

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4577385号
(P4577385)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int.Cl. F I
D O I F 9/127 (2006.01) D O I F 9/127

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-66137 (P2008-66137)	(73) 特許権者	000004260 株式会社デンソー
(22) 出願日	平成20年3月14日 (2008. 3. 14)		愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
(65) 公開番号	特開2009-221623 (P2009-221623A)	(74) 代理人	110000578 名古屋国際特許業務法人
(43) 公開日	平成21年10月1日 (2009. 10. 1)	(72) 発明者	島津 智寛 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会 社デンソー内
審査請求日	平成21年7月9日 (2009. 7. 9)	(72) 発明者	鈴木 義信 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会 社デンソー内
		(72) 発明者	大島 久純 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会 社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導線及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の炭素系微細繊維と、
前記炭素系微細繊維における炭素をホウ素及び窒素で置換したホウ素窒素含有微細繊維と、

前記炭素系微細繊維における炭素のうちの少なくとも一部をホウ素で置換したホウ素含有微細繊維と、

を含み、

外層が前記ホウ素窒素含有微細繊維で形成され、前記ホウ素含有微細繊維を前記外層以外の部分に含むことを特徴とする繊維状集合体から成る導線。

10

【請求項 2】

前記繊維状集合体は、それを構成する繊維を撚ってなることを特徴とする請求項 1 に記載の導線。

【請求項 3】

前記炭素系微細繊維はカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の導線。

【請求項 4】

前記炭素系微細繊維を含む繊維状集合体と、ホウ素元素とを混合し、窒素雰囲気下で加熱して前記炭素系微細繊維の一部を前記ホウ素窒素含有微細繊維に変換する工程と、

前記炭素系微細繊維を含む繊維状集合体と、ホウ素元素とを混合し、実質的に窒素元素

20

を含まない不活性ガス雰囲気下で加熱して前記炭素系微細繊維の一部を前記ホウ素含有微細繊維に変換する工程と、

を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の導線の製造方法。

【請求項 5】

前記炭素系微細繊維を含む繊維状集合体に揮発性有機溶媒を付着させてから、前記揮発性有機溶媒を揮発させる工程を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の導線の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維状集合体から成る導線、及びその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブ（以下、CNTと称する）は、1991年にNECの飯島氏によって発見された新しい炭素材料である。CNTは、炭素原子がsp²結合した六員環のネットワークを有する黒鉛シートが、円筒状に閉じた構造を有する、直径数nm～数十nmのチューブ状の炭素材料であり、その直径は約0.5nmから10nm程度、長さは約1μm程度のパイプ状である。また、CNTには、1層構造のシングルウォールナノチューブ、及び多層構造のマルチウォールチューブが存在することが確認されている。

【0003】

このCNTは、非常に安定した化学構造を有し、CNTを構成する六方格子の螺旋度によって、良導体にも半導体にもなるなど、様々な特性を有することが確認されている。また、CNTは、電気的特性、熱伝導性及び機械的強度に優れており、これらの特徴を活かして、現在では、熱機器分野、電気、電子機器分野等への応用研究が盛んに行われている。

20

【0004】

しかしながら、CNTは微細な構造を有するため、その取り扱い性や加工性が悪い。このため、肉眼で確認しながら取り扱うことが可能な大きさの、CNTから成る素材を製造することが試みられている。CNTを素材として利用した例として、CNTを用いた織布やシートが知られている。また、CNTを繊維あるいは糸（繊維状集合体）の一部またはそのものとして、その一部あるいは全部に用いた織布やシートが開示されている。さらに、

30

【0005】

具体的には、まず、基板上に、基板に対して垂直方向に配向するCNTを複数形成する。そして、これら複数のCNTからなる束を基板から剥離させ、引っ張ることによって、糸やシートを製造している（例えば特許文献1参照）。

【特許文献1】特願2006-512552号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上のような公知技術を用い作成した炭素系微細繊維（例えばCNT）からなる繊維状集合体を導線として利用することが考えられる。この導線は、小径、軽量であるという特徴を有する。

40

【0007】

炭素系微細繊維からなる繊維状集合体を導線として利用するためには、この繊維状集合体に表面絶縁層を形成する必要がある。表面絶縁層を形成するには、絶縁性の樹脂によって繊維状集合体の外側を被覆する方法が一般的である。

【0008】

しかしながら、炭素系微細繊維からなる繊維状集合を樹脂で被覆すると、繊維状集合体の径が増大してしまい、また、繊維状集合体の重量が増加してしまう。つまり、炭素系微細繊維からなる繊維状集合体を導線として利用する際の小型、軽量であるという利点が損

50

なわれてしまう。

【0009】

本発明は以上の点に鑑みなされたものであり、小型、軽量の繊維状集合体から成る導線、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】

【0010】

本発明の導線は、複数の炭素系微細繊維と、前記炭素系微細繊維における炭素をホウ素及び窒素で置換したホウ素窒素含有微細繊維と、前記炭素系微細繊維における炭素のうちの少なくとも一部をホウ素で置換したホウ素含有微細繊維と、を含み、外層が前記ホウ素窒素含有微細繊維で形成され、前記ホウ素含有微細繊維を前記外層以外の部分に含むことを特徴とする繊維状集合体から成る。ホウ素窒素含有微細繊維は電気的絶縁性を有するため、本発明の導線は、そのホウ素窒素含有微細繊維によって、電気的絶縁性を得ることができる。また、本発明の導線は、炭素系微細繊維により、例えば、その中心部において、導電性を得ることができる。

10

【0011】

本発明の導線においては、外層がホウ素窒素含有微細繊維で形成されている。外層が電気的絶縁性を有するホウ素窒素含有微細繊維で形成されていることにより、繊維状集合体の中心部（外層以外の部分）と、外部との電気的絶縁性を得ることができる。

【0012】

本発明の導線は、それを構成する繊維を撚ってなるものであることが好ましい。本発明の導線は、それを構成する繊維を撚ることで、最大電流密度（ A/mm^2 ）を向上させることができる。本発明の導線には、長手方向に連続する繊維の集合体であり、いわゆる、糸、ワイヤ、ロープと呼ばれるものが含まれる。

20

【0013】

本発明の導線において、炭素系微細繊維としては、例えば、CNT、気相成長法炭素繊維（VGCF）等を用いることができるが、特に、CNTが好ましい。

本発明の導線は、炭素系微細繊維における炭素のうちの少なくとも一部をホウ素で置換したホウ素含有微細繊維を含む。ホウ素含有微細繊維は導電性が高いので、本発明の導線は、そのホウ素含有微細繊維を含むことにより、電気特性（導電性）を向上させることができる。ホウ素含有微細繊維は、繊維状集合体の中心部（外層以外の部分）に存在する。

30

【0014】

前記ホウ素窒素含有微細繊維としては、炭素系微細繊維における実質的に全ての炭素原子をホウ素、窒素で置換したものが好ましい。また、ホウ素窒素含有微細繊維におけるホウ素と窒素との比率は、原子数比で、1：1であることが好ましい。

【0016】

また、本発明の導線は、例えば、炭素系微細繊維を含む繊維状集合体と、ホウ素元素とを混合し、窒素雰囲気下で加熱して前記炭素系微細繊維の一部をホウ素窒素含有微細繊維に変換する工程と、炭素系微細繊維を含む繊維状集合体と、ホウ素元素とを混合し、実質的に窒素元素を含まない不活性ガス雰囲気下で加熱して炭素系微細繊維の一部をホウ素含有微細繊維に変換する工程とにより製造することができる。

40

【0017】

ここで、ホウ素元素としては、例えば、ホウ素単体、ホウ酸、窒化ホウ素、炭化ホウ素等を用いることができる。炭素系微細繊維を含む繊維状集合体と混合するホウ素元素の割合を増すことにより、炭素系微細繊維におけるホウ素置換を促進することができる。

【0018】

また、窒素雰囲気下での加熱（焼結）温度は、例えば、1500～2000の範囲が好適である。1500以上であることにより、十分に炭素をホウ素や窒素で置換することができる。また、2000以下であることにより、加熱処理後も繊維状集合体の形状を維持することができる。

【0019】

50

また、窒素雰囲気下で加熱するときは、窒素を、流量 $0.02 \sim 2 \text{ L/min}$ となるように流すことが好ましい。窒素の流量を増すと、炭素系微細繊維における窒素置換を促進することができる。

【0020】

また、不活性ガス雰囲気下での加熱（焼結）温度は、例えば、 $1500 \sim 2000$ の範囲が好適である。 1500 以上であることにより、十分に炭素をホウ素で置換することができる。また、 2000 以下であることにより、炭素系微細繊維が壊れてしまいくい。

【0021】

また、本発明の導線を製造するとき、炭素系微細繊維を含む繊維状集合体に揮発性有機溶媒を付着させてから、揮発性有機溶媒を揮発させる工程を加えることができる。こうすることにより、繊維状集合体を構成する炭素系微細繊維が、それらの間に働く分子間力により凝集する。その結果として、繊維状集合体の外層にある炭素系微細繊維における炭素を、熱処理時、効率的に置換することができる。そのことにより、例えば、繊維状集合体の外層に、ホウ素窒素含有微細繊維を偏在させ、電気的絶縁性を一層向上させることができる。ここで、揮発性有機溶媒としては、例えば、エタノール、アセトン、酢酸エチル等が挙げられる。揮発性有機溶媒を揮発させる方法としては、例えば、繊維状集合体を加熱する方法、自然乾燥による方法等が挙げられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の実施形態を、図面を参照しながら説明する。

【実施例1】

【0023】

1. CNT（炭素系微細繊維）の製造。

縦： 8 mm 、横： 2 mm 、厚さ 1 mm の Si 基板の片面（面積： 16 mm^2 ）に、 1 m^2 当り、鉄を真空蒸着法により膜厚 1 nm となるように蒸着させ、活性 Si 基板を得た。この活性 Si 基板を電気炉に挿通し、 1200 に加熱し、メタンガスを 30 cc/分 、水素ガスを 70 cc/分 、及びアルゴンガスを 400 cc/分 の流通速度で 5 分間流通させた。その結果、Si 基板には、多数の CNT が堆積した。堆積した CNT は、その一端が基板に固定されており、また、基板に対して垂直方向に均一に配向した。個々の CNT の直径は 10 nm 程度であった。

【0024】

2. CNTワイヤ（炭素系微細繊維を含む繊維状集合体）の製造

公知の方法（例えば、特開 $2004-107196$ 号公報の段落 $0022 \sim 0025$ に記載された方法）により、CNT からワイヤを製造した。すなわち、図 1 に示すように、基板上に配向している CNT のマトリックスにおいて、複数の CNT から成る束の端部を引き出し具でつまみ、CNT の配向方向とは直交する方向に引き出す。引き出された CNT の束の端部（引き出し方向に関して後方の端部）と、基板上で隣接する CNT の束の端部とは、ファンデルワールス力により接続し、結果として、CNT の束が長くつながる。CNT の束は、図 1 に示すように、基板上に配向している CNT のマトリックスから、複数箇所から引き出す。そして、CNT の束を複数撚ることで、CNT から成るワイヤ（以下、CNT ワイヤとする）が得られる。図 2 の SEM 像及び図 3 の模式図に示すように、この CNT ワイヤ 100 は、CNT 21 の集合体である。

【0025】

3. CNT における炭素の置換

CNT ワイヤとホウ酸とをモル比 $2:1$ となるように、加熱用の黒鉛坩堝に入れた。これを、高周波加熱炉により、 2000 の温度で、アルゴン雰囲気下（ 200 sccm 、 1.0 atm ）、30 分間加熱し、その後、室温まで自然冷却した。この工程で、CNT ワイヤを構成する CNT の一部において、炭素のうちの少なくとも一部がホウ素で置換された。

10

20

30

40

50

【0026】

加熱炉よりルツボを取り出し、CNTワイヤとホウ酸とがモル比5：1となるように、再度ホウ酸を加えた。加熱炉により、2000の温度で、窒素雰囲気下(200sccm、1.0atm)、30分間加熱した。この工程で、CNTワイヤを構成するCNTの一部において、図4に示すように、炭素が窒素とホウ素で置換された。炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNTにおいて、六員環を構成する窒素が有する2価の価電子は、窒素の電気陰性度が高いため、自由に動くことができない。そのため、炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNTは電氣的絶縁性を有する。

【0027】

なお、上記のようにして、一部のCNTにおける炭素がホウ素、窒素で置換されたワイヤを、以下では処理後CNTワイヤとする。また、炭素を置換していないCNTワイヤを、以下では未処理CNTワイヤとする。

10

【0028】

4. CNTワイヤの分析

処理後CNTワイヤの断面の構造および組成を分析電子顕微鏡で観察した結果、未処理CNTワイヤと比べて、直径に変化はなかった。また、処理後CNTワイヤは、未処理CNTワイヤと比べて、重量も増加していなかった。

【0029】

また、図5に示すように、処理後CNTワイヤ200の外層は、炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNT22で覆われていることを確認した。また、処理後CNTワイヤ200の中心部には、炭素が置換されていないCNT21と、炭素の一部がホウ素に置換されたCNT23とが混在していた。処理後CNTワイヤ200断面の透過電子顕微鏡像を図6に示す。

20

【0030】

5. CNTワイヤの特性評価

図7に示すように、電極51に処理後CNTワイヤ200を接触させ、公知の4端子法により電気抵抗率を測定したところ、 10^{11} ・mであった。一方、未処理CNTワイヤの電気抵抗率を同様に測定したところ、 6.0×10^{-5} ・mであった。

【0031】

この結果から、処理後CNTワイヤは、炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNTによって外層を構成することで、高い電氣的絶縁性を有することが確認できた。

30

また、処理後CNTワイヤは、CNTの束を燃って製造されているため、導線として使用するとき、最大電流密度(A/mm²)が特に高かった。

【実施例2】

【0032】

1. 処理後CNTワイヤの製造

前記実施例1と同様にして、未処理CNTワイヤを製造した。この未処理CNTワイヤを、エタノール溶液に浸漬し、取り出してから自然乾燥させた。

【0033】

その後、未処理CNTワイヤとホウ酸とをモル比2：1となるように、加熱用の黒鉛坩堝に入れた。これを、高周波加熱炉により、2000の温度で、アルゴン雰囲気下(200sccm、1.0atm)、30分間加熱し、その後、室温まで自然冷却した。この工程で、未処理CNTワイヤを構成するCNTの一部において、炭素のうちの少なくとも一部がホウ素で置換された。また、未処理CNTワイヤ中に残存していたエタノールは加熱により揮発した。

40

【0034】

加熱炉よりルツボを取り出し、CNTワイヤとホウ酸とがモル比5：1となるように、再度ホウ酸を加えた。これを、加熱炉により、2000の温度で、窒素雰囲気下(200sccm、1.0atm)、30分間加熱した。この工程で、CNTワイヤの外層を構成するCNTにおいて、炭素が窒素とホウ素で置換された。以上の工程により処理後CNT

50

Tワイヤが製造された。

【0035】

2. 処理後CNTワイヤの分析

処理後CNTワイヤの断面の構造および組成を分析電子顕微鏡で観察した。処理後CNTワイヤの断面の透過電子顕微鏡像を図8に示す。前記実施例1で製造した処理後CNTワイヤに比べ、処理後CNTワイヤ内のCNT密度が一層高く、CNTの層間の密着度が一層高かった。また、層状に剥離した部分が、前記実施例1の処理後CNTワイヤでは多少見られたが、本実施例2では見られなかった。また、炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNTは、前記実施例1の場合と比べて、より顕著に、処理後CNTワイヤの外層にのみ偏在し、中心部にはほとんど見られなかった。上記の現象は、未処理CNTワイヤをエタノール溶液に浸漬後、乾燥させる工程により、CNT同士が締まる（隙間が無くなる）ことによると考えられる。

10

【0036】

炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNTが外層に偏在することにより、処理後CNTワイヤの外層における絶縁性が一層向上する。また、処理後CNTワイヤの中心部において、炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNTが少ないため、中心部における導電性が低下してしまうことがない。

【0037】

また、本実施例2で製造した処理後CNTワイヤは、前記実施例1の処理後CNTワイヤと同様に、ワイヤ径が増大してしまうことがなく、重量が増加してしまうことがなく、導線として使用するとき、最大電流密度(A/mm²)が高かった。

20

【0038】

尚、本発明は前記実施の形態になんら限定されるものではなく、本発明を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

例えば、CNTの代わりに、他の炭素系微細繊維（例えば、気相成長法炭素繊維(VGCF)）を用いてワイヤを製造してもよい。

【0039】

また、図9に示すように、処理後CNTワイヤ200において、炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNT22が、外層に偏在せず、中心部にも存在するようにしてもよい。

また、図10に示すように、処理後CNTワイヤ200は、炭素が置換されていないCNT21と、炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNT22とからのみ構成される（すなわち、炭素の一部がホウ素に置換されたCNT23が実質的に存在しない）ものであってもよい。

30

【0040】

前記処理後CNTワイヤに対し、真空下、又は不活性ガス雰囲気下にて、高温（例えば2000 付近）で加熱処理することで、電気抵抗値を改善してもよい。

前記実施例2において、エタノールの代わりに、他の揮発性有機溶媒（例えば、アセトン、酢酸エチル）を用いてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】CNTワイヤを製造する方法を表す写真である。

【図2】CNTワイヤの形状を表す電子顕微鏡写真である。

【図3】未処理CNTワイヤの構成を表す模式図である。

【図4】炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNTの分子構造を表す説明図である。

【図5】処理後CNTワイヤの構成を表す模式図である。

【図6】CNTワイヤ断面を表す透過電子顕微鏡像である。

【図7】CNTワイヤの電気抵抗を測定する方法を表す説明図である。

【図8】CNTワイヤ断面を表す透過電子顕微鏡像である。

【図9】処理後CNTワイヤの構成を表す模式図である。

【図10】処理後CNTワイヤの構成を表す模式図である。

40

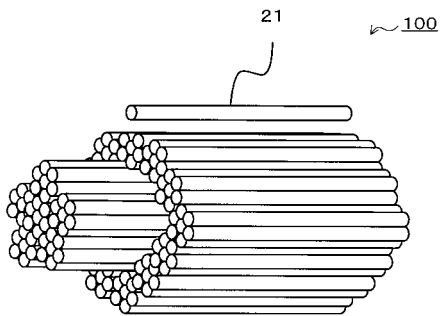
50

【符号の説明】

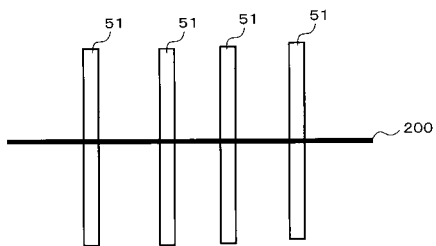
【0042】

- 21・・・炭素が置換されていないCNT、
- 22・・・炭素がホウ素及び窒素で置換されたCNT、
- 23・・・炭素の一部がホウ素に置換されたCNT、
- 51・・・電極、
- 100・・・CNTワイヤ、
- 200・・・処理後CNTワイヤ

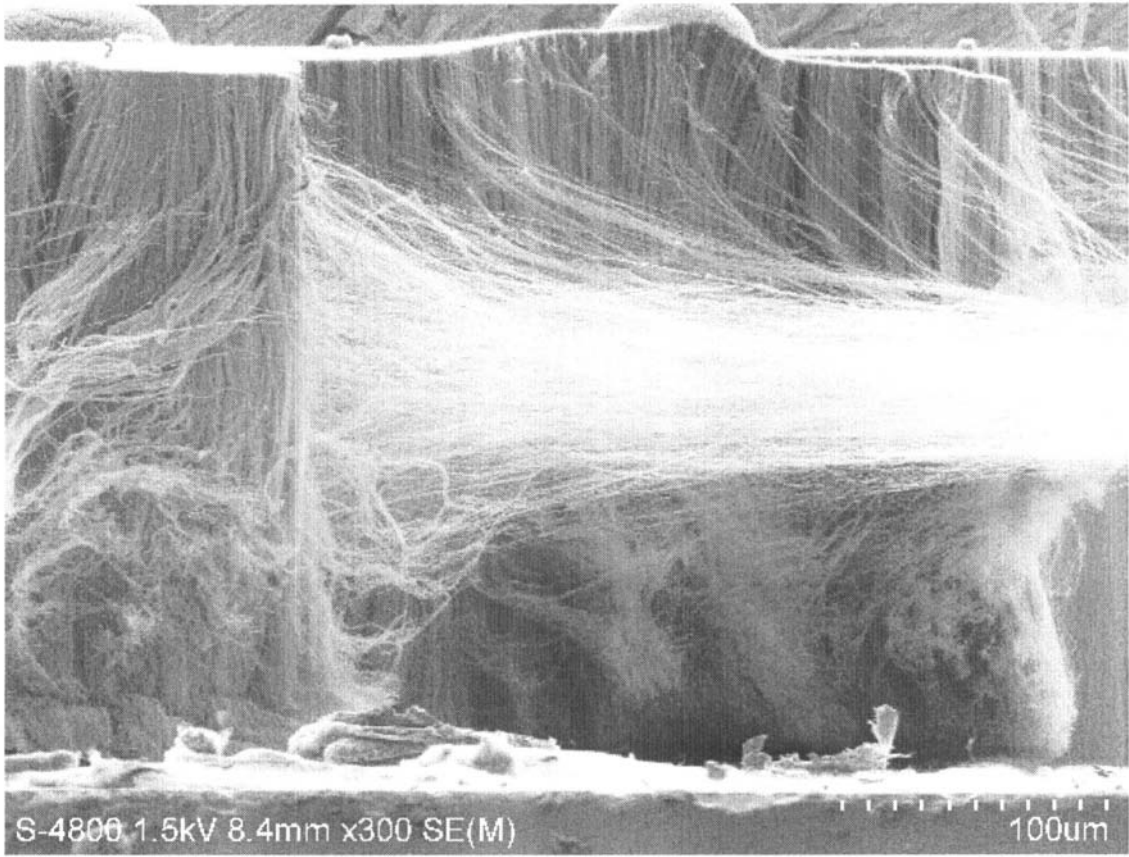
【図3】



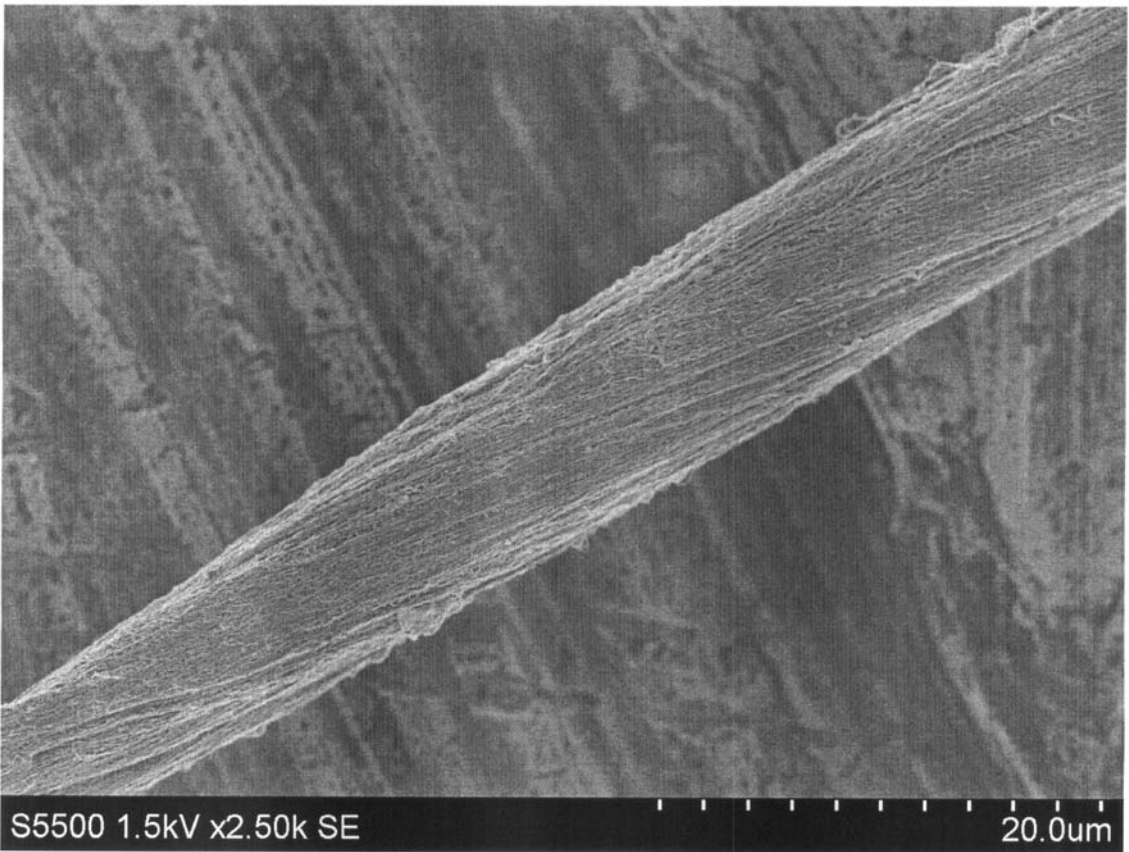
【図7】



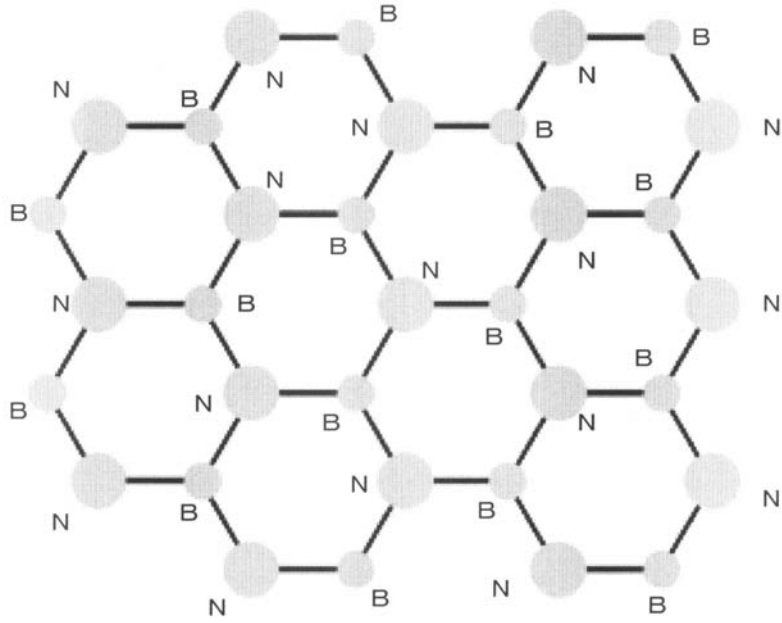
【 図 1 】



【 図 2 】

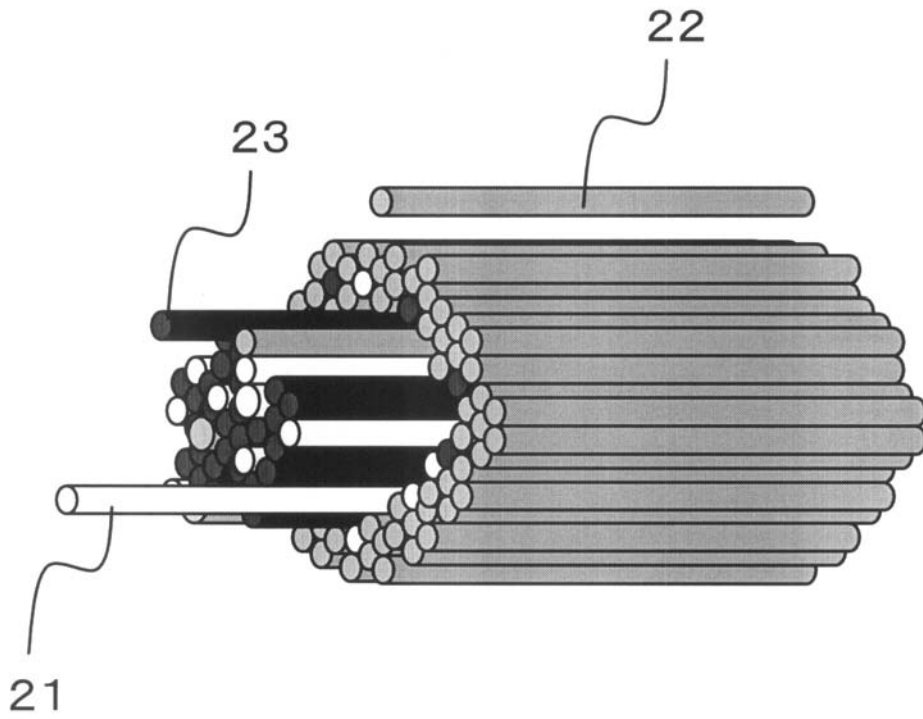


【 図 4 】

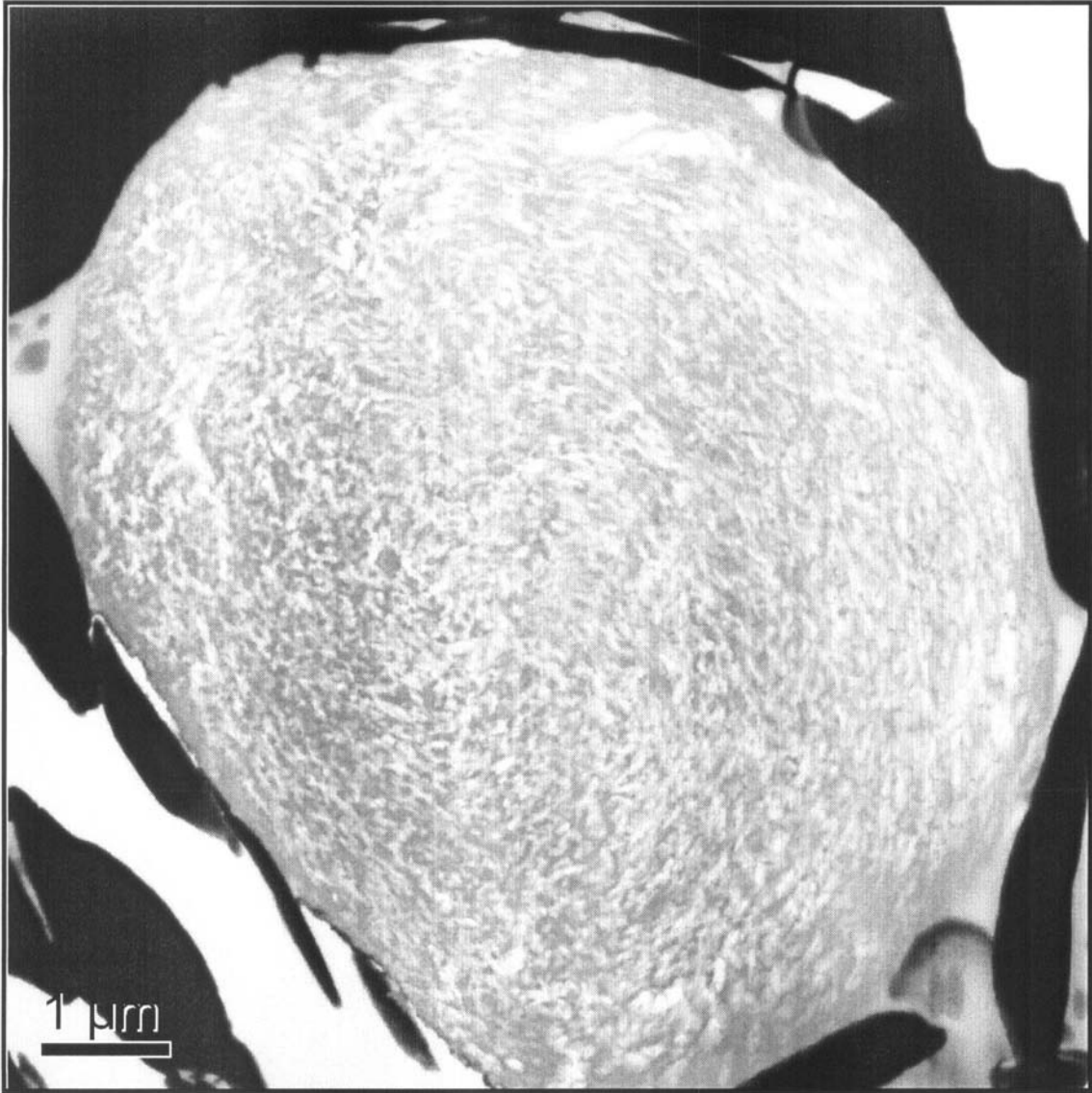


【 図 5 】

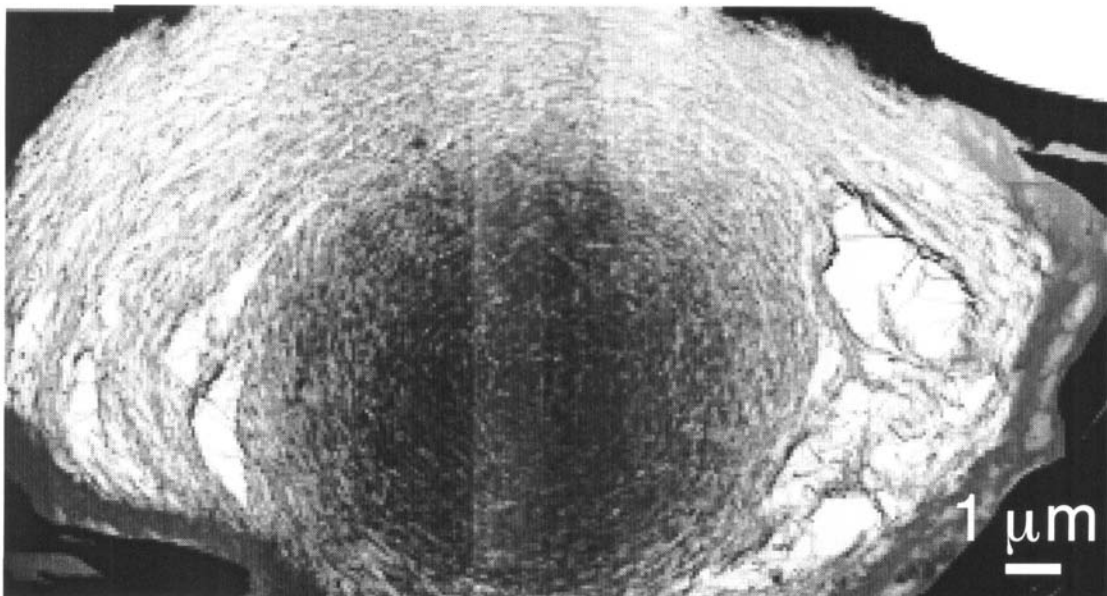
200



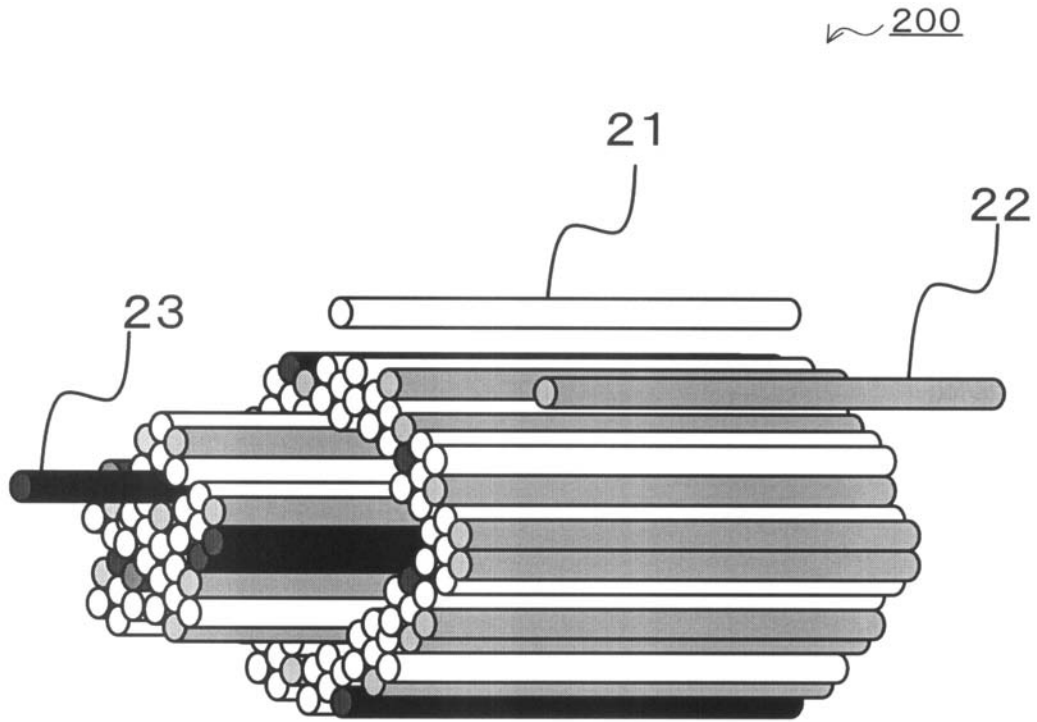
【 図 6 】



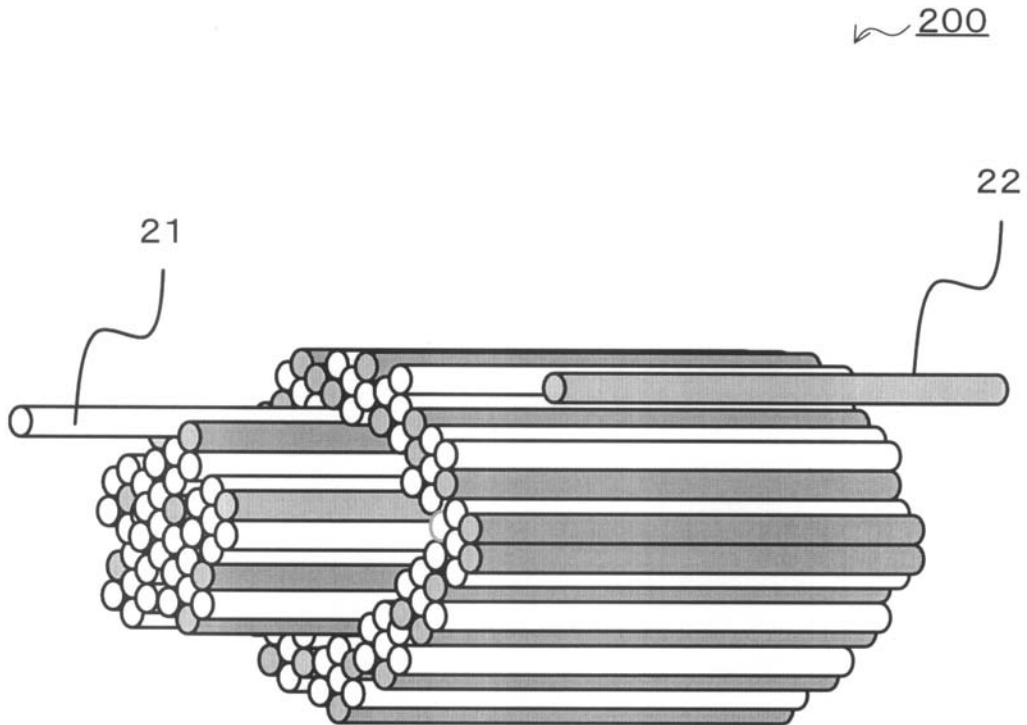
【 図 8 】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開2000-109306(JP,A)
特開2002-235279(JP,A)
特開2007-161563(JP,A)
特開2006-225832(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D01F9/08-9/32