

高繰り返しフェムト秒レーザーパルス照射による 高結晶性かつ高導電性微細構造の直接描画

慶應義塾大学 電気情報工学科

教授 寺川 光洋

(2021年度 重点研究開発助成 課題研究 AF-2021201-A2)

キーワード：レーザー改質，レーザー誘起グラフェン，導電性微細構造

1. 研究の目的と背景

フレキシブルエレクトロニクスでは、軽い、薄い、折り曲げ可能、等の特長を持つデバイスが一部実現し、更なる発展が期待されている。同分野において、基板に用いる高分子材料の表面に導電性を付与することがコア要素技術のひとつとして検討されているが、高分子材料の多くは耐熱性あるいは耐薬品性が高いとは言えず、従来のエレクトロニクスに用いられてきた金属を利用した導電性構造の作製技術をそのまま用いることは難しい。材料表面を導電性に改質する方法として、前・後処理工程を必要とせず基板表面を熱分解により黒鉛化させる方法が知られているが、炉を用いた方法では微細構造を作製することは困難である。さらに、近年では持続可能社会の実現に向けて枯渇性資源ではなく再生可能な天然資源由来の材料を基板として利用する気運も高まり、新しい分野としてサステナブル・エレクトロニクスを実現するための材料改質技術が希求されている。

材料表面へのレーザー照射により生成する黒鉛化炭素は、レーザービームを走査するだけで材料表面に任意の形状の導電性構造を描くように配置することが可能であり、材料の直接改質による簡便さと構造の空間自由度において優れる。レーザー照射による高分子材料の炭化は1980年代には現象として知られていたものの、2014年頃よりレーザー誘起グラフェン (Laser-induced graphene, LIG) との呼称とともに関連研究の論文が急増した。しかし、LIGは前駆体、すなわちレーザー照射を行う材料としてポリイミドを用いた場合のみ高い導電性を示すとされていた。

超短パルスレーザーは高い光子密度により非線形光学効果を得ることが容易であり、熱緩和時間よりも短い時間間隔での高繰返周波数パルス列に着目すると温度上昇を得ることも可能である。この特長により、従来は難しいとされていたポリジメチルシロキサン (polydimethylsiloxane, PDMS) を前駆体とした LIG 作製が可能であり¹⁾、さらに、高い柔軟性、伸張性、光学透明性を持つ PDMS の特長と高結晶性かつ高導電性のグラフェンの特長を活かした微小モーションセンシングが実現している²⁾。

本研究では、超短パルスレーザー照射を用いた黒鉛化につき、次世代エレクトロニクスの実現に資するレーザープロセッシング技術として確立することを目的とした。具体的には、PDMS へのフェムト秒レーザーパルス照射により描画で

きる黒鉛化炭素につき、グラフェン量子ドット (graphene quantum dots, GQDs) の生成とその蛍光特性を調べるとともに、シリコンカーバイド (SiC) のナノ結晶が生成することも明らかにした。さらに、材料生成とレーザー照射時の温度の関係を調べ、考察を行った。また、作製した導電性微細構造を応用して電気二重層キャパシタ (スーパーキャパシタ) を作製した。

2. グラフェン量子ドットの生成

LIG に関する研究の大部分は導電性変化の応用のみに着目している。過去の研究において著者らは、PDMS を前駆体として超短パルスレーザーを用いて生成した黒鉛化炭素では粒子の形状の材料が生成していることを明らかにしていた。本研究ではそれを発展させ、より小さな黒鉛化炭素の粒子を生成できることを実証した³⁾。

PDMS 表面にフェムト秒レーザーパルスを対物レンズを用いて集光し、ラスタースキャンすることで二次元構造を作製した。図1は生成した粒子の透過型電子顕微鏡像である。直径約11 nmのナノ粒子が生成し、粒子内において黒鉛化炭素特有の(1100)ならびに(1120)平面を示す格子間隔が観察された。すなわち、GQDが生成していることを明らかにした。

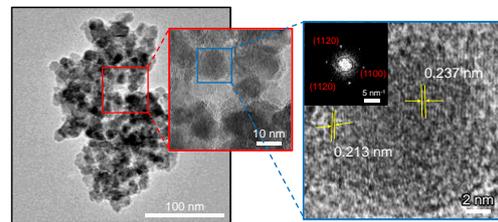


図1 GQDの電子顕微鏡画像。

図2は、レーザーパワーを150 mWとして作製した構造の断面図である。明視野顕微鏡像 (図2(a))における黒色の構造は炭化したものであり、蛍光顕微鏡画像 (図2(b))から、炭化構造の底面が青色の蛍光を示すことがわかる。作製した構造を波長375 nmで励起した際の蛍光スペクトルを図2(c)に示す。レーザーパワーが高い条件では、波長402 nmおよび405 nmにおいて高いピーク強度が確認された。405 nmにおけるピークはGQDsを修飾する官能基であ

る C(=O)OH に対応する。レーザーパワーの増大に伴い、GQDs の生成量および C(=O)OH の数が増加したと考えられる。

GQD の蛍光は粒径には大きくは依存せず、官能基により蛍光スペクトルが大きく変化することが知られている。図 3 に、得られた蛍光スペクトルをデコンボリューションした結果を示す。レーザーパワーにより COOH と COC 由来の蛍光比が変化することが示された。

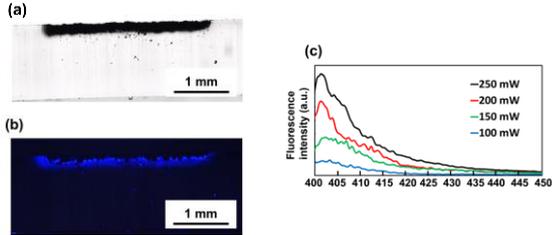


図 2 (a) レーザパルス照射により作製した構造断面の明視野顕微鏡画像。(b) 同構造の蛍光顕微鏡画像。励起波長は 360 nm。(c) レーザパワーが異なる条件で作製した構造の蛍光スペクトル。

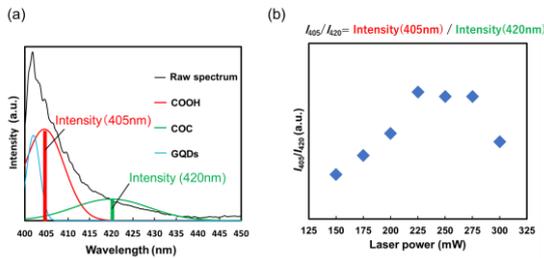


図 3 (a) 蛍光スペクトルのデコンボリューション。(b) 405 nm と 420 nm の比のレーザーパワー依存性。

3. シリコンカーバイドの生成

PDMS にはヘテロ原子としてシリコンが含まれるため、炭化過程においては黒鉛化炭素だけでなく SiC も生成する。この点に着目し、レーザー照射による SiC ナノ結晶の生成を実験実証し、その蛍光特性を調べた⁴⁾。さらに、SiC の生成が増大する条件を見出し、電気特性を調べた。

図 4 は、生成した SiC ナノ結晶の透過型電子顕微鏡画像である。図 4 (a) では、赤い線で示したナノ結晶を囲むように黒鉛化炭素が存在していることが観察される。また、乱層構造の黒鉛化炭素も存在した。ナノ結晶では、3C-SiC の (111) 面に対応する格子縞が観察された (図 4 (b))。SiC ナノ結晶の外縁部では黒鉛化炭素の (002) 面を示す格子縞が確認でき、一部は剥離していた。

ナノ結晶の粒径はパルスエネルギーに大きく依存した。図 4 (c) に示すように、結晶の寸法は 10 nm 未満から 100 nm を超えるものまで幅広く分布し、パルスエネルギーが低い

ほどばらつきが小さい。フェムト秒レーザーパルス照射では、特に焦点近傍で MPa から GPa にまで達する圧力が生じる。この圧力は材料の結晶化に関係することが知られている。高繰り返しレーザーパルスの熱蓄積による高温状態とパルス幅が短いレーザーパルスが生じる高压状態はナノ結晶の核形成に寄与し、特に高いパルスエネルギーの条件下においてナノ結晶の生成は容易になると考えられる。

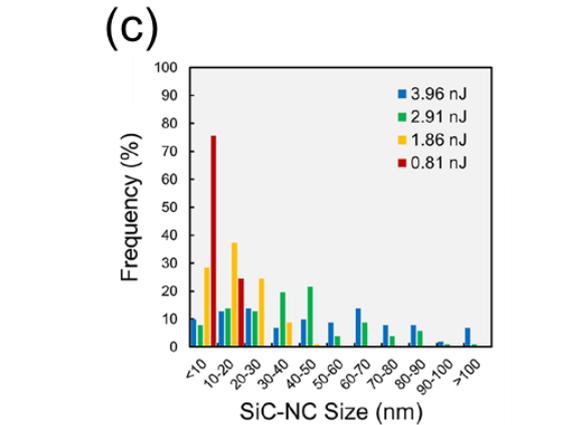
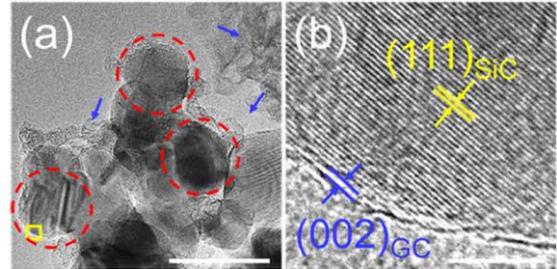


図 4 (a) SiC ナノ結晶の透過型電子顕微鏡画像。(b) 図(a)の黄色の四角の拡大像。(c)異なるパルスエネルギーにおける粒径分布。

図 5 に、2 mm の長さの直線構造を描画して計測した電気特性を示す。パルスエネルギーが低い条件では電流値は電圧に比例するが、より高い条件、例えば 3.96 nJ では指数関数的に変化することが分かる。著者の知る限り、レーザー炭化技術を応用して描画した構造において半導体特性を示したのは、この成果が世界初である。未解明の点も多いが、曲線を示した原因はミクロスケールにおけるショットキーバリアも寄与していると考えている。

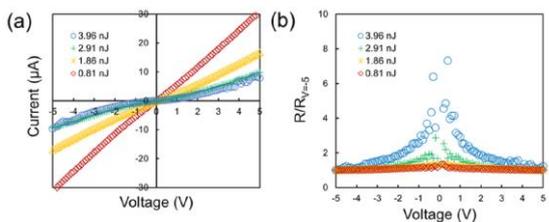


図 5 作製構造の電気特性。(a) I-V 曲線。(b) 相対抵抗

生成される構造の全体的な電気特性は、構成材料の個々の特性の結果として現れる。電気特性が異なった条件において、ラマンスペクトルでは黒鉛化炭素の生成には大きな差は認められなかった (data not shown)。このため、電気特性がパルスエネルギーにより変化することは、SiC の生成に起因していると考えられる。SiC ナノ結晶の電子移動度は乱層構造の黒鉛化炭素よりもはるかに低いため、パルスエネルギーの増大とともに構造の全体としての導電性は低下する。

生成する黒鉛化炭素は乱層構造であり、金属ライクな導電特性を示す。一方で SiC ナノ結晶は半導体材料である。実験においては、黒鉛化炭素の生成が少なく、SiC ナノ結晶の割合が大きい構造作製条件においてのみ半導体的特性が顕著に現れた。すなわち、半導体構造を実現する鍵は、低温高圧により黒鉛化を抑制することであると示唆された。CW レーザを用いた黒鉛化では熱効果が顕著に生じるため、本研究と同様の構造を作製することは難しいと考えられる。

4. 黒鉛化における温度計測

ポリジメチルシロキサンのレーザ炭化により生成する炭素材料の微細形状および結晶性が温度変化とどのような関係にあるかを明らかにすることを目的として、実験研究を行った。レーザ炭化における高分子材料の温度変化をサーモグラフィカメラにより測定し、レーザ照射条件を変化させて高分子材料の温度変化を調べた⁵⁾。

図6に、異なる繰り返し周波数のレーザパルス照射中における PDMS のレーザ照射側表面から取得したサーモグラフィ画像を示す。単位長さあたりに照射されるパルス数が同一となるよう繰り返し周波数に応じて走査速度を変化させた。取得されたサーモグラフィ画像より、繰り返し周波数が高い条件ほど PDMS 表面の温度の最高値が高かった。

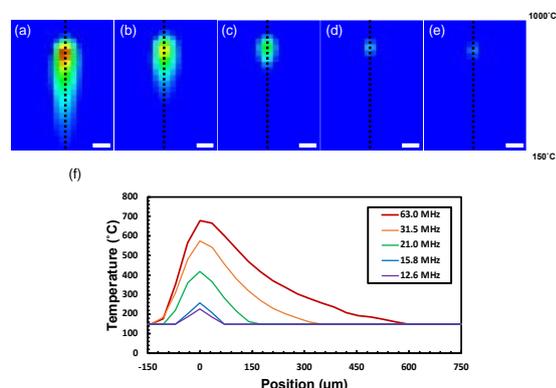


図6 (a)-(e)レーザ照射部のサーモグラフィ画像。繰り返し周波数は、(a) 63.0 MHz, (b) 31.5 MHz, (c) 21.0 MHz, (d) 15.8 MHz, (e) 12.6 MHz とした。スケールバーは 100 μm。 (f) 点線上の温度分布。

これは、単位長さあたりに注入されるエネルギーが同一であっても、繰り返し周波数が高いほど熱蓄積が顕著となっ

たためと考えられる。図6 (f) に、レーザ照射側表面において温度が最高となる箇所を位置 0 μm とし、図6 (a-e) の各図の黒点線にて示されるレーザパルス走査方向における PDMS のレーザ照射側表面の温度を示す。繰り返し周波数が高いほど最高到達温度が高く、PDMS 表面のレーザパルス走査方向における温度分布の半値全幅が増大した。

図7は、最高温度が同等となる条件の比較である。パルスエネルギーを変えることで、異なる繰り返し周波数においても最高温度が同等となるようにした。高繰り返し周波数および低パルスエネルギーの照射条件では、最高到達温度に達するまでの昇温速度が高く、照射前の温度に戻るまでの時間も長い(図7 (c))。繰り返し周波数が高い条件ではレーザパルスの走査速度が高く、単位時間あたりにレーザパルスの焦点位置が移動する距離が長いこと昇温速度が高い。加熱炉を用いた研究では、PDMS の炭化温度である 1000°C以上の温度にて加熱を数時間行う一方で、本研究では温度が 1000°Cに達しない。また、加熱炉では炭化においては 1–100°C/min の昇温速度が用いられるが、本研究における昇温速度は著しく高い。このため、材料生成の過程に違いがあると考えられる。

最高温度がほぼ同一となる照射条件にて作製した構造から取得した XRD スペクトルを図7 (d)に示す。繰り返し周波数が高くパルスエネルギーが低い条件では $2\theta = 36^\circ$, 60° および 72° において回折ピークが確認された。これらのピークは、SiC の結晶構造の (111), (220) および (311) 平面に対応している。この結果は、PDMS 表面の最高温度がほぼ同一であっても、繰り返し周波数が高くパルスエネルギーが低い照射条件では SiC が生成し、繰り返し周波数が低くパルスエネルギーが高い照射条件では SiC が生成しなかったことを示している。図7 (e)にラマンスペクトルを示す。いずれの条件でのスペクトルにおいても D バンド (波数: 約 1350 cm^{-1}) および G バンド (波数: 約 1600 cm^{-1}) が確認され、これらのピークはそれぞれ黒鉛質炭素における結晶構造の欠陥および炭素原子の平面内運動に由来する。繰り返し周波数 21.0 MHz かつパルスエネルギー 3.0 nJ, および繰り返し周波数 15.8 MHz かつパルスエネルギー 2.5 nJ を除く照射条件では、2D バンド (波数: 約 2700 cm^{-1}) が確認された。このピークは黒鉛質炭素のフォノン格子振動に由来する。ラマンスペクトルから、繰り返し周波数が高くかつパルスエネルギーが低い条件では黒鉛質炭素の D バンドおよび G バンドのピーク強度の比 (I_D/I_G 比) が低くなることが確認された。これらの結果は、PDMS のレーザ炭化では、加熱炉を用いた炭化と比較して高い結晶性を有する黒鉛質炭素が生成可能であることを示している。

図7 (c)の PDMS の昇温速度を照らし合わせて考察すると、昇温速度が高い条件において SiC の生成および黒鉛質炭素の結晶成長が促進されると考えられる。一方で、加熱炉を用いた研究においては、昇温速度が高くなるにつれて SiC の生成および黒鉛質炭素の結晶成長が抑制されるこ

とが報告されている。PDMS の熱分解においては、黒鉛質炭素および SiC の核生成および結晶成長に寄与するメチルラジカルおよびシリルラジカルが生成することが知られている。高い昇温速度では高分子材料の熱分解に伴って反応性の高いラジカルが多く生成し、黒鉛質炭素および SiC の核生成と結晶成長が促進された可能性がある。

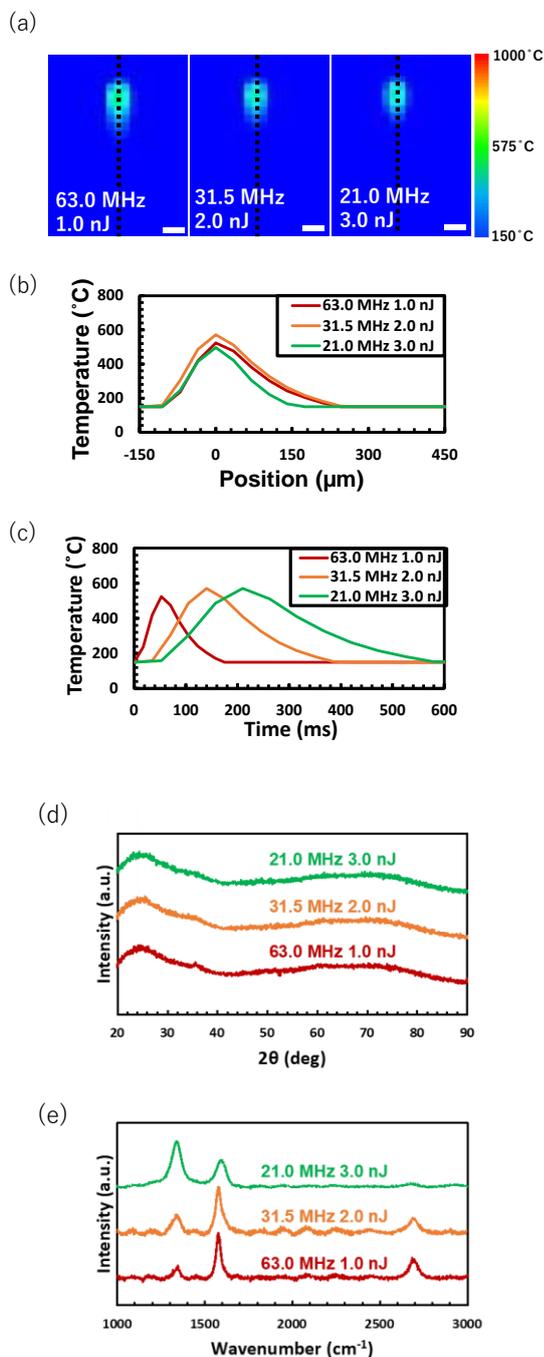


図7 (a) レーザ照射部のサーモグラフィ画像。スケールバー100 μm。 (b) 点線上の空間温度分布。 (c) 特定点における温度の時間変化。作製された構造の (d) XRD スペクトルならびに (e) ラマンスペクトル。

5. 電気二重層キャパシタの作製

導電性構造の応用を示す一例として、電気二重層キャパシタの作製を実施した⁶⁾。電気二重層キャパシタに必要な電解質を保持する材料としてアガロースゲルを選定し、黒鉛化炭素の前駆体としてリグニンを含むさせた。リグニン含有アガロースゲルにレーザパルス照射を行うことで電極作製を行った。実験では、異なる濃度のリグニンを含むアガロースハイドロゲルに、フェムト秒レーザパルスを集光走査することで長さ3 mmの線構造を作製した。

レーザパルスを照射したハイドロゲルのデジタルマイクロスコープ像を図8 (a)に示す。リグニン濃度0 wt%では改質が視覚的に確認されなかった。一方、リグニン濃度5–25 wt%では黒色構造が生成した。図8 (a)に示す作製構造の中心から走査方向と垂直の方向に15 μmの位置で取得したラマンスペクトルを図8 (b)に示す。リグニン濃度を5–25 wt%として合成したハイドロゲルに作製した構造より取得したラマンスペクトルでは、約1350および1600 cm⁻¹にピークが確認され、これらのピークはそれぞれDおよびGバンドに相当する。図8 (b)の図中に記載したI_D/I_G比は、黒鉛質炭素の結晶性の評価指標であり、結晶子サイズと負の相関がある。リグニン濃度5–25 wt%では、リグニン濃度の増大に伴いI_D/I_G比が減少した。つまり、リグニン濃度の増大に伴い黒鉛質炭素の結晶性が増大したことが示唆された。加えて、リグニン濃度の増大に伴い、Dバンドの半値全幅が増大した。Dバンドの半値全幅の増大は黒鉛質炭素の欠陥量が増大したことを意味する。図8 (c)に、ラマンスペクトルと同一位置で測定した抵抗値から求めたコンダクタンスを示す。リグニン濃度5–25 wt%では、作製構造の導電性が確認され、リグニン濃度の増大に伴いコンダクタンスが増大した。

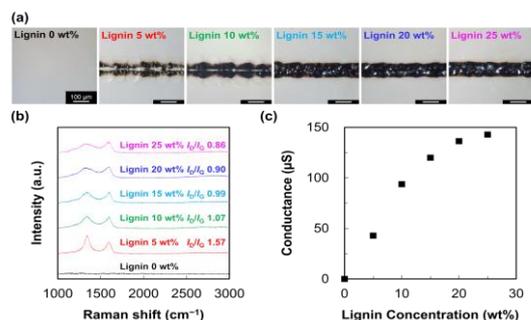


図8 (a)異なるリグニン濃度で作製した構造のデジタルマイクロスコープ像。 (b) ラマンスペクトル。 (c) コンダクタンス。

図9 (a)に示すとおり、リグニンおよび電解質としてNaClを含むアガロースゲルにレーザパルスを照射することで導電性構造をパターンニングし、これを電気二重層キャパシタの電極とした。純水に浸漬した後に8 wt%の

NaCl 水溶液に浸漬した電気二重層キャパシタの写真を図 9 (b) に示す。黒色構造は、純水への浸漬によるリグニンの除去を経てもハイドロゲル表面に残存した。純水に浸漬した後に 8 wt% の NaCl 水溶液に浸漬した電気二重層キャパシタの電流電位曲線を図 9 (c) に示す。純水に浸漬せず作製した電気二重層キャパシタから取得した電流電位曲線も示す。電流電位曲線は矩形に近い形状を示しており、同形状を示す電流電位曲線は電気二重層キャパシタから取得される典型的なものである。電極をパターンニングしたハイドロゲルが電気二重層キャパシタとして機能することは、この結果からも確認できる。

掃引電圧が異なる条件で、電気二重層キャパシタから取得した電流電位曲線を図 9 (d) に、同曲線より算出した静電容量を図 9 (e) に示す。いずれの掃引電圧においても、取得した電流電位曲線は矩形に近い形状を示した。また、掃引電圧の増大に伴い静電容量が減少した。一般に、掃引電圧の増大に伴い、電極間に生じる電界の変化にイオンの移動が追従し難くなるため、電極に吸着するイオン数が減

少し、静電容量が減少すると考えられている。本研究においても同一の原理で、掃引電圧の増大に伴い静電容量が減少したと推察される。電気二重層キャパシタから、電流電位曲線を連続して 1000 サイクル取得し、各曲線より算出した静電容量の維持率を図 9 (f) に示す。サイクル数 1000 における静電容量の維持率は 91% であった。

6. まとめ

フェムト秒レーザーパルス照射により生成する黒鉛化炭素につき、PDMS を前駆体として GQD が作製できることを実験実証した後、その蛍光特性を調べ、官能基による影響を考察した。また、GQD に加えて SiC ナノ結晶が生成できることを明らかにし、その粒径と半導体としての振る舞いを示唆する実験結果を得た。さらに、PDMS の黒鉛化において昇温速度が関係することを実験的に示すとともに、同技術を応用した電気二重層キャパシタを作製した。

謝 辞

本研究の実施にあたり公益財団法人天田財団より研究助成を賜りました。ここに感謝いたします。また本研究に関わった研究室の林秀一郎博士、宮越陸人氏、甲斐将人氏、塚田康介氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Y. Nakajima, S. Hayashi, A. Katayama, N. Nedyalkov, M. Terakawa, "Femtosecond laser-based modification of PDMS to electrically conductive silicon carbide," *Nanomaterials* 8 (2018) 558.
- 2) S. Hayashi, F. Morosawa, M. Terakawa, "Laser direct writing of highly crystalline graphene on PDMS for fingertip-sized piezoelectric sensors," *Adv. Eng. Mater.* 23 (2021) 2100457.
- 3) S. Hayashi, K. Tsunemitsu, M. Terakawa, "Laser direct writing of graphene quantum dots inside a transparent polymer," *Nano Lett.*, 22 (2022) 775.
- 4) S. Hayashi, M. Terakawa, "Direct Writing of Fluorescent Semiconducting Nanoparticles on Polydimethylsiloxane by Ultrashort-Pulsed Laser Processing: Implications for Electronic and Photonic Device Fabrication," *ACS Appl. Nano Mater.* 6, (2023) 2125.
- 5) M. Kai, S. Hayashi, K. Kashikawa, M. Terakawa, "Temperature measurement and morphological/crystalline differences in the laser-induced carbonization of polydimethylsiloxane," *Opt. Mater. Exp.* 14 (2024) 955.
- 6) R. Miyakoshi, S. Hayashi, M. Terakawa, "Direct patterning of conductive structures on hydrogels by laser-based graphitization for supercapacitor fabrication," *Adv. Elec. Mater.* 9 (2023) 2201277.

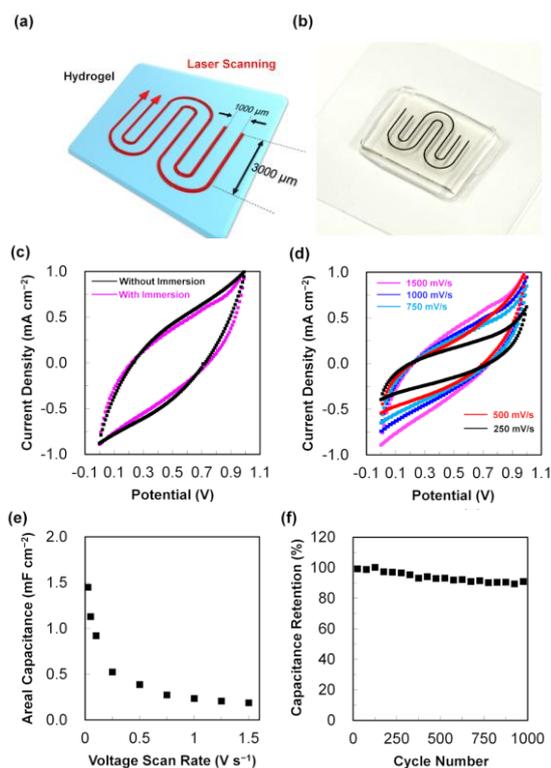


図 9 (a)レーザー描画による構造作製(イラスト)。(b)作製した電気二重層キャパシタの電極。(c)脱イオン水および NaCl 水溶液中への浸漬の有無による電気二重層キャパシタの電流電位曲線。(d)異なる電位掃引速度における電流電位曲線。(e)面積静電容量。(f)静電容量維持率。