

## ノート

## 炭素材へのイオン照射とアニールによる復元効果

寺西 義一<sup>\*1)</sup> 渡部 友太郎<sup>\*1)</sup> 長坂 浩志<sup>\*1)</sup> 三尾 淳<sup>\*2)</sup> 田邊 靖博<sup>\*3)</sup>

## Effect of ion implantation on carbon and restoration after annealing

Yoshikazu Teranishi<sup>\*1)</sup>, Tomotaro Watanabe<sup>\*1)</sup>, Hiroshi Nagasaka<sup>\*1)</sup>, Atsushi Mitsuo<sup>\*2)</sup>, Yasuhiro Tanabe<sup>\*3)</sup>

キーワード：ガラス状炭素，高配向熱分解黒鉛，イオン照射

Keywords：Glass like carbon, HOPG (High Orientated Pyrolytic Graphite), Ion implantation

## 1. はじめに

一般に金型の基材として，潤滑・離型性に優れた黒鉛材料が使われる事が多いが，脆性材料であるため壊れやすいという欠点がある。そこで，黒鉛に比べて構造上丈夫で壊れにくい，潤滑と離型性は劣るガラス状炭素（Glass like carbon；以下，GC）を基材に用いて，その表面処理をする事により黒鉛の潤滑性も兼ね備えた金型の開発を行った（図1）<sup>(1)(2)</sup>。

一方，ガラス状炭素の表面黒鉛化により潤滑・離型性などの機能性を付与した金型が，過度の使用などにより，表面の黒鉛化部分が損傷した場合，機能性が劣化する。今回はこの表面黒鉛成分の復元の可能性について検討した。大きな損傷では寸法が変化してしまうため，本報での復元とは原子レベルでの復元を対象としている。

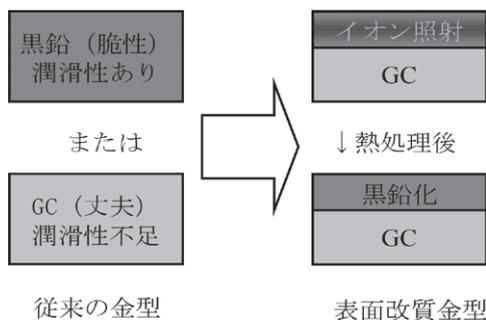


図1. 従来の金型とガラス状炭素を用いた表面改質金型の模式図

## 2. 実験方法

金型などの表面が，過度の使用により黒鉛性成分が破壊，または磨耗した後，再黒鉛化による表面機能性の復元を検討した。基材の出発材料として，表面が黒鉛化してい

事業名 平成20年度 基盤研究

\*1) 表面技術グループ

\*2) 城東支所

\*3) 名古屋大学

るフラン樹脂炭を試料として用いた。このフラン樹脂炭は，フラン樹脂を1000℃の熱処理によって炭素化しGCとした後，更に3000℃で高温処理したものであり，その基材表面には高配向した黒鉛物質ができる<sup>(3)~(6)</sup>。この表面は，黒鉛単結晶化しており，ほぼ高配向熱分解黒鉛（High Orientated Pyrolytic Graphite）と類似したもので<sup>(5)</sup>，原子レベルの平坦性を得る事ができる。そのため次世代のナノレベル，原子レベルの金型基材として使用できる可能性がある。しかし，黒鉛の原子レベルの配列は乱れやすく，何度も使用する金型などに使う事は困難であった。今回，その表面黒鉛の再生について検討する事で，次世代の原子レベルの金型基材としての可能性を検討した。

試料表面の高配向した黒鉛物質の状態をラマン分光と走査型トンネル微鏡（Scanning Tunneling Microscope；以下STM）で調べた。また，金型などの表面が，過度の使用により黒鉛性成分が破壊した状態を模擬する目的で，アルバック製IMX-3500<sup>(6)</sup>を用いてAr<sup>+</sup>イオンを照射（加速エネルギー70 keV，照射量 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>）した。

その後，表面機能性の復元化のため，3000℃熱処理（＝アニール）を行った。アニール前後の照射面がどの様に変化するかを比較し，表面機能性の復元を検証した。

高配向した黒鉛基材試料の表面乱れ評価としてはラマン分光測定を用いた。ラマン分光測定は，黒鉛構造由来のGバンド（1580 cm<sup>-1</sup>）とわずかな構造の乱れ（Disorder）に起因するDバンド（1360 cm<sup>-1</sup>）の2つのラマン分光バンドにより構造の乱れの評価を行う事ができ，わずかな構造の乱れを検出するのに有効な方法である。また高配向した黒鉛原子像を直接観察する方法としてSTMを用いた表面観察を行った。

## 3. 結果・考察

図2にAr<sup>+</sup>イオンを照射後（照射量 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>）のラマン測定結果を示す。照射量が増えるに従い，黒鉛の構造に起因するGピークが減少し，黒鉛構造の乱れによるDピークが出現している。更に照射量が増えると，これら2つのピークも消滅している。これはGCの表面に存

在する黒鉛の六角網面の構造と規則性がAr+イオン照射によって壊されたためと考える。

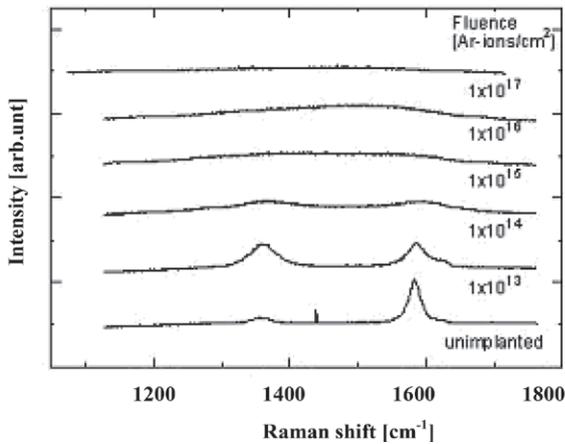


図2. 炭素材のラマン分光測定による注入量依存性 (注入量なし, 及び注入量  $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>)

次に図3に黒鉛構造を破壊した後、アニールした試料のラマン分光測定結果を示す。一部の大量にイオンを照射した試料にわずかにDピークが残るが、全ての試料で、図2で消滅したGピークが明瞭に現れており、アニールにより壊された黒鉛構造が復元した事がわかる。

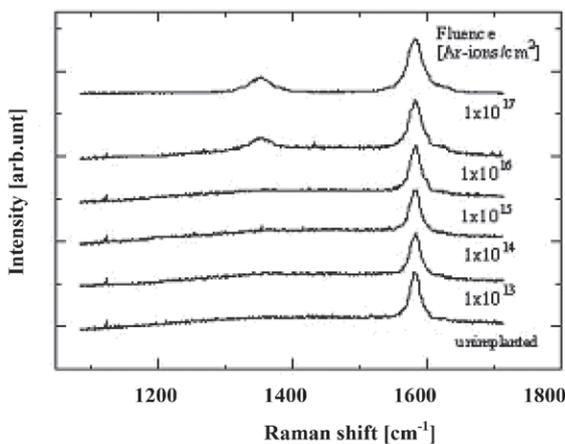


図3. アニール後のラマン分光測定による注入量依存性 (注入量なし, 及び注入量  $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>)

更に高配向した炭素表面原子像を観察するためSTMを用いた、表面の観察結果を図4に示す。

図4 (a)にSTM測定によるイオン照射前の表面構造の観察結果を示す。高配向黒鉛単結晶構造に起因する三角格子パターンがある事が確認できた。また金型の使用による黒鉛化部分の損傷を模擬して、大量のArイオン照射 ( $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>) を行った測定結果を、図4 (b)に示す。図4 (a)で確

認できた三角格子パターンが、図4 (b)では観測されない事がわかる。その後、同じ試料で3000°C熱処理アニールを行った測定結果を図4(c)に示す。点線囲み中に示す部分に三角格子パターンが復活している事が観測できた。

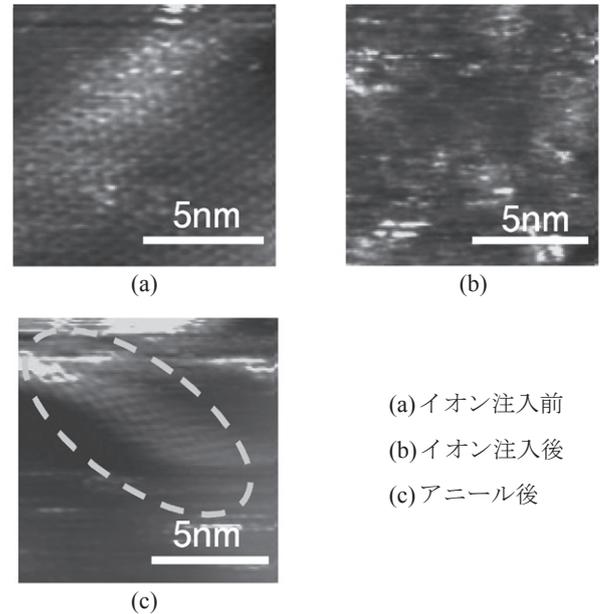


図4. 単結晶黒鉛のSTMによるイオン照射前後の比較

#### 4. まとめ

以上の結果よりGC金型の黒鉛化させた表面が、何らかの要因で黒鉛結晶性成分が損傷した場合でも、3000°Cの熱処理によるアニール化によって表面原子レベルでの修復が可能である事が示された。これにより次世代の原子レベルの金型基材として使用する可能性を示す事ができた。

(平成24年7月19日受付, 平成24年8月14日再受付)

#### 文 献

- (1)平成21年度研究成果発表会要旨集 (東京都立産業技術研究センター), p.23 (2009)
- (2)平成24年度研究成果発表会要旨集 (東京都立産業技術研究センター), p.47 (2012)
- (3)A.Oberline and F.Rousseaux J.Appl.Cryst.1, p.218 (1968)
- (4)A.Oberline and F.Rousseaux J.Appl.Cryst.3, p.105 (1970)
- (5)Y.Tanabe et al. Carbon, 39, pp.2347-2353 (2001)
- (6)Tiri News 2012 Vol.076, p.7