特集

レーザー誘起連鎖反応による金属微粒子の合成

下 紳 郎*

(1990年3月26日 受理)

Synthesis of Fine Metal Particles by
Laser Induced Chain Reaction

Nobuo SHIMO*

(Received March 26, 1990)

Fine metal particles were produced by single laser irradiation of several organometallic compounds. Two key points of this reaction were elucidated from the investigations of reaction conditions. One is the formation of high density active species and the second is the chain propagation of thermal decomposition. The former is affected by laser fluence and irradiation wavelength and the latter is affected by the concentration and property of organometallic compounds. Foreign gases added to organometallic compounds also affect the propagation. Fine particles thus formed were spherical and 0.3 μm diameter.

Key Words: Excimer laser, Fine metal particle, Active species, Thermal chain reaction, Organometallic compounds.

1. はじめに

1960年にレーザーが発明されて今年で丁度30年となる。80年代に入ってレーザーの応用は様々な分野で爆発的に成し遂げられるようになってきている。新しい90年代に第1歩を歩みだした今、今世紀最大の発明の1つとされるレーザーはますますその応用が広がっていくものと考えられる。レーザーの化学分野への応用はレーザーの発明直後から精力的に進められてきており、化学反応プロセスとしてもいくつかそのフィジビリティが検討されてきた。様々な特

徴をもったレーザーは今後ますます多くの化学分野で利用されていくものと考えられる。レーザーの化学への応用については既に多くの解説があるので、これらについては本特集号や優れた総説等を参照されたい^{1~4)}。

ところでレーザーあるいは光を利用した化学プロセスが実用化された例は、熱をエネルギー源としたプロセスと比べて極めて少ない。この大きな理由としては、熱プロセスに比べて光プロセスでは一般的にコストがかかることと、レーザーあるいは光ならではのプロセスが少なかったためと考えられる。従ってレーザー化学プ

* 出光興産(株)中央研究所 (〒299-02 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280)

* Idemitsu Kosan Co. Ltd., Central Research Laboratories (Sodegaura, Chiba 299-02)

ロセスを構築しようとする場合には、次の2点を考慮する必要がある。

- (1) 連鎖反応等を起こすことにより、生成物に占めるレーザーフォトンコストを下げること。
- (2) 高価なレーザーフォトンコストに見合うだけの高付加価値品の製造を狙うこと。

ここではレーザー化学を産業的に応用する立場にたち、特に(1)の観点から今後ますます重要となってくると思われるレーザー化学技術の応用について述べ、その応用例として著者らが開発を進めているレーザー誘起連鎖反応による金属微粒子の合成について詳しく述べてみたい。

2. レーザー化学技術の応用の観点

レーザーの特徴を活かした化学分野での応用が進められてきている。例えば、単色性の良いことは分子間選択反応に利用されており、ウランや珪素などの同位体分離⁵⁾やレアアースの分離⁶⁾、ビタミンDなどのファインケミカルの合成⁷⁾などが検討されてきている。また高強度性は活性種を高密度に生成することに応用されており、塩ビモノマー⁸⁾などの汎用化学品の製造の可能性が検討された。化学反応の初期過程を研究する上で、短いパルス幅をもったレーザーは必要不可欠のものとなってきた。指向性の高いことは局所的な反応に適しており、今後微細な反応場の設計など新しい化学の創成に幅広く応用されていくものと思われる。

ところでレーザー化学反応を産業的に応用し化学品を製造する場合には、レーザー光子のコストを考慮にいたした化学反応プロセスを設計していく必要がある。化学反応を起こすのに最適なエキシマレーザーの現在のフォトンコストから考えると、フォトンの利用効率が低い場合には、kg当たり数千円ないし数万円の高付加価値品の製造を行わなければ、経済的にペイできない。そこでレーザー光の反応効率が100%以上となるようなレーザー化学反応、例えばレーザー誘起による連鎖反応を開発することが、レーザー化学反応を産業的に応用する場合の重要な課題となってくる。

3. レーザーによる微粒子の高効率な製造

いわゆるCVD法(化学的気相蒸着法)を用いることにより薄膜や微粒子を生成することができ、多くの化合物に対する検討がなされてきた⁹⁾。レーザーを分解エネルギー源として用いる場合には、主として薄膜の形成に用いられ、微粒子の生成例はそれ程は多くない¹⁰⁾。薄膜形成の場合には、エキシマレーザーやYAGレーザーあるいはアルゴンイオンレーザーの基本波や高調波などが用いられることが多いが、微粒子形成の場合には炭酸ガスレーザーを用いて行った研究が多い。例えばHaggertyらのグループで、炭酸ガスレーザーを加熱源としたCVD法による微粒子の製造に関して精力的な研究が行なわれた¹¹⁾。反応ガスとしてシラン、アンモニア、メタンなどを用い、シリコン、窒化珪素、炭化珪素などを製造している。またこの反応系に鉄カルボニルを存在させ、フィッシャートロブシュ反応の触媒を製造したYardleyらの方法もよく知られている¹²⁾。また最近では真嶋らにより、六弗化硫黄を光増感剤として加えた系で、鉄カルボニルから通常の方法では生成の不可能なガンマ鉄の合成が報告されている¹³⁾。その他、レーザーブレークダウンによるホウ素微粒子の生成など¹⁴⁾、興味ある報告がいくつかなされている。これらの詳細については優れた総説があるので参照されたい^{15), 16)}。

ところでこれらの微粒子生成反応の多くは、レーザー光を連続的に照射するため、コスト的には高くなる。筆者らは最近極めて高効率な金属微粒子の生成反応を見出した^{17), 18)}。すなわち、有機金属化合物にエキシマレーザーを1パルス照射するだけで、高密度に生成した活性種が引き金となり連鎖的に有機金属化合物が分解し、最終的に金属微粒子を生成するという反応である。この反応はレーザーを点火源とした一種の温和な爆発反応と呼ぶことができる。そこで本反応を、Laser Ignited Mild Explosive Reaction, 略してLIMERと名付けている。

炭酸ガスレーザーによる連鎖的な分解反応に

よる微粒子の生成については、ZareやRonnのグループにより報告されている^{19,20)}。彼らは塩化クロミル (CrO_2Cl_2) あるいは塩化オキシヴァナジウム (VOCl_3) を出発原料とし、水素あるいは水素と酸素を添加した系に炭酸ガスレーザーを集光して照射し、爆発的な枝分れ連鎖反応を報告している。例えば1モルの塩化クロミルに1.5モルの水素を添加した系からは、生成物として塩化水素、水、酸化クロム (Cr_2O_3) が得られている。また塩化オキシヴァナジウムからは、添加する水素と酸素の比により異なった酸化状態のヴァナジウム酸化物が得られる。これらの連鎖反応は塩素ラジカルにより進行されているものと思われるが、詳細は不明である。

LIMERにおいては、添加ガスを加えないテトラメチル鉛などの有機金属化合物が、単独で熱連鎖的に分解するという点が特徴的である。ここではこのLIMERについて、反応の特徴、機構など反応条件を検討した結果を中心に述べたい。

4. 実験の方法

4.1 照射レーザー

有機金属化合物の分解には、主としてルモニクス社製エキシマレーザー、モデルHE-460を用いた。発振波長は193nm (ArF) 及び248nm (KrF) であり、パルス幅10ナノ秒、レーザー照射強度は10mJから350mJの範囲で照射した。248nm照射の場合には単位面積当りの照射密度を上げるため、 $f=100$ の凸レンズを用いてレーザー光を集光して照射した。

4.2 原料

テトラメチル鉛 (TML, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$)、テトラエチル鉛 (TEL, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)、トリメチルビスマス (TMB, $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$) はトリケミカル研究所製のものを、またジメチル亜鉛 (DMZ, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$)、ジエチル亜鉛 (DEZ, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、ジメチルカドミウム (DMC, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) は東洋ストウファー社製のものを、これらの有機金属化合物は真空蒸留し、さらに凍結—

融解を5回繰返すことにより脱ガスを行った。また使用する直前にも脱ガスを行なった。

添加ガスとして用いたヘリウム (日本酸素, 99.99%), 窒素 (日本酸素, 99.99%) はそのまま用いた。

4.3 反応

反応容器はガラス製真空反応容器を用いた。窓板には合成石英製ガラスを用いた。ArFエキシマレーザーの発振波長である193nmでの透過率は約90%であった。窓板はパイトンOリング及びテフロン板ではさみフランジで固定した。最大真空到達度は 10^{-6} Torrであった。通常の実験に用いた反応容器の大きさは、直径50mm×長さ50mmの円筒部分と側管部を加え、約100mlであった。連鎖効率の測定及び生成金属微粒子の分析のためには、10リットルの大きな反応容器を用いた。

4.4 生成物の解析

反応前後のガス成分の分析は、ガスクロマトグラフィー (ヒューレットパッカード社製、モデル5890A, カラムとして 'HP-1 (Methyl Silicon Gum, $5\text{m} \times 0.53\mu\text{m} \times 2.6\mu\text{m}$) 検出器としてFID) を用いて行なった。また生成微粒子の分析は、走査型電子顕微鏡 (日立製作所, S-800), X線回折測定装置 (理学電機, RAD-HD) を用いて行なった。

5. 反応条件の検討結果

5.1 反応の概要

反応は以下のようにして行なった。あらかじめ 10^{-6} Torr程度まで真空引きした真空反応容器に有機金属化合物を所定量封入し、さらに必要であれば添加ガスを所定量封入した。次にこの試料にレーザー光を1パルス照射した。この時LIMERが起こった場合には封入した有機金属化合物は、巻頭の「目でみるレーザー最新技術」に示したような橙色の発光を伴いながら一瞬の間に分解し、最終的に反応容器内壁に黒色の金属微粒子が付着した。

Fig. 1 ArF excimer laser fluence dependence for the laser induced chain reaction, (LIMER). Ordinate, laser fluence; abscissa, PAI/PBI (pressure after laser irradiation/pressure before laser irradiation)

本反応においては、照射するレーザー（フルエンス及び照射波長）と用いる原料（種類、濃度、希釈ガスの濃度）が重要である。そこでLIMERの起こる原理を明確にするため、以下の反応条件を検討した。

5.2 レーザーフルエンス及び照射波長

Fig. 1はArFエキシマレーザーをテトラメチル鉛5 Torrに照射した場合の、レーザーフルエンスの依存性を検討した結果を示したものである。横軸はレーザーフルエンスをとったものであり、また縦軸（PAI/PBI）はレーザー照射後の圧力と照射前の圧力の比である。ここで、LIMERが起こった場合には、主としてスキーム1にしたがって反応が進行するため、反応後と反応前の圧力の比は2になるはずである。

反応後のガス成分をガスクロマトグラフを用いて分析したところ、84%はエタンであり、残りはメタン、エチレン、プロパンであった。従ってこの図で圧力比が2近辺のものはLIMERが起こったことを示し、1近辺のものは起こらなかったことを示している。

Fig. 2 KrF excimer laser fluence dependence for LIMER. Circle, not focussed; triangle, focussed with a convex lens (focal length = 10 cm).

Fig. 3 Absorption spectra for 0.8 Torr of tetramethyllead.

Fig. 1 からわかるように、 4 mJcm^{-2} 以上のレーザーフルエンスで照射することにより、LIMERは進行している。一方248 nm照射の場合には、Fig. 2に示したようにLIMERが起こるには 60 mJcm^{-2} のレーザーフルエンスが必要となっている。このレーザーフルエンスのしきい値が異なる理由については、Fig. 3に示したように、ArFエキシマレーザーの発振波長193 nmでのTMLのモル分子吸光係数が10300に対して、KrFエキシマレーザーの発振波長248 nmでは120と約2桁程小さいことによるものである。モル分

子吸光係数 ϵ が2桁小さいときには $l_{99.9}$ (レーザー光の99.9%が透過する長さ)は2桁大きくなるため、生成する活性種の密度は小さくなる。したがって193nm照射と同じ程度の密度で活性種を発生させるためには、レーザーの照射強度自体を上げるか、集光することによりレーザーフルエンスを増加させる必要がある。

つぎにレーザー照射表面から5cm離れた所に $f=100$ の凸レンズを置き、KrFレーザーを集光して照射すると、 15mJcm^{-2} の照射量でLIMERが進行するようになった。これは集光することにより、高密度に活性種を発生させることができるためと考えられる。以上の結果はレーザーの照射フルエンスを増加させ、活性種を高密度に発生させることにより、LIMERが容易に進行するようになったことを示している。

またレーザーフルエンスをあげることにより、多光子反応が起こりやすくなる。活性種を発生させるには1光子では不十分であり、2光子以上が必要である²¹⁾。従ってレーザーフルエンスを上げることにより、TMLの分解が容易になり活性種を高密度に生成することも理由の1つと考えられる。

YAGレーザー (基本波1064nm, 及び第2高調波532nm) あるいはCO₂レーザーを照射した場合にもLIMERは進行した。おそらくレーザーブレイクダウンにより進んだものと考えている。

5.3 原料の種類

まず活性種が高密度に生成するためには、5.2で述べたように原料が照射したレーザー光を十分吸収する必要がある、また吸収されたエネルギーが失われることなく、効率的に有機金属化合物の分解に用いられ活性種を生成することが必要である。例えばアルキル金属化合物に十分なエネルギーのレーザーを照射した場合には、スキーム(2)のような分解反応が主として起こることが予測される。

ΔH は反応によるエンタルピー変化を示す。

次に生成したアルキルラジカルはスキーム3のように、主として再結合反応によりエタンなどの分子を生成する。

トータルな反応としては、スキーム4のようになる。

さらに生成した活性種が引き金となって、連鎖的に次々と親分子を分解し、最終的に金属微粒子と解離したアルキル基から生成するエタンなどのガスを生成するためには、 ΔH_3 が負すなわちスキーム4の反応が発熱的に進行することが必要である。このような観点から有機金属化合物を眺めてみると、結合解離エネルギーの小さな有機金属化合物の中では、アルキル金属化合物が有利であることがわかる。Table Iは代表的なアルキル金属化合物の平均結合解離エネルギー (D_n) 及びスキーム4の反応のトータル

Table I Average bond dissociation energies (D_n) and enthalpy changes (ΔH_3) for alkyl metal compounds.

Alkylmetal compounds	D_n	ΔH_3
$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$	428	-124
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	632	-104
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	512	-224
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	896	160
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$	1040	304
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	1276	540
$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$	351	-17
$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	279	-88

のエンタルピー変化 ΔH_3 をまとめたものである。現在まで確認したところでは、LIMERを単独で起こす化合物はテトラメチル鉛及びトリメチルビスマスであるが、これらの化合物はいずれもTable Iにおける ΔH_3 が大きな負の値となっていることがわかる。

5.4 原料の濃度 (圧力)

Lambert-Beerの式から吸光度 (OD) は(5)式で表わされる。

$$OD = \epsilon c l \quad (5)$$

ϵ はモル分子吸光係数, c は原料のモル濃度, l は吸収の長さである。いま入射した光が99.9%吸収される (すなわち $OD=3$) 長さを $l_{99.9}$ とすると, $l_{99.9}$ は

$$l_{99.9} = 3 / (\epsilon c) \quad (3)$$

となり, ϵ 一定の時, 原料濃度(c)が高いほど, $l_{99.9}$ は小さくなり, より狭い空間に光吸収が行なわれることがわかる。すなわち分解までの条件が同じならば, より高密度に活性種が生成することになる。

また反応が連鎖的に進行するためにも原料濃度は高い方が望ましい。一旦生成した活性種が次の親分子と衝突することにより連鎖的な分解反応が進行すると考えられるが, 衝突するまでに活性種が失活してしまうと反応は停止してしまう。このためには活性種の寿命がある程度長いことが必要であるとともに, 原料濃度が高く平均自由行程が短いことも重要な因子となってくる。

Fig. 4は原料圧力依存性を検討したものである。この図からわかるように, レーザー強度が一定の時, テトラメチル鉛 (TML) の圧力が約2 Torr以上でLIMERは引き起こされ, これ以下の圧力では進行していない。又, 照射レーザーの波長の違いによっては, 原料圧力のしきい値に変化はないことがわかる。このことは原料圧力は活性種の生成よりも, むしろ連鎖的な過程に影響を与えていることを示している。

Fig. 4 Pressure dependence of starting material for LIMER. Circle, 193 nm irradiation; triangle, 248 nm irradiation.

5.5 希ガスの添加効果

希気ガスは生成した活性種に対して抑制効果として働くことが予測される。活性種が親分子と衝突する前に, 希気ガスと衝突して内部エネルギーが失われ失活してしまうためである。TMLに各種希気ガスを添加したときの, LIMERの反応抑制効果を検討したところ, ヘリウム, 窒素, いずれのガスを添加した場合においても, ある割合以上の添加により, LIMERが抑制されることが明らかとなった。

5.6 反応効率の測定

照射したレーザーと生成微粒子の関係から反応効率を求めることができる。10リットルの反応容器に25 TorrのTMLを封入し, 193 nmのエキシマレーザーを照射したときの反応効率は, 照射したレーザー光子数と反応したTMLの分子数から, 約 10^5 と見積もることができる。

5.7 LIMERの反応原理

以上述べてきた反応条件の検討の結果, LIMERには次の2つのキーポイントが存在することがわかった。

- (1) 活性種の高密度な生成
- (2) 連鎖的な分解反応

まず(1)のポイントである活性種を高密度に生成するためには, 照射するレーザーのフルエン

スが高い方が有利である。また照射レーザーの波長としては、原料として用いる有機金属化合物との吸収断面積の大きいものの方が、同じレーザーフルエンスであっても、より高密度に活性種を発生させることができる点から有利となる。次に(2)のポイントである連鎖的な分解反応が起こるためには、原料として用いる有機金属化合物としては、分解が容易であり、しかも分解のトータルの熱収支が少なくとも負になる、すなわち発熱反応になるものを用いることが必要である。さらに原料濃度にはしきい値があり、連鎖的な反応が進行するためある程度の原料濃度が必要である。また希釈ガスを添加することにより、反応が抑制されてしまう結果から考えても、本反応が熱的な連鎖反応により進行しているものと考えられる。

本反応の機構については、観測された以下の発光スペクトルからも合理的なものと考えている。すなわちレーザーを照射した近傍では鉛原子の発光スペクトルが観測されている。また連鎖的な反応の進行している部分からは、本号巻頭の「目で見えるレーザー最新技術」に見られるような、鮮かな橙色の微粒子の黒体輻射によるものと帰属されるブロードな発光が観測されている²¹⁾。スペクトルのピークから輻射温度は約4000Kと見積もられた。

6. 生成微粒子の分析

6.1 電子顕微鏡による微粒子形状の観察

走査型電子顕微鏡を用いて観察した鉛微粒子の形状をFig.5に示した。反応条件にもよるが、主として $0.1\mu\text{m}$ ないし $0.4\mu\text{m}$ 程度の真球状の微粒子が得られている。

6.2 X線回折による結晶状態の解析

Fig.6にLIMERにより得られた鉛微粒子のX線回折の結果を示す。生成した鉛微粒子はアモルファスな状態ではなく、結晶化されたものとして得られている。これは恐らく微粒子の生成過程に瞬間的に4000K程度の高温度状態があるためであろう。

Fig. 5 SEM photograph of fine Pb particle obtained by LIMER.

Fig. 6 XRD spectra of fine lead particles obtained by LIMER.

6.3 生成物の元素分析

生成した鉛微粒子の元素分析をプラズマ発光分析及びC, H, N分析を行ったところ、ほぼ100%鉛であり、炭素などの他の元素は検出限界以下であった。またXPSの分析結果からは、一

部表面が酸化されていることが明らかとなったが、これはハンドリングの際に酸化されたものと思われる。

7. まとめ

レーザーに特有な化学反応であるLIMER (Laser Ignited Mild Explosive Reaction) を見出した。反応条件の検討から本反応のキープポイントが、(1)大出力レーザー照射による高密度な活性種の生成と(2)この活性種が引き金となった連鎖的な分解反応であることを明らかにした。本反応の量子効率是用いる原料の濃度と容器の大きさによるが、現在までのところ 10^5 程度と極めて高い。生成物は $0.4\mu\text{m}$ 程度のほぼ真球上の結晶化された金属微粒子であった。

8. 謝辞

本研究を進めるにあたり、分子科学研究所吉原経太郎教授及び中島信昭博士(現大阪大学助教授)出光興産中央研究所藤田正登氏に有意義な討論を進めて頂いた。ここに御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 矢部 明, 森山広思, 大内秋比古, 新納 弘之: 化学技術研究所報告, 84(1989)401.
- 2) 下 紳郎: O plus E, No. 7(1986), 59.
- 3) 土屋莊次他編: レーザーと化学反応 (化学総説 No.26; 学会出版センター, 東京, 昭和55年)
- 4) 山本貞明: オプトロニクス, No. 3 (1990) 108.
- 5) レーザー学会: レーザーウラン濃縮特集号 (レーザー研究, 14(1986)No. 6)
- 6) 中島信昭, 草場光博, 尾島 勇, 藤原関夫, 井澤靖和, 山中千代衛: レーザー研究, 本特集号.
- 7) V. Malatesta, C. Wills, and P.A. Hackett: J. Am. Chem. Soc. 103(1981)6781.
- 8) J. Wolfrum: Umschau, 84(1984)480.
- 9) 化学工学会編: CVDハンドブック (朝倉書店, 東京, 1990)
- 10) D. Bauerle: Chemical Processing with Lasers (Springer Series in Material Science: Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- 11) S.C. Danforth, J.H. Flint, W.R. Cannon, J.S. Haggerty: AIP Conf. Proc. 50(1979)659.
- 12) ジェームス・ヤードレー: Electro Optics/Laser International Japan '84. Seminar 1(1984)9.
- 13) T. Majima, T. Ishii, and M. Takami: J. Am. Chem. Soc. 111(1989)2471.
- 14) 大山俊之, 西澤 博, 石井忠浩他: レーザー科学研究, 10(1988)72.
- 15) 真嶋哲朗, レーザー研究, 17(1989)358.
- 16) 山本貞明: レーザープロセッシング (日経技術図書, 東京, 平成2年) 489.
- 17) N. Shimo, N. Nakashima, and K. Yoshihara: Chem. Phys. Lett. 156(1989)31.
- 18) 下 紳郎, 藤田正登: 化学工学, 54(1990) 118.
- 19) Z.Karny, A.Gupta, R.N.Zare, S.T.Lin, J.Nieman and A.M.Ronn, Chem. Phys. 37(1979)15.
- 20) R.C.Sausa and A.M.Ronn, J.Chem.Phys. 81(1984) 1716.
- 21) M. Fujita and N. Shimo: in preparation.