

平成 22 年 4 月 1 日現在

研究種目：若手研究(スタートアップ)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20850028  
 研究課題名(和文) 液相レーザーアブレーション法による難合成ナノ粒子作製技術の開発  
 研究課題名(英文) Particle preparation of materials with high hardness and high melting point by pulsed laser irradiation in liquid

研究代表者  
 石川 善恵 (ISHIKAWA YOSHIE)  
 香川大学・工学部・助教・  
 研究者番号：20509129

研究成果の概要(和文)：有機溶媒中に分散したホウ素やタンゲステン原料粉体にレーザー光を照射したところ、真球状の炭化ホウ素や炭化タンゲステンの生成を確認した。また、液相中の多角状の炭化ホウ素や炭化ケイ素の原料粉体にレーザーを照射したところ、真球状のこれらの粒子が得られた。本手法はこれらの材料のように高温・高硬度な材料で一般的な化学合成や機械的粉砕による微細化が困難な真球状ナノ粒子の合成に有効であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Spherical boron carbide and tungsten carbide particles were obtained by laser irradiation of boron and tungsten particles dispersed in organic solvents. Carbide spherical particles of boron and silicon were also obtained by laser irradiation of dispersed angular carbide particles in solvent. The technique using a laser irradiation in liquid is available for spherical particle fabrication of materials with high hardness and high melting point, which is generally difficult by conventional chemical method and mechanical milling.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料科学・無機工業材料

キーワード：真球粒子, レーザープロセス

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子の合成法は数多く報告されているが、粒子の分散性維持や使用時の取り扱い、近年の環境中に飛散したナノ粒子が生体に及ぼす影響を危惧する傾向を考慮すると、液

中でのナノ粒子合成プロセスは、今後特に重要な技術となる。中でも逆ミセル法やポリオールプロセス等の化学液相法については、高い精度のサイズ制御が可能であることや、安定に分散したコロイド溶液が容易に得られ

ることから、これまでに様々な金属や金属酸化物のナノ粒子が合成されている。しかし、これらの手法では多くの原料化学種や過剰な界面活性剤の添加が不可欠であり、最終的には副生成物や残余化学種の除去プロセスで多くの手間や時間を要することや、大量の廃液を生じるなどの問題を抱えている。さらにこれらの手法による炭化物や窒化物の合成は困難であり、また、単体で得られるナノ粒子としては比較的還元が容易な金属に限られるなど、あらゆる素材のナノ粒子を合成できるような完全な手法とは言えない。そこでこの様な材料のナノ粒子の合成が可能な新しい液相プロセスの開発が必要である。

## 2. 研究の目的

本研究で試みる液相レーザーアブレーション法とは、液相中に固定した基板や分散させた粉体にレーザーを照射しアブレーションを行う方法であり、以下の特徴を有する。

- (1) 真空排気装置などを必要とせず、比較的 low コストで装置の構築が可能。
- (2) 反応場となるプラズマは局所・瞬間的に高温・高圧状態 ( $10^4 \sim 10^5$  K, 数GPa) であるため、新材料創製の可能性を有する。
- (3) 化学液相法とは異なり金属塩や還元剤などの薬品を必要としないため、副生成物が少なく高純度な生成物が得られる。
- (4) 生成物であるナノ粒子が液相中に分散したコロイド溶液として得られるため、ハンドリングが容易である。

これらの特徴を利用することで、低環境負荷で効率的な新しい実用的なナノ粒子合成プロセスの開発が可能と考えられた。特に本手法による液相中での局所・瞬間的に生じる高温・高圧場は、従来の化学液相法では合成が困難な高融点材料や、機械的な粉砕が困難な高硬度材料のナノ粒子合成に適していると考えられることから、本研究では液相レーザーアブレーション法による高温・高硬度材料のナノ粒子合成技術の開発を目的とした。

## 3. 研究の方法

ホウ素やタングステンのナノ粒子や、多角状の炭化ホウ素や炭化ケイ素の粒子を原料とし、これらを有機溶媒中に分散させた。これらの分散液に様々な条件でナノ秒パルスレーザー光を照射し、得られた生成物の SEM, TEM 観察および XRD 等による分析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 炭化反応による真球状炭化物の生成

有機溶媒中に分散させたホウ素のナノ粒子にナノ秒レーザー光を照射することによって炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) が生成することは本研究開始時には既に明らかになっていたが、本研究では照射するフルエンスが生成物に及ぼ

す影響を詳細に調査した。

図 1 に様々なレーザーフルエンスでレーザー光を照射した後に分散媒 (酢酸エチル) を蒸発させて得られた回収物の XRD の結果を示す。

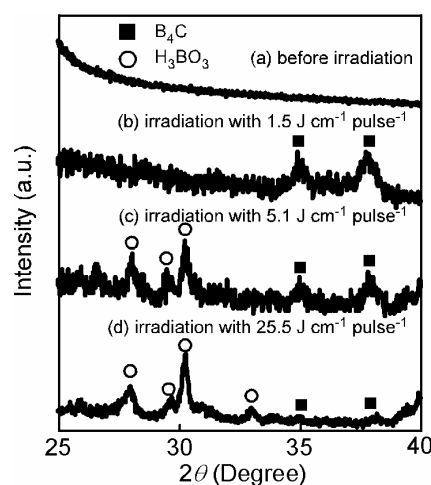


図 1 様々なフルエンスで照射して得られた生成物の XRD

照射フルエンスが増加するに従い、 $B_4C$ に加えて  $H_3BO_3$  の生成が顕著になった。 $B_4C$ と未反応  $B$  および  $H_3BO_3$  の硝酸水溶液に対する溶解性の違いを利用して  $B_4C$  の生成率を評価したところ、フルエンスの増加に従い  $B_4C$  の生成率は減少することが明らかとなった。これは  $H_3BO_3$  の生成によると考えられる。

原料 B と照射後に得られた  $B_4C$  粒子の写真を図 2 に示す。照射前 (a) は直径 50~100 nm 程度の粒子が凝集しているが、照射後は 200~400 nm の球状粒子が得られた (b)。これらの形状

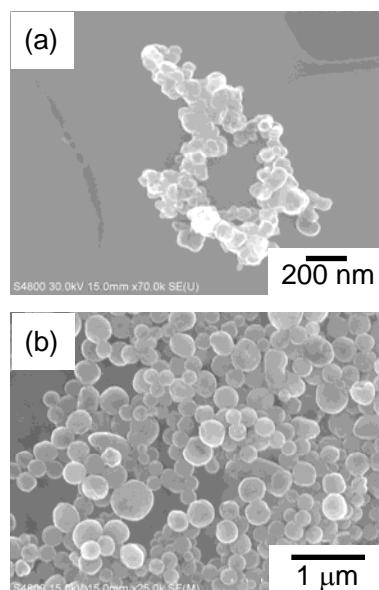
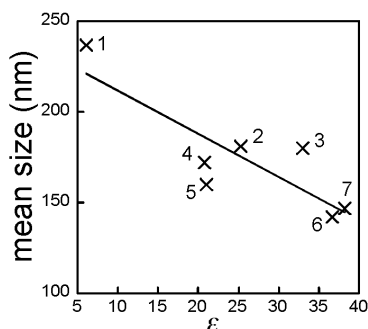


図 2 (a)レーザー照射前の原料 B 粉 (b)照射後に得られた球状粒子

の変化より、原料のBはエネルギー光を吸収することで高温の熔融液滴を経ることで球状になったと考えられる。Bの融点は2000°Cを超えた高温であることから、その周囲の有機溶媒分子は熱分解などにより熔融Bとの反応が容易になり、 $B_4C$ が生成したと考えられる。一方、照射強度が増加することで照射されたBは熔融にとどまらず、アブレーションが生じることで液相中に放出されたBのイオンやクラスターなどが酸化されるために高いフルエンスでは $H_3BO_3$ が生成すると考えられる。

さらに分散媒として種々の有機溶媒を用い、それぞれの有機溶媒の性質が生成物に与える影響を検討した。酢酸エチルやエタノール、メタノール、1-プロパノール、アセトン、アセトニトリル、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)中での照射によって得られた $B_4C$ 粒子の平均サイズを評価したところ、用いた溶媒の誘電率の増加に伴い、得られた $B_4C$ 粒子の平均サイズは減少することが明らかとなった(図3)。



1. ethyl acetate
2. ethanol
3. methanol
4. 1-propanol
5. acetone
6. acetonitrile
7. *N,N*-dimethylformamide (DMF)

図3 溶媒の誘電率と生成した $B_4C$ 粒子の平均サイズの関係

これは誘電率が低い溶媒中では原料のホウ素粒子や生成した $B_4C$ 粒子が弱い溶媒和の為に凝集しており、連続的なパルスレーザー光の照射により大きなホウ素熔融液滴が生成するためと考えられる。これに対し、誘電率が高い溶媒中では粒子同士の凝集が抑制され、分散して存在しているため、大きなホウ素熔融液滴が生成せず、得られる $B_4C$ 平均粒子サイズは小さくなると考えられる。

一般的な炭化ホウ素合成では1000°C以上の還元環境が必要となるが、本手法では常温・常圧の液相中で反応が進行することが明らかとなった。この炭化反応ではアブレーションが起こらない程度の比較的弱いフルエンスが重要であることが明らかとなった。また、

液相の誘電率が生成する粒子サイズに影響を及ぼすことも明らかとなった。

本研究では、同様な手法でタングステン(W)のナノ粒子からも真球状のサブミクロン炭化タングステン( $W_2C$ )が生成することを確認しており、本手法が汎用的なプロセスである可能性を示唆している。

(2) 多角状炭化物粒子からの真球粒子生成  
一般的に炭化物は高硬度材料であり、機械的な粉碎による微小粒子作製は大変困難である。そこで本研究では、数マイクロメートルの $B_4C$ 粒子をターゲットとしてレーザーを照射したところ、図4に示すように、照射前(a)の多角状粒子から、粒子の表面が滑らかに変化しており、原料粒子より小さな球状粒子が確認された(b)。この球状粒子は電子線回折により $B_4C$ であることが確認された。これらの観察結果より、レーザー光を照射された原料炭化ホウ素粒子の表面が熔融状態となり、その表面から物理的な衝撃等で生成する液滴が冷却されることによって球状粒子が得られたと考えられる。

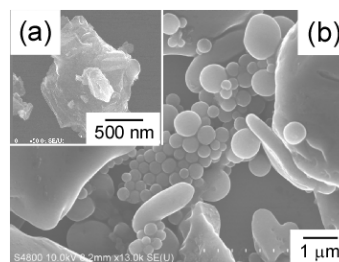


図4 (a)多角状原料 $B_4C$ 粒子と(b)レーザー照射後の $B_4C$ 粒子

また、炭化ケイ素( $SiC$ )のナノ粒子(図5(a))を原料として様々なフルエンスで照射したところ、Bのナノ粒子を原料とした場合と同様に、比較的弱いフルエンスでは原料より大きなサブミクロン球状粒子(図5(b))が確認され、フルエンスの増加に従い酸化ケイ素( $SiO_2$ )の生成が確認された。しかし同時にSiの生成も確認されたことから、 $SiC$ の高フルエンスの場合は単純に酸化反応のみが進行しているのではなく、より複雑な反応が起こっていると考えられる。

炭化物材料は高融点・高硬度を有することからその微小粒子を合成することは一般的に困難である。しかし、本手法では常温・常圧の液相中での合成が可能である上、照射条件(レーザーフルエンスや分散溶媒など)を制御することで形状の制御もある程度可能であることから、実用技術としての可能性を有すると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

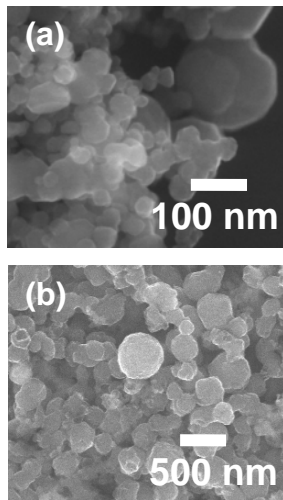


図5 (a)SiC 原料粒子と(b)レーザー照射によって得られた球状 SiC 粒子

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

- ① Yoshie Ishikawa; Qi Feng; Naoto Koshizaki, Growth fusion of submicron spherical boron carbide particles by repetitive pulsed laser irradiation in liquid media, Applied Physics A, 査読有り, 2010 印刷中
- ② 越崎直人; 石川善恵, 液相レーザー照射法による無機化合物ナノ粒子合成, レーザ加工学会誌, 査読無し, 2010 印刷中
- ③ Yoshie Ishikawa; Naoto Koshizaki, Boron carbide particle fabrication by pulsed laser irradiation of boron particle dispersed in organic solvent with various wavelengths, Transaction of the Materials Research Society of Japan, 査読有り, Vol. 34, pp. 435-437, 2009
- ④ Yoshie Ishikawa; Takeshi Sasaki; Naoto Koshizaki, A new fabrication technique of boron carbide particles for BNCT agent, Proceedings 13th International Congress Neutron Capture Therapy "A new option against cancer", pp. 164-167, 2008

〔学会発表〕 (計 13 件)

- ① 石川善恵; 馮旗; 王洪強; 加藤友紀子; 越崎直人, 液相中に分散した炭化ケイ素粒子へのレーザー照射, 春季第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010. 3. 17-20, 神奈川県 平塚市 東海大学湘南キャンパス
- ② 石川善恵, 加藤友紀子; 越崎直人, 非集光液相レーザー照射法による $B_4C$ サブミクロン球状粒子の作製とその評価,

春季第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010. 3. 17-20, 神奈川県 平塚市 東海大学湘南キャンパス

- ③ 石川善恵; 馮旗; 王洪強; 加藤友紀子; 越崎直人, 液相レーザーアブレーションによる炭化ケイ素発光ナノ粒子の作製, 第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 2010. 1. 12-13, 沖縄県 宜野湾市 沖縄コンベンションセンター
- ④ Y. Ishikawa; Q. Feng; N. Koshizaki, Fabrication of Spherical Ceramic Nanoparticles by Laser Irradiation in Liquid, 第 19 回日本MRS学術シンポジウム, 2009. 12. 7-9, 神奈川県 横浜市 横浜市開港記念会館
- ⑤ 石川善恵; 馮旗; 越崎直人, 液相レーザープロセスによる球状微粒子の合成, 日本化学会西日本大会 2009, 2009. 11. 7-8, 愛媛県 松山市 愛媛大学
- ⑥ Yoshie Ishikawa; Naoto Koshizaki, Qi Feng, Boron Carbide Particle Formation By Laser Irradiation In Various Organic Solutions, 10th Annual conference on laser ablation, Singapore, 2009. 11. 22-27, Singapore Furama Riverfront Singapore
- ⑦ 石川善恵; 馮旗; 越崎直人, 液相レーザー照射法による炭化物微小粒子の合成, 日本セラミックス協会 第 22 回秋季シンポジウム, 2009. 9. 16-18, 愛媛県 松山市 愛媛大学
- ⑧ 石川善恵; 馮旗; 越崎直人, 液相レーザー照射法による炭化物粒子の作製, 秋季第 70 回 応用物理学学会学術講演会, 2009. 9. 8-11, 富山県 富山市 富山大学
- ⑨ 石川善恵; 越崎直人; 馮旗, 液相レーザー照射法による炭化ホウ素ナノ粒子の合成, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 2009. 3. 18, 千葉県野田市 東京理科大
- ⑩ 石川善恵; 佐々木毅; 越崎直人, Submicron boron carbide particle fabrication by pulsed laser irradiation of boron, The IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008. 12. 12, 愛知県 名古屋市 国際会議場

- ⑪ 石川善恵; 越崎直人, A new fabrication technique of boron carbide particles for BNCT agent, 13th International Congress on Neutron Capture Therapy (ICNCT), 2008. 11. 23, Italy, Florence, Villa Vittoria
- ⑫ 石川善恵; 越崎直人, 液中レーザー照射法による炭化ホウ素微粒子の合成, 第27回固体・表面光化学討論会, 2008. 11. 23, 徳島県 徳島市 徳島大学
- ⑬ 石川善恵; 佐々木毅; 越崎直人; 馮旗, Fabrication of boron carbide spherical particle by pulsed laser irradiation of boron in organic solvent: influence of liquid medium on particle formation, 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 2008. 9. 9, 島根県 松江市 くにびきメッセ

[図書] (計1件)

- ① Naoto Koshizaki; Yoshie Ishikawa, Pan Stanford Publishing, Laser Ablation in Liquid: Principles, Methods and Applications in Nanomaterials Preparation and Nanostructures Fabrication, 2010 印刷中

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 球状ナノ粒子の作製方法及び同製造方法  
発明者: 越崎 直人, 川口 建二, 石川 善恵,  
WANG Hongqiang, SWIATKOWSKA Zaneta,  
加藤 友紀子  
権利者: 産業技術総合研究所  
種類: 特願  
番号: 2009-205006  
出願年月日: 2009. 9. 4  
国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石川 善恵 (ISHIKAWA YOSHIE)  
香川大学・工学部・助教  
研究者番号: 20509129

### (2) 研究協力者

越崎 直人 (KOSHIZAKI NAOTO)  
産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・グループ長  
研究者番号: 40344197