

# レーザーアブレーションによる次世代 CFRP 材料の創製

大阪大学 大学院工学研究科物理学系専攻

教授 吉川 洋史

(2021 年度 一般研究開発助成 AF-2021222-B3)

キーワード：レーザーアブレーション、レーザートラッピング、有機材料、CFRP

## 1. 研究の目的と背景

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、炭素繊維で樹脂を強化した複合材料である。CFRP は高い機械強度と軽さを両立していることから、航空機・自動車・建築物をはじめ、小型の民生品でも用途が拡大し続けている。一方で CFRP は、炭素繊維に由来する一定程度の導電性を示すが、金属と比較すると大幅に低い。よって、落雷などで大電流が流れた場合は損傷するため、耐雷性が必要な屋外構造物には、CFRP の金属メッキが必要になり、成型工程の煩雑さや本来の軽量性を十分に活かせないことが問題となっている。また、その低い導電性のため、金属の代わりとなるエレクトロニクス分野の応用にも大きな制限があった。

そこで本研究では、CFRP の導電性を飛躍的に改善するために、フラーレン( $C_{60}$ )が形成する炭素結晶に着目した。フラーレンは、炭素原子がサッカーボール状に配列した球状分子であり、ファイバーやプレートなど様々な形状の結晶を形成する。また現在の CFRP に用いられている黒鉛状

構造を有する炭素繊維と同じく、軽く、高アスペクト比のファイバー結晶も形成することが知られている<sup>1)</sup>。さらに大きな特徴として、フラーレンへのドーピングにより、その導電性を制御できる。特に、カリウムなどを添加すると超伝導体になり、電気のエネルギーをロス無く輸送できることも見出されている。よって、フラーレン結晶を組み込んだ CFRP を作製できれば、軽量性と導電性を両立した次世代の CFRP となる可能性がある。

しかし、フラーレン結晶は、フラーレン同士が緩く結合した分子結晶であるので、通常の溶液からの結晶化プロセスのみではその制御が極めて難しい。よって、フラーレン結晶を CFRP へ応用するためには、結晶化プロセスを改良することが必要不可欠である。そこで本研究では、研究代表者が専門とするレーザーアブレーションを始めとするレーザープロセッシングによる結晶作製技術を最適化・高度化し、炭素素材などの様々な材料の結晶化に応用することを目指した。以下にその概要について示す。

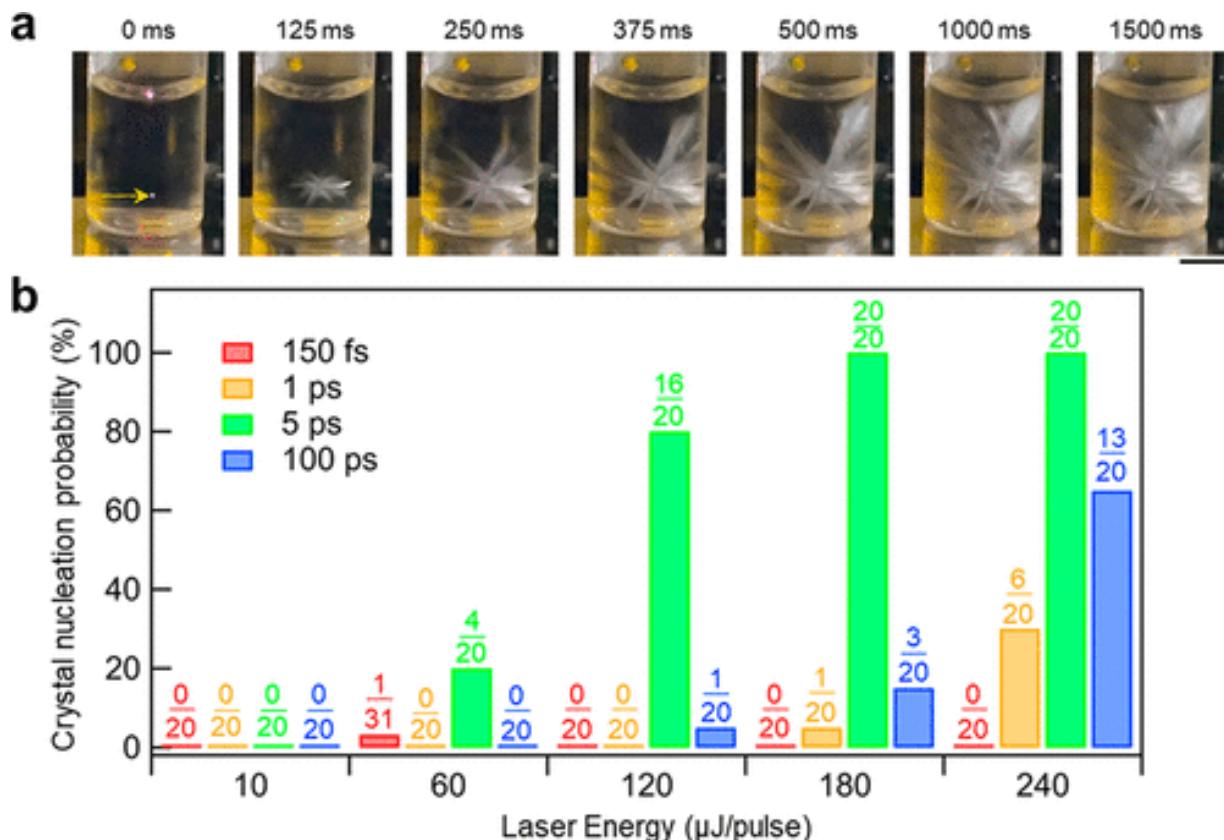


図 1 超短パルスレーザーを用いた氷結晶化の制御と核発生確率のレーザーエネルギー・パルス時間幅依存性。

参考文献 3 から許可を得て転載。Copyright 2023 American Chemical Society。

## 2. 実験方法

光源としては以下の3種類を用いた。(1)再生増幅した超短パルスレーザー(チタンサファイアレーザー、波長800 nm、パルス時間幅100 fs–10 nsで可変、1 kHz)、(2)高繰り返しフェムト秒レーザー(波長800 nm、パルス時間幅~100 fs、~80 MHz)、(3)近赤外波長連続発振レーザー(波長1064 nm、最大出力5 W)。(1)(2)はパルスレーザーアブレーション用、(2)はレーザートラッピング(光ビンセット用)の光源である。これら光源を倒立型顕微鏡に導入し、対物レンズ(開口数0.25~0.90)を通して試料に集光照射した。レーザー照射した試料は、同じ倒立顕微鏡を介して透過像、蛍光像、干渉像、ラマンスペクトル、蛍光スペクトルを測定した。

## 3. 研究成果

以下に本研究を通して得られた代表的成果について述べる

### 3・1 レーザー誘起結晶核発生法の最適化・高度化

これまで研究代表者の吉川は、超短パルスレーザーを用いた結晶核発生法の開発に取り組み、従来法では困難な結晶作製が可能であることを示してきた<sup>2)</sup>。本手法は、次世代の結晶性炭素材料の開発においても重要な技術であり、吉川はその高度化・最適化のため、作用原理の解明にも取り組んできた。その結果これまでに、液体のレーザーアブレーションにより発生するキャビテーションバブルが結晶核発生のトリガーとなりうる可能性を見出している<sup>2)</sup>。そこで本研究では、キャビテーションバブルの挙動に大きく影響を与える、レーザーエネルギーやパルス時間幅に着目

し、結晶核発生をより促進しうるレーザー照射条件の解明を目指した。

図1aにパルス時間幅5 psのレーザーを過冷却水中に集光照射した際の様子について示す<sup>3)</sup>。照射後数秒以内に集光領域から氷の結晶が発生している様子がわかる。この氷の結晶核発生現象の確率をレーザーのエネルギーおよびパルス時間幅について系統的に調べた結果を図1bに示す。興味深いことに、調べたレーザーエネルギーの範囲では、5 psのパルスが最も高い結晶核発生確率を示した。我々は、同じ融液系であるイオン液体についても同様のパルス時間幅依存性を調べたところ、5 psパルスの方が、100 fsのパルスよりも結晶核発生確率が増加しうるという結果を得ている<sup>4)</sup>。

そこで我々は、次のステップとして融液系だけでなく、溶液系でも同様のレーザーエネルギーとパルス時間幅の依存性を調べた<sup>5)</sup>。その結果を図2に示す。ここでは酢酸ナトリウムの水溶液を試料として用いた。このケースにおいても、レーザーパルスを単発集光照射することで、集光領域近傍から結晶が発生することが確認された。一方、酢酸ナトリウム水溶液においては、氷結晶の場合と異なり、短いパルス時間幅(100 fs)の方が、長い時間幅のパルス(10 ps)よりも結晶核発生確率が高くなるという興味深い結果を得た。

以上の結果は、結晶核発生のレーザーのパルス時間幅依存性は、物質ごとに異なる可能性を示唆している。我々は現時点での原因として、レーザー誘起結晶化がキャビテーションバブルと温度上昇の競争現象であることによると考えている。我々はこれまでに、レーザーで発生するキ

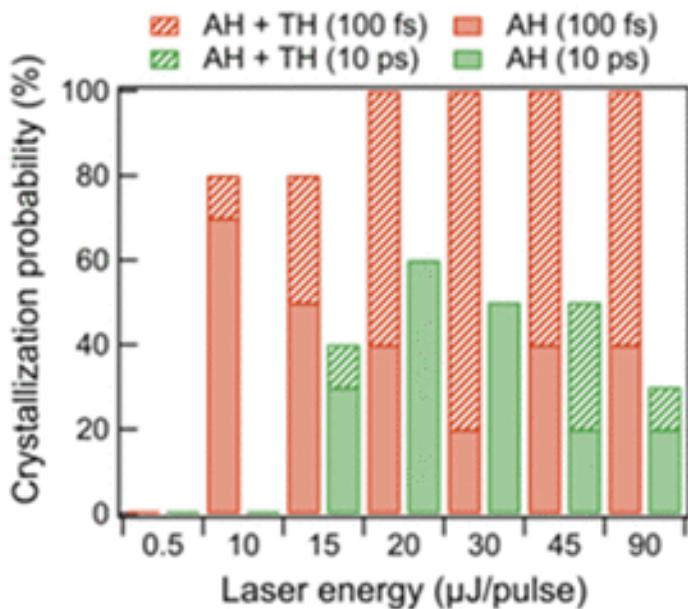


図2 超短パルスレーザーを用いた酢酸ナトリウムの結晶化制御と核発生確率のレーザーエネルギー・パルス時間幅依存性。参考文献5から許可を得て転載。 Copyright 2024 American Chemical Society。

キャビテーションバブルは、その表面で溶質が濃縮されることを、高速イメージングにより見出している<sup>2)</sup>。また近年では、理論シミュレーションによても、このようなキャビテーションバブル表面での溶質濃縮が起こることが見出されている<sup>6)</sup>。また我々は、尿素水溶液のレーザー結晶核発生現象を詳細に調べたところ、その結晶核発生確率がキャビテーションバブルの体積でスケールされることも発見した<sup>7)</sup>。一方、レーザーアブレーションは光吸収により発生する温度上昇がメイントリガーの一つである。一般に、温度上昇は結晶化を抑制する方向に作用することが知られている。またパルス時間幅はアブレーション時の試料の温度上昇に大きく影響を与える。つまり液体のレーザーアブレーションによって生じるキャビテーションバブルによる濃度上昇と、光吸収による温度上昇は競争関係にあり、その作用の和が過飽和度を上昇させる方向に進んだ場合に、結晶化が促進すると考えられる。以上から、パルス時間幅がレーザー結晶化におけるキーパラメータの一つであり、その最適化により結晶核発生確率を上昇させることができることがわかった。また本研究ではレーザートラッピングを用いた結晶核発生法の最適化にも取り組み、その指導原理を見出すことにも成功している<sup>8-10)</sup>。

### 3・2 レーザーを用いた結晶成長および多形相転移の制御

本研究では、結晶化の第一段階である核発生だけでなく、結晶成長や多形相転移などの結晶化プロセスについてもレーザーで制御できることを見出した。以下その代表例を説明する。

図3に次世代のテラヘルツ波発生素子として有望な、有機結晶DASTを用いた結果について示す<sup>11)</sup>。ここでは、

既に刑した結晶に対して、過飽和溶液中で超短パルスレーザーを集光照射し、結晶を局所破壊した。その結果、結晶のレーザーアブレーションにより飛び出した結晶片が種結晶となり、新たな単結晶が成長することがわかった。興味深いことに、新たに生成した結晶は元の結晶と同等もしくはそれ以上のテラヘルツ発生能を有することがわかった。また本手法では、レーザーエネルギーによる発生する多熱傷の数や位置をコントロールすることができること、本手法を用いて多結晶から単結晶の種を作製できることも見出した。本手法を用いることで、機能性の有機単結晶の種を大量製造することが可能であり、将来的に結晶性の炭素材料への応用も検討する予定である。

また本研究では別の応用として、レーザーアブレーションを用いた結晶多形相転移の時空間制御に関する手法開発にも取り組んだ<sup>12-13)</sup>。結晶多形は、結晶の力学的・電気的・光学的と深く関連するものであり、炭素材料の機能制御にも必要不可欠である。図4にグリシン結晶の結果を示す<sup>11)</sup>。ここではグリシンの準安定相の結晶を作製し、その表面または内部に、フェムト秒レーザーを単発照射した。その結果、集光領域から安定相の結晶相転移が進行することがわかった。興味深いことに、結晶表面にレーザーを照射すると、結晶内部と比較して多形相転移の伝搬速度が100倍程度速くなることを発見した。このような、結晶の内部と表面での多形相転移現象の比較は、ピンセットなどの通常の工作ツールを使った実験では不可能であり、超短パルスレーザーの3次元的加工特性により初めて実現されるものである。我々は本現象のメカニズム解明にも取り組み、結晶内部と表面での相転移伝搬速度の違いが大気中

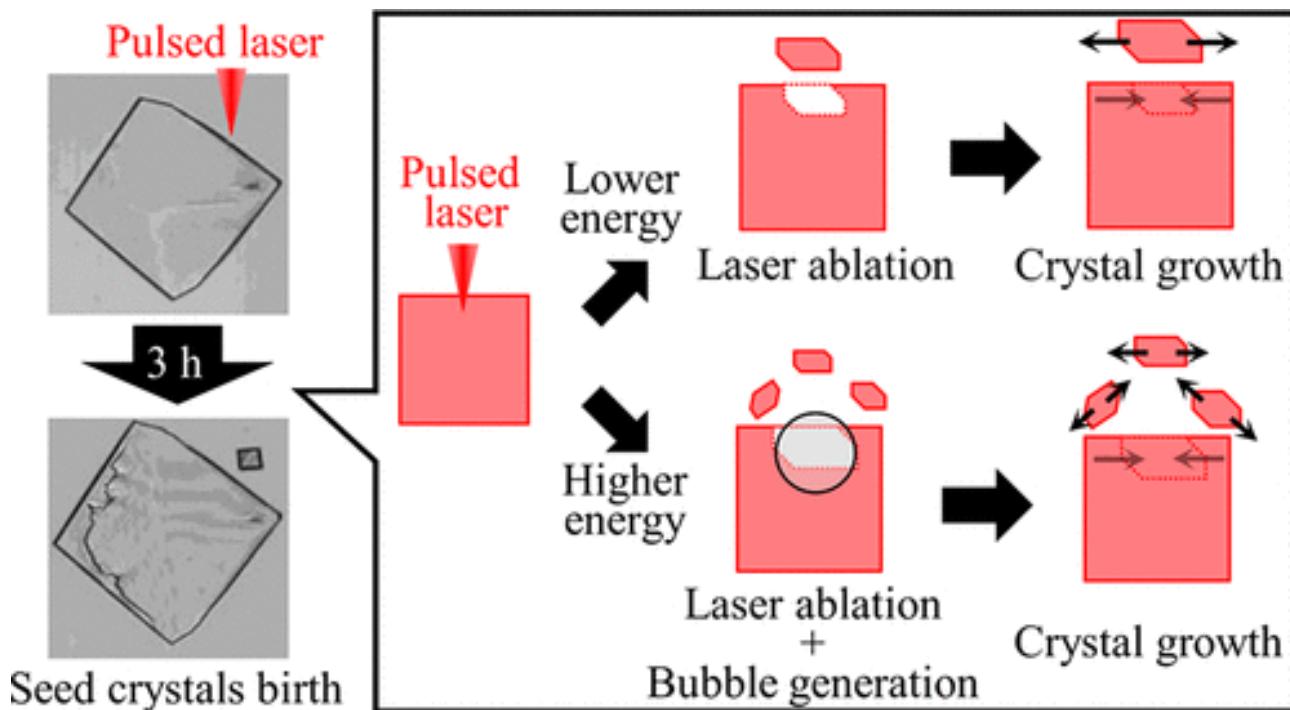


図3 超短パルスレーザーを用いた有機非線形光学結晶DASTの種結晶作製法。参考文献11から許可を得て転載。

Copyright 2023 American Chemical Society。

に存在する水分子との相互作用に起因することも見出している。また高繰り返しのフェムト秒レーザーを用いることで、レーザー照射中のみ相転移を大幅加速できるという興味深い挙動も見出した<sup>13)</sup>。

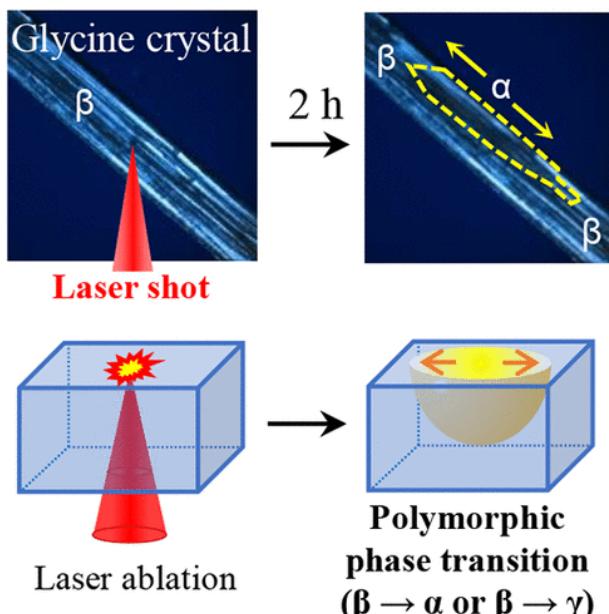


図 4 超短パルスレーザーを用いた有機非線形光学結晶DASTの種結晶作製法。参考文献11から許可を得て転載。Copyright 2024 American Chemical Society。

### 3・3 レーザーを用いたフラーレン結晶化の制御

我々は上記で示したレーザーを用いた結晶化制御法を駆使して、フラーレン結晶の核発生や成長制御についても取り組んだ。本結果は、現在論文投稿中であるため詳細は省くが、通常では得られない形状や多形のフラーレン結晶が得られることを見出している。この成果は、次世代CFRP材料に必要なフラーレン結晶作製の基礎的知見となるものであり、今後さらに研究を進めていく予定である。

### 謝 辞

本稿で紹介した研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成の支援を受けて実施されたものである。天田財団関係者また本研究に貢献頂いた共同研究者の皆様に深く御礼申し上る。

### 参考文献

- 1) 宮澤 薫一: フラーレンナノワイスカーの合成と性質, 28, 34-39 (2007).
- 2) H. Y. Yoshikawa, R. Murai, H. Adachi, S. Sugiyama, M. Maruyama, Y. Takahashi, K. Takano, H. Matsumura, T. Inoue, S. Murakami, H. Masuhara, and Y. Mori, Laser ablation for protein crystal nucleation and seeding, Chemical Society Reviews, 43, 2147-2158 (2014).
- 3) H. Takahashi, T. Kono, K. Sawada, S. Kumano, Y. Tsuri, M. Maruyama, M. Yoshimura, D. Takahashi, Y. Kawamura, M. Uemura, S. Nakabayashi, Y. Mori, Y. Hosokawa, H. Y. Yoshikawa, Spatiotemporal Control of Ice Crystallization in Supercooled Water via an Ultrashort Laser Impulse, The Journal of Physical Chemistry Letters, 14, 4394-4402 (2023).
- 4) H. Takahashi, Hiroshi Y. Yoshikawa, Enhancement of Crystallization of Ionic Liquids by Scanning Irradiation with Focused Ultrashort Laser Pulses, The Journal of Physical Chemistry C, 129, 8346-8353 (2025).
- 5) H. Takahashi, Y. Takaoka, S. Ebihara, Y. Tsuri, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, H. Y. Yoshikawa, Pseudopolymorphism of Sodium Acetate in Supersaturated Aqueous Solution Induced by Focused Irradiation with Ultrashort Laser Pulses, The Journal of Physical Chemistry C, 128, 11046-11053 (2024).
- 6) N. Hidman, G. Sardina, D. Maggiolo, H. Ström, S. Sasic, Numerical Frameworks for Laser-Induced Cavitation: Is Interface Supersaturation a Plausible Primary Nucleation Mechanism?, Cryst. Growth Des., 20, 7276-7290 (2020).
- 7) Y. Tsuri, M. Maruyama, K. Tsukamoto, H. Adachi, K. Takano, S. Usami, M. Imanishi, M. Yoshimura, H. Y. Yoshikawa, and Y. Mori, Effects of pulse duration on laser-induced crystallization of urea from 300 fs to 1200 fs: impact of cavitation bubbles on crystal nucleation, Applied Physics A, 128, Article Number: 803 (2022).
- 8) H. Takahashi, H. Y. Yoshikawa, T. Sugiyama, Raman spectroscopic study of concentration dynamics in glycine crystallization achieved by optical trapping, Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 456, 115845 (2024).
- 9) W-C. Wang, K. Okano, H. Y. Yoshikawa, T. Sugiyama, Optical Trapping Controlled Co-Crystallization Dynamics of Acetaminophen and L-Phenylalanine, Crystal Growth & Design, 24, 6028-6035 (2024).
- 10) H. Takahashi, H. Y. Yoshikawa, T. Sugiyama, Selective Manipulation of L-Cysteine Crystal Polymorphs Using Focused Laser Beams, Communication Chemistry, 8, Article number: 156 (2025).
- 11) H. Takahashi, M. Shiraiwa, V. K. Mag-usara, R. Dai, V. Agulto, K. Kato, M. Nakajima, M. Yamaji, S. Nakabayashi, M. Maruyama, Y. Mori, M. Yoshimura, H. Y. Yoshikawa, Production of single crystalline seeds of organic nonlinear optical materials via laser ablation, The Journal of Physical Chemistry C, 127, 14005-14012 (2023).
- 12) H. Takahashi, Y. Yoshimura, R. Murai, R. Kawamura, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, H. Y. Yoshikawa, Spatiotemporal Control of Polymorphic Phase Transition of Glycine Crystals by Three-Dimensional Femtosecond

- Laser Ablation Processing, The Journal of Physical Chemistry Letters, 15, 180-186 (2024).
- 13) H. Takahashi, H. Y. Yoshikawa, Teruki Sugiyama, Exclusive and Accelerated  $\beta$ -to- $\alpha$  Polymorphic Transition in Glycine Crystals Induced by Femtosecond Laser Pulses, Crystal Growth & Design, 24, 10032–10037 (2024).