

実験技術

新しいグラファイト放射線光学素子

村上 睦明, 星 敏春, 西木 直巳

松下技研(株), 新素材研究所

New Highly Oriented Graphite Crystals for Radiation Optics

Mutsuaki MURAKAMI, Toshiharu HOSHI and Naomi NISHIKI

Matsushita Research Institute Tokyo Inc.

High-quality and highly oriented graphite was produced in the form of a large block having physical properties close to those of single-crystal. It was prepared from thin polyimide films with high-molecular orientation. The block is particularly suitable for constituting optical components for X-ray, neutron and SR optics such as monochromator or filter. For example, the highest mosaic spread attained is 0.3° and size of the graphite monochromator is much larger than of HOPG. Moreover reflection power of X-ray is 1.2 times as large as that of HOPG and deviation of the mosaic spread on the block is very small.

1. はじめに

グラファイト結晶は放射線に対して高い波長-エネルギー選択性, 反射能力を有するので, X線モノクロメーター, 中性子線のモノクロメーター, フィルターなどの放射線光学部品として利用されている。しかし, 従来このような目的の使用に耐えるグラファイト結晶としてはユニオンカーバイド社の高配向性グラファイト (HOPG) が唯一のものであった。最近, 我々は高分子を原料とした新規なグラファイト結晶の製造方法の確立に成功した。ここでは我々の開発したこのスーパーグラファイトについて紹介し, これが放射線光学素子としてHOPGに勝る特性を備えている事を述べ

る。

2. グラファイトの作製

グラファイトはシート芳香族炭素原子が規則的に積み重なった構造であり, 常圧下では熱力学的に最も安定な炭素の構造である。従って, グラファイトを人工的に作成することは容易であると考えられるかも知れない。しかし, 実際には良質のグラファイト結晶を作る事は難しく, 特に良質で大型のグラファイト結晶を作ることは非常に難しい。例えば, 中国, マダガスカル, スリランカなどで産出する天然のグラファイトはほとんどが粉末状で, 良質の結晶は得られ難い。また, キッシ

ユグラファイトと呼ばれる、鉄の溶融塩から得られる単結晶グラファイトが知られているが、これも微少な薄片状結晶でしか得られない。

現在、高性能グラファイトとして人工的に合成され、おもにX線や中性子線のモノクロメーターとして市販されているものに米国ユニオンカーバイド社の高配向パイログラファイト(HOPG)がある。このHOPGは高配向性である事と併せて、いくつかの点で単結晶グラファイトと同等の物性を有しているが、製造に複雑な工程を要するため非常に高価であるばかりでなく、場合によっては入手に半年以上かかる場合もあった。

HOPGの製造においては、まずメタンなどの気体状炭化水素を1000°C付近の温度で熱分解し、基板上に沈澱させて炭素質のブロックを得る。次にこのブロックを最高温度3400°Cで圧力(10kg/cm²)を加えながら長時間アニールしてグラファイトに転換する。この工程に要する時間は20日以上に及ぶと言われている。更に、熱分解沈澱および熱間加工の間での歩留まりが低いことも問題になっている。これはおよそ35年前に開発された技術であり、その後いくつかの企業が高配向性グラファイトの製造に挑戦したが、超高温で加圧するという工程がネックとなって商品化には至らなかった。従って、事実上放射線光学素子として使用可能な高配向性グラファイトとしてはHOPGが唯一の物であった。

我々は10年前から低温でグラファイトを作製する研究を行ってきたが、高分子から直接グラファイトを作る事が出来ないかと考え、各種の高分子のグラファイト化を試みてきた。従来、高分子材料は典型的な難グラファイト化材料と考えられてきたが、条件さえ整えばいくつかの高分子が典型的な易グラファイト化材料になる事が分かった。その様な高分子材料の代表が芳香族ポリイミド(PI)である¹⁾。PIは400~600°Cの温度領域で一部は分解するが、残りは再結合し、窒素を含むグラファイト類似の構造をもつ炭素前駆体と成る。

この前駆体はPIの配向性を反映した平面性の優れたものであり、次に脱水素、脱窒素反応による炭素化を経て2700°C以上の処理によって良質のグラファイトになる。この生成物は100~200Åの厚さを持つ単結晶フィルム集まりである。同様に良質のグラファイトに変換出来る高分子として、ポリオキサジアゾール^{2, 3)}(POD)、ポリパラフェニレンビニレン⁴⁾がある。この様なグラファイト化の反応には、①出発高分子の分子構造、②分解・再結合機構、③分子の配向性、④試料の形態(フィルム、厚さ)、⑤熱処理の方法、などの因子が関与しており、出発高分子原料が高い分子配向性を有している事が特に重要である。

我々はこの様な基礎研究を経て、この原理を応用した新たな高品質、高配向性のグラファイトブロック(スーパーグラファイト:SG)の製造方法を開発した⁵⁾。それは複数枚の高分子薄膜を重ねてホットプレス処理を行う、と言う手法によっており、この方法により単結晶と同等の物性値とHOPGと同等の配向性を有する高品質グラファイトブロックを得ることが出来た。図1に上記PI及びPODのグラファイト化の反応過程と新技術によるグラファイトブロックの製造工程の概念図を示し、以下にこの新技術の製造工程について述べる。

まず、出発原料である厚さ10~50μmのPIフィルムを所望の大きさに切断し、最終製品の厚さを考慮して複数枚(数百~数千枚)重ね合わせる。次にこのフィルムをグラファイト製の容器に収納し予備焼成を行う。予備処理は窒素などの不活性気流中で最高1000°Cまでの温度で行う。この処理過程においては、原料高分子の熱分解が500°C以上の温度範囲で起こり、炭素、水素および窒素以外の元素はほとんど分解ガスとして系の外へ放出される。また、この過程で作られる炭素前駆体の構造は、後のグラファイト化反応の起こり易さに大きな影響を与える。先に述べたように、グラファイト化をおこし易くするためには前駆体として

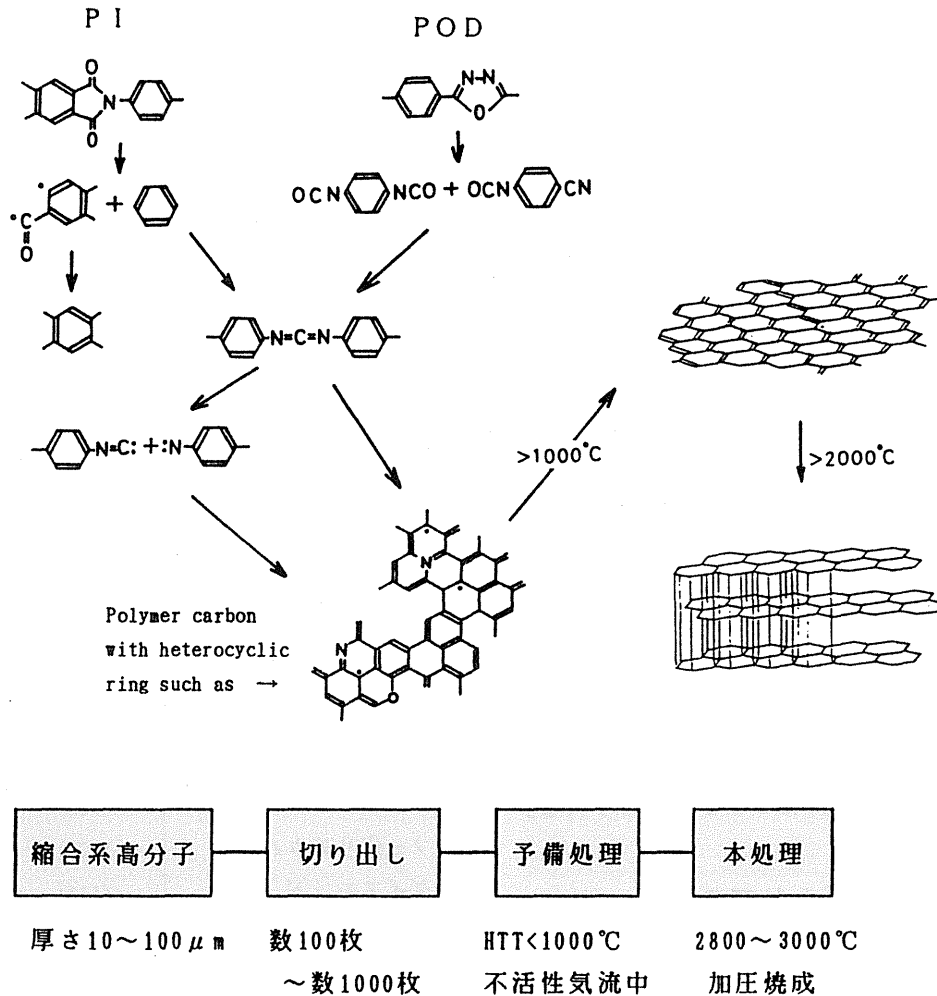


Fig.1 Procedure for the production of high-quality super graphite block.

平面性に優れたヘテログラファイト構造を形成する必要があり、その様な意味でこの予備処理工程のプロセス制御は非常に重要である。予備処理を終えた試料は次に2700~3000°Cの温度で熱処理を行う本処理工程に移される。そこではグラファイト化とフィルム間の接着を同時に行わせるため、高温、圧力下での処理が行われる。ホットプレス法による加熱、加圧処理は予備処理の場合と同様に適当な高圧用グラファイト容器中で行う。この工程では単にグラファイト化を進めるのみではなく、平面性に優れたグラファイト層を形成しなければならない。そのために、昇温速度、印加圧力の大きさやそのタイミングなど、数多くの技術的ノウハウが必要である。

この技術の開発において最も困難であった点は、出発高分子原料が熱分解の過程で収縮し、そのためグラファイト結晶の内部に歪や結晶の乱れが生じて、高配向性のグラファイトが得られないと言う点であった。高配向性グラファイトブロックの開発には約5年の歳月を要したが、ほとんどの努力は収縮が起こっても如何に内部に結晶の乱れを生じない様にするかであった。こうして得られたグラファイトの物性を表1に示す。新技術によって得られたSGの物性値はほとんど単結晶グラファイトと同等で、現在実験室的に得られている最高の配向性(モザイクスプレッド値)は0.3°である。さらに、いくつかの特性(例えば音速など)は従来の最も良質のグラファイトよりもさら

Table 1 Physical characteristics of super graphite block

物 性	物 性 値	他の材料との比較
配向性	0.3°	
電気伝導度 (a-b 面)	23,000 S/cm	鉄と同等
熱伝導度	10 W/K•cm	銅の2倍
耐熱性 空気中	860 °C	グラファイトとしては最高値
不活性気体中	>3000 °C	最高級の耐熱性
反射面(002)の間隔	3.354 – 3.356 Å	単結晶グラファイト：3.354Å
ヤング率	1000 GPa	ダイヤモンドに匹敵
密度	2.25 g/cm	グラファイトの理論値：2.26
音速	20,000 m/sec	あらゆる材料で最高値

に優れた特性になっている。この新しい製造技術は、大型の結晶が作り易い、より少ない熱エネルギーで作製出来る、などの特長を持ち従来のHOPG法よりはるかに有効であると考えられる。

3. 放射線光学素子としての応用

3. 1 グラファイトのX線反射能力

表2にモノクロメーター用各種結晶のX線に対するブラッグ反射による反射能力を示す。他の分光結晶に比べグラファイトの(002)面は異常に高い反射能力を有していることが分かる。このような性質は、X線に限らず波長が1~10Åの放射線には同様に適用され、グラファイトが放射線の光学素子として最も使いやすい理由になっている。具体的には、グラファイトの結晶構造(層構造)を利用し放射線の集光と単色化を行うのであるが、この場合グラファイト結晶のa-b(層面)の平滑性が問題となる。これを配向性(モザイクスプレッド特性：MS)と呼び角度が小さいほど良好である事を示す。グラファイトの層間は弱いファンデルワールス力で結合しており、グラファイトモノクロメーター用結晶は単結晶ではなく多結晶である。従って、現在のところグラファイト結晶での最高のMS値は0.3°である。この事はグラファイトモノクロメーターの欠点でもある。

Table 2 Calculated diffraction powers of several X-ray monochromatic crystal using $\lambda=1.54\text{\AA}$. (Applied Spectroscopy, 22, 549 (1968))

結 晶	反射面	相対反射能
グラファイト	(002)	620
フッ化リチウム	(200)	93
ダイヤモンド	(111)	120
ペンタエリスリトール	(002)	115
アルミニウム	(200)	24
銅	(200)	71
食塩	(200)	31

3. 2 X線モノクロメーターとしての特性

ここではモノクロメーターとしてのスーパーグラファイト(SG)の特徴を明かにするため、最高グレードのHOPGであるZYA (MS = 0.4 ± 0.1°) とSGの特性を比較して述べる。表3はその結果をまとめたものである。

この表から明かな様にスーパーグラファイトモノクロメーターの特徴はHOPGに比較して反射率が高く、およそ1.2~1.1倍の強い反射積分強度が得られると言う点である。これはグラファイトをモノクロメーターとして使用する上で非常に有利な点となる。フラット、シングルベント結晶いずれの場合でもZYAでは部分的にMS値の優れた部

Table 3 Characteristics properties of super graphite block and ZYA-grade HOPG as a X-ray monochromator. (Cu-K α 1)

Sample No	モザイク幅 FWHM (sec)	ピーク強度 CPS (I/I ₀)	% 反射	相対積分 強度
SG-1 (Flat)	1790	9373/23200	40.4	1.22
SG-2 (Flat)	1775	9582/23200	41.3	1.22
SG-3 (Flat)	1651	10138/23200	43.7	1.20
ZYA (Flat)	1752	6380/20250	31.5	0.92
	1433	8700/20250	43.0	1.00
SG-4 (Single bent) R = 225	1796	12945/32390	40.0	1.13
	1763	13275/32390	41.0	1.09
	1703	13380/32390	41.3	1.12
ZYA (Single bent) R = 225	2967	8370/31610	26.5	0.96
	1829	11340/31610	35.9	1.01
	1767	11625/31610	36.8	1.00

分と極端に悪い部分があり、その場所によって反射強度が大きく異なっている。これに対してSGでは後述するように特性が非常に均一である。図2にはSGおよびHOPGの典型的な反射プロファイルを示す。SGの反射プロファイルが左右対称でガウシアン分布に近いのに対して、HOPGのプロファイルはやや左右非対称の傾向がありローレンツィアン分布に近い。従ってピークの半値幅(FWHM)を単純に比較した場合、その値が全く同じである時にはSGの方がモノクロメーターとしての能力は優れていると考えられる。図3は35×30mmの大きさのSG結晶(フラット)におけるMS値の分布の状況を調べたものである。先に述べた様に、HOPGでは同一結晶の中でMSがかなり大きく異なり、局所的に優れたMS値の部分と非常に悪い部分があり、この事が光学系を組み上げる上でHOPGを使い難くしている事が知られている。これに対してSG結晶における、MS値の分布には非常に均一であり、SGにおいて強い反射強度が得られる理由の一つはこの様なMS特性の均一性によっていると考えられる。

ここでは中性子線モノクロメーターとしての応

用については省略するが、X線モノクロメーターと同様に考える事が出来る。ただ、中性子線モノクロメーターとして使用する場合には、中性子線がより結晶の奥深くまで浸透するので、そのMS値は約1.6倍程度大きく見積って置くことが必要となる。SGはすでいくつかの研究機関で中性子線モノクロメーター、あるいはフィルターとして御使用いただいている⁶⁾。

3. 3 シンクロトロン放射(SR)光への応用

SR光は一般に指向性が高いのでグラファイトのようなモザイク構造の結晶は一般に不利である。しかし、グラファイトモノクロメーターは一方で、耐熱性が高い事、反射効率が高い事から、より強い光を有効に取り出すには有利ないくつかの点もある。図4は分子科学研究所のUVSR光をMS=0.6°のグラファイト結晶を用いて分光した結果である⁷⁾。図中の角度はSR光とグラファイト結晶のなす角度であり、SR光に対して一定の角度にグラファイト結晶を設置した時、特定のエネルギーの光が有効に取り出されている事が分かる。この時の反射率、分解能は用いたグラファイト結

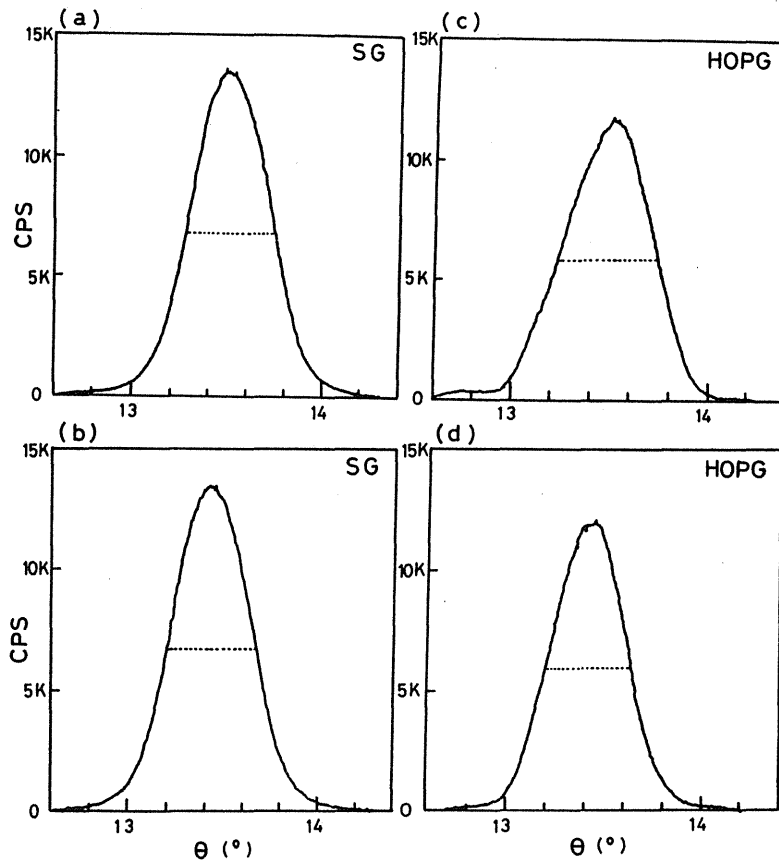


Fig.2 Typical X-ray reflection profile of super graphite [(a)(b)] and HOPG (ZYA) [(c)(d)].

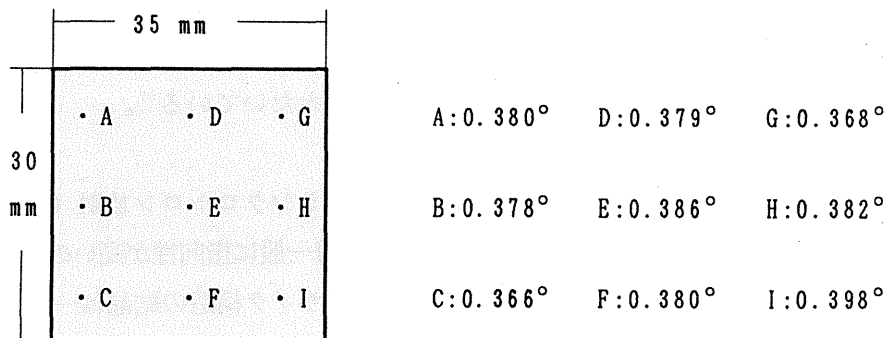


Fig.3 An example of mosaic spreads deviation of super graphite.

晶のMS値に大きく依存し、よりMS値の優れた結晶を用いれば反射率、分解能が向上する事が分っている。SG結晶のSR光に対する特性はまだ十分に測定されていないが、私達は今後、生物、医療関係などの新しい分野で今後SG結晶の利用が広がる事を期待している。

4. おわりに

最近、このスーパーグラファイトは、宇宙創世期の謎をさぐるために世界各国の共同で打ち上げ予定のX線観測衛星のポラリメーター用分光結晶として採用される事が決定した。今後、このスーパーグラファイト結晶が世の中に受け入れられて

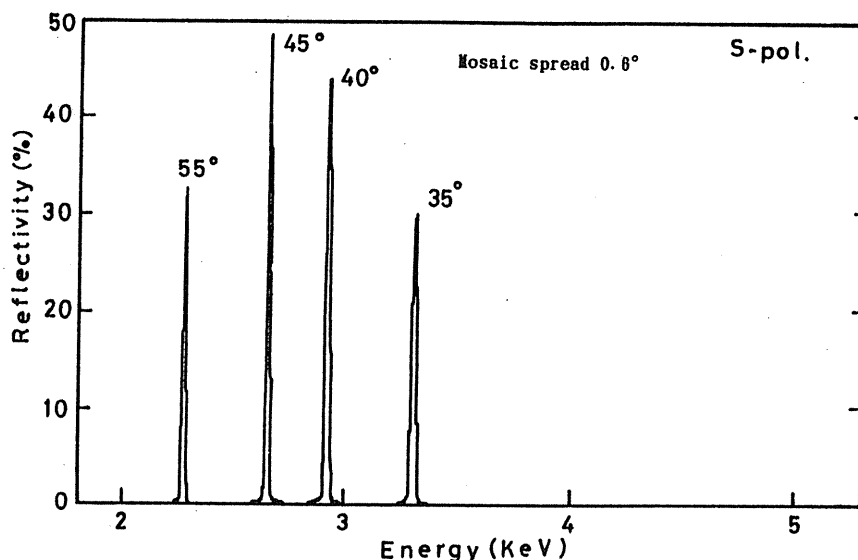


Fig.4 Monochromatizing property of a graphite crystal for UVSr.

Table 4 Grades, mosaic spreads and sizes of commercially available flat super graphites.

Grade	Mosaic Spread (°)		Thickness (mm)	Maximum Size (mm)	Minimum Size (mm)
	X-ray	Neutron			
MB	0.4 ± 0.05	0.64 ± 0.08	0.5~3.0	25 × 25	10 × 10
MC	0.5 ± 0.05	0.8 ± 0.08	0.5~3.0	35 × 35	10 × 10
ME	0.6 ± 0.1	0.96 ± 0.16	0.05~15.0	50 × 50	10 × 10
MF	0.85 ± 0.15	1.52 ± 0.4	0.05~15.0	70 × 70	10 × 10
MG	1.5 ± 0.5	2.56 ± 0.64	0.05~15.0	85 × 85	10 × 10
MH	2.5 ± 0.5	4.0 ± 0.8	0.05~15.0	100 × 100	10 × 10

* Single bent crystals of MB, MC, ME grades can also be available. (standard R=225mm).

行くためには多くの研究者の方々に使って見ていただくしかありません。参考のために現在上市しているスーパーグラファイト結晶のグレードとサイズを表4に示します。商品としてはフラット、シングルベント（標準品 R = 225）の2種類があり、MAグレードは現在開発中の最高級の商品ですがまだ上市していません。モザイクスプレッドの値からはMBグレードとZYAが同等ですが、目的によってはZYAの代わりにMCグレードの商品で十分対応出来ると考えています。価格、納期、技術的な問題、特別なサイズの要望、などについては、以下のところに問い合わせして下さい。

〒214 川崎市多摩区東三田3-10-1
 松下技研(株), 新素材研究所
 村上 睦明または星 敏春
 TEL 044-911-6351
 FAX 044-922-9766

謝 辞

この研究は新技術事業団の委託開発によってなされました。中性子線による評価には東北大学、日本原子力研究所、東京大学物性研究所など、X線による評価には理学電機(株)、名古屋大学などの

多くの研究機関のご協力をいただきました。御名前はいちいち挙げませんがここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. Burger, E. Fitzer, M. Heym and B. Terwiesch, Carbon **13**, 149 (1975).
- 2) M. Murakami, K. Watanabe and S. Yoshimura, Appl. Phys. Lett., **48**, 1594 (1986).
- 3) M. Murakami and S. Yoshimura, Synth. Met., **18**, 509 (1987).
- 4) T. Ohnishi, I. Murase, T. Noguchi and M. Hirooka, Synth. Met. **18**, 497 (1987).
- 5) M. Murakami, N. Nishiki, K. Nakamura, J. Ehara, H. Okada, T. Kouzaki, K. Watanabe, T. Hoshi and S. Yoshimura, Carbon **30**, 255 (1992).
- 6) 村上, 西木, 遠藤, “波紋” Vol.3, No.2, 26 (1993).
- 7) 名古屋大学, 山下広順教授の測定による。

バックナンバー紹介

日本放射光学会第2回講習会予稿集

放射光ユーザーのための光源論

主 催 日本放射光学会 共 催 高エネルギー加速器科学研究奨励会
 体 裁 B5版, 106頁 定 価 2,000円 (送料込)

内 容	1. 光源用蓄積リング概論	加藤政博 (高エ研)
	2. 放射光の発生と挿入光源	山本 樹 (高エ研)
	3. ビーム不安定性	坂中章悟 (高エ研)
	4. ビーム不安定性とアクティブフィードバック [縦方向カップルドバンチ不安定の抑制]	春日俊夫 (広大理)
	5. 蓄積リング真空の諸問題	堀洋一郎 (高エ研)
	6. ビーム変動とフィードバック	中村典雄 (高エ研)

申込先 日本放射光学会事務局 〒112 文京区小石川2-3-4 川田ビル アイオニクス(株)内
 TEL 03-3812-0920 FAX 03-3812-3997

☆申込用紙に必要事項をご記入の上、郵送またはFAXにてお申込み下さい。

..... 切りとり線

バックナンバー購入申込用紙

ご希望書籍名 _____ ご希望冊数 _____ 冊

お名前 _____ 所属機関 (部, 科, 課) _____

送付先ご住所 〒 _____

_____ 電話 _____