

補助事業番号 2023M-415

補助事業名 2023年度 フェムト秒レーザー照射によるダイヤモンドライクカーボン膜の  
ナノダイヤモンド化 補助事業

補助事業者名 和歌山大学教育学部 木曾田賢治

## 1 研究の概要

金ナノ粒子を用いたプラズモン共鳴を利用したグラファイトのダイヤモンド化を試みる。これは本研究の主テーマである、ダイヤモンドライクカーボン膜のナノダイヤモンド化に資するためである。ラマン分光測定からナノダイヤモンドが得られたことを示唆するデータを得た。ダイヤモンドライクカーボンのナノダイヤモンド化について、通常の連続光レーザー照射で可能であることが示唆されるデータがラマン分光測定から得られた。上記のダイヤモンドライクカーボン及びグラファイトのダイヤモンド化についての成果が得られない可能性を想定して炭化シリコン基板上に形成した数層グラフェン膜の加工についての研究を行った。グラフェンにおいても潤滑特性が優れるという理論的な研究が存在する。その意味からも本研究に一部取り込んだ。

## 2 研究の目的と背景

本研究は、製造工程から輸送手段いたる社会活動において避けられない摩擦によるエネルギーの消費を低下させるため、ダイヤモンドライクカーボン膜上にナノダイヤモンドを形成しその熱消費を抑えるための基礎研究である。近年の地球温暖化の影響を危惧されることから再生可能エネルギー開発やエネルギー消費を抑える技術、例えば、発光ダイオードによる照明、ペロブスカイト型太陽光発電開発などが高効率化で脚光を浴びている。一方、我々の活動に伴って発生する熱エネルギーは、利用価値なく、しかも全投入エネルギーの4分の1に上ると試算されている。すなわち、摩擦による熱の消費を極力抑える技術は、持続可能な開発目標(SDGs)に合致している。その一つの可能性として、ダイヤモンドライクカーボン膜をナノダイヤモンド化することでさらなる摩擦低減技術につながると考えて本研究に着手した。また、これまでグラファイトでは高温高压条件においてダイヤモンドに変換するという純粋科学的な研究も存在する。我々は、ダイヤモンド化のための原材料として安価なダイヤモンドライクカーボン膜を利用して、高温高压条件を必要としない作製方法を模索したい。炭素の原子結合様式の変換の可能性を探りたい。

## 3 研究内容

### (1) グラファイトのフェムト秒レーザー照射によるナノダイヤモンド形成に関する研究

高配向熱分解性グラファイト(HOPG)上に金ナノ粒子を分散し、フェムト秒レーザー照射を行った。金ナノ粒子にレーザー照射してプラズモン共鳴を起こし、そこを反応場の起点としてナノダイヤ化を目指す研究を実施した。これは、炭素原子間の結合様式をsp<sup>2</sup>からsp<sup>3</sup>に変換することに相当する。グラファイトはsp<sup>2</sup>結合であり、ダイヤモンドはsp<sup>3</sup>結合である。図1に我々が測定したHOPG基板とダイヤモンド基板のスペクトルを示す。1350cm<sup>-1</sup>近辺の領域はD領域と呼ばれる。グラファイト

などでは欠陥由来のラマン信号がえられる。ダイヤモンドのラマン信号は、約 $1330\text{cm}^{-1}$ 近辺に鋭いピークとして現れる。一方、HOPGなどで $1600\text{cm}^{-1}$ 近傍に見られるピークは、Gバンドと呼ばれる。HOPG基板の上に金ナノ粒子を分散させフェムト秒レーザー照射( $515\text{nm}$ , パルス幅 $170\text{fs}$ )させてプラズモン共鳴により結合様式を $\text{sp}^2$ から $\text{sp}^3$ に変換を試みた。未照射から条件を変えてレーザー照射した後のラマンスペクトルを図2に示す。Gバンドが、支配的であるもののD領域にグラファイトの欠陥由来の信号とダイヤモンド、すなわち $\text{sp}^3$ 結合への変換を示唆するラマン信号が観察される。

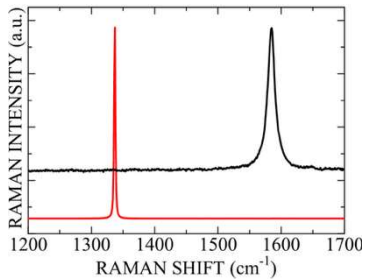


図 1. 典型的な  $\text{sp}^2$  結合のグラファイト(上)と  $\text{sp}^3$  結合のダイヤモンド基板(下)のラマン

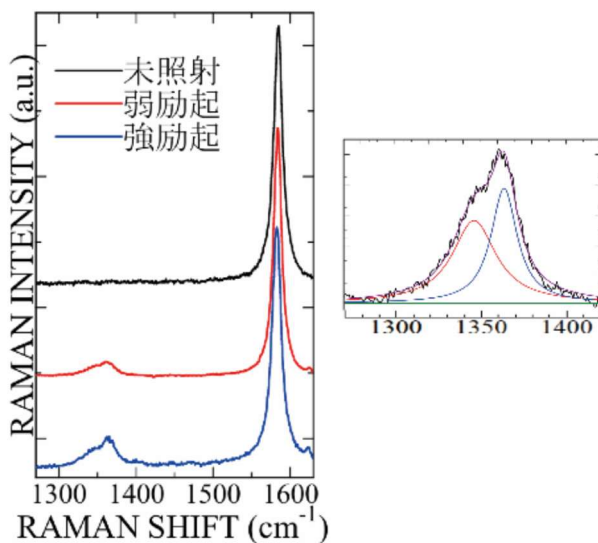


図2. フェムト秒レーザー照射後のラマンスペクトル(左)とDバンド領域の拡大図(右)。

## (2) ダイヤモンドライクカーボン膜のナノダイヤモンド化に関する研究

### ① ダイヤモンドライクカーボン膜の製作

ダイヤモンドライクカーボン膜を外注(プラズマイオンアシスト社)し、シリコン基板の上に膜厚約2ミクロンの成膜を行った。成膜された試料についてラマン散乱を用いた評価を行った。

### ② ダイヤモンドライクカーボン膜のナノダイヤモンド化に関する研究

ダイヤモンドライクカーボン膜にレーザー照射をすることでナノダイヤモンドに変換する研究を

行った。上記①の過程とフェムト秒レーザー照射実験を行う過程において、通常の連続光レーザー照射でナノダイヤモンド化が起きる可能性を示唆する結果を得た。照射時間の関数としてラマンスペクトルが変化しており、sp<sup>2</sup>結合からsp<sup>3</sup>結合を有する形態が存在すると考えられる。この結果を更に発展させるべく引き続き本テーマを継続する。

図3に連続光レーザーを用いてレーザー照射時間の関数としてラマンスペクトルを測定した結果の一例を示す。上から照射時間0から照射時間約10分の結果を示している。照射時間の短い場合、Gバンドのみが観測され、時間経過とともにD領域の信号が観測され始める。更にGバンドのピーク振動数が高振動数側にシフトしている。これらの状況は、先行研究からsp<sup>3</sup>結合成分の増加を示している。この事実は、実験条件の検討から更に結合様式の変化を生起できることを示唆する。

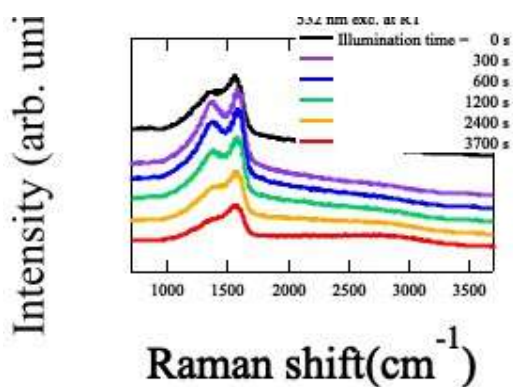


図3. ダイヤモンドライクカーボンのラマンスペクトルの経時変化

### (3) 熱分解グラフェンの層数制御に関する研究

上記(1)、(2)で成果が得られない場合に備え、熱分解数層グラフェンに対してフェムト秒レーザー照射を利用して単層化する実験を行った。

## 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究の成果は、摺動部を有する機械全般で利用される可能性を持つ。加えて電気自動車などでも回転部分が不可欠であるため、摩擦を低減できる技術は利用される可能性がある。摩擦の低減は、単に熱エネルギーに発生を抑制するだけでなく、機械一般の寿命を伸ばす一助となる。ダイヤモンド膜作製は、高温高圧を必要とし、我々の目指す光を用いた炭素原子のダイヤモンド化はさらなる研究を必要とするものの活用される可能性を有する。

## 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

補助事業者 木曾田は、ラマン散乱分光を用いた様々な物質の物性解明に従事してきた。特に、層状化合物の研究により、大阪大学より博士(工学)の学位を授与された。その後、和歌山大学に勤務以降、ラマン散乱分光に加え炭素系材料の作製を共同研究者とともに手掛けることになっ

た. 具体的には, 化学気相堆積法を用いて単層カーボンナノチューブ, 二層カーボンナノチューブ, グラフェンの作製並びに熱分解法による炭化シリコン基板上のグラフェン作製に従事した. これらの作製した試料についてラマン散乱分光法を用いた物性解明を行った. そのなかで重機械メーカーから依頼されたダイヤモンドライクカーボンの固体潤滑剤としての利用について共同研究の依頼を受けた. その調査のなかでナノダイヤモンドを固体潤滑剤として含むことができることが明らかとなり, 本研究につながった.

## 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

論文作成について, 現在共同研究者(大阪公立大院金崎順一氏)と協議中である. 本報告書作成時点では, 学術論文は, 未公表である. ただし, 2023年9月, 2025年3月15日本研究に関連する成果を応用物理学会にて公表した.

## 7 補助事業に係る成果物

### (1)補助事業により作成したもの

6に記載した通り, 現時点では成果を印刷物として公表できていないので今後論文として成果をまとめる予定である.

(2)(1)以外で当事業において作成したもの  
なし

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 和歌山大学教育学部(ワカヤマダイガクキョウイクガクブ)

住 所: 〒640-8510

和歌山市栄谷930番地

担 当 者 役職名 教授 木曾田賢治(キソダケンジ)

担 当 部 署: 教育学部(キョウイクガクブ)

E - m a i l: kisoda@wakayama-u.ac.jp

U R L: <https://web.wakayama-u.ac.jp/~kisoda/jn/newindexJ.html>