

高配向熱分解黒鉛(HOPG)の作成

電通大 奥山直樹 金山清次

1. はじめに

グラファイトの研究は、長い歴史をもつにもかかわらず、十分な大きさの単結晶が得難いために、多くの制約を受けつた。天然グラファイトや溶融金属から析出させたグラファイトは単結晶である。しかしこれらはいずれも微小な薄片で、大きなものを容易に入手することはできない。単結晶に代わるものとして、近年ひろく研究に利用されるようになったグラファイトに、高配向熱分解黒鉛(*highly-oriented pyrolytic graphite*, HOPG)がある。HOPGは、炭化水素ガスを熱分解・沈積させてできる熱分解炭素を、圧力などの応力下で高温熱処理することによって得られる。この方法でつくられるグラファイトは多結晶性で、結晶子相互間のa軸の向きは乱雑であるが、c軸は非常に高い配向度で整列している。Mooreは次の条件を満たすグラファイトをHOPGと名づけた¹⁾。

(1) c軸の選択配向(*preferred orientation*)を表わす、(002)配向分布関数の半値幅 $\Delta\delta$ (*mosaic spread*) は 5° 以下である。

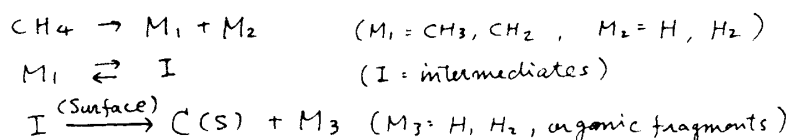
(2) 黒鉛化度の尺度になる、平均層間隔 ($c_0/2$) は 3.360 \AA 以下である。

HOPGが単結晶と類似の性質をもつには、これらの構造上の条件を満たすだけでは不十分で、さらに結晶子サイズや転位密度が相応の水準に改善されなければならない。

この報告では、HOPGの作成法について述べ、あわせて研究室の規模で、通常の測定法が使える大きさをもつHOPGの作成が可能であることを示す。

2. 熱分解炭素の生成

HOPGの原材料になる熱分解炭素(*pyrolytic carbon*, PC)はメタン、プロパンあるいはベンゼンなどの炭化水素を気相熱分解し、基板に沈積させて得られる。熱分解・沈積の方法は、PCの用途によって種々の変形がある。ここでは平板状のPCの作成法について述べる。通常、加熱した基板上を強制的に炭化水素ガスを通して、気相で炭化水素分子を熱分解させ、基板状に炭素を沈積させる方法が使われている。生成を制御するパラメータは、基板温度とガスの圧力および流量である。基板温度は主に沈積したPCの構造に影響を与える。緻密なPCを得るには 2000°C 前後の基板温度が適当である。ガスの圧力と流量は、均質なPCの沈積が進行するように決められるが、これらの量は生成装置の大きさや構造によって大きく左右される。Murphyらは、メタンの等温沈積速度を測定し、沈積速度が気相分解速度で制限される場合には、基板表面での炭素の沈積は次のように、中間体を経て起きていることを示した²⁾。



炭化水素ガスをキャリアガスに希釈して、反応速度を制御することも行われている。水素は反応速度を減少させ、ヘリウム、窒素などは沈積速度を増加させることが知られている。PCの沈積する基板には、ふつう高純度黒鉛が用いられる。沈積における核形成の機構はまだ明かでない、基板表面の沈積におよぼす影響は残された問題である。PC表面に特有なペブル組織は、基板上の一点から成長した円錐構造が表面に現れたものである。円錐構造の発生は基板表面の荒れや付着した気相生成物が核になると考えられている³⁾。

著者らがPCの作成に使用している装置をFig.1に示す⁴⁾。基板(G)は15mm×200mmの高純度黒鉛板を4枚組合せた筒状になっている。炭化水素ガスは誘導加熱法で発熱させた筒状基板の内部を、下から上に通って排気(A)される。この装置では炭化水素ガスとしてプロパンC₃H₈を用いた場合、基板温度2000℃、ガス圧10 Torr、流量4l/minで良好なPC沈積物が得られる。この条件では、沈積速度は質量で7g/hr、厚みで最大0.6mm/hrである。炭素の収率は約1.8%である。8時間の運転で、最大厚み4.8mmのPCが56g生成した。

PCの構造は乱層構造(turbostatic structure)といわれ、グラファイトの六角網目構造の発達は不十分である。層間隔は3.42~3.44 Å、結晶子サイズは100 Å程度、密度は2.18~2.22g/cm³である。c軸の選択配向は認められるが、mosaic spreadは40~50°である。

3. HOPGの生成

前節で述べた方法で作成したPCは、そのc軸方向に一軸性の圧力を加えながら熱処理すると、いわゆるHOPGになる。著者らの使用している加圧熱処理装置の炉心部をFig.2に示す⁵⁾。

この装置は直径10mmの内板状PC試料(A)を加圧熱処理できる。黒鉛シリンダー(D)は圧力の保持と発熱を兼ねている。圧力は葉ろう石プランジャー(G)を通して炉体外部の油圧ラムから加えられる。炉心部と誘導加熱用ワークコイル(H)は金属容器に収められて、アルゴン零圧気中で加圧熱処理が行なわれる。加圧熱処理の効果的な温度と圧力は、この装置では2800℃で450 kg/cm²、3000℃で250 kg/cm²程度である。2800℃以下の温度では、圧力はPCの高配向化にほとんど効果がない。一方、3000℃以上の温度では炉材の変形が著しくなり、一軸性の圧力を保持できない。

加圧熱処理され得るHOPGは、PC特有のペブルや円錐構造が完全に消失し、平坦な表面をもつ。それに伴って試料の厚みは減少し、基底面方向に伸びる。例えば3000℃

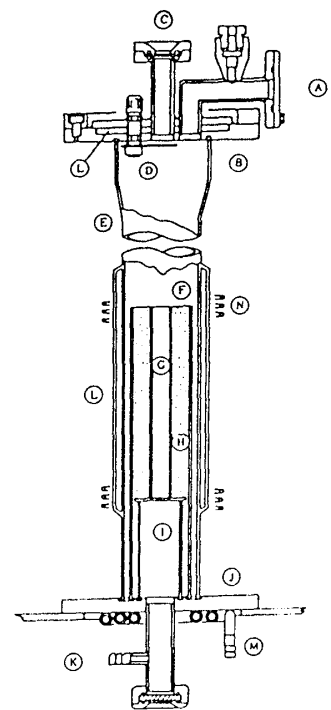


Fig. 1

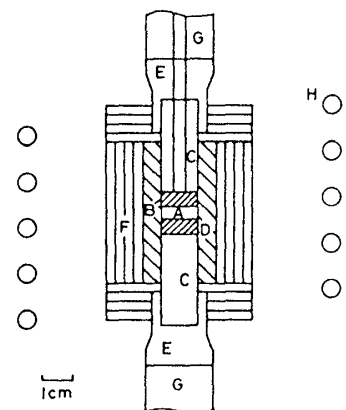


Fig. 2

- 250 kg/cm² 処理では, c 軸方向が 13% 縮み, 基底面方向に 10% 伸びた。⁵⁾ c 軸の配向度は著しく向上し, mosaic spread は容易に 1.5° 以下になり, 最もおくれたもので 0.2° に達している。⁶⁾ 密度は 2.250 ~ 2.266 g/cm³ (理想値 2.267 g/cm³), 層間隔は 3.355 ~ 3.356 Å (単結晶 3.354 Å) となり, とともに単結晶の値に非常に近くなる。しかしこのようにして得られた HOPG の性質は, 抵抗率の温度係数が負であることからわかるように, 単結晶とは大きな差異がある。

HOPG は, 加圧熱処理後, さらに 3400 ~ 3600 °C の再熱処理を加えると, 単結晶と類似の性質を示すようになる。再熱処理によって, 結晶子の合体・成長と転位などの格子欠陥の消滅が促進される。この過程は, 冷間加工された金属の再結晶過程と類似性がある。平均結晶子サイズ D と熱処理時間 t の関係を, 熱処理温度をパラメータとして測定した例を Fig. 3 に示す。⁶⁾ 3500°C 10 分間処理の試料では non-basal defects が 10⁵ cm² の程度になる。再熱処理によって, 表面に波状のしわが現われたり, 試料自身の変形のために, mosaic spread はむしろ処理前より低下する。Moore は 10 kg/cm² という軽い圧力を加えながら, 3400 °C で長時間の再熱処理を行なうことによって mosaic spread の劣化を抑えている。¹⁾ 極端な高温の熱処理は, ほとんどの耐熱材の限界を超えるもので, かなり困難である。最終的に得られる HOPG の性質はこの段階で決まる。

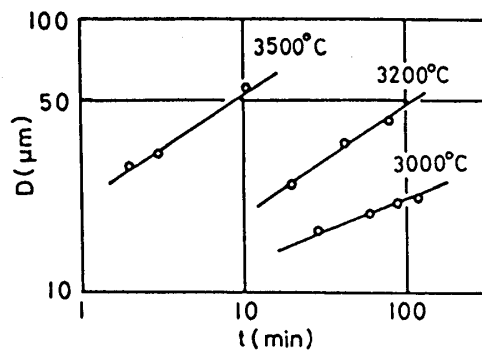


Fig. 3

4. おわりに

単結晶と類似の性質をもつ HOPG の生成は 3 つの過程, すなわち PC の生成, PC の加圧熱処理および再熱処理の過程が必要である。ここでは各過程の説明と, 研究室の規模で直径 10 mm の HOPG を作成する装置について述べた。現在, 研究用の試料として広く使われている HOPG は Moore によって開発された Union Carbide 社の製品であるが,⁷⁾ このクラスの品質を得るには必ず 3 の再熱処理過程が不可欠である。

参考文献

- 1) A. W. Moore "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 11, Marcel Dekker (1973) p. 69
- 2) D. B. Murphy, H. B. Palmer and C. R. Kinny, *Ind. Carbon Graphite, Papers Conf. London 1975*, 77 (1958)
- 3) L. F. Coffin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 473 (1964)
- 4) 金山, 奥山, 竹谷, *炭素* No. 57, 186 (1967)
- 5) 奥山, *炭素* No. 92, 28 (1978)
- 6) 奥山, *炭素* No. 82, 116 (1975)
- 7) A. W. Moore "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 17, Marcel Dekker (1981) p. 233