放電法による黒鉛表面のフッ素化

河西 英一・高橋 和夫・小駒 益弘・森脇 隆夫・岡崎 幸子

上智大学理工学部化学科 〒102 東京都千代田区紀尾井町 7-1

(1985 年 4 月 1 日受理)

The Surface Fluorination of Graphite by Electric Discharge

Hidekazu KASAI, Kazuo TAKAHASHI, Masuhiro KOGOMA,
Takao MORIWAKI and Satiko OKAZAKI

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Sophia University 7-1, Kioicho, Chiyoda-ku, Tokyo 102

(Received April 1, 1985)

The surface fluorination of graphite in some glow discharge plasmas was studied. The plasmas contained excited fluorine atoms, and were generated by various discharges, Direct-Current, Radio-Frequency (13.56 MHz) and Micro-Wave (2450 MHz), with CF_4 as source gas. The contact angles formed by water, dropped on the treated surfaces, were over 160° , and changes of mass indicated addition of the fluorine.

But the effect of etching appeared as a decrease of mass under some conditions, and such effects were observed also by a scanning electron microscope. The ESCA results on the surfaces treated by plasma were similar to those which were measured on the surfaces treated by F_2 gas at high temperature.

1. 緒 言

黒鉛のフッ化物, フッ化黒鉛は Margrave¹⁾ や 渡辺²⁾ らにより, その特性が報告され幅広く研究が行われている。この物質は高いエネルギー密度を持つ電池活物質としてすでに実用化されている³⁾。また, この物質が各種の固体中で最低の表面エネルギーを持ち, かつ熱的, 化学的に安定である点が近年, 注目を集めつつある。この低表面エネルギーという特性を利用するには黒鉛材料の内部にかかわりなく, 表面のみを直接フッ素化することが実用上より効果的である。

従来の F_2 を用いた高温下におけるフッ化黒鉛の合成法は危険性が高く, 製品が粉末状である。これに対して, 安全なフッ素化合物気体を用いた常温低圧の交流 50 Hz 及び直流グロー放電処理で黒鉛表面のフッ素化が可能であることを我々は既に確認した⁴⁾。しかしながら, その生成状態の検討はまだ不十分であり, 表面に生成したフッ化黒鉛層が長時間の処理により逆に分解されるよ

うな傾向も見られた。今回は, これらの結果を基礎に, 放電の種類や処理時の種々の条件を変化させ, 表面のフッ素化を行うのに適した条件を検討した。その結果, 有効なフッ素化の条件と興味ある知見が得られた。

2. 実 験

2.1 装 置

Fig. 1 のように, (a) 直流, (b) ラジオ波 (13.56 MHz), (c) マイクロ波 (2450 MHz) の 3 種のグロー放電反応器を用い (a) の直流の場合は前報⁴⁾ の知見より試料は常に負極側とし, 試料表面で効率よく放電が生じるように, 試料以外の負極金属部分を耐熱性のよい絶縁物で被覆した。(c) のマイクロ波では発生したフッ素によりガラス管内壁の侵蝕をさけるため, 図のようにアルミナ管を挿入し, 試料はこの管内に設置した。さらにこの場合, 試料の設置位置による結果の相異についても調べた。

(a), (b), (c) いずれも試料設置部分の冷却は, 特に

Fig. 1 Schematic diagram of the discharge apparatus: (a) Direct Current; (b) Radio Frequency (13.56 MHz); (c) Micro Wave (2450 MHz).

Table 1 Treatment samples

sample	material	size (mm)
A	synthetic graphite (density 1.64 g cm^{-3})	$8 \times 8 \times 0.5$
B	synthetic graphite (density 1.76 g cm^{-3})	$7 \times 7 \times 1.5$
C	graphite in polyethylen	$32\phi \times 0.1$
D	moldings of carbon fiber	$30 \times 30 \times 1.0$

Table 2 Treatment conditions

type of glow discharge	power (W)	flow rate ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	pressure (Torr)
Direct Current	2.5 ~ 3.0	8	5
Radio Frequency (13.56 MHz)	10 ~ 50	5 ~ 12	1 ~ 10
Micro Wave (2450 MHz)	160	8	5

Fig. 2 Variation of contact angle and mass as a function of discharge time for various discharges: CF_4 5 Torr.

contact angle	mass	type	power
○	●	R. F.	55 W
□	■	M. W.	160 W
△	▲	D. C.	3 W

(島津製作所 ESCA 750 型) による測定を処理前後の試料表面に対して行った。

3. 結果と考察

放電処理条件と試料の種類により極めて複雑な結果が得られた。以下、表面の測定法ごとに記す。

3.1 質量変化 (ΔW) 及び接触角 (θ)

試料Aを放電(a), (b), (c)により処理したときの放電時間に対する接触角と質量変化を Fig. 2 に示した。

フッ素の付加により黒鉛表面にフッ化黒鉛のような低い表面エネルギーを持つ物質が生成すると、接触角の著しい上昇と同時にフッ素化による質量の増加が予想される。放電(a), (b), (c)は各々加えているエネルギーが異なる等の相異があるため、厳密な比較は難しいが Fig. 2 に見られるように、いずれの場合においても、テフロンは接触角 110° などと比べ、極めて高い接触角を示した。しかも前報⁴⁾ 同様、いずれも数分間の処理で高い値に達している。最高の θ 値は、直流処理ではフッ化

行っていない。

2.2 試料

フッ素原料気体は、主として CF_4 (日本酸素製) を用い、一部 SF_6 (日本酸素製) を用いた。また試料固体は、Table 1 に示した。実験には主として前報⁴⁾ と同一の試料である試料Aを使用した。尚、試料Dは燃料電池の極板に用いられる網目状の炭素繊維成形品である。

2.3 実験条件

放電処理は、Table 2 に示した条件の範囲で行った。このうち流速は、本実験の範囲では結果に大きな影響を与えなかったため、図中における流速の記載は省略した。

2.4 処理後表面の評価

試料の質量測定、水滴の接触角の測定、走査型電子顕微鏡 (日立製作所 S-430 型) による観察および ESCA

Fig. 3 Variation of contact angle and mass as a function of R.F. discharge time for various conditions.

contact angle	mass	pressure(Torr)	power(W)
○	●	5	55
□	■	5	10
△	▲	2.5	55

黒鉛の文献値⁵⁾ 145° によく一致しており、ラジオ波、マイクロ波処理ではさらにそれを上回る 160° 以上に達している。

質量変化 (ΔW) は前報⁴⁾ では交流、直流ともに処理時間に対して単純な減少のみが観測されたが、今回の条件では Fig. 2 にみる限りマイクロ波、直流は両方とも数分間、一度は質量増加を示し、その後急激な減少を示した。また、ラジオ波では、その放電条件により傾向は異なるが Fig. 2 に掲げた条件では数時間に渡って継続的な質量増加を示した。F₂ を用いた高温のフッ化反応ではフッ化黒鉛の熱分解の起こらない温度領域であれば反応物は、常に質量増加を示す²⁾。従って、このようなプラズマ処理による固体表面のフッ素化は、前報でも推定した通り、気相生成物の生成過程、イオンによるエッチング等を伴っている可能性を示している。

三種類の放電(a), (b), (c)のうち、接触角の上昇が大きく、初めて継続的な質量増加傾向を与えた(b)ラジオ波処理を取り上げ、放電時の電力と CF₄ 初期圧力の影響を放電処理時間に対して示したのが Fig. 3 である。接触角は電力が上がると圧力に関わらず 160° 付近まで上昇する。一方、質量変化は同じ 55 W で圧力の違いにより大きな差異が現われている。さらに放電時の圧力と ΔW の関係を見ると、Fig. 4 のように極めて大きな圧力依存性を示している。この圧力効果の原因はプラズマ中のフッ素原子濃度が CF₄ 圧力の増加につれて上昇するために、生じるかのように見える。そこで、フッ素原子濃度の目安として、フッ素原子による 704 nm の発光強度⁶⁾ を黒鉛を入れずに測定し、同じ Fig. 4 に示した。フッ素原子濃度は明らかに高圧力で減少してい

Fig. 4 Variation of mass and emission intensity as a function of CF₄ pressure for R.F. discharge: power 55 W.

る。従って、 ΔW の増加をフッ素原子濃度の上昇に関連付けることはできない。これより見掛け上、ラジオ波処理では ΔW は増加を示しているが実際にはマイクロ波、直流処理と同様に表面フッ素化（質量増加）と表面エッチング（質量減少）が並行して生じており、エッチングが圧力に依存していると考えられる事が出来る。

直流放電における著しい質量減少は、試料を正極にした場合には、ほとんど生じなかった⁴⁾。また、交流 50 Hz の放電時の質量減少は試料負極の直流グローに比べて 1/5~1/10 であり交流、直流における実質的なエネルギーの差を考慮しても、それを上回る差異が現われていた。これらの点から、グロー放電圏内の正イオンにより負極試料面のエッチングが生じている可能性が大きい。そして、同じグロー放電でも、ラジオ波ではこの影響が直流より小さい理由は、ラジオ波のプラズマ中のイオンが本実験の数 Torr 程度の比較的高い圧力範囲では、電極付近で数十 V 程度とされている⁷⁾ シース電位からの加速を受けるのに対して、直流では負極付近の陰極降下における数百 V の電位差が、イオンを加速するという条件の差によるものではないかと考えられる。上記の推測のもとに Fig. 5 において、直流放電の種々の放電時間における質量変化と放電電流の関係をみると非常によい相関を示しており、エッチングによる ΔW への効果がよく説明出来る。さらに Fig. 6 に、マイクロ波処理時の試料設置を放電圏内と圏外で比較した場合の ΔW の相異を示した。放電圏内の試料の大きな質量減少に反して、圏外の試料では減少を示さない事実は、正イオンによるエッチング現象の生じている可能性を示しているといえる。

以上に述べたグロー放電処理による質量減少の要因としてエッチングや気相生成物の生成以外に考えられる現象として高温下におけるフッ化黒鉛の熱分解がある。Margrave⁸⁾ は、570°C 以上でフッ化黒鉛の分解反応を

Fig. 5 Variation of mass as a function of D.C. current for various discharge time; CF_4 5 Torr: ○ 3 min; △ 5 min; □ 15 min; ● 30 min.

Fig. 6 Variation of mass as a function of M.W. discharge time: 160 W, CF_4 5 Torr. Sample placed: ■: in the discharge zone; ●: 5 cm downstream of discharge zone.

示唆しており、渡辺ら⁹⁾は 470°C にフッ化反応の極大値が現われる理由を温度の上昇に伴って速やかになる生成反応と分解反応との平衡によって説明している。このような熱分解が放電処理で生じるか否かを確認するためにはプラズマ中の試料表面の温度を測定する必要がある。しかし、通常的手段による直接測定は困難なため種々の高分子材料を黒鉛試料の表面直下に埋め込み、放電後、その融解の有無により温度を推定した。 CF_4 圧力 5 Torr, ラジオ波電力 55 W 処理時の黒鉛試料表面は、高く見積っても $200\sim 300^\circ\text{C}$ であった。従ってこの温度では黒鉛の熱分解を考慮する必要はなく、質量減少の原因を表面に生成したフッ化黒鉛の熱分解に帰することは困難である。

次に、B, C, D 各試料についての処理結果の相異を比較する。高密度の黒鉛試料 B にラジオ波処理を行った結

Fig. 7 Variation of contact angle and mass as a function of R.F. discharge time: contact angle 55 W, CF_4 4 Torr; mass 51 W, CF_4 2 Torr.

Fig. 8 Variation of contact angle as a function of R.F. and M.W. discharge time: R.F. 50 W, CF_4 3 Torr; M.W. 160 W, CF_4 3 Torr.

果、試料 A 同様、数分間で 160° 以上の高い接触角を示した (Fig. 7)。一方、質量は僅かながら減少傾向を示し、試料 A のラジオ波処理で質量増加を示した結果と対照的な傾向を示した。試料 B は A に比べて密度も高く SEM 観察でも A よりも緻密な表面を持つため実質の表面積は、A より小さい。このためフッ素化による質量増加が A の場合より少なく現われることは考えられる。しかし、このように質量減少のみが現われたことは、先の試料 A ではエッチングと平行するフッ化反応が、エッチングと同時にある程度深さ方向へ進行し、一方、試料 B では、緻密な構造のため比較的浅い表面部分のフッ素化に終わるためではないかと考えられる。この点については後の ESCA の項でさらに検討を加える。

黒鉛をねり込んだ試料 C については、Fig. 8 に示したように十数分間の放電で、接触角は約 120° に達し、この値はテフロン¹⁰⁾の 108° を越えていることから、この材料中のポリエチレンの構造にフッ素が付加したのみならず、含有している黒鉛のフッ素化によってこのよう

Fig. 9 Variation of mass as a function of R.F. and M.W. discharge time; D.C. 2.5 W, CF_4 5 Torr; R.F. 34 W, CF_4 4 Torr.

な撥水面が得られたものと推定される。

試料Dの質量は、**Fig. 9**に示す通り、ラジオ波、直流いずれの場合も減少を示した。この試料は多孔状で、単位質量当りの表面積が、他の試料に比べて極めて大きいため、エッチング効果の激しい直流は、約20分の1の電力で、ラジオ波の20倍以上の減少を示した。この試料は接触角の直接測定が困難であるので、水の透過圧の測定を試みた。しかし、試料の細孔の密度が一定でなく、このため、測定値が大きく変動し、定量的な結果は得られなかったが定性的には疎水化が進んでいることは明らかであった。即ち、このような放電処理により、電池極板材料に必要な撥水性表面を得ることは充分可能であると考えられる。

3.2 ESCA

Fig. 10に処理後の試料表面のESCAスペクトル及び**Table 3**に、その処理条件を掲げた。スペクトルは、824~283eV付近に C_{1s} ピーク、689eV付近に未処理黒鉛にはなかった F_{1s} ピークが、はっきりと現われ、図示は略したが533eV付近に O_{1s} の微弱なピークが現われる。これらの C_{1s} 、 O_{1s} 、 F_{1s} のピークの積分強度を各々の元素の相対感度で補正し以下の解析に用いた¹¹⁾。

未処理黒鉛の C_{1s} ピークは284eV付近に単ピークを示しているが、炭素に他の元素が結合すると、その原子の電気陰性度により化学シフトを生じ、ピークの分裂が起こる筈である。炭素に結合する元素は、この場合OとFであるが前述のようにOの比率はFに比べて極端に小さい(1~3%)。そこで**Fig. 10**に示したスペクトル(5)、(6)の C_{1s} ピークの分裂は主にF原子の結合によるものとして284eVにある元の C_{1s} ピークから分裂ピークまでの約3.5~4eV、5.5~6eV、8~8.5eVの3種のエネルギーシフトの大きさによって、それぞれの

Fig. 10 Cis peak of esca with treated graphite surfaces.

ピークについて表面の炭素に対するF原子の結合状態を CF 、 CF_2 、 CF_3 と推定した¹¹⁾。これらのピークの帰属をもとに C_{1s} ピーク内の分裂したFに関わるピークの積分強度と C_{1s} の全積分強度間の比率としてF/C値を求めた¹¹⁾¹²⁾。これとは別に先に述べたように補正した F_{1s} の積分強度と C_{1s} の積分強度との比より求めたF/Cの

Table 3 Elemental ratios in ESCA peak of graphite after various treatments.

No.	type	sample	Treatment condition			elemental ratio				
			pressure (Torr)	ΔW (mg/cm ²)	time (min)	F/C Fls, C1s	F/C C1s	-CF/C	-CF ₂ /C	-CF ₃ /C
(1)	R.F.	B	4.0	0	10	0.59	0.58	0.24	0.17	<0.01
(2)	R.F.	A	5.0	+0.36	90	0.72	0.75	0.39	0.18	<0.01
(3)	R.F.	A	10.0	+0.32	30	0.73	0.71	0.65	0.03	<0.01
(4) ¹²⁾	T.R.*	-	200(F ₂)	-	120	-	-	-	-	-
(5)	D.C.	A	3.1	-10.0	60	0.68	0.64	0.19	0.12	0.07
(6)	D.C.	A	0.7	-0.5	5	0.57	0.55	0.18	0.11	0.05

* Thermal reaction (450 °C)

値を Table 3 に示した。両者はよく一致しており、この帰属が妥当であることを示している。Table 3 には、同様にピークの積分強度から求めた CF/C, CF₂/C, CF₃/C も併記した。Fig. 12 と Table 3 から大略、次の幾つかの事実を読みとることが出来る。

(A) 同一処理法（ラジオ波）の中で試料 B（スペクトル(1)）の CF₂/C 比率が高く、むしろ直流グローのスペクトル(5), (6)における比率に近い。

(B) F₂ による高温フッ化反応の ESCA は比較的初圧の高いスペクトル(3)と良く類似している¹³⁾。

(C) 同一試料 A についてラジオ波（スペクトル(2), (3)）では特に CF/C 値が高く CF₂/C 特に CF₃/C 値が低い。

(D) ラジオ波、直流グローのいずれを用いるかによって質量変化の経過には大きい相異が現われているのに反して、F/C 値には大差がない。

(A) は質量変化傾向と同様、同じ処理方法でも材料によりフッ素の状態が異なることを示し、(B) はプラズマ法で化学的フッ素化法と同様のフッ素化状態の表面を作り得る事を示している。(C) と前述 (3.1) の処理方法によるエッチングの相異を関連付け、次の様に推論出来る。

通常、フッ素ガス処理で生成したフッ化黒鉛は、黒鉛の層間化合物とされ、二次元的網目格子を維持したままその面に対して垂直な方向へ F 原子が炭素との結合を形成するとされる³⁾。この場合に生成する F 原子の結合状態は、構造の末端を除けば大部分が CF 基で一個の炭素に一個の F 原子が結合している。直流のように激しいエッチングによって表面の結晶構造の切断を伴いながらフッ素化が進行すると、通常、構造の末端にのみ少数存在する 2 価や 3 価の状態の炭素が表面に生成されることが想像される。この状態の炭素に F が結合して CF₂, CF₃ 基が生成したと考えられる。

(D) は ESCA が表面層 20~60 Å の厚さからの情報を与えている事を考えると質量変化に対応するフッ素化

Fig. 11 SEM photographs of graphite surface: (1) untreated sample A; (2) untreated sample B; (3) R.F. 55 W, 90 min, CF₄ 5 Torr for sample A; (4) R.F. 55 W, 20 min, CF₄ 5 Torr for sample B.

反応が黒鉛表面から深さ方向に進行している事が推定出来る。但し、特に圧力、処理時間を調節することにより、未処理時にある 284 eV 付近の C1s ピークを極端に減少させ F/C 値を 1 以上まで上げる事も可能である。

3.3 電顕観察

SEM 観察ではラジオ波、マイクロ波処理後の試料はいずれも、フッ化層の領域を明確に判定することはできなかった。但し、表面のエッチング効果については直流やマイクロ波処理とラジオ波処理との間には差が明確に現われ、前二者の放電後の表面の荒れ方に比べてラジオ波では放電前後の変化が、ごく僅かであった。同じラジオ波処理で試料の質量変化の傾向が異なる試料 A, B 間では、Fig. 11 のように表面状況がかなり異なることが

観察された。高密度の黒鉛試料Bの平滑であった表面が、短時間で試料A以上の粗面となり試料Aにおける質量増加に対して、わずかながらも減少を示した質量変化と矛盾しない傾向を示している。

4. おわりに

通常の熱的な化学反応と異なり、比較的低温で進行するこのような放電処理については、まだ不明の点も多いが、今回の結果より次のような事が明らかになった。

(1) 前報の交流 50 Hz 及び直流グロー放電の結果と今回のラジオ波、マイクロ波の結果より、処理後の試料表面へのエッチング効果については、正イオンの寄与が大きい。

(2) ラジオ波、マイクロ波の放電処理では文献値⁵⁾以上の高い接触角を示す表面が数分で生成する。

(3) ラジオ波の放電処理では、表面のフッ素化の状態は高温のフッ素化反応と酷似したものを得ることができる。

(4) フッ素化反応はエッチングと並行しており、表面層の炭素の完全なフッ素化に至る前に、深さ方向へ進行する傾向にある。

(5) 材料の種類や形状によって、フッ素化やエッチング効果に甚しい相異が現われる。

さらに、放電による CF_4 の解離の機構に関しては LSI 等のドライプロセスで用いられるプラズマエッチングで提案されているものが適用される¹⁴⁾と推定され、この解離により生成するラジカルの中で F 原子が黒鉛中の炭素と反応すると考えられる。この他に炭素を含んだラジカルの関与が予想されるが、 SF_6 を反応気体としてラジオ波処理を試みた場合にもフッ素化が生じ CF_4 を用いた場合と同程度の接触角の上昇が測定された。すなわち、表面のフッ素化に関係するのは、主に F 原子と推定される。

放電方法の比較については、種々の条件が係わるため

単純な評価は難しい。実用上は試料の種類、目的とする表面の状態を考慮し処理条件を選定することにより、かなりの範囲に、任意の低表面エネルギー面を得られると考えられる。その際には比較のエッチング効果の少ないラジオ波処理が装置の簡単さ等より適当と思われる。

5. 謝 辞

ESCA 測定に関して御協力頂いた(株)島津製作所、関口晴男氏、大日本印刷(株)、高橋洋一氏に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) R. J. Lagaw, J. L. Margrave: J. Chem. Soc. Dalton., 1268 (1974).
- 2) 渡辺信淳: 化学総説 “新しいフッ素化学” 日本化学会 37 (1980).
- 3) N. Watanabe: Solid State Ionic., 1, 87 (1980).
- 4) 小駒益弘, 森脇隆夫, 岡崎幸子: 本誌 3, 148 (1982).
- 5) 渡辺信淳, 竹中啓恭, 木村正次郎: 日化 1655 (1975).
- 6) W. R. Harshbarger, T. A. Miller: Appl. Spectrosc., 31 (1977).
- 7) M. Yoneda, H. Itakura: 第3回ドライプロセスシンポジウム予稿集, 47 (1981).
- 8) A. K. Kuriakose, J. L. Margrave: J. Phys. Chem., 69, 2772 (1975).
- 9) 渡辺信淳, 小山義之, 吉沢四郎: 電気化学, 31, 756 (1963).
- 10) 渡辺信淳, 東原秀和: 表面, 19, 502 (1981).
- 11) D. T. Clark, K. R. Musgrave: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 875 (1975).
- 12) 渡辺信淳, 竹中啓恭, 木村正次郎: 日化 1027 (1979).
- 13) H. Imoto, T. Nakajima, N. Watanabe: Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 1633 (1975).
- 14) D. L. Flamm: Plasma Chem. Processing, 1, 37 (1981).