



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110092929 B

(45) 授权公告日 2022.04.12

(21) 申请号 201810540024.4

(22) 申请日 2018.05.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110092929 A

(43) 申请公布日 2019.08.06

(30) 优先权数据
10-2018-0011176 2018.01.30 KR

(73) 专利权人 聚酰亚胺先端材料有限公司
地址 韩国忠清北道

(72) 发明人 元东荣 金敬洙 赵成一 崔祯烈

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
代理人 朴渊

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C01B 32/205 (2017.01)

C08L 79/08 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2014136721 A, 2014.07.28

WO 2017073921 A1, 2017.05.04

CN 105237785 A, 2016.01.13

JP 2014093317 A, 2014.05.19

审查员 白雪

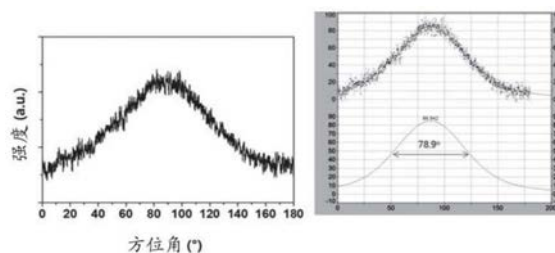
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

聚酰亚胺膜、用其制备的石墨片材、石墨片材的制备方法

(57) 摘要

本发明提供下述式1的值小于0.4的聚酰亚胺膜、由其制备而成的石墨片材、以及石墨片材的制备方法：(第一半高宽-第二半高宽)/(第一半高宽+第二半高宽) 式1。



1. 一种聚酰亚胺膜,其特征在于,

由包含聚酰胺酸及有机溶剂的前体组合物制备而成,且下述式1的值小于0.4:

$$(\text{第一半高宽} - \text{第二半高宽}) / (\text{第一半高宽} + \text{第二半高宽}) \quad \text{式1}$$

在式1中,在根据上述聚酰亚胺膜的X射线衍射分析的(010)面衍射峰中,在上述(010)面衍射峰为单峰形态的情况下,上述第一半高宽为上述单峰的半高宽,在上述(010)面衍射峰为多个单峰形态或者多个单峰重叠的形态的情况下,上述第一半高宽为各个单峰的半高宽的平均,

在根据上述聚酰亚胺膜的X射线衍射分析的(102)面衍射峰中,在上述(102)面衍射峰为单峰形态的情况下,上述第二半高宽为上述单峰的半高宽,在上述(102)面衍射峰为多个单峰形态或者多个单峰重叠的形态的情况下,上述第二半高宽为各个单峰的半高宽的平均,

其中上述前体组合物满足下述条件a至条件c:

a. 粘度为55000cP以上至900000cP;

b. 浇铸后进行加热及干燥的热处理温度为150℃以上至200℃以下;

c. 将源于上述前体组合物的膜中间体沿着机械输送方向(MD)及相对于机械输送方向的横向(TD)中的至少一个方向延伸,

其中将上述膜中间体沿着机械输送方向(MD)及横向(TD)中的上述至少一个方向以+3%以上至+25%以下的延伸比延伸,

其中上述第一半高宽为35°以上至80°以下,上述第二半高宽为相对于上述第一半高宽的43%以上至92%以下,

其中将上述膜中间体在20℃至40℃的温度下延伸。

2. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺膜,其特征在于,

以上述前体组合物的总重量为基准,包含15重量%至20重量%的上述聚酰胺酸。

3. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺膜,其特征在于,

将所述膜中间体延伸成使所述聚酰亚胺膜具有20μm以上至125μm的厚度。

4. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺膜,其特征在于,

上述聚酰胺酸通过二酐单体与二胺单体的聚合反应制备。

5. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺膜,其特征在于,

上述式1的值为0.01以上至0.37以下。

6. 一种石墨片材,其特征在于,

源于权利要求1所述的聚酰亚胺膜,热导率为1400W/m·K以上。

7. 一种石墨片材的制备方法,其特征在于,包括:

制备下述式1的值小于0.4的聚酰亚胺膜的步骤;

对上述聚酰亚胺膜进行碳化的步骤;以及

对被碳化的上述聚酰亚胺膜进行石墨化来获得石墨片材的步骤,

上述石墨片材的热导率为1400W/m·K以上,

式1为:

$$(\text{第一半高宽} - \text{第二半高宽}) / (\text{第一半高宽} + \text{第二半高宽}) \quad \text{式1}$$

在式1中,在根据上述聚酰亚胺膜的X射线衍射分析的(010)面衍射峰中,在上述(010)

面衍射峰为单峰形态的情况下,上述第一半高宽为上述单峰的半高宽,在上述(010)面衍射峰为多个单峰形态或者多个单峰重叠的形态的情况下,上述第一半高宽为各个单峰的半高宽的平均,

在根据上述聚酰亚胺膜的X射线衍射分析的(102)面衍射峰中,在上述(102)面衍射峰为单峰形态的情况下,上述第二半高宽为上述单峰的半高宽,在上述(102)面衍射峰为多个单峰形态或者多个单峰重叠的形态的情况下,上述第二半高宽为各个单峰的半高宽的平均,

其中制备上述聚酰亚胺膜的步骤满足下述工艺条件a至工艺条件c:

- a. 包含聚酰胺酸及有机溶剂的前体组合物的粘度为55000cP以上至900000cP;
- b. 浇铸上述前体组合物后进行加热及干燥的热处理温度为150℃以上至200℃以下;
- c. 通过将源于上述热处理膜中间体的至少延伸一次来制备上述聚酰亚胺膜,

其中在进行延伸的上述步骤中,上述机械输送方向(MD)及横向(TD)中的至少一个方向上的延伸比为+3%以上至+25%以下,

其中上述第一半高宽为35°以上至80°以下,上述第二半高宽为相对于上述第一半高宽的43%以上至92%以下,

其中进行延伸的上述步骤在20℃至40℃的温度下进行。

8. 根据权利要求7所述的石墨片材的制备方法,其特征在于,

在进行延伸的上述步骤中,上述膜中间体被延伸成使上述聚酰亚胺膜具有20μm以上至125μm的厚度。

9. 根据权利要求7所述的石墨片材的制备方法,其特征在于,

在制备上述前体组合物的步骤中,以上述前体组合物的总重量为基准,混合15重量%至20重量%的聚酰胺酸及80重量%至85重量%的有机溶剂。

10. 根据权利要求7所述的石墨片材的制备方法,其特征在于,

上述聚酰胺酸通过二酐单体与二胺单体的聚合反应制备。

11. 根据权利要求7所述的石墨片材的制备方法,其特征在于,

上述式1的值为0.01以上至0.37以下。

12. 根据权利要求7所述的石墨片材的制备方法,其特征在于,

在进行碳化的上述步骤中,在1000℃以上至1500℃以下的温度下对上述聚酰亚胺膜进行热处理。

13. 根据权利要求7所述的石墨片材的制备方法,其特征在于,

在进行石墨化的上述步骤中,在2500℃以上至3000℃以下的温度下对上述聚酰亚胺膜进行热处理。

聚酰亚胺膜、用其制备的石墨片材、石墨片材的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于石墨片材的聚酰亚胺膜、用其制备的石墨片材、以及石墨片材的制备方法。

背景技术

[0002] 最近的电子设备,其结构变得越来越轻、小、薄、以及高集成化,随着单位体积的发热量增加,因热负荷而产生了许多问题,作为代表性的问题例如可举出电子设备的热负荷导致的半导体的运行速度降低、以及电池劣化导致的寿命缩短等,这些问题直接影响着电子设备性能。

[0003] 由于这些原因,电子设备的有效散热正成为一件非常重要的课题之一。

[0004] 作为用于上述电子设备的散热手段,热导率优异的石墨备受瞩目,其中,人造石墨片材容易加工成片状,且与铜或铝的热导率相比,热导率高约2倍至7倍,所以受到青睐。

[0005] 这种人造石墨片材可通过高分子材料的碳化工序和石墨化工序来获得,在高分子材料中,可使用能够承受约400℃以上的温度的耐热性高分子材料作为石墨前体。这些耐热性高分子材料的代表性例子可举出聚酰亚胺(polyimide,PI)。

[0006] 众所周知,聚酰亚胺基于结实的芳香族主链与化学稳定性非常优异的酰亚胺环,作为在有机材料中具有最高耐热性、耐药性、电绝缘性、耐化学性、耐候性的高分子材料,因在制备人造石墨片材时可实现优异的投入产出比、结晶度及热导率,所以是最佳的石墨前体。

[0007] 在一般情况下,已知人造石墨片材的物性受作为上述石墨前体的聚酰亚胺的物性的很大影响,因此,正积极进行着用于提高人造石墨片材的物性的聚酰亚胺的改良,尤其正在进行大量研究以提高人造石墨片材的热导率。

[0008] 尽管如此,对于可通过散热显著提高电子设备性能的具有非常高的热导率的人造石墨片材、以及可实现这种人造石墨片材的聚酰亚胺的开发,还没有明确的结果。

[0009] 因此,当前需要开发出具有所希望的热导率的人造石墨片材、以及可实现这种人造石墨片材的聚酰亚胺。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供新型聚酰亚胺膜和由此制备的石墨片材。

[0011] 根据本发明的一实施方式,在聚酰亚胺膜的多个结晶面中,根据X射线衍射(XRD)分析的(010)面和(102)面的衍射峰被指出是实现高热导率的石墨片材的必要因素。

[0012] 尤其,对于聚酰亚胺膜的(010)面和(102)面的衍射峰,可将它们的半高宽之间的关系作为实现优异热导率的石墨片材的重要因素。具体地,对于聚酰亚胺膜,为了将半高宽之间的关系作为定量的数值来算出而确立了式1,并将该式1作为上述重要因素,当由此算出的值满足本发明中特定的数值范围时,上述聚酰亚胺膜对于实现显著优异的热导率的石墨片材可能是理想的。

[0013] 在本发明的另一实施方式中,石墨片材的制备方法可将上述的式1作为重要因素,使用由此算出的值属于上述数值范围的聚酰亚胺膜来制备具有所希望水平的高热导率的石墨片材。

[0014] 为此,本发明的实质目的在于提供其具体实施例。

[0015] 本发明着眼于与半高宽之间的关系相关的下述式1的值小于0.4的聚酰亚胺膜,这种聚酰亚胺膜和使用这种聚酰亚胺膜的石墨制备方法能够实现具有1400W/m·K以上的极高热导率的石墨片材。

[0016] 为此,本发明提供聚酰亚胺膜,其由包含聚酰胺酸及有机溶剂的前体组合物制备而成,下述式1的值小于0.4,并且,本发明提供源于上述聚酰亚胺膜的石墨片材。

[0017] $(\text{第一半高宽}-\text{第二半高宽})/(\text{第一半高宽}+\text{第二半高宽})$ 式1

[0018] 本发明还提供石墨片材的制备方法。上述制备方法具体可包括:制备通过与上述相同的式1算出的值小于0.4的聚酰亚胺膜的步骤;对上述聚酰亚胺膜进行碳化的步骤;以及对被碳化的上述聚酰亚胺膜进行石墨化来获得石墨片材的步骤。

[0019] 以下,按照本发明的“聚酰亚胺膜”、“石墨片材的制备方法”及“石墨片材”的顺序,对发明的实施方式进一步详细说明。

[0020] 在此之前,在本说明书及要求保护的范围内所使用的术语或词语不应解释为限于一般的或词典的含义,发明人为了将自己的发明以最佳的方法进行说明,可适当地对术语的概念进行定义,基于这样的原则,应以符合本发明的技术构思的含义和概念解释这些术语或词语。

[0021] 随之,在本说明书中记载的实施例的构思仅是本发明的最优选的一个实施例而已,并不代表本发明的所有技术构思,因此应理解为,在本申请的申请时间点,还有可以代替它们的各种等同的技术方案和变形例。

[0022] 在本说明书中,除非上下文另外指出,否则单数形式包括复数形式。应理解为,在本说明书中“包含”、“具有”或“有”等术语是指定实施的特征、数字、步骤、结构要素或它们的组合存在,而并非事先排除一个或更多的其他特征或数字、步骤、结构要素或它们的组合的存在或追加可能性。

[0023] 在本说明书中,“二酐(dianhydride)”旨在包括其前体或衍生物,虽然它们在技术上可能不是二酐,但尽管如此,仍会与二胺反应而生成聚酰胺酸,该聚酰胺酸又可以再转换为聚酰亚胺。

[0024] 在本说明书中,“二胺”旨在包括其前体或衍生物,虽然它们在技术上可能不是二胺,但尽管如此,仍会与二酐反应而生成聚酰胺酸,该聚酰胺酸又可以再转换为聚酰亚胺。

[0025] 在本说明书中,在量、浓度、其他值或参数通过范围、优选范围、或优选上限值及优选下限值的列举来给定的情况下,无论是否另行公开范围,应理解为具体公开了由任意一对任一上侧范围的限定值或优选值及任一下侧范围的限定值或优选值形成的所有范围。在本说明书中提及数值范围的情况下,除非另有说明,其范围旨在包括端点及其范围内的所有整数和分数。本发明的范畴不限于定义范围时提及的特定值。

[0026] 聚酰亚胺膜

[0027] 本发明的聚酰亚胺膜可由包含聚酰胺酸及有机溶剂的前体组合物制备而成。对于上述聚酰亚胺膜的详细说明,通过下述非限定性实施例进行详细说明。

[0028] <聚酰亚胺膜的特征>

[0029] 在一个具体例中,对于上述聚酰亚胺膜,如下的式1的值小于0.4;具体地,式1的值属于0.01以上至0.37以下的数值范围;更具体地,式1的值属于0.02以上至0.16以下的数值范围;尤其具体地,式1的值属于0.03以上至0.09以下的数值范围。若是上述的本发明的聚酰亚胺膜,使用其制备的石墨片材能够表现出高热导率。

[0030] $(\text{第一半高宽} - \text{第二半高宽}) / (\text{第一半高宽} + \text{第二半高宽})$ 式1

[0031] 在此,在根据上述聚酰亚胺膜的X射线衍射分析的(010)面衍射峰中,在上述(010)面衍射峰为单峰形态的情况下,上述第一半高宽可以为上述单峰的半高宽,在上述(010)面衍射峰为多个单峰形态或者多个单峰重叠的形态的情况下,上述第一半高宽可以为各个单峰的半高宽的平均。

[0032] 在根据上述聚酰亚胺膜的X射线衍射分析的(102)面衍射峰中,在上述(102)面衍射峰为单峰形态的情况下,上述第二半高宽可以为上述单峰的半高宽,在上述(102)面衍射峰为多个单峰形态或者多个单峰重叠的形态的情况下,上述第二半高宽可以为各个单峰的半高宽的平均。

[0033] 本发明确信,在聚酰亚胺膜的结晶面当中,(010)面衍射峰和(102)面衍射峰与膜整体的取向性尤其密切相关,若聚酰亚胺膜的取向性优异,就能够在源于聚酰亚胺膜的石墨片材中表现出高热导率。

[0034] 通常,上述衍射峰的宽度越宽,结晶度(或取向性)越不好,衍射峰的宽度越窄,结晶度(或取向性)可能越优异,上述衍射峰宽的定量解析可以基于峰的半高宽(Full Width at Half Maximum)来确定。

[0035] 但是,即使对应于(010)面衍射峰和(102)面衍射峰的上述第一半高宽和第二半高宽均较小,在上述第一半高宽和上述第二半高宽之间的差异太大或者太小的情况下,有可能会脱离与上述式1相关的本发明的数值范围。在使用与该情况相对应的普通的聚酰亚胺膜来制备石墨片材的情况下,可能会表现不出高热导率。

[0036] 相反,即使对应于(010)面衍射峰和(102)面衍射峰的上述第一半高宽和第二半高宽均较大,由上述式1算出的值也可能会包括在前述的数值范围中,与该情况相对应的本发明的聚酰亚胺膜可使由其制备出的石墨片材能够具有较高的热导率。

[0037] 换言之,可以理解为,为了实现石墨片材的高热导率,重要的是上述第一半高宽和第二半高宽在具有适当的值的同时,由上述式1算出的值还满足本发明的数值范围,以下将对此明确进行证明,当本发明的聚酰亚胺膜由上述式1算出的值满足本发明的数值范围,且由其制备出了石墨时,能够实现具有 $1400\text{W/m} \cdot \text{K}$ 以上的高热导率的石墨片材。

[0038] 另一方面,认为聚酰亚胺膜的取向性涉及多种条件,如单体的种类,前体组合物的固体含量、粘度、聚酰亚胺膜的制膜温度及膜中间体的延伸程度等,并非是只要满足其中某些特定条件就能够特别地提高取向性或者能在制备出石墨片材时实现高热导率。但是,令人惊讶的是,即使在与上述取向性有关的条件存在一些差异,但只要是由式1算出的值满足本发明数值范围的聚酰亚胺膜,源于该聚酰亚胺膜的石墨片材可表现出高热导率。由此,可判定(010)面衍射峰和(102)面衍射峰与取向性尤其密切相关。

[0039] 并且,针对这种密切的关系还要注意到,上述式1可以定量算出(010)面和(102)面衍射峰的第一半高宽及第二半高宽的关系,以算出的值是否属于本发明的数值范围为基

准,能够定性地预测出石墨片材的热导率。

[0040] 据推测,以上的优点是基于由上述式1算出的值属于本发明的特定数值范围时,相对地有利于聚酰亚胺膜被碳化和石墨化时的碳重排。

[0041] 并且,当假设在聚酰亚胺膜的表面层和内部几乎同时地进行着石墨化时,满足上述特定数值范围的本发明的聚酰亚胺膜因具有适合转换为石墨片材的取向特性,所以推测仅靠其自身就能够在上述表面层和内部均形成具有高水平的热导率的石墨结构,同时,具有有助于抑制从内部产生的气体破坏形成于表面层的石墨结构的现象的适当取向性。

[0042] 作为对此的一个例子,上述第一半高宽可以是 35° 以上至 80° 以下。上述第二半高宽相对于上述第一半高宽可以是43%以上至92%以下的值,具体地,可以是49%以上至92%以下的值。

[0043] 前体组合物

[0044] 在一个具体例中,上述聚酰胺酸可以通过至少一种二胺单体与至少一种二酐单体(“酸二酐”)之间的聚合反应来制备而成。

[0045] 可利用于上述聚酰胺酸的制备的二酐单体包括均苯四甲酸二酐、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'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、3,4,9,10-花四甲酸二酐、双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、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)乙烷二酐、氧联二邻苯二甲酸酐、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐,对亚苯基双(偏苯三甲酸单酯酸酐)、亚乙基双(偏苯三甲酸单酯酸酐)及双酚A双(偏苯三甲酸单酯酸酐)及它们的类似物,并可以单独使用或以任何比率混合的混合物。

[0046] 可用于上述聚酰胺酸膜的制备的二胺包括: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'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯基醚(4,4'-氧基二苯胺)、3,3'-二氨基二苯基醚(3,3'-氧基二苯胺)、3,4'-二氨基二苯基醚(3,4'-氧基二苯胺)、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氧化物、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(对苯二胺)、1,3-二氨基苯、1,2-二氨基苯及它们的类似物,并可以单独使用或以任何比率混合的混合物。

[0047] 对于上述有机溶剂没有特别限制,只要能够溶解聚酰胺酸,可以使用任何溶剂,但是优选酰胺溶剂。具体地,上述溶剂可以是极性有机溶剂,具体地可以是非质子极性溶剂(aprotic polar solvent),例如,可以是选自由N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-吡咯烷酮(NMP)、 γ -丁内酯(GBL)、二甘醇二甲醚(Diglyme)组成的组中的一种以上,但不限于此,根据需要可以单独使用或组合两种以上使用。作为一例,尤其优选地,上述溶剂可以使用N,N-二甲基甲酰胺及N,N-二甲基乙酰胺。

[0048] 根据情况,前体组合物还可包含碳酸钙、磷酸二钙、硫酸钡等填充剂。

[0049] <聚酰亚胺膜的制备>

[0050] 在一个具体例中,为了实现上述聚酰亚胺膜,上述前体组合物可满足下述条件(a)至条件(c):

[0051] (a) 在 23°C 下粘度为55000cP以上至900000cP;

[0052] (b) 浇铸后进行加热及干燥的热处理温度为150℃至200℃以下；

[0053] (c) 源于上述前体组合物的膜中间体沿着机械输送方向(MD)及相对于机械输送方向的横向(TD)中的至少一个方向延伸。

[0054] 按照上述条件,可以改变上述聚酰亚胺膜的物性,上述第一半高宽和上述第二半高宽各自也可以变化。为此,以下,进一步详细说明上述条件(a)至条件(c)的意义。

[0055] i) 条件(a)

[0056] 包含在上述前体组合物的聚酰胺酸的重均分子量可以为240000以上,具体为260000以上,进一步具体为280000以上。若使用由上述前体组合物制备的聚酰亚胺膜,则与小于240000的低重均分子量时相比,能够聚合出更长且更多的碳链,有利于制备出热导率优异的石墨片材。

[0057] 上述范围的重均分子量可通过调节前体组合物的粘度来进行控制。具体地,上述重均分子量与粘度成比例地增加。但是,上述重均分子量并不是与粘度呈一次线性的比例关系,而是以对数函数的形态成比例。

[0058] 即,即使为了获得更高重均分子量的聚酰胺酸而增加粘度,重均分子量能够增加的范围也是有限的,而且,如果粘度过高,聚酰亚胺膜的制膜工序中通过模具排出清漆(vernish)时,因模具内部的压力上升等而可能导致工艺问题。

[0059] 为此,在本发明中,以上述前体组合物的总重量为基准,可包含15重量%至20重量%的上述聚酰胺酸,可在这一范围内通过调节粘度来实现上述范围的重均分子量。

[0060] 此时,上述聚酰胺酸的含量对应于用于反应的二酐单体和二胺单体的总量,换言之,可以说是存在于上述前体组合物中的“聚酰胺酸的固体含量”。

[0061] 上述粘度的更优选范围可以是90000cP以上至300000cP,其中,可以是100000cP以上至250000cP。

[0062] ii) 条件(b)

[0063] 在对上述前体组合物进行制膜后,随着以符合上述条件(b)的规定温度进行热处理,一些聚酰胺酸闭环脱水而形成酰亚胺环,从而形成膜中间体。

[0064] 作为将上述前体组合物酰亚胺化的方法,可使用现有公知的方法。具体地,可列举热酰亚胺化法、化学酰亚胺化法或并用热酰亚胺化法和化学酰亚胺化法的复合酰亚胺化法。

[0065] 热酰亚胺化法是不使用脱水闭环剂等,仅靠加热来进行酰亚胺化反应的方法,在将聚酰胺酸制膜在支撑体上后,在规定的温度范围缓慢升温,获得上述聚酰胺酸被酰亚胺化的聚酰亚胺膜。

[0066] 化学酰亚胺化法是使化学转化剂和/或酰亚胺化催化剂作用于前体组合物来促进酰亚胺化的方法。

[0067] 复合酰亚胺化法将脱水剂及酰亚胺化催化剂投入到前体组合物并在支撑体上制膜之后,在规定温度下通过加热来激活脱水剂及酰亚胺化催化剂,在部分固化及干燥之后再次加热,从而获得聚酰亚胺膜。

[0068] 可通过适当选择上述酰亚胺化法进行制备,但是在本发明中,以下,通过假定采用了最常用的化学酰亚胺化法的情况来进行说明。

[0069] 为了制备聚酰亚胺膜,首先可在低温下将化学转化剂和/或酰亚胺化催化剂混入

前体组合物中。

[0070] 对于上述化学转化剂及酰亚胺化催化剂没有特别限制,例如可以使用β甲基吡啶、乙酸酐、磷酸二钙等。

[0071] 另一方面,将上述前体组合物在如玻璃板、铝箔、环状(endless)不锈钢带或不锈钢鼓等支撑体上浇铸为膜的形态。然后,在支撑体上在150℃至200℃的温度区域对前体组合物进行加热。由此,化学转化剂及酰亚胺化催化剂被激活,发生部分固化和/或干燥,从而形成作为膜化前一步的中间体。然后,将其从支撑体上剥离而获得膜中间体。

[0072] 如此获得的膜中间体在相对低温下被酰亚胺化,因此,具有自我支撑性,还可以是有利于延伸的凝胶形态。

[0073] iii) 条件(c)

[0074] 可对上述膜中间体进行延伸,以调节由其制备出的聚酰亚胺膜的厚度及大小,提高取向性。此时,可沿着机械输送方向(MD)及相对于机械输送方向的横向(TD)中的至少一个方向进行延伸。

[0075] 在沿MD延伸上述膜中间体的情况下,分子取向沿着MD,可提高聚酰亚胺膜的取向性。但是,以某一方向的取向(例如,MD取向)为目的延伸上述膜中间体时,有可能会沿另一方向(TD)的收缩,所以应该慎重选择延伸方向和延伸比。

[0076] 为此,在本发明中,上述MD及TD中的至少一个方向的延伸比可以为+3%以上至+25%以下,具体地,上述MD及TD双方各自的延伸比可以为+3%以上至+25%以下。

[0077] 并且,上述膜中间体可被延伸成使聚酰亚胺膜具有20μm以上至125μm的厚度。

[0078] 在小于上述厚度范围的情况下,有可能获得过薄的石墨片材,所以不理想。在大于上述厚度范围的情况下,有可能为了制备石墨而消耗过多的热能,而且膜表面和内部的石墨化形态可能会不同,所以不理想。

[0079] 另一方面,为了将随着上述延伸而被部分酰亚胺化的上述膜中间体完全酰亚胺化,可以追加进行热处理。用于完全酰亚胺化的上述热处理可以在250℃至850℃的温度下进行5分钟至25分钟。

[0080] 石墨片材的制备方法

[0081] 本发明的石墨片材的制备方法包括:

[0082] 制备下述式1的值小于0.4的聚酰亚胺膜的步骤;

[0083] 对上述聚酰亚胺膜进行碳化的步骤;以及

[0084] 对被碳化的上述聚酰亚胺膜进行石墨化来获得石墨片材的步骤,

[0085] 上述石墨片材的热导率为1400W/m·K以上,

[0086] 式1为:

[0087] $(\text{第一半高宽} - \text{第二半高宽}) / (\text{第一半高宽} + \text{第二半高宽})$ 式1

[0088] 在此,上述第一半高宽和上述第二半高宽的定义如在前述的聚酰亚胺膜的实施例中所说明。

[0089] 本发明的石墨片材的制备方法注意到,在作为制备原料的聚酰亚胺膜的结晶面当中,(010)面衍射峰和(102)面衍射峰与膜的取向性尤其相关。

[0090] 当上述聚酰亚胺膜具有由针对上述衍射峰的半高宽关系的式1算出的特定值时,由其制备的石墨片材可具有1400W/m·K以上,具体可具有1500W/m·K以上的较高热导率。

[0091] 如上所述,由上述式1算出的值属于本发明的特定数值范围,更具体地属于小于0.4的范围时,推测在聚酰亚胺膜被碳化时相对地有利于碳重排;当假设在聚酰亚胺膜的表面层和内部几乎同时进行着石墨化时,满足上述数值范围的本发明的聚酰亚胺膜因具有适合转换为石墨片材的取向特性,所以推测仅靠其自身就能够在上述表面层和内部均形成具有高水平的热导率的石墨结构,同时,具有有助于抑制从内部产生的气体破坏形成于表面层的石墨结构的现象的适当取向性。

[0092] 在一个具体例中,上述式1的值为0.01以上至0.37以下,更具体为0.02以上至0.16以下,尤其具体为0.03以上至0.09以下的数值范围。

[0093] 作为对此的一个例子,上述第一半高宽可以是 35° 以上至 80° 以下。上述第二半高宽相对于上述第一半高宽可以是43%以上至92%以下的值,具体地,可以是49%以上至92%以下的值。

[0094] 获得上述石墨的步骤可包括上述聚酰亚胺膜的碳化步骤和被碳化的膜的石墨化步骤。

[0095] 碳化步骤可在减压或氮气中利用热压机和/或电炉来进行。在本发明中,碳化可以在 1000°C 以上至 1500°C 左右的温度下进行约1小时至5小时左右。

[0096] 根据情况,为了所需形态的碳取向,可利用热压机在垂直方向上施加压力。在此情况下,可在碳化过程中施加 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、或 $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、或 $25\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上的压力,但作为有助于本发明实施的例示,本发明的范畴并不限于上述压力条件。

[0097] 接着,可以进行被碳化的聚酰亚胺的石墨化步骤。

[0098] 上述石墨化步骤也可以利用热压机和/或电炉。石墨化步骤同样可以在惰性气体中进行,作为惰性气体的优选例,可举出包含氩和少量氮的混合气体。

[0099] 上述石墨化步骤的热处理温度需为 2500°C 以上,考虑到经济性,优选为 3000°C 以下。

[0100] 根据情况,可在上述石墨化步骤中施加 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、或 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、或 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上的压力,但作为有助于本发明实施的例示,本发明的范畴并不限于上述压力条件。

[0101] 在本发明的石墨片材的制备方法中,上述聚酰亚胺膜的制备步骤可以满足下述工艺条件(a)至工艺条件(c):

[0102] (a) 包含聚酰胺酸及有机溶剂的前体组合物的粘度为 55000cP 以上至 900000cP ;

[0103] (b) 浇铸上述前体组合物后进行加热及干燥的热处理温度为 150°C 至 200°C 以下;

[0104] (c) 通过将源于上述热处理膜中间体至少延伸一次来制备上述聚酰亚胺膜。

[0105] 上述工艺条件(a)至(c)的意义可以与前述的本发明的聚酰亚胺膜的条件(a)至(c)相同。

[0106] 制备上述聚酰亚胺膜的步骤具体可包括:

[0107] 在满足上述工艺条件(a)的同时,制备上述前体组合物的步骤;

[0108] 在满足上述工艺条件(b)的同时,对上述前体组合物进行热处理来形成上述膜中间体的步骤;以及

[0109] 在满足上述工艺条件(c)的同时,使上述膜中间体沿着机械输送方向(MD)及相对于机械输送方向的横向(TD)中的至少一个方向延伸的步骤。

[0110] 制备并聚合出上述前体组合物的方法例如可包括：

[0111] 方法(1)，将全部的二胺单体放入溶剂后，添加二酐单体以使其实际上与二胺单体成为等摩尔，并进行聚合；

[0112] 方法(2)，将全部的二酐单体放入溶剂后，添加二胺单体以使其实际上与二酐单体成为等摩尔，并进行聚合；

[0113] 方法(3)，将二胺单体中的一部分成分放入溶剂后，相对于反应成分将二酐单体中的一部分成分以约95~105摩尔%的比例混合之后，添加剩余二胺单体成分，接着添加剩余二酐单体成分，以使二胺单体及二酐单体的总摩尔实际上成为等摩尔，并进行聚合；

[0114] 方法(4)，将二酐单体放入溶剂后，相对于反应成分将二胺化合物中的一部分成分以95~105摩尔%的比例混合之后，添加其他二酐单体成分，继续添加剩余二胺单体成分，以使二胺单体及二酐单体的总摩尔实际上成为等摩尔，并进行聚合；

[0115] 方法(5)，在溶剂中使部分二胺单体成分和部分二酐单体成分以某一成分成为过量的方式进行反应，从而形成第一前体组合物，在另一溶剂中使部分二胺单体成分和部分二酐单体成分以某一成分成为过量的方式进行反应，从而形成第二前体组合物，然后，混合第一、第二前体组合物并结束聚合，其中，如果形成第一前体组合物时二胺单体成分为过量，在第二前体组合物中就使二酐单体成分成为过量，如果在第一前体组合物中二酐单体成分为过量，就在第二前体组合物中使二胺单体成分成为过量，通过混合第一、第二前体组合物来使用于这些反应的二胺单体成分和二酐单体成分实际上整体成为等摩尔。

[0116] 但是，上述前体组合物的聚合方法并不限于上述方法，当然可以采用公知的任何方法。

[0117] 另一方面，在进行上述聚合时，包含在上述前体组合物的聚酰胺酸的重均分子量可以为240000以上，具体为260000以上，更具体为280000以上。若使用由上述前体组合物制备的聚酰亚胺膜，则与小于240000的低重均分子量时相比，能够聚合出更长且更多的碳链，有利于制备出热导率优异的石墨片材。

[0118] 上述范围的重均分子量可通过调节前体组合物的粘度来进行控制。具体地，上述重均分子量与粘度成比例地增加。但是，上述重均分子量并不是与粘度呈一次线性的比例关系，而是以对数函数的形态成比例。

[0119] 即，即使为了获得更高重均分子量的聚酰胺酸而增加粘度，重均分子量能够增加的范围也是有限的，而且，如果粘度过高，聚酰亚胺膜的制膜工序中通过模具排出清漆时，因模具内部的压力上升等而可能导致工艺问题。

[0120] 为此，在制备上述前体组合物的步骤中，以上述前体组合物的总重量为基准，可通过混合15重量%至20重量%的聚酰胺酸及80重量%至85重量%的有机溶剂来制备前体组合物，可在这一范围通过调节粘度来实现上述范围的重均分子量。

[0121] 此时，上述聚酰胺酸的含量对应于用于反应的二酐单体和二胺单体的总量，换言之，可以说是存在于上述前体组合物中的“聚酰胺酸的固体含量”。

[0122] 上述粘度的优选范围可以是90000cP以上至300000cP，其中可以是100000cP以上至250000cP。

[0123] 上述二酐单体、上述二胺单体及上述有机溶剂可在前述的例子中选择使用。

[0124] 在对上述前体组合物进行热处理而形成上述膜中间体的步骤中，在将上述前体组

合物在支撑体上制膜之后,随着以符合上述工艺条件(b)的规定温度进行热处理,一些聚酰胺酸闭环脱水而形成酰亚胺环,由此形成膜中间体。

[0125] 作为其方法,可使用现有的公知方法,例如,可列举前述的热酰亚胺化法、化学酰亚胺化法、或并用热酰亚胺化法及化学酰亚胺化法的复合酰亚胺化法。其详细说明与前述说明相同,因此省略。

[0126] 上述进行延伸的步骤为通过延伸膜中间体来调节聚酰亚胺膜的厚度及大小并提高取向性的步骤,可在20℃至40℃的温度下将上述膜中间体延伸成使厚度成为20μm以上至125μm以下,此时,上述MD及TD中的至少一个方向上的延伸比可以是+3%以上至+25%以下,具体地,上述MD及TD双方各自延伸比可以是+3%以上至+25%以下。

[0127] 石墨片材

[0128] 本发明提供源于上述聚酰亚胺膜的石墨片材、或者由上述制备方法制备出的石墨片材。

[0129] 上述石墨片材的热导率为1400W/m·K以上,具体地可以为1500W/m·K以上,从而,当把上述石墨片材用作电子设备的散热手段的情况下,通过促进散热可显著提高上述电子设备的性能。

[0130] 上述石墨片材的厚度可以为15μm至60μm。

[0131] 如果上述石墨片材的厚度超出上述范围而变得过薄或过厚,有可能无法发挥出所希望的范围的热导率,在为了应用到所希望的电子装置等中而加工石墨片材的过程中,其处理及成型可能并不容易。

[0132] 本发明还提供包含上述高性能石墨片材的电子装置,上述电子装置的具体种类、构成及结构在本领域中已公知,因此省略对其的详细说明。

[0133] 以上,本发明具体说明了根据聚酰亚胺膜的X射线衍射分析的衍射峰半高宽之间的关系和源于上述聚酰亚胺膜的石墨片材的热导率显著相关。

[0134] 总而言之,为了提高石墨片材的热导率,可利用能够定量确立聚酰亚胺膜的(010)面和(102)面的峰半高宽之间的关系的式1。本发明的聚酰亚胺膜由上述式1算出的值可以小于0.4,具体为0.01以上至0.37以下,更具体为0.02以上至0.16以下,进一步具体地可具有属于0.03以上至0.09以下的数值范围的值。

[0135] 从而,上述聚酰亚胺膜和利用上述聚酰亚胺膜的石墨片材的制备方法能够实现具有高热导率的石墨片材。

[0136] 并且,根据本发明的制备方法制备的石墨片材的热导率为1400W/m·K以上,具体为1500W/m·K以上,基于非常高的热导率,能够显著提高电子设备的性能。

附图说明

[0137] 图1是实施例1的聚酰亚胺膜的(010)面的X射线衍射结果曲线图。

[0138] 图2是实施例1的聚酰亚胺膜的(102)面的X射线衍射结果曲线图。

具体实施方式

[0139] 以下,通过发明的具体实施例,进一步详细说明发明的作用及效果。但是,这些实施例仅为发明的例示,发明要求保护的范围并不限于此。

[0140] 前体组合物的制备例

[0141] <制备例1>

[0142] 向0.5L的反应容器中放入400g的二甲基甲酰胺并将温度设定为20℃,然后,投入33.79g的4,4'-二氨基二苯基醚进行溶解后,投入35.33g的均苯四甲酸二酐进行溶解。溶解结束后,在向上述溶液逐渐加入均苯四甲酸二酐的同时测定粘度,获得了约100000cP的清漆。此时,在前体组合物总量中的聚酰胺酸固体含量为15%。

[0143] <制备例2>

[0144] 除了获得约250000cP的清漆之外,通过与制备例1相同的方法获得了前体组合物。此时,在前体组合物总量中的聚酰胺酸固体含量为15%。

[0145] <制备例3>

[0146] 除了获得约400000cP的清漆之外,通过与制备例1相同的方法获得了前体组合物。此时,在前体组合物总量中的聚酰胺酸固体含量为15%。

[0147] <制备例4>

[0148] 除了获得约500000cP的清漆之外,通过与制备例1相同的方法获得了前体组合物。此时,在前体组合物总量中的聚酰胺酸固体含量为15%。

[0149] <制备例5>

[0150] 除了是约为500000cP的清漆,而且聚合成在前体组合物总量中的聚酰胺酸固体含量为20%之外,通过与制备例1相同的方法获得了前体组合物。

[0151] <制备例6>

[0152] 除了聚合成使清漆的粘度成为约900000cP之外,通过与制备例1相同的方法获得了前体组合物。

[0153] <制备例7>

[0154] 除了聚合成使清漆的粘度成为约30000cP之外,通过与制备例1相同的方法获得了前体组合物。

[0155] <制备例8>

[0156] 除了是约为30000cP的清漆,而且聚合成在前体组合物总量中的聚酰胺酸固体含量为10%之外,通过与制备例1相同的方法获得了前体组合物。

[0157] <制备例9>

[0158] 除了是约为30000cP的清漆,而且聚合成在前体组合物总量中的聚酰胺酸固体含量为25%之外,通过与制备例1相同的方法获得了前体组合物。

[0159] 实施例

[0160] <实施例1>

[0161] 向在制备例1中获得的100g的前体组合物混合4.5g作为酰亚胺固化用催化剂的β-甲基吡啶(沸点144℃)、17.0g作为脱水剂的乙酸酐、以及23.5g作为极性有机溶剂的二甲基甲酰胺并进行搅拌,从而混合成45g酰亚胺转换液后,涂敷于不锈钢板,在150℃的烘箱中以热风干燥4分钟后,将膜在20℃的温度下以MD和TD方向的顺序分别延伸+3%来获得了聚酰亚胺膜。

[0162] <实施例2>

[0163] 除了使用在制备例2中获得的前体组合物之外,通过与实施例1相同的方法获得了

聚酰亚胺膜。

[0164] <实施例3>

[0165] 除了使用在制备例3中获得的前体组合物之外,通过与实施例1相同的方法获得了聚酰亚胺膜。

[0166] <实施例4>

[0167] 除了使用在制备例4中获得的前体组合物之外,通过与实施例1相同的方法获得了聚酰亚胺膜。

[0168] <实施例5>

[0169] 除了使用在制备例5中获得的前体组合物之外,通过与实施例1相同的方法获得了聚酰亚胺膜。

[0170] <实施例6>

[0171] 除了使用在制备例2中获得的前体组合物,并沿MD和TD方向分别延伸+25%之外,通过与实施例1相同的方法获得了聚酰亚胺膜。

[0172] <实施例7>

[0173] 除了使用在制备例6中获得的前体组合物之外,通过与实施例1相同的方法获得了聚酰亚胺膜。

[0174] <比较例1>

[0175] 除了使用在制备例7中获得的前体组合物之外,通过与实施例1相同的方法获得了聚酰亚胺膜。

[0176] <比较例2>

[0177] 除了使用在制备例8中获得的前体组合物之外,通过与实施例1相同的方法获得了聚酰亚胺膜。

[0178] <比较例3>

[0179] 除了使用在制备例9中获得的前体组合物之外,通过与实施例1相同的方法获得了聚酰亚胺膜。

[0180] <比较例4>

[0181] 除了沿MD和TD方向分别延伸+50%之外,通过与实施例1相同的方法获得了聚酰亚胺膜。

[0182] 实验例1:聚酰亚胺膜的形态稳定性评价

[0183] 对于在实施例1和比较例4中获得的聚酰亚胺膜,评价了在沿MD方向进行延伸时发生的TD方向的收缩程度。

[0184] 评价方法为,测定延伸之前的膜宽度,再测定延伸后膜宽度,然后计算收缩率,在下面的表1表示作为其结果的TD方向的收缩率。并且,用肉眼判断膜的破损,并将结果表示在表1中。

[0185] [表1]

	TD收缩率(%)	破损与否
实施例1	1	X
比较例4	18	0 (膜被撕裂)

[0187] 参照表1可知,实施例1的聚酰亚胺膜因MD延伸而发生的沿TD方向的收缩率小。由

此可知,在MD延伸之后进行的TD延伸中不会发生撕裂等问题。

[0188] 因此,实施例1的聚酰亚胺膜在具有依靠适当的延伸提高取向性的优点的同时,完全没有外观上的破损,因此能够用于石墨片材的制备,可以预料到最终能够制备出物性优异的石墨片材。

[0189] 相反,在MD延伸比过大的比较例4的情况下,MD延伸时的TD收缩率将会变大,可知,当再次进行TD延伸时膜可能会被撕裂。

[0190] 这说明,如果超出本发明的延伸范围过度延伸聚酰亚胺膜,可能会对外观造成严重破损,不能制备出石墨片材。

[0191] 实验例2:聚酰亚胺膜的物性评价

[0192] 对于在实施例1至实施例6、以及比较例1至比较例3中获得的聚酰亚胺膜进行了X射线衍射(X-Ray Diffraction)分析,在结晶面(010)、(102)测定了方位角的衍射强度。与X射线衍射分析有关的详细条件如下。

[0193] -光源:偏转磁铁放射光/6D UNIST-PAL光束线(浦项放射光加速器)

[0194] -使用能源:18.986keV(波长:0.653Å)

[0195] -光源大小:100(H)×40(V)μm²

[0196] -X-线曝光时间:60~240秒

[0197] -探测器:Rayonix MX225-HS(2880×2880像素,像素大小:78μm)

[0198] 基于此测定针对(010)面的第一半高宽和针对(102)面的第二半高宽,将这些半高宽代入下述式1而算出其值,结果如下面表2所示。

[0199] (第一半高宽-第二半高宽)/(第一半高宽+第二半高宽) 式1

[0200] [表2]

[0201]

	第一半高宽(°)	第二半高宽(°)	式值
实施例1	78.9	36.6	0.37
实施例2	55.8	37.2	0.20
实施例3	59.0	43.9	0.15
实施例4	53.1	41.9	0.12
实施例5	57.9	41.1	0.17
实施例6	44.3	38.3	0.07
实施例7	65.1	59.6	0.04
比较例1	85.4	35.1	0.42
比较例2	84.5	33.1	0.44
比较例3	88.5	34.0	0.44

[0202] X射线衍射分析结果,实施例1至实施例6的聚酰亚胺膜根据式1算出的值属于本发明中特定的数值范围,即,小于0.4。相反,可以确认比较例的聚酰亚胺膜超出了上述数值范围。

[0203] 另一方面,图1中示出实施例1的聚酰亚胺膜的(010)面的X射线衍射分析曲线图。参照图1,可以将(010)面衍射强度为50%的最大方位角和最小方位角之差认定为是半高宽。(010)面的第一半高宽可以是上述衍射峰的半高宽,其值为78.9°。

[0204] 图2示出实施例1的聚酰亚胺膜的(102)面的X射线衍射分析曲线图。

[0205] 可知,(102)面衍射峰也是由多个峰重叠的形态,通过计算可将其分离成各个峰。

[0206] 在各个分离的衍射峰中,可以将衍射强度为50%的最大方位角和最小方位角之差认定为是半高宽,(102)面的第二半高宽可以是上述各衍射峰的半高宽的平均,其值为 36.6° 。

[0207] 实验例3:石墨片材的物性评价

[0208] 对于实施例1至实施例6、以及比较例1至比较例3中获得的聚酰亚胺膜,使用可进行碳化的电炉在氮气下以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温至 1200°C 并保持约2小时(碳化)。接着,使用电炉在氩气下以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度升温至 2800°C 并保持8小时,然后冷却而获得石墨片材。

[0209] 通过使用热扩散率测定设备(型号名称LFA 447,Netsch公司)以激光闪光法(laser flash)测定石墨片材的热扩散率,对上述热扩散率测定值乘上密度(重量/体积)及比热(理论值: $0.85\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$)来计算热导率,其结果如下面表3所示。

[0210] [表3]

[0211]

	热扩散率 (m^2/s)	热导率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
实施例1	782.5	1410
实施例2	781.7	1422
实施例3	813.6	1473
实施例4	825.2	1487
实施例5	811.2	1441
实施例6	841.4	1531
实施例7	873.9	1560
比较例1	706.4	1315
比较例2	767.3	1350
比较例3	702.6	1284

[0212] 由上述表3的结果可知,由实施例的聚酰亚胺膜制备出的石墨片材与比较例相比,具有显著高的热导率和热扩散率。

[0213] 这明确说明了由式1算出的值属于本发明的数值范围的聚酰亚胺膜能够表现出优异的热导率,不属于上述数值范围的聚酰亚胺膜无法实现具有所希望的热导率的石墨片材。

[0214] 在另一方面,在本发明公开的式1能够定量算出第一半高宽及第二半高宽的关系,结果,表2和表3的结果证明并预示了利用半高宽关系的定量值有助于预测石墨片材的热导率。

[0215] 以上,参照本发明的实施例进行了说明,对于本发明所属领域的普通技术人员而言,以上述内容为基础,可在本发明的范畴内进行各种应用及变形。

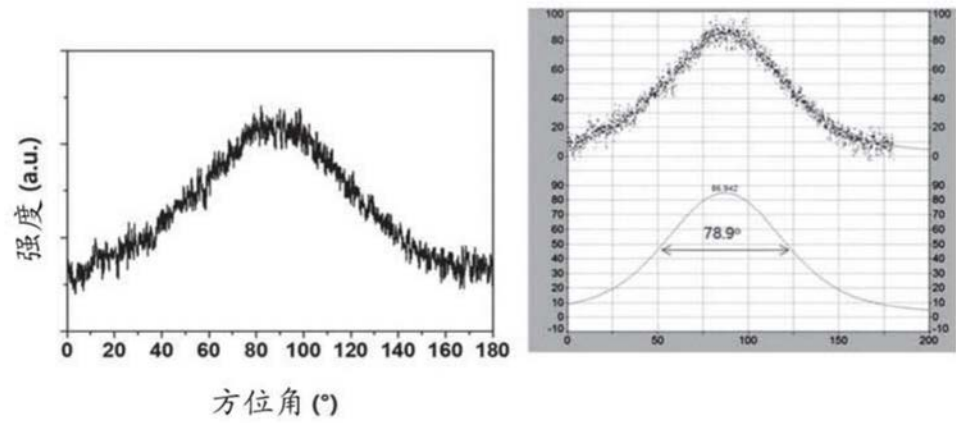


图1

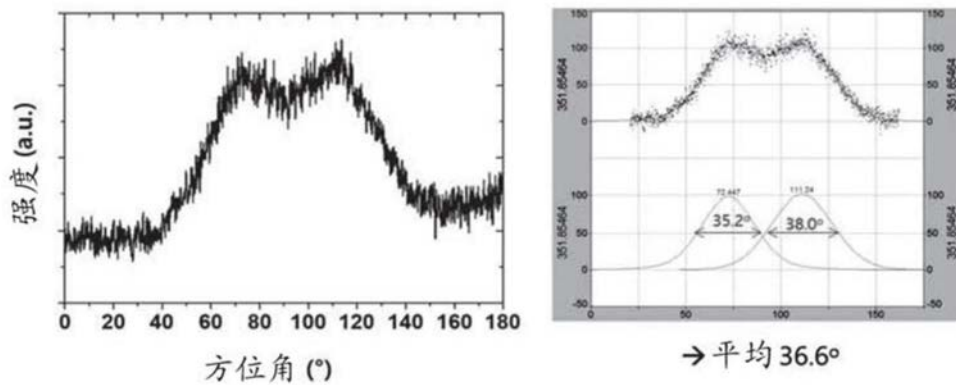


图2