



(10) 授权公告号 CN 115768725 B

(45) 授权公告日 2024.08.09

(21) 申请号 202180047780.3

(22) 申请日 2021.07.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115768725 A

(43) 申请公布日 2023.03.07

(30) 优先权数据  
2020-118401 2020.07.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2023.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/025896 2021.07.09

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02022/009972 JA 2022.01.13

(73) 专利权人 株式会社钟化  
地址 日本大阪府

(72) 发明人 小林幹明 稻叶启介 尾崎雅司  
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.  
C01B 32/205 (2006.01)  
C08K 3/32 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01)  
C08L 79/08 (2006.01)  
C08K 5/49 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 106479176 A, 2017.03.08  
CN 108884245 A, 2018.11.23

审查员 史卓

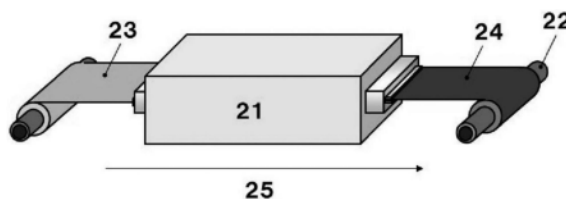
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

石墨片的制造方法及石墨片用聚酰亚胺膜

(57) 摘要

本发明的目标是提供相对于低粘性膜的剥离性优越的石墨片。通过一种石墨片的制造方法来达成所述目标,该制造方法包括将聚酰亚胺膜热处理至2400°C以上的工序,所述聚酰亚胺膜含有:0.05重量%以上且0.30重量%以下的无机微粒;以及含有0.055重量%以上0.097重量%以下的磷的非金属添加剂,所述石墨片的热扩散率为 $8.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上且层间强度为100gf/inch以上。



1. 一种石墨片的制造方法，  
其包括将聚酰亚胺膜热处理至2400°C以上的工序，  
所述聚酰亚胺膜含有无机微粒及含磷的非金属添加剂，并且，所述无机微粒的含量为0.05重量%以上0.30重量%以下，所述无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.055重量%以上0.097重量%以下，  
所述石墨片的热扩散率为 $8.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上且层间强度为100gf/inch以上，其中，所述含磷的非金属添加剂是有机磷化合物。
2. 根据权利要求1所述的石墨片的制造方法，其中，  
所述无机微粒是磷酸氢钙或磷酸钙。
3. 根据权利要求1所述的石墨片的制造方法，其中，  
所述有机磷化合物的磷的化合价为5价。
4. 根据权利要求1或2所述的石墨片的制造方法，其中，  
在针对所述含磷的非金属添加剂的TG-DTA测定中，所述含磷的非金属添加剂的减重率达到5%的温度为200°C以上。
5. 根据权利要求1或2所述的石墨片的制造方法，其特征在于，所述石墨片以卷体状来石墨化。
6. 根据权利要求1或2所述的石墨片的制造方法，其中，  
所述聚酰亚胺膜的厚度为 $37\mu\text{m} \sim 160\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1或2所述的石墨片的制造方法，其中，  
所述聚酰亚胺膜含有4,4'-二氨基二苯醚。
8. 根据权利要求1或2所述的石墨片的制造方法，其中，  
所述石墨片的厚度为 $16\mu\text{m} \sim 85\mu\text{m}$ 。
9. 根据权利要求1或2所述的石墨片的制造方法，其中，  
所述无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.061重量%以上0.091重量%以下。
10. 一种石墨片用聚酰亚胺膜，  
其含有无机微粒及含磷的非金属添加剂，  
所述无机微粒的含量为0.05重量%以上0.30重量%以下，  
所述无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.055重量%以上0.097重量%以下，  
其中，所述含磷的非金属添加剂是有机磷化合物。
11. 根据权利要求10所述的石墨片用聚酰亚胺膜，其中，  
所述无机微粒是磷酸氢钙或磷酸钙。
12. 根据权利要求10所述的石墨片用聚酰亚胺膜，其中，  
所述有机磷化合物的磷的化合价为5价。
13. 根据权利要求10或11所述的石墨片用聚酰亚胺膜，其中，  
在针对所述含磷的非金属添加剂的TG-DTA测定中，所述含磷的非金属添加剂的减重率达到5%的温度为200°C以上。
14. 根据权利要求10或11所述的石墨片用聚酰亚胺膜，

其厚度为 $37\mu\text{m} \sim 160\mu\text{m}$ 。

15. 根据权利要求10或11所述的石墨片用聚酰亚胺膜，  
其含有4,4'-二氨基二苯醚。

16. 根据权利要求10或11所述的石墨片用聚酰亚胺膜，其中，  
所述无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.061重量%以上0.091重量%以下。

## 石墨片的制造方法及石墨片用聚酰亚胺膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨片的制造方法及石墨片用聚酰亚胺膜。

### 背景技术

[0002] 石墨片具有优越的散热特性,因此可以作为散热部件用于计算机等各种电子设备或电气设备所安装的半导体元件及其他发热部件等。

[0003] 这样的石墨片可以通过烧制聚酰亚胺膜来获得。例如专利文献1的技术通过对含有无机微粒的聚酰亚胺膜进行烧制来制造石墨片。

[0004] (现有技术文献)

[0005] 专利文献1:日本国特开2014—136721号公报

### 发明内容

[0006] (发明要解决的问题)

[0007] 在处理过程中,石墨片易从端部开裂,因此尤其是对于卷体状的石墨片,为了提高其加工性,在使用时有时将低粘性膜粘贴在石墨片的单面。关于传统的石墨片,其相对于低粘性膜的剥离性存在问题,例如,在将低粘性膜剥离时,会导致石墨层间发生剥离等。

[0008] 本发明的一个方面的目的是提供一种用于制造相对于低粘性膜的剥离性良好的石墨片的、石墨片制造方法及石墨片用聚酰亚胺膜。

[0009] (用以解决问题的技术手段)

[0010] 为解决上述课题,本发明人锐意研究,结果发现:以含有无机微粒及含磷的非金属添加剂且无机微粒及合计磷含量在规定范围内的聚酰亚胺膜作为原料,能够制造相对于低粘性膜的剥离性优越的石墨片,从而完成了本发明。本发明包括以下内容。

[0011] 一种石墨片的制造方法,其包括将聚酰亚胺膜热处理至2400°C以上的工序,所述聚酰亚胺膜含有无机微粒及含磷的非金属添加剂,所述无机微粒的含量为0.05重量%以上、0.30重量%以下,所述无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.055重量%以上0.097重量%以下,所述石墨片的热扩散率为 $8.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上且层间强度为100gf/inch以上。

[0012] 一种石墨片用聚酰亚胺膜,

[0013] 其含有无机微粒及含磷的非金属添加剂,

[0014] 所述无机微粒的含量为0.05重量%以上0.30重量%以下,

[0015] 所述无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.055重量%以上0.097重量%以下。

[0016] (发明的效果)

[0017] 根据本发明的一个方面,能够得到相对于低粘性膜的剥离性良好的石墨片。

## 附图说明

[0018] 图1是石墨片相对于低粘性膜的剥离性的评价为C的一例。

[0019] 图2是本发明的连续碳化工序及连续碳化装置的示意图。

[0020] 图3是石墨化工序中的膜的设定方法的一例。

## 具体实施方式

[0021] 以下对本发明的一实施方式进行说明,但本发明不限于此。本发明不限定为以下说明的各方案,可在说明书所示的范围内进行各种变更,对不同实施方式及实施例中分别记载的技术手段进行适当组合而得到的实施方式及实施例也包含在本发明的技术范围内。另外,本说明书中记载的所有学术文献及专利文献均作为参考文献在本说明书中援引。另外,本说明书中,如无特别说明,则表示数值范围的“A~B”是指“A以上B以下”。

[0022] <1.本发明的技术思想>

[0023] 关于专利文献1所述的这类通过传统石墨片制造方法来得到的石墨片,其相对于低粘性膜的剥离性存在问题,例如,在将低粘性膜剥离时,会导致石墨层间发生剥离(即部分碳质发生剥落)等。

[0024] 为提供相对于低粘性膜的剥离性优越的石墨片的制造方法,本发明人锐意研究,结果首次发现:通过对在含有传统已知的无机微粒的基础上还(i)含有含磷的非金属添加剂且(ii)上述无机微粒与上述含磷的非金属添加剂所含的磷的含量(合计量)在一定范围内的聚酰亚胺膜进行热处理,能够提供相对于低粘性膜的剥离性优越的石墨片。另外,本发明人还首次发现:通过上述方法来得到的石墨片的热扩散率及层间强度优越,并且能够防止石墨化工序中碳质膜的熔粘,从而能以较高生产性来提供石墨片。

[0025] 传统上,由含无机微粒的聚酰亚胺膜所构成的石墨片的热扩散率优越,但相对于低粘性膜的剥离性显著较差。在这种情况下,本发明人发现通过添加“含磷的非金属添加剂”,并且将“无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量”控制在一定范围内,就能够提供不仅优越的热扩散率得以维持且相对于低粘性膜的剥离性也优越的石墨片、的制造方法。并且还发现,通过该石墨片的制造方法,能够提供层间强度优越的石墨片,且能够防止制造过程中的膜熔粘。

[0026] 关于通过上述石墨片的制造方法能够提供相对于低粘性膜的剥离性优越的石墨片的理由,本发明人推测如下。

[0027] 石墨片的制造方法中,由聚酰亚胺膜碳化而成的碳质膜在石墨化时,源自所述聚酰亚胺膜的无机微粒由于加热而会升华。此时,传统上使用的无机微粒(例如钙)与碳的亲合性高,因此该无机微粒会一边与形成石墨片的碳(石墨)反应(即一边与碳形成化合物)一边升华。由此,石墨片会失去一部分碳,并且随着无机微粒的升华,会导致石墨层产生空隙,从而石墨的取向(碳的取向)被干扰。由此,尤其是取向受到了干扰的部位石墨易剥离,从而在将低粘性膜剥离时,易发生石墨自身的剥离(层间剥离)。即,石墨片相对于低粘性膜的剥离性变差。

[0028] 另一方面,含磷的非金属添加剂在升华时不会与碳(石墨)反应,因此不易干扰石墨的取向。由此,所制得的石墨片中,石墨的取向得以维持,石墨不易发生层间剥离。即石墨片相对于低粘性膜的剥离性良好。

[0029] <2. 石墨片的制造方法>

[0030] 本发明的一个方面的石墨片的制造方法包括将无机微粒的含量为0.05重量%以上0.30重量%以下且合计磷含量为0.055重量%以上0.097重量%以下的聚酰亚胺膜热处理至2400°C以上的工序即可。本说明书中,有时将“本发明的一个方面的石墨片的制造方法”也称为“本制造方法”。

[0031] 本制造方法是在非活性气体气氛下及减压下对聚酰亚胺膜进行热处理的、所谓高分子热分解法。具体而言,通过以下工序得到石墨片:碳化工序,将聚酰亚胺膜预热至1000°C左右的温度,从而得到碳化了的聚酰亚胺膜;石墨化工序,将经碳化工序制作的碳化了的聚酰亚胺膜热处理(加热)至2400°C以上的温度,从而石墨化;以及对石墨进行压缩的任意的压缩工序。碳化工序及石墨化工序可以连续进行,或者可以先完成碳化工序,然后单独仅进行石墨化工序。

[0032] (碳化工序)

[0033] 碳化工序是将聚酰亚胺膜热处理至1000°C左右的温度,从而使聚酰亚胺膜碳化(碳素化)的工序。碳化工序中的聚酰亚胺膜的碳化方法并无特别限定,例如可以在将长方形的聚酰亚胺膜层积了的状态下进行碳化,或者使卷体状的聚酰亚胺膜在卷体状态下碳化,或者从卷体状聚酰亚胺膜放出膜并连续地进行碳化。其中,从卷体状聚酰亚胺膜放出膜并连续地进行碳化的连续碳化方式生产性优越,因此优选。碳化工序在减压下或非活性气体中进行,优选将氮气用作非活性气体。本说明书中,有时将经碳化工序得到的碳化了的聚酰亚胺膜称为碳质膜。

[0034] 石墨化工序是将碳化工序中得到的碳质膜热处理至2400°C以上的温度,从而使碳质膜石墨化的工序。石墨化工序也可以说是对碳质膜进行热处理从而得到石墨片的工序。石墨化工序中,对碳化工序中得到的碳质膜进行热处理时的温度(最高温度)例如优选2400°C以上、2600°C以上、2800°C以上、2900°C以上、或3000°C以上。上限并无特别限定,优选3300°C以下,更优选3200°C以下。石墨化工序中,对碳化工序中得到的碳质膜进行热处理时的温度(最高温度)为2400°C以上,则具有所得到的石墨片的热扩散率良好的优势,热处理时的温度为3300°C以下,则具有能够抑制石墨化炉中的石墨部件升华的优势。石墨化工序在减压下或非活性气体中进行,氩气、或氦气适合用作非活性气体。

[0035] 石墨化工序中,可以在将长方形的碳质膜层积了的状态下进行石墨化,或者使卷体状的碳质膜在卷体状态下石墨化,或者从卷体状碳质膜放出膜并连续地进行石墨化。优选在卷体状态下进行石墨化,或者将卷体状碳质膜放出并连续地进行石墨化,由此就能够获得较长的膜。

[0036] (压缩工序)

[0037] 可以对石墨化后的发泡了的石墨片实施压缩工序。通过实施压缩工序,能够向石墨片赋予柔性。压缩工序可以采用面压缩法、以及使用金属辊等来进行轧制的方法等。压缩工序可以在室温下进行,或者在石墨化工序中进行。压缩工序也可以说是柔化工序。

[0038] <3. 石墨片>

[0039] 本制造方法所得到的石墨片的热扩散率为 $8.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上,更优选为 $8.4\text{cm}^2/\text{s}$ 以上,进而优选为 $8.7\text{cm}^2/\text{s}$ 以上。热扩散率 $8.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上的石墨片的散热性优越,因此在电子设备等需要优越散热性的领域中,可以较好地用作散热部件。换言之,热扩散率低于 $8.0\text{cm}^2/\text{s}$ 的

石墨片的散热性不充分,不适合用作散热部件。因此,不视为本发明一实施方式的石墨片。

[0040] 另外,本发明一实施方式的石墨片的层间强度优选为100gf/inch以上,更优选为110gf/inch以上,进而优选为120gf/inch以上。层间强度在该范围内,则可以说该石墨片相对于低粘性膜的剥离性优越。即,将贴在石墨片上的低粘性膜(低粘性处理纸)剥离时,不会发生引起石墨片热扩散率降低的层间剥离,因此优选。

[0041] 另外,本发明一实施方式的石墨片的厚度优选为16~85 $\mu\text{m}$ ,更优选为16 $\mu\text{m}$ ~80 $\mu\text{m}$ ,进而优选为23 $\mu\text{m}$ ~60 $\mu\text{m}$ ,更进而优选为30 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 。石墨片的厚度在上述范围内,则具有例如用于薄型电子设备内(例如高功能智能手机等)时能够发挥优越散热效果的优势。

[0042] 本发明一实施方式的石墨片的厚度的下限优选为16 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为20 $\mu\text{m}$ 以上,进而优选为23 $\mu\text{m}$ 以上,进而优选为30 $\mu\text{m}$ 以上。另外,石墨片的厚度的上限优选为85 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为80 $\mu\text{m}$ 以下,进而优选为60 $\mu\text{m}$ 以下,更进而优选为50 $\mu\text{m}$ 以下。石墨片的厚度为16 $\mu\text{m}$ 以上,则对电子设备的发热具有充分的散热效果,厚度为85 $\mu\text{m}$ 以下,则具有能够安装在空间富余较少的薄型电子设备内等的优势。

[0043] 本发明一实施方式的石墨片的密度优选为1.60g/cm<sup>3</sup>以上,更优选为1.80g/cm<sup>3</sup>以上,进而优选为1.90g/cm<sup>3</sup>以上,进而优选为2.00g/cm<sup>3</sup>以上。密度的上限并无特别限定,但通常,石墨片为2.26g/cm<sup>3</sup>以下。石墨片的密度为1.60g/cm<sup>3</sup>以上,则该石墨片具有能够发挥优越散热效果的优势。

[0044] <4.石墨片用聚酰亚胺膜>

[0045] 以下,对本发明的一实施方式中可以使用的聚酰亚胺膜进行详细说明。本制造方法所采用的石墨片用聚酰亚胺膜是以酸二酐成分及二胺成分为原料的聚酰亚胺膜,且含有规定量的无机微粒及磷。

[0046] (无机微粒)

[0047] 本发明一实施方式的聚酰亚胺膜无机微粒含量下限优选为0.05重量%,更优选为0.08重量%,进而优选为0.12重量%。无机微粒含量的上限优选为0.30重量%,更优选为0.20重量%,进而优选为0.18重量%。无机微粒的含量在该范围内,则最终得到的石墨片的层间强度及热扩散率这两种物性均优越。另外,聚酰亚胺膜中的无机微粒的含量为0.05重量%以上,则该聚酰亚胺膜的传送性优越。因此,制造过程(例如碳化工序)中,该聚酰亚胺膜不存在破裂的风险,因此得到石墨片的收率高,石墨片的生产性优越。另外,聚酰亚胺膜中的无机微粒的含量低于0.30重量%,则最终得到的石墨片的热扩散率优越。

[0048] 作为本发明的一实施方式中可以使用的无机微粒,可举出碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)、二氧化硅、磷酸氢钙(CaHPO<sub>4</sub>)、磷酸钙(Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)等。这些无机微粒之中,优选使用含磷的磷酸氢钙及磷酸钙等含磷无机微粒,由此能够节省后述含磷的非金属添加剂的量。

[0049] (含磷的非金属添加剂)

[0050] 本发明一实施方式的聚酰亚胺膜优选以后述无机微粒与含磷的非金属添加剂的合计磷含量处在优选范围内的方式,含有含磷的非金属添加剂。作为本发明的一实施方式中可以使用的含磷的非金属添加剂,可举出磷酸酯类、氧化磷类、亚磷酸酯类、膦类、磷酸酯类、次磷酸酯类、焦磷酸、偏磷酸、红磷等。其中,磷酸酯类、氧化磷类、亚磷酸酯类、膦类、磷酸酯类、次磷酸酯类等有机磷化合物相对于聚酰胺酸及聚酰亚胺是稳定的,因此优选使用。另外,从稳定性的观点来看,有机磷化合物优选以5价的磷为主成分。本发明一实施方式的

聚酰亚胺膜含有含磷的非金属添加剂,则该聚酰亚胺膜能够用来提供相对于低粘性膜的剥离性优越的石墨片,并且,由于能够实现优越的热扩散率且能够防止石墨化工序中的碳质膜熔粘,因此能够以较高生产性来提供石墨片。

[0051] 另外,在针对含磷的非金属添加剂的TG-DTA测定中,含磷的非金属添加剂的减重率达到5%的温度优选为200°C以上,更优选为250°C以上,进而优选为300°C以上。含磷的非金属添加剂的减重率达到5%的温度为200°C以上,则能够减轻聚酰亚胺膜碳化炉的污染。优选使用与聚酰亚胺树脂的相容性优越的含磷的非金属添加剂。这样的添加剂能够良好地分散在聚酰亚胺膜中,从而得到面内发泡度不均情况较少的石墨片。

[0052] 另外,优选使用在常温常压下为液体的含磷的非金属添加剂。这样的添加剂不会在聚酰亚胺膜中析出,从而能够得到在石墨化过程中很少引起异常发泡的石墨片。

[0053] (无机微粒与含磷的非金属添加剂的合计磷含量)

[0054] 本发明一实施方式的聚酰亚胺膜中,无机微粒与含磷的非金属添加剂的合计磷含量的下限优选为0.055重量%,更优选为0.061重量%,进而优选为0.068重量%。无机微粒与含磷的非金属添加剂的合计磷含量的上限优选为0.097重量%,更优选为0.091重量%,进而优选为0.085重量%。聚酰亚胺膜中的、无机微粒与含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.055重量%~0.097重量%,则最终得到的石墨片相对于低粘性膜的剥离性优越,并且热扩散率及层间强度也优越。尤其是聚酰亚胺膜中的、无机微粒与含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.061重量%~0.091重量的情况下,具有热扩散率及层间强度这两种物性均更优越的优势。

[0055] (酸二酐成分)

[0056] 关于可用作本发明一实施方式聚酰亚胺膜之原料的酸二酐成分,可举出均苯四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、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'-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-花四甲酸二酐、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、二(3,4-二羧基苯基)砜二酐、对亚苯基双(偏苯三甲酸单酯酐)、亚乙基双(偏苯三甲酸单酯酐)、双酚A双(偏苯三甲酸单酯酐)、及它们的类似物。它们可以以任意比例混合。作为酸二酐成分,可单独使用这些酸二酐,也可以以任意比例将多种这些酸二酐混合使用。这些酸二酐之中,优选使用均苯四甲酸二酐、或3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐。通过使用该酸二酐成分,最终得到的石墨片的热扩散率良好。

[0057] (二胺成分)

[0058] 关于可用作本发明一实施方式聚酰亚胺膜之原料的二胺成分,可举出4,4'-二氨基二苯醚、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、二氨基联苯、3,3'-二氯代(二氨基联苯)、4,4'-二氨基二苯基硫、3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、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、1,3-二氨基苯、1,2-二氨基苯、及它们的类似物。它们可以以任意比例混合。其中,优选使用4,4'-二氨基二苯醚及对苯二胺等。通过使用该二胺成分,最终得

到的石墨片的热扩散率良好。

[0059] 作为本发明一实施方式的聚酰亚胺膜的原料,优选将均苯四甲酸二酐与4,4'-二氨基二苯醚及/或对苯二胺组合使用。根据该方案,具有聚酰亚胺膜的成膜性优越的优势。

[0060] (聚酰亚胺膜的厚度)

[0061] 本发明一实施方式的聚酰亚胺膜的厚度优选为 $37\mu\text{m}$ ~ $160\mu\text{m}$ ,更优选为 $37\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ ,进而优选为 $50\mu\text{m}$ ~ $125\mu\text{m}$ ,更进而优选为 $62\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 。聚酰亚胺膜的厚度在所述范围内,则能够得到兼具热扩散率及层间强度的石墨片。

[0062] 本发明一实施方式的聚酰亚胺膜的厚度的下限优选为 $37\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $50\mu\text{m}$ 以上,进而优选为 $62\mu\text{m}$ 以上。另外,聚酰亚胺膜的厚度的上限优选为 $160\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $150\mu\text{m}$ 以下,进而优选为 $125\mu\text{m}$ 以下,更进而优选为 $100\mu\text{m}$ 以下。聚酰亚胺膜的厚度为 $37\mu\text{m}$ 以上,则具有层间强度优越的优势,聚酰亚胺膜的厚度为 $160\mu\text{m}$ 以下,则具有热扩散率优越的优势。

[0063] (聚酰亚胺膜的制作方法)

[0064] 本发明一实施方式的聚酰亚胺膜可通过对作为前体的聚酰胺酸进行酰亚胺化(酰亚胺转化)来制作。聚酰亚胺膜的制作方法中,对作为前体的聚酰胺酸进行酰亚胺转化的方法,例如可采用以下任一方法:热固化法,对作为前体的聚酰胺酸进行加热来完成酰亚胺转化;或者化学固化法,向聚酰胺酸使用以乙酸酐等酸酐为代表的缩水剂、或以甲基吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶等叔胺类为代表的酰亚胺化促进剂,来对作为前体的聚酰胺酸进行酰亚胺转化。采用化学固化法时,作为酰亚胺化促进剂,优选上述举出的叔胺类。

[0065] 尤其从得到的膜的线性膨胀系数小,弹性模量高,易实现高的双折射率,且能在相对较低的温度下快速完成石墨化,并能获得品质良好的石墨片的观点看,优选化学固化法。尤其优选将缩水剂和酰亚胺化促进剂并用,这样,获得的膜的线性膨胀系数就小,弹性模量就大,双折射率就较大。另外,化学固化法可以使得酰亚胺化反应更快进行,从而能在加热处理中短时间地完成酰亚胺化反应,因此是生产性优异且有利于工业生产的方法。

[0066] (聚酰胺酸的制作方法)

[0067] 聚酰胺酸的制造方法并无特别限制,例如可以将芳族酸二酐和二胺,以它们实质为等摩尔量的方式溶解于有机溶剂中,并在控制好的温度条件下搅拌该有机溶液,直至酸二酐与二胺的聚合结束,由此能制得聚酰胺酸。聚合方法并无特别限制,例如优选以下聚合方法(1)~(5)中的任一种。本说明书中,实质等摩尔量是指各不相同的2种以上物质的摩尔量的比率在 $100:98$ ~ $100:102$ 的范围内。

[0068] 方法(1):将芳族二胺溶解于有机极性溶剂中,使芳族二胺和实质上与芳族二胺为等摩尔量的芳族四甲酸二酐进行反应来聚合。

[0069] 方法(2):使芳族四甲酸二酐与相对于该芳族四甲酸二酐为过少摩尔量的芳族二胺化合物在有机极性溶剂中进行反应,由此得到在两末端具有酸酐基的预聚物;接着,使相对于芳族四甲酸二酐为实质等摩尔量的芳族二胺化合物与该预聚物进行聚合。

[0070] 作为上述方法(2)的具体例,可以使用二胺和酸二酐来合成出在两末端具有所述酸二酐的预聚物,然后使与所述预聚物的合成中用到的二胺相同或不同种类的二胺,与所述预聚物进行反应来合成出聚酰胺酸。方法(2)中,与预聚物进行反应的芳族二胺同样也可以是与所述预聚物的合成中用到的芳族二胺相同或不同种类的芳族二胺。

[0071] 方法(3):使芳族四甲酸二酐与相对于该芳族四甲酸二酐为过剩摩尔量的芳族二

胺化合物在有机极性溶剂中进行反应,由此得到两末端具有氨基的预聚物;接着,向该预聚物追加添加芳族二胺化合物,然后以芳族四甲酸二酐与芳族二胺化合物彼此实质为等摩尔量的方式,使预聚物与芳族四甲酸二酐进行聚合。

[0072] 方法(4):将芳族四甲酸二酐溶解及/或分散于有机极性溶剂中后,添加相对于该酸二酐为实质等摩尔量的芳族二胺化合物,使芳族四甲酸二酐与芳族二胺化合物进行聚合。

[0073] 方法(5):使由彼此实质为等摩尔量的芳族四甲酸二酐与芳族二胺化合物所构成的混合物,在有机极性溶剂中进行反应来聚合。

[0074] 本发明的一实施方式可为如下方案。

[0075] (1)一种石墨片的制造方法,其包括将聚酰亚胺膜热处理至2400°C以上的工序,所述聚酰亚胺膜含有无机微粒及含磷的非金属添加剂,所述无机微粒的含量为0.05重量%以上0.30重量%以下,所述无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.055重量%以上0.097重量%以下,所述石墨片的热扩散率为 $8.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上,层间强度为100gf/inch以上。

[0076] (2)根据(1)所述的石墨片的制造方法,其中,所述无机微粒是磷酸氢钙或磷酸钙。

[0077] (3)根据(1)或(2)所述的石墨片的制造方法,其中,所述含磷的非金属添加剂是有机磷化合物。

[0078] (4)根据(3)所述的石墨片的制造方法,其中,所述有机磷化合物的磷的化合价为5价。

[0079] (5)根据(1)~(4)中任一项所述的石墨片的制造方法,其中,在针对所述含磷的非金属添加剂的TG-DTA测定中,所述含磷的非金属添加剂的减重率达到5%的温度为200°C以上。

[0080] (6)根据(1)~(5)中任一项所述的石墨片的制造方法,其特征在于,所述石墨片以卷体状来石墨化。

[0081] (7)根据(1)~(6)中任一项所述的石墨片的制造方法,其中,所述聚酰亚胺膜的厚度为 $37\mu\text{m}$ ~ $160\mu\text{m}$ 。

[0082] (8)根据(1)~(7)中任一项所述的石墨片的制造方法,其中,所述聚酰亚胺膜含有4,4'-二氨基二苯醚。

[0083] (9)根据(1)~(8)中任一项所述的石墨片的制造方法,其中,所述石墨片的厚度为 $16\mu\text{m}$ ~ $85\mu\text{m}$ 。

[0084] (10)根据(1)~(9)中任一项所述的石墨片的制造方法,其中,所述无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.061重量%以上0.091重量%以下。

[0085] (11)一种石墨片用聚酰亚胺膜,其含有无机微粒及含磷的非金属添加剂,所述无机微粒的含量为0.05重量%以上0.30重量%以下,所述无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.055重量%以上0.097重量%以下。

[0086] (12)根据(11)所述的石墨片用聚酰亚胺膜,其中,所述无机微粒是磷酸氢钙或磷酸钙。

[0087] (13)根据(11)或(12)所述的石墨片用聚酰亚胺膜,其中,所述含磷的非金属添加剂是有机磷化合物。

[0088] (14)根据(13)所述的石墨片用聚酰亚胺膜,其中,所述有机磷化合物的磷的化合价为5价。

[0089] (15)根据(11)~(14)中任一项所述的石墨片用聚酰亚胺膜,其中,在针对所述含磷的非金属添加剂的TG-DTA测定中,所述含磷的非金属添加剂的减重率达到5%的温度为200°C以上。

[0090] (16)根据(11)~(15)中任一项所述的石墨片用聚酰亚胺膜,其厚度为37 $\mu\text{m}$ ~160 $\mu\text{m}$ 。

[0091] (17)根据(11)~(16)中任一项所述的石墨片用聚酰亚胺膜,其含有4,4'-二氨基二苯醚。

[0092] (18)根据(11)~(17)中任一项所述的石墨片用聚酰亚胺膜,其中,所述无机微粒与所述含磷的非金属添加剂的合计磷含量为0.061重量%以上0.091重量%以下。

[0093] 以下,通过实施例来更详细说明本发明,但本发明并不仅限于下列实施例。

[0094] (实施例)

[0095] <聚酰亚胺膜中的磷含量>

[0096] 使用波长色散型荧光X射线分析装置(株式会社Rigaku制造的ZSX PrimusII),通过与磷浓度已知的聚酰亚胺膜的比率来求取了聚酰亚胺膜中的磷含量。

[0097] <聚酰亚胺膜的传送性>

[0098] 基于后述实施例记述的连续碳化工序中聚酰亚胺膜是否发生异常,对聚酰亚胺膜的传送性进行了评价。

[0099] 聚酰亚胺膜的传送性的评价标准如下。

[0100] A:在处理性及外观等上未发现问题

[0101] B:静电使膜彼此粘附,但外观无问题,且可处理

[0102] C:传送中形成了细小的伤痕及褶皱,外观良率降低

[0103] <连续碳化炉的污染>

[0104] 关于连续碳化炉的污染,对后述实施例记述的连续碳化工序中的连续碳化炉的污染程度进行了评价。

[0105] 连续碳化炉的污染评价标准如下。

[0106] A:附着有可以容易擦除的污垢

[0107] B:附着有可以使用有机溶剂来擦除的污垢

[0108] C:连续碳化过程中的污垢给膜造成细小伤痕

[0109] D:连续碳化过程中有污垢积累,给膜造成伤痕,使外观良率降低

[0110] E:连续碳化过程中有大量污垢积累,导致膜破损

[0111] <石墨片的面方向上的热扩散率>

[0112] 使用株式会社Bethel的“热波分析仪TA3”,对切取为30mm $\times$ 30mm形状的石墨片的样本,在25°C的气氛下、频率100Hz的条件下进行测定,从而求取了石墨片的面方向上的热扩散率。其中,在石墨片的中央部进行冲裁从而制作了样本。这里,“中央部”是指在得到的石墨片中,以宽度方向及长度方向看均为中央的部分。

[0113] <石墨片的层间强度>

[0114] 石墨片的层间强度如下地求取。在得到的石墨片的两个面上粘贴双面胶带,在中

央部冲裁了25mm×80mm的部分,由此得到了样本。将该样本的一面固定在SUS制板上,将相反面上的双面胶带以保持90°角度的方式剥离。此时,用数字力计(株式会社IMADA制造ZTS-5N)测定了石墨片内部发生剥离时的力,并将之作为石墨片的层间强度。

[0115] <石墨片的密度>

[0116] 在得到的石墨片的中央部冲裁了50mm见方的部分,由此得到了样本。然后,测定了上述样本的重量、面积、及厚度。基于该重量的测定值,采用石墨片的密度=样本的重量/(样本的面积×样本的厚度)的数学式,计算了石墨片的密度。

[0117] <石墨片的厚度>

[0118] 对得到的石墨片,使用株式会社MITUTOYO制造的千分尺测定了其4角处及中央1处的厚度。其中,“中央1处”是指以得到的石墨片看,从4角处各自的测定位置向位于对角的测定位置绘制对角线时的线交点位置。并且,将得到的厚度测定值的平均值作为石墨片的厚度。

[0119] <石墨片相对于低粘性膜的剥离性>

[0120] 基于图1,对石墨片相对于低粘性膜的剥离性的评价方法进行详细说明。图1示出了将粘贴在石墨片11上的低粘性膜12以拉伸速度300mm/min刚剥开后的样子,在低粘性膜12上可观察到剥落了石墨13。首先,将冲裁成25mm见方的石墨片11、及剪切成25mm见方的低粘性膜12(株式会社SUMIRON制造的E-203)用层压机进行了贴合。将粘贴在该石墨片11上的低粘性膜12以剥离角度180°、拉伸速度1000mm/min、或以拉伸速度300mm/min的条件来剥开时,根据石墨膜11的层间是否发生了石墨剥离从而导致在剥开的低粘性膜12上观察到了剥落的石墨13,来对石墨片相对于低粘性膜的剥离性进行了评价。

[0121] 评价标准如下。

[0122] A:即使以拉伸速度1000mm/min来剥开,也没有观察到剥落的石墨。

[0123] B:以拉伸速度1000mm/min来剥开时,观察到了剥落的石墨,但是以300mm/min来剥开时,没有观察到剥落的石墨。

[0124] C:即使以拉伸速度300mm/min来剥开,也观察到剥落的石墨。

[0125] (实施例1)

[0126] <聚酰亚胺膜的制作方法>

[0127] 向溶解有75摩尔%的4,4'-二氨基二苯醚(ODA)的二甲基甲酰胺溶液中,溶解均苯四甲酸二酐(PMDA)100摩尔%,继而溶解25摩尔%的对苯二胺(PDA),得到了含有18.5重量%的聚酰胺酸的聚酰胺酸溶液。向得到的聚酰胺酸溶液中添加磷酸氢钙,以使磷酸氢钙的相对于聚酰胺酸固态成分的浓度为0.16重量%。一边冷却该溶液,一边添加酰亚胺化触媒,经脱泡,得到了混合溶液,其中酰亚胺化触媒含有:相对于聚酰胺酸所含的羧酸基为1当量的乙酸酐、1当量的异喹啉;二甲基甲酰胺;相对于聚酰胺酸固态成分为0.84重量%的间苯二酐双(磷酸二苯酯)。此时所用的间苯二酐双(磷酸二苯酯)的磷含有率为10.5重量%,TG-DTA测定下的5%减重温度为261°C。

[0128] 接着,将该混合溶液以干燥后的厚度达到62μm的方式,涂敷在铝箔上,从而得到了混合溶液层。铝箔上的混合溶液层用热风烘箱及远红外加热器进行干燥。

[0129] 具体干燥方法如下。首先,将铝箔上的混合溶液层在热风烘箱中在120°C下干燥200秒,得到了具有自支撑性的凝胶膜。将该凝胶膜从铝箔剥离,固定在框架上。然后,将凝

胶膜在热风烘箱中在120℃下加热25秒,在275℃下加热34秒,在400℃下加热35秒,在450℃下加热40秒,及在远红外加热器中在460℃下加热18秒,由此分阶段地进行了加热干燥。间苯二酚双(磷酸二苯酯)在干燥过程中(成膜过程中)有一部分发生了挥发。通过该操作,制得了磷酸氢钙含量0.16重量%、间苯二酚双(磷酸二苯酯)含量0.54重量%、合计磷含量0.095重量%、厚度62 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜(A-1)。

[0130] <石墨片的制造方法>

[0131] 将厚度62 $\mu\text{m}$ 、宽度250mm、长度300m的聚酰亚胺膜(A-1)的卷体物设置在膜传送装置的放卷侧,一边连续地使膜向加热处理装置移动,一边实施连续碳化工序。

[0132] 连续碳化工序使用图2所示的连续碳化装置来进行。该连续碳化装置由用以传送聚酰亚胺膜23的装置22与具有出入口及加热空间的加热处理装置21组合而成,通过在所述加热处理装置21内对所述聚酰亚胺膜23进行加热处理(碳化工序),从而连续地得到碳质膜24。所述加热处理装置21在MD方向上有6个加热空间,各加热空间在MD方向上的长度为500mm,在TD方向上的长度为300mm,各加热空间用氮气经过了置换且使装置处于氮气气氛流通状态下(2L/min),设定温度分别调整为了600℃、615℃、630℃、645℃、670℃、720℃。连续碳化工序中的膜(所述聚酰亚胺膜23及所述碳质膜24)传送速度调整为1.6m/min,以施加于所述膜的张力达到10N的方式,沿传送方向25来传送所述膜。所述加热处理装置21的加热空间内,用作为炉内材的膨胀石墨片(热导率200W/m·K、厚度400 $\mu\text{m}$ )从上下夹持着所述膜来传送所述膜。所述炉内材以与所述膜接触的方式设置,在连续碳化工序中,以所述膜沿所述炉内材滑动的方式来传送所述膜。另外,所述炉内材设置成其覆盖范围大于所述膜在加热空间内的通过范围。

[0133] 接着,将连续碳化工序后的碳质膜24冷却至室温(23℃),并卷成内径100mm的卷体状,得到了图3所示的碳质膜的卷体物31。如图3所示,以膜的宽度方向与炉床32垂直的方式,将碳质膜的卷体物31设置在炉床32上,以2℃/min的升温速度升温至2900℃从而进行了石墨化工序。图3中箭头33表示重力方向。

[0134] 接着,将石墨化工序后的膜冷却至室温(23℃),在室温(23℃)下以10MPa的压力对石墨化膜实施压缩工序(柔化工序),得到了石墨片。通过上述试验,检查了压缩后的石墨片的各特性。

[0135] (实施例2~11、比较例1~5)

[0136] 将磷酸氢钙及间苯二酚双(磷酸二苯酯)的添加量变更为表1中记载的量,除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0137] (实施例12)

[0138] 使用碳酸钙来代替磷酸氢钙,并将间苯二酚双(磷酸二苯酯)的添加量变更为表1中记载的量,除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了间苯二酚双(磷酸二苯酯)含量0.53重量%、合计磷含量0.056重量%、厚度62 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0139] (实施例13)

[0140] 使用二氧化硅来代替磷酸氢钙,并将间苯二酚双(磷酸二苯酯)的添加量变更为表1中记载的量,除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了间苯二酚双(磷酸二苯酯)含量0.53重量%、合计磷含量0.056重量%、厚度62 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0141] (实施例14)

[0142] 使用磷酸钙来代替磷酸氢钙,并将间苯二酚双(磷酸二苯酯)的添加量变更为表1中记载的量,除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了间苯二酚双(磷酸二苯酯)含量0.36重量%、合计磷含量0.070重量%、厚度62 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0143] (实施例15)

[0144] 添加了磷酸三苯酯(磷含有率为9.5重量%、TG-DTA测定下的5%减重温度为220 $^{\circ}\text{C}$ )1.30重量%,以此代替间苯二酚双(磷酸二苯酯),除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了磷酸三苯酯含量0.34重量%、合计磷含量0.070重量%、厚度62 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0145] (实施例16)

[0146] 添加了三苯基氧化磷(磷含有率为11.1重量%、TG-DTA测定下的5%减重温度为243 $^{\circ}\text{C}$ )0.80重量%,以此代替间苯二酚双(磷酸二苯酯),除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了三苯基氧化磷含量0.29重量%、合计磷含量0.070重量%、厚度62 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0147] (实施例17)

[0148] 添加了联苯酚双(磷酸二苯酯)(磷含有率9.5重量%、TG-DTA测定下的5%减重温度为395 $^{\circ}\text{C}$ )0.40重量%,以此代替间苯二酚双(磷酸二苯酯),除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了联苯酚双(磷酸二苯酯)含量0.34重量%、合计磷含量0.070重量%、厚度62 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0149] (实施例18~21)

[0150] 将聚酰亚胺膜的厚度变更为表1中记载的厚度,除此之外,以与实施例4相同的方式,制作了聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。关于聚酰亚胺膜的成膜时间及石墨化工序的升温时间,与厚度成比例地对烧制时间进行了调整。例如若是厚度50 $\mu\text{m}$ 的膜,则与厚度100 $\mu\text{m}$ 的情况相比,将烧制时间缩短设定为1/2。

[0151] 实施例1~21及比较例1~5的石墨片的制造条件及物性示于表1。

[0152] (表1)

[0153]

	聚酰亚胺膜										工序适应性			石墨片	
	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	填料种类	填料量 (重量%)	源自填料的磷量 (重量%)	磷添加剂种类	添加剂的磷率	磷添加剂的5%减重温度	磷添加剂的添加量 (重量%)	磷添加剂的含量 (重量%)	合计磷含量 (重量%)	PI传送性	连续碳化炉的污染	热扩散率 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	层间强度 ( $\text{gf}/\text{inch}$ )	对低粘性膜的剥离性
实施例1	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	间苯二酚双(磷酸二苯酯)	10.5%	261°C	0.84	0.54	0.095	A	D	8.2	137	A
实施例2	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	↑	10.5%	261°C	0.67	0.44	0.084	A	D	8.4	124	A
实施例3	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	↑	10.5%	261°C	0.47	0.30	0.070	A	C	8.5	119	A
实施例4	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	↑	10.5%	261°C	0.26	0.17	0.056	A	B	8.7	109	B
比较例1	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	↑	10.5%	261°C	0.06	0.04	0.042	A	A	8.7	94	C
实施例5	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.08	0.019	↑	10.5%	261°C	0.97	0.63	0.085	B	E	8.6	118	A
实施例6	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.08	0.019	↑	10.5%	261°C	0.73	0.48	0.069	B	D	8.8	110	A
实施例7	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.08	0.019	↑	10.5%	261°C	0.53	0.34	0.055	B	C	8.9	102	B
比较例2	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.08	0.019	↑	10.5%	261°C	0.29	0.19	0.039	B	B	9.0	91	C
实施例8	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.20	0.048	↑	10.5%	261°C	0.72	0.47	0.097	A	D	8.0	140	A
实施例9	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.20	0.048	↑	10.5%	261°C	0.51	0.33	0.083	A	C	8.2	127	A
实施例10	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.20	0.048	↑	10.5%	261°C	0.29	0.19	0.068	A	B	8.4	115	A
实施例11	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.20	0.048	↑	10.5%	261°C	0.10	0.07	0.055	A	A	8.5	107	B
比较例3	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.20	0.048	—	—	—	0.00	0.00	0.048	A	A	8.7	95	C
比较例4	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.32	0.076	间苯二酚双(磷酸二苯酯)	10.5%	261°C	0.26	0.17	0.094	A	C	7.6	143	A
比较例5	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.04	0.010	↑	10.5%	261°C	0.64	0.42	0.054	C	D	9.2	90	C
实施例12	62	CaCO <sub>3</sub>	0.16	0.000	↑	10.5%	261°C	0.82	0.53	0.056	A	D	8.7	105	B
实施例13	62	SiO <sub>2</sub>	0.16	0.000	↑	10.5%	261°C	0.82	0.53	0.056	A	D	8.3	121	A
实施例14	62	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.16	0.032	↑	10.5%	261°C	0.56	0.36	0.070	A	C	8.4	120	A
实施例15	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	磷酸三苯酯	9.5%	220°C	1.30	0.34	0.070	A	D	8.5	126	A
实施例16	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	三苯基氧化磷	11.1%	243°C	0.80	0.29	0.070	A	D	8.5	123	A
实施例17	62	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	联苯酚双(磷酸二苯酯)	9.5%	395°C	0.40	0.34	0.070	A	B	8.5	119	A
实施例18	125	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	间苯二酚双(磷酸二苯酯)	10.5%	261°C	0.26	0.17	0.056	A	B	8.0	135	A
实施例19	100	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	↑	10.5%	261°C	0.26	0.17	0.056	A	B	8.3	128	A
实施例20	75	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	↑	10.5%	261°C	0.26	0.17	0.056	A	B	8.6	112	A
实施例21	50	CaHPO <sub>4</sub>	0.16	0.038	↑	10.5%	261°C	0.26	0.17	0.056	B	B	9.0	101	B

[0154] 根据实施例1~21可知,使用含有无机微粒及含磷的非金属添加剂并且无机微粒含量为0.05重量%以上0.30重量%以下、磷含量为0.055重量%以上0.097重量%以下的聚酰亚胺膜所得到的石墨片相对于低粘性膜的剥离性优越,并且层间强度及热扩散率这两种

物性均优越。另一方面,根据比较例1~3可知,使用磷含量低于0.055重量%的聚酰亚胺膜所得到的石墨片相对于低粘性膜的剥离性较差。另外,根据比较例4可知,使用无机微粒含量为0.30重量%以上的聚酰亚胺膜所得到的石墨片的热扩散率较差。根据比较例5可知,使用无机微粒含量低于0.05重量%的聚酰亚胺膜所得到的石墨片相对于低粘性膜的剥离性较差,并且由于聚酰亚胺膜的传送性较差,因此外观良率较低且层间强度较差。

[0155] (产业上的可利用性)

[0156] 本发明所得到的石墨片相对于低粘性膜的剥离性优越,因此能够较好地用作电子设备的散热部件。

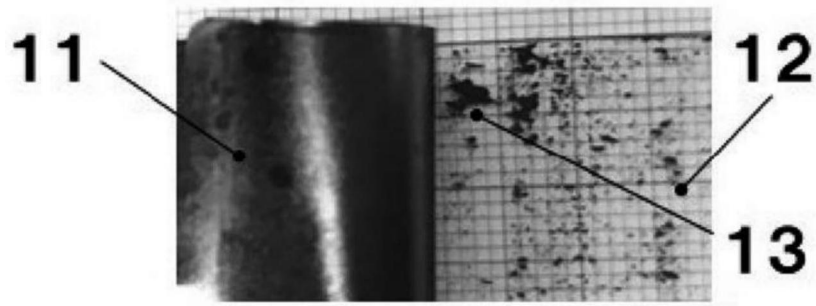


图1

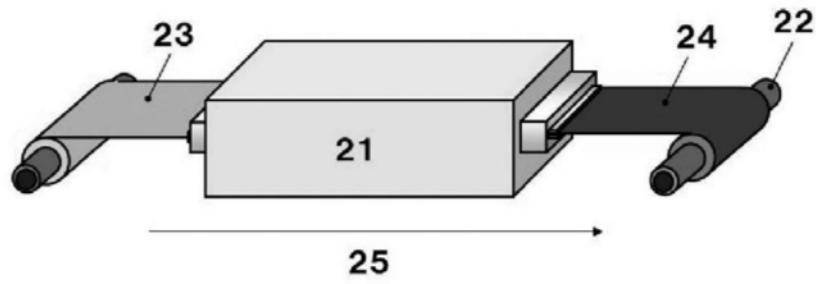


图2

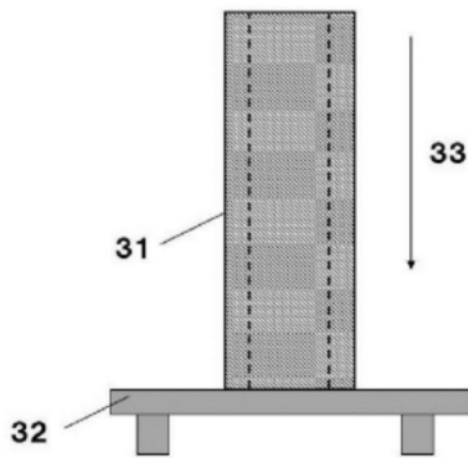


图3