

炭素材料表面のイオン照射による黒鉛性化

寺西 義一*¹⁾ 渡部 友太郎*¹⁾ 長坂 浩志*¹⁾ 三尾 淳*²⁾ 田邊 靖博*³⁾

Graphitization behavior of the Argon ion implanted glass like carbon surface

Yoshikazu Teranishi*¹⁾, Tomotaro Watanabe*¹⁾, Hiroshi Nagasaka*¹⁾, Atsushi Mitsuo*²⁾, Yasuhiro Tanabe*³⁾

キーワード: 黒鉛化, ガラス状炭素, イオン照射

Keywords: Graphitization, Glass like carbon, Ion Implantation

1. はじめに

一般的な金型の材質として、潤滑、離型性に優れた黒鉛材料が使われることがあるが、脆性材料であり、壊れやすいという欠点がある。そこで壊れにくいガラス状炭素 (Glass like carbon=GC) を用いて、表面のみを潤滑性が高い黒鉛化した金型 (図 1) を開発する可能性について検討した。

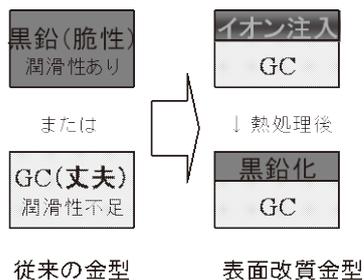


図 1. 従来の黒鉛金型とガラス状炭素による金型の模式図

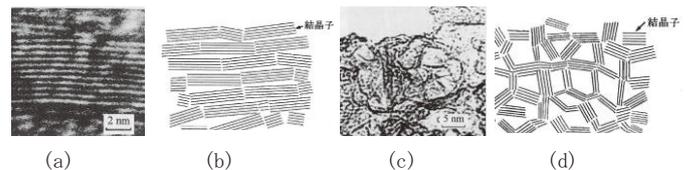
2. ガラス状炭素とは

ガラス状炭素の組織は黒鉛と異なるため黒鉛より丈夫で耐摩耗性があるが、潤滑性や離型性能は劣る。

一般に天然黒鉛を除いて、すべての黒鉛系炭素材料を黒鉛化するためには、高温の加熱処理 (常圧下, 無添加では約 2500°C以上) が必要である。しかし黒鉛系炭素材料の一部には、高温での加熱処理により、ほとんど黒鉛構造には近づかないものがあることが知られている^{(1)~(3)}。これは難黒鉛化性炭素 (non-graphitizable carbon) と呼ばれている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。また慣用名「ガラス状炭素」またはハードカーボン (hard carbon) などと言うことがある。黒鉛の例としてコークス, 熱分解炭素などを挙げることができる。難黒鉛化性炭素としてはフェノール樹脂炭, フラン樹脂炭, 砂糖炭などがある。しかし, 炭素材料は単純に分類できるわけではなく, その加熱処理等により中間の挙動をとるものもある。黒鉛

の例としてのコークス, 難黒鉛化性炭素の砂糖炭, フラン樹脂炭などは, 温度による組織の変化について, 透過型電子顕微鏡 (TEM) により詳細に観察されており, 黒鉛のまっすぐな六角網面からなる構造⁽⁶⁾ と難黒鉛化性炭素の六角網面が曲がり巻き込んだような組織の幾何学形状となっていることがわかる (図 2)。難黒鉛化性炭素の構造モデルとしてフランクリンモデル, ジェックニス-河村モデル, 白石モデルなどが提唱されており^{(7)~(9)}, フラン樹脂炭などは①均質・等方性, ②高強度, ③気体・液体不透過性, ④化学的安定性等の特徴を有することが推察される。これらの構造を有する炭素をガラス状炭素 (glass-like-carbon, 以降 GC と略す) と呼ぶ。

常圧下での高温処理 (約 2500°C以上) によって, 難黒鉛化炭素になったものを黒鉛に変化させる事は困難である。そこで, 本研究では, GC 切断表面にイオン照射と熱処理を適用して, 黒鉛化する方法を提案した。

図 2. 黒鉛(コークス)の TEM 像(a)と模式図(b)と難黒鉛化炭素(ガラス状炭素; 砂糖炭)の TEM 像(c)と模式図(d)⁽⁹⁾

3. 実験方法

基材としてフラン樹脂を用いた。これを 1000°Cの熱処理によって炭素化し, さらに 3000°Cで熱処理して難黒鉛化性炭素であるガラス状炭素 (GC) にした。この GC の切断面に Ar+イオンを照射したものと何もしていない 2 つの試料を作成した。さらに, これらの試料を再加熱 (再 3000°C熱処理=アニール) した。これにより, GC の何もしていない表面と照射面がどのように変化するかを比較した。

Ar+イオン照射は, 電流密度約 0.6 μA/cm², 照射加速エネルギー70keV 照射量 1×10¹³~1×10¹⁷ ion/cm²で行った。

事業名 平成 20 年度 基盤研究

* 1) 表面技術グループ

* 2) 開発企画室

* 3) 名古屋大学

試料の黒鉛化度の評価には、ラマン分光測定を用いた。特に黒鉛構造由来の G バンド (1580cm^{-1}) と構造の乱れ (Disorder) に起因する D バンド (1360cm^{-1}) の 2 つのラマン分光バンドの比である R 値と呼ばれる強度比 ($R=I_{1360}/I_{1580}$) により黒鉛化度の評価を行った。

4. 結果・考察

図 3 に黒鉛と GC の切断面直後及び GC 切断面の再 3000°C 処理後のラマン測定結果を示す。黒鉛は黒鉛の構造に起因する G ピーク (1580cm^{-1}) のみが観察され (図 3-a), GC 切断面は GC の構造に起因する G と D ピークが観察された (図 3-b)。再 3000°C 処理後の GC 切断面はわずかに D ピークが減少するが、 3000°C 熱処理を何度しても黒鉛構造にはならない (図 3-c)。

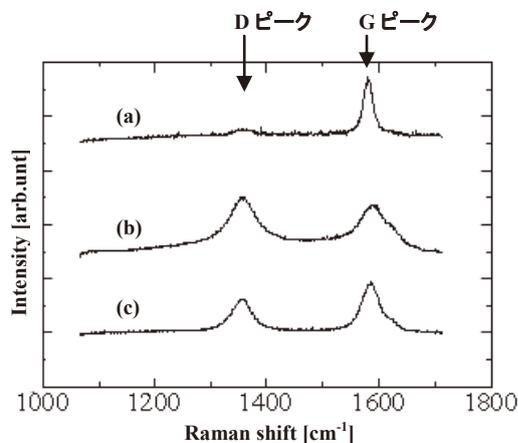


図 3. 炭素材のラマン分光測定による比較
(a) 黒鉛、(b) GC と (c) GC 再 3000°C 熱処理

図 4 に Ar+イオンの照射前と照射後 (照射量 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$) のラマン測定結果を示す。イオン照射前は、GC の構造に起因する G と D ピークが観察されたが、Ar+イオンを照射後 (照射量 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$)、これらのピークが消滅した。GC の切断面に存在する六角網面の構造と規則性が壊され、アモルファス化していると考えられる。

次に図 5 にイオン照射後に、再 3000°C アニールした試料のラマン分光測定結果を示す。図 4 で消滅した G と D ピークが熱処理後では再び観測され、イオン照射で壊された結晶構造が戻ったと考える。さらに照射量が増えるにしたがい、G ピーク強度が上がり、R ($=I_{1360}/I_{1580}$) 値が上昇した。再 3000°C 処理後の非注入試料の R 値は約 0.8 であり、一方、Ar イオン照射量 $1 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ の場合、その再 3000°C 熱処理後の R 値は約 0.4 であった。これは注入量が増えるにしたがい (D ピークが残るが)、明確に G ピーク強度のみが上がるので、黒鉛化の度合いが上がっていると考えられる。よって Ar+イオンを照射することで GC の構造を破壊し、これを熱処理で再結晶化することでこれまで困難であった GC の黒鉛化の度合いを上げることができたと考える。

以上の結果より GC 金型の表面をイオン照射と熱処理により黒鉛性化して表面機能性の付与が可能であることを示すことができた。

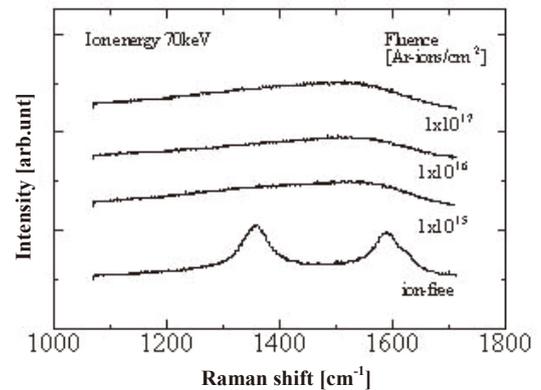


図 4. ラマン分光測定による Ar+イオン照射量依存性

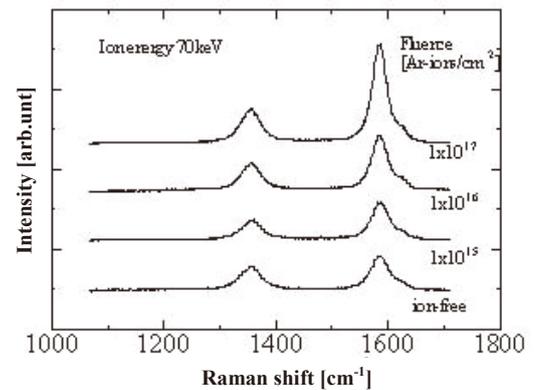


図 5. 再 3000°C アニール処理後の Ar+イオン照射量依存性

(平成 24 年 5 月 18 日受付, 平成 24 年 7 月 6 日再受付)

文 献

- (1) R.E. Franklin, *Acta Cryst.*, 3, 107 (1950)
- (2) R.E. Franklin, *Acta Cryst.*, 4, 253 (1951)
- (3) R.E. Franklin, *Proc. Roy. Soc. London*, A209, 169 (1951)
- (4) 野田稲吉, 特殊窯業製品 炭素製品, 日刊工業新聞社 (1989) p.145
- (5) 稲垣道夫, 炭素 1989 [No137], 104 (1989)
- (6) A. Oberlin and G. Terriere, *J. Microsc.*, 14, 1 (1972)
- (7) A. Oberlin, G. Terriere and J.L. Boulmier, 炭素 1975 [No80], 29 (1975); 1975 [No82], 153 (1975).
- (8) G.M. Johnson and K. Kawamura, *Nature*, 231, 175 (1971)
- (9) 改定炭素材料入門, 炭素材料学会編, 科学技術社 p.29 (1984)
- (10) 稲垣道夫 炭素材料工学 日刊工業新聞社