

超臨界レーザーアブレーションによる ナノ炭素被覆技術の開発

名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻
助教 神田 英輝
(2020年度 一般研究開発助成 AF-2020206-B2)

キーワード：ナノ粒子，プラズマ，超臨界流体

1. 研究の目的と背景

ナノ粒子の作成には、さまざまな製造方法とツールが利用されている。その中でもレーザー支援による機能性ナノ材料の製造は最も重要な方法の一つである。レーザーアブレーションは、レーザーをエネルギー源として標的固体の一部を切除する技術であり、固体表面の特定の位置に非常に高いエネルギーを集中させ、光を吸収した物質を蒸発させる手法である。吸収固体の原子を除去する過程では、単一光子プロセス（化学結合の切断）だけでなく、多光子励起（熱蒸発）も起こりうるため、高純度のナノ粒子を生成することができる[1]。レーザーアブレーションプロセスにおける粒子生成のメカニズムは以下の様に考えられている。まず、固体ターゲットの表面にレーザーを集光し、ターゲット物質を蒸発させると、照射スポットの温度が急速に上昇する。蒸発した種（原子やクラスター）と周囲の分子との衝突により、発光、電子状態の励起、電子やイオンの生成などが起こり、レーザー誘起プラズマブルームが発生する[2]。レーザーパラメータ、ターゲット材料、周囲環境（真空、ガス、液体）、周囲温度、圧力など、プロセスにおけるパラメータはすべて、発生するプラズマブルームの性質に影響を与える。Garrelieら[3]は、モンテカルロシミュレーションにより、レーザー誘起プラズマブルームに対する雰囲気ガスの性質と圧力の影響を研究し、雰囲気媒体として異なるガス（アルゴン、クリプトン雰囲気）を利用した場合に大きな違いがあることを発見している。

周囲環境は、作製されたナノ材料に大きな影響を与える可能性がある。黎明期では1965年以降Smithら[4]は薄膜を作製するために真空チャンバー内でのパルスレーザー堆積法を研究してきた。パルスレーザー堆積法では、超高真空雰囲気下あるいは希薄ガスの存在下でターゲット固体から材料を蒸発させてプラズマブルームを発生させ、その後基板上に堆積させて薄膜に変化させる。この方法は、金属多層膜、セラミック酸化物、多結晶体、窒化物など、結晶性に優れたさまざまな薄膜の作製に成功している[5]。薄膜の作製に関しては、他の方法（有機金属化学気相成長法、分子線エピタキシー法）に比べて、パルスレーザー堆積法は比較的安価で実施可能であり、作製された製品の結晶品質も高い[6]。

近年のナノテクノロジーの進展により、レーザーアブレーションはナノ粒子の製造に広く利用されている。通常レ

ーザーアブレーションは真空チャンバーと組み合わされる。Amorusoら[7]は真空中でシリコンターゲットにレーザーを照射し、5-25 nmのシリコンナノ粒子の生成に成功している。しかし真空中でのレーザーアブレーションがナノ材料の調製に適した方法であることは別として、この方法の特徴は主に、作製したナノ粒子のサイズと濃度分布が広いことである[8]。ここでアルゴン、ヘリウム、窒素などの希薄ガス中でのレーザーアブレーションは、製造速度を向上させ、製造された銀ナノ粒子のサイズを小さくすることができる[9]。その結果、ガスの種類と圧力を適切に選択することで、4-20 nmの範囲で銀ナノ粒子を作製・制御できる。銀ナノ粒子の平均サイズは、環境ガスの分子量が大きくなると増加し、ガス圧が高くなると減少する。このような真空や雰囲気ガス中でのレーザーアブレーションに関する様々な研究の後、雰囲気媒体を液体に変更する試みが為された。Patilら[10]は、1987年に初めて液体中のレーザーアブレーションを利用して、純鉄のターゲット材をアブレーションして酸化鉄の準安定生成物を作製することを報告した。液中レーザーアブレーションはよりクリーンでシンプルなプロセスであると考えられている。液体媒体の性質は、ナノ粒子の作製に大きな影響を与え、例えばMahdiahら[11]は、アセトンや蒸留水と比較して、レーザーアブレーションプロセスの環境媒体としてエタノールを使用すると、より小さなナノ粒子の生成と狭い粒度分布が得られることを発見した。このように多くの研究者により、蒸留水[12, 13]、アセトン[14, 15]、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）溶液[16, 17]、ポリビニルピロリドン（PVP）溶液[18, 19]、液体窒素[20]、エタノールおよび塩化エチレン[21-23]でのレーザーアブレーション処理が研究されている。

液相中での特異なレーザーアブレーション処理を背景に、本研究では超臨界や亜臨界といった高圧媒体中でのレーザーアブレーション処理を着想した。物質の臨界点とは、気相-液相間の相転移が起こりうる飽和蒸気圧曲線の温度および圧力の上限である。臨界点では分子レベルでは気体のようにランダムでありながら非常に高密度に分子が存在する領域と、液滴のような高密度状態がクラスター状に点在する領域が混在している。これらの二つの領域は、気体相当の激しい拡散現象により混合して巨視的には単一相となっている。臨界点では、気液の界面張力に相当する

領域間の過剰エネルギーが極めて小さいことから、微視的には先述の気体様、液体様の両方の領域が様々なサイズや形状で安定的に存在することになり、これによって局所的な密度揺らぎが発散する。同様な物性異常は、熱伝導度、比熱、音速、部分モル体積にも見られる。この物性異常により、臨界点の物質の中を光が通過する際、可視光が激しく散乱することが知られている。これはレイリー散乱と呼ばれ、分子分布の不均一さによるものである。気体中では夕焼けのように数百 km の厚みの中を赤色の光は到達できる。液体中では 30m の深さになれば、殆どの可視光領域は水に吸収されて青から紫の光がわずかに残るだけとなり、極めて暗くなる。これに対して、臨界点では流体の厚みが僅か 10cm であっても、その背後から光を照らすと透過せずに黒く見える。これは気体の 100 万倍、液体の 100 倍のオーダーで強く散乱することを意味している。また、亜臨界流体とは臨界点近傍の加圧液体状態であり、この状態も通常の液体状態よりも拡散係数が大きく特異な現象が期待できる。さらに、この様な超臨界・亜臨界流体を液体媒体と混合すると、クラスター状の異種分子が液体媒体内を高速拡散することとなり、従前に無い新奇な現象が期待できる。加えて、液体媒体に第三物質を溶存させることによって、レーザーアブレーションの周辺雰囲気にならな反応対象物を付与することも可能になる。

また、近年注目されているグラフェンを鋼玉と鋼版の間に置くと、6500 回を超える摩耗サイクルに耐えることができるほど耐摩耗性に強い。これは二硫化モリブデンなどの従来の潤滑剤に比べると、遙かに潤滑性や耐摩耗性が高い。もし金属の表面を炭素膜でコーティングできれば、高い潤滑性や耐摩耗性を金属に付与できる可能性がある。ここで、レーザーによるエネルギー投入が二酸化炭素とグラファイトのエンタルピー差を超え、かつ二酸化炭素を超臨界状態や亜臨界状態とすることで二酸化炭素分子間にてレーザー光が激しく散乱させれば、二酸化炭素分子との衝突頻度が飛躍的に上昇することで、高効率に二酸化炭素が還元される可能性が十分にある。この還元反応が金属表面で起きれば、金属ナノ粒子表面が炭素と複合化できる可能性がある。

本研究では、臨界点近傍での温度圧力状態の二酸化炭素雰囲気および水との混合溶液中での金属レーザーアブレーションを行い、金属表面に生じたプラズマプルームを活用した二酸化炭素の還元反応の誘起と、金属原子の蒸発および周辺の高圧力相での金属蒸気の凝縮によるナノ微粒化を試みる。これらを同一場で誘起することにより、金属表面を炭素被膜でコーティングすることを試みる。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究で用いた装置の構成は図 1 の通りである。超臨界もしくは亜臨界状態の二酸化炭素と金属片を封入し、内部でレーザーアブレーションを発生させるための圧力容器

として、直径 6.5cm、110mL の高圧チャンバー (SUS316 ステンレス鋼製) を設置した。この高圧チャンバーには圧力計が接続されると共に、開口部 1 cm のサファイヤレンズが壁面に設けられ、このサファイヤレンズを通してレーザー光が外部から高圧チャンバー内に導入される。外部に、高出力 Q スイッチ付の パルス Nd:YAG レーザー発生装置 (Spectra-Physics Quanta-Ray INDI-40-10) と、レーザー光の経路を調節するためのミラーが設置されている。

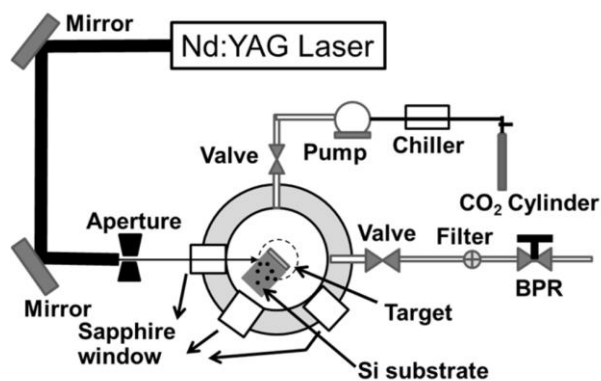


図 1 超臨界・亜臨界二酸化炭素雰囲気下レーザーアブレーション装置

2.2 実験方法

高圧チャンバーの下半分を純水で満たした後に、チラーで冷却された液化二酸化炭素を高速液体クロマトグラフィーポンプ (PU-1586, Jasco Co.) を用いて所定の圧力へと加圧して、高圧チャンバーの上半分内に導入した。高圧チャンバーの温度を温度調節器で調節し、導入された二酸化炭素を超臨界もしくは亜臨界状態にした。これにより水は高圧の炭酸水となり、炭素源が水相に供給される。圧力は高圧チャンバーに接続された背圧レギュレーターで制御した。金属ターゲットは、高圧チャンバーの中央に面方向が鉛直になるよう設置した。レーザー光の経路は約 1m であり、波長 532nm の Nd:YAG レーザーを、パルスエネルギー 0.83mJ、パルス時間約 8ns、パルスレート 10Hz、総照射時間 10 分間で照射した。照射位置は、高圧チャンバー内の水相内に位置する。シリコンウエハを金属ターゲットに対して垂直すなわち大地に水平に、高圧チャンバー内の水中に設置し、生成されたナノ粒子を付着させて回収した。また、炭素皮膜の生成を促す目的で、二酸化炭素以外の炭素供給源としてグリシンを水相に溶解させた状態でも、超臨界・亜臨界二酸化炭素雰囲気下レーザーアブレーションを試みた。

3. 実験結果および考察

チタン板をターゲットとした際のレーザーアブレーションについての結果を示す。図 2 はチタン板表面に生成さ

れたクレーターであり、図 2 (a) は 0.1MPa の大気下、(b) は 5.0MPa の亜臨界二酸化炭素下でのレーザーアブレーションの結果である。SEM 観察および 3 次元レーザー顕微鏡によるクレーターの立体形状観察の結果、大気圧下でのクレーター体積と最深部の深さは $1.71 \times 10^8 \mu\text{m}^3$ と $596.6 \mu\text{m}$ であったのに対して、亜臨界二酸化炭素雰囲気下では $1.49 \times 10^8 \mu\text{m}^3$ と $550.4 \mu\text{m}$ となり、クレーター体積とクレーター深さの減少が認められた。つまり、亜臨界二酸化炭素雰囲気下では、レーザー光線が水中に溶存した亜臨界二酸化炭素分子と激しく衝突・散乱することによって、発生

したプラズマブルームのエネルギーの一部が、金属片の蒸発ではなく、周辺の高密度流体の加熱や化学反応に消費されたことを示唆している。

レーザーアブレーションで得られた微粒子の STEM-EDX 測定結果を図 3 に示す。図 3(a) の大気圧下では、チタンと酸素のみが検出され、酸化チタンのナノ粒子の生成が確認された。一方で図 3(b) の 5MPa 二酸化炭素下でのレーザーアブレーションではチタン原子と酸素原子と炭素原子からなる粒子が確認された。これは、プラズマブルームに 5MPa の外圧が加わることにより蒸発したチタン原子がブ

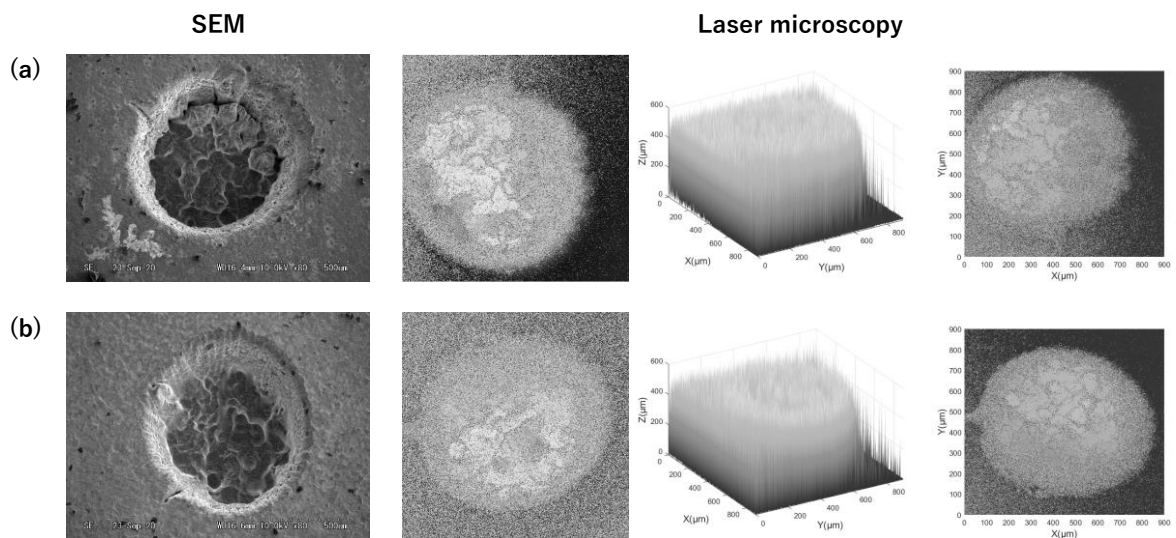


図 2 レーザーアブレーションによるチタンターゲット上のクレーターの SEM イメージと立体形状 (a) 大気下 (b) 5MPa 二酸化炭素雰囲気下

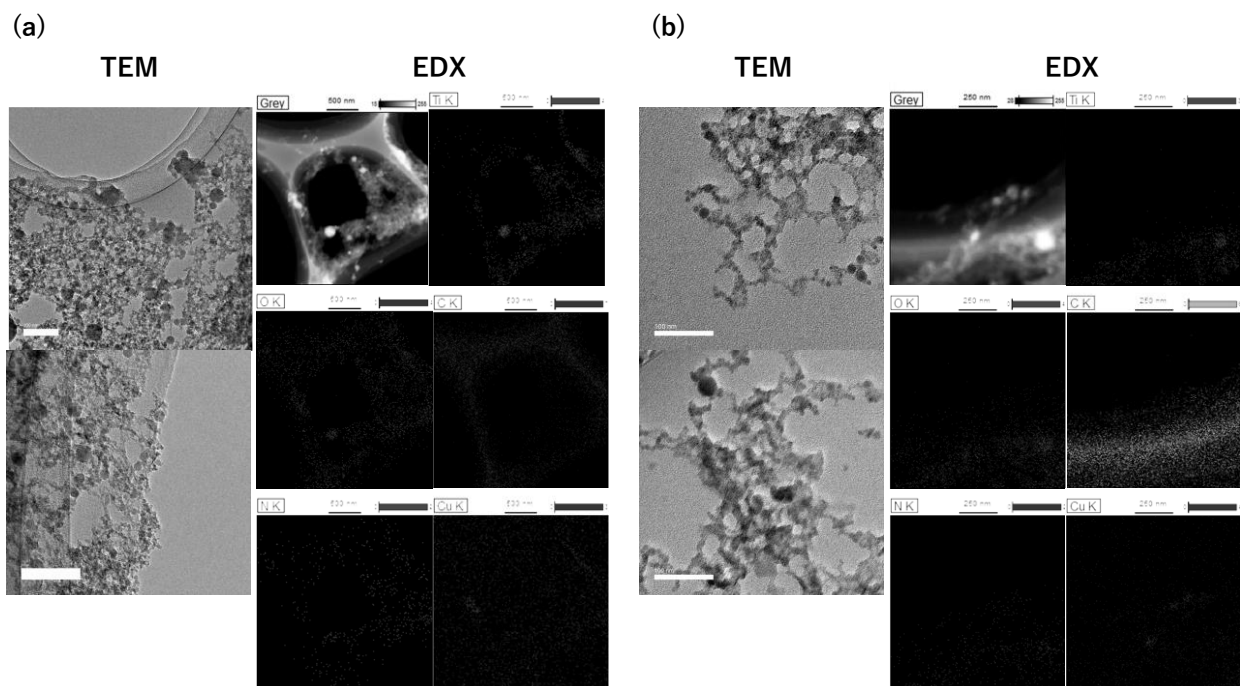


図 3 レーザーアブレーションによる生成粒子の STEM-EDX イメージ (a) 大気下 (b) 5MPa 二酸化炭素雰囲気下

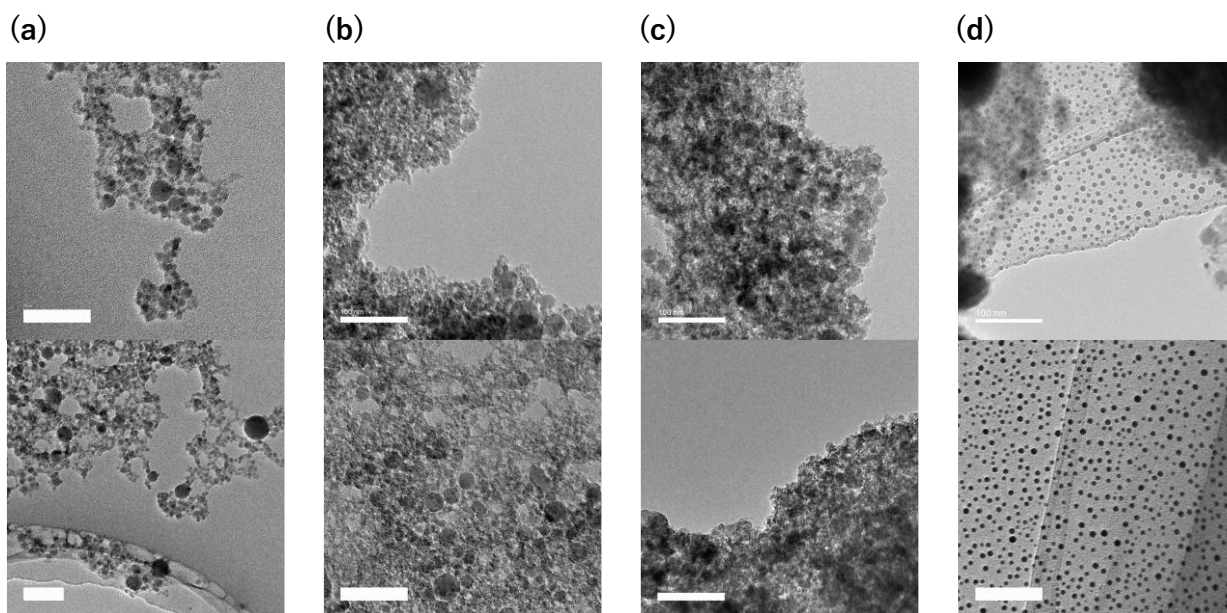


図4 50g/L グリシン水溶液中でのレーザーアブレーションによる生成粒子の TEM イメージ
 (a) 大気下、(b) 2MPa 二酸化炭素雰囲気下、(c) 5MPa 二酸化炭素雰囲気下、(d) 8MPa 超臨界二酸化炭素雰囲気下

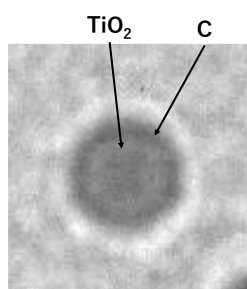


図5 8MPa 超臨界二酸化炭素雰囲気下での50g/L グリシン水溶液中でのレーザーアブレーションで得られた複合粒子

ラズマブルーム内に閉じ込められ、酸素ラジカルによるチタンの酸化が生じるとともに、先述の通りレーザー光線が水中に溶存した亜臨界二酸化炭素分子と激しく衝突・散乱することで、水相に供給された二酸化炭素が還元されたことで、酸化チタン表面での炭素の固定が同時に生じたことによると考えられる。

続いて、水相中に 50g/L のグリシンを溶解した状態で、様々な加圧二酸化炭素雰囲気下でのレーザーアブレーションで得られた粒子の TEM 画像を図 4 に示す。図中のスケールバーは 100nm を表す。図 4(a)の大気下、(b)の 2MPa 二酸化炭素雰囲気下、(c)の 5MPa 二酸化炭素雰囲気下ではナノ粒子が部分的に合一した状態であったのに対して、図 4(d)の 8MPa 二酸化炭素雰囲気下では炭素で表面被覆された酸化チタンのナノ粒子が高度に分散した状態で得られた。二酸化炭素の臨界圧力は 7.38MPa であり、これを超えた超臨界状態の二酸化炭素による極めて高い拡散現象によって、蒸発したチタン原子が拡散するとともに、超臨界二酸化炭素の局所的な密度揺らぎにより二酸化炭素や水分子が疎となった空間が、チタン原子のナノサイズの凝縮

場となったことで、ナノ粒子が高度に分散したと考えられる。加えてプラズマブルームによってグリシンが炭化される際に、グリシン分子内に存在する窒素原子に起因して五員環が形成され、すなわちフラレン様の球状構造の形成が促進される。また、炭素膜の表面にはグリシン由来のカルボキシ基とアミノ基が僅かに残留することによって、水相中での分散性が向上したと考えられる。これにより TEM 観察の前処理での乾燥処理における凝集が阻害され、高度に分散した状態を維持できると判明した。

4. 結論

亜臨界や超臨界状態の二酸化炭素との接触雰囲気の水相でのレーザーアブレーションにより、チタン金属板から炭素で表面被覆された酸化チタンのナノ粒子を合成することに成功した。またグリシンを添加するとともに、二酸化炭素を臨界状態にすることで、得られたナノ粒子の分散性を著しく向上させることに成功した。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団一般研究開発助成の支援を受けて実施したものであり、ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- [1] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, T. Seto, Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review, KONA Powder and Particle Journal 34 (2017) 2017009.
- [2] G.W. Yang, Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals,

- Progress in Materials Science 52(4) (2007) 648-698.
- [3] F. Garrelie, C. Champeaux, A. Catherinot, Expansion dynamics of the plasma plume created by laser ablation in a background gas, *Applied Physics A* 69(1) (1999) S55-S58.
- [4] H.M. Smith, A. Turner, Vacuum deposited thin films using a ruby laser, *Applied Optics* 4(1) (1965) 147-148.
- [5] D. B. Geohegan, D. B. Chrisey, and G. K. Hubler. Pulsed laser deposition of thin films. Chrisey and GK Hubler (eds), Wiley, New York (1994): 59-69.
- [6] D. Johnson, Y. Chen, Y. He, R. Prince, Deposition of carbon nitride via hot filament assisted CVD and pulsed laser deposition, *Diamond and related materials* 6(12) (1997) 1799-1805.
- [7] S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, G. Ausanio, V. Iannotti, L. Lanotte, Generation of silicon nanoparticles via femtosecond laser ablation in vacuum, *Applied Physics Letters* 84(22) (2004) 4502-4504.
- [8] P. Willmott, J. Huber, Pulsed laser vaporization and deposition, *Reviews of Modern Physics* 72(1) (2000) 315.
- [9] W. T. Nichols, G. Malyavanatham, D. E. Henneke, J. R. Brock, M. F. Becker, J. W. Keto, H. D. Glicksman, Gas and pressure dependence for the mean size of nanoparticles produced by laser ablation of flowing aerosols, *Journal of Nanoparticle Research* 2(2) (2000) 141-145.
- [10] P. Patil, D. Phase, S. Kulkarni, S. Ghaisas, S. Kulkarni, S. Kanetkar, S. Ogale, V. Bhide, Pulsed-laser-induced reactive quenching at liquid-solid interface: Aqueous oxidation of iron, *Physical review letters* 58(3) (1987) 238.
- [11] M.H. Mahdiah, B. Fattahi, Size properties of colloidal nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation and studying the effects of liquid medium and laser fluence, *Applied Surface Science* 329 (2015) 47-57.
- [12] M. Boutinguiza, M. Meixus, J. Del Val, A. Riveiro, R. Comesaña, F. Lusquiños, J. Pou, Synthesis and characterization of Pd nanoparticles by laser ablation in water using nanosecond laser, *Physics Procedia* 83 (2016) 36-45.
- [13] K.S. Khashan, F.A. Abdulameer, M.S. Jabir, A.A. Hadi, G.M. Sulaiman, Anticancer activity and toxicity of carbon nanoparticles produced by pulsed laser ablation of graphite in water, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 11(3) (2020) 035010.
- [14] N. Tarasenko, A. Butsen, E. Nevar, Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids, *Applied surface science* 247(1-4) (2005) 418-422.
- [15] A. Menendez-Manjon, J. Jakobi, K. Schwabe, J.K. Krauss, S. Barcikowski, Mobility of nanoparticles generated by femtosecond laser ablation in liquids and its application to surface patterning, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 4(2) (2009) 95-99.
- [16] C. Liang, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, Preparation of ultrafine TiO₂ nanocrystals via pulsed-laser ablation of titanium metal in surfactant solution, *Applied physics A* 80(4) (2005) 819-822.
- [17] F. Mafuné, J.Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation, *The Journal of Physical Chemistry B* 104(35) (2000) 8333-8337.
- [18] T. Tsuji, D.H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions, *Applied Surface Science* 254(16) (2008) 5224-5230.
- [19] T. Tsuji, T. Mizuki, S. Ozono, M. Tsuji, Laser-induced silver nanocrystal formation in polyvinylpyrrolidone solutions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 206(2-3) (2009) 134-139.
- [20] K. Sasaki, N. Takada, Liquid-phase laser ablation, *Pure and Applied Chemistry* 82(6) (2010) 1317-1327.
- [21] S. Dolgaev, A. Simakin, V. Voronov, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment, *Applied surface science* 186(1-4) (2002) 546-551.
- [22] T. Ohshima, S. Nakashima, T. Ueda, H. Kawasaki, Y. Suda, K. Ebihara, Laser ablated plasma plume characteristics for photocatalyst TiO₂ thin films preparation, *Thin Solid Films* 506 (2006) 106-110.
- [23] R. Ganeev, M. Baba, A. Ryasnyansky, M. Suzuki, H. Kuroda, Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids, *Optics Communications* 240(4-6) (2004) 437-448.