(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-5201
(P2014-5201A)
(43)公開日　平成26年1月16日(2014.1.16)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C01B 31/04	(2006.01)	C01B 31/04	101Z	4G146

審査請求 有　請求項の数 11　ＯＬ　（全 31 頁）

(21)出願番号　特願2013-178873 (P2013-178873)
(22)出願日　平成25年8月30日 (2013.8.30)
(62)分割の表示　特願2011-273595 (P2011-273595)の分割
原出願日　平成17年11月15日 (2005.11.15)
(31)優先権主張番号　特願2004-339405 (P2004-339405)
(32)優先日　平成16年11月24日 (2004.11.24)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000000941
株式会社カネカ
大阪府大阪市北区中之島二丁目３番１８号
(74)代理人　110000556
特許業務法人　有古特許事務所
(72)発明者　西川　泰司
大阪府高槻市松原町１－１５－３０２
(72)発明者　若原　修平
大阪府摂津市鳥飼西５－２－２３－Ｂ３０５
(72)発明者　村上　睦明
大阪府摂津市鳥飼西５－５－３２－Ｂ５０６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】グラファイトフィルムの製造方法

(57)【要約】
【課題】熱伝導性、表面硬度、表面の接着性、外観に優れたグラファイトフィルムを得ることができる。さらに、各特性に優れた厚みの厚いグラファイトフィルムを得ることができる。
【解決手段】高分子フィルムを２０００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、黒鉛化過程中に金属を含む物質と接触させる工程を含むグラファイトフィルムの製造方法、とする。原料に面配向の高い高分子フィルムを用い、この原料を金属と接触させて熱処理をおこなえば、従来の技術では改善の余地のあった表面からの黒鉛剥がれという問題を改善するだけにとどまらず、熱伝導性にも優れ、表面硬度、密度、表面の密着性に優れたグラファイトを得ることが可能となる。面配向の高い高分子フィルムと、金属と接触させて熱処理することとを組み合わせることで、従来の技術では予見できない効果が得られた。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
高分子フィルムを２０００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、熱処理中に金属を含む物質と接触させる工程を含む、グラファイトフィルムの製造方法。
【請求項２】
高分子フィルムを２０００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、炭化した高分子フィルムを、熱処理中に金属を含む物質と接触させる工程を少なくとも含む、グラファイトフィルムの製造方法。
【請求項３】
高分子フィルムを、容器に接触させて、２０００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、該容器が金属を含んだ容器であるグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項４】
前記の容器が密閉できる容器である、請求項３記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項５】
前記金属が、ＩＵＰＡＣ（国際純正・応用化学連合）無機化学命名法改訂版（１９８９年）による族番号４族、５族、６族、７族、８族、９族、１０族、１１族、１２族、１３族、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム、ホウ素、シリコン、ゲルマニウム、セレン、錫、鉛、およびビスマス、からなる群の元素より選ばれた１以上である、請求項１～４のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項６】
前記金属が、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、および水銀からなる群より選ばれた１以上、である請求項１～４のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項７】
前記高分子フィルムが、ポリイミド、ポリアミド、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾビスオキサゾール、ポリチアゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾビスチアゾール、ポリパラフェニレンビニレン、ポリベンゾイミダゾール、およびポリベンゾビスイミダゾールからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上の高分子からなる、請求項１～６のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項８】
前記高分子フィルムが、複屈折０．０８以上のポリイミドフィルムである、請求項７記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項９】
前記高分子フィルムが、複屈折０．１２以上のポリイミドフィルムである、請求項７記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項１０】
前記ポリイミドフィルムが、前駆体であるポリアミド酸を脱水剤とイミド化促進剤とを用いてイミド化して作製されうるポリイミドフィルムである、請求項７～９のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項１１】
前記ポリイミドフィルムが、ピロメリット酸二無水物と、ｐ－フェニレンジアミンとを含むポリアミド酸を、脱水剤とイミド化促進剤とを用いてイミド化して作製されうるポリイミドフィルムである、請求項７～９のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項１２】

前記ポリイミドフィルムが、ジアミンと酸二無水物とを用いて前記酸二無水物を両末端に有するプレポリマを合成し、前記プレポリマに前記とは異なるジアミンを反応させてポリアミド酸を合成し、前記ポリアミド酸をイミド化して作製されうるポリイミドフィルムである、請求項７～９のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項１３】
前記高分子フィルムが、前記金属を含む高分子フィルムである、請求項７～１２のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項１４】
熱拡散率が７×１０$^{-4}$m^2／ｓ以上で、鉛筆硬度が２Ｂ以上である、グラファイトフィルム。
【請求項１５】
請求項１～１３のいずれかに記載の製造方法で製造されうる、熱拡散率が７×１０$^{-4}$m^2／ｓ以上で、鉛筆硬度が２Ｂ以上である、グラファイトフィルム。
【請求項１６】
前記グラファイトフィルムの厚みが９０μｍ以上である、請求項１４～１５のいずれかに記載のグラファイトフィルム。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、放熱フィルムとして使用されるグラファイトフィルムの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
熱伝導性に優れたグラファイトフィルムを得る方法として、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾビスチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾビスオキサゾール、のうちから選ばれた少なくとも１種類の高分子フィルムを１８００℃以上で加熱し、グラファイトに転化する事を特徴とするグラファイトの製造方法が（特許文献１）が知られている。
【０００３】
（特許文献１）の方法で得られるグラファイトは、非常に高い熱伝導性を有するため、電子機器の放熱部材として使用されている。具体的な使用例としては、１）ＣＰＵと冷却ファンやヒートシンクの間に挟む放熱スペーサや、２）ＤＶＤ光ピックアップ部分や筐体部分に貼り熱を拡散させる放熱スプレッダ等が挙げられる。
【０００４】
実際に発熱部品にグラファイトを取り付ける際、接着剤や粘着剤を用いて取り付ける必要があるが、（特許文献１）の方法で得られるグラファイトは表面から黒鉛がはがれやすく発泡状態であり、密着力が悪化して、取り付けることができなかったり、密着力が悪いために十分な放熱能力を発揮することが出来なくなったりした。
【０００５】
また、グラファイトを電子機器に取り付ける場合、（特許文献１）の方法で得られるグラファイトは表面の硬度が低く、取り付け時や取り扱い時に表面に傷が入り、傷の入った部分から、黒鉛がはがれ、機器内部を汚染したり、十分な放熱能力を発揮することが出来なくなったりした。
【０００６】
特に、原料フィルムの厚みが厚くなるほど、この表面からの黒鉛はがれが起こりやすく発泡状態であるため、表面硬度も低下した。さらに熱拡散率も悪化し、強度が弱くなり破損しやすくなった。その一方で放熱性を上げるためには、厚手でのグラファイトフィルムが必要とされ、熱伝導性の改善と原料に厚みの厚い高分子フィルムを用いることは、相反する課題であった。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００７】
【特許文献１】特開昭６１－２７５１１５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明は、以上のような従来の欠点に鑑み、
１）発熱部品からの熱を速やかに移動させることができる十分な熱伝導性
２）グラファイトの取り付け時や取り扱い時に表面に傷が入らない程度に十分な表面硬度、
３）グラファイトと発熱部品との接着剤や粘着剤を用いて取り付けた場合に、はがれることなくグラファイトが本来有する放熱特性を発揮できるほどに十分な表面の接着性、
４）表面からの黒鉛はがれにより電子機器内を汚染しないほどに十分な外観、
５）より高い放熱性を発揮できる十分な厚さ
を有するグラファイトフィルムを提供することを課題・目的としている。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
（１）本発明の第１は、
高分子フィルムを２０００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、熱処理中に金属を含む物質と接触させる工程を含む、グラファイトフィルムの製造方法、である。
【００１０】
（２）本発明の第２は、
高分子フィルムを２０００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、炭化した高分子フィルムを、熱処理中に金属を含む物質と接触させる工程を少なくとも含む、グラファイトフィルムの製造方法、である。
【００１１】
（３）本発明の第３は、
高分子フィルムを、容器に接触させて、２０００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、該容器が金属を含んだ容器であるグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００１２】
（４）本発明の第４は、
前記の容器が密閉できる容器である、（３）記載のグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００１３】
密閉できる容器とは、実験中に、高分子フィルム及び／又は炭化した高分子フィルムが金属を含む物質と充分に接触させることができる程度に、四方・六方を囲まれていれば充分である。高分子フィルム及び／又は炭化した高分子フィルムの周辺の雰囲気気体が温度の上昇に伴って膨張する場合が有るが、その雰囲気気体の逃げ場が確保されていることが好ましい。従って、本発明の密閉できる容器とは、容器が膨張した雰囲気気体の圧力によって破壊されてしまうような完全なる密閉状態を実現する容器を意味しない。
【００１４】
（５）本発明の第５は、
前記金属が、ＩＵＰＡＣ（国際純正・応用化学連合）無機化学命名法改訂版（１９８９年）による族番号４族、５族、６族、７族、８族、９族、１０族、１１族、１２族、１３族、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム、ホウ素、シリコン、ゲルマニウム、セレン、錫、鉛、およびビスマス、からなる群の元素より選ばれた１以上である、（１）～（４）のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００１５】

（６）本発明の第６は、
前記金属が、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、および水銀からなる群より選ばれた１以上、である（１）～（４）のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００１６】
（７）本発明の第７は、
前記高分子フィルムが、ポリイミド、ポリアミド、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾビスオキサゾール、ポリチアゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾビスチアゾール、ポリパラフェニレンビニレン、ポリベンゾイミダゾール、およびポリベンゾビスイミダゾールからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上の高分子からなる、（１）～（６）のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００１７】
（８）本発明の第８は、
前記高分子フィルムが、複屈折０．０８以上のポリイミドフィルムである、（７）記載のグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００１８】
（９）本発明の第９は、
前記高分子フィルムが、複屈折０．１２以上のポリイミドフィルムである、（７）記載のグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００１９】
（１０）本発明の第１０は、
前記ポリイミドフィルムが、前駆体であるポリアミド酸を脱水剤とイミド化促進剤とを用いてイミド化して作製されうるポリイミドフィルムである、（７）～（９）のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００２０】
（１１）本発明の第１１は、
前記ポリイミドフィルムが、ピロメリット酸二無水物と、ｐ－フェニレンジアミンとを含むポリアミド酸を、脱水剤とイミド化促進剤とを用いてイミド化して作製されうるポリイミドフィルムである、（７）～（９）のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００２１】
（１２）本発明の第１２は、
前記ポリイミドフィルムが、ジアミンと酸二無水物とを用いて前記酸二無水物を両末端に有するプレポリマを合成し、前記プレポリマに前記とは異なるジアミンを反応させてポリアミド酸を合成し、前記ポリアミド酸をイミド化して作製されうるポリイミドフィルムである、（７）～（９）のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００２２】
（１３）本発明の第１３は、
前記高分子フィルムが、前記金属を含む高分子フィルムである、（７）～（１２）のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法、である。
【００２３】
（１４）本発明の第１４は、
熱拡散率が$7\times10^{-4}m^2/S$以上で、鉛筆硬度が２Ｂ以上である、グラファイトフィルム、である。
【００２４】
（１５）本発明の第１５は、
（１）～（１３）のいずれかに記載の製造方法で製造されうる、熱拡散率が$7\times10^{-4}m^2/s$以上で、鉛筆硬度が２Ｂ以上である、グラファイトフィルム、である。

【００２５】
（１６）本発明の第１６は、
前記グラファイトフィルムの厚みが９０μｍ以上である、（１４）～（１５）のいずれかに記載のグラファイトフィルム、である。
【発明の効果】
【００２６】
従来技術では、熱伝導性、表面硬度、表面の接着性、外観に優れたグラファイトフィルムを得ることは困難な課題であり、特にこれらを兼ね備えた厚みの厚いグラファイトフィルムを得ることは非常に困難な課題であった。
【００２７】
一方、本発明による、高分子フィルムを２０００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、黒鉛化過程中に金属を含む物質と接触させることにより、
１）発熱部品からの熱を速やかに移動させることができる十分な熱伝導性、
２）グラファイトの取り付け時や取り扱い時に表面に傷が入らない程度に十分な表面硬度、
３）グラファイトと発熱部品との接着剤や粘着剤を用いて取り付けた場合に、はがれることのなくグラファイトが本来有する放熱特性を発揮できるほどに十分な表面の接着性、
４）表面からの黒鉛はがれにより電子機器内を汚染しないほどに十分な外観、
５）より高い放熱性を発揮できる十分な厚さ、
を有するグラファイトフィルムを得ることができる。
具体的には、下記のとおりである。
【００２８】
１）グラファイトフィルムの、熱伝導性は、熱拡散率が７×１０$^{-4}$ｍ^{2}／ｓ以上、好ましくは８×１０$^{-4}$ｍ^{2}／ｓ、さらに好ましくは８．５×１０$^{-4}$ｍ^{2}／ｓ以上である。熱拡散率が７×１０$^{-4}$ｍ^{2}／ｓ以上であると、発熱部品からの熱を十分拡散できる。
【００２９】
２）グラファイトフィルムの、表面硬度の具体的レベルは、ＪＩＳ Ｋ ５４００に基づいて測定される鉛筆硬度の値が２Ｂ以上、好ましくはＢ以上、さらに好ましくはＨＢ以上である。鉛筆硬度が２Ｂ以上では、グラファイトの取り付け時や取り扱い時に傷が入らない程度に十分な表面硬度となる。
【００３０】
３）グラファイトフィルムの、表面の接着性は、ＪＩＳ Ｚ ０２３７に基づいて測定される粘着テープ・粘着シート試験方法に基づいて測定される粘着力が３Ｎ／ｃｍ以上、好ましくは４Ｎ／ｃｍ以上、さらに好ましくは５Ｎ／ｃｍ以上である。鉛筆硬度が３Ｎ／ｃｍ以上では、グラファイトと発熱部品を接着剤や粘着剤を用いて取り付けた場合に、剥がれることなく、グラファイトが本来有する放熱特性を発揮することが出来る。
【００３１】
４）グラファイトフィルムの、表面の外観は、ＪＩＳ Ｋ ５４００に基づいて測定されるＸカットテープ法に基づいて測定される評価が６以上、好ましくは８以上である。外観が６以上では、グラファイトと発熱部品を接着剤や粘着剤を用いて取り付けた場合に、剥がれることなく、また、取り付け時の接触や装置に組み込んだ後にファンの風によって表面から黒鉛が剥がれ落ちることがなくなり、電子機器内を汚染しなくなる。
【００３２】
５）グラファイトフィルムの厚みは、５０μｍ以上、好ましくは７０μｍ以上、さらに好ましくは９０μｍ以上である。また用いる原料高分子フィルムの厚みは、７０μｍ以上、好ましくは１２０μｍ以上、さらに好ましくは１５０μｍ以上である。グラファイトフィルムの厚みが５０μｍ以上、原料フィルムの厚みが７０μｍ以上であれば、熱輸送量が向上し、従来よりも優れた放熱性を発現することが可能となる。
【００３３】
原料に面配向の高い高分子フィルムを用い、この原料を金属と接触させて熱処理をおこな

えば、従来の技術では改善の余地のあった表面からの黒鉛剥がれという問題を改善するだけにとどまらず、熱伝導性にも優れ、表面硬度、密度、表面の密着性に優れたグラファイトを得ることが可能となる。面配向の高い高分子フィルムと、金属と接触させて熱処理することとを組み合わせることで、従来の技術では予見できない効果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【００３４】

【図１】ポリイミドフィルム及びくさび形シート。

【図２】くさび形シートの斜視図。

【図３】厚み２２５μｍのポリイミドフィルムＡにおける黒鉛化理後の断面ＳＥＭ写真。

【図４】厚み２２５μｍのポリイミドフィルムＡにおける金属含有物質と接触させて黒鉛化後の断面ＳＥＭ写真。

【図５】厚み７５μｍのポリイミドフィルムＡにおける黒鉛化理後の断面ＳＥＭ写真。

【発明を実施するための形態】

【００３５】

本発明のグラファイトフィルムの製造方法は、高分子フィルムを２０００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、黒鉛化過程中に金属を含む物質と接触させる工程を含む、グラファイトフィルムの製造方法、である。

【００３６】

＜グラファイトフィルム＞

本発明の製造方法で作製されるグラファイトフィルムは、熱伝導性、電気伝導性が高いために、例えば、サーバー、サーバー用パソコン、デスクトップパソコン等の電子機器、ノートパソコン、電子辞書、ＰＤＡ、携帯電話、ポータブル音楽プレイヤー等の携帯電子機器、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、ＬＥＤ、有機ＥＬ、無機ＥＬ、液晶プロジェクタ、時計等の表示機器、インクジェットプリンタ（インクヘッド）、電子写真装置（現像装置、定着装置、ヒートローラ、ヒートベルト）等の画像形成装置、半導体素子、半導体パッケージ、半導体封止ケース、半導体ダイボンディング、ＣＰＵ、メモリ、パワートランジスタ、パワートランジスタケース等の半導体関連部品、リジッド配線板、フレキシブル配線板、セラミック配線板、ビルドアップ配線板、多層基板等の配線基板（以上左記の配線板とは、プリント配線板なども含む）、真空処理装置、半導体製造装置、表示機器製造装置等の製造装置、断熱材、真空断熱材、輻射断熱材等の断熱装置、ＤＶＤ（光ピックアップ、レーザー発生装置、レーザー受光装置）、ハードディスクドライブ等のデータ記録機器、カメラ、ビデオカメラ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、顕微鏡、ＣＣＤ等の画像記録装置、充電装置、リチウムイオン電池、燃料電池等のバッテリー機器等の放熱材料、放熱部品、冷却部品、温度調節部品、電磁シールド部品として好適である。

【００３７】

＜高分子フィルム＞

本発明で用いることができる高分子フィルムは、特に限定はされないが、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリオキサジアゾール（ＰＯＤ）、ポリベンゾオキサゾール（ＰＢＯ）、ポリベンゾビスオキサザール（ＰＢＢＯ）、ポリチアゾール（ＰＴ）、ポリベンゾチアゾール（ＰＢＴ）、ポリベンゾビスチアゾール（ＰＢＢＴ）、ポリパラフェニレンビニレン（ＰＰＶ）、ポリベンゾイミダゾール（ＰＢＩ）、ポリベンゾビスイミダゾール（ＰＢＢＩ）が挙げられ、これらのうちから選ばれる少なくとも１種を含む耐熱芳香族性高分子フィルムであることが、最終的に得られるグラファイトの熱伝導性が大きくなることから好ましい。これらのフィルムは、公知の製造方法で製造すればよい。この中でもポリイミドは、原料モノマーを種々選択することによって様々な構造および特性を有するものを得ることができるために好ましい。また、ポリイミドフィルムは、他の有機材料を原料とする高分子フィルムよりもフィルムの炭化、黒鉛化が進行しやすいため、結晶性、熱伝導性に優れたグラファイトとなりやすい。

【００３８】

本発明の高分子フィルムにおける分子の面内配向性に関連する複屈折Δｎが、フィルム面内のどの方向に関しても０．０８以上、好ましくは０．１０以上、さらに好ましくは０．１２以上、最も好ましくは０．１４である。複屈折０．０８以上であると、熱伝導性の高いグラファイトフィルムとなる。またさらに、黒鉛化温度が低温でも十分高い熱伝導性のグラファイトフィルムとなり、厚みが厚くても、高い熱伝導性を有するグラファイトフィルムとなる。さらに、金属と接触させて熱処理した場合には、従来技術では改善の余地があった表面硬度、密度、表面の密着性が改善される。

【００３９】

＜高分子フィルムと複屈折＞

複屈折が高くなるほど、フィルムの炭化（炭素化）、黒鉛化が進行しやすくなる。その結果、グラファイトの結晶配向性がよくなり、熱伝導性が顕著に改善される。特に、高分子フィルムの面配向性が高いと、金属との接触によることにより、高い熱伝導性を保持しながら、表面の黒鉛剥がれを抑制できた表面硬度、密度、表面の密着性に優れたグラファイトが得られる。また、炭化が進行しやすいため、炭化中の昇温速度を速く、熱処理時間を短くしても、品質の優れたグラファイトとなる。また、黒鉛化が進行しやすいため、最高温度を下げて熱処理時間を短くしても品質の優れたグラファイトとなる。

【００４０】

また低温で炭化（炭素化）及び黒鉛化が進行するために、低温の熱処理中からフィルムの熱伝導性が高くなり、表面及び内部へ充分に熱が伝わり、均一な黒鉛化が進行しやすくなる。

【００４１】

また、原料の厚みが厚くなったとしても、表面と内部で均一に黒鉛化が進行するため、熱伝導性の優れたグラファイトが得られる。

【００４２】

複屈折が高くなると黒鉛化しやすくなる理由は明らかではないが、グラファイト化のためには分子が再配列する必要があり、複屈折の高い分子配向性に優れたポリイミドフィルムでは分子の再配列が最小で済むことから、ポリイミドフィルムの中でも、より配向性に優れたポリイミドフィルムの方が、比較的低温の最高処理温度で、厚みが厚くても、結晶性の高いグラファイトフィルムになると推測される。

【００４３】

＜複屈折＞

ここでいう複屈折とは、フィルム面内の任意方向の屈折率と厚み方向の屈折率との差を意味し、フィルム面内の任意方向Ｘの複屈折Δｎｘは次式（数式１）で与えられる。

【００４４】

【数１】

$$\text{複屈折}\Delta nx=(\text{面内X方向の屈折率}Nx)-(\text{厚み方向の屈折率}Nz) \quad \text{（数式1）}$$

【００４５】

図１と図２において、複屈折の具体的な測定方法が図解されている。図１の平面図において、フィルム１から細いくさび形シート２が測定試料として切り出される。このくさび形シート２は一つの斜辺を有する細長い台形の形状を有しており、その一底角が直角である。このとき、その台形の底辺はＸ方向と平行な方向に切り出される。図２は、このようにして切り出された測定試料２を斜視図で示している。台形試料２の底辺に対応する切り出し断面に直角にナトリウム光４を照射し、台形試料２の斜辺に対応する切り出し断面側から偏光顕微鏡で観察すれば、干渉縞５が観察される。この干渉縞の数をｎとすれば、フィルム面内Ｘ方向の複屈折Δｎｘは、次式（数式２）で表される。

【００４６】

【数２】

$$\Delta nx = n \times \lambda / d \quad \text{（数式2）}$$

【００４７】
ここで、λはナトリウムＤ線の波長５８９ｎｍであり、ｄは試料２の台形の高さに相当する試料の幅３である。詳しくは「新実験化学講座」第１９巻（丸善（株））などに記載されている。
【００４８】
なお、前述の「フィルム面内の任意方向Ｘ」とは、例えばフィルム形成時における材料流れの方向を基準として、Ｘ方向が面内の０°方向、４５°方向、９０°方向、１３５°方向のどの方向においても、の意味である。サンプル測定個所・測定回数は、好ましくは、下記の通りである。例えば、ロール状の原料フィルム（幅５１４ｍｍ、）からサンプルを切り出す際には、幅方向で１０ｃｍ間隔に６カ所サンプリングして、各部位で複屈折を測定する。その平均を複屈折とする。
【００４９】
＜ポリイミドフィルムの熱的性質、機械的性質、物理的性質、化学的性質＞
また、本発明に用いられるグラファイトの原料となるポリイミドフィルムは、１００～２００℃の範囲において２．５×１０$^{-5}$／℃未満の平均線膨張係数を有しているとよい。線膨張係数が２．５×１０$^{-5}$／℃未満であれば、熱処理中の伸びが小さく、スムースに黒鉛化が進行し、脆くなく、種々の特性に優れたグラファイトを得ることができる。このようなポリイミドフィルムを原料に用いることで、グラファイトへの転化が２４００℃から始まり、２７００℃で十分結晶性の高いグラファイトに転化が生じ得る。なお、その線膨張係数は、２．０×１０$^{-5}$／℃以下であることがより好ましい。
【００５０】
なお、高分子フィルムの線膨張係数は、ＴＭＡ（熱機械分析装置）を用いて、まず試料を１０℃／分の昇温速度で３５０℃まで昇温させた後に一旦室温まで空冷し、再度１０℃／分の昇温速度で３５０℃まで昇温させ、２回目の昇温時の１００℃～２００℃における平均線膨張係数を測定することによって得られる。具体的には、熱機械分析装置（ＴＭＡ：セイコー電子製ＳＳＣ／５２００Ｈ；ＴＭＡ１２０Ｃ）を用いて、３ｍｍ幅×２０ｍｍ長のサイズのフィルム試料を所定の治具にセットし、引張モードで３ｇの荷重をかけて窒素雰囲気下で測定が行われる。
【００５１】
また、本発明に用いられるポリイミドフィルムは、その弾性率が３．４ＧＰａ以上であれば、グラファイト化をより容易に行い得るということから好ましい。すなわち、弾性率が３．４ＧＰａ以上であれば、熱処理中のフィルムの収縮によるフィルムの破損を防止することができ、種々の特性に優れたグラファイトを得ることができる。
【００５２】
なお、フィルムの弾性率は、ＡＳＴＭ－Ｄ－８８２に準拠して測定することができる。ポリイミドフィルムのより好ましい弾性率は３．９ＧＰａ以上であり、さらに好ましくは４．９ＧＰａ以上である。フィルムの弾性率が３．４ＧＰａより小さければ、熱処理中のフィルムの収縮で破損および変形しやすくなり、得られるグラファイトの結晶性は劣り、熱伝導性が劣る傾向にある。
【００５３】
フィルムの吸水率は、下記のごとく測定した。フィルムを絶乾するために、１００℃で３０分乾燥して、２５μｍ厚み１０ｃｍ角のサンプルを作製した。この重量を測定してＡ１とする。２５μｍ厚み１０ｃｍ角のサンプルを蒸留水に２３℃で２４時間浸漬し、表面の水を拭いて除去し直ちに重量を測定した。この重量をＡ２とする。下記式より吸水率を求めた。
吸水率（％）＝（Ａ２－Ａ１）÷Ａ１×１００

【００５４】
＜ポリイミドフィルムの作製方法＞
本発明で用いられるポリイミドフィルムは、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸の有機溶液をイミド化促進剤と混合した後、エンドレスベルトまたはステンレスドラムなどの支持体上に流延し、それを乾燥および焼成してイミド化させることにより製造され得る。
【００５５】
本発明に用いられるポリアミド酸の製造方法としては公知の方法を用いることができ、通常は、芳香族酸二無水物の少なくとも１種とジアミンの少なくとも１種が実質的に等モル量で有機溶媒中に溶解させられる。そして、得られた有機溶液は酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで制御された温度条件下で攪拌され、これによってポリアミド酸が製造され得る。このようなポリアミド酸溶液は、通常は５～３５ｗｔ％、好ましくは１０～３０ｗｔ％の濃度で得られる。この範囲の濃度である場合に、適当な分子量と溶液粘度を得ることができる。
【００５６】
重合方法としてはあらゆる公知の方法を用いることができるが、例えば次のような重合方法（１）－（５）が好ましい。
【００５７】
（１） 芳香族ジアミンを有機極性溶媒中に溶解し、これと実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させて重合する方法。
【００５８】
（２） 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対して過小モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端に酸無水物基を有するプレポリマを得る。続いて、芳香族テトラカルボン酸二無水物に対して実質的に等モルになるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる方法。
【００５９】
これは、請求項１３で記載した、ジアミンと酸二無水物を用いて前記酸二無水物を両末端に有するプレポリマを合成し、前記プレポリマに前記とは異なるジアミンを反応させてポリアミド酸を合成する方法と同様である。
【００６０】
（３） 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過剰モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマを得る。続いて、このプレポリマに芳香族ジアミン化合物を追加添加後に、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて重合する方法。
【００６１】
（４） 芳香族テトラカルボン酸二無水物を有機極性溶媒中に溶解および／または分散させた後に、その酸二無水物に対して実質的に等モルになるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる方法。
【００６２】
（５） 実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの混合物を有機極性溶媒中で反応させて重合する方法。
【００６３】
これらの中でも（２）、（３）に示すプレポリマを経由するシーケンシャル制御（シーケンスコントロール）（ブロックポリマー同士の組み合わせ・ブロックポリマー分子同士の繋がりの制御）をして重合する方法が好ましい。というのは、この方法を用いることで、複屈折が大きく、線膨張係数が小さいポリイミドフィルムが得られやすく、このポリイミドフィルムを熱処理することにより、結晶性が高く、密度および熱伝導性が優れたグラファイトを得やすくなるからである。また、規則正しく、制御されることで、芳香環の重なりが多くなり、低温の熱処理でもグラファイト化が進行しやすくなると推定される。また複屈折を高めるために、イミド基含有量を増やすと、樹脂中の炭素比率が減り、黒鉛処理

後の炭素化収率が減るが、シーケンシャル制御をして合成されるポリイミドフィルムは、樹脂中の炭素比率を落とすことなく、複屈折を高めることが出来るために好ましい。炭素比率が高まるために、分解ガスの発生を抑えることができ、外観上優れたグラファイトフィルムが得られやすくなる。また芳香環の再配列を抑えることができ、熱伝導性に優れたグラファイトフィルムを得ることができる。

【００６４】

本発明においてポリイミドの合成に用いられ得る酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ｐ－フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、エチレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、ビスフェノールＡビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、およびそれらの類似物を含み、それらを単独でまたは任意の割合の混合物で用いることができる。

【００６５】

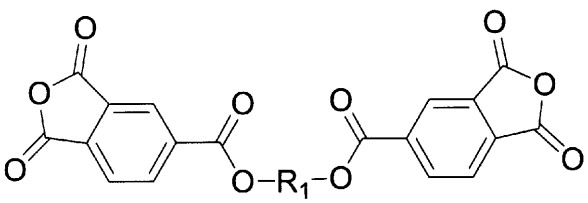
本発明においてポリイミドの合成に用いられ得るジアミンとしては、４，４’－オキシジアニリン、ｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルプロパン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、３，３’－ジクロロベンジジン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（４，４’－オキシジアニリン）、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル（３，３’－オキシジアニリン）、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル（３，４’－オキシジアニリン）、１，５－ジアミノナフタレン、４，４’－ジアミノジフェニルジエチルシラン、４，４’－ジアミノジフェニルシラン、４，４’－ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、４，４’－ジアミノジフェニルＮ－メチルアミン、４，４’－ジアミノジフェニル Ｎ－フェニルアミン、１，４－ジアミノベンゼン（ｐ－フェニレンジアミン）、１，３－ジアミノベンゼン、１，２－ジアミノベンゼンおよびそれらの類似物を含み、それらを単独でまたは任意の割合の混合物で用いることができる。

【００６６】

特に、線膨張係数を小さくして弾性率を高くかつ複屈折を大きくし得るという観点から、本発明におけるポリイミドフィルムの製造では、下記式（１）で表される酸二無水物を原料に用いることが好ましい。

【００６７】

【化１】



式（１）

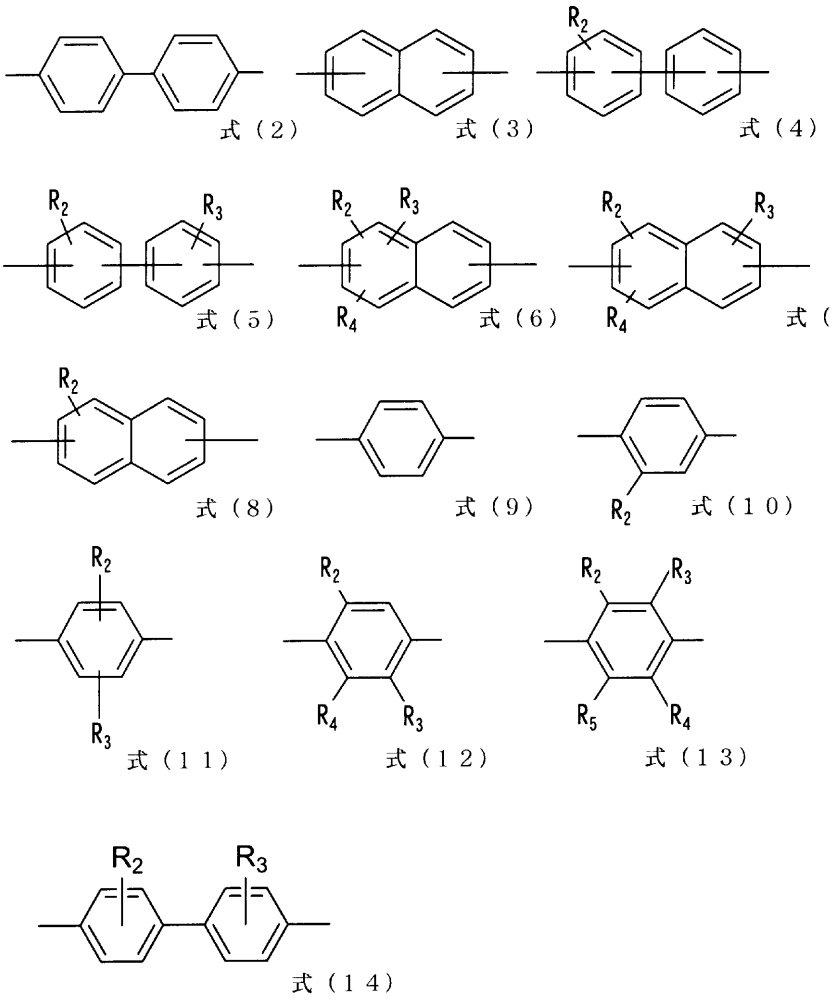
【００６８】

ここで、R_1は、下記の式（２）～式（１４）に含まれる２価の有機基の群から選択され

るいずれかであって、

【００６９】

【化２】



【００７０】

ここで、R_2、R_3、R_4、およびR_5の各々は－CH_3、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｆ、または－OCH_3の群から選択されるいずれかであり得る。

【００７１】

上述の酸二無水物を用いることによって比較的低吸水率のポリイミドフィルムが得られ、このことはグラファイト化過程において水分による発泡を防止し得るという観点からも好ましい。

【００７２】

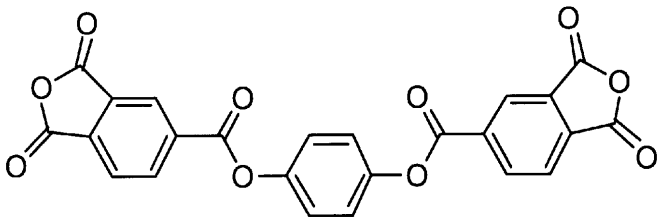
特に、酸二無水物におけるR_1として式（２）～式（１４）に示されているようなベンゼン核を含む有機基を使用すれば、得られるポリイミドフィルムの分子配向性が高くなり、線膨張係数が小さく、弾性率が大きく、複屈折が高く、さらには吸水率が低くなるという観点から好ましい。

【００７３】

さらに線膨張係数を小さく、弾性率を高く、複屈折を大きく、吸水率を小さくするためには、本発明におけるポリイミドの合成に下記式（１５）で表される酸二無水物を原料に用いればよい。

【００７４】

【化３】



式（１５）

【００７５】
特に、２つ以上のエステル結合でベンゼン環が直線状に結合された構造を有する酸二無水物を原料に用いて得られるポリイミドフィルムは、屈曲鎖を含むけれども全体として非常に直線的なコンフォメーションをとりやすく、比較的剛直な性質を有する。その結果、この原料を用いることによってポリイミドフィルムの線膨張係数を小さくすることができ、例えば１．５×１０$^{-5}$／℃以下にすることができる。また、弾性率は５００ｋｇｆ／ｍｍ^{2}（４．９ＧＰａ）以上に大きくすることができ、吸水率は１．５％以下に小さくすることができる。
【００７６】
さらに線膨張係数を小さく、弾性率を高く、複屈折を大きくするためには、本発明におけるポリイミドは、ｐ－フェニレンジアミンを原料に用いて合成されることが好ましい。
【００７７】
また、本発明においてポリイミドの合成に用いられる最も適当なジアミンは４，４’－オキシジアニリンとｐ－フェニレンジアミンであり、これらの単独または２者の合計モルが全ジアミンに対して４０モル％以上、さらには５０モル％以上、さらには７０モル％以上、またさらには８０モル％以上であることが好ましい。さらに、ｐ－フェニレンジアミンが１０モル％以上、さらには２０モル％以上、さらには３０モル％以上、またさらには４０モル％以上を含むことが好ましい。これらのジアミンの含有量がこれらのモル％範囲の下限値未満になれば、得られるポリイミドフィルムの線膨張係数が大きく、弾性率が小さく、複屈折が小さくなる傾向になる。但し、ジアミンの全量をｐ－フェニレンジアミンにすると、発泡の少ない厚みの厚いポリイミドフィルムを得るのが難しくなるため、４，４’－オキシジアニリンを使用するのが良い。また炭素比率が減り、分解ガスの発生量を減らすことができ、芳香環の再配列の必要が減り、外観、熱伝導性に優れたグラファイトを得ることができる。
【００７８】
本発明においてポリイミドフィルムの合成に用いられる最も適当な酸二無水物はピロメリット酸二無水物および／または式（１５）で表されるｐ－フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸二無水物）であり、これらの単独または２者の合計モルが全酸二無水物に対して４０モル％以上、さらには５０モル％以上、さらには７０モル％以上、またさらには８０モル％以上であることが好ましい。これら酸二無水物の使用量が４０モル％未満であれば、得られるポリイミドフィルムの線膨張係数が大きく、弾性率が小さく、複屈折が小さくなる傾向になる。
【００７９】
また、ポリイミドフィルム、ポリアミド酸、ポリイミド樹脂に対して、カーボンブラック、グラファイト等の添加剤を添加しても良い。添加剤としては上記を単独でまたは任意の割合の混合物でも用いることができる。
【００８０】
ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、アミド系溶媒であるＮ，Ｎ－ジメチルフォルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどであり、Ｎ，Ｎ－ジメチルフォルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが特に好ましく用いられ得る。上記を単独でまたは任意の割合の混合物でも用いることができる。

【００８１】
次に、ポリイミドの製造方法には、前駆体であるポリアミド酸を加熱でイミド転化する熱キュア法、またはポリアミド酸に無水酢酸等の酸無水物に代表される脱水剤やピコリン、キノリン、イソキノリン、ピリジン等の第３級アミン類をイミド化促進剤として用いてイミド転化するケミカルキュア法のいずれを用いてもよい。中でも、イソキノリンのように沸点の高いものほど好ましい。というのは、フィルム作製中の初期段階では蒸発せず、乾燥の最後の過程まで、触媒効果が発揮されやすいため好ましい。特に、得られるフィルムの線膨張係数が小さく、弾性率が高く、複屈折が大きくなりやすく、また比較的低温で迅速なグラファイト化が可能で、品質のよいグラファイトを得ることができるという観点からケミカルキュアの方が好ましい。特に、脱水剤とイミド化促進剤を併用することは、得られるフィルムの線膨張係数が小さく、弾性率が大きく、複屈折が大きくなり得るので好ましい。また、ケミカルキュア法は、イミド化反応がより速く進行するので加熱処理においてイミド化反応を短時間で完結させることができ、生産性に優れた工業的に有利な方法である。

【００８２】
具体的なケミカルキュアによるフィルムの製造においては、まずポリアミド酸溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒からなるイミド化促進剤を加えて、支持板、ＰＥＴ等の有機フィルム、ドラム、またはエンドレスベルト等の支持体上に流延または塗布して膜状にし、有機溶媒を蒸発させることによって自己支持性を有する膜を得る。次いで、この自己支持性膜をさらに加熱して乾燥させつつイミド化させてポリイミド膜を得る。この加熱の際の温度は、１５０℃から５５０℃の範囲内にあることが好ましい。加熱の際の昇温速度には特に制限はないが、連続的もしくは段階的に、徐々に加熱して最高温度がその所定温度範囲内になるようにするのが好ましい。加熱時間はフィルム厚みや最高温度によって異なるが、一般的には最高温度に達してから１０秒から１０分の範囲が好ましい。さらに、ポリイミドフィルムの製造工程中に、収縮を防止するためにフィルムを容器に接触させたり固定・保持したり延伸したりする工程を含めば、得られるフィルムの線膨張係数が小さく、弾性率が高く、複屈折が大きくなりやすい傾向にあるので好ましい。

【００８３】
＜グラファイト化の方法＞
本発明の高分子フィルムのグラファイト化は、２０００℃以上の温度で熱処理し、熱処理中に金属を含む物質と接触させて行う。

【００８４】
熱処理は、高分子フィルムを炭素化させる工程と黒鉛化させる工程の二つの工程からなる。炭素化と黒鉛化は、別々に行っても良いし、連続的に行っても良い。

【００８５】
炭素化は、出発物質である高分子フィルムを減圧下もしくは窒素ガス中で予備加熱処理して炭素化を行う。この予備加熱は通常８００～１５００℃の温度で行われる。また、炭化の最高温度に達した時点で３０分から１時間程度、最高温度のまま温度の保持を行っても良い。例えば１０℃／分の速度で昇温した場合には１０００℃の温度領域で３０分程度の温度の保持を行っても良い。昇温の段階では、出発高分子フィルムの分子配向性が失われないように、フィルムの破損が起きない程度に膜面に垂直方向に圧力を加えてもよい。

【００８６】
次に、黒鉛化は、炭素化した高分子フィルムを一度取り出した後、黒鉛化用の炉に移し変えてからおこなっても良いし、炭素化から黒鉛化を連続的におこなっても良い。黒鉛化は、減圧下もしくは不活性ガス中でおこなわれるが、不活性ガスとしてはアルゴン、ヘリウムが適当である。熱処理温度としては最低でも２０００℃以上が必要で、最終的には２４００℃以上、より好ましくは、２６００℃以上さらに好ましくは２８００℃以上で熱処理することが、熱伝導性、表面硬度、密度、表面の接着性、外観に優れたグラファイトを得るためにはよい。

【００８７】

熱処理温度が高いほど良質のグラファイトへの転化が可能であるが、経済性の観点からはできるだけ低温で良質のグラファイトに転化できることが好ましい。２５００℃以上の超高温を得るには、通常はグラファイトヒータに直接電流を流して、そのジュール熱を利用した加熱が行なわれる。グラファイトヒータの消耗は２７００℃以上で進行し、２８００℃ではその消耗速度が約１０倍になり、２９００℃ではさらにその約１０倍になる。したがって、原材料の高分子フィルムの改善によって、良質のグラファイトへの転化が可能な温度を例えば２８００℃から２７００℃に下げることは大きな経済的効果を生じる。なお、一般に入手可能な工業的炉において、熱処理可能な最高温度は３０００℃が限界である。高分子フィルムを一旦炭素化して取り出した後、これを黒鉛化しても、炭素化と黒鉛化を連続的におこなっても良い。

【００８８】

＜高分子フィルムの固定方法・保持方法＞

本発明の熱処理では、容器に高分子フィルムを固定して行われてもよい。本発明のような２０００℃の温度領域まで加熱されるような用途では、取り扱いの容易さや、工業的な入手の容易さ等を勘案すると、黒鉛製の容器が、特に好ましい。ここでいう黒鉛とは、上記の温度領域まで加熱することができる限りにおいて、黒鉛を主に含むような材料までを含む広い概念であるが、例えば、等方性黒鉛、押出製黒鉛、が挙げられ、電気伝導性、熱伝導性に優れ、均質性にも優れる等方性黒鉛が、繰り返し用いる場合には好ましい。容器の形状は、特に制約を受けず、単純な平板などの形状でよい。また容器は円筒状で、高分子フィルムを容器に巻きつける方法でも良い。容器の形状は、高分子フィルムを接触させることができる限りにおいて、特に制約を受けない。

【００８９】

なお、黒鉛製容器内に、高分子フィルムを接触させる方法（例えば、保持する方法・固定する方法を含む）とは、例えば、高分子フィルムをグラファイト板で挟んだ上で、グラファイト板の自重以外には特には加圧しない状態で容器壁や容器底に接するように接触させる方法（保持させたり、固定させたりしてもよい）や円筒の黒鉛容器に巻きつける方法が有るが、必ずしもこれらの方法だけに制約を受けるものではない。

【００９０】

＜金属を含む物質と接触させる方法＞

熱処理中に金属を含む物質と接触させる方法としては、熱処理中に１）固体状、２）液体状、３）気体状の金属を含む物質と接触させることが挙げられる。

具体的な方法としては、例えば、次のような方法（１）－（４）が好ましい。

【００９１】

（１）熱処理する前に、高分子フィルムの表面に金属を含む物質を形成する方法。

表面に金属を含む物質を形成する方法としては、金属を含む物質を塗布したり、蒸着したりする方法が挙げられる。この方法では、熱処理を開始する前は、高分子フィルムと金属を含む物質が直接接している。熱処理中に、金属を含む物質が、直接高分子フィルムと相互作用する。熱処理温度が高くなるに従い、金属を含む物質が液体状態及び／又は気体状態となり、さらにより活発かつ均一にフィルムと相互作用すると推定する。

【００９２】

（２）黒鉛化する前に、炭素化した高分子フィルムの表面に金属を含む物質を形成する方法。

この方法では、操作としては（１）の方法と同じである。但し、金属を含む物質が接触するのは、高分子フィルムではなく、既に炭素化したフィルムとである。熱処理中に、金属を含む物質が、直接炭素化したフィルムと相互作用する。熱処理温度が高くなるに従い、金属を含む物質が液体状態及び／又は気体状態となり、フィルムと相互作用すると推定する。（２）の方法は、（１）の方法よりも好ましいと考えられる。（１）の方法では、炭素化中に高分子フィルムと直接接するため、炭素化過程で金属を含む物質が高分子フィルムと相互作用することとなり、炭素化と同時に副反応を起こす場合が考えられる。一方（２）の方法では、原料が既に炭素化しているため、熱処理中に副反応を起すことがなくな

り、より品質の高いグラファイトが得られると推定される。
【００９３】
（３）高分子フィルムまたは炭素化した高分子フィルムを、金属を含む容器に入れる方法。
金属を含む容器は、予め容器に金属が含有している容器、金属を含む物質や粉末を入れておいた容器等を挙げられる。この方法では、高分子フィルムまたは炭素化した高分子フィルムは、一部金属を含む物質と接触しているが、（１）（２）の方法よりもその接触の程度は低いものとも考えられる。（３）の方法では、熱処理中に金属を含む物質が、容器内で拡散し、順次原料フィルムと接触することになると考えられる。また、金属を含む物質の種類によっては、気体となり、気体状で原料フィルムに接触することになる。（３）の方法は、（１）の方法よりも好ましいと考えられる。（３）の方法では、低温では接触が少ないが、熱処理温度が高くなってはじめて、金属を含む物質と原料フィルムの十分な接触が起こる。その結果、原料に高分子フィルムを用いた場合には、熱処理温度が高くなる炭素化過程で金属を含む物質と相互作用しにくくなり、炭素化中に副反応を起しにくくなると推定される。またさらに、（３）の方法では、熱処理温度が高くなり、金属を含む物質の拡散が高くなってはじめて、原料フィルムと金属を含む物質との接触が起こり、金属を含む物質の拡散の度合いが高いために、フィルムに表面全体に非常に均一に相互作用する。特に気体状態ではその相互作用の均一性がより高まる。その結果、非常に品質の高いグラファイトが得られる。
【００９４】
（４）高分子フィルムに金属を含む物質を添加する方法。
具体的な方法としては、粉末状の微粒子を添加する方法が挙げられる。但し、ポリイミドを作製する前のポリアミド酸溶液の状態に、金属を含む物質を溶かした溶液を添加する方法は好ましくない。というのは、原料フィルム全体に分子状に金属が分散すると、ポリイミドを作製する過程で、副反応が起こり、均一なポリイミドフィルムを得ることが困難となる。さらに、ポリイミドフィルムに均一に分散していると、炭素化過程の副反応がひどくなり、品質の高いグラファイトを得るのが困難となる。この方法は（１）の方法よりも好ましくない。
【００９５】
＜金属を含む物質＞
金属を含む物質としては、金属単体、の化合物（酸化物、窒化物、ハロゲン化物、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物等が挙げられるが、これに限定されるものではない）、金属塩等が挙げられる。原料フィルムに直接接触させる場合には、金属を含む物質が溶媒に溶けるとよい。というのは、塗布という簡単な方法で、原料フィルムの表面に均一に金属を含む物質を接触させることが出来るからである。金属の種類としては、ＩＵＰＡＣ（国際純正・応用化学連合）無機化学命名法改訂版（１９８９年）による族番号４族、５族、６族、７族、８族、９族、１０族、１１族、１２族、１３族、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム、ホウ素、シリコン、ゲルマニウム、セレン、錫、鉛、およびビスマスからなる群より選ばれた１以上、が挙げられる。中でも、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム、ホウ素、シリコン、およびゲルマニウムからなる群より選ばれた１以上が良く、さらに好ましくは、チタン、バナジウム、鉄、コバルト、およびニッケルからなる群より選ばれた１以上である。これらは、熱拡散率、表面硬度、表面の接着性、外観に優れるために好ましい。
【００９６】
＜高分子フィルムのグラファイト化＞
高分子フィルムのグラファイト化機構について説明する。

高分子フィルムのグラファイト化は、炭素化と黒鉛化の２段階を経由して起こる。まず、一般に炭素化とは、高分子フィルムを１０００℃まで熱処理して、炭素分が主成分となる物質に変化させる過程のことを意味する。具体的には、高分子フィルムを分解温度で熱処理すると結合の開裂が起こり、分解成分は二酸化炭素、一酸化炭素、窒素、水素等のガスとなって離脱し、１０００℃まで熱処理されると、炭素が主成分の材料となる。次に黒鉛化とは、炭素質材料を２８００℃以上の温度で熱処理し、芳香環が平面状に繋がったグラファイト層が多数積層した構造に変換させる過程のことを意味する。

【００９７】

しかし、高分子を熱処理して得られた炭素質材料が全て黒鉛になるわけではなく、エポキシやフェノール樹脂を熱処理して作製した炭素質材料は、２８００℃以上の温度で熱処理しても黒鉛になることはなくガラス状炭素のままであり、ポリイミド、ポリオキサジアゾール等の芳香環を有する高分子で芳香環が面内にある程度配向し耐熱性が高い限られた高分子材料を熱処理して得られる炭素質材料でのみが黒鉛となる。

【００９８】

＜ポリイミドフィルムを含む、高分子フィルムのグラファイト化＞

高分子フィルムのグラファイト化は上述の通り、炭素化と黒鉛化の２段階を経由しておこり、熱処理により炭素化した後、さらに高温で熱処理することでグラファイト構造に転化させられる。この過程では炭素－炭素結合の開裂と再結合が起きなければならない。グラファイト化をできる限り起こしやすくするためには、その開裂と再結合が最小のエネルギーで起こるようにする必要がある。出発高分子フィルム（例えば、上記に列記した高分子フィルム、特にポリイミドフィルム）の分子配向は炭素化フィルム中の炭素原子の配列に影響を与え、その分子配向はグラファイト化の際に結合の開裂と再結合化のエネルギーを少なくする効果を生じ得る。したがって、高度な分子配向が生じやすくなるように分子設計を行うことによって、グラファイト化の促進が可能になる。この分子配向の効果は、フィルム面に平行な二次元的分子配向とすることによって一層顕著になる。但し、出発原料である高分子フィルムに金属を含む物質を接触させると、熱処理中に相互作用を起し、従来の炭素－炭素結合の開裂と再結合や炭素化中の炭素原子の配列に悪影響を与える場合もある。従って、炭化したフィルムを出発原料とすることが好ましい。

【００９９】

グラファイト化反応における第二の特徴は、高分子フィルムが厚ければグラファイト化が進行しにくいということである。したがって、厚い高分子フィルムをグラファイト化する場合には、表面層ではグラファイト構造が形成されているのに内部ではまだグラファイト構造になっていないという状況が生じ得る。高分子フィルムの分子配向性はフィルム内部でのグラファイト化を促進し、結果的により低温で良質のグラファイトへの転化を可能にする。

【０１００】

高分子フィルムの面配向性を高めることにより、高分子フィルムの表面層と内部とでほぼ同時にグラファイト化が進行するということは、内部から発生するガスのために表面層に形成されたグラファイト構造が破壊されるという事態を避けることにも役立ち、より厚いフィルムのグラファイト化を可能にする。本発明において使用される高分子フィルム（例えば、上記に列記した高分子フィルム、特にポリイミドフィルム）は、まさにこのような効果を生じるのに最適な分子配向を有していると考えられる。但し、金属と接触させない場合では、面配向を高くすぎると、黒鉛化が進行しすぎ、表面から黒鉛がはがれることがあり、原料フィルムの面配向と均一にきれいなグラファイトを得ることを両立させることは非常に難しいことであった。一方、原料に面配向の高い高分子フィルムを用い、この原料を金属と接触させて熱処理をおこなえば、従来の技術では改善の余地のあった表面からの黒鉛剥がれという問題を改善するだけにとどまらず、熱伝導性にも優れ、表面硬度、密度、表面の密着性に優れたグラファイトを得ることが可能となる。面配向の高い高分子フィルムと、金属と接触させて熱処理することとを組み合わせることで、従来の技術では予見できない効果が得られた。

【０１０１】
＜従来の、金属を含む物質と接触させない場合のグラファイト化＞
従来の、金属を含む物質と接触させずにグラファイト化する場合では、熱処理により熱伝導性に優れたグラファイトを得ることは可能であるものの、表面硬度、表面の接着性、外観においてはまだ改善の余地が有る、グラファイトフィルムになる。特に原料フィルムの厚みが厚くなるほど、この傾向は顕著になると考えられる。この理由について説明する。
【０１０２】
従来の、金属を含む物質と接触させずにグラファイト化する場合、炭素化及び黒鉛化は、原料フィルムの内部よりも表面から優先的に起こると考えられる。その結果、表面の緻密な層が内部に残留した未炭化成分由来の分解ガスを閉じ込め、高温に加熱された時に、内部に残留したガスが表面層を破って抜け出し、表面がはがれ、外観においてまだ改善の余地が有る結果となる場合が有った。さらに、黒鉛化過程のグラフェン層の再配列で、配列しきれない余分なグラフェン層が分解ガスとして発生し、表面層を破って抜け出し、表面がはがれ、外観においてまだ改善の余地が有る結果となる場合が有った。またさらに、表面部分のみ黒鉛化が進行し、内部歪みを受け、表面の黒鉛層が脱落したり、全体に黒鉛化が進行しすぎた結果、面間の剥離を起こしやすくなり、黒鉛層が脱落しやすいという点で、まだ改善の余地が有る結果となる場合が有った。
【０１０３】
その結果、表面の破損や表面の剥がれによって、表面に脆弱層ができ、その結果として、表面硬度、表面の接着性、外観にまだ改善の余地が有る結果となる場合が有った。このことから、表面硬度、表面の接着性、外観を兼ね備えた熱伝導性の高いグラファイトを得ることは依然として非常に困難な課題である。さらに、原料厚みが厚くなると、厚みの薄いものに比べて、熱処理における表面と内部の炭素化と黒鉛化の進行度により大きな差がでる傾向が有るため、各特性はまだ改善の余地が有る結果となる場合が多かった。
【０１０４】
＜本発明の金属を含む物質と接触させる場合のグラファイト化＞
しかし、本発明では、金属を含む物質と接触させてグラファイト化する場合では、従来困難であった表面硬度、表面の密着性、外観を兼ね備えた熱伝導性の高いグラファイトを得ることができた。次に、金属を含む物質と接触させてグラファイト化させる場合の、金属の影響について説明する。
【０１０５】
従来の金属を含む物質と接触させない場合には、分解ガスや余分なグラフェン成分の気化による表層の破壊や表層の部分的な黒鉛化や黒鉛化の進行しすぎによる黒鉛脱離が生じた。
【０１０６】
一方、金属を含む物質をフィルムに接触させて熱処理する場合には、表面部分のグラファイト化の進行を抑えることなり、黒鉛化が進行しすぎることを防ぎ、フィルム全体が均一に黒鉛化することとなると推定される。
【０１０７】
また、表面の黒鉛化が進行しすぎることにより、表面部分が一部はがれかけたとしても、はがれ端部は反応性が高いため、金属を含む物質が接触することにより、端部と端部が金属を介してゆるい結合状態をもち、剥がれることを抑制するものと推定する。但し、このような金属によって表面の黒鉛層が保持・維持された状態では、金属が不純物となり、熱伝導性を悪化させることも考えられる。しかし、内部のガス発生が終了、表面と内部の黒鉛化の均一化がはかられる後では、熱力学的に安定な、金属を含まない黒鉛の状態となるために、端部と端部をつなぎとめていた金属がはずれ、端部の再結合が起こり、金属は炭素の結合から外れることになると推定する。さらに、２０００℃以上という黒鉛化温度は、金属を含む化合物の沸点を超えるものであり、黒鉛化過程で、金属を含む物質が気化し、最終的には不純物を含まない炭素のみからなる物質となり、熱伝導性の優れたグラファイトとなると考えられる。

【０１０８】
以上のように、金属を含む物質と接触させてグラファイト化させることにより、表面及び内部が均一にグラファイト化が進行し、熱伝導性に優れたグラファイトとなる。また、表面の端部がなくなり、表面の黒鉛が十分結合して形成されているため、表面硬度が高く、接着剤や粘着剤に対する表面の接着性に優れ、表面の緻密な剥がれのない外観に優れたグラファイトを得ることが出来る。
【０１０９】
本発明によるグラファイトフィルムの製造方法が従来製造方法よりも優れている理由や機構、本発明によるグラファイトフィルムが従来製造方法によるグラファイトフィルムよりも優れた特性を発現する理由や機構については、学術的詳細研究がさらに必要ではあるが、上記のとおりと、推定できる。
【０１１０】
＜得られるグラファイトフィルムの特性＞
本発明の製造方法で作製されるグラファイトフィルムの熱拡散率は、７．０×１０$^{-4}$m^2／ｓ以上、好ましくは８．０×１０$^{-4}$m^2／ｓ以上、さらに好ましくは８．５×１０$^{-4}$m^2／ｓ以上であると良い。７．０×１０$^{-4}$m^2／ｓ以上になると、熱伝導性が高いために、発熱機器から熱を逃がしやすくなり、発熱機器の温度上昇を抑えることが可能となる。一方、７．０×１０$^{-4}$m^2／ｓ未満になると、熱伝導性が悪いために、発熱機器から熱を逃がすことができなくなり、発熱機器の温度上昇を抑えることができなくなる。
【０１１１】
本発明の製造方法で作製されるグラファイトフィルムの表面硬度は、ＪＩＳ Ｋ ５４００に基づいて測定される鉛筆硬度の値で２Ｂ以上、好ましくはＢ以上、さらに好ましくはＨＢ以上である。鉛筆硬度が２Ｂ以上では、グラファイトの取り付け時や取り扱い時に傷が入らない程度に十分な表面硬度となる。
【０１１２】
本発明の製造方法で作製されるグラファイトフィルムの、表面の接着性は、ＪＩＳ Ｚ ０２３７に基づいて測定される粘着テープ・粘着シート試験方法に基づいて測定される粘着力が３Ｎ／ｃｍ以上、好ましくは４Ｎ／ｃｍ以上、さらに好ましくは５Ｎ／ｃｍ以上である。鉛筆硬度が３Ｎ／ｃｍ以上では、グラファイトと発熱部品を接着剤や粘着剤を用いて取り付けた場合に、剥がれることなく、グラファイトが本来有する放熱特性を発揮することが出来る。
【０１１３】
本発明の製造方法で作製されるグラファイトフィルムの、表面の外観の具体的レベルは、ＪＩＳ Ｋ ５４００に基づいて測定されるＸカットテープ法に基づいて測定される評価が６以上、好ましくは８以上である。外観が６以上では、グラファイトと発熱部品を接着剤や粘着剤を用いて取り付けた場合に、剥がれることなく、また、取り付け時の接触や装置に組み込んだ後にファンの風によって表面から黒鉛が剥がれ落ちることがなくなり、電子機器内を汚染しなくなる。
【０１１４】
本発明の製造方法で作製されるグラファイトフィルムの厚みの具体的レベルは、５０μｍ以上、好ましくは７０μｍ以上、さらに好ましくは９０μｍ以上である。また用いる原料高分子フィルムの厚みは、７０μｍ以上、好ましくは１２０μｍ以上、さらに好ましくは１５０μｍ以上である。グラファイトフィルムの厚みが５０μｍ以上、原料フィルムの厚みが７０μｍ以上であれば、熱輸送量が向上し、従来よりも優れた放熱性を発現することが可能となる。
【０１１５】
以上のように、本発明において高分子フィルムを２０００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、熱処理中に金属を含む物質と接触させる工程を含むグラファイトフィルムの製造方法とすることで、従来よりも熱伝導性、表面硬度、表面の接着性、外観に優れたグラファイトフィルムを製造することが可能となる。さらに、各

特性に優れた厚みの厚いグラファイトフィルムを製造することが可能となる。
以下において、本発明の種々の実施例がいくつかの比較例と共に説明される。
【実施例】
【０１１６】
（ポリイミドフィルムＡの作製）
４，４’－オキシジアニリンの１当量を溶解したＤＭＦ（ジメチルフォルムアミド）溶液に、ピロメリット酸二無水物の１当量を溶解してポリアミド酸溶液（１８．５ｗｔ％）を得た。
【０１１７】
この溶液を冷却しながら、ポリアミド酸に含まれるカルボン酸基に対して、１当量の無水酢酸、１当量のイソキノリン、およびＤＭＦを含むイミド化触媒を添加し脱泡した。次にこの混合溶液が、乾燥後に所定の厚さになるようにアルミ箔上に塗布された。アルミ箔上の混合溶液層は、熱風オーブン、遠赤外線ヒーターを用いて乾燥された。
【０１１８】
出来上がり厚みが７５μｍの場合におけるフィルム作製用の乾燥条件を示す。アルミ箔上の混合溶液層は、熱風オーブンで１２０℃において２４０秒乾燥されて、自己支持性を有するゲルフィルムにされた。そのゲルフィルムはアルミ箔から引き剥がされ、フレームに接触させられ、固定・保持された。さらに、ゲルフィルムは、熱風オーブンにて１２０℃で３０秒、２７５℃で４０秒、４００℃で４３秒、４５０℃で５０秒、および遠赤外線ヒーターにて４６０℃で２３秒段階的に加熱されて乾燥された。
【０１１９】
以上のようにして、厚さ７５μｍのポリイミドフィルム（ポリイミドフィルムＡ：弾性率３．１ＧＰａ、吸水率２．５％、複屈折０．１０、線膨張係数３．０×10^{-5}／℃）が製造された。なお、その他厚みのフィルムを作製する場合には、厚みに比例して焼成時間が調整された。例えば厚さ１２５μｍ、２２５μｍのフィルムの場合には、７５μｍの場合よりも焼成時間を５／３倍、３倍に設定した。また、厚みか厚い場合には、ポリイミドフィルムの溶媒やイミド化触媒蒸発による発泡を防ぐために低温での焼成時間を十分とる必要がある。
【０１２０】
実際のグラファイト化においては、上記方法と同様にして作製された（株）カネカ製・アピカル（登録商標）ＡＨの厚さ７５、１２５、２２５μｍのポリイミドフィルムを用いた。
【０１２１】
（ポリイミドフィルムＢの作製方法）
ポリアミド酸に４，４’－オキシジアニリンの３当量を溶解したＤＭＦ溶液にピロメリット酸二無水物の４当量を溶解して、両末端に酸無水物を有するプレポリマが合成された後、そのプレポリマを含む溶液にｐ－フェニレンジアミンの１当量を溶解することによって得られたポリアミド酸を用いた以外は実施例１と同様にして厚さ７５μｍ、１２５μｍ、２２５μｍのポリイミドフィルム（ポリイミドフィルムＢ：弾性率４．１ＧＰａ、吸水率２．１％、複屈折０．１４、線膨張係数１．６×10^{-5}／℃）が製造された。
【０１２２】
実際のグラファイト化においては、上記方法と同様にして作製された（株）カネカ製・アピカル（登録商標）ＮＰＩの厚さ７５、１２５、２２５μｍのポリイミドフィルムを用いた。
【０１２３】
（ポリイミドフィルムＣの作製方法）
ポリアミド酸に４，４’－オキシジアニリンの１当量，ｐ－フェニレンジアミンの１当量を溶解したＤＭＦ（ジメチルフォルムアミド）溶液に、ピロメリット酸二無水物の２当量を溶解して得られたポリアミド酸を用いた以外は実施例１と同様にして厚さ７５μｍ、１２５μｍのポリイミドフィルム（ポリイミドフィルムＣ：弾性率４．９ＧＰａ、吸水率３

．０％．複屈折０．１４．線膨張係数１．５×１０$^{-5}$／℃）が製造された。

【０１２４】

（炭素化フィルムＡ、Ｂ、Ｃの作製方法）

ポリイミドフィルムＡ、Ｂ、Ｃを黒鉛板に挟み、電気炉を用いて窒素雰囲気下で、１０００℃まて昇温された後、１０００℃で１時間熱処理して炭化処理（炭素化処理）が行われた。この炭素化フィルムを炭素化フィルムＡ’、Ｂ’、Ｃ’とする。

【０１２５】

（実施例１～５）

厚み７５μｍ、１２５μｍのポリイミドフィルムから得られた炭素化フィルムＡ’に塩化第一鉄、硫酸第二鉄、硝酸鉄、塩化コバルト、硫酸コバルトの５ｗｔ％メタノール溶液を塗布した後、黒鉛板に挟み、黒鉛化炉を用いて２１００℃以下では減圧下、２１００℃以上ではアルゴン雰囲気下で３０００℃まで昇温された後、３０００℃で１時間熱処理して黒鉛化処理がおこなわれ、グラファイトフィルムが作製された。

【０１２６】

（実施例６）

厚み７５μｍ、１２５μｍのポリイミドフィルムから得られたポリイミドフィルムＡに硝酸鉄の５ｗｔ％メタノール溶液を塗布した後、黒鉛板に挟み、黒鉛化炉を用いて２１００℃以下では減圧下、２１００℃以上ではアルゴン雰囲気下で３０００℃まで昇温された後、３０００℃で１時間熱処理して、炭化処理と黒鉛化処理が連続的におこなわれ、グラファイトフィルムが作製された。

【０１２７】

（実施例７、８）

黒鉛容器及び黒鉛板に鉄を０．１％含む黒鉛を用いた以外は、実施例３と同様にしてグラファイトフィルムが作製された。

【０１２８】

（実施例９）

黒鉛容器及び黒鉛板に鉄を０．１％含む黒鉛を用い、容器が角型容器で蓋の付いた密閉構造になっている以外は、実施例３と同様にしてグラファイトフィルムが作製された。

【０１２９】

（実施例１０）

黒鉛容器及び黒鉛板に、硝酸鉄の５ｗｔ％メタノール溶液を塗布した黒鉛を用いた以外は、実施例３と同様にしてグラファイトフィルムが作製された。

【０１３０】

（実施例１１）

黒鉛容器及び黒鉛板に、酸化鉄の微粉末を敷いておいた以外は、実施例３と同様にしてグラファイトフィルムが作製された。

【０１３１】

（実施例１２）

原料フィルムに厚み７５μｍ、１２５μｍのポリイミドフィルムから得られた０．５ｗｔ％の酸化鉄微粉末含有の炭素化フィルムＡ’を用いた以外は、実施例３と同様にしてグラファイトフィルムか作製された。

【０１３２】

（実施例１３～１５）

原料フィルムに厚み７５μｍ、１２５μｍのポリイミドフィルムＢから得られた炭素化フィルムＢ’、厚み７５μｍ、１２５μｍのポリイミドフィルムＢ、厚み７５μｍ、１２５μｍのポリイミドフィルムＣから得られた炭素化フィルムＣ’を用いた以外は、実施例３と同様にしてグラファイトフィルムが作製された。

【０１３３】

（実施例１６）

原料フィルムに厚み７５μｍ、１２５μｍのポリイミドフィルムから得られた炭素化フィ

ルムＢ’を用いた以外は、実施例８と同様にしてグラファイトフィルムが作製された。

【０１３４】

（実施例１７、１８）

原料フィルムに厚み２２５μｍのポリイミドフィルムから得られた炭素化フィルムＡ’、Ｂ’を用い、硝酸鉄の２５ｗｔ％メタノール溶液を用いた以外は、実施例３と同様にしてグラファイトフィルムが作製された。

【０１３５】

（実施例１９、２０）

最高焼成温度が２８００℃であること以外は、実施例３、１３と同様にしてグラファイトフィルムが作製された。

【０１３６】

（比較例１、２）

厚み７５μｍ、１２５μｍのポリイミドフィルムから得られた炭素化フィルムＡ’、Ｂ’を黒鉛板に挟み、黒鉛化炉を用いて２１００℃以下では減圧下、２１００℃以上ではアルゴン雰囲気下で２８００℃まで昇温された後、２８００℃で１時間熱処理して黒鉛化処理がおこなわれ、グラファイトフィルムが作製された。

【０１３７】

（比較例３、４）

最高焼成温度が３０００℃であること以外は、実施例１、２と同様にしてグラファイトフィルムが作製された。

【０１３８】

実施例１～２０、比較例１～４で得られたグラファイトフィルムの熱拡散率、鉛筆硬度（表面硬度を示す値）、密度、表面の密着性（表面の接着性を示す値）、外観が表１～６に示されている。原料厚みとは、炭素化する前の高分子フィルムの厚みである。

【０１３９】

【表１】

実施例		1	2	3	4	5	6
ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ		A	A	A	A	A	A
金属化合物との接触方法（金属化合物の種類）		金属化合物溶液の塗布					
		5% 塩化鉄溶液	5% 硫酸鉄溶液	5% 硝酸鉄溶液	5% 塩化ｺﾊﾞﾙﾄ溶液	5% 硫酸ｺﾊﾞﾙﾄ溶液	5% 硝酸鉄溶液
黒鉛化の原料		炭素化ﾌｨﾙﾑ					ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ
原料厚み75μｍ	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	8.5	8.5	8.6	8.3	8.2	8.2
	鉛筆硬度	HB	HB	HB	HB	HB	HB
	密度(g/cm^3)	2.1	2.1	2.12	2.1	2.1	2.05
	ピール強度(N/cm)	5.0	5.1	5.4	5.0	5.0	4.8
	外観	8	8	8	8	8	8
原料厚み125μｍ	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	8.0	8.1	8.1	8.0	8.0	7.8
	鉛筆硬度	HB	HB	HB	HB	HB	HB
	密度(g/cm^3)	2.08	2.07	2.1	2.07	2.08	2.0
	ピール強度(N/cm)	5.0	5.0	5.3	5.0	5.0	4.5
	外観	8	8	8	8	8	8

【０１４０】

【表２】

実施例		7	8	9	10	11	12
ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ		A	A	A	A	A	A
金属化合物との接触方法		鉄入り容器		密閉できる鉄入り容器	鉄溶液塗布後密閉容器に入れる	容器に酸化鉄粉を敷く	酸化鉄を含むﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ
黒鉛化の原料		ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ	炭素化ﾌｨﾙﾑ	炭素化ﾌｨﾙﾑ	炭素化ﾌｨﾙﾑ	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ	
原料厚み75μm	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	8.4	8.6	8.7	8.7	8.5	7.2
	鉛筆硬度	HB	HB	HB	HB	HB	HB
	密度(g/cm^3)	2.1	2.15	2.15	2.15	2.13	2.05
	ピール強度(N/cm)	5.0	5.2	5.3	5.3	5.0	4.3
	外観	8	8	8	8	8	8
原料厚み125μm	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	8.0	8.2	8.3	8.3	8.0	7.0
	鉛筆硬度	HB	HB	HB	HB	HB	HB
	密度(g/cm^3)	2.07	2.12	2.13	2.13	2.0	2.0
	ピール強度(N/cm)	5.0	5.2	5.3	5.3	5.0	4.0
	外観	8	8	8	8	8	8

【０１４１】

【表３】

実施例		13	14	15	16
ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ		B	B	C	B
金属化合物との接触方法		5%硝酸鉄溶液の塗布			鉄入り容器
黒鉛化の原料		炭素化ﾌｨﾙﾑ	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ	炭素化ﾌｨﾙﾑ	炭素化ﾌｨﾙﾑ
原料厚み75μm	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	9.5	9.3	9.2	9.6
	鉛筆硬度	HB	HB	HB	HB
	密度(g/cm^3)	2.18	2.15	2.16	2.18
	ピール強度(N/cm)	5.4	4.8	5.0	5.2
	外観	8	8	8	8
原料厚み125μm	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	9.3	9.0	8.8	9.4
	鉛筆硬度	HB	HB	HB	HB
	密度(g/cm^3)	2.17	2.14	2.13	2.17
	ピール強度(N/cm)	5.3	4.5	5.2	5.2
	外観	8	8	8	8

【０１４２】

【表４】

実施例		17	18
ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ		A	B
金属化合物との接触方法		25%硝酸鉄溶液の塗布	
黒鉛化の原料		炭素化ﾌｨﾙﾑ	
原料厚み225μm	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	8.0	8.5
	鉛筆硬度	HB	HB
	密度(g/cm^3)	2.0	2.02
	ピール強度(N/cm)	5.0	5.0
	外観	8	8

【０１４３】

【表５】

実施例		19	20
ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ		A	B
金属化合物との接触方法		5%硝酸鉄溶液溶液の塗布	
黒鉛化の原料		炭素化ﾌｨﾙﾑ	
最高焼成温度		2800℃	2800℃
原料	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	7.3	7.9
厚み	鉛筆硬度	B	B
75	密度(g/cm^3)	2.0	2.05
μm	ピール強度(N/cm)	4.0	4.0
	外観	8	8
原料	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	7.1	7.6
厚み	鉛筆硬度	B	B
125	密度(g/cm^3)	2.0	2.05
μm	ピール強度(N/cm)	4.0	4.0
	外観	8	8

【０１４４】

【表６】

比較例		1	2	3	4
ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞﾌｨﾙﾑ		A	B	A	B
金属化合物との接触方法		塗布無し			
黒鉛化の原料		炭素化ﾌｨﾙﾑ			
最高焼成温度		2800℃		3000℃	
原料	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	6.9	7.5	7.5	7.9
厚み	鉛筆硬度	<5B	<5B	<5B	<5B
75	密度(g/cm^3)	0.8	1.85	0.7	1.9
μm	ピール強度(N/cm)	<1	<1	<1	<1
	外観	2	2	2	2
原料	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	6.4	7.3	7.3	7.8
厚み	鉛筆硬度	<5B	<5B	<5B	<5B
125	密度(g/cm^3)	0.8	1.7	0.7	1.8
μm	ピール強度(N/cm)	<1	<1	<1	<1
	外観	2	2	2	2
原料	熱拡散率($10^{-4}m^2/s$)	1.2	6.5	2.0	7.0
厚み	鉛筆硬度	<5B	<5B	<5B	<5B
225	密度(g/cm^3)	0.8	1.5	0.7	1.6
μm	ピール強度(N/cm)	<1	<1	<1	<1
	外観	0	0	0	0

【０１４５】

グラファイトフィルムの熱拡散率は、４ｍｍ×４０ｍｍのグラファイトフィルムを光交流法による熱拡散率測定装置（アルバック理工（株）社から入手可能な「ＬａｓｅｒＰｉｔ」）を用いて、２０℃の雰囲気下、１０Ｈｚにおいて測定された。グラファイト化の進行状況は、フィルム面方向の熱拡散率を測定することによって判定され、熱拡散率が大きいほど、グラファイト化が顕著であることを意味している。

【０１４６】

グラファイトフィルムの鉛筆硬度は、ＪＩＳ Ｋ ５４００（１９９０年）（ＪＩＳ Ｋ５６００（１９９９年））「塗料一般試験方法」の８．４．１ 試験機法に準じて、評価された。評価値は２Ｂ、Ｂ、ＨＢ、Ｈといった鉛筆硬度で示され、この順で、表面硬度が高くなり、グラファイトの表面硬度が高いことを意味している。

【０１４７】

グラファイトフィルムの密度は、グラファイトフィルムの重量（ｇ）をグラファイトフィルムの縦、横、厚みの積で算出した体積（cm^3）の割り算により算出された。なお、グラファイトフィルムの厚みは、任意の１０点で測定した平均値を使用した。密度が高いほど、グラファイト化が顕著であることを意味している。

【０１４８】

グラファイトフィルムのピール強度は、ＪＩＳ Ｚ ０２３７（１９８０年）「粘着テープ

・粘着シート試験方法」に準じて、評価した。値が大さいほど、表面の接着剤や粘着剤に対する接着性が高いことを意味している。

【０１４９】

グラファイトフィルムの外観は、ＪＩＳ Ｋ ５４００（１９９０年）（ＪＩＳ Ｋ ５６００（１９９９年））「塗料一般試験方法」の８．５．３ Ｘカットテープ法に準じて、評価した。値は０～１０の範囲で示され、値が大きいほど、表面の剥がれが少なく、外観の綺麗なグラファイトであることを意味している。

【０１５０】

実施例１～２０で得られたグラファイトフィルムはいすれの水準も、熱拡散率７．０×１０$^{-4}$ｍ^{2}／Ｓ以上、鉛事硬度はＢ以上、密度２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上、ピール強度４Ｎ／ｃｍ以上、外観８以上で、熱伝導性、表面硬度、表面の接着性、外観に優れたものであった。

【０１５１】

一方、比較例１～４で得られたグラファイトフィルムは、熱拡散率が高い水準のものもあるものの、鉛筆硬度は５Ｂ以下、密度２．０ｇ／ｃｍ^{3}未満、ピール強度１Ｎ／ｃｍ未満、外観０であったため、熱伝導性、表面硬度、表面の接着性、外観の全てにおいて優れたものは無かった。

【０１５２】

実施例３と実施例６を比較すると、実施例３の方が各特性に優れるものであった。実施例３では炭素化したフィルムに金属を含む物質を塗布しているのに対し、実施例６ではポリイミドフィルムに塗布しているという違いが有る。この結果から、金属を含む物質を塗布する場合、高分子フィルムよりも炭素化したフィルムに塗布する方が特性に優れたグラファイトフィルムを得られることが分かる。

【０１５３】

実施例３と実施例８を比較すると、実施例８の方が各特性に優れ、また、実施例６と実施例７を比較すると、実施例７の方が各特性に優れるものであった。これは、金属を含む物質を直接接触させるよりも容器に金属が含まれている方が、偏りなく均一に金属が原料に接触できるため、特性に優れたグラファイトが得られたと考える。さらに実施例９では容器が密閉できる構造になっているため、より均一に金属が接触できたものと考える。実施例７～１１において、原料フィルムに直接金属を含む物質を接触させるのではなく、容器に接触させても十分に金属の効果が得られるということは、加熱中に金属が拡散していることを示している。

【０１５４】

実施例１２では、原料フィルムに酸化鉄微粉末を添加したものであるが、硬度、表面の接着性、外観の改善は見られるものの、実施例の中では最も特性に劣るものであった。これは、酸化鉄が内部にも存在するために、他の実施例に比べて炭化や黒鉛化の程度を抑制したものと考える。

【０１５５】

実施例１３と実施例３を比較すると実施例１３の方が特性のバランスに優れ、実施例１４と実施例６を比較すると実施例１４の方が特性のバランスに優れ、実施例１６と実施例８を比較すると実施例１６の方が特性に優れていた。この理由としては、実施例１３、１４、１６では出発原料がシーケンスコントロールされて製造されているため、黒鉛化中の分子の再配列を容易にしたものと考える。また、出発原料の炭素比率か高いために、分解ガスの発生量が少なく、スムースに黒鉛化が進行したものと考える。

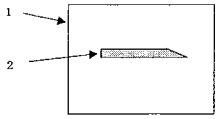
【０１５６】

実施例３、実施例１３、実施例１５を比較すると、実施例３、実施例１５、実施例１３の順で特性が優れていた。実施例１５と１３が実施例３よりも優れていた理由は、実施例１５と１３が実施例３よりも複屈折、弾性率の高いまた線膨張係数の小さい原料を用いており、黒鉛化中の分子の再配列を容易にしたものと考える。また、実施例１３が実施例１５よりも優れていた理由としては、出発原料がシーケンスコントロールされて製造されているため、黒鉛化中の分子の再配列を容易にしたものと考える。また、出発原料の炭素比率

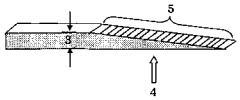
が高いために、分解ガスの発生量が少なく、スムースに黒鉛化が進行したものと考える。
【０１５７】
実施例１７、１８は、原料高分子フィルムに厚み２２５μｍのポリイミドフィルムを用いたものであるが、厚みが厚くなっても十分特性に優れたものが得られている。また、比較例３と比較例４と比較すると、厚みが厚い場合において、金属の効果が特に顕著であることが分かる。
【０１５８】
図３は、比較例１の厚み２２５μｍのポリイミドフィルムＡを熱処理して得られたグラファイトフィルムの断面ＳＥＭ写真である。この断面写真からわかるとおり、フィルム内部に、部分的に亀裂および／または亀裂のきっかけが発生し、フィルムの表層および内層の全面にわたり、亀裂が生じ破損している。この原因としては、熱処理過程で発生するガスがうまく抜けることが出来ず、発泡したことが考えられる。特に、厚いフィルムにおいては、表層にグラファイト層が発達し、ガスが抜けにくくなったものと推定される。また、フィルム内部の相互作用が弱いために、厚みが厚くなると、内部応力でフィルムが裂けたとも推定される。
【０１５９】
一方、図４は、実施例１７の厚み２２５μｍのポリイミドフィルムＡを熱処理して得られたグラファイトフィルムの断面ＳＥＭ写真である。この断面写真からわかるとおり、フィルム全体にグラファイト化が進行し、フィルム内部に空隙のない非常に緻密なグラファイトフィルムとなっており、その結果、各種特性に優れたグラファイトフィルムになったものと考える。比較例１とは異なり、緻密なグラファイトが得られた理由としては、熱処理中にフィルム内部に不均一層・不均一相が形成され、熱処理過程で発生するガスがうまく抜けることが出来、フィルムの破損をおこさなかったことが考えられる。また、フィルム内部の不均一層・不均一相が、グラファイトの層間の剥がれを引き止め、内部応力でフィルムが裂けることを抑制したと推定する。
【０１６０】
図５は、厚み７５μｍのポリイミドフィルムＡを炭素化したフィルムを熱処理して得られたグラファイトフィルムの断面ＳＥＭ写真である。厚み７５μｍのポリイミドフィルムを用いた場合には、厚み２２５μｍのポリイミドフィルムを用いた場合のように、フィルムに裂けが発生することはない。しかし、フィルム内部に空隙ができ、全体に層が剥離したフィルムとなる。松下電器産業（株）製のグラファイトフィルムの断面写真は、図５と似た構造を有している。
【０１６１】
実施例において、フィルム内部に不均一層・不均一相が形成される理由としては、熱処理中に分解ガスや余分なグラフェン成分の気化による表層や内部の破壊した部分に、金属を含む物質が浸透拡散し、部分的にフィルムと反応することが考えられる。また、フィルムの内部まで不均一層・不均一相が形成される理由としては、熱処理が高温でおこわれるために、フィルム内部に浸透拡散し、反応がおこったと考えられる。また原料フィルムに含まれるフィラーと反応することやフィラーの抜け落ちた部分に金属を含む物質が浸透拡散し、不均一層・不均一相が形成されることが推定される。このような不均一層が形成されることにより、グラファイト化過程で発生する分解ガスが不均一層・不均一相から抜け出すことにより、熱処理中にフィルムが破損することを防止したと考える。また従来のグラファイト過程では、グラフェン層が面に発達し、グラフェン層が層状に剥離するが、内部に不均一層・不均一相が形成されることにより、剥離を部分的に固定し、剥離を防止することが可能となる。またさらに、不均一層・不均一相が形成されることにより、熱処理中にたまる歪を緩和することができると考える。
【符号の説明】
【０１６２】
１　ポリイミドフィルム
２　くさび形シート

3 くさび形シートの塙
4 ナトリウム光
5 干渉縞

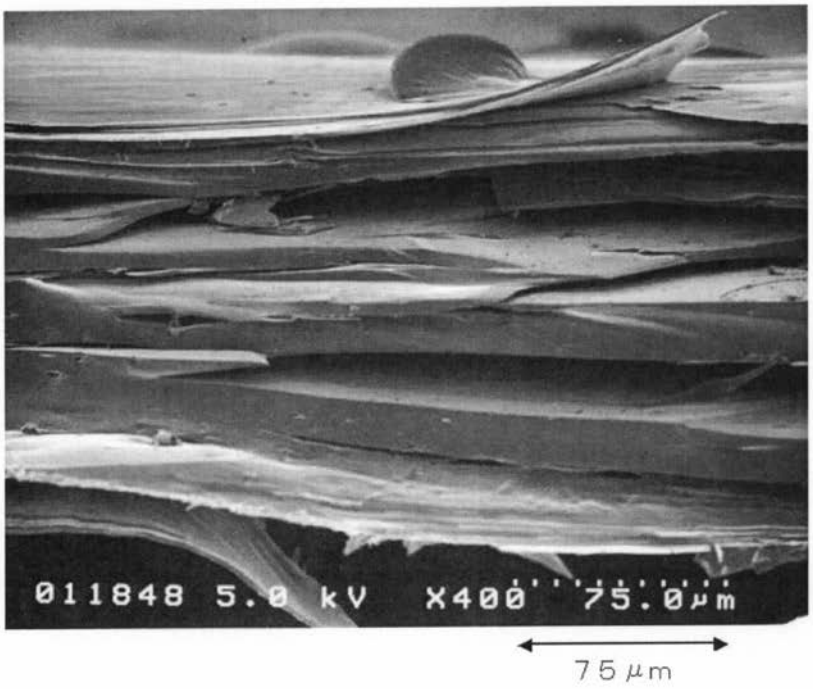
【図１】



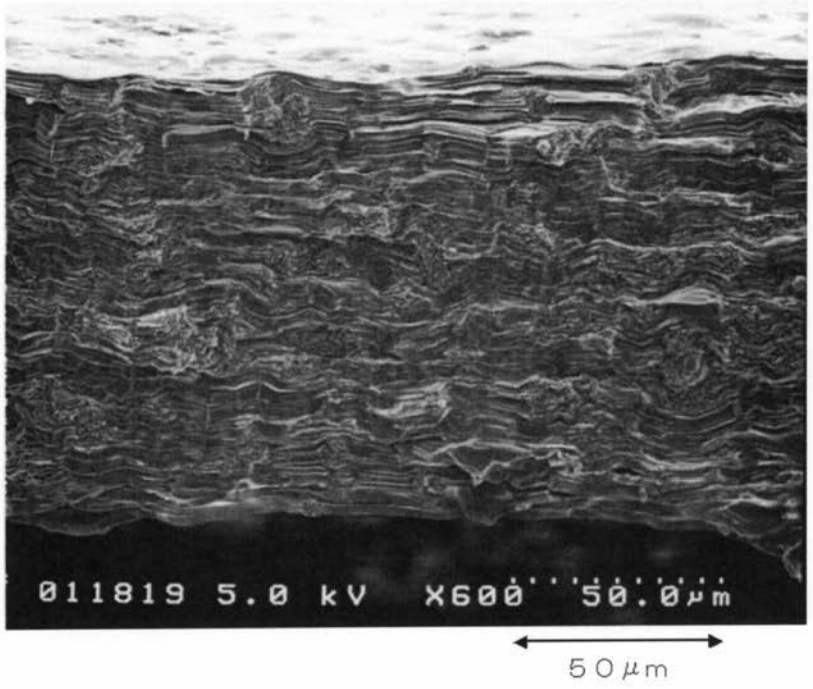
【図２】



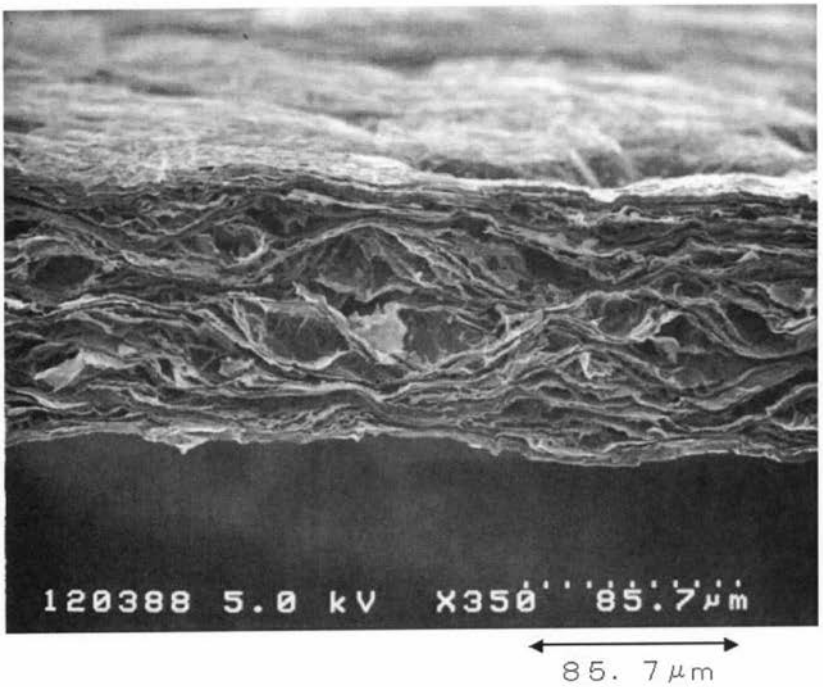
【図３】



【図４】



【図５】



【手続補正書】
【提出日】平成25年9月2日(2013.9.2)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
高分子フィルムを２８００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、黒鉛化の前に、炭素化した高分子フィルムの表面に金属を含む物質を形成することで、熱処理中に金属を含む物質と接触させる工程を含み、
前記金属が、鉄、およびコバルトより選ばれた１以上である、グラファイトフィルムの製造方法。
【請求項２】
炭化した高分子フィルムを２８００℃以上の温度で熱処理するグラファイトフィルムの製造方法であって、炭化した高分子フィルムの表面に金属を含む物質を形成することで、熱処理中に金属を含む物質と接触させる工程を少なくとも含み、
前記金属が、鉄、およびコバルトより選ばれた１以上である、グラファイトフィルムの製造方法。
【請求項３】
前記高分子フィルムが、ポリイミド、ポリアミド、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾビスオキサゾール、ポリチアゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾビスチアゾール、ポリパラフェニレンビニレン、ポリベンゾイミダゾール、およびポリベンゾビスイミダゾールからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上の高分子からなる、請求項１又は２に記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項４】
前記高分子フィルムが、複屈折０．０８以上のポリイミドフィルムである、請求項３記載

のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項５】
前記高分子フィルムが、複屈折０．１２以上のポリイミドフィルムである、請求項３記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項６】
前記ポリイミドフィルムが、前駆体であるポリアミド酸を脱水剤とイミド化促進剤とを用いてイミド化して作製されうるポリイミドフィルムである、請求項３～５のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項７】
前記ポリイミドフィルムが、ピロメリット酸二無水物と、ｐ－フェニレンジアミンとを含むポリアミド酸を、脱水剤とイミド化促進剤とを用いてイミド化して作製されうるポリイミドフィルムである、請求項３～５のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項８】
前記ポリイミドフィルムが、ジアミンと酸二無水物とを用いて前記酸二無水物を両末端に有するプレポリマを合成し、前記プレポリマに前記とは異なるジアミンを反応させてポリアミド酸を合成し、前記ポリアミド酸をイミド化して作製されうるポリイミドフィルムである、請求項３～５のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項９】
前記高分子フィルムが、前記金属を含む高分子フィルムである、請求項１～８のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項１０】
前記グラファイトフィルムは、熱拡散率が$7\times10^{-4}m^2/s$以上で、鉛筆硬度が２Ｂ以上である、請求項１～９のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
【請求項１１】
前記グラファイトフィルムは、厚みが９０μｍ以上である、請求項１～１０のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4G146 AA02 AB07 AC22B AC23B AC26B AD20 AD26 BA15 BA42 BA45
BC03 BC04 BC07 BC23 BC27 BC29 BC34B BC35A BC36A BC36B
BC37B BC44