レーザーアブレーションによるナノ粒子の合成

Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation

瀬戸 章文

Takafumi Seto

Keywords : Aerosol, Nanoparticle, Laser ablation, Material synthesis, Classification

1. はじめに

近年のナノテクノロジーの進歩とともに、その原料 (building blocks) としての「粉体」に要求されるサイズは微小化しており、研究開発のターゲットはサブミクロン粒子から主にナノ粒子に移行しつつある。特に約 20nm 以下のナノ粒子においては、電子状態の変化に伴う特異な電磁気効果 (量子効果) の発現や、表面原子が占める割合の増大 (表面効果) などによって、バルク素材には無い優れた特性を持つことが知られている。これらのナノ粒子の合成法として、固相法や粉砕法などのいわゆるブレイクダウンでは、得られるナノ粒子のサイズに限界があり、原子・分子からナノ粒子を形成するビルドアップ法の適用が必要となる。また、得られるナノ粒子のハンドリング技術としても、二次凝集の抑制や表面修飾などに関する新たな技術の開発が重要となる。

高エネルギーのレーザー光を固体ターゲットに集光照射し、気相中でナノスケールの超微粉を合成するレーザーアブレーション法は、ナノテクノロジーで要求される高純度・高分散性のナノ粒子の合成法として

近年注目されている手法である。従来のドライプロセスによる粒子合成法として代表的な気相化学反応 (CVD) 法や蒸発・凝縮 (PVD) 法などと比較して、レーザー法はビームの集光箇所が局所的に加熱される典型的なコールドウォールプロセスであるため、不純物の混入が極めて少ない超高純度の粒子が得られ、また、ギガワット以上のエネルギー密度のレーザー光を局所的に照射するために、いかなる物質も蒸発することができるなどの特徴を持つ。従って、不純物の混入や欠陥の発生でその特性が大きく影響される半導体・電子材料や、加熱蒸発が困難な高融点金属などのナノ粒子の合成に特に有効であり、これまで種々のナノ粒子合成とその特性評価が主に研究レベルで行われている。特に最近の話題として、2003年にギリシャで行われた第7回 Conference on Laser Ablation (COLA '03) のプロシーディングスが Applied Physics A 誌の Special issues としてまとめられているが、ナノ粒子合成に関する研究報告も多く見られる。

ここでは、レーザーアブレーションによる均一ナノ粒子の合成 (レーザーナノプロトタイピング技術) とその特性の解析手法に関して、最近の研究例を中心に紹介するとともに、粉体工学的な観点から将来的な量産に向けた課題と応用例を述べる。なお、レーザーアブレーション全般や薄膜形成に関する参考文献としては、電気学会編「レーザーアブレーションとその応用」¹⁾ 及び Chrisey and Hubler 著 “Pulsed Laser Deposition of Thin Film”²⁾ が詳しく、またナノ粒子合成装置の概要や粒子生成メカニズムに関しては、我々の最近の解説³⁻⁵⁾を参考されたい。

2. レーザーアブレーション法

レーザーアブレーションとは、固体ターゲットへの

2004年8月30日受付

独立行政法人産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門
(〒305-8564 つくば市並木1-2-1) TEL 029-861-7268

< 著者紹介 >

平成6年広島大学大学院博士課程前期修了、平成8年同大学院博士課程後期修了、博士 (工学)、平成8年日本学術振興会特別研究員、平成9年工業技術院機械技術研究所、平成13年現在独立行政法人産業技術総合研究所 専門: エアロゾル、微粒子工学、レーザーアブレーションによる機能性ナノ粒子の合成と制御、ディーゼル排ガス中のナノ粒子計測など。

図1 レーザーアブレーションの様子
(上図：写真，下図：各部詳細説明)

レーザー光の照射によってその表面より蒸発、脱離した原子や原子塊（クラスター）が、気相中あるいは基板上において核生成を生じて、薄膜あるいはナノ粒子を形成する方法である。アブレーション（Ablation）とは「除去」を意味し、広範囲にはレーザーを用いた除去加工（穴あけ、切断）等も含まれる。レーザーアブレーションは、スパッタリングなどと同様に薄膜のコーティング技術としてしばしば用いられ、これらはパルスレーザーデポジション（PLD）法と呼ばれる。

固体ターゲットのレーザー照射によるナノ粒子生成の様子を図1に示す。ほぼ真空中で行われる薄膜形成と異なり、ナノ粒子の合成は主に数百～数千 Pa のガス（ヘリウム、アルゴンあるいは各種反応性ガスなど）雰囲気下で行われる。

レーザーアブレーションでは、レーザー光を固体が吸収することによって表面に急激な温度上昇が生じ、これらの溶融を経て、表面層の原子あるいは原子層が爆発的に剥ぎ取られて放出される。これらの固体より放出された高エネルギー状態の原子が、雰囲気ガスとの相互作用による電離や、これらへのレーザー光の再吸収等によって、図1に示すようなプラズマ状態（レーザープラズマブリューム）を形成して発光する。このプラズマ中の温度は3000K以上とされている。ナノ粒子の生成は、表面より蒸発した高速・高温の原子が雰囲気ガスとの衝突によって急激に冷却されてプラズマの終端に生じる衝撃波（Shock wave）

図2 (a) 直接堆積によって得られた Si ナノ粒子構造体、(b) 直径 5nm のナノ粒子のみを分級して堆積することで得られる均一膜

中で生じると考えられている。この過程は、計測用レーザーをプローブとした光励起（レーザー誘起蛍光法（LIF）、光散乱法など）によって解析されており、粒子形成初期段階における興味深い知見が得られている^{6, 7)}。

得られるナノ粒子の例として、シリコン（Si）をターゲットとして図1に示したプラズマの終端に基板を設置し、生成するナノ粒子を直接基板上に堆積すると、図2（a）にSEM像を示すような Si ナノ粒子からなる堆積構造体得られる⁸⁾。この場合、雰囲気にはヘリウムを使用し、2.5Torr の圧力下で Nd : YAG パルスレーザーの第二次高調波（波長 532nm、パルス幅約 5ns、パルスエネルギー 200mJ）を照射した。この堆積物は低倍率レベルではほぼ均一な膜であるが、図中左下の拡大図から数 nm から数十 nm の比較的広い分布の一次粒子で構成されることが分かる。また、その形態は系の圧力、雰囲気ガス種などによって大きく左右される。

図2（a）に示した堆積構造体は、広いサイズ分布に起因する機能のばらつきが問題となるため、サイズに依存した物性評価やデバイスへの応用を考えると、より厳密なサイズ制御が必要となる。そこで、これらのナノ粒子の粒径分布をガス中で計測して、その生成・成長過程を予測・制御する試みが行われている。前述のレーザー光をプローブとした計測法は、粒径に関する精度や検出感度に課題はあるものの、ナノ粒子の空間分布を計測できることからナノ粒子を in-situ でモニタするための有効な計測手法である。我々の研究グループにおいても、エアロゾル計測で広く用いられている微分型モビリティアナライザ（DMA）を基盤技術としたナノ粒子の分級・計測技術の開発を行ってきている⁸⁻¹¹⁾。例えば、レーザーアブレーションによって生成したナノ粒子を図1に示したサンプリング管からキャリアガスによって搬送し、その後、DMA

図3 レーザーアブレーションによって生成した Si ナノ粒子の粒径分布

による分級操作で得られる単分散ナノ粒子を基板上に吹き付けて膜を形成すると、図2 (b) に SEM 像を示すような高密度な膜が形成される⁸⁾。DMA はまた、ナノ粒子のオンライン粒径分布計測装置としても用いることが可能であり、図3に示すように系の圧力変化による数 nm レンジのサイズ分布変化を精度良く計測することができる。

図3に示した粒径分布において、系の圧力が2.1 Torr のときには、放出された原子が直接装置壁まで到達して膜を形成するために、ほとんど粒子生成がみられない。2.5 Torr の圧力において、急激に約4nm をピークとした粒子生成がみられ、それ以上の圧力においては、このピークは減少し7nm 以上の凝集体と考えられる粒子が支配的になる。

3. レーザーアブレーションによる種々のナノ粒子合成

1960 年に最初のルビーレーザーが発振されてから、まもなくレーザーアブレーションの研究は開始され、現在まで、金属、セラミックス、半導体等、種々のナノ粒子の合成に関する研究が行われている。レーザーを用いた粒子合成の初期の研究では、それまでの気相法による超微粒子製造装置として主流であったガス中蒸発法における誘導加熱に変わる新たな熱源としてレーザーが利用されていた^{12, 13)}。開発初期では、CO₂ レーザーなどの大型装置が一般的であったが、その後、金属などに対して大きな光学吸収率が期待できる紫外線領域のエキシマレーザーが主流となり、最近では比較的ハンドリングが容易な Nd:YAG レーザー

の高次高調波がしばしば使用されるようになっている。これらは光学結晶の成長技術の進歩とともに低コスト化が進んでいる。また、さらなる汎用性やナノ粒子の大量合成に適した高エネルギー変換効率の高出力固体レーザーの開発が期待される。

パルスレーザーにおいては、熔融状態の表面から大きいもので粒径が数 μm の液滴状の粗大粒子（ドロップレットあるいはデブリ）が放出されることがあり、生成されるナノ粒子に混入することがある。これらのドロップレットの低減には、ターゲット材料の高密度化、レーザー照射スポットやパルス幅の拡大等が有効であることが知られている。また、各種メカニカルフィルター（回転板を用いたもの）やレーザーと同期させたパルスジェットなども開発されている。

最近のナノ粒子合成に関する研究として、Camata らは前述の DMA を用いてレーザーアブレーションによって生成される CsI ナノ粒子のバイモーダル分布の解析を行っている¹⁴⁾。Friedlander らの研究グループは、レーザーアブレーションによって表面がクリーンな金属酸化物ナノ粒子の凝集体を合成し、それらの弾性的性質を研究している¹⁵⁾。El-Shall らの研究グループはレーザー蒸発・凝縮制御法（LVCC 法）を用いて、Cloud chamber 型の装置内で固体ターゲットにレーザー光を照射し、生成されるナノ粒子の輸送を装置内に設けられた温度勾配ならびに電界によって制御することで、半導体、金属などの種々のナノ粒子の合成を試みている¹⁶⁾。

一般に酸化物、窒化物などの比較的単純な組成の化合物ナノ粒子は、原料となる金属ターゲットを反応性雰囲気中でアブレーションすることによって得られる^{17, 18)}。金属間化合物や合金、あるいはさらなる多元系の物質などに対しては、ほぼ量論比組成の粉末混合成形体ターゲット材料やマルチターゲットシステムが用いられるが、レーザー照射によってターゲット材料が原子状態で分解されてから核生成を生じるため、得られるナノ粒子の組成均一性、結晶性や形態の向上には、生成後のアニールなど、特別な操作が必要となることが多い。

レーザーアブレーションで得られる高純度ナノ粒子の例として、シリコンナノ粒子は量子閉じこめ効果による室温での可視光の発光現象が着目され1990年代に盛んに研究されたが、液相中のケミカルな手法ではその起源が同定できなかった。Yoshida らの研究グループでは、レーザーアブレーションによって生成される高純度な Si ナノ結晶においても同様の現象を観

図4 レーザーナノプロトタイプの模式図

測し注目されたが¹⁹⁾、直接堆積法では得られるナノ粒子のサイズ制御が困難であるために、あまりシャープな発光スペクトルは得られなかった。ごく最近に我々の研究グループでは、レーザーアブレーションによって生成した Si ナノ粒子に対して、ガス中アニールによる結晶性改善と DMA による分級操作を行うことで、単分散、単結晶のナノ粒子の合成に成功し、半値幅が 200meV という極めてシャープな発光とサイズ変化に伴う発光波長の変化の観察に成功している²⁰⁾。

同様の手法は、金属や金属酸化物ナノ粒子合成にも適用できるために、我々のグループではレーザーを用いたナノスケールの試作品（プロトタイプ）の作製法として、図4に示すレーザーナノプロトタイプング技術の研究開発を行っている。この手法では、粒子生成から、結晶性・形態向上、表面修飾（コアシェル粒子化）ならびに基板への堆積までが一貫してガス中で連続的に行われるために、ナノスケールの構造と機能の相関を調べ、新たなナノ機能を探索するためのツールとして有望であると考えられる。このプロセスで合成した単分散・単結晶 Ni / NiO コアシェルナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真を図5に示す²¹⁾。これらの金属／金属酸化物の二重構造ナノ粒子では、コアサイズの減少と界面における磁気的な相互作用により、バルクには見られない磁気特性を示すことが分かっている²²⁾。一方、これらのプロトタイプを目標としたナノ粒子の工業的規模での大量合成には、後述するように粉体工学的な観点からのアプローチが必要であると考えられる。

4. レーザー法のスケールアップへの課題

上述してきたように、レーザーアブレーションでは、メガ〜ギガワットクラスのエネルギーを光学系（ミラー、レンズなど）で搬送することが可能で、特定の集光スポットに照射することができるため、任意の物質の超高純度ナノ粒子を作製することが可能であることに最大の特徴がある。また、光励起された原子がプラズマ状態を経て急冷され、ナノ粒子が形成され

図5 レーザーナノプロトタイプングで合成した均一構造 Ni / NiO コアシェルナノ粒子（上図）及びその高分解 TEM 像（下図；サイズバーは 5nm を示す）

るため、レーザーのパラメータ、雰囲気、系の圧力等を調整することによってナノ粒子の生成過程における諸現象が制御でき、さらに他の方法では合成が困難である高温相などの構造形成の可能性を持っている。このため、ナノ粒子だけでなく、特に近年注目されているフラーレン²³⁾、ナノチューブ²⁴⁾やナノワイヤ²⁵⁾などの新規機能性材料の発見や合成にも用いられている。しかしながらコスト面においては、レーザー装置や真空装置などの設備コストやランニングコストも、現状ではまだ工業的な実用化レベルでは無いと考えられる。よって、レーザーアブレーションは現在のところ、純度、組成、構造などが制御されたナノ粒子を試作し、その特性を厳密に評価する研究開発用に主に用いられていることが多い。

今後の大量合成に向けたスケールアップの課題としては、まず、レーザー設備コストの低減及びエネルギー変換効率の向上が重要であると考えられる。現在試験段階にある高出力完全固体レーザーなどが普及すれば、従来の加熱炉や誘導加熱などに変わる熱源としての利用がより可能となると考えられる。現状でも広く普及しているレーザー溶接など、レーザー技術は既

に工業的規模においても十分な汎用性があることを考えても、レーザーアブレーションで得られる高純度、高品質のナノ粒子への需要があれば、コスト面の問題は十分解決可能な範囲にあると考えられる。

また、レーザーアブレーションの実用化において、得られる粒子のハンドリング技術も重要な研究開発課題である。レーザー法で得られるナノ粒子は、表面が化学的に非常に活性であり、触媒などへの応用では優れた活性を示すが、反面、凝集や大気への暴露時の急激な表面酸化を避けるために、金属ナノ粒子などでは特にあらかじめ表面処理が必要となる。これには前述の表面処理などが有効であると考えられる。ここで、ナノ粒子合成用の設備として真空装置が必要となるが、装置内の真空度は研究レベルでは不純物の混入を避けるために、 10^{-8} Torr 程度のバックグラウンドで行うのに対し、大量合成では 10^{-4} Torr 程度でも十分純度のあるナノ粒子が得られると考えられる。

原料（ターゲット）は、各種粉末の成形体で十分であるが、前述のドロップレットの生成を避けるためには、より高密度のターゲットが必要となる。これには現在流通している各種スパッタリングターゲットが利用可能である。また、粉体へのレーザー照射によってナノ粒子を直接合成する手法も研究されている²⁶⁾。

以上のように、レーザーアブレーションによるナノ粒子合成は、現段階においても大量合成にスケールアップ可能なポテンシャルを十分有していると考えられ、この実現には粉体技術をベースとしたナノ粒子のハンドリング技術（分級、輸送、凝集抑制、表面処理など）の適用が重要であると考えられる。気相プロセスが共通で持つ課題であるが、コストに見合う機能をいかに発現していくかが、現段階のレーザーアブレーションに与えられた命題と言える。例えば、前述のフラーレンやカーボンナノチューブ、ナノワイヤなどは、CVD 法なども含めた気相中での合成が主流であり、また、本稿で紹介したコアシェルナノ粒子などの複合粒子もドライプロセスの特徴が生かされる例だと言える。ここでは紹介しなかったが、複合化においてレーザーアブレーションは製膜技術として優れており、ナノ粒子（あるいは粉体）の表面改質装置として、流動層などとの組み合わせた装置も研究開発されている。レーザーアブレーション技術と粉体技術との融合によって、さらなるナノテクノロジーへの応用に期待したい。

5. まとめ

レーザーアブレーションによるナノ粒子の合成プロセスは、レーザー光と固体との相互作用や高密度プラズマ場を利用した特異な相の発現や、超高純度均一ナノ粒子など、高い付加価値を持つ製品をターゲットとした、新たなデバイスの実証のためのナノ粒子の試作（プロトタイピング）に適している。また、コールドウォールでドライプロセスであるために、デバイス作製を目的とした従来の半導体プロセス等との整合性も比較的良好であり、生産性や設備コストの問題の解決とともに、工業的な大量・高速合成のフェイズへ移行しつつあると言える。今後、レーザーの低コスト化、高出力化、高効率化が進むにつれ、幅広い物質へのレーザーアブレーションの適用と、そこで生じる現象の解明、ならびに粉体技術との融合によって、さらなるレーザーアブレーションの応用と工業化が進むと考えられる。

引用文献

- 1) 電気学会レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会編：“レーザーアブレーションとその応用”，コロナ社（1999）
- 2) Chrisey, D.B. and G.K. Hubler: “Pulsed Laser Deposition of Thin Films”, John Wiley & Sons, Inc. (1994)
- 3) 瀬戸章文, 川上裕二, 鈴木信靖: “DMA によるナノ粒子の計測・制御技術”, M & E, **9**, 216-222 (2000)
- 4) 吉田岳人, 鈴木信靖, 牧野俊晴, 山田由佳, 瀬戸章文: “レーザー励起物理的気相成長による単一粒径シリコンナノ結晶の創製”, 日本結晶成長学会誌, **28** (3), 137-144 (2001)
- 5) 小泉光恵, 奥山喜久夫, 目 義雄編: “ナノ粒子の製造・評価・応用・機器の最新技術”, シーエムシー出版, p. 121 (2003)
- 6) Geohegan, D. B., A. A. Puretzky, G. Duscher and S. J. Pennycook: “Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation”, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2987-2989 (1998)
- 7) Muramoto, J., Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: “Observation of nano-particle formation process in a laser-ablated plume using imaging spectroscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L563-L565 (1997)
- 8) Seto, T., T. Orii, M. Hirasawa and N. Aya: “Fabrication of silicon nanostructured films by deposition of size-selected nanoparticles generated by pulsed laser ablation”, *Thin Solid Films*, **437**, 230-234 (2003)
- 9) Seto, T., Y. Kawakami, N. Suzuki, M. Hirasawa and N. Aya: “Laser synthesis of uniform silicon single

- nanodots", *Nano Letters*, **1**, 315-318 (2001)
- 10) Seto, T., Y. Kawakami, N. Suzuki, M. Hirasawa, S. Kano, N. Aya, S. Sasaki and H. Shimura : "Evaluation of morphology and size distribution of silicon and titanium oxide nanoparticles generated by laser ablation", *J. Nanoparticle Research*, **3**, 185-191 (2001)
 - 11) Suzuki, N., T. Makino, Y. Yamada, T. Yoshida and T. Seto : "Monodispersed, nonagglomerated silicon nanocrystallites", *Applied Physics Letters*, **78**, 2043-2045 (2001)
 - 12) レーザー学会編 : "レーザープロセッシング", 日経技術図書株式会社 (1990)
 - 13) 矢島達夫, 霜田光一, 稲葉文男, 難波 進編 : "新版レーザーハンドブック", 朝倉書店 (1989)
 - 14) Camata, R. P., M. Hirasawa, K. Okuyama and K. Takeuchi : "Observation of aerosol formation during laser ablation using a low-pressure differential mobility analyzer", *J. Aerosol Sci.*, **31**, 391-401 (2000)
 - 15) Ogawa, K., T. Vogt, M. Ulmann, S. Johnson and S. K. Friedlander : "Elastic properties of nanoparticle chain aggregates of TiO_2 , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 generated by laser ablation", *J. Appl. Phys.*, **87**, 63-73 (2000)
 - 16) El-Shall, M.S. : "Laser vaporization for the synthesis of nanoparticles and polymers containing metal particulates", *Appl. Surf. Sci.*, **106**, 347-355 (1996)
 - 17) Johnston, G. P., R. E. Muenchausen, D. M. Smith and S. R. Foltyn : "Reactive laser ablation synthesis of nanosize aluminum nitride", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **75**, 3465-3468 (1992)
 - 18) Goodwin, T. J., V. J. Leppert, S. H. Risbud, I. M. Kennedy, H. W. H. Lee : "Synthesis of gallium nitride quantum dots through reactive laser ablation", *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3122-3124 (1997)
 - 19) Yamada, Y., T. Orii, I. Umezu, S. Takeyama and T. Yoshida : "Optical properties of silicon nanocrystallites prepared by excimer laser ablation in inert gas", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1361-1365 (1996)
 - 20) Orii, T., M. Hirasawa and T. Seto : "Tunable narrow-band light emission from size-selected Si nanoparticles produced by pulsed laser ablation", *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3395-3397 (2003)
 - 21) Sakiyama, K., K. Koga, T. Seto, M. Hirasawa and T. Orii : "Formation of size-selected Ni/NiO core-shell particles by pulsed laser ablation", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 523-529 (2004)
 - 22) Seto, T., K. Koga, H. Akinaga, F. Takano, K. Sakiyama, M. Hirasawa and T. Orii : "Laser synthesis and magnetic properties of monodispersed core-shell nanoparticles", *Appl. Phys. A*, **79**, 1165-1167 (2004)
 - 23) Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley : "C60 - Buckminsterfullerene", *Nature*, **318**, 162-163 (1985)
 - 24) Guo, T., P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley : "Self-assembly of tubular fullerenes", *J. Phys. Chem.*, **99**, 10694-10697 (1995)
 - 25) Morales, A. M. and C. M. Lieber : "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires", *Science*, **279**, 208-211 (1998)
 - 26) Nichols, W. T., J. W. Keto, D. E. Henneke, J. R. Brock, G. Malyavanatham, M. F. Becker and H. D. Glicksman : "Large-scale production of nanocrystals by laser ablation of microparticles in a flowing aerosol", *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1128 (2001)