



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201524904 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：103141491

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 28 日

(51) Int. Cl. : C01B31/04 (2006.01)

C09K5/14 (2006.01)

(30) 優先權：2013/11/28 日本

2013-246366

(71) 申請人：鐘化股份有限公司 (日本) KANEKA CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：小林幹明 KOBAYASHI, MOTOAKI (JP)；西川泰司 NISHIKAWA, YASUSHI

(JP)；稻田敬 INADA, TAKASHI (JP)；太田雄介 OHTA, YUSUKE (JP)；片山覺

嗣 KATAYAMA, SATOSHI (JP)；沓水真琴 KUTSUMIZU, MAKOTO (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 25 頁

(54) 名稱

石墨膜之製造方法

METHOD FOR PRODUCING GRAPHITE FILM

(57) 摘要

本發明係關於一種石墨膜之製造方法，其係高熱擴散率之石墨膜之製造方法，其特徵在於：將厚度為 34 μ m 以上且 42 μ m 以下、使用含有 70 莫耳%以上之 PMDA 之酸二酐成分與含有 70 莫耳%以上之 ODA 之二胺成分而獲得、且雙折射為 0.100 以上的聚醯亞胺膜，或使上述聚醯亞胺膜碳化而成之碳化膜，於 2400 $^{\circ}$ C 以上之溫度下進行熱處理。

發明摘要

※ 申請案號：103 14 / 49 /

※ 申請日：103 11 28

※ IPC 分類：C01B 31/04 (2006.01)

C09K 5/14 (2006.01)

【發明名稱】

石墨膜之製造方法

METHOD FOR PRODUCING GRAPHITE FILM

【中文】

本發明係關於一種石墨膜之製造方法，其係高熱擴散率之石墨膜之製造方法，其特徵在於：將厚度為34 μm以上且42 μm以下、使用含有70莫耳%以上之PMDA之酸二酐成分與含有70莫耳%以上之ODA之二胺成分而獲得、且雙折射為0.100以上的聚醯亞胺膜，或使上述聚醯亞胺膜碳化而成之碳化膜，於2400°C以上之溫度下進行熱處理。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

石墨膜之製造方法

METHOD FOR PRODUCING GRAPHITE FILM

【技術領域】

本發明係關於一種具有較高熱擴散率之石墨膜之製造方法。

【先前技術】

石墨膜可用作針對電腦等各種電子·電氣機器上搭載之半導體元件或其他發熱零件等之散熱零件。例如已知有如下情況：將厚度75 μm 之高分子膜於氫氣中進行熱處理直至1000 $^{\circ}\text{C}$ ，將所獲得之碳化膜於氫氣環境下進行加熱直至3000 $^{\circ}\text{C}$ ，對由此所得之石墨化膜實施壓延處理，藉此可獲得機械強度優異、且具有柔軟性之石墨膜(專利文獻1)。

又，作為製造可用於電子機器等中之石墨膜之方法，大量已知有將作為原料高分子膜之聚醯亞胺膜進行熱處理之方法(專利文獻2~6)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本公開專利公報「日本專利特開平03-075211號公報(1991年3月29日公開)」

[專利文獻2]日本公開專利公報「日本專利特開2012-046368號公報(2012年3月8日公開)」

[專利文獻3]日本公開專利公報「日本專利特開2003-229336號公報(2003年8月15日公開)」

[專利文獻4]日本公開專利公報「日本專利特開2005-314168號公報(2005年11月10日公開)」

[專利文獻5]日本公開專利公報「日本專利特開2004-017504號公報(2004年1月22日公開)」

[專利文獻6]日本公開專利公報「日本專利特開2010-215441號公報(2010年9月30日公開)」

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

伴隨著近年來的隨著電子機器之高性能化的發熱量之飛躍性增加，而要求開發出一種熱擴散率更高之石墨膜。

[解決問題之技術手段]

為了解決上述課題，本發明之石墨膜之製造方法之特徵在於：將厚度為34 μm 以上且42 μm 以下、並且雙折射為0.100以上且0.130以下之聚醯亞胺膜，或使上述聚醯亞胺膜碳化而成之碳化膜，於2400 $^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度下進行熱處理。

為了解決上述課題，本發明之石墨膜之特徵在於：厚度為14 μm 以上且18 μm 以下，熱擴散率為9.0 cm^2/s 以上，密度為1.8 g/cm^3 以上。

[發明之效果]

根據本發明之製造方法，可製造具有較先前之石墨膜更高之熱擴散性之石墨膜。

根據本發明之石墨膜，可實現具備相同厚度及相同密度、且熱擴散率較先前之石墨膜更高之石墨膜。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

< 石墨膜 >

利用本發明之製造方法所製作之石墨膜係利用高分子熱分解法而製作，該高分子熱分解法係將聚醯亞胺膜於惰性氣體環境下或減壓下進行熱處理。又，利用本發明之製造方法所製作之石墨膜因導熱性較高，故可用作電子機器等之散熱材料、散熱零件。

< 石墨膜之厚度 >

關於本發明之石墨膜之厚度，只要為將34 μm 以上且42 μm 以下之聚醯亞胺膜用作原料而製作者，則無特別限制，就為可搭載於小型化零件上之較薄石墨膜之觀點而言，本發明之石墨膜之厚度為14 μm 以上且18 μm 以下，較佳為15 μm 以上且17 μm 以下，進而較佳為16 μm 。

< 石墨膜之面方向之熱擴散率 >

關於本發明之石墨膜之熱擴散率，就進行小型電子機器之散熱之觀點而言，較佳為9.0 cm^2/s 以上，更佳為9.3 cm^2/s 以上，進而較佳為9.6 cm^2/s 以上。

< 石墨膜之面方向之熱擴散率測定 >

石墨膜之面方向之熱擴散率係使用利用光交流法之熱擴散率測定裝置(ULVAC理工(股)公司製造之「Laser Pit」)，對將石墨膜切割成4 mm×40 mm之形狀而成之樣品於23°C之環境下以10 Hz進行測定。再者，試片係自片材樣品之中央附近選取。

< 石墨膜之密度 >

關於本發明之石墨膜之密度，就使傳輸熱之能力提高之觀點而言，較佳為1.8 g/cm^3 以上，更佳為1.9 g/cm^3 以上。又，關於本發明之石墨膜之密度，為了於彎曲時不易發生斷裂，且即便將以石墨膜之片材中央部為中心而對長度方向賦予R=2 mm、角度90度之曲率後恢復平坦之作業進行10次後，亦保持熱擴散率，本發明之石墨膜之密度較

佳為 2.09 g/cm^3 以下，進而較佳為 2.07 g/cm^3 以下。

< 聚醯亞胺膜 >

本發明中所使用之具備特定厚度及特定雙折射之聚醯亞胺膜係通常將酸二酐成分、與二胺成分作為原料之聚醯亞胺膜。

< 作為聚醯亞胺膜之原料之酸二酐成分 >

本發明中聚醯亞胺之合成時所使用之酸二酐成分中，均苯四甲酸二酐(以下記載為PMDA)之比例可為70莫耳%以上，較佳為80莫耳%以上，進而較佳為90莫耳%以上。又，作為PMDA以外之酸二酐，可列舉：2,3,6,7,-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(以下記載為BPDA)、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、3,4,9,10-二萘嵌苯四羧酸二酐、1,1-(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、氧二鄰苯二甲酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、對伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、伸乙基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、雙酚A雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)及該等之類似物。可將該等以任意之比例進行混合。

< 作為聚醯亞胺膜之原料之二胺成分 >

本發明中聚醯亞胺之合成時所使用之二胺成分中，4,4'-二胺基二苯醚(以下記載為ODA)之比例可為70莫耳%以上，較佳為80莫耳%以上，進而較佳為90莫耳%以上。又，作為ODA以外之二胺，可列舉：對苯二胺(以下記載為PDA)、4,4'-二胺基二苯基甲烷、聯苯胺、3,3'-二氯聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、1,5-二胺基萘、4,4'-二胺基二苯基二乙基矽烷、4,4'-二胺基二苯基矽烷、4,4'-二胺基二苯基乙基氧化磷、4,4'-二胺基二苯基N-甲基胺、4,4'-二胺基二

苯基N-苯基胺、1,3-二胺基苯、1,2-二胺基苯及該等之類似物。可將該等以任意比例進行混合。

< 聚醯亞胺膜之厚度 >

本發明中所使用之聚醯亞胺膜之厚度為34 μm 以上且42 μm 以下，較佳為38 μm 以上且40 μm 以下，更佳為38 μm 。若聚醯亞胺膜之厚度為42 μm 以下，則於厚度方向上均勻地進行熱處理，因此熱擴散率提高。若聚醯亞胺膜之厚度為34 μm 以上，則熱處理中容易形成缺陷之表面之比例得到抑制，熱擴散率提高。

< 聚醯亞胺膜之雙折射 >

關於本發明中所使用之聚醯亞胺膜之雙折射，於膜面內之任一方向上均較佳為0.100以上且0.130以下，更佳為0.110以上且0.120以下。於雙折射為0.100以上之情形時，聚醯亞胺膜本身之分子面內配向性良好，因此於石墨化時可獲得配向性良好之石墨膜，故而較佳。又，於雙折射為0.130以下之情形時，可獲得表面之結晶性與內部之結晶性之差異較小之石墨膜，故而較佳。本發明中，所謂雙折射，意指膜面內之任意方向之折射率與厚度方向之折射率之差。

< 聚醯亞胺膜之雙折射之測定方法 >

聚醯亞胺膜之雙折射係使用Metricon公司製造之折射率·膜厚測定系統(型號：2010 稜鏡耦合器)而測定。測定係於23 $^{\circ}\text{C}$ 之環境下使用波長594 nm之光源，以TE模式與TM模式對各模式下之折射率進行測定，測定「(TE模式下之折射率之值)－(TM模式下之折射率之值)」作為雙折射。再者，上述所謂「於膜面內之任一方向上」，例如意指以膜形成時之材料之流動方向為基準，於面內之0 $^{\circ}$ 方向、45 $^{\circ}$ 方向、90 $^{\circ}$ 方向、135 $^{\circ}$ 方向中之任一方向上。因此，測定係將樣品以0 $^{\circ}$ 方向、45 $^{\circ}$ 方向、90 $^{\circ}$ 方向、135 $^{\circ}$ 方向設置於裝置中，於各角度下測定雙折射，將所測得之各角度下之雙折射中之最低值作為雙折射之值。 S

< 醯亞胺化方法 >

關於聚醯亞胺之醯亞胺化方法，可使用熱固化法或化學固化法中之任一種方法，上述熱固化法係對作為前驅物之聚醯胺酸進行加熱而進行醯亞胺轉化；上述化學固化法係對聚醯胺酸使用乙酸酐等酸酐所代表之脫水劑或甲基吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶等三級胺所代表之醯亞胺化促進劑，使作為前驅物之聚醯胺酸進行醯亞胺轉化。作為使用化學固化法之情形之醯亞胺化促進劑，較佳為以上所列舉之三級胺。

尤其就所得之膜之線膨脹係數較小、彈性模量較高、雙折射容易變大、另外可於相對較低之溫度下迅速地石墨化、可獲得品質良好之石墨膜的觀點而言，較佳為化學固化之方法。尤其於併用脫水劑與醯亞胺化促進劑之情況下，所得之膜之線膨脹係數較小，彈性模量較大，雙折射可變大，故較佳。又，化學固化法因醯亞胺化反應更迅速地進行，故可於加熱處理中以短時間完成醯亞胺化反應，而為生產性優異之工業上有利之方法。

< 聚醯亞胺膜之製作方法 >

作為本發明中所使用之聚醯胺酸之製造方法，並無特別限制，例如使芳香族酸二酐與二胺以實質上等莫耳量溶解於有機溶劑中，將該有機溶液於直至酸二酐與二胺之聚合結束為止經控制之溫度條件下進行攪拌，藉此可製造聚醯胺酸。作為聚合方法，並無特別限制，例如較佳為如下之聚合方法(1)-(5)中之任一種。

(1)使芳香族二胺溶解於有機極性溶劑中，使芳香族二胺、與實質上與其等莫耳之芳香族四羧酸二酐反應而進行聚合之方法。

(2)使芳香族四羧酸二酐、與相對於其而為過小莫耳量之芳香族二胺化合物於有機極性溶劑中反應，獲得於兩末端具有酸酐基之預聚物。繼而，使預聚物與相對於芳香族四羧酸二酐為實質上等莫耳之芳

香族二胺化合物進行聚合之方法。

上述(2)之方法之具體例與如下方法相同：使用二胺與酸二酐而合成於兩末端具有上述酸二酐之預聚物，使上述預聚物與和上述預聚物之合成時所使用之二胺為相同種類之二胺或不同種類之二胺反應，合成聚醯胺酸。於(2)之方法中亦同，與預聚物反應之芳香族二胺亦可為與上述預聚物之合成時所使用之芳香族二胺相同種類之芳香族二胺或不同種類之芳香族二胺。

(3)使芳香族四羧酸二酐、與相對於其而為過量莫耳量之芳香族二胺化合物於有機極性溶劑中反應，獲得於兩末端具有胺基之預聚物。繼而，於該預聚物中追加添加芳香族二胺化合物後，以芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺化合物成為實質上等莫耳之方式使預聚物與芳香族四羧酸二酐進行聚合之方法。

(4)使芳香族四羧酸二酐溶解及/或分散於有機極性溶劑中後，以相對於該酸二酐而成為實質上等莫耳之方式添加芳香族二胺化合物，使芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺化合物進行聚合之方法。

(5)使實質上等莫耳之芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺之混合物於有機極性溶劑中反應而進行聚合之方法。

該等中，較佳為(2)、(3)所示之藉由經由預聚物之順序控制(sequence control)而進行聚合之方法。所謂順序控制，係控制嵌段聚合物彼此之組合、或嵌段聚合物分子彼此之連接。其原因在於：藉由使用該方法，容易獲得雙折射較大、線膨脹係數較小之聚醯亞胺膜，藉由對該聚醯亞胺膜進行熱處理，而變得容易獲得不僅柔軟性優異、而且導熱性亦優異之石墨膜。

< 聚醯亞胺膜之延伸 >

於聚醯亞胺之製造步驟中可包括將膜進行延伸之步驟，亦可不包括將膜進行延伸之步驟。於進行延伸之情形時，若將膜之平均延伸

率規定為「(MD方向((Machine direction, 縱向))之延伸倍率 + TD方向(Transverse Direction, 橫向)之延伸倍率)/2」, 則該膜之平均延伸率較佳為0.8以上且1.25以下。再者, 所謂MD方向係膜之搬送方向, TD方向係膜之寬度方向。

< 碳化步驟 >

碳化步驟係將聚醯亞胺膜於室溫以上且1600°C以下之溫度下進行熱處理而獲得碳化膜之步驟。碳化步驟之熱處理最高溫度最低亦必須為800°C以上, 較佳為900°C以上, 更佳為1000°C以上。

< 石墨化步驟 >

石墨化步驟係將聚醯亞胺膜或使聚醯亞胺膜碳化而獲得之碳化膜於2400°C以上之溫度下進行熱處理而獲得石墨膜之步驟。石墨化步驟可對聚醯亞胺膜進行熱處理, 亦可對碳化步驟後之碳化膜進行熱處理。石墨化步驟係於減壓下或惰性氣體中進行, 作為惰性氣體, 氫氣或氮氣適合。作為熱處理最高溫度, 為2400°C以上, 較佳為2600°C以上, 進而較佳為2800°C以上。若熱處理最高溫度為2400°C以上, 則可獲得熱擴散率較高之石墨膜。

< 碳化步驟、石墨化步驟之膜設置方法 >

本發明之碳化步驟、及石墨化步驟之膜設置方法並無特別限定, 例如可列舉: 以碳質片材夾持1層或複數層聚醯亞胺膜或碳化膜並加以保持, 進行熱處理之方法。此處, 所謂碳質片材, 可列舉: Toyo Tanso(股)公司製造之等向性石墨片材(商品名: IG-11、ISEM-3等)、Toyo Tanso(股)公司製造之C/C複合板(商品名: CX-26、CX-27等)、SEC Carbon(股)公司製造之擠壓石墨板(商品名: PSG-12、PSG-332等)、Toyo Tanso(股)公司製造之膨脹石墨片材(商品名: PERMA-FOIL(等級名: PF、PF-R2、PF-UHPL))等。

作為本發明之熱擴散率較高之石墨膜之製造方法的更佳態樣,

可列舉：將碳化步驟、石墨化步驟中設置之聚醯亞胺膜或碳化膜一層一層地與碳質片材交替積層之方法。

又，亦可於將聚醯亞胺膜或碳化膜捲成圓筒狀之狀態下進行熱處理。

<本發明中之熱處理中之溫度>

本發明之熱處理中(碳化步驟、石墨化步驟)之溫度係設定為加熱器中央之實際溫度。若加熱器溫度為1200℃以下，則可使用熱電偶進行測定，若加熱器溫度超過1200℃，則可使用放射溫度計進行測定。

<壓縮步驟>

亦可對石墨化後之發泡之石墨膜實施壓縮步驟。藉由實施壓縮步驟，可對石墨膜賦予柔軟性。壓縮步驟可使用以面狀進行壓縮之方法、或使用金屬輥等進行壓延之方法等。壓縮步驟可於室溫下進行，亦可於石墨化步驟中進行。

本發明亦可如以下般構成。

本發明之石墨膜之製造方法之特徵在於：將厚度為34 μm以上且42 μm以下、使用含有70莫耳%以上之PMDA之酸二酐成分與含有70莫耳%以上之ODA之二胺成分而獲得、且利用化學固化法所製作之聚醯亞胺膜，或使上述聚醯亞胺膜碳化而成之碳化膜，於2400℃以上之溫度下進行熱處理。

(實施例)

以下，將本發明之各實施例與若干比較例一併進行說明。

(厚度之測定)

於以下之實施例及比較例中，使用Mitutoyo(股)製造之測微計，對所獲得之聚醯亞胺膜及石墨膜測定其角之4處及中央1處的厚度。此處，所謂「中央1處」，係表示於所獲得之聚醯亞胺膜及石墨膜中，自各角之4處測定部位向位於對角之測定部位作對角線時的對角線之交

點位置。然後，將所獲得之厚度之測定值之平均值作為聚醯亞胺膜及石墨膜之厚度。

(石墨膜之密度之測定)

於以下之實施例及比較例中，對所得之石墨膜之中央部衝壓5 cm見方而獲得樣品。此處，所謂「中央部」，表示於所得之石墨膜中於寬度方向上為中央、且於長度方向上亦為中央之部分。其後，對上述樣品之重量進行測定。根據該重量之測定值，使用密度 = 重量 / (面積 × 厚度) 之式而算出石墨膜之密度。

(彎折後之石墨膜之面方向之熱擴散率測定)

關於彎折後之石墨膜之面方向之熱擴散率，將以石墨膜之片材中央部為中心而對長度方向賦予R = 2 mm、角度90度之曲率後恢復平坦之作業進行10次，將賦予了曲率之部分切割成長度方向4 mm × 寬度方向40 mm之形狀，對面內之熱擴散率進行測定。

於彎折後之熱擴散率之降低量未達1.0 cm²/s之情形時評價為「○」，1.0 cm²/s以上之情形時評價為「×」。

(固化法)

於以下之記載中，將添加相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而各為1當量之作為固化劑之乙酸酐及異噁啉所進行的化學固化法簡稱為「化學固化法」，將添加相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而各為0.7當量之作為固化劑之乙酸酐及異噁啉所進行的化學固化法稱為「弱化學固化法」，將添加相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而各為0.5當量之作為固化劑之乙酸酐及異噁啉所進行的化學固化法稱為「更弱化學固化法」。又，將不使用固化劑而進行加熱之固化法稱為「熱固化法」。

(實施例1)

< 聚醯亞胺膜之製造方法 >

於溶解有包含100莫耳%之ODA之二胺的DMF(二甲基甲醯胺)溶

液中，將包含100莫耳%之PMDA之酸二酐以成為與二胺等莫耳量之方式溶解，獲得包含18.5 wt%之聚醯胺酸之溶液。將該溶液冷卻，並且添加相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而為1當量之乙酸酐、1當量之異噁啉、及包含DMF之醯亞胺化觸媒，進行脫泡。繼而，將該混合溶液以乾燥後成為厚度34 μm 之方式塗佈於鋁箔上，獲得混合溶液層。鋁箔上之混合溶液層係使用熱風烘箱、遠紅外線加熱器進行乾燥。

乾燥條件如下。首先，利用熱風烘箱將鋁箔上之混合溶液層於120°C下乾燥110秒，製成具有自支持性之凝膠膜。將該凝膠膜自鋁箔上剝離，固定於框架上。進而，對凝膠膜階段性地進行加熱而加以乾燥，即，利用熱風烘箱於120°C下加熱14秒、於275°C下加熱18秒、於400°C下加熱19秒、於450°C下加熱22秒，及利用遠紅外線加熱器於460°C下加熱10秒。以如上方式製作厚度34 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.115)。

<石墨膜之製造方法>

以尺寸220 mm×220 mm之石墨片材夾持尺寸200 mm×200 mm之上述聚醯亞胺膜(將聚醯亞胺膜1片與石墨片材交替積層)，於氫氣環境下以2°C/min之升溫速度升溫至1000°C後，於1000°C下進行1小時熱處理而進行碳化。

其後，若為室溫～2200°C之溫度範圍則於減壓下、若為高於2200°C之溫度範圍則於氫氣環境下，以升溫速度2.5°C/min升溫至2900°C(石墨化最高溫度)後，於2900°C下保持30分鐘而製作石墨膜。以尺寸200 mm×200 mm×厚度400 μm 之PET(Polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)膜夾持所得之180 mm×180 mm之膜1片，使用壓縮成型機實施壓縮處理。所施加之壓力係設定為10 MPa。(實施例1→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例2)

5

使用厚度38 μm 之聚醯亞胺膜，且如以下般設定乾燥條件，除此以外，以與實施例1相同之方式製作石墨膜。乾燥條件如下。首先，利用熱風烘箱將鋁箔上之混合溶液層於120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥120秒，製成具有自支持性之凝膠膜。將該凝膠膜自鋁箔上剝離，固定於框架上。進而，對凝膠膜階段性地進行加熱而加以乾燥，利用熱風烘箱於120 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱15秒、於275 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱20秒、於400 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱22秒、於450 $^{\circ}\text{C}$ 加熱25秒，及利用遠紅外線加熱器於460 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱12秒。以如上方式製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.115)。(實施例2→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例3)

使用厚度40 μm 之聚醯亞胺膜，且如以下般設定乾燥條件，除此以外，以與實施例1相同之方式製作石墨膜。乾燥條件如下。首先，利用熱風烘箱將鋁箔上之混合溶液層於120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥126秒，製成具有自支持性之凝膠膜。將該凝膠膜自鋁箔上剝離，固定於框架上。進而，對凝膠膜階段性地進行加熱而加以乾燥，即，利用熱風烘箱於120 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱16秒、於275 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱21秒、於400 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱23秒、於450 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱26秒，及利用遠紅外線加熱器於460 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱13秒。以如上方式製作厚度40 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.115)。(實施例3→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例4)

使用厚度42 μm 之聚醯亞胺膜，且如以下般設定乾燥條件，除此以外，以與實施例1相同之方式製作石墨膜。乾燥條件如下。首先，利用熱風烘箱將鋁箔上之混合溶液層於120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥135秒，製成具有自支持性之凝膠膜。將該凝膠膜自鋁箔上剝離，固定於框架上。進而，對凝膠膜階段性地進行加熱而加以乾燥，即，利用熱風烘箱於120 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱17秒、於275 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱22秒、於400 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱24秒、於450

℃下加熱28秒，及利用遠紅外線加熱器於460℃下加熱13秒。以如上方式製作厚度42 μm之聚醯亞胺膜(雙折射：0.115)。(實施例4→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例5)

於聚醯亞胺膜之製造中的添加乙酸酐、異喹啉及包含DMF之醯亞胺化觸媒進行脫泡之步驟中，將乙酸酐之添加量設定為相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而為0.7當量，將異喹啉之添加量設定為相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而為0.7當量，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。於實施例5中，製作厚度38 μm之聚醯亞胺膜(雙折射：0.104)。(實施例5→固化法：弱化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例6)

於聚醯亞胺膜之製造中的添加乙酸酐、異喹啉及包含DMF之醯亞胺化觸媒進行脫泡之步驟中，將乙酸酐之添加量設定為相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而為0.5當量，將異喹啉之添加量設定為相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而為0.5當量，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。於實施例6中，製作厚度38 μm之聚醯亞胺膜(雙折射：0.100)。(實施例6→固化法：更弱化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例7)

使用90莫耳%之PMDA與10莫耳%之BPDA代替100莫耳%之PMDA作為酸二酐，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。於實施例7中，製作厚度38 μm之聚醯亞胺膜(雙折射：0.113)。(實施例7→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例8)

使用70莫耳%之PMDA與30莫耳%之BPDA代替100莫耳%之PMDA作為酸二酐，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨

膜。於實施例8中，製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.110)。(實施例8→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例9)

使用70莫耳%之PMDA與30莫耳%之BPDA代替100莫耳%之PMDA作為酸二酐，除此以外，以與實施例1相同之方式製作石墨膜。於實施例9中，製作厚度34 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.110)。(實施例9→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例10)

使用70莫耳%之PMDA與30莫耳%之BPDA代替100莫耳%之PMDA作為酸二酐，除此以外，以與實施例3相同之方式製作石墨膜。於實施例10中，製作厚度40 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.110)。(實施例10→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例11)

使用85莫耳%之ODA與15莫耳%之PDA代替100莫耳%之ODA作為二胺，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。於實施例11中，製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.130)。(實施例11→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例12)

使用70莫耳%之ODA與30莫耳%之PDA代替100莫耳%之ODA作為二胺，除此以外，以與實施例5相同之方式製作石墨膜。於實施例12中，製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.130)。(實施例12→固化法：弱化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例13)

使用70莫耳%之ODA與30莫耳%之PDA代替100莫耳%之ODA作為二胺，及於聚醯亞胺膜之製造中的添加乙酸酐、異喹啉及包含DMF之醯亞胺化觸媒進行脫泡之步驟中，將乙酸酐之添加量設定為相對於聚

醯胺酸所含之羧酸基而為0.7當量，將異喹啉之添加量設定為相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而為0.7當量，除此以外，以與實施例1相同之方式製作石墨膜。乾燥條件如下。於實施例13中，製作厚度34 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.130)。(實施例13→固化法：弱化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例14)

使用70莫耳%之ODA與30莫耳%之PDA代替100莫耳%之ODA作為二胺，及於聚醯亞胺膜之製造中的添加乙酸酐、異喹啉及包含DMF之醯亞胺化觸媒進行脫泡之步驟中，將乙酸酐之添加量設定為相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而為0.7當量，將異喹啉之添加量設定為相對於聚醯胺酸所含之羧酸基而為0.7當量，除此以外，以與實施例3相同之方式製作石墨膜。於實施例14中，製作厚度40 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.130)。(實施例14→固化法：弱化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例15)

使用70莫耳%之PMDA與30莫耳%之BPDA代替100莫耳%之PMDA作為酸二酐，使用70莫耳%之ODA與30莫耳%之PDA以代替100莫耳%之ODA作為二胺，除此以外，以與實施例5相同之方式製作石墨膜。於實施例15中，製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.130)。(實施例15→固化法：弱化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例16)

使用90莫耳%之PMDA與10莫耳%之BPDA代替100莫耳%之PMDA作為酸二酐，使用90莫耳%之ODA與10莫耳%之PDA代替100莫耳%之ODA作為二胺，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。於實施例16中，製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.130)。(實施例16→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(實施例17)

於將乾燥前之凝膠膜固定於框架上之步驟中，將凝膠膜以於TD方向上成為0.8倍、於MD方向上成為0.8倍之方式進行延伸，固定於框架上，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。於實施例17中，製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.108)。(實施例17→固化法：化學固化法，平均延伸率：0.8)。

(實施例18)

於將乾燥前之凝膠膜固定於框架上之步驟中，將凝膠膜以於TD方向上成為1.25倍、於MD方向上成為1.25倍之方式進行延伸，固定於框架上，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。於實施例18中，製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.124)。(實施例18→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.25)。

(實施例19)

將壓縮處理實施3次，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。(實施例19→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(比較例1)

使用厚度25 μm 之聚醯亞胺膜，且如以下般設定乾燥條件，除此以外，以與實施例1相同之方式製作石墨膜。乾燥條件如下。首先，利用熱風烘箱將鋁箔上之混合溶液層於120°C下乾燥80秒，製成具有自支持性之凝膠膜。將該凝膠膜自鋁箔上剝離，固定於框架上。進而，對凝膠膜階段性地進行加熱而加以乾燥，即，利用熱風烘箱於120°C下加熱10秒、於275°C下加熱13秒、於400°C下加熱14秒、於450°C下加熱17秒，及利用遠紅外線加熱器於460°C下加熱8秒。以如上方式製作厚度25 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.115)。(比較例1→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(比較例2)

使用厚度46 μm 之聚醯亞胺膜，且如以下般設定乾燥條件，除此以外，以與實施例1相同之方式製作石墨膜。乾燥條件如下。首先，利用熱風烘箱將鋁箔上之混合溶液層於120°C下乾燥148秒，製成具有自支持性之凝膠膜。將該凝膠膜自鋁箔上剝離，固定於框架上。進而，對凝膠膜階段性地進行加熱而加以乾燥，即，利用熱風烘箱於120°C下加熱18秒、於275°C下加熱25秒、於400°C下加熱26秒、於450°C下加熱30秒，及利用遠紅外線加熱器於460°C下加熱14秒。以如上方式製作厚度46 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.115)。(比較例2→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(比較例3)

使用厚度50 μm 之聚醯亞胺膜，且如以下般設定乾燥條件，除此以外，以與實施例1相同之方式製作石墨膜。乾燥條件如下。首先，利用熱風烘箱將鋁箔上之混合溶液層於120°C下乾燥160秒，製成具有自支持性之凝膠膜。將該凝膠膜自鋁箔上剝離，固定於框架上。進而，對凝膠膜階段性地進行加熱而加以乾燥，即，利用熱風烘箱於120°C下加熱20秒、於275°C下加熱27秒、於400°C下加熱29秒、於450°C下加熱33秒，及利用遠紅外線加熱器於460°C下加熱15秒。以如上方式製作厚度50 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.115)。(比較例3→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(比較例4)

使用65莫耳%之PMDA、35莫耳%之BPDA作為酸二酐成分，且使用85莫耳%之ODA、15莫耳%之PDA作為二胺成分而製作厚度37 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.149)，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。(比較例4→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(比較例5)

使用65莫耳%之ODA與35莫耳%之BPDA代替100莫耳%之ODA作

為二胺，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。於比較例5中，製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.150)。(比較例5→固化法：化學固化法，平均延伸率：1.0)。

(比較例6)

於將乾燥前之凝膠膜固定於框架上之步驟中，將凝膠膜以於TD方向上成為0.7倍、於MD方向上成為0.7倍之方式進行延伸，固定於框架上，除此以外，以與實施例2相同之方式製作石墨膜。於比較例6中，製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.085)。(比較例6→固化法：化學固化法，平均延伸率：0.7)。

(比較例7)

使用如以下般獲得之聚醯亞胺膜，除此以外，以與實施例1相同之方式製作石墨膜。於溶解有包含100莫耳%之ODA的二胺之DMF(二甲基甲醯胺)溶液中，將包含100莫耳%之PMDA之酸二酐以成為與二胺等莫耳量之方式溶解，獲得包含18.5 wt%之聚醯胺酸之溶液。對該溶液進行脫泡，以乾燥後成為厚度40 μm 之方式塗佈於鋁箔上。鋁箔上之混合溶液層係使用熱風烘箱進行乾燥。

乾燥條件如下。首先，利用熱風烘箱將鋁箔上之混合溶液層於120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥5分鐘，製成具有自支持性之凝膠膜。將該凝膠膜以於TD方向上成為1.5倍、於MD方向上成為1.3倍之方式進行雙軸延伸後，固定於框架上。其後，利用熱風烘箱歷時30分鐘自120 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至400 $^{\circ}\text{C}$ 而加以乾燥。以如上方式製作厚度40 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.090)。(比較例7→固化法：熱固化法，平均延伸率：1.4)。

(比較例8)

於將乾燥前之凝膠膜固定於框架上之步驟中，將凝膠膜以於TD方向上成為1.1倍、於MD方向上成為1.1倍之方式進行延伸後，固定於框架上，除此以外，以與比較例7相同之方式製作石墨膜。於比較例8

中，製作厚度40 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.080)。(比較例8→固化法：熱固化法，平均延伸率：1.1)。

(比較例9)

以乾燥後成為厚度38 μm 之方式塗佈聚醯胺酸，不進行延伸，且如以下般設定乾燥條件，除此以外，以與比較例7相同之方式製作石墨膜。乾燥條件如下。首先，利用熱風烘箱將鋁箔上之混合溶液層於120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥4分鐘45秒，製成具有自支持性之凝膠膜。將該凝膠膜固定於框架上。其後，利用熱風烘箱歷時28分鐘30秒自120 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至400 $^{\circ}\text{C}$ 而加以乾燥。以如上方式製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.078)。(比較例9→固化法：熱固化法，平均延伸率：1.0)。

(比較例10)

於將乾燥前之凝膠膜固定於框架上之步驟中，將凝膠膜以於TD方向上成為1.7倍、於MD方向上成為1.7倍之方式進行延伸後，固定於框架上，除此以外，以與比較例9相同之方式製作石墨膜。於比較例10中，製作厚度38 μm 之聚醯亞胺膜(雙折射：0.095)。(比較例10→固化法：熱固化法，平均延伸率：1.7)。

以下，將實施例、比較例中所獲得之石墨膜之製造條件或物性示於表1。

[表1]

	聚醯亞胺膜之物性						石墨膜之物性			
	厚度 (μm)	單體				雙折射	厚度 (μm)	熱擴散率 (cm^2/s)	密度 (g/cm^3)	彎折後之 熱擴散率
		PMDA	BPDA	ODA	PDA					
實施例1	34	100	0	100	0	0.115	14	9.3	1.90	○
實施例2	38	100	0	100	0	0.115	16	9.6	1.91	○
實施例3	40	100	0	100	0	0.115	17.5	9.4	1.90	○
實施例4	42	100	0	100	0	0.115	18	9.3	1.90	○
實施例5	38	100	0	100	0	0.104	16	9.4	1.90	○
實施例6	38	100	0	100	0	0.100	16	9.3	1.85	○
實施例7	38	90	10	100	0	0.113	16	9.6	1.90	○
實施例8	38	70	30	100	0	0.110	16	9.6	1.89	○
實施例9	34	70	30	100	0	0.110	14	9.4	1.88	○
實施例10	40	70	30	100	0	0.110	18	9.3	1.87	○
實施例11	38	100	0	85	15	0.130	16	9.2	1.85	○
實施例12	38	100	0	70	30	0.130	16	9.6	1.89	○
實施例13	34	100	0	70	30	0.130	14	9.4	1.87	○
實施例14	40	100	0	70	30	0.130	18	9.3	1.87	○
實施例15	38	70	30	70	30	0.130	16	9.6	1.89	○
實施例16	38	90	10	90	10	0.130	16	9.4	1.87	○
實施例17	38	100	0	100	0	0.108	16	9.2	1.90	○
實施例18	38	100	0	100	0	0.124	15	9.0	1.85	○
實施例19	38	100	0	100	0	0.115	15	9.6	2.07	○
比較例1	25	100	0	100	0	0.115	11	8.9	1.90	○
比較例2	46	100	0	100	0	0.115	20	8.8	1.88	○
比較例3	50	100	0	100	0	0.115	22	8.8	1.87	○
比較例4	37	65	35	85	15	0.149	17	8.6	1.80	○
比較例5	38	100	0	65	35	0.150	20	8.5	1.80	○
比較例6	38	100	0	100	0	0.085	16	8.0	1.80	○
比較例7	40	100	0	100	0	0.090	15	7.9	1.78	○
比較例8	40	100	0	100	0	0.080	16	7.7	1.75	○
比較例9	38	100	0	100	0	0.078	16	7.5	1.73	○
比較例10	38	100	0	100	0	0.095	15	7.9	1.80	○

< 聚醯亞胺膜之厚度 >

將實施例1~4、比較例1~3進行比較。於將厚度為34 μm 以上且42 μm 以下之聚醯亞胺膜用作原料之情形時，石墨膜之熱擴散率成為9.3 cm^2/s 以上之較高值。又，於如實施例2般使用厚度為38 μm 之膜之情形時，石墨膜之熱擴散率成為9.6 cm^2/s 之尤其高之值。

另一方面，於如比較例1般使用厚度為25 μm 之聚醯亞胺膜之情形、或如比較例2~3般聚醯亞胺膜之厚度為46 μm 以上之情形時，石墨膜之熱擴散率成為8.9 cm^2/s 以下之較低值。

由實施例1~4、實施例8~10、實施例12~14表明，就獲得所需之石墨膜之觀點而言，聚醯亞胺膜之厚度之較佳範圍顯示相同傾向，38 μm 為最佳厚度。

< 雙折射 >

實施例1~19中，聚醯亞胺膜之雙折射之值成為0.100以上且0.130以下之值。並且，於使用實施例1~19之聚醯亞胺膜之情形時，可獲得熱擴散率較高(具體而言，熱擴散率之值為9.0以上)之石墨膜。

於比較例4及5中，聚醯亞胺膜之雙折射之值未成為0.100以上且0.130以下之值(具體而言為0.149以上)。並且，於使用比較例4及5之聚醯亞胺膜之情形時，僅獲得熱擴散率較低(具體而言，熱擴散率之值為8.6以下)之石墨膜。

於比較例6~10中，聚醯亞胺膜之雙折射之值未成為0.100以上且0.130以下之值(具體而言為0.095以下)。並且，於使用比較例6及10之聚醯亞胺膜之情形時，僅獲得熱擴散率較低(具體而言，熱擴散率之值為8.0以下)之石墨膜。

< 石墨膜之壓縮處理 >

將實施例19與其他實施例(尤其是實施例2)進行比較。於實施例19中，對將聚醯亞胺膜進行熱處理而獲得之石墨膜實施3次壓縮處理(於實施例2中為1次)。由表1之記載得知，最終所得之石墨膜之密度上升至2.07 g/cm^3 ；及最終所得之石墨膜之熱擴散率顯示出與實施例2中所得之石墨膜之熱擴散率相同之值(9.6 cm^2/s)。即得知，即便於藉由實施複數次壓縮處理而使最終所得之石墨膜之密度提高之情形時，亦可獲得熱擴散率為較高值之石墨膜。又，即便於對任一石墨膜賦予⁵

了 $R = 2 \text{ mm}$ 之曲率之情形時，熱擴散率亦未變化。

[產業上之可利用性]

利用本發明之方法所製造之石墨膜與通常用作可搭載於小型電子機器等上之散熱零件的先前之石墨膜相比，具有更高之熱擴散性，導熱性更優異。

因此，利用本發明之方法所製造之石墨膜可用作電子機器等之散熱材料、散熱零件。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種石墨膜之製造方法，其特徵在於：將厚度為34 μm 以上且42 μm 以下、並且雙折射為0.100以上且0.130以下之聚醯亞胺膜，或使上述聚醯亞胺膜碳化而成之碳化膜，於2400°C以上之溫度下進行熱處理。
2. 如請求項1之石墨膜之製造方法，其中上述聚醯亞胺膜為使用含有70莫耳%以上之均苯四甲酸二酐(PMDA)之酸二酐成分、與含有70莫耳%以上之4,4'-二胺基二苯醚(ODA)之二胺成分而獲得者。
3. 如請求項1或2之石墨膜之製造方法，其中上述聚醯亞胺膜係利用化學固化法所製作。
4. 如請求項1或2之石墨膜之製造方法，其中上述聚醯亞胺膜之MD方向與TD方向之平均延伸率為0.8以上且1.25以下。
5. 一種石墨膜，其特徵在於：
厚度為14 μm 以上且18 μm 以下，
熱擴散率為9.0 cm^2/s 以上，
密度為1.8 g/cm^3 以上。