

レーザー加熱による Ni 基板上への選択的グラファイト合成

北海学園大学 工学部電子情報工学科

教授 藤原 英樹

(2021 年度 一般研究開発助成 AF-2021226-B3)

キーワード：レーザー加熱，グラファイト

1. 研究の目的と背景

高品質なグラファイト膜は多くの注目すべき特性を持っており、エネルギー貯蔵、電磁波シールド、熱制御材料、電子回路など、その用途は多岐にわたっている。しかし、SiC の熱分解や化学気相成長(CVD)法などの既存の合成法では、大面積にグラフェン薄膜を合成できるものの、高い処理温度と長い処理時間、高価な装置が必要とされるため、簡便で安価な合成手法が求められている。これに対し、Ren らは、1200℃に加熱した Ni 箔をエタノール中で急冷すると、熱によりエタノールが分解され、Ni 箔中に溶解した炭素の析出により、基板一面に数十ナノメートルの厚さの高品質グラファイト層を超高速(数秒)で合成することに成功している¹⁾。この手法は、高価な装置を必要とせず、低コスト・短時間に Ni 箔全体に大面積にグラファイト薄膜を作製できる利点を持つが、グラファイト薄膜の局所的かつ選択的な合成は行われていない。

このような問題に対し私は、照射レーザーの吸収を加熱源とした物質合成法に注目した²⁻⁵⁾。この方法では、レーザーの光吸収によって加熱が行われるため、ヒーターによる加熱とは異なり、局所的な加熱が可能となるだけでなく、レーザー照射時間や強度の制御により緻密な加熱制御が可能となる利点を持つ。このため、微細構造に合わせたレーザー照射条件の制御により、狙った場所に発光体や伝導体などのナノ材料を直接合成することが可能となる。このようなレーザー加熱・加工技術の利点を Ren らの加熱 Ni 箔を用いたグラファイト薄膜合成法に適用できれば、選択的に高品質なグラファイトを局所的に合成できると考えた。

本研究では、エタノール中の NiFe 薄膜コート基板を集光レーザーで加熱することでグラファイト層を選択的かつ局所的に合成する方法を開発することを目的とした。この目的のため、実験では最適なレーザー照射条件(光加熱条件)の探索と、最適な炭素源(溶媒種の影響)の探索の2つを行った。レーザー照射条件では、アルコールを熱分解可能かつ NiFe 薄膜が壊れない強度のレーザー照射条件を明らかにすることで照射スポット内に選択的かつ意図的に炭素材料を作製できると期待される。また、溶媒依存性の実験では、炭素数の違いによって合成されるグラファイトの品質に影響があるかを確認する。これらの探索により、選択的かつ局所的に高品質のグラファイトを合成する方法を確立する。

2. 実験方法

触媒基板としてスパッタリングによりニッケル鉄合金(NiFe)をガラス基板上に約 120 nm コートしたものを使用した。当初、先行研究¹⁾と同じく Ni 薄膜を使用する予定であったが、レーザー照射により壊れやすかったため、より頑丈な NiFe 薄膜を使用した。この基板をコート面が上向になるようにガラスシャーレに置いた後、内部をアルコール溶媒で満たした。この試料を倒立型顕微鏡ステージ上に配置し、下側から 10 倍対物レンズを用いて NiFe コート面にレーザー(波長 405 nm、照射スポットサイズ 20 μm)を照射した(図 1)⁵⁾。この時、NiFe の光吸収によって基板が加熱され、NiFe コート面と接するアルコールが熱分解されるとともに、NiFe 膜に溶解した炭素の析出により照射スポットにグラファイト層が合成される。その後、基板を洗浄・乾燥した後、レーザー照射スポット跡のラマン散乱分光測定、電子顕微鏡観察、導電性 AFM による電気特性測定により、グラファイトの品質を確認した。

実験では、合成されるグラファイトの高品質化を目指し、レーザー照射条件(強度、照射時間、照射回数)を変えながら光加熱条件の最適化を行うとともに、炭素量の影響を明らかにするため、炭素数の異なる 5 種類のアルコール溶媒(5 種類のアルコール:メタノール(CH_4O)、エタノール($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、プロパノール($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)、ブタノール($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)、オクタノール($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$))について確認を行った。

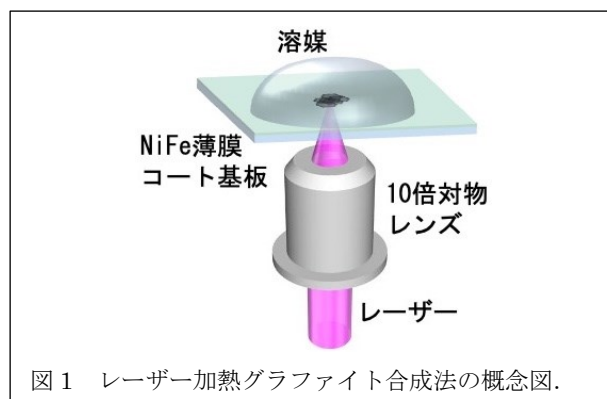


図 1 レーザー加熱グラファイト合成法の概念図。

3. 実験成果

3.1 レーザー照射条件の探索

まず初めにレーザー照射条件の最適化を試みた。アルコール CVD 法でよく使用されているエタノールを溶媒として使用し、照射パワーや時間を変えながら照射スポット中心付近におけるラマンスペクトルの測定を行った。図 2 は、

照射時間と照射回数を 10 s、1 回に固定し、照射レーザーパワーを変化させた時のラマンスペクトルである。照射パワーが低いと、グラファイトの特徴的な D バンド(1350 cm^{-1})、G バンド(1580 cm^{-1})、2D バンド(2700 cm^{-1})が確認できるものの、ブロードなピークを示し、D/G 比も高い。しかし、照射パワーが 180 mW を超えると、ピーク幅が減少し、D/G 比も著しく改善される。また、今度は照射パワーと照射回数をそれぞれ 180 mW、1 回に固定し、照射時間を変化させてラマンスペクトルを確認した (図 3)。照射時間が長くなるに従い、ラマンスペクトルの信号が強くなるだけでなく、D/G 比が改善される様子が確認できる。これらの結果から、この後の実験では、照射レーザーパワーを 180 mW、照射時間を 10 s として実験を行った。

図 4(a)~(c)は、エタノールを溶媒として使用し、グラファイトの特徴的な D、G、2D バンドのラマン信号強度分布を測定した結果である。実験では、レーザーパワー180 mW、照射時間 10 s、照射回数 1 回とした。また、図 4(e)は測定を行った照射スポット跡の顕微鏡写真を示してお

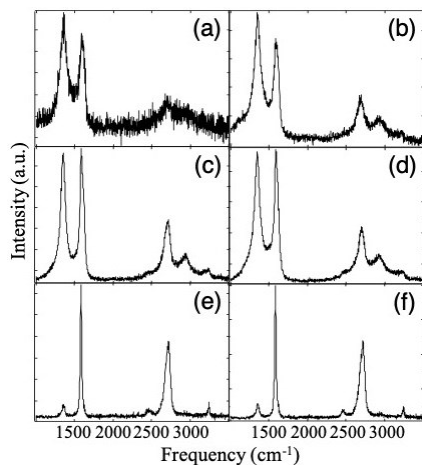


図 2 照射スポット中心付近におけるラマンスペクトル。照射レーザーパワー: (a) 100、(b) 120、(c) 140、(d) 160、(e) 180、(f) 200 mW。照射時間と照射回数は 10 s、1 回とした。

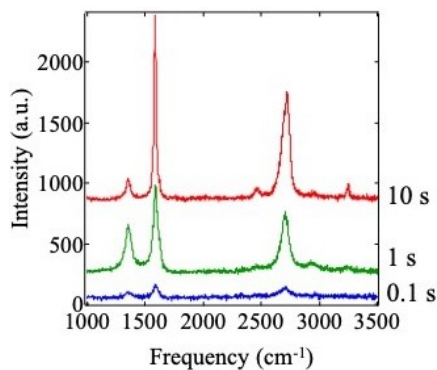


図 3 照射スポット中心付近におけるラマンスペクトル。照射時間を 0.1、1、10 s と変化した。照射レーザーパワー: 180 mW、照射回数: 1 回。

り、白点線で囲われた部分がレーザーの集光スポットに対応する。結果を見ると、集光スポットの周囲を囲むように強い信号が確認でき、中心付近の強度が弱いことが確認できる。また、D バンド、G バンドの分布から D/G 比の分布を計算した結果を図 4(d)に示す。集光スポット周辺では D/G 比が 1 付近の値を示すのに対し、中心部分では D/G 比の低い領域が現れることが確認できる。このグラファイトの評価を行うため、この分布をもとにラマンスペクトルを測定した結果を図 5 に示す。図中の数字は、図 4 中の数字に対応しており、照射スポット跡の測定した場所に対応する。D/G 比の高い場所 (③) では、各バンドはブロードピークを示し、品質の悪い炭素材料ができていていることを示

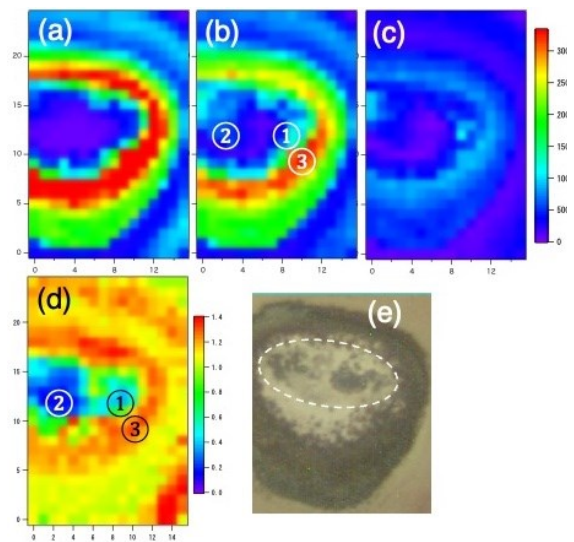


図 4 エタノールを溶媒としたレーザー照射スポット跡のラマン信号強度分布。 (a) D バンド、(b) G バンド、(c) 2D バンド、(d) D/G 比。 (e)は照射スポット跡の顕微鏡画像を示し、白点線がレーザーの集光スポットを示す。照射レーザーパワー 180mW、照射時間 10 s、照射回数 1 回とした。

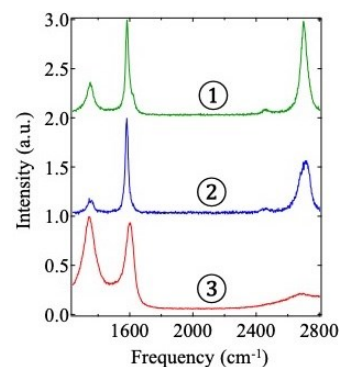


図 5 照射スポット中心付近におけるラマンスペクトル。図中の数字は図 4 中の数字に対応し、測定した場所を示す。

唆している。一方、D/G 比の低い中心付近のスペクトル (①、②) は、シャープなピークを示し、D バンドのピークも弱くなっている様子が確認できる。これらの結果から、集光スポット周辺に強い信号を示すリング状の領域ができ、中心付近において少量の品質の良いグラファイトが合成されていることが示唆される。リング状の質の悪いグラファイトに関しては、中心から離れるに従い温度が低下するため、中途半端な熱分解により質の悪いグラファイトが合成されるだけでなく、レーザー加熱により発生した泡によって溶液中の炭素材料が集められるため、リング状の信号強度の強い部分ができていると考えられる。

泡の発生は加熱箇所への材料供給を抑制する可能性がある。このため、連続的にレーザーを照射するのではなく、短時間照射を繰り返すことによりグラファイト合成を試みた。図 6(a)~(c)は、照射レーザーパワーを 180 mW に固定し、照射時間と照射回数を 10 s×1 回、1 s×10 回、0.1 s×100 回とした場合の D/G 比の分布を測定した結果である。結果から明かなように、短時間照射によって D/G 比の低い高品質なグラファイトが合成されている領域が拡大している様子が確認できる。また、0.1 s×1000 回と照射回数を増やすとさらに D/G 比の低い領域が拡大することから (図 6(d))、泡の発生による材料供給の抑制が高品質なグラファイトの合成を妨げている可能性がある。今回の実験では電動シャッターを用いているため、0.1 s よりも短時間の照射ができていないが、さらに短時間の繰り返し照射を行うことでより高品質なグラファイトを大量に合成できる可能性がある。

この合成したグラファイトの導電性を確認した結果が図 7、8 である。実験では、導電性 AFM を用い、NiFe 基板からグラファイトを介して AFM 探針に流れる電流値を計測している。図 7 の電流分布を見ると、照射スポット

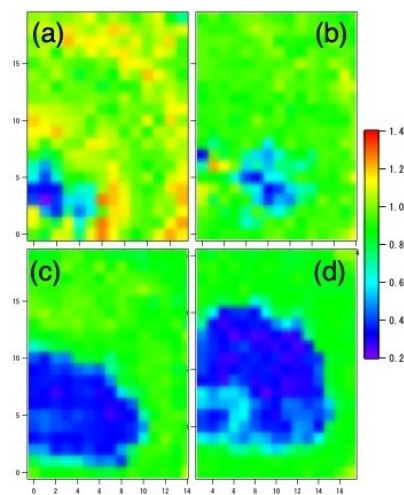


図 6 D/G 比の分布の照射回数依存性. 照射レーザーパワーは 180 mW で固定した. 照射時間と照射回数: (a) 10 s×1 回、(b) 1 s×10 回、(c) 0.1 s×100 回、(d) 0.1 s×1000 回.

において電流が流れ、NiFe 薄膜では微弱な電流しか流れない。また、照射回数の増加に伴い、電流分布が濃くなっていく様子も確認できる。図 8 は照射スポットにおいて電流-電圧特性を測定した結果である。電流分布と同様に照射回数の増加に伴い、電流が流れる様子が確認でき、0.1 s×1000 回の試料では装置の測定限界を超えて急激に電流が流れている様子が確認できる。つまり、短時間の複数回照射によって照射スポット内に品質の良い、高導電性のグラファイトが合成されていることが確認できる。

3.2 溶媒種依存性の確認

前節まではレーザー照射条件の最適化により、高品質なグラファイトを合成できることを示した。これ以外の条件として炭素源である溶媒の最適化についても検討を行った。溶媒の炭素数の増加に伴い、NiFe 薄膜上に析出する炭素量が増加すると考えられ、合成されるグラファイトの品質に大きく影響すると考えられる。そこで溶媒に含まれる炭素数の違いが及ぼす影響に関して、炭素数の異なるアルコール: メタノール(CH_4O)、エタノール($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、ブ

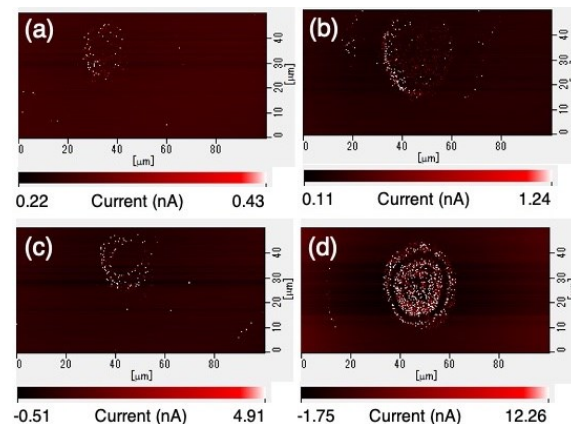


図 7 電流分布の照射回数依存性. 照射時間と照射回数: (a) 10 s×1 回、(b) 1 s×10 回、(c) 0.1 s×100 回、(d) 0.1 s×1000 回. 照射レーザーパワー: 180 mW.

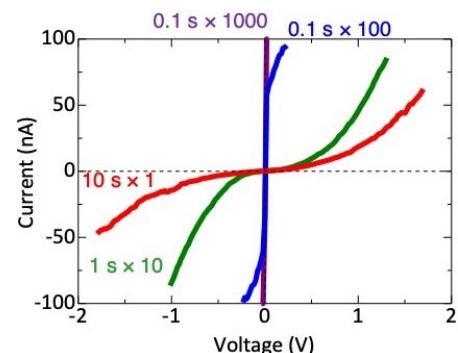


図 8 電流分布の照射回数依存性. 照射時間と照射回数を 10 s×1 回、1 s×10 回、0.1 s×100 回、0.1 s×1000 回と変化した. 照射レーザーパワー: 180 mW.

ロパノール(C_3H_8O)、ブタノール($C_4H_{10}O$)、オクタノール($C_8H_{18}O$)を溶媒として実験を行った。レーザー照射条件については、前節の結果をもとに照射レーザーパワー180 mW、照射時間 0.1 s、繰り返し 100 回と固定し、溶媒のみを変化させ、ラマン散乱分光測定を行った。

図 9 と 10 は、各溶媒で作製した照射スポット付近の D/G 比の分布と照射スポット中心で測定したラマンスペクトルである。炭素数の低いメタノール、エタノールでは、照射スポットに対応する部分において明確に D/G 比の低い領域が現れているが、炭素数の増加に伴い、中心部分の D/G 比が増加し、周辺のリング状の部分と見分けがつかなくなる。また、ラマンスペクトルからも炭素数が少ないアルコールの場合、信号強度が低いものの、D/G 比が低く、シャープな G バンドのピークが現れることがわかる。溶媒の炭素数の増加に伴い、NiFe 薄膜上に析出する炭素量が増加すると考えられるため、グラファイトが出来やすくなると期待していたが、全く逆の傾向を示すことが明らかとなった。

この結果は、炭素量と熱分解時に発生すると考えられる OH ラジカル量の比で決まると考えられる⁶⁾。OH ラジカルは反応性が高いため、熱分解によって生じた炭素と素早く反応し、一酸化炭素などのガスとして炭素材料を溶液中から持ち去ってしまう。このため、NiFe 薄膜上に炭素が析出する速度が低下し、結果として結晶性の良いグラファイトが合成されると考えられる。一方、炭素数の多いアルコールでは、OH ラジカルの量は変わらないものの、熱分解により生じる炭素が多く、急速に NiFe 薄膜上に析出するため、アモルファスカーボンなどの結晶性の低い炭素材料が合成されていると考えられる。

4. 結論

本研究では、アルコール中の NiFe 薄膜コート基板を集光レーザーで加熱することでグラファイトを選択的かつ局所的に合成する方法の開発を行った。研究期間内に、高品位のグラファイト膜を合成するための最適なレーザー照射条件と最適な炭素源の探索を行った。

レーザー照射条件の探索では、レーザー強度や照射時間、照射回数が合成するグラファイトの品質にどのような影響を与えるのかを確認した。その結果、十分な照射強度において、短時間の複数回照射を行うことによって照射スポット内のラマンスペクトル強度や D/G 比がさらに改善することを確認した。さらに導電性 AFM でグラファイトに流れる電流値を測定したところ、高い導電性を示すことを確認し、レーザー照射条件の最適化に成功した。

一方、最適な炭素源を探索するため、異なる炭素数のアルコールを用いてグラファイト合成を試みた。同じレーザー照射条件で作製した試料の測定を行った結果、アルコール中の炭素数の減少に伴い、低い D/G 比を示す領域が拡大し、線幅の狭いラマンピークが現れることが分かった。この結果は、OH ラジカルによる炭素析出速度の抑制が原

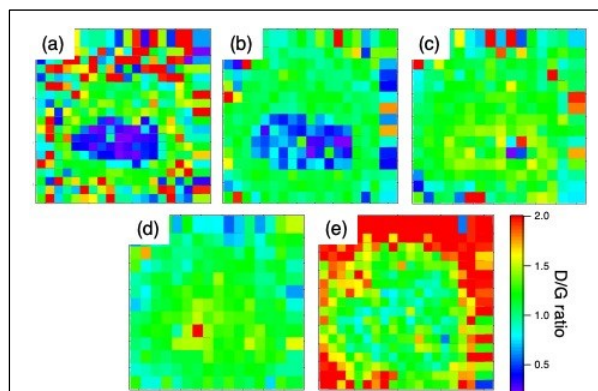


図 9 D/G 比分布の溶媒依存性. (a)メタノール、(b)エタノール、(c)プロパノール、(d)ブタノール、(e)オクタノール. 照射レーザーパワー：180 mW、照射時間と照射回数を 0.1 s×100 回とした。照射レーザーパワー：180 mW。

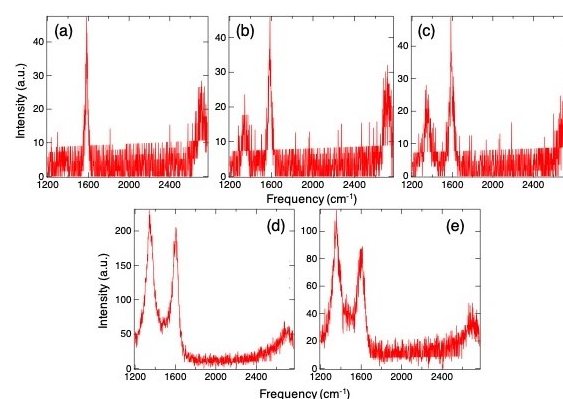


図 10 ラマンスペクトルの溶媒依存性. (a)メタノール、(b)エタノール、(c)プロパノール、(d)ブタノール、(e)オクタノール. 照射レーザーパワーを 180 mW、照射時間と照射回数を 0.1 s×100 回とした。照射レーザーパワー：180 mW。

因と考えられ、ゆっくりと析出させることにより、高品質なグラファイトが形成されると考えられる。

以上の結果から、結晶性の高い高導電性のグラファイトを局所的、選択的に合成する新たな手法の開発に成功し、高品質なグラファイトを合成するのに必要な条件を明らかにした。レーザー照射による光加熱では、レーザーの集光性や操作性により、任意のマイクロ～ナノサイズの箇所に選択的に材料を合成できることから、既存の電子回路や光デバイスとの親和性も高く、半導体エレクトロニクスや光量子情報処理・通信デバイスなどの分野への応用が広がるものと期待している。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団 2021 年度一般研究開発助成（課題番号 AF・2021226-B3）および科研費（課題番号 17K0501607）、文部科学省マテリアル先端リサーチ

事業（課題番号 JPMXP1224HK0004）の助成を受けて実施された。照射スポット跡の電子顕微鏡観察は、北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの電子顕微鏡を使用し、ラマン散乱分光測定は北海道大学電子科学研究所・平井准教授、導電性 AFM による電気特性の測定は慶應大学・海住教授との共同研究によるものである。

参考文献

1. T. Zhou, C. Xu, H. Liu, Q. Wei, H. Wang, J. Zhang, T. Zhao, Z. Liu, X. Zhang, Y. Zeng, H. Cheng, W. Ren, “Second Time-Scale Synthesis of High-Quality Graphite Films by Quenching for Effective Electromagnetic Interference Shielding”, *ACS Nano* **14**, 3121-3128 (2020).
2. S. Hayashi, F. Morosawa, M. Terakawa, “Synthesis of silicon carbide nanocrystals and multilayer graphitic carbon by femtosecond laser irradiation of polydimethylsiloxane”, *Nanoscale Adv.* **2**, 1886-1893 (2020).
3. P. Fathi-Hafshejani, H. Johnson, Z. Ahmadi, M. Roach, N. Shamsaei, M. Mahjouri-Samani, “Phase-Selective and Localized TiO₂ Coating on Additive and Wrought Titanium by a Direct Laser Surface Modification Approach”, *ACS Omega* **5**, 16744–16751 (2020).
4. H. Fujiwara, T. Suzuki, C. Pin, K. Sasaki, “Localized ZnO Growth on a Gold Nanoantenna by Plasmon-Assisted Hydrothermal Synthesis”, *Nano. Lett.* **20**, 389-394 (2019).
5. H. Fujiwara, S. Daikokuya, T. Mirokuin, K. Hayashi, M. Matsuzaka, Y. Ohashi, C. Pin, H. Kaiju, K. Hirai, H. Uji-I, “Site-Specific Synthesis of Conductive Graphitic Nanomaterials on a NiFe Thin Film by Localized Laser Irradiation”, *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 13885–13893 (2023).
6. Y. Shibuta, S. Maruyama, “Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method”, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 381–386 (2003).