

(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2014-169521
(P2014-169521A)

(43) 公開日 平成26年9月18日(2014.9.18)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)		
DO1F	9/127	(2006.01)	DO1F 9/127	4G146	
CO1B	31/02	(2006.01)	CO1B 31/02	1O1F	4L036
DO2G	3/16	(2006.01)	DO2G 3/16		4L037
DO2G	3/38	(2006.01)	DO2G 3/38		
DO2J	1/00	(2006.01)	DO2J 1/00	X	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-15189 (P2014-15189)
 (22) 出願日 平成26年1月30日 (2014.1.30)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-20290 (P2013-20290)
 (32) 優先日 平成25年2月5日 (2013.2.5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (74) 代理人 110000800
 特許業務法人創成国際特許事務所
 (72) 発明者 二川 秀史
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内
 (72) 発明者 大田 正弘
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内
 (72) 発明者 徳根 敏生
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内

最終頁に続く

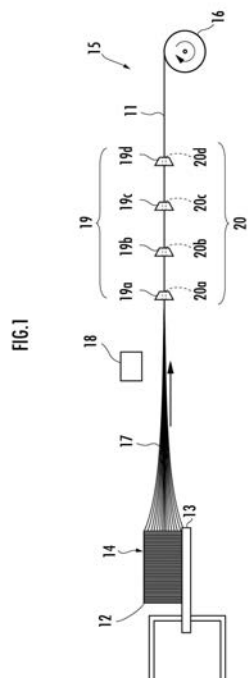
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ繊維及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた電気伝導性と機械特性とを兼ね備えるカーボンナノチューブ繊維及びその製造方法を提供する。

【解決手段】複数のカーボンナノチューブ12が集合してなる長尺状のカーボンナノチューブ繊維11は、カーボンナノチューブ12が、0.4~100nmの範囲の直径を備え、カーボンナノチューブ繊維11の軸方向に対して0~5°の範囲の角度に配向することを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数のカーボンナノチューブが集合してなる長尺状のカーボンナノチューブ繊維において、

該カーボンナノチューブは、0.4 ~ 100 nmの範囲の直径を備え、該カーボンナノチューブ繊維の軸方向に対して0 ~ 5°の範囲の角度に配向することを特徴とするカーボンナノチューブ繊維。

【請求項 2】

請求項 1 記載のカーボンナノチューブ繊維において、

前記カーボンナノチューブ繊維の断面積に対して前記カーボンナノチューブが占める割合としての断面充填率が50 ~ 95%の範囲であることを特徴とするカーボンナノチューブ繊維。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 記載のカーボンナノチューブ繊維において、

前記カーボンナノチューブ繊維は、所望の断面形状を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ繊維。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項記載のカーボンナノチューブ繊維において、

前記カーボンナノチューブ繊維の中心部に孔部を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ繊維。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項記載のカーボンナノチューブ繊維において、

前記カーボンナノチューブ繊維の中心部に糸状部材が挿通されていることを特徴とするカーボンナノチューブ繊維。

【請求項 6】

複数のカーボンナノチューブが集合してなる長尺状のカーボンナノチューブ繊維の製造方法において、

0.4 ~ 100 nmの範囲の直径を備える複数のカーボンナノチューブが基板上に成長してなるカーボンナノチューブフォレストから該複数のカーボンナノチューブを引き揃えて束状のカーボンナノチューブ集合体を形成する工程と、

30

該カーボンナノチューブ集合体を、該カーボンナノチューブ集合体の直径よりも小径の細孔に挿通することにより、複数のカーボンナノチューブが軸方向に対して0 ~ 5°の範囲の角度に配向して集合してカーボンナノチューブ繊維を形成する工程とを備えることを特徴とするカーボンナノチューブ繊維の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 記載のカーボンナノチューブ繊維の製造方法において、

前記カーボンナノチューブ集合体を形成する工程と、前記カーボンナノチューブ集合体を前記細孔に挿通する工程との間に、該カーボンナノチューブ集合体から不純物を除去する工程を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ繊維の製造方法。

【請求項 8】

40

請求項 6 又は請求項 7 記載のカーボンナノチューブ繊維の製造方法において、

前記カーボンナノチューブ集合体を、紡糸方向の上流側から下流側に向かって段階的に径が小さくなる複数の細孔に挿通することを特徴とするカーボンナノチューブ繊維の製造方法。

【請求項 9】

請求項 6 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項記載のカーボンナノチューブ繊維の製造方法において、

紡糸方向の最下流に配置された細孔の断面が、前記カーボンナノチューブ繊維の所望の断面形状に対応する形状を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ繊維の製造方法。

50

【請求項 10】

請求項 6 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項記載のカーボンナノチューブ繊維の製造方法において、

前記細孔の中心部に中子を備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 11】

請求項 6 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項記載のカーボンナノチューブ繊維の製造方法において、

前記カーボンナノチューブフォレストから前記複数のカーボンナノチューブを引き揃えて前記カーボンナノチューブ集合体を形成するとともに、該カーボンナノチューブ集合体を巻き取る引出手段と、

前記細孔の中心部に長さ方向に沿って配置された長尺状の糸状部材とを備え、

前記引出手段により、中心部に前記糸状部材が配置されたカーボンナノチューブ集合体を巻き取ることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、カーボンナノチューブ繊維及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

複数のカーボンナノチューブが長尺状に集合してなるカーボンナノチューブ繊維を、電子デバイス、導電性ワイヤ、電池、繊維強化プラスチック等に用いることが検討されている。前記カーボンナノチューブ繊維は、前記用途に用いるために、引張り強度、剛性等の機械特性に優れることが求められる。

【0003】

従来、カーボンナノチューブ繊維として、例えば図 2 に示す複数のカーボンナノチューブ 31 からなる撚り糸状のカーボンナノチューブ繊維 32 が知られている。前記撚り糸状のカーボンナノチューブ繊維 32 は、紡糸装置 33 により、複数のカーボンナノチューブ 31 が基板 34 上に成長したカーボンナノチューブフォレスト 35 から該複数のカーボンナノチューブ 31 を引出手段 37 で引き揃え、撚掛手段 36 で擦りながら引出手段 37 で巻き取ることにより、複数のカーボンナノチューブ 31 を撚り合わせて形成される（特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特表 2008 - 523254 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、従来の撚り糸状のカーボンナノチューブ繊維は、機械特性が十分でないという不都合がある。

【0006】

本発明は、かかる不都合を解消して優れた機械特性を備えるカーボンナノチューブ繊維及びその製造方法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】**【0007】**

本発明者らは、鋭意検討の結果、従来の撚り糸状のカーボンナノチューブ繊維において、軸方向に対するカーボンナノチューブの配向角度を小さくすると、機械特性が向上することを知見した。

【0008】

そこで、本発明は、前記知見に基づいてなされたものであり、前記目的を達成するため

10

20

30

40

50

に、複数のカーボンナノチューブが集合してなる長尺状のカーボンナノチューブ繊維において、該カーボンナノチューブは、0.4 ~ 100 nmの範囲の直径を備え、該カーボンナノチューブ繊維の軸方向に対して0 ~ 5°の範囲の角度に配向することを特徴とする。

【0009】

本発明のカーボンナノチューブ繊維において、前記カーボンナノチューブの直径を0.4 nm未満とすることは、技術的に困難である。一方、前記カーボンナノチューブが100 nmを超える直径を備える場合には、カーボンナノチューブとしての反応性、吸着性、導電性、機械特性等の特異的な化学的又は物理的特性を十分に得ることができない。

【0010】

本発明のカーボンナノチューブ繊維は、前記複数のカーボンナノチューブが該カーボンナノチューブ繊維の軸方向に対して0 ~ 5°の範囲の角度に配向して集合していて、実質的に撚り合わされていない状態となっている。本発明のカーボンナノチューブ繊維によれば、前記カーボンナノチューブが実質的に撚り合わされていない状態となっていることにより、従来の撚り糸状のカーボンナノチューブ繊維と比較して、引張り強度、剛性等の機械特性を向上させることができる。

10

【0011】

本発明のカーボンナノチューブ繊維において、前記カーボンナノチューブが該カーボンナノチューブ繊維の軸方向に対して5°を超える角度で配向している場合には、十分な機械特性を得ることができない。

【0012】

実質的に撚り合わされていない本発明のカーボンナノチューブ繊維が、従来の撚り糸状のカーボンナノチューブ繊維と比較して機械特性に優れるのは、次の理由によるものと考えられる。

20

【0013】

一般に、サブミクロン以上の直径を有する単繊維からなる系では、単繊維を撚り合わせることにより、系周縁部の単繊維が系内部の単繊維を圧縮し、繊維密度が高くなる。これにより単繊維同士が互いに強く押し合っただけで接触し、隣接する単繊維間に作用する摩擦力が大きくなる。一方、実質的に撚り合わされていない系では、前記摩擦力をほとんど得ることができない。

【0014】

したがって、サブミクロン以上の直径を有する単繊維からなる系では、撚り糸の方が、実質的に撚り合わされていない系と比較して、優れた機械特性を得ることができる。ただし、撚り糸において、撚り角が最適な範囲を超えると、撚ることによって付与される単繊維同士の摩擦力と、撚り糸にかかる外力とのベクトルのずれが大きくなり、機械特性が低下する。

30

【0015】

これに対し、ナノメートルオーダーの直径を有する単繊維からなる系では、サイズ効果によって隣接する繊維間に作用する分子間力の影響が無視できなくなり、分子間力により単繊維同士が引き寄せ合った状態となる。そして、分子間力が最大となる時熱力学的に極小であるため、単繊維同士が一旦接触すると単繊維同士は接触した状態を維持する。これにより、ナノメートルオーダーの直径を有する単繊維からなる系では、撚り角度に関係なく、単繊維同士の接触力が発現する。

40

【0016】

したがって、ナノメートルオーダーの直径を有する単繊維からなる系では、前記摩擦力と前記外力とのベクトルのずれが最小となる、撚り角度が0°付近、すなわち実質的に撚り合わされていない無撚り糸であるときに、機械特性を最大にすることができる。

【0017】

以上の理由により、無撚り糸に相当する本発明のカーボンナノチューブ繊維は、撚り糸に相当する従来のカーボンナノチューブ繊維と比較して、優れた機械特性を備えるものと考えられる。

50

【0018】

さらに、本発明のカーボンナノチューブ繊維は、その断面積に対して前記カーボンナノチューブが占める割合としての断面充填率が50～95%の範囲であることが好ましい。本発明のカーボンナノチューブ繊維によれば、多数の前記カーボンナノチューブが径方向に圧縮されて間隙を形成することなく高密度に寄せ集まった状態となっているので、機械特性をさらに向上することができ、電気伝導性も向上することができる。

【0019】

本発明のカーボンナノチューブ繊維において、前記断面充填率が50%未満の場合には、優れた電気伝導性と優れた機械特性とを両立して得ることができない。一方、前記断面充填率が95%を超えるようにすることは、技術的に困難である。

10

【0020】

ところで、従来のカーボンナノチューブ繊維は、撚り合わされているために、断面形状は略円形状とならざるを得ない。しかし、本発明のカーボンナノチューブ繊維は、実質的に撚り合わされていない状態であるので、断面視略円形に限らず適用先の形状に対応する所望の断面形状と、用途に対応する所望の接触面積及び表面積とを備えることができる。

【0021】

また、本発明のカーボンナノチューブ繊維は、前記繊維の中心部に孔部を備えていてもよく、前記繊維の中心部に糸状部材が挿通されていてもよい。

【0022】

また、本発明のカーボンナノチューブ繊維は、0.4～100nmの範囲の直径を備える複数のカーボンナノチューブが基板上に成長してなるカーボンナノチューブフォレストから該複数のカーボンナノチューブを引き揃えて束状のカーボンナノチューブ集合体を形成する工程と、該カーボンナノチューブ集合体を、該カーボンナノチューブ集合体の直径よりも小径の細孔に挿通することにより、複数のカーボンナノチューブが軸方向に対して0～5°の範囲の角度に配向して集合してカーボンナノチューブ繊維を形成する工程とを備えることを特徴とする製造方法により、有利に製造することができる。

20

【0023】

本発明の製造方法によれば、前記カーボンナノチューブフォレストから前記複数のカーボンナノチューブを撚らない状態で引き揃えて束状のカーボンナノチューブ集合体を形成した後、該カーボンナノチューブ集合体を、該カーボンナノチューブ集合体の直径よりも小径の細孔に挿通する。このようにすることにより、複数のカーボンナノチューブが軸方向に対して0～5°の範囲の角度に配向して集合しているカーボンナノチューブ繊維を形成することができる。

30

【0024】

また、本発明の製造方法において、前記カーボンナノチューブ集合体を形成する工程と、前記カーボンナノチューブ集合体を前記細孔に挿通する工程との間に、該カーボンナノチューブ集合体から不純物を除去する工程を備えることが好ましい。前記不純物を除去することにより、前記カーボンナノチューブ集合体を前記細孔に挿通する際に不純物によって詰まることを防ぐとともに、欠陥のない高品質のカーボンナノチューブ繊維を得ることができる。

40

【0025】

また、本発明の製造方法において、前記カーボンナノチューブ集合体を、紡糸方向の上流側から下流側に向かって段階的に径が小さくなる複数の細孔に挿通することが好ましい。前記カーボンナノチューブ集合体を段階的に径方向に圧縮させることにより、急激な形状変化による細孔壁面とカーボンナノチューブ集合体との間の摩擦により生じる応力によって前記カーボンナノチューブが切断することを防ぐことができ、前記範囲の断面充填率を備えるカーボンナノチューブ繊維を容易に得ることができる。

【0026】

また、本発明の製造方法において、紡糸方向の最下流に配置された細孔の断面が、前記カーボンナノチューブ繊維の所望の断面形状に対応する形状を備えることが好ましい。こ

50

のようにすることにより、所望の断面形状を備えるカーボンナノチューブ繊維を得ることができる。

【0027】

また、本発明の製造方法において、前記細孔の中心部に中子を備えることが好ましい。前記中子を取り除くことにより中心部に孔部を備えるカーボンナノチューブ繊維を得ることができる。

【0028】

また、得られたカーボンナノチューブ繊維において、前記孔部に、金属、金属酸化物、ガラス繊維、炭化物、炭素繊維、樹脂等の材料を充填することにより、カーボンナノチューブ繊維単独では得られない前記材料に起因する機能を備えるカーボンナノチューブ繊維を得ることができる。

10

【0029】

また、本発明において、前記カーボンナノチューブフォレストから前記複数のカーボンナノチューブを引き揃え前記カーボンナノチューブ集合体を形成するとともに、該カーボンナノチューブ集合体を巻き取る引出手段と、前記細孔の中心部に長さ方向に沿って配置された長尺状の糸状部材とを備え、前記引出手段により、中心部に前記糸状部材が配置されたカーボンナノチューブ集合体を巻き取るようにしてもよい。

【0030】

前記糸状部材としては、例えば、金属、金属酸化物、ガラス繊維、炭化物、炭素繊維、樹脂の材料を用いることができる。

20

【0031】

このようにすることにより、カーボンナノチューブ繊維単独では得られない前記糸状部材を構成する材料に起因する機能を備えるカーボンナノチューブ繊維を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本実施形態のカーボンナノチューブ繊維を製造する紡糸装置を模式的に示す図。

【図2】従来の撚り糸状のカーボンナノチューブ繊維を製造する紡糸装置を模式的に示す図。

【図3】本実施形態の紡糸装置の変形例を模式的に示す図であり、(a)は第1の変形例、(b)は第2の変形例を示す。

30

【図4】カーボンナノチューブ繊維における撚り角度と機械特性との関係を示すグラフ。

【図5】実施例1のカーボンナノチューブ繊維の写真であり、(a)は拡大正面写真、(b)及び(c)は拡大断面写真である。

【図6】カーボンナノチューブ繊維の断面充填率と電気伝導率との関係を示すグラフ。

【図7】カーボンナノチューブ繊維の断面充填率と引張り強度との関係を示すグラフ。

【図8】カーボンナノチューブ繊維の断面充填率と剛性との関係を示すグラフ。

【図9】実施例2のカーボンナノチューブ繊維の写真であり、(a)は拡大正面写真、(b)及び(c)は拡大断面写真である。

【図10】実施例10のカーボンナノチューブ繊維に関する写真であり、(a)は実施例10のカーボンナノチューブ繊維の形成に用いられたダイスの拡大写真、(b)は実施例10のカーボンナノチューブ繊維の拡大断面写真である。

40

【図11】実施例11のカーボンナノチューブ繊維に関する写真であり、(a)は実施例11のカーボンナノチューブ繊維の形成に用いられたダイスの拡大写真、(b)は実施例11のカーボンナノチューブ繊維の拡大断面写真である。

【図12】実施例12, 13のカーボンナノチューブ繊維の写真であり、(a)は実施例12のカーボンナノチューブ繊維の拡大断面写真、(b)は実施例13のカーボンナノチューブ繊維の拡大断面写真である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

50

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施形態についてさらに詳しく説明する。

【0034】

図1に示す本実施形態のカーボンナノチューブ繊維11は、複数のカーボンナノチューブ12が集合してなる長尺状体であり、次のようにして製造される。

【0035】

まず、熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、スーパーグローブ法、アルコールCVD法、プラズマCVD法等の従来公知のCVD法により、基板13上に複数のカーボンナノチューブ12を垂直方向に配向させて成長させてカーボンナノチューブフォレスト14を形成する。例えば、厚さ1~50nmのAl膜とその上に厚さ0.1~2.5nmのFe膜とを成膜したシリコン製の基板13をCVD装置内に配置し、ヘリウムと水素とアセチレンとを0.01~10SLM:0.01~10SLM:0.001~1SLMの混合比で含む混合気体雰囲気下、700~900の温度で5分間~1時間加熱する。これにより、前記アセチレンが熱分解して、基板13上に0.4~100nmの範囲の直径と10~5000μmの長さとを備える複数のカーボンナノチューブ12を成長させて、カーボンナノチューブフォレスト14を形成することができる。カーボンナノチューブフォレスト14は、5~388mg/cm³の密度を備えている。

10

【0036】

次に、紡糸装置15において、引出手段16により、カーボンナノチューブフォレスト14から複数のカーボンナノチューブ12を撚らない状態で引き揃えることにより、複数のカーボンナノチューブ12が紡糸方向に沿って次第に1つの束として集合するカーボンナノチューブ集合体17を形成する。

20

【0037】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体17に付着する不純物を不純物除去手段18により除去する。不純物除去手段18としては、例えば前記不純物を風で吹き飛ばすブローアを用いることができる。

【0038】

次に、カーボンナノチューブ集合体17を、複数のダイス19の各細孔20に挿通した後、引出手段16に巻き取る。各ダイス19a, 19b, 19c, 19dに設けられた各細孔20a, 20b, 20c, 20dは、例えば円形状であって、紡糸方向の上流側から下流側に向かって段階的に径が小さくなっている。カーボンナノチューブ集合体17は、複数の細孔20a, 20b, 20c, 20dに順に挿通されることにより段階的に径方向に圧縮された後、引出手段16に巻き取られる。

30

【0039】

以上により得られたカーボンナノチューブ繊維11は、その軸方向に対してカーボンナノチューブ12が0~5°の範囲の角度に配向していて、実質的に撚り合わされていない状態となっている。また、カーボンナノチューブ繊維11において、その断面積に対してカーボンナノチューブ12が占める割合としての断面充填率は50~95%の範囲となっている。

【0040】

本実施形態のカーボンナノチューブ繊維11によれば、カーボンナノチューブ12が実質的に撚り合わされていない状態となっていることにより、従来の撚り糸状のカーボンナノチューブ繊維32と比較して、引張り強度及び剛性等の機械特性を向上することができる。

40

【0041】

また、本実施形態のカーボンナノチューブ繊維11では、カーボンナノチューブ集合体17を径方向に圧縮した結果、50~95%の範囲の断面充填率を備えている。前記断面充填率は、カーボンナノチューブ繊維11の断面積当たりのカーボンナノチューブ12の本数で表すと10~10⁷本/μm²に相当し、多数のカーボンナノチューブ12が間隙を形成することなく高密度に寄せ集まった状態となっている。このため、本実施形態のカーボンナノチューブ繊維11によれば、機械特性をさらに向上することができ、電気伝導

50

性も向上することができる。

【0042】

本実施形態の製造方法では、フロア等の不純物除去手段18によりカーボンナノチューブ集合体17に付着する不純物を除去するので、カーボンナノチューブ集合体17を細孔20に挿通する際に該不純物によって詰まることを防ぐことともに、欠陥のない高品質のカーボンナノチューブ繊維11を得ることができる。

【0043】

また、本実施形態の製造方法において、紡糸方向の最下流に配置された細孔20dの断面は、円形であるが、非円形、例えば楕円形、六角形等の凸多角形、十字形、星形等の凹多角形等のカーボンナノチューブ繊維11の所望の断面形状に対応する形状としてもよい。この場合には、カーボンナノチューブ繊維11は、適用先の形状に対応する所望の断面形状を備えることができ、さらには、電子デバイス、導電性ワイヤ、電池、繊維強化プラスチック等の用途に対応する所望の接触面積及び表面積を備えることもできる。

10

【0044】

さらに、カーボンナノチューブ繊維11が、三角形、四角形、六角形、十字形等の断面形状を備える場合には、複数のカーボンナノチューブ繊維11を更に束ねてカーボンナノチューブ繊維集合体を形成するとき、カーボンナノチューブ繊維11を互いに密着させて隙間なく集合させることができ、機械特性がより優れたカーボンナノチューブ繊維集合体を得ることができる。

【0045】

また、図3に示すように、各ダイス19が、各細孔20の中心部に内周壁から所定の間隔を存して長さ方向に沿って配置された中子を備えていてもよい。前記中子としては、例えば、図3(a)に示すように、一端がローラ21に支持され、他端が各ダイス19の各細孔20の中心部に連続して挿通された所定の長さの糸状部材22を用いることができる。糸状部材22としては、例えば、銅線、TiNi形状記憶合金線材等を用いることができる。

20

【0046】

例えば、ローラ21を回転させずに引出手段16を作動させると、カーボンナノチューブ12がダイス19の細孔20を通過するにつれて糸状部材22を巻き込んだ後、糸状部材22を残してカーボンナノチューブ12のみが引出手段16によって巻き取られ、中心部に孔部を備えるカーボンナノチューブ繊維11を得ることができる。

30

【0047】

また、得られたカーボンナノチューブ繊維11の孔部に金属、金属酸化物、ガラス繊維、炭化物、炭素繊維、樹脂等の材料を充填してもよく、この場合には、カーボンナノチューブ12の内側に前記材料を含むカーボンナノチューブ繊維11を得ることができ、カーボンナノチューブ繊維11単独では得られない前記材料に起因する機能を発現させることができる。

【0048】

例えば、図3(b)に示すように、ローラ21を回転させた状態で引出手段16を作動させると、カーボンナノチューブ12がダイス19の細孔20を通過するにつれて糸状部材22を巻き込んだ後、糸状部材22とともにカーボンナノチューブ12を引出手段16によって巻き取るようにしてもよい。これにより、カーボンナノチューブ12の内側に糸状部材22を含むカーボンナノチューブ繊維11を得ることができる。糸状部材22としては、金属、金属酸化物、ガラス繊維、炭化物、炭素繊維、樹脂等の材料を用いることができる。

40

【0049】

また、本実施形態の製造方法において、カーボンナノチューブ集合体17が通過する細孔20を備えるダイス19の数を4つとしているが、ダイス19の数は4つに限定されない。カーボンナノチューブ集合体17を細孔20に通過させて段階的に径方向に圧縮させる際に、カーボンナノチューブ12が切断することを防ぐためには、ダイス19の数を2

50

つ以上とすることが特に好ましい。

【0050】

次に、カーボンナノチューブ繊維11の軸方向に対するカーボンナノチューブ12の配向角度について説明する。

【0051】

まず、カーボンナノチューブフォレスト14と同様にして、カーボンナノチューブフォレスト35を形成した。カーボンナノチューブフォレスト35は、直径0.7~30nmで長さ100~1800 μ mのカーボンナノチューブ31を59.4mg/cm³の密度で備えていた。

【0052】

次に、従来の紡糸装置33を用いて、複数のカーボンナノチューブ31を撚掛手段36で擦りながら引出手段37で引き揃えることにより紡糸し、カーボンナノチューブ繊維32を製造した。

【0053】

このとき、撚掛手段36における擦り具合を調節することにより、軸方向に対するカーボンナノチューブ31の配向角度がそれぞれ0°、5°、10°、16°、19.5°、25.5°であるカーボンナノチューブ繊維32を製造した。また、各カーボンナノチューブ繊維32における直径及び断面充填率が同程度(直径56 \pm 0.5 μ m、断面充填率62.5 \pm 5%)になるように調節した。

【0054】

次に、得られた各カーボンナノチューブ繊維32から長さ1cmの試験片を作成し、該試験片について引張り強度試験機を用いて引張り強度を測定した。得られた結果を図4に示す。

【0055】

図4から、カーボンナノチューブ繊維32において、その軸方向に対するカーボンナノチューブ31の配向角度が0~5°の範囲であり実質的に撚り合わされていない場合には、該配向角度が10~30°の範囲であり撚り合わされている場合と比較して、カーボンナノチューブ繊維32の引張り強度が大きくなることが明らかである。

【0056】

したがって、本実施形態の実質的に撚り合わされていないカーボンナノチューブ繊維11は、従来の撚り糸状のカーボンナノチューブ繊維32と比較して、機械特性を向上させることができることが明らかである。

【0057】

次に、本実施形態の実施例を示す。

【実施例】

【0058】

〔実施例1〕

本実施例では、まず、Al膜(厚さ5nm)とFe膜(厚さ2nm)とを成膜したシリコン製基板(縦5cm、横5cm、厚さ500 μ m)13上に、CVD法によって複数のカーボンナノチューブ12を成長させて、カーボンナノチューブフォレスト14を形成した。得られたカーボンナノチューブフォレスト14において、カーボンナノチューブ12の平均直径は10.6nm、平均長さは394 μ mであり、密度は84mg/cm³であった。

【0059】

次に、図1に示す紡糸装置15において、引出手段16により、カーボンナノチューブフォレスト14から複数のカーボンナノチューブ12を撚らない状態で引き揃えることにより、複数のカーボンナノチューブ12が集合するカーボンナノチューブ集合体17を形成した。

【0060】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体17について、不純物除去手段18として

10

20

30

40

50

のブローを用いて不純物を除去した後に、複数のダイス19a, 19b, 19c, 19dの各細孔20a, 20b, 20c, 20dに順に挿通した後に、引出手段16に巻き取った。各細孔20a, 20b, 20c, 20dは、紡糸方向の上流側から下流側に向かって段階的に径が小さくなっている略円形状であって、細孔20aの直径は $102 \pm 2.5 \mu\text{m}$ 、細孔20bの直径は $76 \pm 2.5 \mu\text{m}$ 、細孔20cの直径は $51 \pm 2.5 \mu\text{m}$ 、細孔20dの直径は $38 \pm 2.5 \mu\text{m}$ となっている。

【0061】

以上により、軸方向に対して複数のカーボンナノチューブ12が 0° の角度に配向して集合するカーボンナノチューブ繊維11を形成した。

【0062】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維11について、その断面をSEMで観察することにより、断面充填率を測定したところ、64.8%であった。

【0063】

図5(a)にカーボンナノチューブ繊維11の拡大正面写真を示し、図5(b)及び図5(c)にカーボンナノチューブ繊維11の拡大断面写真を示す。図5(b)から、得られたカーボンナノチューブ繊維11は、紡糸方向の最下流に配置されたダイス19dの細孔20dの略円形状との断面形状に対応して、略円形状の断面形状を備えることが明らかである。

【0064】

また、得られたカーボンナノチューブ繊維11について、四端子測定法より電気伝導率を測定したところ、756S/cmであった。結果を図6に示す。

【0065】

また、得られたカーボンナノチューブ繊維11について、長さ1cmの試験片を作成し、該試験片について引張り強度試験機を用いて引張り強度及び剛性を測定したところ、引張り強度が1.09GPaであり、剛性が91.7GPaであった。結果を表1及び図7, 8に示す。

【0066】

〔実施例2〕

本実施例では、まず、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体17を形成した。

【0067】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体17をダイス19aの細孔20aのみに挿通した以外は、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ繊維11を形成した。

【0068】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維11について、その断面をSEMで観察することにより、断面充填率を測定したところ、9.0%であった。

【0069】

図9(a)にカーボンナノチューブ繊維11の拡大正面写真を示し、図9(b)及び図9(c)にカーボンナノチューブ繊維11の拡大断面写真を示す。図5(c)及び図9(c)から、実施例1のカーボンナノチューブ繊維11は、本実施例のカーボンナノチューブ繊維11と比較して、複数のカーボンナノチューブ12が高密度に寄せ集まった状態となっていて、断面充填率が大きいことが明らかである。

【0070】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維11について、実施例1と全く同一にして、断面充填率、電気伝導率、引張り強度及び剛性を測定したところ、9.0%、129S/cm、0.17GPa及び1.26GPaであった。結果を、表1及び図6, 7, 8に示す。

【0071】

〔実施例3〕

本実施例では、まず、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体17を

10

20

30

40

50

形成した。

【0072】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体17を、ダイス19aの細孔20aとダイス19bの細孔20bとに挿通した以外は、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ繊維11を形成した。

【0073】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維11について、実施例1と全く同一にして、断面充填率、電気伝導率、引張り強度及び剛性を測定したところ、18.2%、170S/cm、0.23GPa及び10.8GPaであった。結果を、表1及び図6,7,8に示す。

10

【0074】

〔実施例4〕

本実施例では、まず、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体17を形成した。

【0075】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体17を、ダイス19aの細孔20aとダイス19bの細孔20bとダイス19cの細孔20cとに挿通した以外は、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ繊維11を形成した。

【0076】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維11について、実施例1と全く同一にして、断面充填率、電気伝導率、引張り強度及び剛性を測定したところ、34.0%、384S/cm、0.56GPa及び32.6GPaであった。結果を、表1及び図6,7,8に示す。

20

【0077】

〔実施例5〕

本実施例では、まず、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体17を形成した。

【0078】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体17を用いるとともに、細孔20dの直径が $38 \pm 2.5 \mu\text{m}$ であるダイス19dに代えて、細孔20dの直径が $33 \pm 2.5 \mu\text{m}$ であるダイス19dを用いた以外は、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ繊維11を形成した。

30

【0079】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維11について、実施例1と全く同一にして、断面充填率、引張り強度及び剛性を測定したところ、73.5%、0.98GPa及び67.9GPaであった。結果を、表1及び図7,8に示す。

【0080】

〔実施例6〕

本実施例では、まず、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体17を形成した。

40

【0081】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体17を用いるとともに、細孔20dの直径が $38 \pm 2.5 \mu\text{m}$ であるダイス19dに代えて、細孔20dの直径が $43 \pm 2.5 \mu\text{m}$ であるダイス19dを用いた以外は、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ繊維11を形成した。

【0082】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維11について、実施例1と全く同一にして、断面充填率、引張り強度及び剛性を測定したところ、58.3%、1.00GPa及び72.3GPaであった。結果を、表1及び図7,8に示す。

【0083】

50

〔実施例 7〕

本実施例では、まず、実施例 1 と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体 17 を形成した。

【0084】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体 17 を用いるとともに、細孔 20 c の直径が $51 \pm 2.5 \mu\text{m}$ であるダイス 19 c に代えて、細孔 20 c の直径が $46 \pm 2.5 \mu\text{m}$ であるダイス 19 c を用いた以外は、実施例 4 と全く同一にして、カーボンナノチューブ繊維 11 を形成した。

【0085】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維 11 について、実施例 1 と全く同一にして、断面充填率、引張り強度及び剛性を測定したところ、 39.1% 、 0.65 GPa 及び 45.2 GPa であった。結果を、表 1 及び図 7, 8 に示す。

10

【0086】

〔実施例 8〕

本実施例では、まず、実施例 1 と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体 17 を形成した。

【0087】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体 17 を用いるとともに、細孔 20 c の直径が $46 \pm 2.5 \mu\text{m}$ であるダイス 19 c に代えて、細孔 20 c の直径が $56 \pm 2.5 \mu\text{m}$ であるダイス 19 c を用いた以外は、実施例 7 と全く同一にして、カーボンナノチューブ繊維 11 を形成した。

20

【0088】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維 11 について、実施例 1 と全く同一にして、断面充填率、引張り強度及び剛性を測定したところ、 29.1% 、 0.34 GPa 及び 25.9 GPa であった。結果を、表 1 及び図 7, 8 に示す。

【0089】

〔実施例 9〕

本実施例では、まず、実施例 1 と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体 17 を形成した。

【0090】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体 17 を用いるとともに、細孔 20 c の直径が $46 \pm 2.5 \mu\text{m}$ であるダイス 19 c に代えて、 $64 \pm 2.5 \mu\text{m}$ であるダイス 19 c を用いた以外は、実施例 7 と全く同一にして、カーボンナノチューブ繊維 11 を形成した。

30

【0091】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維 11 について、実施例 1 と全く同一にして、断面充填率、引張り強度及び剛性を測定したところ、 26.5% 、 0.23 GPa 及び 23.1 GPa であった。結果を、表 1 及び図 7, 8 に示す。

【0092】

【表 1】

	最下流の 細孔20の 直径 (μm)	断面充填率 (%)	電気伝導率 (S/cm)	引張り 強度 (GPa)	剛性 (GPa)
実施例1	38 \pm 2.5	64.8	756	1.09	91.7
実施例2	102 \pm 2.5	9.0	129	0.17	1.26
実施例3	76 \pm 2.5	18.2	170	0.23	10.8
実施例4	51 \pm 2.5	34.0	384	0.56	32.6
実施例5	33 \pm 2.5	73.5		0.98	67.9
実施例6	43 \pm 2.5	58.3		1.00	72.3
実施例7	46 \pm 2.5	39.1		0.65	45.2
実施例8	56 \pm 2.5	29.1		0.34	25.9
実施例9	64 \pm 2.5	26.5		0.23	23.1

10

20

【0093】

表1及び図6, 7, 8から、カーボンナノチューブ集合体17が挿通される最下流のダイス19の細孔20の直径が小さいほど、大きい断面充填率を備えるカーボンナノチューブ繊維11が得られることが明らかである。また、カーボンナノチューブ繊維11は、断面充填率が大きいほど、電気伝導率、引張り強度及び剛性が大きい傾向にあることが明らかである。

【0094】

また、断面充填率が58.3~73.5%の範囲である実施例1, 5, 6のカーボンナノチューブ繊維11によれば、断面充填率が9.0~39.1%の範囲である実施例2, 3, 4, 7, 8, 9のカーボンナノチューブ繊維11と比較して、電気伝導率、引張り強度及び剛性が大きく、優れた電気伝導性及び機械特性を備えることが明らかである。

30

【0095】

〔実施例10〕

本実施例では、まず、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体17を形成した。

【0096】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体17を用いるとともに、細孔20dの形状が略円形状であるダイス19dに代えて、十字形状であるダイス19dを用いた以外は、実施例1と全く同一にして、カーボンナノチューブ繊維11を形成した。細孔20dの形状が十字形状であるダイス19dは、厚さ100 μm のSi基板上に十字形状のマスクを形成しフォトリソグラフィ技術により細孔20dを形成したものである。図10(a)にダイス19dをSEMで観察した際の拡大写真を示す。

40

【0097】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維11について、その断面をSEMで観察した。図10(b)にカーボンナノチューブ繊維11の拡大断面写真を示す。図10(b)から、得られたカーボンナノチューブ繊維11は、紡糸方向の最下流に配置されたダイス19dの細孔20dの十字形状との断面形状に対応して、十字形状の断面形状を備えることが明らかである。

50

【 0 0 9 8 】

〔 実施例 1 1 〕

本実施例では、まず、実施例 1 と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体 1 7 を形成した。

【 0 0 9 9 】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体 1 7 を用いるとともに、細孔 2 0 d の形状が略円形状であるダイス 1 9 d に代えて、略六角形であるダイス 1 9 d を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、カーボンナノチューブ繊維 1 1 を形成した。細孔 2 0 d の形状が六角形状であるダイス 1 9 d は、S i 基板上に六角形のマスクを形成しフォトリソグラフィ技術により細孔 2 0 d を形成したものである。図 1 1 (a) にダイス 1 9 d を S E M で観察した際の拡大写真を示す。

10

【 0 1 0 0 】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維 1 1 について、その断面を S E M で観察した。図 1 1 (b) にカーボンナノチューブ繊維 1 1 の拡大断面写真を示す。図 1 1 (b) から、得られたカーボンナノチューブ繊維 1 1 は、紡糸方向の最下流に配置されたダイス 1 9 d の細孔 2 0 d の略六角形との断面形状に対応して、略六角形の断面形状を備えることが明らかである。

【 0 1 0 1 】

したがって、実施例 1 0 , 1 1 から、紡糸方向の最下流に配置されたダイス 1 9 d の細孔 2 0 d の断面形状を制御することにより、細孔 2 0 の断面形状に対応する所望の断面形状を備えるカーボンナノチューブ繊維 1 1 を得られることが明らかである。

20

【 0 1 0 2 】

〔 実施例 1 2 〕

本実施例では、図 1 に示す紡糸装置 1 5 に代えて、図 3 (a) に示す紡糸装置 1 5 を用いて、カーボンナノチューブ繊維 1 1 を製造した。

【 0 1 0 3 】

まず、実施例 1 と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体 1 7 を形成した。

【 0 1 0 4 】

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体 1 7 を用い、図 1 に示す紡糸装置 1 5 に代えて、図 3 (a) に示す紡糸装置 1 5 を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にしてカーボンナノチューブ繊維 1 1 を形成した。

30

【 0 1 0 5 】

図 3 (a) の紡糸装置 1 5 では、ローラ 2 1 に巻回された直径 4 0 μ m の T i N i 形状記憶合金線材からなる糸状部材 2 2 を、各ダイス 1 9 の各細孔 2 0 の中心部に連続して挿通させ、ローラ 2 1 を回転させずに引出手段 1 6 を作動させることにより、糸状部材 2 2 を残してカーボンナノチューブ 1 2 のみを引出手段 1 6 で巻き取った。

【 0 1 0 6 】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維 1 1 について、その断面を S E M で観察した。図 1 2 (a) にカーボンナノチューブ繊維 1 1 の拡大断面写真を示す。

【 0 1 0 7 】

図 1 2 (a) から、得られたカーボンナノチューブ繊維 1 1 は、糸状部材 2 2 の断面形状に対応して、略中心部に孔部 1 1 a を備えることが明らかである。

40

【 0 1 0 8 】

〔 実施例 1 3 〕

本実施例では、図 1 に示す紡糸装置 1 5 に代えて、図 3 (b) に示す紡糸装置 1 5 を用いて、カーボンナノチューブ繊維 1 1 を製造した。

【 0 1 0 9 】

本実施例では、まず、実施例 1 と全く同一にして、カーボンナノチューブ集合体 1 7 を形成した。

【 0 1 1 0 】

50

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体 17 を用い、図 1 に示す紡糸装置 15 に代えて、図 3 (b) に示す紡糸装置 15 を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にしてカーボンナノチューブ繊維 11 を形成した。

【0111】

図 3 (b) の紡糸装置 15 では、ローラ 21 に巻回された直径 40 μm の表面が絶縁被覆された銅線からなる長尺状の糸状部材 22 を、各ダイス 19 の各細孔 20 の中心部に連続して挿通させ、ローラ 21 を回転させた状態で引出手段 16 を作動させることにより、糸状部材 22 とともにカーボンナノチューブ 12 を引出手段 16 で巻き取った。

【0112】

次に、得られたカーボンナノチューブ繊維 11 について、その断面を SEM で観察した。図 12 (b) にカーボンナノチューブ繊維 11 の拡大断面写真を示す。

10

【0113】

図 12 (b) から、得られたカーボンナノチューブ繊維 11 は、略中心部に糸状部材 22 が挿通されていることが明らかである。本実施例のカーボンナノチューブ繊維 11 は、糸状部材 22 を構成する銅線に起因する機能を備えるものと期待される。

【符号の説明】

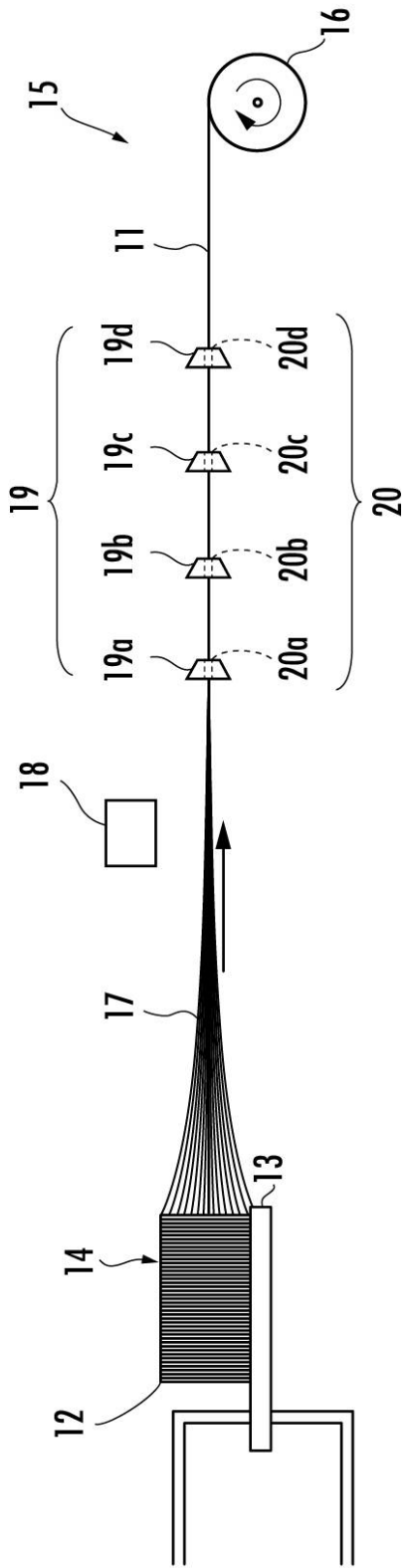
【0114】

11 ...カーボンナノチューブ繊維、 12 ...カーボンナノチューブ、 14 ...カーボンナノチューブフォレスト、 18 ...不純物除去手段、 20, 20a, 20b, 20c, 20d ...細孔、 20d ...最下流に配置された細孔、 22 ...中子、糸状部材。

20

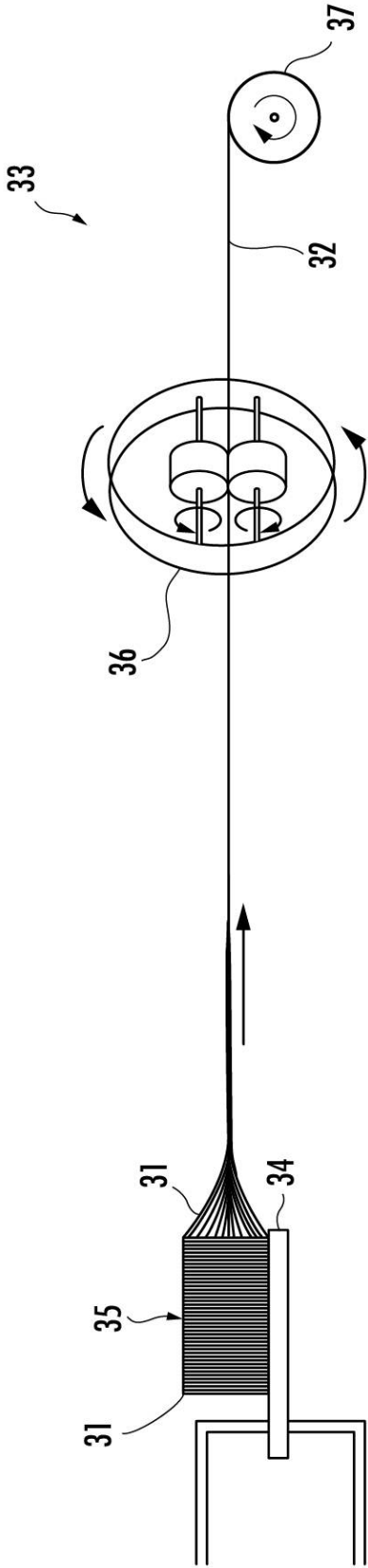
【 図 1 】

FIG.1



【 図 2 】

FIG.2



【 図 3 】

FIG.3(a)

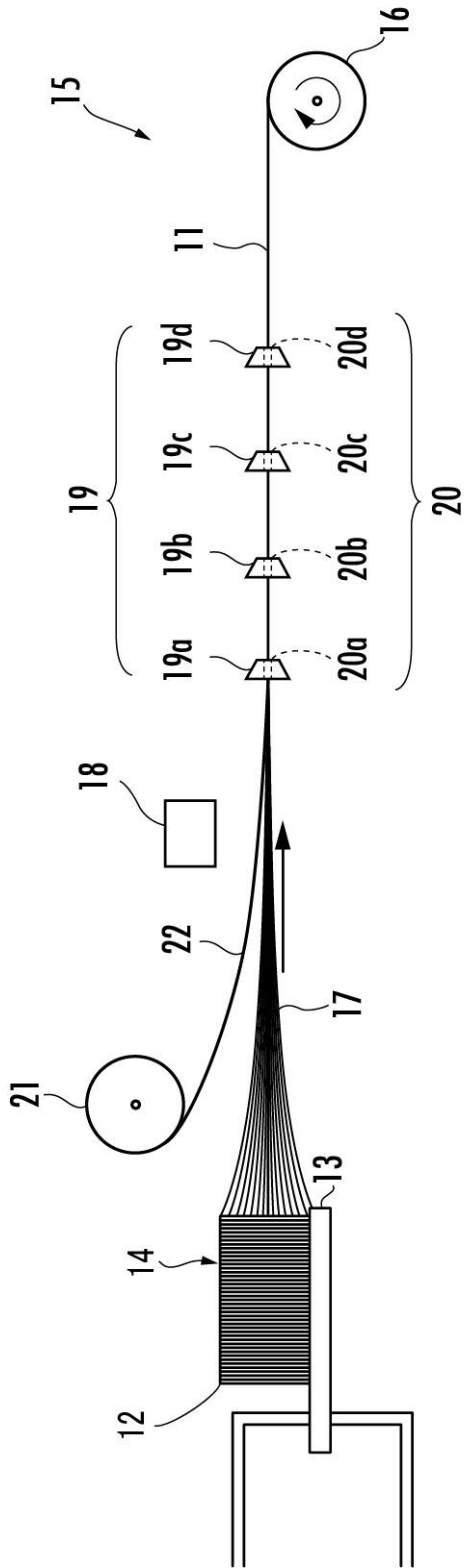
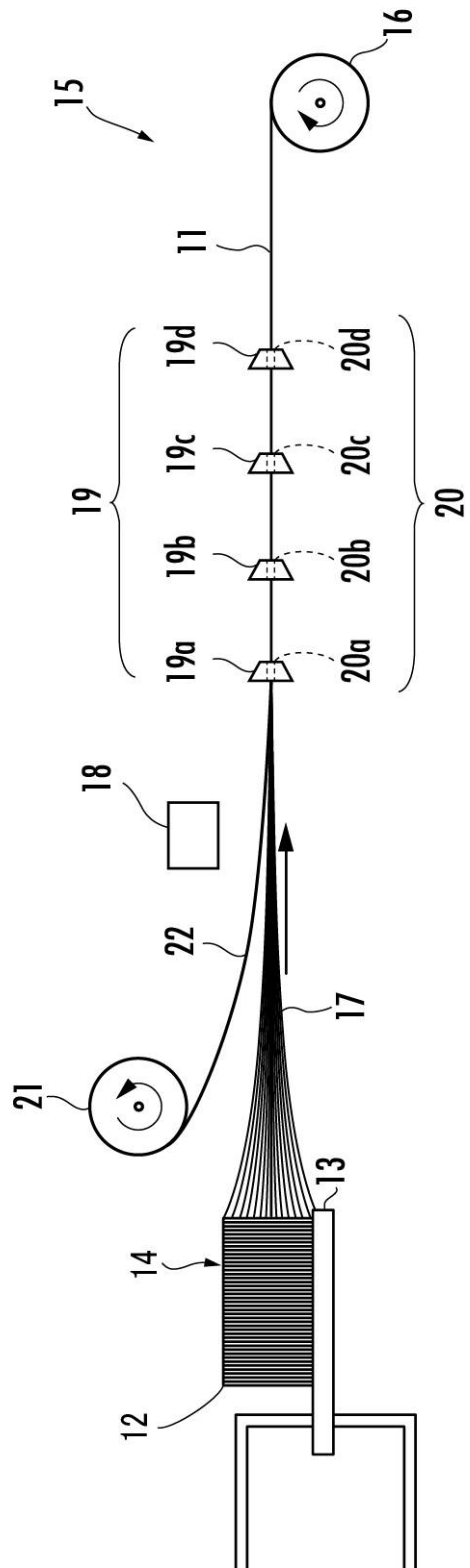
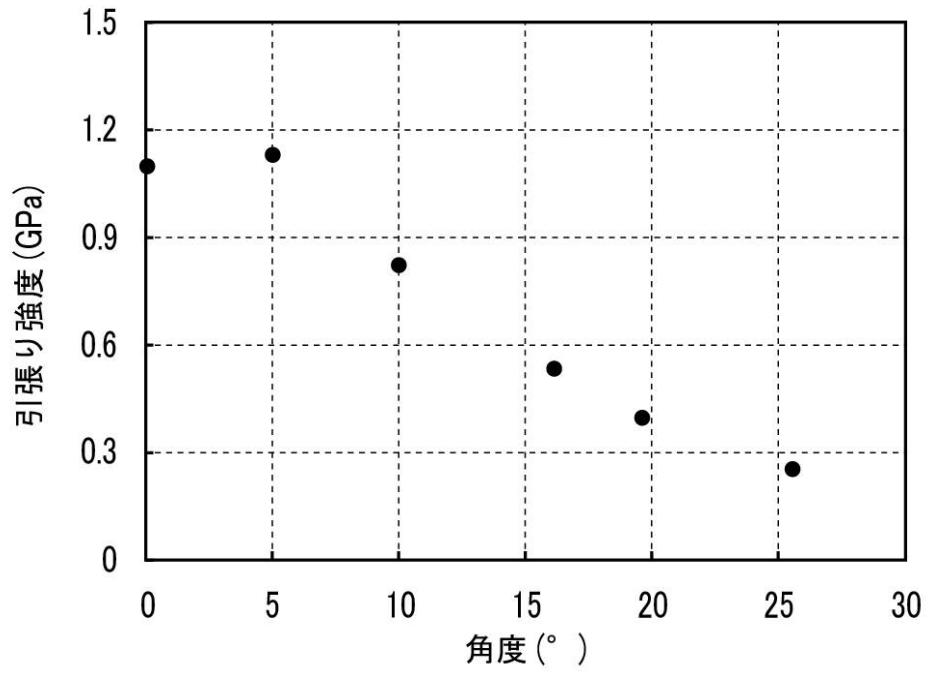


FIG.3(b)

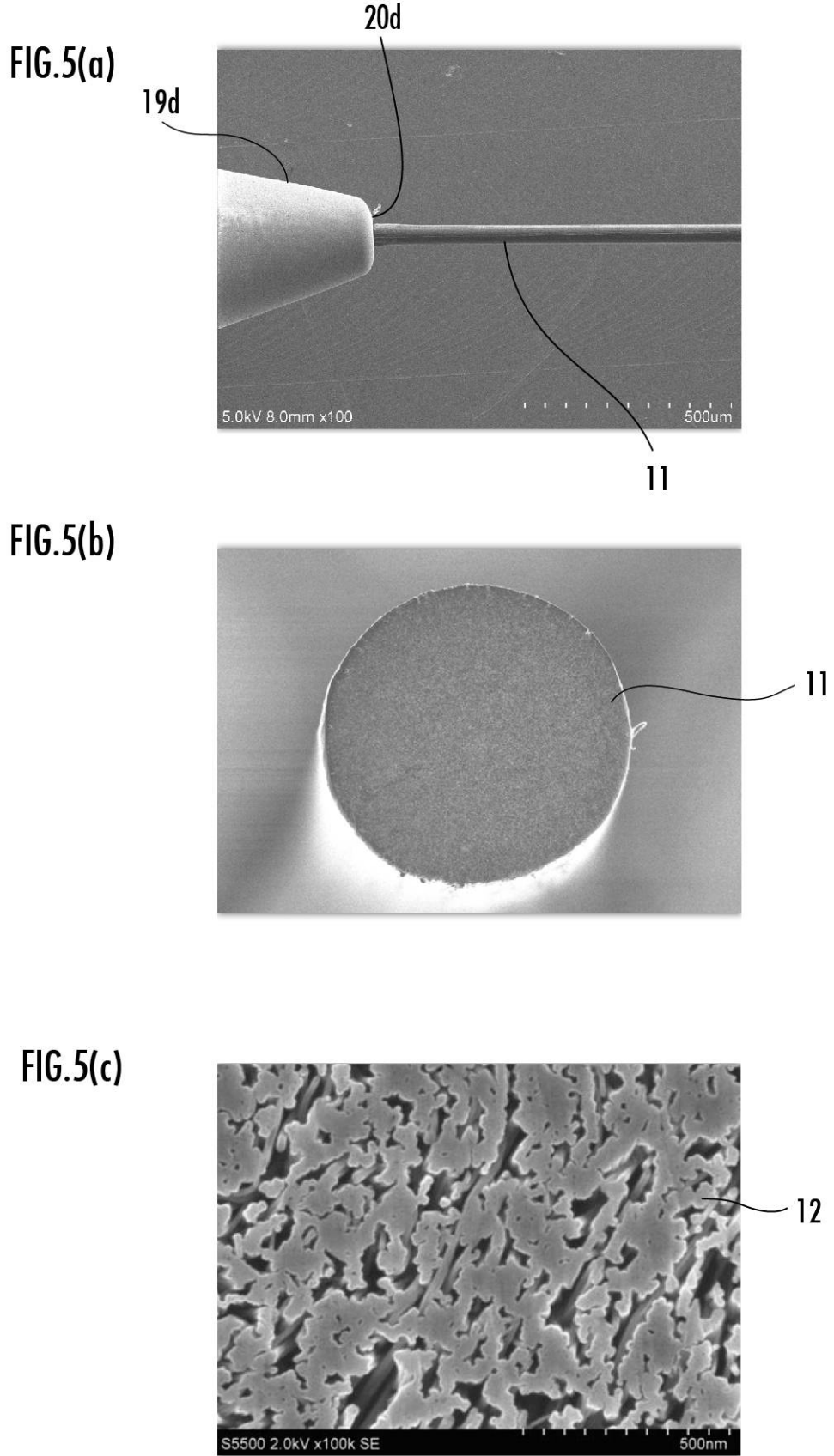


【 図 4 】

FIG.4

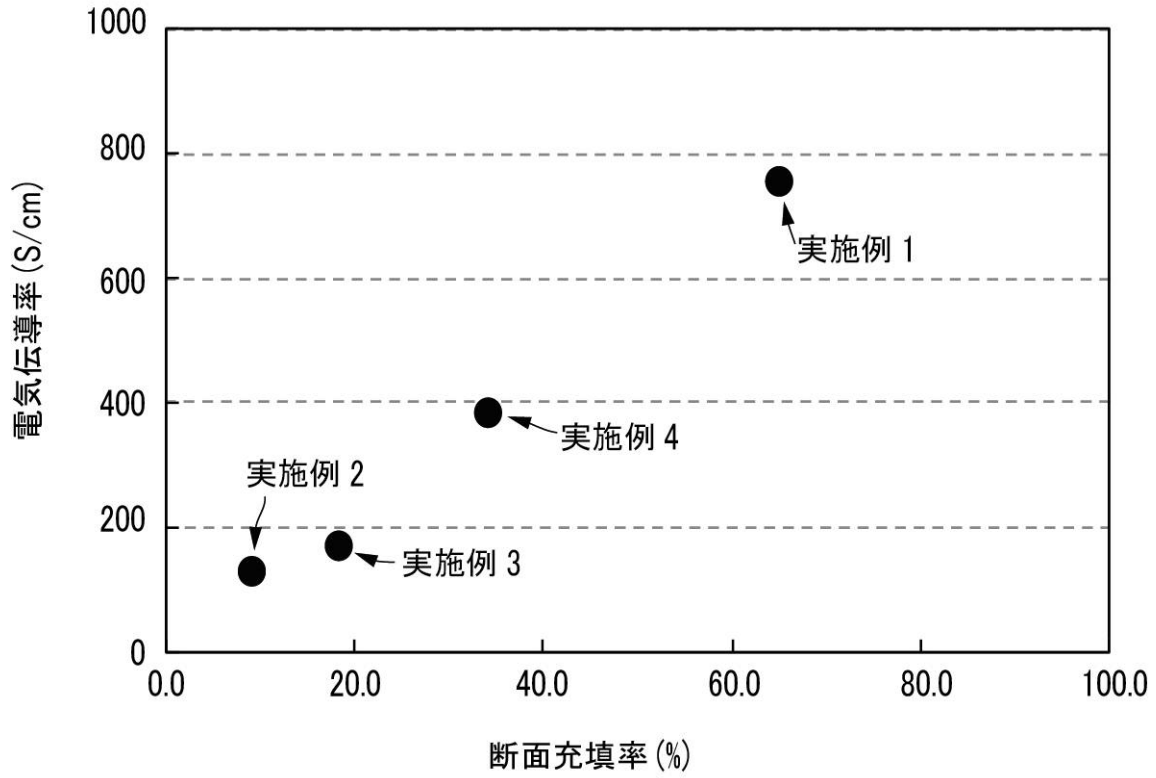


【 図 5 】



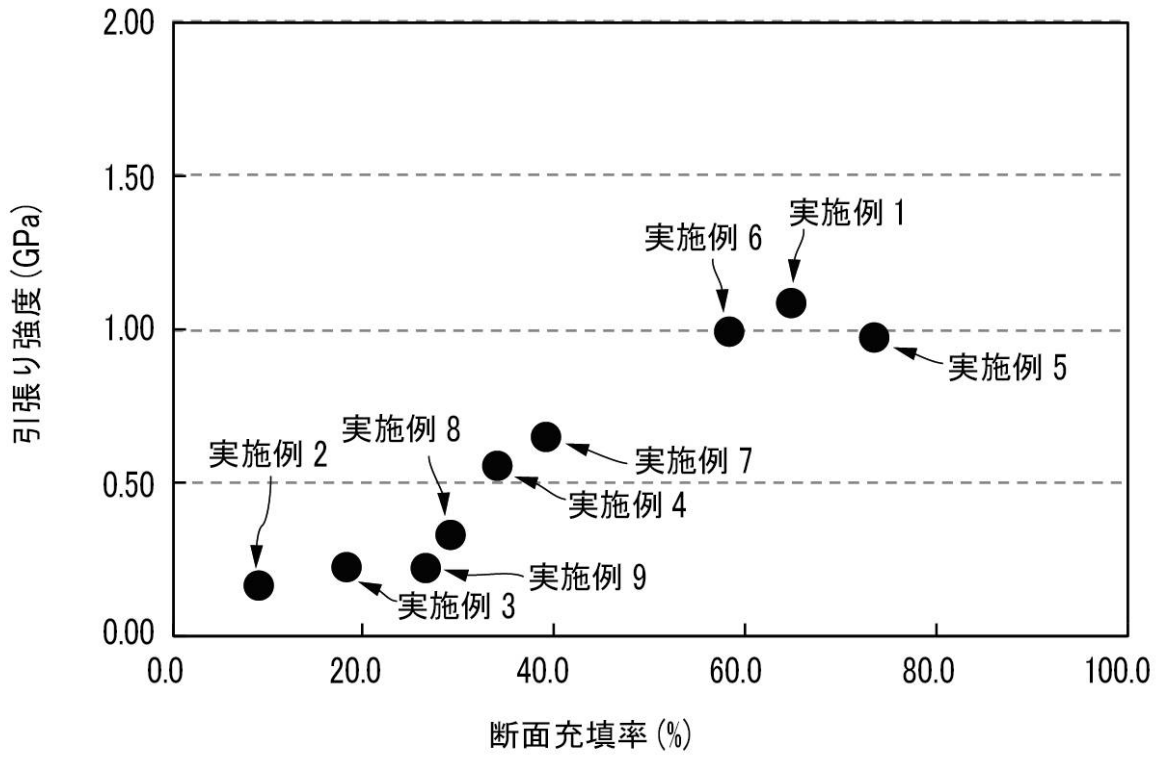
【 図 6 】

FIG.6



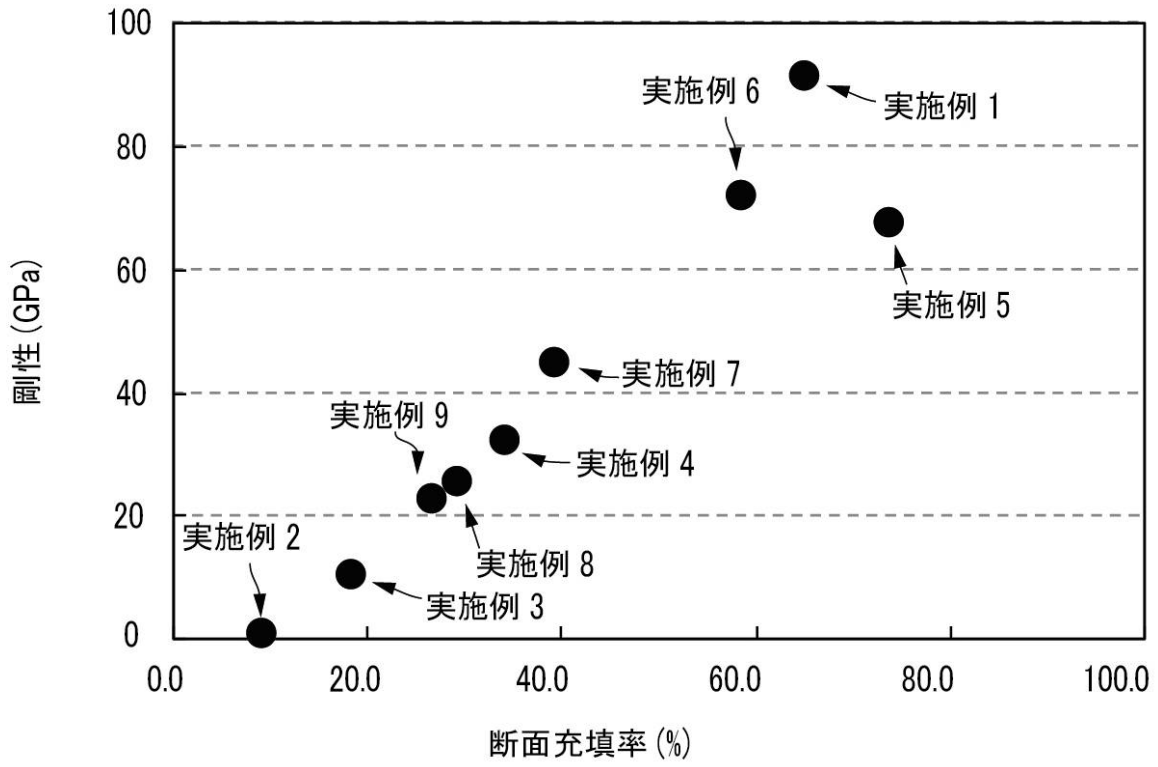
【 図 7 】

FIG.7



【 图 8 】

FIG.8



【 図 9 】

FIG.9(a)

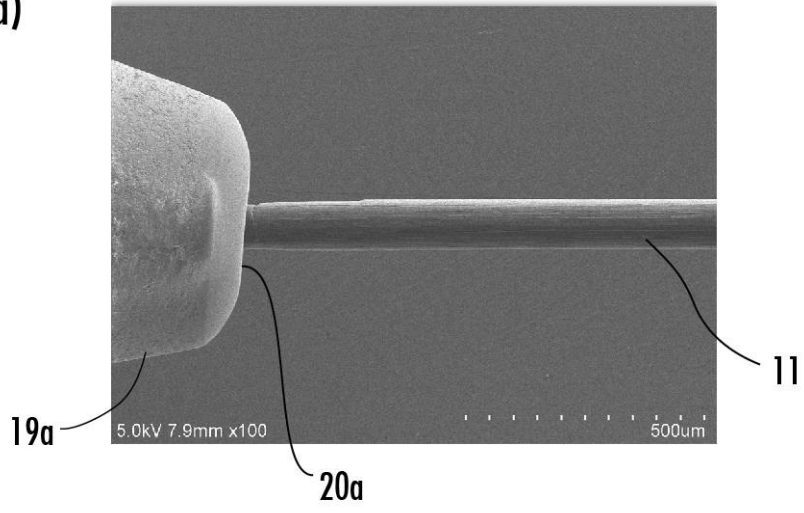


FIG.9(b)

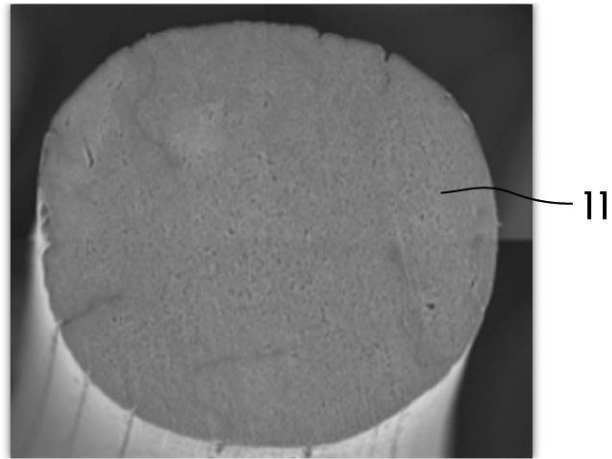
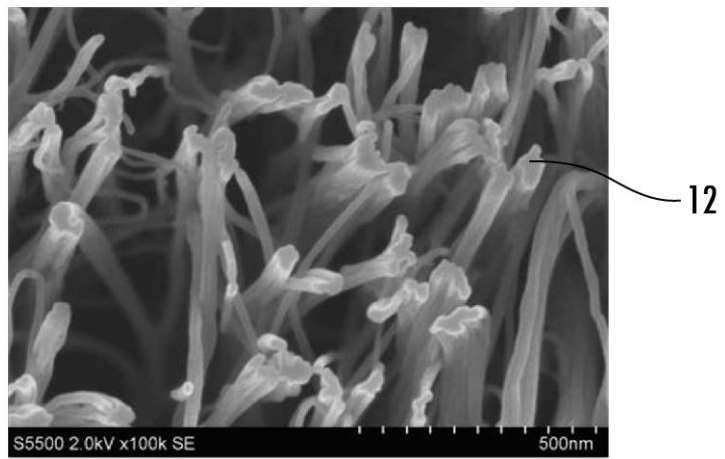


FIG.9(c)



【 図 1 0 】

FIG10(a)

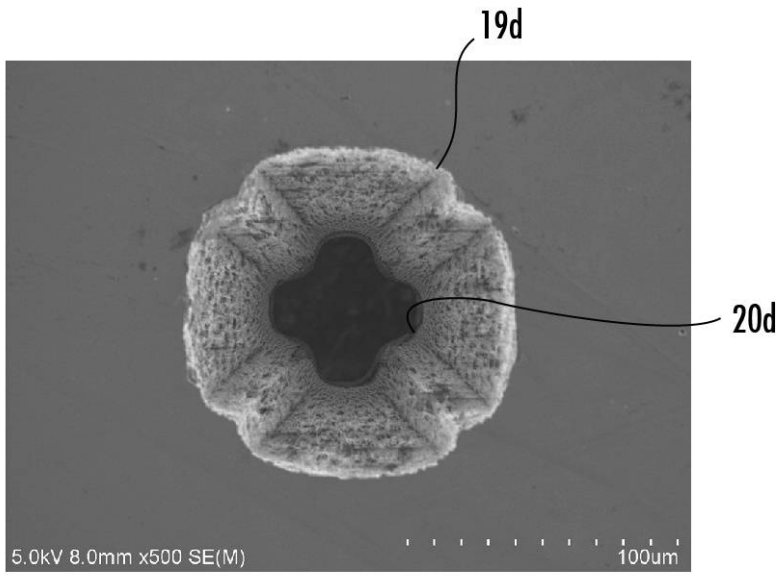
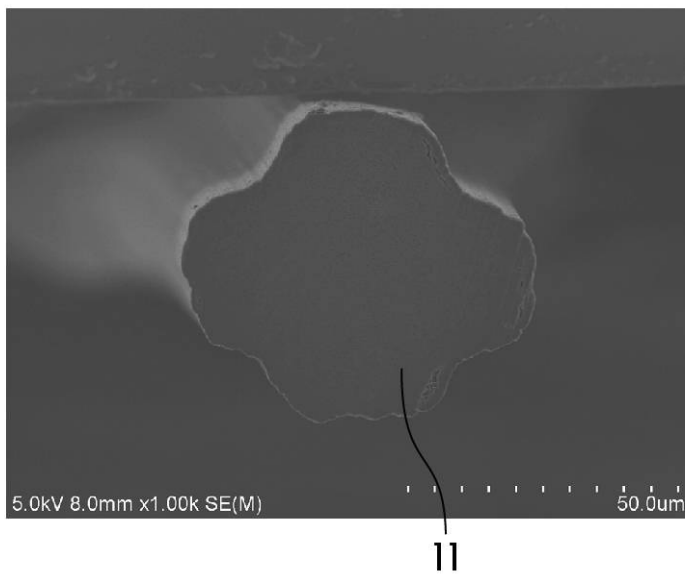


FIG.10(b)



【 図 1 1 】

FIG.11(a)

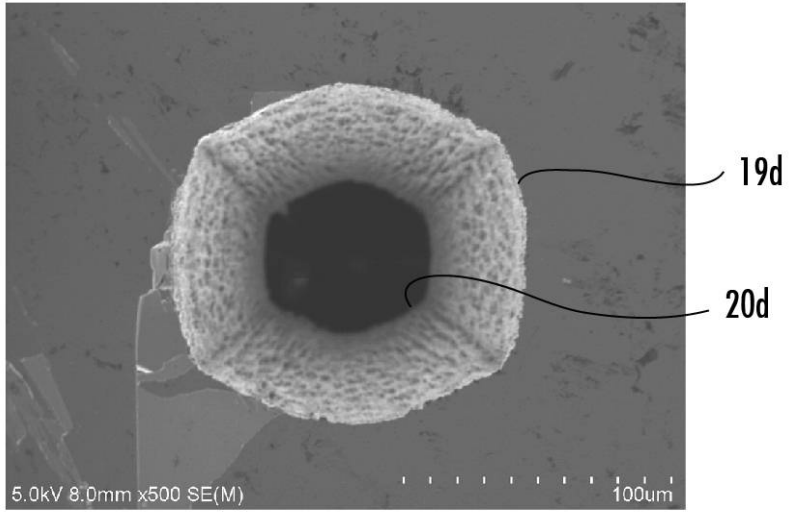
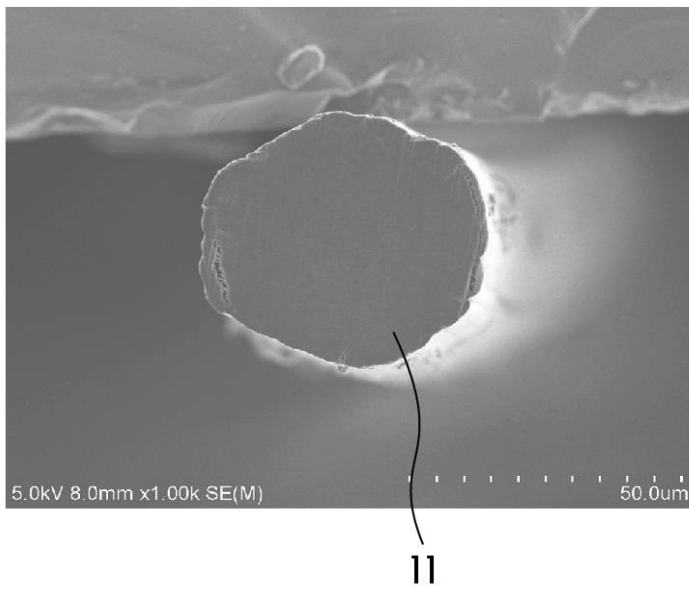


FIG.11(b)



【 図 1 2 】

FIG.12(a)

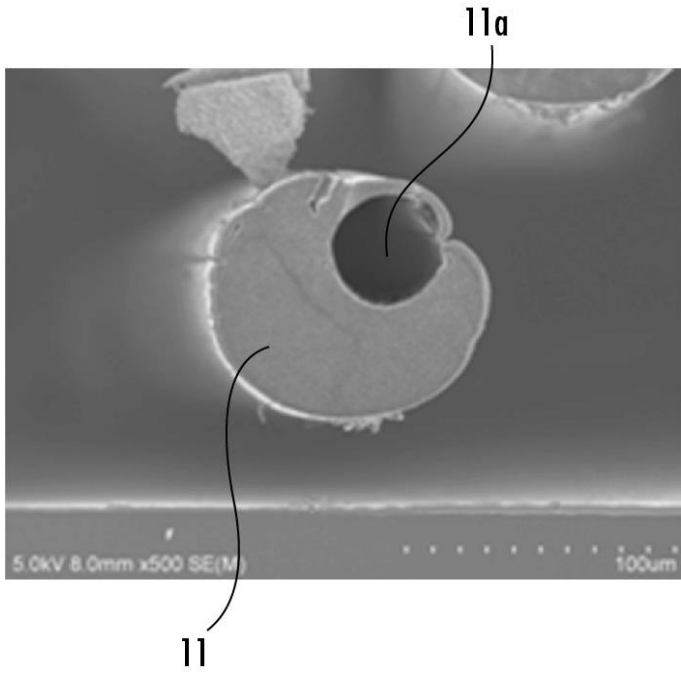
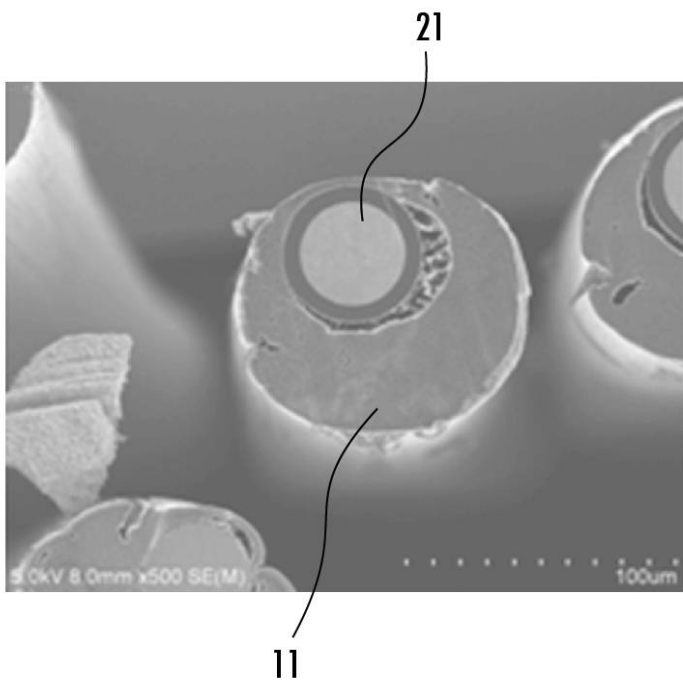


FIG.12(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 8 2 Y 30/00	(2011.01)		B 8 2 Y 30/00	
B 8 2 Y 40/00	(2011.01)		B 8 2 Y 40/00	

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AC01B AC03B AD05 AD17 AD22 AD26 BC09 BC42
BC44 CB01 CB19 CB34 CB39
4L036 MA04 MA33 MA39 PA21 PA45
4L037 AT05 CS03 PA01