

ポリイミドを原料とするグラファイトの物性と応用

(株) カネカ 村上睦明

Abstract

High-temperature($>2800^{\circ}\text{C}$) heat treatment of molecular oriented polyimide film yielded a high quality graphite film, composed of thin graphite layers. The graphite films have various forms on heat-treated condition in appearance, and we manufactured sheets of high quality and good flexibility. High-quality and highly oriented graphite block was produced from several hundred to thousand films of $25\mu\text{m}$ thick, which is particularly suitable for constituting optical components for X-ray monochromater. We have developed single-bent and double-bent graphite X-ray condenser devices. The mosaic spread of the diffraction lines was in the order of 0.4 degrees, which enabled X-ray condensation by up to a factor of 10 times for a single-bent type and about 200 times for a toroidal type condenser devices.

1. 緒言

高分子材料の炭素化、グラファイト化の研究は古くから行われ、例えば繊維状ポリアクリロニトリルを用いた炭素繊維、グラファイト繊維は大きな産業になっている。これに対して、高分子フィルムからグラファイトフィルムを作製する方法は1985年に発表された比較的新しい方法で、^{1,2)} 現在でも高品質のグラファイトに転化できる高分子としては、ポリオキサジアゾール (POD)³⁻⁵⁾、ポリイミド (PI)⁶⁻¹³⁾、ポリパラフェニレンビニレン (PPV)¹⁴⁻¹⁵⁾ など数種類の高分子材料が知られているだけである。これらの中でもPIについては最も多く研究がなされ、PIの分子構造や配向のグラファイト化に及ぼす影響、グラファイトの物性について多くの報告がある。

本稿では原料としてPMDA-ODA型PIを取り上げ、グラファイト化反応の進行過程と構造について述べる。次に、優れた物性、柔軟性、弾力性を備えたグラファイトフィルムの製造方法とその応用について述べる。さらに、複数枚のPIフィルムを加圧下高温処理し、高品質・高配向性グラファイト結晶を作製する方法と、放射線光学素子としての応用についても紹介する。

2. ポリイミド (PI) のグラファイト化

2. 1 PIの炭素化・グラファイト化反応¹⁶⁾

PMDA-ODA型PI (Du Pont 社製 Kapton^R) フィルムの重量・面積・厚さの変化を図1に示す。熱分解温度領域 (500~600 $^{\circ}\text{C}$) でフィルムは面方向に76~77%収縮し、厚さ方向は94%に収縮する。その後フィルムサイズは2000 $^{\circ}\text{C}$ 付近までほとんど

変化しないが、2000℃以上の温度領域で面方向のサイズが初期値に対して87～88%に戻り、一方で厚さ方向は初期値に対して約60%に縮む。すなわち、この温度領域で異方的な寸法変化を示す。2000℃以上でのこの様な特異な寸法変化は、易グラファイト化高分子フィルムに特有な変化である。

熱分解反応は、まずイミドの部分で進行し、カルボジイミド化合物を経て再結合し、窒素を含む炭素前駆体となる。この前駆体はPI高分子の配向性を反映した平面性に優れたもので、さらに炭素縮合多環構造の成長を経てグラファイト化する。グラファイト化反応が起きるためには、①炭素前駆体形成のための原料高分子の分子構造、②炭素前駆体配向のためのフィルム中の分子配向、③試料の形態（フィルム、厚さ）、④昇温速度等の熱処理条件、などの因子が重要である。

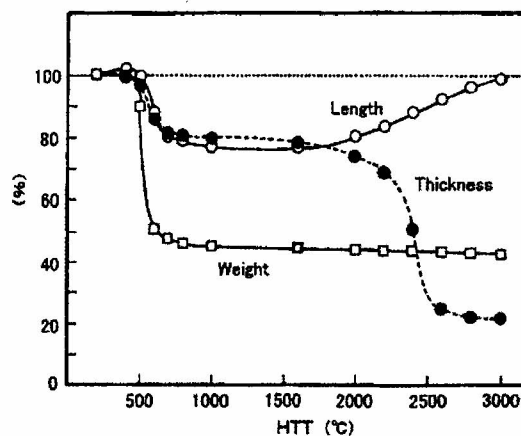


図1 ポリイミド (PNDA-ODA) フィルムの熱処理による重量、面積、厚さの変化

2.2 透過電子顕微鏡による断面観察

図2にはHTT=1000℃処理フィルムの断面透過電子顕微鏡 (TEM)、および制限視野回折 (SAD)の測定結果を示す。TEM測定では炭素縮合多環構造の存在が観察出来るが、それらが配向している様子は確認できない。しかしながら、SAD測定ではフィルム面方向に弱いハロー (図中白矢印) が観察され、1000℃付近の温度領域における炭素縮合多環構造は全体としてはフィルム面方向に平行に配向している事が確かめられた。

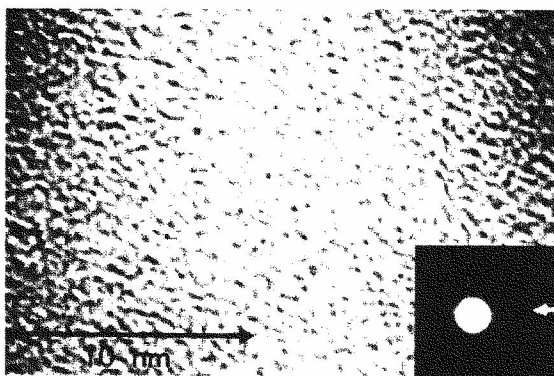


図2 熱処理PIフィルム断面 (HTT=1000℃) の透過電子顕微鏡 (TEM) 測定と制限視野回折 (SAD)測定 (SAD 中白矢印はフィルム面方向を示す)

図3は、それぞれ (a) HTT=2000℃、(b) 2600℃、(c) 3000℃処理した試料におけるフィルム断面のTEM測定の結果である。(a) では波打った形の炭素縮合多環構造が観察されており、この構造は全体としてフィルム面と平行方向に配向している。(b) では、次第にグラファイト構造が形成されその層構造が長く明確になる。この過程でスムーズにグラファイト層が形成されるのは、1000℃付近で形成された炭素前駆体が

その配向を保ったまま炭素縮合多環構造（グラファイト前駆体）となり、さらにそれらが互いにつながってグラファイト構造を形成したためと考えられ、これは典型的な易グラファイト化反応である。また、フィルムの厚さ方向でグラファイト構造が良く進行している部分と未進行の部分が存在しており、フィルム内部でグラファイト化反応は不均一に進行する事がわかる。(c)では、およそ20層（すなわち $L_c=6\sim7$ nm）程度の極めて薄い良質のグラファイト層が積み重なった構造が観察される。

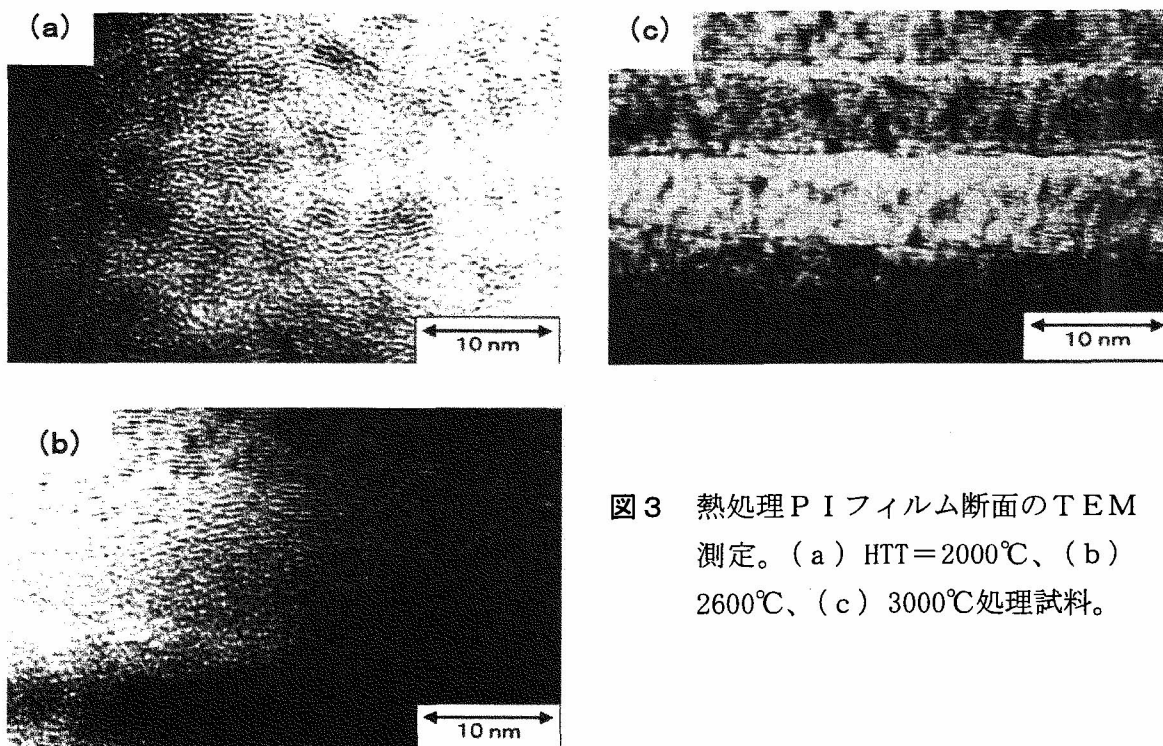


図3 熱処理PIフィルム断面のTEM測定。(a) HTT=2000°C、(b) 2600°C、(c) 3000°C処理試料。

3. グラファイトシートの作製と応用

3.1 柔軟グラファイトシートの作製¹⁸⁾

薄いグラファイト層の集合体であるフィルムからは圧延処理によって柔軟性に富む高品質グラファイトフィルムの製造が可能である。圧延処理により内部の空気層を押し

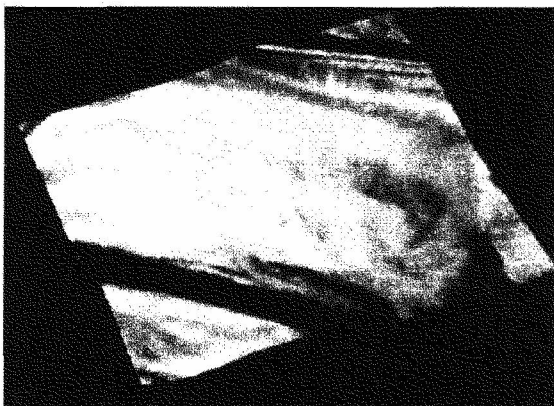


図4 ポリイミドから得られる柔軟なグラファイトフィルムの例。

し出しながら圧縮する事でフィルムに柔軟性を付与出来る。図4には得られた柔軟なグラファイトフィルムの写真を示す。

3.2 柔軟性フィルムの物性^{16,17)}

このフィルムと膨張化グラファイトの圧延処理法によって得られたシーの物性とを比較して表1に示す。このグラファイトシートは、従来法に対して、引っ張り強度、圧縮率、復元率、などの点ではるかに優れた物性を有しており、例えば、伝導度や引っ張り強度は10倍に達する。このような優れた特性と柔軟性が実現できた理由は、得られたグラファイトのLaが大きく、Lc=6~7 nm程度の極めて良質なグラファイト薄膜の集合体として生成すること、さらにこの様な薄膜グラファイトに圧延処理を施し、薄膜層間を剥離させ、薄膜層間がずれる自由度を与える事、によっている。

	グラファイトシート	グラフォイル ^R
密度(g/cm ³)	1.0	1.0
電気伝導度(S/cm) a-b	10000	1000
熱伝導度(W/mK) a-b面	800-1200	100-200
c軸	5	5
引っ張り強度(Kgf/cm ²)	2.0	0.2
圧縮率(%)	71.3	44.4
復元率(%)	76.6	34.2
熱膨張率(1/K) a-b面	0.93×10^{-6}	1×10^{-6}
c軸	32×10^{-6}	30×10^{-6}

表1 グラファイトシートと膨張グラファイトシート(グラフォイル)の特性比較

3.3 放熱材としての応用

CPUの高速・高性能化はノートパソコンや携帯電話の性能向上・多機能化を実現したが、一方で発熱量を増大させ電子機器の熱問題は大きな課題となっている。表1に示した様にポリイミドフィルムから得られたグラファイトフィルムのa-b面方向の熱拡散率は800~1200 W/mKであり、これは銅の熱伝導398 W/mKの2~3倍である。さらに、グラファイトフィルムのC軸方向の熱拡散率は5 W/mK程度であり大きな異方性を持っている。このような特性は熱の拡散には最適な特性であり、現在電子機器の熱拡散には不可欠の素材として、携帯電話、各種ゲーム機、パソコン、などの各種電子機器にその用途が広がっている。

4. グラファイトブロックの作製と応用

4.1 グラファイトブロックの作製^{16,19)}

複数枚のポリイミドフィルムを加圧しながら高温処理し、高品質・高配向性グラファイト結晶を作製する方法が開発された。この方法はHOPG法に比べてはるかに簡

単で、優れた分光特性を有する放射線光学結晶が得られるので、X線のモノクロメータや中性子線の波長フィルタとして使用されている。

グラファイトブロックの作製工程は次の通りである。まず、厚さ 25 μ m の P I フィルム 400~4000 枚を所望の大きさに切断して重ね合わせ、グラファイト製の容器に収納し、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で予備処理（炭素化）を行う。次に 2800~3000 $^{\circ}$ C で本処理をおこないグラファイト化を進行させる。この時、同時にフィルム間を密着させ、配向性を向上させるため併せて加圧処理を行う。加圧中の昇温速度、圧力の大きさ、加圧のタイミング等が特性に大きな影響を与える重要な工程になる。得られたグラファイトブロックの物性値を表 2 に、その写真を図 5 に示す。グラファイト面間距離、電気伝導度等の物性はいずれも単結晶グラファイトと同等の値である。

表 2 得られたグラファイトブロックの物性と単結晶グラファイトの比較

	グラファイトブロック	単結晶
層間距離 (nm)	0.3354-0.3358	0.3354
密度 (ρ/cm^3)	2.24-2.25	2.267
電気伝導度 a-b 面 (S/cm) c 軸	20,000-23,000 5-6	25,000 1-100
熱伝導度 a-b 面 (W/mK) c 軸	1200 5	200-500 40-80
Mosaic Spread ($^{\circ}$)	0.3-0.4	-
熱膨張係数 a-b 面 c 軸	-1.0×10^{-6} 27×10^{-6}	-1.5×10^{-6} 27×10^{-6}
音速 (m/sec)	18000	-
ヤング率 (GPa)	750	-

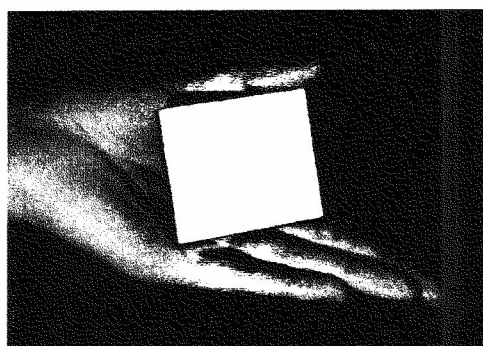


図 5 P I フィルム (25 μ m) の積層法により得られたグラファイト X 線モノクロメータ

4. 2 X線モノクロメータ¹⁹⁻²²⁾

モノクロメータ結晶では特定の結晶面のブラッグ反射を利用する。バックグラウンドはもちろん、 K_{β} 線もほとんど完全に除去されるのでX線の単色化には極めて有効な方法である。中でもグラファイトの(002)回折線は他のX線分光結晶に比べて非常に高い反射能力を有しているのでモノクロメータとして広く使用されている。X線分光結晶としてのグラファイトの良否はa-b面の配向性で決定されるが、その配向度はモザイクスプレッド値(MS: ロッキングカーブの半価幅($^{\circ}$))で評価され、優れた光学結晶ほどその値は小さくなる。P I フィルム積層法によって得られる結晶のMS値は0.3~0.4 $^{\circ}$ であり、HOPGと同等の優れた高配向性を有している。表3にはモノクロメータの反射特性をHOPGと比較して示す。このモノクロメータは、従来こ

の分野で標準結晶として使用されてきたHOPGモノクロメータと比較すると以下の特徴がある。①HOPGよりもX線反射強度が高い、②結晶内部の回折強度の均一性が良い、③反射（ロッキングカーブ）特性が良い、④製法が簡単で湾曲結晶などの特殊な形状が得られる事である。反射強度は1.2倍（Cu-K_α線の場合）であり、波長の長い線源では更に高倍率である。

以上の特徴から、このグラファイトブロックはX線装置の小型化、大出力化に有利でX線回折装置、蛍光X線分析装置などの分光結晶として広く使用されている。

表3 グラファイトブロックのX線反射特性（相対強度はHOPGを1とした場合の強度比）

試料 No	モザイク	強度 CPS (I/I ₀)	反射率 (I/I ₀)	相対強度
1	1790	9373/23200	40.4%	1.22
2	1775	9582/23200	41.3	1.22
3	1747	9580/23200	41.3	1.20

4. 3 中性子線フィルタ²⁰⁾

中性子線用フィルタはモノクロメータで単色化された中性子線から高次の反射を除く役割を果たすもので、より大きなブロックが必要となる。図6には開発された中性子線フィルタの写真を示す。中性子線フィルタの特性は、 $(I/I_0)_\lambda = 0.724$ 、 $(I/I_0)_{\lambda/2} = 2.1 \times 10^{-4}$ 、であった。これは波長 λ の中性子線は72.4%を透過するが、除去したい $\lambda/2$ の中性子線は0.0021%しか透過しない事を示しており、フィルタとして優れた特性を有している事が分かる。現在この中性子フィルタは世界各地の研究機関で使用されている。

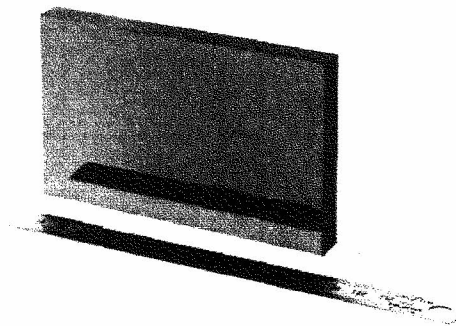


図6 開発された中性子線フィルタ

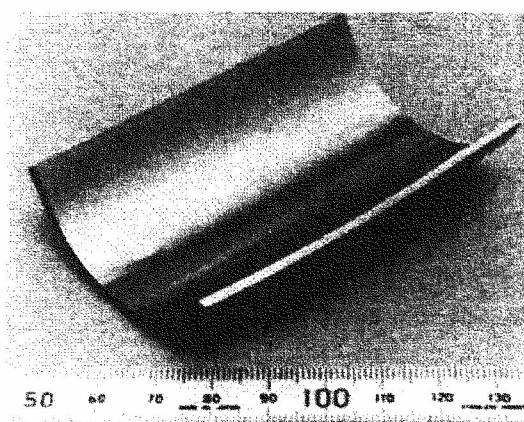
4. 4 シングルベント型X線集光素子

湾曲型グラファイト結晶ではX線の単色化と集光が同時に可能となる。一軸的に湾曲した素子は、予備処理工程、本処理（グラファイト化）工程、アニーリング工程、を経て作製され、MS値が0.4°台の特性をもつ結晶が得られている。シングルベント型結晶においては線状の集光が行なわれるが、その曲率によって平板型結晶にくらべて約5~10倍の集光特性が得られる。本製造法の特徴は従来の方法にくらべて湾曲率の大きな素子が比較的自由に得られることであり、湾曲率の違いに応じてX線の集光度をさらに上げることが可能である。

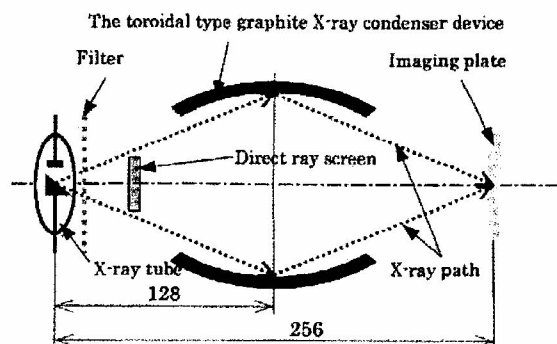
4. 5 トロイダル型X線集光素子^{23, 24)}

トロイダル形状ではX線の入射角度を常に一定に保ってブラッグ反射を起こし、X線の単色化と共に一点に集光することが出来る。一度の成型でこの様なトロイダル状素子を作成する事は不可能であるため、1/3に分解した形状を3個作成し、組み合わせてグラファイトX線集光結晶を作製した。図7には開発したトロイダル結晶写真および集光の原理を示す。トロイダル形状グラファイト集光素子は、フィルムを2軸で曲げるため対角線上にシワが発生し易く、シングルベント型素子よりもさらに精密な圧力・温度の制御が必要となる。

焦点位置(240mm)におけるX線強度を測定した結果、集光X線強度は直接X線強度に対し213.7倍であった。また焦点から2mm前方では約90%、2mm後方では約70%の強度となった。



(a)



(b)

図7 (a) 開発されたトロイダル型X線集光素子(全体素子の1/3)。これを3個あわせてトロイダル(樽型)とする。(b) 集光の原理(Cu-K_αの場合)。

5. 結論

分子配向させたPMDA-ODA型PIフィルムのグラファイト化反応はフィルム面に平行になるように起こり、最終的に厚さ6~7 nm程度の極めて良質のグラファイト薄膜集合体となる。熱処理プロセスの制御で柔軟性に富む高品質グラファイトシートが作製され、このシートは従来法によるシートに対して引っ張り強度、圧縮率、復元率、熱伝導性、導電性などの点ではるかに優れた物性を有しており、その高熱伝導性を利用した熱拡散フィルムとして利用されている。

複数枚のPIフィルムを積層、高温加圧成形をして高品質グラファイトブロックが得られた。X線回折強度比はHOPGの1.2倍であり、X線モノクロメータとして広く利用されている。この方法を用いて分光と集光の機能を持つ素子が開発された。得られたシングルベント型放射線光学素子は平板型に比べて5~10倍の集光特性が得られ、トロイダル型素子では200倍の集光特性が得られた。

参考文献

- 1) 村上睦明, 高分子学会第 34 回高分子討論会予稿集、P2929, 1985
- 2) 大西敏博, 日本化学会第 50 春季年会要旨集、3Z37, 1985.
- 3) Murakami, M, Watanabe, K. and Yoshimura, S., Appl. Phys. Lett., 48, 23, 1594, 1986.
- 4) Murakami, M. and Yoshimura, S, Synth. Met., 18, 509, 1987.
- 5) Yasujima, H, Murakami, M. and Yoshimura, S, Appl. Phys. Lett., 49, 499, 1986.
- 6) Inagaki, M, Sato, M, Takiguchi, T, Yoshida, A. and Hishiyama, Y, Carbon 32, 637, 1994.
- 7) Takeichi, T, Endo, Y, Kaburagi, Y, Hishiyama, Y. and Inagaki, M, J. Appl. Poly. Sci., 61, 1571, 1996.
- 8) 羽島浩章、山田能生、白石稔, 資源環境技術総合研究所報告 NO.17, p71, 1996.
- 9) Kaburagi, Y, Yoshida, A, Kitahara, H. and Hishiyama, Y, Tanso, 171, 24, 1996.
- 10) Konno, H, Nakahayashi, T. and Inagaki, M, Carbon, 35, 669, 1997.
- 11) Takeichi, T, Endo, Y, Kaburagi, Y, Hishiyama, Y. and Inagaki, M, J. Appl. Poly. Soc., 68, 1613, 1998.
- 12) Inagaki, M, Takeichi, T, Hishiyama, Y. and Oberin, A, Chem. Phys. Carbon, 26, 245, 1999.
- 13) Takeichi, T, Zuo, M. and Hasegawa, M, J. Poly. Soc. Part B: Poly. Physics, 39, 3011, 2001.
- 14) Ohnishi, T, Murase, I, Noguchi, T. and Hirooka, M, Synthetic Metals, 14, 207, 1986.
- 15) Ohnishi, T, Tanso, 129, 81, 1987.
- 16) Hoshi, T. and Murakami, M, National Technical Report, 40, 74, 1994.
- 17) 西木直巳, 武弘義, 渡辺和廣, 村上睦明, 吉村進, 吉野勝美, 電学論 A, 124, 812, 2004.
- 18) 西木直巳, 武弘義, 村上睦明, 吉村進, 吉野勝美, 電学論 A, 123, 1115, 2003.
- 19) Murakami, M, Nishiki, N, Nakamura, K, Ehara, J, Kouzaki, T, Watanabe, K, Hoshi, T. and Yoshimura, S, Carbon 30, 255, 1992.
- 20) 村上睦明, 星俊春, 西木直巳, 放射光, 6(3), 43, 1993.
- 21) Ohno, K, Murakami, M, Hoshi, T, Kobayashi, Y, Shoji, T. and Arai, T, Advance in X-ray Analysis, 37, 545, 1994.
- 22) Nishiki, N, Metoki, N, Koike, K, Suzuki, J, Fujiwara, S, Haga, Y. and Koizumi, S, J. Phys. Soc. Jpn.70, 480, 2001.
- 23) 西木直巳, 川島勉, 中裕之, 牧野正志, 松原栄一郎, まてりあ, 38(1), 43, 1999.
- 24) 西木直巳, 川島勉, 村上睦明, 吉村進, 吉野勝美, 電学論 A, 124, 1059, 2004.