



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683088 B

(45)授权公告日 2018.11.16

(21)申请号 201480058525.9

(22)申请日 2014.11.28

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105683088 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据  
2013-246366 2013.11.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.04.25

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/081610 2014.11.28

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/080264 JA 2015.06.04

(73)专利权人 株式会社钟化  
地址 日本大阪府

(72)发明人 小林干明 西川泰司 稻田敬  
太田雄介 片山觉嗣 沓水真琴

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

代理人 陈建全

(51)Int.Cl.  
G01B 32/205(2017.01)

(56)对比文件  
CN 103011141 A,2013.04.03,  
CN 103011141 A,2013.04.03,  
CN 103080005 A,2013.05.01,  
CN 101687647 A,2010.03.31,  
CN 102745674 A,2012.10.24,

审查员 白璐

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

石墨薄膜的制造方法

(57)摘要

本发明为高热扩散率的石墨薄膜的制造方法,其特征在于:对使用含有70摩尔%以上的PMDA的酸二酐成分与含有70摩尔%以上的ODA的二胺成分所获得的厚度为34 μm以上42 μm以下且双折射率为0.100以上的聚酰亚胺薄膜、或上述聚酰亚胺薄膜经碳化后而成的碳化薄膜,在2400℃以上的温度下进行热处理。

1. 一种石墨薄膜的制造方法,其特征在于:

包含对厚度为 $38\mu\text{m}$ 以上 $42\mu\text{m}$ 以下并且双折射率为 $0.100$ 以上 $0.113$ 以下的聚酰亚胺薄膜、或所述聚酰亚胺薄膜经碳化后而成的碳化薄膜,在 $2400^\circ\text{C}$ 以上的温度下进行热处理的工序;

并且得到热扩散率为 $9.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上的石墨薄膜。

2. 根据权利要求1所述的石墨薄膜的制造方法,其特征在于:

在将每一张上述聚酰亚胺薄膜或上述碳化薄膜与碳质薄片交互积层的状态下进行热处理。

3. 一种石墨薄膜的制造方法,其特征在于:

包含对厚度为 $38\mu\text{m}$ 以上 $42\mu\text{m}$ 以下并且双折射率为 $0.100$ 以上 $0.115$ 以下的聚酰亚胺薄膜、或所述聚酰亚胺薄膜经碳化后而成的碳化薄膜,在 $2400^\circ\text{C}$ 以上的温度下进行热处理的工序;

上述进行热处理的工序中,在将每一张上述聚酰亚胺薄膜或上述碳化薄膜与碳质薄片交互积层的状态下进行热处理。

4. 根据权利要求3所述的石墨薄膜的制造方法,其特征在于:

所述聚酰亚胺薄膜的双折射率为 $0.100$ 以上 $0.113$ 以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的石墨薄膜的制造方法,其特征在于:

所述聚酰亚胺薄膜为:使用含有70摩尔%以上的均苯四甲酸二酐(PMDA)的酸二酐成分与含有70摩尔%以上的4,4'-二氨基二苯醚(ODA)的二胺成分所获得的聚酰亚胺薄膜。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的石墨薄膜的制造方法,其特征在于:

所述聚酰亚胺薄膜通过化学固化法制得。

7. 根据权利要求1~4中任一项所述的石墨薄膜的制造方法,其特征在于:

所述聚酰亚胺薄膜的MD方向与TD方向的平均延展率为 $0.8$ 以上 $1.25$ 以下。

8. 一种石墨薄膜,其特征在于:其是由权利要求1~7中任一项所述的石墨薄膜的制造方法得到的。

## 石墨薄膜的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有高热扩散率的石墨薄膜的制造方法。

### 背景技术

[0002] 石墨薄膜用作计算机等各种电子/电气机器上所搭载的半导体元件及其他发热零件等的散热零件。例如,已经知道将厚 $75\mu\text{m}$ 的高分子薄膜在氮气中进行热处理直至 $1000^\circ\text{C}$ ,再将得到的碳化薄膜在氩气环境下加热至 $3000^\circ\text{C}$ ,并对如此得到的石墨化薄膜进行压延处理,能够得到机械强度优秀、具有柔软性的石墨薄膜(专利文献1)。

[0003] 另外,作为能够用于电子机器等的石墨薄膜的制造方法,已经知道有很多对原料高分子薄膜即聚酰亚胺薄膜进行热处理的方法(专利文献2~6)。

[0004] (现有技术文献)

[0005] (专利文献)

[0006] 专利文献1:日本专利申请公开:特开平03-075211号公报(1991年3月29日公开)

[0007] 专利文献2:日本专利申请公开:特开2012-046368号公报(2012年3月8日公开)

[0008] 专利文献3:日本专利申请公开:特开2003-229336号公报(2003年8月15日公开)

[0009] 专利文献4:日本专利申请公开:特开2005-314168号公报(2005年11月10日公开)

[0010] 专利文献5:日本专利申请公开:特开2004-017504号公报(2004年1月22日公开)

[0011] 专利文献6:日本专利申请公开:特开2010-215441号公报(2010年9月30日公开)

### 发明内容

[0012] (本发明所要解决的课题)

[0013] 近年随着电子机器的高功能化,引起发热量飞速增加,这要求开发热扩散率更高的石墨薄膜。

[0014] (用以解决课题的方案)

[0015] 为解决上述课题,本发明石墨薄膜的制造方法的特征为:对厚度为 $34\mu\text{m}$ 以上 $42\mu\text{m}$ 以下并且双折射率为 $0.100$ 以上 $0.130$ 以下的聚酰亚胺薄膜、或上述聚酰亚胺薄膜经碳化后而成的碳化薄膜,在 $2400^\circ\text{C}$ 以上的温度下进行热处理。

[0016] 为解决上述课题,本发明的石墨薄膜的特征为:厚度为 $14\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下,热扩散率为 $9.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上,密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0017] (本发明的效果)

[0018] 通过本发明的制造方法能够制造比以往的石墨薄膜具有更高热扩散性的石墨薄膜。

[0019] 与具有同样厚度及同样密度的以往的石墨薄膜相比,本发明的石墨薄膜能够实现热扩散率更高的石墨薄膜。

### 具体实施方式

[0020] <石墨薄膜>

[0021] 使用本发明的制造方法所制作的石墨薄膜,是通过在非活性气体环境下或减压下对聚酰亚胺薄膜进行热处理的高分子热分解法制作的。另外,由于使用本发明的制造方法所制作的石墨薄膜的导热性高,所以能够用作电子机器等的散热材料、散热零件。

[0022] <石墨薄膜的厚度>

[0023] 只要是以厚度 $34\mu\text{m}$ 以上 $42\mu\text{m}$ 以下的聚酰亚胺薄膜为原料进行制作,则本发明的石墨薄膜的厚度并无特别限定,但考虑到需要是能够搭载在小型化零件上的薄型石墨薄膜,厚度为 $14\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下,优选为 $15\mu\text{m}$ 以上 $17\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $16\mu\text{m}$ 。

[0024] <石墨薄膜的面方向上的热扩散率>

[0025] 考虑到小型电子机器进行散热,本发明的石墨薄膜的热扩散率优选 $9.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上,尤其优选 $9.3\text{cm}^2/\text{s}$ 以上,进而优选 $9.6\text{cm}^2/\text{s}$ 以上。

[0026] <石墨薄膜的面方向上的热扩散率测量>

[0027] 以 $23^\circ\text{C}$ 环境下、 $10\text{Hz}$ 的条件,使用基于光交流法的热扩散率测量装置(ULVAC(株)会社制造“LaserPit”)对切取的 $4\text{mm}\times 40\text{mm}$ 形状的石墨薄膜样本测量了石墨薄膜的面方向上的热扩散率。另外,试验薄片是从薄片样本中央附近切取的。

[0028] <石墨薄膜的密度>

[0029] 考虑到提高热传递能力,本发明的石墨薄膜的密度优选 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。另外,本发明的石墨薄膜的密度优选 $2.09\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,进而优选 $2.07\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,由此,弯曲后就不容易发生折断,而且以石墨薄膜的薄片中央为中心沿长边方向以 $R=2\text{mm}$ 、 $90^\circ$ 曲率的方式进行弯曲后再恢复平坦的这一连操作进行10次后,仍然能够保持热扩散率。

[0030] <聚酰亚胺薄膜>

[0031] 本发明所使用的具有特定的厚度及特定的双折射率的聚酰亚胺薄膜,通常是以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜。

[0032] <作为聚酰亚胺薄膜原料的酸二酐成分>

[0033] 本发明的聚酰亚胺的合成中所使用的酸二酐成分之中,均苯四甲酸二酐(以下,记载为PMDA)的比例为70摩尔%以上,优选为80摩尔%以上,更优选为90摩尔%以上。另外,作为PMDA以外的酸二酐,可以列举2,3,6,7,-萘四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(以下,记载为BPDA)、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、3,4,9,10-萘四甲酸二酐、1,1-(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、氧双邻苯二甲酸二酐、双(3,4-二羧基苯基)砒二酐、对苯双(偏苯三酸单酯酐)、乙撑双(偏苯三酸单酯酐)、双酚A双(偏苯三酸单酯酐)及以上物质的类似物。可以将上述物质以任意比例进行混合。

[0034] <作为聚酰亚胺薄膜原料的二胺成分>

[0035] 本发明的聚酰亚胺合成中所使用的二胺成分之中,4,4'-二氨基二苯醚(以下,记载为ODA)的比例为70摩尔%以上,优选为80摩尔%以上,更优选为90摩尔%以上。另外,作为ODA以外的二胺,可以列举对苯二胺(以下,记载为PDA)、4,4'-二氨基二苯基甲烷、联苯胺、3,3'-二氯联苯胺、4,4'-二氨基二苯硫醚、3,3'-二氨基二苯砒、4,4'-二氨基二苯砒、3,

3'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、1,5-二氨基萘、4,4'-二氨基二苯基二乙基硅烷、4,4'-二氨基二苯基硅烷、4,4'-二氨基二苯基乙基氧化磷、4,4'-二氨基二苯基-N-甲胺、4,4'-二氨基二苯基-N-苯胺、1,3-苯二胺、1,2-苯二胺及以上物质的类似物。可以将上述物质以任意比例进行混合。

[0036] <聚酰亚胺薄膜的厚度>

[0037] 本发明中使用的聚酰亚胺薄膜的厚度为34 $\mu\text{m}$ 以上42 $\mu\text{m}$ 以下,优选为38 $\mu\text{m}$ 以上40 $\mu\text{m}$ 以下,尤其优选为38 $\mu\text{m}$ 。如果聚酰亚胺薄膜的厚度为42 $\mu\text{m}$ 以下,厚度方向上就可实现均匀的热处理,所以热扩散率会提高。如果聚酰亚胺薄膜的厚度为34 $\mu\text{m}$ 以上,热处理中容易产生的表面缺陷的比例就可得到控制,热扩散率会提高。

[0038] <聚酰亚胺薄膜的双折射率>

[0039] 本发明中使用的聚酰亚胺薄膜的双折射率无论在薄膜面内的任何方向都优选0.100以上0.130以下,更优选0.110以上0.120以下。如果双折射率为0.100以上,聚酰亚胺薄膜本身的分子面内配向性就好,所以在石墨化之后能够得到配向性好的石墨薄膜,因此优选。另外,如果双折射率为0.130以下,就能够得到表面的结晶性与内部的结晶性相差小的石墨薄膜,因此优选。本发明中,双折射率是指薄膜面内任意方向的折射率与厚度方向的折射率之间的差。

[0040] <聚酰亚胺薄膜双折射率的测量方法>

[0041] 使用Metricon公司制造的折射率及膜厚测量系统(型号:2010Prism coupler)测量了聚酰亚胺薄膜的双折射率。测量时,在23 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下,使用波长594nm的光源,分别在TE模式与TM模式下测量了折射率,并将测得的“(TE模式下的折射率的值)-(TM模式下的折射率的值)”作为双折射率。另外,上述“无论在薄膜面内的任何方向”是指:例如,以薄膜形成时材料的流向为基准,“无论在面内的0 $^{\circ}$ 方向、45 $^{\circ}$ 方向、90 $^{\circ}$ 方向、135 $^{\circ}$ 方向都”的意思。因此,测量时,将样本以构成0 $^{\circ}$ 方向、45 $^{\circ}$ 方向、90 $^{\circ}$ 方向、135 $^{\circ}$ 方向的方式放置在装置上,并测量各角度时的双折射率,然后将测量所得的各角度时的双折射率中的最低值作为了双折射率的值。

[0042] <酰亚胺化方法>

[0043] 聚酰亚胺的酰亚胺化方法可以采用以下的任一方法:对作为前驱物的聚酰胺酸进行加热,使其转化成酰亚胺的热固化法;或者对聚酰胺酸使用以乙酸酐等酸酐为代表的脱水剂和以甲基吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶等叔胺类为代表的酰亚胺化促进剂,使作为前驱物的聚酰胺酸转化为酰亚胺的化学固化法。采用化学固化法时,酰亚胺化促进剂优选是上述列举的叔胺类。

[0044] 特别是考虑到能够使制得的薄膜的线膨胀系数小、弹性模量高、双折射率易变大,且能够在相对低的温度下迅速实现石墨化并获得品质好的石墨薄膜,优选化学固化法。特别是如果并用脱水剂与酰亚胺化促进剂,则制得的薄膜的线膨胀系数小、弹性模量大、双折射率能够变大,因此优选。另外,由于在化学固化法下酰亚胺化反应进行的更快,在加热处理中能够在短时间内完成酰亚胺化反应,所以化学固化法是生产性高、适用于产业化的方法。

[0045] <聚酰亚胺薄膜的制作方法>

[0046] 本发明所使用的聚酰胺酸的制造方法并无特别限定。例如,可以将实质上等摩尔

量的芳香族酸二酐及二胺溶解于有机溶剂中,在所控制的温度条件下对该有机溶液进行搅拌,直至酸二酐与二胺的聚合完成,由此制得聚酰胺酸。聚合方法并无特别限定,例如优选以下(1)-(5)中的任一聚合方法。

[0047] (1)将芳香族二胺溶解于有机极性溶剂中,使芳香族二胺和实质上与该芳香族二胺相比为等摩尔量的芳香族四羧酸二酐发生反应的聚合方法。

[0048] (2)使芳香族四羧酸二酐和与该芳香族四羧酸二酐相比为过小摩尔量的芳香族二胺化合物,在有机极性溶剂中发生反应,得到两末端具有酸酐基的预聚物,接着使预聚物与芳香族四羧酸二酐相比为实质等摩尔量的芳香族二胺化合物发生聚合的方法。

[0049] 上述(2)的方法的具体例与以下方法是相同的:使用二胺及酸二酐,合成上述两末端具有酸二酐的预聚物,然后使上述预聚物与与上述预聚物合成时使用的二胺种类相同或不同的二胺发生反应。在(2)的方法中,和预聚物发生反应的芳香族二胺也可以是上述预聚物合成时使用的芳香族二胺种类相同或不同的芳香族二胺。

[0050] (3)使芳香族四羧酸二酐和与该芳香族四羧酸二酐相比为过大摩尔量的芳香族二胺化合物,在有机极性溶剂中发生反应,得到两末端具有氨基的预聚物,接着向该预聚物中追加添加芳香族二胺化合物,然后以芳香族四羧酸二酐与芳香族二胺化合物实质上成为等摩尔量的方式,使预聚物与芳香族四羧酸二酐发生聚合的方法。

[0051] (4)将芳香族四羧酸二酐溶解及/或分散在有机极性溶剂中后,加入芳香族二胺化合物,直至摩尔量成为实质上与酸二酐相等,使芳香族四羧酸二酐与芳香族二胺化合物发生聚合的方法。

[0052] (5)使实质上等摩尔量的芳香族四羧酸二酐与芳香族二胺的混合物,在有机极性溶剂中发生反应的聚合方法。

[0053] 上述方法中优选(2)、(3)所示的通过经由预聚物的序列控制(sequence control)而进行聚合的方法。序列控制是指控制嵌段共聚物之间的组合、嵌段共聚物分子之间的连接。通过使用该方法,容易制得双折射率大、线膨胀系数小的聚酰亚胺薄膜,通过对该聚酰亚胺薄膜进行热处理,容易得到柔软性好而且导热性也好的石墨薄膜。

[0054] <聚酰亚胺薄膜的延展>

[0055] 聚酰亚胺的制造工序中可以包含或不包含延展薄膜的工序。如果延展,在规定薄膜的平均延展率为“(MD方向延展倍率+TD方向延展倍率)/2”的情况下,优选该薄膜的平均延展率为0.8以上1.25以下。另外,MD方向是指薄膜的传送方向,TD方向是指薄膜的宽度方向。

[0056] <碳化工序>

[0057] 碳化工序是在室温以上1600℃以下的温度下对聚酰亚胺薄膜进行热处理,得到碳化薄膜的工序。碳化工序的热处理最高温度,最低也需达到800℃以上,优选为900℃以上,尤其优选为1000℃以上。

[0058] <石墨化工序>

[0059] 石墨化工序是对聚酰亚胺薄膜或聚酰亚胺薄膜经碳化后得到的碳化薄膜,在2400℃以上的温度下进行热处理,得到石墨薄膜的工序。石墨化工序可以对聚酰亚胺薄膜进行热处理,也可以对碳化工序后的碳化薄膜进行热处理。石墨化工序在减压下或者在非活性气体中进行,氩或氦是适当的非活性气体。热处理最高温度为2400℃以上,优选为2600℃以

上,更优选为2800℃以上。如果热处理最高温度为2400℃以上,则能够得到热扩散率高的石墨薄膜。

[0060] <碳化工序、石墨化工序的薄膜放置方法>

[0061] 本发明碳化工序及石墨化工序的薄膜放置方法没有特别限定,例如可以举出用碳质薄片将1层或多层聚酰亚胺薄膜或者碳化薄膜夹住,保持该状态进行热处理的方法。这里的碳质薄片可以举出,例如东洋碳素(株)会社制造的各向同性石墨薄片(商品名:IG-11、ISEM-3等)、东洋碳素(株)会社制造的C/C复合板(商品名:CX-26、CX-27等)、SEC Carbon(株)会社制造的挤压石墨板(商品名:PSG-12、PSG-332等)、东洋碳素(株)会社制造的膨胀石墨薄片(商品名:PERMA-FOIL(等级名:PF、PF-R2、PF-UHPL))等。

[0062] 本发明的热扩散率高的石墨薄膜的制造方法更优选的样态可以举出:例如,将在碳化工序、石墨化工序中所放置的每一张聚酰亚胺薄膜或碳化薄膜,与碳质薄片交互积层的方法。

[0063] 另外,可以对卷成圆筒状的聚酰亚胺薄膜或碳化薄膜进行热处理。

[0064] <本发明中热处理的温度>

[0065] 本发明中热处理(碳化工序、石墨化工序)的温度是指加热器中央的实际温度。加热器温度如果在1200℃以下,可以使用热电偶进行测量,如果超过1200℃,可以使用辐射温度计进行测量。

[0066] <压缩工序>

[0067] 可以对石墨化后发泡了的石墨薄膜施行压缩工序。通过实施压缩工序,可以赋予石墨薄膜柔软性。压缩工序可以使用压缩成面状的方法、或者利用金属辊进行压延的方法等。压缩工序可以在室温下进行,也可以在石墨化工序中进行。

[0068] 本发明也可以采用如下的技术方案。

[0069] 本发明石墨薄膜的制造方法的特征为:使用含有PMDA70摩尔%以上的酸二酐成分与含有ODA70摩尔%以上的二胺成分,采用化学固化法制成厚度为34μm以上42μm以下的聚酰亚胺薄膜,对该聚酰亚胺薄膜或该聚酰亚胺薄膜经碳化后而成的碳化薄膜,在2400℃以上的温度下进行热处理。

[0070] (实施例)

[0071] 以下,与几个比较例一起说明本发明的各种实施例。

[0072] (厚度的测量)

[0073] 使用(株)Mitutoyo制造的微米计测仪(micro meter)测量了以下的实施例及比较例中得到的聚酰亚胺薄膜及石墨薄膜4个角及中央1处的厚度。在此,“中央1处”是指,在得到的聚酰亚胺薄膜及石墨薄膜上,从各角的4个测量点向对角位置的测量点连对角线时的交点位置。并且,将得到的厚度测量值的平均值作为聚酰亚胺薄膜及石墨薄膜的厚度。

[0074] (石墨薄膜密度的测量)

[0075] 在以下实施例及比较例中得到的石墨薄膜的中央部分截取5cm见方,得到了样本。这里的“中央部分”是指,在所得到的石墨薄膜上,既是宽度方向的中央,也是长边方向的中央的部分。之后,测量了上述样本的重量。根据其重量的测量值,采用“密度=重量/(面积×厚度)”的数式,算出了石墨薄膜的密度。

[0076] (弯折后石墨薄膜的面方向上的热扩散率测量)

[0077] 弯折后石墨薄膜的面方向上的热扩散率是按以下方式测量的：以石墨薄膜的薄片中央部分为中心，沿长边方向以 $R=2\text{mm}$ 、 $90^\circ$ 曲率的方式进行弯曲后再恢复平坦，反复进行10次该操作，然后从被施加了弯曲的部分切下长边方向 $4\text{mm}$ ×宽度方向 $40\text{mm}$ 的小片，测量了其面内的热扩散率。

[0078] 弯折后的热扩散率的下降量如果小于 $1.0\text{cm}^2/\text{s}$ ，则评价为“○”，如果大于 $1.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上，则评价为“×”。

[0079] (固化法)

[0080] 在以下记载中，将分别添加相对于聚酰胺酸中所含的羧基为1当量的乙酸酐及异噻啉来作为固化剂的化学固化法，单纯称为“化学固化法”。将分别添加相对于聚酰胺酸中所含的羧基为0.7当量的乙酸酐及异噻啉来作为固化剂的化学固化法，称为“弱化学固化法”。将分别添加相对于聚酰胺酸中所含的羧基为0.5当量的乙酸酐及异噻啉来作为固化剂的化学固化法，称为“更弱化学固化法”。另外，将不使用固化剂而进行加热的固化法称为“热固化法”。

[0081] (实施例1)

[0082] <聚酰亚胺薄膜的制造方法>

[0083] 在溶解有由100摩尔%的ODA组成的二胺的DMF(二甲基甲酰胺)溶液中，溶解由100摩尔%的PMDA组成的与二胺相比为等摩尔量的酸二酐，得到了含有18.5wt%的聚酰胺酸的溶液。一边冷却该溶液，一边添加酰亚胺化催化剂并进行脱泡，其中，该催化剂中含有相对于聚酰胺酸中的羧基为1当量的乙酸酐、1当量的异噻啉、以及DMF。接着将该混合溶液，以干燥后厚度达到 $34\mu\text{m}$ 的方式涂抹在铝箔上，得到了混合溶液层。使用热风烤箱、远红外线加热器对铝箔上的混合溶液层进行了干燥。

[0084] 干燥条件如下。首先对铝箔上的混合溶液层，使用热风烤箱在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥110秒，使之成为具有自支持性的凝胶薄膜。将该凝胶薄膜从铝箔上剥离，固定在框上。然后，使用热风烤箱，分阶段地将凝胶薄膜在 $120^\circ\text{C}$ 下加热干燥14秒，在 $275^\circ\text{C}$ 下加热干燥18秒，在 $400^\circ\text{C}$ 下加热干燥19秒，在 $450^\circ\text{C}$ 下加热干燥22秒，以及使用远红外线加热器在 $460^\circ\text{C}$ 下加热干燥10秒。经以上处理，制作了厚 $34\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.115)。

[0085] <石墨薄膜的制造方法>

[0086] 用尺寸 $220\text{mm}\times 220\text{mm}$ 的石墨薄片将尺寸 $200\text{mm}\times 200\text{mm}$ 的上述聚酰亚胺薄膜夹住(将一张聚酰亚胺薄膜与石墨薄片交互积层)，在氮环境下，以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 $1000^\circ\text{C}$ 后，在 $1000^\circ\text{C}$ 下进行1小时热处理，完成了碳化。

[0087] 之后，对于室温~ $2200^\circ\text{C}$ 的温度区间，在减压下以 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温，对于比 $2200^\circ\text{C}$ 高的温度区间，在氩环境下以 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温，达至 $2900^\circ\text{C}$ (石墨化最高温度)后，在 $2900^\circ\text{C}$ 下保持30分钟，由此制作了石墨薄膜。用尺寸 $200\text{mm}\times 200\text{mm}\times$ 厚度 $400\mu\text{m}$ 的PET薄膜夹住所得到的 $180\text{mm}\times 180\text{mm}$ 的薄膜，使用压缩成型机实施了压缩处理。所施加的压力为 $10\text{MPa}$ 。(实施例1→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0088] (实施例2)

[0089] 除了使用厚度 $38\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜以及干燥条件如下以外，与实施例1同样地制作了石墨薄膜。干燥条件如下。首先，将铝箔上的混合溶液层，使用热风烤箱在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥120秒，使之成为具有自支持性的凝胶薄膜。将该凝胶薄膜从铝箔上剥离，固定在框上。然后

使用热风烤箱,分阶段地将凝胶薄膜在120℃下加热干燥15秒,在275℃下加热干燥20秒,在400℃下加热干燥22秒,在450℃下加热干燥25秒,以及使用远红外线加热器在460℃下加热干燥12秒。经以上处理,制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.115)。(实施例2→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0090] (实施例3)

[0091] 除了使用厚度40 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜以及采用如下干燥条件以外,与实施例1同样地制作了石墨薄膜。干燥条件如下。首先,将铝箔上的混合溶液层,使用热风烤箱在120℃下干燥126秒,使之成为具有自支持性的凝胶薄膜。将该凝胶薄膜从铝箔上剥离,固定在框上。然后,使用热风烤箱,分阶段地将凝胶薄膜在120℃下加热干燥16秒,在275℃下加热干燥21秒,在400℃下加热干燥23秒,在450℃下加热干燥26秒,以及使用远红外线加热器在460℃下加热干燥13秒。经以上处理,制作了厚40 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.115)。(实施例3→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0092] (实施例4)

[0093] 除了使用厚度42 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜以及采用如下干燥条件以外,与实施例1同样地制作了石墨薄膜。干燥条件如下。首先,将铝箔上的混合溶液层,使用热风烤箱在120℃下干燥135秒,使之成为具有自支持性的凝胶薄膜。将该凝胶薄膜从铝箔上剥离,固定在框上。然后,使用热风烤箱,分阶段地将凝胶薄膜在120℃下加热干燥17秒,在275℃下加热干燥22秒,在400℃下加热干燥24秒,在450℃下加热干燥28秒,以及使用远红外线加热器在460℃下加热干燥13秒。经以上处理,制作了厚42 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.115)。(实施例4→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0094] (实施例5)

[0095] 在聚酰亚胺薄膜的制造过程中,在添加含有乙酸酐、异喹啉及DMF的酰亚胺化催化剂并进行脱泡的工序中,将乙酸酐的添加量变为了相对于聚酰胺酸中所含的羧基为0.7当量,且将异喹啉的添加量变为了相对于聚酰胺酸中所含的羧基为0.7当量,除此以外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。实施例5中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.104)。(实施例5→固化法:弱化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0096] (实施例6)

[0097] 在聚酰亚胺薄膜的制造过程中,在添加含有乙酸酐、异喹啉及DMF的酰亚胺化催化剂并进行脱泡的工序中,将乙酸酐的添加量变为了相对于聚酰胺酸中所含的羧基为0.5当量,且将异喹啉的添加量变为了相对于聚酰胺酸中所含的羧基为0.5当量,除此以外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。实施例6中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.100)。(实施例6→固化法:更弱化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0098] (实施例7)

[0099] 使用90摩尔%的PMDA和10摩尔%的BPDA作为酸二酐,以此代替100摩尔%的PMDA。除此之外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。实施例7中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.113)。(实施例7→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0100] (实施例8)

[0101] 代替100摩尔%的PMDA,使用70摩尔%的PMDA和30摩尔%的BPDA作为酸二酐,除此以外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。实施例8中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射

率:0.110)。(实施例8→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0102] (实施例9)

[0103] 代替100摩尔%的PMDA,使用70摩尔%的PMDA和30摩尔%的BPDA作为酸二酐,除此之外,与实施例1同样地制作了石墨薄膜。实施例9中制作了厚34 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.110)。(实施例9→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0104] (实施例10)

[0105] 代替100摩尔%的PMDA,使用70摩尔%的PMDA和30摩尔%的BPDA作为酸二酐,除此之外,与实施例3同样地制作了石墨薄膜。实施例10中制作了厚40 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.110)。(实施例10→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0106] (实施例11)

[0107] 代替100摩尔%的ODA,使用85摩尔%的ODA和15摩尔%的PDA作为二胺,除此之外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。实施例11中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.130)。(实施例11→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0108] (实施例12)

[0109] 代替100摩尔%的ODA,使用70摩尔%的ODA和30摩尔%的PDA作为二胺,除此之外,与实施例5同样地制作了石墨薄膜。实施例12中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.130)。(实施例12→固化法:弱化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0110] (实施例13)

[0111] 代替100摩尔%的ODA,使用70摩尔%的ODA和30摩尔%的PDA作为二胺,并且,在聚酰亚胺薄膜的制造过程中,在添加含有乙酸酐、异喹啉及DMF的酰亚胺化催化剂并进行脱泡的工序中,将乙酸酐的添加量变为了相对于聚酰胺酸中所含的羧基为0.7当量,且将异喹啉的添加量变为了相对于聚酰胺酸中所含的羧基为0.7当量,除此之外,与实施例1同样地制作了石墨薄膜。干燥条件如下。实施例13中制作了厚34 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.130)。(实施例13→固化法:弱化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0112] (实施例14)

[0113] 代替100摩尔%的ODA,使用70摩尔%的ODA和30摩尔%的PDA作为二胺,并且,在聚酰亚胺薄膜的制造过程中,在添加含有乙酸酐、异喹啉及DMF的酰亚胺化催化剂并进行脱泡的工序中,将乙酸酐的添加量变为了相对于聚酰胺酸中所含的羧基为0.7当量,且将异喹啉的添加量变为了相对于聚酰胺酸中所含的羧基为0.7当量,除此之外,与实施例3同样地制作了石墨薄膜。实施例14中制作了厚40 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.130)。(实施例14→固化法:弱化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0114] (实施例15)

[0115] 代替100摩尔%的PMDA,使用70摩尔%的PMDA和30摩尔%的BPDA作为酸二酐,并且,代替100摩尔%的ODA,使用70摩尔%的ODA和30摩尔%的PDA作为二胺,除此之外,与实施例5同样地制作了石墨薄膜。实施例15中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.130)。(实施例15→固化法:弱化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0116] (实施例16)

[0117] 代替100摩尔%的PMDA,使用90摩尔%的PMDA和10摩尔%的BPDA作为酸二酐,并且,代替100摩尔%的ODA,使用90摩尔%的ODA和10摩尔%的PDA作为二胺,除此之外,与实

实施例2同样地制作了石墨薄膜。实施例16中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.130)。(实施例16→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0118] (实施例17)

[0119] 在将干燥前的凝胶薄膜固定在框上的工序中,将凝胶薄膜在TD方向延展0.8倍且在MD方向延展0.8倍,然后将凝胶薄膜固定在框上,除此之外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。实施例17中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.108)。(实施例17→固化法:化学固化法;平均延展率:0.8)。

[0120] (实施例18)

[0121] 在将干燥前的凝胶薄膜固定在框上的工序中,将凝胶薄膜在TD方向延展1.25倍且在MD方向延展1.25倍,然后将凝胶薄膜固定在框上,除此之外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。实施例18中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.124)。(实施例18→固化法:化学固化法,平均延展率:1.25)。

[0122] (实施例19)

[0123] 除了实施了3次压缩处理以外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。(实施例19→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0124] (比较例1)

[0125] 除了使用厚度25 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜并将干燥条件变更如下以外,与实施例1同样地制作了石墨薄膜。干燥条件如下。首先,对铝箔上的混合溶液层,使用热风烤箱在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥80秒,使之成为具有自支持性的凝胶薄膜。将该凝胶薄膜从铝箔上剥离,固定在框上。然后,使用热风烤箱,分阶段地将凝胶薄膜在120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥10秒,在275 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥13秒,在400 $^{\circ}\text{C}$ 加热干燥下14秒,在450 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥17秒,以及使用远红外线加热器在460 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥8秒。经以上处理,制作了厚25 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.115)。(比较例1→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0126] (比较例2)

[0127] 除了使用厚度46 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜并将干燥条件变更如下以外,与实施例1同样地制作了石墨薄膜。干燥条件如下。首先,对铝箔上的混合溶液层,使用热风烤箱在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥148秒,使之成为具有自支持性的凝胶薄膜。将该凝胶薄膜从铝箔上剥离,固定在框上。然后,使用热风烤箱,分阶段地将凝胶薄膜在120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥18秒,在275 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥25秒,在400 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥26秒,在450 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥30秒,以及使用远红外线加热器在460 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥14秒。经以上处理,制作了厚46 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.115)。(比较例2→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0128] (比较例3)

[0129] 除了使用厚度50 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜并将干燥条件变更如下以外,与实施例1同样地制作了石墨薄膜。干燥条件如下。首先,对铝箔上的混合溶液层,使用热风烤箱在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥160秒,使之成为具有自支持性的凝胶薄膜。将该凝胶薄膜从铝箔上剥离,固定在框上。然后,使用热风烤箱,分阶段地将凝胶薄膜在120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥20秒,在275 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥27秒,在400 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥29秒,在450 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥33秒,以及使用远红外线加热器在460 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥15秒。经以上处理,制作了厚50 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.115)。(比较例3→固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0130] (比较例4)

[0131] 用65摩尔%的PMDA和35摩尔%的BPDA作为酸二酐成分,且用85摩尔%的ODA和15摩尔%的PDA作为二胺成分,制作了厚度37 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.149),除此以外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。(比较例4 $\rightarrow$ 固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0132] (比较例5)

[0133] 代替100摩尔%的ODA,使用65摩尔%的ODA和35摩尔%的BPDA作为二胺,除此之外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。比较例5中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.150)。(比较例5 $\rightarrow$ 固化法:化学固化法;平均延展率:1.0)。

[0134] (比较例6)

[0135] 在将干燥前的凝胶薄膜固定在框上的工序中,将凝胶薄膜在TD方向延展0.7倍且在MD方向延展0.7倍,然后将凝胶薄膜固定在框上,除此之外,与实施例2同样地制作了石墨薄膜。比较例6中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.085)。(比较例6 $\rightarrow$ 固化法:化学固化法;平均延展率:0.7)。

[0136] (比较例7)

[0137] 除了使用如下制得的聚酰亚胺薄膜以外,与实施例1同样地制作石墨薄膜。在溶解有由100摩尔%的ODA组成的二胺的DMF(二甲基甲酰胺)溶液中,溶解由100摩尔%的PMDA组成的与二胺相比为等摩尔量的酸二酐,得到了含有18.5wt%的聚酰胺酸的溶液。将该溶液脱泡,并以干燥后厚度达到40 $\mu\text{m}$ 的方式涂抹在铝箔上。使用热风烤箱对铝箔上的混合溶液层进行了干燥。

[0138] 干燥条件如下。首先对铝箔上的混合溶液层,使用热风烤箱在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥5分钟,使之成为具有自支持性的凝胶薄膜。对该凝胶薄膜进行双轴向延展,直至在TD方向延展1.5倍且在MD方向延展1.3倍,然后将之固定在框上。之后,使用热风烤箱,历时30分钟将温度从120 $^{\circ}\text{C}$ 升温至400 $^{\circ}\text{C}$ ,由此实施了干燥。如此制作了厚40 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.090)。(比较例7 $\rightarrow$ 固化法:热固化法;平均延展率:1.4)。

[0139] (比较例8)

[0140] 在将干燥前的凝胶薄膜固定在框上的工序中,将凝胶薄膜在TD方向延展1.1倍且在MD方向延展1.1倍,然后将凝胶薄膜固定在框上,除此之外,与比较例7同样地制作了石墨薄膜。比较例8中制作了厚40 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.080)。(比较例8 $\rightarrow$ 固化法:热固化法;平均延展率:1.1)。

[0141] (比较例9)

[0142] 以干燥后厚度达到38 $\mu\text{m}$ 的方式涂抹聚酰胺酸,且不进行延展,并采用如下干燥条件,除此之外,与比较例7同样地制作了石墨薄膜。干燥条件如下。首先对铝箔上的混合溶液层,使用热风烤箱在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥4分45秒,使之成为具有自支持性的凝胶薄膜。将该凝胶薄膜固定在框上。之后,使用热风烤箱,历时28分30秒将温度从120 $^{\circ}\text{C}$ 升温至400 $^{\circ}\text{C}$ ,由此实施了干燥。如此制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.078)。(比较例9 $\rightarrow$ 固化法:热固化法;平均延展率:1.0)。

[0143] (比较例10)

[0144] 在将干燥前的凝胶薄膜固定在框上的工序中,将凝胶薄膜在TD方向延展1.7倍且在MD方向延展1.7倍,然后将凝胶薄膜固定在框上,除此之外,与比较例9同样地制作了石墨

薄膜。比较例10中制作了厚38 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(双折射率:0.095)。(比较例10 $\rightarrow$ 固化法:热固化法;平均延展率:1.7)。

[0145] 以下,表1示出实施例、比较例中得到的石墨薄膜的制造条件及物性。

[0146] 【表1】

[0147]

	聚酰亚胺薄膜的物性						石墨薄膜的物性			
	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	单体				双折射率	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	热扩散率 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	弯折后的 热扩散率
		PMDA	BPDA	ODA	PDA					
实施例 1	34	100	0	100	0	0.115	14	9.3	1.90	○
实施例 2	38	100	0	100	0	0.115	16	9.6	1.91	○
实施例 3	40	100	0	100	0	0.115	17.5	9.4	1.90	○
实施例 4	42	100	0	100	0	0.115	18	9.3	1.90	○
实施例 5	38	100	0	100	0	0.104	16	9.4	1.90	○
实施例 6	38	100	0	100	0	0.100	16	9.3	1.85	○
实施例 7	38	90	10	100	0	0.113	16	9.6	1.90	○
实施例 8	38	70	30	100	0	0.110	16	9.6	1.89	○
实施例 9	34	70	30	100	0	0.110	14	9.4	1.88	○
实施例 10	40	70	30	100	0	0.110	18	9.3	1.87	○
实施例 11	38	100	0	85	15	0.130	16	9.2	1.85	○
实施例 12	38	100	0	70	30	0.130	16	9.6	1.89	○
实施例 13	34	100	0	70	30	0.130	14	9.4	1.87	○
实施例 14	40	100	0	70	30	0.130	18	9.3	1.87	○
实施例 15	38	70	30	70	30	0.130	16	9.6	1.89	○
实施例 16	38	90	10	90	10	0.130	16	9.4	1.87	○
实施例 17	38	100	0	100	0	0.108	16	9.2	1.90	○
实施例 18	38	100	0	100	0	0.124	15	9.0	1.85	○
实施例 19	38	100	0	100	0	0.115	15	9.6	2.07	○
比较例 1	25	100	0	100	0	0.115	11	8.9	1.90	○
比较例 2	46	100	0	100	0	0.115	20	8.8	1.88	○
比较例 3	50	100	0	100	0	0.115	22	8.8	1.87	○
比较例 4	37	65	35	85	15	0.149	17	8.6	1.80	○
比较例 5	38	100	0	65	35	0.150	20	8.5	1.80	○
比较例 6	38	100	0	100	0	0.085	16	8.0	1.80	○
比较例 7	40	100	0	100	0	0.090	15	7.9	1.78	○
比较例 8	40	100	0	100	0	0.080	16	7.7	1.75	○
比较例 9	38	100	0	100	0	0.078	16	7.5	1.73	○
比较例 10	38	100	0	100	0	0.095	15	7.9	1.80	○

[0148] &lt;聚酰亚胺薄膜的厚度&gt;

[0149] 比较实施例1~4、比较例1~3。使用厚度34 $\mu\text{m}$ 以上42 $\mu\text{m}$ 以下的聚酰亚胺薄膜为原

料时,石墨薄膜的热扩散率达到了 $9.3\text{cm}^2/\text{s}$ 以上的较高值。另外,如实施例2那样使用厚度 $38\mu\text{m}$ 的薄膜时,石墨薄膜的热扩散率为 $9.6\text{cm}^2/\text{s}$ ,达到特别高的值。

[0150] 另一方面,如比较例1那样使用厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜时,或聚酰亚胺薄膜的厚度如比较例2~3那样为 $46\mu\text{m}$ 以上时,石墨薄膜的热扩散率为 $8.9\text{cm}^2/\text{s}$ 以下的较低值。

[0151] 从得到所期望的石墨薄膜的观点来看,可知实施例1~4、实施例8~10、实施例12~14中聚酰亚胺薄膜的厚度的优选范围具有相同倾向,且 $38\mu\text{m}$ 是最优选的厚度。

[0152] <双折射率>

[0153] 在实施例1~19中,聚酰亚胺薄膜的双折射率的值为 $0.100$ 以上 $0.130$ 以下的值。并且,使用实施例1~19的聚酰亚胺薄膜时,可以得到热扩散率高的(具体的热扩散率的值为 $9.0$ 以上)石墨薄膜。

[0154] 在比较例4及5中,聚酰亚胺薄膜的双折射率的值没有成为 $0.100$ 以上 $0.130$ 以下的值(具体为 $0.149$ 以上)。并且,使用比较例4及5的聚酰亚胺薄膜时,只得到了热扩散率低的(具体的热扩散率的值为 $8.6$ 以下)石墨薄膜。

[0155] 在比较例6~10中,聚酰亚胺薄膜的双折射率的值没有成为 $0.100$ 以上 $0.130$ 以下的值(具体为 $0.095$ 以下)。并且,使用比较例6及10的聚酰亚胺薄膜时,只得到了热扩散率低的(具体的热扩散率的值为 $8.0$ 以下)石墨薄膜。

[0156] <石墨薄膜的压缩处理>

[0157] 比较实施例19与其他的实施例(特别是实施例2)。在实施例19中,对经过热处理聚酰亚胺薄膜而得到的石墨薄膜实施了3次压缩处理(实施例2中为1次)。如表1所示可知,最终得到的石墨薄膜的密度上升到 $2.07\text{g}/\text{cm}^3$ ,且最终得到的石墨薄膜的热扩散率与实施例2中得到的石墨薄膜的热扩散率值( $9.6\text{cm}^2/\text{s}$ )相同。即,在通过实施数次压缩处理而提高了最终得到的石墨薄膜的密度的情况下也能够得到热扩散率值高的石墨薄膜。另外,对任一石墨薄膜施加 $R=2\text{mm}$ 的曲度,其热扩散率均没有变化。

[0158] <产业上的可利用性>

[0159] 与一般被用作小型电子机器等中所能搭载的散热零件的以往石墨薄膜相比,通过本发明的方法制造的石墨薄膜具有更高的热扩散性,导热性优异。

[0160] 因此,通过本发明的方法制造的石墨薄膜可以用于电子机器等的散热材料、散热零件。