

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号

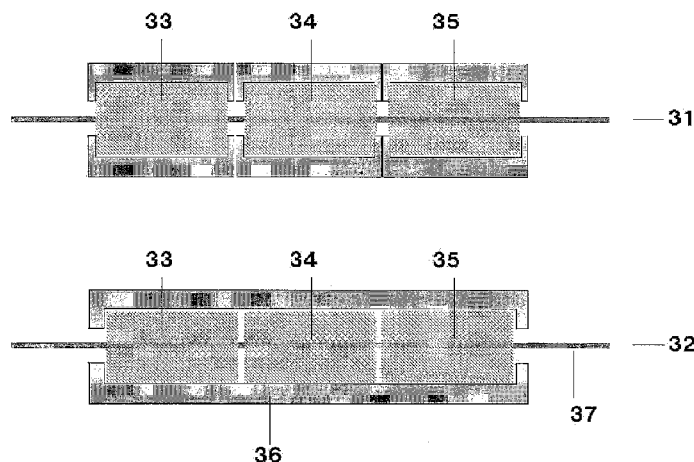
WO 2012/128187 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) C04B 35/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056778
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 15 日(15.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-061495 2011 年 3 月 18 日(18.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 雄介(OHTA, Yusuke). 稲田 敬(INADA, Takashi). 三代真琴(MISHIRO, Makoto). 西川 泰司(NISHIKAWA, Yasushi).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GRAPHITE FILM AND METHOD FOR PRODUCING CARBONIZED FILM

(54) 発明の名称: グラファイトフィルムの製造方法および炭化フィルムの製造方法

[図3]



(57) Abstract: A graphite sheet in which wrinkles and undulations are suppressed can be obtained by providing two steps or more of heating spaces and by performing continuous calcination. In particular, a graphite film having excellent flatness and high thermal diffusivity can be obtained when there is a cooling space between each heating space.

(57) 要約: 2段階以上の加熱空間を設置して連続的に焼成を行うことで、シワや波うちを抑制されたグラファイトシートが得られる。特に、各加熱空間の間に冷却空間が存在すると平坦性に優れ、熱拡散率の高いグラファイトフィルムを得ることができる。

WO 2012/128187 A1

明 細 書

発明の名称：

グラファイトフィルムの製造方法および炭化フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、長手方向に連続した高分子フィルムを連続焼成する連続炭化工程を含むグラファイトフィルムの製造方法および炭化フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高分子焼成タイプのグラファイトフィルムは、優れた放熱特性を有していることから、コンピュータなどの各種電子または電気機器に搭載されている半導体素子、他の発熱部品などに放熱部品として用いられる。グラファイトフィルムの製造方法は、シート状の高分子フィルムをバッチ方式で熱処理するものであった。しかし、生産性を改善するため、あるいは長尺のグラファイトフィルムを得るために、長手方向に連続した高分子フィルムを連続焼成する方法が開発されている。例えば、特許文献1には長尺の高分子フィルムに張力を加えながら連続的に焼成する方法が、特許文献2には張力を極力かけずに連続処理する方法が、開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開平4－149013号公報（1992年5月22日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2004－299937号公報（2004年10月28日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1や特許文献2の方法では、炭化収縮に伴い図1のようなシワや波うちが発生して炭化フィルムに割れが生じ易いため、炭化フィルムを巻き

取ることは困難であった。

[0005] 本発明は、このような課題を解決することを目的とし、高分子フィルムの連続焼成時のシワが抑制されたグラファイトフィルムの製造方法および炭化フィルムの製造方法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

[0006] すなわち、本発明は、２段階以上の加熱空間を含む連続炭化工程を含む、グラファイトフィルムの製造方法に関し（請求項１）、２段階以上の加熱空間を含む連続炭化工程を含む、炭化フィルムの製造方法に関する（請求項８）。

発明の効果

[0007] 本発明のグラファイトフィルムの製造方法および炭化フィルムの製造方法によれば、連続炭化工程時の高分子フィルムのシワを抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図１]従来の連続焼成法にて熱処理した炭化フィルムを示す写真図である。

[図２]本発明の連続炭化工程を示す模式図である。

[図３]加熱空間を示す断面図である。

[図４]冷却空間を示す模式図である。

[図５]連続炭化工程時に炭化フィルムの厚み方向に荷重を加える方法の一例を示す模式図である。

[図６]実施例、比較例の黒鉛化のセット方法を示す模式図である。

[図７]間隔をあけて複数の加熱処理装置を設置する場合の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、２段階以上の加熱空間を有する連続炭化工程を含むグラファイトフィルムの製造方法、および、２段階以上の加熱空間を有する連続炭化工程を含む炭化フィルムの製造方法に関する。上記グラファイトフィルムの製

造方法は、２段階以上の加熱空間を含む連続炭化工程を含む、グラファイトフィルムの製造方法を意味し、上記炭化フィルムの製造方法は、２段階以上の加熱空間を含む連続炭化工程を含む、炭化フィルムの製造方法を意味する。

[0010] 本発明のグラファイトフィルムの製造方法では、高分子フィルムを熱処理することによってグラファイトフィルムを製造する。連続炭化工程において、当該製造方法は、連続炭化工程、炭化工程および黒鉛化工程を含んでもよいし、連続炭化工程、および黒鉛化工程を含んでもよい。

[0011] 一方、本発明の炭化フィルムの製造方法では、高分子フィルムを熱処理することによって炭化フィルムを製造する。当該製造方法は、連続炭化工程および炭化工程を含んでもよいし、炭化工程を含まず、連続炭化工程を含んでもよい。

[0012] 連続炭化工程での熱処理対象物は、高分子フィルムまたは炭化フィルムである（連続炭化工程では、高分子フィルムまたは炭化フィルムを熱処理する）。上記炭化フィルムとは、高分子フィルムを加熱して重量減少が始まっている（重量減少が生じた）フィルムを含む。すなわち、連続炭化工程では、未加熱の高分子フィルムを熱処理してもよく、高分子フィルムを加熱して重量減少が生じたフィルムを熱処理してもよい。

[0013] この連続炭化工程では、高分子フィルムの分解収縮に伴い、高分子フィルムを炭化した炭化フィルムにシワや割れが発生し易い。本発明では、特に収縮の激しい５００℃以上１０００℃未満の温度範囲において、２段階以上に分けて連続炭化工程を実施することが好ましい。

[0014] ２段階以上の加熱空間を含む連続炭化工程を設けることによって、１段階あたりの炭化フィルム収縮量を小さくし、シワや割れを抑制することができる。

[0015] ＜熱分解開始温度、熱分解終了温度＞

本発明の連続炭化工程は、高分子フィルムの熱分解開始温度以上、高分子フィルムの熱分解終了温度未満の温度範囲で実施することが好ましい。高分

子フィルムの熱分解開始温度以上、高分子フィルムの熱分解終了温度未満の温度範囲で高分子フィルムを熱分解するために、この領域を2段階以上で熱処理することでシワや割れの発生を抑制することができる。また、2段階以上で熱処理することで黒鉛化後のグラファイトフィルムの熱拡散率も高くなり易い。

[0016] 高分子フィルムの熱分解開始温度、熱分解終了温度は、熱処理される高分子フィルム上の実温度である。高分子フィルム上の実温度は、 $\phi 0.5\text{ mm}$ のシース型K熱電対を使用して、高分子フィルムと熱電対を接触させて測定できる。

[0017] なお、高分子フィルムの熱分解開始温度より低い温度の熱処理条件や、熱分解終了温度より高い温度の熱処理条件は特に制限されない。

[0018] ここで高分子フィルムの熱分解開始温度とは、その高分子フィルムを熱処理したときに初期の高分子フィルムの重量に対して1.0%の重量減少が生じる温度と定義する。詳細には、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の熱分析システムEXSTAR 6000及び熱重量測定装置TG/DTA 220Uを用いて、試料量は10mg、窒素雰囲気流通下(200mL/min)にて、室温(23℃)から1000℃まで10℃/minの昇温速度で熱処理を行い、1.0%の重量減少が生じる温度である。

[0019] 本発明の実施例で用いたポリイミドフィルム(株式会社カネカ製ポリイミドフィルムアピカルAH 厚み75 μm 、アピカルNPI 厚み50、75、125 μm)、ポリパラフェニレンオキサジアゾール(厚み75 μm)、ポリパラフェニレンビニレン(厚み75 μm)の場合には熱分解開始温度は500℃である。熱分解開始温度の測定は、上記定義に従って実施した。

[0020] また、高分子フィルムの熱分解終了温度とは、その高分子フィルムを熱処理したときに初期の高分子フィルムの重量に対して50.0%の重量減少が生じる温度と定義する。詳細には、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の熱分析システムEXSTAR 6000及び熱重量測定装置TG/DTA 220Uを用いて、試料量は10mg、窒素雰囲気流通下(200mL/

min) にて、室温 (23℃) から 1000℃ まで 10℃/min の昇温速度で熱処理を行い、50.0% の重量減少が生じる温度である。

[0021] 本発明の実施例で用いたポリイミドフィルム (株式会社カネカ製ポリイミドフィルムアピカルAH 厚み 75 μm、アピカルNPI 厚み 50、75、125 μm)、ポリパラフェニレンオキサジアゾール (厚み 75 μm)、ポリパラフェニレンビニレン (厚み 75 μm) の場合には熱分解終了温度は 1000℃ である。熱分解開始温度の測定は、上記定義に従って実施した。

[0022] <2 段階以上の加熱空間の好ましい温度域>

2 段階以上の加熱空間の好ましい温度範囲は、500℃ 以上 1000℃ 未満、好ましくは 500℃ 以上 900℃ 以下、更に好ましくは 550℃ 以上 850℃ 以下、更には 550℃ 以上 800℃ 以下、特には 550℃ 以上 700℃ 以下であるとよい。500℃ 以上 1000℃ 未満において、高分子フィルムの熱分解に伴う収縮が起き易い、この領域を 2 段階以上で熱処理することでシワや割れの発生を抑制することができる。また、2 段階以上で熱処理することで黒鉛化後のグラファイトフィルムの熱拡散率も高くなり易い。

[0023] <各加熱空間の温度差>

高分子フィルムの収縮の大きな 500℃ 以上 1000℃ 未満の温度範囲においては、段階数を増やして、各加熱空間の温度とその次に続く加熱空間 (以下、近接する加熱空間という) の温度との温度差 (後段の温度と前段の温度との温度差) ができるだけ小さくなるようにすると、シワや割れなど更に発生し難くなる。近接する加熱空間の温度差は 5℃ 以上 200℃ 以下、好ましくは 10℃ 以上 100℃ 以下、更に好ましくは 20℃ 以上 50℃ 以下であるとよい。5℃ 以上であれば、熱処理に伴うフィルムの破損や伸びを抑制することができる。また、加熱空間の数を減らすことができるために好ましい。また、200℃ 以下であれば、炭化フィルムの一度に収縮する量を小さくできるのでシワが発生し難い。さらに、200℃ 以下であれば、黒鉛化後のグラファイトフィルムの熱拡散率も高くなり易い。

[0024] 特に、600℃以上700℃以下では、高分子フィルムの収縮量が大きい
ため、各加熱空間の温度と次の加熱空間との温度差は5℃以上50℃以下、
好ましく10℃以上40℃以下、更に好ましくは15℃以上30℃以下にす
るとよい。

[0025] なお、近接する加熱空間の温度差は、これら2つの加熱空間の間に冷却空
間が有っても無くても、近接する加熱空間におけるそれぞれの加熱空間にお
けるフィルムの最高温度の温度差を意味する。

[0026] <各加熱空間通過前後の重量減少率>

一つの加熱空間の入口直前のフィルム重量と当該加熱空間の出口直後のフ
ィルム重量から算出されるフィルムの重量減少率(以下、各加熱空間通過前後
の重量減少率という)が、25%以下、好ましくは20%以下、更に好ましく
は15%以下となるように加熱空間の段階数や温度設定を決定するとよい。
25%以下になるようにすると、フィルムの収縮を緩やかにでき、シワが発
生し難い。また、25%以下であれば、黒鉛化後のグラファイトフィルムの
熱拡散率も高くなり易い。

[0027] なお、各加熱空間通過前後の重量減少率とは、出発原料である高分子フ
ィルムの初期重量に対して、熱処理前後のフィルムの重量減少の割合を指す。
以下の式で計算できる。

重量減少率(%) = (加熱空間の入口直前のフィルム重量 - 加熱空間の出口
直後のフィルム重量) / 高分子フィルムの初期重量 × 100)

上記高分子フィルムの初期重量とは、高分子フィルムを熱処理する前、23
℃を保持した雰囲気下で24時間放置後、23℃で測定した高分子フィル
ムの重量である。また、加熱空間の入口直前のフィルム重量とは、加熱空間の
入口直前で取り出したフィルムを、23℃を保持した雰囲気下で24時間放
置後、23℃で測定したフィルムの重量であり、加熱空間の出口直後のフ
ィルム重量とは、加熱空間の出口直後で取り出したフィルムを、23℃を保持
した雰囲気下で24時間放置後、23℃で測定したフィルムの重量である。

[0028] また、所定加熱空間通過後の高分子フィルムの重量保持率とは、出発原料

である高分子フィルムの初期重量に対して、熱処理前後のフィルムの重量保持の割合を指し、以下の式で計算できる。

重量保持率 (%) = (1 - (高分子フィルムの初期重量 - 所定加熱空間の出口直後の高分子フィルム重量) / 高分子フィルムの初期重量) × 100)

＜グラファイトフィルム＞

グラファイトフィルムは、原料フィルムである高分子フィルムを熱処理することにより製造できる。グラファイトフィルムの製造に適した高分子フィルムとして、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリオキサジアゾールフィルム、ポリベンゾチアゾールフィルム、ポリベンゾビスアゾールフィルム、ポリベンゾオキサゾールフィルム、ポリベンゾビスオキサゾールフィルム、ポリパラフェニレンビニレンフィルム、ポリベンゾイミダゾールフィルム、ポリベンゾビスイミダゾールフィルム、ポリチアゾールフィルムのうちから選択された少なくとも一種類以上の高分子フィルムを例示できる。

[0029] 高分子フィルムとして特に好ましいのは、ポリイミドフィルムである。ポリイミドフィルムは、他の有機材料を原料とする高分子フィルムよりも、炭化および黒鉛化によりグラファイトの層構造が発達し易いためである。

[0030] ＜バッチ式によるグラファイトフィルムの製造方法＞

高分子フィルムからグラファイトフィルムを得る製造方法の一例として、炭化工程、黒鉛化工程、加圧処理工程を実施する方法が挙げられる。炭化工程では、出発物質であるフィルムを減圧下もしくは不活性ガス中で加熱処理して炭化する。すなわち、炭化工程では炭化フィルムが熱処理対象物である（炭化工程では、炭化フィルムを熱処理する）。

この炭化工程は、通常1000℃程度の温度にてバッチ式で加熱処理を行う。例えば、室温から10℃/分昇温速度で予備加熱処理を行った場合には、1000℃の温度領域で30分程度の温度保持を行う加熱処理が望ましい。加熱処理の段階では、フィルムの配向性が失われないように面方向の圧力を加えてもよい。

[0031] なお、本発明で炭化フィルムとは、高分子フィルムを加熱して重量減少が

始まっている（重量減少が生じた）フィルムを含む。

[0032] 炭化工程に続く黒鉛化工程は、炭化フィルムを超高温炉内にセットして行われる。すなわち、黒鉛化工程では炭化フィルムが熱処理対象物である（黒鉛化工程では炭化フィルムを熱処理する）。

[0033] 黒鉛化工程は、減圧下もしくは不活性ガス中で行われるが、アルゴンの不活性ガスとして用いることが最も適当であり、アルゴンに少量のヘリウムを加えるとさらに好ましい。黒鉛化工程の熱処理温度は、2400℃以上、より好ましくは2600℃以上、さらに好ましくは2800℃以上、特に好ましくは2900℃以上である。なお、黒鉛化工程は炭化工程に続けて連続で行ってもよいが、炭化工程後に一旦、温度を冷却してその後に黒鉛化工程を単独で行っても構わない。

[0034] 炭化工程および黒鉛化工程を経た後のグラファイトフィルムは、グラファイト骨格を形成しないN₂、フィラー（リン酸系）などの内部ガス発生によりグラファイト層が持ち上げられた発泡状態にある。黒鉛化工程後に発泡状態にあるグラファイトフィルムの場合には、黒鉛化工程後に圧縮処理、圧延処理などの加圧処理工程をおこなって耐屈曲性を向上させることもできる。

[0035] <連続炭化工程を含むグラファイトフィルムの製造方法>

本発明のグラファイトフィルムの製造方法は、連続炭化工程を含む。連続炭化工程は炭化工程において、図2のように長尺の高分子フィルム23を加熱処理装置21へ連続的に供給しながら連続焼成する工程（以下、連続加熱プロセスともいう）である。その際、加熱処理装置の前後に巻き替え装置を設置して、高分子フィルムを搬送してもよい。また、連続炭化工程は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス中で行うことが好ましい。

[0036] 連続炭化工程を実施する温度は、400℃以上1800℃以下、好ましくは450℃以上1400℃以下、更には500℃以上1000℃未満、更には500℃以上900℃以下、更には550℃以上850℃以下、更には550℃以上800℃以下、特に好ましくは550℃以上700℃以下の範囲であるとよい。400℃以上で熱処理することで高分子フィルムを炭化でき

る。また、1800℃以下であるとフィルム強度が十分であるため、連続処理時にフィルムが破損し難い。特に、800℃以下であると、炭化が完全に進行していないために、フィルムが破損し難いのでより好ましい温度である。

[0037] 黒鉛化工程は、連続炭化工程に続けて連続加熱プロセスを用いて行ってもよいし、連続炭化工程後にバッチ式の超高温炉を用いて行ってもよい。

[0038] <加熱空間>

本発明の加熱空間とは、高分子フィルムを熱処理するために設けた、図2のような加熱処理装置21の内部の空間である。複数の加熱空間を設ける場合には、各加熱空間は空間を物理的に切り分けてもよいし(その一例を図7に示す)、図3のように同じ空間内に複数の加熱空間33、34、35を設けてもかまわない。高分子フィルムに対して均一に熱を与えるために、一つの加熱空間内の温度分布は均一に保つことが好ましいが、急激な温度変化を避けるために、加熱空間の入口と中央部、中央部と出口において、緩やかな温度勾配をつけることも可能である。ヒーターや断熱材の配置を工夫し、加熱処理装置内の温度分布を制御することができる。なお、加熱空間の温度とは、その加熱空間を通過するフィルムの最も高い実温度を意味する。

[0039] 加熱空間は2段階以上であり、加熱空間では温度が2段階以上に異なっている。この段階数の上限は特に限定されないが、例えば、100段階以下、さらに50段階以下とすることができる。加熱空間では、前段階の温度よりも後段階の温度が高い方が好ましい。例えば、図3の加熱空間1の温度よりも加熱空間2の温度が高く、加熱空間2の温度よりも加熱空間3の温度が高いことが好ましい。

[0040] 本発明において一つの加熱空間の長さは、5cm以上、好ましくは10cm以上、更に好ましくは20cm以上である。5cm以上であれば、連続通過するフィルムへ十分に熱履歴を加えることができる。

[0041] <冷却空間>

本発明の連続炭化工程は、図4のように2つの加熱空間の間(加熱空間同

土の間)に冷却空間が存在することが好ましい。冷却空間とは、加熱空間で加熱されたフィルムを冷却するための空間であり、使用する高分子フィルムの T_g よりも低い温度に設定されていることが好ましい。冷却空間で冷却された炭化フィルムは加熱空間で加熱されている炭化フィルムに比べて硬くなるために、冷却空間では炭化フィルムは変形し難い。加熱空間と次の加熱空間の間に冷却空間を設けると、炭化フィルムにシワが発生し難くなる。冷却空間の数は多いほど、シワの発生を抑制する効果がより得られる。そのため、加熱空間同士の間全ての間に冷却空間が存在することが特に好ましい。

[0042] 冷却空間を設けた連続炭化工程によって得られる炭化フィルムから、熱拡散率の高いグラファイトフィルムが得られる。これは、冷却空間を設けたことによって、冷却空間での炭化フィルムの分子配向が保たれたまま次に続く加熱空間での熱処理を行えることに起因しているものと推定している。

[0043] 本発明の冷却空間の温度は、直前の加熱空間よりも低い温度であって、かつ 550°C 以下、好ましくは 500°C 以下、より好ましくは 450°C 以下、更には 300°C 以下、特に 100°C 以下である。

[0044] なお、冷却空間の温度とは、その冷却空間を通過するフィルムの最も低い実温度を意味する。

[0045] 本発明の冷却空間の長さは、 5 cm 以上、好ましくは 10 cm 以上、更に好ましくは 20 cm 以上である。 5 cm 以上であれば、連続通過するフィルムを冷却空間の温度まで冷却することができる。

[0046] なお、本発明の冷却空間には、図7のように各加熱処理装置の間隔を離して設置した場合における加熱処理装置間の空間や、例えば図2のような加熱処理装置21で高分子フィルムを熱処理して一度巻き取ったフィルムを、再度加熱処理装置で熱処理する場合(再度の加熱処理装置での熱処理温度は同じ温度でも異なる温度でも構わない)、加熱空間を出てから次の加熱空間に入るまでの間も、含まれる。

[0047] <複屈折>

本発明において、高分子フィルムの複屈折について特に制限はない。しか

し、複屈折が0.08以上であればフィルムの炭化、黒鉛化が進行し易くなるので、グラファイト層が発達したグラファイトフィルムが得られ易くなる。特に、本発明のように高分子フィルムの配向性が崩れ易い連続炭化工程を実施する場合には複屈折が高い方が好ましい。高分子フィルムの複屈折は好ましくは0.08以上、より好ましくは0.10以上、さらに好ましくは0.12以上、特に好ましくは0.14以上である。なお、複屈折とはフィルム面内の任意方向の屈折率と厚み方向の屈折率との差を意味し、複屈折を複屈折率と換言することができる。複屈折の上限値は特に限定されないが、例えば、0.20以下、さらに0.18以下とすることができる。

[0048] <張力を制御するための装置>

本発明の連続炭化工程において、例えば加熱処理装置の前後に高分子フィルムの張力を調整するための張力調整装置が取り付け、高分子フィルムに張力を加えながら熱処理してもよい。張力調整装置はすべての加熱処理装置に設けてもよいし、一部の加熱処理装置にのみ設けてもよい。張力を調整するための調整装置として、図2のような巻取り装置の回転軸にトルクを加える方法などが挙げられる。

[0049] 本発明の連続炭化工程で高分子フィルムに張力を加える場合、高分子フィルムに加える引張り強さは、 5 kg f / cm^2 以上 500 kg f / cm^2 以下、好ましくは 10 kg f / cm^2 以上 300 kg f / cm^2 以下、更に好ましくは 20 kg f / cm^2 以上 100 kg f / cm^2 以下であるとよい。引張り強さは、 5 kg f / cm^2 以上であると、フィルムの熱分解収縮に伴うシワの発生を抑制できる。また、 500 kg f / cm^2 以下であると、フィルムの過剰張力による破損を防ぐことができる。

[0050] <フィルムの厚み方向に加える荷重>

本発明の連続炭化工程において、加熱空間にて高分子フィルムの厚み方向に荷重を加えることが好ましい。荷重を加える方法として、特に限定しないが、図5のように、炉床51に高分子フィルム37を添わせ、上から重石52を載せる方法などが挙げられる。フィルムの厚み方向に加える荷重は、下

限が 0.1 g/cm^2 以上、好ましくは 0.5 g/cm^2 以上、さらに好ましくは 1 g/cm^2 以上、上限が 50 g/cm^2 以下、好ましくは 20 g/cm^2 以下、さらに好ましくは 10 g/cm^2 以下であるとよい。荷重が 0.1 g/cm^2 以上であると、フィルムの熱分解収縮に伴うシワを抑制することができる。また、 50 g/cm^2 以下であると、過剰荷重によるフィルムの破損を防ぐことができる。

[0051] <ライン速度>

本発明の連続炭化工程におけるフィルムのライン速度(以下、ライン速度ともいう)とは、熱処理後のフィルムの巻き取り速度である。ライン速度は、 10 cm/min 以上 500 cm/min 以下、好ましくは 20 cm/min 以上 300 cm/min 以下、好ましくは 30 cm/min 以上 150 cm/min 以下である。ライン速度が 10 cm/min 以上が生産性の観点から好ましい。また、 500 cm/min 以下であれば、加熱空間での均一な熱処理が可能となり、シワなどの不良が発生し難い。

[0052] なお、本発明のグラファイトフィルムの製造方法は、以下の(1)のように表され、本発明には(2)～(7)の形態も含まれる。

[0053] (1) 2段階以上の加熱空間を含む連続炭化工程を含む、グラファイトフィルムの製造方法。

[0054] (2) 前記加熱空間の温度は、高分子フィルムの熱分解開始温度以上、高分子フィルムの熱分解終了温度未満の範囲にあることを特徴とする(1)に記載のグラファイトフィルムの製造方法。

[0055] (3) 前記連続炭化工程において、少なくとも2段階以上の加熱空間の温度が、 500°C 以上 1000°C 未満の範囲にあることを特徴とする(1)または(2)に記載のグラファイトフィルムの製造方法。

[0056] (4) 前記連続炭化工程に少なくとも1つの冷却空間が存在することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。

[0057] (5) 近接する加熱空間の温度差が 5°C 以上 200°C 以下の範囲であるこ

とを特徴とする（１）に記載のグラファイトフィルムの製造方法。

[0058] （６）各加熱空間通過前後のフィルムの重量減少率が２５％以下であることを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。

[0059] （７）連続炭化工程に使用する高分子フィルムの複屈折が０．１０以上であることを特徴とする（１）～（６）のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。

[0060] また、本発明の炭化フィルムの製造方法は、以下の（８）のように表され、本発明には（９）～（１４）の形態も含まれる。

[0061] （８）２段階以上の加熱空間を含む連続炭化工程を含む、炭化フィルムの製造方法。

[0062] （９）前記加熱空間の温度は、高分子フィルムの熱分解開始温度以上、高分子フィルムの熱分解終了温度未満の範囲にあることを特徴とする（８）に記載の炭化フィルムの製造方法。

[0063] （１０）前記連続炭化工程において、少なくとも２段階以上の加熱空間の温度が、５００℃以上１０００℃未満の範囲にあることを特徴とする（８）または（９）に記載の炭化フィルムの製造方法。

[0064] （１１）前記連続炭化工程に少なくとも１つの冷却空間が存在することを特徴とする（８）～（１０）のいずれかに記載の炭化フィルムの製造方法。

[0065] （１２）近接する加熱空間の温度差が５℃以上２００℃以下の範囲であることを特徴とする（８）～（１１）のいずれかに記載の炭化フィルムの製造方法。

[0066] （１３）各加熱空間通過前後のフィルムの重量減少率が２５％以下であることを特徴とする（８）～（１２）のいずれかに記載の炭化フィルムの製造方法。

[0067] （１４）連続炭化工程に使用する高分子フィルムの複屈折が０．１０以上であることを特徴とする（８）～（１３）のいずれかに記載の炭化フィルムの製造方法。

実施例

[0068] 以下において、本発明の種々の実施例をいくつかの比較例と共に説明する。

[0069] <各種物性測定条件>

<連続炭化工程後のシワ（巻取りテスト）>

連続炭化工程後の炭化フィルムのシワを評価した。シワの評価は、23℃の雰囲気下、炭化フィルムを各種径の紙管に5周巻きつけて、割れるかどうかを確認した。シワが多いものほど、紙管に巻きつけると割れ易く、小さな径の紙管には巻きつけることができない。

[0070] 評価基準は、炭化フィルムが、直径2インチの紙管に巻いても割れない場合をA、直径2インチでは割れるが直径3インチでは割れない場合をB、直径3インチでは割れるが直径4インチで割れない場合をC、直径4インチでは割れるが直径5インチでは割れない場合をD、直径5インチでも割れる場合をEとした。

[0071] <グラファイトフィルムの熱拡散率>

グラファイトフィルムの面方向の熱拡散率は、光交流法による熱拡散率測定装置（アルバック理工（株）社製「L a s e r P i t」）を用いて、グラファイトフィルムを4×40mmの形状に切り取ったサンプルを、23℃の雰囲気下、10Hzにて測定した。

[0072] <複屈折>

高分子フィルムの複屈折は、メトリコン社製の屈折率・膜厚測定システム（型番：2010 プリズムカプラ）を使用して測定した。測定は、23℃の雰囲気下、波長594nmの光源を用い、TEモードとTMモードでそれぞれ屈折率を測定し、TE-TMの値を複屈折として測定した。

[0073] <加熱空間及び冷却空間の温度>

加熱空間及冷却空間の温度は、φ0.5mmのシース型K熱電対（山里産業製）を使用して、加熱空間及冷却空間を通過するフィルムと熱電対を接触させ、フィルム実温度を測定した。加熱空間の温度とは、その加熱空間を通

過するフィルムの最も高い温度、冷却空間の温度とは、その冷却空間を通過するフィルムの最も低い温度とした。

[0074] (実施例1)

図4の41のように、複屈折0.14、厚み75 μ m、幅200mm、長さ50mの株式会社カネカ製ポリイミドフィルム：アピカルNP1の巻き物を巻き替え装置にセットし、加熱処理装置に連続的に供給しながら連続炭化工程を実施した。各加熱空間のMD方向（Machine Direction：流れ方向）の長さは50cm、TD方向（Transverse Direction：幅方向）の長さは300mmとし、加熱空間内の温度が均一になるように、それぞれ550℃、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃に調整した。フィルムに対して引張り強さ30kgf/cm²で張力を加えながら、50cm/minのライン速度でフィルムを搬送した。各空間内は図5のように黒鉛製の治具でフィルムを上下から挟みこみ、間を滑らせるように搬送した。フィルムの厚み方向に加わる圧力は2g/cm²に調整した。得られた炭化フィルムのシワの評価を行った。結果を表1、2に示す。

[0075] 次に、ロール状に巻かれた炭化フィルムを、図6のように炭化フィルムのTD方向と垂直方向が一致するように黒鉛化炉に投入し、2900℃まで2℃/minの昇温速度で熱処理した。

[0076] 得られたフィルムを10MPaの圧力で圧縮し、得られたグラファイトフィルムの熱拡散性と耐屈曲性を評価した。結果を表1、2に示す。

[0077] (実施例2)

図4の42のように、各加熱空間の間に、MD方向の長さが50cmで温度が25℃に調整された冷却空間を設けたこと以外は実施例1と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表1、2に示す。

[0078] (実施例3)

冷却空間の温度を450℃に設定したこと以外は実施例2と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表1、2に示す。

[0079] (実施例4)

実施例2の最初の3ゾーンが、それぞれ550℃の加熱空間、550℃の加熱空間、600℃の加熱空間であり、その後、図4の42のように、各加熱空間の間に、MD方向の長さが50cmで温度が550℃に調整された冷却空間を設けたこと以外は実施例1と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表1、2に示す。

[0080] (実施例5)

加熱空間をそれぞれ550℃、650℃、750℃、850℃に調整した以外は実施例2と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表1、2に示す。

[0081] (実施例6)

550℃と650℃の加熱空間の間に600℃の加熱空間を設けたこと以外は実施例5と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表1、2に示す。

[0082] (実施例7)

650℃と750℃の加熱空間の間に700℃の加熱空間を設けたこと以外は実施例5と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表1、2に示す。

[0083] (実施例8)

550℃と600℃の加熱空間の間に575℃の加熱空間を設けたこと以外は実施例2と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表1、2に示す。

[0084] (実施例9)

600℃と650℃の加熱空間の間に625℃の加熱空間を設けたこと以外は実施例2と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表1、2に示す。

[0085] (実施例10)

650℃と700℃の加熱空間の間に675℃の加熱空間を設けたこと以外は実施例2と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。

結果を表 1、2 に示す。

[0086] (実施例 1 1)

フィルムの厚み方向に圧力を加えなかったこと以外は実施例 9 と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表 1、2 に示す。

[0087] (実施例 1 2)

高分子フィルムの厚みを $50\text{ }\mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例 2 と同様にグラファイトフィルムを製造した。結果を表 1、2 に示す。

[0088] (実施例 1 3)

高分子フィルムの厚みを $125\text{ }\mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例 2 と同様にグラファイトフィルムを製造した。結果を表 1、2 に示す。

[0089] (実施例 1 4)

複屈折が低い（複屈折 0.10）高分子フィルム：株式会社カネカ製ポリイミドフィルム：アピカル NPI を使用した以外は、実施例 2 と同様にグラファイトフィルムを製造した。結果を表 3、4 に示す。

[0090] (実施例 1 5、1 6)

実施例 1 5 では、高分子フィルムとして POD（ポリパラフェニレンオキサジアゾール）を用い、実施例 1 6 では、高分子フィルムとして PPV（ポリパラフェニレンビニレン）を用いた以外は、実施例 2 と同様にグラファイトフィルムを製造した。結果を表 3、4 に示す。

[0091] (実施例 1 7、1 8)

実施例 1 7 では、高分子フィルムの幅を 50 mm に変更し、実施例 1 8 では、高分子フィルムの幅を 300 mm に変更したこと以外は、実施例 2 と同様にグラファイトフィルムを製造した。結果を表 3、4 に示す。

[0092] (実施例 1 9)

ゾーン 1 を 550°C の加熱空間、ゾーン 2 を 25°C の冷却空間、ゾーン 3 を 750°C の加熱空間、ゾーン 4 を 25°C の冷却空間、ゾーン 5 を 850°C の加熱空間に設定したこと以外は、実施例 5 とどうようにしてグラファイトフィルムを製造した。結果を表 3、4 に示す。

[0093] (実施例 20)

ゾーン 7 の加熱空間の温度を 750℃ から 700℃ に変更し、ゾーン 7 で連続炭化工程を終了した（ゾーン 8、9 を用いない）こと以外は、実施例 5 と同様にしてグラファイトフィルムを製造した。結果を表 3、4 に示す。

[0094] (実施例 21)

加熱空間の温度を、ゾーン 7 では 675℃ から 700℃ に、ゾーン 9 では 700℃ から 750℃ に、ゾーン 11 では 750℃ から 800℃ に、ゾーン 13 では、800℃ から 850℃ に、ゾーン 15 では 850℃ から 1000℃ に変更した以外は、実施例 10 と同様にしてグラファイトフィルムを製造した。結果を表 3、4 に示す。

[0095] (比較例 1)

加熱空間を 850℃ の 1 段階としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表 3、4 に示す。

[0096] (比較例 2、3)

比較例 2 では、ゾーン 1 の加熱空間の温度を 850℃ から 1000℃ に変更し、比較例 3 では、ゾーン 1 の加熱空間の温度を 850℃ から 800℃ に変更した以外は、比較例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを製造した。結果を表 3、4 に示す。

[0097] (参考例 1)

特開平 4-149013 公報の実施例 1 を追試した。

[0098] 厚み 50 μm 、幅 50 mm、長さ 50 m のデュポン株式会社製ポリイミドフィルム：カプトン H を使用したこと、温度を 1000℃ に調整したこと、フィルムに対して 2 kgf / cm^2 の引張り強さを加えたこと、25℃ / min の昇温速度まで 1000℃ まで昇温すべく、ライン速度を 1.25 cm / min としたこと、空間内は炉床が無く、荷重も加えなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表 3、4 に示す。

[0099] (参考例 2)

特開2004-299937公報の実施例2を追試した。

[0100] 厚み50 μ m、幅50mm、長さ5mの株式会社カネカ製ポリイミドフィルム：アピカルAHを使用したこと、温度を800℃に調整したこと、フィルムに対して0.1kgf/cm²以下の引張り強さを加えたこと、1.66cm/minのライン速度でフィルムを搬送したこと、空間内は荷重を加えなかったこと以外は、実施例1と同様にグラファイトフィルムを製造し、各種評価を行った。結果を表3、4に示す。

[0101] [表1]

原料フィルム			連続炭化工程														
種類	複屈折	厚み mm	各ゾーンの温度 (対原料フィルムの重量保持率)														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
実施例1	0.14	75 200	550 (97%)	600 (89%)	650 (73%)	700 (69%)	750 (65%)	800 (62%)	850 (60%)	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例2	0.14	75 200	550 (97%)	25	600 (89%)	25	650 (73%)	25	700 (69%)	25	750 (65%)	25	800 (62%)	25	850 (60%)	-	-
実施例3	0.14	75 200	550 (97%)	450 (89%)	600 (73%)	450 (89%)	650 (73%)	450 (89%)	700 (69%)	450 (89%)	750 (65%)	450 (89%)	800 (62%)	450 (89%)	850 (60%)	-	-
実施例4	0.14	75 200	550 (97%)	550 (96%)	600 (89%)	650 (73%)	700 (69%)	750 (65%)	800 (62%)	550 (89%)	750 (65%)	550 (89%)	800 (62%)	550 (89%)	850 (60%)	-	-
実施例5	0.14	75 200	550 (97%)	25	650 (89%)	25	730 (73%)	25	850 (65%)	25	950 (69%)	-	-	-	-	-	-
実施例6	0.14	75 200	550 (97%)	25	600 (89%)	25	650 (73%)	25	700 (69%)	25	750 (65%)	25	800 (62%)	-	-	-	-
実施例7	0.14	75 200	550 (97%)	25	650 (89%)	25	730 (73%)	25	850 (65%)	25	950 (69%)	-	-	-	-	-	-
実施例8	0.14	75 200	550 (97%)	25	575 (95%)	25	650 (89%)	25	725 (77%)	25	800 (68%)	25	875 (65%)	25	950 (63%)	25	1025 (60%)
実施例9	0.14	75 200	550 (97%)	25	600 (89%)	25	650 (73%)	25	700 (69%)	25	750 (65%)	25	800 (62%)	25	850 (60%)	-	-
実施例10	0.14	75 200	550 (97%)	25	600 (89%)	25	650 (73%)	25	700 (69%)	25	750 (65%)	25	800 (62%)	25	850 (60%)	-	-
実施例11	0.14	75 200	550 (97%)	25	600 (89%)	25	650 (73%)	25	700 (69%)	25	750 (65%)	25	800 (62%)	25	850 (60%)	-	-
実施例12	0.14	50 200	550 (96%)	25	600 (88%)	25	650 (72%)	25	700 (68%)	25	750 (64%)	25	800 (61%)	25	850 (59%)	-	-
実施例13	0.14	125 200	550 (98%)	25	600 (90%)	25	650 (74%)	25	700 (70%)	25	750 (66%)	25	800 (63%)	25	850 (61%)	-	-

[0102] [表2]

	各加圧空間 通過前後の 重量減少率 の最大値 %	連続圧入工程			脱離工程			セラミック フィルムの 線膨張率
		引張り 強さ kgf/cm ²	ライン 速度 cm/min	圧入 有無	押入 有無	押入 量 g/cm ²	シム (密着 力) MPa	
実施例1	16	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例2	16	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例3	16	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例4	16	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例5	24	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例6	16	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例7	24	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例8	16	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例9	11	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例10	16	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例11	11	30	50	有	有	0.0	2900	2
実施例12	16	30	50	有	有	2.0	2900	2
実施例13	16	30	50	有	有	2.0	2900	2

[0103]

[表3]

原料フィルム			連続炭化工程														
種類	複屈折	厚み μm	各ゾーンの温度 (原料フィルムの重量保持率)														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
			mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
実施例14	アビカルAH	0.10	75	200	550	25	600	25	650	25	700	25	750	25	800	25	850
実施例15	POD (ポリハラフエニレン オキシジアゾール)	0.09	75	200	550	25	600	25	650	25	700	25	750	25	800	25	850
実施例16	PPV (ポリハラフエニレンビニル)	0.09	75	200	550	25	600	25	650	25	700	25	750	25	800	25	850
実施例17	アビカルNPI	0.14	75	50	550	25	600	25	650	25	700	25	750	25	800	25	850
実施例18	アビカルNPI	0.14	75	300	550	25	600	25	650	25	700	25	750	25	800	25	850
実施例19	アビカルNPI	0.14	75	200	550	25	600	25	650	25	700	25	750	25	800	25	850
実施例20	アビカルNPI	0.14	75	200	550	25	600	25	650	25	700	25	750	25	800	25	850
実施例21	アビカルNPI	0.14	75	200	550	25	600	25	650	25	700	25	750	25	800	25	850
比較例1	アビカルNPI	0.14	75	200	850	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	アビカルNPI	0.14	75	200	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	アビカルNPI	0.14	75	200	800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
参考例1 P特許文献 H4-149013	カブトンH	0.10	50	50	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
参考例2 P特許文献 2004- 299937	アビカルAH	0.10	50	50	800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0104]

かった。これは、冷却空間で冷却されたフィルムは硬質化し変形し難くなるためである。

[0108] また、実施例 2 の黒鉛化後のグラファイトフィルムの熱拡散率は実施例 1 と比較して大きかった。これは、過剰な熱分解による分子鎖の乱れが冷却空間にてリセットされるため、黒鉛化が進行し易かったためであると推定される。

[0109] 冷却空間の冷却温度の異なる実施例 2 ～実施例 4 を比較する。冷却空間の温度がフィルムの硬質化温度以下である実施例 2、実施例 3 は、フィルムが硬質化できない実施例 4 と比較して、シワの発生が少なかった。また、黒鉛化後の熱拡散率も向上した。

[0110] <各加熱空間の温度差>

加熱空間と次の加熱空間の温度差の異なる実施例 2 と実施例 5 を比較する。温度差が 50℃の実施例 2 は、温度差が 100℃の実施例 5 と比較して、シワの発生が少なかった。これは、実施例 5 より実施例 2 の方が、1 つの加熱空間でフィルムが収縮する量を小さくできるのでシワが発生し難かったことが理由である。

[0111] 実施例 5 ～実施例 7 を比較する。特に各加熱空間の温度差を小さくした方がよい温度領域 600℃以上 700℃以下を 50℃間隔にした実施例 6 は、その他の領域を 50℃間隔にしたものより、シワの発生が少なく、当領域の温度差を小さくすることが有効であることがわかった。

[0112] また、実施例 2、実施例 8 ～実施例 10 を比較する。600℃～650℃の温度領域を 25℃間隔に設定した実施例 9 はシワ発生が極端に少なく、当領域において、温度差を小さくすることが特に有効であることがわかった。

[0113] <各加熱空間処理後の重量減少率とシワの関係>

重量減少率が 40%の比較例 1 より、重量減少率が最大で 25%以下の実施例 1 ～実施例 10 はシワの発生が少なかった。25℃の冷却空間を各温度空間の間に設置した、実施例 2、実施例 5 ～実施例 10 を比較すると、重量減少率の最大値が 11%の実施例 9 がシワの発生が最も少なく、続いて 16

～20%の実施例2、実施例6、実施例8、実施例10はシワが発生し難く、24%の実施例5、実施例7は最もシワが発生し易かった。この結果から、一度に熱分解し、フィルムが収縮する量を小さくすることで、シワの発生を抑制できることがわかった。

[0114] <フィルムの厚み方向に加える圧力>

フィルムの厚み方向に圧力を加える実施例9と加えなかった実施例11を比較すると、圧力を加えた実施例9の方がシワの発生が少なかった。

[0115] <高分子フィルムの厚み>

高分子フィルムの厚みが50 μ mの実施例12および高分子フィルムの厚みが125 μ mの実施例13から、厚みが50 μ m～125 μ mの場合にもシワが抑制された炭化フィルムが問題なく得られることが分かった。また、実施例12、13の比較から、高分子フィルムが薄い方が、グラファイトフィルムの熱拡散率が高い結果となった。

[0116] <高分子フィルムの複屈折>

実施例2、14の比較から、複屈折が低い高分子フィルムを用いた場合であっても、シワが抑制された炭化フィルムが問題なく得られることが分かった。ただし、高分子フィルムの複屈折が低い実施例14では、グラファイトフィルムの熱拡散率が低い結果となった。

[0117] <高分子フィルムの種類>

実施例15、16の結果から高分子フィルムとしてPODまたはPPVを用いた場合であっても、シワが抑制された炭化フィルムが問題なく得られることが分かった。ただし、実施例2、15、16の比較から高分子フィルムとしてポリイミドフィルムを用いた場合に、最も熱拡散率の高いグラファイトフィルムが得られる結果となった。

[0118] <高分子フィルムの幅>

実施例17では、連続炭化工程後のシワ（巻取りテスト）の結果がAであり、実施例18の結果はCであり、シワの抑制された炭化フィルムが得られ、幅が狭い高分子フィルムを用いた場合、シワがより抑制された炭化フィル

ムが得られた。実施例 17、18 から、高分子フィルムの幅を 50 mm ~ 300 mm とした場合に問題なく炭化フィルムが得られることが分かる。

[0119] <加熱空間の温度差>

ゾーン 1、2 の加熱温度差が 200℃ と広い実施例 19 では、ゾーン 1 の加熱空間を通過した後の高分子フィルムの重量保持率は 97% であり、重量減少率は 3% であった。一方、ゾーン 3 の加熱空間を通過した後の高分子フィルムの重量保持率は 65% であり、重量減少率は 32% であった。ゾーン 1、3 の重量減少率の差は 29% であり、高分子フィルムが急速に収縮した結果、連続炭化工程後のシワ（巻取りテスト）の結果は D であり、本発明の炭化フィルムとしてはシワの抑制度合いが低い炭化フィルムが得られた。

[0120] <加熱空間の最高温度>

実施例 5、21 の比較から、温度の上昇を緩やかに行い、加熱空間の最高温度が低い実施例 21 の方が、炭化フィルムにシワが発生し難く、連続炭化工程後のシワ（巻取りテスト）の結果は A と良好であった。

[0121] また、実施例 10、21 では、最高温度である、ゾーン 15 の加熱空間の温度が 850℃、1000℃ であり、連続炭化工程後のシワ（巻取りテスト）の結果は実施例 10 が B、実施例 21 が C であった。このことから、加熱領域の最高温度は、低い方が炭化フィルムにシワが発生し難く、高い方が炭化フィルムにシワが発生し易いことがわかる。さらに、最高温度が低い実施例 10 の方が、グラファイトフィルムの熱拡散率が高い結果であった。

符号の説明

- [0122] 11 連続焼成後の炭化フィルム
21 加熱処理装置
22 巻き替え装置
23 熱処理前の高分子フィルム
24 熱処理後の高分子フィルム
31 空間を物理的に切り分けた加熱空間
32 空間を物理的に切り分けていない加熱空間

- 3 3 加熱空間 1
- 3 4 加熱空間 2
- 3 5 加熱空間 3
- 3 6 炉体
- 3 7 高分子フィルム
- 4 1 冷却空間を設定しない場合
- 4 2 冷却空間を設定した場合
- 4 3 冷却空間
- 5 1 炉床
- 5 2 重石
- 6 1 炭化フィルムの巻物
- 6 2 炉床
- 6 3 重力方向

請求の範囲

- [請求項1] 2段階以上の加熱空間を含む連続炭化工程を含む、グラファイトフィルムの製造方法。
- [請求項2] 前記加熱空間の温度は、高分子フィルムの熱分解開始温度以上、高分子フィルムの熱分解終了温度未満の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のグラファイトフィルムの製造方法。
- [請求項3] 前記連続炭化工程において、少なくとも2段階以上の加熱空間の温度が、500℃以上1000℃未満の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載のグラファイトフィルムの製造方法。
- [請求項4] 前記連続炭化工程に少なくとも1つの冷却空間が存在することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
- [請求項5] 近接する加熱空間の温度差が5℃以上200℃以下の範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
- [請求項6] 各加熱空間通過前後のフィルムの重量減少率が25%以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
- [請求項7] 連続炭化工程に使用する高分子フィルムの複屈折が0.10以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のグラファイトフィルムの製造方法。
- [請求項8] 2段階以上の加熱空間を含む連続炭化工程を含む、炭化フィルムの製造方法。
- [請求項9] 前記加熱空間の温度は、高分子フィルムの熱分解開始温度以上、高分子フィルムの熱分解終了温度未満の範囲にあることを特徴とする請求項8に記載の炭化フィルムの製造方法。
- [請求項10] 前記連続炭化工程において、少なくとも2段階以上の加熱空間の温度が、500℃以上1000℃未満の範囲にあることを特徴とする請

求項 8 または 9 に記載の炭化フィルムの製造方法。

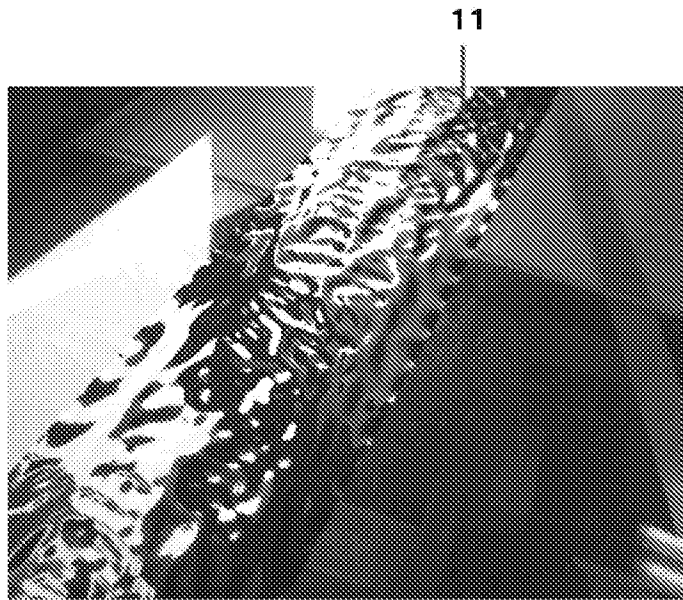
[請求項11] 前記連続炭化工程に少なくとも 1 つの冷却空間が存在することを特徴とする請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の炭化フィルムの製造方法。

[請求項12] 近接する加熱空間の温度差が 5℃以上 200℃以下の範囲であることを特徴とする請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載の炭化フィルムの製造方法。

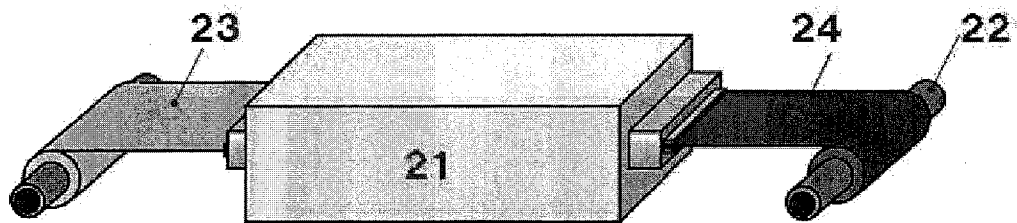
[請求項13] 各加熱空間通過前後のフィルムの重量減少率が 25%以下であることを特徴とする請求項 8 ～ 12 のいずれかに記載の炭化フィルムの製造方法。

[請求項14] 連続炭化工程に使用する高分子フィルムの複屈折が 0.10 以上であることを特徴とする請求項 8 ～ 13 のいずれかに記載の炭化フィルムの製造方法。

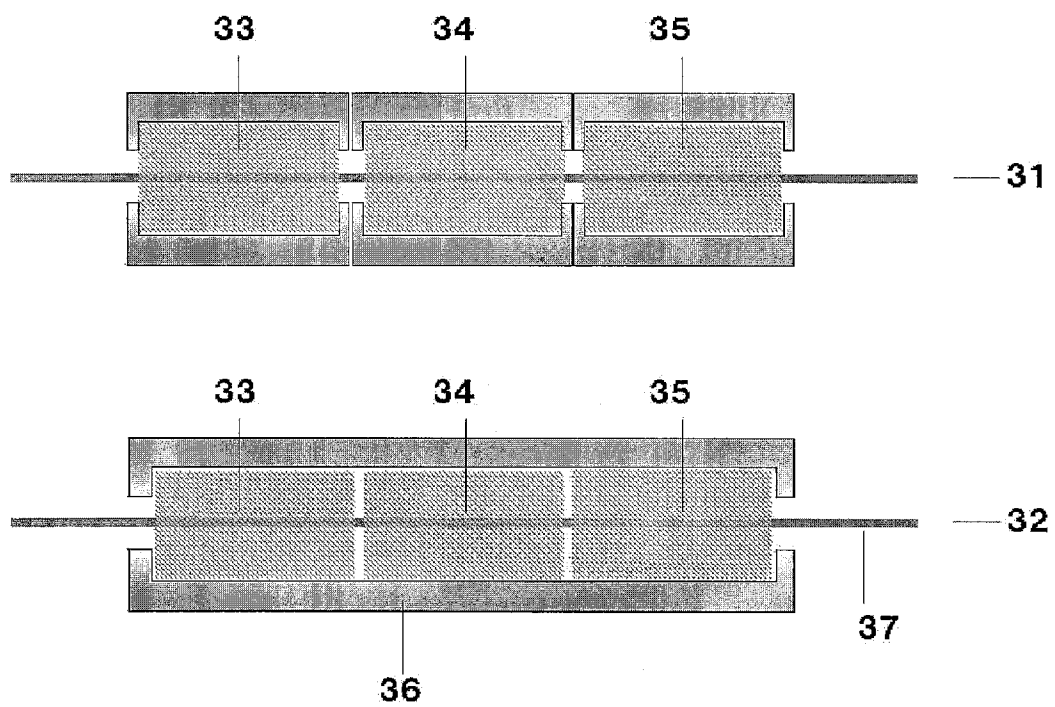
[図1]



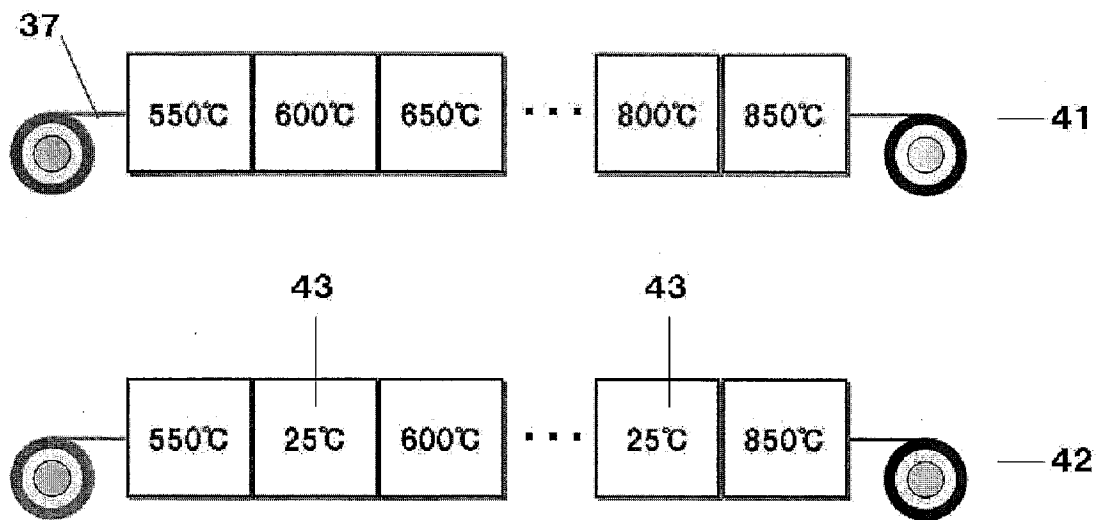
[図2]



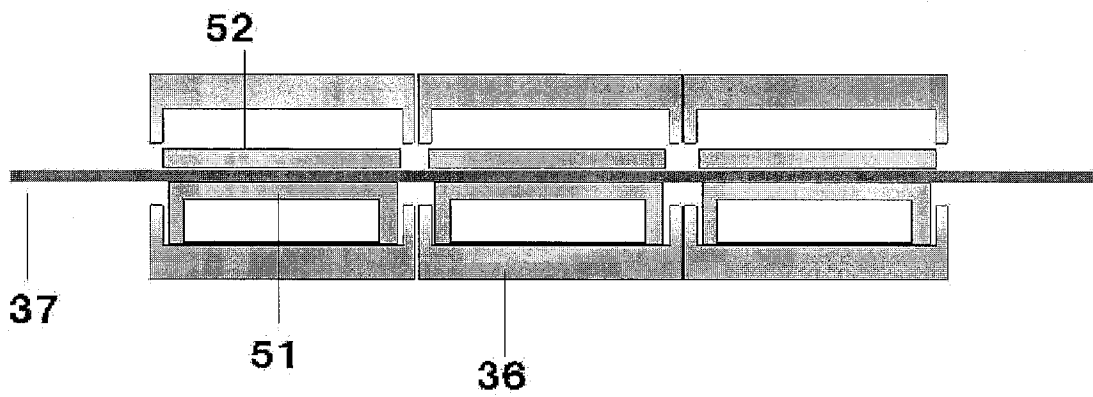
[図3]



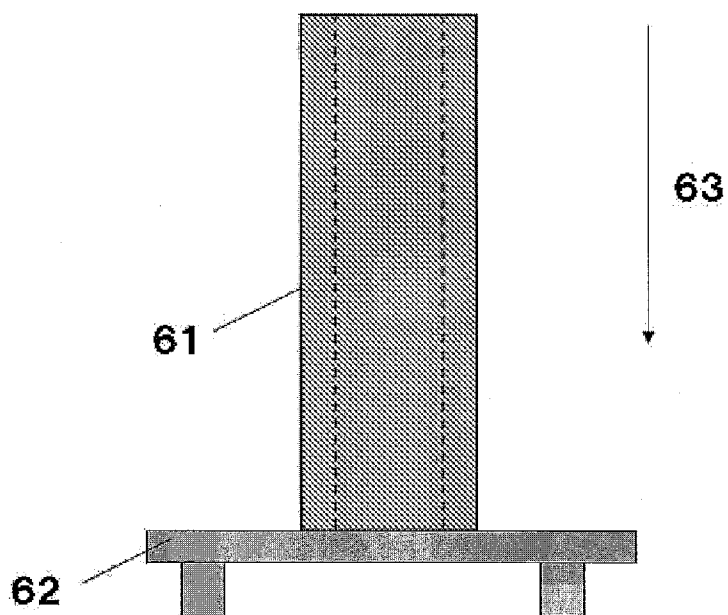
[図4]



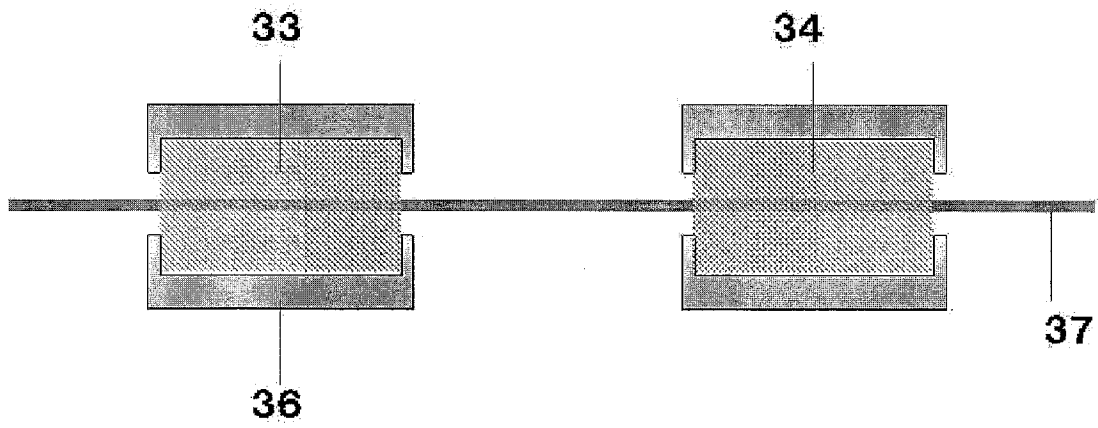
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02 (2006.01) i, C04B35/52 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/00-31/36, C04B35/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-299937 A (Kaneka Corp.), 28 October 2004 (28.10.2004), claims; paragraphs [0007] to [0034], [0038] to [0040], [0048], [0089] to [0110]; fig. 1, 2, 7, 8 (Family: none)	1-14
A	JP 2002-33107 A (Ube Industries, Ltd.), 31 January 2002 (31.01.2002), entire text (Family: none)	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 May, 2012 (07.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/02 (2006.01)i, C04B35/52 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/00-31/36, C04B35/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-299937 A（鐘淵化学工業株式会社）2004. 10. 28, 特許請求の範囲、【0007】～【0034】、【0038】～【0040】、【0048】、【0089】～【0110】、【図1】、【図2】、【図7】、【図8】参照（ファミリーなし）	1 - 1 4
A	JP 2002-33107 A（宇部興産株式会社）2002. 01. 31, 全文（ファミリーなし）	1 - 1 4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6