

柔軟性を有する結晶性グラファイトの開発と実用化



パナソニックプロダクションテクノロジー株式会社

西木 直巳

パナソニックエレクトロニックデバイスジャパン株式会社

久保 和彦

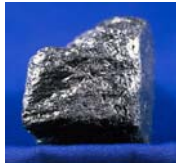

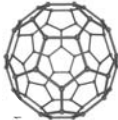

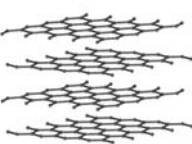
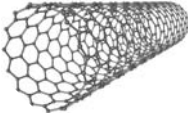
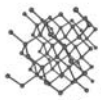
長崎総合科学大学

吉村 進

1. 背景

炭素材料は、金属、ガラス、セラミックスに次ぐ材料といわれ、抜群の耐熱性や耐薬品性、導電性等を備えているため、工業材料として重要な位置を占め、電極や発熱体、構造/補強材として広く使用されている。しかし、炭素材料は、その他にも特筆すべき物性を持つにもかかわらず、活用できていないために古い完成した材料とわれてきた。ところが、1985年に炭素原子60個がサッカーボール型の籠状結晶になっているフラーレン、1991年に炭素原子の六角形網目状結晶の1層のみがチューブ状で存在するナノチューブ、2003年に六角形網目状結晶の1層のみがチューブ状ではなく平面のまま存在するグラフェンの製造方法が発見されて注目を浴び始め、現在は、電子材料や半導体材料に向けての研究が活発に行われている。それら炭素原子の六角形網目構造の層状結晶体がグラファイトである。従来、バルク状の結晶性グラファイトは炭化水素ガスを堆積して成長させる方法⁽¹⁾でしか作ることができなかった。この方式では熱処理に20日以上を要し、剛直で加工性が悪く、スペースシャトルの断熱タイル用途等、用途が非常に限られていた。

表 1 結晶性炭素材料

	グラファイト	グラフェン ナノチューブ	フラーレン	ダイヤモンド	カルビン
外観 ・ 結晶 構造					自然には存在しないと言われている。 =C=C=C=C=C= -C≡C-C≡C-C≡
				・黒点:炭素原子 	
密度	2.25	—	—	3.51	—
硬度	1	?	?	10	?
導電性	導電体	高い導電性・半導体	—	絶縁体・半導体	—

一方、1990年代になり民生機器を中心にアナログからデジタル化への流れが加速し、電子機器に一層の軽薄短小化が要求された。モバイル機器も半導体素子（CPU）の進歩に伴い、目覚しく普及していく中、近年、機器（特にCPU）からの放熱が大きな問題となってきている。CPUの高集積化に伴い回路パターン線幅が狭くなり、ジュール熱による発熱量が増し、高温を発生するようになった。これにより半導体性能の低下や電池寿命の低下を引き起こし、如何にして熱を逃がすかが機器の性能を左右するところまできており、高い熱伝導性を有し、軽く加工性にも優れた材料が求められていた。

2. 開発経過

新技術開発事業団（現：独立行政法人 科学技術振興機構）創造科学技術推進事業で、1983年からの緒方ファインポリマープロジェクトにおいて、特定の高分子フィルムを加熱処理することで結晶性グラファイトの生成に成功した。その技術を科学技術振興機構の支援を受けながら、さらに研究開発（厚さ10μmフィルム～12mmのブロック化）を進め、1985年に初めてスピーカ用振動板への応用に成功した。その後、柔軟性の付与に成功し、1998年にはノートパソコンのCPUの放熱シートとして実用化され、2004年には携帯電話に熱拡散シートとして導入された。これ以外にも層状構造を活かしてX線・中性子線波長フィルターへの応用展開を行ってきた。

3. 原理と構造

本技術は、特定の高分子(ポリイミド等)から、無酸素状態で 3000℃処理することにより、水素、酸素、窒素を離脱させ、その後残った炭素原子を焼鈍(アニール)することで結晶化し、結晶性グラファイトの生成を可能としたものである。結晶性が高く、処理方法を変えることにより、結晶層間の結合を弾性率の高い状態から、柔軟性を有する低い状態まで自由に制御できる。このような従来にない方法(高分子グラファイト化法)で作られた単結晶に近い構造を持つ結晶性グラファイト(単結晶ライクグラファイト)は、高い熱伝導性、電気伝導性等の結晶の性質と無定形の持つ柔軟性の両立を実現した。構造は、グラファイト単結晶の集合組織であるが、グラファイトは粒界の存在が曖昧であることも寄与し、単結晶体のような挙動を示す。

4. 機能・性能

グラファイトは、層状の結晶構造を持ち、その層方向で、熱伝導率、弾性率、強度が物質中トップクラスの特徴を有している。本技術の結晶性グラファイトは、単結晶体の特性を示し、面方向と厚さ方向で物性値が大きく異なる。また従来の結晶性グラファイトにない柔軟性を付与することも可能である。

表 2 物性比較

物性表		結晶性グラファイト		銅	鉄	
		ブロック、薄板	柔軟性シート			
比重		2.25	1.1	8.96	7.87	
熱伝導率	W/(m・K)	面方向	1500	800	400	78
		厚さ方向	15	15		
引張り強度	MPa	面方向	700	22	250	340
		厚さ方向	-	-		
弾性率	GPa	面方向	750-800	-	130	220
		厚さ方向	-	-		
電気伝導率	S/cm	面方向	23,000	10,000	600,000	99,000
		厚さ方向	5-6	-		
結晶異方性		ブラッグ回折する	ブラッグ回折するが散乱多い	無し	無し	
柔軟性		無し	有り (加工硬化しない)	無し	無し	

5. 従来技術との比較

シート状やブロック状のグラファイトを製造するには、何種類かの方法がある。

シート状グラファイトの製造方法の1つは、グラファイト粉を酸に漬けた後、加熱し、グラファイト結晶の層間隔が広がった膨張グラファイト粉を作り、それをローラーで絡み合わせてシート状にするものであるが、結晶性グラファイトが持つ熱伝導性や、弾性率、引張り強度等の優れた物性を引き出し切ることができなかった。

ブロック状グラファイトの製造方法には主として次の2つの方法がある。第1の方法は、Fe、Ni/C 系溶融体からの析出、Si、Al 等の炭化物の分解、あるいは高温、高圧下での炭素融液の冷却によってグラファイトを製造する方法で、キッシュグラファイトと呼ばれる。しかし、この方法では、微小な薄片状のグラファイトしか得られず、製造工程の煩雑さやコスト面の問題から、工業的にはほとんど利用されていない。第2の方法は、前述の炭化水素ガス堆積法である。炭化水素ガスを高温で分解し、炭素原子を基板の上に堆積させる。その後、圧力を印加しつつ3000℃以上で長時間アニールするという工程によって製造される。この方法では、前記キッシュグラファイトとは異なり、比較的大きなサイズのものも製造できるが、形状がブロック状に限定され、製造工程が複雑で歩留りが低く、非常に高価であるという欠点がある。

本技術は、ポリイミドのような縮合系高分子を出発材料とし、脱水素・酸素・窒素工程と層状で炭化する工程とグラファイト化工程と冷却工程からなる結晶性グラファイトの新しい製造方法で、結晶性グラファイトの形状を制御し、柔軟性も持たせることができる世界初の技術である。図1①は走査型トンネル顕微鏡の画像であり、結晶性の良さが観察できる。図1②が柔軟性シートであり、折り返しの多い折鶴を折ることができる。このようにして作製されたグラファイトの物性比較を表2に示す。

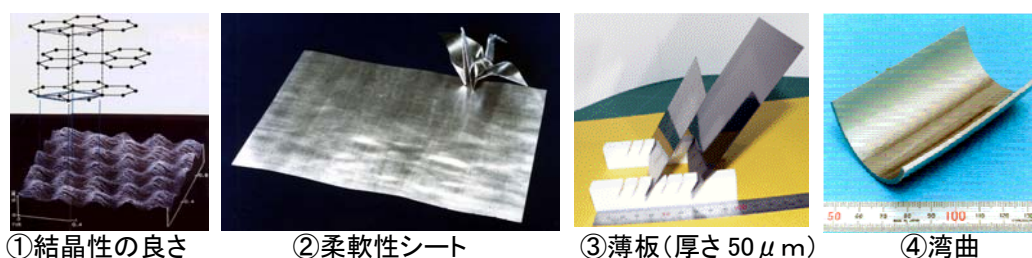
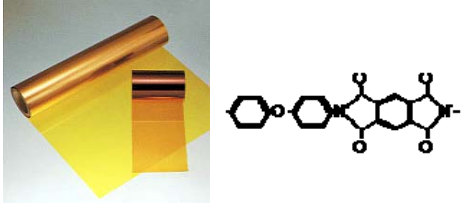
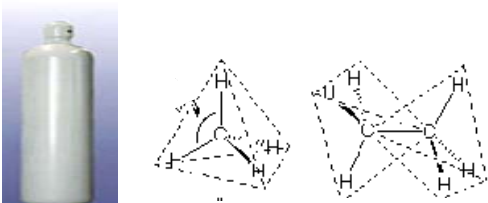
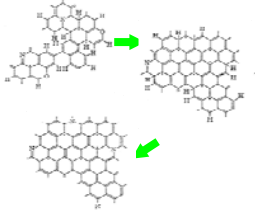
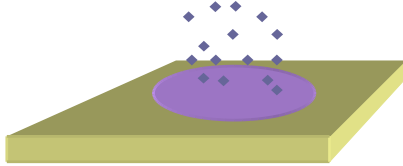
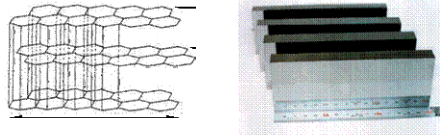
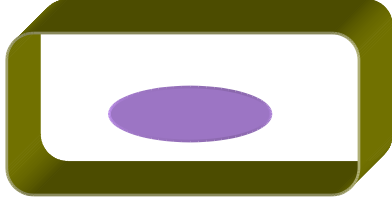
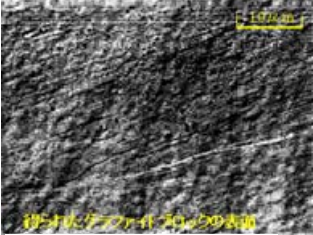
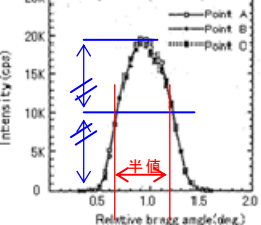

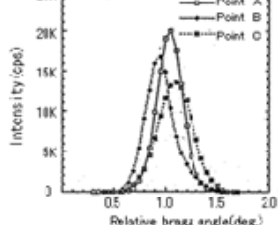


図1 本技術の成果 (形状の制御)

表3 本技術と炭化水素ガス堆積法の製造方法の比較

	高分子グラファイト化法(本技術)	炭化水素ガス堆積法(HOPG)
原料	<p>① ポリイミドフィルム⇒1000枚重ねる</p> 	<p>① メタン、エタン等のガス</p> 
工程 1 (炭素化処理)	<p>① 加熱し、水素、酸素、窒素を順番に外し、炭素原子だけを残す。 ② 六角形網目構造の結合が始まる。</p> 	<p>① 基板の上に炭化水素ガスから切り離した炭素を降り積もらせる</p> 
工程 2 (グラファイト化処理)	<p>① 3000℃で結晶を配向させる。 ② プレスで形を整える。</p> 	<p>取り出したグラファイト板を 3000℃以上でアニーリングする。</p> 
製造日数	5日	20日程度
特長	<p>10μm以下の薄板、曲率の大きい2軸湾曲の作製が可能。</p> <p>面内のバラツキが小さい</p>  	<p>300μm程度まで薄くすることができる。1軸湾曲は可能。</p> <p>微小部分ではシャープだが面内バラツキが大きい</p>  

炭化水素ガス堆積法では、基板上にガスを降り積もらせるため、薄板状態で基板から外すことができず、ある程度の厚さを持ったブロック材しか得られない。また、1軸の湾曲は行われているが、グラファイトが完成してから湾曲させると結晶に歪を入れることになるため、小半径の湾曲や2軸湾曲は不可能である。

本技術では厚さ $10\mu\text{m}$ の薄板（前出図1③）から厚さ 12mm のブロック材まで作製可能であり、結晶性を維持したまま湾曲形状（前出図1④）を作ることに成功している。さらに、炭素原子の六角形網目構造をある程度は維持したまま、厚さ方向の層間結合と六角形網目構造の一部を切断し、結晶に自由度を与えることで柔軟性を付与し、放熱材料への展開を可能とした。

6. 応用例

電子機器の軽量/薄型/小型化が進む一方で、CPU の高性能化、高集積化に伴い発熱量は益々増えてきており、多くの電子機器にとって発熱部の放熱、熱拡散が課題となってきた。携帯電話では、CPU の一部が高温になり、性能劣化の原因となるが、本グラファイトシートを CPU 上に面接触させることで熱が拡散し、性能劣化を防ぐことが可能となる。熱の問題は携帯電話のみならず CPU を使っている全ての機器の共通課題で多方面への展開が考えられ、今後益々普及するものと考えられる。

（1）熱対策（ヒートスポットの緩和と熱遮断）への展開

グラファイトは、層状の結晶構造をしており、熱伝導も異方性を持っている。図2のように結晶面方向の熱伝導率は、厚さ方向の熱伝導率の2桁近くも大きい。そのため、厚さ方向に熱が伝わる前に、面方向に熱を拡散することで、厚さ方向への熱拡散を抑制することができる。

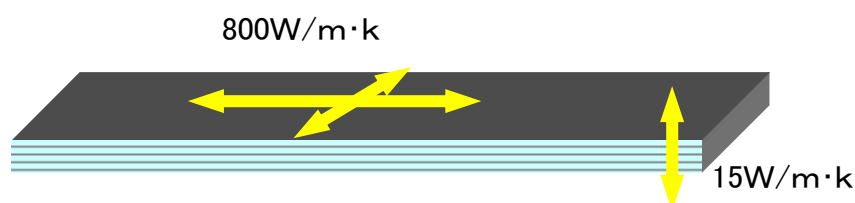


図2 グラファイトシートの熱伝導性

ノートパソコンでは、CPU での発熱をグラファイトシートを経由して、ボトムケース（筐体）へ伝え、ボトムケース全面に拡散させて放熱する構成で実用化を達成した。グラファイトシートによる熱伝導の結果、空冷用ファンが不要になりノートパソコンの軽量化、静音化、省エネ、耐塵性向上に成功した。その他に、デジタルビデオカメラ等で用いられている。

(2) X線・中性子線の波長フィルターへの展開

グラファイト結晶が層状構造をしているため、結晶層間隔に合う波長のブラッグ回折や層構造を利用した中性子線の n 数倍波長の減衰に使用されている。X線・中性子線の波長フィルターとして使用できることは、結晶の完全性の証明ともなっている。

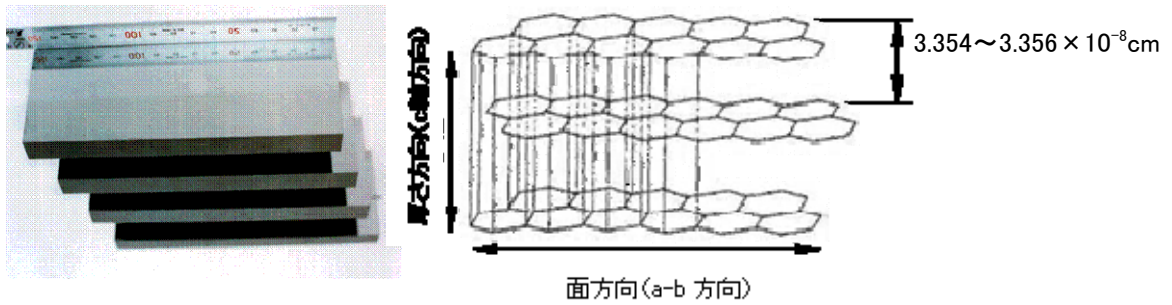


図3 波長フィルターの概観図

また、結晶性を維持したままグラファイトを湾曲させることにも成功し、X線波長のフィルタリングと集光を同時に行えるX線集光素子を実用化した。図4左の湾曲グラファイト3個を合わせて樽状にし、その内面を用いて集光させた。入り口直径50mm、最大内径56mm、長さ80mmである。直接光をアルミ、ニッケル、銅の薄板を重ねてフィルタリングし、グラファイトの回折光と波長を合わせて強度比較したところ、240倍の強度を得ることができた。

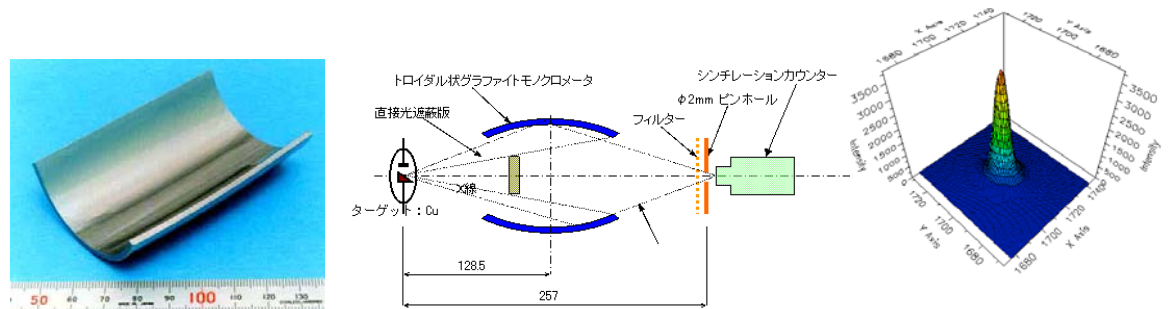


図4 X線集光素子の概観図

(3) スピーカ用振動板への展開

スピーカ用振動板には高弾性率、軽さ、面内減衰率(内部損失 $\tan \delta$)に優れた材料が必要とされる。グラファイト振動板としては、まず音響定位性の高い平板型振動板を発売後、ドーム

状振動板を開発し当社スピーカ 3 機種を商品化した。⁽²⁾

8. 将来性

電子機器の軽量/薄型/小型化が進む一方で、発熱量は益々増えてきており、多くの電子機器にとって発熱部品やその周辺部品の保護が大きな課題となっている。薄く高い熱伝導性を有する柔軟性グラファイトシートを有効に配置することにより、筐体表面に出来たヒートスポットを移動、拡散することができ、高性能な小型機器の実現のために不可欠な材料となって来ている。高機能化する携帯電話のグローバルモデルに展開していくことにより需要が急速に高まるものと予測している。また、その他の家電機器への展開も検討中である。さらに、グラファイトは大きな異方性を有しており、シート方向と厚さ方向で熱伝導率では 100 倍、電気伝導率では 4000 倍もの差がある。グラファイト材料には金属材料にない面白い特長が多くあり、今後多方面で実用化される可能性を秘めた材料でもある。

9. 参考文献

- (1) A.W.Moore “Highly-Oriented Pyrolytic Graphite” Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 11, 70(1973) Marcel Dekker, Inc
- (2) M.Murakami, K.Nakamura, N.Nishiki, I.Tajima, M.Okazaki and S.Yoshimura “High-Quality Graphite for Speaker Diaphragms” International Symposium on Carbon(1990)Tsukuba