

実施課題番号：2006A0166

実施課題名：カーボンナノウォールの結晶構造解析

実験責任者所属機関及び氏名：石川島播磨重工業株式会社 中井宏

共同研究者：横浜市立大学 橋 勝、吉村 博史、北田 典央

石川島播磨重工業(株) 徳良 晋、野瀬 裕之

使用ビームライン：BL46XU

利用目的：

特異な成長形態を持つ炭素系新素材であるカーボンナノウォール（CNW）の構造と成長過程を解析するために、高輝度の線源を用いたX線回折測定を行った。2005B期に実施したBL19B2の大型デバイセラーカメラを用いた実験（課題番号：2005B0884）ではグラファイトの主要な回折ピークをCNWから検出することができた。また、(100)、(101)、(110)、(112)などの面からの回折ピークも明瞭に得られ、CNWが積層規則性の高い黒鉛状炭素の微結晶から成っていることが分かった。

今回は、微小角入射X線回折測定により、CNWを構成する結晶子の配向性を調べ、基板に垂直な壁状に成長しているという特異な成長形態との関係を明らかにする。

実験方法：

図1に示す2つの検出器走査方法により、いくつかの成長時間でシリコン基板上に形成したCNWのX線回折測定を行った。In-planeでの検出器走査（図1-①）により、基板とほぼ垂直方向に並ぶ面からの回折を測定し、成長時間による違いを評価した。また、検出器のTake-off角度を変えて掃引することで（図1-②）、CNWを構成する黒鉛結晶の配向の程度を検討した。入射X線の波長は0.1nmを用い、入射角は 0.13° とした。入射ビームサイズは3mm（幅） \times 50 μ m（高さ）とし、受光スリットは4mm（幅） \times 2mm（高さ）を使用した。検出は $2\theta=0.2$ （deg.）のステップで行い、1ステップごとの測定時間は試料から得られる回折強度に応じて決定した。

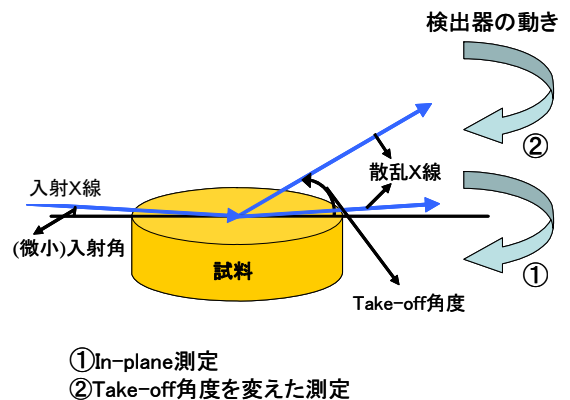


図1 測定方法

計測された回折強度は、試料へのX線照射面積と、受光スリットサイズ \cdot 2 θ 角度およびTake-off角度で決まる検出面積と反射球上の検出幅、積算時間、モニタビームの強度を考慮した補正を加え回折強度とした。

実験結果：

図2に異なる成長時間（(a)：5分間、(b)：60分間）で形成したCNWのX線回折パターンを示す。いずれの試料からもグラファイトの(002)面と(101)面に相当する回折ピークが得られている。In-plane測定（Take-off角度 0.26° ）での回折パターンを比較すると、成長時間5分間の試料では(002)面からの回折強度に比べて、(101)面からの回折強度が強くなっている。これに対して、成長時間60分間の試料では、(002)面からの回折強度の方が強い。In-plane測定では基板とほぼ垂

直な結晶面からの回折が検出されるため、成長時間の違いによりCNWを構成するグラファイト結晶の向きが異なっていることが分かる。検出器の Take-off 角度を変えると、成長時間5分間の試料（図2 (a)）では(101)面からの回折強度が Take-off 角度の増加にともない低下していく様子が観察される。このことは、成長初期には(002)面が基板と平行方向にある程度の配向性をもって配置していることを示唆している。

一方、60分間の試料では(002)面からの回折強度が Take-off 角度の増加にともない低下していく。これは、CNWの成長段階では(002)面が基板と垂直方向に成長している割合が多く、グラファイト結晶のc軸が基板と平行方向に配向していると考えられる。

成長時間と配向性の関係を調べるために、異なる時間で成長させたCNWの In-plane 測定を行った。成長時間を横軸として、(101)面からの回折強度に対する(002)面からの回折強度の比（回折強度比）を縦軸にプロットした（図3）。回折強度比は成長時間とともに単調に増加している。このことから、CNWを構成しているグラファイト微結晶の成長方向には選択性があり、(002)面が基板と垂直方向（c軸が基板と平行方向）に成長することでCNWの特異な成長形態が発現されると推定された。

今後の課題：

今回の実験により、基板に垂直な壁状に成長しているというCNWの特異な成長形態はCNWを構成するグラファイト結晶の配向の結果であることが分かった。結晶の配向はCNWに期待される様々な応用特性（電子放出材・水素吸蔵材・電極材など）への効果が期待される。また、さらに成長初期過程の配向性の時間変化を実験・解析することで成長機構を解明できると考えられる。

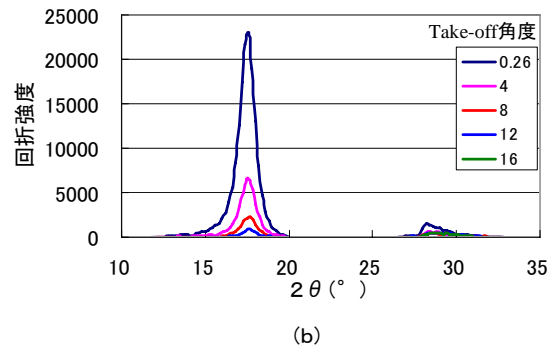
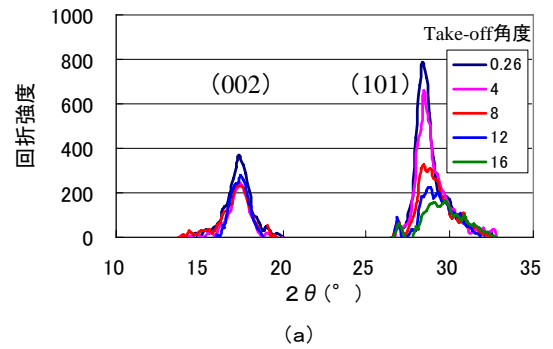


図2 成長時間の異なるCNWのX線回折測定結果 ((a):5分間成長, (b):60分間成長)

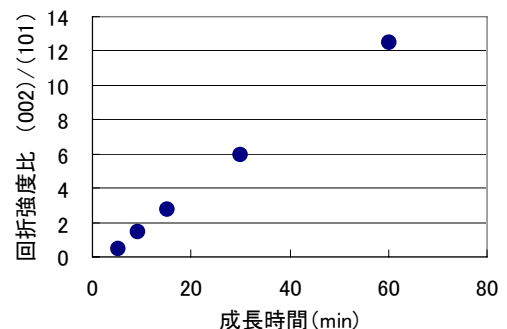


図3 異なる時間で成長させたCNWのIn-plane X線回折測定結果(縦軸はグラファイト(101)面からの回折強度に対する(002)面からの回折強度の比)