



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	走査電子顕微鏡利用技術の確立とその炭素材料への適用
Author(s)	吉田, 明
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4278号
Issue Date	1993-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3093009
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/49903
Type	doctoral thesis
File Information	000000265472.pdf



走査電子顕微鏡利用技術の確立と
その炭素材料への適用

吉田 明

①

走査電子顕微鏡利用技術の確立と
その炭素材料への適用

吉田 明

第1章 序 論

1. 1	本研究の動機	1
1. 2	本論文の目的	3
1. 3	走査電子顕微鏡の原理	5
1. 3. 1	走査電子顕微鏡の歴史と原理	5
1. 3. 2	走査電子顕微鏡の構造と二次電子像形成	11
1. 3. 3	走査電子顕微鏡利用技術の特徴	16
1. 4	炭素材料における走査電子顕微鏡観察の重要性	18
1. 4. 1	炭素材料の構造と組織	18
1. 4. 2	走査電子顕微鏡による組織解析の可能性	22
1. 5	炭素材料の構造・組織の評価としてのパラメータ	23
1. 6	本研究の概要	31
	[引用文献]	32
第2章	炭素材料のための走査電子顕微鏡利用技術の確立	36
2. 1	二次電子による高忠実度観察のための最適低加速電圧の検討	36
2. 1. 1	はじめに	36
2. 1. 2	入射電子の加速電圧と分解能	37
2. 1. 3	試料調整および観察	40
2. 1. 4	結果および考察	41
2. 1. 5	まとめ	51
	[引用文献]	52
2. 2	微細組織観察のための試料調整法の検討	53
2. 2. 1	はじめに	53
2. 2. 2	試料調整法	53
2. 2. 3	結果および考察	55
2. 2. 4	まとめ	58
	[引用文献]	58
2. 3	走査電子顕微鏡による長さおよび面積の精密測定	59
2. 3. 1	はじめに	59
2. 3. 2	走査電子顕微鏡観察における公称倍率の精度の検討	59
2. 3. 3	長さと面積の測定	67
2. 3. 4	公称倍率の精度に関する考察	70
2. 3. 5	同時観察法および同条件観察法における誤差	70
2. 3. 6	まとめ	72
	[引用文献]	73

2. 4	電子チャネルリングコントラスト効果を用いた 結晶粒径と結晶方位分布の評価-----	74
2. 4. 1	はじめに-----	74
3. 4. 2	試料-----	74
3. 4. 3	電子チャネルリングコントラスト効果と装置-----	75
2. 4. 4	キッシュ黒鉛と高配向性熱分解黒鉛の電子チャネルリング パターンとその考察-----	79
2. 4. 5	高配向性黒鉛の電子チャネルリングコントラスト像と その考察-----	83
2. 4. 6	まとめ-----	91
	[引用文献] -----	94
第3章 走査電子顕微鏡利用技術の炭素材料への適用-----		95
3. 1	高配向性黒鉛の観察(面配向組織の炭素材料)-----	95
3. 1. 1	はじめに-----	95
3. 1. 2	試料調整、走査電子顕微鏡観察および磁気抵抗測定-----	96
3. 1. 3	破断面に見られる平行縞と黒鉛結晶子-----	98
3. 1. 4	表面組織と黒鉛結晶子-----	103
3. 1. 5	カプトン炭の破断面-----	107
3. 1. 6	まとめ-----	111
	[引用文献] -----	112
3. 2	ガラス状炭素の観察(無配向組織の炭素材料)-----	114
3. 2. 1	はじめに-----	114
3. 2. 2	試料、走査電子顕微鏡観察、粉末X線回折、および 磁気抵抗測定-----	114
3. 2. 3	破断面で観察される粒状組織-----	115
3. 2. 4	X線パラメータとの対応-----	123
3. 2. 5	磁気抵抗パラメータとの対応-----	126
3. 2. 6	まとめ-----	128
	[引用文献] -----	130
3. 3	エチレンタールピッチの観察 (水素化処理および黒鉛化処理による組織の変化)-----	131
3. 3. 1	はじめに-----	131
3. 3. 2	試料調整、走査電子顕微鏡観察および磁気抵抗-----	131
3. 3. 3	破断面の走査電子顕微鏡観察-----	132
3. 3. 4	磁気抵抗パラメータとその対応-----	139
3. 3. 5	まとめ-----	139
	[引用文献] -----	141
3. 4	炭素繊維の観察(軸配向組織の炭素材料)-----	142
3. 4. 1	はじめに-----	142
3. 4. 2	試料調整、断面観察および磁気抵抗測定-----	143
3. 4. 3	PAN系炭素繊維にける延伸の効果-----	147
3. 4. 4	等方性ピッチ系炭素繊維の断面組織-----	156

3.4.5	メソフェーズピッチ系炭素繊維の断面組織	158
3.4.6	気相成長炭素繊維の断面組織	174
3.4.7	各炭素繊維の黒鉛化性の比較	176
3.4.8	まとめ	189
	[引用文献]	190
3.5	膨張黒鉛の形態観察	
	(各種の黒鉛層間化合物の分解による変形)	192
3.5.1	はじめに	192
3.5.2	試料調整、走査電子顕微鏡観察およびその他の測定	193
3.5.3	インターカレートを異にする場合の膨張黒鉛の形態	194
3.5.4	気相成長黒鉛繊維の膨張過程	205
3.5.5	まとめ	216
	[引用文献]	217
第4章	結 論	219
	今後の課題	223
	研究業績目録	224
	謝 辞	231

第 1 章 序 論

1.1 本研究の動機

近年、あらゆる理学，工学，産業の発展はめざましく、より複雑で高度な研究開発が望まれている。これらの研究開発において肉眼で観察できない物質の微細構造を顕微鏡観察により探求することが重要な手段となっている。1965年に初めて商品化された走査電子顕微鏡 (SEM) は、焦点深度が深く 10 倍から数万倍以上の倍率が簡単に得られることや観察用試料の調製が容易であることから、形状や微細な組織の観察にしばしば利用されている。最近では小型で優れた性能を持つ装置が安価で入手出来る事から、あらゆる研究開発や産業に不可欠なものとなっており、1 研究室に 1 台の時代が訪れようとしている。

炭素材料の部門でも SEM は盛んに利用されているが、炭素材料は 99% 以上が炭素という軽元素で構成されているため、入射電子ビームが試料内部で異常に拡散し、従来の観察方法では SEM 本来の性能が発揮できないばかりか間違った解釈に至ることさえある。そのため試料の形状や大凡の表面形態を観察する程度に止まっていた。しかし、筆者らは 1980 年にポリエチレンの加圧下炭素化によって生成した炭素小球体の構造解析のために、その黒鉛化物の表面を電界放射型 SEM を使用し、低加速電圧 8 kV の条件で観察した結果、熱電子放射型 SEM による従来の観察条件では得られなかった炭素小球体表面の微細な凹凸や形態を鮮明な像として観察することに成功した [1]。その後、透過電子顕微鏡 (TEM) の暗視野法と合せて構造解析し、炭素小球体の新たな構造を提案するに至った [2]。このように、より炭素材料の表面の凹凸に忠実な観察が可能となれば、炭素材料における新たな発見や進歩が期待できるはずである。表面

の凹凸に忠実な観察をするためには幾つかの観察方法が提案されているが、これまで市販されたSEM装置の性能が不十分なため、その観察方法の何れもほとんど利用されなかった。しかし、その観察方法の一つである低加速電圧法は最近市販されているSEM装置で十分に行える事がわかった。

一方、炭素繊維の直径10ミクロン以下の断面組織がその性能に大きく関連する事が報告[3]されているように、炭素材料の特性や性質はその微細組織に強く依存するといわれ[4]、その組織観察が望まれている。微細組織を観察する手段としてTEMや偏光顕微鏡がよく利用されているのに対して、SEMは表面の凹凸しか観察できないことから、それらの組織観察には多くは利用されていなかった。しかし炭素材料は構造の基本単位が2次元的で異方性が強いいため、これを破断すると微細組織を反映した凹凸ができ、その凹凸の観察により容易に微細組織や配向状態を判定できる可能性がある。それらの微細な凹凸の観察のためにはSEMの分解能や利点を十分に発揮できる観察用試料作成技術や観察技術が開発される必要があり、現状では組織解析に十分な観察が行われていない。また、SEMは10倍から数万倍の倍率で連続的に倍率を変えて形状や凹凸を観察できる利点があり、数ミリからミクロンオーダー以下の長さや面積の正確な測定が行える可能性や、さらには入射電子と結晶性試料との相互作用による情報から結晶学的知見が得られる可能性がある。

そこで炭素材料のための観察用試料作製技術やSEM観察技術の開発が必要である。具体的には炭素材料の微細組織を反映した凹凸のできる試料破断方法やその凹凸に忠実なSEM像の観察方法、炭素繊維の直径などのミクロンオーダー以下の測長のための試料作成方法やその測長精度の高い観察方法、電子チャンネリングコントラスト効果を利用した高配向性黒鉛の結晶学的情報を得る方法などの

技術の開発が考えられる。

また、それらの技術の開発や得られた像の正しい解釈のためには、SEMの原理や構造、観察対象となる炭素材料の構造、組織、性質などをSEM観察という立場から再検討する必要がある。たとえば、電子ビームと試料との相互作用により得られる信号や情報の種類、SEM像の分解能や凹凸に対する忠実度、倍率や測長精度などについて再検討する必要がある。

さらに、これらの観察用試料作成や観察技術の種々の炭素材料への適応の検討やそれらのSEM観察の結果と他のパラメータとの対応によってSEM観察から得られる知見をより確かなものにできる。たとえば、SEM観察結果とX線回折測定の結果との対応から炭素材料の構造や結晶子の発達状態などについて検討でき、磁気抵抗測定結果との対応では黒鉛化の進行状態や六角網面の広がりおよび網面の配向状態など、また、残留抵抗比との対応により黒鉛結晶の完全性についてなどの検討をおこなうことができる。

以上の様な動機と理由により本研究を行った。

1.2 本論文の目的

現在、炭素材料は目的や用途によって様々な性質や形状のものが開発されている。それらの特性や性質は微細組織に強く依存するといわれている[4]ことから、炭素材料の微細組織を観察することは重要な課題の一つである。一方、SEMは性能も向上し光学顕微鏡とTEMの間を埋める倍率での観察手段として炭素材料における利用が期待されている。しかし、軽元素である炭素材料に対してSEMの性能や利点を十分に発揮できるような観察試料作成技術や観察技術は開発されていないため、形状の観察程度に止まっている。

そこで、前節の第1章1.1で述べた動機から本論文では走査電

子顕微鏡を炭素材料の組織観察と測長および結晶観察の手段として活用するための技術確立することを目的として、以下の事を検討した。

1. 炭素材料の微細組織を反映した凹凸ができるような観察用試料作製技術の確立
2. 炭素材料において従来の観察方法では困難とされている微細組織を反映した凹凸を忠実に観察する方法や、炭素繊維などの長さや面積を精度良く測定する方法などの炭素材料のための走査電子顕微鏡観察技術の確立
3. 電子ビームと結晶性試料との相互作用によって起きる電子チャレンリングコントラスト効果を利用して、高配向性黒鉛の結晶学的な情報を得る技術の確立
4. 種々の炭素材料に対する上記の観察用試料作製技術や観察技術の適用
5. 走査電子顕微鏡観察結果と他のパラメータとの対応により、その観察から得られる知見の整理

1.3 走査電子顕微鏡の原理

1.3.1 走査電子顕微鏡の歴史と原理

1897年イギリスの Thomsonによる「電子の発見」を皮切りに、今世紀に入って1923年フランスの de Broglieが「物質波の仮説」の発表をし、1926年ドイツの Busch [5]が軸対称電磁波の荷電粒子に対する「レンズ作用」を発見した。物質波の仮説は1927年アメリカの Davissonと Germerによって実証された。これらの発見が契機となって、電子ビームを用いた走査電子顕微鏡 (SEM) が発明されたと言っても過言ではない。

電子ビームは、テレビジョンの開発を意図した陰極線管 (ブラウン管) に応用され、1935年に Knollによってテレビと類似の結像方式による熱電子放射型の SEM が提案された [6]。その後、1938年に、von Ardenne によって薄膜試料に対して透過電子を使った結像方式が試みられたが [7]、装置があまりにも複雑であるのに加えて、像を直接肉眼で観察する手段を備えていなかったため、装置の調整に高度なテクニックを要した。また、結像するための記録時間が長く、実際に得られた分解能はよいものではなかった。von Ardenne は厚い試料の表面からの二次電子 (入射電子に対し放射される電子のうちエネルギーが50eV以下のものを二次電子と呼ぶ [8]) を使って観察する可能性も考えていたが、最初に行った実験が薄膜試料を対象としていたので、透過電子顕微鏡 (TEM) と比較されることとなり、この方面への研究は持続されなかった。

その後、1942年になって Zworykin, Hillier, Snyderによって二次電子を利用した新型の熱電子放射型 SEM が作製され、50nmの分解能 (明らかに見分けられる隣り合う2点間の最小距離) を得ている [9]。現在の熱電子放射型 SEM の構造とほぼ同じものは、1953年にケンブリッジ大学の Oatley [10]を中心としたグループの McMullan

によって設計された [11]。

二次電子放射については20世紀はじめに多くの研究者により研究されたが、電子ビームを試料に照射するとFig. 1.3.1 に示すように、二次電子のほかに反射電子、オージェ電子やX線などが試料から放出されることが知られている。Fig. 1.3.2 には、これら放出される放射線のうちの電子について、そのエネルギースペクトルを示す [12]。二次電子は試料内部の深いところでも発生しているが、それらのエネルギーが低いことから試料表面の極く近傍 ($\sim 10\text{nm}$) で発生した二次電子だけが表面から真空中に飛び出すことになる。さらに、Fig. 1.3.3 に示すように入射電子と試料表面のなす角 θ に二次電子放出量が依存することが知られている [13]。つまり入射電子ビームが試料表面に垂直であるとき、二次電子放出量が最も少なく、 θ が小さくなるほど二次電子放出は大きくなる。これらのことから、細く絞った電子ビームを試料表面に照射し走査すると、発生する二次電子量が表面の凹凸にしたがって変化することがわかる。また、Fig. 1.3.4 に示すように、試料に電子ビームを照射することにより生じる電流の間には次のような関係が成り立つ。

$$I_P = I_S + I_B + I_A + I_T \quad (1-3-1)$$

ここで、 I_P は入射電子、 I_S は二次電子、 I_B は反射電子、 I_A は試料からアースに流れる電子 (吸収電子)、 I_T は試料を透過する (薄いとき) 電子による電流 (透過電子) を表す。これらの電流のうち I_P 以外は試料の表面や材料によって変化する。この変化量を信号としてブラウン管に入れることによって二次電子像、反射電子像、吸収電子像、透過電子像として観察できる。これらのうち、一般にSEM像というと、ほとんどが二次電子像のことを示す。

1965年に現在の二次電子検出器の原型となった検出器を有する最初の熱電子放射型SEMがイギリスで商品化された。わが国でも1966年に商品としての熱電子放射型SEMが発売された。

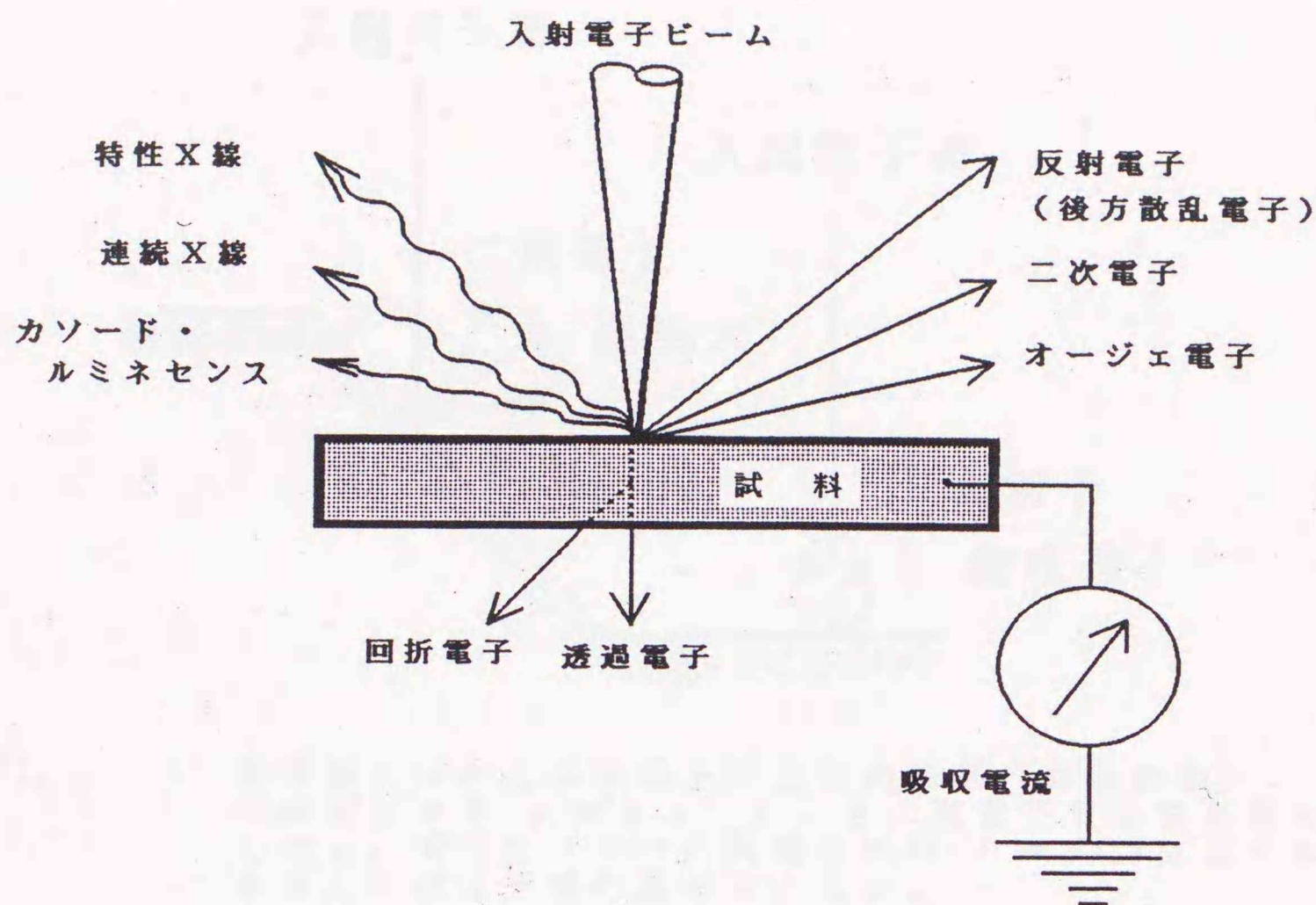


Fig. 1.3.1 電子ビーム照射によって試料から発生する信号

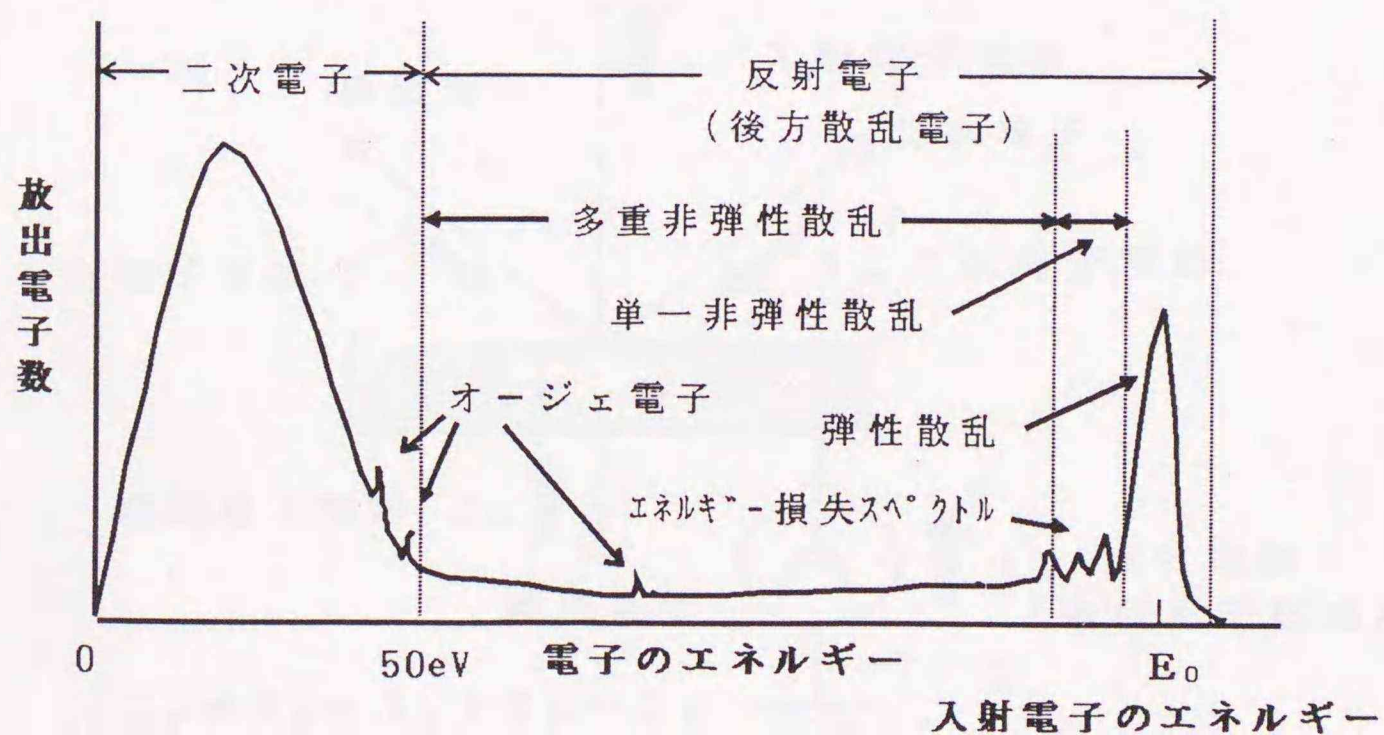


Fig. 1.3.2 試料と電子ビームの相互作用により試料から放出される電子のエネルギー分布。 E_0 は入射電子のエネルギー

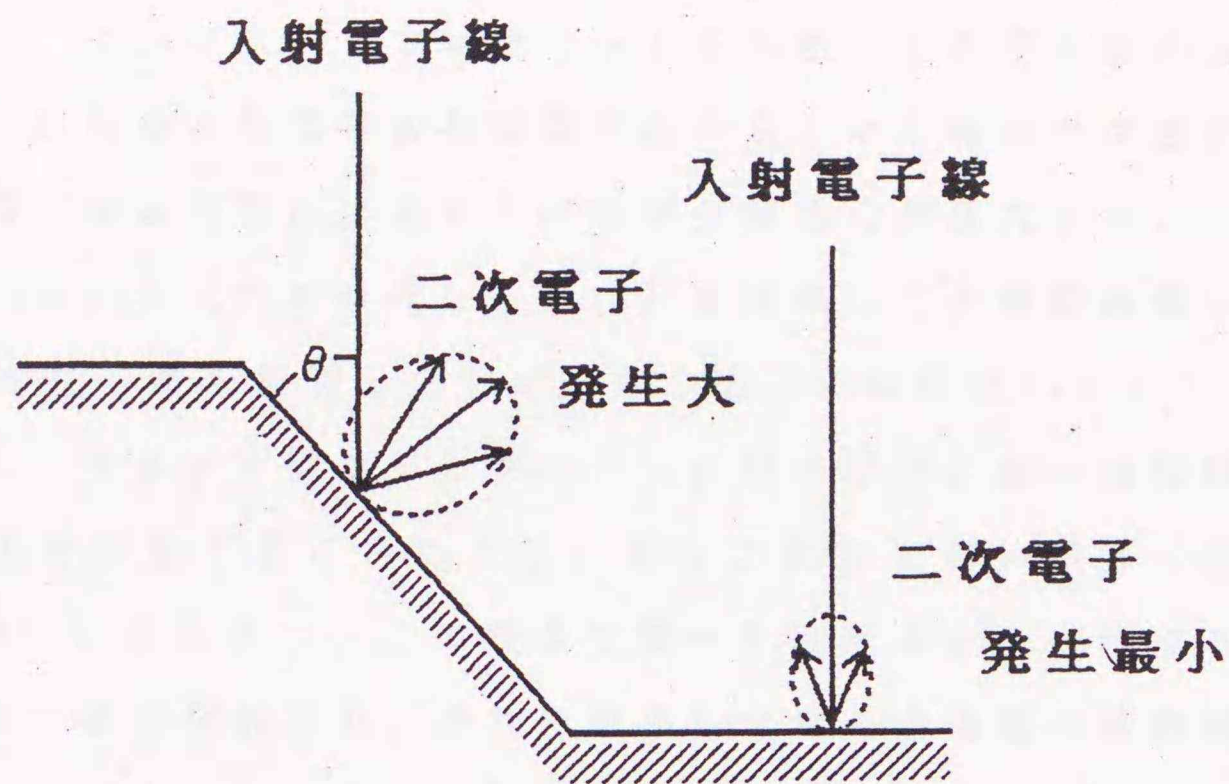


Fig. 1.3.3 試料面の傾きと二次電子放出率の関係（傾斜効果）。
試料面が水平（ $\theta = 90^\circ$ ）のとき二次電子放出率が最低となり、電子ビームが試料面に平行（ $\theta = 0^\circ$ ）に近くなるほど二次電子放出率は多くなる。

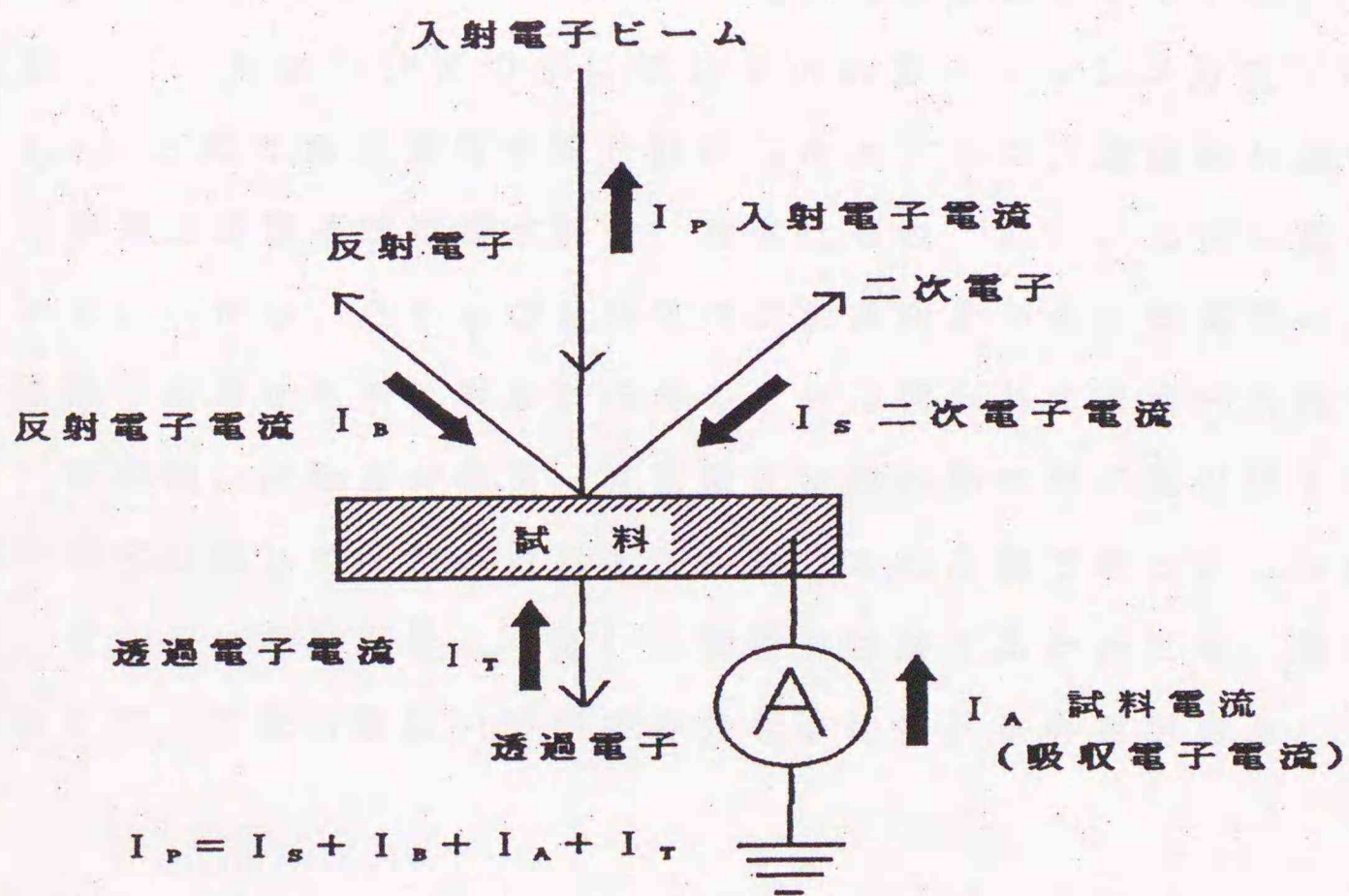


Fig. 1.3.4 試料に電子ビームを照射したとき流れる電流の関係。

また、タングステンフィラメントを加熱して電子を放出させて行なう、いわゆる熱電子放射型電子銃のSEMの開発とは別に、高輝度の電子銃の開発によるSEMの高分解能化が研究され、1967年にBroersはLaB₆（六ホウ化ランタン）を加熱して高輝度の電子ビームを得る電子源を開発した[14]。さらに1968年にはFig. 1.3.5に示すように、するどく研磨したタングステンチップと第一陽極間に数kVの電圧を印加することにより、チップ先端に強い電界（約1 V / 0.1 nm）を発生させ、この電界で電子を放射させるいわゆる電界放射型電子銃が開発され、それを使用した走査透過電子顕微鏡（Field Emission Scanning Transmission Electron Microscope, FESEM）が作られた[15, 16]。電界放射型電子銃から放出された電子は比較的にコヒーレントなもので、細くて高密度の電子ビームとなるため、これを装着したSEMは高い分解能が容易に得られる。わが国でも1972年には電界放射型電子銃を用いた走査電子顕微鏡（FESEM）が商品化され、今では1.5 nmの分解能を保証している。ごく最近では、対物レンズの中に試料を入れるインレンズ方式（Fig. 1.3.6）と電界放射型電子銃を併用したインレンズ型超高分解能電界放射型走査電子顕微鏡が開発、商品化され、0.6 nmの分解能を得ている。しかし、これらの分解能は炭素基板上の金の蒸着膜のような観察に最適な試料で最適な条件のときに得られる最高分解能であり、絶縁物、低融点の物質、真空変形がある物や原子番号が小さい試料などに関してはこの分解能を得ることは困難である。したがって、それぞれの試料をより高い分解能で観察するためには、個々の試料において試料調製や観察条件の最適化を計る必要がある。

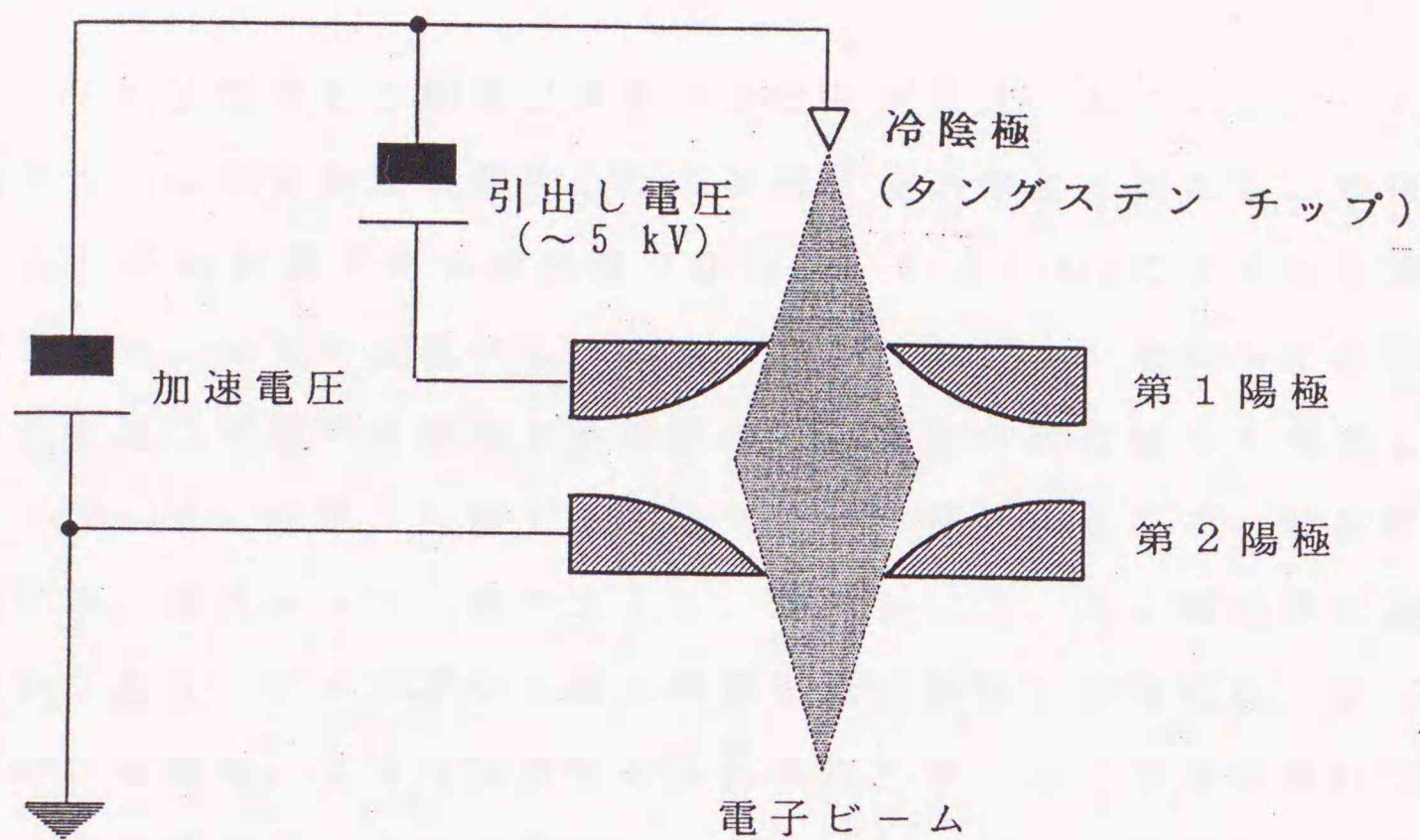


Fig. 1.3.5 電界放射型電子銃

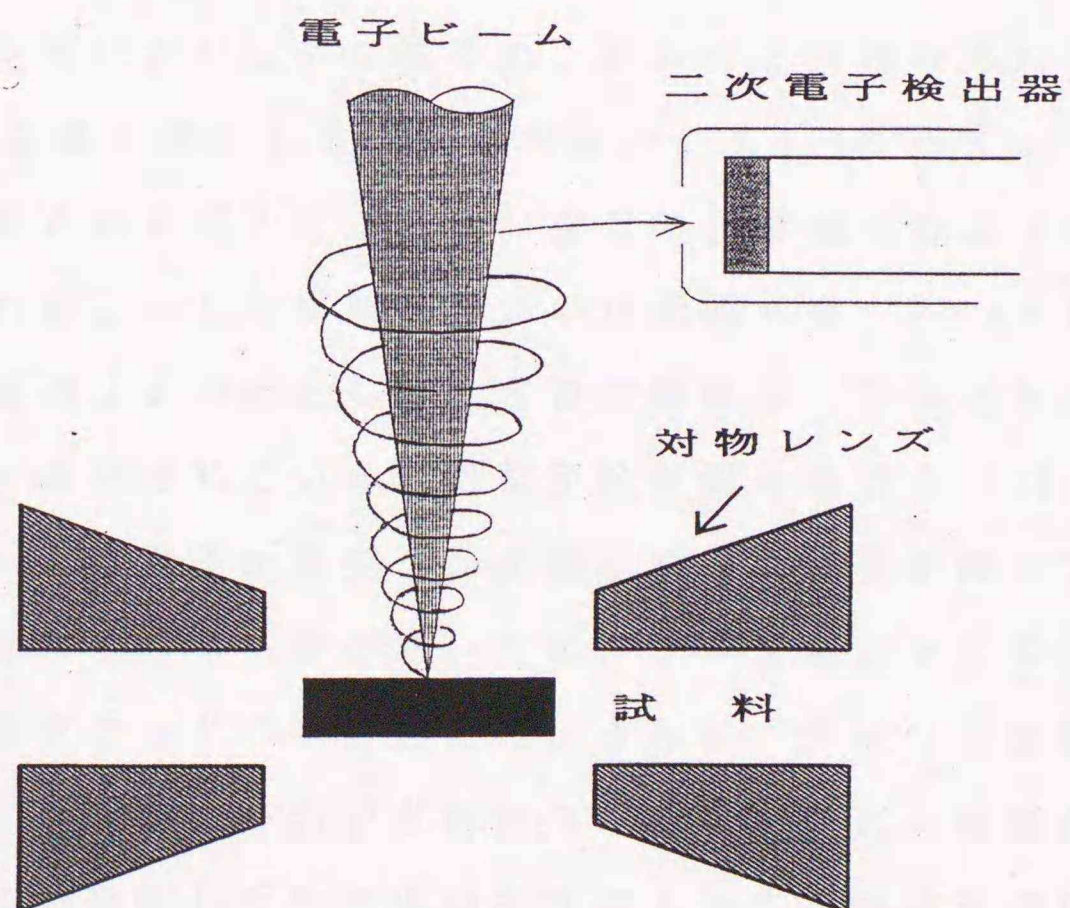


Fig. 1.3.6 SEMにおけるインレンズ方式

1.3.2 走査電子顕微鏡の構造と二次電子像形成

S E M装置はその開発以来種々の改良が加えられているが、その基本は主に物質表面で発生した二次電子を効率よく検出し、映像化するための装置である点で変りがない。Fig. 1.3.7にS E Mの模式図を示す。S E Mは電子ビームを作り、そのビームを試料に照射し、発生する二次電子を検出する鏡筒部と、検出された信号を増幅しディスプレイに表示、記録するディスプレイ部とからなる。鏡筒部は電子銃、集束レンズ、偏向コイル、対物レンズ、二次電子検出器などからなり、ディスプレイ部は高電圧発生装置、走査電源、レンズ電源、増幅器、ブラウン管やその他操作ツマミなどで構成されている。電子銃でつくられた直径数 $10\mu\text{m}$ の電子ビームは集束レンズにより絞られ、さらにこの電子ビームは対物レンズで 10nm 以下に縮小され、偏向コイルによって試料表面上に2次元的に走査される。試料表面から発生する二次電子は検出器によって電気信号に変換される。この電気信号が増幅され、鏡筒の電子ビームと同期して走査するブラウン管のグリッドに送られ、テレビと同様な方式により2次元的な走査像が得られる。倍率 M はFig. 1.3.7に示すように、試料上の電子線の走査幅 A とブラウン管上の映像幅 B の比($M = B/A$)で決定される。たとえば試料面上の走査幅 A を $10\mu\text{m}$ とし、ブラウン管の走査幅 B を 10cm としたときの倍率 M は1万倍となる。

現在広く使用されている二次電子検出器の構造をFig. 1.3.8に示す。試料に入射電子が衝突し二次電子や反射電子が発生する。二次電子は運動エネルギーが小さいため、プラス数百Vに印加されたメッシュ状のグリッドに引き込まれ、さらに、グリッドを通過した二次電子はプラス 10kV を印加されたシンチレータに入射され、それを発光させる。発光した光は光パイプによって、光電子増倍管に導かれて、電気信号に変換される。この信号はさらにビデオ増幅器で増

鏡筒部

ディスプレイ部

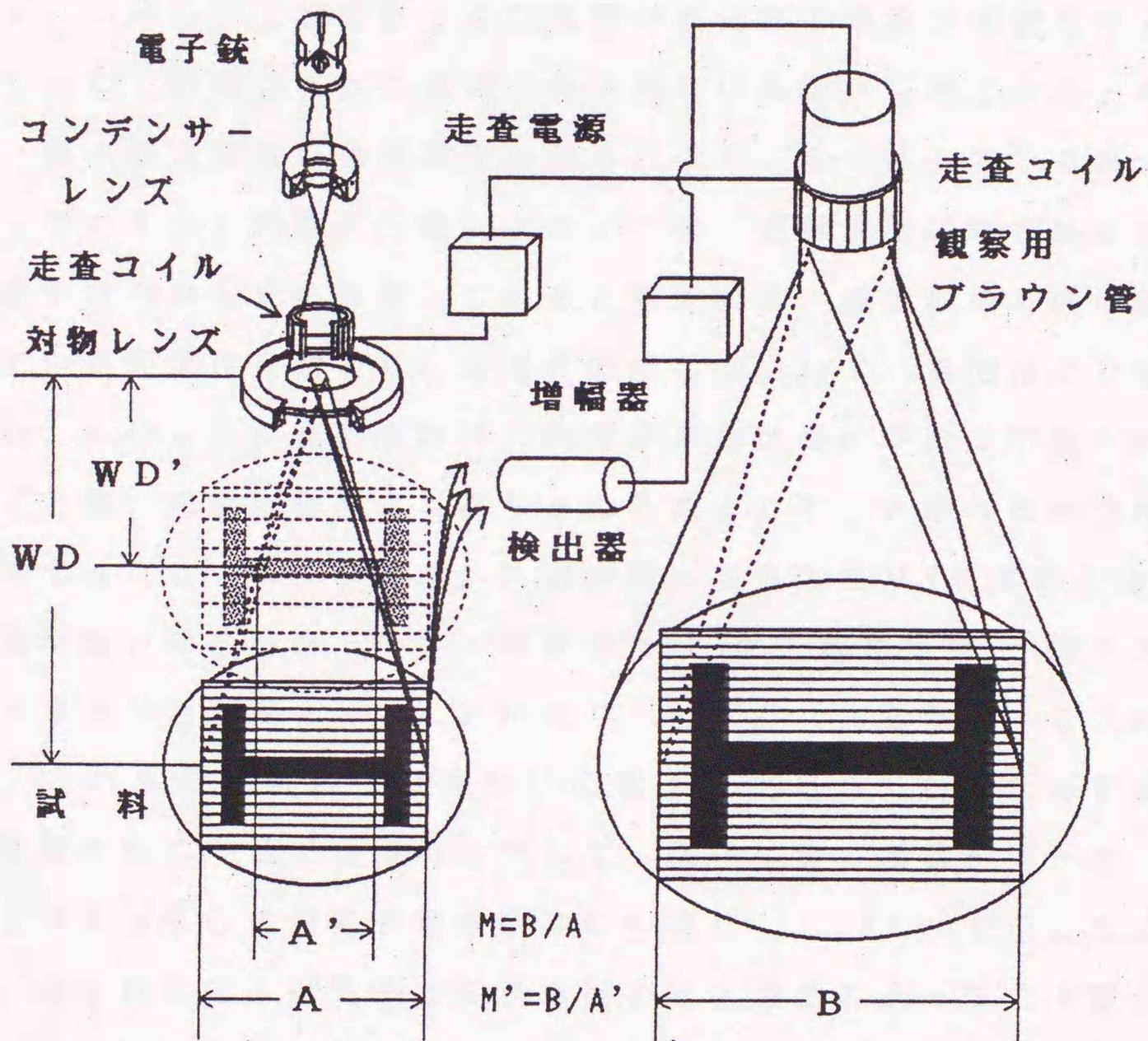


Fig. 1.3.7 走査電子顕微鏡の原理図
WD (Working Distance) は対物レンズから試料表面までの距離をいう。A は試料表面上での電子ビームの走査幅。B は観察用ブラウン管での走査幅。したがって倍率 M は $M = B/A$ となる。WD が WD' となると倍率 $M' = B/A'$ と変化する。

幅され、映像信号としてブラウン管に入力される。この検出器で観察した像は、上述したように負の電荷を持つ二次電子と一部の反射電子を検出しているため、光学顕微鏡像とは異なる特徴がある。これらの特徴は、表面の凹凸の正しい解釈に障害をもたらす原因ともなる。しかし、上記のような二次電子検出器の構造や特徴を知ることにより、観察された二次電子像の正しい解釈が可能になる。例えば、検出器と試料の位置関係を知るだけで、出っ張っているか、へこんでいるかの解釈が可能になる。つまり試料表面に対し斜めに検出器の方向から光を照射していると考えれば、検出器の方向に傾斜している面はより明るく、反対の方向に傾斜している面はより暗くなる。このように解釈すれば二次電子像の凹凸の判断は容易となる。

この他、光学顕微鏡とは異なった現象として、とがった部分が異常に光ったり（エッジ効果）、透き通って見えたり（加速電圧効果）、凹凸がないのにコントラストが生じたり（原子番号効果）、像のコントラストが逐次変化して乱れが生じたりする（帯電効果）ことがある。これらの現象は光の代わりに電子を使用しているためである。光は電氣的に中性であるのに対して、電子は負の電荷を持っていることがそもそもの原因である。SEM像は Fig. 1.3.3で示したように、基本的には入射電子と試料表面のなす角度によって二次電子の放出量が変わり（傾斜効果）、それが凹凸を表すコントラストとなる。このうちエッジ効果、傾斜効果、加速電圧効果を説明するために、20 kV程度の加速電圧で観察した場合の凹凸に対応する二次電子量の変化を模式的に Fig. 1.3.9に示す。図中(a)～(d)はエッジ効果を説明したもので、(a)のように10 μm 以上の球状突起の場合中央部分が異常に暗くなる、(b)は1 μm 以下の突起の場合その部分が異常に光る、(c)および(d)は角の部分が異常に明るく光るなどの現象である。(e)と(f)は傾斜効果を説明したものであるが、同一物質で同一傾斜の場合、二次電子放出量は同じであるが、検出器に対する

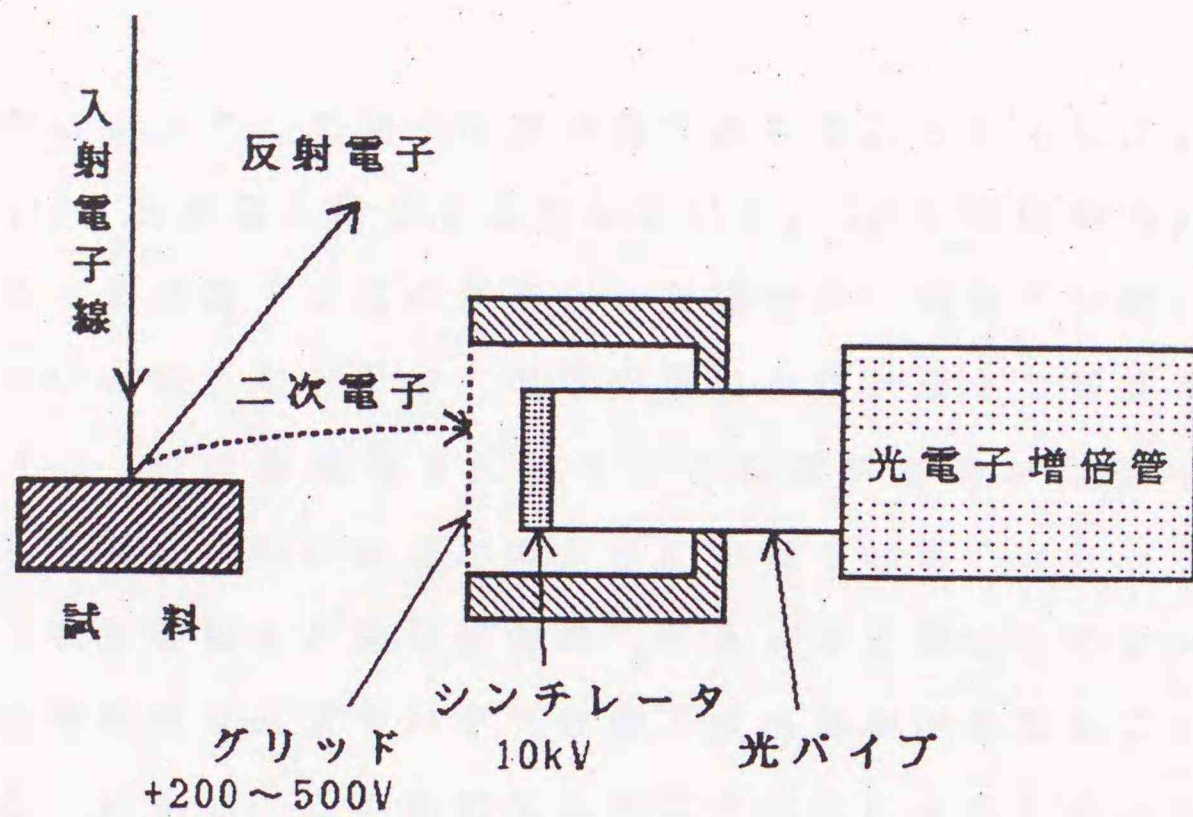


Fig. 1.3.8 代表的な二次電子検出器の模式図。

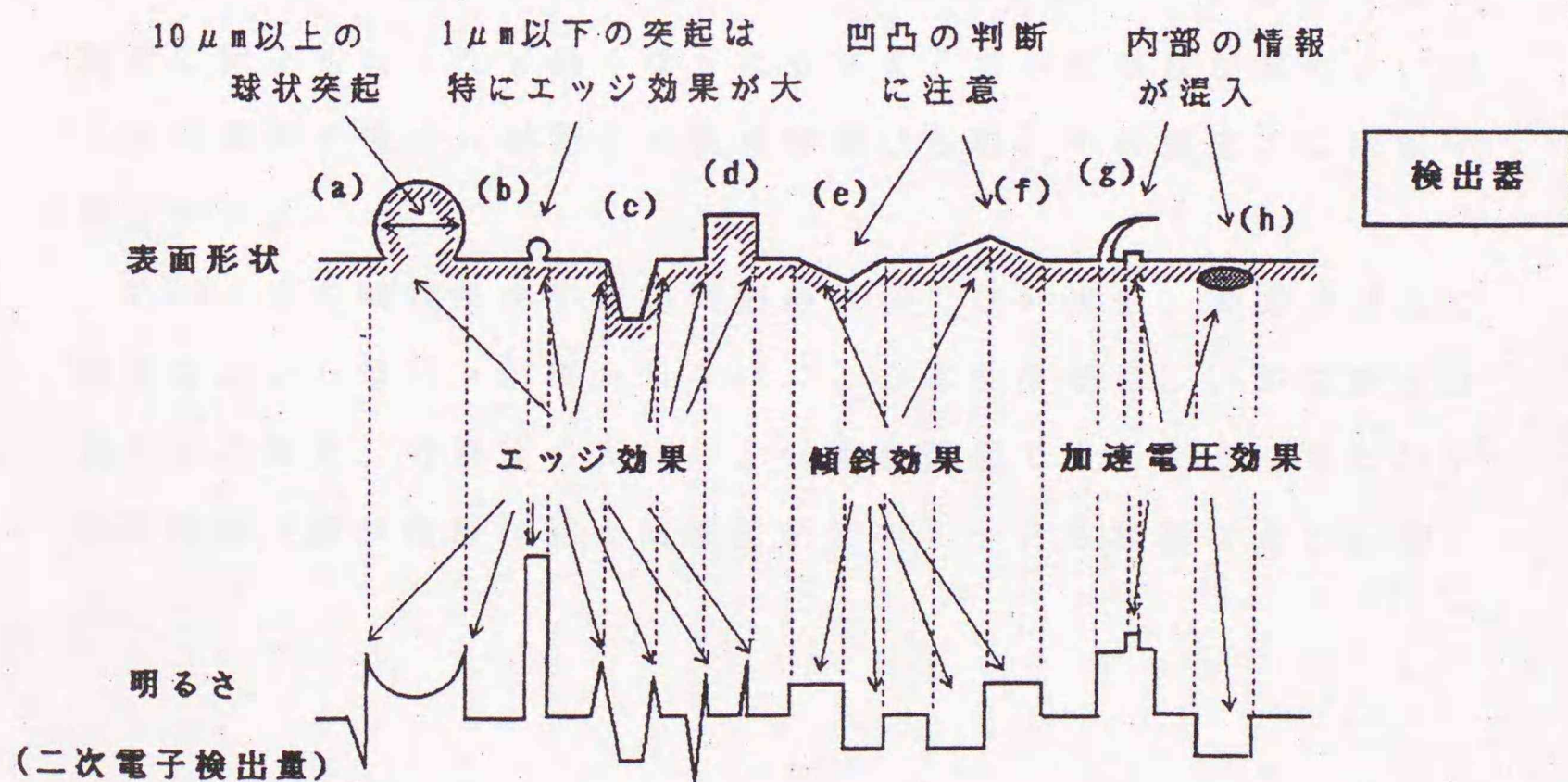


Fig. 1.3.9 試料表面の形状に対する明るさの変化
下段は右側の二次電子検出器により検出した明るさ(検出二次電子量)を示す。

傾斜方向によって二次電子の検出量は異なることを示している。(g) および (h) は加速電圧効果を説明している。(g) は表面の薄い膜などで覆われ、その直下に凹凸が存在した場合や、微粒子や細い繊維が重なっている場合などでは、直下の構造が透き通って観察されることを示し、(h) は表面直下に異なった物質や空洞が存在した場合、あたかも表面に凹凸があるかのように観察されることを示している。このような加速電圧効果は加速電圧が高いほど起こりやすい。

原子番号効果は元素それぞれの電子放出効率が異なることによって起こる。しかし、この効果は二次電子放出によるものよりも反射電子放出によるものの方が大きい。この効果を利用する場合は反射電子を使用するのが普通である。帯電効果は、試料が電気を通さない絶縁物のときに起こる。絶縁物試料に電子を照射すると(1-3-1)式は成り立たず、試料電流 I_A は流れず、試料に電子が蓄積し、負に帯電する。試料が帯電すると、二次電子放出が不安定になり、異常に明るくなったり暗くなったりする。さらに帯電が進むと、同じ負の電荷を持つ入射電子の軌道は曲げられ、その結果、二次電子像は乱れる。

このように観察条件や試料調製が適切でない場合、表面の凹凸に忠実なコントラストが得られない。このような場合、いかに表面の凹凸に忠実で、分解能の良いSEM像を観察できるようにするかが利用技術(試料作製技術と観察技術)のもっとも重要な点と云えよう。

1.3.3 走査電子顕微鏡利用技術の特徴

S E Mの試料作製技術は生物系試料のためのものと、非生物系試料のための技術と大きく2つに分けることができる。生物系試料は水を含んでおり絶縁物であることから試料作製技術は難しいが、既にT E Mの試料作製技術において脱水、固定、電子染色、蒸着技術などが確立されている[17]が、さらに微細組織露出のためのイオン・エッチング法[18]などが生物試料の為に開発されている。また非生物試料ほとんどのものが水を含んでいないためS E Mの試料室に入る大きさにし、その試料が絶縁物であれば金属コーティングをすることにより観察できるようになる。これらのことから単純に固体表面の観察には新たな試料作製技術は必要がないことになる。しかし、目的の表面を確実に観察するには不十分で、表面の汚れや錆などから本来の表面を露出させるための洗浄法[19]やより薄くて細かい組織の金属コーティング膜を作製するイオンスパッタ技術[20, 21]などが開発されている。

一方、S E Mの基本的な観察技術のほとんどは1970年代に提案された[22]。たとえば2個の半導体反射電子検出器を使い組成の違いだけをコントラストとして検出し、像とする組成像観察法[23]、試料を傾斜し凹凸の高さを測定したり観察角度の異なった2枚の写真を撮影し、2枚を組合せて立体像として観察するステレオ観察法[24-30]、絶縁物試料に金属コーティングなどの導電化処理を施さずに低加速電圧で観察したり試料を傾斜したりして帯電防止する観察法[31-34]、結晶性試料における電子チャンネリング現象を利用して結晶学的情報を得る電子チャンネリングパターン観察法[35, 36]、試料表面で弾性散乱するエネルギー損失の少ない反射電子を利用して表面の凹凸に忠実に高分解能の像を得ようとするLow-Loss-Image法[37-39]、入射電子の試料への進入深さを浅く

し表面の凹凸に忠実なコントラストの像を得ようとする低加速電圧観察法〔40〕などが報告されている。

これらの観察法のうち組成像観察法とステレオ観察法は現在よく利用されており、電子工学やコンピュータの発達により高性能化が行なわれ、組成像は画像処理により元素の半定性まで、ステレオ観察法は凹凸の自動定量が可能となっている。しかし、Low-Loss-Image法はエネルギーフィルタなどを使用するためコスト高となり未だに実用機に利用されていない。また、電子チャンネリングパターン観察装置は1982年頃から大型のSEMの一部に標準装備されるようになった。炭素材料のような低原子番号の観察に適しているとされている低加速電圧観察法は、電界放射型電子銃のSEM(FESEM)において提案されたものであるが、1983年に出版された走査電子顕微鏡の専門書〔41〕に「導電性の軽元素試料については、低加速電圧、無金属被服による観察が理想であるが、現実には分解能やその他の点でよい像が得られにくい」と記載されているように実用的なものではなかった。しかし筆者の調査によると1982年に発売されたFESEMにおいては価格は多少高めであるが、装置の安定性、操作性は既に実用に耐えるもので、さらに1982年に発売された通常の熱電子放射形のSEMにおいても加速電圧が200Vから観察可能なものもあり、FESEMに比べると分解能は劣るが加速電圧1kVで1万倍、5kVで5万倍程度の倍率で観察でき、実用に十分耐えるものである。これら装置の発達により、低加速電圧観察法と電子チャンネリングパターン観察法は、炭素材料のように軽元素で構成され、しかも非晶質から結晶質までの広い範囲の構造が想定される材料の観察法として注目すべきものとなっていると云える。

1.4 炭素材料における走査電子顕微鏡観察の重要性

1.4.1 炭素材料の構造と組織

炭素材料をSEMで観察した場合、いかに試料作製技術や観察技術を駆使して観察したとしても、得られたSEM像を解釈するためには、基本となる炭素原子がどのように並び、どのような構造をとりうるか、またその性質などを知ることが必要である。そこで、炭素材料に関する基礎としての構造や組織を多少述べることにする。

炭素原子は原子量 12.01、原子番号 6 で周期律表の第IV族に所属する元素で、最外殻の電子軌道は2sおよび2pのいわゆる sp^n 混成軌道をとる。炭素の sp^n 混成軌道には sp^3 、 sp^2 、 sp^1 の3つの状態がある。

sp^3 混成軌道は4個の σ （シグマ）電子が原子核を中心に正4面体の頂点に向かって電子雲を作り、隣の原子と共有結合（ σ 結合）で結ばれる。このような結合を持つ代表的な物質はダイヤモンドである。ダイヤモンドは固く、透明で電氣的には絶縁物である。

sp^2 混成軌道は4個の電子のうち3個の σ 電子が同一平面上に互いに 120° の角度をなして電子雲を形成し、残りの1個の π 電子がその平面の垂直方向の上下方向に電子雲を形成する(Fig. 1.4.1)。同じ sp^2 混成軌道をもつ炭素原子が集まり σ 結合により六角環網平面（六角網面、網面または層面）が形成され、さらに π 電子同士の共鳴でさらに強い結合の網面となる。これらの網面がFig. 1.4.2に示すようにABAB---と規則正しく積層すると黒鉛となる。黒鉛の網面同士の結合は上下の π 電子の相互作用による弱い引力（van der Waals力）による。このように網面内の結合力と面間の結合力に大きな差があるため、その物性において強い異方性を示す。たとえば、導電率は室温で網面に沿ったa軸方向では約 $2.5 \times 10^4 (\Omega \text{ m})^{-1}$ と金属に近く、その垂直方向のc軸方向ではその約千分の一以下であり、また、熱伝導率でも同様a軸方向で良くc軸方向で悪い。さらに、

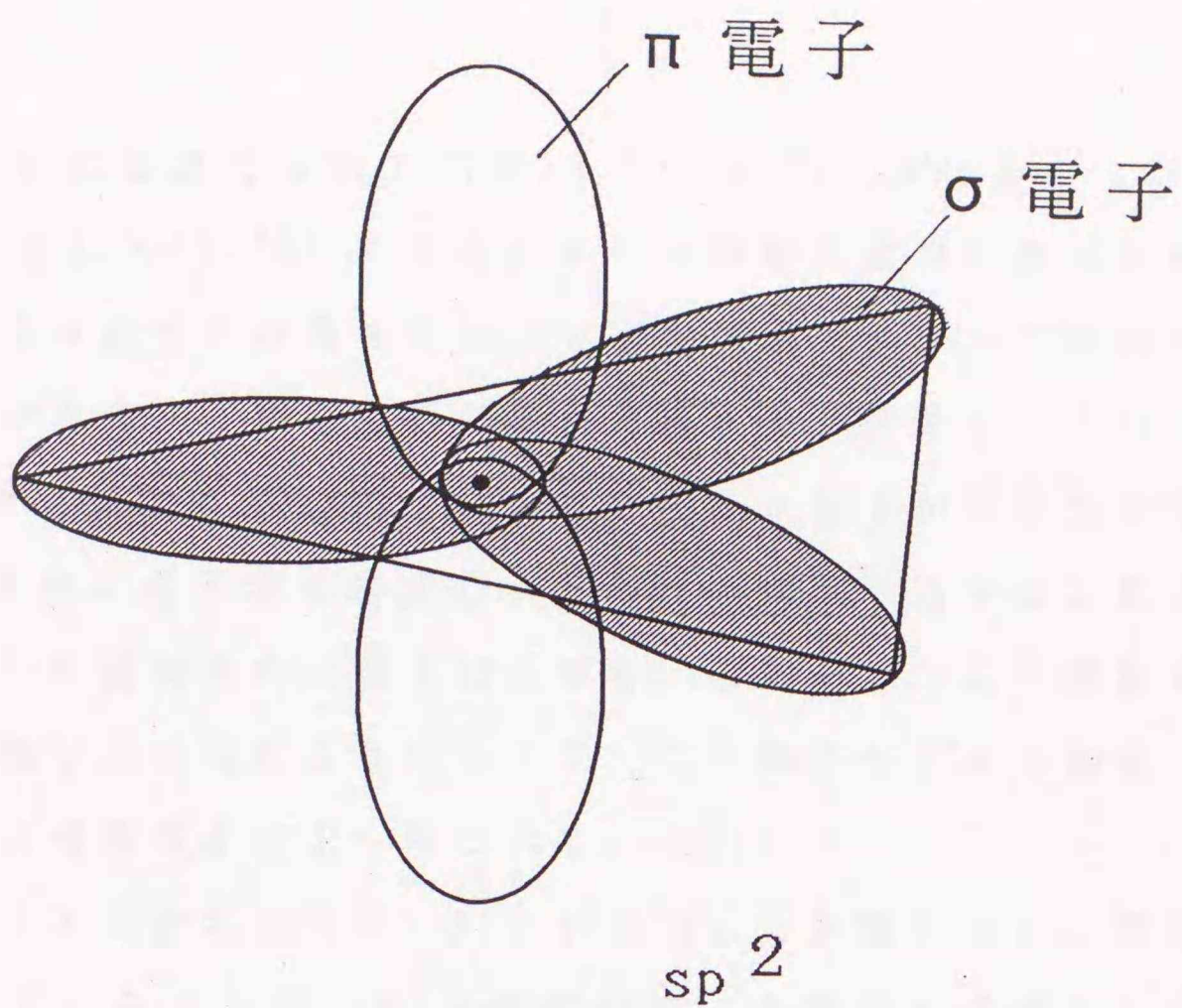


Fig. 1.4.1 sp^2 混成軌道の電子雲

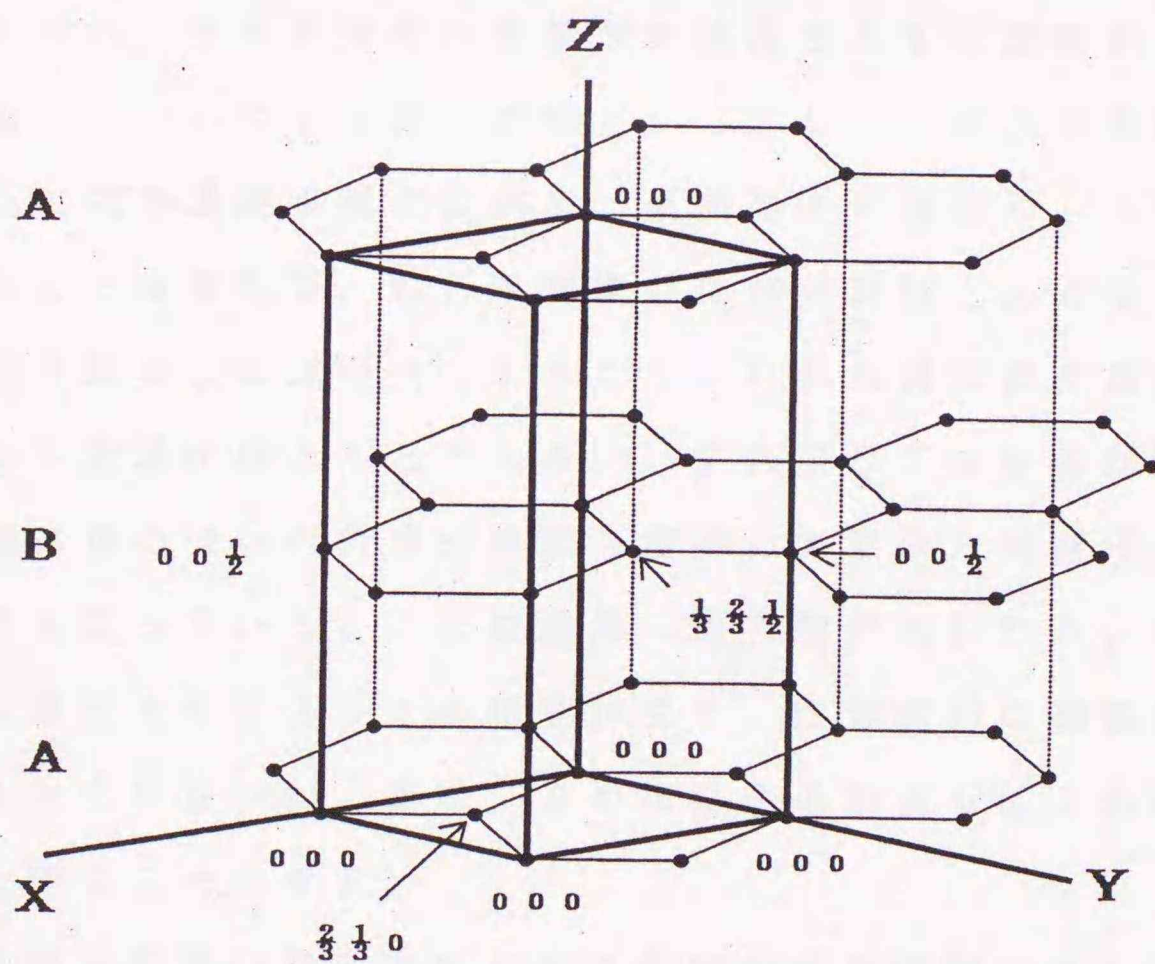


Fig. 1.4.2 六方晶系黒鉛の結晶構造の模式図
太線は単位格子を示す。

熱膨張係数は室温で a 軸方向が $-1.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であるのに対して、c 軸方向は $28 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ である。SEM 観察用試料に直接関係する機械的性質は結合の状態を反映して網平面同士は滑って剥離しやすく潤滑性があるが、網面に垂直方向にはかなり破断しにくい。

sp^1 混成軌道は 4 個の電子のうち 2 個の σ 電子が原子核を中心に 180° の方向に電子雲を形成し、それと垂直な平面中に 2 組の π 電子がお互いに直角方向に電子雲を作る。結合としては三重結合と一重結合が繰り返されたようなもので、この結合からなる物質の詳細な構造や合成法はまだよく知られていない。

有機物を不活性ガス中で $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ まで加熱すると、ほとんどが炭素原子のみとなり、 sp^2 混成軌道による結合を主体とした炭素材料となる（炭素化）。この状態では六角網平面は小さく、網面同士は不規則な積み重なりとなっている。これを、 3000°C 近くまで加熱処理すると、多かれ少なかれ網面の成長とともに黒鉛的な積層規則性が生じ、いわゆる黒鉛化が起る。しかし、一般の炭素材料は黒鉛のように六角環網平面が広がり、網面同士が規則正しく積み重なっていることはまれで、むしろ網面の広がりほとんどなく、網面同士の積み重なり規則性もまったくない非晶質炭素と黒鉛の中間に位置する構造がほとんどである。いずれにしても炭素材料は 2 元的で異方性の強い六角環網平面の積層してできた結晶子が構造の基本単位となっている。この結晶子は異方性が強いいため、それがどのように集まるかによって多様性が生じ、炭素材料の機能性が決まるといわれている [42]。また、この結晶子の集まりによる組織を微細組織と呼ぶことにする。

微細組織は網面の配向方式とその配向の度合（配向度）によって Fig. 1.4.3 示すように分類できるとされている [43]。すなわち、配向度により

無配向組織；網面が全く不規則に集まった場合、

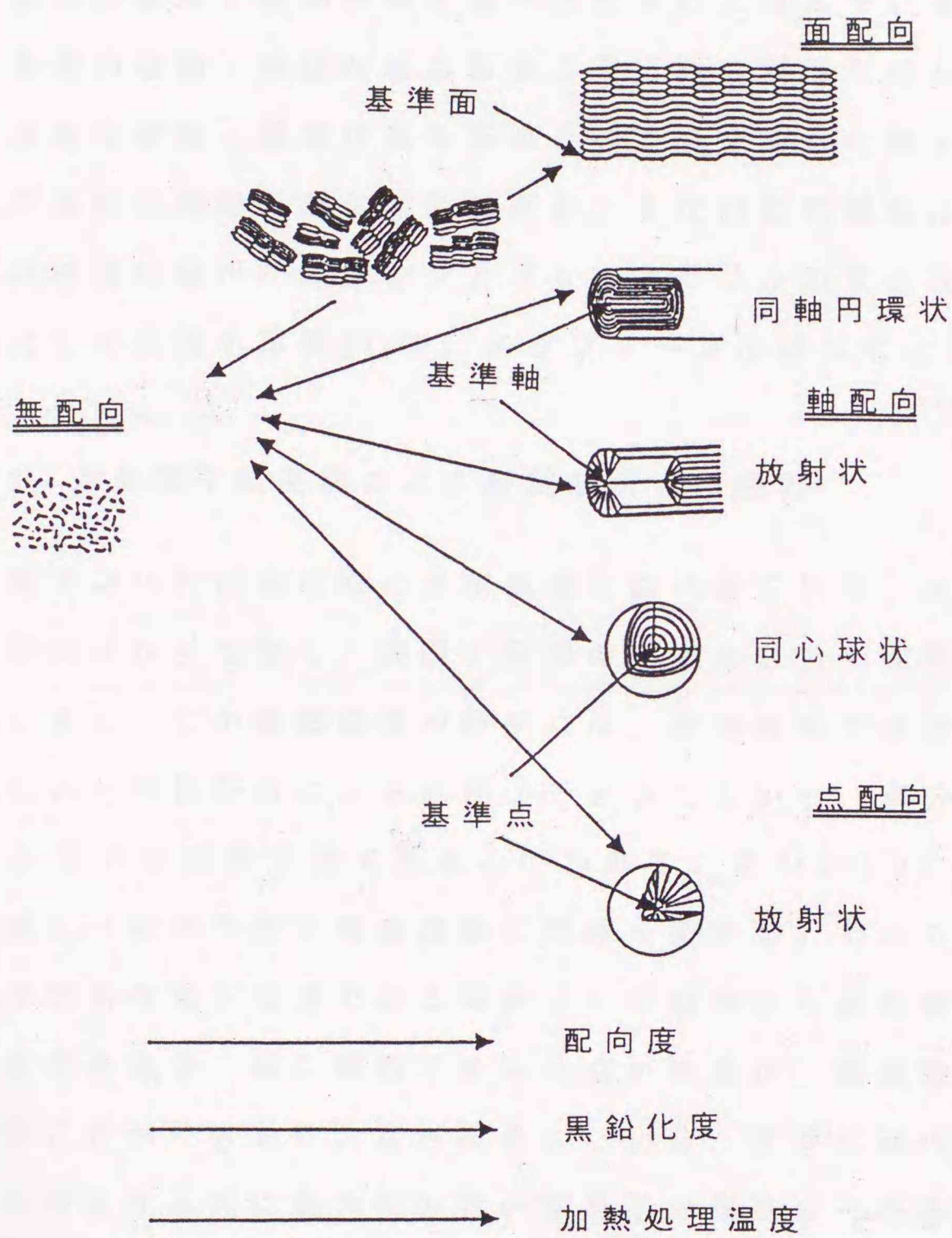


Fig. 1.4.3 炭素材料における微細組織の分類 [43]

配向組織；網面がある規則をもって集まった場合
とに分けられる。その中間に種々の配向度のものが存在している。
また、配向組織はその配向方式によって次の様に分類できる。

面配向組織；網面がある基準面に平行に並んでいる場合、
軸配向組織；網面がある基準とする軸に対称に並んでいる場合、
点配向組織；網面がある基準となる点を中心に集まっている場合。
ここで面配向組織の例は黒鉛である。また軸配向組織には炭素繊維、
点配向組織にはポリエチレンとポリ塩化ビニルの混合物を加圧下で
炭素化した炭素小球体 [1] や、メソフェーズ小球体などがある。

1.4.2 走査電子顕微鏡による組織解析の可能性

前節で述べた炭素材料の微細組織を調べることは、炭素材料の開発や研究ばかりでなく、製造や利用の立場からも大変重要なことである。また、この微細組織の解明には、微細組織がほぼ直接観察できることと暗視野法による観察ができることから、高分解能 TEM が最も有力な研究手段であるといわれている [44-47]。しかし、この観察には試料作製や観察技術に熟練を要する。それに対し SEM 観察は試料作製が容易であるばかりか低倍率から高倍率まで観察でき、試料全体を一様に観察できる利点があるが、直接微細組織を観察することができない欠点もある。しかし、すでに述べたように炭素材料は2次元的に異方性の強い結晶子の集まりである微細組織からできているから、網面と直角の方向に破断すると微細組織が凹凸による破断模様として得られる。このことは、原料コークスを SEM 観察によって選別し、良質の電極が製造できた報告 [48]、炭素繊維の破断面に観察される模様が微細組織と同様な知見を与えると解釈して矛盾しないという報告や [49, 50]、また最近では、炭素繊維の繊維軸と垂直な面での超薄切片について格子像を観察した結果と、

その繊維の破断面をSEMで観察した結果とがよく一致すると云う報告[51]などいくつかの具体的な例を掲げることができる。これらのことより炭素材料の破断面の忠実なSEM観察からその微細組織、言い換えれば六角網面の配向方式や配向度が得られる可能性があると思える。また、他の測定法、たとえば磁気抵抗やX線回折などの測定結果との対応によりこれらの可能性はより確実なものになると思われる。さらに電子チャンネリングコントラスト効果の利用により結晶学的情報も得られることから、SEMは高配向性黒鉛などの研究にも有効であり、炭素材料にとって有用性の高い研究方法の一つであると云えよう。

一方、炭素材料における研究対象は製鉄用コークス、電気ブラシ、炭素棒やアルミニウム製造用炭素電極などを中心としたものから炭素繊維、高配向性黒鉛、ガラス状炭素、バルクメソフェーズ、カーボンブラックなどのように微細組織が重要な役割を担う材料へ移行している。したがって、炭素材料のSEM利用技術の確立は炭素材料研究の必然的な要請にかなったものといえることができる。

1.5 炭素材料の構造・組織の評価法としてのパラメータ

炭素材料の構造や組織を評価するパラメータとしてX線回折法や磁気抵抗測定法によって求めた各種の数値が用いられて来た。

X線回折法により測定されたスペクトルの回折角から結晶格子の平均面間隔 $\overline{d}_{hkl}$ が求められ、炭素材料では層面の平均面間隔として $\overline{d}_{002}$ は容易に求められ、黒鉛構造の発達とともに顕著に変化することから、黒鉛化の程度の評価にしばしば利用される[52]。また、測定された002や004回折線の線幅からc軸方向の結晶子の大きさ、言い換えればFig. 1.5.1に示すような六角網面の積層した厚さを示す L_c が求まる。さらに、110回折線の線幅からa軸方向の結晶子の

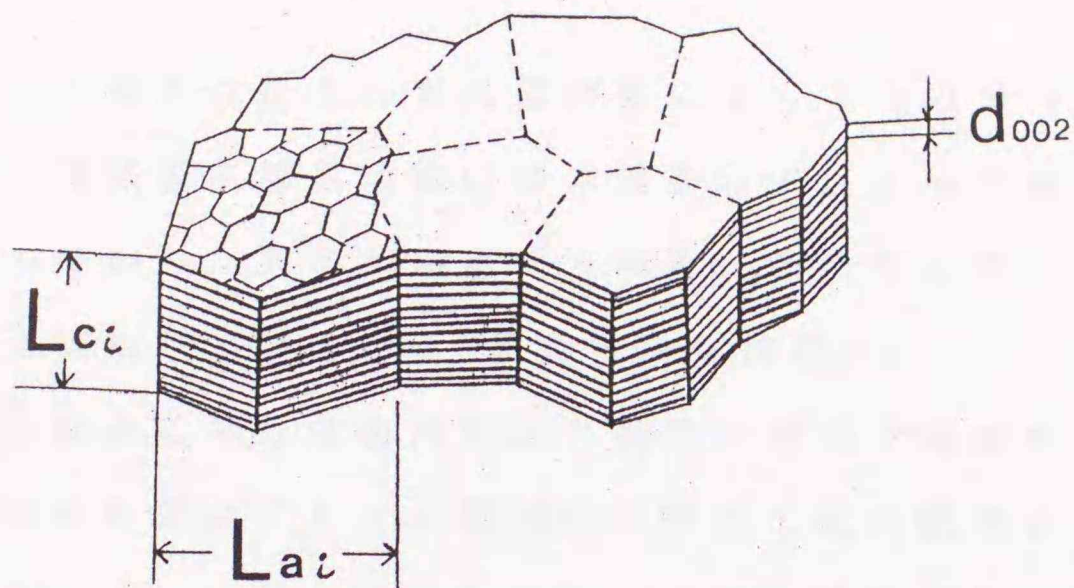


Fig. 1.5.1 黒鉛結晶子の模式図

$$L_a = (L_{a1} + L_{a2} + \dots) / n$$

$$L_c = (L_{c1} + L_{c2} + \dots) / n$$

n : 結晶子の総数

大きさ、すなわち六角網面の a 軸方向の広がりを表す L_a などが求まる。これら L_a , L_c から炭素六角網面の3次元的な広がりの方が求まる。

磁気抵抗測定法は炭素試料の黒鉛化の程度ならびに炭素六角網面の配向の状態を示すパラメータとしてよく使われる[53]。炭素材料の六角網面に添って電流を流し、そのときの抵抗率を $\rho(0)$ 、磁場 B を加えたときの抵抗率を $\rho(B)$ とすると、その変化率 $\Delta\rho/\rho$ は

$$\Delta\rho/\rho = [\rho(B) - \rho(0)] / \rho(0) \quad (1-5-1)$$

と表せる。この $\Delta\rho/\rho$ は磁気抵抗(磁気回路の磁気抵抗とは別称)といわれ、試料の形状によらない物理定数で、任意形状の試料に対して測定可能である。また、黒鉛にはキャリアとして電子と正孔がほぼ同濃度存在するとみられるから、磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho$ は大略キャリアの平均移動度 μ と磁場の強さ B によってきまり、次のように表すことができる[54, 55]。

$$\Delta\rho/\rho = B^2\mu^2 \quad (1-5-2)$$

μ は結晶の大きさや完全性に強く依存するから、磁気抵抗は網面の大きさや網面内の欠陥によって大きく影響される。さらに、炭素材

料において電流はほとんど炭素網面に添ってのみ流れると考えてよいので、磁気抵抗効果は強い異方性を示す。よって試料全体の網面の法線の平均した方向が磁場の方向と一致したとき、一定磁場において磁気抵抗が最大となる(最大横磁気抵抗)。

そこで電流に平行な面内および垂直な面内で磁場を回転させながら磁気抵抗を測定すると炭素材料の網面の配向状態を知ることができる[56]。Fig. 1.5.2に示すように、磁気抵抗が最大値を示す磁場方向を $\max$ 、それと垂直な面内で磁気抵抗が最小値を与える方向を $TL_{\min}$ 、および、これと直交し磁気抵抗が最大を示す方向を $T_{\min}$ とし、これらの方向での磁気抵抗値をそれぞれ $(\Delta \rho / \rho)_{\max}$ 、 $(\Delta \rho / \rho)_{TL_{\min}}$ 、 $(\Delta \rho / \rho)_{T_{\min}}$ とすると、これらの和

$$(\Delta \rho / \rho)_{CR} = (\Delta \rho / \rho)_{\max} + (\Delta \rho / \rho)_{TL_{\min}} + (\Delta \rho / \rho)_{T_{\min}} \quad (1-5-3)$$

は結晶子平均横磁気抵抗と呼ばれ、黒鉛化の程度を評価するパラメータとして使われる[57]。

また、炭素六角網面の配向状態を表す異方性因子、すなわち炭素材料の押出し軸や繊維軸方向、高配向性黒鉛の網面方向あるいは加圧成型品の加圧方向に垂直な方向などに沿った六角網面の配向度を表す r_{TL} と、それらの面や軸に垂直な面内における配向度を表す r_T を次のように定める。

$$r_{TL} = (\Delta \rho / \rho)_{TL_{\min}} / (\Delta \rho / \rho)_{\max} \quad (1-5-4)$$

$$r_T = (\Delta \rho / \rho)_{T_{\min}} / (\Delta \rho / \rho)_{\max} \quad (1-5-5)$$

r_{TL} 、 r_T の極端な場合を次に示す。

- (a) 高配向性黒鉛のような面配向の場合 $r_{TL} = r_T = 0$
- (b) 気相成長繊維のような軸配向の場合 $r_{TL} = 0$ 、 $r_T = 1$
- (c) ガラス状炭素のような無配向の場合 $r_{TL} = r_T = 1$

以上のように磁気抵抗は形状や大きさに左右されず黒鉛化の度合や炭素網面の配向をよく反映するパラメータである。また、乱層構

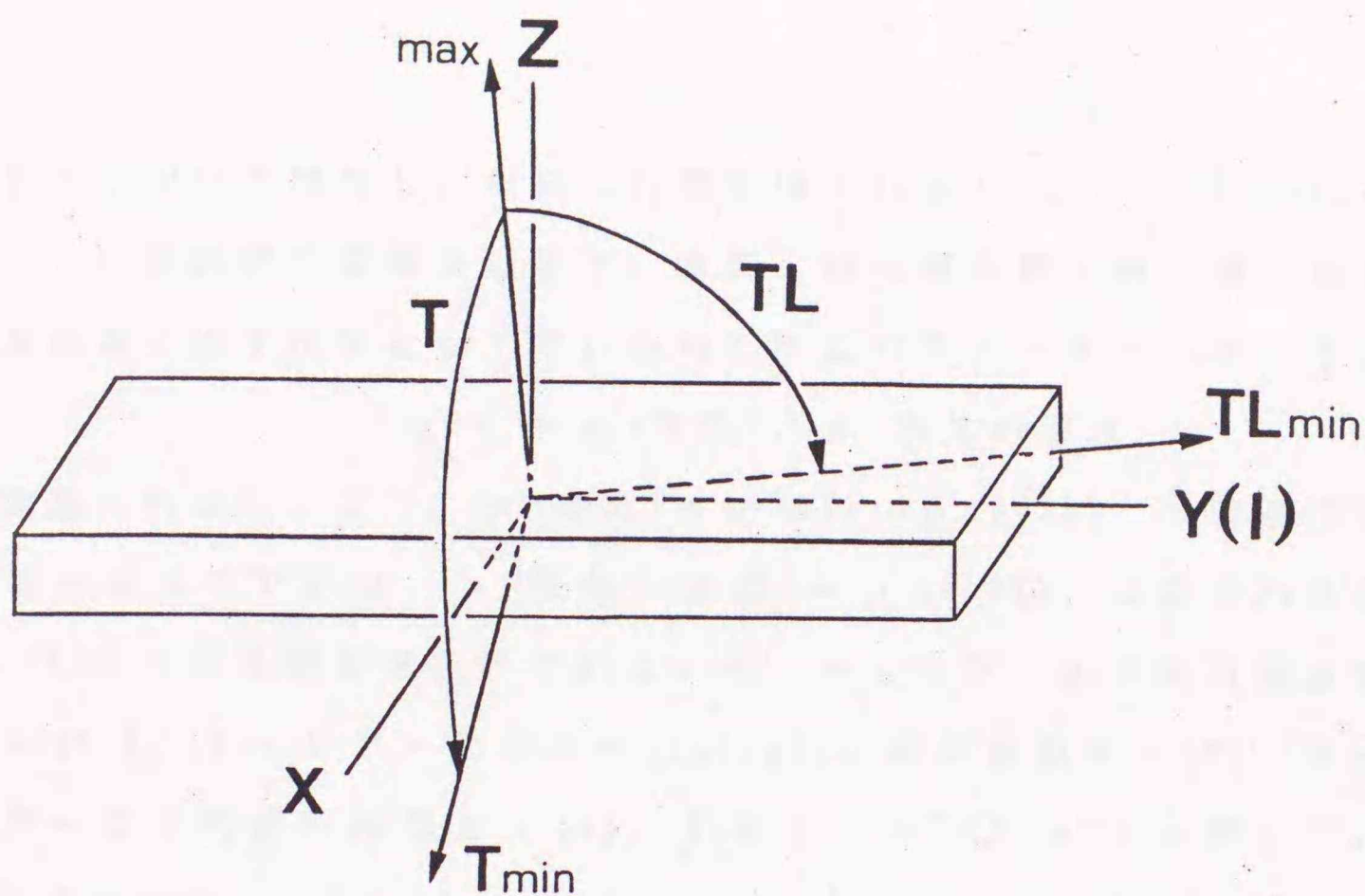


Fig. 1.5.2 磁気抵抗測定における試料と磁場方位の関係

造を持つ試料において網面の法線の平均した方向が磁場の方向と一致したとき、一定磁場において磁気抵抗は負の値を示すが、その絶対値は最大となる [58] ことから、異方性の現れ方は黒鉛試料の場合と同じである。それ故、乱層構造の場合も異方性因子について黒鉛構造の場合と同様な取扱をすることができる。

液体窒素温度 (77K) における $(\Delta \rho / \rho)_{\max}$ は X 線回折による $\bar{d}_{002}$ とよく対応する [58]。また、 $(\Delta \rho / \rho)_{\max}$ は 77K において黒鉛構造を持つ試料に対しては正の値を示し、磁場の増加とともに単調に増加する。熱処理温度の異なるほぼ同等な網面配向を持つ炭素材料においては、一定磁場における $(\Delta \rho / \rho)_{\max}$ は黒鉛化の進行とともに増加する。

菱山と鐺木は、通常の人造黒鉛材料に比べて極めて高度に配向した黒鉛試料の黒鉛化の度合いを表すパラメーターとして残留抵抗率比 (residual resistivity ratio, rrr or RRR) をとりあげ、これと黒鉛化の度合いを表すパラメーターの一つである最大横磁気抵抗 (液体窒素温度、磁場 1 T) との相関をキッシュ黒鉛および HOP

G 試料を用いて検討し、良好な結果を得ている (Fig. 1.5.3) [59]。

rrr は元来、金属物理学で、金属、特に貴金属「銅、銀、金」の高純度を表す尺度として用いられてきたパラメーターであって、

$$rrr = \rho(\text{室温}) / \rho(\text{液体 He 温度})$$

と定義される。ここで $\rho(\text{室温}) = \rho(RT) = \rho(300K)$ は試料の室温電気抵抗率であり、 $\rho(\text{液体 He 温度}) = \rho(4.2K)$ は液体 He 温度 (4.2K) における電気抵抗率である。今、キャリアーの平均有効質量を m [kg]、キャリアー密度を n [kg/cm³]、電気素量を e [C]、キャリアーの平均緩和時間を τ [s] とすると $\rho = m / ne^2 \tau$ と書くことができるから、

$$rrr = \{n(4.2K) / n(RT)\} \cdot \{\tau(4.2K) / \tau(RT)\}$$

となる。貴金属の場合、 $n(4.2K) = n(RT)$ であるから、

$rrr = \tau(4.2K) / \tau(RT)$ となり、酸素アニールした高純度単結晶銅結晶の場合には $rrr \sim 10^4$ に達する。

炭素材、黒鉛材の場合には、程度の差はあるが

$$n(4.2K) < n(RT), \quad \tau(4.2K) > \tau(RT)$$

とすることができ、出発炭素材にもよるが、 rrr はある熱処理温度 (HTT) 以上の HTT で試料の黒鉛化の程度を評価するパラメーターとして用いることができることになる。

rrr 値と黒鉛化の程度との関係は極めて容易に黒鉛化する炭素材 (易黒鉛化性炭素) の rrr 値の HTT 依存によって示すことができる。このことを易黒鉛化性炭素の電気抵抗率の温度依存の文献値を用いて検討する。易黒鉛化性炭素の一つに気相成長炭素繊維 (VGCF) がある。VGCF の HTT をパラメーターとした電気抵抗率の温度依存は Hermans によって詳しく調べられている [60]。その結果を Fig. 1.5.4 に示す。Fig. 1.5.4 から $\rho(300K) / \rho(4.2K)$ を計算し、HTT に対してプロットしたものを Fig. 1.5.5 に示す。図中 HTT に対する特性として 1) ~ 3) の 3 つの領域に分けることが

できる。

1) $H T T \leq 2000^{\circ}\text{C}$

$rrr \sim \text{一定} \sim 0.9$

2) $2000^{\circ}\text{C} < H T T \leq 2400^{\circ}\text{C}$

rrr は $H T T$ とともに減少し、 $H T T \sim 2400^{\circ}\text{C}$ 付近に rrr の極小値が見られる。

3) $H T T > 2400^{\circ}\text{C}$

rrr は $H T T$ とともに単調に増加し、 $H T T \gtrsim 2700^{\circ}\text{C}$ で金属的な抵抗率の温度依存が観測される。

1) の $H T T$ 域では $n(RT) \cdot \tau(RT)$ が $n(4.2\text{K}) \cdot \tau(4.2\text{K})$ よりわずかに大きい。が n 、 τ の温度変化は非常に小さい。このことはフェルミ準位が下部 π バンドの頂上から深いところにあり、結晶子寸法が小さいことを示唆する。

2) の $H T T$ 域では、試料中の結晶子寸法が $H T T$ とともに増し、フェルミ準位は下部 π バンドの頂上近くに上昇していると考えられる。また、部分的に結晶子寸法の大きくない黒鉛結晶が生成し、これが $H T T$ の上昇とともに成長するとみられる。このような場合、 τ の温度変化の $H T T$ 依存に比べて n の温度変化の $H T T$ 依存が優勢であると考えられる。

3) の $H T T$ 域では、結晶子はほぼ黒鉛構造をとっているとみられる。 $H T T$ が上昇すると、結晶子寸法が増し、 n の温度変化が弱くなり、 τ の温度変化が顕著になって、 rrr は $H T T$ とともに増加するようになると考えられる。 $H T T$ の上昇とともに結晶子の結晶性の改善が進行し、その結果として黒鉛単結晶型の抵抗率類似の温度依存が測定されるようになる。

以上の結果から、 rrr は 3) の領域では炭素材料の黒鉛化のパラメーターとして有効な指標とすることがでる。また、Fig. 1.5.3 で示したように高度に配向した黒鉛材では最大横磁気抵抗

$(\Delta \rho / \rho)_{\max}$ が大きくなるに伴い rrr が増加する。したがって、 rrr は格子欠陥や不純物の多い黒鉛材料では小さく、網面の発達した格子欠陥や不純物の少ない黒鉛結晶では大きな値をとる。これらのことから残留抵抗比 (rrr) は黒鉛材料の結晶の完全性を示すパラメータとして使用することができる。

以上、X線回折法による d_{002} 、 L_c 、 L_a 、磁気抵抗測定による $(\Delta \rho / \rho)$ 、 r_{TL} 、 r_T 、残留抵抗率比 (rrr) などのパラメータは本研究において SEM 観察結果等の検証のために使用した。

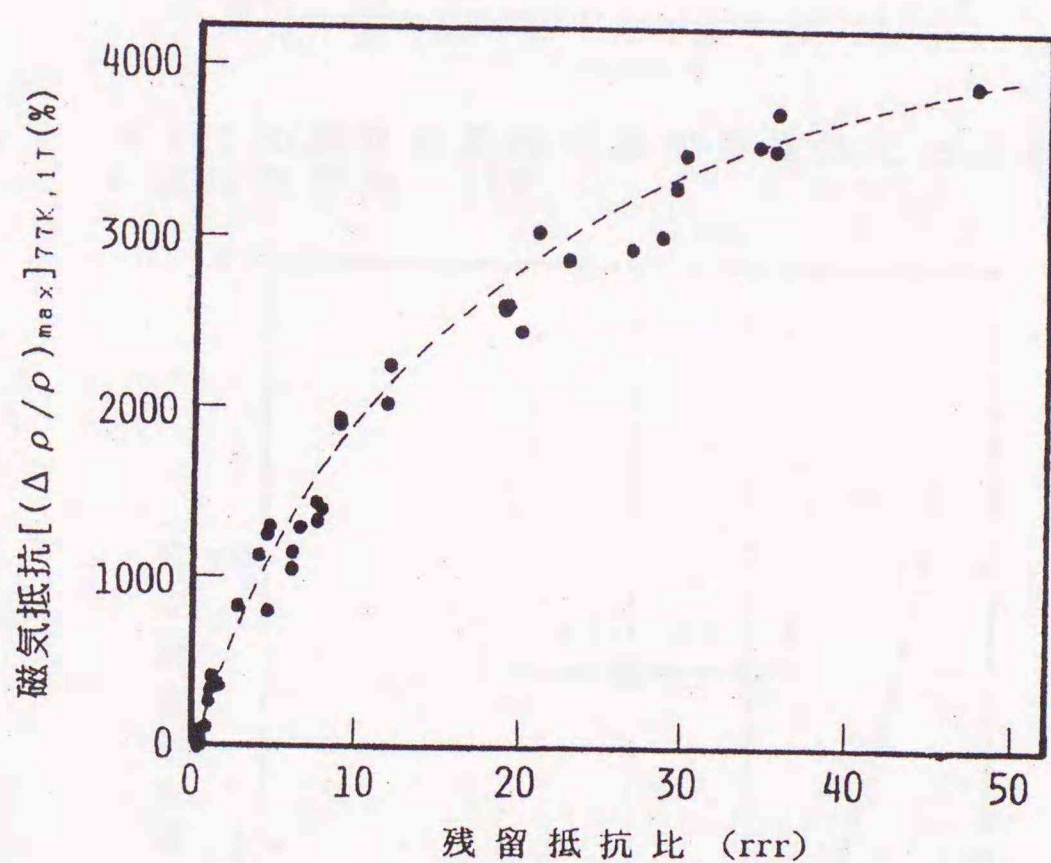


Fig. 1.5.3 高配向黒鉛の残留抵抗率比 (rrr) に対する磁気抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{\max}$ [59]

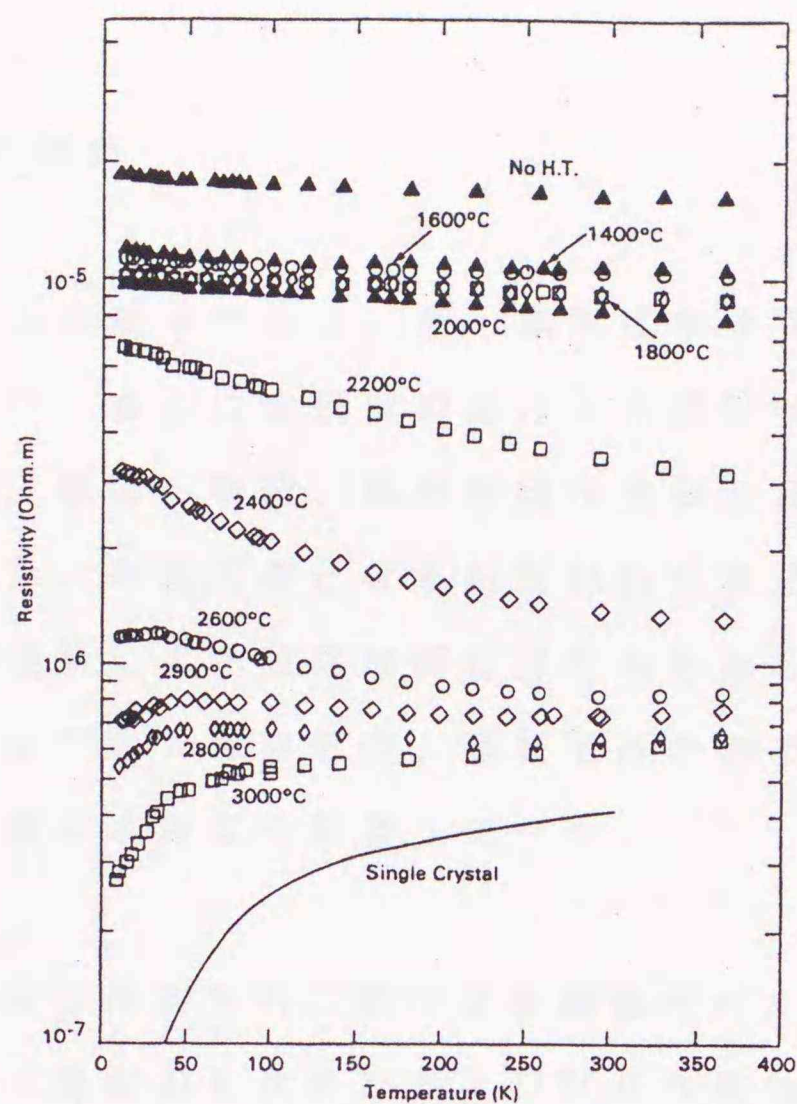


Fig. 1.5.4 H T T の異なる気相成長炭素繊維における電気抵抗率の温度依存性 [60]

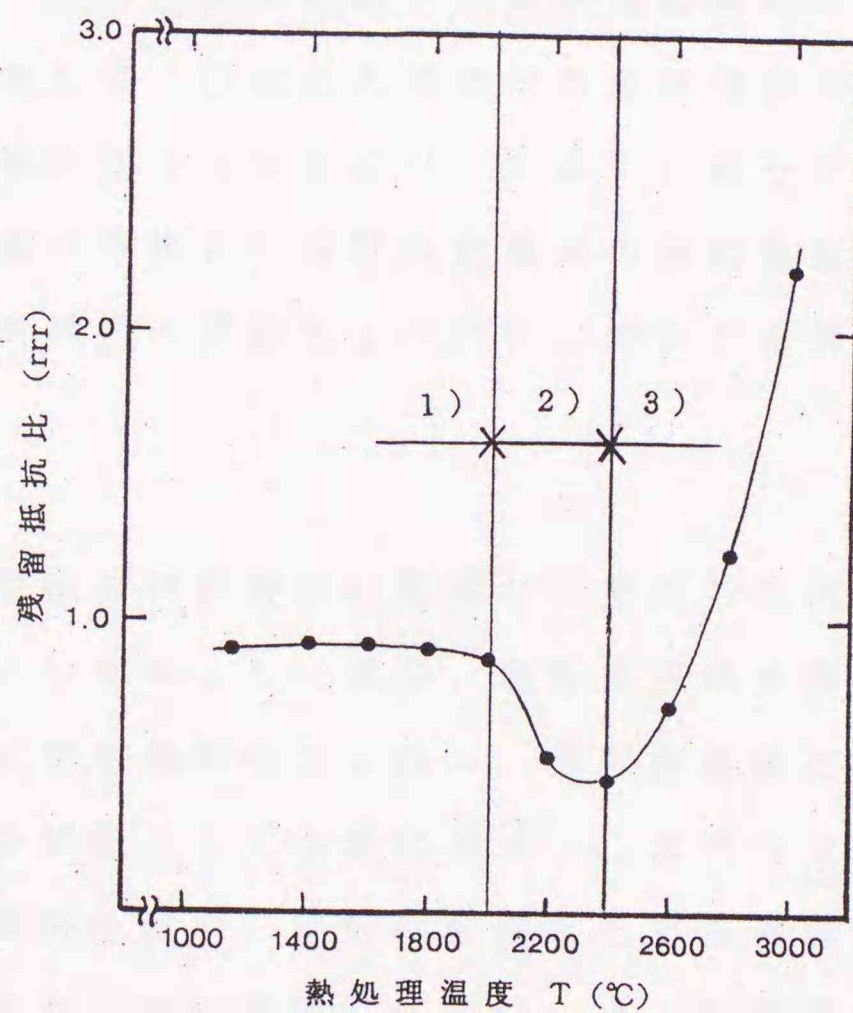


Fig. 1.5.4 気相成長炭素繊維試料における熱処理温度に対する残留抵抗比 (rrr)

1.6 本論文の概要

本論文は4章から成っており、第1章では本研究を行なった動機および目的を述べ、さらに本研究の遂行上必要な知識として走査電子顕微鏡の歴史、原理、構造、試料作製技術および観察技術等について述べた。また、研究対象となる炭素材料の構造と組織を参考とし、走査電子顕微鏡による組織解析の可能性を論じた。さらに組織観察との対応としてのX線回折法、磁気抵抗法および残留抵抗について述べた。最後に本論文の概要を述べた。

第2章では実際の炭素材料における組織解析のための走査電子顕微鏡の観察条件（観察法を含め）および試料作製技術などを提案した。すなわち、高忠実度表面観察のための最適条件を炭素繊維などを例とし求め、同時に炭素材料の組織解析に有用な試料調製法を提案した。また走査電子顕微鏡の観察倍率の誤差要素を検討し、長さや断面積の精密測定の方法を述べ、さらに、電子チャンネリングコントラスト効果を利用した高配向性黒鉛の結晶粒観察手法を提案し、結晶粒径や黒鉛結晶の基底面上の回転方向の分布図を作成できることも示した。

第3章では炭素材料を実際に観察して解析した例を示した。

面配向組織としてキッシュ黒鉛、高配向性熱分解黒鉛およびポリイミドを原料とする黒鉛化フィルム、無配向組織としてガラス状炭素、コークスの組織として水素化処理したエチレンタールピッチの炭素化および黒鉛化試料、軸対称組織として各種炭素繊維の試料などを例とし、それらの走査電子顕微鏡による破断面組織や電子チャンネリングコントラスト像の観察、その対応としてX線回折測定および磁気抵抗測定などを行い、その結果よりそれらの黒鉛化性や黒

鉛化挙動および組織の状態について検討した。また、異なる黒鉛材料を原材料とする層間化合物から作成した膨張黒鉛について形態観察し、析出物や膨張過程および形態の相違について検討した。

第4章は結論であり、本研究で得られた知見をまとめた。

[引用文献]

- [1] 吉田 明、菱山 幸宥、稲垣 道夫：第7回炭素材料学会年会 要旨集、P.22 (1980)。
- [2] Hishiyam Y., Yoshida A., Inagaki M.: Carbon, 20, 79 (1982)。
- [3] 山田 泰弘：炭素材料学会セミナー「炭素繊維の新しい展開」テキスト(1982) P.11
- [4] 稲垣 道夫、“炭素材料工学”、日刊工業新聞、p12 (1985)
- [5] Busch H., Ann. d. Phys.: 81, 974 (1926)
- [6] Knoll M.: Z. Tech. Physik, 16, 467 (1935)
- [7] von Ardenne M.: Z. Physik, No.109, 553 (1938)
- [8] C.W.OATLEY 原著、紀本静雄 訳：“走査電子顕微鏡、装置編”，(コロナ社、1976)
- [9] Zworykin V. K., Hillier J., Snyder R. L.: ASTM Bull., No. 117, 15 (1942)
- [10] Oatley C.W., Nixon W. C. and Pease R. F.: Advances in Electronics and Electron Physics, 21, 181 (1965). Acad. Press, New york
- [11] McMullan D.: Proc. Inst. Electron Engineers, B100, 245 (1953)

- [12] 電子顕微鏡学会編：“電子顕微鏡の理論と応用”、p39
(1983)
- [13] 電子顕微鏡学会編、“電子顕微鏡の理論と応用”、p56
(1983)
- [14] Broers, A. N.: J. Sci. Instrum (J. Phys. E), 2, 273
(1969)
- [15] Crew, A. V., Eggenberger, D. N., Wall, J. and Welter,
L. M. :Rev. Sci. Instr., 39, 576 (1968)
- [16] Crew, A. V., Isaacson, M. and Johnson, D. :Rev. Sci.
Instr., 49, 241 (1969)
- [17] たとえば, 安田 公一, 他：“電子顕微鏡利用の基礎”,
立出版 (1975)
- [18] Lewis, S.M., Stuart, P.R. and Osborn, T.S.: Scanning
Electron Microscopy, 241 (1969) IITRI, Chicago.
- [19] 大脇 誠一, 他：走査電子顕微鏡による鉄鋼および低合金鋼
の破面観察, 基礎技術と応用, p. 5, 機械振興協会技術研究所
(東京), (1972)
- [20] 赤堀 宏：電子顕微鏡, 10, 142 (1975)
- [21] 赤堀 宏：細胞, 9, 25 (1977)
- [22] Wells, O.C.: "Scanning Electron Microscopy" (1974),
McGraw-Hill
- [23] Kimoto, S., Hashimoto, H. and Suganuma, T.: Proc.
Electron Microprobe Symp., Washinton, D.C., p. 480
(1964)
- [24] Hoover, R.A.: J. Phys. E., Sci. Instrum., 4, 744,
(1971)
- [25] Blaschke, R. and Fecher, K.: Beitr. elektronenmikrosko
p. Direktabb. Oberfl., 1, 305 (1968)

- [26] Sundberg, P.A., *Micropaleontology*, 14, 489 (1968)
- [27] Boyde, A.: *Medical Biol. Illus.*, 21, 130 (197)
- [28] Catto, C.J.D. and Smith, K.C.A.: *IITRI72*, 41 (1972)
- [29] Howell, P.G.T. and Boyde, A.: *IITRI72*, 233 (1972)
- [30] Kimoto, S. and Suganuma, T.: JEOL Co. Ltd. Publication No. M-68018, p7 (1968)
- [31] Kosuge, T., et al.: *Septime Congres International de Microscopie Electronique, Grenoble*, p.201 (1970)
- [32] Brown, A.C., et al.: *Proc.7th Ann. SEM Symp.*, p.67 (1974)
- [33] Welter, L.M., et al.: *ibid.*, p.59 (1974)
- [34] Ichinokawa, T, et al.: *Japanese J. Appl. Phys.* 13, 1272 (1974)
- [35] Coates, D.C.: *Phil. Mag.*, 17, 61 (1961)
- [36] Joy, D.C. and Newbury, D.E.: *IITRI71*, 113 (1972)
- [37] Wells, O.C.: *Appl. Phys. Lett.*, 19, 232 (1971)
- [38] Wells, O.C. and Bremer, C.G.: *Proc. Sixth Int. Conf. X-ray Opt. Mic.*, Osaka Univ., Tokyou Press, 463 (1971)
- [39] Wells, O.C.: *IITRI72*, 169 (1972)
- [40] Pickwick, K.M. and Smith, E.: *Micron*, 3, 224 (1972)
- [41] 日本電子顕微鏡学会関東支部編: "走査電子顕微鏡の基礎と応用", p.117 (1983)
- [42] 稲垣 道夫: "炭素材料工学"、日刊工業新聞、p6 (1985)
- [43] 稲垣 道夫: 炭素 1985 [No.122], 153.
- [44] Oberlin, A. & Terrere G.: *J. microsc.* 14, 1 (1972)
- [45] Oberlin, A., Terrere G. & Boulmier J. L.: 炭素 1975 [No.80] 29; 1985 [No.82] 153
- [46] Oberlin, A.: *Carbon* 17 (1979) 7

- [47] 白石 稔 : 炭素 1980 [No.101] 63
- [48] Lefrank P. A., Stefanelli J. J. & Hoff S. L. :
18th Biennial Conf. Extended Abstracts. Carbon
(1987) P. 60
- [49] White J. L., Ng C. N., Buechler M. and Watts E. J. :
15th Biennial Conf. Carbon Extended Abstracts, p.310
(1981)
- [50] Bourrat X., Roche E. J., Lavin J. G. : Carbon, 28
236 (1990)
- [51] Ng C. B., Henderson G. W., Buechler M. and Watts E. J.
: 16th Biennial Conf. Carbon Extended Abstracts, p.515
(1983)
- [52] 稲垣 道夫, 白石 稔, 中溝 実, 菱山 幸宥 : 炭素
1984 [No.118] 165.
- [53] 菱山 幸宥, 竹沢 武重 : “炭素材料入門” (1972) 38.
- [54] Hishiyama Y., Kaburagi Y. and Inagaki M., in Chemistry
and Physics of Carbon, Vol.23 (P. A. Thrower, ed.),
Marcel Dekker, New York, 1991 p.1.]
- [55] 菱山 幸宥 : “改訂 炭素材料入門” (1984) 41.
- [56] Hishiyama Y., Ono A., and Hashimoto M. : Jap. J. Appl
Phys. 10, 416 (1971)]
- [57] 菱山 幸宥 : 炭素 1981 [NO.107] 149.
- [58] 菱山 幸宥、鎚木 裕 : 炭素 1979 [NO.98] 89.
- [59] 菱山 幸宥、鎚木 裕 : 炭素 1988 [NO.133] 94.
- [60] Heremans J. : Carbon 23, 431 (1985).
Marcel DeKKer, New York, (1991).

第2章 炭素材料のための走査電子顕微鏡利用技術の確立

2.1 二次電子像による高忠実度観察のための最適加速電圧の検討

2.1.1 はじめに

炭素材料、なかでも炭素繊維の微細組織の研究は一般に熱電子放射型電子銃のSEMを使用して行われてきた[1, 2]。微細な組織をより詳細に観察するためにはより高い分解能が必要であるが、SEMの最高分解能はその装置が絞れる最小ビーム径によって支配されるといわれている。

一般にSEMで固体表面を観察する場合、入射電子ビームの加速電圧は15~25kVとし、ビーム電流は 10^{-11} A程度に設定して観察が行われている。その理由は、この条件により入射電子ビーム径が10nm以下に絞ることができ、分解能がより高くなるからである。実際従来の熱放射型SEMで入射電子ビームの加速電圧を15kV以下に設定すると、ビーム径が極端に大きくなり、実用的な分解能が得られない。しかし、1972年Pickwickは、低加速電圧でもビーム径が絞れる電界放射型電子銃を使用したSEMで酸化した金属破面を観察した場合、加速電圧5kVで観察するほうが表面の微細組織をより鮮明に観察できることを示している[3, 4]。従って、一般的な試料の観察においては、その表面微細組織をより鮮明に観察すること（高忠実度観察）のできる最適加速電圧があり、この最適加速電圧のときに得られる分解能（これを実効分解能と名付けておく）は観察試料によって異なり、装置の最高分解能とは必ずしも一致しないと考えられる。たとえば、シリコンや炭素材料のような原子番号が15以下のいわゆる軽元素材料では、金属に比べて電子線がより深く侵入

することが知られており、高加速電圧では分解能が低下することが予想される。しかしながら、1972年にPickwickが低加速電圧の効果を発表して以来、筆者らが試みた1980年まで、低加速観察法は生物分野や半導体分野でも行なわれておらず、観察試料表面に金などの金属を蒸着して観察するなどの対策がとられていた[5]。また、電子線の侵入深さは試料の密度に大きく関係することが知られている。

そこで、本研究では、1982年に開発された低加速電圧でも比較的ビーム径の絞れる熱電子放射型のSEMを使用して、原子番号の異なる3種試料について、加速電圧を変化させて表面観察を行い、観察に最適な加速電圧について検討した。また、金属蒸着の効果についても炭素繊維を観察試料として検討した。

2.1.2 入射電子の加速電圧と分解能

SEMの実効分解能を検討する場合、つぎの3つの要素を考慮する必要がある。

- (1) 入射電子のビーム径とビーム電流との関係、
- (2) 検出する信号のS-N比とビーム電流との関係、
- (3) 試料内での電子の拡散と検出する電子の種類。

このうち(1)、(2)の要素は装置の性能によって定まる。(3)の要素である試料内での電子の拡散領域は、入射電子の加速電圧と試料の密度からきまる。例えば、Fig. 2.1.1に模式的に示すように加速電圧が高くなればなるほど電子の拡散領域は広がり、試料密度が小さくなってもまた拡散領域は広くなる[6]。また、二次電子検出器によって検出される電子は下に述べるように(I)～(IV)のような種々の場所から発生した二次電子や後方散乱電子が検出される。

(I) 入射電子ビームの照射点表面からの二次電子、

(II) 後方散乱電子が試料表面から脱出するときに発生する二次電

子、

(Ⅲ) 一部の後方散乱電子、

(Ⅳ) 後方散乱電子が対物レンズや試料室の壁に衝突して発生する二次電子の一部分。

それらを模式的に Fig. 2. 1. 2 に示した。(Ⅱ) の後方散乱電子によって発生する二次電子は入射点からかなり離れた部分から発生するといわれている。それ故、それらの二次電子は、電子ビームの入射点から離れた部分の試料の特徴や、試料内部の特徴を示す信号を検出器に与えることになる。従って、電子の拡散領域が極端に広くなると、像についての種々の情報が重なり、実効分解能は低下する。

(Ⅲ) と (Ⅳ) の電子はバックグラウンドとしての雑音を増加させ、像の S-N 比を悪くする。この雑音は入射電子の加速電圧の増加とともに増大する。これもまた、実効分解能を低下させる一つの原因となる [5]。即ち、(Ⅰ) の電子だけを検出できたとすれば分解能は電子ビーム径とほぼ同じ値が得られ、どんな試料でも常に装置の最高分解能と同じ実効分解能が得られることになるが、(Ⅱ) ~ (Ⅳ) の電子が検出されることにより実効分解能はより低くなる。従って、(Ⅱ) ~ (Ⅳ) の電子の発生を押えることによって実効分解能を最高分解能に近づけることができる。Fig. 2. 1. 1 で示したように加速電圧をより低くすることによって試料内での入射電子の拡散領域をより小さくできる。

これらのことから、入射電子のビーム径を一定とすれば、加速電圧は低いほうが実効分解能がより高くなる。従って、炭素材料のような低密度、軽元素の試料は低い加速電圧で観察することが望ましい。しかし、実際には入射電子の加速電圧を低くしていくと、最小ビーム径は大きくなり、分解能の低下をきたす。従って、使用する装置、観察する試料、観察倍率などによってできるだけ低い適切な加速電圧を選ぶ必要がある。

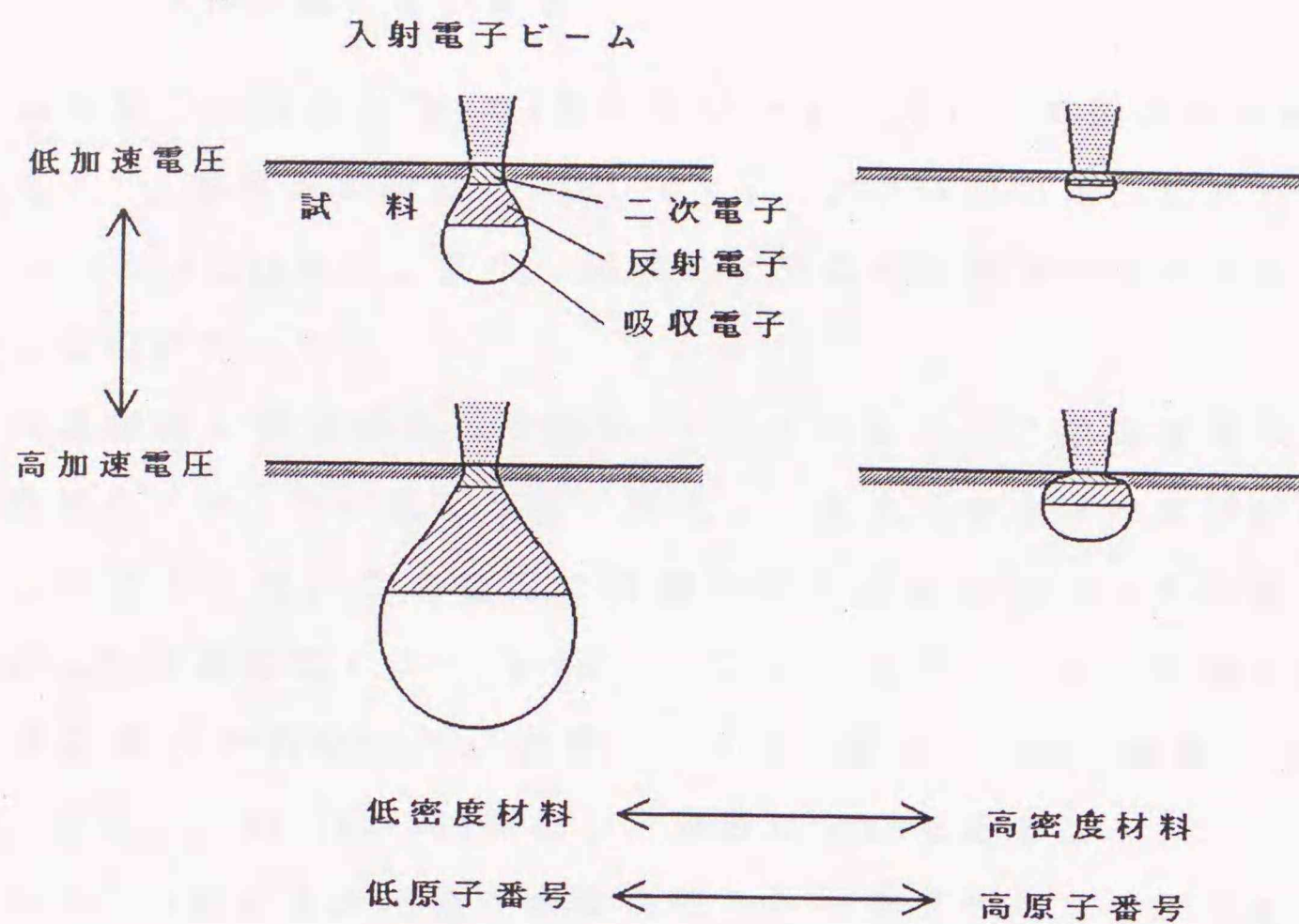


Fig. 2.1.1 加速電圧と原子番号の相違による二次電子、反射電子、吸収電子の範囲と空間分布に関する試料断面の模式図。

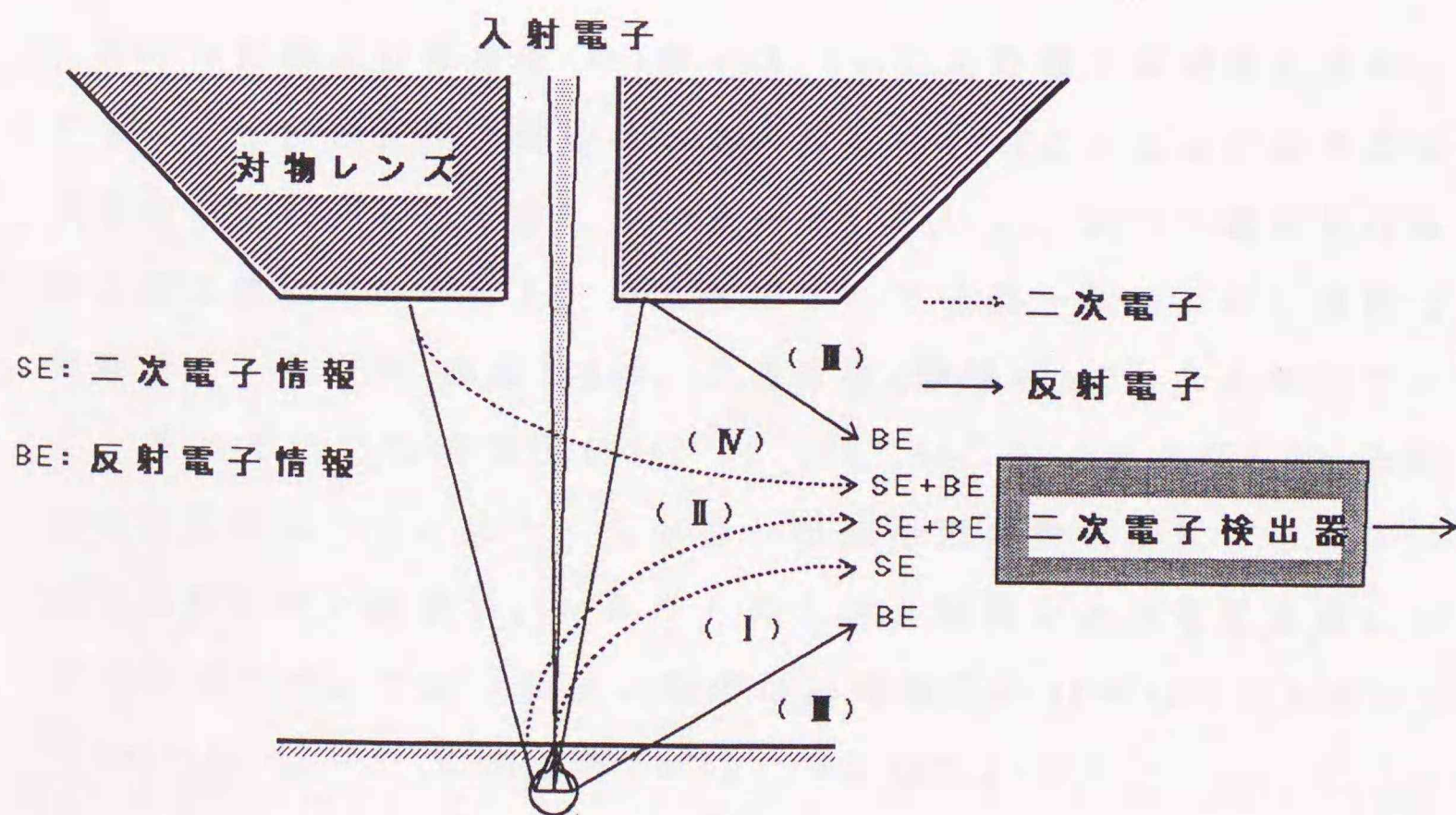


Fig. 2.1.2 二次電子検出器にもたらされる情報。

2.1.3 試料調製および観察

観察試料は呉羽化学(株)製のメソフェーズピッチ系炭素繊維(MPCF)、球状黒鉛鑄鉄(FCD40)、シリコンの超小型回路OP77°(μ A741)とした。また、観察のための試料調製はそれぞれ下記のように行なった。

炭素繊維：破面調製は次節2.2に述べるように液体窒素中で炭素繊維をアセトンと共に凍結、固化し、それらをナイフで同時に破断して行なった。この破面に蒸着を行う場合はスパッタ蒸着とし、使用した装置はエイコーIB-3型イオンコータで、1回の蒸着を次のような条件で行なった。電圧：1.4kV、電流：6mA、時間：3分間、ターゲット：Au-Pd(60:40)とし、膜厚は15nmである。

シリコンの超小型回路：金属保護カバーをグラインダーで削り取り超小型回路の表面を観察した。

鑄鉄：金属材料の疲労試験法にしたがい繰り返し応力を加え疲労破壊させ、その破面を観察した。

SEM観察は日本電子(株)製JcXA-840型走査電子顕微鏡を使用した。この装置の最高分解能は、加速電圧を35kVとして金の蒸着膜の島状構造を観察したときに4nmと得られている。試料の観察条件は特に炭素繊維(MPCF)の破面については同一試料、同一視野を無蒸着、1回蒸着(膜厚15nm)、2回蒸着(膜厚30nm)したものについて、それぞれに加速電圧を40, 30, 20, 10, 5, 2および1kVと変化させて観察した。また、シリコンの超小型回路と鑄鉄の破面については無蒸着で観察し、MPCFのときと同様に加速電圧を変化させて観察した。なお、ビーム電流は加速電圧が40~10kVのときの 2×10^{-11} A、5, ~1kVのとき 2×10^{-12} Aとした。

2.1.4 結果および考察

M P C F 破面の無蒸着のもの、一回蒸着、二回蒸着したものそれぞれを入射電子ビームの加速電圧を変えて撮影した S E M 像を Fig. 2.1.3~2.1.5 に示す。これらの像において蒸着の有無にかかわらず加速電圧の高い方ではコントラストが低く、のっぺらとした感じの像で大きな凹凸しか観察されない。しかし、加速電圧が低くなるに従いコントラストが高くなり小さな凹凸も観察され、分解能が向上するのがわかる。しかし、加速電圧が 1 kV になるとコントラストは高いが急激に像のぼけを生じ、分解能の低下が見られる。また、加速電圧が 10、20 kV では蒸着の有無によって多少異なるが、繊維断面周辺の $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の部分が異常に白く観察される。これは Fig. 2.1.6 に示すように、繊維周辺では、繊維の破断面方向から侵入してきた電子ビームが繊維内部で広がり、その広がった電子ビームによる二次電子が繊維側面より放出され、破断面からの二次電子と重ね合って検出されることによると考えられる。しかし、このことは繊維の周辺にあたかも異なった組織が存在するような錯覚を起こさせる。これらのことを考慮し Fig. 2.1.3~2.1.5 を観察すると、加速電圧の最適値は M P C F の場合、無蒸着で 2 kV、1, 2 回蒸着共に 5 kV となることがわかる。また、M P C F における蒸着の有用性はあまりなく、蒸着の手間がかかることを考えると無蒸着 2 kV で観察した方が良いと思われる。従って、同じ炭素原子から構成される炭素材料を高忠実度観察する場合の最適加速電圧は 2 kV 前後と判断できる。

Fig. 2.1.7 に超小型回路表面の観察結果を示す。また、加速電圧が 40, 2 kV のときの拡大した像を Fig. 2.1.8 に示す。Fig. 2.1.7 において加速電圧 40~20 kV のとき超小型回路が透き通って見えたり、回路やそのエッジが白く異常コントラストを起こしていることが観

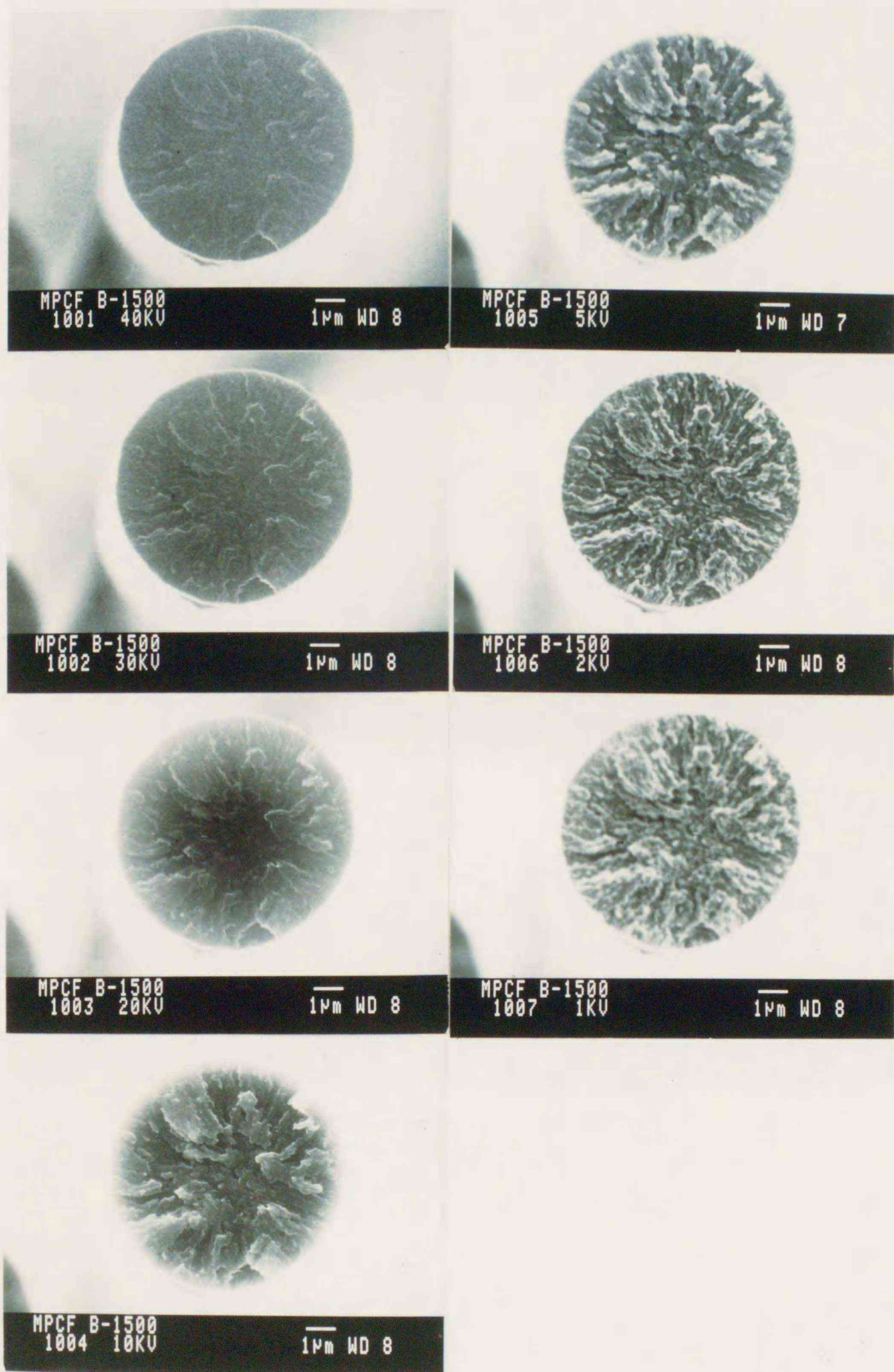


Fig. 2.1.3 1500℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維 (MPCF) の破断面を加速電圧 40, 30, 20, 10, 5, 2 および 1kV、同倍率、無蒸着の条件で観察した二次電子像。

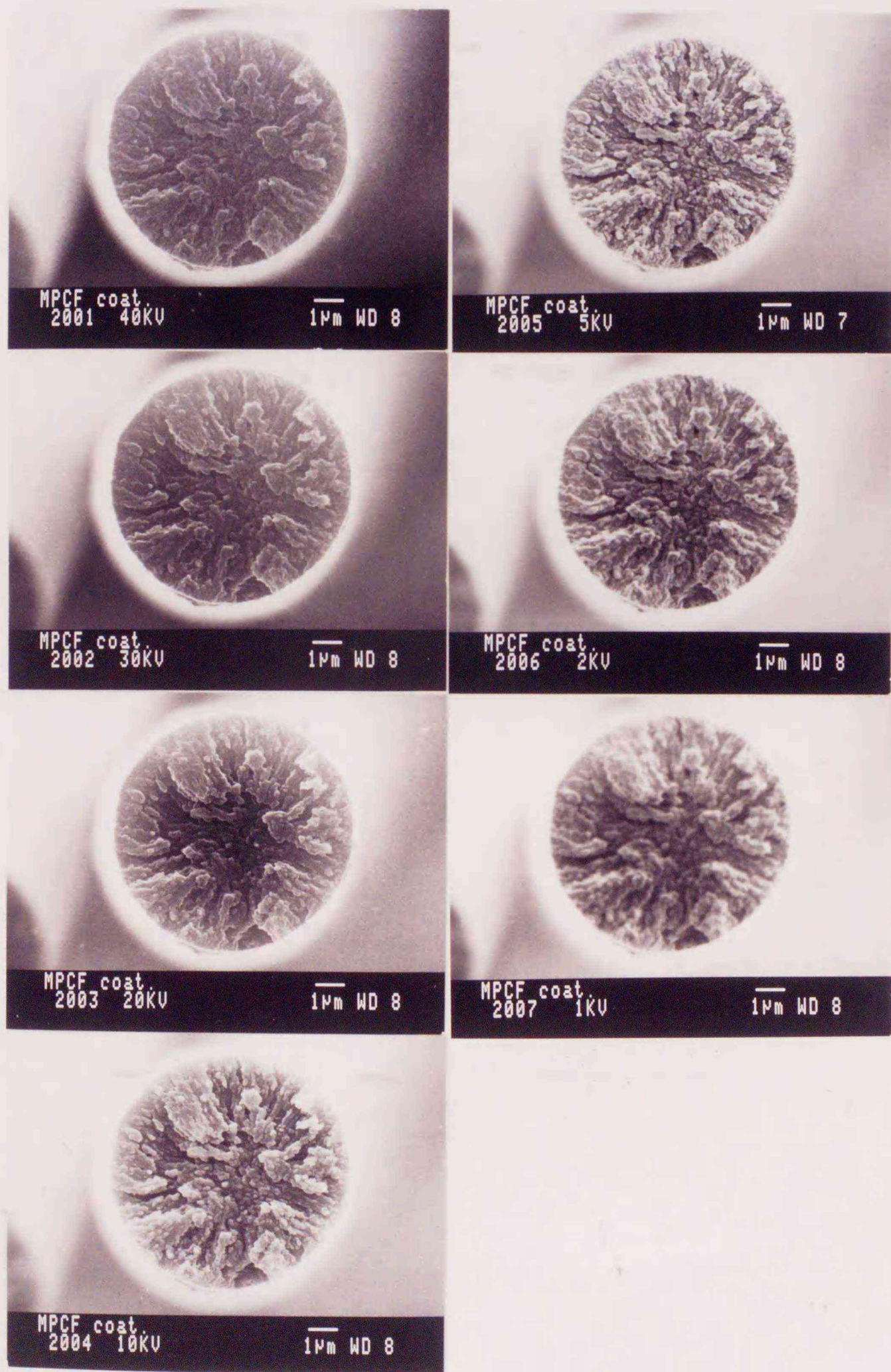


Fig. 2.1.4 Fig. 2.1.3で用いた同じ試料に1回蒸着 (Au-Pd, 厚さ 15nm) した試料を Fig. 2.1.3 と同一加速電圧、同倍率で観察した二次電子像。

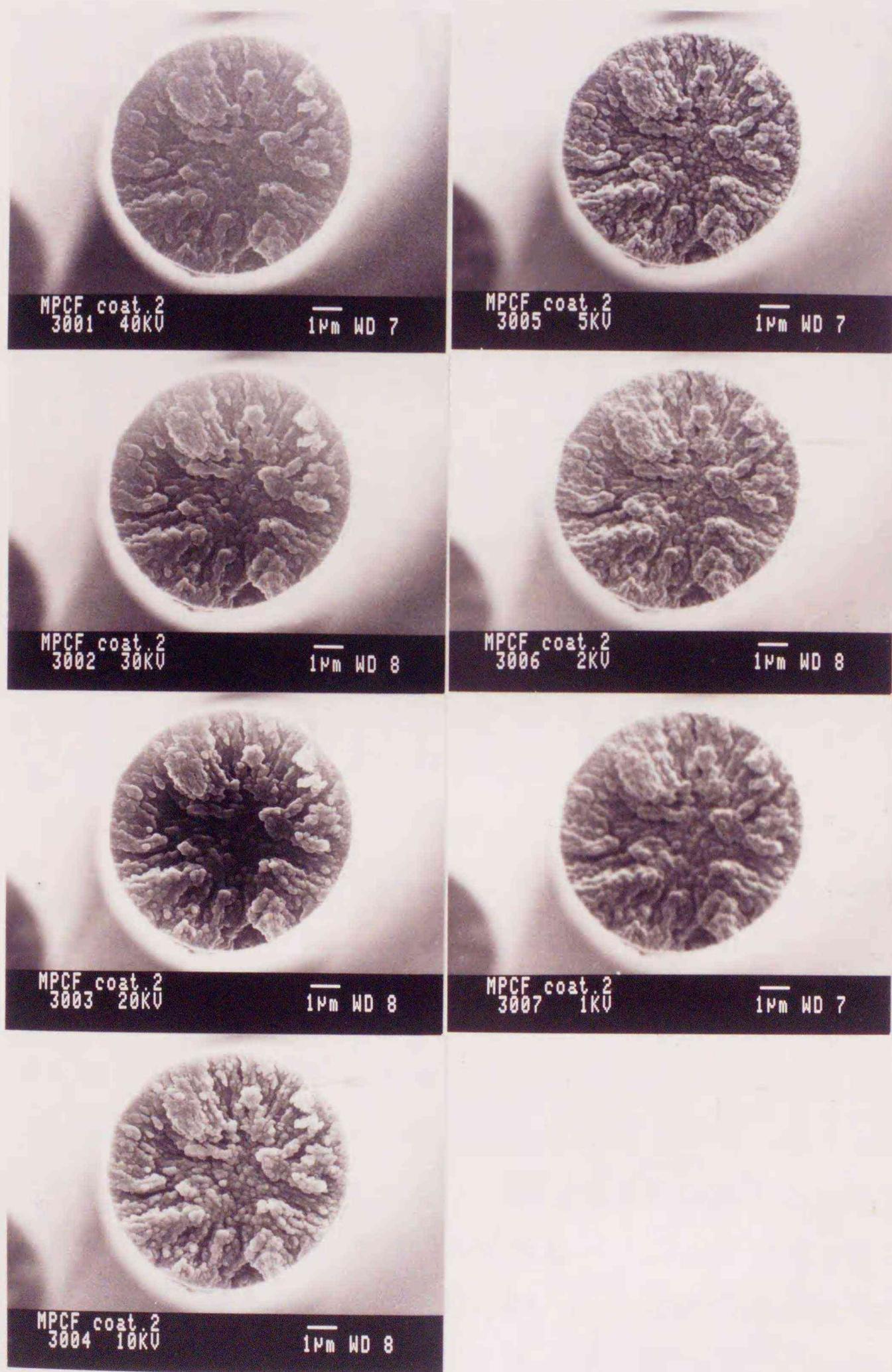


Fig. 2.1.5 Fig. 2.1.3で用いた同じ試料に2回蒸着 (Au-Pd, 厚さ 30nm) した試料を Fig. 2.1.3 と同一加速電圧、同倍率で観察した二次電子像。

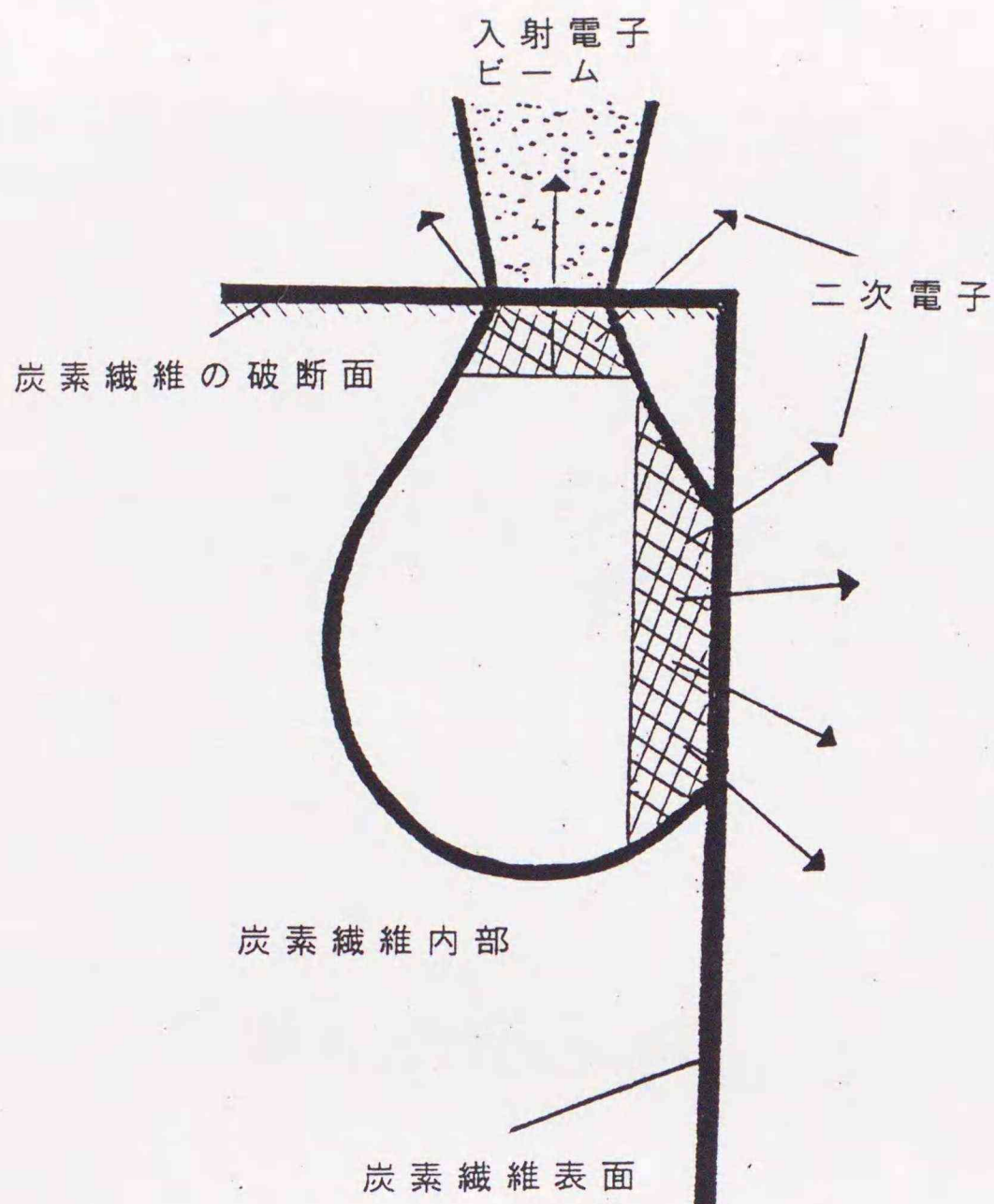


Fig. 2.1.6 炭素繊維破断面の縁近傍の二次電子放出に関する模式図。

察される。また、10, 5 kV と加速電圧を低くしても帯電による異常コントラストを生じ正確な表面の凹凸の情報が得られなかった。2, 1 kVでは異常コントラストも起こらず観察できた。ある程度高い倍率で観察することを考慮すると、超小型回路の場合も最適加速電圧は 2 kVであろう。Fig. 2.1.8に撮影倍率2000倍で加速電圧が40 kVと2 kVの場合の観察例を示す。40 kVに比べ2 kVの場合の方が明らかに表面の凹凸を忠実に再現していることがわかる。これらのことから、シリコンを主体とする超小型電子回路や集積回路などの観察のための最適加速電圧は2 kVであることがわかった。

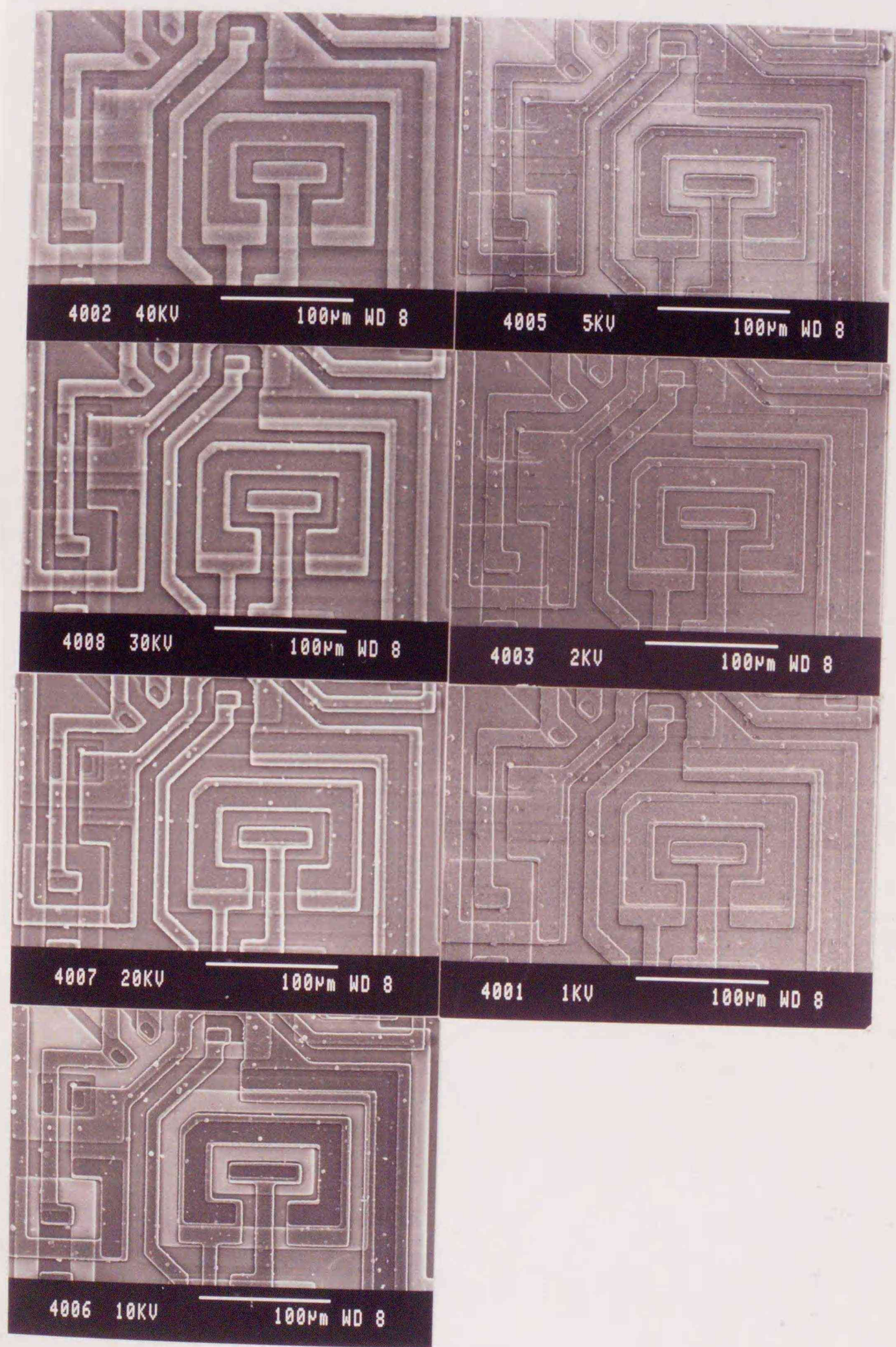


Fig. 2.1.7 超小型回路を加速電圧が40, 30, 20, 10, 5, 2および1 kV、同倍率、同一視野の条件で観察した二次電子像。

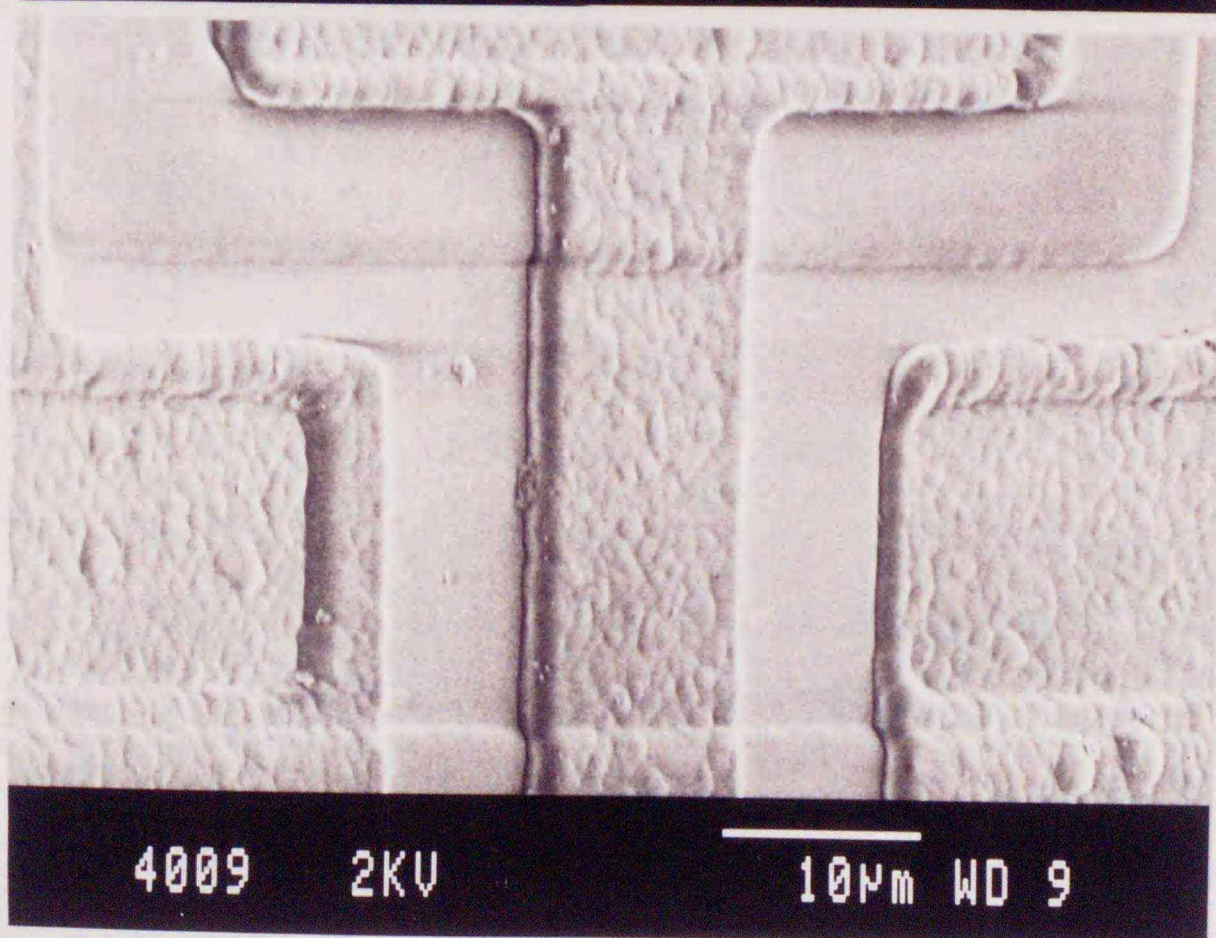
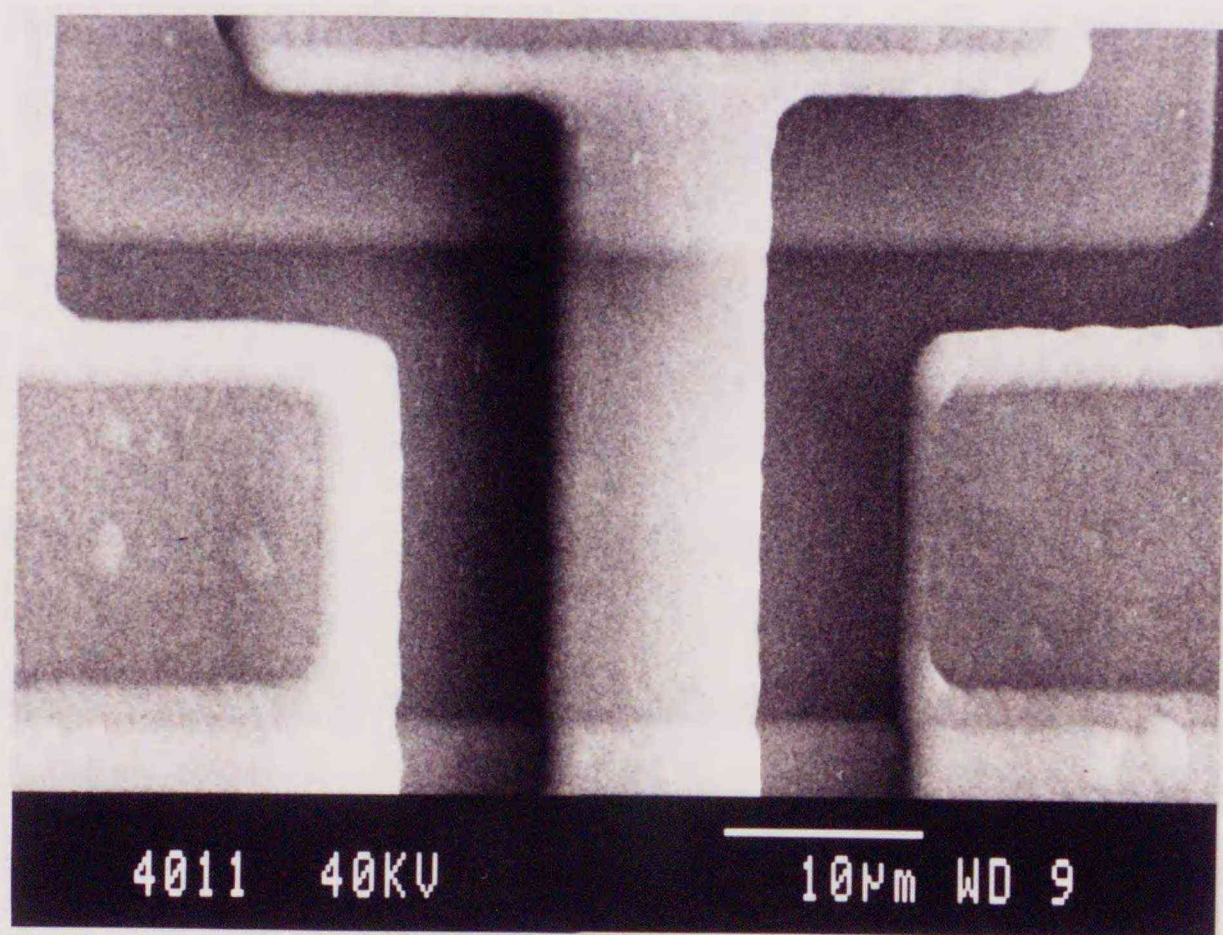


Fig. 2.1.8 Fig. 2.1.8で観察したシリコンの超小型回路を加速電圧が40 kVと 2 kVにおいて、さらに拡大して観察した二次電子像。

次に鑄鉄の破面の観察結果をFig. 2. 1. 9に示す。加速電圧40、30 kVで像を見ると、氷のように透き通って見え、表面の細かい凹凸が観察されない。特に、低加速電圧下で観察すると、像の中央上部の平らな部分の表面に細かい突起物が観察されるが、高加速電圧下ではそれはほとんど観察できない。また、20および10 kVにおいては、とがったエッジ部分が異常に光り、光った部分の細かい凹凸が消される。更に、加速電圧を下げて5および2 kVとなるとエッジの部分も光ることなく表面の細かい凹凸が非常によく観察でき、40および30 kVで観察できなかった中央上部表面の細かい突起も観察できる。ところが、1 kVまで加速電圧を下げるとMPCFのときと同様にぼけを生じ、分解能が極端に低下する。また、5 kVと2 kVを比べた場合5 kVのほうが像がシャープに見える。以上のことから、鑄鉄や鉄原子で構成される材料の場合、高忠実度観察のための最適加速電圧は5 kVとなる。

ここで試料としたMPCF、超小型回路、鑄鉄およびAu-Pd蒸着をそれぞれ炭素(C)、シリコン(Si)、鉄(Fe)および金(Au)と考え、試料密度をそれぞれ2, 2.3, 7.9, 19.3とし、Castaing[6]の求めた最大侵入深さ Z_m を表す関係式

$$Z_m = 0.033 (V_0)^{1.7} A / (\rho Z) \quad (\mu m) \quad (2-1-1)$$

を用いて、最大侵入深さを入射エネルギーに対してプロットすると、Fig. 2. 1. 10に示すようになる。ここで、 V_0 は加速電圧(kV)、 A は平均原子量、 ρ は平均密度、 Z は平均原子番号とする。加速電圧が40 kVのとき電子ビームの最大侵入深さはC、Si、FeおよびAuについてそれぞれ19, 16, 4.8および2.3 μm となり、10 kVでも電子ビームはそれぞれ最大深さ1.8, 1.5, 0.48および0.21 μm まで侵入する。Fig. 2. 1. 3~Fig. 2. 1. 9の観察結果から最適加速電圧のときの最大侵入深さを求めると、約0.1 μm であり、加速電圧の制御はすなわち最大侵入深さのであり、最適深さは物質によらずほぼ一定であるこ

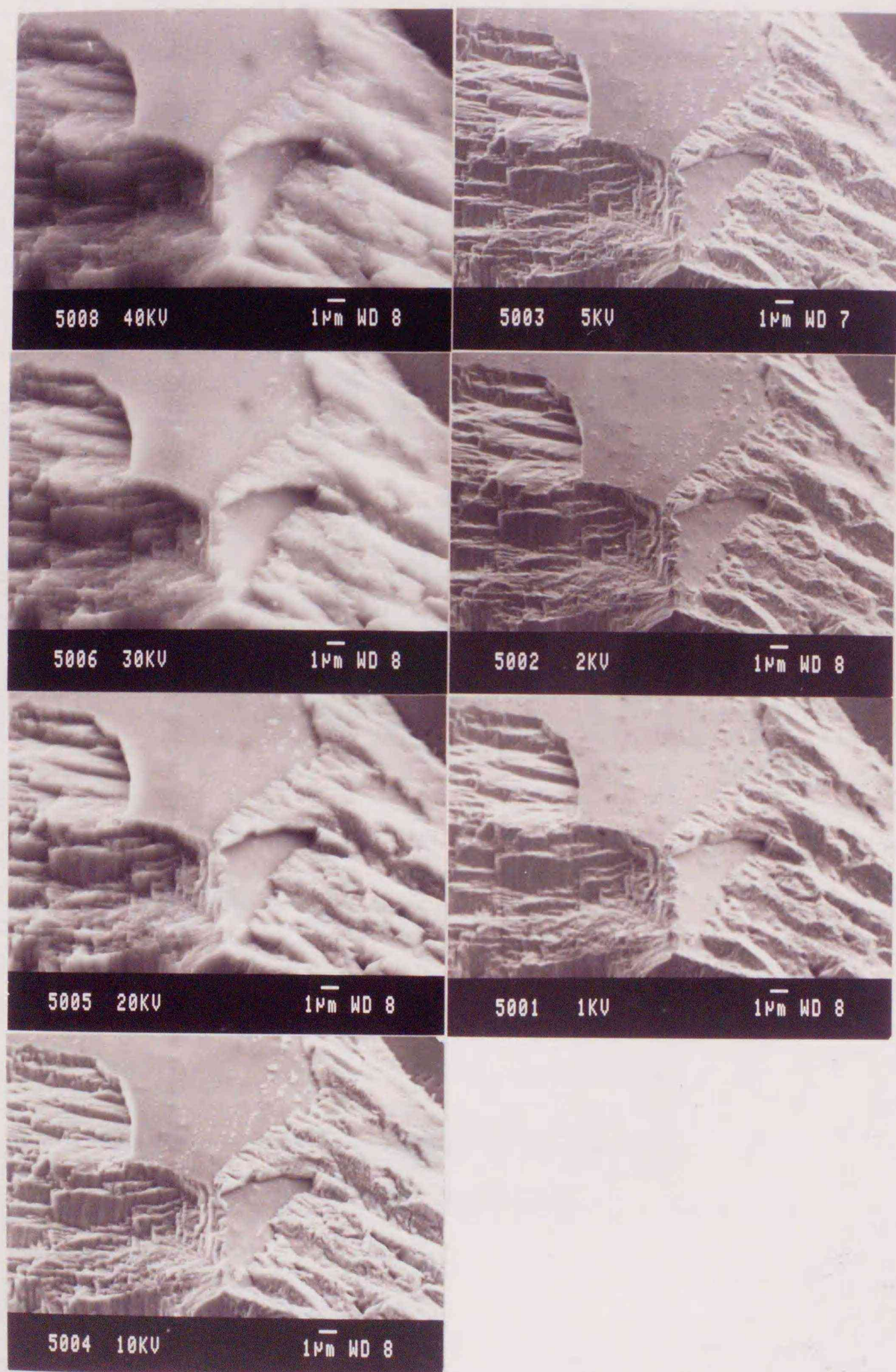


Fig. 2.1.9 鑄鉄破断面を加速電圧が40, 30, 20, 10, 5, 2および1 kV、同倍率、同一視野の条件で観察した二次電子像。

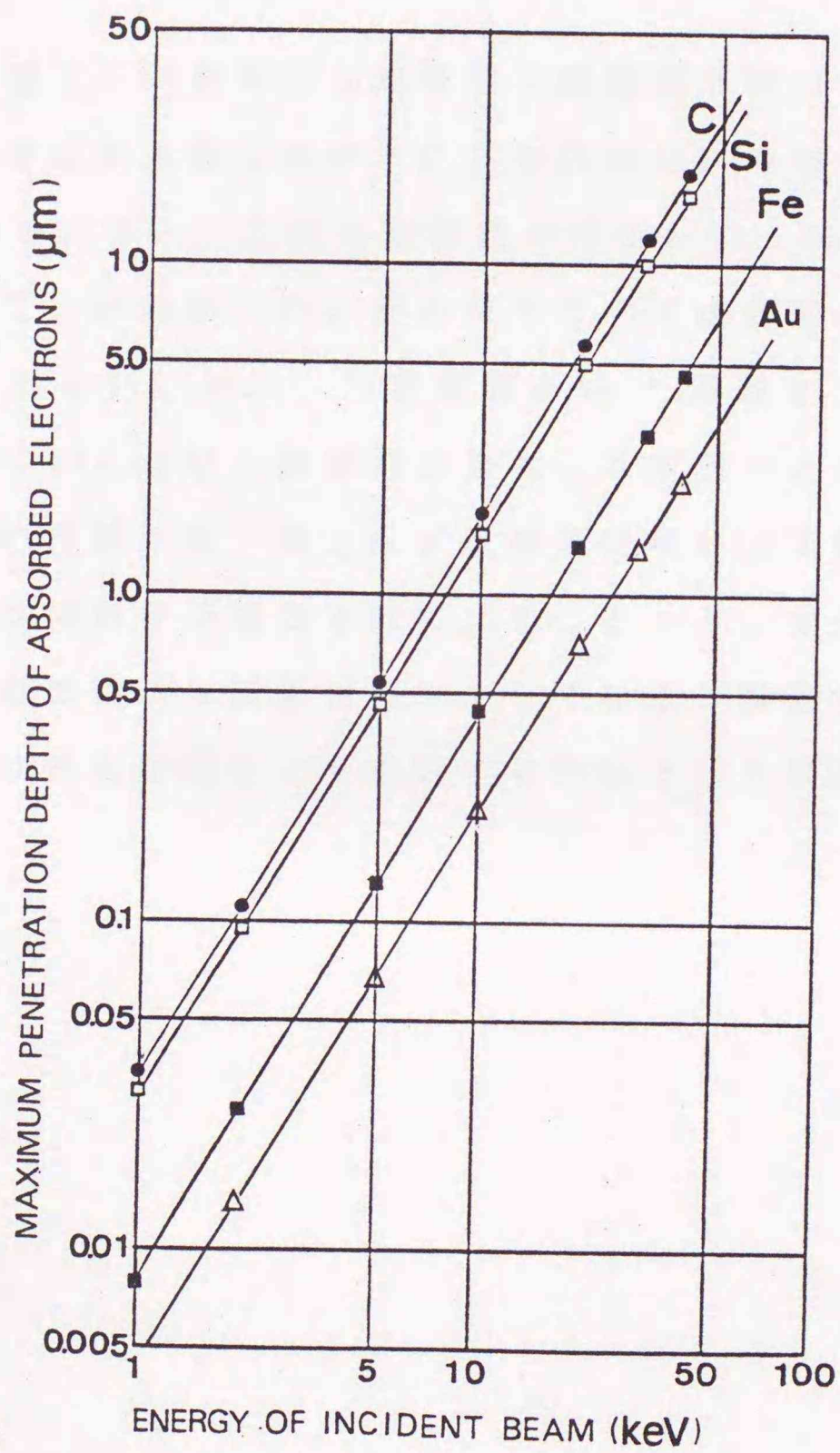


Fig. 2.1.10

炭素、シリコン、鉄、金に関する入射電子ビームのエネルギーに対する吸収電子の最大侵入深さの関係。

とを示している。

2.1.5 ま と め

低加速電圧で利用可能な走査電子顕微鏡で試料を高忠実度観察する場合、最適加速電圧はMPCFや炭素材料の場合、無蒸着で2 kV、シリコンを主体とした超小型回路の場合2 kV、鋳鉄や鉄材の場合5 kVであることがわかった。またMPCFの場合蒸着によるメリットは認められない。なお、炭素繊維もAu-Pd蒸着をした場合の最適加速電圧は5 kVとなり、鋳鉄材の場合とほぼ同一となった。

これらの結果から、ほとんどの炭素材料が炭素繊維と同様に99%以上の炭素原子で構成されていることから、加速電圧2 kVにおける高忠実度観察法は炭素繊維ばかりでなく、炭素材料一般においても、構造や微細組織などを検討する手段として有効であることがわかった。

[引用文献]

- [1] White J. L., Ng C. B., Buechler M. and Watts E. J. :15th
Biennial Conf. Carbon Extended Abstracts, p. 310 (1981)
- [2] Ng C. B., Henderson G. W., Buechler M. and White J. L. :16th
Biennial Conf. Carbon Extended Abstracts, p. 515 (1983)
- [3] Pickwick K. M. and Smith E. :Micron, 3, 224-273.
- [4] Wells O. C. : "Scanning Electron Microscopy" McGraw-
Hill Book Co. (1974) p. 124
- [5] OATLEY C. W. 原著、紀本静雄訳 : "走査電子顕微鏡、装置編"
(コロナ社、1976)
- [6] Castaing R. :Adv. Electron Phys. 13, 37 (1960)
- [7] Reed S. J. B. :In X-Ray Optics and Microanalysis, 4th
Intl. Cong. On X-Ray Optics and Microanalysis, eds.
Castaing R., Deschamps P. and Philibert J., Hermann,
Paris, p. 339 (1966)

2.2 微細組織観察のための試料調製法の検討

2.2.1 はじめに

前節では、炭素材料の表面や破断面の高忠実度観察を行なうための観察条件を明らかにした。しかし、一般に日常扱っている炭素材料の表面は、汚れや他物質との接触により微細組織を反映してゐるような凹凸を示してゐるとは限らない。また異方性や特徴のある微細組織を持つものは、その表面の観察だけではそれらを捕えることができない。そこで、試料である炭素材料が持つ微細組織や特徴を反映した破断面を調製することが必要がある。特に炭素材料のなかでも炭素繊維のような細い繊維や黒鉛構造が発達し異方性の強い繊維、さらに黒鉛層面が高度に配向した高配向性黒鉛などの破断面を観察する場合、微細組織を反映した破断面を作るのは困難であり、適切な破面調製法の開発も、一つの重要な課題である。

そこで本節では、黒鉛化した炭素繊維、黒鉛化してない炭素繊維および高配向熱分解黒鉛(HOPG)を試料として選び、炭素繊維では繊維軸に、HOPGでは層面にほぼ垂直で、微細組織を反映した破断面を調製する方法を検討した。

2.2.2 試料調製法

黒鉛化した炭素繊維試料としてベンゼンを気相熱分解して生成した気相成長炭素繊維を3000℃の温度でアルゴン気流中30分処理した気相成長黒鉛繊維(VGGF)を、黒鉛化してない炭素繊維としてメソフェーズピッチ系炭素繊維(P-25W)、およびHOPGは残留抵抗比(rrr)が2.8のものを用了。

破断面調製は単純にナイフで破断する方法(方法1)と下記の(1)から(8)に述べ、かつFig. 2.2.1に示すような手順で行なう方法(方法2)の二方法で行なった。

- (1) 上下の面が平滑な金属ブロック M を用意する。
- (2) M を液体窒素中に浸漬して液体窒素温度まで冷却する。
- (3) M を取り出し、M の上面に試料をのせる。
- (4) M 上の試料にアセトンの小滴を滴下する。
- (5) アセトンが固化したら、試料ごと M を液体窒素中に浸漬する。
- (6) 液体窒素中 M 上で、アセトンで包埋した試料を鋭い刃によって破断する。
- (7) M を取り出し、破断したアセトン包埋試料のみを、冷却していない別の金属ブロック N 上に素早く移し、乾燥させる。
- (8) N 上に残った観察用試片を走査電子顕微鏡試料台に導電性塗料によってほぼ垂直に固定する。

観察は日本電子製 J C X A - 8 4 0 型 S E M を使用し、前節 2 . 1 で求めた最適加速電圧 2 k V で行った。

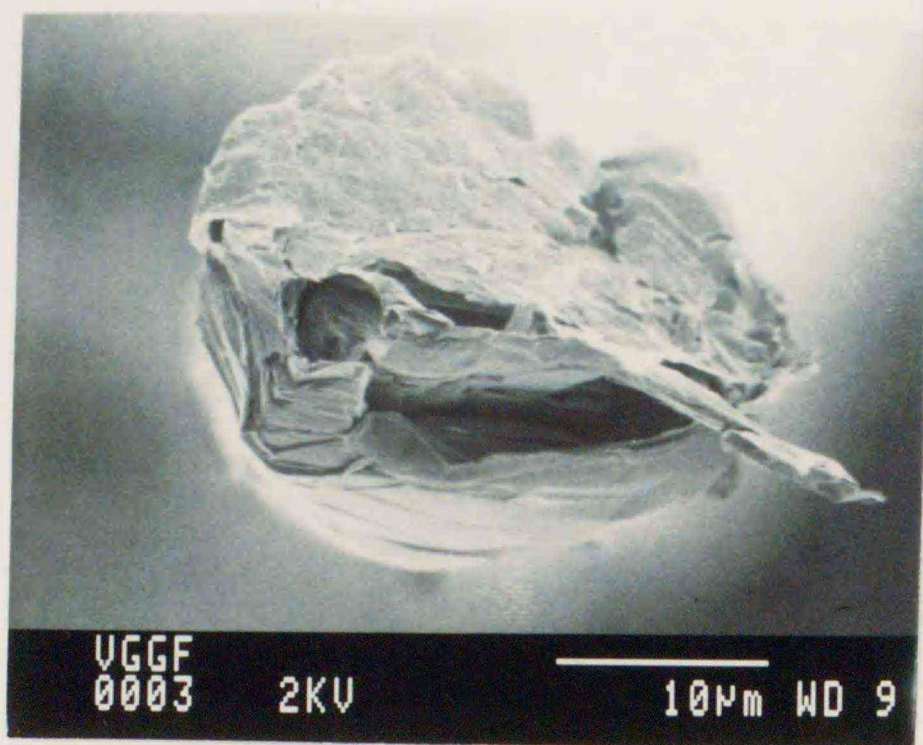
2.2.3 結果および考察

方法 1 および方法 2 で調製した試料の破断面の二次電子像を Fig. 2.2.2 および Fig. 2.2.3 に示す。

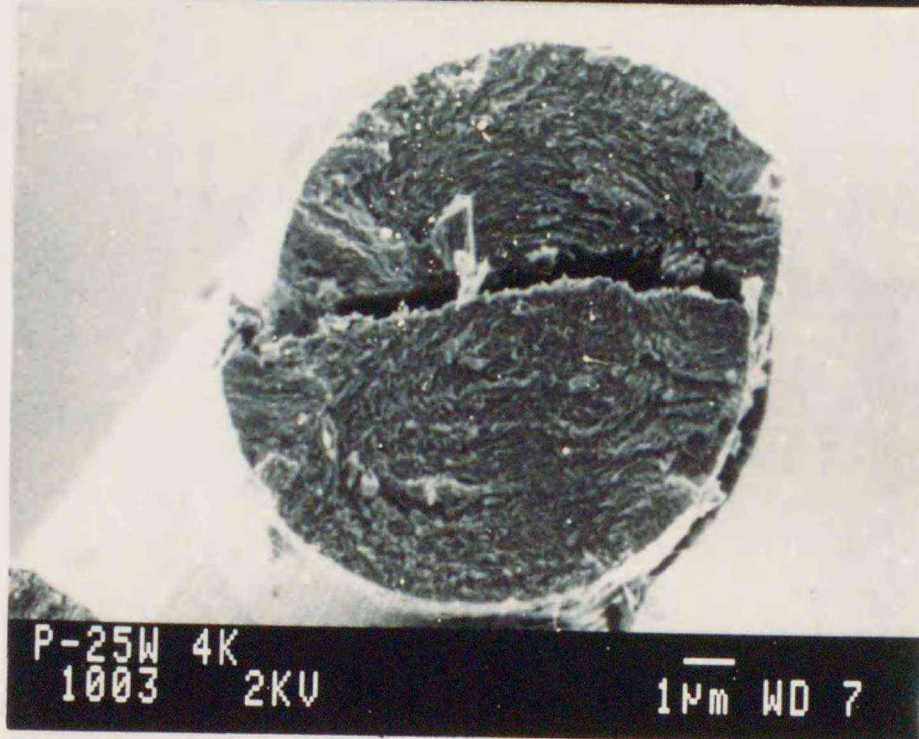
方法 1 で調製した試料の破断面は本来の組織は観察されず、ナイフの刃によって潰されたような破断面像が観察された。

一方、方法 2 で調製した試料の破断面は V G C F が年輪状模様を多角形化した組織、P - 2 5 W がランダムな組織および H O P G が面配向組織に対応した平行縞がそれぞれ観察された。V G C F の角ばった組織は熱処理により黒鉛化が進み多角形化したもので、繊維表面の観察や磁気抵抗の異方性測定 [1] から推定される組織であり、破断時に変形したものではない。また、P - 2 5 W および H O P G も後の第 3 章で述べるが、それぞれ試料の微細組織を反映した破断面として矛盾しない。

(a)



(b)



(c)

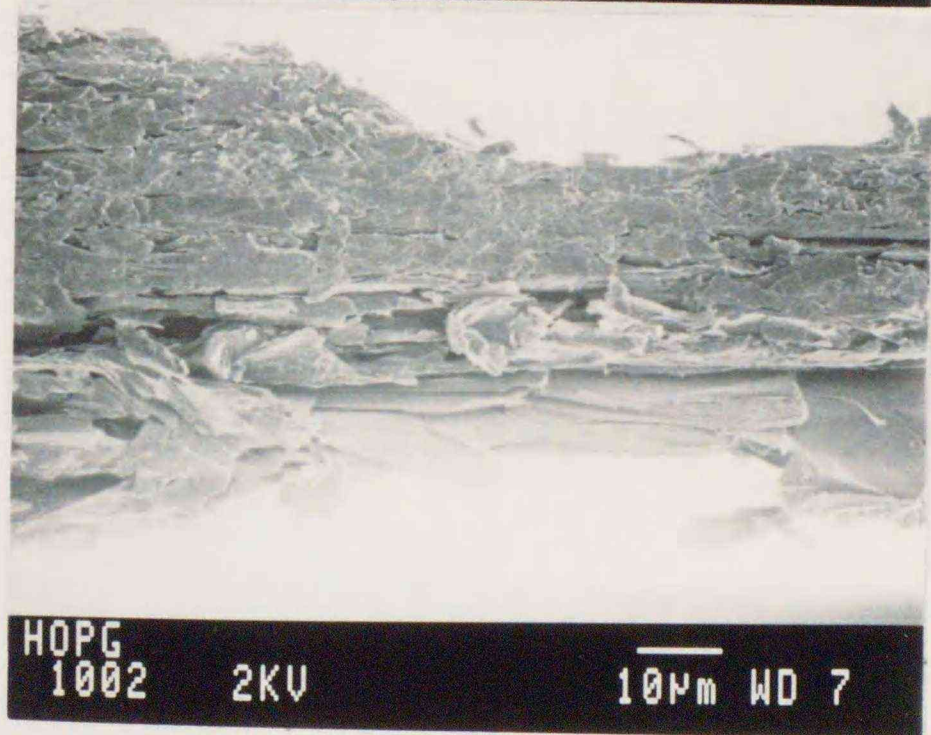
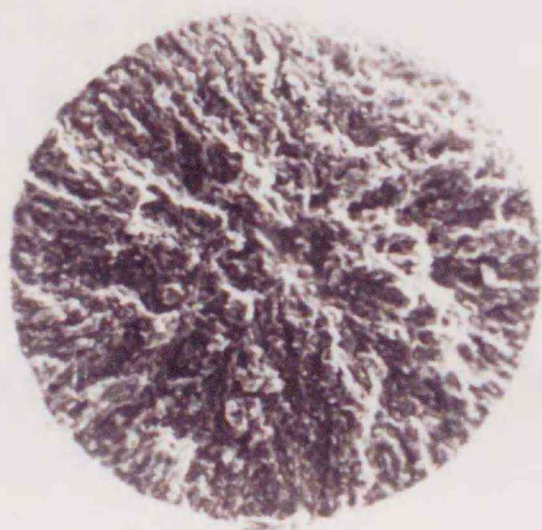


Fig. 2.2.2 室温下でナイフを用いて破断した試料の破断面(方法1)
(a) V G C F (b) P - 2 5 W (c) H O P G

(a)



(b)



(c)

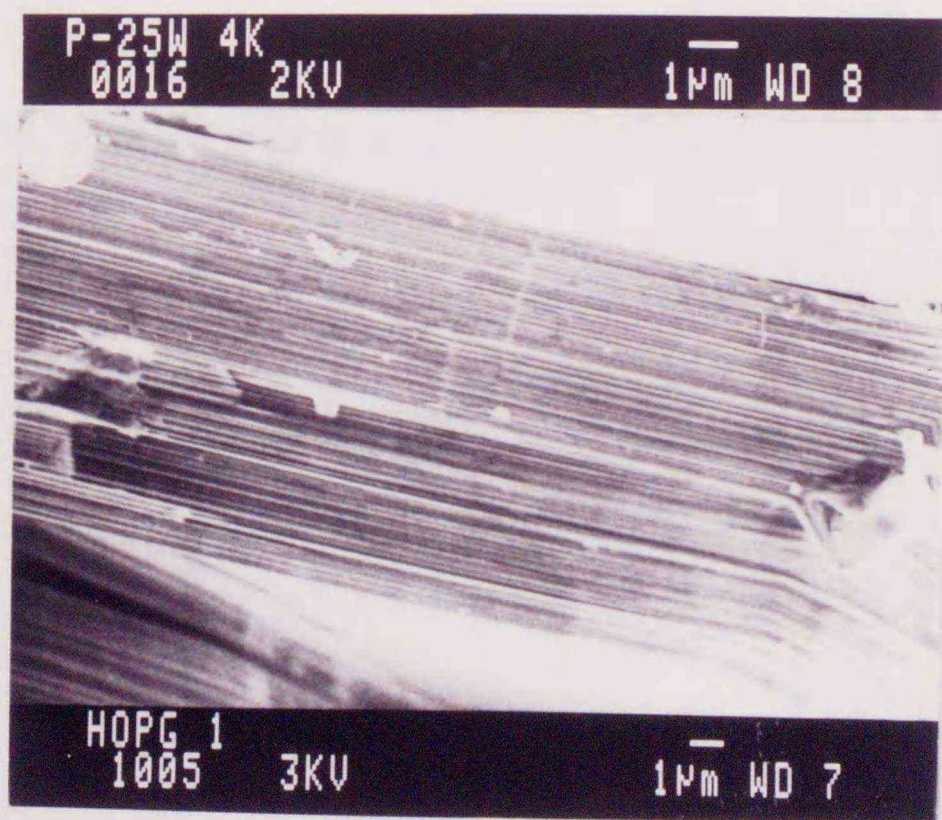


Fig. 2.2.3 液体窒素中で試料をアセトンと共に凍結、固化し、それらをナイフで同時に破断した試料の破断面(方法2)
(a) V G C F (b) P - 2 5 W (c) H O P G

したがって方法2はナイフで破断できる小さな試料であれば、黒鉛化したものから黒鉛化していないものまで、広い範囲の炭素材料からSEM用試料を調製するために有効であると云える。さらにアセトンで凍結包埋するため樹脂包埋と同じ効果があることから膨張黒鉛の様な変形しやすい試料の破断にも利用できる。

方法2が炭素材料のSEM観察用試料を調製するために有効である理由の一つに試料を液体窒素(-200℃)に浸漬することで試料が脆くなり破断しやすくなることである。また、包埋材としてアセトンを選んだ理由は炭素材料とぬれやすく、液体窒素温度で硬く固化し、沸点が低いため蒸発しやすいためである。

2.1.4 ま と め

炭素繊維の微細組織を観察するための試料調製は、液体窒素を用いて試料をアセトンで包埋固化し、アセトンの破断を介して試料を破断する方法が有効であった。ナイフで破断できる小片試料であれば黒鉛化したものから黒鉛化していない炭素材料や、膨張黒鉛の様な変形しやすい試料の破断面調製にも有効であった。

[引用文献]

- [1] Hishiyama Y., Kaburagi Y. and Yoshida A.: Proceedings of International Symposium of Carbon Fibers, Sciences and New Application of Carbon Fiders, Toyohashi, p.21 (1984)

2. 3 二次電子観察による長さおよび面積の精密測定

2. 3. 1 はじめに

2. 1 で示したように炭素繊維の形状や断面組織は低加速電圧の S E M を用いエッジ効果を最小限にいくとめて観察することにより明瞭に把握することができる [1, 2]。一方、炭素繊維 1 本の電気抵抗率やヤング率を正確に得るためには、その長さや断面積の測定が重要であるが、精度高い測定をし難いのが現状である。炭素繊維が約 $10\ \mu\text{m}$ の直径を持つことから、その断面測定には S E M が適していると考えられる。しかし、S E M は光学顕微鏡と異なり一定の焦点距離を持たないことと、焦点深度が深いために正確な倍率を確定することが難しく、長さや断面積が正しく測定されたか否かの疑問が常につきまとう [3]。

そこで、本節では、まず S E M の公称倍率の精度について検討し、さらに、炭素繊維の長さや断面積についての精度の高い測定法や基準試料の調製法について検討した。

2. 3. 2 走査電子顕微鏡観察における公称倍率の精度の検討

S E M の倍率 M は 1 章の Fig. 1. 2. 7 で示したように試料上の電子線の走査幅 A とブラウン管上の映像幅 B の比 ($M = B / A$) によって与えられる [3-8]。しかし、Fig. 2. 3. 1 に示すように対物レンズから試料までの距離 (working distance, WD) を変えれば当然走査幅 A が変化するために倍率も異なってくる [3, 4]。現在使われている S E M 装置の公称倍率、あるいはスケール、の表示方法を大別すると、ある定められた WD だけしか倍率の保証をしない WD 固定方式と、試料が移動可能な WD の $1\ \text{mm}$ ごとに倍率の保証をしている WD 可変方式の 2 方式がある。 WD 固定方式の場合、試料の観察表面が定められた WD から大きくずれたときには倍率に大きな誤差を生

じる可能性がある。旧型のSEMや簡易型SEMはWD固定方式がほとんどであるが、新型のSEMはWD可変方式が多く採用されている。そこで、WD固定方式と可変方式のSEMの公称倍率の精度を検討するため、長さの基準となる試料として光学用の回折格子(600本/mm、誤差 $\pm 0.5/600$ 本)のレプリカを作成し長さの基準試料とし、それをWD固定方式および可変方式の2台のSEMによって観察した。なお、レプリカはアセチルセルロースのフィルムを酢酸メチルで溶かし、回折格子上に張り付けて型をとり、Au-Pd蒸着を行うことによって作成した。

Fig. 2.3.2に回折格子を観察した例を示す。装置は旧型のJSM-U3(WD固定方式)と新型のJCXA-840(WD可変方式)の2台のSEMを使用した。回折格子の観察は次に示すようにWDをそれぞれ変化させて行った。JSM-U3の場合は倍率の保証されているWD(13および32mm)と、それから ± 2 mmずらしたWD(11, 15および30, 34mm)の試料位置において公称倍率4000および8000倍で観察した。また、JCXA-840の場合はWD表示8, 15および39mmのそれぞれで、焦点合わせが可能な最小と最大のWD具体的にはWD表示8mmの場合には8.03と9.06mm、表示15mmの場合には14.95と16.02mm、さらに39mmの場合には37.20と41.54mmにおいて公称倍率4000および8000倍で観察した。写真はネガ付きポラロイドを使用し、写真上の倍率は2000および4000倍で、その長さの測定はノギス(総合誤差 ± 0.08 mm)を使用した。

その結果を Fig. 2.3.3および2.3.4と Table 2.3.1および2.3.2にまとめた。また、Fig. 2.3.5にそれぞれの装置のWDに対する公称倍率の誤差を示す。

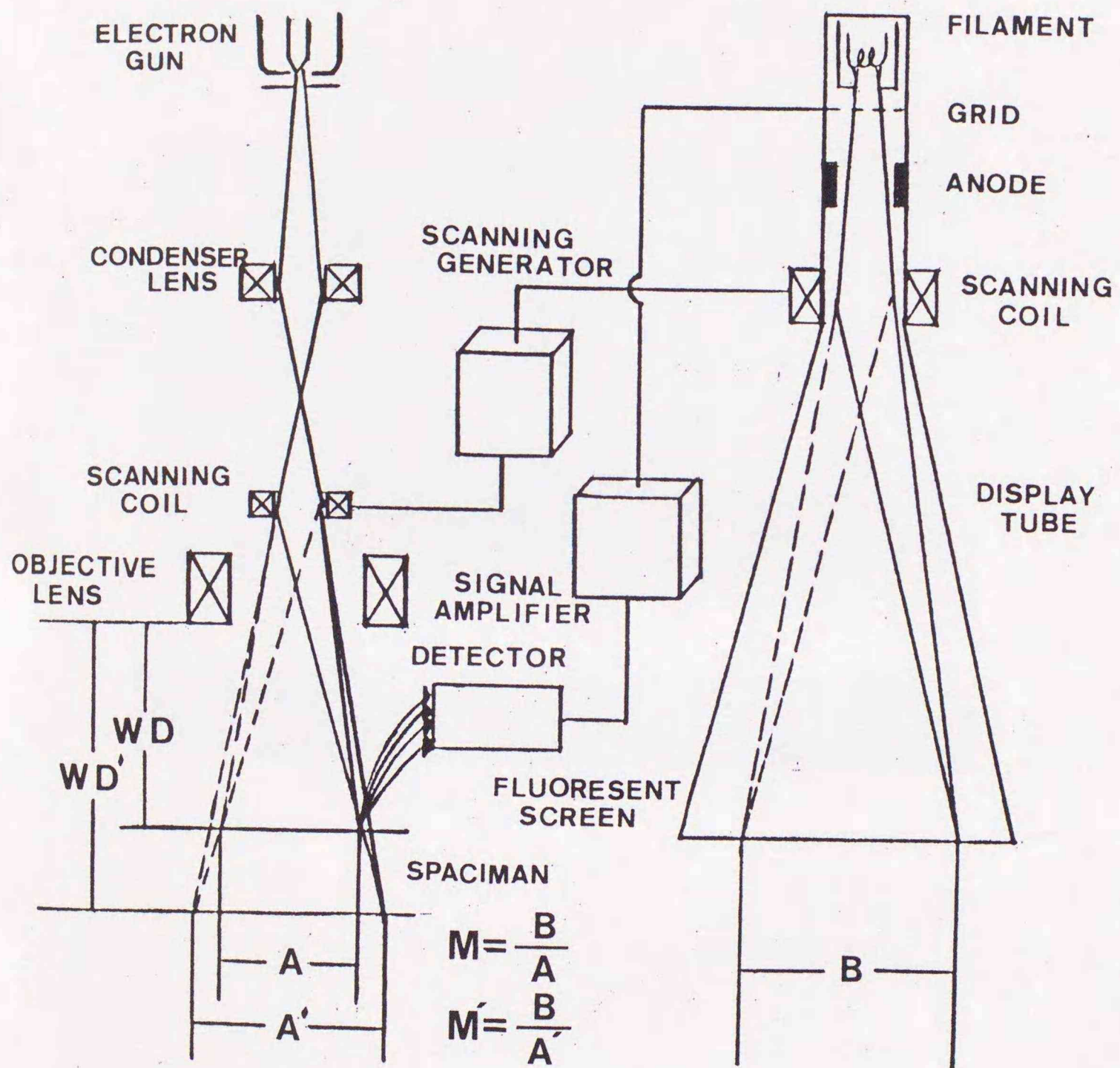


Fig. 2.3.1 SEMにおける作業距離WDと倍率の関係

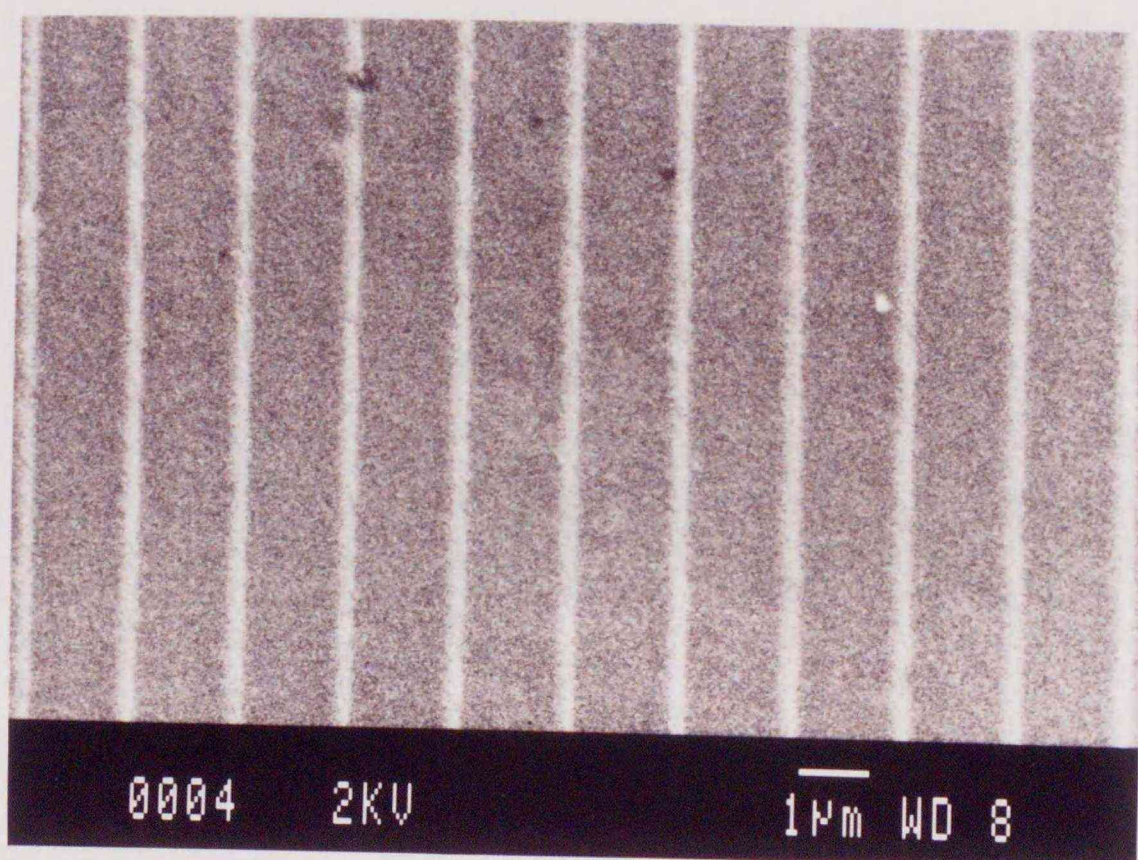


Fig. 2.3.2 回折格子のレプリカのSEM写真の一例

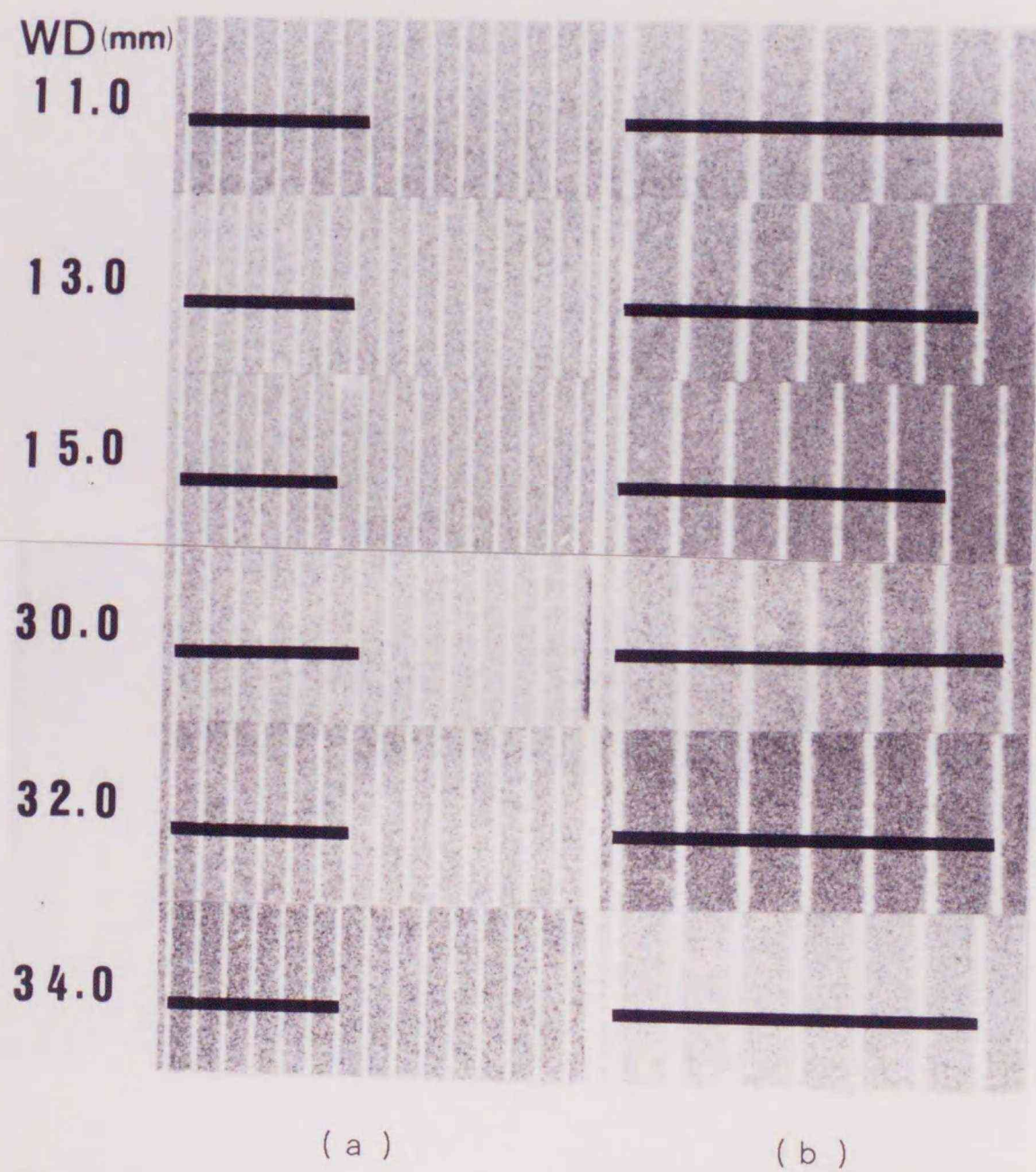


Fig. 2.3.3 旧型のSEM(JSM-U3)による作業距離WDを変化させたときの回折格子観察結果。
観察倍率4000倍(a), 8000倍(b)

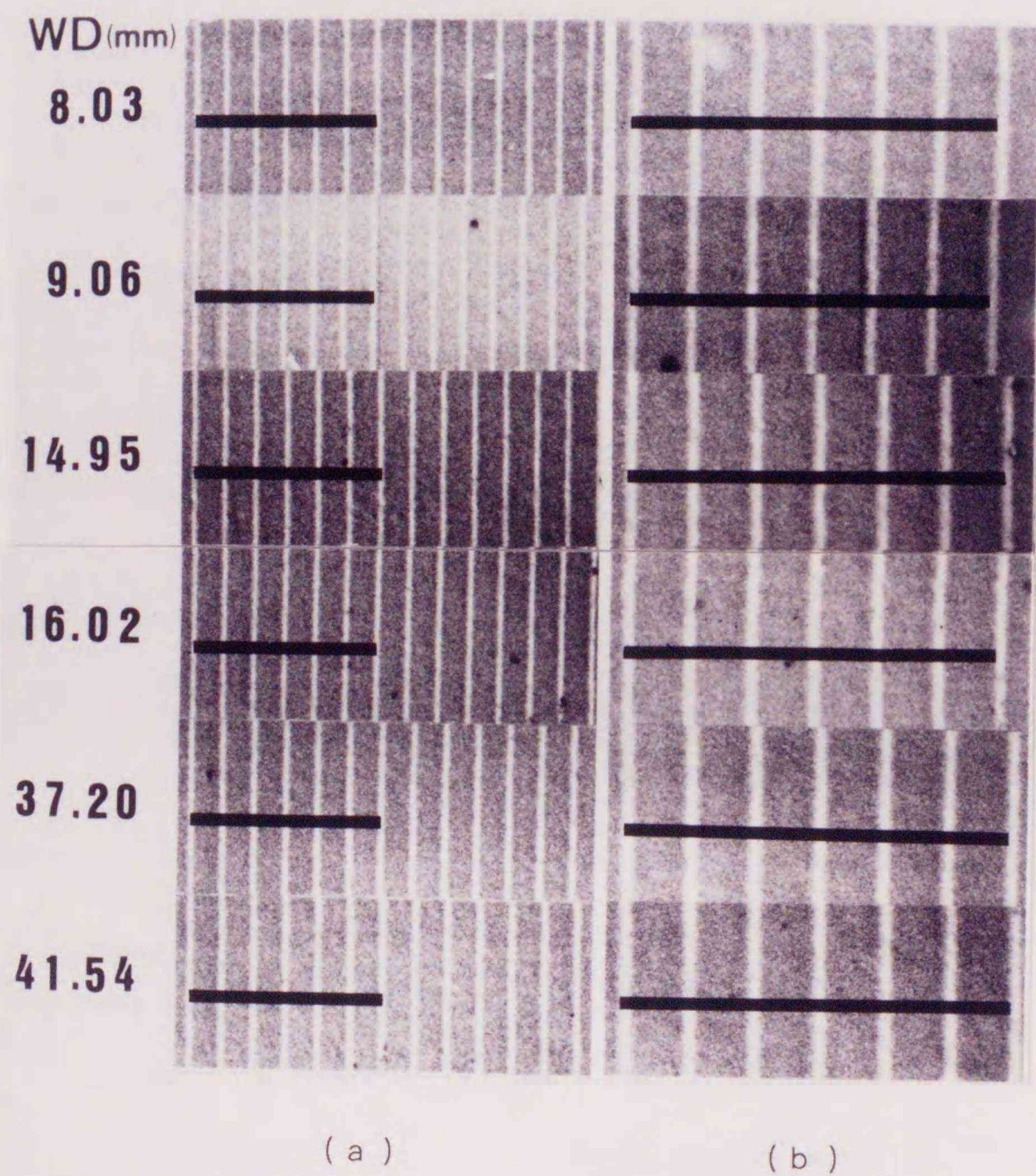


Fig. 2.3.4 新型のSEM (JCXA-840) による作業距離WDを変化させたときの回折格子のレプリカの観察結果。
観察倍率4000倍 (a), 8000倍 (b)

Table 2.3.1 Fig. 2.3.3のそれぞれの写真における第1番目から第7番目の白線までの間隔(D)を作業距離WDの関数として測定した結果。Table中の倍率は写真上での倍率であり、カッコ内の数値倍率はディスプレイ上の公称倍率また、WDは顕微鏡装置の公称値を、WD*は実際に用いたWD値を示す。

倍率	WD (mm)	13			32		
	WD* (mm)	11.0	13.0	15.0	30.0	32.0	34.0
X2000 (X4000)	D (mm)	20.45	19.35	17.85	20.20	19.90	19.20
X4000 (X8000)	D (mm)	41.70	39.25	36.05	42.90	41.85	40.20

Table 2.3.2 Fig. 2.3.4のそれぞれの写真における第1番目から第7番目の白線までの間隔(D)をWDの関数として測定した結果。表中の符号はTable 2.2.1と同じ。

倍率	WD (mm)	8		15		39	
	WD* (mm)	8.03	9.06	14.95	16.02	37.20	41.54
X2000 (X4000)	D (mm)	19.97	19.39	20.50	19.87	21.12	20.95
X4000 (X8000)	D (mm)	39.70	39.22	40.48	42.34	42.34	41.75

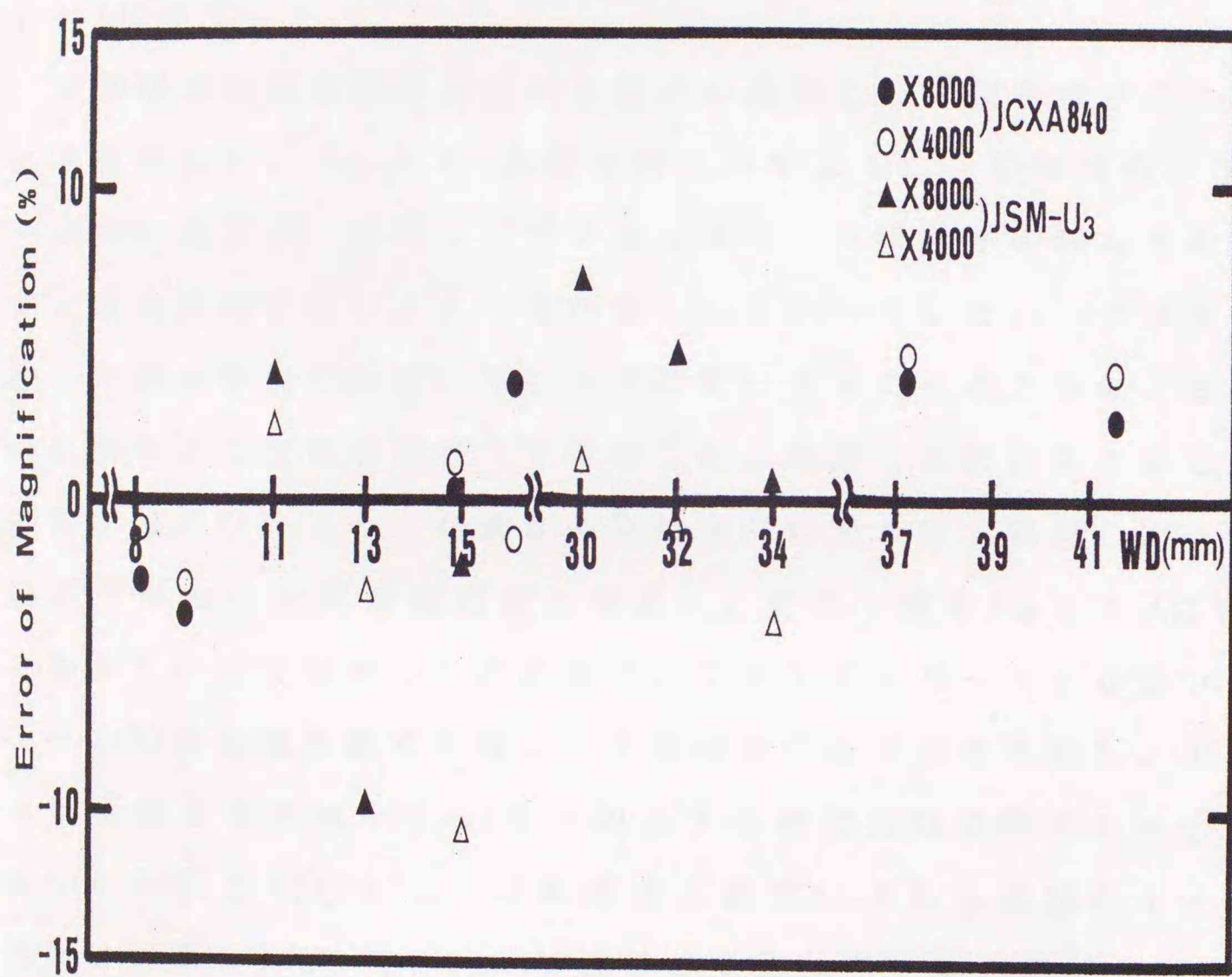


Fig. 2.3.5 J S M - U 3 と J C X A 8 4 0 における W D に対する倍率のばらつき。

2.3.3 長さ と 面積 の 測定

炭素繊維の長さを精度良く測定するために、上記レプリカと同様に金属直尺（1級、誤差 $\pm 0.065\%$ 、以下、直尺という。）のレプリカを作成し、電気測定が終わった炭素繊維のごく近傍に置き、SEMで同時に観察して、長さの測定を行った。その配置の一例をFig. 2.3.6に示す。

炭素繊維の断面積の測定には長さの基準として回折格子のレプリカを使用した。Fig. 2.3.7の模式図に示すように、観察用のレプリカは薄い金属板に両面テープで張り付け、回折格子の刻んである方向と直角方向に鋭いナイフで切断したものをを用いた。レプリカの切断した部分を炭素繊維の断面とほぼ同じ高さになるように、SEMの試料台上に実体顕微鏡下で装着した。装着した試料を出来るだけ振動を与えないように走査電子顕微鏡内に挿入して観察した（以下のような方法を同時観察法と呼ぶ）。その一例をFig. 2.3.8に示す。このようにして観察した炭素繊維の断面写真をパーソナルコンピュータの画像処理装置で処理し、炭素繊維の断面積を求めた。求め方は回折格子6本分（ $10\mu\text{m}$ ）を一辺とする炭素繊維の断面を含む正方形（ $100\mu\text{m}^2$ ）を100%とし、炭素繊維の断面が占める面積率を求め断面積に換算した。Fig. 2.3.9に面積率を求めた一例を示す。

実際には上に記したような試料調製は時間と高度な技術を要し実用的ではないので、WDの微調整つまみがあるSEMでは、次の要領で行うことができる。試料調製は同一試料台の上に試料と回折格子のレプリカを装着し、炭素繊維の断面とレプリカがおおよそ同じ高さになるように調整する。観察は、まず炭素繊維の観察をおこない、写真を撮る。つぎに、対物レンズ（焦点）を固定したまま観察視野をレプリカ上に微動つまみで移動し、さらにWD微調整つまみで試料の高さを調整し焦点を合わせ写真を撮る。このようにして観

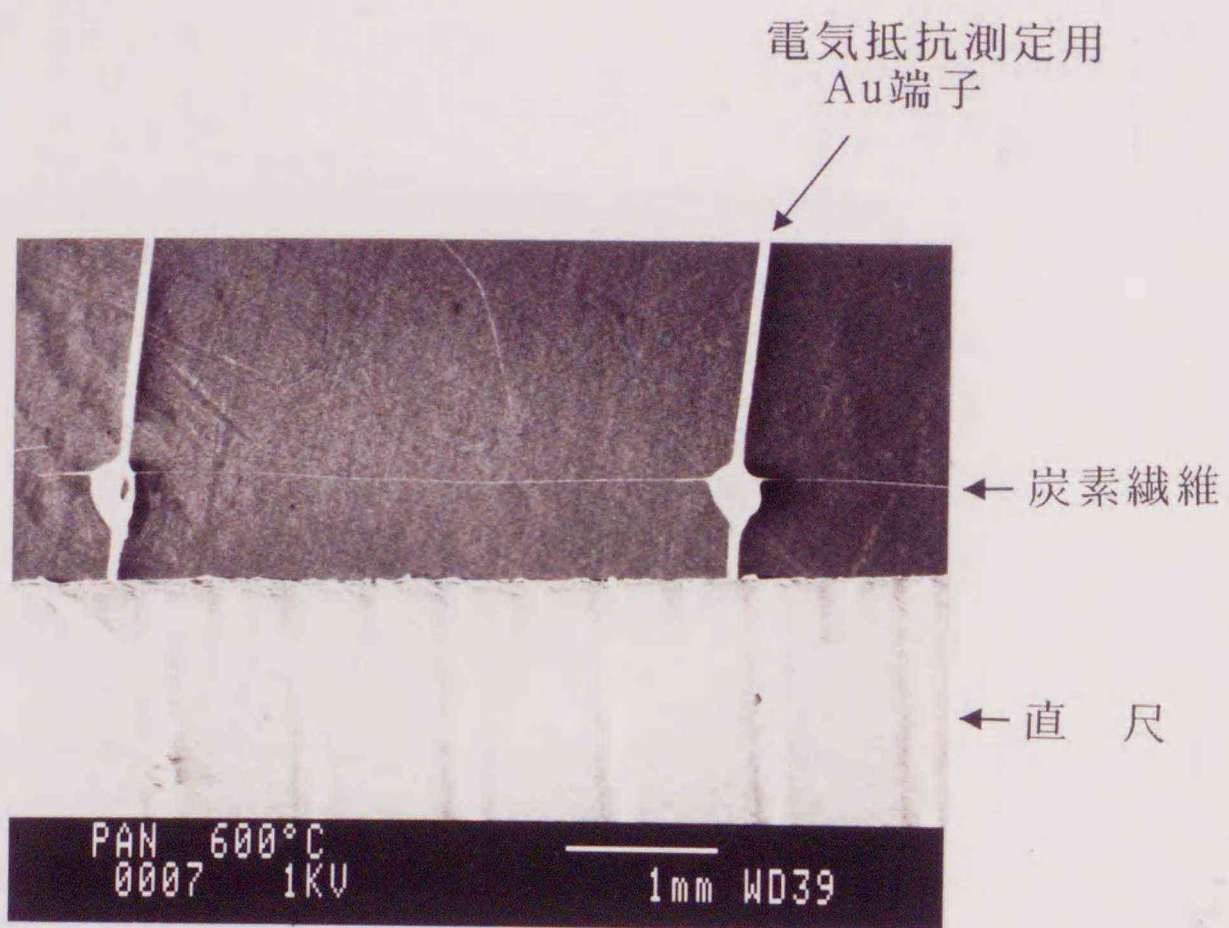


Fig. 2.3.6 電気抵抗測定用炭素繊維試料の長さの測定

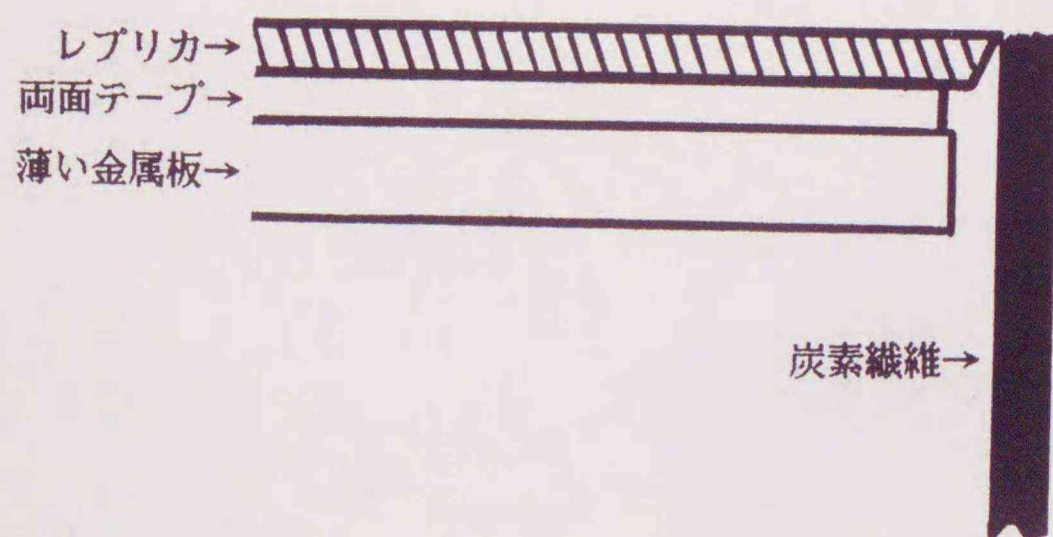


Fig. 2.3.7 同時観察法における時の回折格子のレプリカと炭素繊維の位置関係

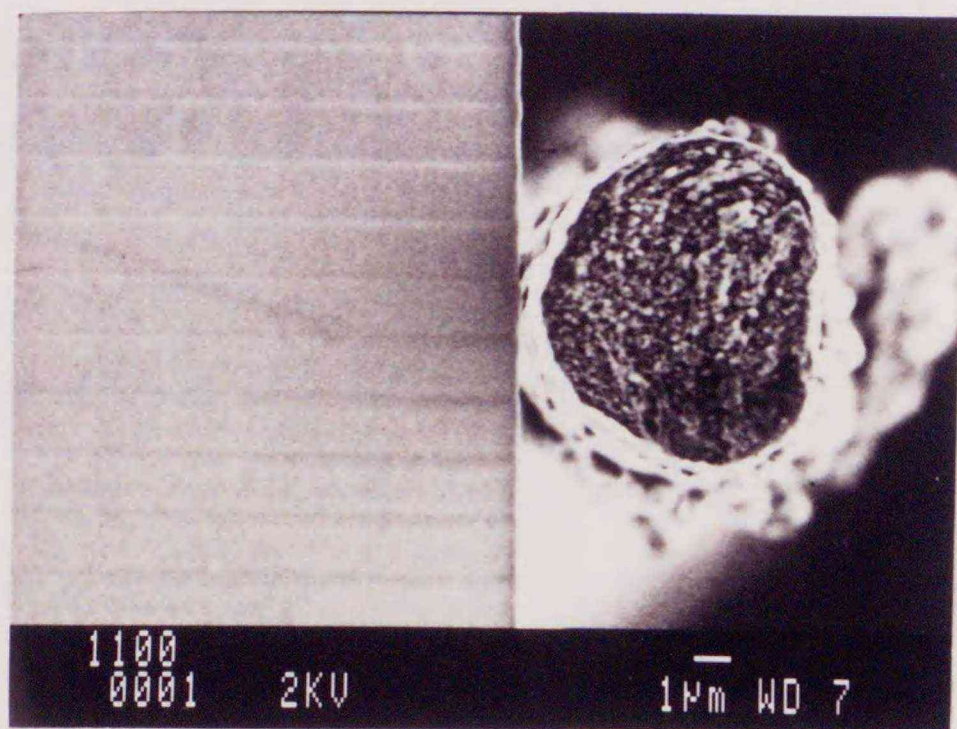


Fig. 2.3.8 SEMによる炭素繊維断面と回折格子のレプリカとの同時観察。

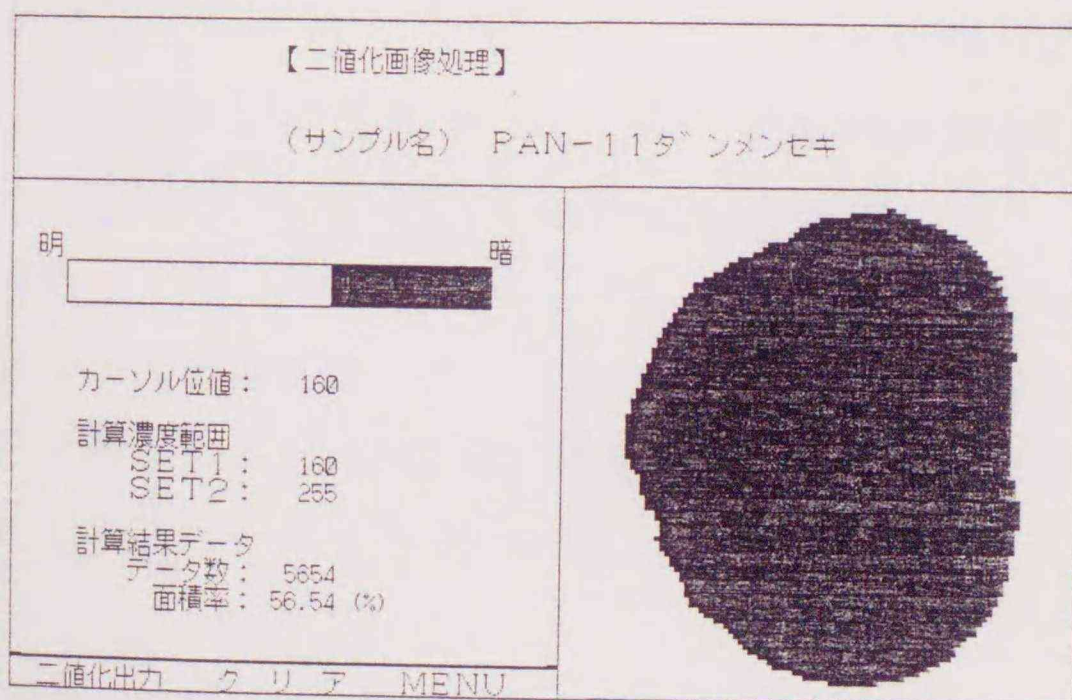


Fig. 2.3.9 パーソナルコンピュータによる炭素繊維断面の面積測定。

察した2枚の写真は全く同一のWDとなり同一の倍率となる。(以下同条件観察法と呼ぶ) 以上のような試料調製は時間と高度な技術がほとんど要しないため実用的であると言えよう。

2.3.4 公称倍率の精度に関する考察

Fig. 2.3.6に示したように、回折格子6本分を $10\mu\text{m}$ としたとき、旧型SEMのJSM-U3では公称倍率に約 $-11\sim+7\%$ の誤差があり、新型SEMのJCSA-840では公称倍率で換算した場合 $-3\sim+6\%$ 、マーカが正しいとして換算しても $-4\sim+5\%$ の誤差があることがわかった。この結果は炭素繊維の断面観察のように常に一定のWDで観察することの難しい試料の場合、装置あるいは試料位置によって大きな誤差が生ずることを示す。また、それぞれのWD毎に、前もって、いくら正確に校正しても毎回同じ試料位置に設置するのは不可能であるから、正確な倍率を得ることは出来ない。たとえば、新型のJCSA-840でさえWD表示15のとき、実際のWDが 0.1mm ずれたとしても、約 0.3% の公称倍率の誤差を生ずる。

このようなことを考慮すると2.3.3で提案した標準と試料を同じ高さにセットし同時観察する方法(同時観察法)か、対物レンズの条件を変えずに観察する方法(同条件観察法)でないと、二次電子像の正確な倍率が得られないことがわかる。

2.3.5 同時観察法および同条件観察法における誤差

この測定で重要なのは長さの基準となるレプリカの精度である。用いた回折格子は市販の分光器に使用されているもので、2.3.2に示したような誤差を持っている。しかし、レプリカはプラスチックで作られるため、作製時の伸縮や蒸着時の熱による変形に由来す

る誤差が考えられる。本研究では回折格子自体とそれから作成したレプリカをSEM中にセットし、2.3.3で述べた方法、すなわちレプリカのSEM観察を行なった後に焦点ツマミを固定したまま基準となる回折格子の位置を調整する方法で観察したが、両者に差を認めることが出来なかった。それ故、レプリカの精度はもとの回折格子の精度と同じであるとした。また、もう1つの長さの基準である直尺のレプリカについては、回折格子の精度以上のものは必要ないと考え、その精度はもとの直尺の精度と同じとした。

その他の誤差の要因となるものに、観察用ディスプレイと撮影用カメラの歪があるが、画面の中央部分を使用していれば、殆ど歪は考えなくてよい。

一方、SEM写真による長さや面積の測定には通常の印画紙を使用すると、それを乾燥するときにローラーの掛け方によって伸び縮みに違いが生じるため、印画紙の使用は好ましくないと考えられる。本研究ではポラロイドかネガを使用した。

同条件観察法を用いる場合には対物レンズの条件を変えないとはいえ、試料と回折格子を別々に焦点合わせをするため、同時観察法と異なり観察時の誤差を生じる可能性がある。そこで、同一の炭素繊維断面を、あえて異なるWDの条件下で10回観察した。観察した写真より回折格子を基準に炭素繊維の直径をノギスで測定し、変動率（標準偏差／平均）を求めると0.1%となった。また、そのうちの1枚の写真を抜き取り、同様にノギスで10回測定し変動率を求めると0.1%となった。この両者の変動率がほぼ同一であることはSEM観察時の誤差はほとんどないことを示している。したがって、同条件観察法は同時観察法に比べて試料の準備時間や測定の容易さの点でより実用的である。

以上のことを考慮して総合誤差を考えると、上記の同時観察や同条件観察の場合はSEM観察自体の誤差は考えなくてもよいので次

のようになる。

$$\begin{aligned}\text{長さ測定 of 誤差} &= (\text{回折格子または直尺の誤差}) \\ &+ (\text{ノギスの総合誤差}) \\ &= (\pm 0.08 \text{ または } \pm 0.065) + (\pm 0.05) \% \\ &= \pm 0.13 \text{ または } \pm 0.115 \% \approx \pm 0.13\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{断面積測定 of 誤差} &= (\text{長さ測定 of 誤差}) \times 2 + (\pm a) \% \\ &= \pm (0.13 \times 2 + a) \% \\ &= \pm (0.26 + a) \%\end{aligned}$$

となる。ここで a は画像処理装置の読み取り誤差である。この a については方眼紙上の既知の面積を塗りつぶしたものを10回測定することによって求めた。その結果、本来の面積より平均0.14%小さく測定してしまうことがわかったためXYプロッタの調整を行ったところ、その変動率は0.17%であったが、したがって、 a を0.17%とすれば断面積測定 of 誤差は0.43%となる。また、回折格子や直尺の誤差、それにノギスの総合誤差は最大誤差で実際にはこれよりも小さくなる可能性がある。

2.3.6 ま と め

SEMの公称倍率の精度について、長さの標準試料を観察することによって、検討した。その結果、公称倍率には、旧型のもので-11~+7%、新型のもので-3~+6%の誤差が生ずることがわかった。従って、公称倍率から換算した長さや断面積には、パーセントオーダーの誤差が生ずることがわかった。そこで、その誤差をより小さくする2つの方法を提案した。1つは、回折格子や直尺のレプリカと試料を同時に測定する方法(同時観察法)であり、もう1つは、対物レンズの条件を変えずに試料とレプリカを測定する方法(同条

件観察法)である。それぞれの方法においては、ともに長さにして $\pm 0.13\%$ 、面積にして $\pm 0.43\%$ 以内の誤差で測定が可能であったが、後者の方法は試料の準備時間や測定の容易さの点でより実用的であり、炭素繊維ばかりでなく他試料にも十分適用できると云う点で推奨できよう。

[引用文献]

- [1] 吉田 明, 菱山 幸宥:炭素 1984 [NO.122] 122
- [2] 吉田 明, 菱山 幸宥:炭素 1987 [NO.130] 110
- [3] 田中敬一, 永谷隆 (編集):“図説走査電子顕微鏡”朝倉出版
(1986)
- [4] 日本電子顕微鏡学会関東支部編:“走査電子顕微鏡”
共立出版 (1976)
- [5] OATLEY C. W. 原著, 紀本静雄 訳:“走査電子顕微鏡装置編”,
コロナ社 (1976)
- [6] Goldstein J. I., Yakowitz H., Newbury D. E., Lifshin E.,
Colby J. W., Coleman J. R.:“PRACTICAL SCANNING
ELECTRON MICROSCOPY”, Plenum Press, New York (1975)
- [7] Wells O. C.:“Scanning Electron Microscopy”
McGraw-Hill Book Company (1974)
- [8] Heywood V. H.:“SCANNING ELECTRON MICROSCOPY”,
ACADEMIC PRESS INC. (1971)

2.4 電子チャンネリングコントラスト効果を用いた結晶粒径と結晶方位分布の評価

2.4.1 はじめに

SEMはさまざまな物質の表面構造を観察する手法の1つとして広く利用されている。SEMを使って行われた研究報告のほとんどは破断面などの表面から放出される二次電子を検出した表面観察の結果をもとにしたものである。この二次電子を用いた観察手法は物質の表面や構造上の重要な情報を与えてくれるが、炭素材料のような軽元素で構成されている試料の真の表面構造を観察するためには注意を要し、低加速電圧で観察しなければならない。このことは既に2.1で実験的に実証した[1]。SEMによる結晶性物質の構造解析を行う場合、二次電子を用いた観察方法では表面の凹凸による情報が結晶学的情報に混在するため好ましくない。そこで、結晶の構造解析には電子チャンネリングコントラスト効果(ECC効果)にともなう反射電子挙動に注目する必要がある[2, 3]。

ECC効果は入射電子と試料の結晶格子とのなす角の変化に対して反射電子の放出効率が変化することによって得られる。このECC効果は電子チャンネリングパターン(ECP)モードと電子チャンネリングコントラスト像(ECM)モードの2つのモードでSEM像化が行える。ECC効果の理論、実際、応用についてはJoyらの解説があるが[4]、黒鉛の構造をECC効果により解析した報告はない。そこで、本節では高配向性黒鉛の構造をECC効果によって解析し、ECC効果の炭素材料への応用の可能性を検討する。

2.4.2 試料

試料としては高配向性黒鉛のうちキッシュ黒鉛(KG)のような単結晶に近いものと、多結晶体であるが各結晶粒のc軸がほぼ平行と

なっている高配向性熱分解黒鉛(HOPG)を用いた。各試料の結晶性はきわめて高く、室温と液体ヘリウム温度での電気抵抗率の比 $\rho_{RT}/\rho_{4.2K}$ (残留抵抗比 rrr と呼んでいる) によって評価した [5]。本研究で使用了 3 種の KG 試料それぞれの rrr は 25.0、27.0 および 29.4、2 種の HOPG 試料の rrr はそれぞれ 6.8 と 8.1 であった。ここで rrr が 6.8 の試料を HOPG-7、 rrr が 8.1 の試料を HOPG-8 とした。また、試料表面は粘着テープを接着剥離し、清浄なへき開面(基底面)を露出させた。

2.4.3 電子チャネルリングコントラスト効果と装置

単結晶表面の 1 点に電子ビームを入射する場合、Fig. 2.4.1(a) のように固定し前後左右に揺らす(ロッキングまたは角度走査)と、光軸と平行な試料の結晶面 hkl に対する入射角が変化する。その際反射効率は、Fig. 2.4.1(b) に示すように電子ビームの入射角がブラッグ角 θ_{hkl} より小さい場合に高く、ブラッグ角より大きいときは低い。したがって、Fig. 2.4.1(c) に示すように反射効率の差異によるコントラストが $\pm \theta_{hkl}$ に対応する一対の直線として SEM の CRT 上に得られ、 $|\theta_{hkl}|$ より小さい角度での明るい領域と大きい角度の暗い領域として観察される。そして、これら一対の直線が結晶面に平行であり、そのブラッグ角 θ_{hkl} に対応する直線から原点までの距離を d とし、 θ が十分に小さいとすると、 θ_{hkl} は次の式で与えられる。

$$\theta_{hkl} = \left(\frac{1}{2}\right) \lambda \frac{1}{d} = \left(\frac{1}{2}\right) \lambda g_{hkl} = \frac{1}{2} G_{hkl} \quad (2-4-1)$$

ここで、 λ は電子線の波長、 $g_{hkl} = |g_{hkl}|$ で g_{hkl} は hkl 逆格子ベクトルであり、 $G_{hkl} = |G_{hkl}| = \lambda g_{hkl}$ で G_{hkl} は θ 空間の hkl 格子点を表わすベクトルである。さらに θ_{hkl} に対応する直線はベクトル G_{hkl} の垂直二等分線である。したがって、単結晶黒鉛に c

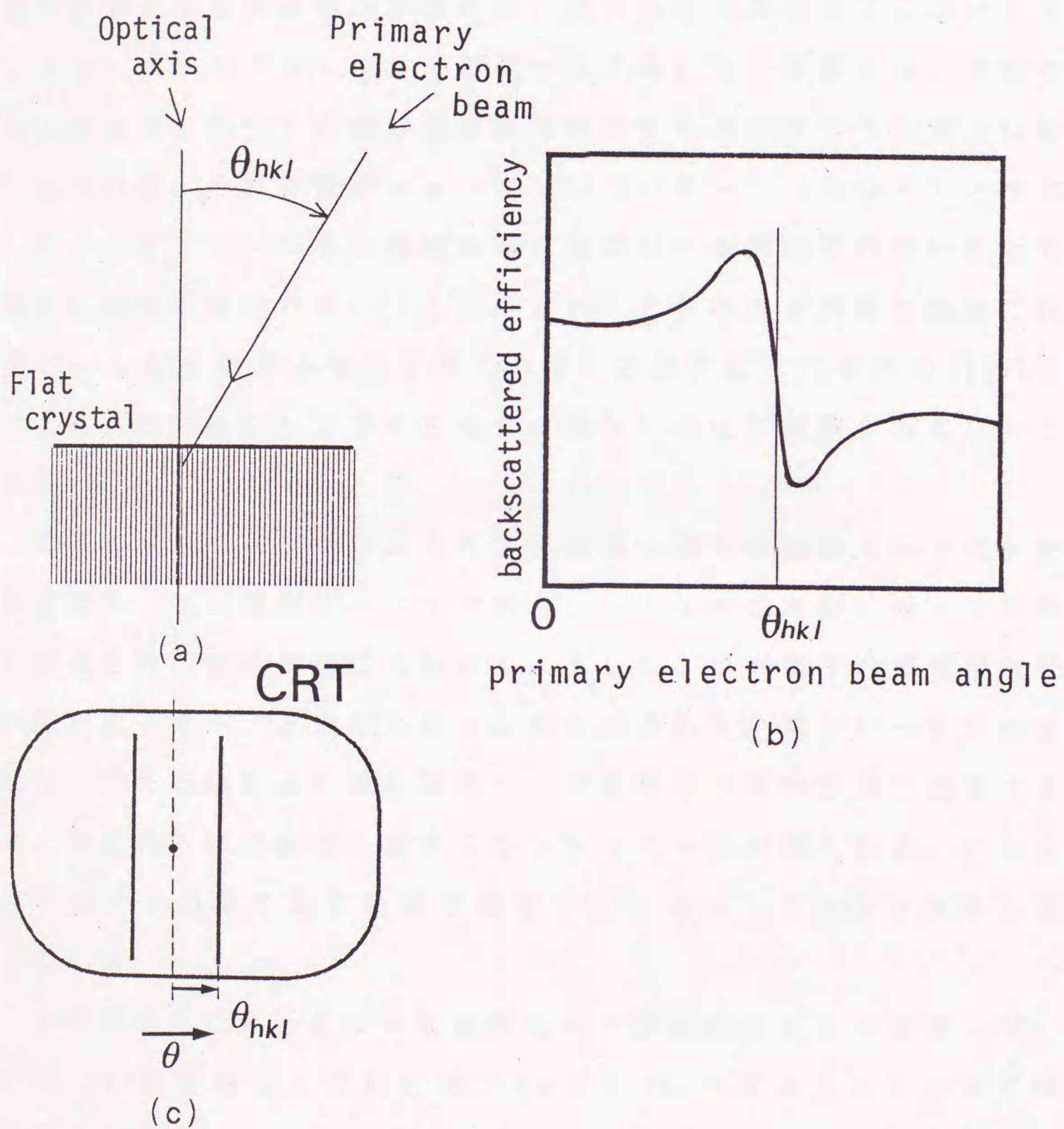


Fig. 2.4.1 (a) 結晶表面と入射電子の関係。(b) 電子の入射角と反射電子効率の関係。ブランク角 θ_{hkl} より小さい場合、反射電子効率は大きく、 θ_{hkl} より大きい場合、反射電子効率は小さい。(c) ブラウン管上には白い帯として観察される。

軸方向から電子ビームを入射すると、 (hkl) 面に対応するコントラストが観察され、そのECPは六方晶格子の六回対称性を示す。

多結晶体である試料(たとえば、HOPG)では黒鉛結晶が成長し、よく配向しているが、電子ビームのロッキング角の範囲でブラック条件を満足する結晶面が多数あり、それらの結晶面全てにおいて電子チャンネリングコントラスト効果が生ずるから、実際には、それぞれの結晶面に対応する直線を重ね合わせたものがブラウン管上に映し出される。それを電子チャンネリングパターン(ECP)と呼ぶ。したがってECPはその観察領域に対応した結晶格子の対称性と同様な対称性を持つパターンとなる。HOPGのへき開面に垂直に電子ビームを入射する場合を考えれば、各結晶粒それぞれの (hkl) 面による六回対称にもとづくECPが重なりあって観察されることになる。

電子チャンネリングコントラスト効果は通常の観察モードでも利用できる。この操作モードでは電子ビームは常に光軸に対して平行に走査され、試料表面に入射する。そして、反射電子の信号は通常の反射電子モードとしてCRTに映し出される。電子ビームが結晶配向の変わる結晶境界線を通過し、反射電子効率が急激に変化すると、結晶の方位の変化に基づくコントラスト像が得られる。このコントラスト効果による映像を電子チャンネリングコントラスト像(ECM)とよぶ。

本研究はECPとECMの操作モードが可能なSEM装置 JEOL JCX-840型を使用して行った。Fig. 2.4.2に示すようにこのSEM装置は入射電子が光軸と直角方向のX-Y軸にそって $\pm 16^\circ$ (± 0.28 rad)の角度範囲で走査が可能である。ここでCRTの中央は試料上の光軸の点と一致し、 $\theta_x - \theta_y$ 図形の原点Cに対応する。

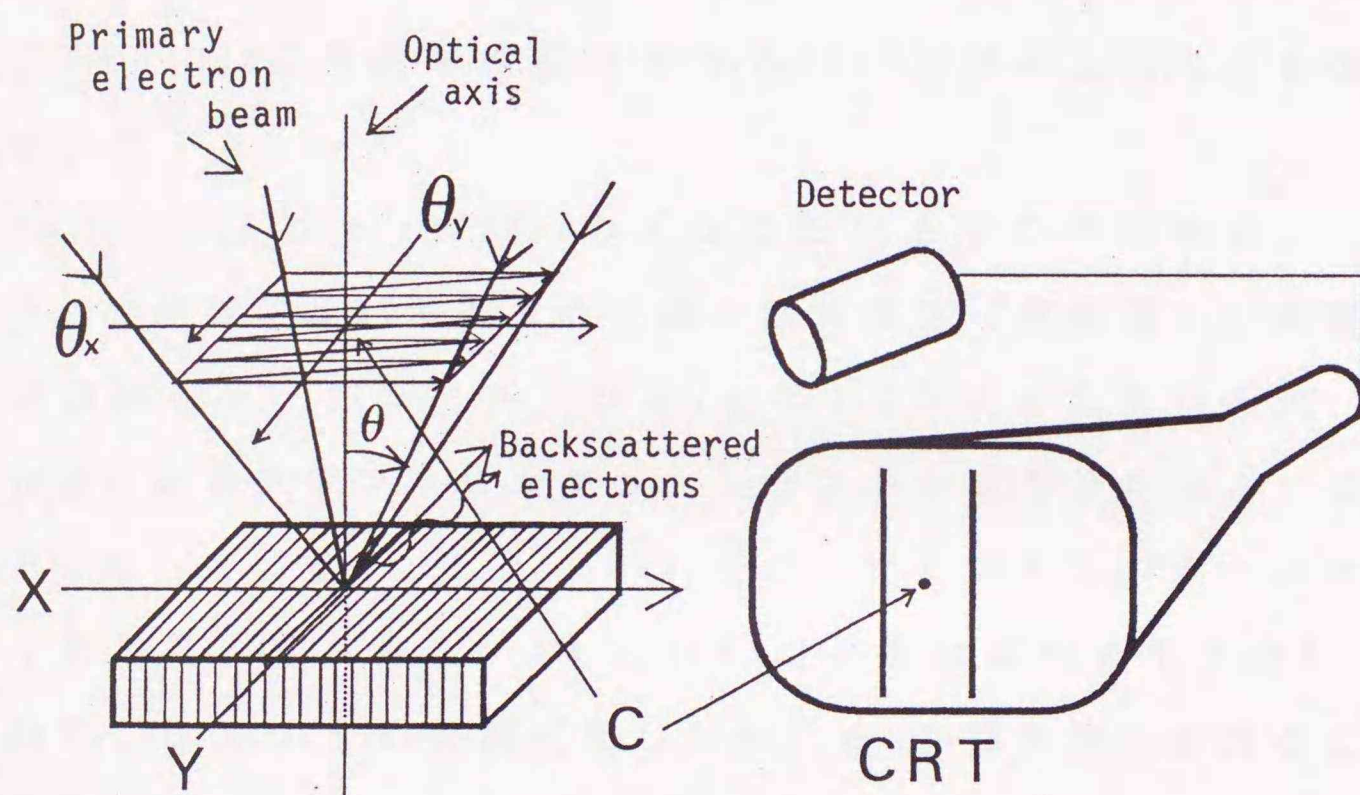


Fig. 2.4.2 SEM装置における電子チャンネルングモードの入射電子の走査方法。試料表面の1点に入射電子を固定しXとY方向に角度走査する。

2.4.3 キッシュ黒鉛と高配向性熱分解黒鉛の電子チャンネルングパターンとその考察

基底面に平行に壁開した薄い黒鉛単結晶の壁開面の一点に電子ビームを固定し、その点を中心に角度走査をしたとき、 $[00.1]$ 方向の主要なチャンネルングパターンは、次の式に示すような $hk.0$ 反射による直線群として得られる。

$$(2h+k)\theta_x + 3^{1/2}k\theta_y = 2\theta_{10.0}(h^2+hk+k^2) \quad (2-4-2)$$

ここで、 h 、 k はミラー指数で $\theta_{10.0}$ は 10.0 反射のブラッグ角である。Fig. 2.4.3に黒鉛単結晶における 10.0 反射の上式による図形を示す。

Fig. 2.4.4(a)に rrr が 29.4 の KG における ECP を示す。この ECP は加速電圧 5 kV で装置の光軸が試料表面(基底面)に垂直な状態で観察した。このパターンはFig. 2.4.3によく似ているが、高次の反射によるチャンネルングコントラストが重なるためより複雑な図形となっている。Fig. 2.4.4(a)とまったく同様なパターンが他の KG 試料でも得られた。Fig. 2.4.4(a)の主な部分を格子点 $G_{11.0}$ を入れてFig. 2.4.4(b)に図式化したが、 $G_{11.0}$ は実際には見ることはできない。

加速電圧 5 kV における2つの $HOPG$ 試料の ECP をFig. 2.4.5(a)と(b)に示した。これらの ECP は単結晶の ECP のゆがんだものの重なりからなっていることがわかる。それは $HOPG$ が多結晶体であることに基づく。したがって、高い結晶性を持ち、しかもその結晶粒が高い配向性を持つ黒鉛試料についての ECP はその結晶性を反映したパターンとなっており、この ECP が試料の品質を判定する手法として利用できることを示している。

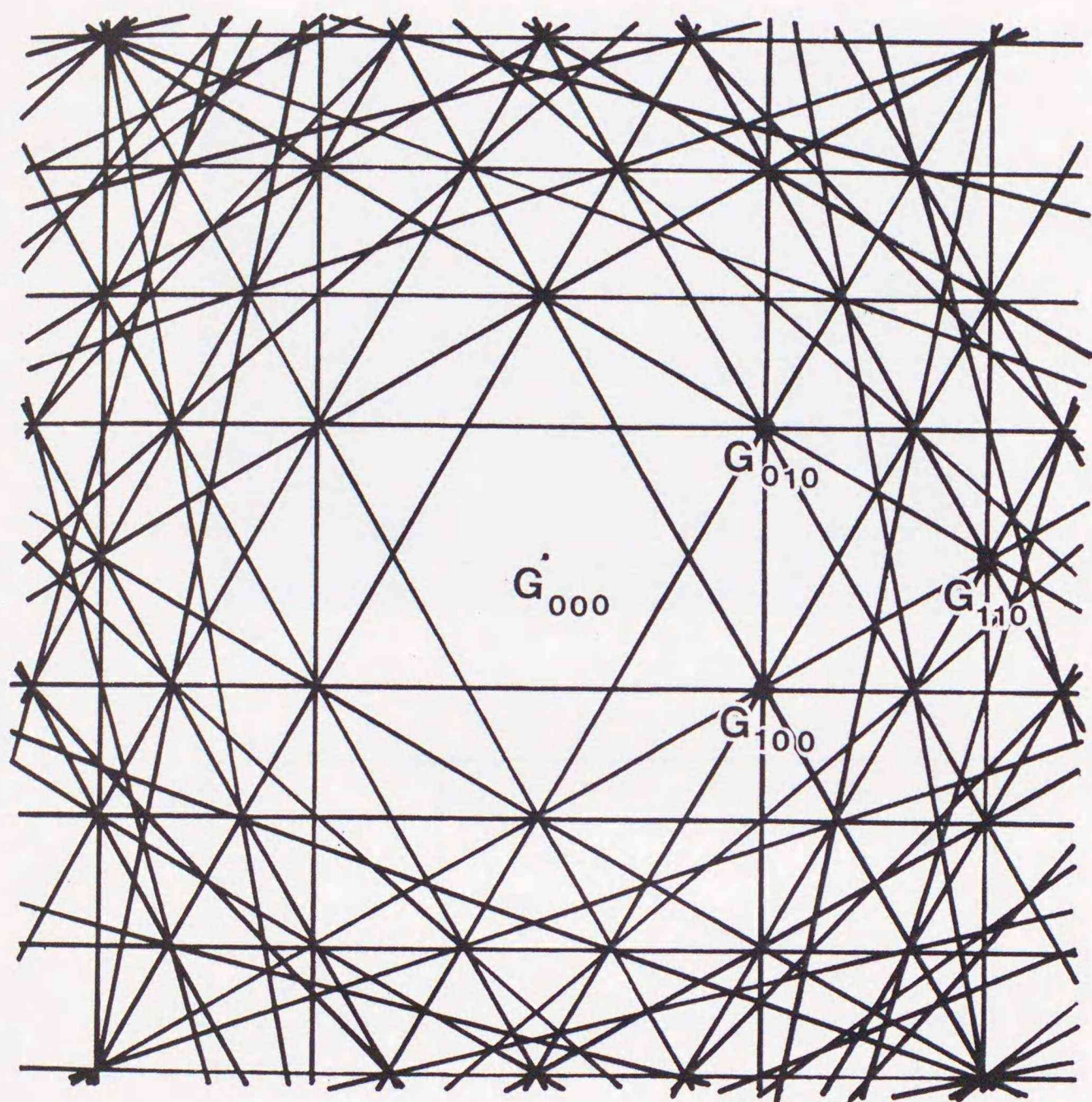


Fig. 2.4.3 2-4-2式より求めた黒鉛単結晶の10.0反射の理論図形

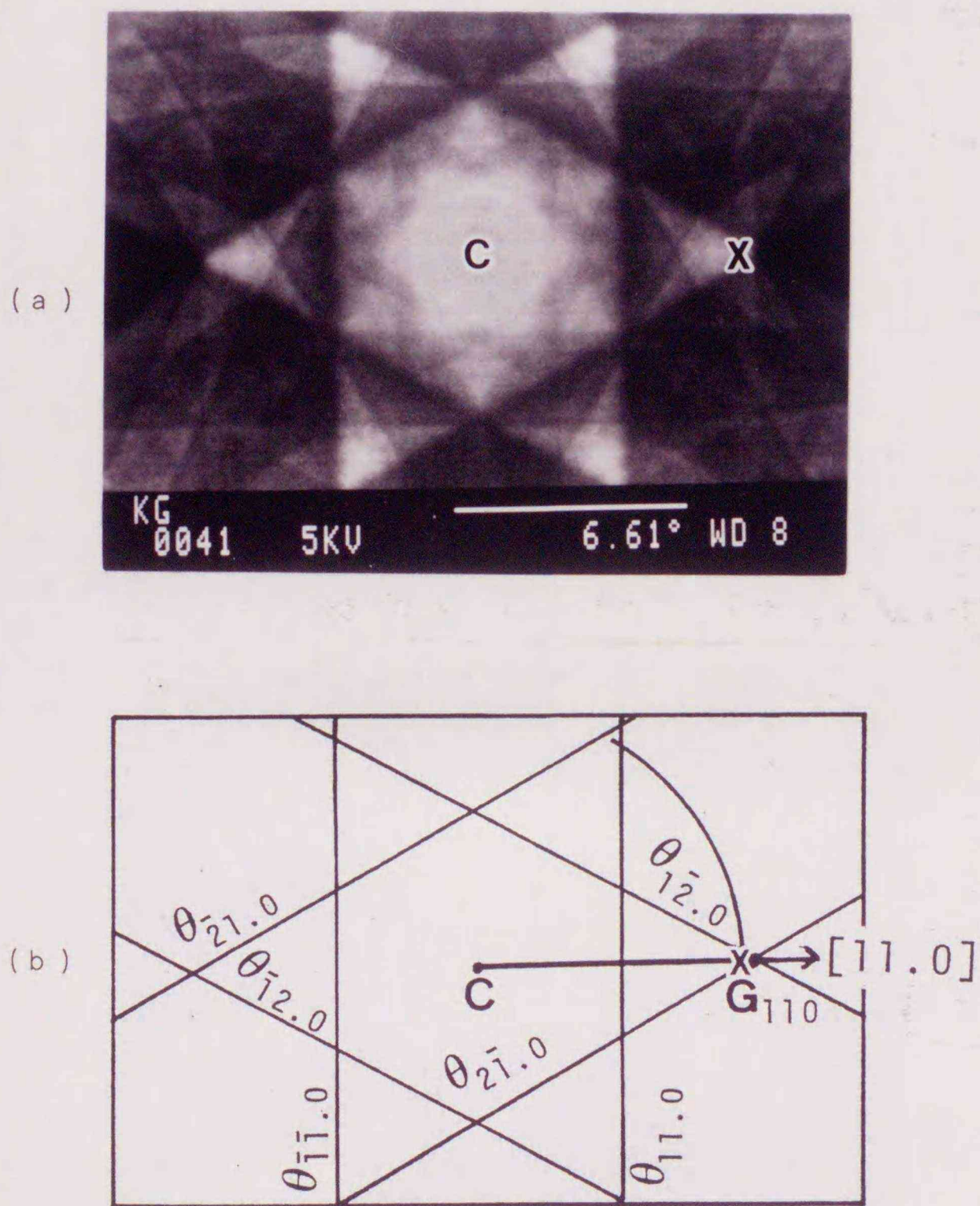
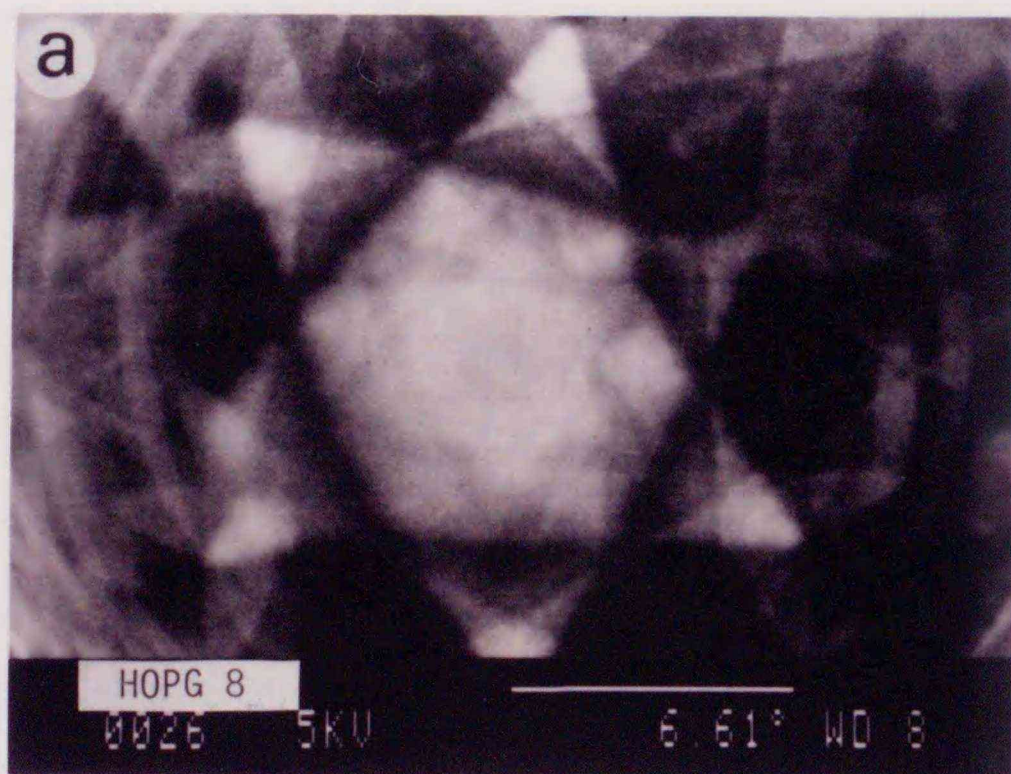


Fig. 2.4.4 加速電圧 5 kV のときのキッシュ黒鉛 ($rrr=29.4$) の電子チャンネルングパターン (a) と模式図 (b)

(a)



(b)

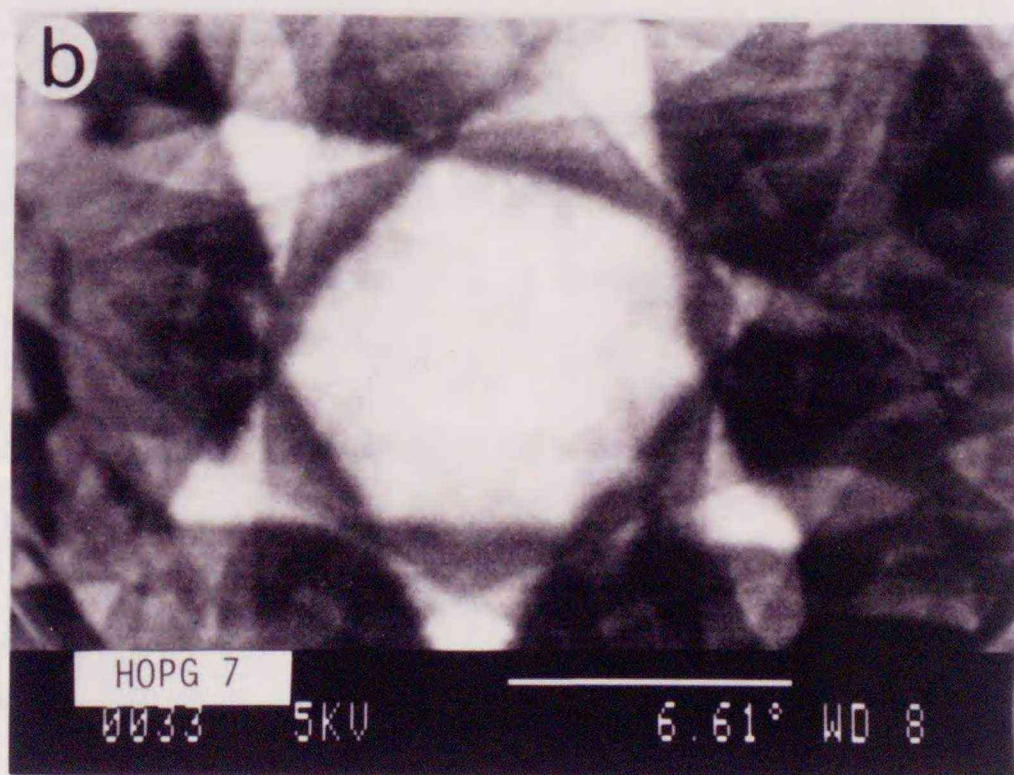


Fig. 2.4.5 高配向性熱分解黒鉛の電子チャンネルングパターン
(a); H O P G - 8 (b); H O P G - 7

2.4.5 高配向性黒鉛の電子チャンネルリングコントラスト像とその考察

多結晶試料の表面に垂直に電子ビームを照射しX, Yの2方向に走査 (SEM観察と同様) して結晶の状態を観察するモードをECMモードといい、このモードで得られた像を電子チャンネルリングコントラスト像またはECMと呼ぶ。Fig. 2.4.6に模式図として示すように通常が多結晶は表面の結晶粒ごとの格子面の傾きが異なるため、結晶粒ごとの反射電子効率が異なり、そのECMは結晶粒ごとにコントラストの異なった像となる。しかし、HOPG試料の場合、六角網面に垂直に電子ビームを照射しECMモードで観察すると、HOPGは多結晶でありながら各粒晶の対応する格子面が常に電子ビーム (SEMの光軸) 方向に対して一定の角度を保っているから、結晶粒ごとのコントラストが生じず、一定の明るさのECMしか得られない。ところが、試料を傾斜すると、入射電子に対する結晶粒それぞれの格子面の傾きが変わるから、コントラストが生じ結晶粒ごとに明るさの異なったECM像を得ることができた。そこで、傾斜による結晶粒ごとのコントラストについてより詳しく調べるために、単結晶のKGにおける試料傾斜によるECPの変化とECMについて検討した。

ECPモードでKG試料を傾斜するとCRT上のパターンは傾斜方向に移動する。すなわちFig. 2.4.7に示すようにCRT上では水平方向に移動する。試料を傾斜させたときのECMモードにおけるCRTの明るさは傾斜により移動したECPを観察しているときのCRT中央の点Cの明るさに一致する。

Fig. 2.4.7(a)において、Xで記した G_{110} に近い明るい点に注目すると、X点と同等な点が六回対称をもって現われていることがわかる。Fig. 2.4.7(b)に示すようにKG試料を 7.5° 傾斜させるとCRTの中央の点Cに点Xが重なる。傾斜角 7.5° の値は G_{110} の絶対値

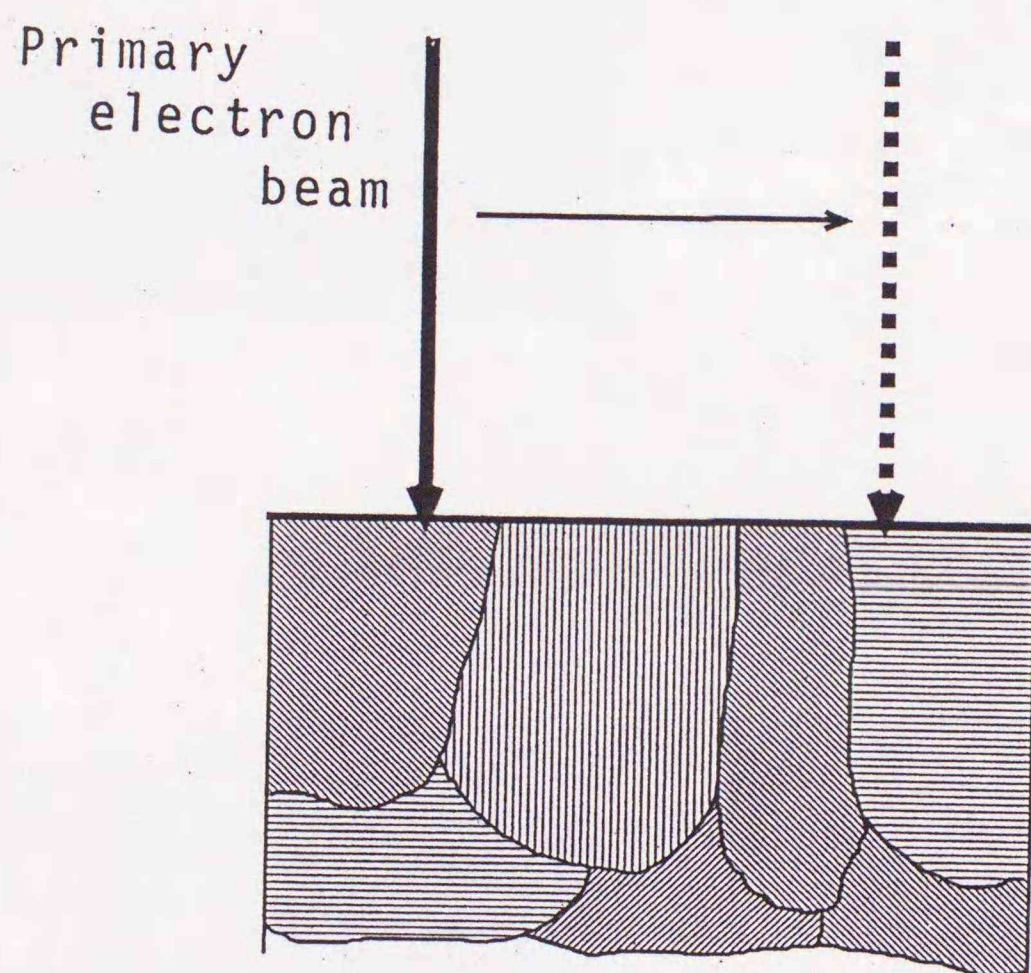
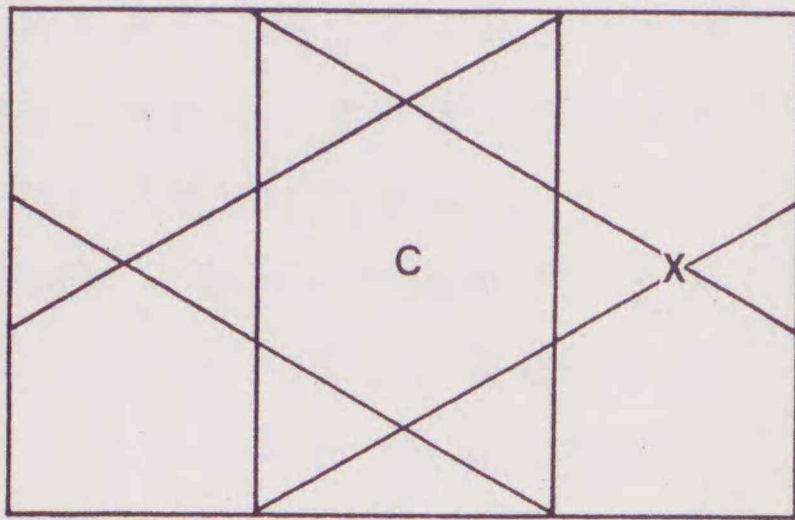
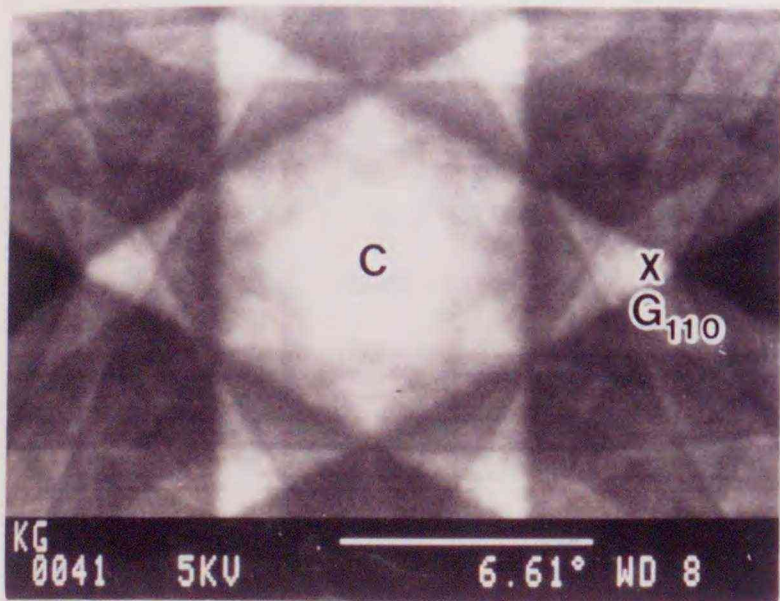
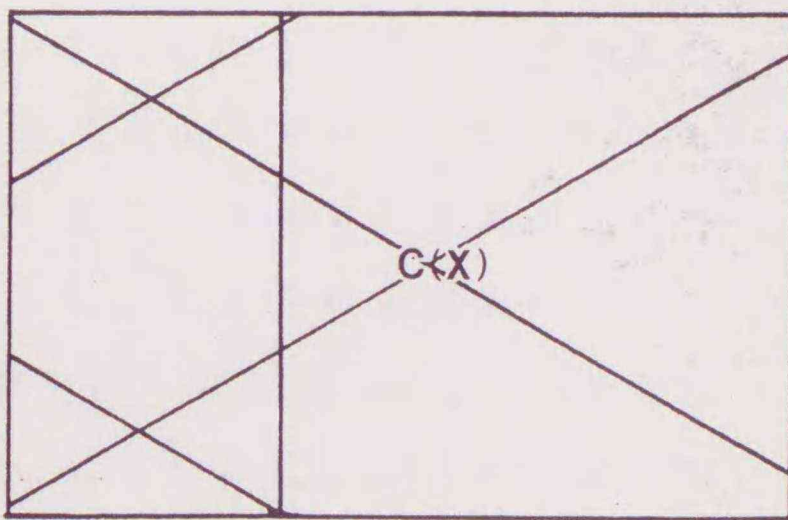
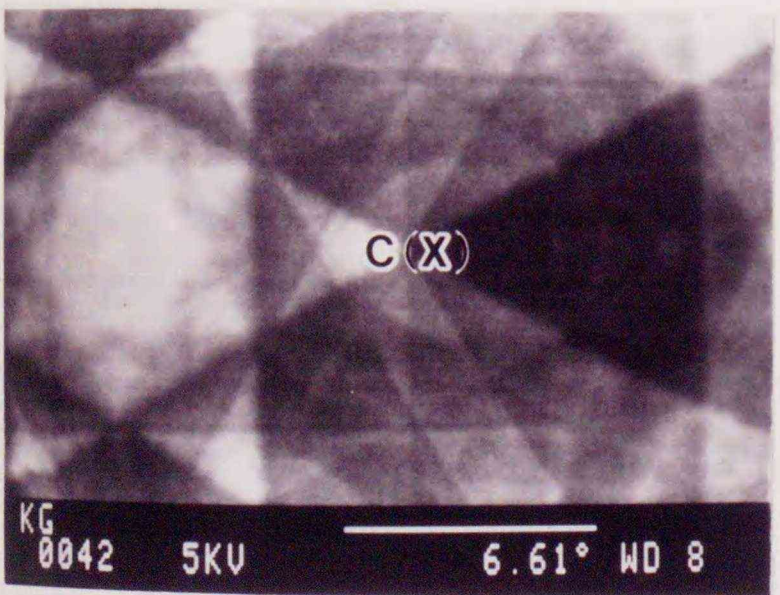


Fig. 2. 4. 6 多結晶試料中の格子面と入射電子ビームとの関係
(模式図)



(a)



(b)

Fig. 2.4.7 (a); 黒鉛単結晶 (KG) における電子チャネリングパターンとその模式図
(b); (a) の試料を 7.5° 傾斜した場合の電子チャネリングパターンとその模式図。(a) の図中 X の部分が C R T の中央 C に移動する。

8.1°より少し小さい値である。K G 試料を光軸と試料面との交点における垂直軸の周りに回転すると、画面の明るさは回転角の関数として変化する。それは反射電子効率が Fig. 2.4.4においてC-Xを半径とした円弧に沿っての回転角の関数として変化するためである。加速電圧5 kV、傾斜角7.5°のときの回転角 φ に対する反射電子効率を Fig. 2.4.8(a)に示す。このとき最大の反射電子効率は[11.0]方向に得られ、それらの領域は $\pm 4^\circ$ の幅で六回対称性を示す。またK G 試料($r_{rr}=27.0$)のECMを Fig. 2.4.8(b)に示す。回転角 φ のECM写真はそれぞれの写真の中ではコントラストがないが、Fig. 2.4.8(a)の反射電子効率の変化に一致した回転角の関数として明るさは変化している。

HOPGは多結晶であるが、ECMモードで観察すると、これを構成する微結晶の集合状態を知ることができる。Fig. 2.4.9にHOPG試料における加速電圧5 kV、傾斜角7.5°のときの結晶粒の境界を電子ビームが横切るときに生ずるコントラストによって得られるECMを示す。Fig. 2.4.9の写真はそれぞれの写真の水平軸に対する回転角の関数として撮影したものである($\varphi = 0, 15, 30, 45, 60^\circ$)。それぞれの写真の最も明るい領域の結晶は回転角と同じ方向に[11.0]方位をもつ結晶と見なせる。それぞれの試料において60°ごとに同様な写真が得られているが、これは Fig. 2.4.4で得たECPの六回対称性と一致している。これらのことからECMの写真から平均結晶粒径の評価や結晶方位のマッピングが可能であることがわかる。

HOPGにおいては結晶粒のc軸は互にほぼ平行であり、a軸の向きはランダムであることが知られている[6]。本研究のECMを解析することによってHOPG結晶のa軸方向の配向を $\pm 4^\circ$ の精度で確定することができた。Fig. 2.4.10(a)および(b)に上記のHOPG試料についてECM写真から決定したa軸の[11.0]方位マップ

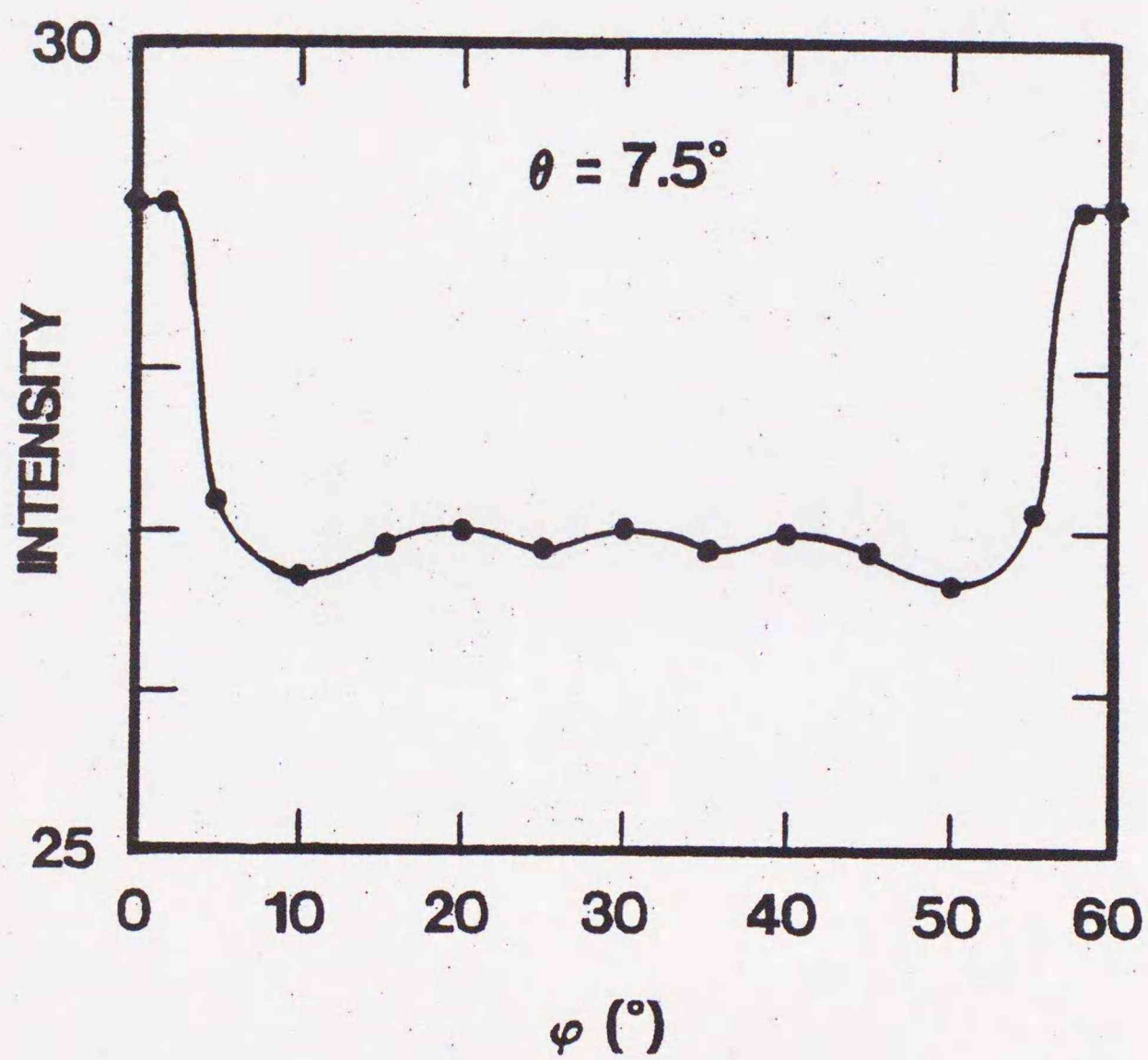


Fig. 2.4.8(a) K G 試料を 7.5° 傾斜し、その垂直軸を中心に試料を回転した場合の回転角 (ϕ) と反射電子効率の関係 (反射電子効率が最大の際の回転角を 0° とした)

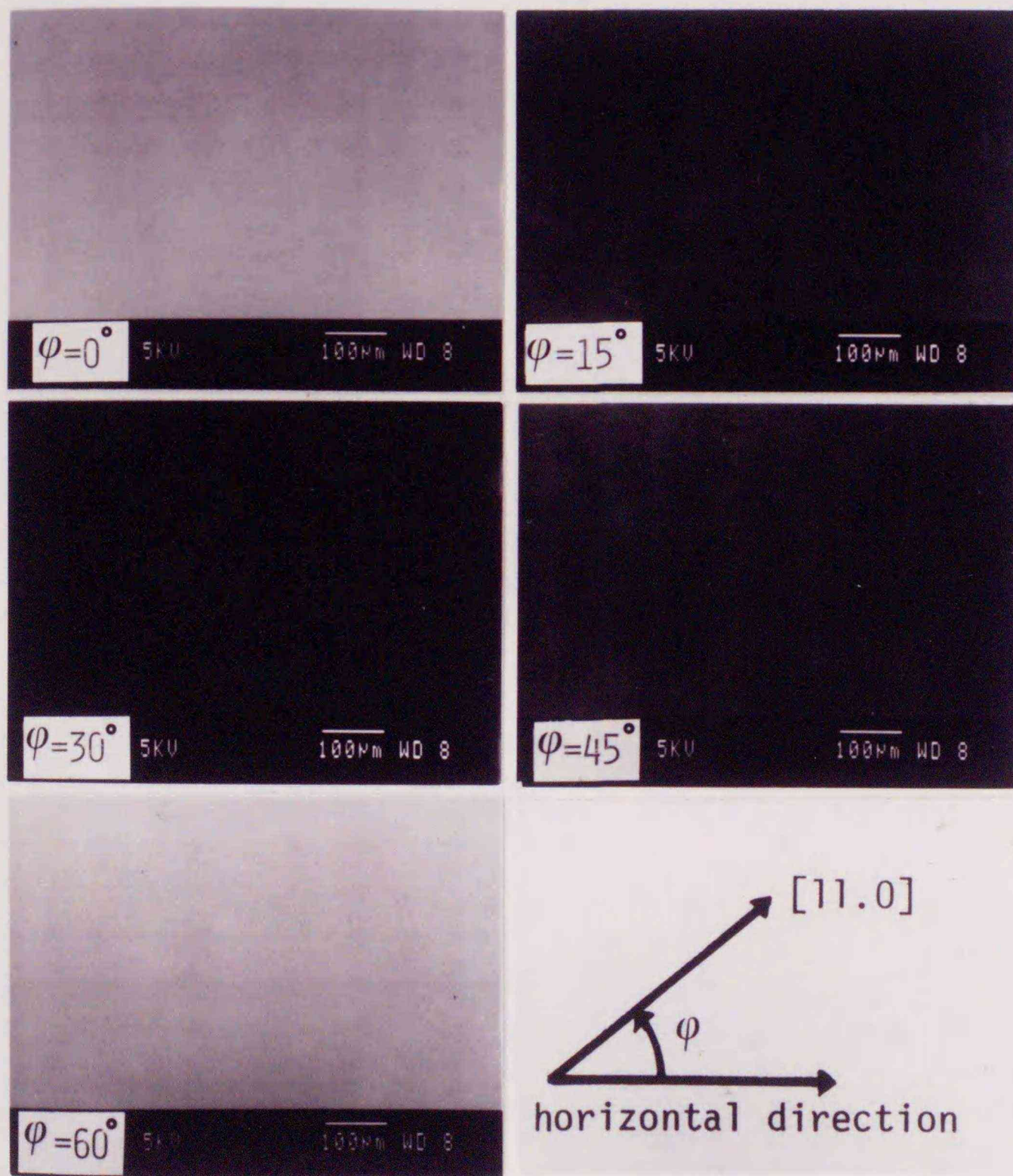


Fig. 2.4.8 (b) K G 試料を 7.5° 傾斜し、その垂直軸を中心に試料を $0, 15, 30, 45, 60^\circ$ 回転したとき、それぞれの電子チャネルリングコントラスト像。また、反射電子効率が最大のときの回転角を 0° とした

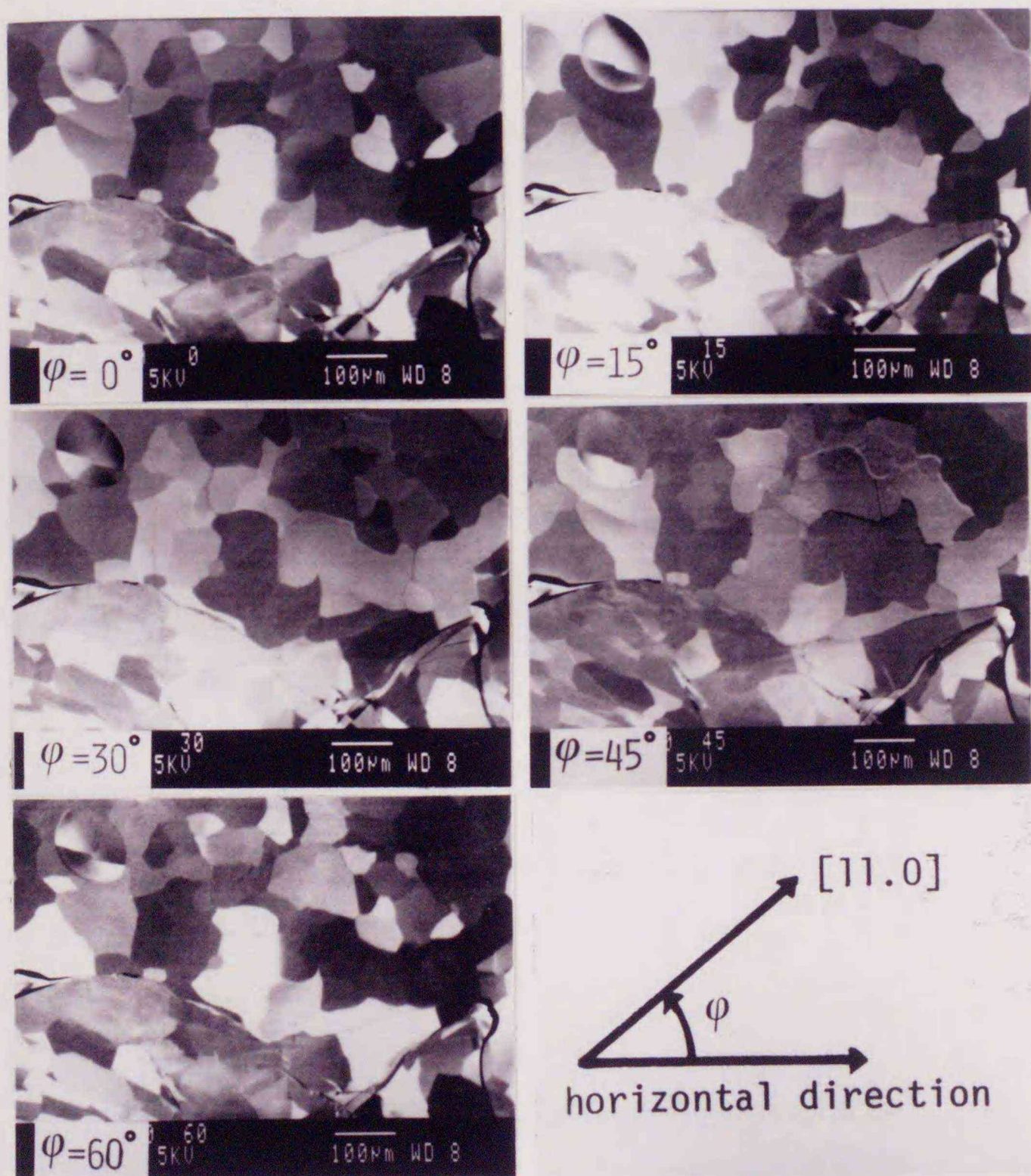


Fig. 2.4.9 (a) HOPG-8 の試料について Fig. 2.4.8 (b) と同様な条件で観察した電子チャネルリングコントラスト像

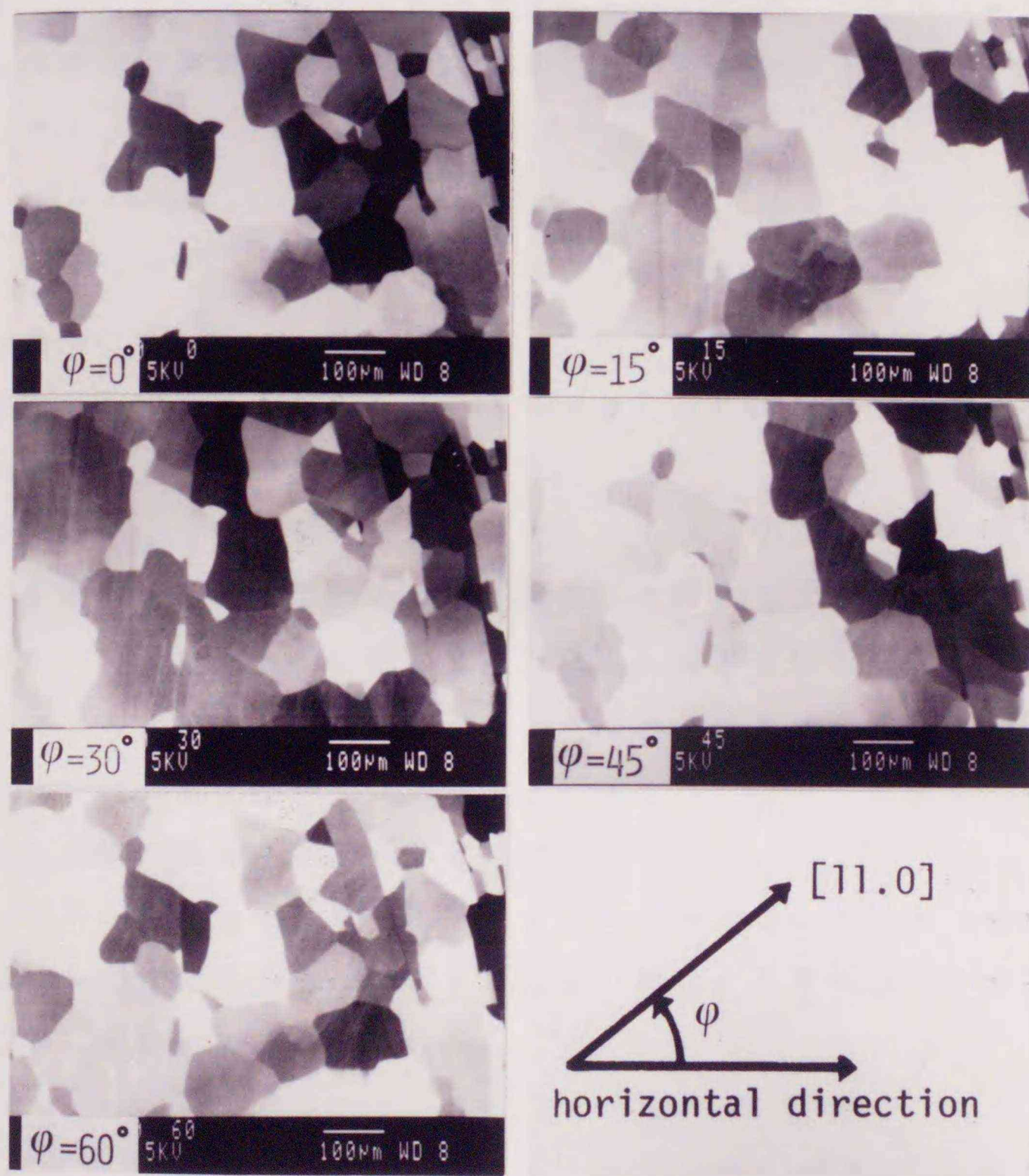


Fig. 2.4.9 (b) HOPG-7 の試料について Fig. 2.4.8 (b) と同様な条件で観察した電子チャネリングコントラスト像

の結果を示した。また、それらの方位マッピングより、 a 軸に沿った最大、最小、平均結晶径を Table 2.4.1 に示した。より高い rrr 値を持つ HOPG の平均粒径は、 rrr 値の低いものより若干大きい。

以上のことから、電子チャネルリングコントラスト効果による方法は高配向性黒鉛のマイクロメータオーダの結晶粒方位を知ることができる。

2.4.6 ま と め

本節では SEM における電子チャネルリングコントラスト効果を利用して高配向性黒鉛の KG および HOPG に関する結晶構造について調べた。

KG 試料において単結晶の電子チャネルリングパターンが得られた。しかし HOPG においては不完全な単結晶の電子チャネルリングパターンが重なって観察された。さらに加速電圧 5 kV、傾斜角 7.5° のときの電子チャネルリングコントラスト像は HOPG 試料に関してほぼ結晶粒ごとのコントラストが得られた。それを基に a 軸方向の結晶粒の配向マップが得られた。

HOPG の平均結晶径は電子チャネルリングコントラスト像から評価され、残留抵抗比からより結晶性が高いと考えられるものはより大きい平均結晶径が得られた。

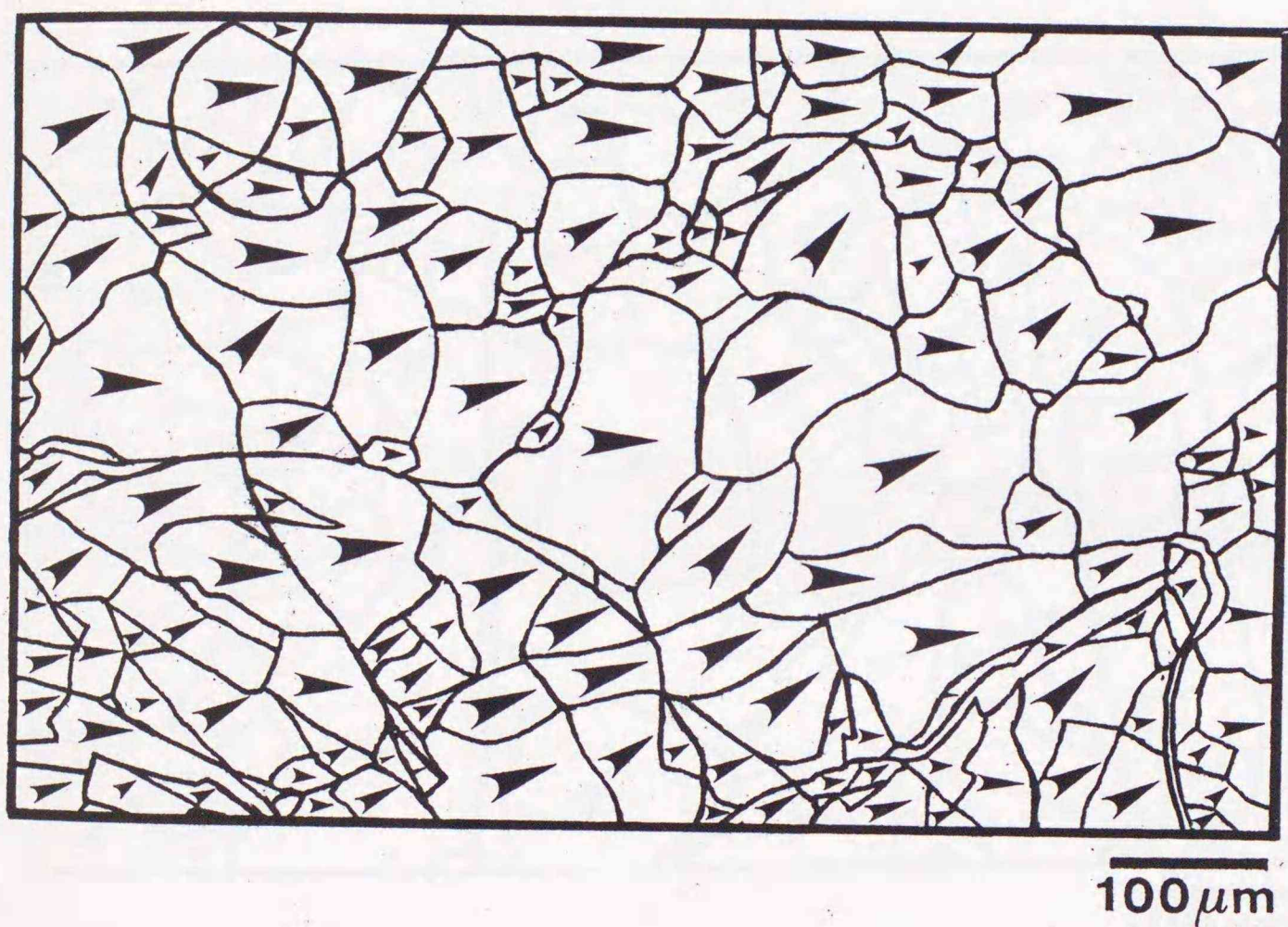
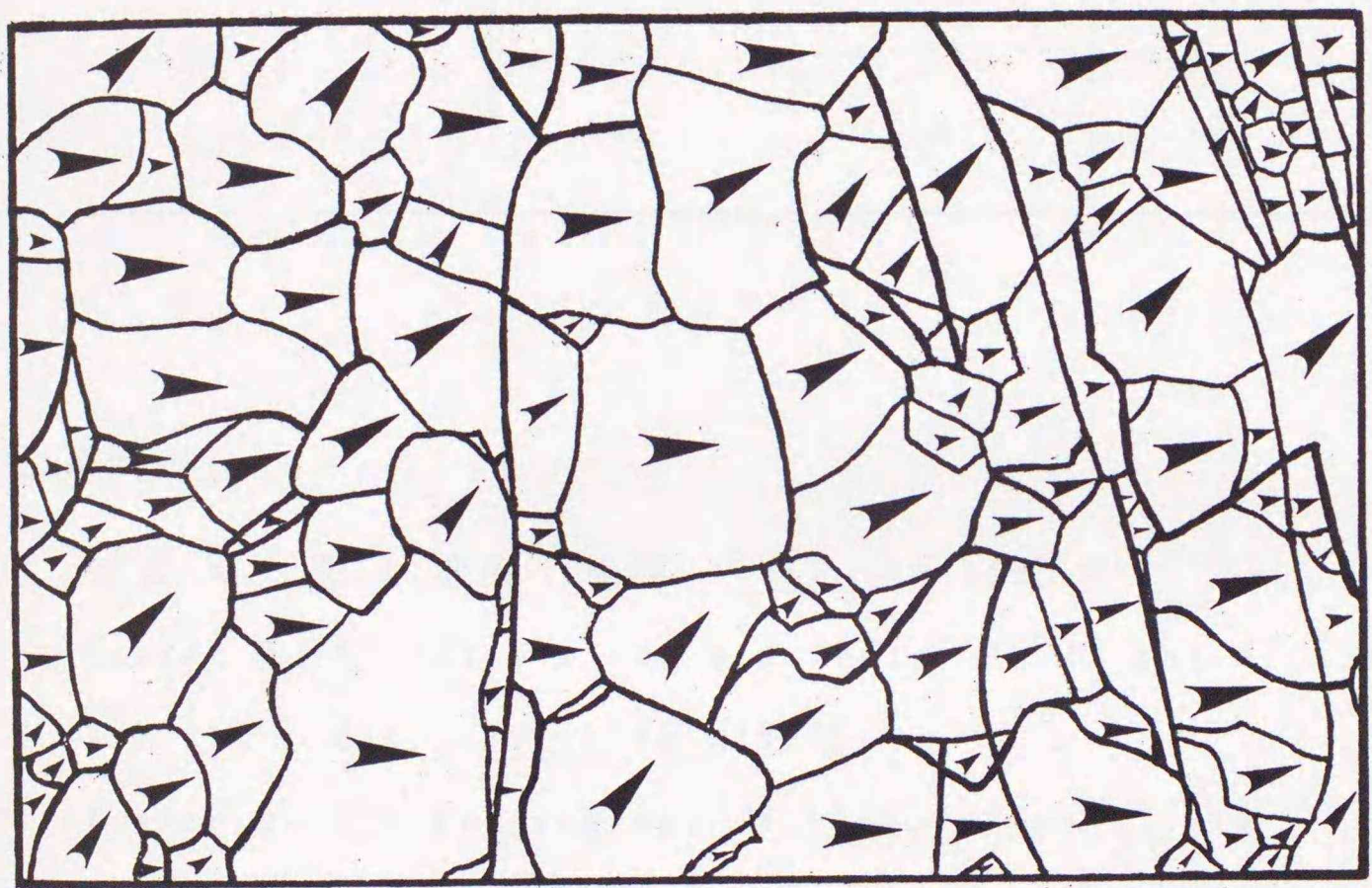


Fig. 2.4.10(a) Fig. 2.4.9(a)で得られた結果より求めたHOPG-8試料の結晶粒方位分布。矢印→は $[11.0]$ 方位を示す。



100 μm

Fig. 2.4.10(b) Fig. 2.4.9(b)で得られた結果より求めたHOPG-7試料の結晶粒方位分布。矢印 $\rightarrow$ は $[11.0]$ 方位を示す。

Table 2.4.1 Fig. 2.4.10 (a), (b)における結晶の大きさの最大値、最小値、平均値

試料	残留抵抗比 rrr	最大結晶径 (μm)	最小結晶径 (μm)	平均結晶径 (μm)
HOPG-8	8.1	165	10	58.7
HOPG-7	6.8	141	10	55.5

[引用文献]

- [1] 吉田 明、菱山 幸宥：炭素，1987 [No.130] 110
- [2] Booker G. R., Shaw A. M. B., Whelan M. J. and Hirsch P. B.: Phil. Mag., 16, 1185 (1967)
- [3] Booker G. R.: Proceedings of the 3rd Annual SEM Symposium, 489 (1970)
- [4] Joy D. C., Newbury D. E. and Davidson D. L.: J. Appl. Phys., 53R, 81 (1982)
- [5] 菱山 幸宥、鐺木 裕：炭素 1988 [No.133] 94
- [6] Williamson J., Forner S. and Dreselhaus M. S.: Phys. Rev. 140, A1429 (1965).

第3章 走査電子顕微鏡利用技術の炭素材料への適用

3.1 高配向性黒鉛の観察（面配向組織の炭素材料）

3.1.1 はじめに

第1章1.3.1で述べたように炭素材料の基本的結合方式は sp^2 混成軌道が主体であると考えられる。 sp^2 結合で形成される層面の配向形式のうち最も単純な面配向組織の代表的なものとしてはキッシュ黒鉛(KG)、高配向性熱分解黒鉛(HOPG)のように配向度がきわめて高い黒鉛(以下、高配向性黒鉛と総称する)が挙げられる。これら黒鉛は六角網面に平行な結晶面(001面)で簡単にへき開するので001面の観察は容易に行なえる。ところが、六角網面に垂直な方向の破断は困難で、しかも容易に変形するため、SEM観察による微細組織観察が可能な破断面を得ることは一般に難しいとされ、その破断面の観察はほとんど行なわれていない。

しかし、微細組織（配向方式や配向の程度）に関する情報は、六角網面に垂直な破断面に多く存在する。炭素材料はこの六角網面の長さや大きさが異なったものが色々な配向方式で集合したものと考えられるから、最も基本的な配向方式を有する高配向性黒鉛の六角網面に垂直な破断面がSEMでどのように観察できるかは、炭素材料の微細組織を検討する上で重大な意味をもつ。

一方、X線回折用のモノクロメータとして使用されているHOPGは、炭化水素ガスを気相で熱分解させ基板上に蒸着させることによって生成した熱分解炭素を高温、高圧下で処理し製造されるため、高価で製造量も限定される。したがって安価で製造量の確保できる高配向性黒鉛の開発が望まれる。Burger[1]らは商品名カプトンで

市販されているポリイミドフィルムを熱分解して生成した炭素膜（ポリイミド炭フィルム）が良く黒鉛化し高配向性のフィルムとなることをX線回折によって示した。その後、稲垣[2-5]を中心に各種の芳香属ポリイミドフィルムの炭素化、黒鉛化に関する系統的検討が行われており、X線回折、電磁物性ととも、SEMによる組織観察はきわめて重要な情報を与えてくれることが知られている。

そこで本節では、高い面配向度を持つ高配向性黒鉛であるキッシュ黒鉛、HOPG、そしてポリイミド炭フィルムの2700, 3000および3050℃に加熱処理した試料について、表面形態や断面の微細組織をSEM観察し比較検討した。また、これらの試料についての電子チャンネリングコントラスト効果による観察、さらに残留抵抗比、磁気抵抗などの電磁物性データとの対比から、黒鉛化性や網面の配向状態を検討し、かつそれらのパラメータとSEM観察による微細組織との対応も検討した。

3.1.2 試料調製、走査電子顕微鏡観察および磁気抵抗測定

観察用試料として幅約2mm、厚さ約0.1mm程度で残留抵抗比(rrr)が25のKGおよび rrr が2.8のHOPGを用意した。またポリイミドフィルムの黒鉛化は、ポリイミドの一種であるFig. 3.1.1に示す化学構造を持つカプトン(東レ(株))フィルム(厚さ25 μ m)を出発物質として炭素化および黒鉛化処理を次のように行なった。カプトンフィルムから1 $\times$ 30mm²のリボンを数枚切り出し、これを2枚の金箔の間に挟み、さらにアルミナの板で挟んで支持した状態で電気炉に入れ、窒素気流中、毎時400℃の加熱速度で900℃まで加熱し、1時間保持して炭素化された。このように得たカプトン炭は金属光沢のある黒いフィルムで、炭素化後の縮みは約20%であった。これらのリボンはさらに黒鉛化炉において高純度アルゴン気流中2700℃と

3000℃の温度で1時間処理された。これらの試料をKAP 2700R, KAP 3000Rと名付けた。また、その他に30×30mm²の大きさに切断したカプトンフィルムを上述べた方法と同様な方法で炭素化し、さらに研磨した2枚の黒鉛板にはさみ、黒鉛炉中で3050℃に30分熱処理された。得られた黒鉛化フィルムには肉眼的に色調の異なる2つの場所が確認できたので、それぞれの場所から小片を切り出した。相対的に灰色がかった場所は比較的小さい凹凸のある領域で、そこから切出した小片をKAP 3050F、黒色の場所は比較的大きい凹凸のある領域であり、そこからのものをKAP 3050Cと名付けた。それぞれの試料についての磁気抵抗測定が行なわれた。

これらの試料(KG, HOPG, KAP 2700R, KAP 3000R, KAP 3050F, KAP 3050C)は第2章2.2で示した方法に従って、試料を液体窒素温度で凍結固化したアセトン中に包埋しナイフで破断し、破断面観察用試料とした。これら試料の破断面および表面についてのSEM観察は第2章2.1で示したように加速電圧2kVの条件下で行った。また、表面状態の比較のための3200℃1時間熱処理の熱分解炭素(PG 3200)を同様の方法で観察した。また、電子チャネルリングコントラスト像はKAP 3050CとPG 3200について第2章2.4で示した方法で観察した。

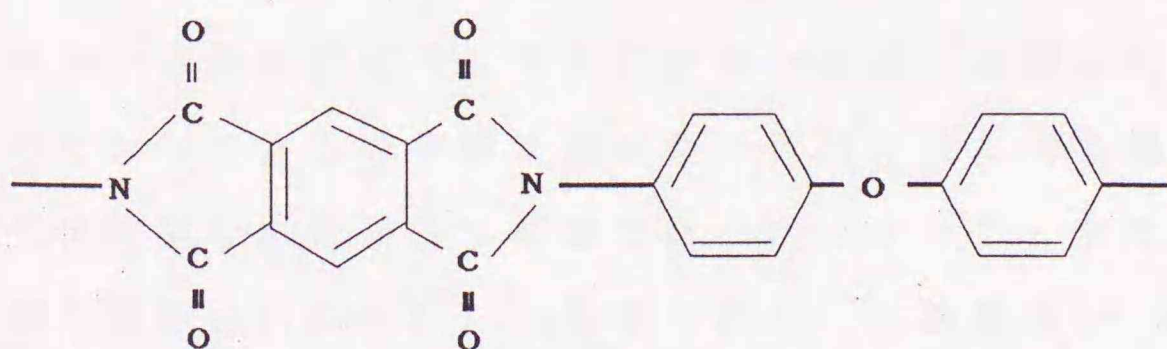


Fig. 3.1.1 カプトンの化学構造式

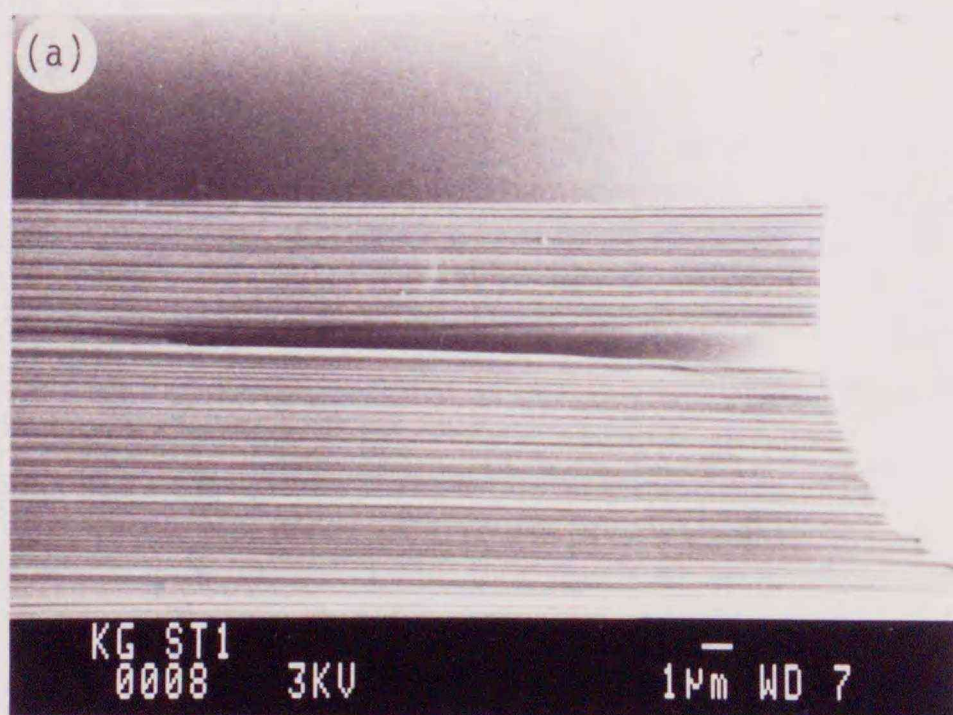
3.1.3 破断面に見られる平行縞と黒鉛結晶子

凍結固化したアセトン中に包埋された薄片状の試料は、まわりの固体アセトンを破断すると、これに追従して破断する。試片の端から端までを平滑に破断することは難しいが、部分的には、観察に対して十分な破断面領域が得られた。

Fig. 3.1.2(a)および(b)にキッシュ黒鉛試料の破断面SEM像を示す。積層組織ができるだけ乱されずに破断した最大の領域はKGの場合、長さ $150\mu\text{m}$ 、厚さ $10\mu\text{m}$ 程度である。その破断面は縞状のコントラストとして観察されるが、その間隔には規則性がない。これは、液体窒素中で凍結固化したアセトン包埋体のナイフによる破断によってKGの結晶中に複雑な破断過程が誘発され、規則性のない縞状の凹凸が形成されるためである。一般の単結晶たとえばイオン結晶であるNaClやKBrをナイフで破断すると結晶面に添った平滑な面としてへき開する。黒鉛結晶の破断は網面と平行な方向にはイオン結晶と同様に平らな面でへき開するが、網面に垂直な方向の破断はこれと非常に異なる。すなわち、黒鉛結晶においては六角網面内の結合力と網面どうしの結合力との差があまりにも大きいため、それぞれに破断した網面は引き抜け現象を起こし、網面に垂直な方向の破断面は網面群に対応した凹凸が生じて平行縞が観察されると思われる。また、六角網面一枚一枚は一般の結晶と同じように考えられるので、六角網面自身はほとんどが一直線に破断されるはずである。したがって、この観察で連続な平行縞の見られる領域全体は、破断前には均質な単結晶的な領域であったとすることができる。この平行縞の間隔は $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ 程度であり、六角網面が $150\sim 600$ 枚積層していることになる。

平行縞の縞の長さは黒鉛結晶子のa軸方向の大きさを示すものと考えられる。また、平行縞の長さの実測値はKG試料において150

(a)



(b)

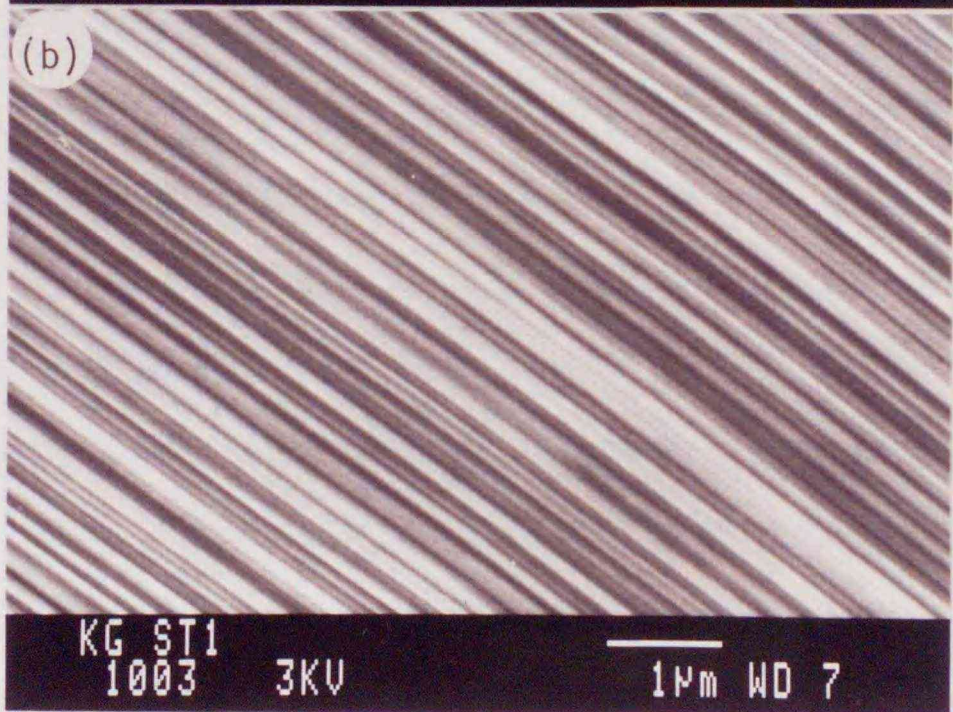


Fig. 3.1.2 (a) キッシュ黒鉛の破断面SEM写真 (b) 高倍率観察

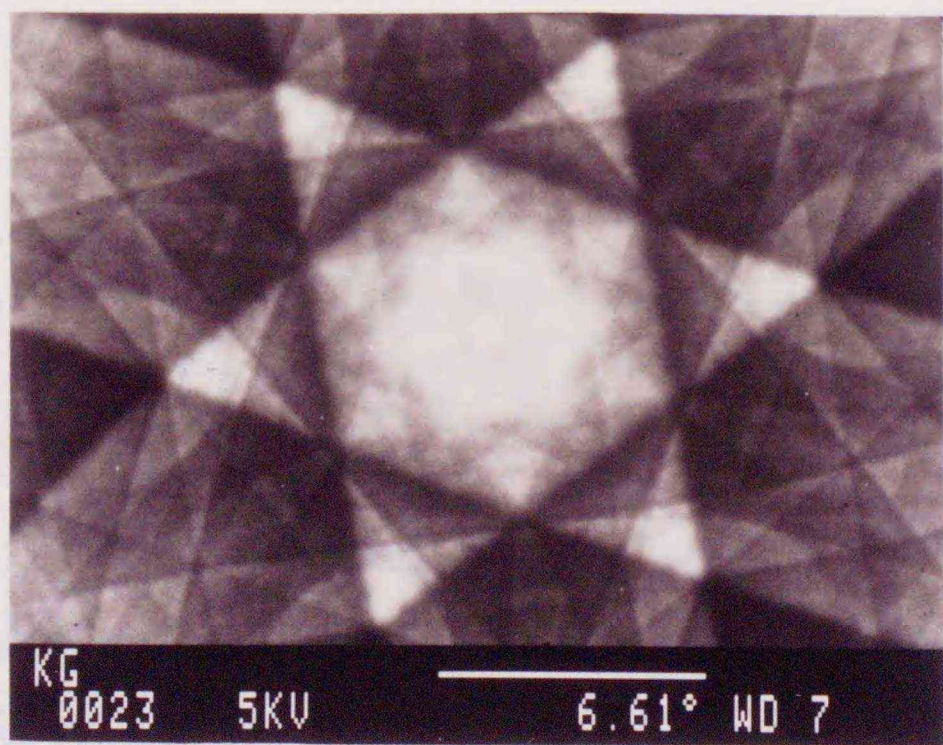
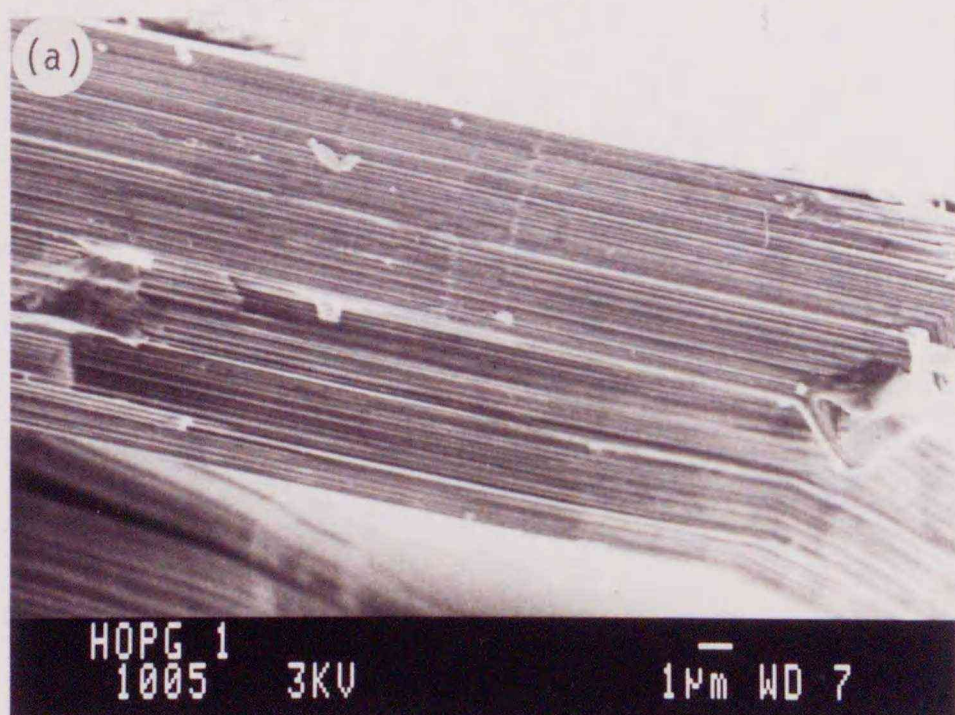


Fig. 3.1.3 KGの電子チャンネルングパターン

μm 以上であった。この結果は、このK Gの rrr 値が25、平均横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{H}}(77\text{K}, 1\text{T})$ は3000%程度と非常に大きく、しかもその異方性因子 r_{T} 、 r_{TL} は非常に小さい[6]ことから、ほぼ理想的な面配向組織を有するとして矛盾しない。またFig. 3.1.3で示したようにK Gの電子チャンネリングパターンが単結晶に近いものであったことから、電子ビーム径 $100\mu\text{m}$ 以上の領域において、単結晶の黒鉛であるといえる。

一方、Fig. 3.1.4(a)および(b)にH O P G試料の破断面のSEM写真を示す。H O P Gの破断面はK Gと同様の平行縞が観察されたが、それがほぼ乱されることなく破断し得た最大の領域は長さ $100\mu\text{m}$ 前後、厚さ $10\mu\text{m}$ 程度であった。H O P Gの破断機構はK Gと同様であると思われるが、Fig. 3.1.4(b)中に矢印で示したように、平行縞とほぼ直角に何本かの線が観察される。破断は結晶粒界に沿って起こり易いので、破断面に交差する結晶粒界が存在する場合、粒界は縞模様の不整すなわち、縞と交差する線状のコントラストとして観察される。従って、Fig. 3.1.4(b)に見られる2本の線はH O P G試料の原料である熱分解炭素生成時に生じた成長錘のなごりを示す結晶粒界をとらえたものと思われる。すなわち、Fig. 3.1.4の2本の線の間隔はFig. 3.1.5に示すように1つの結晶粒を横断する平面(破断面)と交わる粒界間の距離(AA)に対応する長さと考えられる。多数の観察結果から、線間隔の最大値は $100\mu\text{m}$ 前後と評価できた。したがって、H O P G試料のa軸方向の結晶子寸法は $100\mu\text{m}$ 前後とみられる。 rrr が2.8であり、平均横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{H}}(77\text{K}, 1\text{T})$ が812%程度で、その異方性因子 r_{T} 、 r_{TL} はともに0.01以下である[6]ことから、ここで用いたH O P G試料もまた、K G試料と同様にほぼ理想的な面配向組織を持つと判断した。また、Fig. 3.1.6(a)および(b)に示すように、 rrr が6.8のH O P G試料に関する電子チャンネリングパターンおよび電子チャンネリングコントラスト像はその

(a)



(b)

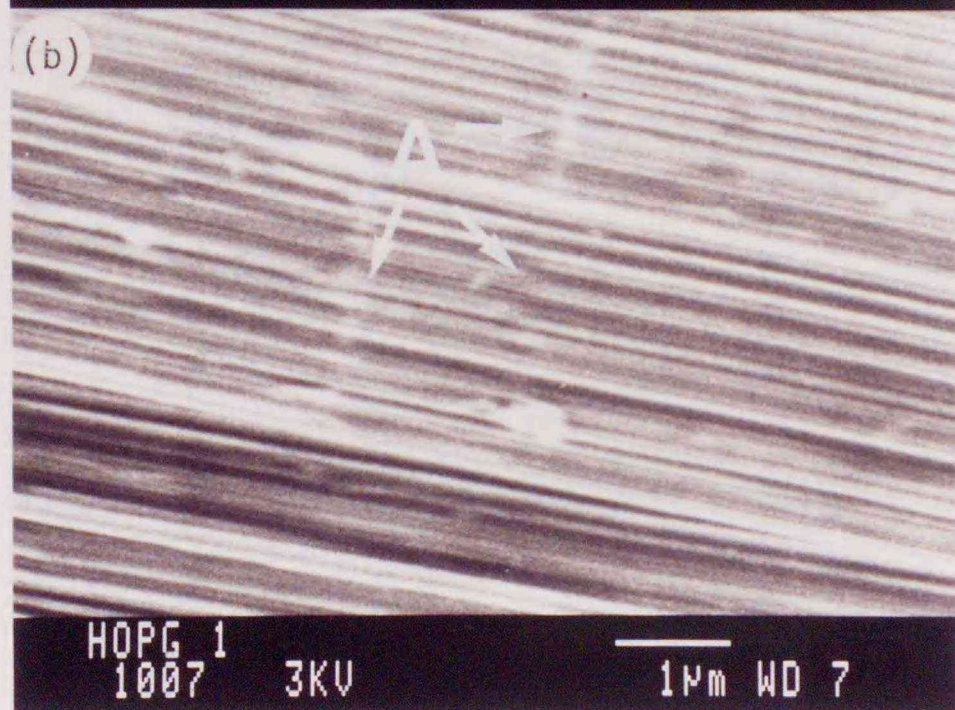


Fig. 3.1.4 (a) 高配向性熱分解黒鉛の破断面 S E M 写真 (b) 白矢印 A のところに平行縞に対して垂直方向に数本の線が観察される。

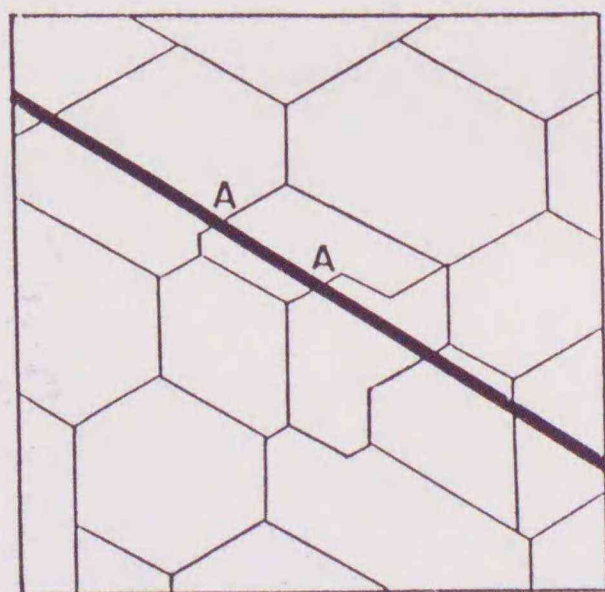
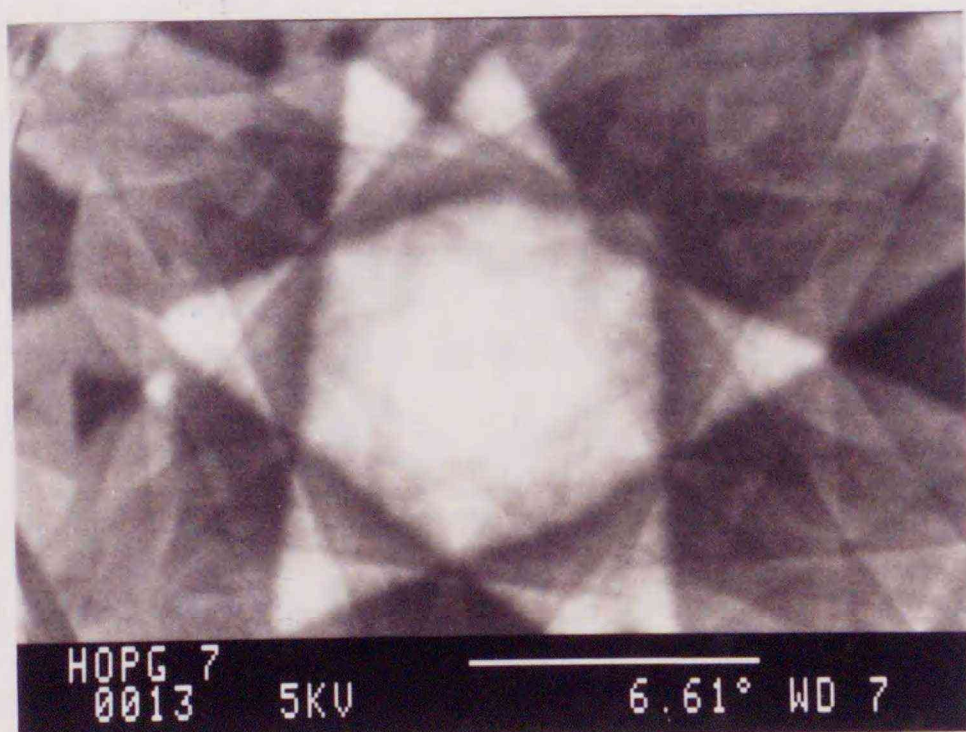


Fig. 3.1.5 破断面と結晶粒界との関係

(a)



(b)

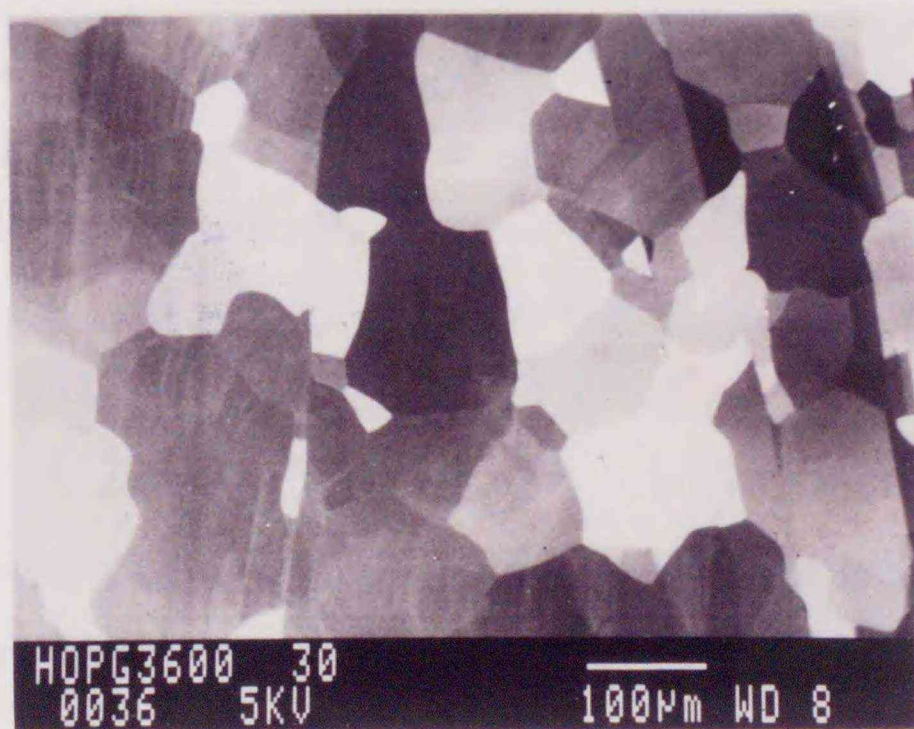


Fig. 3.1.6 (a) HOPGの電子チャンネルングパターン
および(b)電子チャンネルングコントラスト像

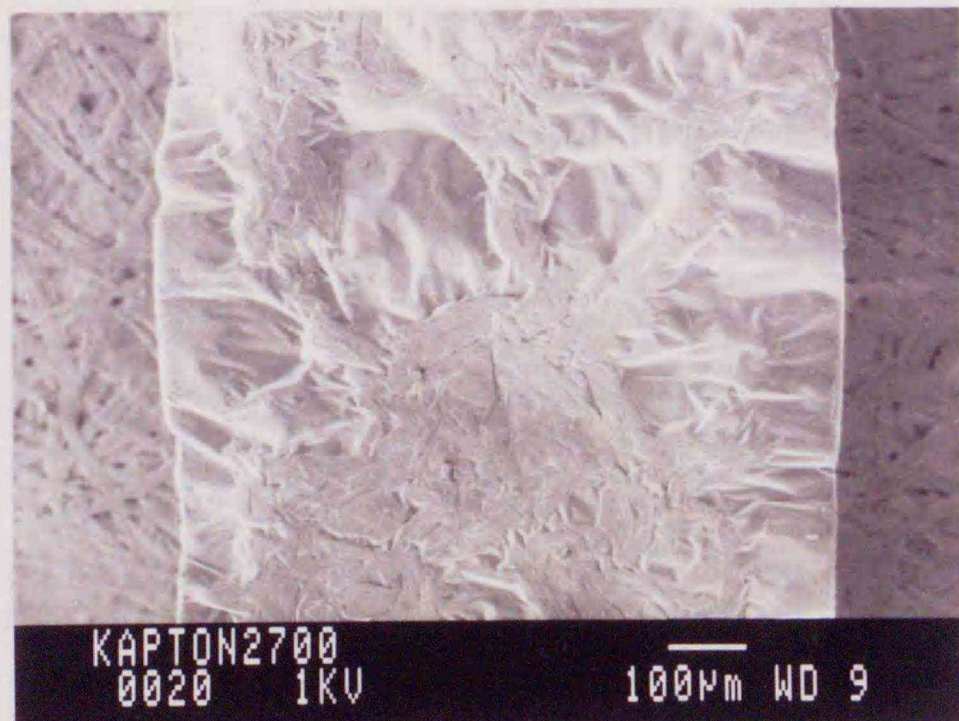
最大結晶粒径が $150\mu\text{m}$ 程度であることを示しており、ここで破断面観察から求めた最大結晶粒径が $100\mu\text{m}$ 前後であることは妥当と思われる。

3.1.4 表面組織と黒鉛結晶子

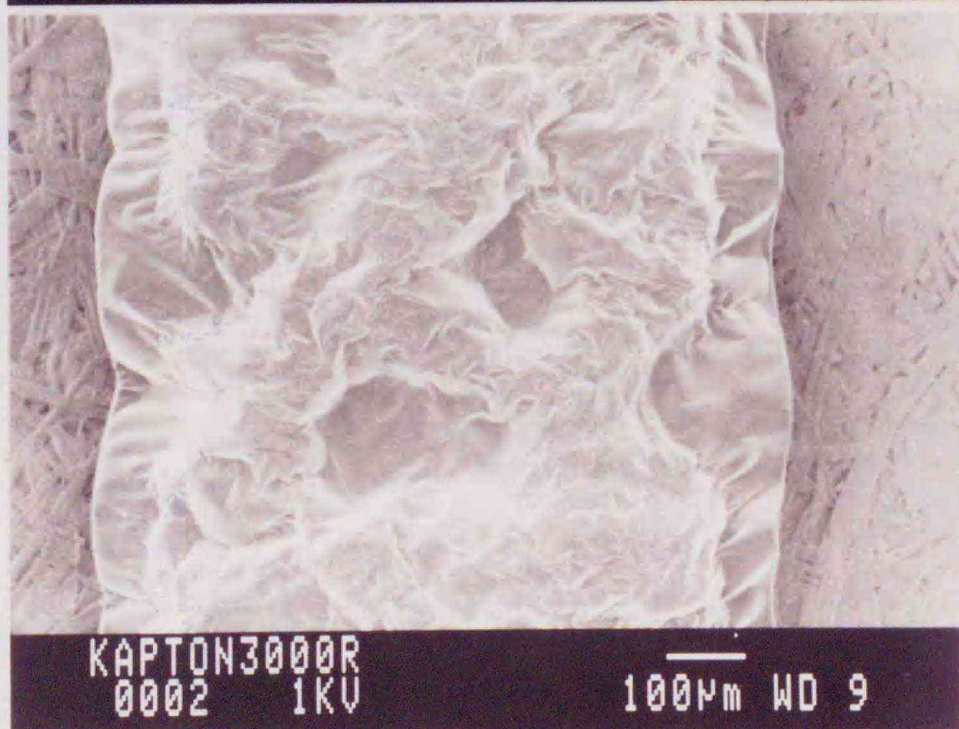
KAP 2700R, KAP 3000R, KAP 3050F, KAP 3050Cおよび比較のためにPG 3200それぞれの試料表面のSEM写真をFig. 3.1.7~3.1.8に示す。全てのカプトン炭試料は種々の大きさの凹凸が観察された。KAP 2700Rの表面はリボンのエッジの部分が比較的平坦で、内側の部分は平坦な部分と小さな凹凸が混在している。KAP 3000Rのエッジ部分はKAP 2700Rと同様に平坦な部分が観察された。KAP 3000Rの内側部分はかなり広い平坦な領域が存在するが、大きな凹凸も観察された。KAP 3050Fの表面の凹凸や平坦な領域の広さはKAP 2700RとKAP 3000Rの間であった。KAP 3050Cの表面は最も広い平坦な部分があり、PG 3200より大きいか同じぐらいの領域さえも観察された。

これらカプトン炭試料についての磁気抵抗の測定結果をTable 3.1.1に示す。すべての試料の $(\Delta\rho/\rho)_r$ が正であり、かなり大きな値であることから、これらが黒鉛化していることが分る。試料の表面の観察で凹凸の最も大きかったKAP 3000Rの異方性因子 r_T および r_{TL} は0.331および0.371と最も大きく、凹凸の最も小さく観察されたKAP 3050Cの r_T および r_{TL} は0.063および0.063と最も小さい。また、平坦部分が最も広いKAP 3050Cと最も狭いKAP 2700Rの平均横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_r$ はそれぞれ584.6%と112.17%であり、平坦な部分が広いほど黒鉛化の程度が高いことが分る。したがって、試料の結晶性の改善にともない平坦な部分の領域の大きさは大きくなると考えられる。

(a)



(b)



(c)

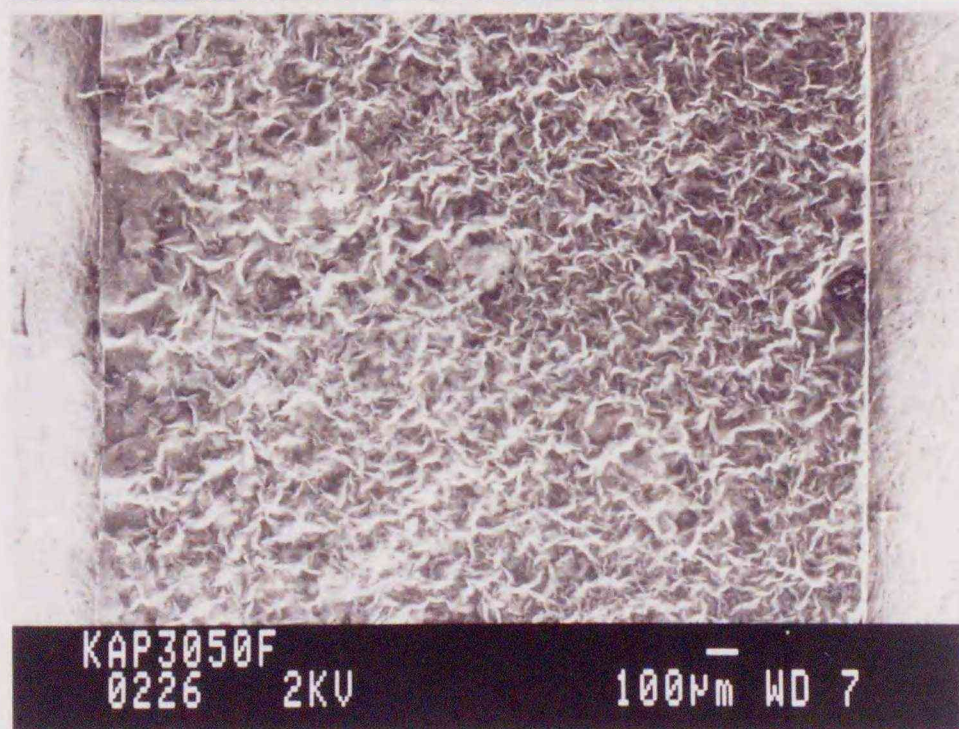
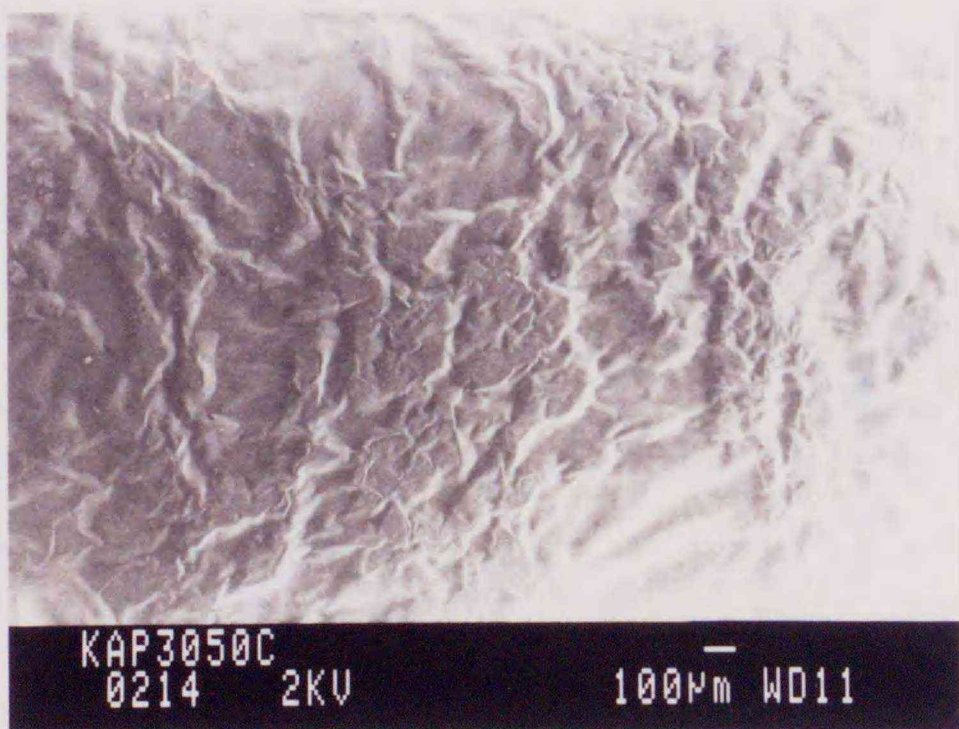


Fig. 3.1.7 K A P 2700R、K A P 3000RおよびK A P 3050Fの
表面の S E M 写真

(a)



(b)



Fig. 3.1.8 (a) K A P 3050Cおよび (b) P G 3200の表面の
S E M 写真

(a)



(b)

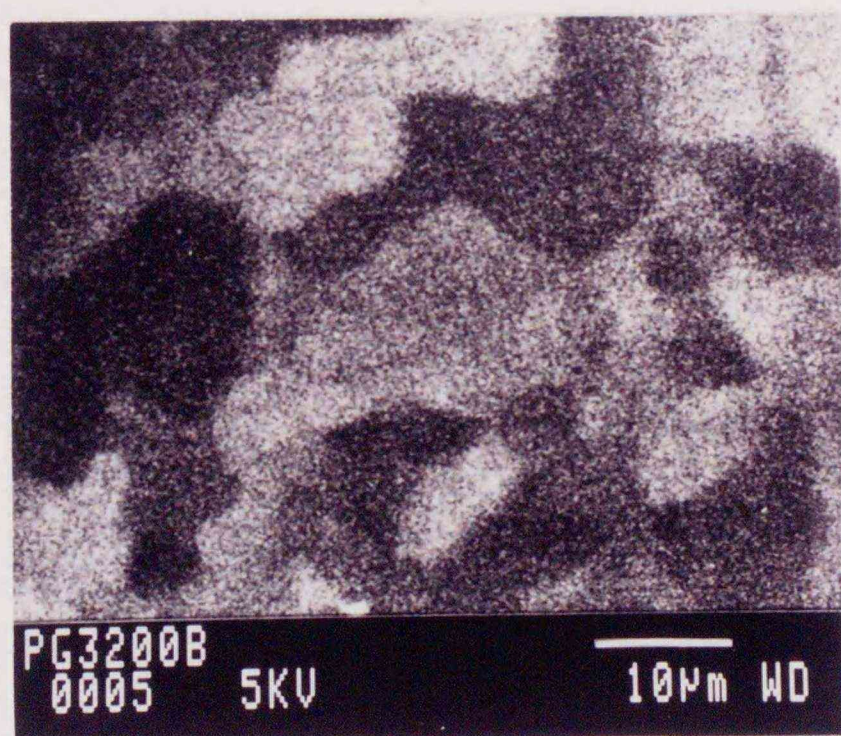


Fig. 3.1.9 KAP3050C (a) と PG3200 (b) の電子チャンネルングコントラスト像

また、電子チャネルリングコントラスト像（ECM）がKAP 3050Cでのみ観察できた。KAP 3050Cと比較のためのPG 3200のECMをFig. 3.1.9に示す。結晶粒径は両試料で数 μm ~15 μm と測定された。KGの結晶粒径が150 μm 以上、HOPGで100 μm 程度であることに比べると、非常に小さいと云える。

以上の表面と断面の観察結果および電子チャネルリングコントラスト効果測定は、残留抵抗比、磁気抵抗などの対応から縞模様の直線性や連続性は網面の発達状態や黒鉛化性を表すものと判断できる。

Table 3.1.1 磁気抵抗測定の結果（77 K, 1 T）

試料	$(\Delta\rho/\rho)_r$ (%)	r_T	r_{TL}
KAP2700R	112.17	0.146	0.201
KAP3000R	468.38	0.331	0.371
KAP3050F	381.1	0.207	0.236
KAP3050C	584.6	0.063	0.063

3.1.5 カプトン炭の破断面

KAP 2700R, KAP 3000R, KAP 3050Cの破断面SEM写真をFig. 3.1.10~3.7.12に示す。KAP 2700Rの破断面は部分的に発泡したような層面が観察され、膨らんでいない部分でも断面は何層かに分れた層面が観察された。しかし、リボンのエッジの部分と表層部分は発達した層面が観察されたが、Fig. 3.1.10の図中に矢印で示したように90°以上の角度で折れ曲った層面状態も観察された。KAP 3000Rの破断面には膨らんだ部分に発達した層面が観察されたが、KAP 2700Rで観察された90°以上の角度で折れ曲った層面は観察されなかった。KAP 3050Cの断面には大きな空隙があるが、表層部分は長く折れ曲りの少ない発達した層面が観察された。

(a)



(b)

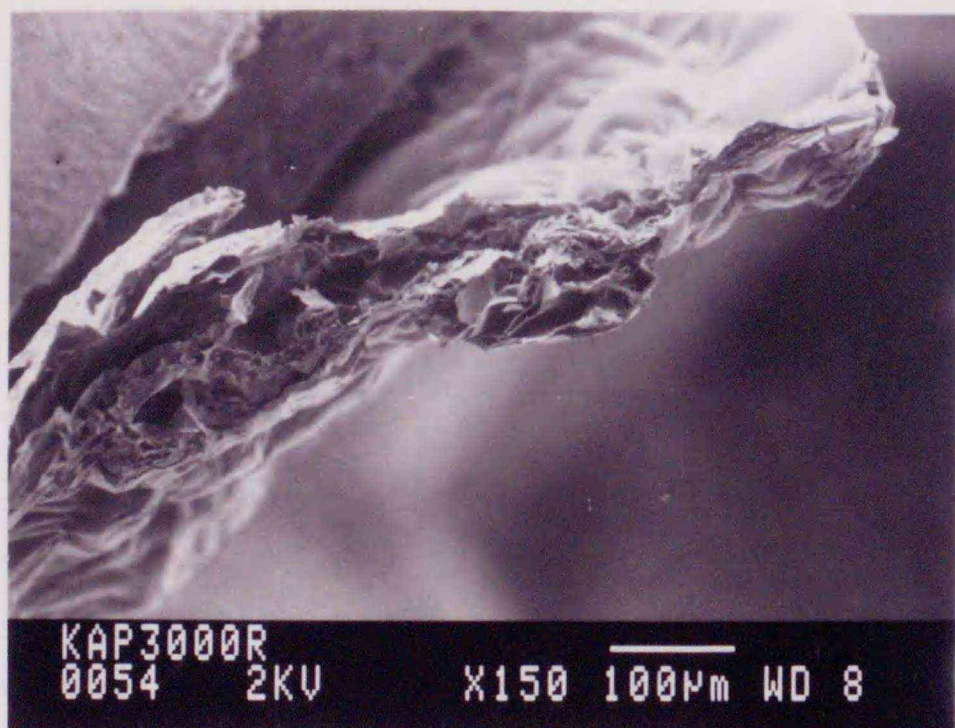


(c)



Fig. 3.1.10 K A P 2700Rの破断面 S E M 写真

(a)



(b)



(c)

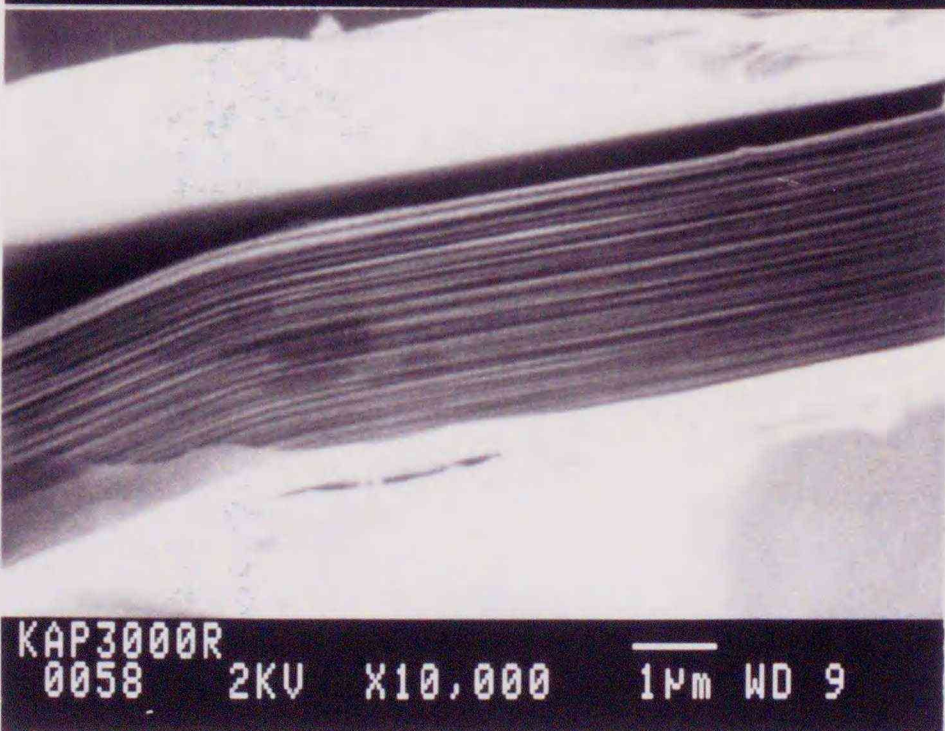
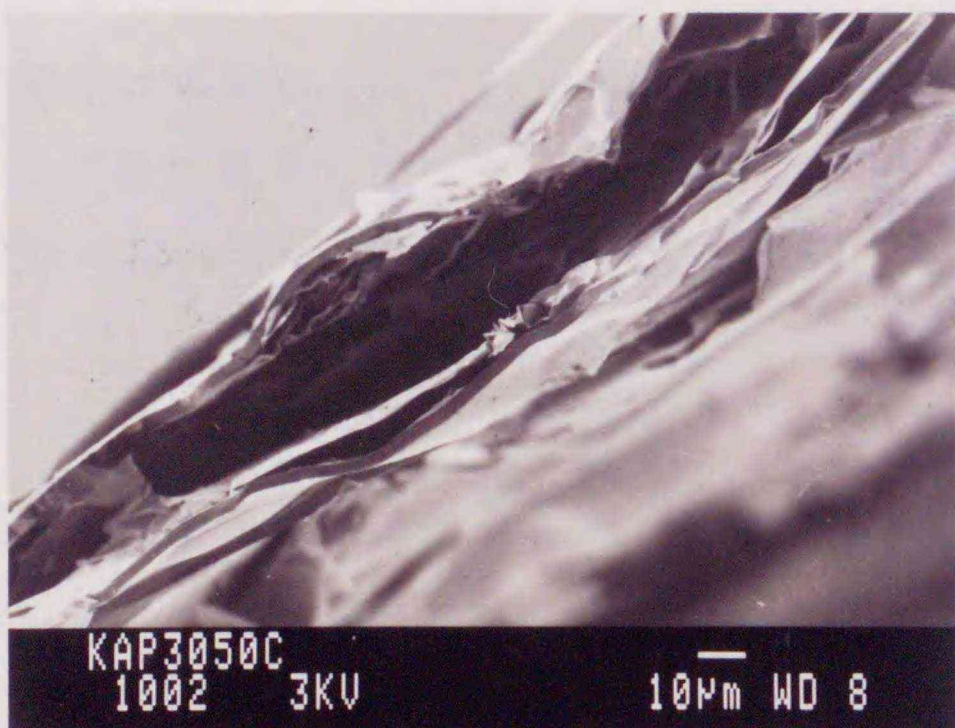


Fig. 3. 1. 11 K A P 3000Rの破断面 S E M 写真

(a)



(b)



(c)

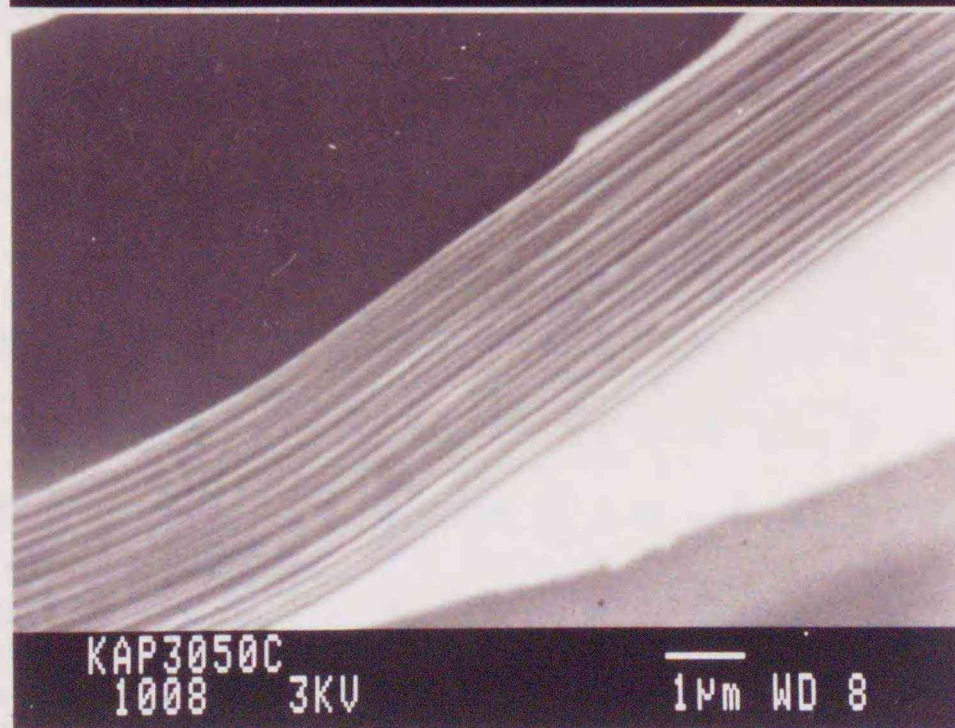


Fig. 3.1.12 K A P 3050Cの破断面 S E M 写真

これら試料の層面の状態はK GやH O P Gほど直線性はなく、特にK A P 2700Rの層面の縞模様が他のものに比べて不連続で直線性に劣り、磁気抵抗の $(\Delta \rho / \rho)_{c,r}$ も最も小さい。

3.1.6 ま と め

高配向性黒鉛の代表であるキシュ黒鉛 (K G) および高配向性熱分解黒鉛 (H O P G) を破断し高忠実度S E M観察した結果、K Gの破断面には黒鉛表面に平行な方向に150 μ m以上の連続的な平行縞が観察された。しかし、その平行縞の間隔は不均一であった。またH O P Gの破断面にはK G同様に連続的な平行縞が100 μ m程度観察され、その平行縞に直交する何本かの線が観察された。これら試料の電子チャンネリングパターンおよび電子チャンネリングコントラスト像からK Gは直径数百 μ m程度の範囲で単結晶であり、H O P Gは平均直径100 μ m程度のa軸方向の異なった結晶粒から構成されている多結晶体であるが配向度がきわめて高い組織を有していることがわかる。したがって、S E Mで観察された破断面における平行縞の組織が網面の配向状態に対応したもので、その平行縞に直交する何本かの線は結晶粒界によるものであると判断した。

ポリイミドの一種であるカプトン炭フィルムのK A P 2700R, K A P 3000R, K A P 3050FとK A P 3050Cの試料において、表面や断面の微細組織を走査電子顕微鏡観察と電子チャンネリングコントラスト効果による観察を行なった結果、どの試料にもフィルム内部に空隙が存在した。K A P 3050Cの表面の平坦な部分の大きさは最も大きく凹凸も少ない。また、その断面の状態はK GやH O P Gほど直線性はないが長く折れ曲りの少ない発達した層面が観察された。K A P 2700Rの断面は他と同様に層面が観察されたが、その層面の縞模様は他のものに比べて連続性や直線性に劣る。また、電子チャ

ンネリングコントラスト像による結晶粒のコントラストはK A P 3050Cでは観察されたがK A P 2700Rでは観察されなかった。これらのことから炭素層面の縞模様の直線性や連続性は網面の発達状態に対応すると思われる。また、磁気抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{\text{cr}}$ はK A P 3050Cが最も大きく、K A P 2700Rが最も小さいことから、それら縞模様の直線性や連続性は黒鉛化の状態によっても変化するものと思われる。

[引用文献]

- [1] Burger A., Fitzer E., Heim M. and Terwiesch B.: Carbon 13 (1975) 149.
- [2] Inagaki M., Sakamoto K., Hishiyama Y.: J. Mat. Res., 6, (1991) 1108.
- [3] Inagaki M., Meng L. J., Ibuki T., Sakai M., Hishiyama Y.: Carbon, 29, (1991) 1239.
- [4] Hishiyama Y., Yoshida A., Kaburagi Y., Inagaki M.: Carbon, 30, (1992) 333.
- [5] Hishiyama Y., Kaburagi Y., Inagaki M.: Synthetic Metals (in press)
- [2] Hishiyama Y., Yasuda, S., Yoshida A., Inagaki M.: J. Mater. Sci., 23, (1988) 3272.
- [6] Hishiyama Y., Kaburagi Y. and Inagaki M., in Chemistry and Physics of Carbon, Vol.23 (P. A. Thrower, ed.), Marcel Dekker, New York, 1991 p.22

3. 2 ガラス状炭素の観察（無配向組織の炭素材料）

3.2.1 はじめに

ガラス状炭素は前節で述べた高配向性黒鉛とは組織的にまったく正反対の無配向組織を有する代表的な物質である。つまり小さな炭素六角網面が不規則に集った物質であるといわれている[1]。ガラス状炭素の性質は、実際のガラスのように非常に硬く、貝殻状の破面を有し、低ガス透過率を示す代表的な難黒鉛化性炭素である[2]。カタログ上のガラス状カーボンの密度は熱処理温度によらず、ほぼ $1.46 \sim 1.50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ である。このことはマトリックス中に微細な閉気孔の存在を示唆している。このような微細閉気孔の存在は高分解能電子顕微鏡を使用した研究によって示されている[3, 4]。一般の炭素材料は六角網面の配向の度合いについて考えると、前節で述べた高配向性黒鉛のような高度に配向した組織とガラス状炭素のような全く配向のない組織との間に位置すると考えられる。したがってガラス状炭素の破断面観察は高配向性黒鉛の破断面観察と同様にSEMによる炭素材料の微細組織観察に重要な意味をもつ。しかし、高分解能電子顕微鏡によって観察される気孔の大きさなどを考慮すると、一般のSEM装置ではその分解能が充分でないことになる。そこで炭素の最適加速電圧2 kVにおける分解能が2 nmであるイン・レンズタイプの電界放射型SEM(FESEM)を使って熱処理温度の異なったガラス状炭素の破断面を観察し、その微細組織について検討した。また、FESEMによる観察結果と同一試料についての粉末X線回折法による構造解析結果および磁気抵抗測定結果を比較検討した。

3.2.2 試料，走査電子顕微鏡観察，粉末X線回折，および磁気抵抗測定

実験に用いたガラス状炭素試料は東海カーボン(株)によって製造された、GC-1000、GC-2000、およびGC-3000と神戸製鋼所(株)製の高密度非晶質炭素UDACと非晶質等方性炭素AGCである。GC-1000、GC-2000、およびGC-3000は熱処理温度がそれぞれ1000℃、2000℃、および3000℃の試料である。またカタログ上の試料の密度をTable 3.2.1中に示した。試料UDACは $1.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上の静水圧(HIP)処理して高密度化したものである。

組織観察はS-900型FESSEM(日立製作所製)を使用して行った。この型のFESSEMは対物レンズの中に試料を入れて観察する、いわゆるイン・レンズ型FESSEMであり、加速電圧30 kVで0.7 nm, 1 kVで3 nmの分解能を有する[5]。したがって、低加速電圧でも十分な分解能を有している。

観察試料はそれぞれ表面を汚染しないように2~3 mm程度の小片に破断して作成した。また観察は試料表面の前処理(金属コーティングやプラズマエッチングなど)は一切行わず、第2章2.1で示した加速電圧2 kVで高忠実度SEM観察を行った。

粉末X線回折からガラス状炭素の結晶子の大きさがかなり小さいものと予想されるので、高出力のX線源を有する広角X線回折装置を使用して試料の結晶構造解析を行なった。装置は理学電機(株)製RAD-RC(18 kW)を使用し、Cuの回転対陰極を用い60 kV、300 mAの条件で測定した。試料で回折されたX線はHOPGのモノクロメータによってCuK α だけが選別され検出器に導かれる。測定は高純度Siを内部標準として行った。それぞれの試料において110回折線の非常に明瞭なピークが観察された。

c軸に沿っての平均層面間距離 $\bar{d}_{002}$ と結晶子サイズ $L_{c(002)}$ は002回折線から算出し、a軸方向の平均格子定数 $\bar{a}_0$ と結晶子サイズ

$L_{(110)}$ は 110 回折線から算出した。

磁気抵抗測定は試料を $1.5 \times 0.7 \times 10 \text{ mm}^2$ の大きさに切出し、液体窒素温度で文献 [6] に示すように行なわれた。

3.2.3 破断面で観察される粒状組織

Fig. 3.2.1 ~ 3.2.5 にそれぞれの試料の SEM による断面観察の結果を示した。SEM 写真から破断面は小さな粒子が集ったと思われる粒状組織を示し、試料によってその粒子の大きさが異なっている。そこで、この粒子の径(粒径)を各試料について測定し、その相違を調べることにした。粒径の読取りは写真上 5 mm おきに直線を引き、直線と交わった粒状組織の粒径をノギスで測定し、それらの粒径を平均して平均粒径とした。それぞれの写真から読み取った粒径の分布を Fig. 3.2.6 ~ Fig. 3.2.10 に示す。また、それらの平均粒径 $\bar{D}$ を Table 3.2.1 に示した。GC 試料の粒状組織の平均粒径 $\bar{D}$ が熱処理温度の上昇とともに増加することが明らかとなった。

このようなガラス状炭素の SEM による観察結果は Oberlin らが難黒鉛化性炭素について透過電子顕微鏡を使用して得た観察結果とよく対応している [3]。その結果によれば難黒鉛化性炭素は本質的に微小閉気孔の多い物質であり、熱処理温度 2000 ~ 3000 °C の間で同じ様な微細組織を示す。すなわち難黒鉛化炭素には微小閉気孔を取り巻く炭素層の壁が存在する。たとえば熱処理温度 2500 °C の種々の難黒鉛化性炭素における微小閉気孔の径は 3 ~ 6 nm、気孔壁の厚さが約 2.4 nm であることが報告されている。またそのポアーの大きさは熱処理温度の上昇にともない増加する。したがって、気孔を取り囲む網面が粒子として観察されたとすると 7 ~ 10 nm 程度となり、Table 3.2.1 の観察結果 $\bar{D}$ とほぼ一致している。

Oberlin らは TEM 観察から難黒鉛化性炭素の微細組織について

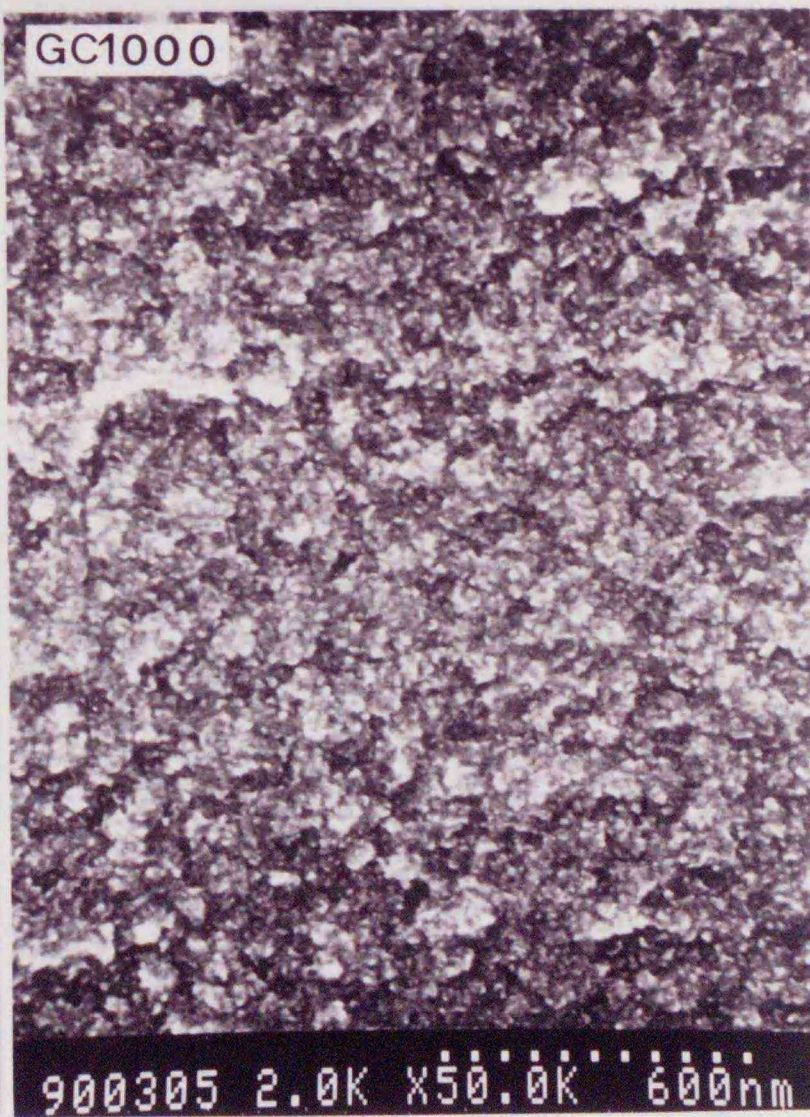
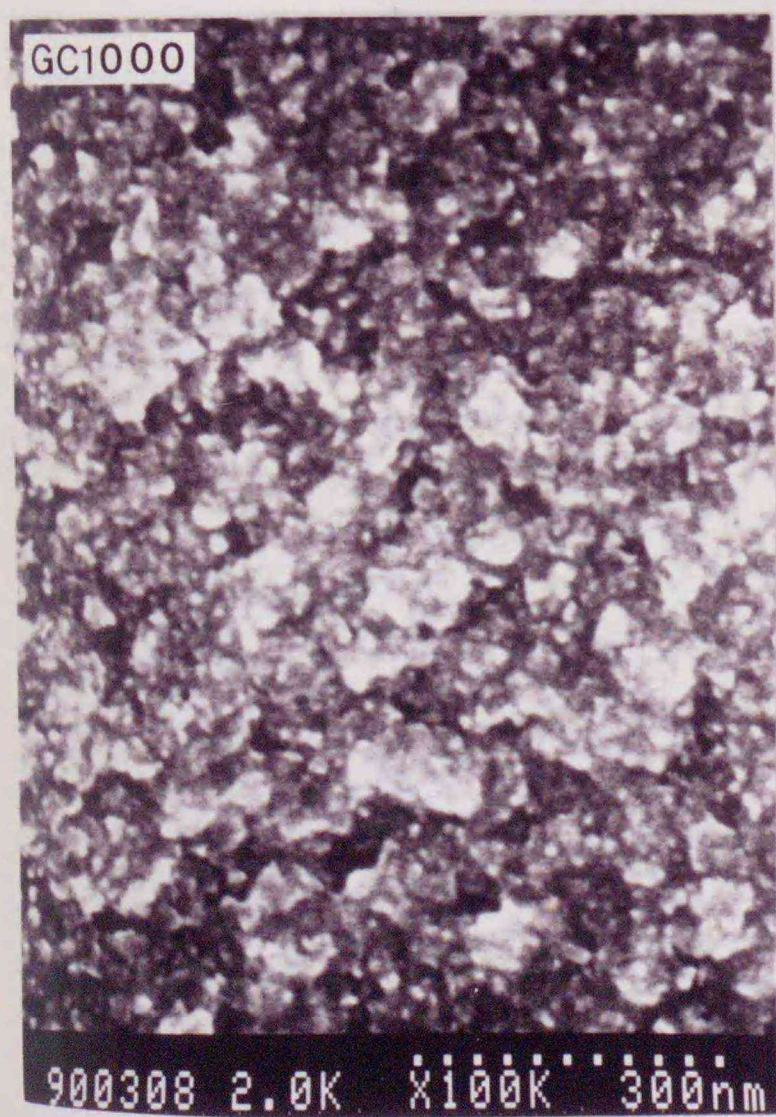
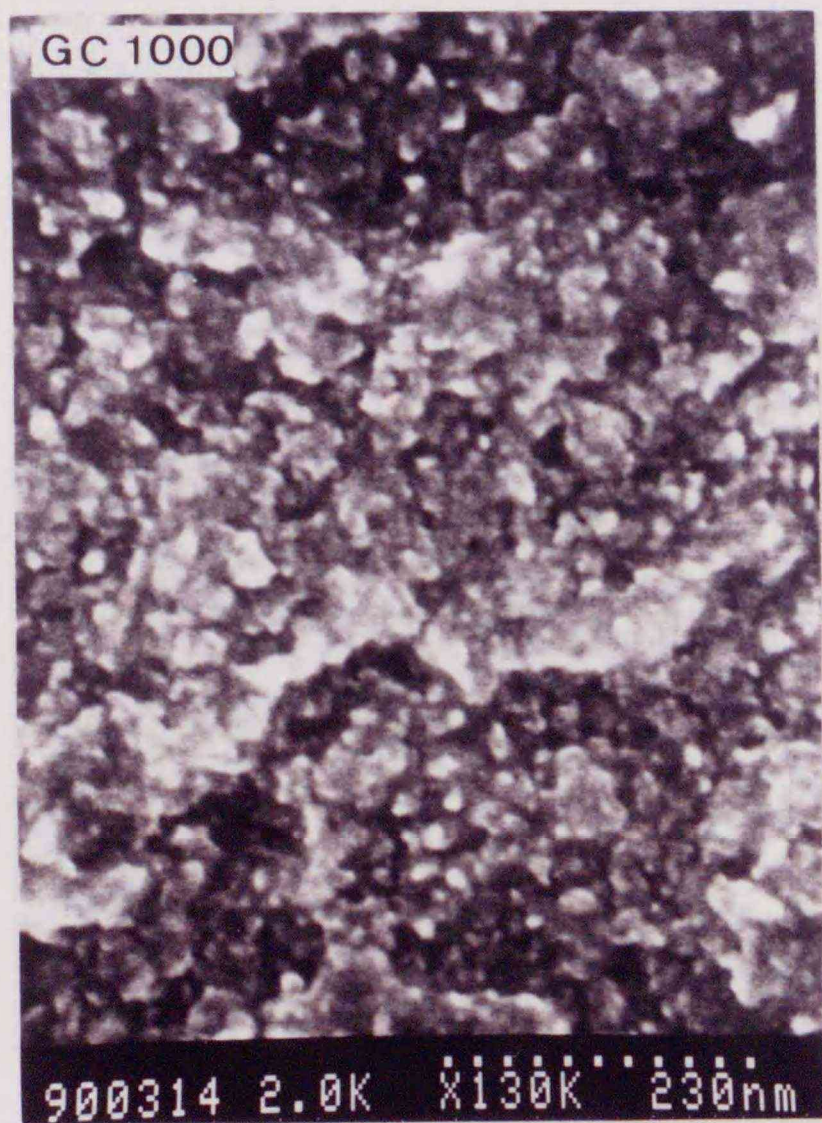


Fig. 3.2.1 G C - 1000 試料破断面の超高分解能 S E M 像

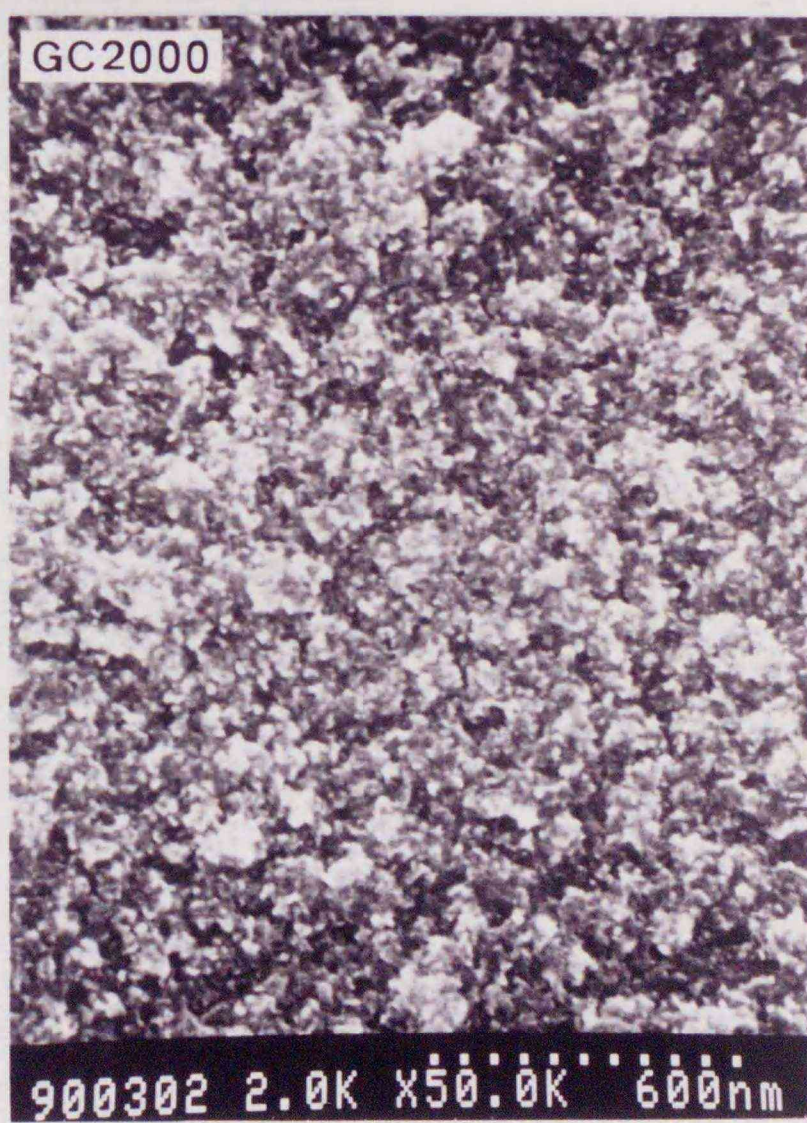
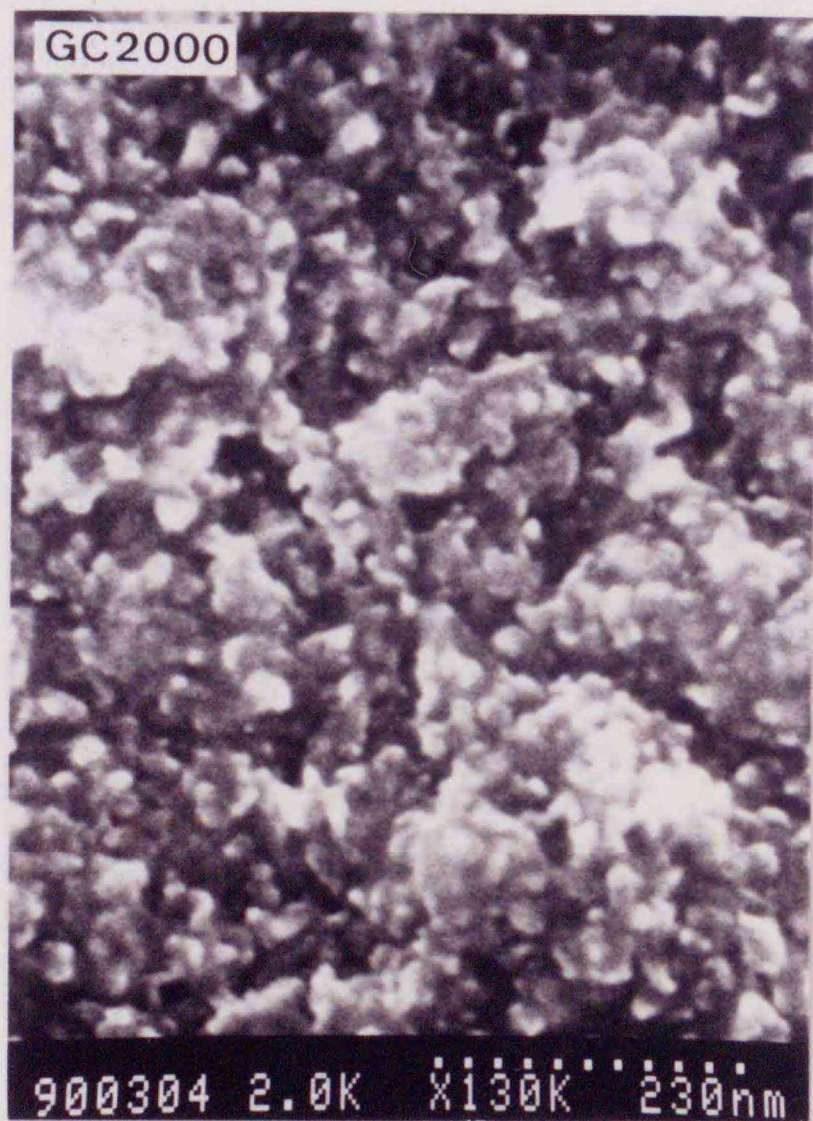


Fig. 3.2.2 GC-2000試料破断面の超高分解能SEM像

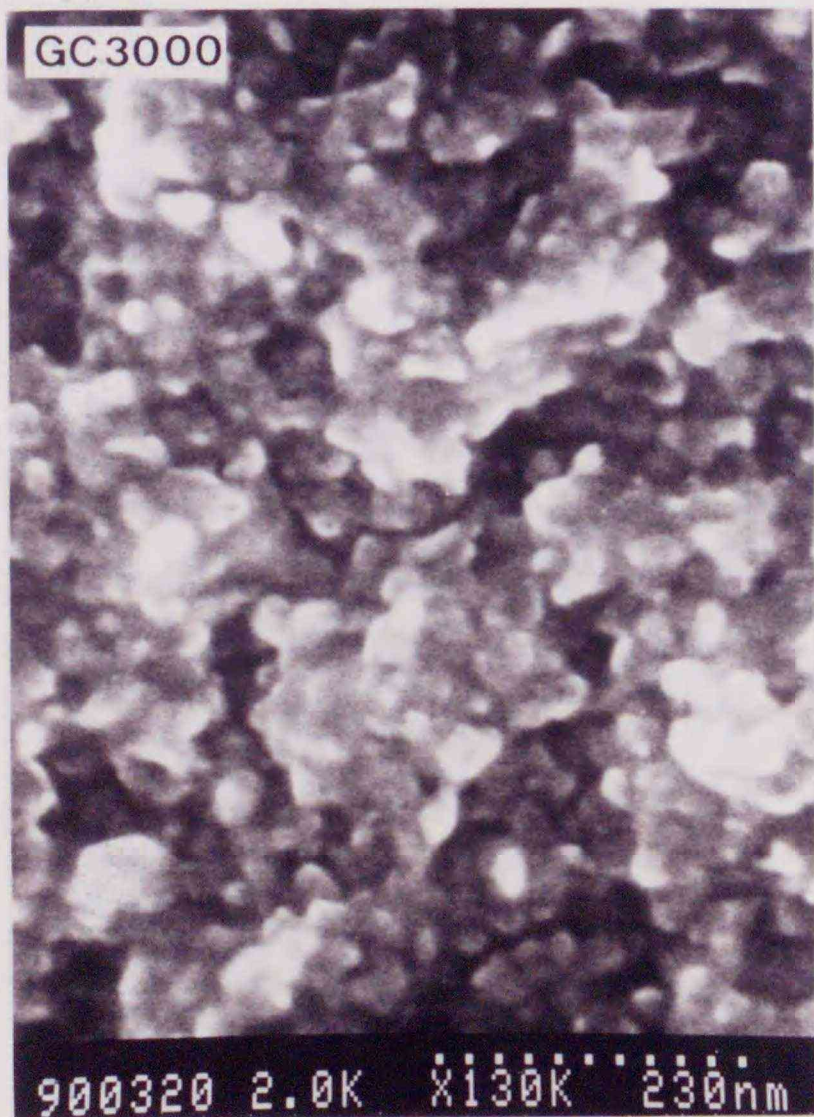


Fig. 3.2.3 GC - 3000 試料破断面の超高分解能 SEM 像

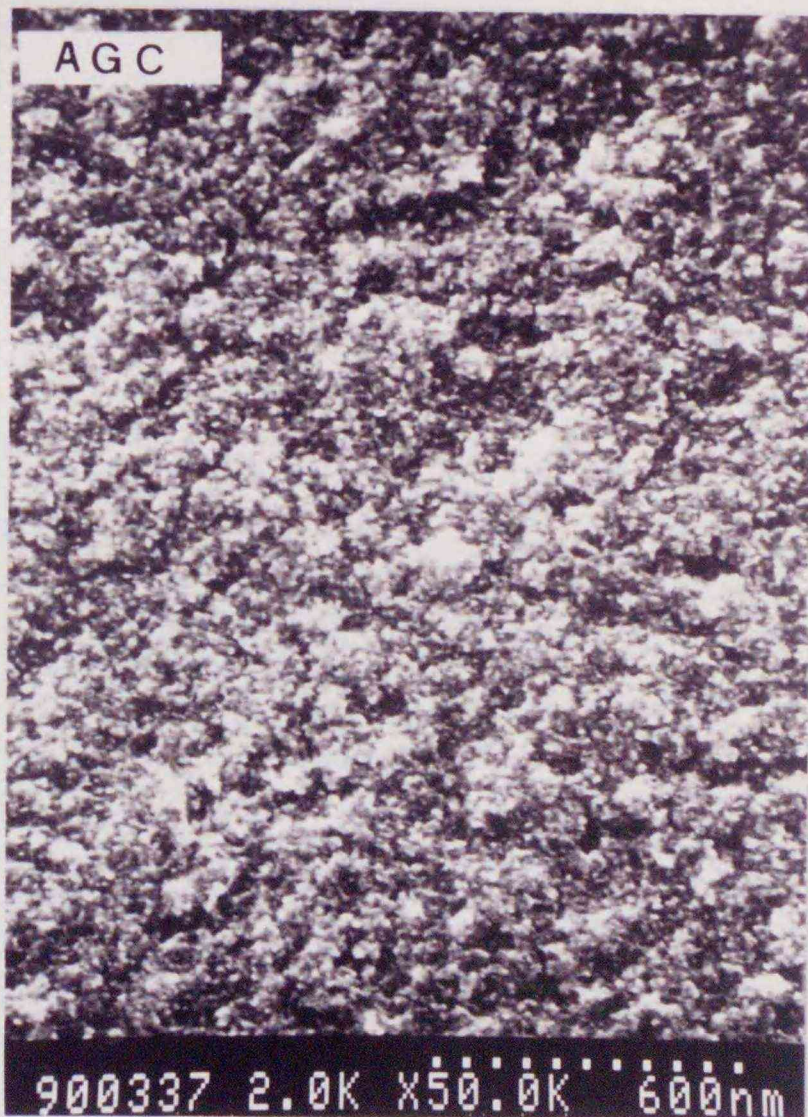


Fig. 3.2.4 AGC 試料破断面の超高分解能SEM像

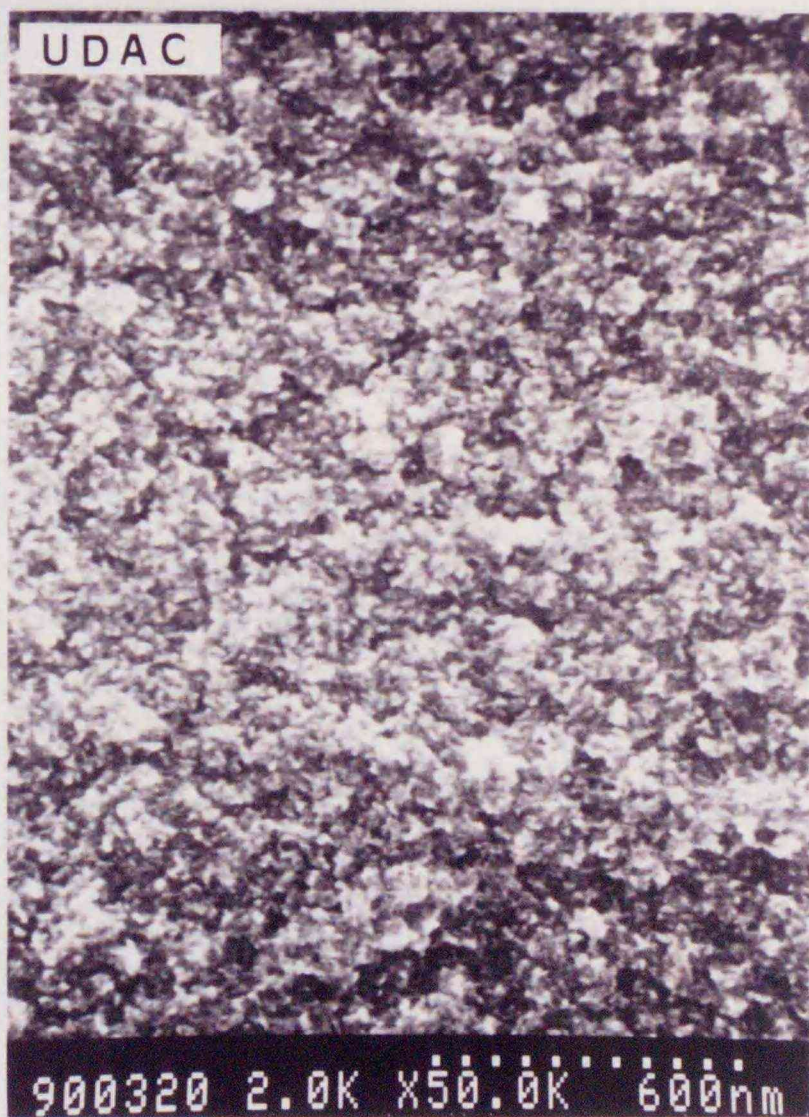
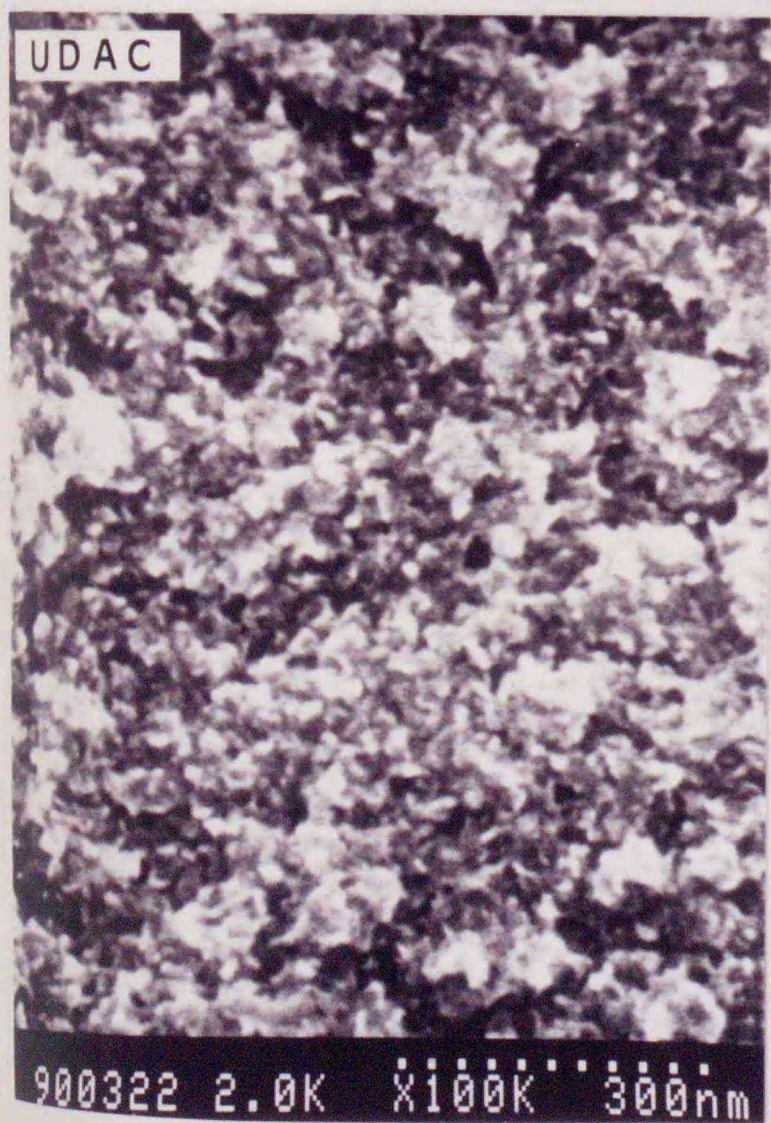
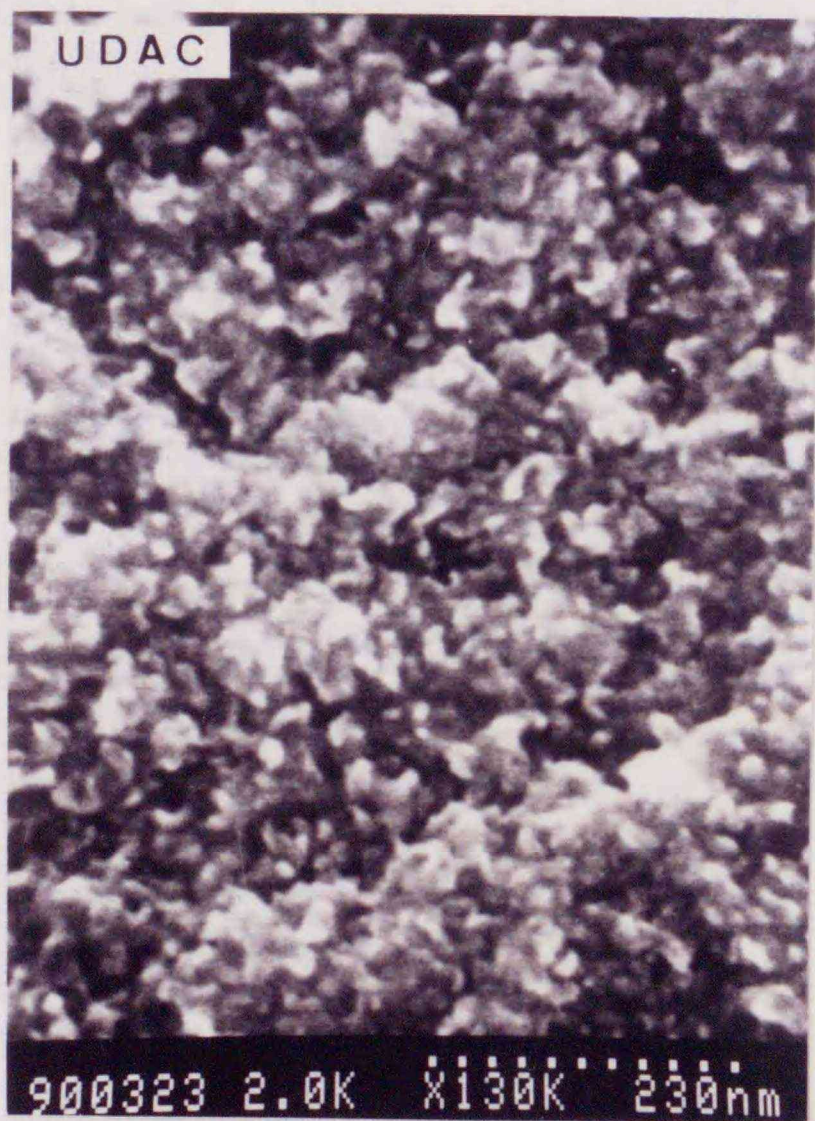


Fig. 3.2.5 UDAC 試料破断面の超高分解能SEM像

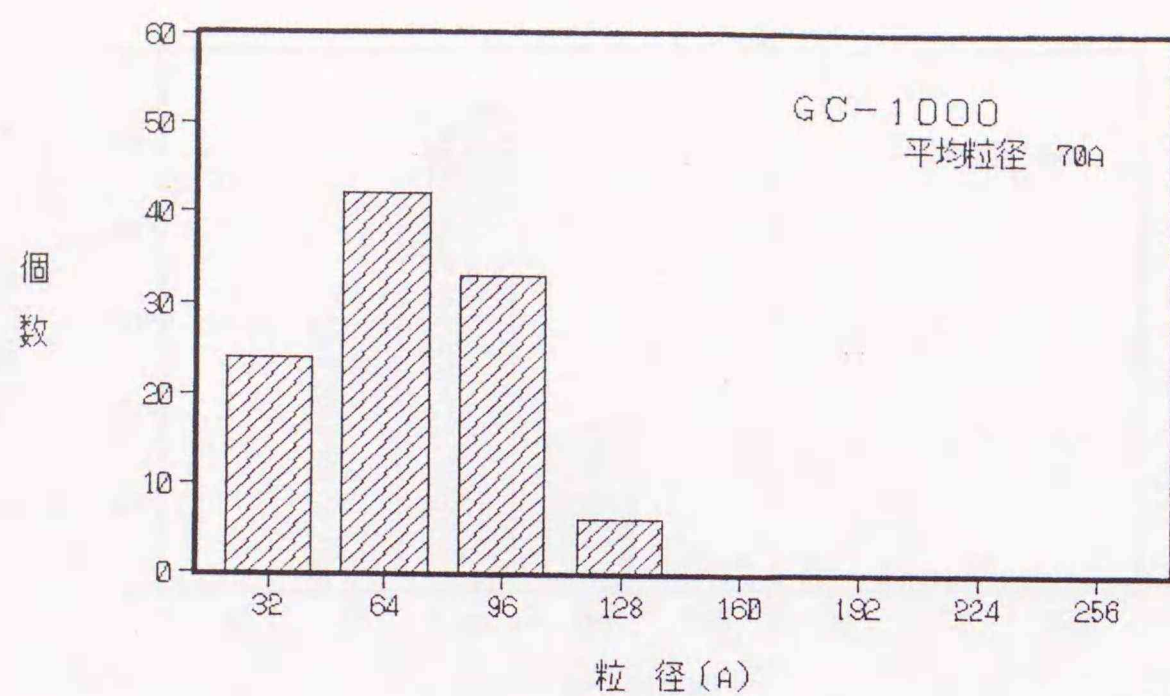


Fig. 3.2.6 GC-1000における粒状組織の粒径分布

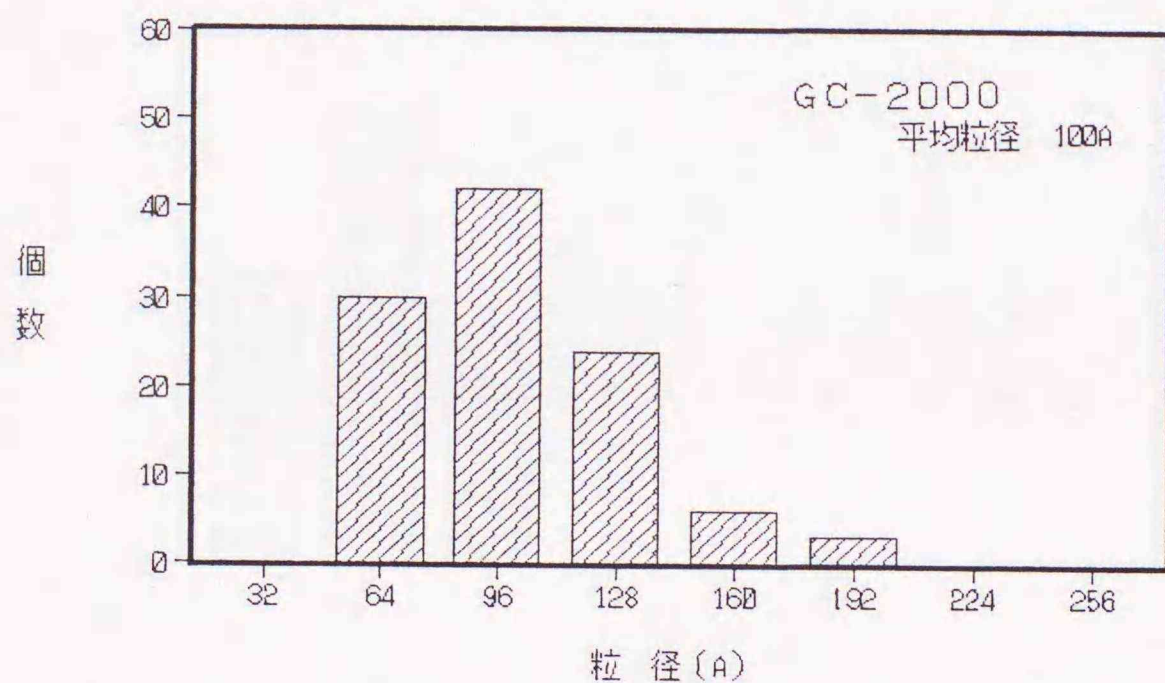


Fig. 3.2.7 GC-2000における粒状組織の粒径分布

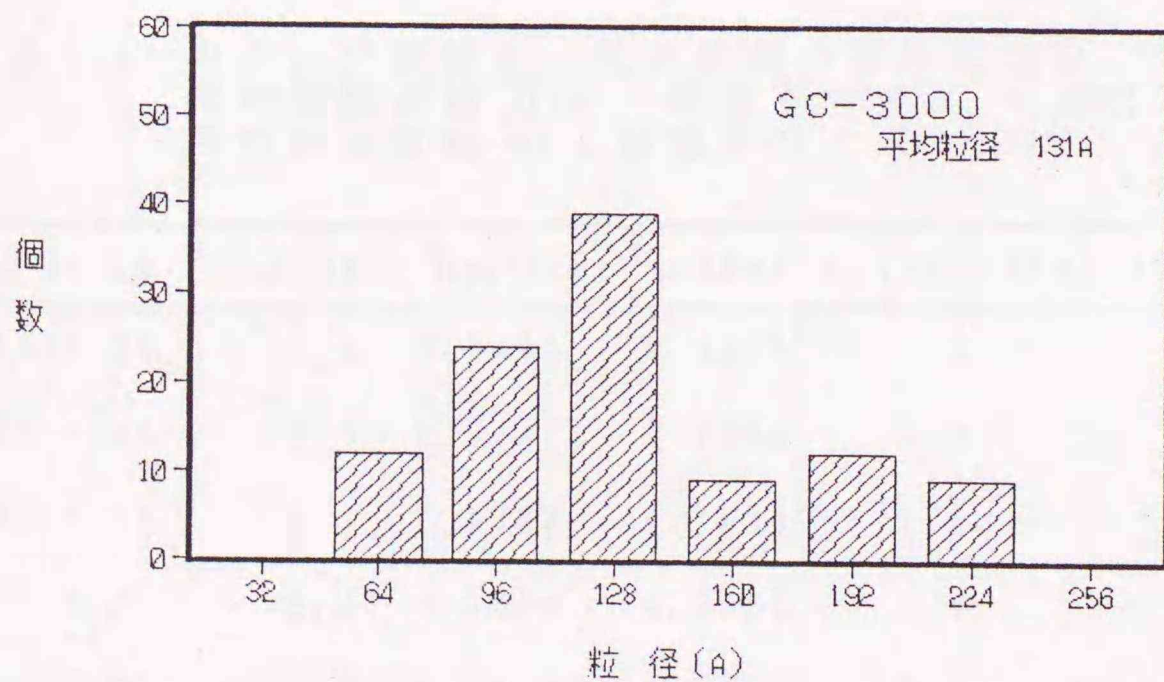


Fig. 3.2.8 GC-3000における粒状組織の粒径分布

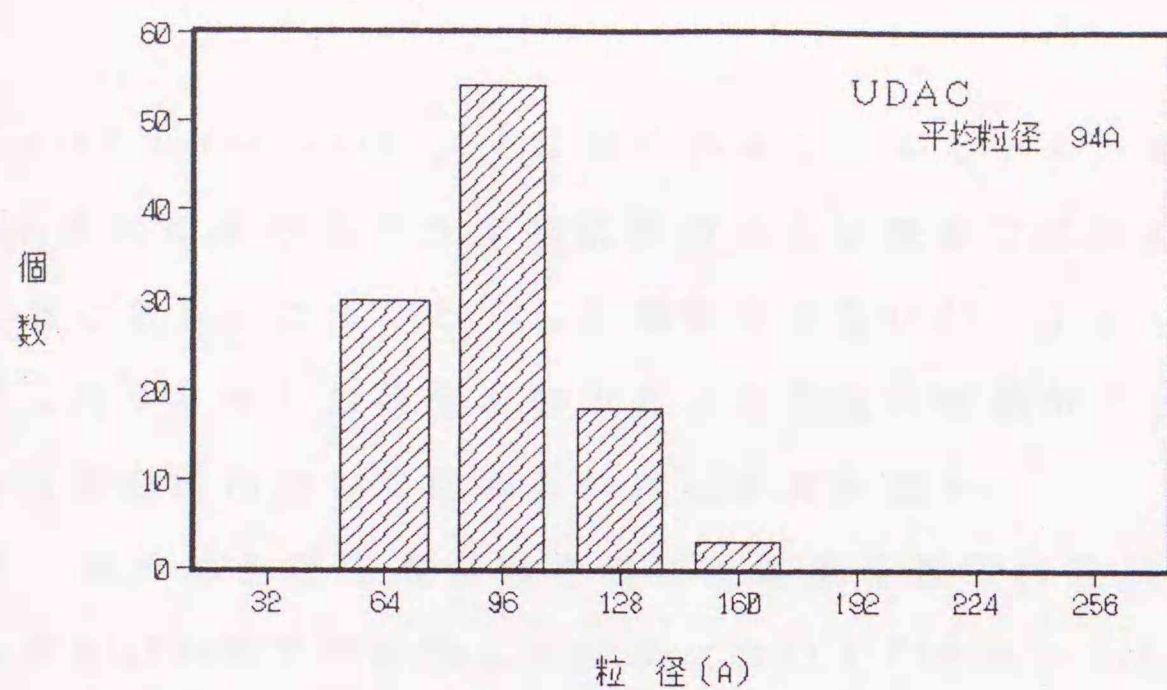


Fig. 3.2.9 A G C における粒状組織の粒径分布

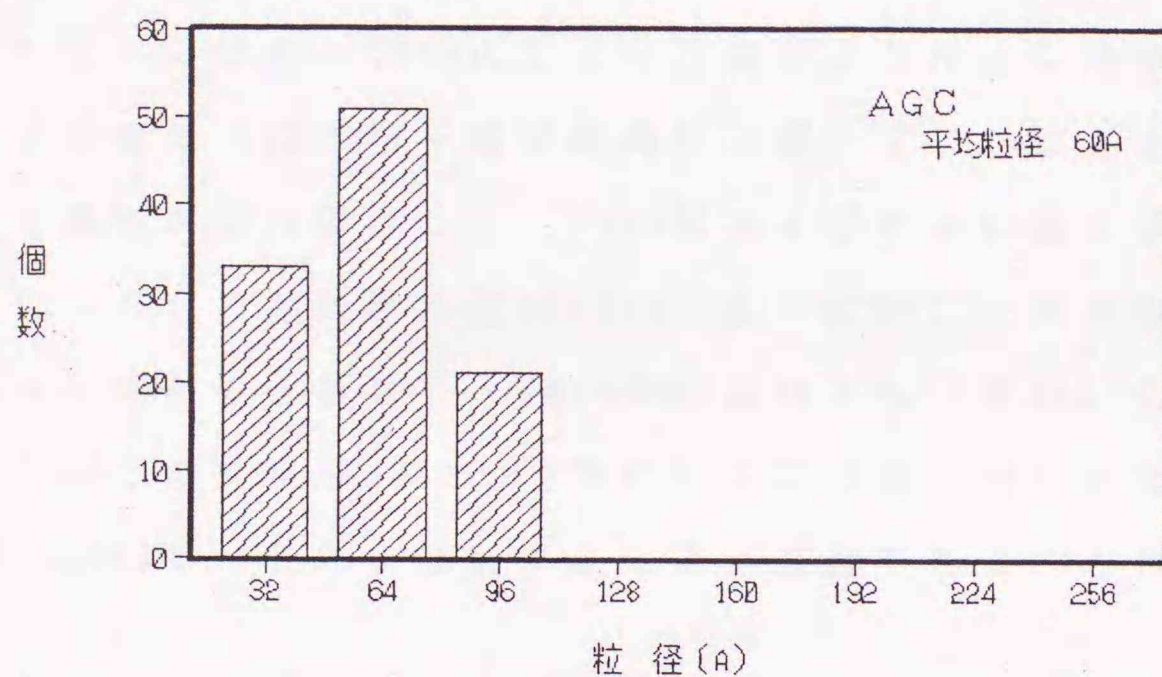


Fig. 3.2.10 U D A C における粒状組織の粒径分布

Table 3.2.1 カタログ密度 ρ , 粒状組織の平均粒径 $\bar{D}$, および平均層間距離 $\bar{d}_{002}$, 結晶子サイズ $L_c(002)$, 平均格子定数 $\bar{a}_0$ と結晶子サイズ $L_a(110)$

試料	ρ (g·cm ⁻³)	$\bar{D}$ (nm)	$\bar{d}_{002}$ (nm)	$\bar{a}_0$ (nm)	$L_c(002)$ (nm)	$L_a(110)$ (nm)
GC-1000	1.50	7.0	0.3468	0.2421	1.9	2.5
GC-2000	1.49	10.0	0.3442	0.2433	3.3	3.1
GC-3000	1.46	13.1	0.3436	0.2435	3.6	3.5
AGC	1.5	6.0	0.3470	0.2420	1.9	2.0
UDAC	1.8	9.4	0.3443	0.2431	3.7	3.0

「crumpled sheet model」(しわくちゃシートモデル)を提案した[3]。本研究におけるガラス状炭素のSEM観察では破断面における「しわくちゃ」の「しわ」しか観察できないが、TEM観察における「しわくちゃ」の程度の減少および気孔の成長がFESEM観察では粒径の増加として認められたと考えられる。

また、高分解能透過電子顕微鏡観察結果を基に白石[4]はフェノール樹脂を2800℃で熱処理した炭素についてFig. 3.2.11に示すような構造モデルを示した。この構造モデルは試料GC-2000, GC-3000の構造に当てはめることができ、本論文におけるSEMの結果とも矛盾しない。GC-1000のSEM写真がより小さな粒状組織を示したことは炭素化の段階で粒状組織が成長していることを示す。

AGC試料の $\bar{D}$ の値はGC-1000試料より小さい値を示した。このことはAGCの熱処理温度が1000℃より低いことを示唆する。またUDAC試料の $\bar{D}$ はGC-2000の $\bar{D}$ より少し小さい。このことより、UDACの静水圧(HIP)での熱処理温度は明らかにされていないが、2000℃かそれよりわずかに低い温度であることがうかがえる。

3.2.4 X線パラメータとの対応

Fig. 3.2.12にX線回折による各試料の(002)と(110)回折図形を示した。これらのX線データから算出した $\bar{d}_{002}$, $\bar{a}_0$, $L_{(002)}$ および $L_{(110)}$ もTable 3.2.1に示した。

Fig. 3.2.11に示した構造モデルによれば粉末X線回折による結晶子サイズ $L_{(002)}$ はTEM観察から求めたポア一壁の厚さに相当する。Oberlin[3]らはTEM観察から熱処理温度2500℃の難黒鉛化性炭素のポア一壁の厚さを平均2.4nmとした。この値はTable 3.2.1におけるGC-2000の $L_{(002)}$ の値3.3nmにほぼ一致する。一方、

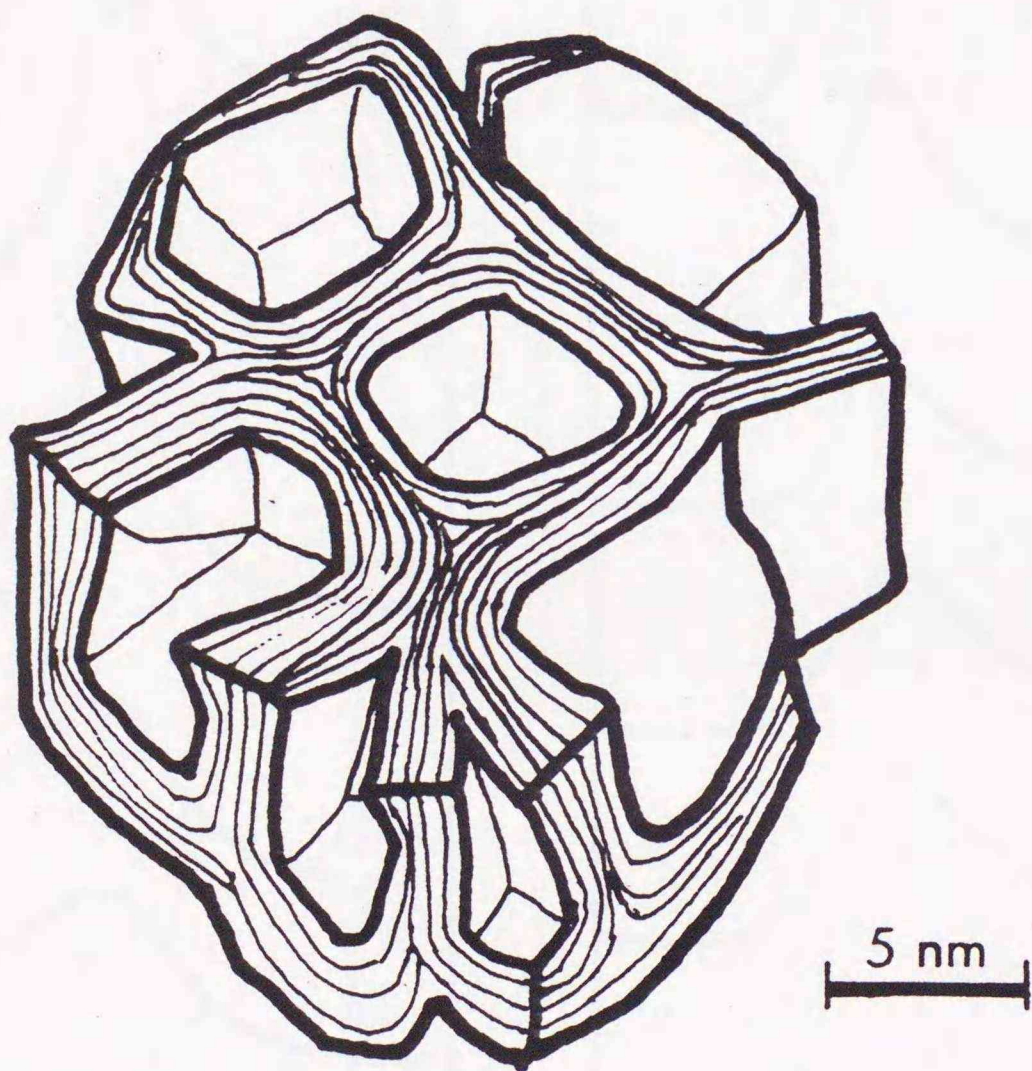


Fig. 3.2.11 高温処理した難黒鉛化炭素の微細組織モデル [4]

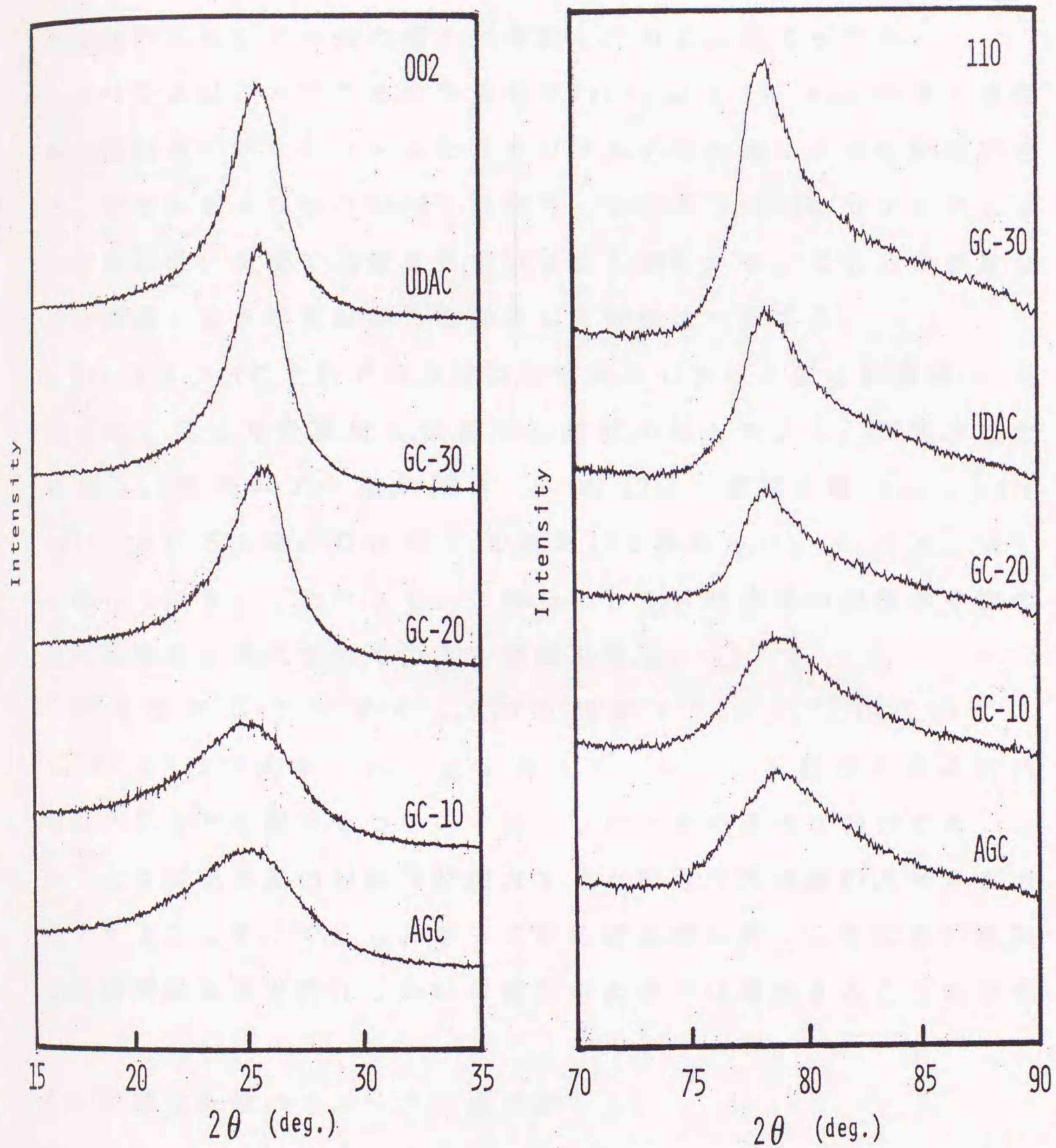


Fig. 3.2.12 各試料の(002), (110)回折図形

UDACが最も大きな $L_{(002)}$ 値を示すが、これはHIPによる高密度化のためポア一壁の厚さが増加したものと考えられる。

AGCとUDACの熱処理温度はTable 3.2.1の $\bar{d}_{002}$ の値と熱処理温度既知のGCシリーズの3サンプルとの比較によって評価できる。すなわちAGCは1000℃程度で、UDACは2000℃かそれよりわずかに低い温度で処理されていることがわかる。これらの値はSEM観察による平均粒径 $\bar{D}$ を基にした評価に一致する。

Table 3.2.2にそれぞれの試料の密度のカタログ値と計算値 ρ' を示した。ここで計算値 ρ' は試料が粒状の殻と仮定し、測定された粒径 $\bar{D}$ 、平均ポア一壁の厚さ $L_{(002)}/2$ 、層間距離 $\bar{d}_{002}$ 、unit cellにおけるa軸の長さを $\bar{a}_0$ を使用して算出した。 ρ' は ρ とよく一致している。したがって、これらのガラス状炭素の組織が中空の粒状組織から構成されていると判断できる。

平均粒径 $\bar{D}$ に対する $L_{(110)}$ の関係をFig. 3.2.13に示す。 $L_{(110)}$ は110方向のX線に対するコヒーレントな網面の長さに相当し、 $\bar{D}$ はその網面をつないで球にしたときの直径に相当する。このことは粒状組織の粒径 $\bar{D}$ が増大すると炭素六角網面の大きさも大きくなることを示す。したがって熱処理温度の高くなるに従い網面の層間距離は殆ど変化しないが網面の大きさは増加することを示す。

3.2.5 磁気抵抗パラメータとの対応

Table 3.2.3に液体窒素温度における磁場1Tにおける磁気抵抗測定の結果を示す。UDAC, GC-2000, GC-3000の平均横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ は負を示し、異方性因子 r_T , r_{TL} は0.771から1.00を示した。これは試料が乱層構造で無配向組織であることを示す。またGC-1000とAGCの磁気抵抗は磁場を6.5Tまで加えたが測定できなかった。これはGC-1000とAGC試料の六角網面が

Table 3.2.2 $\bar{D}$, $\bar{d}_{002}$, $\bar{a}_0$, $L_c(002)$ から求めた ρ' とカタログ上の密度 ρ

試料	ρ' ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
GC-1000	1.39	1.50
GC-2000	1.59	1.49
GC-3000	1.39	1.46
AGC	1.54	1.5
UDAC	1.77	1.8

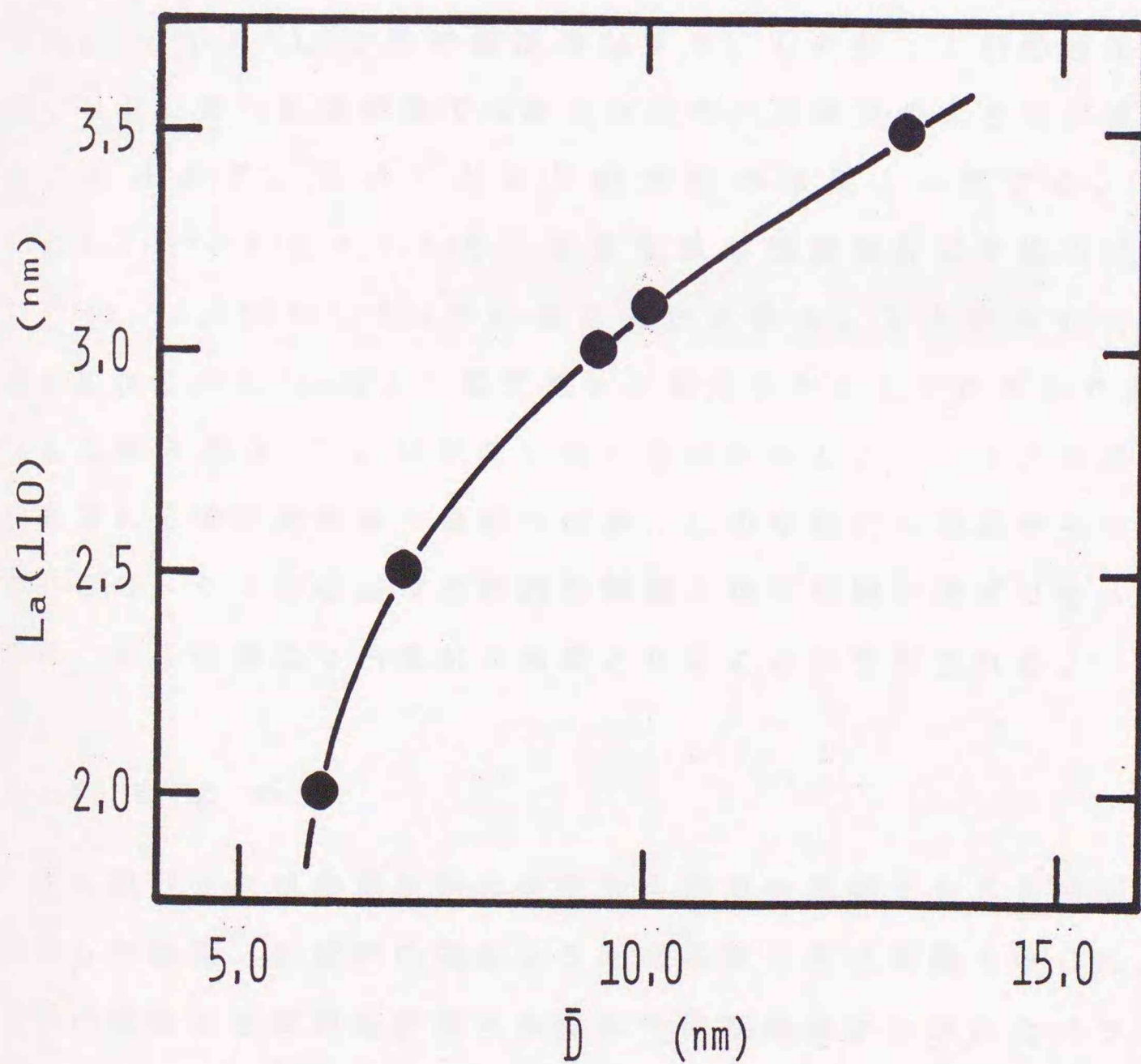


Fig. 3.2.13 粒状組織の平均粒径 $\bar{D}$ に対する結晶子サイズ $L_c(110)$ の関係

Table 3.2.3 磁気抵抗測定の結果 (77K, 1T)

試料	$(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ (%)	r_T	r_{TL}
GC-2000	-0.0846	0.771	0.887
GC-3000	-0.1821	0.962	0.860
UDAC	-0.0696	1.00	1.00

小さすぎるためと思われる。これらの結果から Fig. 3.2.14 に平均粒径 $\bar{D}$ に対する平均横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ の関係を示す。 $\bar{D}$ の増加と共に $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ の絶対値は増加する。したがって熱処理温度が高くなるに従い乱層構造ではあるが炭素六角網面の大きさが増加することを示す。このことは X 線回折の結果と一致する。また、Fig. 3.2.13 と Fig. 3.2.14 から磁気抵抗の測定限界は平均粒径 $\bar{D}$ が 7.2 nm、 $L_a(110)$ が 2.7 nm であることが求まる。したがって六角網面の広がり が 2.7 nm 以上で磁気抵抗が測定されることが予測できる。

また第 3 章 3.1 の面配向組織の観察結果とこのガラス状炭素に代表される無配向組織の観察の結果、この中間的な組織をもつと思われるコークスの組織は直線的な組織と球状組織が混ざり合ったものか、半径の異なる円弧状の組織となることが予想される。

3.2.6 ま と め

種々のガラス状炭素試料の破断面を超高分解能 F E S E M により観察した結果、各試料の破断面 S E M 写真は粒状組織を示した。その平均粒径と各試料の粉末 X 線回折の測定結果から求めたパラメータとから、基本的組織を中空の粒状組織と考えて試料の密度を計算した結果、密度のカタログ値とほぼ一致した。このことはガラス状炭素の基本的組織が中空の粒状組織として支障がないことを示す。

その粒状組織の平均粒径は熱処理温度の上昇と共に増加し、磁気

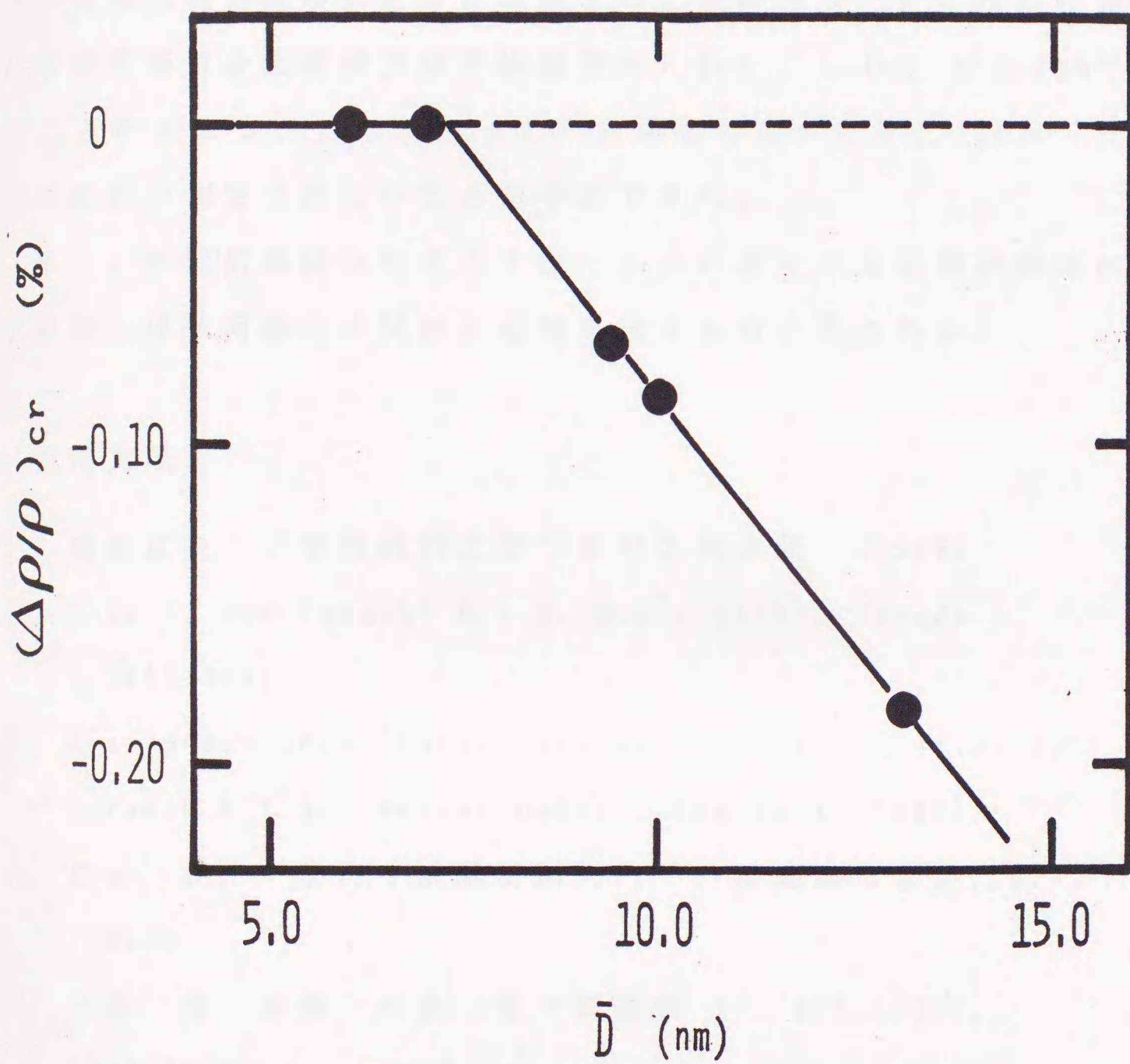


Fig. 3.2.14 粒状組織の平均粒径 $\bar{D}$ に対する平均横磁気抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ の関係

抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{\text{r}}$ の値は負であるが平均粒径の増加と共に $L_{\text{c}}(110)$ と $|(\Delta \rho / \rho)_{\text{r}}|$ が増加することが分った。したがって乱層構造であり、網面の層間距離は殆ど変化しないが熱処理温度が高くなるに従い炭素六角網面の大きさが増加することが分った。これらの測定から磁気抵抗の測定限界は平均粒径が 7.2 nm、 $L_{\text{c}}(110)$ が 2.7 nm であることが求まった。したがって六角網面の広がり が 2.7 nm 以下では磁気抵抗が測定できないことが予測できた。

また、中間的黑鉛化性を示すコークスの様な炭素材料の組織は面状組織と球状組織の中間的な組織を示すものと思われる。

[引用文献]

- [1] 稲垣道夫：“炭素材料工学” 日刊工業新聞 (1985)
- [2] Noda T. and Inagaki M.: J. Non-crystal. Solids 1, 285 (1969)
- [3] Obelin A.: Chem. Phys. Carbons. Vol. 22. (Edited by Thrower P.) p. 1 Marcel Dekker, New York (1989).
- [4] 白石 稔, “改訂 炭素材料入門”, 炭素材料学会, p. 29 (1984).
- [5] 永谷 隆, 斎藤 尚武 : 電子顕微鏡 24, 107 (1989). 3514 (1989).
- [6] Yoshida A., Kaburagi Y., Hishiyama Y.: Carbon, 29, 1107 (1991).

3.3 エチレンタールピッチの観察 (水素化処理および黒鉛化処理による組織の変化)

3.3.1 はじめに

面配向組織と無配向組織の中間の組織を有すると思われる炭素材料にコークスがある。そのコークスの一つであるニードルコークス(針状コークス)は電気炉の電極用として付加価値の高い炭素材として重要である。石油系ニードルコークスは原料油から得られたエチレンタールピッチ(ETP)などを様々な方法で処理することによって得られる。ニードルコークスの製造に際して、光学的に異方性を示すメソフェーズを炭素化過程において如何に制御するかが重要である。その制御法の一つとして水素化改質等の処理が行なわれている。Obaraら[1]はETPを200~400℃の温度範囲で水素化処理し、そのメソフェーズ形成のための炭素化挙動をNMRと偏光顕微鏡によって調べた結果を報告している。そこで本節では200~400℃の温度で水素化処理したETPセミコークスとその黒鉛化したものについて走査電子顕微鏡により低加速電圧を用いた高忠実度観察を行い、水素化の効果とその黒鉛化挙動について磁気抵抗測定の結果と合せて調べた。

3.3.2 試料調製、走査電子顕微鏡観察および磁気抵抗測定

エチレンタールピッチ(ETP)の水素化処理は触媒を使用せずに、ETP 30gづつを500ccのオートクレーブ中、水素初圧100kg/cm², 200、250、300、350および400℃の各温度でそれぞれ1時間保つことによって行われた。出発ETPおよび水素化処理した試料を電気炉で窒素気流中(100~200cm³/min), 450℃の温度で1時間熱処理しセミコークスとした。これらの試料をそれぞれETP-orig, ETP-H200, ETP-H250, ETP-H300, ETP-H350, ETP-H400とした。また、これらの

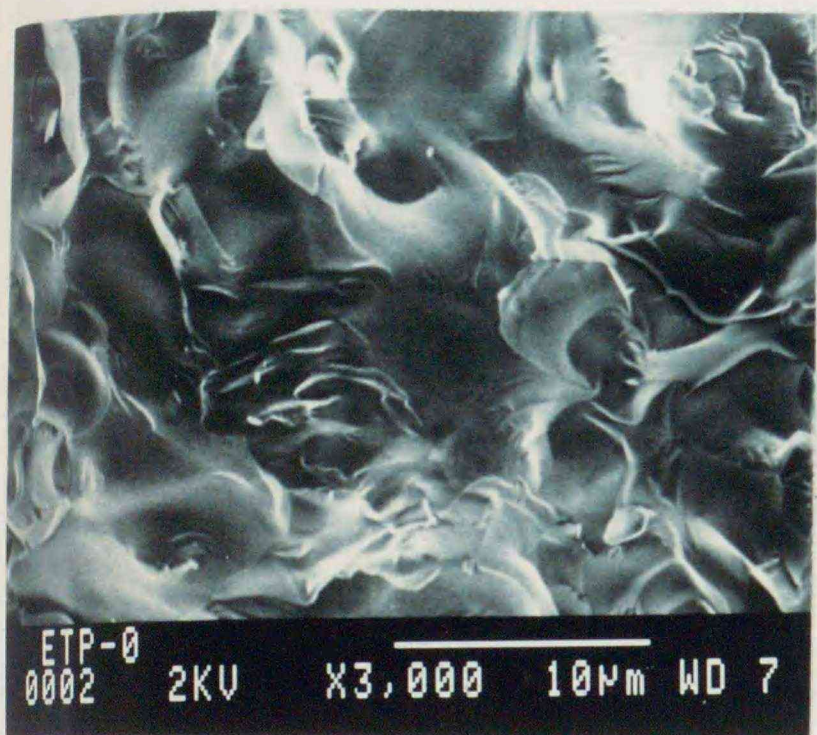
セミコークスを窒素気流中、 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 1000°C まで昇温し、1時間保つことによってコークス化した。コークス化した試料をさらにアルゴン気流中 3000°C で1時間熱処理して黒鉛化した。これらの試料をセミコークス同様にETP-origG, ETP-H200G, ETP-H250G, ETP-H300G, ETP-H350G, ETP-H400Gと名付けた。

破断面の高忠実度観察は日本電子製JCSA-840型SEMを使用し、加速電圧は2 kV、ビーム電流は $1 \times 10^{-12}\text{A}$ とした。また、これらの黒鉛化した試料に関する磁気抵抗測定は文献[2]に示すような方法に準じて行われた。

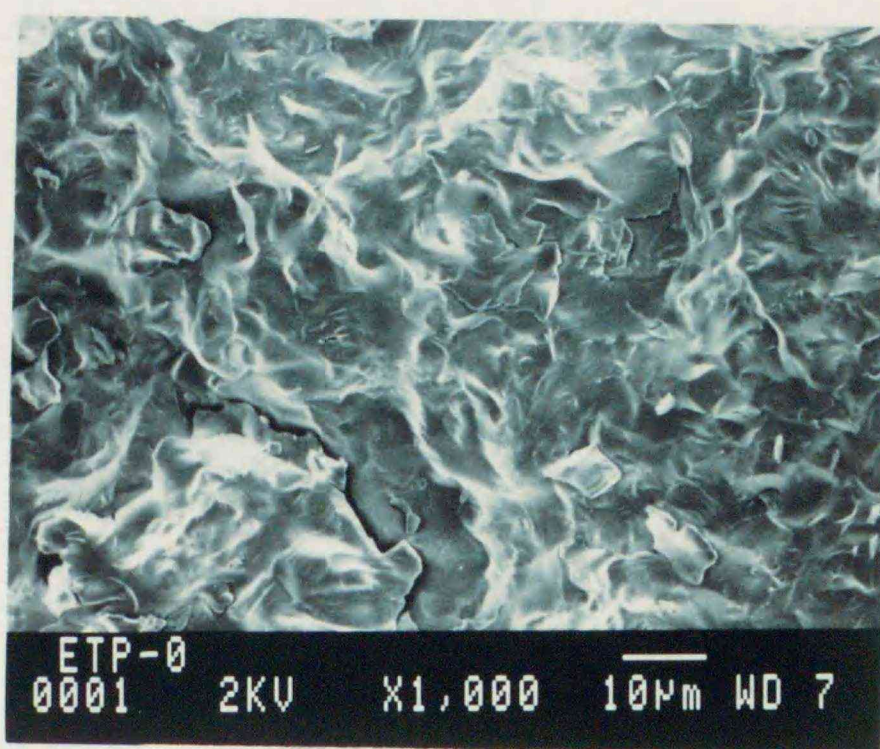
3.3.3 破断面の走査電子顕微鏡観察

高忠実度観察によるセミコークスのSEM写真をFig. 3.3.1~Fig. 3.3.5に示す。それぞれの写真を比較すると、出発物質のETPセミコークス(ETP-orig)は $5 \sim 10\mu\text{m}$ のなめらかな組織を単位とする凹凸の破断面が観察された(Fig. 3.3.1)。 200°C で水素化処理したセミコークスETP-H200は $1\mu\text{m}$ 以下の細かな組織に変化しており、元のETPセミコークスとはかなり異なったものとなっている(Fig. 3.3.2)。これは水素化処理によってETPが低分子化されたためと思われる[3]。ETP-H200でETP-origより細かくなった組織の大きさは水素化処理温度の上昇とともに大きくなるが(Fig. 3.3.2~3.3.5)、ETP-H300が初めてETP-origより大きな組織となった。ETP-H400には $10 \sim 30\mu\text{m}$ のなめらかな組織の凹凸が観察され、最も大きな組織となった。この結果は光学顕微鏡による組織観察と一致する[1]。

次に、それぞれのセミコークス試料を 3000°C で黒鉛化したものの高忠実度観察したSEM像をFig. 3.3.6~3.3.11に示す。ETP-origを黒鉛化したコークス(ETP-origG)には黒鉛化前に見られたなめらかな組織は観察されないが、数 μm に発達した層面がランダムに並

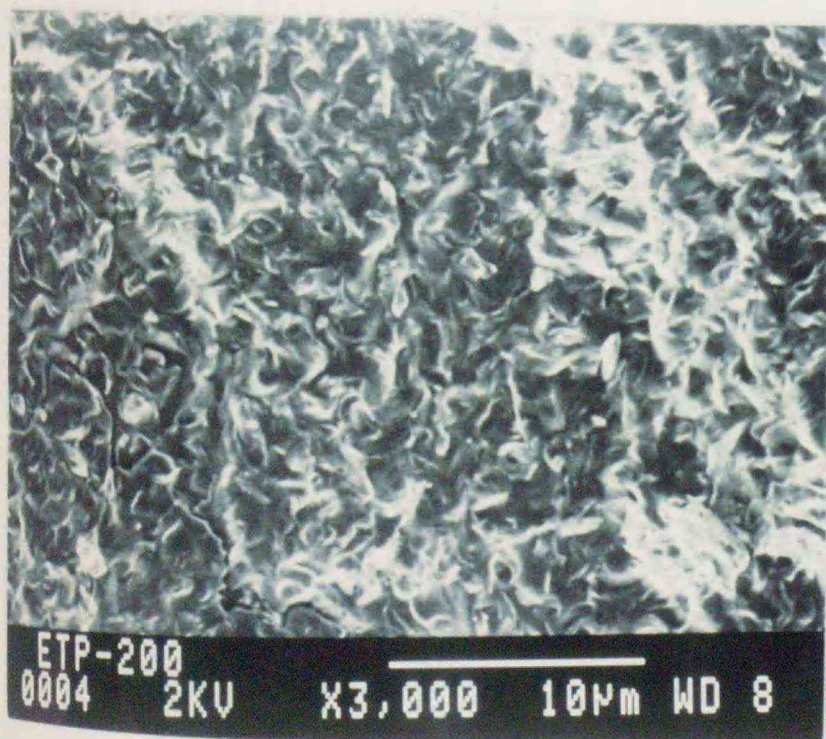


(a)

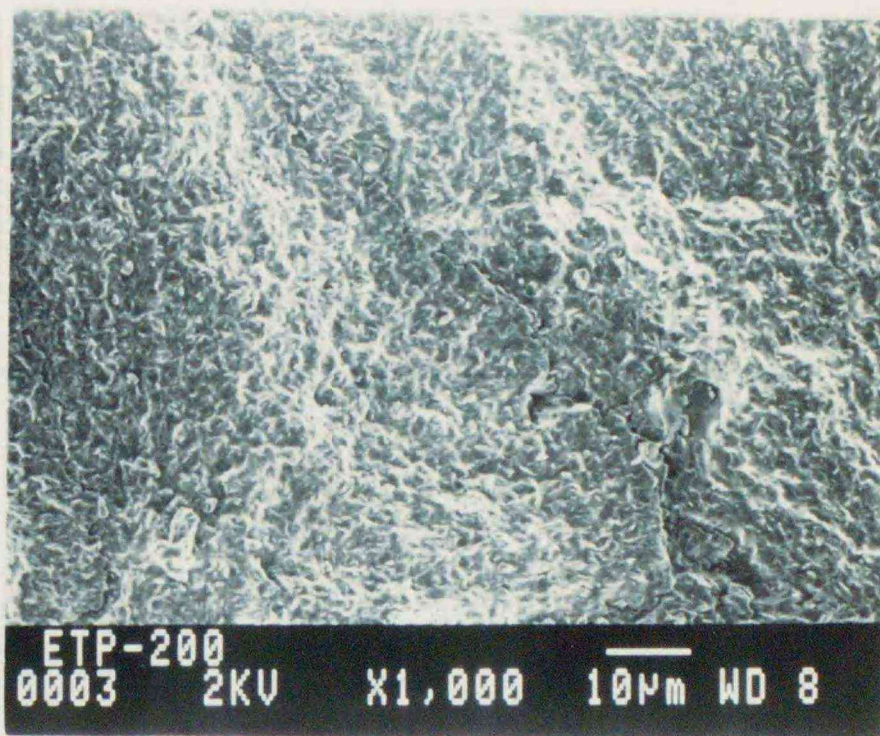


(b)

Fig. 3.3.1 出発ETPセミコークス (ETP-orig) のSEMによる破断面の高忠実度写真。(a) 3000倍 (b) 1000倍

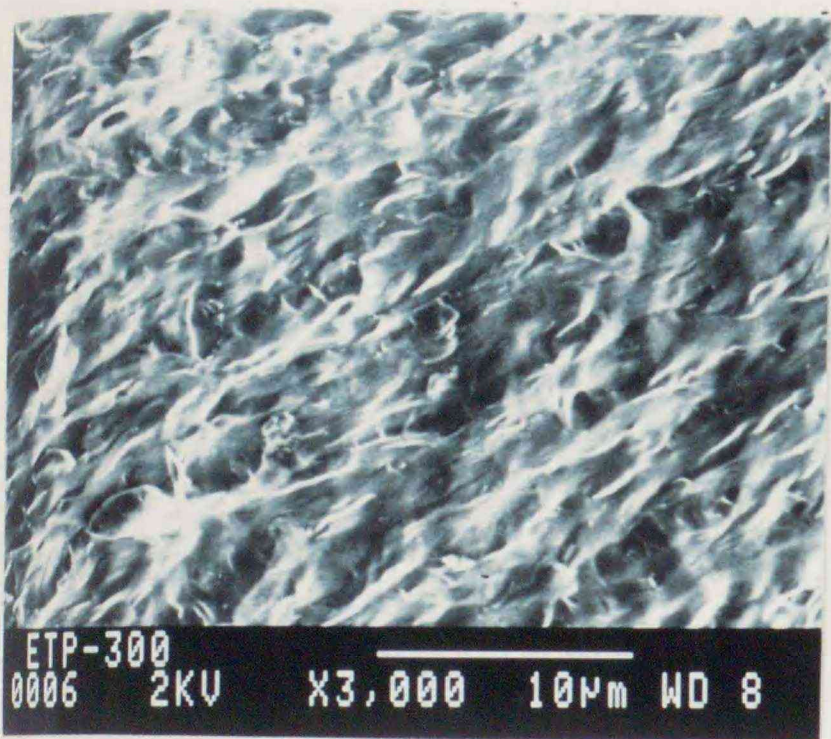


(a)

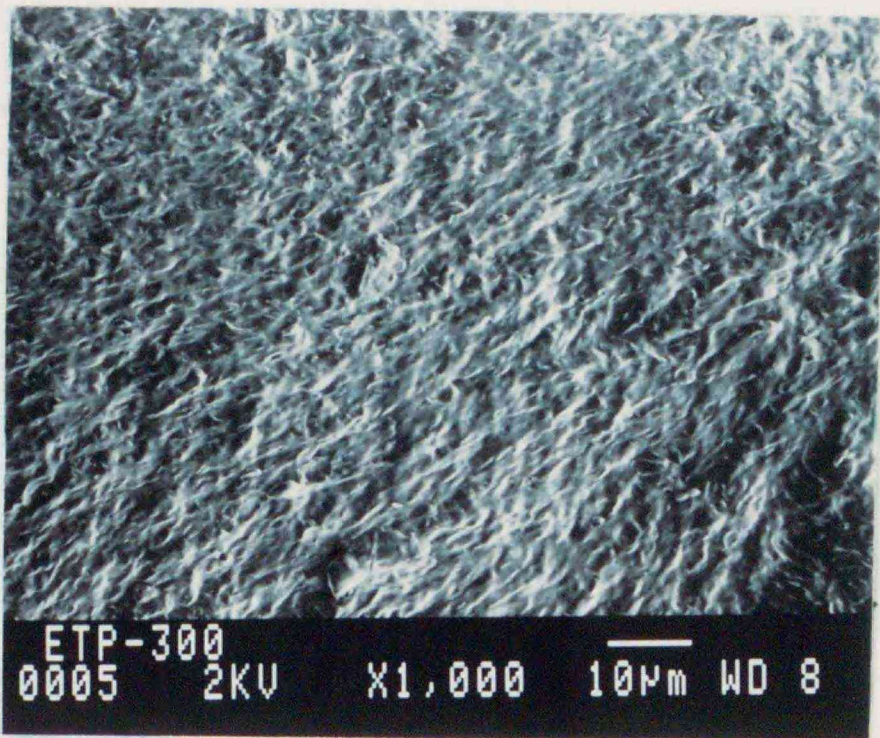


(b)

Fig. 3.3.2 200℃で水素化処理したETPセミコークス (ETP-H200) のSEMによる破断面の高忠実度写真 (a) 3000倍 (b) 1000倍

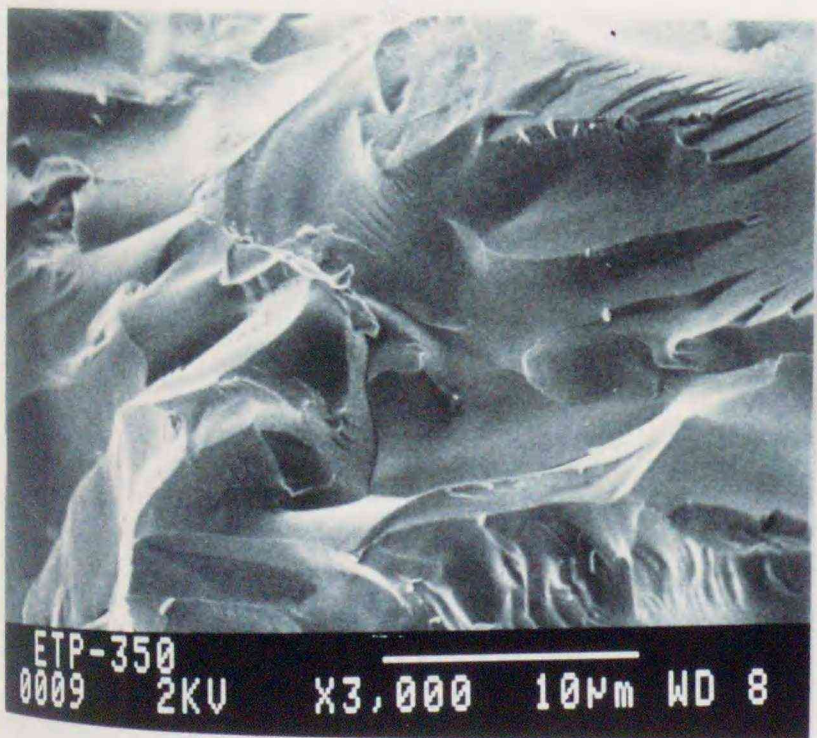


(a)

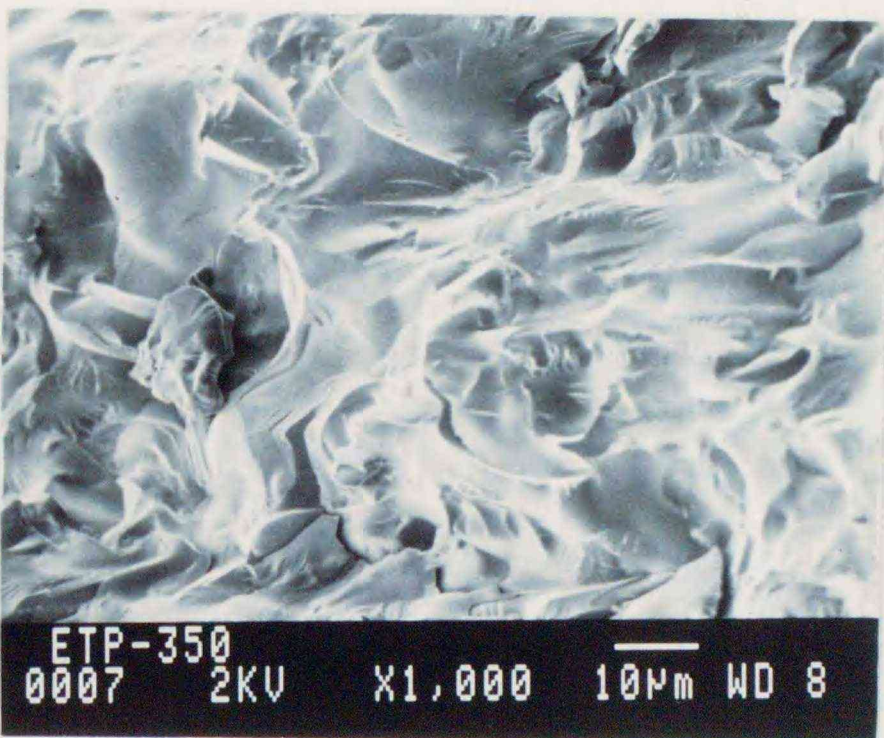


(b)

Fig. 3.3.3 300℃で水素化処理したETPセミコークス (ETP-H300) のSEMによる破断面の高忠実度写真
(a) 3000倍 (b) 1000倍



(a)

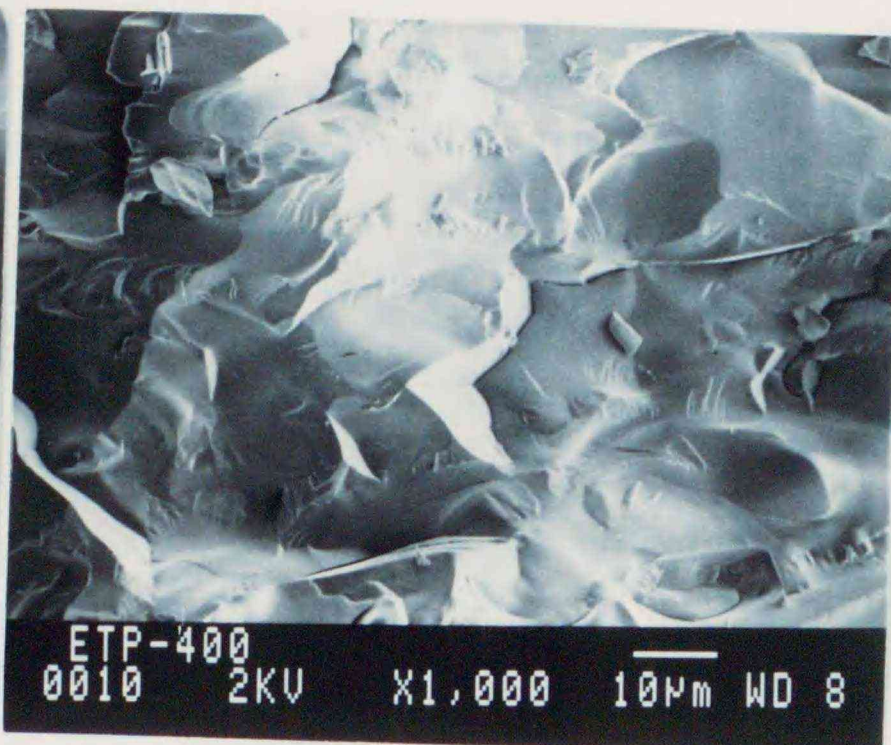


(b)

Fig. 3.3.4 350℃で水素化処理したETPセミコークス (ETP-H350) のSEMによる破断面の高忠実度写真
(a) 3000倍 (b) 1000倍

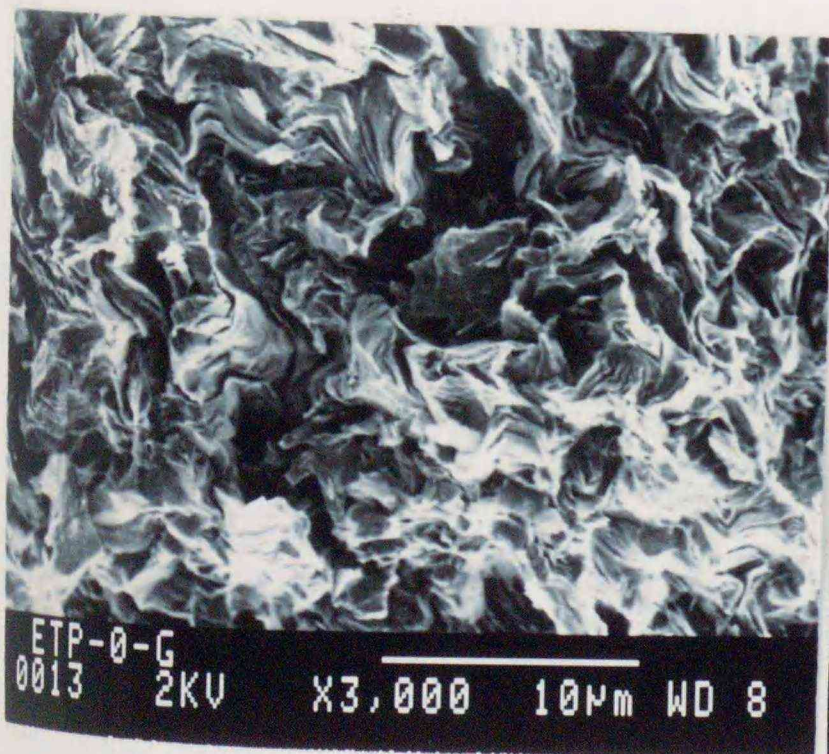


(a)

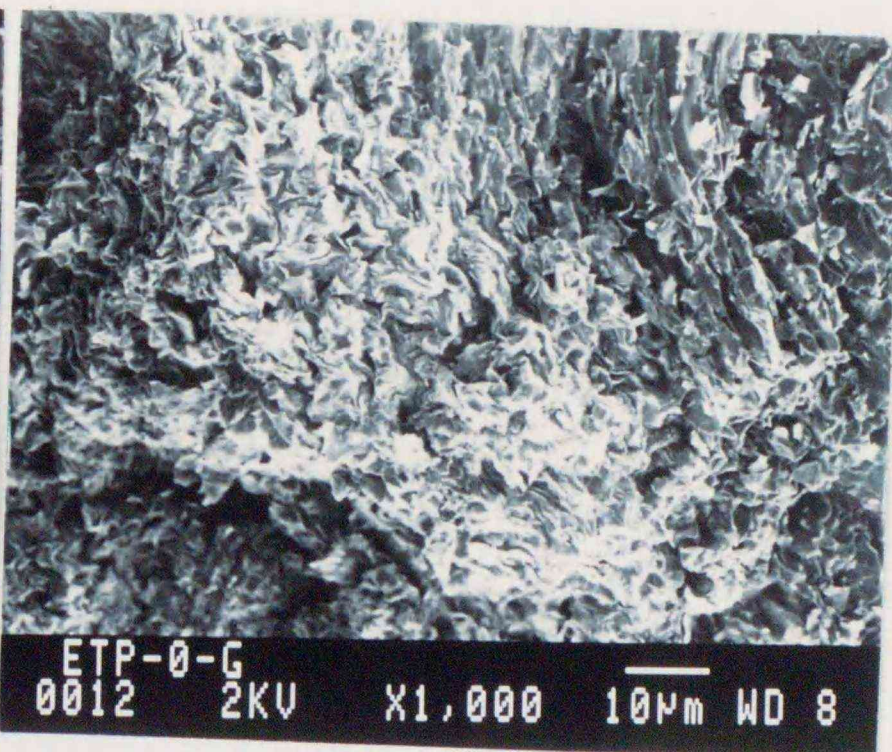


(b)

Fig. 3.3.5 400℃で水素化処理したETPセミコークス(ETP-H400)のSEMによる破断面の高忠実度写真
(a) 3000倍 (b) 1000倍

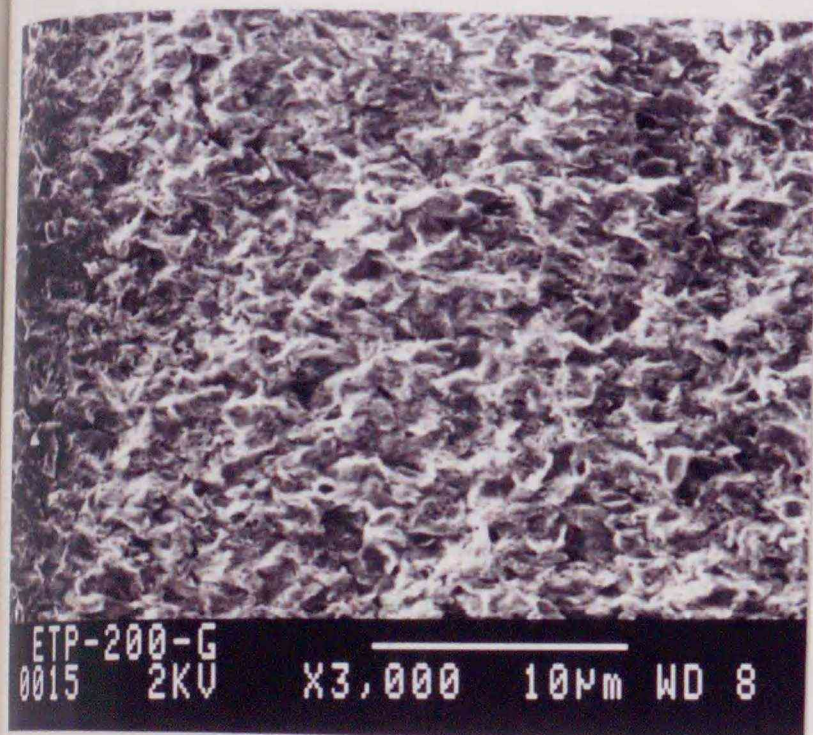


(a)

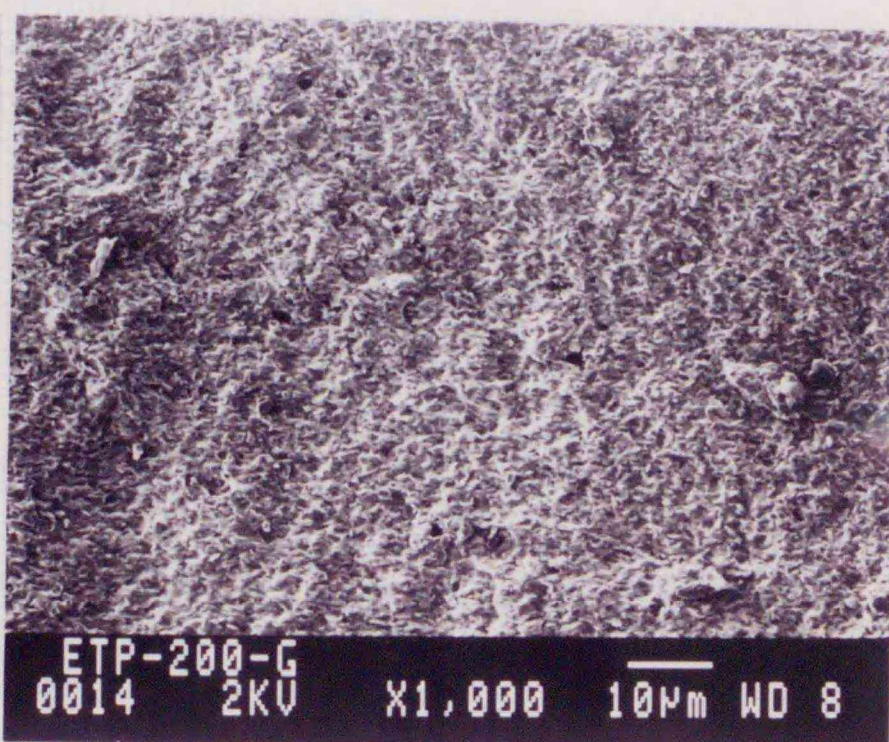


(b)

Fig. 3.3.6 出発ETPセミコークスを黒鉛化したコークス(ETP-origG)のSEMによる破断面の高忠実度写真
(a) 3000倍 (b) 1000倍

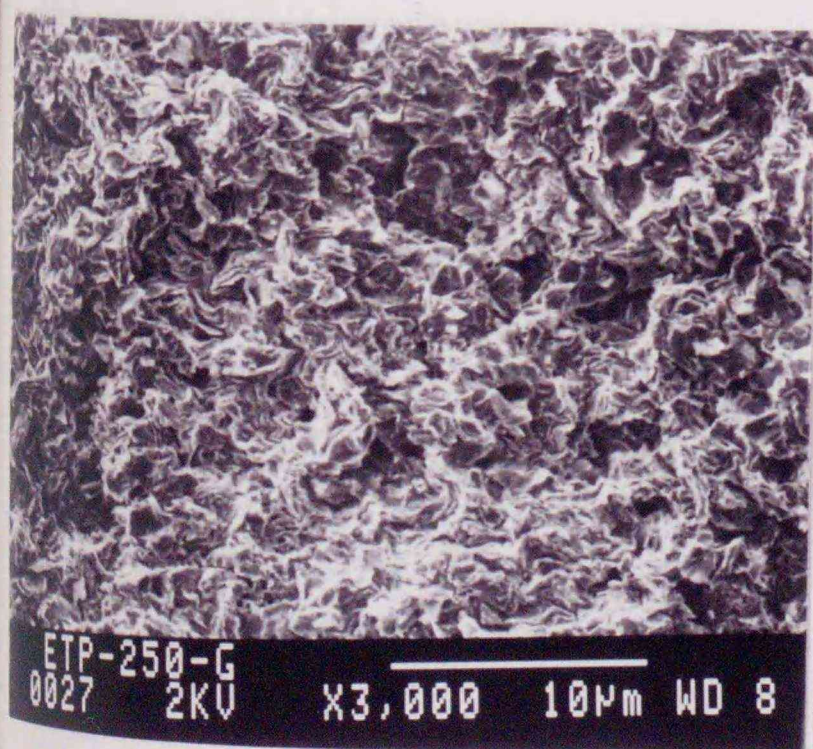


(a)

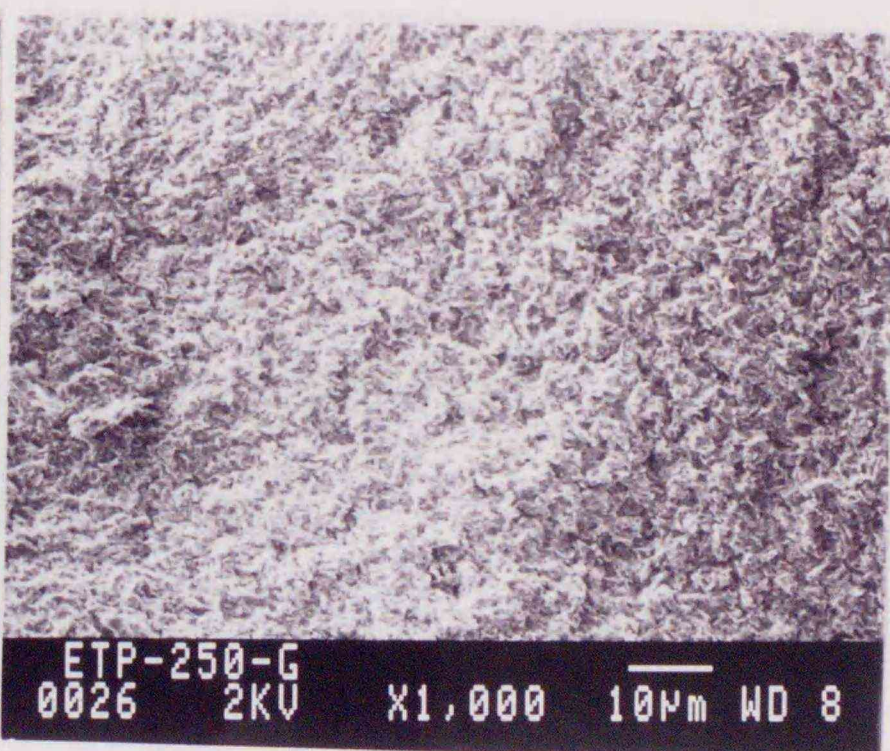


(b)

Fig. 3.3.7 200℃で水素化処理したETPセミコークスを黒鉛化したコークス (ETP-H200G) のSEMによる破断面の高忠実度写真。(a) 3000倍 (b) 1000倍

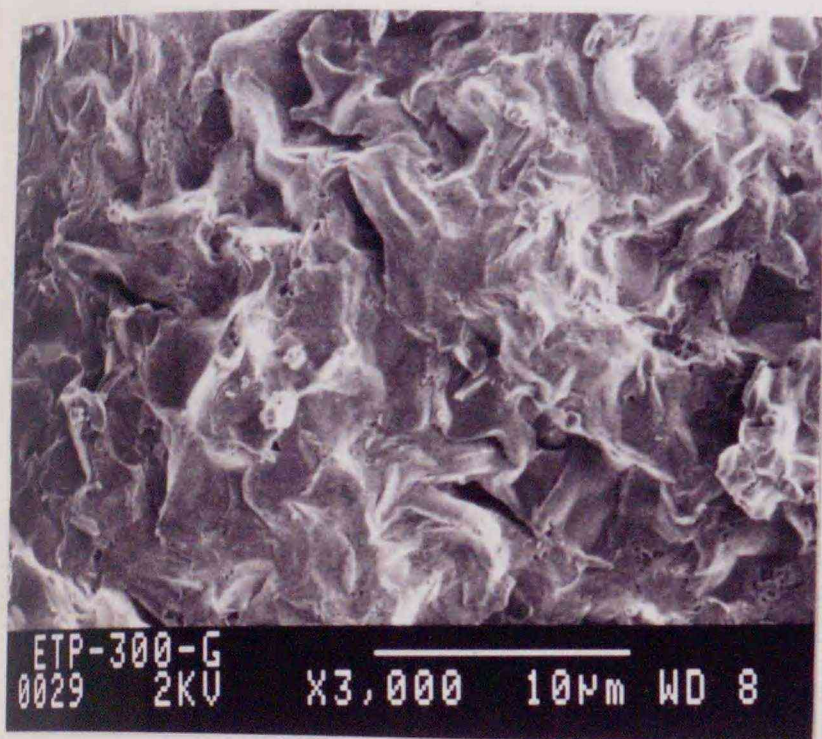


(a)

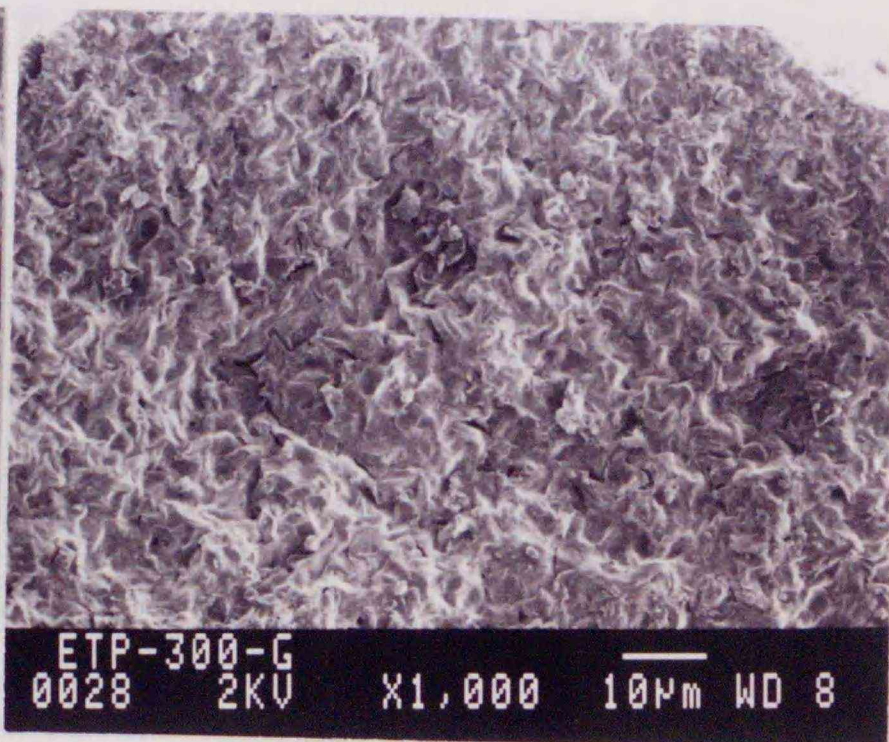


(b)

Fig. 3.3.8 250℃で水素化処理したETPセミコークスを黒鉛化したコークス (ETP-H250G) のSEMによる破断面の高忠実度写真。(a) 3000倍 (b) 1000倍



(a)

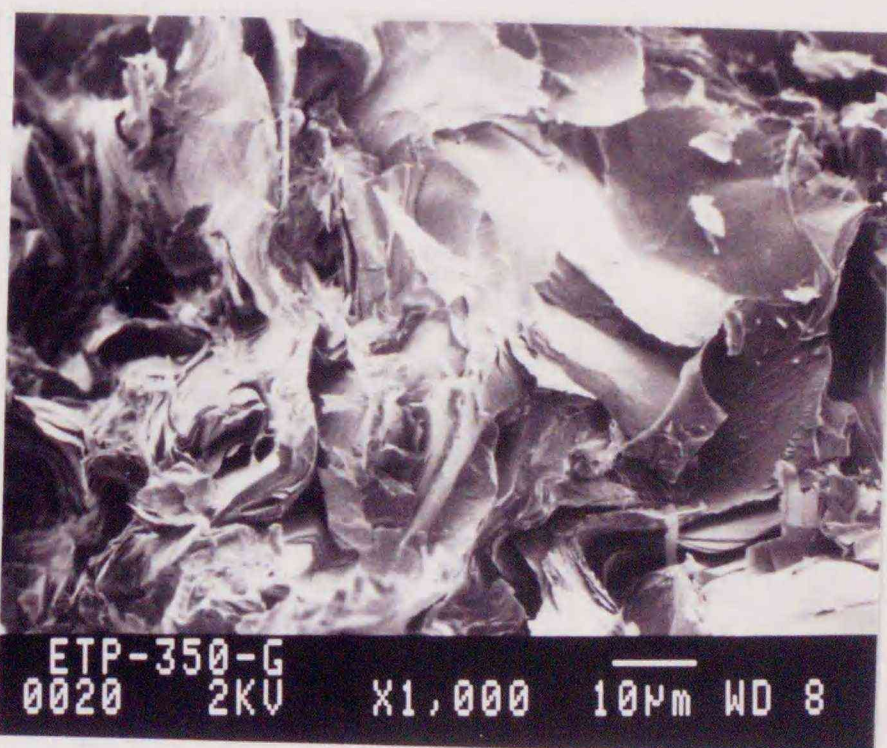


(b)

Fig. 3.3.9 300℃で水素化処理したETPセミコークスを黒鉛化したコークス (ETP-H300G) のSEMによる破断面の高忠実度写真。(a) 3000倍 (b) 1000倍

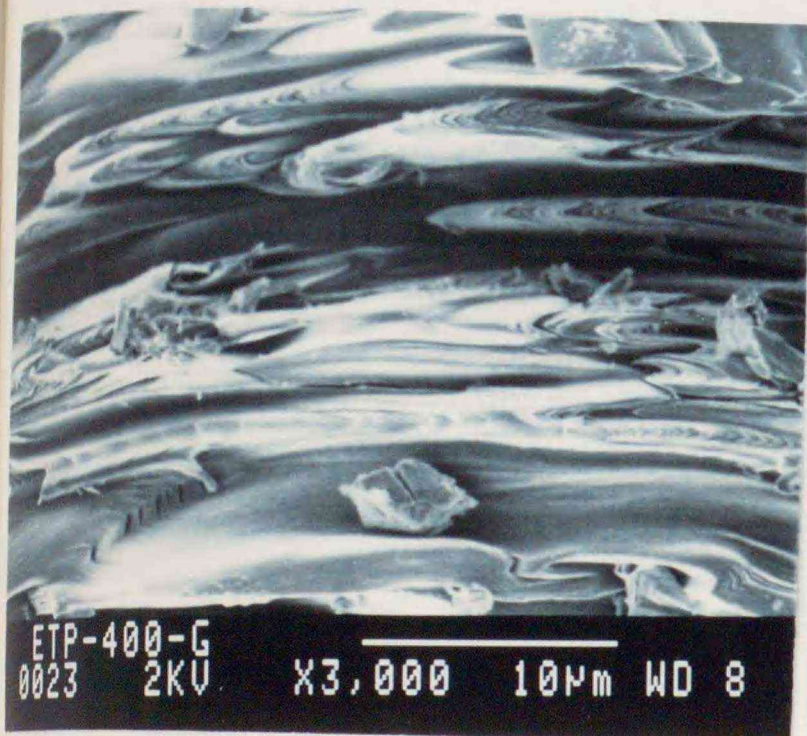


(a)

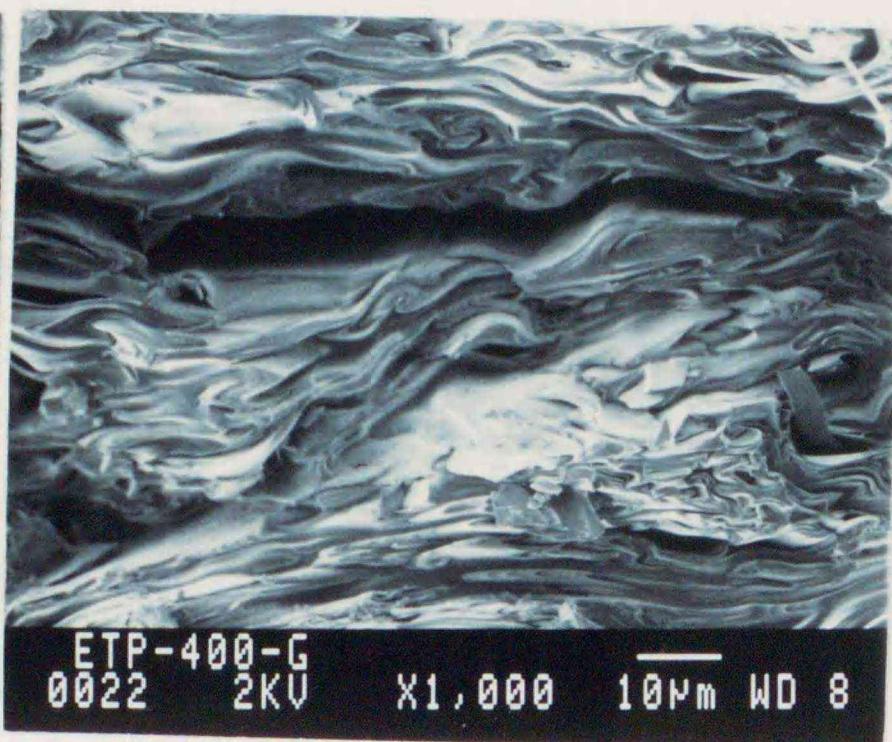


(b)

Fig. 3.3.10 350℃で水素化処理したETPセミコークスを黒鉛化したコークス (ETP-H350G) のSEMによる破断面の高忠実度写真。(a) 3000倍 (b) 1000倍



(a)



(b)

Fig. 3.3.11 400℃で水素化処理したETPセミコークスを黒鉛化したコークス(RTP-H400G)のSEMによる破断面の高忠実度写真 (a) 3000倍 (b) 1000倍

んでいると思われるランダム組織が観察された。またETP-H200G、ETP-H250GおよびETP-H300Gにはランダム組織が観察されたが、ETP-H200GおよびETP-H250Gは出発ETPセミコークスを黒鉛化したもの(ETP-origG)より小さな組織が観察された。特にETP-H200Gは黒鉛化前のETP-H200と同様に $1\mu\text{m}$ 以下の組織を持ち $0.1\mu\text{m}$ 前後の穴の存在が確認された。ETP-H300Gの組織はETP-origGの組織と同程度となった。それらのランダム組織の大きさは黒鉛化前の試料の基本組織の大きさと定性的関連があることが認められたが、黒鉛化する前のなめらかな組織は黒鉛化により細かな凹凸のある微細組織となった。これは黒鉛化により炭素網面が発達したためと思われる。ETP-H350Gには方向はランダムであるが大きな流れ状組織が観察された。さらにETP-H400Gでは針状コークスの名前を思い起させるようなニードルコークス特有の異方性の強い流れ状組織が観察された。

3.3.4 磁気抵抗パラメータとその対応

黒鉛化試料の液体窒素温度、磁場 1 T における磁気抵抗測定の結果による水素化処理温度に対する平均横磁気抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{\text{cr}}$ とその異方性因子 r_T および r_{TL} の関係を Fig. 3.3.12 に示した。黒鉛化した ETP-orig も含め全ての試料の $(\Delta \rho / \rho)_{\text{cr}}$ は正であることからこれらの試料は黒鉛構造を有する。ETP-H200G および ETP-H250G における $(\Delta \rho / \rho)_{\text{cr}}$ は ETP-orig の $(\Delta \rho / \rho)_{\text{cr}}$ より小さく、黒鉛化に対して負の効果を示す。これは黒鉛化による網面の大きさが ETP-orig より ETP-H200G および ETP-H250G の方が小さいことを示し、SEM 観察においても前者よりも後者の方がより小さい組織を示したと符合する。このことは水素化処理 (200℃ および 250℃) によって ETP が低分子化された [3] こととも対応する。ETP-H300G、ETP-H350G および ETP-H400G の $(\Delta \rho / \rho)_{\text{cr}}$ は ETP-orig の $(\Delta \rho / \rho)_{\text{cr}}$ の値より大きくなり、300~400℃ での水素化処理が ETP コークスの黒鉛化を促進させることがわかる。また、 $(\Delta \rho / \rho)_{\text{cr}}$ は水素化処理温度の上昇に伴い増加するが、異方性因子 r_T および r_{TL} は水素化処理温度 250 および 300℃ で大きくなり 400℃ で最も小さくなる。このことは黒鉛化による網面の大きさは水素化処理温度 200~400℃の間では処理温度の上昇に伴い大きくなるが、その組織は 200~300℃ ではランダムで 400℃ で最も異方性を示すことを意味している。これらの磁気抵抗の結果は高忠実度 SEM 観察による組織によく一致した。

3.3.5 ま と め

エチレンタールピッチの水素化の効果と、その黒鉛化挙動について破断面の高忠実度 SEM と磁気抵抗測定によって調べた。

エチレンタールピッチのセミコークスの破断面の組織は比較的な

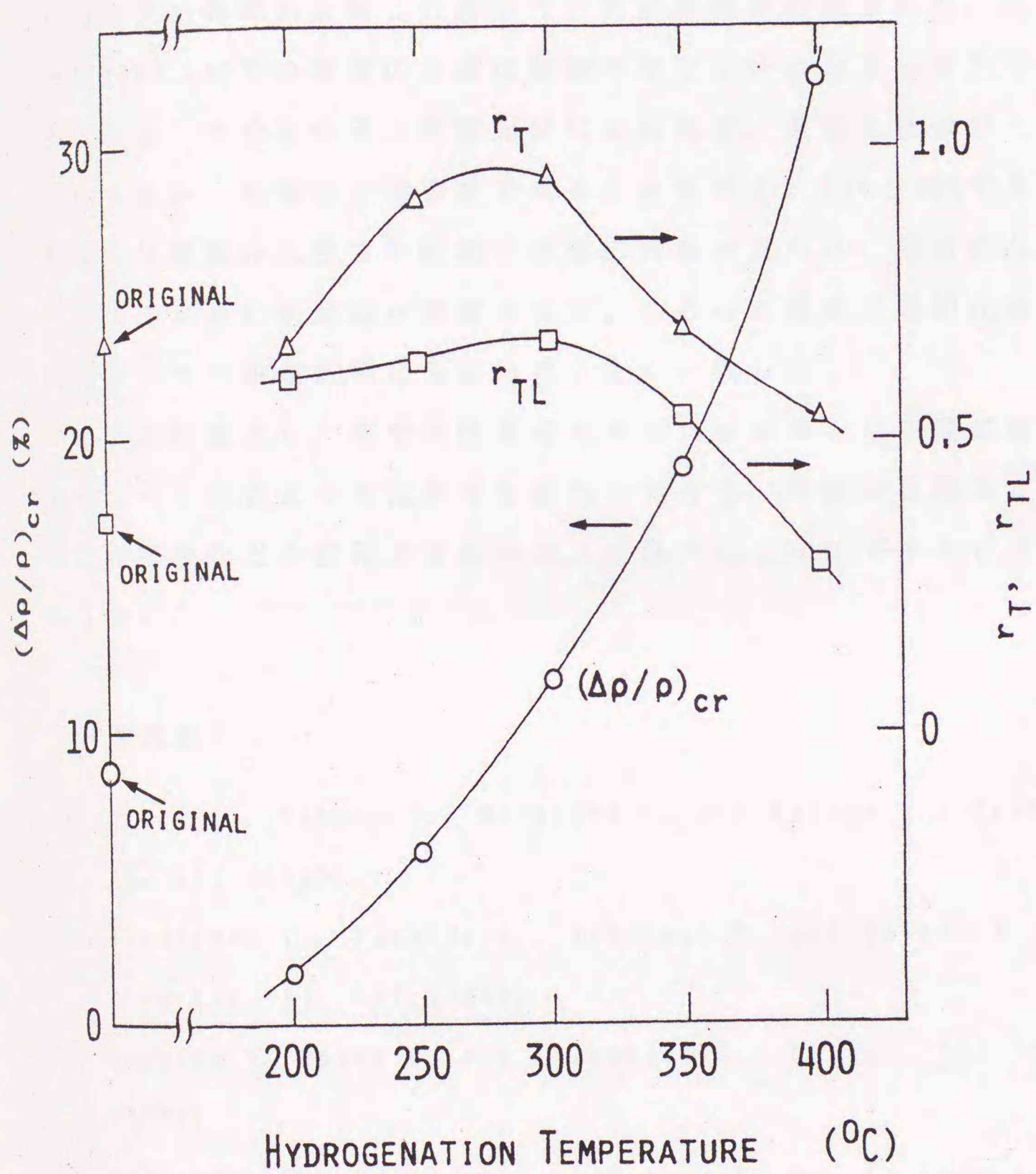


Fig. 3.3.12 1 T の磁場における、水素化処理温度に対する平均横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ および異方性因子 r_T, r_{TL} の関係 [4]

めらかな組織であるのに対し、黒鉛化処理のコークスは凹凸のある微細組織か流れ状組織として観察された。200℃水素化処理によって出発試料の組織より小さい1 μm 以下の組織が生成し、300℃水素化処理で出発試料と同じ程度のランダム組織が観察された。このことは200～300℃の程度の水素化処理ではピッチの分子は低分子化されたまま、十分な分子の再配列は行なわれず、黒鉛化性はかえって劣化するか、処理前と同程度であることを示す。350と400℃水素化処理では組織の大きさや組織の状態に改善が見られ、黒鉛化したコークスでは流れ状組織が観察された。これらの結果は黒鉛化後の試料についての磁気抵抗の測定結果とよく一致した。

以上の結果より、高配向性黒鉛とガラス状炭素との中間的組織をもつコークスのような試料でも組織の大きさ、組織の状態および黒鉛化の程度などの変化をSEMにより調べることができることがわかった。

[引用文献]

- [1] Obara T., Yokono T., Miyazawa K. and Sanada Y.: Carbon 19, 263 (1981)
- [2] Hishiyama Y., Yoshida A., Kaburagi Y. and Sanada Y.: Carbon, 21, 197 (1983)
- [3] Mochida I., Maeda K. and Takeshita K.: Carbon, 15, 17 (1977)
- [4] Hishiyama Y., Kaburagi Y. and Inagaki M., in Chemistry and Physics of Carbon, Vol.23 (P. A. Thrower, ed.), Marcel Dekker, New York, 1991 p.22

3. 4 炭素繊維の観察（軸配向組織の炭素材料）

3. 4. 1 はじめに

炭素繊維は種々の有機物質から製造される[1, 2]。それらの炭素繊維にはポリアクリルニトリル(PAN)、レーヨンやピッチのような有機前駆体から作られるPAN系、レーヨン系、ピッチ系(PCF)、メソフェーズピッチ系炭素繊維(MPCF)がある。また、ベンゼンのような低分子有機物の気相から繊維状に成長させる気相成長炭素繊維(VGCF)もある[3, 4]。これらの繊維の微細組織は繊維軸にほぼ平行な炭素網面から構成されている、いわゆる軸配向組織であり、原料、製造法、熱処理温度、延伸処理などによって多種多様に変化する。炭素繊維の特性はその微細組織によって支配されるといっても過言ではない。したがってその微細組織を正しく評価することが重要となる。

炭素繊維の微細組織は第2章2.1で示したように炭素繊維の破断面を低加速電圧のSEMで観察することによって容易に評価できる[5, 6]。そこで本研究ではこれらの炭素繊維の微細組織や黒鉛化性が原料、製造法、熱処理温度(HTT)、延伸処理などによって、どのように変化するか、またMPCFの一部の繊維については引張強度や引張弾性率などの機械的特性と微細組織がどのような関係を持つかなどを検討することを目的とし、それぞれの炭素繊維の破断面をSEMによって高忠実度観察をおこない磁気抵抗の測定結果と合せて検討した。

3.4.2 試料調製、断面観察および磁気抵抗測定

本節でSEM観察および磁気抵抗測定に使用した炭素繊維はポリ
アクリルニトリル(PAN)系、等方性ピッチ系(PCF)、メソフェ
ーズピッチ系炭素繊維(MPCF)および気相成長炭素繊維(VGCF)
である。

PAN系炭素繊維の試料番号、前駆体繊維、熱処理温度、熱処理
時間をまとめたものをTable 3.4.1に示す。すべての熱処理は高純
度アルゴンの雰囲気で行った。炭素繊維の断面観察は磁気抵抗測定
後の試料を測定用ホルダーに装着したままピンセットで破断し、そ
の破断面を高忠実度観察法で観察した。

Table 3.4.1 PAN系炭素繊維の試料番号と処理条件

試料番号	前駆体	熱処理温度 (°C)	処理時間 (min)
PAN-2800	PAN	2800	30
PAN-2900	PAN	2900	30
PAN-S-2700	PAN	2700	30
PAN-S-2830	延伸(*1)	2830	30
PAN-S-3000		3000	30
PAN-SG-4-2700	PAN-S	2700	30
PAN-SG-4-3000	延伸(*2)	3000	30
PAN-SG-8-2700	PAN-S	2700	30
PAN-SG-8-2830	延伸(*3)	2830	30
PAN-SG-8-3000		3000	30
PAN-SG-12-2700	PAN-S	2700	30
PAN-SG-12-2830	延伸(*4)	2830	30
PAN-SG-12-3000		3000	30

(*1) 炭素化時に40mg/filamentで延伸処理、その後2700, 2830,
3000°Cに加熱処理

(*2) PAN-Sを2700°Cで黒鉛化時に40mg/filamentで延伸処理、その
後3000°Cに加熱処理

(*3) PAN-Sを2700°Cで黒鉛化時に80mg/filamentで延伸処理、その
後2830, 3000°Cに加熱処理

(*4) PAN-Sを2700°Cで黒鉛化時に120mg/filamentで延伸処理、そ
の後2830, 3000°Cに加熱処理

等方性ピッチ系炭素繊維 (P C F) は Table 3.4.2 に示す試料について磁気抵抗測定後、同一試料をピンセットで破断し、その破断面を高忠実度観察した。また観察と磁気抵抗測定の結果とを合せて検討した。

Table 3.4.2 等方性ピッチ系炭素繊維の試料番号と処理条件

試料番号	前駆体	熱処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	処理時間 (min)
PCF-2600	ピッチ	2600	30
PCF-2800		2800	30
PCF-3000		3000	30

メソフェーズピッチ系炭素繊維 (M P C F) は、その断面において少なくとも4種類 (radial, random, onion-skin, onionなど) の異なった微細組織をもつといわれている [7]。また、その他の微細組織も報告されている [5]。そこで、断面組織の種類を調べるために広い範囲の微細組織を観察するために U C C 社製 (A m o c o)、クレハ社製、九工試製を試料とし、第2章2.2で示した方法2で破断したものを高忠実度観察した。

次に、九州工業技術試験所およびクレハ(株)において実験的に調整された微細組織の異なった5種の M P C F について、それぞれ1200~3000 $^{\circ}\text{C}$ 範囲内で熱処理したものを試料とし、高忠実度観察を行った。その組織形式、試料番号および熱処理温度を Table 3.4.3 に示した。また熱処理温度2600 $^{\circ}\text{C}$ 以上の試料については磁気抵抗の

結果と比較した。

Table 3.4.3 メソフェーズピッチ系炭素繊維の試料番号と処理温度

組織の形式	試料番号	熱処理温度(℃)
ラジアル組織	MPCF-RD-1200	1200
	MPCF-RD-2600	2600
	MPCF-RD-3000	3000
切り欠きのあるラジアル組織	MPCF-RDW-1200	1200
	MPCF-RDW-2800	2800
	MPCF-RDW-3000	3000
パンナム組織	MPCF-P-1500	1500
	MPCF-P-2100	2100
	MPCF-P-3000	3000
ランダム組織 A	MPCF-RN-1500	1500
	MPCF-RN-2100	2100
	MPCF-RN-2800	2800
ランダム組織 B	MPCF-2000	2000
	MPCF-2500	2500
	MPCF-2800	2800
	MPCF-3000	3000
オニオン組織	MPCF-O-1200	1200
	MPCF-O-2600	2600
	MPCF-O-3000	3000

また、物性値と微細組織の関連を検討するために、物性値の公表されている Amoco 社製市販 MPCF 5 種、P-25W, P-55S, P-75S, P-100, および P-120, を第 2 章 2.2 で示した方法 2 で破断し観察試料とした。また、その物性値を Table 3.4.4 に示す。

Table 3.4.4 Amoco 社製メソフェーズピッチ系炭素繊維の特性表

試料番号	直径 (μm)	比重 (g/cm^3)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)
P-25W	11	1.90	1400	160
P-55S	10	2.0	1900	380
P-75S	10	2.0	2100	520
P-100	10	2.15	2200	724
P-120	10	2.18	2200	827

気相成長炭素繊維 (V G C F) の高忠実度観察は Table 3.4.5 の試料について行い、磁気抵抗測定の結果と合せて検討した。

Table 3.4.5 V G C F の試料番号と処理条件

試料番号	前駆体	熱処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	処理時間 (min)
VGCF-as-received	VGCF	— — —	— — —
VGCF-1400	VGCF	1400	30
VGCF-1800	VGCF	1800	30
VGCF-2000	VGCF	2000	30
VGCF-2200	VGCF	2200	30
VGCF-2400	VGCF	2400	30
VGCF-2600	VGCF	2600	30
VGCF-2800	VGCF	2800	30
VGCF-3000	VGCF	3000	30
VGCF-3500	VGCF	3500	30

観察のために磁気抵抗測定した V G C F 単繊維をピンセットで破断したが、組織観察の可能な破断面を得るのは困難であった。そこで観察のための試料調製は同じ熱処理温度での V G C F の破断面が似かよっていることから、2400 $^{\circ}\text{C}$ 以下の熱処理については小束をセラミックスバサミで切断し、2600 $^{\circ}\text{C}$ 以上の熱処理試料については2章2.2で述べた方法2 (試料をアセトンで包埋し、それらを液体窒素中で破断する方法) で破断して行った。破断した少量の束を S E M の試料ホルダーに銀ペーストで固定し高忠実度観察を行った。

3.4.3 P A N 系炭素繊維における延伸の効果

P A N 系炭素繊維試料の PAN-500, PAN-600, PAN-700, PAN-2800, および PAN-2900 のにおける破断面の S E M 写真を Fig. 3.4.1(a) と (b) に示す。また、Table 3.4.6 に PAN-2800 および PAN-2900 の磁気抵抗測定の結果を示す。本節で試料とした P A N 系炭素繊維は断面形状は真円ではなく、繊維表面のしわを反映して断面円周に多少の凹凸がある。2900℃ 処理でも破断面に炭素網面の大きな広がりを観察することができず、ガラス状炭素の様な粒状組織が観察された。その粒径はガラス状炭素よりも大きく 0.1~0.2 μ m 程度の凹凸として観察された。しかし H T T の上昇と共に繊維の表層部分に表皮のようなものが形成され、また H T T が高温では角ばった凹凸も観察された。横磁気抵抗値 $(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ は負であるから乱層構造でその絶対値はガラス状炭素より大きく、S E M 観察でガラス状炭素よりも粒径が大きいことと一致した。また、異方性因子 r_{TL} が大きく r_T が小さいことから、繊維軸に直角方向はランダムな配向であるが、繊維軸方向にかなりの程度の網面が配向した組織であることを示唆している。このことは繊維の断面組織が無配向組織であることに一致する。

Table 3.4.6 P A N 試料の磁気抵抗の測定結果 (77 K、1 T)

試料番号	熱処理 温度 (°C)	処理時間 (min)	$(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ (%)	r_T	r_{TL}
PAN-2800	2800	30	-0.618	0.964	0.056
PAN-2900	2900	30	-0.954	0.994	0.049

PAN-S-2700, PAN-S-2830, PAN-S-3000のSEM写真をFig. 3.4.2 (a)~(c)に示す。また、Table 3.4.7に磁気抵抗の測定結果を示す。炭素化時に延伸を加えたPAN系炭素繊維(PAN-S)の破断面形状はPANの原型から変形し、まゆ形、板状あるいは半円形となっている。また繊維表面のしわによる断面周辺の凹凸が延伸を全く加えてないもの(PAN)に比べ大きく、断面周辺すなわち繊維の表皮部分の0.5~1 μ mに不連続ではあるが配向性のある組織の発達が認められた。これらは炭素化時の加熱・延伸の効果によるものと思われる。破断面周辺の配向性のある組織の発達はHTTが高いほど顕著で、PAN-S-3000では曲率を持っているが1 μ mの範囲にわたって高配向性黒鉛で観察された同様な平行縞が観察された。破断面の内側はPAN-S-2700の場合、PANに比べ異方性のある粒状組織が観察されたが、PAN-S-2830, PAN-S-3000ではPAN-S-2700に比べ異方性のある点線状のものが平行に配向した組織が観察された。

PAN-S-2830およびPAN-S-3000の磁気抵抗は正に転じている。延伸を加えていないPAN-2800およびPAN-2900のいずれも負の磁気抵抗を示すことを考慮すると、これらの試料中では炭素網面が成長し、黒鉛構造が発達していることを示唆している。

これらのことより炭素化時の加熱・延伸は特に繊維表面の炭素網面を発達させることがわかった。

Table 3.4.7 PAN-S 試料の磁気抵抗の測定結果 (77K、1T)

試料番号	熱処理 温度 (°C)	処理時間 (min)	$(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ (%)	r_T	r_{TL}
PAN-S-2700	2700	30	-0.02	-----	-----
PAN-S-2830	2830	30	6.37	0.403	0.022
PAN-S-3000	3000	30	26.18	0.753	0.027

炭素化に加えて黒鉛化処理時に延伸を加える効果を見るために、PAN-SG-4-2700およびPAN-SG-4-3000における破断面のSEM写真をFig. 3.4.3(a), (b)に、PAN-SG-8-2700、PAN-SG-8-2830、およびPAN-SG-8-3000の破断面SEM写真をFig. 3.4.4(a)~(c)、PAN-SG-12-2700、PAN-SG-12-2830、およびPAN-SG-12-3000における破断面のSEM写真をFig. 3.4.5(a)~(c)にそれぞれ示す。延伸下での2700℃での再加熱処理は破断面形状に大きな変化を与え、中央部がくびれた細長いまゆ形に変形させた。2700℃で加熱・延伸した(PAN-SG-4)後のさらに2830℃に加熱した試料では長方形(繊維全体としては板状)となった。H T T 3000℃ではPAN-SG-4以外は長方形の組織が折れ曲り年輪状に近い組織になる傾向にある。破断面周辺の組織の発達にはPAN-Sとさほど変らないが、破断面の内側の組織はまゆ形のくびれた部分に平行縞の組織の発達はPAN-Sの場合よりも顕著である。まゆ形の太った部分には粒状組織が残る傾向が認められる。その傾向は延伸荷重の大きいほど強い。つまりPAN-SG-12-2830はPAN-SG-4-2830より粒状組織が多く残っている。また、その後の熱処理においても平行縞の組織の発達は同じ傾向を示した。すなわち、PAN-SG-4-3000が最も平行縞の組織の発達した繊維となった。その組織は、まさしく高配向性黒鉛に類似している。

これらPAN-SG-4、PAN-SG-8、およびPAN-SG-12の液体窒素温度、磁場1 Tでの磁気抵抗の測定結果をTable 3.4.8に示す。これらの試料すべての $(\Delta \rho / \rho)_r$ は正で、このうちPAN-SG-4-3000が最も大きかった。また異方性因子 r_r および r_{rl} の値は両方とも0.110および0.200と比較的小さいことから面配向組織に近づいていることを示唆する。

PAN系炭素繊維を炭素化時に加熱・延伸し、さらに2700℃の温度でも延伸を加えると異常に網面が発達する。このことは加熱・延伸処理により炭素網面をそろえる効果があるためと思われる。また、

一度炭素化したものでも高温下で加熱・延伸することによって黒鉛化性を向上させることが可能であることも示唆する。しかし、その延伸荷重には最適値が存在するものと思われる。

Table 3.4.8 PAN-SG-4, PAN-SG-8, およびPAN-SG-12の液体窒素温度, 磁場 1 T での磁気抵抗の測定結果

試料番号	熱処理 温度 (°C)	処理 時間 (min)	$(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ (%)	r_T	r_{TL}
PAN-SG-4-2700	2700	30	2.10	0.545	0.045
PAN-SG-4-2830	2830	30	6.37	0.303	0.011
PAN-SG-4-3000	3000	30	26.20	0.200	0.110
PAN-SG-8-2700	2700	30	4.74	0.789	0.025
PAN-SG-8-2830	2830	30	9.23	0.954	0.023
PAN-SG-8-3000	3000	30	21.18	0.665	0.225
PAN-SG-12-2700	2700	30	1.54	0.540	0.000
PAN-SG-12-2830	2830	30	4.73	0.209	0.091
PAN-SG-12-3000	3000	30	22.99	0.874	0.083

(a)

PAN-2800



(b)

PAN-2900

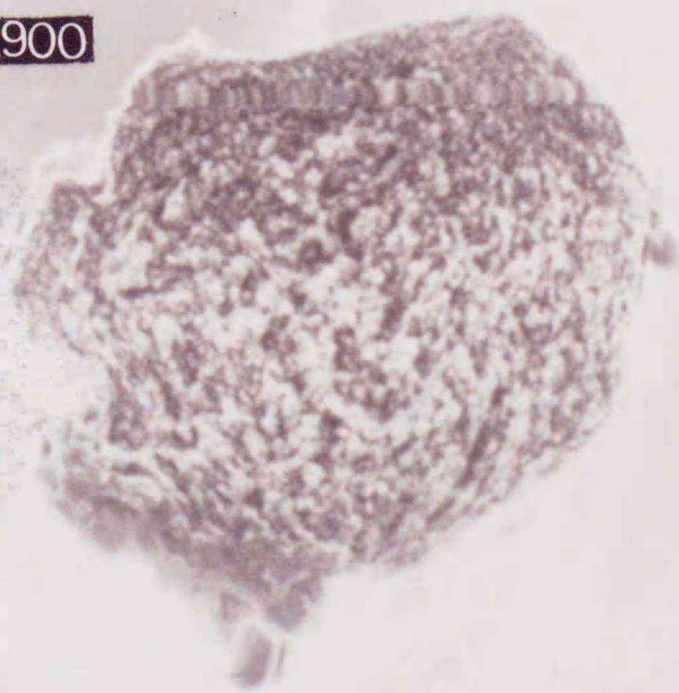
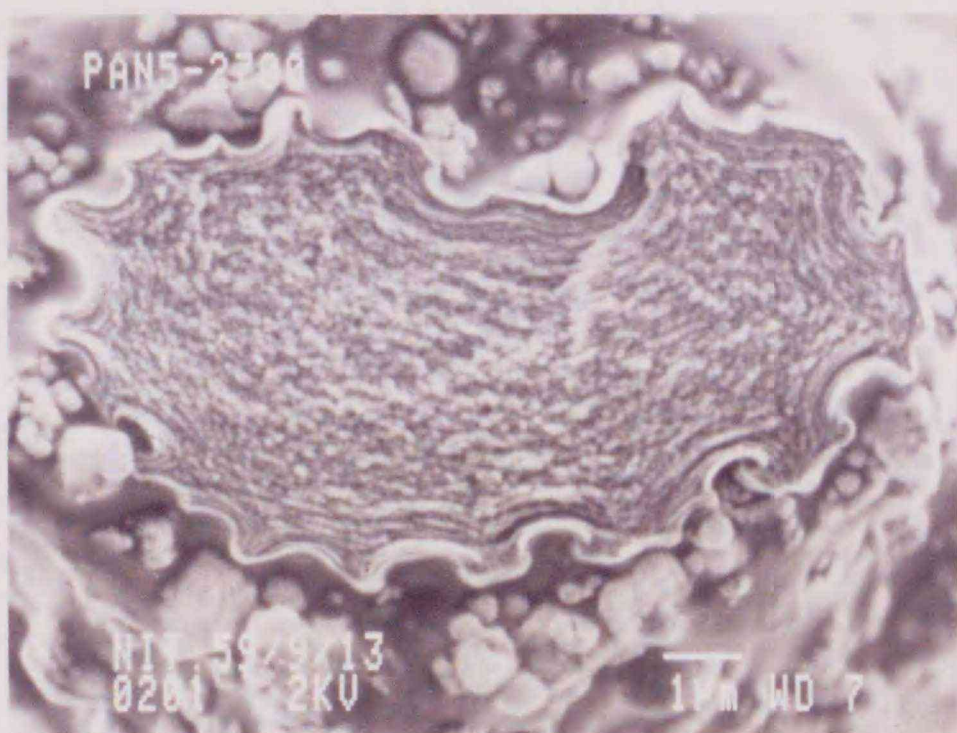
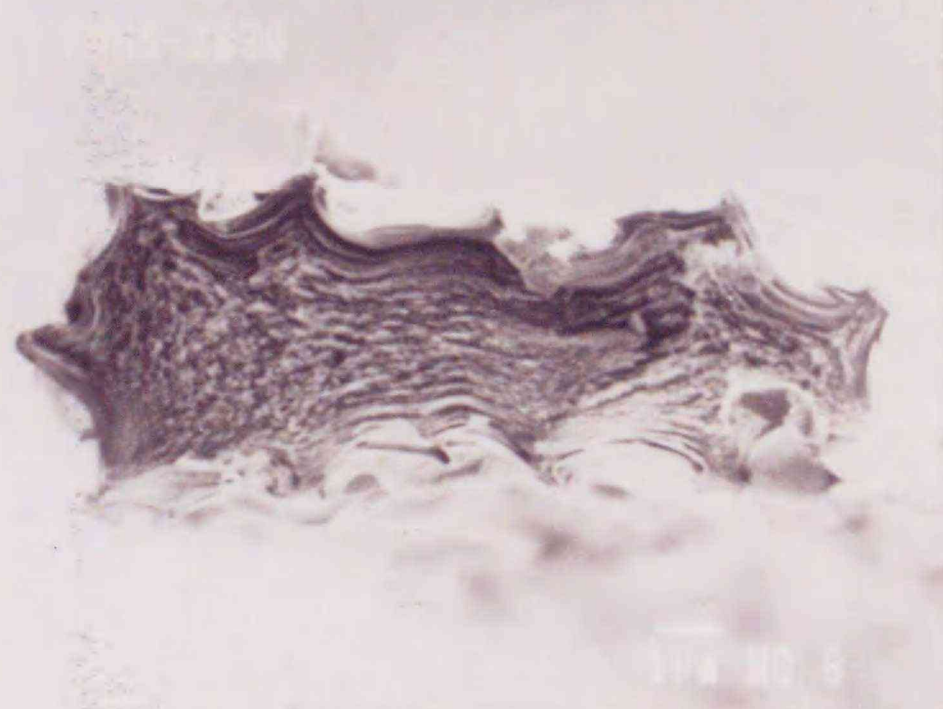


Fig. 3.4.1 熱処理温度の異なったPAN系繊維の破断面SEM写真。(a) 2800℃ (PAN-2800), (b) 2900℃ (PAN-2900)

(a)



(b)



(c)

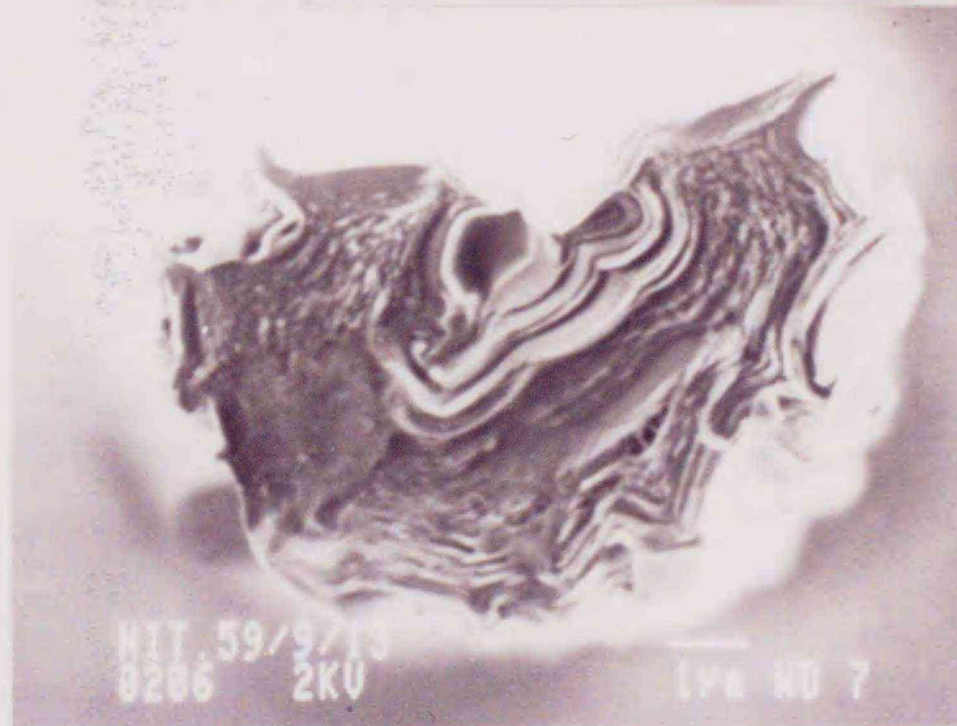
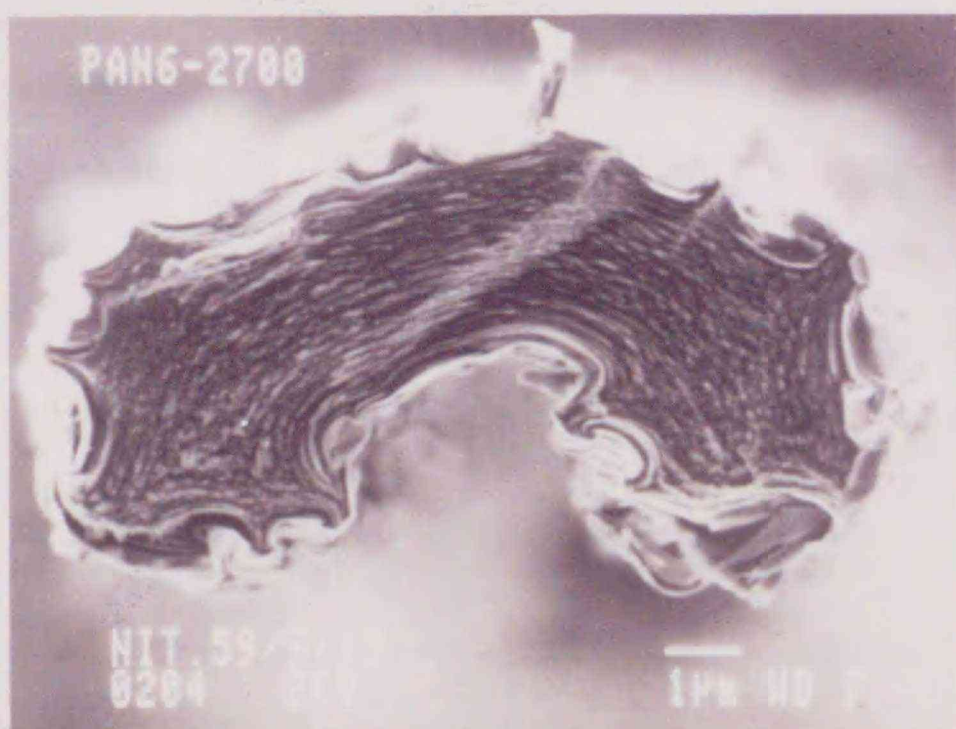
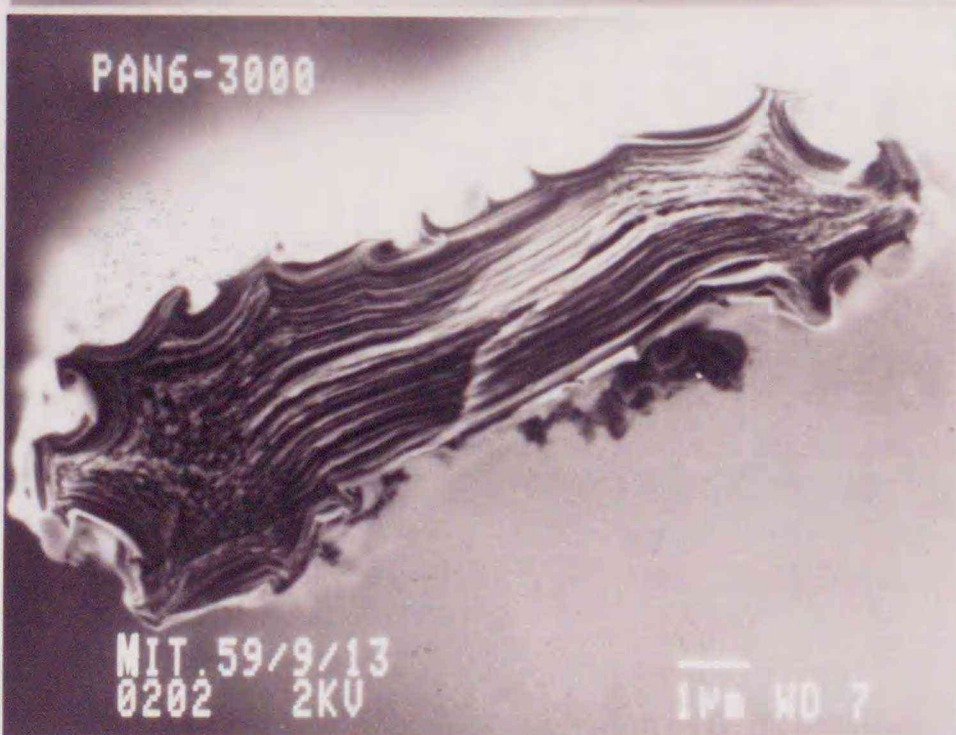


Fig. 3.4.2 熱処理温度の異なったPAN-S繊維の破断面SEM写真。(a) 2700℃ (PAN-S-2700), (b) 2830℃ (PAN-S-2830), (c) 3000℃ (PAN-S-3000)

(a)



(b)



(c)

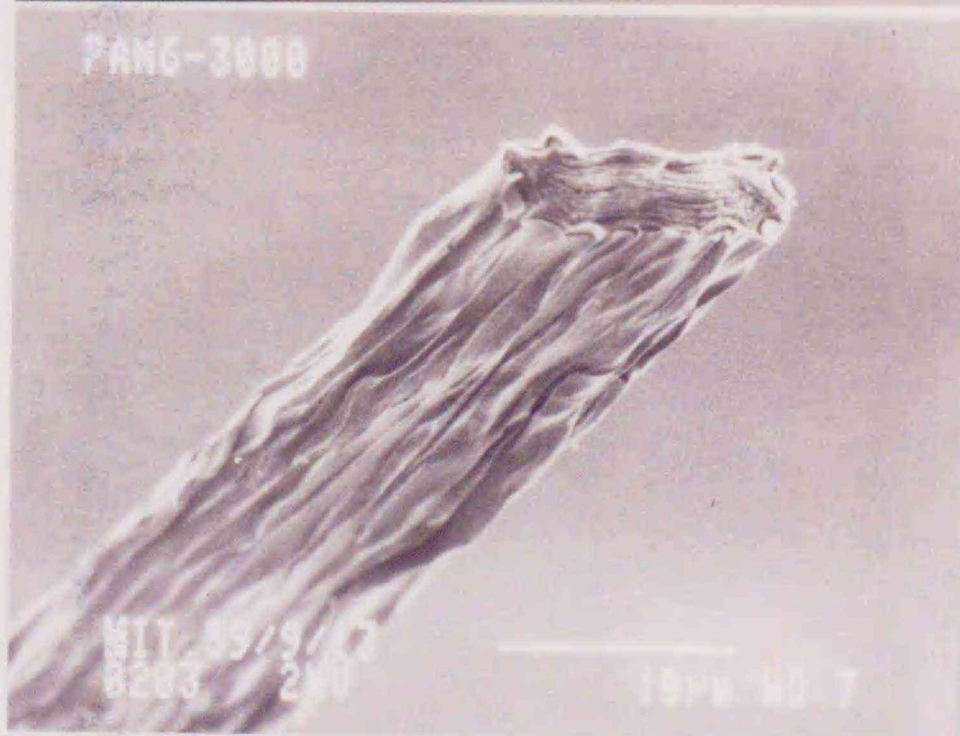
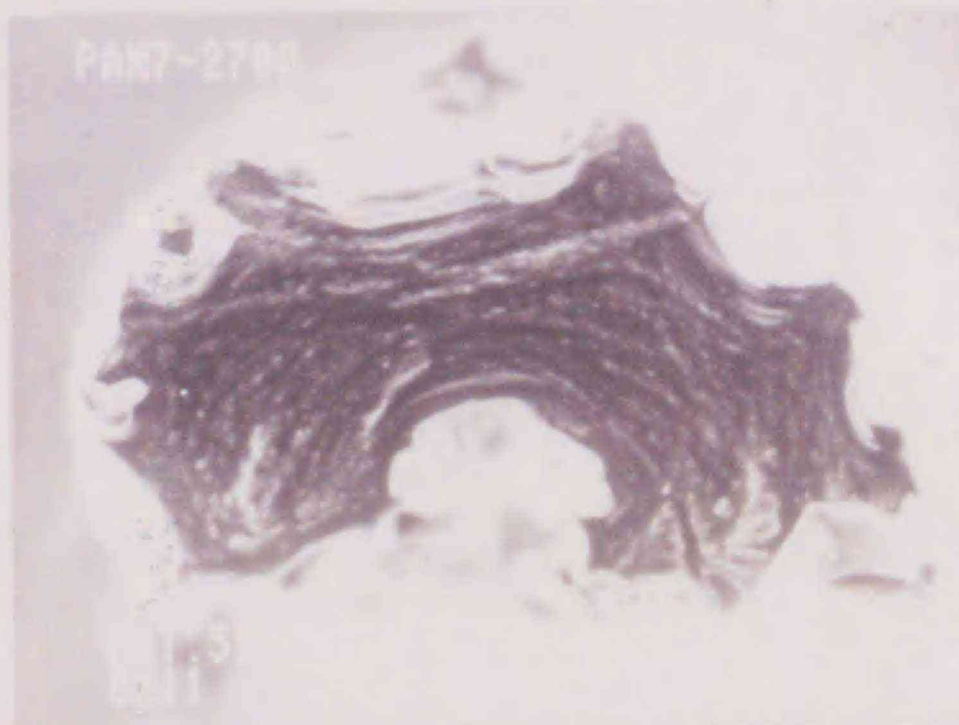
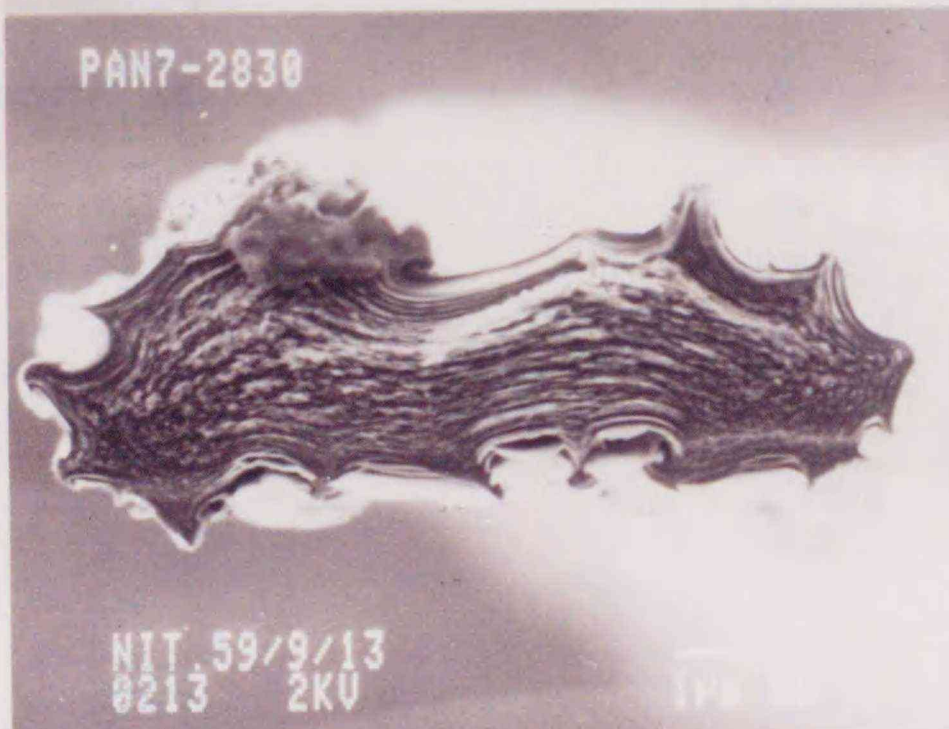


Fig. 3.4.3 熱処理温度の異なったPAN-SG-4繊維の破断面SEM写真。(a) 2700℃ (PAN-SG-4-2700), (b) 3000℃ (PAN-SG-4-3000), (c) 3000℃ (PAN-SG-4-3000)

(a)



(b)



(c)

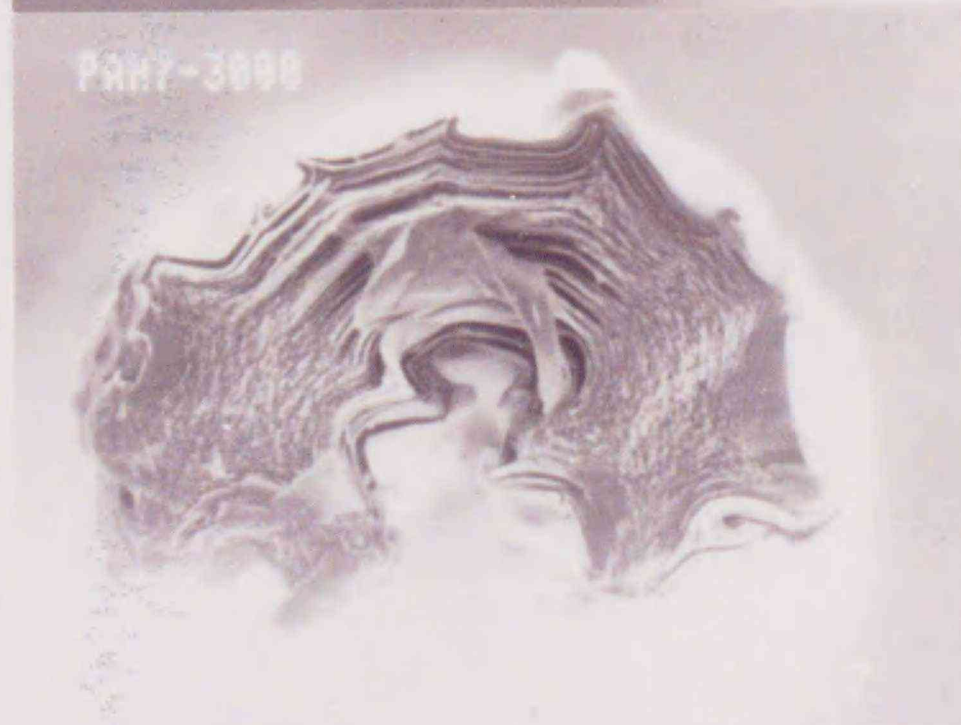
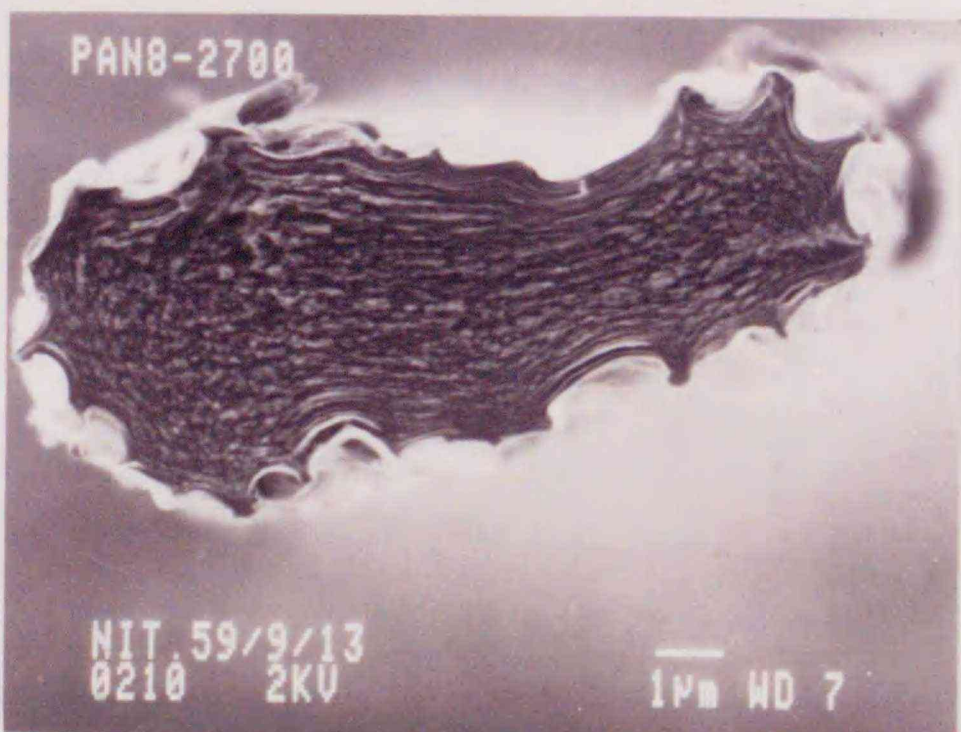
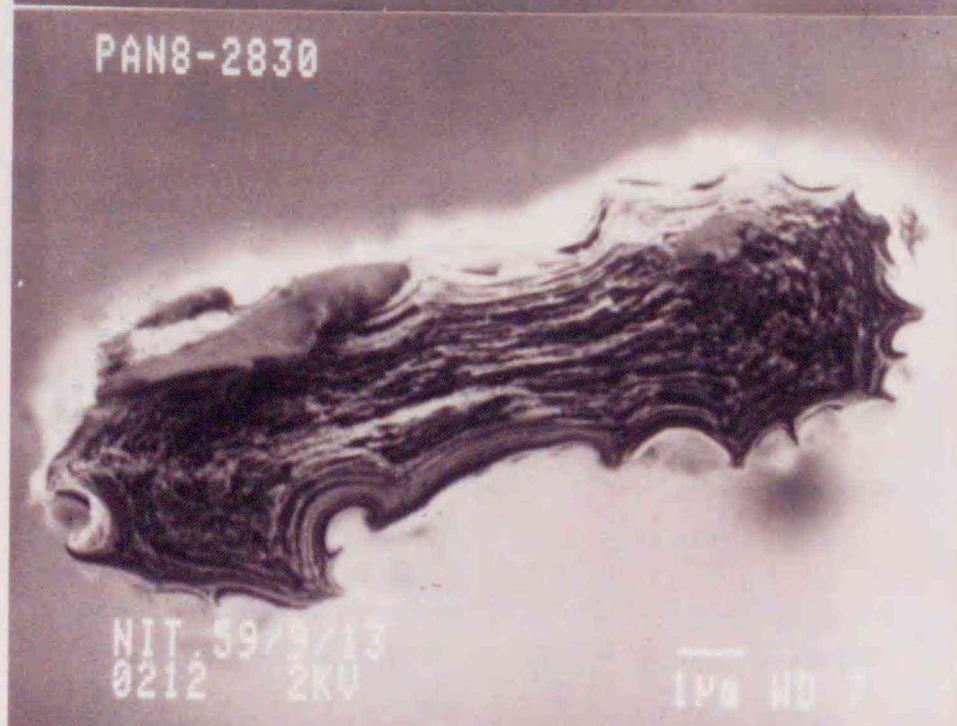


Fig. 3.4.4 熱処理温度の異なったPAN-SG-8繊維の破断面SEM写真。(a) 2700℃ (PAN-SG-8-2700), (b) 2830℃ (PAN-SG-8-2830), (c) 3000℃ (PAN-SG-8-3000)

(a)



(b)



(c)

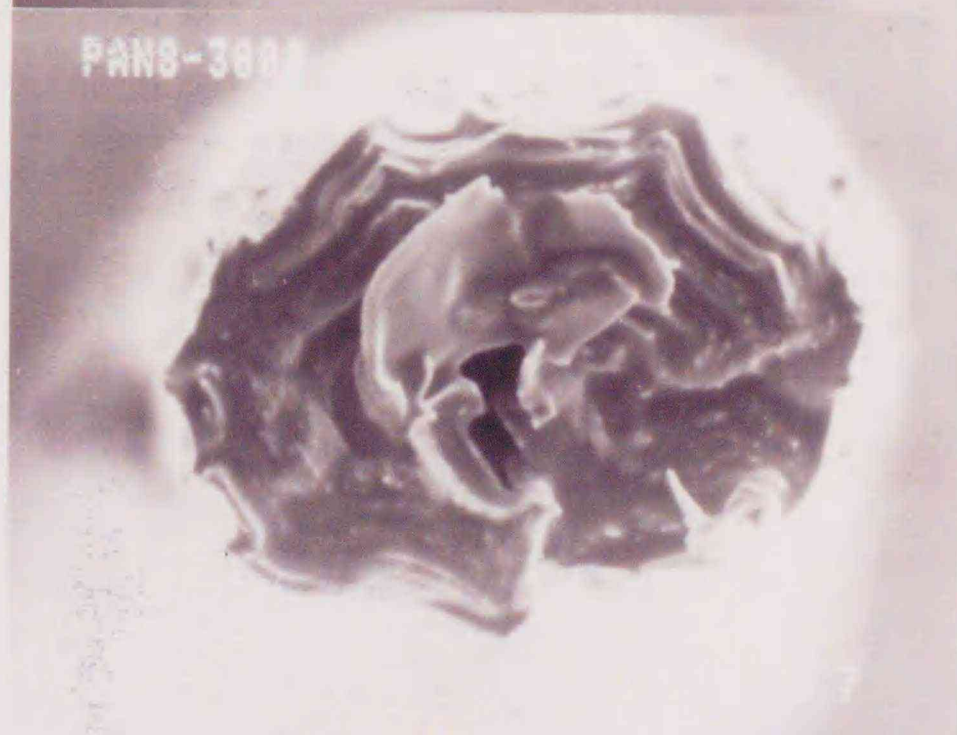


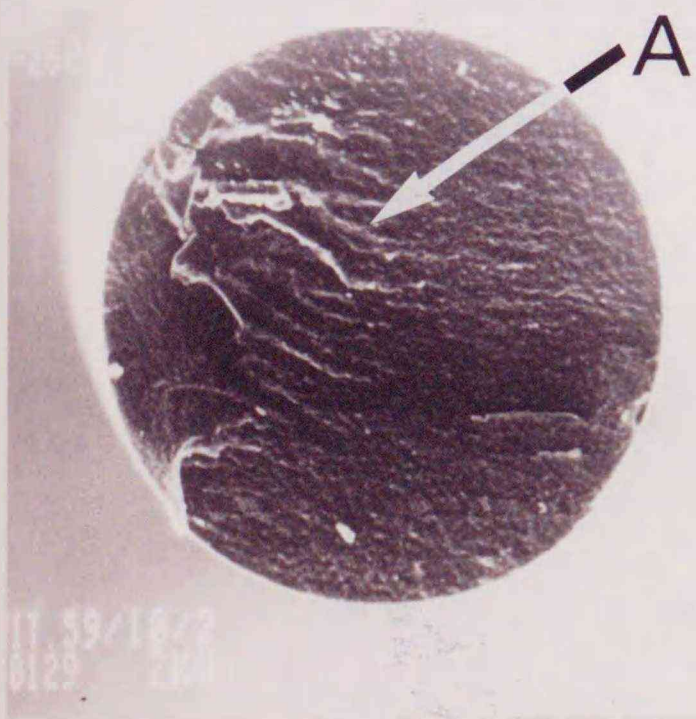
Fig. 3.4.5 熱処理温度の異なったPAN-SG-12繊維の破断面SEM写真。(a) 2700℃ (PAN-SG-12-2700), (b) 2830℃ (PAN-SG-12-2830), (c) 3000℃ (PAN-SG-12-3000)

3.4.4 等方性ピッチ系炭素繊維の断面組織

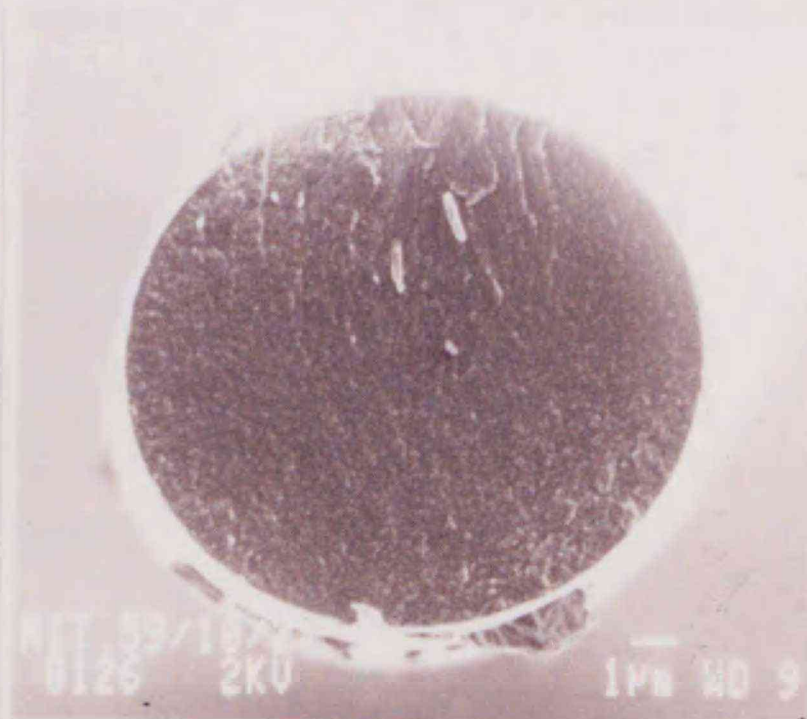
等方性ピッチ系炭素繊維 (PCF) 試料の破断面 SEM 写真を Fig. 3.4.6 (a) ~ (c) に示す。また、Table 3.4.9 に PCF の磁気抵抗 (77K, 1T) の値を示す。すべての PCF 試料においてガラス状炭素と同じ様な細かな粒状組織が観察され、その磁気抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ はガラス状炭素と同程度の負の値を示した。このような細かな粒状組織の場合、別々に進行してきた破断面と破断面がぶつかり合ったところに線状の模様がでることがある (例えば、Fig. 3.4.6 中 A で示す) が、これは、いわゆる微細組織とは関係がないと考えられる。

Table 3.4.9 等方性ピッチ系炭素繊維の磁気抵抗値 (77K, 1T)

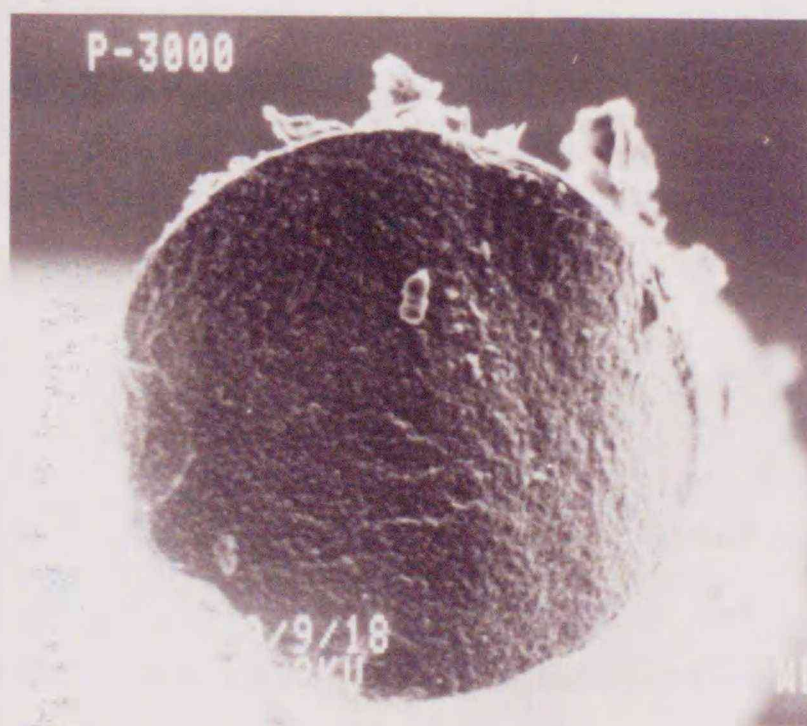
試料番号	熱処理 温度 (°C)	処理 時間 (min)	$(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ (%)	r_T	r_{TL}
PCF-2600	2600	30	-0.0745	0.982	0.679
PCF-2800	2800	30	-0.152	0.992	0.152
PCF-3000	3000	30	-0.230	0.988	0.616



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.4.6 熱処理温度の異なったピッチ系繊維の破断面SEM写真。
(a) 2600°C (PCF-2600), (b) 2800°C (PCF-2800), (c) 3000°C (PCF-3000)

3.4.5 メソフェーズピッチ系炭素繊維の断面組織

メソフェーズピッチ系炭素繊維 (MPCF) 試料の異なった破断面組織の代表的な SEM 写真を Fig. 3.4.7 (a) ~ (g) に示す。ここで観察された代表的な断面組織は

- a. ラジアル組織 (中心から外側に向かって炭素網面が配列している)
 - b. 切り欠きのあるラジアル組織
 - c. パンナム組織 (Pan-American 航空のマークに類似しているため)
 - d. ランダム組織 (炭素網面が無秩序に入り組んで配列している)
 - e. オニオン組織 (玉ねぎの横断面のように同心円状組織)
 - f. ラジアル・オニオン組織 (外側がラジアルで内側がオニオン組織)
 - g. ランダム・ラジアル組織 (外側がランダムで内側がラジアル組織)
- のように分類される。

(a)

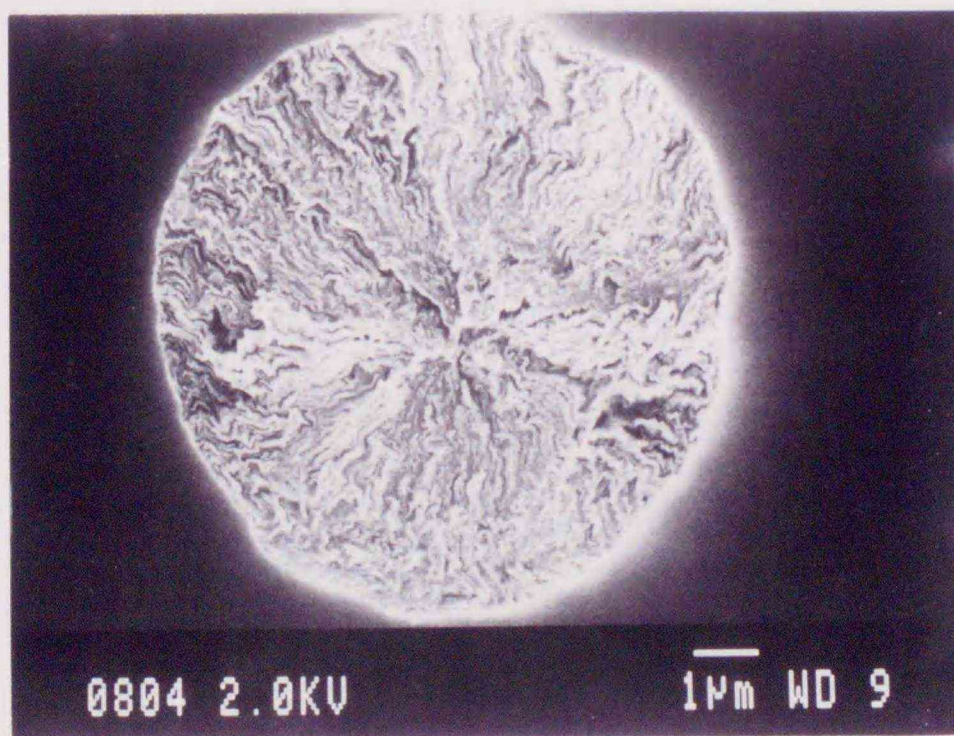
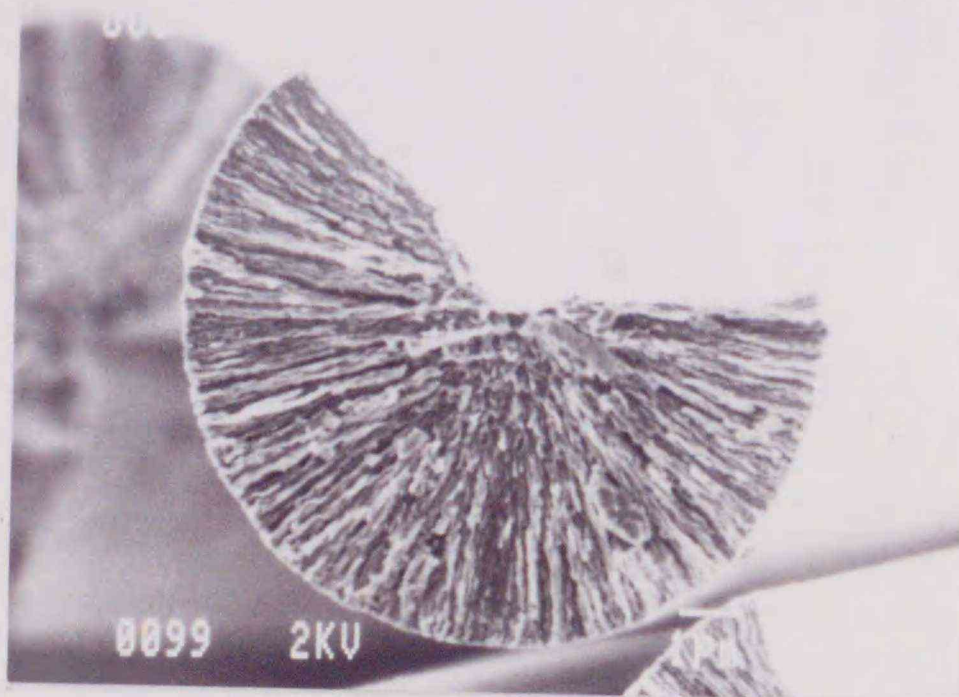
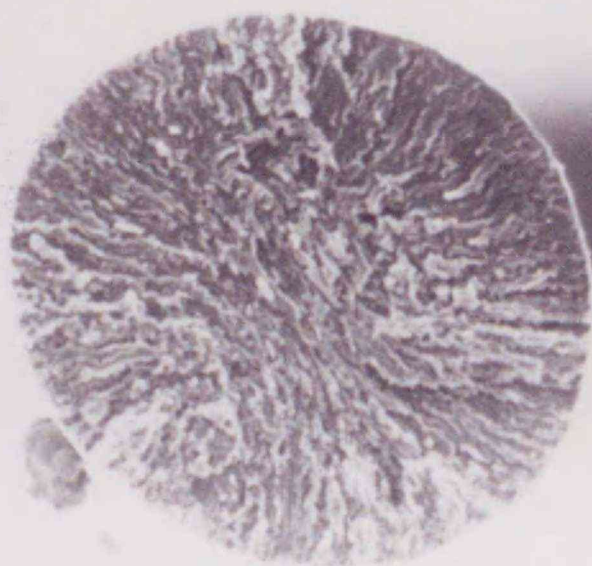


Fig. 3.4.7 破断面の微細組織が異なった種類の MPCF の SEM 写真。(a) ラジアル組織

(b)



(c)



(d)

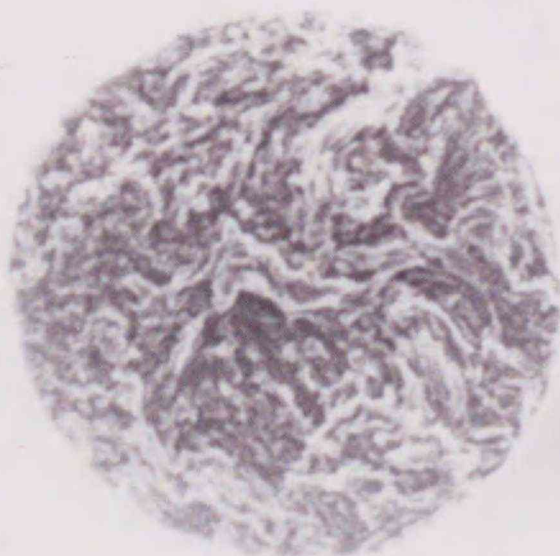
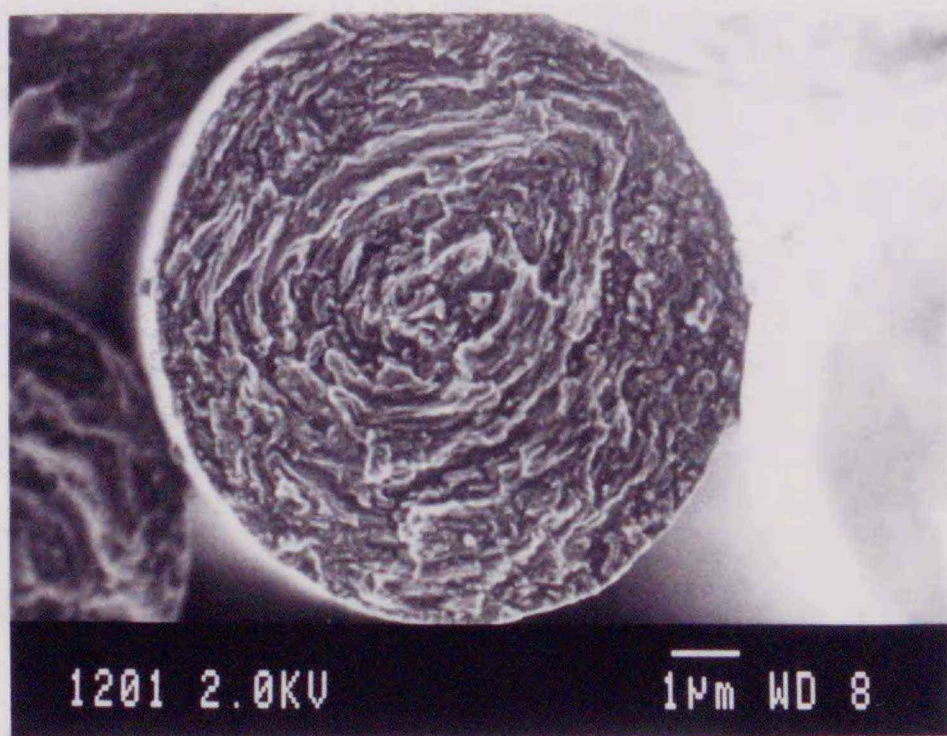
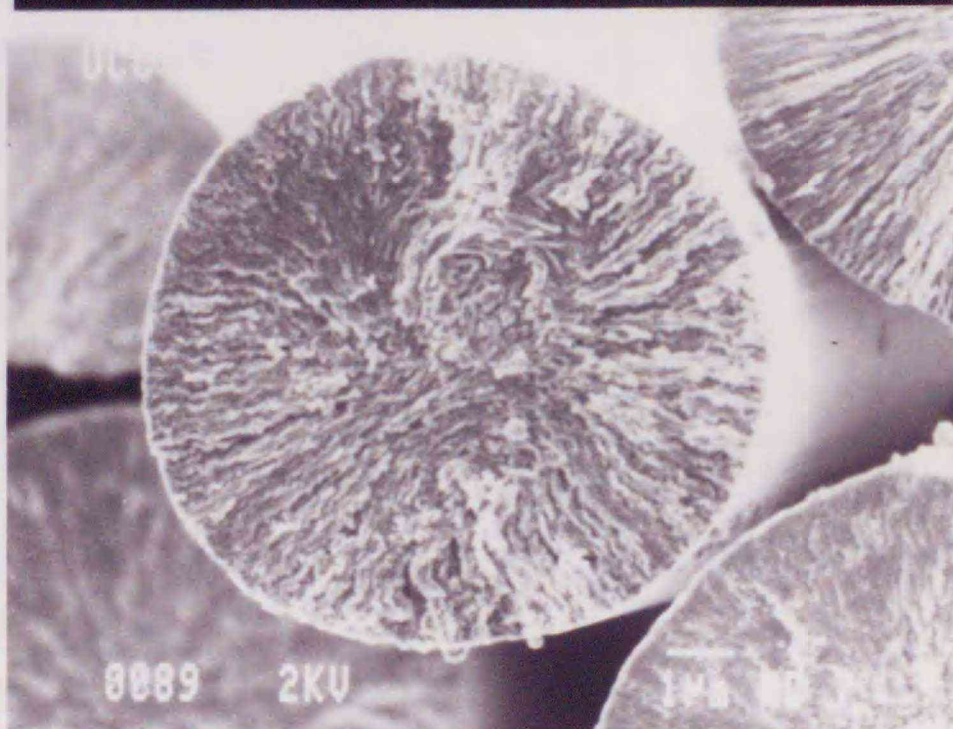


Fig. 3.4.7 破断面の微細組織が異なった種類のMPCFのSEM写真。(b)切り欠きのあるラジアル組織, (c)パンナム構造, (d)ランダム組織

(e)



(f)



(g)

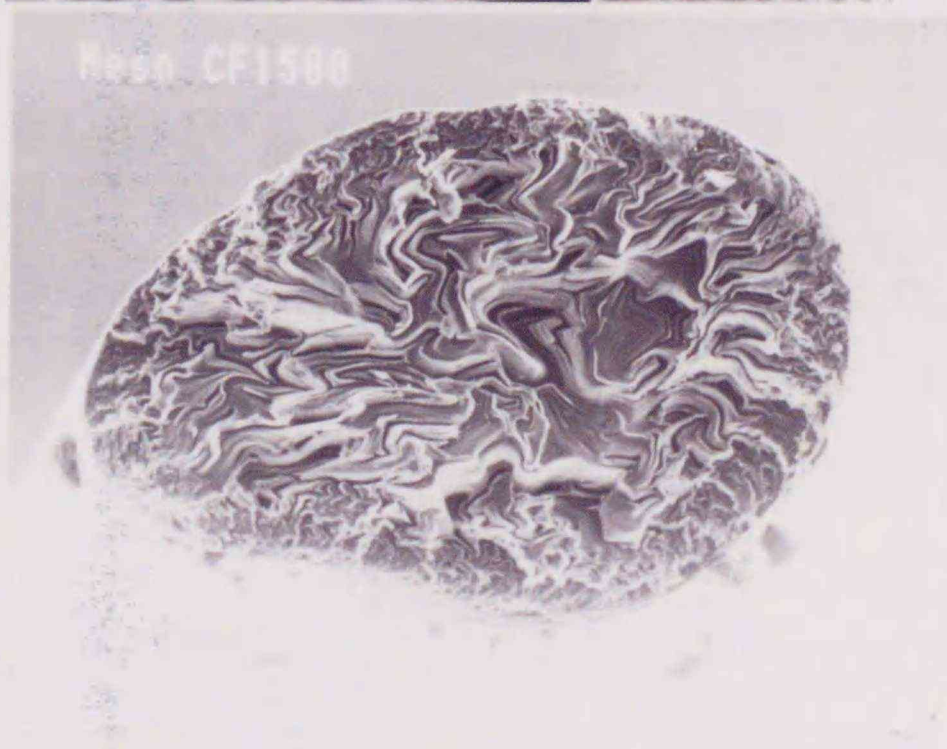


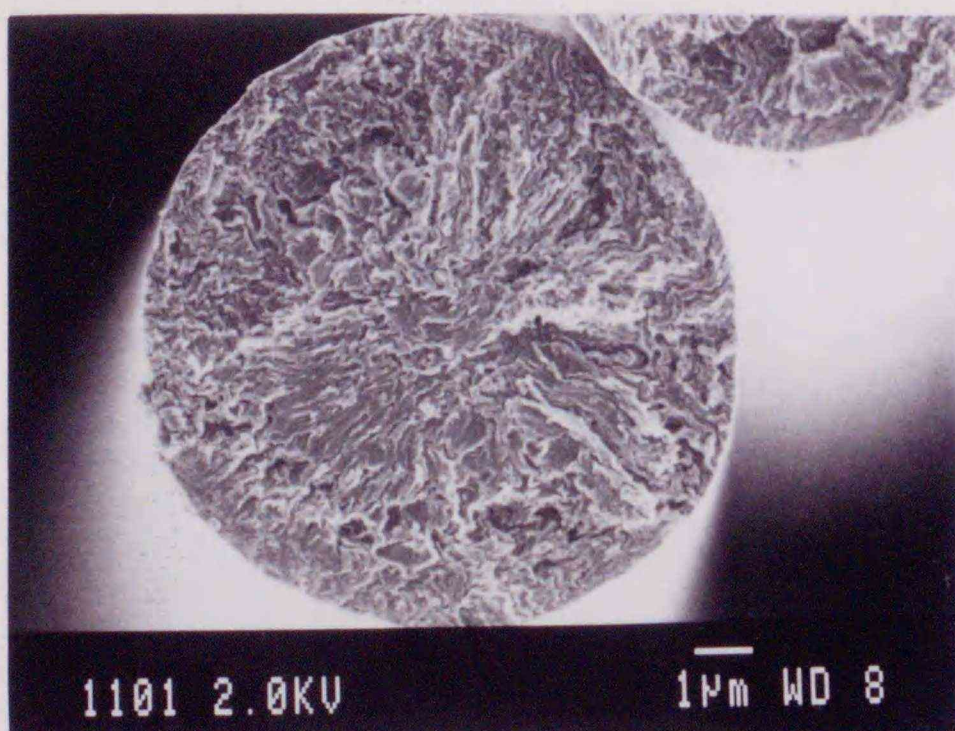
Fig. 3.4.7 破断面の微細組織が異なった種類のMPCFのSEM写真。(e)オニオン組織,(f)ラジアル・オニオン組織,(g)ランダム・ラジアル組織

Fig. 3.4.8 (a) (b) (c) ~ 3.4.12 (a) (b) (c) にラジアル、切り欠きのあるラジアル、パンナム、ランダム、オニオン各組織を持ち H T T を異にする M P C F の破断面 S E M 写真をそれぞれ示す。また、ラジアル、切り欠きのあるラジアル、オニオン各組織を持つ M P C F の液体窒素温度、磁場 1 T での磁気抵抗測定の結果を Table 3.4.10 に示す。M P C F 破断面における熱処理による平行縞組織の成長の顕著な順に断面組織を示すと、切り欠きのあるラジアル、ラジアル、パンナム、オニオン、ランダム組織の順番であった。また、磁気抵抗の大きい順番は「切り欠きのあるラジアル」、「ラジアル」、「オニオン組織」の順番となった。このことは断面組織がラジアルのように網面の配列が直線的で、発達し易い方が黒鉛化しやすく、ランダムやオニオンのように直線的に網面が発達しにくい組織は黒鉛化しにくいことを示唆する。

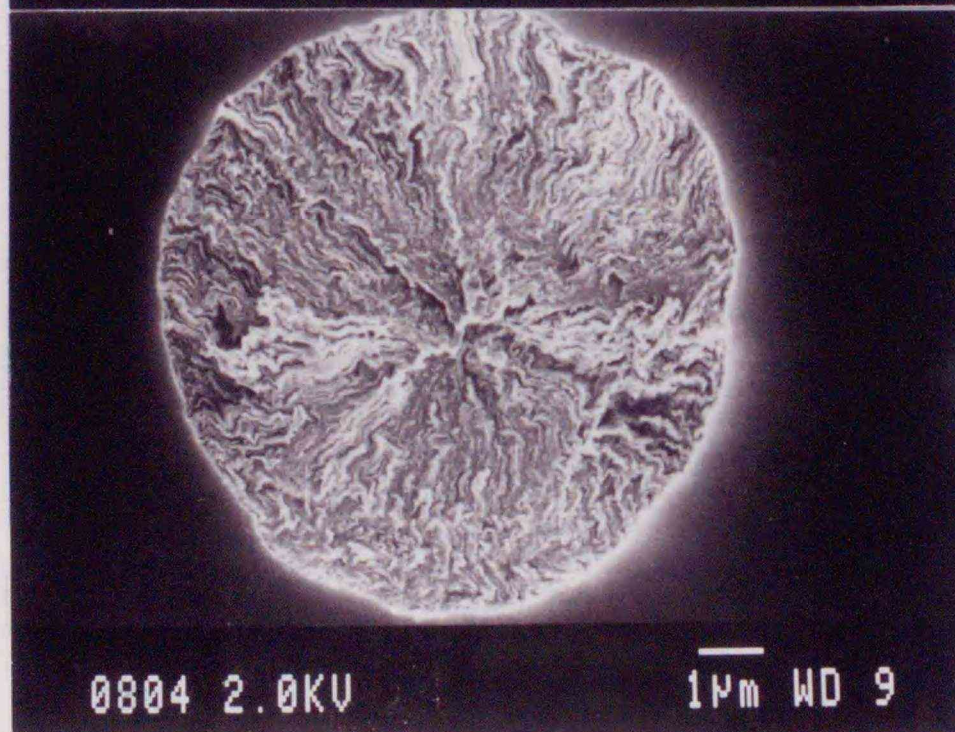
Table 3.4.10 M P C F の液体窒素温度、磁場 1 T での磁気抵抗測定の結果

試料番号	熱処理 温度 (°C)	処理 時間 (min)	$(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ (%)	r_T	r_{TL}
MPCF-RD-2800	2800	60	-1.455	0.848	0.030
MPCF-RD-3000	3000	60	0.372	0.297	—
MPCF-RDW-2800	2800	60	0.992	0.670	0.016
MPCF-RDW-3000	3000	60	12.447	0.681	0.007
MPCF-O-2600	2600	60	-1.083	0.893	0.037
MPCF-O-3000	3000	60	0.352	0.480	—
MPCF-2000	2000	0.2	-0.214	1.000	0.119
MPCF-2500	2500	0.2	-0.469	0.858	0.050
MPCF-2800	2800	10	-0.763	0.929	0.079
MPCF-3000	3000	30	1.61	0.487	0.012

(a)



(b)



(c)

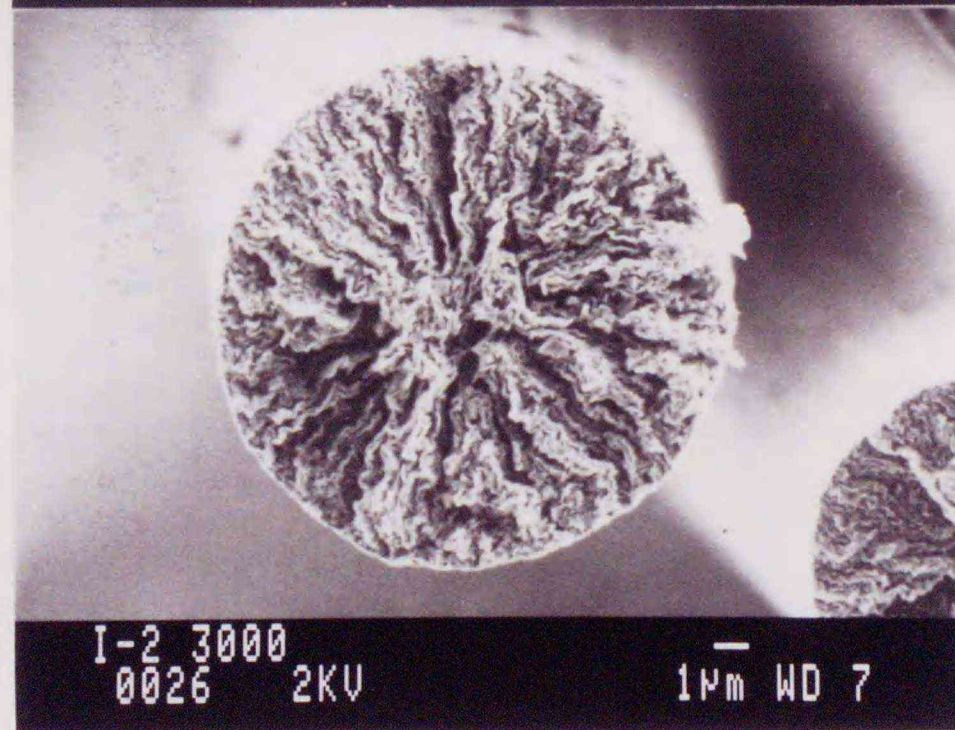
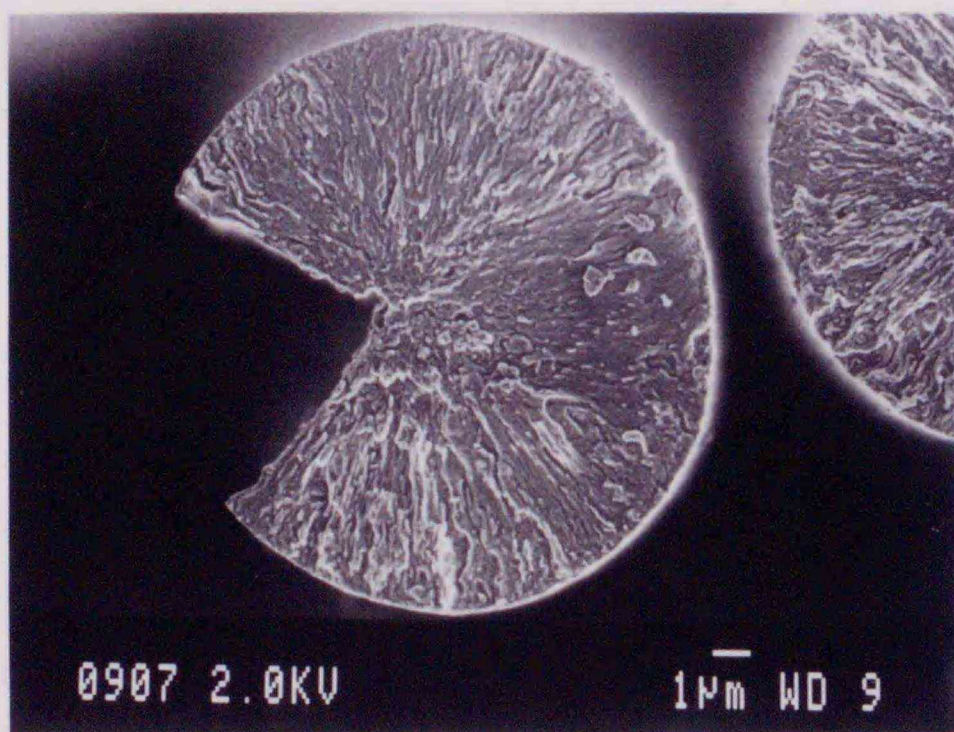
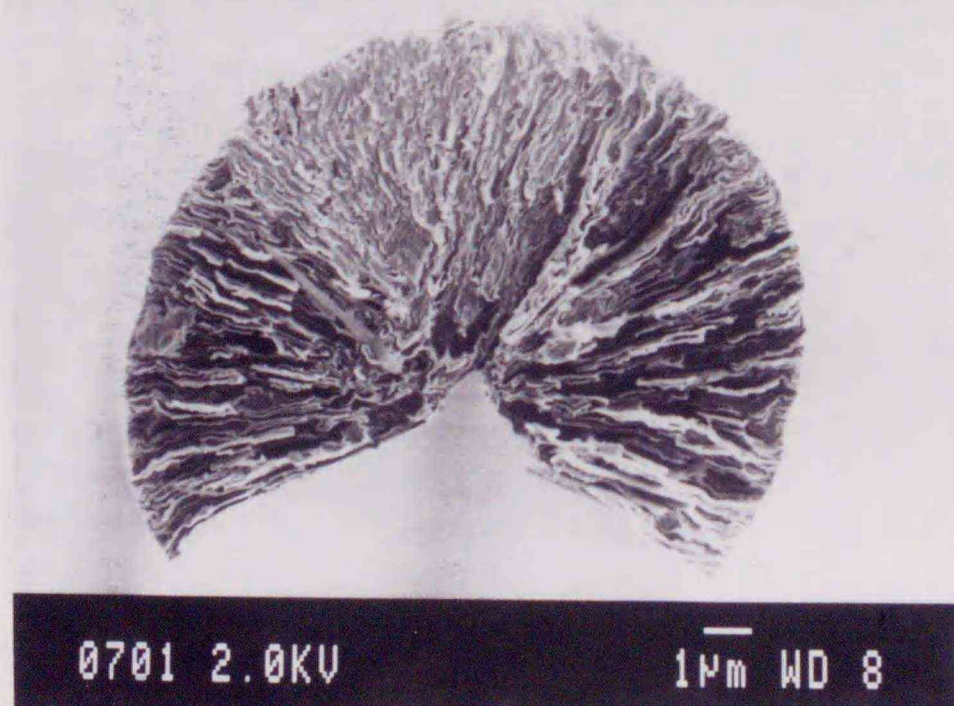


Fig. 3.4.8 H T T の異なったラジアル組織 M P C F (MPCF-RD) の破断面の S E M 写真。(a) 1200℃ (b) 2600℃ (c) 3000℃

(a)



(b)



(c)

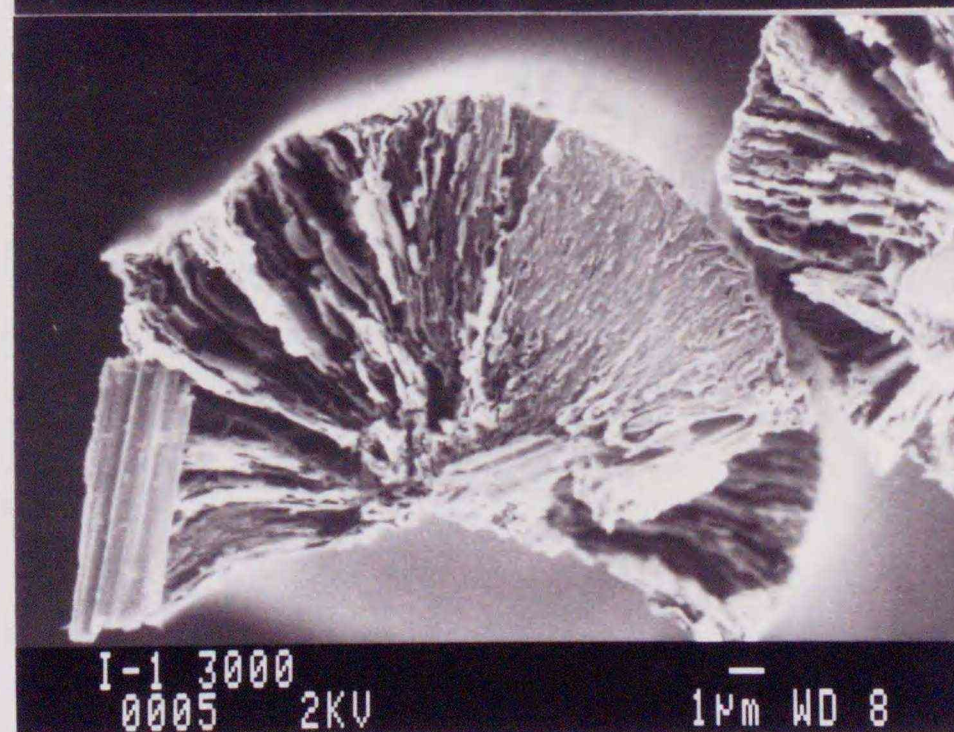
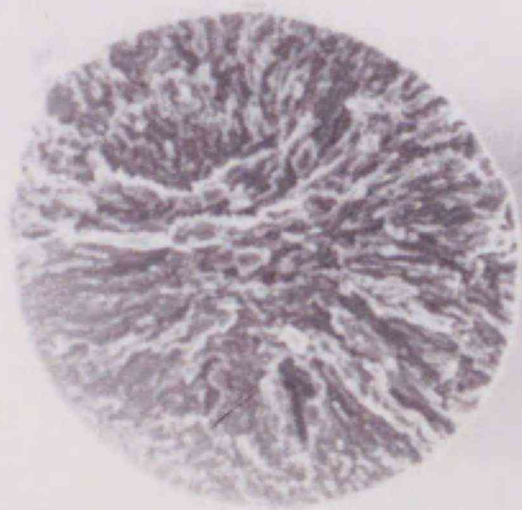


Fig. 3.4.9 H T T の異なった切り欠きのあるラジアル組織
M P C F (MPCF-RDW) の破断面 S E M 写真。
(a) 1200℃, (b) 2800℃, (c) 3000℃

(a)

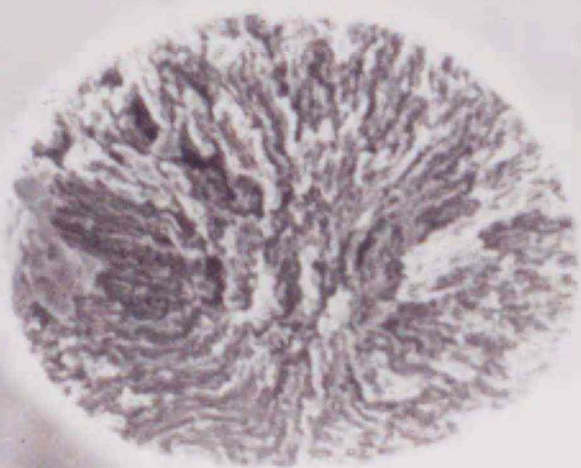


B 1500
0029

2KV

1μm WD 6

(b)



B 2100
0034

2KV

1μm WD 7

(c)



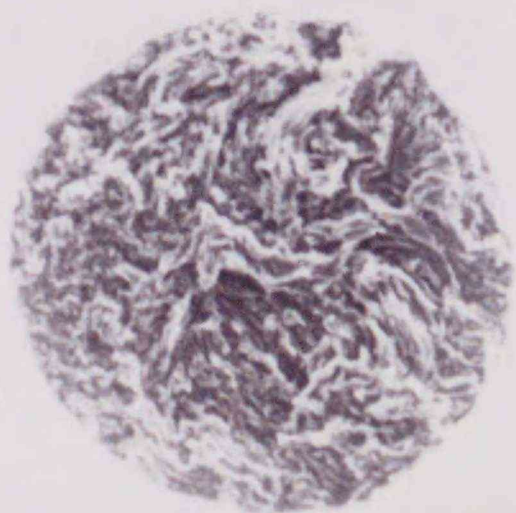
MPCF-3000-2
0004

2KV

1μm WD 7

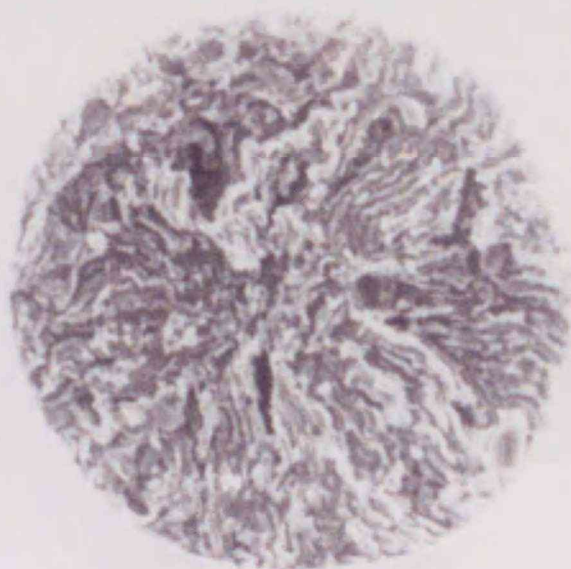
Fig. 3.4.10 H T T の異なったパンナム組織 M P C F (MPCF-P) の破断面の S E M 写真。(a) 1500℃, (b) 2100℃, (c) 3000℃

(a)



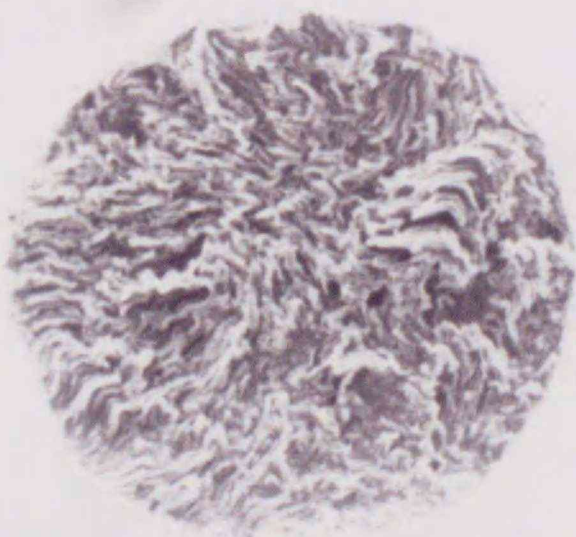
A 1500
0006 2KV X9,000 1μm WD 7

(b)



A 2100
0015 2KV 1μm WD 7

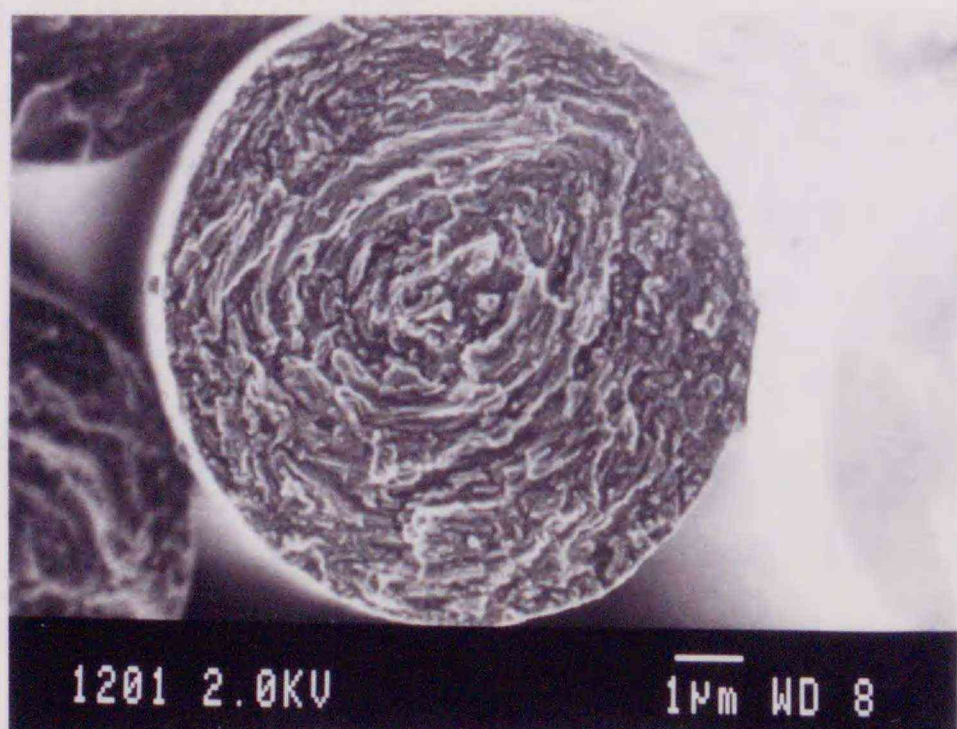
(c)



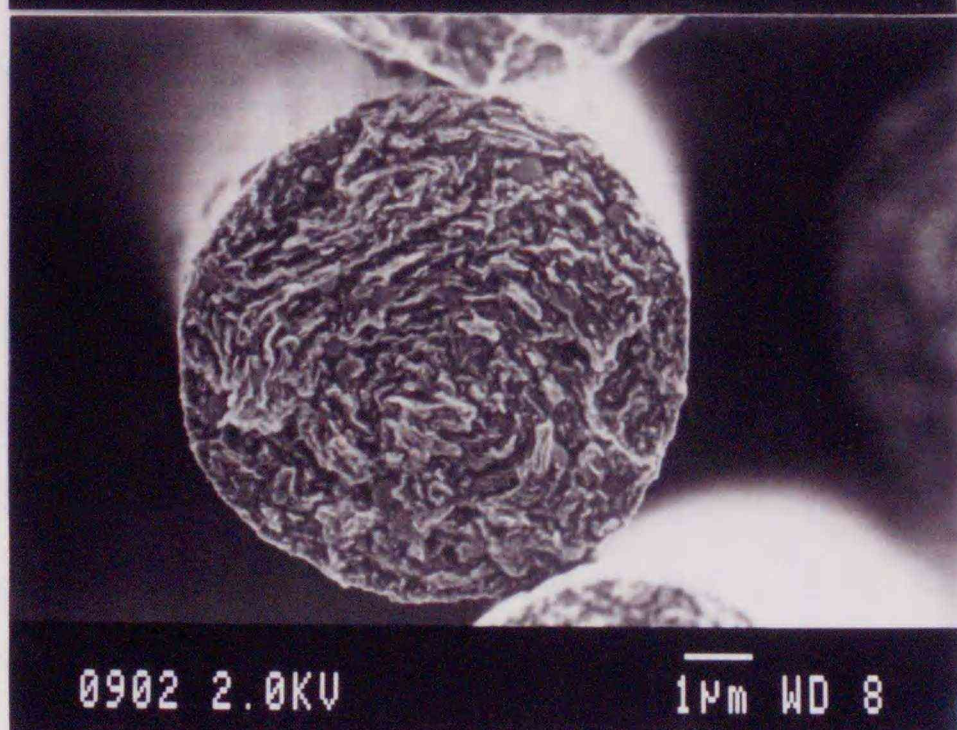
A 2800
0021 2KV 1μm WD 7

Fig. 3.4.11 H T T の異なったランダム組織 M P C F (MPCF-PN) の破断面の S E M 写真。(a) 1500℃, (b) 2100℃, (c) 2800℃

(a)



(b)



(c)

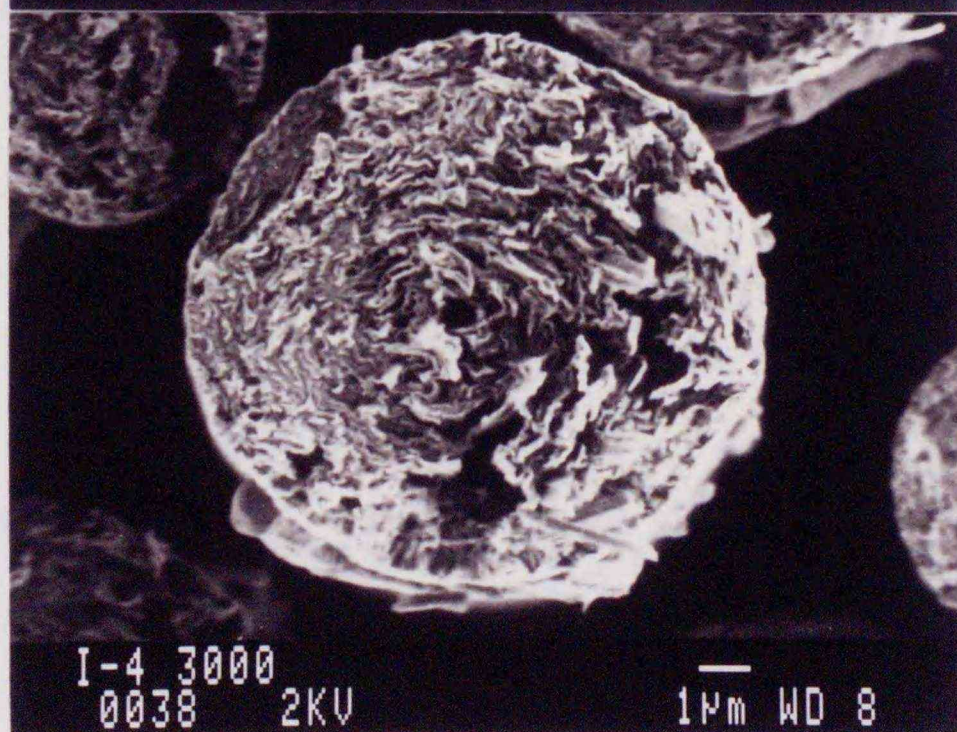


Fig. 3.4.12 H T T の異なったオニオン組織 MPCF (MPCF-0) の破断面の SEM 写真。(a) 1200℃, (b) 2600℃, (c) 3000℃

機械的特性の知られている Amoco 社製の M P C F、P-25W、P-55S、P-75S、P-100、および P-120 の破断面 S E M 写真を Fig. 3.4.13 ~ 3.4.17 にそれぞれ示す。この P シーズリ試料は Table 3.4.4 に示したように、引張り強度および引張り弾性率において P-25W が最も低く、P-120 が最も高い。特に P-120 の引張り弾性率 827 GPa は P A N 系炭素繊維のそれに比べてはるかに高い。P-120 の破断面微細組織は Fig. 3.4.17 に示すように、極端なパンナム組織あるいは中央部分が平行に発達した直線的な組織をもつ高配向性組織となっている。一方、P-25W の微細組織はランダムかラジアルかのどちらか、破断面からでは区別のつかないほどの未発達状態の組織が観察された。破断面の配向組織をはっきり観察できるのは P-75S からで、その微細組織は周りがラジアルで中央部は多少荒れた組織となっている。P-100 は組織の発達は P-120 程ではないが、微細組織は P-120 と同じ典型的なパンナム組織であった。また、Table 3.4.11 に液体窒素温度、磁場 1 T のときの磁気抵抗の測定結果を示す。P-55S および P-75S は負の、P-100 および P-120 は正の磁気抵抗を示した。よって P-100 および P-120 は黒鉛構造を有し、S E M 観察により確認された発達した平行縞は六角網面の発達した結果と解釈できる。

以上のことより M P C F の微細組織が高配向性組織に近付くことにより引張り弾性率の高い M P C F ができることがわかった。しかし、これら高弾性率の M P C F は P A N 系炭素繊維に比べ圧縮強さや弾性率が低く、複合材料の強化繊維としてのバランスに欠ける。圧縮強さや弾性率は上で述べたような繊維断面の大まかな配向状態ではなく、もっと細かな微細組織（たとえばジグザグ組織）に起因するといわれている。ジグザグ組織のような細かな微細組織は高分解能 S E M で十分に観察できる範囲で、今後 S E M による細かな微細組織と物性との対応が重要と思われる。

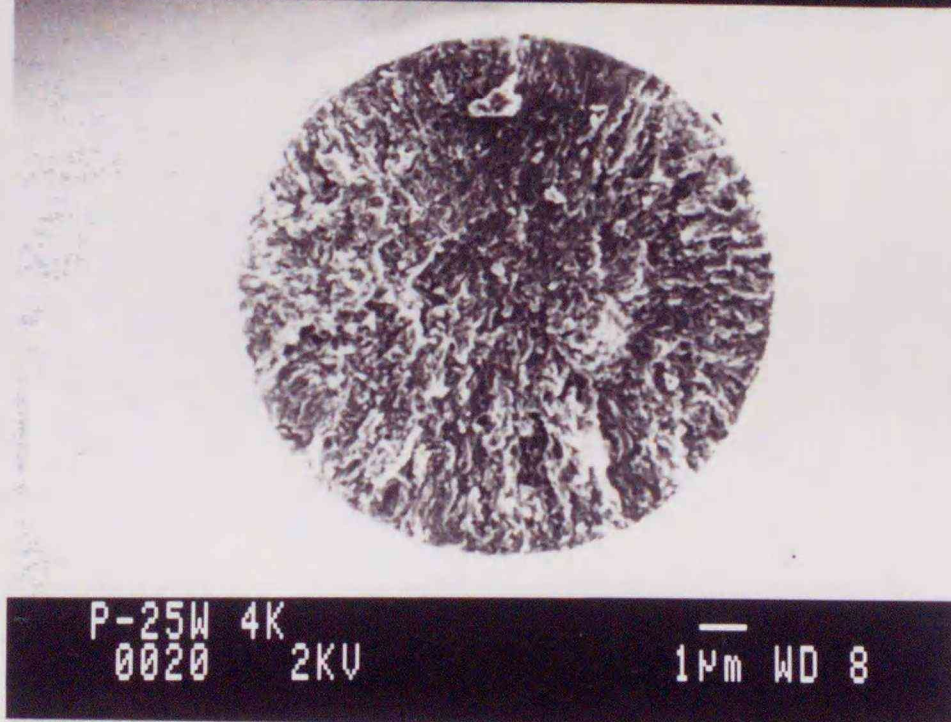
Table 3.4.11 Amoco社製のMPCFの磁気抵抗測定結果 (77k, 1T)

試料番号	$(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ (%)	r_T	r_{TL}
P-55S	-0.58	0.878	0.044
P-75S	-1.00	0.849	0.047
P-100S	0.59	0.021	0.00
P-120S	2.82	0.288	0.003

(a)



(b)



(c)

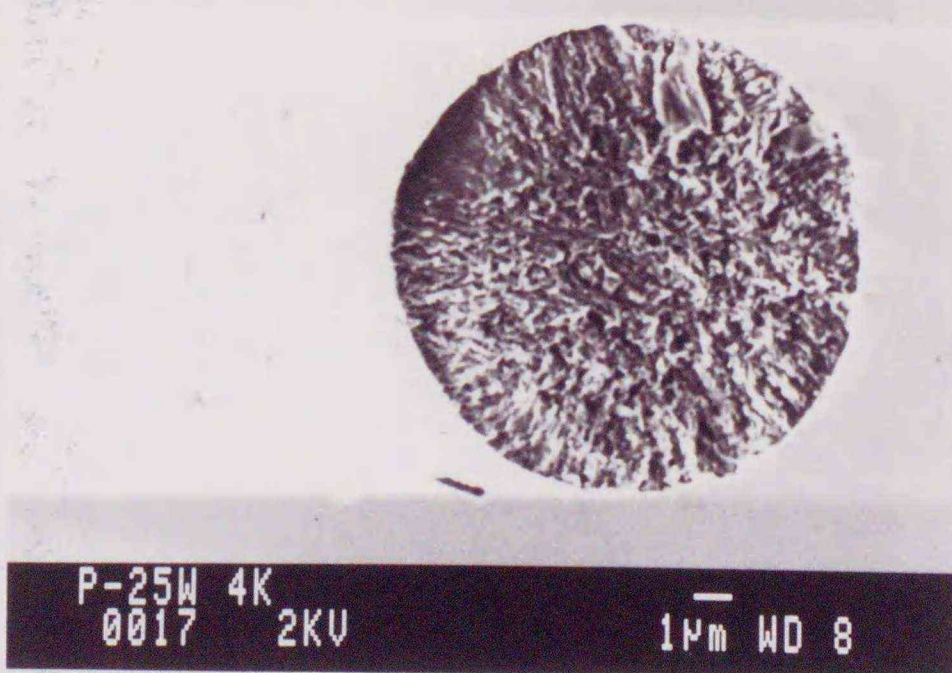
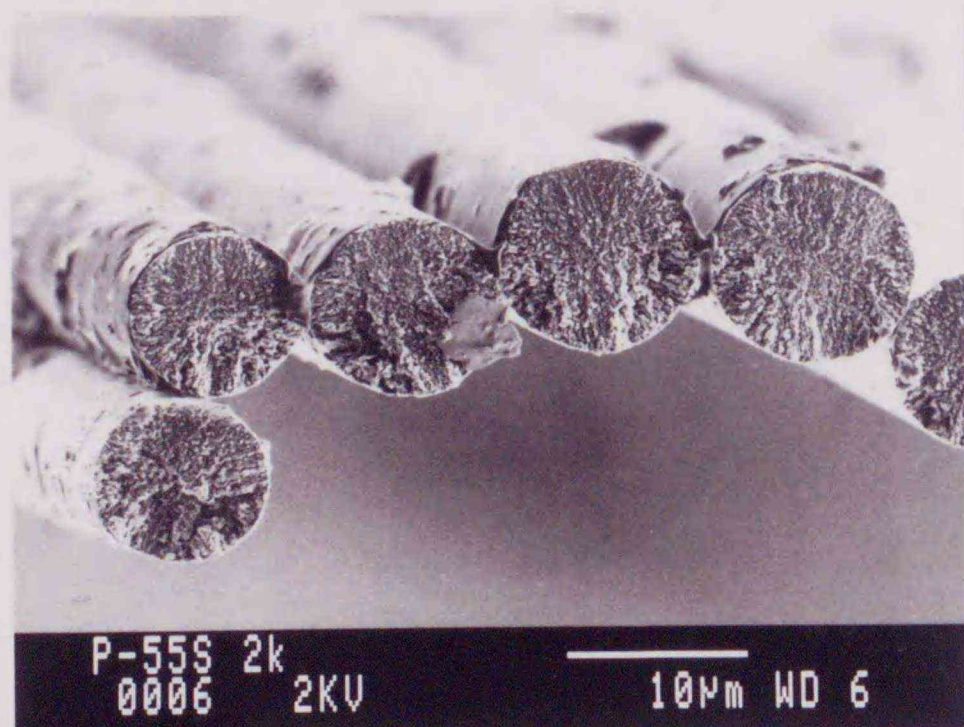
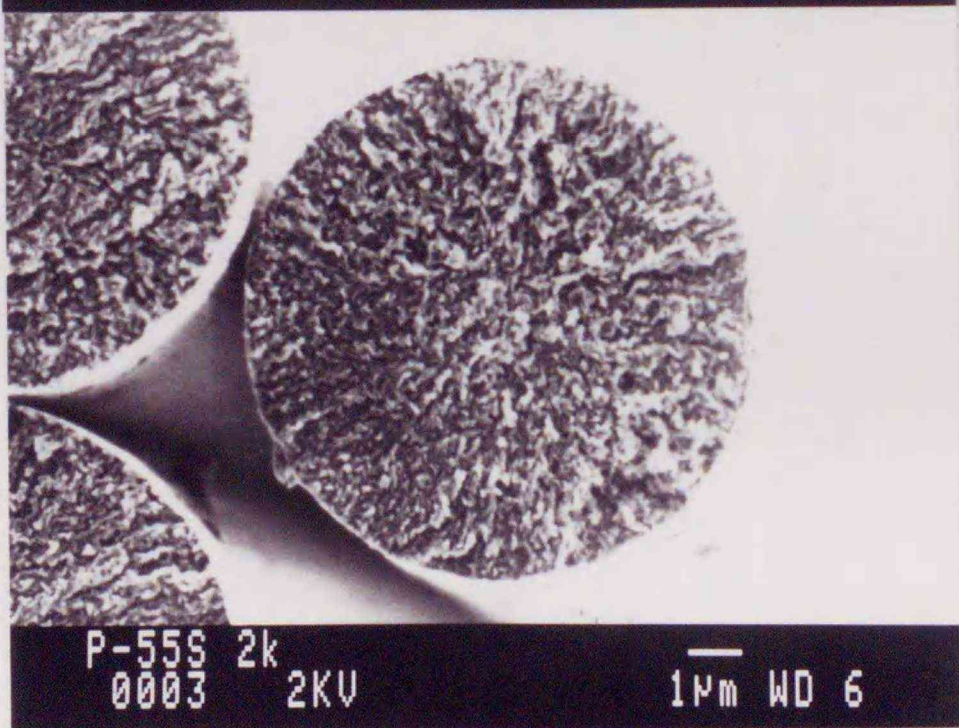


Fig. 3. 4. 13 Amoco社製MPCF, P - 2 5 Wの破断面SEM写真

(a)



(b)



(c)

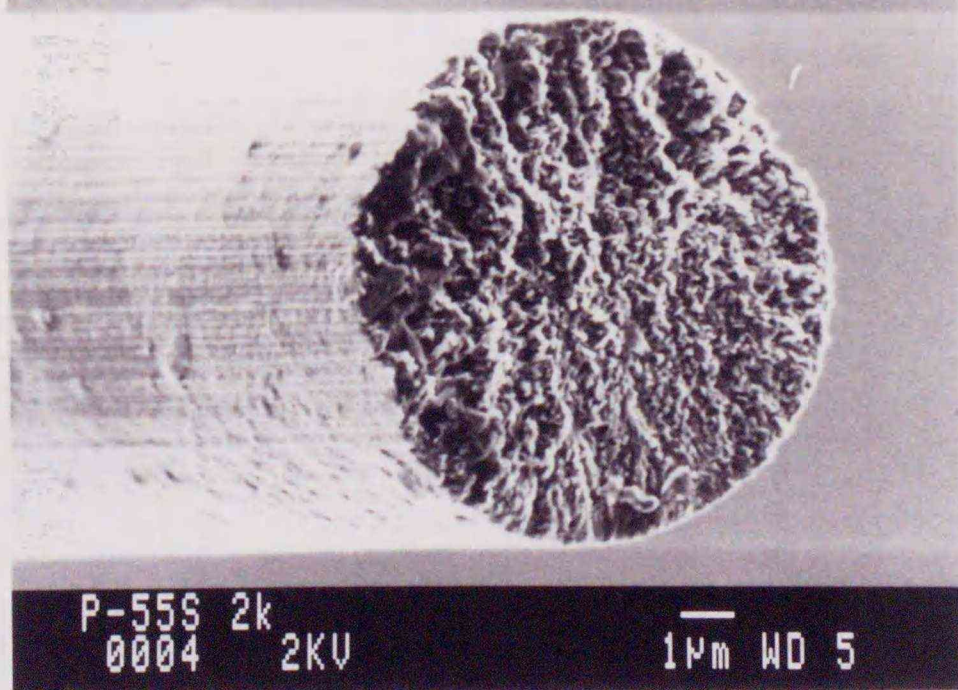
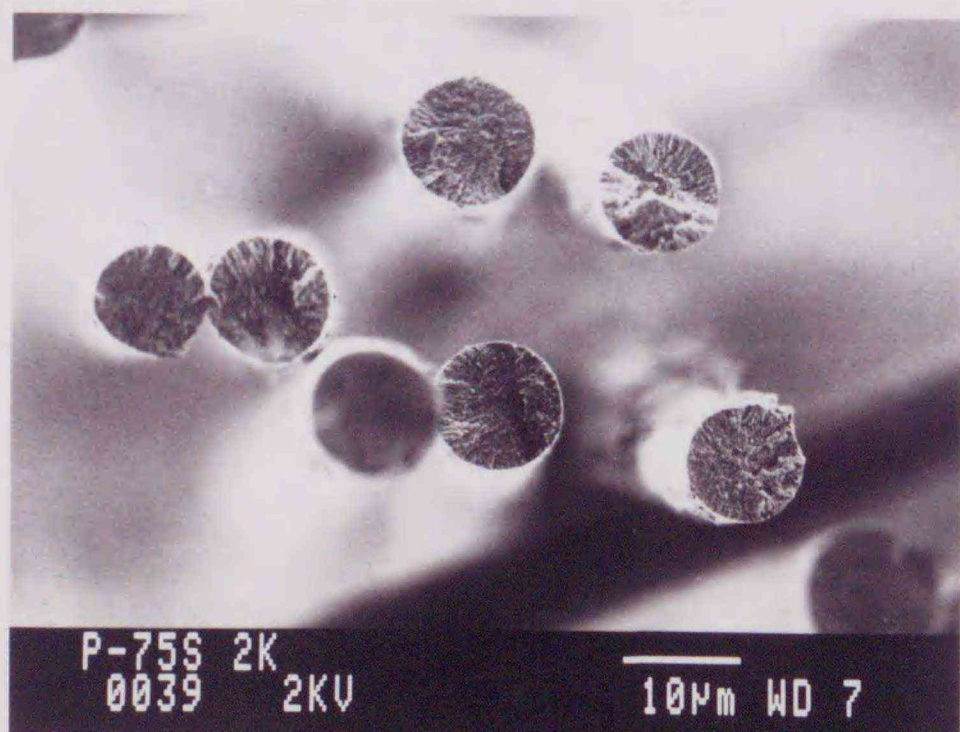
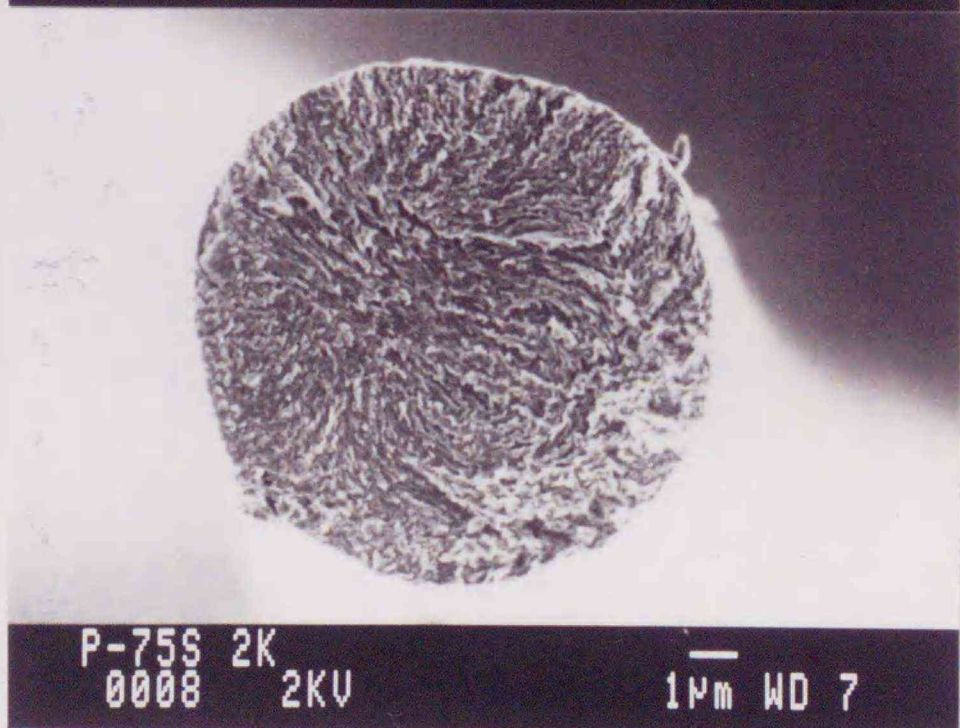


Fig. 3.4.14 Amoco社製MPCF, P-55Sの破断面SEM写真

(a)



(b)



(c)

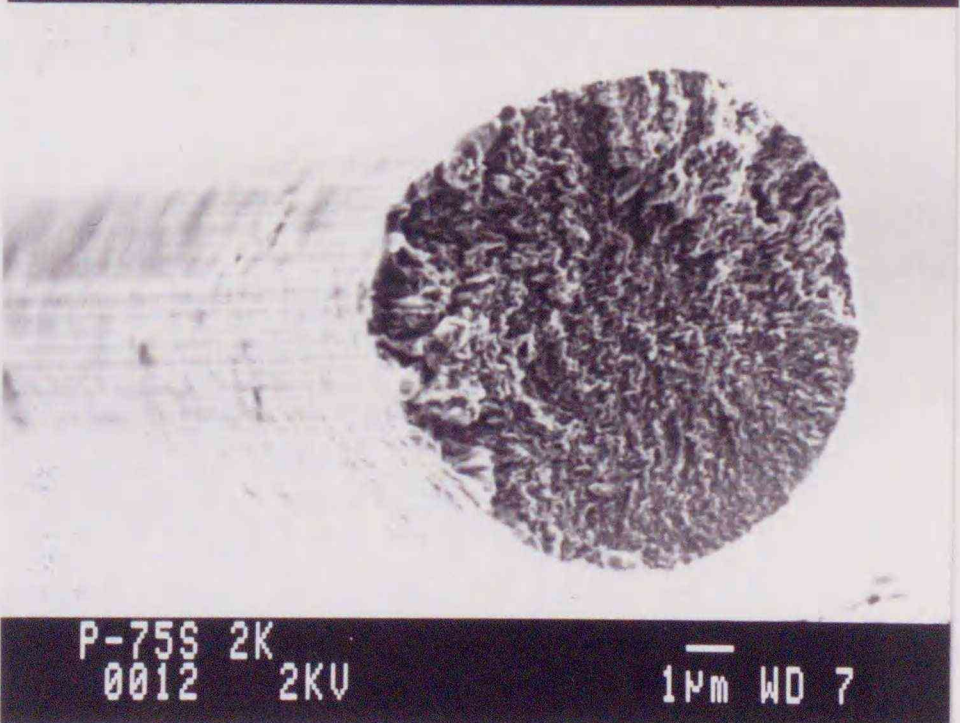
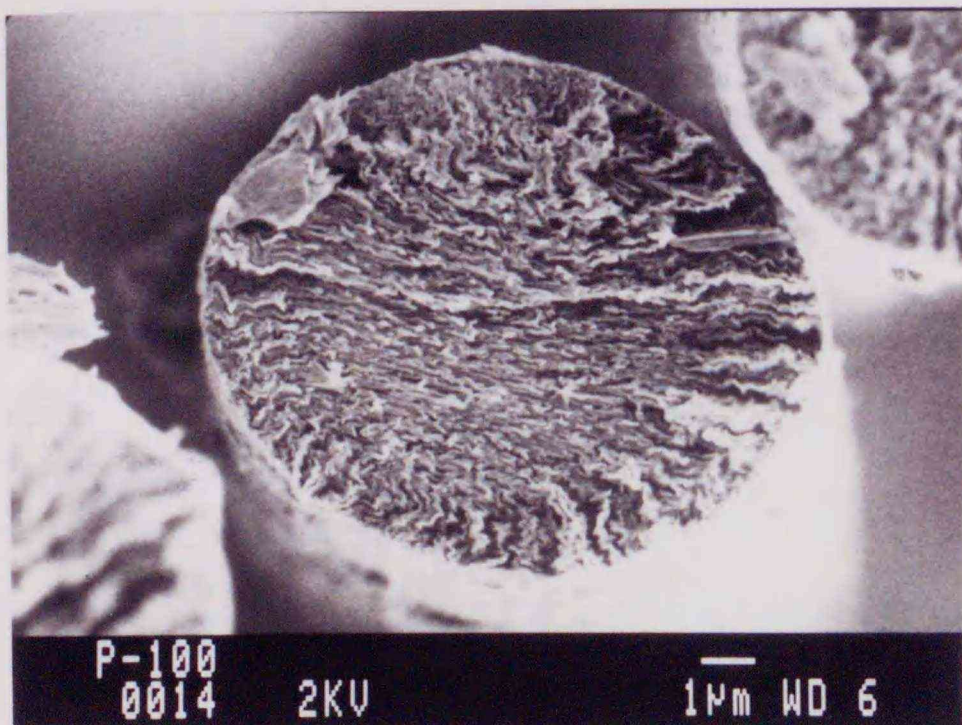
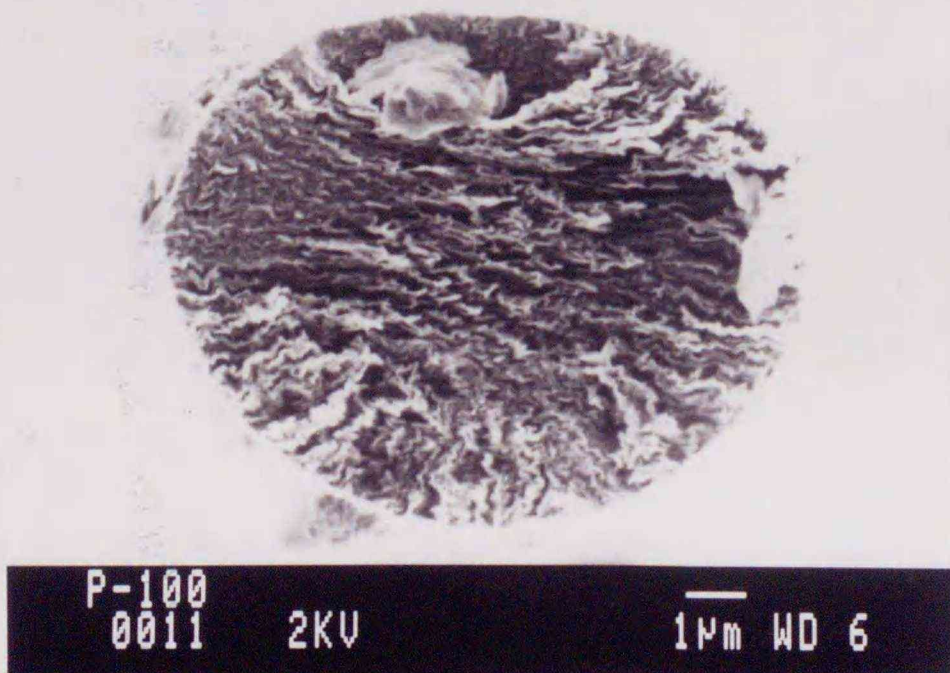


Fig. 3.4.15 Amoco社製 MPCF, P-75S の破断面 SEM 写真

(a)



(b)



(c)

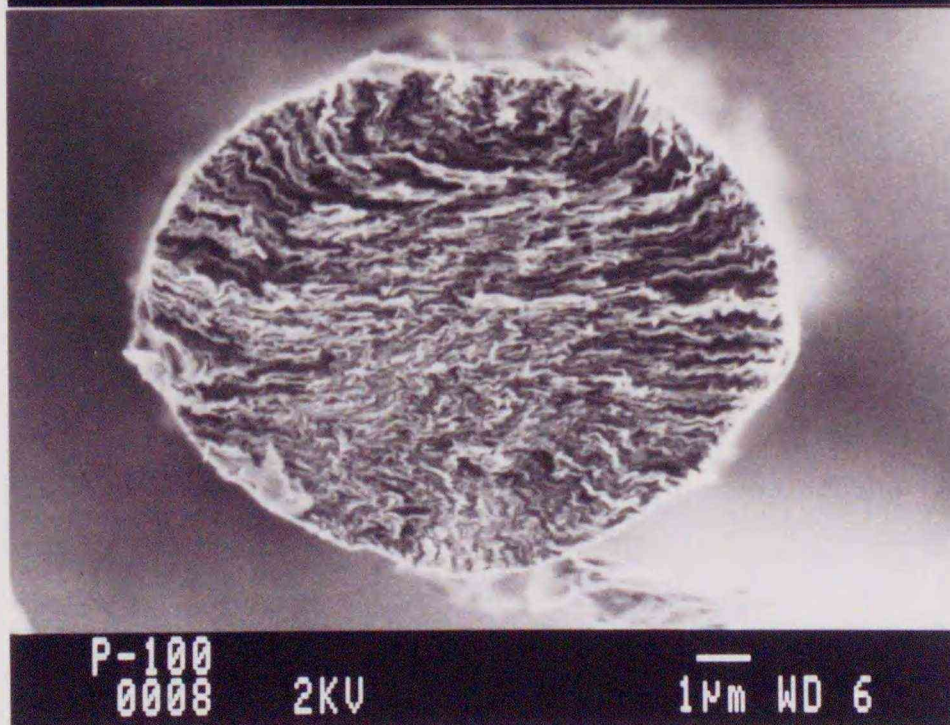
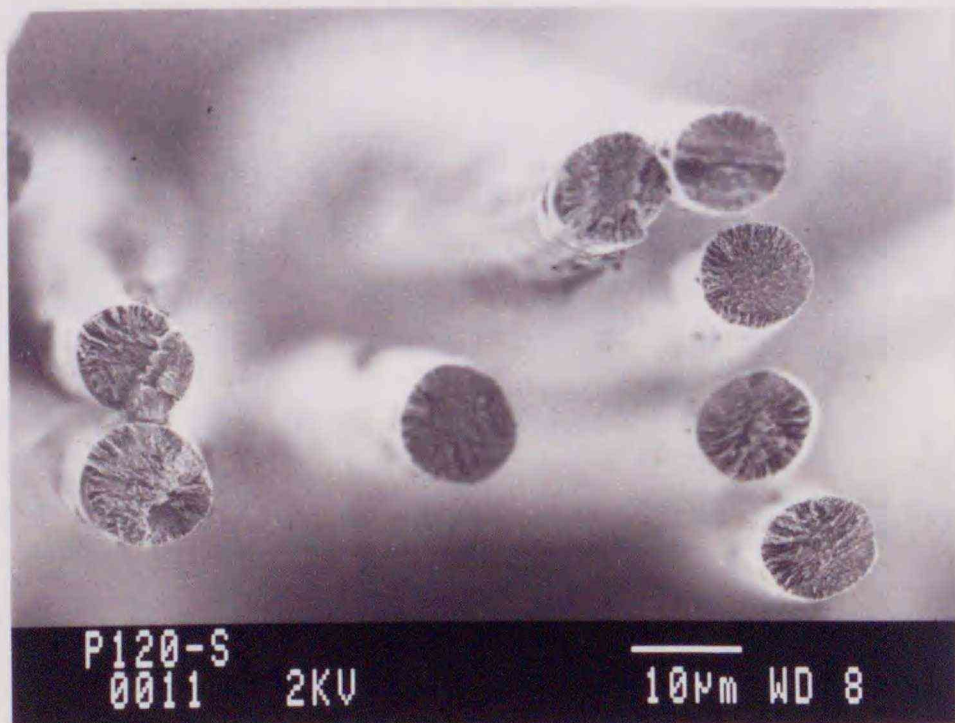
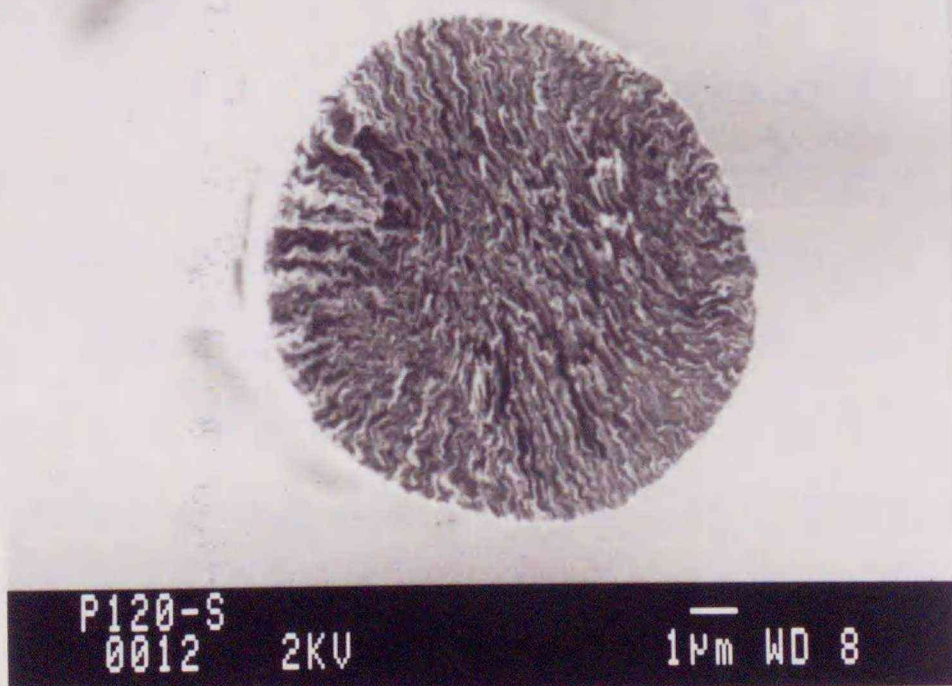


Fig. 3. 4. 16 Amoco社製MPCF, P-100の破断面SEM写真

(a)



(b)



(c)

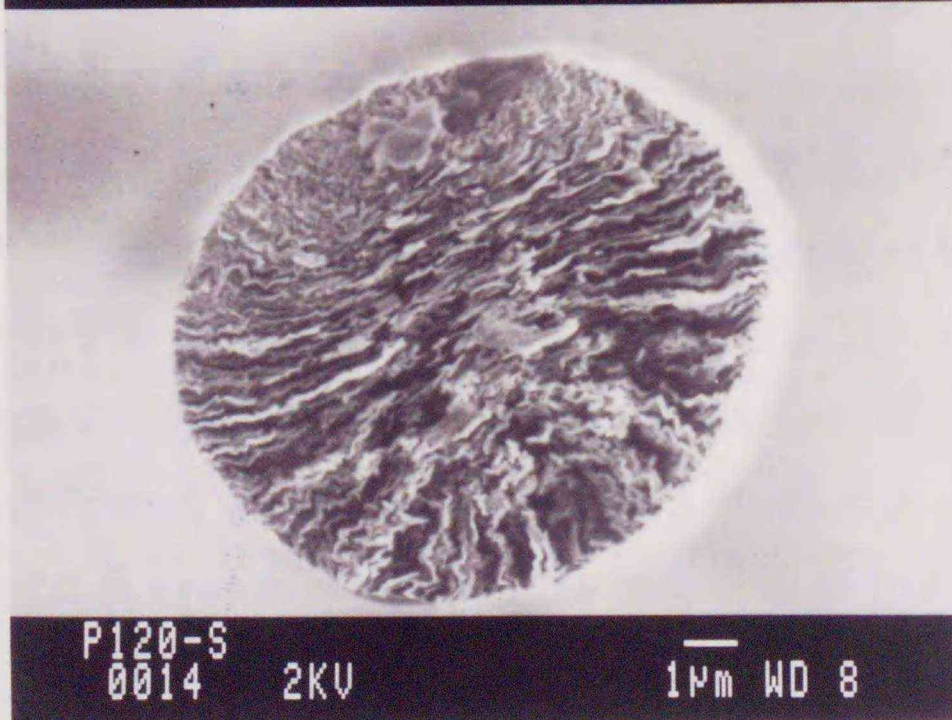


Fig. 3.4.17 Amoco社製MPCF, P-120の破断面SEM写真

3.4.6 気相成長炭素繊維の断面組織

Fig. 3.4.18に1080℃で気相成長させた気相成長炭素繊維(VGC F)の破断面SEM写真を示す。また熱処理後のVGC Fの破断面SEM写真をFig. 3.4.19~3.4.27に示す。また液体窒素温度、磁場1 Tのときの磁気抵抗測定の結果をTable 3.4.12に示す。熱処理前のVGC Fは年輪状の断面組織を有し、熱処理後にもその組織は保持されるが、Fig. 3.4.19に示すように、1400℃処理ですでに年輪に沿った細長いスリット状の空隙が出現する。1800℃処理でその空隙はますます顕著となった。空隙は2000℃処理で更に大きくなり、Fig. 3.4.21(c)に示すように繊維表面にしわが出現する。これらの平均横磁気抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{\perp}$ は2000℃処理までは負で、乱層構造を示すが、2200℃処理以上で正に転じ、熱処理温度の上昇と共に増加することから、黒鉛構造の成長を示唆している。また、遠藤ら[8]はVGC Fについて粉末X線回折によりHTTと網面間隔 d_{002} の関係を調べており、その関係のグラフから読み取った値をTable 3.4.13に示す。HTT 2200℃以上で d_{002} が急激に減少しHTT 3000℃で0.336 nmとなる。したがって、2200℃処理以上で黒鉛構造の成長とともに炭素網面の間隔が急激に小さくなっていることを示している。このことは繊維径の減少となり繊維表面の帯状のしわとなって現れる。2400℃処理では更に顕著なしわと炭素網面の発達を確認された。また2600℃処理の繊維に対してはセラミックスのハサミなどでは組織観察の可能な破断面が得られなかった。このことは炭素網面が黒鉛化しつつあることを物語っている。このときの最大横磁気抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{\perp}$ は38.6%であった。熱処理温度が2800℃になると、繊維表面のしわも大きく突出し繊維の破断面はポリゴニゼーション(多角形化)が進行し始める。3000℃処理では急激にポリゴニゼーションが進行し、繊維表面にもはっきりとした平な面が観察され

る。また破断面においてはみごとに多角形の組織が観察される。この時の磁気抵抗 $\Delta \rho / \rho$ の方位依存性を Fig. 3.4.28 および Fig. 3.4.29 に示す。T 方向の $\Delta \rho / \rho$ は凸凹としておりポリゴニゼーションが起っているのを示唆している。さらに Fig. 3.4.27 において H T T 3500℃ の繊維断面に中心から放射状に炭素網面が積み重なっている様子が観察され、黒鉛化の進行が確認できた。また、繊維中心部の 0.1 μ m 径程度の部分に引き抜け現象が起る。このことはこの部分の組織が他の部分と異なっていること、すなわちこの部分が黒鉛化していないことを示唆する。

Table 3.4.12 気相成長炭素繊維の磁気抵抗測定結果 (77K、1 T)

試料番号	熱処理温度 (°C)	処理時間 (min)	$(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ (%)	r_T	r_{TL}
VGCF-1800	1800	30	-0.275	0.897	0.000
VGCF-2000	2000	30	-1.20	0.913	0.087
VGCF-2200	2200	30	0.963	0.915	0.000
VGCF-2400	2400	30	11.7	0.952	0.069
VGCF-2600	2600	30	38.6	0.843	0.026
VGCF-2800	2800	30	138.7	0.883	0.047
VGCF-3000	3000	30	153.0	0.854	0.152

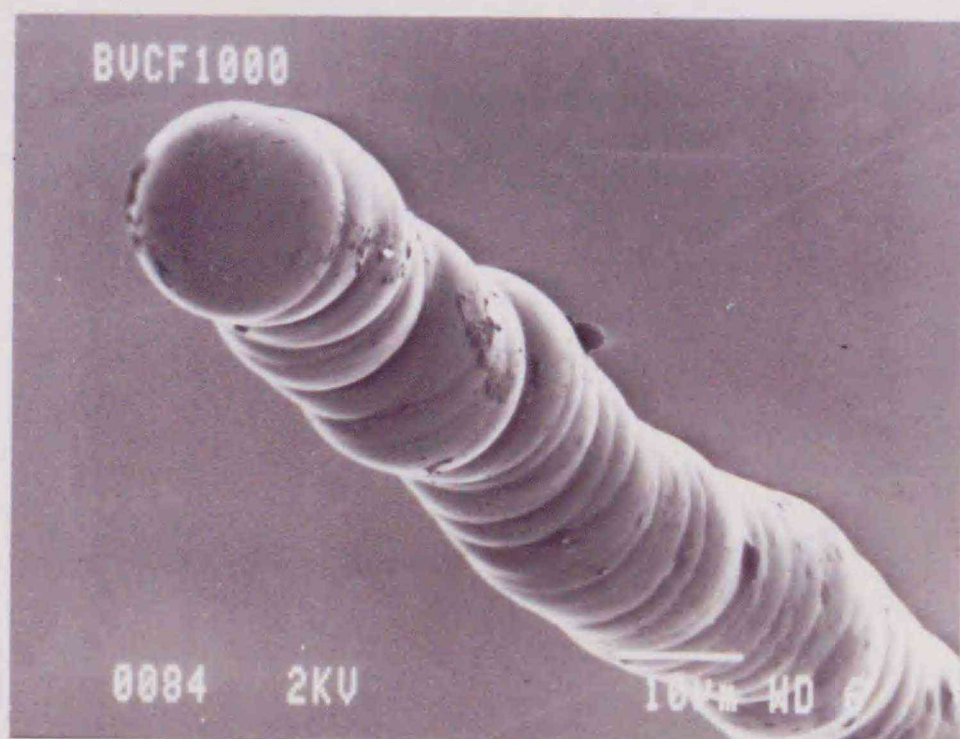
Table 3.4.13 気相成長繊維 (VGCF) の熱処理温度 (H T T) に対する網面間隔 d_{002} の関係 [8]

H T T (°C)	1080	1400	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000
d_{002} (nm)	0.345	0.345	0.343	0.342	0.339	0.337	0.336	0.336	0.336

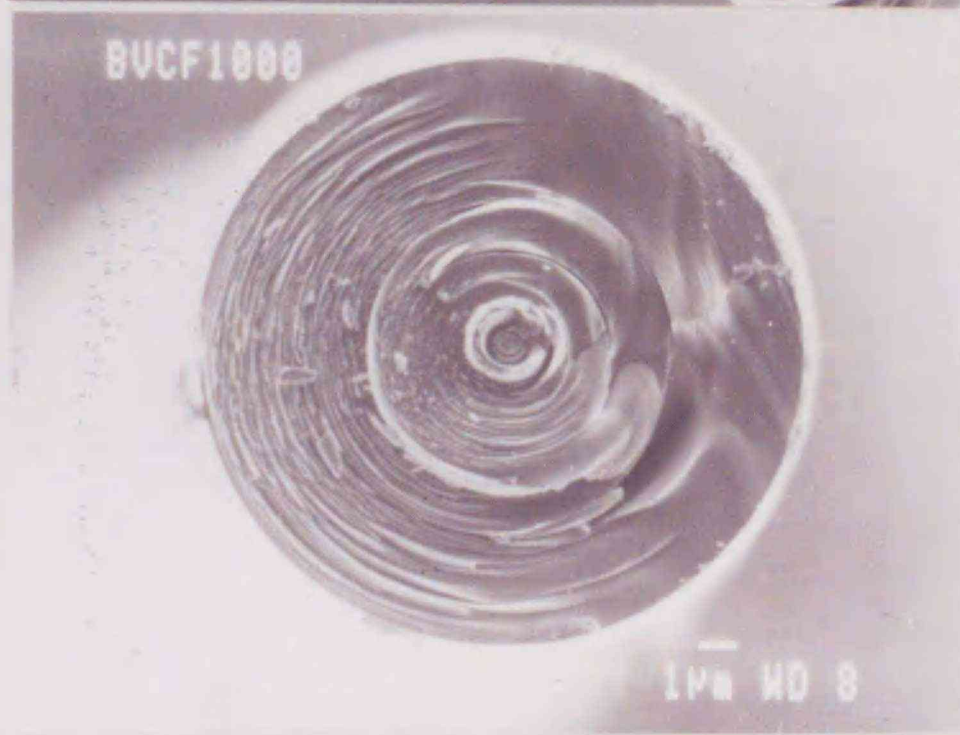
3.4.7 各炭素繊維の黒鉛化性の比較

このように気相成長炭素繊維は、他の炭素繊維に比べ、高温での熱処理によってより大きな $(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ 値を示し、急激に黒鉛化する。そこで、横軸を気相成長炭素繊維の熱処理温度とし、縦軸にその平均横磁気抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ をプロットすると(Fig. 3.4.30)、その関係は、コークス粒などの易黒鉛化性炭素材料の熱処理にともなう磁気抵抗の変化挙動[9, 10]と一致している。このV G C Fについての相関曲線上に各炭素繊維の $(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ の値をプロットすると、横磁気抵抗値をパラメータとした各炭素繊維の黒鉛化の程度を気相成長炭素繊維に関してを規格化できる(Fig. 3.4.30)。たとえば、等方性ピッチ系炭素繊維は3000℃処理しても気相成長繊維の1700℃処理に相当する黒鉛化度しか得られない、また、PAN系炭素繊維の3000℃処理物でも気相成長繊維の2200℃処理に相当する黒鉛化の状態しか得られないことがわかる。

(a)



(b)



(c)

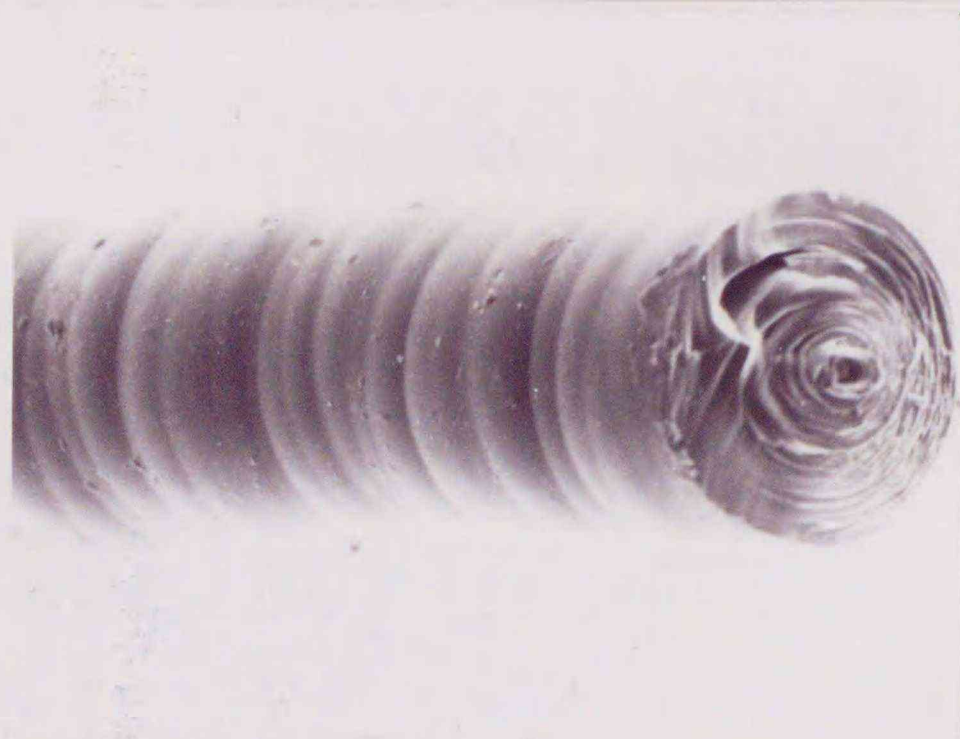
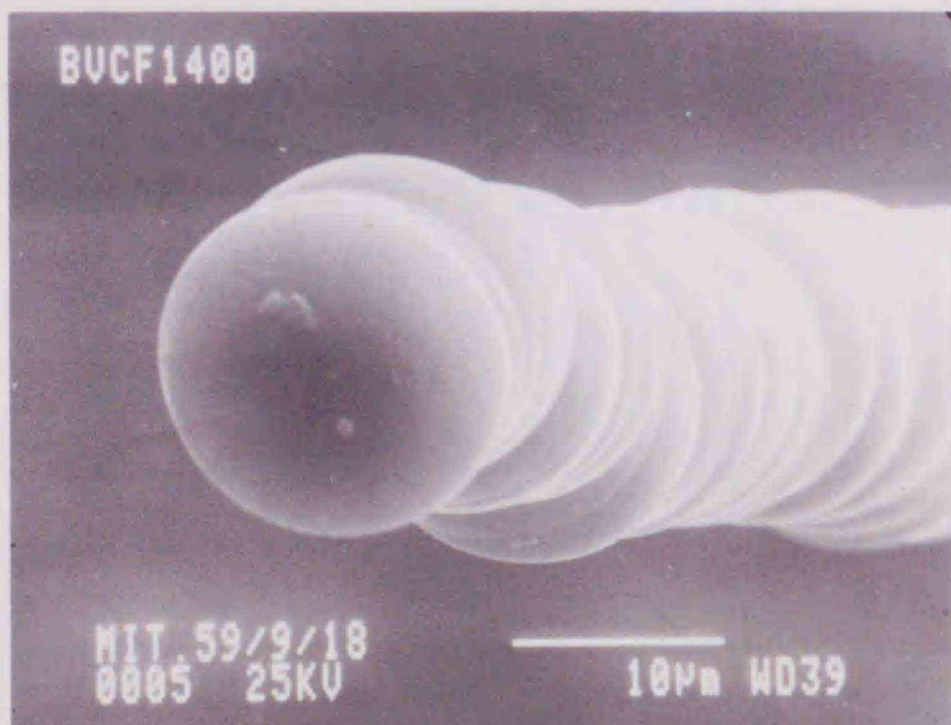


Fig. 3.4.18 熱処理無しのVGCF (VGCF-as-recived)の破断面SEM写真

(a)



(b)



(c)

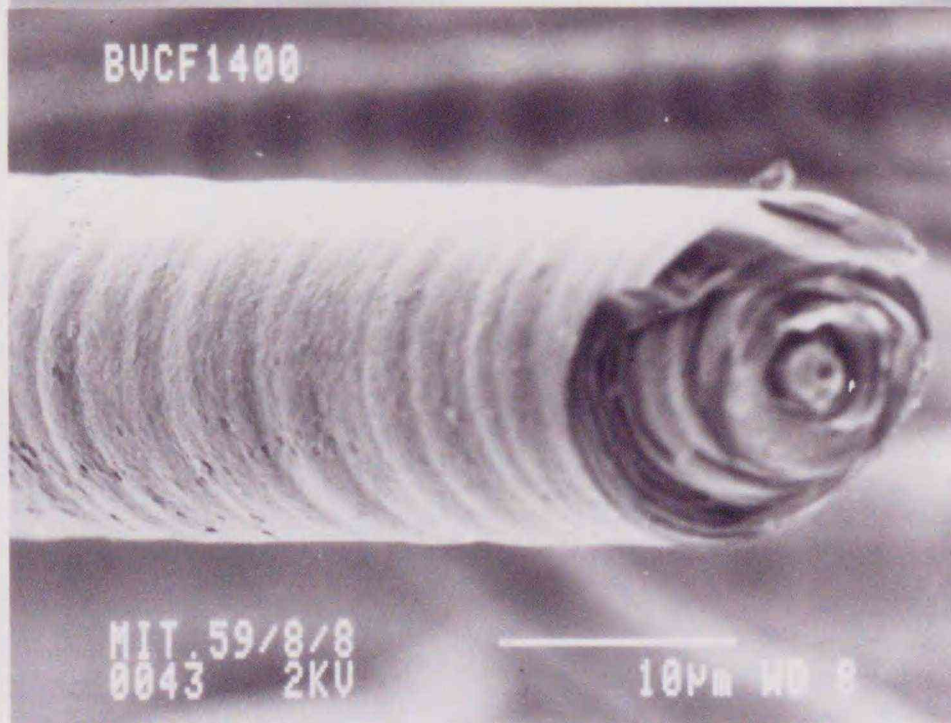
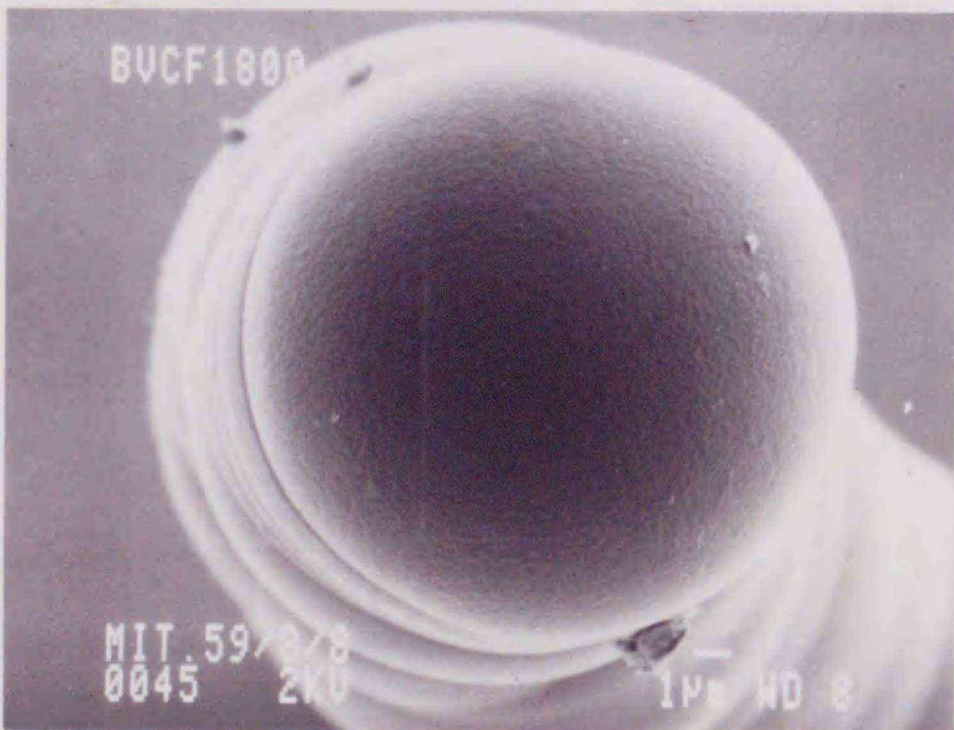


Fig. 3.4.19 1400℃ 処理の V G C F (VGCF-1400) の破断面 S E M 写真

(a)



(b)



(c)

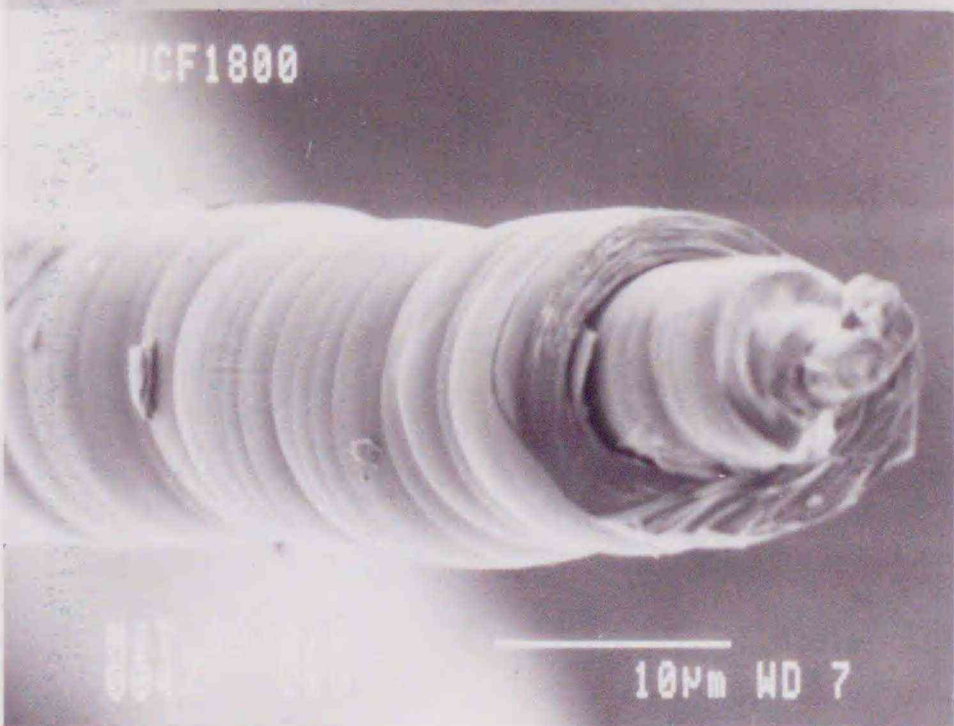
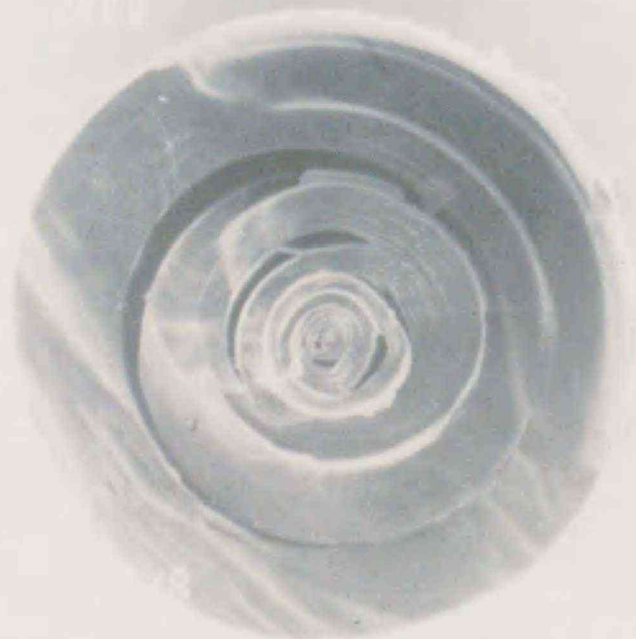
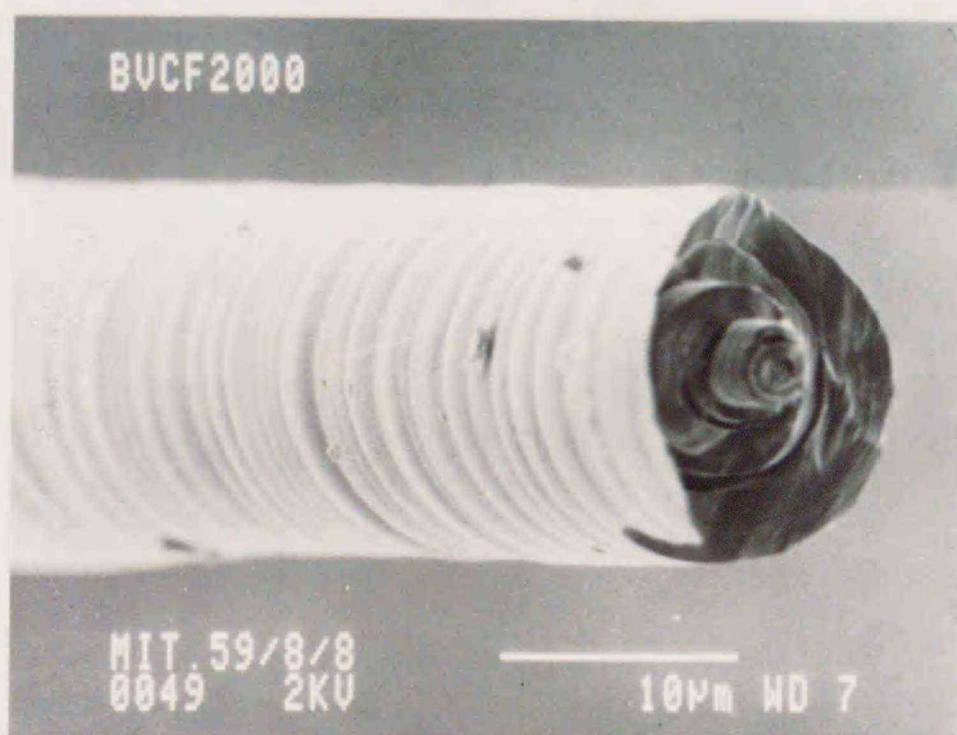


Fig. 3. 4. 20 1800℃ 処理の V G C F (VGCF-1800) の破断面 S E M 写真

(a)



(b)



(c)

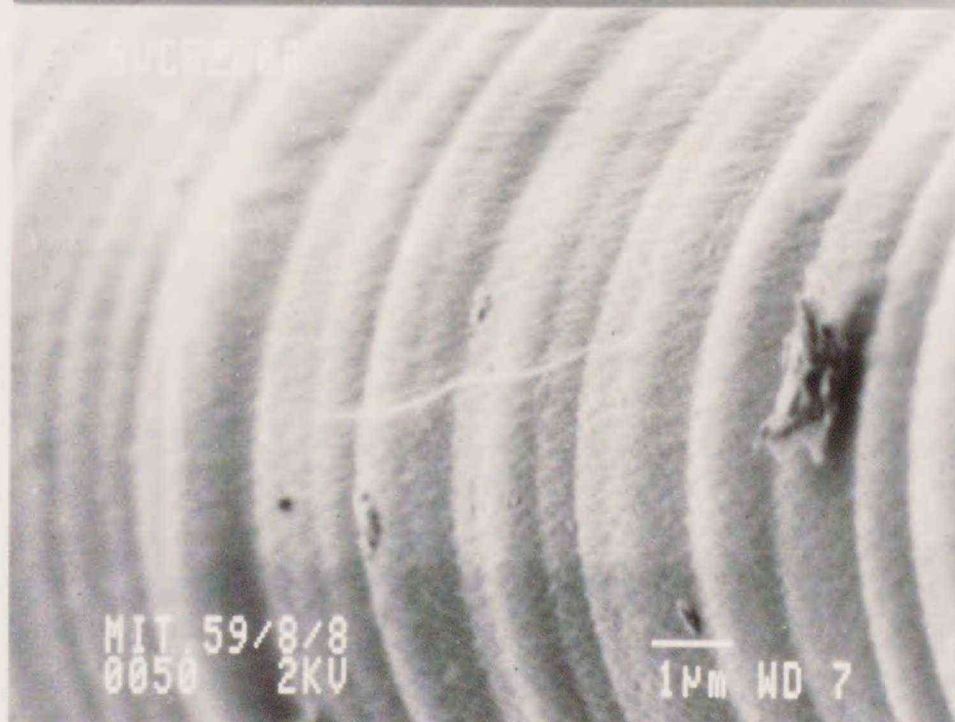


Fig. 3.4.21 2000℃処理のV G C F (VGCF-2000)の破断面SEM写真

(a)



(b)

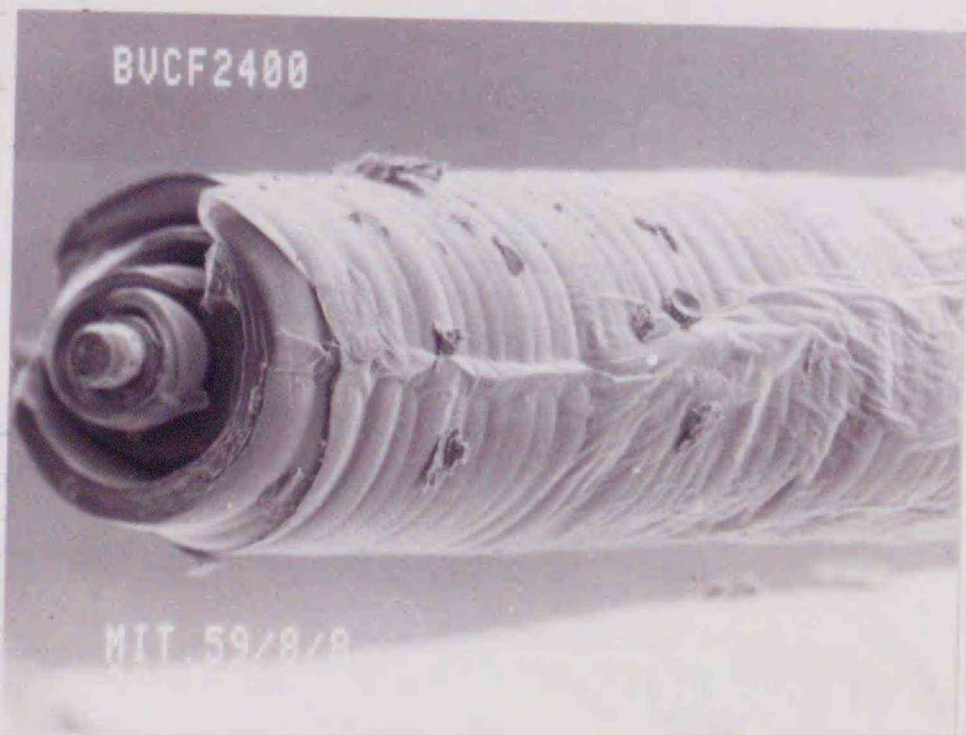


(c)

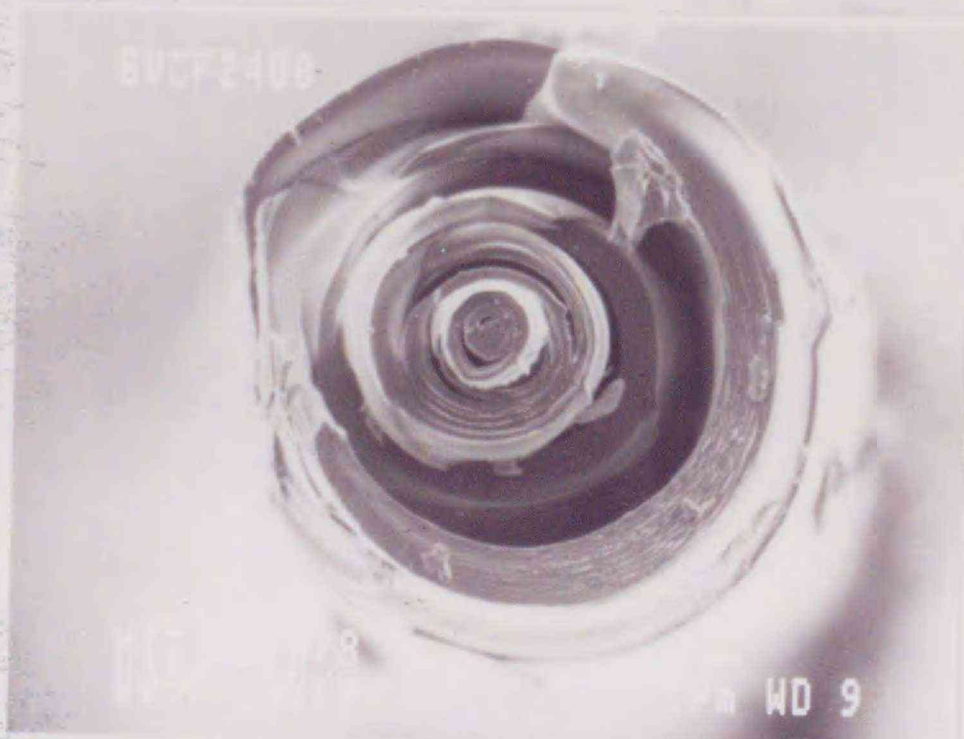


Fig. 3. 4. 22 2200℃ 処理の V G C F (VGCF-2200) の破断面 S E M 写真

(a)



(b)



(c)

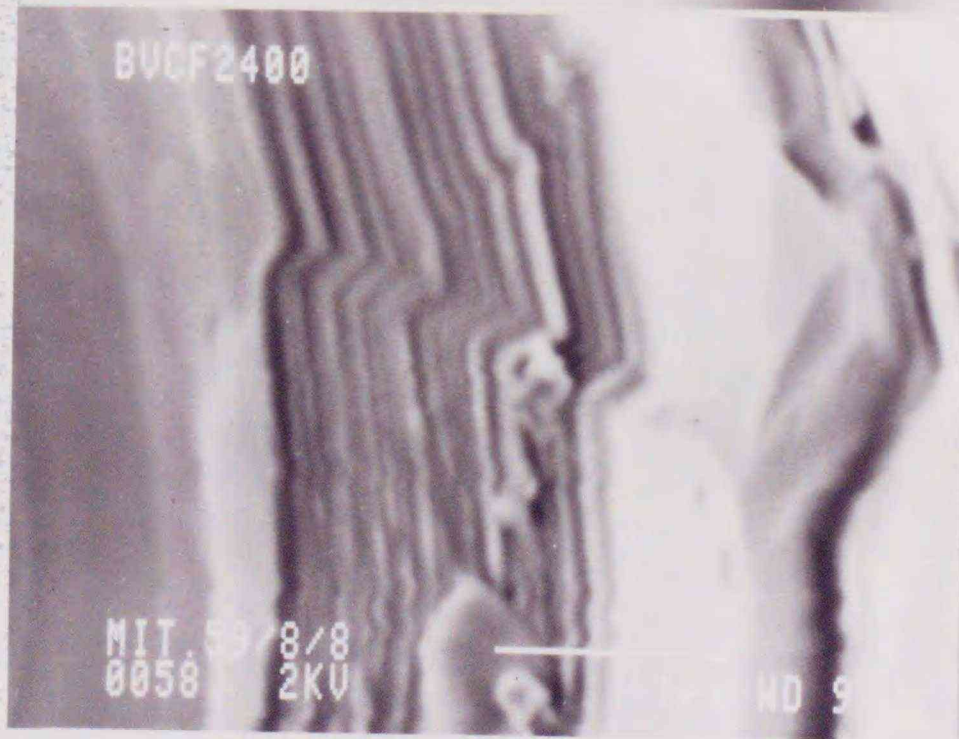
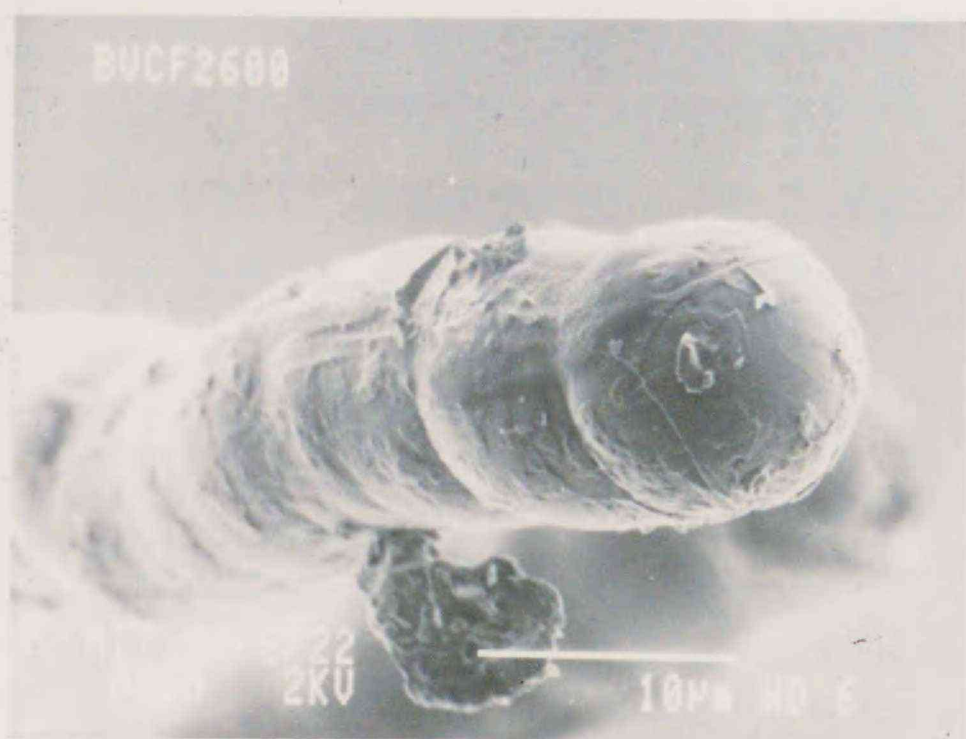


Fig. 3. 4. 23 2400℃処理のVGCF (VGCF-2400)の破断面SEM写真

(a)



(b)



(c)

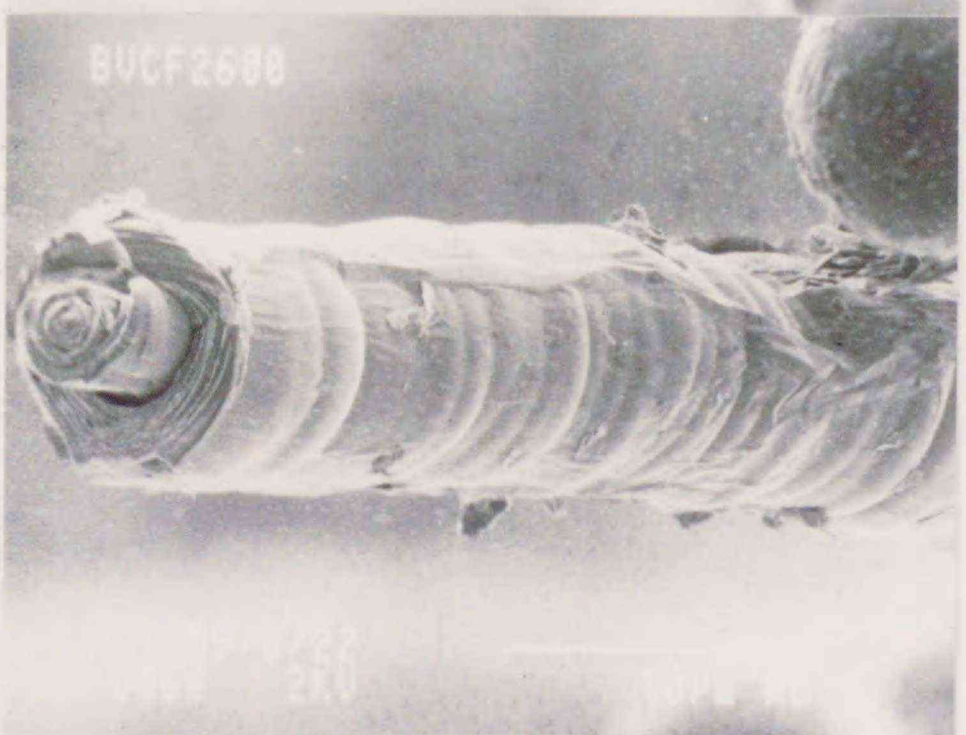


Fig. 3.4.24 2600℃ 処理の V G C F (VGCF-2600) の破断面 S E M 写真

(a)



(b)



(c)

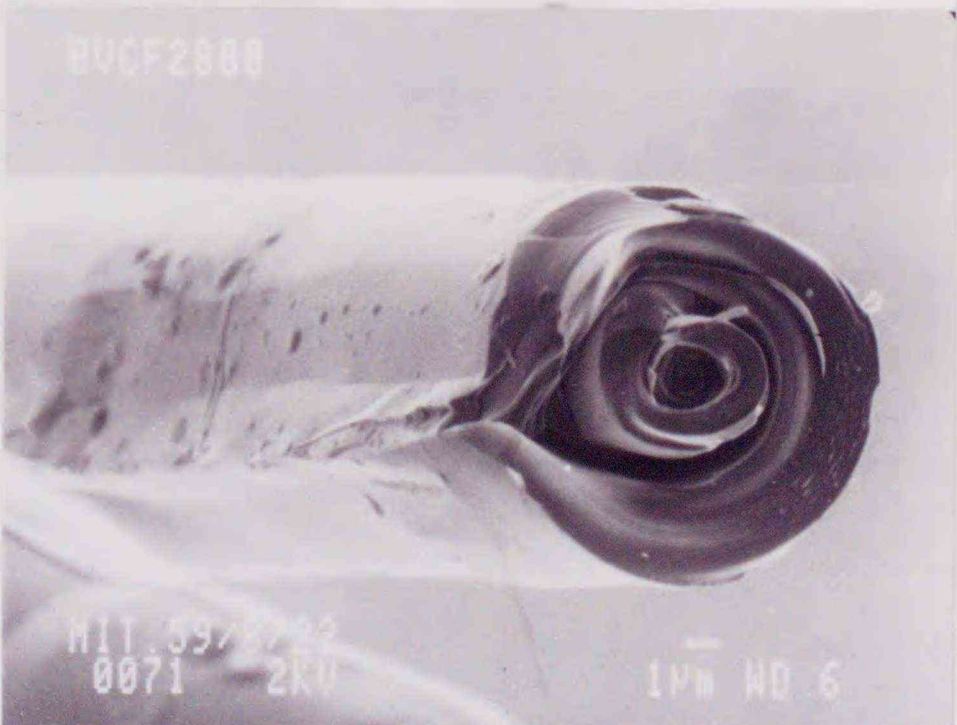
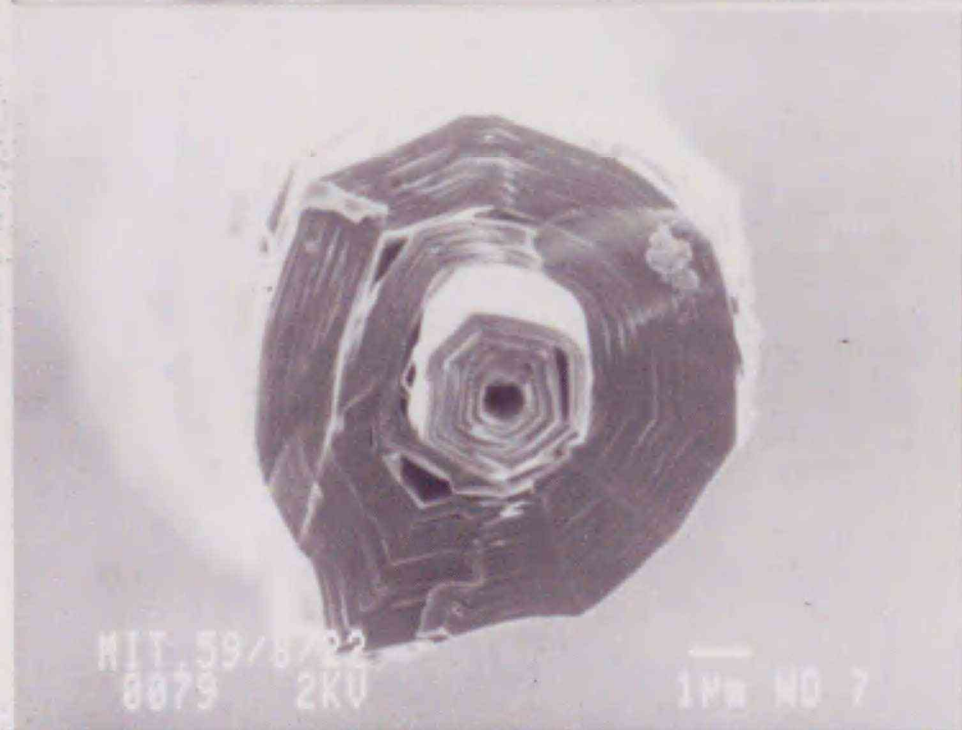


Fig. 3.4.25 2800℃ 処理の V G C F (V6CF-2800) の破断面 S E M 写真

(a)



(b)



(c)

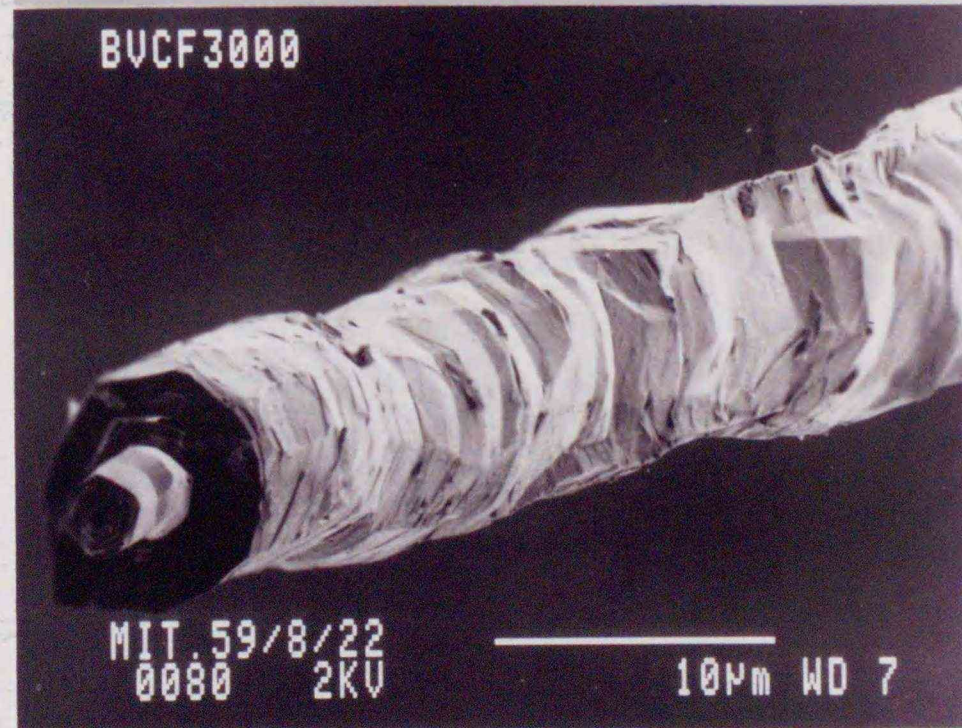
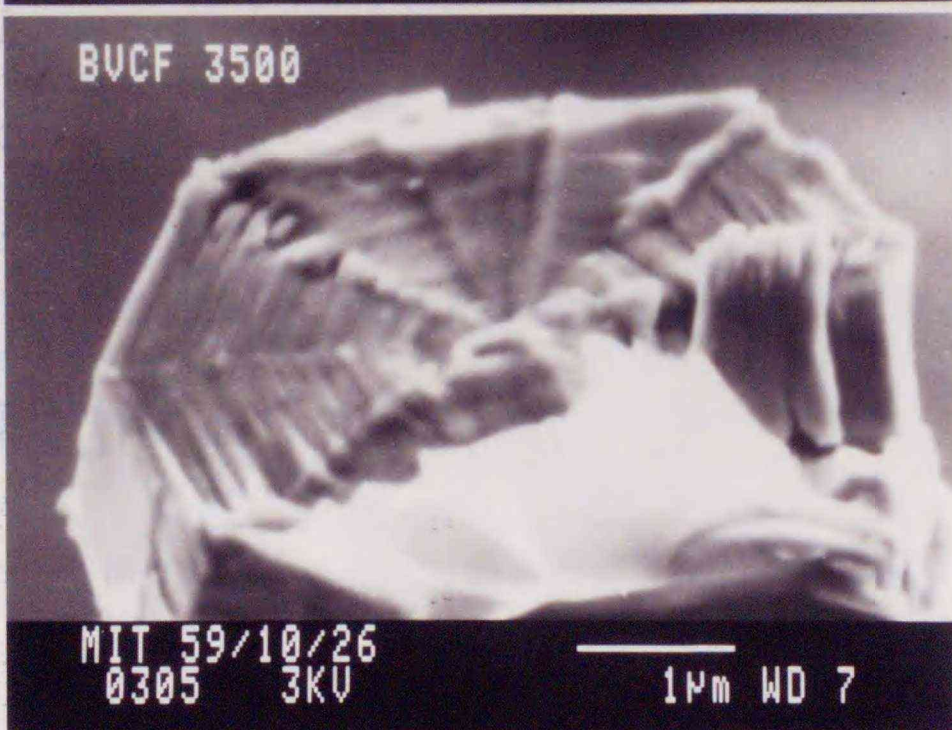


Fig. 3.4.26 3000℃処理のVGCF (VGCF-3000)の破断面SEM写真

(a)



(b)



(c)

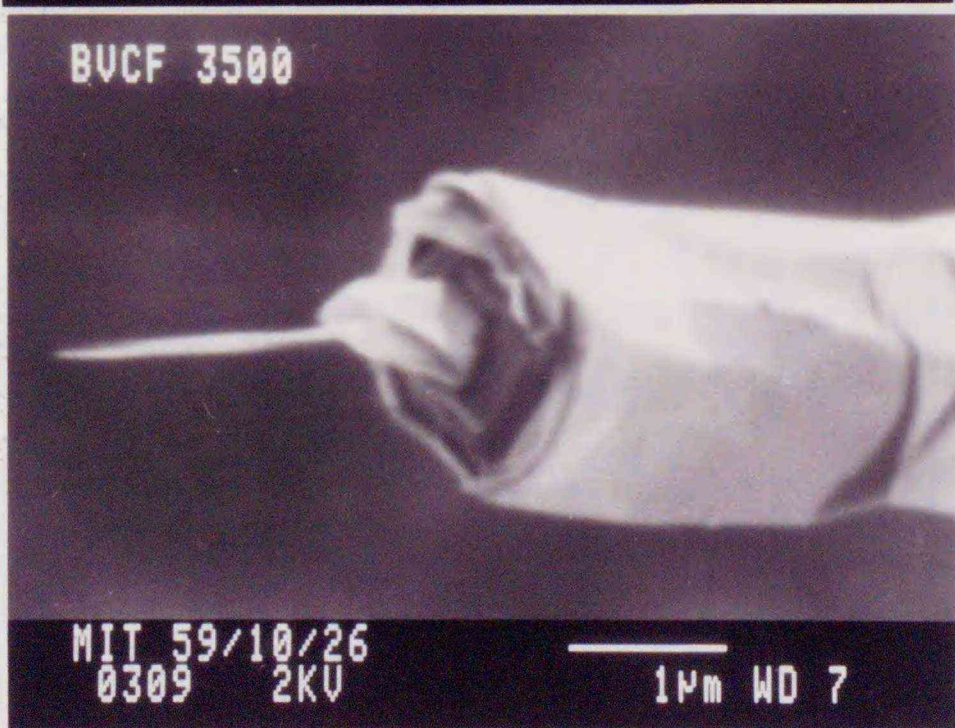


Fig. 3.4.27 3500℃ 処理の V G C F (VGCF-3500) の破断面 S E M 写真

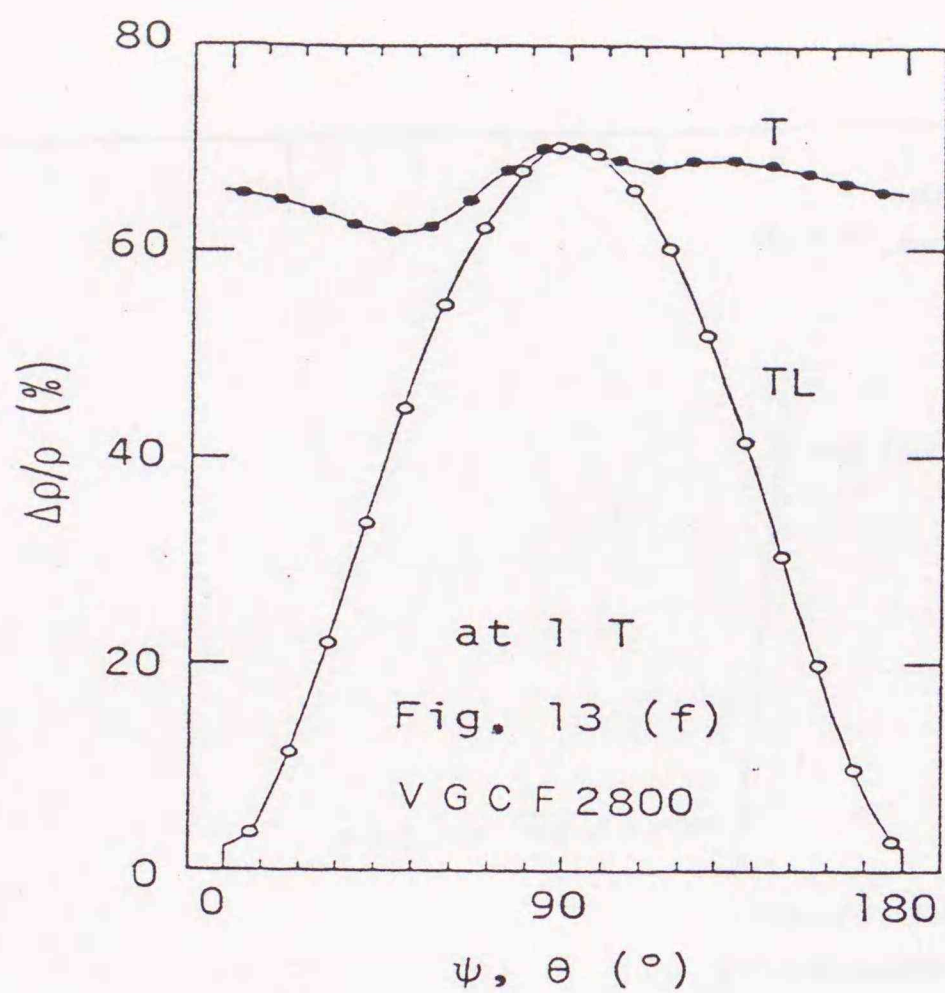


Fig. 3.4.28 VGCF-2800についての磁気抵抗の方位依存性

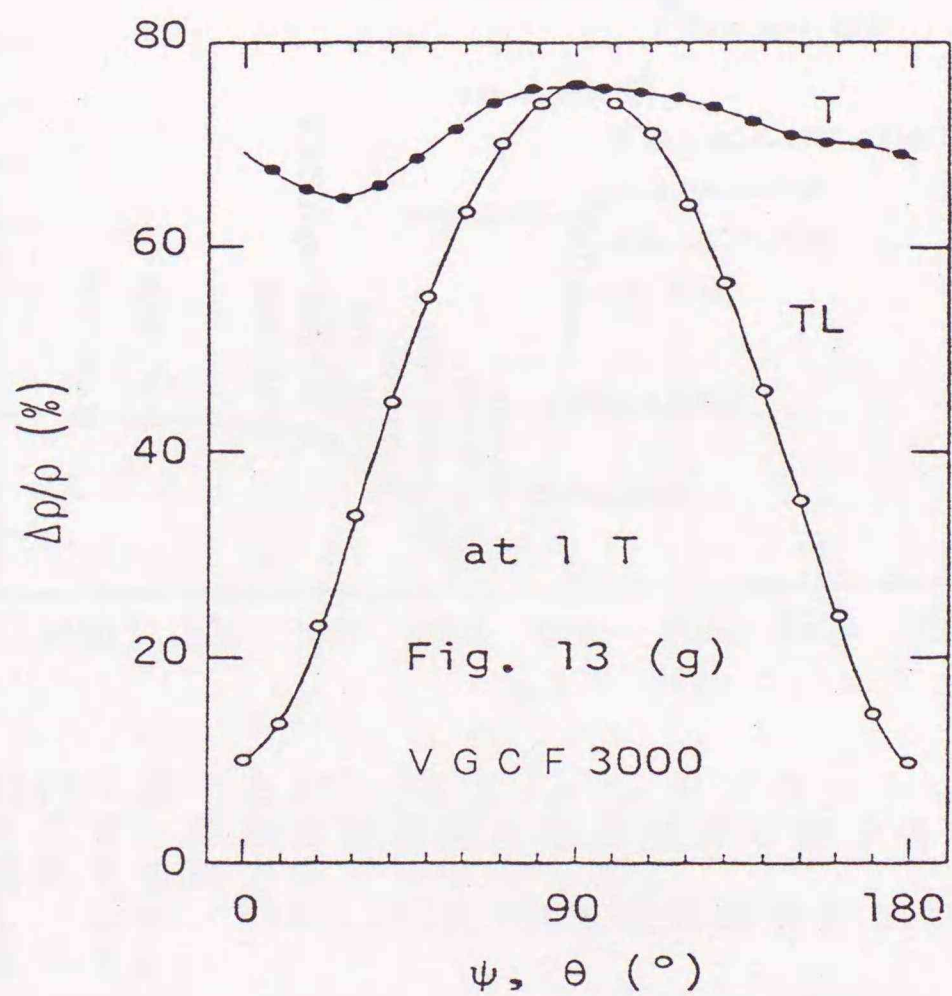
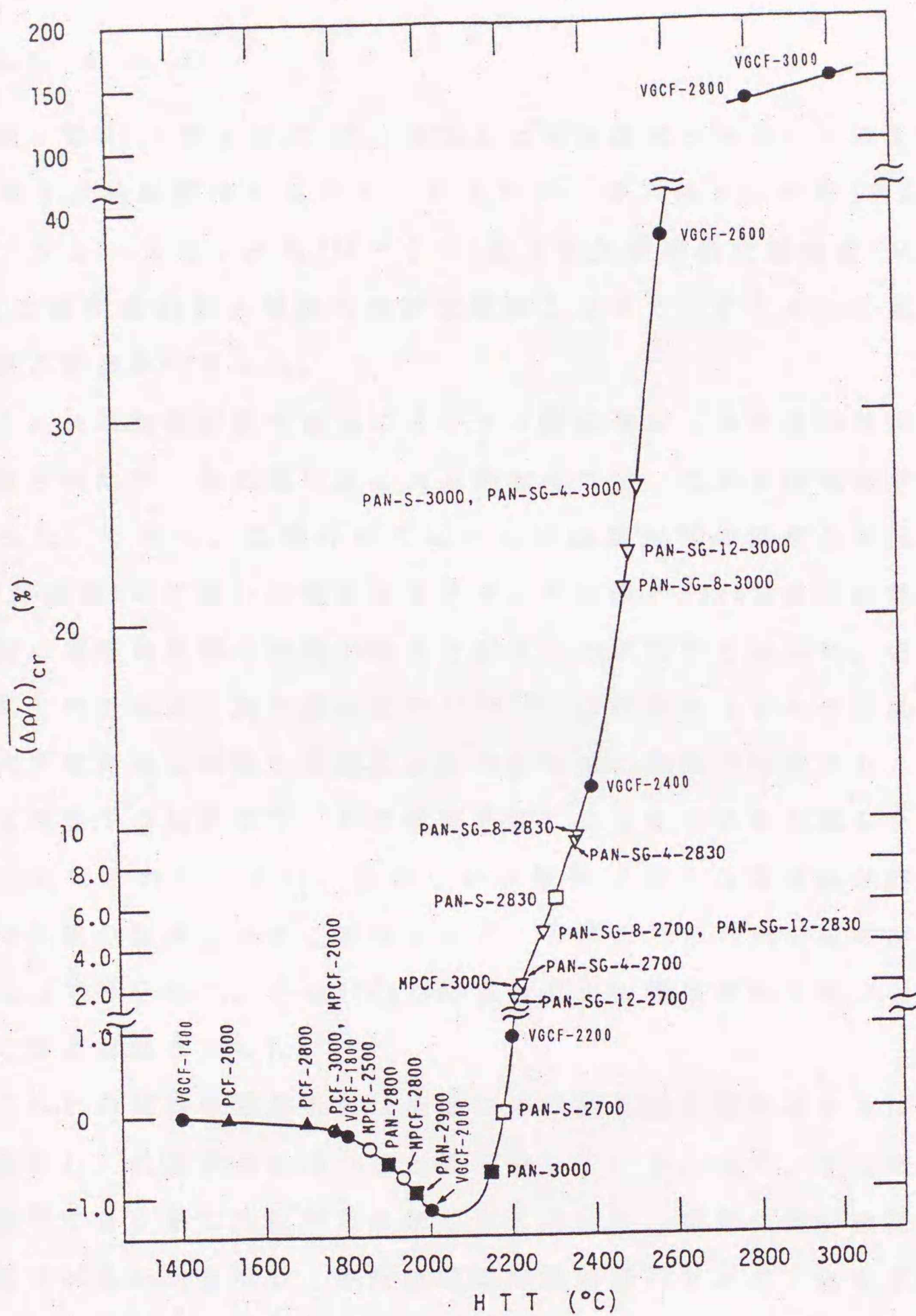


Fig. 3.4.29 VGCF-3000についての磁気抵抗の方位依存性



- ① VGCFに関するHTT- $(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ をプロットして線でつなぐ。
 ②そこで、各熱処理温度の炭素繊維に関する $(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ の値をその線上にプロットした。
 また、図中、PAN-3000はPAN系炭素線を3000℃で処理した試料を示す。

Fig. 3.4.30 熱処理温度に対する各種炭素繊維の横磁気抵抗 $(\Delta \rho / \rho)_{cr}$ [9]。

3.4.8 ま と め

第2章2.1および2.2で提案した低加速電圧を用いた高忠実度観察と試料調製法を用いて、PAN系、等方性ピッチ系(PCF)、メソフェーズピッチ系(MPCF)および気相成長炭素繊維(VGCF)の破断面観察と磁気抵抗測定結果と合せて、それぞれの繊維の組織の評価を行なった。

PAN系炭素繊維の断面にはガラス状炭素より大きな球状組織が観察されたが、熱処理による炭素網面の大きな広がりには観察されなかった。しかし、炭素化時の延伸は破断面形状の変形と断面周辺(繊維表層)の組織の発達を促進させ、その後の3000℃までの熱処理で特に繊維表層部の組織の発達を促すことが明かとなった。さらに、炭素化時の延伸に加え黒鉛化時(2700℃)の延伸によりその断面形状の大きな変形と断面の周辺および内側組織の発達が観察され、その後の高温での熱処理で、その断面組織に異方性のある発達した平行縞が観察された。また、黒鉛化時の延伸荷重には最適値が存在し、磁気抵抗の結果と合せて判断すると、1本あたり40mgの延伸が最適値として得られた。その3000℃処理の炭素繊維は黒鉛リボンと良く似た断面組織となった。

これらの試料の磁気抵抗は断面に平行縞組織が現れるまでは負の値を示し、乱層構造を持つことを示唆している。また、平行縞組織が出現すると磁気抵抗が正に転じることから、炭素化時や黒鉛化時の延伸が黒鉛化を促し、平行縞組織が黒鉛構造であることを示唆している。さらに、磁気抵抗の異方性因子からいずれの試料も繊維軸に沿ってより発達した網面を有することがわかった。

2600~3000℃処理の等方性ピッチ系炭素の断面においてはガラス状炭素のような組織が観察された。磁気抵抗測定の結果もガラス状炭素と同じ程度の値となったが、繊維軸方向に多少の異方性が認め

られた。

メソフェーズピッチ系炭素繊維における破断面組織はラジアル、切り欠きのあるラジアル、パンナム、オニオン、ラジアル・オニオン、ランダム・ラジアルおよびランダム組織の7つに分類された。そして、熱処理による組織の変化と黒鉛構造の発達、この組織に強く依存することが、高忠実度SEM観察および磁気抵抗測定から明らかになった。ラジアル組織のように繊維軸断面内で直線的な配向の組織を持っているものの方が黒鉛化しやすく、ランダムやオニオンのように直線的に網面が発達しにくい組織を持っているものは黒鉛化しにくい。また、引張り弾性率の高いMPCFは面配向に近い断面組織を持ち、かなり黒鉛構造が発達していることがわかった。

気相成長炭素繊維(VGCF)の特徴である年輪状断面組織は高温での加熱処理によっても壊れず明瞭に確認できるが、2200℃以上の熱処理後には、黒鉛層面の成長に起因する多角形化が生じることも明らかとなった。磁気抵抗およびX線回折測定の結果からはVGCFは2000℃以下の熱処理で乱層構造をもち、2200℃以上の熱処理で黒鉛構造を持つことを示している。磁気抵抗の方位依存の測定結果は断面の多角形化と矛盾しない。3000℃以上に処理されたVGCFの側面や表面にはよく発達した多角形の組織が観察された。

これらの結果から高忠実度観察によって繊維断面の微細組織が容易に把握できることがわかった。また微細組織の状態と配向形式が磁気抵抗測定の結果と良く一致することから、この観察法により黒鉛化の程度についても評価できることもわかった。

[引用文献]

- [1] Bacon R.: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 9, ED.
Walkwe Jr. P. L. and Thrower P. A. (New York: Dekker)

- P. 1 (1973).
- [2] Reynolds W. N.: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 11, ED. Walkwe Jr. P. L. and Thrower P. A. (New York: Dekker) P. 1 (1973)
 - [3] Koyama T. : Carbon 10, 757 (1972).
 - [4] Koyama T. and Endo M.: Oyo Butsuri 42, 690 (1973)
 - [5] 菱山 幸宥, 吉田 明 : 炭素 1987 [No. 130], 110.
 - [6] 吉田 明, 菱山 幸宥 : 炭素 1988 [No. 132], 25
 - [7] 山田 泰弘: 炭素材料学会セミナー “炭素材料の新しい展開” テキスト (1983) p. 11
 - [8] Endo M., Koyama T. and Hishiyama Y.: Japan. J. Appl. Phys 13, 1933 (1976).
 - [9] Hishiyama Y., Kaburagi Y. and Yoshida A.: Proceedings of International Symposium of Carbon Fibers, Sciences and New Application of Carbon Fiders, Toyohashi, p. 21 (1984)
 - [10] Hishiyama Y.: Carbon 7, 229 (1969).
 - [11] Bright A. A. and Singer L. S.: Carbon 17, 59 (1979).

3.5 膨張黒鉛の形態観察 (各種黒鉛層間化合物の分解による変形)

3.5.1. はじめに

膨張黒鉛の原料となる層間化合物はホスト黒鉛の層間に反応物質を挿入ことにより生成される。ホスト黒鉛には天然黒鉛、キッシュ黒鉛、高配向性熱分解黒鉛あるいは易黒鉛化性炭素を高温で加熱処理して黒鉛化したものなどがある。多くの黒鉛層間化合物 (Graphite Intercalation Compounds, GICs) は急熱すると急激に分解し、それと同時にホスト黒鉛は大きく膨張する [1-11]。これを膨張黒鉛と称し、この膨張黒鉛から作られた黒鉛シートはシール材、パッキング材や熱絶縁材料などとして利用されている。工業的には膨張黒鉛の出発物質として硫酸-黒鉛層間化合物を分解し、硫酸物が一部層間に残存しているいわゆる残留化合物が使用されているが、硫黄の残留分が問題となることがしばしば指摘されている。実験室規模はもちろん工業的規模においても膨張黒鉛の前駆体としての GIC の合成のためにいろいろな挿入物質 (インターカレート) が試みられている [12]。また、ICI を挿入したピッチ系炭素繊維 (黒鉛化処理物) から生成した膨張黒鉛 [10] や、 $SbCl_5$ を挿入したベンゼン系気相成長炭素繊維 (黒鉛化処理物) から生成した膨張黒鉛についての報告もある [11]。これら炭素繊維から生成した膨張黒鉛の形態は天然黒鉛から生成された膨張黒鉛の形態とは異なっている。膨張黒鉛の形態はホスト黒鉛の構造やインターカレートによって異なることが予想される。

そこで、本節では、まず天然黒鉛をホストとし種々のインターカレートを挿入した層間化合物から生成した膨張黒鉛の形態を高忠実度 SEM 観察により比較し、膨張後の残留物質についても X 線回折などにより論じた。次に、気相成長炭素繊維 (VGCF) を高温に

熱処理することによって黒鉛構造を発達させた黒鉛繊維(以下VGGF)から生成した黒鉛層間化合物を250~1000℃の間の各温度で急速に加熱して膨張させ、その形態を高忠実度SEM観察を行なうことにより、VGGFの膨張過程やホスト黒鉛の相違による膨張黒鉛の形態の違いについても検討した。

3.5.2 試料調製、走査電子顕微鏡観察およびその他の測定

ホスト黒鉛に平均粒径が400 μ mの薄片状の天然黒鉛粒を使用し、 H_2SO_4 、 $FeCl_3$ 、Na-THF、K-THF、Co-THFをインターカレートとする5種類の層間化合物を合成した。 H_2SO_4 -GICは濃硫酸中でホスト黒鉛を硝酸によって化学酸化することによって合成した。 $FeCl_3$ -GICは $FeCl_3/KCl$ 熔融塩中にホスト黒鉛を浸漬することによって合成した[13]。またNa-THF-GICはアントラセンとNaを溶解したTHF溶液に、K-THF-GICはアントラセンとKを溶解したTHF溶液にそれぞれホスト黒鉛を浸漬することによって合成した[14]。Co-THF-GICは、まずホスト黒鉛をカリウム蒸気に曝すことによって第1ステージのK-GICである KC_8 を合成し、それを、 $CoCl_2$ を溶解したTHF溶液中に浸し、KとCoを置換して生成させた[15]。

これらの層間化合物の膨張は、それぞれのGICを1000℃の一定温度に保った電気炉中のセラミックス製るつぼに投入し1分間保持することによって行った。生成膨張黒鉛の形態を加速電圧2kVのSEMで観察した。また、これらの膨張黒鉛中の残留物を検討するためにCuK α 線を用いたX線回折測定とAlK α 線照射によるX線光電子スペクトル(XPS)の測定を行なった。さらに、膨張黒鉛中の構成元素の分布を調べるためにX線マイクロアナライザー(EPMA)を用いた。

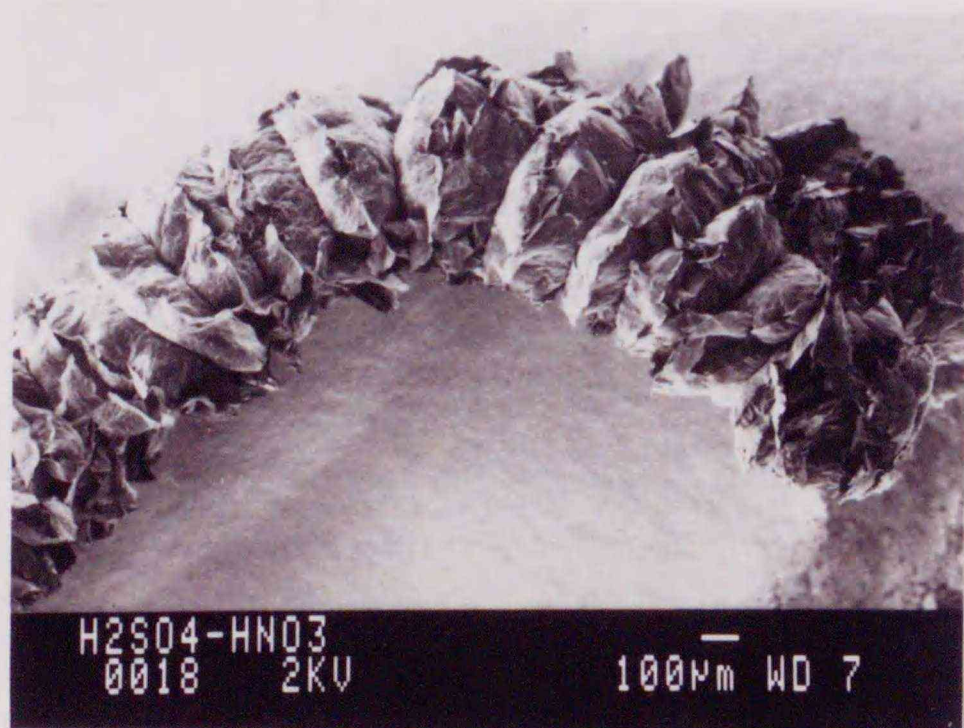
ホスト黒鉛の違いによる膨張黒鉛の形態の相違とその膨張過程を

検討するために、ベンゼンから気相成長させた炭素繊維を3000℃で熱処理した気相成長黒鉛繊維(VGGF)をホストとしてK-THFを挿入して三元系層間化合物を合成し、それらを熱処理して膨張した。GICの合成は前述した天然黒鉛をホストとしたK-THF-GICと同様に行なった。膨張はこれらの三元系層間化合物を、それぞれ250, 300, 320, 340, 360, および1000℃に保持した電気炉に投入し乾燥空気雰囲気中で1分間の熱処理して行なった。また、膨張と熱処理時間の関係を検討するために、340℃、1.5分間の熱処理も行った。なお、ホストのVGGFとその三元系層間化合物およびその膨張処理物すべて第2章2.2で示した炭素繊維の破断方法によって破断した[16]。SEM観察は第2章2.1で示した最適加速電圧2kVの条件下で高忠実度観察を行なった。

3.5.3. インターカレートを異にする場合の膨張黒鉛の形態

天然黒鉛粒をホストとした5種類の層間化合物から得られた膨張黒鉛について、3種類の異なった倍率で観察したSEM写真をFig. 3.5.1~3.5.5に示す。これらの膨張黒鉛はアコーディオンあるいはふいごの蛇腹を伸した様な形態を持つが、アクセクタータイプの層間化合物から生成した膨張黒鉛粒とドナータイプから生成したものの間には、次の様な注目すべき相違が観察された。アクセクタータイプの層間化合物、 H_2SO_4 および $FeCl_3$ -GIC(Fig. 3.5.1および3.5.2)、から得られた膨張黒鉛は200-300 μm の厚さのつぶれた大きなバルーンから構成され、そのバルーンの巾は元の天然黒鉛の粒径とほとんど同じ400 μm である。この場合、Fig. 3.5.1(c)に示すように、バルーンの壁に平行に積層した網面が認められる。一方、ドナータイプの層間化合物、Na-THF, K-THFおよびCo-THF-GICs, (Fig. 3.5.3~3.5.5)から得られたものは厚さが20-50 μm 、巾50 μm の多くの微小なバ

(a)



(b)



(c)

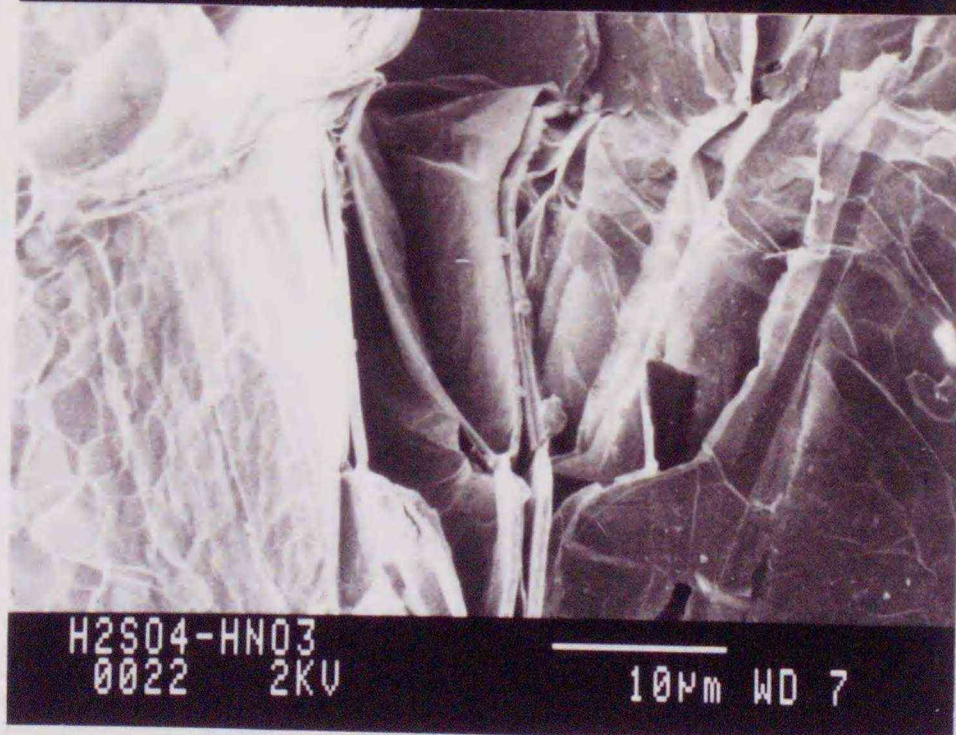


Fig. 3. 5. 1 H_2SO_4 -GICからの膨張黒鉛のSEM写真

(a)



(b)



(c)

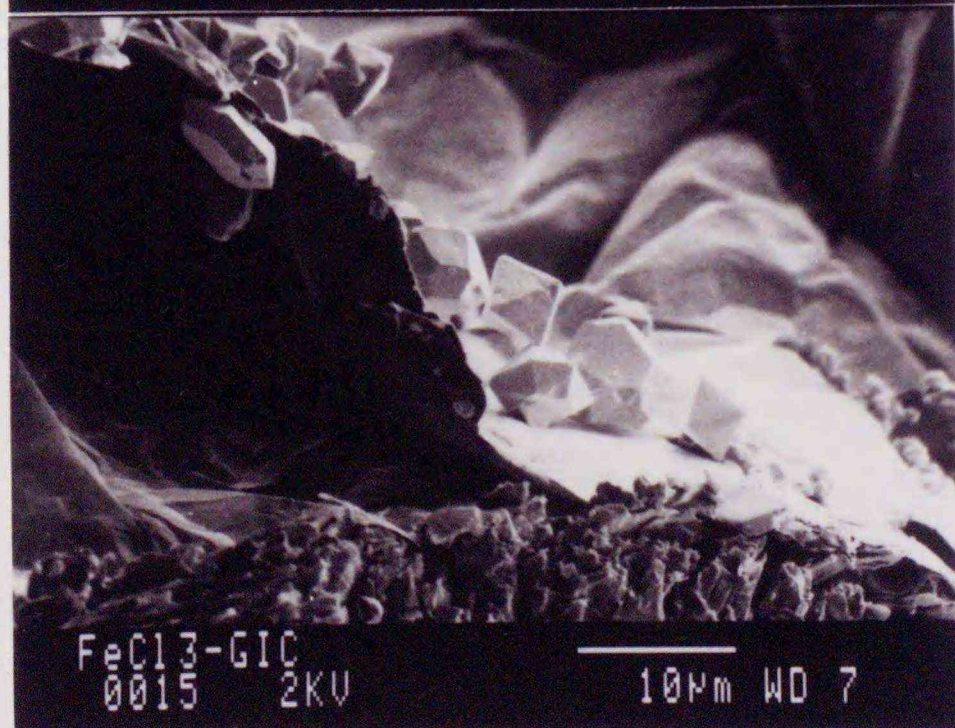
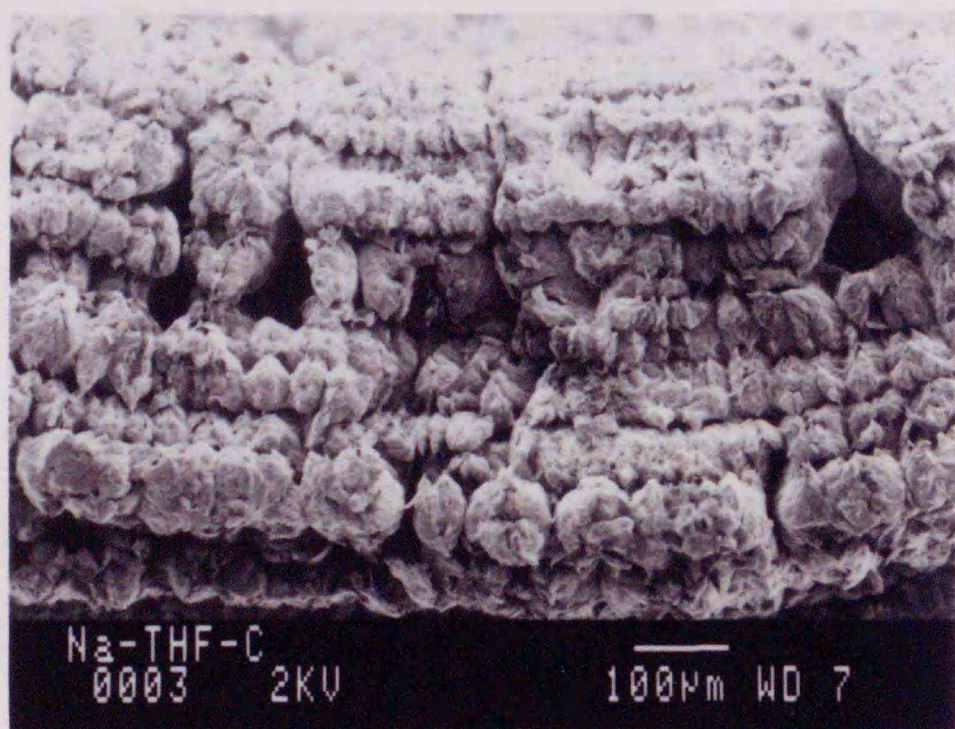
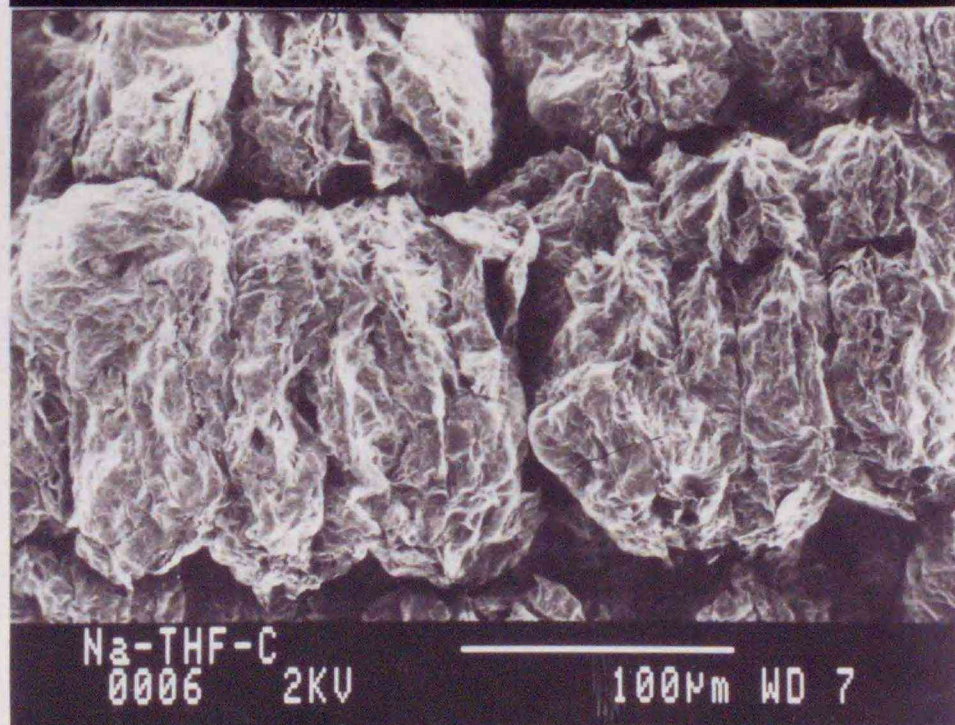


Fig. 3.5.2 FeCl₃-GICからの膨張黒鉛のSEM写真

(a)



(b)



(c)

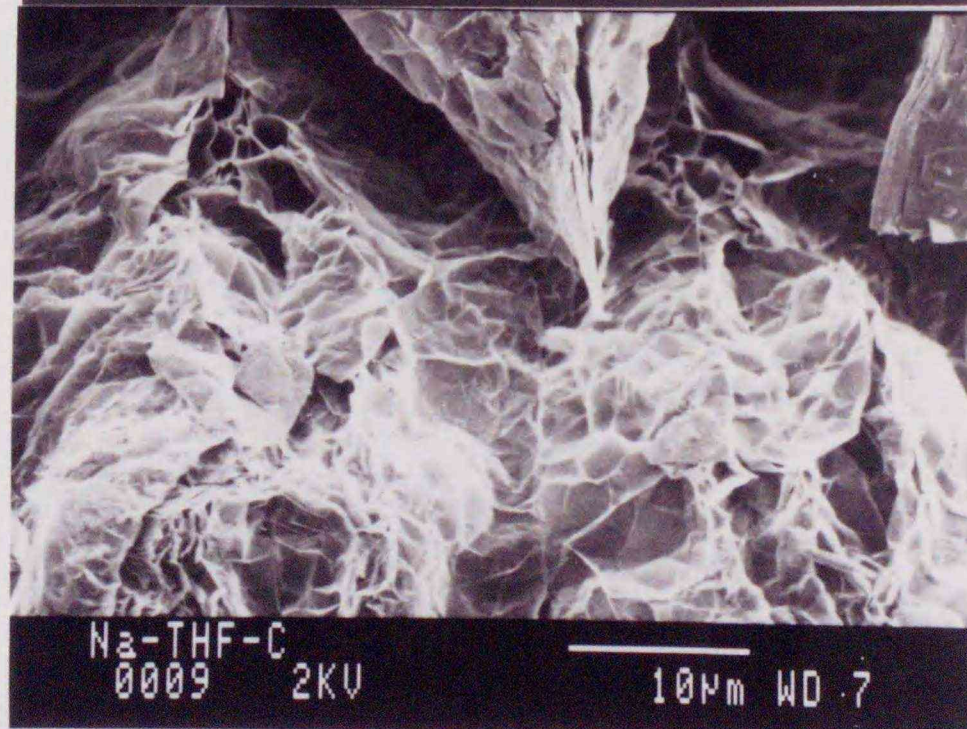
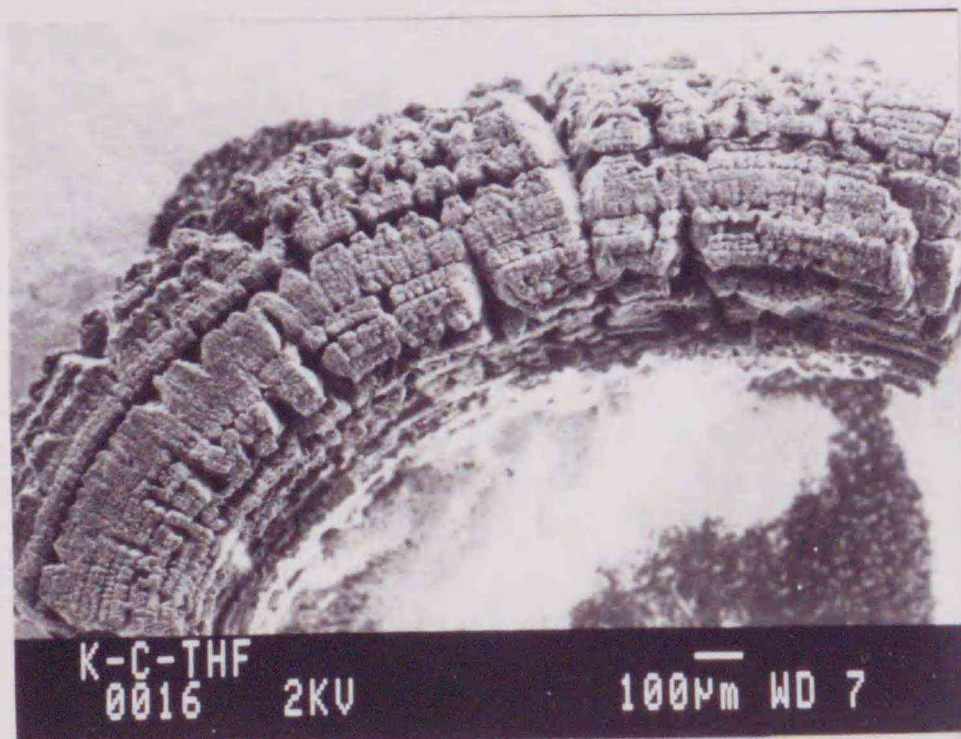


Fig. 3.5.3 Na-THF-GICからの膨張黒鉛のSEM写真

(a)



(b)



(c)

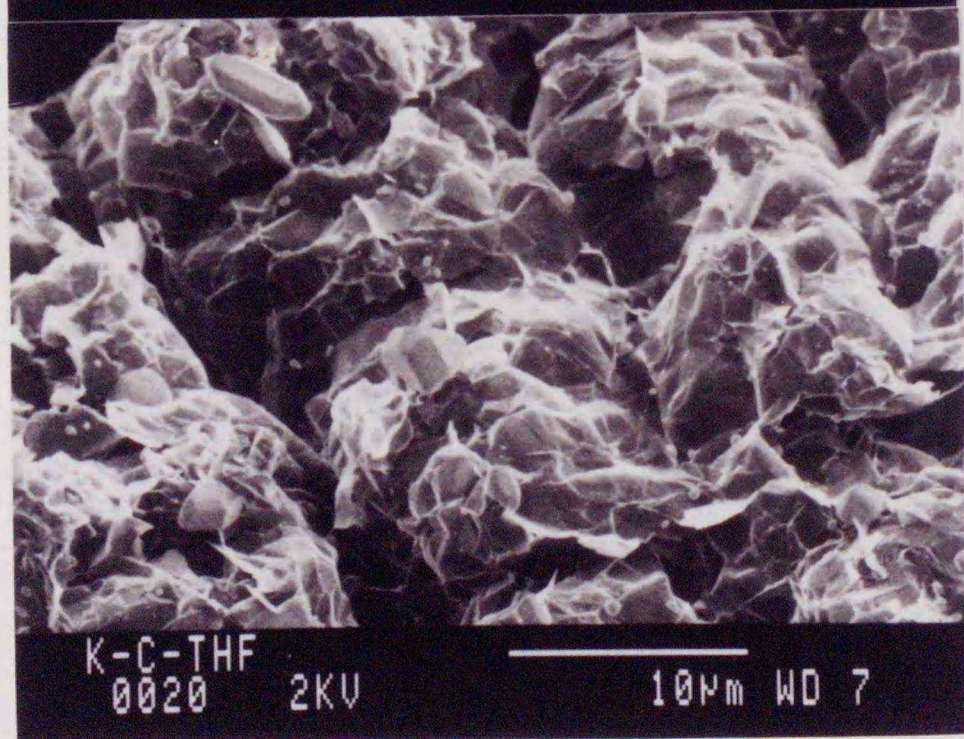
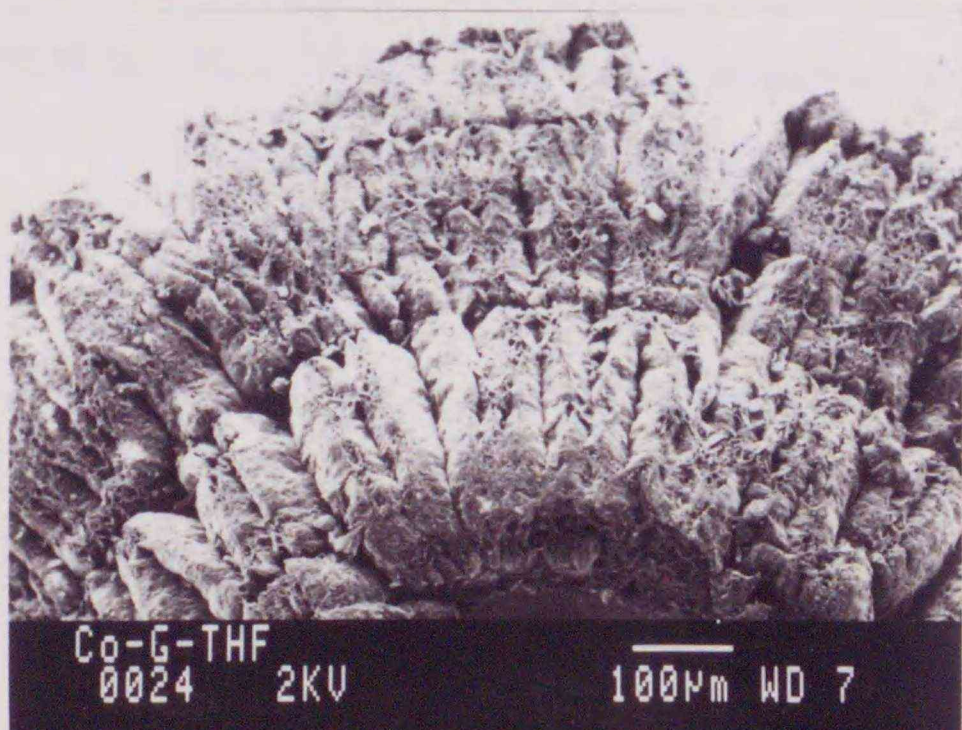
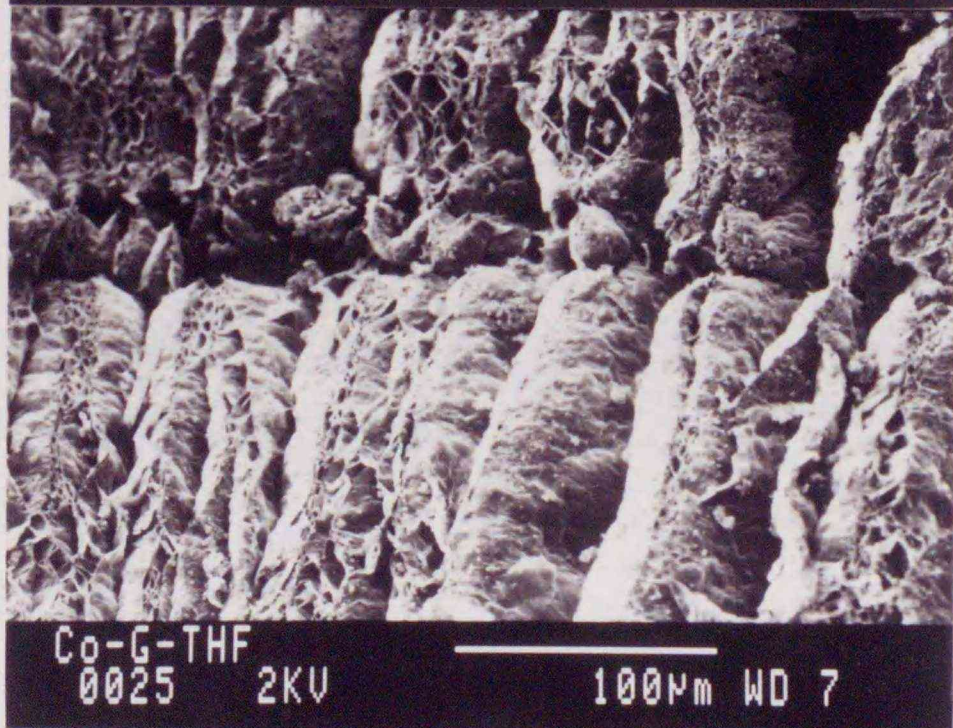


Fig. 3.5.4 K-THF-GICからの膨張黒鉛のSEM写真

(a)



(b)



(c)

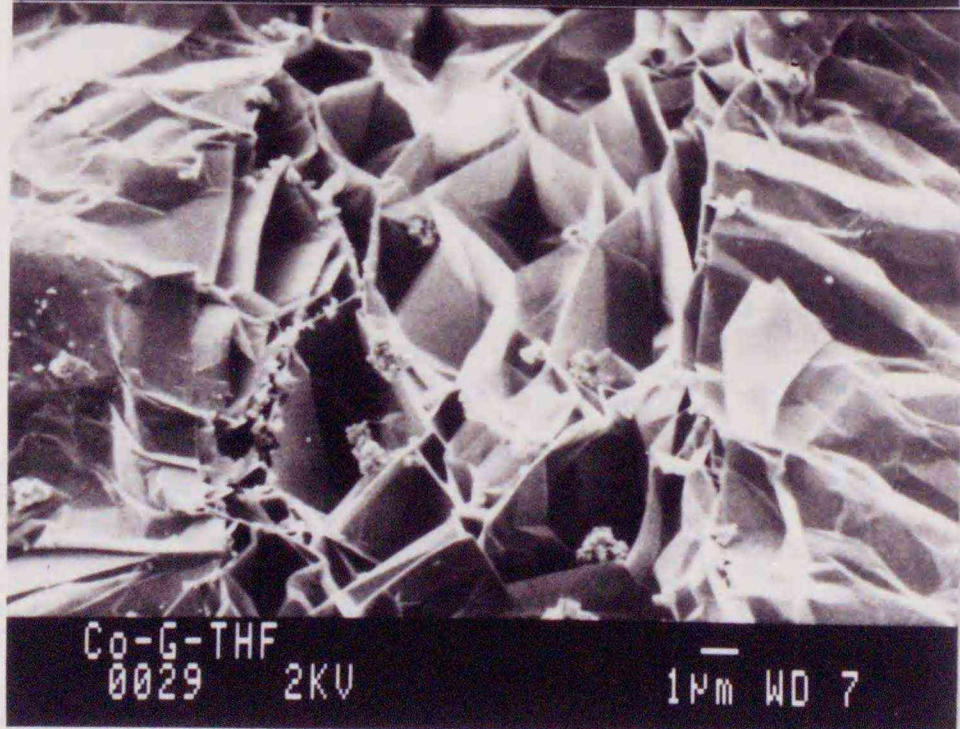


Fig. 3. 5. 5 Co-THF-GICからの膨張黒鉛のSEM写真

ルーンによって構成され、非常に小さな黒鉛網面がバルーンの表面に集合体をつくっている (Fig. 3.5.3(c), 3.5.5(c))。また、Fig. 3.5.5(c)に示すようにアクセプタータイプの層間化合物からの膨張黒鉛で測定されたような積層した網面は確認できない。これら膨張黒鉛の形態の相違はホスト黒鉛の黒鉛層間に挿入されたインターカレート分布や量がドナータイプとアクセプタータイプで異なるためと考えるのが妥当である。

FeCl_3 -GICから生成した膨張黒鉛の表面に微粒子が観察された。Fig. 3.5.1(c)に示すようにその微粒子は正8面体をしていることから、この微粒子は Fe_2O_3 と考えられる。Fig. 3.5.5(c)においても Co-THF-GIC から生成した膨張黒鉛の表面に極微粒子が観察された。その粒径は FeCl_3 -GICsの微粒子に比べ小さく $0.5\mu\text{m}$ 以下であった。

Table 3.5.1に5種類の層間化合物から生成した膨張黒鉛の粉末X線回折による化合物の同定結果、XPSスペクトルによる元素の検出結果およびSEM観察による知見をまとめた。

XPSの測定結果から、すべての膨張黒鉛に一定量の酸素が常に測定されたが吸着酸素も含まれていると考えなければならず、構造中に取り込まれた酸素原子の存在は確認できなかった。 FeCl_3 -GICと Co-THF-GIC から生成した膨張黒鉛からは、それぞれFe, Coの酸化物が検出された。また、 H_2SO_4 -GICから生成した膨張黒鉛からXPSによって硫黄、 FeCl_3 -GICからのそれには塩素と鉄が、そして Co-THF-GIC からのそれにはコバルトが検出された。これに対して、 Na-THF-GIC と K-THF-GIC から生成した膨張黒鉛においては、アルカリ金属は全く検出されず、膨張処理の間に気化したものと思われる。

FeCl_3 -GICから生成した膨張黒鉛の粉末回折パターンをFig. 3.5.6に示す。各回折線の指数づけをした結果、黒鉛と Fe_2O_3 の存在が確認された。一方、Fig. 3.5.7に示すようにEPM Aによる分析結果から微粒子部分から鉄と酸素が検出された、粉末X線回折パターン

の結果と合せて、SEMで観察された正8面体の微粒子が Fe_2O_3 であることがわかった。粉末回折パターン中には繰返し周期 d_i が0.95と1.28nmで説明できる回折線が何本か存在しており、これらは分解できないで残存している第1ステージと第2ステージの $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$ によるものと思われる。このことは鉄と塩素の存在を示すXPSスペクトルが測定されたことやFig. 3.5.7(C)のEPM Aの結果に示すように全面に塩素が検出されたことなどによっても伺われる。

Co-THF-GICから生成した膨張黒鉛には、Fig. 3.5.8のX線粉末回折パターンに示すように、黒鉛と金属コバルトの存在が確認された。この膨張黒鉛のEPM Aによる分析結果がCo原子を含んだ微粒子の存在を示すこと、および膨張黒鉛粒が磁石に引き付けられることはコバルト金属微粒子として存在していることと矛盾しない。なお、Fig. 3.5.8の低角度側にみられる幅広い回折線は同定することはできなかった。

Table 3.5.1 膨張黒鉛の分析結果

出発 G I C	X 線 回 折 測 定	光 電 子 分 光 分 析	S E M 観 察
H ₂ SO ₄ -GIC	黒 鉛	C, S, O	-----
FeCl ₃ -GIC	黒 鉛, Fe_2O_3 , 層間化合物 $d_i=0.955$ $d_i=1.28\text{nm}$	C, Fe, Cl, O	多面体粒子
Na-THF-GIC	黒 鉛	C, O	-----
K-THF-GIC	黒 鉛	C, O	-----
Co-THF-GIC	黒 鉛 不明回折線	C, Co, O,	微細粒子

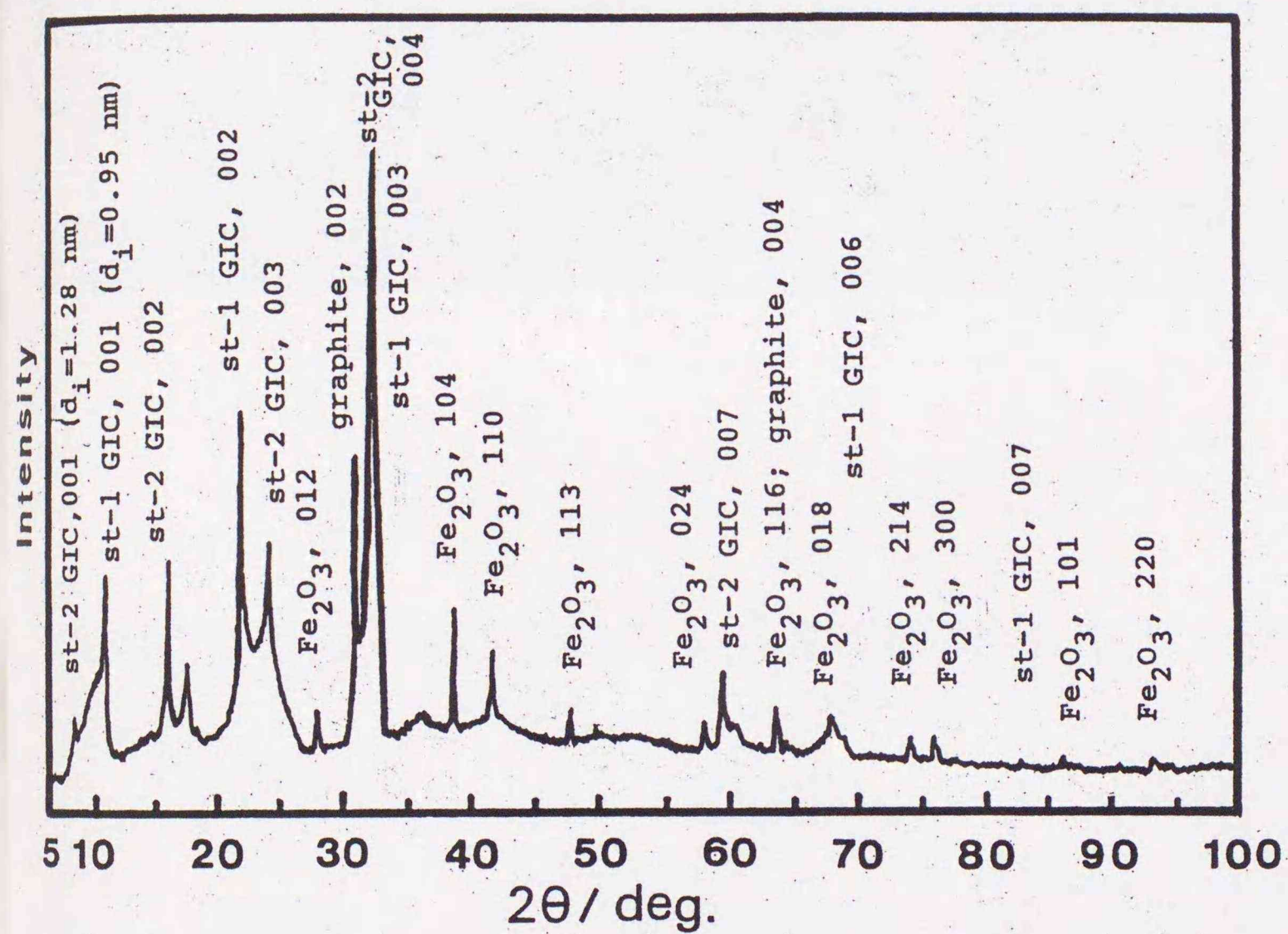
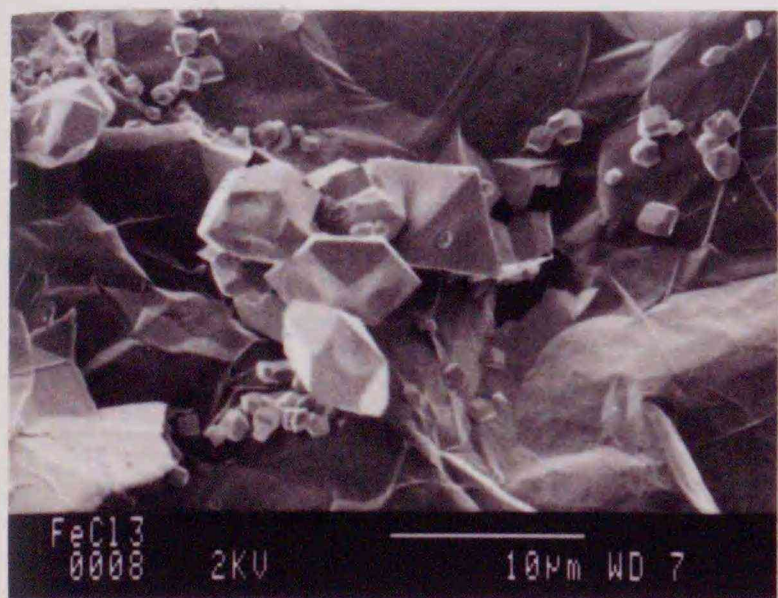
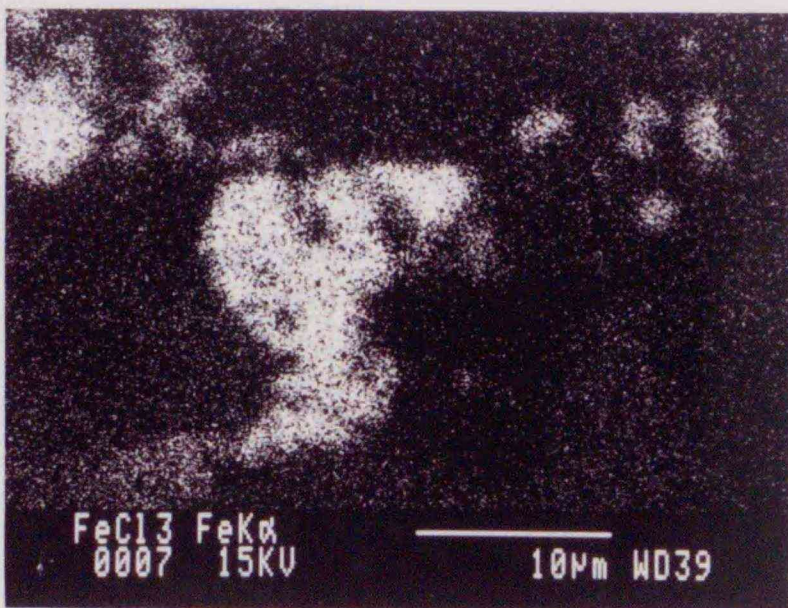


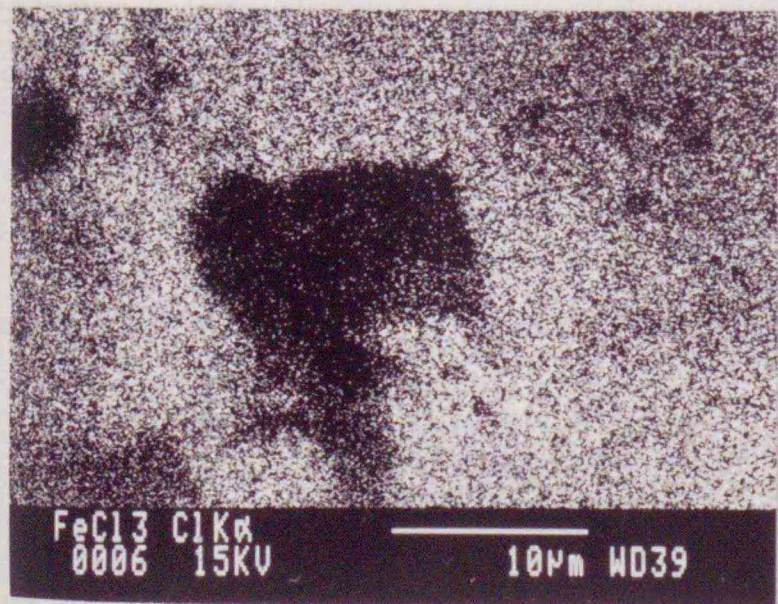
Fig. 3.5.6 FeCl_3 -GICから生成した膨張黒鉛の粉末回折パターン



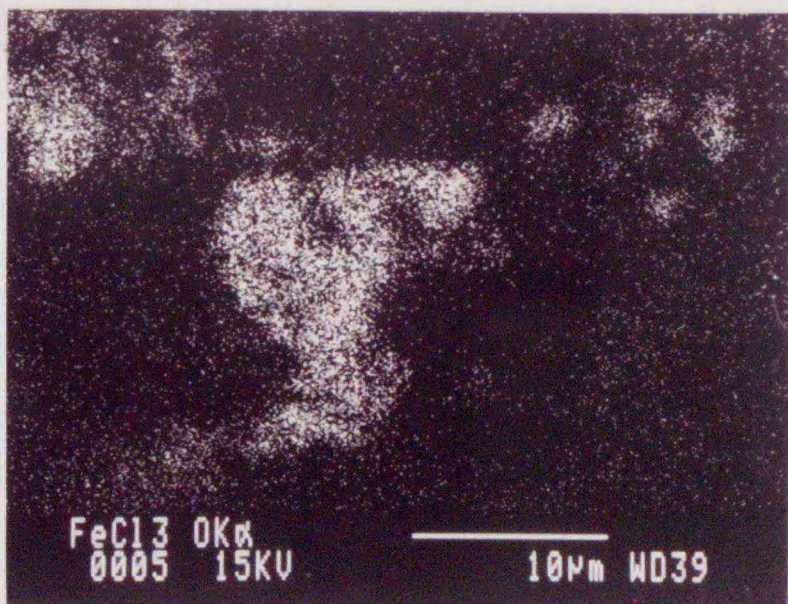
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3.5.7 $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$ から生成した膨張黒鉛に含まれる微粒子のEPMAによる元素分析。(a)二次電子像, (b)Feの $K\alpha$ X線による面分析, (c)Clの $K\alpha$ X線による面分析, (d)Oの $K\alpha$ X線による面分析

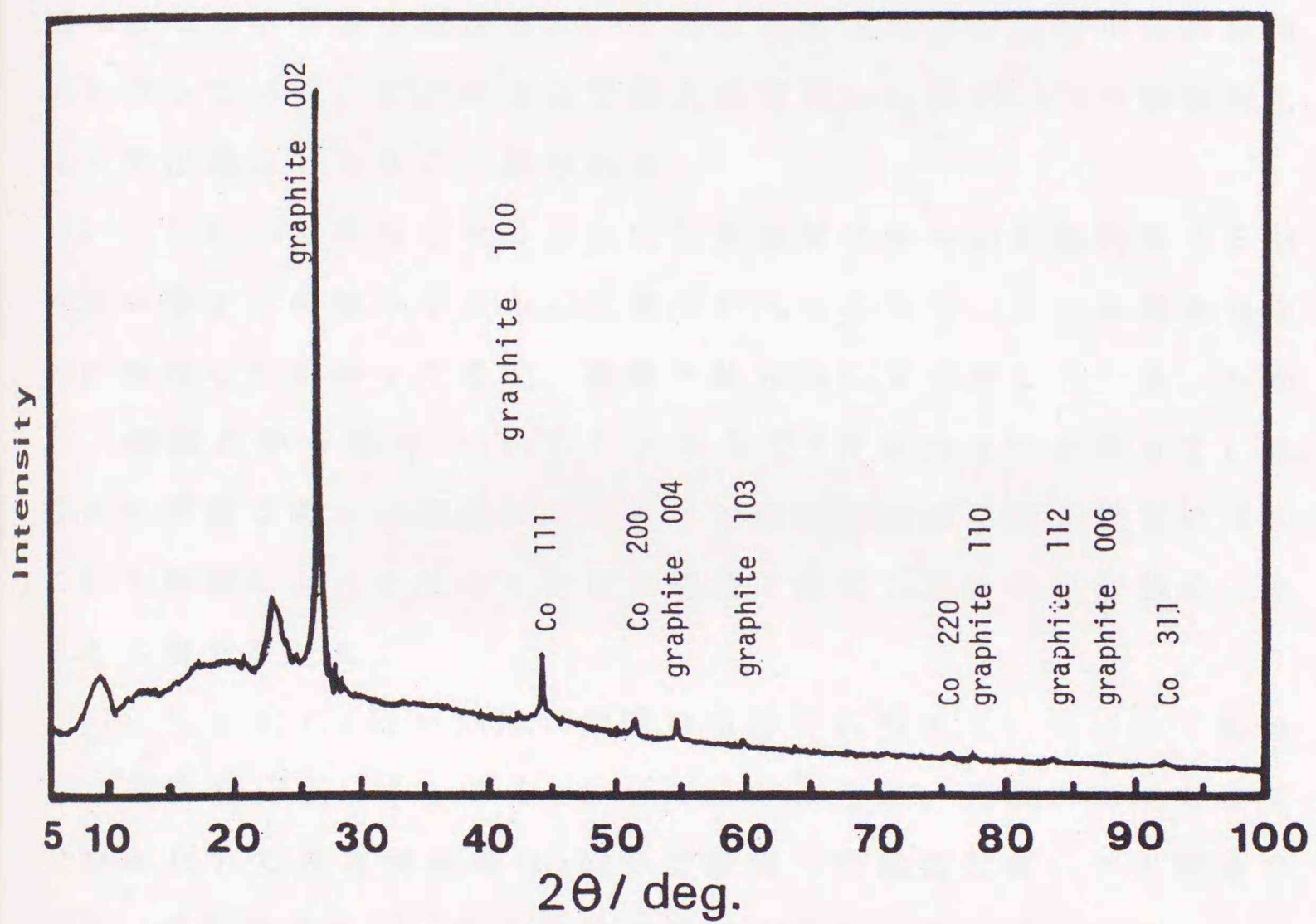


Fig. 3.5.8 Co-THF-GICから生成した膨張黒鉛のX線粉末回折パターン

3.5.4 気相成長黒鉛繊維の膨張過程

出発物質として気相成長黒鉛繊維 (V G G F) の S E M 写真を Fig. 3.5.9 に示す。繊維の断面は繊維軸を中心とした多角形を成し、その内側は年輪状の組織が観察された。その繊維の側面 (表面) には多面体に相当する陵が観察され、それに加え山脈状の しわ が繊維軸方向に走っている。この多面体組織と山脈状しわは 3000°C の熱処理によって形成されたものと思われる。

Fig. 3.5.10 に膨張させる前の三元系層間化合物の代表的な S E M 写真を示す。繊維のほとんどもに亀裂が入っており、それは繊維側面の山脈状しわに沿って走り、繊維を軸方向に 2 分割している。しかし、繊維の中心部分 (Fig. 3.5.10 中矢印) は 2 分されず残っている。多角形組織であった原試料 V G G F の破断面組織は挿入物質の挿入に伴う膨張によって丸みをおびた組織に変化した。その膨張率はおよそ 2 倍であった。

Fig. 3.5.11 に $250 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の間の温度で膨張させた V G G F の S E M 写真を示す。Fig. 3.5.11 (A) に示すように、元試料の V G G F で認められた多面体組織は 250°C で膨張した繊維においても認められる。繊維断面において平行縞の間に小さなポアの発生がみとめられる (Fig. 3.5.11 (B))。 250°C でのラジアル方向の膨張率は 3 ~ 4 倍程度である。Fig. 3.5.11 (C) と (D) に示すように、 300°C への加熱によって、繊維断面のポアは繊維軸に平行に成長拡大する。 320°C 熱処理の後のポアの繊維断面と繊維軸に沿った方向への成長はより顕著である。 (Fig. 3.5.11 (E) と (F))。 Fig. 3.5.11 (G) に示すように、三元系化合物を合成したときに発生した繊維軸方向の亀裂面はねじれている。 360°C で膨張した繊維においては、ポアは繊維のラジアル方向に成長しているのが認められる。 Fig. 3.5.11 の (I) と (J) はその代表的な例である。このときの膨張率は約 10 倍である。

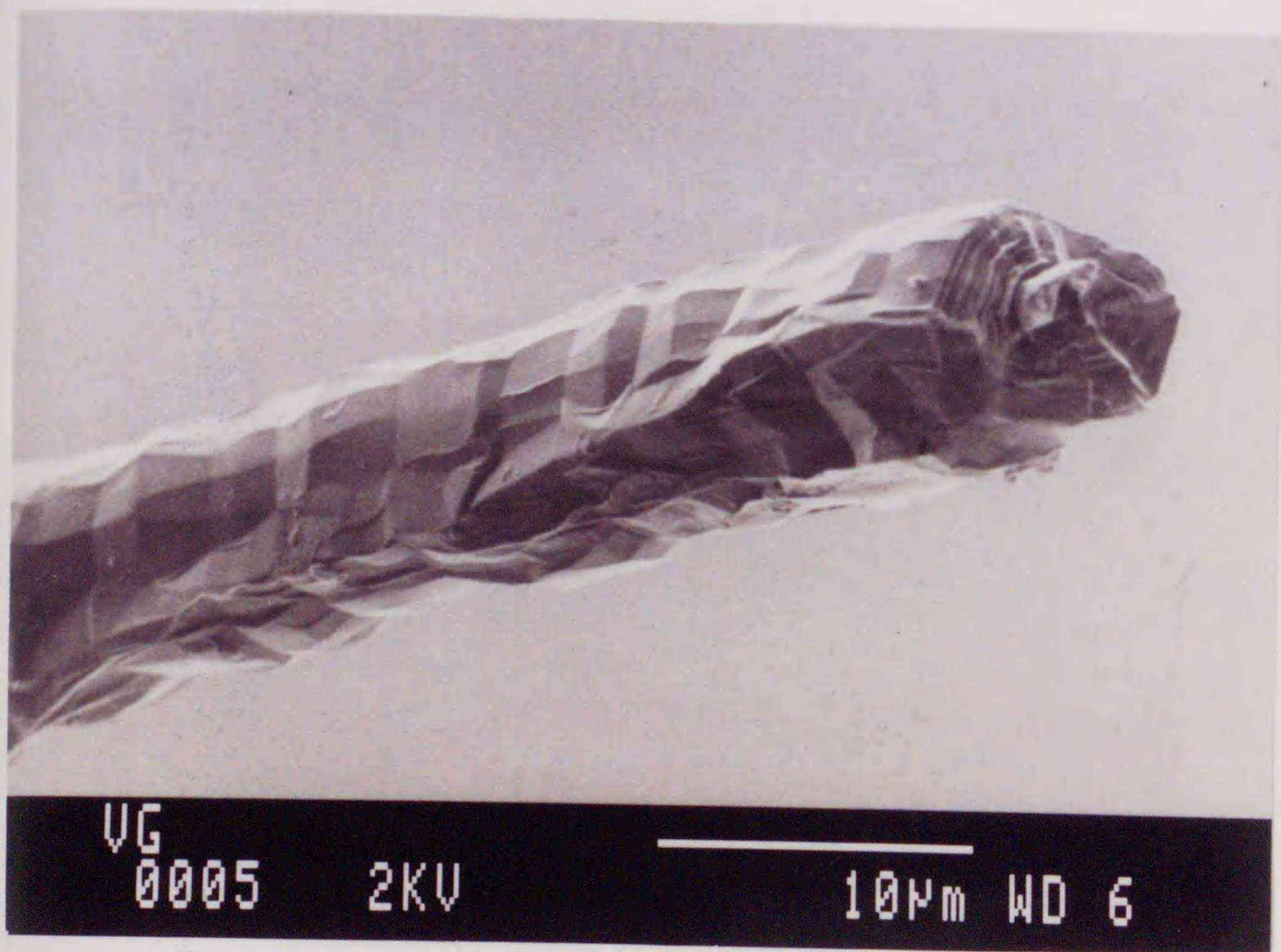


Fig. 3.5.9 3000℃熱処理により黒鉛化した気相成長繊維のSEM写真

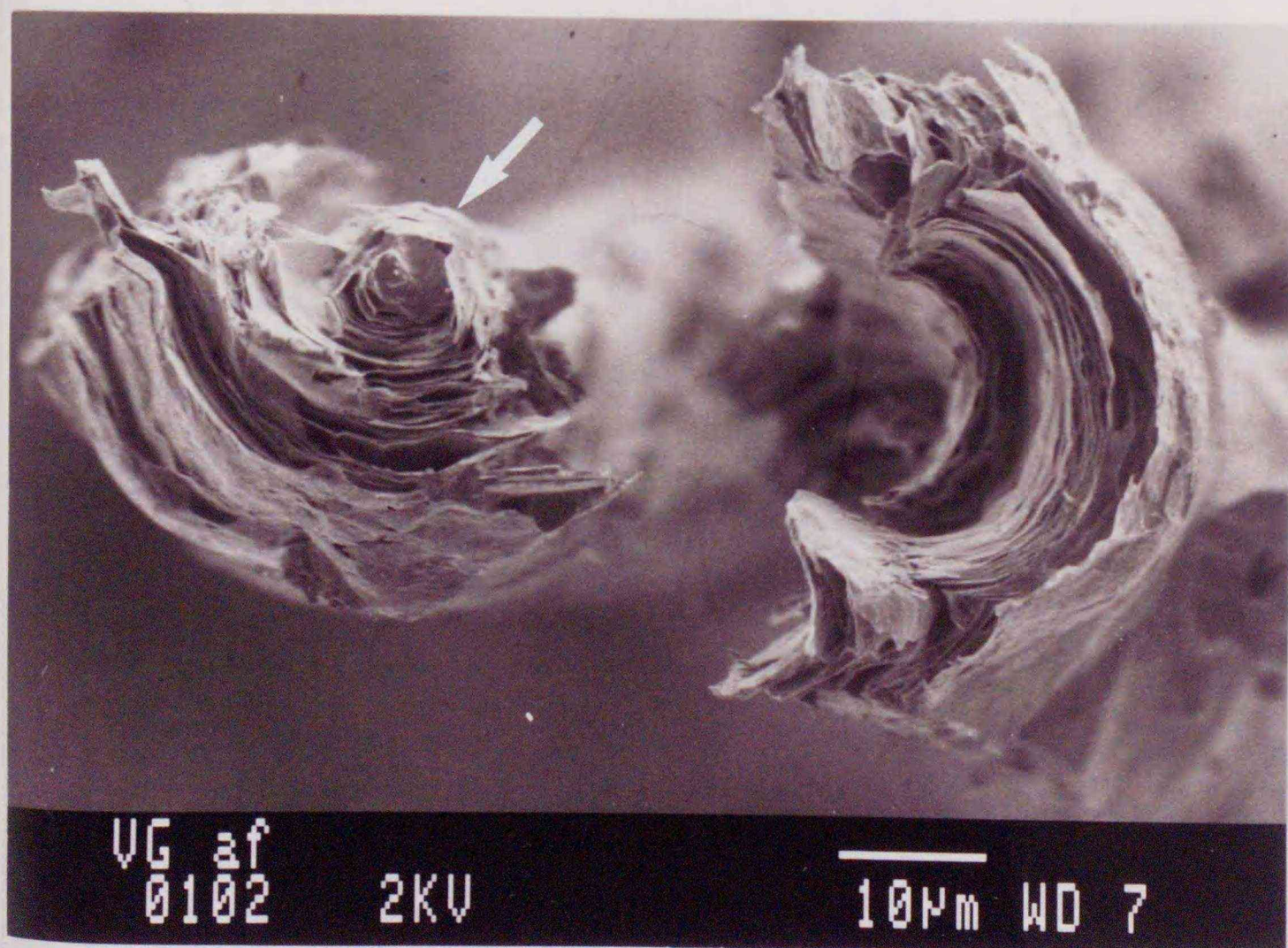
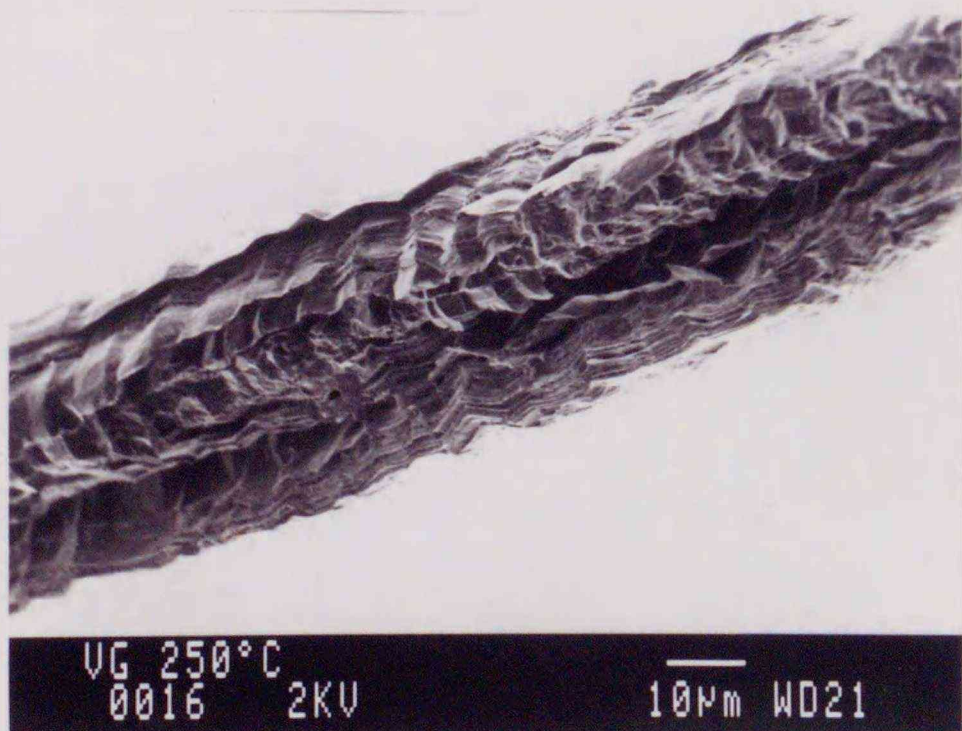


Fig. 3.5.10 三元系層間化合物となった気相成長繊維の破断面のSEM写真

(A)



(B)

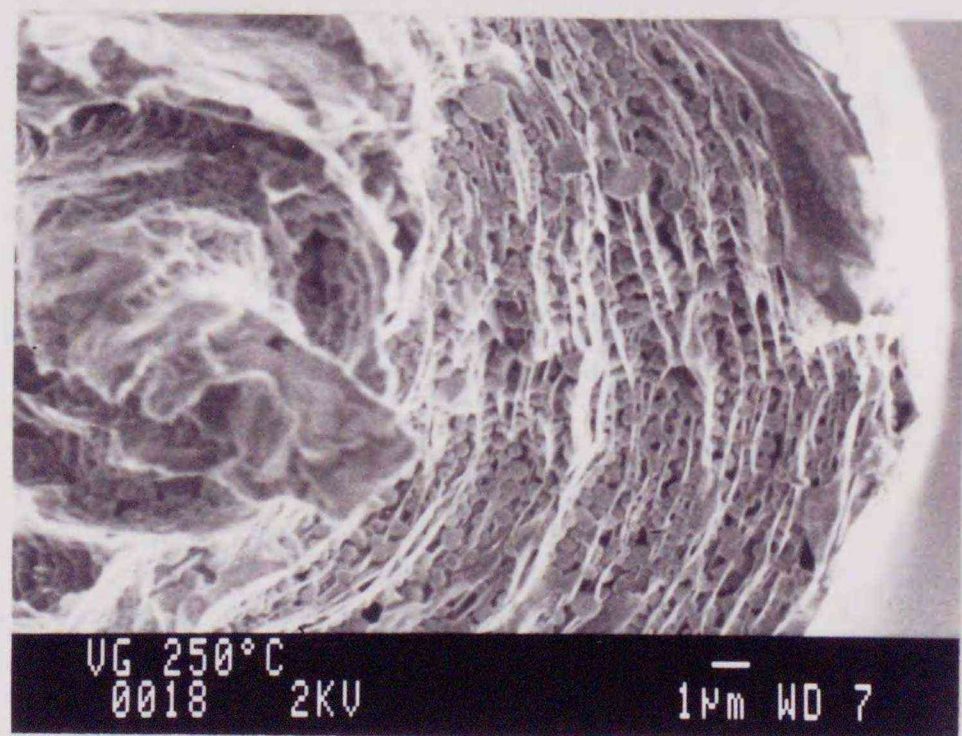
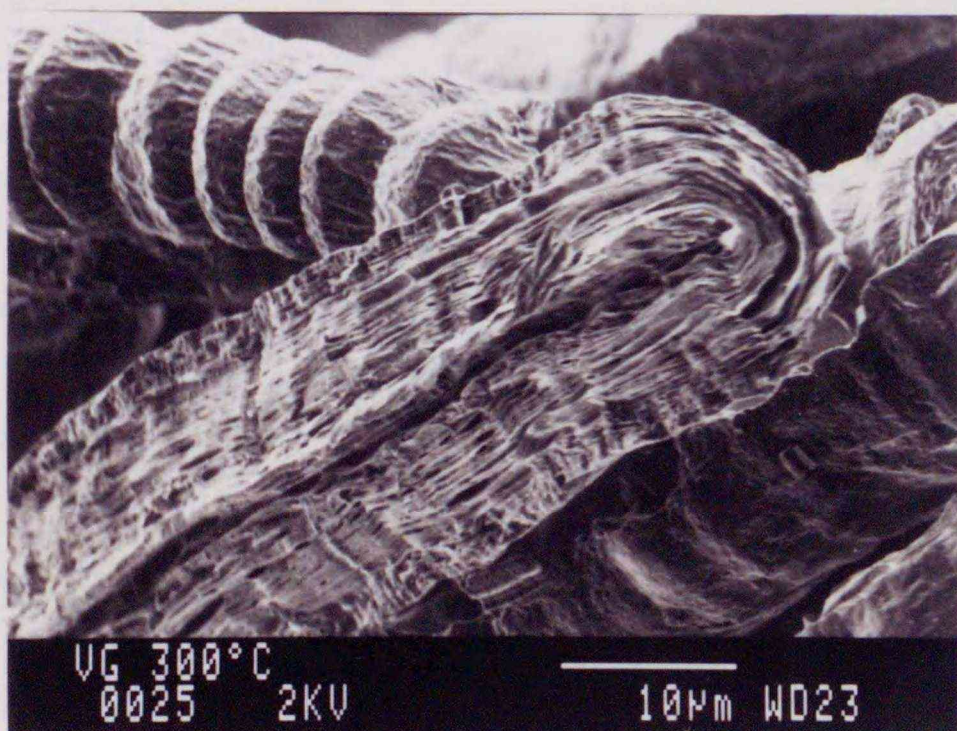


Fig. 3.5.11 各温度で膨張した気相成長繊維とその破断面のSEM写真 (A) (B) ; 250°C

(C)



(D)

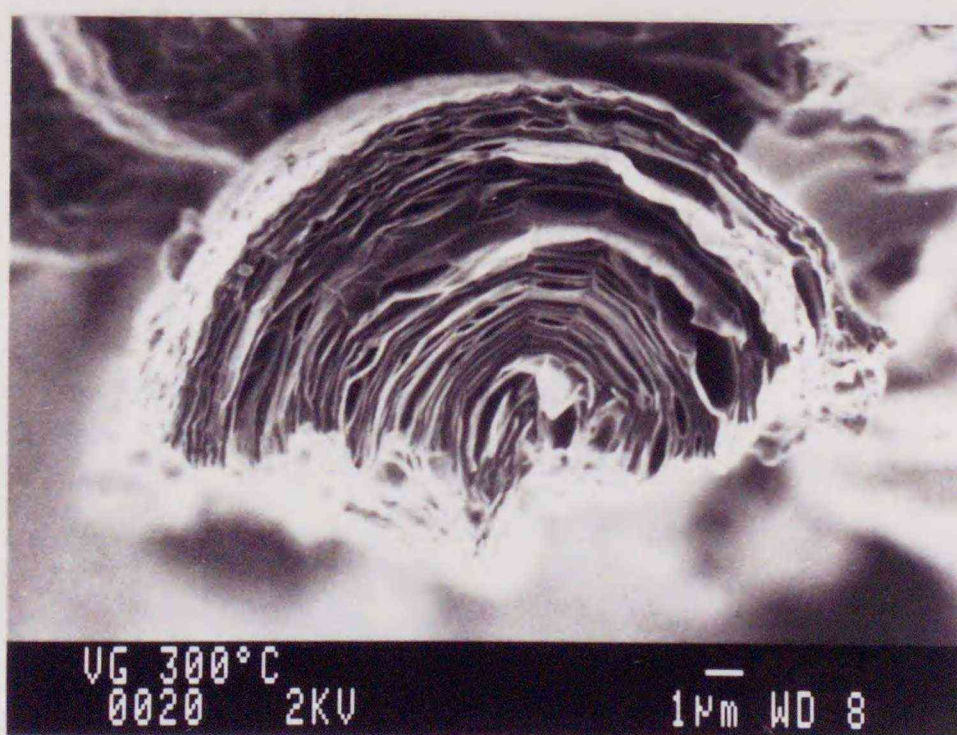


Fig. 3.5.11 各温度で膨張した気相成長繊維とその破断面のSEM写真 (C) (D) ; 300°C

(E)



(F)

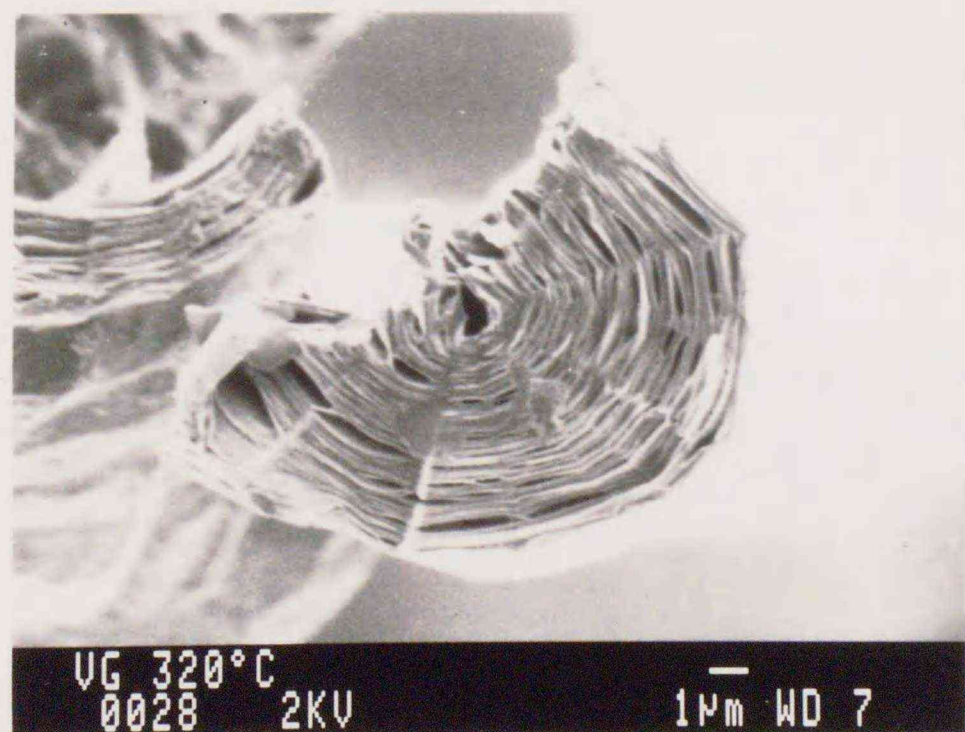
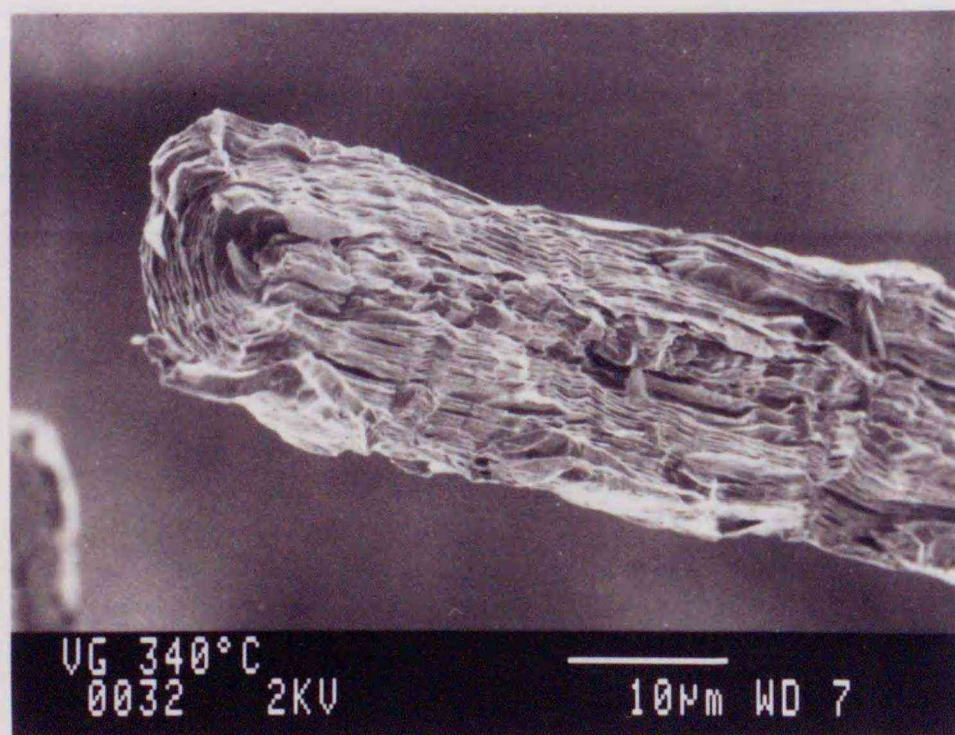


Fig. 3.5.11 各温度で膨張した気相成長繊維とその破断面のSEM写真 (E) (F) ; 320°C

(G)



(H)

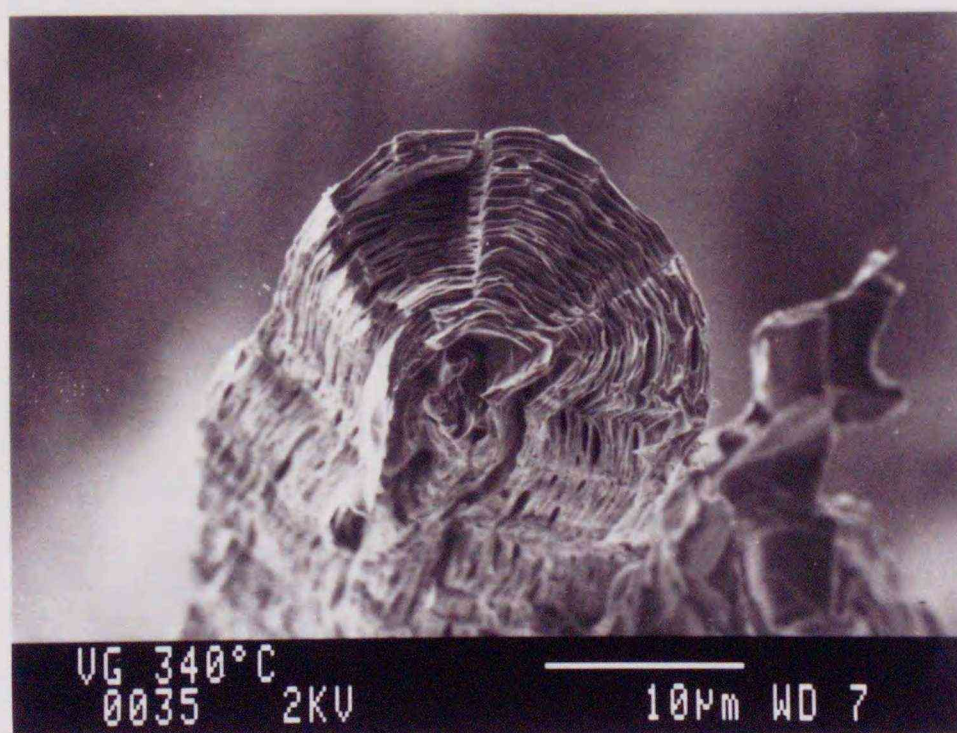
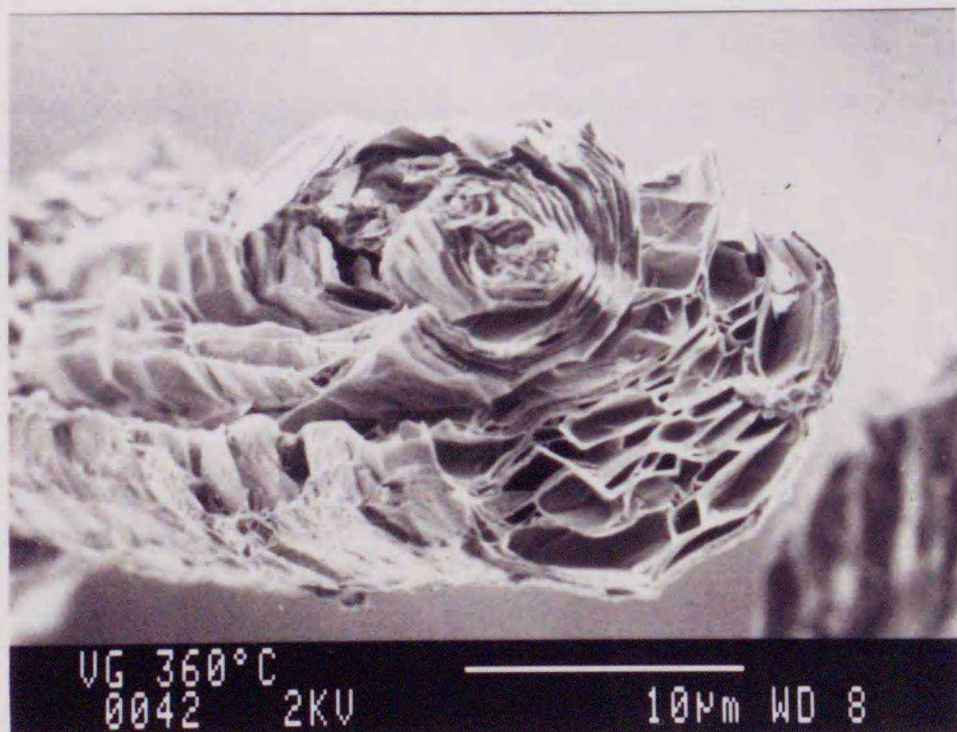


Fig. 3.5.11 各温度で膨張した気相成長繊維とその破断面のSEM
写真 (G)(H); 340°C

(I)



(J)

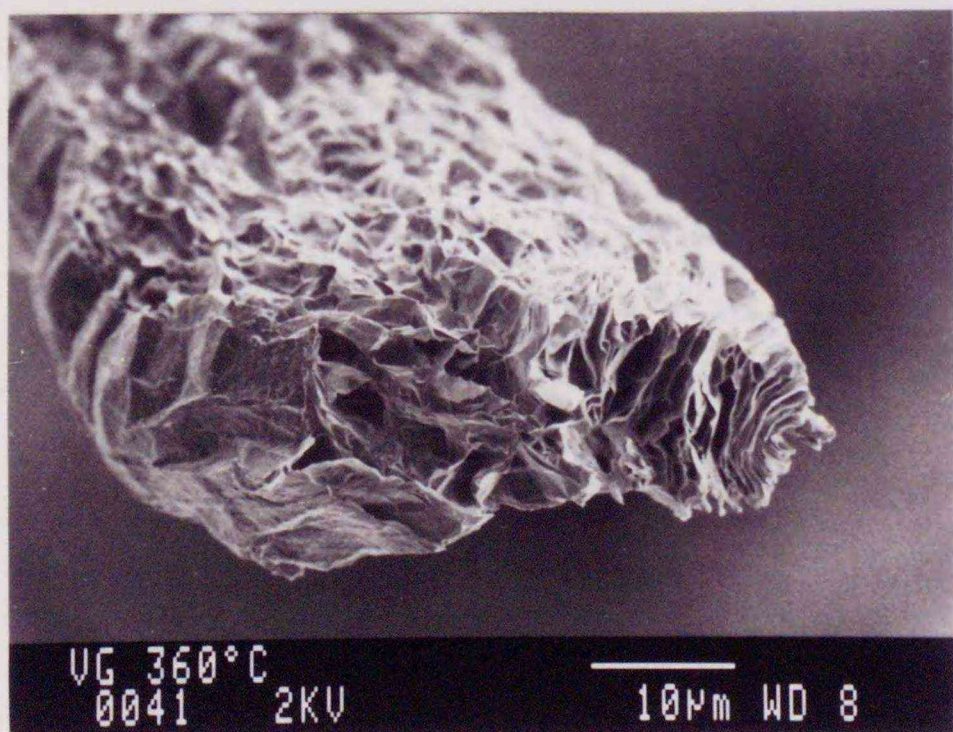
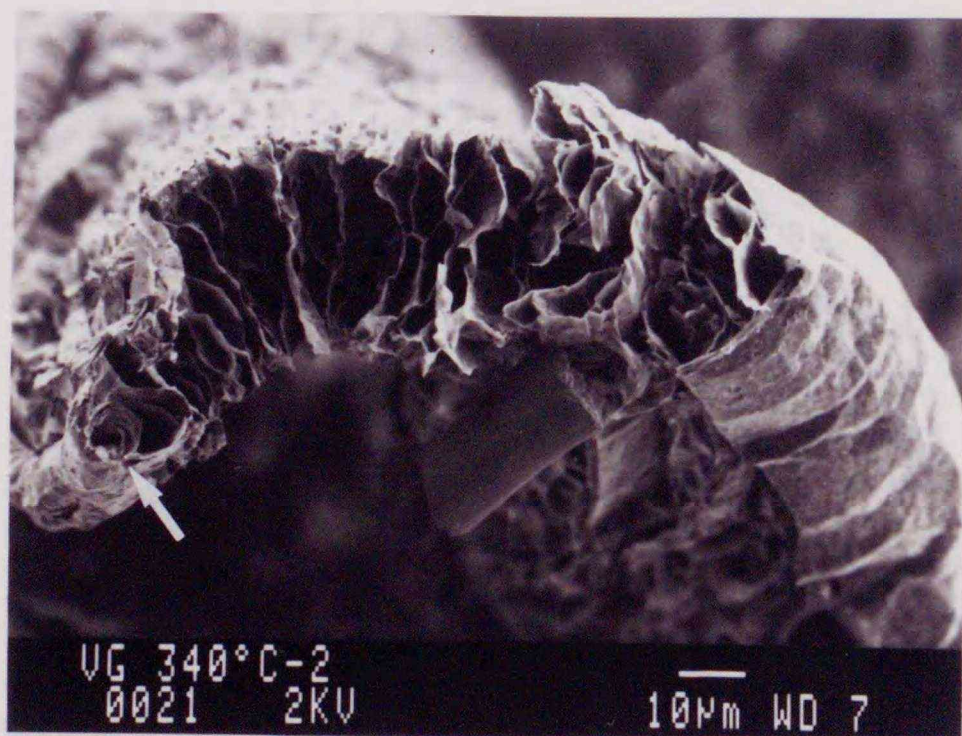


Fig. 3.5.11 各温度で膨張した気相成長繊維とその破断面のSEM写真 (I) (J) ; 360°C

(K)



(L)

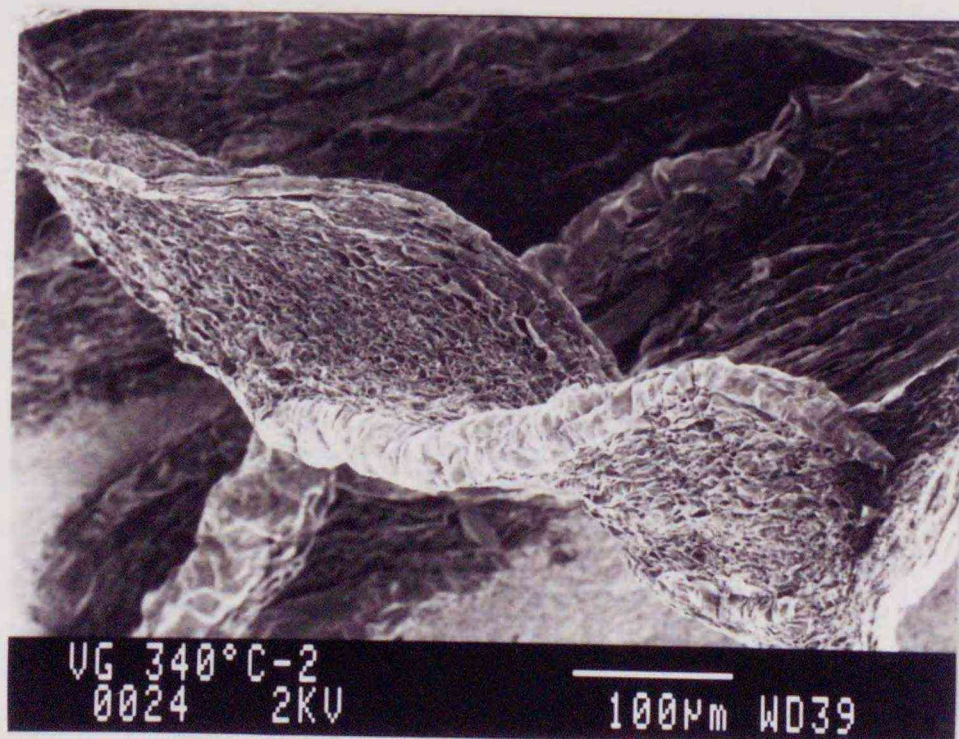
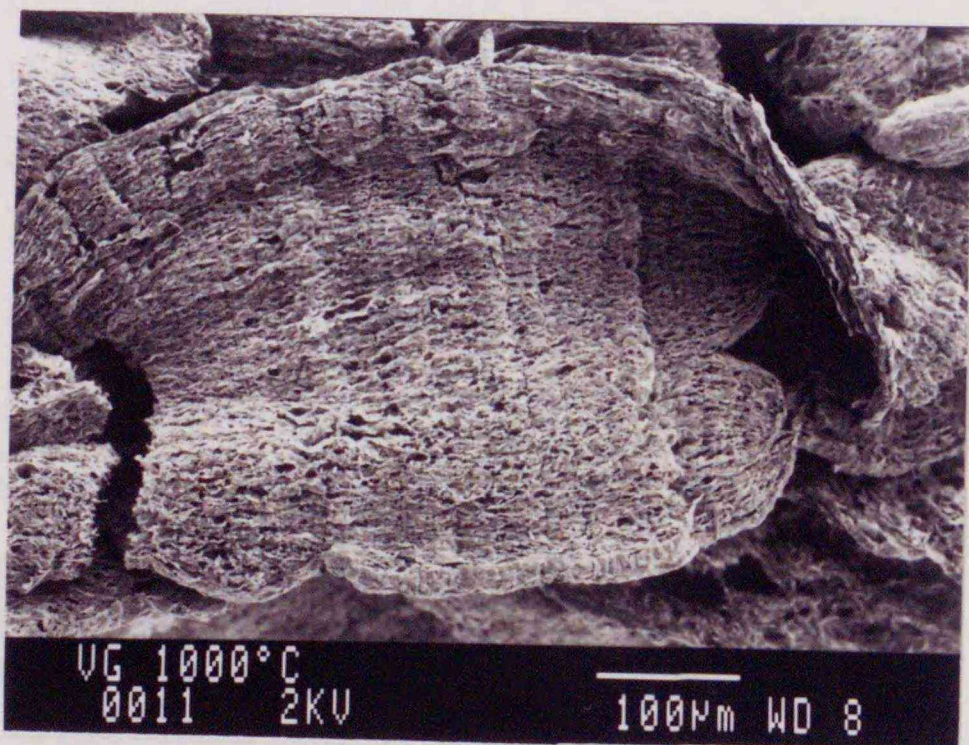


Fig. 3.5.11 各温度で膨張した気相成長繊維とその破断面のSEM写真 (K)(L); 340°C, 1.5min

(M)



(N)

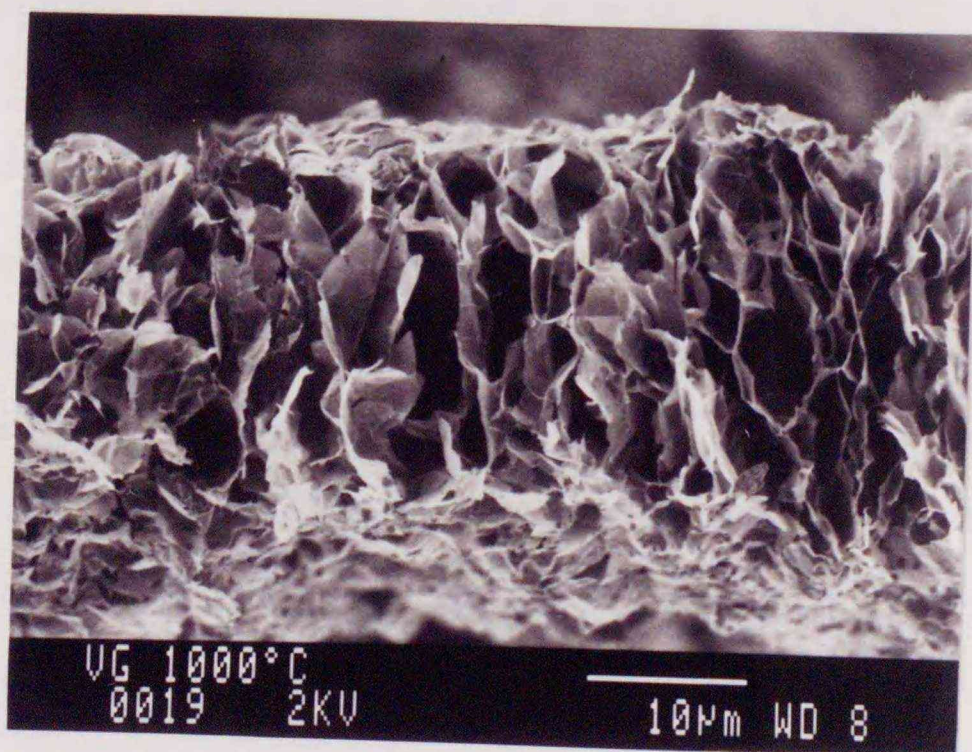


Fig. 3.5.11 各温度で膨張した気相成長繊維とその破断面のSEM写真 (M)(N); 1000°C, 1min

Fig. 3.5.11(I)と(J)(特に(I))はこの膨張過程について非常に示唆的である。Fig. 3.5.11(I)の断面組織はFig. 3.5.11(J)のものより膨張過程における早い段階の組織と考えられる。膨張する領域と膨張しにくい領域(元試料繊維の中心部分)の存在を明らかにするために、Fig. 3.5.11(I)の繊維の膨張段階の模式図をFig. 3.5.12に示す。膨張した領域の断面は鋭いくさび状であり、膨張は原試料繊維のラジアル方向に起こっている。一方、繊維の中心部分、直径の約3分の1の部分はほとんど膨張せず、円形を保っている。したがって、この部分での三元系層間化合物の形成が不十分であったと考えられる。三元系層間化合物の形成されるときに側面の山脈状の突起に沿って生ずる繊維軸方向の亀裂生成は膨張がさらに進行するための重要な予備過程と思われる。

340℃、1.5分の加熱を行なうと、1分間の熱処理では得られなかったねじれたリボン状の構造体を得られる(Fig. 3.5.11(K), (L))。そのリボンにおいて黒鉛網面はリボン表面にほぼ垂直に並んでいる。このリボンのふちにFig. 3.5.11(K)の矢印で示したように、元の繊維の中心部が見られる。これらの結果は、Fig. 3.5.12に模式的に図示したように、これらのリボンが元の繊維の繊維軸からラジアル方向に膨張することによって形成されていることがわかる。リボンのねじれの形成は元の繊維の山脈状しわに沿って、らせん状に裂けることと不均一な膨張に由来すると思われる。リボンの寸法は、およそ厚さ20 μm 、巾100~200 μm である。この場合の膨張率は20~50倍である。

1000℃で加熱した繊維は完全に膨張しており、幅広いねじれたリボンとなっている(Fig. 3.5.11(M)と(N))。リボンの厚さは30 μm 、幅は400 μm 程度である。リボンは大きなねじれのために破断しており、その周期はおおよそ450 μm である。

これらの結果から、VGGFの膨張過程はFig. 3.5.13に示すよう

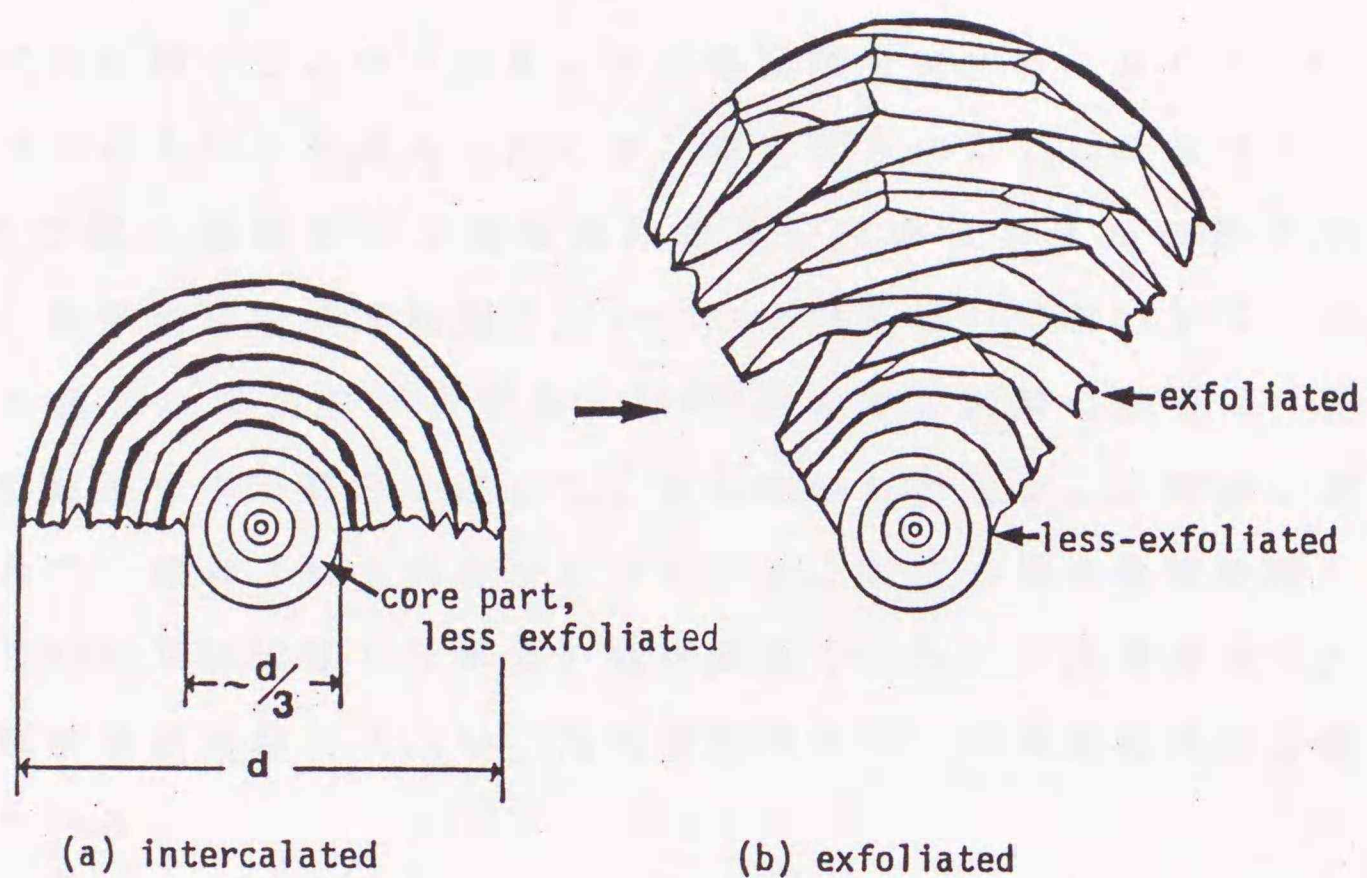


Fig. 3.5.12 360°Cで膨張したVGCfの破断面の模式図
Fig. 3.5.11(I)(J)参照

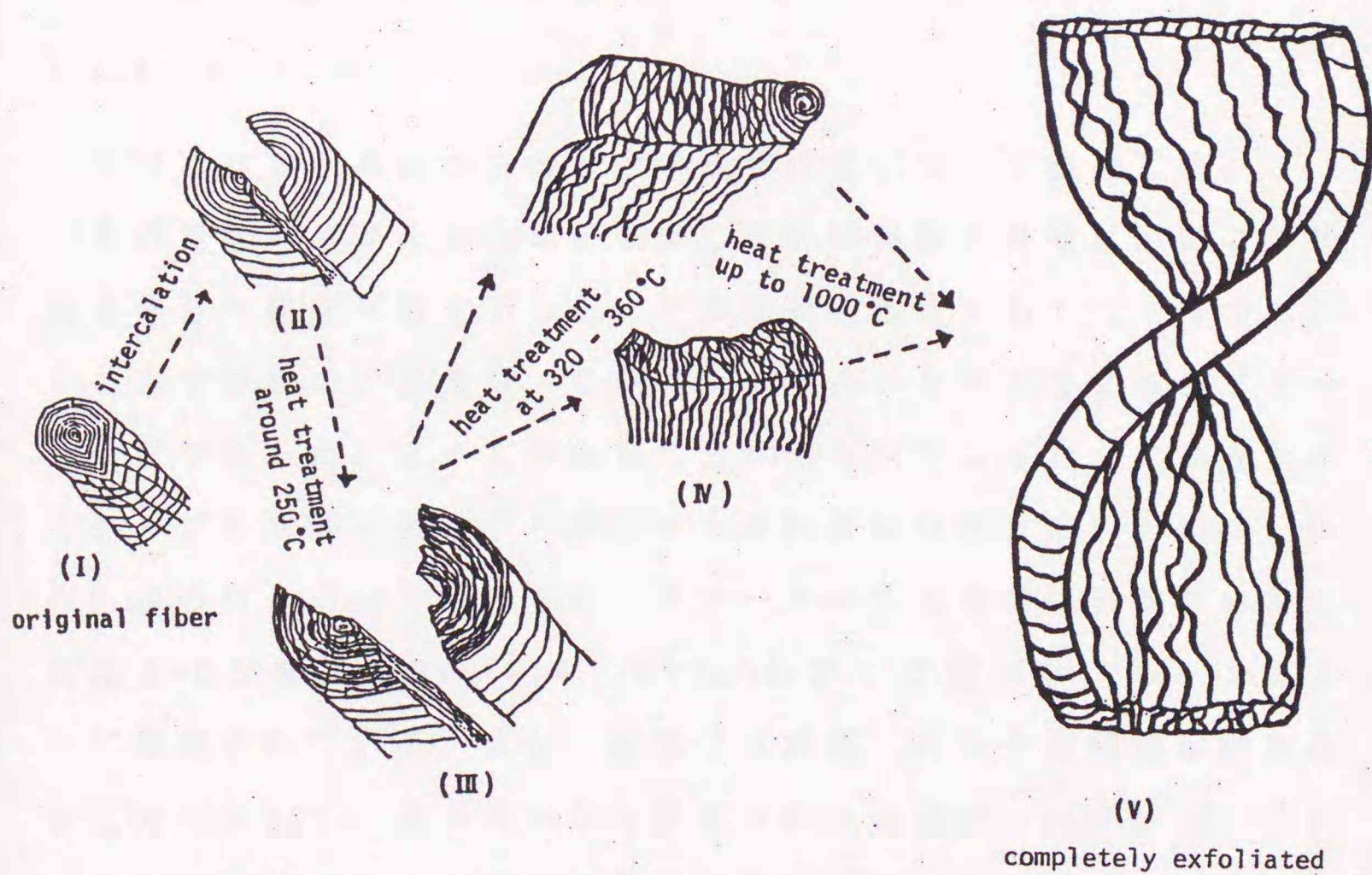


Fig. 3.5.13 気相成長炭素繊維の膨張過程の模式図

に模式的に描くことができる。多面体組織を有する V G G F (I) はカリウムと T H F を挿入したとき、繊維軸方向に 2 つに裂ける (II)。250℃ 加熱後黒鉛網面は繊維軸に垂直な方向にわずかに膨張する (III)。膨張過程の中間段階 (320~360℃ 熱処理) においては、ポアは黒鉛網面に垂直に成長する。360℃ 熱処理の繊維の断面は、先端に元の繊維の中心部分を残したくさび状のものとなる。膨張が進むにつれて、繊維はねじれたリボンとなる。膨張過程の最終段階において (1000℃ 熱処理) リボンの幅は大きく広がり、長手方向に大きな亀裂がほぼ周期的に入り、黒鉛網面はリボンの表面にほぼ垂直に並んでいる。

第 3 章 3.4 の結果で、V G G F の中心部はほとんど黒鉛化しないと推定され、その部分が層間化合物を作り難く、ほとんど膨張しない。

3.5.5 ま と め

本節では膨張黒鉛の形態とその残留物質について検討した。

天然黒鉛の層間化合物から生成した膨張黒鉛の外観はふいごの蛇腹を伸した様な形態を示した。その蛇腹を構成する 1 つ 1 つのバルーンの大きさは、出発 G I C がアクセクタータイプであるかドナータイプであるかによって異なることが明らかとなった。アクセクタータイプの層間化合物から得られた膨張黒鉛は厚さ 200-300 μm 、巾 400 μm のバルーンで構成され、ドナータイプの層間化合物から得られたものは厚さが 20-50 μm 、巾 50 μm の多くの微小なバルーンによって構成されている。また、前者では積層した大きな領域が認められたのに対して、後者は小さな網面のみから構成されている。これら形態の相違はホスト黒鉛の黒鉛層間に挿入されたインターカレートの分布や量がアクセプタータイプとドナータイプで異なるためと

解釈された。

残留物質はアクセクタータイプとドナータイプの相違によるものではなく、 H_2SO_4 -GICからの膨張黒鉛にはS、 FeCl_3 -GICからの膨張黒鉛には Fe_2O_3 の微粒子と熱処理で分解せずに残った FeCl_3 -GICが、 Co-THF-GIC からの膨張黒鉛では金属Coの微粒子がそれぞれ検出された。しかし、 Na-THF-GIC 、 K-THF-GIC からの膨張黒鉛にはアルカリ金属の残留物は検出されなかった。

気相成長黒鉛繊維はその断面組織が年輪状の構造であるため、きわめて特異な膨張過程を示し、最終的に生成した膨張黒鉛はねじれたリボン状となり、しかも黒鉛層面はリボン表面にほぼ垂直に成っていることがわかった。リボンの厚さは $30\mu\text{m}$ 、幅が $400\mu\text{m}$ 程度で、また、リボンの一端には元の繊維の中心部分がほとんど膨張しないで残っていることも特徴的である。

[引用文献]

- [1] Inagaki M., Muramatsu K. and Maeda Y.: Synth. Met. 8, 335 (1983).
- [2] Beguin F., Setton R., Hamwi A. and Touzain P.: Mater. Sci. Eng. 40, 167 (1975).
- [3] Aoki K., Hirai T. and Yajima S.: J. Mat. Sci. 6, 140 (1971).
- [4] Maziere C., Coline G., Jegoudez J. and Setton R.: Carbon 13, 289 (1975).
- [5] Anderson S. H. and Chung D. D. L.: Carbon 22, 253 (1984).
- [6] Martin W. H. and Brocklehurst J. E.: Carbon 1, 133 (1964).

- [7] McKay S. F.: J. Appl. Phys. 35, 1992 (1964).
- [8] Melin J. and Herold A.: Carbon 13, 357 (1975).
- [9] Endo M., Koyama T. and Inagaki M.: Synth. Met. 3, 177 (1981).
- [10] Anderson S. H. and Chung D. D. L.: Synth. Met. 8, 343 (1983).
- [11] Jimnez-Gonzalez H., Speck J. S., Roth G. and Dresselhaus M. S., Carbon 24, 627 (1986).
- [12] Inagaki M.: J. Mat. Res., 4, 1560 (1989).
- [13] Wang Z. D. and Inagaki M.: Synth. Met. 26, 181 (1988).
- [14] Inagaki M., Muramatsu K., Maekawa K. and Tanabe Y.: Tanso 1985 [No. 123], 160 (1985).
- [15] Inagaki M., Shiwachi Y. and Maeda Y.: J. Chim. Phys. 84, 847 (1984).
- [16] 吉田 明, 菱山 幸宥: 炭素 1987 [No. 130], 110.

第 4 章 結 論

炭素材料のほとんどは 2 次元的で異方性の強い六角環網平面が積層してできた結晶子が構造の基本単位となっている。この結晶子の集り方（微細組織）やその微細組織の集合の仕方（集合組織）によって炭素材料の多様性が生じ、その性質や特性が決まるといわれている。この微細組織や集合組織の観察は、炭素材料の研究開発にとって重要な意味をもつ。それらの組織の観察手段として、比較的大きな試料の任意の場所を低倍率から高倍率に至るまで容易に観察できる走査電子顕微鏡の利用が考えられるが、形状や大まかな表面の状態を観察する程度で、走査電子顕微鏡による炭素材料の観察技術や試料作製技術は確立されていなかった。

そこで、本論文は走査電子顕微鏡による炭素材料の観察技術とその試料作製技術、および電子チャンネリングコントラスト効果の応用について検討した。また、種々の炭素材料におけるその技術の適応例について検討し、他のパラメータとの比較検討も行った。その結果、下記の結論を得ることができた。

1. 炭素材料の微細組織を観察するための試料調製は、液体窒素温度で試料をアセトンで包埋、固化し、アセトンと共に試料を破断する方法が有効であり、特に炭素繊維や黒鉛化の進んだ試料および形状の崩れやすい試料に有効であった。本研究で観察した試料中では炭素繊維の一部と高配向性黒鉛、膨張黒鉛、カプトン炭フィルムが上記方法による試料調製によって初めて微細組織を反映した破断面を得られた。また、黒鉛構造の未発達なガラス状炭素やエチレンターピッチコークス等は単純に室温で破断しただけで微細組織を反映した破断面が得られた。

2. 炭素材料の表面あるいは破断面を高忠実度観察する場合、低加速電圧を用いることが必要であり、その最適電圧値は2kVと決定された。また、走査電子顕微鏡による試料の長さや厚さおよび面積などの高精度の測定は、標準となるスケールや回折格子のレプリカと試料とを観察条件を変えことなく観察することが必要であることを示した。

3. 電子チャネルリングコントラスト効果を高配向性黒鉛に適応した結果、キッシュ黒鉛(KG)や高配向性熱分解黒鉛(HOPG)における電子チャネルリングパターン(ECP)の観察により黒鉛結晶の完全性や結晶方位が確認できた。また、HOPGにおいて試料傾斜したときのECPと電子チャネルリングコントラスト像(ECM)から、その結晶粒径や結晶方位分布を知ることができた。さらに、高配向性黒鉛フィルム(黒鉛化カプトンフィルム)においてもECMによる結晶粒の観察からおよその黒鉛化の程度を知ることができた。

4. 種々の炭素材料の破断面を高忠実度観察し、その炭素網面の配向状態や発達の状態などを検討した。

面配向組織を持つ高配向性黒鉛は連続的な平行縞が観察され、高温処理されたカプトン炭フィルムの断面にも平行縞の組織が観察されたが、その直線性や連続性は網面の配向状態や発達状態に対応することがわかった。

無配向組織を有しほとんど黒鉛化の進行しないガラス状炭素の破断面には粒状組織が観察され、その平均粒径は熱処理温度の上昇と共にわずかに増加した。

面配向と無配向組織の中間に位置するコークスの原料の1つであるエチレンタールピッチの水素化の効果と、その黒鉛化挙動について破断面の高忠実度観察して検討した結果、350~400℃の水素化処

理で組織の大きさや組織の状態に改善が見られ、その黒鉛化したコークスでは流れ状組織が観察された。

軸配向組織を有し、原料や製法の異なる種々の炭素繊維についてその断面組織や黒鉛化性および黒鉛化の程度の評価を行なった結果、PAN炭素繊維の断面には球状組織が観察されたが、炭素化時と黒鉛化時の延伸により網面の発達を促すことが明らかとなった。その条件によっては炭素繊維は黒鉛リボンと良く似た断面組織となった。等方性ピッチ系炭素繊維の断面においてはガラス状炭素のような組織が観察され3000℃処理でも断面組織はほとんど変化しなかった。また、本研究で観察したメソフェーズピッチ系炭素繊維(MPCF)における破断面組織は6種類の組織に分類された。そして、同じ原料ピッチから製造された断面組織の異なるMPCFは熱処理による組織の変化や黒鉛化性が異なり、直線的な配向の断面組織を持つものの方が熱処理により発達した組織になりやすいことがわかった。また、機械的性質の異なるMPCFの断面組織は相違があり、引張り弾性率の高いMPCFは面配向に近い断面組織を持ち、かなり黒鉛構造が発達していることがわかった。気相成長炭素繊維(VGCF)では年輪状断面組織は2200℃以上での熱処理後で黒鉛層面の成長に起因する変形が生じ、3000℃以上に処理されたVGCFの側面や表面によく発達した多角形の黒鉛が観察された。

膨張黒鉛の形態とその残留物質について検討した。天然黒鉛の層間化合物から生成した膨張黒鉛の外観は出発GICがアクセプタータイプであるかドナータイプであるかによって異なることが明らかとなった。また、残留物質はそれぞれの出発GICによってイオウ、鉄、コバルトなどが検出されたが、アルカリ金属は検出されなかった。気相成長黒鉛繊維の層間化合物から生成した膨張黒鉛は、きわめて特異な膨張過程を示し、最終的に生成した膨張黒鉛はめじれたりリボン状でリボンの一端には元の繊維の中心部分がほとんど膨張し

ないで残ることがわかった。

5. 高忠実度観察による組織と磁気抵抗測定およびX線回折測定の結果を比較することにより、その組織の黒鉛化の状態や配向状態を検討した。

高配向性黒鉛で観察された平行縞の組織は層面に対応するもので、その組織の連続性や直線性あるいは配向性などにより相対的に黒鉛化の程度や炭素網面の配向状態が示唆されることがわかった。

また、無配向組織のガラス状炭素で観察された粒状組織はX線回折と磁気抵抗測定の結果から小さな炭素網面を殻とした中空の粒状組織であることがわかった。、その粒状組織は高温の熱処理により多少成長する程度で黒鉛化は殆ど進行しないことがわかった。

高配向性黒鉛とガラス状炭素との中間的組織を持つエチレンタールピッチのコークスやその黒鉛化試料でも網面の発達の状態や配向の状態を走査電子顕微鏡の観察によって調べることができ、その結果と磁気抵抗との対応から相対的な黒鉛化の状態の変化を知ることができた。

炭素繊維の熱処理による網面の発達しやすさは原料、微細組織および生成条件によってまちまちであるが、気相成長炭素繊維が最もよく、等方性ピッチ系炭素繊維が最も悪かった。PAN系繊維では加熱・延伸により網面の発達が促される。メソフェーズピッチ系炭素繊維では断面微細組織によって網面の発達しやすさが異なり、断面内で直線的な微細組織を持つ切り欠きのあるラジアル構造のものが最も良かった。また、微細組織が平面配向的で網面が発達している炭素繊維は引張り弾性率が大きなものであることがわかった。

以上のように、本研究で提案した試料調製法と観察法を利用すれば様々な配向方式の炭素材料の形状、微細組織、相対的な黒鉛化状態、網面の発達状態などを調べることができることがわかった。

今後の課題

本研究では主に炭素材料のための走査電子顕微鏡観察と観察用試料作成技術およびその適用という観点から研究を進めてきた。その結果、それらの形状や組織の変化が磁気抵抗値やX線回折結果とよく対応することは見出せたが、一部を除き形状や組織の変化を定量化することができなかった。一般的に走査電子顕微鏡の画像を定量化するのは困難とされている。しかし、現在のコンピュータによる画像処理の進歩は目覚ましく、特にフーリエ変換による画像処理の技術には目を見張るものがある。そこで、今後の課題として画像処理技術を駆使して走査電子顕微鏡の観察結果を定量化し、他の物性値との対応を検討することが必要であると思われる。

研究業績目録

1. 論文(学位論文関係)

- (1) Y. Hishiyama, A. Yoshida, M. Inagaki: 「Microstructure of Carbon Spherules」
Carbon, Vol. 20, No. 1, pp79-84 (1982年2月公表)
- (2) Y. Hishiyama, A. Yoshida, Y. Kaburagi, Y. Sanada: 「Graphitization Behavior of Hydrogenated Ethylene Tar Pitch」,
Carbon, Vol. 21, No. 3, pp197-200 (1983年11月公表)
- (3) 菱山幸宥、吉田明: 「メソフェーズピッチ系炭素繊維の微細構造」
炭素, Vol. 1985 [No. 122], pp122-123 (昭和60年7月公表)
- (4) Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, A. Yoshida: 「Magnetoresistance and Preferred Orientation in Carbon Fibers」 Proceedings of International Symposium of Carbon Fibers, Sciences and New Applications, Toyohashi, pp21-51
(1984年11月公表)
- (5) 吉田明、菱山幸宥: 「炭素繊維の走査電子顕微鏡観察における最適加速電圧」
炭素, Vol. 1987 [No. 130], pp110-117 (昭和62年12月公表)
- (6) 吉田明、菱山幸宥: 「走査電子顕微鏡による炭素繊維の断面積測定」
炭素, Vol. 1988 [No. 132], pp25-31 (昭和63年1月公表)
- (7) Y. Hishiyama, S. Yasuda, A. Yoshida, M. Inagaki: 「Structure and Properties of Highly Crystallized Graphite Films Based on Polyimide Kapton」
J. Mater. Sci., Vol. 23, pp3272-3277 (1988年9月公表)
- (8) 吉田明、菱山幸宥: 「キッシュ黒鉛および高配向性熱分解黒鉛の走査電子顕微鏡による破断面観察」炭素, Vol. 137 [No. 1989], pp93-95 (平成1年4月公表)
- (9) A. Yoshida, Y. Hishiyama, M. Inagaki: 「Exfoliation of Vapor-Grown Graphite Fibers as Studied by Scanning Electron Microscope」
Carbon, Vol. 28, No. 4, pp539-543 (1989年5月公表)
- (10) M. Inagaki, N. Iwashita, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, A. Yoshida, A. Oberlin, K. Lafdi, S. Bonnamy, Y. Yamada: 「Studies on "Mesophase"-Pitch-Based Carbon Fibers: Part I: Structure and Textures」
炭素, Vol. 1991 [No. 147] pp57-65 (1991年4月公表)
- (11) A. Yoshida, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama: 「Microtexture and Magnetoresistance of Glass-like-Carbons」
Carbon, Vol. 29, No. 8, pp1107-1111 (1991年1月公表)
- (12) A. Yoshida, Y. Hishiyama, M. Inagaki: 「Exfoliated Graphite from Various

- Intercalation Compounds」Carbon, Vol. 29, No. 8, pp1227-1231 (1991年1月公表)
- (13) Y. Hishiyama, A. Yoshida, Y. Kaburagi, M. Inagaki: 「Formation of Pores in Carbonized Polyimide Film Kapton by High Temperature Heat Treatment」
Carbon, Vol. 30, No. 3, pp517-519 (1992年4月公表)
- (14) Y. Hishiyama, A. Yoshida, Y. Kaburagi, M. Inagaki: 「Graphite Films prepared from Carbonized Polyimide」
Carbon, Vol. 30, No. 3, pp333-337 (1992年4月公表)
- (15) A. Yoshida, Y. Hishiyama: 「Electron Channeling Effect on Highly Oriented Graphites / Size Evaluation and Orientation Mapping of Crystals」
J. Mater. Res., Vol. 7, No. 6, pp1400-1405 (1992年6月公表)
- (16) M. Inagaki, A. Yoshida, M. Sato, T. Takeichi, A. Yoshida, Y. Hishiyama: 「Effect of constraint during Imidization of Polyamic Acid Films on Graphitizability of Resultant carbon Films」
Carbon, Vol. 30, No. 6, pp903-905 (1992年7月公表)

2. 論文(その他)

- (1) 吉田明、楠木 裕、菱山幸宥: 「低温処理炭素のFT-IR」
炭素, Vol. 1985 [No. 126], pp104-107 (昭和61年1月公表)
- (2) M. Iwahashi, K. Itoh, K. Ohashima, T. Seimiya, A. Yoshida, K. Kobayashi, K. Takaoka: 「Hopping Phenomena of [1-¹⁴C] Octadecanoic Acid Molecules at the Surface of the Langmuir-Blodgett Film Regarded as an Externally Thin Crystal」
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 61, pp3061-3066 (1988年9月公表)
- (3) 吉田明: 「炭素材料評価技術—走査電子顕微鏡(SEM)—」
炭素, Vol. 1990 [No. 141], pp56-69 (平成2年2月公表)

3. 講演(学位論文関係)

- (1) 菱山幸宥、吉田明、真田雄三: 「水素処理したエチレンのバルクメソフェーズとそのコーキスの黒鉛化試料の破断面のSEM観察」学振117委員会資料117-159-B-1 (昭和55年5月)
- (2) 菱山幸宥、吉田明、真田雄三: 「高圧水添したバルクメソフェーズとその黒鉛化性」
第7回炭素材料学会年会要旨集 (昭和55年12月)
- (3) Y. Hishiyama, A. Yoshida, M. Inagaki: 「Microstructure of Carbon Spherules」
15th Biennial Conference on Carbon (1981年6月)
- (4) 吉田明、菱山幸宥: 「高分解能低加速走査電子顕微鏡によるセミコーキスの破断面」第10回炭素材料学会年会要旨集 (昭和58年12月)
- (5) 菱山幸宥、吉田明、遠藤守信: 「気相成長炭素繊維基板のmorphology」
学振117委員会資料117-180-B4 (昭和59年7月)

- (6) 吉田明、菱山幸宥：「メソフェーズピッチ系炭素繊維の微構造」
学振117委員会資料117-181-B1 (昭和59年9月)
- (7) 吉田明、菱山幸宥：「気相成長炭素繊維のmophology」
学振117委員会資料117-181-B2 (昭和59年9月)
- (8) 吉田明、菱山幸宥：「メソフェーズピッチ系炭素繊維の微構造 (II)」
学振117委員会資料117-182-B2 (昭和59年9月)
- (9) 菱山幸宥、吉田明、遠藤守信：「気相成長炭素繊維のポリゴニゼーション」
学振117委員会資料117-182-B1 (昭和59年11月)
- (10) 吉田明、菱山幸宥：「メソフェーズピッチ系炭素繊維の微構造」
第11回炭素材料学会年会要旨集 (昭和59年12月)
- (11) 菱山幸宥、吉田明：「炭素繊維の微細組織の走査電子顕微鏡による観察法」
学振117委員会資料117-183-B2 (昭和60年2月)
- (12) 菱山幸宥、吉田明、鎬木裕：「ラジアルタイプメソフェーズピッチ系炭素繊維の
微細構造と磁気抵抗」学振117委員会資料117-183-B3 (昭和60年2月)
吉田明、菱山幸宥：「走査電子顕微鏡における加速電圧と実効分解能の検討」
学振117委員会資料117-184-B4 (昭和60年4月)
- (13) A. Yoshida, Y. Hishiyama, M. Endou: 「Morphology of Heat-Treated Benzen-
Derived Carbon Fiber」 17th Biennial Conference on Carbon, (1985年6月)
- (14) 吉田明、菱山幸宥：「メソフェーズピッチ系炭素繊維の微構造 (III)」
学振117委員会資料117-186-B1 (昭和60年9月)
- (15) 吉田明、菱山幸宥：「メソフェーズピッチ系炭素繊維の微構造 (IV)」
学振117委員会資料117-186-B4 (昭和60年12月)
- (16) 吉田明、菱山幸宥：「メソフェーズピッチ系炭素繊維の微構造 (V)」
学振117委員会資料117-189-B2 (昭和61年4月)
- (17) 吉田明、菱山幸宥：「高分解能走査電子顕微鏡による炭素繊維の断面積測定」
第13回炭素材料学会年会要旨集 (昭和61年12月)
- (18) 菱山幸宥、吉田明、鎬木裕、稲垣道夫：「芳香族ポリイミドフィルム (カプトン)
炭の電気抵抗率、磁気抵抗、ホール係数」
学振117委員会資料117-194-B1 (昭和62年4月)
- (19) 吉田明、菱山幸宥：「黒鉛結晶のチャンネルリングパターンの観察」
学振117委員会資料117-194-B3 (昭和62年4月)
- (20) 菱山幸宥、吉田明、稲垣道夫：「カプトン炭から生成した黒鉛フィルムの表面構
造観察」学振117委員会資料117-195-B5 (昭和62年7月)
- (21) 吉田明、菱山幸宥：「高温処理した熱分解黒鉛、HOPG、キッシュ黒鉛の電子
チャンネルリングコントラスト像観察」学振117委員会資料117-196-B1 (昭和62年9月)
- (22) 菱山幸宥、安田悟、吉田明、稲垣道夫：「カプトン炭の電気抵抗率、ホール係数、

磁気抵抗」第14回炭素材料学会年会要旨集 (昭和62年12月)

吉田明、菱山幸宥 : 「走査電子顕微鏡による熱分解黒鉛の結晶粒の観察」

第14回炭素材料学会年会要旨集 (昭和62年12月)

(23) 菱山幸宥、吉田明、園部直弘、京谷隆、富田彰 : 「易黒鉛化性炭素の黒鉛過程における寸法効果」学振117委員会資料117-199-A2 (昭和63年4月)

(24) 吉田明、菱山幸宥 : 「キッシュ黒鉛およびHOPGの破断面の走査電子顕微鏡」学振117委員会資料117-200-B1 (昭和63年7月)

(25) 吉田明、菱山幸宥 : 「キッシュ黒鉛およびHOPGの破断面の走査電子顕微鏡」第15回炭素材料学会年会要旨集 (昭和63年12月)

(26) Y. Hishiyama, A. Yoshida, Y. Kaburagi : 「High Fidelity Observations Scanning Electron Microscope for Carbonaceous Materials」Indian Carbon Society, National Physical Laboratory (1989年4月)

(27) 吉田明、菱山幸宥、稲垣道夫 : 「気相成長炭素繊維のエクスフォリエーション」学振117委員会資料117-204-B3 (平成元年4月)

(28) 菱山幸宥、吉田明、鎬木 裕 : 「メソフェーズピッチ系炭素繊維の磁気抵抗と組織」学振117委員会資料117-205-B1 (平成元年4月)

(29) Y. Hishiyama, A. Yoshida : 「Structure and Txture of Mesophase-Pich-Based Carbon Fibers Based on Magnetoresistance Technqe and SEM observations」Groupe Francais d'Etude des Carbones, Conference on Pitch and Mesophasic Materials (1989年9月)

(30) 吉田明、菱山幸宥 : 「炭素および黒鉛の微細組織のSEM高忠実度観察ーガラス状炭素からキッシュ黒鉛まで」第16回炭素材料学会年会要旨 (平成元年12月)

(31) 菱山幸宥、吉田明、鎬木 裕 : 「ガラス状炭素の微細組織と磁気抵抗」学振117委員会資料117-209-B3 (平成元年4月)

(32) Y. Hishiyama, A. Yoshida, Y. Kaburagi : 「Studies on Mesophase-Pith-Based Carbon Fibers IV, Magetoresistance and Scanning Electron Microscopy」International Carbon Conference '90, PARIS (1990年2月)

(33) 吉田明、菱山幸宥 : 「ニードルコークスのポア壁組織 (I)」学振117委員会資料117-212-A2 (平成2年11月)

(34) Y. Hishiyama, A. Yoshida, Y. Kaburagi : 「Microtexture and Magneto-resistanceof Glass-like-Carbon」International Carbon Conference '90, TUKUBA (1990年12月)

(35) A. Yoshida, Y. Hishiyama : 「Elecrtion Channeling Contrast Imaging for Highy Oriented Graphites」International Carbon Conference '90, TUKUBA (1990年12月)

(36) 吉田明、菱山幸宥 : 「高配向性黒鉛の電子チャンネリングコントラスト効果」学振117委員会資料117-214-B2 (平成3年4月)

(37) 吉田明、菱山幸宥：「ニードルコークスポア壁組織のSEM観察」

第18回炭素材料学会年会要旨（平成3年12月）

(38) 吉田明、菱山幸宥：「黒鉛化度のパラメータとしての炭素材料の残留抵抗比」

学振117委員会資料117-219-B3（平成4年4月）

(39) 吉田明、菱山幸宥：「ニードルコークスのポア壁組織（II）」

学振117委員会資料117-219-C4（平成4年4月）

(40) Y. Kaburagi, A. Yoshida, Y. Hishiyama：「Galvanomagnetic Properties and

Microtexture of cellulose Carbon Film」International Carbon Conference

Carbon '92, Essen (1992年6月)

(41) Y. Hishiyama, A. Yoshida：「Structure of Pore Wall in Needle Coke as

studied by Scanning Electron Microscopy」International Carbon Conference

Carbon '92, Essen (1992年6月)

(42) Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, A. Yoshida, M. Inagaki：「Galvanomagnetic

Properties and Microtexture of cellulose Carbon Film」International Carbon

Conference Carbon '92, Essen (1992年6月)

(43) 吉田明、菱山幸宥：「ニードルコークスにおけるポア壁組織のSEM観察（II）」

第19回炭素材料学会年会要旨（平成4年12月）

(44) 菱山幸宥、吉田明、鍋木裕：「高温処理セルロースフィルム炭の組織と特性」

第19回炭素材料学会年会要旨（平成4年12月）

4. 講演（その他）

(1) 吉田明、清川貴男、堺孝夫、伊藤泰郎、高田達夫：「ポリエチレン蒸着膜の電気的安定性」昭和51年電気学会全国大会予稿集（昭和51年4月）

(2) 清川貴男、吉田明、堺孝夫、高田達夫：「高分子薄膜素子の製作と研究」

昭和51年電気学会全国大会予稿集（昭和51年4月）

(3) 古山雅章、吉田明、湯本雅恵、高田達夫、堺孝夫：「ポリエチレン蒸着薄膜の漏れ電流と雰囲気」昭和52年電気学会全国大会予稿集（昭和52年7月）

(4) 菱山幸宥、吉田明：「竹炭の構造観察」

学振117委員会資料117-146-A-6（昭和52年10月）

(5) 菱山幸宥、吉田明：「木炭の構造観察（I）」

学振117委員会資料117-147-A-6（昭和52年12月）

(6) 菱山幸宥、吉田明、高岡京：「竹炭の構造観察」

第4回炭素材料学会年会要旨集（昭和52年12月）

(7) 佐藤隆夫、山本佳司、高橋裕一、吉田明、菱山幸宥：「Cuの塩素焼純効果」

日本金属学会シンポジウム講演概要集（昭和53年10月）

(8) 佐藤隆夫、坂本功、高橋裕一、吉田明、菱山幸宥：「Cu-Fe合金のクラスター生成」

日本金属学会シンポジウム講演概要集 (昭和53年10月)

- (9) 吉田明、福本幸夫、伊藤泰郎、堺孝夫：「E S C Aによる絶縁物表面分析に必要な帯電効果の補正について」昭和54年電気学会全国大会予稿集 (昭和54年4月)
- (10) 吉田明、伊藤泰郎、佐藤一彦、赤沢直樹、大當周造、堺孝夫：「ポリエチレンの部分放電劣化試料の光電子分光法 (E S C A) による劣化状態の検出」
昭和54年電気学会全国大会予稿集 (昭和54年4月)
- (11) 吉田明、天崎敬三、伊藤泰郎、堺孝夫：「E S C Aによる絶縁物表面分析に必要な帯電効果の補正について (II)」昭和55年電気学会全国大会予稿集 (昭和55年4月)
- (12) 吉田明、大野昌章、斎木保、伊藤泰郎、堺孝夫：「ポリエチレンの短時間部分放電劣化試料のE S C Aによる劣化状態の検出」
昭和55年電気学会全国大会予稿集 (昭和55年4月)
- (13) 吉田明、湯本雅恵、伊藤泰郎、堺孝夫：「E S C Aによる絶縁物表面分析に必要な帯電効果の補正について (III)」昭和55年電気学会全国大会予稿集 (昭和56年3月)
- (14) 菱山幸宥、吉田明：「竹炭の多相黒鉛化 (I)」
学振117委員会資料117-162-A-2 (昭和55年11月)
- (15) 吉田明、菱山幸宥、稲垣道夫：「ポリエチレンの加圧炭化によって生成した球形炭素粒子の微構造」第7回炭素材料学会年会要旨集 (昭和55年12月)
- (16) 吉田明、菱山幸宥：「メソフェーズ小球体の赤外線吸収スペクトル」
学振117委員会資料117-163-C-1 (昭和56年2月)
- (17) 吉田明、菱山幸宥、稲垣道夫：「炭素小球体の構造解析」
学振117委員会資料117-165-A-2 (昭和56年7月)
- (18) 菱山幸宥、吉田明：「竹炭の黒鉛化 (II)」
学振117委員会資料117-166-A-6 (昭和56年9月)
- (19) 吉田明、菱山幸宥、稲垣道夫：「ポリエチレンの加圧炭化によって生成した炭素小球体の微構造 (II)」第8回炭素材料学会年会要旨集 (昭和56年12月)
- (20) 菱山幸宥、吉田明：「竹炭の多相黒鉛化」
第8回炭素材料学会年会要旨集 (昭和56年12月)
- (21) Y. Hishiyama, A. Yoshida：「Two Phase Graphitization in Charcoals」
International Symposium on Carbon, TOYOHASHI (1982年11月)
- (22) 吉田明、菱山幸宥：「易黒鉛化性低温処理炭素のF T - I R」
学振117委員会資料117-186-A1 (昭和60年9月)
- (23) 吉田明、菱山幸宥：「低温処理炭素のF T - I R」
第12回炭素材料学会年会要旨集 (昭和60年12月)
- (24) 菱山幸宥、鐙木裕、吉田明：「低温処理炭素の電気伝導」
第12回炭素材料学会年会要旨集 (昭和60年12月)
- (25) 吉田明、菱山幸宥、鐙木裕：「低温処理炭素の002 X線回折バンドの線幅と電子顕

微鏡002格子との対応」 学振117委員会資料117-188-A1 (昭和61年2月)

(26) Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, A. Yoshida: 「Electrical Conduction of Low-temperature-treated PVC Carbons」

CARBON'86 Baden-Baden (4th International Carbon Conference) (1986年7月)

(27) 菱山幸宥、吉田明: 「“バラの花”のお花炭のSEM観察」

学振117委員会資料117-192-B1 (昭和61年11月)

(28) 菱山幸宥、吉田明、園部直弘、京谷隆、富田彰: 「モンモリナイト層間で調整したポリアクリルニトリル炭の磁気抵抗」

第15回炭素材料学会年会要旨集 (昭和63年12月)

謝 辞

本研究を遂行し、論文を作成するにあたって終始懇切なるご指導をいただきました北海道大学教授、稲垣道夫博士には深く謝意を表し、お礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたって、広い視野から限らないご教示をいただきました北海道大学教授、真田雄三博士、同教授、小平紘平博士、同教授、高橋平七郎博士、および同助教授、嶋田志郎博士に心から感謝致します。

本研究の殆どは武蔵工業大学、機器分析室（旧電子顕微鏡室）で行われたもので、研究、論文作成において直接ご指導いただきました武蔵工業大学教授、機器分析室管理運営委員会前委員長、菱山幸宥博士に心から感謝し、お礼申し上げます。また、武蔵工業大学助教授、機器分析室主任委員、鍋木裕博士には磁気抵抗に関するご指導をいただきましたことに心からお礼申し上げます。

本研究を遂行中、終始温かい目で見守り、支援して下さいました武蔵工業大学学長、古浜庄一博士、同前学長、故石川薫博士、同教授、機器分析室管理運営委員会委員長、松本誠臣博士、同教授、電子顕微鏡室管理運営委員会元委員長、堺孝夫博士、同教授、電子顕微鏡室管理運営委員会元前主任委員、伊藤泰郎博士、浅見克敏博士、同助教授、機器分析室管理運営委員会元主任委員、湯本雅恵博士、湯浅栄二博士、斧昭雄博士および同管理運営委員会委員の皆様には深く感謝の意を表し、お礼申し上げます。

本研究において膨張黒鉛を作成して頂いた豊橋技術科学大学、修士（昭和61年当時）、峰英規氏に心から感謝致します。また、観察試料を提供して頂きました、興亜石油（株）、日本鋼管（株）、神戸製鋼（株）、クレハ（株）に感謝致します。

本研究の一部において電界放射型走査電子顕微鏡とインレンズタイプ電界放射型走査電子顕微鏡を使用させて頂きました、日本電子（株）と日立計測エンジニアリング（株）および日製産業（株）に感謝致します。

本研究で使用した走査電子顕微鏡、X線回折装置、光電子分光分析装置は文部省私学研究施設設備等補助金で購入された機器であり、これら機器の購入、維持管理において多大なご支援をいただいた武蔵工業大学事務局長、中村茂夫氏、前事務局長、中山四郎氏、同総務部次長、吉村俊夫氏、および管理課の皆様に感謝し、お礼申し上げます。

本研究を遂行している間、同僚として武蔵工業大学機器分析室を直接運営し、心強い援助をして頂いた新藤恵美技士補、元技術員、土屋恵子氏（旧姓海川）に深く謝意を表し、お礼申し上げます。

