

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6423633号
(P6423633)

(45) 発行日 平成30年11月14日 (2018.11.14)

(24) 登録日 平成30年10月26日 (2018.10.26)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 8 J	5/18	(2006.01)	C O 8 J 5/18 C F G
C O 8 G	73/10	(2006.01)	C O 8 G 73/10
C O 1 B	32/05	(2017.01)	C O 1 B 32/05

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-143203 (P2014-143203)	(73) 特許権者	000219266
(22) 出願日	平成26年7月11日 (2014.7.11)		東レ・デュポン株式会社
(65) 公開番号	特開2016-17169 (P2016-17169A)		東京都中央区日本橋本町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成28年2月1日 (2016.2.1)	(74) 代理人	100077012
審査請求日	平成29年4月24日 (2017.4.24)		弁理士 岩谷 龍
		(72) 発明者	戸井田 紀子
			愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・
			デュポン株式会社東海事業場内
		(72) 発明者	澤崎 孔一
			愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・
			デュポン株式会社東海事業場内
		審査官	飛弾 浩一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラファイトシート用ポリイミドフィルム及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

パラフェニレンジアミンもしくはパラフェニレンジアミンと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルと、ピロメリット酸二無水物及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる1以上の酸無水物とを原料に含んで製造され、無機粒子が分散されているポリイミドフィルムであって、無機粒子の平均粒子径が0.1～2.0 μmであり、無機粒子がフィルム樹脂1重量当たり0.03～1.00重量%の割合で含有され、粒子径0.5～2.5 μmの無機粒子が全無機粒子に対して80体積%以上の割合を占め、該ポリイミドフィルムを2000℃以上の温度で熱処理してグラファイトシートを製造することを特徴とする線膨張係数が20 ppm/℃以下のポリイミドフィルム。

【請求項2】

無機粒子が、リン酸水素カルシウムを主成分とすることを特徴とする請求項1に記載のポリイミドフィルム。

【請求項3】

パラフェニレンジアミンと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルのモル比が40/60～10/90であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリイミドフィルム。

【請求項4】

ピロメリット酸二無水物と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物のモル比が80/20～60/40であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に

記載のポリイミドフィルム。

【請求項5】

パラフェニレンジアミンもしくはパラフェニレンジアミンと4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと、ピロメリット酸二無水物及び3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる1以上の酸無水物とを、極性有機溶媒中で反応させてポリアミック酸を製造し、前記ポリアミック酸を加熱してフィルムに成形する際に、平均粒子径が0.1～2.0 μmであり、かつ粒子径0.5～2.5 μmの無機粒子が全粒子中80体積%以上の割合を占める粒度分布を有する無機粒子を、前記極性有機溶媒と同一の極性有機溶媒に分散させたスラリーを、前記ポリアミック酸溶液に前記無機粒子が樹脂1重量当たり0.03～1.00重量%の割合となるようにポリアミック酸に添加することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

10

【請求項6】

請求項1～4のいずれか1項に記載のポリイミドフィルムを焼成して得られることを特徴とするグラファイトシート。

【請求項7】

請求項1～4のいずれか1項に記載のポリイミドフィルムを焼成することを特徴とするグラファイトシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電気伝導体又は熱伝導体として放熱材、均熱材として利用される柔軟性及び耐屈曲性を有するグラファイトシートの製造に使用されるポリイミドフィルム並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドフィルムは、耐熱性、耐寒性、耐薬品性、電気絶縁性及び機械強度等において優れた特性を有することが知られており、電線の電気絶縁材料、断熱材、フレキシブルプリント配線基板(FPC)のベースフィルム、ICのテープオートメィティッドボンディング(TAB)用のキャリアテープフィルム、及びICのリードフレーム固定用テープ等に広く利用されている。

30

【0003】

ポリイミドフィルムが、これらの用途に用いられる際、重要な実用特性はフィルムの滑り性(易滑性)である。様々なフィルム加工工程において、フィルム支持体(例えば、ロール)とフィルムの易滑性、またフィルム同士の易滑性が確保されることにより、各工程における操作性、取り扱い性を向上させ、更にはフィルム上にシワ等の不良個所の発生が回避できる。

【0004】

従来のポリイミドフィルムにおける易滑化技術では、不活性無機化合物(例えば、アルカリ土類金属のオルトリン酸塩、第2リン酸カルシウム無水物、ピロリン酸カルシウム、シリカ、タルク)をポリアミック酸に添加する方法(特許文献1参照)が知られている。

40

【0005】

また、ポリイミドフィルムを不活性ガス中で2400℃以上の温度で熱処理し、必要に応じて圧延して得られるグラファイトシートでは、高温熱処理することによって均一発泡状態をつくり出し、これを圧延処理することで柔軟性と弾性とを有する可撓性のグラファイトシートが得られることが知られている(特許文献2及び3参照)。グラファイトシートは、銅やアルミニウム等の金属シートよりも高い熱伝導率を有するため、電子機器の放熱部材として、近年注目されている。

【0006】

ポリイミド等の高分子化合物をグラファイト化するために無機質や有機質のフィラーを

50

添加するのが好ましいことが知られている（特許文献3及び特許文献4参照）。フィラーの役割は熱処理後のフィルムを均一発泡の状態にすることにある。即ち、添加されたフィラーは、加熱中にガスを発生し、このガスが発生した後の空洞が通り道となってフィルム内部から分解ガスの穏やかな通過を助ける。フィラーは、こうして均一発泡状態をつくり出すのに役立つ。

【0007】

この発泡の程度をコントロールする方法として、グラファイト化時の昇温速度を制御する方法が知られている（特許文献5参照）。

しかしながら、グラファイト化時の昇温速度の制御だけではフィルムの発泡の程度が十分でない場合があり、得られたグラファイトシートの熱伝導性、柔軟性、耐屈曲性が、電子機器の放熱部材として十分ではない場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開昭62-68852号公報

【特許文献2】特開平3-75211号公報

【特許文献3】特開平4-21508号公報

【特許文献4】特開平8-267647号公報

【特許文献5】特開2008-024571号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記現状に鑑み、熱処理によるグラファイト化時のフィルムの発泡が良好であり、グラファイト化されたシートが優れた熱伝導性、柔軟性及び耐屈曲性を有する、無機粒子の量、分散が適切に制御されたポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、線膨張係数が20 ppm/°C以下で、パラフェニレンジアミンもしくはパラフェニレンジアミンと4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと、ピロメリット酸二無水物及び3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる1以上の酸無水物とを原料に含んで製造され、無機粒子が分散されているポリイミドフィルムが、2000°C以上の温度で熱処理してグラファイト化する際の発泡が良好であり、当該熱処理により得られるグラファイトシートが熱伝導性、柔軟性及び耐屈曲性に優れることを見出し、この知見に基づいてさらに研究を進め、本発明を完成するに至った。

【0011】

本発明は以下の発明に関する。

[1] パラフェニレンジアミンもしくはパラフェニレンジアミンと4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと、ピロメリット酸二無水物及び3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる1以上の酸無水物とを原料に含んで製造され、無機粒子が分散されているポリイミドフィルムであって、該ポリイミドフィルムを2000°C以上の温度で熱処理してグラファイトシートを製造することを特徴とする線膨張係数が20 ppm/°C以下のポリイミドフィルム。

[2] 無機粒子が、フィルム樹脂1重量当たり0.03~1.00重量%の割合で含有されていることを特徴とする前記[1]に記載のポリイミドフィルム。

[3] 無機粒子の平均粒子径が、0.1~2.0 µmであることを特徴とする前記[1]又は[2]に記載のポリイミドフィルム。

[4] 粒子径0.5~2.5 µmの無機粒子が、全無機粒子に対して80体積%以上の割合を占めることを特徴とする前記[1]~[3]のいずれか1項に記載のポリイミドフィルム。

〔５〕無機粒子が、リン酸水素カルシウムを主成分とすることを特徴とする前記〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

〔６〕パラフェニレンジアミンと４，４'-ジアミノジフェニルエーテルのモル比が４０／６０～１０／９０であることを特徴とする前記〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

〔７〕ピロメリット酸二無水物と３，３'，４，４'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物のモル比が８０／２０～６０／４０であることを特徴とする前記〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

〔８〕パラフェニレンジアミンもしくはパラフェニレンジアミンと４，４'-ジアミノジフェニルエーテルと、ピロメリット酸二無水物及び３，３'，４，４'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる１以上の酸無水物とを、極性有機溶媒中で反応させてポリアミック酸を製造し、前記ポリアミック酸を加熱してフィルムに成形する際に、平均粒子径が０．１～２．０μmであり、かつ粒子径０．５～２．５μmの無機粒子が全粒子中８０体積％以上の割合を占める粒度分布を有する無機粒子を、前記極性有機溶媒と同一の極性有機溶媒に分散させたスラリーを、前記ポリアミック酸溶液に前記無機粒子が樹脂１重量当たり０．０３～１．００重量％の割合となるようにポリアミック酸に添加することを特徴とする前記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

〔９〕前記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のポリイミドフィルムを焼成して得られることを特徴とするグラファイトシート。

〔１０〕前記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のポリイミドフィルムを焼成することを特徴とするグラファイトシートの製造方法。

【発明の効果】

【００１２】

本発明のポリイミドフィルムは、熱処理によるグラファイト化時の発泡が良好であり、本発明のポリイミドフィルムを熱処理して製造されたグラファイトシートは、優れた熱伝導性、柔軟性及び耐屈曲性を有する。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明のポリイミドフィルムは、線膨張係数が２０ppm／℃以下であり、パラフェニレンジアミンもしくはパラフェニレンジアミンと４，４'-ジアミノジフェニルエーテルと、ピロメリット酸二無水物及び３，３'，４，４'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる１以上の酸無水物とを原料に含んで製造され、無機粒子が分散されているポリイミドフィルムであって、該ポリイミドフィルムを２０００℃以上の温度で熱処理してグラファイトシートを製造することを特徴とする。

【００１４】

〔ポリアミック酸〕

本発明のポリイミドフィルムを得るに際しては、まず、芳香族ジアミン成分及び芳香族酸無水物成分を有機溶媒中で重合させることにより、ポリアミック酸溶液（以下、ポリアミド酸溶液ともいう）を得る。以下、ポリアミック酸溶液について説明する。

【００１５】

本発明において、ポリアミック酸溶液は、原料の芳香族ジアミン成分と芳香族酸二無水物成分、又はこの両者を主成分とする化学物質を有機溶媒中で重合させることによって得ることができる。

芳香族ジアミン成分としては、パラフェニレンジアミンを必須成分として含み、その他の芳香族ジアミン成分として４，４'-ジアミノジフェニルエーテルを含むことが好ましい。

芳香族無水物成分としては、ピロメリット酸二無水物及び／又は３，３'，４，４'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

【0016】

本発明において、フィルムの原料として使用されるパラフェニレンジアミンと4-4'-ジアミノジフェニルエーテルのモル比は、40/60~10/90であることが好ましく、30/70~15/85であることがより好ましい。

【0017】

本発明において、フィルムの原料として使用されるピロメリット酸二無水物と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物のモル比は、80/20~60/40であることが好ましく、75/25~65/35であることがより好ましい。

【0018】

本発明においては、パラフェニレンジアミン及び4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル以外に、本発明の効果を妨げない範囲で少量の他のジアミン1種又は2種以上を添加してもよい。また、ピロメリット酸二無水物及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物以外に、本発明の効果を妨げない範囲で少量の他の酸二無水物1種又は2種以上を添加してもよい。具体的な他のジアミン及び酸二無水物としては以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0019】

前記他のジアミンとしては、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、メタフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド、3, 3'-ジアミノジフェニルサルファイド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 6-ジアミノピリジン、ビス-(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、3, 3'-ジクロロベンジジン、ビス-(4-アミノフェニル)エチルホスフィノキサイド、ビス-(4-アミノフェニル)フェニルホスフィノキサイド、ビス-(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミン、ビス-(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジメチル-3', 4'-ジアミノビフェニル-3, 3'-ジメトキシベンチジン、2, 4-ビス(p-β-アミノ-tert-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-アミノ-tert-ブチルフェニル)エーテル、p-ビス(2-メチル-4-アミノベンチル)ベンゼン、p-ビス(1, 1-ジメチル-5-アミノベンチル)ベンゼン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3-ジアミノアダマンタン、3, 3'-ジアミノ-1, 1'-ジアミノアダマンタン、3, 3'-ジアミノメチル-1, 1'-ジアダマンタン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、3-メトキシヘキサエチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 12-ジアミノオクタデカン、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、N-(3-アミノフェニル)-4-アミノベンズアミド、4-アミノフェニル-3-アミノベンゾエート等が挙げられる。

【0020】

前記他の酸二無水物としては、2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンジカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ピリジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレントトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレントトラカルボン酸二無水物、

10

20

30

40

50

1, 4, 5, 8-デカヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 5, 6-ヘキサヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロ-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 8, 9, 10-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

10

【0021】

また、本発明において、ポリアミック酸溶液の形成に使用される有機溶媒の具体例としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, 或いはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコール等のフェノール系溶媒は、又ヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができ、さらには、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素と組み合わせ使用することができる。

20

【0022】

ポリアミック酸溶液の重合方法は公知のいずれの方法で行ってもよく、例えば、

(1) 先に芳香族ジアミン成分全量を溶媒中に入れ、その後芳香族酸無水物成分を芳香族ジアミン成分全量と当量になるよう加えて重合する方法。

(2) 先に芳香族酸無水物成分全量を溶媒中に入れ、その後芳香族ジアミン成分を芳香族酸無水物成分と当量になるよう加えて重合する方法。

(3) 一方の芳香族ジアミン化合物を溶媒中に入れた後、反応成分に対して芳香族酸無水物化合物が95~105モル%となる比率で反応に必要な時間混合した後、もう一方の芳香族ジアミン化合物を添加し、続いてもう一方の芳香族酸無水物化合物を全芳香族ジアミン成分と全芳香族酸無水物成分とがほぼ当量になるよう添加して重合する方法。

30

(4) 芳香族酸無水物化合物を溶媒中に入れた後、反応成分に対して一方の芳香族ジアミン化合物が95~105モル%となる比率で反応に必要な時間混合した後、もう一方の芳香族酸無水物化合物を添加し、続いてもう一方の芳香族ジアミン化合物を全芳香族ジアミン成分と全芳香族酸無水物成分とがほぼ当量になるよう添加して重合する方法。

(5) 溶媒中で一方の芳香族ジアミン成分と芳香族酸無水物成分をどちらかが過剰になるよう反応させてポリアミック酸溶液(A)を調整し、別の溶媒中でもう一方の芳香族ジアミン成分と芳香族酸無水物成分をどちらかが過剰になるよう反応させポリアミック酸溶液(B)を調整する。こうして得られた各ポリアミック酸溶液(A)と(B)を混合し、重合を完結する方法。この時ポリアミック酸溶液(A)を調整するに際し芳香族ジアミン成分が過剰の場合、ポリアミック酸溶液(B)では芳香族酸無水物成分を過剰に、またポリアミック酸溶液(A)で芳香族酸無水物成分が過剰の場合、ポリアミック酸溶液(B)では芳香族ジアミン成分を過剰にし、ポリアミック酸溶液(A)と(B)を混ぜ合わせこれら反応に使用される全芳香族ジアミン成分と全芳香族酸無水物成分とがほぼ当量になるよう調整する方法、等が挙げられる。

40

なお、重合方法はこれらに限定されることはなく、その他公知の方法を用いてもよい。

【0023】

本発明においてポリアミド酸を構成する芳香族酸無水物成分と芳香族ジアミン成分とは

50

、それぞれのモル数が大略等しくなる割合で重合されるが、その一方が10モル%、好ましくは5モル%の範囲内で他方に対して過剰に配合されてもよい。

【0024】

重合反応は、有機溶媒中で攪拌・混合しながら行うことが好ましい。重合温度は、特に限定されないが、通常は、反応溶液の内温0～80℃で行なわれる。重合時間は、特に限定されないが、10分～30時間連続して行うことが好ましい。重合反応は、必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもよい。両反応体の添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン成分の溶液中に芳香族酸無水物を添加することが好ましい。重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸の有機溶媒溶液を製造するのに有効な方法である。また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封止剤を添加することによって、重合反応の制御を行ってもよい。前記末端封止剤は、特に限定されず、公知のものを使用することができる。

10

【0025】

こうして得られるポリアミック酸溶液は、固形分を通常5～40重量%、好ましくは10～30重量%を含有する。また、その粘度は、ブルックフィールド粘度計による測定値であり、特に限定されないが、通常10～2000 Pa・sであり、安定した送液のために、好ましくは100～1000 Pa・sである。尚、有機溶媒溶液中のポリアミック酸は部分的にイミド化されていてもよい。

【0026】

[無機粒子]

20

本発明のポリイミドフィルムに分散される無機粒子は、本発明のポリイミドフィルム製造工程で接触する全ての化学物質に対して不溶であることが好ましい。

【0027】

本発明において使用可能な無機粒子としては、SiO₂（シリカ）、TiO₂（チタニア）、CaHPO₄（リン酸水素カルシウム）、Ca₂P₂O₇（ピロリン酸カルシウム）等を好適に挙げることができる。中でもCaHPO₄は、ポリイミドフィルム内部から昇華するときに発生するガスにより良好な膨れが生じ、熱伝導性に優れた良好なグラファイトシートが得られるため、CaHPO₄を主成分とすることが特に好ましい。

【0028】

ポリイミドフィルム中の無機粒子の含有量は、フィルム樹脂1重量当たり0.03～1.0重量%の割合が好ましく、0.1～0.8重量%の割合がより好ましい。0.03重量%以下であると、ポリイミドフィルムを焼成して得られるグラファイトシートの機械的強度や熱伝導性が低くなるため好ましくない。また、逆に1.0重量%以上であると、グラファイト化時の発泡の均一性が低下するため好ましくない。

30

【0029】

無機粒子の平均粒子径は、グラファイト化時の発泡がより均一になる点から、好ましくは0.1～2.0 μmであり、より好ましくは0.5～1.5 μmであり、さらに好ましくは0.8～1.2 μmである。

【0030】

無機粒子の粒度分布については、狭い分布であること、つまり類似の大きさの粒子が全粒子に占める割合が高い方が良く、具体的には粒子径0.5～2.5 μmの無機粒子が全無機粒子に対して80体積%以上の割合を占めることが好ましい。この範囲を下回り0.5 μm以下の粒子の占める割合が高くなると、グラファイトシートの機械的強度が弱く、熱伝導性も低くなるため好ましくない。また、無機粒子送液の際には5 μmカットフィルターや20 μmカットフィルターにより粗粒を除去することが可能であるが、6.0 μmを超える大きさの無機粒子の占める割合が高くなると、フィルターの目詰まりを頻発させてしまい工程安定性を損ねる上、無機粒子の粗大凝集が生じやすくなるため好ましくない。そのため、無機粒子としては、全粒子径が6.0 μm以下の範囲内にあることが好ましい。前記平均粒子径、粒子径及び粒度分布は、後述の実施例のようにして、堀場製作所のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置LA-910を用いて測定した値である。

40

50

【0031】

無機粒子は、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、N-メチルピロリドン等の極性溶媒に均一に分散させたスラリーとして使用することが、該粒子の凝集を防止するため好ましい。このスラリーは、粒子径が非常に小さいため、沈降速度が遅く安定している。また、たとえ沈降しても再攪拌することで容易に再分散可能である。尚、無機粒子スラリーは、常法を用いて得ることができる。

【0032】

本発明において、無機粒子をポリイミドフィルムに分散させる方法としては、特に限定されないが、無機粒子スラリーの沈降・凝集を防止するため、予め重合したポリアミック酸溶液に添加した後、脱環化脱溶媒させてポリイミドフィルムを得ることが好ましい。また、ポリアミック酸重合前の有機溶媒中に無機粒子スラリーを添加した後、ポリアミック酸重合、脱環化脱溶媒を経てポリイミドフィルムを得てもよい。脱環化脱溶媒前の工程であれば、ポリイミドフィルム製造のいかなる工程においても無機粒子スラリーを添加することが可能である。また、無機粒子スラリーに使用される極性溶媒は、ポリアミック酸の製造に使用される有機溶媒と同一の極性溶媒であることが好ましい。

【0033】

前記分散は、フィラーを均一に分散させるため、ホモジナイザー、摩砕型ミルを用いて行うことが好ましい。ホモジナイザー、摩砕型ミルは、特に限定されず、従来公知のものを使用することができる。

【0034】

本発明において使用される前記ポリアミック酸溶液は、上記無機粒子以外の化合物1種又は2種以上を含んでもよい。無機粒子以外の化合物としては、例えば、炭素、アルミナやチタニアなどの金属酸化物、窒化ホウ素などのホウ素化合物等が挙げられる。

【0035】

[ポリイミドフィルム]

次に、本発明のポリイミドフィルムの製造方法について説明する。

【0036】

ポリイミドフィルムは、ポリアミック酸溶液を加熱することにより製造されるが、以下に詳細に記載する。

ポリイミドフィルムを製造する方法としては、ポリアミック酸溶液をフィルム状にキャストし熱的に脱環化脱溶媒させてポリイミドフィルムを得る方法、及びポリアミック酸溶液に環化触媒及び脱水剤を混合し化学的に脱環化させてゲルフィルムを作製し、これを加熱脱溶媒することによりポリイミドフィルムを得る方法が挙げられるが、後者の方が得られるポリイミドフィルムの熱膨張係数を低く抑えることができ、フィルム面方向の配向性が高まるため、良好なグラファイトの熱伝導性や厚みを得られることから好ましい。

【0037】

化学的に脱環化させる方法においては、まず上記ポリアミック酸溶液を調製する。上記ポリアミック酸溶液は、環化触媒（イミド化触媒）、脱水剤及びゲル化遅延剤等を含むことができる。

【0038】

本発明で使用される環化触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチレンジアミン等の脂肪族第3級アミン、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン、及びイソキノリン、ピリジン、 β -ピコリン等の複素環式第3級アミン等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を併用できる。なかでも複素環式第3級アミンを少なくとも一種以上使用する態様が好ましい。

【0039】

本発明で使用される脱水剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸等の脂肪族カルボン酸無水物、及び無水安息香酸等の芳香族カルボン酸無水物等が挙げられるが、なかでも無水酢酸及び／又は無水安息香酸が好ましい。

【0040】

ポリアミック酸溶液からポリイミドフィルムを製造する方法としては、環化触媒及び脱水剤を含有せしめたポリアミック酸溶液をスリット付き口金から支持体上に流延してフィルム状に成形し、支持体上でイミド化を一部進行させて自己支持性を有するゲルフィルムとした後、支持体より剥離し、加熱乾燥／イミド化し、熱処理を行う。

【0041】

上記ポリアミック酸溶液は、スリット状口金を通してフィルム状に成形され、加熱された支持体上に流延され、支持体上で熱閉環反応をし、自己支持性を有するゲルフィルムとなって支持体から剥離される。

【0042】

上記支持体とは、金属製の回転ドラムやエンドレスベルトであり、その温度は液体又は気体の熱媒、及び／又は電気ヒーター等の輻射熱により制御される。

【0043】

上記ゲルフィルムは、支持体からの受熱及び／又は熱風や電気ヒーター等の熱源からの受熱により、通常30～200℃、好ましくは40～150℃に加熱されて閉環反応し、遊離した有機溶媒等の揮発分を乾燥させることにより自己支持性を有するようになり、支持体から剥離される。

【0044】

上記支持体から剥離されたゲルフィルムは、通常回転ロールにより走行速度を規制しながら走行方向に延伸される。延伸は、通常は140℃以下の温度で1.01～1.90倍、好ましくは1.05～1.60倍、さらに好ましくは1.10～1.50倍の倍率で実施される。走行方向に延伸されたゲルフィルムは、テンター装置に導入され、テンタークリップに幅方向両端部を把持されて、テンタークリップと共に走行しながら、幅方法へ延伸される。

【0045】

上記の乾燥ゾーンで乾燥したフィルムは、通常は、風、赤外ヒーター等で15秒から30分加熱される。次いで、熱風及び／又は電気ヒーター等により、通常250～500の温度で15秒から30分熱処理を行う。走行方向への延伸倍率と幅方向への延伸倍率を調整しながら、ポリイミドフィルムの厚みは調整される。

【0046】

本発明で使用されるポリイミドフィルムの厚さは、特に限定されないが、5μm以上200μm以下の範囲であるのが好ましく、10μm以上150μm以下の範囲であるのがより好ましい。

【0047】

上述のようにして製造された本発明のポリイミドフィルムの線膨張係数は、通常は約20ppm/℃以下であり、好ましくは約18ppm/℃以下である。尚、線膨張係数は、後述する実施例に記載の方法により測定した値であり、通常は、ポリイミドフィルムの幅方向(TD)と機械搬送方向(MD)の値の平均値である。

【0048】

[グラファイトシート]

本発明のグラファイトシートは、本発明のポリイミドフィルムを焼成してグラファイト化することにより得ることができる。

本発明のグラファイトシートの製造方法について、以下に説明する。

【0049】

本発明のグラファイトシートを得るに際しては、まず、ポリイミドフィルムを所定の寸法に切断し、ポリイミドフィルムのフィルム面を水平又はフィルム面を立ててグラファイト製の保持容器に入れる。

【0050】

グラファイト化の焼成(以下、本加熱処理ともいう)の温度は、通常は、2000℃以上であり、2400℃以上が好ましく、2600℃以上がより好ましい。最終焼成温度は

10

20

30

40

50

、2700℃以上が好ましく、2800℃以上がより好ましく、3000℃近辺がさらに好ましい。焼成温度が3500℃より大きいと焼成炉の耐熱劣化が大きく長時間の生産が難しい。最高焼成温度が2000℃未満の場合は、得られたグラファイトシートが硬くて脆くなる傾向がある。焼成時の昇温速度は、特に限定されないが、例えば、1～10℃/分程度で行われる。焼成には、公知の加熱手段を使用できる。また、焼成時間は、特に限定されない。

【0051】

焼成は、通常、不活性ガス中で行われる。不活性ガスとしては、特に限定されず、ヘリウム、アルゴン、窒素等が挙げられるが、アルゴンをを用いるのが好ましい。また、焼成時の圧力は常圧でよい。

10

【0052】

前記焼成（本加熱処理）の前に、必要に応じて、予備加熱処理を行ってもよい。予備加熱処理の温度は、本加熱処理の温度より低い温度が好ましい。具体的には、900℃以上1500℃以下程度が好ましい。予備加熱処理の昇温速度は、特に限定されないが、例えば、1～15℃/分程度で行われる。予備加熱処理も、通常、不活性ガス中で行われる。前記不活性ガスとしては、上記と同様のものが使用できる。予備加熱処理の時間は、特に限定されない。

【0053】

焼成後のグラファイトシートは、圧延ローラで挟み込んで圧延処理することが好ましい。圧延処理によって焼成後のグラファイトシートの膨れで生じた厚みムラを小さくできる。また、圧延処理によって、焼成後のグラファイトシートの密度を大きくし熱伝導性を高めることができる。

20

【0054】

上述のようにして製造された本発明のグラファイトシートは、熱拡散係数が大きいこと、優れた熱伝導性を有する。熱拡散係数は、後述の実施例に記載の方法により測定した値である。

本発明のグラファイトシートの熱拡散係数は、特に限定されないが、7.0 (cm²/s) 以上が好ましい。

【0055】

また、本発明のグラファイトシートの破断強度は、通常は10MPa以上であり、好ましくは15MPa以上であり、より好ましくは20MPa以上である。破断強度は、後述の実施例に記載の方法により測定した値である。

30

【実施例】

【0056】

次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、多くの変形が本発明の技術的思想内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。

【0057】

本発明における測定方法について以下に説明する。

【0058】

40

〔無機粒子の評価〕

堀場製作所のレーザー回析／散乱式粒度分布測定装置LA-910を用い、極性溶媒に分散させた試料を測定、解析した結果から粒子径範囲、平均粒子径、全粒子に対する粒子径0.5～2.5μmの粒子の占有率を読み取った。

【0059】

〔線膨張係数〕

幅5mm×長さ10mmのサイズのサンプルを採取し、島津製作所製TMA-50を使用し、各サンプルを下記条件で加熱した。

1回目昇温：室温→300℃（昇温速度10℃/分）

降温：300℃→35℃（降温速度5℃/分）

50

2 回目昇温：35℃→220℃（昇温速度10℃/分）

線膨張係数の解析は、2 回目昇温での温度範囲50℃～200℃の条件で行った。

尚、線膨張係数は、ポリイミドフィルムの幅方向（TD）と機械搬送方向（MD）の値の平均値を、平均線膨張係数として求めた。

【0060】

[密度]

測定方法：アルキメデス法

測定装置：（株）島津製作所製 電子分析天秤 AUX-120

測定温度：25℃

浸清液：水

10

【0061】

[熱拡散係数]

測定方法：キセノンフラッシュ法

測定装置：NETZSCH社製 熱伝導測定装置 LFA447

測定温度：25℃

光源：キセノンフラッシュランプ

IR検出器：InSb検出器（液体窒素冷却）

【0062】

[破断強度]

測定装置：（株）島津製作所製 オートグラフAGS-X

20

測定温度：25℃

チャック間距離：50mm

引張速度：25mm/分

試験片：幅10mm

【0063】

[ポリイミドフィルム及びグラファイトシートの厚み]

Mitutoyo製ライトマチック（Series318）を使用して測定した。

【0064】

[発泡]

100mm四方のグラファイトシートを目視により、以下の評価基準で評価した。

30

良好（○）：発泡が全体的に均一

不良（×）：発泡しない、あるいは斑がある

【0065】

[柔軟性]

100mm（縦）×100mm（幅）のグラファイトシートを、縦方向の端部同士あるいは幅方向の端部同士がぴったりと重なるように折り曲げた後、シートの折り目の中央部に100gの荷重を3秒間押圧し、徐荷した後のシートを元の状態に戻し、目視により以下の評価基準で評価した。本発明において柔軟性とは、この評価方法においてシートがほぼ元の状態に戻ることをいう。

良好（○）：シートがほぼ元の状態に戻る

40

不良（×）：シートが部分的に変形する

【0066】

[ポリアミック酸合成例]

ピロメリット酸二無水物（分子量218.12）/3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（分子量294.22）/4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（分子量200.24）/パラフェニレンジアミン（分子量108.14）を、モル比で65/35/80/20の割合で用意し、DMAc（N,N-ジメチルアセトアミド）中20重量%溶液にして重合し、3500poiseのポリアミド酸溶液を得た。

【0067】

[実施例1]

50

無機粒子全粒子の粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $6.0\mu\text{m}$ 以下に収まっており、平均粒子径 $0.87\mu\text{m}$ 、粒子径 $0.5\sim 2.5\mu\text{m}$ の粒子が全粒子中 81.5 体積%のリン酸水素カルシウムのN,N-ジメチルアセトアミドスラリーを合成例で得たポリアミック酸溶液に該溶液樹脂 1 重量当たり 0.15 重量%添加し、十分攪拌、分散させた。このポリアミック酸溶液に、無水酢酸（分子量 102.09 ）と β -ピコリンからなる転化剤を、ポリアミック酸に対し、それぞれ 2.0 モル当量の割合での混合、攪拌した。得られた混合物を、口金より回転する 65°C のステンレス製ドラム上にキャストし、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムをドラムから引き剥がし、その両端を把持し、加熱炉にて $250^\circ\text{C}\times 30$ 秒、 $400^\circ\text{C}\times 30$ 秒、 $550^\circ\text{C}\times 30$ 秒処理し、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを得た。

10

【0068】

以上のように得られたポリイミドフィルムを幅 $250\text{mm}\times 600\text{mm}$ の寸法に切断し、グラファイト製の円筒形の有低保持容器にフィルム面を立てて入れた。続いてアルゴンガス中で $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で 1000°C まで昇温させて 1 時間保持し、更に 2800°C まで $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させて 1 時間保持してポリイミドフィルムを焼成し、グラファイト化を行った。得られたグラファイトシートを2つの圧延ロール間に挟み込み、圧延処理を行って圧延し、厚さ $25\mu\text{m}$ のグラファイトシートを作製した。

【0069】

[実施例2、3]

ドラムの回転速度と、加熱炉におけるゲルフィルムの搬送速度（製膜速度）、すなわち各加熱温度における加熱時間を、得られるポリイミドフィルムの厚みが $25\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ となるように調整した以外は実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムを実施例1と同様にして焼成し、グラファイトシートを得た。実施例1と同様にして圧延処理を行ってそれぞれの厚みのグラファイトシートを作製した。

20

【0070】

[比較例1]

ポリアミック酸溶液に添加する該溶液樹脂 1 重量当たりのリン酸水素カルシウム添加量を 0.02 重量%としたこと以外は、実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムを実施例1と同様にして焼成し、グラファイトシートを得た。実施例1と同様にして圧延処理を行って、厚みが $25\mu\text{m}$ のグラファイトシートを作製した。

30

【0071】

実施例1～3と比較例1で得られたポリイミドフィルムの特性を表1に、ポリイミドフィルムを焼成、圧延後のグラファイトシートの厚み、密度、熱拡散係数、破断強度及び柔軟性、ポリイミドフィルムをグラファイト化時の発泡性を表2に示した。熱拡散係数はシート面方向の熱拡散係数である。

【0072】

【表1】

表1 ポリイミドフィルムの特性

	ポリイミドフィルムの厚み (μm)	フィルム樹脂 1 重量当たりの 無機粒子添加量(重量%)	平均線膨張係数 ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$)
実施例1	50	0.15	16
実施例2	25	0.15	16
実施例3	75	0.15	16
比較例1	50	0.02	16

40

【0073】

【表 2】

表2 グラファイトシートの特性

	グラファイトシートの厚み (μm)		密度 (g/cm^3)	熱拡散係数 (cm^2/s)	破断強度 (MPa)	発泡	柔軟性
	焼成後	圧延後					
実施例1	40	25	1.8	10.5	30	○	○
実施例2	18	10	2.0	11.8	45	○	○
実施例3	90	45	1.5	7.5	25	○	○
比較例1	30	25	2.1	6.3	<10	×	×

【0074】

10

比較例1の結果から明らかな通り、無機粒子がフィルム樹脂1重量あたり0.03重量%以上含まれていないポリイミドフィルムは、グラファイト化時のフィルムの発泡性が悪く、該ポリイミドフィルムから得られたグラファイトシートは、破断強度が弱く、熱拡散係数も低いことがわかった。一方、実施例1～3の結果から明らかな通り、無機粒子がフィルム樹脂1重量あたり0.03重量%以上含まれているポリイミドフィルムは、グラファイト化時のフィルムの発泡性が良好であり、該ポリイミドフィルムから得られたグラファイトシートは、破断強度が強く、また、優れた熱伝導性、柔軟性、及び耐屈曲性を有した。

【産業上の利用可能性】

【0075】

20

本発明のポリイミドフィルムは、熱処理によるグラファイト化時の発泡性が良好であり、該ポリイミドフィルムを熱処理して製造されたグラファイトシートは、優れた熱伝導性、柔軟性及び耐屈曲性を有するため、電子機器の放熱部材として好適である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-308611 (JP, A)
特開2002-274827 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J	5/00-5/02
	5/12-5/22
C01B	32/05
C08G	73/10