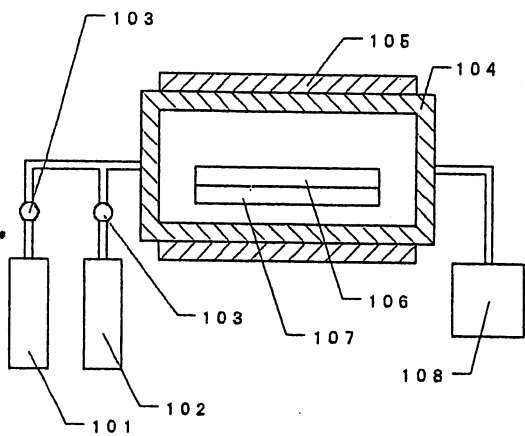
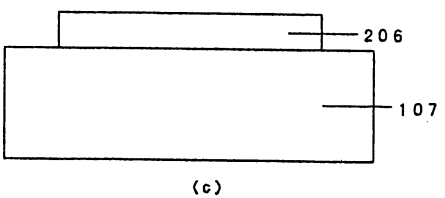
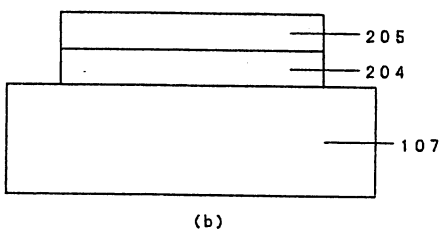
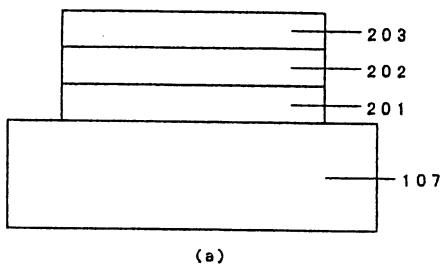
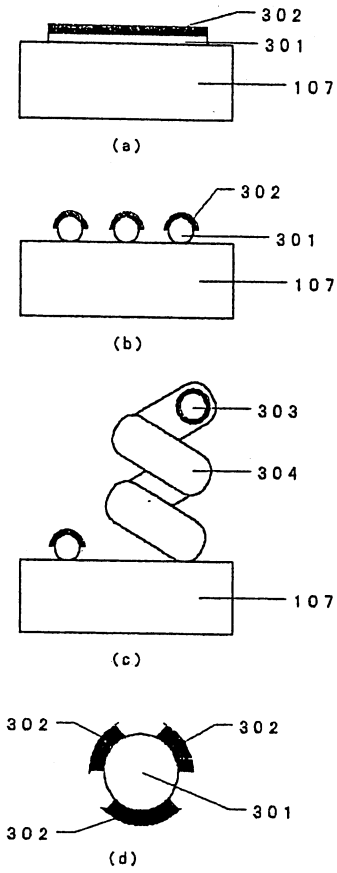




第1圖



第2圖



第 3 圖

I295326  
公告本

申請日期: 91.12.23

IPC分類

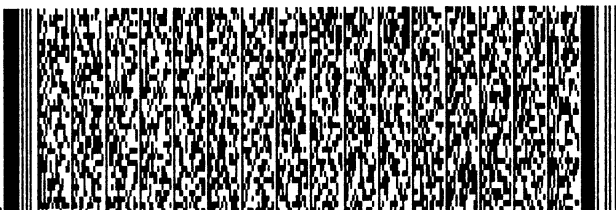
申請案號: 91136984

~~1101116/52~~ C23C16/22

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

|                    |                      |                                                                                                                                                             |
|--------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、<br>發明名稱         | 中文                   | 奈米碳纖維之製造方法及奈米碳纖維                                                                                                                                            |
|                    | 英文                   | CARBON NANOFIBER AND METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOFIBER                                                                                                  |
| 二、<br>發明人<br>(共2人) | 姓名<br>(中文)           | 1. 龍川浩史(滝川浩史)<br>2. 伊藤茂生                                                                                                                                    |
|                    | 姓名<br>(英文)           | 1. HIROFUMI TAKIKAWA<br>2. SHIGEO ITOH                                                                                                                      |
|                    | 國籍<br>(中英文)          | 1. 日本 JP 2. 日本 JP                                                                                                                                           |
|                    | 住居所<br>(中文)          | 1. 日本國愛知縣豐橋市王之崎町上原1番地之3(1-104)<br>2. 日本國千葉縣茂原市大芝629番地 雙葉電子工業股份有限公司內                                                                                         |
|                    | 住居所<br>(英文)          | 1. Uehara 1-3(1-104), Ohgasaki-cho, Toyohashi-shi, Aichi-ken, Japan<br>2. c/o FUTABA DENSHI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, 629, Ohshiba, Mobara-city, Chiba, Japan |
| 三、<br>申請人<br>(共1人) | 名稱或姓名<br>(中文)        | 1. 雙葉電子工業股份有限公司                                                                                                                                             |
|                    | 名稱或姓名<br>(英文)        | 1. FUTABA DENSHI KOGYO KABUSHIKI KAISHA                                                                                                                     |
|                    | 國籍<br>(中英文)          | 1. 日本 JP                                                                                                                                                    |
|                    | 住居所<br>(營業所)<br>(中文) | 1. 日本國千葉縣茂原市大芝629番地 (本地址與前向貴局申請者相同)                                                                                                                         |
|                    | 住居所<br>(營業所)<br>(英文) | 1. 629, Ohshiba, Mobara-city, Chiba, Japan                                                                                                                  |
|                    | 代表人<br>(中文)          | 1. 西室厚                                                                                                                                                      |
|                    | 代表人<br>(英文)          | 1. ATSUSHI NISHIMURO                                                                                                                                        |



317289.jpg

## 一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

日本 JP

2002/01/08

特願2002-001773

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

無

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

無

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 五、發明說明 (1)

## [發明所屬之技術領域]

本發明係關於奈米碳纖維以及奈米碳纖維之製造方法。

此外，本發明之奈米纖維係使用於電子裝置、二次電池或燃料電池電極、氫吸留體、複合材以及電磁波吸收材。

## [先前技術]

傳統之奈米碳纖維(極細碳纖維)，係以 VGCF(氣相成長碳纖維)或奈米碳管般之直線狀纖維較為多見。螺旋狀之碳纖維，則有一般所知之線徑為微米級之碳微螺旋或線徑較微米級線徑更小之奈米碳擰材。該等材料係使用觸媒製造。其中，奈米碳擰材，係使用 Fe, In, Sn系混合觸媒或該等物質之氧化物混合觸媒(請參照日本公開專利公報 2001-192204)或是 Cu基板上之 Ni觸媒(請參照日本公開專利公報 2001-240403)製造而成。

## [發明內容]

碳纖維可應用於：電子放射源以及使用該電子放射源之顯示管、顯示面板、發光元件、發光管、發光面板等電子裝置，二次電池、燃料電池電極、氫吸存體、電磁波吸收材、用以提昇橡膠・塑膠・樹脂・金屬・陶瓷・混凝土等機能(機械性強度、顏色、電氣導電性、熱傳導性等)之添加材・混合材(橡膠・塑膠・樹脂・金屬・陶瓷・混凝土等與碳纖維之混合體稱為複合材)等廣泛範圍。

其中，特別是螺旋形狀或擰旋形狀之碳纖維，呈現出



## 五、發明說明 (2)

各種直線狀碳纖維所沒有之性質。舉例而言，以同一纖維長度做比較時可發現其表面積較大，不論從哪一方向觀察均具有微小曲面或角度，並具備有電性電感，及機械式彈簧功能等。

因此，可有效運用該等特徵以開拓應用範圍。在開拓前述應用時，必須運用到可有效且大量製造之方法以及纖維形狀之控制技術。

但是，特別在有關線形為  $1\mu\text{m}$  以下之螺旋狀 (線圈狀) 或擰旋狀 (捲曲狀) 碳質極細纖維的大量製造法或形狀控制法上至今尚未有創新之作。

本發明提供一種使用適合於所定形狀之奈米碳纖維製造之觸媒的奈米碳纖維製造方法。

本發明提供一種製造方法，該製造方法係使用一種觸媒，適用於線徑及外徑均較碳微螺旋為細之奈米碳纖維，特別是，例如螺旋狀 (線圈狀) 碳纖維，擰旋狀 (捲曲狀) 碳纖維或繩狀碳纖維等具有擰旋狀之奈米碳纖維之製造。

本發明，係提供一種製造方法，可控制該奈米碳纖維、特別是具有擰旋形狀之奈米碳纖維之線徑。

## [解決課題之手段]

本發明之奈米碳纖維之製造方法，係一種藉由使用含有碳素之原料氣體之觸媒 CVD 法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈米碳纖維之製造方法，其特徵為：前述觸媒係包含：由 Cr、Mn、Co、Ni 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一項材料；以及由 Zn、In、Sn、Sb 以及該



## 五、發明說明 (3)

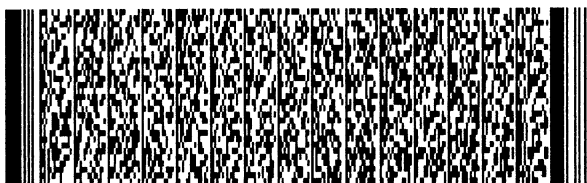
等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料。

此處所定義之觸媒 CVD法，包含有氣相熱分解法。

本發明之奈米碳纖維之製造方法，係藉由使用含有碳素之原料氣體之觸媒 CVD法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈米碳纖維之製造方法，前述觸媒包含有：由 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之多項材料；以及由 Zn、In、Sn、Sb 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料。

本發明之奈米碳纖維之製造方法，係藉由使用含有碳素之原料氣體之觸媒 CVD法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈米碳纖維之製造方法，前述觸媒包含有：至少由 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料；以及由 Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料。

本發明之奈米碳纖維之製造方法，係藉由使用含有碳素之原料氣體之觸媒 CVD法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈米碳纖維之製造方法，前述觸媒包含有：由 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料；由 Zn、In、Sn、Sb 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料；以及由 Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料。



## 五、發明說明 (4)

本發明之奈米碳纖維之製造方法，其中，前述觸媒係由多層觸媒膜所構成，由前述Cr、Mn、Co、Ni以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種材料所形成之觸媒膜；或是，由前述Cr、Mn、Fe、Co、Ni以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之多項材料所形成之觸媒膜；或是，由前述Cr、Mn、Fe、Co、Ni以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料所形成之觸媒膜等構成前述多層觸媒膜的膜厚為0.1nm至100nm。

本發明之奈米碳纖維之製造方法，其中，前述觸媒係由多層觸媒膜所構成，由前述Zn、In、Sn、Sb以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料所形成之觸媒膜等構成前述多層觸媒膜的膜厚為1nm至500nm。

本發明之奈米碳纖維之製造方法，其中，前述觸媒係由多層觸媒膜所構成，由前述Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料所形成之觸媒膜等構成前述多層觸媒膜的膜厚為0.1nm至100nm。

本發明之奈米碳纖維之製造方法，其中，前述觸媒係為觸媒微粒子、觸媒溶液或觸媒微粒子混合觸媒溶液。

本發明之奈米碳纖維，其特徵為：至少其中一部份係形成擰旋狀，其纖維外徑為1nm至1 $\mu$ m，擰旋節距為1nm至500nm，而長度為5nm以上。

本發明之奈米碳纖維，其特徵為：至少其中一部份係





## 五、發明說明 (5)

形成繩狀，其纖維外徑為 3nm 至  $1\mu\text{m}$ ，擰旋節距為 3nm 至  $1\mu\text{m}$ ，而長度為 5nm 以上。

## [實施方式]

本發明，為了藉由觸媒 CVD 法（觸媒化學氣相沈積法）或氣相熱分解法等氣相化學沈積法，使線徑及外徑均較碳微螺旋為細之螺旋狀（線圈狀）或是擰旋狀（捲曲狀）等、其主成分為碳素之碳纖維物質得以有效且大量地合成，因此作為特定觸媒使用。

此外，本發明係藉由調合該種特定觸媒來控制線徑。

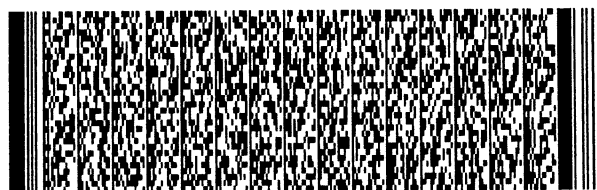
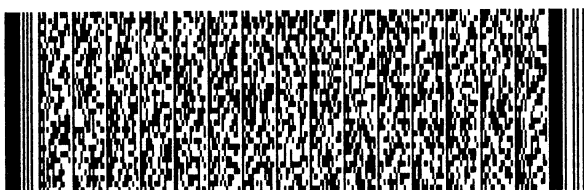
化學氣相沈積法（CVD 法），可利用熱 CVD 法，熱燈絲支援 CVD 法，電漿 CVD 法等。

此外，也利用使之堆積成長於反應爐中所配置之觸媒基板表面之基板法，或是藉由將觸媒微粒子注入於反應爐中並使之通過，而由觸媒微粒子生成之流動床法（流動氣相法）。

該特定觸媒，為 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、In、Sn、Sb、Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物之混合材料。該等觸媒，在使用基板法時，係作成膜狀（層狀）利用，而在使用流動床法時，係使用溶液，微粒子，或是微粒子混合溶液。

以下，根據圖面詳細說明本發明之實施形態。此外，本發明可作各種設計上之變更而不限定於圖示之構成。

以下，將線徑及外徑均細之螺旋狀（線圈狀），擰旋狀（捲曲狀）以及繩狀之超細碳纖維，分別稱為奈米碳捲材，



## 五、發明說明 (6)

奈米碳擰材及奈米碳繩。奈米碳捲材，奈米碳擰材及奈米碳繩可如奈米碳纖維般呈實心狀，或如奈米碳管般呈中空狀。

在此，奈米碳捲材，從長邊方向觀察時，係形成具有空間(中心部呈洞狀)之構造。

又，奈米碳擰材及奈米碳繩，從長邊方向觀察時，呈實心構造(中心部沒有開洞)。

此外，奈米碳擰材，係指一條具有擰轉構造之奈米碳纖維。而奈米碳繩，則由2條以上(多數)奈米碳纖維擰旋交結而成之構造，換言之係由多條奈米碳擰材交結而成之構造。

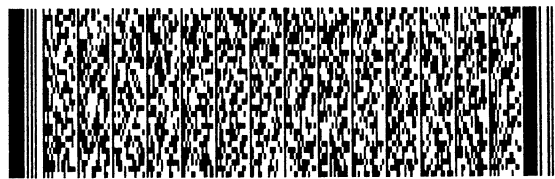
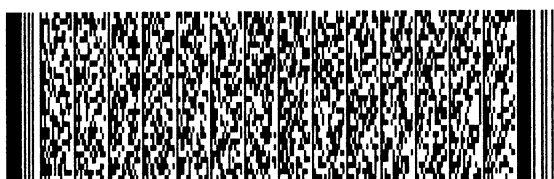
更縝密而言，奈米碳擰材，係由1條或2條纖維擰轉而成者，在多數情況下為1條，但是偶爾係由2條纖維擰轉而成。

由2條纖維擰轉而成時，係呈相互擰旋之狀。相對地，奈米碳繩，係同時擰轉2條以上的碳纖維，其多數係由3條以上的碳纖維擰轉而成。

第1圖，係使用於本發明之一實施形態之奈米碳纖維製造之製造裝置概略模型圖。

第1圖係被分類為基板法之最基本型之熱CVD裝置。

如第1圖所示，本發明之裝置，係由：做為反應容器之反應爐104；將原料氣體101及稀釋用氣體102供給給反應爐之104之氣體鋼瓶；以一定流量配給原料氣體101及稀釋用氣體102之氣體流量控制器103；用以加熱反應爐之至



## 五、發明說明 (7)

少靠近觸媒部分之加熱裝置 105；做為擔持觸媒膜 106之基材及基板 107；以及供反應爐 104排氣用之排氣裝置 108所構成。

原料氣體 101，可利用  $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 等碳氫系氣體或是  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等碳酸(二氧化碳)系氣體。或是，使甲苯，二甲苯等之含 C 之有機溶媒汽化後再導入反應爐內亦可。其中較具效率者，為分解溫度較低之  $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、甲苯、二甲苯等之有機溶媒。此外，若使用較前述物質不易熱分解之  $\text{C}_2\text{H}_4$ 時，可使用熱燈絲 CVD法(請參照日本公開專利公報 2001-240403)。

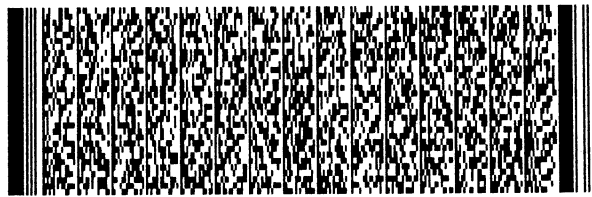
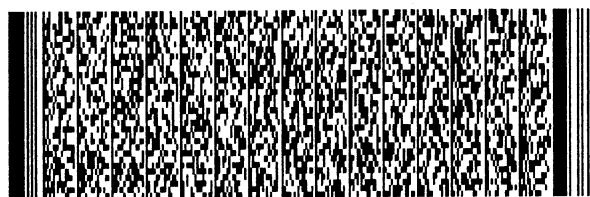
稀釋用氣體 102可利用 He、Ne、Ar等稀有氣體或是  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等。或利用氟化氣體或氯化氣體亦可。其中基於反應性低而得以有效合成奈米碳捲材或奈米碳擰材者係為 He、Ar。其中，基於熱容量的關係，以 Ar最為理想。

此外，氟化氣體或氯化氣體，適合以微量混入，以進行奈米碳纖維之化學修飾。

氣體流量控制器 103，可利用市售之氣體流量計或是氣體流量控制器。

反應爐 104，一般係使用石英玻璃，但亦可使用陶瓷。一般而言石英玻璃取得較為容易。此外，在形成大口徑時，其價格較為低廉。反應爐溫度可在  $500$ 至 $1000^\circ\text{C}$ 的範圍內。但最好在  $650^\circ\text{C}$ 至 $750^\circ\text{C}$ 之間。而最理想溫度為  $700^\circ\text{C}$ 。

一般而言，奈米碳捲材等在溫度到達約  $600^\circ\text{C}$ 時將開



## 五、發明說明 (8)

始反應，根據條件，也可自  $500^{\circ}\text{C}$  左右的溫度開始反應。

此外，為促進反應爐內之原料氣體的分解，而在反應爐內配置熱燈絲，或在反應爐內使之產生電漿。

加熱裝置 105，一般係使用電氣爐，但亦可使用高溫蒸氣加熱器，或使用紅外線加熱器。但以使用電氣爐最為低廉。在可利用鍋爐之廢熱的情況下，則以高溫蒸氣加熱最為經濟。紅外線加熱器具有可瞬間將溫度提高的優點。

具有觸媒膜 106 的基板 107，可利用耐  $1000^{\circ}\text{C}$  高溫的 Si，耐熱玻璃，陶瓷，黑鉛，金屬等。

排氣裝置 108 可使用單純的擴散器。藉由使排氣氣體通過擴散器，即可防止大氣在反應爐內產生逆流。此外，排氣裝置 108 亦可利用排氣泵。若使用排氣泵或是真空泵，除可確實排氣外，還具有可調整反應爐內之壓力的優點。

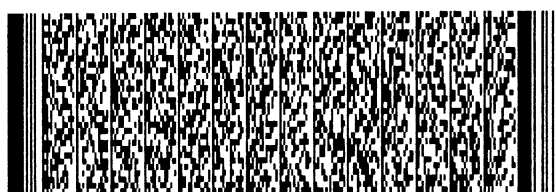
反應爐 104 內的壓力並無特別規定，但以  $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$  到  $100\text{kPa}$  (大氣壓) 之壓力範圍最為方便。其中最簡易之壓力係在  $100\text{kPa}$  (大氣壓) 左右。

第 2 圖 (a) 至 2(c) 中顯示觸媒膜 106 之具體例之一。

第 2 圖 (a) 係顯示作為基材之基板 107 上形成 3 層構造之多層膜之觸媒之圖示。

第 2 圖 (b) 係顯示作為基材之基板 107 上形成 2 層構造之多層膜之觸媒之圖示。

第 2 圖 (c) 係顯示作為基材之基板 107 上形成 1 層構造之單層膜之觸媒之圖示。

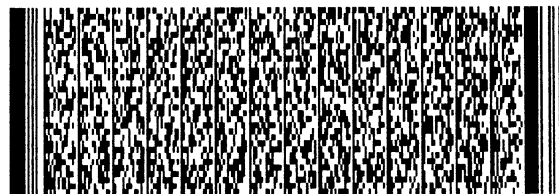
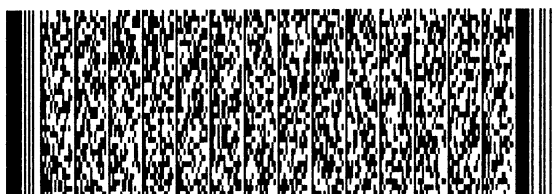


## 五、發明說明 (9)

在第 2 圖 (a) 中，由第 1 觸媒膜 201，第 2 觸媒膜 202 及第 3 觸媒膜 203 所形成之 3 層構造之多層膜，係具有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物之其中一種成份或多種成份之膜；具有 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物之其中一種成份或多種成份之膜；成分為 Cu 或 Cu 氧化物之膜。此外，亦可使用與碳素之反應性較低的金屬或金屬氧化物，以取代 Cu 或 Cu 氧化物。例如可利用 Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物。就製造成本面而言，係以 Cu、Al、Si、Ti 為佳。其中，因 Cu 或 Cu 氧化物，最不易碳化（不易形成碳化物），故最為理想。

觸媒膜 106 無須形成於基板 107 表面之整面。可依照所需部分形成。若使用圖案化之觸媒膜，即可獲得以奈米碳捲材，奈米碳擰材或奈米碳繩形成之膜。做為顯示器等之顯示管中的電子發射源使用時，由奈米碳捲材，奈米碳擰材或奈米碳繩形成之圖案化膜，可將各圖案做為顯示器之各像素用之電子發射源使用。

此外，觸媒膜，雖可藉由：具有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成份之膜；以及包含具有 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成份之 2 層膜或多層膜構成，但在該種情況下，較不易控制線徑。更尤其在奈米碳擰材的製造上，可以具有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成份之膜；與成分為 Cu 或 Cu 氧化物之膜之 2 層膜或多層膜構成。但 2 層膜構造只需二元之觸媒，就成本面而言最



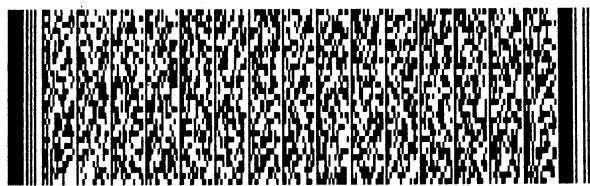
## 五、發明說明 (10)

為理想。當然亦可利用 Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物，以替代 Cu 或 Cu 氧化物。特別是若使用 Ni 膜與 Cu 所形成之觸媒膜（由 Ni 與 Cu 組合而成之觸媒），由於可有效地合成奈米碳擰材，因此最為理想。

膜的排列順序並無特殊規定，但理想上，係以成分為 Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物之膜為第 1 層，具有 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成分之膜為第 2 層，而以具有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成分之膜為第 3 層。

具有 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物中之多項成分之膜，可具有多項成分之單層膜，或依照各項成分形成多層膜亦無妨。例如，在利用成分為 In 氧化物與 Sn 氧化物為成分之混合膜時，可為 ITO (Indium Tin Oxide) 單層膜所利用，而在利用成分為 Sn 氧化物與 Sb 氧化物之膜時，可為 ATO (Antimony Tin Oxide) 單層膜所利用。成分為 Sn 氧化物與 Zn 氧化物時，或成分為 In 氧化物與 Zn 氧化物時，則以利用蒸鍍分別準備不同的膜較為便利。

對於第 1 層、第 2 層、第 3 層之各觸媒膜的膜厚雖無特殊之規定，但以 0.1nm (單原子層之厚度) 到 1 $\mu$ m 最佳。其厚度大於上述範圍亦無妨，但由於膜的表面主要會影響到反應，故基於成本等之考量以 1 $\mu$ m 程度最佳。特別是具有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物之其中一種或多項成分之膜，其厚度以 1nm 至 100nm 最為適當。若超過



## 五、發明說明 (11)

100nm則纖維之線形多半超過 $1\mu\text{m}$ 。

此外，具有 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物之其中一成分或多成分之膜，其膜厚以 1nm 至 500nm 最為適當。

在此，膜之成分未有 Cu 或是 Cu 氧化物等時，奈米碳纖維之線徑，多半與觸媒微粒子之粒徑具相同粗度。因此，即使其大小在 500nm 左右，纖維之線形也不致超出 $1\mu\text{m}$ 。

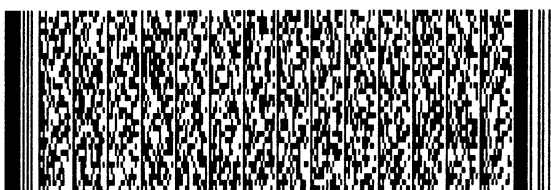
此外，膜成分為 Cu 或 Cu 氧化物等時之膜厚，係以 0.1nm 至 100nm 最為理想。

此外，其成分為 Cu 或 Cu 氧化物等之觸媒的情況下，奈米碳纖維之線徑，多半具有觸媒微粒子之粒徑之 2 至 3 倍程度的粗度。

成分為 Cu 或 Cu 氧化物等之膜之膜厚，具有可控制奈米碳捲材，奈米碳擰材，或奈米碳繩等之線徑之功能。關於此點，乃利用第 3 圖 (a) 至第 3 圖 (c) 進行說明。

如第 3 圖 (a) 所示，Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物不易與碳素產生反應，且加熱至約  $700^{\circ}\text{C}$  時該等薄膜，會如第 3 圖 (b) 所示使球狀微粒子化。特別是 Cu 或 Cu 氧化物之膜最容易形成球狀微粒子是為理想。

接著，該 Cu 或 Cu 氧化物微粒子 301 會形成其他觸媒 302 受到包覆之微粒子或與其他觸媒 302 之混合微粒子 303，亦即合金化之微粒子。以下，將該等微粒子稱為核微粒子 303。奈米碳捲材，奈米碳擰材，或奈米碳繩等之奈米碳纖維 304，即是以該核微粒子為核心而成長。



## 五、發明說明 (12)

更詳細而言，Cu或Cu氧化物微粒子301，係形成其部分(非全面性)表面由其他觸媒302所包覆之微粒子。

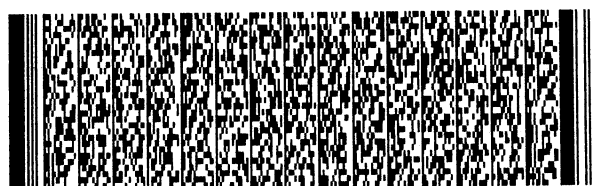
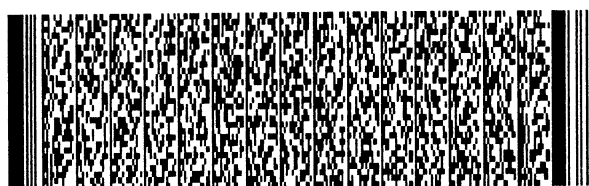
或是，Cu或Cu氧化物微粒子301，係形成與其他觸媒302之混合微粒子303，例如Cu或Cu氧化物微粒子之表面露出之合金。

Cu或Cu氧化物微粒子301受到加熱時，因融化產生表面張力而形成圓狀。換言之，極易微粒子化。特別是Cu或Cu氧化物的情況下，會形成具有較最初形成之膜厚更大半徑的球狀等微粒子，因此可藉由加熱輕易地形成由其他觸媒302形成表面之一部份的微粒子，亦即核微粒子。

該核微粒子之表面狀態極為重要。進一步說明的話，例如在Cu與Ni的合金觸媒的情況下，Cu與碳素之反應較緩(但是，在高溫下可產生些微反應)，而Ni與碳素間的反應則較為迅速。與碳素間的反應性根據不同性質，如第3圖(c)所示，在觸媒合金內部，與Cu表面(紙面前側)幾乎不會產生奈米碳纖維，相對地，在Ni表面(紙面內側)則開始生成奈米碳纖維。實際上，係於Ni面側形成奈米碳纖維，而將觸媒合金壓出的形式。

奈米碳繩，係形成由多數之奈米碳纖維擰旋為一的構造。在該奈米碳繩的情況下，球狀之Cu氧化物微粒子301，係如第3圖(d)所示，形成由分置3處之其他觸媒302所包覆之核微粒子表面構造。

在此，若使用合金或混晶等微粒子，便可形成奈米碳捲材，奈米碳擰材，奈米碳繩等具擰旋狀之奈米碳纖維。





## 五、發明說明 (13)

相反地，若所使用的並非合金（例如，包含 Cu 表面整體由 Ni 包覆之合金）或混晶等微粒子，則將形成奈米碳管。

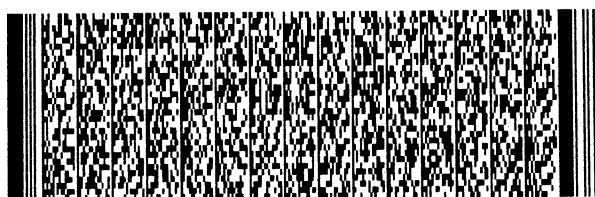
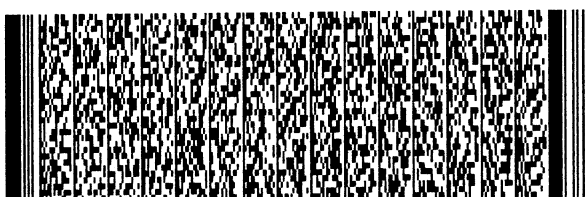
此外，在形成奈米碳捲材，奈米碳擰材，奈米碳繩等具擰旋狀之奈米碳纖維時，若使用單體觸媒，則會產生製造上的困難。因此至少需要由兩個合金所形成之觸媒（會在基板上產生堆積）。

接著，在觸媒方面，於開始反應時不論是混合物或化合物均無妨。即使是混合物，亦可藉由製程上的加熱，而形同化合物。

因此，根據該核微粒子 303 之直徑，更詳細而言，根據 Cu 或 Cu 氧化膜之膜厚，可決定奈米碳纖維 304 之線徑。例如，以藉由空電弧蒸鍍法成膜之 Ni 膜與 Cu 膜之 2 層膜做為觸膜，並將 Ni 膜厚設定為 5nm 時，則將 Cu 膜設定為 5nm 時即可獲得線徑約 90nm 之奈米碳擰材。同樣地，若將 Cu 膜設定為 100nm 時，則可獲得線徑約 900nm 之奈米碳擰材。此時，Cu 膜之膜厚與奈米碳擰材之線徑係成比例關係，假設 Cu 膜之膜厚為  $x(\text{nm})$ ，奈米碳擰材之線徑為  $y(\text{nm})$  時，則可以近似公式  $y = 8.5x + 50$  來表示。

當然，由於依觸媒膜之製造方法與製造條件之不同，該比例關係式之比例係數以及切片值將產生變化。此乃因為根據製造方法與製造條件之不同，膜之密度，配向性。表面平坦度等均會產生變化之故。此外，對於其他觸媒膜之膜厚亦有所影響。

第 1 膜、第 2 膜、第 3 膜無須個別分開，亦可使用混合



## 五、發明說明 (14)

膜之單層膜。換言之，觸媒膜只要是含有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成分；或含有 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成分；或含有 Cu 或 Cu 氧化物成分者均可適用。或亦可使用含有 Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物成分來取代 Cu 或 Cu 氧化物之成分。

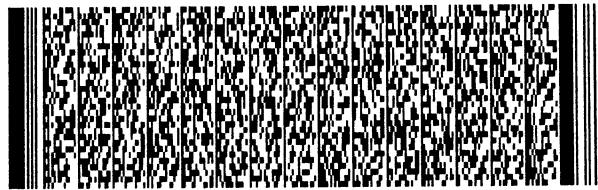
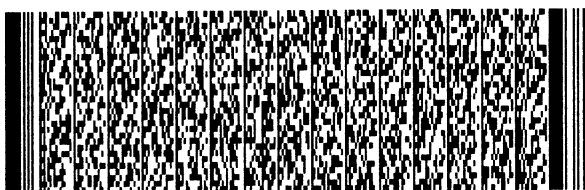
更詳盡而言，前述單層膜，最好是二元合金的氧化物或三元合金的氧化物，尤其是以呈現混晶狀態最為理想。

此外，在 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 以及該等物質之氧化物層中，混入雜質之 Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物的狀態下，其結果相同。因此，該情況亦包含在本發明之中。

此外，例如，使用 Cu 觸媒膜時，在基板進行蒸鍍時為純銅，但該純銅會在其後的程序中轉變為氧化銅。如必須在純銅的狀態下進行反應處理時，可一面供給 Ar 等稀有氣體一面進行反應處理。

在第 1 圖中，基板為平面狀，但亦可為曲面狀。此外，基板數量並無限定（規定）。只要是可使原料氣體之分解氣體接觸到觸媒膜的構成及基板數即可。例如反應爐為圓筒狀時，可在同軸上配置多數的圓筒基板。藉此不僅可製造奈米碳纖維，同時更可達到奈米碳捲材，奈米碳擰材或是奈米碳繩之量產。

在第 2 圖 (b) 中，第 1 觸媒膜 204 及第 2 觸媒膜 205 的 2 層構造多層膜，係由：含有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質



## 五、發明說明 (15)

之氧化物之其中一種成分之膜；以及含有 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成分之膜所形成。

或是由：含有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物之多種成分之膜；以及含有 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成分之膜所形成。

或是由：至少含有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成分之膜；以及 Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物之其中一種或多種成分之膜所形成。

第 2 圖 (c) 中，由第 1 觸媒膜 206 所形成之單層膜，係由 Cr、Mn、Co、Ni 或該等物質之氧化物所形成之群組所選出之一種材料；以及包含有 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物所形成之群組所選出之一種或多種材料之混合物所形成。

此外，觸媒膜 206 所形成之單層膜，係由 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物所形成之群組所選出之多種材料；以及包含有 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物所形成之群組所選出之一種或多種材料之混合物所形成。

此外，至少係由：Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物所形成之群組所選出之一種或多種材料；以及包含有 Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料之混合物所形成。

或是由：Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物所



## 五、發明說明 (16)

形成之群組所選出之一種或多種材料；Zn、In、Sn、Sb或該等物質之氧化物所形成之群組所選出之一種或多種材料；以及包含有Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W或該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一種或多種材料之混合物所形成。

第4圖係本發明之其他實施形態之使用於製造奈米碳纖維之製造裝置概略模型圖。

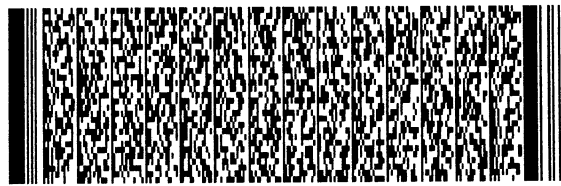
第4圖係使用流動床法(流動氣相法)之最基本裝置構成之一例。與第1圖之共通處係標註同一號碼，而省略其說明。

採用流動床法(流動氣相法)可連續大量合成奈米碳捲材，奈米碳擰材或奈米碳繩。

有別於第1圖係：在基板上形成觸媒膜，但並非將該等配置於反應爐內，而是將原料氣體與觸媒成分導入反應爐內，在將反應爐內所製造之奈米碳纖維(尤其是奈米碳捲材，奈米碳擰材，奈米碳繩等具擰旋狀之奈米碳纖維)儲存於設在反應爐出口之捕集器內。根據該種方法，可連續供給觸媒，以連續製造奈米碳纖維。

觸媒材料401係包含Cr、Mn、Fe、Co、Ni或該等物質之氧化物之其中一種或多種成分之觸媒溶液，或是包含該等成分之粉末狀觸媒微粒子，或是可使含有該等成分之粉末狀觸媒微粒子分散之含觸媒微粒子溶液。

觸媒材料402係包含Zn、In、Sn、Sb或該等物質之氧化物之其中一種或多種成分之觸媒溶液，或是包含該等成



## 五、發明說明 (17)

分之粉末狀觸媒微粒子，或是可使含有該等成分之粉末狀觸媒微粒子分散之含觸媒微粒子溶液。

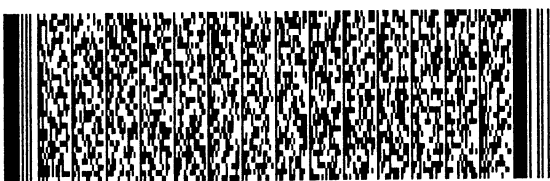
觸媒材料 403 係包含 Cu 或 Cu 氧化物等成分之觸媒溶液，或是包含該等成分之粉末狀觸媒微粒子，或是可使含有該等成分之粉末狀觸媒微粒子分散之含觸媒微粒子溶液。

為形成更微小的核微粒子，最好選擇觸媒溶液做為觸媒材料。

此外，觸媒材料 403 亦可包含 Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物成分之觸媒溶液，或是包含該等成分之粉末狀觸媒微粒子，或是可使含有該等成分之粉末狀觸媒微粒子分散之含觸媒微粒子溶液。

觸媒材料供給量控制器 404，當觸媒材料為觸媒溶液或是含觸媒微粒子之溶液時，可利用市售的液體搬送裝置。此外，當觸媒材料為粉末狀觸媒微粒子時，可利用市售之粉體搬送裝置。

當觸媒材料之至少一種係使用觸媒溶液或是含觸媒微粒子之溶液時，可在反應爐內之導入口中設置噴霧器等微粒子化裝置。因藉由使溶液轉變為液狀微粒子，可形成更微小之核微粒子。噴霧裝置，可使用一般機械式裝置，或高電壓外加式（滝川浩史，小林一義：「藉由散佈帶電水滴去除燒香煙霧」，電氣學會論文誌，A-117，215(1997)）裝置。高電壓外加式裝置，由於可藉由電壓大小來控制粒子大小，故較為適用。此外，另一種方式係使用熱電漿



## 五、發明說明 (18)

等，將溶液或觸媒分解為原子・分子大小後立即將其注入反應爐內。

導入反應爐內的觸媒材料，在反應爐內藉由分解及再凝縮而形成核微粒子 406。由原料氣體分解而成之碳素附著於該核微粒子，並在反應爐內形成奈米碳纖維（特別是奈米碳捲材、奈米碳擰材、奈米碳繩等之奈米碳纖維）

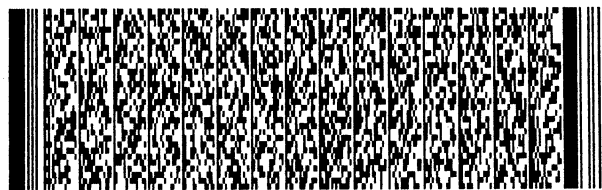
407。反應爐可分類為觸媒材料分解用、核微粒子形成用、原料氣體分解用、奈米碳纖維合成用等多種反應爐。使用多數之反應爐之好處係在於可應目的所需溫度個別控制各反應爐之溫度。

奈米碳纖維之儲存器 405，係用以捕集，儲存產生自反應爐內之奈米碳捲材、奈米碳擰材、奈米碳繩等之容器。最好能夠在該儲存器 405 內設置過濾器以防止固體微粒子侵入排氣裝置內。

在第 4 圖中，反應爐係採直立式配置，但亦可同第 1 圖所示一般呈橫式配置。但是在採用流動床法（流動氣相法）的情況下，若以直式放置反應爐，由於可利用重力所致之核微粒子之自由落下，故較諸於以橫式配置反應爐的情形，更能夠減少導入反應爐內的氣體流量。

此外，在前述中已說明個別供給觸媒材料 401，觸媒材料 402，觸媒材料 403 之例子。但亦可使用將上述 3 種觸媒材料之 1 種或 2 種加以混合之觸媒溶液，粉末狀觸媒微粒子，可分散粉末狀觸媒微粒子之含觸媒微粒子溶液。

第 5 圖至第 10 圖，係顯示具體實驗結果之一例。



## 五、發明說明 (19)

第 5 圖至第 10 圖，係使用第 1 圖之裝置而製造之奈米碳纖維，特別是奈米碳捲材、奈米碳擰材、奈米碳繩等具擰旋狀之奈米碳纖維之掃描型電子顯微鏡相片。

在第 5 圖至第 10 圖中，係說明變化製造方法之條件，亦即原料氣體之種類與 CVD 法之種類（觸媒 CVD 法或使用熱燈絲之觸媒 CVD 法）的情形。

此外，根據目測所得結果，其中係以碳纖維般之非中空之奈米碳纖維為多數。

第 5 圖係以第 1 膜做為 AT0 膜，第 2 膜做為 FeO 膜， $C_2H_2$  作為原料氣體，並藉由 CVD 法所製造之奈米碳捲材。

另外，在稀釋用氣體方面係使用 He 氣體。

第 6 圖係以第 1 膜為 ITO 膜，第 2 膜為 Co 膜， $C_2H_2$  為原料氣體，並藉由 CVD 法所製造之奈米碳捲材。

另外，在稀釋用氣體方面係使用 He 氣體。

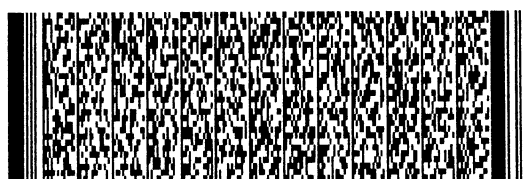
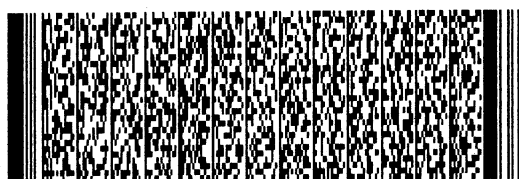
第 7 圖係以第 1 膜為 ITO 膜，第 2 膜為 Ni 膜， $C_2H_2$  為原料氣體，並藉由 CVD 法所製造之奈米碳捲材。

第 7 圖為奈米碳捲材之相片，若使用 Ni 觸媒，則較諸於奈米碳捲材，更容易製造出奈米碳擰材。

另外，在稀釋用氣體方面係使用 He 氣體。

第 8 圖係以第 1 膜為 Cu 膜，第 2 膜為 Ni 膜， $C_2H_2$  為原料氣體，並藉由熱燈絲支援 CVD 法所製造之奈米碳擰材。根據該圖可確認只要固定 Ni 膜厚，變更 Cu 膜厚便可控制線徑。此外，尚可確認單有 Ni 膜將無法製造出奈米碳擰材。

另外，在稀釋用氣體方面係使用 Ar 氣體。



## 五、發明說明 (20)

此外，在第 8 圖中，所製造之奈米碳擰材，係一種至少其中一部份係形成擰旋狀之奈米碳擰材。其大部分之纖維外徑為  $1\text{nm}$  至  $1\mu\text{m}$ ，擰旋節距為  $1\text{nm}$  至  $500\text{nm}$ ，長度為  $5\text{nm}$  以上。在該情況下，所製造之奈米碳擰材，其線徑與擰旋節距並不固定，而是具有一定範圍的寬度。但是，視條件而定，有時也可能縮小該範圍之寬度。

第 9 圖係以第 1 膜為  $\text{ATO}$  膜，第 2 膜為  $\text{NiO}$  膜，並藉由 CVD 法所製造之奈米碳捲材。該奈米線圈，其線圈之捲繞半徑係持續變化。如此，本發明之奈米碳捲材以及奈米螺旋，其捲繞半徑即無須固定。

另外，在稀釋用氣體方面係使用  $\text{He}$  氣體。

此外，在第 5 圖、第 6 圖、第 7 圖、第 9 圖中，所製造出的奈米碳捲材，係一種至少其一部份係形成線圈狀之奈米碳捲材。其大部分之線圈線徑為  $1\text{nm}$  至  $1\mu\text{m}$ ，線圈節距為  $1\text{nm}$  至  $1\mu\text{m}$ ，長度為  $5\text{nm}$  以上。在該情況下，所製造之奈米碳捲材，其線徑與擰旋節距並不固定，而是具有一定範圍的寬度。但是，視條件而定，有時也可能縮小該範圍之寬度。

第 10 圖係以第 1 膜為  $\text{Cu}$  膜，第 2 膜為  $\text{Ni}$  膜， $\text{C}_2\text{H}_2$  為原料氣體，並藉由熱燈絲支援 CVD 法所製造之奈米碳繩。該奈米碳繩，其前端具有觸媒金屬。由該觸媒金屬以擰轉方式形成多數之碳纖維，而該些碳纖維則相互融合為一起。一條碳纖維的線徑，約為  $100\text{nm}$  至  $500\text{nm}$ 。而奈米繩整體線徑為  $400\text{nm}$  至  $1\mu\text{m}$ 。奈米碳繩表面，大多呈非平滑狀。此





## 五、發明說明 (21)

外，一條碳纖維的剖面形狀，亦非真圓。在該製造條件下，奈米繩的產率將近 100%。

另外，在稀釋用氣體方面係使用 He 氣體。

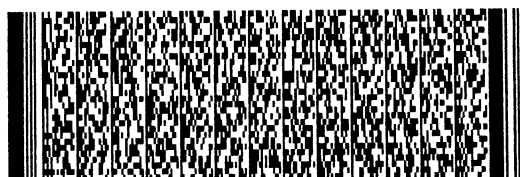
此外，在第 10 圖中，所製造的奈米碳繩，至少一部份係形成繩狀之奈米碳繩。其大多數之纖維外徑為 3nm 至 1 $\mu$ m，擰旋節距為 3nm 至 1 $\mu$ m，長度為 5nm 以上。在該情況下，所製造之奈米碳繩，其線徑與擰旋節距並不固定，而是具有一定範圍的寬度。但是，視條件而定，有時也可能縮小該範圍之寬度。

第 5 圖至第 10 圖之奈米碳纖維之製造條件如下。

|        | 第 1 觸媒膜 |       | 第 2 觸媒膜 |      | 原料氣體                          |           | 稀釋氣體 |           | 製造方法       |        | 製造對象物          |
|--------|---------|-------|---------|------|-------------------------------|-----------|------|-----------|------------|--------|----------------|
|        | 材質      | 膜厚    | 材質      | 膜厚   | 種類                            | 流量        | 種類   | 流量        | 種類         | 加熱溫度   |                |
| 第 5 圖  | ATO 膜   | 200nm | FeO 膜   | 20nm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 180 l/min | He   | 420 l/min | CVD        | 700℃   | 奈米捲材           |
| 第 6 圖  | ITO 膜   | 200nm | Co 膜    | 20nm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 180 l/min | He   | 420 l/min | CVD        | 700℃   | 奈米捲材           |
| 第 7 圖  | ITO 膜   | 200nm | Ni 膜    | 20nm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 180 l/min | He   | 420 l/min | CVD        | 700℃   | 奈米捲材<br>(奈米桿材) |
| 第 8 圖  | Cu 膜    | 100nm | Ni 膜    | 5nm  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 180 l/min | Ar   | 420 l/min | 熱燈絲<br>CVA | 700℃ * | 奈米桿材           |
| 第 9 圖  | ATO 膜   | 200nm | NiO 膜   | 20nm |                               | 180 l/min | He   | 420 l/min | CVD        | 700℃   | 奈米捲材           |
| 第 10 圖 | Cu 膜    | 100nm | Ni 膜    | 5nm  | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 180 l/min | He   | 420 l/min | 熱燈絲<br>CVA | 700℃ * | 奈米繩            |

\*熱燈絲溫度：1000℃

以本發明之製造方法製造之碳纖維，可廣泛地應用在：電子發射源以及使用該電子發射源（換言之，係將本發明之製造方法所製造之碳纖維作為電子發射源使用）之顯示管、顯示面板、發光元件、發光管、發光面板等電子裝置、電子裝置晶片之支撐體（懸吊架、除震裝置）、電



## 五、發明說明 (22)

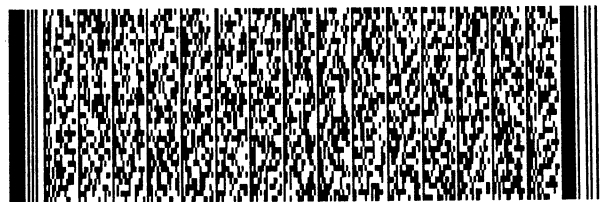
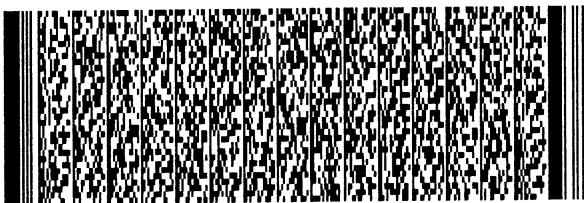
感・電磁線圈・電磁波產生裝置・奈米天線・EMI遮蔽材等之電子裝置、二次電磁・燃料電磁電極(作為二次電池・燃料電池用之電極使用之材料)、(尤以奈米碳繩最佳)氫吸存體、電磁波吸收材、橡膠・塑膠・樹脂・金屬・陶瓷・混凝土等之功能(機械性強度、色、電氣導電性、熱傳導性等)提昇用添加材・混合材(亦即,橡膠・塑膠・樹脂・金屬・陶瓷・混凝土等,和由本發明之製造方法所製造之碳纖維混合之複合材)等。

其中螺旋狀或擰旋狀之碳纖維,特別是奈米碳纖維,呈現出許多直線狀碳纖維所未有之性質。例如,以同一纖維長做比較的話,其表面積較大,不論由哪一方向觀察均呈現微小曲面或角度,且具有電性電感,以及機械式彈簧功能。

根據本發明,在目測之觀察下,將近100%係奈米碳纖維(奈米碳捲材、奈米碳擰材、奈米碳繩等具擰旋狀之奈米碳纖維)。

在本發明中,係使用至少由Cr、Mn、Fe、Co、Ni以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一項或多項材料;以及由Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一項或多項材料所形成之觸媒,較為理想。採用多層膜構造時,形成於基板的膜,不論其先後順序如何均無妨。

其中,尤其是Ni及其氧化物與Cu及其氧化物之組合,基於成本低(例如,若使用In等便會導致成本提高),可使



## 五、發明說明 (23)

用二元觸媒，且收量將近100%之優點而成為最佳組合。

在本發明中，使用單層膜或多層膜時，較容易控制奈米碳纖維(奈米碳捲材、奈米碳擰材、奈米碳繩等具有擰旋狀之奈米碳纖維)的線徑。此乃因為若以薄膜或厚膜等膜(層)形成可控制線徑之觸媒，將有助於膜厚等之控制，同時可僅根據膜厚之變化來控制線徑。此外，觸媒，特別是Cu等可藉由加熱輕易地轉化為微粒子，故為一種簡便的方法。

## [發明之效果]

根據本發明，可提供一種使用適於製造奈米碳纖維之觸媒之製造方法。

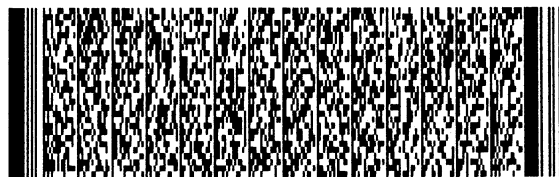
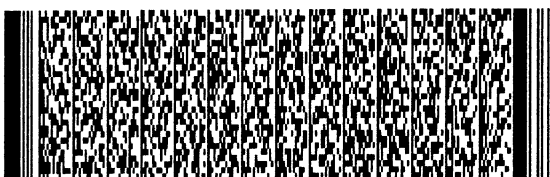
特別是，可提供一種製造方法及量產方法，而該製造方法係使用適於製造奈米碳捲材、奈米碳擰材、奈米碳繩等具有擰旋狀之特定形狀之奈米碳纖維的觸媒。

根據本發明，可提供一種控制奈米碳纖維之製造方法。

特別是，可提供一種控制奈米碳捲材、奈米碳擰材、奈米碳繩等具有擰旋狀之奈米碳纖維的線徑的製造方法及量產方法。

根據本發明，可提供一種適用於：

電子發射源，電子裝置用電子源、電子裝置晶片之支撐體(懸吊架、除震裝置)、電子裝置之電感・電磁線圈・電磁波產生裝置・奈米天線・EMI遮蔽材等、二次電磁・燃料電磁電極(作為二次電池・燃料電池用之電極使用材



## 五、發明說明 (24)

料)、(尤以奈米碳繩最佳)氫吸存體、電磁波吸收材、以及混合於橡膠・塑膠・樹脂・金屬・陶瓷・混凝土等而形成複合材之添加劑等之奈米碳纖維，其中，特別是一種具有擰旋狀之奈米碳纖維。



## 圖式簡單說明

## [圖式簡單說明]

第 1圖係奈米碳纖維之製造裝置(使用於根據基板法之 CVD法)之概略圖。

第 2圖(a)至(c)係觸媒膜之其中一例之圖示。

第 3圖(a)至(d)係 Cu或 Cu氧化膜之功能說明圖。

第 4圖係奈米碳纖維之製造裝置(根據流動床法・流動氣相法之 CVD法)之概略圖。

第 5圖係以 ATO膜與 FeO膜為觸媒而製造之奈米碳擰材之掃描型電子顯微鏡相片。

第 6圖係以 ITO膜與 Co膜為觸媒而製造之奈米碳擰材之掃描型電子顯微鏡相片。

第 7圖係以 ITO膜與 Ni膜為觸媒而製造之奈米碳擰材之掃描型電子顯微鏡相片。

第 8圖係以 Cu膜與 Ni膜為觸媒而製造之奈米碳擰材之掃描型電子顯微鏡相片。

第 9圖係以 ATO膜與 NiO膜為觸媒而製造之捲繞半徑產生變化之奈米螺旋之掃描型電子顯微鏡相片。

第 10圖係以 Cu膜與 Ni膜為觸媒而製造之奈米碳繩之掃描型電子顯微鏡相片。

101 原料氣體

102 稀釋用氣體

103 氣體流量控制器

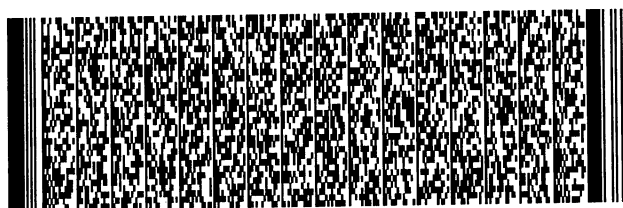
104 反應爐(反應容器)

105 加熱裝置

106 觸媒膜

107 基板(基材)

108 排氣裝置



## 圖式簡單說明

- 201、204、206 第 1觸媒膜      202、205 第 2觸媒膜  
203 第 3觸媒膜      301 Cu或 Cu氧化物微粒子  
302 觸媒膜      303 核微粒子  
304 奈米碳纖維 (奈米碳捲材、奈米碳擰材、奈米碳繩等 )  
401、402、403 觸媒材料      404 觸媒材料供給量控制器  
405 奈米碳纖維 (奈米碳捲材、奈米碳擰材、奈米碳繩等 )  
儲存器  
406 核微粒子  
407 奈米碳纖維 (奈米碳捲材、奈米碳擰材、奈米碳繩等 )



## 圖式簡單說明

## [圖式簡單說明]

第 1圖係奈米碳纖維之製造裝置 (使用於根據基板法之 CVD法) 之概略圖。

第 2圖 (a)至 (c)係觸媒膜之其中一例之圖示。

第 3圖 (a)至 (d)係 Cu或 Cu氧化膜之功能說明圖。

第 4圖係奈米碳纖維之製造裝置 (根據流動床法・流動氣相法之 CVD法) 之概略圖。

第 5圖係以 ATO膜與 FeO膜為觸媒而製造之奈米碳擰材之掃描型電子顯微鏡相片。

第 6圖係以 ITO膜與 Co膜為觸媒而製造之奈米碳擰材之掃描型電子顯微鏡相片。

第 7圖係以 ITO膜與 Ni膜為觸媒而製造之奈米碳擰材之掃描型電子顯微鏡相片。

第 8圖係以 Cu膜與 Ni膜為觸媒而製造之奈米碳擰材之掃描型電子顯微鏡相片。

第 9圖係以 ATO膜與 NiO膜為觸媒而製造之捲繞半徑產生變化之奈米螺旋之掃描型電子顯微鏡相片。

第 10圖係以 Cu膜與 Ni膜為觸媒而製造之奈米碳繩之掃描型電子顯微鏡相片。

101 原料氣體

102 稀釋用氣體

103 氣體流量控制器

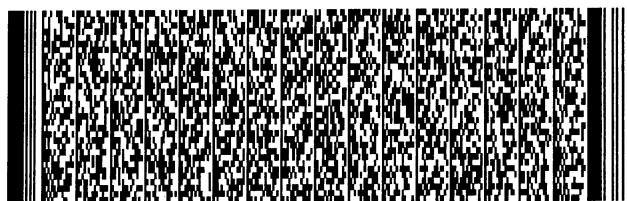
104 反應爐 (反應容器)

105 加熱裝置

106 觸媒膜

107 基板 (基材)

108 排氣裝置



## 四、中文發明摘要 (發明名稱：奈米碳纖維之製造方法及奈米碳纖維)

本發明係提供一種使用觸媒之製造方法，該觸媒乃適用於奈米碳纖維，特別是，奈米碳捲材、奈米碳擰材或是奈米碳繩等具有擰旋狀之奈米碳纖維之製造。

本發明係藉由：使用至少由 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一項或多項材料；以及由 Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一項或多項材料所形成之觸媒，並以含碳氣體為原料之觸媒 CVD (Chemical Vapor Deposition, 化學氣相沈積) 法來製造奈米碳纖維。

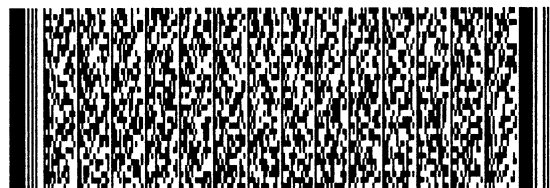
本案代表圖：第 2 圖

|         |         |             |         |
|---------|---------|-------------|---------|
| 107     | 基板(基材)  | 201、204、206 | 第 1 觸媒膜 |
| 202、205 | 第 2 觸媒膜 | 203         | 第 3 觸媒膜 |

## 六、英文發明摘要 (發明名稱：CARBON NANOFIBER AND METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOFIBER)

Provided is a method for producing carbon nanofiber, using a catalyst suitable for making same, especially such one having twisted structure as carbon nanocoil, carbon nanotube or carbon nanorope.

The carbon nanofiber is made by means of catalytic CVD which uses a gas containing carbon, at least one or plural materials selected from the

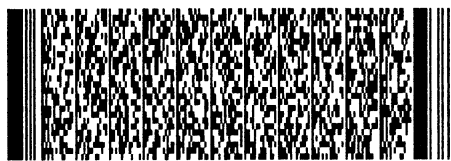




## 四、中文發明摘要 (發明名稱：奈米碳纖維之製造方法及奈米碳纖維)

## 六、英文發明摘要 (發明名稱：CARBON NANOFIBER AND METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOFIBER)

group consisting of Cr, Mn, Co, Ni and an oxide thereof, and a catalyst comprising one or plural materials selected from the group consisting of Cu, Al, Si, Ti, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W and/or an oxide thereof.



## 六、申請專利範圍

1. 一種奈米碳纖維之製造方法，係藉由使用含有碳素之原料氣體之觸媒 CVD法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈米碳纖維之製造方法，其特徵為：

前述觸媒由下列材料構成：選自 Fe、Co、Ni或該等物質之氧化物所形成之群組中之多種材料；以及選自 In、Sn、Sb或該等物質之氧化物所形成之群組中之一種或多種材料。

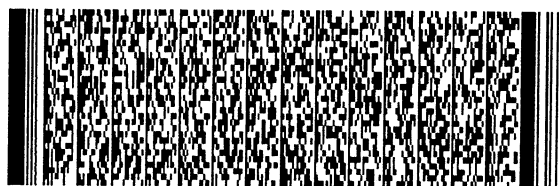
2. 一種奈米碳纖維之製造方法，係藉由使用含有碳素之原料氣體之觸媒 CVD法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈米碳纖維之製造方法，其特徵為：

前述觸媒由下列材料構成：選自 Fe、Co、Ni或該等物質之氧化物所形成之群組中之一種或多種材料；以及選自 Cu、Al或該等物質之氧化物所形成之群組中之多種材料。

3. 一種奈米碳纖維之製造方法，係藉由使用含有碳素之原料氣體之觸媒 CVD法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈米碳纖維之製造方法，其特徵為：

前述觸媒由下列材料構成：選自 Fe、Co、Ni或該等物質之氧化物所形成之群組中之一種或多種材料；選自 In、Sb或該等物質之氧化物所形成之群組中之一種或多種材料；以及 Cu或該等物質之氧化物所形成之群組中之一種或多種材料。

4. 一種奈米碳纖維之製造方法，係藉由使用含有碳素之原料氣體之觸媒 CVD法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈



## 六、申請專利範圍

米碳纖維之製造方法，其特徵為：

前述觸媒係由下列材料構成：選自 Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物所形成之群組中之多種材料，選自 Sn 或該等物質之氧化物所形成之群組中之一種或多種材料，以及選自 Al、Ti 或該等物質之氧化物所形成之群組中之一種或多種材料。

5. 一種奈米碳纖維之製造方法，係藉由使用含有碳素之原料氣體之觸媒 CVD 法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈米碳纖維之製造方法，其特徵為：

前述觸媒係由下列材料構成：選自 Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物所形成之群組中之 1 種或多種材料，選自 Sn、Sb 或該等物質之氧化物所形成之群組中之多種材料，以及選自 Al、Ti 或該等物質之氧化物所形成之群組中之一種或多種材料。

6. 一種奈米碳纖維之製造方法，係藉由使用含有碳素之原料氣體之觸媒 CVD 法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈米碳纖維之製造方法，其特徵為：

前述觸媒係由下列材料構成：選自 Fe、Co、Ni 或該等物質之氧化物所形成之群組中之 1 種或多種材料，選自 Zn、In、Sn、Sb 或該等物質之氧化物所形成之群組中之 3 種或多於 3 種之材料，以及選自 Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 或該等物質之氧化物所形成之群組中之一種或多種材料。

7. 一種奈米碳纖維之製造方法，係藉由使用含有碳素之

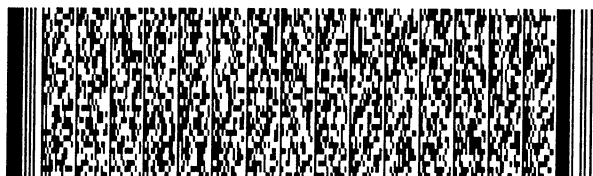


## 六、申請專利範圍

原料氣體之觸媒 CVD法使奈米碳纖維在觸媒上成長之奈米碳纖維之製造方法，其特徵為：

前述觸媒係由下列材料構成：選自 Fe、Co、Ni或該等物質之氧化物所形成之群組中之 1種或多種材料，選自 Zn、Sn或該等物質之氧化物所形成之群組中之多種材料，以及選自 Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W或該等物質之氧化物所形成之群組中之 1種或多種材料。

8. 如申請專利範圍第 1項至第 7項中任一項之奈米碳纖維之製造方法，其中，前述觸媒係為觸媒微粒子、觸媒溶液或觸媒微粒子混合觸媒溶液。



## 四、中文發明摘要 (發明名稱：奈米碳纖維之製造方法及奈米碳纖維)

本發明係提供一種使用觸媒之製造方法，該觸媒乃適用於奈米碳纖維，特別是，奈米碳捲材、奈米碳擰材或是奈米碳繩等具有擰旋狀之奈米碳纖維之製造。

本發明係藉由：使用至少由 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一項或多項材料；以及由 Cu、Al、Si、Ti、V、Nb、Mo、Hf、Ta、W 以及該等物質之氧化物所形成之群組所選出之其中一項或多項材料所形成之觸媒，並以含碳氣體為原料之觸媒 CVD (Chemical Vapor Deposition, 化學氣相沈積) 法來製造奈米碳纖維。

本案代表圖：第 2 圖

|         |         |             |         |
|---------|---------|-------------|---------|
| 107     | 基板(基材)  | 201、204、206 | 第 1 觸媒膜 |
| 202、205 | 第 2 觸媒膜 | 203         | 第 3 觸媒膜 |

## 六、英文發明摘要 (發明名稱：CARBON NANOFIBER AND METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOFIBER)

Provided is a method for producing carbon nanofiber, using a catalyst suitable for making same, especially such one having twisted structure as carbon nanocoil, carbon nanotube or carbon nanorope.

The carbon nanofiber is made by means of catalytic CVD which uses a gas containing carbon, at least one or plural materials selected from the

