

報告番号 乙第 1556 号

# 気相成長炭素繊維の成長機構 と電気物性に関する研究

遠藤 守信



気相成長炭素繊維の成長機構  
と電気物性に関する研究

遠藤守信

## 内 容 梗 概

炭素繊維は複合材料の革命児と期待されて久しいが、今日、ようやく重要な工業材料としての地位を確保するようになり、今後、その実用化は急速に拡大するものとみられている。炭素繊維は高強度、高弾性、高電気伝導性を有し、炭素繊維強化複合材料は宇宙航空技術の分野を中心にバイオックス、電気、電子材料の分野へも応用されるようになり、炭素繊維の製造法、諸物性、応用法の開発に関する研究はますます活発化している。一般に炭素繊維はポリアクリロニトリル（PAN）、レーヨン、ピッチなどの有機繊維を熱処理炭化して製造される。本論文はかかる炭素繊維のうち、ベンゼンを熱分解して得られる独自の気相成長炭素繊維の成長機構とその電気物性についてまとめたものである。これら気相成長炭素繊維は高性能炭素繊維として工業の見地からも注目され、また市販の有機系炭素繊維に比較すると構造不整が少なく一つの理想物質とみなされている。これらの構造や諸物性に関する知見は学術的にも工業的にも重要な意味を持つものであるが、一般の炭素繊維の発展に対しても重要な情報を与える。また、今まで全く取り扱われなかったユニークな炭素材料として、その成長機構や電気物性の解明は古くから貯えられてきた炭素の科学に対して興味ある知見を提供する。さらに、この気相成長炭素繊維を用いて、半金属の炭素繊維から金属的電気伝導性を有する合成金属繊維も生成することも可能である。このように本研究では炭素繊維に新しい物性を付与し、その応用を拡大する観点からの提案も行っている。

本論文は9章からなり、第1章は序論、第2章～4章では“炭素”を論ずる場合に最も基本となる構造とその成長機構を明確にしている。第5章～6章はその電気物性、第7章は機械的物性、第8章は気相成長炭素繊維の新しい電気材料的応用法について検討し、第9章で総括を行っている。以下にその要旨を示す。

第1章は序論である。An old-but new material といわれる炭素および黒鉛材料一般について概説し、その中で、宇宙航空技術の分野における高性能材料としての要望から生まれた炭素繊維の位置付けを行うと共に、今日までに得られた炭素繊維は三種類に分けられ、そのうち本論文で対象とする気相成長炭素繊維に関する内外の研究経過を述べ本研究の特徴を詳述する。さらに、炭素繊維一般について、電気、電子物性面より見た特徴ならびにその電気工学的応用の現状と将来の展望について示

す。ここで取り扱う独自の気相成長炭素繊維がその構造、電気物性上、一般の炭素繊維に対して一つの理想物質とみなされるものであり、本研究が炭素繊維ひいては炭素の科学の発展に重要であることと絡めて本論文の目的を述べ、つづいてその概要を記している。

第2章では気相成長炭素繊維の生成法と成長過程について述べている。特に炭素繊維生成に及ぼす諸因子の影響を明らかとし、生成のための最適条件を確立した。その結果、長さ25cm~30cmに及ぶ多量の長繊維が再現性よく得られ、従来、全く知られていなかった炭素繊維の成長過程の解明が可能となった。すなわち、この気相成長炭素繊維は核形成期、長さ成長期、太さ成長期の三つの過程を経て発達することが明らかとされた。

第3章では気相成長炭素繊維の構造と成長機構を明らかとし、その成長モデルを提案している。気相成長炭素繊維は繊維軸に沿って直径約100 Åの中空チューブが存在し、この中空チューブ周辺と繊維表面付近ではその構造が著しく異なっていることが知られた。すなわち、この炭素繊維はセメンタイト( $\text{Fe}_3\text{C}$ )微小結晶の触媒作用によって中空チューブを備えた太さ数100 Åの素繊維が形成され、続いてベンゼンの熱分解沈積によってこの細い素繊維上に炭素被膜がコーティングされ、太さ数 $\mu\text{m}$ ~数100  $\mu\text{m}$ の炭素繊維が生成されることが示された。そして素繊維の形成に対して新しい成長モデルが提案されている。また素繊維は炭素繊維形成に不可欠であり、また太さ成長部分は炭素繊維の物性を特徴づけるものである。このように気相成長炭素繊維の成長機構は第2章の結果とよく対応し、また本繊維の工業的量产が容易であり、且つ有望であることが予測された。

第4章では、気相成長炭素繊維は熱処理することによって無定形炭素に近い構造から黒鉛構造に変化する性質(易黒鉛化性)を有する炭素繊維であることを示し、またその結晶構造の変化過程を明らかにした。そして、3,000°Cの熱処理によってグラファイトウィスカー(Graphite Whisker)に匹敵する黒鉛繊維が得られることを示す。

第5章は気相成長炭素繊維の電気伝導性に関するもので、電気抵抗率とピエゾ抵抗効果を中心に述べている。本繊維の電気抵抗率( $\rho$ )は繊維の大部分を占める熱分解炭素層の物性の反映であり、良好な配向性のため、その電気抵抗率と微細構造の関係を直接知ることができた。また炭素繊維を3,000°Cま

での各温度で熱処理する場合の $\rho$ の変化は易黒鉛化性炭素の挙動とよく一致し、これはMrozowskiのバンドモデルによって定性的に説明された。また、本繊維の構造上の利点を応用し、これまでの炭素材料では測定されなかったピエゾ抵抗効果 ( $\Delta R/R_0$ ) を測定し、歪みと抵抗変化の関係を明らかとした。その結果、気相成長炭素繊維の ( $\Delta R/R_0$ ) は歪みに対して直線的に、また 3,000°C で熱処理した黒鉛繊維ではわずかな負の極小と続く正の直線的増加を示すことが知られ、繊維の微構造と関連して一般の有機系炭素繊維とも比較して検討された。そして本繊維の理想構造性は不均質な高次構造を含んだ従来の炭素材料及び一般の炭素繊維の電気抵抗率ならびにピエゾ抵抗効果の解釈に有効な知見を与えた。

第6章はキャリアの輸送現象に関係した磁気抵抗効果、熱電効果、磁気ゼーベック効果を取り扱ったもので、これまで検討されたことのないユニークな研究対象として、固体物性的見地から考察を加えている。例えばこの炭素繊維のもつ年輪状構造に原因するとみられる欠陥によってもたらされる新しい現象が磁気ゼーベック効果に観察された。

第7章は気相成長炭素繊維の機械的強度に関するもので、一般の炭素繊維のそれらと比較検討がなされている。また炭素繊維の弾性率と電気伝導率の関係についても考察している。

第8章は気相成長炭素繊維の新しい応用の試みに関するものである。黒鉛繊維GF-3,000 (気相成長炭素繊維を3,000°Cで熱処理したもの)と硝酸との反応によって、黒鉛繊維と硝酸の層間化合物を生成し、それが金属的電気伝導性を有する高強度繊維であることを示し、その化合物繊維の構造、電気物性について検討した。これは、気相成長炭素繊維の特徴を利用して、それを積極的に電気材料的に応用しようとする立場からの研究であり、この結果はまた市販の炭素繊維の導電材料としての実用化の可能性を示唆するものである。第8章では、さらに気相成長炭素繊維のシリコン(Si)被覆及びシリコン(Si)-炭素(C)複合繊維について示し、これは本繊維の複合材料への応用のワンステップとなるものである。

第9章は本論文の総括であり、得られた主な知見をまとめて記すとともに、本研究の電気工学上の意義とその工学的応用について述べている。

# 目 次

第 1 章 序 論 .....	1
§ 1.1 炭素および黒鉛材料と炭素繊維 .....	1
< 1.1.1 > 炭素および黒鉛材料の概要 .....	1
< 1.1.2 > 炭素材料の電気的特性 .....	3
< 1.1.3 > 繊維状炭素材料の定義と分類 .....	7
(A) グラファイトウィスカー (Graphite Whisker) .....	8
(B) 炭素繊維 (Carbon Fiber) .....	9
(I) 熱分解炭素繊維 .....	9
(II) 有機前駆体加熱法による炭素繊維 .....	11
(有機前駆体炭素繊維)	
§ 1.2 電気, 電子工学と炭素繊維 .....	14
< 1.2.1 > 電気, 電子物性面より見た炭素繊維の特徴とその意義 .....	14
< 1.2.2 > 電気, 電子工学への炭素繊維の応用(-現状と展望-) .....	16
§ 1.3 本研究の目的とその概要 .....	18
< 1.3.1 > 気相成長炭素繊維の定義と従来の研究の概要 .....	18
< 1.3.2 > 本研究の目的 .....	19
< 1.3.3 > 本論文の内容 .....	20
第 1 章 文 献 .....	21
第 2 章 気相成長炭素繊維の生成法と成長過程 .....	23
§ 2.1 序 言 .....	23
§ 2.2 気相成長炭素繊維の生成法と最適生成条件 .....	23
< 2.2.1 > 生成装置と生成法 .....	23
< 2.2.2 > 炭素繊維生成に及ぼす諸因子の効果とその最適条件 .....	24
(A) 水素の必要性 .....	24
(B) ベンゼン蒸気圧の効果 .....	25
(C) 基板処理の効果 .....	26

	(D) 炭素繊維生成の最適条件 .....	27
§ 2.3	気相成長炭素繊維の成長過程 .....	28
§ 2.4	結 言 .....	32
第2章	文 献 .....	33
第 3 章	気相成長炭素繊維の構造と成長機構 .....	35
§ 3.1	序 言 .....	35
§ 3.2	気相成長炭素繊維の構造 .....	35
	< 3.2.1 > 炭素繊維の形態 .....	35
	< 3.2.2 > 炭素繊維の結晶性 .....	36
	< 3.2.3 > 炭素繊維の超微細構造 .....	39
	(A) 炭素繊維の本体 .....	39
	(B) 成長過程と超微細構造の対応 .....	45
	(C) 炭素繊維の先端 .....	46
§ 3.3	成長機構 .....	51
§ 3.4	結 言 .....	53
第3章	文 献 .....	54
第 4 章	気相成長炭素繊維の熱処理による結晶化（黒鉛化）過程 .....	57
§ 4.1	序 言 .....	57
§ 4.2	気相成長炭素繊維の熱処理 .....	57
	< 4.2.1 > 実験方法 .....	57
	< 4.2.2 > 実験結果ならびに検討 .....	58
§ 4.3	グラファイトウイスキーに匹敵する構造を有する黒鉛繊維 .....	66
§ 4.4	結 言 .....	67
第4章	文 献 .....	68
第 5 章	気相成長炭素繊維の電気伝導性 .....	69
	— 電気抵抗率とピエゾ抵抗効果について —	

§ 5.1	序 言	69
§ 5.2	電気抵抗率	70
< 5.2.1 >	試料および実験方法	70
< 5.2.2 >	結果ならびに検討	71
(A)	気相成長炭素繊維の電気抵抗率	71
(B)	熱処理に伴う電気抵抗率の変化	73
(C)	雰囲気温度依存性	75
(D)	超微細構造と電気抵抗率の関係	76
< 5.2.3 >	ま と め	78
§ 5.3	ピエゾ抵抗効果	78
< 5.3.1 >	試料および実験方法	78
< 5.3.2 >	実 験 結 果	80
< 5.3.3 >	実験結果の検討	85
(A)	有機前駆体炭素繊維に関するピエゾ抵抗効果との比較	85
(B)	炭素繊維に関するピエゾ抵抗効果の考察	87
< 5.3.4 >	ま と め	89
§ 5.4	結 言	90
第 5 章	文 献	91
第 6 章	気相成長炭素繊維におけるキャリアの輸送現象	93
§ 6.1	序 言	93
§ 6.2	磁気抵抗効果	94
< 6.2.1 >	試料ならびに実験方法	94
< 6.2.2 >	実験結果ならびに結果の検討	95
(A)	横磁気抵抗率の磁場依存性	95
(B)	磁気抵抗率の熱処理温度依存性	98
(C)	磁気抵抗効果の方位依存性とその形状効果	100
< 6.2.3 >	黒鉛繊維におけるキャリアの振る舞い	103
< 6.2.4 >	ま と め	106
§ 6.3	熱電効果と磁気ゼーベック効果	107
< 6.3.1 >	実 験 方 法	107



< 6.3.2 >	実験結果ならびに結果の検討	108
< 6.3.3 >	ま と め	115
§ 6.4	結 言	115
第 6 章	文 献	116
第 7 章	気相成長炭素繊維の機械的物性およびその電気伝導性との関係	119
§ 7.1	序 言	119
§ 7.2	引っ張り強度と弾性率	120
§ 7.3	炭素繊維の弾性率と電気伝導率の関係	124
§ 7.4	結 言	125
第 7 章	文 献	127
第 8 章	気相成長炭素繊維の新しい応用の試み	129
§ 8.1	序 言	129
§ 8.2	金属的電気伝導性を有する硝酸処理黒鉛繊維の生成と その電気的特性	129
< 8.2.1 >	ま え が き	129
< 8.2.2 >	硝酸処理黒鉛繊維の生成法	130
< 8.2.3 >	硝酸処理黒鉛繊維の構造	133
< 8.2.4 >	硝酸処理黒鉛繊維の電気的特性	136
(A)	電気抵抗率の温度依存性	136
(B)	磁気抵抗効果	137
(C)	熱電効果	140
< 8.2.5 >	硝酸処理黒鉛繊維の引っ張り強度	141
< 8.2.6 >	硝酸処理黒鉛繊維の電子構造の検討	142
< 8.2.7 >	ま と め	144
§ 8.3	シリコン被覆した気相成長炭素繊維の生成と構造	145
< 8.3.1 >	ま え が き	145
< 8.3.2 >	実 験 方 法	145
< 8.3.3 >	実 験 結 果	146

< 8.3.4 > ま と め .....	148
§ 8.4 結 言 .....	148
第 8 章 文 献 .....	150
第 9 章 総 括 .....	153
§ 9.1 序 言 .....	153
§ 9.2 本研究により得られた主な知見 .....	154
§ 9.3 本研究の電気工学的意義および工学的応用 .....	158
謝 辞 .....	161
本研究に関する業績 .....	162

# 第 1 章 序 論

## § 1.1 炭素および黒鉛材料と炭素繊維

### < 1.1.1 > 炭素および黒鉛材料の概要

炭素は、ダイヤモンド (Diamond) と黒鉛 (Graphite) から非晶質炭素 (Amorphous Carbon) に至る間の一連の幅広い構造体の二種類の同素体の形で存在し、後者を一般に“炭素材料”と総称している。炭素材料は耐熱性、耐薬品性に優れ、且つ高い導電性を有することから、高温用材料、電気材料の分野を中心に広く実用されてきたことは周知の通りである。炭素材料は種々の有機物質を熱処理、炭化して得られ、従って有機物質の極限であり、また炭素原子が六角網平面を構成しており、広い意味で一種の巨大高分子材料ともみなされる。事実、炭素材料の構造の多様性は一般の高分子材料のそれと一脈通じるところがあり、これは炭素材料の物性に著大な多様性を付与している。例えば柔らかい黒鉛から超硬質炭素、強力な炭素繊維、コロイド物質のカーボンブラックに至る広範な材料がある。特に近年、ますます高度化する工業技術に対応すべく高性能炭素材料の開発により、熱分解黒鉛 (Pyrolytic Graphite <PG>), ガラス状カーボン、炭素繊維などの新材料も登場した。そして、各種材料の特性を生かして様々な分野で応用され、炭素材料の工業的重要性はますます増大している<sup>(1)</sup>。

このような炭素材料は、構造的に六方晶系の黒鉛結晶と非晶質炭素の間で連続的に分布している。黒

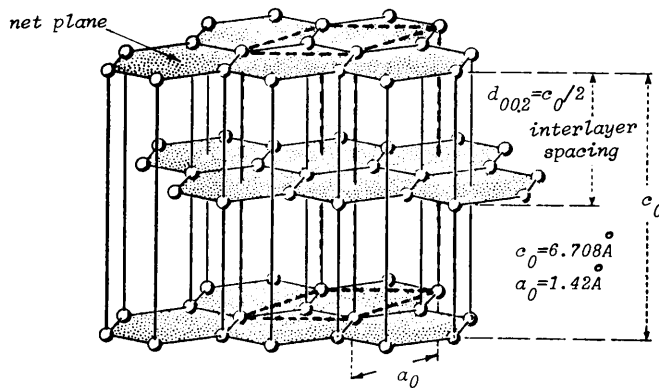


Fig.1-1. Schematic presentation of graphite structure. The unit cell of the lattice is shown by dotted line.

鉛単結晶はFig. 1-1 に示すように巨大な炭素六角網平面がA・B・A・B型の三次元的規則性をもって積層した一種の層格子である。網平面内では炭素原子は  $sp^2$  混成軌道に入った電子により共有結合を作って強固に結合しており原子間隔は $1.42\text{\AA}$ である。これに対して層面間の結合は van der Waals 力に起因するもので、その結合力は弱く、面間隔は $3.354\text{\AA}$ と極めて広い。黒鉛の電気伝導度や熱伝導度は層面方向と直角方向で著しく異なり、これはその結晶構造によることが容易に理解される。

一方、黒鉛以外の炭素材料は単なる微小黒鉛結晶の集合体ではなく、欠陥を含む比較的小さな炭素網平面が相互に回転並進した状態—三次元的規則性を有しない—で積層しており、これは乱層構造 (Turbostratic Structure) と呼ばれている (Fig. 1-2)。乱層構造では van der Waals 力が弱まり、その層面間隔は $3.44\text{\AA}$ 以上にも拡大する。このような乱層構造では層面方向やそれと垂直方向の諸物性、特に電気的特性は単結晶の場合と著しく相違している。

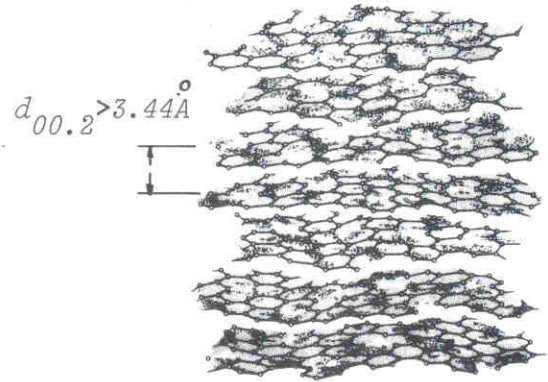


Fig.1-2. Schematic presentation of turbostratic structure of carbons.

広範に変化する炭素材料の結晶性の尺度は、黒鉛単結晶と非晶質炭素間で顕著に変化する層面間隔  $d_{002}$  を用いて 定量的に記述され (1-1) 式で与えられる<sup>(2)</sup>。

$$g = (3.44 - d_{002}) / 3.44 - 3.354 \quad \dots\dots (1-1)$$

ここで  $g$  ; 黒鉛化度,  $d_{002} > 3.44\text{\AA}$  では  $g = 0$ .

例えば、真空蒸着した非晶質炭素薄膜では  $g = 0$ 、炭素被膜抵抗体 ( $2,500^\circ\text{C}$  で生成) では  $g = 0.5$ 、黒鉛単結晶で  $g = 1$  である。炭素および黒鉛の名称の区別は必ずしも厳密に使われてはいない。一般には  $1,500^\circ\text{C}$  以下で熱処理したものを炭素、 $2,500^\circ\text{C}$  前後で熱処理製造されるものを黒鉛と称しており、必ずしも構造上の違いを示していない場合も多い。しかし、本論文では  $g \simeq 1$  であり、Fig.1-1 に示した結晶構造の場合を“黒鉛”， $g$  が1より小さく Fig.1-2 のような乱層構造の場合を“炭素”と呼ぶこととする。

ところで、多くの有機物は不活性雰囲気中で  $1,000^\circ\text{C}$  前後に加熱することによって炭素材料になるが、その際、易黒鉛化性炭素 (Soft Carbon あるいは Graphitizing Carbon とも言う) と難黒鉛化性炭素 (Hard Carbon, Non-graphitizing Carbon とも呼ぶ) の区別があることが重要である<sup>(3)</sup>。す

なわち、易黒鉛化性炭素ではその後の加熱処理による結晶成長が容易で熱処理温度が $2,000^{\circ}\text{C}$ 以上になると乱層構造から黒鉛構造への転換が始まり、 $3,000^{\circ}\text{C}$ 以上でほぼ完全に近い黒鉛となる。一方、難黒鉛化性炭素ではかかる変化はほとんど発生せず、 $3,000^{\circ}\text{C}$ の熱処理によっても依然として乱層構造の微小な炭素網平面で構成されている。この両者では諸物性値は著しく違い、特に電気物性は熱処理温度に対してそれぞれ特徴的な変化を呈する。Fig. 1-3はよく知られたFranklinによる炭素のモデル図である<sup>(3)</sup>。二種類の炭素では、基本となる炭素網平面の大きさや、それらがほぼ平行に積層した厚さに大差はないが、易黒鉛化性炭素ではそれがかなり広い範囲にわたってほぼ平行に配向しているのに対して、難黒鉛化性炭素では乱雑に配列し、多くの気孔を含んでいることに大きな違いがある。このモデルが概略正しいことが最近の高分解能電子顕微鏡観察によって示されている。

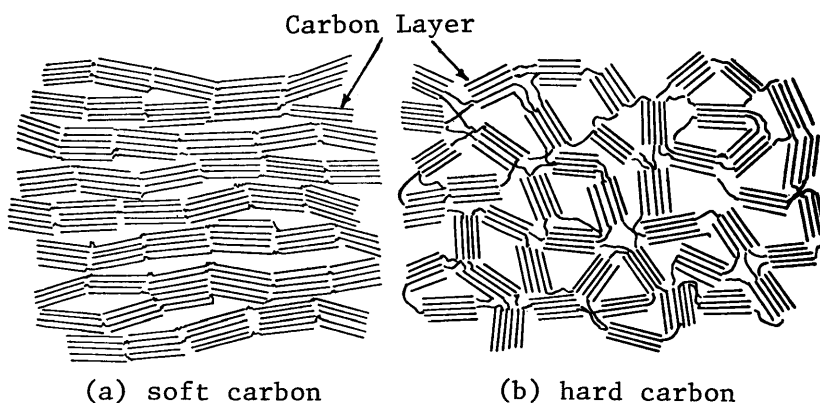


Fig.1-3. Structural model of soft(graphitizing) and hard(non-graphitizing) carbons.

黒鉛単結晶は、天然に産する鱗片状黒鉛、易黒鉛化性炭素を $3,000^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱あるいは加圧下での熱処理などによって形成されるが、鉄を溶媒とする炭素の再結晶法で生成されるKish黒鉛が最も高い完全性を有し、Fig. 1-1に示した構造である。また易黒鉛化性炭素には石油コークス、塩化ビニル炭、3-, 5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド炭、アントラセン炭などがある。一方、カーボンブラック、塩化ビニリデン炭、セルローズ炭、フェノールホルムアルデヒド樹脂炭、フルフリールアルコールを炭化して得られるグラシーカーボン<sup>(4)</sup>、真空蒸着法による炭素薄膜は非晶質炭素であり、これらはFig. 1-3(b)に示す構造を有し難黒鉛化性炭素の部類である。

#### < 1.1.2 > 炭素材料の電気的特性

炭素はSiやGeと同じく第四族の元素であるが、電気的には半導体的な非晶質炭素からBiやSbと同じ半金属の黒鉛結晶の間で様々な電気物性を有する。そしてこの炭素材料は、抵抗体、炭素ブラシとして古くから電気材料の分野で広く利用され、また冶金や電気化学、原子力発電の領域でも重要な役目を受け持ってきた。かかる炭素材料の電気物性の解明は工業的実用の歴史に比べてはるかに新

しく、1952年以来Mrozowskiのグループを中心として体系づけられてきた<sup>(5)</sup>。以来、固体物理あるいは工学的見地から種々の炭素材料について活発に研究され、電気抵抗率、磁気抵抗効果、熱電効果、ホール効果、熱磁気効果<sup>\*</sup>(Nernst-Ettingshausen Effect)、磁化率、江崎キック効果、メモリースイッチング効果などについて興味ある知見が得られている。

単独の炭素原子は $1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^2$ なる電子配置を持っているが、それらが集まった黒鉛では $2s$ 電子の一つが励起されて $2p$ に上がり、 $2s$ と $2p$ の各一個とで $sp$ 混成軌道の状態を作り共有結合を完成する。これらは $\sigma$ 電子、 $\sigma$ 結合と呼ばれる。残存する一個の $2p$ 電子は $\pi$ 電子と称され、その軌道は炭素網平面に垂直に配向するが、C原子の距離がきわめて短いので相互に重なり合って特定の原子に局在しえない。すなわちこの $\pi$ 電子は網平面に束縛されているが、その平面内では自由に動き、金属の自由電子の振る舞いに似ている。このため黒鉛結晶の電気的特性は極めて大きな異方性を示す。Souleらによって測定された抵抗率 (Table 1-1) と、導電率の温度依存性を Fig. 1-4 に示す<sup>(6)</sup>。網平面方向ではキャリアとフォノンの相互作用で説明される金属的温度依存性を示す。一方、 $c$ 軸方向では半導体的特性であるが、その電気伝導機構は明らかではなく目下の主要なテーマの一つである<sup>(7)</sup>。

Table 1-1. Electrical resistivity in graphite crystals at 300K<sup>(7)</sup>.

Material	$\rho_a$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho_c$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
Natural graphite (Ceylon)	$1 \times 10^{-4}$	1.02
Natural graphite (Ticonderoga)	$6 \times 10^{-5}$	190
Pyrolytic graphite (deposited at 2200°C)	$1.5 \times 10^{-3}$	1.25
Pyrolytic graphite (heat-treated at 3000°C)	$5 \times 10^{-5}$	3.85

$\rho_a$ : along the graphite planes  
 $\rho_c$ : perpendicular to the planes

\*) PGのNernst-Ettingshausen効果; 熱分解黒鉛 (PG) に横磁場 ( $H_z$ ) の存在下で温度勾配 ( $dT/dx$ ) が与えられるとポテンシャルの差 ( $E_y$ ) が生じる現象。

$$E_y = Q H_z (dT/dx), \quad Q: \text{ネルンスト係数}$$

(J. J. Mills *et al.*: Brit. J. appl. Phys. 16, 479 (1965))

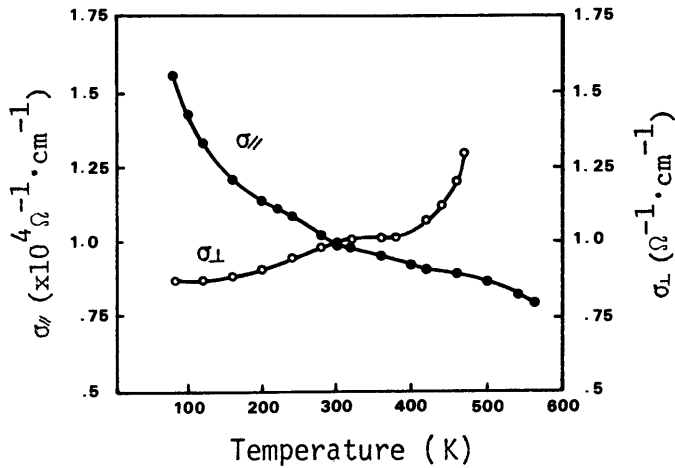


Fig.1-4. Temperature dependence of electrical conductivity of a single-crystal graphite<sup>(6)</sup>;  $\sigma_{//}$ , parallel to graphite plane;  $\sigma_{\perp}$ , perpendicular to the plane.

炭素材料は単なる微小黒鉛結晶の集合体ではなく、いわゆる乱層構造を有していることをく1. 1. 1 >で述べたが、その電気的特性も黒鉛結晶とは異なり、結晶性の進展とともに著しく変化する。すなわち、有機物質の加熱処理によって、700°C～1,000°Cで多環芳香族分子からなるいわゆる高分子状分子固体が形成され、ついで乱層構造をもつ微小結晶子を経て多結晶黒鉛に至るもので、その過程での電気的物性は広範で且つ、興味ある現象として種々の材料に関して広く研究されてきた。易黒鉛化性炭素に関する電気抵抗率 ( $\rho$ )、ホール係数 ( $R_H$ )、熱起電力 (TEP)、横磁気抵抗率 ( $\Delta\rho/\rho$ ) 等の熱処理温度 (Heat Treatment Temperature, <HTT>) に対する変化の典型的な一例を Fig. 1-5 に示す<sup>(8)(9)(10)</sup>。 $R_H$  や TEP は HTT と共に  $\oplus \rightarrow \ominus \rightarrow \oplus \rightarrow \ominus$  とめまぐるしく変転し、キャリアの構成がかなり複雑で、結晶化の段階に応じて正孔と電子の全キャリア数および両キャリア数の比が変化するためと考えられる。この電子物性の変化は Mrozowski のエネルギーバンドモデルで定性的に説明される (Fig. 1-6)<sup>(8)(9)</sup>。低温処理で生成される非晶質炭素は伝導帯と下部  $\pi$  バンドの間に禁制帯が存在する半導体と同様なバンド構造を持ち、このエネルギーギャップ ( $E_g$ ) は HTT の上昇と共に減少する。そして結晶子の成長、黒鉛構造の形成とともに  $E_g$  は消失し、高結晶性黒鉛では上下  $\pi$  バンドが重なり合う<sup>(8)</sup>。このモデルは定性的な描図として複雑な電気物性の変化を説明するもので、今のところこれに代わる解釈は未だ与えられていない。一方、HTT=1,500～2,000°C 付近で観測される負の磁気抵抗効果については、1956年に初めて見出されて以来<sup>(11)</sup>、種々の炭素材料に関して 4.2～300 K の測定温度範囲で観測されているが、その解釈は全く確立されていない。一

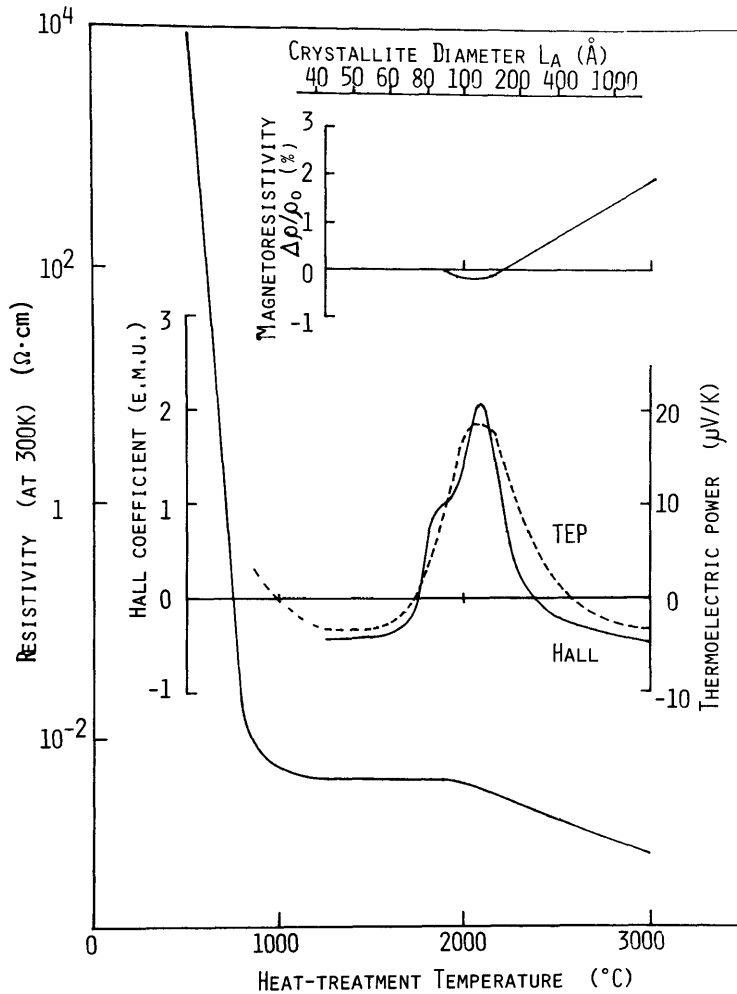


Fig.1-5. Electrical properties of a typical graphitizing (soft) carbon with respect to heat treatment temperature (HTT) (8) (9) (10).



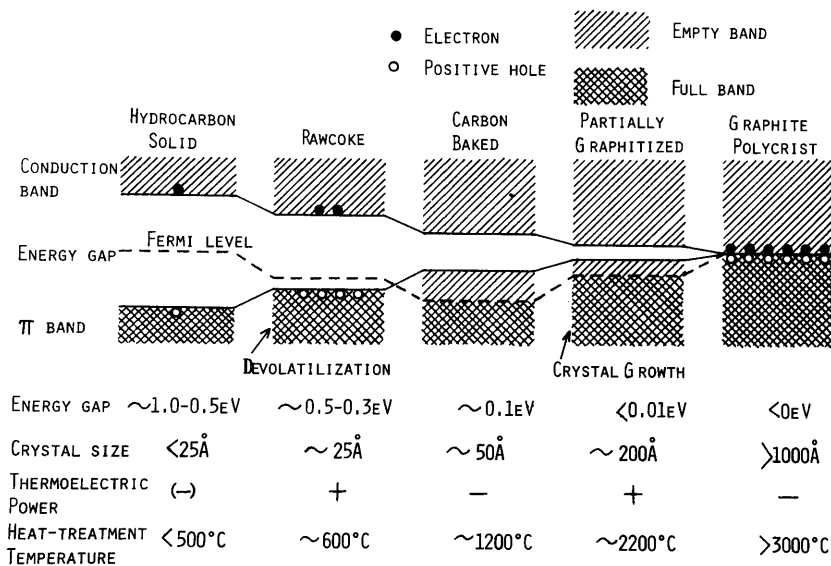


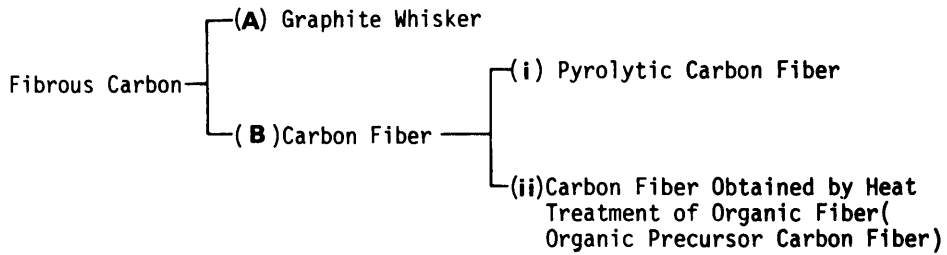
Fig.1-6. Scheme of change in energy band from carbons to graphite(8).

般には、負の磁気抵抗効果は、結晶子径が  $300 \text{ \AA}$  以下の炭素材で測定され、多結晶と乱層構造性に起因する現象とみられている。電気伝導を支配する因子はキャリア数と移動度であり、そのいずれかまたは双方が磁場の印加によって増大するという仮定に立脚したモデルが提案されているが定説には至っていない(12)(13)(14)。

### < 1. 1. 3 > 繊維状炭素材料の定義と分類

一般に、繊維とは“長さ(L)と直径(D)の比が  $L/D > 100$  である細長い固体”と定義され、かかる条件を満たす炭素材料は繊維状炭素(Fibrous Carbon)と称される。現在までに多種類の繊維状炭素が知られているが、結晶学的構造や生成法により、グラファイトウィスカーと炭素繊維に分類される(Table 1-2)。近年、工業的実用が急増しているのは(B-II)の有機前駆体炭素繊維(Organic Precursor Carbon Fiber)であり、本論文で扱う気相成長炭素繊維は(B-I)の熱分解炭素繊維に属する。以下に各々の繊維状炭素について略述する。

Table 1-2. Classification of fibrous carbons.



(A) グラファイトウィスカー<sup>(15)</sup> (Graphite Whisker)

1961年, R. Baconは3.900 K, 92気圧のグラファイトの三重点付近のアルゴン (Ar) 雰囲気中で, 黒鉛電極の直流放電によって, 長さ最大3 cm, 太さ1~5 μm のグラファイトウィスカーを生成し, 黒鉛網平面が繊維軸のまわりに巻物状に積層し長さ太さが同時に発達する構造モデルを提案している (Fig. 1-7)<sup>(15)</sup>。グラファイトウィスカーは黒鉛単結晶ではなく, 従ってSi, Feなどの単結晶ウィスカーと区別されるべきものであり厳密な意味でのウィスカーではない。しかしながら, 炭素網平面が正確に繊維軸と平行に配列しており, 繊維軸に沿っては単結晶と等価な構造とみなされ, 電気抵抗率およびその温度依存性も黒鉛単結晶に類似するものである (Table 1-3)。

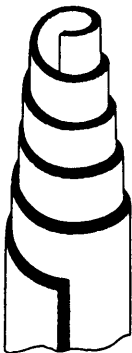


Table 1-3. Properties of graphite whisker<sup>(15)</sup>.

Electrical resistivity (at 300K)	$6.5 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})$
Tensile strength*	200(t/cm <sup>2</sup> )
Young's modulus.**	7000(t/cm <sup>2</sup> )
ideal value * 1400t/cm <sup>2</sup> **10000t/cm <sup>2</sup> <sup>(1)</sup>	

Fig.1-7. Structural model of graphite whisker<sup>(15)</sup>.

特にその強度はこれまで諸材料に関して実測された値のうちで最も高く, 且つ黒鉛の理論的強度に近いものであり, 一般にグラファイトウィスカーと呼ばれる所以である。しかしながら, Baconのグラファイトウィスカーは一種の極限状態で発達するもので, 生成量もわずか数本と極めて微量のため, 実用に供することは不可能であった。なおその後, この種グラファイトウィスカーに関する報告は全くなされていない。

## (B) 炭素繊維 (Carbon Fiber)

### (I) 熱分解炭素繊維 (Pyrolytic Carbon Fiber)

種々の炭化水素ガスあるいは一酸化炭素 (CO) を熱分解して生成される繊維状炭素を“熱分解炭素繊維”と総称する。熱分解炭素繊維は古くから多くの研究者によって報告されており、1890年の P. and L. Schützenberger の“Review on Carbon”の中ですでに紹介されている<sup>(16)</sup>。特にこの熱分解炭素繊維が目されたのは1950年の中頃であり、この時期は Herring らによって鉛ウィスカの強度がその理論値に近いものであることが示され、ウィスカ物質に対する興味が一段と高められた時である<sup>(17)</sup>。Carbon monoxide (CO), methane (CH<sub>4</sub>), benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), propane (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), butane (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), ethylene (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), acetylene (CH≡CH) が鉄、コバルト、ニッケル、シリカ、耐火レンガと共存する場合に 350 ~ 3,000°C の温度範囲でその形成が観察されている<sup>(18)~(28)</sup>。近年における先駆的研究は1953年の Rigby による報告であり、一酸化炭素と耐火レンガを 450°C で 8 時間加熱した場合、レンガ中に太さ 100 Å ~ 0.2 μm, 長さ数 μm の糸状炭素の形成が電子顕微鏡で観察された<sup>(18)</sup>。この時期で注目されるものに、Hillert らによる報告がある<sup>(21)</sup>。N-heptane で飽和された窒素ガスを鉄片やセラミック片を設置した石英管に導入して 1,000°C 付近で加熱することにより、長さ 5 cm, 太さ最大 200 μm の黒鉛繊維 (Graphite Filament) を得ている。一方、Meyer は 2,000°C に加熱した炭素基板上で、水素で希釈したメタンを熱分解して長さ 1.3 mm, 太さ 0.1 mm の黒鉛繊維 (ここでは Graphite Whisker と称している) を得ている<sup>(20)</sup>。これらは、それまで顕微鏡のサイズであった繊維状形成物を取り扱い可能なオーダに拡大した点で重要である。その後、高性能電子顕微鏡などによる観察技術の向上やその工学的応用に関する興味の拡大などのため、1960年以後、かかる研究はますます活発になった。最近では、1970年流行なわれている Fitzer らのグループによる研究がある<sup>(22)~(24)</sup>。50 ~ 600 Torr の減圧下でメタンを熱分解し、長さ 0.5 cm, 太さ数 10 μm の熱分解炭素繊維を得ている。この他にも数多くの報告があり、いくつかの代表例を Table 1-4 にまとめて示す。これらの熱分解炭素繊維は乱層構造の炭素多結晶体であり、その結晶子の c 軸がほぼ繊維軸と直交する構造が一般的である。古くから、これらの繊維はその形態や生成法の類似性からしばしば“Graphite Whisker”と呼ばれてきたが、優越配向性を持った炭素の多結晶体にすぎず、またその発達が基板の結晶面とは無関係であり、“Whisker”と称するのは誤りである。熱分解炭素繊維の成長モデルは種々提案されており、代表例を Fig. 1-8 に示す。基板上に存在する不純物触媒粒子によって炭素繊維が形成され、その後は不純物粒子は繊維成長に関与しないとすもの (Fig. 1-8 (a))<sup>(21)</sup>, らせん転位による成長 (Fig. 1-8 (b))<sup>(23)</sup>, 触媒粒子中に溶解した炭素の析出によって繊維が形成されるもの (Fig. 1-8 (c))<sup>(29)</sup> などがある。

Table 1-4. Pyrolytic carbon fiber reported by various authors.

Year	Author	Conditions			Maximum Sizes of Fiber		Electrical Properties	Mechanical Properties	Remarks
		Atmosphere	Carbon source	Temperature	Pressure	Length			
1953	W.R.Davis (18)		CO	450 (°C)		few $\mu\text{m}$			on bricks on iron, cobalt and nickel metal plates
1955	E.Hofer (19)		CO	390		2 $\mu\text{m}$			
1957	L.Meyer (20)	H <sub>2</sub>	methane ethane acetylene	2000-25000	1.3Torr	1.3mm			on carbon
1958	M.Hillert (21)	N <sub>2</sub>	n-heptane	1000		5cm		S=15.5t/cm <sup>2</sup> Y= ?	on iron and ceramics
1971	R.Weisbeck (25)	H <sub>2</sub>	benzene biphenyle	1000		12mm			
1972	E.Fitzer (24)		CO	1500-1700	50-60 Torr	6mm		$\rho=0.5 \times 10^{-3}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	S=14.6t/cm <sup>2</sup> Y=3320t/cm <sup>2</sup>
1972	K.Baker(30)		acetylene	600		7 $\mu\text{m}$			on nickel
1973	Boehm (29)	H <sub>2</sub>	CO	650		?			on nickel and iron
1977	H.Takahashi (31)		carbon black	3000		1cm			

\* B.Rhee: Doctral thesis, University of Karlsruhe, W.Germany,1970.

$\rho$ ; electrical resistivity  
at room temperature ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )  
S; tensile strength  
Y; Young's modulus

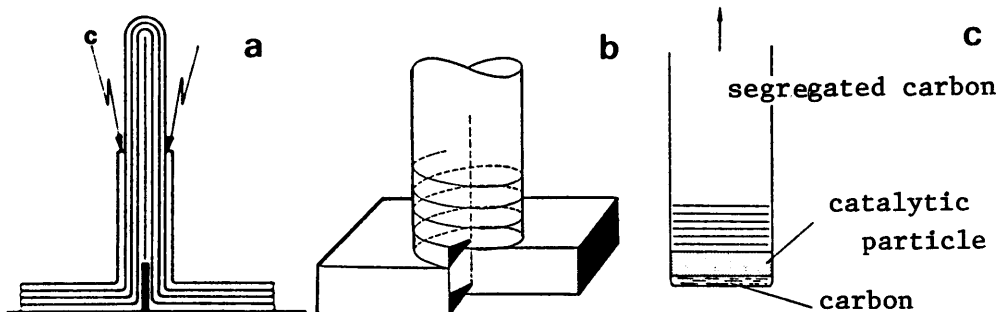


Fig.1-8. Different models for the growth mechanism of pyrolytic carbon fibers. (a) concentric closed layer type; (b) screw dislocation model; (c) catalytically formed carbon filament.

このように、今日まできわめて多種類の熱分解炭素繊維が報告されてきたが、その多くは炭素薄膜生成中などに偶然的に見出されたものであり、またその形成も再現性に乏しいため、適切な生成条件や成長機構を解明すべく系統的研究はほとんどなされなかった。従って、その電気、電子物性や機械的強度などの物理的性質、構造も明らかとはされず、また学術あるいは工学的応用に供するための知見の蓄積もほとんどない。しかしながら、近年の炭素繊維に対する工学的関心の高まりとともに、この熱分解炭素繊維の解明が望まれ、実用への期待が著しく増大している。

(II) 有機前駆体加熱法による炭素繊維 (有機前駆体炭素繊維)<sup>(82)~(89)</sup>

有機前駆体炭素繊維 (Organic Precursor Carbon Fiber) はレーヨン、ポリアクリロニトリル (PAN)、ピッチなどの有機繊維を非酸化性の雰囲気中で加熱処理し、原料中に含まれる酸素、水素、窒素などの異種原子を放出して得られ、実質的に炭素原子のみで構成されている。この方法のパイオニアは T. A. Edison による竹の繊維を炭化して電球用フィラメントに応用するパテントであるが、これはタングステン (W) フィラメントの出現で姿を消した。しかし、1960年、米国においてレーヨンを原料とする炭素繊維が発表されて以来、宇宙航空技術の分野における高性能材料として絶大な注目を集めるようになった。その後、この有機前駆体炭素の開発はめざましく、今日では重要な工業材料としてその地位を確固たるものとし、ますます発展の一途をたどっている<sup>(33)(38)(39)</sup>。

これまでの所、この炭素繊維は PAN、レーヨン、リグニン、ポパール、ピッチの5種類の原料から製造され、量的に PAN系炭素繊維 (PAN-based Carbon Fiber) が主流をなしている。Fig 1-9 に有機前駆体炭素繊維の製造方法を示す。この方法はまだ完成されたものではなく、均質で高性能な炭素繊維を得る簡単な方法が活発に検討されている現状である。これらの炭素繊維は難黒鉛化性炭素であり、2,700~3,000°C で熱処理した場合でも結晶学的には非晶質炭素とみる

べきものが多い。しかし、一般には  $2,500 \sim 3,000^{\circ}\text{C}$  で熱処理することを“黒鉛化”と呼ぶ習わしに従って、かかる温度領域で製造される炭素繊維を一般には“黒鉛繊維”と称している<sup>(1)</sup>。すなわち、狭義の炭素繊維あるいは黒鉛繊維とあるのはそれぞれ  $\sim 1,500^{\circ}\text{C}$ 、 $2,500 \sim 3,000^{\circ}\text{C}$  で熱処理製造されたものである。本論文では結晶学的観点からこれらを有機前駆体炭素繊維と総称し、その後に熱処理温度を記した（例、PAN系炭素繊維（HTT=  $1,800^{\circ}\text{C}$ ））。

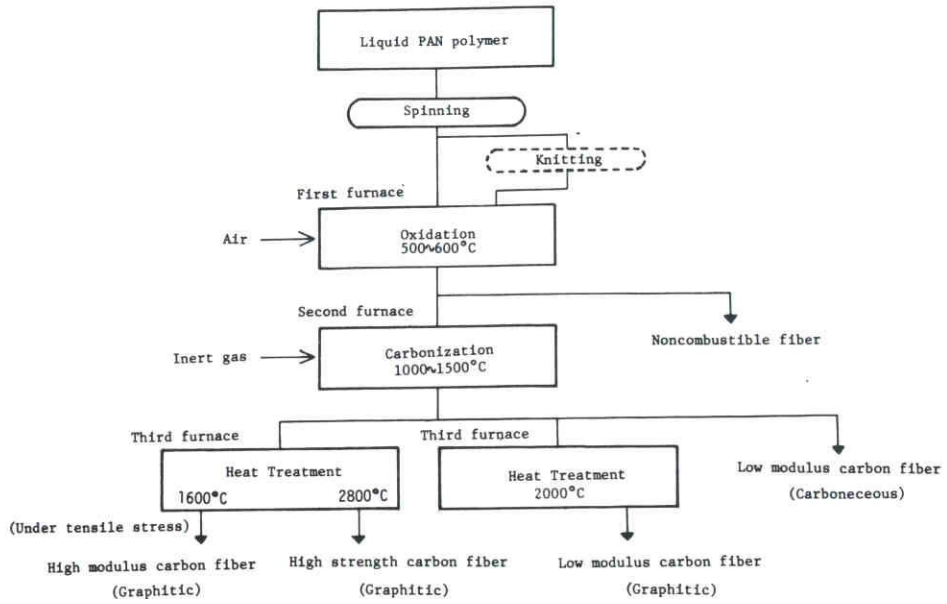


Fig.1-9. Fabrication process of PAN-based carbon fibers.

Fig. 1-10はPAN系炭素繊維（コートルズ社製，HTT=  $2,000^{\circ}\text{C}$ ）の走査型電子顕微鏡写真である。繊維形態はこの例のような円柱状横断面、まゆ状横断面の二種類存在し、直径は一般に  $10 \mu\text{m}$  前後である。この炭素繊維の微視的構造は必ずしも明確とはされ

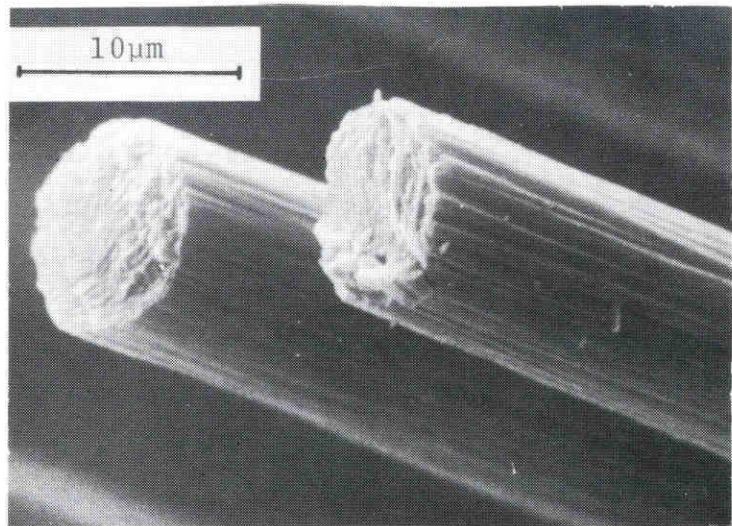


Fig.1-10. Scanning electron micrograph of PAN-based carbon fiber (HTT=  $2,000^{\circ}\text{C}$ ), fabricated by Courtaulds Inc.

ていないが、典型的な二つのモデルをFig. 1-11に示す<sup>(36)</sup>。Robertのモデル(Fig. 1-11(a))では比較的長い炭素網平面がそれぞれ3.4~3.6 Åの間隔を隔てて平行に積層して厚さ約500 Åのフィブリル (Fibrile; 繊維状微細組織) を形成し、かかるフィブリルが繊維軸に沿ってほぼ平行に走り、振れたり相互に交叉して繊維を構成している。一方、Jhonsonらのモデルは、乱層構造の炭素網平面からなる微結晶子とそのc軸を繊維軸に対してほぼ直角に配向して相互に積み重なり、その境界に存在するくさび形の空孔や未結晶化部分が繊維の物性を大きく左右しているとするものである<sup>(34)~(36)</sup>。

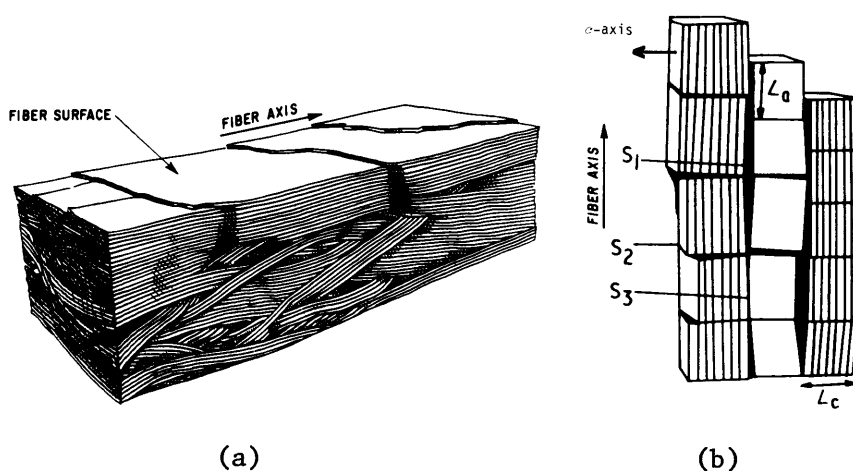


Fig.1-11. Structural models of carbon fibers; (a) fibrile model by Robert, and (b) crystallite model by Jhonson. Symbols:  $S_1$ , void;  $S_2$ , subgrain twist boundary;  $S_3$ , intercrystallite boundary;  $L_c$ , crystallite diameter;  $L_a$ , crystallite thickness<sup>(36)</sup>.<sup>a</sup>

これらの炭素繊維の諸物性は実用的立場から詳細に研究されており、その基礎的物性をTable 1-5に示す。この炭素繊維はバルク状炭素材料と比較し、細くて可撓性を有し、極めて高い機械的強度を有することが特徴である。その他の電気伝導性、耐熱性、化学的安定性などの物理的、化学的特性は通常の難黒鉛化性炭素材料と類似している。炭素繊維の比強度 (tensile strength/density), 比弾性率 (Young's modulus/density) は金属や他の非金属材料と比較して最も高い。すなわち最も軽くて強い材料であり、この特徴を利用して、炭素繊維強化複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Composite Materials) への応用が広範になされ実用に供されてきた<sup>(38)</sup>。

Table 1-5. Properties of some organic-precursor carbon fibers (33) (35).

Carbon Fiber	Cellulose-based	PAN-based	Pitch-based	PAN-based
HTT (°C)	<1500	<1500	<1500	>2500
Diameter(μm)	10	9~13	7~12	7~7.5
Tensile Strength (t/cm <sup>2</sup> )	8.4	6~9	12	15~20
Young's Modulus (t/cm <sup>2</sup> )	420	500~700	800	3500~4200
Electrical Resistivity(Ω·cm)	6X10 <sup>-3</sup>	1 3.5X10 <sup>-3</sup>	5~8X10 <sup>-3</sup>	0.8X10 <sup>-3</sup>
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.53	1.7	1.5~1.6	1.95
Carbon Content (wt%)	90	90	99.8	99.9

炭素繊維のこれまでの主要な用途は、複合材料としてである。炭素繊維複合材料には、炭素繊維と熱硬化性樹脂との複合材 (CFRTS), 熱可塑性樹脂との複合材 (CFRTP), 金属との複合材 (CFRM), 炭素との複合材 (CFRC) がある。これらの複合材料は炭素繊維の使用による強度補強を目的とするだけでなく、炭素繊維の持つ種々の特性を複合材に付与した一種の機能材料としても利用される。例えば耐熱性、導電性、耐薬品性、摺動性を具備したプラスチックが得られている<sup>(33)(38)</sup>。

## § 1.2 電気、電子工学と炭素繊維

新しい時代を担う最も有望な工業材料として炭素繊維の学術、応用両面にわたる声価はとみに高まっているが、その根源は、これまでは主に力学的物性のユニークさにあった。しかしながら近年、炭素繊維の実用分野の拡大に伴い、電気、電子工学の分野での応用も著しく増大しつつあり、炭素繊維のコストダウンや周辺技術の進歩とともに今後ますます発展することが確実視されている。一方、炭素繊維の電気、電子物性は新炭素材料に対する固体物性的観点からも多大の興味もたれ、その電気、電子工学への直接的応用も検討されるようになった。かかる分野での著積は必ずしも多くなく、その諸物性や応用については全体を眺めうるほどの総括的な結果は得られていない現状であるが、炭素繊維の電気、電子物性上の特徴と電気、電子工学への応用の現状と展望など、高まりつつある電気工学の分野での重要性について、有機前駆体炭素繊維に関する知見を中心にまとめる。

### < 1.2.1 > 電気、電子物性面よりみた炭素繊維の特徴とその意義

炭素繊維の基本的構造については総括的に、“繊維軸方向に長く伸びた短ざく状ないしはリボン



状の炭素網平面（あるいは芳香族面）”とみなすことができる<sup>(34)~(36)</sup>。このような構造は炭素の電子物性の観点からは、例えばその $\pi$ 電子系は $a$ 軸方向には近似値に無限、 $b$ 軸方向には有限の広がりを持ち、 $c$ 軸方向にはほとんど厚みを持たない特異な二次元電子流体を形作ることになる。これはきわめて多種類存在する炭素材料にあっても、従来まったく取り扱われたことのない興味深い研究対象とみなされている。つまり、これまでは実用性の薄さから顧みられることの少なかった炭素繊維の電気、電子的性状は固体物性的にはなかなかユニークな問題を内包しているといえる。一方、炭素材料の見地からは、炭素繊維は一般に炭素層面の方位が良くそろった細い“均質”な材料として特徴づけられる。微細結晶をバインダー物質（binder material）でかためて得られる炭素粉末圧縮体や焼結炭素材は粒子間に界在する不均質な高次構造を有する。炭素繊維はこのようなバインダー物質を含まず、一般の炭素材料の電気物性の解析上問題となる粒子間の複雑な現象はここでは排除される。さらに炭素繊維は機械的強度も高く、実験取扱い上最適であり、炭素材料の電気物性測定のための理想物質といえる<sup>(10)</sup>。かかる観点に立つ研究は有機系炭素繊維に関してはこれまでによくなされている。PAN系炭素繊維を中心に電気抵抗、熱電効果、磁気抵抗効果、磁化率、ESRなどについて広く研究されている。（これらの概要については第5章～6章で示される。）

炭素繊維の電気物性とその構造との関係は、前述した理由により一般の炭素材料におけるよりもはるかに密接である。すなわち、その電気物性は炭素繊維の微細構造の直接的反映と考えられる。ところで、市販の有機前駆体炭素繊維の製造工程はかなり複雑であり、精密な工程制御を必要としている。しかしながら得られる製品の諸物性—特に機械的強度—は必ずしも均一ではなく、これは繊維中に含有された構造欠陥（空孔、結晶欠陥）に起因するものと考えられている。かかる構造欠陥についてX線、電子線回折、超音波法などによって解明が試みられてきたが、必ずしも良好な結果は得られていない。そこで、半金属である炭素の電気、電子物性がかかる構造欠陥に敏感に影響されることを利用し、炭素繊維の電気的特性（抵抗率およびその温度依存性、ピエゾ抵抗効果など）を測定し、これを積極的にその製品管理や性能向上に応用することが試みられており、一応の成果を得ている。その一例として炭素繊維のYoung率がその電気抵抗率の関数として表わされ、高弾性炭素繊維は低抵抗率を有することが示されている<sup>(35)(36)</sup>。このように炭素繊維の電気、電子物性はその微細構造、機械的強度についてはその製造工程などに関する知見を提供し、これは同時にその製造工程の制御や性能向上にも貢献することができる。

現在までの炭素繊維の電気、電子物性に関する大方の研究アプローチは上述した観点からであり、“新炭素材料の電気物性の把握”が中心的課題であった。そしてその結果は、構造が複雑でその解釈が困難であり、An old-but new materialと言われる炭素材料一般の電気、電子物性の理解に有意義な情報を提供している。さらにその一部は次節で示すように、炭素繊維の電気、電子工学の分野での直接的応用、あるいは様々な炭素繊維強化複合材料として間接的応用のoutputを生み出しつつある。このように炭素繊維の電気、電子物性に関する研究は、基礎、応用の両面で今後ま

すまず深めていく価値のある分野と考えられている。

## < 1. 2. 2 > 電気，電子工学への炭素繊維の応用

### — 現状と展望 —

現在市販されている炭素繊維の価格は1969年末までは10万円/kgであり，1974年現在までに2～6万円/kgにコストダウンされたものの依然として高価格であり，その用途も宇宙航空機やエアバスなど限られた分野であった。炭素繊維が工業材料として広く用いられるためには，价格的に0.5～1万円/kg程度まで引き下がらなければならないと言われる<sup>(38)</sup>。かかる状況においての電気，電子工学の分野での実用はさほど多くはなかったが，最近の価格低下とともに家電，ステレオ，原子力発電，電気化学工業，電気鉄道用材料の分野での需要が著しくなってきた。そして多くの家電，電気工業のメーカーでその活用を検討する動きが活発になってきている<sup>(39)～(41)</sup>。炭素繊維のような特殊な新材料をこれらの工学分野で広く使いこなすためには，かなり膨大な周辺技術の蓄積が必要とされる。近年ようやくその成果が実りつつあり，炭素繊維が電気，電子材料としてもその地位を確立するようになってきた。以下に，炭素繊維の電気，電子工学の分野での代表的な実用例とその将来の展望について列挙してみる。

まず炭素繊維を直接用いる方法には，そのウール，フェルトなどを帯状発熱体，面状発熱体として使用する例がある。また高温用電気炉の断熱材としても用いられている。炭素繊維は電波を反射あるいは吸収する性質もあり，電波吸収材としてミリ波導波管の吸収層に，またRAE社では炭素繊維シートを用いてレーダーアンテナ反射装置，船舶用レーダを作っている。炭素繊維の導電性，潤滑性，高強度を利用して電動機用炭素繊維ブラシも検討されている。炭素繊維ブラシは金属薄膜をメッキした炭素繊維を束ねたものである (Fig. 1-12)<sup>(41)</sup>。従来の炭素ブラシにくらべて有効接触面積が大きく，同一接触面積に対して2～3倍の電流負荷が可能であり，また弾力性に富むので集電体の凹凸の影響を受けにくい利点がある。

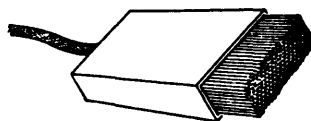


Fig.1-12. Carbon fiber brush.

ミリ波，サブミリ波，遠赤外の検波器としてMetal-Metal Whisker Diode が好成績を上げているが<sup>(42)(43)</sup>，ここへ半金属であり優れた耐熱性，耐薬品性などの安定性を有する炭素繊維を用いたPoint Contact Diode で上述の電磁波領域で方向選択的な検波を目指した応用もあり，今後の発展が期待される。

炭素繊維の高い融点と弾力性 (Flexibility) を応用して高温用熱電対への利用も可能であり，3,000°C 付近までの熱起電力が測定された。また，Field Emission Source としてもその有用

性が期待されている<sup>(44)</sup><sup>(45)</sup>。従来からField Emission は高輝度電子線源として多くの利点を持つことが知られてきたが、実用上、安定な放射とフィラメント寿命を確保するため超高真空( $10^{-9}$  Pa)を必要とし、その利点が生かされなかった。しかし、最近、BakerらはField Emission 源として炭素繊維(PAN系炭素繊維)を検討し、従来からのエミッターと比較して、放射電流が雰囲気の圧力変化に対して極めて安定となり、また通常の高真空領域( $10^{-5}$  Pa程度)でも使用が可能であることを示した。その後、同様の観点から、Colinは炭素繊維のField Emission 源がTungsten Sourceに比較して2桁も真空度が低くても( $10^{-4}$  Pa)同等の性能を示し、電界放出電子銃源として炭素繊維を用いる場合は特殊なBaked Vacuum Systemを必要とせず、通常の真空装置で使用可能なことを報告し、この方面での実用が期待されている<sup>(45)</sup>。

1976年、Pikeらは交直流用の大電流量の超電導線の形成を目的とし、炭素繊維上に窒化炭素ニオブ(Niobium Carbonate)被覆を行ない(炭素のSourceとして炭素繊維自体を用いている)、高強度を有する高性能超電導線を得ている<sup>(46)</sup>。

一方炭素繊維強化複合材料の電気、電子工学分野での応用は多岐にわたっており、用途は構造材料、機構部品材料、機能部品材料の三つに分けられる。まず構造材料としては、CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics, 炭素繊維強化プラスチック)やCFRMはパラボリアンテナや衛星搭載用アンテナに実用され、ここでは小型軽量化が達成され今後さらに発展することが予想される。その一つに電波を反射せずに融雪用発熱体を兼ねたアンテナ構造体のような多機能部品への応用があろう。機構部品としてはCFRTPが高負荷の耐摩耗性、成形加工性に優れるため電子計算機用部品に多用されている。また炭素繊維強化プラスチックは導電性が付与され、そのためにメッキ付着性が大幅に向上し、各種プリント基板にも有用性が認められ実用されつつある。またこのような樹脂の導電性は帯電防止上も効果を発揮する。CFRPは大きな比弾性率を有し、これを応用してスピーカー、カンチレバー、トーンアームなどの各種音響用部品に採用されてきた<sup>(47)</sup>。この音響用CFRPは従来のプラスチックに無い優れた性能(強度、耐摩耗性、寸法変化、導電性など)を有するため音響器材用として有望視され、我国を中心に実用化がすすんでいる。この分野ではさらに、テープレコーダ、プレーヤーやマイクロホン、ヘッドホン、電子楽器用としての用途が拡大しつつある。また機能部品材料としては、CFRCが軽量、高強度、高電気容量を有するために、炭素電極として、あるいは電動機用ブラシとして大電力機械用ブラシへの適用も進められている。その他、導電材料、発熱材料などに実用されている。さらにCFRMの一種に炭素繊維と銅の複合ワイヤーがあるが、それは $250\text{ km/hr}$ 以上の高速電車の架線用としてその将来が有望である<sup>(38)</sup>。

炭素繊維が一般工業材料として実用され始めて数年経過し、実用上の実績も著しく増大しつつある。電気工学の分野でもますますその応用が拡大しているが、今後、低コスト化、信頼性の確立、

周辺技術が進むとその実用もさらに飛躍するとみられている。近年、UbbeIohdeは固体物理学および炭素材料の応用的見地から炭素材料と種々の反応物質との層間化合物の研究を進めて注目されている<sup>(48)</sup>。これは半金属の炭素から一種の合成金属の物質が生成されるものであり、同様のアプローチを炭素繊維に応用する試みはエレクトロニックデバイスへの進出という炭素材料の多年の懸案に対する一つの足がかりを与える可能性が極めて強く、大変魅力的である。かかる研究は実際フランスのHéroldeらのグループによって精力的に進められており、その実用的 outputが期待される。その一例として、炭素繊維とカリウム (K) との層間化合物が水素吸収効果を持つことが知られ、燃料電池用水素貯蔵を目的として検討されつつある。また有機超電導体の問題とも関連して、炭素繊維およびその複合材料がその方面で何らかの役割りを果し得ないかという期待がある。超電導を生ずるには炭素繊維が金属的になることが必要であるが、炭素繊維複合材あるいはそれらの層間化合物はその可能性が極めて高いとみられている。

## § 1.3 本研究の目的とその概要

### < 1.3.1 > 気相成長炭素繊維の定義と従来の研究の概要

1961年小沼および小山はベンゼン ( $C_6H_6$ )、トルエン ( $C_6H_5CH_3$ ) などの炭化水素ガスを、 $1,300^{\circ}C$  で熱分解して太さ数  $10\mu m$ 、長さ数  $cm$  の炭素繊維を得た<sup>(49)</sup>。この炭素繊維は < 1.3.1 > で述べた熱分解炭素繊維の一つであり、1956年に発表された Hillart and Lange の方法<sup>(21)</sup> と類似のものであるが、この種の報告はそれまでの我が国ではほとんど見当らず、日本における先駆的な研究といえよう。しかしながらこの炭素繊維生成法も他の熱分解炭素繊維と同様にその生成は偶然的要因が強く、生成の再現性も低く、多量の長繊維は得られなかった。

その後1971年、著者は小沼および小山らの方法を応用して、長く多量の熱分解炭素繊維を再現性よく生成する方法を確立し、得られた炭素繊維を気相成長炭素繊維 (Vapor-Grown Carbon Fiber) と称した<sup>(50)(51)</sup>。この方法では、制御されたベンゼン蒸気圧を含む水素ガスを  $1,100^{\circ}C$  付近で熱分解し特殊に処理した炭素基板上に太さ  $1\sim$  数  $100\mu m$ 、長さ最大  $25cm\sim 30cm$  に及ぶ繊維が得られ、その太さ、長さをコントロールすることが可能である。この気相成長炭素繊維は、古くから報告されている熱分解炭素繊維の中にあって、きわだって多量の長繊維が生成されることに特徴がある。

本法による炭素繊維は他のウィスカーと同様に不連続繊維であるが、その Aspect Ratio (A) (長さ/太さ) は  $A = 10^4$  に及ぶ。ちなみに他のウィスカー物質では高々  $A = 10^2$  であり、本繊維の成長機構や構造は他の熱分解炭素繊維やウィスカー物質との比較において高い関心がもたれる。

一方、この気相成長炭素繊維は発生の時点からすでに繊維状に発達し、細孔から伸延された有機繊維の炭化処理によって製造される市販の有機前駆体炭素繊維に対して、構造、物性上の理想物質とみなされることが本研究によって明らかとされた。そしてこのモデル物質に関する種々の情報は一般の炭素繊維の性能向上に対して重要な知見を与える。また本炭素繊維は実用的見地からも有望視され、市販の炭素繊維と同様の分野での応用が期待され、そこでの性能改善が特に有望である<sup>(38)</sup>。最近、本法は安価でより高性能な新しい炭素繊維生成法として注目され、その工業化の研究が緒についたところであり今後の発展が期待されている。この炭素繊維は超高温用複合材料、大型電極素材、燃料電池、原子力、医療電子機器などへの用途が特に有望と見込まれている<sup>(52)</sup>。

### < 1. 3. 2 > 本研究の目的

前§ 1. 1, § 1. 2 節で述べたように、炭素繊維は魅力的な新工業材料として学術、応用両面からの期待はますます増大している。ところで炭素繊維の中でも熱分解炭素繊維やグラファイトウイスカーについての従来の研究は主に学術的興味にとどまり、その成長機構や諸物性ならびに工学的応用の可能性についての系統的研究は皆無に近いと言える。これは再現性のある炭素繊維生成技術が開発されなかったためである。他方、有機前駆体炭素繊維については工学的応用並びに固体物性的興味から極めて広範に研究され、その知見は今日までの工業的発展の原動力となってきた。しかしながら近年、かかる有機前駆体炭素繊維の構造や諸物性の均質性の問題点が指摘されてきた。これは、有機系炭素繊維の製造には複雑な工程制御が必要とされること、および有機高分子物質を原料とするために得られる炭素繊維の品質制御が難しいことによるものである。そして今日、かかる有機前駆体炭素繊維の本質的問題点の解明のために多くの努力が払われている。また一方では経済性の追求、均質でより高い性能を有する炭素繊維の要望がいっそう強まり、構造や物性が明確で工業的に有望な新炭素繊維生成法に対する期待が高まっている。

一方、本報で述べる気相成長炭素繊維は上述の学術的、工学的問題点に対して重要な知見を与えるものである。すなわち気相成長炭素繊維に関する成長機構、構造、電気物性、機械的物性の解明及び新しい電気材料的応用法の検討は本繊維の工学的応用の可能性を知り、将来の発展に対して重要である。また本法は新しい炭素繊維生成法として有望であり、またこの炭素繊維のもつ理想構造的性は市販炭素繊維の諸物性の解釈やその性能向上に対して貢献できよう。さらに本炭素繊維に関する研究は当然のことながら今まで全く知られていなかった特殊な炭素材料についての工学的データを提供するという点においても、またその構造や電気物性を通して、An old-but new material といわれる“炭素材料一般の科学”への寄与という観点でも重要である。

炭素材料は古くから抵抗体、炭素ブラシ、電極として電気工学の分野で大きく貢献してきた。そしてエレクトロニクスの領域も含めたより広い電気工学の分野での応用は炭素材料に課せられた長年の夢であり、これは前述したように工業材料としての炭素繊維の出現で徐々に達成されつつある。

このことはまた本研究の出発点でもあり、気相成長炭素繊維に関する本論文がその方面で何らかの貢献を与えることを旨としている。以下は本論文で取り扱う主たる項目のまとめであり工学上の進歩に寄与することを目的とした。

- 1) 気相成長炭素繊維の生成法の確立とその成長機構の解明ならびに新炭素材料としての基礎的工学的データの提供。
- 2) 気相成長炭素繊維の電気物性の解明と新しい電気現象の提案。
- 3) 炭素繊維の新しい電気材料の応用の試みと市販の有機系炭素繊維への適用の検討。
- 4) 炭素材料一般の電気、電子物性と微視的構造との関係の解釈。
- 5) 一般の有機系炭素繊維の物性の解明や性能向上のための情報の提供。

### ＜1.3.3＞ 本論文の内容

本論文は全9章より成り第1章は序論、第9章は総括である。第2章では気相成長炭素繊維の生成方法を検討し、最適生成条件を示し、その成長過程を明らかとしている。第3章では気相成長炭素繊維の構造解析の結果を示し、その成長機構を明らかとしている。第4章は熱処理に伴う構造変化の研究を示した章であり、 $3,000^{\circ}\text{C}$ の熱処理によりグラファイトウィスカーに匹敵する黒鉛繊維が得られることを示す。第5章は炭素繊維の電気物性のうち電気伝導性に関して電気抵抗率とピエゾ抵抗効果についての研究結果を示した章である。第6章では前章に引き続いて電気物性に関して、磁気抵抗効果、熱電効果、磁気ゼーベック効果の研究結果が示され、さらに黒鉛繊維の電子構造についても検討する。第7章では実用上極めて重要な性質である機械的強度について述べ、電気伝導率と弾性率との関係について検討する。第8章は気相成長炭素繊維の応用に関するもので、金属的電気伝導性を有する層間化合物黒鉛繊維の形成法とその構造、電気的特性について検討している。また新しく開発されたシリコン被覆炭素繊維の形成法にも触れられている。第9章は総括であり、結論の要約及び本研究で得られた知見の電気工学上の意義及び工学一般への応用について述べている。

## 第 1 章 文 献

- (1) 武井, 河嶋 : 新しい工業材料の科学 A-8 (1967) 金原出版
- (2) Mering and Mair : Les Carbons (Masson ed.) **1**, 129 (1965)
- (3) R. E. Franklin : Proc. Roy. Soc. **A209**, 196 (1951)
- (4) S. Yamada *et al.* : Carbon **2**, 253 (1964)
- (5) S. Mrozowski *et al.* : Phys. Rev. **94**, 1927 (1954)
- (6) D. E. Soule : Phys. Rev. **112**, 698 (1958)
- (7) D. Z. Tsang and M. S. Dresselhaus : Carbon **14**, 43 (1976)
- (8) E. E. Loebner *et al.* : Phys. Rev. **102**, 46 (1956)
- (9) S. Mrozowski *et al.* : Phys. Rev. **85**, 609, **86** 1056 (erratum) (1952)
- (10) D. Robson *et al.* : J. Phys. D : appl. Phys. **15**, 169 (1972)
- (11) S. Mrozowski *et al.* : Phys. Rev. **104**, 74 (1956)
- (12) K. Yazawa : Carbon **2**, 95 (1964)
- (13) S. Fujita : Carbon **6**, 746 (1968)
- (14) Y. Komatsu : Carbon **7**, 229 (1969)
- (15) R. Bacon : J. appl. Phys. **31**, 283 (1960)
- (16) P. and L. Schützenberger : C. R. Acad. Sci. Paris **111**, 774 (1890)
- (17) C. Herring and J. K. Galt : Phys. Rev. **85**, 1060 (1952)
- (18) T. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby : Nature **171**, 756 (1953)
- (19) L. J. E. Hoffer, E. Sterling and J. T. McCartney : J. Phys. Chem. **59**, 1153 (1955)
- (20) L. Meyer : Z. Krist. **109**, 61 (1957)
- (21) M. Hillert and N. Lange : Z. Krist. **111**, 24 (1958)
- (22) B. Rhee : Doctoral Thesis, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, West Germany (1970)
- (23) E. Fitzer, W. Fritz and B. Rhee : Carbon '72, International Carbon Conferens, Baden-Baden, preprint, p288 (1972)
- (24) E. Fitzer, W. Fritz and B. Rhee : High Temperatures - High pressures **4**, 288 (1972)
- (25) R. Weisbeck : Carbon **9**, 525 (1971)
- (26) H. B. Haanstra, W. F. Knippenberg and G. Verspui : J. cryst. Growth **16**, 71 (1972)

- (27) F. E. Wawner Jr. and H. E. DeBolt : J. appl. Phys. **44**, 502 (1973)
- (28) W. R. Ruston, M. Warzee, J. Hennaut and J. Waty : Carbon **7**, 47 (1969)
- (29) H. P. Boehm : Carbon **11**, 583 (1973)
- (30) R. T. K. Baker, *et al.* : J. Catalysis **26**, 51 (1972)
- (31) S. Hagiwara and H. Takahashi : Carbon **14**, 86 (1976)
- (32) 寺西 : 炭素 **№.66**, 107 (1971)
- (33) 大谷, 木村 : 炭素繊維 (1972) 近代編集社
- (34) D. W. Mckee *et al.* : Chemistry and Physics of Carbon, **Vol. 8**, 151 (1973).  
Marcel Dekker, INC. New York
- (35) R. Bacon : Chemistry and Physics of Carbon, **Vol. 9**, 1 (1973) Marcel Dekkr,  
INC. New York
- (36) W. N. Reynolds : Chemistry and Physics of Carbon, **Vol. 11**, 1 (1973) Marcel  
Dekker, INC. New York
- (37) A. Shindo : Report of the Government Industrial Research Institute, Osaka,  
**№.317** (1961)
- (38) 大谷 : 化学総説, **№.8**, 複合材料 104 (1975) 日本化学会編
- (39) 片山 : 信学誌 **60**, 30 (1977)
- (40) 鈴木 : 電学誌 **96**, 80 (1976)
- (41) I R. McNab and G. A. Wilkin : Electronic and power **18**, 18 (1972)
- (42) 本田 : 電気測定研究会資料 EM-72-21 (1972)
- (43) 金山, 竹谷 : 第25回炭素材料研究発表会 A 10 (1972)
- (44) Baker F. S. *et al.* : Nature **239**, 96 (1972)
- (45) Colin Lea : J. Phys. D : appl. Phys. **6**, 1105 (1973)
- (46) G. E. Pike *et al.* : Applied Polymer Symposium **№.29**, 71 (1976)
- (47) 松川 : エレクトロニクス **№.8**, 834 (1975)
- (48) A. R. Ubbelohde : Carbon **14**, 1 (1976)
- (49) 小沼, 小山 : 応用物理 **11**, 857 (1963)
- (50) T. Koyama, M. Endo and Y. Onuma : Japan. J. appl. Phys. **11**, 445 (1972)
- (51) 小山, 遠藤 : 応用物理 **42**, 690 (1973)
- (52) 化工日報 (昭和51年 6月18日)



## 第2章 気相成長炭素繊維の生成法と成長過程

### § 2.1 序 言

本法による炭素繊維生成法は、気相化したベンゼンと水素の混合ガスを、 $1,100^{\circ}\text{C}$ 付近で熱分解して黒鉛基盤上に長さ最大 $25\sim 30\text{cm}$ 、直径 $1\sim$ 数 $100\mu\text{m}$ の多量の炭素繊維を再現性よく生成するものである<sup>(1)</sup>。第1章で述べたように、古くから多数の研究者によって同種の炭素繊維が見出されているが、そこでは炭素繊維の発達が発見的であり、再現性はきわめて低いもので、この種炭素繊維の本質と考えられてきた。本章は、多量の長繊維を再現性よく得るべく、炭素繊維生成の最適条件について検討した結果に関するものである。それによると、気相成長炭素繊維の生成には黒鉛基板の処理、ベンゼン分圧、水素ガスが重要な役割りを果たし、これら諸条件が満たされると、炭素繊維が良好に発達することが判明した<sup>(1)(2)(3)</sup>。炭素繊維がきわめて再現性良く生成される方法が確立されたので、繊維の成長過程に関する研究も可能となった。その結果、この気相成長炭素繊維は、現象論的に核形成期、長さ成長期、太さ成長期の三つの過程を経て形成されることが知られた。また気相成長炭素繊維の発生、発達する炭素繊維の形態を左右する要因も明らかにされた。これらの知見は、炭素繊維の成長機構の解明および本繊維の工業的生産法を検討する上で重要な情報を与えるものである。さらに、長繊維が多量に得られるため、今までほとんど不明であったこの種の熱分解炭素繊維の諸物性の測定も可能となった。

### § 2.2 気相成長炭素繊維の生成法と最適生成条件

#### < 2.2.1 > 生成装置と生成法

本研究に用いた炭素繊維生成装置をFig. 2-1に示す。市販の水素ガスは①に示すPd合金膜を用いた水素純化装置を通して高純度化(約99.9%)され、流量計②を通して所定の温度に保たれたベンゼン容器⑤に導かれる。適度なベンゼン蒸気圧を含んだ水素ガスは任意の温度に昇温された電気炉⑥の中の磁器管に導入されて熱分解され、この中に置かれた人造黒鉛の基板⑦の上に炭素繊維となって成長する。水素ガス中のベンゼン蒸気圧は⑩に示す温度制御装置によってベンゼン温度を変化して制御される。この図中に示されるバイパス⑬は炉温が所定の温度に達する間、あるいは炭素繊維生成終了後の炉温の降下の際に水素あるいは窒素、アルゴンなどを空流するための回路で

ある。

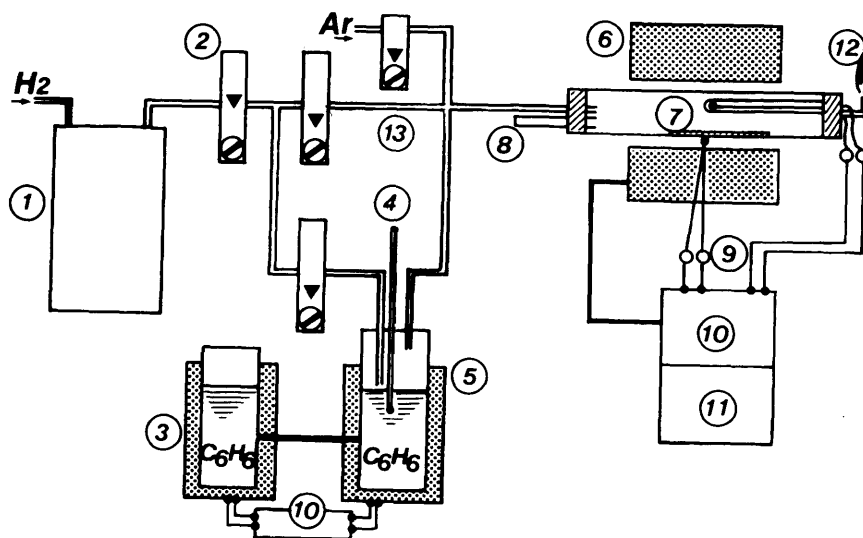


Fig.2-1. Apparatus for preparing vapor-grown carbon fibers. Symbols; 1, hydrogen purifier; 2, flow meter; 3, benzene source; 4, thermometer; 5, thermostat; 6, electric furnace; 7, substrate; 8, observation window; 9, thermocouple; 10, temp. controller; 11, temp. recorder; 12, gas outlet; 13, by-pass.

なお、実験に用いた電気炉の温度分布は設定温度  $1,100^{\circ}\text{C}$  では、 $1,100 \pm 10^{\circ}\text{C}$  の温度領域は約  $20\text{cm}$  である。

また、ベンゼン容器は、炭素繊維生成中にベンゼンの液位が降下して水素中のベンゼン蒸気圧が変化することを防止するため、サイホンの原理を用いてその液位が常に一定となるよう配慮されている。

### < 2.2.2 > 炭素繊維生成に及ぼす諸因子の効果とその最適条件

炭素繊維の生成に及ぼす諸要因は通常気相成長法によるウィスカー成長技術と同様で<sup>(4)</sup>、水素ガス流量、ベンゼン分圧、雰囲気温度、基板の種類と表面状態が重要である<sup>(5)(6)(7)</sup>。これらの諸条件は相互に有機的に関連しており、個々の影響を独立して論ずることは難しいが、繊維が良好に生成される条件下で、各因子を独立に変化させて行なった多数の実験から、炭素繊維生成の主たる要因が明らかとなった。

#### (A) 水素の必要性

水素が単なるキャリアガスであり、ベンゼンを反応管に導くためのものであれば、Table 1

-2に示したようなHillertやFitzerらの方法と同じように窒素や、キャリアガスを用いない場合にも生成が認められよう。しかしながら、本法ではアルゴンや窒素をキャリアガスとして用いる場合は炭素繊維は全く生成されず、単に基盤上にスス状物質や炭素被膜が形成されるのみである。すなわち、本法では炭素繊維の形成に対して水素ガスが不可欠であることがわかった。Fig. 2-2は繊維形成に対して水素ガスが不可欠であることを示すものであり、キャリアガスとして水素とアルゴンの混合ガスを用い、総流量を一定として、その混合割合を変化させた場合の炭素繊維生成量を表わしている。図から明らかなように、アルゴンの割合が増加するほど生成量は減少し、アルゴン100%とした場合、炭素繊維は全く形成されない。アルゴンの代わりに窒素を用いる場合も同様である。さらに興味ある事実として、水素中に微量の水分が含まれる場合も炭素繊維の生成量は著しく減少し、その水分量が増加すると、やはり炭素繊維は形成されなくなる。すなわち本法では乾燥した水素が必要といえる。

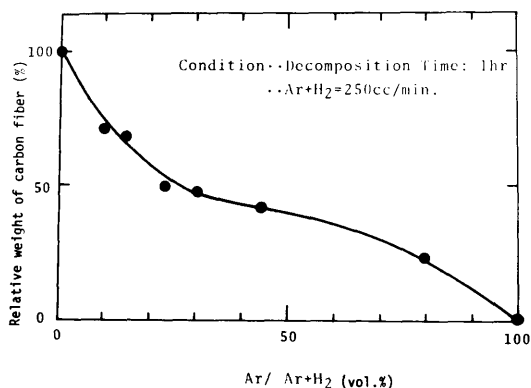


Fig.2-2. Relative weight of carbon fiber formed as a function of Ar content in hydrogen (Ar/H<sub>2</sub>+Ar).

気相成長炭素繊維が形成される1,000°C前後の温度では、



なる反応が支配的とみられる<sup>(5)</sup>。この分解反応は雰囲気中に水素が存在するために比較的強く押えられ、従って炭素の生成量も少ないとみられる。生成炭素量がある程度以下に限定されることは、炭素被膜やスス状炭素の形成には至らずに繊維状固体が形成される上で重要な効果を及ぼすものと考えられる。

さらに、後に示すように気相成長炭素繊維の形成には鉄(Fe)の微小触媒粒子が不可欠であるが、水素は本法においてかかる鉄粒子の原料となる酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を還元し触媒作用可能な鉄の結晶粒を生成する上でもきわめて重要な役割をもっている。

**(B) ベンゼン蒸気圧の効果**

水素ガス中に含有されるベンゼン蒸気圧はベンゼン槽の温度を変化させて調節することができる。この方法によってベンゼン分圧を変化させて得られた繊維の形状(太さ、長さ)をFig. 2-3に示す。これによると、ベンゼン蒸気圧の低い場合は細く長い繊維が得られ、ベンゼン蒸気

圧が高い領域では長く短い繊維となることが知られる。なお、ここで検討したベンゼン蒸気圧の範囲は繊維が比較的良好に発達する領域であり、その分圧は室温（300 K）における飽和ベンゼン蒸気圧の30～40%である。ベンゼン分圧がきわめて低くコントロールされたもとで炭素繊維が良好に発達し、これは、本法の特徴の一つである。なお、一般に同様の方法で製造される熱分解炭素薄膜（抵抗材料）やPG（Pyrolytic Graphite）の場合は、炭化水素（主にメタンが使用される）の蒸気圧は本法に比較してきわめて高く、炭化水素が過剰に存在する雰囲気中で形成されている<sup>(6)(7)</sup>。

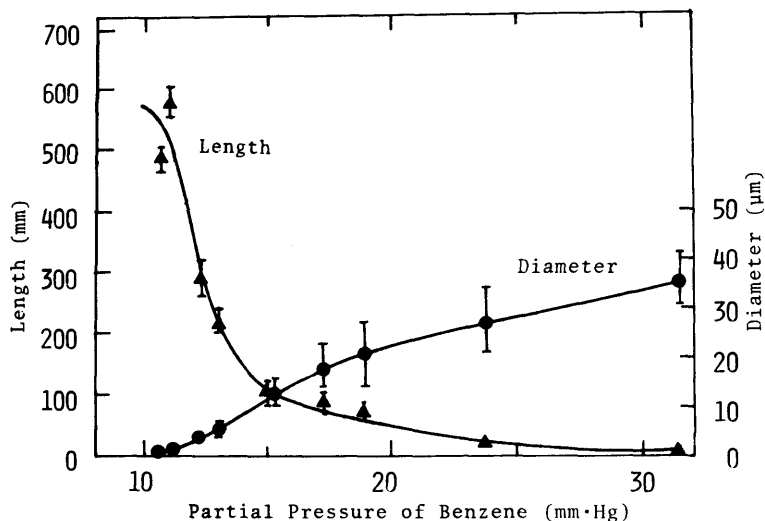


Fig.2-3. Length and diameter of carbon fiber obtained as a function of partial pressure of benzene.

### (C) 基板処理の効果

この炭素繊維生成法では基板としてエメリー紙でやすりがけをした人造黒鉛基板を用いる場合に最も良好に繊維が生成される。Fig. 2-4にその基板を図示する。繊維が多量に生成されるためには、エメリー紙によって基板を磨く工程が不可欠である。例えば、エメリー紙による基板研磨を全く行なわない場合、基板上にわずかに数本の繊維が生成されるだけである。このエメリー紙処理工程を導入することにより繊維はきわめて多量に発生し、且つ、その再現性はすこぶる良好となった。

エメリー紙の作用機構については繊維の発生核と重大な関係があると推定される。第3章では生成機構上、この処理が不可欠である事が繊維の成長機構の解析によって明らかにされている。

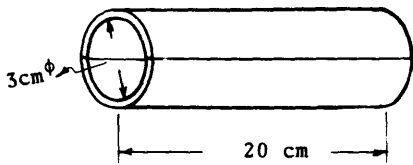


Fig.2-4. Cylindrical graphite substrate.

(D) 炭素繊維生成の最適条件

炭素繊維生成に関係した種々のパラメータを独立に変化させてその生成要因を検討した結果から、本繊維は諸条件が比較的制限された範囲内で良好に発生し、且つ従来は全く見出されていない特殊な基板処理工程も必要であることが知られた。これらの諸条件を制御して行なわれる気相成長炭素繊維の最適生成プロセスをFig.2-5に示す。また、そこでの最適条件はTable 2-1にまとめてある。

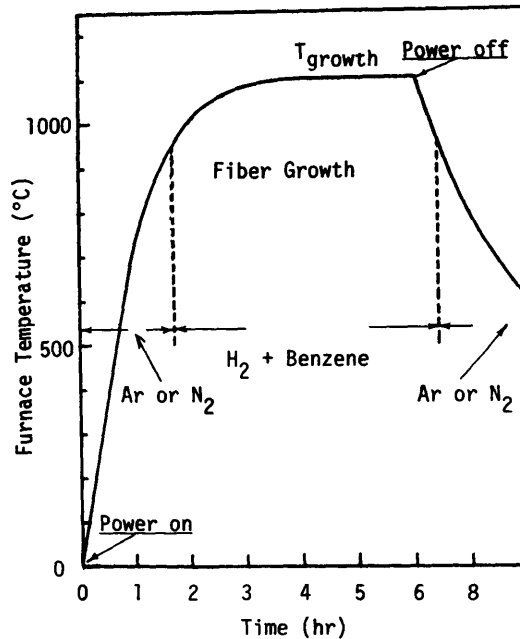


Fig.2-5. Preparation process of vapor-grown carbon fiber.  $T_{growth}$ ; settled temperature for the fiber growth.

なお本法では、基板温度が設定温度（1,100°C以上）になる以前からベンゼンと水素の混合ガスを供給する場合に繊維が良好に発達し（ベンゼンの初期分圧を加味する）、ベンゼンの初期

Table 2-1. Optimum growth condition of vapor-grown carbon fiber.

Temperature *	1010°C~1300°C
Carrier gas	dry hydrogen
Gas flow rate	250cc/min.
Benzene partial pressure	10~15 Torr
Substrate	artificial graphite substrate polished by emery-paper.

\*  $T_{growth}$

分圧を加味しない場合には繊維はほとんど観察されない。最適条件の下では、太さ $10\sim 30\mu m$ 、長さ $25\sim 30cm$ に及ぶ多量の炭素繊維（重量 $2g$ ）が、 $4\sim 5hr$ の熱分解時間（ $980\sim 1,100^{\circ}C$ に保持した時間）によって得られた。

Fig. 2-6は昇温中の炉内写真である。繊維は基板の内壁に一様に発生し、基板上面からは鉛直方向から $50\sim 60^{\circ}$ 傾いて、下面では基板面に接して成長する。基盤上に発達した、繊維の一例を、Fig. 2-7に示す。

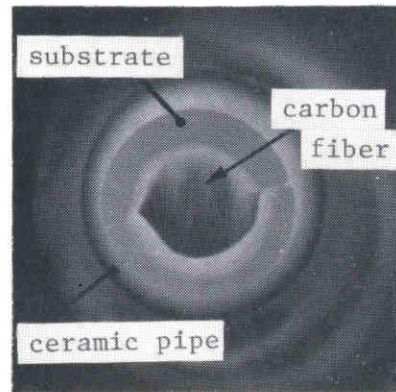


Fig.2-6. Carbon fiber growing in the electric furnace.

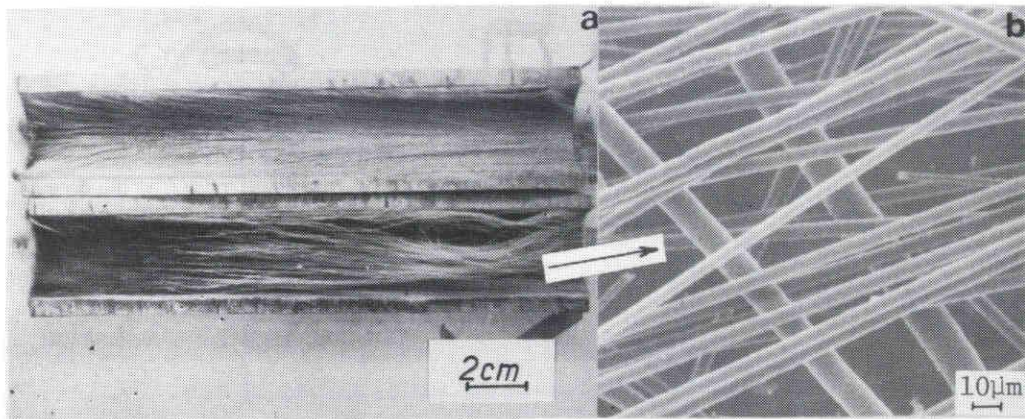


Fig.2-7. Carbon fibers formed on the graphite substrate (a), and the scanning electron micrograph (b).

### § 2 . 3 気相成長炭素繊維の成長過程

従来から熱分解炭素繊維の発達の過程は、その生成が微量でしばしば偶然的であるため明らかとはされていない<sup>(8)(9)</sup>。ここでは、生成する炭素繊維の形態の制御およびその成長機構の解明を目的とし、炭素繊維がいかなる過程を経て繊維状に発達するかを調べた結果を示す。炭素繊維は§ 2 .

2で示した方法により、均熱部が7cmの電気炉を用い、黒鉛パイプ（内径30mm、長さ15cm）状基板の主要部を均熱部に配置し、温度を最高1,100°Cまで上昇して生成した。繊維生成の最適条件の下で、熱分解時間を変化させ、得られた繊維の太さ、長さを光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡によって測定した。

Fig. 2-8はベンゼンの初期分圧を加味した場合の熱分解時間に対する基板温度と、繊維の太さ、長さの関係である。繊維長さが増加するにつれて枝分かれ繊維や繊維の交叉が多く発生して繊維長の測定が困難になるため、本実験は短繊維が得られる条件下で行なわれた。基板温度が950°Cに達した後に混合ガスを供給し、生成時間はこの時点を基準とした。太さ、長さは基板中心部の所定の部分に発達した繊維について測定された。図において、1,040°C付近に成長に関する屈曲点が見られる。

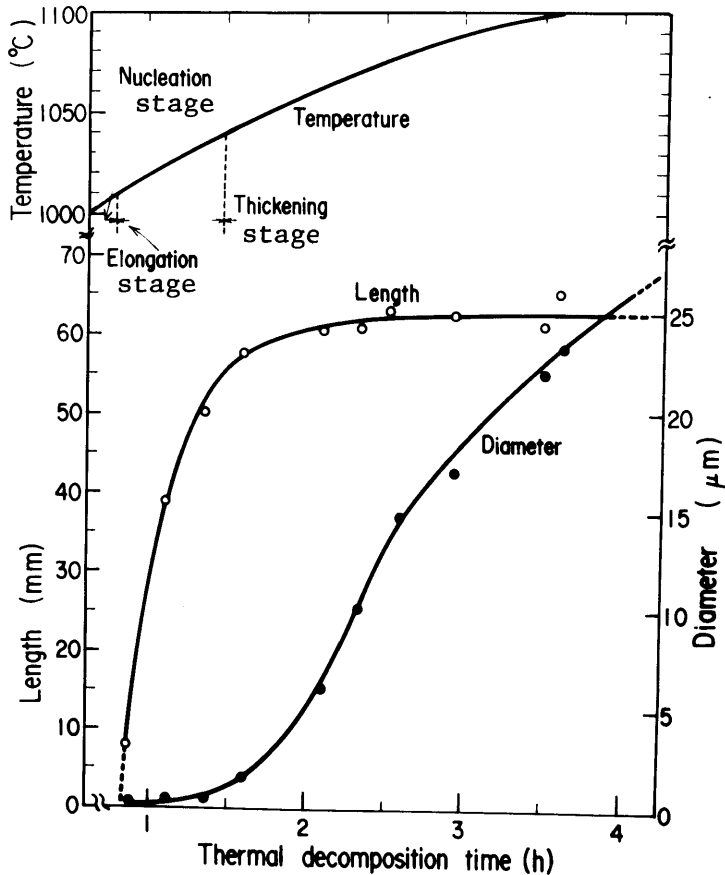


Fig.2-8. Plots of diameter and length of the carbon fiber against thermal decomposition time. Three stages in growth process of the carbon fiber are shown.

繊維の成長は、太さが一定で長さの伸びる過程と、長さが一定で太さの増加する過程に分けられる。また、 $\langle 2 \cdot 2 \cdot 2 \rangle$ の(D)で述べたように、 $1,010^{\circ}\text{C}$ 以下の温度におけるベンゼン分圧の存在が繊維生成に必要であること、および $1,010^{\circ}\text{C}$ 以下では繊維の発達は認められないことから、繊維成長の初期段階として潜伏期が考えられる。以上の実験結果から、繊維の成長が現象論的には $1,010^{\circ}\text{C}$ 以下の核形成期、 $1,010^{\circ}\text{C} \sim 1,040^{\circ}\text{C}$ の長さ成長期、 $1,040^{\circ}\text{C}$ 以上の太さ成長期の三つの過程を経るものといえる。これらの温度領域は水素流量やベンゼン分圧が変わると変動し、ベンゼン分圧が高まるほど低温度に移行する傾向がある。

Fig. 2-8において、長さ成長期の伸び速度は約 $1 \text{ nm}/\text{min}$ であり、観察窓を通して炉外から観測される伸び速度と一致する。太さはほぼ一定で $1 \mu\text{m}$ 以下である。この素繊維はくびれが著しく、太さは最も太い部分を測定した。長さ成長期間を調節して炭素繊維の長さを制御することが可能である。諸条件が適切であれば、炉の均熱の範囲内で長く成長し、ウール(wool)状に発達した20~25cmの繊維が形成された。太さ成長期における太り速度は約 $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$ で、熱分解時間の経過とともに徐々に低下する。ベンゼン分圧を高めると太り速度は増大する。太さ成長期の上限温度は明らかではないが、 $1,300^{\circ}\text{C}$ 以上では繊維表面に粒状の突起が多数発生し、滑らかな表面が失われる。

Fig. 2-9に長さおよび太さ成長過程における炭素繊維のSEM写真を示す。この写真(a)に見られるように、長さ成長期の繊維はくびれた不規則な形で先端は鋭い。樹枝状部分(b)や網状形態も見られる。太さ成長期ではくびれた形状は徐々に緩和されて平滑となり先端も半球状となっていく。太り成長の過程で初期のくびれのはげしい素繊維がおおいわくされているためと考えられる。

以上から、本繊維の成長は核形成の後、細い素繊維が発達し、しかる後、素繊維側面上の二次元的な被膜形成によって太さ成長がとり行なわれるとみられる。

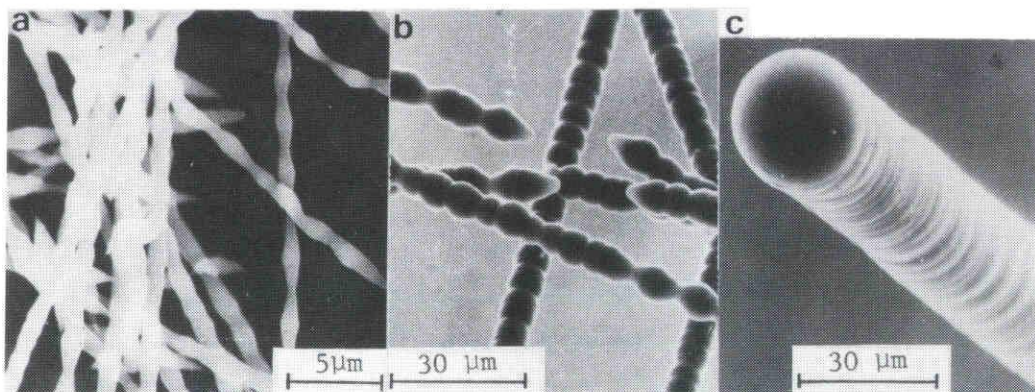


Fig.2-9. SEM pictures showing the typical aspect of each growth stage; (a) fibers in elongation stage, (b) fibers in incipient stage and (c) fiber at the end of thickening stage.



Fig. 2-10 は黒鉛基板上から発達した繊維の端緒部分のSEM写真である。炭素被膜面には球状のペブル<sup>\*</sup>が多数存在し、繊維はペブルの一部を構成している。Fig. 2-10 (b) は端緒部分の縦断面である。繊維部分の縦しまは、被膜部分の横しまと連続し、繊維の太き部分と基板上的被膜は同一層で形成されている。基板および繊維表面上への同時的な炭素被膜の沈積により形成されたものである。

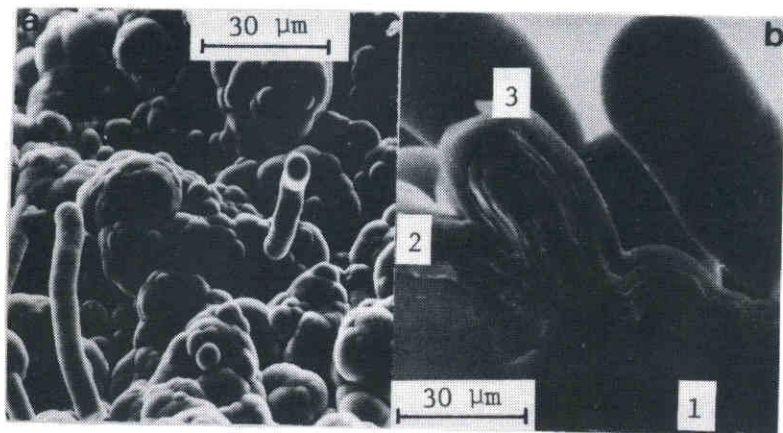


Fig.2-10. SEM pictures of (a) surface and (b) vertical section of the carbon film deposited on the graphite substrate (1-substrate, 2-deposited carbon film, 3-carbon fiber).

以上の結果より、ここでは、まず細い素繊維が形成され、続くベンゼンの熱分解沈積により炭素薄膜が生成されると同様に素繊維上で炭素の沈積がとり行なわれて、太さが成長するものと推定される。そして長さ成長期は主に雰囲気温度によって制限されるものであり、これは1,040 ~ 1,080°Cの温度領域に対応すると言える。

素繊維の成長機構については、Fig. 1-8で述べたようならせん転位や先端不純物の効果が考えられるが、ここでは明確にはされない。素繊維は、高温で合成された液相の多環芳香族化合物が基盤上の発生核となる部分に供給され、この発生核から反応管中のガスの流れに沿って凝縮が繊維状になされ、徐々に黒鉛への中間過程とみられる無定形炭素に移行して形成されるものと推定される。そして長さ成長期は、多環芳香族化合物がある程度の過飽和状態で平衡している時期と考えられる。また、核形成期ならびに発生核の存在については、そのような過程が存在することを述べるに止める。この成長機構については、次章で明らかとされよう。

<sup>\*</sup>ペブル (Pebble) ; 熱分解黒鉛や熱分解炭素被膜の表面に形成される独特の泡状の円い凹凸組織 (Fig. 2-10 (a) 参照)

## § 2.4 結 言

当初、本法によっても炭素繊維の生成は偶然的であり、古くから報告されている他の熱分解炭素繊維の場合と同様にきわめて生成の再現性は低く、この種の炭素繊維の成長過程の本質と思われた。しかし、多数の生成実験の結果、その形成を支配する要因やそれらの最適条件が見出され、長さ25~30cm、太さ1~数100  $\mu\text{m}$  の炭素繊維が良好に得られるようになった。本章では、これらの要因と最適条件、および繊維の形成過程を明らかとした。炭素繊維の生成に対して水素は不可欠であり、Ar やN<sub>2</sub> をキャリアガスとして用いる場合は全く炭素繊維は形成されず、また水素中に水分が含有されるとその生成量は著しく減少する。水素中のベンゼン分圧は飽和蒸気圧(室温において)の30~40%に抑えることが必要であり、また、水素中のベンゼン分圧が高い(20~30Torr)と太く短い形態の炭素繊維となり、ベンゼン分圧が低い(10Torr)と細く長い繊維が形成される。さらに基板として人造黒鉛をエメリー紙で充分研磨して用いることが多量の繊維を再現性よく形成するための必須条件である。これらの要因は繊維の成長機構と密接に関係しているとみられ、それらの効果については第3章で示されよう。

繊維生成の再現性がきわめて良好となったので、炭素繊維の成長過程の検討が可能となった。それによると繊維の成長は現象論的には、核形成期(Nucleation Stage)、長さ成長期(Elongation Stage)、太さ成長期(Thickening Stage)の過程を経ることが判明した。すなわち核形成期の後、細い素繊維が形成され(温度1,040~1,080°C)、続いてその太さが発達するものである。この結果は繊維の成長機構を知る上できわめて重要な情報を提供する。

また、この成長過程を応用すると、諸条件を調節することにより任意の太さや長さの繊維が得られる。炭素繊維の工業的生産においては、サイズをそろえることが重要とされているが、ここでの知見は炭素繊維の形態制御の観点からも有効である。

## 第 2 章 文 献

- (1) T. Koyama, M. Endo and Y. Onuma : Japan. J. appl. Phys. **11**, 445 (1972)
- (2) 小山, 遠藤 : 応用物理 **42**, 690 (1973)
- (3) 遠藤, 小山 : 固体物理 **12**, 1 (1977)
- (4) A. P. Levitt : Whisker Technology. (1970)  
John Wiley and Sons, Inc.
- (5) Gustav Egloff : Reaction of Pure Hydrocarbons 498 (1937)  
International Textbook Press.
- (6) J. C. Bookros : Chemistry and Physics of Carbon **Vol. 5**,  
1 (1969) Marcel Dekker, INC. New York
- (7) R. O. Grisdale *et al.* : Bell Syst. tech. J. **30**, 271 (1951)
- (8) E. Fitzer *et el.* : International Carbon Conference  
P 288 (1972)
- (9) M. Hiller and N. Lange : Z. Krist. **111**, 24 (1958)



## 第3章 気相成長炭素繊維の構造と成長機構

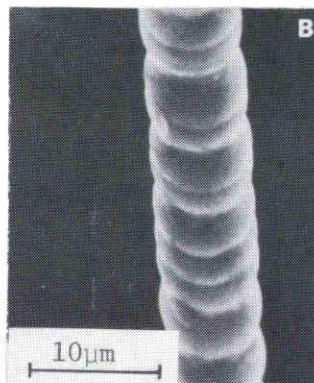
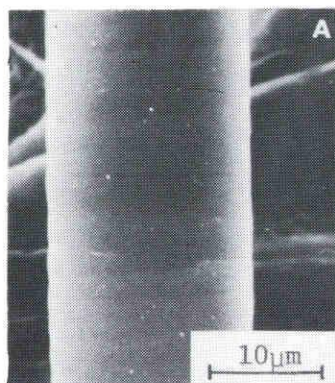
### § 3.1 序 言

熱分解炭素繊維は古くから多くの研究者によって報告されてきたが、その詳細な構造はあまり明らかとはされていない<sup>(1)~(10)</sup>。また熱分解炭素繊維に関連した論文はいろいろな方面に散らばっており、且つその記述も断片的であり必ずしも正当的を得ていない面も間々見受けられ、構造や成長機構に対して十分な説得力を持つとはいえない。例えばMeyerは、メタンの熱分解によって生成された熱分解炭素繊維では黒鉛層面が繊維軸にはほぼ平行に配列した繊維構造であることを示した程度である<sup>(3)</sup>。ここでは、気相成長炭素繊維の構造を明らかとし、その成長機構を解明することを目的として、種々の手段を用いてその構造を解析した。特に高分解能電子顕微鏡の暗視野技術を応用することにより、炭素繊維の超微細構造に関して有力な知見が得られた<sup>(11)</sup>。この結果は、本炭素繊維の工学的応用の可能性を評価し、また、その電気、電子物性の解釈上もきわめて重要な知見を与える。

### § 3.2 気相成長炭素繊維の構造

#### < 3.2.1 > 炭素繊維の形態

気相成長炭素繊維の表面は、クラックなどの欠陥は見られず、金属的光沢を呈している。外形は円柱状で比較的平滑なものと同波打った形状（ビーズ状あるいは数珠状、Beads-like Fiber）の二種類に分けられ、Fig. 3-1(a), (b)に一例を示す。繊維横断面（Fig. 3-1(c)）は、厚さ $100 \text{ \AA}$ 前後の炭素薄膜が同心円筒状に積層し、年輪状構造を形成している。この断面は一見、グラ



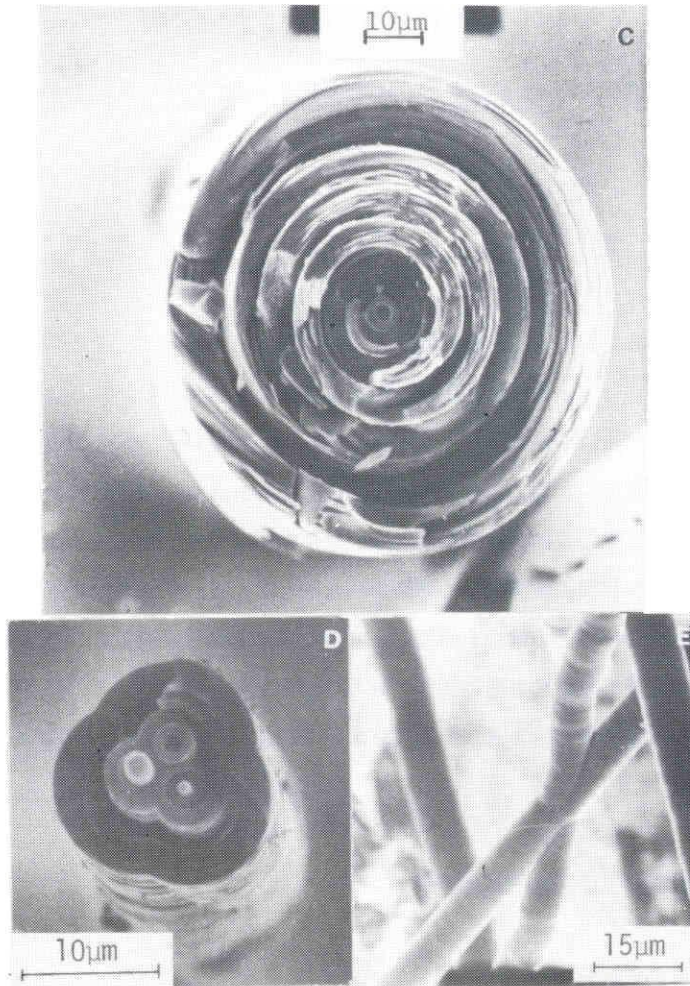


Fig.3-1. SEM pictures of the vapor-grown carbon fiber; (a) cylindrical fiber, (b) beads-like fiber, (c) broken section of fiber, (d) coalesced fiber, (e) crossed fiber.

ファイトウィスカーに関するBaconのモデル (Fig. 1-7)<sup>(2)</sup>と同じく、巻物状構造のようにも見られるが、ステレオSEM写真による立体的観察によると巻物状ではなく年輪状であることが確認される。巻物状構造では長さ、太さの同時的発達と考えられるが、この年輪状構造ではそれらは別々の過程によることが必要であろう。なお、しばしば合体繊維 (Coalesced Fiber) や交叉した繊維 (Crossed Fiber) も観察される (Fig. 3-1(d)(e))。

### < 3.2.2 > 炭素繊維の結晶性

気相成長炭素繊維のX線ラウエ写真によると、 $00.2$  回折線がアーク状となり、黒鉛層面が繊維軸にほぼ平行に配列した繊維構造を形成していることが分かる (Fig. 3-2)。Fig. 3-3は  $00.2$  回折線上の強度分布であり、回折強度比を繊維軸方向と結晶子の  $c$  軸方向とのなす角の関数で示す。強度比が50%になる角度幅で定義される配向度  $\Psi_{1/2}$  ( $^{\circ}$ ) は約  $15^{\circ}$  である。ほぼ同

じ温度で製造される有機系炭素繊維より高配向性を示し<sup>(13)~(16)</sup>, 3,000°Cで緊張下黒鉛化処理<sup>※</sup>された高弾性繊維の場合<sup>(13)~(15)</sup>とほぼ等しい<sup>(17)</sup>。本繊維はその生成温度のわりに高配向性を有することが分かる。2,000°C以下で熱分解生成されるPGの00.2面の配向度は約 $\Psi_{1/2} = 30^\circ$ である。繊維の発達と同時に基板上に沈積した炭素被膜は、これらのPGと同程度の配向度を持つとみられる。炭素繊維と炭素被膜とでは次節で示されるように結晶子の発達の程度は同じであるが、その選択的配向性は異なったものとして区別される<sup>(17)</sup>。

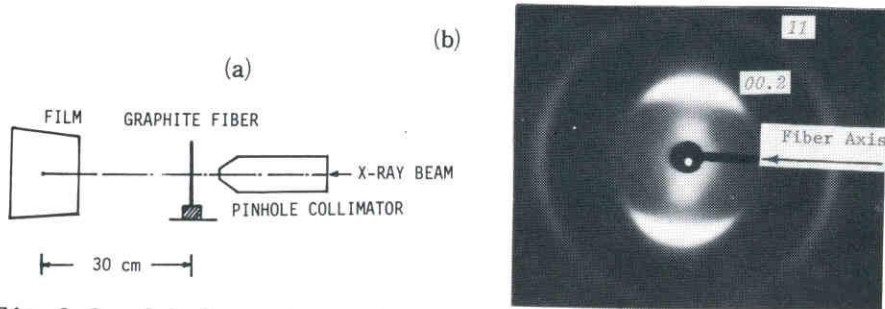


Fig.3-2. (a) Experimental arrangement of micro-focused X-ray diffraction camera for the determination of the preferred orientation of single filament of carbon fiber. (b) Micro-focused X-ray diffraction pattern of a vapor-grown carbon fiber.

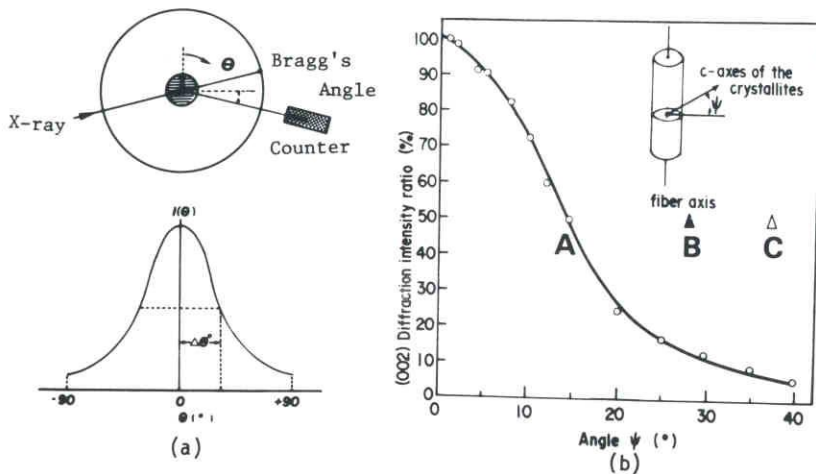


Fig.3-3. Preferred orientation measurement (a) and representative result on the vapor-grown carbon fiber (b) including the results on the PAN-based carbon fibers ( $\blacktriangle B$  and  $\triangle C$ )<sup>(13)~(16)</sup>.

※) 繊維に外力をかけた緊張状態で熱処理 (2,000°C程度) し, 2,000~3,000°Cで最終熱処理すると, 結晶子が発達し, 配向性も改善された有機系炭素繊維が得られる。

気相成長炭素繊維の $00.2$  X線回折図形をFig. 3-4 曲線(a)に示す。曲線(b)は、繊維の生成と同時に磁気質基板上に沈積した炭素被膜の回折像である。炭素繊維ならびに炭素被膜の両者とも、ブロードなピークをもった $00.1$ 回折線以外には明瞭な回折線を示さない。 $00.2$ 回折線の半価幅を用いて学振法<sup>(13)</sup>によって算出される結晶子の $c$ 軸方向のみかけの大きさ $L_c(002)$ は、 $30\sim 40\text{\AA}$ である。

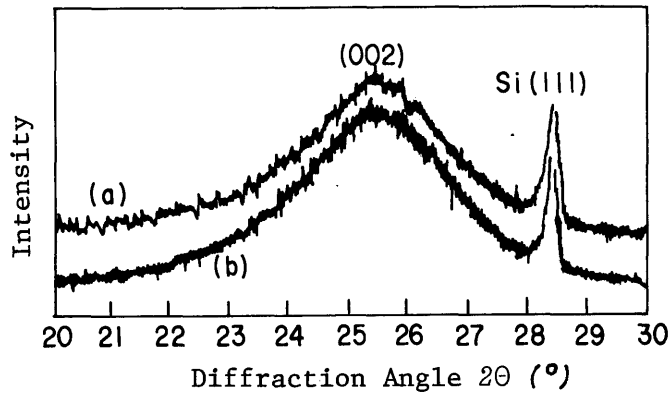


Fig.3-4.  $00.2$  diffraction profiles obtained by  $\text{CuK}\alpha$  radiation: (a), vapor-grown carbon fiber; (b), carbon film deposited on the substrate. The  $111$  line of silicon ( $28.5^\circ$  in  $2\theta$ ) is used as internal standard.

本法の生成温度はおよそ $1,000\sim 1,300^\circ\text{C}$ の範囲であるが、 $L_c(002)$ は生成温度に対してほぼ一定である。 $a$ 軸方向のみかけの大きさ $L_a(110)$ は、回折線が不明瞭で決定されない。繊維を高温度で熱処理すると $11.0$ 回折線は明らかとなり、 $L_a$ が決定できる。第4章で述べる熱処理した炭素繊維に関する実験結果によれば、生成後では約 $30\text{\AA}$ と推定される。これらの結晶子の大きさは、 $1,000^\circ\text{C}$ 付近で処理される有機系炭素繊維にくらべて大きく、 $2,500^\circ\text{C}$ 付近で製造される黒鉛繊維<sup>(13)~(15)</sup>と呼ばれるものと同程度である。

層間隔 $d_{002}$ は $3.48\text{\AA}$ であり、黒鉛単結晶の $3.354\text{\AA}$ に比較して極めて広い。黒鉛の層面状態に関するFranklinのモデルによれば、各層面は相互の関連をまったく失った乱層構造である。また、これは層面の三次元的配列を示す $11.2$ 回折線が観測されないことから伺われ、本繊維では黒鉛の構造は形成されていないと言える。この方法と同じ温度付近で製造される有機系炭素繊維の $d_{002}$ は本繊維よりさらに広い<sup>(13)~(16)</sup>。

Fig. 3-4 曲線(b)に示す炭素被膜の回折図形との対比から、繊維と被膜の結晶化度は等しく、炭素繊維-被膜の連続した構造が伺われる。なお、本繊維のX線パラメータはメタン( $\text{CH}_4$ )を熱分解して基板上に生成される一般の熱分解炭素薄膜とも一致している。



Fig. 3-5にX線小角散乱像を示すが、小角散乱はほとんど存在しない。一方、PANあるいはレーヨン系炭素繊維では強い双葉状の散乱がみられる。本法による繊維は、マイクロ孔のない緻密性の高い構造であることが示唆される。これは、本繊維の密度が $2.03 \text{ g/cm}^3$ であり、有機系炭素繊維の値に比べて大きいことから推察される。

### < 3.2.3 > 炭素繊維の超微細構造

炭素繊維の超微細構造や成長機構を解明するためにその生成の諸条件を調節して太さ $8,000 \text{ \AA}$ 以下の細い繊維を生成し、高分解能電子顕微鏡で観察した。この細繊維はFig. 2-8で示した長さ成長期に属するもので、太さ成長期を経て太さ数 $10 \mu\text{m}$ の繊維に発達する。基板から採取した細繊維を薄い炭素蒸着膜を有した顕微鏡用グリッド上に設置して試料とした。また、ウルトラミクロトームで超薄横断切片を作製して、繊維横断面を観察した。ここでは制限視野電子線回折 (Selected Area Diffraction ; SAD)、明視野、格子像、および特別に考案された暗視野技術<sup>(11)</sup>を併用して構造解析を行なった。

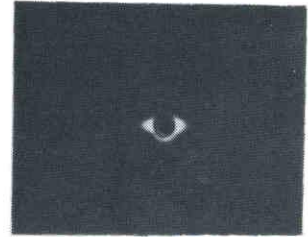


Fig.3-5. X-ray small angle scattering of the vapor-grown carbon fiber.

#### (A) 炭素繊維の本体<sup>(11)(7)</sup>

Fig. 3-6に繊維の明視野像を示す。太い繊維についてFig. 3-1で示したと同様に、円筒状、数珠状、若干くびれたもの、枝分れなど様々な形態がみられる。いずれの繊維においても繊維の中心に、繊維軸に沿って一本の中空チューブが観察される。チューブの太さは同一繊維中ではほぼ一定であり、個々の繊維では $20 \sim 500 \text{ \AA}$ の範囲に分布し、 $100 \text{ \AA}$ の直径のものが最も多くみられた。

Fig. 3-7に制限視野電子線回折像を示す。層面の三次元的規則性を示す $hkl$ 反射はみられず、前述の太い繊維に関するX線回折結果と同様の構造が伺われる。乱層構造を持った炭素層面は、繊維軸に対してほぼ平行に配列しているが、繊維軸に対して $20 \sim 30^\circ$ 傾いた層面も存在していることが知られる。アーク状の $00l$ 反射は細い繊維ほどシャープとなり (Fig. 3-7(b))、層面の平行積層性は、細い繊維ほど良好であることを示している。すなわち、繊維中心部が周辺部に比してより高い配向性を有するものと推察される。また、 $00.8$ 回折線まで観察され、本繊維では個々の層面の平行性が極めてよいことを示唆している。

結晶子の $c$ 軸が繊維軸とほぼ直交しているものの、その $a$ 軸が全く乱雑である場合の繊維状炭素の電子線回折パターンは、Fig. 3-8(a)に示す様に繊維軸に直角の位置の $00.l$ 列、赤道ラインに平行な2つの直線と $hkl$ 二次元回折の円で囲まれた回折領域からなる。 $c$ 軸の選択的配向性を持つが、繊維横断面内では不規則な層面構造である有機前駆体炭素繊維も同様なパターンを示す。従

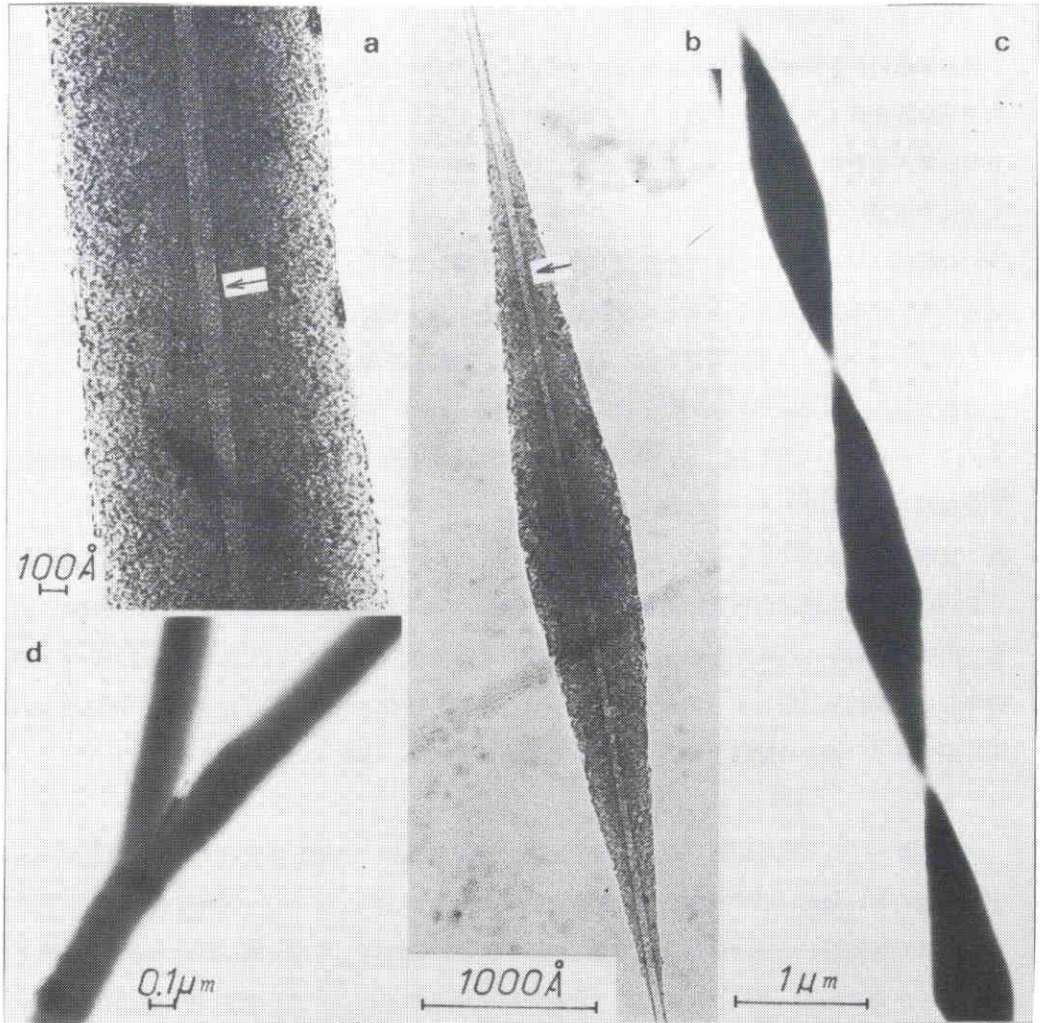


Fig.3-6. High-resolution bright-field pictures of thin carbon fiber obtained at the beginning of the elongation stage in growth process; (a) cylindrical, (b) spindle-shaped, (c) constricted, (d) branched fiber. The arrow indicates the central hollow tube.

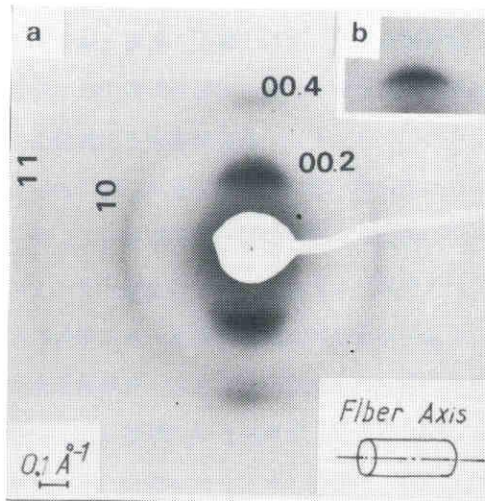


Fig.3-7. Selected area electron diffraction pattern of cylindrical vapor-grown carbon fiber shown in Fig. 3-6(a), the axis is perpendicular to the incident beam; (a) thick fiber, (b) thin fiber (detail of 00.2 reflection).

ってこのパターンから、本繊維が年輪状の層面構造を有していることは決定されない。本繊維の年輪状構造は、暗視野像を解析することによって明らかにされる。Fig. 3-8(a)に示す対物絞りの位置と、年輪構造を有する場合の暗視野像の対応をFig. 3-8(b)に示す。繊維軸に平行な炭素層

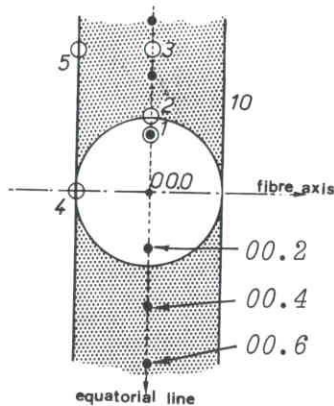


Fig.3-8. (a) Section of a part of the reciprocal space of a fiber showing various positions of the objective aperture.

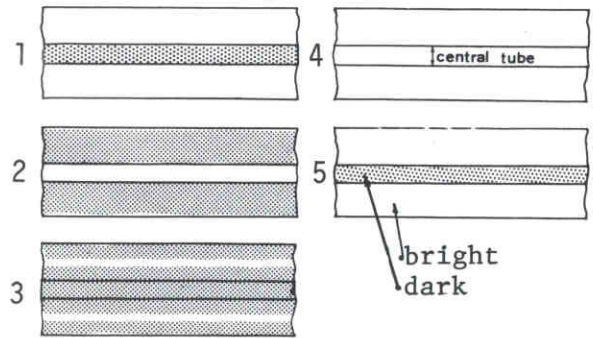


Fig.3-8.(b) Schematic representation of dark-field images of the fiber corresponding to the position of the objective aperture shown in (a).

面は、①の位置に  $00.2$  回折を生ずるので、 $00.2$  暗視野像では中空チューブを除いた部分が輝く。対物絞り②は、逆格子線が入射電子線と平行になる位置であり、入射ビームと炭素層面が直交する場合に対応する。従って暗視野像では中空チューブに沿って輝点が現われる。③では、楕円逆格子列のみアパッチャー③を通過する回折線を生じ、従って光学像は、②での中央ラインが二つに分かれて周辺部へ移ったものとなる。④においては、 $a$  軸の選択的配向性が無いとすれば、繊維のすべての部分から④の位置へ回折線を生じ、従って暗視野像では、繊維全体が輝く。⑤の対物絞りでは、入射ビームに対して直角の逆格子ラインによって生ずる回折線のみ通過するので、光学像は  $00.2$  像と同様に炭素面が入射ビームに平行になった部分が輝いたものとなる。Fig. 3-9 に実際の暗視野観察の一例を示す。なお、有機前駆体炭素繊維では、かかる暗視野像の規則的变化はみられない。このように、気相成長炭素繊維は細い中空チューブの周囲に炭素層面が年輪状に配列した構造であることが証明される。年輪構造は Fig. 3-10 に示す繊維横断面の  $00.2$  暗視野像（対物絞りの位置によって、扇形の輝点が円周方向に回転する）や、繊維周縁に沿って円周状に分布した  $00.2$  格子縞（黒い縞は炭素網平面の投影に対するものである）からも明らかとされる。

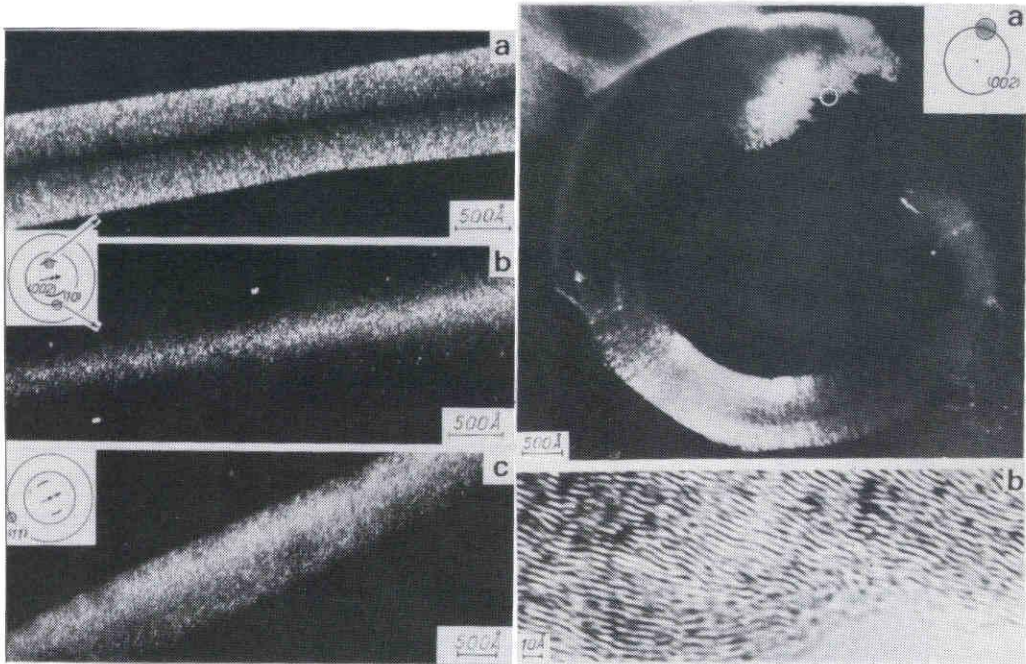


Fig.3-9. Dark-field images of a cylindrical vapor-grown carbon fiber; (a)  $00.2$ , (b)  $10$  and (c)  $11$  dark-field images. The position of the objective aperture are shown in the inserted diagram.

Fig.3-10. Transverse thin section of the vapor-grown carbon fiber. (a)  $00.2$  dark-field image, (b)  $00.2$  lattice image of insert in (a).

Fig. 3-11は、繊維の明視野像と対応した $00.2$ 暗視野像である。中空チューブ壁に沿ってブラッグ回折縞(Bragg Diffraction Contrast)が見られ、炭素網平面の配向が単結晶黒鉛に近い程良好である高配向性の組織が存在していることが分かる。炭素繊維の周辺部は直径

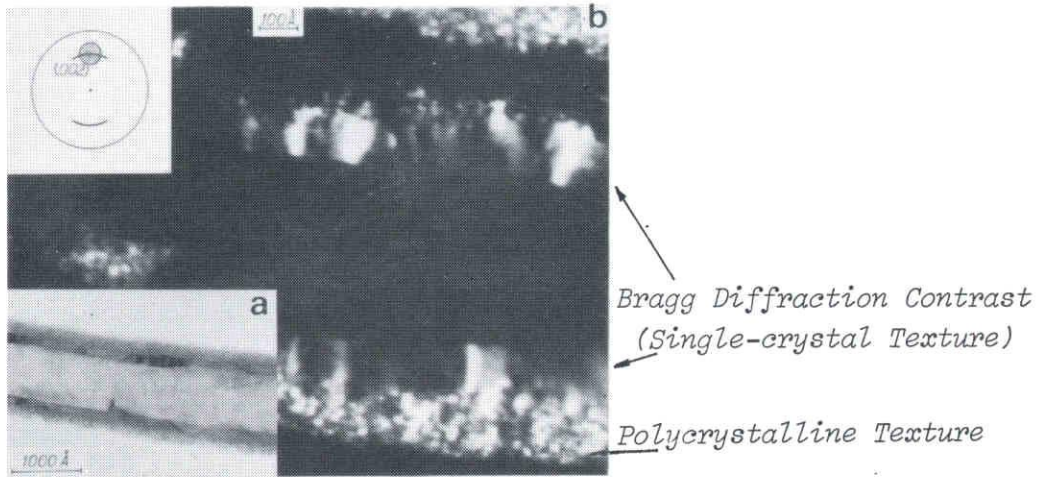


Fig.3-11. Internal and external part of the vapor-grown carbon fiber;(a) bright-field and (b)  $00.2$  dark-field images.

$10\text{\AA}$ 程度の輝点の集合からなり、炭素の多結晶組織で形成されている。微小輝点は結晶子に対応するもので、それぞれの輝点は、2~3枚の炭素層面の平行積層に相当する。本繊維が、上述の様にきわめて異質な二つの組織から形成されていることは、Fig. 3-12に示す格子像(Lattice Image)の観察により明確にされる。

炭素繊維の $00.2$ 格子像はFig. 3-12(a)に示す。これは、透過波と $00.2$ ブラッグ反射波の相互干渉縞であり、必ずしも原子面と1対1に対応するものではないが、炭素の層面構造に相当するものであるとみなされる。これによると、中空チューブ周辺は、平面状で長い炭素層面が良好に平行に積層した組織で構成されている。繊維周縁部は、長さ $10\text{\AA}$ の微小層面が2~3枚平行に積層した微小ドメイン(結晶子に相当)で形成されている。縞の間隔は約 $3.5\text{\AA}$ であり、X線回折によって求めた $d_{002}$ に対応する。微小層面は、繊維軸に対して最大 $20\sim 30^\circ$ 傾いており、 $00.1$ 回折線にアーク状の拡がりを与えるものである。同図(b)において、中空チューブ上に間隔 $2\text{\AA}$ の $10$ 縞が見られる。この縞は、 $00.2$ 格子像のような逆格子面の投影に対応するものでなく、乱層構造の炭素網平面内の原子列による $10$ 二次元回折線と透過波の相互干渉によって生ずる。 $00.2$ 格子像や $10$ 格子像から、周縁部の結晶子の大きさは、 $10\text{\AA}$ 程度と見積られる。X線回折から得られる結晶子径との不一致は、両者では炭素網面の平行性の評価に差があるためである。このように気相成

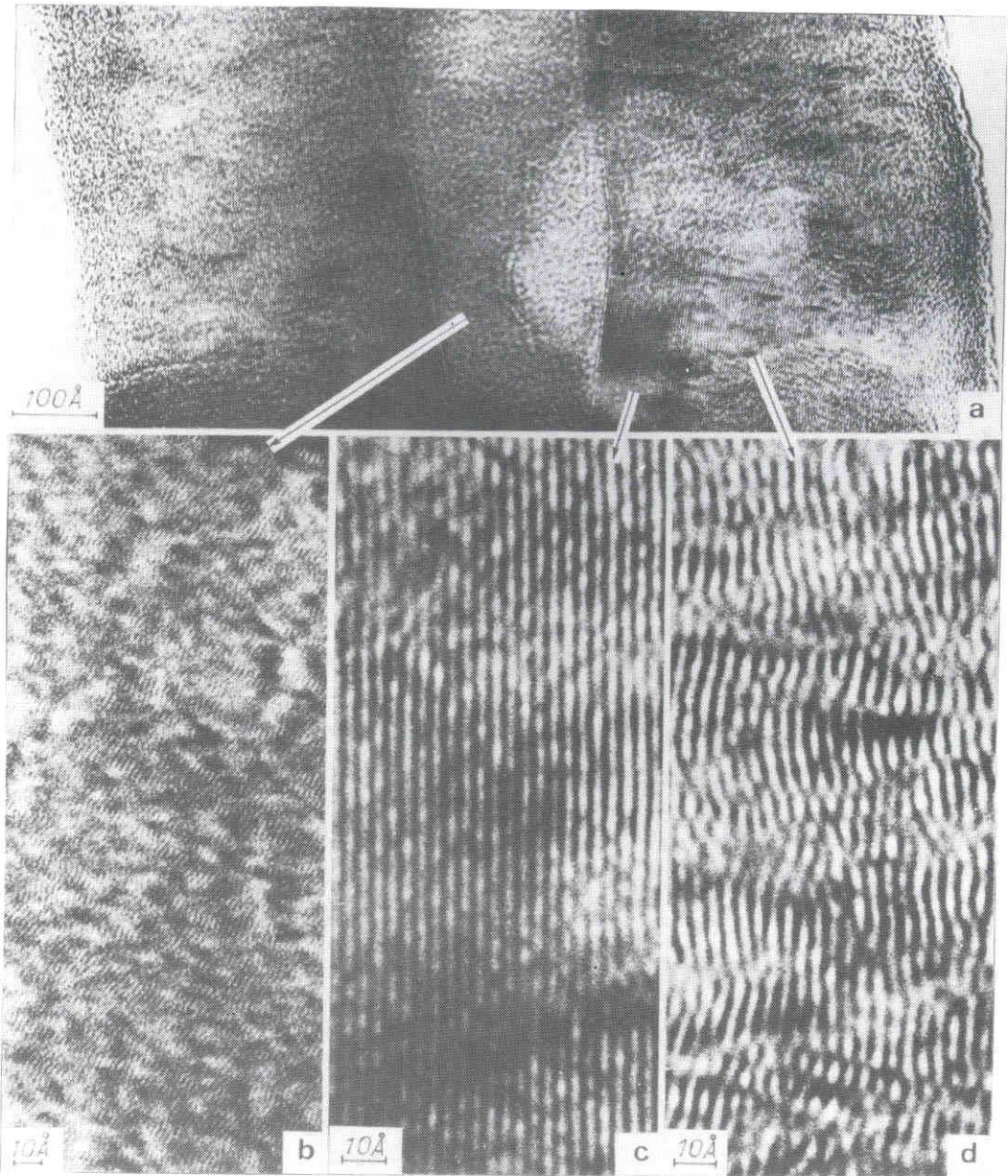


Fig.3-12. Lattice image of the vapor-grown carbon fiber; (a) view along the fiber axis, (b) 10 fringes in the central hollow tube, (c) 00.2 fringes near the hollow tube, (d) 00.2 fringes in the external part.

長炭素繊維は、中心部の高配向性部分と周縁部の多結晶部分の二つの異なる組織で構成されていることが知られる<sup>(11)</sup>。

#### (B) 成長過程と超微細構造の対応

先に炭素繊維の成長過程を検討し、それが現象的に三つの過程を経て形成されることを示した。この成長過程と上記の高分解能電子顕微鏡観察によって明らかとされた超微細構造とはよい対応を示す。すなわち、超微細構造の解析結果は炭素繊維が二つの異なる過程で成長することを示唆している。つまり、中空チューブと炭素層面が高度に配向した組織からなる素繊維の形成、続くベンゼンの熱分解沈積による太さ成長の過程である。この二つの過程の存在は、Fig. 3-13に示す極めて細い繊維の観察によって明瞭にされる。繊維の各所に未だ熱分解層が沈積されておらず、単結晶様組織が露出している。興味あることに、この素繊維も乱層構造であり、長い炭素層面が直線的に配列されているにすぎないことが、SADパターンから判明した。なお、くたびれた繊維形態は熱分解炭素層の不均一な沈積により (Fig. 3-14)、また、交叉繊維は近接した繊維が太さ成長の過程で接触して形成されることも理解される。

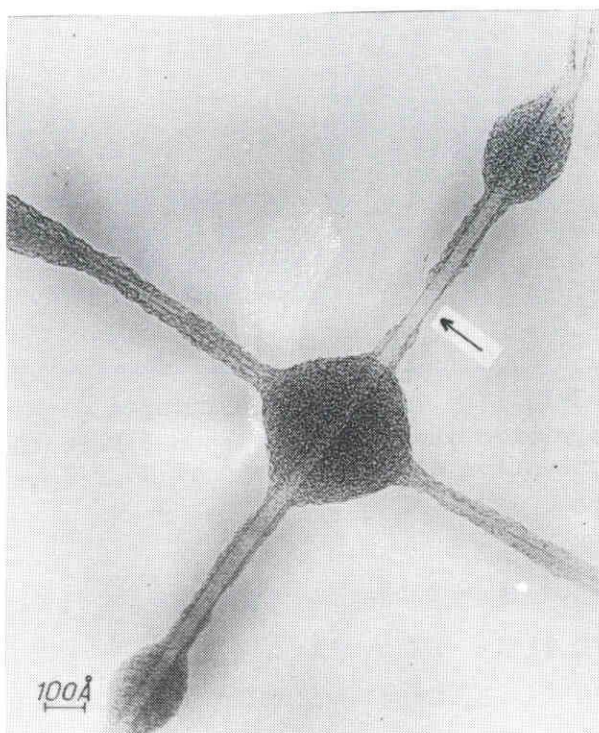


Fig.3-13. Bright-field image of branched inhomogeneous fibers.

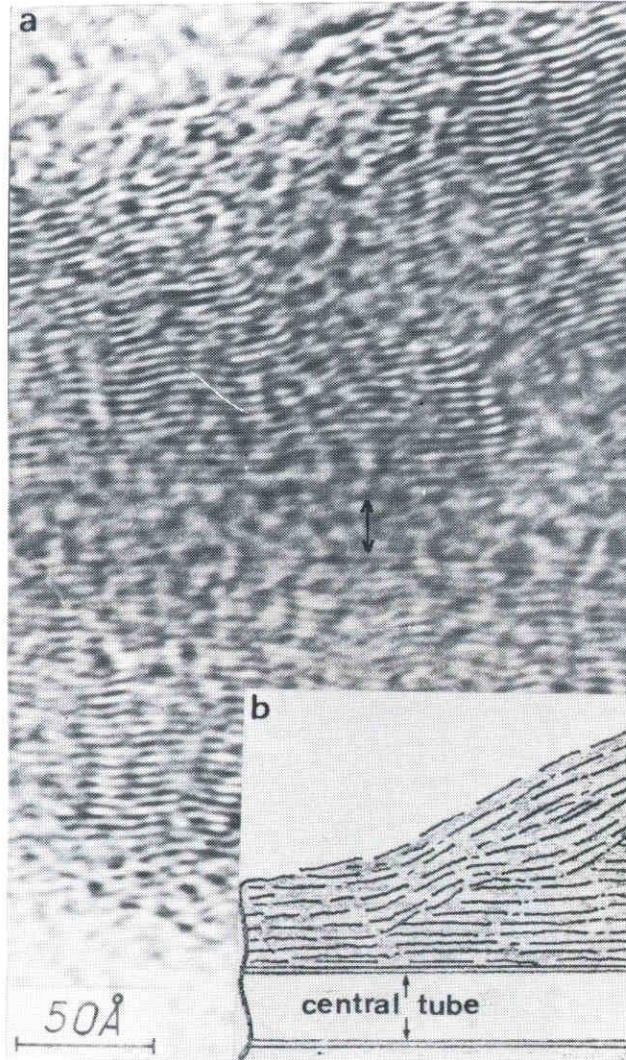


Fig.3-14. (a) 00.2 lattice fringes of a part of the constricted vapor-grown carbon fiber, (b) schematic illustration of arrangement of 00.2 layer planes at (a).

(C) 炭素繊維の先端

構造解析の結果から、繊維先端が成長に関する重要な作用を持つものとみられる。Fig. 3-15に繊維先端の明視野像を示す。先端は平球状であり、中空チューブの端に球状の電子線に対して不透明性の微小粒子がみられる。この粒子径は、中空チューブ径と同程度であり、 $100 \text{ \AA}$ 前後が最も多く、まれに数  $100 \text{ \AA}$ に及ぶものもある (Fig. 3-15(a)(e)(f))。これらの粒子は極めて小さく、また、周囲が厚い炭素層で覆われているため、粒子からの回折線は炭素のそれに比べて微弱である。一般に、電子回折線の強度は、回折を生ずる対物の体積に比例し、明瞭なSADパターンが得られる。対物の体積は $10^{-3} \mu\text{m}^3$ 程度である。ここでの微小粒子の体積は、 $10^{-6} \mu\text{m}^3$ であり、も



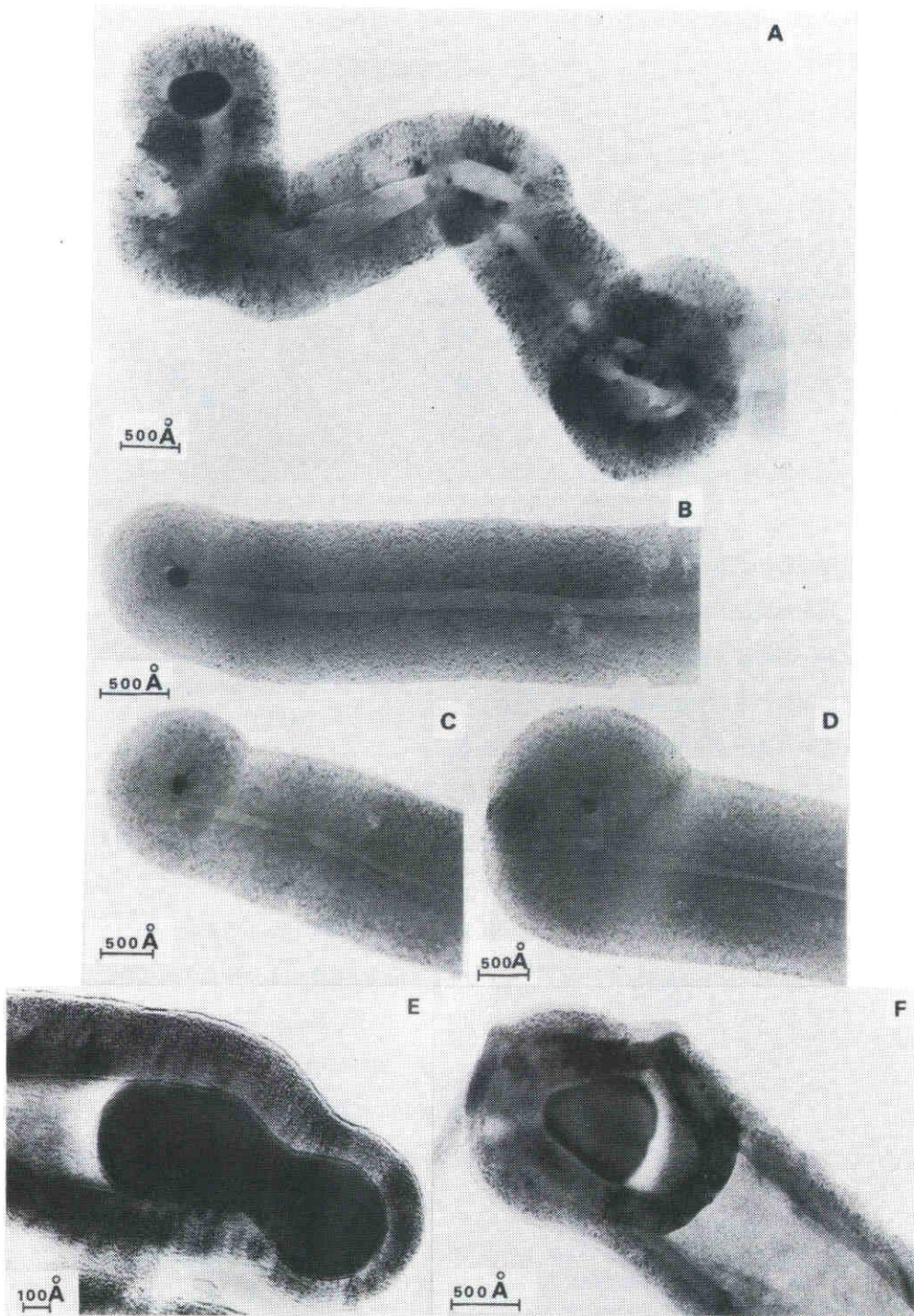


Fig.3-15. Bright-field images of tips of the vapor-grown carbon fibers, showing catalyst particles.

はや明瞭な回折像は観測されず、通常のSADパターン解析法によっては、不純物粒子を同定することは不可能である。ここでは、以下に述べる暗視野法を応用した特殊な方法によって、微小粒子の解析を行なった。

暗視野法では、対物絞りで  $hkl$  回折線を選択すると、中間レンズ電流を変えることによって蛍光板上に結ばれる光学像は、対物中で  $hkl$  線を生じている部分の輝く像である。直径  $100 \text{ \AA}$  の微小粒子が暗視野像中で輝くか否かは、容易に観測できる。すなわち、Fig. 3-16に示すように、対物絞りを  $O$  から半径方向へ、続いて円周方向に移動する操作をしながら、随時、暗視野像を観察すると、粒子が輝く場合の対物絞りの位置から、回折点の存在位置を知ることができる。実際には、Abbe平面内の絞りの移動は球面収差を大きくし、分解能を低下させるため、傾斜照明法が用いられる。粒子が輝く場合の暗視野像、対物絞りの影と直射ビーム点  $00.0$  の写真から、回折パターンが合成される。Fig 3-17は合成SADパターンと対応する暗視野像である。

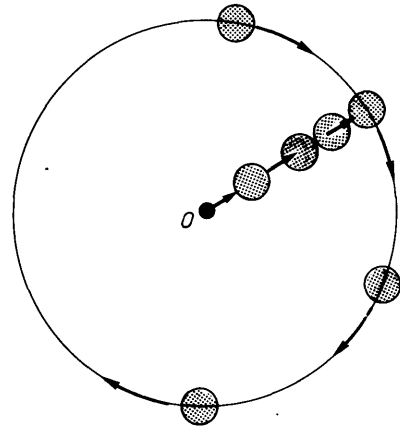


Fig.3-16. Schematic representation of various position of the objective aperture relative to the diffraction pattern.

ここでは格子間距離  $d$  の測定精度を上げるために、直径  $3 \mu m$  の比較的小さな対物絞りが用いられ、また、粒子が輝く範囲で若干移動させて行なわれた。合成SADパターンの解析は、通常の方法と同様になされ、微小粒子はセメントタイト ( $Fe_3C$ ) 結晶であることが判明した。類似な反射指数を持つ  $Fe$ 、 $FeC$  (Table 3-1) はステレオ投影図を用いて区別可能である。 $Fe$ 、 $Fe_3C$  のステレオ投影図を Fig. 3-18に示す。また反射指数は、このステレオ投影図を用いて決定され、一例が Fig. 3-17(a)に示されている。この  $Fe_3C$  が素繊維の発達に寄与していることは明白である。

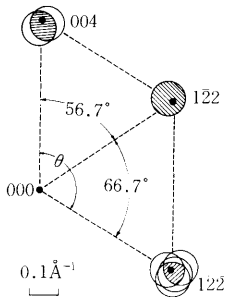


Fig.3-17(a). Synthetic SAD pattern of small catalyst particle obtained through various position of objective aperture.

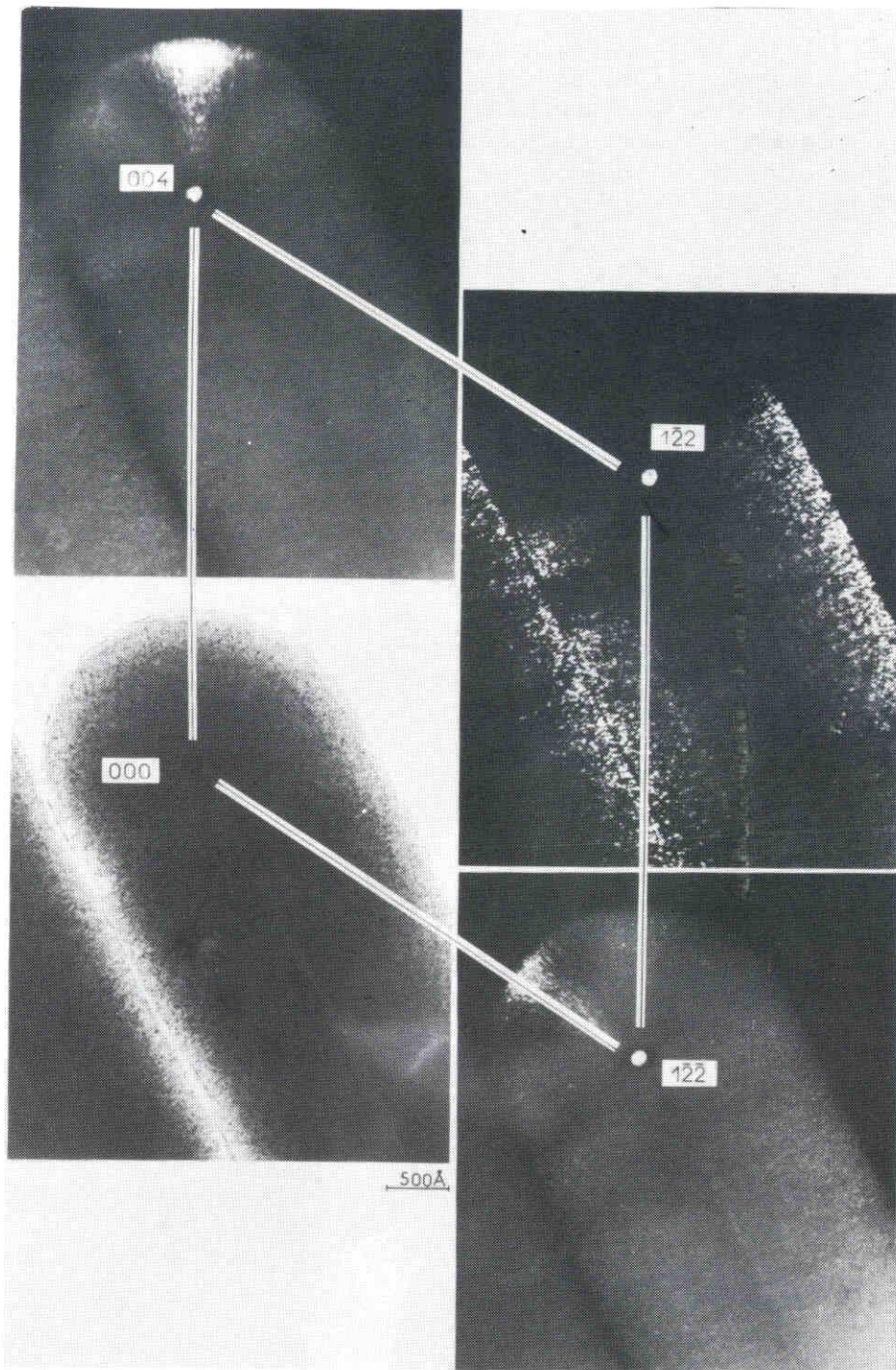


Fig.3-17(b). Bright- and dark-field images of the cementite crystal obtained from the positions of the objective aperture showing in Fig.3-17(a). (The aperture

also intercepts the  $00.4$  beam of carbon, which thus lights up). In the dark-field image of the cementite crystal, a part of carbon fiber lights up because the objective aperture also intercepts the  $00.4$  beam of carbon.

Table 3-1. X-ray powder diffraction data for  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{FeC}$  and  $\alpha$ -iron.

$\text{Fe}_3\text{C}$		$\text{FeC}$		$\alpha$ -Fe	
$d$ (Å)	$hkl$	$d$ (Å)	$hkl$	$d$ (Å)	$hkl$
		3.40	002		
		2.85	(102)		
		2.64	—		
		2.58			
2.54	020	2.50	(010)		
2.38	112, 021				
2.26	200				
2.20	120				
		2.16	110		
2.10	121				
2.06	210	2.06	111		
2.02	022			2.02	110
2.01	103				
1.97	211				
		1.93	—		
1.87	113				
1.85	122				
1.76	212	1.82	202		
1.68	004, 023	1.70	004		
1.61	221	1.65	(210)		
1.58	130	1.56	203		
				1.43	200
				1.17	211
				1.01	220

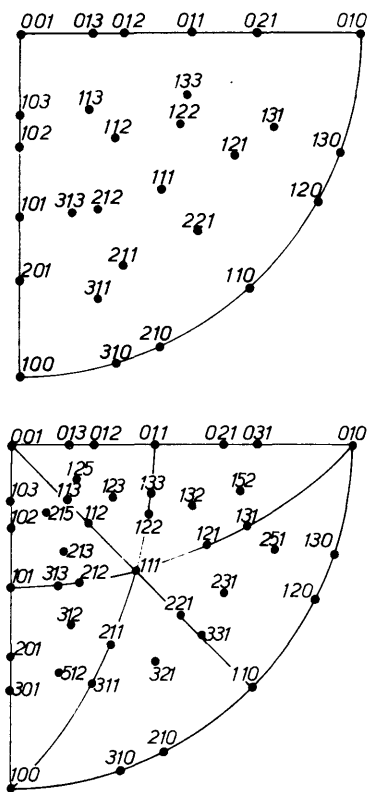


Fig.3-18. Stereographic projections; (a) of  $\text{Fe}_3\text{C}$ , (b) of a cubic crystal on their  $(001)$  crystal face.

### § 3.3 成長機構

$\text{Fe}_3\text{C}$ 微小結晶の発生源は、基板表面に付着していた種々の酸化鉄粒子であり、これらは基板研磨に用いたエメリー紙中に多量に含有されている。基板面のエメリー紙処理が重要であったことが理解される。エメリー紙から採取した粉末を顕微鏡用炭素グリッド上に付着させて繊維生成を試み、それを電子顕微鏡で直接観察した。同様の構造をもつ多数の繊維がグリッド上に見られ、エメリー粉末の効果が確認された。種々の酸化鉄は、 $1,000^\circ\text{C}$ 付近の水素雰囲気中では、還元されてFeとなっており、また、ここで同定された $\text{Fe}_3\text{C}$ は炉の冷却時に形成されたものであろう。

従来から、Fe, Ni, Coなどの炭素生成に及ぼす触媒効果が多数報告されている<sup>(18)(19)</sup>。Feに関しては、 $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{FeC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ などの炭化鉄の特定の結晶面でのみ選択的に分解が発生し、炭素が形成されることが提案されている<sup>(20)</sup>。これらのモデルは、中空チューブ形成に対する十分な説明を与えず、また、触媒作用によって形成される炭素層は、炭化物のミラー指数に無関係に一樣の厚さに成長するという最近の観察結果<sup>(21)</sup>とも矛盾している。以上のモデルとは対照的に最近Bakerらは、触媒粒子は液滴状であることを提案しており、これは関係する温度領域や触媒粒子の大きさからみて妥当とみられる<sup>(22)(23)</sup>。またそこでは、粒子の分解が発熱反応であり、基板と粒子間の温度勾配に沿って粒子内部で炭素の拡散が発生し、同時にその粒子表面部分でも炭素の移送が起り、繊維状炭素が形成されるとしている。これは、すべての拡散現象を採用した点で興味深い。しかし、中空チューブの形成に関する説明は不十分であろう。上述の二つのモデルならびに様々な繊維状炭素について提案されたいくつかの例をFig. 3-19に示す。

最近Bairdらは、液滴表明上の炭素種の拡散に注目した<sup>(24)</sup>。このモデルは本繊維の発達に関して最も有効であり、これを応用して気相成長炭素繊維の発達は次のように説明される(Fig. 3-20)。酸化鉄の還元で生成された微小鉄粒子は“液滴状”で基板表面に存在し、この表面に炭素種(多環芳香族の物質)が供給される。この炭素種は、表面拡散を経ながら縮合過程を進めて炭素固体に変化していく。基板—液滴状粒子界面部で垂直方向に炭素層が形成され、やがて粒子は押し上げられて細い炭素繊維が形成される。この反応過程は、液滴表面上でのみなされ、中空チューブが形成される。繊維の形成が雰囲気中の温度やベンゼン分圧に敏感に影響されるのは、液滴表面における炭素種の拡散が、その臨界的縮合度や供給速度に制限されているためと考えられる。また、繊維の枝分れは粒子の分裂によるものとみられ、個々の先端に微小粒子が観察された。液滴粒子表面がすべて炭素層で覆われる場合に、伸び成長は終止する。そして細い炭素繊維上でベンゼンの熱分解沈積が継続して、太さ成長がとり行なわれる。以上のモデルによって気相成長炭素繊維の形態や結晶学的構造が説明される<sup>(11)</sup>。

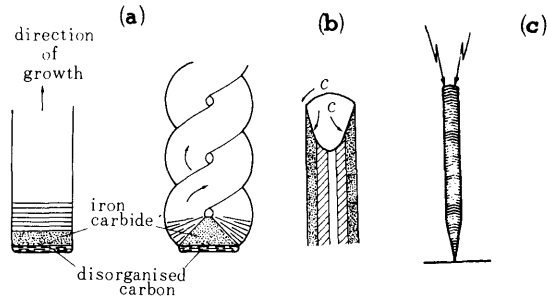


Fig.3-19. Schematic representation of proposed growth mechanism of pyrolytic carbon fibers; (a) carbon fiber grown by catalytic effect of rectangular iron carbide particle and by iron carbide particle with two active faces at oblique angle (20), (b) carbon filament arises from carbon transported through the catalytic particle and skin by carbon transport around its peripheral surface (22), and (c) stacked carbon-layer type (9).

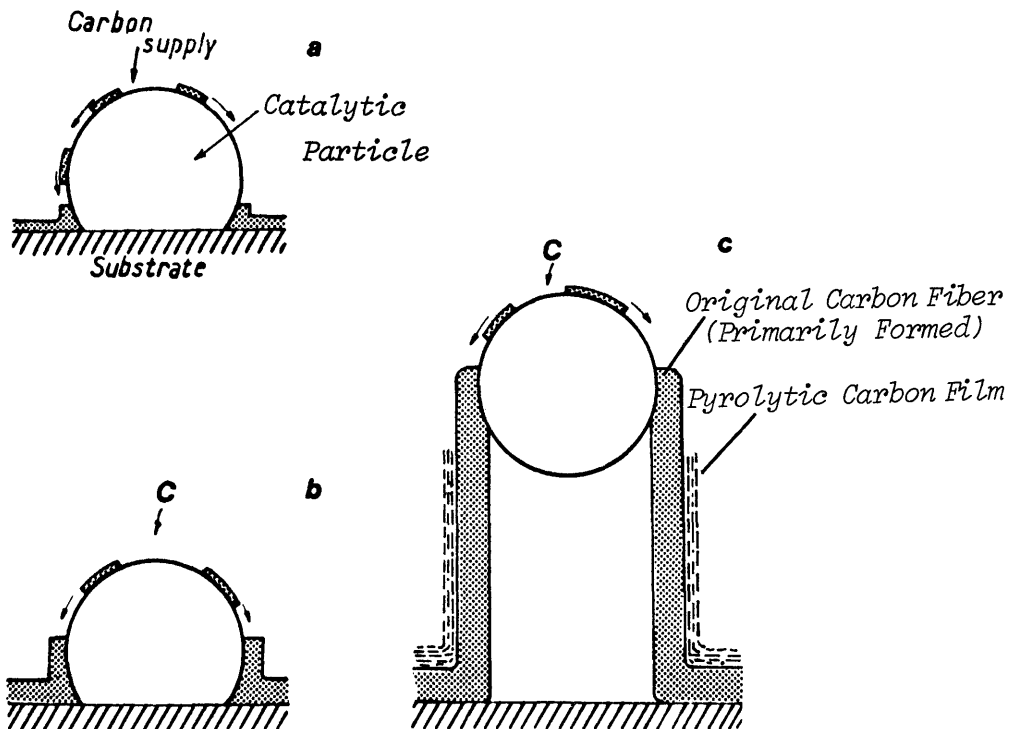


Fig.3-20. Schematic illustration of growth mechanism of the vapor-grown carbon fiber proposed by the present author.

### § 3.4 結 言

本章では気相成長炭素繊維の構造を解明し、その成長機構について検討した。得られた知見を要約すると以下ようになる。

- 1) この繊維は乱層構造であり、X線回折の結果から求まる結晶子の見掛けの大きさならびに面間隔は、 $L_c(002) = 30 \sim 40 \text{ \AA}$ 、 $L_a(110) = 30 \text{ \AA}$ 、 $d_{002} = 3.48 \text{ \AA}$ である。また、高度の選択的配向性を有し、炭素六角網平面の $c$ 軸が繊維軸とほぼ直角に配向しており、配向度は $\Psi_{1/2} = 15^\circ$ である。
- 2) 巨視的には、炭素薄膜が繊維軸のまわりに緻密に同心状に積層した年輪状構造である。
- 3) 繊維中心には直径  $100 \text{ \AA}$ 程度の中空チューブが存在する。このチューブ周辺は、極めて長い炭素網平面が平行に配列した高配向性の組織である。繊維周縁部は微小結晶子からなる炭素の多結晶組織である。このように、気相成長炭素繊維は異質な二つの組織で構成されている。
- 4) 繊維先端には、直径  $100 \text{ \AA}$ 前後のセメントイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )結晶が存在している。
- 5) 気相成長炭素繊維は、微小触媒粒子によって細い素繊維が形成され、つづいてこの素繊維上でのベンゼンの熱分解沈積により太さが発達して形成されることが知られた。これは、先に観察、結論した成長過程とよく対応するものである。
- 6) 液滴状触媒粒子表面上の炭素種の拡散による炭素繊維の成長機構を提案した。

この繊維の大部分は、熱分解炭素から形成されており、繊維の電氣的ならびに機械的特性は、微小結晶よりなる熱分解炭素層によって支配されている。繊維中心部の触媒効果による部分は、繊維形成のしんとなる部分であり、炭素繊維形成上重要である。繊維中心にある中空チューブの、繊維の機械的特性への影響は、チューブ径が細くかつ周囲をほぼ完全な炭素層で囲まれているため無視できると思われる。本繊維は、有機系炭素繊維に比べて、きわめて整然とした構造を有し、市販炭素繊維の諸物性と構造の関係を究明する上での一種のモデル物質とみなされよう。また、ここで用いた種々の電子顕微鏡技術は一般の炭素繊維の構造解析においても有効であり、この技術を応用し、有機系炭素繊維に関する最も適格とみられる構造モデルが提案された。

### 第 3 章 文 献

- (1) T. R. Davis, R. J. Slawason and G. R. Rigby : Nature **171**, 756 (1953)
- (2) L. J. E. Hoffer, E. Sterling and J. T. McCartney : J. Phys. Chem. **59**, 1153 (1955)
- (3) L. Meyer : Z. Krist. **109**, 61 (1957)
- (4) M. Hillert and N. Lange : Z. Krist. **111**, 24 (1958)
- (5) B. Rhee : Doctoral Thesis, Universität Karlsruhe, West Germany (1970)
- (6) E. Fitzer, W. Fritz and B. Rhee : International Carbon Conference, 288 (1972)
- (7) E. Fitzer, W. Fritz and B. Rhee : High Temperatures—High Pressures **4**, 288 (1972)
- (8) R. Weisbeck : Carbon **9**, 525 (1971)
- (9) H. B. Haanstra, W. F. Knippenberg and G. Verspui : J. Cryst. Growth **16**, 71 (1972)
- (10) F. E. Wawner Jr. and H. E. DeBolt : J. appl. Phys. **44**, 502 (1973)
- (11) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama : J. Cryst. Growth **32**, 335 (1976)
- (12) R. Bacon : J. appl. Phys. **31**, 283 (1960)
- (13) 大谷, 木村 : 炭素纖維 (1972) 近代編集社
- (14) R. Bacon : Chemistry and Physics of Carbon, **Vol.9**, (1973) 1, Marcel Dekker, INC. New York.
- (15) W. N. Reynolds : Chemistry and Physics of Carbon, **Vol.11**, (1973) 1, Marcel Dekker, INC. New York
- (16) A. Shindo : Report of the Government Industrial Research Institute, Osaka, No. 317 (1961)
- (17) 小山, 遠藤 : 応用物理 **42**, 690 (1973)
- (18) W. R. Ruston, M. Warzee, J. Hennaut and J. Waty : Carbon **7**, 47 (1969)
- (19) A. Oberlin and J. P. Rouchy : Carbon **9**, 39 (1971)
- (20) H. P. Boehm : Carbon **11**, 583 (1973)
- (21) A. Oberlin, M. Oberlin and J. R. Comte Trotet : J. Microsc. Spec —



- trosoc. Electron. **1**, 391 (1976)
- (22) R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates and R. J. Waite : J. Catalysis **26**, 51 (1972)
- (23) K. L. Chopra : Thin Film Phenomena (1969) Mc - Graw Hill, New York
- (24) T. Baird, J. R. Fryer and B. Grant : Carbon **12**, 591 (1974)



## 第4章 気相成長炭素繊維の熱処理による結晶化（黒鉛化）過程

### § 4.1 序 言

炭素材料は熱処理によって黒鉛的構造に発展する易黒鉛化性炭素と、依然として乱層構造を有する難黒鉛化性炭素に分類されることを第1章で示した。一般の有機前駆体炭素繊維はいわゆる難黒鉛化性炭素に属し、熱処理によってその結晶性は改善されない<sup>(1)~(8)</sup>。高い結晶性（黒鉛化度）を有する炭素繊維は機械的強度も高い。より高い結晶性を有する炭素繊維を得るためには、一般には繊維に張力を加えながら熱処理する、いわゆる緊張下での炭化および黒鉛化処理が必要である<sup>(3)(9)</sup>。これは技術的にも多くの困難を伴うため、現在はより黒鉛化性の高い他の有機前駆体炭素繊維の開発が熱望され、米国、日本を中心に活発に検討され、従来のPAN系炭素繊維よりかなり黒鉛化性の高いメソフェースを原料とする炭素繊維が開発されつつある<sup>(10)~(13)</sup>。

一方、古くから報告されている熱分解炭素繊維に関しては、熱処理に伴う構造の変化を追求した研究はその生成の再現性や生成量の問題もあって全く行なわれていない。気相成長炭素繊維は、その構造からみてきわめて黒鉛化性が高いことが予測される。本章はこの気相成長炭素繊維の熱処理に伴う構造変化を調べたものであり、本繊維が現在までに知られている炭素材料中で最も黒鉛化性の高い材料の一つであることが明らかとなった。そして3,000℃の熱処理によれば、グラファイトウイスキーに匹敵した結晶性を持つ黒鉛繊維が得られることがわかった<sup>(14)~(18)</sup>。これは有機系炭素繊維の黒鉛化性の向上に対しても有効な情報を与えよう。また、本繊維の熱処理に伴う電気、電子物性や機械的物性の変化、また3,000℃で熱処理された黒鉛繊維の物性はきわめて興味深い。ここでの結果はそれらの物性を解釈する上で最も基本となるものである。本章では、かかる観点から気相成長炭素繊維の熱処理に伴う構造変化を様々な炭素材料と比較して検討している。

### § 4.2 気相成長炭素繊維の熱処理

#### < 4.2.1 > 実験方法

本実験において用いた試料は第2章で示した方法により1,080℃で生成した。得られた繊維は最長25cmであり、直径は10~70 $\mu\text{m}$ であった。この繊維を窒素またはアルゴン雰囲気中で1,400℃から3,000

℃までの各温度で15~30分間黒鉛抵抗加熱炉を用いて熱処理を行なった。この熱処理した試料について走査型電子顕微鏡（SEM）観察，CuK $\alpha$ 線を用いるX線回折，ならびに高分解能電子顕微鏡によって，熱処理に伴う形態ならびに構造の変化を調べた。以下，熱処理温度をHTT（Heat Treatment Temperature）とし，またその試料をGF-2,000（2,000℃で加熱処理して得られたGraphite Fiberの意）のように表示する。以下，本論文では同様の表示を用いる。

#### < 4.2.2 > 実験結果ならびに検討

熱処理を施していない繊維を含め，全ての試料が対称な00.1 X線回折図形を示した。Fig.4-1にc軸格子定数 $c_0$ （Fig.1-1参照）をHTTに対してプロットした。同図には，これまでに得られているPAN系の炭素繊維の結果<sup>(9)</sup>，アントラセン炭\*の結果<sup>(16)</sup>もプロットしてある。アントラセン炭は典型的な易黒鉛化性炭素であり，またPAN系の炭素繊維は難黒鉛化性炭素に属するものである。本法の炭素繊維の場合，熱処理温度が2,000~2,400℃間で， $c_0$ に急激な変化が現れることが見られる。アントラセン炭の場合にも同様な変化が，2,000℃~2,300℃の熱処理温度領域で発生している。2,000℃で熱処理した本法繊維の $c_0$ の値は，2,000℃で熱処理したアントラセン

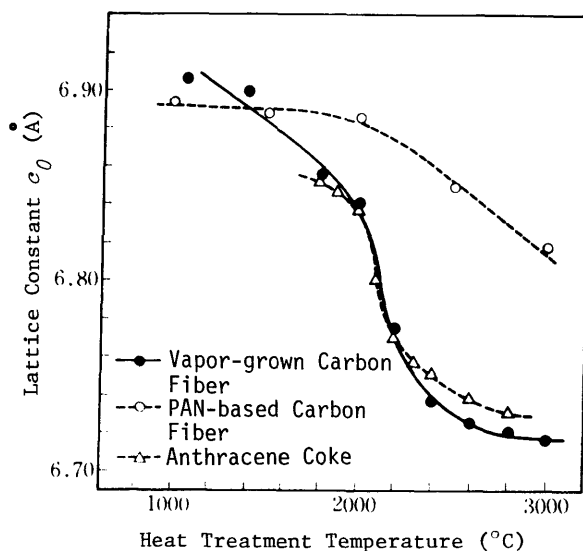


Fig.4-1. Lattice constant  $c_0$  of the vapor-grown carbon fiber, PAN-based carbon fiber and anthracene coke(16).

\* Anthracene ( $C_{14}H_{10}$  = 178, 無色針状晶) を炭化して得られる炭素材で典型的な易黒鉛化性炭素である。

炭の $c_0$ の値とほとんど同じである。2,400℃以上の熱処理によって、本法繊維の $c_0$ の値は同じHTTを持つアントラセン炭の $c_0$ の値よりも小さくなる。このことは、本法繊維が最も黒鉛化し易い炭素の一つであることを示している。このように気相成長炭素繊維は、典型的な易黒鉛化性炭素に属し、3,000℃で熱処理した繊維（GF-3,000）は $g \approx 1$ となり、高度に黒鉛化した繊維が得られる。

熱処理した炭素繊維の00.4ならびに11.0 X線回折線を用いて学振法によって算出した見掛けの結晶子の大きさをTable 4-1に示す。すなわち、本繊維ではHTTの上昇と共に結晶子の成長

Table 4-1. Apparent crystallite sizes of the vapor-grown carbon fiber and PAN-based carbon fiber (19) as a function of heat treatment temperature (HTT).  $L_c$  (00.4) and  $L_c$  (00.2) indicate the crystallite thickness, and  $L_a$  (11.0) indicates the crystallite diameter, which are determined from the half-width of respective X-ray diffraction lines.

Heat treatment temperature (°C)	Apparent crystallite size (Å)			
	Present carbon fiber		PAN-based carbon fiber	
	$L_c$ (00.2)	$L_c$ (00.4)	$L_a$ (11.0)	$L_c$ (00.2)
as-prepared (1080)	35	--	$\approx 30$	--
1400	50	--	--	--
1500	--	--	--	22
1600	110	100	--	--
2000	300	140	--	38
2200	600	300	230	--
2400	1000	600	420	--
2500	over 1000	--	--	64
2600	--	over 1000	750	--
2800	--	--	over 1000	--
3000	--	--	--	86

が著しいことが理解される。一方、PAN系繊維では3,000℃で熱処理しても、結晶子の成長はわずかであり、GF-1,400あるいはGF-1,600に相当する程度である<sup>(17)</sup>。

種々の温度において熱処理された本法繊維の制限視野電子線回折パターンをFig.4-2に示す<sup>(16)</sup>。1,400℃で熱処理された繊維の回折パターンは生成繊維の回折パターンと全く同様である。 $20^\circ \sim 30^\circ$ のアーキ状に広がった00.1反射がこれらの試料の重要な特徴である。この実験においては主として繊維の外側の領域からの回折が得られているが、回折パターンは炭素網面の繊維軸に対する平行性が $20^\circ \sim 30^\circ$ ずれていることを示している。1,800℃で熱処理した繊維においては、00.1反射のアーキの幅は狭くなり、またアーキの長さは短くなる。すなわち、この繊維においては繊維

軸に垂直な方向の結晶成長，繊維軸に沿っての炭素網平面の選択的配向が進行していることを示唆する。2,000℃処理繊維は小さなスポット状の00.1反射を呈す。炭素網平面は繊維表面，すなわち繊維軸にほとんど完全に平行に並んでいることがわかる。この特徴は，六角網面が無限大の大きさを持ち，その網面が不規則ではあるが一定の間隔を以って積層した，いわゆる理想的な乱層構造炭素の00.1回折パターンとよく一致する<sup>(20)(21)</sup>。従って2,000℃処理繊維は，構造モデル的には，繊維軸のまわりに年輪状に配列した小区域からなり，その小区域の中ではすべての網面が繊維軸に平行になるように積層しているというモデルによって表現することができるであろう。しかしながら10,11回折線は強度に何んらの変化も受けておらず，やはり本繊維が理想的な乱層構造であることを示唆している。

2,400℃において熱処理した繊維の回折パターンでは，10,11線の強度に変化が見られる。このことは，二次元乱層構造が部分的に三次元黒鉛構造に変化したことを示す。2,600℃で熱処理した試料においては，黒鉛構造が更に発達していることが回折パターンに明瞭に現れている。100,101,10.3,11.0,11.2のような三次元の回折スポットが非常に顕著になっている。3,000℃処理繊維においてはhkl線は消滅し単結晶と同様のパターンがみられる。用いた選択絞り（Selective Aperture）の寸法を考慮すれば，結晶子寸法は少なくとも1～3μmはあるものと思われる。従って3,000℃処理繊維は繊維のまわりに黒鉛の層が年輪状に配列されたようなものになっていることが分かる。

要約すると，本法の炭素繊維ではその選択的配向性と結晶性とを熱処理によって著しく向上し得ることがわかった。かかる結晶性の改善は，他の炭素繊維に比べて極めて著しい。それは例えば，2,900℃の熱処理によって得た高配向のレーヨン系の炭素繊維が，2,400℃で熱処理した本法炭素繊維と殆ど同様な回折パターンを示すことによっても伺うことができる<sup>(17)(20)(21)</sup>。

Fig.4-3にGF-1,300とGF-1,960の制限視野電子回折像（SADパターン）と対応する00.2暗視野像を示す<sup>(18)</sup>。00.2暗視野像では，輝点は入射電子線に対して炭素網平面が平行になっている部分に対応する。GF-1,300はよく分離された輝点が，中央の中空チューブを除いて，繊維全体に分布している。これは第3章のFig.3-9(a)に示した未処理繊維とほとんど同様である。一方GF-1,960はより鋭い00.2回折線を有し，炭素網平面の平行積層数が増加したことを示している。これは00.2暗視野像にも反映され，微小輝点はBragg帯（光る帯状の組織で大きな結晶子に対応する）に変化している。すなわち，1,960℃程度の比較的低い温度でも結晶子の厚さが繊維の半径に匹敵する程度—500Å—to成長している。しかしながらFig.4-2で示したように，ここでもhklの三次元回折線は観測されず，乱層構造であることが知られる。

Oberlinらにより，易黒鉛化性炭素の結晶化は以下のように説明されている(Fig.4-4)<sup>(22)~(24)</sup>。通常，易黒鉛化性炭素は長さ10Å程度の微小炭素層面が二枚平行に積み重なったエレメントで構成

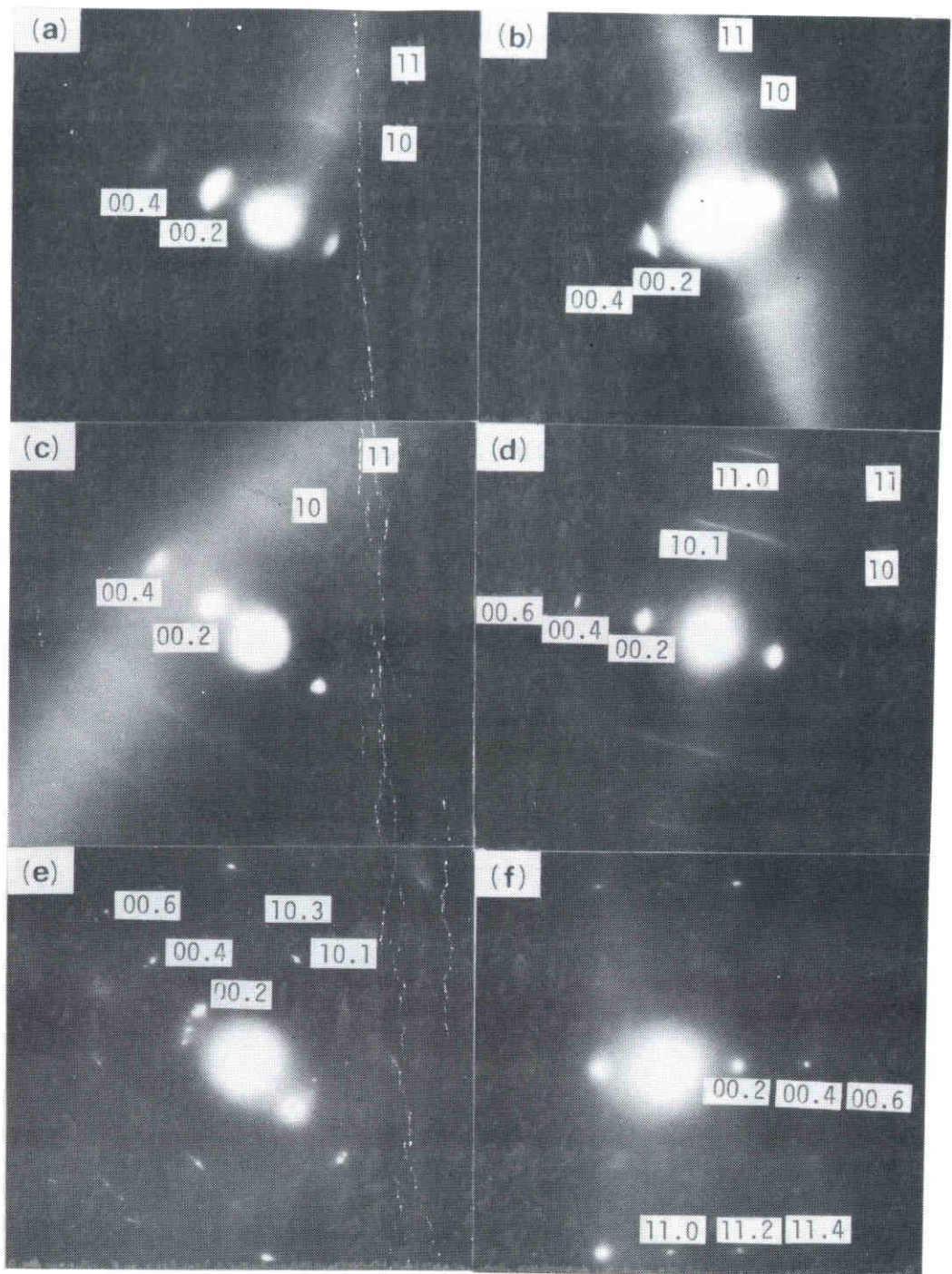


Fig.4-2. Selected-area electron diffraction photographs of the vapor-grown carbon fibers heat-treated at (a) 1400°C, (b) 1800°C, (c) 2000°C, (d) 2400°C, (e) 2600°C, and (f) 3000°C.

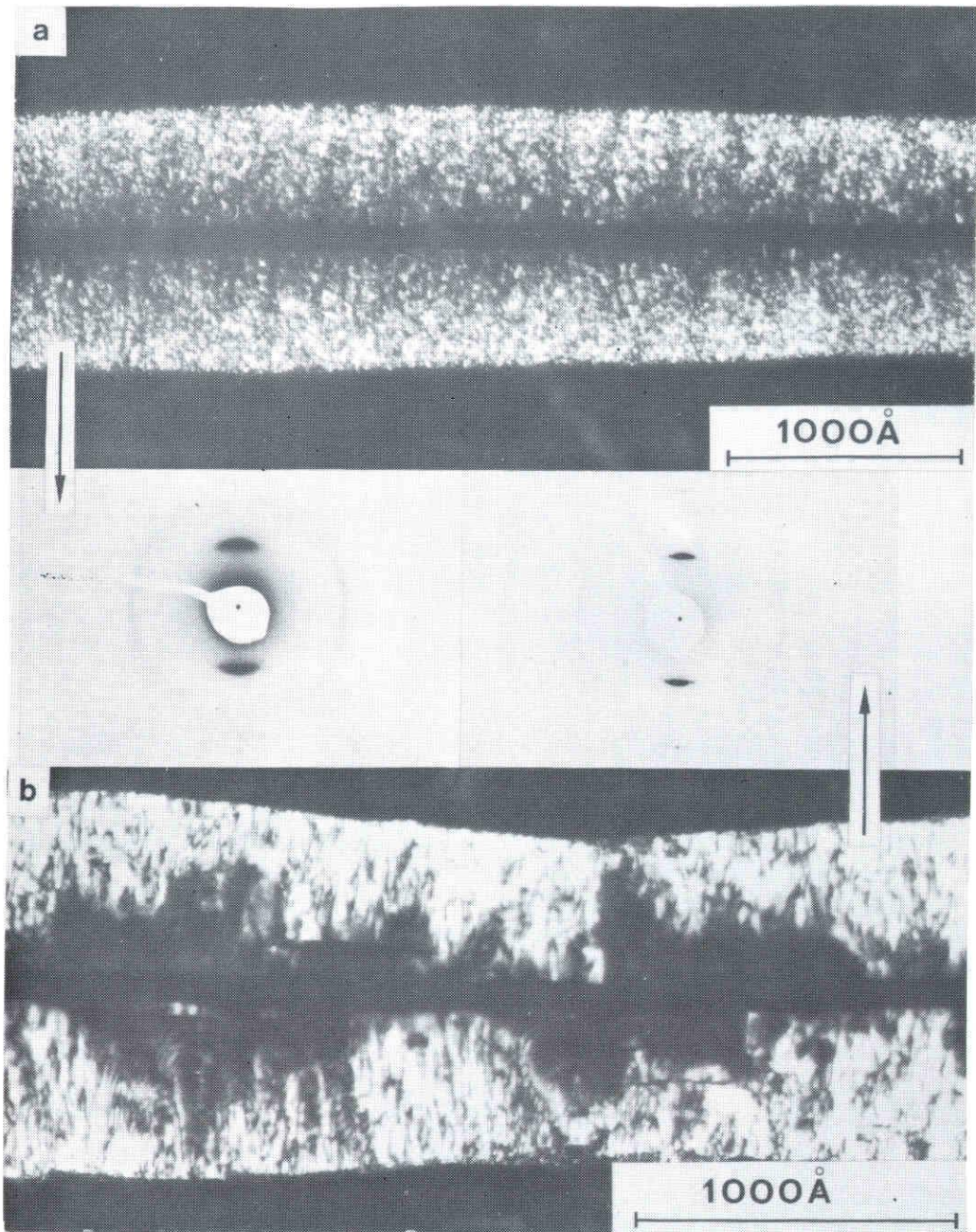


Fig.4-3. *00.2* dark-field image of vapor-grown carbon fibers heat-treated at (a) 1300°C and (b) 1960°C. The SAD patterns of each fiber are also shown.



されている。この微小エレメントの長さを $L_1$ とする。そして熱処理温度の上昇と共にこの微小層面は、相互に合体して微小エレメントの集合であるジグザグ状の長い炭素層面(長さ $L_2$ )に発展する。同時に炭素層面の平行積層数 $N$ も増加していく。そして $HTT > 2,000^\circ\text{C}$ では、このジグザグ状の層面は突然直線的になり、 $L_1$ と $L_2$ の区別が不能となる。このモデルは本繊維の結晶化を説明する上で最適である。

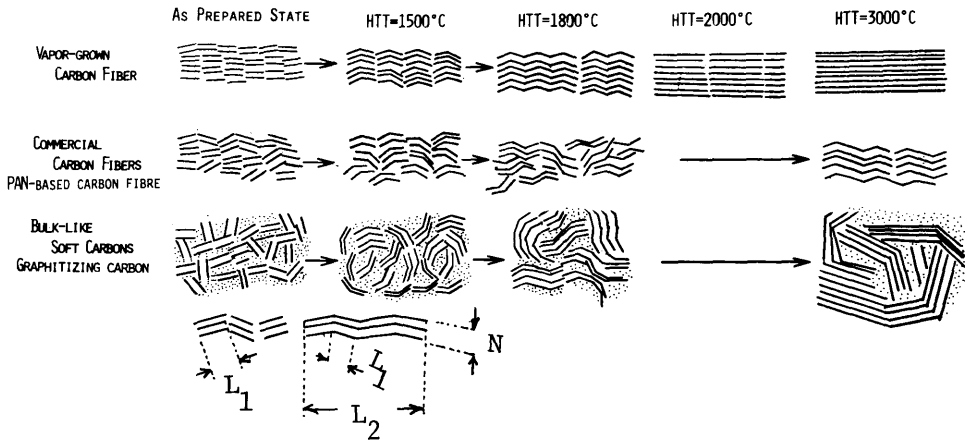


Fig.4-4. Schematic presentation of the changes in the arrangement of layer planes with heat treatment temperature proposed by A.Oberlin(22)~(24).

Fig.4-5に傾斜ビーム法によって得られた試料の格子像を示す<sup>(16)(18)</sup>。GF-1,300は繊維軸とほぼ平行に配列した格子縞から形成されている。ここで $L_1=10\text{\AA}$ 、 $L_2\approx 40\text{\AA}$ であり $N\approx 7$ と測定される。GF-1,960では $N$ は50となり、格子縞も直線的となる。通常の炭素材料では、このような組織の変化は $HTT > 2,000^\circ\text{C}$ で生じる。すなわち、この繊維では熱処理によって $N$ が著しく増大する点が注目される。 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $N$ の変化をFig.4-6に示したが、このグラフから分かるように、炭素材料中で結晶化の進行が最も顕著に達成されるアントラセン炭と比較しても、この繊維における炭素網平面の平行積層の進化が著大であることが知られる。これは、第3章で示したように、気相成長炭素繊維は生成時において、個々の炭素網平面は通常の炭素材と同様にきわめて小さいが( $10\text{\AA}$ )、それが繊維軸に沿って平行に高度に配列されているためとみられる。なお一般の炭素繊維では、個々の層面は繊維軸とほぼ平行に配列されているものの、その平行積層数は高々2~3であり、また個々の層面も欠陥を多く含んだものである<sup>(20)(21)</sup>。

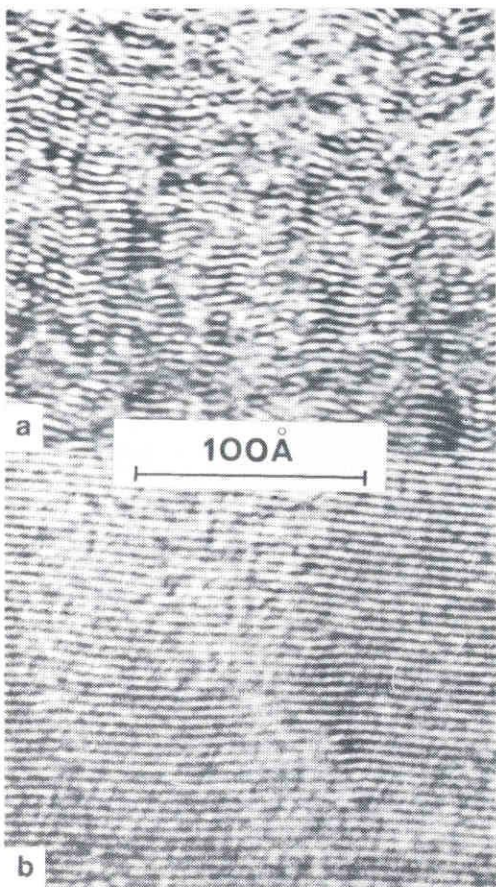


Fig.4-5.  $00.2$  lattice image of the vapor-grown carbon fibers heat-treated at (a)  $1300^{\circ}\text{C}$  and (b)  $1960^{\circ}\text{C}$ .

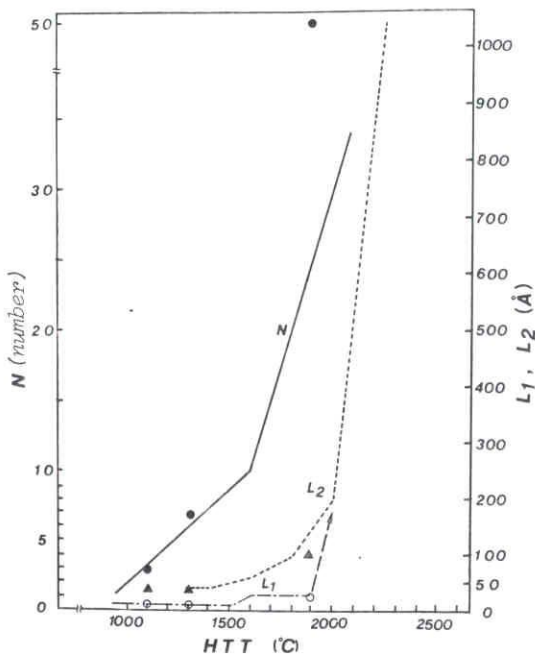


Fig.4-6. Variation in size of carbon layer stacks vs. heat treatment temperature. The symbols  $L_1$ ,  $L_2$  and  $N$  are referred to Fig.4-4.

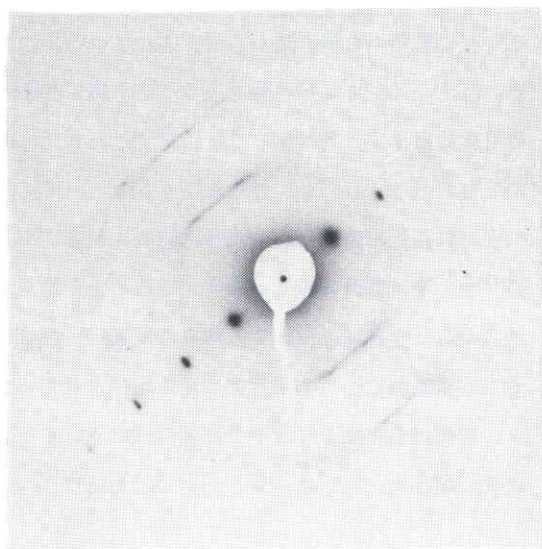


Fig. 4-7. SAD pattern of the vapor-grown carbon fiber graphitized at  $2800^{\circ}\text{C}$ .

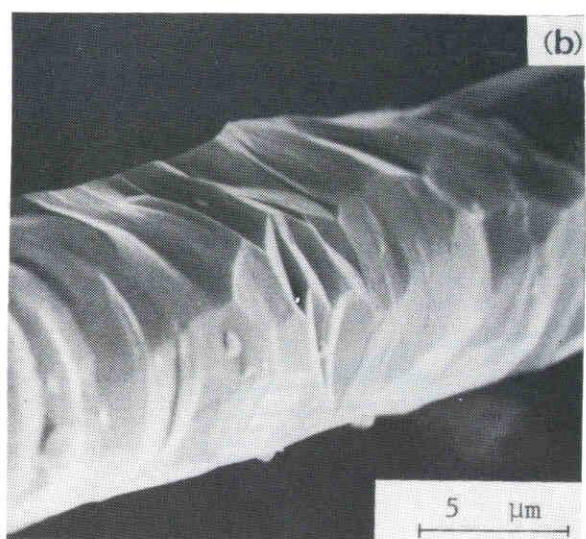
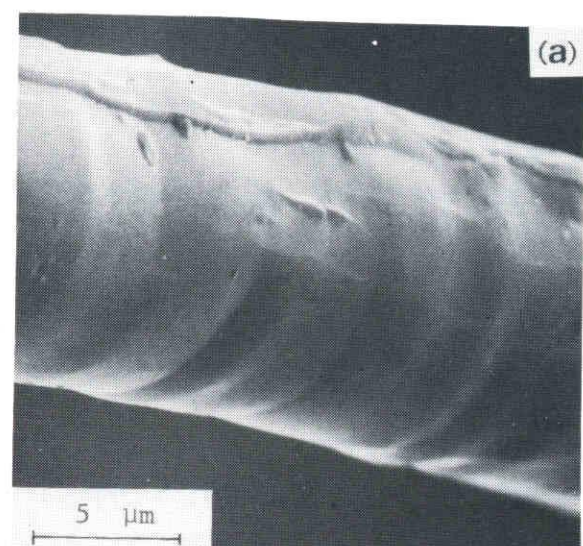


Fig.4-8. Scanning electron micrographs showing the surface of vapor-grown carbon fibers, (a) GF-2800, (b) GF-3000.

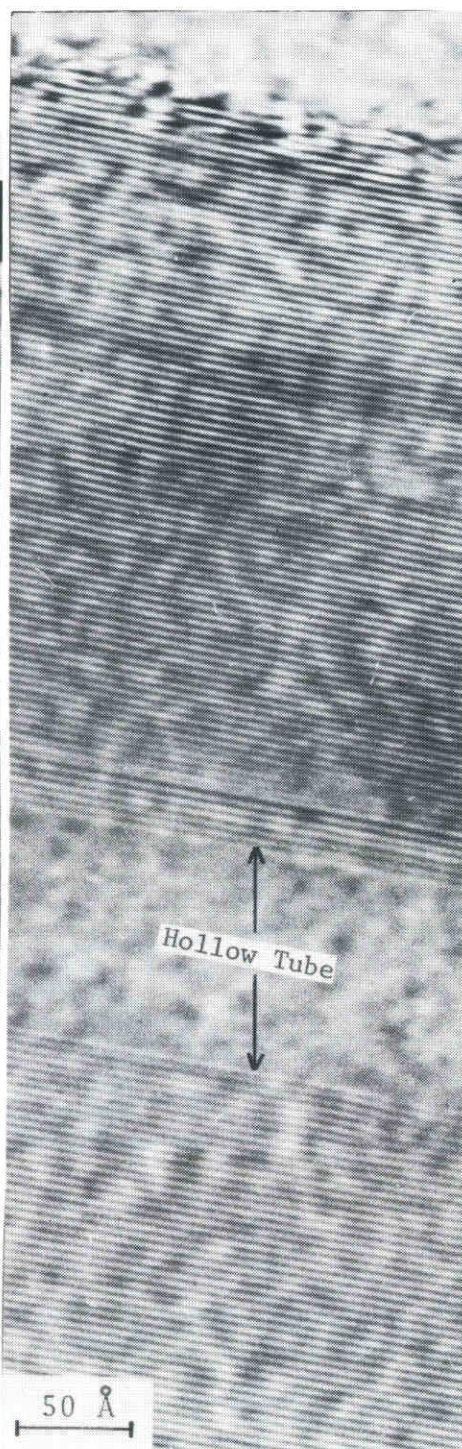


Fig.4-9. Lattice imaging of the vapor-grown carbon fiber heat-treated at 2800°C.

### § 4.3 グラファイトウィスカーに匹敵する構造を有する黒鉛繊維

前節で、気相成長炭素繊維の結晶性はHTTの上昇と共に著しく改善されることが知られた。特に2,800~3,000℃で熱処理した繊維では、黒鉛層面間隔は $d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$ 、黒鉛化度 $g = 0.94$ 、また各層面の三次元的規則性は極めて高く、従ってこの繊維試料は、今日までに知られている炭素繊維中でBaconのグラファイトウィスカー<sup>(15)</sup>に最も近いものといえる。

Fig.4-7はGF-2,800のSADパターンである。00.1反射は、00.10まで観測可能であり、あたかも単結晶黒鉛状で、きれいなスポット列となっている。これは、黒鉛網平面が繊維軸に沿って正確に平行に配列していることを示している<sup>(16)~(18)</sup>。

Fig.4-8はGF-2,800とGF-3,000のSEM写真である。図から知られるように、熱処理によって生ずるポリゴンゼーション(Polygonization)は繊維の年輪構造を破壊していない。

Fig.4-9はGF-2,800の00.2格子像である。きわめて長い黒鉛網平面が3.35Åの間隔をへだてて、繊維軸に沿って平行に配列されている。網平面が平行に積層している厚さは、繊維の半径と一致し、また、極めて長く、この構造はあたかも単結晶黒鉛のようである。以上より、この繊維の構造モデルはFig.4-10のように考えられる。すなわち、これらの繊維は同心円筒状の単結晶がいくつも重なって-望遠鏡の筒のように-構成されている<sup>(18)</sup>。ここで、個々の単結晶円筒の $a$ 軸の方向は相互に独立である<sup>(18)</sup>。

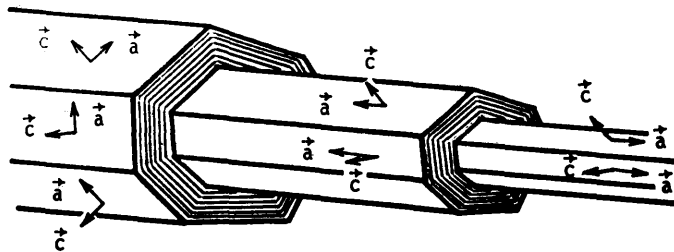


Fig.4-10. Model of texture of the vapor-grown carbon fiber graphitized at 3000°C.

## § 4.4 結 言

気相成長炭素繊維を熱処理した場合の結晶性の変化を調べた。その結果は以下のように要約される。

気相成長炭素繊維の熱処理に伴う構造の変化は、いわゆる易黒鉛化性炭素の挙動と一致する。すなわち、生成時には微小炭素層面が乱雑に積層した乱層構造であるが、HTTの上昇とともに個々の層面が合体し、長く直線的な炭素網平面組織に変化していく。炭素から黒鉛への構造変化は、ここでは約2,000℃で開始される。この温度は、後で述べる電気物性の解明上重要な意味を持つと考えられる。そして2,800～3,000℃で熱処理した繊維はきわめて長く直線的な黒鉛層面で構成され、あたかも単結晶のようにみられる。そして、単結晶の黒鉛円筒がいくつか積層した構造モデルを提案した。この繊維は結晶学的にはグラファイトウィスカーともみなされよう。

このような気相成長炭素繊維の高い黒鉛化性は、生成時において微小炭素層面が繊維軸に沿って比較的高い配向性で配列しているためと考えられ、これは極めて滑らかな構造をもちかつ極めて平滑な素繊維上にベンゼンの熱分解沈積が行なわれた結果と思われる。本繊維の黒鉛化性はおそらく炭素材料中では最も高いとみられる。本法炭素繊維が持つような結晶性と選択的配向性の熱処理による向上を示すか、あるいはこれに近い性質を有する他の炭素繊維は現状では見出されていない。近年、高性能で比較的高い黒鉛化性を有するMesophase Pitchを原料とする新しい有機前駆体炭素繊維が登場し、そこでも年輪状、放射状、ランダムな層面構造のうち年輪状炭素繊維が最も高性能で黒鉛化性も高いことが示された。本繊維のような“整った年輪状構造”が有機系炭素繊維の性能向上に最も有効であることが指摘されよう。これはおそらく欠陥が少なく結晶子の発達が可能であるためと考えられる。また、年輪状構造の電気物性への寄与も大変興味を持たれている。

## 第 4 章 文 献

- (1) R. Perret and W. O. Ruland : *J. appl. Cryst* **3**, 525 (1970)
- (2) O. J. Johnson and C. N. Tyson : *Brit. J. appl. Phys.* **2**, Ser 2. 2787 (1969)
- (3) S. Ergun : *Nature* **238**, 137 (1972)
- (4) R. D. Heidenreich, W. H. Hess and L. L. Ban : *J. appl. Cryst.* **1**, 1 (1968)
- (5) J. A. Hugo, V. A. Phillips and B. B. Roberts : *Nature* **226**, 144 (1970)
- (6) A. Fordeux, C. Henrinckx, K. Perret and W. O. Ruland : *CR Acad. Sci.* **C269**, 1597 (1969)
- (7) R. Moreton and W. Watt : *Nature* **247**, 360 (1974)
- (8) S. Otani : *Carbon* **3**, 31 (1965)
- (9) 大谷, 木村 : 炭素纖維 (1972) 近代編集社
- (10) 藤卷, 大谷 他 : 炭素 *N.* **80**, 3 (1975)
- (11) 遠藤, 稲垣 他 : 学振 117 委員会資料 117 - 140 - C 1, (1976)
- (12) J. B. Barr, S. Chwastiak, R. Didchenko, I. C. Lewis, R. T. Lewis and L. S. Singer : *Appl. Polymer Symposium N.* **29**, 161 (1976)
- (13) A. A. Bright and L. S. Singer : 13th Carbon Conference, California, (1977) Extended Abstracts P. 100
- (14) 小山, 遠藤 : 応用物理 **42**, 690 (1973)
- (15) T. Koyama, M. Endo and Y. Hishiyama : *Japan. J. appl. Phys.* **13**, 1933 (1974)
- (16) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama : *Carbon* **14**, 133 (1976)
- (17) M. Endo, T. Koyama and Y. Hishiyama : *Japan. J. appl. Phys.* **15**, 2073 (1976)
- (18) M. Endo, A. Oberlin and T. Koyama : *Japan. J. appl. Phys.* **16**, 1519 (1977)
- (19) A. Shinoda : Report of the Government Industrial Research Institute, Osaka, *N.* 317 (1976)
- (20) R. Bacon : Chemistry and Physics of Carbon, ed. P. L. Walker, Jr and P. A. Throver, **Vol. 9**, 1 (1973) Marcal Dekker, New York
- (21) A. Fourdeux, R. Perret and W. Ruland : *C. R. Acad. Soc. Paris* **t.271**, C1495 (1970)
- (22) Oberlin A. and Terriere G. : *J. Microscopie* **14**, 1 (1972)
- (23) Oberlin A. and Terriere G. : *J. Microscopie* **18**, 245 (1973)
- (24) Oberlin A., Terriere G. and Boulmier J. L. : *Tanso (Japan)* **80**, 29 (1974) ; *ibid.* **84**, 16 (1975)

## 第5章 気相成長炭素繊維の電気伝導性

### —電気抵抗率とピエゾ抵抗効果について—

#### § 5.1 序 言

本章は気相成長炭素繊維およびそれらを 1,300 ~ 3,000 °C の各温度で熱処理して生成される黒鉛繊維の電気伝導性に関するもので、電気抵抗率とピエゾ抵抗効果 (Piezo-resistance effect) について調べる。

これまでメタンや一酸化炭素ガスを熱分解して生成される熱分解炭素繊維はきわめて多数報告されてきたが、その電気物性は全く未知であった<sup>(1)(2)</sup>。これは第1章でも示したように炭素繊維生成の再現性が乏しく、また試料が微細で電気物性の測定が困難であったためである。気相成長炭素繊維に関してはかかる問題は全く排除され、試料の直径や長さも任意に制御でき、電気物性測定用のサンプルとして最適である。

Bacon によって報告されたグラファイトウィスカーは繊維状炭素材料中で最も高い結晶性を有しており、その電気物性には多大の興味を持たれている<sup>(3)</sup>。このグラファイトウィスカーの電気物性については、繊維軸方向の電気抵抗率が  $6 \times 10^{-5}$  ( $\Omega \cdot cm$ ) で黒鉛結晶の  $a-b$  面に沿った値と近似しているものの、抵抗率の温度依存性 (4.2 K ~ 300 K) は単結晶の場合と大変異なり結晶欠陥に影響されたものであることが示されている<sup>(3)</sup>。第4章で、気相成長炭素繊維を 3,000 °C で熱処理することによって Bacon のグラファイトウィスカーに匹敵した結晶性を有する黒鉛繊維が得られることを明らかとした。この黒鉛繊維に関する電気抵抗率およびその温度依存性とグラファイトウィスカーの特性との対照から、両者の特性がほとんど一致することが明らかとされる<sup>(4)</sup>。すなわち、この黒鉛繊維は電気物性的にも最も結晶性の高い繊維状炭素といえる。従ってこれまでグラファイトウィスカーについては知られていない様々な電気物性が、この GF-3,000 に関して測定可能である。その一つに本章で取り扱う黒鉛繊維のピエゾ抵抗効果がある。

有機前駆体炭素繊維の電気抵抗率は Shindo, Yamaguchi, Robson, Herinckx, Singer はじめきわめて多くの人々によって種々の炭素繊維に関して研究されており、製造条件に伴う構造変化をよく反映するパラメータとして認識されている<sup>(5)~(12)</sup>。すなわち、これら炭素繊維の電気抵抗率はその微細構造と密接に関係し、特に基本となる層面構造とその選択的配向性に直接的に影響されると見られている。気相成長炭素繊維の電気抵抗率は、その大部分を占める熱分解炭素層によってもた

らされるもので、前述の効果はより顕著に作用し、抵抗率およびその温度依存性は有機系炭素繊維あるいは一般のバルク(bulk) 状炭素材料における理想特性としての性格を持つことになろう。すなわち、有機系炭素繊維や他の一般のバルク状炭素材料の電気抵抗率の解釈に対して重要な知見を提供することができる。

第1章で論じたように炭素繊維の導電性は炭素繊維-プラスチック複合材料に導電性を付与したり、また高電気伝導性を有する炭素繊維-炭素複合材料の製造上など実用的見地からも重要である。また第7章で示すように電気抵抗率は炭素繊維の機械的強度とも関係し、高弾性炭素繊維は低電気抵抗率を有している<sup>(11)(13)</sup>。すなわち、低抵抗率炭素繊維は応用上極めて重要である。気相成長炭素繊維は同一温度付近で製造されるいかなる有機系炭素繊維、ひいては他のバルク状炭素材料よりも低抵抗率を有し<sup>(12)(14)</sup>、またそれを3,000℃で熱処理して得られる黒鉛繊維は市販の有機系黒鉛繊維(製造温度2,800℃)よりも一桁以上も低い値である<sup>(4)(15)</sup>。従ってかかる気相成長炭素繊維の電気抵抗率の解明は工学的にも重要な情報を提供することができる。

一方、炭素繊維に引っ張り応力を印加した場合に抵抗が変化する現象、すなわちピエゾ抵抗効果に関して、近年、基礎、応用の両分野から関心が高まっている<sup>(16)~(21)</sup>。ピエゾ抵抗効果は、従来の炭素材料に関しては所望の試料形態と寸法および完全性を備えたピエゾ抵抗素子がなかなか得難いという障害のため、炭素繊維の出現まで全く測定されなかった電気現象である。これまで種々の有機系炭素繊維に対して、Conor and Owston<sup>(16)</sup>、Owston<sup>(17)</sup>、Berg<sup>(18)</sup>、Fischbach<sup>(21)</sup>らによって興味ある結果が報告されている。また工学的立場からは、炭素繊維のピエゾ抵抗効果( $\Delta R/R_0$ )は、炭素繊維強化複合材料の負荷中における応力や歪の挙動を間接的に把握できることも期待され、複合材料の強化メカニズムの解明やその実装下において応力限界を検出する上で有効である。ここでは、気相成長炭素繊維および黒鉛繊維(GF-3,000)のピエゾ抵抗効果を測定し、その機構を解明した。また、これまで報告された有機系炭素繊維の( $\Delta R/R_0$ )とも比較検討する<sup>(22)</sup>。

以上、本章は気相成長炭素繊維ならびに熱処理炭素繊維の電気抵抗率とピエゾ抵抗効果に関するもので、ここで得られた知見を有機前駆体炭素繊維の特性の解釈に応用することも試みている。

## § 5.2 電気抵抗率

### < 5.2.1 > 試料および実験方法

実験に用いた試料は第2章で述べた方法により、最高炉温1,100℃で生成したものである。基板から取りはずした炭素繊維を約2cmの長さに切断し、黒鉛ルツボにつめて1,400~3,000℃の各温度で黒鉛抵抗加熱炉を用いて熱処理を行なった。なお、昇温速度は100℃/min.であり、最高温度における



保持時間は30分、雰囲気はArガス中で行ない、また温度を較正された光高温計によって測定した。なお、炭素材料の諸物性は最高熱処理温度によって決定され、その熱処理時間や昇温、降温過程にはほとんど影響されないことが知られており、一般に最高熱処理温度によって炭素材料は規定されている。以下、本章でも熱処理した試料は、GF-2,600 (Graphite Fiber <GF> - Heat Treatment Temperature <HTT>)のように熱処理温度によって表示されている。

試料の電気抵抗率はFig.5-1に示す測定素子を用いて、繊維軸に沿った方向の値を通常の直流四端子法によって測定した。試料電流は $500 \text{ mA/mm}^2$ 以下であり、発熱による熱的非平衡は問題とならなかった。なお、炭素材料の電気物性は試料の取り扱いに原因する欠陥に大きく影響されるため、試料のマウントは注意深く行なわれた。測定試料の長さは $1 \sim 2 \text{ cm}$ であり、直径 $25 \mu\text{m}$ の金線の上に金ペーストあるいは銀導電塗料で端子付けされている。試料の直径は $400 \sim 1,000$ 倍の光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡によって測定し、断面積を算出した。測定試料の直径は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、個々のサンプルでは均一な直径を有している。熱処理温度の異なる種々の試料に関してそれぞれ $10 \sim 20$ 個の素子の抵抗が測定された。気相成長炭素繊維ならびに熱処理試料の測定値の再現性は高く、そのばらつきは $\pm 10\%$ 以下であった。

未処理炭素繊維、GF-2,800, GF-3,000の3種の試料については同様の方法によって、 $4.2 \sim 300 \text{ K}$ 間の抵抗率の雰囲気温度依存性を測定した。雰囲気温度は較正されたGe抵抗体、Ag-Au (Au + 0.37%Fe)および銅-コンスタンタン熱電対を併用して検出した。なお昇温速度はおよそ $1 \text{ }^\circ\text{C/min.}$ であった。

## < 5.2.2 > 結果ならびに検討

### (A) 気相成長炭素繊維の電気抵抗率

室温における繊維軸方向の電気抵抗率 $\rho$ は $0.9 \sim 1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、Table 5-1に種々の

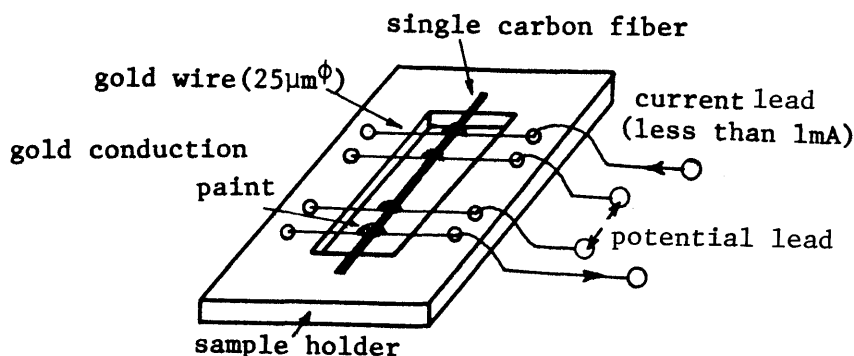


Fig.5-1. Sample arrangement for resistance measurement.

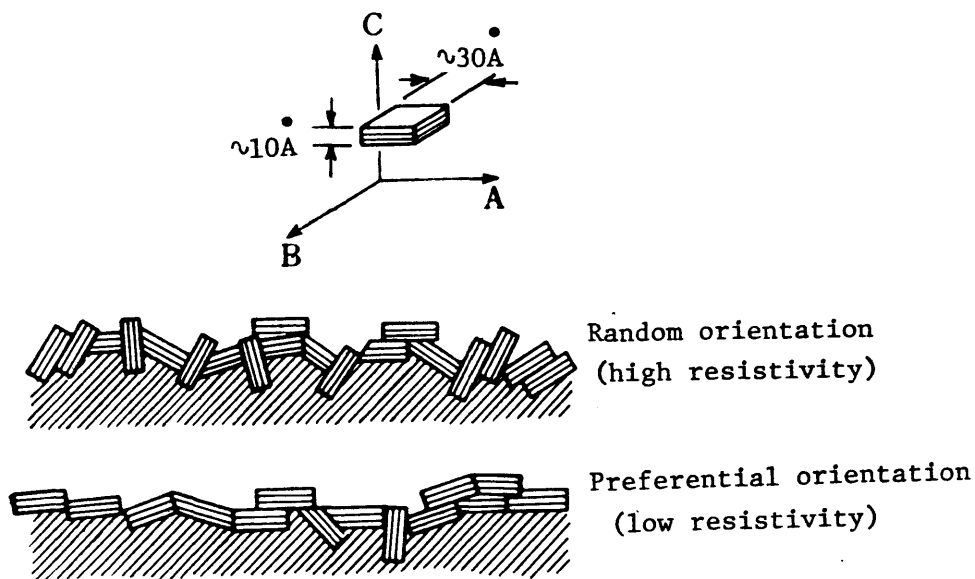


Fig.5-2. Schematic illustrations of pyrolytic carbon film with high or low electrical resistivity in relation to the size and orientation of crystallites (23).

Table 5-1. Electrical resistivity of vapor-grown carbon fiber in comparison with various carbon materials (at 300K).

Material	Preparation temperature(°C)	Electrical resistivity( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
Vapor-grown carbon fiber	1100	$1.0 \times 10^{-3}$
Pyrolytic carbon film(23)	1800	$1.8 \times 10^{-3}$
Pyrolytic graphite(24)	1900	$2.3 \times 10^{-3}$
Bulk soft carbon(25) (petroleum coke)	1100	$7.0 \times 10^{-3}$
PAN-based carbon fiber(5)	1000	$6 \times 10^{-3}$
Rayon-based carbon fiber(10)	1000	$8 \times 10^{-3}$
Pitch-based carbon fiber(20)	1000	$10 \times 10^{-3}$

炭素材料と比較して示す。本繊維の $\rho$ は生成温度が低いわりにその値が小さいことが分かる。例えばその値は、1,800℃でメタン（ $\text{CH}_4$ ）を熱分解して生成される熱分解炭素薄膜（Pyrolytic Carbon Film）の沈積面に沿う抵抗率とほぼ一致している<sup>(23)</sup>。第3章で示したように本繊維は繊維軸のまわりに同心円筒状に炭素薄膜が積層した構造であり、繊維軸に沿った抵抗率が熱分解炭素薄膜の値と似ていることは容易に了解される。乱層構造の炭素材料においても抵抗率の異方性が存在する。これは乱層構造の結晶子にも黒鉛単結晶と類似の電気抵抗率の異方性があるためで、炭素網平面に沿う方向ではその垂直方向に比較してより低い値である。すなわち微細な乱層構造結晶子で構成される炭素材料における電流通路はその層面に沿った方向であり、従って結晶子の配向度によってバルク状の試料の電気抵抗率は大きく影響される。結晶子の配向度と電気抵抗率の関係はGrisdaleによって明らかにされており、そのモデルをFig.5-2に示す<sup>(23)</sup>。気相成長炭素繊維の結晶子径は同一温度付近で生成される他の炭素材料と同程度であり、その電気抵抗率が生成温度のわりに低いのは結晶子配向が良好であるためといえる。一方、有機前駆体炭素繊維の電気抵抗率（Table 5-1）と比較する場合も同様の違いがみられ、これも両者ではFig.3-4で示したように結晶子配向度にかなりの差異があるためである。なお、有機前駆体炭素繊維の電気抵抗率も、その結晶子配向のために一般のバルク状炭素材に比して低い<sup>(5)(7)</sup>。

#### (B) 熱処理に伴う電気抵抗率の変化

気相成長炭素繊維の室温電気抵抗率 $\rho$ と熱処理温度（HTT）の関係をFig.5-3に示す。バルク状の易黒鉛化性炭素（石油コークス）<sup>(25)</sup>およびPAN系炭素繊維の結果<sup>(5)</sup>も比較のため同じ図中にプロットした。図から明らかのように、本繊維についての曲線は三つの領域に分割される（領域Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ）。すなわち1,400℃以下の最初の減少、1,500～1,900℃における比較的平滑な領域、そして2,000～3,000℃における再度の減少である。この $\rho$ -HTT曲線は図中の易黒鉛化性炭素の傾向と一致し、Mrozowskiのバンドモデルによって定性的に説明される。すなわち、領域Ⅰにおける減少は、Fig.5-4に示すような炭素網平面の周縁に付着していた水素原子や種々の炭化水素（ $\text{C}_x\text{H}_y$ ）が加熱によって追い出されて対電子（ $\sigma$ トラップ）が発生し、これによって $\pi$ 電子がトラップされて価電子帯に正孔が多数発生したためである<sup>(25)</sup>。領域Ⅱはプラトー（Plateau）と呼ばれ、結晶子の合体成長による炭素原子に対する $\sigma$ トラップ密度（正孔密度）の減少と結晶子成長による移動度の増加との補償効果によって、抵抗率の変化が停滞する。なお本炭素繊維においてはプラトー領域においても $\rho$ のわずかな減少が認められ、これは第4章で示したように、この温度領域において結晶子の配向度の改善が著しいためである<sup>(15)</sup>。領域Ⅲでは、HTTの上昇とともに黒鉛型のバンドが発達し、同時に黒鉛網平面内の欠陥除去によって完全性の高い黒鉛結晶格子が完成されるために、再び $\rho$ が減少する。気相成長炭素繊維の $\rho$ はHTTの全領域にわたって易黒鉛化性炭素より小さいが、これは本繊維の良好な結晶子配向と高い黒鉛化性によるものと思われる。そしてHTT=3,000

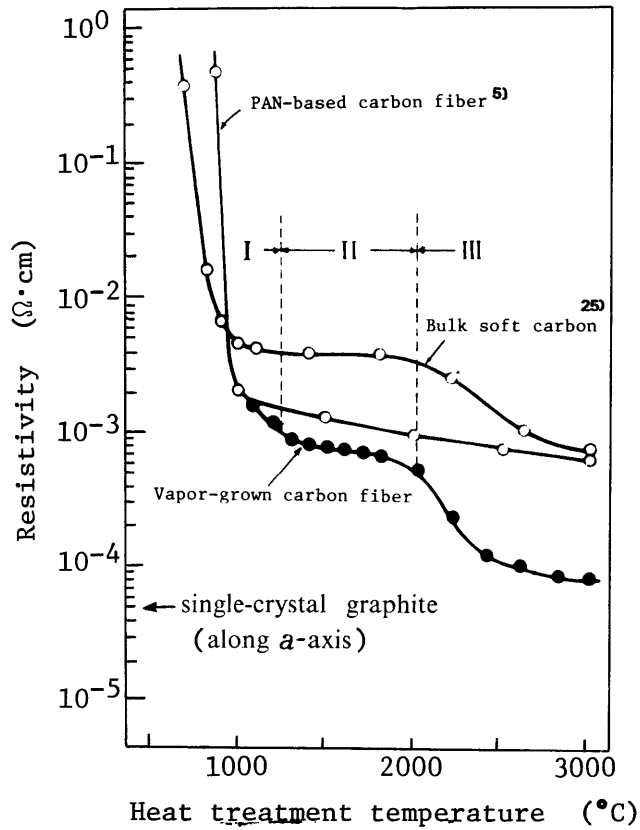


Fig.5-3. Electrical resistivity of the vapor-grown carbon fiber as a function of heat treatment temperature. The curves for bulk soft (graphitizing) carbon and PAN-based carbon fiber are also shown.

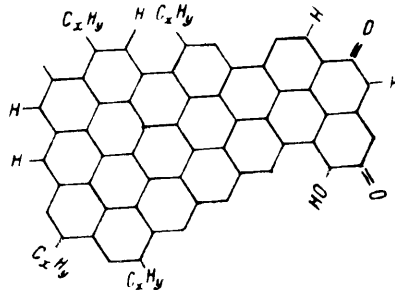


Fig.5-4. The valence structure in carbon atom layer, showing free valences at the crystal periphery with possible bonding of hydrogen, oxygen and a hydrocarbon.

℃においては $80 \mu \Omega \cdot cm$ であり、グラファイトウィスカーの値に接近している。一方、PAN系炭素繊維の $\rho$ はHTT=1,000~3,000℃の範囲では易黒鉛化性炭素より小さな値を示していることが分かる。同一処理温度では易黒鉛化性炭素が難黒鉛化性炭素に属するPAN系炭素繊維よりも黒鉛化の度合はより高く、従ってPAN系炭素繊維の低い $\rho$ は繊維軸に沿った結晶子の選択的配向性によるものであろう。本繊維の $\rho$ はPAN系炭素繊維について観測された値よりも全てのHTTにわたって小さく、これはより良好な結晶子配向と黒鉛構造への転換が反映されたものである。なおPAN系炭素繊維では明瞭なプラトーの存在は認められず、難黒鉛化性炭素の傾向と合致し、ここでは2,000~3,000℃の熱処理によっても黒鉛的バンド構造の形成には至らないことが示唆される。なお、現在までに本繊維の $\rho$ -HTT特性に近い変化を呈する有機系炭素繊維はまだ得られていない。

### (C) 雰囲気温度依存性

未処理繊維, GF-2,600, GF-2,800, GF-3,000の4.2~300 K間の抵抗率-雰囲気温度( $T_a$ )の関係をFig.5-5に示す。未処理(as-prepared)炭素繊維の $\rho$ は温度の低下と共に増加するが、その変化率はきわめて小さい( $\rho_{4.2} / \rho_{300} = 1.008$ )。かかる特性は1,200~2,000℃の温度領域で生成される炭素材料の一般的性質であり、これはフェルミ準位が価電子帯に落ちこんでいるためにキャリアの状態が金属的であること、およびキャリアの散乱が格子の欠陥に支配されているためと考えられている。なお、より低い温度領域(500~800℃)で生成される場合は、 $\rho$ は半導体と同様な振る舞いを示し、 $\exp(-E_g / kT_a)$ (ここで $E_g$ ;エネルギーギャップ、 $k$ ;ボルツマン定数)の依存性を示すことが見出されている<sup>(24)(25)</sup>。

GF-2,600, GF-2,800, GF-3,000の室温における $\rho$ は $7.5 \sim 9.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$ であり、未処理炭素繊維に比べて一桁以上低い。Fig.5-3で示したように、GF-2,600~3,000の室温抵抗率には大きな変化はないが、 $\rho$ - $T_a$ 特性には大きな違いが見出される。すなわち、GF-2,600の $\rho$ は依然として温度の降下と共に一様に増加する負の温度依存性を示す。一方、GF-3,000は $T_a = 230$  K付近で浅い極小値を有し、液体ヘリウム温度領域で急激に減少する傾向を示す。GF-2,800の特性はこの両者の中間的傾向であり、100 K付近までは単調に増加し、 $T_a < 100$  Kにおいて減少するものである。GF-3,000およびGF-2,600のごく一部の試料もこの特性を示す。炭素材料の低温度における抵抗率の温度依存性にはその結晶完全性が最も敏感に反映されるものであり、ここで $\rho$ - $T_a$ 特性の推移はHTT=2,600℃からHTT=3,000℃の間で試料の結晶完全性が大きく変化することを示している。すなわち、GF-2,600の特性はキャリアの状態が半金属に近づいたもののなお依然として欠陥によるキャリアの散乱が強いことを示している。十分に黒鉛化が進むとキャリアの状態は半金属的となり、散乱は格子振動のみによって起こるようになり、その場合抵抗率の温度依存性はFig.5-5中に示す単結晶の振る舞いに近づくはずである。GF-3,000の特性はこの単結晶の特性<sup>(27)</sup>とはかなり異なり、そこでは依然として多くの欠陥が主たる散乱要因であることを示

唆している<sup>(4)</sup>。

ところで図から明らかなようにGF-3,000の特性はグラファイト whisker の特性<sup>(3)</sup>とよく合致しており、両者の結晶学的完全性が類似していることが伺い知られる。GF-3,000ならびにグラファイト whisker の温度依存性が単結晶の特性と異なる原因として、ここでは黒鉛層面が円筒状に湾曲しているための格子の不完全性が考えられる<sup>(3)</sup>。かかる結晶欠陥は従来全く取り扱われたことのない問題であり、他の電気物性への影響にも興味をもたれるが、それについては第6章で論じられる。

他方、有機前駆体炭素繊維の特性は図中に破線で示したようになり、高温度での熱処理 (HTT = 2,800 °C) によってもその特性は 1,100 °C で生成される気相成長炭素繊維と類似のものである。有機系炭素繊維は、電子物性的にはより非晶質炭素に近いものといえる<sup>(26)</sup>。

#### (D) 超微細構造と電気抵抗率の関係

炭素六角網平面の構造が電気抵抗率にどのように反映されるかは、古くから興味を持たれてきた。Bowmanらは炭素の結晶子径 (Fig.5-6)  $L_a$  の増加と共に  $\rho$  が減少することに注目し、 $\rho$  -

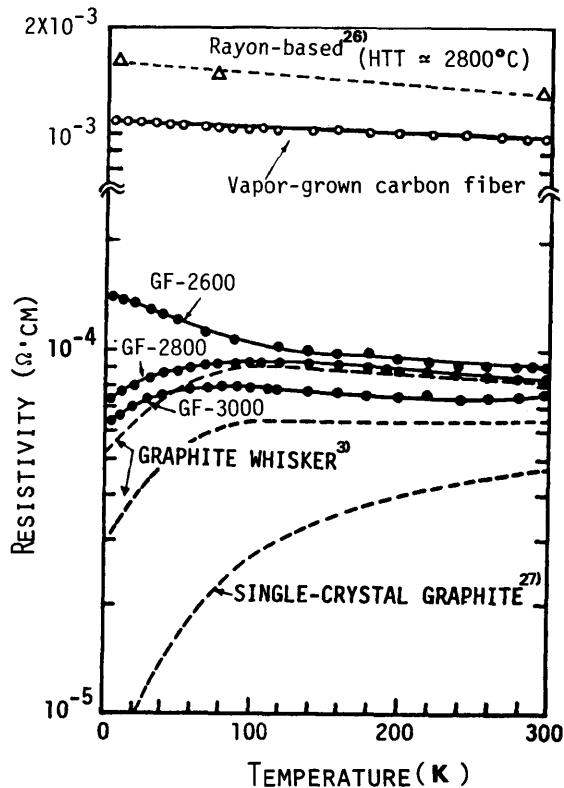


Fig.5-5. Electrical resistivity as a function of ambient temperature for vapor-grown carbon fiber (as-prepared) and heat-treated carbon fibers.

$1/La$  のプロットを行ない、そこに直線関係があることを見出した<sup>(28)</sup>。同様のアプローチはAka-matsuらによっても易黒鉛化性炭素について試みられ、 $\rho$ が $La$ に顕著に依存することを報告している<sup>(29)</sup>。 $\rho$ と $La$ の相関関係は気相成長炭素繊維においても期待され、その結果をFig.5-7に示す。ここで結晶子径 $La$ はTable 4-1に示されたもので、10あるいは11.0 X線回折プロフィール

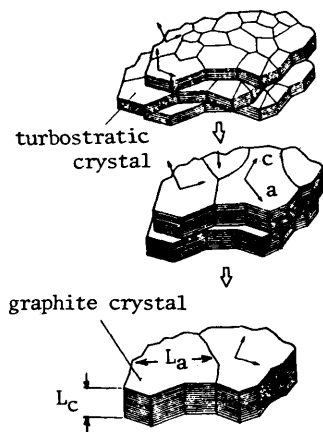


Fig.5-6. Schematic illustration of crystallite growth in carbon materials.

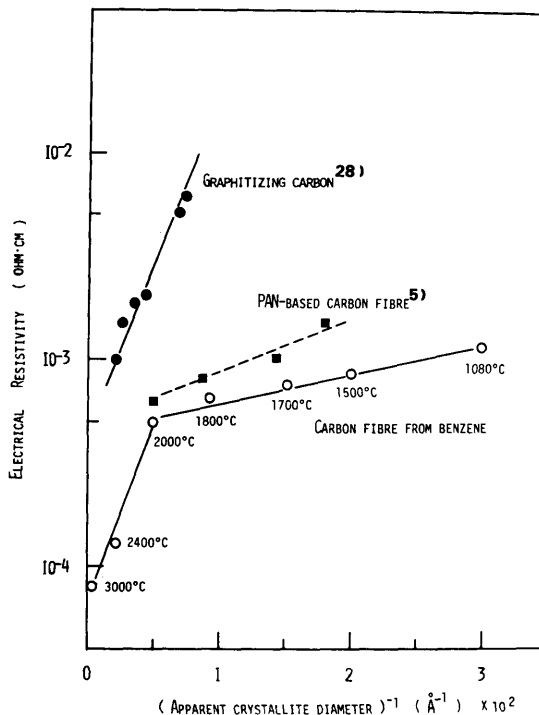


Fig.5-7. Electrical resistivity of vapor-grown carbon fiber as a function of reciprocals of crystallite diameter  $L_a^{-1}(\text{Å}^{-1})$ .

ルの半価幅から学振法によって算出された見掛け上の結晶子径である。図から明らかのように、気相成長炭素繊維の $\rho - 1/La$ は2つの直線部分を有し、その屈折点は $HTT=2,000^\circ\text{C}$ である。一方、バルク状の易黒鉛化性炭素およびPAN系炭素繊維ではかかる屈折点は観測されない。これは、本繊維では他の炭素材料と比較して結晶化に伴う $\rho$ の変化機構が異なることを示唆するものと思われ興味深い。気相成長炭素繊維の超微細構造は $HTT=1,080\sim 2,000^\circ\text{C}$ の領域ではFig. 4-4で示したように、微小炭素層面が相互に合体してジグザグ状層面に成長する過程である。 $HTT=2,000\sim 3,000^\circ\text{C}$ ではジグザグ状層面が直線的に引き延ばされ、且つこの直線状の層面が伸長する過程である。つまり $\rho - 1/La$ プロットにおける屈折点は、ジグザグ状の層面構造から直線状層面への転化に対応するものといえる。すなわち両領域では結晶子径の成長に伴うキャリアの移動度の増加の機構が異

なり、 $HTT > 2,000$  °Cにおける直線的層面構造では  $L_a$  の成長が移動度の増大により直接的に反映されることが推察される。PAN系炭素繊維は難黒鉛化性であり、ジグザグ状から直線的層面構造への変化が発生せず、またバルク状の易黒鉛化性炭素ではかかる超微細構造の変化が起こるものの、各層面方向はランダムに配向しているために、本繊維のように微細組織の変化が $\rho$ に反映されないものと思われる。

### < 5.2.3 > まとめ

気相成長炭素繊維の電気抵抗率に関する知見を要約すると次の通りである。

- (1) 気相成長炭素繊維の室温電気抵抗率は同一温度付近で製造される他の炭素材料と比較して低く、微小炭素層面が繊維軸に沿って比較的良好に配向した構造のためと説明される。
- (2) 気相成長炭素繊維ならびに熱処理炭素繊維の室温電気抵抗率の熱処理温度依存性ならびに抵抗率の雰囲気温度依存性は、一般の易黒鉛化性炭素の挙動とよく一致し、熱処理温度の上昇に伴って炭素から黒鉛的電子構造に変化する結果と考えられた。
- (3) 抵抗率 ( $\rho$ ) と結晶子径の逆数のプロットに関して1つの屈折点が見られ、超微細構造の変化が反映されたものと推察された。

## § 5.3 ピエゾ抵抗効果

### < 5.3.1 > 試料および実験方法

実験に用いた試料の形状をFig.5-8に示す。均一な直径を有する長さ約1cmの炭素繊維がエポキシ樹脂で角型の穴をくり抜いた長方形の紙片上に接着されている。実験に供した試料は未処理炭

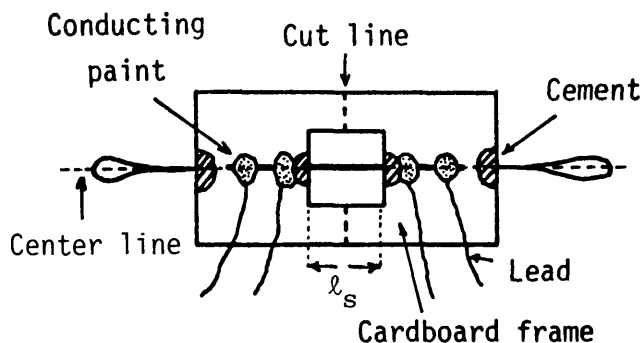


Fig.5-8. Assembly of carbon fiber and test frame for tensile loading and resistance measurement.



素繊維および3,000℃で熱処理したGF-3,000であり、試料の直径は10~50 $\mu\text{m}$ であった。エポキシ樹脂の外側には直径45 $\mu\text{m}$   $\phi$  の銅線が導電性銀ペーストで接着され、四端子法による試料の抵抗測定に用いる。紙片の両端には固定用と荷重用のための糸が炭素繊維試料と一直線となるようにエポキシ樹脂で接着されている。

ピエゾ抵抗効果測定回路ならびに測定法の概略図をFig.5-9に示す。炭素繊維への加重は均質な金属製鎖を用いて連続的に加重する Lemke and Kraft の連続鎖加重法によった<sup>(80)</sup>。ここでの加重速度は20 g / hr であった。また分銅を用いた不連続加重の条件でも実験した。なお、加重直前に試料紙片はニクロムヒーターで焼き切られる。加重による抵抗の変化は直流四端子法によって精密級直流電位差計を用いて測定され、加重によって生じた不平衡電圧は直流増幅器を通してレコーダで記録された。試料電流は未処理炭素繊維で0.02mA、GF-3,000では1 mAであった。かかる電流領域では試料への通電による加熱の影響は全く認められず、またオーム(Ohm)の法則が充分適用される。特に未処理炭素繊維では電流を増大すると雑音も大きくなり、この電流値は測定上

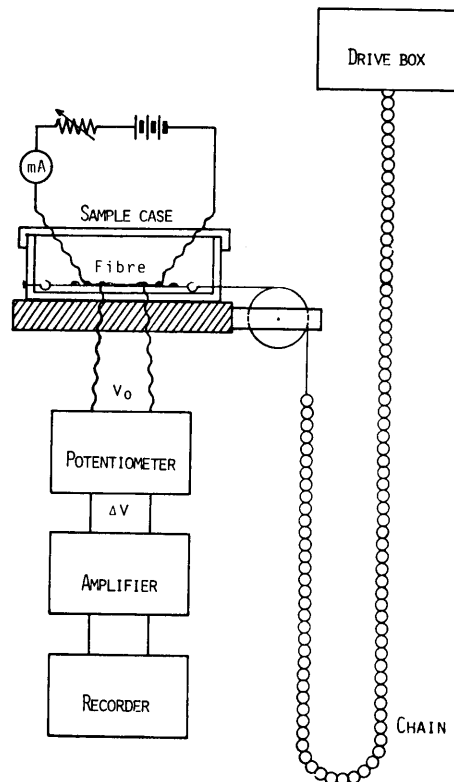


Fig.5-9. Outline diagram for measurement of piezo-resistance effect of vapor-grown carbon fiber.

で最も効果的なものである。なお、本実験では雰囲気温度の変化による試料抵抗の変動を防ぐため、ピエゾ素子はプラスチック製の容器に納められている。前節で示したように、300 K付近では、未処理 (as-prepared) 炭素繊維は 1 Kの温度変化に対して 0.03%の抵抗変動を示し、また GF-3,000 では 0.06% / K である。試料容器を用いることにより雰囲気温度の変化に伴う抵抗変動は全く発生せず、また張力下の試料の断熱膨張に伴う温度の降下も 0.004% / K 以下と計算され<sup>(19)</sup>、温度変動の実験結果への影響はほとんど無視できる。なお、未処理炭素繊維ならびに GF-3,000 の応力と歪の関係は第 7 章で示す方法によって求められ、Fig.7-1 に示されている応力-歪曲線 (Stress - Strain Curve) を用いて算出した。未処理炭素繊維、GF-3,000 とも歪 ( $\epsilon$ %) は応力 ( $\sigma$  t/cm<sup>2</sup>) に対して直線的に変化し、その関係は (5-1) 式のように表わされる。

$$\begin{aligned} \text{as prepared carbon fiber} & \quad \epsilon = 0.29 \sigma \\ \text{graphitized fiber (GF-3,000)} & \quad \epsilon = 0.05 \sigma \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (5-1)$$

以上よりピエゾ抵抗効果 ( $\Delta R/R_0$ ) が応力、歪の関数として求められる。なお、 $R_0$  は電圧端子間の抵抗  $R_m$  より、加重される  $L_s$  の部分の抵抗値に換算されたものである。

< 5.3.2 > 実験結果

Fig.5-10(a)(b)に未処理炭素繊維およびGF-3,000のピエゾ抵抗効果を示す。図から明らか

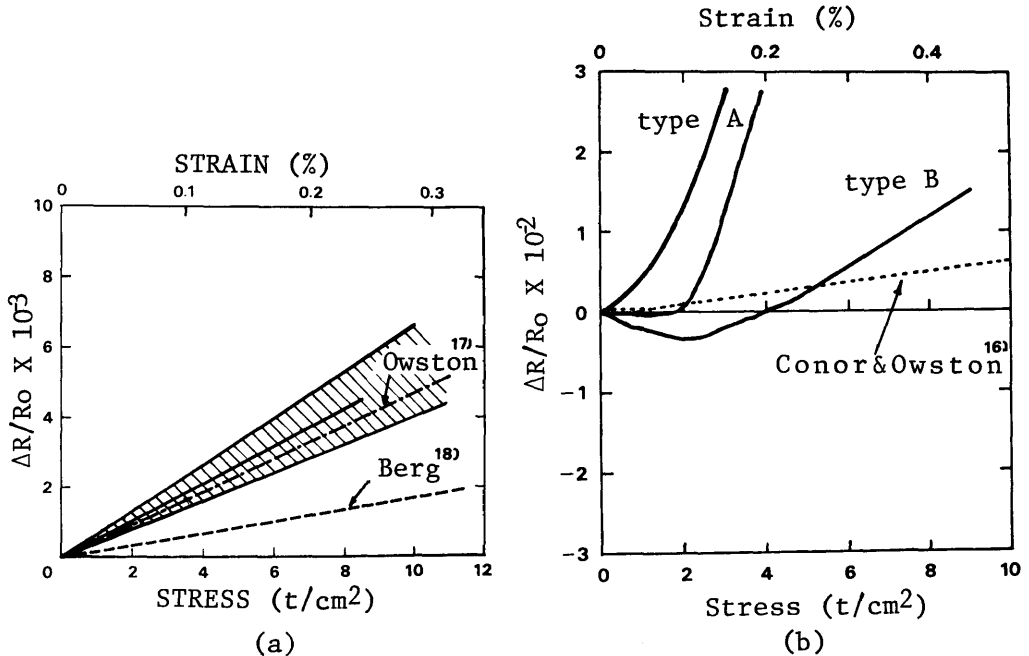


Fig.5-10. Change in relative resistance of the vapor-grown carbon fiber as function of stress and strain; (a) vapor-grown carbon fiber as prepared and (b) heat-treated at 3000 °C (GF-3000).

うに、未処理炭素繊維の $(\Delta R/R_0)$ は応力の増加と共に直線的に増加する。測定結果は図の斜線の範囲でばらついているが、平均的に $(\Delta R/R_0)=0.06\sigma$ なる関係を有し、 $\sigma=5\text{ t/cm}^2$ に対して $(\Delta R/R_0)=0.3\%$ である。一方、GF-3,000の特性は複雑であり、図(b)は典型的な2例である。タイプ (type) Aは加重の初期において $(\Delta R/R_0)\approx 0$ であり、その後、直線的に $\alpha=(\Delta R/R_0)/\sigma=1.4$ なる勾配で増加する。またタイプ Bは加重の初期において負の極小値を示し、つづいて $\alpha=0.57$ なる勾配で直線的に増加する。GF-3,000の直線的部分の変化率 $\alpha$ は、未処理繊維に比較して約一倍以上大きいのが注目される。なお図中に、これまで測定された有機前駆体炭素繊維のピエゾ特性の一例<sup>(16)~(18)</sup>を比較のため、点線あるいは破線で示してある。有機前駆体炭素繊維のピエゾ抵抗効果<sup>(20)</sup>は、未処理炭素繊維あるいはGF-3,000の特性のいずれかに類似したものである。

Fig.5-11は試料の破壊限界内で加重を反復して印加した場合の抵抗変化である。未処理炭素繊維は、加重の増加とともに $(\Delta R/R_0)$ は直線的に増加するが、加重を減少する場合には初め $(\Delta R/R_0)$ がほとんど変化せず、その後直線的に減少する履歴現象を呈する。しかし $\sigma=0$ では $(\Delta R/R_0)=0$ となり残留抵抗変化(Permanent Change in Resistance)は発生しない。さらに加重を反復して印加する場合も同様の曲線上を変化し、履歴現象の再現性は極めて高い。かかる履歴現象の大きさは試料によって異なるが、ここでの例はその効果が比較的大きいものである。Fig.5-11(b)は

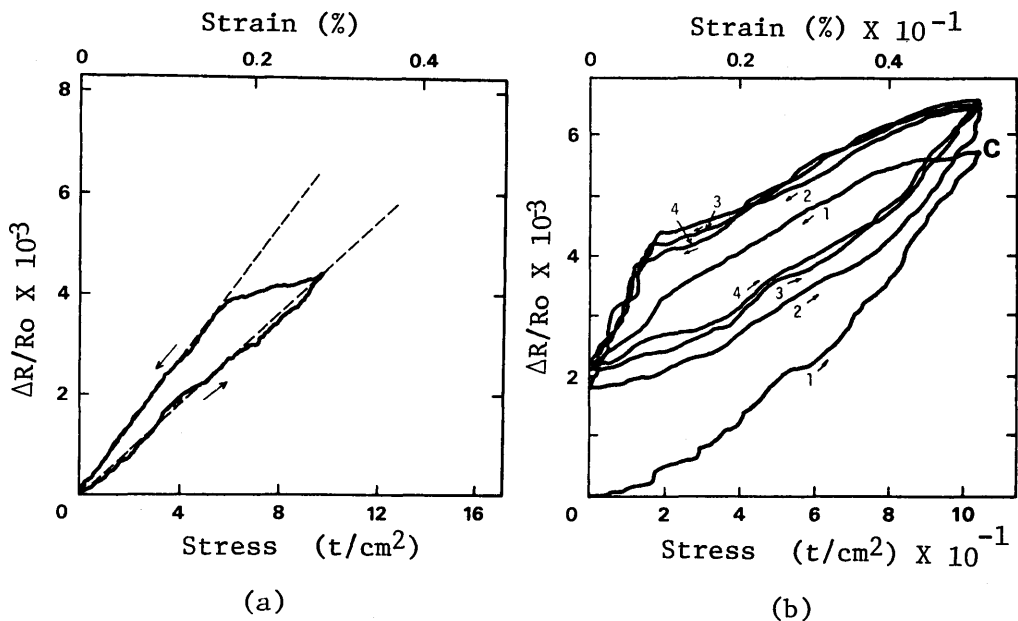


Fig.5-11. Changes of relative resistance with cyclic loading; (a) a vapor-grown carbon fiber as-prepared state and (b) heat-treated at 3000°C(GF-3000).

Fig.5-10(b)で示したタイプAの試料の反復加重に対する $(\Delta R/R_0)$ の変化である。GF-3,000は反復加重に対してきわめて特異な変化を示す。最初の加重に対して $(\Delta R/R_0)$ は二次曲線的に上昇し、加重を減ずる場合は初めの曲線上をもどらず上に凸なカーブを描いて減少する。 $\sigma = 0$ では $(\Delta R/R_0) \approx 0.2\%$ の残留抵抗が生じる。さらに加重を反復すると、不規則であるが $(\Delta R/R_0)$ はほぼ同様の曲線を描く。なお、さらに加重を増加すると、図中に示すC点はより高い $(\Delta R/R_0)$ の値に移動するものの前と同様な変化を繰り返し、再び1つの特性曲線に収束していく。

Fig.5-12は、未処理炭素繊維の分銅を用いた瞬間加重に対する $(\Delta R/R_0)$ の変化である。図(a)に示すように、加重を瞬時に印加し、長時間放置する場合も $(\Delta R/R_0)$ は一定であり、しかる後、加重を除去した後も $(\Delta R/R_0) = 0$ となり残留抵抗は発生しない。この炭素繊維に3g~20gまで段階的に加重を印加する場合も $(\Delta R/R_0)$ が比例的に増加し、加重の印加、除去に対する変化もきわめて応答性が良好で、またクリープ(Creep)現象も看取されない。すなわち未処理炭素繊維の $(\Delta R/R_0)$ は加重速度(連続加重と瞬間加重)や加重印加時間には無関係であり、単に応力に対して比例的に変化することが自明であろう。

Fig.5-13は、GF-3,000に瞬間加重を印加した場合の $(\Delta R/R_0)$ の時間的变化である。 $(\Delta R/R_0)$ の挙動は前述した未処理炭素繊維の場合と著しく異なる。Fig.5-13(a)はFig.5-10(b)で示したタイプAの繊維の場合であり、比較的低い応力に対して負の $(\Delta R/R_0)$ を有し、ここで瞬間加重に用いた応力は $(\Delta R/R_0)$ が負の領域に相当している。ここで注目されることは加重を一定に保つ場合に $(\Delta R/R_0)$ が変化し、約1分後に一定値に安定するクリープ(Creep)現象を呈することである。加重を除去する場合も同様に一種の緩和現象が認められ、正あるいは負の残留成分に収束する。特に、瞬間加重ではしばしば負の残留抵抗成分が観測され、これは連続加重実験では見られなかった現象である。Fig.5-13(b)はFig.5-10(b)で示したタイプAの繊維に3~20gの段階的加重を反復して印加した場合の $(\Delta R/R_0)$ の変化である。加重の増加とともに $(\Delta R/R_0)$ の波形は歪んだものとなり、 $(\Delta R/R_0)$ は加重に対して比例していない。加重が増大すると反復回数と共に $(\Delta R/R_0)$ の波形は著しく再現性が低下し、20g加重では繊維内に微小クラックが発生していることも推定される。なおこの応力はGF-3,000の引っ張り強度(直径 $10\mu\text{m}$ ,  $40\text{ t/cm}^2$ )の50%に相当しており、繊維の破断応力には至っていない。以上より、黒鉛繊維(GF-3,000)では、 $(\Delta R/R_0)$ は加重速度、加重の印加時間ならびに加重サイクルに大きく影響されることが知られた。特に、連続加重条件では残留抵抗は常に正であったが、瞬間加重条件では正あるいは負に不規則に変動し、黒鉛繊維のピエゾ抵抗効果が加重速度に極めて敏感であることが指摘される。また以上の結果は、GF-3,000は微視的に見て応力に対する伸縮性(elasticity)が乏しいことの反照と考えられる。

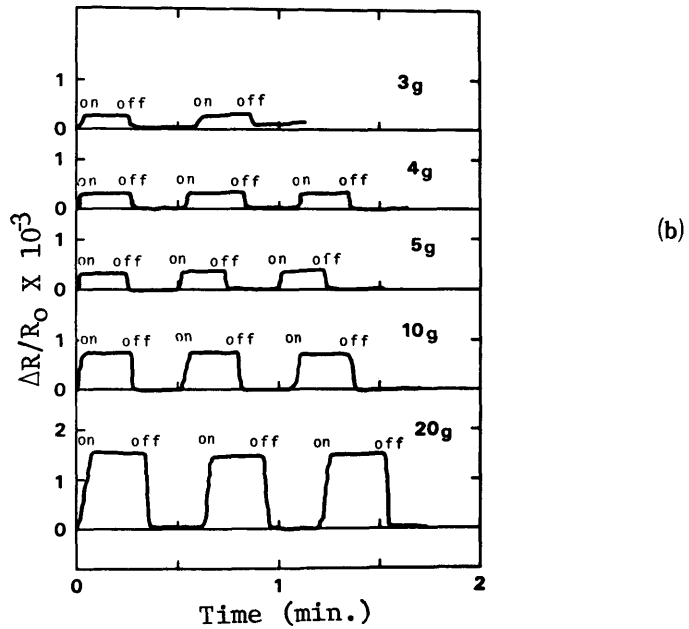
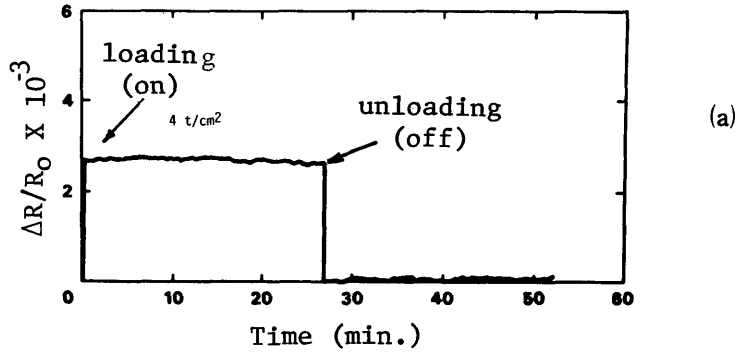


Fig.5-12. Time dependence of relative resistance (a), and effect of repeated applications of a small load (b) on the as-prepared vapor-grown carbon fiber.

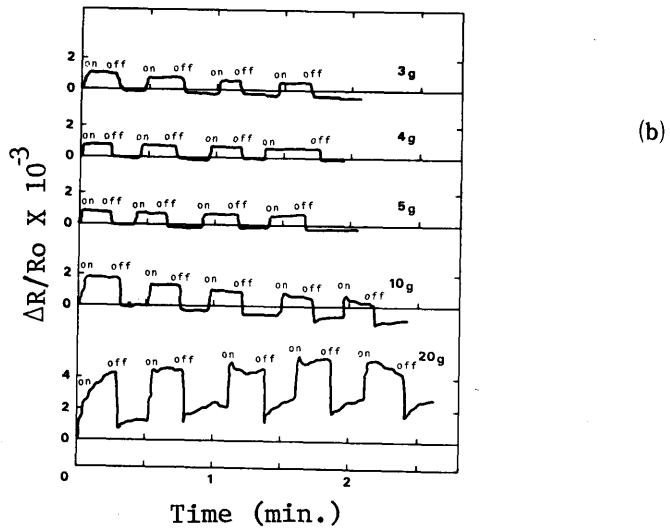
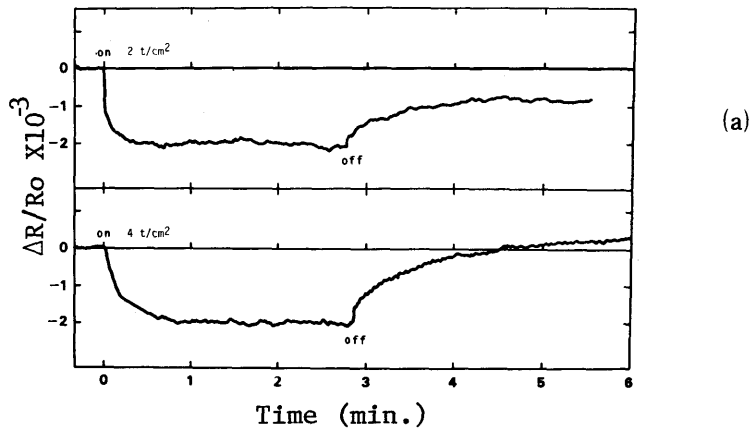


Fig.5-13. Time dependent resistance effect (a), and effect of repeated applications of a small load (b) on graphitized fiber (GF-3000).

### < 5.3.3 > 実験結果の検討

#### (A) 有機前駆体炭素繊維に関するピエゾ抵抗効果との比較

これまでに報告された有機前駆体炭素繊維に関するピエゾ抵抗効果は極めて多様であり、また実験に使用された炭素繊維はいずれも市販品のため、製造法や構造など種々不明な点が多く、その結果の解釈を困難にしている。ここでは、本実験結果と対照しながら、有機系炭素繊維のピエゾ抵抗効果のキャラクタリゼーションを試みる。

Conor and Owstonは弾性率が $2,300 \sim 3,800 \text{ t/cm}^2$ の市販炭素繊維（前駆体、製造温度不明）のピエゾ抵抗効果についてFig.5-14に示す結果を得た<sup>(16)</sup>。多くの場合、Fig.5-14(a)のタイプで

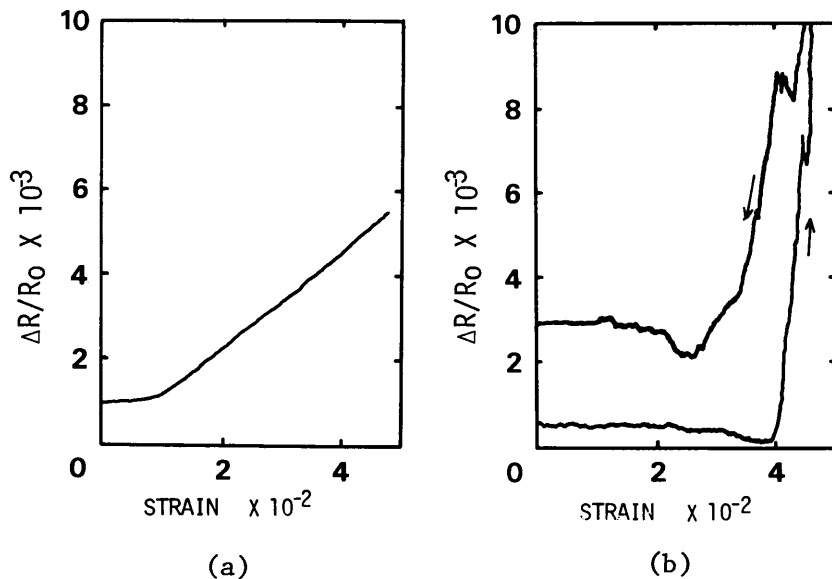


Fig.5-14. Fractional change in resistance as a function of strain on organic precursor carbon fiber reported by Conor and Owston<sup>(16)</sup>.

あり( $\Delta R/R_0$ )歪の再現性は良好であったが、Fig.5-14(b)のような不規則的な変化を示し、かつ残留抵抗を生ずる場合もあった。図(a)の挙動はFig.5-10中に比較して示したようにGF-3,000のタイプAとよく似ているが、( $\Delta R/R_0$ )の値は約一桁低い。図(b)もGF-3,000で観測されたヒステリシス現象と同様であり、この有機系炭素繊維のピエゾ抵抗特性はGF-3,000型といえ、比較的高温で熱処理された黒鉛質炭素繊維と推定される。

Owstonは耐炎質PAN系炭素繊維（Fireproof Carbon Fiber）についてFig.5-15(a),(b)の結果を得た<sup>(17)</sup>。図(a)は( $\Delta R/R_0$ )歪が直線的に変化するもので、Fig.5-10(a)に示したように気相成長炭素繊維ときわめて良く一致している。一方、図(b)(1)~(3)に示すように、低歪の領域で非

直線的变化を呈する試料もあり、その挙動はGF-3,000と似ている。さらに、瞬間加重や一定応力下での $(\Delta R/R_0)$ の時間的变化は、図(c)に示すようにクリープ現象や残留抵抗効果を呈し、GF-3,000の挙動に近いものである。Owstonの結果は、一部は未処理炭素繊維と、一部はGF-3,000と定性的に一致し、用いられた炭素繊維に構造的不均一性があることが指摘されよう。

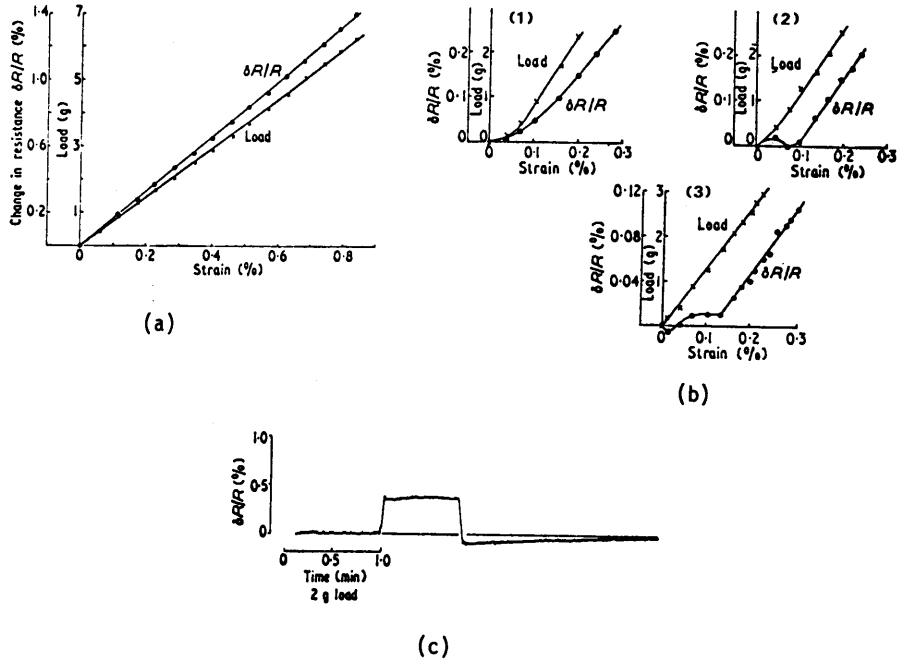


Fig.5-15. Fractional change in resistance with strain; (a) linear fiber, (b) initial non-linearity and (c) time dependent resistance effect on commercial carbon fiber reported by Owston<sup>(17)</sup>.

この他に、Berg<sup>(18)</sup>あるいはFischbachら<sup>(21)</sup>は、 $(\Delta R/R_0)$ -歪が直線的变化を呈するもの、またはFig.5-16に示すように歪が小さい領域で $(\Delta R/R_0)$ が負になり、GF-3,000のタイプBに匹敵する特性のものなどを見出している。そして比較的結晶性の低い炭素繊維は直線的变化を、高結晶性炭素繊維にあっては負の $(\Delta R/R_0)$ を有することを明らかとしており、従ってこのBergらの結果はGF-3,000のタイプBと類似のものと言えよう。

このように有機前駆体炭素繊維のピエゾ抵抗効果に関して多くの特性が報告されたものの、一定の傾向に乏しかったのは、試料の素性が不明であり、且つ試料内の構造不均一性によるものと考えられる。本実験結果と対照することにより、未処理炭素繊維、黒鉛繊維 (GF-3,000)のタイプAあるいはBのいずれかに類別されることが明らかである。



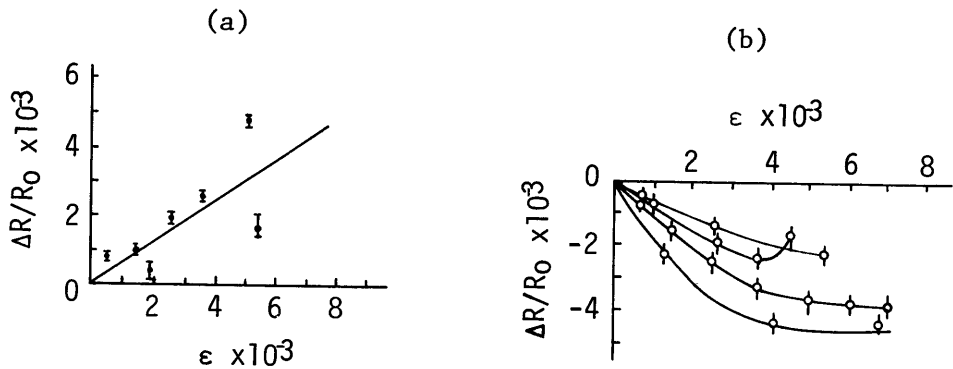


Fig.5-16. Relative increase in resistance( $\Delta R/R_0$ ) of commercial graphite fiber (Whittaker II) (a), and decrease in ultrahigh modulus graphite fiber (Celanese) (b) (18).

(B) 炭素繊維に関するピエゾ抵抗効果の考察

一般に電気抵抗の歪（あるいは応力）に対する感度は、素子の形状変化および歪による抵抗率の変化の和として表わされる<sup>(19)</sup>。半径が  $r$ 、長さ  $l$  なる円柱状の素子を考えると、素子の抵抗  $R$  は

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \dots \dots (5-2)$$

ここで  $\rho$ ；抵抗率、 $A = \pi r^2$  である。引っ張り応力を  $\sigma$  とすると、 $\sigma$  に対する  $R$  の感度 - ひずみ感度（ゲージ率） $G$  は、

$$G = \frac{dR}{R} \cdot \frac{1}{d\sigma} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \sigma} + \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial \sigma} - \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial \sigma} \quad \dots \dots (5-3)$$

となる。ここでピエゾ抵抗係数  $\pi$  を

$$\pi = \left( \frac{1}{\rho} \right) \frac{\partial \rho}{\partial \sigma} \quad \dots \dots (5-4)$$

とする。  $\pi$  は引っ張り応力によって材料の抵抗率が変化する項を表わしている。また歪  $\epsilon$  を

$$\epsilon = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial \sigma} \right) \quad \dots \dots (5-5)$$

とすると

$$G = \pi + \epsilon (1 + 2\nu) \quad \dots \dots (5-6)$$

となる。ただし $\nu$ はポアソン比 (Poisson's Ratio) であり

$$\nu = -\frac{dr}{r} \times \frac{l}{dl} \quad \dots \dots (5-7)$$

なる表式で与えられる。

気相成長炭素繊維およびGF-3,000に関するポアソン比 $\nu$ はSmithによって求められた種々の炭素繊維に関する超音波弾性定数<sup>(81)</sup>から類推して

$$\begin{aligned} \nu &= 0.2 \text{ (as-prepared Carbon Fiber)} \\ \nu &= 0.4 \text{ (GF-3,000)} \end{aligned} \quad \dots \dots (5-8)$$

と考えられる。これを用いて、(5-6)式より炭素繊維および黒鉛繊維のピエゾ抵抗係数 $\pi$ が求まり、その結果をTable 5-2に示す。なおGF-3,000では、 $(\Delta R/R_0) - \sigma$ が直線の関係を示し、 $\sigma$ が比較的大きい場合 (Type A) と、 $(\Delta R/R_0)$ が負の極小を示す領域との二箇所に関して計算された。表より、ピエゾ抵抗係数 $\pi$ は未処理炭素繊維で負、GF-3,000では低応力では負、高応力下では正

Table 5-2. Estimated piezo-resistance coefficients of vapor-grown carbon fiber and graphite fiber heat-treated at 3000°C.

	Vapor-grown carbon fiber	Graphite fiber (GF-3000)	
		Type A ( $\sigma > 2t/cm^2$ )	Type B ( $\sigma \leq 2t/cm^2$ )
$\Delta R/R_0$	0.4 %	2 %	-0.33 %
$\sigma$ (stress $t/cm^2$ )	5	3	2
E (Young's modulus)	3500 $t/cm^2$	2000 $t/cm^2$	2000 $t/cm^2$
$\nu$ (Poisson's ratio)	0.2	0.4	0.4
$\epsilon(1 + 2\nu)$	0.002	0.0027	0.0018
$\Pi$ ( $cm^2/t$ )	-0.0012	0.00397	-0.00345

となっていることがわかる。また抵抗変化 $(\Delta R/R_0)$ に対して、未処理炭素繊維では外形上の変形が主要な因子となり、一方、GF-3,000では応力による抵抗率の変化が主要な機構となっている。

炭素繊維のピエゾ抵抗係数 $\pi$ を論ずる場合は、炭素繊維の持つ結晶学的特殊性を考慮する必要がある。すなわち、ここでは極めて高い電気抵抗率の異方性を有する結晶子 (異方性係数  $\approx 10^3 \sim 10^4$ ) が繊維軸に沿ってほぼ平行に配列していること、およびこれは多結晶物質であり各結晶子間に比較的高い界面抵抗成分が存在することである。かかる炭素繊維に応力が印加されると、各結晶子は再配列してより高い配向度を有するようになり、従って電気抵抗率は減少する。一方、歪の増大とと

もに結晶子間の接触圧力は減少し、結晶子の界面抵抗は増加すると考えられる<sup>(16)~(18)</sup>。この他にも、炭素結晶子に圧力が印加されたことによる結晶子自身の抵抗率の変化、つまり量子的效果も考慮する必要があろう。すなわち、Samara<sup>(32)</sup>は板状の熱分解黒鉛の  $c$  軸方向に圧力が印加される場合、 $a-b$  面に沿った電気抵抗率が減少することを見出しており、これは圧力により黒鉛層面間隔が減少して各炭素原子が接近する結果、上下  $\pi$  バンドの重なり (overlap) が増してキャリア数が増加するためと考えた。炭素繊維および黒鉛繊維のピエゾ係数  $\pi$  は、このような種々の要因の兼ね合いで決定されると考えられ、Berg あるいは Owston による配向説、境界抵抗説などのように単一の要因による説明は不適當と考えられる。

未処理炭素繊維のピエゾ抵抗係数  $\pi$  が負となるのは、主に結晶子の再配列による効果とみられる。Fig.3-4 で示したように、未処理炭素繊維では繊維軸に対して傾斜して配列している結晶子が相当数存在している。応力によって炭素繊維が伸びる際に、各結晶子が繊維軸に対してより平行に配列し、電流経路が減少するものと考えられる。しかし圧力による量子効果は、ここでは結晶子径がわずかに数  $10 \text{ \AA}$  と極めて小さく、黒鉛のバンドも形成されていないため、不適合である。全体として、 $\varepsilon(1+2\nu)$  なる形状効果に支配されるため、ここでは  $(\Delta R/R_0)$  は正に増加する。

一方、GF-3,000 では黒鉛層面は正確に繊維軸と平行であり、ここでは応力による結晶子再配列の効果は生じないであろう。歪が小さい領域で  $\pi$  が負となる原因として、圧力による量子効果が適当と思われる。応力が小さい間、引っ張り応力は繊維を圧縮する方向に作用し、結果として Fig.4-10 に示した円筒状単結晶に対して放射状の圧力が働き、円筒状単結晶の抵抗率が減少すると考えられる。しかし、さらに応力が増加すると結晶粒界の接触圧力が減少して電気抵抗が増加する要因が支配的となり、 $\pi$  が正に転ずるものと考えられる。GF-3,000 の  $(\Delta R/R_0)$ -応力の曲線で立ち遅れがみられるのは種々の効果が相補しあう結果として、またクリープ現象や残留抵抗は結晶粒子間の接触抵抗の永久変化あるいは粒界抵抗が上昇してジュール熱が発生して粒子接触が破壊されたため<sup>(17)</sup>と考えられる。GF-3,000 ではかかる接触抵抗が  $(\Delta R/R_0)$  のヒステリシス現象や反復加重による不規則な変化の主要な原因と考えられる。なお、GF-3,000 でタイプ A, B の異なる特性がみられるのは、< 5.2.2 >(C)でも述べたように結晶完全性にばらつきがあるためと思われる。

#### < 5.3.4 > まとめ

気相成長炭素繊維およびそれを 3,000 °C で熱処理して生成した黒鉛繊維 (GF-3,000) のピエゾ抵抗効果についての実験を行ない、その機構を解析した。また従来から報告されている有機系炭素繊維のピエゾ抵抗効果と比較検討した。得られた主な知見を要約すると次の通りである。

1) 気相成長炭素繊維に引っ張り応力を印加した場合、ピエゾ抵抗効果  $(\Delta R/R_0)$  は応力、歪に対して正に直線的に増加し、平均的に  $(\Delta R/R_0) = 0.06\sigma$  ( $\sigma$  は応力) なる関係を示す。反復加重に対して  $(\Delta R/R_0)$ - $\sigma$  特性に若干のヒステリシス現象があるものの、その再現性はきわめて良好で残留抵

抗効果も発生しない。

2) 黒鉛繊維(GF-3,000)に引っ張り応力を印加する場合の $(\Delta R/R_0)$ - $\sigma$ 特性は、タイプA、Bの二種類に大別された。タイプAは比較的低い応力に対して $(\Delta R/R_0) \approx 0$ であり、その後 $(\Delta R/R_0)$ が正で直線的に増加する。タイプBは低応力領域で $(\Delta R/R_0)$ が負の極小値を示し、その後正に転じ単調に増加する。GF-3,000の $(\Delta R/R_0)$ は未処理炭素繊維より約一桁大きい値である。GF-3,000の $(\Delta R/R_0)$ は $\sigma$ に対してヒステシス現象や残留抵抗効果を呈し、また一定加重を継続して印加する場合にはクリープ現象がみられる。

3) 気相成長炭素繊維のピエゾ抵抗効果 $(\Delta R/R_0)$ では、応力による形状の変化が主要な機構となっている。ピエゾ抵抗係数 $\pi$ は負に見積もられるが、これは応力による結晶子の再配列によるためと考えられる。

4) 黒鉛繊維のピエゾ抵抗効果 $(\Delta R/R_0)$ は、応力による形状変化よりもむしろ応力による繊維抵抗率の変化すなわちピエゾ抵抗係数 $\pi$ に支配されたものである。 $\pi$ は低応力領域では負であり黒鉛層面に垂直に印加された圧力による量子効果に原因したものとして、高応力下では $\pi$ は正となり結晶子間の接触圧力の低下による抵抗率の増加によるものと考えられる。

5) これまで報告された有機系炭素繊維に関する $(\Delta R/R_0)$ - $\sigma$ の関係は、極めて多様で一定の傾向が見出されなかった。しかし、それらの特性は気相成長炭素繊維型あるいは黒鉛繊維(GF-3,000)型のいずれかに類別することができる。有機系炭素繊維のピエゾ抵抗効果が極めて多様であるのは、構造上の不均一性に原因するものと考えられる。

## § 5.4 結 言

本章では気相成長炭素繊維ならびに熱処理繊維の抵抗率とピエゾ抵抗効果について論じた。気相成長炭素繊維の室温電気抵抗率は生成温度の割に低く、炭素層面の配向性に起因していることを示した。また熱処理温度に伴う抵抗率の変化は、この炭素繊維が易黒鉛化性を有することの反映であり、Mrozowskiのモデルで定性的に説明された。また炭素繊維のピエゾ抵抗特性を解析し、未処理炭素繊維と黒鉛繊維とではその特性が著しく異なることを明らかとし、その現象を定性的に解析した。以上の結果は、一般の有機系炭素繊維や他の炭素材料の電気抵抗率およびピエゾ抵抗特性の解釈に有効な知見を与えることができる。

## 第 5 章 文 献

- (1) L.Meyer:Z.Krist. 109, 61 (1957)
- (2) M.Hillert and N.Lange:Z.Krist. 111, 24 (1958)
- (3) R. Bacon:J. appl. Phys. 31, 283 (1960)
- (4) T. Koyama, M.Endo and Y. Hishiyama : Japan.J. appl. Phys. 13, 1933 (1974)
- (5) A. Shindo:Report of the Government Industrial Research Institute,Osaka, No.317 (1961)
- (6) T. Yamaguchi:Carbon 2, 95 (1964)
- (7) D. Robson, F. Y. I. Assabghy and D. J. E. Ingram: J. Phys. D : appl. Phys. 5, 169 (1972)
- (8) T. Tsuzuku *et al.*: 9th Biennial Conference on Carbon, P45 (1969)
- (9) C. Herinckx: *ibid.*, P46 (1969)
- (10) A. A. Bright and L. S. Singer : 13th Biennial Conference on Carbon, P100 (1977)
- (11) R. Bacon: Chemistry and Physics of Carbon **Vol. 9**, 1 (1973)
- (12) 遠藤, 小山: 固体物理 12, 1 (1977)
- (13) H. M. Ezekiel: J. appl. Phys. 41, 5351 (1970)
- (14) 小山, 遠藤: 応用物理 42, 690 (1973)
- (15) T. Koyama and M. Endo: Japan. J. appl. Phys. 13, 1175 (1974)
- (16) P. C. Conor, C. N. Owston: Nature 223, 1146 (1969)
- (17) C. N. Owston: J. Phys. D : appl. Phys. 3, 1615 (1970)
- (18) C. A. Berg, H. Cumpston, A. Rinsky: Textile Research J. 42, 486 (1972)
- (19) D. R. Hunt, G. M. Jenkins and T. Takezawa: Carbon 14, 105 (1976)
- (20) W. N. Reynolds: Chemistry and Physics of Carbon, **Vol. 11**, 91 (1973) Marcel Dekker, INC. New York
- (21) Fischbach *et al.*: 13th Biennial Conference on Carbon 298 (1977)
- (22) 遠藤, 臼井, 小山: 電気関係学会東海支部連合大会 P104 (1977)
- (23) R. O. Grisdale, A. C. Peister, W. van Roosbroeck: Bell Syst. tech. J. 30, 271 (1951)
- (24) C. A. Klein : J. appl. Phys. 33, 3338 (1962)

- (25) S.Mrozowski *et al.* : Phys. Rev. **85**, 609, **86**, 1056 (erratum) (1952)
- (26) 大谷, 木村 : 炭素繊維 (1972) 近代編集社
- (27) D. E. Soul : Phys. Rev. **112**, 698 (1958)
- (28) J. C. Bowman, J. A. Krumhansl and J. T. Meers : Industrial Carbon and Graphite, P 52 (1958)
- (29) H. Akamatsu *et al.* : Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 574 (1956)
- (30) Robert H. K : Whisker Technology 135 (1970) John Wiley & Sons, Inc.
- (31) R. E. Smith : J. appl. Phys. **43**, 2555 (1972)
- (32) G. A. Samara and H. G. Drickamer : J. chem. Phys. **37**, 474 (1962)

## 第6章 気相成長炭素繊維におけるキャリアの輸送現象

### § 6.1 序 言

炭素繊維の構造ならびにその物理的特性が、その高い技術的可能性のため最近非常に注目されていることを第1章で示した。一般に炭素繊維はポリアクリロニトリル (PAN), レーヨン, ビッチから生成される有機繊維を熱処理炭化して形成される。その構造モデルは高分解能電子顕微鏡観察により概ね明らかとなりつつあり<sup>(1)</sup>, 炭素六角網平面がほぼ平行になった一群 (細長いポアを中心を持つ一種のフィブリル<sup>(1)</sup>) が繊維軸方向に長く伸びている構造モデルが提案されている。かかる炭素繊維の電子的性状は固体物性的には一種の二次元電子流体と考えられ, これまで全く取り扱われたことのない興味深い研究対象と考えられる<sup>(2)~(4)</sup>。一方, 炭素材料の側からも, これまでの炭素材料にはない風変わりな構造を有する新しい特殊材料という点で, その電子物性にも関心が高まっている。炭素繊維の電子的特性のうち, 基本的特性である磁気抵抗効果や熱電効果については, 種類の炭素や黒鉛材料に関して研究されてきたように, 易黒鉛化性あるいは難黒鉛化性と電子物性との関係について調べられている。これまでにPAN系炭素繊維を中心に, Yamaguchi<sup>(1)</sup>, Tsuzuku<sup>(3)(4)</sup>, Robson<sup>(5)</sup>らによって研究されている。また, やや関わり合いのある研究例として, 反磁性磁化率の異方性に関するFischbachらの研究もある。

一方, 1,100°C付近の温度でベンゼンと水素の混合気体を熱分解して得られる気相成長炭素繊維は, 年輪状構造であり繊維軸の周囲に同心状に配列した大きさが約10Åの炭素層面より構成されている。生成されたままの状態では, 有機前駆体炭素繊維と同じように乱層構造であるが, 2,800~3,000°Cの熱処理により十分に黒鉛化される。黒鉛化の振る舞いは, 代表的な易黒鉛化性炭素であるアントラセン炭 (Anthracene Char) とほぼ同じである。この炭素繊維の構造や電子的特性の広範な研究の中で, 本節では気相成長炭素繊維の磁気抵抗効果ならびに熱電効果という比較的測定し易い二つのキャリアの輸送現象を調べた。ここでは, 磁気抵抗効果や熱電能と熱処理温度 (HTT), 雰囲気温度ならびに磁界との関係が測定されている。得られた結果は, 熱処理による構造変化に関係して考察され, またPAN系炭素繊維や単結晶黒鉛等の他の炭素物質の結果と比較して検討されている。特に,  $HTT > 2,800^{\circ}\text{C}$  の試料は黒鉛構造であり, Kleinによって確立された簡易二バンドモデル (STBモデル; Simple Two Band Model)<sup>(7)(8)</sup>が適用可能であることを示し, これを応用して黒鉛繊維の輸送パラメータを解析し, 定性的考察を行なった。その結果, これまで知られていない興味あるキャリアの輸送現象が見出された。

## § 6 . 2 磁気抵抗効果

### < 6 . 2 . 1 >

実験に用いた試料は第 2 章で示した方法により最高温度 1,080°C で黒鉛基板上に生成された気相成長炭素繊維およびこの炭素繊維を 1,300 ~ 3,000°C の各温度で熱処理したものである。熱処理の方法は第 4 章, 第 5 章で述べた方法と同様である。以下, 熱処理試料を GF - 1,800 (Graphite Fiber - Heat Treatment Temperature) 等と略称する。

磁気抵抗効果測定用の試料は Fig. 5 - 1 に示したものと同様であり, 試料の直径は 10 ~ 50  $\mu m$ , 長さは 1 ~ 2 cm で均一な直径を有している。磁気抵抗効果は通常の直流四端子法により, Fig. 6 - 1 に示す測定回路を用いた直流増幅法によって測定した<sup>(9)</sup>。試料電流は約 4 A/cm<sup>2</sup> となるよう

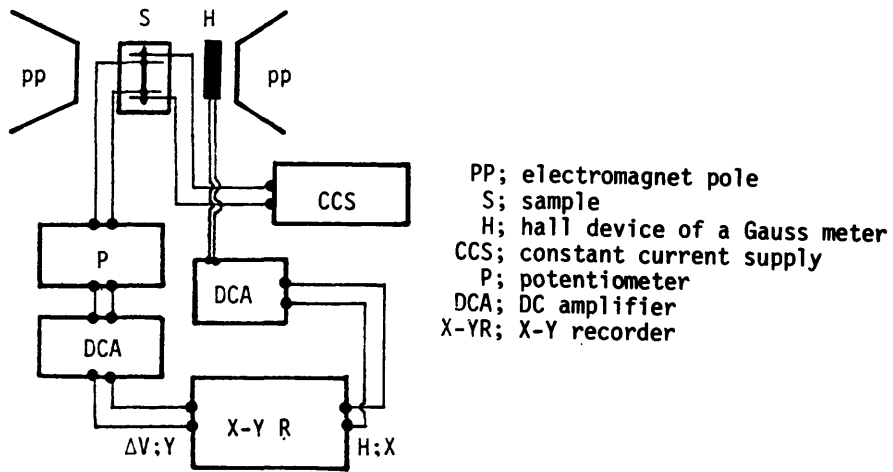


Fig.6-1. Schema of the electrical setup for magnetoresistance-effect measurement.

に設定した。

炭素繊維の磁気抵抗率 ( $\Delta\rho/\rho$ ) は, 外部磁界を印加しない場合の抵抗率を  $\rho \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , 磁界中での抵抗率を  $\rho_H \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  とすれば

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_H - \rho}{\rho} = \frac{\Delta V}{V} (\%) \dots\dots\dots (6-1)$$

である。

本研究に用いた実験装置では,  $\Delta V = 10^{-9} \text{ V}$  まで測定可能である。なお ( $\Delta\rho/\rho$ ) の測定は, ホール素子で検出された磁界の強さ B に対して,  $\Delta V$  を X-Y レコーダで記録して行なわれた。



炭素繊維の横磁気抵抗率  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  は繊維軸に直角に磁場を印加する場合であり、 $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  を磁界の強さの関数として  $B=0\sim 24\text{kG}$  の範囲で測定した。また  $(\Delta\rho/\rho)$  の方位依存性は、一定磁場中で繊維軸方向を、あるいは磁場を回転する方法によって調べられた。ここでは繊維軸を

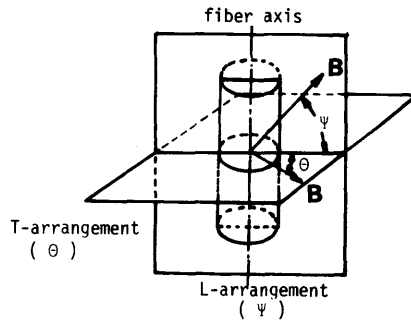


Fig.6-2. Schematic representation for measuring the magneto-resistivity anisotropy.

を含む平面内で磁場を回転する場合をL配置、また、繊維軸と直交する平面内で磁場を回転する場合の磁気抵抗効果をT配置とし、それぞれ  $\psi$  依存性、 $\theta$  依存性と称する(Fig. 6-2参照)。なお、本実験は  $4.2\sim 300\text{K}$  の各温度でHe Dewar瓶を用いて行なわれたが、試料ホルダーは、 $\psi$ 、 $\theta$  方向の回転機構を備えたものであり、実験に先立って試料の位置が較正された。

#### <6.2.2> 実験結果ならびに結果の検討

##### (A) 横磁気抵抗率の磁場依存性

77Kあるいは  $4.2\text{K}$  における気相成長炭素繊維ならびに熱処理炭素繊維の横磁気抵抗率  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  の磁場強度依存性をFig. 6-3, -4に示す。図中に、PAN系炭素繊維に関するRobson and Ingramらの結果<sup>(5)</sup>も比較のため示してある。

未処理炭素繊維の  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  は  $0.01\%$  以下と きわめて微小であり、高磁場下 ( $\approx 10\text{kG}$ ) でわずかに負であることが確認される程度である。HTT =  $1,800^\circ\text{C}$ ,  $2,000^\circ\text{C}$  の試料は負の効果を呈する。これらの試料は測定磁場範囲内 ( $B \leq 10\text{kG}$ ) では全面的に負であり、そのBに対する変化率は磁場の増大とともに急峻になる。HTT =  $2,000^\circ\text{C}$  の炭素繊維の  $4.2\text{K}$  における負の磁気抵抗率のより高磁場領域までの挙動をFig. 6-3(b)に示す。  $B = 17.5\text{kG}$  付近に  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  の極小があり、  $B > 17.5\text{kG}$  では正に転ずる傾向がみられる。なお、 $2,800^\circ\text{C}$  で熱処理されたPAN系炭素繊維<sup>(5)</sup>は、GF-1,800の特性に近似していることが分かる。

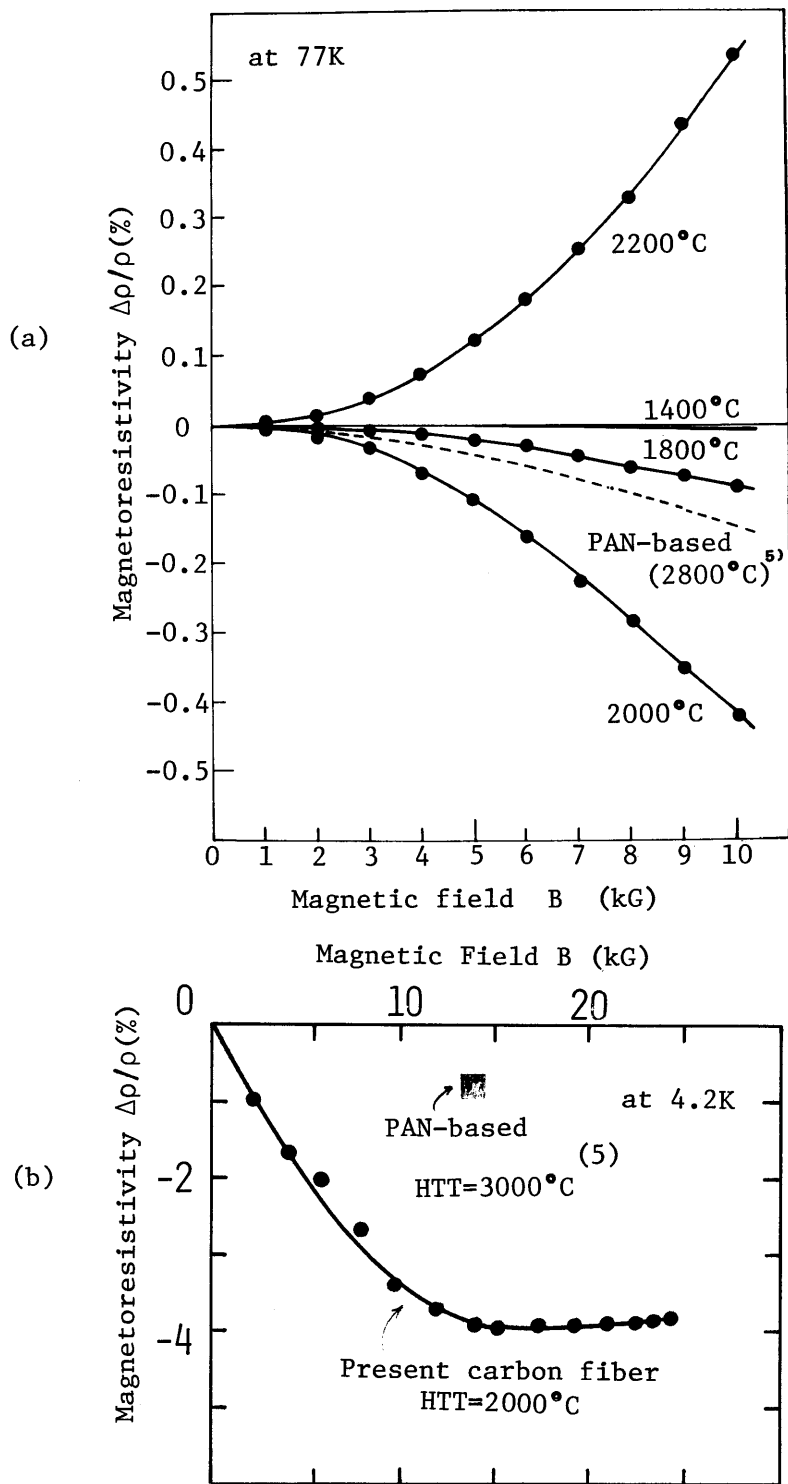


Fig.6-3. Magnetoresistivity for as-prepared sample and heat-treated carbon fiber at temperature 1400~2200°C measured at 77K (a), and negative effect on a fiber heat-treated at 2000 °C under low temperature (4.2K) and high magnetic field (b).

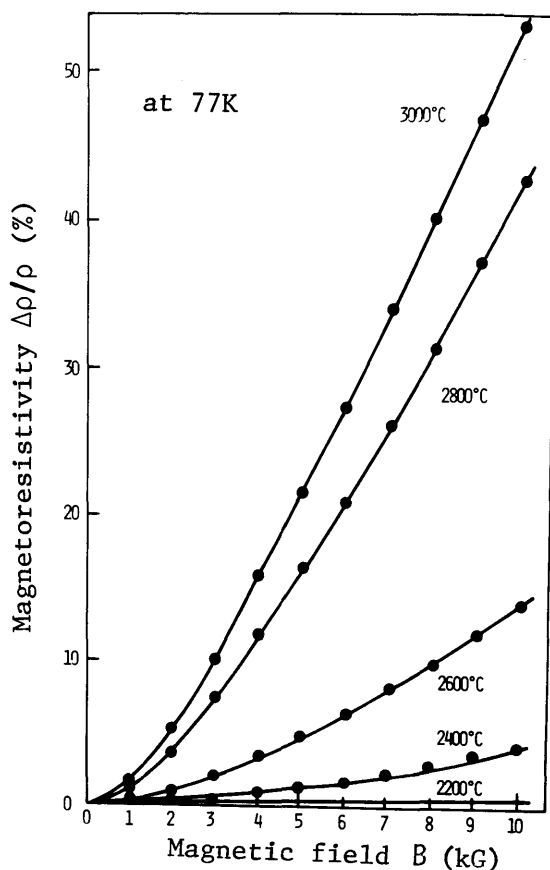


Fig.6-4. Magnetoresistivity for samples heat-treated at 2200 ~3000°C.

HTT > 2,200°Cでは  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  は正の符号であり、磁場とともに単調に増加し、その値はHTTが高くなるにつれて大きくなる (Fig. 6-4)。HTT = 3,000°Cの試料では10 kGにおいて  $(\Delta\rho/\rho)_\perp = 50\%$ になる。

金属や半金属の磁気抵抗率  $(\Delta\rho/\rho)$  は磁界の強さBに対して

$$(\Delta\rho/\rho) \propto B^r \quad \dots\dots\dots (6-1)$$

なる関係を有し、一般に  $r \approx 2$  であることが知られている。Kleinは、熱分解黒鉛(1,700°C以上で生成)に対しては  $(\Delta\rho/\rho)$  が  $B^2$  に依存して変化することを見出している<sup>(7)(8)</sup>。Fig. 6-3(a), 6-4の結果をlog-logプロットすることによってべき指数がその傾きから決定される。磁気抵抗率  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  が5~10%を超える場合は、 $r$ は  $(\Delta\rho/\rho)_\perp \lesssim 5\sim 10\%$ と

$(\Delta\rho/\rho)_\perp > 5 \sim 10\%$ の範囲で異なった値となる。得られた結果をTable 6-1に示す。

Table 6-1. The exponent  $\gamma$  of as-prepared as well as heat-treated carbon fibers, being determined by the slope of  $\log(\Delta\rho/\rho)-\log(B)$  graphs.

Sample (HTT)	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000°C
$(\Delta\rho/\rho)_\perp \lesssim 5\%$	2.0	2.0	2.0	1.9	1.7	1.7	1.7
$\gamma$ exponent of B							
$(\Delta\rho/\rho)_\perp \gtrsim 5\%$	2.0	2.0	2.0	1.9	1.5	1.4	1.4

一般に  $(\Delta\rho/\rho) \propto B^2$  なる関係が満されるのは、 $(\Delta\rho/\rho) \leq 10\%$ なる比較的低磁場 ( $B < 3$  kG) においてであるが<sup>(7)~(10)</sup>、本繊維の場合、 $HTT \leq 2,200^\circ\text{C}$ の試料においては10kGまでは  $B^2$  則が成立し、 $HTT \geq 2,400^\circ\text{C}$ の高温処理繊維については  $B^2$  則は成立しない。このずれの傾向は、黒鉛の磁気抵抗効果に関する最近の研究と一致している<sup>(8)</sup>。黒鉛において  $(\Delta\rho/\rho)$  が  $B^2$  則からずれるのは低質量の少数キャリアの存在に帰されているが<sup>(8)(12)</sup>、必ずしも明確とはなっていない。一方、 $HTT \leq 2,200^\circ\text{C}$ では  $B^2$  則が成立しているが、結晶欠陥を多量に含み黒鉛型のバンド構造が形成されていない試料における  $B^2$  則の成立機構は、欠陥散乱によるキャリアの移動度の低下に原因すると推定されている<sup>(11)</sup>。

#### (B) 磁気抵抗率の熱処理温度依存性

Fig. 6-5は77K, 10kGにおける  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  を熱処理温度の関数として示したものである。比較のためPAN系炭素繊維<sup>(5)</sup>、メタン ( $\text{CH}_4$ ) を熱分解して生成された熱分解黒鉛 (PG)<sup>(10)</sup> およびバルク状の易黒鉛化性炭素についての結果<sup>(9)</sup>も示してある。図から明らかのように、気相成長炭素繊維では、 $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  は  $HTT = 2,000^\circ\text{C}$ 付近に負の極小があり、 $HTT = 2,200^\circ\text{C}$ をさほど下まわらない所で正に転じる。この変化は易黒鉛化炭素と同様であり、正、負両効果の相補作用の結果として定性的に説明される<sup>(13)</sup>。負の磁気抵抗効果はPAN系炭素繊維をはじめ種類の炭素材料においても観測されており、微小結晶子境界での散乱現象、すなわち一種の寸法効果 (Size Effect) とするFujitaの解釈や<sup>(13)</sup>、エネルギーバンドに及ぼす磁場の効果を考慮してキャリア数の増加に着目したYazawaのモデル<sup>(14)</sup>があるが、定説には至っていない。本繊維における負の効果は、第4章で示したように炭素繊維が乱層構造を有しているHTT領域で観測される。すなわち、他の炭素材料の場合とも対比して<sup>(9)</sup>、負の磁気抵抗効果は乱層構造性と関係した現象であることが知られる。 $(\Delta\rho/\rho)_\perp - HTT$ 特性で負の極小値を示すGF-2,000は、

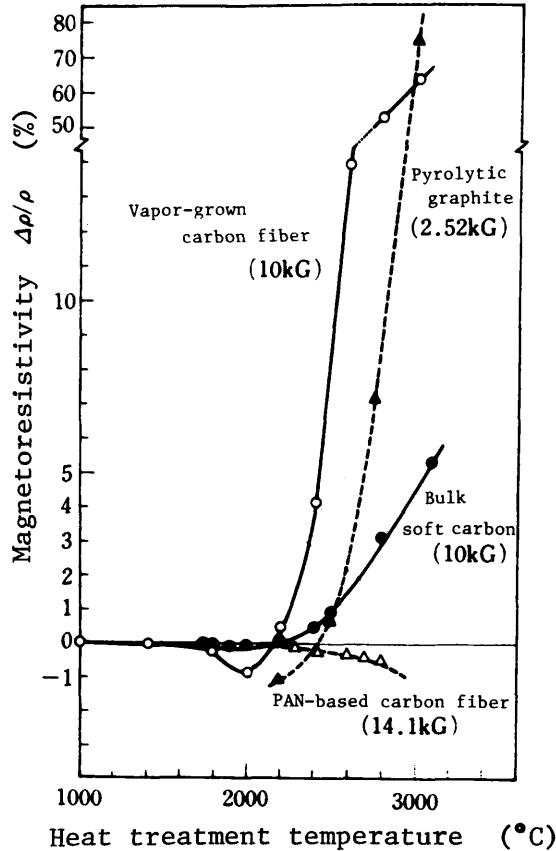


Fig. 6-5. Dependence of magnetoresistivity on HTT for vapor-grown carbon fiber, pyrolytic graphite, bulk-soft carbon and PAN-based carbon fiber.

最も整った乱層構造繊維として特徴づけられている。HTT = 2,000°Cを境として、より高温側では徐々に黒鉛構造が形成され、HTT = 2,200°Cでは三次元黒鉛構造が明確に観測されるようになる。かかる構造の変化は負から正への磁気抵抗率の符号の変化に反映されている。そして、 $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ は、HTT > 2,200°CではHTTが高くなるに従って欠陥の少ない黒鉛構造が完成されるため、大きな正の効果に発展する。このように、本繊維の磁気抵抗率のHTT依存性はその構造変化に関連して説明できる<sup>(15)</sup>。一方、難黒鉛化性炭素である有機系炭素繊維は3,000°Cの熱処理によっても負の効果をもたらし、通常の熱処理によつては黒鉛構造が発達しないことに対応していると言えよう<sup>(5)</sup>。なお、緊張下で黒鉛化処理し、さらに3,000°Cで熱処理して部分的に三次元構造が形成されたPAN系炭素繊維 (Stress Graphitized PAN-Carbon Fiber) は本繊維と同様に正の効果を示すことが報告されている<sup>(16)</sup>。また、本繊維の磁気抵抗率は同一

温度で処理された易黒鉛化性炭素に比較してより大きいが、これは高い黒鉛化性と高度な選択的配向性によるものと考えられる<sup>(17)</sup>。

(C) 磁気抵抗効果の方位依存性とその形状効果

Fig. 6-6は77K, 10kG 下においてL配置, T配置によって測定された種々の炭素繊維に関する磁気抵抗率の方位依存性である。

L配置においては、磁気抵抗率は繊維軸と磁場が直交する時 ( $\Psi = 0^\circ$ ) に最大、平行する時 ( $\Psi = 90^\circ$ ) に最小となり、最小値は最大値にくらべて非常に小さい。これは結晶子の  $c$  軸が繊維軸にはほぼ直角に配列していることを示している。 $\log [(\Delta\rho/\rho)_{\Psi=0} - (\Delta\rho/\rho)_{\Psi=90}]$  と  $\log(\cos\Psi)$  のプロットから

$$(\Delta\rho/\rho)_{\Psi=0} - (\Delta\rho/\rho)_{\Psi=90} \propto \cos^\eta \Psi \quad \dots\dots\dots (6-2)$$

なる関係が見出される。磁界の強さが3 kG 以下では  $\cos\Psi$  のべき  $\eta$  は1.6~2.0であり、Table 6-1に示した  $r$  の値と概ね一致している。このことは、炭素繊維を構成している個々の結晶子の横磁気抵抗率が  $\cos^{1.6\sim 2.0}\Psi$  に依存して変化することを示している。

磁気抵抗率の異方性係数  $M [(\Delta\rho/\rho)_{\Psi=0} / (\Delta\rho/\rho)_{\Psi=90}]$  は結晶子配向に関する知見を与えると考えられている<sup>(10)(18)</sup>。Table 6-2にFig. 6-6から求めた異方性係数  $M$  を示す。 $M$  はHTTの上昇とともに増加するものの、HTT  $\geq 2,800^\circ\text{C}$  では逆に減少している。HTT = 1,800~2,400 $^\circ\text{C}$  の温度領域における  $M$  の増加は第4章で示したように、熱処理によって結晶子配向が著しく改善されたことの結果とみなされる。一方、HTT  $\geq 2,800^\circ\text{C}$  で  $M$  が減少するのは、Fig. 4-8で示したようにPolygonization(多角形化)が発生し、巨視的には繊維軸に沿って結晶配列が乱れたことと等価になるためと考えられる。同様の検討は有機系炭素繊維の結晶子配向を判定する上でも有効な知見を提供すると考えられる。

Table 6-2. Anisotropic factors of longitudinal magnetoresistivity (M) on the carbon fiber as a function of heat treatment temperature.

Heat treatment temperature ( $^\circ\text{C}$ )	1800	2000	2200	2400	2800	3000
$M [(\Delta\rho/\rho)_{\Psi=0^\circ} / (\Delta\rho/\rho)_{\Psi=90^\circ}]$	13	34	44	78	18	22

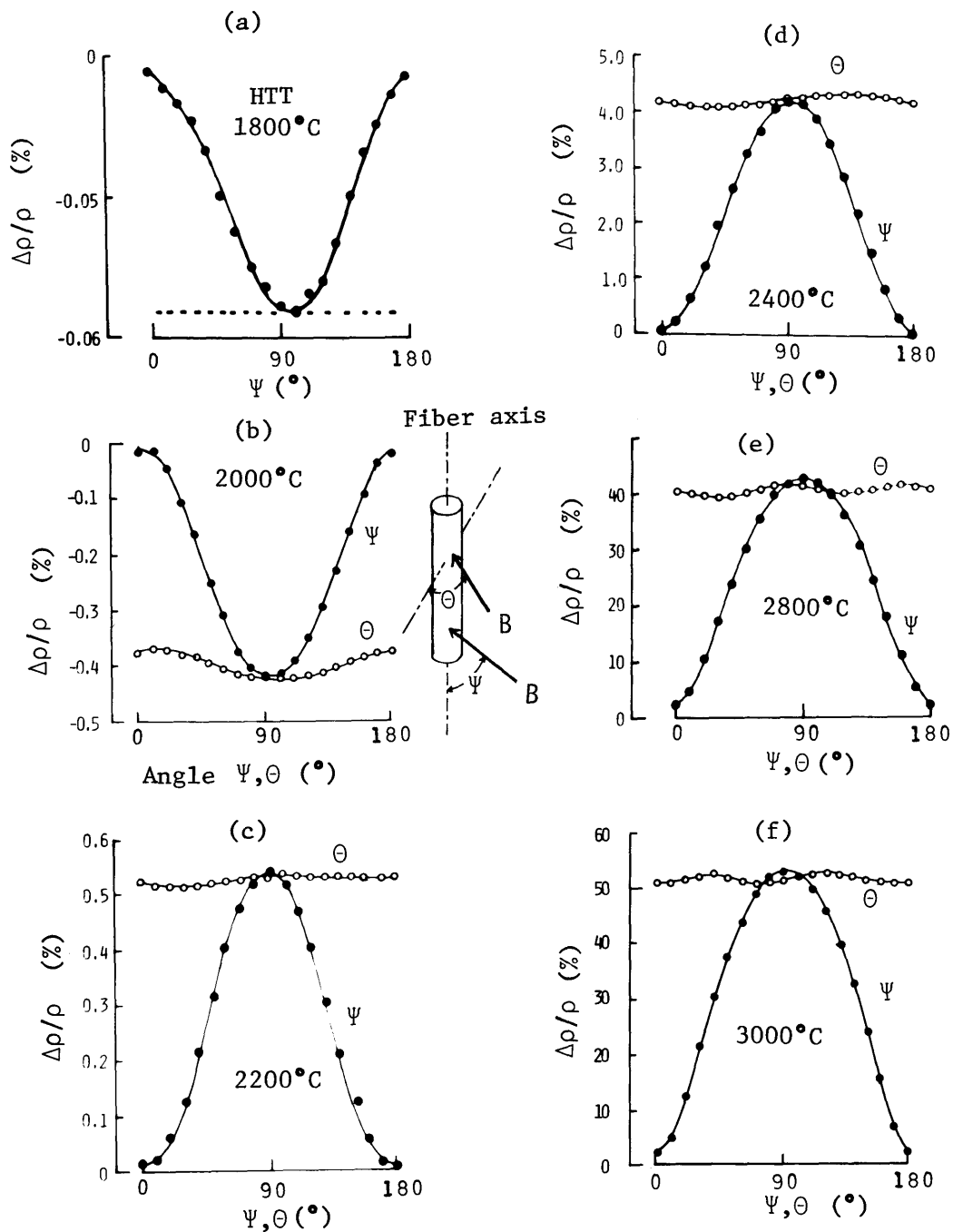


Fig.6-6. Magnetoresistivity anisotropy for carbon fibers heat-treated at various temperatures; (a) HTT=1800°C, (b) 2000°C, (c) 2200°C, (d) 2400°C, (e) 2800°C and (f) 3000°C.

Kleinによる多結晶黒鉛の磁気抵抗率の方位依存性<sup>(10)</sup>と本繊維に関する上述の結果との対照から、炭素繊維を構成する結晶子の磁気抵抗率の方位依存性は近似的に次のように表わされる。

$$\begin{aligned}
 (\Delta\rho/\rho)_{\Psi} &= (\Delta\rho/\rho)_{\Psi=90} + [(\Delta\rho/\rho)_{\Psi=0} - (\Delta\rho/\rho)_{\Psi=90}] \cos^2 \Psi \\
 &\simeq (\Delta\rho/\rho)_{\Psi=0} \cos^2 \Psi \quad \dots\dots\dots (6-3)
 \end{aligned}$$

ここで  $(\Delta\rho/\rho)_{\Psi=90} \ll (\Delta\rho/\rho)_{\Psi=0}$  であり、また  $(\Delta\rho/\rho)_{\Psi=90}$  ,  $(\Delta\rho/\rho)_{\Psi=0}$  はそれぞれ結晶子の縦あるいは横磁気抵抗率である (Fig.6-7参照)。年輪

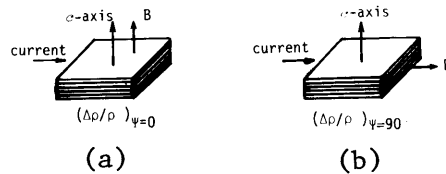


Fig. 6-7. Transverse (a) and longitudinal magnetoresistance effect (b) on graphite crystallite.

状構造を有する炭素繊維の横磁気抵抗率は (6-3) 式を用いて次式のように示される<sup>(10)(15)</sup>。

$$\begin{aligned}
 (\Delta\rho/\rho)_{\perp} &= \frac{1}{\pi r^2} \int_{r_c}^r r dr \int_0^{2\pi} (\Delta\rho/\rho)_{\Psi} d\Psi \\
 &\simeq \frac{1}{2} (\Delta\rho/\rho)_{\Psi=0} \quad \dots\dots\dots (6-4)
 \end{aligned}$$

つまり、炭素繊維を構成する結晶子の横磁気抵抗率は、炭素繊維の実測横磁気抵抗率を約2倍したものに等しい。

Fig. 6-6中には、T配置における  $(\Delta\rho/\rho)$  の  $\theta$  依存性も示されている。図から明らかのように、 $(\Delta\rho/\rho)$  は  $\theta$  に対してほぼ一定であり、その値は  $\Psi$  依存性でみられた極小値 ( $HTT \leq 2,000^{\circ}C$ ), あるいは極大値 ( $HTT > 2,000^{\circ}C$ ) と一致している。これは年輪状構造のため  $c$  軸が繊維軸の周りに放射状に分布しているためである。 $(\Delta\rho/\rho) - \theta$  依存性にみられる若干の変動は炭素層面が必ずしも完全な年輪状構造ではなく、ある程度の乱れが存在していることを示すものである。特に  $HTT = 2,800^{\circ}C$ ,  $3,000^{\circ}C$  の試料では Polygonization



のため横断面が多角形化するため、 $(\Delta\rho/\rho) - \theta$  依存性もその変動がより顕著になる。なお、PAN系炭素繊維でも $(\Delta\rho/\rho) - \theta$  依存性が本繊維と同様となるが、そこでは本繊維とは違って  $c$  軸が繊維横断面内で全く乱雑に配向しているためである。

< 6 . 2 . 3 > 黒鉛繊維におけるキャリアの振る舞い

Soule は低磁場における磁気抵抗率係数 A から黒鉛の網平面に沿った方向のキャリアの平均の移動度  $\mu_a$  が (6-5) 式によって近似的に求められることを示した<sup>(12)</sup>。

$$(\Delta\rho/\rho) = AB^2 = \{(\mu_e \mu_h)^{1/2} \times 10^{-8}\}^2 B^2 \dots\dots\dots (6-5)$$

$$\mu_a = (\mu_e \mu_h)^{1/2} \dots\dots\dots (6-6)$$

ここで、 $(\Delta\rho/\rho)$  を黒鉛の横磁気抵抗率、B を磁界の強さ (Gauss)、 $\mu_e$ 、 $\mu_h$ 、 $\mu_a$  は電子、正孔ならびに平均の移動度である。

Klein は (6-5)、(6-6) 式に基づいて熱分解黒鉛 (PG) の伝導パラメータを求め、簡単なバンドモデル (Simple Two Band Model) によって黒鉛の層面方向の種々の輸送現象が適切に説明されることを示した<sup>(7)(8)(10)</sup>。ここでは、上下の  $\pi$  バンドに重なりが生じて黒鉛的バンド構造が形成されていると見られる  $HTT \geq 2,800^\circ C$  の黒鉛繊維について (6-4)、(6-5) 式を適用し、そのキャリアの振る舞いを調べる。なお、Table 6-1 で示したように、これらの試料に関して  $(\Delta\rho/\rho)$  の  $B^2$  依存性は成立していないが、Klein<sup>(7)</sup> や、Soule<sup>(12)</sup> の研究でも同様の傾向であり、このような場合でも (6-5) 式は良好な近似式として依然として適用可能である。この方法は種々の黒鉛材料の電気伝導の解析に用いられ、材料の電気的性状を対比するためのパラメータとして利用されている。(6-4) 式で示したように、年輪状の層面構造を有する試料において、その結晶子の横磁気抵抗率  $(\Delta\rho/\rho)$  は実測磁気抵抗率を 2 倍にしたものである。従って、本繊維の場合 (6-4)、(6-5)、(6-6) 式より

$$\mu_a = (\mu_e \mu_h)^{1/2} = \sqrt{2} (\Delta\rho/\rho)_\perp \times 10^8 / B \dots\dots\dots (6-7)$$

となる。また全キャリア濃度 N は電子、正孔の濃度を  $n_e$ 、 $n_h$  とすると、 $e$  を電子の電荷、 $\rho$  を無磁界での電気抵抗率として

$$N = n_e + n_h = [e \rho \mu_a]^{-1} \dots\dots\dots (6-8)$$

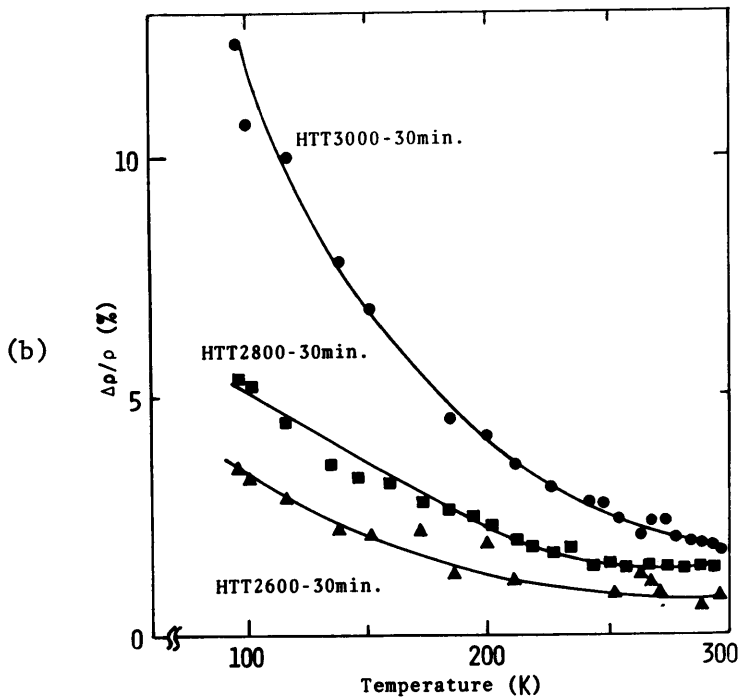
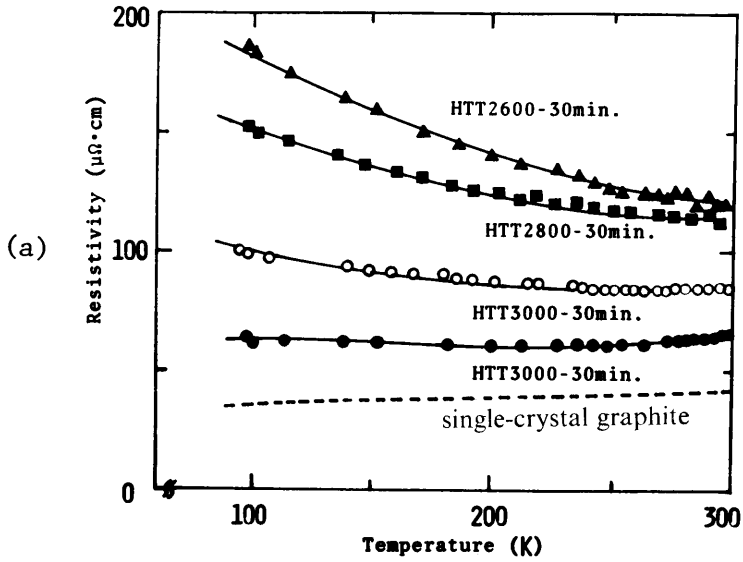
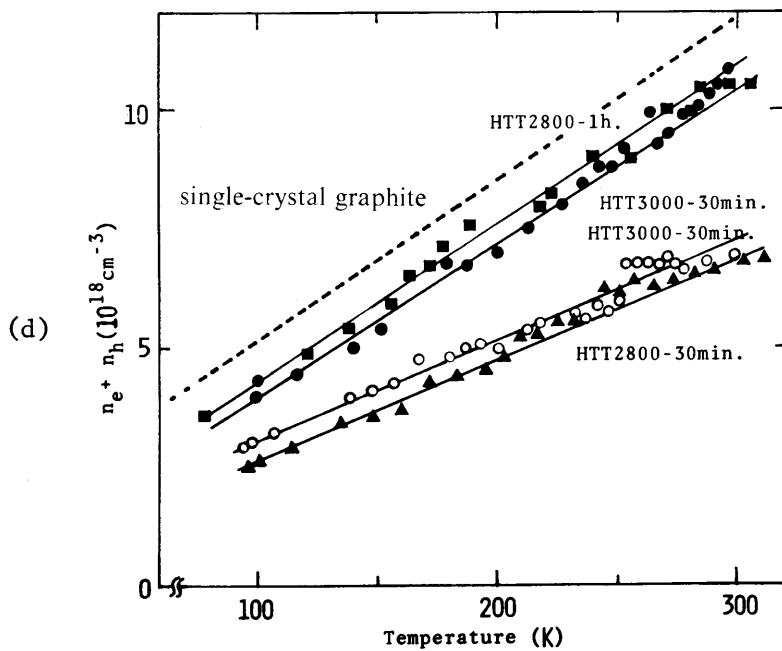
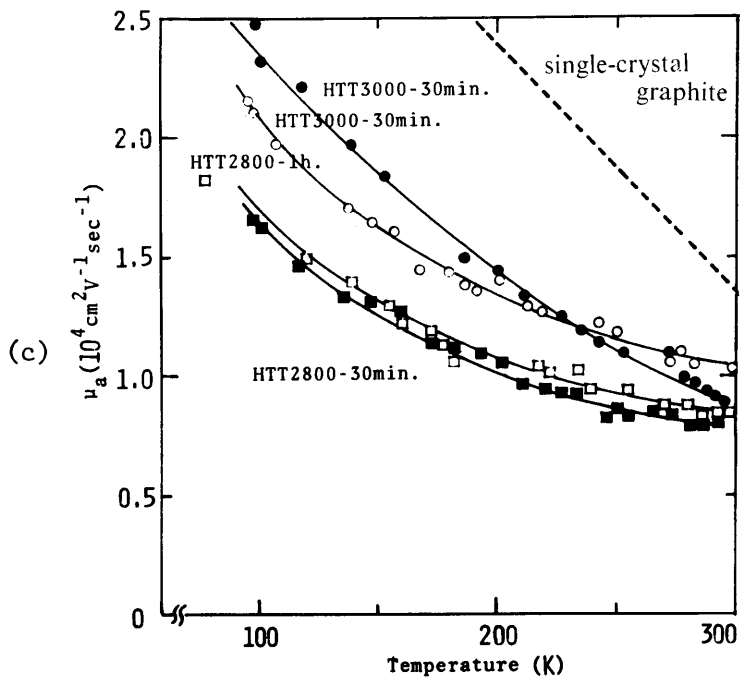


Fig.6-8. Resistivity (a), transverse magnetoresistance effect at 3 (kG) (b), average carrier mobility (c) and total carrier concentration (d) of vapor-grown carbon fiber heat-treated at 2600~3000°C. Note that deviations from single-carrier behavior must be entirely attributed to the reduction in mobility along the fiber axis.



で与えられる。Fig. 6-8(a)(b)に、 $\rho$ および3 kG 下における  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  の一例を、また Fig. 6-8(c)(d)には(6-7)、(6-8)式より求めた  $\mu_a$ 、Nを100~300 K間の温度の関数として示す。図中には点線で単結晶黒鉛に関する結果が示されているが<sup>(10)(12)</sup>、 $\mu_a$ やNの振る舞いは単結晶の場合によく近似していることが知られる。特に $\mu_a$ は300 Kで約  $1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と高く、キャリアの有効質量が小さく、かつ緩和時間が長いことを示している。

ところで平均の移動度の温度依存性は近似的に二つの緩和機構の寄与として次の表式で示される<sup>(7)</sup>。

$$\mu_a = \frac{m^*V}{e \times 10^7} \left( \frac{1}{L_p(T)} + \frac{1}{L_b} \right) \dots\dots\dots (6-9)$$

ここで  $m^*V$  は黒鉛層面に沿う方向のキャリアの有効質量と速度の積で  $m^*V = (2.4 \pm 0.8) \times 10^{-21} \text{ g}\cdot\text{cm}/\text{s}$  である。 $L_p$  は電子-フォノン散乱による平均自由行程で、温度の関数  $(T^{-1.6})$  として知られている<sup>(19)</sup>。また  $L_b$  は結晶子境界による散乱距離であり、温度に対して変化しない定数である。(6-9)式を用いることによって、電気伝導の見地から結晶子径を知ることができる。100 Kにおいては  $L_p = 9 \times 10^{-5} \text{ cm}$  であり、GF-3,000では  $\mu_a = 2.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であるので、 $L_b = 0.64 \mu\text{m}$  となる。つまり、GF-3,000における結晶子境界は約  $0.6 \mu\text{m}$  と言え、繊維軸方向の結晶子径に相当するものである。Spainによると結晶欠陥の少ない黒鉛単結晶では  $L_b = 0.8 \sim 2 \mu\text{m}$  と報告されており<sup>(20)</sup>、GF-3,000の場合とほぼ等しいことが知られる。すなわち、このGF-3,000は一般に取り扱われる“黒鉛単結晶”と称される材料と電子物性的には同等とみなされよう。なお、Fig. 6-8に点線で示されているカーブは、Souleによって取り扱われたEP-14と称されるサンプルであり<sup>(12)</sup>、これまでの単結晶黒鉛に関する研究において最も完全性を備えた試料とみなされている。

#### <6.2.4> ま と め

気相成長炭素繊維ならびに熱処理繊維の磁気抵抗効果に関する一連の実験を行なった。得られた知見を要約すると次のようになる。

- (1) 熱処理温度 (HTT) が  $2,000^\circ\text{C}$  以下の試料は、負の横磁気抵抗効果  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  を有し、HTT  $> 2,000^\circ\text{C}$  では正の効果となる。また、比較的低温度で熱処理した炭素繊維の  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  は磁場の2乗に比例して変化するが、HTT  $> 2,400^\circ\text{C}$  の試料の  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$  は  $B^2$  則からずれる。
- (2) 気相成長炭素繊維の  $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ -HTTの関係は易黒鉛化性炭素の挙動とよく一致し、有機系炭素繊維の特性とは著しく異なる。
- (3) 磁気抵抗効果の方位依存性は気相成長炭素繊維の構造をよく反映したものであり、特に繊維を磁場と平行な平面内で回転した場合の磁気抵抗率の異方性係数はその結晶子配向と深い相関関係がある。これは炭素繊維一般の結晶子配向を判定する上で有効である。
- (4) KleinのSTBモデルを適用し、HTT  $> 2,800^\circ\text{C}$  の黒鉛繊維のキャリアの振る舞いを調べた。

その結果、平均の移動度や全キャリア数は予想された以上に黒鉛単結晶の振る舞いに似ていることが知られた。電子物性的に推定されるGF-3,000の繊維軸に沿った方向の結晶子径は、一般に“黒鉛単結晶”と称される黒鉛材料とほぼ等しいことが分かった。

### § 6.3 熱電効果と磁気ゼーベック効果

#### < 6.3.1 > 実験方法

炭素繊維は第2章に記述した方法により1,080°Cで基板上に生成される。基板より取りはずした後、繊維は黒鉛抵抗加熱炉を用いて、高純度アルゴン雰囲気中で1,300~3,000°Cの種々の温度で熱処理された。繊維の直径は10~30 $\mu\text{m}$ であり、これを約2cmの長さに切断して測定試料とした。炭素繊維の熱電能は、金(0.07%のFeを含む) - 標準銀(Ag + 0.37% Au)の二対の熱電対と一本の炭素繊維を組み合わせたFig. 6-9に示すような熱電対方式を用いて、4.2~300Kの温度領域で測定された。試料は熱電対に銀導電塗料を用いて接着されており、試料の熱電能は標準銀線を電圧端子として、両接点の温度差に対する銀 - 炭素繊維 - 銀の示差熱電対のゼーベック電圧のプロットより決定された(Fig. 6-9)。Fig. 6-10はこの差分熱電対のゼーベック電圧を温度差に対してプロットしたものであり、ゼーベック電圧が温度差に比例することが明白である。

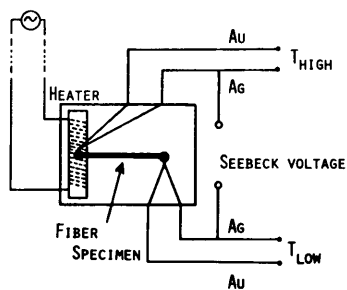


Fig.6-9. Sample arrangement for measurement of thermoelectric power of carbon fiber.

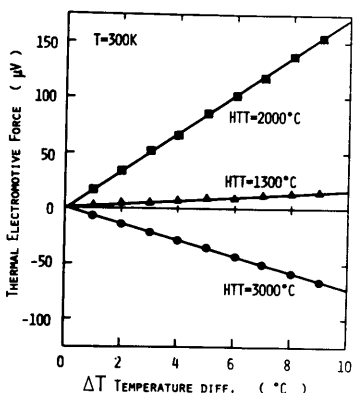


Fig.6-10. A typical plot of thermal electromotive force for heat-treated carbon fibers relative to normal silver (Ag + 0.37% Au).

従って 試料の標準銀線に対する熱電能がその直線の勾配より与えられる。そして (6-10) 式で絶対熱電能に変換される。

$$\alpha_f = \alpha_m + \alpha_{Ag} \quad \dots\dots\dots (6-10)$$

ここで  $\alpha_f$  と  $\alpha_{Ag}$  は試料と標準銀の絶対熱電能であり、 $\alpha_m$  は炭素繊維の測定熱電能である。同様の方法で繊維軸に直角に磁界を印加して、磁気ゼーベック効果も測定された。

< 6.3.2 > 実験結果ならびに結果の検討

種々の温度で熱処理された炭素繊維の 300 K で測定された熱電能 (TEP) を熱処理温度の関数として Fig. 6-11 に示す。また、図中に Loebner による易黒鉛化性炭素 (ソフトな炭素)<sup>(21)</sup> と、Robson らによる PAN 系炭素繊維についての結果<sup>(5)</sup> も示されている。図から分かるように、未処理繊維ならびに 1,300°C の熱処理繊維は正の TEP を示している。一般に同様の温度領域で熱処理された易黒鉛化性炭素ならびに難黒鉛化性炭素は正孔伝導でありながら、約  $-4 \mu V / \text{deg}$  という負の符号を示すということが知られている<sup>(21)</sup>。熱処理温度が 1,000 ~ 1,300°C である一般の炭素材料では単一正孔伝導でありながら負の熱電能が観測されるが、この異常はフェルミレベルが価電子帯に深く落ち込み、フェルミ面が E 対  $\epsilon$  曲線の変曲面 (inflexion surface) 以下まで押し下げられて有効質量テンソルが反転するためと考えられる<sup>(21)</sup>。本実験ではかかる異常は認められず、常識的に、本繊維におけるこの正の TEP は他の炭素材料に比べて下部  $\pi$  バンドの中のフェルミレベルがより浅い所に位置しているものとして解釈される<sup>(22)</sup>。

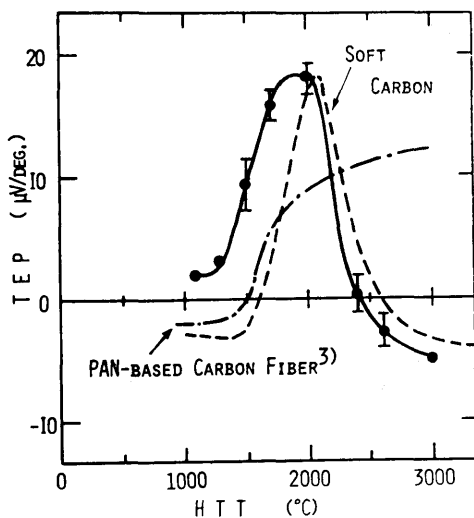


Fig.6-11. Variation of absolute thermoelectric power (TEP) at 300K with the temperature of heat treatment (HTT). The results of PAN-based carbon fiber and so-called "soft carbon" are also plotted with a dotted line.

熱処理温度が $1,500^{\circ}\text{C}$ 以上になると、本繊維のTEPの変化は、易黒鉛化性炭素の挙動と多少似てくる。すなわちTEPはHTTの上昇とともに急激に増加し、 $\text{HTT}=2,000^{\circ}\text{C}$ では $18\mu\text{V}/\text{deg}$ のピーク値を示し、その後減少する。 $\text{HTT}=2,300^{\circ}\text{C}$ でTEPの符号の逆転が起こり、 $2,600^{\circ}\text{C}$ 以上では負で、その絶対値は徐々に増加していく。このTEPのHTT依存性は、第4章で示したように本繊維における特有な構造の形成過程とよく一致する。つまりHTTが $2,000^{\circ}\text{C}$ 以下では、繊維は乱層構造を有し、 $\text{HTT}=2,000^{\circ}\text{C}$ の繊維は理想的乱層構造として特徴づけられる。すなわち、良く発達した黒鉛層面が平行に積み重なっているものの、その $c$ 軸のまわりには回転的規則性が存在しない。 $\text{HTT}$ が $2,000^{\circ}\text{C}$ 以上では黒鉛的構造の形成が起こる。そして $\text{HTT}=2,400^{\circ}\text{C}$ に達すると、黒鉛層面の三次元的配列が明らかに出現する。従って、本繊維のTEPのHTT依存性は、易黒鉛化性炭素の場合のようにその構造と関連して、二つの領域に分けることができよう。領域Ⅰは前黒鉛化過程に相当し、HTTが上昇するとともにTEPも増加する。領域Ⅱは黒鉛化過程に相当し、HTTの上昇とともにTEPは減少する。易黒鉛化性炭素に関するLoebnerの結果と比較すると、本繊維においては、TEPの最大値がHTTの低温部へ移行している。これは本繊維の方が黒鉛化の始まりがより早いことによるものであろう。一方、PAN系炭素繊維の特性は幾分、難黒鉛化性炭素の挙動に類似したものであり、そこでは $3,000^{\circ}\text{C}$ で熱処理を施した後もTEPの正から負への符号の転換、あるいはTEPの減少すらも観測されない。これは有機前駆体炭素繊維の難黒鉛化性が電子物性に反映されたものと言えよう<sup>(5)(22)</sup>。

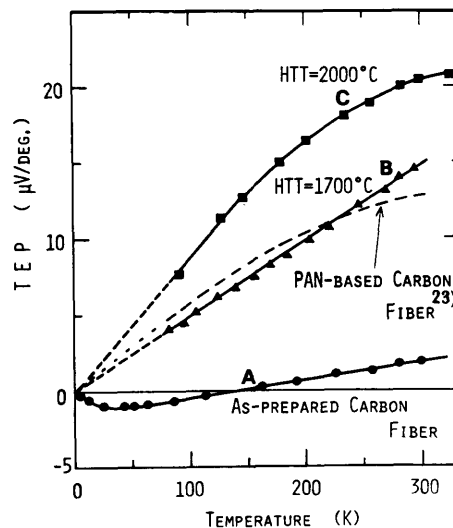


Fig.6-12. The relationship between absolute thermoelectric power (TEP) and ambient temperature ( $T_a$ ): A, as-prepared carbon fiber; B,  $\text{HTT}=1700^{\circ}\text{C}$ ; C,  $2000^{\circ}\text{C}$ .

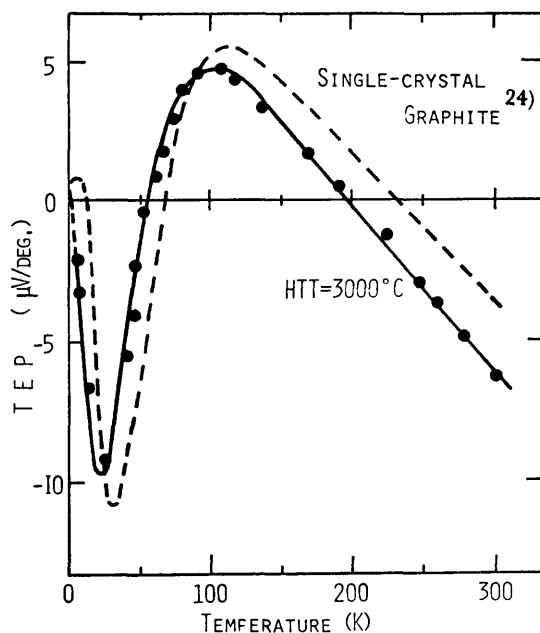


Fig.6-13. The relationship between absolute thermoelectric power (TEP) and ambient temperature ( $T_a$ ) for carbon fiber heat-treated at 3000°C.

Fig. 6-12と Fig. 6-13は、各温度で熱処理した炭素繊維の雰囲気温度 $T_a$  に対するTEPの典型的变化を示す。図中には比較のために2,500°C以上で熱処理されたPAN系炭素繊維<sup>(23)</sup>と単結晶(キッシュ黒鉛)についての結果<sup>(24)</sup>も示されている。Fig. 6-12の未処理繊維の曲線は $T_a$ の低下とともに単調に減少し、 $T_a = 140\text{ K}$ で符号が反転し、 $T_a = 40\text{ K}$ 付近では浅い最小値が見られる。これはこの繊維の電気伝導が、電子および正孔の二キャリアによることを表わしている。低温度で見られる負の符号は、低温においてTEPに優勢に影響を及ぼすドナー不純物によるものであると考えられる。

黒鉛あるいは炭素における不純物は様々な形で熱起電力の符号と値に影響を及ぼすことが知られている。K, Naなどはドナー不純物として作用し負の熱起電力を、B, Br,  $\text{HNO}_3$ などはアクセプタ不純物として作用し、正の熱起電力を発生する。気相成長炭素繊維の分光分析による不純物の定量分析の結果をTable 6-3に示す。

Table 6-3. Impurities in the as-prepared carbon fibers determined by spectroscopic analysis.

Impurity	Al	Ag	Ca	Cu	Na	Pb	Fe	Si	others
Content (wt %)	0.005	0.001	0.002	0.0005	0.003	0.0002	0.0005	0.004	0.0006



分光器はGE-170分光写真器を用いている。これらの不純物は使用基板、 $C_6H_6$ 、セラミックパイプなどに含有されていたものが炭素繊維中に注入されたものであろう。表からドナー不純物であるNaが相当量含まれていることが知られ、低温領域における負のTEPはNa不純物によってもたらされたものと考えられる。

HTT = 1,700°Cの試料は、測定温度領域で正の線型特性を示す。これは領域Ⅰにおいては、正孔の単一伝導であることを示している。一方、領域Ⅱに属するHTT = 2,000°Cの繊維では、TEP-Ta特性は急勾配となり、Taが250 K以上になると直線関係からはずれ、その増勢が鈍化する傾向を示す。これは、HTT = 2,000°Cの試料ではフェルミレベルがより高位置にあり、伝導帯への電子の励起が発生するためとみられる。この試料はTaが250 K以上では多数キャリアが正孔であるP型半導体として定義できる。これらの二つの依存性はMrozowskiのバンドモデルより得られた予見と極めて良く一致する。すなわちHTT = 1,700°C、HTT = 2,000°Cの炭素繊維は、Mrozowskiのモデルでは、それぞれHTT = 1,800°CとHTT = 2,150°Cの試料に相当している<sup>(23)</sup>。一方、PAN系炭素繊維 (HTT = 2,500°C) のTEPも温度の上昇とともに単調に増加しているが、高温にいくにつれて直線性からずれてくる。つまりここでの多数キャリアは、やはり正孔とみなされる。TEP-Ta曲線の傾度からそのフェルミレベルは伝導帯の底から約0.4 eV程度の所にあり、従って $\approx 300$  Kの温度範囲においては電子は熱的に伝導帯には励起され得ないとみられる。従って150 K以上での直線からのずれは、伝導帯の底にかなり近い所に相当量のドナーレベルが存在するためと考えられている<sup>(24)</sup>。このPAN系炭素繊維のTEPは本繊維の1,700°Cで熱処理された試料とほとんど同じ特性を示している。従ってPAN系炭素繊維の電子構造は、1,700°C HTTの気相成長炭素繊維とほとんど同等とみなされよう<sup>(22)</sup>。

3,000°C熱処理繊維のTEP-Ta依存性は単結晶黒鉛の特性とほぼ一致する。Ta = 25 Kでの急激な落ち込みはフォノン・ドラッグ効果によるものである<sup>(25)(26)</sup>。110 Kでの正の最大値、その後のTaの上昇によるTEPの単調減少はSTBモデルで説明される。すなわち電子と正孔はほぼ等しい濃度であるために、TEPはTaと共に変化する電子および正孔の移動度の比で表わされる。高配向性黒鉛材料においては、構造欠陥はフォノン・ドラッグ効果による負の落ち込みを助長することが示されている<sup>(26)</sup>。すなわち、このフォノン・ドラッグの負の極小値からみて、本繊維は単結晶に匹敵するほどの完全性を有していることがわかる。このようなTEPの黒鉛的特性を有する繊維状炭素は、他には見られない。本繊維のひげ状形態は、繊維軸方向のTEPに関する限りその電子物性を乱す原因にはならないと思われる。第4章で示したように、この繊維は全体に伸びる同心円筒状の単結晶より成るが<sup>(27)</sup>、繊維軸方向に沿って測定した電子物性は、本質的に板状の単結晶と同様の振る舞いをする事が知られる。

ところで  $HTT = 3,000^\circ\text{C}$  の黒鉛繊維のTEPは、110 K以上の温度ではフォノン・ドラッグ効果の寄与はなく、専らキャリアの拡散によって与えられると考えられる。KleinによるSTBモデルでは、黒鉛の層面方向の拡散熱電能Sは次式で表わされる。

$$S = \frac{k}{e} \frac{1-b}{1+b} \left[ \frac{2F_1(E_0/2kT)}{F_0(E_0/2kT)} - \frac{E_0}{2kT} \right] \dots\dots\dots (6-11)$$

ここで、 $k$  : Boltzman定数,  $e$  : 電子の電荷,  $a$  : キャリア濃度の比 ( $n_h/n_e$ ),  $b$  : 移動度の比 ( $\mu_e/\mu_h$ ),  $F(E_0/2kT)$  : フェルミ積分関数,  $T$  : 温度,  $E_0$  : 上下  $\pi$ バンドの重なりで充分黒鉛化が進んだ場合で  $E_0 \approx 10\text{meV}$  である。結晶化が進んだ黒鉛では、電子、正孔濃度は概ね等しく  $a = 1$  である。従ってTEPの変化は移動度の比  $b$  で与えられることになる。 $b$  をパラメータとした場合、様々な温度における(6-10)式より求められるSの値はKleinによって計算されており<sup>(7)(8)</sup>, Fig. 6-14に示してある。このS-Taの特性曲線上にTEP-Taの曲線を重ねることにより、 $b$ -Taの関係が求まる。こうして得られたGF-3,000の移動度の比がFig. 6-15に示されている。Ta = 300 Kでは  $b = 1.07$  であり、温度の低下とともに直線的に減少する。Ta = 200 Kでは、 $\mu_e = \mu_h$ となる。このGF-3,000の  $b$  の挙動はTakezawaらによる単結晶黒鉛の振る舞いともよく対応している<sup>(25)</sup>。

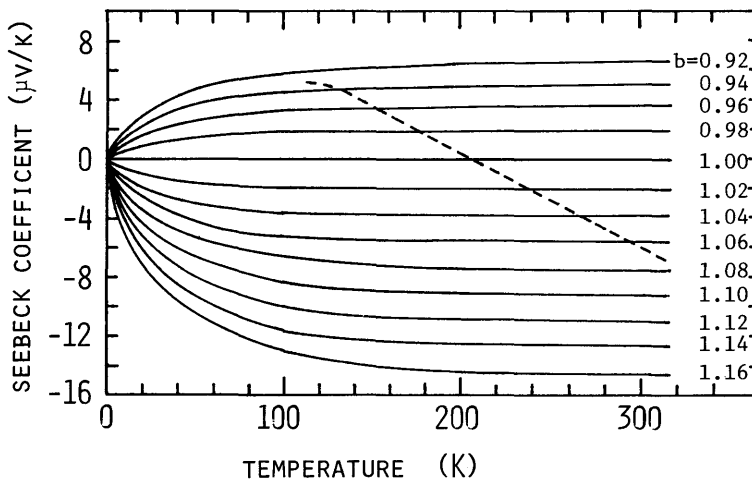


Fig.6-14. Seebeck coefficient vs. temperature curve with  $b$ -parameter, calculated by C.A.Klein on the assumption  $E_0=0.01$  (eV) (8) (10).

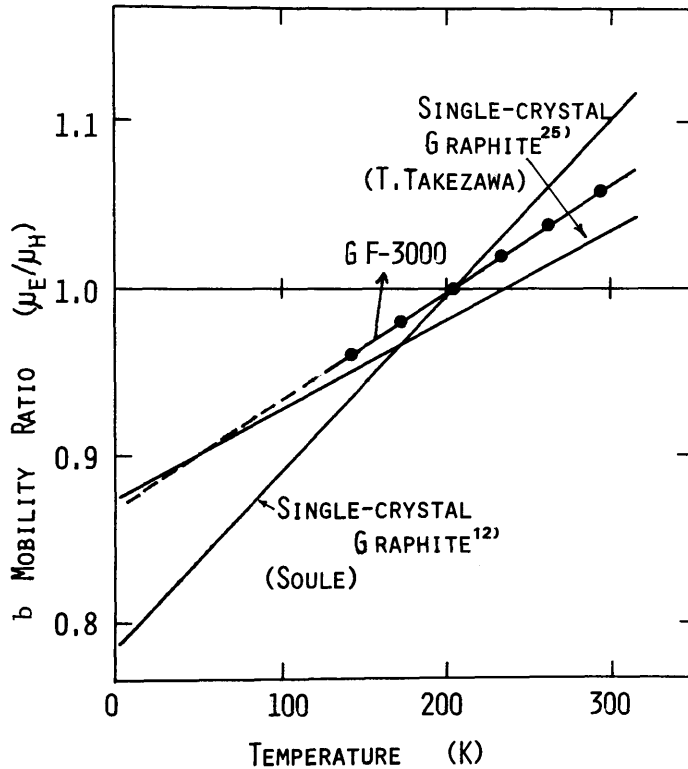


Fig.6-15. Mobility ratio ( $\mu_e/\mu_h$ ) of graphitized fiber at 3000 °C plotted against temperature.

HTT = 3,000°Cの繊維についての磁気ゼーベック係数 (Magneto-Seebeck Coefficient) が、Fig. 6-16に示されている<sup>(22)</sup>。図から明らかなように磁界を印加することによってTEPの重大な変化が現われている。低温域においてTEPは正に変わり、 $T_a = 40\text{K}$ 付近に磁界強度とともに鋭くなる極大値を有する。この挙動は単結晶において測定されたものとは著しく異なる。すなわち単結晶黒鉛では磁場中でのキャリアとフォノンとの強い相互作用により、30K付近でのフォノン・ドラッグ効果による負の落ち込みが著しく増幅される<sup>(26)</sup>。一方、中性子照射されたキッシュ黒鉛において  $c$  軸に平行に磁界を印加した場合、正の熱電係数を示すことが報告されている<sup>(29)</sup>。このような結果と対照すると本繊維における正の磁気ゼーベック係数は、円筒状または多角形状層面に原因する構造不完全性によるものと推察される。すなわち、磁場の存在下ではキャリアはローレンツ力により繊維の表面に沿って円周方向に曲げられる結果、欠陥の影響が著しく大きくなるためと思われる。

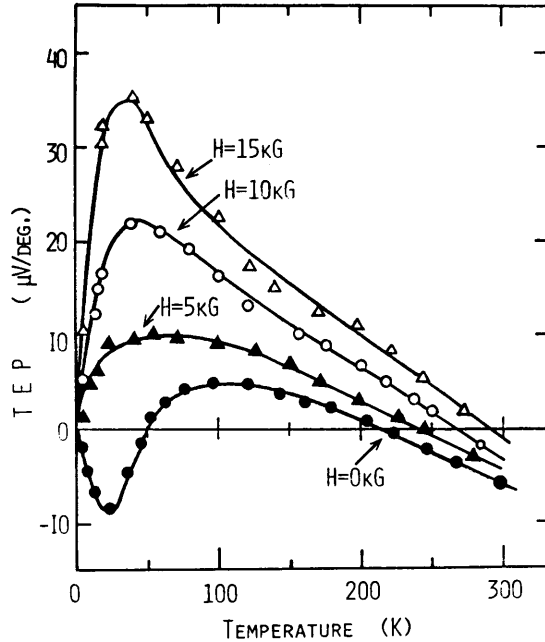


Fig.6-16. The magneto-Seebeck coefficient of carbon fiber heat-treated at 3000°C obtained at three different magnetic fields as a function of ambient temperature. The magnetic field was applied perpendicularly to the fiber axis.

さらに黒鉛層面の年輪状構造のために、すべての  $c$  軸は磁界に平行でないため、Umkehr 効果<sup>\*</sup>による複雑な状況について考慮する必要がある<sup>(29)</sup>。なお、未処理繊維の場合、その TEP は磁界の影響を全く受けないが、おそらくは乱層構造を有する直径  $10\text{\AA}$  という極めて小さい炭素網平面で構成されているためであろう。

\*) R. Wolfeらによって Bi に関して明らかにされた現象であり<sup>(30)</sup>、Bi の単結晶の 78K におけるゼーベック係数が磁場方向を反転することによって変動する効果である ( $S(H) \neq S(-H)$ )。

### < 6.3.3 > ま と め

ベンゼンの熱分解によって得られた炭素繊維のTEPが測定された。HTTに対するTEPの変化は易黒鉛化性炭素の特性と似ている。室温におけるTEPのHTTに対する変化曲線は、正孔伝導を有する前黒鉛化過程( $HTT < 2,000^{\circ}C$ )と、電子、正孔が伝導に寄与する黒鉛化過程( $HTT \geq 2,000^{\circ}C$ )の二つの領域に分けることができる。TEPのHTT並びにTaに対する変化は、Mrozowskiのエネルギーバンドモデルによる説明と良く一致した。特に $3,000^{\circ}C$ で熱処理した黒鉛繊維の特性は単結晶のTEP-Ta依存性とほとんど同じであることが知られた。これは、この繊維が繊維軸に沿っては電子物性的に単結晶と等価であることを示している。磁場を繊維軸に垂直に印加して測定される磁気ゼーベック係数はきわめて特異なカーブを描くことが示された。すなわち磁場強度と共に増大する正のピークが40K付近に出現した。この異常は、磁界中ではキャリアがローレンツ力によって曲げられて繊維の円周方向のドリフト成分を持つようになるため、黒鉛層面が湾曲していることに原因した一種の結晶欠陥の影響を受けた現象と考えられた。すなわち、GF-3,000は繊維軸に沿っては単結晶的であるものの、円周方向に沿っては幅をもたない一種の二次元電子流体とみなされる。

## § 6.4 結 言

本章では気相成長炭素繊維ならびに熱処理炭素繊維に関するキャリアの輸送特性のうち、磁気抵抗効果と熱電効果ならびに磁気ゼーベック効果について述べた。

気相成長炭素繊維の磁気抵抗効果ならびに熱電効果は概ね一般のバルク状の易黒鉛化性炭素の挙動と一致し、難黒鉛化性炭素である有機系炭素繊維の特性とは著しく異なっていることが知られた。すなわち既往の有機前駆体炭素繊維とは電子物性的に全く異なるものとしてしゅん別される。

$2,800 \sim 3,000^{\circ}C$ で熱処理して生成された黒鉛繊維(GF-3,000)に関してSTBモデルを適用して、かかる繊維状炭素物質について初めてキャリア濃度、移動度などの輸送パラメータを求めた。GF-3,000は繊維軸方向に沿ってはきわめて単結晶黒鉛に近い電子物性を有することを明らかにした。他方、その磁気ゼーベック効果から、繊維の円周方向では黒鉛層面が湾曲しているためにもたらされる欠陥によって、キャリアの振る舞いが単結晶の場合と著しく異なったものとなることを示した。

## 第 6 章 文 献

- (1) A. Oberlin *et al.* : 13th Biennial Conference on Carbon, P 371 (1977)
- (2) T. Yamaguchi : Carbon **2**, (1964)
- (3) T. Tsuzuku *et al.* : 9th biennial Conference on Carbon 45 (1969)
- (4) 荒井, 都竹 : 炭素 №.71, 120 (1972)
- (5) D. Robson, *et al.* : J. Phys. D: appl. Phys **5**, 169 (1972)
- (6) C. B. Scott and D. B. Fischbach : 10th Biennial Conference on Carbon.
- (7) C. A. Klein : J. appl. Phys. **35**, 2947 (1964)
- (8) C. A. Klein : Chemistry and Physics of Carbon, eds. P. L. Walker, Jr **Vol.2**, P 225, Marcel Dekker, New York (1966)
- (9) Y. Hishiyama, A. Ono and M. Hashimoto : Japan. J. appl. Phys. **10**, 416 (1971)
- (10) C. A. Klein : J. appl. Phys. **33**, 3338 (1962)
- (11) 能登, 都竹 : 炭素 №. 84, 20 (1976)
- (12) D. E. Soule : Phys. Rev. **101**, 1647 (1956)
- (13) S. Fujita : Carbon **6**, 746 (1968)
- (14) K. Yazawa : J. Phys. Soc. Japan **26**, 1407 (1969)
- (15) 遠藤, 小山 : 固体物理 **12**, 1 (1977)
- (16) 菱山, 山田 : 炭素 №. 77, 55 (1974)
- (17) 菱山 : 学振 117 委員会資料 117 - 124 - A 4 (1974)
- (18) S. Mrozowski and A. Chaberski : Phys. Rev. **104**, 74 (1956)
- (19) G. H. Kinchin : Proc. Roy. Soc. (London) **A217**, 9 (1953)
- (20) I. L. Spain : Chemistry and Physics of Carbon, **Vol.1**, (1973)
- (21) E. E. Loebner : Phys. Rev. **102**, 46 (1956)
- (22) M. Endo, I. Tamagawa and T. Koyama : Japan. J. appl. Phys. **16**, 1771 (1977)
- (23) S. Mrozowski and A. Chaberski : Phys. Rev. **104**, 74 (1956)
- (24) S. Arai and T. Tsuzuku : Tanso №. 71, 120 (1972)
- (25) T. Takezawa, T. Tsuzuku, A. Ono and Y. Hishiyama : Phil. Mag.

- 19**, 623 (1969)
- (26) T. Tsuzuku, T. Takezawa, Y. Hishiyama and A. Ono : *Phil. Mag.* **25**, 929 (1972)
- (27) M. Endo, A. Oberlin and T. Koyama : *Japan. J. appl. Phys.* **16**, 1519 (1977)
- (28) T. Takezawa, T. Tsuzuku, Y. Hishiyama : *Phil. Mag.* **23**, 1241 (1971)
- (29) K. Kawamura, H. Ohshima and T. Tsuzuku : *Tanso No.* 84, 26 (1976)
- (30) R. Wolfe and G. E. Smith : *Phys. Rev.* **129**, 1086 (1968)





## 第7章 気相成長炭素繊維の機械的物性 およびその電気伝導性との関係

### § 7.1 序 言

黒鉛の理想的強度は層面方向に沿っては  $1,000 \text{ t/cm}^2$  とみられ、炭素繊維が複合材料の担い手として期待される所以である。今日迄に得られた炭素材料でこの理想的強度に最も近い特性を有するものは、Baconによるグラファイトウィスカーである<sup>(1)</sup>。このグラファイトウィスカーは同時に、すべての材料中で最も高い機械的強度を有している<sup>(2)</sup>。しかしながら、その生成法はきわめて困難であり、生成の再現性も乏しい。また得られるウィスカーも極微量であり、実用に供することは全く不可能であった。一方、有機系炭素繊維は工業材料として登場して約10年ほど経過し、その機械的強度は大いに改善されてきた<sup>(3)~(7)</sup>。しかしながら、これらの炭素繊維はいずれも有機前駆体を炭化して得られる一種の重合体炭素 (Polymeric Carbon) であり、本質的に多くの構造不整を含んだ難黒鉛化性炭素である。そのため機械的強度は、理想的強度あるいは Bacon のグラファイトウィスカーに比較して著しく低く、不満足なものである。特に、高性能化を計るために高温熱処理が行なわれてきたが、その場合弾性率は増加するものの、その引っ張り強度はむしろ減少する傾向を示し、単なる熱処理は効果的とはいえない<sup>(1)(3)</sup>。良好な結晶構造を有する炭素繊維生成法として、炭化熱処理中に強制的に炭素網平面の配列を改善して、引っ張り強度と弾性率を増大させるべく、張力を加えながら熱処理を行う緊張化黒鉛化処理 (Stress Graphitization) の方法が有効であることが示されてきた<sup>(7)</sup>。それによると、得られる炭素繊維は三次元的黒鉛構造を持ち、その強度の著しい向上が達成された。しかしこの方法に対しては工程が複雑であるという問題点が指摘されている。近年になってこのような複雑な処理によらず、高い結晶性を有し、且つ良好な強度を有する炭素繊維として、メソフェーズピッチ<sup>\*</sup>を原料とする炭素繊維が開発され、その諸物性が明らかにされつつある<sup>(8)(9)(10)</sup>。これは、従来からの有機系炭素繊維の中にあっては黒鉛化性はきわだって良

---

\*メソフェーズピッチ類を通常  $350 \sim 500^\circ\text{C}$  の温度で加熱すると光学的異方性小球体 (球晶) が生成される。さらに熱処理を続けるとその球晶体が合体し、一種の流れ状構造を作る。このようなピッチ中の一種の液晶成分をメソフェーズ (Mesophase) と称するが、このメソフェーズを用いてフィラメントを作り、炭化熱処理して得られるのが、メソフェーズピッチ炭素繊維 (Mesophase pitch based Carbon Fiber) である。

い。しかしながらメソフェーズピッチ炭素繊維も良好な結晶性を有する黒鉛的部分と非晶質炭素部分の混合した構造を有し、必ずしも均質な黒鉛構造繊維でないことが明らかとされた<sup>(9)</sup>。他方、古くから報告されている熱分解炭素繊維の機械的物性については、種々のWhisker材料<sup>(11)</sup>との対照から多くの期待が持たれてきた。しかしながらその詳細は必ずしも明らかではなく、Table 1-2で示したように、単にHillert, Fitzerらがその引っ張り強度が約 $15 \text{ t/cm}^2$ であることを示したにすぎない。

ところで、本報における気相成長炭素繊維は、その構造から推定してかなりの機械的強度が期待される。また、黒鉛化性もきわめて高いので、Baconのグラファイトウィスカーと一般の有機系炭素繊維の特性間に存在する大きな隔りを埋めるような性能が期待できる。本章は、このような意味で気相成長炭素繊維の機械的特性を調べた結果を述べたものである<sup>(12)(13)</sup>。一般に、炭素材の機械的物性はその構造に支配されるものであり、従って間接的にその電気物性とも密接な関係があることが期待される。ここでは特に電気伝導率と炭素繊維の弾性率の関係についても検討する。

## § 7.2 引っ張り強度と弾性率

未処理気相成長炭素繊維ならびにGF-2,800, GF-3,000の引っ張り強度、弾性率をテンション抗張力試験器を用いて、通常の繊維状物質の強度測定法<sup>(11)</sup>によって測定した。試料の長さ(把握長)

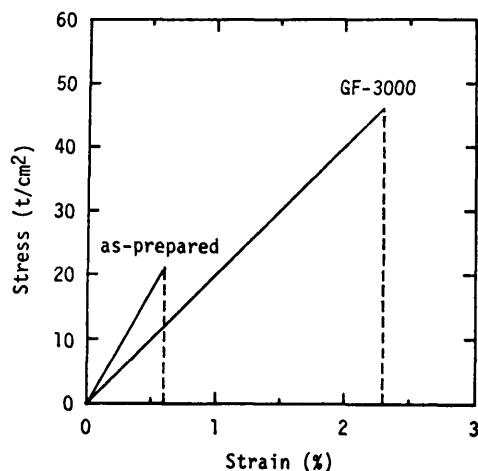


Fig.7-1. Stress-strain relationships of vapor-grown carbon fiber (as-prepared) and graphitized fiber at 3000°C.

は2 cm, 引っ張り速度1 mm/min, 温度20°C, 湿度65%の条件で行なわれた。弾性率 (Elastic Modulus) は荷重-伸長曲線から求められる。

炭素繊維ならびにGF-3,000の応力 ( $t/cm^2$ ) - 歪 (%) の最も典型的な関係をFig.7-1に示す。ここでは破断応力まで応力-歪特性は全くの直線関係を有しており, きわめて鋭い降伏点を示す。通常の金属のような上部降伏点 (Upper Yield Point) や下部降伏点 (Lower Yield Point) などの複雑な変化を呈さないことが, この炭素繊維の特徴といえよう<sup>(4)(12)(13)</sup>。

Fig. 7-2 に未処理炭素繊維ならびにGF-3,000の破断部の形状を示す。いずれも“刀と鞘” (Sword and Sheath) の形状で破断が発生し, 一般の有機系炭素繊維の場合<sup>(1)(3)</sup>と著しく異なる (Fig. 7-2(a)参照)。またここでは, 金属線や金属ウィスカーで見られるような破断に伴うNecking現象<sup>(11)</sup>は生じない。

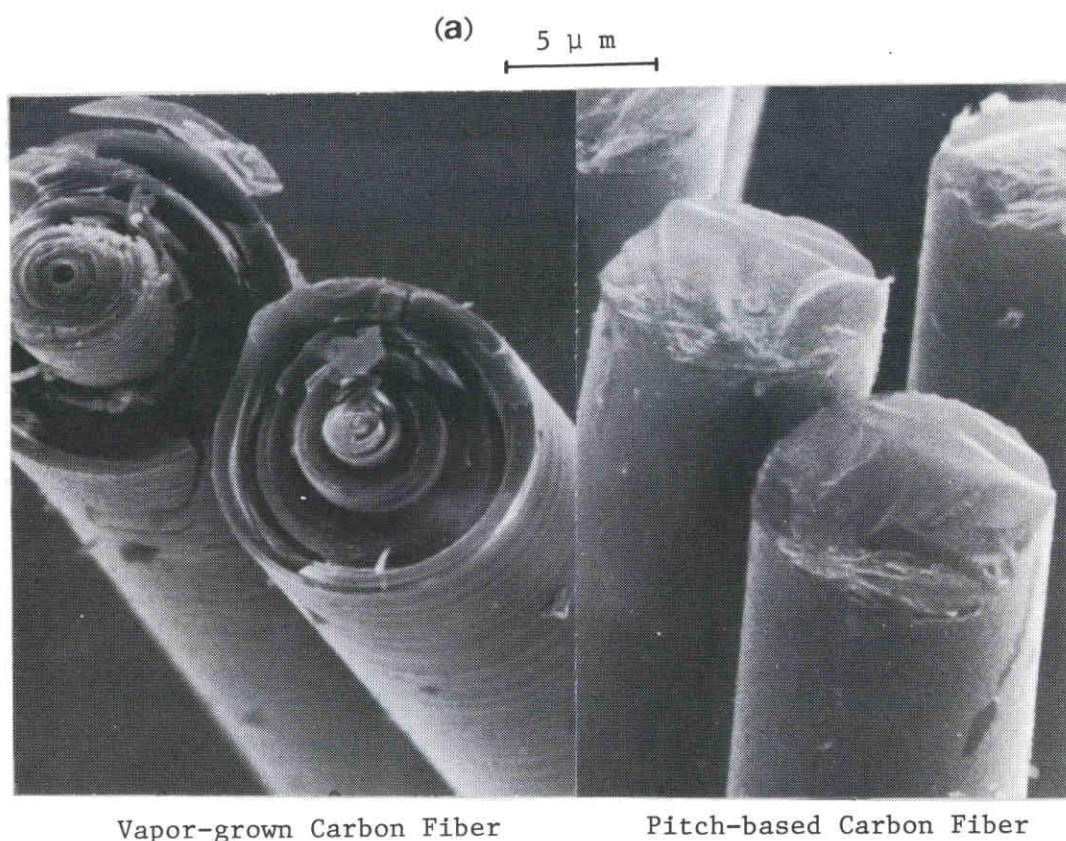


Fig.7-2. (a) Comparison of broken texture between vapor-grown carbon fiber and pitch-based carbon fiber fabricated by Kureha Chemical Co. Ltd.

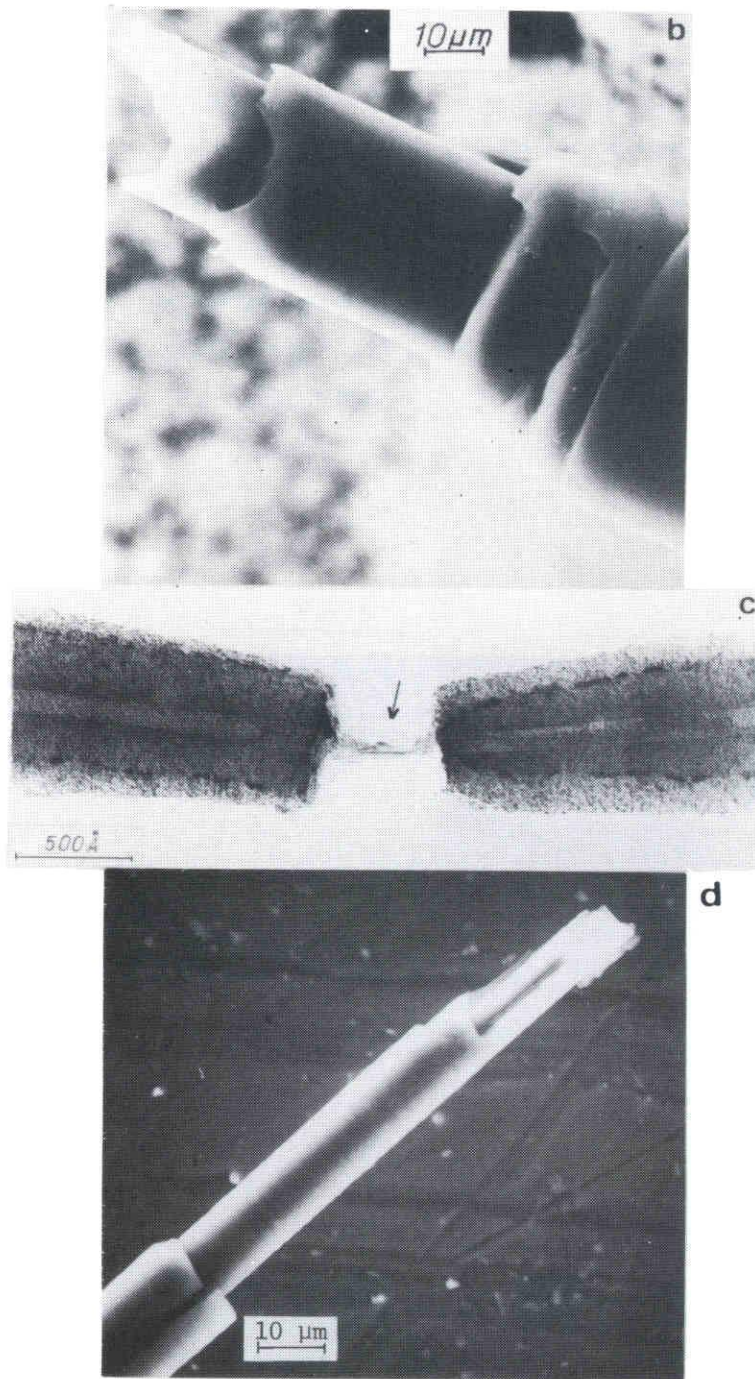


Fig.7-2. SEM picture of fractured fiber, (b) as-prepared and (d) GF-3000 and (c) high resolution electron micrograph of broken part of as-prepared fiber with remaining core (arrow).

Fig. 7-3に、未処理炭素繊維およびGF-2,800の直径と引っ張り強度の関係を示す。GF-2,800とGF-3,000では、その引っ張り強度にほとんど違いは認められない。一般に繊維状物質の引っ張り強度とその太さとは、深い相関性を示す。図から知られるように未処理炭素繊維およびGF-2,800黒鉛繊維では、引っ張り強度は直径の増加とともに急激に減少し、直径と強度は逆比例的関係にある。ある種のウィスカーを除くと、Fe, Cu ウィスカーなどでは太さの増加とともに強度が減少するのは一般的傾向である<sup>(14)</sup>。これは寸法効果といわれ、太さの増加とともに破壊の原因となる構造欠陥の存在確率が増加するためである。しかしながら、本繊維においても同様の傾向がみられるの

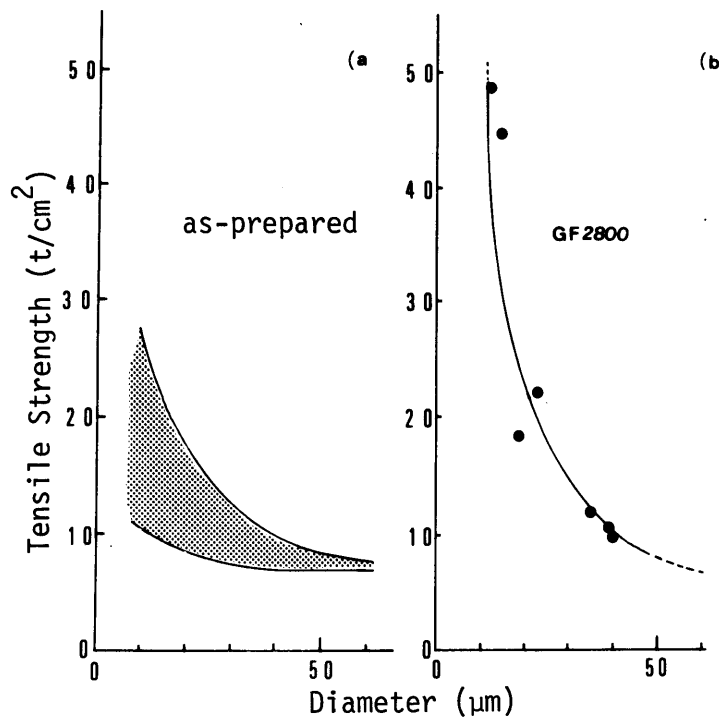


Fig.7-3. Tensile strength of vapor-grown carbon fiber and graphitized fiber at 2800°C as a function of the diameter.

は、比較的整った熱分解層面構造をもつ繊維中心部が強度に大きく貢献するためと考えられる。これは Fig. 7-2 (c) に示すように、破碎された繊維部分に依然として中心部の組織が形状を留めていることからもうかがわれる。

未処理炭素繊維ならびに GF-3,000の弾性率 (E) は、個々の試料でばらついている。未処理炭素繊維では  $E = 2,000 \sim 3,000 \text{ t/cm}^2$ , GF-2,800, -3,000では  $E = 400 \sim 3,500 \text{ t/cm}^2$  にわたっ

ている。GF-2,800, -3,000ではEが低下しているようにみられるが、これは取り扱い中に導入された微小クラックなどの欠陥が原因していると考えられる。GF-2,800, -3,000ではE = 3,000 ~ 3,500 t/cm<sup>2</sup> とみるのが妥当であろう。Table 7-1に直径10μm 前後の試料の引っ張り強度および弾性率が有機系炭素繊維、グラファイトウィスカーと比較して示されている。未処理炭素繊維ならびにGF-2,800黒鉛繊維は、通常の有機系炭素繊維と比較して高強度、高弾性率を有していることが知られる。緊張下黒鉛化処理によって高結晶、高配向性の構造に改善されたPAN系炭素繊維(HT T = 2,800°C)が、未処理炭素繊維とほぼ同様の性能を示すようになる。GF-2,800の強度は、炭素繊維中でグラファイトウィスカーに最も近接する値を有している。特に、直径がグラファイトウィスカーと同じ5μm 前後にまで減少する場合は、その強度も著しく増大し、グラファイトウィスカーの強度に匹敵することも期待できる。

Table 7-1. Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber in comparison with commercial carbon fiber.

	Graphite Whisker(2)	Vapor-grown Carbon Fiber		Commercial Carbon Fiber (PAN-based)(1,3,4)
		as-prepared	GF-2800	
Temperature Prepared	3900K	1100(°C)	2800(°C)	1000(°C)
Diameter (μm)	≈ 5	10	10	10~15
Elastic Modulus(t/cm <sup>2</sup> )	8000	2000~4000	2000~3000	600
Tensile Strength(t/cm <sup>2</sup> )	200	10~30	50	6~12

### § 7.3 炭素繊維の弾性率と電気伝導率の関係

炭素繊維の弾性率はその炭素網平面の配向性と密接な関係にあることがBrydgesやRuland によって示されている<sup>(15)(16)</sup>。また炭素材料における電気伝導率σ(室温)は、その層面配向に依存して変化する<sup>(1)(3)</sup>。すなわち、炭素繊維の弾性率は間接的にその電気伝導率とある種の相関関係にあることが推測される。Bacon<sup>(3)</sup>やEzekiel<sup>(17)</sup>は種々の有機系炭素繊維について、電気伝導率σと弾性率の関係を調べ、両者に深い相関関係があることを見出している。これは、比較的測定容易なσから弾性率を推定する上で、あるいは炭素繊維の製造工程における性能管理上も有効と考えられる。Fig. 7-4はR. Baconによって得られたレーヨン系炭素繊維に関するσ-弾性率の関係であり、そこでは緊張下黒鉛化処理が施されている<sup>(1)</sup>。図中に、未処理炭素繊維の特性がプロットされている。図から、気相成長炭素繊維に関する特性点が有機系炭素繊維の曲線に対応していることが知られ、両者では電気伝導性と弾性率の付与の機構が本質的に同じことを示唆している。すなわち、いずれの炭素繊維も基本的には長さ10<sup>8</sup>前後の微小炭素層面で構成されていることによる

ものであろう。一方、GF-2,800, -3,000あるいはBaconのグラファイトウィスカーの特性はかかる曲線の延長上、あるいはEzekielらによって求められた同様の特性曲線上にはなく<sup>(17)</sup>、そこでは弾性率と電気伝導率の相関性の機構が全く異なっていることを示唆している。すなわち、有機系炭素繊維では熱処理温度の上昇に伴う抵抗率の減少や弾性率の増加が単なるジグザグ状層面の発達と関係し、そこでは本質的な結晶学的構造変化は起こらない。これに対して、本繊維やグラファイトウィスカーでは黒鉛構造が形成され、電気伝導性や弾性率の付与の機構が有機系炭素繊維とは本質的に異なるようになるためと思われる。これはGF-2,800, -3,000あるいはグラファイトウィスカーの電氣的、機械的物性が、有機系炭素繊維の物性の単なる極限ではないことの傍証と言える。つまり、有機系炭素繊維に易黒鉛化性を与えることが、より高性能炭素繊維、特に弾性率と引っ張り強度の向上に対して有効であると考えられる。

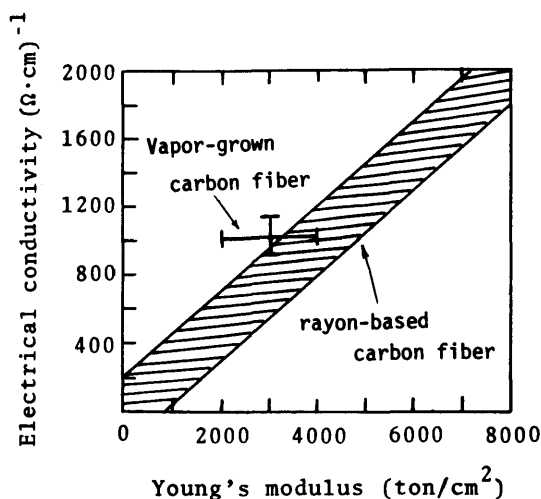


Fig.7-4. Relationship between elastic modulus (Young's modulus) and electrical conductivity of vapor-grown carbon fiber in comparison with rayon-based carbon fiber(3).

## § 7.4 結 言

炭素繊維の機械的物性は実用上最も重要な特性の一つであり、現在市販されている有機系炭素繊維についてはその強度の向上法について様々な角度から検討がなされている。一方、メタンなどの種々の炭化水素を熱分解して生成される熱分解炭素繊維の機械的強度については、ウィスカー材料

との対照から、古くから大きな関心が払われてきたものの、生成上の問題点のためほとんど明らかとはされなかった。ここでは、新しい高性能炭素繊維として工学的にも重要視され、また、魅力的な炭素材料として古くから関心が高かった、熱分解炭素繊維の一種である気相成長炭素繊維の機械的物性を明らかとした。気相成長炭素繊維ならびにそれを2,800～3,000℃で熱処理した黒鉛繊維の引っ張り強度は、その直径に依存して変化することを示した。直径10 $\mu\text{m}$ の気相成長炭素繊維は高強度、高弾性を示し、また黒鉛繊維も50  $\text{t/cm}^2$ とウィスカーに近接する強度を示し、実用上もこれらの繊維は重要であることを示した。また弾性率と電気伝導率の関係について検討し、未処理炭素繊維は有機系炭素繊維におけると同様な相関関係にあることを示し、両者の機械的物性が同様の機構によって付与されていることを示した。また有機系炭素繊維の機械的強度の向上には、易黒鉛化性を具備することが必要であることを推論した。



## 第 7 章 文 献

- (1) W. N. Reynolds : Chemistry and Physics of Carbon, **Vol. 11**, 1 (1973)  
Marcel Dekker, INC. New York
- (2) R. Bacon : J. appl. Phys. **31**, 283 (1960)
- (3) R. Bacon : Chemistry and Physics of Carbon, **Vol. 9**, 1 (1973) Marcel  
Dekker, INC. New York
- (4) A. Shido : Report of the Government Industrial Research Institute, Osaka,  
No. 317 (1961)
- (5) D. J. Johnson and C. N. Tyson : Brit. J. appl. Phys. (J. Phys. D), Ser. **2**, 787  
(1969)
- (6) J. W. Johnson, J. R. Marjoran and P. G. Rose : Nature **221**, 357 (1969)
- (7) R. A. Coyle, L. M. Gillin and B. J. Wicks : Nature **226**, 257 (1970)
- (8) 藤卷洋人, 大谷杉郎 他 : 炭素 No. 80, 3 (1975)
- (9) 稻垣, 遠藤 他 : 學術振興會 117 委員會 117-140-C-1 (1976)
- (10) A. A. Bright and S. Singer : 13th Biennial Conference on Carbon, California,  
P100 (1977)
- (11) Robert H. Kelsey : Whisker Technology, (1970) John Wiley & Sons, Inc.
- (12) T. Koyama, M. Endo and Y. Onuma : Japan. J. appl. Phys. **11**, 690 (1972)
- (13) T. Koyama, M. Endo and Y. Hishiyama : Japan. J. appl. Phys. **13**, 1933 (1974)
- (14) S. S. Brenner : J. appl. Phys. **27**, 1484 (1956)
- (15) W. T. Brydges, D. U. Badami and J. C. Joiner : Applied Polymer Symposia  
No. 9, 255 (1969)
- (16) W. Ruland : Applied polymer Symposia No. 9, 293 (1969)
- (17) H. M. Ezekiel : J. appl. Phys. **41**, 5351 (1970)

>

88

## 第8章 気相成長炭素繊維の新しい応用の試み

### § 8.1 序 言

気相成長炭素繊維は構造、物性上、市販の有機系炭素繊維にはみられない種々の特徴を有していることを前章までに示した。ここでは、気相成長炭素繊維の黒鉛化性と年輪状構造に着目した応用法について検討する。その一つは硝酸処理黒鉛繊維であり、これは金属に代わる新しい導電材料として、また金属-炭素繊維複合導体の導電性をより向上する上でも極めて大きな期待がかけられる。また、気相成長炭素繊維のSiコーティング、あるいはSi-炭素の多層構造繊維は炭素繊維強化金属を生成する際に有効であり、本章ではその生成法について示している。

### § 8.2 金属的電気伝導性を有する硝酸処理黒鉛繊維の生成とその電気的特性

#### < 8. 2. 1 > まえがき

黒鉛は、炭素原子の共有結合からなる巨大な炭素六角網平面が van der Waals力によって相互に A・B・A・B……型の規則性をもって積層した層状構造を形成している。この黒鉛の炭素網平面間にアルカリ金属、臭素、金属のハロゲン化物、硝酸、硫酸などの反応物質が侵入して、炭素網平面の構造はそのまま保存された、いわゆる黒鉛層間化合物を形成することはよく知られている<sup>(1)(2)(3)</sup>。古くから多種類の黒鉛層間化合物が報告されているが、最近、それらの基礎、応用両分野にわたる研究が活発となっている。例えば、黒鉛層間化合物の導電率は母体黒鉛材料の4~13倍にも増大し<sup>(3)</sup>、また、ある種のアルカリ金属との化合物は超導性を示すとの報告もあり<sup>(4)</sup>、半金属の黒鉛から一種の合成金属が得られると言えよう。そのほか、黒鉛層間化合物について電池作用、水素吸収作用、触媒効果の存在等も明らかとされ、電気材料的見地からも興味が高まっている<sup>(2)</sup>。

黒鉛層間化合物の形成は母体黒鉛材料の結晶構造、すなわち、炭素六角網平面の三次元的積層の度合い（黒鉛化度）、個々の網平面の大きさ及びその完全性と密接に関係しており<sup>(1)(2)</sup>、一般に発達した層構造を有する高結晶性黒鉛材料において化合物が良好に形成される。これらの黒鉛層間化合物の多くは反応物質の蒸気圧と平衡関係を保っており、従って大気中では不安定である。すなわち、反応物質を放出したり吸湿、酸化して分解する性質があり<sup>(1)</sup>、これはその実際的な応用を制限している。

ところで、炭素あるいは黒鉛繊維は軽量で機械的強度に優れ、また良好な導電率を示す高性能材料として知られ、金属、プラスチック、炭素材料との複合材料は宇宙航空技術の分野を中心に電気、電子材料の分野でも実用されるところが多くなりつつある。これら炭素あるいは黒鉛繊維は一般にポリアクリロニトリル(PAN)、レーヨン、ピッチなどの有機原料繊維を炭化、黒鉛化処理して製造され、一般に2,500℃以下で熱処理したものを炭素繊維、2,500～3,000℃で加熱処理したものを黒鉛繊維と称し、黒鉛繊維はより高い結晶性を有している。しかし、このような黒鉛繊維でも、発達した炭素網平面からなる三次元的黒鉛構造の形成は極めて局部的であり、結晶学的には炭素に類別されるものである。Herinckxらはこのような黒鉛繊維をカリウム(K)蒸気と反応させることによって層間化合物繊維の生成を試み、その導電率が著しく増加することを見出した<sup>(8)</sup>。しかし、この化合物繊維も薄片状黒鉛から得た化合物と同様に大気中で分解し、また原試料黒鉛繊維自体の構造の複雑さや結晶性の低さの問題もあって、その構造や諸物性は明らかとはされなかった。

一方、前章までに示した気相成長炭素繊維<sup>(9)～(15)</sup>は発生の時点からすでに繊維状に発達するもので、前述の有機繊維の熱処理によって製造された一般の炭素繊維とはその構造が非常に異なっている。特に気相成長炭素繊維を2,800～3,000℃で熱処理することにより、高結晶性を有する黒鉛繊維が得られる。これは構造、物性両面から真の黒鉛繊維と呼びうるものであり、これまでに得られた繊維状黒鉛材料中で最も高い結晶性を有している。このようなこれまでの研究成果をもとにすれば、この黒鉛繊維は繊維状の黒鉛層間化合物を検討する上で最適であり、それにより前述のごとく種々の電気材料的応用の可能性を有する新しい繊維材料の生成を期待することができよう。

本節は高い導電率および機械的強度を有し、且つ大気中でも安定な繊維状炭素材料の形成を目的とし、気相成長炭素繊維を熱処理して得られた黒鉛繊維と硝酸との反応によって、一種の層間化合物である硝酸処理黒鉛繊維を作成し、その構造および電気的特性を中心に調べた結果を示したものである<sup>(16)～(20)</sup>。この硝酸処理黒鉛繊維は炭素繊維強化金属あるいはプラスチックに対してより高い導電性を付与することが期待でき、一般の炭素繊維の応用上においても重要な知見を与えるものである。

#### < 8. 2. 2 > 硝酸処理黒鉛繊維の生成法

硝酸処理黒鉛繊維は原試料黒鉛繊維を発煙硝酸中に浸漬し、しかる後大気中に取り出して水洗し、デシケータ中に保管して形成される。用いた原試料黒鉛繊維は、1,100℃で生成された気相成長炭素繊維を3,000℃で30分間、Ar雰囲気中で熱処理して得られたもので、その直径は15～50μmである。この黒鉛繊維を1～2cmの長さに切断したのち、20℃に保たれた発煙硝酸(HNO<sub>3</sub>、濃度99%、密度1.52g・cm<sup>-3</sup>)中に浸漬した。

この黒鉛繊維は年輪状の層面構造を有しており、その硝酸化に伴う電気抵抗率の変化を知るために、繊維軸方向の電気抵抗率 $\rho_t$ を硝酸中に浸漬している時間 $t$ の関数として測定した。Fig. 8

— 1 に原試料黒鉛繊維の抵抗率  $\rho_{orig}$  に対する相対値  $\rho_t / \rho_{orig}$  が示されている。測定は、一本の繊維試料に金線 (25  $\mu\text{m}\phi$ ) を密に巻きつけて硝酸に浸漬し、通常の四端子法によって行なった。試料電流は 1mA であり、電圧変化をレコーダで記録した。後で述べるように硝酸化により繊維が膨張するため、電極の密着性は良好となり接触抵抗はほとんど問題にならなかった。黒鉛繊維を硝酸

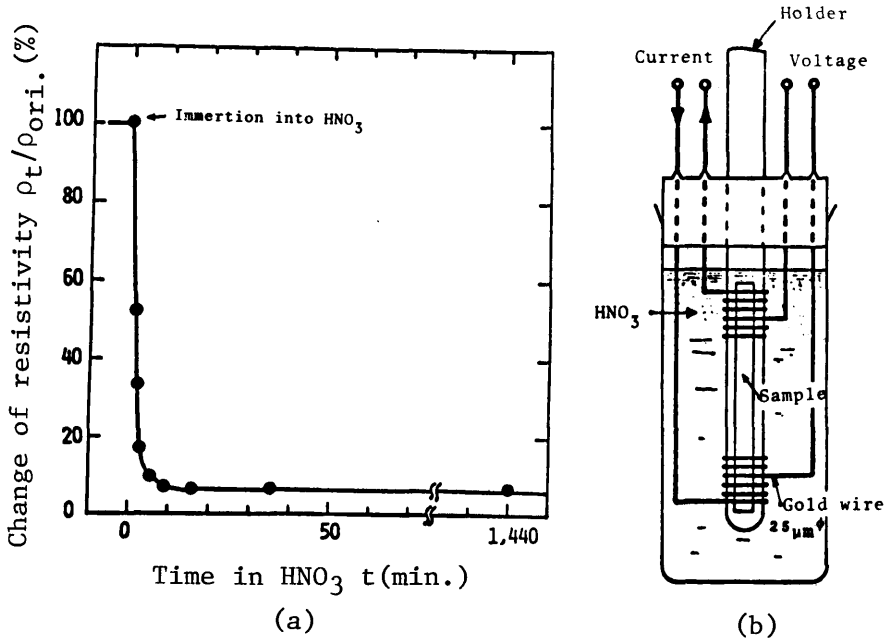


Fig.8-1. Variation of electrical resistivity of graphite fiber by immersion into  $\text{HNO}_3$  (a), and sample holder used (b).

に浸すと抵抗は急激に減少し、10分後には原試料の7%になる。その後の減少はゆるやかであり、24時間後では6.5%となり、ほとんど一定となる。この抵抗変化から、繊維表面付近より低抵抗領域が形成され、約24時間で試料全体が硝酸化されると推定される。すなわち黒鉛繊維を硝酸中に24時間浸漬することにより、硝酸で飽和された黒鉛繊維が得られる。原試料黒鉛繊維の抵抗率(室温)  $\rho_{orig}$  は  $8.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、硝酸中では繊維の直径は10~15%増加しており、その太さ増加を考慮すると、24時間浸漬した繊維の抵抗率は硝酸中では  $6.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、Ni ( $6.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) やCo ( $6.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) などの金属に匹敵している。この値は繊維状黒鉛で達成された最小抵抗率である。Ubbelohdeは薄片状の理想黒鉛結晶と硝酸の反応によって二枚の黒鉛層面ごとに一層の硝酸層が存在するいわゆる第2ステージの層間化合物が形成され、その室温抵抗率は  $4.16 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  から  $3.96 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  に減少することを見出している<sup>(21)</sup>。本繊維の抵抗の減少率は理想結晶の場合とほぼ等しく、これは硝酸中では繊維内に第2ステージ層間化合物が形成されていることを示唆している。なお、濃度61%の硝酸を用いる場合には黒鉛繊維の抵抗は変化

せず、化合物の形成に対して硝酸濃度にしきい値が存在することが分かった<sup>(21)</sup>。

24時間硝酸中に浸漬した繊維を取り出して蒸留水で洗浄し、シリカゲルを入れた乾燥容器中で保持した場合の硝酸化黒鉛繊維の抵抗率  $\rho_{comp.}$  の経時変化を原試料黒鉛繊維の値  $\rho_{orig.}$  に対する変化として Fig.8-2 に示す。摘出後、繊維の抵抗は急増して硝酸中での値の約2倍になるものの、それでもなお  $\rho_{orig.}$  の約13%の抵抗率であり、その後は長期間にわたって極めて安定している。これは、硝酸中で形成された層間化合物が大気中でも完全に分解せず、反応物質の一部が依然とし

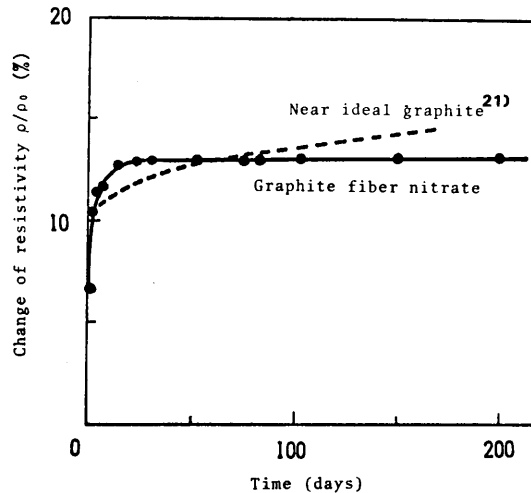


Fig.8-2. Resistivity change of graphite fiber nitrate with time at room temperature in the air.

て繊維内部に滞留して黒鉛繊維層間化合物が形成されていることを示している。Ubbelohdeは完全性の高い薄片状の理想黒鉛結晶を硝酸処理したものについて同様の測定をしているが、その場合は時間の経過と共に直線的に抵抗が増加し、そこでは化合物の分解が継続しているとみられる<sup>(21)</sup>。これに比較して、本繊維においては、抵抗の経時変化は少なく、長期間にわたって極めて安定している。これは、繊維が年輪状の層面構造を持つために、注入された反応物質が放出されにくく、長期間安定して存在するためと考えられる。なお、硝酸中の浸漬時間を変化させて生成した試料の抵抗経時変化は、浸漬時間の短い繊維ほどその増加率が大きい。この理由として、繊維表面付近に注入された反応物質は時間と共に徐々に放出されるものの、長時間浸漬して繊維中心部まで注入された硝酸は長期間安定して滞留するためと思われる。以上の実験から硝酸中に24時間浸漬後、水洗し、デシケータ中で48時間保持して得た繊維は安定な化合物繊維であることが知られ、以下かかる工程で形成した試料を硝酸処理黒鉛繊維 (Graphite Fiber Nitrate) と称することとした。なおこの化合物の組成式は後述のように  $C_m^+(\text{NO}_3^-)_n$  と予想される。以下述べるように、硝酸処理によって繊維径は約10%増加する。その太さ増加を考慮した硝酸処理黒鉛繊維の抵抗率  $\rho_{comp.}$  を理想黒鉛結晶および熱分解黒鉛を原試料として作成した化合物と比較して Table 8-1 に示す。

Table 8-1. Electrical resistivity of graphite fiber nitrate and other graphite-nitrate intercalation compounds at room temperature.

Sample	GF-3000	Near ideal Graphite (21)	Pyrolytic Graphite (22)
$\rho_{orig.}$ ( $\Omega \cdot cm$ )	$8.0 \times 10^{-5}$	$4.16 \times 10^{-5}$	$6.2 \times 10^{-6}$
$\rho_t(t=24hr)$ ( $\Omega \cdot cm$ )	$6.5 \times 10^{-6}$	$3.96 \times 10^{-6}$	—
$\rho_{comp.}$ ( $\Omega \cdot cm$ )	$1.2 \times 10^{-5}$	$7.21 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-6}$
$\rho_t(t=24hr)/\rho_{orig.}$ (%)	8.1	9.5	—
$\rho_{comp.}/\rho_{orig.}$ (%)	15.0	17.3	48.4

$\rho_{orig.}$  ; resistivity of original sample

$\rho_t(t=24hr)$ ; resistivity in  $HNO_3$  after 24hrs of nitration

$\rho_{comp.}$  ; resistivity in the air of graphite fiber nitrate

ここで得た硝酸処理黒鉛繊維の  $\rho_{comp.}$  は Fe の値 ( $0.97 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$ ) に匹敵し、これは大気中で安定な一種の合成金属繊維と言えよう。

### < 8. 2. 3 > 硝酸処理黒鉛繊維の構造

硝酸処理前後における試料の直径の測定から、硝酸処理黒鉛繊維の直径は原試料に比べて約10%増加し、その長さ是不変化しないことが知られた。硝酸処理黒鉛繊維の横断面の走査型電子顕微鏡像を Fig. 8-3 に示すが、年輪状の構造は原試料と同様であり、硝酸処理によっても繊維形態が保

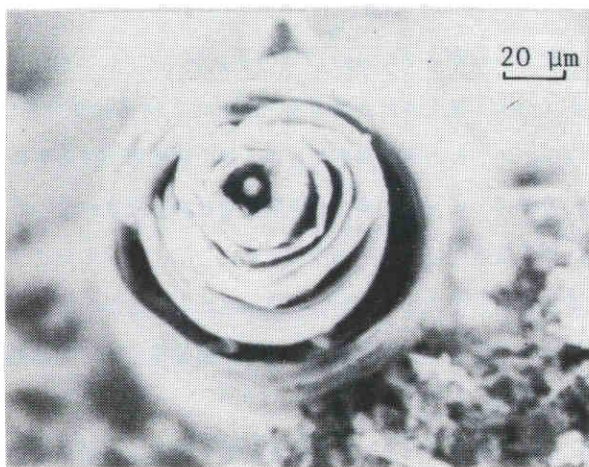


Fig.8-3. Scanning electron micrograph of cross-section of a graphite fiber nitrate.

持されていることが明らかである。

Fig. 8-4 に原試料黒鉛繊維と硝酸処理黒鉛繊維のX線回折プロフィールを比較して示す。X

線はNi フィルターで単色化したCuK $\alpha$ 線を用いた。原試料は $2\theta = 26.5^\circ$  ( $d = 3.35 \text{ \AA}$ ) に黒鉛の00.2回折線を持つが、硝酸処理繊維ではこの黒鉛の00.2回折線の他に新たに $2\theta = 25.8^\circ$  ( $d = 3.46 \text{ \AA}$ ) および $29.0^\circ$  ( $d = 3.08 \text{ \AA}$ ) に回折線が出現している。この原試料黒鉛繊維に認められない新しい回折線は天然黒鉛から作成した黒鉛層間化合物において認められるものとよく類似してお

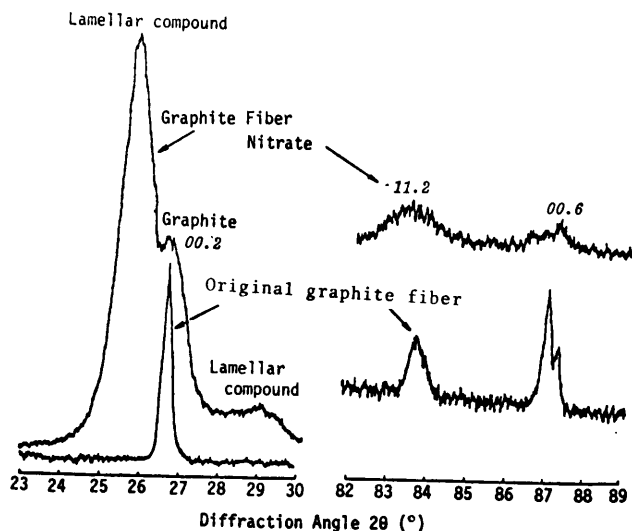


Fig.8-4. X-ray diffraction pattern of pulverized sample of graphite fiber nitrate.

り、その面間隔から $c$ 軸方向の構造周期は約 $27.7 \text{ \AA}$ と計算された。従来の黒鉛硝酸層間化合物に関する多くの結果から、硝酸が挿入された黒鉛層間隔は $7.84 \text{ \AA}$ に広げられると言われており、それを考慮すると本試料中には7枚の黒鉛層面ごとに1枚の硝酸層が注入されたいわゆる第7ステージか、あるいはそれに近いステージの混合した層間化合物が形成されていると推定できる。また、硝酸処理黒鉛繊維中に黒鉛構造を持つ部分が存在することは、図示したように黒鉛の00.6および黒鉛網面の三次元的規制性を示す11.2回折線が観測されることから明らかである。しかし、それらの回折線がかなりブロードとなっていることから、硝酸処理によって黒鉛の層面構造は相当の損傷を受けたことが示唆される。

硝酸処理黒鉛繊維の赤外線吸収スペクトルを試料粉末とKBrの粉末を混合した定剤法によって測定した。この結果の一例をFig. 8-5に示す。 $1,400 \sim 1,300 \text{ cm}^{-1}$ に単一の強い吸収ピークが現われ、 $\text{NO}_3^-$ イオンの存在が認められる。

硝酸処理によって繊維重量は約5%増加し、これは残留する $\text{NO}_3^-$ イオン量に相当するとみられる。前述のように、明らかに構造の不均一性はあるが、それを無視して重量増加分から計算される全体としての炭素原子と硝酸イオンの比は98対1である。



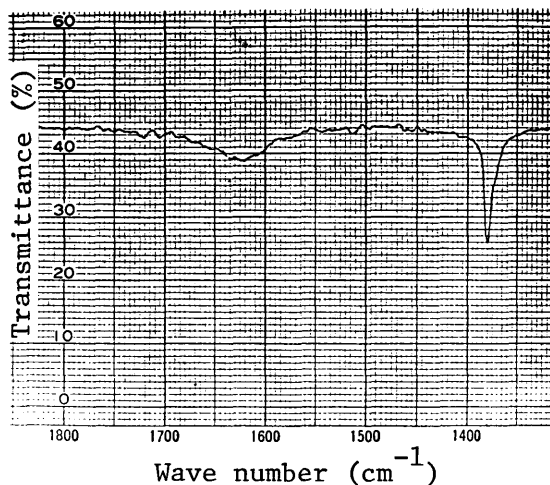


Fig.8-5. Infra-red spectrum of graphite fiber nitrate.

以上の結果により、硝酸処理黒鉛繊維は硝酸中で形成された層間化合物が大気中に取り出された後、その一部が分解し、黒鉛成分と第7ステージの化合物成分に変化して形成されたことが知られる。そしてここでは黒鉛層が外側の殻となって内部の化合物の分解を防いでいると考えられる。硝酸処理黒鉛繊維中の層間化合物および黒鉛成分の構造モデルはFig. 8-6のように表わされる。

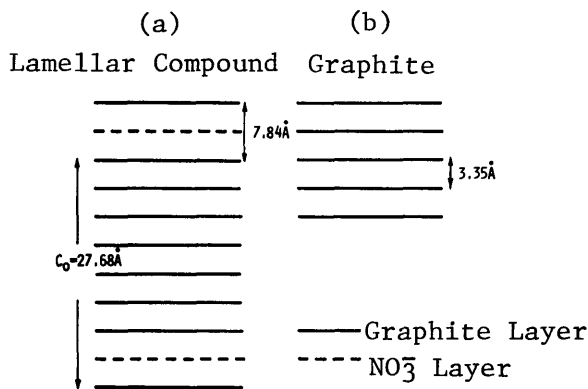


Fig.8-6. Structural model of (a) 7th stage nitrate compound and (b) graphite structure in graphite fiber nitrate.

なお、Hishiyama らが熱分解黒鉛を用いて生成した硝酸残留化合物は3枚の黒鉛層面ごとに1枚の硝酸層が存在する第3ステージの化合物であり<sup>(22)</sup>、またそこでは黒鉛成分も存在せず、本繊維の場合と著しく異なった構造である。さらに、Inagaki は天然黒鉛から作成した第2ステージの硝酸層間化合物を空气中で分解して、非常に特異な構造を持つ化合物を合成し、それが金属的な

物性をもつことを明らかにした<sup>(23)(24)</sup>。この試料は空气中で安定に存在することは本試料と同じであるが、その構造は全く異なり、本試料では黒鉛と層間化合物の共存が認められた点が注目されよう。

#### < 8. 2. 4 > 硝酸処理黒鉛繊維の電気的特性

##### (A) 電気抵抗率の温度依存性

硝酸処理黒鉛繊維の繊維軸に沿った抵抗率の雰囲気温度依存性を1mAの定電流のもとで、4.2～350 Kの温度範囲で四端子法により検討した。温度の測定には100 K以下では主に校正されたゲルマニウム抵抗体を、77 K以上では主に銅-コンスタンタン熱電対を用いて検出した。測定中の昇温速度は10～20 K/hrであった。Fig.8-7にその特性例を原試料と比較して示す。原

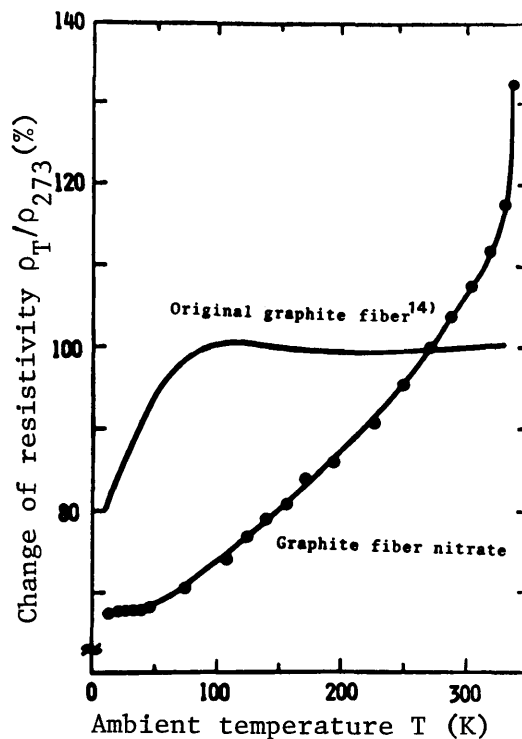


Fig.8-7. Change of resistivity of graphite fiber nitrate and original graphite fiber with ambient temperature.

試料の特性はBacan によって報告されたグラファイトウィスカーの特性と同様であり、4.2～77 K間の急激な抵抗増加と77～350 K間のゆるやかな減少が特徴で、これは主に結晶欠陥に起因したものである。一方、硝酸処理黒鉛繊維は温度の上昇と共に抵抗が増加する金属的挙動を呈し、且つその温度係数も  $230 \times 10^{-5} / K$  で金属のオーダーとなる。50 K以下で、抵抗の減少が飽和する傾向がみられるが、これは金属における残留抵抗に相当している。この残留抵抗は273 Kにお

ける値の 65 ~ 70 % と金属の場合と比較して大きく、また比較的高温域まで存在する。これは、格子欠陥ならびに結晶子径が小さく、また黒鉛層面が繊維外周に沿って湾曲していることなどにより、散乱効果が大きいためと思われる。一方、330 K 以上においては、抵抗は急激に増加し、且つその変化も温度に対して非可逆的となる。これは試料が熱分解して窒素酸化物が放出され、残留硝酸基量が減少するためと考えられる。なお、Hérinckx らによるレーヨン系黒鉛繊維-K 層間化合物では抵抗の温度係数は原料黒鉛繊維と同じく負であり、金属的变化を示すには至らない<sup>(7)(8)</sup>。

Ubbe lohde は、第 2 ステージの黒鉛硝酸層間化合物が硝酸と平衡する雰囲気中において、注入硝酸層面の規則-不規則転移( $\lambda$ 型転移)に原因する電気抵抗率の急激な増加現象が 253 ~ 258 K 間で発生することを見出した<sup>(21)</sup>。本試料についても同様の相転移現象が期待され、低温アルコール槽を用いて 220 K から平均昇温速度を 4K/hr として、その抵抗変化を測定した。結果は Fig. 8-8 に示したように、250 ~ 258 K 付近に抵抗の増加が認められ、硝酸処理黒鉛繊維においても  $\lambda$  型相転移現象が起ることが知られる。図に示す様に相転移前の特性曲線を 273 K に外

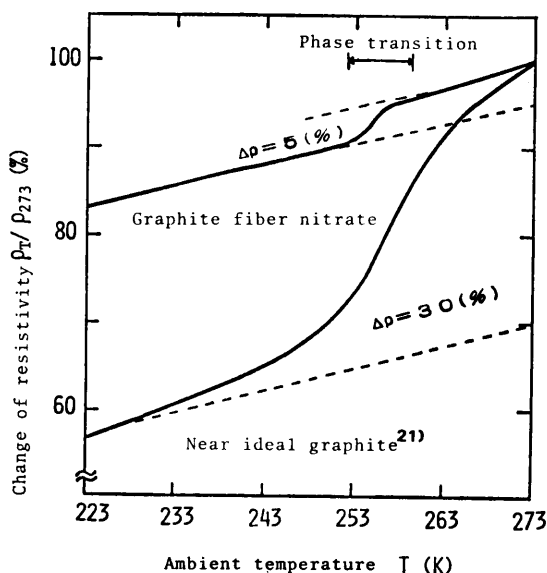


Fig.8-8. Phase transition of graphite fiber nitrate observed in resistivity change with temperature.

挿して得られる相転移による抵抗変化分  $\Delta\rho$  は 5 % であり、第 2 ステージ層間化合物 ( $\Delta\rho = 30$  %) に比較して小さいが、これは存在する硝酸基量に差があるためであろう。

#### (B) 磁気抵抗効果

黒鉛材料の磁気抵抗効果は黒鉛化度や黒鉛層面の配向度などに大きく影響され、また種々の不

純物をドーブする場合にも大きく変化し、材料の性状を判定する上で重要な知見を与える<sup>(25)</sup>。一般に、黒鉛層面が高度に配向した平板状黒鉛においては、黒鉛層面に垂直に磁界を印加する場合、キャリアの運動径路がローレンツ力によって曲げられることにより、大きな横磁気抵抗効果が観測される。一方、黒鉛繊維の繊維軸に直角に磁界を印加して観測される磁気抵抗率 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$ に対してはその年輪状層面構造を考慮する必要がある。すなわち、繊維を構成する結晶子の横磁気抵抗率 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{cr}}$ は、繊維軸に直角に磁界を印加して測定される $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$ を2倍にしたものに等しい<sup>(25)</sup>。ここでは1mA以下の試料電流で直流増幅法によって硝酸処理黒鉛繊維の $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$ の磁束密度B依存性を測定した。また、一定磁界中で磁界方向に対して繊維軸の方向を変化させて磁気抵抗率の方向依存性 $(\Delta\rho/\rho)_{\theta}$ も観測した。

硝酸浸漬時間を変化させて作成した4種の試料について、 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$ の印加磁束密度B依存性を測定した結果が、Fig. 8-9に示されている。各試料はそれぞれ1~60分間浸漬した

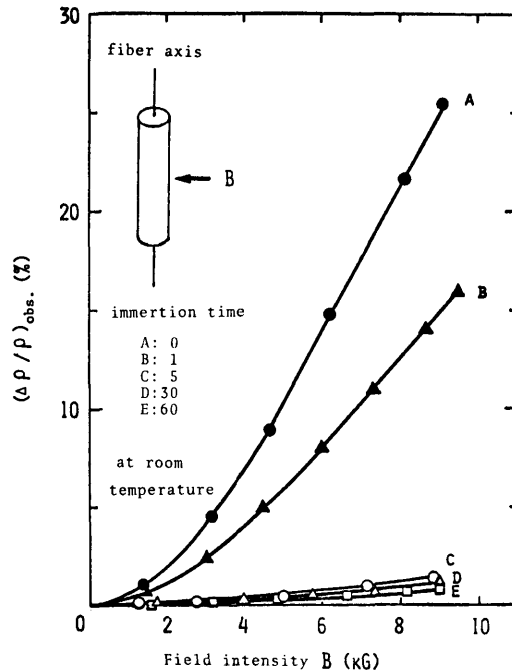


Fig.8-9. Magnetoresistance coefficient  $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$  of graphite fiber nitrates as a function of magnetic field with degree of immersion time in  $\text{HNO}_3$ .

後、水洗し、48時間乾燥したものである。 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$ は浸漬時間の増加と共に急激に減少する。この減少の傾向はFig. 8-1に示した抵抗変化と同様である。硝酸で飽和された黒鉛層間化合物では磁気抵抗効果は観測されなくなることが知られている<sup>(21)(22)</sup>。従って、 $(\Delta\rho/\rho)$

$\rho)_{\text{obs.}}$  が硝酸浸漬時間の増加と共に減少する主たる原因は、浸漬時間を長くすることによって硝酸が繊維中心まで浸入し、硝酸中から取り出し、水洗、乾燥後もより多くのイオンが繊維中に残留し、硝酸層間化合物成分の量が増大するためと考えられる。

Fig8-10に、硝酸中に24時間浸漬して得た硝酸処理黒鉛繊維に関する  $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$  の印加磁束密度B依存性を周囲温度をパラメータとして示す。 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$  は原試料の2.5%に減少するものの、磁束密度が3 kG以下の低磁場領域では依然として黒鉛材料でみられるよ

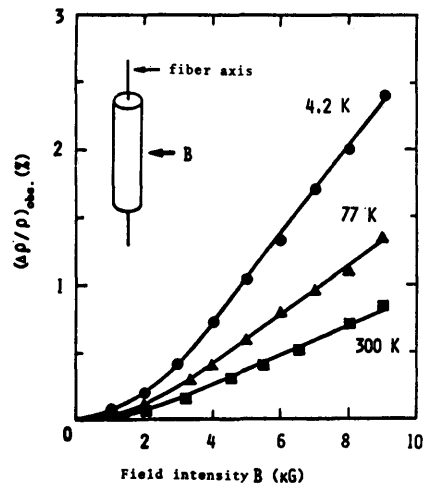


Fig.8-10. Magnetoresistance coefficient  $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$  of graphite fiber nitrate.

うな  $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}} \propto B^{1.6 \sim 2.0}$ なる関係を有する。これは硝酸処理黒鉛繊維中に存在する黒鉛成分の効果が反映されたものであろう。なお、 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$  が著しく小さくなるのは、磁気抵抗効果の極めて小さい層間化合物成分の存在すること、さらに黒鉛成分においても結晶格子が損傷を受けてキャリアの移動度が減少して磁気抵抗効果が減少することの両方が効くためとして理解される。一方、熱分解黒鉛の硝酸残留化合物では磁気抵抗効果は全く観測されない<sup>(22)</sup>。これは第3章で示したように、硝酸処理黒鉛繊維中では黒鉛成分が存在するものの、熱分解黒鉛の硝酸残留化合物においては黒鉛成分が存在しないためと思われる。

磁気抵抗率の方位依存性はFig. 8-11に示されている。試料は24時間硝酸に浸漬し、デシケータ中で48時間乾燥保管したものである。黒鉛材料における磁気抵抗率の方位依存性は黒鉛層面の配向性を直接的に反映する。硝酸処理黒鉛繊維の方位依存性はほぼ  $(\Delta\rho/\rho)_{\theta} \propto \cos^2\theta$ なる関係を有している。これは原試料の依存性と同様であり、硝酸処理によって、繊維軸方向の黒鉛層面の配向性が変化しないことを明示している。

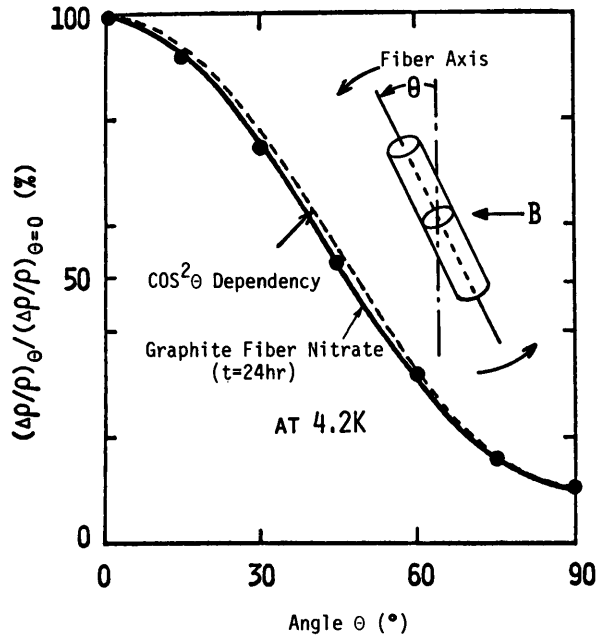


Fig.8-11. Anisotropy in magnetoresistance coefficient of graphite fiber nitrate.

(C) 熱電効果

硝酸処理黒鉛繊維の熱電効果を5～340 Kの温度範囲で測定した。温度測定には5～100 K間では金 (Au + 0.07 %Fe) - 銀 (Ag + 0.37% Au) 熱電対を、77～340 K間では銅-コンスタンタン熱電対を用いて検出した。熱電対の銀および銅線を繊維の熱起電力測定用端子として併用した<sup>(26)</sup>。銀あるいは銅に対して観測された硝酸処理黒鉛繊維のゼーベック電圧を温度差の関数としてプロットすると、Fig. 8-12に示すように原点を通る直線となる(ただし温度差は15°C以下である)。この直線の傾きと基準にした銀あるいは銅の絶対熱電能との和から、試料の絶対熱電能Sを求めた。Fig. 8-13に示すのは、このようにして得られた絶対熱電能Sと雰囲気温度Tの関係であって、対比のために原試料黒鉛繊維の特性も同時に示されている。図で明らかのように、両者の特性は著しく異なる。原試料黒鉛繊維は複雑な変化を呈し、以下のように説明される。まず25K付近にみられる負の極小値は電子と正孔濃度の微妙なバランスと、これらキャリアとフォノンとの強い相互作用に起因したフォノン・ドラック効果によるものである<sup>(28)</sup>。100 Kより高温側における正の極大と続くゆるやかな減少、そして正から負への符号の転換は、ほぼ同数存在する電子および正孔の移動度 ( $\mu_e, \mu_h$ ) の比 ( $b = \mu_e / \mu_h$ ) が温度とともに変化する結果として説明される<sup>(26)(29)</sup>。すなわちT = 200 Kではb = 1であり、T > 200 Kにおいてはb > 1となり電子による伝導が優勢となる。一方、硝酸処理黒鉛繊維は全温度領域で正のSを有

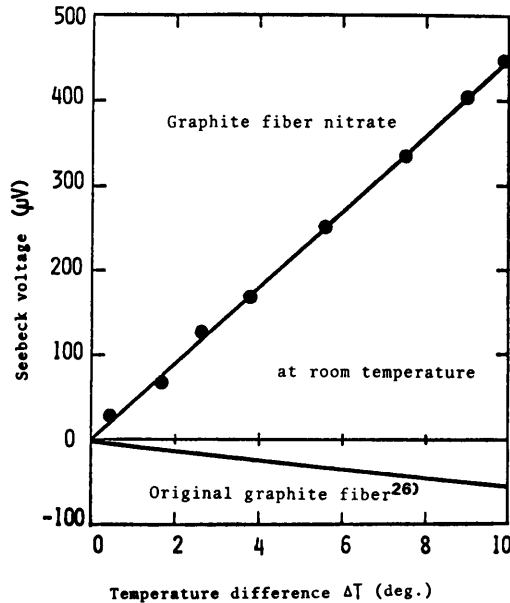


Fig.8-12. Seebeck voltage of graphite fiber nitrate measured with respect to Cu as a function of temperature difference.

し、そこでの電荷の多数キャリアは見掛け上、正孔に転換されたと言える。Sは $T < 60K$ では直線的に増加し、 $T > 60K$ ではその増勢がやや鈍化し、室温付近では飽和する傾向を示す。この特性曲線は< 8. 2. 3 >で示したように硝酸処理黒鉛繊維が層間化合物成分および黒鉛成分の共存する構造であることから考えて、両者の熱電効果の和として次のように説明されよう。すなわち、層間化合物成分は硝酸基の注入によってアクセプタ準位が形成されてフェルミレベルが下部 $\pi$ バンドの上端からかなり落ち込み、その熱電能はもっぱら正孔に負うようになり、温度に対して一様に増加する正の熱電能（破線）を示す。Sが $T > 60K$ において直線性からはずれるのは、黒鉛成分の熱電能が関与してくるためであろう。硝酸処理黒鉛繊維においてフォノン・ドラッグ効果が観測されないのは、結晶性の低い黒鉛材あるいはボロン（B）などの不純物をドーブした高結晶黒鉛において、フォノン・ドラッグ効果が消失するのと同様に<sup>(30)</sup>、硝酸処理によって格子が乱されてキャリアの平均自由行程が著しく短縮されたためと考えられる。

#### < 8. 2. 5 > 硝酸処理黒鉛繊維の引っ張り強度

硝酸処理黒鉛繊維の引っ張り強度を鎖加重法によって測定した。試料長さは1cmであり、加重速度は0.3 g/min.である。硝酸処理黒鉛繊維の引っ張り強度は直径15~20 $\mu m$ の繊維では $18 t \cdot cm^{-2}$ である。これは原試料黒鉛繊維の値に比べて若干弱く、その強度の約80%に相当する。しかしなが

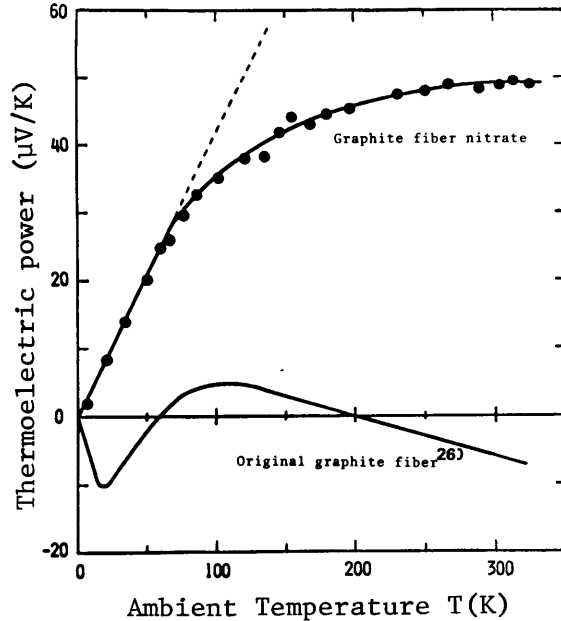


Fig.8-13. Absolute thermoelectric power of graphite fiber nitrate against ambient temperature.

ら硝酸処理黒鉛繊維の強度を原試料と比較する場合には、硝酸処理による繊維直径の増加を考慮する必要がある。10%の直径増加を加味すると、硝酸処理黒鉛繊維の引っ張り強度は原試料の強度にほぼ匹敵する。硝酸処理によって黒鉛繊維の引っ張り強度が減少する点が懸念されたが、黒鉛繊維の高強度は硝酸処理黒鉛繊維においても充分保持されていると言える。これは黒鉛の強度が層面内の炭素原子の結合力やその層面の配向性によるものであり、硝酸処理黒鉛繊維においても原試料黒鉛繊維と同様な層面構造が保存されているためと思われる。なお、市販炭素繊維は直径 $10\mu m$ 程度であり、その引っ張り強度は $10 t \cdot cm^{-2}$ である<sup>(5)</sup>。これと比較すると、硝酸処理黒鉛繊維は市販炭素繊維の約2倍高い強度を持っている。ちなみに硝酸処理黒鉛繊維の比強度A（引っ張り強度／比重）は $9.470 t \cdot cm^{-2}$ であり、市販炭素繊維では $A = 5.000 t \cdot cm^{-2}$ である。

#### < 8. 2. 6 > 硝酸処理黒鉛繊維の電子構造の検討

黒鉛繊維を硝酸処理して得られる硝酸処理黒鉛繊維は、構造解析の結果、第7ステージの層間化合物と黒鉛成分の混合から成り、また電気的特性は両成分の個々の物性の反映として理解された。従って、硝酸処理黒鉛繊維の電気的等価回路はこの両成分の並列接続とみなされる。

原試料黒鉛繊維のエネルギー帯構造は結晶学的構造や諸物性の対比から、 $3,000^{\circ}C$ で熱処理した



熱分解黒鉛と同様で、上下の $\pi$ バンドの重なりが約0.02 eV程度とみられ、Fig. 8-14(a)のように表わされる。黒鉛層間に硝酸が注入されるとその一部は一種のアクセプタ不純物となり、下部 $\pi$ バンドから電子を奪い、硝酸はイオン化して $\text{NO}_3^-$ となる。第2ステージの黒鉛硝酸層間化合物は、硝酸注入による重量増加が43%であり、その一部がイオン化し、 $\text{C}_{48}^+\text{NO}_3^-$ ,  $3\text{HNO}_3$ なる実験組成式で示される<sup>(21)</sup>。硝酸処理黒鉛繊維では残留する硝酸量が少なく、それらはすべてイオン化しているとみられ、その実験組成式は硝酸処理に伴う重量増加分から $\text{C}_{98}^+\cdot\text{NO}_3^-$ と表わされる。

Klein のSTBモデルによると<sup>(29)</sup>、原試料黒鉛繊維の低磁場 ( $B = 3 \text{ kG}$ 以下)における磁気抵抗効果より全キャリア数 $N$  (電子濃度 $n_e$  + 正孔濃度 $n_h$ )は次式によって求めることができる。

$$\mu_a = \sqrt{\mu_e \mu_h} = \sqrt{2} (\Delta\rho / \rho)_{\text{obs.}}^{1/2} \times 10^8 \times B^{-1} \dots\dots\dots (8-1)$$

$$N = n_e + n_h = (e \rho \mu_a)^{-1} \dots\dots\dots (8-2)$$

ここで $\mu_e$ ,  $\mu_h$ ,  $\mu_a$ はそれぞれ電子、正孔および平均の移動度、 $B$ は磁束密度 (kG),  $e$ は電子の電荷、 $\rho$ は繊維の抵抗率である。これにより、 $(\Delta\rho / \rho)_{\text{obs.}} = 4\%$ ,  $B = 3 \text{ kG}$ として室温では $N \approx 9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と算出される。原試料黒鉛繊維の密度が $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であり、原試料黒鉛繊維中の炭素原子に対する自由キャリア数は $10^{-4}$ 個/炭素原子となる。一方、硝酸基が注入された場合、前述の組成式から正孔数は約 $10^{-2}$ 個/炭素原子となり、硝酸処理黒鉛繊維におけるキャリア数はごく大まかにみて原試料の $10^2$ 倍に増加する。しかしながら、その抵抗率が原試料の $1/10^2$ に減少しないのは、結晶格子の損傷やイオン散乱などによる移動度の低下のためにキャリア数の増加の効果が補償されるためと考えられる。

黒鉛層間化合物のエネルギー帯構造は明らかではないが、硝酸処理黒鉛繊維のように注入不純物が比較的少ない場合は黒鉛硝酸層間化合物においても黒鉛型のバンド構造が保存されていると考えられる。このような場合、Fig. 8-14 (a)において、硝酸がイオン化した分だけフェルミ準位 $E_F$ は価電子帯内に降下し、正孔が著しく増加してキャリアが単一化される。その結果、磁気抵抗効果は殆んど消失し、抵抗率も減少してその温度依存性は金属的となるものと考えられる。硝酸処理黒鉛繊維における第7ステージ化合物成分は、かかるp型の金属的キャリア状態とみられる。キャリアが単一化された状態では熱起電力は正孔の拡散によって発生するものとして差しつかえなく、その場合の熱電能 $S_p$ はMottoの理論から次式で与えられる<sup>(30)</sup>。

$$S_p = S_h = (\ell / e) (\pi^2 / 3) (\ell T / \Delta) \dots\dots\dots (8-3)$$

ここでは $S_h$ は正孔による熱電能、 $\ell$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $\Delta$ は $E_F$ の落ち込みを表わす。

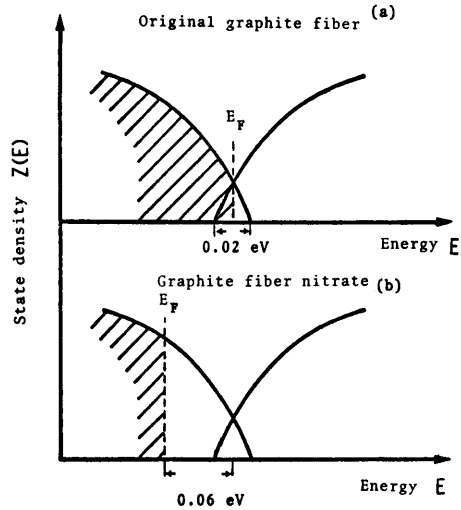


Fig.8-14. Energy band structure of (a) graphite fiber and (b) nitrate compound in graphite fiber nitrate.

硝酸処理黒鉛繊維の熱電能 (Fig. 8-13) は  $T < 60\text{K}$  では正で直線的に変化し、これは主に第7ステージ層間化合物の熱電能の反映として考えられる。直線の傾きから(8-3)式を用いると  $\Delta$  は  $0.06\text{eV}$  と算出される。つまり硝酸処理黒鉛繊維の層間化合物成分では、 $E_F$  はバンド端から  $0.05\text{eV}$  程度落ち込み、そのエネルギー帯構造は Fig. 8-14(b) のように考えられる。 $E_F$  の落ち込みからみて、測定温度範囲では伝導帯への電子の熱的励起は不可能であり、従って S が高温領域で直線性からはずれてくるのは < 8.2.4 > (C) で述べたように共存する黒鉛成分の熱電効果の影響と考えるのが妥当であろう。

### < 8.2.7 > ま と め

ベンゼンの熱分解によって生成される気相成長炭素繊維を  $3,000^\circ\text{C}$  で熱処理して黒鉛繊維を生成し、これを硝酸処理すると大気中でも安定な硝酸処理黒鉛繊維が形成される。この構造、電気的特性を中心に調べた。その結果、この硝酸処理黒鉛繊維は原試料黒鉛繊維の形状や機械的強度を保持した上に、鉄に匹敵した導電率を有し、この電気的特性は黒鉛成分と第7ステージの層間化合物の混合した構造によって説明されることを示した。従来、大気中で安定な層間化合物は極めて限られており、それが層間化合物の実際的な応用を制限していた。ここでの結果は、大気中でも安定な層間化合物の生成法や一般の炭素繊維の新たな応用法に関しても重要な知見を与えるものと思われる。

近年、黒鉛が層間化合物を形成すると金属との接触性が改善されることが示され、かかる層間化合物繊維は金属との複合材料のフィラーとして用いる場合にも付加的なメリットが期待できる。また同様な化合物繊維は臭素 ( $\text{Br}_2$ ) や他の反応物質を用いても形成可能とみられ、ここでは  $400^\circ\text{C}$  以上の耐熱性も期待できる。さらに、層間化合物繊維の電池作用等についての検討も今後の課題としたい。

### § 8.3 シリコン被覆した気相成長炭素繊維の生成と構造

#### < 8.3.1 > まえがき

炭素繊維は、一般にPAN (polyacrylonitrile)、レーヨン、ピッチなどの有機繊維を  $1,000 \sim 3,000^\circ\text{C}$  で熱処理して製造され、CFRPやCFRCなどの炭素繊維強化複合材料への応用が進んでいる<sup>(31)</sup>。最近、これら炭素繊維と金属、炭素材料あるいはプラスチックなどのマトリクス材料との反応性を改善し、複合材料の強度や耐熱性を向上させることを目的として、熱分解炭素 (Pyrolytic Carbon <PC>)、SiC、B、Siなどによる被覆炭素繊維の製造が試みられている。また二種以上の材料からなる複合繊維の研究もさかんであり、代表的なものにボロンファイバーがある<sup>(31)~(35)</sup>。

本節では、気相成長炭素繊維の複合材料への応用に関する基礎実験として、四塩化ケイ素 ( $\text{SiCl}_4$ ) の還元法によるSi被覆炭素繊維の生成、および年輪状構造の一部をSi層で置換したCarbon-Si多層複合繊維を生成し、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線マイクロアナライザ、X線回折によって繊維の構造を調べた結果を示すものである<sup>(36)</sup>。

#### < 8.3.2 > 実験方法

実験に用いた炭素繊維は、水素とベンゼンの混合ガスを電気炉中に導入し、 $1,050 \sim 1,100^\circ\text{C}$  に保たれた黒鉛基板上に生成した。水素ガスはPd合金膜を用いた水素純化装置によって高純度化して使用した。直径  $10 \sim 15 \mu\text{m}$  の炭素繊維が多数成長した時点で炉温を  $\text{SiCl}_4$  の還元温度に設定し、直ちに  $\text{SiCl}_4$  と  $\text{H}_2$  の混合ガスを供給してSiコーティングを行なった。使用した装置の概略図を Fig. 8-15に示す。 $\text{SiCl}_4$  の供給は  $60 \sim 90$  分間行ない、その後炉を冷却した。炉温が  $400^\circ\text{C}$  に降下するまでは  $\text{H}_2$  ガスを空流し、 $400^\circ\text{C}$  以下では  $\text{N}_2$  ガスを流した。基板温度、 $\text{SiCl}_4$  濃度、還元時間を変化させ、Siコーティングを行なった。 $\text{SiCl}_4$  の分圧は  $\text{SiCl}_4$  の温度を  $0 \sim 15^\circ\text{C}$  の範囲で一定に保ち、 $\text{H}_2$  流量を変化させて調節した。

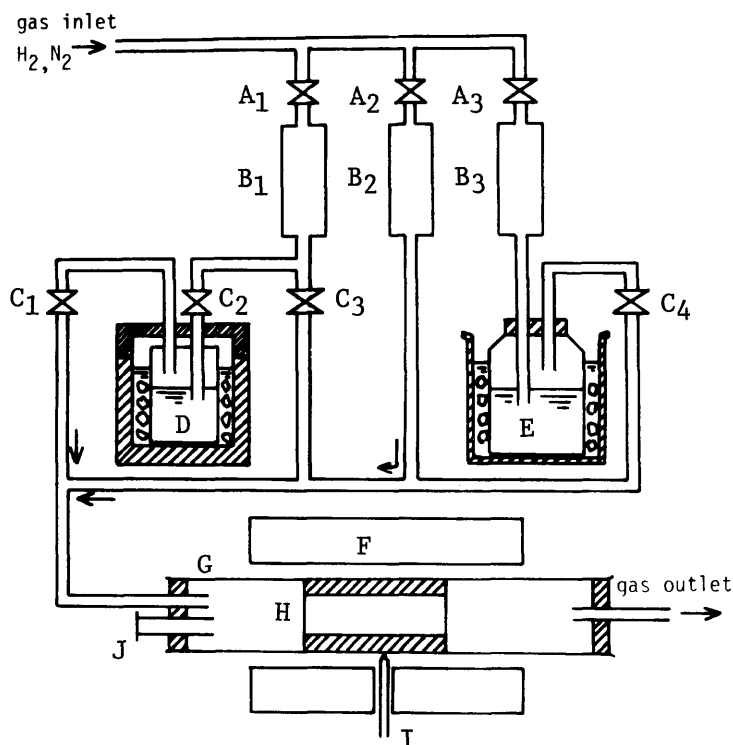


Fig.8-15. Apparatus for preparation of Si-Carbon composite fiber:  $A_{1\sim 3}$ ; control valve,  $B_{1\sim 3}$ ; flow meter,  $C_{1\sim 4}$ ; control valve, D; benzene, E;  $SiCl_4$ , F; electric furnace, G; reaction quartz tube, H; substrate, I; thermocouple, J; observation window.

### < 8. 3. 3 > 実験結果

Si生成条件を変化させると、形態の異なるSiが炭素繊維表面上に得られる。SiCl<sub>4</sub>の分圧が35mmHg、還元温度1,050℃の場合に、繊維表面に良好にSi被膜が形成される。炭素繊維の生成温度領域とSiコーティング温度はほとんど一致している。ここでSiの沈積速度は約2μm/minである。SEM観察によると、炭素繊維の表面に一樣にSiがコーティングされている。用いた炭素繊維の表面はきわめて平滑であるが、得られたSi層には突起が多く発生している(Fig. 8-16参照)。Si被覆繊維の繊維軸に直角にX線を入射して得られるX線回折図形によると、Si層は多結晶体であり、結晶子が繊維軸に対してまったく乱雑に付着しており、選択的配向性は存在していないことがわかった。なおX線粉末法によると、Si結晶子の大きさはほぼ180Åと見積られた。Siの生成条件によっては、Fig. 8-17に示すような炭素繊維表面からのウィスカ状Siの発達(Whiskerizing)が観察される。

気相成長炭素繊維にSiをコーティングする方法では、炭素繊維の生成とSi被膜の形成を同一装置で連続して行なうことが可能である。また、本法ではSi被覆した繊維上に再びベンゼンの熱

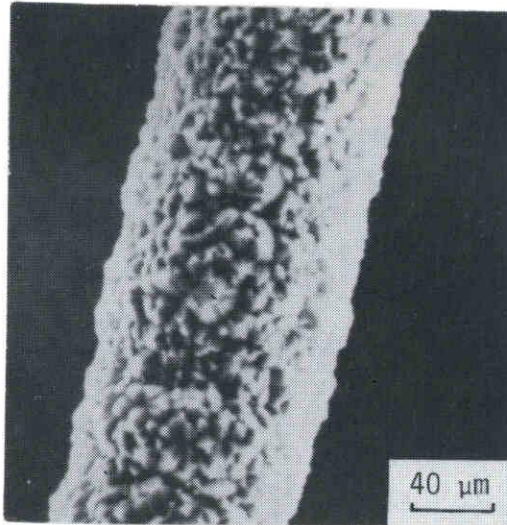


Fig.8-16. SEM picture of a silicon coated carbon fiber obtained by benzene decomposition.

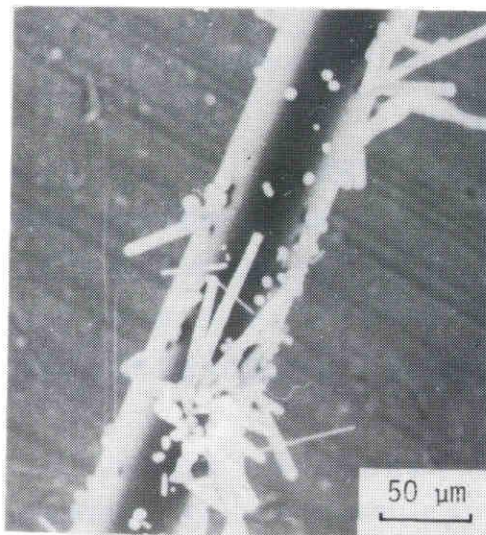


Fig.8-17. Whiskerizing of vapor-grown carbon fiber by silicon fiber.

分解によってPCの被膜を沈積し、あるいはこの操作を繰返すことによって、PC-Si多層複合繊維が容易に生成される。一例としてFig. 8-18にC-Si-C三層構造繊維の表面のSEM写真、およびADP結晶を用いて得られた繊維断面のSi像を示す。繊維表面は水泡状になりFig. 8-16のSi被覆繊維の表面とは異なっている。中心の炭素繊維は直径約 $10\mu\text{m}$ であり、Si層は約 $50\mu\text{m}$ 、表面PC層は約 $10\mu\text{m}$ の厚さである。Si層やPC層は $\text{SiCl}_4$ の還元時間、あるいは

$C_6H_6$ の熱分解時間を短縮することによって、より薄くすることができる。さらに、かかる繊維上にSiをコーティングすることにより、C-Siの多層繊維も得られた。

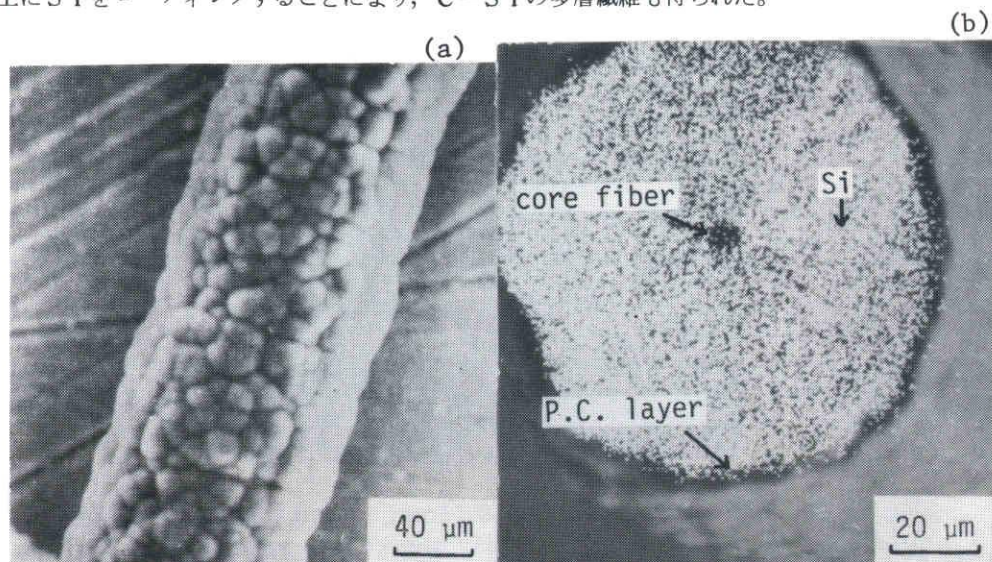


Fig.8-18. Carbon-Si-Carbon composite fiber. (a) SEM picture of the fiber surface and (b) Si  $K\alpha$  image obtained using ADP detecting crystal on the cross-section of the fiber.

#### < 8.3.4 > ま と め

気相成長炭素繊維に、 $SiCl_4$ の水素還元法によってSiコーティングを行ない、C-Si複合繊維を生成した。炭素繊維の生成温度とほぼ等しい温度領域で、炭素繊維表面上に多結晶Siが一樣にコーティングされる。Si結晶子の大きさは約 $180 \text{ \AA}$ であり、得られたSi層には優越配向性は認められない。本法では炭素繊維およびSiの生成を同一装置内で連続して行なうことが可能である。また、この気相成長炭素繊維の年輪状構造の一部をSi層で置換することにより、C-Siの多層複合繊維も容易に生成される。

Si被覆繊維やC-Siの多層複合繊維の種々の物理的特性ならびにその熱処理効果は興味深い。また、Siの他にB、SiCによる表面被覆や、それらとの多層複合繊維も類似の方法で生成可能と考えられる。

## § 8.4 結 言

本章では気相成長炭素繊維の電気工学的応用あるいはその複合材料への実用を目指して、硝酸処理黒鉛繊維の生成と電気的特性、ならびにSi-炭素複合繊維の生成について検討した結果を示した。

硝酸処理黒鉛繊維は高い導電率と機械的強度を有し、黒鉛繊維を層間化合物化することにより、合成金属的繊維が得られることが知られ、今後かかる方面への一般の炭素繊維の応用が有望であることが示唆された。また、金属との複合材料を形成する場合に有効とみられる Si 被覆気相成長炭素繊維の生成法も示した。

## 第 8 章 文 献

- (1) G.R. Henning : Progress in Inorganic Chemistry, ed. F.A. Cotton, **Vol. 1**, P125 (1959) Wiley, New York
- (2) L.B. Ebert : Ann. Rev. Mat. Sci. **6**, 181 (1976)
- (3) A.R. Ubbelohde : Carbon **14**, 1 (1976)
- (4) N. B. Hanny, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt and D. MacNair : Phy. Rev. Letters **14**, 225 (1965)
- (5) 大谷・木村 : 炭素繊維 (昭和47年) 近代編集社
- (6) W. N. Reynolds : Chemistry and Physics of Carbon, ed. P. L. Walker, Jr. and P. A. Trower, (1973) **Vol. 11**, p. 1, Marcel Dekker, New York
- (7) C. Héringx, R. Perret and W. Ruland : Nature **220**, 63 (1968)
- (8) C. Héringx, R. Perret and W. Ruland : Ninth Biennial Conference on carbon, 121 (1969)
- (9) T. Koyama, M. Endo and Y. Onuma : Japan. J. appl. Phys. **11**, 445 (1972)
- (10) 小山・遠藤 : 応用物理 **42**, 690 (1973)
- (11) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama : J. cryst. Growth **32**, 335 (1976)
- (12) 遠藤・小山 : 固体物理 **12**, 1 (1977)
- (13) T. Koyama and M. Endo : Japan. J. appl. Phys. **13**, 1175 (1974)
- (14) T. Koyama, M. Endo and Y. Hishiyama : Japan. J. appl. Phys. **13**, 1933 (1974)
- (15) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama : Carbon **14**, 133 (1976)
- (16) 遠藤, 小山他 : 電気関係学会東海支部連合大会, 63 P (1976)
- (17) 遠藤, 小山他 : ibid, 64 P (1976)
- (18) 遠藤, 小山, 稲垣 : 学振 117 委員会, 117-140-C 2 (1976)
- (19) 遠藤, 小山, 稲垣 : 炭素材料学会第 3 回年会, B 6 (1976)
- (20) M. Endo, T. Koyama and M. Inagaki : 13th Biennial Conference on Carbon P299 (1977)
- (21) A. R. Ubbelohde : Proc. Roy. Soc. **A. 304**, 25 (1968)
- (22) Y. Hishiyama, A. Ono, M. Inagaki and T. Tsuzuku : Japan. J. appl. Phys. **8**, 1189 (1969)



- (23) 稲垣 : 炭素 **49**, 21 (1967)
- (24) M. Inagaki, J. C. Rouillon, G. Fug and P. Delhaes : Carbon (in press)
- (25) C. A. Klein : J. appl. Phys. **33**, 3338 (1962)
- (26) M. Endo, I. Tamagawa and T. Koyama : Japan. J. appl. Phys. **16**, 1771 (1977)
- (27) 遠藤・玉川・小山 : 学振 117 資料, 117-143-C 2 (1977)
- (28) T. Takezawa and T. Tsuzuku : Phil. Mag. **19**, 623 (1969)
- (29) C. A. Klein : J. appl. Phys. **35**, 2947 (1964)
- (30) L. C. Blackman, G. Saunders and A. R. Ubbelohde : Proc. Roy. Soc. **A. 264**, 19 (1961)
- (31) 大谷 : 化学総説 **16**, 105 (1975)
- (32) D. J. Pinchin and R. T. Woodhams : J. Mater. Sci. **9**, 300 (1974)
- (33) M. J. Chapell and R. S. Millman : J. Mater. Sci. **9**, 1938 (1974)
- (34) L. Aggour and E. Fitzer : Carbon **12**, 358 (1974)
- (35) E. Fitzer, D. Kehe and C. E. Ryan : Silicon Carbide, P 33 (1973) University of South Carolina Press
- (36) 遠藤, 小松, 小山 : 材料科学 **13**, 39 (1976)



## 第9章 総 括

### § 9.1 序 言

炭素繊維は宇宙航空技術の分野での高性能材料としての要望から登場し、以来、複合材料の革命児と期待されて久しいが、今日ようやく重要な工業材料としてその地位を確保するようになった。炭素繊維は高強度、高弾性、高電気伝導性を有しており、炭素繊維とプラスチック、金属、炭素材料との複合材料は宇宙航空技術の分野を中心に、電気、電子材料、バイオックスなどの領域でも実用化が進んでいる。特に近年、コストの低下とともに、一般電気材料への応用も著しく拡大する傾向である。これらの炭素繊維はポリアクリニトリル (PAN)、レーヨン、ピッチなどの有機繊維を繊維の形状を保ったまま炭化熱処理して製造される。これまでかかる炭素繊維に対して、構造、電気、電子物性、機械的物性に関して学術、応用両面にわたっての蓄積がかなりあるが、未解決の点も多々ある。それは、この有機系炭素繊維はポリマーを炭化して得られる一種の重合体炭素材料であり、構造が必ずしも明らかではなく、また製造工程が繁雑で、性能制御が困難であるなどの点が関係している。そして、その実用の増大とともに、より高性能で製造法の簡潔な炭素繊維開発の要望が高まっている。一方、かかる有機系炭素繊維とは別にメタン、ベンゼンなどの炭化水素ガスや一酸化炭素を  $350 \sim 3,000^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で熱分解して形成されるいわゆる熱分解炭素繊維が、古くから多数報告されてきた。これらの熱分解炭素繊維は Fe, Si, Cu などのウィスカー物質との対照から多大の興味を持たれたものの、その形成が微量、微小で、またその発達が極めて偶然的で再現性に乏しく、生成法、電気、機械的物性や構造の解明に関する系統的な研究は全くなされなかった。

一方著者は、ベンゼンと水素の混合ガスを  $1,100^{\circ}\text{C}$  付近で熱分解することによって、長さ  $25 \sim 30\text{cm}$  に及ぶ多量の長繊維を再現性よく、且つその直径を制御して生成する方法を確立した。この炭素繊維は上述の熱分解炭素繊維の一種であるが、特に“気相成長炭素繊維”と称した。かかる気相成長炭素繊維の生成法が確立されたので、その成長機構、構造、電気、電子物性、機械的物性ならびにその電気材料的応用などに関する研究が可能となった。そしてこれまで全く未知であった興味ある新炭素材料に関して、学術、応用両面にわたって有効な知見が得られた。特に本炭素繊維は構造や諸物性において市販の有機系炭素繊維に対して一つのモデル物質とも見なされ、市販炭素繊維の諸物性の理解上極めて重要な知見を与えるだけでなく、その性能向上に対しても有効な情報を提供することができる。また一方では、この気相成長炭素繊維は工業的にも有望視され、新しい高性能炭素繊維として期待を集め、工業化の研究が緒についたところである。

本論文はかかる気相成長炭素繊維を電気材料の立場から取り扱い、成長機構、構造、電気、電子物性、電氣的応用法の試みを中心に研究されている。この炭素繊維は典型的な境界領域的材料でもあり、いくつかの側面からのアプローチが必要であった。例えば結晶工学的立場、固体物理的立場、電気工学的応用の立場からの検討である。特に、これはいわゆる半金属であり、電気、電子物性の解明上、その構造に関する詳細な知見は不可欠であり、本研究も当初、その成長技術の確立とともに、構造や成長機構の解明に対して充分検討することから行なわれた。本論文は以上の観点から気相成長炭素繊維を取り上げ、その成長機構、電気、電子物性、電気材料的応用法などを中心に述べたもので、以下に本研究により得られた主な知見をまとめて記し、それに引き続いてこれらの工学的意義、ならびに応用について述べる。

## § 9.2 本研究により得られた主な知見

第1章では炭素ならびに黒鉛材料について概説し、その中で新しい工業材料として重要な地位を占めつつある炭素繊維の位置付けを行ない、電気工学上の応用とそこでの将来の展望についてまとめた。そして、本論文で対象とした気相成長炭素繊維について、同種の研究の歴史および内外の動向を説明し、本研究の特徴、著者の立場と絡めて、本研究の目的を述べた。

第2章では気相成長炭素繊維の生成法とその成長過程に関するもので、得られた主な知見は以下のとおりである。

- (1) ベンゼンと水素の混合ガスを  $1,100^{\circ}\text{C}$  付近で熱分解して得られる気相成長炭素繊維の生成法を確立し、長さ  $25\text{cm}$  に及ぶ多量の炭素繊維を得た。
- (2) 気相成長炭素繊維生成に及ぼす諸因子の影響を調べ、乾燥水素ガスの必要性、ベンゼン蒸気圧の制御、基板のエメリー紙による研磨が炭素繊維の発達に重要であることを示した。
- (3) 気相成長炭素繊維が極めて再現性よく、且つ多量に発達せしめる条件が確立され、その成長過程が明らかとされた。すなわち、この気相成長炭素繊維は現象論的に核形成期、長さ成長期、太さ成長期の三つの過程を経て発達することが知られた。

第3章では気相成長炭素繊維の構造と成長機構を調べ、次のような結果を得た。

- (1) 気相成長炭素繊維は、結晶学的には乱層構造であり、炭素層面間隔  $3.48\text{\AA}$ 、厚さ  $30\sim 40\text{\AA}$ 、直径  $10\text{\AA}$  前後の微小結晶子から構成されている。この微小結晶子はその  $c$  軸が繊維軸とほぼ直交するような選択的配向性をもって配列している。
- (2) 巨視的には上述の構造をもった炭素薄膜が繊維軸のまわりに同心円筒状に分布した緻密な年輪状構造である。

- (3) 炭素繊維の中心軸に沿って直径  $100 \text{ \AA}$  前後の中空チューブが存在し、この中空チューブ周辺は長く直線的な炭素網平面で構成される高配向性組織である。一方、炭素繊維周縁部は微小結晶子からなる多結晶組織で形成されている。つまり、この炭素繊維は異質な二つの組織で構成されていることが明らかとなった。
- (4) 中空チューブ先端には直径  $100 \text{ \AA}$  程度のセメントイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) の微小結晶粒子が存在する。この微小触媒結晶によって繊維中心部の組織を有する素繊維が形成され、続いてこの素繊維上でベンゼンの熱分解沈積によって炭素薄膜のコーティングが行なわれて太さが発達して炭素繊維が形成されることが知られた。

以上の実験結果をもとにして気相成長炭素繊維の成長機構について検討した。従来から提案されているモデルは本繊維の成長に対して十分な説明を与えず、新たに、液滴状触媒粒子の表面上の炭素種の拡散による成長機構を提案した。そしてこの成長機構は第2章で述べた成長条件や要因とよく合致している。また気相成長炭素繊維は有機前駆体炭素繊維に対して構造上、一つの理想物質とみなされることを示した。

第4章では気相成長炭素繊維の熱処理による結晶化（黒鉛化）過程を明らかとした。主要な結果を以下に示す。

- (1)  $1,100^\circ\text{C}$  付近で生成された気相成長炭素繊維を  $1,300 \sim 3,000^\circ\text{C}$  の温度範囲で熱処理すると、熱処理温度 (HTT) の上昇とともに結晶性は著しく改善される。その結晶化（黒鉛化）挙動はいわゆる易黒鉛化性炭素の場合とほぼ一致しており、気相成長炭素繊維は典型的な易黒鉛化性炭素であることが知られた。
- (2) 気相成長炭素繊維の熱処理に伴う結晶化過程は、微小な炭素層面が相互に合体して長いジグザグ状層面となり、続いて  $\text{HTT} = 2,000^\circ\text{C}$  で直線状層面に変遷していく。炭素から黒鉛への構造変化は  $\text{HTT} \approx 2,000^\circ\text{C}$  で開始される。そして  $\text{HTT} > 2,000^\circ\text{C}$  では黒鉛構造がより完全なものとなっていく。
- (3)  $2,800 \sim 3,000^\circ\text{C}$  の熱処理によって、完全に近い黒鉛構造を有するようになり、これは結晶学的にグラファイトウィスカーと等価と考えられる。円筒状の単結晶がいくつか積層した構造モデルが示された。

以上の実験結果から、本繊維において結晶化が極めて顕著に行なわれるのは、生成時において微小な炭素層面が極めて良好に配向しているためと考えられた。これは一般の有機系炭素繊維の結晶性の向上に対して有効な知見を与えている。

第5章では気相成長炭素繊維ならびに熱処理炭素繊維の電気伝導性について、電気抵抗率とピエゾ抵抗効果に関して検討した。まず電気抵抗率に関する主な知見を以下に記す。

- (1) 気相成長炭素繊維の室温電気抵抗率は同一温度付近で生成される他の炭素材料と比較して低い

値であり、それは炭素層面が繊維軸に沿って比較的良好に配向しているためである。

(2) 気相成長炭素繊維の電気抵抗率の熱処理温度 (HTT) 依存性は、 $HTT \lesssim 1,400^{\circ}\text{C}$ の最初の減少、 $1,500 \lesssim HTT \lesssim 1,900^{\circ}\text{C}$ におけるプラトー、 $HTT \gtrsim 2,000^{\circ}\text{C}$ の再度の減少の三つの領域を示し、易黒鉛化性炭素の依存性と一致している。一方、市販の有機系炭素繊維は難黒鉛化性炭素の挙動を示している。すなわち気相成長炭素繊維ではHTTの上昇と共に炭素から黒鉛の電子構造に変化することが知られた。

(3) 種々の温度で熱処理した気相成長炭素繊維の抵抗率の4.2~300 Kの温度範囲における雰囲気温度依存性は、未処理炭素繊維は半導体的であり、これは通常の炭素材料と類似の特性である。一方、 $3,000^{\circ}\text{C}$ で熱処理した黒鉛繊維は40 K以下で急激な抵抗の減少を示し、グラファイトウィスカーに匹敵した特性を有するようになる。

(4) 室温電気抵抗率 ( $\rho$ ) と結晶子径の逆数 ( $1/L_a$ ) のプロットから、両者に強い相関性が存在することが知られた。特に本炭素繊維では $HTT = 2,000^{\circ}\text{C}$ 付近に $\rho - (1/L_a)$ 依存性に一つの屈折点が見出され、超微細構造の変化が $\rho$ に反映されたものと推察された。かかる屈折点はこれまでの炭素材料に関しては観測されなかったものである。

次に、気相成長炭素繊維ならびにそれを $3,000^{\circ}\text{C}$ で熱処理して生成される黒鉛繊維(GF-3,000)の引っ張り応力に対するピエゾ抵抗効果 ( $\Delta R/R_0$ ) に関して得られた主要な知見は次のとおりである。

- (1) 気相成長炭素繊維に関する ( $\Delta R/R_0$ ) は応力あるいは歪に対して直線的に増加する。
- (2) GF-3,000 の ( $\Delta R/R_0$ ) は応力に対して複雑な変化を示し、低応力領域では応力に対して非直線的で ( $\Delta R/R_0$ )  $\leq 0$  であり、高応力領域では一様に正に増加する。
- (3) 瞬間加重や反復加重に対して、気相成長炭素繊維は再現性の良好な抵抗変化を呈するものの、GF-3,000 では ( $\Delta R/R_0$ ) の変化は不規則でクリープ現象も見られた。
- (4) 気相成長炭素繊維の ( $\Delta R/R_0$ ) は、応力によって試料形状が細くなるため抵抗が増加する効果が支配的であり、結晶子が再配列して抵抗が減少するピエゾ抵抗成分  $\pi$  の寄与は少ないと推定された。
- (5) GF-3,000 の ( $\Delta R/R_0$ ) では、ピエゾ抵抗成分  $\pi$  の寄与が支配的となる。GF-3,000 のピエゾ抵抗係数  $\pi$  は低応力下では負であり、高応力下では  $\pi$  は正となることが知られた。前者の条件では黒鉛結晶子への圧力効果によってキャリア数が増加するためであり、また後者の条件下では結晶子境界の接触抵抗が応力の増加とともに著しく増大するためと推定された。
- (6) 極めて多様な変化が報告されている一般の有機系炭素繊維のピエゾ抵抗特性は、気相成長炭素繊維型、あるいはGF-3,000型に類別された。そして、そこでの多様性は構造の不均一性に原因するものと考えられた。

第6章は気相成長炭素繊維ならびに熱処理炭素繊維におけるキャリアの輸送現象に関するもので、磁気抵抗効果、熱電効果ならびに磁気ゼーベック効果などについて検討している。得られた結果は

有機系炭素繊維や他の一般の炭素材料と比較して検討した。得られた知見の主なものを以下に列挙する。まず磁気抵抗効果に関しては次のとおりである。

- (1) 熱処理温度 (HTT)  $2,000^{\circ}\text{C}$  以下の試料では負の磁気抵抗効果 ( $\Delta\rho/\rho$ ) を有し,  $\text{HTT} > 2,000^{\circ}\text{C}$  では正の効果となる。また比較的低温度で熱処理した炭素繊維の ( $\Delta\rho/\rho$ ) は磁場(B)の二乗に比例して変化するが,  $\text{HTT} > 2,400^{\circ}\text{C}$  の試料の ( $\Delta\rho/\rho$ ) は  $\text{B}^2$  則からずれる。
- (2) 気相成長炭素繊維の ( $\Delta\rho/\rho$ ) - HTT の関係は易黒鉛化性炭素の挙動とよく一致するが, 有機系炭素繊維の特性とは著しく異なる。
- (3) 磁気抵抗効果の方位依存性は気相成長炭素繊維の構造をよく反映したものであり, 特に繊維を磁場と平行な平面内で回転した場合の磁気抵抗率の異方性係数にはその結晶子配向と深い相関関係が見出された。これは一般の炭素繊維の結晶子配向を判定する上で有効である。
- (4) Klein の STB モデルを適用し,  $\text{HTT} > 2,800^{\circ}\text{C}$  の黒鉛繊維におけるキャリアの振る舞いを調べた。その結果, 平均の移動度や全キャリア数は予想された以上に黒鉛単結晶の振る舞いに似ていることが知られた。電子物性的に推定される GF-3,000 の結晶子径は一般に “黒鉛単結晶” と称される材料とほぼ等しいことがわかった。

熱電効果ならびに磁気ゼーベック効果に関する主な知見は次のようにまとめられる。

- (1) 気相成長炭素繊維に関する絶対熱電能 (TEP) の HTT 依存性は,  $\text{HTT} < 2,000^{\circ}\text{C}$  の前黒鉛化過程における正孔伝導による領域と,  $\text{HTT} \geq 2,000^{\circ}\text{C}$  の正孔, 電子の二キャリア伝導による黒鉛化過程の領域に分けられた。この依存性は易黒鉛化性炭素の挙動とほぼ一致している。
- (2)  $\text{HTT} \leq 2,000^{\circ}\text{C}$  の試料の TEP の雰囲気温度 ( $T_a$ ) 依存性は, Mrozowski のバンドモデルでよく説明される。
- (3)  $\text{HTT} = 3,000^{\circ}\text{C}$  の試料は  $T_a = 30\text{K}$  付近でフォノン・ドラッグ効果による特徴的な負の落ち込みを示し, 繊維軸方向に沿っては極めて高い結晶性を有することが示された。この GF-3,000 の熱電特性は STB モデルで良く説明された。そして電子と正孔の移動度の比の  $T_a$  に対する変化は単結晶黒鉛とほぼ等しいことが知られた。
- (4) GF-3,000 の繊維軸に直角に磁場を印加して測定した磁場ゼーベック効果は,  $40\text{K}$  付近に磁場の強さとともに増大する正の極大値を示した。この磁気ゼーベック効果は単結晶黒鉛の場合と著しく異なった特性である。磁気ゼーベック効果における異常は, 繊維軸方向に沿っては単結晶黒鉛と等価な電子構造とみなされるものの, 繊維円周方向では黒鉛層面の湾曲に原因する欠陥に影響された結果と推察された。つまり, この黒鉛繊維は繊維軸方向に延びた一種の二次元電子流体とみなされた。

第7章では気相成長炭素繊維の機械的強度ならびにその電気伝導率との関係について検討した。主要な結果は以下のようになる。

- (1) 気相成長炭素繊維は高強度、高弾性を有し、その引っ張り強度は炭素繊維の直径に依存して変化する。直径 $10\mu\text{m}$ の気相成長炭素繊維の引っ張り強度 $S$ は $25\text{ t/cm}^2$ 、弾性率 $E = 3,500\text{ t/cm}^2$ であり、また、それを $3,000^\circ\text{C}$ で熱処理生成した黒鉛繊維は $S = 50\text{ t/cm}^2$ 、 $E = 3,000\text{ t/cm}^2$ であり、両者は高強度、高弾性繊維として実用上も極めて有効であることが知られた。
- (2) 未処理炭素繊維の弾性率 $E$ と電気伝導率 $\sigma$ のプロットは一般の有機系炭素繊維の $E-\sigma$ 特性曲線に対応し、両者の機械的ならびに電子的物性の相関性が基本的に同じ機構によって付与されたものであることが推察された。

第8章は気相成長炭素繊維ならびに黒鉛繊維(GF-3,000)の新しい応用法の試みに関するものであり、金属的電気伝導性を有する硝酸処理黒鉛繊維とSi被覆炭素繊維について検討し、以下に主な知見を要約する。硝酸処理黒鉛繊維については、以下のようになる。

- (1) 気相成長炭素繊維を $3,000^\circ\text{C}$ で熱処理して生成した黒鉛繊維を発煙硝酸に浸漬することによってその電気抵抗率は初期値の15%に減少し、その後大気中に放置することによって $1.2 \times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ の電気抵抗率を有する安定な化合物繊維が得られる。この繊維の引っ張り強度は原料黒鉛繊維とほぼ等しい。
- (2) 硝酸処理黒鉛繊維は黒鉛と第7ステージの黒鉛層間化合物成分の混合した構造であり、その構造モデルによって電氣的諸特性が説明された。そして、この繊維は見掛け上、電子物性的にp型の金属的電気伝導性を示し、高強度を有する合成金属繊維とみなされた。
- (3) 硝酸処理黒鉛繊維は代金属材料および金属と炭素繊維との複合材料の電気伝導率を向上する上で極めて有効であり、一般の有機系炭素繊維への応用においても興味深い。

またSi被覆繊維については、次のとおりである。

- (1) 気相成長炭素繊維の生成と同時に同一の装置を用い、且つ連続して、気相成長炭素繊維にSi被覆を行なう方法を示した。また同一のプロセスでSi-炭素多層複合繊維も生成された。これは炭素繊維と金属との複合材料を製造する上で有効であり、応用上のワンステップとなるものである。

### § 9.3 本研究の電気工学的意義および工学的応用

今日、炭素繊維の工業材料としての地位は確立され、電気、電子工学の分野での応用も著しく拡大しつつあり、今後、そこでの重要性もますます高められるであろう。本論文はかかる炭素繊維のうち独自の方法で得られる気相成長炭素繊維に関するもので、電気材料の見地か取り扱いその基礎、応用上の知見を得ることを旨とした。ここでは本研究で得られた結果の電気工学上の意義ならびにその工学的応用について述べる。



- (1) 現在、一般の炭素繊維はPANなどの有機系繊維を熱処理して製造されるが、これに代わる新しい炭素繊維生成法の開発が望まれている。本論文では新しい炭素繊維製造技術として工業的にも有用である、ベンゼンと水素の混合ガスを熱分解して得られる気相成長炭素繊維の生成法を確立した。
- (2) 古くからメタン(CH<sub>4</sub>)などの炭化水素を熱分解して得られる熱分解炭素繊維は極めて多数報告されてきたが、その生成機構や構造はこれまでほとんど不明であった。これは“魅力的な炭素材料”の素性を知る上で工学的にも重要な課題であった。本論文ではかかる熱分解炭素繊維の一種である気相成長炭素繊維について構造、成長機構を明らかとした。そしてその結果はかかる炭素繊維の工学的応用の可能性が極めて高いことを示唆し、また本炭素繊維に関する工学的関心を高めた。
- (3) 現在市販されている有機系炭素繊維は高温度での熱処理によっても均質な黒鉛構造を持つには至らない、いわゆる難黒鉛化性炭素であり、これは実用上重要である電氣的、機械的性能の向上を阻害している。より高性能炭素繊維の要望から、易黒鉛化性を有する炭素繊維の開発が熱望されている。本論文では気相成長炭素繊維は、熱処理することによりその結晶性が著しく改善され、易黒鉛化性を有した唯一の炭素繊維であることを示した。これは工学的にも重要であり、同時に市販の炭素繊維に易黒鉛化性を付与する方法を検討する上で有効な知見を与えることができる。
- (4) 気相成長炭素繊維を3,000°Cで熱処理することによって容易に、且つ多量にグラファイトウィスカーに匹敵した構造の黒鉛繊維を得ることが可能である。これはこれまでのBaconの方法にくらべて工業的方法としてはるかに有効である。
- (5) 炭素繊維の導電率はその複合材料の導電性を決定し、より高い導電率を有する炭素繊維が望まれている。本論文では気相成長炭素繊維の導電性と構造の関係を明らかとし、この結果は一般の炭素繊維の導電性の向上に有効な知見を与えるものである。
- (6) 炭素繊維のピエゾ抵抗効果はこれまでの炭素材料では測定不可能な電気現象であったこと、および炭素繊維のピエゾ抵抗効果を通して複合材料の負荷時の状態を解明することができることなど、学術、応用両面から関心が高まっている。これまでになされた有機系炭素繊維に関するピエゾ抵抗効果の解析は全く不十分であった。本論文では、気相成長炭素繊維およびそれを3,000°Cで熱処理した黒鉛繊維のピエゾ抵抗効果を明らかとした。この結果は工学的にも重要な有機系炭素繊維のピエゾ抵抗特性の解釈に重要な示唆を与えた。
- (7) これまで熱分解炭素繊維やグラファイトウィスカーについては、磁気抵抗効果、熱電効果などのキャリアの輸送現象は全く不明であった。ここでは、気相成長炭素繊維ならびに熱処理繊維の輸送現象を明らかとした。本繊維に関しては、これまで貯えられてきた“グラファイトに関する電気物性論”が比較的スムーズに取り入れられ、この結果は既成概念を脱した有機系炭素繊維の電子

物性を解析する上でのワンステップともなる。また唯一の易黒鉛化性を備えた炭素繊維の電気物性という点でも、工学的に有意義である。さらにこれまで未知であった炭素材料に関する電気物性の解釈は、An old-but new material といわれる炭素材料の科学の発展にも貢献できよう。

(8) 気相成長炭素繊維ならびに黒鉛繊維の機械的強度を明らかとし、その機構を考察した。これは本繊維が工学的に有用であることを示す他、市販炭素繊維の機械的強度の向上に対しても重要な知見を与えている。

(9) 気相成長炭素繊維の電気工学的応用法について検討し、半金属である炭素繊維から金属的電気伝導性を有する一種の合成金属繊維ともいえる硝酸処理黒鉛繊維が得られることを明らかとした。これは炭素繊維の導電材料としての応用上も極めて興味深く、代金属材料あるいは金属-炭素繊維複合材料導体の導電性をより向上する点でも有効である。この結果は、市販炭素繊維に関する同様なアプローチに対しても有効な指針となる。

以上のように本論文は、今後の気相成長炭素繊維の学術、工学的分野での進むべき方向およびその応用上の可能性についての基本的な知見を与え、且つ、気相成長炭素繊維の今後の工学的発展に対する指針を与えることができた。

## 謝

## 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたって終始ご懇切なご指導とご鞭撻を賜りました名古屋大学教授工学博士，家田正之先生に心からお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたって数々の有益なご教示およびご激励をいただいた名古屋大学教授工学博士，内山晋先生に厚くお礼申し上げます。

研究遂行および論文の作成に対して種々ご教示，ご指導いただきました名古屋大学助教授工学博士，稲垣道夫先生に厚く感謝申し上げます。

また筆者がフランス国立科学センターの客員研究員として出張中に（昭和49，50年），ご指導とご援助をいただいたマルスルマテュー研究所所長，オルレアン大学教授フランス国家博士，A.Oberlin先生，日頃，種々貴重なご討論，ご援助をいただいた武蔵工業大学教授理学博士，菱山幸宥先生，東京工業大学助教授工学博士，木村脩七先生，東京大学物性研究所教授理学博士，田沼静一先生に厚く感謝申し上げます。

本研究は信州大学工学部電気工学科において行なわれたもので，研究をすすめるにあたって種々ご指導とご激励を賜った信州大学教授工学博士，小山恒夫先生に厚くお礼申し上げます。また種々ご指導，ご便宜をいただきました電気工学科の諸先生に厚くお礼申し上げます。

## 本研究に関する業績

### (1) 発表論文

論 文 表 題	発 表 機 関	共 同 研 究 者
1) Carbon Fiber Obtained by Thermal Decomposition of Vaporized Hydrocarbon	Japan. J. appl. Phys. 11, 445 (1972)	T. Koyama Y. Onuma
2) 気相成長炭素繊維の構造と成長過程	応 用 物 理 42, 690 (1973)	小山
3) Structure and Properties of Graphitized Carbon Fiber	Japan. J. appl. Phys. 13, 1938 (1974)	T. Koyama Y. Hishiyama
4) Electrical Resistivity of Carbon Fiber Prepared from Benzene	Japan. J. appl. Phys. 13, 1175 (1974)	T. Koyama
5) Filamentous Growth of Carbon through Benzene Decomposition	J. crystal Growth 32, 335 (1976)	A. Oberlin T. Koyama
6) High Resolution Electron Microscope Observation of Graphitized Carbon Fiber	Carbon 14, 133 (1976)	A. Oberlin T. Koyama
7) Structural Improvement of Carbon Fiber Prepared from Benzene	Japan. J. appl. Phys. 15, 2073 (1976)	T. Koyama Y. Hishiyama
8) シリコン被覆した気相成長炭素繊維の構造	材 料 科 学 13, 39 (1976)	小山 小松
9) High Resolution Electron Microscopy of Graphitizable Carbon Fiber Prepared by Benzene Decomposition	Japan. J. appl. Phys. 16, 1519 (1977)	A. Oberlin T. Koyama
10) Thermoelectric Power of Carbon Fiber Prepared from Benzene	Japan. J. appl. Phys. 16, 1771 (1977)	T. Koyama I. Tamagawa
11) 硝酸処理黒鉛繊維の生成とその電気的特性	電気学会論文誌 (投稿中)	小山, 森 稲垣

(2) 国際会議など

- | 発 表 論 文  | 発 表 機 関  | 共 同 研 究 者               |
|--|--|-------------------------|
| 1) Fibre de Carbone Graphitizables                                 | Groupe Français D'etude des Carbones, 9-18, Roscoff, France (1975) | A. Oberlin              |
| 2) Preparation and Electrical Properties of Graphite Fiber Nitrate | Thirteenth Biennial Conference on Carbon, p299, California(1977)   | T. Koyama<br>M. Inagaki |
| 3) Carbon Fiber Obtained by Thermal Decomposition of Benzene       | Japan(JSPS)-France(CNRS) Joint Seminar, p25, Nagoya (1977)         | T. Koyama               |

(3) その他の発表論文

- | 発 表 論 文   | 発 表 機 関   | 共 同 研 究 者 |
|---|---|-----------|
| 1) Carbon Fibers Obtained by Thermal Decomposition of Hydrocarbon | Proceedings of the 14th Japan Congress on Materials Research, 96 (1971) | T. Koyama |
| 2) 気相成長炭素繊維の構造と成長機構   | 繊維と工業 (繊維学会誌) 32, 177 (1976)  | 小山        |
| 3) 気相成長炭素繊維の成長機構と物性   | 固体物理 12, 1 (1977)   | 小山        |

(4) 学会講演など

論文表題	発表機関	共同研究者
1) 炭素繊維の低温温度特性	電気四学会東海支部連合大会 p 240 (1969)	小山, 小沼
2) 気相成長法による炭素繊維の構造解析	電気四学会東海支部連合大会 p 78 (1971)	小山, 丸山
3) 気相炭化水素の熱分解による黒鉛繊維	第14回材料科学学会 p 57 (1971)	小山, 丸山
4) 気相炭化水素の熱分解による炭素繊維の構造	第10回炭素材料に関する夏季セミナー p 15(1972)	小山, 森山
5) 気相炭化水素の熱分解による炭素繊維	第16回宇宙科学技術連合講演会 p 219 (1972)	小山, 森山
6) 気相炭化水素の熱分解による炭素繊維 - その黒鉛化性 -	第25回炭素材料研究発表会 C-9 (1972)	小山, 森山
7) 気相成長炭素繊維の熱処理による Graphite Whisker の生成	第20回応用物理学関係連合学術講演会 p 212 (1973)	小山
8) 気相成長炭素繊維の熱処理によって生成した Graphite Whisker	第11回炭素材料に関する夏季セミナー p 61 (1973)	小山
9) 気相成長炭素繊維の熱処理によって生成される Graphite Whisker の構造	第84回応用物理学学会学術講演会 p 365 (1973)	小山
10) 気相成長炭素繊維の熱処理によって生成した Graphite Whisker の電氣的性質	電気四学会東海支部連合大会 p 250 (1973)	小山, 足立, 他
11) 気相成長炭素繊維の熱処理によって生成した Graphite Whisker の電氣的性質	学術振興会第 117 委員会 117-C-11 (1973)	小山
12) 気相成長炭素繊維の黒鉛化過程の SEMによる構造観察	学術振興会第 117 委員会 117-C-11 (1973)	小山, 菱山

- |  |                                     |                  |
|--|-------------------------------------|------------------|
| 14) Graphite Fiber の Kink 効果             | 電子通信学会信越支部大会 p 13 (1975)            | 小山, 山野           |
| 15) 気相成長炭素繊維の成長機構                        | 炭素材料学会第2回年会 B-6 (1975)              | A. Oberlin<br>小山 |
| 16) 黒鉛繊維-硝酸残存化合物の生成と電気的特性                | 学術振興会 117 委員会 117-140-D-2 (1976)    | 稲垣, 小山, 他        |
| 17) メソフェーズを含むピッチから作った炭素繊維の構造 (第 I 報)     | 学術振興会 117 委員会 117-140-D-1 (1976)    | 稲垣, 他            |
| 18) 金属的電気伝導性を有する黒鉛繊維の生成                  | 電気関係学会東海支部連合大会 p 63 (1976)          | 小山, 小松, 他        |
| 19) 黒鉛繊維-硝酸残存化合物の電気的特性                   | 電気関係学会東海支部連合大会 p 64 (1976)          | 小山, 小松, 他        |
| 20) 黒鉛繊維-硝酸残存化合物の生成とその特性                 | 炭素材料学会第3回年会 B-6 (1976)              | 稲垣, 小山, 他        |
| 21) 気相成長炭素繊維の成長機構と電気物性                   | 学術振興会薄膜第131委員会第83回研究会資料 p 14 (1976) | 小山               |
| 22) 気相成長炭素繊維の熱電効果ならびに Magneto-Seebeck 効果 | 学術振興会 117 委員会 117-143-C-2 (1977)    | 小山, 玉川           |
| 23) 臭素処理黒鉛繊維の電気的特性                       | 電気関係学会東海支部連合大会 p 103 (1977)         | 小山, 森            |
| 24) 気相成長炭素繊維の歪抵抗効果                       | 電気関係学会東海支部連合大会 p 104 (1977)         | 小山, 臼井           |
| 25) 気相成長炭素繊維の熱電効果                        | 電気関係学会東海支部連合大会 p 105 (1977)         | 小山, 玉川           |
| 26) 黒鉛繊維層間化合物-その生成と電気的特性を中心として-          | 第22回人工鉱物討論会 p 31 (1977)             | 小山, 稲垣           |