

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-69282

(P2007-69282A)

(43) 公開日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
B 8 2 B	3/00	(2006.01)	B 8 2 B	3/00	4 G 1 4 6
C O 1 B	31/02	(2006.01)	C O 1 B	31/02	1 O 1 F
B 8 2 B	1/00	(2006.01)	B 8 2 B	1/00	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-256890 (P2005-256890)	(71) 出願人	502147465
(22) 出願日	平成17年9月5日 (2005.9.5)		ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー株式会社
			兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
		(71) 出願人	504136568
			国立大学法人広島大学
			広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
		(74) 代理人	100089196
			弁理士 梶 良之
		(74) 代理人	100104226
			弁理士 須原 誠
		(72) 発明者	米村 弘明
			福岡県福岡市東区箱崎6-10-1 国立 大学法人九州大学大学院工学研究院内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維状材料の配列材料の製造方法、及び、繊維状材料の配列材料

(57) 【要約】

【課題】 用途が広範な繊維状材料の配列材料の製造方法、及び、繊維状材料の配列材料を得る。

【解決手段】 繊維状材料を所定の長さに調整する長さ調整工程と、前記長さ調整工程で調整された繊維状材料を溶媒に混合して前記繊維状材料の分散した溶液を得る混合工程と、前記混合工程で得られた溶液の適量を基板に滴下し、前記繊維状材料が無重力状態となるように磁場を印加しつつ、基板に滴下した前記溶液中の溶媒を蒸発させて、前記繊維状材料を収束配列させる工程とを有している製造方法を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維状材料を所定の長さに調整する長さ調整工程と、
前記長さ調整工程で調整された繊維状材料を溶媒に混合して前記繊維状材料の分散した溶液を得る混合工程と、

前記混合工程で得られた溶液の適量を基板に滴下し、前記繊維状材料が無重力状態となるように磁場を印加しつつ、基板に滴下した前記溶液中の溶媒を蒸発させて、前記繊維状材料を収束配列させる工程とを有していることを特徴とする繊維状材料の配列材料の製造方法。

【請求項 2】

前記混合工程が、前記溶液中から凝集した前記繊維状材料を取り除く工程をさらに含んでいることを特徴とする請求項 1 記載の配列材料の製造方法。

【請求項 3】

前記基板が、鉛直方向に印加された前記磁場に対して 0 ~ 90° に傾けて設置されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の配列材料の製造方法。

【請求項 4】

前記繊維状材料がカーボンナノチューブであり、前記長さ調整工程が 1 μm 以上の長さのカーボンナノチューブに選別する工程を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の配列材料の製造方法。

【請求項 5】

複数の繊維状材料が略平行に連なった束となって繊維状材料束を形成し、さらに複数の繊維状材料束が折り重なって網状薄膜組織を形成していることを特徴とする繊維状材料の配列材料。

【請求項 6】

複数の繊維状材料が略平行に連なった束となって繊維状材料束を形成し、さらに複数の繊維状材料束が折り重なって、孔を複数有する薄膜状組織を形成していることを特徴とする繊維状材料の配列材料。

【請求項 7】

前記繊維状材料がカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の繊維状材料の配列材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、様々な複合材料などに用いることができる繊維状材料の配列材料の製造方法、及び、繊維状材料の配列材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年では、繊維状材料を配列した材料が開発され、様々な用途に用いられている。例えば、繊維状材料を配列した材料の一つとして、カーボンナノチューブ（以下、CNT と記載することがある）がある。この CNT の特徴である高アスペクト比を活かすために、磁場を用いて、その配列を制御する方法や装置、これらの方法や装置を用いて配列された CNT の成形体などが開示されている（例えば下記特許文献 1 ~ 3 参照）。

【0003】

【特許文献 1】特開 2004 - 234865 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 273741 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 255600 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、上記文献のそれぞれのものは、ほぼ磁場方向に沿ってしか CNT を配列できず

10

20

30

40

50

、強度が低かったり、大面積のものを作製するのが困難であったりするなどの問題点があり、用途が限られていた。また、他の繊維状材料においても同様の問題がある。

【0005】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、用途が広範な繊維状材料の配列材料の製造方法、及び、繊維状材料の配列材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段及び効果】

【0006】

本発明に係る繊維状材料の配列材料の製造方法は、繊維状材料を所定の長さに調整する長さ調整工程と、前記長さ調整工程で調整された繊維状材料を溶媒に混合して前記繊維状材料の分散した溶液を得る混合工程と、前記混合工程で得られた溶液の適量を基板に滴下し、前記繊維状材料が無重力状態となるように磁場を印加しつつ、基板に滴下した前記溶液中の溶媒を蒸発させて、前記繊維状材料を収束配列させる工程とを有していることを特徴とする。なお、混合工程においては、繊維状材料が均一に分散していることが好ましい。

10

【0007】

上記構成によれば、強度が高く、大面積のものを作製が可能で用途が広範な繊維状材料の配列材料の製造方法を提供できる。

【0008】

本発明に係る繊維状材料の配列材料の製造方法は、前記混合工程が、前記溶液中から凝集した前記繊維状材料を取り除く工程をさらに含んでいることが好ましい。これにより、意図した構成に配列することが困難となっている凝集した繊維状材料を予め取り除くので、より精度よく配列した繊維状材料の配列材料を製造できる。

20

【0009】

本発明に係る繊維状材料の配列材料の製造方法は、前記基板が、鉛直方向に印加された前記磁場に対して0～90°に傾けて設置されていることが好ましい。これにより、磁場方向に繊維状材料の長軸方向を磁場と平行に配向しながら、複数の繊維状材料が略平行に連なった束となって繊維状材料束を形成し、その繊維状材料束が磁場の向きと平行になった後、複数の繊維状材料束が折り重なるように配置できる。その結果として、強度が高く、大面積のものを作製が可能で用途が広範な繊維状材料の配列材料を容易に製造できる。なお、磁場と基板との角度が90°である場合が最も強度が高く、大面積のものを作製が可能で用途が広範な繊維状材料の配列材料を容易に製造できる。

30

【0010】

本発明に係る繊維状材料の配列材料の製造方法は、前記繊維状材料がCNTであり、前記長さ調整工程が1μm以上の長さのCNTに選別する工程を含むことが好ましい。これにより、強度が高く、熱伝導性、導電性にも優れており、大面積のものを作製が可能で用途が広範なCNTの配列材料を製造できる。

【0011】

本発明に係る繊維状材料の配列材料は、複数の繊維状材料が略平行に連なった束となって繊維状材料束を形成し、さらに複数の繊維状材料束が折り重なって網状薄膜組織を形成していることを特徴とする。別の観点から、本発明に係る繊維状材料の配列材料は、複数の繊維状材料が略平行に連なった束となって繊維状材料束を形成し、さらに複数の繊維状材料束が折り重なって、孔を複数有する薄膜状組織を形成していることを特徴とする。

40

【0012】

上記構成によれば、強度が高く、大面積のものを作製が可能で用途が広範な繊維状材料の配列材料を提供できる。

【0013】

本発明に係る繊維状材料の配列材料は、前記繊維状材料がカーボンナノチューブであることが好ましい。これにより、強度が高く、熱伝導性、導電性にも優れており、大面積のものを作製が可能で用途が広範なCNTの配列材料を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0014】

以下、本発明に係るCNT配列材料の実施形態について説明する。まず、CNT配列材料の製造方法について説明する。

【0015】

まず、単層CNTを切断し、クロマトグラフィーやメンブランフィルターなどによるろ過によって1~10 μ mの長さのものに選別する。この選別されたCNTを水などの溶媒に混合し、溶液を作製する。このとき、遠心分離やメンブランフィルターなどによるろ過を行って、溶液中において凝集したCNTを取り除いておくことが好ましい。次に、この溶液の適量を基板に滴下した後、滴下した溶液中のCNTが無重力状態あるいはほぼ無重力状態となるように、例えば、超電導磁石装置などの強磁場を発生できる磁場印加装置内の所定位置に設置し、磁場を印加しつつ、基板に滴下した溶液中の溶媒を蒸発させる。このような方法により、本実施形態に係るCNT配列材料を得ることができる。

10

【0016】

上述の方法で得られたCNT配列材料は、薄膜状のものであり、複数のCNTがほぼ平行に束となって束状CNTを複数形成し、これらの束状CNTが網状組織を構成するように配列されてなるものである。言い換えれば、このCNT配列材料は、多孔質薄膜であるともいえる。

【0017】

本実施形態に係るCNT配列材料は、強度が高く、熱伝導性、導電性にも優れており、大面積のものを作製が可能で用途が広範なCNT配列材料を提供できる。なお、このCNT配列材料は、さらに水素などの気体の吸着能を有する。

20

【実施例】

【0018】

次に、本発明に係るCNT配列材料の実施例について説明する。まず、本実施例のCNT配列材料の製造方法を説明する。原料には、単層CNTを用いた。以下、工程順に説明していく。

【0019】

〔CNTの切断〕

0.01163gの単層CNTを、 $H_2SO_4 : HNO_3 = 3 : 1 = 30 mL : 10 mL$ となる混酸に加え、超音波照射切断した。超音波照射した時間・周波数は、25kHzで15分である。これに蒸留水を約100ml加え、0.2 μ mのフィルターでろ過した。ろ過した後、得られた切断CNT粉末をNaOH水溶液で中性になるまで洗浄した。

30

【0020】

〔CNTの長さによる選別〕

サイズ排除クロマトグラフィーとしてSepadex G-50を使用した。まず、上記切断したCNTを蒸留水10mlによく分散させた。すると、黒~灰色の溶液となったので、うまく上澄み液だけを取り出して、クロマトグラフィーをおこなった。なお、クロマトグラフィーによって分離を行った溶出液で先に溶出してくる溶液を試料1(CNTの平均長さ0.7 μ m)、後に溶出してくる溶液を試料2(CNTの平均長さ1.2 μ m)とする。

40

【0021】

〔磁場印加しながら基板上での乾燥〕

試料1、2をそれぞれマイカ基板(原子間力顕微鏡(AFM)用)にそれぞれ滴下し、図1(a)に示す超電導磁石装置の磁場発生領域内において磁場を印加しつつ(図1(b)参照)溶媒を乾燥させながら、それぞれの基板についてCNTの配向を行った。

【0022】

なお、図1(a)の超電導磁石装置の概略図において、1は超電導磁石の内筒、2a、3a、4aは基板、2b、3b、4bは基板2a、3a、4aをそれぞれ載せるための載置台、5は載置台2b、3b、4bを固定支持するための非磁性の支持棒である。また、本実施例で用いられる超電導磁石装置は、中心軸が鉛直方向である超電導コイルを用いた

50

ものであり、この超電導コイルの内部に内筒 1 が同心で設置されている。また、図示しないが、この超電導コイルは、一般的な超電導磁石装置に用いられるクライオスタット内において、液体ヘリウムなどで冷却され、励磁されている。また、試料 1、2 は、図 1 (a) の超電導磁石装置の概略図において、それぞれ上位置 (無重力状態)、中心位置 (磁場強度が最大 (15 T) となっている状態)、下位置 (2 G の過重力状態) の各位置に載置して、CNT の配向を行なった。

【 0 0 2 3 】

次に、試料 1、2 における CNT の配向結果について説明する。図 2 は試料 1 の上位置、中心位置、下位置において配向された CNT の AFM 写真である。図 3 は、(a) が試料 1 の上位置において配向された CNT の AFM 写真であり、(b) が (a) に記載された線における CNT の断面高さの情報を示すグラフである。図 4 は試料 2 の上位置、中心位置、下位置において配向された CNT の AFM 写真を示す。図 5 は、(a) が試料 2 の上位置において配向された CNT の AFM 写真であり、(b) が (a) に記載された線における CNT の断面高さの情報を示すグラフである。

10

20

30

【 0 0 2 4 】

< 試料 1 の結果 >

図 2 に示すように、無重力状態である上位置の試料 1 の CNT は、複数の CNT がほぼ平行に束となって束状 CNT を複数形成し、これらの束状 CNT が網状組織を構成するように、折り重なって配列された CNT 配列材料を形成していることがわかる。これに対し、中心位置や下位置の試料 1 の CNT は、配列した組織を構成しているとはいえないものであった。また、図 3 に示すように、無重力状態である上位置で形成された CNT 配列材料の CNT の高さは、 $\pm 5 \text{ nm}$ 以下であることから、複数本の単層 CNT が束なったものであると考えられる。なお、図 3 (a) 中の逆三角と図 3 (b) 中の逆三角とが対応している。また、図 3 (a) は図 2 の上位置の右端の写真と同部分のものを示している。

【 0 0 2 5 】

< 試料 2 の結果 >

図 4 に示すように、無重力状態である上位置の試料 2 の CNT は、複数の CNT がほぼ平行に束となって束状 CNT を複数形成し、これらの束状 CNT が網状組織を構成するように、折り重なって配列された CNT 配列材料を形成していることがわかる。これに対し、中心位置や下位置の試料 2 の CNT は、配列した組織を構成しているとはいえないものであった。また、図 5 に示すように、無重力状態である上位置で形成された CNT 配列材料の CNT の高さは、 $\pm 8 \text{ nm}$ 以下であるので、複数本の単層 CNT が束なったものであると考えられる。なお、図 5 (a) 中の逆三角と図 5 (b) 中の逆三角とが対応している。また、図 5 (a) は図 4 の上位置の右端の写真と同部分のものを示している。

【 0 0 2 6 】

< まとめ >

試料 1、2 の結果を比較すると、切断した CNT の長さが $1 \mu\text{m}$ を超えると、高度な配列組織化が可能になることがわかる。

【 0 0 2 7 】

次に、磁場と基板の傾きとの関係によって、CNT の配向がどのように変化するか上記試料 2 を用いて検証した。具体的には、図 6 に示すように、基板 6 を傾斜板 7 に設置し、載置台 8 と支持棒 9 とを用いて外部磁場に対して基板 6 を所定角度 ($= 90^\circ$ 、 60° 、 45°) 傾斜させ、図 1 の場合と同様に上、中心、下位置において、それぞれの鉛直方向の磁場内における CNT の配向状態を調べた。このとき、磁場のポイントがずれないように適宜調整し、上記試料 1、2 の場合の配列方法と同様にして CNT 配列材料を得た。その結果を図 7 ~ 9 に示す。

40

【 0 0 2 8 】

図 7 ~ 9 を見ると、どの場合も上位置での基板において、CNT が配向していることがわかる。また、角度が磁場に対して大きくなるにつれて (図 7、8、9 の順に)、CNT が高度に配列組織化されていることがわかる。

50

【0029】

なお、本発明は、特許請求の範囲を逸脱しない範囲で設計変更できるものであり、上記実施形態や実施例に限定されるものではない。本発明の代表として、上記ではCNTについて詳述したが、グラスファイバー、金属ファイバー、半導体ファイバー、セラミックファイバー、炭素ファイバー、生体物質（DNA、ポリペプチド、タンパク質）、高分子などもCNTと同様にして高度な配列組織化が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明は、導電性複合材料（帯電防止材、静電放電材、導電性プラスチックなど）や、強度向上複合材料（防弾製品など）の作製に適用できる。また、燃料電池や太陽電池、熱伝導性複合材料（電子部品用パッケージなど）、電子デバイス（電子材料配線など）にも適用できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】(a)が本発明に係る実施例に用いる超電導磁石装置と基板などとの関係を示す概略図、(b)が(a)で示した超電導磁石装置の磁場発生領域内における磁場強度の分布を示すグラフである。

【図2】試料1の上位置、中心位置、下位置において配向されたCNTのAFM写真である。

【図3】(a)が試料1の上位置において配向されたCNTのAFM写真であり、(b)が(a)に記載された線におけるCNTの断面高さの情報を示すグラフである。

20

【図4】試料2の上位置、中心位置、下位置において配向されたCNTのAFM写真である。

【図5】(a)が試料2の上位置において配向されたCNTのAFM写真であり、(b)が(a)に記載された線におけるCNTの断面高さの情報を示すグラフである。

【図6】磁場と基板の傾きとの関係によって、CNTの配向がどのように変化するかを検証するために使用した実験装置の概略図である。

【図7】図6の装置で $\theta = 90^\circ$ として、上位置、中心位置、下位置において配向されたCNTのAFM写真である。

【図8】図6の装置で $\theta = 60^\circ$ として、上位置、中心位置、下位置において配向されたCNTのAFM写真である。

30

【図9】図6の装置で $\theta = 45^\circ$ として、上位置、中心位置、下位置において配向されたCNTのAFM写真である。

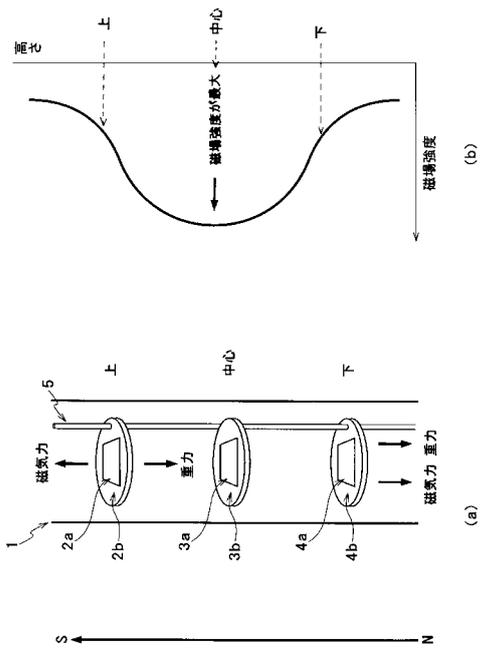
【符号の説明】

【0032】

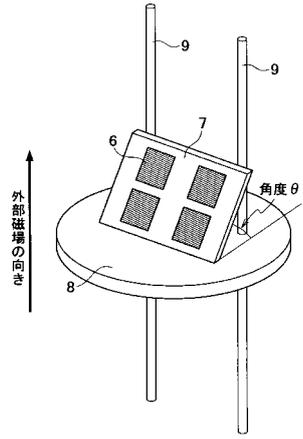
- 1 内筒
- 2 a、3 a、4 a、6 基板
- 2 b、3 b、4 b、8 載置台
- 5、9 支持棒
- 7 傾斜板

40

【 図 1 】



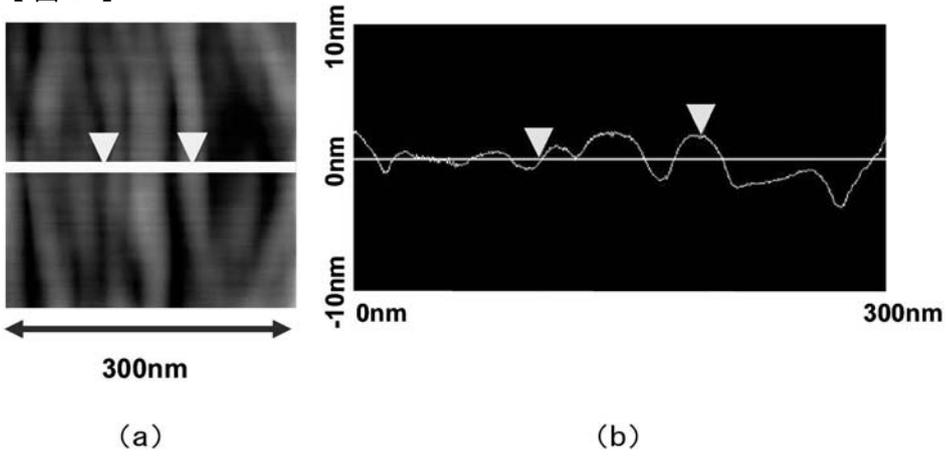
【 図 6 】



【 図 2 】

上位置				
中心位置		—	—	—
下位置		—	—	—

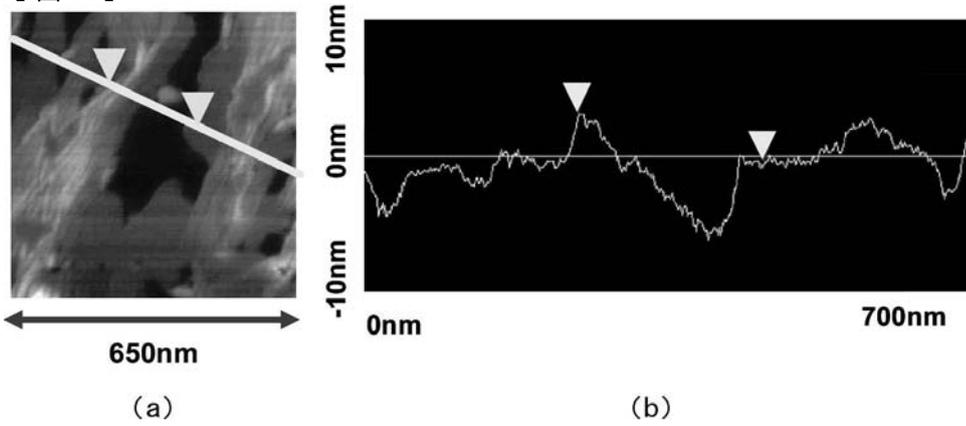
【 図 3 】



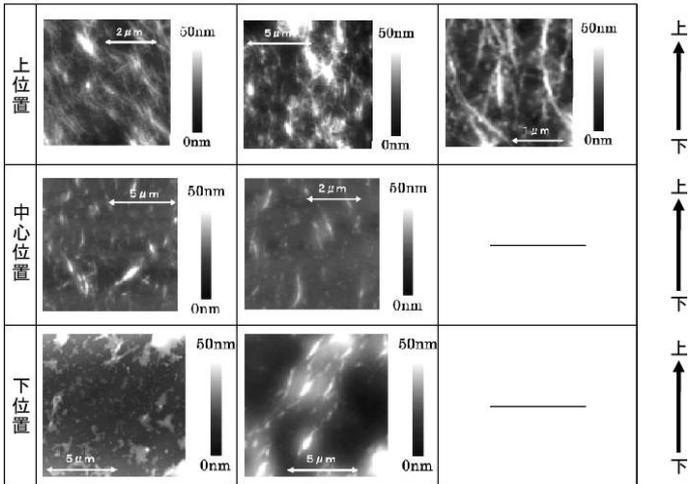
【 図 4 】

上位置				
中心位置		_____	_____	_____
下位置		_____	_____	_____

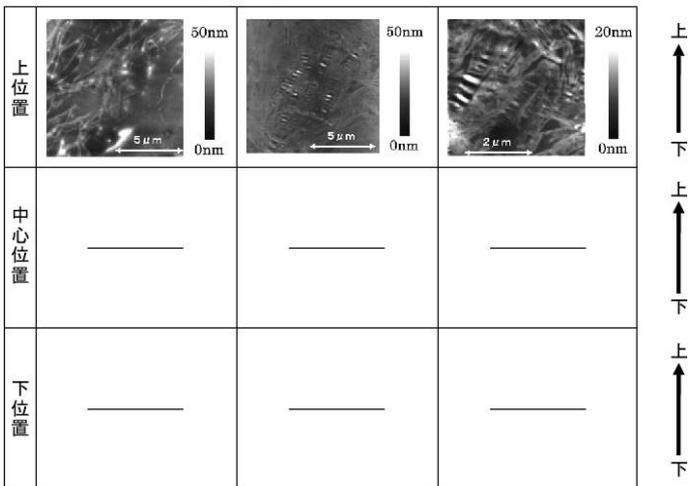
【 図 5 】



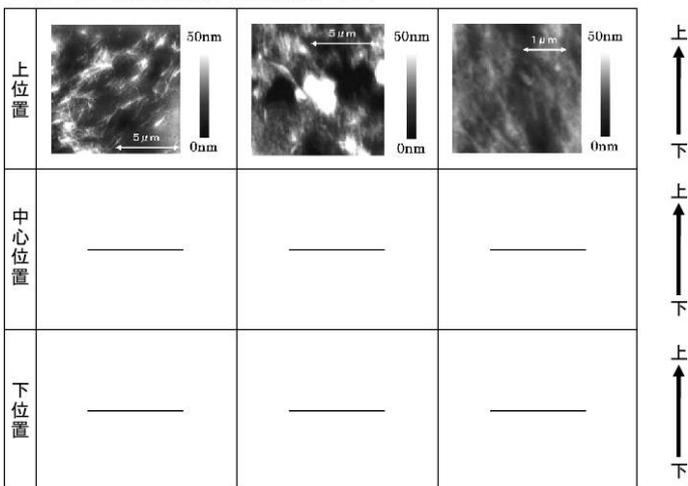
【 図 7 】
($\theta = 90^\circ$ (磁場と基板平面との角度= 0°))



【 図 8 】
($\theta = 60^\circ$ (磁場と基板平面との角度= 30°))



【 図 9 】
($\theta = 45^\circ$ (磁場と基板平面との角度= 45°))



フロントページの続き

- (72)発明者 山本 裕一
福岡県福岡市東区箱崎 6 - 1 0 - 1 国立大学法人九州大学大学院工学研究院内
- (72)発明者 山田 淳
福岡県福岡市東区箱崎 6 - 1 0 - 1 国立大学法人九州大学大学院工学研究院内
- (72)発明者 谷本 能文
広島県東広島市鏡山 1 - 3 - 1 国立大学法人広島大学大学院理学研究科内
- (72)発明者 藤原 好恒
広島県東広島市鏡山 1 - 3 - 1 国立大学法人広島大学大学院理学研究科内
- Fターム(参考) 4G146 AA11 AD05 AD23 AD29 BA04 BC18