—新しく炭素材料実験を始める人のために—

CVI法による炭素系複合材料の作製

Preparation of carbon-based composite materials using chemical vapor infiltration

大澤善美♦

Yoshimi Ohzawa♦

1. はじめに

CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学蒸着) 法は、気相原料を高温の基材表面へ導き、そこで化学反応を経て固相薄膜を析出させる方法であり、エレクトロニクス分野での機能性薄膜の作製法や、工具、金型への耐磨耗膜のコーティング法として広く使用されている^{1), 2)}。また、薄膜コーティングばかりでなく、高強度耐熱化合物であるウイスキーの製造など、いくつかの分野では素材合成法として重要な地位を占めている。炭素材料の分野でも、熱分解炭素(膜状)や気相成長炭素繊維の合成、アセチレンブラックの製造などに利用されている。また、ダイヤモンドやダイヤモンドライクカーボン、カーボンマイクロコイル、カーボンナノチューブ、B/C/N系化合物などの合成や鋳型炭素化プロセスでの利用など、新しい炭素材料の研究における合成法の1つとして適用されている。

CVI (Chemical Vapor Infiltration, 化学気相含浸) 法もCVD法の一分野であり、主に、炭素繊維強化炭素(C/Cコンポジット)やSiC繊維強化SiCなど、無機マトリックスを耐熱繊維で強化した繊維強化耐熱複合材料の作製法として開発が進められてきた。ここでは、CVI法の定義、特徴、種類、装置やCVI条件について概説し、特に、ガス圧力を周期的に変動させるパルスCVI法について詳説する。また、C/Cコンポジットの作製のみでなく、耐熱フィルター用多孔質体やリチウムイオン二次電池電極などの新しい作製法としてパルスCVI法を適用した例について解説する。

2. CVI法の定義、特徴、装置と種類

2.1 CVI法の定義と特徴

CVI法は多孔質体内部の空隙に原料ガスを流し、化学反応を経て固相マトリックスを析出、充填させる方法として定義される。図1は繊維強化耐熱複合材料の作製を例にしたCVIプロセスの概念図を示したものである。炭素繊維やSiC繊維で作製したプリフォーム(仮成形体)内部の繊維間空隙に原料ガスを浸透させ、繊維表面上で炭素やSiCなどを析出させることで固相マトリックスを充填し繊維強化耐熱複合材料を得る。図2に、CVI法で合成した繊維強化複合材料の例として、C/Cコンポジットの断面SEM写真を示した。炭素繊維間の空隙に層状構造の熱分解炭素が充填されている様子を示している。なお、CVI法による繊維強化耐熱

図1 CVIプロセスの概念図

図2 CVI法で作製したC/Cコンポジットの断面SEM写真

複合材料の報告例についてはSugiyama³⁾やGolecki⁴⁾の総説などにまとめられている。

♦ Corresponding Author, E-mail: ohzawa@aitech.ac.jp

愛知工業大学工学部応用化学科: 〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology: 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota, Aichi 470-0392, Japan

(平成 18 年 2 月 28 日受理, 平成 18 年 3 月 2 日採択)

繊維強化耐熱複合材料の作製法として適用した場合のCVI法の特徴として以下の点が挙げられる。

- (1) Near-net-shape 成形, つまり最終製品の形状に極力近い形状の成形体を得ることが可能であるため, 機械加工が低減できる。
- (2) 処理温度が低く, また, 成形時に加圧が不要なので, 繊維の劣化や損傷が少ない。
- (3) 気相から直接マトリックスを析出させるため, 高純度のマトリックスが得られる。
- (4) 強化材やマトリックスの選択肢が多い。

一方, 典型的なCVI法の問題点は, 成形体の作製に数日から数週間の長時間を要する点, プリフォーム内部の細孔のサイズにバラつきがある場合, 大きな空隙はマトリックスの充填が不十分のまま残存する点などがあり, 2.3節で述べるように種々の改良が試みられている。

2.2 CVI法の装置

図3に典型的なCVI装置の模式図を示した。装置の構成は大別すると, 原料ガス供給部, 反応部, 真空排気部の3つの部分に分けることができる。このうち原料ガス供給部と真空排気部は通常のCVD装置と基本的には同じである。原料ガス供給部において, 室温でガス状の原料を, 別々のボンベからレギュレータ(調圧器)で減圧し装置に導入する。その後, 流量計で流量を調整し, 所定濃度に混合して反応部に供給する。ただし, 原料ガスどうしが室温で反応する場合は, 反応部基質近傍まで別々に導入する工夫が必要である。室温で液体の原料は, 飽和器(図4)を用いて, 適当なキャリアガス(H_2 , N_2 , Ar など)を通じてバブリングさせることで飽和させて系内に供することができる。飽和器は一定温度に保持されるが, 室温より高温の場合は, 反応部に導入するまで配管を加熱する必要がある。配管材料はステンレスが一般的で

あるが, 自作装置ではガラス管も用いられている。通常, CVD/CVI系は湿気を嫌うため, 処理をしていないときも, Ar や N_2 などのガスでパージするなどの工夫もなされている。

真空排気部については, 常圧の条件でCVI処理を行うなど真空ポンプが必要ない場合もあるが, 減圧条件で実験を行う場合は油回転ポンプなどの真空ポンプを組み込む必要がある。圧力の調整は市販の装置では自動圧力制御装置が設置されており便利であるが, 手動でニードルバルブを開閉することで調整する方式や, 排気ラインに N_2 ガスを導入する方式などでも可能である。CVD/CVI処理後の副生成ガスには有害物質が含まれる場合が多く, これらを除去するため, 冷却トラップやフィルターが設置されている。ただし, ガス種によっては安全上一定濃度以下に抑える必要があるものもあり, この場合は冷却トラップでの濃縮除去は利用できない。例えば, シリコン成膜用のシランガスは, 濃度を1%程度(爆発限界)以下に抑える必要があり, 液体窒素トラップで濃縮すると危険である。また, 真空ポンプ後の排ガスには有害ガスが残存する場合も多く, このような場合はスクラバーや吸着塔などで処理されている。

反応部であるが, ここの構造は合成する材料の特性に大きく影響するため, 各研究者によって種々の工夫がなされている。いくつかの例について, 2.3節, 3.2節で後述する。一般的には, 抵抗発熱体を用いた管状の電気炉の中に, 基質を入れた反応容器をセットして加熱するホットウォール型の加熱方式が用いられている。特殊な方式として, 高周波誘導加熱により基質のみを加熱するコールドウォール型もある。

CVD/CVI装置は, 研究室レベルで数cmサイズの試料の合成を行うものなら, 多少のガス配管の知識があれば自作することが可能である。読者の中には, ガス置換が可能な管状炉を用いて炭素化

図3 典型的なCVI装置の模式図

1. 減圧器, 2. 流量計, 3. ニードルバルブ, 4. コック, 5. 飽和器, 6. 圧力計, 7. 反応炉, 8. 加熱・温度調節器, 9. トラップ, 10. 圧力調節器, 11. 真空ポンプ

図4 ガス飽和器の外観写真

図5 市販CVI装置の外観写真

図6 各種CVI法の基本原理の概念図

や無機材料合成の実験を行った経験のある方も多いと思う。また、管状炭素化炉を自作された方もおられるだろう。このような装置をベースに改良を行うことでCVD/CVI装置として利用可能である。一方、より大きな試料の処理を行う場合は、安全上、図5の写真に示したような市販のCVI装置⁵⁾を購入するほうがよいと考える。ただし、処理の目的や合成する材料の種類などを考慮しながら、メーカーと入念に打ち合わせをして仕様を決定することが重要である。

2.3 CVI法の種類

CVI法として、図6の基本原理の概念図に示したように、種々の方法が提案されている⁶⁾。基本的には温度条件と圧力条件の設定方法により分類されている。温度については、等温にする場合とプリフォーム内に温度勾配を設ける場合がある。圧力については、等圧の場合と、圧力勾配を利用してプリフォーム内にガスを強制的に流す方式、および圧力を周期的に変動させる場合に

図7 ICVI装置反応部の概略図

図8 FCVI装置反応部の概略図

分けられる。これらのうち、等温・等圧条件下で処理を行うICVI (isothermal and isobaric CVD, 等温・等圧CVD) と、温度勾配を設けさらにガスを強制的に流すFCVI (Forced CVD, 強制CVD) に関する報告が多く、以下に紹介する。なお、著者らが検討を進めている、圧力を周期的に変動させるPCVI (Pressure-pulsed CVD, パルスCVD) については、次章で解説する。

2.3.1 ICVI法

ICVI法は、反応系を等温 (isothermal)・等圧 (isobaric) の条件に保持してCVD処理を行う方法である。図7は、ICVI装置反応部の概略図で、最終製品と同寸法、同形状のプリフォーム内に原料ガスを浸入させ、マトリックスを充填するものである⁷⁾。この方法は、装置が簡単で、大型複雑形状のプリフォームを処理するのに適している。反応炉には通常のCVDでよく用いられている外熱式の管状炉を利用することも可能である。ICVI法の問題点として、プリフォーム内へのガスの進入がもっぱら拡散によっているため、通常、処理に長時間を要する点が挙げられる。また、プリフォーム深部へのガス通路を再生するため、しばしばCVDを中断して表面を研磨する必要がある、このような処理を行ってもプリフォーム深部でのマトリックス充填は不十分な場合が多い。

2.3.2 FCVI法

FCVI法は、ICVI法の欠点である処理時間が長い点を改良するために提案された手法で、プリフォーム厚さ方向に大きな温度勾配と圧力勾配をつけ、強制的に (forced) CVI処理を行うものである。図8に、FCVI装置反応部の概略図を示す⁸⁾。プリフォーム支持ホルダーにSiC繊維を詰め、プリフォーム上部を1200℃に加熱し、下部を700～1000℃に冷却しながら、下部から $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ ガスを導入する。SiCは高温の上部から析出し始め、空孔を閉塞させる。空孔の閉塞に伴い、上部雰囲気減圧、ガス入口圧を高め、プリフォーム周縁部の側道から強制的にガスを排出させている。繊維強化SiCの合成以外にも、C/Cコンポジットの合成に適用した報告もある⁹⁾。FCVI法では、大きな温度勾配を設け、さらにガスを強制的に流すため、処理時間は大幅に短縮されている。しかし、詰められた繊維間にガスを均一に流すために、プリフォームは円柱とか角柱のような単純形状に限られ、複雑な形状の最終製品を得るには機械加工を必要とする。さらに、大きな圧力勾配を設けるためには、プリフォームごとに支持ホルダーおよびガス導入管が必要で、大量生産には難がある。また、析出温度が頂部と底部で300℃以上も違うため、結晶組織や化学組成の異なるマトリックスが析出する可能性が高い点も問題点と考えられる。

3. パルスCVI法

3.1 パルスCVI法の原理

1970年、Beatyらは、増殖炉用黒鉛をHe不透過性にするため、黒鉛を入れた反応炉を750～950℃に加熱し、0.5～1秒の真空引き

図9 パルスCVI装置反応部の概略図と反応容器内の圧力変化の模式図

の後、ブタジエンを0.15MPaまで充填し、7.5～60秒の保持の後、再び真空に移る操作を2～30時間繰り返し、He透過性を百万分の一に減少させている¹⁰⁾。また、1976年、Bryantは、長尺の下地上に均一厚み、均一組成、均一組織のTa-W合金を析出させるため、 $\text{TaCl}_5\text{-WCl}_6\text{-H}_2$ 系から、Beatyらと同様の操作で処理をし、均一蒸着に成功している¹¹⁾。Bryantは、本手法を、通常の流通方式のCVD法とは区別し、パルスCVD法と名付けている。流通系のCVDでは、ガス流の上流部と下流部で各種の不均一が起きるが、パルスCVD法では、原料ガスが瞬間的に導入されるため、全容器にわたって均一な雰囲気となり、均一蒸着が可能となる。

Sugiyamaらは、パルスCVD法の操作をCVIの目的に適用し、パルスCVI法と命名した¹²⁾。図9に典型的パルスCVI装置反応部の概略図と反応容器内の圧力変化の模式図を示す。容器内が真空引きされた後、原料ガスが瞬間的に導入される。ここで析出のため所定の時間保持したのち (保持時間)、再度容器内を真空引きする。この一連の操作を1パルスとしてサイクルを繰り返すものである。

3.2 パルスCVI法の装置

図10に自作のパルスCVI装置の外観写真を、図11に反応容器と反応炉周辺部の拡大写真を示した。原料ガス供給部と真空排気部は、2.2節で述べた通常のCVD/CVI装置と基本的には同じである。調圧器、流量計やコック類の間の配管にはガラス管を利用している。簡単なガラス細工のテクニックがあると配管が容易になる。反応部前には、比較的容量の大きいリザーバータンクを設けてある (図9)。真空の反応容器内に原料ガスを瞬間的に導入する際の、ガス供給部の圧力変動を緩和するためである。

真空排気などでロータリーポンプを扱ったことのある読者なら経験があると思うが、腐食性ガスを吸引したままメンテナンスを怠ると短期間で故障に至ることもしばしば起きる。著者らはやや高価ではあるが (約70万円/台)、耐食性に優れ、経験の浅い者でも分解・清掃ができる、アルカテル社のケミカル仕様のポンプを使用している。

反応容器には図11 (a) に示したような石英製の反応管を用い

図10 自作パルスCVI装置の外観写真

(a) 石英製反応管

(b) 反応炉周辺部

(c) 電磁弁制御用タイマー

図11 パルスCVD装置主要部品の外観写真

ている。外管にそれよりやや径の細い内管を挿入する二重管形式にしてある。反応管内部のデッドスペースを小さくし真空引き時間を短縮するため、原料ガスの収率の向上のための工夫である。石英容器の場合、温度は1100℃程度まで使用可能である。それ以上の温度では適当なセラミックス管の利用が必要である。反応管の加熱は、抵抗発熱体（エレマ発熱体）を用いた倒立型の外熱炉で行っている。倒立炉を利用するのは、導入ガスの予熱を抑制するためである。著者らの経験では、予熱が不十分な原料ガスを導入したほうが効果的なパルスCVD処理が可能である。圧力パルスの制御は、図11(b)に示したような電磁弁を、吸気側と排気側に設け、図11(c)に示したようなタイマーで時間を制御しながら開閉することで行っている。もちろん、電磁弁の開閉はコンピュータによって制御することも可能であろう。研究室レベルの小型装置の場合、排気時間は1秒、吸気時間は0.1秒程度で可能である。反応保持時間は検討すべきCVD条件の1つになるが、標準的には0.5～2秒程度であり、したがって1パルス当たり2秒程度、1万パルスで6時間程度の処理時間となる。

3.3 パルスCVD法の特徴

パルスCVD法の特徴を以下に記す。

- (1) 原理的にプリフォームの形状の自由度が高く、Near-net-shape成形が可能である。

図12 多孔質炭素へのSiCのパルスCVDプロセスにおけるパルス数と充填領域との関係

原料ガス、6% $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ ；温度、1000℃；保持時間2秒；パルス数、(a) 1000、(b) 2000、(c) 10000

- (2) ICVD法では、原料ガスがプリフォーム内からの副生成ガス流に逆らって拡散する必要があり、処理時間が長くなる一因となっていたが、パルスCVD法では、プリフォーム空孔内部の副生成ガスが真空引きによって強制的に排除されるため、ICVD法より迅速なマトリックス充填が可能となる。

- (3) 真空引きされた空孔内に原料ガスが瞬間的に導入されるので、プリフォーム深部の微細な空孔へも充填が期待できる。

図12は、孔径0.2～0.5μmの開孔を有する多孔質炭素（Poco社製、CZR-1）をモデル基質として用い、多孔質基質内の細孔への $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系からのSiCマトリックスの充填挙動を示した写真（EPMA Si像）である¹³⁾。SiCの充填は、基質の厚みの中心部から始まり（写真(a)）、パルス数の増加とともに、中心部から表層部に向かって進行していることがわかる（写真(b)）。10000パルス後では、基質の厚さ方向全域にわたり、SiCが析出していることがわかる（写真(c)）。このように基質の中心から析出が起きるのは、予熱されないまま反応容器内に瞬間導入された原料ガスによる基質の外表面の冷却によるものと考えている。

以上のように、パルスCVD法は、最適条件下ではサブミクロンサイズの細孔を比較的迅速かつ均一に充填可能であるが、ICVD法同様、プリフォーム内部の細孔のサイズにバラつきがある場合、大きな空隙はマトリックスの充填が不十分のまま残存する。また、ICVD法に比較すると装置、特に反応部がやや複雑である。

4. CVD条件とC/Cコンポジット作製の実験

4.1 CVD条件と熱分解炭素の充填

CVD/CVIプロセスにおける素過程と制御する必要のある因子を図13に示した²⁾。高温に保持された基質の近傍（境界層）に到達した原料ガスは、基質の外表面に向かって気相拡散する。その

素過程

- (a) 気相拡散
- (b) 気相反応
 - ガス相互の反応
 - 中間体形成
 - 分解、重合反応など
- (c) 細孔内拡散
- (d) 析出面への吸着、核生成、成長
- (e) 副生成ガスの拡散

CVD/CVI因子

- ・ ガスの導入方法、流量、線速度、流型（層流・乱流）、滞留時間
- ・ ガスの種類、濃度
- ・ 雰囲気温度とその勾配
- ・ 全圧、分圧
- ・ 多孔質基質の空隙率、孔径、分布
- ・ 基質の加熱方法と析出温度
- ・ 基質種類、表面性状

図13 CVD/CVIプロセスにおける素過程と因子

際、一般に中間体形成などの気相反応が起きる。通常のCVDの場合は、基質外表面への吸着が起き、核生成、結晶成長を経て基質上への成膜がなされる。一方、CVIプロセスでは多孔質基質、例えば炭素繊維プリフォームの繊維間空隙内への拡散が起き、プリフォーム内の繊維表面が成膜され、これが成長してマトリックスの充填となる。CVD/CVIプロセスで制御しなければならない因子はかなり多いが、特に重要と考えられるのは、原料ガスの種類、濃度や流量、炉内の圧力、反応温度などである。

CVIの場合は、上で述べた因子のほかに、多孔質基質の空隙率、孔径とその分布がマトリックスの充填挙動に大きく影響する。市販の炭素繊維の束、あるいはそれを二次元に織った織布を接着して繊維プリフォームを作製すると繊維束間や織布間に100 μ m以上の大きな空隙が残存し、CVI法でこのような空隙を充填するのは非常に困難である。著者らは以前、大きな空隙を残さないような次のような方法でプリフォームを作製したことがある。まず、炭素粉体（東洋炭素製、平均粒径10 μ m）もしくはSiC粉末（昭和電工製、平均粒径5 μ m）をエタノール溶液に分散させ、フェノール樹脂前駆体（大日本インク製、Phenolite #3000）をバインダーとして加えた（粉体に対し30wt%）スラリーを調整し、このスラリーを二次元織り炭素織布（東レ製M-40高弾性PAN系炭素繊維、繊維束当たりのフィラメント数：1000）の両側に塗布した。次に、織布を積層し、プレスし、室温で24時間乾燥させた。続いて、Ar流中で、1000 $^{\circ}$ Cで4時間仮焼し、35 $\times$ 10 $\times$ 1.2mm³のサイズに機械加工した。作製したプリフォームの初期空隙率は約30%で、繊維体積含有率は約48%であった。

さて、ICVI法では、フォーム表層部でのマトリックスの析出により、内部へのガス拡散経路が閉塞するのを避けるため、反応温

図14 多孔質炭素内部への炭素析出量に対する保持時間の影響
原料ガス、3% C₆H₆-53% H₂-44% N₂；パルス数、(a) 1000

度を析出下限近くに設定し、極端な反応律速条件下で実験を行ったほうが、通常、高いマトリックス充填率を得ることができる。熱分解炭素の析出でよく使われる原料ガス系で、成長が顕著になる温度は以下のようなものである。

(1) CH₄-H₂：1050 $^{\circ}$ C, (2) C₆H₆-H₂：1000 $^{\circ}$ C, (3) C₃H₈-H₂：900 $^{\circ}$ C
析出速度は希釈ガスの種類にも影響され、反応生成物であるH₂の代わりにN₂を用いると、成長が顕著になる温度は50～100 $^{\circ}$ Cほど低温側にシフトする。また、原料ガス濃度は、通常、高濃度ほど析出速度が速くなる。しかし、極端に濃度が高いと、気相でのタールやススの生成が顕著になり、膜質に影響を及ぼすだけでなく、装置ガス経路の閉塞などのトラブルが起きやすくなる。著者らはCH₄系では50%以下、C₆H₆系では8%以下、C₃H₈系では30%以下で実験を行っている。炉内圧力について、ICVIの場合は、拡散によるガス浸透と、プリフォーム内部からの副生成ガス流の排出を促進するため、数kPa以下の減圧条件が選ばれる場合が多い。

FCVI法では、プリフォーム内に原料ガスを強制的に流通させるのでガス拡散の影響は小さくなる。熱分解炭素の充填挙動に最も影響を与えるのは、プリフォーム内部の温度勾配差と考えられる。例えば、50% C₃H₆-H₂からのFCVIプロセスでは、高温部1200 $^{\circ}$ C、低温部850 $^{\circ}$ Cで高い充填率と原料ガス利用効率が見られるという報告がある⁹⁾。なお、Goleckiの総説には、C/Cコンポジットを含めた繊維強化耐熱複合材料のCVI法による合成例がまとめられている⁴⁾。

パルスCVI法では、プリフォーム空孔内部の副生成ガスが真空引きによって強制的に排除され、新鮮な原料ガスが速やかに充填されるので、ガス拡散の影響は小さい。3.3節で述べたように、予熱されていない原料ガスが、多孔質基質外表面を冷却するので、基質深部からの均一充填も期待できる。その際、析出温度はICVI法と同様、用いる原料ガスの析出下限温度付近に設定するのが効果的である。パルスCVI法で析出温度以外に充填挙動に影響を与える因子として、反応ガスの保持時間がある。図14は、3% C₆H₆-53% H₂-44% N₂系から多孔質炭素CZR-1に充填を行った場合の、保持時間と1000パルス後の析出量との関係を示したものである¹⁴⁾。1025 $^{\circ}$ C以下では、保持時間10秒まで析出量は増加

しているが、1050℃では、5秒以上で析出量はほぼ一定となり、また、1100℃では、2秒以上ではほぼ一定となり、飽和に達していることがわかる。析出量の飽和は、プリフォーム内部に浸透した原料ガスがすべて反応を完結していることを意味し、このような条件では、プリフォーム外表面への膜生成が顕著になり、プリフォーム内部へのガス浸入を阻害するため、CVIの目的には好ましくない。したがって、保持時間は、少なくとも析出量が飽和に達するより短く設定する必要がある。

4.2 CVI条件と熱分解炭素の組織

CVD法で基質上に成長する熱分解炭素の組織は、基質表面に対する網面の配向が良好で異方性の強い層状 (laminar) 組織や網面の配向が無秩序な等方性 (isotropic) 組織まで見られ多様である。どのような組織をもった熱分解炭素が成長するかは、CVD

図15 二次元炭素繊維/SiC プリフォームに熱分解炭素の脉冲CVI処理を行った試料の断面SEM写真
CVI条件

(a)：原料ガス、3% C₆H₆-53% H₂-44% N₂；温度、1050℃；保持時間0.5秒；パルス数、50000

(b)：原料ガス、50% CH₄-N₂；温度、1100℃；保持時間0.5秒；パルス数、40000

(c)：原料ガス、50% CH₄-H₂；温度、1150℃；保持時間0.5秒；パルス数、50000

条件に依存し複雑であるが、いくつかの知見が成書¹⁵⁾に紹介されており、CVIの実験を行うにおいても大変参考になると思う。CVDもしくはCVIで作製されるC/Cコンポジットの熱的特性や機械的特性などは、マトリックスの組織にも強く影響されるので、CVD/CVI条件を変えることによる組織の制御は精力的に研究が行われてきた¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。著者らは、パルスCVI法で、C₆H₆-H₂-N₂系、およびCH₄-H₂-N₂系を原料ガス系として用いたC/Cコンポジット作製の実験で、熱分解炭素の組織について検討したことがある^{14), 19)}。図15に、各ガス系から析出した熱分解炭素の断面SEM写真を示した。C₆H₆を原料ガスに用いた場合、層状構造の発達が見られる。CH₄を用いた場合は、N₂で希釈すると層状構造の発達が見られるが、H₂で希釈すると見られなくなる。Liebermanらは、炭素析出の気相前駆体として、ベンゼンに代表される芳香族系と、アセチレン系の2種類を考慮し、気相平衡下のガス組成を熱力学的に計算して、気相中に前者が多い場合、層状組織をもつ炭素が、後者が多い場合、等方性組織の炭素が析出するというモデルを提唱している²⁰⁾。そこで、1100℃での50% CH₄-N₂系と、1150℃での50% CH₄-H₂系に対し、次の気相反応のみを考慮して、気相平衡下でのベンゼン/アセチレン比 (C₆H₆/C₂H₂比) を計算した。

その結果、CH₄-N₂系では、C₆H₆/C₂H₂比は47となり、ベンゼンのモル分率がアセチレンよりかなり高く、一方、CH₄-H₂系では、C₆H₆/C₂H₂比は4であり、両者のモル分率は比較的近いことがわかった。以上の結果はLiebermanらのモデルから予想される結果と傾向が一致しているように思われる。しかし、CVD/CVI条件と組織の関係に対し、普遍的な条件を決めることはかなり困難なものと考えられる。気相からの炭素の成長は、非平衡状態からの析出が支配的になる場合も多く、また、速度論的な因子も検討しなければならない²¹⁾。さらには、原料ガス種、圧力、温度などの条件のほかに、反応炉の形状も膜の性状に大きく影響する。CVD/CVIによる合成実験の場合も、多くの実験データの蓄積の上で考察することが重要なことは言うまでもない。

5. パルスCVI法による炭素系複合材料の作製実験

ここまで述べたように、CVI法はC/Cコンポジットなど繊維強化耐熱複合材料の合成法として開発が進められてきたが、繊維プリフォームの緻密化以外にも、多孔質バルクや粉体プリフォームの緻密化を目的に、例えば、SiC粉体プリフォームへSiCを充填した例¹³⁾や、耐熱フィルター用多孔質セラミックスを作製した例²²⁾などが報告されており、繊維強化耐熱複合材料以外の材料の合成法としての展開も期待できる。以下では、パルスCVI法を、耐熱フィルター用C/SiC多孔質体やリチウムイオン二次電池用炭素負極の新しい作製法として適用した例について解説する。

5.1 高通気性C/SiC多孔質体の作製

耐熱セラミックスフィルターは、ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質の除去、あるいは石炭ガス化複合発電での高温集塵などにおけるキーテクノロジーとして開発が進められ、その

表1 各種炭素化繊維プリフォームから得られた試料の諸特性

プリフォーム	パルス数 ^{a)}	初期空隙率(%)	処理後空隙率(%)	平均孔径(μm)	圧力損失 ^{b)} (kPa)	曲げ強度(MPa)
綿布	15000	95	83	27	2.5	—
脱脂綿						
H-Type	15000	90	84	9	10	16
L-Type	50000	97	84	30	1.4	10
ろ紙短繊維						
H-Type	5000	88	82	6	11.5	5
L-Type	20000	93	82	16	5.7	3

a) CVI条件：原料ガス、 $\text{SiCl}_4(4\%)-\text{CH}_4(4\%)-\text{H}_2$ ；温度 1100°C b) 試料長さ5mm, 線流速 1ms^{-1} での値

一部は実用化されている。多孔質セラミックス成形体をフィルターとして応用する場合、低圧力損失特性、つまり高い通気性を得るために、成形体の嵩密度を小さくし、空隙率を大きくすることが望まれる。しかし、通常のセラミックス成形法では、成形体の強度の点から、嵩密度の低減には限界がある。

さて、CVI法による耐熱複合材料の作製においては、できるだけ緻密にマトリックスを充填することに主眼が置かれているが、このプロセスにおいて、高い空隙率を有するプリフォームを選定し、その細孔内壁に、マトリックス膜が適当な厚さ析出した段階で充填を終了することで、適度な強度を有しながら、高通気性の多孔質成形体の作製を試みた^{23), 24)}。

高い空隙率を有するプリフォームとして、著者らは、綿布や紙繊維などを炭素化したものを用いた。この炭素化繊維プリフォームの作製方法は次のとおりである。なお、便宜上、用いた繊維プリフォームを、その原料繊維の種類から、綿布炭素化物、脱脂綿炭素化物、ろ紙短繊維炭素化物プリフォームと呼ぶこととする。綿布炭素化物、および脱脂綿H-typeプリフォームは、市販綿布(フランネル)、および水に浸した脱脂綿を、ロール状にきつく巻き成型した。脱脂綿L-typeはシート状脱脂綿をそのまま用いた。また、ろ紙短繊維プリフォームは、市販ろ紙粉末(東洋濾紙製)に水を加えスラリー状にしたものを、ガラス管に充填しプレスすることで成型した。これら成型物を乾燥後、Ar中、 1000°C で、4時間保持し炭素化した。充填するマトリックスとしては、耐酸化性の観点からSiCとした。原料ガス濃度、温度、保持時間は、それぞれ $\text{SiCl}_4(4\%)-\text{CH}_4(4\%)-\text{H}_2$ 、 1100°C 、0.5秒とした。

図16には、各プリフォームから合成したC/SiC多孔質試料のSEM写真を示した。各試料とも繊維がお互いに絡み合った構造であることがわかる。綿布の場合では、繊維束が織ってあるため繊維の配向に規則性が見られるが、脱脂綿、およびろ紙短繊維の場合は、その配向はランダムである。繊維断面の拡大写真(d)より、SiC薄膜が、炭素化繊維の表面を取り巻くように析出していることがわかる。表1には、各試料の空隙率、平均孔径、圧力損失、および曲げ強度の値を示した。プリフォームの種類とCVI処理のパルス数(処理時間に対応)を変えることで、孔径4~ $30\mu\text{m}$ の多孔質体を得ることができる。また、適度な強度を維持しながら空隙率は80%以上を有しており、圧力損失も石炭ガス化発電における高温集塵への適用のために開発されている耐熱フィルター

図16 各炭素化繊維プリフォームから得られた高通気性C/SiC多孔質体のSEM写真

原料ガス、4% SiCl_4 -4% CH_4 - H_2 ；温度、 1100°C ；保持時間0.5秒；パルス数、(a) 5000、(b) 50000、(c) と (d) 30000

の報告値²²⁾(流速 1m/s への換算値で、7~16kPa程度)と同程度かそれ以下の値が得られている。

5.2 リチウムイオン二次電池負極の作製

前節で紹介したプリフォームは炭素質であり導電性を有するが、結晶性は低いので、比抵抗は空隙率95%前後の試料で $10^{-1}\Omega\text{cm}$ のオーダーである。先ほどのSiCの代わりに、TiNやTiCのような高い導電性を有するマトリックスを部分充填すれば、高い空隙率を保持しながら比抵抗が $10^{-4}\Omega\text{cm}$ のオーダーとかなり小さい多孔質体を得ることができる。この多孔質体に、気相原料から熱分解炭素を充填することでリチウムイオン二次電池用の三次元構造負極を作製した²⁵⁾。

用いた基質は、市販の木材(杉)およびクロマト用ろ紙(東洋濾紙社製)を炭素板の間に挟み、Ar中、 1000°C で、4時間保持して炭素化することで作製した。これら炭素化物多孔質体内部の細孔内に、パルスCVI法でTiN薄膜を析出させ導電性多孔質体を作製した。さらに熱分解炭素を充填して負極を得た。ここでTiN析出の原料ガスには $\text{TiCl}_4(1\%)-\text{N}_2(10\%)-\text{H}_2$ を用い、温度、保持時間およびパルス数は、それぞれ、 850°C 、0.5秒、10000パルスとし

た。また、熱分解炭素析出の原料ガスは、 C_3H_8 (30 %)- H_2 であり、温度および保持時間はそれぞれ $950^\circ C$ 、1 秒とした。

図17に各炭素化物多孔質体から作製した試料の微構造を示す。低倍率表面写真 (a) から、繊維状基質を用いて得られた試料ではランダムに配向した繊維が互いに結合した微構造を有していることがわかる。木材から得た試料では、炭素化処理で残存した壁

図17 三次元構造リチウムイオン二次電池用負極の断面SEM写真
熱分解炭素のCVI条件：原料ガス、30 % C_3H_8 - H_2 ；温度、 $950^\circ C$ ；保持時間1秒；パルス数、(a)と(b) 32500、(c)と(d) 40000

図18 ろ紙炭素化物 (a) および熱分解炭素のパルスCVI処理を行った試料 (b) のリチウムイオン二次電池負極特性
CVI条件：原料ガス、30 % C_3H_8 - H_2 ；温度、 $950^\circ C$ ；保持時間1秒；パルス数、500。負極特性評価条件：Li挿入、cc ($30mA g^{-1}$)-cv ($3mV$) 48h、リチウム脱離、cc ($30mA g^{-1}$)；電解液、 $1mol L^{-1} LiClO_4$ EC/DEC；測定温度、 $25^\circ C$

に囲まれたハニカム状貫通孔内部に熱分解炭素膜が析出している様子がわかる。また、TiN薄膜と熱分解炭素との密着は良好であることがわかる。写真 (d) はTiNをコーティングしていない木材炭素化物に熱分解炭素を充填した試料であるが、TiN上に析出した炭素膜に比較し、オニオン状の層状組織が発達していることがわかった。

TiNをコーティングした多孔質体に熱分解炭素を充填することで得た負極は、高い電流密度下で充放電を行っても容量低下がかなり小さいことを確認している。良好なレート特性は、電極内部に三次元的に連続した導電パスを構築し内部抵抗が低減した効果であると考えている。また、図17のSEM写真で示したように、TiN薄膜と熱分解炭素との密着性が良好である点も、内部抵抗の低減に寄与しているものと推定される。一方、炭素化物に直接、熱分解炭素を充填した試料は、処理前の炭素化物より初期クーロン効率が高くなる。例えば、ろ紙炭素化物は可逆容量 $500mAh g^{-1}$ で初期クーロン効率72 %程度であるが、8mass %の熱分解炭素を充填すると、可逆容量が低下することなく初期クーロン効率が83 %まで向上する (図18)。これは、結晶性の高い層状構造の炭素膜がコーティングされ、また、比表面積が低減されたことで、電解液の分解が抑制された効果と考えている。

5.3 リチウムイオン二次電池負極用炭素粉体へのコーティング

CVD法で粉体粒子1つ1つにコーティングを行う場合、できるだけ均一に成膜するには、粉体層を反応容器内に極力薄くセットする必要があるが処理効率が悪い。1回の操作で大量の粉体を処理するために、粉体充填層の下部から原料ガスを流し、粉体を流動化させて処理する流動層CVD法などが開発されている²⁾。著者らはパルスCVI法による炭素粉体へのコーティングについて検討を行っている。

パルスCVI法で粉体充填層を処理する場合、反応系内の圧力を急激に変動させるので粉体を流動させることができるが、排気ラインへ粉体が混入し、粉体の減少と装置の閉塞などが起きる。研究室レベルの実験ではあるが、著者らは多孔質容器内に粉体を封入して処理を行った。図19は粉末状炭素を封入した多孔質容器の外観写真と模式図である。ろ紙を用いて紙パックを作り、内部に炭素粉体を入れ、PVAバインダーで封入する。これをAr中、

図19 粉末状炭素を封入したろ紙炭素化物容器の外観写真と模式図

(a) 処理前のカーボンビーズ

(b) CVI処理後のカーボンビーズ

図20 パルスCVI処理前後のリチウムイオン二次電池負極用カーボンビーズ

CVI条件：原料ガス，30 % $C_3H_8-H_2$ ；温度，950℃；保持時間1秒；パルス数，500

1000℃で4時間炭素化することで作製した。容器内部で粉体が流動化できるスペースを設けるため，容器内の半分ほどは空となっている。

図20に，リチウムイオン二次電池負極用の炭素粉体（カーボンビーズ，平均粒径3μm，三井鉱山製）と，この粉体に原料ガス CH_4 （50%）- H_2 ，反応温度1100℃，保持時間1秒でパルスCVI処理し熱分解炭素をコーティングした試料のSEM写真を示した。未処理の試料の表面はサブミクロンオーダーでは非常に滑らかである。500パルス処理を行った試料では表面に熱分解炭素がコーティングされた結果数十～数百nmのこぶ状の隆起が見られる。したがって，サブミクロンオーダーでは表面の粗さが増大したと考えられる。一方，BET比表面積は減少し，表面の数nmのメソ孔も減少した。熱分解炭素のコーティングにより不可逆容量の減少と，サイクル特性の向上を確認している。上述のような表面構造の変化を反映した結果と考えている²⁵⁾。

6. おわりに

CVI法，特にパルスCVI法を中心に，その原理や特徴，装置について概説し，本手法を利用した炭素系複合材料の作製例についていくつか紹介した。CVI法は，C/Cコンポジットなどの繊維強化耐熱複合材料の作製法として開発が進められたが，それ以外の種々の炭素材料の新しい作製法としても期待される。本報がCVI法を用いた新規炭素材料の合成実験を始めるきっかけとなれば幸いである。

文 献

- 1) 表面技術協会編，PVD・CVD被膜の基礎と応用，(1994) 積書店。
- 2) 化学工学会編，CVDハンドブック，(1991) 朝倉書店。
- 3) K. Sugiyama, *J. Surface Finishing Soc. Japan* **45** (1994) 55-61 [in Japanese].
- 4) I. Golecki, *Mater. Sci. & Eng. R* **20** (1997) 37-124.
- 5) ㈱コーテック，ホームページ，<http://www.cvdcotec.co.jp/>.
- 6) T. M. Besmann, R. A. Lowden, B. W. Sheldon and D. P. Stinton, 11th Int. Conf. CVD, Seattle, 1990.10.14-19, pp.482-491.
- 7) H. Hannache, J. M. Quenisset, R. Naslain and L. H. Heraud, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 202-.
- 8) D. P. Stinton, A. J. Caputo and R. A. Lowden, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (1986) 347-350.
- 9) S. Vaidyaraman, W. J. Lackey, P. K. Agrawal and M. A. Miller, *Carbon* **34** (1996) 347-362.
- 10) R. L. Beatty and D. V. Kiplinger, *Nucl. Appl. Technol.* **1970** 488.
- 11) W. A. Bryant, *J. Crystal Growth* **35** (1976) 525.
- 12) K. Sugiyama and T. Nakamura, *J. Mater. Sci. Lett.* **6** (1987) 331-334.
- 13) K. Sugiyama and Y. Ohzawa, *J. Mater. Sci.* **6** (1990) 4511-4517.
- 14) Y. Ohzawa, K. Watabe and K. Sugiyama, *J. Mater. Sci.* **33** (1998) 435-439.
- 15) 稲垣道夫，炭素材料工学，(1985) 日刊工業新聞社。
- 16) S. Kimura, E. Yasuda, *J. Japan Inst. Metals* **5** (1985) 403-409 [in Japanese].
- 17) Y. Tanabe, E. Yasuda, S. Kimura and A. Azuma, *TANSO* **1988** [No.133] 111-114.
- 18) P. Delhaes, *Carbon* **40** (2002) 641-657.
- 19) Y. Ohzawa, K. Nakane, K. Watabe and K. Sugiyama, *Mater. Sci. Eng. B* **45** (1997) 114-121.
- 20) M. L. Lieberman, 3rd Int. Conf. CVD, Salt Lake City, 1972.4.24-27, pp.95-119.
- 21) W. Benzinger and K. J. Hüttinger, *Carbon* **34** (1996) 1465-1471.
- 22) W. Kowbel, A. Rashed, H. T. Tsou, R. Loutfy and J. C. Withers, 13th Int. Conf. CVD, Los Angeles, 1996.5.5-10, pp.607-612.
- 23) Y. Ohzawa, T. Sakurai and K. Sugiyama, *J. Mater. Proc. Tech.* **96** (1999) 151-156.
- 24) Y. Ohzawa, K. Nakane, V. Gupta and T. Nakajima, *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 2413-2419.
- 25) Y. Ohzawa, Fluorinated Materials for Energy Conversion, (T. Nakajima and H. Groult, Eds.), (2005) pp.61-88, Elsevier Ltd, Oxford.