

CVD法によるグラファイト ナノファイバーの気相合成

理学部 飯石一明・石橋昌幸

1. はじめに

炭素は現在、我々の生活にとって欠かせない物質である。その用途は結晶構造による特性を反映し、日常生活から、工業、航空、宇宙、そして生体関連と非常に広い範囲に及んでいる。

常温常圧における炭素の熱力学的安定相はグラファイトである。しかし実際には、炭素原子の化学結合状態の多様性により、また合成条件や出発物質の状態に依存してダイヤモンド、ロンスデーライト、カルビン^{1,2)}等が準安定に存在している。炭素は従来、sp混成軌道による結合状態で分類されてきた。しかし、近年のC60に代表されるサッカーボール状のフラーレンの出現³⁾により、準安定相と混成軌道概念の拡大の可能性が指摘され始めた⁴⁾。またそのような状況のなかで、グラファイトのまったく新しい構造をもつバッキーチューブと呼ばれるナノメートルオーダーのチューブが発見⁵⁾されるなど、最近の炭素に関するトピックスは後を絶たない。このことは近年の新しい合成技術の開発に負う部分が大いだが、今後更に新しい準安定相が発見されることは十分に考えられる。このように極くありふれた炭素も未だ未開の部分の数多く残っており、結晶学的にも非常に興味ある物質といえるであろう。

ここではCVD法を用いて気相から合成した炭素ファイバーについて紹介する。

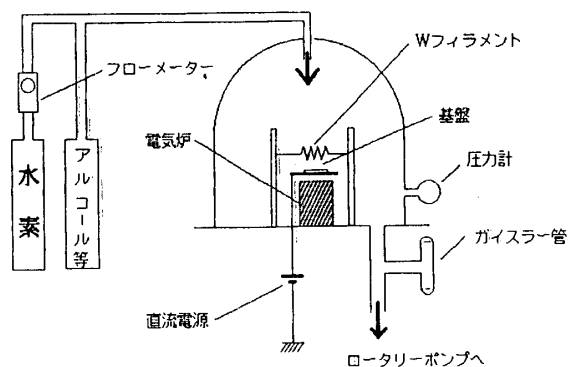


図1 本研究に使用した電子衝撃CVD法合成装置の概略図

2. 実験方法

2. 1. 合成装置の概略

合成には水素とエチルアルコール(C_2H_5OH)を使用し、電子衝撃CVD法⁶⁾(Electron-Assisted chemical vapor deposition method)で行なった(図1)。基盤側に150Vの正電位を印加し、熱電子を放出させるためにフィラメントを2000°C以上に設定している。そのため熱分解によるものと、熱電子照射によるプロセスが同時に進行しているものと考えられるが、いずれの場合も分解された原子状炭素を基盤表面に提供できる。

フィラメントには金属蒸着用のタングステンバスケット(0.5mmφ)を炭化タングステンの状態にして使用し、基盤と2mmの間隔で取り付けられている。基盤にはアルコールでペースト状にしたヘマタイト(Fe_2O_3)、あるいは炭酸ニッケル($NiCO_3$)の微粒子を、市販のシリコンウェハー上に薄く塗って乾燥させたものを使用した。基盤温度は主にフィラメントの加熱温度で調節し、電気炉はその補助として使用した。水素に対するアルコールの濃度は約3Vol%で、反応容器内に50ml/minで導入している。合成時間は12時間に統一した。合成時の容器内圧力は減圧、加圧のいずれでもよいが本実験では60Torrに設定した。

2. 2. 合成の手順

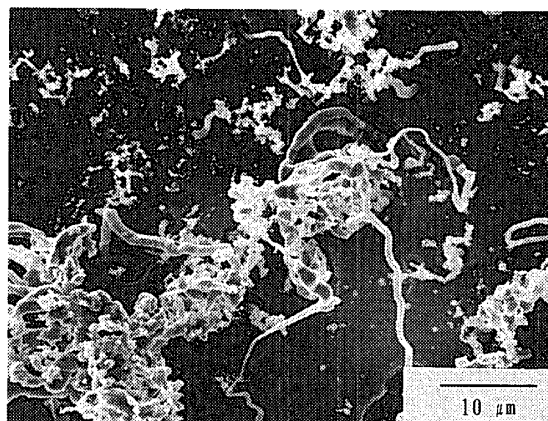
- 1) フィラメント, 基盤等を取り付けた後, ロータリーポンプで反応容器内を 10^{-3} Torrまで予備排気する。その値はガイスラー管で読み取る。
- 2) 合成時の圧力になるまで水素ガスを導入する。
- 3) フィラメントと電気炉を合成時の温度まで加熱し, 基盤状の金属を還元する。
- 4) 蒸発させたアルコールガスを3 Vol%で水素ガスと混合させて容器内に導入し, 反応を開始させる。この場合導入ガス流量と同量の排気を行ない反応容器内圧力を一定に保つ。

3. 結果と考察

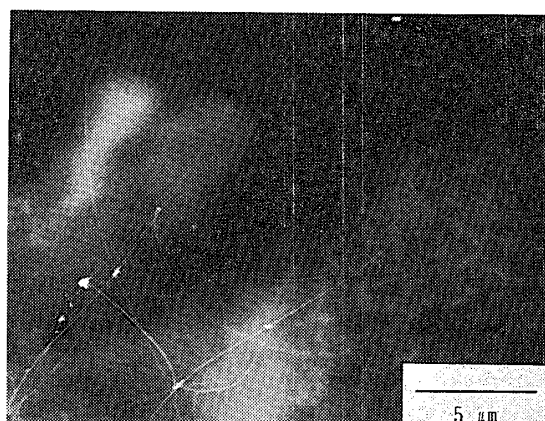
3. 1. ファイバーの形態

ファイバーの形態は基盤に使用した金属の相互関係に大きく依存している。図2にニッケルおよび, 鉄化合物を用いて合成したファイバーのSEM像を示す。基盤温度は 850°C である。鉄化合物を用いて合成したファイバーはニッケル化合物を用いて合成した場合に比べ形態がウィスカー状である。ニッケル化合物を用いて合成したファイバーの平均の直径は $1\ \mu\text{m}$ で, 平均の長さは $50\ \mu\text{m}$ である。長さは直径の50倍程度である。これに対し, 鉄化合物を用いて合成したファイバーの平均の直径は $0.05\ \mu\text{m}$ で, 平均の長さは $200\ \mu\text{m}$ である。この場合長さは直径の4000倍である。

ニッケル化合物を用いて合成したファイバーは発生のサイトが基盤上にあり, 周りのシリコンウェハーを溶かし込んでいるのが観察される。このことがファイバーの形態を大きく制限している原因と思われる。一方, 鉄化合物を用いた場合は発生のサイトが粒子上の綿のような部分にあると思われる。つまりニッケル化合物を用いた場合でも他の金属と固溶しないような系を提供してやればウィスカー



(a) ニッケル化合物を用いて合成



(b) 鉄化合物を用いて合成

図2 合成したファイバーのSEM像

状のファイバーが期待できる。

またいずれのファイバーも先端にVLS成長機構⁷⁾を示唆する物質を乗せている。図3にファイバーの先端部のTEM像を示す。電子線の透過度の異なる物質が存在しているのがわかる。そのためファイバーが気相からの凝縮により形成されたことが明らかになる。

3. 2. ファイバーの評価

鉄化合物を用いて合成したウィスカー状ファイバーについて組成の検討を行なった。分析にはEDXとEPMAを使用した。両者による分析結果をそれぞれ図4, 図5に示す。前者の装置は照射する電子線の幅を最大 $0.02\ \mu$

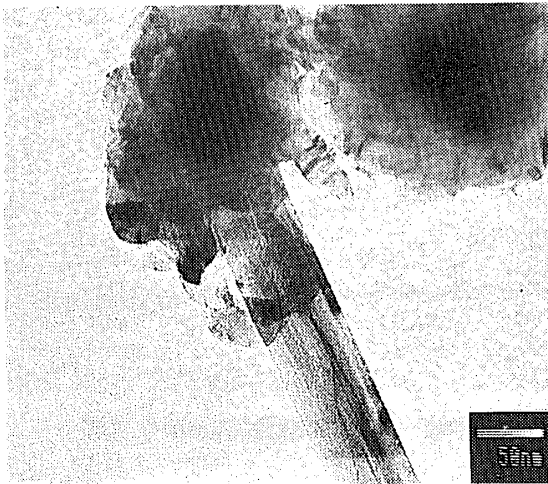


図3 ファイバーの先端部のTEM像

mまで収束することが可能で、合成したファイバーのような微小物質の元素分析に有効である。しかし、炭素などの軽元素の測定が行えないためEPMAを併用した。

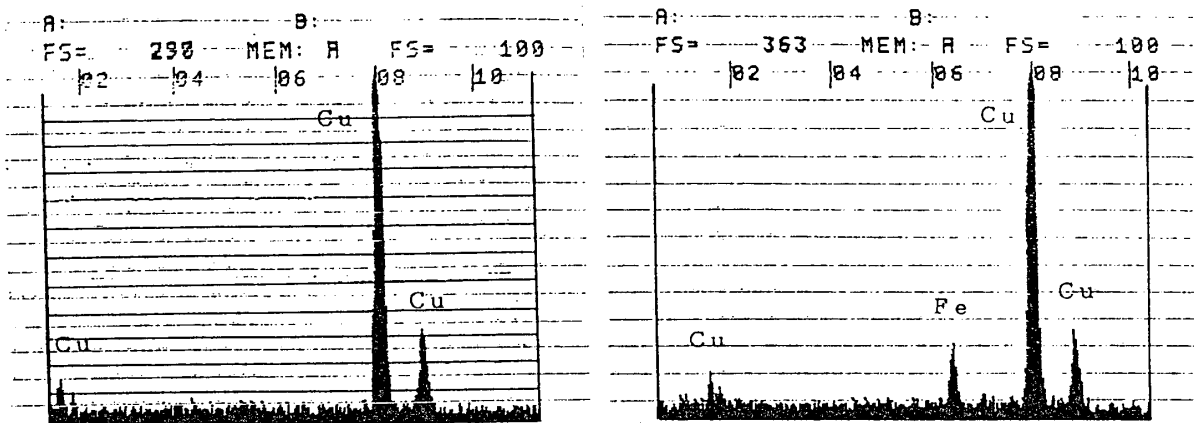
EPMAのビーム径(3~4 μm)では一本のファイバーについて分析を行えないため、ファイバーの集中している部分で元素分析を行なった。測定は基盤ごとas grownの状態で行なっている。存在する元素は鉄、炭素、珪素だけである。EDXによる分析はファイバー部分と、その先端に存在する物質につ

いて行なった。試料は基盤から引き剥がしたファイバーをアルコール中に分散させ、その一滴をカーボン補強した銅製のシートメッシュの支持膜上に乗せ乾燥させて用いた。そのためいずれも銅のピークがあらわれているが、ファイバー部分にはそれ以外の元素は見られない。EPMAの結果を考慮するとファイバーは炭素から成ることがわかる。一方、先端の物質は鉄の組成をもつが、それが炭化鉄であるか、メタルであるかということとはわからない。成長機構や微粒子であることを考慮すると炭化鉄になっているものと思われる。

またラマン分光分析の結果からファイバーはグラファイトの結晶構造をもつことが明らかになった。

3. 3. 中空軸の形成機構

鉄化合物を用いて合成した場合、ほとんどのファイバーに、伸長方向に平行に中空軸が観察される(図6)。中空軸の形成の原因は先端の鉄が固体の状態ファイバーが成長したためであると考察した。これは図3の先端の物質が角張っていることから推測される。また鋼の状態図(図7)からも合成温度850°Cにおいては液相が存在しないことがわかる。鉄



ファイバー部分

先端部分

図4 EDXによる定性分析

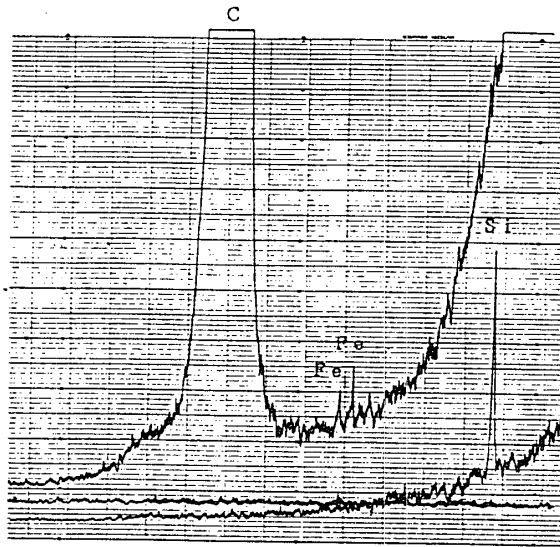


図5 E PMAによる定性分析

が固相であるため拡散速度が非常に遅くなり、その表面付近でのみ凝縮-拡散-析出のプロセスが行なわれていると考えられる。つまり先端の鉄の上部で凝縮された炭素原子がその下部まで拡散されず、比較的近い周辺域で析出するため中空軸が形成されると思われる。

3. 4. 電子線回折法によるファイバーの評価

合成したウィスカー状のファイバーの結晶構造を解析するために制限視野電子線回折を行なった(図8)。この回折パターンから面間隔を測定した結果を表1に示す。これはスタンダードのグラファイトの面間隔によく一致している。また $d(00,2) = 3.4 \text{ \AA}$ の格子縞が中空軸の両サイドだけに観察されることから、ファイバーの結晶構造として、シート状のグラファイト六角網平面が伸長方向に対して螺旋状に連なり、3次元的にはそのシートが同心円状に積み重なっているモデルが考えられる(図9)。電子線の入射方向はファイバーの伸長方向に対して常に垂直になるため、Aの領域で $\{00,2\}$ が、またBの領域で $\{10,0\}$ 、 $\{11,$

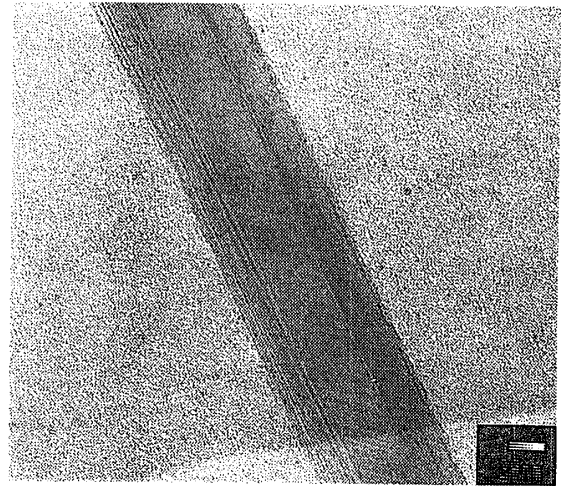


図6 ファイバーのTEM像
(伸長方向と平行に中空軸が観察される)

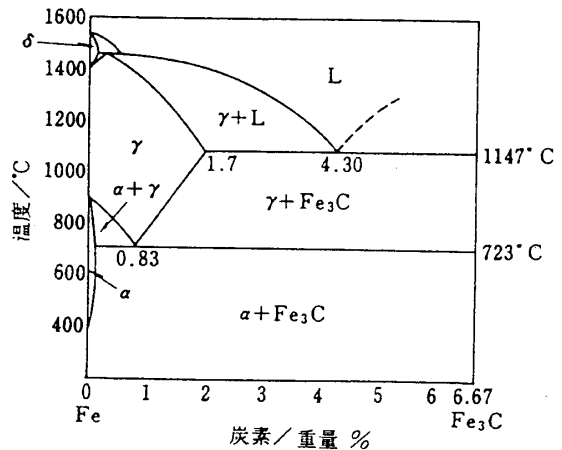


図7 鋼の状態図

0)がそれぞれ回折されることになる。図8には $\{10,0\}$ の回折点が2~3個を1組とするように、円状に12組現われているが、この原因は六角網平面が螺旋状に連なっているため、Bの反対側のCの領域で、その方向がずれていることで説明される。つまりBの領域で6個、Cの領域で更に6個、合計12個の $\{10,0\}$ の回折点が現われることになる。また1組の $\{10,0\}$ の回折点が2~3に分裂している原因は、例えばBの領域で同心円状の層の積み重なる方向が内側と外側でずれることで説明できる。このような螺旋構造を持つグラファ

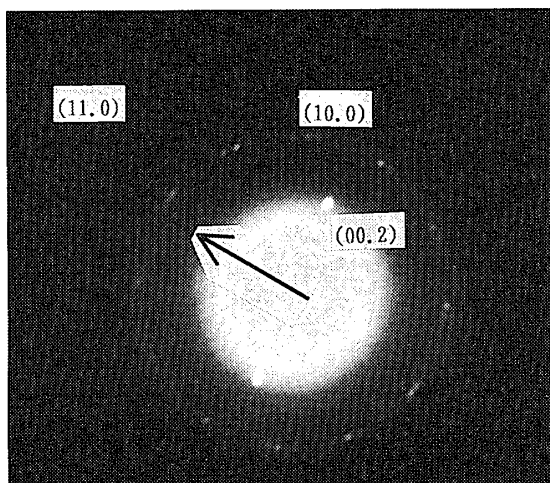


図8 ウィスカー状ファイバーの電子回折パターン
(矢印はファイバーの伸長方向を示す)

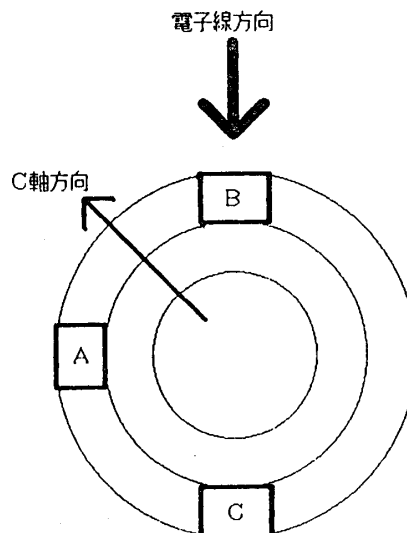


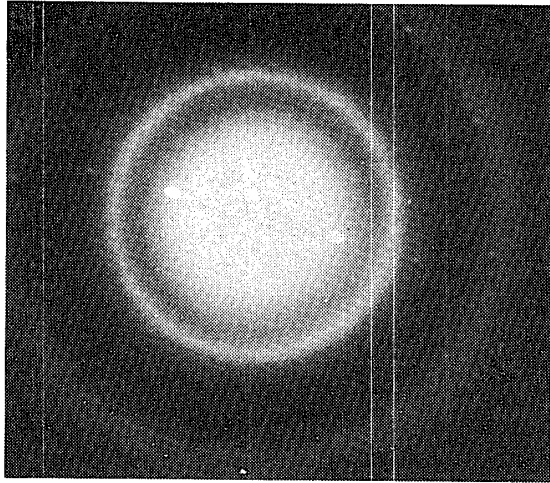
図9 電子線回折パターンより推測されるファイバーの断面構造

表1 電子線回折パターンより得られたウィスカー状ファイバーの面間隔

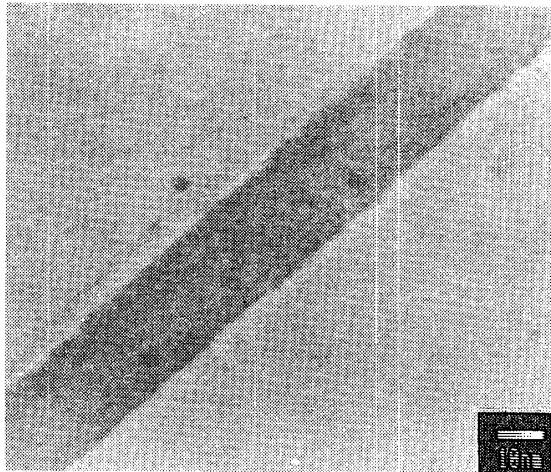
Graphite d (std) (Å)	d (obs) (Å)	(h k l)
3.37	3.40	0 0 2
2.132	2.08	1 0 0
2.036	—	1 0 1
1.80	—	1 0 2
1.682	1.70	0 0 4
1.541	—	1 0 3
1.232	1.21	1 1 0
1.155	—	1 1 2
1.120	—	0 0 6 1 0 5
1.015	1.04	2 0 1
0.994	—	1 0 6 1 1 4
.842	—	0 0 8
.827	—	1 1 6

イトのファイバーは、最近、Iijima⁵⁾により報告されたバッキーチューブの構造に類似している。また同心円状の層の積み重なりにおいて、更はずれの数が多くなると{10.0}の回折点はほとんどリング状になる(図10)。図10の電子線回折は非常に少ない層から成るファイバーについて行なっている。層の数から計算して{10.0}の回折点が200を超えることはない。回折点が重なることも考慮すると非常に高い割合で層のずれが起こっていることになる。そのため[001]方向に超構造が存在する可能性がある。非常に興味ある現象である。

また上述のバッキーチューブのもう一つの特徴はその直径にある。バッキーチューブは不活性ガス雰囲気中でグラファイト電極のアーカ放電により、20 Å~30 Åの直径のものが合成されている⁵⁾。sp²混成軌道の方向性からバルク中のグラファイトでは六角網平面の湾曲する限界は、曲率で100 Å~150 Åとされている⁶⁾。本研究では内径が40 Åのファイバーが合成された(図11)。図11図のファイバーについても電子線回折を行なった結果、図8のようなパターンが得られることから、同様に



(a)



(b)

図10 (a) $\{10.0\}$ がリング状に連なる場合の電子線回折パターン
(b) そのTEM像

グラファイト六角網平面が同心円状に積み重なっている構造が推測される。そのため混成軌道は既知の状態だけでなく、状況にあわせて柔軟に対応することが考察される。バッキーチューブの成長機構については明確な答えが出されていないため、VLS機構で同様のファイバーを合成できれば、それに何らかの答えを提供できるものと思われる。以上のような結晶構造を持つバッキーチューブはフラレー

ンと同様に優れた電子材料素材^{9,10)}や、最強の繊維⁵⁾としての注目を集めている。

このように我々の身近に存在している炭素が、現在のハイテク分野を支えているということは興味ある現象であろう。

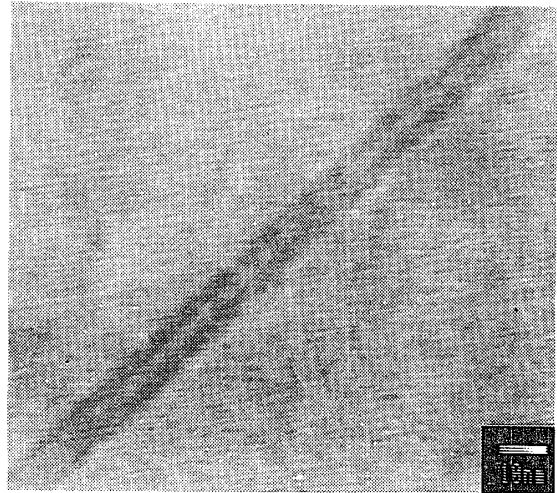


図11 本研究で得られたグラファイトナノファイバーのTEM像

参考文献

- 1) Whittaker, A.G., Kintner, P.L.; Carbon: Observations on the new allotropic form. Science, 165 (1969) 589.
- 2) Whittaker, A.G.; Carbon: A new view of its high-temperature behavior. Science, 200 (1978) 763.
- 3) Kroto, H.W., Heath, J.R., Curl, R.F., O'Brien, S.C., Smalley R.E.; C60: Buckminsterfullerene. Nature, 318 (1985) 162.
- 4) 平井寿子, 近藤健一; 多様な炭素の挙動-準安定相と混成軌道概念拡大の可能性-. 鉱物学雑誌, 21 (1992) 269.

- 5) Iijima, S.; Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 (1991) 56.
- 6) 犬塚直夫; ダイヤモンド薄膜-非平衡状態からの出発. 表面・薄膜分子設計シリーズ, 10 (1990) 共立出版, 東京.
- 7) Wanger, R.S., Ellis, W.C.; Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, 4 (1964) 89.
- 8) Speck, J.S., Endo, M., Dresselhaus, M.S.; Structure and intercalation of benzene derived carbon fibers. *J. Crystal Growth*, 94 (1989) 834.
- 9) Herberd, A.F., Rosseinsky, M.J., Haddon, D.W., Murphy, D.W., Glarum, S.H., Palstra, T.T.M., Ramirez, A.P., Kortan, A.R.; Superconductivity at 18K in potassium-doped C60. *Nature*, 350 (1991) 600.
- 10) Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S.; Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.*, Vol.60 (1992) 2204.