

# 剛直ポリイミドフィルムの黒鉛化

(豊橋技科大・工) 江藤航児・竹市 力 (武蔵工大・工) 鎌木 裕・菱山幸宥  
(ロシア科学アカデミー) Vladimir Yudin

## 1. 緒言

黒鉛は炭素原子が六角網目平面状に強固に結合し、平面配列してできる各層面が上下に積み重なった板状体から主として構成されている。このような構造を形成するために各炭素原子は 2S 電子 2 個と 2P 電子 2 個から成る 4 個の価電子のうち 3 個の価電子が互いに  $120^\circ$  の角をなす  $sp^2$  混成軌道を作り強固な共有結合を形作っている。残りの一つの価電子 ( $\pi$  電子) は、軌道は六角基底面と垂直に配向しているが、面間隔が遠いため電子対は作らずにいる。炭素原子同士の結合距離は層内で  $1.42 \text{ \AA}$ 、層間で  $3.35 \text{ \AA}$  であって、層内と層間では結合の様子が著しく異なっている。層内での結合エネルギーは  $70\sim 80 \text{ kcal/mol}$  であり、この値はダイヤモンド結合の  $56 \text{ kcal/mol}$  よりも強い。これに対して層間の結合は、ファンデルワールス力で結びついているにすぎず、結合エネルギーは  $4 \text{ kcal/mol}$  である。このため、層面間は容易にはがすことができる。また、層面内は  $\pi$  電子が自由に動き回るため、電気伝導率や熱伝導率が大きい。このように、黒鉛は層に平行な方向 (a 軸方向) と層に垂直な方向 (c 軸方向) とで性質が著しく異なる異方性が非常に大きい材料である。これらの性質のため、黒鉛は電気や熱をよく伝え、潤滑性が良く、伝導性塗料や電極材などとして使われている。

しかし、天然黒鉛は形状が限られるため使用用途が制限されてしまう。黒鉛材料に対する要求に応えるため人工的に天然黒鉛に近い品質の黒鉛を任意に作製できる技術の確立が期待されている。炭化水素ガスを熱分解させて基板上に積層させ、その後高温で加圧しながら作製する HOPG が見出されたが、製造プロセスが複雑であり、品質の安定化と高価格なことに問題がある。より簡単な方法で高品質な黒鉛を作製できれば、黒鉛材料の利用はさらに広まると考えられる。一方、ポリイミド (PI) フィルムは単純に熱処理することで容易に炭素化し、更にこの炭素化フィルムを高温熱処理することにより高品質の黒鉛化フィルムを作製することができる。

当研究室ではこれまで剛直な PI やフレキシブルな PI の面内配向性を変え黒鉛化を行ってきた [1-2]。当研究では、これまでより芳香環の多いジアミンを用いて作製したポリアミド酸フィルムを延伸し、分子鎖の配向を変化させることによって、種々の PI の骨格構造と分子鎖の配向が黒鉛化にどのような影響を及ぼすかについて研究を行った。

## 2. 実験

### 2-1. ポリイミドフィルムの作製

図 1 に示す PI 前駆体のポリアミド酸をガラス板にキャストし、 $50^\circ\text{C}$  で 8 時間脱溶媒した。I 及び III-1 はガラス板に固定したまま、III-2 は 20% の一軸延伸を行ったものを、III-3 は 20% の二軸延伸を行ったものを  $400^\circ\text{C}$  まで  $50^\circ\text{C}$  ずつ 15 分間熱処理しイミド化した。

### 2-2. ポリイミドフィルムの黒鉛化

PI フィルムを窒素気流下、昇温速度  $2^\circ\text{C/min.}$  で  $900^\circ\text{C}$  まで昇温させ、その温度で 1 時間保持して炭素化フィルムを得た。得られた炭素化フィルムを電気炉に入れ、アルゴン気流下、昇温速度  $2000^\circ\text{C/h}$  で  $2100^\circ\text{C}$  まで昇温し 1 時間保持した後、同じ昇温速度で  $2800^\circ\text{C}$  まで昇温し 30 分保持して黒鉛化フィルムを得た。

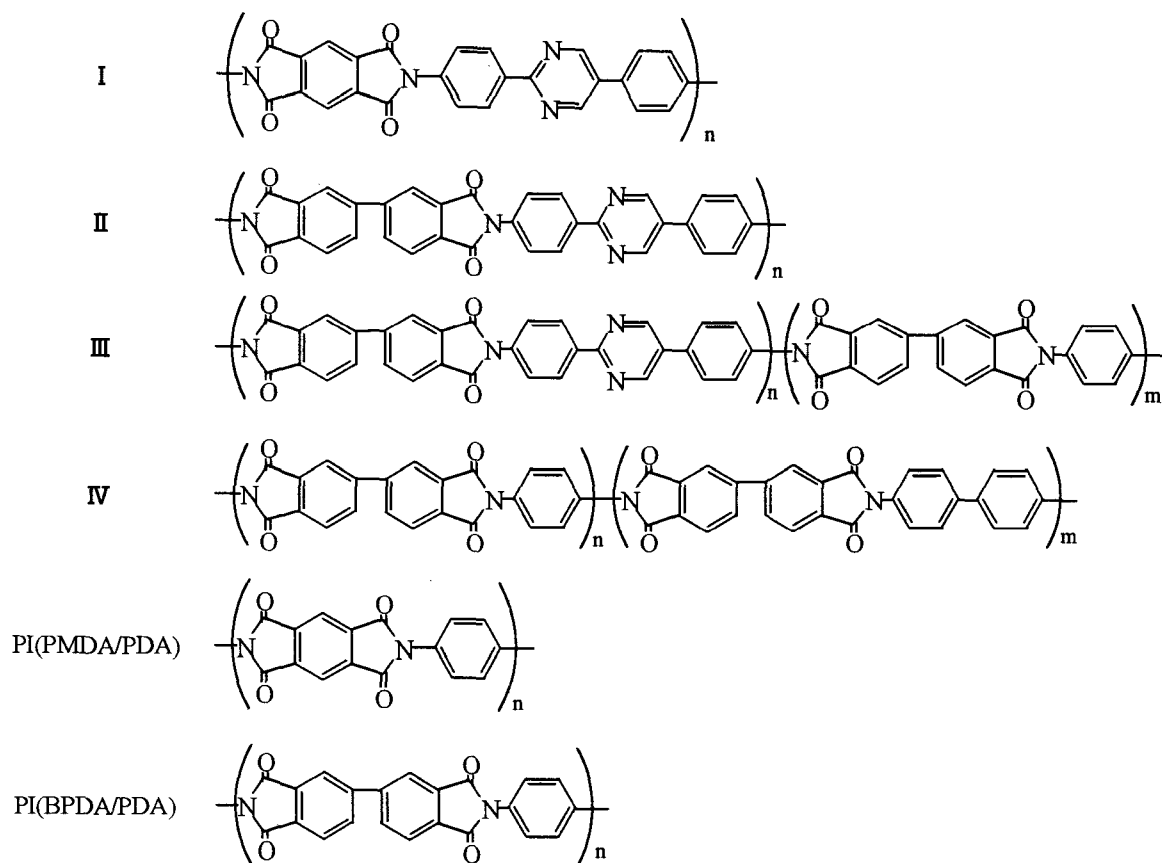


Fig.1. Structure of Polyimides

Table 1. Tensile Properties of PI films

Sample No.	E [Gpa]	$\sigma$ [Mpa]	Elongation [%]
I	11.0	190	5
II	8.3	378	32
III	9.5	373	19
III-1	6.4	360	25
III-2	53.0	1270	3
III-3	24.0	590	4
IV	6.7	255	17
PI(PMDA/PDA)	8.0	72	1
PI(BPDA/PDA)	9.2	366	26

### 3. 結果と考察

#### 3-1. ポリイミドフィルムの性質

PI フィルムの引張試験の結果を表 1 示す。一軸延伸(Ⅲ-2)や二軸延伸(Ⅲ-2)などで剛直な PI フィルムの分子鎖の面内配向が高められると、PI フィルムの弾性率は著しく高くなった。

#### 3-2. 黒鉛化フィルムの作製とその性質

I とⅢからは銀色光沢のあるしなやかな黒鉛化フィルムが得られた。Ⅲ-1 は光沢にムラがあり、Ⅲ-3 はフィルム表面に凹凸があった。分子鎖の配向の違いにより黒鉛化後のフィルムの形状に違いがあることがわかった。

##### (i) 006 面回折線と格子間距離 ( $d_{002}$ )

黒鉛化度を評価するため X 線回折を反射法により測定した結果を表 2 に示す。回折線は波長の異なる  $K\alpha 1$  と  $K\alpha 2$  が明確に分離していることから、黒鉛化性が高いことが明らかにわかる。006 面 X 線回折線ピークの高さの  $2/3$  の中心角を用い Bragg の式から格子間距離  $d_{002}$  を求めた。その結果いずれのフィルムも天然黒鉛の  $d_{002}$  の  $0.3354\text{nm}$  に近い値になった。

##### (ii) Mosaic Spread (MS)

黒鉛化フィルムの配向性を示すパラメーターとして求めた MS を表 3 に示す。得られた回折線の半値幅が狭いものほど高い面内配向性を示している。一軸延伸したⅢ-2 の値が高いのは、分子鎖の配向性が平面配向から軸配向へ変化したためであると考えられ、二次元的に延伸した方が配向性は向上した。

##### (iii) 最大横磁気抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{\max}$

黒鉛化フィルムの層面に垂直に磁場を印加したときの磁気抵抗の最大値  $(\Delta \rho / \rho)_{\max}$  を表 4 に示した。この値は黒鉛化フィルムの黒鉛化度を表し、高い値になるほど高い黒鉛化度を示す。一軸延伸したⅢ-2 の値が著しく低い。以前の一軸延伸した黒鉛フィルムでも低くなることがわかっており[3]、これはガラス状カーボンが存在しているためと考えられる。

Table 2. Interlayer Spacing of Graphite films

Precursor	$d_{002}$ [nm]
I	0.3355
II	0.3357
III	0.3356
III-1	0.3355
III-2	0.3356
III-3	0.3355
IV	0.3383
PI(PMDA/PDA)	0.3357
PI(BPDA/PDA)	0.3355

Table 3. MS of Graphite films

Precursor	MS (°)
I	5.2
II	14.5
III	7.2
III-1	5.6
III-2	8.7
III-3	6.3
IV	3.6
PI(PMDA/PDA)	8.4
PI(BPDA/PDA)	3.2

Table 4. Magnetoresistance Parameters of Graphite Films

Precursor	$(\Delta \rho / \rho)_{\max}$ (%)	Anisotropy		
		$r_{TL}$	ratios $r_T$	$r$
I	267.0	0.065	0.059	0.062
II	170.3	0.196	0.203	0.200
III	112.6	0.142	0.180	0.161
III-1	220.2	0.034	0.031	0.033
III-2	45.4	0.072	0.049	0.061
III-3	146.2	0.185	0.206	0.196
IV	30.0	0.007	0.260	0.133
PI(PMDA/PDA)	154.4	0.065	0.082	0.074
PI(BPDA/PDA)	910.2	-	-	0.013

(iv) 磁気抵抗異方性比 ( $r$ )

黒鉛化フィルムの層面に平行に磁場を印加したときの磁気抵抗の最小値を求め、 $(\Delta \rho / \rho)_{\max}$  との比  $r_{TL}$ 、 $r_T$  を求めた。この比は MS 同様黒鉛化フィルムの配向性を示し、この値は 0 になるほど高い面内配向性を示す。II と PI(BPDA/PDA) のコポリマーである III-1 は II よりも黒鉛化度が高く  $r$  も著しく低くなった。これは PI(BPDA/PDA) の  $c$  軸配向性の高さを反映したものだと考えられる。また、酸無水物に BPDA を用いた II は PMDA を用いた I より MS、 $r$  の値が共に高く、異方性が大きくなった。これは BPDA のビフェニル基における 2 つのベンゼン環の間でねじれが生じ配向性が悪くなったためと考えられる。

## 4. 参考文献

- [1] M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama, and A. Oberlin, *Chem. Phys. Carbon*, **26**, 245 (1999).
- [2] T. Takeichi, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, and M. Inagaki, *Carbon*, **33**, 1621 (1995).
- [3] T. Takeichi, Y. Endo, Y. Kaburagi, and M. Inagaki, *Carbon*, **36**, 117 (1998).