

# 鉛筆で紙上へ塗布したカーボンの 加工用レーザー照射による改質

本泉 佑、伊東 秀高（機械・材料技術部 解析評価グループ）  
金子 智（電子技術部 電子材料グループ）

## 1. はじめに

グラフェンが初めて実験的に取り出されたのは、粘着テープを用いてグラファイトから機械的に引き剥がす手法によるものであった。ただ、この手法で得られるグラフェンはわずかな面積であり任意のパターンを形成させることは困難である<sup>1)</sup>。現在、シート状のグラフェンを得るべく SiC 熱分解法<sup>2)</sup>や触媒を用いた CVD 法<sup>3)</sup>等が試みられているが、いずれも高温プロセスを必要とする。また、CVD 法については、電気的な測定やデバイス用途のため、絶縁基板上への転写が必須となるが容易ではない。

これまでに著者らは、鉛筆で塗りつぶした印画紙へのフェムト秒レーザー照射による多層グラフェンの成長を報告している<sup>4)</sup>。鉛筆と紙は一般的に入手可能なものであり、グラフェンが紙という絶縁物に塗布されること、さらには紙がフレキシブルな材料であることから多様な用途へ展開できる可能性を有している。しかしながら、フェムト秒レーザーは導入および維持に高いコストを必要とし、さらに、照射面積が小さいため、製造プロセスに応用するには課題がある。そこで本研究では、フェムト秒レーザーの代わりに、市販の加工用レーザーカッターを使用することを試み、同様の効果を示すかを調査した。

## 2. 実験方法

加工用レーザーカッター（smart DIYs 製 FABOOL Laser Mini）を用いて、鉛筆を塗った印画紙の裏面上にレーザー照射を行った（図 1）。印画紙の裏面側は繊維質ではなく、比較的滑らかな表面を有するので、鉛筆の塗布量が均一になるものと考え選択した。使用する鉛筆は、各種鉛筆を比較検討し、選択することにした。表 1 に各種鉛筆におけるカーボン・粘土・ワックス成分比<sup>4)</sup>を示す。表 1 において、鉛筆は硬度記号により分類され、左側ほど粘土成分が多く硬度が高く薄い色となる。右側の等級になるにしたが

って粘土成分が徐々に少なくなり、軟らかく濃い色となる（※規格にはないが、相当する硬度・粘土成分で製品化された 10B 鉛筆が存在する。表にはカーボン量のみ記載したが、粘土およびワックスも含まれていると考えられる）。図 2 に各種鉛筆による描画領域のラマン分光分析の結果を示す。10B の鉛筆において、構造の欠陥に由来した D ピークが他の鉛筆に比べ小さかった。加えて、10B は他の鉛筆と比較してグラファイトが多く、粘土成分が少ないことから、本研究では 10B の鉛筆を使用することにした。

レーザーは、波長 445 nm、出力 3.5 W である。広い領域に均一な効果を与えることを目的として、レーザーをデフォーカスさせて、3.3 mm のスポット径とし、スキャンスピードとスキャン間隔を変えて照射した。

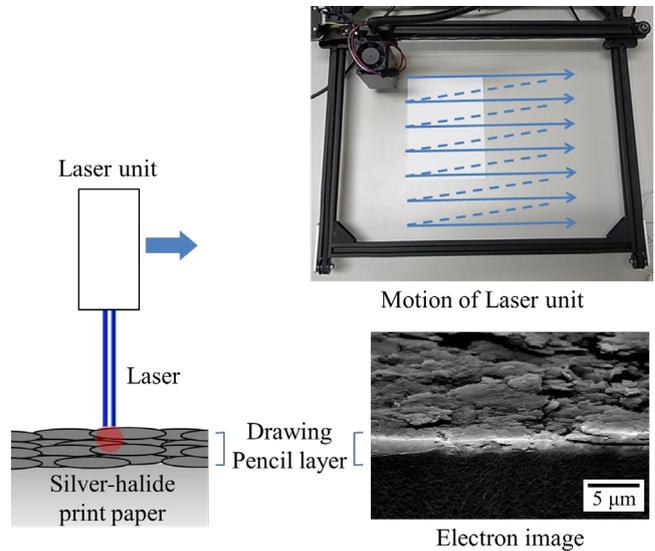


図 1 加工概略図

表 1 各種鉛筆の成分比

Hardness	9H	8H	7H	6H	5H	4H	3H	2H	H	F	HB	B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B
Carbon (%)	41	44	47	50	52	55	58	60	63	66	68	71	74	76	79	82	84	87	90	93	96
Clay (%)	53	50	47	45	42	39	36	34	31	28	26	23	20	18	15	12	10	7	5	2	-
Wax (%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-

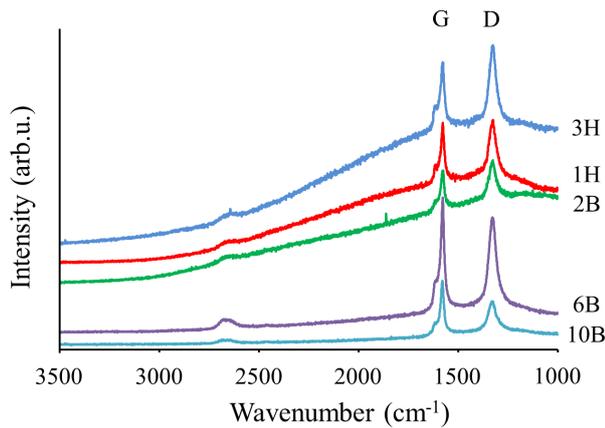


図2 各種鉛筆のラマンスペクトル



図3 レーザー照射後のサンプル外観

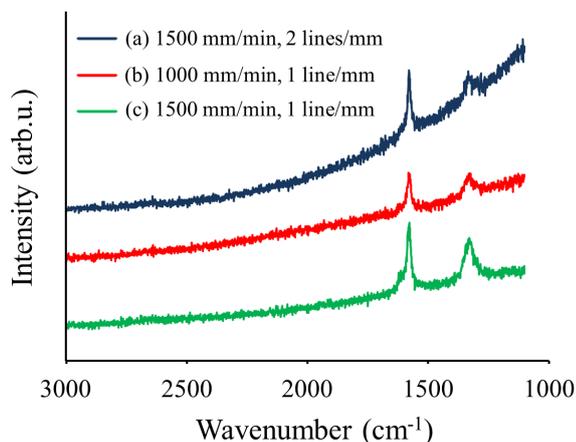


図4 レーザー照射後のラマンスペクトル

レーザー照射後、633nmの波長を励起光として照射領域のラマン分光分析を行った。分析領域は数 $\mu\text{m}$ 程度でありレーザーのスポット径に比べ局所的となる。図3はレーザー照射後のサンプル外観写真である。外観より、掃引方向が判別可能なほどレーザー痕の中央部と外縁部の照射強度に差が生じていることが明らかとなった。そこで、ラマン分光分析はレーザー照射の影響を強く受けていると思われるレーザー痕中央部で行った。

### 3. 結果及び考察

図4に、照射条件 (a) 1,500 mm/min、2 lines/mm、(b) 1,000 mm/min、1 line/mm、(c) 1,500 mm/min、1 line/mmにおけるレーザー照射後のラマンスペクトルを示す。(b)、(c)の照射条件において、明確なDおよびGピークを示した。Dピークは構造の乱れや欠陥部分に起因したピークである。(a)の照射条件では、その強度が減少しており、塗布された鉛筆がグラファイト化した領域があることが予想される結果となった。このことから、フェムト秒レーザーに代わり、安価な加工用レーザーでもカーボン表面の改質に利用できる可能性を見出した。

ただし、グラフェンの存在を示唆するG'ピーク(約2700 $\text{cm}^{-1}$ 付近)が生じていないことから、フェムト秒レーザー照射で報告したような多層グラフェンの形成には至らなかったものと考えられる。また、今回検討した照射条件とラマンスペクトルとの間で明確な相関性は確認されなかった。

### 4. まとめと今後の展開

著者らは、10Bの鉛筆で塗りつぶした印画紙へのフェムト秒レーザー照射による多層グラフェンの成長を報告しており、今回はフェムト秒レーザーの代わりに加工用レーザーカッターを用いて、同様の効果を示すかを調査した。10Bの鉛筆で塗りつぶした印画紙裏面にレーザー照射し、ラマン分光により評価したところ、フェムト秒レーザーの照射で報告したような多層グラフェンの形成には至らなかったものの、ある条件下において欠陥部分に対応するDピークが減少し、塗布された鉛筆がグラファイト化したことがわかった。このことから、安価な加工用レーザーによりカーボンの改質が可能であることが確認できた。

今回検討した条件とラマンスペクトルの間に明確な相関性が確認できなかった。その原因として、レーザーの照射ムラ、鉛筆の筆圧ムラによる表面粗さや塗布量のバラツキ等が想定され、そうした因子が複雑に影響を及ぼしていることで処理条件の最適化を困難なものにしていると思われる。こうした点については今後、ラマンマッピングを実施することで、外観上の特徴とDピークの強弱に関係性があるかを検証したい。

#### 【参考文献】

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dobonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, 306, 666 (2004).
2. I. Forbeaux, J. M. Themlin, J. M. Debever, *Surf. Sci.*, 442, 9, (1999).
3. W. C. Yen, Y. Z. Chen, C. H. Yeh, J. H. He, P. W. Chiu and Y. L. Chueh, *Scientific Rep.*, 4, 4739 (2014).
4. S. Kaneko, Y. Motoizumi, *et al.*, *Nanoscience and Nanotechnology letters*, 8, 611 (2016).