

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96111992

※ 申請日期： 96.4.4

※IPC 分類： D01F 9/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高導熱連續氣相成長碳纖維，其生產方法及其應用

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立成功大學/National Cheng Kung University

代表人：(中文/英文) 賴明詔/LAI, MING-CHIAO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台南市大學路一號/No1. Ta-Hsueh Road, Tainan City, Taiwan

國 籍：(中文/英文) 中華民國 / R.O.C.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

丁志明/TING, JYH-MING

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國/R.O.C.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種高導熱連續氣相成長碳纖維之製造方法，並且係關於一種藉由前述方法所製得的高導熱連續氣相成長碳纖維及其應用。

【先前技術】

各式各樣的散熱相關問題每每是電子科技進步的一大阻礙。例如，為了使功能及速度提升，必須增加精密處理器及繪圖元件的功率；而如此的功率再加上日趨小巧的產品體積，使得散熱管理成為一項嚴峻的挑戰。此外，如特定功能之 IC、記憶體、雷射發光二極體等，都有著或大或小之散熱問題。¹ 而其解決方法之一，便是仰賴高導熱係數基板之使用。例如雷射發光二極體的產品，它在應用上不像普通的電腦那樣擁有足夠的空間，可以使用強制對流等方式來散熱，因此高導熱係數基板之使用，便是其熱管理中相當重要的一環。然而傳統之高導熱係數材料大多為金屬材料，其導熱係數有一定之限制，不足以因應目前及未來之熱管理需求，是以目前正在研發具有更高導熱係數之複合材料。而用於散熱之複合材料當中，最為普遍使用之強化材料非碳纖維莫屬；在眾多不同形式的碳纖維中，氣相成長碳纖維具有最佳之導熱係數，經過石墨化後之氣相成長碳纖維具有高達 1950 W/m-K 之室溫導熱係數，約為銅的 5 倍，然而氣相成長碳纖維之密度卻不到銅的 1/4。另外，氣相成長碳纖維在室溫下的電阻係數也非常地低，約 $0.6 \mu\Omega \cdot m$ ，接近鈦金屬。不論是導熱係數或電阻係數，氣相成長碳纖維都是所有碳纖維中最佳者。此外，氣相成長碳纖維還同時兼具良好之拉伸應力及拉伸係數，因

此，氣相成長碳纖維實為發展高導熱係數複合材料之最佳選擇。

然而，目前所習知之氣相成長碳纖維乃為短纖，其長度至多為數百微米長，因此在製作為複合材料之後，會有許多不連續點，嚴重阻礙了熱的傳導，因而使得複合材料之導熱係數僅與鋁相似，甚至更低。換言之，儘管氣相成長碳纖維擁有高達 1950 W/m-K 之熱傳導係數，但當以不連續之短纖製成複合材料之後，所得之散熱效益遠不如預期。因此，為了使複合材料也能發揮氣相成長碳纖維本身的超高導熱係數，增加氣相成長碳纖維之纖維長度是勢在必行的。為此，如何開發一種可製成具有連續結構且長度可大幅延伸之氣相成長碳纖維之方法，乃為目前極為重要之課題。

【發明內容】

有鑑於此，本發明之一目的係提供一種高導熱連續氣相成長碳纖維之製造方法，相較習用氣相成長碳纖維之製法，本方法可得到無限長度之連續氣相成長碳纖維。在實際操作方面，本發明所得之碳纖維長度係在合理範圍內與反應爐中的基板長度相等，操作者可根據本發明之方法，配合所需碳纖維長度之基板，製作出長度遠長於傳統方法可製得之連續氣相碳纖維。

本發明之另一目的係提供一種藉由前述方法所製得的高導熱連續氣相成長碳纖維，其具有連續構造，其連續長度可為無限長，同時具有高導熱係數與低密度等特性。前述高導熱連續氣相成長碳纖維係於製造過程中受到反應氣體流速與重力的影響，而形成連續構造；其直徑介於將近一微米 (μm) 至數十微米之間，而其長度可無限延伸。由於該高導熱連續氣相成長碳纖維具有

不同於傳統氣相成長碳纖維之連續性，在製成複合材料之後，其高導熱係數得以轉嫁至複合材料，而得到絕佳的散熱效益。

本發明之又一目的係提供一種石墨化之高導熱連續氣相成長碳纖維，其係由前述高導熱連續氣相成長碳纖維於惰性氣體中經過熱處理後而製得，其具有高達 1950 W/m-K 之室溫導熱係數。此石墨化之高導熱連續氣相成長碳纖維應用至複合材料中，因為碳纖維之連續構造之助益，成功克服傳統氣相成長碳纖維不因連續結構所形成的斷點熱阻問題，大幅提升複合材料之導熱係數。

為達上述目的，本發明提供一種高導熱連續氣相成長碳纖維之製造方法，其包含下列步驟：

- (a) 提供一表面佈有催化劑之基板；
- (b) 將前述基板置於反應爐之爐管中；
- (c) 在前述反應爐之爐管中通入氫氣、氨氣或兩者組合之氣體；
- (d) 將前述反應爐之溫度調整為 400°C 至 900°C 來進行熱處理，且熱處理之時間為 10 分鐘至 2 小時；
- (e) 在前述反應爐之爐管中加入含碳物質；
- (f) 調整含碳物質與氫氣、氨氣或兩者組合之氣體的比例；及
- (g) 將前述反應爐之溫度調整為 500°C 至 1200°C，使前述含碳物質裂解，進而形成碳纖維。

在本發明之較佳實施態樣中，前述催化劑係包含過渡金屬、含過渡金屬之合金、或含過渡金屬之化合物，且其型態為粉末、溶液或層膜。

在本發明之較佳實施態樣中，前述反應爐為水平式或垂直式，更佳為水平式。

在本發明之較佳實施態樣中，在前述步驟(c)之前進一步包括另一步驟，其係在前述反應爐之爐管中通入氫氣，並加熱至 400°C 至 600°C。

在本發明之較佳實施態樣中，前述步驟(d)之熱處理之溫度為 500°C 至 800°C。

在本發明之較佳實施態樣中，前述步驟(d)之熱處理之時間為 20 分鐘至 1 小時。

在本發明之較佳實施態樣中，前述步驟(e)之含碳物質係包含碳氫化合物、含碳有機物或固態碳源。前述碳氫化合物係包含甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、乙烯、乙炔或苯。前述含碳有機物係包含醇類、酸類、天然氣、石油或其混合物；其中前述醇類較佳為甲醇、乙醇或丙醇；前述酸類較佳為甲酸、乙酸或丙酸。前述固態碳源為煤、煤碳、焦炭、碳黑或其混合物。

在本發明之較佳實施態樣中，前述步驟(f)之含碳物質與氫氣、氮氣或兩者組合之氣體的比例為 1% 至 100%，更佳為 5% 至 80%。

在本發明之較佳實施態樣中，前述步驟(g)之裂解溫度為 700°C 至 1100°C。

在本發明之較佳實施態樣中，前述步驟(g)之含碳物質係裂解成碳元素，之後於 600°C 至 1200°C 吸附於前述催化劑，進而擴散至催化劑內，再析出成為碳纖維。

在本發明之較佳實施態樣中，前述步驟(g)所形成之碳纖維係因重力與反應爐之爐管中氣體流速而彎曲並伏貼於基板上，並隨氣流方向繼續成長。

本發明另提供一種高導熱連續氣相成長碳纖維，

其係藉由前述方法所製得，且該碳纖維具有連續構造。

本發明又提供一種石墨化之高導熱連續氣相成長碳纖維，其係將前述高導熱連續氣相成長碳纖維進一步於惰性氣體中經過 2600°C 至 3000°C 之熱處理後而製得，其具有 1450 W/m-K 至 1950 W/m-K 之室溫導熱係數。

綜上所述，本發明提供之一種高導熱連續氣相成長碳纖維之製造方法，相較習用氣相成長碳纖維之製法，本方法可得到無限長度之連續氣相成長碳纖維，且製成之碳纖維具有低密度、高導電率及高機械性能等特性，利於後續光電產業之應用。

【實施方式】

在所屬領域具有通常知識者閱讀以下詳細說明並參考隨附圖式與申請專利範圍之後，將清楚了解本發明的特性與優點。

本發明之較佳實施態樣說明：

本發明係使用一反應爐來製作連續氣相沉積碳纖維，其相關製程流程如第一圖所示。

如第一圖所示，本發明係將被覆於基板 10 上之催化劑 20 置於一可控制氣氛的反應爐之爐管 30 中，前述催化劑 20 可為顆粒狀或薄膜狀，第一圖上係以顆粒狀為例；其中反應爐可為水平式或垂直式，較佳為水平式；而催化劑 20 較佳為過渡金屬、或含過渡金屬之合金、或含過渡金屬之化合物，例如鐵、鈷、鎳；且最佳為鐵。

在反應爐之爐管 30 中通入一大氣壓之氫氣、氨氣或兩者組合之氣體 40，藉由反應爐溫度之調整，將催化劑 20 在具有適當溫度之反應溫區中於適當時間內進行

熱處理。上述基板 10 之長度等同於反應溫區之長度；熱處理之溫度為 400 °C 至 900 °C，較佳為 500 °C 至 800 °C；而熱處理之時間為 10 分鐘至 2 小時，較佳為 20 分鐘至 1 小時。

接著加入含碳物質 50，並適當調整其與氫氣、氨氣或兩者組合之氣體 40 的比例，以進行氣相碳纖維之製造。含碳物質 50 係包含碳氫化合物、含碳有機物或固態碳源。前述碳氫化合物係包含甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、乙烯、乙炔或苯；較佳為甲烷、乙炔或其混合物。前述含碳有機物係包含醇類、酸類、天然氣、石油或其混合物，其中前述醇類包含甲醇、乙醇或丙醇；前述酸類包含甲酸、乙酸或丙酸。前述固態碳源為煤、煤碳、焦炭、碳黑及其混合物。含碳物質 50 與氫氣、氨氣或兩者組合之氣體 40 的比例為 1% 至 100%，較佳為 5% 至 80%。

藉由反應爐溫度之調整，可使含碳物質 50 在具有適當溫度之反應溫區中受到前述經熱處理之催化劑 20 的作用而裂解，釋放出碳元素；其裂解溫度為 500 °C 至 1200 °C，較佳為 700 °C 至 1100 °C。而碳元素係於 600 °C 至 1200 °C 吸附於催化劑 20，進而擴散至催化劑 20 內，再析出成為碳纖維 60。

析出之碳纖維 60 係於 600 °C 至 1200 °C 成長。此時碳纖維 60 之長度及直徑可隨溫度、含碳物質 50 的種類、含碳物質 50 的濃度及時間而改變。前述碳纖維 60 在持續成長到一定長度之後，隨即因重力與反應爐之爐管 30 中的特定氣體流速 70 而彎曲並伏貼在基板 10 上，隨著氣流方向順向繼續成長。前述之特定氣體流速 70 係在下列範圍內：每分鐘進入反應爐之爐管 30 的氣體體積大於反應爐之爐管 30 之體積的 1%，但小於反應爐

之爐管 30 之體積的 10%。

使彎曲且順向成長之碳纖維 60 持續成長，直到其頂端 80 超出成長溫區（即基材 10 之長度）為止；其間可調整或不調整反應爐溫度和含碳物質 50 與氫氣、氮氣或兩者組合之氣體 40 的比例。反應爐溫度和含碳物質 50 與氫氣、氮氣或兩者組合之氣體 40 的體積百分比之調整範圍係與上述裂解階段同。

此連續之氣相成長碳纖維不論是在長度上、或直徑上，均非以習用氣相成長碳纖維製法所製得之氣相成長碳纖維能夠望其項背。

此外，此高導熱連續氣相成長碳纖維在惰性氣氛中經過 2600°C 至 3000°C 之熱處理後，即可達到石墨化之效果，該種石墨化之高導熱連續氣相成長碳纖維具有高達 1450 W/m-K 至 1950 W/m-K 之室溫導熱係數，且由於它具有連續構造，故其所形成之複合材料能成功克服傳統氣相成長碳纖維複合材料因碳纖維不連續所引起的斷點熱阻問題，大幅提昇了複合材料之導熱係數。

為使諸君了解本案之實用性，茲舉以下實施例來說明，但下列實施例並非用於限定本發明：

實施例 1：

將表面佈有鐵催化劑顆粒之基板（長 8 cm、寬 6 cm）置於水平式反應爐之爐管中，通以一大氣壓、流量 800 sccm 之氫氣，並將反應爐加熱至 700°C，旋即通入一大氣壓、流量 100 sccm 之氮氣取代氫氣，以對催化劑進行熱處理，熱處理時間為 20 分鐘；接著將爐溫升高至 1100°C，並加入流量 50 sccm 之甲烷，此時甲烷之體積濃度為 33%；之後於 1100°C 持溫 2 小時，可得到直徑為 5 μ m、長度為 8 cm 之連續氣相成長碳纖維，碳纖

維長度與基板相等。

實施例 2：

如實施例 1 中所述（除後述條件外，其餘皆與實施例 1 相同），將 1100°C 反應時之甲烷體積濃度比例提高至 50%（甲烷流量 90 sccm、氫氣流量 90 sccm），於 1100°C 持溫 2 小時，可得到直徑為 8 μ m、長度為 8 cm 之連續氣相成長碳纖維，碳纖維長度與基板相等。

實施例 3：

將表面佈有鐵催化劑顆粒之基板（長 35 cm、寬 10 cm）置於水平式反應爐之爐管中，通以一大氣壓、流量 1000 sccm 之氫氣，並將反應爐加熱至 700°C，旋即通入一大氣壓、流量 600 sccm 之氫氣取代氫氣，以對催化劑進行熱處理，熱處理時間為 20 分鐘；接著將爐溫升高至 1100°C，並加入流量 300 sccm 之甲烷，此時甲烷之體積濃度為 33%；之後於 1100°C 持溫 2 小時，可得到直徑為 6 μ m、長度為 35 cm 之連續氣相成長碳纖維，碳纖維長度與基板相等。

實施例 4：

將表面佈有鐵催化劑顆粒之基板（長 47 cm、寬 12 cm）置於水平式反應爐之爐管中，通以一大氣壓流量、1000 sccm 之氫氣，並將反應爐加熱至 700°C，旋即通入一大氣壓、流量 500 sccm 之氫氣取代氫氣，以對催化劑進行熱處理，熱處理時間為 20 分鐘；接著將爐溫升高至 1050°C，並降低氫氣流量為 375 sccm，再加入流量為 125 sccm 之乙炔，此時乙炔之體積濃度為 25%；

之後於 1050°C 持溫 2 小時，可得到直徑為 8 μm 、長度為 47 cm 之連續氣相成長碳纖維，碳纖維長度與基板相等。

綜上所述，本發明係提供一種以化學氣相沉積法所製得的高導熱連續氣相成長碳纖維，其直徑大小依製程條件不同而改變，然而其連續長度可無限延伸；一般而言，其直徑分佈於一微米（ μm ）至數十微米之間，而其長度係在合理範圍內與反應爐中的基板長度相等，因此操作者可根據本發明之方法，配合所需碳纖維長度之基板，製作出長度遠長於傳統方法可製得之連續氣相碳纖維。此連續氣相成長碳纖維不但具有傳統氣相成長碳纖維之低密度、高導電率、高機械性能、高導熱係數等優良特性，同時克服傳統氣相成長碳纖維複合材料因碳纖維不連續所引起的斷點熱阻問題，大幅提昇了複合材料之導熱係數。

以上所述係本發明之實施態樣及所運用之技術原理，若依本發明之構想概念所作之改變，且其所產生之功能作用仍未超出本說明書及圖式所涵蓋之精神時，均應在本發明之範圍內，合予陳明。

【圖式簡單說明】

第一圖係本發明之高導熱連續氣相成長碳纖維之製造方法示意圖。

【主要元件符號說明】

- 10 基板
- 20 催化劑
- 30 反應爐之爐管
- 40 氫氣、氨氣或兩者組合之氣體
- 50 含碳物質
- 60 碳纖維
- 70 反應爐之爐管中的特定氣體流速
- 80 氣流下游基板端

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種高導熱連續氣相成長碳纖維之製造方法，其包含下列步驟：(a)提供一表面佈有催化劑之基板；(b)將前述基板置於反應爐之爐管中；(c)在前述反應爐之爐管中通入氫氣、氮氣或兩者組合之氣體；(d)將前述反應爐之溫度調整為 400°C 至 900°C 來進行熱處理，且熱處理之時間為 10 分鐘至 2 小時；(e)在前述反應爐之爐管中加入含碳物質；(f)調整含碳物質與氫氣、氮氣或兩者組合之氣體的比例；及(g)將前述反應爐之溫度調整為 500°C 至 1200°C，使前述含碳物質裂解，進而形成碳纖維。本發明亦關於一種藉由前述方法所製得的高導熱連續氣相成長碳纖維及其應用，該碳纖維具有低密度、高導電率及高機械性能等特性。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

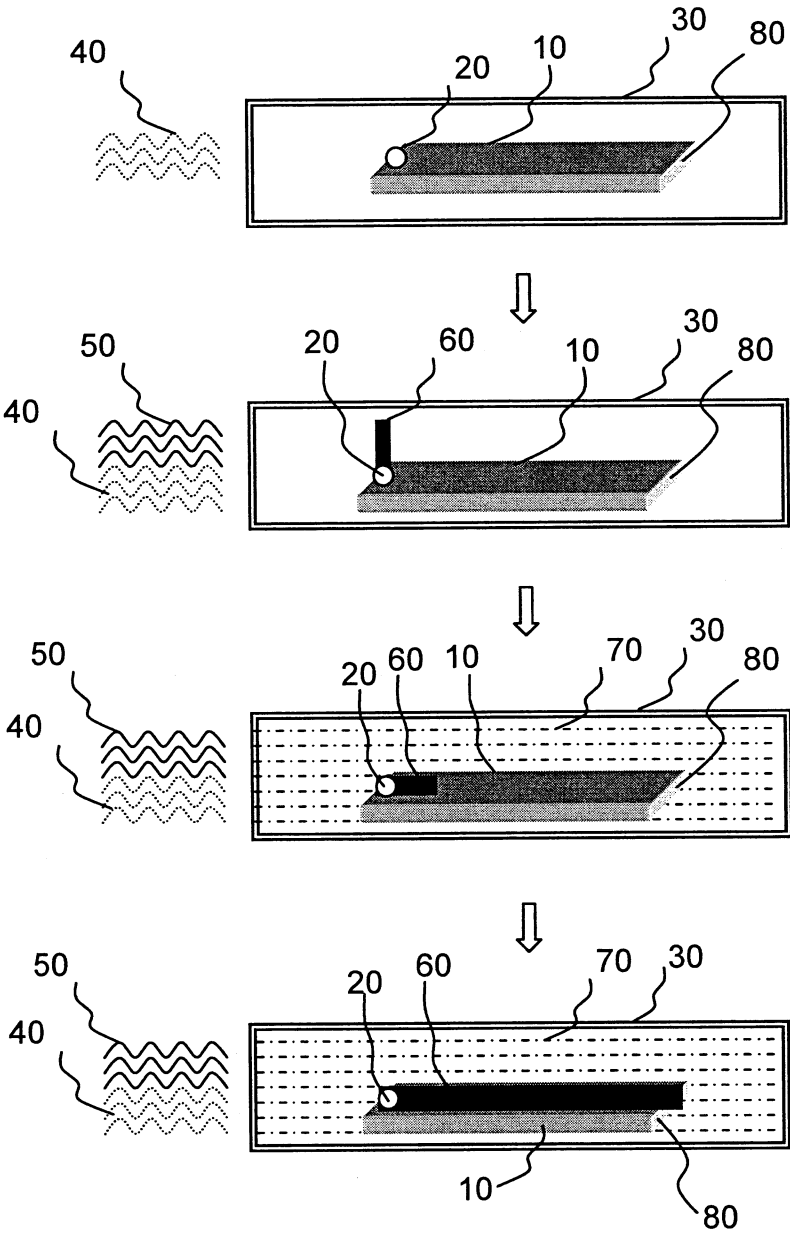
1. 一種高導熱連續氣相成長碳纖維之製造方法，其包含下列步驟：
 - (a) 提供一表面佈有催化劑之基板；
 - (b) 將前述基板置於反應爐之爐管中；
 - (c) 在前述反應爐之爐管中通入氫氣、氮氣或兩者組合之氣體；
 - (d) 將前述反應爐之溫度調整為 400°C 至 900°C 來進行熱處理，且熱處理之時間為 10 分鐘至 2 小時；
 - (e) 在前述反應爐之爐管中加入含碳物質；
 - (f) 調整含碳物質與氫氣、氮氣或兩者組合之氣體的比例；及
 - (g) 將前述反應爐之溫度調整為 500°C 至 1200°C ，使前述含碳物質裂解，進而形成碳纖維。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中在前述步驟(c)之前進一步包括另一步驟，其係在前述反應爐之爐管中通入氫氣，並加熱至 400°C 至 600°C 。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中前述催化劑係包含過渡金屬、含過渡金屬之合金、或含過渡金屬之化合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中前述催化劑之型態為粉末、溶液或層膜。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中前述反應爐為水平式或垂直式。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中前述步驟(d)之熱處理之溫度為 500°C 至 800°C 。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中前述步驟(d)之熱處理之時間為 20 分鐘至 1 小時。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中前述步驟(e)之含碳物質係包含碳氫化合物、含碳有機物或固態碳源。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中前述碳氫化合物係包含甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、乙烯、乙炔或苯。
10. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中前述含碳有機物係包含醇類、酸類、天然氣、石油或其混合物。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中前述醇類係包含甲醇、乙醇或丙醇。
12. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中前述酸類係包含甲酸、乙酸或丙酸。
13. 依如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中前述固態碳源為煤、煤碳、焦炭、碳黑或其混合物。
14. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中前述步驟(f)之含碳物質與氫氣、氮氣或兩者組合之氣體的比例為 1% 至 100%。
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中前述步驟(f)之含碳物質與氫氣、氮氣或兩者組合之氣體的比例為 5% 至 80%。
16. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中前述步驟(g)之裂解溫度為 700°C 至 1100°C。
17. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中前述步驟(g)之含碳物質係裂解成碳元素。
18. 如申請專利範圍第 17 項所述之方法，其中前述碳元素係於 600°C 至 1200°C 吸附於前述催化劑，進而擴散至催化劑內，再析出成為碳纖維。
19. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中前述步驟(g)所形成之碳纖維係因重力與反應爐之爐管中氣體流速而彎

曲並伏貼於前述基板上，並隨氣流方向繼續成長。

20. 如申請專利範圍第 19 項所述之方法，其中前述反應爐之爐管中氣體流速係在下列範圍內；每分鐘進入反應爐之爐管的氣體體積大於反應爐之爐管體積的 1%，但小於反應爐之爐管體積的 10%。
21. 一種高導熱連續氣相成長碳纖維，其係藉由申請專利範圍第 1 至 20 項中任一項所述之方法所製得，且該碳纖維具有連續構造。
22. 一種石墨化之高導熱連續氣相成長碳纖維，其係由申請專利範圍第 21 項所述的高導熱連續氣相成長碳纖維於惰性氣體中經過 2600°C 至 3000°C 之熱處理後而製得。
23. 如申請專利範圍第 22 項所述之石墨化之高導熱連續氣相成長碳纖維，其具有 1450 W/m-K 至 1950 W/m-K 之室溫導熱係數。

十一、圖式：



第一圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 一 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10 基板
- 20 催化劑
- 30 反應爐之爐管
- 40 氫氣、氨氣或兩者組合之氣體
- 50 含碳物質
- 60 碳纖維
- 70 反應爐之爐管中的特定氣體流速
- 80 氣流下游基板端

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無