

### 3D-ヘリカル/らせん構造のセラミックス材料の創製とその特性

Preparation and application of 3D-helical/spiral ceramics

元島 栖二<sup>\*1)</sup>, 陳 秀琴<sup>\*2)</sup>

Seiji MOTOJIMA<sup>\*1)</sup> and Xiuqin CHEN<sup>\*2)</sup>

<sup>\*1)</sup>岐阜大学工学部教授, <sup>\*2)</sup>岐阜大学特別研究員

#### (概要)

3次元のヘリカル/らせん構造・運動は、森羅万象の基本であり、決定的な機能・働きをしている。ヘリカル/らせん構造を持つ物質・材料は、同様な高度機能の発現が期待できる。最近、3次元ヘリカル/らせん構造材料は、他のアキラル材料では得られない多くの新規機能の発現が見出されており、21世紀の新しい機能性素材群として大いなる発展が期待されている。

本解説では、カーボンマイクロコイル(CMC)を中心とする種々の3D-ヘリカル/らせん構造を持つセラミックス材料の気相合成法、特異的形態、キラリテイ(巻き方向)制御法、特性・機能、応用などについて紹介する。

#### 1) はじめに

渦巻き銀河や地球上の大気や海洋など、天体の動きや自然現象の中には、大渦巻きが普通に見られる。現在のIT(情報技術)の担い手である電磁波の動きやわれわれの意識・思いなどの微弱エネルギー波は、3次元のヘリカル/らせん運動をしている。つる性植物や貝殻など、多くの植物・生物にもらせん構造が観察される。**鉦山、58(6), 38-48(2005)**も、われわれ生命体の根源であるDNA(遺伝子)は右手巻き二重らせん構造を、たんぱく質は $\alpha$ -ヘ

リックス(右手巻き一重らせん)構造をしている。

生命体・自然の作り出す絶妙な高度構造や機能を真似し、学び、手本とし、これを新材料創製に生かす概念は、バイオ・ミメティックと言われ、ナノテクノロジーの基本として最近非常に注目されている。宇宙、自然、生命体はもちろん、人類が作り出した電磁波、生命体の持つ波動、あるいは歴史や経済活動を考えても、すべて3D-ヘリカル/らせん構造を基本としている。すなわち、生命体は森羅万象の基本構造である3D-ヘリカル/らせん構造の枠組みの中で生かされているといえる。この基本構造に学び、これを手本として新材料創製に生かす概念は、バイオ・ミメティックな概念よりはるかにスケールが大きく、筆者らはこれをコスモ・ミメティックと名付けた。これは、アメリカの物理学会でも認められている新しい材料創製概念である<sup>1)</sup>。

本解説では、3D-ヘリカル/らせん構造を持つ種々のセラミックス材料の気相合成法、特異的形態、キラリテイ(巻き方向)制御法、特性・機能、応用などについて、カーボンマイクロコイルを中心として現状を紹介する。

## 2) 3D-ヘリカル/らせん構造物質・セラミックス材料

3D-ヘリカル/らせん構造物質として、著者らは、1989年に世界で始めてマイクロコイル状の窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ファイバーの人工合成の成功した<sup>2)</sup>。マイクロコイル状窒化ケイ素ファイバーが合成できることが見出されて以来、カーボンマイクロコイル<sup>3)</sup>、ヘリカルポリアセチレン、種々のセラミックスコイルあるいはヘリカル有機高分子などのヘリカル構造物質の合成研究が活発となった。セラミックスマイクロコイルをCVD(化学気相合成)法を用いて直接合成することはかなり困難である。一方、カーボンマイクロコイルは再現性良く高収率で合成できるので、これをテンプレート(鋳型)に用いる方法は、種々のセラミックスコイルを合成する方法として非常に便利である。例えば、カーボンマイクロコイルをテンプレートとして、気相メタライジング法やゾル・ゲル法を用いてMC(M=Si, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf), MN(M=Ti, Zr, Nb, Ta),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  などが得られる。

## 3) カーボンマイクロコイル(CMC)

カーボンマイクロコイル(以下、“CMC”と略す)は、アセチレンなどの炭化水素ガスを金属触媒存在下で、接触(触媒活性化)熱分解することにより得られる一種の気相成長炭素繊維(VGCF)である。CMCは、コイル径がミクロンオーダーの3次元(3D)のヘリカル/らせん構造という特異的構造を持っている。このようなマイクロコイル状態を持つカーボンファイバー(VGCF)の気相成長は、1953年に初めてNatureに報告されたが、1990年に著者らにより世界で始めて再現性良く合成する技術が開発されて以来、ナノテクを支え

る新規機能性材料として非常に注目されるようになった。本解説では、まず、CMCの合成法、モルフロジー、成長機構、及び基本物性・特性および応用例について紹介する。次にCMCをテンプレートとした種々のセラミックスマイクロコイルの合成法について、紹介する。最後に、一般的なCVD法による3D-ヘリカル構造セラミックスの合成例を紹介する。CMCの応用例の詳細については、著者らによる最近のレビュー<sup>4-9)</sup>を参照されたい。

**3-1) 合成法:**カーボンコイル(CMC)は、微量のリンやイオウ不純物を含むアセチレンを、金属触媒存在下で熱分解することにより合成できる。ただし、触媒、反応条件、装置条件などを最適化しないと、炭素粉末あるいは直線状のカーボンファイバーしか得られない。

**原料:**炭素源としては、ほとんどの場合アセチレンが用いられている。メタン、プロパン、ベンゼンなど各種炭化水素類、あるいは一酸化炭素などを用いても得られるが、コイル収量はアセチレンの場合に比べて非常に少ない。最適反応温度は、触媒の種類及びコイル形態により異なるが、一般に700-800℃である。アセチレン以外の炭化水素原料ではこの温度では分解反応が不十分であり、この温度で生成した少量のアセチレンを経由してコイルが生成する為、コイル収率が低いものと考えられる。

**触媒:**カーボンコイルを合成するには、触媒の存在が不可欠である。触媒としては、Ni, Nb, Ta, Wなどの純金属、Fe-Ni, Fe-Ni-Co, Ni-Cu, Fe-Cu, Fe-ITOなどの合金、NiC, TiCなどの金属炭化物、 $\text{NiO}_x$ ,  $\text{TaO}_x$ ,  $\text{NbO}_x$ などの金属酸化物、NiS,  $\text{WS}_2$ などの金属硫化物等、広範囲のものが利用できるが、工業的に最も有効な触媒は、Ni, Fe-Ni,

Fe-Ni-Coなどの鉄系金属・合金である。一般的に粒径が数ミクロンのものが用いられるが、超微粉末(数十nm),あるいはスパッター薄膜などを用いると、コイル径が非常に小さなナノコイルが得られる。コイル収率は、Ni超微粉末(30-50nm)を用いた場合、原料アセチレンに対して、15-18 mol%である。

**ガス流量:**原料ガス中に微量のリンあるいはイオウ不純物を添加することが、コイルを得るための必須条件である。これらの不純物ガスの最適添加量は、触媒及び不純物化合物の種類に依存する。例えば、Ni触媒でH<sub>2</sub>Sを不純物ガスとして用いた場合、その最適添加量は0.6-0.9 mol%である。この範囲から少しでもはずれるとコイル収量は急激に低下、あるいは全くできない。

### 3-2) モルフォロジー

図1に代表的なCMCのSEM写真を示す。CMCは一般にDNAと同様の二重らせん構造をしており、非常に規則的に一定のコイル径とコイルピッチで巻き、コイル軸部分にチューブ状空洞がある(チューブ状コイル)。反応条件によっては、一重や多重らせん構造のもの、単にねじれた形のもの(ツイスト状コイル)、ファイバー断面が円形のもの(円形コイル)や扁平のもの(扁平コイル)、ファイバーが同心円状に成長したものなど、さまざまな形態のコイルが得られる。反応条件を制御することにより、コイル径が大きく、コイル長さの5-10倍伸縮できる超弾力性コイルが得られる。コイルは一般に非常に弾力性に富んでいるので、粉碎機で粉碎した際にも、コイルの長さは図2のように短くなるが、ばらばらにはならずコイル形状は保たれている。触媒の調整及び反応条件の制御により、100%シングルコイルのみを合成することもできる。一般的なCMCのコイル径は、1-10

μm, コイルを形成しているカーボンファイバーの径は0.1-1 μm, コイル長さは0.1-10 mmである。微細な触媒を用いると、コイル径が数百nmで、ファイバーが捻れたような形のコイル(ツイスト状コイル)が得られる(図3)。カーボンコイルの表面は一般に非常に滑らかで、20-50nmの微細な炭素粒子で覆われている。破断面からはナノチューブのような中空状空洞は観察されず、中心部分まで微細な炭素粒子で完全に詰まっている。

コイルは典型的なキラル体で、右手巻きと左手巻きがあるが、その比率はほぼ1:1である。コイルの巻き方向は、マイクロコイルの場合、一本のコイル中では、左巻きあるいは右巻きのどちらかである。一方、Ni超微粉末あるいはアルミナ微粉末上に担持させたPt/Pd触媒で得られるコイル径が小さなナノチューブでは、時々コイルの途中で巻き方向が反転する現象が観察される。巻き方向の反転は、コイル成長に伴う内部応力の蓄積一緩和によるものと考えられる。

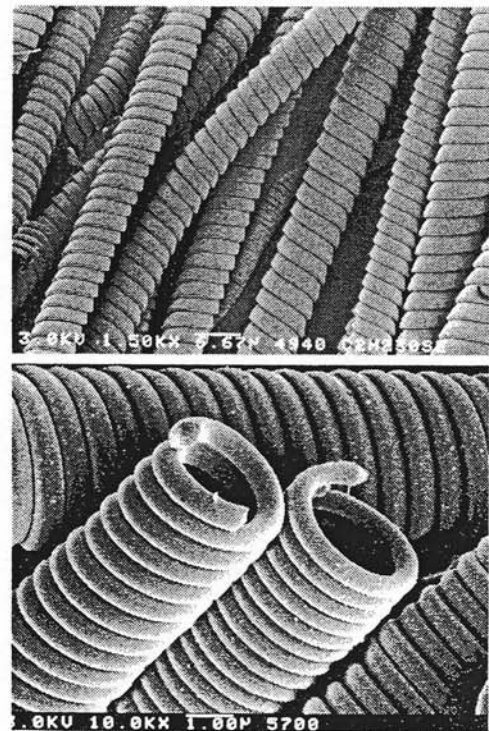


図1 代表的なカーボンコイル

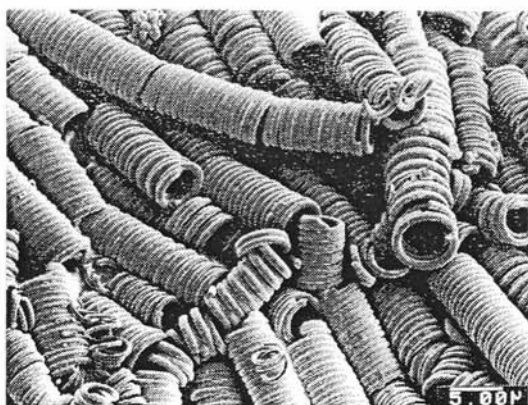


図2 短く破断した粉末状 CMC

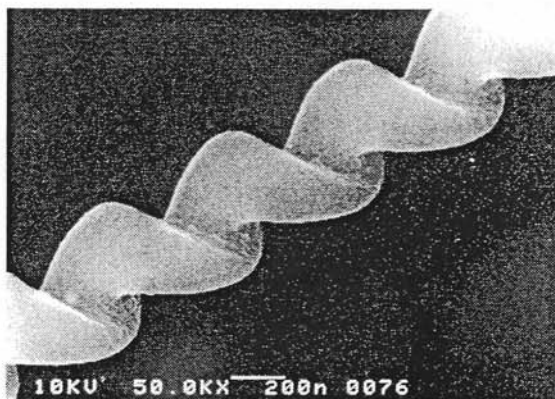


図3 ツイスト状 CMC

### 3-3) 成長メカニズム

このような特異的なヘリカル／らせん構造をしたカーボンコイルは、どのようなメカニズムで成長するのであろうか、大変興味もたれる。図4に、成長初期のコイル先端部分の写真を示す。コイル先端部分の白い部分は触媒粒であり、この触媒粒を先端(成長点)として2本のファイバーが成長し、これらが互いに巻きつきながら二重コイルを形成する。図5に、コイルの成長メカニズムのモデルを示す。触媒粒子から左右に成功した2本のファイバーの内の1本は、触媒の3つの結晶面(A~C)から析出した炭素粒から構成されている。結晶面はそれぞれ原子配列が異なり、従って炭素析出に対する触媒活性も異なる。例えば、触媒活性が、結晶面(A)の方が(C)より大き

い場合、(A)面の方が(C)より沢山の炭素を析出するので、成長するファイバーは手前左手方向にカールする。(A)と(C)の触媒活性の差(異方性)がコイル径を決定する。異方性が大きいほどコイル径は小さくなる。異方性がゼロの場合には、コイル状に巻かずに直線状となる。コイルピッチは、(B)と(A)あるいは(C)との異方性の大きさにより決まる。

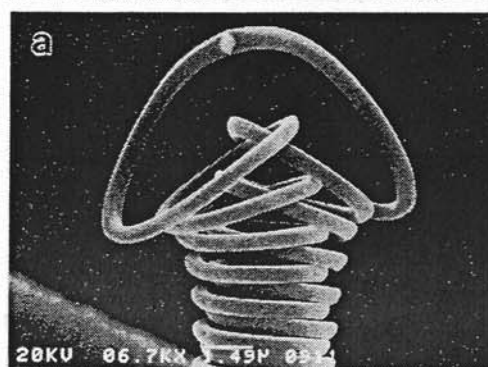
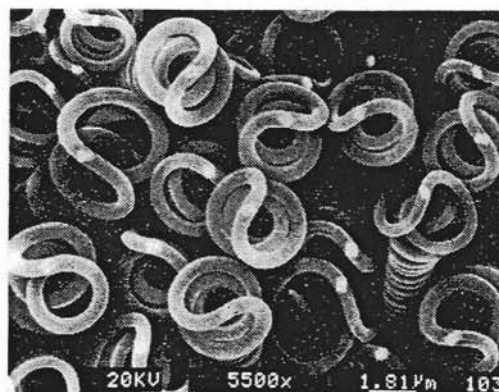


図4 CMC 先端部分  
(白い部分は触媒粒)

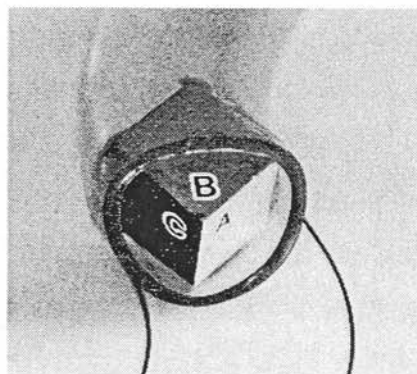


図5 CMCの成長モデル



### 3-4) 物性

CMCの大きな特長の一つは、その優れた弾力性である。図6にバルクコイル(基板に水平に切り出したコイル層)の伸びの状態及び拡大SEM像を示す。3倍以上伸びており、コイルによってはほぼ直線状まで伸びている(図6c)。As-grown CMCのTEM観察から、グラファイト構造の極短距離秩序は観察されるが、その方向は全くランダムであり、ほとんど非晶質である。しかし、as-grown CMCをCO+CO<sub>2</sub>, Ar中、高温(1500~3000°C)で熱処理すると、結晶化(グラファイト化)が進行し、グラファイト面が、ファイバー軸に対して30-40度傾いた“ヘリングボーン”(ニシンの骨状)構造が形成される。しかし、熱処理・グラファイト処理を行っても、コイル形態は完全に保持されている。

As-grownのCMCの密度は、一般にかなり低く1.72-1.74g/cm<sup>3</sup>であるが、種々の外部エネルギー場を重畳させるとこの値は高くなる。例えば、23KHzの超音波場を重畳させると、2.00 g/cm<sup>3</sup>まで増加する。比表面積は、一般に100m<sup>2</sup>/g前後の大きな値を示す。平均ポア径は3-4nmで、微細なポアが多数あるため、高い比表面積を示すものと考えられる。

As-grown CMCの電気抵抗は、温度上昇と共に低下する半導体的特性を示す(図7)。一本のコイルの電気抵抗は10<sup>-2</sup>-10<sup>-4</sup>Ωcmであるが、バルク(粉末)状態では、バルク密度に依存して10-10<sup>-1</sup>Ωcmである(図8)。CMCを高温で熱処理するとグラファイト化されるため、電気抵抗値はas-grown CMCより一桁小さくなる。又、その温度依存性は小さくなり、3000°C処理品では、0-300°Cの範囲で一定の抵抗値を示す。CMCを伸ばすと内部ひずみが大きくなるため、電気抵抗値も増加する。強静磁場下での電気抵抗(磁気抵抗)値

は、as-grownおよび2000°Cまでの熱処理コイルでは磁場強度の増加と共に減少するが、2000°C以上で熱処理したCMCでは著しく増加する。図9に3種類の単コイルの交番磁場中に入れたときの誘導起電力の発生を示す。周波数に比例した起電力の発生が認められる。すなわち、カーボンコイルは3D-ヘリカル/らせん構造を持っているので、外部から変動電磁場が照射されるとファラデーの電磁誘導の法則により効率よく誘導起電力、したがって誘導電流が発生する。最近、コイルに流れる微弱な(誘導)電流によりマイクロ磁場が発生することが電子線ホログラフィーを用いて確認された。このようなマイクロ磁場は、特に生命体活動に大きな影響を及ぼすことが予想される。

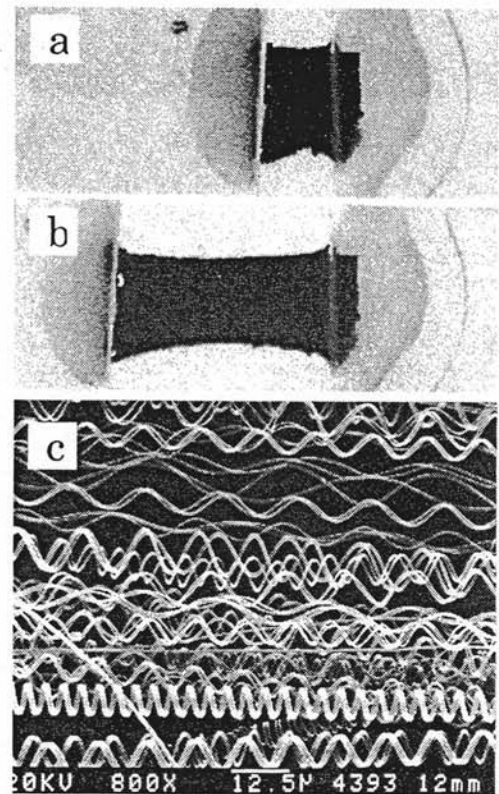


図6 CMCの伸長状況

(a) 伸長前、(b)約3.5倍に伸長後、(c)伸長後の拡大写真

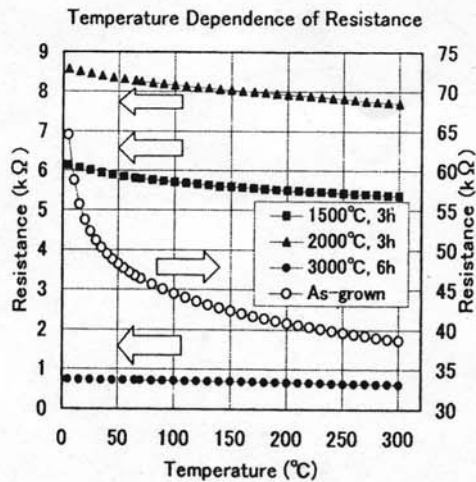


図7 単コイルの電気抵抗値の温度依存性

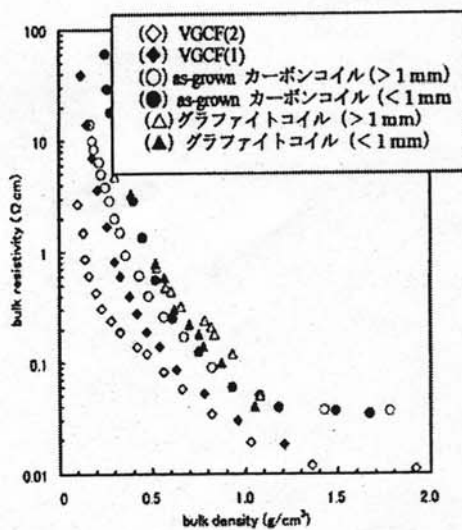


図8 バルクコイルの電気抵抗

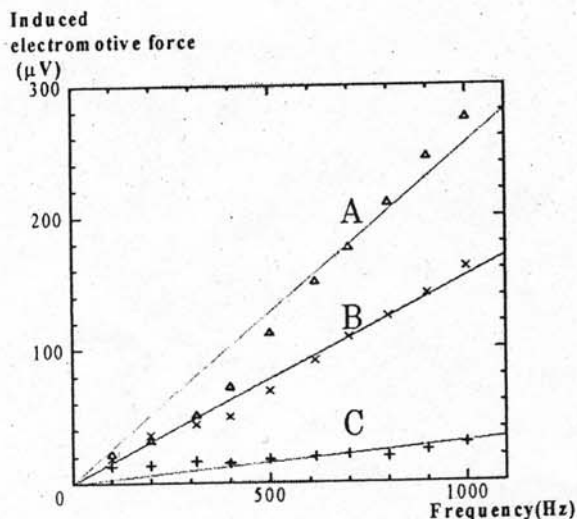


図9 単コイルの誘導起電力の発生  
(A~Cは、異なる形態、大きさのCMCを示す)

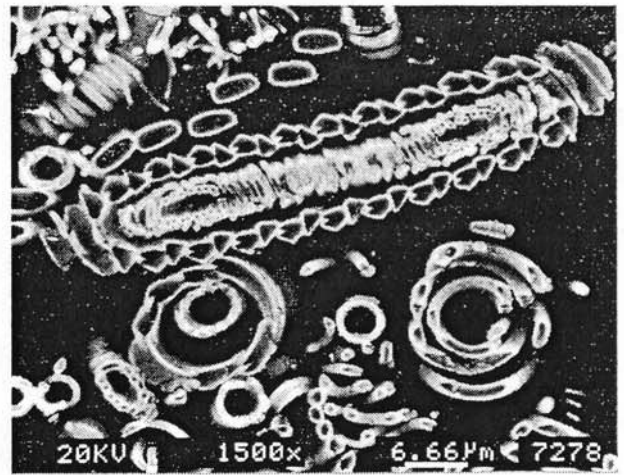
### 3-5) CMCをテンプレート（鋳型）としたセラミックマイクロコイル／チューブの合成

CMCをテンプレートとして種々のセラミックスコイル／チューブを容易に得ることができる。合成法としては、通常CVD法、気相拡散処理法、ゾル・ゲル法など、さまざまな方法が適用できる。図10にCMCから各種のセラミックスコイル／チューブへの変性プロセスを示す。処理条件により、導電性や誘電性を持つ種々のセラミックス単体コイル／チューブあるいはCMCとの複合コイル／チューブが得られる。図11はCMCを $TiCl_4+H_2$ 雰囲気中、 $1200^{\circ}C$ 、1時間チタナイズングして得られたTiCコイルの鏡面研磨断面写真である。TiはCMC表面に析出すると同時に炭素と反応して緻密なTiC層を形成する。白い部分はTiC層であり、このTiC層で囲まれた部分は未反応のCMC部分である。図12はTaCコイルの鏡面研磨写真である。原料として非常に緻密に一定のコイル径で巻きコイルギャップの無いチューブ状CMCを用いたので、表面と内側に連続TaC膜が析出してマイクロパイプ状となっている。反応条件（温度、時間など）を制御することにより、炭素が完全に炭化物に変化した純粋な金属炭化物コイルを得ることもできる。CMCを高温で気相メタライジング処理してもそのコイル形態は完全に保持されており、容易に種々のセラミックスコイル／チューブを得ることができるのも大きな特徴である。

拡散処理雰囲気中に窒素を導入すると、炭化物コイルにかわって純粋な窒化物コイルが得られる。これは、熱力学的に炭化物より窒化物の方が安定であるためである。この場合、原料CMCの炭素分は炭化水素ガスとして揮発するものと考えられる。図13に $TiCl_4+N_2+H_2$  雰囲気中、 $1100^{\circ}C$ で

得られたTiNマイクロチューブを示す。(a)ではまだ芯のCMCが完全にTiN化されていないが、(b)では全てのCMC部分が完全にTiN化されている。

酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は最近光触媒として注目されている。カーボンコイル表面に、CVD(化学気相析出)法を用いて、酸化チタン膜をコーティングし、その後芯のコイル部分を $600^\circ\text{C}$ 以上で酸化除去すると、中空状の酸化チタンコイルが容易に得られる(図14)。酸化チタン層の厚さは反応温度、時間などを変化させることにより厳密に制御できる。光も一種の電磁波でヘリカル状であるので、酸化チタンをヘリカル状にすることにより優れた光触媒作用、電磁波吸収、エネルギー変換特性が期待できる。図15は、CMC上にCVD法により $\text{TiO}_2$ 膜をコーティング後、中心部のCMCを空気酸化除去して得られたマイクロチューブ状 $\text{TiO}_2$ コイルである。



(白い部分は、TiC層である)

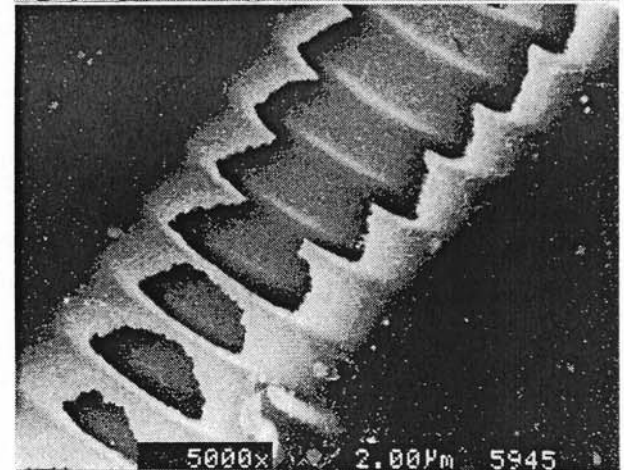
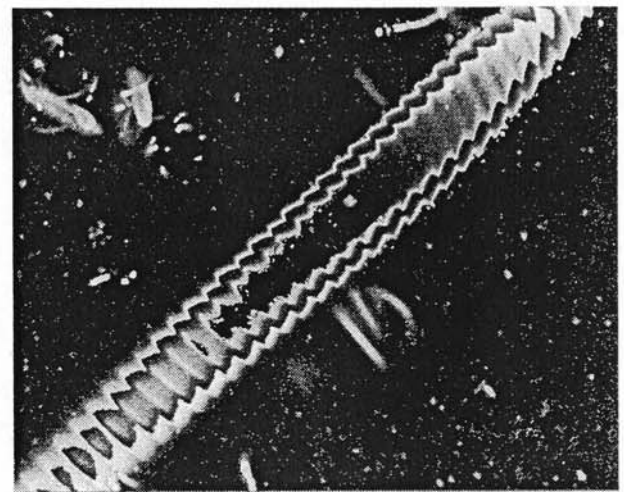


図12 TaC マイクロチューブ

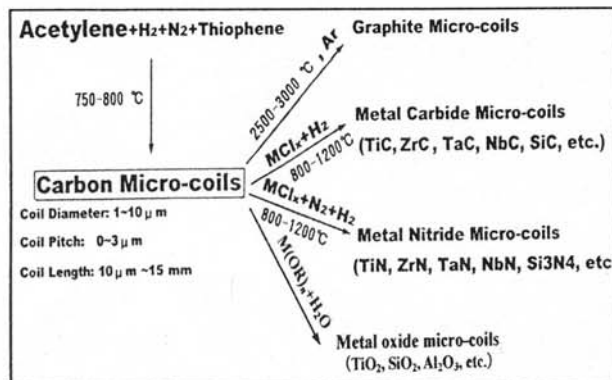


図10 CMCを鋳型とし各種セラミックスコイルの合成プロセス

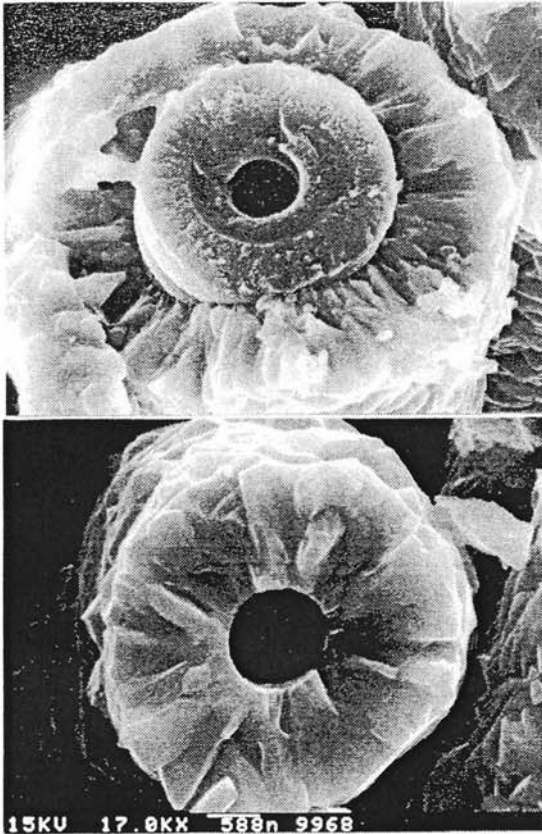


図13 TiNマイクロチューブ

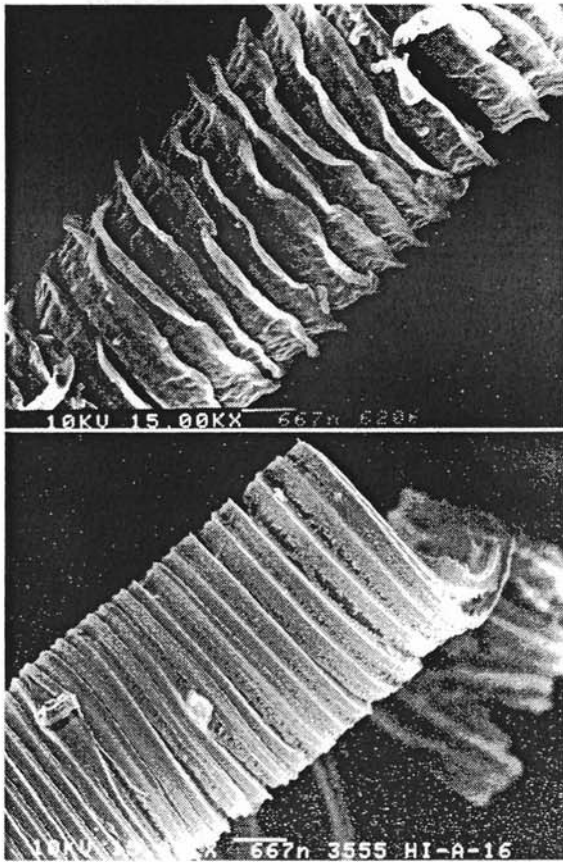


図14 TiO<sub>2</sub>マイクロコイル

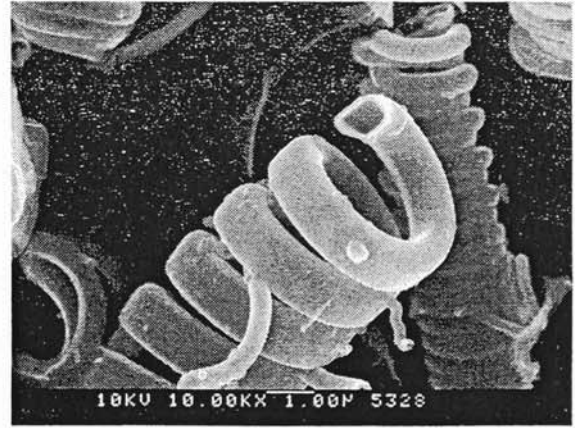


図15 ヘリカル状TiO<sub>2</sub>マイクロチューブ

#### 4) CVD法によるヘリカル構造セラミックスの合成

##### 4-1) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) は多くのセラミックスの中でも、特に高温で高い強度と優れた靱性を示すので、そのウイスキーで強化したセラミックス系複合材料は高温高強度材料としてきわめて有望と考えられている。著者らは、1989年、Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>+NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+Ar混合ガスを用いた金属触媒活性化CVD法によるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ウイスキー合成の研究中、鉄触媒を用い1200℃で反応を行ったところ、偶然、グラファイト基板上にコイル状に巻いたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ファイバー (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>マイクロコイル) が成長することを見出した。代表的なSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>マイクロコイルを図16に示す。図からわかるようにSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>マイクロコイルは、コイル径約10μm、コイルピッチ1-3μm、コイル長さ30-100μmで、一重巻き状である。結晶構造は非晶質であるが、その中心部 (芯) には結晶質部分がある。すなわち芯の結晶性ファイバー (太さ数十nm) の周りが非晶質の鞘部分で覆われている構造をしている。非常に弾力性があり、約3倍まで完全弾性的に伸縮する。コイルの剛性率 (G) は130-160GPa、切れるときの最大せん断応力 (τ<sub>max</sub>) は3.3-4.0GPaである。一般の非晶質窒化ケイ素ファイバーの引っ張り強度は



2.5GPaであるので、引っ張り強度もかなり大きいものと推定される<sup>10)</sup>。

#### 4-2) $(\text{Cr, Fe})_5\text{Si}_3$

ニッケルを全く含まない低級ステンレス鋼(SUS410)あるいは汎用18-8ステンレス鋼を高ニッケル含量の高級ステンレス鋼以上の耐食性を付与するため、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{H}_2$ 雰囲気中で表面の気相拡散処理(シリコナイジング)を行った。しかし、期待された緻密なシリサイド保護膜は得られず、そのかわり著しい結晶成長が観察された(図17)。その中には薄い結晶壁が円錐状に、かつラセン状に3回巻いたラセン状単結晶の成長が観察され

た。大きさは非常に小さく、高さは30-100 $\mu\text{m}$ である。この結晶は新規化合物であり、高ニッケルステンレス鋼以上の優れた耐食性を示す。

#### 4-3) $\text{ZrS}_2$

硫化ジルコニウム( $\text{ZrS}_2$ )は、 $\text{CdI}_2$ 型構造をとり、一般に基板に垂直に六角板状結晶として成長する。ところが反応条件を厳密に制御するとこの板状結晶があん巻き状に巻いてピラー状に成長することを見出した。図18に板状結晶の一部が巻き始めている状態を、図18bはピラー結晶の先端部分を、図18cは根元部分を示す。薄い板状結晶が巻いている様子がわかる。

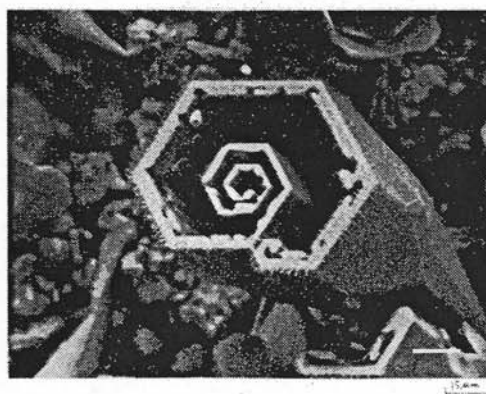


図17  $(\text{Cr, Fe})_5\text{Si}_3$ のヘリカル状結晶

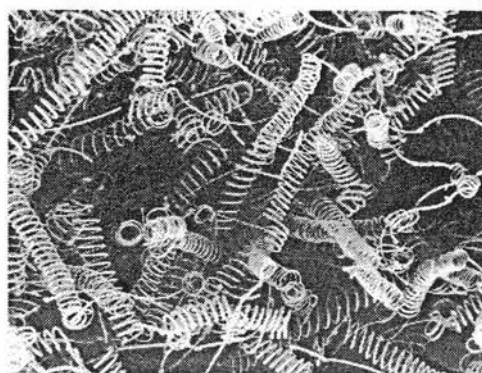


図16  $\text{Si}_3\text{N}_4$  マイクロコイル

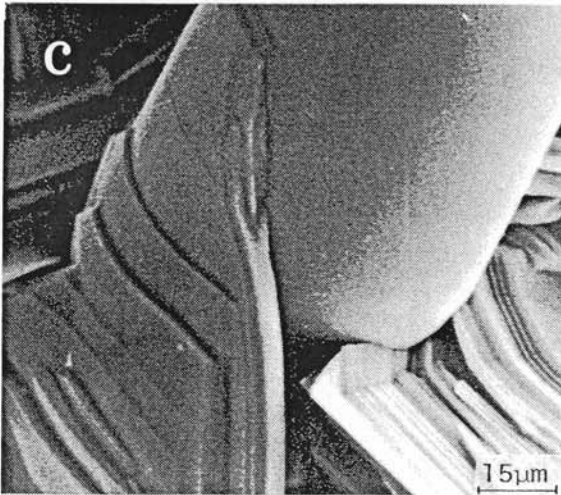
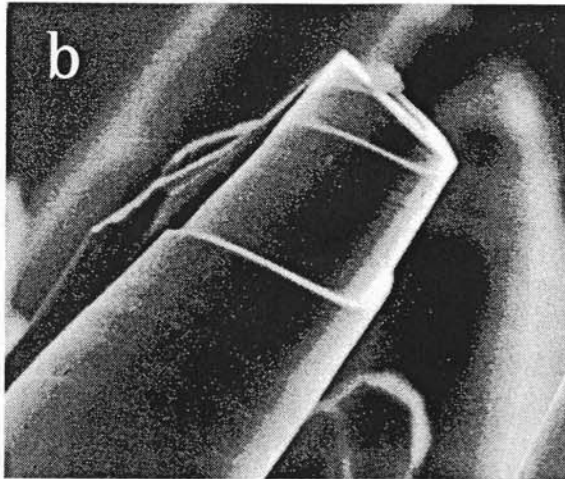
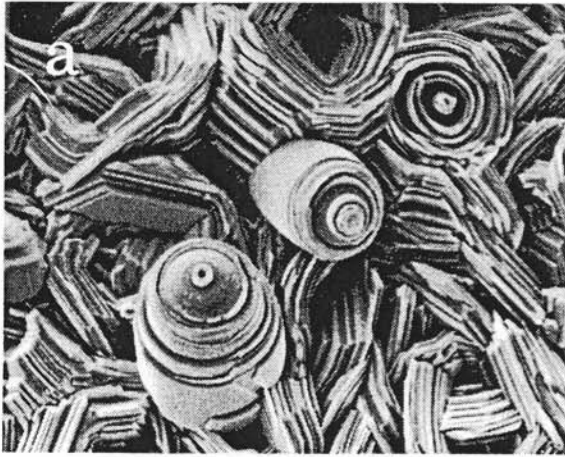


図 18 ZrS<sub>2</sub>単結晶。

- (a) 反応初期, (b) ピラー状結晶の先端部,  
(c) ピラー状結晶の根元部分



図 19 NbO マイクロコイル

#### 4-4) NbO

図19はNbCl<sub>5</sub>+H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>系からPt触媒を用いて得られたNbOウイスキー中にたまたま観察された蚊取り線香状ウイスキーである。

#### 5) CMC の応用例

CMCは、純粋な炭素のみからできており、適度な導電性とコイル径がマイクロオーダーの特異的3D-ヘリカル/らせん構造をしている。したがって、電磁波と高度の相互作用が可能であり、特にマイクロ波～ミリ波領域の電磁波を効率よく吸収し、熱エネルギーに変換できる。例えばPMMAにCMCを1wt%添加した二層電磁波吸収材では、50-110GHzの幅広い帯域で99%以上の電磁波を吸収するので、マイクロ波電磁波吸収材として実用化されている(図20)。また、高出力のマイクロ波照射では、電磁波吸収に伴う発熱は非常に大きく、したがってマイクロ波加熱用遠隔発熱材としての応用も検討されている。一方、微弱な電波を照射すると微弱な誘導電流が発生し、この誘導電流発生に伴いコイルの周りに微弱な磁場が発生している。この微弱磁場は細胞増殖をもたらすので化粧品へ応用されており、さらに再生医療への応用も期待されている。また、コイルは伸縮

すると電気特性 (L, C, R, Z など) が変化するので、弾力性樹脂中に複合化させると、弾力性のある微小高感度触覚センサー素子が得られる。したがって、低侵襲・微細手術支援先端医療器具への応用が検討されている<sup>8,9)</sup>。CMCは弾力性に優れているので、ヤング率の低い樹脂中に複合化させた場合、樹脂と共に伸縮しその引張り強さ及びヤング率を著しく向上させるので強化材として有用である。その他、マイクロアンテナ、アクチュエータ、微生物・細胞活性化剤あるいは細菌撲滅・がん治療剤、水素吸蔵材、電子線エミッタなど、幅広い応用が検討されている。これらのCMCの応用例については、月刊「マテリアルインテグレーション」の特集号<sup>6,7)</sup>を参照されたい。

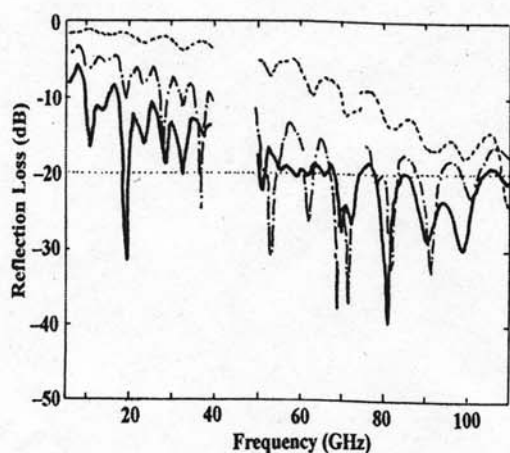


図 20 CMC/PMMA の電磁波吸収特性

#### 参考文献

- 1) S. Motojima and X. Chen, J. Appl. Phys., 85, 3919(1999).
- 2) S. Motojima, S. Ueno, T. Hattori, and K. Goto, Appl. Phys. Lett., 54, 1001(1989). Nature, 339, 179(1989).
- 3) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, and H. Iwanaga, Appl. Phys. Lett., 56, 321(1990).
- 4) S. Motojima, Y. Hishikawa and H. Iwanaga :

Resent. Res. Develop. Mater. Sci., 3, p.633-662(2002).

- 5) S. Motojima and X. Chen : “Nanohelical/sprial materials” , Encyclopedia for Nanosci. and Nanotechnol., (Am Sci. Pub.) , 6, 775-794(2005).
- 6) 元島 栖二, 他 : “特集 ヘリカル/らせん構造物質・材料とその応用(1)”, 月刊マテリアル インテグレーション, 7, pp. 1-44(2004).
- 7) 元島 栖二, 他 : “特集 ヘリカル/らせん構造物質・材料とその応用(2)”, 月刊マテリアル インテグレーション, 8, pp. 1-46(2004).
- 8) 元島 栖二 : “カーボンマイクロコイル(CMC)の合成とその応用”, 応用物理, 73(10), pp. 1324-1327(2004).
- 9) 元島 栖二, 河辺 憲次 : “カーボンマイクロコイル(CMC)を用いた超高感度微小触覚センサー”, セラミックス, 40(2), pp. 111-114(2005).
- 10) 岩永 浩, 元島 栖二, 金属, 90-7月号, pp. 90-93 (1990).