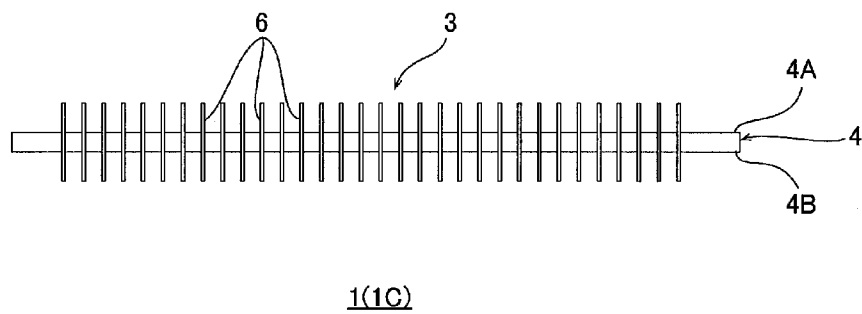
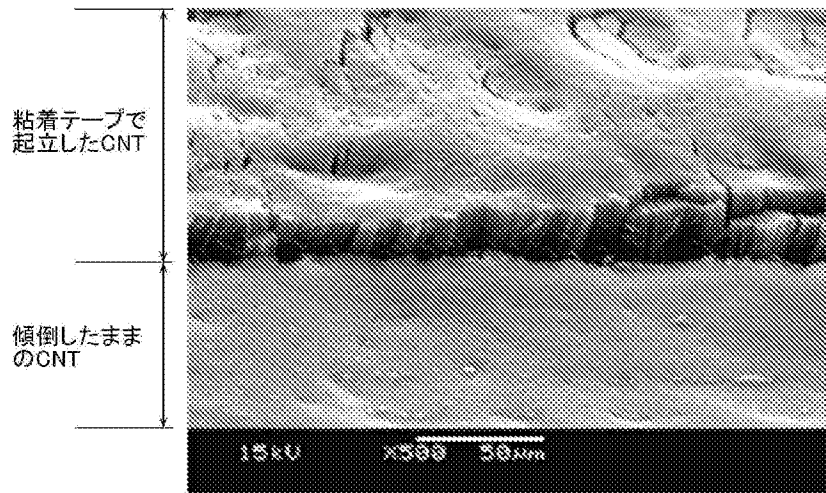


図10C



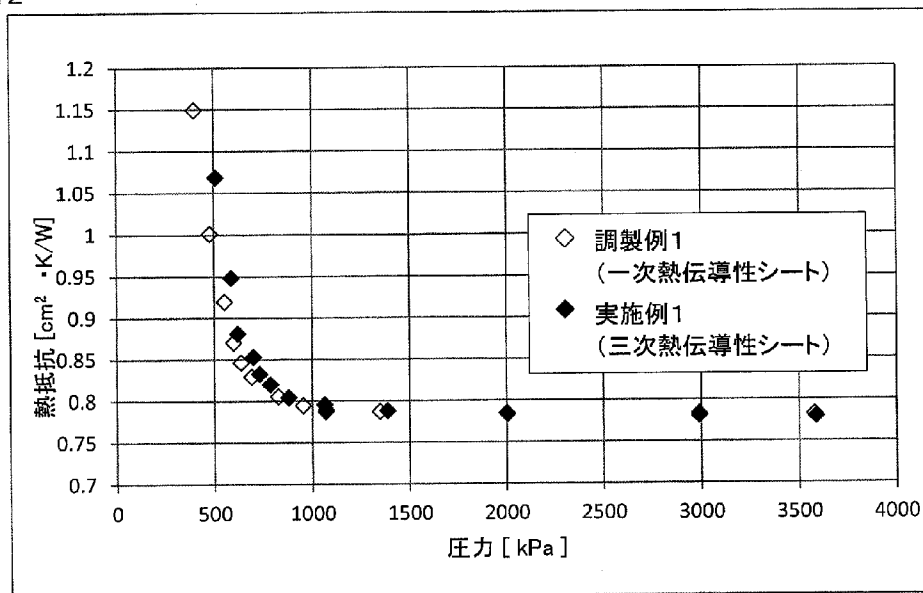
[図11]

図11



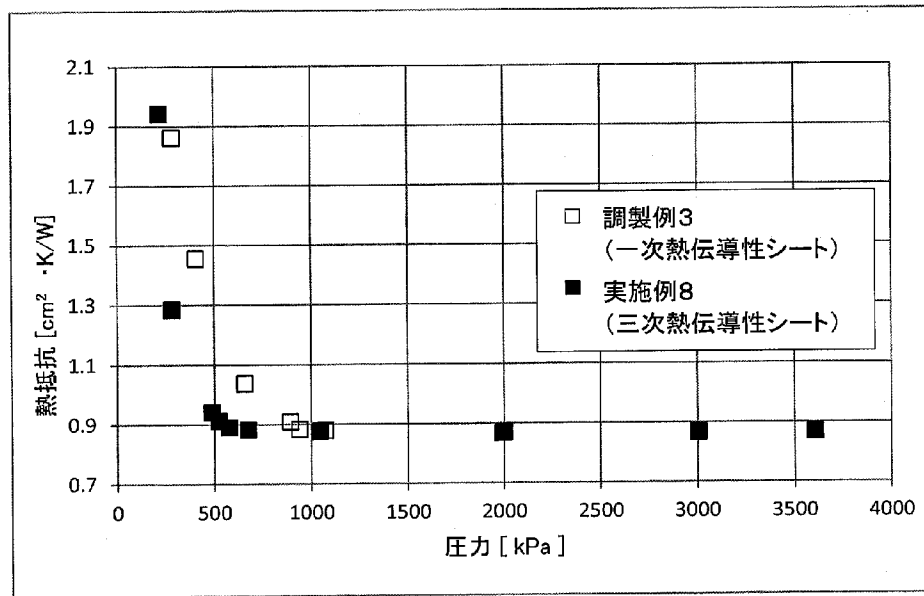
[図12]

図12



[図13]

図13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B32/158(2017.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i,
H01L23/373(2006.01)i, H05K7/20(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)

C01B32/00-32/991, B82Y5/00-99/00, H01L23/34-23/46, H05K7/20

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)

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 2014/196006 A1 (Fujitsu Ltd.), 11 December 2014 (11.12.2014), paragraphs [0056] to [0070]; fig. 4, 5 & CN 105247674 A	4 1-3
X A	JP 2011-204749 A (Fujitsu Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), paragraphs [0058] to [0079]; fig. 8 to 10 (Family: none)	4 1-3
X A	WO 2013/046291 A1 (Fujitsu Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraphs [0018] to [0071]; fig. 5 to 7 & US 2014/0140008 A1 example 1; fig. 5 to 7 & EP 2763167 A1 & CN 103718290 A	4 1-3

☒ 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
24 April 2017 (24.04.17)

Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)

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/JP2017/008952

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 2014-60252 A (Fujitsu Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), entire text (Family: none)	1-4
A	WO 2014/069153 A1 (Hitachi Zosen Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), entire text & JP 14-69153 A1	1-4
A	JP 2006-290736 A (Tsinghua University), 26 October 2006 (26.10.2006), entire text & US 2006/0234056 A1 entire text & CN 1846983 A	1-4
A	JP 2014-234338 A (Hitachi Zosen Corp.), 15 December 2014 (15.12.2014), entire text & WO 2014/192498 A1	1-4
A	JP 2014-33104 A (Shinko Electric Industries Co., Ltd.), 20 February 2014 (20.02.2014), entire text & US 2014/0034282 A1 entire text & CN 103579140 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B32/158(2017.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, H01L23/373(2006.01)i, H05K7/20(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. C01B32/00-32/991, B82Y5/00-99//00, H01L23/34-23/46, H05K7/20

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)

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	W0 2014/196006 A1 (富士通株式会社) 2014. 12. 11, [0056]～[0070]、 [図4]、[図5] & CN 105247674 A	4 1-3
X A	JP 2011-204749 A (富士通株式会社) 2011. 10. 13, [0058]～[0079]、 [図8]～[図10] (ファミリーなし)	4 1-3
X A	W0 2013/046291 A1 (富士通株式会社) 2013. 04. 04, [0018]～[0071]、 [図5]～[図7] & US 2014/0140008 A1, example1, Fig. 5-Fig. 7 & EP 2763167 A1 & CN 103718290 A	4 1-3

☑ 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

24.04.2017

国際調査報告の発送日

09.05.2017

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)

廣野 知子

4G

9266

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 2014-60252 A (富士通株式会社) 2014. 04. 03, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	WO 2014/069153 A1 (日立造船株式会社) 2014. 05. 08, 全文 & JP 14-69153 A1	1 - 4
A	JP 2006-290736 A (ツインファ ユニバーシティ) 2006. 10. 26, 全文 & US 2006/0234056 A1, 全文 & CN 1846983 A	1 - 4
A	JP 2014-234338 A (日立造船株式会社) 2014. 12. 15, 全文 & WO 2014/192498 A1	1 - 4
A	JP 2014-33104 A (新光電気工業株式会社) 2014. 02. 20, 全文 & US 2014/0034282 A1, 全文 & CN 103579140 A	1 - 4