

# 4th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL)

東京工業大学 大学院物質理工学院応用化学系エネルギーコース  
准教授 和田 裕之

(平成 27 年度国際会議等参加助成 AF-2015228)

キーワード：レーザーアブレーション、ナノ粒子、無機材料

## 1. 開催日時

2016 年 5 月 9 日～12 日

## 2. 開催場所

ATLANTIC Congress Hotel, Essen, Germany

## 3. 国際会議報告

### 3.1 会議の概要

本会は、液体中でのレーザープロセスによって作製されたナノ粒子の基礎と応用に関する国際会議で、2 年に 1 度開催され、前回は愛媛大学で開催されている。この分野に着目した会議のため、全体の研究動向を収集するためにも意義あるものである。Conference chair はヨーロッパでのこの分野の研究を牽引している Barcikowski 教授 (University of Duisburg-Essen) らであった。セッションは、金属/無機物/半導体等の各材料に関するもの、生成機構/ダイナミクス等の基礎的な研究に関するもの、エネルギー/バイオメディカル/触媒等の応用分野に関するものなどで構成されており、シングルセッションのため全参加者がすべての講演を聴講できる様になっている。基調講演 1 件、招待講演 10 件、口頭発表 (各 20 分) 32 件、ポスター発表 53 件の発表があった。ドイツを中心とするヨーロッパと日本、中国から多くの参加者、発表者があり、この分野の先駆者である Fojtik 教授 (Czech Technical University in Prague) の貴重な講演もあった。会の最後に次回の開催地が Lyon (France) であることが発表された。

### 3.2 発表概要

当研究グループでは、液体中でのレーザープロセッシングの際に被加工物から生成するナノ粒子の特性を研究すると同時に、そのナノ粒子の光学特性を利用した各種応用を検討している。今回は液中レーザーアブレーション法と液中レーザー溶解法に着目して、いくつかの材料の特性とその応用に関して招待講演として報告した。

#### 1) 液中レーザーアブレーション法

液中レーザーアブレーションは、図 1 に示す様に、液体中に配置したターゲットに集光パルスレーザー光を照射してアブレーション現象によりナノ粒子を得るもので、レーザー開発当初から進められている気体中でのレーザーアブレーションと比較して新しい研究分野である。

#### 2) アップコンバージョンナノ粒子

通常の蛍光体は紫外光等で励起して可視発光を得るのに対して、アップコンバージョン材料は赤外光で励起可能である。近赤外光は生体透過性が高いため、バイオイメージングやがん治療等への応用が注目されている。

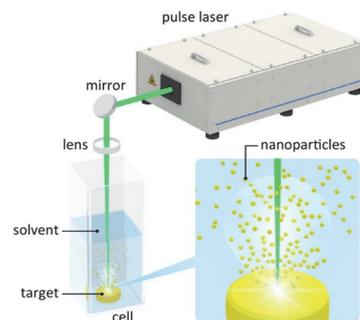


図 1. 液中レーザーアブレーション法の概念図。

液中レーザーアブレーション法でアップコンバージョンナノ粒子  $Y_2O_3:Er, Yb$  を作製すると、粉末 X 線回折 (XRD) により副生成物が少ないことが分かった<sup>1)</sup>。走査型電子顕微鏡観察 (SEM) により、数百 nm 程度の粗大ナノ粒子と数十 nm 程度の微細ナノ粒子が生成していることが分かり、粗大ナノ粒子はターゲットが衝撃波等で粉砕されて生成することが示唆されている<sup>1)</sup>。微細ナノ粒子は、レーザーによる高温過程を経ているのにもかかわらず、高い結晶性を有した母体結晶の  $Y_2O_3$  中に付活剤としての  $Er^{3+}$  と  $Yb^{3+}$  イオンが存在していることが走査透過型電子顕微鏡観察-エネルギー分散型 X 線分析 (STEM-EDX) から分かった<sup>2)</sup>。

980 nm の近赤外光を照射すると緑色と赤色の発光を示し、励起・発光強度の両対数プロットの傾きより、アップコンバージョン発光は 2 光子過程と 3 光子過程が混合していることが示唆された<sup>3)</sup>。これはナノ粒子化の比表面積の増大による無輻射緩和の増加に起因すると考えられる<sup>3)</sup>。

バイオイメージングに向けて、フェムト秒レーザー励起によるナノ粒子の光学顕微鏡観察を行ったところ、発光を見ているため粒径より大きな像が観察された<sup>4)</sup>。ピンホールを用いた単一ナノ粒子レベルでの発光分光測定では、結晶性、粒径、表面状態等に起因した強度のばらつきは観察されたが、緑色発光に対する赤色発光の強度がほぼ一定でナノ粒子化に起因して赤色発光が常に高い値を示した。

がん治療に向けて、アップコンバージョンナノ粒子と光感受性物質、活性酸素検出試薬を溶液に入れて近赤外光照射すると活性酸素の発生が確認された<sup>5)</sup>。肺がん細胞 A549 にアップコンバージョンナノ粒子と光感受性物質を投与して近赤外光照射をするとがん細胞が減少し、低侵襲がん

治療法である光線力学的療法(PDT)の効果が確認できた<sup>5)</sup>。

### 3) 長残光ナノ粒子

長残光材料は励起光を遮断後も発光し続けるため、バイオイメージングのマーカーに使用すればイメージングにおける大きな問題の自家蛍光を解決できることを提案したところ、現在、広く研究がなされている。

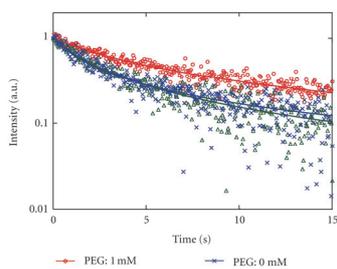


図 2. PEG 表面修飾ナノ粒子 ( $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$ ) の長残光特性<sup>6)</sup>。

液中レーザーアブレーション法により長残光ナノ粒子  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$  を作製したところ、溶媒との反応を示唆する副生成物が生成し、生成量は照射レーザーフルエンスの減少と共に減少し、同時に動的光散乱法(DLS)で測定した2次粒径も減少した<sup>5)</sup>。これに伴い、長残光特性も低下したため、ポリエチレングリコール(PEG)による表面修飾を行ったところ長残光特性の改善が確認された(図2)<sup>5,6)</sup>。これはナノ粒子化により比表面積が増加し、表面欠陥を介した無輻射失活が起こったが、PEGによる表面保護のため改善したものと考えられる。

### 4) 黄色蛍光ナノ粒子

黄色蛍光体は白色発光ダイオードの主要材料であるが、光散乱損失による青色光量低下のためナノ粒子化による散乱低減が検討されている。

液中レーザーアブレーション法により黄色蛍光体 YAG:Ce をナノ粒子化したところ、高い照射レーザーフルエンスでは YAP や YAM 等の準安定相を含まない 10 nm 程度の粒径のナノ粒子が得られた<sup>7)</sup>。光学特性としては、ナノ粒子化により

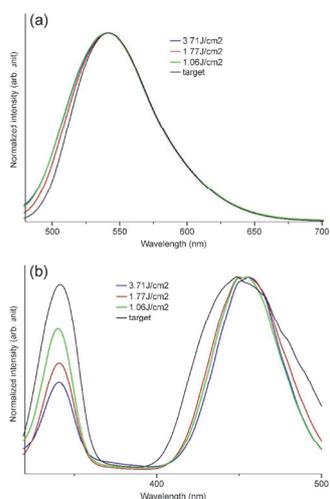


図 3. YAG:Ce ナノ粒子の (a) 蛍光スペクトルと (b) 励起スペクトル<sup>7)</sup>。

より蛍光スペクトルは非対称なブロードニングが生じ、励起スペクトルは2つのピークの強度比が変化し、線幅が狭くなり、ピークシフトが観察された(図3)<sup>7)</sup>。

### 5) 半導体ナノ粒子

半導体ナノ粒子の応用の1つに量子ドット増感太陽電池があり、低コストと高エネルギー変換効率が期待されている<sup>8)</sup>。

液中レーザーアブレーション法でシリコンナノ粒子を作製する際に、照射レーザー波長を変化させたところ、吸収係数の高い 532 nm の方が 1064 nm に比べて生成ナノ粒

子粒径が小さくなり、生成量も増加する傾向が確認された<sup>9)</sup>。このナノ粒子を用いて量子ドット増感太陽電池を試作したところ、シリコンナノ粒子を用いないものに比べて、ナノ粒子を用いたものは短絡電流密度、開放電圧、曲線因子が増加して変換効率も増加した<sup>10)</sup>。

### 6) 液中レーザー溶融法

液中レーザー溶融法は、図4に示す様に、液体中の凝集したナノ粒子に弱いレーザー光を照射することにより球状ナノ粒子を得るもの

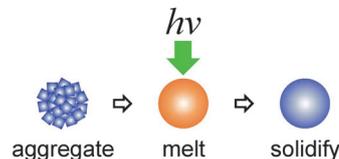


図 4. 液中レーザー溶融法の概念図。

で、無機材料の球状ナノ粒子を作製できるため近年注目されている。

### 7) 窒化物球状ナノ粒子

窒化チタン TiN のナノ粒子分散液に液中レーザー溶融法を用いると、図5に示す様に、80 mJ/cm<sup>2</sup>程度のレーザーフルエンスから球状化が始まり、フルエンスの増加と共に粒径が増加し、350 mJ/cm<sup>2</sup>程度でアブレーションによるナノ粒子化が観察された<sup>11)</sup>。XRD パターンより、フルエンスが高くなると酸化チタン TiO<sub>2</sub>(ルチル型)が生成し、更に高くなると酸化チタン(アナターゼ型)も生成した<sup>11)</sup>。STEM-EDX マッピングと X 線光電子分光(XPS)により、これらの表面酸化が示唆された<sup>11)</sup>。

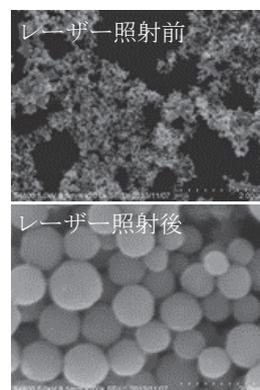


図 5. TiN の球状ナノ粒子の作製。

### 謝辞

本国際会議への参加にあたり、公益財団法人天田財団より助成を賜りました。このような貴重な機会を与えて頂いたことに、心より感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) T. Nunokawa et al. Appl. Surf. Sci. 261 (2012) 118.
- 2) T. Nunokawa et al, Mater. Res. Exp. 1 (2014) 035043.
- 3) Y. Onodera et al. J. Lumi. 137 (2013) 220.
- 4) T. Nunokawa et al. J. Ceram. Processing Res. 14 (2013) s1.
- 5) F. Yoshimura et al. Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2170.
- 6) F. Yoshimura et al. Adv. Optical Technol. 2012 (2012) 814745.
- 7) Tsuruoka et al. SpringerPlus 5 (2016) 325.
- 8) A. J. Nozik, Physica E, 14 (2002) 115.
- 9) P. Chewchinda et. al. Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 025001.
- 10) H. Kobayashi et al. Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 010208.
- 11) K. Kawasoe et. al. Appl. Phys. B, 119 (2015) 475.