

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5116082号
(P5116082)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 2 C 49/14 (2006.01)	C 2 2 C	49/14
C 2 2 C 47/14 (2006.01)	C 2 2 C	47/14
B 2 2 F 3/14 (2006.01)	B 2 2 F	3/14 1 O 1 C
B 2 2 F 3/24 (2006.01)	B 2 2 F	3/24 D
C O 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B	31/02 1 O 1 F
請求項の数 11 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-167105 (P2007-167105)	(73) 特許権者	000183369 住友精密工業株式会社 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号
(22) 出願日	平成19年6月26日(2007.6.26)	(74) 代理人	100123467 弁理士 柳館 隆彦
(65) 公開番号	特開2008-285745 (P2008-285745A)	(73) 特許権者	512109161 地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所 大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号
(43) 公開日	平成20年11月27日(2008.11.27)	(72) 発明者	片桐 一彰 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内
審査請求日	平成22年6月25日(2010.6.25)	(72) 発明者	清水 昭之 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-108157 (P2007-108157)	最終頁に続く	
(32) 優先日	平成19年4月17日(2007.4.17)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 高熱伝導複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属粉体、又は金属とセラミックスの混合粉体、若しくはセラミックス粉体の放電プラズマ焼結体からなる基材中に、単層又は多層のグラフェンにより構成された極細のチューブ状構成体からなる繊維状炭素材料が複数の層をなして存在しており、各層を構成する繊維状炭素材料が、平均直径が500nm~100μmの大径繊維と、平均直径が100nm以下の小径繊維との混合物からなることを特徴とする高熱伝導複合材料。

【請求項2】

請求項1に記載の高熱伝導複合材料において、大径繊維の含有量に比べて小径繊維の含有量は僅かであり、大径繊維の含有量は、その比重を2とした場合の体積比で表して1~75%の範囲内、小径繊維の含有量は、その比重を1.4としたときの体積比で表して0.01~5%の範囲内である高熱伝導複合材料。

【請求項3】

請求項1に記載の高熱伝導複合材料において、繊維層中の小径繊維は、大径繊維間を架橋するべく繊維層中の大径繊維に網状に絡まりあって存在する高熱伝導複合材料。

【請求項4】

請求項1に記載の高熱伝導複合材料において、繊維層中の大径繊維は層表面に平行な1又は複数の特定方向に配向し、小径繊維は無配向である高熱伝導複合材料。

【請求項5】

請求項1に記載の高熱伝導複合材料において、大径繊維は、グラフェンシートが円筒形

状に丸まった単層又は複数層のグラフェンチューブを芯部に有しており、その芯部を多重に取り囲むようにグラフェンシートがグラフェンチューブの径方向に積層された気相成長炭素繊維を含む高熱伝導複合材料。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の高熱伝導複合材料において、小径繊維は、グラフェンシートが円筒形状に丸まった単層又は複数層のグラフェンチューブにより構成されたカーボンナノチューブを含む高熱伝導複合材料。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の高熱伝導複合材料において、金属粉体は平均粒径が $200 \mu\text{m}$ 以下であり、前記セラミックス粉体は平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下である高熱伝導複合材料。

10

【請求項 8】

請求項 1 に記載の高熱伝導複合材料において、金属粉体はアルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、ステンレス鋼のうちの 1 種または 2 種以上である高熱伝導複合材料。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の高熱伝導複合材料において、セラミックス粉体は酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物のうちの 1 種または 2 種以上である高熱伝導複合材料。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の高熱伝導複合材料において、混合粉体におけるセラミックスは重量比で 20% 以下の含有である高熱伝導複合材料。

20

【請求項 11】

請求項 1 に記載の高熱伝導複合材料において、前記基材は前記繊維状炭素材料と共に塑性加工を受けた金属粉体焼結体である高熱伝導複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、金属材料やセラミックス材料からなる基材に気相成長炭素繊維 (V G C F) などの繊維状炭素材料を混合することにより、基材が本来有する様々な特徴に加えて、優れた熱伝導性、電気伝導性、機械的特性等を付与された高機能の高熱伝導複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

繊維状炭素材料としては、カーボンナノチューブ (C N T) と気相成長炭素繊維 (V G C F) がよく知られている。カーボンナノチューブも気相成長炭素繊維も共にグラフェンにより構成された極細のチューブ状構成物であり、以下に説明するごとく、積層構造及びこれに伴う繊維径の違いによって区別されている。

40

【0003】

グラフェンとは、6 個の炭素原子が二次元的に規則的に配列して構成されたハニカム構造のネットであって、炭素六角網面とも呼ばれ、このグラフェンが規則性をもって積層したものはグラファイトと呼ばれる。このグラフェンにより構成された単層又は多層で且つ極細のチューブ状構成物が繊維状炭素材料であり、カーボンナノチューブも気相成長炭素繊維も含んでいる。

【0004】

すなわち、カーボンナノチューブは、グラフェンが円筒形状に丸まったシームレスのチューブであり、単層のものと同心円状に積層した複数層のものがある。単層のものは単層

50

ナノチューブと呼ばれ、複数層のものは多層ナノチューブと呼ばれている。

【0005】

また、気相成長炭素繊維は、グラフェンが円筒形状に丸まった単層又は複数層のグラフェンチューブ、すなわちカーボンナノチューブを芯部に有しており、その芯部を多重に且つ多角形状に取り囲むようにグラファイトがグラフェンチューブの径方向に積層されたものであり、その構造から超多層カーボンナノチューブとも呼ばれる。

【0006】

換言すれば、気相成長炭素繊維の中心部に存在する単層又は多層のカーボンチューブがカーボンナノチューブである。

【0007】

このような繊維状炭素材料を金属やセラミックス、更にはこれらの混合物に含有させて金属やセラミックスの特徴を生かしつつ、繊維状炭素材料により熱伝導性、電気伝導性の向上を図った複合材料は多々提案されている。代表的な複合材料は、金属やセラミックス、これらの混合物からなる基材中にカーボンナノチューブを配合した複合材料である。

【0008】

しかし、繊維状炭素材料は本質的に短く、一方向に連続しないために、仮に一方向に配向させることができたとしても、熱伝導性を大きく向上させることは難しい。すなわち、カーボンナノチューブは細くて短い。通常は綿状に絡まりあって存在しているが、最近では真直度も高く、一方向に強く配向させることのできるものも出現している。これに対し、気相成長炭素繊維は比較的太く長い上に真直性も良好であるために、一方向に配向させるのが比較的容易であり、カーボンナノチューブに比べると熱伝導性を向上させやすい。しかし、その気相成長炭素繊維といえども、熱伝導性を大きく改善するためには多量の気相成長炭素繊維が必要となり、経済性の悪化を招く。

【0009】

ちなみに、カーボンナノチューブの長さは数100 μm 、太さは100nm以下であり、気相成長炭素繊維の長さは長くても2~5cm、太さは500nm~100 μm である。

【0010】

このような状況下で、本発明者らは、独立行政法人科学技術振興機構の開発委託に基づき、カーボンナノチューブ等の繊維状炭素材料を基材中に配合した複合材料において、繊維状炭素材料の電気伝導特性、熱伝導特性並びに強度特性を有効利用できる構成について研究を続けており、その過程で、アルミニウム粉末の放電プラズマ焼結体中に繊維状炭素材料層を所定間隔で積層した、極めて熱伝導率の高い複合材料を先に開発した(特許文献1参照)。

【0011】

【特許文献1】国際公開WO2006/120803パンフレット

【0012】

この複合材料は、例えば円柱体であり、円柱体の場合は、その中心線方向にアルミニウム粉末の放電プラズマ焼結体層と、中心線に直角な特定方向に繊維状炭素材料が配向した炭素繊維シートとが交互に積層しており、炭素繊維シートにおける繊維状炭素材料の配向方向(円柱体の場合は中心線に直角な方向)の熱伝導性が特に優れる。

【0013】

ここにおける繊維状炭素材料としては、太くて長い気相成長炭素繊維が有利である。太くて長い気相成長炭素繊維は、配向性も高い。熱伝導度は、基材であるアルミニウム粉末焼結体の熱伝導度が約200W/mKであるのに対し、気相成長炭素繊維が30wt%の含有で300W/mK程度に上昇する。すなわち、気相成長炭素繊維が30wt%含有されることにより、熱伝導度は約1.5倍となる。また、気相成長炭素繊維が60wt%含有されることにより熱伝導度は500W/mKに達し、基材の約2.5倍となる。

【0014】

しかしながら、気相成長炭素繊維であっても、繊維状炭素材料は本質的に高価である。

10

20

30

40

50

カーボンナノチューブは細く短いため配向性が低く、価格は更に高い。長く真直性の高いものも開発されているが、長いものは特に高価である。このような事情のため、高い熱伝導性を維持しつつ、繊維状炭素材料の使用量を極力低減できる経済的な高熱伝導複合材料の開発が待たれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、高い熱伝導性を維持しつつ、繊維状炭素材料の使用量を効果的に低減できる高性能で経済的な高熱伝導複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記目的を達成するために、本発明者らは、繊維状炭素材料のなかでも、高い配向性が比較的容易に得られ、その結果、高い熱伝導性を得られる気相成長炭素繊維に着目し、その熱伝導特性を更に改善するために、気相成長炭素繊維の配向形態に着目した。図1(a)は気相成長炭素繊維の配向イメージを示す模式図である。個々の気相成長炭素繊維1は真直で、長いとは言え高々2~3cmである。このため、気相成長炭素繊維1は配向方向の多数箇所 で分断される。配向方向に直角な方向をみた場合、ミクロ的には若干の間隔をおいて並列している。つまり、気相成長炭素繊維1は真直で太く長いとはいえず、配向方向でも配向方向に直角な方向でも連続性がないのである。この不連続性のため、配向方向における熱伝導性は制限されていると考えられる。

【0017】

本発明者らは、気相成長炭素繊維の熱伝導性を阻害している大きな原因が、気相成長炭素繊維の配向方向及び配向方向に直角な方向の不連続性にあると考え、その不連続性を解消する手段について鋭意検討を行った。その結果、気相成長炭素繊維に微量のカーボンナノチューブを添加するのが有効なことを知見した。

【0018】

図1(b)は気相成長炭素繊維に若干量のカーボンナノチューブを混合したときの配向イメージを示す模式図である。カーボンナノチューブ2は細くて短く、かつ綿のように絡まって存在する場合もあり、配向性、熱伝導性改善効果の点から、単体では不利である。ところが、気相成長炭素繊維1、特に特定方向に配向した気相成長炭素繊維1と共存した場合、その存在形態の不利さが逆に利点となり、気相成長炭素繊維1の配向方向及び配向方向に直角な方向で隣接する気相成長炭素繊維1同士を架橋する熱的バイパスの役目を果たし、二次元的、三次元的に展開する高性能な熱的ネットワークを形成することができる。その結果、僅かの含有で、気相成長炭素繊維による熱伝導性改善効果を飛躍的に高めることが可能となる。

【0019】

本発明の高熱伝導複合材料は、これらの知見を基礎として完成されたものであり、金属粉体、又は金属とセラミックスの混合粉体、若しくはセラミックス粉体の放電プラズマ焼結体からなる基材中に、単層又は多層のグラフェンにより構成された極細のチューブ状構成体からなる繊維状炭素材料が複数の層をなして存在しており、各層を構成する繊維状炭素材料が、平均直径が500nm~100μmの大径繊維と、平均直径が100nm以下の小径繊維との混合物からなることを構成上の特徴点とする。

【0020】

繊維状炭素材料の製造方法は特に問わない。アーク放電法、レーザー蒸発法、熱分解法、化学気相成長法等のいずれでもよいが、気相成長炭素繊維は化学気相成長法により製造される。気相成長炭素繊維を表すVGC FはVapor Growth Carbon Fiberの略である。

【0021】

繊維状炭素材料は、シート状にして基材層と交互に重ね合わせて積層体を構成する。これにより、繊維状炭素材料が基材中に集中して存在することになり、基材の全体に繊維状炭素材料が均一に分散した分散型の場合と比較して、同一含有量の場合、繊維状炭素材料

10

20

30

40

50

の特性をより効果的に発現させることができ、その結果として繊維状炭素材料の使用量を少なくすることが可能となる。また、繊維状炭素材料がシートとして基材中に存在する方が、繊維状炭素材料中の小径繊維も、より効果的に機能する。

【0022】

繊維状炭素材料は又、基材中で配向させることができる。配向の形態としては2種類あり、一つは繊維状炭素材料が特定の一方方向に配向する1次元配向であり、今一つは特定の平面に平行な方向に配向し、その平面内では複数方向に配向するかランダムな2次元配向である。無配向は繊維状炭素材料が3次元でランダムな方向を向く3次元ランダムの形態である。繊維状炭素材料により構成されたシートは、その表面に平行な方向への配向が容易であり、同一方向への配向も容易である。繊維状炭素材料の配向により、配向方向における熱伝導性をより向上させることができる。

10

【0023】

金属粉末を原料とした放電プラズマ焼結体は、塑性加工を施すことが可能である。塑性加工、例えば圧延による繰り返し応力により、粉末境界や結晶粒界にある繊維状炭素材料が配向し、さらに転位集積によっても、自己組織化が進む。ただし、塑性加工により、熱伝導性は低下することがある。

【0024】

本発明の高熱伝導複合材料は次のような方法で製造することができる。その製造方法は、金属粉末層、又は金属粉末とセラミックス粉末の混合粉末層、若しくはセラミックス粉末層と、繊維状炭素材料により構成されたシートとを交互に積層する工程と、得られた積層体を放電プラズマ焼結する工程とを含むものである。繊維状炭素材料により構成されたシートは、例えば大径繊維としての気相成長炭素繊維を主体とし、これに小径繊維としてのカーボンナノチューブを若干量混合したものである。この方法により、金属粉末又は金属とセラミックスの混合粉末若しくはセラミックス粉末の放電プラズマ焼結体中に、繊維状炭素材料からなるシートが所定間隔で配列された繊維積層構造の高熱伝導複合材料が製造される。

20

【0025】

この製造方法においては、シートを構成する繊維状炭素材料、特に大径繊維としての気相成長炭素繊維を、シート表面に平行な方向に配向させることができる。この場合、その平面内で気相成長炭素繊維がランダムな場合と同一方向、或いは複数の特定方向に配向する場合がある。気相成長炭素繊維の配向により、配向方向における熱伝導性が向上することは前述したとおりである。

30

【0026】

この配向操作は、繊維状炭素材料のシートを作製する段階で行う。気相成長炭素繊維の場合、気相成長の過程で成長繊維が特定方向へ配向し、これをそのまま配向シートとして使用することができる。気相成長炭素繊維が繊維径方向に二次元的に集合した平面状の繊維集合体においては、その気相成長炭素繊維を一方方向へ押し倒すことにより、配向シートを作製することができる。別の方法としては、気相成長炭素繊維の分散液を作製し、当該分散液を磁場中又は電場中で固化させる方法がある。

【0027】

本発明で使用される金属としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、ステンレス鋼、鉄、鋼のうち1種または2種以上が好ましく、汎用性や多用途性に優れて種々特性の工業製品の製造が可能になる。

40

【0028】

金属粉末の粒子径としては、必要な焼結体を形成できる焼結性、並びに繊維状炭素材料との混練分散時の解砕能力を有するおよそ100 μm 以下、さらに50 μm 以下が好ましく、大小数種の粒径とすることもでき、粉末種が複数でそれぞれ粒径が異なる構成も採用でき、単独粉末の場合は10 μm 以下が好ましい。また、粉末には球体以外に繊維状、不定形、樹木状や種々形態のものも適宜利用することができる。なお、アルミニウムなどは5~150 μm が好ましい。

50

【 0 0 2 9 】

セラミックスとしては、アルミナ、ジルコニアなどの酸化物、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化けい素などの窒化物、炭化けい素、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タンゲステンなどの炭化物、ホウ化チタン、ホウ化ジルコニア、ホウ化クロムなどのホウ化物のうち1種または2種以上が好ましい。これらのセラミックス粉体は単独で基材を構成することができる。また、金属粉体への混合により圧延時の粒界滑りがよくなり、汎用性や多用途性に優れて種々特性の工業製品の製造が可能になる。

【 0 0 3 0 】

セラミックス粉体の粒子径としては、必要な焼結体を形成できる焼結性を考慮したり、繊維状炭素材料との混練分散時の解砕能力を考慮したり、塑性変形時の粒界滑り能力を考慮して決定するが、およそ10 μm 以下が好ましく、例えば大小数種の粒径とすることもでき、粉体種が複数でそれぞれ粒径が異なる構成も採用でき、単独粉体の場合は5 μm 以下、さらに1 μm 以下が好ましい。また、粉体には球体以外に繊維状、不定形や種々形態のものも適宜利用することができる。

10

【 0 0 3 1 】

本発明の高熱伝導複合材料においては、繊維状炭素材料である大径繊維及び小径繊維の各直径及び各含有量が重要であり、小径繊維の直径及び混合量が特に重要である。

【 0 0 3 2 】

まず繊維径について説明する。大径繊維が細いと熱伝導性が十分に向上しない。熱伝導性の点から、大径繊維の直径は大きい方が好ましいが、太すぎるとグラフェンの積層構造を維持することが困難となり、逆に熱伝導性が低下する。このような観点から、大径繊維の直径は平均で500 nm ~ 100 μm とし、1 ~ 20 μm が特に好ましい。小径繊維の直径については、太すぎると大径繊維に対する絡み合いが不十分となって架橋材として十分に機能しなくなり、熱伝導性を改善する効果が不足するので、細かいほうがよい。ただし極端に細い場合は熱輸送において容量不足となる。これらのために、その直径は平均で100 nm以下とし、3 ~ 100 nmが好ましく、5 ~ 50 nmが特に好ましい。

20

【 0 0 3 3 】

大径繊維及び小径繊維の各含有量は次のとおりである。大径繊維の場合は、繊維状炭素材料の主体をなすものであり、熱伝導性を確保するために相応の含有量を確保する必要がある。ただし、含有量が多すぎると、基材が本来保有する優れた加工性、延性等の特徴が十分に得られなくなる。いずれの場合も複合材料としてのメリットが十分に得られなくなる。この観点から、大径繊維の含有量は、その比重を2としたときの体積比で表して1 ~ 75%が好ましく、5 ~ 65%が特に好ましい。

30

【 0 0 3 4 】

小径繊維の含有量は、大径繊維の含有量より十分に少ないことが重要である。すなわち、小径繊維は基本的に無配向で大径繊維に絡まり合って熱伝導的な架橋材として機能する。小径繊維が少ないと、この求めるべき機能が不足する。しかし、小径繊維は架橋材となって熱的ネットワークの構築に寄与する一方で、熱をランダムに分散させ、抵抗となって熱伝導性を低下させる原因にもなる。小径繊維の含有量が多くなると、後者の機能が顕著となり、求めるべき前者の機能を相殺して、熱伝導性を低下させる結果になる。このため、小径繊維の含有量は大径繊維の含有量に比して僅かであり、具体的にはその比重を1.4としたときの体積比で表して0.01 ~ 5%が好ましく、0.2 ~ 2%が特に好ましい。

40

【 0 0 3 5 】

これから分かるように、大径繊維に比べて十分に細い小径繊維を大径繊維に僅かに含有させることにより、2次元的、3次元的に展開する高性能な熱的ネットワークを構築するところに本発明の最大の意義がある。

【 0 0 3 6 】

繊維状炭素材料は短く、現状ではカーボンナノチューブの長さは数100 μm 、気相成長炭素繊維でも高々2 ~ 3 cmである。これら繊維状炭素材料は、通常、繊維同士が連な

50

り長鎖状を呈しており、これらが絡まったり、更には繭のような塊を形成しているもの、あるいは繊維状炭素材料のみを放電プラズマ処理して得られる繭や網のような形態を有するものであるが、最近是比较的長い真直なカーボンナノチューブや気相成長炭素繊維も開発されている。

【0037】

本発明の高熱伝導複合材料では、繊維状炭素材料の形状を特に限定するものではないが、熱伝導性を高める観点から、大径繊維は真直で長いものがよく、小径繊維は特にその形状を問わない。

【0038】

金属とセラミックスの混合粉体におけるセラミックスの含有量については重量比で20 wt %以下が好ましい。これにより、優れた焼結性や延性が確保され、目的の特性を容易に得ることが可能になる。

【0039】

塑性加工としては圧延、プレス成形等を挙げることができ、圧延は冷間圧延、温間圧延、熱間圧延のいずれかでもよい。塑性加工の後には焼鈍を行うことができる。金属種や混合するセラミックス種、繊維状炭素材料の種類及び量等に応じて最適な圧延方法を選定し、さらに得られる金属材料の残量応力を焼鈍により減少させて圧延効果を一層向上させて目的の特性を容易に得ることが可能になる。

【0040】

基材中へ配合する前の繊維状炭素材料には、予め放電プラズマ処理を施すことができ、これにより繊維状炭素材料の金属基材内への均一な分散性を著しく向上させることができる。

【0041】

放電プラズマ焼結工程においては、低圧下で低温の放電プラズマを行い、その後、高圧下で低温の放電プラズマ焼結を行う2段工程が、繊維状炭素材料の分散性を確保しながら、良好な焼結体を得るのに有効である。

【発明の効果】

【0042】

本発明の高熱伝導複合材料は、耐食性や放熱性にすぐれた純アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどの金属やセラミックスを基材とすることで、これらの材料自体が本来的に有する腐食性や高温環境下での優れた耐久性を生かすことができる。これに繊維状炭素材料を配合一体化することにより、繊維状炭素材料自体が有する優れた電気伝導、熱伝導特性、及び強度とを合併させ、所要特性の増強、相乗効果、或いは新たな機能を発揮させることができる。繊維状炭素材料として、大径繊維に小径繊維を少量混合したものを使用することにより、繊維状炭素材料による高性能な熱的ネットワークを構築でき、熱伝導機能等を特に効果的に発現させることができる。また、繊維状炭素材料の使用量の抑制により、経済性を高めることもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

以下に本発明の実施形態を説明する。本実施形態では、金属粉体又は金属とセラミックスの混合粉体もしくはセラミックス粉体の放電プラズマ焼結体中に、繊維状炭素材料からなるシートが所定間隔で配列された繊維積層型の炭素材料含有金属材料を製造する。

【0044】

この方法では、まず、繊維層となる繊維状炭素材料のシートを作製する。具体的には、大径繊維と小径繊維が所定比率に混合された混合繊維シートを作製し、より詳しくは、大径繊維が配向した混合繊維シートを作製する。ここで重要なのは、大径繊維のみ配向させて、小径繊維は配向させないことである。このため、まず、大径繊維で配向ベースシートをつくる。配向ベースシートは、気相成長過程で自然に製造されたものを使用する。或いは、大径繊維の分散液に磁場や電場を印加することで可能である。また、分散液を注射器のような射出機に入れておいて一方向に何列も押し出す方法、立て板に分散液を流す方法

10

20

30

40

50

、分散液中に板を浸漬しゆっくりと引き上げる方法といった物理的な方法によっても、大径繊維が特定方向へ配向したベースシートを形成することができる。

【 0 0 4 5 】

こうして作製された繊維配向型のベースシートに小径繊維を無配向で付着させることにより、繊維配向型の混合シートが作製される。シートに形成する前、或いはシートに形成した後に、繊維状炭素材料に放電プラズマ処理を施すことができ、それが繊維状炭素材料の延伸作用、表面活性化、粉体物の拡散等に有効なことは後で詳しく説明する。

【 0 0 4 6 】

配向ベースシートについて更に詳述すると、大径繊維として代表的な気相成長炭素繊維は、触媒を用いて基板表面から多数本を同時に気相成長させることにより製造される。その結果、基板上に多数本の繊維が二次元的に密集した形態で、気相成長炭素繊維は製造される。二次元的に密集した多数本の繊維は、製造過程でのガス流れにより一方向に倒れている場合が多く、密集繊維を基板から分離するだけで、一方向に配向した繊維シートが得られる。これはそのまま大径繊維からなるベースシートとして用いることができるし、これを軽く押圧して使用することもできる。倒れてなければ、一方向にローラ等で押し倒すことにより、一方向に配向したベースシートが得られる。

10

【 0 0 4 7 】

混合繊維シートの他の作成法としては、例えば、大径繊維と小径繊維を予め所定比率で混合してその分散液をつくり、薄く固化させることにより混合シートを作製する。分散液の段階で大径繊維と小径繊維を混合する他、予め大径繊維でベースシートをつくり、このベースシートに小径繊維を付着させることによっても混合繊維シートを作製することが可能である。

20

【 0 0 4 8 】

繊維状炭素材料の混合シートが作製されると、そのシートの両面又は片面に金属粉体又は金属とセラミックスの混合粉体もしくはセラミックス粉体を付着させる。これを重ねて加圧し放電プラズマ焼結することにより、繊維積層構造の高熱伝導複合材料が製造される。

【 0 0 4 9 】

繊維状炭素材料が同一方向に配向したシートを使用する場合、積層過程でその配向方向を揃えることが重要である。放電プラズマ焼結加工、その後の塑性加工、繊維状炭素材料に対する事前の放電プラズマ処理等については、後で説明する。

30

【 0 0 5 0 】

本実施形態において、放電プラズマ焼結（処理）する工程は、ダイとパンチの間に乾燥した混練分散材の粉体又は固形物を装填し、上下のパンチで加圧しながら直流パルス電流を流すことにより、ダイ、パンチ、および被処理材にジュール熱が発生し、混練分散材を焼結する方法であり、パルス電流を流すことで粉体と粉体、繊維状炭素材料の間で放電プラズマが発生し、粉体と繊維状炭素材料表面の不純物などが消失して活性化されるなど等の作用により焼結が円滑に進行する。

【 0 0 5 1 】

繊維状炭素材料のみに施す放電プラズマ処理条件は、特に限定されるものでないが、例えば温度は200～1400、時間1～2時間程度、圧力は0～10MPaの範囲から適宜選定することができる。放電プラズマ処理を、放電プラズマ焼結工程前に行うことにより、繊維状炭素材料の延伸作用、表面活性化、粉体物の拡散等の作用効果が生じ、後の放電プラズマ焼結の円滑な進行とともに、焼結体に付与する熱伝導性、導電性が向上する。

40

【 0 0 5 2 】

積層体に対する放電プラズマ焼結は、用いるセラミックス粉体や金属粉体の通常の焼結温度より低温で処理することが好ましい。また、特に高い圧力を必要とせず、焼結時、比較的低压、低温処理となるように条件設定することが好ましい。

【 0 0 5 3 】

50

積層体に対する放電プラズマ焼結は又、まず低圧下で低温のプラズマ放電を行い、その後高圧下で低温の放電プラズマ焼結を行う2工程とすることも好ましい。該焼結後の析出硬化、各種熱処理による相変態を利用することも可能である。なお、圧力と温度の高低は、前記2工程間で相対的なものであり、両工程間で高低の差異を設定できればよい。

【0054】

得られた放電プラズマ焼結体を塑性変形する工程は、公知のプレス成形のほか、冷間圧延、温間圧延、熱間圧延のいずれの圧延方法であってもよい。例えば、金属焼結体の金属種や混合するセラミックス種や繊維状炭素材料量に応じて最適な圧延方法を選定する。また、複数パスの圧延を施す際に、例えば冷間圧延、温間圧延を組み合わせることも可能である。

10

【0055】

冷間圧延は、得られたブロック状、板状、線状の焼結体をそのまま圧延するもので、所要の圧下率で1パスから複数パスを繰り返して所要の厚みの板材、薄板、線材に加工することができる。1回の圧下率や総圧下率ならびに圧延ロール径などは、金属種や混合するセラミックス種や繊維状炭素材料量に応じて、圧延材料にクラックなどが生じないように適宜選定される。

【0056】

温間又は熱間によるプレス成形や圧延は、必要とする形態と材質に応じて適宜選定でき、例えば金属焼結体の性状に応じて冷間圧延が容易でないかあるいは圧延効率を向上させる目的で採用することが可能で、金属焼結体の金属種や混合するセラミックス種や繊維状炭素材料量に応じて、1回の圧下率や総圧下率ならびにパス回数、圧延ロール径などを考慮し、材料の加熱温度を適宜選定するものである。

20

【0057】

プレス成形や圧延後の焼鈍工程は、必要に応じて施すものであり、例えば前述のとおり、金属種や混合するセラミックス種や繊維状炭素材料量に応じて最適な圧延方法や組合せ、圧延条件が選定されるが、さらに圧延金属材料の残量応力を減少させて圧延効果を一層向上させたり、所要の特性を容易に得る目的など、選定した圧延方法や組合せ、圧延条件等に応じて、焼鈍の時期、温度条件、回数等が適宜選定される。

【0058】

塑性変形あるいは塑性変形と焼鈍処理されたこの発明の複合材料は、さらに機械加工することが容易であり、目的の用途や形態に応じた種々形状に加工でき、さらには加工した金属材料同士や異材質とをろう材、又は放電プラズマによる圧着等で接合加工することも可能である。

30

【実施例】

【0059】

次に、本発明の効果を具体例をもって明らかにする。金属粉末として、平均粒子径が30 μm のアルミニウム粉末を用意した。繊維状炭素材料として、気相成長炭素繊維の配向シートと、太さが1~50nm(平均30nm)で長さが数100 μm のカーボンナノチューブを用意した。気相成長炭素繊維の配向シートは、太さが1~50 μm (平均10 μm)で長さが約2~3mmの気相成長炭素繊維の密集体であり、その繊維の方向を表面に平行で且つ同一の方向に配向させた厚みが100 μm オーダーの繊維配向シートである。このような配向シートが気相成過程で自然に製造されることは前述したとおりである。

40

【0060】

カーボンナノチューブは、基板表面の多数点から垂直に成長したものを刈り取るようにして採取したものである。これをIPA(イソプロピルアルコール)中に分散させてカーボンナノチューブ分散液を作製した。作製されたカーボンナノチューブ分散液を気相成長炭素繊維からなる配向ベースシートに均一に滴下し、カーボンナノチューブを少量含有する気相成長炭素繊維の配向シートを作製した。配向シートにおいてカーボンナノチューブは一方向に配向した気相成長炭素繊維間を架橋し、2次元、3次元に展開した熱伝導ネットワークを形成する。

50

【0061】

カーボンナノチューブ分散液の滴下量の調整により、カーボンナノチューブ量が異なる2種類の配向シートを作製した。また、参考のために、カーボンナノチューブを加えない気相成長炭素繊維単独の配向シートも作製した。

【0062】

3種類の繊維配向シートが作製されると、各配向シートから直径が10mmの円形シートを多数打ち抜いた。それらの円形シートの上にアルミニウム粉末を載せ、この操作を繰り返すことにより、3種類の配向シートのそれぞれについて、直径10mm×高さ20mmの円柱状積層体を作製した。

【0063】

このとき、円形の配向シート間に挟むアルミニウム粉末量の調整により、大径繊維の含有量を10～60vol%の範囲内で様々に変更した。すなわち、アルミニウム粉末量を多くすることにより、大径繊維の含有量は低下し、円柱状積層体における繊維配向シートの積層枚数も減少する。反対に、アルミニウム粉末量を少なくすることにより、繊維状炭素材料の含有量は増大し、円柱状積層体における配向シートの積層枚数は増加する。その結果として、円柱状積層体における円形配向シートの積層枚数は約100～250枚の範囲内で変化した。円形配向シートを重ねる際には、そのなかの気相成長炭素繊維の配向方向が同一方向を向くように注意を払った。

【0064】

作製された種々の円柱状積層体を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、高さ方向に加圧した。これによりダイ内の円柱状積層体10は高さ約15mmまで圧縮された。この状態で、ダイ内の円柱状積層体を575×60分間の条件で放電プラズマ焼結した。その際、昇温速度は100/minとし、30MPaの圧力を付加し続けた。その結果、円柱状のアルミニウム粉末焼結体の中に中心線に直角な炭素繊維層が中心線方向に所定間隔で幾層にも積層された円柱状のアルミニウムと繊維状炭素材料の複合材料が製造された。

【0065】

製造された複合材料の模式図を図2(a)(b)に示す。製造された円柱形状の複合材料10では、円板状のアルミニウム粉末焼結層12と炭素繊維層11とが交互に積層されている。複合材料10の直径は10mm、高さは加圧焼結過程での収縮により約11～12mmになっていた。炭素繊維層11における繊維は、大径繊維である気相成長炭素繊維1が層表面に平行(複合材料の中心線に直角)で、且つ同じ方向に配向しており、3種類中の2種類では、これに、小径繊維であるカーボンナノチューブがランダムに絡まりあっている。

【0066】

繊維配向方向の熱伝導率を測定するために、円柱形状の複合材料10の繊維配向方向中央部から、複合材料10の中心線に直角な方向の円盤状の試験片20を採取した。試験片20の直径は10mm、厚みは2～3mmであり、試験片20の中心線は複合材料10の中心線に直角で、且つ繊維層11における気相成長炭素繊維1の配向方向に一致している。すなわち、各試験片20では、その中心線に直角な繊維層11が、繊維層11に直角な方向に所定間隔で積層されており、各繊維層11における気相成長炭素繊維1の配向方向は試験片20の中心線方向に一致しているのである。

【0067】

3種類の配向シートを使用した複合材料のそれぞれについて、採取された試験片により中心線方向、すなわち気相成長炭素繊維配向方向の熱伝導率を測定した。参考のために作製したアルミニウム粉末単体のサンプルと共に、熱伝導率の測定結果を図3示す。

【0068】

アルミニウム単体の焼結体の熱伝導率は約200W/mKである。大径繊維である気相成長炭素繊維が一方に配向した繊維シートを使用した複合材料の場合、繊維量の増大に伴って配向方向の熱伝導率が上昇する。その度合いは、30wt%の含有で約300W/

10

20

30

40

50

mK、60wt%の含有で約500W/mKである。

【0069】

これに対し、配向繊維シートにおいて、小径繊維であるカーボンナノチューブを加えたものは、僅か0.6vol%の含有で、複合材料の配向方向の熱伝導率が大幅に向上する。具体的には、大径繊維の含有量が30vol%の場合で、熱伝導率は約300W/mKから400W/mK以上に上昇し、大径繊維の含有量が60vol%の場合で熱伝導率は約500W/mKから600W/mK以上に上昇する。小径繊維の含有量が1vol%の場合も同じ傾向を示す。

【0070】

このように、気相成長炭素繊維が配向した繊維シートに僅かのカーボンナノチューブを無配向で加えることにより、配向方向の熱伝導性が飛躍的に向上する。これはカーボンナノチューブの混合により、配向した気相成長炭素繊維が架橋され、2次元的、3次元的に展開する高性能な熱伝導ネットワークが形成されたことの証左であると考えられる。要求される熱伝導性が同一の場合は、カーボンナノチューブの混合により、繊維状炭素材料の使用量を減少させることができ、経済性が向上する。図3で言えば、要求される熱伝導度が500W/mKのとき、繊維シートが気相成長炭素繊維単体の場合は60vol%の繊維量を必要とするのに対し、カーボンナノチューブを僅かに混合すれば約30vol%の繊維量でこれを達成でき、繊維状炭素材料の使用量を殆ど半減できるのである。

10

【0071】

また、本発明者らによる別の実験から、アルミニウム基材において、純アルミニウム粉末へのAl-12%Si粉末の添加が、熱伝導率の向上に有効なことを確認している。すなわち、アルミニウム粉末焼結体からなる基材を有する積層構造の複合材料を製造する際に、純アルミニウム粉末にAl-12%Si粉末に添加して焼結を行うと、複合材料の熱伝導性が向上する。

20

【0072】

より詳しく説明すると、純アルミニウム粉末にAl-12%Si粉末に添加すると、アルミニウム粉末焼結体自体の熱伝導性は若干低下する。ところが、ここに繊維状炭素材料が共存すると、その複合材料の熱伝導性が向上する。この傾向は、Al-12%Si粉末の添加量が多いほど、また複合材料における繊維状炭素材料の含有量が多いほど顕著である。Al-12%Si粉末の添加が、繊維状炭素材料の共存下で熱伝導性の向上に有効な理由は次のように考えられる。

30

【0073】

純Alの融点は約660であるのに対し、Al-12%Si合金の融点は約590であり、純Alの融点より若干低い。このため焼結過程でAl-12%Si合金のみが先に溶解し、純Al粒子間、或いは純Al粒子と繊維状炭素材料との間などに入り込み、密着性が向上する。更に、Si拡散が進み、Al粒子の表面にSi拡散層ができることも、熱伝導性の向上に有利に働くと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の高熱伝導複合材料は、例えばアルミニウム合金、ステンレス鋼等の金属粉体を用いて高熱伝導度に優れた熱交換器やヒートシンク、各種放熱板、燃料電池のセパレータなどを製造することができ、さらに金属粉体とセラミックス粉体を用いて、耐腐食性、耐高温特性に優れた電極材料、発熱体、配線材料、熱交換器、燃料電池などを製造することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】積層型複合材料の繊維層における繊維の配向イメージを示す模式図であり、(a)は従来材料の場合、(b)本発明材料の場合をそれぞれ示す。

【図2】実施例で作製した複合材料及び複合材料から採取する試験片の各形状を示す模式図であり、(a)は平面図、(b)立面図である。

50

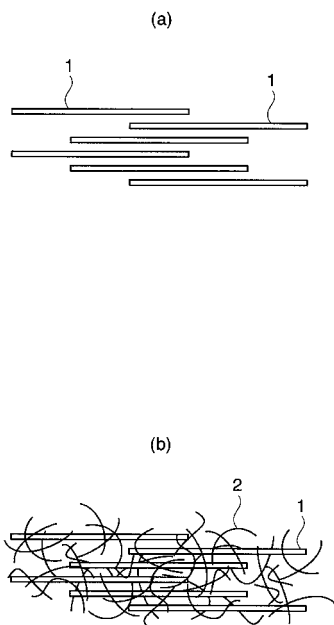
【図3】積層型複合材料における繊維量と熱伝導度との関係を、従来材料と本発明材料とについて示す図表である。

【符号の説明】

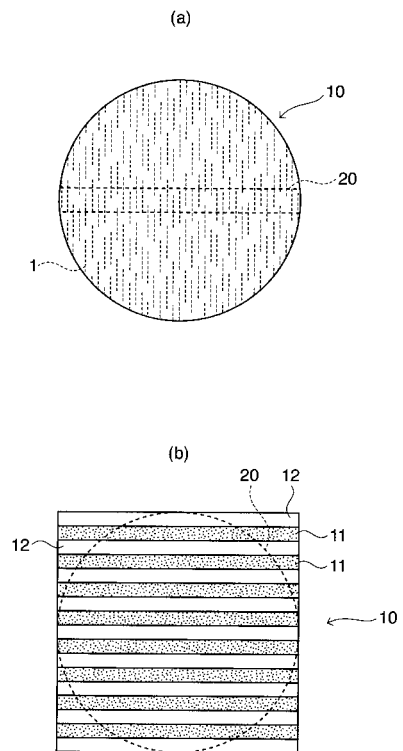
【0076】

- 1 気相成長炭素繊維（大径繊維）
- 2 カーボンナノチューブ（小径繊維）
- 10 複合材料
- 11 繊維層
- 12 粉末焼結層
- 20 試験片

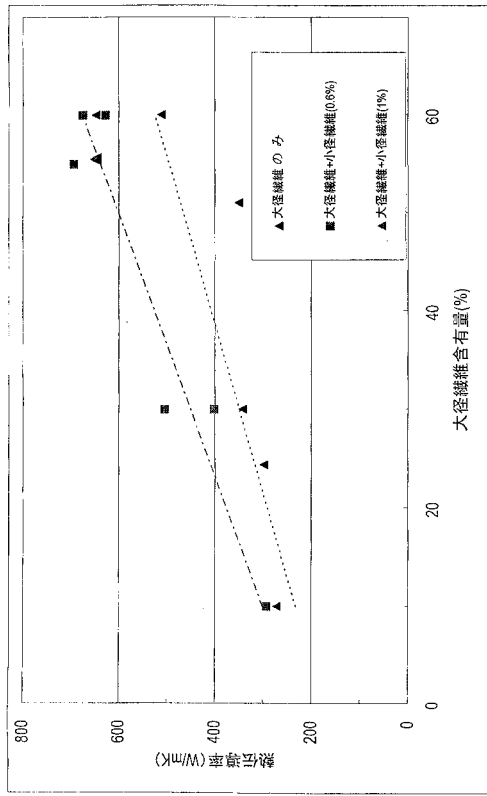
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 4 B 35/80	(2006.01)	C 0 4 B 35/80	B
C 0 4 B 35/64	(2006.01)	C 0 4 B 35/64	E
C 2 2 C 101/10	(2006.01)	C 2 2 C 101:10	

- (72)発明者 今西 輝光
兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内
- (72)発明者 佐藤 豊弘
兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内
- (72)発明者 仲摩 信人
兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内
- (72)発明者 垣辻 篤
大阪府和泉市あゆみ野2番7-1 大阪府立産業技術総合研究所内
- (72)発明者 佐々木 克彦
北海道札幌市白石区中央3丁目4番2号-16

審査官 河野 一夫

- (56)参考文献 国際公開第2006/120803(WO,A1)
国際公開第2006/051782(WO,A1)
特開2006-144030(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 C 1 / 0 0 - 4 9 / 1 4
B 2 2 F 3 / 1 4
B 2 2 F 3 / 2 4
C 0 1 B 3 1 / 0 2
C 0 4 B 3 5 / 6 4
C 0 4 B 3 5 / 8 0