パイロリティック・グラファイトの合成と物性

非会員 西木 直巳^{*}正 員 武 弘義^{**}非会員 村上 睦明^{***}非会員 吉村 進^{***,****}正 員 吉野 勝美^{** ,****}

Synthesis and Characterization of Pyrolytic Graphite from Heat-treated Polyimide

Naomi Nishiki^{*}, Non-member, Hiroyoshi Take^{**}, Member, Mutsuaki Murakami^{***}, Non-member,
Susumu Yoshimura^{***,****}, Non-member, Katsumi Yoshino^{** ,****}, Member

High-temperature heat treatment of polyimide (Kapton) film yielded a highly oriented graphite film, composed of nearly ideal thin graphite layers with 6 ~ 7nm in thickness. The graphite films assumed various characteristic forms in appearance depending on heat-treatment. The graphite films containing minute vesicles within the film were obtained starting from a thick polyimide film, which yielded a flexible graphite sheet with excellent physical and mechanical properties compared with commercialized, expanded graphite sheets.

キーワード: ポリイミド, カプトン, グラファイト, 高温処理, 柔軟性

Keywords: polyimide, Kapton, graphite, heat treatment, flexibility

1. 緒言

グラファイトは高耐熱・軽量・高導電性・高弾性であるため、電極材料、ガasketなどの工業材料として、また断熱材や航空宇宙、スポーツ用途等の複合材料等として広く使われている。また、最近では、フラーレンやナノチューブが注目を集め、電子回路、ディスプレイ用電子放出電極、二次電池電極、医療分野等への応用が検討されている。これに対して人工のグラファイトシートは、従来一般に天然に産出する微小結晶から作製されたエキスパンドグラファイトをシート化して使われてきた。しかし、近年いくつかの高分子材料の熱処理によって直接グラファイトフィル

ムを製造する方法が開発され、この方法で得られたグラファイトフィルムは従来に比べてはるかに優れた物性値を有している事が明らかになった。そのため工業材料としての価値が認められ、特にポリイミドから得られたグラファイトフィルムは高熱伝導性と異方性を利用したノートパソコンや携帯電子機器用の熱伝導シートとして使用され始めている。

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、例えば繊維状のポリアクリロニトリル (PAN) 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直接高品質のグラファイトフィルムが得られることは 1985 年に発表されたが⁽¹⁾、現在でも高品質のグラファイトフィルムに転化できる高分子材料としては、ポリオキサジアゾール (POD)、ポリイミド (PI) など数種類の高分子材料が知られているだけである。例えば、ポリイミド、ポリオキサジアゾール等を出発高分子とするグラファイト化は、吉村・村上⁽²⁾⁽³⁾、稲垣・菱山^{(4)~(7)}、長谷川⁽⁸⁾⁽⁹⁾、塩谷⁽¹⁰⁾らによって報告されており、ポリパラフェニレンビニレン等の高分子を出発原料とするものについては、大西^{(11)~(13)}、吉野⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾らによって報告されている。これらの高分子の中でポリイミドを出発原料としたグラファイトフィルムについては最も多く研究がなされている。例えば、菱山らは得られたグラファイトフィルムの物性についていくつかの報告を行っており、長谷川らはポリイミド原料のグラファイト化に及ぼす影響につい

* 松下電器産業 (株) 生産技術本部
〒571-8502 門真市松葉町 2-7
Processing Engineering Development Center, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
2-7 Matsuba-cho, Kadoma 571-8502

** 大阪大学 大学院 工学研究科
〒565-0871 吹田市山田丘 2-1
Department of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871

*** 松下技研 (株) 新素材研究所
〒214-8501 川崎市多摩区東三田 3-10-1
Advanced Materials Research Laboratory, Matsushita Research Institute Tokyo, Inc.
3-10-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214-8501

**** 長崎総合科学大学
長崎市網場町 536
Nagasaki Institute of Applied Science
536 Aba-cho, Nagasaki-shi, Nagasaki 851-0193

て、特にポリイミド分子の配向性がグラファイト化に及ぼす影響について報告している。また、村上らは複数枚のポリイミドフィルムを加圧熱処理してグラファイトブロックを作製する技術を開発した⁽¹⁶⁾。このグラファイトブロックは気相堆積法による HOPG⁽¹⁷⁾と同等の高配向性を有しており X 線のモノクロメーターとして使用されている⁽¹⁸⁾。また、星らはポリイミドから得られるグラファイトフィルムが優れた機械的・熱的性質を持っていることを報告している⁽¹⁹⁾。さらに、インターカレーションによって飛躍的に導電率が向上する特性⁽²⁰⁾⁽²¹⁾や特殊な形態⁽²²⁾を持つことも報告されている。しかしながら、なぜこれらの限られた高分子のみが良質のグラファイトフィルムに転化できるのか、あるいはそのグラファイト化反応が如何にして進行するのか、なぜ、この方法で得られたグラファイトが優れた機械的・熱的性質を持つのか等、その詳細については不明な点も多い。

本稿では、ポリイミドを出発原料として取り上げ、導電率の変化、透過 X 線回折像の変化、SEM 観察からそのグラファイト化のプロセスを検討する。また、熱処理条件を制御することで、外観の異なるグラファイトシートが製造でき、この現象を利用してグラファイトとしての高い品質を保ちながら柔軟で弾力性のあるグラファイトシートの製造方法を確立したので報告する。

2. 実験方法

〈2・1〉 出発高分子材料 出発高分子材料として、ポリイミドフィルム（デュボン社製、Kapton®フィルム H タイプ）を用いた。Kapton®フィルムには、30H（厚さ 7.5 μm）、50H（厚さ 12.5 μm）、100H（厚さ 25 μm）、200H（厚さ 50 μm）、300H（厚さ 75 μm）、500H（厚さ 125 μm）がある。これらのポリイミドフィルムは、同じように熱処理をしても外観（表面）の状態に大きな差が生じる。薄い原料フィルムから作製したグラファイトフィルムは平滑な外観を持ち、厚いフィルムから作製した物は表面の凹凸が激しくなる傾向がある。200H は、熱処理条件を変えることで外観を作り分けできることが分かったので、これを標準試料として以下の実験を行った。

〈2・2〉 熱処理方法 熱処理には株式会社成電製作所製の管状カーボンヒーターを用いた横型電気抵抗加熱炉を使用した。ポリイミドフィルムは、図 1 のような等方性カーボンブロックを加工した坩堝に入れ、ロータリーポンプでアルゴンガスに真空置換後、アルゴンガスフロー中で熱処理を行った。ガスフロー中で行った理由は、酸素の混入を減らし熱処理過程で発生するガスを除去するためである。試料は 50×30mm とし、一定の速度で昇温、最高処理温度（HTT）到達後 1 時間保持し自然降温させた。坩堝中の押さえ板の荷重（約 200g/枚）が試料にかかるが、最上段と最下段の外観や物性値に差異が見られないため、その影響は無視した。

〈2・3〉 評価方法 導電率の測定は、Quantum Design 社製 PPMS を用いて、標準的な 4 端子法により行なった。

図 1 熱処理用カーボン坩堝

Fig. 1. Carbon pot for heat treatment.

音速は、幅 5mm 長さ 30mm に切り出した試料の一端を加振器に取り付け、他端の変位速度をレーザー変位計により測定し、計算でヤング率 E を求めた。密度 ρ は外形寸法と重量から求め、下記の式 1 により音速値 c とした。

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \dots\dots\dots (1)$$

X 線回折像の測定は、マックスサイエンス社製 MX P³ によって行った。透過電子顕微鏡の観察は、日本分光 JEM-400F を用いて行った。耐折試験は、東洋精機株式会社製 MIT 耐揉疲労試験機 D 型を用い、曲げ半径 2mm、曲げ角度 ±90° で曲げ回数により比較評価を行った。

3. 実験の結果及び考察

〈3・1〉 処理温度による特性変化 ポリイミドフィルムの熱処理による外見上の変化はおおよその様に進行する。500～600℃の温度領域でポリイミドの黄色い透明色は不透明黒色に変化し、800℃付近ではガラス光沢のある黒色となる。1000～2000℃の間では外見上の変化はほとんどないが、2200℃を超えた付近でガラス光沢は消失する。ポリイミドの熱分解は 500～600℃で開始し、分解ガスの発生は 1200℃までにほぼ完了する。試料の面方向のサイズはポリイミドフィルムの熱分解領域で 76～77%に収縮するが厚さは約 94%と変化が小さい。その後、試料のサイズは 2400℃あたりまでほとんど変化しないが、2400℃以上の温度領域では試料の面方向のサイズが初期に対して 87～88%に戻り、厚さ方向は初期に対して約 60%に縮むことが観察された。すなわちこの領域では試料の面方向と厚さ方向で異方的な寸法変化を示す。図 2 には昇温速度 7deg/min で熱処理したフィルム面方向の導電率の処理温度依存性を示す。導電率は 1000℃までの炭素化の過程で急激に増加するが、その後 1300℃から 2200℃の範囲ではあまり変化しない。しかし、2200℃付近から再び増加し、この領域でのグラファイト化反応が進行していることが予想できる。

図 3 にはフィルム面方向の音速およびヤング率の処理温度依存性を示す。音速値やヤング率は HTT=2400℃を超えた付近から急速に上昇している。グラファイトの a-b 面方向は高い音速値、高いヤング率を持つことが知られてい

図 2 室温における導電率の熱処理温度依存性
Fig. 2. Dependence of room-temperature electrical conductivity on heat-treatment temperature (HTT).

図 3 音速とヤング率の熱処理温度依存性
Fig. 3. Dependence of sound velocity and young's modulus on HTT.

るので、この温度領域での音速値やヤング率の上昇は直接的に、グラファイトの層構造がフィルム面方向に平行に発達して行く状況を示している。

以上の変化からポリイミドフィルムの炭素化は 1000°C 付近までにほぼ完了し、2400°C 付近からフィルム面と平行方向へのグラファイト層構造の発達が始まると考えられる。

〈3・2〉 熱処理による X 線回折像の変化 図 4 には $\text{HTT}=600\sim 2000^\circ\text{C}$ の温度領域の、図 5 には $\text{HTT}=2000\sim 3000^\circ\text{C}$ の温度領域における透過 X 線回折像の変化を示す。低角度側で高い強度を示しているのは、X 線の入射角が浅く、試料の表面状態の影響により見かけ上強度が大きくなっていると考える。これらの回折像にはいずれも (002) の弱い回折線が観察されている。グラファイト (002) 回折線の回折角 (2θ) は網面間の距離を示し、グラファイトの層構造がフィルム面方向に完全に平行ならば透過 X 線回折像には出現しない回折線である。また、グラファイト化の進行と共に

図 4 熱処理温度による透過 X 線 ($\text{CuK}\alpha$) 回折像の変化 (600~2000°C)

Fig. 4. Change in transmitted X-ray ($\text{CuK}\alpha$) diffraction patterns with progressive HTT's from 600 to 2000°C.

図 5 熱処理温度による透過 X 線 ($\text{CuK}\alpha$) 回折像の変化 (2000~3000°C)

Fig. 5. Change in transmitted X-ray ($\text{CuK}\alpha$) diffraction patterns with progressive HTT's from 2000 to 3000°C.

に完全な層構造が形成されるに伴って広角度側にシフトする。従って、この (002) 回折線の出現の有無、出現位置、回折線の鋭さを観察すれば、ある程度グラファイト面の発達の様子を知ることが出来る。

1000°C の (002) 回折線は非常にブロードでそのピーク位置は、およそ $2\theta=23.0^\circ$ であり、この値から面間距離を見積もると 0.3864nm となった。(正確にはこの様なブロードな回折線の場合にはシリコンを内部標準として使用したライン補正が必要であるが、ピークが弱いのであえて補正はしなかった) この値はグラファイト単結晶値 (0.3354nm) に比べ大きな値となっている。このことから 1000°C 程度で処理した炭素は完全な非晶質炭素ではなく部分的に小さな炭素六角網目構造の存在する構造であることがわかる。グラファイト構造が形成された場合、この (002) 回折線 (002) は本来非常に強い強度を持つものであるが、1000°C 処理の (002) 回折線は (10) 回折線に比べて 2 倍程度の強度でしか出現し

ていない。1000℃付近で形成される炭素六角網目構造は全体としてはフィルム面方向に配向しており、そのために強度が弱くなったと考えられる。これに対して HTT=1300℃、1600℃の回折像からは(002)回折線が消失する傾向にある。網目構造の発達が進行した場合には(002)回折線の強度は強くなり、網目構造がフィルム面と平行に配向する場合には、その回折線強度は弱くなるので、この温度領域では網目構造がフィルム面と平行に配向する現象が優先的に起きると予想できる。これらの事は、この 2000℃以下の温度領域における制限視野回折測定からも確認されている⁽¹⁶⁾。図 5 に示した HTT=2000～3000℃以上の温度領域の回折像においても弱い(002)回折線が観察され、処理温度の上昇と共に広角度側にシフトしている。例えば、HTT=3000℃の試料における(002)回折線のピーク位置は $2\theta = 26.0^\circ$ であり、この値から見積もった層間距離は 0.3424nm である。ちなみに同じ試料を反射法によって測定した(002)回折線を用いて計算した層間距離は 0.3358nm であり、単結晶値に極めて近い値であった。この温度領域ではグラファイト構造の発達が優先的に起きていると考えられる。グラファイト(10)回折線は、すでに 2000℃の処理温度で現れているが、この回折線が(100)と(101)に分裂し始めるのは 2600℃からであり、明確に別れるのは 3000℃に至ってからである。同様に 3000℃では(11)回折線も(110)と(112)の二本に別れて出現する。このような回折線の変化は、2000～2200℃の間に形成されたグラファイト構造においては炭素六角網目構造が平行に積み重なってはいるが、その重なり規則性がないことを示し、2600℃以上ではグラファイト層がフィルム面方向に配列するばかりでなく、層間の垂直方向の規則性を持つグラファイト構造が完成したことを示している。

〈3・3〉 透過電子顕微鏡による観察 図 6、図 7 及び図 8 は透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したフィルム断面のグラファイト構造発達の様子である。それぞれ、図 6 は HTT=2000℃、図 7 は 2600℃、図 8 は 3000℃で熱処理した試料の観察結果である。

HTT=2000℃の TEM 像 (図 6) には波打った形のグラファイト前駆体の層構造が観察されており、図中のいくつかの矢印で示した様に、この層は全体としてはフィルム面に平行な方向に配向している。このようなグラファイト前駆体の配向は出発原料であるポリイミドフィルムにおいて分子がフィルム面方向に配向していることを反映したものであろうと考えられる。事実、Kapton®フィルムはフィルム面方向に分子配向した高弾性フィルムであることが知られている。

HTT=2600℃の TEM 像 (図 7) ではグラファイトの層構造はより明確になりその層も長くなる。すなわちグラファイト前駆体が相互に平行になるようにつながりグラファイト構造を形成して行くと考えられる。この過程でグラファイト層がフィルム面にほぼ平行に形成されるのは、2000℃付近でのグラファイト前駆体が全体としてはフィルム面方向に配向していることによるのであろう。これらは易グラ

図 6 HTT=2000℃処理フィルムの断面
TEM 像 (002 格子像)

Fig. 6. TEM image of (002) lattice observed from the cross-sectional direction (for HTT=2000℃).

図 7 HTT=2600℃処理フィルムの断面
TEM 像 (002 格子像)

Fig. 7. TEM image of (002) lattice observed from the cross-sectional direction (for HTT=2600℃).

ファイト化炭素における典型的な反応であり、事実、配向のほとんど無いポリイミドフィルムでは難グラファイト化カーボンとなり、良質のグラファイトには転化できないことが知られている。

この温度領域で注目すべき点はフィルムの厚さ方向でグラファイト化が比較的良く進行している部分 (A と C)、とグラファイト化の進行が遅い部分 (B) が層状に存在していることである。フィルム内部においてグラファイト化反応は不均一に進行することが分る。また、グラファイト層

図 8 HTT=3000°C処理フィルムの断面
TEM 像 (002 格子像)

Fig. 8. TEM image of (002) lattice observed from the cross-sectional direction (for HTT=3000°C).

図 9 HTT=3000°C処理フィルム面の TEM 像
(110 格子からのモアレ像)

Fig. 9. TEM dark-field image of the (110) lattice viewed from the direction normal to the basal plane (HTT=3000°C).

の比較的良く発達した部分でもグラファイト層の不整合が生じている部分が観察され (図中円で囲んだ部分), まだ不完全なグラファイト構造であることが分る。

HTT=3000°Cでの TEM 像 (図 8) では, およそグラファイトの層数にして 20 層 (すなわち $L_c=6\sim 7\text{nm}$) 程度の極めて薄い良質のグラファイト層 (図中の矢印) が積み重なった構造が観察される。この層の厚さは熱処理条件が同じなら, ほとんど変わらないという特徴を持っており, グラファイト層における面方向の長さ L_a は極めて大きい。

図 9 は 3000°C 熱処理試料をさらに $0.1\mu\text{m}$ 以下に剥離した試料の表面方向からの TEM 観察像である。面方向からの TEM 像には高結晶性の薄いグラファイト層がランダムに重なった場合のモアレ回折が観察され, さらにこの部分の制限視野回折の結果から, 上記の薄いグラファイト層の間

図 10 グラファイト表面の SEM 写真
(熱処理条件③(表 1))

Fig. 10. SEM image of the graphite film obtained by a heat-treatment condition ③ (See Table 1).

図 11 グラファイト表面の SEM 写真
(熱処理条件②(表 1))

Fig. 11. SEM image of the graphite film obtained by a heat-treatment condition ② (See Table 1).

には結晶関係は存在せず, 互いに独立して存在していると考えられる。この様な観察は図 8 における TEM 観察とよく一致している。以上の結果から, グラファイト化ポリイミドは極めて薄い高品質グラファイト膜の集合体であるとみなすことができる。

〈3・4〉 昇温条件の影響 前項での観察からグラファイト化ポリイミドは極めて薄い ($L_c=6\sim 7\text{nm}$ 程度) 良質のグラファイト層の集合体であることが分った。この様なグラファイト層を持つフィルムからは柔軟性に富む高品質のグラファイトフィルムの製造が可能であると考え, プロセスの検討を行った。

Kapton®フィルム 200H を用いて昇温速度を変更しその影響を検討した結果, 1000°C 以下の温度領域と 1000~3000°C の温度領域での昇温速度を変えることによって得られるグラファイトフィルムの外観が大きく変化することが分った。代表的なフィルム表面の SEM 写真を図 10(a), (b), 図 11(a), (b) に示した。図 10 は表面にほとんど凹凸のない硬いフィルムであり, 図 11 は表面に凹凸の発生した状態 (発泡したような状態) にあるフィルムである。この図 11 の状態がさらに進行すると, グラファイトはボロボロの断片になりフィルム状態を保持することができなくなる。我々は, この様な試料形状の違いは内部からのガス発生による影響と考え, まず発生ガスを制御することを目的に熱処理プロセスの検討を行った。当初, 1000°C 以下の温度領域におけ

表 1 昇温速度が熱処理試料の厚さと
見かけ密度に及ぼす影響(HTT=2800℃)

Table 1. Effect of heat-treatment condition on
thickness and density of graphite films
(HTT=2800℃).

	Heat-treatment condition		Thickness after heat -treatment	Density
	~1000℃	1000~2800℃		
①	1.5(deg/min)	5(deg/min)	29(μ m)	1.6
②	1.5	20	55	0.8
③	7	5	23	2.0
④	7	20	22	2.1

る昇温速度は遅いほどゆっくりと分解が進行し、安定した品質の試料ができると考えた。しかし予想に反して、この温度領域での昇温速度が遅い場合には発泡の進んだボロボロの状態になり、むしろ、この領域の昇温速度を上げることによって平滑な試料が得られる傾向があることが分った。これは、昇温速度が遅い時にはより緻密なガラス状炭素が形成され、1000℃以上での発生ガスの逃げ道が遮断されるために生じると考えている。この結果から、昇温速度の遅い条件を 1.5 deg/min, 早い条件を 7 deg/min と設定として実験を行った。7 deg/min 以上の設定条件ではデータのばらつきが大きくなり、安定した結果が得られなかった。

これに対して、1000~2800℃間の熱処理は、昇温速度が遅いほど平滑な表面を持つ試料となる傾向がある。例えば、昇温速度を 20 deg/min 以上にした場合にはボロボロのフィルムになり、フィルム形状を保つことができず、昇温速度を 5 deg/min 以下にすると外観は図 10 の様に平滑になった。グラファイト化の反応は昇温速度によって影響をうけることは良く知られており、昇温速度を遅くすることは高品質のグラファイトの生成に寄与していると考えられる。この結果から、1000℃以上の温度領域での昇温時の温度勾配として 5 deg/min と 20 deg/min を選択しその影響を検討した。

出発高分子の厚さもこの外観の形状に大きな影響があり、同じ条件でも厚さが異なれば異なった表面状態のグラファイトフィルムになる。フィルムの厚さが薄いほど平滑な表面状態になりやすく、厚いフィルムほどボロボロの状態になり易い。表 1 に、昇温速度を変えて HTT=2800℃とした場合の処理後の厚さを示す。試料②では処理後の厚さが、試料①、③、④に比べて 2 倍以上に膨らんでおり、上記の発泡状態となった。そこで、代表的な例として、試料②と③を用いてさらに詳しい検討を行った。試料②の導電率は、その厚さから単純計算した場合 5000 S/cm であるのに対して、試料③では 14000 S/cm であった。しかし、試料の見かけの密度が異なることから、試料②の厚さを試料③と同じ 23 μ m として計算しなおすと、導電率は 12500 S/cm となる。すなわち、フィルムの外観上の違いにも拘わらず、試料②でも③でもほぼ同等の導電性を持つグラファ

図 12 試料②の(002)回折線プロファイル

Fig. 12. Profile of the (002) reflection of the sample②.

図 13 試料③の(002)回折線プロファイル

Fig. 13. Profile of the (002) reflection of the sample③.

イトが得られていると予想できる。図 12, 図 13 にはそれぞれ試料②、試料③の X 線反射法によって測定した (002) 回折線のプロファイルを示す。測定は CuK α 線を使用し、20 kV, 10 mA の条件で行った。その結果、②の条件でも③の条件でも回折線のピーク位置、半値幅などに差は観察されず、この事からいずれの試料でも同程度にグラファイト化反応が進行していると結論した。

〈3・5〉 低温電気物性 試料②、③における低温電気物性を測定し、得られたグラファイトの特性を比較検討した。図 14 は試料②および③の低温で導電率比の変化を示す。なお、この図で縦軸は室温での導電率と各測定温度での導電率との比を取ったものである。試料①でも②でも、室温から 50 K までは半導体的に導電率が小さくなるが、50 K 付近で伝導度の最小値を示した後、それより低温の領域では金属的な挙動に変化し導電率が増加する。その特徴は、従来知られたグラファイト材料に比べて半導体的領域 (室温~50 K) での導電率の温度依存性が非常に大きいことにある。例えば試料②における ρ_{50}/ρ_{RT} は 1.43 であり、試料③における値は 1.31 であった。2900℃で処理した各種の炭素・グラファイト材料の導電率の温度依存性に関する報告⁽²³⁾⁽²⁴⁾が成されており、全温度領域で金属的な導電性を示す材料から全温度領域で半導体的な導電性を示す材料まで各種の炭素・グラファイト材料の例が知られている。室温での導電率が試料②や③とほぼ同等の高い値を示すグラファ

イト材料においては、常温から 100 K 付近までの温度依存性は非常に小さい場合が多い。逆に、試料②や③の様に ρ_{50}/ρ_{RT} が 1.3~1.4 程度の温度依存性をもつ炭素材料では室温導電率が 5000 S/cm 以下で、全温度領域で半導体的挙動を示すものがほとんどである。すなわちポリイミドの熱処理によって得られたグラファイトフィルムは、常温での高い導電性、50 K 以下での金属的挙動を示すにもかかわらず、常温~50 K の範囲では非常に温度依存性の大きい半導体的な挙動を示すという特徴をもっている。

この様な温度依存性を示す理由は、先に述べた様にポリイミドフィルムから得られるグラファイトフィルムが本質的には 6 nm 程度の Lc をもつ非常に薄いグラファイト層の集合体であるためと考えられる。すなわち、一枚のグラファイト層からなる炭素六角網目構造は本質的に半導体であるが、3 次元結晶においては層間の相互作用によって荷電子 π バンドと伝導 π バンドがわずかに重なり、 π 電子が伝導電子として結晶中を自由に動けるようになる。6nm 程度の非常に薄いグラファイト層の場合には電子の動きは二次元的な電子に近く、グラファイト薄層間での散乱の影響を受けるものと考えられる。

次に、試料②と③で $\rho_{4.2}/\rho_{RT}$ の比を比較する。試料②における $\rho_{4.2}/\rho_{RT}$ は 1.31 であるのに対して、試料③では 1.20 であり、試料②の値の方が大きくなっている。格子欠陥の少ない結晶においては伝導電子の散乱は格子の熱振動であるフォノンによる散乱と欠陥による散乱に分けて考えられる。フォノンによる散乱は温度の減少により少なくなり、0 K では零になるので、残留抵抗と呼ばれる液体ヘリウム温度 (4.2 K) と室温での比、 $\rho_{4.2}/\rho_{RT}$ を比べることにより結晶の完全性の目安が得られる。すなわち、グラファイト化の程度が同じでも、その結晶子のサイズや、結晶子粒界の欠陥濃度の数が異なる場合にはこの比が異なることになる。このことから試料③の方が試料②に比べて格子欠陥の少

ないグラファイトであると考えられる。

この事を確認するために、試料②に対してラビング処理を施し強制的に格子欠陥を導入する操作を行い、その電気特性に及ぼす影響について測定した。ここで、ラビング処理とは、例えば試料②を一定間隔に設定した二本のローラーの間を通すことにより圧縮し、内部の空気層を押し出す処理のことを言う。表面に垂直方向から圧縮する方法ではシワを作ってしまう場合が多々あり、シワを追い出すように圧縮する必要がある。本稿ではこのような操作をラビング処理と呼ぶことにした。この様な処理を加えることにより試料②の厚さは 30 μm となった。図 15 にはこの様なラビング処理をおこなった試料における低温での導電率の温度依存性を示す。なお室温での導電率は厚さ 30 μm を仮定して算出したが、ラビング処理によって室温での導電率そのものは殆ど変化しなかった。このラビング試料における ρ_{50}/ρ_{RT} 、 $\rho_{4.2}/\rho_{RT}$ 比、を計算すると、それぞれの値は 1.59, 1.46 になり、試料②に比べていずれの比も増加することが分かった。この様にラビング処理により強制的にグラファイト層に歪を導入することによってそれぞれの比率が増加することが確認できたので、試料②と試料③の電気特性の違いは格子欠陥の量の違いであると結論した。

〈3・6〉 柔軟性フィルムの作製とその物性 先に述べたラビング処理によって、試料②における部分的に結合したグラファイトフィルム薄層間を剥離し柔軟性を持たせることが可能になる。また図 16 には試料②のラビング後の外

図 14 試料②および③の導電率比 (σ_T/σ_{RT}) の温度依存性

Fig. 14. Temperature dependences of electrical conductivity ratio, σ_T/σ_{RT} , of the sample ② and ③.

図 15 試料②のラビング後の導電率の温度依存性
Fig. 15. Temperature dependences of electrical conductivity of the sample ② after rubbing.

図 16 試料②のラビング後の表面 SEM 写真
Fig. 16. Scanning electron microscope image of the sample ② after rubbing.

表 2 試料②のラビング前後での柔軟性比較

Table 2. Flexibility of the sample ② after rubbing.

	Initial	After rubbing
Thickness(μ m)	55	34
Density(g/cm ³)	0.8	1.3
Bending(cycles)	15	10000～

表 3 ポリイミド由来のグラファイトシートと市販エキスパンドグラファイトシートの物性比較

Table 3. Physical properties of various graphite sheets, graphitized polyimide sheets and commercially available expand graphite sheets.

	Including graphitized polyimide sheets	Commercially available expand graphite sheets
Density(g/cm ³)	1.0～1.3	1.0
Compression ratio(%)	71.3	44.4
Compression recovery(%)	76.5	34.2
Extensional strength(Pa)	2.0×10^7	2.0×10^6
Bending(cycles)	10000～	20

観を示す。図 11 との比較から内部の空気層が押し出された様子がわかる。

この様な処理が可能であるのは、2600℃以上の加熱処理がなされ、ラビング処理前の見かけ密度が 0.66～1.5 の範囲に発泡したものである。処理温度が 2600℃より低い場合や見かけの密度が 1.5 よりも大きいものはラビング処理を施しても柔軟性のあるフィルムは得られなかった。表 2 は、ラビング処理前後でのフィルムの柔軟性を比較するために耐折強度試験を行った結果である。ラビング処理した試料では 10000 回の耐折試験でも破壊は起きず、この様な処理によって優れた柔軟性が付与されることが分った。

グラファイト化ポリイミドのラビング処理によって得られたグラファイトシートと膨張グラファイトから作成された市販のグラファイトシートの物性とを比較して表 3 に示す。ラビング法によって得られたグラファイトシートは、従来の方法で製造された人工グラファイトシートに対して、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、例えばその引っ張り強度は 10 倍に達する。圧縮率と復元率は、0.7Mpa で 15 秒加圧後の厚さを t_1 、34.3Mpa で 60 秒加圧後の厚さを t_2 、再び 0.7Mpa までもどし 60 秒経過後の厚さを t_3 とした場合、

$$\text{圧縮率 (\%)} = ((t_1 - t_2) / t_1) \times 100$$

$$\text{復元率 (\%)} = ((t_3 - t_2) / (t_1 - t_2)) \times 100$$

図 17 ポリイミドのグラファイト化によって得られたグラファイトシート

Fig. 17. Graphite sheet obtained from polyimide film.

で表した数値である。この様な優れた機械的特性と優れた柔軟性が実現できた理由は、ポリイミドフィルムの熱処理法によって得られたグラファイトが本質的に $L_c=6$ nm 程度の極めて良質のグラファイト薄層の集合体として生成するということによっている。すなわち、この様なグラファイトフィルムを密度が 0.6～1.5 の範囲になるように熱処理プロセスを制御し、そのグラファイト層を破壊することなく層間に空気層を導入し、さらにラビング処理によってグラファイト薄層間を剥離させたことによる。ラビング処理によってグラファイト層間の剥離を促進し、層間にズレを起こす自由度を与え、柔軟性を付与することができるのである。図 17 には、この様な手法で得られたグラファイトシートの一例を示す。

4. 結論

高温熱処理によるポリイミドフィルムのグラファイト化過程は、500～600℃で熱分解、800℃付近で炭化、2200℃を超えた付近でグラファイト化が始まる。それを導電率変化、音速・ヤング率変化、X線回折、透過型電子顕微鏡等により観察した。このグラファイト化反応の特徴は、炭素六角網目構造がフィルム面に平行になるように、かつ反応部分は不均一に起こり、最終的には厚さ 6 nm 程度の極めて良質のグラファイト薄層の集合体となることである。熱処理プロセスの制御により外観や厚さの異なる試料を作製でき、見かけの密度が 0.6～1.5 になるように熱処理することでグラファイト薄層を破壊することなく、グラファイト薄層束間に空隙が存在する構造とすることができる。この様なフィルムをラビング処理することで層間にズレを起こすことができる自由度を与え、柔軟性に富む高品質のグラファイトシートを得ることができた。この様な手法で人工的に作製した高品質グラファイトシートは従来のエキスパンドグラファイトを用いて製造された人工グラファイト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いる。このグラファイトシートは、その高い熱伝導性と異方性を利用し

た熱伝導材（放熱材）として、今後ますますその工業的な価値を増すであろう。

（平成 15 年 1 月 31 日受付，平成 15 年 5 月 22 日再受付）

文 献

- (1) 村上ら：高分子学会第 34 回高分子討論会予稿集，P2929（1985）；大西ら：日本化学会第 50 春季年会要旨集，3Z37（1985）
- (2) M. Murakami, K. Watanabe, and S. Yoshimura : *Appl. Phys. Lett.*, Vol.48, No.23, p.1594 (1986)
- (3) M. Murakami and S. Yoshimura : *Synth. Met.*, Vol.18, p.509 (1987)
- (4) M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama, and A. Oberin : *Chem. Phys. Carbon*, Vol.26, p.245 (1999)
- (5) M. Inagaki, M. Sato, T. Takiguchi, A. Yoshida, and Y. Hishiyama : *Carbon*, Vol.30, p.903 (1992)
- (6) T. Takeichi, Y. Eguchi, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, and M. Inagaki : *Carbon*, Vol.36, p.117 (1997)
- (7) T. Takeichi, Y. Eguhci, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, and M. Inagaki : *Carbon*, Vol.37, p.569 (1999)
- (8) M. Hasegawa, T. Matano, Y. Shindo, and T. Sugimura : *Macromolecules*, Vol.29, p.7897 (1996)
- (9) T. Takeichi, M. Zuo, and M. Hasegawa : *J Polym. Sci. PartB: Polym. Physics*, Vol.39, p.3011 (2001)
- (10) 塩谷正俊・篠谷賢一・鞠谷雄士・高久 明：炭素材料学会年会費要旨集，Vol.18th 42-43 (1991)
- (11) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, and M. Hirooka : *Polymer Common.*, Vol.25, p.327 (1984)
- (12) T. Ohnishi, I. Murase, T. Noguchi, and M. Hirooka : *Synthetic Metals*, Vol.14, p.207 (1986)
- (13) T. Ohnishi : *Taoso*, No.129, pp.81-90 (1987)
- (14) H. Ueno and K. Yoshino : *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol.55, p.4384 (1986)
- (15) K. Yoshino, H. Ueno, F. Uesugi, and M. Satoh : *J. Appl. Phys.*, Vol.61, p.1493 (1987)
- (16) M. Murakami, N. Nishiki, K. Nakamura, J. Ehara, H. Okada, T. Kouzaki, K. Watanabe, T. Hoshi, and S. Yoshimura : *Carbon*, Vol.30, No.2 (1992)
- (17) A. W. Moore : “Highly Oriented Pyrolytic Graphite”, *Chemistry & Physics of Carbon*, Vol.11, Marcel Dekker, Inc. (1973)
- (18) K. Ohno, M. Murakami, T. Hoshi, Y. Kobayashi, T. Shoji, and T. Arai : *Advance in X-ray Analysis*, Vol.37, p.545 (1994)
- (19) T.Hoshi and M.Murakami : *National Technical Report*, Vol.40, No.1, p.74 (1994)
- (20) K.Yoshino and H.Ueno : *Tanso*, No.136, pp.29-43 (1989)
- (21) 羽島浩章・山田能生・白石 稔：資源環境技術総研報告，No.17, p.71 (1996)
- (22) A. Buerger, E. Fitzer, M. Heym, and B. Terwiesch : *Carbon*, Vol.13, p.149 (1975)
- (23) I. L. Spain, A. R. Ubbelohde, and D. A. Young : “Electronic properties of oriented graphite”, *Philosophical Trans. Royal Society*
- (24) T. C. Chieu, M. S. Dresselhaus, and M. Endo : *Phys. Rev.* Vol.B26, p.5867 (1982)

西 木 直 巳

（非会員） 81 年 3 月信州大学工学部機械工学科卒業。83 年同大学大学院工学研究科修士課程修了。同年 4 月松下電器産業㈱入社。アルミ電解コンデンサの工法開発，グラファイト材料の開発に従事。

武 弘 義

（正員） 99 年 3 月大阪大学工学部電子工学科卒業。同年 4 月同大学工学研究科電子工学専攻博士前期課程進学。01 年 3 月同研究科修了。同年 4 月大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻博士後期課程進学，日本学術振興会特別研究員。機能性新規炭素材料に関する研究に従事。02 年電気関係学会関西支部連合大会奨励賞受賞。電気学会，応用物理学会会員。

村 上 睦 明

（非会員） 70 年 3 月愛媛大学工学部工学研究科修士課程終了。同年 4 月松下電器産業㈱入社。松下技研㈱出向。01 年 7 月松下電器産業㈱退社。同年 8 月鐘淵化学工業㈱入社，現在，同社エレクトロニクス研究所，上席幹部職。理学博士。主として導電性有機物，炭素・グラファイト材料，機能性有機電子材料の開発に従事。

吉 村 進

（非会員） 64 年 3 月東京大学工学部電子工学科卒業。同年 4 月松下電器産業㈱入社。松下技研㈱出向。99 年 6 月(財)地球環境産業技術研究機構出向。01 年松下電器産業㈱定年退職。(財)地球環境産業技術研究機構参与。大阪大学客員教授。長崎総合科学大学理事・客員教授。松下電器産業㈱客員。理学博士。主として有機半導体，導電性高分子，グラファイト材料の基礎研究と工業的応用に従事。日本物理学会，高分子学会会員。

吉 野 勝 美

（正員） 64 年大阪大学工学部電気工学科卒業。69 年同大学院工学研究科博士課程修了。同年大阪大学工学部助手。88 年同教授。96 年から 2000 年東北大学工学部電子工学科教授兼任。74 年から 1 年間，ベルリン，ハーンマイトナー原子核研究所客員研究員。長崎総合科学大学客員教授，工学博士。主として，導電性高分子，絶縁体高分子，光機能性高分子，液晶，液体，強誘電体などの電気電子材料に関する研究に従事電気学会会員，電気学会元副会長，日本液晶学会元会長。