

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2010年1月7日(07.01.2010)



PCT



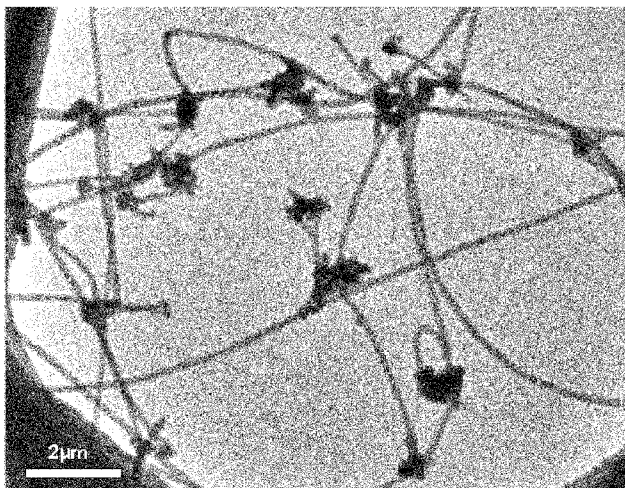
(10) 国際公開番号  
WO 2010/002004 A1

- (51) 国際特許分類:  
D01F 9/127 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)  
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/062224
- (22) 国際出願日: 2009年7月3日(03.07.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-175194 2008年7月4日(04.07.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 単 佳義 (HITOE Yoshinori). 鈴木 淳(SUZUKI Jun).
- (74) 代理人: 内藤 照雄(NAITO Teruo); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CARBON FIBER AND COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 炭素繊維及び複合材料

[図5]



(57) Abstract: Provided is a carbon fiber structure which has satisfactory dispersibility and is reduced in unevenness of conductivity, etc. The structure, when added in a small amount, can improve physical properties including electrical properties, mechanical properties, and thermal properties without impairing the properties of the matrix. The carbon fiber structure is in a three-dimensional network state and constituted of carbon fibers having an average outer diameter of 100-300 nm. The carbon fiber structure is characterized by having a plurality of nodes, two or more of the carbon fibers extending three-dimensionally from each node and being bonded to other nodes, whereby the carbon fibers at least partly have a three-dimensional network structure. The carbon fiber structure is further characterized in that the nodes have a diameter larger than the outer diameter of the carbon fibers and have been formed in a growth step in which at least two carbon compounds differing in decomposition temperature are used as carbon sources to grow a carbon material into fibers and simultaneously grow the carbon material in circumferential directions for the catalyst particles used. The carbon fiber structure is still further characterized by having a powder re-

sistivity, as measured at a consolidated density of 0.8 g/cm<sup>3</sup>, of 0.02 Ω-cm or less.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/002004 A1



---

分散性が良く、かつ導電性などのばらつきが小さく、少量の添加にて、マトリックスの特性を損なわずに、電気的特性、機械的特性、熱特性等の物理特性を向上させることのできる炭素繊維構造体を提供する。平均外径100～300nmの炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、複数の粒状部を有し、該粒状部から前記炭素繊維が複数立体的に延出する態様で、該延出する炭素繊維が他の粒状部とも結合している態様によって、少なくとも部分的に該炭素繊維の立体的な網目状構造を有し、当該粒状部は、その粒径が前記炭素繊維の外径よりも大きく、かつ、炭素源として分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることにより、炭素物質を、繊維状に成長させる一方で、使用される触媒粒子の周面方向に成長させる成長過程において形成されてなるものであり、また前記炭素繊維構造体は圧縮密度 $0.8\text{ g/cm}^3$ において測定した粉体抵抗値が $0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする炭素繊維構造体。

## 明 細 書

**発明の名称**：炭素繊維及び複合材料

### 技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維構造体に関し、特に多様な構造を持つ微細な炭素シートの筒状積層体からなる炭素繊維から構成される炭素繊維構造体であって、樹脂、セラミックス、金属等の固体材料の電気特性、機械的特性、熱特性等の物理特性の向上に適した添加剤、あるいは、燃料、潤滑剤等の液体の電気特性、熱特性等の物理特性向上に適した添加剤として利用可能な炭素繊維構造体に関するものである。さらに、分散性が良く、複合材料中の導電性などのばらつきが小さい炭素繊維を提供するものである。

### 背景技術

[0002] 炭素繊維は、優れた力学特性や高い導電性などの特性を有するため、各種複合材料に用いられている。

[0003] 一方、近年においては、各種材料に一段と高い機能性が求められるようになっており、樹脂、セラミックス、金属等の固体材料からなるマトリックスの特性を損なわずに電気特性、機械的特性、熱特性等の物性を大きく改良できる添加剤が求められており、また、燃料油、潤滑剤等の液体の物性を向上する添加剤等も求められている。

[0004] ところで、炭素繊維としては、カーボンナノチューブ（以下、「CNT」とも記す。）に代表されるカーボンナノ構造体などの微細炭素繊維が、各種の分野において注目を集めている。

[0005] カーボンナノ構造体を構成するグラファイト層は、通常では、規則正しい六員環配列構造を有し、その特異な電氣的性質とともに、化学的、機械的および熱的に安定した性質を持つ物質である。従って、例えば、各種樹脂、セラミックス、金属等の固体材料、あるいは燃料油、潤滑剤等の液体材料中に、このような微細炭素繊維を分散配合することにより、前記したような物性を生かすことができれば、その添加剤としての用途が期待されることとなる

。

[0006] しかしながら、一方で、このような微細炭素繊維は、生成時点で既に塊となってしまう、これをそのまま使用すると、マトリックス中において分散が進まず性能不良をきたすおそれがある。従って、樹脂等のマトリックスに導電性等の所定の特性を発揮させようとする場合には、かなりの添加量を必要とするものであった。

[0007] 特許文献1には、外径15～100nmの微細炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の微細炭素繊維構造体が開示されている。前記微細炭素繊維構造体は、前記微細炭素繊維が複数延出する態様で、当該微細炭素繊維を互いに結合する粒状部を有している。当該粒状部は、その粒径が前記微細炭素繊維の外径よりも大きく、かつ、炭素源として分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることにより、炭素物質を、繊維状に成長させる一方で、使用される触媒粒子の周面方向に成長させる成長過程において形成されてなるものである。また、前記微細炭素繊維構造体は圧縮密度0.8g/cm<sup>3</sup>において測定した粉体抵抗値が0.02Ω・cm以下である。なお、特許文献1における実施例等の記載から明らかなように、この微細炭素繊維構造体の外径は、100nm以下である。

[0008] 特許文献2には、外径100nm以下の炭素繊維から構成される微細炭素繊維構造体であって、微細炭素繊維と粒状部が連続しており、その2つの粒状部間の炭素繊維が20μm以下である微細炭素繊維構造体が開示されている。

[0009] 特許文献3には、3.5～70nmの直径の炭素フィブリルが互いに絡み合った凝集体で、その最長径が0.25mm以下で、径が0.10～0.25mmの凝集体を含有する樹脂組成物が開示されている。なお、特許文献1における実施例等の記載から明らかなように、この炭素フィブリル凝集体の最長径、直径等の数値は、樹脂へ配合する前の凝集体の特性値である。

また、特許文献4には50～5000nmの直径の炭素繊維の凝集体であって、その繊維同士の接点が炭素質物の炭化物によって固着された大きさが

5  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$ の構造体を主体とする炭素繊維材料をマトリックス中に配合してなる複合体が開示されている。この特許文献4においても、構造体の大きさ等の数値は、樹脂へ配合する前の特性値である。

[0010] このように様々な形状の炭素繊維の開発がなされており、用途に応じた炭素繊維が求められている。しかしながら、特許文献1及び特許文献2に記載されている炭素繊維構造体は、外径が100 nm以下のものであり、樹脂へ添加した際の導電性等をばらつきなく製造することについての記載はない。

また、特許文献3に記載される凝集体は、例えば、炭素フィブリルを振動ボールミル等でせん断力をかけて分散処理することによって得られるものであるが、嵩密度は高いため、少量の添加にて効率良く、導電性等の特性を改善する添加剤としては、未だ満足のいくものではなかった。

また、特許文献4において示される炭素繊維構造体においては、繊維同士の接触点の固着が、炭素繊維の製造後に、この炭素繊維集合体を圧縮成形して繊維同士の接触点を形成した状態において熱処理し、炭素繊維表面に残留するピッチ等の残留有機物あるいはバインダーとして添加された有機物を炭化することによって形成されるものであることから、接触点の固着力が弱く、また、その構造体自体の電気的特性はあまり良好なものとはいえないものであった。従って、樹脂等のマトリックス中に配合された場合に、容易にその接触点が解離してしまうためその構造体形状を保持できないものとなり、例えば、少量添加にて、良好な電気的特性を発揮する上での、良好な導電パスをマトリックス中に形成することが困難であった。さらに、接触点の固着のためにバインダー等を添加して炭化すると、その接触点の部位のみにバインダー等を付着させることが困難であり、繊維全体にも付着するため、得られる構造体においては、繊維径が全体として太くかつ表面特性に劣るようなものしか得られないこととなる虞れが高いものであった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0011] 特許文献1：日本国特許第3776111号公報

特許文献2：日本国特開2007-138341号公報

特許文献3：日本国特許第2862578号公報

特許文献4：日本国特開2004-119386号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0012] 従って、本発明は、分散性が良く、かつ導電性などのばらつきが小さく、少量の添加にて、マトリックスの特性を損なわずに、電気的特性、機械的特性、熱特性等の物理特性を向上させることのできる炭素繊維構造体を提供することを課題とする。

[0013] 近年、炭素繊維は樹脂に添加してなる複合材料、または炭素繊維を水分散させた後、乾燥させシートなどを製造する技術が実用化されている。これらの用途としては半導体運送するためのトレイ、面状発熱体、電磁波吸収材料などが挙げられる。これらの材料で面積を大きくすると、導電性、発熱温度、及び力学特性にばらつきが生じるため、品質を安定化できる材料が求められている。そのため、本発明では、樹脂等のマトリックスに添加した際にも、測定部位に関係なく、より均一な電気的特性、機械的特性、熱特性等の物理特性の安定性を向上させることのできる炭素繊維構造体を提供することも課題としている。

### 課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討の結果、その添加量が少なくとも十分な特性向上を発揮させるためには、例えば、樹脂などへの混練時に分散性がよく、さらにこれら炭素繊維が一本一本ばらばらになることなく互いに強固に結合し、疎な構造体で樹脂中に保持されるものであること、また炭素繊維自体の一本一本が極力欠陥の少ないものであること、さらには樹脂に添加した際、面積が大きい複合材料を作成した時にも導電性などのばらつきが少ないこと等が有効であることを見出し、本発明に到達したものである。

[0015] すなわち、上記課題を解決する本発明は、平均外径100～300nmの

炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、複数の粒状部を有し、該粒状部から前記炭素繊維が複数立体的に延出する態様で、該延出する炭素繊維が他の粒状部とも結合している態様によって、少なくとも部分的に該炭素繊維の立体的な網目状構造を有し、当該炭素繊維を互いに結合する粒状部を有しており、当該粒状部は、その粒径が前記炭素繊維の外径よりも大きく、かつ、炭素源として分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることにより、炭素物質を、繊維状に成長させる一方で、使用される触媒粒子の周面方向に成長させる成長過程において形成されてなるものであり、また前記炭素繊維構造体は圧縮密度 $0.8 \text{ g/cm}^3$ において測定した粉体抵抗値が $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする炭素繊維構造体に関する。

- [0016] 本発明はまた、面積基準の円相当平均径が $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記炭素繊維構造体に関する。
- [0017] 本発明はさらに、嵩密度が、 $0.001 \sim 0.05 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする前記炭素繊維構造体に関する。
- [0018] 本発明はさらに、ラマン分光分析法で測定される $I_D/I_G$ が、 $0.2$ 以下であることを特徴とする前記炭素繊維構造体に関する。
- [0019] 本発明はさらに、空気中での燃焼開始温度が $800^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする前記炭素繊維構造体に関する。
- [0020] 本発明はさらに、前記炭素繊維の集合体を、全体の $0.1 \sim 50$ 質量%の割合でマトリックス中に配合したことを特徴とする複合材料に関する。
- [0021] 本発明はさらに、マトリックスが、少なくとも有機ポリマーを含むものである前記複合材料に関する。
- [0022] 本発明はさらに、マトリックスが、少なくとも無機材料を含むものである前記複合材料に関する。
- [0023] 本発明はさらに、前記マトリックスが、少なくとも金属を含むものである前記複合材料に関する。
- [0024] 本発明はさらに、前記マトリックス中に、金属微粒子、シリカ、炭酸カル

シウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、ガラス繊維および炭素繊維からなる群から選ばれた少なくとも一種の添加剤をさらに含むことを特徴とする前記複合材料に関する。

### 発明の効果

[0025] 本発明においては、炭素繊維構造体が、上記したように3次元ネットワーク状に配された平均外径が100~300nmである炭素繊維が、前記炭素繊維の成長過程において形成された粒状部によって互いに強固に結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数延出する形状を有するものであるために、樹脂等のマトリックス中に配合した場合に、当該炭素繊維構造体は、疎な構造を残したまま容易に分散する。少量の添加量においても、マトリックス中に、炭素繊維を均一な広がりをもって配置することができる。このように、マトリックス全体に炭素繊維を均一に分散分布させ得るため、例えば、電気的特性に関しては、少量添加においてもマトリックス全体に良好な導電性パスが形成され、導電性を向上させることができ、また機械的特性、熱特性等に関しても、少量添加においてマトリックス全体に炭素繊維からなるフィラーが満遍なく配されることで、特性向上が図れるものである。

### 図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明に係る炭素繊維構造体の第一中間体の合成装置を模式的に示す図である。

[図2]本発明に係る炭素繊維構造体の第一中間体を合成する際に導入ノズルから注入される原料の流動に関する模式的な図である。

[図3]本発明に係る炭素繊維構造体の第一中間体のSEM写真である。

[図4]本発明に係る炭素繊維構造体の第一中間体のTEM写真である。

[図5]本発明に係る炭素繊維構造体のSEM写真である。

[図6]本発明に係る炭素繊維構造体のTEM写真である。

[図7]本発明に係る炭素繊維構造体のSEM写真である。

[図8]本発明に係る炭素繊維構造体および該炭素繊維構造体の第二中間体のX線回折チャートである。



[図9]本発明に係る炭素繊維構造体および該炭素繊維構造体の第二中間体のラマン分光分析チャートである。

[図10]本発明に係る粘度測定の結果である。

[図11]本発明に係る炭素繊維構造体を用いた複合材料の光学顕微鏡写真である。

### 発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明を好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

[0028] 本発明に係る炭素繊維構造体は、例えば、図3に示すSEM写真または図4に示すTEM写真に見られるように、平均外径100~300nmの炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、複数の粒状部を有し、該粒状部から前記炭素繊維が複数立体的に延出する態様で、且つ該延出する炭素繊維が他の粒状部とも結合している態様によって、少なくとも部分的に該炭素繊維の立体的な網目状構造を有し、構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体である。

[0029] 前記複数の炭素繊維の結合部である粒状部は、前記炭素繊維と同じグラフェンシートの多層構造を有していることにより、炭素繊維同士を強固に結合していることである。且つ、前記粒状部の外径は、炭素繊維の平均繊維外径の1.3倍以上である。

[0030] 前記複数の炭素繊維の結合部である該粒状部は、前記炭素繊維の成長過程において、炭素源として分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることにより、炭素物質は反応触媒粒子の周面方向に成長し、粒状部が形成されてなるものである。

[0031] 炭素繊維構造体を構成する炭素繊維の平均外径を、100~300nmの範囲のものとするのは、平均外径が100nm未満であると、後述するように炭素繊維を樹脂へ添加した際の導電性等のばらつきが大きくなるためである。さらに、外径の小さい炭素繊維ほど、比表面積が大きくなり、分散がしにくくなる傾向があるため、均一分散のためには分散条件を強くする必要がある。その際に樹脂への混練時に、炭素繊維構造が切断されやすくなり、結

果として導電性パスを形成しにくくなり、炭素繊維構造体の添加量相応の導電性が発揮できないことがある。一方、平均外径が300nm以上になると、単位量あたりの炭素繊維の本数が極めて少なくなるため、少量の添加では高い導電性の複合材料を得られなくなる。従ってばらつきが少なく、かつ高い導電性を得るためには平均外径が100~300nmが好ましい。より好ましくは平均外径が105nm~200nmの範囲である。

[0032] そして本発明に係る炭素繊維構造体においては、このような所定外径を有する炭素繊維が3次元ネットワーク状に存在するが、これら炭素繊維は、当該炭素繊維の成長過程において形成された粒状部において互いに結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数立体的に延出する形状を呈しているものである。このように、炭素繊維同士が単に絡合しているものではなく、粒状部において相互に強固に結合されているものであることから、樹脂等のマトリックス中に配した場合に当該構造体が炭素繊維単体として分散されることなく、嵩高な構造体のままマトリックス中に分散配合されることができる。

また、本発明に係る炭素繊維構造体においては、当該炭素繊維の成長過程において形成された粒状部によって炭素繊維同士が互いに結合されていることから、その構造体自体の電気的特性等も非常に優れたものであり、例えば、一定圧縮密度において測定した電気抵抗値は、炭素繊維の単なる絡合体、あるいは炭素繊維同士の接合点を当該炭素繊維合成後に炭素質物質ないしその炭化物によって付着させてなる構造体等の値と比較して、非常に低い値を示し、マトリックス中に分散配合された場合に、良好な導電パスを形成することができる。

[0033] なお、本願明細書において、粒状部から炭素繊維が「延出する」態様とは、粒状部に複数の炭素繊維が他の結着剤（炭素質のものを含む）によって、単に見かけ上で繋がっているような状態をさすものではなく、上記したように炭素結晶構造的な結合によって繋がっている状態を主として意味するものである（図3参照）。

[0034] さらに、特に限定されるわけではないが、この粒状部の粒径は、図4に示

すように、前記炭素繊維の外径よりも大きいことが望ましい。このように炭素繊維相互の結合点である粒状部の粒径が十分に大きなものであると、当該粒状部より延出する炭素繊維に対して高い結合力がもたらされ、樹脂等のマトリックス中に当該炭素繊維構造体を配した場合に、ある程度のせん弾力を加えた場合であっても、3次元ネットワーク構造を保持したままマトリックス中に分散させることができる。

[0035] また、本発明に係る炭素繊維構造体は、面積基準の円相当平均径が20～100 $\mu\text{m}$ 、程度であることが望ましい。ここで面積基準の円相当平均径とは、炭素繊維構造体の外形を電子顕微鏡などを用いて撮影し、この撮影画像において、各炭素繊維構造体の輪郭を、適当な画像解析ソフトウェア、例えばWinRooF（商品名、三谷商事株式会社製）を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各繊維構造体の円相当径を計算し、これを平均化したものである。

[0036] 複合化される樹脂等のマトリックス材の種類によっても左右されるため、全ての場合において適用されるわけではないが、この円相当平均径は、樹脂等のマトリックス中に配合された場合における当該炭素繊維構造体の最長の長さを決める要因となるものである。概して、円相当平均径が20 $\mu\text{m}$ 未満であると、導電性が十分に発揮されないおそれがあり、一方、100 $\mu\text{m}$ を越えるものであると、例えば、マトリックス中へ混練等によって配合する際に大きな粘度上昇が起こり混合分散が困難あるいは成形性が劣化する虞れがある。

[0037] さらに、本発明に係る炭素繊維構造体は、上記したように、本発明に係る炭素繊維構造体は、3次元ネットワーク状に存在する炭素繊維が粒状部において互いに結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数延出する形状を呈している。このため当該構造体は炭素繊維が疎に存在した嵩高な構造を有するが、具体的には、例えば、その嵩密度が0.001～0.05 $\text{g}/\text{cm}^3$ 、より好ましくは0.001～0.02 $\text{g}/\text{cm}^3$ であることが望ましい。嵩密度が0.05 $\text{g}/\text{cm}^3$ を超えるものであると、少量添加によって、樹脂等のマ

トリックスの物性を改善することが難しくなるためである。

[0038] また、本発明に係る炭素繊維構造体は、3次元ネットワーク状に存在する炭素繊維がその成長過程において形成された粒状部において互いに結合されていることから、上記したように構造体自体の電気的特性等も非常に優れたものであるが、例えば、一定圧縮密度  $0.8 \text{ g/cm}^3$  において測定した粉体抵抗値が、 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$  以下、より望ましくは、 $0.001 \sim 0.015 \Omega \cdot \text{cm}$  であることが好ましい。粉体抵抗値が  $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$  を超えるものであると、樹脂等のマトリックスに配合された際に、良好な導電パスを形成することが難しくなるためである。

[0039] また、本発明に係る炭素繊維構造体は、高い強度および導電性を有する上から、炭素繊維を構成するグラフェンシート中における欠陥が少ないことが望ましく、具体的には、例えば、ラマン分光分析法で測定される  $I_D/I_G$  比が、 $0.2$  以下、より好ましくは  $0.1$  以下であることが望ましい。ここで、ラマン分光分析では、大きな単結晶の黒鉛では  $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近のピーク（Gバンド）しか現れない。結晶が有限の微小サイズであることや格子欠陥により、 $1360 \text{ cm}^{-1}$  付近にピーク（Dバンド）が出現する。このため、DバンドとGバンドの強度比（ $R = I_{1360}/I_{1580} = I_D/I_G$ ）が上記したように所定値以下であると、グラフェンシート中における欠陥量が少ないことが認められるためである。

[0040] 本発明に係る前記炭素繊維構造体はまた、空気中での燃焼開始温度が  $800^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $800 \sim 900^\circ\text{C}$  であることが望ましい。前記したように炭素繊維構造体が欠陥が少なく、かつ炭素繊維が所期の外径を有するものであることから、このような高い熱的安定性を有するものとなる。

[0041] なお、本発明でいう「ばらつきが少ない」とは、炭素繊維を添加した樹脂複合材において、面積が  $10 \text{ cm}^2$  以上の物体において、その物体の四方末端から  $5 \text{ mm}$  離れた箇所の内側で任意の5点で測定した際、導電性や各種力学特性が平均値の  $\pm 50\%$  以下であることを意味する。すなわち、測定データの（[最大値（あるいは最小値） - 平均値] / 平均値） $\times 100\%$  の値は  $\pm$

50%より小さいことをいう。

- [0042] 上記したような所期の形状を有する炭素繊維構造体は、特に限定されるものではないが、例えば、次のようにして調製することができる。
- [0043] 基本的には、遷移金属超微粒子を触媒として炭化水素等の有機化合物をCVD法で化学熱分解するが、生成炉内の炭素繊維核、中間生成物および生成物である繊維の滞留時間を短くして繊維（以下、第一中間体という）を得、これをさらに高温熱処理することが、好ましい炭素繊維を製造する好適な方法である。
- [0044] 第一中間体の合成は、通常行われている炭化水素等のCVD法を用い、所定の配合比の原料となる炭化水素および触媒の混合液を蒸発させ、水素ガス等をキャリアガスとして反応炉内に導入する。
- [0045] 該CVD法において、i) 物質収支から計算した炭素の炉内滞留時間を10秒以下にする、ii) 反応速度を大きくするために、生成炉内の温度を800~1300°Cにする、iii) 触媒および原料炭素化合物は300°C以上に予熱してガス状で生成炉内に投入する、iv) 生成炉内のガス中の炭素濃度をある一定（20容量%）以下の濃度に制御するように条件設定することが好ましい。
- [0046] これにより、平均外径が100~300nmの繊維相互が、前記触媒の粒子を核として成長した粒状体によって結合した疎な三次元構造を有する炭素繊維構造体（第一中間体）が複数集まった数cmから数十センチの大きさの集合体を合成する。
- [0047] 合成装置を図1に示す。
- [0048] この炭素繊維の合成装置では、炭素繊維の原料有機化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、一酸化炭素（CO）、エタノール等のアルコール類などが使用できる。特に限定されるわけではないが、本発明に係る繊維構造体を得る上においては、炭素源として、分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることが好ましい。なお、本明細書において述べる「少なくとも2つ以上の炭素化合物」とは、必ずしも原料

有機化合物として2種以上のものを使用するというものではなく、原料有機化合物としては1種のものを使用した場合であっても、繊維構造体の合成反応過程において、例えば、トルエンやキシレンの水素脱アルキル化 (hydrodealkylation) などのような反応を生じて、その後の熱分解反応系においては分解温度の異なる2つ以上の炭素化合物となっているような態様も含むものである。

[0049] なお、熱分解反応系において炭素源としてこのように2種以上の炭素化合物を存在させた場合、それぞれの炭素化合物の分解温度は、炭素化合物の種類のみでなく、原料ガス中の各炭素化合物のガス分圧ないしモル比によっても変動するものであるため、原料ガス中における2種以上の炭素化合物の組成比を調整することにより、炭素化合物として比較的多くの組み合わせを用いることができる。

[0050] 例えば、メタン、エタン、プロパン類、ブタン類、ペンタン類、ヘキサン類、ヘプタン類、シクロプロパン、シクロヘキサンなどといったアルカンないしシクロアルカン、特に炭素数1~7程度のアルカン；エチレン、プロピレン、ブチレン類、ペンテン類、ヘプテン類、シクロペンテンなどといったアルケンないしシクロオレフィン、特に炭素数1~7程度のアルケン；アセチレン、プロピン等のアルキン、特に炭素数1~7程度のアルキン；ベンゼン、トルエン、スチレン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、インデン、フェナントレン等の芳香族ないし複素芳香族炭化水素、特に炭素数6~18程度の芳香族ないし複素芳香族炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール類、特に炭素数1~7程度のアルコール類；その他、一酸化炭素、ケトン類、エーテル類等の中から選択した2種以上の炭素化合物を所期の熱分解反応温度域において異なる分解温度を発揮できるようにガス分圧を調整し、組み合わせて用いること、および/または、所定の温度領域における滞留時間を調整することで可能であり、その混合比を最適化することで効率よく繊維構造体（第一中間体）を製造することができる。

[0051] このような2種以上の炭素化合物の組み合わせのうち、例えば、メタンと

ベンゼンとの組み合わせにおいては、メタン／ベンゼンのモル比が、1～600、より好ましくは1.1～200、さらに好ましくは3～100とすることが望ましい。なお、この値は、反応炉の入り口におけるガス組成比であり、例えば、炭素源の1つとしてトルエンを使用する場合には、反応炉内でトルエンが100%分解して、メタンおよびベンゼンが1：1で生じることを考慮して、不足分のメタンを別途供給するようにすれば良い。例えば、メタン／ベンゼンのモル比を3とする場合には、トルエン1モルに対し、メタン2モルを添加すれば良い。なお、このようなトルエンに対して添加するメタンとしては、必ずしも新鮮なメタンを別途用意する方法のみならず、当該反応炉より排出される排ガス中に含まれる未反応のメタンを循環使用することにより用いることも可能である。

[0052] このような範囲内の組成比とすることで、炭素繊維部および粒状部のいずれもが十分に発達した三次元ネットワーク構造を有する繊維構造体（第一中間体）を得ることが可能となる。

[0053] なお、雰囲気ガスには、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガスや水素を用いることができる。

また、触媒としては、鉄、コバルト、モリブデンなどの遷移金属あるいはフェロセン、酢酸金属塩などの遷移金属化合物と硫黄あるいはチオフェン、硫化鉄などの硫黄化合物の混合物を使用する。

[0054] 原料となる炭化水素の熱分解反応は、主として触媒粒子ないしこれを核として成長した粒状体表面において生じ、分解によって生じた炭素の再結晶化が当該触媒粒子ないし粒状体より一定方向に進むことで、繊維状に成長する。しかしながら、本発明に係る炭素繊維構造体を得る上においては、このような熱分解速度と成長速度とのバランスを意図的に変化させる、例えば上記したように炭素源として分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることで、一次元的方向にのみ炭素物質を成長させることなく、粒状体を中心として三次元的に炭素物質を成長させる。

もちろん、このような三次元的な炭素繊維の成長は、熱分解速度と成長速度

とのバランスにのみ依存するものではなく、触媒粒子の結晶面選択性、反応炉内における滞留時間、炉内温度分布等によっても影響を受け、また、前記熱分解反応と成長速度とのバランスは、上記したような炭素源の種類のみならず、反応温度およびガス温度等によっても影響を受けるが、概して、上記したような熱分解速度よりも成長速度の方が速いと、炭素物質は繊維状に成長し、一方、成長速度よりも熱分解速度の方が速いと、炭素物質は触媒粒子の周面方向に成長する。従って、熱分解速度と成長速度とのバランスを意図的に変化させることで、上記したような炭素物質の成長方向を一定方向とすることなく、制御下に多方向として、本発明に係るような三次元構造を形成することができるものである。なお、生成する第一中間体において、繊維相互が粒状体により結合された前記したような三次元構造を容易に形成する上では、触媒等の組成、反応炉内における滞留時間、反応温度、およびガス温度等を最適化することが望ましい。

[0055] なお、繊維構造体（第一中間体）を効率良く製造する方法としては、上記したような分解温度の異なる2つ以上の炭素化合物を最適な混合比にて用いるアプローチ以外に、反応炉に供給される原料ガスに、その供給口近傍において乱流を生じさせるアプローチを挙げることができる。ここでいう乱流とは、激しく乱れた流れであり、渦巻いて流れるような流れをいう。

[0056] 図2に示すように、反応炉においては、原料ガスが、その原料導入ノズルより反応炉内へ導入された直後において、原料混合ガス中の触媒としての遷移金属化合物の分解により金属触媒微粒子が形成されるが、これは、次のような段階を経てもたらされる。すなわち、まず、遷移金属化合物が分解され金属原子となり、次いで、複数個、例えば、約100原子程度の金属原子の衝突によりクラスター生成が起こる。この生成したクラスターの段階では、繊維構造体（第一中間体）の触媒として作用せず、生成したクラスター同士が衝突により更に集合し、約3nm～50nm程度の金属の結晶性粒子に成長して、繊維構造体（第一中間体）の製造用の金属触媒微粒子として利用されることとなる。



[0057] この触媒形成過程において、上記したように激しい乱流による渦流が存在すると、ブラウン運動のみの金属原子又はクラスター同士の衝突と比してより激しい衝突が可能となり、単位時間あたりの衝突回数の増加によって金属触媒微粒子が短時間に高収率で得られ、又、渦流によって濃度、温度等が均一化されることにより粒子のサイズの揃った金属触媒微粒子を得ることができる。さらに、金属触媒微粒子が形成される過程で、渦流による激しい衝突により金属の結晶性粒子が多数集合した金属触媒微粒子の集合体を形成する。このようにして金属触媒微粒子が速やかに生成され、炭素化合物の分解反応サイトである金属触媒表面の面積が大きくなるため、炭素化合物の分解が促進されて、十分な炭素物質が供給されることになり、前記集合体の各々の金属触媒微粒子を核として放射状に炭素繊維が成長する。一方で、前記したように一部の炭素化合物の熱分解速度が炭素物質の成長速度よりも速いと、炭素物質は触媒粒子の周面方向にも成長し、前記集合体の周りに粒状部を形成し、所期の三次元構造を有する繊維構造体（第一中間体）を効率よく形成する。なお、前記金属触媒微粒子の集合体中には、他の触媒微粒子よりも活性の低いないしは反応途中で失活してしまった触媒微粒子も一部に含まれていることも考えられ、集合体として凝集するより以前にこのような触媒微粒子の表面に成長していた、あるいは集合体となった後にこのような触媒微粒子を核として成長した非繊維状ないしはごく短い繊維状の炭素物質層が、集合体の周縁位置に存在することで、前駆体の粒状部を形成しているものとも思われる。

[0058] したがって、金属触媒微粒子の集合体である上記反応触媒粒子から延出する炭素繊維は、該集合体中の複数の金属触媒微粒子を成長核とするため、一つの反応触媒粒子から複数立体的に延出する。また、該反応触媒粒子中には、前記のとおり他の金属触媒微粒子よりも活性の低い、ないしは反応途中で失活してしまった金属触媒微粒子も存在し、該金属触媒微粒子は集合体形成前、形成中もしくは形成後に周面方向に炭素物質を成長させるが、炭素繊維の形成には至らない。したがって、前記粒状部は、複数立体的に延出する炭

素繊維の端部と、周面方向にのみ炭素物質を成長させた金属触媒微粒子とからなり、炭素繊維同士を結合させている粒状部分は、単純な球形より、むしろ複数の球体状構造物の集合・集積態様を多く形づくり、かつそうした状態でさらに炭素物質の成長が継続するため、後述するアニール処理とあいまって、粒状部に集合・集積している複数の炭素繊維の端部や複数の球状構造物の隣接し合うものが連続するグラフェンシート状の層を形成・共有し、結果として立体的に延出する複数の炭素繊維同士が該粒状部で強固に結合する炭素繊維構造体を形成する。

[0059] 反応炉の原料ガス供給口近傍において、特に金属触媒微粒子の生成・形成領域とされる反応速度論によって導かれる450～1000℃の温度範囲において、原料ガスの流れに乱流を生じさせる具体的手段としては、特に限定されるものではなく、例えば、原料ガスが旋回流で反応炉内に導入する手段や原料ガス供給口より反応炉内に導出される原料ガスの流れに干渉し得る位置に、何らかの衝突部を設ける等の手段を採ることができる。前記衝突部の形状としては、何ら限定されるものではなく、衝突部を起点として発生した渦流によって十分な乱流が反応炉内に形成されるものであれば良いが、例えば、各種形状の邪魔板、パドル、テーパ管、傘状体等を単独であるいは複数組み合わせる1ないし複数個配置するといった形態を採択することができる。

[0060] 触媒および炭化水素の混合ガスを800～1300℃の範囲の一定温度で加熱生成して得られた第一中間体は、炭素原子からなるパッチ状のシート片を貼り合わせたような（生焼け状態の、不完全な）構造を有し、ラマン分光分析をすると、Dバンドが非常に大きく、欠陥が多い。また、生成した第一中間体は、未反応原料、非繊維状炭化物、タール分および触媒金属を含んでいる。

[0061] 従って、このような第一中間体からこれら残留物を除去し、欠陥が少ない所期の炭素繊維構造体を得るために、適切な方法で2400～3000℃で高温熱処理する。

- [0062] すなわち、例えば、この第一中間体を800～1200℃で加熱して未反応原料やタール分などの揮発分を除去した後（以下、このような未反応原料やタール分などの揮発分を除去した炭素繊維構造体を第二中間体と呼ぶ。）  
、2400～3000℃の高温でアニール処理することによって所期の構造体を調製し、同時に繊維に含まれる触媒金属を蒸発させて除去する。なお、この際、物質構造を保護するために不活性ガス雰囲気中に還元ガスや微量の一酸化炭素ガスを添加してもよい。
- [0063] 前記第一あるいは第二中間体を2400～3000℃の範囲の温度でアニール処理すると、炭素原子からなるパッチ状のシート片は、それぞれ結合して複数のグラフェンシート状の層を形成する。
- [0064] アニール処理することにより得られた炭素繊維は、本発明に係る炭素繊維構造体として高い強度および導電性を発揮すべく、炭素繊維を構成するグラフェンシート中の欠陥が少ないことが好ましいが、繊維を切断する上では欠陥は適度に存在することが望ましい。具体的には、例えば、ラマン分光分析法で測定される $I_D/I_G$ 比が0.2以下であり、且つ、 $I_{G'}/I_G$ が0.6～1.2であることが望ましい。また、炭素繊維のG'バンドはほぼ左右対称となっていることが好ましい。G'バンドの由来は明確ではないが、グラフェンシートが円筒状になることにより左右対称となるものと考えられる。また、Dバンド強度が低く、かつG'バンドの強度が高いものは欠陥が少ないものと考えられ、DバンドとGバンドの強度比（ $R = I_{1360}/I_{1580} = I_D/I_G$ ）及びG'バンドとGバンドの強度比（ $I_{2700}/I_{1580} = I_{G'}/I_G$ ）が上記したように所定範囲であると、グラフェンシート中に欠陥量が少なく、かつ欠陥部分を選択的に切断処理するために適度な欠陥を有していると考えられるからである。
- [0065] ここでいう欠陥とは、炭素繊維を構成するグラフェンシートの配列に、不純物として不要な原子が侵入したり、必要な炭素原子が不足したり、又ずれが生じる等により生じたグラフェンシートの配列の不完全な部分（格子欠陥（lattice defect））をいう。

[0066] また、このような高温熱処理前もしくは処理後において、炭素繊維構造体の円相当平均径を数 cm に解砕処理する工程と、解砕処理された炭素繊維構造体の円相当平均径を 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  に粉碎処理する工程とを経ることで、所望の円相当平均径を有する炭素繊維構造体を得る。なお、解砕処理を経ることなく、粉碎処理を行っても良い。また、本発明に係る炭素繊維構造体を複数有する集合体を、使いやすい形、大きさ、嵩密度に造粒する処理を行っても良い。さらに好ましくは、反応時に形成された上記構造を有効に活用するために、嵩密度が低い状態（極力繊維が伸びきった状態であつ空隙率が大きい状態）で、アニール処理するとさらに樹脂への導電性付与に効果的である。

[0067] 本発明に係る炭素繊維構造体は、

- A) 嵩密度が低い、
  - B) 樹脂等のマトリックスに対する分散性が良い、
  - C) 導電性が高い、
  - D) 熱伝導性が高い、
  - E) 摺動性が良い、
  - F) 化学的安定性が良い、
  - G) 熱的安定性が高い、
  - H) 樹脂等への添加時での導電性などの物理値のばらつきが小さい、
- などの特性があり、これらを活かして有機ポリマー、無機材料、金属等の固体材料に対する複合材フィラーとして、あるいは、燃料、潤滑剤等の液体に対する添加剤として広い範囲に利用できる。

[0068] 有機ポリマーとして、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセテート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンエーテル、ポリ（メタ）アクリレート及び液晶ポリマー等の各種熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、

不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂およびユリア樹脂等の各種熱硬化性樹脂、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレングム（IR）、エチレン・プロピレングム（EPDM）、ニトリルゴム（NBR）、クロロプレングム（CR）、ブチルゴム（IIR）、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム（ACM）、エピクロロヒドリンゴム、エチレンアクリルゴム、ノルボルネンゴム及び熱可塑性エラストマー等の各種エラストマーが挙げられる。

[0069] また、有機ポリマーは、接着剤、繊維、塗料、インキ等の各種組成物の形態であってもよい。

[0070] すなわち、マトリックスが、例えば、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、フェノール系接着剤、ポリエステル系接着剤、塩化ビニル系接着剤、ユリア系接着剤、メラミン系接着剤、オレフィン系接着剤、酢酸ビニル系接着剤、ホットメルト系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ゴム系接着剤及びセルロース系接着剤等の接着剤、アクリル繊維、アセテート繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、ノボロイド繊維、セルロース繊維、ビスコースレーヨン繊維、ビニリデン繊維、ビニロン繊維、フッ素繊維、ポリアセタール繊維、ポリウレタン繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリ塩化ビニル繊維及びポリプロピレン繊維等の繊維、さらにフェノール樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料エポキシ樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料、不飽和ポリエステル系塗料、ポリウレタン系塗料、シリコーン系塗料、フッ素樹脂系塗料、合成樹脂エマルジョン系塗料等の塗料であってよい。

[0071] 無機材料としては、例えばセラミック材料又は無機酸化物ポリマーからなる。好ましい具体例としては、カーボンカーボンコンポジットなどの炭素材料、ガラス、ガラス繊維、板ガラス及び他の成形ガラス、ケイ酸塩セラミックス並びに他の耐火性セラミックス、例えば酸化アルミニウム、炭化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化ケイ素及び窒化ホウ素が挙げられる。

- [0072] また、マトリクスが金属である場合、適切な金属としては、アルミニウム、マグネシウム、鉛、銅、タングステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、バナジウム、並びにこれらの合金及び混合物が挙げられる。
- [0073] さらに、本発明の複合材料には、上述した炭素繊維構造体に加えて他の添加剤を含んでいてもよく、そのような添加剤としては例えば、金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられ、これらを一種または二種以上組み合わせて用いることができる。
- [0074] これを機能別に具体例を示すと、次のようなものが例示されが、もちろん、これらに何ら限定されるものではない。
- [0075] 1) 導電性を利用するもの
- 樹脂に混合することによる、導電性樹脂及び導電性樹脂成型体として、例えば包装材、ガスケット、容器、抵抗体、導電性繊維、電線、接着剤、インク、塗料等に好適に用いられる。また、樹脂との複合材に加え、無機材料、特にセラミックス、金属等の材料に添加した複合材においても同様の効果が期待できる。
- [0076] 2) 熱伝導性を利用するもの
- 上記導電性の利用の場合と同様の態様に加え、熱伝導性を高めるために燃料に添加することも可能である。
- [0077] 3) 電磁波遮蔽性を利用するもの
- 樹脂に混合することにより、電磁波遮蔽性塗料や成形して電磁波遮蔽材等として好適である。
- [0078] 4) 物理的特性を利用するもの
- 摺動性を高めるために樹脂、金属に混合してロール、ブレーキ部品、タイヤ、ベアリング、潤滑油、歯車、パンタグラフ等に利用する。
- [0079] また、軽量で強靱な特性を活かして電線、家電・車輛・飛行機等のボディ、機械のハウジングに利用できる。
- [0080] このほか、従来の炭素繊維、ビーズの代替としても使用でき、例えば電池

の極材、スイッチ、防振材に応用する。

[0081] 5) 熱的安定性を利用するもの

燃料、潤滑剤等の可燃性液体の貯蔵ないし運搬時における安全性を高めるために、これら可燃性液体へと配合する。

### 実施例

[0082] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0083] なお、以下において、各物性値は次のようにして測定した。

[0084] <平均外径の測定>

炭素繊維の集合体の写真をSEM（倍率35000～50000）で撮影した。得られたSEM写真に基づき、各炭素繊維の集合体における1本の繊維について繊維が延出する方向に対して垂直の方向から画像解析ソフトウェアWinRoof（商品名、三谷商事株式会社製）を用いて繊維の太さを求め、これを数値化し炭素繊維の外径とした。1視野で対象とできる炭素繊維の集合体（60～80本程度）を全て用い、3視野で約200本の炭素繊維を対象とした。この時、炭素繊維の集合体の繊維の輪郭が明瞭なもののみを対象とした。なお、これらのデータに基づいて、炭素繊維外径の平均径を算出した。

[0085] <面積基準の円相当平均径>

まず、炭素繊維構造体の写真をSEMで撮影する。得られたSEM写真において、炭素繊維構造体の輪郭が明瞭なもののみを対象とし、炭素繊維構造体が崩れているようなものは輪郭が不明瞭であるために対象としなかった。1視野で対象とできる炭素繊維構造体（60～80個程度）はすべて用い、3視野で約200個の炭素繊維構造体を対象とした。対象とされた各炭素繊維構造体の輪郭を、画像解析ソフトウェアWinRoof（商品名、三谷商事株式会社製）を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各繊維構造体の円相当径を計算し、これを平均化した。

[0086] <嵩密度の測定>

内径70mmで分散板付透明円筒に1g粉体を充填し、圧力0.1Mpa、容量1.3リットルの空気を分散板下部から送り粉体を吹出し、自然沈降させる。5回吹出した時点で沈降後の粉体層の高さを測定する。このとき測定箇所は6箇所とることとし、6箇所の平均を求めた後、嵩密度を算出した。

[0087] <ラマン分光分析>

堀場ジョバンイボン製LabRam800を用い、アルゴンレーザーの514nmの波長を用いて測定した。

[0088] <TG燃焼温度>

マックサイエンス製TG-DTAを用い、空気を0.1リットル/分の流速で流通させながら、10°C/分の速度で昇温し、燃焼挙動を測定した。燃焼時にTGは減量を示し、DTAは発熱ピークを示すので、発熱ピークのトップ位置を燃焼開始温度と定義した。

[0089] <X線回折>

粉末X線回折装置(JDX3532、日本電子製)を用いて、アニール処理後の炭素繊維構造体を調べた。Cu管球で40kV、30mAで発生させたK $\alpha$ 線を用いることとし、面間隔の測定は学振法(最新の炭素材料実験技術(分析・解析編)、炭素材料学会編)に従い、シリコン粉末を内部標準として用いた。

[0090] <粉体抵抗および復元性>

炭素繊維構造体の粉体1.0gを秤取り、樹脂製ダイス(内寸40リットル、10W、80Hmm)に充填圧縮し、変位および荷重を読み取る。4端子法で定電流を流して、そのときの電圧を測定し、0.9g/cm<sup>3</sup>の密度まで測定したら、圧力を解除し復元後の密度を測定した。粉体抵抗については、0.5、0.8および0.9g/cm<sup>3</sup>に圧縮したときの抵抗を測定することとする。

[0091] CVD法によって、トルエンを原料として炭素繊維を合成した。

[0092] 触媒としてフェロセン及びチオフェンの混合物を使用し、触媒と原料中の



炭素との質量比は、150 : 1、反応炉への原料ガス導入速度は1300 N L / m i n、圧力は1.03 a t mとした。合成反応は水素ガスの還元雰囲気で行なった。トルエン、触媒を水素ガスとともに380°Cに加熱し、生成炉に供給し、1250°Cで熱分解して、炭素繊維構造体（第一中間体）を得た。炭素繊維の外径分布は、最小のものが102 nm、最大のものが296 nmとなった。平均外径は136 nmであった。合成された第一中間体を窒素中で900°Cで焼成して、タールなどの炭化水素を分離し、第二中間体を得た。この第二中間体のラマン分光測定のリ値は0.98であった。また、この第一中間体をトルエン中に分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したSEMおよびTEM写真を図3、4に示す。

[0093] さらにこの第二中間体をアルゴン中で2600°Cで高温熱処理し、得られた炭素繊維構造体の集合体を気流粉碎機にて粉碎し、本発明に係る炭素繊維構造体を得た。

[0094] 得られた炭素繊維構造体をトルエン中に超音波で分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したSEMおよびTEM写真を図5、6に示す。

[0095] また、得られた炭素繊維構造体をそのまま電子顕微鏡用試料ホルダーに載置して観察したSEM写真を図7に、またその粒度分布を表1に示した。

[0096] さらに高温熱処理前後において、炭素繊維構造体のX線回折およびラマン分光分析を行い、その変化を調べた。結果を図8および図9に示す。

[0097] また、得られた炭素繊維構造体の円相当平均径は、45.8  $\mu$ m、嵩密度は0.0057 g / c m<sup>3</sup>、ラマンI<sub>D</sub> / I<sub>G</sub>比値は0.094、TG燃焼温度は832°C、面間隔は3.384オングストローム、粉体抵抗値は0.0122  $\Omega \cdot$  c m、復元後の密度は0.18 g / c m<sup>3</sup>であった。

[0098] さらに、得られた炭素繊維構造体の含有量が2.0質量%となるように、0.22 gの炭素繊維構造体を、エポキシ樹脂（アデカレジン EP4100E、エポキシ当量190、旭電化工業（株）製）10 g、硬化剤（アデカハードナー EH3636-AS、旭電化工業（株）製）に配合し、自転一公転型遠心力攪拌機（あわとり錬太郎、AR-250、シンキー（株）製）

で、10分間混練後、粘度測定のための本発明炭素繊維構造体のエポキシ樹脂混練物を調整した。

[0099] (比較例)

特許文献1に開示されている方法で、外径分布が40~90nmの微細炭素繊維構造体を合成した。その物性値は、特許文献1に開示したものをほぼ一致した。実施例と同様に、微細炭素繊維構造体の含有量が2.0質量%になるように、エポキシ樹脂に添加した。

[0100] 高性能の回転式レオメーター (Gemini 150、Blin Instruments製) を用いて、温度25℃、周波数範囲0.01~10Hz、Auto-stressモードで、実施例と比較例の微細炭素繊維構造体のエポキシ樹脂の2.0質量%混合物の粘度 (Complex Viscosity) を測定した。その結果は図10に示す。

図からわかるように、本発明の炭素繊維構造体とエポキシ樹脂との混合物の粘度は、比較例の微細炭素繊維よりも粘度が低く、すなわち、より低分散エネルギーで分散しやすくなることと示唆している。

[0101] また、本発明の炭素繊維構造体の含有量が0.5質量%となるようにして、同様にエポキシ樹脂被膜を製膜した。得られた被膜の光学顕微鏡写真を図9に示す。この写真から明らかなように、樹脂マトリックス中において本発明の炭素繊維構造体が良い分散性を示している。

[0102] 表3に示す配合にて、ポリカーボネート樹脂 (パンライトL-1225L、帝人化成(株)製) と、実施例と比較例で得られた炭素繊維構造体および微細炭素繊維構造体を、ベント式二軸押出機 (TEM35、東芝機械(株)製) にて溶融混合し、ペレットを製造した。得られたペレットを、120℃で10時間乾燥した後、所定の成形条件 (280℃、金型温度60℃) で射出成形して試験片 (サイズは長80mm、幅50mm、厚3mm、面積は4000mm<sup>2</sup>) を得た。この試験片を用いて、JIS K 7194 (導電性プラスチックの4探針法による抵抗率試験方法) を参照して、測定位置および測定方法を準じて、ロスタGP (MCP-T600型、三菱化学(株)

）製）、ハイレスタUP（MCP-HT450型、三菱化学（株）製）を用いて、試験片の表面抵抗を測定した。その結果を表3に示す。

表3からわかるように、本発明の炭素繊維構造体を用いた試料片の表面抵抗値は、ばらつき（〔最大値（あるいは最小値）－平均値〕／平均値）×100%は約±50以下であることがわかる。

[0103] なお、実施例で測定した各種物性値を、表2にまとめた。

[0104] [表1]

表1

粒度分布(個数)	実施例
30 $\mu\text{m}$ 未満	31
30 $\mu\text{m}$ ～40 $\mu\text{m}$ 未満	214
40 $\mu\text{m}$ ～50 $\mu\text{m}$ 未満	258
50 $\mu\text{m}$ ～60 $\mu\text{m}$ 未満	202
60 $\mu\text{m}$ ～70 $\mu\text{m}$ 未満	106
70 $\mu\text{m}$ ～80 $\mu\text{m}$ 未満	42
80 $\mu\text{m}$ ～90 $\mu\text{m}$ 未満	23
90 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ 未満	12
100 $\mu\text{m}$ 以上	11
円相当平均径	45.8 $\mu\text{m}$

[0105]

[表2]

表 2

物性値	実施例
円相当平均径 ( $\mu\text{m}$ )	45.8
高密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.0057
$I_D/I_G$ 比 (-)	0.094
TG 燃焼温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	832
(002) 面間隔 ( $\text{\AA}$ )	3.384
粉体抵抗値(at $0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ )	0.1390 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
粉体抵抗値(at $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ )	0.0122 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
粉体抵抗値(at $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ )	0.0104 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
復元後の密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.18

[0106]

[表3]

表 3

炭素纖維構造体	実施例			比較例		
	6.0	7.0	8.0	6.0	7.0	8.0
添加量 (wt %)						
表面抵抗 1 ( $\Omega/\square$ )	2.1E+05	6.4E+04	4.4E+04	2.5E+04	7.7E+03	1.8E+04
表面抵抗 2 ( $\Omega/\square$ )	1.6E+05	3.7E+04	4.4E+04	4.2E+04	7.9E+03	6.3E+03
表面抵抗 3 ( $\Omega/\square$ )	2.0E+05	4.5E+04	4.0E+04	1.5E+08	5.1E+04	1.8E+03
表面抵抗 4 ( $\Omega/\square$ )	1.6E+05	6.8E+04	4.4E+04	7.7E+03	6.9E+03	1.4E+02
表面抵抗 5 ( $\Omega/\square$ )	2.0E+05	4.5E+04	4.0E+04	7.9E+03	2.1E+02	3.8E+02
表面抵抗の平均値 ( $\Omega/\square$ )	1.9E+05	5.2E+04	4.3E+04	2.9E+07	1.5E+04	5.4E+03
(最大値-平均値)/平均値×100%	11.6%	31.7%	4.5%	399.7%	245.5%	240.3%
(最小値-平均値)/平均値×100%	-16.4%	-27.8%	-6.2%	-100.0%	-98.6%	-97.4%

[0107] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2008年7月4日出願の日本特許出願（特願2008-175194）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### **産業上の利用可能性**

[0108] 本発明によって、分散性が良く、かつ導電性などのばらつきが小さく、少量の添加にて、マトリックスの特性を損なわずに、電気的特性、機械的特性、熱特性等の物理特性を向上させることのできる炭素繊維構造体を提供することが可能となり、電子部品や高性能複合材料への応用が可能となる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 平均外径100～300nmの炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、複数の粒状部を有し、該粒状部から前記炭素繊維が複数立体的に延出する態様で、該延出する炭素繊維が他の粒状部とも結合している態様によって、少なくとも部分的に該炭素繊維の立体的な網目状構造を有し、当該炭素繊維を互いに結合する粒状部は、その粒径が前記炭素繊維の外径よりも大きく、かつ、炭素源として分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることにより、炭素物質を、繊維状に成長させる一方で、使用される触媒粒子の周面方向に成長させる成長過程において形成されてなるものであり、また前記炭素繊維構造体は圧縮密度0.8g/cm<sup>3</sup>において測定した粉体抵抗値が0.02Ω・cm以下であることを特徴とする炭素繊維構造体。
- [請求項2] 前記炭素繊維構造体は、面積基準の円相当平均径が20～100μmであることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維構造体。
- [請求項3] 前記炭素繊維構造体は、嵩密度が、0.001～0.05g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする請求項1または2に記載の炭素繊維構造体。
- [請求項4] 前記炭素繊維構造体は、ラマン分光分析法で測定されるI<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>が、0.2以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の炭素繊維構造体。
- [請求項5] 前記炭素繊維構造体は、空気中での燃焼開始温度が800℃以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載の炭素繊維構造体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1つに記載の炭素繊維の集合体を、全体の0.1～50質量%の割合でマトリックス中に配合したことを特徴とする複合材料。
- [請求項7] 前記マトリックスが、少なくとも有機ポリマーを含むものである請



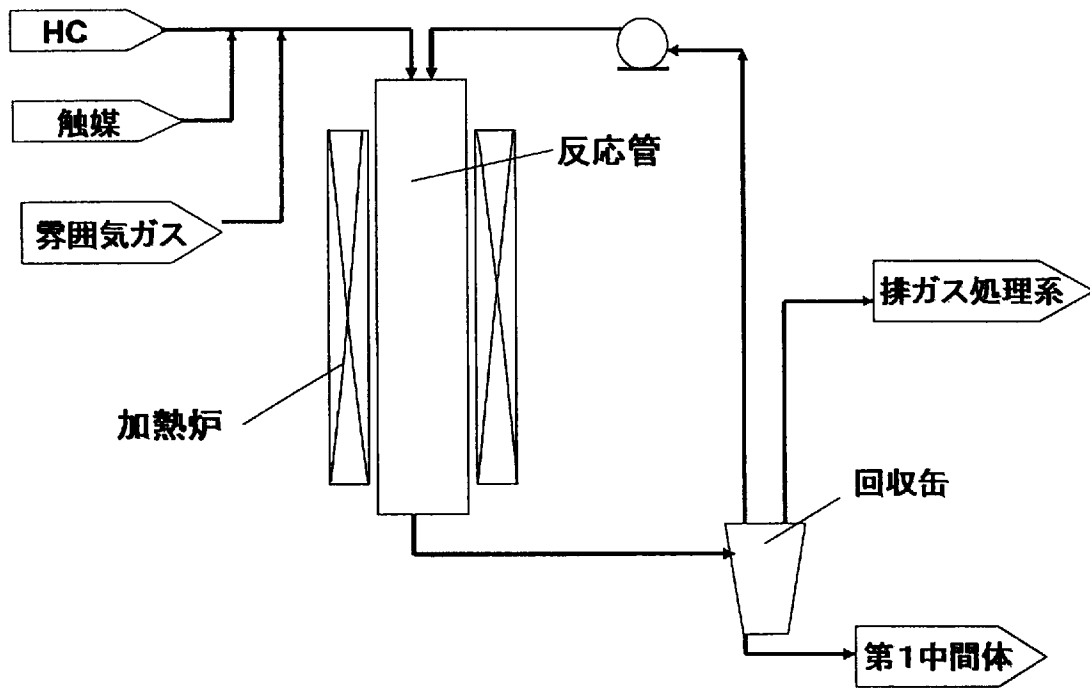
求項6に記載の複合材料。

[請求項8] 前記マトリックスが、少なくとも無機材料を含むものである請求項7に記載の複合材料。

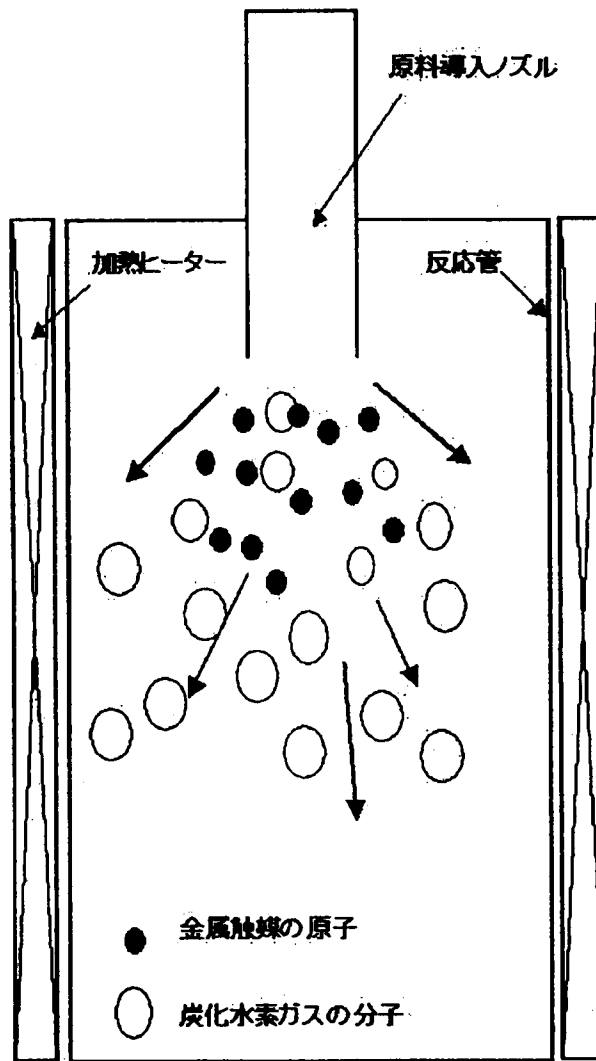
[請求項9] 前記マトリックスが、少なくとも金属を含むものである請求項8に記載の複合材料。

[請求項10] 前記マトリックス中に、金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、ガラス繊維および炭素繊維からなる群から選ばれた少なくとも一種の添加剤をさらに含むことを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載の複合材料。

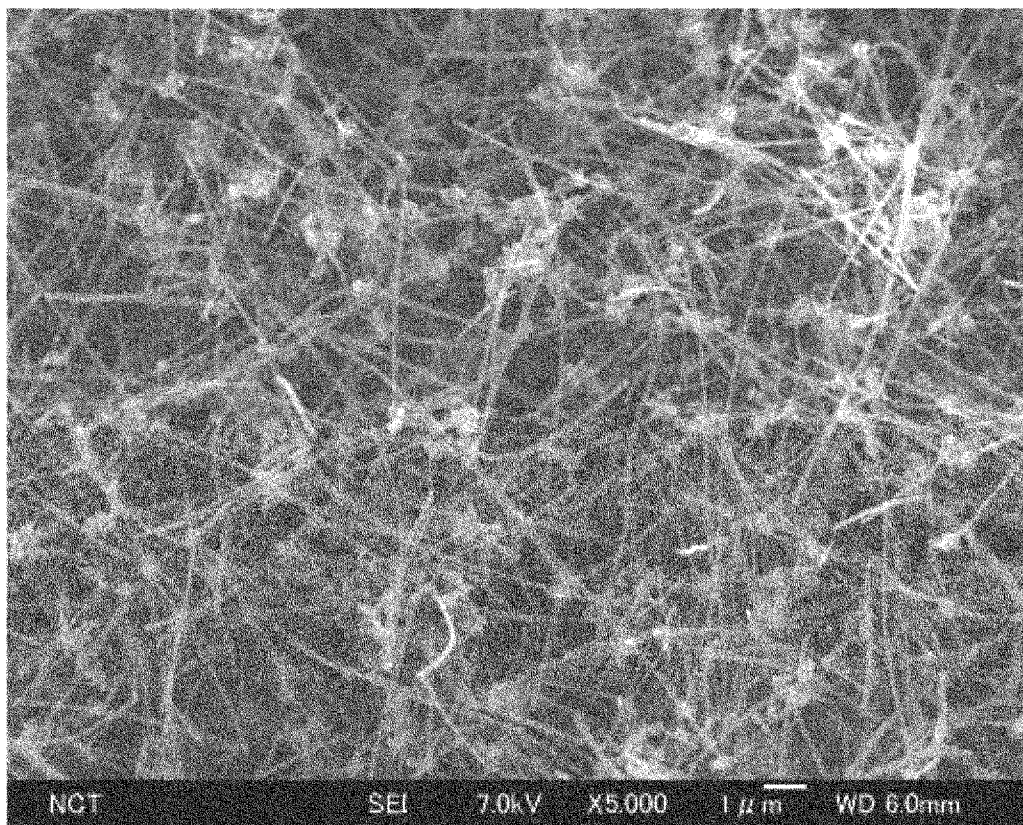
[図1]



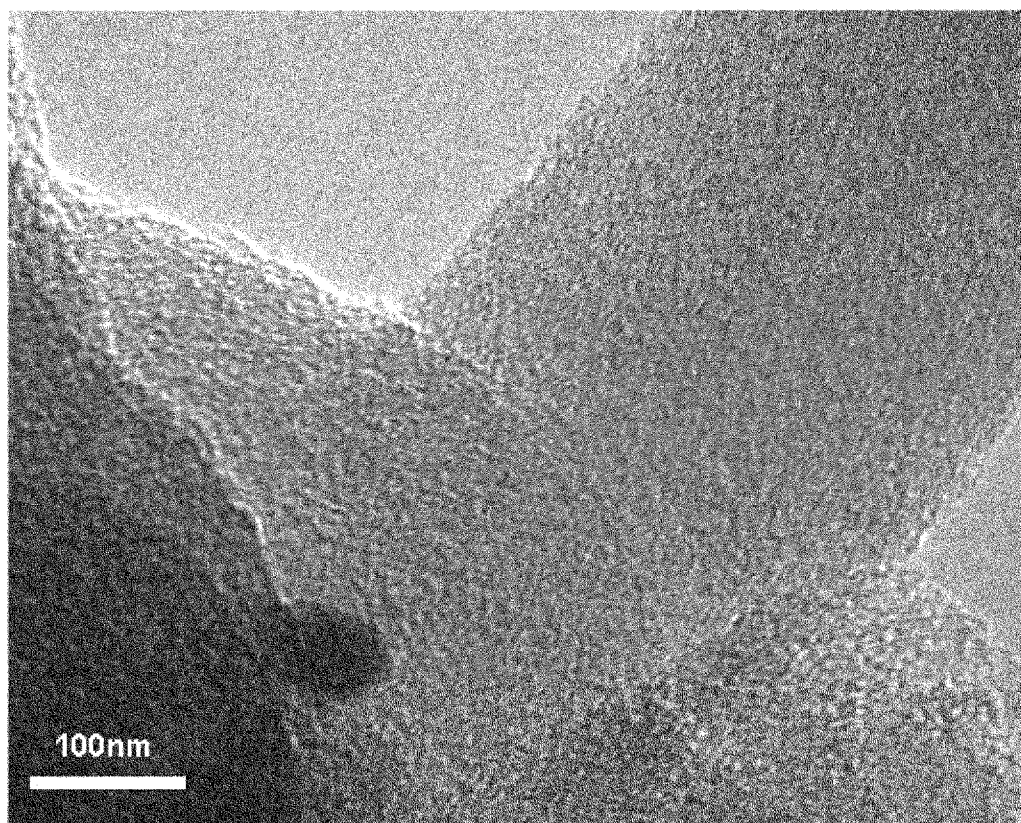
[図2]



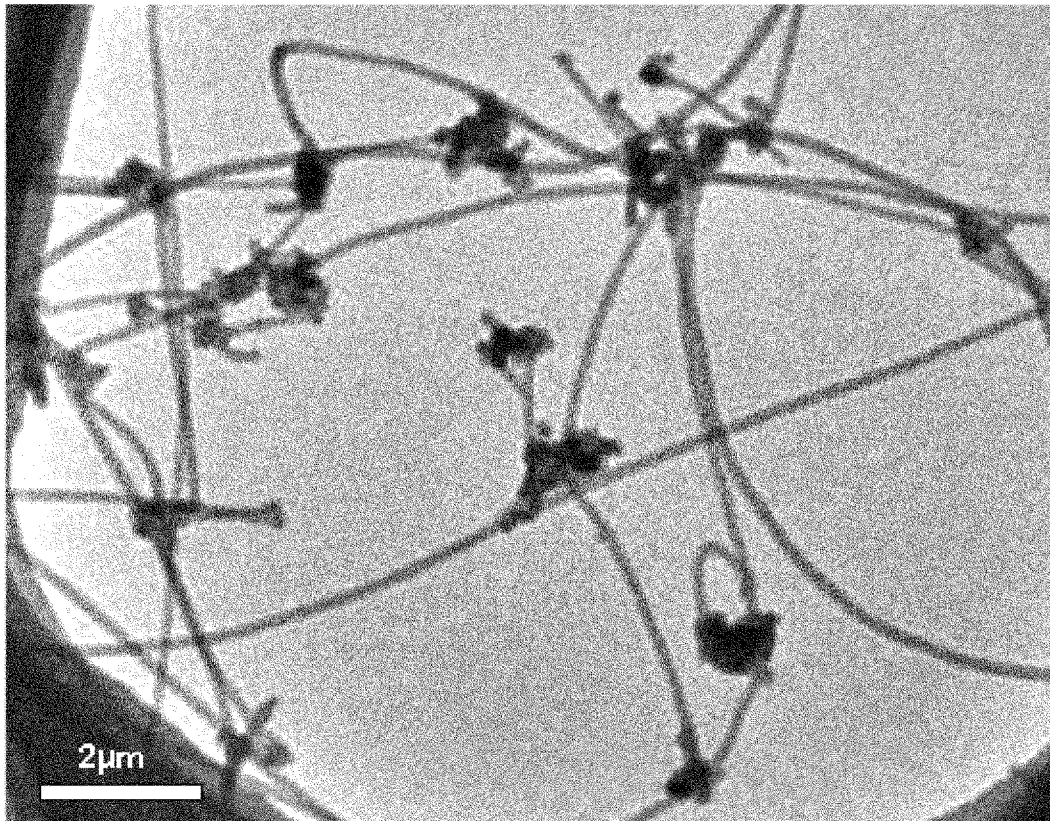
[図3]



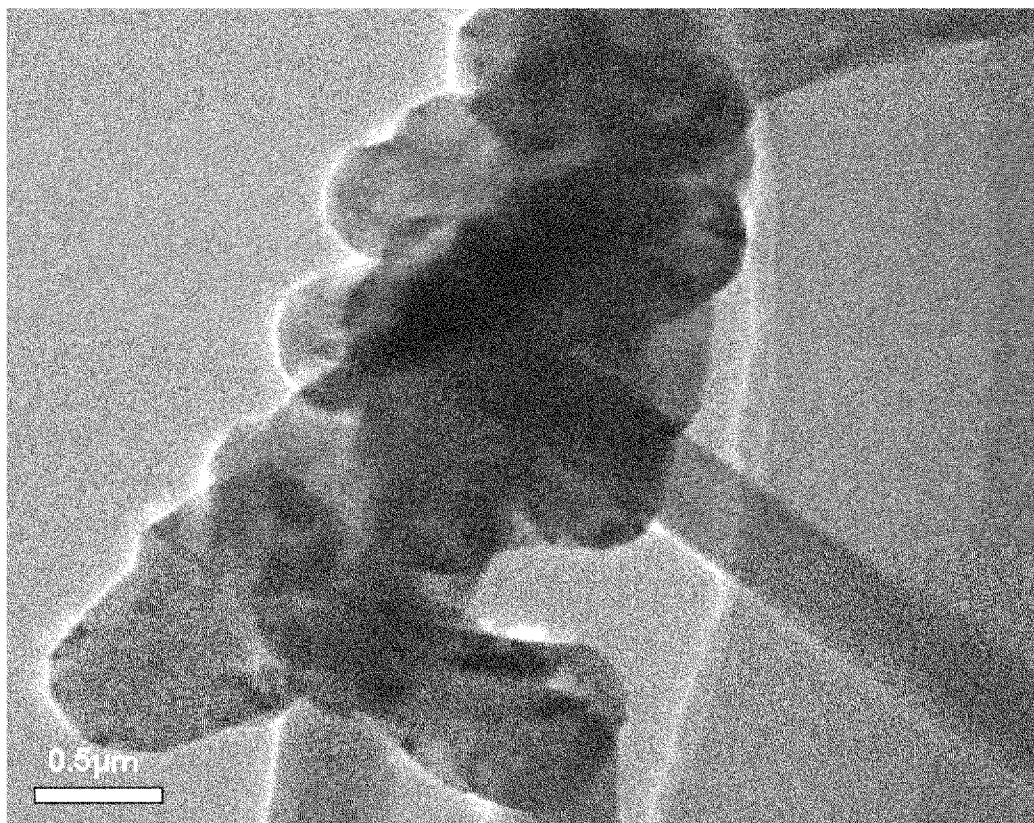
[図4]



[图5]

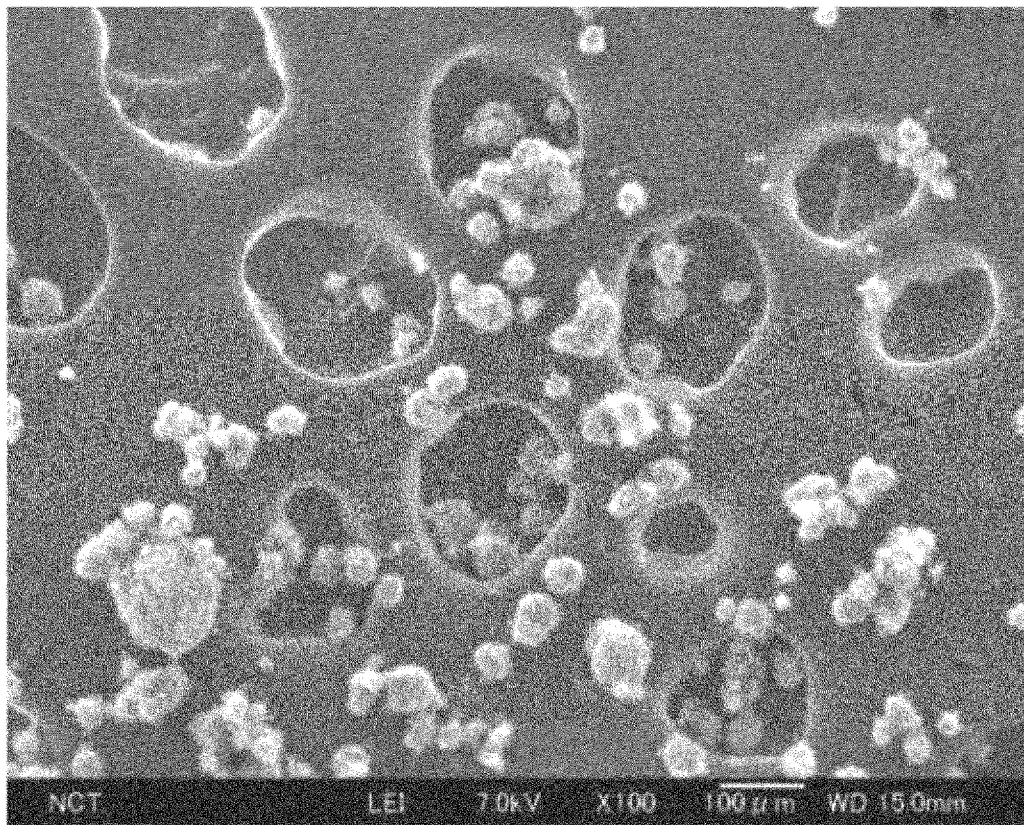


[图6]

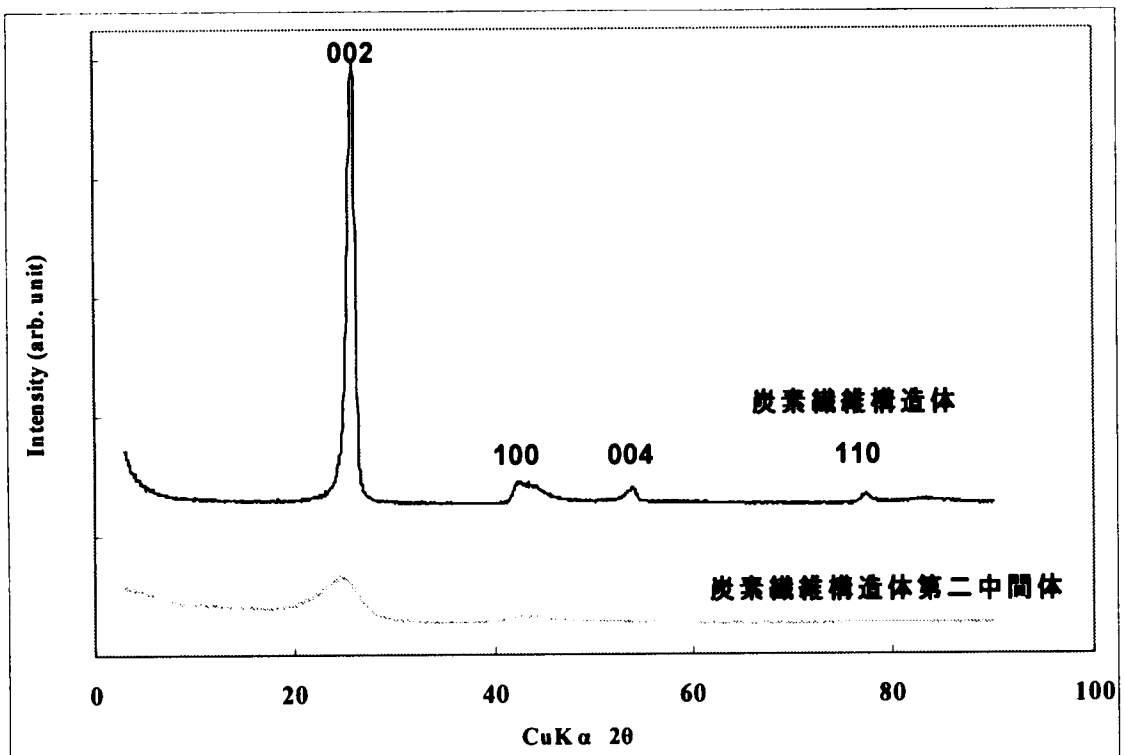




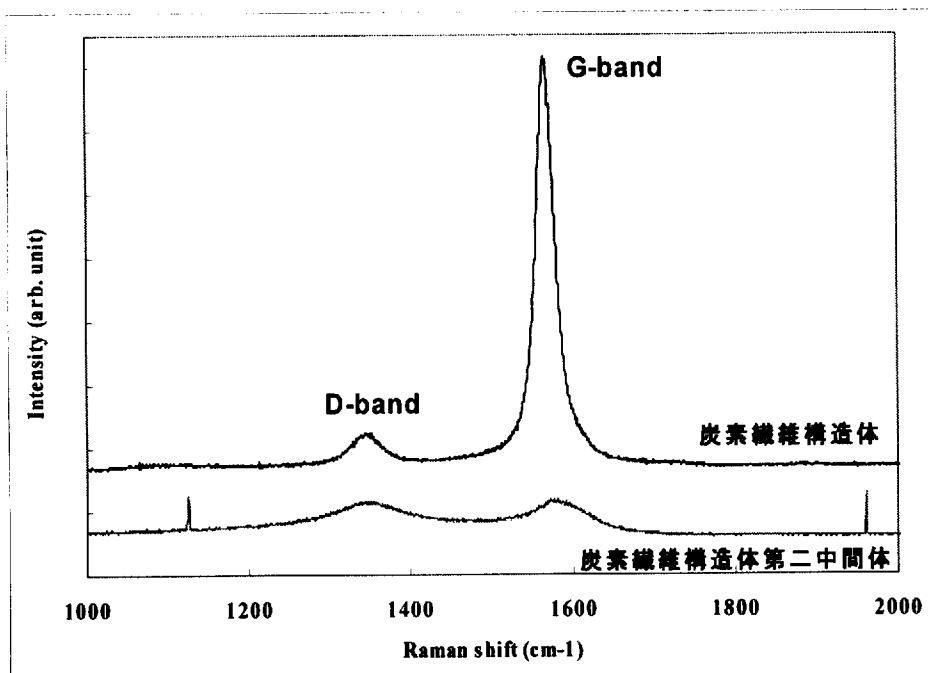
[図7]



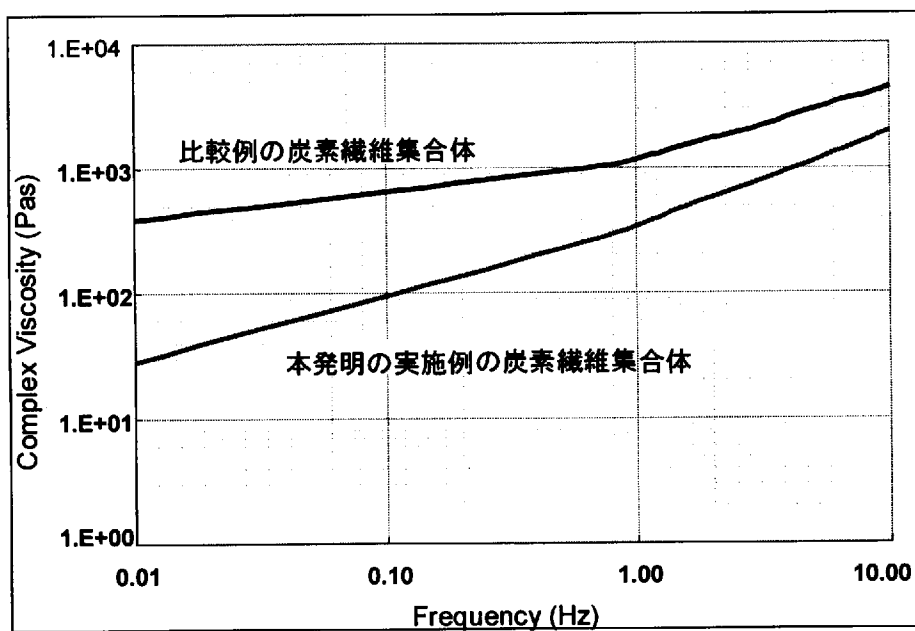
[図8]



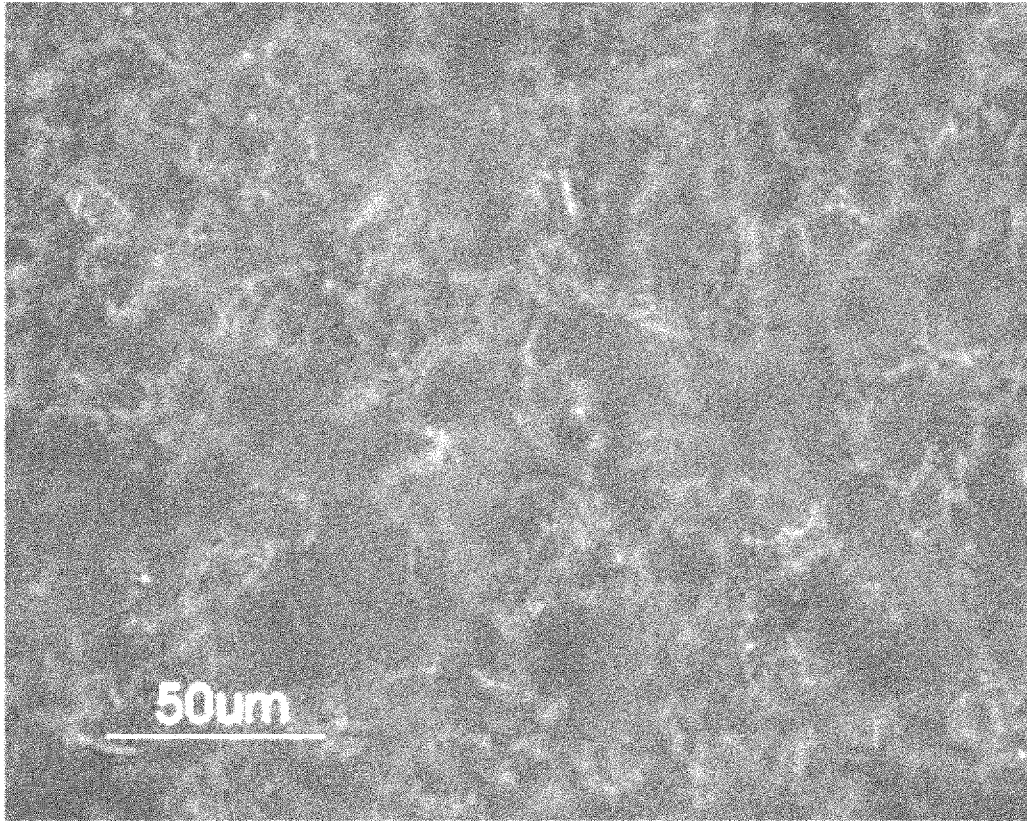
[図9]



[図10]



[図11]





**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2009/062224
----------------------------------------------------

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 D01F9/127(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 D01F9/127, C01B31/02, C08J5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-238804 A (Bussan Nanotech Research Institute Inc.), 20 September, 2007 (20.09.07), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 3776111 B1 (Bussan Nanotech Research Institute Inc.), 17 May, 2006 (17.05.06), Full text & EP 1707655 A1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 September, 2009 (28.09.09)	Date of mailing of the international search report 06 October, 2009 (06.10.09)
--------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. D01F9/127(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. D01F9/127, C01B31/02, C08J5/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	J P 2 0 0 7 - 2 3 8 8 0 4 A (株式会社物産ナノテク研究所) 2 0 0 7 . 0 9 . 2 0 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	J P 3 7 7 6 1 1 1 B 1 (株式会社物産ナノテク研究所) 2 0 0 6 . 0 5 . 1 7 全文 & E P 1 7 0 7 6 5 5 A 1	1 - 1 0

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
 2 8 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日  
 0 6 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 加賀 直人  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3474