

# レーザー照射による炭素系膜の表面改質

本泉 佑 (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

近年、IoT (Internet of Things : モノのインターネット) 市場の拡大にともない、身に着ける IoT 機器であるウェアラブルデバイスが様々な形態で実用化されている。ウェアラブルデバイスの性質上、軽量でフレキシブルな端末が求められており、容易に変形する素材への回路形成材料として、炭素同素体の一つであるグラフェンに着目した。しかしながら、グラフェンは真空雰囲気下での製造や金属基板を用いた製法に頼らざるを得ず、応用するにはコスト面で課題がある。そこで、上記課題の解決のため、導電経路が自在に大気プロセスで形成できるようなグラフェン生成に関する基礎研究が必要であると考えた。

これまでに我々は、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り鉛筆内に含まれるワックス等の不純物を除去することで欠陥の少ない純粋なグラファイトに近いものへと変化させることに成功しており<sup>1)2)</sup>、加えてグラフェン粒が点在していると推定した。しかし、基材である紙は表面粗さが数  $\mu\text{m}$  であり、一様な膜の成長は困難であった。そこで、本研究では基材をシリコンウエハーとし、表面に炭素系膜をコーティングすることで、粗さのない基材に均等に鉛筆で塗りつぶした状況に見立て、フェムト秒レーザーにより実用に適した改質が可能かを確認することにした。

## 2. 実験及び結果

フェムト秒レーザー装置 (Cyber Laser IFRIT) を用いて、アモルファスカarbonにレーザー照射を行った。アモルファスカarbonは PVD コーティングにより 20 nm の膜厚でシリコンウエハー上に成膜したものである。

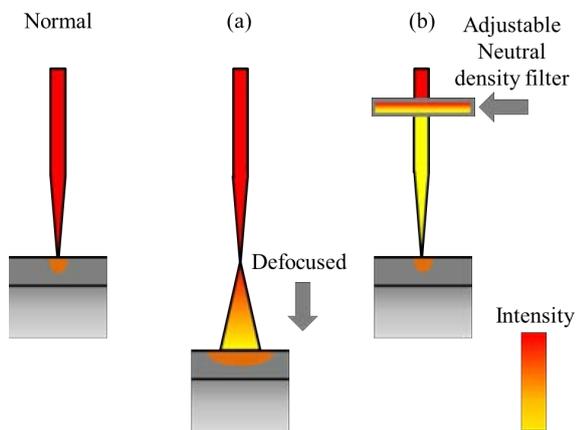
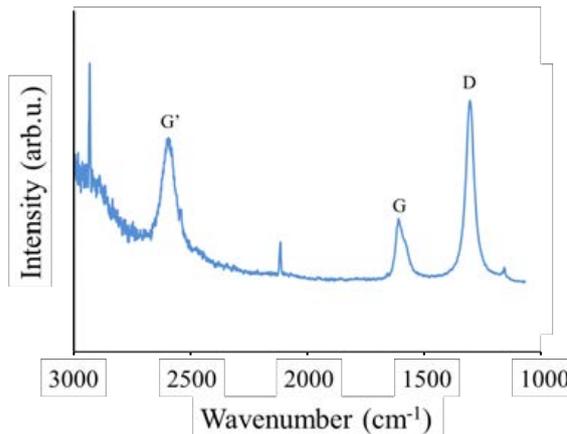
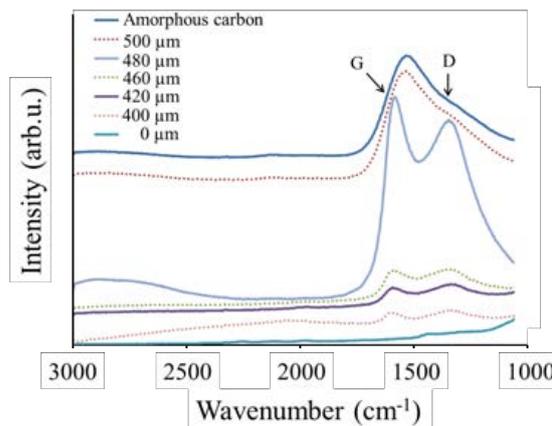


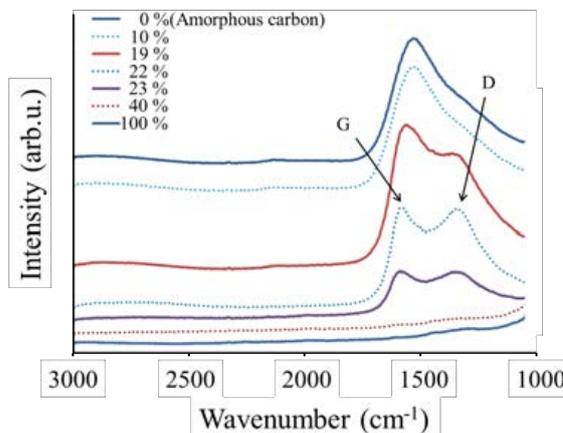
図1 レーザー照射強度の制御方法概略図



(a) グラフェンのラマンスペクトル

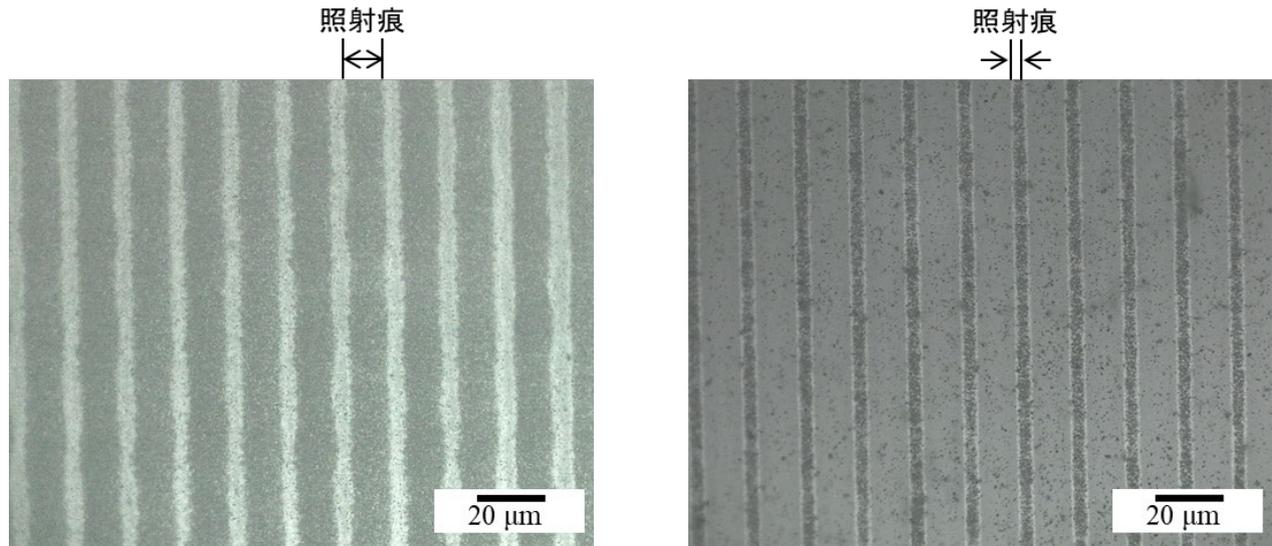


(b) レーザーの照射強度をデフォーカスして制御



(c) レーザーの照射強度をフィルターにより制御

図2 レーザー照射後のラマンスペクトル



(a) レーザーの照射強度をデフォーカスして制御

(b) レーザーの照射強度をフィルターにより制御

図3 レーザー照射痕の光学顕微鏡写真(暗色部が照射痕)

最小出力である 1 mW にしてもレーザーによるサンプルダメージが顕著であったため、通常の照射であるレーザー出力 1 mW、走査速度 1000  $\mu\text{m/s}$  に加え、(a)焦点距離を 0  $\mu\text{m}$  から 500  $\mu\text{m}$  までデフォーカスさせる方法、(b)透過率が可変可能なフィルターを用いて 0 % から 100 % まで透過率を変化させる方法により照射強度を変化させた(図1)。

レーザー照射後、ラマン分光分析を行うことにより効果の有無を判断した。図2にグラフェンおよびレーザー照射後試料のラマンスペクトルを示す。グラフェンのラマンスペクトルは、 $\text{SP}^2$ 結合に由来した G ピーク、構造のゆがみや欠陥に由来した D ピークの他、約 2700  $\text{cm}^{-1}$  付近に G' ピーク (2D ピーク) を示している。なお、一般にグラフェンの層数が少ないほど、G ピークに対する G' ピークの強度比が高くなるとされている。各照射強度制御方法における各々のラマンスペクトルはグラフェンの存在を示唆する G' ピークが生じておらず、グラフェン生成には至っていないものと思われる。しかしながら、いずれの制御方法においても、特定の照射条件下で元のブロードピークから G ピークと D ピークへの分離がみられた。この D ピークは  $\text{SP}^3$  結合や構造のゆがみや欠陥に起因するものであると考えられ、レーザー照射によってアモルファスな構造から結晶化が進行し、性質も変化していると推定される。

図3に照射後の外観写真を示す。焦点位置からデフォーカスさせる方法による照射条件では焦点距離 400  $\mu\text{m}$  以上で 10  $\mu\text{m}$  以上の幅の広い照射痕となり、フィルターを用いて光量を制御する方法での照射条件では 3  $\mu\text{m}$  以下の幅の狭い照射痕となっていた。いずれの制御方法でも改質現象が確認されていることから、広い領域に均一な効果を与えることを目的とする場合は、デフォーカスさせることにより制御し、逆にパターンを形成させるような微細な加工が要求される場合はフィルターを用いて制御をするといった、用途に応じた制御方法の使い分けが可能であることがわかった。

### 3. まとめ及び今後の展開

アモルファスカーボンにフェムト秒レーザー装置によるレーザー照射を行ったところ、特定の照射条件でラマンスペクトルが元のブロードピークから G ピークと D ピークへと分離するという特異な変化がみられた。G' ピークが生じておらず、当初目的としたグラフェン生成には至らなかったが、結晶化が進行していると推察される。

また、この現象はレーザーの照射強度を焦点位置からデフォーカスさせる方法、フィルターを用いて光量制御する方法のいずれの手法でも確認されており、用途に応じた加工方法の使い分けが可能であることがわかった。しかしながら、照射痕は均一ではなく照射ムラを生じていた。改善策としてビームシェイパーの導入により、ビームを平均的にすることを検討しており、さらに次のステップとして異方性の無い膜を広い領域に形成させることに挑戦したい。

改質後の被膜はグラフェンではないものの、元のアモルファスカーボンから性質が変化していると思われ、電気回路への応用が期待できる可能性がある。そこで、今後はレーザー照射試料の特性を評価し本技術の実用化について検証することにする。

#### 【参考文献】

1. Y. Motoizumi, S. Kaneko, *et al.*, 電気学会フレキシブルセラミックスコーティング研究会, EFM-17-031 (2017).
2. S. Kaneko, Y. Motoizumi, *et al.*, *Nanoscience and Nanotechnology letters*, 8, 611 (2016).