



(10) 申请公布号 CN 118749011 A

(43) 申请公布日 2024.10.08

(21) 申请号 202380023066.X

(22) 申请日 2023.02.06

(30) 优先权数据

2022-028400 2022.02.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/003691 2023.02.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/162644 JA 2023.08.31

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本

(72) 发明人 小林幹明 稻叶启介 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 韩平

(51) Int.Cl.

*C08L 79/08* (2006.01)

*C01B 32/205* (2006.01)

*C08G 73/10* (2006.01)

*C08K 3/013* (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

石墨片用的聚酰亚胺薄膜、石墨片和它们的  
制造方法

(57) 摘要

本发明课题在于,提供可生产率良好地提供  
密度高的石墨片的聚酰亚胺薄膜。利用下述石墨  
片用的聚酰亚胺薄膜解决前述课题,所述石墨片  
用的聚酰亚胺薄膜是以酸二酐成分和二胺成分  
为原料的聚酰亚胺薄膜,相对于前述酸二酐成分  
和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述BTDA、  
前述ODPA和前述BAPP的合计含量为1~50摩尔%  
以下,并且所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜包含特  
定的平均粒径的无机颗粒。

1. 一种石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其是以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,

所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA) 50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0~50摩尔%,

所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA) 50~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%,

相对于所述酸二酐成分和所述二胺成分的合计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1~50摩尔%,

所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜包含平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒。

2. 根据权利要求1所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,包含均苯四甲酸二酐(PMDA) 100摩尔%作为所述酸二酐成分,包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA) 50~99摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP) 1~50摩尔%作为所述二胺成分。

3. 根据权利要求1所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA) 100摩尔%作为所述二胺成分,包含均苯四甲酸二酐(PMDA) 50~99摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者1~50摩尔%作为所述酸二酐成分。

4. 根据权利要求1所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其厚度为80~200 $\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,包含选自磷酸氢钙和磷酸钙中的至少1者作为所述无机颗粒。

6. 一种石墨片,其以权利要求1所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜为原料。

7. 一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其包括:

将酸二酐成分和二胺成分混合,得到聚酰胺酸的工序;和

对所述聚酰胺酸添加平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒的工序,

所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA) 50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0~50摩尔%,

所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA) 50~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%,

相对于所述酸二酐成分和所述二胺成分的合计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1~50摩尔%。

8. 一种石墨片的制造方法,其包括将石墨片用的聚酰亚胺薄膜在2400 $^{\circ}\text{C}$ 以上进行热处理的工序,

所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜是以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,

所述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA) 50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0~50摩尔%,

所述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%,

相对于所述酸二酐成分和所述二胺成分的合计量200摩尔%,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、所述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和所述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1~50摩尔%,

所述聚酰亚胺薄膜包含平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒。

9.根据权利要求8所述的石墨片的制造方法,其中,所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜包含均苯四甲酸二酐(PMDA)100摩尔%作为所述酸二酐成分,包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~99摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)1~50摩尔%作为所述二胺成分。

10.根据权利要求8所述的石墨片的制造方法,其中,所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)100摩尔%作为所述二胺成分,包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~99摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者1~50摩尔%作为所述酸二酐成分。

11.根据权利要求8所述的石墨片的制造方法,其中,所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜的厚度为80~200 $\mu\text{m}$ 。

12.根据权利要求8所述的石墨片的制造方法,其中,所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜包含选自磷酸氢钙和磷酸钙中的至少1者作为所述无机颗粒。

## 石墨片用的聚酰亚胺薄膜、石墨片和它们的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨片用的聚酰亚胺薄膜、石墨片和它们的制造方法。

### 背景技术

[0002] 石墨片具有优异的导热性,因此在计算机等各种电子设备、搭载于电气设备的半导体元件和其他发热部件等中作为散热用的构件使用。

[0003] 作为制造这样的石墨片的方法,例如,专利文献1~3中记载了对聚酰亚胺薄膜进行热处理(石墨化)来制造石墨片的技术。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本公开专利公报“2003-165714号”公报

[0007] 专利文献2:日本公开专利公报“2016-17169号”公报

[0008] 专利文献3:日本公开专利公报“特开2020-164611号”公报

[0009] 专利文献4:日本公开专利公报“特开2014-136721号”公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,上述技术在关于得到的石墨片的密度和生产率方面存在课题。

[0012] 本发明的一个实施方式的目的,在于,提供可生产率良好地提供密度高的石墨片的聚酰亚胺薄膜。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人等为了解决前述课题而进行了深入研究,结果完成了本发明。

[0015] 即,本发明的一个实施方式包括以下。

[0016] 一种石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其是以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,前述酸二酐成分在前述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0~50摩尔%,前述二胺成分在前述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、前述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和前述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1~50摩尔%,所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜包含平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒。

[0017] 一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其包括:将酸二酐成分和二胺成分混合,得到聚酰亚胺酸的工序;和对前述聚酰亚胺酸添加平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒的工序,前述酸二酐成分在前述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者

0~50摩尔%,前述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、前述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和前述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1~50摩尔%。

[0018] 一种石墨片的制造方法,其包括将石墨片用的聚酰亚胺薄膜在2400°C以上进行热处理的工序,前述石墨片用的聚酰亚胺薄膜是以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,前述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0~50摩尔%,前述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、前述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和前述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1~50摩尔%,所述聚酰亚胺薄膜包含平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明的一个实施方式,能够提供可生产率良好地提供密度高的石墨片的聚酰亚胺薄膜。

## 具体实施方式

[0021] 以下对本发明的一个实施方式进行说明,但本发明不限于此。本发明不限于以下说明的各构成,可以在权利要求书所示的范围内进行各种变更,将在不同实施方式或实施例中分别公开的技术手段适宜组合而得到的实施方式或实施例也包括在本发明的技术范围内。另外,将本说明书中记载的全部学术文献和专利文献作为参考文献而援引至本说明书中。另外,本说明书中只要没有特别记载,则表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。

[0022] <1.本发明的技术构思>

[0023] 近年,随着电子设备的高性能化,要求具有更优异的散热性能的厚型石墨片(厚度大的石墨片)。厚型石墨片可以通过对厚度大(例如,80 $\mu\text{m}$ 以上)的聚酰亚胺薄膜进行热处理(石墨化)来制造。然而,本发明人等发现:对于以往的聚酰亚胺薄膜,单纯增大其厚度的情况下,包含该聚酰亚胺薄膜作为原料的(进行热处理而成的)石墨片中会产生该石墨片的表面大幅发泡、导热率降低的外观不良等问题。

[0024] 作为这样的厚型石墨片中产生的问题的原因,本发明人等着眼于对聚酰亚胺薄膜进行热处理时在石墨片中产生的排气。

[0025] 以往的制造较薄的石墨片的情况下,出于提高层间强度等的目的,具有提高聚酰亚胺薄膜的取向性的作用、即具有提高得到的石墨片中的石墨(石墨层)的取向性的作用的、酸酐(PMDA、BPDA等)和/或二胺(ODA、PDA等)被用作聚酰亚胺薄膜的原料。然而,在厚型石墨片中,由于石墨层的层数增加,因此将前述具有提高聚酰亚胺薄膜的取向性的作用的酸酐和/或二胺用作聚酰亚胺薄膜的原料的情况下,因聚酰亚胺薄膜的热处理而在石墨片

中(石墨层的层间)产生的排气被取向性高的多数石墨层阻挡,而未从石墨片内部排出,而充满至石墨层的层间。而且,随着加热进展,该排气的量增加,并且该排气的体积增大,从而挤压石墨层的表面。考虑由该排气引起的石墨层的挤压为引起石墨片表面发泡(隆起)等问题的主要原因。

[0026] 对聚酰亚胺薄膜进行热处理时,为了抑制排气的产生,需要降低热处理时的升温速度(例如,低于 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )。即,对于以往的聚酰亚胺薄膜,为了抑制由排气引起的问题的产生,需要将升温速度降低至能够抑制排气产生的程度。然而,这样将升温速度降低至能够抑制排气产生的程度的情况下,聚酰亚胺薄膜的热处理所需的时间增大,石墨片的生产率大幅降低。即,以往的聚酰亚胺薄膜存在制造厚型石墨片时石墨片的生产率大幅降低的课题。

[0027] 另外,随着近年电子设备的小型化,配置在小型电子设备内的有限的空间,因此从石墨片实现高效的散热的观点出发,也要求具有高的密度。

[0028] 针对这样的状况,本发明人等为了提供可以生产率良好地提供密度高的石墨片的聚酰亚胺薄膜、尤其是即使在制成可以提供厚型石墨片的厚度大的聚酰亚胺薄膜的情况下也可以生产率良好地提供密度高的石墨片的聚酰亚胺薄膜,进行了深入研究,结果发现以下见解,从而完成了本发明:

[0029] (1)通过适量使用具有扰乱(降低)聚酰亚胺薄膜的取向性作用的酸酐(BTDA、ODPA等)和/或二胺(BAPP等)作为聚酰亚胺薄膜的原料,能够适度地扰乱得到的聚酰亚胺薄膜的取向性。而且,对这样的取向性适度扰乱的聚酰亚胺薄膜进行热处理的情况下,能够适度地扰乱得到的石墨片中石墨层的取向性。而且,通过适度地扰乱石墨片中的石墨层的取向性,能够适度地去除该石墨片中产生的排气,因此即使在以高升温速度对聚酰亚胺薄膜进行热处理的情况下,也不会产生由排气引起的石墨片的表面的发泡等问题,因此可以生产率良好地提供石墨片;

[0030] (2)通过对以适当的比例包含具有特定平均粒径的无机颗粒的聚酰亚胺薄膜进行热处理,可以提供具有高密度的石墨片。

[0031] 本发明的一个实施方式的聚酰亚胺薄膜适量包含具有扰乱聚酰亚胺薄膜的取向性作用的酸酐和/或二胺,并且以适当的比例包含具有特定平均粒径的无机颗粒,因此能够生产率良好地提供具有高密度的石墨片。因此,能够适当地用于石墨片的、特别是厚型石墨片的制造。这样的聚酰亚胺薄膜是以往未知的,可以说是令人惊讶的发现。

[0032] <2. 聚酰亚胺薄膜>

[0033] 以下,对本发明的一个实施方式的聚酰亚胺薄膜(以下,有时称为本聚酰亚胺薄膜。)进行详细说明。本聚酰亚胺薄膜是以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,前述酸二酐成分在前述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含PMDA 50~100摩尔%、BTDA和ODPA中的至少任一者0~50摩尔%,前述二胺成分在前述二胺成分的总量100摩尔%中包含ODA 50~100摩尔%、BAPP 0~50摩尔%,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述BTDA、前述ODPA和前述BAPP的合计含量为1~50摩尔%以下,所述聚酰亚胺薄膜包含平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒。

[0034] 本聚酰亚胺薄膜具有前述构成,因此通过以本聚酰亚胺薄膜为原料,能够生产率良好地提供具有高密度的石墨片。即,本聚酰亚胺薄膜可以适当地用于石墨片的制造。因

此,本聚酰亚胺薄膜也可以称为石墨片用的聚酰亚胺薄膜。

[0035] (酸二酐成分)

[0036] 作为本聚酰亚胺薄膜的原料的酸二酐成分包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~100摩尔%,并且包含3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任二者0~50摩尔%。酸二酐成分可以包含BTDA和ODPA中任1种,也可以包含2种。另外,本聚酰亚胺薄膜以1摩尔%以上的BAPP为原料作为后述二胺成分的情况下,酸二酐成分可以包含BTDA和/或ODPA,也可以BTDA和ODPA均不包含。

[0037] 本发明的一个实施方式中,酸二酐成分所包含的PMDA的量相对于酸二酐成分的总量100摩尔%为50摩尔%以上,优选为60摩尔%以上、更优选为70摩尔%以上。通过使本聚酰亚胺薄膜包含PMDA 50摩尔%以上,从而能够提供具有适度的取向性的聚酰亚胺薄膜(和碳质薄膜)。酸二酐成分所包含的PMDA的量可以为80摩尔%以上、可以为90摩尔%以上、可以为95摩尔%以上、也可以为100摩尔%。

[0038] 其中,作为前述酸二酐成分,优选包含PMDA 100摩尔%,该情况下,作为前述二胺成分,优选包含ODA 50~99摩尔%、BAPP 1~50摩尔%。利用所述构成,得到的石墨片的热扩散率和柔软性良好。

[0039] 本发明的一个实施方式中,酸二酐成分包含BTDA和ODPA中的至少任一者的情况下,BTDA和ODPA的含量(BTDA和ODPA的合计量)相对于酸二酐成分的总量100摩尔%为1摩尔%以上,优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为20摩尔%以上。BTDA和ODPA的含量的上限为50摩尔%以下,优选为40摩尔%以下、更优选为30摩尔%以下。酸二酐成分包含BTDA和ODPA中的至少任二者1摩尔%以上的情况下,能够适度地扰乱得到的聚酰亚胺薄膜(和碳质薄膜)的取向性。由此,能够生产率良好地提供石墨片。另外,酸二酐成分中的BTDA和ODPA中的至少任一者的含量(合计量)为50摩尔%以下的情况下,没有过度扰乱得到的石墨片的取向性的担心,得到的石墨片的热扩散率和柔软性良好。换言之,BTDA和ODPA的含量(合计量)超过50摩尔%时,有过度扰乱得到的石墨片中的石墨层的取向性,该石墨片的导热率和柔软性变不良的倾向。

[0040] 对于本聚酰亚胺薄膜,作为酸二酐成分,除了前述PMDA、前述BTDA和前述ODPA以外,还可以包含其他酸二酐。作为其他酸二酐,例如,可以举出2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)、2,2'-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、3,4,9,10-菲四羧酸二酐、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、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、对亚苯基双(偏苯三酸单酯酸二酐)、亚乙基双(偏苯三酸单酯酸二酐)、双酚A双(偏苯三酸单酯酸二酐)和它们的类似物。作为其他酸二酐,可以单独使用这些酸二酐,也可以以任意比例混合使用多种这些酸二酐。

[0041] 对于作为本聚酰亚胺薄膜的原料的酸二酐成分中的前述其他酸二酐的含量,在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中为50摩尔%以下,优选为40摩尔%以下、更优选为30摩尔%以下、进一步优选为20摩尔%以下、更进一步优选为10摩尔%以下、特别优选为0摩尔%。即,作为本聚酰亚胺薄膜的原料的酸二酐成分特别优选不含其他酸二酐。

[0042] (二胺成分)

[0043] 作为本聚酰亚胺薄膜的原料的二胺成分包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~100摩尔%,并且包含2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%。本聚酰亚胺薄膜以1摩尔%以上的BTDA或ODPA作为原料作为前述酸二酐成分的情况下,二胺成分可以包含或不包含BAPP。

[0044] 本发明的一个实施方式中,二胺成分所包含的ODA的量相对于二胺成分的总量100摩尔%为50摩尔%以上,优选为60摩尔%以上、更优选为70摩尔%以上。通过使本聚酰亚胺薄膜包含ODA 50摩尔%以上,从而能够提供具有适度的取向性的聚酰亚胺薄膜(和碳质薄膜)。二胺成分所包含的ODA的量可以为80摩尔%以上、可以为90摩尔%以上、可以为95摩尔%以上、也可以为100摩尔%。

[0045] 其中,作为前述二胺成分,优选包含ODA 100摩尔%,该情况下,作为前述酸二酐成分,优选包含PMDA 50~99摩尔%、BTDA和ODPA中的至少任一者1~50摩尔%。利用所述构成,得到的石墨片的热扩散率和柔软性良好。

[0046] 本发明的一个实施方式中,二胺成分包含BAPP的情况下,BAPP的含量相对于二胺成分的总量100摩尔%为1摩尔%以上,优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为20摩尔%以上。BAPP的含量的上限为50摩尔%以下,优选为40摩尔%以下、更优选为30摩尔%以下。二胺成分包含BAPP 1摩尔%以上的情况下,能够适度地扰乱得到的聚酰亚胺薄膜(和碳质薄膜)的取向性。由此,能够生产率良好地提供石墨片。另外,二胺成分中的BAPP的含量为50摩尔%以下的情况下,没有过度扰乱石墨片中的石墨层的取向性的担心,得到的石墨片的热扩散率和柔软性良好。

[0047] 本聚酰亚胺薄膜中,作为二胺成分,除了前述ODA和前述BAPP以外,还可以包含其他二胺。作为其他二胺,例如,可以举出对苯二胺(PDA)、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'-二氨基二苯基砷、4,4'-二氨基二苯基砷、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膦、4,4'-二氨基二苯基N-甲基胺、4,4'-二氨基二苯基N-苯基胺、1,3-二氨基苯、1,2-二氨基苯和它们的类似物。作为其他二胺,可以单独使用这些二胺,也可以以任意比例混合使用多种这些二胺。

[0048] 对于作为本聚酰亚胺薄膜的原料的二胺成分中的前述其他二胺的含量,在二胺成分的总量100摩尔%中为50摩尔%以下,优选为40摩尔%以下、更优选为30摩尔%以下、进一步优选为20摩尔%以下、更进一步优选为10摩尔%以下、特别优选为0摩尔%。即,作为本聚酰亚胺薄膜的原料的二胺成分特别优选不含其他二胺。

[0049] (BTDA、ODPA和BAPP的合计含量)

[0050] 本聚酰亚胺薄膜相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%包含前述BTDA、前述ODPA和前述BAPP合计1~50摩尔%。通过使本聚酰亚胺薄膜中前述BTDA、前述ODPA和前述BAPP的用量为前述的范围,从而能够适度地扰乱本聚酰亚胺薄膜(和碳质薄膜)的取向性。因此,包含本聚酰亚胺薄膜作为原料的石墨片成为能够以高的升温速度生产的生产率好的石墨片。

[0051] 本聚酰亚胺薄膜中,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%的、前述BTDA、前述ODPA和前述BAPP的合计含量的下限为1摩尔%以上,优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为20摩尔%以上。另外,前述BTDA、前述ODPA和前述

BAPP的合计含量的上限为50摩尔%以下,优选为40摩尔%以下、更优选为30摩尔%以下。

[0052] 本聚酰亚胺薄膜是以实质上等摩尔量的前述酸二酐成分和前述二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜。需要说明的是,本说明书中,实质上等摩尔量是指,各个不同的2种以上的物质(例如,酸二酐成分与二胺成分)的摩尔量的比率为100:98~100:102的范围内,优选为100:100。即,本说明书中,“酸二酐成分的总量100摩尔%中包含BTDA和ODPA中的至少任一者0~50摩尔%”也可以说是“相对于酸二酐成分和二胺成分的合计量200摩尔%,包含BTDA和ODPA中的至少任一者0~50摩尔%”,“在二胺成分的总量100摩尔%中包含BAPP 0~50摩尔%”也可以说是“相对于酸二酐成分和二胺成分的合计量200摩尔%,包含BAPP 0~50摩尔%”。即,“相对于酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%的、前述BTDA、前述ODPA和前述BAPP的合计含量”可以以酸二酐成分中的BTDA和ODPA的含量与二胺成分中的BAPP的含量的合计的形式算出。

[0053] (无机颗粒)

[0054] 本聚酰亚胺薄膜包含平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒。通过使本聚酰亚胺薄膜包含平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒,从而能够提供密度(压延后的密度)优异的石墨片。本聚酰亚胺薄膜中包含的无机颗粒也可以说是分散于本聚酰亚胺薄膜中的无机颗粒。

[0055] 作为本聚酰亚胺薄膜可包含的无机颗粒,可以举出碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )、二氧化硅、磷酸氢钙( $\text{CaHPO}_4$ )、磷酸钙( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )等。这些无机颗粒中,从能够提供热扩散率更优异的石墨片的方面出发,优选磷酸氢钙和磷酸钙等包含磷的无机颗粒。即,本聚酰亚胺薄膜优选包含选自磷酸氢钙和磷酸钙中的至少1者作为无机颗粒。

[0056] 本聚酰亚胺薄膜中包含的无机颗粒的平均粒径的上限为1.5 $\mu\text{m}$ 以下,优选为1.3 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为1.0 $\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为0.9 $\mu\text{m}$ 以下、进一步更优选为0.8 $\mu\text{m}$ 以下。通过使无机颗粒的平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下,从而可提供密度优异的石墨片。另外,无机颗粒的平均粒径的下限没有特别限定,优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上、优选为0.3 $\mu\text{m}$ 以上、优选为0.5 $\mu\text{m}$ 以上、优选为0.7 $\mu\text{m}$ 以上。

[0057] 需要说明的是,本说明书中,无机颗粒的平均粒径是指体积平均粒径,是对分散于二甲基甲酰胺中的无机颗粒使用microtrAc公司制粒径分布测定装置MT3000II测定的值。

[0058] 本聚酰亚胺薄膜中的无机颗粒的含量的下限没有特别限定,优选为0.01重量%以上、更优选为0.02重量%、进一步优选为0.03重量%以上。无机颗粒的含量的上限没有特别限定,优选为0.30重量%以下、更优选为0.20重量%以下、进一步优选为0.15重量%以下、进一步更优选为0.10重量%以下。

[0059] (有机磷系化合物)

[0060] 本聚酰亚胺薄膜可以包含有机磷系化合物。本聚酰亚胺薄膜包含有机磷系化合物的情况下,能够提供压缩后的密度优异石墨片。

[0061] 作为本聚酰亚胺薄膜可包含的有机磷系化合物,可举出磷酸酯类、氧化磷类、亚磷酸酯类、磷类、磷酸酯类、次磷酸酯类等。可以仅包含这些有机磷系化合物的1种、也可以包含2种以上。例示的有机磷系化合物中,从有在空气中稳定的优点的方面出发,优选磷酸酯类、特别优选磷酸三苯酯。

[0062] 本聚酰亚胺薄膜包含有机磷系化合物的情况下,本聚酰亚胺薄膜中的有机磷系化合物的含量在本聚酰亚胺薄膜的总量100重量%中优选为0.1~5.0重量%、更优选为0.2~

3.0重量%、进一步优选为0.3~1.5重量%。本聚酰亚胺薄膜中的有机磷系化合物的含量为0.1重量%以上的情况下,能够提供密度更高的石墨片,为5.0重量%以下的情况下,有抑制石墨化时的发泡率、生产率提高的优点。

[0063] (聚酰亚胺薄膜的厚度)

[0064] 本聚酰亚胺薄膜的厚度优选为80 $\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$ 、更优选为超过80 $\mu\text{m}$ 且为200 $\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为90 $\mu\text{m}$ ~180 $\mu\text{m}$ 、更进一步优选为100 $\mu\text{m}$ ~170 $\mu\text{m}$ 、特别优选为110 $\mu\text{m}$ ~150 $\mu\text{m}$ 、最优选为115 $\mu\text{m}$ ~140 $\mu\text{m}$ 。聚酰亚胺薄膜的厚度为前述范围内时,能够提供热扩散率更优异的石墨片。

[0065] 本发明的一个实施方式的聚酰亚胺薄膜的厚度的下限优选为80 $\mu\text{m}$ 以上、更优选为超过80 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为90 $\mu\text{m}$ 以上、更进一步优选为100 $\mu\text{m}$ 以上、特别优选为110 $\mu\text{m}$ 以上、最优选为115 $\mu\text{m}$ 以上。另外,作为聚酰亚胺薄膜的厚度的上限,优选为200 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为180 $\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为160 $\mu\text{m}$ 以下、更进一步优选为140 $\mu\text{m}$ 以下、特别优选为150 $\mu\text{m}$ 以下。厚度为80 $\mu\text{m}$ 以上的聚酰亚胺薄膜可以说是厚度大的聚酰亚胺薄膜,也可以说是可以提供厚型石墨片的聚酰亚胺薄膜。

[0066] 以往的聚酰亚胺薄膜在为了提供厚型石墨片而增大聚酰亚胺薄膜的厚度(例如,厚度80 $\mu\text{m}$ 以上)的情况下,有得到的石墨片的生产率等不良的课题,本聚酰亚胺薄膜即使在制成厚度大的聚酰亚胺薄膜的情况下,也能够生产率良好地提供厚型石墨片,进而,使得到的石墨片具有高的密度。即,本聚酰亚胺薄膜可以适合作为厚度大的聚酰亚胺薄膜利用。

[0067] <3. 聚酰亚胺薄膜的制造方法>

[0068] 本发明的一个实施方式的聚酰亚胺薄膜的制造方法(以下,有时称为本聚酰亚胺薄膜的制造方法)没有特别限定,例如,优选具有以下的i)~iv)工序的方法;

[0069] i) 在有机溶剂中使酸二酐成分与二胺成分反应从而得到聚酰胺酸溶液的工序;

[0070] ii) 将前述聚酰胺酸溶液涂布于支撑体上,形成混合溶液层的工序;

[0071] iii) 在支撑体上对前述混合溶液层进行干燥(加热),制成具有自支撑性的凝胶薄膜,其后,从支撑体将前述凝胶薄膜剥离的工序;

[0072] iv) 对前述剥离的凝胶薄膜进一步进行加热,将剩余的酰胺酸进行酰亚胺化,并且将前述凝胶薄膜干燥,由此得到聚酰亚胺薄膜的工序。

[0073] 酸二酐成分和二胺成分也可以说是构成共聚物即聚酰胺酸的单体单元。本说明书中,有时将酸二酐成分和二胺成分统称为单体成分。

[0074] 作为本聚酰亚胺薄膜的制造方法中的i)工序,只要能够使前述<2. 聚酰亚胺薄膜>项中详细说明了的酸二酐成分和二胺成分聚合(作为原料),得到聚酰胺酸,就没有特别限定,例如,可以适当地使用以下的聚合方法(1)~(5)中任意方法。

[0075] (1) 将二胺成分溶解于有机溶剂(有机极性溶剂)中,使二胺成分跟与其实质上等摩尔量的酸二酐成分反应从而进行聚合的方法。

[0076] (2) 使酸二酐成分和相对于其过小摩尔量的二胺成分在有机溶剂中反应,得到两端具有酸二酐基的预聚物。接着,使二胺成分以聚合工序整体的总用量相对于酸二酐成分实质上为等摩尔量的方式与预聚物进行聚合的方法。

[0077] 前述(2)的方法的具体例可举出下述方法:使用二胺成分和酸二酐成分合成两端具有前述酸二酐的预聚物,使前述预聚物跟与前述预聚物的合成中使用的二胺成分同样

组成的二胺成分或不同组成的二胺成分进行反应从而合成聚酰胺酸。在(2)的方法中,与预聚物反应的二胺成分可以为与前述预聚物的合成中使用的二胺成分相同组成的二胺成分,也可以为不同组成的二胺成分。

[0078] (3)使酸二酐成分与相对于其过剩摩尔量的二胺成分在有机溶剂中反应,得到两端具有氨基的预聚物。接着,在该预聚物中追加添加二胺成分后,以聚合工序整体的酸二酐成分与二胺成分的合计用量实质上为等摩尔量的方式加入酸二酐成分,使预聚物和酸二酐成分聚合的方法。

[0079] (4)使酸二酐成分溶解和/或分散于有机溶剂中后,以相对于该酸二酐成分实质上为等摩尔量的方式加入二胺成分,使酸二酐成分与二胺成分聚合的方法。

[0080] (5)使实质上等摩尔量的酸二酐成分与二胺成分的混合物在有机溶剂中反应从而进行聚合的方法。

[0081] i) 工序优选包括在使酸二酐成分和二胺成分聚合而得到的聚酰胺酸溶液中进而添加(混合)平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒的添加工序。添加工序中的相对于聚酰胺酸溶液的固体成分(聚酰胺酸)而言的无机颗粒的粒径和添加量为得到的聚酰亚胺薄膜中的无机颗粒的粒径和含量。换言之,可以通过调整添加工序中的无机颗粒的粒径和添加量来调整得到的聚酰亚胺薄膜中的无机颗粒的粒径和含量。

[0082] i) 工序中反应的(供于聚合的)酸二酐成分和二胺成分作为得到的聚酰亚胺薄膜的原料的酸二酐成分和二胺成分,另外,i) 工序(添加工序)中的相对于聚酰胺酸的无机颗粒的粒径和添加量可以是得到的聚酰亚胺薄膜中的无机颗粒的粒径和含量。因此,本聚酰亚胺薄膜的制造方法中的i) 工序可以如下来表述:包括:将酸二酐成分和二胺成分混合,得到聚酰胺酸的工序;和对前述聚酰胺酸添加平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒的工序,前述酸二酐成分在前述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0~50摩尔%,前述二胺成分在前述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、前述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和前述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1~50摩尔%。

[0083] 另外,本聚酰亚胺薄膜的优选的制造方法可以如下表述:一种方法,其包括:将酸二酐成分和二胺成分混合,得到聚酰胺酸的工序;和对前述聚酰胺酸添加平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒的工序,前述酸二酐成分在前述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0~50摩尔%,前述二胺成分在前述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、前述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和前述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1~50摩尔%。

[0084] 需要说明的是,关于本聚酰亚胺薄膜的制造方法中的i) 工序中反应的(供于聚合的)酸二酐成分和二胺成分、以及向聚酰胺酸中添加的无机颗粒,可以适宜援引上述<2.聚

酰亚胺薄膜>项的记载。

[0085] 本聚酰亚胺薄膜的制造方法中的ii) ~ iv)的工序也可以说是对前述聚酰胺酸溶液进行酰亚胺化,得到聚酰亚胺薄膜的工序。ii) ~ iv)的工序中,作为对聚酰胺酸进行酰亚胺化的方法,例如可以使用:(I)在不使用酰亚胺化促进剂下,对聚酰胺酸溶液进行加热从而进行酰亚胺化的热酰亚胺化法、或者对(II)聚酰胺酸添加以乙酸酐等酸二酐为代表的脱水剂(脱水闭环剂)、和/或以甲基吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶等叔胺类为代表的催化剂等酰亚胺化促进剂,对包含该酰亚胺化促进剂的聚酰胺酸溶液进行加热,由此对聚酰胺酸进行酰亚胺化的化学酰亚胺化法等。

[0086] 特别是从得到的聚酰亚胺薄膜的线膨胀系数小、弹性模量高、双折射容易变大、另外能够以较低的温度实现迅速的石墨化、能够得到品质好的石墨片的观点出发,优选化学酰亚胺化法。特别是通过将脱水剂和酰亚胺化促进剂组合使用,从而得到的聚酰亚胺薄膜的线膨胀系数更小、弹性模量更大、双折射可变更大,因此优选。另外,化学酰亚胺化法由于酰亚胺化反应更快速地进行,因此能够在热处理中以短时间完成酰亚胺化反应,是生产率优异的工业上有利的方法。

[0087] 本聚酰亚胺薄膜的制造方法中,作为ii)工序中使用的支撑体,只要是不因包含前述聚酰亚胺的溶液而溶解、并且可耐受前述层叠体的干燥所需的加热的支撑体,就没有特别限定,例如,可适当地使用玻璃板、铝箔、环状不锈钢带、不锈钢转筒等。

[0088] iii)工序更具体而言为下述工序:根据最终得到的聚酰亚胺薄膜的厚度、生产速度来设定加热条件,对涂布于支撑体上的混合溶液层(聚酰胺酸溶液)部分地进行酰亚胺化或干燥中的至少一者后,从前述支撑体得到(剥离)凝胶薄膜。

[0089] iv)工序更具体而言为下述工序:将前述凝胶薄膜(前述iii)工序中得到的凝胶薄膜)的端部固定,在避免固化时的收缩的状态下进行热处理,从前述凝胶薄膜中去除水、残留溶剂、酰亚胺化促进剂等,并且将余下的酰胺酸(未酰亚胺化的酰胺酸)完全酰亚胺化,得到含有聚酰亚胺的薄膜(聚酰亚胺薄膜)。iv)关于工序中的加热条件,可以根据最终得到的薄膜的厚度、生产速度来适宜设定。

[0090] 另外,iii)工序和iv)工序中的混合溶液层和凝胶薄膜的干燥方法没有特别限定,例如,可举出利用使用了热风烘箱等的热风处理、和/或使用了远红外线加热器等的辐射热射线处理进行加热的方法。干燥工序中的干燥温度(加热温度)只要可得到凝胶薄膜或聚酰亚胺薄膜,就没有特别限定,例如,进行热风处理的情况下可以为100°C ~ 140°C,使用红外线加热器的情況下可以为400°C ~ 500°C。

[0091] <4. 石墨片>

[0092] 本发明的一个实施方式中,提供一种石墨片,其包含本聚酰亚胺薄膜作为原料。本发明的一个实施方式的石墨片(以下称为本石墨片)也可以说是对本聚酰亚胺薄膜进行热处理而成的石墨片。本石墨片包含本聚酰亚胺薄膜作为原料,因此密度高,并且可以生产率良好地提供。需要说明的是,本说明书中,本石墨片是指供于后述压延工序前的石墨片(压延前的石墨片)和供于压延工序后的石墨片(压延后的石墨片)这两者,没有特别说明的情况下,是指压延后的石墨片。

[0093] 本石墨片(压延后的石墨片)的密度优选超过2.00g/cm<sup>3</sup>、更优选为2.02g/cm<sup>3</sup>以上、进一步优选为2.04g/cm<sup>3</sup>以上、进一步更优选为2.06g/cm<sup>3</sup>以上。密度的上限没有特别限定,

通常石墨片的密度为 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。密度超过 $2.00\text{g}/\text{cm}^3$ 的石墨片能够实现高效的散热,在电子设备等要求优异的散热性的领域中,可以适合用作散热构件。需要说明的是,石墨片的密度的测定方法如后述的实施例中所记载。

[0094] (导热率)

[0095] 本说明书中,石墨片的导热率可以通过石墨片(压延后的石墨片)的热扩散率来评价。本石墨片的热扩散率优选为 $7.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上、更优选为 $8.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上、进一步优选为 $9.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上、进一步更优选为 $9.5\text{cm}^2/\text{s}$ 以上。热扩散率为 $7.0\text{cm}^2/\text{s}$ 以上的石墨片的导热率优异。换言之,散热性优异,在电子设备等要求优异的散热性的领域中,可以适合用作散热构件。需要说明的是,石墨片的热扩散率的测定方法如后述的实施例中所记载。

[0096] (生产率)

[0097] 本说明书中,石墨片的生产率可以基于作为原料的聚酰亚胺薄膜的厚度与得到的石墨片(压延前的石墨片)的厚度的比率(压延前的石墨片的厚度/聚酰亚胺薄膜的厚度,以下称为“GS厚度/PI厚度”)来进行评价。GS厚度/PI厚度大于一定值(例如,超过3.0)的情况下,该石墨片是指在热处理时表面因排气而发泡,也可以说是实质上无法以高的升温速度进行热处理的生产率不良的石墨片。另一方面是指,GS厚度/PI厚度越小,该石墨片的热处理时的排气所导致的发泡越得以抑制,可以说是能够以高的升温速度进行热处理的生产率优异的石墨片。具体而言,GS厚度/PI厚度为3.0以下时,可以评价为该石墨片的生产率优异。GS厚度/PI厚度优选为2.5以下、更优选为2.0以下、进一步优选为1.5以下、更进一步优选为1.0以下。

[0098] 本石墨片(压延后的石墨片)的厚度的下限优选为 $45\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $50\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $55\mu\text{m}$ 以上。另外,作为压延后的石墨片的厚度的上限,优选为 $110\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $105\mu\text{m}$ 以下。压延后的石墨片的厚度为 $45\mu\text{m}$ 以上时,该石墨片可以说是具有充分厚度的石墨片,能实现高效的散热。另外,厚度为 $110\mu\text{m}$ 以下时,有也能搭载于空间富余少的薄型电子设备内等的优点。

[0099] <5. 石墨片的制造方法>

[0100] 本发明的一个实施方式的石墨片的制造方法(以下,有时称为本石墨片的制造方法)只要对本聚酰亚胺薄膜进行热处理,能够提供石墨片,就没有特别限定,只要能够生产率良好地提供本石墨片、即密度高的石墨片,就没有特别限定,为以下方法:包括将石墨片用的聚酰亚胺薄膜在 $2400^\circ\text{C}$ 以上进行热处理的工序,前述石墨片用的聚酰亚胺薄膜是以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,前述酸二酐成分在所述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0~50摩尔%,前述二胺成分在所述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、前述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和前述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1~50摩尔%,所述聚酰亚胺薄膜包含平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒。本石墨片的制造方法也可以说是包括将本聚酰亚胺薄膜在 $2400^\circ\text{C}$ 以上进行热处理的工序的方法。

[0101] 利用本石墨片的制造方法,能够生产率良好地提供密度高的石墨片。

[0102] 以下,以包括在2400°C以上对特定的聚酰亚胺薄膜进行热处理的工序的方法为例,对本石墨片的制造方法进行详细说明。在以下的说明中,关于聚酰亚胺薄膜的具体方式,适宜援引前述<2.聚酰亚胺薄膜>项的记载。

[0103] 本石墨片的制造方法只要是包括在2400°C以上对特定的聚酰亚胺薄膜(本聚酰亚胺薄膜)进行热处理的工序的方法,就没有特别限定,优选为对聚酰亚胺薄膜在非活性气氛下、减压下进行热处理的所谓高分子热分解法。具体而言,本石墨片的制造方法优选为包括以下工序的方法:将聚酰亚胺薄膜在1000°C左右的温度下进行预加热,得到经碳化的聚酰亚胺薄膜的碳化工序;将通过碳化工序制作的经碳化的聚酰亚胺薄膜在2400°C以上的温度下进行热处理(加热),进行石墨化的石墨化工序;以及对其进行压延的压延工序。需要说明的是,本石墨片的制造方法中,碳化工序与石墨化工序可以连续进行,也可以在结束碳化工序后另外单独仅进行石墨化工序。

[0104] 以下,对本石墨片的制造方法的可包括的碳化工序、石墨化工序、和压延工序进行详细说明。

[0105] (碳化工序)

[0106] 碳化工序为将聚酰亚胺薄膜在1000°C左右的温度下进行热处理,将聚酰亚胺薄膜进行碳化(碳化)的工序。碳化工序中的聚酰亚胺薄膜的碳化方法没有特别限定,例如,可以将长方形状的聚酰亚胺薄膜在与石墨片层叠的状态下进行碳化,可以将卷状的聚酰亚胺薄膜在卷状的状态下进行碳化,也可以从卷状聚酰亚胺薄膜放出薄膜并连续地进行碳化。碳化工序优选在真空气氛下、减压下或非活性气体中进行,作为非活性气体,可以适当地使用氮气。需要说明的是,本说明书中,有时将通过碳化工序得到的碳化的聚酰亚胺薄膜称为碳质薄膜。

[0107] (石墨化工序)

[0108] 石墨化工序为将碳化工序中得到的碳质薄膜在2400°C以上的温度下进行热处理,将该碳质薄膜石墨化的工序。石墨化工序也可以说是对碳质薄膜进行热处理,得到石墨片(压延前的石墨片)的工序。在石墨化工序中,作为对碳化工序中得到的碳质薄膜进行热处理时的温度(最高温度),例如,优选2400°C以上、2600°C以上、2800°C以上、2900°C以上、或3000°C以上。最高温度的上限没有特别限定,优选为3300°C以下、更优选为3200°C以下。石墨化工序中,对碳化工序中得到的碳质薄膜进行热处理时的温度(最高温度)为2400°C以上时,有得到的石墨片的热扩散率良好的优点,为3300°C以下时,有能够抑制石墨化炉中的石墨构件的升华的优点。需要说明的是,石墨化工序在减压下或非活性气体中进行,作为非活性气体,可以适当地使用氩气或氦气。

[0109] 在石墨化工序中,可以将长方形状的碳质薄膜在与石墨片层叠的状态下进行石墨化,可以将卷状的碳质薄膜在卷状的状态下进行石墨化,也可以从卷状碳质薄膜放出薄膜并连续地进行石墨化。

[0110] 在石墨化工序中,将碳质薄膜加热至最高温度时的升温速度没有特别限定,从生产率良好地提供石墨片的观点出发,优选0.2°C/min以上、更优选0.3°C/min以上、进一步优选0.4°C/min以上、进一步更优选0.5°C/min以上。在以0.2°C/min以上的升温速度进行热处理(石墨化)时,得到的石墨片中不发生过量的发泡的碳质薄膜可以说是生产率优异的碳质薄膜,可以提供这样的碳质薄膜的聚酰亚胺薄膜可以说是生产率优异的聚酰亚胺薄膜。

[0111] 对本聚酰亚胺薄膜进行碳化而成的碳质薄膜与本聚酰亚胺薄膜同样,具有一定程度混乱的取向性。具有一定程度混乱的取向性的碳质薄膜即使是在石墨化工序中以 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上这样高的升温速度对碳质薄膜进行热处理(石墨化)的情况下,排气也容易排出,能够抑制得到的石墨片的发泡,因此能够生产率良好地提供石墨片。

[0112] (压延工序)

[0113] 压延工序为对通过石墨化工序得到的石墨片(压延前的石墨片)进行压延的工序。压延工序也可以说是得到压延后的石墨片的工序,也可以说是压缩工序。压延前的石墨片为因通过石墨化工序产生的排气的影晌等而发生了发泡的状态,有时具有不适于实施用的过量的厚度,但通过进行压延工序,能够调整该石墨片的厚度,另外,能够赋予柔软性。在压延工序中,对石墨片进行压延的方法没有特别限定,例如,可举出使用金属辊等进行压延的方法。压延工序可以在将制造的石墨片冷却至室温的状态下进行,也可以与石墨化工序连续进行。

[0114] 本发明的一个实施方式可以包括以下的构成。

[0115] 一种石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,前述酸二酐成分在前述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0~50摩尔%,前述二胺成分在前述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)0~50摩尔%,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、前述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和前述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1~50摩尔%,所述石墨片用的聚酰亚胺薄膜包含平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒。

[0116] (2)根据(1)所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,包含均苯四甲酸二酐(PMDA)100摩尔%作为前述酸二酐成分,包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)50~99摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)1~50摩尔%作为前述二胺成分。

[0117] (3)根据(1)所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)100摩尔%作为前述二胺成分,包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~99摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者1~50摩尔%作为前述酸二酐成分。(4)根据(1)~(3)中任一项所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其厚度为80~200 $\mu\text{m}$ 。

[0118] (5)根据(1)~(4)中任一项所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜,其中,包含选自磷酸氢钙和磷酸钙中的至少1者作为前述无机颗粒。

[0119] (6)一种石墨片,其包含(1)~(5)中任一项所述的石墨片用的聚酰亚胺薄膜作为原料。

[0120] (7)一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其包括:将酸二酐成分和二胺成分混合,得到聚酰胺酸的工序;和

[0121] 对前述聚酰胺酸添加平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒的工序,前述酸二酐成分在前述酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA)50~100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0~50摩尔%,前述二胺成分在前述二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚

(ODA) 50 ~ 100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP) 0 ~ 50摩尔%,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、前述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和前述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1 ~ 50摩尔%。

[0122] (8)一种石墨片的制造方法,其包括将石墨片用的聚酰亚胺薄膜在2400°C以上进行热处理的工序,前述石墨片用的聚酰亚胺薄膜是以酸二酐成分和二胺成分为原料的聚酰亚胺薄膜,前述酸二酐成分在酸二酐成分的总量100摩尔%中包含均苯四甲酸二酐(PMDA) 50 ~ 100摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者0 ~ 50摩尔%,前述二胺成分在二胺成分的总量100摩尔%中包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA) 50 ~ 100摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP) 0 ~ 50摩尔%,相对于前述酸二酐成分和前述二胺成分的合计量200摩尔%,前述3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、前述4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)和前述2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)的合计含量为1 ~ 50摩尔%,所述聚酰亚胺薄膜包含平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下的无机颗粒。

[0123] (9)根据(8)所述的石墨片的制造方法,其中,前述石墨片用的聚酰亚胺薄膜包含均苯四甲酸二酐(PMDA) 100摩尔%作为前述酸二酐成分,包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA) 50 ~ 99摩尔%、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP) 1 ~ 50摩尔%作为前述二胺成分。

[0124] (10)根据(8)所述的石墨片的制造方法,其中,前述石墨片用的聚酰亚胺薄膜包含4,4'-二氨基二苯基醚(ODA) 100摩尔%作为前述二胺成分,包含均苯四甲酸二酐(PMDA) 50 ~ 99摩尔%、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)中的至少任一者1 ~ 50摩尔%作为前述酸二酐成分。

[0125] (11)根据(8) ~ (10)中任一项所述的石墨片的制造方法,其中,前述石墨片用的聚酰亚胺薄膜的厚度为80 ~ 200 $\mu\text{m}$ 。

[0126] (12)根据(8) ~ (11)中任一项所述的石墨片的制造方法,其中,前述石墨片用的聚酰亚胺薄膜包含选自磷酸氢钙和磷酸钙中的至少1者作为前述无机颗粒。

[0127] 本发明不限于上述各实施方式,可以在权利要求所示的范围内进行各种变更,将不同的实施方式中各自公开的技术手段适宜组合而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围内。

[0128] 以下,通过实施例更详细地对本发明进行说明,但本发明不仅限于下述实施例。

[0129] 实施例

[0130] 以下对实施例和比较例中的各评价方法进行说明。

[0131] <压延前的石墨片的厚度>

[0132] 通过以下的方法测定压延前的石墨片的厚度。对压延前的石墨片,使用Mitutoyo公司制测微器测定该石墨片的角的4个部位和中央的1个部位的厚度。此处,“中央的1个部位”表示,在得到的石墨片中,从各个角的4个部位的测定部位向位于对角的测定部位引对角线时的其交点的位置。然后,将得到的合计5个部位(角的4个部位和中央的1个部位)的厚度的测定值的平均值作为压延前的石墨片的厚度。需要说明的是,角的4个部位在作为测定对象的压延前的石墨片为长方形的情况下是指其顶点。

[0133] <压延后的石墨片的厚度>

[0134] 通过以下的方法测定压延后的石墨片的厚度。对压延后的石墨片,使用Mitutoyo公司制测微器,测定该石墨片的角的4个部位和中央的1个部位的厚度。此处,“中央的1个部位”表示,在得到的石墨片中,从各个角的4个部位的测定部位向位于对角的测定部位引对角线时的其交点的位置。然后,将得到的合计5个部位(角的4个部位和中央的1个部位)的厚度的测定值的平均值作为压延后的石墨片的厚度。需要说明的是,角的4个部位在作为测定对象的压延后的石墨片为长方形的情况下是指其顶点。

[0135] <压延后的石墨片热扩散率>

[0136] 通过以下的方法测定压延后的石墨片的热扩散率。通过对切取成30mm×30mm的正方形形状的压延后的石墨片的样品,使用株式会社bethel的“thermowave analyzer TA3”,在25°C的气氛下、频率75Hz的条件下测定热扩散率来求出。需要说明的是,样品是用汤姆逊刀对作为测定对象的压延后的石墨片的中央部进行冲裁而制作的。此处,“中央部”是指在压延后的石墨片中在宽度方向上为中央、并且在长度方向上也为中央的部分。

[0137] <压延后的石墨片的密度>

[0138] 压延后的石墨片的密度通过以下的方法进行测定。将压延后的石墨片的中央部冲裁成30mm×30mm的正方形形状,得到样品。其后,测定前述样品的重量。基于其重量的测定值和前述<压延后的石墨片的厚度>项中记载的方法而测定的前述样品的厚度,通过下式算出压延后的石墨片的密度:

[0139] 压延后的石墨片的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) = 压延后的石墨片的重量(g) / (压延后的石墨片的面积( $\text{cm}^2$ ) × 压延后的石墨片的厚度(cm))。

[0140] (实施例1)

[0141] <聚酰亚胺薄膜的制造>

[0142] 将均苯四甲酸二酐(PMDA) 90摩尔%和3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA) 10摩尔%溶解于溶解有4,4'-二氨基二苯基醚(ODA) 100摩尔%的二甲基甲酰胺溶液,得到包含聚酰胺酸18.5重量%的聚酰胺酸溶液。在得到的聚酰胺酸溶液中以该磷酸氢钙的浓度相对于聚酰胺酸溶液的固体成分(聚酰胺酸) 100重量%成为0.04重量%的方式添加平均粒径0.8 $\mu\text{m}$ 的磷酸氢钙。将该聚酰胺酸溶液冷却并添加包含相对于聚酰胺酸中包含的羧酸基为1当量的乙酸酐、1当量的异喹啉和1当量的二甲基甲酰胺的酰亚胺化催化剂,进行脱泡,由此得到包含酰亚胺化催化剂的聚酰胺酸溶液(混合溶液)。

[0143] 接着,将前述混合溶液以干燥后的厚度成为150 $\mu\text{m}$ 的方式涂布于铝箔上,得到混合溶液层。使用热风烘箱和远红外线加热器将铝箔上的混合溶液层干燥。干燥条件如下。首先,将铝箔上的混合溶液层在热风烘箱中在120°C下进行440秒干燥,制成具有自支撑性的凝胶薄膜。将该凝胶薄膜从铝箔剥离,固定于框架中。进而,将凝胶薄膜进行在热风烘箱中120°C下60秒、275°C下72秒、400°C下77秒、450°C下93秒、和在远红外线加热器中460°C下40秒这样的阶段性加热而干燥,制作厚度150 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(A)。

[0144] <石墨片的制造>

[0145] 将切出为尺寸200mm×200mm的聚酰亚胺薄膜(A)用尺寸220mm×220mm的石墨片夹持(将1张聚酰亚胺薄膜与1张石墨片交替地层叠)而得到层叠体。将该层叠体设置在碳化装置(仓田技研株式会社制碳化装置)内(加热空间内)。在真空气氛下、以0.4°C/min的升温速

度、将设置有前述层叠体的碳化装置内的加热空间升温至600°C后,在600°C下保持1小时。其后,以0.4°C/min的升温速度将碳化装置内的加热空间升温至1000°C后,1000°C下对前述层叠体(层叠体内的聚酰亚胺薄膜)进行30分钟热处理(碳化),得到碳质薄膜。

[0146] 将得到的碳质薄膜冷却至室温(23°C),制成内径100mm的卷状,得到碳质薄膜的卷物。以宽度方向垂直的方式将前述碳质薄膜的卷物配置在石墨化炉(仓田技研株式会社制石墨化炉)的炉床,2200°C以下的温度区域时为减压下,高于2200°C的温度区域时为氩气气氛下,以升温速度0.3°C/min升温至2900°C(石墨化最高温度)后,在2900°C保持30分钟,从而制作石墨化薄膜(压延前的石墨片)。将得到的压延前的石墨片的厚度的测定结果示于表1。

[0147] 将得到的石墨化薄膜冷却至室温,利用THANK-METAL CO.,LTD.制2ton精密辊压机(间隙式)实施压延处理,得到石墨片(压延后的石墨片)。对得到的压延后的石墨片测定厚度、热扩散率和密度并进行评价。将结果示于表1。

[0148] (实施例2~3、比较例1~5)

[0149] 将单体成分的用量以及无机颗粒的添加量和平均粒径变更为表1中所记载那样,除此以外,与实施例1同样制作聚酰亚胺薄膜,对其进行热处理而得到石墨片。针对得到的石墨片,对各物性进行测定并评价。将结果示于表1。

[0150] [表1]

[0151]

(表1)

厚度 ( $\mu\text{m}$ )	聚酰亚胺薄膜						石墨片			
	单体			二胺			无机颗粒			
	酸二酐		BTDA 量(摩尔%)	ODA 量(摩尔%)	BAPP 量(摩尔%)	CaHPO <sub>4</sub>		压延前的物性		
	PMDA 量(摩尔%)	量(摩尔%)				量(重量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	热扩散率 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
实施例 1	90	10	100	-	0.04	0.8	152	73	9.4	2.04
比较例 1	90	10	100	-	0.04	2.2	149	76	9.4	1.97
实施例 2	100	-	90	10	0.04	0.8	160	74	9.1	2.02
比较例 2	100	-	90	10	0.04	2.2	156	78	9.2	1.92
实施例 3	100	-	90	10	0.08	0.8	164	72	9.0	2.08
比较例 3	100	-	90	10	0.08	2.2	158	75	9.2	2.00
比较例 4	90	10	100	-	0	-	131	84	9.6	1.76
比较例 5	100	-	100	-	0.04	2.2	238	87	9.2	1.67

[0152] (总结)

[0153] 根据表1,对于聚酰亚胺薄膜包含特定量特定的单体、尤其是BTDA、BAPP等具有扰乱石墨取向性作用的单体作为酸二酐成分和二胺成分,并且包含平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 以下的

无机颗粒的聚酰亚胺薄膜进行热处理而成的实施例1~3的石墨片,热处理前的厚度为150 $\mu$ m,尽管厚度大,但以0.5 $^{\circ}$ C/min这样较高升温速度进行热处理而得到的石墨片的压延前的厚度十分薄。即,可知是即使以较高的升温速度进行热处理,也不会产生过量的发泡等的生产率优异的石墨片。另外,根据实施例1~3与比较例1~5的比较可知,在不添加无机颗粒的情况下、或者即使在添加无机颗粒时其平均粒径也超过1.5 $\mu$ m的情况下,为密度差的石墨片。

[0154] 根据以上的结果显示了,利用本发明的一个实施方式的聚酰亚胺薄膜,能够生产率良好地提供密度高的石墨片、特别是密度高的厚型石墨片。

[0155] 产业上的可利用性

[0156] 利用本发明的一个实施方式的聚酰亚胺薄膜,能够生产率良好地提供密度高的石墨片。这样的密度高的石墨片可以适合用作电子设备、特别是薄型的电子设备的散热构件。