



(10) 申请公布号 CN 117616073 A

(43) 申请公布日 2024.02.27

(21) 申请号 202280049098.2

(22) 申请日 2022.06.27

(30) 优先权数据

2021-125959 2021.07.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/025489 2022.06.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/008033 JA 2023.02.02

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72) 发明人 小林幹明 松谷晃男

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 韩平

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C01B 32/205 (2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

石墨片用的聚酰亚胺薄膜、石墨片和它们的
制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供能够生产率良好地
提供热导率、表面性和柔软性优异的石墨片的聚
酰亚胺薄膜。通过一种聚酰亚胺薄膜来解决上述
课题,所述聚酰亚胺薄膜以酸二酐成分和二胺成
分为原料,相对于所述酸二酐成分与所述二胺成
分的总计量200摩尔%,BTDA、ODPA和BAPP的总计
的含量为1~35摩尔%。

1. 一种石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其为以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,

所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者0~35摩尔%,

所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷0~35摩尔%,

相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的总计的含量为1~35摩尔%。

2. 根据权利要求1所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,所述酸二酐成分包含均苯四甲酸二酐100摩尔%,所述二胺成分包含4,4'-二氨基二苯醚65~99摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷1~35摩尔%。

3. 根据权利要求1所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,所述二胺成分包含4,4'-二氨基二苯醚100摩尔%,所述酸二酐成分包含均苯四甲酸二酐65~99摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者1~35摩尔%。

4. 根据权利要求1所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其厚度为80~200 μm 。

5. 一种石墨片,其以权利要求1所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜作为原料。

6. 根据权利要求5所述的石墨片,其厚度为45~110 μm 。

7. 一种石墨片的制造方法,其包括将石墨片用的聚酰亚胺薄膜热处理至2400 $^{\circ}\text{C}$ 以上的工序,

所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜为以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,

所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者0~35摩尔%,

所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷0~35摩尔%,

相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的总计的含量为1~35摩尔%。

8. 根据权利要求7所述的石墨片的制造方法,其中,所述酸二酐成分包含均苯四甲酸二酐100摩尔%,所述二胺成分包含4,4'-二氨基二苯醚65~99摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷1~35摩尔%。

9. 根据权利要求7所述的石墨片的制造方法,其中,所述二胺成分包含4,4'-二氨基二苯醚100摩尔%,所述酸二酐成分包含均苯四甲酸二酐65~99摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者1~35摩尔%。

10. 根据权利要求7所述的石墨片的制造方法,其中,所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜的厚度为80~200 μm 。

11. 根据权利要求7所述的石墨片的制造方法,其中,得到的石墨片的厚度为45~110 μm 。

m。

12. 一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其包括将酸二酐成分和二胺成分聚合的工序,
所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐65~100
摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者0~35
摩尔%,

所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚65~100
摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷0~35摩尔%,

相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲
酮四甲酸二酐、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙
烷的总计的含量为1~35摩尔%。

石墨片用的聚酰亚胺薄膜、石墨片和它们的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨片用的聚酰亚胺薄膜、石墨片和它们的制造方法。

背景技术

[0002] 石墨片具有优异的热传导性,因此在计算机等各种电子设备、电气设备所搭载的半导体元件和其他的发热部件等中用作散热用的构件。

[0003] 作为制造这样的石墨片的方法,例如,专利文献1和2中记载了对聚酰亚胺薄膜进行加热处理(石墨化)来制造石墨片的技术。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:W02015/080264号公报

[0007] 专利文献2:日本公开特许公报特开2000-247619号

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 但是,在上述的技术中,关于得到的石墨片的物性、特别是热导率、表面性和柔软性,存在改善的余地。

[0010] 本发明的一实施方式的目的,在于提供能够生产率良好地提供热导率、表面性和柔软性优异的石墨片的聚酰亚胺薄膜。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果完成了本发明。

[0013] 即,本发明的一实施方式包含以下内容。

[0014] 一种石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其为以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者0~35摩尔%,所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷0~35摩尔%,相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的总计的含量为1~35摩尔%。

[0015] 一种石墨片的制造方法,其包括将石墨片用的聚酰亚胺薄膜热处理至2400℃以上的工序,所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜为以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者0~35摩尔%,所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷0~35摩尔%,相对于所述酸二酐成分与

所述二胺成分的总计量200摩尔%，所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的总计的含量为1~35摩尔%。

[0016] 一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其包括将酸二酐成分和二胺成分聚合的工序,所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者0~35摩尔%,所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷0~35摩尔%,相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的总计的含量为1~35摩尔%。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明的一实施方式,可提供能够生产率良好地提供热导率、表面性和柔软性优异的石墨片的聚酰亚胺薄膜。

具体实施方式

[0019] 以下对本发明的一实施方式进行说明,但本发明并不限于此。本发明并不限于以下说明的各构成,能够在权利要求书所示的范围内进行各种变更,将在不同的实施方式、实施例分别公开的技术手段适当组合而得到的实施方式、实施例也包含于本发明的技术范围。另外,本说明书中记载的学术文献和专利文献全部在本说明书中作为参考文献引用。另外,在本说明书中只要没有特别记载,表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。

[0020] <1.本发明的技术思想>

[0021] 近年来,随着电子设备的高性能化,要求具有更优异的热导率的厚的石墨片(具有厚度的石墨片)。厚的石墨片可以通过对具有厚度的聚酰亚胺薄膜进行加热处理(石墨化)来制造。然而,如专利文献2等所记载的那样,在单纯地增厚以往的聚酰亚胺薄膜的厚度的情况下,包含该聚酰亚胺薄膜作为原料(进行加热处理而成)的石墨片存在石墨片的表面容易剥离等表面性(表面剥离性)的课题,另外,生产率也差。

[0022] 另外,随着近年来的电子设备的小型化,为了配置于小型电子设备内的有限的空间,对石墨片也变得要求优异的柔软性。

[0023] 在如上所述的情况下,本发明人等为了提供能够提供热导率、表面性和生产率优异的石墨片的聚酰亚胺薄膜,特别是即使在制成能够提供厚的石墨片的具有厚度的聚酰亚胺薄膜的情况下也能够提供热导率、表面性和生产率优异的石墨片的聚酰亚胺薄膜,进行了深入研究。

[0024] 本发明人等在为了解决上述课题而进行深入研究的过程中,着眼于厚的石墨片的表面性和生产率降低的一个原因、即对聚酰亚胺薄膜进行加热处理时在石墨片中产生的排气(out gas)。

[0025] 在制造以往的比较薄的石墨片的情况下,以提高层间强度等为目的,采用具有提高聚酰亚胺薄膜的取向性的作用、即具有提高得到的石墨片中的石墨(石墨层)的取向性的作用的酸酐(PMDA、BPDA等)和/或二胺(ODA、PDA等)作为聚酰亚胺薄膜的原料。然而,在厚的

石墨片中,由于石墨层变厚(石墨层的层数增加),因此在将所述具有提高聚酰亚胺薄膜的取向性的作用的酸酐和/或二胺用作聚酰亚胺薄膜的原料的情况下,通过聚酰亚胺薄膜的加热处理而产生的排气被取向性高的多个石墨层阻挡,变得难以从石墨片内部排出。并且,认为随着加热的进行,该排气的量增加,将石墨层的表面上推,由此,在石墨片的表面上,石墨层的一部分剥离,该石墨片的表面性降低,进一步,由于排气将石墨层上推所导致的石墨片表面的隆起(发泡),该石墨片变得过厚,由此该石墨片的生产率降低。

[0026] 着眼于石墨片中产生的排气,进一步进行了深入研究,结果本发明人等新发现了:通过适量使用具有扰乱(降低)聚酰亚胺薄膜的取向性的作用的酸酐(BTDA、ODPA等)和/或二胺(BAPP等)作为聚酰亚胺薄膜的原料,能够适度地扰乱聚酰亚胺薄膜的取向性;在对该聚酰亚胺薄膜进行加热处理的情况下,能够适度地扰乱碳质薄膜的取向性,能够适度地去除石墨片中产生的排气;以及,所得到的石墨片的热导率、表面性、柔软性和生产率优异,从而完成了本发明。

[0027] 如上所述,本发明的一实施方式的聚酰亚胺薄膜在加热处理时能够适度地去除排气。因此,能够抑制以所述排气为原因的石墨片的表面性和生产率的降低。因此,特别适合于厚的石墨片的制造。

[0028] 另外,本发明人等新发现了:在上述具有提高聚酰亚胺薄膜的取向性的作用的酸酐和/或二胺的基础上,过量使用上述具有扰乱聚酰亚胺薄膜的取向性的作用的酸酐和/或二胺的情况下,虽然能够去除排气,但得到的石墨片的石墨层的取向性过度紊乱,因此热扩散率和柔软性尤其无法满足作为散热构件的石墨片所要求的物性。

[0029] 即,本发明发现了能够满足加热处理时产生的排气的去除和作为散热构件的石墨片所要求的物性这两者的、具有扰乱聚酰亚胺薄膜的取向性的作用的酸酐和/或二胺的使用量。基于这样的构思的技术是以往没有的技术,是令人惊讶的技术。

[0030] <2. 聚酰亚胺薄膜>

[0031] 以下,对本发明的一实施方式的聚酰亚胺薄膜(以下,有时称为本聚酰亚胺薄膜)进行详细说明。本制造方法中使用的石墨片用的聚酰亚胺薄膜是以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐(PMDA)65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)中的至少任一者0~35摩尔%,所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯醚(ODA)65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~35摩尔%,相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的总计的含量为1~35摩尔%。

[0032] 本聚酰亚胺薄膜具有上述构成,因此通过以本聚酰亚胺薄膜为原料,能够生产率良好地提供热导率、表面性和柔软性优异的石墨片。即,本聚酰亚胺薄膜能够适合于石墨片的制造。因此,本聚酰亚胺薄膜也可以称为石墨片用的聚酰亚胺薄膜。

[0033] (酸二酐成分)

[0034] 作为本聚酰亚胺薄膜的原料的酸二酐成分包含均苯四甲酸二酐(PMDA)65~100摩尔%,且包含3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)中的至少任一者0~35摩尔%。酸二酐成分可以仅包含BTDA和ODPA中的任一种,也可以2种均

包含。另外,本聚酰亚胺薄膜中,后述的二胺成分以1摩尔%以上的BAPP作为原料的情况下,酸二酐成分可以包含BTDA和/或ODPA,也可以不包含BTDA和ODPA中的任何一种。

[0035] 本发明的一实施方式中,相对于酸二酐成分的总量100摩尔%,酸二酐成分所包含的PMDA的量为65摩尔%以上,优选为70摩尔%以上、更优选为80摩尔%以上。本聚酰亚胺薄膜通过包含65摩尔%以上的PMDA,能够提供具有适度的取向性的聚酰亚胺薄膜(和碳质薄膜)。酸二酐成分所包含的PMDA的量可以为85摩尔%以上、可以是90摩尔%以上、可以是95摩尔%以上、可以是100摩尔%。

[0036] 其中,所述酸二酐成分优选包含100摩尔%的PMDA,在这种情况下,所述二胺成分优选包含65~99摩尔%的ODA、1~35摩尔%的BAPP。根据该构成,得到的石墨片的热扩散率和柔软性变得良好。

[0037] 本发明的一实施方式中,酸二酐成分包含BTDA和ODPA中的至少任一者的情况下,相对于酸二酐成分的总量100摩尔%,BTDA和ODPA的含量(BTDA和ODPA的总计量)为1摩尔%以上,优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为15摩尔%以上。BTDA和ODPA的含量的上限为35摩尔%以下,优选为30摩尔%以下、更优选为25摩尔%以下。酸二酐成分包含BTDA和ODPA中的至少任一者1摩尔%以上的情况下,能够适度地扰乱得到的聚酰亚胺薄膜(和碳质薄膜)的取向性。由此,能够生产率良好地提供热导率、表面性和柔软性优异的石墨片。另外,酸二酐成分中的BTDA和ODPA中的至少任一者的含量(总计量)为35摩尔%以下的情况下,得到的石墨片的取向性不会过度地紊乱,得到的石墨片的热扩散率和柔软性变得良好。换言之,BTDA和ODPA的含量(总计量)超过35%时,存在得到的石墨片的取向性过度紊乱、该石墨片的热导率和柔软性变得不良的倾向。

[0038] 本聚酰亚胺薄膜中,作为酸二酐成分,除了上述PMDA、上述BTDA和上述ODPA以外,还可以包含其他酸二酐。作为其他酸二酐,例如可列举出2,3,6,7-萘四甲酸二酐、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'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、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、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、对亚苯基双(偏苯三酸单酯酸二酐)、亚乙基双(偏苯三酸单酯酸二酐)、双酚A双(偏苯三酸单酯酸二酐)和它们的类似物。作为其他酸二酐,可以单独使用这些酸二酐,也可以将这些酸二酐的多种以任意的比例混合。

[0039] 作为本聚酰亚胺薄膜的原料的酸二酐成分中的上述其他酸二酐的含量在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中为35摩尔%以下,优选为20摩尔%以下、更优选为10摩尔%以下、进一步优选为5摩尔%以下、更进一步优选为1摩尔%以下、特别优选为0摩尔%。即,作为本聚酰亚胺薄膜的原料的酸二酐成分特别优选不包含其他酸二酐。

[0040] (二胺成分)

[0041] 作为本聚酰亚胺薄膜的原料的二胺成分包含4,4'-二氨基二苯醚(ODA)65~100摩尔%,并且,包含2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~35摩尔%。本聚酰亚胺薄膜中,所述酸二酐成分以1摩尔%以上的BTDA或ODPA作为原料的情况下,二胺成分可以包含BAPP,也可以不包含BAPP。

[0042] 本发明的一实施方式中,相对于二胺成分的总量100摩尔%,二胺成分所包含的

ODA的量为65摩尔%以上,优选为70摩尔%以上、更优选为80摩尔%以上。本聚酰亚胺薄膜通过包含ODA65摩尔%以上,能够提供具有适度的取向性的聚酰亚胺薄膜(和碳质薄膜)。二胺成分所包含的ODA的量可以是85摩尔%以上、可以是90摩尔%以上、可以是95摩尔%以上、可以是100摩尔%。

[0043] 其中,所述二胺成分优选包含ODA100摩尔%,在这种情况下,优选所述酸二酐成分包含PMDA65~99摩尔%、BTDA和ODPA中的至少任一者1~35摩尔%。根据这样的构成,得到的石墨片的热扩散率和柔软性变得良好。

[0044] 本发明的一实施方式中,二胺成分包含BAPP的情况下,相对于二胺成分的总量100摩尔%,BAPP的含量为1摩尔%以上,优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为15摩尔%以上。BAPP的含量的上限为35摩尔%以下,优选为30摩尔%以下、更优选为25摩尔%以下。二胺成分包含BAPP1摩尔%以上的情况下,能够适度地扰乱得到的聚酰亚胺薄膜(和碳质薄膜)的取向性。由此,能够生产率良好地提供热导率、表面性和柔软性优异的石墨片。另外,二胺成分中的BAPP的含量为35摩尔%以下的情况下,石墨片的取向性不会过度紊乱,得到的石墨片的热扩散率和柔软性变得良好。

[0045] 本聚酰亚胺薄膜中,作为二胺成分,除了上述ODA和上述BAPP以外,还可以包含其它二胺。作为其他二胺,例如可列举出对苯二胺(PDA)、4,4'-二氨基二苯基甲烷、联苯胺、3,3'-二氯联苯胺、4,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基砒、4,4'-二氨基二苯基砒、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、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膦、4,4'-二氨基二苯基N-甲胺、4,4'-二氨基二苯基N-苯胺、1,3-二氨基苯、1,2-二氨基苯和它们的类似物。作为其他二胺,可以单独使用这些二胺,也可以将这些二胺的多种以任意的比例混合。

[0046] 作为本聚酰亚胺薄膜的原料的二胺成分中的所述其他二胺的含量在所述二胺成分的总量100摩尔%中为35摩尔%以下,优选为20摩尔%以下、更优选为10摩尔%以下、进一步优选为5摩尔%以下,更进一步优选为1摩尔%以下、特别优选为0摩尔%。即,作为本聚酰亚胺薄膜的原料的二胺成分特别优选不包含其他二胺。

[0047] (BTDA、ODPA和BAPP的总计的含量)

[0048] 本聚酰亚胺薄膜中,相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,包含所述BTDA、所述ODPA以及所述BAPP总计1~35摩尔%。本聚酰亚胺薄膜中,通过将所述BTDA、所述ODPA以及所述BAPP的使用量设为上述的范围,能够适度地扰乱本聚酰亚胺薄膜(和碳质薄膜)的取向性。因此,包含本聚酰亚胺薄膜作为原料的石墨片的热导率、表面性和柔软性优异,且能够生产率良好地提供石墨片。

[0049] 本聚酰亚胺薄膜中,相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述BTDA、所述ODPA以及所述BAPP的总计的含量的下限为1摩尔%以上,优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为15摩尔%以上。另外,所述BTDA、所述ODPA以及所述BAPP的总计的含量的上限为35摩尔%以下,优选为30摩尔%以下、更优选为25摩尔%以下。

[0050] 本聚酰亚胺薄膜是以实质上等摩尔量的所述酸二酐成分与所述二胺成分作为原料的聚酰亚胺薄膜。需要说明的是,本说明书中,实质上等摩尔量是指各不相同的2种以上的物质(例如,酸二酐成分与二胺成分)的摩尔量的比率为100:98~100:102的范围内,优选

为100:100。即,在本说明书中,“酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含BTDA和ODPA中的至少任一者0~35摩尔%”也可以说是“相对于酸二酐成分与二胺成分的总计量200摩尔%,包含BTDA和ODPA中的至少任一者0~35摩尔%”,“二胺成分的总量100摩尔%中,包含BAPP 0~35摩尔%”也可以说是“相对于酸二酐成分与二胺成分的总计量200摩尔%,包含BAPP 0~35摩尔%”。即,“相对于酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述BTDA、所述ODPA以及所述BAPP的总计的含量”可以作为酸二酐成分中的BTDA和ODPA的含量与二胺成分中的BAPP的含量的总计来算出。

[0051] (无机颗粒)

[0052] 本聚酰亚胺薄膜可包含无机颗粒(填料)。本聚酰亚胺薄膜包含无机颗粒的情况下,能够提供热扩散率和层间强度更优异的石墨片。本聚酰亚胺薄膜中的无机颗粒的含量的下限优选为0.01重量%以上、更优选为0.02重量%、进一步优选为0.03重量%。无机颗粒的含量的上限优选为0.30重量%、更优选为0.20重量%、进一步优选为0.15重量%。

[0053] 作为本聚酰亚胺薄膜可包含的无机颗粒,可列举出碳酸钙(CaCO_3)、二氧化硅、磷酸氢钙(CaHPO_4)、磷酸钙($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)等。在这些无机颗粒中,优选磷酸氢钙和磷酸钙等包含磷的无机颗粒。

[0054] 本聚酰亚胺薄膜可包含的无机颗粒的平均粒径没有特别限定,优选大于 $1.5\mu\text{m}$ 、更优选为 $1.8\mu\text{m}$ 以上。

[0055] 需要说明的是,在本说明书中,无机颗粒的平均粒径是指体积平均粒径,是对分散于二甲基甲酰胺中的无机颗粒使用microtrac公司制粒径分布测定装置MT3000II测定的值。

[0056] (聚酰亚胺薄膜的厚度)

[0057] 本聚酰亚胺薄膜的厚度优选为 $80\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 、更优选为 $90\mu\text{m}$ ~ $180\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $100\mu\text{m}$ ~ $160\mu\text{m}$ 、更进一步优选为 $110\mu\text{m}$ ~ $140\mu\text{m}$ 、特别优选为 $115\mu\text{m}$ ~ $135\mu\text{m}$ 。若聚酰亚胺薄膜的厚度在上述范围内,则能够提供热扩散率更优异的石墨片。

[0058] 本发明的一实施方式的聚酰亚胺薄膜的厚度的下限优选为 $80\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $90\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $100\mu\text{m}$ 以上、更进一步优选为 $110\mu\text{m}$ 以上、特别优选为 $115\mu\text{m}$ 以上。另外,作为聚酰亚胺薄膜的厚度的上限,优选为 $200\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $180\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $160\mu\text{m}$ 以下、更进一步优选为 $140\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $135\mu\text{m}$ 以下。

[0059] 以往的聚酰亚胺薄膜在为了提供厚的石墨片而使聚酰亚胺薄膜的厚度变厚(例如厚度 $80\mu\text{m}$ 以上)的情况下,存在得到的石墨片的表面性和生产率等变得不良的课题,但本聚酰亚胺薄膜即使在制成具有厚度的聚酰亚胺薄膜的情况下,也能够生产率良好地提供表面性优异的厚的石墨片。即,本聚酰亚胺薄膜可以适合用作具有厚度的聚酰亚胺薄膜。

[0060] <3. 聚酰亚胺薄膜的制造方法>

[0061] 本发明的一实施方式的聚酰亚胺薄膜的制造方法(以下,有时称为本聚酰亚胺薄膜的制造方法)没有特别限定,例如优选具有以下的方法;

[0062] i) 在有机溶剂中使酸二酐成分与二胺成分反应而得到聚酰胺酸溶液的工序,

[0063] ii) 将上述聚酰胺酸溶液涂布于支承体上,形成混合溶液层的工序,

[0064] iii) 将上述混合溶液层在上述支承体上干燥(加热),制成具有自支承性的凝胶薄膜,然后,从上述支承体上剥离前述凝胶薄膜的工序,

[0065] iv) 将上述剥离下来的凝胶薄膜进一步加热,将残留的酰胺酸酰亚胺化,并且将上述凝胶薄膜干燥,由此得到聚酰亚胺薄膜的工序。

[0066] 作为本聚酰亚胺薄膜的制造方法中的i) 工序,只要能将上述<2. 聚酰亚胺薄膜>项中详细说明了酸二酐成分和二胺成分进行聚合(作为原料)而得到聚酰胺酸,就没有特别限定,例如可以适当地使用以下的聚合方法(1)~(5)中的任一者。

[0067] (1) 将二胺成分溶解于有机溶剂(有机极性溶剂)中,使二胺成分和与其实质上等摩尔量的酸二酐成分反应而进行聚合的方法。

[0068] (2) 使酸二酐成分与相对于其为过小摩尔量的二胺成分在有机溶剂中反应,获得在两末端具有酸二酐基的预聚物。接着,以整个聚合工序的总使用量相对于酸二酐成分实质上成为等摩尔量的方式使二胺成分与预聚物聚合的方法。

[0069] 作为所述(2)的方法的具体例,可列举出如下方法:使用二胺成分与酸二酐成分来合成所述在两末端具有酸二酐的预聚物,使与所述预聚物的合成中所使用的二胺成分相同组成的二胺成分或不同组成的二胺成分与所述预聚物反应而合成聚酰胺酸。在(2)的方法中,与预聚物反应的二胺成分也可为与所述预聚物的合成中所使用的二胺成分相同组成的二胺成分,也可为不同组成的二胺成分。

[0070] (3) 使酸二酐成分与相对于其为过剩摩尔量的二胺成分在有机溶剂中反应,获得在两末端具有氨基的预聚物。接着,在该预聚物中追加添加二胺成分后,以聚合工序整体的酸二酐成分与二胺成分的合计使用量实质上成为等摩尔量的方式添加酸二酐成分,使预聚物与酸二酐成分聚合的方法。

[0071] (4) 使酸二酐成分溶解和/或分散于有机溶剂中后,以相对于该酸二酐成分实质上成为等摩尔量的方式加入二胺成分,使酸二酐成分与二胺成分聚合的方法。

[0072] (5) 使实质上等摩尔量的酸二酐成分与二胺成分的混合物在有机溶剂中反应而进行聚合的方法。

[0073] i) 工序中反应的(供于聚合的)酸二酐成分和二胺成分成为作为得到的聚酰亚胺薄膜的原料的酸二酐成分和二胺成分。因此,本聚酰亚胺薄膜的制造方法中的i) 工序可以按照如下方式表述:将酸二酐成分与二胺成分聚合的工序,其中,上述酸二酐成分在上述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐(PMDA)65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)中的至少任一者0~35摩尔%,上述二胺成分在上述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚(ODA)65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~35摩尔%,相对于上述酸二酐成分与上述二胺成分的总计量200摩尔%,上述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、上述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)以及上述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的总计的含量为1~35摩尔%。

[0074] 另外,本聚酰亚胺薄膜的优选的制造方法可以按照如下方式表述:聚酰亚胺薄膜的制造方法,其包括使酸二酐成分与二胺成分聚合的工序,上述酸二酐成分在上述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐(PMDA)65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)中的至少任一者0~35摩尔%,上述二胺成分在上述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚(ODA)65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~35摩尔%,相对于上述酸二酐成分与

上述二胺成分的总计量200摩尔%，上述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、上述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)以及上述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的总计的含量为1~35摩尔%。

[0075] 需要说明的是,关于在本聚酰亚胺薄膜的制造方法中的i)工序中进行反应(供于聚合)的酸二酐成分及二胺成分,可以适当引用上述<2.聚酰亚胺薄膜>项的记载。

[0076] 本聚酰亚胺薄膜的制造方法中的ii)~iv)的工序也可以说是将上述聚酰胺酸溶液酰亚胺化而得到聚酰亚胺薄膜的工序。ii)~iv)的工序中,作为将聚酰胺酸酰亚胺化的方法,例如可以使用:(i)不使用酰亚胺化促进剂,将聚酰胺酸溶液加热进行酰亚胺化的热酰亚胺化法,或者(ii)在聚酰胺酸中添加以乙酸酐等酸二酐为代表的脱水剂(脱水闭环剂)、和/或以甲基吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶等叔胺类为代表的催化剂等酰亚胺化促进剂,将包含该酰亚胺化促进剂的聚酰胺酸溶液加热,由此将聚酰胺酸酰亚胺化的化学酰亚胺化法等。

[0077] 特别是从得到的聚酰亚胺薄膜的线膨胀系数容易变小、弹性模量容易变高、双折射容易变大、并且能够在较低温度下迅速地石墨化、能够得到品质良好的石墨片的观点出发,优选化学酰亚胺化法。特别是通过组合使用脱水剂和酰亚胺化促进剂,得到的聚酰亚胺薄膜的线膨胀系数能够变得更小,弹性模量能够变得更大,双折射能够变得更大,因此优选。另外,化学酰亚胺化法由于酰亚胺化反应更快地进行,因此在加热处理中能够在短时间内完成酰亚胺化反应,是生产率优异的工业上有利的方法。

[0078] 在本聚酰亚胺薄膜的制造方法中,作为在ii)工序中使用的支承体,只要是不会被上述包含聚酰亚胺的溶液溶解、且能够耐受上述层叠体的干燥所需的加热的支承体,就没有特别限定,例如可以适宜地使用玻璃板、铝箔、环形不锈钢带、不锈钢鼓等。

[0079] iii)工序更具体而言为如下工序:根据最终得到的聚酰亚胺薄膜的厚度、生产速度来设定加热条件,对涂布于支承体上的混合溶液层(聚酰胺酸溶液)部分地进行酰亚胺化或干燥中的至少一者后,从上述支承体得到(剥离)凝胶薄膜。

[0080] iv)工序更具体而言为如下工序:将上述凝胶薄膜(上述iii)工序中得到的凝胶薄膜)的端部固定,在避免固化时的收缩的状态下进行加热处理,从上述凝胶薄膜中去除水、残留溶剂、酰亚胺化促进剂等,并且将残留的酰胺酸(未酰亚胺化的酰胺酸)完全酰亚胺化,得到含有聚酰亚胺的薄膜(聚酰亚胺薄膜)。关于iv)工序中的加热条件,根据最终得到的薄膜的厚度、生产速度适当设定即可。

[0081] 另外,iii)工序和iv)工序中的混合溶液层和凝胶薄膜的干燥方法没有特别限定,例如可列举出通过使用热风烘箱等的热风处理和/或使用远红外线加热器等的辐射热处理进行加热的方法。干燥工序中的干燥温度(加热温度)只要能够得到凝胶薄膜或聚酰亚胺薄膜就没有特别限定,例如,进行热风处理时可以为100℃~140℃,使用红外线加热器时可以为400℃~500℃。

[0082] <4.石墨片>

[0083] 在本发明的一个实施方式中,提供以本聚酰亚胺薄膜作为原料的石墨片。本发明的一个实施方式的石墨片(以下称为本石墨片)也可以称为对本聚酰亚胺薄膜进行加热处理而成的石墨片。本石墨片包含本聚酰亚胺薄膜作为原料,因此具有优异的热导率、表面性、柔软性和生产率。需要说明的是,本说明书中,本石墨片是指供于后述的压延工序之前

的石墨片(压延前的石墨片)和供于压延工序之后的石墨片(压延后的石墨片)这两者,但在没有特别提及的情况下,是指压延后的石墨片。

[0084] (热导率)

[0085] 在本说明书中,石墨片的热导率可以通过石墨片(压延后的石墨片)的热扩散率来评价。石墨片的热扩散率优选为 $5.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上、更优选为 $5.5\text{cm}^2/\text{s}$ 以上、进一步优选为 $6.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上、进一步更优选为 $6.5\text{cm}^2/\text{s}$ 以上,特别优选为 $7.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上。热扩散率为 $5.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上的石墨片为热导率优异的石墨片。换言之,为散热性优异的石墨片,在电子设备等要求优异的散热性的领域中,能够适宜地用作散热部件。需要说明的是,石墨片的热扩散率的测定方法如后述的实施例中记载的那样。

[0086] (表面性)

[0087] 在本说明书中,石墨片的表面性可以基于石墨片(压延前的石墨片)的表面剥离进行评价。即,在本说明书中,表面性优异的石墨片是指没有(几乎没有)表面剥离的石墨片。需要说明的是,石墨片的表面剥离的具体评价方法如后述的实施例中记载的那样。

[0088] (柔软性)

[0089] 本石墨片(压延后的石墨片)为柔软性优异的石墨片。因此,也能够配置于小型电子设备内等有限的空间。在本说明书中,石墨片的柔软性的具体评价方法如后述的实施例中记载的那样。

[0090] (生产率)

[0091] 在本说明书中,石墨片的生产率可以基于作为原料的聚酰亚胺薄膜的厚度与得到的石墨片(压延前的石墨片)的厚度的比率(压延前的石墨片的厚度/聚酰亚胺薄膜的厚度,以下称为“GS厚度/PI厚度”)进行评价。在GS厚度/PI厚度大于一定值(例如超过3.0)的情况下,特别是在制成卷状物状的情况下,一次可处理的压延前的石墨片的量受到限制,因此生产率不良。另一方面,GS厚度/PI厚度越小,该石墨片一次可处理的量变得越多,即成为生产率优异的石墨片。具体而言,如果GS厚度/PI厚度为3.0以下,则可以评价为该石墨片的生产率优异。GS厚度/PI厚度优选为2.5以下、更优选为2.0以下、进一步优选为1.5以下、更进一步优选为1.0以下。

[0092] 本石墨片(压延后的石墨片)的厚度的下限优选为 $45\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $50\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $55\mu\text{m}$ 以上。另外,作为压延后的石墨片的厚度的上限,优选为 $110\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $105\mu\text{m}$ 以下。若压延后的石墨片的厚度为 $45\mu\text{m}$ 以上,则对电子设备的散热具有充分的散热效果,若为 $110\mu\text{m}$ 以下,则具有也能够搭载于空间富余少的薄型电子设备内等的优点。

[0093] 本发明的一个实施方式的石墨片(压延后的石墨片)的密度优选为 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。密度的上限没有特别限定,通常石墨片为 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。如果石墨片的密度为 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,则该石墨片具有发挥优异的散热效果的优点。

[0094] <5. 石墨片的制造方法>

[0095] 本发明的一个实施方式的石墨片的制造方法(以下,有时称为本石墨片的制造方法)为如下方法:其包括将石墨片用的聚酰亚胺薄膜热处理至 2400°C 以上的工序,上述石墨片用的聚酰亚胺薄膜为以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,其中,所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐65~100摩尔%、3,3',

4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者0~35摩尔%,所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷0~35摩尔%,相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的总计的含量为1~35摩尔%。本石墨片的制造方法也可以称为包括将本聚酰亚胺薄膜热处理至2400℃以上的工序的方法。

[0096] 根据本石墨片的制造方法,可以生产率良好地提供本发明的石墨片,即热导率、表面性和柔软性优异的石墨片。关于本石墨片的制造方法中使用的聚酰亚胺薄膜,可以适当引用上述<2.聚酰亚胺薄膜>项的记载。

[0097] 本石墨片的制造方法只要是包含将特定的聚酰亚胺薄膜(本聚酰亚胺薄膜)热处理至2400℃以上的工序的方法,就没有特别限定,优选为将聚酰亚胺薄膜在非活性气体气氛下、减压下进行热处理的所谓高分子热分解法。具体而言,本石墨片的制造方法优选为包括下述工序的方法:在1000℃左右的温度下对聚酰亚胺薄膜进行预加热,得到被碳化的聚酰亚胺薄膜的碳化工序;在2400℃以上的温度下对碳化工序中制作的被碳化的聚酰亚胺薄膜进行热处理(加热),进行石墨化的石墨化工序;以及对其进行压延的压延工序。需要说明的是,在本石墨片的制造方法中,碳化工序和石墨化工序可以连续进行,也可以在使碳化工序结束后另行仅单独进行石墨化工序。

[0098] 以下,关于本石墨片的制造方法,以包含碳化工序、石墨化工序和压延工序的方法为例进行详细说明。

[0099] (碳化工序)

[0100] 碳化工序是将聚酰亚胺薄膜热处理至1000℃左右的温度,使聚酰亚胺薄膜碳质化(碳化)的工序。碳化工序中的聚酰亚胺薄膜的碳化方法没有特别限定,例如,可以将长方形状的聚酰亚胺薄膜以与石墨片层叠的状态进行碳化,也可以将卷状的聚酰亚胺薄膜保持卷状的状态进行碳化,还可以从卷状聚酰亚胺薄膜抽出薄膜而连续地进行碳化。碳化工序优选在真空气氛下、减压下或非活性气体中进行,作为非活性气体,可以适宜地使用氮。需要说明的是,本说明书中,有时将通过碳化工序得到的碳质化的聚酰亚胺薄膜称为碳质薄膜。

[0101] 将本聚酰亚胺薄膜碳化而成的碳质薄膜与本聚酰亚胺薄膜同样地成为具有一定程度地紊乱的取向性的薄膜。具有一定程度地紊乱的取向性的碳质薄膜在后述的石墨化工序中容易排出排气,能够抑制对该碳质薄膜进行热处理(石墨化)而得到的石墨片的发泡,因此能够提供热导率、表面性和柔软性优异的石墨片。

[0102] (石墨化工序)

[0103] 石墨化工序是在2400℃以上的温度下对碳化工序中得到的碳质薄膜进行热处理,从而将该碳质薄膜石墨化的工序。石墨化工序也可以称为对碳质薄膜进行热处理而得到石墨片(压延前的石墨片)的工序。在石墨化工序中,作为对碳化工序中得到的碳质薄膜进行热处理时的温度(最高温度),例如优选为2400℃以上、2600℃以上、2800℃以上、2900℃以上或3000℃以上。最高温度的上限没有特别限定,优选为3300℃以下、更优选为3200℃以下。在石墨化工序中,如果对碳化工序中得到的碳质薄膜进行热处理时的温度(最高温度)为2400℃以上,则具有得到的石墨片的热扩散率变得良好的优点,如果为3300℃以下,则具有能够抑制石墨化炉中的石墨构件的升华的优点。需要说明的是,石墨化工序在减压下或

非活性气体中进行,作为非活性气体,可以适宜地使用氩或氦。

[0104] 在石墨化工序中,可以将长方形状的碳质薄膜以与石墨片层叠的状态进行石墨化,也可以将卷状的碳质薄膜保持卷状的状态进行石墨化,还可以从卷状碳质薄膜抽出薄膜而连续地进行石墨化。

[0105] (压延工序)

[0106] 压延工序是对通过石墨化工序得到的石墨片(压延前的石墨片)进行压延的工序。压延工序也可以称为得到压延后的石墨片的工序,也可以称为压缩工序。压延前的石墨片是因由石墨化工序产生的排气的影晌等而发泡的状态,有时具有不适于实施的过量的厚度,但通过进行压延工序,能够调整该石墨片的厚度,另外,能够赋予柔软性。在压延工序中,对压延石墨片的方法没有特别限定,例如可列举出使用金属辊等进行压延的方法。压延工序可以在将制造的石墨片冷却至室温的状态下进行,也可以与石墨化工序连续地进行。

[0107] (1)一种石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其为以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者0~35摩尔%,所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷0~35摩尔%,相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的总计的含量为1~35摩尔%。

[0108] (2)根据(1)所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,所述酸二酐成分包含均苯四甲酸二酐100摩尔%,所述二胺成分包含4,4'-二氨基二苯醚65~99摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷1~35摩尔%。

[0109] (3)根据(1)所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,所述二胺成分包含4,4'-二氨基二苯醚100摩尔%,所述酸二酐成分包含均苯四甲酸二酐65~99摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者1~35摩尔%。

[0110] (4)根据(1)所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其厚度为80~200 μm 。

[0111] (5)一种石墨片,其以(1)所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜作为原料。

[0112] (6)根据(5)所述的石墨片,其厚度为45~110 μm 。

[0113] (7)一种石墨片的制造方法,其包括将石墨片用的聚酰亚胺薄膜热处理至2400 $^{\circ}\text{C}$ 以上的工序,所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜为以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者0~35摩尔%,所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷0~35摩尔%,相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的总计的含量为1~35摩尔%。

[0114] (8)根据(7)所述的石墨片的制造方法,其中,所述酸二酐成分包含均苯四甲酸二酐100摩尔%,所述二胺成分包含4,4'-二氨基二苯醚65~99摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯

氧基)苯基]丙烷1~35摩尔%。

[0115] (9)根据(7)所述的石墨片的制造方法,其中,所述二胺成分包含4,4'-二氨基二苯醚100摩尔%,所述酸二酐成分包含均苯四甲酸二酐65~99摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者1~35摩尔%。

[0116] (10)根据(7)所述的石墨片的制造方法,其中,所述石墨片用的聚酰亚薄膜的厚度为80~200 μm 。

[0117] (11)根据(7)所述的石墨片的制造方法,其中,得到的石墨片的厚度为45~110 μm 。

[0118] (12)一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其包括将酸二酐成分和二胺成分聚合的工序,所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中,包含均苯四甲酸二酐65~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少任一者0~35摩尔%,所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中,包含4,4'-二氨基二苯醚65~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷0~35摩尔%,相对于所述酸二酐成分与所述二胺成分的总计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐以及所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的总计的含量为1~35摩尔%。

[0119] 本发明并不限于上述的各实施方式,能够在权利要求所示的范围内进行各种变更,将在不同的实施方式中分别公开的技术手段适当组合而得到的实施方式也包含于本发明的技术范围。

[0120] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于下述实施例。

[0121] 实施例

[0122] 以下对实施例和比较例中的各评价方法进行说明。

[0123] <压延前的石墨片的厚度>

[0124] 通过以下的方法测定压延前的石墨片的厚度。在压延前的石墨片中,使用Mitutoyo Corporation.制的测微器测定该石墨片的角的4个部位和中央的1个部位的厚度。此处,“中央的1个部位”表示在得到的石墨片中,从各个角中的4点的测定部位向位于对角的测定部位引出对角线时的其交点的部位。然后,将得到的共计5个部位(角的4个部位和中央的1个部位)的厚度的测定值的平均值作为压延前的石墨片的厚度。需要说明的是,角的4个部位在作为测定对象的压延前的石墨片为长方形时是指其顶点。

[0125] <压延前的石墨片的表面性>

[0126] 基于在该压延前的石墨片中是否观察到表面剥离来评价压延前的石墨片的表面性。需要说明的是,将符合下述评价A或B的石墨片评价为表面性优异的石墨片,将符合下述评价C或D的石墨片评价为表面性差的石墨片。

[0127] 需要说明的是,评价基准如下。

[0128] A(优异):石墨片整体未发现表面剥离,即使用手接触石墨片的表面,石墨粉也不附着于手上。

[0129] B(合格):石墨片整体未发现表面剥离,但用手接触石墨片的表面时,石墨粉附着于手上。

[0130] C(稍不良):石墨片的一部分观察到表面剥离。

[0131] D(不良):石墨片整体观察到表面剥离,无法保持片状的形状。

[0132] <石墨片的生产率>

[0133] 基于碳化前的聚酰亚胺薄膜的厚度与通过上述<压延前的石墨片的厚度>项中记载的方法测定的压延前的石墨片的厚度的比率(GS厚度/PI厚度),评价石墨片的生产率。需要说明的是,GS厚度/PI厚度的计算方法如下所述;

[0134] $GS\text{厚度}/PI\text{厚度} = \text{压延前的石墨片的厚度} / \text{聚酰亚胺薄膜的厚度}$ 。

[0135] 需要说明的是,评价基准如下。

[0136] A(优异):GS厚度/PI厚度为1.0以下

[0137] B(合格):GS厚度/PI厚度超过1.0且为3.0以下

[0138] C(不良):GS厚度/PI厚度超过3.0。

[0139] <压延后的石墨片的厚度>

[0140] 通过以下的方法测定压延后的石墨片的厚度。在压延后的石墨片中,使用Mitutoyo Corporation.制的测微器测定该石墨片的角的4个部位和中央的1个部位的厚度。此处,“中央的1个部位”表示在得到的石墨片中,从各个角的4个部位的测定部位引出对角线时的其交点的部位。然后,将得到的共计5个部位(角的4个部位和中央的1个部位)的厚度的测定值的平均值设为压延后的石墨片的厚度。需要说明的是,角的4个部位在作为测定对象的压延后的石墨片为长方形时是指其顶点。

[0141] <压延后的石墨片热扩散率>

[0142] 通过以下的方法测定压延后的石墨片的热扩散率。对于切成30mm×30mm的正方形状的压延后的石墨片的样品,使用BETHEL Co.,Ltd.的“ThermoWave Analyzer TA3”,在25℃的气氛下、频率75Hz的条件下测定热扩散率而求出。需要说明的是,样品是利用汤姆逊刀对作为测定对象的压延后的石墨片的中央部分进行冲裁而制作的。此处,“中央部分”是指在压延后的石墨片中在宽度方向上为中央且在长度方向上也为中央的部分。

[0143] <压延后的石墨片的密度>

[0144] 通过以下的方法测定压延后的石墨片的密度。将压延后的石墨片的中央部分冲裁成30mm×30mm的正方形状,得到样品。然后,测定上述样品的重量。基于该重量的测定值和基于上述<压延后的石墨片的厚度>项中记载的方法测定的上述样品的厚度,通过下述式算出压延后的石墨片的密度。

[0145] $\text{压延后的石墨片的密度} = \text{压延后的石墨片的重量} / (\text{压延后的石墨片的面积} \times \text{压延后的石墨片的厚度})$ 。

[0146] <压延后的石墨片的柔软性>

[0147] 在压延后的石墨片中,基于以下的评价基准,进行该压延后的石墨片的柔软性的评价。

[0148] A(良好):即使卷绕在直径1mm的棒上,也看不到褶皱。

[0149] B(稍良好):卷绕于直径1mm的棒时,在端部看到褶皱,但没有裂纹。并且,即使卷绕在直径10mm的棒上,也看不到褶皱。

[0150] C(合格):卷绕于直径10mm的棒时,看到褶皱,但没有裂纹。

[0151] D(不良):卷绕于直径10mm的棒时,产生裂纹。

[0152] (比较例1)

[0153] <聚酰亚胺薄膜的制造>

[0154] 在溶解有作为二胺成分的4,4'-二氨基二苯醚(ODA)100摩尔%的二甲基甲酰胺溶液中溶解作为酸二酐成分的均苯四甲酸二酐(PMDA)100摩尔%,使上述二胺成分与上述酸二酐成分聚合,得到包含18.5重量%的聚酰胺酸的聚酰胺酸溶液。在得到的聚酰胺酸溶液中添加作为无机颗粒的磷酸氢钙(平均粒径 $2.2\mu\text{m}$)以使得该磷酸氢钙的浓度相对于聚酰胺酸的固体成分成为0.04重量%。一边将该溶液冷却,一边添加相对于聚酰胺酸中所含的羧酸基包含1当量的乙酸酐、1当量的异喹啉和1当量的二甲基甲酰胺的酰亚胺化催化剂,进行脱泡,由此得到包含聚酰胺酸的溶液(混合溶液)。

[0155] 接着,将上述混合溶液以干燥后的厚度为 $125\mu\text{m}$ 的方式涂布在铝箔上,得到混合溶液层。使用热风烘箱和远红外线加热器对铝箔上的混合溶液层进行干燥。干燥条件如下。首先,将铝箔上的混合溶液层用热风烘箱在 120°C 下干燥400秒,制成具有自支承性的凝胶薄膜。将该凝胶薄膜从铝箔剥离,固定于框架。进而,将凝胶薄膜阶段性地用热风烘箱在 120°C 下加热50秒、在 275°C 下加热66秒、在 400°C 下加热70秒、在 450°C 下加热85秒、以及用远红外线加热器在 460°C 下加热35秒,进行干燥,制作厚度 $125\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(A)。

[0156] <石墨片的制造>

[0157] 将切成尺寸 $200\text{mm}\times 200\text{mm}$ 的聚酰亚胺薄膜(A)用尺寸 $220\text{mm}\times 220\text{mm}$ 的石墨片夹持(将1片聚酰亚胺薄膜和1片石墨片交替层叠),得到层叠体。将该层叠体设置于碳化装置(仓田技研株式会社制碳化装置)内(加热空间内)。在真空气氛下,以 $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度将设置有上述层叠体的碳化装置内的加热空间升温至 600°C 后,在 600°C 保持1小时。然后,以 $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度将碳化装置内的加热空间升温至 1000°C 后,在 1000°C 下对上述层叠体(层叠体内的聚酰亚胺薄膜)进行30分钟热处理(碳化),得到碳质薄膜。

[0158] 将得到的碳质薄膜冷却至室温(23°C),制成内径 100mm 的卷状,得到碳质薄膜的卷状物。以宽度方向成为垂直的方式,将上述碳质薄膜的卷状物配置于石墨化炉(仓田技研株式会社制石墨化炉)的炉床,在 2200°C 以下的温度区域中在减压下、在高于 2200°C 的高温度区域中在氩气氛下以升温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 2900°C (石墨化最高温度)后,在 2900°C 下保持30分钟,制作石墨化薄膜(压延前的石墨片)。对于得到的压延前的石墨片,测定并评价厚度、表面性和生产率。将结果示于表1。

[0159] 将得到的石墨化薄膜冷却至室温,利用THANK-METAL CO.,LTD.制的2吨精密辊压机(间隙式)实施压延处理,得到石墨片(压延后的石墨片)。对于得到的压延后的石墨片,测定并评价厚度、热扩散率、密度和柔软性。将结果示于表1。

[0160] (实施例1~13、比较例1~3)

[0161] 除了将酸二酐成分和/或二胺成分的组成以及它们的添加量变更为表1中记载的组成和量以外,与比较例1同样地制作聚酰亚胺薄膜,对其进行加热处理而制作石墨片。与比较例1同样地测定并评价所制作的石墨片的各物性,将结果示于表1。

[0162] (实施例14~18)

[0163] 将酸二酐成分和/或二胺成分的组成以及它们的添加量变更为表1中记载的组成和量,进一步将聚酰亚胺薄膜的厚度设为表1中记载的厚度,除此以外,与比较例1同样地制作聚酰亚胺薄膜,对其进行加热处理而制作石墨片。需要说明的是,关于聚酰亚胺薄膜的制膜时间和石墨化工序的升温时间,与厚度成比例地调整各时间。例如在制作厚度 $80\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜的情况下,与制作厚度 $125\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜的情况相比,将聚酰亚胺薄膜的制

膜时间(干燥时间)和石墨化工序的升温时间设定为0.64(80/125) 倍的长度。与比较例1同样地测定并评价所制作的石墨片的各物性,将结果示于表1。

[0164] [表1]

[0165]

厚度 (μm)	聚酰亚胺薄膜										石墨片				
	单体					二胺					压延前的物性			压延后的物性	
	酸二酐		二胺			PDA	生产率	厚度 (μm)	热扩散率 (cm^2/s)	密度 (g/cm^3)	柔软性				
	PMDA	BTDA	ODPA	BPDA	ODA							BAPP	表面性	厚度 (μm)	热扩散率 (cm^2/s)
比较例1	100	-	-	-	100	-	-	C	402	9.5	1.14	A			
实施例1	95	5	-	-	100	-	-	B	357	9.3	1.25	A			
实施例2	90	10	-	-	100	-	-	A	265	9.0	1.43	A			
实施例3	80	20	-	-	100	-	-	A	119	8.1	1.71	A			
实施例4	75	25	-	-	100	-	-	A	95	7.5	1.82	B			
实施例5	70	30	-	-	100	-	-	A	88	5.8	1.98	C			
实施例6	100	-	-	-	95	5	-	B	370	9.1	1.22	A			
实施例7	100	-	-	-	90	10	-	A	278	8.6	1.41	A			
实施例8	100	-	-	-	80	20	-	A	139	8.0	1.67	A			
实施例9	100	-	-	-	75	25	-	A	96	7.3	1.79	B			
实施例10	125	-	-	-	70	30	-	A	71	5.5	1.95	C			
实施例11	125	-	10	-	100	-	-	A	242	9.1	1.48	A			
实施例12	125	-	20	-	100	-	-	A	108	8.2	1.75	B			
实施例13	125	-	30	-	100	-	-	A	64	5.0	2.05	C			
比较例2	80	-	-	20	100	-	-	C	421	9.4	1.02	A			
比较例3	100	-	-	-	80	-	20	D	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定			
实施例14	80	20	-	-	100	-	-	A	73	8.6	1.82	A			
实施例15	100	20	-	-	100	-	-	A	97	8.2	1.77	A			
实施例16	150	20	-	-	100	-	-	A	154	8.1	1.88	A			
实施例17	175	20	-	-	100	-	-	A	191	8.0	1.65	A			
实施例18	200	20	-	-	100	-	-	A	227	7.8	1.62	A			

[0166] 由表1可知,聚酰亚胺薄膜包含65~100摩尔%的PMDA、0~35摩尔%的BTDA及ODPA中的至少任一种作为酸二酐成分,或者包含65~100摩尔%的ODA、0~35摩尔%的BAPP作为二胺成分,并且,相对于上述酸二酐成分与上述二胺成分的总量200摩尔%,上述BTDA、上述ODPA和上述BAPP的总计的含量为1~35摩尔%时,得到的石墨片成为压延前的厚度足够薄,并且表面剥离少的表面性优异的石墨片(实施例1~18)。另外,还可知压延后的热扩散率优

异、柔软性优异、且密度也高。即,根据本发明的一个实施方式的聚酰亚胺薄膜,显示出能够生产率良好地得到热导率、表面性和柔软性优异的石墨片。另外,该石墨片的压延前的厚度足够薄,因此显示出生产率优异且密度也优异。

[0167] 另一方面,由比较例1的结果可知,分别单独使用PMDA作为酸二酐成分、使用ODA作为二胺成分的情况下,即,聚酰亚胺薄膜不包含BTDA、ODPA和BAPP中的任何一者的情况下,得到的石墨片的表面剥离多,表面性差,压延前的厚度过厚,生产率低。另外,由比较例2的结果可知,在使用BPDA代替BTDA及ODPA作为酸二酐成分的情况下,得到的石墨片的表面剥离也多,表面性差,并且压延前的厚度过厚,生产率低。需要说明的是,比较例3的石墨片的压延前的石墨片的表面剥离显著不良,无法保持片状的形状,另外,也无法供于压延工序以及无法测定压延后的物性。

[0168] 产业上的可利用性

[0169] 以本发明的一个实施方式的聚酰亚胺薄膜作为原料的石墨片的热导率、表面性和柔软性优异,因此能够适宜地用作电子设备、特别是薄型的电子设备的散热构件。