

(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
2014年9月18日(18.09.2014)

(10) 国際公開番号

WO 2014/141783 A1

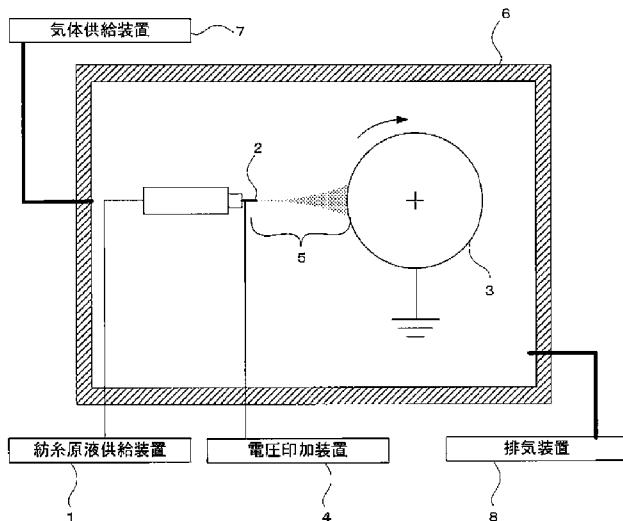
- (51) 国際特許分類:
D01F 9/08 (2006.01) **D01G 1/02** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052791
- (22) 国際出願日: 2014年2月6日(06.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-049634 2013年3月12日(12.03.2013) JP
特願 2013-193080 2013年9月18日(18.09.2013) JP
特願 2013-224670 2013年10月29日(29.10.2013) JP
- (71) 出願人: 日本バイリーン株式会社(JAPAN VILENE COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1048423 東京都中央区築地五丁目6番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小坂 祐輔(KOSAKA Yusuke); 〒3060213 茨城県古河市北利根7番地 日本バイリーン株式会社内 Ibaraki (JP). 多羅尾 隆(TARAO Takashi); 〒3060213 茨城県古河市北利根7番地 日本バイリーン株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 森田 奎一, 外(MORITA Kenichi et al.); 〒1730004 東京都板橋区板橋二丁目67番8号板橋中央ビル5階 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: INORGANIC NANOFIBER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 無機ナノ繊維及びその製造方法

[図3]



1 Spinning solution feeding device
2 Tube
3 Rotating charged drum
4 Voltage impression device
5 Nozzle
6 Gas inlet
7 Gas feeding device
8 Exhaust device

(57) Abstract: Provided is an inorganic nanofiber characterized in that the average fiber diameter is no greater than 2 μm , the average fiber length is no greater than 200 μm , and the CV value of the fiber length is no greater than 0.7. Also provided is a method for manufacturing the inorganic nanofiber. According to the manufacturing method, an inorganic nanofiber sheet comprising inorganic nanofibers having an average fiber diameter no greater than 2 μm is formed by electrospinning. Then, the inorganic nanofiber sheet is pressed using a press and crushed so that the average fiber length is no greater than 200 μm and the CV value of the fiber length is no greater than 0.7.

(57) 要約: 平均纖維径 2 μm 以下、平均纖維長 200 μm 以下、かつ纖維長のCV値が0.7以下であることを特徴とする無機ナノ纖維、及び、その製造方法を開示する。前記製造方法では、静電紡糸法により、平均纖維径 2 μm 以下の無機ナノ纖維からなる無機ナノ纖維シートを形成した後、無機ナノ纖維シートをプレス機で加圧して、平均纖維長 200 μm 以下、かつ纖維長のCV値が0.7以下となるように粉碎する。

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

発明の名称：無機ナノ纖維及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は無機ナノ纖維及びその製造方法に関する。本発明の無機ナノ纖維は、例えば、フィラー、触媒担体、構造材料、電極材料、フィルタ材料などを構成する材料として、好適に使用することができる。また、本発明の製造方法によれば、屈折率を調節することができるため、透明樹脂シートのフィラーとして好適に使用することができる無機複合ナノ纖維を容易に製造することができる。

背景技術

[0002] 例えば、高分子膜の強度等の機械特性や熱物性等を高めるために、フィラーを添加することが行われている。近年の電気機器等の軽薄短小化の流れの中で、高分子膜にも薄膜化の流れがあるが、高分子膜の厚さが薄くなればなるほど、これに添加するフィラーも細く、短いフィラーである必要がある。高分子膜の厚さよりもフィラーが太い又は長いと、高分子膜からフィラーが突出しやすく、実用上問題が多いいためである。

[0003] このようなフィラーに適用可能な無機系短纖維として、本願出願人は、「無機成分を主体とする、平均纖維径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、平均纖維長が 20 mm 以下の無機系短纖維であり、この無機系短纖維の平均纖維長 L_a の、纖維長の標準偏差 L_d に対する比 (L_d/L_a) が 0.3 以下である無機系短纖維」（特許文献1）を提案した。この無機系短纖維は平均纖維径が小さく、薄膜状の高分子膜に適用可能であると考えられたが、この無機系短纖維を製造する方法として、ギロチン式切断装置やロータリーカッター式切断装置などの従来の纖維切断装置を例示しており、これらの従来の纖維切断装置では実施例に記載されているように、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の纖維長の短い無機系短纖維に切断することが、装置の機構上、極めて困難であり、より薄い高分子膜のフィラーとして使用することが困難であった。なお、これら切断装置において

は、金属刃を使用しているため、切断時に破損し、無機系短纖維又は無機系纖維集合体に金属片が混入してしまうという問題もあった。このような問題は研磨剤としても使用されるようなアルミナなどの硬い無機材料からなる短纖維を製造する場合に顕著であった。

[0004] また、纖維を粉碎する装置として、ボールミルや乳鉢なども知られているが、これらの粉碎装置では、平均纖維径が $2 \mu m$ 以下の細い纖維を十分に粉碎できないか、粉碎することができたとしても、纖維長の揃った短纖維を製造することができないものであった。

[0005] 他方で、透明樹脂シートの耐衝撃性、引張り強度などの機械的特性や熱膨張抑制などの熱的物性を高めるために、フィラーを添加することが行われている。このようなフィラーにおいては、前記特性付与に加えて、透明樹脂シートの透明性を損なわない必要がある。そのため、フィラーの屈折率を透明樹脂シートの屈折率に合わせることが行われている。

[0006] 例えば、「二酸化珪素 (SiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 及び酸化チタン (TiO_2) を必須成分として含有し、さらに酸化リチウム (Li_2O)、酸化ナトリウム (Na_2O) 及び酸化カリウム (K_2O) の少なくとも 1 種を含有し、各成分の含有量が質量%で表して、 $45 \leq SiO_2 \leq 65$ 、 $0.1 \leq Al_2O_3 \leq 15$ 、 $9 \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 25$ 及び $15 \leq TiO_2 \leq 25$ であるガラス組成物からなるポリカーボネート樹脂用フィラー」（特許文献 2）が提案されている。しかしながら、このフィラーはポリカーボネート樹脂に対してしか適用できないばかりでなく、少なくとも 4 種の成分を含有しているため、屈折率を調節することが難しいものであると考えられた。

[0007] なお、本願出願人は屈折率の調節を意図したものではないが、シリカ原液とアルミナ原液とを配合してゾル溶液を調製し、静電紡糸して纖維化した後、乾燥及び焼結して、シリカーアルミナ焼結極細長纖維からなる無機系構造体を製造したことを開示している（特許文献 3）。そのため、この技術を応用して屈折率を調節することが可能であるかどうかを検討したが、屈折率の

微調整が困難であり、また、屈折率が均一なシリカーアルミナ焼結極細長纖維を得るのが困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-183132号公報

特許文献2：特開2012-153582号公報

特許文献3：特開2003-73964号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明はこのような状況下においてなされたものであり、平均纖維径が2 μm 以下という細い纖維でありながら、従来は困難であった、平均纖維長が200 μm 以下、かつ纖維長の揃った無機ナノ纖維及び無機ナノ纖維の製造方法を提供することを第1の目的とする。

[0010] また、前記無機ナノ纖維が無機纖維状フィラーとして分散したフィラーフィルム有機樹脂複合体を提供することを第2の目的とする。

[0011] 更に、様々な種類の樹脂シートの屈折率に合う無機複合ナノ纖維を容易に製造することができる、無機複合ナノ纖維の製造方法を提供することを第3の目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] [1] 本発明は、「平均纖維径2 μm 以下、平均纖維長200 μm 以下、かつ纖維長のCV値が0.7以下であることを特徴とする無機ナノ纖維。」である。

[0013] [2] また、本発明は、「次の式(1)から算出される纖維長変化率(L_r)が30%以下であることを特徴とする、[1]の無機ナノ纖維。

$$L_r = [(L_b - L_a) / L_b] \times 100 \quad (1)$$

L_b は無機ナノ纖維の平均纖維長、 L_a は無機ナノ纖維に10MPaの圧力を加えた後の平均纖維長、をそれぞれ意味する」である。

[0014] [3] 更に、本発明は、「有機樹脂中に、[1]又は[2]の無機ナノ纖維が無機纖維状フィラーとして分散していることを特徴とする、フィラー分散有機樹脂複合体。」である。

[0015] [4] 更に、本発明は、「無機ナノ纖維がアルミナ纖維であり、厚さ0.3mmでの熱伝導率が3W/m·K以上であることを特徴とする、[3]のフィラー分散有機樹脂複合体。」である。

[0016] [5] 更に、本発明は、「静電紡糸法により、平均纖維径2μm以下の無機ナノ纖維からなる無機ナノ纖維シートを形成した後、無機ナノ纖維シートをプレス機で加圧して、平均纖維長200μm以下、かつ纖維長のCV値が0.7以下となるように粉碎することを特徴とする、無機ナノ纖維の製造方法。」である。

[0017] [6] 更に、本発明は、「第1無機酸化物の原料である第1曳糸性ゾル溶液と、前記第1無機酸化物とは異なる屈折率を有する第2無機酸化物の原料である第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液とを混合して曳糸性混合ゾル溶液を調製し、この曳糸性混合ゾル溶液を静電紡糸法により、平均纖維径2μm以下の無機複合ナノ纖維からなる無機複合ナノ纖維シートを形成した後、無機複合ナノ纖維シートをプレス機で加圧して、平均纖維長200μm以下、かつ纖維長のCV値が0.7以下となるように粉碎する無機複合ナノ纖維の製造方法であり、前記曳糸性混合ゾル溶液の調製を、第1曳糸性ゾル溶液と第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液との水素イオン指数を合わせ、ゲル化させることなく実施することを特徴とする、無機複合ナノ纖維の製造方法。」である。

発明の効果

[0018] [1]にかかる発明は、平均纖維径が2μm以下と細く、平均纖維長が200μm以下と従来の切断装置では得ることのできなかった平均纖維長であるにもかかわらず、纖維長のCV値が0.7以下と纖維長が揃った無機ナノ纖維である。そのため、薄く、均一な物性を有する複合体を形成することができる。例えば、無機ナノ纖維を薄膜化した高分子膜のフィラーとして使用

しても、高分子膜表面から突出しにくいため、実用上問題のない高分子膜複合体としやすい。

[0019] [2]にかかる発明は、纖維長変化率が30%以下と、圧力やせん断力によって変形しにくい機械的強度の優れる無機ナノ纖維であるため、機械的強度に優れ、温度が変化しても形態が変化しにくい、形態安定性に優れる複合体を製造することができる。

[0020] [3]にかかる発明は、前記無機ナノ纖維がフィラーとして分散しているため、薄く、均一な物性を有する複合体であることができる。

[0021] [4]にかかる発明は、厚さ0.3mmでの熱伝導率が3W/m·K以上と、熱伝導性に優れる複合体である。

[0022] [5]にかかる発明は、静電紡糸法により、平均纖維径2μm以下と細く、平均孔径が小さく、しかも孔径の揃った無機ナノ纖維シートを形成できる。つまり、平均孔径が小さく、孔径が揃っているということは、無機ナノ纖維同士の交差点間の距離が短く、かつ交差点間の距離が揃っている。そのため、このような状態の無機ナノ纖維シートに対して、無機ナノ纖維の配向を変動させないように、プレス機により加圧すると、無機ナノ纖維同士の交差点が強く加圧され、無機ナノ纖維は剛性が高く、変形しにくいことも相俟って、無機ナノ纖維同士の交差点で破断されやすいため、纖維長が短く、かつ纖維長の揃った無機ナノ纖維を製造できる。つまり、[1]にかかる無機ナノ纖維を製造できる。

[0023] [6]にかかる発明は、屈折率の異なる第1無機酸化物と第2無機酸化物の原料である第1曳糸性ゾル溶液と、第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液とを、第1無機酸化物と第2無機酸化物の屈折率に応じて、水素イオン指数を合わせて混合し、ゲル化させることなく調製した曳糸性混合ゾル溶液を静電紡糸すると、所望の屈折率を有する無機複合ナノ纖維を容易に製造できることを見出した。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]静電紡糸法により形成した無機ナノ纖維シートにおける無機ナノ纖維の

配置状態を模式的に表す平面図である。

[図2]静電紡糸法以外の方法により形成した無機ナノ纖維シートにおける無機ナノ纖維の配置状態を模式的に表す平面図である。

[図3]静電紡糸装置の模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] <無機ナノ纖維>

本発明の無機ナノ纖維は平均纖維径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、平均纖維長 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、かつ纖維長のCV値が 0.7 以下である。そのため、本発明の無機ナノ纖維を用いれば、薄く、均一な物性を有する複合体を形成することができる。例えば、無機ナノ纖維を薄膜化した高分子膜のフィラーとして使用しても、高分子膜表面から突出しにくいため、実用上問題のない高分子膜複合体としやすい。

[0026] 本発明の無機ナノ纖維の平均纖維径は $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるが、平均纖維径が小さければ小さい程、薄く、均一な物性を有する複合体を形成することができ、より薄膜化した高分子膜に対応できるなど、近年の軽薄短小化に対応できるため、平均纖維径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましく、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましい。なお、平均纖維径の下限は特に限定するものではないが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 程度が適当であり、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましい。本発明における「平均纖維径」は纖維 50 点における纖維径の算術平均値をいい、「纖維径」は纖維を撮影した 5000 倍の電子顕微鏡写真をもとに測定した、纖維の長さ方向に対して直交する方向における長さをいう。

[0027] また、本発明の無機ナノ纖維は、従来の纖維切断装置では得ることのできなかった $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下という平均纖維長を有するため、薄く、均一な物性を有する複合体を形成することができる。例えば、従来は困難であった、厚さが $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下（特に $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更には $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満）であるような、薄膜化した高分子膜のフィラーとして使用したとしても、高分子膜からフィラーが突出しにくいため、実用上問題なく使用しやすい。この平

均纖維長は無機ナノ纖維の使用用途によって変化するため、特に限定するものではないが、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることができ、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることができ、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることができ、 $95\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることができ、 $90\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることができ、 $85\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることができ、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることができる。一方で、無機ナノ纖維の平均纖維長の下限は特に限定するものではないが、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ が適当である。本発明における「平均纖維長」は纖維50本における纖維長の算術平均値をいい、「纖維長」は纖維を撮影した $500\sim5000$ 倍の電子顕微鏡写真をもとに測定した、纖維の長さ方向における長さをいう。

[0028] 本発明の無機ナノ纖維は上述のような平均纖維長を有するものであるが、纖維長のCV値が 0.7 以下と纖維長が揃っており、品質が安定している。そのため、薄く、均一な物性を有する複合体を形成することができる。例えば、薄膜化した高分子膜のフィラーとして使用した場合であっても、品質の安定した高分子膜を作製することができる。この纖維長のCV値が小さければ小さい程、纖維長が揃っていることを意味するため、纖維長のCV値は 0.6 以下であるのが好ましく、 0.5 以下であるのがより好ましく、 0.4 以下であるのが更に好ましく、 0.3 以下であるのが更に好ましく、 0.2 以下であるのが更に好ましく、理想としては 0 である。この纖維長のCV値は、纖維長の標準偏差を平均纖維長で除した値、つまり、(纖維長の標準偏差／平均纖維長)である。なお、「標準偏差」は平均纖維長測定時の纖維50本の纖維長から得られる値である。

[0029] また、本発明の無機ナノ纖維はアスペクト比が 1000 以下であるのが好ましい。有機樹脂に分散させた場合に凝集しにくく、有機樹脂全体に均一に分散することができるためで、好ましくは 750 以下であり、 500 以下であるのがより好ましく、 300 以下であるのが更に好ましく、 200 以下であるのが更に好ましく、 100 以下であるのが更に好ましく、 100 未満であるのが更に好ましく、 90 以下であるのが更に好ましく、 80 以下であるのが更に好ましい。

[0030] 一方で、無機ナノ纖維のアスペクト比は5以上であるのが好ましい。アスペクト比が5以上であると、纖維径に比して纖維長が長いため、少ない量で機械的強度に優れ、温度変化に対する形態安定性に優れる複合体とすることができるためで、より好ましくは10以上であり、更に好ましくは20以上であり、更に好ましくは30以上であり、更に好ましくは40以上である。なお、「アスペクト比」は、無機ナノ纖維の平均纖維径の平均纖維長に対する比率であり、無機ナノ纖維の平均纖維長を平均纖維径で除した値である。

[0031] 更に、本発明の無機ナノ纖維は纖維長変化率が30%以下であるのが好ましい。纖維長変化率が小さいということは、後述の式から理解できるように、圧力を加えても平均纖維長が変化しにくい、すなわち無機ナノ纖維が破壊されにくことを意味するため、無機ナノ纖維自体の機械的強度が優れ、結果として、この無機ナノ纖維を無機纖維状フィラーとして使用した複合体は機械的強度に優れている。例えば、アルミナナノ纖維は機械的強度が優れているため、成形時にかかる圧力やせん断力によって破壊されにくいため、パーコレーションを確保でき、高い熱伝導性を発揮することができる複合体とすることができます。この纖維長変化率が小さければ小さい程、無機系ナノ纖維自体の機械的強度が優れているため、纖維長変化率は20%以下であるのが好ましく、15%以下であるのがより好ましく、10%以下であるのが更に好ましく、5%以下であるのが更に好ましく、4%以下であるのが更に好ましく、3%以下であるのが更に好ましく、2%以下であるのが更に好ましく、1%以下であるのが更に好ましい。

[0032] この纖維長変化率 (L_r) は次の式(1)から算出される値である。

$$L_r = [(L_b - L_a) / L_b] \times 100 \quad (1)$$

L_b は無機ナノ纖維の平均纖維長、 L_a は無機ナノ纖維に10 MPaの圧力を加えた後の平均纖維長、をそれぞれ意味する。なお、無機ナノ纖維に対する加圧は、約1g量り取った無機ナノ纖維に対して、プレス機を用いて、室温下、10 MPaの加圧を3秒間行う。

[0033] なお、無機ナノ纖維の状態としては、例えば、無機系ゲル状纖維、無機系

乾燥ゲル状纖維、無機系焼結纖維がある。無機系ゲル状纖維とは、溶媒を含む状態の纖維であり、無機系乾燥ゲル状纖維とは、無機系ゲル状纖維中に含まれる溶媒などが抜けた多孔質の纖維であり、無機系焼結纖維とは、無機系乾燥ゲル状纖維が焼結した纖維である。無機ナノ纖維の中でも無機系焼結纖維は、剛性及び強度に優れているため、各種用途に適用することができる。特に、複合体の機械的強度を向上させることができ、焼結したアルミナナノ纖維であると、複合体の機械的物性及び熱伝導性を向上させることができる。

[0034] また、無機ナノ纖維の無機成分も特に限定するものではないが、次に例示するような元素の酸化物であることができる。

(元素) リチウム、ベリリウム、ホウ素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、硫黄、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、セシウム、バリウム、ランタン、ハフニウム、タンタル、タングステン、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、又はルテチウムなど。

[0035] より具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 、 SnO_2 、 CdO 、 LiO_2 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 PbTi_4O_9 、 LiNbO_3 、 BaTiO_3 、 PbZrO_3 、 KTaO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 NiFe_2O_4 、 SrTiO_3 などを挙げることができる。なお、前記無機成分は、一成分の酸化物から構成されていても、二成分以上の酸化物から構成されていても良い。例えば、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の二成分から構成されていても良い。

[0036] なお、無機ナノ纖維を複合体のフィラーとして使用するような場合には、無機ナノ纖維と有機樹脂との親和性を高めるために、無機ナノ纖維表面がシリカカップリング剤などの表面処理剤によって、改質されているのが好ましい。

[0037] <無機ナノ纖維の製造方法>

このような本発明の無機ナノ纖維は、例えば、静電紡糸法により、平均纖維径 $2 \mu m$ 以下の無機ナノ纖維からなる無機ナノ纖維シートを形成した後、無機ナノ纖維シートをプレス機で加圧して、平均纖維長 $200 \mu m$ 以下、かつ纖維長の CV 値が 0.7 以下となるように粉碎して製造することができる。なお、曳糸性ゾルを静電紡糸すれば、纖維長変化率が 30% 以下の機械的強度の優れる無機系ナノ纖維を製造することができる。曳糸性ゾル溶液を紡糸すると、無機成分間に界面の少ない無機ナノ纖維を紡糸できるためである。

[0038] より具体的には、静電紡糸法により、平均纖維径 $2 \mu m$ 以下の無機ナノ纖維からなる無機ナノ纖維シートを形成する。静電紡糸法によれば、平均纖維径 $2 \mu m$ 以下と細く、平均孔径が小さく、しかも孔径の揃った無機ナノ纖維シートを形成できる。つまり、平均孔径が小さく、しかも孔径が揃っているということは、無機ナノ纖維同士の交差点間の距離が短く、かつ交差点間の距離が揃っていることを意味する。

[0039] この点について、静電紡糸法により形成した無機ナノ纖維シートにおける無機ナノ纖維の配置状態を模式的に表す平面図である図 1 と、静電紡糸法以外の方法により形成した無機ナノ纖維シートにおける無機ナノ纖維の配置状態を模式的に表す平面図である図 2 をもとに説明すると、静電紡糸法によれば、図 1 に示すように、平均孔径が小さく、かつ孔径の揃った無機ナノ纖維シートを形成できるため、無機ナノ纖維同士の交差点間の距離が短く、かつ交差点間の距離が揃っている。例えば、纖維同士の交差点である c 5 を基準として見た場合、c 5 に隣接する無機ナノ纖維同士の交差点である b 5、c 4、c 6 及び d 4 との距離は比較的短く、しかも距離がほぼ同じである。

- [0040] これに対して、静電紡糸法以外の方法により形成した無機ナノ纖維シートは、図2に示すように、孔径のバラツキが大きい。例えば、纖維同士の交差点であるC5を基準として見た場合、C5に隣接する無機ナノ纖維同士の交差点であるB5、C4、C6及びD4との距離はバラツキが大きい。
- [0041] この静電紡糸法は紺糸原液に対して電界を作用させることにより、紺糸原液を延伸し、纖維化する方法である。静電紡糸法について、特開2005-194675号公報に開示の静電紡糸装置の模式的断面図である図3をもとに、簡単に説明する。
- [0042] 図3の静電紡糸装置は、紺糸原液をノズル2へ供給できる紺糸原液供給装置1、紺糸原液供給装置1から供給された紺糸原液を吐出するノズル2、ノズル2から吐出され、電界によって延伸された無機ナノ纖維を捕集するアースされた捕集体3、ノズル2とアースされた捕集体3との間に電界を形成するために、ノズル2に電圧を印加できる電圧印加装置4、ノズル2と捕集体3とを収納した紺糸容器6、紺糸容器6へ所定相対湿度の気体を供給できる気体供給装置7、及び紺糸容器6内の気体を排気できる排気装置8を備えている。
- [0043] このような静電紡糸装置の場合、紺糸原液は紺糸原液供給装置1によってノズル2へ供給される。この供給された紺糸原液はノズル2から吐出されるとともに、アースされた捕集体3と電圧印加装置4によって印加されたノズル2との間の電界による延伸作用を受け、纖維化しながら捕集体3へ向かって飛翔する。そして、この飛翔した無機ナノ纖維は直接、捕集体3上に集積し、無機ナノ纖維シートを形成する。
- [0044] なお、紺糸原液としては、無機ナノ纖維を紺糸できるように、無機系ゾル溶液を使用するのが好ましい。この無機系ゾル溶液は、最終的に得られる無機ナノ纖維を構成する元素を含む化合物を含む溶液（原料溶液）を、100°C以下程度の温度で加水分解させ、縮重合させることによって得ることができる。前記原料溶液の溶媒は、例えば、有機溶媒（例えば、アルコール）及び／又は水であることができる。

[0045] 前述の通り、紡糸原液は曳糸性であるのが好ましいが、「曳糸性」であるかどうかは、以下に示す条件で静電紡糸を行い、以下の判断基準によって判断する。

[0046] (判定法)

アースした金属板に対し、水平方向に配置した金属ノズル（内径：0.4 mm）から曳糸性を判断する溶液（固体分濃度：10～50 mass%）を吐出する（吐出量：0.5～1.0 g/hr）と共に、ノズルに電圧を印加（電界強度：1～3 kV/cm、極性：プラス印加又はマイナス印加）し、ノズルの先端に溶液の固化を生じさせることなく、1分間以上、連続して紡糸し、金属板（アルミ板）上に纖維を集積させる。

この集積した纖維の走査電子顕微鏡写真を撮り、観察し、液滴がなく、纖維の平均纖維径（50点の算術平均値）が5 μm以下、アスペクト比が100以上の纖維を製造できる条件が存在する場合、その溶液は「曳糸性あり」と判断する。これに対して、前記条件（すなわち、濃度、押出量、電界強度、及び／又は極性）を変え、いかに組み合わせても、液滴がある場合、オイール状で一定した纖維形態でない場合、平均纖維径が5 μmを超える場合、あるいは、アスペクト比が100未満の場合（例えば、粒子状）で、前記纖維を製造できる条件が存在しない場合、その溶液は「曳糸性なし」と判断する。

[0047] この最終的に得られる無機ナノ纖維を構成する元素は前述の通り、無機ナノ纖維の無機成分を構成する元素ことができ、前記化合物として、前述の通り、前記元素の酸化物一成分又は二成分以上であることができる。

[0048] この無機系ゾル溶液は、静電紡糸できるように、粘度が0.01～10 Pa·sであるのが好ましく、0.05～5 Pa·sであるのがより好ましく、0.1～3 Pa·sであるのが更に好ましい。粘度が10 Pa·sを超えると平均纖維径が2 μm以下の無機ナノ纖維を製造することが困難となり、0.01 Pa·s未満になると纖維形状自体が得られなくなる傾向があるためである。なお、ノズルを使用する場合には、ノズル先端部分における雰囲

気を原料溶液の溶媒と同様の溶媒ガス雰囲気とすることにより、10 Pa・s を超える無機系ゾル溶液であっても紡糸可能な場合がある。

- [0049] この無機系ゾル溶液は上述のような無機成分以外に、有機成分を含んでいることもできる。例えば、シランカップリング剤、染料などの有機低分子化合物、ポリメチルメタクリレートなどの有機高分子化合物などを挙げることができる。より具体的には、前記原料溶液に含まれる化合物がシラン系化合物である場合には、メチル基やエポキシ基で有機修飾されたシラン系化合物が縮重合したものを含んでいることができる。
- [0050] 前記原料溶液は、前記原料溶液に含まれる化合物を安定化する溶媒〔例えば、有機溶媒（例えば、エタノールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド）又は水〕、前記原料溶液に含まれる化合物を加水分解するための水、及び加水分解反応を円滑に進行させる触媒（例えば、塩酸、硝酸などの酸触媒、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの塩基触媒、又は塩化ヒドラジニウムなどの塩触媒）を含んでいることができる。
- [0051] また、前記原料溶液は、例えば、化合物を安定化させるキレート剤、前記化合物の安定化のためのシランカップリング剤、圧電性などの各種機能を付与することができる化合物、透明性、接着性改善、柔軟性、硬度（もろさ）調整のための有機化合物（例えば、ポリメチルメタクリレート）、ヒドロキシアパタイトなどの細胞親和性のある無機成分、あるいは染料などの添加剤を含んでいることができる。なお、これらの添加剤は、加水分解を行う前、加水分解を行う際、或いは加水分解後に添加することができる。
- [0052] また、前記原料溶液は、無機系又は有機系の微粒子を含んでいることができる。前記無機系微粒子としては、例えば、酸化チタン、二酸化マンガン、酸化銅、二酸化珪素、活性炭、金属（例えば、白金）を挙げることができ、有機系微粒子として、色素又は顔料などを挙げることができる。また、微粒子の平均粒径は特に限定されるものではないが、好ましくは0.001～1 μm、より好ましくは0.002～0.1 μmである。このような微粒子を含んでいることによって、光学機能、多孔性、細胞親和性、触媒機能、タン

パク質吸着機能、或いはイオン交換機能などを付与することができる。

[0053] 原料溶液に含まれる化合物を加水分解するための水の量は原料によって異なり、特に限定するものではないが、例えば、化合物がテトラエトキシシリコンの場合、水の量がアルコキシドの4倍（モル比）を超えると曳糸性のゾル溶液を得ることが困難になるため、アルコキシドの4倍以下であるのが好ましい。同様に、アルミニウムsec-ブトキシドの場合、曳糸性ゾル溶液とすることができるように、水の量はアルコキシドの4倍以下であるのが好ましい。

[0054] また、反応温度は使用溶媒の沸点未満であれば良いが、低い方が、適度に反応速度が遅く、曳糸性のゾル溶液を形成しやすい。あまり低すぎても反応が進行しにくいため、10°C以上であるのが好ましい。

[0055] なお、紡糸原液供給装置1としては、例えば、シリンジポンプ、チューブポンプ、ディスペンサ等を使用することができる。また、ノズル2に替えて、ノコギリ状歯車、ワイヤー、スリットなどを使用することもできる。更に、図3における捕集体3はドラム形態であるが、コンベア形態であっても良い。更に、図3においては、捕集体3がアースされているが、ノズル2をアースし、捕集体3に対して電圧を印加しても良いし、ノズル2と捕集体3のいずれに対しても電圧を印加するものの、電位差を有するように電圧を印加しても良い。

[0056] 更に、電圧印加装置4としては、例えば、直流高電圧発生装置やヴァン・デ・グラフ起電機を用いることができ、空気の絶縁破壊を生じることなく、紡糸原液を紡糸して纖維化できるように、電界強度が0.2～5kV/cmとなるように印加するのが好ましい。また、印加する電圧の極性はプラスとマイナスのいずれであっても良いが、無機ナノ纖維の拡がりを抑制し、無機ナノ纖維が均一に分散し、孔径が揃った無機ナノ纖維シートを製造できるように、紡糸原液の特性に合わせて適宜、極性を選択する。

[0057] 図3の静電紡糸装置においては、紡糸容器6に気体供給装置7（例えば、プロペラファン、シロッコファン、エアコンプレッサー、温湿度調整機能を

備えた送風機など) 及び排気装置8(例えば、ファン)が接続されているため、紡糸容器6内の雰囲気を一定にすることができるため、纖維径の揃った無機ナノ纖維シートを製造することができる。

[0058] このように静電紡糸法により形成した無機ナノ纖維シートを構成する無機ナノ纖維は、無機系ゾル溶液がゲル化した状態にある。無機ナノ纖維シートの剛性や強度を高めるため、また、無機ナノ纖維シートの取り扱い性を高めるため、更には、纖維長の揃った無機ナノ纖維を製造しやすいように、熱処理を実施して、無機系乾燥ゲル状纖維又は無機系焼結纖維とするのが好ましい。

[0059] この熱処理は、例えば、オーブン、焼結炉等を用いて実施することができ、その温度、時間は無機ナノ纖維を構成する無機成分によって適宜設定し、無機系乾燥ゲル状纖維又は無機系焼結纖維とする。例えば、焼結してアルミニナナノ纖維とする場合には、熱伝導性の優れる α -アルミナとすることができるように、温度1200～1600°Cで焼結するのが好ましい。また、焼結時間は、十分に焼結させて、優れた熱伝導性を発揮できるように、2時間以上であるのが好ましい。

[0060] 次いで、この無機ナノ纖維シートをプレス機により加圧し、平均纖維長200μm以下、かつ纖維長のCV値が0.7以下となるように粉碎して、本発明の無機ナノ纖維を製造することができる。つまり、静電紡糸法により形成した無機ナノ纖維シート又は熱処理した無機ナノ纖維シートは、前述の通り、平均纖維径2μm以下と細く、平均孔径が小さく、しかも孔径の揃った、無機ナノ纖維同士の交差点間の距離が短く、かつ交差点間の距離が揃った状態にあるため、この状態の無機ナノ纖維シートに対して、無機ナノ纖維の配向を変動させないように、プレス機により加圧すると、無機ナノ纖維同士の交差点が強く加圧され、無機ナノ纖維は剛性が高く、変形しにくいことも相俟って、無機ナノ纖維同士の交差点で破断されやすいため、纖維長が短く、かつ纖維長の揃った無機ナノ纖維を製造できる。つまり、無機ナノ纖維同士の交差点は無機ナノ纖維同士が重なって、微視的には、無機ナノ纖維シ-

トの厚さが厚くなった箇所に相当するため、プレス機による圧力は無機ナノ纖維同士の交差点に対して優先的に作用する。したがって、纖維長が短く、かつ纖維長の揃った無機ナノ纖維を製造できる。

[0061] この点について、静電紡糸法により形成した無機ナノ纖維シート又は熱処理した無機ナノ纖維シートにおける無機ナノ纖維の配置状態を模式的に表す平面図である図1と、静電紡糸法以外の方法により形成した無機ナノ纖維シート又は熱処理した無機ナノ纖維シートにおける無機ナノ纖維の配置状態を模式的に表す平面図である図2をもとに説明すると、例えば、図1における、纖維同士の交差点 a1～a3、b1～b5、c1～c6、d1～d6及びe1～e5では、2本の無機ナノ纖維が交差した状態にあるため、交差していない箇所と比較すると、約2倍の厚さを有する。そのため、図1の無機ナノ纖維シートに対してプレス機により加圧すると、纖維同士の交差点 a1～a3、b1～b5、c1～c6、d1～d6及びe1～e5に対して優先的に圧力が加わり、無機ナノ纖維の剛性も相俟って、纖維同士の交差点 a1～a3、b1～b5、c1～c6、d1～d6及びe1～e5で無機ナノ纖維が破断する。そのため、平均纖維長が短く（200μm以下）、纖維長のCV値の揃った（0.7以下）無機ナノ纖維を製造することができる。

[0062] これに対して、図2における、静電紡糸法以外の方法により形成した無機ナノ纖維シート又は熱処理した無機ナノ纖維シートも同様に、纖維同士の交差点 A1～A3、B1～B5、C1～C7、D1～D6及びE1～E5では、2本の無機ナノ纖維が交差した状態にあるため、交差していない箇所と比較すると、約2倍の厚さを有する。そのため、図2の無機ナノ纖維シートに対してプレス機により加圧すると、纖維同士の交差点 A1～A3、B1～B5、C1～C7、D1～D6及びE1～E5に対して優先的に圧力が加わり、無機ナノ纖維の剛性も相俟って、纖維同士の交差点 A1～A3、B1～B5、C1～C7、D1～D6及びE1～E5で無機ナノ纖維が破断する。そのため、纖維長のCV値の揃った（0.7以下）無機ナノ纖維を製造することができない。

[0063] なお、プレス機によりプレスする際の加圧力は、平均纖維径 2 μm 以下、平均纖維長 200 μm 以下、かつ纖維長の CV 値が 0.7 以下の無機ナノ纖維を製造することができる限り、特に限定するものではなく、実験により、加圧力と纖維長及び纖維長の CV 値を確認し、適切な加圧力を選択する。プレス機によれば、圧力が面的に作用し、無機ナノ纖維シート全体を均一に加圧できるため、纖維長の揃った無機ナノ纖維を製造しやすい。

[0064] また、プレス機における、少なくとも無機ナノ纖維シートの正面との接触部分が非金属材料から構成されていると、粉碎の際に、金属片等が混入することがないため、好適である。好ましくは無機ナノ纖維シートと接触する材料全てが非金属材料から構成されている。非金属材料として、例えば、セラミックス、合成樹脂等を挙げることができる。

[0065] 図 1、2においては、無機ナノ纖維シートにおける無機ナノ纖維の配置状態を模式的に表しており、無機ナノ纖維同士の交差点が 2 本の無機ナノ纖維が交差した状態を表しているが、実際には、3 本の無機ナノ纖維が交差した交差点もあれば、4 本以上の無機ナノ纖維が交差した交差点もあるため、交差点によって、厚さが異なる。そのため、無機ナノ纖維の交差数の多い交差点ほど、強い圧力が作用するため、弱い圧力を作用させた場合には、無機ナノ纖維の交差数の多い交差点で無機ナノ纖維が粉碎し、作用させる圧力を強くするにしたがって無機ナノ纖維の交差数の少ない交差点で無機ナノ纖維が粉碎することになる。そのため、作用させる圧力によって、ある程度、無機ナノ纖維の纖維長を制御できるという特長がある。また、静電紡糸法によれば、ある程度纖維径の揃った無機ナノ纖維を紡糸できる。そのため、本発明の製造方法によれば、アスペクト比（纖維長／纖維径）を制御できるという特長がある。

[0066] <無機複合ナノ纖維の製造方法>

無機複合ナノ纖維を製造する場合には、まず、(1) 第 1 無機酸化物の原料である第 1 単純性ゾル溶液と、前記第 1 無機酸化物とは異なる屈折率を有する第 2 無機酸化物の原料である第 2 単純性ゾル溶液又は金属塩溶液とを混

合して、曳糸性混合ゾル溶液を調製する工程を実施する。このように、少な
くとも一方、好ましくは両方が曳糸性ゾルの状態で混合することによって、
均一に複合化した無機複合ナノ纖維を製造できることを見出した。

- [0067] 本発明における第1無機酸化物又は第2無機酸化物は特に限定するもので
はないが、例えば、前述の無機ナノ纖維の無機成分を構成する酸化物と同様
の酸化物で、屈折率の異なる無機酸化物を使用することができる。
- [0068] より具体的には、第1無機酸化物又は第2無機酸化物として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 CeO_2 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 、 SnO_2 、 CdO 、 LiO_2 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 PbTi_4O_9 、 LiNbO_3 、 BaTiO_3 、 PbZrO_3 、 KTaO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 NiFe_2O_4 、 SrTiO_3 などを挙げる
ことができる。
- [0069] 本発明においては、屈折率を調整しやすいように、低屈折率の第1無機酸
化物又は第2無機酸化物と、高屈折率の第2無機酸化物又は第1無機酸化物
とを選択するのが好ましい。より具体的には、低屈折率の無機酸化物として
、二酸化珪素 (SiO_2) を例示でき、高屈折率の無機酸化物として、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 、酸化チタン (TiO_2) 、二酸化ジルコニウム (ZrO_2) を例示できる。
- [0070] なお、屈折率が1.8以上であるような高屈折率の無機複合ナノ纖維を製
造したい場合には、酸化アルミニウムを低屈折率の無機酸化物として考え、
酸化チタン (TiO_2) 又は二酸化ジルコニウム (ZrO_2) を高屈折率の無
機酸化物と考えるのが好ましい。
- [0071] 本発明における屈折率は、接触液 (=屈折液、島津製作所製) を用意する
とともに、固形分量が10 mass%となるように測定対象物を前記接触液
に分散させた分散液を調製する。その後、この接触液及び分散液の、波長5
87.5 nmの入射光における透過率を、分光光度計 (UV-VIS) によ
りそれぞれ測定し、接触液 (屈折液) の透過率 (T_s) と分散液の透過率 (T_d) の、次の式で規定される一致率 (A_r) が95%以上である時、測定

対象物の屈折率は接触液の屈折率と同じ屈折率であるとみなす。

$$A_r = (T_d / T_s) \times 100$$

- [0072] 本発明の第1曳糸性ゾル溶液又は第2曳糸性ゾル溶液は、前述のような第1無機酸化物又は第2無機酸化物の原料である。つまり、第1曳糸性ゾル溶液又は第2曳糸性ゾル溶液は、第1無機酸化物又は第2無機酸化物を構成する金属元素を含む化合物を含む溶液（原料溶液）を、10～100℃の温度で加水分解させ、縮重合させることによって得ることができる。
- [0073] 前記原料溶液の溶媒は、例えば、有機溶媒（例えば、エタノールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド）及び／又は水であることができる。
- [0074] 前述の通り、第1無機酸化物又は第2無機酸化物として、二酸化珪素（SiO₂）、酸化アルミニウム（Al₂O₃）、酸化チタン（TiO₂）又は二酸化ジルコニウム（ZrO₂）を好適に使用できるが、これらの原料溶液を構成する化合物は、例えば、無機酸化物が二酸化珪素の場合、テトラエトキシランなどの珪素アルコキシド、無機酸化物が酸化アルミニウムの場合、アルミニウムsec-ブトキシドなどのアルミニウムアルコキシド、無機酸化物が酸化チタンの場合、チタンテトラノルマルブトキシドなどのチタンアルコキシド、無機酸化物が酸化ジルコニウムの場合、ジルコニウムテトラノルマルブトキシドなどのジルコニウムアルコキシド、をそれぞれ挙げができる。
- [0075] なお、原料溶液は、縮重合させるために、水及び／又は触媒（例えば、塩酸、硝酸などの酸触媒、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの塩基触媒、又は塩化ヒドラジニウムなどの塩触媒）を含んでいることができる。
- [0076] 他方で、本発明の第2曳糸性ゾル溶液に替えて使用できる金属塩溶液は、前述のような金属元素の塩（例えば、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、リン酸水素塩、炭酸水素塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物など）を含む溶液であれば良い。なお、金属塩溶液における溶媒は金属塩を溶解させることのできる溶媒であれば良く、特に限定するものではないが、水、アルコール類、ケトン類、アミド類（例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルア

セトアミドなど)などを挙げることができる。

[0077] 本発明の製造方法においては、上述のような第1曳糸性ゾル溶液と第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液とを混合して曳糸性混合ゾル溶液を調製するが、この混合時にゲル化してしまうと、均一に混合することができず、屈折率の調整が困難になるだけでなく、纖維を作製することができなくなるため、ゲル化しないように、第1曳糸性ゾル溶液と第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液との水素イオン指数を合わせた上で混合する。例えば、第1曳糸性ゾル溶液が好適である二酸化珪素の原料である場合、第1曳糸性ゾル溶液は水素イオン指数の変化によってゲル化しやすいため、第1曳糸性ゾル溶液の水素イオン指数と同じか、第1曳糸性ゾル溶液の水素イオン指数よりも小さい水素イオン指数を有する第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液を混合する。より具体的には、第1曳糸性ゾル溶液の水素イオン指数が2である場合、水素イオン指数が2以下である第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液を混合する。しかしながら、水素イオン指数が2を超える第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液を混合してもゲル化しないのであれば、本発明において使用可能である。このように、本発明における「水素イオン指数を合わせる」とは、混合した際に、ゲル化させることなく、曳糸性混合ゾル溶液を調製できる水素イオン指数を意味する。この水素イオン指数は、第1曳糸性ゾル溶液と第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液との組合せ、混合比率等によって異なるため、所望の組合せ、混合比率等で実験を行い、ゲル化させることなく、曳糸性混合ゾル溶液を調製できるかどうかを確認して決定することができる。なお、第1曳糸性ゾル溶液、第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液の水素イオン指数の調節は、第1曳糸性ゾル溶液又は第2曳糸性ゾル溶液を調製する際に使用する触媒の選択、又は酸又は塩基の添加によって、調整することができる。この水素イオン指数はpHメータ（例えば、HORIBA社製）で測定できる。

[0078] 本発明においては、第1曳糸性ゾル溶液に由来する第1無機酸化物と、第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液に由来する第2無機酸化物の混合比率を調

節するだけで、無機複合ナノ纖維の屈折率を調節することができるため、容易に所望の屈折率を有する無機複合ナノ纖維を製造することができる。つまり、本発明においては、曳糸性の状態にある第1曳糸性ゾル溶液と、曳糸性の状態にある第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液とをゲル化させることなく混合し、曳糸性混合ゾル溶液を静電紡糸すると、これらを均一に複合できることから、容易に所望の屈折率を有する無機複合ナノ纖維を製造できることを見出した。

[0079] より具体的には、無機複合ナノ纖維の所望屈折率 (n) 、第1曳糸性ゾル溶液から得られる第1無機酸化物の屈折率 (n_1) 、第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液から得られる第2無機酸化物の屈折率 (n_2) 、無機複合ナノ纖維の比重 (ρ) 、第1曳糸性ゾル溶液から得られる第1無機酸化物の比重 (ρ_1) 、第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液から得られる第2無機酸化物の比重 (ρ_2) をもとに、ローレンツの理論式（下記（2）式）と、第1曳糸性ゾル溶液から得られる第1無機酸化物の比重 (ρ_1) 、第2曳糸性ゾル溶液から得られる第2無機酸化物の比重 (ρ_2) 、及び第1無機酸化物の質量分率 ($X = 1 - Y$) 又は第2無機酸化物の質量分率 ($Y = 1 - X$) と無機複合ナノ纖維の比重 (ρ) との関係式から、無機複合ナノ纖維の所望屈折率 (n) と第1無機酸化物の質量分率 (X) 又は第2無機酸化物の質量分率 (Y) との関係式を導き出すことができるため、このような第1無機酸化物と第2無機酸化物の質量分率 (X, Y) となるように、第1曳糸性ゾル溶液と第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液を混合することによって、所望屈折率を有する無機複合ナノ纖維を製造することができる。

[数1]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = X \frac{\rho(n_1^2 - 1)}{\rho_1(n_1^2 + 2)} + Y \frac{\rho(n_2^2 - 1)}{\rho_2(n_2^2 + 2)} \quad (2)$$

[0080] なお、第1無機酸化物の質量分率 (X) 又は第2無機酸化物の質量分率 (Y) と無機複合ナノ纖維の比重 (ρ) との関係式は、（1）所望無機複合ナノ纖維を製造する際と同じ焼成温度で製造した時の第1無機酸化物からなる

纖維の比重 (ρ_1) 、(2) 所望無機複合ナノ纖維を製造する際と同じ焼成温度で製造した時の第2無機酸化物からなる纖維の比重 (ρ_2) 、(3) 所望無機複合ナノ纖維を製造する際と同じ焼成温度で製造した時の、任意の質量分率の第1無機酸化物及び第2無機酸化物からなる纖維の比重 (ρ) をもとに、[比重 : ρ_1 、 ρ_2 、 ρ] と [第1無機酸化物の質量分率 (X) 又は第2無機酸化物の重量比 (Y)] をプロットしたグラフをもとに、Microsoft Office Excel (商品名称) の近似式算出機能を利用して、導き出すことができる。

[0081] なお、第1無機酸化物の比重 (ρ_1) 、第2無機酸化物の比重 (ρ_2) 及び無機複合ナノ纖維の比重 (ρ) は、乾式自動密度計 (株式会社島津製作所製、アキュピックII) で測定した密度と1気圧4°Cの純水の密度との比より算出することができる。

[0082] 例えば、屈折率がnの二酸化珪素／二酸化ジルコニウム複合ナノ纖維 (焼成温度 : 800°C) を、二酸化珪素 [屈折率 (n_1) : 1.46 (波長 : 500 nm時)、比重 (ρ_1) = 2.01 g/cm³] の原料である第1曳糸性ゾル溶液と、二酸化ジルコニウム [屈折率 (n_2) : 2.21 (波長 : 500 nm時)、比重 (ρ_2) = 5.71 g/cm³] の原料である第2曳糸性ゾル溶液をもとに製造する場合、二酸化ジルコニウムの質量分率 (Y) と無機複合ナノ纖維の比重 (ρ) との関係式は、実験により測定した比重 [ρ_1 、 ρ_2 、 ρ] と [第2無機酸化物の重量比 (Y)] をプロットしたグラフをもとに、Microsoft Office Excel (商品名称) の近似式算出機能を利用して、次の式 (3) を導き出すことができる。

$$\rho = 3.6955Y + 2.0124 \quad \text{式 (3)}$$

[0083] そのため、式 (3) とローレンツの理論式から、二酸化珪素／二酸化ジルコニウム複合ナノ纖維の屈折率 (n) と二酸化ジルコニウムの質量分率 (Y) との関係式を、屈折率 [n_1 、 n_2 、 n] と [第2無機酸化物の重量比 (Y)] をプロットしたグラフをもとに、Microsoft Office Excel (商品名称) の近似式算出機能を利用して、次の式 (4) を導

き出すことができる。

$$n = 0.7427Y + 1.4695 \quad \text{式 (4)}$$

[0084] したがって、例えば、ポリアクリロニトリルと同じ屈折率である屈折率 (n) が 1.51 の二酸化珪素／二酸化ジルコニウム複合ナノ纖維を製造する場合には、前記式 (4) を満たすような、二酸化珪素及び二酸化ジルコニウムの重量比となるように、第 1 波糸性ゾル溶液と第 2 波糸性ゾル溶液とを混合して波糸性混合ゾル溶液を調製すれば、屈折率が 1.51 の二酸化珪素／二酸化ジルコニウム複合ナノ纖維を製造することができる。この場合、(二酸化珪素) 対 (二酸化ジルコニウム) の重量比が 0.945 : 0.055 となるように、第 1 波糸性ゾル溶液と第 2 波糸性ゾル溶液とを混合して波糸性混合ゾル溶液を調製すれば、屈折率が 1.51 の二酸化珪素／二酸化ジルコニウム複合ナノ纖維を製造することができる。

[0085] 以上の例示は二酸化珪素／二酸化ジルコニウム複合ナノ纖維を製造する場合に関してであるが、他の金属酸化物の組合せからなる複合ナノ纖維を製造する場合も同様に、第 1 無機酸化物の質量分率 (X) 又は第 2 無機酸化物の質量分率 (Y) と無機複合ナノ纖維の比重 (ρ) との関係式を求めた後、この関係式とローレンツの理論式から、無機複合ナノ纖維の屈折率 (n) と第 1 無機酸化物の質量分率 (X) 又は第 2 無機酸化物の質量分率 (Y) との関係式を導き出すことができる。そのため、この無機複合ナノ纖維の屈折率 (n) と第 1 無機酸化物の質量分率 (X) 又は第 2 無機酸化物の質量分率 (Y) との関係式をもとに、無機複合ナノ纖維の屈折率 (n) として、所望の屈折率を想定すれば、第 1 無機酸化物の質量分率 (X) 及び第 2 無機酸化物の質量分率 ($Y = 1 - X$) を算出することができる。

[0086] 以上から理解できるように、第 1 無機酸化物が低屈折率の二酸化珪素 (SiO_2) からなり、第 2 無機酸化物が高屈折率の二酸化チタン (TiO_2) である場合には、無機複合ナノ纖維の屈折率を二酸化珪素の屈折率に相当する 1.46 度度 (波長: 500 nm) から、二酸化チタンの屈折率に相当する 2.4 度度 (波長: 500 nm) までの、広範囲にわたって屈折率を調整す

ることが可能である。

[0087] このように調製した曳糸性混合ゾル溶液は静電紡糸しやすいように、粘度が $10\text{ MPa} \sim 10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるのが好ましく、 $50\text{ MPa} \sim 5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるのがより好ましく、 $100\text{ MPa} \sim 3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるのが更に好ましい。粘度が $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超えると、細い複合ゲルナノ纖維を紡糸することが困難となり、 $10\text{ MPa}\cdot\text{s}$ 未満になると、纖維形状自体が得られなくなる傾向があるためである。なお、静電紡糸する際にノズルを使用する場合には、ノズル先端部分における雰囲気を曳糸性混合ゾル溶液の溶媒と同様の溶媒ガス雰囲気とすることにより、 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超える曳糸性混合ゾル溶液であっても紡糸可能な場合がある。

[0088] なお、曳糸性混合ゾル溶液は有機成分を含んでいても良い。例えば、シランカップリング剤、染料などの有機低分子化合物、接着性、柔軟性又は硬度(もろさ)を調整できるポリメチルメタクリレートなどの有機高分子化合物、化合物を安定化させるキレート剤、圧電性などの各種機能を付与することができる化合物などを含んでいても良い。より具体的には、前記第1曳糸性ゾル溶液又は第2曳糸性ゾル溶液の原料溶液に含まれる化合物がシラン系化合物である場合には、メチル基やエポキシ基で有機修飾されたシラン系化合物が縮重合したものを含んでいても良い。このような有機成分は、縮重合を行う前、縮重合を行う際、縮重合後に添加することができる。また、第1曳糸性ゾル溶液と第2曳糸性ゾル溶液とを混合する際、又は混合後に添加することができる。

[0089] また、前記曳糸性混合ゾル溶液は、無機系又は有機系の微粒子を含んでいることができる。前記無機系微粒子としては、例えば、酸化チタン、二酸化マンガン、酸化銅、二酸化珪素、活性炭、金属(例えば、白金)を挙げることができ、有機系微粒子として、色素又は顔料などを挙げることができる。また、微粒子の平均粒径は特に限定されるものではないが、好ましくは $0.001 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.002 \sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ である。このような微粒子を含んでいることによって、光学機能、多孔性、細胞親和性、触媒

機能、タンパク質吸着機能、或いはイオン交換機能などを付与することができる。

[0090] 次いで、(2)前述の曳糸性混合ゾル溶液を静電紡糸法により紡糸して、複合ゲルナノ纖維からなる無機複合ナノ纖維シートを形成する。この静電紡糸法は公知の方法であり、曳糸性混合ゾル溶液に対して電界を作用させることにより、曳糸性混合ゾル溶液を延伸し、纖維化できる。この纖維化した複合ゲルナノ纖維は直接、集積して、無機複合ナノ纖維シートが形成される。この無機複合ナノ纖維シートの形成は<無機系ナノ纖維の製造方法>に記載の静電紡糸法と同様にして、無機複合ナノ纖維シートを形成することができる。

[0091] このように静電紡糸して形成した無機複合ナノ纖維シートを構成する無機複合ナノ纖維は、曳糸性混合ゾル溶液がゲル化した状態にある。そのため、纖維径の揃った無機複合ナノ纖維を製造しやすいように、また、機械的強度の優れる無機複合ナノ纖維を製造できるように、更には、無機複合ナノ纖維シートの取り扱い性を高めるために、ゲル状の無機複合ナノ纖維（以下、「複合ゲルナノ纖維」と表記することがある）を熱処理（特に焼成）するのが好ましい。

[0092] この熱処理（特に焼成）は従来から公知の方法により実施することができ、例えば、オーブン、焼結炉等を用いて実施することができる。その熱処理温度（特に焼成温度）、時間は複合ゲルナノ纖維を構成する無機成分によって適宜設定する。

[0093] なお、無機複合ナノ纖維を構成する無機酸化物として、二酸化珪素、酸化チタン又は二酸化ジルコニウムを含む場合には、温度300°C程度で1時間程度、仮焼成を行って有機成分を焼き飛ばした後に、温度800°C程度で2時間程度、本焼成を行うのが好ましい。

[0094] このように静電紡糸法により複合ゲルナノ纖維を形成し、捕集体で捕集する際に、複合ゲルナノ纖維同士が接着して、複合ゲルナノ纖維がランダムに分散した纖維シート形態にあり、これを熱処理（特に焼成）しても纖維シ-

ト形態にある。そのため、個々の無機複合ナノ纖維からなる短纖維（例えば、フィラー）とするために、個々の無機複合ナノ纖維となるように粉碎する。

[0095] この粉碎は、樹脂シート等のフィラー分散有機樹脂複合体の機械的特性及び熱的物性を均一に高めることができるように、無機複合ナノ纖維の纖維長が揃っているように、<無機系ナノ纖維の製造方法>に記載の粉碎方法と同様に、無機系纖維シートをプレス機により加圧し、粉碎して、無機複合ナノ纖維を得ることができる。特には、平均纖維径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、平均纖維長 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、纖維長のCV値が0.7以下、かつ纖維長変化率が30%以下の無機複合ナノ纖維を得ることができる。

[0096] <フィラー分散有機樹脂複合体>

本発明のフィラー分散有機樹脂複合体（単に「複合体」と表記することがある）は有機樹脂中に、前記無機ナノ纖維が無機纖維状フィラーとして分散したものである。本発明の無機ナノ纖維は平均纖維径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下と細く、平均纖維長が $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下と従来の切断装置では得ることのできなかった平均纖維長であるにもかかわらず、纖維長のCV値が0.7以下と纖維長が揃った無機ナノ纖維であり、しかも機械的強度の優れるものであるため、この無機ナノ纖維が分散した複合体は機械的物性及び温度変化に対する形態安定性に優れ、均一な物性を有するものである。

[0097] また、厚さが薄く、均一な物性を有する複合体であることもできる。例えば、無機ナノ纖維を薄膜化した高分子膜の無機纖維状フィラーとして使用しても、高分子膜表面から突出しにくいため、実用上問題のない高分子膜複合体である。

[0098] 更に、前記製造方法により製造した無機複合ナノ纖維は所望の屈折率を有するものであるため、透明樹脂のフィラーとして使用した複合体は、透明樹脂の透明性を損なうことなく、耐衝撃性、引張り強度などの機械的特性や熱膨張抑制などの熱的物性の高い、均一な物性を有するものである。なお、無機複合ナノ纖維と有機樹脂との親和性を高めるために、無機複合ナノ纖維表

面をシランカップリング剤などの表面処理剤によって、改質されているのが好ましい。

[0099] 特に、無機ナノ纖維がアルミナナノ纖維である場合には、機械的強度に加えて、厚さ0.3mmでの熱伝導率が3W/m·K以上（好ましくは3.1W/m·K以上であり、より好ましくは3.2W/m·K以上、更に好ましくは3.3W/m·K以上、更に好ましくは3.4W/m·K以上）の熱伝導性に優れるものであることができる。

[0100] この熱伝導率は、次のようにして測定した値をいう。

(1) 複合体から、たて10mm、よこ10mm、厚さ0.3mmの試料片を採取する。なお、たて10mm、よこ10mm、厚さ0.3mmの試料片を採取することができない場合には、たて1mm以上、よこ1mm以上、厚さ0.3mmの試料片で代用する。但し、試料片のたて・よこ方向には、平滑な部分がある必要がある。

(2) この試料片の熱拡散率、比熱及び密度を次の方法により測定した後、下記式(A)により、試料片の熱伝導率を求める。

[0101] <熱拡散率>

熱伝導率測定装置（登録商標：ai-Phase Mobile、株式会社アイフェイズ社製）を用いて、温度波熱分析法により、室温で測定する。なお、複合体の厚さが0.3mm未満で、厚さが0.3mmの試料片を採取できない場合には、熱伝導率測定装置により、厚さ0.3mmに換算した値を測定する。

<比熱>

示差走査熱量計(DSC)を用い、サファイア標準物質との比較により測定する。

<密度>

アルキメデス法を用いて測定する。

<熱伝導率>

熱伝導率 = (熱拡散率) × (比熱) × (密度) · · (A)

[0102] なお、アルミナナノ纖維に加えて、例えば、粒子状、板状、針状、鱗片状

の非纖維状アルミナフィラーを含有していても良い。

[0103] また、アルミナナノ纖維を含む複合体の場合には、機械的強度や熱伝導の均一性に優れているように、非纖維状アルミナフィラーを含んでいるか否かに関わらず、複合体全体の体積におけるアルミナナノ纖維の体積割合が50%以下であるのが好ましく、より好ましくは48%以下、更に好ましくは45%以下、更に好ましくは40%以下、更に好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下である。一方で、熱伝導性に優れているように、3%以上であるのが好ましく、5%以上であるのがより好ましく、8%以上であるのが更に好ましく、10%以上であるのが更に好ましい。

[0104] なお、複合体の形態は用途によって異なり、特に限定するものではないが、例えば、纖維状形態、シート状形態、厚さが1mm以下であるような薄膜、又は厚さが1mmを超えるようなプレートのような二次元的形態、直方体、円柱、角柱などの柱状体、円錐、角錐などの錐体、球体、中空部を有する円柱又は角柱などの中空柱状体、などの三次元的形態であることができる。特に、本発明の無機ナノ纖維は細く、平均纖維長が短いため、厚さ1mm以下であるような薄膜であることが可能で、厚さ200μm以下の薄膜化した高分子膜であっても、無機ナノ纖維が表面から突出しにくいため、実用上問題のない複合高分子膜としやすい。特に、無機複合ナノ纖維の平均纖維長が100μm以下（特には100μm未満）、かつ纖維長のCV値が0.7以下の纖維長の揃った無機複合ナノ纖維である場合には、厚さ100μm以下（特には100μm未満）の薄膜化した透明樹脂膜であっても、無機複合ナノ纖維が表面から突出しにくいため、実用上問題のない複合透明樹脂膜である。

[0105] このような複合体は常法により製造することができる。例えば、有機樹脂を溶解させた溶解液に、無機ナノ纖維を混合して無機ナノ纖維分散液を調製した後、塗工し、乾燥して、二次元的態様を有する複合体を製造することができる。また、有機樹脂を溶融させた溶融液に無機ナノ纖維を混合し、無機ナノ纖維分散融液を調製した後、成形して、二次元的態様又は三次元的態様

を有する複合体を製造することができる。なお、二次元的態様を有する複合体を更に成形して、三次元的態様を有する複合体とすることもできる。

[0106] なお、複合体中における無機ナノ纖維及び有機樹脂（マトリックス樹脂）の含有量、その比率等は用途によって異なるため、特に限定するものではないが、複合体における無機ナノ纖維は機械的物性に優れているように、複合体全体の 0.1 mass% 以上であるのが好ましく、他方で均一性に優れるように、 30 mass% 以下であるのが好ましく、 20 mass% 以下であるのがより好ましく、 15 mass% 以下であるのが更に好ましく、 10 mass% 以下であるのが更に好ましい。

[0107] この有機樹脂（マトリックス樹脂）も複合体の用途によって異なるため、特に限定するものではないが、例えば、複合体をフレキシブル回路基板用基材として使用する場合には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、イソシアネート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂、これら熱硬化性樹脂を適宜 2 種類以上、配合及び／又は反応させてなる熱硬化性樹脂組成物、更に前記熱硬化性樹脂 1 種又はそれ以上をポリビニルブチラール、アクリロニトリルーブタジエンゴム又は多官能性アクリレート化合物や添加剤等で変性したもの、架橋ポリエチレン、架橋ポリエチレン／エポキシ樹脂、架橋ポリエチレン／シアナート樹脂、ポリフェニレンエーテル／シアナート樹脂、その他の熱可塑性樹脂で変性した架橋硬化性樹脂（IPN 又はセミ IPN）を用いてなるもの、などを挙げることができる。

[0108] また、複合体をイオン伝導材として使用する場合のマトリックス樹脂としては、パーカルオロスルホン酸、金属イオンを含有するポリエチレンオキシドゲルなどを挙げることができる。更に、用途によって、低誘電率樹脂、高誘電率樹脂、イオン交換樹脂、ホール及び電子伝導性樹脂、有機半導体、紫外線硬化性樹脂、シリコーンゴム又はゲル、導電性や研磨性などを有する超微粒子複合樹脂、ポリエチレンワックス等の低強度樹脂、ウレタンフォーム、圧電性高分子、圧電性無機粒子を含む複合圧電性樹脂などをマトリックス

樹脂として使用することができる。

[0109] 更に、アルミナノ繊維を含む複合体を半導体デバイス用途やサーマルプリンタ用途に使用する場合には、エポキシ系樹脂、ポリイミド系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコンポリエステル系樹脂、などを例示することができる。また、接着剤用途に使用する場合には、スチレン系エラストマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリオレフィン、などを例示することができる。更に、太陽電池用途に使用する場合には、エチレン・酢酸ビニルコポリマー（EVA）、ポリイミド、ポリエステル系樹脂などを例示することができる。

実施例

[0110] 以下、具体例によって本発明を説明するが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

[0111] <実施例1>

オルトケイ酸テトラエチル、水及び塩酸を1：2：0.0025のモル比で混合し、温度80°Cで15時間加熱攪拌した。そして、エバボレータにより、シリカ濃度が4.4wt%になるまで濃縮した後、粘度が200～300mPa·sになるまで増粘させて、シリカゾル溶液を得た。

[0112] その後、前記シリカゾル溶液を用い、表1に示す紡糸条件で紡糸した後、表1に示す焼成条件で焼成して、平均繊維径1μmのシリカナノ繊維シート（目付：26.0g/m²）を得た。

[0113]

[表1]

	紡糸条件				焼結炉での 焼成条件
	吐出量 ^{#1}	距離 ^{#2}	温湿度 ^{#3}	印加電圧 ^{#4}	
単位	g／時間	c m	℃／% R H	k V	℃／時間
実施例 1	1	10	25／30	+10	800／2
実施例 2	1	10	25／30	+10	800／2
実施例 3	1	10	25／30	+30	800／2
実施例 4	0.2	5	25／20	+10	800／2
比較例 1	1	10	25／30	+10	800／2
比較例 2	1	10	25／30	+10	800／2
比較例 3	1	10	25／30	+10	800／2

1 : ノズルからの吐出量

2 : ノズル先端とドラム捕集体との距離

3 : 紡糸容器内の温湿度

4 : ノズルへの印加電圧

[0114] 次いで、このシリカナノ纖維シートを約 1 g 量取り、シリカナノ纖維シートを重ねて 1. 5 c m の厚さとした後、プレス機により、2 M P a の圧力で 30 秒間加圧することにより粉碎して、平均纖維径 1 μ m、平均纖維長 9 9 . 2 μ m、纖維長の C V 値 0. 186 の無機系焼結ナノ纖維（アスペクト比：9 9）を作製した。

[0115] <実施例 2>

実施例 1 と同様に作製したシリカナノ纖維シート（目付：26. 0 g / m²）を約 1 g 量取り、シリカナノ纖維シートを重ねて 1. 5 c m の厚さとした後、プレス機により、10 M P a の圧力で 30 秒間加圧することにより粉碎して、平均纖維径 1 μ m、平均纖維長 10 μ m、纖維長の C V 値 0. 266 の無機系焼結ナノ纖維（アスペクト比：10）を作製した。

[0116] <実施例 3>

ジルコニウムテトラノルマルブトキシド[Zr(OnBu)₄]、アセト酢酸エチル、塩化ヒドラジニウム、水を 1 : 1. 75 : 0. 02 : 1. 5 のモル比で混合し、室温下 3 日間攪拌した。そして、エバポレータにより、ジルコニア濃度が 30 w t % になるまで濃縮した後、粘度が 2100 ~ 2700 m P a · s になるまで増粘させて、ジルコニアゾル溶液を得た。

[0117] その後、前記ジルコニアゾル溶液を用い、表 1 の紡糸条件で紡糸した後、

表1の焼成条件で焼成して、平均纖維径500nmのジルコニアナノ纖維シート（目付：17.4g/m²）を得た。

[0118] 次いで、このジルコニアナノ纖維シートを約1g量取り、ジルコニアナノ纖維シートを重ねて1.5cmの厚さとした後、プレス機により、1MPaの圧力で1秒間加圧することにより粉碎して、平均纖維径500nm、平均纖維長94.0μm、纖維長のCV値0.289の無機系焼結ナノ纖維（アスペクト比：188）を作製した。

[0119] <実施例4>

実施例1と同様にして得たシリカゾル溶液を用い、表1の紡糸条件で紡糸した後、表1の焼成条件で焼成して、平均纖維径200nmのシリカナノ纖維シート（目付：13.0g/m²）を得た。

[0120] 次いで、このシリカナノ纖維シートを約1g量取り、シリカナノ纖維シートを重ねて1.5cmの厚さとした後、プレス機により、13MPaの圧力で30秒間加圧することにより粉碎して、平均纖維径200nm、平均纖維長10μm、纖維長のCV値0.164の無機系焼結ナノ纖維（アスペクト比：50）を作製した。

[0121] <比較例1>

実施例1と同様にして作製したシリカナノ纖維シートを、自動乳鉢を用いて粉碎した。つまり、シリカナノ纖維シート1gを量り取り、水を適量加え、自動乳鉢を用いて、2時間粉碎して、平均纖維径1μm、平均纖維長28.2μm、纖維長のCV値1.27の無機系焼結ナノ纖維（アスペクト比：28.2）を作製した。

[0122] <比較例2>

実施例1と同様にして作製したシリカナノ纖維シートを、自動乳鉢を用いて粉碎した。つまり、シリカナノ纖維シート1gを量り取り、水を適量加え、自動乳鉢を用いて、4時間粉碎して、平均纖維径1μm、平均纖維長29.2μm、纖維長のCV値0.73の無機系焼結ナノ纖維（アスペクト比：29.2）を作製した。

[0123] <比較例3>

実施例1と同様にして作製したシリカナノ纖維シートを、ボールミルを用いて粉碎しようとしたが、粉碎することができなかった。つまり、ボールミルにおける容器空間割合が、シリカナノ纖維シート、ボール及び隙間を1：1：1とし、ジルコニア製ボールミル（直径：3mm、重量：100g）を約180回転／分で、2時間回転させたが、シリカナノ纖維シートを粉碎し、無機系焼結ナノ纖維を作製することができなかった。

[0124] <実施例5>

ポリアクリロニトリル樹脂の屈折率（1.51）となるように、次の手順により、無機複合ナノ纖維を製造した。

[0125] まず、オルトケイ酸テトラエチル、水及び塩酸を1：2：0.0025のモル比で混合し、温度80°Cで15時間加熱攪拌した。そして、エバポレータにより、シリカ濃度が45wt%になるまで濃縮した後、粘度が200～300mPa·sになるまで増粘させて、第1曳糸性シリカゾル溶液〔水素イオン指数（pH）=2.00、シリカの屈折率：1.46、シリカの比重：2.01g/cm³〕を得た。

[0126] 一方で、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド[Zr(OnBu)₄]、アセト酢酸エチル、塩化ヒドラジニウム、水を1：1.75：0.02：1.5のモル比で混合し、室温下3日間攪拌した。そして、エバポレータにより、ジルコニア濃度が30wt%になるまで濃縮した後、粘度が2100～2700mPa·sになるまで増粘させて、第2曳糸性ジルコニアゾル溶液〔水素イオン指数（pH）=2.00、ジルコニアの屈折率：2.21、ジルコニアの比重：5.71g/cm³〕を得た。

[0127] 次いで、シリカジルコニア複合ナノ纖維を800°Cで焼成した場合の、シリカジルコニア複合ナノ纖維の屈折率（n）と二酸化ジルコニウムの質量分率（Y）との関係式は、式（5）であったことから、（二酸化珪素）対（二酸化ジルコニウム）の質量分率が0.945：0.055となるように、第1曳糸性ゾル溶液と第2曳糸性ゾル溶液とを混合して、ゲル化させるこ

となく曳糸性混合ゾル溶液を調製した。

$$n = 0.7427Y + 1.4695 \quad \text{式 (5)}$$

[0128] 続いて、この曳糸性混合ゾル溶液を、図3のような静電紡糸装置を用い、次の紡糸条件で紡糸して複合ゲルナノ纖維を作製した後、次の焼成条件で焼成して、平均纖維径 $1 \mu\text{m}$ のシリカージルコニア複合ナノ纖維シートを製造した。

[0129] (紡糸条件)

- ・ シリンジポンプから供給された曳糸性混合ゾル溶液のノズルからの吐出量 : 0.5 g / 時間
- ・ ノズル内径 : 0.33 mm
- ・ 捕集体 (アース) : ステンレス製ドラム (外径 : 35 cm)
- ・ ノズル先端とドラム捕集体との距離 : 10 cm
- ・ 紡糸容器 : アクリル樹脂製立方体容器 (一辺 : 1 m) 、排気口あり
- ・ 紡糸容器内の温湿度 : 25 °C / 25 % RH の空気を温湿度調湿機により供給

・ 直流高電圧発生装置によるノズルへの印加電圧 : +10 kV

(焼結炉での焼成条件)

・ 800 °C / 2 時間

[0130] 次いで、このシリカージルコニア複合ナノ纖維シートを約 1 g 量取り、シリカージルコニア複合ナノ纖維シートを重ねて約 1.5 cm の厚さとした後、プレス機により、2 MPa の圧力で 30 秒間加圧することにより粉碎して、平均纖維径 $1 \mu\text{m}$ 、平均纖維長 $100 \mu\text{m}$ 、纖維長の CV 値 0.294、アスペクト比 100、屈折率 1.51 (屈折液との一致率 : 97 %) のシリカージルコニア複合ナノ纖維を得た。

[0131] <実施例 6>

ポリイミド樹脂の屈折率 (1.56) となるように、実施例 5 と同様の関係式から、(二酸化珪素) 対 (二酸化ジルコニウム) の質量分率が 0.878 : 0.122 となるように、第 1 曳糸性ゾル溶液と第 2 曳糸性ゾル溶液と

を混合して、ゲル化させることなく曳糸性混合ゾル溶液を調製したこと以外は、実施例5と同様にして、平均纖維径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、平均纖維長 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、纖維長のCV値0.265、アスペクト比100、屈折率1.56(屈折液との一致率：97%)のシリカージルコニア複合ナノ纖維を得た。

[0132] <実施例7>

ポリアクリロニトリル樹脂の屈折率(1.51)となるように、次の手順により、無機複合ナノ纖維を製造した。

[0133] つまり、実施例5と同様にして、曳糸性混合ゾル溶液を調製した後、この曳糸性混合ゾル溶液の無機酸化物となる固形分量と、ポリビニルピロリドン、及びN,N-ジメチルホルムアミドとの質量比率が、3:1:16となるように混合して調製した、希釀化曳糸性混合ゾル溶液を紡糸したこと以外は、実施例1と同様にして、平均纖維径 200 nm 、平均纖維長 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、纖維長のCV値0.288、アスペクト比100、屈折率1.51(屈折液との一致率：97%)のシリカージルコニア複合ナノ纖維を得た。

[0134] <参考例1>

ポリアクリロニトリル樹脂の屈折率(1.51)となるように、次の手順により、無機複合ナノ纖維を製造した。

[0135] まず、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド:オルトケイ酸テトラエチル:アセト酢酸エチル:塩酸:水:2-プロパノールを、0.067:1:0.134:0.0025:1:25のモル比で混合し、室温で3日間攪拌した後、シリカージルコニア複合酸化物に換算した濃度が30wt%となるように濃縮して、曳糸性シリカージルコニアゾル溶液を得た。なお、ジルコニウムテトラノルマルブトキシドとオルトケイ酸テトラエチルが無機原料、アセト酢酸エチルが配位子、塩酸が触媒として、それぞれ機能する。

[0136] 続いて、この曳糸性シリカージルコニアゾル溶液を紡糸したこと以外は、実施例5と同様にして、平均纖維径 500 nm 、平均纖維長 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、纖維長のCV値0.243、アスペクト比100、屈折率1.50(屈折液との一致率：96%)のシリカージルコニア複合ナノ纖維を得た。

[0137] <参考例2>

実施例5と同様にして、第1曳糸性シリカゾル溶液を調製した後、この第1曳糸性シリカゾル溶液の無機酸化物となる固体分量と、ポリビニルピロリドン、及びN, N-ジメチルホルムアミドとの質量比率が、3:1:16となるように混合して調製した、希釈化曳糸性混合ゾル溶液を紡糸したこと以外は、実施例5と同様にして、平均纖維径200 nm、平均纖維長20 μm、纖維長のCV値0.164、アスペクト比100、屈折率1.46のシリカナノ纖維を得た。

[0138] <透過率の測定1>

実施例5、7及び参考例1の複合ナノ纖維又は参考例2のシリカナノ纖維を、ポリアクリロニトリル溶液(SIGMA-ALDRICH製、平均分子量:150,000、固体分濃度:15%、溶媒:N, N-ジメチルホルムアミド)にそれぞれ混合し、脱泡機で10分間攪拌(回転数:2000 rpm)した後、平らなガラス板上にバーコーターで製膜し、温度80°Cで90分間乾燥して、複合シート(複合ナノ纖維量:ポリアクリロニトリル樹脂の固体分量の10%)をそれぞれ製造した。そして、これら複合シートの波長500 nmの入射光における透過率を、分光光度計(UV-VIS)によりそれぞれ測定した。この測定結果は表2に示す通りであった。

[0139] なお、複合ナノ纖維を混合することなく製膜したポリアクリロニトリル樹脂シート(PAN樹脂シート、SIGMA-ALDRICH製、平均分子量:150,000)の透過率は91%であった。

[0140] また、参考として、ポリアクリロニトリル溶液に、シリカ粒子(登録商標:アドマファイン、株式会社アドマテックス社製、平均粒子径:250 nm)を10 mass %混合して製膜した複合シートを<参考例3>として、表2に併記した。

[0141]

[表2]

	透過率 (%)
PAN樹脂シート	91
実施例 5	85
実施例 7	87
参考例 1	75
参考例 2	70
参考例 3	73

[0142] <透過率の測定2>

実施例 6 の複合ナノ纖維を、透明ポリイミド溶液（固形分濃度：10%、溶媒：N, N-ジメチルホルムアミド）に混合し、脱泡機で10分間攪拌（回転数：2000 rpm）した後、平らなガラス板上にバーコーターで製膜し、温度80°Cで90分間乾燥し、更に温度270°Cで30分間乾燥して、複合シート（複合ナノ纖維量：透明ポリイミド樹脂の固形分量の10%）を製造した。そして、この複合シートの波長500 nmの入射光における透過率を、分光光度計（UV-VIS）により測定した。

[0143] この測定の結果、複合シートの透過率は82%であった。なお、複合ナノ纖維を混合することなく製膜したポリイミド樹脂シートの透過率は89%であった。

[0144] 以上の透過率の測定1、2から、本発明の無機複合ナノ纖維の製造方法によれば、所望の屈折率を有する無機複合ナノ纖維を製造することができるため、透明樹脂と複合した場合には、透明樹脂が本来有する透明性を損なわないことがわかった。

[0145] <平均線膨張係数の測定>

実施例 5 の複合ナノ纖維（平均纖維径：1 μm）、実施例 7 の複合ナノ纖維（平均纖維径：200 nm）、シリカ粒子A（登録商標：アドマファイン、株式会社アドマテックス社製、平均粒子径：250 nm）、シリカ粒子B（登録商標：アドマファイン、株式会社アドマテックス社製、平均粒子径：1 μm）を、ポリアクリロニトリル溶液（SIGMA-ALDRICH製、

平均分子量：150,000、固形分濃度：15%、溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド)に対して、固形分で5 mass%又は10 mass%となるようにそれぞれ混合し、脱泡機で10分間攪拌(回転数：2000 rpm)した後、平らなガラス板上にバーコーターで製膜し、温度80°Cで90分間乾燥して、それぞれ表3に示すような複合シートA～Hを作製した。

[0146] [表3]

	フィラー	固形分量	平均線膨張係数	低下率
単位		mass%	×10 ⁻⁶ (1/K)	(%)
PAN樹脂シート	—	—	121	—
複合シートA	実施例5	5	69	43
複合シートB	実施例5	10	49	59.5
複合シートC	実施例7	5	91	24.8
複合シートD	実施例7	10	70	42.1
複合シートE	シリカ粒子A	5	100	17.4
複合シートF	シリカ粒子A	10	87.5	27.7
複合シートG	シリカ粒子B	5	98.8	18.3
複合シートH	シリカ粒子B	10	107	11.6

[0147] その後、複合シートA～Hの平均線膨張係数をJIS K 7197に規定するTMA法により、次の条件により測定した。なお、複合ナノ纖維又はシリカ粒子を混合することなく製膜したポリアクリロニトリル樹脂シート(PAN樹脂シート、SIGMA-ALDRICH製、平均分子量：150,000)の平均線膨張係数も測定した。これらの結果は表3に示す通りであった。

測定条件：30°C～100°C

昇温速度：5°C/min.

サンプルサイズ：膜厚20μm、幅5mm、長さ10mm

[0148] 以上の平均線膨張係数の測定から、本発明の無機複合ナノ纖維の製造方法により製造した無機複合ナノ纖維を透明樹脂と複合した場合には、透明樹脂の平均線膨張係数を下げることができ、透明樹脂の熱的物性を改善できることがわかった。

[0149] <引張強度の測定>

実施例6の複合ナノ纖維（平均纖維径：1 μm）又はシリカ粒子（登録商標：アドマファイン、株式会社アドマテックス社製、平均粒子径：1 μm）を、ポリイミド溶液（固体分濃度：10%、溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド）に対して、固体分で5 mass%又は10 mass%となるように混合し、脱泡機で10分間攪拌（回転数：2000 rpm）した後、平らなガラス板上にバーコーターで製膜し、温度80°Cで90分間乾燥して、更に温度270°Cで30分間乾燥して、それぞれ表4に示すような複合シートI～Lを作製した。

[0150] [表4]

サンプル	フィラー	固体分量	最大点荷重	向上率
単位		mass%	N	(%)
P I シート	—	—	5.5	—
複合シートI	実施例6	5	7.1	29
複合シートJ	実施例6	10	7.7	40
複合シートK	シリカ粒子	5	4.3	-22
複合シートL	シリカ粒子	10	5.5	0

[0151] その後、複合シートI～Lの引張り強度を、引張り試験機（オリエンテック製、UCT-100）を用いて、次の条件により測定した。なお、複合ナノ纖維又はシリカ粒子を混合することなく製膜した透明ポリイミド樹脂シート（P I シート）の引張り強度も測定した。これらの結果は表4に示す通りであった。

(測定条件)

チャック間：5 cm

引張り速度：50 mm/min.

(サンプルサイズ)

幅5 mm、長さ7 cm、厚さ20 μm

[0152] 以上の引張り強さの測定から、本発明の無機複合ナノ纖維の製造方法により製造した無機複合ナノ纖維を透明樹脂と複合した場合には、透明樹脂の引張り強さを高めることができ、透明樹脂の機械的強度を改善できることがわかった。

[0153] (シリカフィラーAの調製)

オルトケイ酸テトラエチル、水及び塩酸、エタノールを1：2：0.0025：5のモル比で混合し、温度80°Cで15時間加熱攪拌し、縮重合させた。そして、エバポレータにより、シリカ濃度が44 mass%になるまで濃縮した後、粘度が200～300 mPa·sになるまで増粘させて、曳糸性シリカゾル溶液を得た。

[0154] その後、前記曳糸性シリカゾル溶液を用い、図3に示すような静電紡糸装置を用いて、表5に示す静電紡糸条件で紡糸した後、表5に示す焼結条件で焼結して、平均纖維径1 μmのシリカナノ纖維Aからなるシリカナノ纖維シートAを得た。

[0155] 次いで、このシリカナノ纖維シートAから、質量約1gのシリカナノ纖維シートA片を複数枚採取した。続いて、このシリカナノ纖維シートA片を重ねて、1.5cmの厚さとした後、プレス機により、20MPaの圧力で3秒間加圧することにより粉碎して、表6に示す物性を有するシリカフィラーアを作製した。

[0156] [表5]

単位	紡糸条件				焼結炉での 焼成条件
	吐出量 ^{#1}	距離 ^{#2}	温湿度 ^{#3}	印加電圧 ^{#4}	
g／時間	c m	°C／%RH	k V	°C／時間	
シリカフィラーA	1	10	25／30	+10	800／2
ジルコニアフィラー	1	10	25／30	+10	800／2
アルミナフィラーA	0.5	10	25／30	+10	1200／2
シリカフィラーB	0.5	10	25／30	+10	800／2
アルミナフィラーB	0.5	10	25／30	+10	1200／2
チタニアフィラーA	0.5	10	25／30	+10	—
チタニアフィラーB	0.5	10	25／30	+10	600／2

#1：ノズルからの吐出量

#2：ノズル先端とドラム捕集体との距離

#3：紡糸容器内の温湿度

#4：ノズルへの印加電圧

[0157] (ジルコニアフィラーの調製)

ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド[Zr(OnBu)₄]、アセト酢酸エチル、塩化ヒドラキシリアンモニウム、水、2-プロパノール、硝酸イッ

トリウム六水和物を、1：2：0.025：2：22：0.033のモル比で混合し、15時間、室温で攪拌し、縮重合させた。そして、エバポレータにより、ジルコニア濃度が30mass%になるまで濃縮した後、粘度が2100～2800mPa·sになるまで増粘させて、曳糸性ジルコニアゾル溶液を得た。なお、Zr(OnBu)₄が無機原料として、アセト酢酸エチルが配位子として、塩化ヒドラキシリアンモニウムが触媒として、それぞれ機能する。

[0158] その後、前記曳糸性ジルコニアゾル溶液を用い、図3に示すような静電紡糸装置を用いて、表5に示す静電紡糸条件で紡糸した後、表5に示す焼結条件で焼結して、平均纖維径0.3μmのジルコニアナノ纖維からなるジルコニアナノ纖維シートを得た。

[0159] 次いで、このジルコニアナノ纖維シートから、質量約1gのジルコニアナノ纖維シート片を複数枚採取した。続いて、このジルコニアナノ纖維シート片を重ねて1.5cmの厚さとした後、プレス機により、40MPaの圧力で3秒間加圧することにより粉碎して、表6に示す物性を有するジルコニアフィラーを作製した。

[0160] (アルミナフィラーAの調製)

アルミニウムseccープトキシド、乳酸エチル、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、水、2-プロパノールを1：5：0.0025：1：5のモル比で混合し、温度70℃で15時間加熱攪拌し、縮重合させた。そして、エバポレータにより、アルミナ濃度が30mass%になるまで濃縮した後、粘度が2000～3000mPa·sになるまで増粘させて、曳糸性アルミナゾル溶液を得た。

[0161] その後、前記曳糸性アルミナゾル溶液を用い、図3に示すような静電紡糸装置を用いて、表5に示す条件で静電紡糸した後、表5で示す焼結条件で焼結して、平均纖維径0.7μmのアルミナナノ纖維Aからなるアルミナナノ纖維シートAを得た。

[0162] 次いで、このアルミナナノ纖維シートAから、質量約1gのアルミナナノ

纖維シートA片を複数枚採取した。続いて、このアルミナナノ纖維シートA片を重ねて1.5cmの厚さとした後、プレス機により、20MPaの圧力で3秒間加圧することにより粉碎して、表6に示す物性を有するアルミナフィラーアを作製した。

[0163] (シリカフィラーBの調製)

シリカ粒子(扶桑化学工業株式会社製、製品名：PL-3、粒子径：30nm)は曳糸性ではなかったため、このシリカ粒子をポリビニルアルコール溶液(平均重合度：1000、固体分濃度：10mass%、溶媒：水)中に、固体分質量比でシリカ粒子対ポリビニルアルコールが3対7となるように分散させて、紡糸原液を調製した。

[0164] 次いで、図3に示すような静電紡糸装置を用いて、表5で示す静電紡糸条件で紡糸した後、表5で示す焼結条件で焼結して、平均纖維径1μmのシリカナノ纖維Bからなるシリカナノ纖維シートBを得た。

[0165] 次いで、このシリカナノ纖維シートBから、質量約1gのシリカナノ纖維シートB片を複数枚採取した。続いて、このシリカナノ纖維シートB片を重ねて1.5cmの厚さとした後、プレス機により、10MPaの圧力で3秒間加圧することにより粉碎して、表6に示す物性を有するシリカフィラーBを作製した。

[0166] (アルミナフィラーBの調製)

アルミナ粒子(川研ファインケミカル製、製品名：アルミナゾル-10A、平均粒子径：100nm)は曳糸性ではなかったため、このアルミナ粒子をポリビニルアルコール溶液(平均重合度：1000、固体分濃度：10mass%、溶媒：水)中に、固体分質量比でアルミナ粒子対ポリビニルアルコールが3対7となるように分散させて、紡糸原液を調製した。

[0167] 次いで、図3に示すような静電紡糸装置を用いて、表5で示す条件で静電紡糸した後、表5で示す焼結条件で焼結して、平均纖維径1μmのアルミナナノ纖維Bからなるアルミナナノ纖維シートBを得た。

[0168] 次いで、このアルミナナノ纖維シートBから、質量約1gのアルミナナノ

纖維シートB片を複数枚採取した。続いて、このアルミナナノ纖維シートB片を重ねて1.5cmの厚さとした後、プレス機により、10MPaの圧力で3秒間加圧することにより粉碎して、表6に示す物性を有するアルミナフィラーバを作製した。

[0169] (チタニアフィラーAの調製)

チタンテトラノルマルブトキシド（和光純薬工業株式会社製、一級）1質量部に、酢酸（和光純薬工業株式会社製、特級）1.3質量部を添加混合することにより、均一な溶液S1を調製した。また、イオン交換水1質量部に、ポリエチレンオキシド（和光純薬工業株式会社製、一級、平均分子量：300,000～500,000）0.016質量部を混合した溶液S2を調製した。

[0170] 次いで、溶液S2を攪拌しながら、溶液S1に添加したところ、溶液中にゲルが生成した。更に攪拌を続けることにより、生成したゲルは解離し、透明な溶液S3となったため、溶液S3を紡糸原液とした。

[0171] 次いで、図3に示すような静電紡糸装置を用いて、表5に示す条件で静電紡糸しようとしたが、纖維を得ることができなかった。

[0172] (チタニアフィラーBの調製)

チタンテトラノルマルブトキシド（和光純薬工業株式会社製、一級）1質量部に、酢酸（和光純薬工業株式会社製、特級）1.3質量部を添加混合することにより、均一な溶液S4を調製した。この溶液S4に対して、イオン交換水1質量部を混合した溶液を、攪拌しながら添加したところ、溶液中にゲルが生成した。更に攪拌を続けることにより、生成したゲルは解離し、透明な溶液S5を得た。

[0173] 次いで、溶液S5とポリビニルピロリドン溶液（平均分子量：630000、固体分濃度：20mass%、溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド）とを、質量比で3:2となるように混合して、紡糸原液を調製した。

[0174] 次いで、図3に示すような静電紡糸装置を用いて、表5に示す条件で静電紡糸した後、表5に示す焼結条件で焼結して、平均纖維径0.5μmのチタ

ニアナノ纖維からなるチタニアナノ纖維シートを得た。

[0175] 次いで、このチタニアナノ纖維シートから、質量約1gのチタニアナノ纖維シート片を複数枚採取した。続いて、このチタニアナノ纖維シート片を重ねて1.5cmの厚さとした後、プレス機により、10MPaの圧力で3秒間加圧することにより粉碎して、表6に示す物性を有するチタニアフィラーバを作製した。

[0176] [表6]

単位	平均纖維径 (μ m)	平均纖維長 (μ m)	アスペクト比	纖維長のC V値	纖維長変化率 (%)
シリカフィラーA	1	79.2	79.2	0.098	3.5
ジルコニアフィラー	0.3	40	133	0.141	0.8
アルミナフィラーA	0.7	48.7	69.6	0.125	10.3
シリカフィラーB	1	110	110	0.422	39.1
アルミナフィラーB	1	85.2	85.2	0.476	40.7
チタニアフィラーB	0.5	58.5	117	0.428	31.8

[0177] (実施例8～10、参考例4～7)

前記方法で調製した各無機フィラーを、ポリイミド溶液（固体分濃度：10mass%、溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド）に、最終物のフィラーハー分散ポリイミドフィルムにおける無機フィラーの割合が9mass%となるように混合し、脱泡機で10分間の攪拌（回転数：2000rpm）を行った後、平らなガラス板上にバーコーターで製膜し、温度80°Cで180分間の乾燥を実施して、それぞれフィラーハー分散ポリイミドフィルムを製造した。

[0178] そして、これらフィラーハー分散ポリイミドフィルムの引張試験と線膨張率測定を、次の方法により行った。この結果は表7に示す通りであった。なお、無機フィラーを混合していないポリイミドフィルムも同様に製造し、参考例7として表7にその物性を表記した。

[0179] (引張試験)

定速伸長型引張試験機（オリエンテック製、UCT-100）を用いて、次の条件により、サンプルが破断するまでの最大荷重を測定した。この最大荷重の測定を5枚のサンプルについて行い、これら最大荷重を算術平均し、

引張り強さとした。

(測定条件)

チャック間距離：5 cm

引張り速度：50 mm/min.

サンプルサイズ：幅5 mm、長さ7 cm

[0180] (平均線膨張係数の測定)

JIS K 7197に規定するTMA法により、次の条件により測定した。

(測定条件)

温度範囲：30°C～80°C

昇温速度：5°C/min.

サンプルサイズ：幅5 mm、長さ10 mm

[0181] [表7]

	フィラー	膜厚	引張り強さ ^{#1}	平均線膨張係数 ^{#2}
単位		(μm)	(N)	[×10 ⁻⁶ (1/K)]
参考例7	なし	20	5.5	34.3
実施例8	シリカフィラーA	20	7.1 (29%)	15.9 (54%)
実施例9	ジルコニアフィラー	20	7.4 (35%)	30.1 (12%)
実施例10	アルミナフィラーA	20	7.7 (40%)	28.0 (18%)
参考例4	シリカフィラーB	20	3.9 (-29%)	29.6 (14%)
参考例5	アルミナフィラーB	20	6.5 (18%)	31.2 (9%)
参考例6	チタニアフィラーB	20	6.6 (20%)	31.3 (9%)

#1：括弧内は、引張り強さの参考例7（ポリイミドフィルム）に対する向上率

#2：括弧内は、平均線膨張係数の参考例7（ポリイミドフィルム）に対する低下率

[0182] (実施例11、参考例8)

前記方法で調製したシリカフィラーAを、ポリアクリロニトリル溶液（S

I GMA-ALDRICH製、平均分子量：150,000、固形分濃度：

15 mass%、溶媒：N, N-ジメチルホルムアミド）に、最終物のシリカフィラーア分散ポリアクリロニトリルフィルムにおけるシリカフィラーアの割合が9 mass%となるように混合し、脱泡機で10分間の攪拌（回転数：2000 rpm）を行った後、平らなガラス板上にバーコーターで製膜し、温度80°Cで180分間の乾燥を実施して、シリカフィラーア分散ポリアクリロニトリルフィルムを製造した。

[0183] そして、このシリカフィラーア分散ポリアクリロニトリルフィルムの引張試験と線膨張率測定を、実施例8と同様に行った。この結果は表8に示す通りであった。なお、シリカフィラーアを混合していないポリアクリロニトリルフィルムも同様に製造し、参考例8として表8にその物性を表記した。

[0184] [表8]

	膜厚	引張り強さ ^{#1}	平均線膨張係数 ^{#2}
単位	(μm)	(N)	[×10 ⁻⁶ (1/K)]
参考例8	20	6.4	87.3
実施例11	20	7 (9%)	42.4 (51%)

#1：括弧内は、引張り強さの参考例8（ポリアクリロニトリルフィルム）に対する向上率

#2：括弧内は、平均線膨張係数の参考例8（ポリアクリロニトリルフィルム）に対する低下率

[0185] （実施例12、参考例9）

前記方法で調製したシリカフィラーアを、ポリフッ化ビニリデン溶液（固形分濃度：10 mass%、溶媒：N, N-ジメチルホルムアミド）に、最終物のシリカフィラーア分散ポリフッ化ビニリデンフィルムにおけるシリカフィラーアの割合が9 mass%となるように混合し、脱泡機で10分間の攪拌（回転数：2000 rpm）を行った後、平らなガラス板上にバーコーターで製膜し、温度80°Cで180分間の乾燥を実施して、シリカフィラーア分散ポリフッ化ビニリデンフィルムを製造した。

[0186] そして、このシリカフィラーア分散ポリフッ化ビニリデンフィルムの引張試験と線膨張率測定を、実施例8と同様に行った。この結果は表9に示す通りであった。なお、シリカフィラーアを混合していないポリフッ化ビニリデンフィルムも同様に製造し、参考例9として表9にその物性を表記した。

[0187] [表9]

	膜厚	引張り強さ ^{#1}	平均線膨張係数 ^{#2}
単位	(μm)	(N)	[×10 ⁻⁶ (1/K)]
参考例9	20	2	187
実施例12	20	2.2 (10%)	54.3 (71%)

#1：括弧内は、引張り強さの参考例9（ポリフッ化ビニリデンフィルム）に対する向上率

#2：括弧内は、平均線膨張係数の参考例9（ポリフッ化ビニリデンフィルム）に対する低下率

[0188] <纖維状アルミナフィラーCの調製>

曳糸性アルミナゾル溶液を調製する際の濃縮濃度を15mass%としたこと、及び焼結炉での焼成を温度1600°Cで2時間実施したこと以外は、<纖維状アルミナフィラーAの調製>と同様にして、平均纖維径0.7μmのアルミナナノ纖維からなるアルミナナノ纖維シートを得た。

[0189] 次いで、このアルミナナノ纖維シートから、質量約1gのアルミナナノ纖維シート片を複数枚採取した。続いて、このアルミナナノ纖維シートを重ねて、1.5cmの厚さとした後、プレス機により、50MPaの圧力で3秒間加圧することにより粉碎して、表10に示す物性を有する纖維状アルミナフィラーCを調製した。

[0190] <纖維状アルミナフィラーDの調製>

アルミナ纖維（登録商標：デンカアルセンバルク、グレード：B-100、電気化学工業株式会社製）を質量約1g量り取り、1.5cmの厚さとした後、プレス機により、10MPaの圧力で3秒間加圧することにより粉碎して、表10に示す物性を有する纖維状アルミナフィラーDを調製した。

[0191] <纖維状アルミナフィラーEの調製>

纖維状アルミナフィラーCと同様にして調製したアルミナナノ纖維シートを、自動乳鉢を用いて粉碎した。つまり、アルミナナノ纖維シート1gを量り取り、水を適量加えた後に、自動乳鉢を用いて、2時間粉碎して、表10に示す物性を有する纖維状アルミナフィラーEを調製した。

[0192] <アルミナ粉体の準備>

アルミナ粉体として、α-アルミナ粉体（品番：RA-30、平均粒径：

1 μm、岩谷化学工業株式会社製)を準備した。

[0193] [表10]

	平均纖維径 (μm)	平均纖維長 (μm)	アスペクト比	纖維長のC V値	纖維長変化率 (%)
単位	(μm)	(μm)			
アルミナフィラーC	0.7	48.7	69.6	0.125	10.3
アルミナフィラーD	3	107	36	0.491	35.5
アルミナフィラーE	0.7	37	52.9	1.17	37

[0194] (フィラー分散ポリイミドフィルムの調製)

前記方法で調製した各アルミナフィラーC～E又は粉体を、ポリイミド溶液(固体分濃度：10 mass%、溶媒：N, N-ジメチルホルムアミド)に、最終物のフィラー分散ポリイミドフィルムにおけるアルミナフィラー又は粉体の割合が10 mass%となるように混合し、脱泡機で10分間の攪拌(回転数：2000 rpm)を行った後、平らなガラス板上にバーコーターで製膜し、温度80℃で180分間の乾燥を実施し、更に180℃で60分間の乾燥を行い、アルミナフィラーC分散ポリイミドフィルム(実験例1)、アルミナフィラーD分散ポリイミドフィルム(実験例2)、アルミナフィラーE分散ポリイミドフィルム(実験例3)、及びアルミナ粉体分散ポリイミドフィルム(実験例4)を、それぞれ調製した。

[0195] そして、これら実験例1～4の引張試験と線膨張率測定を、実験例8～10と同様にして行った。この結果は表11に示す通りであった。なお、無機フィラーを混合していないポリイミドフィルムも同様に製造し、実験例5として、表11にその物性を併記した。

[0196]

[表11]

	膜厚	引張り強さ ^{#1}	平均線膨張係数 ^{#2}
単位	(μm)	(N)	[×10 ⁻⁶ (1/K)]
実験例 1	30	15.7 (8%)	3.5 (87%)
実験例 2	30	11.8 (-19%)	12.3 (56%)
実験例 3	30	11.6 (-20%)	17.3 (38%)
実験例 4	30	14.3 (-1.4%)	20.2 (27%)
実験例 5	30	14.5	27.7

1 : 括弧内は、引張り強さの実験例 5 に対する向上率

2 : 括弧内は、平均線膨張係数の実験例 5 に対する低下率

[0197] 表11の実験例1と実験例2、3との比較から、纖維長変化率の小さい纖維状フィラーを使用すると、フィラーフィルムの引張り強さをより高めることができることがわかった。

[0198] また、実験例1と実験例4との比較から、纖維状フィラーを使用すると、フィラーフィルムの引張り強さをより高めることができる事がわかった。

[0199] (実施例13～14、参考例10～14)

前記纖維状アルミナフィラーC、纖維状アルミナフィラーD、纖維状アルミナフィラーE、又はアルミナ粉体を、ポリイミド溶液(固体分濃度：10 mass%、溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド)に、最終物の纖維状アルミナフィラーフィルムにおけるフィラーの割合が表12となるように混合し、脱泡機で10分間の攪拌(回転数：2000 rpm)を行った後、シャーレ中に5g流し込んで製膜し、温度80℃で300分間の真空乾燥を実施して、アルミナフィラーフィルムをそれぞれ製造した。また、ポリイミド溶液(固体分濃度：10 mass%、溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド)をシャーレ中に5g流し込んで製膜し、温度80℃で300分間の真空乾燥を実施して、ポリイミドフィルムを製造した。

[0200] [表12]

	フィラー	固形分量	目付	厚さ	熱伝導率
単位		mass %	g/m ²	μm	W/m·K
ポリイミド樹脂シート	—	—	420	300	0.24
実施例13	アルミナC	10	501	300	3.398
実施例14	アルミナC	12	521	300	4.889
参考例10	アルミナD	10	501	300	1.703
参考例11	アルミナD	12	521	300	1.788
参考例12	アルミナE	15	542	300	1.669
参考例13	アルミナ粉体	10	501	300	1.564
参考例14	アルミナ粉体	12.5	521	300	2.682

[0201] (熱伝導率の測定)

実施例13～14、参考例10～14のアルミナフィラー分散ポリイミドフィルムの熱伝導率の測定を、各アルミナフィラー分散ポリイミドフィルムから、たて10mm、よこ10mm、厚さ0.3mmの試験片を採取した後、前述の方法により、厚さ方向における熱伝導率の測定をそれぞれ行った。

この結果は表12に示す通りであった。

[0202] 表12の結果から、有機樹脂中に纖維状アルミナフィラーが分散したフィラーフィルムは、厚さ0.3mmでの熱伝導率が3W/m·K以上の熱伝導性に優れるものであった。

[0203] また、実施例13と参考例10との対比、及び実施例14と参考例11との対比から、纖維状アルミナフィラーの纖維長変化率が30%以下であることによって、熱伝導率が著しく向上することがわかった。これは、纖維状アルミナフィラーの機械的強度が優れており、製膜時に破壊しにくいために、パーコレーションを確保できたためであると考えられた。

[0204] 更に、実施例13、14と参考例12との対比から、纖維長のCV値が0.7以下であることによって、熱伝導率が著しく向上することがわかった。これは、纖維長が揃っていることによって、パーコレーションを確保できたためであると考えられた。

[0205] 更に、実施例13、14と参考例13、14との対比から、フィラーが纖維状であることによって、熱伝導率が著しく向上することがわかった。これ

は、ある程度、連続的に熱伝導できることによって、パーコレーションを確保できたためであると考えられた。

産業上の利用可能性

[0206] 本発明の無機ナノ纖維は平均纖維径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下と細く、平均纖維長が $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下と従来の切断装置では得ることのできなかった平均纖維長であるにもかかわらず、纖維長のCV値が0.7以下と纖維長が揃った無機ナノ纖維である。そのため、薄く、均一な物性を有する複合体を形成することができる。例えば、無機ナノ纖維を薄膜化した高分子膜のフィラーとして使用しても、高分子膜表面から突出しにくく、実用上問題のない高分子膜複合体としやすい。また、例えば、触媒担体、構造材料、電極材料、フィルタ材料などを構成する材料として、好適に使用することができる。

[0207] また、本発明の無機ナノ纖維は機械的強度に優れ、無機ナノ纖維を複合した複合体は機械的強度及び温度変化に対する形態安定性に優れているため、例えば、ディスプレイ、太陽電池基板、表面保護膜、層間絶縁膜などの用途に、好適に使用することができる。特に、アルミナナノ纖維を複合した複合体は熱伝導性に優れるものであるため、熱伝導性を必要とする用途、例えば、半導体デバイス用途、サーマルプリンタ用途、接着剤用途、太陽電池用途などの用途に、好適に使用することができる。

[0208] 更に、本発明の無機複合ナノ纖維の製造方法によれば、所望の屈折率を有する無機複合ナノ纖維を製造することができるため、本発明の製造方法により製造した無機複合ナノ纖維をフィラーとして使用し、透明樹脂シートの透明性を損なうことなく、透明樹脂シートの機械的特性や熱的物性を高めることができる。

以上、本発明を特定の態様に沿って説明したが、当業者に自明の変形や改良は本発明の範囲に含まれる。

符号の説明

[0209] 1 紡糸原液供給装置

2 ノズル

3 捕集体

4 電圧印加装置

5 紡糸空間

6 紡糸容器

7 気体供給装置

8 排気装置

a 1～a 3、b 1～b 5、c 1～c 6、d 1～d 6、e 1～e 5 繊維同
士の交差点

A 1～A 3、B 1～B 5、C 1～C 7、D 1～D 6、E 1～E 5 繊維同
士の交差点

請求の範囲

[請求項1] 平均纖維径 $2 \mu m$ 以下、平均纖維長 $200 \mu m$ 以下、かつ纖維長の CV 値が 0.7 以下であることを特徴とする無機ナノ纖維。

[請求項2] 次の式（1）から算出される纖維長変化率 (L_r) が 30% 以下であることを特徴とする、請求項1記載の無機ナノ纖維。

$$L_r = [(L_b - L_a) / L_b] \times 100 \quad (1)$$

L_b は無機ナノ纖維の平均纖維長、 L_a は無機ナノ纖維に $10MPa$ の圧力を加えた後の平均纖維長、をそれぞれ意味する

[請求項3] 有機樹脂中に、請求項1又は請求項2に記載の無機ナノ纖維が無機纖維状フィラーとして分散していることを特徴とする、フィラーフィラーハイブリッド有機樹脂複合体。

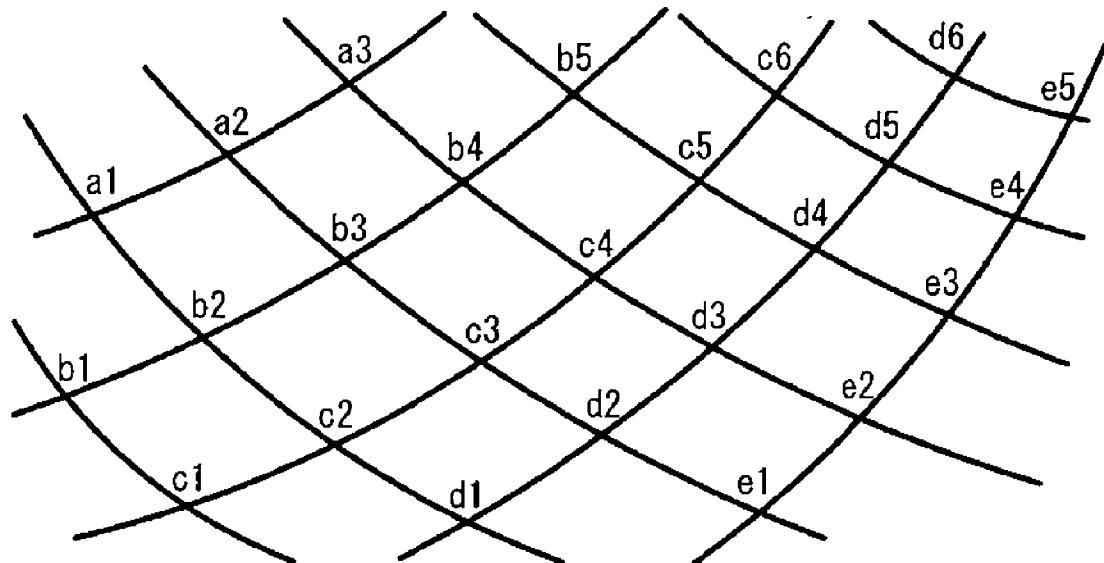
[請求項4] 無機ナノ纖維がアルミナ纖維であり、厚さ $0.3mm$ での熱伝導率が $3W/m \cdot K$ 以上であることを特徴とする、請求項3に記載のフィラーハイブリッド有機樹脂複合体。

[請求項5] 静電紡糸法により、平均纖維径 $2 \mu m$ 以下の無機ナノ纖維からなる無機ナノ纖維シートを形成した後、無機ナノ纖維シートをプレス機で加圧して、平均纖維長 $200 \mu m$ 以下、かつ纖維長の CV 値が 0.7 以下となるように粉碎することを特徴とする、無機ナノ纖維の製造方法。

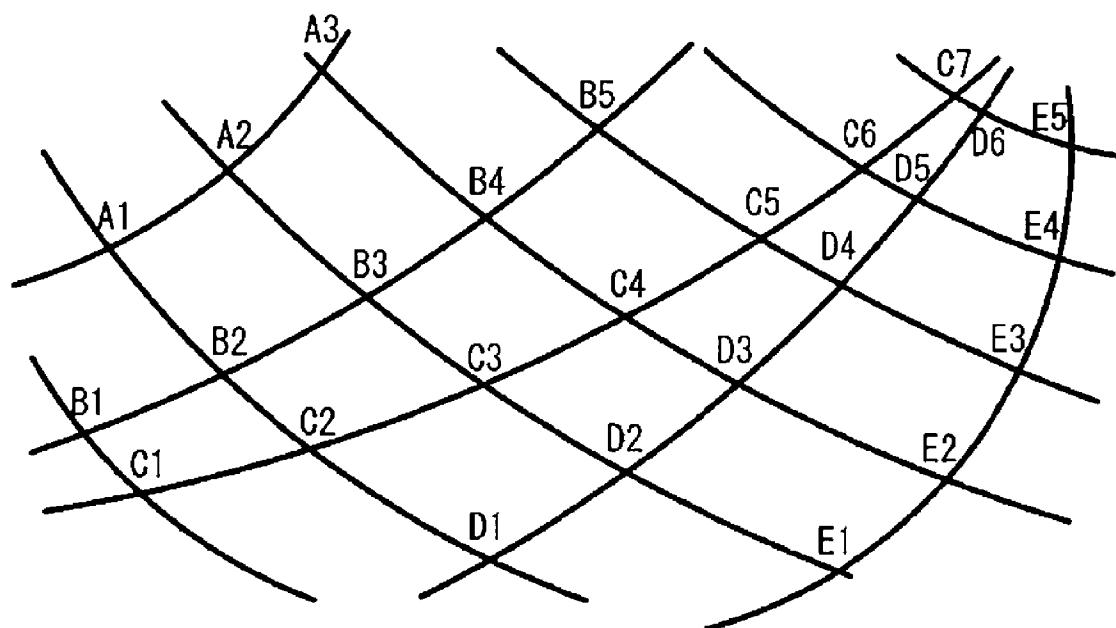
[請求項6] 第1無機酸化物の原料である第1曳糸性ゾル溶液と、前記第1無機酸化物とは異なる屈折率を有する第2無機酸化物の原料である第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液とを混合して曳糸性混合ゾル溶液を調製し、この曳糸性混合ゾル溶液を静電紡糸法により、平均纖維径 $2 \mu m$ 以下の無機複合ナノ纖維からなる無機複合ナノ纖維シートを形成した後、無機複合ナノ纖維シートをプレス機で加圧して、平均纖維長 $200 \mu m$ 以下、かつ纖維長の CV 値が 0.7 以下となるように粉碎する無機複合ナノ纖維の製造方法であり、前記曳糸性混合ゾル溶液の調製を、第1曳糸性ゾル溶液と第2曳糸性ゾル溶液又は金属塩溶液との水

素イオン指数を合わせ、ゲル化させることなく実施することを特徴とする、無機複合ナノ纖維の製造方法。

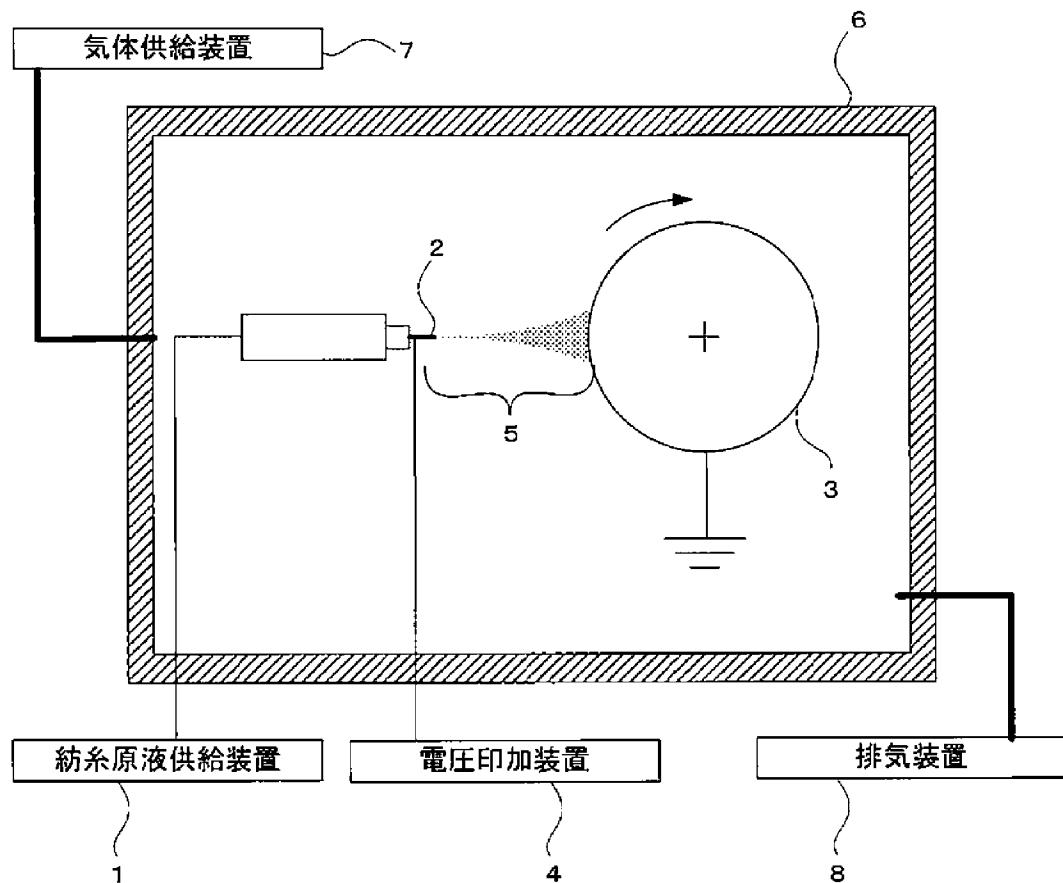
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D01F9/08(2006.01) i, D01G1/02(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)

D01F9/08-9/32, D01G1/00-99/00, D01D5/04, D04H1/728, D06B1/00-23/30,
 D06C3/00-29/00, D06G1/00-5/00, D06H1/00-7/24, D06J1/00-1/12

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y A	JP 2004-183132 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims; paragraphs [0013], [0019] to [0021] (Family: none)	1-5 6
Y A	JP 59-6186 B2 (Toray Industries, Inc.), 09 February 1984 (09.02.1984), claims; column 2, lines 11 to 17; column 2, line 29 to column 3, line 6; column 4, lines 31 to 35; examples & JP 53-15665 A	1-5 6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 03 April, 2014 (03.04.14)

Date of mailing of the international search report
 15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052791

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2009/048000 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 April 2009 (16.04.2009), claims 1 to 3, 11; paragraph [0011], [0025] & EP 2199446 A1 claims 1 to 3, 11; paragraphs [0011], [0027] & JP 5183639 B2 & US 2010/0207054 A1 & US 2012/0318897 A1 & CA 2702170 A & KR 10-2010-0057896 A & CN 101821439 A & TW 200932981 A	1-5 6
Y A	JP 2012-127039 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 July 2012 (05.07.2012), claims; paragraph [0018] (Family: none)	1-5 6
E,X E,A	JP 2014-34739 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 24 February 2014 (24.02.2014), claims; paragraphs [0001], [0017] to [0019] (Family: none)	1-5 6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. D01F9/08(2006.01)i, D01G1/02(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. D01F9/08-9/32; D01G1/00-99/00, D01D5/04, D04H1/728, D06B1/00-23/30, D06C3/00-29/00,
D06G1/00-5/00, D06H1/00-7/24, D06J1/00-1/12

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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
Y	JP 2004-183132 A (日本バイリーン株式会社) 2004.07.02, 特許請求の範囲, 【0013】-[0019]-【0021】	1-5
A	(ファミリーなし)	6
Y	JP 59-6186 B2 (東レ株式会社) 1984.02.09,	1-5
A	特許請求の範囲, 第2欄第11-17行, 第2欄第29行-第3欄第6行, 第4欄第31-35行, 実施例 & JP 53-15665 A	6

 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
 「I」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
- の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 03.04.2014	国際調査報告の発送日 15.04.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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） 斎藤 克也 電話番号 03-3581-1101 内線 3474 4S 9344

C (続き) 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
Y	WO 2009/048000 A1 (電気化学工業株式会社) 2009.04.16, 請求項1-3, 請求項11, [0011], [0025]	1-5
A	& EP 2199446 A1, Claims 1-3, 11, [0011], [0027] & JP 5183639 B2 & US 2010/0207054 A1 & US 2012/0318897 A1 & CA 2702170 A & KR 10-2010-0057896 A & CN 101821439 A & TW 200932981 A	6
Y	JP 2012-127039 A (電気化学工業株式会社) 2012.07.05, 特許請求の範囲, 【0018】	1-5
A	(ファミリーなし)	6
E, X	JP 2014-34739 A (日本バイリーン株式会社) 2014.02.24, 特許請求の範囲, 【0001】-【0017】-【0019】	1-5
E, A	(ファミリーなし)	6