結晶性グラファイトの形状制御と開発現状

パナソニックプロダクションテクノロジー(株) 西木直巳

Naomi NISHIKI: Shape Control and Current Progress of Development of Graphite Crystal

We developed single-bent and double-bent graphite X-ray condenser devices by subjecting multiple layers of polyimide films to high-temperature graphitization. The mosaic spread of the diffraction lines of graphite using this condenser device was in the order of 0.4 degrees, which enabled X-ray condensation by up to a factor of about 240 times for a toroidal type condenser device.

1. はじめに

特定の結晶面を用いてX線や中性子線を分光する方法は、バックグラウンドはもちろん、 $K\beta$ 線もほとんど除去できるきわめて有効なものである。中でもグラファイト結晶の002面を用いる方法は、分光精度はあまり高くないが、高強度の回折X線を得ることができることからよく使用されている。そこで、人工的に高結晶性グラファイトを作製する方法が試みられてきた。唯一商品化されていたのはユニオンカーバイド社が1960年頃に開発したガス堆積結晶成長法^{1),2)}による高配向性熱分解グラファイト(Highly-Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG)と呼ばれるものである。しかし、HOPGは作製工程が複雑で、数週間の時間を要するために高価であり、また特性が均一で大きなサイズの結晶を作ることが困難であるという欠点があった。

われわれは、耐熱性高分子であるポリイミドフィルムを出発材料として、高結晶性グラファイトを作製する新しい方法を開発した^{3),8)}。これは複数枚のポリイミドフィルムを加圧しながら2600℃以上で加熱処理し、グラファイト化するという方法である。分光結晶としてのグラファイトの良否は、002面のモザイクスプレッド値(MS値、ロッキングカーブの半価幅)で評価され、優れた結晶ほど、その値は小さくなる。本技術により作製された高結晶性グラファイトは、HOPGと比べて回折強度が平均で1.2倍程度⁴⁾となり、優れた分光・回折特性を有する分光結晶となった。

その後、われわれはこの技術をさらに発展させ、シングルベント形を開発、続いてダブルベント形の1つであるトロイダル形を開発を行った^{5),7),9)}。ベント形にすることで分光機能に集光機能を付加することができ、高強度の特性X線を得ることができる。さらに、結晶性を保ったままグラファイトシートを柔軟化する方法⁸⁾も開発した。

2. 結晶性グラファイトの形状

2.1 フラット形と薄板

図1左のようなフラット形は、X線(銅 $K\alpha$)のMS値で表1のように5つのグレードに分けている。それぞれのグレードの最大サイズを表1に示す。最小サイズはすべてのグレード共通であり、12 mm×12 mm、厚さが1 mmである。これらは、X線モノクロメータや中性子線モノクロメータ・フィルタに用いられている。

図1右のような薄板は厚さ0.1 mmまで作製可能であり、フラット形の最大サイズの半分の大きさまで作ることに成功しており、より薄くする方法の開発を進めている。

2.2 ベント形

シングルベント形(図2)と次項で詳細を述べるダブルベント形(トロイダル形、図5)の開発に成功した。シングルベント形のMS値はフラット形と同じである。形状は

図1 フラット形(左)と薄板(右)。(Flat type and thin plate of graphite.)

表1 フラット形のMS値と最大サイズ。(Mosaic spread value and maximum size of the flat type graphite.)

型番	MS値(度)	最大サイズ(mm)	
PGCX04	0.4~0.5	50×50×厚6	65×35×厚6
PGCX05	0.5~0.6		
PGCX07	0.6~1.0	70×70×厚10	90×40×厚10
PGCX10	1.0~2.0	105×105×厚12	130×50×厚12
PGCX20	2.0~3.0		

ベント半径 20 mm 以上, 120 度程度の弧形, フラット形の最大サイズの半分程度まで作製可能である。出発材料としてフィルムを用いるため, シングルベント形は比較的容易に開発できたが, ダブルベント形(トロイダル形)の場合, シングルベント形のベント線の直角方向に 2 軸目のベントをかけると 4 角にシワが発生し, 結晶性を保ったままシワを作らないことが大きな壁となった。2 軸目のベント半径は 200 mm 以上が可能である。

2.3 柔軟化

本技術で作製するシート状グラファイトは, 結晶性を保ったまま柔軟性を有し, 図 3 のような折鶴を折ることができる。グラファイト層状結晶構造の層間を乱すことにより

図 2 シングルベント形。(Single-bent type graphite.)

図 3 柔軟性のあるシートとその折鶴。(Graphite soft sheet and an origami crane.)

表 2 結晶性グラファイトの物性と金属との比較。(Physical properties of graphite and metal.)

物性			結晶性 グラファイト	銅	鉄
比重			2.25	8.96	7.87
熱伝導率	W/m・°K	面方向	1,500	400	78
		厚さ方向	15		
引張り強度	MPa	面方向	700	250	340
		厚さ方向	—		
弾性率	GPa	面方向	750～800	130	220
		厚さ方向	—		
電気伝導率	S/cm	面方向	23,000	600,000	99,000
		厚さ方向	5～6		
ブラッグ回折による波長選択と集光			可能	—	
加工硬化			しない	する	

自由度を与えることができたと考えている。表 2 に柔軟化しない状態のグラファイトを測定した物性値を金属と比較してまとめた。柔軟化した場合, 見かけ厚みがほぼ倍になり, 電気伝導率や熱伝導率はほぼ半分になる。

3. 結晶性グラファイトの X 線回折特性 (MS 値)

3.1 シングルベント形の X 線回折特性

本技術はフィルムを重ねてグラファイト化するため, 従来の方法(ガス堆積結晶成長法)に比べて, 小さなベント半径も比較的容易に作製できる。シングルベント形に X 線を当てた場合, 線状の集光が行われる。ベント半径が 225 mm のシングルベント形グラファイトのピーク強度を, HOPG と比較して表 3 に示す。本方法によって得られたシングルベント形グラファイトの平均回折強度比は, 40.7 % であり, HOPG (32.9 %) の 1.24 倍であった。

3.2 ダブルベント形(トロイダル形)の X 線回折特性

X 線を一点に集中させることができれば, より強い X 線を得ることができる。そのためには, 樽形(トロイダル形)にしたグラファイトの内面を利用して X 線を回折させ, 分光するとともに集光を行えばよい。そこで, 最も一般的な X 線源として銅 K α 線(波長 = 1.542 Å)を使うこととし, 図 4 のようにトロイダル形状を決定した。X 線光源を S, 焦点を F とし, その距離を SF, SF と平行方向のグラファイト結晶の曲率を 2R, SF の直角方向の曲率を r とする。それらの関係は式 (1)~(3) となる。

表 3 シングルベント形の X 線ピーク強度比較。(Relative X-ray diffraction intensity of Single-bent graphite.)

Sample No.	Peak intensity $\times 10^2$ cps (I/I_0)
HOPG-1	84/316
HOPG-2	113/316
HOPG-3	116/316
HOPG-average	104/316 (32.9%)
Sample-1	129/324
Sample-2	133/324
Sample-3	134/324
Sample-average	132/324 (40.7%)

図 4 トロイダル形の形状。(Characteristics evaluation method for the toroidal type graphite.)

図5 ダブルベント形（トロイダル形）. (Double-bent (toroidal) type graphite.)

図6 ダブルベント形の評価方法. (Measurement method for the double-bent type graphite.)

$$\sin\theta = \lambda / 2d = 0.1491\lambda \quad (1)$$

$$R = SF / 2 \sin 2\theta \quad (2)$$

$$r = (SF \tan\theta) / 2 \quad (3)$$

グラファイト 002 面の面間隔は $d = 3.354 \text{ \AA}$ であり、光源と焦点の距離 $SF = 240 \text{ mm}$ とすると、これらの式から、 $2R = 536.45 \text{ mm}$, $r = 28.34 \text{ mm}$ となる。本作製方法では、120 度程度の弧形が限界であるため、図5のようなトロイダル形グラファイトを3個作製し、組み合わせて樽形に固定することにより、X線集光ユニットを作製した。

トロイダル形グラファイトの特性評価方法を図6に示す。X線の強度測定には、イメージングプレートの代わりにシンチレーションカウンターを用いた。X線管球から直接放射されるX線は特性X線以外の波長が混在する。そこで、集光倍率の評価は、特性X線の波長成分だけを使うために、光源の前にフィルターを設置した。回折によって得られたX線と直接X線の波長分布が同じになるように、Ni (0.04 mm), Al (0.2 mm), Cu (0.025 mm) を重ねてフィルターとした。回折光の測定時にはX線光源からの直接光の入射を除くため、直接X線遮蔽板を設置して測

図7 トロイダル形の測定結果. (Measurement of X-ray intensity.)

定し、その後、トロイダル形グラファイトと直接光遮蔽板を除いて測定したものを、直接光の強度とした。

図7は測定結果である。上のグラフはX線強度分布を図4のSF軸に直角方向で表したものであり、計算上での焦点位置と前後2 mm位置における測定データを重ねて示している。焦点から2 mm前では焦点位置に対して約90%，2 mm後では約70%の強度となった。X線強度を直径2 mmの範囲で測定した場合、直接光強度(500 cps)に対し、回折光強度は123000 cpsとなり、約240倍の強度が得られた。図7下は、焦点位置でのX線強度分布をイメージングプレートで可視化したものである。ほぼ円形のX線強度分布となっており、3分割して作製したトロイダル形グラファイトを組み合わせて用いたが問題ないと考えられる。

4. まとめ

複数枚のポリイミドフィルムを積層して出発材料とし、高温で加圧成形を行うグラファイトの作製方法を開発した。フラット形からダブルベント形、厚さ0.1～12 mm、併せて柔軟化まで形状制御が可能である。得られたグラファイトは、X線の分光と集光ができる結晶性を有している。

(ブロック状グラファイトのホームページ)

http://panasonic.net/tc/info/img/Trading_Company_E_Panasonic

.pdf (12/20 頁)

(柔軟化したシート状グラファイトのホームページ)

http://industrial.panasonic.com/www-ctlg/ctlgj/qAYA0000_JP.html

文 献

- 1) A. W. Moore: "Highly-Oriented Pyrolytic Graphite", *Chemistry and Physics of Carbon* **11**, 70 (1973), Marcel Dekker, Inc.
- 2) L. Spain, A. R. Ubbelohde and D. A. Young: "Electronic Properties of oriented graphite", *PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY* **262**, 1128 (1967).
- 3) M. Murakami, N. Nishiki, K. Nakamura, J. Ehara, T. Kouzaki, K. Watanabe, T. Hoshi and S. Yoshimura: *Carbon* **30**, 255 (1992).
- 4) K. Ohno, M. Murakami, T. Hoshi, Y. Kobayashi, T. Shoji and T. Arai: *Advance in X-ray Analysis* **37**, 545 (1994).
- 5) N. Nishiki, T. Kawashima, H. Naka, M. Makino and E. Matsubara: *Materia* **38**, 43 (1999).
- 6) N. Nishiki, N. Metoki, K. Koike, J. Suzuki, S. Fujiwara, Y.

Haga and S. Koizumi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 480 (2001).

- 7) Y. Takahashi, K. Hayashi, K. Wakoh, N. Nishiki and E. Matsubara: "Development of laboratory x-ray fluorescence holography equipment", *J. Mater. Res.* **18**, 1471 (2003).
- 8) N. Nishiki, H. Take, M. Murakami, S. Yoshimura and K. Yoshino: *IEEJ* **123**, 1115 (2003).
- 9) N. Nishiki, T. Kawashima, M. Murakami, S. Yoshimura and K. Yoshino: *IEEJ* **124**, 1059 (2004).

プロフィール

西木直巳 Naomi NISHIKI

パナソニックプロダクションテクノロジー(株)

Panasonic Production Technology Co., Ltd.

〒571-8502 大阪府門真市松葉町 2-7

2-7 Matsuba-cho, Kadoma City, Osaka 571-8502, Japan

e-mail: nishiki.n@jp.panasonic.com

最終学歴：工学博士

専門分野：高分子の炭化・グラファイト化