



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202108501 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：109114267

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 29 日

(51)Int. Cl. : C01B32/05 (2017.01)

C04B35/524 (2006.01)

(30)優先權：2019/06/28 日本

2019-121941

(71)申請人：日商三菱鉛筆股份有限公司 (日本) MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：山田邦生 YAMADA, KUNITAKA (JP) ; 小山隆雄 KOYAMA, TAKAO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

玻璃狀碳成形體

(57)摘要

本發明之玻璃狀碳成形體係最大內接球直徑為 5mm 以上，具有分散於玻璃狀碳成形體中的直徑 500nm 以下之氣孔，且密度為 1.1g/cm^3 以上。



202108501

【發明摘要】

【中文發明名稱】

玻璃狀碳成形體

【中文】

本發明之玻璃狀碳成形體係最大內接球直徑為5mm以上，具有分散於玻璃狀碳成形體中的直徑500nm以下之氣孔，且密度為1.1g/cm³以上。

【 指 定 代 表 圖 】 無
【 代 表 圖 之 符 號 簡 單 說 明 】 無

【 特 徵 化 學 式 】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

玻璃狀碳成形體

【技術領域】

【0001】本發明關於在需要厚度的各式各樣之用途中能展開的玻璃狀碳成形體及玻璃狀碳成形體之製造方法。

【先前技術】

【0002】以往，將硬化性樹脂予以碳化燒成而得之玻璃狀的具有非常均質、緻密的構造之玻璃狀碳(非晶質碳)係被廣泛使用。如此的碳材料係除了一般的碳材料之特長的導電性、化學安定性、耐熱性、高純度等之性質之外，還具有構成粒子不脫落，不滲透性之優異的特長。活用此等之特長的玻璃狀碳係被利用於夾具、容器、半導體製造裝置用構件等。

【0003】專利文獻1中揭示一種碳質多孔體，其特徵為：包含非晶質碳成分作為骨架材料，於其組織中以重量比包含0～50%的碳粉末，且鬆密度為 $0.3 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ 。

【0004】專利文獻2中揭示一種碳質多孔體，其特徵為：包含非晶質碳作為骨架材料，鬆密度為 $0.3 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ ，且其表面部中的空隙之比例係比中心部更小。

【0005】專利文獻3中揭示一種玻璃狀碳材料之製造方法，其係使硬化性樹脂硬化，將所得之硬化樹脂予以燒

成而製造玻璃狀碳材料之方法，其特徵為：於使前述硬化性樹脂硬化之前，使熱塑性酚樹脂溶解於前述硬化性樹脂。

【0006】專利文獻4中揭示一種玻璃狀碳材料之製造方法，其係將硬化前的初期縮合物之狀態下可含有20重量%以上的水之熱硬化性樹脂，在惰性環境中於800℃以上之溫度予以碳化燒成而製造玻璃狀碳材料之方法，其中該熱硬化性樹脂具有特定的組成及黏度。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本特開2003-128475號公報

[專利文獻2]日本特開2003-165784號公報

[專利文獻3]日本特開平10-152310號公報

[專利文獻4]日本特公昭63-44684號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0008】近年來，於尺寸大且機械強度大的玻璃狀碳成形體，例如板狀之情況中，對於厚度厚且機械強度大的玻璃狀碳成形體之需求係存在。然而，藉由以往之方法來製造大的玻璃狀碳成形體時，有在碳化時發生破裂及所得之玻璃狀碳成形體的強度小等之問題。

【0009】因此，存在提供尺寸大且機械強度大的玻璃

狀碳成形體之必要性。

[解決課題的手段]

【0010】本發明者們專心致力地檢討，結果發現藉由以下之手段可解決上述課題，而完成本發明。即，本發明係如下述：

〈態樣1〉一種玻璃狀碳成形體，其最大內接球直徑為5mm以上，具有分散於前述玻璃狀碳成形體中的直徑500nm以下之氣孔，且密度為 1.1g/cm^3 以上。

〈態樣2〉如態樣1記載之玻璃狀碳成形體，其聲阻抗為 $2\sim 6\text{Mrayl}$ (兆瑞利)。

〈態樣3〉如態樣1或2記載之玻璃狀碳成形體，其中前述氣孔之直徑超過0nm且為300nm以下之範圍內。

〈態樣4〉如態樣1～3中任一項記載之玻璃狀碳成形體，其進一步含有分散於前述玻璃狀碳成形體中之碳質粉體。

〈態樣5〉如態樣1～4中任一項記載之玻璃狀碳成形體，其依據JIS K 7074的彎曲強度為 $50\sim 250\text{MPa}$ 。

〈態樣6〉如態樣1～5中任一項記載之玻璃狀碳成形體，其依據JIS K 7074的彎曲彈性模數為 $10\sim 35\text{GPa}$ 。

〈態樣7〉一種如態樣1～6中任一項記載之玻璃狀碳成形體之製造方法，其包含：

藉由混合硬化性樹脂、消失性物質及溶劑而使該等相溶，製作前驅物組成物，以及

將前述前驅物組成物在非氧化環境下熱處理，使前述硬化性樹脂碳化而形成前述玻璃狀碳成形體之本體，且使前述消失性物質消失，而形成前述玻璃狀碳成形體的前述氣孔。

〈態樣8〉如態樣7記載之玻璃狀碳成形體之製造方法，其中以前述前驅物組成物之固體成分的重量為基準，前述消失性物質之含有率超過0重量%且為30重量%以下。

〈態樣9〉如態樣7或8記載之玻璃狀碳成形體之製造方法，其中前述消失性物質之熱分解溫度為300℃～500℃。

〈態樣10〉如態樣7～9中任一項記載之玻璃狀碳成形體之製造方法，其中使前述前驅物組成物中進一含有碳質粉體。

〈態樣11〉如態樣7～10中任一項記載之玻璃狀碳成形體之製造方法，其中前述溶劑之沸點為150℃以上。

[發明的效果]

【0011】依照本發明，可提供尺寸大且機械強度大之玻璃狀碳成形體。

【實施方式】

[實施發明的形態]

《玻璃狀碳成形體》

【0012】本發明之玻璃狀碳成形體係最大內接球直徑

為5mm以上，具有分散於玻璃狀碳成形體中的直徑500nm以下之氣孔，且密度為 1.1g/cm^3 以上。

【0013】本發明上述之構成，儘管為大尺寸，但由於直徑500nm以下之氣孔的存在及高密度，而可為具有大的機械強度之玻璃狀碳成形體。

【0014】此處，本說明書中所謂的「玻璃狀碳成形體」，例如意指玻璃狀碳係佔成形體的50體積%以上、60體積%以上、70體積%以上、80體積%以上或90體積%以上，且佔100體積%以下、98體積%以下或95體積%以下。又，玻璃狀碳成形體較佳90體積%以上、95體積%以上或98體積%以上由玻璃狀碳及分散於玻璃狀碳中的碳質粉體所構成。

【0015】玻璃狀碳成形體的最大內接球直徑大者係意指該玻璃狀碳成形體之尺寸大，其值可為5mm以上、7mm以上、10mm以上、13mm以上、15mm以上、18mm以上或20mm以上，且可為100mm以下、90mm以下、80mm以下、70mm以下、60mm以下、50mm以下、40mm以下、35mm以下、30mm以下或25mm以下。

【0016】玻璃狀碳成形體之密度可為 1.1g/cm^3 以上或 1.2g/cm^3 以上，且可為 1.8g/cm^3 以下、 1.7g/cm^3 以下、 1.6g/cm^3 以下、 1.5g/cm^3 以下、 1.4g/cm^3 以下或 1.3g/cm^3 以下。此密度可為依據JIS Z 8807測定的密度。

【0017】本發明之玻璃狀碳成形體可為碳塊、碳板等之形態。特別地，於本發明之玻璃狀碳成形體為碳板時，

上述之最大內接球直徑係碳板中的最厚部分之厚度。

【0018】從提高玻璃狀碳成形體的機械強度之觀點來看，本發明之玻璃狀碳成形體的聲阻抗為2Mrayl以上或3Mrayl以上。又，可為6Mrayl以下、5Mrayl以下或4Mrayl以下。

【0019】上述之聲阻抗係藉由以下之式(1)求出。

$$\text{聲阻抗 (Z:Mrayl)} = \text{密度 } (\rho:\text{g/cm}^3) \times \text{音速 (C:m/sec)} / 10^3 \quad (1)$$

【0020】此處，上述之音速例如可為依據JIS Z 2353-2003測定的音速。

【0021】上述之聲阻抗例如可在以下言及的玻璃狀碳成形體之製造方法中，藉由調節碳質粉體的種類及含量、消失性物質的種類及含量而調節。

【0022】本發明之玻璃狀碳成形體之氣孔之直徑超過0nm，且為1nm以上、3nm以上、5nm以上、8nm以上、10nm以上、15nm以上、20nm以上、30nm以上、40nm以上、50nm以上、60nm以上、70nm以上、80nm以上或90nm以上者，從使碳化過程中產生的熱分解氣體之脫氣成為容易，使製造成為容易之觀點來看較宜，又500nm以下、450nm以下、400nm以下、350nm以下、300nm以下、250nm以下、220nm以下、200nm以下、180nm以下、150nm以下、130nm以下或110nm以下者，從不使玻璃狀碳成形體之密度過度降低，結果能確保良好的機械強度之觀

點來看較宜。該氣孔之直徑例如可為藉由掃描型電子顯微鏡 (SEM) 的影像解析法、X射線 CT 法或氣體吸附法等所測定之平均之直徑。

【0023】具有上述構成的玻璃狀碳成形體之依據 JIS K 7074 的彎曲強度可為 50MPa 以上、60MPa 以上、70MPa 以上、80MPa 以上、90MPa 以上、100MPa 以上或 110MPa 以上。又，該彎曲強度可為 250MPa 以下、240MPa 以下、230MPa 以下、220MPa 以下、210MPa 以下、200MPa 以下、190MPa 以下、180MPa 以下、160MPa 以下、150MPa 以下、140MPa 以下或 130MPa 以下。

【0024】此處，彎曲強度係依據 JIS K 7074 測定者。具體而言，指於兩端經單純支撐的試驗片之 1 點，施加荷重 (3 點彎曲)，以指定的試驗速度彎曲試驗片，使用所得之破壞時加重或最大荷重，用以下之式所求得的彎曲彈性模數 σ_b (MPa)。

$$\sigma_b = (3 P_b L) / (2 b h^2)$$

式中，L 意指支點間距離 (mm)，b 意指試驗片之寬度 (mm)，h 意指試驗片之厚度 (mm)，Pb 意指破壞時加重或最大荷重 (N)。此處，請留意可將試驗片分割成任意之大小，進行測定。

【0025】具有上述構成之玻璃狀碳成形體的依據 JIS K 7074 之彎曲彈性模數可為 10GPa 以上、11GPa 以上、12GPa 以上、13GPa 以上、14GPa 以上、15GPa 以上、16GPa 以上或 17GPa 以上。又，該彎曲彈性模數可為 35GPa

以下、33GPa以下、30GPa以下、29GPa以下或28GPa以下。

【0026】此處，彎曲彈性模數係依據JIS K 7074測定者。具體而言，指於兩端經單純支撐的試驗片之1點，施加荷重(3點彎曲)，以指定的試驗速度彎曲試驗片，記錄荷重-撓曲曲線，使用荷重-撓曲曲線之直線部的初期之梯度，用以下之式所求得的彎曲彈性模數Eb(MPa)。

$$E_b = (1/4) \times (L^3 / b h^3) \times (P / \delta)$$

式中，L意指支點間距離(mm)，b意指試驗片之寬度(mm)，h意指試驗片之厚度(mm)，P/δ意指荷重-撓曲曲線之直線部之梯度(N/mm)。此處，請留意可將試驗片分割成任意之大小，進行測定。

【0027】本發明之玻璃狀碳成形體可進一步含有分散於玻璃狀碳成形體中之碳質粉體。

【0028】以下，說明本發明之玻璃狀碳成形體的各構成要素。

【0029】

〈玻璃狀碳〉

玻璃狀碳係可例如藉由使含有硬化性樹脂、消失性物質及溶劑之前驅物組成物碳化而得。詳細而言，關於玻璃狀碳成形體之製造方法，進行說明。

【0030】

〈碳質粉體〉

碳質粉體可為分散於玻璃狀碳中的碳粒子。

【0031】作為碳粒子，例如可舉出非晶質碳粉末、石墨烯、碳奈米管、石墨及碳黑等。此等係可單獨使用，且也可組合而使用。

【0032】碳粒子之形狀係沒有特別的限定，例如可舉出扁平狀、陣列狀、球狀等之形狀。

【0033】碳粒子之平均粒徑可為10nm以上、20nm以上、30nm以上、50nm以上、70nm以上、100nm以上、200nm以上、300nm以上、500nm以上、700nm以上、1 μ m以上、2 μ m以上或3 μ m以上，且可為20 μ m以下、18 μ m以下、15 μ m以下、13 μ m以下、10 μ m以下或7 μ m以下。此處，於本說明書中，平均粒徑係意指於雷射繞射法中藉由體積基準所算出的中值粒徑(D50)。由於碳粒子之平均粒徑為10nm以上，而容易分散，且抑制增黏，結果可使對於模具的填充及脫泡處理成為容易。又，由於碳粒子之平均粒徑為20 μ m以下，可抑制碳粒子之沈降，結果可容易分散。

【0034】以玻璃狀碳成形體全體的重量為基準，玻璃狀碳成形體中的碳質粉體之含有率可為50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、35重量%以下、30重量%以下、25重量%以下、20重量%以下或15重量%以下，且可為5重量%以上、7重量%以上或10重量%以上。由於碳質粉體之含量為50重量%以下，可更容易地進行玻璃狀碳成形體之成形。又，由於碳質粉體之含量為5重量%以上，可確保玻璃狀碳成形體之良好機械性質。

【 0035 】**《 玻璃狀碳成形體之製造方法 》**

製造玻璃狀碳成形體的本發明之方法係包含以下：

藉由混合硬化性樹脂、消失性物質及溶劑而使該等相溶，製作前驅物組成物，以及

將前驅物組成物在非氧化環境下熱處理，使硬化性樹脂碳化而形成玻璃狀碳成形體之本體，且使消失性物質消失，而形成玻璃狀碳成形體的前述氣孔。

【 0036 】 以往，欲製造最大內接球直徑為 5mm 以上的玻璃狀碳成形體時，因在硬化之階段或碳化之初期階段中，生成大量的低分子量物質，而體積大幅收縮，且由該低分子量物質所成之氣體係蓄積於內部，因此有容易發生裂痕之問題。所欲製作的玻璃狀碳成形體之最大內接球直徑愈大，在離成形體之表面遠(深)處所發生的氣體愈多，因此體積的收縮及氣體的發生量變大，結果在碳化之階段中施加於碳前驅物的應力變大，容易發生裂痕等。

【 0037 】 相對於其，本發明者們發現藉由上述方法，可製造最大內接球直徑為 5mm 以上的玻璃狀碳成形體。具體而言，藉由硬化性樹脂、消失性物質及溶劑相溶，於碳化之階段中，可在碳前驅物全體中不偏頗地形成能從碳前驅物之內部放出氣體之通路，結果可良好地抑制氣體之蓄積所伴隨的應力，因此可不在產生裂痕下製造上述之玻璃狀碳成形體。

【 0038 】 如上述所製造的玻璃狀碳成形體之密度可為

1.1g/cm³以上或1.2g/cm³以上，且可為1.8g/cm³以下、1.7g/cm³以下、1.6g/cm³以下、1.5g/cm³以下、1.4g/cm³以下或1.3g/cm³以下。

【0039】本發明之方法可進一步包含：藉由將前驅物組成物投入模具中而使其硬化，將前驅物組成物成形。

【0040】

〈前驅物組成物之製作〉

前驅物組成物之製作係藉由混合硬化性樹脂、消失性物質及溶劑，使此等相溶而進行。

【0041】混合係可以分散機等眾所周知之攪拌手段進行。

【0042】於前驅物組成物中，可進一步添加碳質粉體。碳質粉體之添加係可與硬化性樹脂、消失性物質及溶劑一地進行，或也可在混合此等之後進行。

【0043】

〈前驅物組成物之成形〉

前驅物組成物之成形係可藉由將前驅物組成物投入模具中，使其硬化而進行。

【0044】

〈前驅物組成物之熱處理〉

前驅物組成物之熱處理係將前驅物組成物在非氧化環境下熱處理，使硬化性樹脂碳化而形成玻璃狀碳成形體之本體，且使消失性物質消失，而形成玻璃狀碳成形體的前述氣孔。

【0045】熱處理例如可升溫到800℃以上、850℃以上或900℃以上且3000℃以下、2800℃以下、2500℃以下、2200℃以下、2000℃以下、1800℃以下、1600℃以下、1500℃以下、1400℃以下、1300℃以下、1200℃以下、1150℃以下、1100℃以下、1050℃以下或1000℃以下之溫度為止而進行。

【0046】以下，說明製造玻璃狀碳成形體的本發明之方法中使用之物。

【0047】
(硬化性樹脂)

硬化性樹脂大體上係3次元交聯而硬化之樹脂。特別地，本發明之硬化性樹脂較佳為使用在非氧化環境下加熱到1000℃為止時，不熱分解而可碳化，且碳化產率為40%以上之硬化性樹脂。

【0048】作為該硬化性樹脂，例如可使用一種或二種以上的呋喃樹脂、酚樹脂、環氧樹脂、呋喃-酚系樹脂、酚改質呋喃共縮合物、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、呋喃-脲系樹脂等之硬化前驅物。

【0049】
(硬化劑)

例如，使用呋喃樹脂、酚-呋喃系樹脂、呋喃-脲系樹脂作為硬化性樹脂時，作為硬化劑，例如可使用對甲苯磺酸等之有機磺酸系硬化劑。

【0050】

(消失性物質)

消失性物質係在所給予的熱分解溫度下，可因熱分解而消失之物質，尤其有機物。

【0051】該熱分解溫度係可藉由升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、氮氣環境下之TG測定而求得。具體而言，可於各測定溫度 T 的重量減少率 $W(\%)$ 中，求出在各溫度的 dW/dT ，將繪圖時的 dW/dT 之波峰溫度當作物質之熱分解溫度。

【0052】消失性物質之熱分解溫度較佳為比上述硬化性樹脂碳化的溫度更低的溫度，例如較佳為 500°C 以下、 480°C 以下、 450°C 以下或 420°C 以下。由於熱分解溫度為上述溫度，可良好地構築通路，該通路係用於抽出在硬化性樹脂之碳化溫度範圍中產生的由低分子量物質所成之氣體。

【0053】又，此熱分解溫度較佳為 300°C 以上、 320°C 以上、 350°C 以上或 380°C 以上。由於熱分解溫度為 300°C 以上，可抑制在碳化之初期溫度中因發生大量的低分子量物質而造成前驅物組成物之急劇收縮，結果可抑制上述之通路關閉。

【0054】作為消失性物質，例如可使用聚乙烯縮丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯啉酮及聚乙二醇等。

【0055】特別地，使用聚乙二醇作為消失性物質時，從使熱分解溫度成為上述範圍內之觀點來看，消失性物質之分子量較佳為400以上、600以上、800以上、1000以上、3000以上、5000以上、8000以上、10000以上、12000

以上、14000以上或17000以上，且100000以下、90000以下、80000以下、70000以下、60000以下、50000以下、45000以下、40000以下、35000以下、30000以下或25000以下。再者，混合分子量不同的消失性物質而使用時，在各成分之含有率所偏重的分子量之加權平均係可在上述之範圍內。

【0056】消失性物質之含有率，以前驅物組成物之固體成分的重量為基準，從良好地形成上述通路之觀點來看，較佳為超過0重量%，且1重量%以上、2重量%以上、3重量%以上或4重量%以上，而且從使玻璃狀碳成形體的機械強度成為良好之觀點來看，較佳為10重量%以下、9重量%以下、8重量%以下、7重量%以下、6重量%以下或5重量%以下。此處，「前驅物組成物之固體成分的重量」係意指硬化性樹脂及消失性物質之合計重量。

【0057】

(溶劑)

本發明之溶劑係可與硬化性樹脂及消失性物質相溶之溶劑。此處，於本說明書中，所謂「相溶」，就是意指將硬化前且碳質粉體的添加前之前驅物組成物，以光學顯微鏡放大至100倍以上而觀察時，看不到未溶解物之狀態。

【0058】從長地維持與消失性物質的相溶狀態，結果良好地形成通路之觀點來看，溶劑之沸點較佳為150℃以上。該沸點可為150℃以上、160℃以上、170℃以上、180℃以上、190℃以上或200℃以上，且也可為300℃以下、

280℃ 以下或 250℃ 以下。

【0059】作為溶劑，例如可舉出苯甲醇等之醇、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二甲亞砜(DMSO)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAC)等之非質子系極性溶劑、丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、分子量600以下的聚乙二醇等之二醇系溶劑、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇(Sorfit)等之二醇醚等。可一種或二種以上混合而使用此等。

【0060】作為滿足上述溶解度參數之條件的硬化性樹脂/熱分解性有機物/溶劑之組合，例如可採用以下之組合：

呋喃樹脂/聚乙二醇/苯甲醇+四乙二醇、呋喃樹脂/聚乙二醇/苯甲醇+三乙二醇、呋喃樹脂/聚乙二醇/苯甲醇+二乙二醇、呋喃樹脂/聚乙烯吡咯啉酮/苯甲醇+四乙二醇、酚樹脂/聚乙二醇+PVB/四乙二醇+苯甲醇、呋喃樹脂/聚乙二醇/NMP。

此等係一例，只要具有均勻的相溶狀態之組合則可採用。

[實施例]

【0061】藉由實施例及比較例，具體地說明本發明，惟本發明不受此等所限定。

【0062】

《實施例1》

摻合作為硬化性樹脂的呋喃樹脂(VF303，日立化成公司)120重量份、作為消失性物質的分子量11000之聚乙二醇(PEG)(熱分解溫度426℃)14重量份以及作為溶劑的苯甲醇(BA)(沸點205℃)26重量份及四乙二醇(TEG)(沸點328℃)40重量份，以分散機等充分地攪拌而得到均勻的溶液。以前驅物組成物之固體成分的重量為基準，消失性物質之含有率為10重量%。

【0063】於所得之溶液中，添加作為硬化劑的對甲苯磺酸(PTS)2重量份，將更攪拌而均化者予以減壓脫泡處理，得到前驅物組成物。將此前驅物組成物填充於直徑100mm厚度25mm之模具中，使其硬化。從模具取出經硬化的前驅物組成物，於氮氣環境下，熱處理到1000℃之溫度為止，得到直徑80mm厚度20mm之玻璃狀碳成形體。

【0064】所得之玻璃狀碳成形體係藉由SEM的影像解析法所測定的氣孔之直徑為50nm左右，彎曲強度為80MPa，彎曲彈性模數為19GPa，聲阻抗為4.5Mrayl之玻璃狀碳成形體。

【0065】

《實施例2》

摻合作為硬化性樹脂的呋喃樹脂(VF303，日立化成公司)126重量份、作為熱分解性有機物的分子量20000之聚乙二醇(熱分解溫度426℃)10重量份、作為溶劑的Sorfit(沸點174℃)20重量份及三乙二醇(TrEG)(沸點287℃)30重量份，以分散機等充分地攪拌而得到均勻的溶液。以前驅物

組成物之固體成分的重量為基準，消失性物質之含有率為7重量%。

【0066】於所得之溶液中，添加14重量份的石墨(鱗片狀石墨，日本石墨公司，平均粒徑 $5\mu\text{m}$)，以珠磨機等均勻地分散。於所得之分散液中，添加作為硬化劑的對甲苯磺酸1重量份，將更攪拌而均勻化者予以減壓脫泡處理，得到前驅物組成物。將此前驅物組成物填充於直徑100mm厚度30mm之模具中，使其硬化。從模具取出經硬化的前驅物組成物，於氮氣環境下，熱處理到 1400°C 之溫度為止，得到直徑80mm厚度25mm之玻璃狀碳成形體。

【0067】所得之玻璃狀碳成形體係藉由SEM的影像解析法所測定的氣孔之直徑為50nm左右，彎曲強度為96MPa，彎曲彈性模數為17.5GPa，聲阻抗為4.4Mrayl之玻璃狀碳成形體。

【0068】

《實施例3》

摻合作為硬化性樹脂的呋喃樹脂(VF303，日立化成公司)80重量份、作為熱分解性有機物的分子量20000之聚乙二醇(熱分解溫度 426°C)2重量份及分子量600的聚乙二醇(熱分解溫度 390°C)2重量份、作為溶劑的苯甲醇(沸點 205°C)10重量份及二乙二醇(DEG)(沸點 244°C)10重量份，以分散機等充分地攪拌而得到均勻的溶液。

【0069】於所得之溶液中添加80重量份的非晶質碳粉末(平均粒徑 $10\mu\text{m}$)，以珠磨機或分散機等使其均勻地分

散。於所得之分散液中，添加作為硬化劑的對甲苯磺酸3重量份，將更攪拌而均化者予以減壓脫泡處理，得到前驅物組成物。將此前驅物組成物填充於直徑100mm厚度30mm之模具中，使其硬化。從模具取出經硬化的前驅物組成物，於氮氣環境下，熱處理到1000℃之溫度為止，得到直徑80mm厚度25mm之玻璃狀碳成形體。

【0070】所得之玻璃狀碳成形體係藉由SEM的影像解析法所測定的氣孔之直徑為50nm左右，彎曲強度為115MPa，彎曲彈性模數為24GPa，聲阻抗為5.3Mrayl。

【0071】

《比較例1》

摻合作為硬化性樹脂的呋喃樹脂(VF303，日立化成公司)120重量份、作為溶劑的苯甲醇(沸點205℃)26重量份及四乙二醇(沸點328℃)40重量份，以分散機等充分地攪拌而得到均勻的溶液。

【0072】於所得之溶液中，添加作為硬化劑的對甲苯磺酸1重量份，將更攪拌而均化者予以減壓脫泡處理，得到前驅物組成物。將此前驅物組成物填充於直徑100mm厚度30mm之模具中，使其硬化。從模具取出經硬化的前驅物組成物，於氮氣環境下，熱處理到1400℃之溫度為止，結果導入大的裂痕與在內部導入細的裂痕，得不到玻璃狀碳成形體。因此，無法測定細孔徑、彎曲強度、彎曲彈性模數及聲阻抗。

【0073】

《比較例2》

摻合作為硬化性樹脂的呋喃樹脂(VF303，日立化成公司)70重量份、20重量份作為熱分解性有機物的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(粒徑 $5\mu\text{m}$ ，熱分解溫度 400°C)及10重量份作為碳質粉體的石墨(鱗片狀石墨，日本石墨公司，平均粒徑 $5\mu\text{m}$)，以珠磨機或分散機等使其均勻地分散。

【0074】於所得之分散液中，添加作為硬化劑的對甲苯磺酸1重量份，將更攪拌而均化者予以減壓脫泡處理，得到前驅物組成物。將此前驅物組成物填充於直徑100mm厚度30mm之模具中，使其硬化。從模具取出經硬化的前驅物組成物，於氮氣環境下，熱處理到 1000°C 之溫度為止，結果在碳化物中導入裂痕，得不到玻璃狀碳成形體。因此，無法測定彎曲強度、彎曲彈性模數及聲阻抗。

【0075】

《比較例3》

摻合作為硬化性樹脂的呋喃樹脂(VF303，日立化成公司)126重量份、作為溶劑的Sorfit(沸點 174°C)20重量份及三乙二醇(沸點 287°C)30重量份，以分散機等充分地攪拌而得到均勻的溶液。

【0076】於所得之溶液中，添加作為碳質粉體的石墨(鱗片狀石墨，日本石墨公司，平均粒徑 $5\mu\text{m}$)10重量份，以珠磨機或分散機等使其均勻地分散。於所得之分散液，添加作為硬化劑的對甲苯磺酸1重量份，將更攪拌而均化者予以減壓脫泡處理，得到前驅物組成物。將此前驅物組

成物填充於直徑 100mm 厚度 30mm 之模具中，使其硬化。從模具取出經硬化的前驅物組成物，於氮氣環境下，熱處理到 1000℃ 之溫度為止，結果在碳化物中導入裂痕，得不到玻璃狀碳成形體。因此，無法測定彎曲強度、彎曲彈性模數及聲阻抗。

【0077】表 1 中顯示實施例及比較例之各構成及評價結果。再者，於表 1 之「溶液狀態」中，將硬化前且碳質粉體的添加前之前驅物組成物，以光學顯微鏡放大至 100 倍以上而觀察時，於看不到未溶解物之情況中記載為「相溶」，於非那樣之情況中記載為「非相溶」。

【0078】

【表 1】

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
硬化性樹脂	種類	呋喃樹脂	呋喃樹脂	呋喃樹脂	呋喃樹脂	呋喃樹脂	呋喃樹脂
	重量 (重量份)	120	126	80	120	70	126
消失性物質	種類	PEG	PEG	PEG	—	PMMA	—
	重量 (重量份)	14	10	4	—	20	—
溶劑	種類	BA	Sorfit	BA	BA	—	Sorfit
		TEG	TrEG	DEG	TEG	—	TrEG
	重量 (重量份)	66	50	20	66	—	50
溶液狀態		相溶	相溶	相溶	相溶	非相溶	相溶
碳質粉體	種類	—	石墨粉	非晶質碳粉	—	石墨粉	石墨粉
	重量 (重量份)	—	14	80	—	10	10
硬化劑	種類	PTS	PTS	PTS	PTS	PTS	PTS
	重量 (重量份)	2	1	3	1	1	1
模具填充時之厚度 (mm)		25	30	30	30	30	30
碳板之厚度 (mm)		20	25	25	破裂	破裂	破裂
聲阻抗 (M r a y l)		4.5	4.4	5.3	—	—	—
密度 (g / c m ³)		1.25	1.18	1.34	—	—	—
音速 (m / s e c)		3636	3741	4018	—	—	—
氣孔之直徑 (n m)		約50	約50	約50	—	—	—
彎曲強度 (M P a)		80	96	115	—	—	—
彎曲彈性模數 (G P a)		19	17.5	24	—	—	—

【0079】於使用硬化性樹脂、消失性物質及溶劑相溶之前驅物組成物之實施例1～3中，可製作厚度20～25mm之玻璃狀碳成形體。

【0080】相對於其，於使用不含消失性物質之前驅物組成物之比較例1及3以及於使用不含溶劑之前驅物組成物之比較例2中，無法製作厚度20mm以上的玻璃狀碳成形體。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種玻璃狀碳成形體，其最大內接球直徑為5mm以上，具有分散於前述玻璃狀碳成形體中的直徑500nm以下之氣孔，且密度為 1.1g/cm^3 以上。

【請求項2】如請求項1之玻璃狀碳成形體，其聲阻抗為 $2\sim 6\text{Mrayl}$ 。

【請求項3】如請求項1或2之玻璃狀碳成形體，其中前述氣孔之直徑超過0nm且為300nm以下之範圍內。

【請求項4】如請求項1～3中任一項之玻璃狀碳成形體，其進一步含有分散於前述玻璃狀碳成形體中之碳質粉體。

【請求項5】如請求項1～4中任一項之玻璃狀碳成形體，其依據JIS K 7074的彎曲強度為 $50\sim 250\text{MPa}$ 。

【請求項6】如請求項1～5中任一項之玻璃狀碳成形體，其依據JIS K 7074的彎曲彈性模數為 $10\sim 35\text{GPa}$ 。

【請求項7】一種如請求項1～6中任一項之玻璃狀碳成形體之製造方法，其包含：

藉由混合硬化性樹脂、消失性物質及溶劑而使該等相溶，製作前驅物組成物，以及

將前述前驅物組成物在非氧化環境下熱處理，使前述硬化性樹脂碳化而形成前述玻璃狀碳成形體之本體，且使前述消失性物質消失，而形成前述玻璃狀碳成形體的前述氣孔。

【請求項8】如請求項7之玻璃狀碳成形體之製造方

法，其中以前述前驅物組成物之固體成分的重量為基準，前述消失性物質之含有率超過0重量%且為30重量%以下。

【請求項9】如請求項7或8之玻璃狀碳成形體之製造方法，其中前述消失性物質之熱分解溫度為300℃～500℃。

【請求項10】如請求項7～9中任一項之玻璃狀碳成形體之製造方法，其中使前述前驅物組成物中進一含有碳質粉體。

【請求項11】如請求項7～10中任一項之玻璃狀碳成形體之製造方法，其中前述溶劑之沸點為150℃以上。