



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103193222 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201310088168. 8

求 1-8.

(22) 申请日 2008. 05. 15

JP 特开 2007-31237 A, 2007. 02. 08, 说明书第 3 页第 27 - 28 行, 第 7 页第 38 行至第 8 页第 3 行, 第 14 页第 18 - 21 行, 第 27 页第 15 - 21 行.

(30) 优先权数据

2007-132120 2007. 05. 17 JP

(62) 分案原申请数据

200880022608. 7 2008. 05. 15

审查员 杨坤

(73) 专利权人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72) 发明人 太田雄介 若原修平 西川泰司

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周欣 陈建全

(51) Int. Cl.

C01B 31/04(2006. 01)

B32B 9/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1826288 A, 2006. 08. 30, 说明书实施例 1-5.

JP 特开 2007-44994 A, 2007. 02. 22, 权利要

权利要求书1页 说明书29页 附图23页

(54) 发明名称

石墨膜及石墨复合膜

(57) 摘要

本发明提供一种石墨膜及石墨复合膜, 其兼备优良热扩散性、及在弯曲部分能经得住使用的优良耐弯曲性, 从而能够充分解决电子设备、精密设备等的散热问题。本发明的石墨膜的特征在于, 在 MIT 耐弯曲试验中, 使用 15mm 宽的长方形试验片, 在折弯夹板的曲率半径 R 为 2mm、左右的折弯角度为 135°、折弯速度为 90 次 / 分钟、载荷为 0. 98N 的条件下测得的直到折断为止的往返折弯次数为 10000 次以上。

1. 一种石墨膜,其特征在于:在 MIT 耐弯曲试验中,使用 15mm 宽的长方形试验片,在折弯夹板的曲率半径 R 为 2mm、左右的折弯角度为 135° 、折弯速度为 90 次 / 分钟、载荷为 0.98N 的条件下测得的直到折断为止的往返折弯次数为 10000 次以上。

2. 根据权利要求 1 所述的石墨膜,其特征在于:在 MIT 耐弯曲试验中,使用 15mm 宽的长方形试验片,在折弯夹板的曲率半径 R 为 1mm、左右的折弯角度为 135° 、折弯速度为 90 次 / 分钟、载荷为 0.98N 的条件下测得的直到折断为止的往返折弯次数为 10000 次以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的石墨膜,其特征在于:所述石墨膜的面方向的热扩散率为 $8.0 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ 以上。

4. 一种石墨复合膜,其特征在于:在权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的石墨膜的一部分上经由粘结材料形成有塑料膜。

5. 一种石墨复合膜,其特征在于:在权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的石墨膜的一部分上经由粘结剂形成有塑料膜。

石墨膜及石墨复合膜

[0001] 本申请是 2009 年 12 月 29 日递交的中国专利申请 No. 200880022608.7(国际申请号为 PCT/JP2008/058910,发明名称为“石墨膜及石墨复合膜”)的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及作为电子设备、精密设备等的散热薄膜及散热器材料而使用的石墨膜,特别涉及耐弯曲性、热扩散性优良的石墨膜。

背景技术

[0003] 搭载在计算机等各种电子、电气设备上的半导体元件或其它发热部件等的冷却问题引人注目。作为这样的要冷却的部件的冷却方法,一般有在搭载该部件的设备筐体上安装风扇,对该设备筐体进行冷却的方法;或在要冷却的部件上安装导热管或散热器、散热片或叶片等热导体,通过向外部传输来自该元件的热而进行冷却的方法等。

[0004] 作为安装在要冷却的部件上的导热材料,可列举出铝板或铜板等。而且,在这种情况下,在铝板或铜板的一部分上或在导热管上安装发热部件,进而采用叶片或风扇使该板的其它部分向外部散热。

[0005] 可是,近年来有搭载半导体元件等发热部件的各种设备小型化、而且该部件的发热量增大的倾向。但是,为了筐体小型化,用于插入叶片或散热片及风扇等部件的空间受到限制。

[0006] 因而,近年来,作为热导体(散热器)一直重视热扩散性优良的石墨膜。石墨膜是由碳形成层状结构、石墨膜的面内的导热率非常高、且密度轻到 $1 \sim 2\text{g} / \text{cm}^3$ 左右、而且具有高导电性的材料。此外,因能够减薄膜的厚度、且具有柔软性,因而一直被期待着作为在狭窄的场所、或需要穿过缝隙做处理的场所的散热器材料或散热器材料。

[0007] 现在,作为一般能够得到的石墨膜,有利用高分子热分解法或膨胀法制造的石墨膜。

[0008] 如专利文献 1、2 所述,高分子热分解法是通过在氩气、氮气等不活泼性气氛下或减压下对聚噁二唑、聚酰亚胺、聚亚苯基亚乙烯基、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚噻唑或聚酰胺等的高分子膜进行热处理来得到石墨膜的方法。

[0009] 专利文献 1:日本特开昭 61-275116 号公报

[0010] 专利文献 2:日本特开平 2-103478 号公报

[0011] 另一方面,膨胀法的石墨可通过以粉状、鳞片状的天然石墨为原料,将原料浸渍在酸中,然后利用加热使石墨层间扩展来得到。然后通过与粘结材料一同进行高压加压加工可得到膜状的石墨。

[0012] 现在的电子设备的结构在不断复杂化,而且尺寸向小型化发展,能否在非常狭窄的空间中高效率地排出热成为重要的课题。关于这样的将具有可挠性的特征的石墨膜折弯地用在节省空间的地方的尝试有几种。例如,考虑将来自折叠式便携电话或笔记本电脑的发热部分的热经由折弯部分向液晶侧排出等的想法。

[0013] 但是,石墨膜在材质脆时、特别是在曲率半径小的弯曲时或弯曲角度大时,多在该弯曲部分发生裂纹。特别是利用膨胀法得到的石墨膜,由于以粉状、鳞片状的天然石墨为原料,尽管具有柔软性,但因石墨晶粒小、结晶性差,而与利用高分子热分解法得到的石墨相比,热扩散性差,此外膜强度低并且脆。此外,利用高分子分解法(专利文献 1~2)得到的石墨膜尽管具有某种程度的耐弯曲性、热扩散性,但作为近年来进行了小型化、复杂化的电子设备的散热材料还不太充分。

[0014] 因而,在专利文献 3 中提出了呈现与单晶石墨同样的物性的、高品质且富于柔软性、强韧性的、热扩散性优良的石墨片的制造方法。该制造方法的基本特征在于:具有以聚酰亚胺膜为原料,在不活泼性气体中在上限温度为 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 的范围进行热处理的第 1 热处理工序、和进而在上限温度为 $2500^{\circ}\text{C} \sim 3100^{\circ}\text{C}$ 的范围进行热处理的第 2 热处理工序;而且是通过升温速度及恒温等热处理条件的控制而具有适当特性的石墨片的制造方法;进而是通过实施压延处理来实现柔软性的方法。另外,专利文献 3 中还公开了下述石墨膜的制造方法,根据专利文献 3 的权利要求 7 所述,如果石墨片的密度在 $0.3 \sim 0.7\text{g/cc}$ 的范围、或者石墨片的膜厚为原料膜的膜厚的 2 倍至 10 倍的范围,且如果实施后处理的压延处理,就可得到柔软性、强韧性优良的石墨片;根据专利文献 3 的权利要求 8 所述,如果通过压延处理得到的石墨片的密度在 $0.7 \sim 1.5\text{g/cc}$ 的范围,则所得到的石墨片的柔软性、强韧性就优良。

[0015] 专利文献 3:日本特开 2000-178016 号公报

[0016] 但是,即使是用专利文献 3 记载的制造方法制作的石墨膜,在曲率半径小的弯曲时或弯曲角度大时也容易折断膜,如果应用在近年来的小型电子设备中,有时不能显示充分的耐弯曲性。

[0017] 此外,“耐弯曲性”和“热扩散性”是相反的特性。根据专利文献 3 中记载,尽管通过石墨化的过程在膜内部制作了折弯时石墨层能移动的空间,从而能够提高耐弯曲性,但是该空间阻碍热的移动,使得热扩散性降低。用专利文献 3 的制造方法制作的石墨膜由于也追求了耐弯曲性,因此热的扩散性差,不能与近年来的电子设备的发热量的增加相对应。

[0018] 此外,提出了通过在石墨膜的一面或两面设置增强材料来提高机械强度的技术。例如,在专利文献 4 中公开了一种膨胀石墨层压片,该膨胀石墨层压片在膨胀石墨片的两面上重合有塑料膜,在这些重合面中,塑料膜的至少一部分被熔敷接合在膨胀石墨片上。

[0019] 此外,在专利文献 5 中公开了一种通过在石墨膜的至少一面上热熔化塑料带从而进行连接的导热片。此外,在专利文献 6 中公开了一种散热片,该散热片设有刚性比石墨膜低的高分子材料层,即使对石墨膜产生弯曲等的应力,相邻的高分子材料层也能通过滑移吸收该应力,从而减轻石墨膜的应力,能够不破损石墨膜地发生变形。

[0020] 专利文献 4:日本特开平 6-134917 号公报

[0021] 专利文献 5:日本特开平 11-58591 号公报

[0022] 专利文献 6:日本特开 2003-168882 号公报

[0023] 但是,即使用塑料带等支持部件补充强度不足,在专利文献 1~6 记载的石墨膜中,在曲率半径小的弯曲时或弯曲角度大时,有时尽管支持体本体没有被破坏,但是只破坏了石墨膜,在近年的电子设备中使用不能显示出充分的耐弯曲性。

[0024] 这样, 尽管为了改进石墨膜的耐弯曲性进行了几次尝试, 但是对于搭载在近年的电子设备上还没有取得充分的特性, 因而一直在要求开发热扩散性高、耐弯曲性优良的石墨膜。

发明内容

[0025] 也就是说, 本申请发明的第一发明涉及一种石墨膜, 其特征在于: 在 MIT 耐弯曲试验中, 使用 15mm 宽的长方形试验片, 在折弯夹板的曲率半径 R 为 2mm、左右的折弯角度为 135° 、折弯速度为 90 次 / 分钟、载荷为 0.98N 的条件下测得的直到折断为止的往返折弯次数为 10000 次以上; 且是通过在 2000°C 以上的温度下对由高分子膜及 / 或碳化了的高分子膜形成的原料膜进行热处理而得到的石墨膜; 将该石墨膜的倍率为 400 倍的表面 SEM 图像按阈值 160 进行黑白二值化、进而将被二值化了的该图像的白色区域进行细线化后所得到的图像的白色区域的面积为 1% 以上且 8.5% 以下。

[0026] 进而, 所述石墨膜的特征在于: 在 MIT 耐弯曲试验中, 使用 15mm 宽的长方形试验片, 在折弯夹板的曲率半径 R 为 1mm、左右的折弯角度为 135° 、折弯速度为 90 次 / 分钟、载荷为 0.98N 的条件下测得的直到折断为止的往返折弯次数为 10000 次以上。所述石墨膜的面方向的热扩散率优选为 $8.0 \times 10^{-4} \text{m}^2 / \text{s}$ 以上。

[0027] 此外, 本发明的第二发明涉及一种石墨复合膜, 其特征在于: 在上述任一项记载的石墨膜的一部分上经由粘结材料形成有塑料膜。

[0028] 根据本发明, 能够提供耐弯曲性、热扩散性优良的石墨膜及石墨复合膜。

附图说明

[0029] 图 1 是起泡石墨膜的截面示意图。

[0030] 图 2 是压缩石墨膜的截面示意图。

[0031] 图 3 是起泡石墨膜(起泡程度大、泡畴小)的 SEM 照片。

[0032] 图 4 是起泡石墨膜(起泡程度小、泡畴大)的 SEM 照片。

[0033] 图 5 是压缩石墨膜(起泡程度大、泡畴小)的 SEM 照片。

[0034] 图 6 是压缩石墨膜(起泡程度小、泡畴大)的 SEM 照片。

[0035] 图 7 是边缘效应的说明图。

[0036] 图 8 是被边界线区分的区域的说明图。

[0037] 图 9 是图像处理的说明图。

[0038] 图 10 是聚酰亚胺膜及楔形片。

[0039] 图 11 是楔形片的立体图。

[0040] 图 12 是与 PET 带的复合体。

[0041] 图 13 是与柔性印刷线路板的复合体。

[0042] 图 14 是卷边接缝(seam folding)后的冷却性能评价方法。

[0043] 图 15 是原料膜在容器 A 中的保持方法。

[0044] 图 16 是在容器 A 和容器 B 中的保持方法和通电方法。

[0045] 图 17 是实施例 1 的图像处理后的表面 SEM 照片。

[0046] 图 18 是实施例 2 的图像处理后的表面 SEM 照片。

- [0047] 图 19 是实施例 3 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0048] 图 20 是实施例 4 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0049] 图 21 是实施例 5 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0050] 图 22 是实施例 6 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0051] 图 23 是比较例 1 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0052] 图 24 是比较例 2 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0053] 图 25 是比较例 3 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0054] 图 26 是比较例 4 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0055] 图 27 是比较例 5 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0056] 图 28 是参考例 1 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0057] 图 29 是参考例 2 的图像处理后的表面 SEM 照片。
[0058] 符号说明

[0059] 11- 泡畴的尺寸、12- 起泡程度、13- 起泡石墨膜的截面示意图、21- 被边界线围住的区域的尺寸、22- 边界线、23- 压缩石墨膜的截面示意图、71- 平滑部、72- 突起部、73- 边缘部、74- 二次电子、75- 试样、76- 扩散区域、81- 被边界线区分的区域、82- 边界线、91- SEM 图像、92- 二值化后的图像、93- 细线化后的图像、1- 聚酰亚胺膜、2- 楔形片、3- 楔形片的宽度、4- 钠光、5- 干扰带、121- PET、122- 粘结材料、123- 石墨膜、124- 1mm 突出、125- 侧视图、126- 俯视图、131- PET、132- 粘结材料、133- 聚酰亚胺膜、134- 石墨膜、135- 铜箔、141- 硅橡胶片、142- 加热器、143- 卷边接缝部分、144- 石墨膜、151- 保持原料膜的容器 A、152- 用于保持原料膜的平滑可通电的平板、161- 容器 B、162- 填充在容器 A 和容器 B 之间的碳粒子、163- 填充在容器 B 的外部周边的碳粒子

具体实施方式

[0060] 本发明的第一发明是一种石墨膜，其特征在于：在 MIT 耐弯曲试验中，使用 15mm 宽的长方形试验片，在折弯夹板的曲率半径 R 为 2mm、左右的折弯角度为 135°、折弯速度为 90 次 / 分钟、载荷为 0.98N 的条件下测得的直到折断为止的往返折弯次数为 10000 次以上。

[0061] 此外，本发明的第二发明是一种石墨膜，其特征在于：在 MIT 耐弯曲试验中，使用 15mm 宽的长方形试验片，在折弯夹板的曲率半径 R 为 1mm、左右的折弯角度为 135°、折弯速度为 90 次 / 分钟、载荷为 0.98N 的条件下测得的直到折断为止的往返折弯次数为 10000 次以上。

[0062] <石墨膜>

[0063] 作为相对于近年的电子设备的发热密度增加的对策，注意力集中在热扩散性非常优良的石墨膜。现在，作为一般可得到的石墨膜，有利用高分子热分解法或膨胀法制造的石墨膜。

[0064] <本发明的石墨膜的制造方法>

[0065] 本发明的石墨膜的制造方法是可通过在 2000℃ 以上的温度下对由高分子膜及 / 或碳化了的高分子膜形成的原料膜进行热处理而得到的石墨膜。一般，已知利用在氩气、氮气等不活泼性气氛下或减压下对原料膜进行热处理的高分子热分解法而得到的石墨膜的耐弯曲性及热扩散性优良。

[0066] 另一方面,利用膨胀法得到的石墨膜由于是通过压实粉状、鳞片状的天然石墨而制作的,尽管具有柔软性,但是因石墨晶粒小、结晶性差,因而与利用高分子热分解法得到的石墨相比,大多热扩散性差,而且膜强度低并且脆。

[0067] <石墨膜的耐弯曲性>

[0068] 本发明的石墨膜的 MIT 耐弯曲试验中的折弯次数(R 为 2mm、左右的折弯角度为 135°)为 10000 次以上,优选为 50000 次以上、更优选为 100000 次以上。如果达到 10000 次以上,则由于耐弯曲性优良,即使在弯曲部分使用也不易被破坏。具体地讲,即使在便携式电话的铰链折叶或小型电子设备的折弯部分使用时,也能够不降低功能地使用。此外,由于耐弯曲性优良,因而还能提高安装在电子设备上时的操作性。另一方面,如果低于 10000 次,则因耐弯曲性变差而在弯曲部分的使用中膜容易破坏。此外,处理时的操作性也变差。特别是在折弯角度大的情况下、折弯半径小的情况下,膜容易劣化。

[0069] 此外,本发明的石墨膜的 MIT 耐弯曲试验中的折弯次数(R 为 1mm、左右的折弯角度为 135°)为 10000 次以上,优选为 50000 次以上、更优选为 100000 次以上。如果达到 10000 次以上,由于耐弯曲性优良,即使在弯曲部分使用也不易被破坏。具体地讲,即使在便携式电话的铰链折叶或小型电子设备的折弯部分使用时,也能够不降低功能地使用。此外,由于耐弯曲性优良,因而还能提高安装在电子设备上时的操作性。另一方面,如果低于 10000 次,则因耐弯曲性变差而在弯曲部分的使用中膜容易破坏。此外,处理时的操作性也变差。特别是在折弯角度大的情况下、折弯半径小的情况下,膜容易劣化。

[0070] <MIT 耐弯曲试验的弯曲半径、弯曲角度>

[0071] 关于石墨膜的 MIT 耐弯曲试验,能够采用东洋精机株式会社制的 MIT 耐揉疲劳试验机型式 D 等进行测定。在测定中,可选择折弯半径 R、折弯角度,能够选择 R 为 2mm、1mm 等。通常,折弯半径 R 越小、折弯角度越大,试验越严格。特别是在便携式电话、游戏机、液晶电视、PDP 等空间小的电子设备中,小的折弯半径和大的折弯角度下的折弯性优良,可进行设备的节省空间的设计,是非常重要的。再者,在实施例部分中记载了 MIT 试验方法的细节。

[0072] <耐弯曲性优良的石墨膜的制作机理>

[0073] 耐弯曲性优良的石墨膜可通过将聚酰亚胺膜等高分子膜升温到 2600°C 以上来得到。在石墨化的最终阶段(2600°C 以上)因产生 N_2 等内部气体而使石墨层提升,膜起泡(如图 1 所示,在表面可发现起泡的凹凸)。通过对起泡的石墨膜进行加压处理或压延处理可形成耐弯曲性优良的石墨膜。起泡了的石墨膜的耐弯曲性优良的理由是,由于在石墨的层间存在空气层,从而能够排解折弯时发生的石墨层的变形。

[0074] <起泡程度和耐弯曲性>

[0075] 但是,起泡了的石墨膜并不是所有都是耐弯曲性优良。石墨膜的厚度方向的起泡的大小(以下记载为“起泡程度”)因石墨化条件而异,该起泡程度成为决定耐弯曲性的优劣的一主要因素。如果起泡程度过小,则存在于石墨层间的空气层的量不足,不能排解折弯时石墨层的变形,因此形成坚硬、且耐弯曲性劣化的膜。此外,即使起泡程度过大,由于因破坏石墨层而发生起泡,因此折弯时也容易发生石墨层从表面的剥离,形成耐弯曲性差的石墨膜。再者,图 1 中示出在石墨膜的截面的示意图中起泡程度指的是哪一部分。

[0076] <泡畴尺寸和耐弯曲性>

[0077] 此外,在起泡状态的石墨表面发现的一个个的凹凸的平面方向的尺寸(泡畴尺寸)也因石墨化条件而异,该泡畴尺寸也成为决定耐弯曲性的优劣的一主要因素。如果泡畴尺寸过大,则不能对应折弯,形成耐弯曲性差、坚硬的膜。此外如果泡畴尺寸过小,则在折弯时一个个泡畴容易被剥离,形成耐弯曲性差的石墨膜。

[0078] 如上所述,为了形成高耐弯曲性的石墨,需要使石墨化条件最佳化来制作适度的起泡状态。

[0079] <压缩后的石墨膜的表面的边界线>

[0080] 如前所述,如图 1 所示可在起泡后的石墨膜的表面发现凹凸。如果实施加压处理或压延处理等压缩处理,则这些凹凸就被压扁,在凹凸的边界处石墨层重合,形成图 2 的示意图所示的边界线。

[0081] <石墨膜的起泡状态与表面的边界线的关系>

[0082] 起泡程度大的或泡畴尺寸小的石墨膜在压缩处理后多在表面产生边界线。另一方面,起泡程度小的或泡畴尺寸大的石墨膜在压缩处理后不易在表面产生边界线。所以,通过确认压缩处理后的石墨膜的表面的边界线的量,能够了解石墨膜的起泡状态,由此能够预测耐弯曲性的优劣。

[0083] 作为示例,图 3、4 中示出不同的起泡状态的石墨膜的 SEM 照片。图 3 是起泡程度大、泡畴尺寸小的石墨膜。如果对图 3、4 的石墨膜进行压缩,则因起泡的凹凸被压扁而如图 5、6 所示在表面产生边界线。图 5 中由于起泡程度大、泡畴尺寸小的石墨膜被压缩而使得边界线的产生量增大,图 6 则因起泡程度小、泡畴尺寸大而使得边界线的产生量减小。

[0084] <SEM 观察中的石墨表面的边界线的观察>

[0085] 通过 SEM 观察能够确认石墨膜的表面的边界线。如果进行石墨表面的 SEM 观察,则如图 5、6 所示可清晰地观测边界线的部分。

[0086] 能清晰地观测边界线的部分的原理是被称为边界效应的原理,如图 7 所示,从试样表面的角或突起物的顶端大量释放二次电子,在二次电子图像中该部分与其它部位相比非常亮。

[0087] <石墨膜表面的 SEM 观察的细节>

[0088] 石墨膜表面的观察采用扫描式电子显微镜(SEM)(制品名称:日立制 S-4500 型),在 5kV 的加速电压下进行了观察。将各种石墨膜裁切成 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$,用导电性胶带将其固定在直径为 15mm 的铝制的试样台上。将试样台的高度调节为 36mm 并固定。将加速电压调到 5eV,以高倍率模式实施 400 倍的观察。将工作距离调节到 8mm,调节亮度、对比度、焦距,以便能够观察石墨膜的表面的折皱,如此进行拍摄。图像的摄入按 640×480 摄入。

[0089] <本发明的石墨膜的被边界线区分的区域的大小>

[0090] 本发明的石墨膜的被边界线区分的区域的面积的平均值适宜为 $25 \mu\text{m}^2$ 以上且 $10000 \mu\text{m}^2$ 以下、优选为 $100 \mu\text{m}^2$ 以上且 $6400 \mu\text{m}^2$ 以下、更优选为 $200 \mu\text{m}^2$ 以上且 $3600 \mu\text{m}^2$ 以下。在面积小于 $25 \mu\text{m}^2$ 时,在折弯时容易发生石墨层的剥离,耐弯曲性差。此外,在面积大于 $10000 \mu\text{m}^2$ 时,则不能在折弯时排解石墨层的变形,因而形成耐弯曲性差、坚硬的膜。另一方面,如果在 $25 \mu\text{m}^2$ 以上且 $10000 \mu\text{m}^2$ 以下,则形成耐弯曲性优良的石墨膜。再者,将被边界线区分的区域、即如图 8 所示的周边的 75% 以上被区分的区域判断为被区分的区域。

[0091] <石墨膜的表面 SEM 观察图像的图像处理>

[0092] 关于石墨膜的表面 SEM 观察图像的图像处理,使用可从 NANO System 株式会社得到的通用图像处理软件(制品名称:NANO HUNTER NS2K-PRO / LT)进行实施。关于图像处理的细节,首先将 SEM 图像输入所述图像处理程序,实施浓度测定。确认浓度测定中测定的最大值(最大 255)、最小值(0),通过下式决定二值化的阈值。

[0093] 阈值=(最大值-最小值) $\times$ 0.62……………(1)

[0094] 接着,按通过上式决定的阈值使 SEM 图像二值化。所谓二值化,是将比某阈值明亮的区域白色化、将比某阈值暗的区域黑色化的处理。

[0095] 接着,将二值化了的图像细线化。细线化是将被二值化的上述图像的白色部分转换成线宽为 1 的处理。

[0096] 对通过以上的处理得到的图像的白色区域的面积进行测量。作为示例,图 9 中示出 SEM 照片和图像处理后的图像。

[0097] <本发明的石墨膜的表面状态>

[0098] 本发明的石墨膜的以倍率为 400 倍的 SEM 观察后的上述图像处理后的白色区域的面积适宜为 1.0% 以上且 8.5% 以下、优选为 1.2% 以上且 6.5% 以下、更优选为 1.4% 以上且 4.2% 以下。在白色区域的面积小于 1.0% 时,石墨膜表面的边界线的量小,意味着是耐弯曲性差的石墨膜。此外,在白色区域的面积大于 8.5% 时,边界线的量过大,则因折弯运动使得石墨层容易从石墨表面剥落,意味着是耐弯曲性差的石墨膜。另一方面,如果白色区域的面积为 1.0% 以上且 8.5% 以下,则因被边界线区分的一个个区域具有某种程度的大小,意味着是耐弯曲性优良的石墨膜。

[0099] <关于本发明的石墨膜的制造方法>

[0100] 本发明的石墨膜在石墨化过程中在膜内部制作了折弯时石墨层能够移动的适度的空间。具体地讲,在 2400℃ 以上对原料进行热处理,利用残存于原料中的氮气的产生使石墨层间起泡。

[0101] 如上所述,重要的是使决定石墨膜的耐弯曲性、热扩散性的一个主要因素即其起泡状态最佳化。如上所述,通过观察石墨膜表面的边界线,能够预测石墨膜的耐弯曲性、热扩散性。

[0102] 作为控制石墨膜的起泡状态(起泡程度、泡畴的大小)的要素,有以下 5 种要素等:

[0103] (1) 石墨化加热方法

[0104] (2) 石墨化最高温度

[0105] (3) 原料膜的层叠片数

[0106] (4) 石墨化时对膜施加的压力

[0107] (5) 原料膜的分子取向

[0108] 以下对上述要素的内容进行说明。在起泡状态的最佳化中最重要的是各个要素的平衡,必须适宜变更上述 5 个条件。如果通过平衡良好地组合上述 5 种要素能够制作上述的起泡程度、泡畴尺寸等,就能形成耐弯曲性、热扩散性非常优良的石墨膜。

[0109] <碳化工序和石墨化工序>

[0110] 关于本发明的石墨化工序,也可以在将通过碳化工序而被碳化了的高分子膜从碳化工序用的炉中暂时取出后移入石墨化用炉中进行,也可以连续地在同一炉中进行碳化工序及石墨化工序。

[0111] <石墨化加热方法>

[0112] 以往,作为石墨化工序,已知有在减压下或不活泼性气体中进行的气氛加热。在气氛加热法中,通过对石墨制的加热器外加电压进行加热。从加热器产生的热通过辐射及不活泼性气体的对流而将热传给试样。作为气氛加热法中使用的不活泼性气体,氩气、氮气比较合适。

[0113] 此外,作为制作高质量的石墨膜的方法,已知有通电加热法。在通电加热法中,有通过对要处理的试样或收容试样的容器本体外加电压直接进行加热的方法。

[0114] <气氛加热法>

[0115] 在以往的通常的气氛下及减压下的热处理中,由于通过气氛气体的热传导及/或来自加热器的辐射热、或来自与加热器接触的部分的热传导来进行加热,因而基本上通过从膜表面向内部的导热来进行膜的加热,因此加热不均匀,石墨层的生长在局部出现偏差、或出现石墨化中发生的分解气体造成的不良影响、或在晶体的再排列中容易发生局部缺陷。因此,得到泡畴大小或起泡程度不均匀的石墨膜。所以,多得到耐弯曲性、热扩散性差的石墨膜。

[0116] 得到泡畴大小或起泡程度不均匀的石墨膜的原因之一是:在使含在初始原料中的碳以外的元素通过气体化而分离时,通过使其浮在石墨层间来进行,但在减压气氛下进行该处理时,因减压而从膜急剧产生气体,石墨层被剥离,从而发生石墨的剥离,有时出现外观不良。此外,因上述情况,面方向的石墨的结合被破坏,有时引起耐弯曲性及导热率下降。

[0117] <通电加热法>

[0118] 另一方面,在通电加热法中,优选规定为下述方式:在可直接通电的容器(直接通电容器)内接触地保持高分子膜及/或碳化了的高分子膜,一边通过对该容器外加交流电压及/或直流电压进行通电一边进行石墨化(通电加热),由于形成为在使容器本身发热的同时,作为结果也对原料膜外加电压进行通电加热的方式,因此有助于原料膜本身的发热。也就是说,在通过通电方式实施石墨化工序时,利用来自发热的容器的直接导热、及膜自己的发热这两种手段来加热膜,因此能够对膜的内部和表面进行均匀的加热,此外由于还可从膜周边进行十分均匀的加热,结果在表面及内部进行均匀的石墨化,因而形成适度的起泡状态。

[0119] 此外,对于经由利用了通电加热方式的石墨化工序而得到的石墨膜,由于石墨层在面内均匀地生长,因此容易形成下述石墨膜:密度及热扩散率优良,即使实施压延处理或加压处理,表面也没有损伤、折皱、凹陷而平坦,而且与以往相比,耐弯曲性、热扩散性优良。

[0120] <通电加热的处理方法>

[0121] 作为本发明的利用了通电加热的石墨化工序,例如,可考虑以下几种方法:在石墨制容器内保持原料膜,对该石墨制容器本体外加电压进行通电的方法;在石墨制容器内保持原料膜,用碳粉末覆盖(填充)该石墨制容器的外部周边,经由碳粉末对该石墨制容器本体外加电压进行通电的方法;在石墨制容器内保持被碳粉末覆盖的原料膜(以在石墨制容器与原料膜之间填充着碳粉末的状态保持),对该石墨制容器本体外加电压进行通电的方法;以及在石墨制容器内保持被碳粉末覆盖的原料膜(以在石墨制容器与原料膜之间填充着碳粉末的状态保持),再用碳粉末覆盖该石墨制容器(以在石墨制容器的外部周边填充着碳粉末的状态),经由碳粉末对石墨制容器本体外加电压进行通电的方法等。

[0122] <石墨化最高温度>

[0123] 如果石墨化最高温度低,则石墨化的进度低,起泡程度也小,而且泡畴的生长度也小。在本发明的石墨膜的制造方法中,作为该热处理温度,即使最低也需要在 2000℃ 以上,最终优选为 2800℃ 以上、更优选为 2900℃ 以上、进一步优选为 3000℃ 以上。通过规定为如此的热处理温度,形成为石墨层向面方向生长、泡畴尺寸增大、耐弯曲性及热扩散性优良的石墨膜。另一方面,在石墨化最高温度低于 2800℃ 时,有时膜的一部分不能充分进行石墨化。如果不能充分进行石墨化,则因起泡程度不充分而形成非常坚硬的、耐弯曲性及热扩散性差的石墨膜。

[0124] 热处理温度越高越能进行向高品质石墨的转化,但从经济性的观点出发优选为尽量低的温度。在本发明的石墨膜的制造方法中,作为该热处理温度最高优选为 3500℃ 以下、更优选为 3200℃ 以下、进一步优选为 3100℃ 以下。再者,在目前一般可得到的工业用炉中,可热处理的最高温度的界限为 3000℃。

[0125] <原料膜的层叠片数>

[0126] 如上所述,采用通电加热可对膜的内部和表面进行均匀的加热,并且还可从膜周边进行十分均匀的加热,结果可在表面及内部进行均匀的石墨化,因而可以形成适度的起泡状态。但是,如果过于对原料膜进行均匀地加热,则有时得到起泡程度非常小、泡畴过大的石墨膜。这样的石墨膜尽管因石墨层在面方向非常高度地取向而使得导热性高,但是因不能对应在折弯时发生的石墨层的变形,因而容易形成耐弯曲性非常差的石墨膜。

[0127] 此外,如上所述,采用通电加热的热处理中,原料膜及 / 或石墨容器被上述碳粒子覆盖,在热处理中有可能因碳粒子、石墨容器、从外部侵入的金属这样的杂质或来自外部的的气体而抑制石墨化时的膜的起泡。被抑制了起泡的膜尽管因石墨层向面方向非常高度地取向而使得导热性高,但是由于不能与折弯时发生的石墨层的变形对应,因而容易形成耐弯曲性非常差的石墨膜。

[0128] 为了解决以上的问题,在本发明的石墨化工序中,以原料膜层叠的状态实施石墨化。其层叠片数适宜为 10 片以上、优选为 30 片以上、更优选为 50 片以上。

[0129] 通过层叠原料膜,与采用 1 片单体的原料膜时相比,由于原料膜在容器中所占的比例增加,因此在石墨化的进行过程中产生微小的不均匀性。通过该不均匀性可得到具有适度的起泡程度和适度的泡畴尺寸的石墨膜。这样的石墨膜的耐弯曲性、热扩散性非常优良。

[0130] 此外,在通电加热时,热处理中原料膜及 / 或石墨容器被上述碳粒子覆盖,热处理中有可能因碳粒子、石墨容器、从外部侵入的金属这样的杂质或来自外部的的气体而受到侵蚀、劣化。

[0131] 如本发明这样,在使用将多片原料膜层叠而成的原料膜层叠体作为原料膜的情况下,原料膜呈密合的状态,不易受到从外部侵入的杂质的影响,因而能够大量制作耐弯曲性、热扩散性优良的石墨膜。

[0132] 此外,如本发明这样,在使用将多片原料膜层叠而成的原料膜层叠体作为原料膜的情况下,原料膜呈密合的状态,并且呈气体难以逃脱的状态,在直到石墨层发达的温度区域可使产生气体的时机延迟。其结果是,由于不损害石墨层地以发展为平面状态的状态起泡,因而可得到具有适度的起泡程度和适度的泡畴尺寸的石墨膜。另一方面,在如以往那样采用没有层叠原料膜的单体膜作为初始原料时,由于是容易从膜的两面逃脱气体的状态,

因此在形成石墨层之前容易逃脱气体,有可能难以使石墨层间扩大。

[0133] 如本发明这样,在使用将多片原料膜层叠而成的原料膜层叠体作为原料膜的情况下,在气体逃脱时,原料膜作为缓冲材料而发挥作用,可降低因加热中的变形而施加给原料膜的力,不会破坏石墨层的结合,其结果是,可实现优异的耐弯曲性、热扩散性。

[0134] 另一方面,在如以往那样采用没有层叠原料膜的单体膜作为原料膜的情况下,需要用石墨板、石墨膜、碳板、碳膜等隔板夹住原料膜。在这种情况下,因被隔板压紧而妨碍发生气体的排出、或破坏石墨层的结合,有可能引起耐弯曲性及热扩散性的下降。

[0135] 如此通过使原料膜层叠而实施石墨化,可得到耐弯曲性、热扩散性优异的石墨膜。但是,这里所示的原料膜的层叠片数始终只不过是一个示例,可根据前述的石墨化的加热方法、石墨化最高温度、后述的石墨化时施加给膜的压力、原料膜的取向性而适宜决定,因而并不限定于上述示例。

[0136] <石墨化时对膜施加的压力>

[0137] 如果石墨化时对膜施加的加压大,则因加压而使石墨层物理性地面向面方向取向,因此容易形成起泡程度小、泡畴尺寸大的石墨膜。另一方面,如果石墨化时施加给膜的加压小,则容易得到起泡程度大、泡畴尺寸小、不均匀的石墨膜。

[0138] 本发明中的向原料膜的厚度方向施加的压力优选为 $5.0\text{g} / \text{cm}^2$ 以上且 $100\text{g} / \text{cm}^2$ 以下。在对原料膜进行石墨化时,经过原料膜的尺寸膨胀及 / 或收缩的过程。如果在该压力低于 $5.0\text{g} / \text{cm}^2$ 的状态下进行石墨化,则产生伴随着原料膜的石墨化的不均匀的膜的膨胀及 / 或收缩,不能在膜面内实现均匀的石墨化,形成起泡程度大、泡畴尺寸也不均匀的耐弯曲性差的石墨膜。

[0139] 另一方面,如果该压力为 $5.0\text{g} / \text{cm}^2$ 以上且 $100\text{g} / \text{cm}^2$ 以下,尤其在作为原料膜采用后述的聚酰亚胺膜及 / 或碳化了的聚酰亚胺膜时,能够得到导热性优良的石墨膜。推断这是因为在石墨化工序中,由于以向原料膜的厚度方向施加压力的状态进行石墨化,而助长了伴随着石墨化的在膜面方向的石墨晶体结构的发达。

[0140] 此外,如果该压力高于 $100\text{g} / \text{cm}^2$,则过于助长面方向的石墨晶体结构的发达,可得到起泡程度非常小、泡畴尺寸非常大的坚硬石墨。再者,上述压力可相对于通过热处理得到的石墨膜的面积来算出。

[0141] 在石墨化工序中,作为向原料膜的膜厚方向施加压力的加压方法,可通过为保持膜而采用的夹具的自重、在作为保持膜的容器采用盖时从该盖接受的压力、以及由于加热导致的膜周围的容器的膨胀及为保持膜而采用的夹具的膨胀所形成的压力来实现,但也不限定于这些。

[0142] 此外,关于石墨化时施加给膜的适当的压力,可根据上述的石墨化的加热方法、石墨化最高温度、原料膜的层叠片数、后述的原料膜的取向性来适宜决定,但也不限定于这些。例如,在层叠片数多时,由于如上所述有加热不均匀、起泡程度容易增大的倾向,因此需要增大施加的压力来抑制起泡程度。另一方面,在层叠片数少时也可以减小施加的压力。

[0143] <原料膜>

[0144] 本发明中能够采用的原料膜为高分子膜或碳化了的高分子膜。

[0145] <高分子膜>

[0146] 本发明中能够采用的高分子膜没有特别的限定,可列举出:聚酰亚胺(PI)、聚酰

胺(PA)、聚噁二唑(POD)、聚苯并噁唑(PBO)、聚苯并双噁唑(PBBO)、聚噻唑(PT)、聚苯并噻唑(PBT)、聚苯并双噻唑(PBBT)、聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)、聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并双咪唑(PBBI),优选是含有选自这些中的至少1种的耐热芳香族性高分子膜,因为从该高分子膜最终得到的石墨的耐弯曲性、热扩散性提高。这些膜可以用众所周知的制造方法制造。其中聚酰亚胺由于通过选择多种原料单体能够得到具有各种结构及特性的膜,因此是优选的。另外,聚酰亚胺膜与以其它有机材料作为原料的高分子膜相比,容易进行膜的碳化、石墨化,因此容易形成结晶性好、耐弯曲性及热扩散性优良的石墨。

[0147] <碳化了的高分子膜>

[0148] 作为本发明中使用的碳化了的高分子膜,优选的是通过在减压下或不活泼性气体中对初始物质即高分子膜进行预备加热处理可得到的。该预备加热通常在1000℃左右的温度下进行,例如在以10℃/分钟的速度升温的情况下,优选在1000℃的温度区域保温30分钟左右。更具体地讲,使高分子膜碳化的碳化温度可以在600℃以上且低于2000℃。也就是说,作为以本发明的原料膜的例子使用的碳化了的高分子膜,优选是可通过在600~1800℃的温度下对高分子膜进行热处理而得到的碳化高分子膜。热处理温度优选为1000℃以上、更优选为1100℃以上、进一步优选为1200℃以上、最优选为1400℃以上。碳化温度低于2000℃较好的理由是,可通过后述的通电加热进行石墨化。碳化温度在600℃以上较好的理由是,在层叠地进行石墨化时,热处理中原料膜彼此间难以粘结,此外,能够防止原料膜的分解气体、变形造成的石墨化工序中的位置偏移,其结果是能够防止要得到的石墨膜产生皱纹、裂纹。也就是说,在碳化工序中,膜向厚度方向、面方向产生收缩,在石墨化工序中,膜向厚度方向产生收缩,向面方向产生膨胀,因此,在将原料膜规定为高分子膜的情况下,如果向厚度方向施加压力,则抑制了膜的面方向的收缩,因此有可能膜产生皱纹或裂纹。

[0149] 然而,通过将原料膜规定为碳化高分子膜,即使向厚度方向施加压力,反倒通过助长膜的面方向的膨胀而容易形成品质优良的石墨膜。再有,如果将原料膜规定为碳化高分子膜,与规定为高分子膜时相比,膜的变形小,因而能够防止变形造成的膜的位置偏移,从此点出发是非常优选的。此外,在通电加热时,热处理中原料膜及/或石墨容器被后述的碳粒子覆盖着。在作为原料膜采用碳化高分子膜时,原料膜致密、耐腐蚀性高,在热处理中难以因碳粒子、石墨容器、从外部侵入的金属这样的杂质或来自外部的的气体而受到侵蚀、劣化,能够大量制作耐弯曲性、热扩散性更优良的、且面内(尤其在膜中央部和端部)的品质差别小的石墨膜。

[0150] 此外,在作为原料膜采用碳化高分子膜时,由于在利用通电加热的石墨化工序中电流向表层及内部的双方流动,因此可在表层及内部的双方同时进行发热,进行均匀的石墨化,可得到耐弯曲性及热扩散性优良的石墨膜,因此是优选的。

[0151] <聚酰亚胺膜>

[0152] 聚酰亚胺膜与以其它有机材料作为原料的原料膜相比容易进行膜的碳化、石墨化,因此容易在低温下均匀地提高膜的导电率,并且导电率本身也容易提高。其结果是,在将该原料膜保持在通过外加后述的电压可进行直接通电的容器内,一边对该容器外加电压进行通电一边石墨化的情况下,伴随着碳化的进行向膜部分均匀地流通电流,产生在表面及内部均匀的发热,不仅厚度薄时,而且在厚度厚时也能形成热扩散性高的石墨。此外,由

于作好的石墨的结晶性优良、耐热性也优良,因此即使因电场集中而产生局部的加热也不会使石墨破损,可形成耐弯曲性、热扩散性优良的高品质的石墨。

[0153] <聚酰亚胺膜与双折射>

[0154] 本发明的高分子膜的与分子的面内取向性相关的双折射 Δn 无论在膜面内的哪个方向都适宜为 0.08 以上、优选为 0.10 以上、更优选为 0.12 以上、最优选为 0.14 以上。如果双折射在 0.08 以上,则容易进行膜的碳化、石墨化。其结果是,石墨的结晶取向性提高,耐弯曲性、热扩散性显著改善。此外,双折射越高越容易进行膜的炭化(碳化)、石墨化,因此容易提高后述的膜的导电率。其结果是,在可通过外加电压进行直接通电的容器内保持该原料膜,一边对该容器外加电压进行通电一边石墨化的工序中,根据与碳化的进行相对应的电阻的变化向膜部分均匀地流通电流,此外伴随着碳化的进行增加膜中流动的电流,产生在表面及内部均匀的发热,因而容易进行均匀的石墨化。此外,由于在膜面内均匀地提高导电率,因此不会在膜内产生局部的电场集中,不会产生局部的发热,结果在表面及内部均匀地进行石墨化。此外,由于在低温下进行炭化(碳化)及石墨化,因此可从低温的热处理中提高膜的导电率,产生在表面及内部均匀的发热,容易进行均匀的石墨化。此外,双折射越高,越能形成结晶性优良的、耐热性也优良的石墨,因此即使因电场集中而产生局部的加热也不会损坏石墨,可形成高品质的石墨膜。

[0155] 双折射提高就容易进行石墨化的理由不明确,但为了石墨化需要再排列分子,在双折射高的分子取向性优良的聚酰亚胺中,分子的再排列可以最小化,因此即使在聚酰亚胺膜中,取向性更优良的聚酰亚胺膜可得到耐弯曲性、热扩散性优良的石墨膜。

[0156] <双折射>

[0157] 这里所说的双折射,指的是膜面内的任意方向的折射率与厚度方向的折射率的差,按下式(数式 1)可给出膜面内的任意方向 X 的双折射 Δn_x 。

[0158] [数式 1]

[0159] 双折射 $\Delta n_x = (\text{面内 X 方向的折射率 } n_x) - (\text{厚度方向的折射率 } n_z)$

[0160] (数式 1)

[0161] 在图 10 和图 11 中,对双折射的具体的测定方法进行了图解。在图 11 的平面图中,从膜 1 中切出细长的楔形片 2 作为测定试样。该楔形片 2 具有细长的梯形的形状,该梯形具有一个斜边,其一个底角为直角。此时,在与 X 方向平行的方向切出该梯形的底边。图 11 以立体图示出如此切出的测定试样 2。如果对梯形试样 2 的与底边对应的切出断面直角地照射钠光 4,从梯形试样 2 的与斜边对应的切出断面侧采用偏光显微镜进行观察,可观察到干涉条纹 5。如果将该干涉条纹的数目设定为 n,用下式(数式 2)表示膜面内 X 方向的双折射 Δn_x 。

[0162] [数式 2]

[0163] $\Delta n_x = n \times \lambda / d$ (数式 2)

[0164] 这里, λ 为钠 D 线的波长 589nm, d 为相当于试样 2 的梯形的高度的试样的宽度 3。

[0165] 再者,上述所谓“膜面内的任意方向 X”,表示例如以膜形成时的材料流动的方向为基准, X 方向为面内的 0° 方向、45° 方向、90° 方向、135° 方向中的任一方向。试样测定部位及测定次数优选如下。例如,在从辊状的原料膜(宽度为 514mm)切出试样时,在宽度方向间隔 10cm 地在 6 处取样,在各部位测定双折射。将其平均值作为双折射。

[0166] <聚酰亚胺膜的热性能、机械性能、物理性能、化学性能>

[0167] 此外,成为本发明中采用的石墨的原料的聚酰亚胺膜最好在 100 ~ 200℃ 的温度范围具有低于 $2.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 的平均线膨胀系数。如果线膨胀系数低于 $2.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$, 则热处理中的延伸小、可顺利地进行石墨化,能够得到不脆、各种特性优良的石墨。通过采用这样的聚酰亚胺膜作为原料,从 2400℃ 开始向石墨的转化,在 2700℃ 可产生向结晶性十分高的石墨的转化。再者,更优选该线膨胀系数为 $2.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下。

[0168] 再者,关于高分子膜的线膨胀系数,可通过采用 TMA (热机械分析仪),首先在以 10℃ / 分钟的升温速度将试样升温到 350℃ 后,暂时冷却到室温,再次以 10℃ / 分钟的升温速度将试样升温到 350℃,测定第 2 次升温时的 100℃ ~ 200℃ 时的平均线膨胀系数来得到。具体地讲,采用热机械分析仪(TMA:Seiko 电子制 SSC / 5200H, TMA120C),将 3mm 宽 × 20mm 长的尺寸的膜试样安置在规定的夹具上,以拉伸模式施加 3g 的负荷,在氮气氛下进行测定。

[0169] 此外,本发明中采用的聚酰亚胺膜,由于只要其弹性模量在 3.4GPa 以上就更容易进行石墨化,因此是优选的。也就是说,只要弹性模量在 3.4GPa 以上就能够防止热处理中的膜收缩造成的膜的破损,能够得到各种特性优良的石墨。

[0170] 再者,关于膜的弹性模量,能够按照 ASTM-D-882 进行测定。聚酰亚胺膜的更优选的弹性模量为 3.9GPa 以上、进一步优选为 4.9GPa 以上。如果膜的弹性模量低于 3.4GPa,因热处理中的膜的收缩容易发生破损及变形,有得到的石墨的结晶性差、热扩散性差的倾向。

[0171] 膜的吸水率按以下方法进行测定。为了彻底使膜干燥,在 100℃ 下干燥 30 分钟,制成厚度为 25 μm 的 10cm 见方的试样。测定其重量,将该重量作为 A1。将厚度为 25 μm 的 10cm 见方的试样在 23℃ 下在蒸馏水中浸渍 24 小时,擦拭除去表面的水,立即测定重量,将该重量作为 A2。由下式求出吸水率。

[0172] 吸水率(%) = $(A2 - A1) \div A1 \times 100$

[0173] <聚酰亚胺膜的制作方法>

[0174] 本发明中采用的聚酰亚胺膜,可通过在将聚酰胺前体即聚酰胺酸的有机溶液与酰亚胺化促进剂混合后,在环形带或不锈钢滚筒等支持体上流延,然后对其进行干燥及烧成使其酰亚胺化来制造。

[0175] 作为本发明中采用的聚酰胺酸的制造方法,能够采用众所周知的方法,通常,可使至少 1 种芳香族酸二酐和至少 1 种二胺以实质上等摩尔量溶解在有机溶剂中。然后,在控制的温度条件下搅拌所得到的有机溶液,直到酸二酐和二胺的聚合结束,由此可制造聚酰胺酸。通常能以 5 ~ 35wt%、优选以 10 ~ 30wt% 的浓度得到这样的聚酰胺酸溶液。在该范围的浓度时,能够得到适当的分子量和溶液粘度。

[0176] 作为聚合方法,能够采用众所周知的所有方法,但是例如优选以下的聚合方法(1) ~ (5)。

[0177] (1) 将芳香族二胺溶解在有机极性溶剂中,使其与实质上等摩尔的芳香族四羧酸二酐反应进行聚合的方法。

[0178] (2) 使芳香族四羧酸二酐和相对于其稍低摩尔量的芳香族二胺化合物在有机极性溶剂中反应,得到在两末端具有酸酐基的预聚合物。

[0179] 接着,相对于芳香族四羧酸二酐使用实质上等摩尔的芳香族二胺化合物并使其聚合的方法。

[0180] 该优选的 1 个方式是采用二胺和酸二酐合成在两末端具有所述酸二酐的预聚合物,通过使所述预聚合物和与上述不同的二胺反应来合成聚酰胺酸的方法。

[0181] (3) 使芳香族四羧酸二酐和相对于其过剩摩尔量的芳香族二胺化合物在有机极性溶剂中反应,得到在两末端具有胺基的预聚合物。接着,在该预聚合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和芳香族二胺化合物实质上达到等摩尔的方式采用芳香族四羧酸二酐进行聚合的方法。

[0182] (4) 在使芳香族四羧酸二酐溶解及 / 或分散在有机极性溶剂中后,以相对于该酸二酐实质上达到等摩尔的方式采用芳香族二胺化合物使其聚合的方法。

[0183] (5) 使实质上等摩尔的芳香族四羧酸二酐与芳香族二胺化合物的混合物在有机极性溶剂中反应进行聚合的方法。

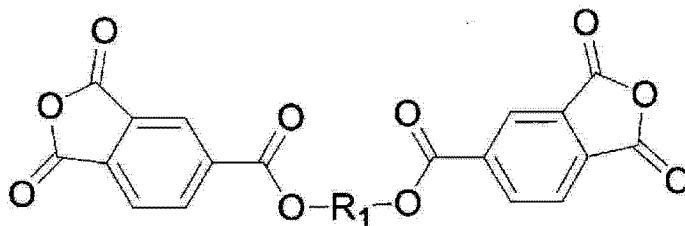
[0184] 即使在上述方法中,也优选通过经由(2)、(3)所示的预聚合物的顺序控制(sequence control,嵌段聚合物彼此的组合、嵌段聚合物分子彼此的连接的控制)进行聚合的方法。那是因为通过采用该方法,容易得到双折射大、线膨胀系数小的聚酰亚胺膜,通过对该聚酰亚胺膜进行热处理,容易得到结晶性高、密度及热扩散性优良的石墨。此外,推断为:通过规则正确地进行控制,芳香环的重叠增多,即使通过低温的热处理也容易进行石墨化。此外,如果为了提高双折射而增加酰亚胺基含量,则树脂中的碳化比率下降,石墨处理后的碳化收获率下降,但通过顺序控制合成的聚酰亚胺膜能够在不降低树脂中的碳比率的情况下提高双折射,因此是优选的。因碳比率提高而能够抑制分解气体的发生,容易得到外观上优良的石墨膜。此外,能够抑制芳香环的再排列,能够得到热扩散性优良的石墨膜。

[0185] 在本发明中,聚酰亚胺的合成中可采用的酸二酐包括:苯均四酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、2,2'-双(3,4-二羧苯基)丙烷二酐、3,4,9,10-花四羧酸二酐、双(3,4-二羧苯基)丙烷二酐、1,1'-双(2,3-二羧苯基)乙烷二酐、1,1'-双(3,4-二羧苯基)乙烷二酐、双(2,3-二羧苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧苯基)乙烷二酐、氧联二酐酸二酐、双(3,4-二羧苯基)砒二酐、对苯撑二(苯偏三酸单酯酸酐)、乙撑二(苯偏三酸单酯酸酐)、双酚 A 二(苯偏三酸单酯酸酐)、及它们的类似物,这些可以单独使用或以任意比例的混合物使用。

[0186] 在本发明中,作为聚酰亚胺的合成中可采用的二胺,包括 4,4'-氧联二苯胺、对苯撑二胺、4,4'-二氨基二苯基丙烷、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、4,4'-二氨基二苯基醚(4,4'-氧联二苯胺)、3,3'-二氨基二苯基醚(3,3'-氧联二苯胺)、3,4'-二氨基二苯基醚(3,4'-氧联二苯胺)、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'-二氨基二苯基乙基膦化氧、4,4'-二氨基二苯基 N-甲基胺、4,4'-二氨基二苯基 N-苯基胺、1,4-二氨基苯(对苯撑二胺)、1,3-二氨基苯、1,2-二氨基苯及它们的类似物,这些可以单独使用或以任意比例的混合物使用。

[0187] 特别是从通过降低线膨胀系数可提高弹性模量、增大双折射的观点出发,在本发明的聚酰亚胺膜的制造中,优选采用用下记式(1)表示的酸酐作为原料。

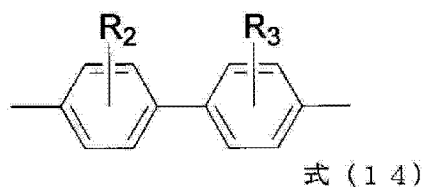
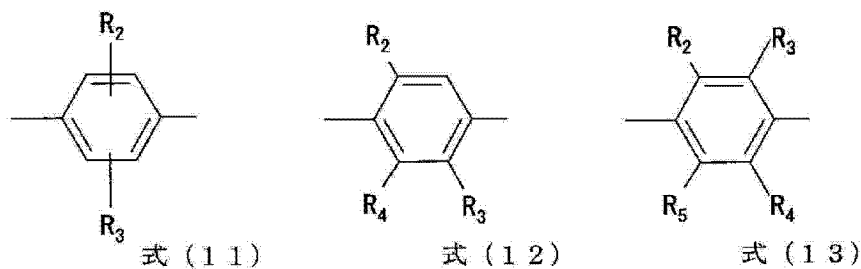
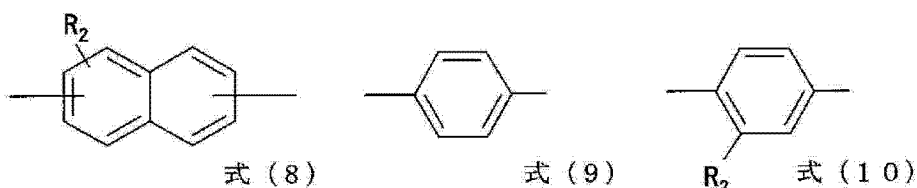
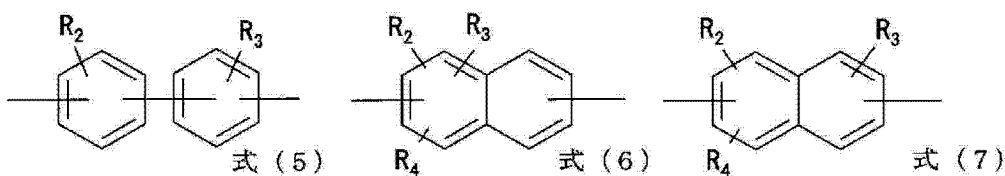
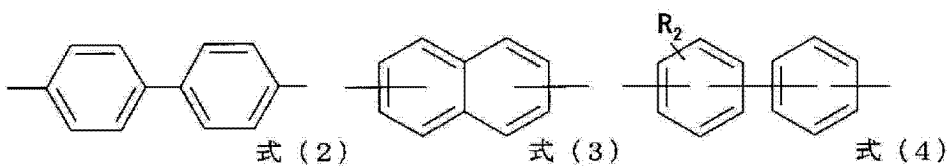
[0188]



式 (1)

[0189] 这里, R_1 是选自下记式 (2) ~ 式 (14) 中所包含的 2 价有机基的组中的任何一种 2 价有机基。

[0190]



[0191] 这里, R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 可以分别是选自 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{F}$ 、或 $-\text{OCH}_3$ 的组中的任何一种基团。

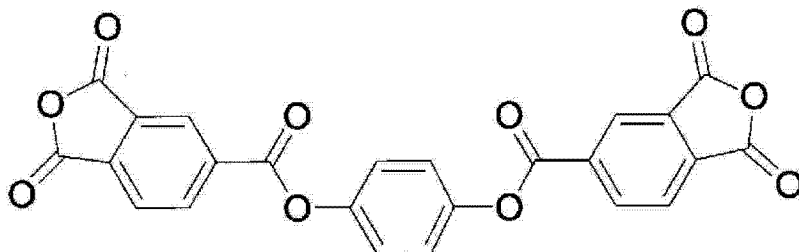
[0192] 通过采用上述的酸二酐可得到吸水率比较低的聚酰亚胺膜, 这样可在石墨化过程中防止由水分造成的起泡, 从此观点出发是优选的。

[0193] 特别是如果使用式 (2) ~ 式 (14) 所示的含有苯核的有机基作为酸二酐中的 R_1 , 则

所得到的聚酰亚胺膜的分子取向性提高,线膨胀系数减小,弹性模量增大,双折射高,而且吸水率降低,从此观点出发是优选的。

[0194] 为了进一步减小线膨胀系数、提高弹性模量、增大双折射、减小吸水率,在本发明的聚酰亚胺的合成中可以采用用下记式(15)表示的酸二酐作为原料。

[0195]



式(15)

[0196] 特别是采用具有由2个以上的酯键将苯环直线状结合而成的结构的酸二酐作为原料而得到的聚酰亚胺膜,尽管含有弯曲链,但作为整体容易形成高度直线的构象,具有比较刚直的性质。其结果是,通过采用此种原料,能够减小聚酰亚胺膜的线膨胀系数,例如能够使其在 $1.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下。此外,能够使弹性模量提高到 $500\text{kgf} / \text{mm}^2$ (490GPa) 以上,使吸水率在1.5%以下。

[0197] 为了进一步减小线膨胀系数、提高弹性模量、增大双折射,优选采用对苯撑二胺作为原料合成本发明中的聚酰亚胺。

[0198] 此外,在本发明中聚酰亚胺的合成中所采用的最适当的二胺是4,4'-氧联二苯胺和对苯撑二胺,它们单独或两者的合计摩尔相对于全部二胺优选为40摩尔%以上、更优选为50摩尔%以上、进一步优选为70摩尔%以上、更进一步优选为80摩尔%以上。进而,对苯撑二胺优选含有10摩尔%以上、更优选含有20摩尔%以上、进一步优选含有30摩尔%以上、更进一步优选含有40摩尔%以上。如果这些二胺的含量低于上述的摩尔%范围的下限值,则有所得到的聚酰亚胺膜的线膨胀系数大、弹性模量小、双折射减小的倾向。但是,如果将二胺的总量规定为对苯撑二胺,则难以得到起泡少、厚度厚的聚酰亚胺膜,因此最好使用4,4'-氧联二苯胺。此外,能够降低碳比率、减少分解气体的发生量、减轻对芳香环的再排列的要求,能够得到外观、热扩散性优良的石墨。

[0199] 在本发明中聚酰亚胺的合成中采用的最适当的酸二酐是苯均四酸二酐及/或用式(15)表示的对苯撑二(苯偏三酸单酯酸二酐),它们单独或两者的合计摩尔相对于全部酸二酐优选为40摩尔%以上、更优选为50摩尔%以上、进一步优选为70摩尔%以上、更进一步优选为80摩尔%以上。如果这些酸二酐的使用量低于40摩尔%,则有所得到的聚酰亚胺膜的线膨胀系数大、弹性模量小、双折射小的倾向。

[0200] 此外,相对于聚酰亚胺膜、聚酰胺酸、聚酰亚胺树脂,也可以添加碳黑、石墨等添加剂。

[0201] 为合成聚酰胺酸而优选的溶剂为作为酰胺系的溶剂的N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等,特别优选采用N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺。

[0202] 接着,作为聚酰亚胺的制造方法,可以采用通过加热前体即聚酰胺酸进行酰亚胺

转化的热硫化法、或在聚酰胺酸中采用以醋酐等酸酐为代表的脱水剂或甲基吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶等叔胺类作为酰亚胺化促进剂进行酰亚胺转化的化学硫化法等中的任何一种。其中,如异喹啉这样沸点越高的是优选的。那是因为在膜制作中的初期阶段不会使其蒸发,直到干燥的最后的阶段都容易发挥催化效果,因此是优选的。特别是从所得到的膜的线膨胀系数容易减小、弹性模量容易提高、双折射容易增大、或可在相对的低温下迅速石墨化、能够得到优质石墨的观点出发,优选化学硫化法。特别是脱水剂和酰亚胺化促进剂的并用,可使所得到的膜的线膨胀系数减小、弹性模量提高、双折射增大,因此是优选的。此外,化学硫化法由于能更快地进行酰亚胺化反应,因此在加热处理中能够在短时间内使酰亚胺化反应结束,是生产性优良的有利于工业化生产的方法。

[0203] 在具体的利用化学固化的膜的制造中,首先在聚酰胺酸溶液中加入含有化学计算以上的脱水剂和催化剂的酰亚胺化促进剂,通过在支持板、PET 等有机膜、滚筒、或环形带等支持体上流延或涂布形成膜状,通过使有机溶剂蒸发得到具有自支持性的膜。接着,对该自支持性膜进一步进行加热使其干燥,同时使其酰亚胺化,由此得到聚酰亚胺膜。该加热时的温度优选在 150℃ 至 550℃ 的范围内。对于加热时的升温速度没有特别的限制,但优选通过连续地或阶段地缓慢加热使最高温度达到该规定的温度范围内。加热时间因膜厚度及最高温度而异,但一般在达到最高温度后优选为 10 秒至 10 分钟的范围。再有,在聚酰亚胺膜的制造工序中,如果包含为了防止收缩而使膜与容器接触、或固定及保持膜、或延伸膜的工序,则有所得到的膜的线膨胀系数容易减小、弹性模量容易提高、双折射容易增大的倾向,因此是优选的。

[0204] <石墨膜的面方向的热扩散率>

[0205] 本发明的石墨膜的面方向的热扩散率适宜为 $8.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}$ 以上、优选为 $8.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}$ 以上、更优选为 $9.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}$ 以上。如果达到 $8.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}$ 以上,则因热扩散性高而容易从发热设备排出热,可抑制发热设备的温度上升。另一方面,如果低于 $8.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}$,则因热扩散性差而不能从发热设备排出热,有时不能抑制发热设备的温度上升。

[0206] 通常,用高分子分解法得到的石墨膜具有耐弯曲性与热扩散性相反的特性,如果要求耐弯曲性,则在大多数情况下热扩散性劣化。但是,本发明的石墨膜由于兼备高的热扩散性和耐弯曲性,因此在近年来用于发热量增加、推进小型化的电子设备中的情况下非常优良。

[0207] <后面状加压工序>

[0208] 在本发明的石墨膜的制造方法中,优选包含对经由上述石墨化工序而石墨化的原料膜即石墨膜进一步进行面状加压的工序(后面状加压工序),其对于得到耐弯曲性及热扩散率优良的、表面没有损伤及凹陷的、没有皱纹的、平坦性优良的石墨膜,尤其对于提高耐弯曲性是重要的工序。如此的“后面状加压工序”也能够室温下进行。

[0209] 在如此的“后面状加压工序”中,优选与上述石墨膜以外的膜状介质一同进行面状加压。关于所述的 SEM 图像摄影在实施了本工序后进行。

[0210] 此外,优选以多片层叠地配置所述石墨膜的状态进行面状加压,由于石墨膜本身起到缓冲材的作用,因而能够得到表面无损伤的、平坦性优良的石墨膜。

[0211] 可通过单板压合、真空压合等实施如此的“后面状加压工序”,但真空压合除了能

均匀地进行面状加压以外还能进行抽真空,因此,从能压缩含在石墨膜中的空气层的观点出发,特别优选真空压合。

[0212] 更具体地讲,可列举出采用压力机、热压机、单板压力机这样的能够面状加压的装置对石墨膜进行加压的方法、或用将石墨膜夹在塑料板、陶瓷板、金属板中并用螺栓夹紧的方法。通过采用这些方法,能够均匀地进行面状加压,能无破损地压缩石墨层,不会引起热扩散率的下降,能够得到热扩散率高、密度高、表面无损伤、无皱纹的石墨膜。此外,为了更均匀地进行,最好在加压中进行加热。

[0213] 此外,作为真空压合的方法,可列举出采用在压力机、热压机、单板压力机这样的压力机上附加抽真空功能而成的真空压合机进行加压的方法、或在将石墨膜夹在塑料板、陶瓷板、金属板中并用螺栓夹紧后对整体抽真空的方法、或如真空胶皮压合一样用胶皮夹住石墨膜,通过对内部抽真空使内部减压从而均匀地对膜加压的方法。在这些方法中,除了能够均匀地进行面状加压以外还能进行抽真空,因此能够压缩含在石墨膜中的空气层,能无破损地压缩石墨层,不会引起热扩散率的下降,能够得到热扩散更高、密度更高、表面无损伤、无皱纹的石墨膜。此外,在进行真空压合时,优选在加压前抽真空。如果开始首先实施加压处理,有可能导入皱纹,如果先实施减压处理,则对整个石墨膜均匀地加压,能够得到无皱纹、品质优良的石墨膜。此外,即使在本方法中,为了更均匀地进行,最好在加压中进行加热。石墨膜因热扩散性优良而能均匀地导热,从而可得到面内均匀光滑的石墨膜,因此是优选的。

[0214] 向面方向的均匀加压与压延处理相比,能够均匀地实施强加压,因此与压延处理相比能形成耐弯曲性非常优异的石墨膜。

[0215] <膜状介质>

[0216] 作为所述石墨膜以外的膜状介质,可例示从天然石墨得到的石墨膜、树脂膜、或金属箔等。具体地讲,可列举出从天然石墨得到的石墨膜、缓冲橡胶材、铁板、特氟龙(注册商标)膜等。

[0217] 上述所谓“与膜状介质一同”,可例示以下的方式。例如,(石墨膜以外的介质 / 1片所述石墨膜 / 石墨膜以外的介质 / 1片所述石墨膜 / 石墨膜以外的介质 / ...)等这样以夹层状夹住的方式;(石墨膜以外的介质 / 多片所述石墨膜 / 石墨膜以外的介质 / 多片所述石墨膜 / 石墨膜以外的介质 / ...)等这样夹层状夹住的方式等。

[0218] <石墨复合膜的形态>

[0219] 本发明的石墨复合膜,为了改善耐弯曲性,最好在至少一面及 / 或两面经由粘结材料、粘结剂等形成塑料膜等。此外,通过复合塑料膜,能够对显示导电性的石墨膜赋予绝缘性。作为塑料膜的材料,可列举出聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二酯、环氧树脂等。这些材料耐热性优良,在与发热部件或散热部件复合使用时,可得到充分的长期可靠性。

[0220] 塑料膜的厚度适宜为 50 μm 以下、优选为 35 μm 以下、更优选为 15 μm 以下。如果厚度大于 50 μm ,则在与石墨膜复合时,难以发挥石墨膜具有的优良的热扩散性。此外,塑料膜的厚度最好在 10 μm 以上。因为如果低于 10 μm ,则在与发热部件或散热部件复合使用时,不能保持充分的粘结性,长期可靠性也差。

[0221] 此外,用于贴合塑料膜的粘结材料、粘结剂的厚度适宜为 50 μm 以下、优选为 35 μm 以下、更优选为 15 μm 以下。如果厚度大于 50 μm ,则在与石墨膜复合时,难以发挥石

墨膜具有的优良的热扩散性。此外,作为粘结材料、粘结剂的材质,可列举出丙烯酸树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂系。

[0222] <用途等>

[0223] 由于柔软性、导电性等优良,因此特别适合活用此特征的用途。石墨膜的导热率优良的特征适合用于要求使热移动、排出热、扩散热、使热均匀、热响应快、快速采暖、快速制冷等效果的用途。通过瞬时扩展热可防止并缓和温度的急剧变化、或避免局部的热集中。此外,与其相反,还可在引起热急剧变化、或检测微小的热变化的用途中使用。通过缓和热即使在高温环境化中也能确保强度、粘结性。此外,通过均匀且正确地导热,还可进行高精度、高品位、高画质等特性的改善。在用于制造装置时,可利用能够快速、大量输送热的特长,缩短生产节拍时间、改善加热及冷却效率、改善干燥效率、提高速度、缩短等待时间,从而能够提高生产性。此外,通过热的均匀化及快速输送还能够进一步降低不良、提高保温功能。此外,通过在多种设备中应用,还能够进行节省空间化、薄膜化、轻量化、机构的单一化、设置的自由度改善,因没有多余的部件,还能够进行节电化、静音化。此外,由于能够排出热,因此即使在热循环环境试验及退火处理中特性也不劣化,能够改善软钎料耐热性、粘结层的密合性、耐热性、可靠性、耐久性,此外还能够提高隔热性、或保护不耐热的部件。其结果是,涉及到不需维护、降低成本,而且还能改善安全性。

[0224] 作为具体的用途,可列举以下的用途。例如,适合作为:服务器、服务器用计算机、台式计算机、文字处理机、键盘、游戏机等电子设备,笔记本电脑、电子辞典、PDA、便携式电话、便携式游戏设备、便携式音乐唱机等便携式电子设备;液晶显示器、透射型液晶显示装置、反射型 LCD 面板、等离子体显示器、SED、LED、有机 EL、无机 EL、液晶投影仪、背景投影仪、液晶面板、背光装置(防止偏差、改善温度不均)、TFT 基板、电子发射元件、电子源基板与面板(轻量化)、显示面板框架的复合、发光元件、电荷注入型发光元件、钟表等的光学及显示设备及其部件;激光器、半导体激光器、发光二极管、荧光灯、白炽灯、发光点、发光元件阵列、照明装置、平面发光装置、原稿照明装置等的发光及照明装置;喷墨(利用热能排出墨)用的由单体或多个形成的记录头(加热器、隔热材、蓄热层等)、行式喷头、长尺寸喷墨头、固体喷墨装置、喷墨头用散热板、墨盒、喷墨头用硅基板、喷墨驱动器、用于加热喷墨记录纸的加热源(卤灯加热器)等的喷墨打印机(喷墨头)装置及其部件;包含调色剂盒、具有激光光源的装置、扫描光学装置(光线射出单元、偏向扫描光学多面体、光学多面体旋转驱动电机、向感光鼓导入的光学部件)、曝光装置、显影装置(感光鼓、受光部件、显影滚筒、显影套筒、清洗装置)、复制装置(复制辊、复制带、中间复制带等)、定影装置(定影辊(芯、外周部件、卤灯加热器等)、表面加热器、电磁感应加热器、陶瓷加热器、定影膜、膜加热装置、加热辊、加压辊及加热体、加压部件、带夹)、片冷却装置、片载置装置、片排出装置、片处理装置等的电子照片装置及图像形成装置及其部件;在定影装置中使用石墨膜改善热特性的效果比较显著,能够大幅度地对宽度方向的画质不均、画质缺陷、连续通纸中的画质不均、上升及下降时间、实时对应、温度的高追踪性、通纸部和非通纸部的温度差、折皱、强度、节电、按需加热、高温偏移、低温偏移、加热器周边部件的过升温、加热器裂纹进行改善;热复制式记录装置(带状物)、点式打印机、升华式打印机等其它记录装置;半导体元件、半导体封装、半导体密封壳、半导体管芯焊接、液晶显示驱动用半导体芯片、CPU、MPU、存储器、功率晶体管、功率晶体管壳等半导体相关部件;印制电路板、刚性布线板、挠性布线板、陶瓷布线板、组合部线

板、安装基板、高密度安装印制电路板、(带载封装(Tape Carrier Package))、TAB、铰接机构、滑动机构、通孔、树脂封装、密封材、多层树脂成型体、多层基板等布线基板;CD、DVD(光拾波器、激光发生装置、激光受光装置)、蓝光盘、DRAM、闪速存储器、硬盘驱动器、光记录再生装置、磁记录再生装置、光磁记录再生装置、信息记录介质、光记录盘、光磁记录介质(透光性基板、光干扰层、磁畴壁移动层、中间层、记录层、保护层、散热层、信息轨道)、受光元件、光检测元件、光拾波器装置、磁头、光磁记录用磁头、半导体激光器芯片、激光器二极管、激光器驱动 IC 等记录装置、记录再生装置及其部件;数字照相机、模拟照相机、数字单镜头反射式照相机、模拟单镜头反射式照相机、数字照相机、数字摄像机、照相机一体型 VTR 用、照相机一体型 VTR 用 IC、摄像机用灯、电子闪光装置、摄像装置、摄像管冷却装置、摄像装置、摄像元件、CCD 元件、透镜镜筒、图像传感器及采用其的信息处理装置、X 射线吸收体图案、X 射线掩模结构体、X 射线摄影装置、X 射线曝光装置、X 射线平面检测器、X 射线数字摄影装置、X 射线面传感器基板、电子显微镜用试样冷却架、电子束扫描装置(电子枪、电子枪、电子束描绘装置)、放射线检测装置及放射线摄像系统、扫描仪、图像读取装置、动画用摄像元件和静态画用摄像元件、显微镜等图像记录装置及其部件;碱电池、锰电池等一次电池,锂离子电池、镍氢、铅蓄电池等二次电池,双电荷层电容器、电解电容器、组电池、太阳能电池、太阳能电池模块设置结构体、光电转换基板、光电动势元件阵列、发电元件、燃料电池(发电单电池、框体外部、燃料罐内部)等电池设备等的散热材料;电源(整流二极管、变压器)、DC / DC 转换器、开关电源装置(正向型)、电流导线、超电导装置系统等的电源及其部件;电动机、线性电动机、平面电动机、振动波电动机、电动机线圈、旋转控制驱动用的电路装置、电动机驱动器、内齿轮电动机、振动波促动器等的电动机及其部件;真空处理装置、半导体制造装置、蒸镀装置、膜单晶半导体层制造装置、等离子 CVD、微波等离子 CVD、溅射装置、减压室、真空泵、低温冷阱及低温泵等的真空排气装置、静电夹盘、真空吸盘、支杆夹头型晶片卡盘、溅射用靶、半导体曝光装置、透镜保持装置及投影曝光装置、光掩模等沉积膜制造装置(温度固定、品质稳定)及其部件;利用电阻加热、感应加热及红外线加热的热处理装置、干燥机、退火装置、层压装置、回流装置、加热粘结(压接)装置、注射成型装置(喷嘴、加热部)、树脂成型模具、LIM 成型、辊成型装置改性气体制造(改性部、催化部、加热部等)捣实器、(膜状、辊状、记录介质用)、焊头、催化剂反应器、冷机、滤色器基板的着色装置、抗蚀剂的加热冷却装置、焊接设备、磁感应加热用膜、防结露玻璃、液体残量检测装置、热交换装置等种种制造装置及其部件;隔热材、真空隔热材、辐射隔热材等隔热装置;各种电子设备及电器设备、制造装置的底盘、框体、外壳;散热器、开口部、热导管、降温装置、叶片、风扇、散热用连接器等散热部件;帕尔贴元件、电热转换元件、水冷部件等冷却部件;温度调节装置、温度控制装置、温度检测装置及其部件;热敏电阻、热敏开关、恒温器、温度保险丝、过电压防止用元件、热敏保护器、陶瓷加热器、挠性加热器、加热器和导热板和隔热材的复合制品、加热器连接器及电极端子部件等发热体相关部件;具有高放射性的放射部件、电磁波遮蔽、电磁波吸收体等的电磁屏蔽部件、与铝、铜、硅等金属的复合制品、与氮化硅、氮化硼、氧化铝等陶瓷的复合制品。

[0225] 实施例

[0226] 以下,将本发明的各种实施例与几个比较例一同进行说明。

[0227] <石墨膜 A、B>

[0228] [聚酰亚胺膜 A 的制作方法]

[0229] 在溶解有 1 当量的 4,4'-氧联二苯胺的 DMF (二甲基甲酰胺) 溶液中溶解 1 当量的苯均四酸二酐, 得到聚酰胺酸溶液 (18.5wt%)。

[0230] 一边对该溶液进行冷却, 一边相对于聚酰胺酸中含有的羧酸基添加 1 当量的酞酐、1 当量的异喹啉及含有 DMF 的酰亚胺化催化剂, 进行脱泡。接着, 以干燥后达到规定的厚度的方式将该混合溶液涂布在铝箔上。采用热风干燥机、远红外线加热器对铝箔上的混合溶液层进行干燥。

[0231] 以下示出制作成品厚度为 75 μm 的膜时的干燥条件。用热风干燥机在 120℃ 的温度下将铝箔上的混合溶液层干燥 240 秒, 形成具有自支持性的凝胶膜。将该凝胶膜从铝箔上拉剥下来, 固定在架上。然后, 用热风干燥机阶段地将该凝胶膜在 120℃ 加热 30 秒、在 275℃ 加热 40 秒、在 400℃ 加热 43 秒、在 450℃ 加热 50 秒、及用远红外线加热器在 460℃ 加热 23 秒, 由此对其进行干燥。

[0232] 按以上所述, 制造了厚度为 75 μm 的聚酰亚胺膜 A (弹性模量为 3.1GPa、吸水率为 2.5%、双折射为 0.10、线膨胀系数为 $3.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$)。

[0233] [聚酰亚胺膜 B 的制作方法]

[0234] 除了以成品厚度为 50 μm 的方式涂布在铝箔上, 及与 75 μm 时相比将烧成时间设定为 2 / 3 倍以外, 与聚酰亚胺膜 A 同样地得到聚酰亚胺膜 B。

[0235] [碳化膜 A 的制作方法]

[0236] 用石墨板夹住厚度为 75 μm 的聚酰亚胺膜 A, 采用电炉升温到 1000℃, 进行炭化处理 (碳化处理)。将该碳化膜作为碳化膜 A。

[0237] [碳化膜 B 的制作方法]

[0238] 除了安置厚度为 50 μm 的聚酰亚胺膜 B 以外, 与碳化膜 A 同样地制作碳化膜 B。

[0239] <石墨膜的密度测定>

[0240] 关于石墨膜的密度, 可通过将石墨膜重量 (g) 除以由石墨膜的长、宽、厚度的乘积而得出的体积 (cm^3) 来算出。再者, 石墨膜的厚度采用在任意的 10 个点测定的平均值。

[0241] <石墨膜的厚度测定>

[0242] 作为石墨膜的厚度的测定方法, 对于 50mm×50mm 的膜, 用厚度计 (HEIDEHAIN 株式会社制, HEIDEHAIN-CERTO), 在室温 25℃ 的恒温室中测定膜上的任意的 10 个点, 将其平均值作为测定值。

[0243] <利用光交流法的膜面方向的热扩散率测定>

[0244] 石墨化的进展状况可通过测定膜的面方向的热扩散率来判断, 热扩散率越高表示石墨化越显著。关于热扩散率, 采用利用光交流法的热扩散率测定装置 (可从 ULVAC 理工株式会社得到的 "LaserPit"), 将石墨膜切成 4×40mm 的试样形状, 在 20℃ 的气氛下在 10Hz 下进行测定。

[0245] <石墨膜的 MIT 耐弯曲试验>

[0246] 进行石墨膜的 MIT 耐弯曲试验。将石墨膜切成 1.5×10cm, 采用东洋精机株式会社制的 MIT 耐疲劳试验机型式 D, 在试验负荷为 100gf (0.98N)、速度为 90 次 / 分钟、按折弯夹板的曲率半径 R 为 1mm 及 2mm 两种的条件下进行了试验。对折弯角度为向左右 135° 的两种进行了测定。

[0247] <石墨膜表面的 SEM 观察的细节>

[0248] 关于石墨膜的表面观察,采用扫描式电子显微镜(SEM)(制品名称:日立制 S-4500 型),以 5kV 的加速电压进行了观察。将各种石墨膜切成 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$,用导电胶带将其固定在直径为 15mm 的铝制的试样台上。将试样台的高度调节、固定在 36mm。将加速电压调到 5eV,以高倍率模式实施 400 倍的观察。将工作距离调节到 8mm,调节亮度、对比度、焦距,以便能够观察石墨膜的表面的折皱,如此进行摄影。图像摄入按 640×480 摄入。

[0249] <石墨膜的表面 SEM 观察图像的图像处理>

[0250] 关于石墨膜的表面 SEM 观察图像的图像处理,使用可从 NANO System 株式会社得到的通用图像处理软件(制品名称:NANO HUNTER NS2K-PRO / LT)进行实施。关于图像处理的细节,首先将 SEM 图像输入所述图像处理程序,实施浓度测定。确认浓度测定中测定的最大值(最大 255)、最小值(0),通过下式决定二值化的阈值。

[0251] $\text{阈值} = (\text{最大值} - \text{最小值}) \times 0.62 \dots \dots \dots (1)$

[0252] 接着,按通过上式决定的阈值使 SEM 图像二值化。所谓二值化,是将比某阈值明亮的区域白色化、将比某阈值暗的区域黑色化的处理。

[0253] 接着将二值化了的图像细线化。细线化是将被二值化的上述图像的白色部分变换成线宽为 1 的处理。

[0254] 对通过以上的处理得到的图像的白色区域的面积进行测量。

[0255] <石墨复合膜的制作>

[0256] ○与 PET 带的复合体

[0257] 在石墨膜的两面上经由丙烯酸系的粘结材料形成 PET 膜。具体地讲,如图 12 所示,用层压装置贴合 $15 \times 100\text{mm}$ 的石墨膜和 $17 \times 100\text{mm}$ 的 PET 带(寺冈制作所制的 631S#12)。

[0258] 此时,以 PET 带从石墨膜的两端突出 1mm 的状态进行贴合。

[0259] ○与假想柔性印刷线路板的复合体

[0260] 在柔性印刷线路板上经由粘结材料复合石墨膜。具体地讲,如图 13 所示,以用 $17 \times 100\text{mm}$ 的 PET 带(寺冈制作所制的 631S#12)和 $17 \times 100\text{mm}$ 的粘结材料(寺冈制作所制 707)埋闭 $15 \times 100\text{mm}$ 的石墨膜的方式进行复合,用层压装置将其贴合在由 $12.5 \mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜(KANEKA 制 Apical AH)和 $35 \mu\text{m}$ 的铜箔构成的假想挠性基板上。

[0261] <复合体的 MIT 耐弯曲试验>

[0262] 用 MIT 耐弯曲试验机对 PET 带和石墨的复合体及其与柔性印刷线路板的复合体的耐弯曲性进行了评价。采用东洋精机株式会社制的 MIT 耐揉疲劳试验机型式 D,在试验负荷为 100gf (0.98N)、速度为 90 次 / 分钟、折弯夹板的曲率半径 R 为 1mm、折弯角度向左右为 90° 的条件下进行了测定。对 50 次、100 次、1000 次、5000 次、10000 次、50000 次、100000 次、200000 次的弯曲后的折弯部分进行目视观察,将折弯部分保持没有变化的次数列于表中。再者,将看见从石墨层间剥离、PET 带浮起的状态等判断为“有变化”,将在折弯部分带有弯曲痕迹(变色)程度的状态判断为“没有变化”。

[0263] <卷边接缝后的冷却性能评价>

[0264] 对石墨的卷边接缝前后的热扩散性的劣化进行了评价。

[0265] 关于卷边接缝,具体地讲,在折弯部分的 $R = 1$ 时,制造 $20 \times 100\text{mm}$ 的石墨膜,从上方折弯 20mm 部分,放上 500g 的压重物。然后从相同的部分向相反侧折返,同样放上 500g

的压重物。将其作为 1 次卷边接缝次数计算。在 $R = 0.5$ 时,在折弯部分放入直径为 0.5mm 的铁丝,同样地进行折弯。

[0266] 关于热扩散性的评价,如图 14 所示,在卷边接缝前后的石墨膜上连接 1cm 见方的陶瓷加热器(坂口电热制)作为发热体。在连接中使用可在散热片与 CPU 间的接触等中使用的高热扩散性硅橡胶薄片(GELTEC 制, $6.5\text{W} / \text{mK}$)。此外,将室温调节到 $22.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$,为了尽量使利用对流(风)的冷却效果恒定,用泡沫苯乙烯覆盖测定区域进行测定。将电源的功率数保持在 1W 进行测定。在达到稳定状态(加热器温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以下)时测定加热器温度。关于加热器的测定,采用读取从发热体发生的红外线的放射温度计进行测定。实际中采用株式会社 NEC 三荣社制的 ThermotracerTH9100MV / WV 进行加热器温度的测定。可以说加热器的温度越高,石墨的冷却性能越差。

[0267] 下面,将发明者及申请人测定的实施例、比较例中使用的石墨膜的厚度、表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例、MIT 试验次数、热扩散率、密度等归纳于表 1 中。再者,表 1 中记载的参考例的石墨制造方法是根据众所周知的文献推断的。

[0268]

表 1

	石墨膜	原料膜	制造方法	石墨化最高温度 (°C)	石墨化时的加压 (g/cm ²)	石墨化时的层叠片数 (片)	压缩后的厚度 (μm)	表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例 (%)	压缩后的密度的 (g/cm ³)	热扩散率 (×10 ⁻⁴ m ² /s)	耐弯曲特性				卷边接缝 10 次后的导热性评价	
											单体	复合				
												PET 夹层	与挠性基板的复合			
													R=1	R=2		R=1
											135°	135°	90°	R=0	R=0.5	
实施例 1	石墨膜 1	聚酰亚胺 A	高分子分解法 (通电加热)	3000	30	100	40	2.5	1.75	9.1	98342 次	104352 次	100000 次以上	50000 次以上	0.2℃	0.0℃
实施例 2	石墨膜 2	聚酰亚胺 B	高分子分解法 (通电加热)	3000	30	100	25	2.8	1.75	9.2	78291 次	92923 次	100000 次以上	50000 次以上	0.3℃	0.2℃
实施例 3	石墨膜 3	聚酰亚胺 A	高分子分解法 (通电加热)	2900	30	100	41	3.2	1.65	8.8	40030 次	50899 次	50000 次以上	10000 次以上	0.8℃	0.1℃
实施例 4	石墨膜 4	聚酰亚胺 A	高分子分解法 (通电加热)	2800	30	100	42	3.4	1.60	8.3	24533 次	43349 次	50000 次以上	10000 次以上	1.5℃	0.2℃
实施例 5	石墨膜 5	聚酰亚胺 A	高分子分解法 (通电加热)	3000	30	20	39	2.3	1.80	9.3	14899 次	12398 次	50000 次以上	5000 次以上	2.0℃	0.1℃
实施例 6	石墨膜 6	聚酰亚胺 A	高分子分解法 (气氛加热)	3000	30	100	49	7.9	1.49	7.2	10006 次	11239 次	50000 次以上	5000 次以上	2.1℃	0.1℃
比较例 1	石墨膜 7	聚酰亚胺 A	高分子分解法 (通电加热)	2600	30	100	46	0.9	2.00	3.2	8 次	9 次	50 次以下	50 次以下	不能测定	不能测定
比较例 2	石墨膜 8	聚酰亚胺 A	高分子分解法 (通电加热)	3000	30	1	37	0.4	2.10	10.1	5 次	8 次	50 次以下	50 次以下	不能测定	不能测定
比较例 3	石墨膜 9	聚酰亚胺 A	高分子分解法 (通电加热)	3000	30	5	38	0.8	2.05	9.8	33 次	17 次	50 次以下	50 次以下	不能测定	不能测定
比较例 4	石墨膜 10	聚酰亚胺 A	高分子分解法 (通电加热)	3000	120	100	37	0.9	2.00	10.3	278 次	346 次	1000 次以上	1000 次以上	不能测定	不能测定
比较例 5	石墨膜 11	聚酰亚胺 A	高分子分解法 (通电加热)	3000	3	100	43	8.6	1.45	8.2	3420 次	4239 次	10000 次以上	1000 次以上	不能测定	不能测定
参考例 1	PGS (70μm 品)	KAPTON 75	高分子分解法	—	—	—	70	8.9	1.20	7.2	1176 次	2040 次	10000 次以上	5000 次以上	2.3℃	0.1℃
参考例 2	PGS (100μm 品)	KAPTON 75	高分子分解法	—	—	—	100	9.4	0.90	7.0	342 次	453 次	10000 次以上	5000 次以上	3.4℃	1.1℃

(*参照例的原料，制造方法由文献中摘录)

[0269] (实施例 1)

[0270] 将层叠有 100 片通过碳化处理得到的碳化膜 A (400cm² (长 200mm× 宽 200mm)的

石墨层叠体,用长 270mm×宽 270mm×厚 3mm 的板状平滑石墨从上下夹住,保持在图 15 所示的长 300mm×宽 300mm×厚 60mm 的石墨容器(容器 A)内。为了对膜施加 $30\text{g} / \text{cm}^2$ 的压力,将板状石墨作为压重物放在层叠体上,采用石墨化炉升温到 3000°C ,进行石墨化处理。该容器 A 如图 16 示意性地所示,保持在可直接通电的容器 B 中,用碳粉末覆盖该容器 A 的外部周边(在容器 A 与容器 B 之间填充碳粉末)进行保持。如图 16 所示,以用碳粉末覆盖该容器 B 的外部周边的状态外加电压,通电加热到容器 A 的温度达到 3000°C 。在冷却到室温后,通过用单板压合的方法压缩热处理后的石墨,得到石墨膜 1。采用石墨膜 1 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0271] (实施例 2)

[0272] 除了采用碳化膜 B 作为原料以外,与石墨膜 1 同样地制作石墨膜 2。采用石墨膜 2 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0273] (实施例 3)

[0274] 除了采用石墨化炉升温到 2900°C 进行石墨化处理以外,与石墨膜 1 同样地制作石墨膜 3。采用石墨膜 3 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0275] (实施例 4)

[0276] 除了采用石墨化炉升温到 2800°C 进行石墨化处理以外,与石墨膜 1 同样地制作石墨膜 4。采用石墨膜 4 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0277] (实施例 5)

[0278] 除了层叠 20 片通过碳化处理得到的碳化膜 A 以外,与石墨膜 1 同样地制作石墨膜 5。采用石墨膜 5 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0279] (实施例 6)

[0280] 除了采用电阻加热方式的加热器将该容器 A 在氩气流中加热到 3000°C 以外,与石墨膜 1 同样地制作石墨膜 6。采用石墨膜 6 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0281] (比较例 1)

[0282] 除了采用石墨化炉升温到 2600°C 进行石墨化处理以外,与石墨膜 1 同样地制作石墨膜 7。采用石墨膜 7 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0283] (比较例 2)

[0284] 除了不进行层叠而只放置 1 片通过碳化处理得到的碳化膜 A 以外,与石墨膜 1 同样地制作石墨膜 8。采用石墨膜 8 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0285] (比较例 3)

[0286] 除了层叠 5 片通过碳化处理得到的碳化膜 A 以外,与石墨膜 1 同样地制作石墨膜 9。采用石墨膜 9 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0287] (比较例 4)

[0288] 除了将板状的石墨作为压重物放置在层叠体上以对石墨层叠体施加 $120\text{g} / \text{cm}^2$ 的压力以外,与石墨膜 1 同样地制作石墨膜 10。采用石墨膜 10 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0289] (比较例 5)

[0290] 除了将板状的石墨作为压重物放置在层叠体上以对石墨层叠体施加 $3\text{g} / \text{cm}^2$ 的

压力以外,与石墨膜 1 同样地制作石墨膜 11。采用石墨膜 11 测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0291] (参考例 1)

[0292] 采用一般可得到的松下电器产业株式会社制造的 PGS 石墨膜“EYGS182310”,测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0293] (参考例 2)

[0294] 采用一般可得到的松下电器产业株式会社制造的 PGS 石墨膜“EYGS182310”,测定石墨膜单体及复合体的表 1 中所记载的诸物性。

[0295] <石墨膜单体的 MIT 耐弯曲试验>

[0296] < $R = 2.135^\circ$ >

[0297] 实施例 1 ~ 6 的 MIT 试验的折弯次数为 10000 次以上,与比较例 1 ~ 7 及参考例 1 ~ 2 相比,显示出非常高的耐弯曲性。

[0298] 特别是在实施例 1 中显示出 100000 次以上的非常高的耐弯曲性,但这是因为用通电加热法进行石墨化,结果原料膜被均匀地加热。

[0299] 此外,是因为升温到 3000℃,结果石墨层向面方向生长,从而提高了面方向的机械性能。

[0300] 此外,是因为将石墨的层叠片数规定为 100 片,结果可防止过度的均匀加热,使造成起泡状态的气体的发生延迟,从而能够抑制杂质的进入。

[0301] 此外,是因为相对于原料膜的层叠片数而施加的压重的平衡适当,因而抑制了起泡程度,促进石墨层向面方向的生长。

[0302] 此外,认为作为原料使用的高分子膜具有适合得到耐弯曲性优良的石墨的分子取向也是一个主要因素。

[0303] 如此通过改善耐弯曲性的几个因素的协同效果,在实施例 1 中与实施例 3 ~ 6、比较例 1 ~ 5、参考例 1 ~ 2 相比,得到了耐弯曲性非常优良的石墨膜。

[0304] 实施例 2 由于采用厚度比实施例 1 薄的原料膜,从而得到了厚度为 25 μm 的石墨膜。因此,虽然膜有一定的耐弯曲性,但比实施例 1 的膜差。

[0305] 实施例 3 ~ 4 与实施例 1 的石墨膜相比耐弯曲性差的理由是,因为实施例 3、4 只升温到 2900℃、2800℃,与实施例 1 相比,石墨层向面方向的生长不足。但是,尽管实施例 3 ~ 4 与实施例 1 ~ 2 相比多少差一些,但由于其它烧成条件适当,因此与比较例 1 ~ 5 及参考例 1 ~ 2 相比,得到了耐弯曲性优良的石墨膜。

[0306] 实施例 5 与实施例 1 的石墨膜相比耐弯曲性差的理由是,因为原料膜的层叠片数少,与实施例 1 相比,膜被过度均匀地加热,没有使气体的发生延迟,造成不能抑制杂质的进入。但是,尽管实施例 5 与实施例 1 相比多少差一些,但由于其它烧成条件适当,因此与比较例 1 ~ 5 及参考例 1 ~ 2 相比,得到了耐弯曲性优良的石墨膜。

[0307] 实施例 6 与实施例 1 的石墨膜相比耐弯曲性差的理由是,因为实施例 6 为气氛加热,因而试样没有被均匀加热。但是,尽管实施例 6 与实施例 1 相比多少差一些,但由于其它烧成条件适当,因此与比较例 1 ~ 5 及参考例 1 ~ 2 相比,得到了耐弯曲性优良的石墨膜。

[0308] 另一方面,比较例 1 ~ 6 与实施例 1 ~ 6 相比耐弯曲性差得多。

[0309] 比较例 1 与实施例相比耐弯曲性差的理由是,因为最高温度低到 2600℃,因而没

有充分进行石墨化,此外由于没有升温到内部气体的发生温度,因此没有得到充分的起泡状态。

[0310] 比较例 2、3 与实施例相比耐弯曲性差的理由是,因为石墨化时的石墨膜的层叠片数少。其原因是因层叠片数少,造成膜被过度均匀地加热,没有使气体的发生延迟,不能抑制杂质的进入。

[0311] 比较例 4 与实施例相比耐弯曲性差的理由是,因为石墨化时的放置载荷过重,因而抑制了膜的厚度方向的起泡,石墨层过度地向面方向生长。

[0312] 比较例 5 与实施例相比耐弯曲性差的理由是,因为石墨化时的放置载荷过轻,结果石墨层向面方向的生长不足,起泡程度过大。

[0313] 此外,参考例 1 ~ 2 与实施例 1 ~ 4 相比耐弯曲性非常差。

[0314] $\langle R = 1.135^\circ \rangle$

[0315] 在折弯半径 $R = 1$ 时,与 $R = 2$ 时相比,弯曲次数减少的倾向相同,因此省略。

[0316] $\langle$ 表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例 $\rangle$

[0317] 图 17 ~ 图 29 中示出了用上述图像处理方法对实施例 1 ~ 6、比较例 1 ~ 5、参考例 1 ~ 2 的表面 SEM 照片进行了图像处理后的图像。

[0318] 实施例 1 ~ 6 的表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例为 2.3% 以上且 7.9% 以下,确认是在耐弯曲性优良的石墨膜中可见的起泡状态。

[0319] 具体是,实施例 1、2 分别为 2.5%、2.3%,是非常适当的起泡状态,因此耐弯曲性特别优良。这是因为用通电加热法进行石墨化,结果原料膜被均匀地加热。

[0320] 此外,是因为升温到 3000°C,结果石墨层向面方向生长,面方向的机械性能提高。

[0321] 此外,是因为将石墨的层叠片数规定为 100 片,结果能够防止过度均匀地加热,能够使气体的发生延迟,能够抑制杂质的进入,从而可得到显示优良的耐弯曲性的石墨膜。

[0322] 此外,是因为相对于原料膜的层叠片数施加的压重的平衡适当,结果可抑制起泡程度,促进石墨层向面方向的生长,因而可得到耐弯曲性优良的石墨膜。

[0323] 此外,认为作为原料使用的高分子膜具有适合得到耐弯曲性优良的石墨的分子取向也是一个主要因素。

[0324] 如此通过改善耐弯曲性的几个因素的协同效果,实施例 1 ~ 2 与实施例 3 ~ 6、比较例 1 ~ 5、参考例 1 ~ 2 相比,得到了非常适合的起泡状态的石墨膜。

[0325] 实施例 3、4 与实施例 1、2 相比,表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例稍大。这是因为,与实施例 1、2 相比,最高温度低,结果石墨层向面方向的生长不足。MIT 试验结果的次数与实施例 1、2 相比低也是此原因。

[0326] 实施例 5 与实施例 1、2 相比,表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例稍小。这是因为石墨化时的层叠片数少,与实施例 1、2 相比,膜被过度均匀地加热,没有使气体的发生延迟,不能抑制杂质的进入,因此起泡程度小、泡畴增大。MIT 试验结果的次数与实施例 1、2 相比低也是此原因。

[0327] 实施例 6 与实施例 1、2 相比,表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例大。这是因为是气氛加热,试样没有被均匀地加热,因而形成起泡程度大、泡畴小的石墨。MIT 试验结果的次数与实施例 1、2 相比低也是此原因。

[0328] 另一方面,比较例 1 ~ 4 与实施例 1 ~ 6 相比,表面 SEM 图像处理后的白色区域的

比例小。此外,比较例 5 与实施例 1 ~ 6 相比,表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例大。

[0329] 具体是,比较例 1 与实施例相比表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例小的理由是,因为最高温度低到 2600℃,没有充分进行石墨化,没有升温到内部气体的发生温度,因此没有起泡,其结果是不能得到柔软的石墨膜。

[0330] 比较例 2、3 与实施例相比表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例小的理由是,因为石墨化时的石墨膜的层叠片数少。这样,因层叠片数少,造成膜被过度均匀地加热、没有使气体的发生延迟、不能抑制杂质的进入。其结果是,得到了起泡程度小、泡畴过大的耐弯曲性差的石墨膜。

[0331] 比较例 4 与实施例相比表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例小的理由是,因为石墨化时载置的载荷过重,结果抑制了膜的厚度方向的起泡。

[0332] 比较例 5 与实施例相比表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例大的理由是,因为石墨化时载置的载荷过轻,结果石墨层向面方向的生长不足,起泡程度过大。

[0333] 此外,参考例 1 ~ 2 与实施例 1 ~ 5 相比,表面 SEM 图像处理后的白色区域的比例非常大。与实施例 1 ~ 5 相比,是起泡程度大、泡畴小的石墨膜,因此与实施例 1 ~ 5 相比耐弯曲性差。

[0334] <热扩散率测定>

[0335] 实施例 1 ~ 5 的热扩散率高达 $8.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{ s}$ 以上,此外具有非常优良的耐弯曲性。这是因为按层叠片数及压重物的平衡对石墨膜的起泡程度进行控制,用通电加热法均匀地石墨化到高温。

[0336] 实施例 6 的石墨膜由于是采用气氛加热法,因而与实施例 1 ~ 5 相比,不能均匀地加热,因此热扩散率稍低。

[0337] 另一方面,比较例 1 是升温到 2600℃,因而石墨化的进展不充分,因此热扩散率低到 $3.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{ s}$ 。

[0338] 比较例 2、3 的热扩散率非常优异,为 $9.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{ s}$ 以上,但这是因为石墨化时的石墨膜的层叠片数少。如果层叠片数少,则膜被均匀加热,不能抑制杂质的进入,因此可得到石墨向面方向非常高度生长的石墨膜。

[0339] 比较例 4 的热扩散率非常优异,为 $10.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{ s}$ 以上,但这是因为石墨化时的载置的载荷过重,因此形成石墨层向面方向高度取向的膜。尽管比较例 2、3、4 的热扩散率非常高,但是由于起泡程度过小,泡畴生长大,因此为质硬、耐弯曲性差的石墨膜。与实施例 1 ~ 5 相比,参考例 1 ~ 2 的石墨膜的热扩散率小。

[0340] <复合体的 MIT 耐弯曲试验>

[0341] 对与 PET 带的复合体和与柔性印刷线路板的复合体实施了 MIT 试验。其结果是,PET 带的复合体的耐弯曲性优于与柔性印刷线路板的复合体。认为这是因为与柔性印刷线路板的复合体一方,复合体的厚度厚、刚直,此外因膜表背面的平衡不同而容易劣化。但是,由于与 PET 带的复合体和与柔性印刷线路板的复合体都显示同样的倾向,因此以下只记载了与 PET 带的复合体的考察。

[0342] 实施例 1 ~ 5 在 50000 次弯曲后的外观也没有变化,与比较例 1 ~ 5、参照例 1 ~ 2 相比耐弯曲性优异。这是因为膜单体的耐弯曲性非常优异。另一方面,对于石墨膜单体的耐弯曲性差的比较例 1 ~ 5 及参照例 1 ~ 2,即使用 PET 带的支持体加强,其耐弯曲性也非

常差。

[0343] <卷边接缝前后的热扩散性的劣化>

[0344] 关于卷边接缝后的热扩散性的劣化,在 $R = 0.5$ 时,在实施例 1 ~ 5 及参照例 1 中没有发现 1°C 以上的热扩散性的劣化。另一方面,在比较例 1 ~ 5 中,在卷边接缝 10 次后,从弯曲部分折断,不能进行热扩散性的评价。此外,在参考例 2 中发现 1.1°C 的热扩散性的劣化。

[0345] 在 $R = 0.0$ 的严格的条件下的卷边接缝前后,在实施例 4 ~ 6 及参照例 1 ~ 2 中发现 1°C 以上的热扩散率的劣化。此外,在比较例 1 ~ 5 中,在卷边接缝 10 次后,从弯曲部分折断,不能进行热扩散性的评价。另一方面,在实施例 1 ~ 3 中,即使在 $R = 0.0$ 的严格的条件下也没有发现热扩散率的劣化。

[0346] 综上所述,得知本发明的石墨膜兼备经得住在弯曲部分使用的优良的耐弯曲性、和能从发热部位迅速使热扩散的优良热扩散性。此外,得知采用本发明的石墨膜而制作的石墨复合膜也显示出优良的耐弯曲性。

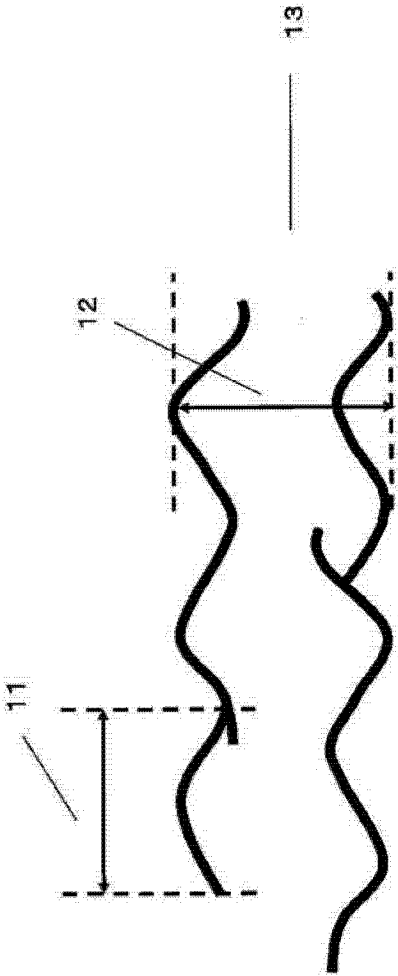


图 1

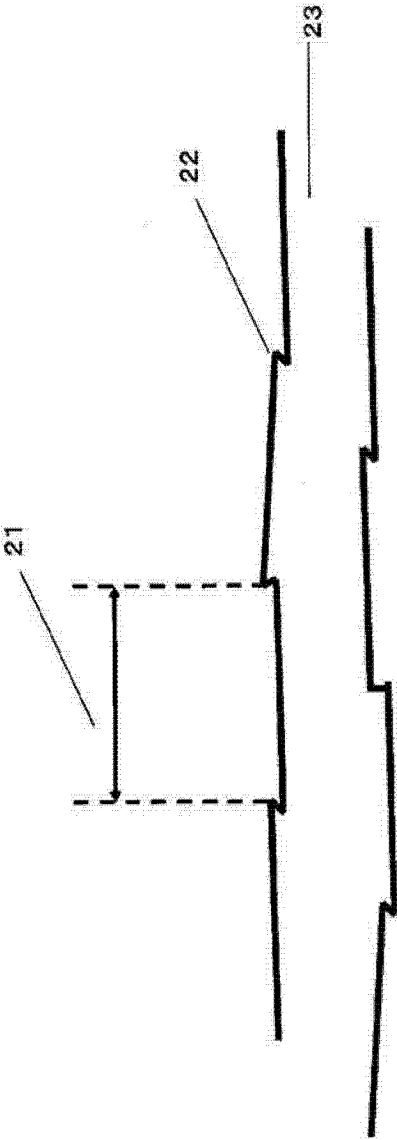


图 2



图 3



图 4

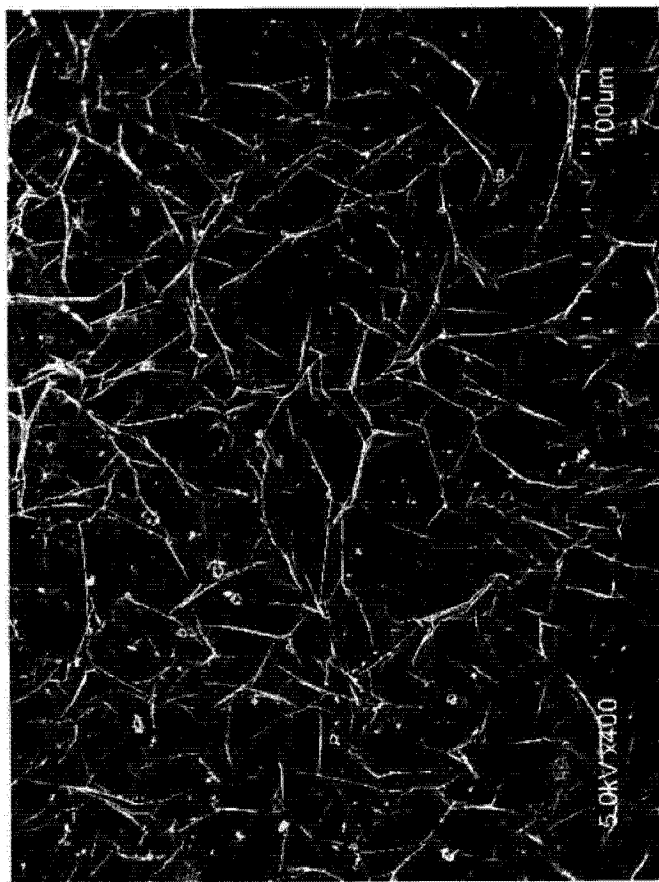


图 5



图 6

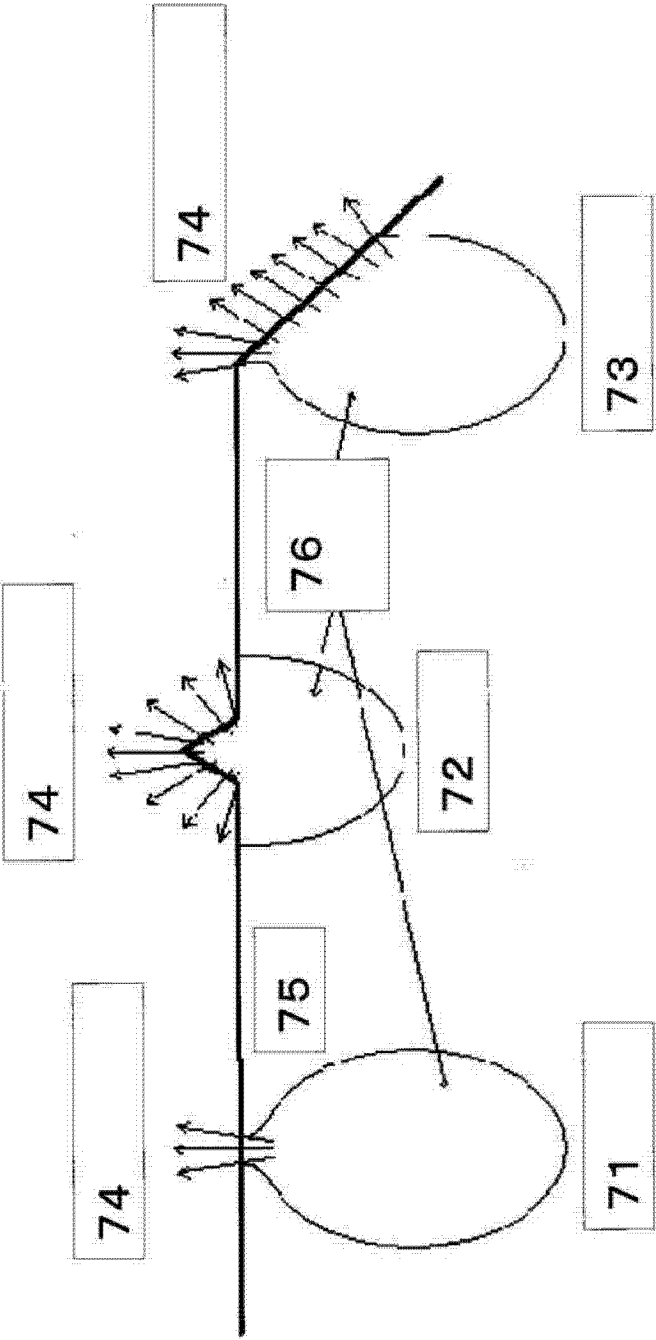


图 7

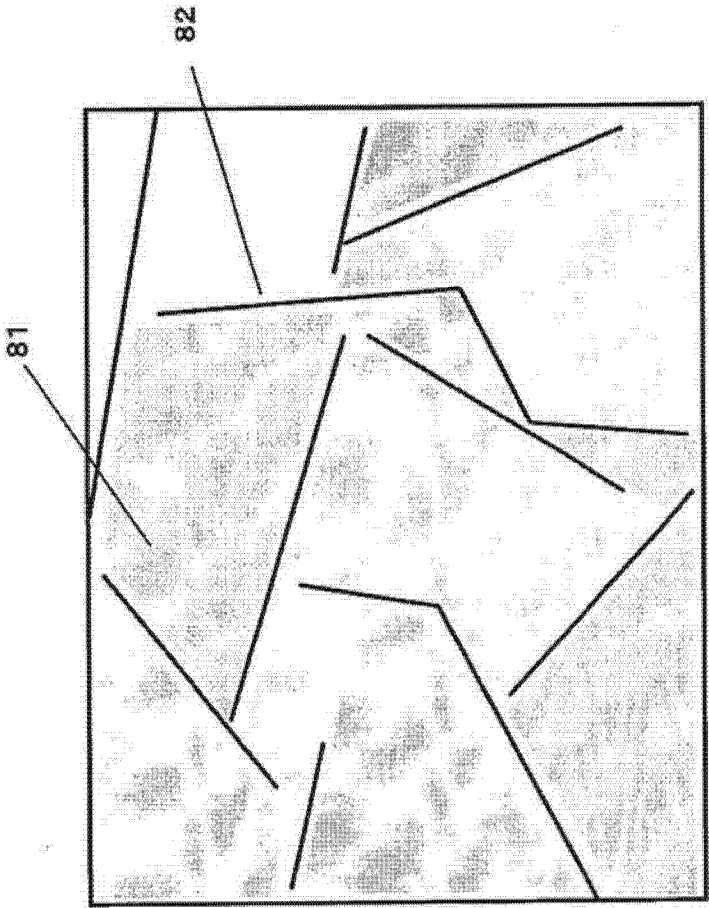


图 8

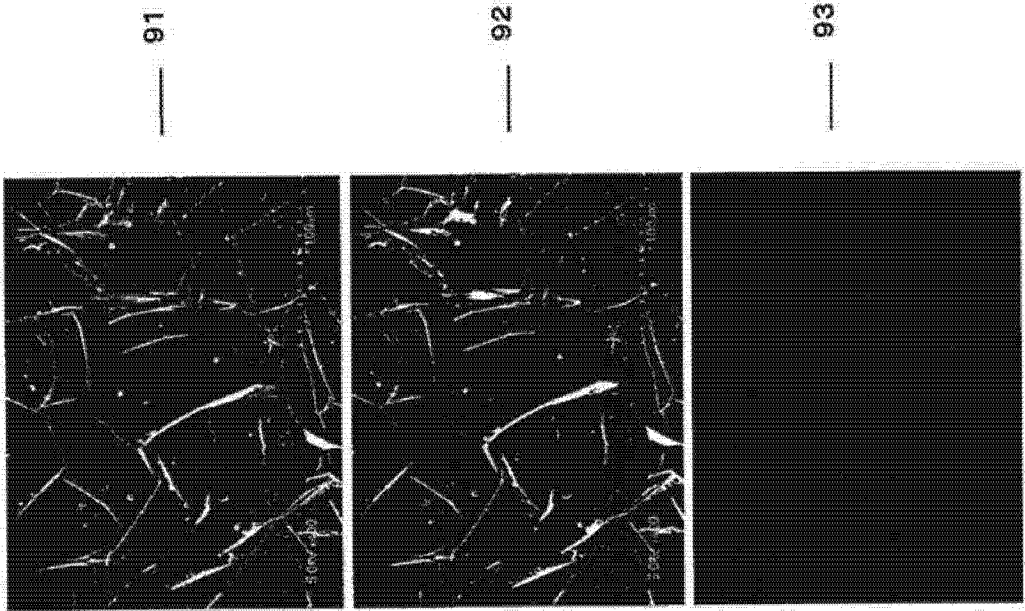


图 9

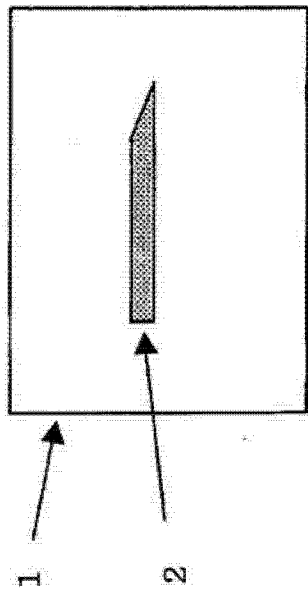


图 10

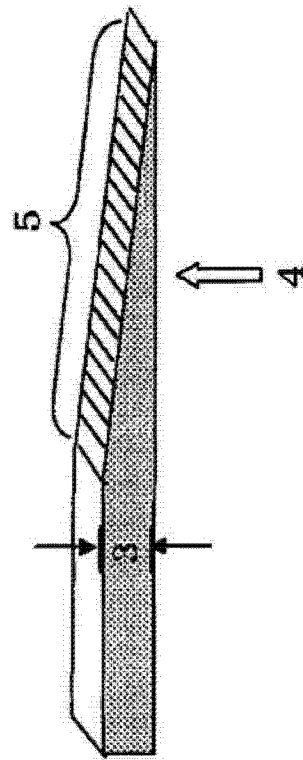


图 11

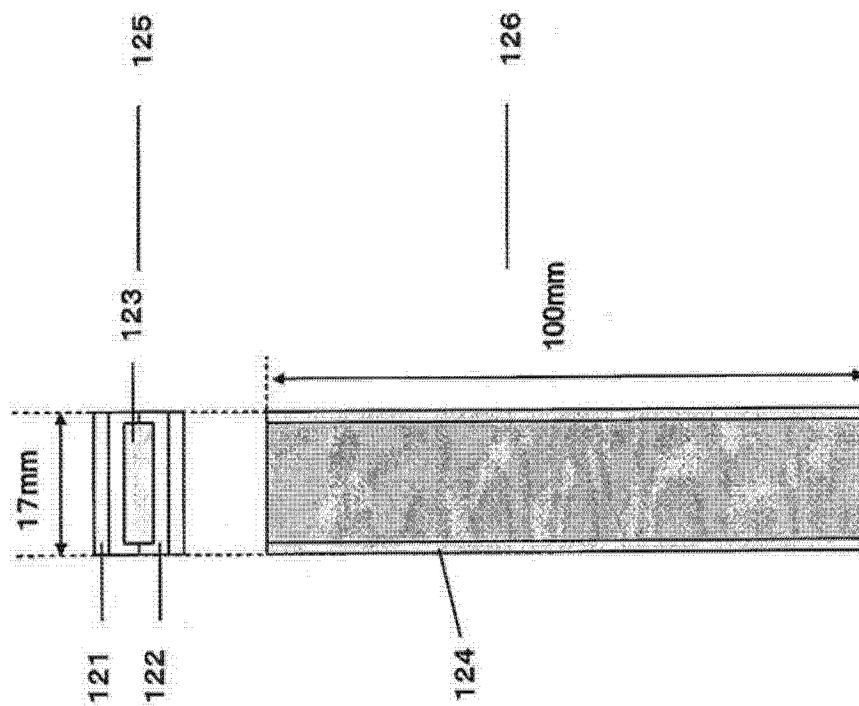


图 12

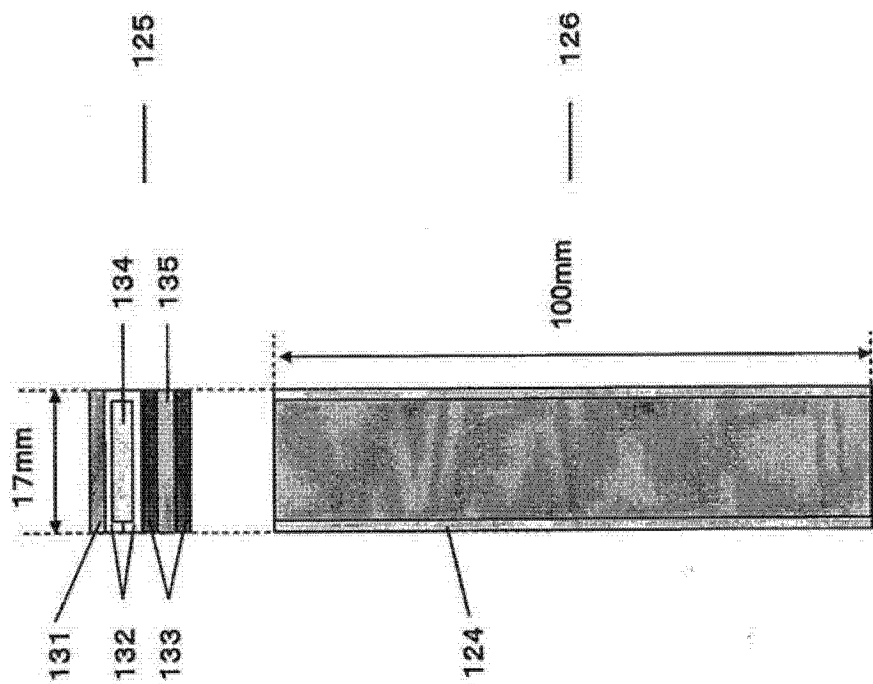


图 13

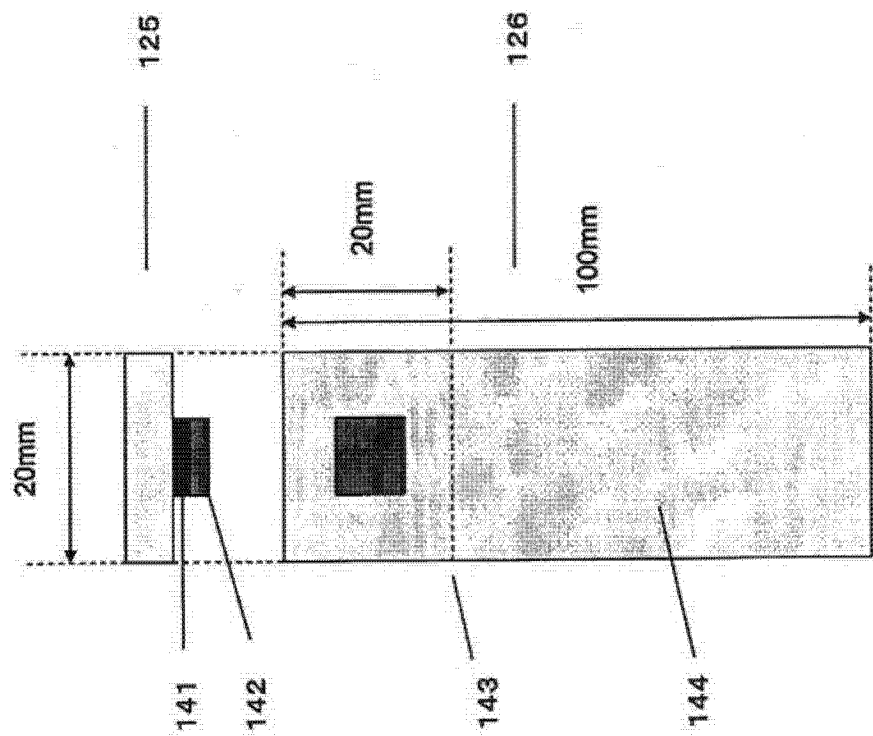


图 14

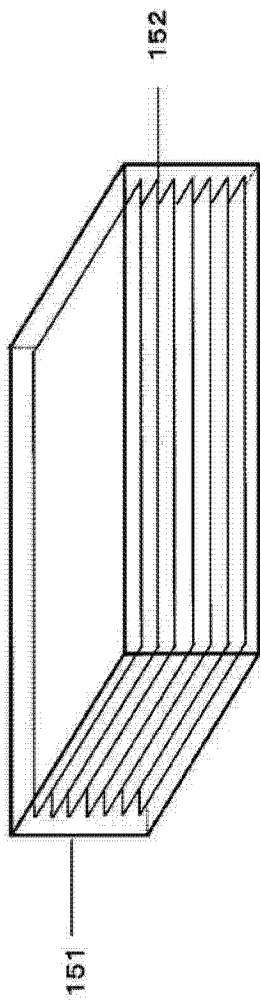


图 15

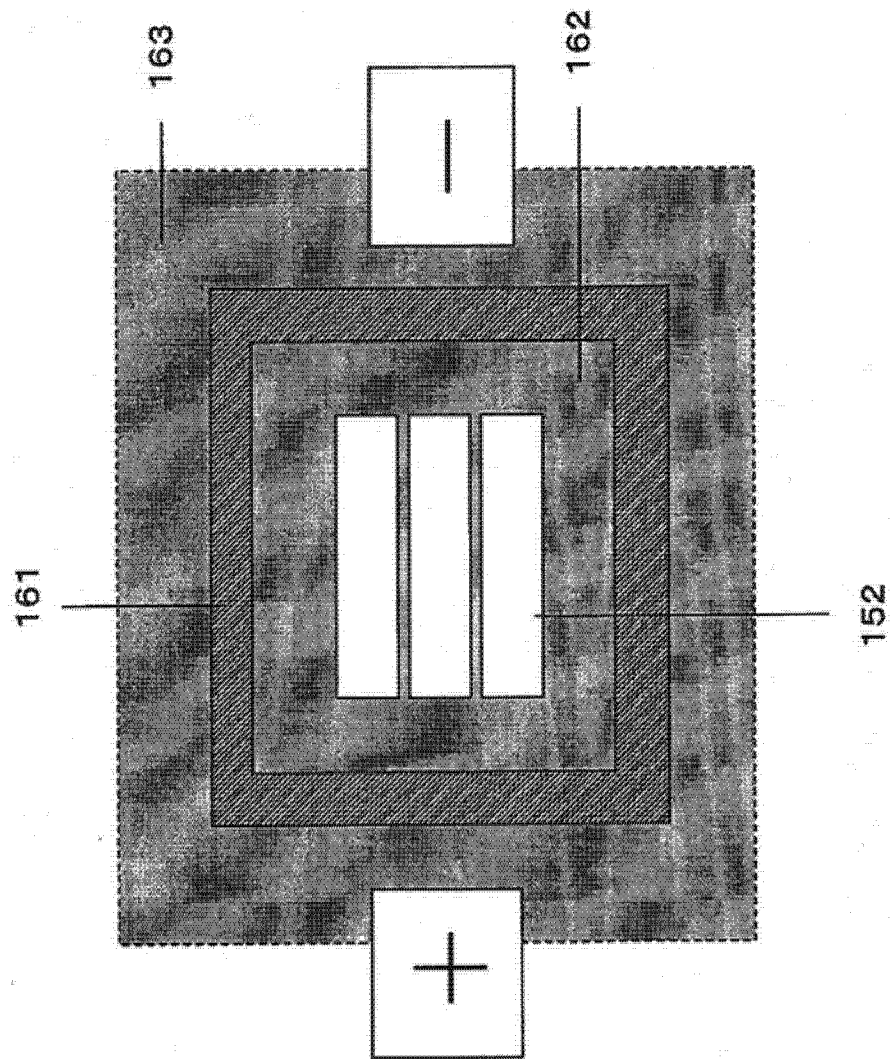


图 16



图 17



图 18



图 19

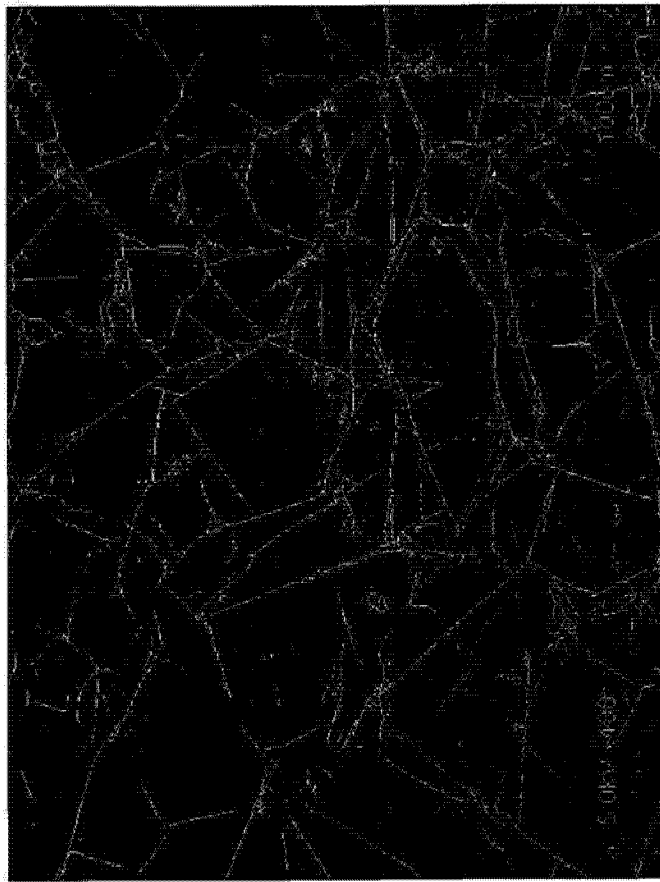


图 20



图 21



图 22

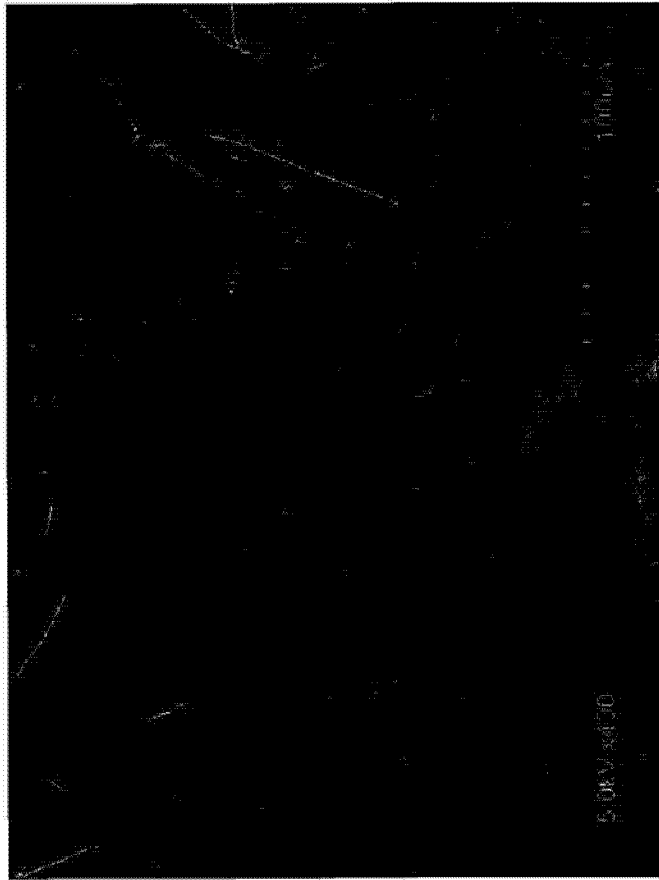


图 23

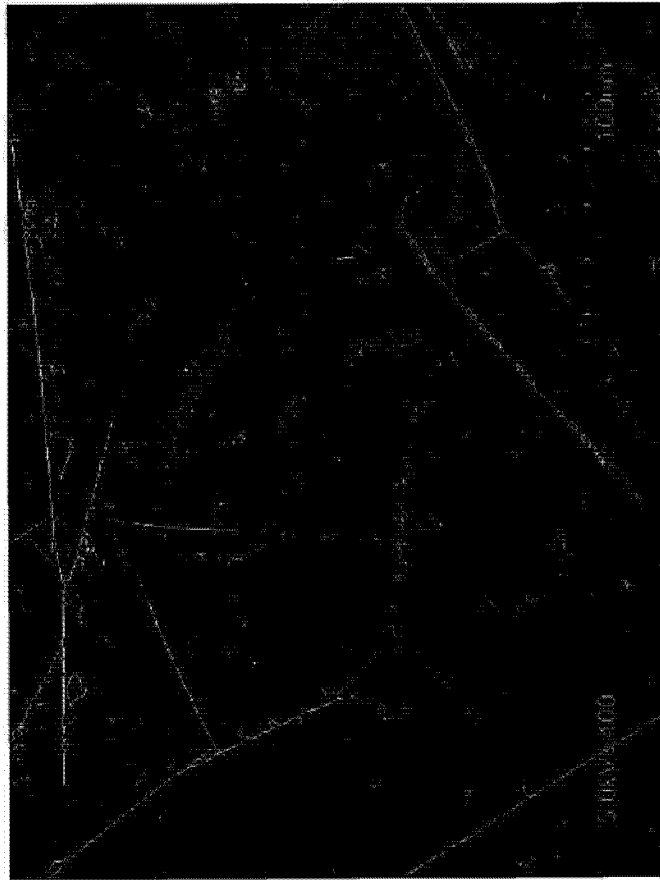


图 24

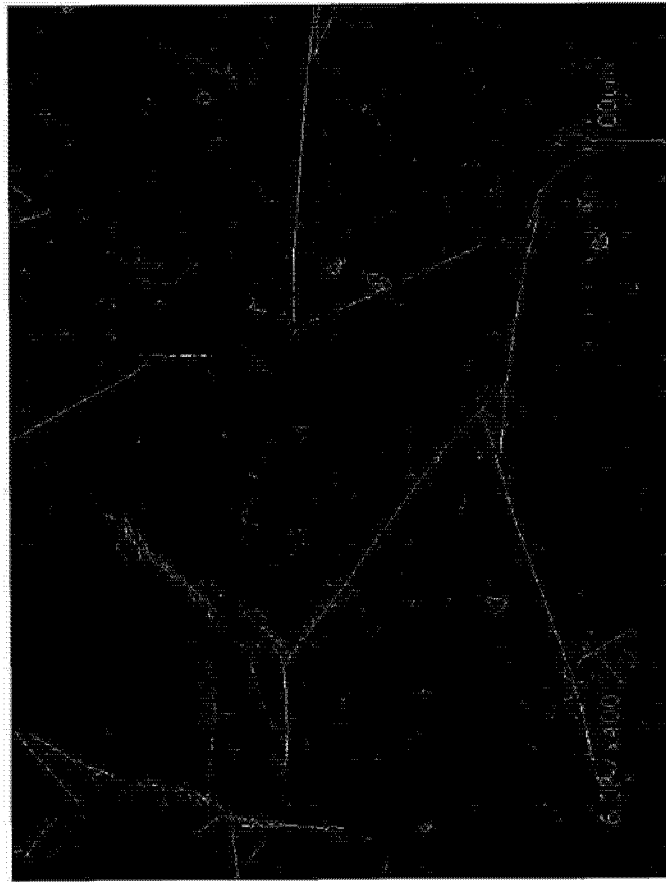


图 25

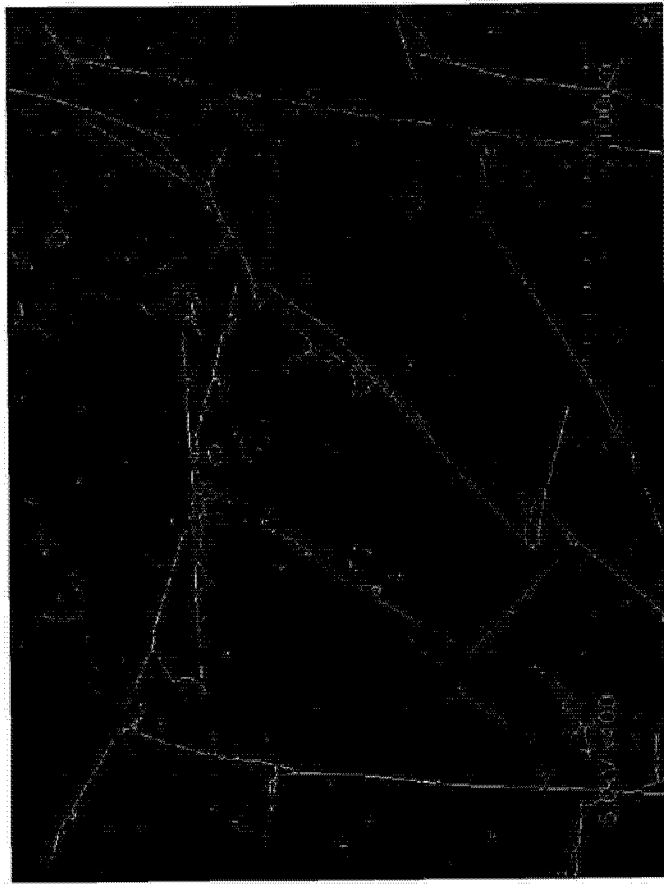


图 26

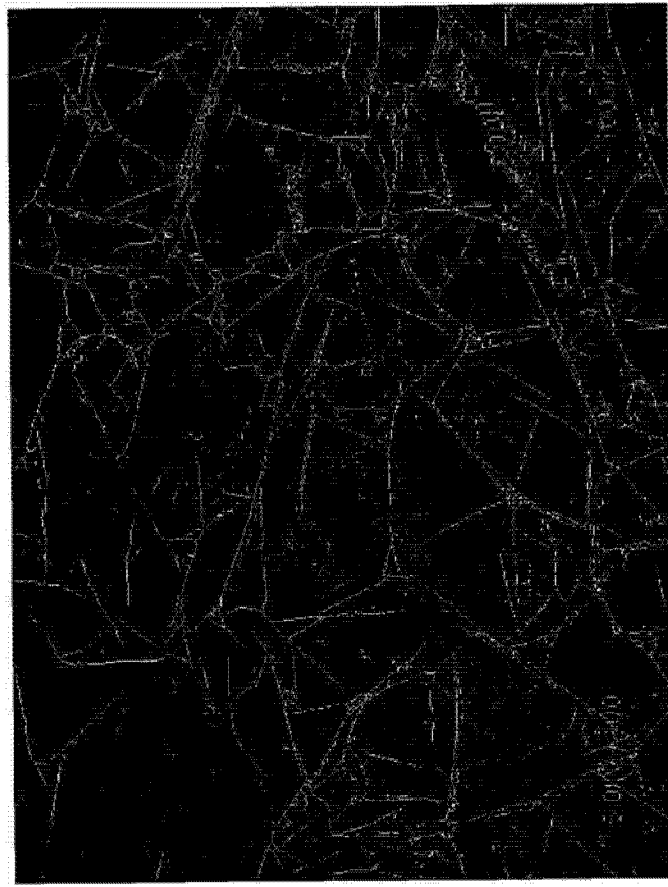


图 27

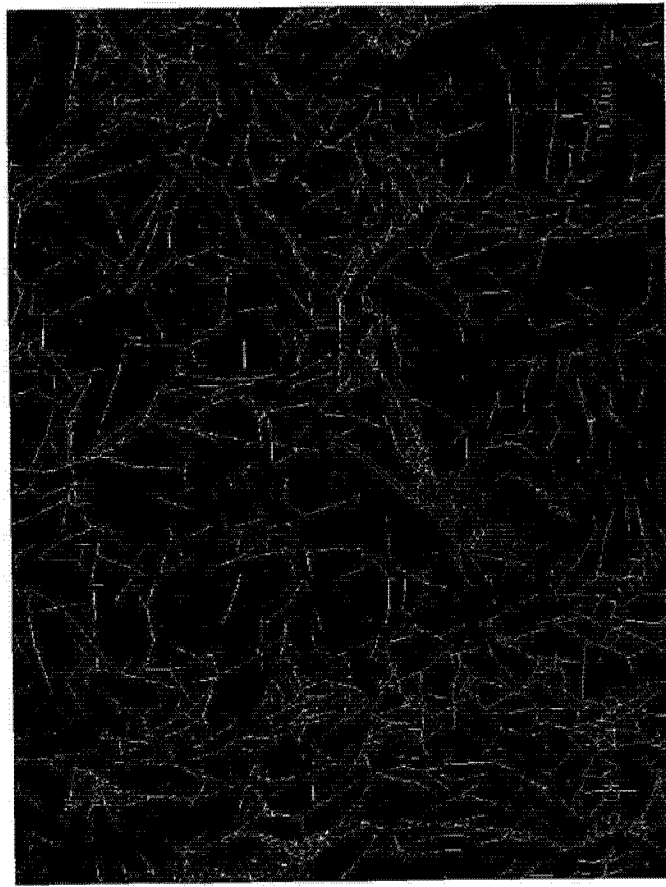


图 28

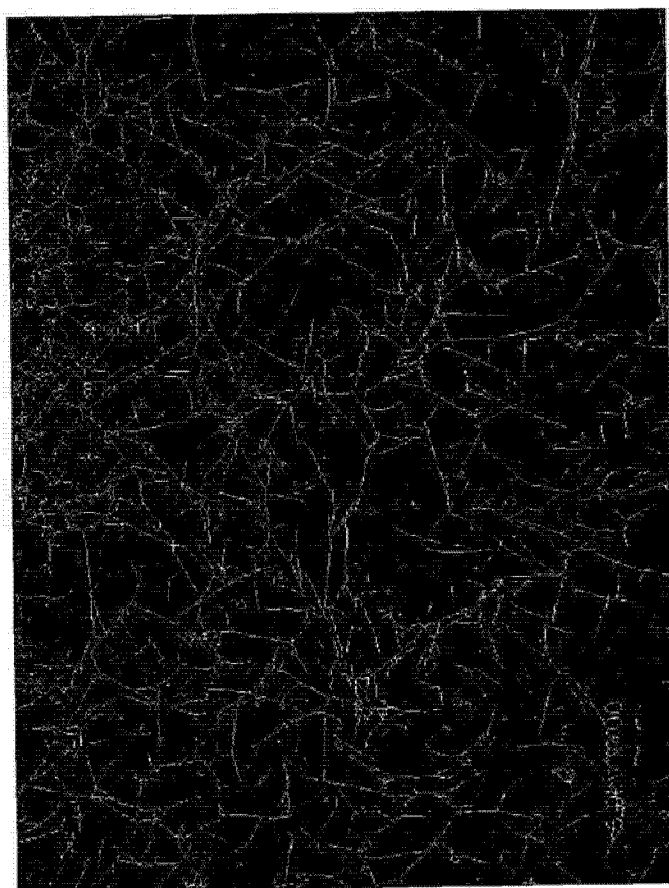


图 29