

カーボンマイクロコイル(CMC)の合成とその性質

元 島 栖 二*, 陳 秀 琴**

*岐阜大学 工学部(〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1)

**東京理科大学 理工学部(〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Preparation and Properties of Carbon Microcoils (CMC)

Seiji MOTOJIMA* and Xiuqin CHEN**

*Faculty of Engineering, Gifu University (1-1, Yanagido, Gifu-shi, Gifu 501-1193)

**Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

Keywords : Carbon Microcoils, Double Coils, Single Coils, Electromagnetic Wave Absorber, Chemical Vapor Deposition

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。また、つる性植物や貝殻など、多くの植物、生物にも3次元(3D)のヘリカル/らせん構造がしばしば観察される。ミクロな世界でも、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 α -ヘリックス(右手巻き一重らせん)構造をしている。さらに、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もヘリカル/らせん運動をしている。すなわち3D-ヘリカル/らせん構造は森羅万象の基本構造である。しかし、現在、3D-ヘリカル/らせん構造を持つ新素材・材料は見られない。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(Si_3N_4)ファイバーを、また1990年にはカーボンマイクロコイル(以下、CMCと略す)の気相合成に成功した^{1)~3)}。さらに、CMCをテンプレートとして種々のセラミックマイクロコイル・マイクロチューブの合成にも成功した。

CMCは、コイル径がミクロンオーダーの3D-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の高度機能性を持つ新素材として非常に注目されるようになった。そこで、本稿では、電磁波吸収材、マイクロ波発熱材、触覚・近接センサ、マイクロアンテナ、生物活性化材、など幅広い応用が期待されているCMCについて、合成法、モルフォロジー、微細構造、特性、応用など現状を簡単に紹介する。なお、詳細は最近の著者らによるレビュー^{4)~10)}を参照されたい。

2. CMCの合成・モルフォロジー・微細構造

2.1 合成法

一般に微量のイオウ不純物を含むアセチレンをNiなどの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、炭素微粉末あるいは直線状のカーボンファイバー(VGCF)しか得られない。CMCの成長速度は、VGCFあるいはカーボンナノチューブと比べてかなり遅いため、ほとんどの場合基板法が用いられており、流動法での合成は困難である。

(a) 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、触媒の種類およびコイル形態により異なるが一般に750-800°Cである。アセチレン以外の炭化水素原料を用いた場合、コイルは主として炭化水素の熱分解で生成した少量のアセチレンを経由して生成する。

(b) 触媒および不純物：CMCを合成するには、触媒および制御された微量の不純物の存在が不可欠である。触媒としては、Niなどの純金属、Fe-Ni、Fe-ITOなどの合金、TiCなどの金属炭化物など、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粉末状のものが用いられる。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15-20mol%である。原料ガス中に微量のイオウあるいはリンなどの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が、さらに微量の酸素の存在も不可欠である。これらの不純物ガスの最適添加量は、触媒および不純物化合物の種類に依存する。たとえば、Ni触媒で H_2S を不純物ガスとして用いた場合、 H_2S の最適添加量は0.6-0.9mol%である。この範囲から少しでもはずれるとコイル成長は急激に低下し、あるいは全く成長しない。

2.2 モルフォロジー

CMCは基板上にほぼ垂直に成長し、CMC層の高さは反応1~2時間後には10-15mmに達する。コイルの先端には触媒金属粒の存在が常に観察され、これが約60rpmで回転しながら原料ガス導入方向に向かって成長しコイルを形成する。コイルには、コイルを構成しているカーボンファイバーの断面形状により、断面が扁平な偏平コイルおよび円形の円形コイルがあるが、一般的には偏平コイルである。反応条件によっては、一重コイルや多重コイル、単にねじれた形のもの(ツイスト状コイル)、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。一般的なCMCのコイル径は1-10 μm であるが、コイル径が大きく(~50 μm)コイル長さの5-10倍伸縮できる超弾力性コイルも得られる。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、コイルの長さ方向に短く破断されて粉末状になるが、コイル形状は保たれている。図1に粉末化したCMCの代表的なSEM写真を示す。CMCは一般に一定のコイル径とコイルピッチで非常に規則的に二重らせん状に巻いている。図2にCMCの拡大写真を示す。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。このコイルは左巻き二重コイルである。コイル軸部分にはチューブ状空洞が観察される(チューブ状コイル)。ファイバーの破断面の中央部分にはナノチューブに見られるような微小の中空状空洞は観察されず、



図1 粉末化したCMCの代表的なSEM写真

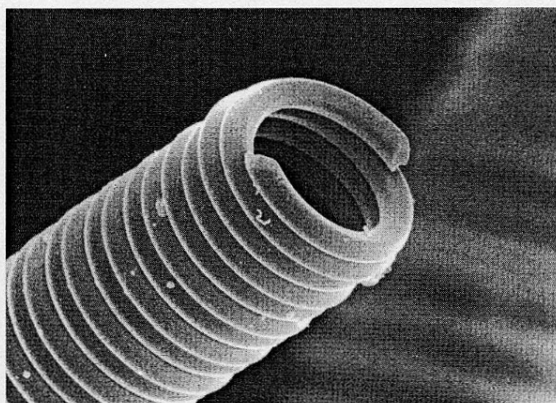


図2 CMCの拡大写真

中心部分まで微細な炭素粒子で完全に詰まっている。コイルの巻き方向は、一本のコイル中では変化せず左巻きあるいは右巻きのどちらかであるが、コイル径が1 μm 以下のナノコイルでは反転する現象がしばしば観察される。

2.3 成長メカニズム

コイル先端部分には必ず触媒粒(Ni触媒を用いた場合Ni₃C相)が存在し、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、これらが互いに同じ方向に巻きつきながら二重コイルを形成する。1個の触媒粒子からは2本のファイバーが左右に成長するので、1本のファイバーは触媒の3つの結晶面(A~C)から析出した微小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、したがって炭素析出に対する触媒活性も異なる。触媒活性が大きな結晶面からは単位時間当たり沢山の炭素を析出するので、これが外側になるようにカールし、コイルを形成しながら成長する。触媒活性の差(異方性)によりコイル径が決定され、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、コイル状に巻かず直線状となる。

2.4 微細構造・物性

図3~図4にas-grown CMCのX線回折図およびTEM像を示す。典型的な非晶質炭素である活性炭とほぼ同じ回折

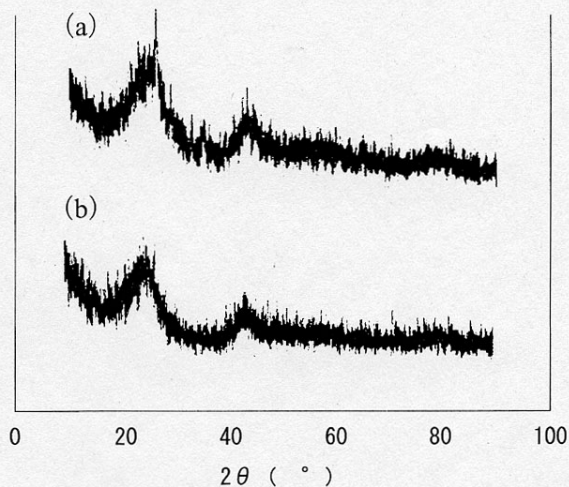


図3 (a) 活性炭および(b) as-grown CMCのX線回折パターン

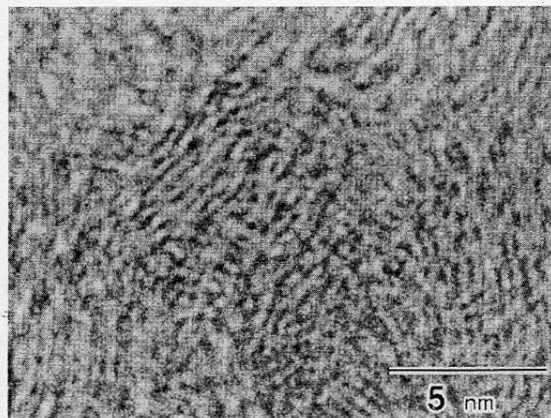


図4 As-grown CMCのTEM像

パターンを示している。また TEM 像には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と考えられる。As-grown CMC およびこれを CO+CO₂ または Ar 中、高温(1500~3000°C)で熱処理した CMC の中性子線回折パターンから得られた構造の模式図を図 5 に示す。熱処理すると結晶化(グラファイト化)が進行することがわかる。このグラファイト層は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)状に形成される。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。図 6~図 7 に as-grown CMC の表面および破断面の SEM 像を示す。表面は一般に数十 nm の微細な炭素粒で覆われている。また、破断面にはナノチューブに観察されるチューブ状の空洞は観察されない。

As-grown CMC の密度は、一般にかなり低く 1.81-1.88 g/cm³ 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。たとえば、成長時に 23 kHz の超音波場を重畳させると、2.00 g/cm³ まで増加する。比表面積は、一般に 100 m²/g 前後の大きな値を示す。平均ポア径は 3-4 nm である。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。バルク(粉末)状態の電気抵抗は、バルク密度に依存して 10⁻²-10⁻¹ Ωcm である。一本の as-

grown CMC の電気抵抗は 10⁻²-10⁻¹ Ωcm である。As-grown CMC は温度上昇とともに電気抵抗が減少する半導体的特性を示す。一方、CMC を高温で熱処理するとグラファイト化されるため、その電気抵抗値は as-grown CMC より一桁小さくなる。また、その温度依存性は小さくなり、3000°C 処理品では 0-300°C の範囲でほぼ一定の抵抗値を示す。

CMC は延伸すると電気抵抗は大きくなり、収縮させると元の値に戻る。これは伸ばすと内部ひずみが大きくなるためと考えられる。強静磁場下での電気抵抗は、as-grown および 2000°C までの熱処理コイルでは磁気抵抗値は磁場強度の増加とともに減少するが、2000°C 以上で熱処理した CMC では逆に著しく増加し、大きな磁気抵抗を示す。CMC を交番

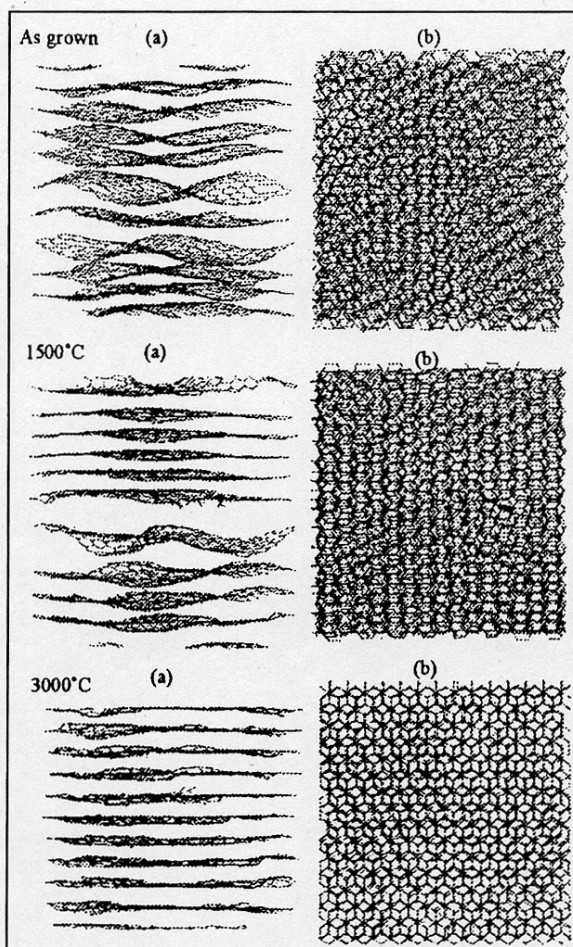


図 5 As-grown および熱処理 CMC の中性子線回折パターンから求めた微細構造の模式図

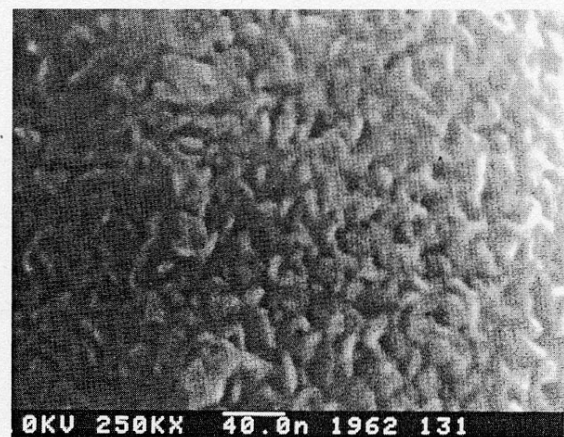


図 6 As-grown CMC の表面

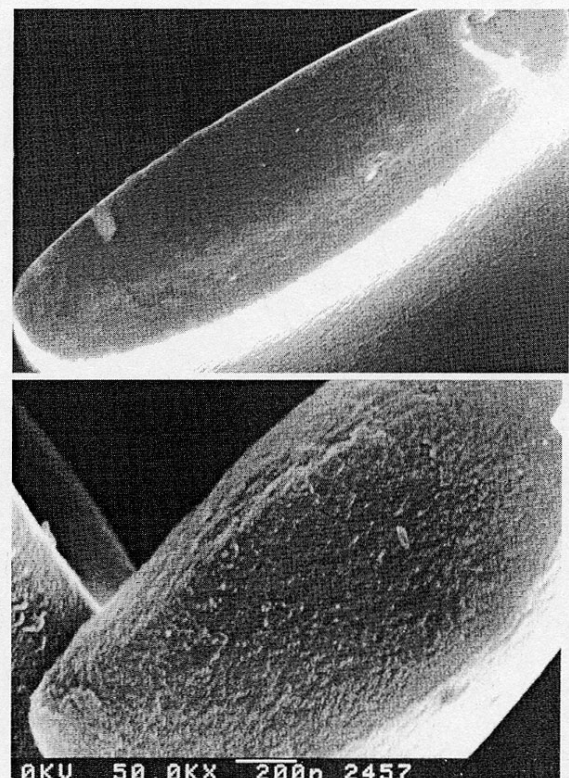


図 7 As-grown CMC の破断面

磁場中に入れる周波数に比例した誘導起電力を発生する。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)電流によりコイルの端面に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¹¹⁾。このようなマイクロ磁場は、特に生命体の活動に大きな影響を及ぼすことが予想される。代表的な CMC の物性値を表 1 に示す。

CMC の大きな特長の一つは、その優れた弾力性である。コイル径が大きなコイルあるいはファイバー径が小さなコイルでは、元のコイル長さの約 15 倍まで伸びる超弾力性を示す。図 8 に CMC を左右に延伸した状態を示す。コイルによっては直線状まで伸びている。

3. CMC をテンプレートとしたセラミックスマイクロコイル/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、通常の 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 9 に CMC から各種のセラミックスコイル/チューブへの合成プロセスを示す。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

表 1 CMC の代表的な物性値

形状	二重巻きスプリング状(一重巻きもある)
大きさ	ファイバー直径: 0.01-0.5 μm
	コイル直径: 1-10 μm
	コイルピッチ: 0-10 μm
	コイル長さ: 100-10,000 μm
結晶構造	非晶質
化学組成 (wt%)	C=97.5-98.2, H=1.0-1.4, S=0.03-0.09
密度	1.81-1.88 g/cm ³
比表面積	100-140 m ² /g
バルク体の電気抵抗	10-0.01 Ωcm
単コイルの電気抵抗	10 ⁻² -10 ⁻⁴ Ωcm
熱伝導率	0.0446 W/m/k (for 0.0884 g/cm ³) 0.0562 W/m/k (for 0.2055 g/cm ³)

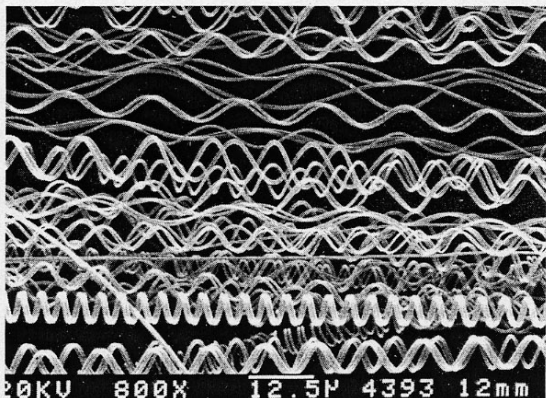


図 8 As-grown CMC を左右に延伸した状態図

る。図 10 は CMC を TiCl₄+H₂ 雰囲気中、1200°C、1 時間チタナイズングして得られた TiC/CMC 複合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 層で囲まれた中心部分は未反応の CMC 部分である。図 11 は TaC/CMC 複合マイクロチューブの鏡面研磨断面写真である。この場合原料コイルとして非常にち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

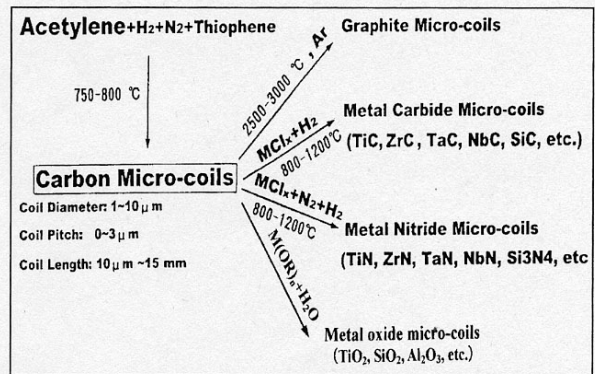


図 9 CMC を鋳型とした各種セラミックスコイルの合成プロセス

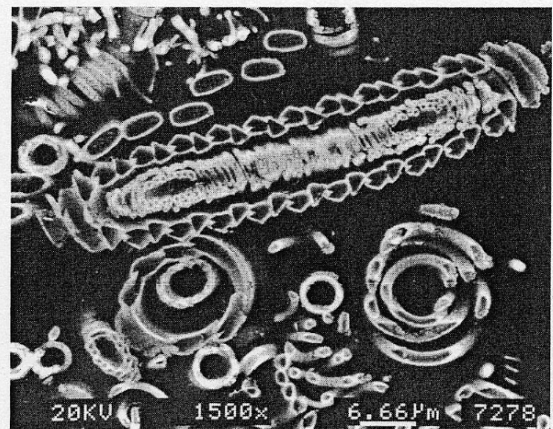


図 10 TiC/CMC 複合マイクロコイルの鏡面研磨断面写真 (白い部分は TiC 膜部分)

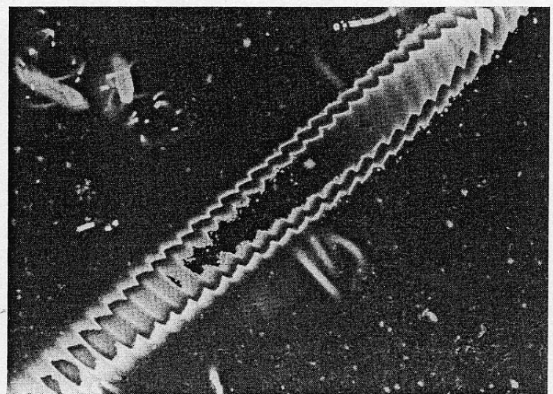


図 11 TaC/CMC 複合マイクロチューブの鏡面研磨断面写真 (白い部分は TaC 膜部分)

CMCを用いたので、表面と内側に TaC 連続膜が析出してマイクロチューブ状となっている。

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、炭化物コイルに代わって純粋な窒化物コイルが得られる。これは、熱力学的に窒化物の方が炭化物より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。たとえば、CMC を $TiCl_4 + N_2 + H_2$ 雰囲気中で処理すると、 $1100^\circ C$ で短時間処理では単に CMC の表面に TiN 膜がコーティングされるだけであるが、処理時間を長くしたり反応温度を上げると、TiN 膜と芯(コイル)の炭素が反応してすべての CMC 部分が完全に TiN 化されて純粋な TiN コイルが得られる。

酸化チタン(TiO_2)は最近光触媒として注目されている。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。チタニウムイソプロポキシドをチタン源として MOCVD(金属有機化学気相析出)法を用いて酸化チタン膜をカーボンコイル表面上にコーティングし、その後芯のコイル部分を $600^\circ C$ 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12)。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。

4. CMC の特性と応用例

繊維強化複合材料において材料に引張応力が加わった際、強化繊維のマトリックスから引抜けが起こり十分に強化されない場合がある。CMCはコイル状であるのでマトリックスとの親和性が良く引抜けは起こらない。しかし引張強度は小さいので、たとえばヤング率の高い(700 MPa)エポキシ樹脂中に複合させた際には強化効果がない。一方、ヤング率の小さな(2 MPa)エポキシ樹脂中に複合させた場合、CMCはマトリックスと一緒に伸びるので、破断強度はマトリックスの2.3倍、ヤング率は2倍に向上する。CMC複合材製造の

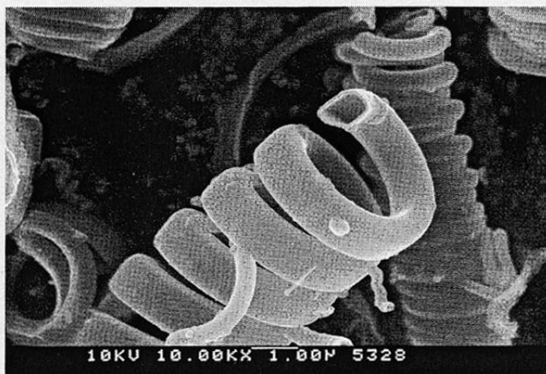


図12 ヘリカル状 TiO_2 マイクロチューブ

際、樹脂中への CMC の分散性が問題となる。図13~図14に CMC をパルプ中に分散させて得た CMC /パルプ紙およびその拡大写真を示す。CMC は水系でパルプ中に非常に良く分散し、したがって CMC が非常に均一に分散した CMC /パルプ紙が得られる。

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ミクロンオーダーの特異的 3D-ヘリカル/らせん構造をしている。したがって、電磁波(特にマイクロ波~ミリ波帯)を効率よく吸収し、熱エネルギーに変換できる。たとえば CMC を PMMA に 1wt% 添加した二層電磁波吸収材(全膜厚: 26mm)では、50-110 GHz 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。吸収された電磁波は最終的に熱に変換されるので、この熱を赤外線サーモグラフィで測定すれば電磁波が可視化できる。高出力のマイクロ波照射では、電磁波吸収にともな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有用である。たとえば電子レンジ用ルツボが実用化されている。

CMC は伸長させると電気抵抗が大きくなる。その他の種々の電気パラメーター(L , C , R , Z など)も伸縮にともなう変化しない。たとえば CMC をシリコン樹脂中に複合させた素子に引張りや圧縮ひずみを 10% 加えると抵抗は 1000 倍以上高くなる。また他の電気パラメーターも高感度に変化する。図15に CMC (1wt%) /ポリシリコン複合素

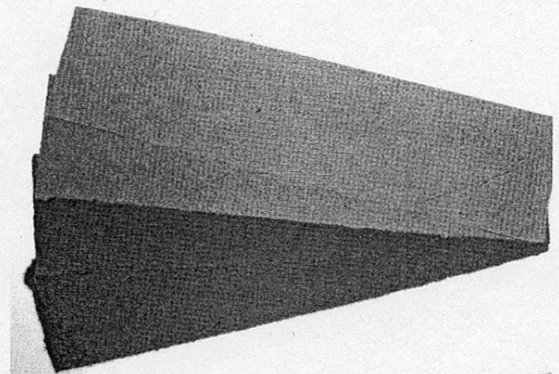


図13 CMC/パルプ紙の外観

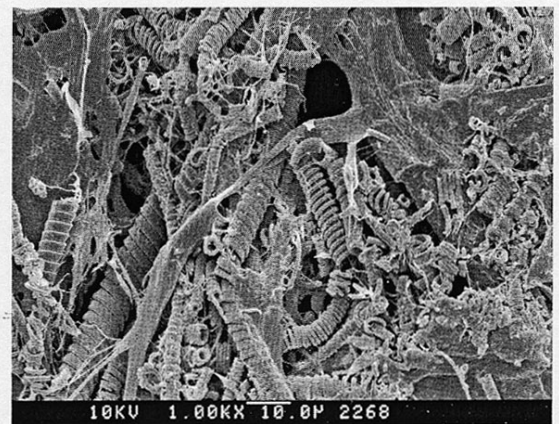


図14 CMC/パルプ紙の表面

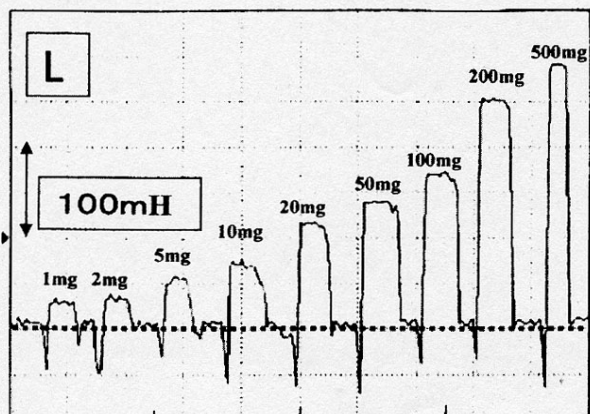


図15 CMC(1wt%)/ポリシリコン素子の加重下での L (インダクタンス) 成分変化
素子の厚さ: 0.1mm

子(厚さ 0.1mm)に荷重を加えた際の L (インダクタンス)変化を示す。1mgf(約 1Pa)でも S/N 比が 5 以上で信号変化が認められる。この値は人間の皮膚より高感度であり、人間の皮膚感覚を越える超高感度触覚センシング特性がある。したがって、弾力性のある微小高感度触覚センサ素子として有用であり、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^{8),9)}。図16に、CMC/ポリシリコン素子に手を近づけた際の L (インダクタンス)成分変化を示す。素子に手を5cmまで近づけると L 成分の大きな変化が観察され、さらに近づけるにつれて変化量は急激に大きくなる。したがって、CMC/弾力性樹脂複合材は触覚センサ素子としてばかりでなく、近接センサ素子としても有用であり、大型医療器具やドアなどの安全対策用センサとしての応用が期待できる。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ともな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。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、

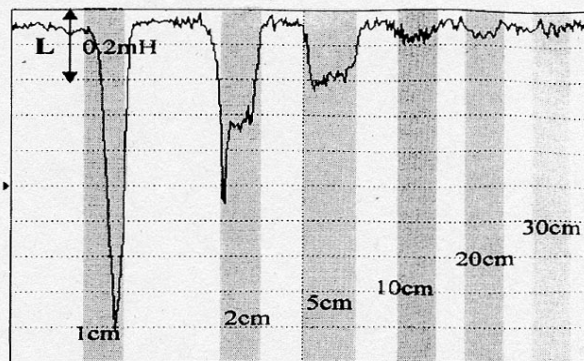


図16 CMC/ポリシリコン素子に手を接近させた際の L (インダクタンス) 成分変化

電子線エミッタなど、幅広い応用が期待できる。

(2008-6-9 受理)

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. Devel. Mat. Sci.*, 3, 633 (2002).
- 5) S. Motojima and X. Chen ; "Nanohelical/sprial materials", *Encyclopedia for Nanosci. and Nanotechnol.*, 6, p. 775 (Am Sci. Pub. Ltd, 2005).
- 6) 元島栖二, 他 ; 月刊マテリアル インテグレーション, 17 (7), 1 (2004).
- 7) 菱川幸雄, 他 ; 月刊マテリアル インテグレーション, 17 (8), 1 (2004).
- 8) 元島栖二 ; 応用物理, 73, 1324 (2004).
- 9) 元島栖二, 河辺憲次 ; セラミックス, 40, 111 (2005).
- 10) 陳 秀琴, 元島栖二 ; 炭素, 230, 338 (2007).
- 11) K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Kusunoki, S. Yang and S. Motojima ; *Ultramicroscopy*, 106, 314 (2006).