

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

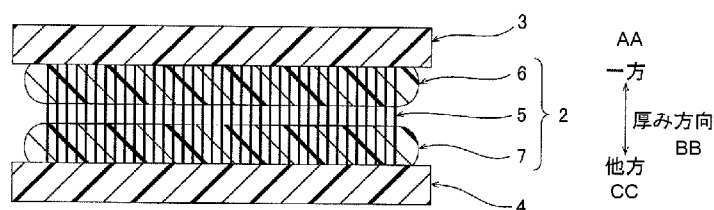
WO 2018/179668 A1

- (51) 国際特許分類:
B29B 11/16 (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01) *C01B 32/168* (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/000344
- (22) 国際出願日: 2018年1月10日(10.01.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-072258 2017年3月31日(31.03.2017) 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, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒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, JO, 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,

(54) Title: FILLER-RESIN COMPOSITE BODY, METHOD FOR MANUFACTURING FILLER-RESIN COMPOSITE BODY, FILLER-RESIN COMPOSITE LAYER, AND METHOD FOR USING FILLER-RESIN COMPOSITE BODY

(54) 発明の名称: フィラー・樹脂複合体、フィラー・樹脂複合体の製造方法、フィラー・樹脂複合層、および、フィラー・樹脂複合体の使用方法

図1



1

AA One side
BB Thickness direction
CC The other side

(57) Abstract: A filler-resin composite body is provided with: a filler layer comprising an agglomeration of a filler; a resin layer in which a resin fills at least one end in a thickness direction of the filler layer, and in which a tip of the one end of the filler layer is exposed; and a release member laminated on the resin layer. The release member is releasable from the resin layer.

[続葉有]

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: フィラー・樹脂複合体は、フィラーが集合したフィラー層と、フィラー層の厚み方向の少なくとも一端部に樹脂が充填されるとともにフィラー層の一端部の先端が露頭している樹脂層と、樹脂層に積層された剥離部材とを備え、剥離部材は、樹脂層から剥離可能である。

明 細 書

発明の名称：

フィラー・樹脂複合体、フィラー・樹脂複合体の製造方法、フィラー・樹脂複合層、および、フィラー・樹脂複合体の使用方法

技術分野

[0001] 本発明は、フィラー・樹脂複合体、フィラー・樹脂複合体の製造方法、フィラー・樹脂複合層、および、フィラー・樹脂複合体の使用方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、フィラーと樹脂との複合体として、垂直配向カーボンナノチューブ群と熱可塑性樹脂フィルムとが一体となった転写体が知られている（下記特許文献1参照）。

[0003] この転写体は、垂直配向カーボンナノチューブ群を成長基板から熱可塑性樹脂フィルムに転写したものであって、成長基板上のカーボンナノチューブ群の先端部（成長基板に接していない端部）を、熱可塑性樹脂フィルムに埋没または貫通させた後、成長基板を取り除き、含浸物をカーボンナノチューブ群に含浸することにより得られる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-240871号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記した特許文献1に記載されるようなフィラーと樹脂との複合体の製造方法では、カーボンナノチューブ群の先端部が熱可塑性樹脂フィルムに埋没または貫通しているため、カーボンナノチューブ群と熱可塑性樹脂フィルムと含浸物とが一体となった複合材料から熱可塑性樹脂フィルムのみを剥離する際に、熱可塑性樹脂フィルム、および、熱可塑性フィルム

に埋没または貫通しているカーボンナノチューブ群が、含浸体を破壊するおそれがある。そのため、複合体におけるカーボンナノチューブ先端の露頭の制御が困難である。また、複合体におけるカーボンナノチューブ群は、熱可塑性樹脂フィルムに埋没または貫通しているため、熱可塑性樹脂フィルムを剥離する際、熱可塑性樹脂フィルムにカーボンナノチューブ群の先端が残った状態で引きちぎられることによって、カーボンナノチューブ群の長さが短くなるという不具合がある。

[0006] また、上記した特許文献1に記載されるようなフィラーと樹脂との複合体は、薄いので裂けやすく、さらなる取り扱い性の向上が要求されている。

[0007] そこで、本発明の目的は、フィラー層の一端部の先端の露頭の制御が容易であり、取り扱い性の向上が図られたフィラー・樹脂複合体、および、フィラー・樹脂複合体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明[1]は、フィラーが集合したフィラー層と、前記フィラー層の厚み方向の少なくとも一端部に樹脂が充填されるとともに前記フィラー層の前記一端部の先端が露頭している樹脂層と、前記樹脂層に積層された剥離部材とを備え、前記剥離部材が、前記樹脂層から剥離可能である、フィラー・樹脂複合体である。

[0009] 本発明[2]は、前記樹脂層が、前記フィラー層の厚み方向の前記一端部および他端部に分離されて充填されており、前記一端部および前記他端部の前記樹脂層に前記剥離部材が積層されている、上記[1]のフィラー・樹脂複合体である。

[0010] 本発明[3]は、前記フィラー層が、垂直配向カーボンナノチューブである、上記[1]または[2]のフィラー・樹脂複合体である。

[0011] 本発明[4]は、フィラー・樹脂複合体を製造するためのフィラー・樹脂複合体の製造方法であって、フィラー層を準備する第1準備工程と、樹脂が塗布された剥離部材を準備する第2準備工程と、前記樹脂が前記フィラー層の厚み方向の少なくとも一端部に接触するように、前記剥離部材を前記フィ

ラー層に積層する積層工程と、前記フィラー層の前記一端部の先端を露頭させるとともに、前記樹脂を固化させて、樹脂層を形成する固化工程とを含む、フィラー・樹脂複合体の製造方法である。

[0012] 本発明〔5〕は、フィラー・樹脂複合体を製造するためのフィラー・樹脂複合体の製造方法であって、フィラー層を準備する第1準備工程と、樹脂が塗布された剥離部材と、樹脂が塗布された第2の剥離部材とを準備する第2準備工程と、前記剥離部材の前記樹脂が前記フィラー層の厚み方向の一端部に接触するように、前記剥離部材を前記フィラー層に積層するとともに、前記第2の剥離部材の前記樹脂が前記フィラー層の厚み方向の他端部に接触するように、前記第2の剥離部材を前記フィラー層に積層する積層工程と、前記フィラー層の前記一端部および前記他端部のそれぞれの先端を露頭させるとともに、前記樹脂を固化させて、前記フィラー層の厚み方向の前記一端部および前記他端部のそれぞれに樹脂層を形成する固化工程とを含む、フィラー・樹脂複合体の製造方法である。

[0013] 本発明〔6〕は、フィラー・樹脂複合体を製造するためのフィラー・樹脂複合体の製造方法であって、基板の上にフィラー層を準備する準備工程と、樹脂が塗布された第1の剥離部材を、前記樹脂が前記フィラー層の厚み方向の一端部に接触するように、前記フィラー層に対して前記基板の反対側に積層する第1積層工程と、前記フィラー層の前記一端部の先端を露頭させるとともに、前記樹脂を固化させて、前記フィラー層の厚み方向の前記一端部に樹脂層を形成する第1固化工程と、前記基板を取り除く基板除去工程とを含む、フィラー・樹脂複合体の製造方法である。

[0014] 本発明〔7〕は、樹脂が塗布された第2の剥離部材を、前記樹脂が前記フィラー層の厚み方向の他端部に接触するように、前記フィラー層に対して前記第1の剥離部材の反対側に積層する第2積層工程と、前記フィラー層の前記他端部の先端を露頭させるとともに、前記樹脂を固化させて、前記フィラー層の厚み方向の前記他端部に樹脂層を形成する第2固化工程とを含む、上記〔6〕のフィラー・樹脂複合体の製造方法である。

[0015] 本発明〔８〕は、フィラー層と、前記フィラー層の厚み方向の少なくとも一端部に樹脂が充填されるとともに前記フィラー層の前記一端部の先端が露頭している第１の樹脂層とを備え、前記フィラー層の前記一端部の先端が、前記第１の樹脂層の界面と同一面である、フィラー・樹脂複合層である。

[0016] 本発明〔９〕は、前記フィラー層の厚み方向の他端部に樹脂が充填されるとともに前記フィラー層の前記他端部の先端が露頭している第２の樹脂層を、さらに備え、前記フィラー層の前記他端部の先端が、前記第２の樹脂層の界面と同一面であり、前記第１の樹脂層と第２の樹脂層が、前記フィラー層の厚み方向の前記一端部および他端部に分離されている、上記〔８〕のフィラー・樹脂複合層である。

[0017] 本発明〔１０〕は、上記〔１〕のフィラー・樹脂複合体の使用方法であって、前記剥離部材を前記樹脂層から剥離する剥離工程と、剥離後の粘着性を有する前記樹脂層を部材に接触させ貼付する貼付工程とを含む、フィラー・樹脂複合体の使用方法である。

発明の効果

[0018] 本発明のフィラー・樹脂複合体は、剥離部材に保護されていることによって、フィラー・樹脂複合層が外部からの汚染や破損を防止することができ、フィラー・樹脂複合層の取り扱い性の向上を図ることができる。

[0019] また、フィラー・樹脂複合体を製造するためのフィラー・樹脂複合体の製造方法は、フィラー層の一端部の先端が容易に樹脂から露頭することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図１]図１は、本発明の第１実施形態のフィラー・樹脂複合体を示す断面図である。

[図２]図２Ａから図２Ｃは、図１に示すフィラー・樹脂複合体の使用方法を説明するための説明図であって、図２Ａは、フィラー・樹脂複合体を準備する工程を示し、図２Ｂは、図２Ａに続いて、フィラー・樹脂複合層から第１の剥離部材を剥離する工程を示し、図２Ｃは、図２Ｂに続いて、フィラー・樹脂

脂複合層の厚み方向一方向をヒートシンクに接触させる工程を示す。

[図3]図3 Aおよび図3 Bは、図2 Cに続いて、フィラー・樹脂複合体の使用方法を説明するための説明図であって、図3 Aは、図2 Cに続いて、フィラー・樹脂複合層から第2の剥離部材を剥離する工程を示し、図3 Bは、図3 Aに続いて、フィラー・樹脂複合層の厚み方向他方向に発熱体を接触させる工程を示す。

[図4]図4 Aから図4 Cは、図1に示すフィラー・樹脂複合体の製造方法を説明するための説明図であって、図4 Aは、第1準備工程を示し、図4 Bは、図4 Aに続いて、第2準備工程を示し、図4 Cは、図4 Bに続いて、積層工程を示す。

[図5]図5 Aおよび図5 Bは、図4 Cに続いて、フィラー・樹脂複合体の製造方法を説明するための説明図であって、図5 Aは、硬化工程において、Bステージ状態の熱硬化性樹脂が溶融し、フィラー層の厚み方向一端部および他端部に溶融した熱硬化性樹脂が含浸されるとともに、フィラー層の厚み方向一端部が第1の剥離部材に接触し、フィラー層の厚み方向他端部が第2の剥離部材に接触した様子を示す。図5 Bは、硬化工程において、熱硬化性樹脂が硬化し、第1の樹脂層および第2の樹脂層が形成された様子を示す。

[図6]図6は、フィラー・樹脂複合体の変形例を示す断面図である。

[図7]図7 Aおよび図7 Bは、図6に示すフィラー・樹脂複合体の製造方法を説明するための説明図であって、図7 Aは、積層工程を示し、図7 Bは、硬化工程を示す。

[図8]図8は、第2実施形態のフィラー・樹脂複合体を示す断面図である。

[図9]図9 Aから図9 Dは、図8に示すフィラー・樹脂複合体の製造方法を説明するための説明図であって、図9 Aは、準備工程を示し、図9 Bは、図9 Aに続いて、第1積層工程を示し、図9 Cは、図9 Bに続いて、第1硬化工程を示し、図9 Dは、図9 Cに続いて、基板除去工程を示す。

[図10]図10 Aおよび図10 Bは、図9 Dに示すフィラー・樹脂複合体の製造方法を説明するための説明図であって、図10 Aは、図9 Dに続いて、第

2積層工程を示し、図10Bは、図10Aに続いて、第2硬化工程を示す。

[図11]図11は、第2実施形態の変形例を説明するための説明図である。

[図12]図12は、実施例1で得られたフィラー・樹脂複合体のフィラー・樹脂複合層の走査型電子顕微鏡写真である。

[図13]図13は、比較例、実施例1および実施例2の熱抵抗と圧力との関係を示す相関図である。

発明を実施するための形態

[0021] (フィラー・樹脂複合体)

図1は、本発明の第1実施形態に係るフィラー・樹脂複合体1の構成を示す図である。フィラー・樹脂複合体1は、フィラー・樹脂複合層2と、剥離部材の一例としての第1の剥離部材3と、剥離部材の一例としての第2の剥離部材4とを備える。

[0022] フィラー・樹脂複合層2は、フィラー層5と、樹脂層の一例としての第1の樹脂層6と、樹脂層の一例としての第2の樹脂層7とを備える。

[0023] フィラー層5は、複数のフィラーが密に集合した層である。フィラー層5において、一のフィラーは、フィラー層5の厚み方向の一端面から他端面にかけて複数のフィラーに接触しており、例えば、厚み方向において、フィラー層5の一端面から他端面に熱を伝えることが出来る。なお、フィラー層5は、フィラーの性質に基づいて、フィラー・樹脂複合層2に所望の性質を付与することができる。フィラーの性質としては、例えば、剛性、導電性、熱伝導性、電磁波吸収性などが挙げられる。フィラーは、好ましくは、熱伝導性を有する。なお、フィラーは、複数の性質を兼ね備えていてもよい。

[0024] 具体的には、フィラーとしては、例えば、カーボンナノチューブ、炭素繊維、グラファイトなどの炭素系フィラー、例えば、シリカ、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、六方晶窒化ホウ素、窒化アルミニウムなどのセラミックス系フィラー、例えば、金属の粉末、例えば、ガラス繊維などが挙げられる。

[0025] 好ましくは、フィラーとしては、炭素系フィラーが挙げられ、より好まし

くは、カーボンナノチューブが挙げられる。

[0026] なお、カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブのいずれであってもよい。

[0027] また、フィラーの形状は、球状、鱗片状または繊維状のいずれであってもよい。

[0028] 好ましくは、フィラーは、フィラー層5の厚み方向に延びる繊維状である。例えば、フィラー層5は、厚み方向に延びる複数のカーボンナノチューブ（フィラー）が厚み方向と直交する方向に並んだ垂直配向カーボンナノチューブである。垂直配向カーボンナノチューブは、複数のカーボンナノチューブがファンデルワールスによって、密に集合して層をなしている。また、フィラー層5は、互いに分離し、ドット状に並んだ複数のフィラー集合体を含む。特に、フィラー層5は、互いに分離し、ドット状に並んだ複数の垂直配向カーボンナノチューブを含む。垂直配向カーボンナノチューブは、金属薄膜でコーティングされていてもよい。垂直配向カーボンナノチューブを金属薄膜でコーティングすることにより、垂直配向カーボンナノチューブの強度（および導電性）を向上させることができる。垂直配向カーボンナノチューブを金属薄膜でコーティングする方法としては、公知の蒸着等の方法が挙げられる。

[0029] フィラー層5の厚みは、特に限定されないが、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。すなわち、フィラー層5が垂直配向カーボンナノチューブである場合、フィラー層5を構成するカーボンナノチューブの厚み方向長さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。フィラー層5を構成するカーボンナノチューブの厚み方向長さが、上記下限値以上であれば、フィラー・樹脂複合層は、取り扱い性に優れている。また、フィラー層5を構成するカーボンナノチューブの厚み方向長さは、 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。フィラー層5を構成するカーボンナノチューブの厚み方向長さが、上記上限値以下であれば、カーボンナノチューブの製造コストが過度に高くなることを、抑制することができる。

[0030] 第1の樹脂層6は、複数のフィラー同士を結着することにより、複数のフィラーを拘束する。第1の樹脂層6は、フィラー層5の少なくとも厚み方向の一端部に充填される。詳しくは、第1の樹脂層6は、フィラー層5の少なくとも厚み方向の一端部において、フィラー同士の隙間に充填される。フィラー層5の厚み方向の一端部の先端は、第1の樹脂層6から露頭されており、好ましくは、同一面（面一）である。言い換えると、フィラー層5の厚み方向一端部の先端は、第1の樹脂層6と第1の剥離部材3との界面と一致している。

[0031] 第1の樹脂層6の厚みは、フィラー層5の厚み以下であり、例えば、5 μ m以上であることが好ましい。第1の樹脂層6の厚みが上記下限値以上であれば、フィラー・樹脂複合層2の機械的強度を確保することができる。

[0032] また、第1の樹脂層6は、好ましくは、粘着性を有する。第1の樹脂層6が粘着性を有することにより、第1の剥離部材3を、フィラー・樹脂複合層2の厚み方向一方面に付着させることができる。なお、第1の樹脂層6の粘着性は、第1の剥離部材3がフィラー・樹脂複合層2から剥離することを妨げない程度である。また、第1の樹脂層6が粘着性を有することにより、フィラー・樹脂複合層2を、後述するヒートシンクH（図3B参照）などの設置対象に容易に貼り付けることができる。

[0033] 第1の樹脂層6は、固化されている樹脂であればいずれでもよく、例えば、熱可塑性樹脂の固化物、好ましくは、熱硬化性樹脂の硬化物（固化物）である。熱硬化性樹脂は、好ましくは、第1の剥離部材3の融点よりも低い温度で硬化可能である。熱硬化性樹脂が第1の剥離部材3の融点よりも低い温度で硬化可能であることにより、フィラー・樹脂複合体1を製造するときに、加熱により第1の剥離部材3が溶融して熱硬化性樹脂と一体化することを防止でき、積層した状態（図4C参照）で、熱硬化性樹脂を硬化させることができる。

[0034] 具体的には、熱硬化性樹脂の硬化温度は、例えば、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましい。また、熱硬化性樹脂の硬化温度は、例え

ば、100℃以上が好ましい。熱硬化性樹脂の硬化温度が上記下限値以上かつ上記上限値以下であれば、第1の剥離部材3の融点よりも低い温度で、熱硬化性樹脂を硬化させることができ、第1の剥離部材3が溶融して熱硬化性樹脂と一体化することを防ぎながら、熱硬化性樹脂を硬化させることができる。

[0035] 熱硬化性樹脂としては、例えば、フッ素系ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、ブチルゴム、アクリルゴムなどの熱硬化性エラストマー、例えば、エポキシ樹脂、例えば、ポリイミド樹脂、例えば、フェノール樹脂、例えば、尿素樹脂、例えば、メラミン樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。熱硬化性樹脂は、好ましくは、熱硬化性エラストマー、より好ましくは、フッ素系ゴムである。

[0036] 第2の樹脂層7は、フィラー層5の厚み方向の他端部に充填される。好ましくは、フィラー層5の厚み方向の他端部は、第2の樹脂層7から露頭されており、好ましくは同一面（面一）である。言い換えると、フィラー層5の厚み方向他端部は、第2の樹脂層7と第2の剥離部材4との界面と一致する。第2の樹脂層7は、第1の樹脂層6と同様の機能を有する。フィラー・樹脂複合層2が、第1の樹脂層6と第2の樹脂層7とを両方備えることにより、フィラーをより確実に拘束できる。第2の樹脂層7は、第1の樹脂層6と同じ熱硬化性樹脂の硬化物であり、第1の樹脂層6と近似した厚みを有する。第2の樹脂層7は、厚み方向において、第1の樹脂層6と間隔を隔てて（分離されていて）もよく、第1の樹脂層6と第2の樹脂層7とは、一体であってもよい。

[0037] 第1の樹脂層6と第2の樹脂層7とを一体にする場合は、減圧または真空中でフィラー層5を樹脂に押し圧することにより、フィラー層5の内部に含まれている空気の抵抗がなく、フィラー層5の内部に樹脂を充填することが出来る。

[0038] 第1の剥離部材3は、フィラー・樹脂複合層2の取り扱い性を向上させるために設けられる。第1の剥離部材3は、フィラー・樹脂複合層2の第1の

樹脂層 6 に積層される。また、第 1 の剥離部材 3 は、フィラー・樹脂複合体 1 を使用するとき、適宜のタイミングで、フィラー・樹脂複合層 2 の第 1 の樹脂層 6 から剥離可能である。なお、第 1 の剥離部材 3 は、カーボンナノチューブの成長用基板を含まない。

[0039] 第 1 の剥離部材 3 は、フィラー・樹脂複合層 2 に積層された状態で、フィラー・樹脂複合層 2 の厚み方向一方向に接触する。第 1 の剥離部材 3 は、第 1 の樹脂層 6 が粘着性を有する場合、第 1 の樹脂層 6 の粘着性によって、フィラー・樹脂複合層 2 に付着する。

[0040] 第 1 の剥離部材 3 は、フィラー・樹脂複合層 2 に積層された状態で、フィラー層 5 の厚み方向一端部および第 1 の樹脂層 6 を覆う。好ましくは、第 1 の剥離部材 3 は、フィラー層 5 の厚み方向一端部および第 1 の樹脂層 6 を、全部覆う。これにより、第 1 の剥離部材 3 は、フィラー・樹脂複合層 2 に積層された状態で、フィラー層 5 の厚み方向一端部および第 1 の樹脂層 6 を保護する。

[0041] また、第 1 の剥離部材 3 は、フィラー・樹脂複合層 2 に積層された状態で、フィラー・樹脂複合層 2 に皺がよらないように、フィラー・樹脂複合層 2 を支持する。

[0042] 第 1 の剥離部材 3 は、上記した熱硬化性樹脂の硬化温度よりも高い融点を有することが好ましい。具体的には、第 1 の剥離部材 3 の材料としては、例えば、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、ポリクロトリフルオロエチレン（P C T F E）などのフッ素樹脂、例えば、シリコーン樹脂が挙げられる。第 1 の剥離部材 3 の材料として熱硬化性樹脂の硬化温度よりも高い融点を有する材料を使用することによって、フィラー・樹脂複合体 1 を製造するとき、加熱により第 1 の剥離部材 3 が溶融して熱硬化性樹脂と一体化することを防ぐことができる。

[0043] 第 1 の剥離部材 3 の形状は、フィラー層 5 の厚み方向と直交する方向に延

びるシートである。第1の剥離部材3の厚みは、フィラー・樹脂複合層2に積層された状態でフィラー・樹脂複合層2を支持することができる剛性と、第1の剥離部材3をフィラー・樹脂複合層2から剥離するときの取り扱い性を考慮して、適宜設定できる。

[0044] 具体的には、第1の剥離部材3の厚みは、例えば、 $20\mu\text{m}$ 以上、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。第1の剥離部材3の厚みが上記下限値以上かつ上記上限値以下であれば、第1の剥離部材3の取り扱い性を向上させることができる。

[0045] 第2の剥離部材4は、フィラー・樹脂複合層2の第2の樹脂層7に積層される。第2の剥離部材4は、第1の剥離部材3と同様の機能を有する。第2の剥離部材4は、フィラー層5の厚み方向他端部および第2の樹脂層7を覆う。第2の剥離部材4は、第1の剥離部材3と同様に、フィラー・樹脂複合体1を使用するときに、適宜のタイミングで、フィラー・樹脂複合層2の第2の樹脂層7から剥離可能である。第2の剥離部材4も、第1の剥離部材3と同様に、カーボンナノチューブの成長用基板を含まない。また、第2の剥離部材4の材料および形状は、第1の剥離部材3と同じである。

[0046] (フィラー・樹脂複合体の使用方法)

次いで、フィラー・樹脂複合体1の使用方法について説明する。

[0047] 図2Aに示すフィラー・樹脂複合体1のフィラー・樹脂複合層2は、厚み方向に熱伝導性を有する場合、熱伝導性シートとして使用される。

[0048] この場合、まず、図2Bに示すように、作業者は、フィラー・樹脂複合層2から第1の剥離部材3を剥離する(剥離工程)。すなわち、フィラー・樹脂複合層2から第1の剥離部材3を常温で剥離することができる。これにより、フィラー層5の厚み方向一端部と第1の樹脂層6とが露出する。このとき、フィラー・樹脂複合層2の厚み方向他方面には、第2の剥離部材4が残っている。そのため、作業者は、第2の剥離部材4によって支持されたフィラー・樹脂複合層2を取り扱うことができ、フィラー・樹脂複合層2のみを取り扱う場合と比べて、フィラー・樹脂複合層2を円滑に取り扱うことがで

きる。

[0049] 次いで、図2Cに示すように、フィラー・樹脂複合層2の厚み方向一方を、ヒートシンクHに接触させる。このとき、第1の樹脂層6の粘着性により、フィラー・樹脂複合層2は、ヒートシンクH（部材）に貼り付けられる（貼付工程）。また、このとき、フィラー層5の厚み方向一端部においてフィラーが第1の樹脂層6によって拘束されていることにより、フィラーは、ヒートシンクHに対して確実に接触することができる。

[0050] 特に、垂直配向カーボンナノチューブの先端部は、外力によって折れ曲ることがある。一方で、本発明におけるフィラー・樹脂複合層2は、垂直配向カーボンナノチューブ（フィラー層5）の厚み方向の一端部においてカーボンナノチューブの先端が第1の樹脂層6によって拘束されていることにより、外力によって折れ曲がることなく、ヒートシンクHに対して確実に接触することができる。

[0051] 次いで、図3Aに示すように、作業者は、フィラー・樹脂複合層2から第2の剥離部材4を剥離する（剥離工程）。すなわち、フィラー・樹脂複合層2から第2の剥離部材4を常温で剥離することができる。これにより、フィラー層5の厚み方向他端部と第2の樹脂層7とが露出する。

[0052] 次いで、図3Bに示すように、作業者は、電子素子などの発熱体E（部材）を、フィラー・樹脂複合層2の厚み方向他方面に接触させる。このとき、第2の樹脂層7の粘着性により、発熱体Eは、フィラー・樹脂複合層2に貼り付けられる（貼付手段）。また、このとき、フィラー層5の厚み方向他端部においてフィラーが第2の樹脂層7によって拘束されていることにより、フィラーは、発熱体Eに対して確実に接触することができる。

[0053] フィラーがヒートシンクHおよび発熱体Eに対して確実に接触することにより、フィラー・樹脂複合層2は、発熱体Eからの熱を、ヒートシンクHに効率よく伝導することができる。

[0054] （フィラー・樹脂複合体の作用効果）

このフィラー・樹脂複合体1によれば、図1に示すように、フィラー層5

と、フィラー層 5 の厚み方向一端部に充填された第 1 の樹脂層 6 と、フィラー層 5 の厚み方向他端部に充填された第 2 の樹脂層 7 とを備えるフィラー・樹脂複合層 2 に、フィラー層 5 の厚み方向一端部および第 1 の樹脂層 6 を覆い、フィラー・樹脂複合層 2 から剥離可能な第 1 の剥離部材 3 と、フィラー層 5 の厚み方向他端部および第 2 の樹脂層 7 を覆い、フィラー・樹脂複合層 2 から剥離可能な第 2 の剥離部材 4 とが積層されている。

[0055] そのため、フィラー・樹脂複合層 2 を使用する前において、第 1 の剥離部材 3 および第 2 の剥離部材 4 によって、フィラー・樹脂複合層 2 を支持するとともに、フィラー層 5 の厚み方向一端部、第 1 の樹脂層 6、フィラー層 5 の厚み方向他端部、および、第 2 の樹脂層 7 を保護することができる。

[0056] これにより、フィラー・樹脂複合層 2 を使用する前において、第 1 の剥離部材 3 および第 2 の剥離部材 4 でフィラー・樹脂複合層 2 が保護されることによって、フィラー・樹脂複合層 2 の外部からの汚染や破損を防止することができ、使用前におけるフィラー・樹脂複合層 2 の取り扱い性の向上、特に、持ち運び性能の向上を図ることができる。

[0057] また、図 2 B に示すように、フィラー・樹脂複合層 2 を使用するときには、第 1 の剥離部材 3 をフィラー・樹脂複合層 2 から剥離することにより、簡単に、フィラー層の厚み方向一端部および第 1 の樹脂層 6 を露出させることができるとともに、図 3 A に示すように、第 2 の剥離部材 4 をフィラー・樹脂複合層 2 から剥離することにより、簡単に、フィラー層の厚み方向他端部および第 2 の樹脂層 7 を露出させることができる。

[0058] (フィラー・樹脂複合体の製造方法)

フィラー・樹脂複合体 1 を製造するためのフィラー・樹脂複合体 1 の製造方法について説明する。

[0059] フィラー・樹脂複合体 1 の製造方法は、第 1 準備工程（図 4 A 参照）と、第 2 準備工程（図 4 B 参照）と、積層工程（図 4 C 参照）と、固化工程の一形態としての硬化工程（図 5 A および図 5 B 参照）とを含む。

[0060] 図 4 A に示すように、まず、第 1 準備工程では、フィラー層 5 を準備する

。フィラー層 5 が垂直配向カーボンナノチューブである場合、国際公開 2016/136825 号公報の実施例 1 に記載されるカーボンナノチューブ集合体と同じ方法で、垂直配向カーボンナノチューブを作製する。そして、垂直配向カーボンナノチューブを作製後に、垂直配向カーボンナノチューブから成長用基板を取り除いておく。

[0061] 次いで、図 4 B に示すように、第 2 準備工程では、熱硬化性樹脂 8（樹脂の一例）が塗布された第 1 の剥離部材 3 と、熱硬化性樹脂 8 が塗布された第 2 の剥離部材 4 とを準備する。

[0062] 熱硬化性樹脂 8 の厚みは、適宜、調整できるが、例えば、5 μm 以上、10 μm 以下が好ましい。熱硬化性樹脂 8 の厚みが上記下限値以上かつ上記上限値以下であれば、熱硬化性樹脂 8 の厚みをフィラー層 5 の厚みよりも薄くして、フィラー層 5 の先端を熱硬化性樹脂 8 から容易に露頭させることができる。

[0063] なお、このとき、熱硬化性樹脂 8 には、硬化剤または加硫剤が配合されている。また、熱硬化性樹脂 8 は、B ステージ状態であり、固形である。

[0064] 次いで、積層工程では、図 4 C に示すように、熱硬化性樹脂 8 がフィラー層 5 の厚み方向一端部に接触するように、第 1 の剥離部材 3 をフィラー層 5 に積層するとともに、熱硬化性樹脂 8 がフィラー層 5 の厚み方向他端部に接触するように、第 2 の剥離部材 4 をフィラー層 5 に積層する。

[0065] 次いで、硬化工程では、第 1 の剥離部材 3 の融点よりも低い温度で熱硬化性樹脂 8 を硬化させて、第 1 の樹脂層 6 および第 2 の樹脂層 7 を形成する。

[0066] 詳しくは、硬化工程では、積層工程で得られた積層体（フィラー層 5、熱硬化性樹脂 8、第 1 の剥離部材 3 および第 2 の剥離部材 4 の積層体）を、厚み方向に加圧しながら、第 1 の剥離部材 3 および第 2 の剥離部材 4 の融点よりも低く、かつ、熱硬化性樹脂 8 の硬化温度以上で加熱する。

[0067] 積層体を加圧する圧力は、例えば、0.1 MPa 以上、1.0 MPa 以下であることが好ましい。積層体を加圧する圧力が上記下限値以上かつ上記上限値以下であれば、例えば、フィラー層 5 が垂直配向カーボンナノチューブ

である場合、垂直配向カーボンナノチューブを破壊することなく、フィラー層 5 の先端を熱硬化性樹脂 8 から露頭させることができる。

[0068] 積層体を加熱する温度は、例えば、150℃以上、250℃以下であることが好ましい。積層体を加熱する温度が上記下限値以上かつ上記上限値以下であれば、第 1 の剥離部材 3 および第 2 の剥離部材 4 の融点よりも低い温度で熱硬化性樹脂 8 を硬化させることができ、第 1 の剥離部材 3 および第 2 の剥離部材 4 が加熱により溶融して熱硬化性樹脂 8 と一体化することを、防ぐことができる。

[0069] すると、図 5 A に示すように、B ステージ状態の熱硬化性樹脂 8 が溶融して液状となる。

[0070] このとき、液状化した熱硬化性樹脂 8 は、フィラー層 5 の厚み方向一端部、および、フィラー層 5 の厚み方向他端部のそれぞれに浸み込む。これにより、フィラー層 5 の厚み方向一端部、および、フィラー層 5 の厚み方向他端部には、それぞれ、熱硬化性樹脂 8 が含浸される。

[0071] また、このとき、フィラー層 5 の厚み方向一端部は、第 1 の剥離部材 3 に接触する。すなわち、フィラー層 5 の厚み方向一端部は、熱硬化性樹脂 8 と第 1 の剥離部材 3 との界面と一致する。また、フィラー層 5 の厚み方向他端部は、第 2 の剥離部材 4 に接触する。すなわち、フィラー層 5 の厚み方向他端部は、熱硬化性樹脂 8 と第 2 の剥離部材 4 との界面と一致する。これにより、フィラー層 5 の厚み方向一端部において、フィラーの先端は、熱硬化性樹脂 8 から露頭する。

[0072] そして、フィラーの先端が熱硬化性樹脂 8 から露頭した状態で、積層体を、第 1 の剥離部材 3 および第 2 の剥離部材 4 の融点よりも低く、かつ、熱硬化性樹脂 8 の硬化温度以上で、さらに加熱すると、図 5 B に示すように、熱硬化性樹脂 8 が硬化し、C ステージ状態となる。これにより、第 1 の樹脂層 6 および第 2 の樹脂層 7 が形成される。

[0073] 以上により、フィラー・樹脂複合体 1 の製造が完了する。この製造方法によれば、フィラー層の一端部において、フィラーの先端を容易に樹脂から露

頭させることができる。

[0074] (第1実施形態の変形例)

上記した第1実施形態では、フィラー・樹脂複合層2は、厚み方向における両端にそれぞれ樹脂層(第1の樹脂層6、第2の樹脂層7)を備える。また、フィラー・樹脂複合体1は、フィラー・樹脂複合層2の厚み方向一方面を覆う第1の剥離部材3と、フィラー・樹脂複合層2の厚み方向他方面を覆う第2の剥離部材4とを備える。

[0075] 対して、変形例では、図6に示すように、フィラー・樹脂複合層2は、厚み方向における片方の端部(厚み方向一端部)に樹脂層6を備え、もう片方の端部(厚み方向他端部)には、樹脂層を備えなくてもよい。この場合、フィラー・樹脂複合体1は、フィラー・樹脂複合層2の厚み方向一方面を覆う剥離部材3を備え、フィラー・樹脂複合層2の厚み方向他方面を覆う剥離部材を備えなくてもよい。

[0076] この場合、第2準備工程では、熱硬化性樹脂8が塗布された剥離部材3を1つ準備する。そして、図7Aに示すように、積層工程では、熱硬化性樹脂8がフィラー層5の厚み方向一端部に接触するように、剥離部材3をフィラー層5に積層する。その後、硬化工程において、上記した実施形態と同様に、積層体(フィラー層5、熱硬化性樹脂8および剥離部材3の積層体)を厚み方向に加圧しながら、剥離部材3の融点よりも低く、かつ、熱硬化性樹脂8の硬化温度以上で加熱し、熱硬化性樹脂8を硬化させて、図7Bに示すように、樹脂層6を形成する。

[0077] (第2実施形態)

図8は、本発明の第2実施形態に係るフィラー・樹脂複合体10の構成を示す図である。なお、第2実施形態において、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。

[0078] 第2実施形態では、フィラー樹脂複合体10は、フィラー層11を備える。

[0079] フィラー層11は、互いに分離した複数のフィラー集合体12を含む。フ

ィラー層 11 は、複数のフィラー集合体 12 によって形成される所定のパターンを有する。所定のパターンとしては、例えば、互いに分離した複数のフィラー集合体 12 がドット状に並んだパターンなどが挙げられる。フィラー集合体 12 は、複数のフィラーが密に集合した集合体である。なお、フィラーとしては、上記した第 1 実施形態と同様のフィラーを用いることができる。好ましくは、フィラー層 11 は、所定のパターンを有する垂直配向カーボンナノチューブである。

[0080] 第 2 実施形態のフィラー・樹脂複合体 10 でも、第 1 実施形態のフィラー・樹脂複合体 1 と同様の作用効果を得ることができる。

[0081] 次いで、図 9 A から図 10 B を参照して、第 2 実施形態のフィラー・樹脂複合体 10 の製造方法について説明する。

[0082] フィラー・樹脂複合体 10 の製造方法は、準備工程（図 9 A 参照）と、第 1 積層工程（図 9 B 参照）と、第 1 硬化工程（第 1 固化工程、図 9 C 参照）と、基板除去工程（図 9 D 参照）と、第 2 積層工程（図 10 A 参照）と、第 2 硬化工程（第 2 固化工程、図 10 B 参照）とを含む。

[0083] 図 9 A に示すように、まず、準備工程では、フィラー層 11 を準備する。例えば、フィラー層 11 が所定のパターンを有する垂直配向カーボンナノチューブである場合、基板の一例としての成長用基板 13 の上に、所定のパターンを有する垂直配向カーボンナノチューブを形成する。所定のパターンは、互いに分離した複数のフィラー集合体 12 によって形成される。フィラー層 11 の厚み方向一端部は、フィラー層 11 の厚み方向他端部に対して、成長法基板 13 の反対側に配置される。フィラー層 11 の厚み方向他端部は、成長用基板 13 に接触している。なお、第 1 実施形態では、垂直配向カーボンナノチューブから成長用基板を取り除いたが、第 2 実施形態では、所定のパターンを維持するために、成長用基板 13 を取り除かない。また、所定のパターンを維持するために、上記したように、垂直配向カーボンナノチューブを金属薄膜でコーティングして、強度を向上させることもできる。

[0084] 次いで、第 1 積層工程では、図 9 B に示すように、B ステージ状態の熱硬

化性樹脂 8 が塗布された第 1 の剥離部材 3 を、熱硬化性樹脂 8 がフィラー層 11 の厚み方向一端部に接触するように、フィラー層 11 に積層する。第 1 の剥離部材 3 は、フィラー層 11 に対して成長用基板 13 の反対側に積層される。

[0085] 次いで、第 1 硬化工程では、第 1 の剥離部材 3 の融点よりも低い温度で熱硬化性樹脂 8 を硬化（固化）させて、第 1 の樹脂層 6 を形成する。

[0086] 詳しくは、第 1 硬化工程では、第 1 積層工程で得られた積層体（成長用基板 13、フィラー層 11、熱硬化性樹脂 8、および、第 1 の剥離部材 3 の積層体）を、厚み方向に加圧しながら、第 1 の剥離部材 3 の融点よりも低く、かつ、熱硬化性樹脂 8 の硬化温度以上で加熱する。

[0087] 積層体を加圧する圧力、および、積層体を加熱する温度は、上記した第 1 実施形態と同様である。

[0088] このとき、B ステージ状態の熱硬化性樹脂 8 が溶融して液状となり、液化した熱硬化性樹脂 8 は、フィラー層 11 の厚み方向一端部に含浸される。

[0089] また、このとき、フィラー層 11 の厚み方向一端部は、第 1 の剥離部材 3 に接触する。すなわち、フィラー層 11 の厚み方向一端部は、熱硬化性樹脂 8 と第 1 の剥離部材 3 との界面と一致する。これにより、フィラー層 11 の厚み方向一端部において、フィラーの先端は、熱硬化性樹脂 8 から露頭する。

[0090] そして、フィラーの先端が熱硬化性樹脂 8 から露頭した状態で、積層体を、第 1 の剥離部材 3 および第 2 の剥離部材 4 の融点よりも低く、かつ、熱硬化性樹脂 8 の硬化温度以上で、さらに加熱することにより、熱硬化性樹脂 8 が硬化し、C ステージ状態となる。これにより、図 9 C に示すように、フィラー層 11 の厚み方向一端部に第 1 の樹脂層 6 が形成される。

[0091] 次いで、基板除去工程では、図 9 D に示すように、成長用基板 13 を取り除く。例えば、カッター刃を成長用基板 13 に沿って移動させることにより、フィラー層 11 を成長用基板 13 から切り離す。

[0092] 次いで、第 2 積層工程では、図 10 A に示すように、B ステージ状態の熱

硬化性樹脂 8 が塗布された第 2 の剥離部材 4 を、熱硬化性樹脂 8 がフィラー層 11 の厚み方向他端部に接触するように、フィラー層 11 に積層する。第 2 の剥離部材 4 は、フィラー層 11 に対して第 1 の剥離部材 3 の反対側に積層される。

[0093] 次いで、第 2 硬化工程では、図 10B に示すように、第 1 硬化工程と同様に、第 1 の剥離部材 3 および第 2 の剥離部材 4 の融点よりも低い温度で熱硬化性樹脂 8 を硬化（固化）させて、フィラー層 11 の厚み方向他端部に第 2 の樹脂層 7 を形成する。このとき、フィラー層 11 の厚み方向他端部において、フィラーの先端は、第 2 の樹脂層 7 から露頭する。

[0094] 以上により、フィラー・樹脂複合体 10 の製造が完了する。この製造方法によれば、フィラー層 11 が互いに分離した複数のフィラー集合体 12 を含む場合であっても、フィラー層 11 の一端部および他端部において、フィラーの先端を容易に樹脂から露頭させることができる。

[0095] （第 2 実施形態の変形例）

上記した第 2 実施形態では、フィラー・樹脂複合層 2 は、厚み方向における両端にそれぞれ樹脂層（第 1 の樹脂層 6、第 2 の樹脂層 7）を備える。また、フィラー・樹脂複合体 10 は、フィラー・樹脂複合層 2 の厚み方向一方を覆う第 1 の剥離部材 3 と、フィラー・樹脂複合層 2 の厚み方向他方面を覆う第 2 の剥離部材 4 とを備える。

[0096] 対して、変形例では、図 11 に示すように、フィラー・樹脂複合層 2 は、厚み方向における片方の端部（厚み方向一端部）に樹脂層 6 を備え、もう片方の端部（厚み方向他端部）には、樹脂層を備えなくてもよい。この場合、フィラー・樹脂複合体 1 は、フィラー・樹脂複合層 2 の厚み方向一方を覆う剥離部材 3 を備え、フィラー・樹脂複合層 2 の厚み方向他方面を覆う剥離部材を備えなくてもよい。

[0097] （その他の変形例）

なお、上記した第 1 実施形態および第 2 実施形態では、固化工程の一形態として熱硬化性樹脂を用いた硬化工程について説明したが、熱可塑性樹脂を

用いてもよい。

実施例

[0098] 次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、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。

[0099] （フィラー・樹脂複合体の製造）

（実施例１）

まず、国際公開２０１６／１３６８２５号公報の実施例１に記載されるカーボンナノチューブ集合体（加熱前）と同じ方法で、厚み１００μmの垂直配向カーボンナノチューブ（フィラー層）を作製し、成長用基板を取り除いた（第１準備工程）。

[0100] 次に、第１および第２の剥離部材として厚み５０μmのＰＦＡシート（融点：３１０℃）を２枚用意し、各ＰＦＡシートに、加硫剤を配合したフッ素系ゴム（熱硬化性樹脂、商品名：バイトン、デュポン社製、加硫温度：１７０－２００℃）を２０μmの厚みで塗布した（第２準備工程）。

[0101] 次に、垂直配向カーボンナノチューブの厚み方向一端部にフッ素系ゴムが向かい合うように、垂直配向カーボンナノチューブにＰＦＡシートの１枚を積層するとともに、垂直配向カーボンナノチューブの厚み方向他端部にフッ素系ゴムが向かい合うように、垂直配向カーボンナノチューブにＰＦＡシートのもう１枚を積層した（積層工程）。

[0102] 次に、得られた積層体を、０．５ＭＰaの圧力で厚み方向に加圧しながら、２００℃で１０分間加熱した（硬化工程）。

[0103] これにより、フッ素系ゴムを硬化させて、フィラー・樹脂複合体を得た。

得られたフィラー・樹脂複合体のフィラー・樹脂複合層（熱伝導性シート）の走査型電子顕微鏡写真を図 12 に示す。

[0104] （実施例 2）

国際公開 2016/136825 号公報の実施例 1 に記載されるカーボンナノチューブ高密度集合体（加熱後）と同じ方法で垂直配向カーボンナノチューブを作製した以外は、実施例 1 と同様にして、フィラー・樹脂複合体を得た。

[0105] （実施例 3）

フッ素系ゴムの代わりにシリコンゴムを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、フィラー・樹脂複合体を得た。

[0106] （実施例 4）

フッ素系ゴムの代わりにウレタンゴムを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、フィラー・樹脂複合体を得た。

[0107] （実施例 5）

PFA シートの代わりに PTFE シートを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、フィラー・樹脂複合体を得た。

[0108] （実施例 6）

PFA シートの代わりに FEP シートを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、フィラー・樹脂複合体を得た。

[0109] （実施例 7）

PFA シートの代わりに PCTFE シートを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、フィラー・樹脂複合体を得た。

[0110] （実施例 8）

PFA シートの代わりにシリコン樹脂シートを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、フィラー・樹脂複合体を得た。

[0111] （実施例 9）

厚み 100 μm の PFA シートを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、フィラー・樹脂複合体を得た。

[0112] (実施例 10)

厚み $200\mu\text{m}$ の PFA シートを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、フィラー・樹脂複合体を得た。

[0113] (取り扱い性)

各実施例で得られたフィラー・樹脂複合体について、剥離部材の剥離性、および、フィラー・樹脂複合層（熱伝導性シート）の取り扱い性を評価した。

[0114] いずれの実施例でも、フィラー・樹脂複合層から剥離部材を容易に剥離させることができ、剥離部材を剥離した後も、垂直配向カーボンナノチューブがほぐれることなく、円滑に取り扱うことができた。

[0115] (熱抵抗の測定)

比較例（実施例 1 の垂直配向カーボンナノチューブのみからなる熱伝導性シート）と、実施例 1 および実施例 2 で得られたフィラー・樹脂複合体のフィラー・樹脂複合層（熱伝導性シート）について、熱抵抗測定装置（商品名：T3Ster DynTIM Tester、メンターグラフィックス社製）を用いて、それぞれ、複数箇所の熱抵抗を、厚み方向における圧力を変えながら測定した。結果を図 13 に示す。

[0116] 実施例 1 および実施例 2 は、比較例よりも熱抵抗が低い（すなわち、熱伝導性が高い）傾向にあった。これは、カーボンナノチューブの先端が第 1 の樹脂層によって拘束されていることにより、外力によって折れ曲がることなく、熱抵抗測定装置に対して確実に接触している為と考察される。

[0117] 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

[0118] 本発明のフィラー・樹脂複合体は、例えば、熱伝導性シート、詳しくは、発熱体からの熱をヒートシンクに伝導するための熱伝導性シートとして利用可能である。

符号の説明

[0119]	1	フィラー・樹脂複合体
	2	フィラー・樹脂複合層
	3	第1の剥離部材
	4	第2の剥離部材
	5	フィラー層
	6	第1の樹脂層
	7	第2の樹脂層
	8	熱硬化性樹脂

請求の範囲

- [請求項1] フィラーが集合したフィラー層と、
 前記フィラー層の厚み方向の少なくとも一端部に樹脂が充填され
 とともに前記フィラー層の前記一端部の先端が露頭している樹脂層と
 、
 前記樹脂層に積層された剥離部材と
 を備え、
 前記剥離部材は、前記樹脂層から剥離可能であることを特徴とする
 、フィラー・樹脂複合体。
- [請求項2] 前記樹脂層が、前記フィラー層の厚み方向の前記一端部および他端
 部に分離されて充填されており、
 前記一端部および前記他端部の前記樹脂層に前記剥離部材が積層さ
 れていることを特徴とする、請求項1に記載のフィラー・樹脂複合体
 。
- [請求項3] 前記フィラー層は、垂直配向カーボンナノチューブであることを特
 徴とする、請求項1または2に記載のフィラー・樹脂複合体。
- [請求項4] フィラー・樹脂複合体を製造するためのフィラー・樹脂複合体の製
 造方法であって、
 フィラー層を準備する第1準備工程と、
 樹脂が塗布された剥離部材を準備する第2準備工程と、
 前記樹脂が前記フィラー層の厚み方向の少なくとも一端部に接触す
 るように、前記剥離部材を前記フィラー層に積層する積層工程と、
 前記フィラー層の前記一端部の先端を露頭させるとともに、前記樹
 脂を固化させて、樹脂層を形成する固化工程と
 を含むことを特徴とする、フィラー・樹脂複合体の製造方法。
- [請求項5] フィラー・樹脂複合体を製造するためのフィラー・樹脂複合体の製
 造方法であって、
 フィラー層を準備する第1準備工程と、

樹脂が塗布された剥離部材と、樹脂が塗布された第2の剥離部材とを準備する第2準備工程と、

前記剥離部材の前記樹脂が前記フィラー層の厚み方向の一端部に接触するように、前記剥離部材を前記フィラー層に積層し、前記第2の剥離部材の前記樹脂が前記フィラー層の厚み方向の他端部に接触するように、前記第2の剥離部材を前記フィラー層に積層する積層工程と、

前記フィラー層の前記一端部および前記他端部のそれぞれの先端を露頭させるとともに、前記樹脂を固化させて、前記フィラー層の厚み方向の前記一端部および前記他端部のそれぞれに樹脂層を形成する固化工程と

を含むことを特徴とする、フィラー・樹脂複合体の製造方法。

[請求項6]

フィラー・樹脂複合体を製造するためのフィラー・樹脂複合体の製造方法であって、

基板の上にフィラー層を準備する準備工程と、

樹脂が塗布された第1の剥離部材を、前記樹脂が前記フィラー層の厚み方向の一端部に接触するように、前記フィラー層に対して前記基板の反対側に積層する第1積層工程と、

前記フィラー層の前記一端部の先端を露頭させるとともに、前記樹脂を固化させて、前記フィラー層の厚み方向の前記一端部に樹脂層を形成する第1固化工程と、

前記基板を取り除く基板除去工程と

を含むことを特徴とする、フィラー・樹脂複合体の製造方法。

[請求項7]

樹脂が塗布された第2の剥離部材を、前記樹脂が前記フィラー層の厚み方向の他端部に接触するように、前記フィラー層に対して前記第1の剥離部材の反対側に積層する第2積層工程と、

前記フィラー層の前記他端部の先端を露頭させるとともに、前記樹脂を固化させて、前記フィラー層の厚み方向の前記他端部に樹脂層を

形成する第2固化工程と

を含むことを特徴とする、請求項6に記載のフィラー・樹脂複合体の製造方法。

[請求項8]

フィラー層と、

前記フィラー層の厚み方向の少なくとも一端部に樹脂が充填されるときとともに前記フィラー層の前記一端部の先端が露頭している第1の樹脂層と

を備え、

前記フィラー層の前記一端部の先端が、前記第1の樹脂層の界面と同一面であることを特徴とするフィラー・樹脂複合層。

[請求項9]

前記フィラー層の厚み方向の他端部に樹脂が充填されるときとともに前記フィラー層の前記他端部の先端が露頭している第2の樹脂層を、さらに備え、

前記フィラー層の前記他端部の先端が、前記第2の樹脂層の界面と同一面であり、

前記第1の樹脂層と第2の樹脂層が、前記フィラー層の厚み方向の前記一端部および他端部に分離されていることを特徴とする請求項8に記載のフィラー・樹脂複合層。

[請求項10]

請求項1に記載のフィラー・樹脂複合体の使用方法であって、

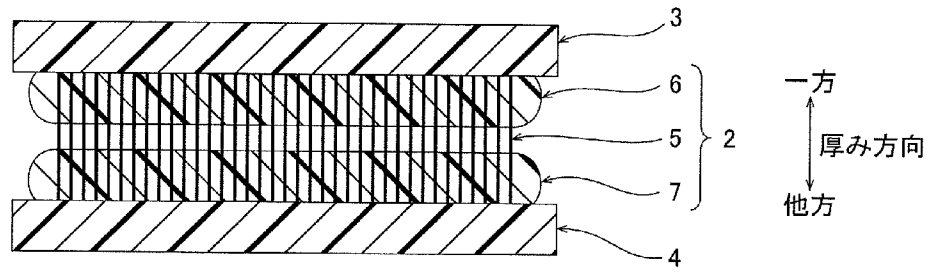
前記剥離部材を前記樹脂層から剥離する剥離工程と、

剥離後の粘着性を有する前記樹脂層を部材に接触させ貼付する貼付工程と

を含むことを特徴とするフィラー・樹脂複合体の使用方法。

[図1]

図1



1

[図2]

図2A

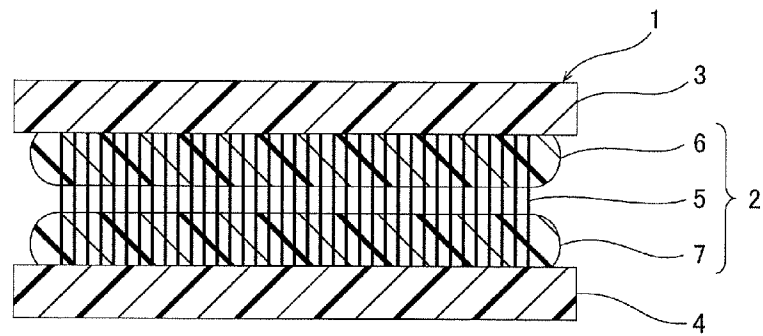


図2B

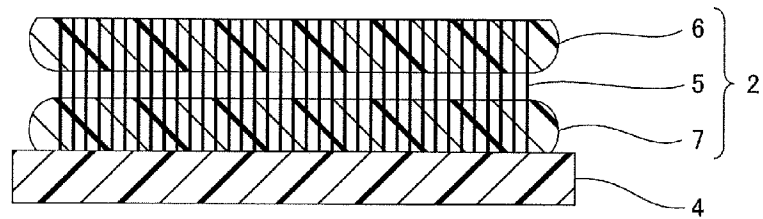
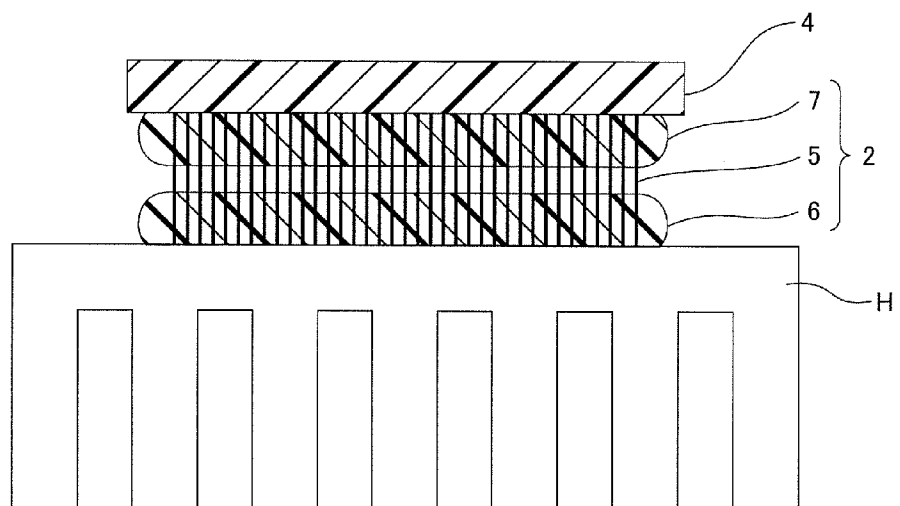


図2C



[図3]

図3A

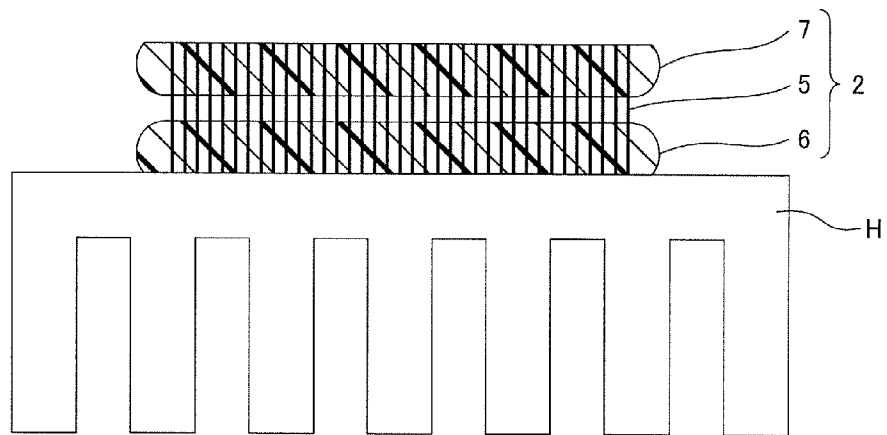
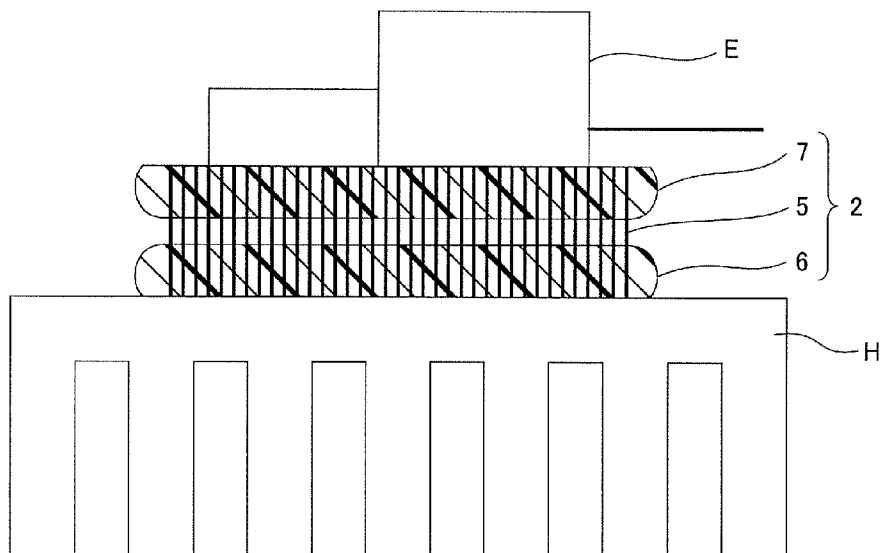


図3B



[図4]

図4A

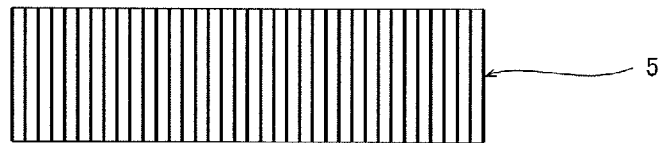


図4B

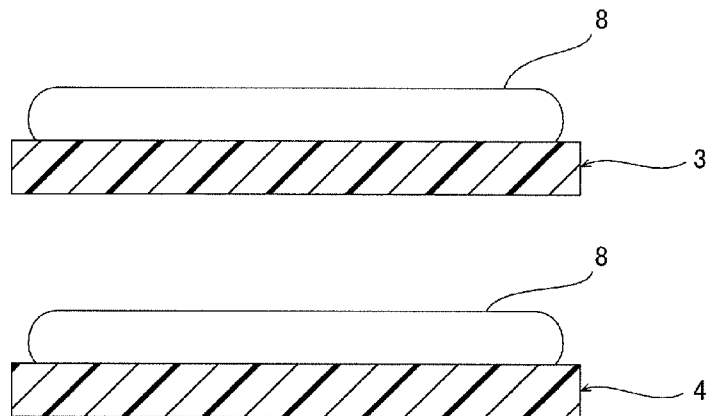
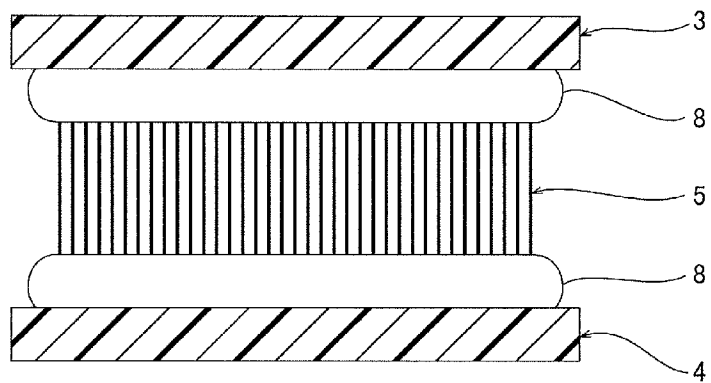


図4C



[図5]

図5A

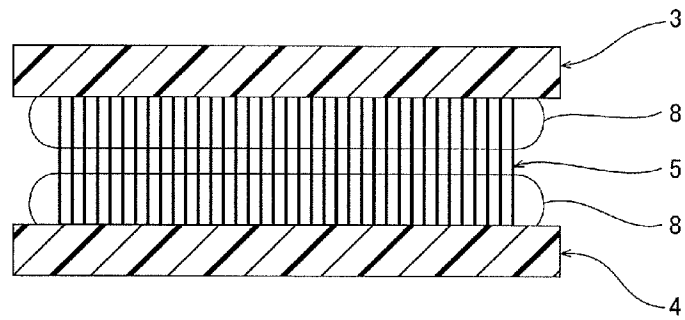
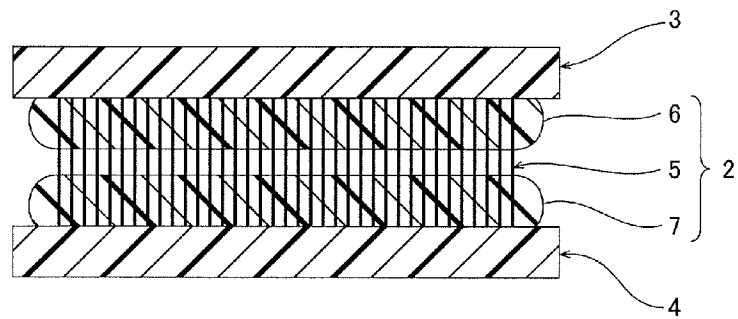
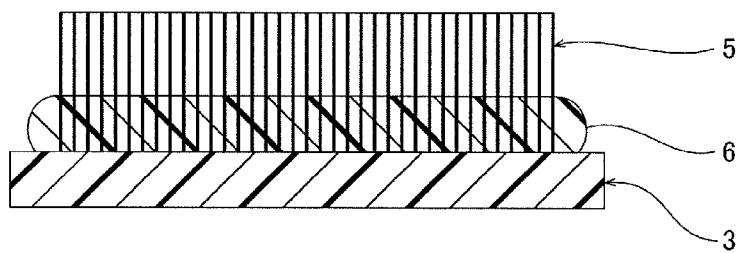


図5B



[図6]

図6



[図7]

図7A

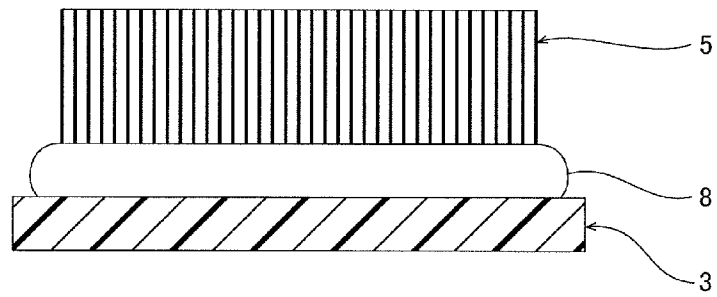
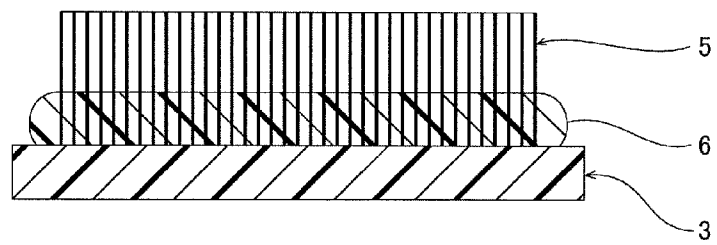
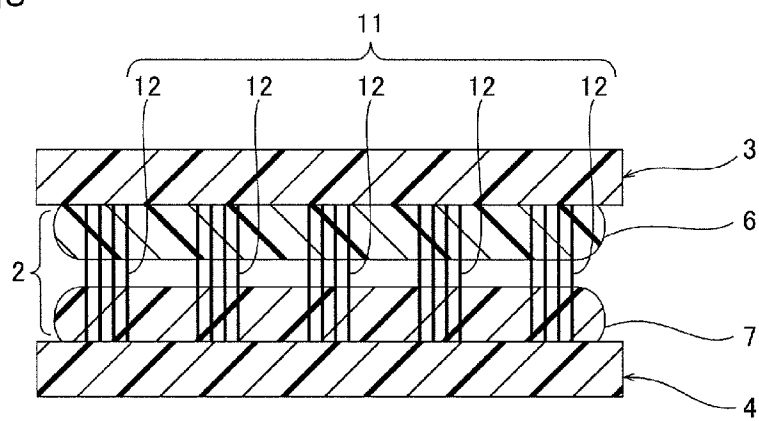


図7B



[図8]

図8

10

[図9]

図9A

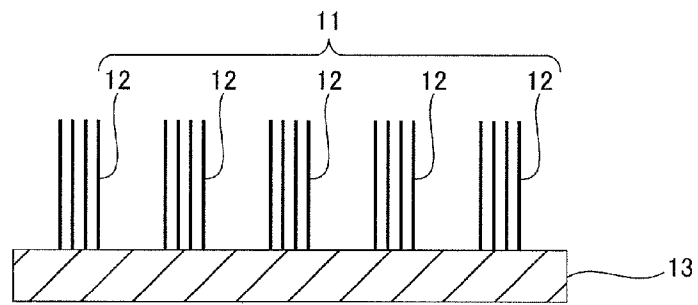


図9B

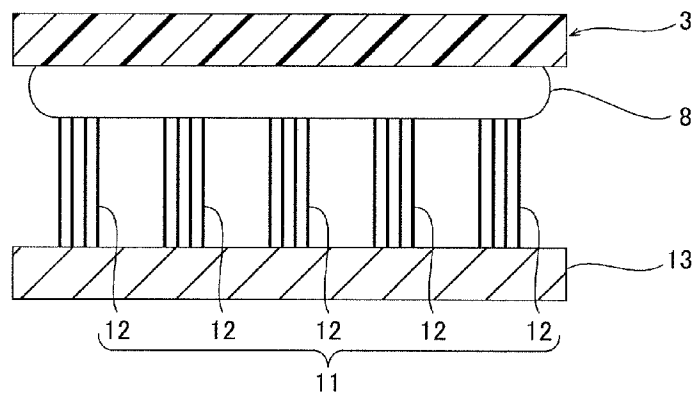


図9C

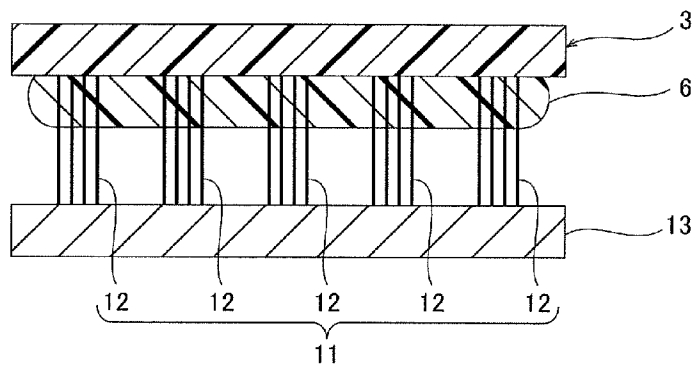
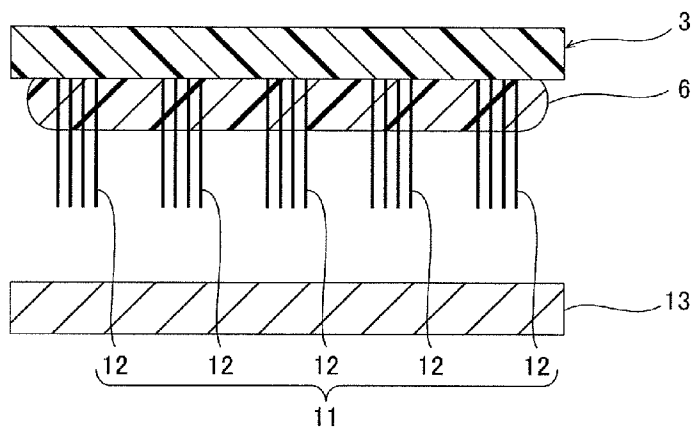


図9D



[図10]

図10A

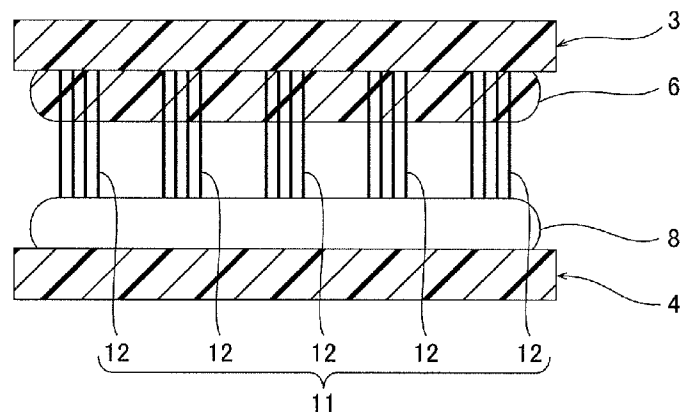
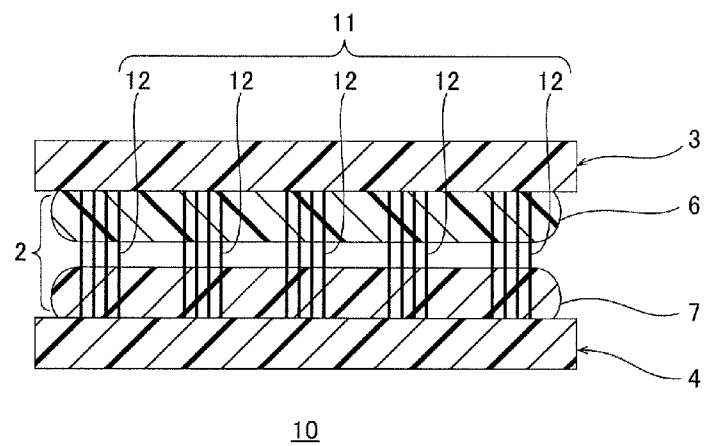
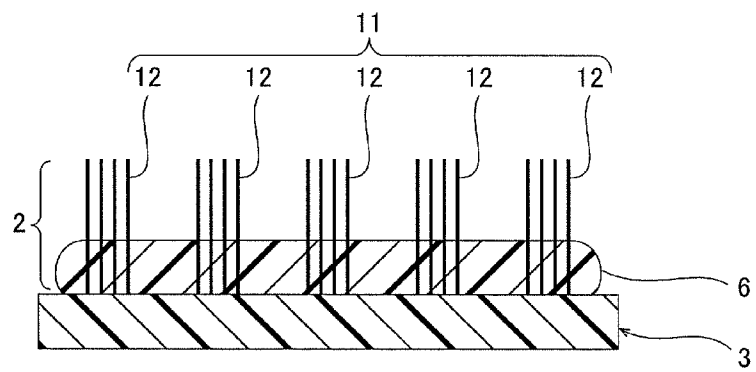


図10B



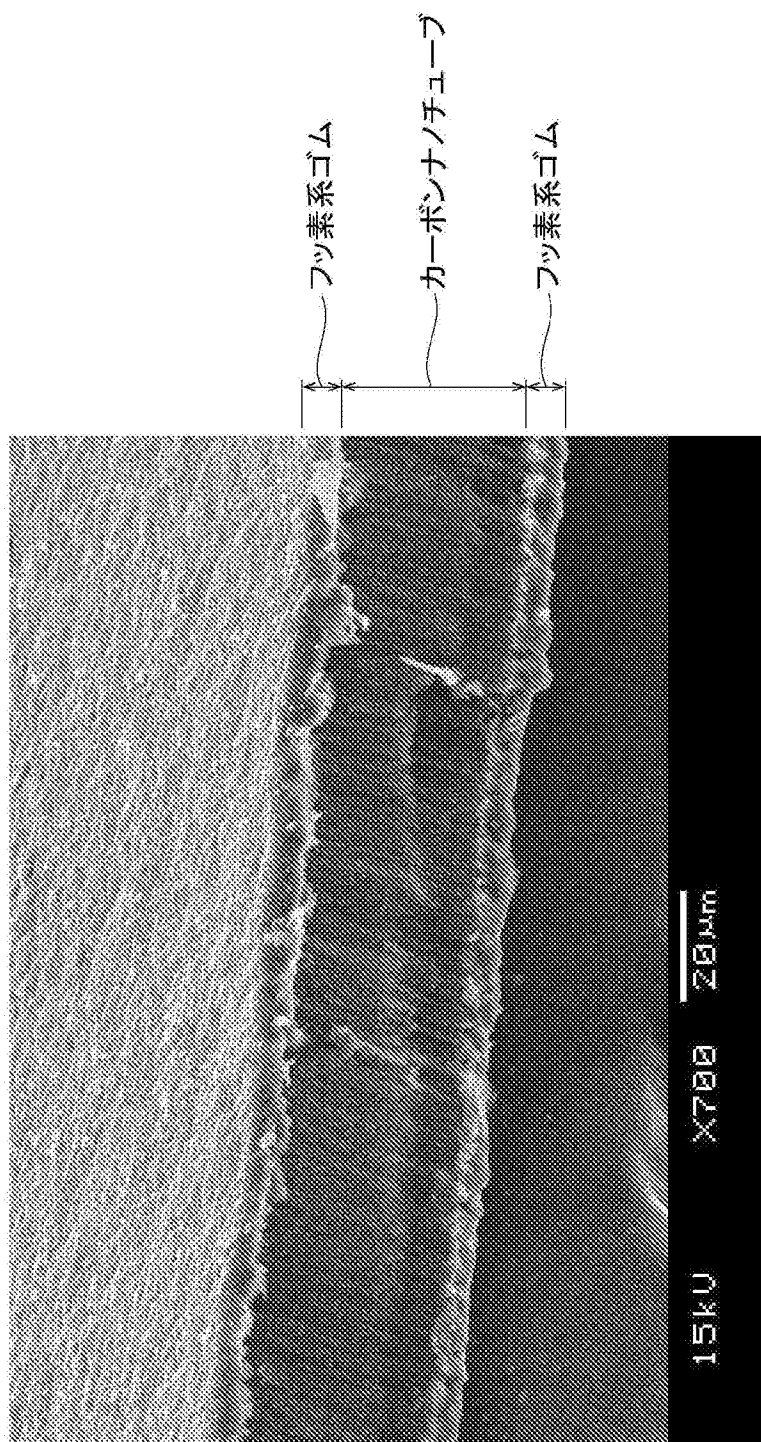
[図11]

図11



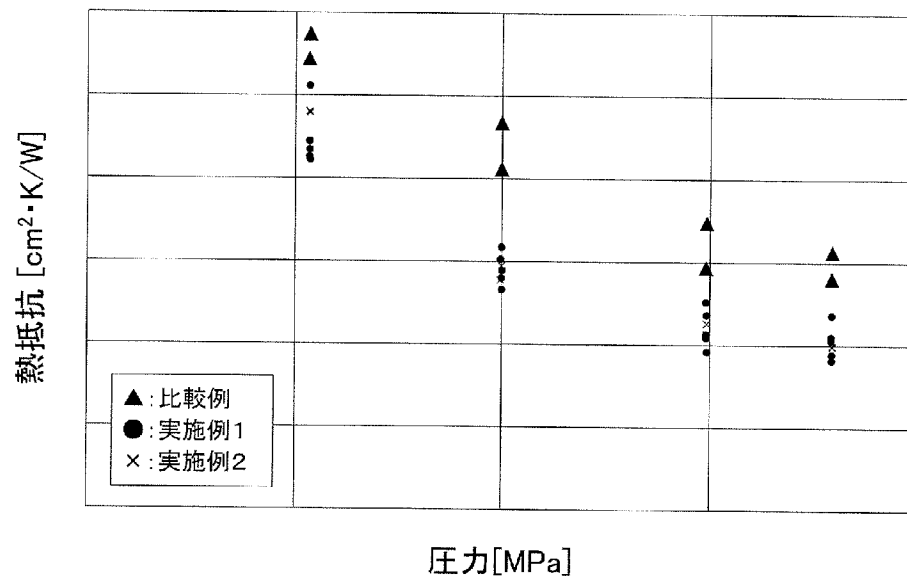
[図12]

図12



[図13]

図13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B29B11/16 (2006.01) i, B32B7/06 (2006.01) i, B32B27/20 (2006.01) i, C01B32/168 (2017.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. B29B11/16, B29B15/08-15/14, C01B31/00-31/36, C08J5/04-5/10, C08J5/24, H01B5/16, H01L23/34-23/46

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2016-100491 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 30 May 2016, claim 1, paragraphs [0001], [0087]-[0123] (Family: none)	1-2, 4-5, 10 3
X Y	JP 2006-265550 A (KOFUKIN SEIMITSU KOGYO (SHENZHEN) YUGENKOSHI) 05 October 2006, claims, paragraphs [0004], [0005], [0016], [0020], [0021] & US 2008/0081176 A1, claims, paragraphs [0005], [0006], [0023], [0026], [0027] & CN 1837147 A	6-9 3
A	JP 2014-60252 A (FUJITSU LTD.) 03 April 2014 (Family: none)	1-10
A	WO 2014/069153 A1 (HITACHI ZOSSEN CORP.) 08 May 2014 & TW 201418148 A	1-10



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
05.04.2018

Date of mailing of the international search report
17.04.2018

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2018/000344**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 2016-92334 A (FUJITSU LTD.) 23 May 2016 & US 2016/0130493 A1	1-10
A	JP 2016-4937 A (FUJITSU LTD.) 12 January 2016 (Family: none)	1-10
A	JP 2013-153042 A (FUJITSU LTD.) 08 August 2013 (Family: none)	1-10
A	WO 2013/046291 A1 (FUJITSU LTD.) 04 April 2013 & US 2014/0140008 A1 & EP 2763167 A1 & CN 103718290 A	1-10
A	JP 2005-7861 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 13 January 2005 (Family: none)	1-10
A	US 2016/0362299 A (LINTEC OF AMERICA, INC.) 15 December 2016 & TW 201710176 A	1-10
A	JP 53-97069 A (NIPPON OIL SEAL IND CO., LTD.) 24 August 1978 (Family: none)	1-10
A	JP 2010-64488 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 25 March 2010 & US 2010/0065190 A1 & CN 101671442 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29B11/16(2006.01)i, B32B7/06(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, C01B32/168(2017.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29B11/16, B29B15/08-15/14, C01B31/00-31/36, C08J5/04-5/10, C08J5/24, H01B5/16, H01L23/34-23/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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 Y	JP 2016-100491 A (株式会社日本触媒) 2016.05.30, [請求項1]、[0001]、[0087]～[0123] (ファミリーなし)	1-2, 4-5, 10 3
X Y	JP 2006-265550 A (鴻富錦精密工業有限公司) 2006.10.05, 特許請求の範囲、[0004]～[0005]、[0016]、[0020] ～[0021] & US 2008/0081176 A1, Claims, [0005]～[0006], [0023], [0026]～ [0027]	6-9 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

05.04.2018

国際調査報告の発送日

17.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 弘子

4 F

5814

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
	& CN 1837147 A	
A	JP 2014-60252 A (富士通株式会社) 2014. 04. 03, (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2014/069153 A1 (日立造船株式会社) 2014. 05. 08, & TW 201418148 A	1-10
A	JP 2016-92334 A (富士通株式会社) 2016. 05. 23, & US 2016/0130493 A1	1-10
A	JP 2016-4937 A (富士通株式会社) 2016. 01. 12, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2013-153042 A (富士通株式会社) 2013. 08. 08, (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2013/046291 A1 (富士通株式会社) 2013. 04. 04, & US 2014/0140008 A1 & EP 2763167 A1 & CN 103718290 A	1-10
A	JP 2005-7861 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2005. 01. 13, (ファミリーなし)	1-10
A	US 2016/0362299 A1 (LINTEC OF AMERICA, INC.) 2016. 12. 15, & TW 201710176 A	1-10
A	JP 53-97069 A (日本オイルシール工業株式会社) 1978. 08. 24, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-64488 A (ツインファ ユニバーシティ) 2010. 03. 25, & US 2010/0065190 A1 & CN 101671442 A	1-10