



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115916697 B

(45) 授权公告日 2024.11.19

(21) 申请号 202180042483.X

(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 115916697 A

(43) 申请公布日 2023.04.04

(30) 优先权数据
2020-118400 2020.07.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/025895 2021.07.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/009971 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 李茂家

(51) Int.Cl.
C01B 32/205 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106479176 A, 2017.03.08
JP 2000044220 A, 2000.02.15

审查员 王慧慧

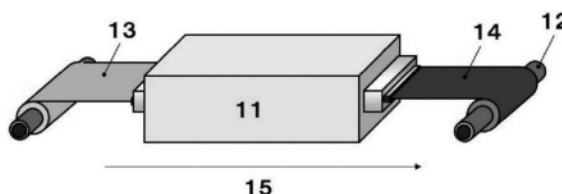
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(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

本发明的目标是以较高生产性来提供热扩散率及层间强度良好的石墨片。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2800°C以上的工序,所述聚酰亚胺膜含有0.01重量%以上0.08重量%以下的无机微粒、以及含有0.018重量%以上0.032重量%以下的磷的非金属添加剂,所述石墨片的热扩散率为 $10.0\text{cm}^2/\text{s}$ 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2800℃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0.01重量%以上0.04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0.018重量%以上0.032重量%以下，
所述石墨片的热扩散率为 $10.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上。
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。
4. 根据权利要求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。
5. 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℃以上。
6. 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。
7. 根据权利要求1或2所述的石墨片的制造方法，其中，
所述聚酰亚胺膜的厚度为 $37\mu\text{m} \sim 160\mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求1或2所述的石墨片的制造方法，其中，
所述聚酰亚胺膜含有4,4'-二氨基二苯醚。
9. 根据权利要求1或2所述的石墨片的制造方法，其中，
所述石墨片的厚度为 $16\mu\text{m} \sim 85\mu\text{m}$ 。
10. 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0.021重量%以上0.031重量%以下。
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0.01重量%以上0.04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0.018重量%以上0.032重量%以下。
12. 根据权利要求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。
13. 根据权利要求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。
14. 根据权利要求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。
15. 根据权利要求11或12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℃以上。

16. 根据权利要求11或12所述的石墨片用聚酰亚胺膜，其厚度为37 μm ~160 μm 。

17. 根据权利要求11或12所述的石墨片用聚酰亚胺膜，其含有4,4'-二氨基二苯醚。

18. 根据权利要求11或12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0.021重量%以上0.031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] 传统已知各种石墨片,但为了得到兼具热扩散率及层间强度的石墨片,仍然存在改善余地。尤其新发现的课题是:在欲得到具有高热扩散率的石墨片时,专利文献1的制造方法的层间强度低,石墨化工序中膜彼此熔粘,因此出现不良品从而使生产性降低。

[0008] 本发明的一个方面的目的是提供石墨片的制造方法及石墨片用聚酰亚胺膜,该石墨片的制造方法是具有高热扩散率且层间强度改善了的石墨片的制造方法,通过防止石墨化中的膜的熔粘,能够以较高生产性来制造良好的石墨片。

[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,能够在具有高热扩散率且层间强度得到改善的石墨片的石墨化中防止膜彼此熔粘,从而以较高的生产性来制造石墨片,由此完成了本发明。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2800℃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0.01重量%以上0.08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0.018重量%以上0.032重量%以下,所述石墨片的热扩散率为 $10.0\text{cm}^2/\text{s}$ 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0.01重量%以上0.08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0.018重量%以上0.032重量%以下。

[0016] (发明的效果)

[0017] 根据本发明的一个方面,能够得到热扩散率及层间强度良好的石墨片。

附图说明

[0018] 图1是本发明的连续碳化工序及连续碳化装置的示意图。

[0019] 图2是石墨化工序中的膜的设定方法的一例。

具体实施方式

[0020] 以下对本发明的一实施方式进行说明,但本发明不限于于此。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揭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”。

[0021] <1.本发明的技术思想>

[0022] 专利文献1所述的通过传统石墨片制造方法来得到的石墨片在热扩散率及层间强度上存在问题。

[0023] 为提供热扩散率及层间强度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,能够提供热扩散率及层间强度优越的石墨片。另外,本发明人还首次发现:根据上述方法,能够防止石墨化工序中碳质膜的熔粘,从而以较高生产性来提供石墨片。

[0024] 传统上,由含无机微粒的聚酰亚胺膜所构成的石墨片在热扩散率及层间强度上显著较差。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,能够提供热扩散率及层间强度优越且能防止制造过程中膜熔粘的石墨片的制造方法。

[0025] 关于通过上述石墨片的制造方法能够提供热扩散率及层间强度优越的石墨片的理由,本发明人推测如下。

[0026] 石墨片的制造方法中,由聚酰亚胺膜碳化而形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,因此一边与形成石墨片的碳(石墨)反应一边升华。由此,石墨片中的石墨的取向被干扰,该石墨片的热扩散率及层间强度降低。

[0027] 另一方面,含磷的非金属添加剂在升华时不会干涉石墨的取向。因此,石墨的取向得以维持,从而该石墨片的热扩散率及层间强度的降低得到抑制。

[0028] <2.石墨片的制造方法>

[0029] 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0.01重量%以上0.08重量%以下且合计磷含量为0.018重量%以上0.032重量%以下的聚酰亚胺膜热处理至2800℃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”称为“本制造方法”。

[0030] 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℃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2800℃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。

[0031] (碳化工序)

[0032] 碳化工序是将聚酰亚胺膜热处理至1000℃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具有优越的生产性,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。

[0033] (石墨化工序)

[0034] 石墨化工序是将碳化工序中得到的碳质膜热处理至2800℃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2800℃以上、2900℃以上、或3000℃以上。上限并无特别限定,优选3300℃以下,更优选3200℃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2800℃以上,则具有所得到的石墨片的热扩散率良好的优势,温度为3300℃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优选为 $10.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上,更优选为 $10.4\text{cm}^2/\text{s}$ 以上,进而优选为 $10.8\text{cm}^2/\text{s}$ 以上。

[0040] 另外,本发明一实施方式的石墨片的层间强度优选为35gf/inch以上,更优选为40gf/inch以上,进而优选为45gf/inch以上。层间强度在该范围内,则将贴在石墨片上的双面胶带的剥离膜剥离时,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 $16\sim 85\mu\text{m}$,更优选为 $16\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$,进而优选为 $23\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$,更进而优选为 $30\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。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 μm 以下,进而优选为60 μm 以下,更进而优选为50 μm 以下。石墨片的厚度为16 μm 以上,则对电子设备的发热具有充分的散热效果,厚度为85 μm 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1.80g/cm³以上,更优选为2.00g/cm³以上,进而优选为2.05g/cm³以上,进而优选为2.10g/cm³以上,进而优选为2.15g/cm³以上。密度的上限并无特别限定,但通常,石墨片为2.26g/cm³以下。石墨片的密度在上述范围内,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0.01重量%,更优选为0.02重量%,进而优选为0.03重量%。无机微粒含量上限优选为0.10重量%,更优选为0.08重量%,进而优选为0.06重量%,尤其优选为0.05重量%。无机微粒的含量在该范围内,则最终得到的石墨片的热扩散率及层间强度这两种物性均优越且传送性也良好。另外,聚酰亚胺膜中的无机微粒的含量为0.01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。另外,聚酰亚胺膜中的无机微粒的含量低于0.10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(CaCO₃)、二氧化硅、磷酸氢钙(CaHPO₄)、磷酸钙(Ca₂P₂O₇)等。这些无机微粒之中,优选使用磷酸氢钙及磷酸钙等含磷无机微粒,由此能够减少后述含磷的非金属添加剂的量,并且石墨片的热扩散率及层间强度较易兼具。

[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热扩散率及层间强度优越的石墨片,并且,由于能够防止石墨化工序中碳质膜的熔粘,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℃以上,更优选为250℃以上,进而优选为300℃以上。含磷的非金属添加剂的减重率达到5%的温度为200℃以上,则能够减轻聚酰亚胺膜碳化炉的污染。

[0052] 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。

[0053] 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中很少引起异常发泡的石墨片。

[0054] (无机微粒与含磷的非金属添加剂的合计磷含量)

[0055] 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高于0.015重量%,优选为0.018重量%,更优选为0.021重量%,进而优选为0.025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0.032重量%,更优选为0.031重量%,进而优选为0.030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0.018重量%~0.032重量%,则最终得到的石墨片的热扩散率及层间强度这两种物性均优越。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高于0.015重量%的情况下,该聚酰亚胺膜碳化而形成的碳质膜即使在石墨化工序中以卷体状态进行石墨化,也不存在该碳质膜彼此熔粘的风险,能够提供较长的石墨片。另外,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0.021重量%~0.031重量%,则具有热扩散率及层间强度这两种物性均更优越的优势。

[0056] (酸二酐成分)

[0057] 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。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。

[0058] (二胺成分)

[0059] 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'-二氨基二苯基醚及对苯二胺等。通过使用该二胺成分,最终得到的石墨片的热扩散率良好。

[0060] 作为本发明一实施方式聚酰亚胺膜的原料,优选将均苯四甲酸二酐与4,4'-二氨基二苯基醚及/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。

[0061] (聚酰亚胺膜的厚度)

[0062] 本发明一实施方式的聚酰亚胺膜的厚度优选为37 μm ~160 μm ,更优选为37 μm ~150 μm ,进而优选为50 μm ~125 μm ,更进而优选为62 μm ~100 μm 。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。

[0063] 本发明一实施方式的聚酰亚胺膜的厚度的下限优选为37 μm 以上,更优选为50 μm 以

上,进而优选为62 μm 以上。另外,聚酰亚胺膜的厚度的上限优选为160 μm 以下,更优选为150 μm 以下,进而优选为125 μm 以下,更进而优选为100 μm 以下。聚酰亚胺膜的厚度为37 μm 以上,则具有层间强度优越的优势,聚酰亚胺膜的厚度为160 μm 以下,则具有热扩散率优越的优势。

[0064] (聚酰亚胺膜的制作方法)

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] (聚酰胺酸的制作方法)

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 本发明的一实施方式可为如下方案。

[0076] (1)一种石墨片的制造方法,其包括将聚酰亚胺膜热处理至2800℃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0.01重量%以上0.08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0.018重量%以上0.032重量%以下,所述石墨片的热扩散率为 $10.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上。

[0077] (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。

[0078] (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。

[0079] (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。

[0080] (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℃以上。

[0081] (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。

[0082] (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 $37\mu\text{m}$ ~ $160\mu\text{m}$ 。

[0083] (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。

[0084] (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 $16\mu\text{m}$ ~ $85\mu\text{m}$ 。

[0085] (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0.021重量%以上0.031重量%以下。

[0086] (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0.01重量%以上0.08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0.018重量%以上0.032重量%以下。

[0087] (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。

[0088] (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。

[0089] (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。

[0090] (15)根据(11)~(14)中任一项所述的石墨片用聚酰亚胺膜,其中,在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℃以上。

[0091] (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 $37\mu\text{m}$ ~ $160\mu\text{m}$ 。

[0092] (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。

[0093] (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0.021重量%以上0.031重量%以下。

[0094] 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。

[0095] (实施例)

[0096] <聚酰亚胺膜中的磷含量>

[0097] 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。

[0098] <聚酰亚胺膜的传送性>

[0099] 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。

[0100] 聚酰亚胺膜的传送性的评价标准如下。

[0101] A:在处理性及外观等上未发现问题

[0102] B:静电使膜彼此粘附,但外观无问题,可处理

[0103] C:传送中形成了细小的伤痕及褶皱,但尚可处理

[0104] D:传送中形成了大的褶皱及伤痕,膜在碳化过程中破裂

[0105] <连续碳化炉的污染>

[0106] 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污染程度进行了评价。

[0107] 连续碳化炉的污染的评价标准如下。

[0108] A:基本未发现污垢

[0109] B:附着有可以容易擦除的污垢

[0110] C:附着有可以使用有机溶剂来擦除的污垢

[0111] D:连续碳化过程中污垢积累,给膜造成细小伤痕

[0112] <石墨化工序中的膜的熔粘>

[0113] 对于后述实施例记述的石墨化工序后的膜,根据膜放卷时膜彼此的熔粘程度,对石墨化工序中的膜的熔粘进行了评价。

[0114] 石墨化工序中的膜的熔粘的评价标准如下。

[0115] A:未发现熔粘

[0116] B:在其一部分上存在熔粘部,但放卷时可以容易地剥离

[0117] C:存在熔粘部,连续放卷时发生破裂而需要用手来剥离

[0118] D:强烈熔粘,用手剥离也破裂

[0119] <石墨片的面方向上的热扩散率>

[0120] 使用株式会社Bethel的“热波分析仪TA3”,对切取为30mm×30mm形状的石墨片的样本,在25℃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。

[0121] <石墨片的层间强度>

[0122] 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。

[0123] <石墨片的密度>

[0124] 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。

[0125] <石墨片的厚度>

[0126] 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。

[0127] (实施例1)

[0128] <聚酰亚胺膜的制作方法>

[0129] 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0.04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0.32重量%的间苯二酚双(二苯基磷酸酯)。此时所用的间苯二酚双(二苯基磷酸酯)的磷含有率为10.5重量%,TG-DTA测定下的5%减重温度为261℃。

[0130] 接着,将该混合溶液以干燥后的厚度达到75μm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。

[0131] 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℃下干燥240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30秒,在275℃下加热40秒,在400℃下加热42秒,在450℃下加热50秒,及在远红外加热器中在460℃下加热22秒,由此分阶段地进行了加热干燥。间苯二酚双(二苯基磷酸酯)在干燥过程中(成膜过程中)有一部分挥发了。通过该操作,制得了磷酸氢钙含量0.04重量%、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)含量0.21重量%、合计磷含量0.032重量%、厚度75μm的聚酰亚胺膜(A-1)。

[0132] <石墨片的制造方法>

[0133] 将厚度75μm、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。

[0134] 连续碳化工序使用图1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13的装置12与具有出入口及加热空间的加热处理装置11组合而成,通过在所述加热处理装置11内对所述聚酰亚胺膜13进行加热处理(碳化工序),从而连续地得到碳质膜14。所述加热处理装置11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600℃、615℃、630℃、645℃、670℃、720℃。连续

碳化工序中的膜(所述聚酰亚胺膜13及所述碳质膜14)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15来传送所述膜。所述加热处理装置11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 μ 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。

[0135] 接着,将连续碳化工序后的碳质膜14冷却至室温(23 $^{\circ}$ C),并卷成内径100mm的卷体状,得到了图2所示的碳质膜的卷体物21。如图2所示,以膜的宽度方向与炉床22垂直的方式,将碳质膜的卷体物21设置在炉床22上,以1 $^{\circ}$ C/min的升温速度升温至3100 $^{\circ}$ C从而进行了石墨化工序。图2中箭头23表示重力方向。

[0136] 接着,将石墨化工序后的膜冷却至室温(23 $^{\circ}$ C),在室温(23 $^{\circ}$ C)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特性。

[0137] (实施例2~10、比较例1~5)

[0138] 将磷酸氢钙及间苯二酚双(二苯基磷酸酯)的添加量设定为表1所述的量,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。

[0139] (实施例11)

[0140] 使用碳酸钙来代替磷酸氢钙,除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了间苯二酚双(二苯基磷酸酯)含量0.21重量%、合计磷含量0.022重量%、厚度75 μ m的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0141] (实施例12)

[0142] 使用二氧化硅来代替磷酸氢钙,除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了间苯二酚双(二苯基磷酸酯)含量0.21重量%、合计磷含量0.022重量%、厚度75 μ m的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0143] (实施例13)

[0144] 使用磷酸钙来代替磷酸氢钙,除此之外,以与实施例3相同的方式,制作了间苯二酚双(二苯基磷酸酯)含量0.11重量%、合计磷含量0.020重量%、厚度75 μ m的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0145] (实施例14)

[0146] 添加了三苯基磷酸酯(磷含有率为9.5重量%,TG-DTA测定下的5%减重温度为220 $^{\circ}$ C)0.49重量%,以此代替间苯二酚双(二苯基磷酸酯),除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了三苯基磷酸酯含量0.13重量%、合计磷含量0.022重量%、厚度75 μ m的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0147] (实施例15)

[0148] 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 $^{\circ}$ C)0.30重量%,以此代替间苯二酚双(二苯基磷酸酯),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0.11重量%、合计磷含量0.022重量%、厚度75 μ m的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0149] (实施例16)

[0150] 添加了联苯酚双(二苯基磷酸酯)(磷含有率为9.5重量%,TG-DTA测定下的5%减重温度为395℃)0.15重量%,以此代替间苯二酚双(二苯基磷酸酯),除此之外,以与实施例1相同的方式,制作了联苯酚双(二苯基磷酸酯)含量0.13重量%、合计磷含量0.022重量%、厚度75μm的聚酰亚胺膜,并使用其来制作了石墨片。

[0151] (实施例17~20)

[0152] 将聚酰亚胺膜的厚度设为表1所述的厚度,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。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50μm的膜,则与厚度100μm的情况相比,将烧制时间缩短设定为1/2。

[0153] 实施例1~20及比较例1~5的石墨片的制造条件及物性示于表1。

[0154] (表1)

[0155]

	聚酰亚胺膜						工序适用性			石墨片的物性					
	厚度 (μm)	无机 微粒种类	无机 微粒量 (重量%)	磷添加剂种类	磷添加剂 的磷含量 (重量%)	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	石墨化中 的熔粘	热扩散率 (cm ² /s)	层间强度	密度 (g/cm ³)
实施例1	75	CaHPO ₄	0.04	间苯二酚双 (二苯基磷酸酯)	10.5%	261℃	0.32	0.21	0.032	B	D	A	10.4	55	2.11
实施例2	75	CaHPO ₄	0.04	↑	10.5%	261℃	0.25	0.16	0.027	B	C	B	10.5	47	2.13
实施例3	75	CaHPO ₄	0.04	↑	10.5%	261℃	0.18	0.11	0.022	B	B	B	10.6	41	2.15
实施例4	75	CaHPO ₄	0.04	↑	10.5%	261℃	0.12	0.08	0.018	B	B	C	10.6	37	2.16
实施例5	75	CaHPO ₄	0.06	↑	10.5%	261℃	0.23	0.15	0.031	A	C	A	10.0	59	2.10
实施例6	75	CaHPO ₄	0.06	↑	10.5%	261℃	0.16	0.10	0.026	A	B	B	10.0	50	2.12
实施例7	75	CaHPO ₄	0.06	↑	10.5%	261℃	0.09	0.06	0.021	A	B	B	10.1	46	2.14
实施例8	75	CaHPO ₄	0.02	↑	10.5%	261℃	0.32	0.21	0.027	C	D	B	10.7	43	2.14
实施例9	75	CaHPO ₄	0.02	↑	10.5%	261℃	0.25	0.16	0.022	C	C	C	10.8	39	2.16
实施例10	75	CaHPO ₄	0.02	↑	10.5%	261℃	0.19	0.12	0.018	C	B	C	10.8	35	2.17
比较例1	75	CaHPO ₄	0.10	-	-	-	-	-	0.025	A	A	B	9.6	60	2.10
比较例2	75	CaHPO ₄	0.06	-	-	-	-	-	0.015	A	A	D	10.1	41	2.15
比较例3	75	CaHPO ₄	0.04	-	-	-	-	-	0.010	B	A	D	10.7	30	2.17
比较例4	75	CaHPO ₄	0.02	-	-	-	-	-	0.005	C	A	D	10.9	28	2.18
比较例5	75	-	0.00	间苯二酚双 (二苯基磷酸酯)	10.5%	261℃	0.32	0.21	0.022	D	-	-	-	-	2.17
实施例11	75	CaCO ₃	0.04	↑	10.5%	261℃	0.32	0.21	0.022	B	D	B	10.4	40	2.10
实施例12	75	SiO ₂	0.04	↑	10.5%	261℃	0.32	0.21	0.022	B	D	B	10.1	47	2.10
实施例13	75	Ca ₃ (PO ₄) ₂	0.04	↑	10.5%	261℃	0.18	0.11	0.020	B	B	B	10.5	42	2.16
实施例14	75	CaHPO ₄	0.04	三苯基磷酸酯	9.5%	220℃	0.49	0.13	0.022	B	C	B	10.6	45	2.15
实施例15	75	CaHPO ₄	0.04	三苯基氧化磷	11.1%	243℃	0.30	0.11	0.022	B	C	B	10.7	47	2.15
实施例16	75	CaHPO ₄	0.04	联苯酚双 (二苯基磷酸酯)	9.5%	395℃	0.15	0.13	0.022	B	A	B	10.6	44	2.15
实施例17	125	CaHPO ₄	0.04	间苯二酚双 (二苯基磷酸酯)	10.5%	261℃	0.18	0.11	0.022	A	B	A	10.0	68	1.97
实施例18	100	CaHPO ₄	0.04	↑	10.5%	261℃	0.18	0.11	0.022	B	B	A	10.2	61	2.03
实施例19	62	CaHPO ₄	0.04	↑	10.5%	261℃	0.18	0.11	0.022	C	B	B	10.6	39	2.15
实施例20	50	CaHPO ₄	0.04	↑	10.5%	261℃	0.18	0.11	0.022	C	B	C	10.8	36	2.17

[0156] 根据实施例1~20,用无机微粒含量为0.01重量%以上0.08重量%以下且磷含量

为0.018重量%以上0.032重量%以下的聚酰亚胺膜所得到的石墨片的热扩散率及层间强度这两种物性均优越,且石墨化工序中的膜彼此的熔粘得到了改善。另一方面,根据比较例1,用无机微粒含量为0.10重量%以上的聚酰亚胺膜所得到的石墨片尽管层间强度高且石墨化工序中的膜彼此的熔粘未发现大问题,但是热扩散率较差。另外,根据比较例2~4,用磷含量为0.015重量%以下的聚酰亚胺膜所得到的石墨片在石墨化中发生了膜的彼此熔粘,将之剥开时发生了破裂,没能得到较长的石墨片。另外,根据比较例5,无机微粒的含量低于0.01重量%的聚酰亚胺膜的传送性较差,在连续碳化工序中发生了破裂,没能得到石墨片。

[0157] (产业上的可利用性)

[0158] 本发明所得到的石墨片在石墨化工序中较少发生膜彼此的熔粘,因此生产性优越,并且具有良好的热扩散率及层间强度,因此可较好地用作电子设备的散热部件。

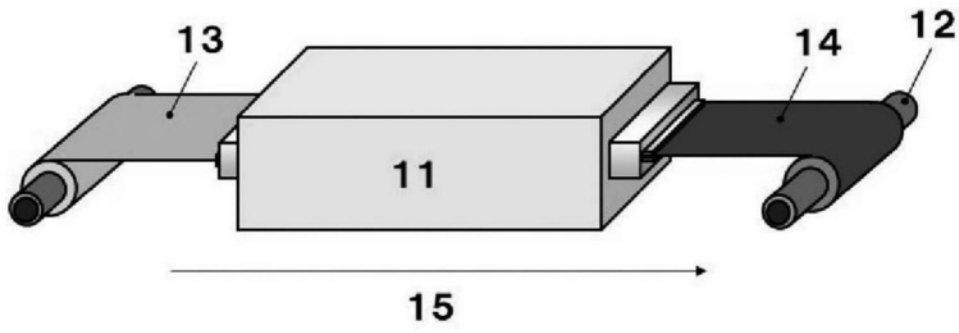


图1

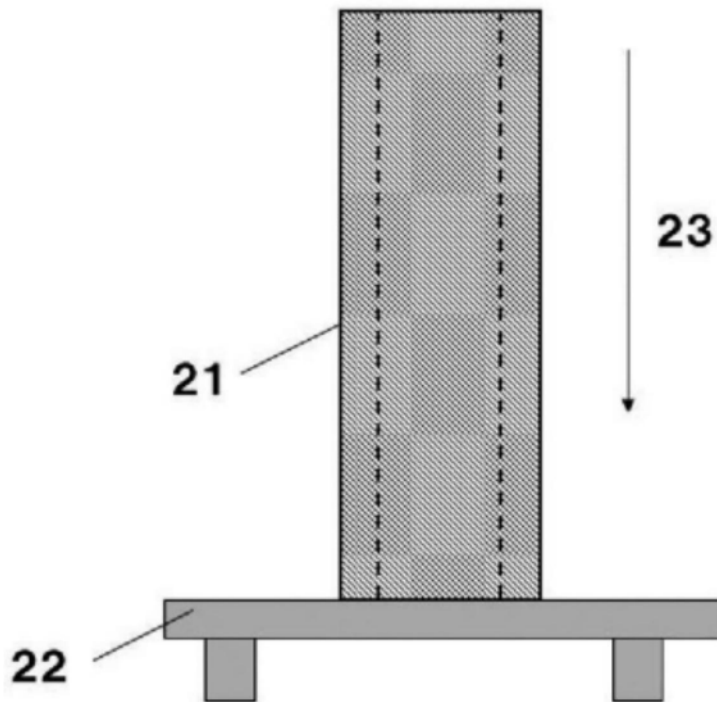


图2