液中レーザー溶融に よる結晶性セラミッ クス球状粒子の合成

Synthesis of Crystalline Ceramic Spherical Particles by Laser Melting in Liquid

Key-words : Laser, Pulsed heating, Spherical particles, Crystalline



Naoto KOSHIZAKI^{*1} and Yoshie ISHIKAWA^{*2} (^{*1}Hokkaido University, ^{*2}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

1. はじめに

レーザー溶融によるサブマイクロメートルサイズの 結晶性セラミックス球状粒子の合成には、「空間選択 的パルス加熱」というべき新しい加熱方法が重要な役 割を果たしている.この加熱法では、液体中に分散さ れた原料粒子のみがパルスレーザーにより空間選択的 かつ瞬間的に加熱・溶融・冷却されることで、球状粒 子が得られるユニークな手法(以下、「液中レーザー 溶融法」)となる.セラミックス製造プロセスで通常 使われる大きな空間を連続的に加熱する電気炉加熱の 対極となる方法である.またこの手法は、レーザー以 外は特に大きな装置を必要とせず、室温・大気圧環境 下での粒子合成が可能となる.

空間選択性はレーザービームのサイズによって決ま るものではなく、エネルギー吸収体である原料粒子の サイズによって決まっている. 原料粒子のサイズが µm以下になれば、1個のセラミックス粒子を融点に 到達させるために必要なエネルギーはおよそ pJ ~ nJ と小さく、容易に溶融させることが可能である. また パルス加熱によって、溶融に必要なエネルギーが周囲 の液体へと逃げはじめる前の短時間に投入されること でエネルギーを有効利用することができる. 10ns 以 上の時間スケールで熱拡散の影響が大きくなることか らこれより短いパルス加熱が有効となる.

このように空間選択的パルス加熱を行わせることが できるエネルギー源を利用すれば、セラミックスの球 状粒子作製は可能と考えられる.実際、マイクロ波で も空間選択的パルス加熱を実現することは可能である が、エネルギー吸収効率が高い粒子はµm以上とサイ ズが大きく、パルス幅が小さいマイクロ波電源が入手 しにくいこと、水やエタノール等はマイクロ波を吸収 するため溶媒の選択肢が限られる,等,現状では課題 が多い¹⁾.一方レーザーは,セラミックス粒子を融点 に到達させるに必要なエネルギーをマイクロメートル 以下の粒子に容易に供給でき,パルス幅もナノ秒やピ コ秒のものが各種揃っており,空間選択的パルス加熱 の最適なエネルギー源である.

空間選択的パルス加熱を利用した液中レーザー溶融 法により作製できる結晶性サブマイクロメートル球状 粒子については、すでにいくつかの総説で、原理²⁾、 金属系粒子への応用³⁾、光学応用^{4),5)}、化学反応によ る粒子合成⁶⁾、機能とその応用⁷⁾、等についてまとめ られている.本稿では最近の研究成果を中心に、セラ ミックス系のサブマイクロメートル球状粒子について、 作製法の進展、粒子の機械的特性測定、大量合成法へ の展開、について取りあげる.

セラミックス系サブマイクロメートル球状 粒子作製法の進展

本手法で球状粒子を作製できるための材料の条件は, 高温の溶融相が存在すること,そして通常使われる レーザーの波長域で光学吸収があり加熱されることで ある.これらの条件が,レーザーを使ってナノ粒子を 作製する液中レーザーアブレーション法と大きく異な る点である^{8).9)}.アブレーション法では,液中レー ザー溶融法より1~2桁以上大きなエネルギーを材料 に照射することで,材料を爆発的に気化・放出させて ナノ粒子を得る方法であり,必ずしも光学吸収を必要 としない.したがって,アルミナ等のバンドギャップ の大きい物質ではアブレーション法でナノ粒子合成は 可能であるが,溶融法では光学吸収がほとんどないの で球状粒子を得ることは難しいことになる.

材料の光学的性質と融点までの熱力学的性質がわか れば、レーザー光のエネルギーが損失なく加熱に使わ れたと仮定(断熱近似)して、融点に到達するために 必要なレーザーのエネルギー密度を計算できる^{10),11)}. 図1では、球状粒子が作製可能な典型的なセラミック



図1 サブマイクロメートルサイズのセラミックス球状粒子 を溶融させるのに必要なレーザーのエネルギー密度と 粒子サイズの関係.粒子からの熱損失がないと仮定.

ス材料である Fe₃O₄, B₄C, TiN の粒子を 532nm の光 (可視光レーザーとしてよく使われる Nd:YAG レー ザーの2倍波の波長)により溶融させるために必要な レーザーのエネルギー密度のサイズ依存性を比較した. セラミックス粒子の多くは光の波長よりも小さく. 100nm 以下のサイズになると光学吸収効率が低下す るため、100nm 前後に最も光を吸収しやすい粒子サ イズができ、これがサブマイクロメートルの球状粒子 が得られる原因である.しかし、TiNのような金属に 性質が近い物質では多くの金属と同様に100nm以下 に溶融しやすいサイズがある。図1のような曲線は球 状粒子を得るために必要なレーザーのエネルギー密度 条件を比較的よく与えるが、数十 ns のパルス幅のレー ザーを使った場合やサイズが数十 nm 以下の原料粒子 を用いた場合では断熱近似が成り立たなくなって液体 への熱損失の効果が大きくなるため、誤差が大きくな Z^{12), 13)}

セラミックスは通常,金属元素と酸素・窒素・炭素 等からなる化合物であり,単一成分の金属と比較して ストイキオメトリーの制御や不純物の副生といった観 点を考慮する必要がある.いずれの場合も化合物原料 粒子からの合成と構成金属原料粒子の反応合成のいず れかの方法から最適なものが選択される.

酸化物は比較的作製しやすく,着色酸化物であれば 可視光レーザー,TiO₂やZnOであれば355nmのレー ザー(Nd:YAGレーザーの3倍波の波長)を使えば球 状粒子が作製可能である。特にTiO₂やZnOはこれま でに,詳しい生成条件の検討^{14),15)}や光散乱体⁴⁾やラ ンダムレーザー⁵⁾等の応用について報告されている。



図2 異なるパルス幅のレーザー (パルス当たりのエネル ギー密度はともに 67mJ/cm²) で作製した TiN サブマ イクロメートル球状粒子の X 線回折パターンと SEM 写真. (a)パルス幅: 7ns, (b)パルス幅: 40ps¹⁹.

炭化物の場合, TiC 原料から TiC 球状粒子の作製¹⁶⁾ や B 原料粒子からエタノール中での B₄C 球状粒子の 反応合成等が報告されている¹⁷⁾.

窒化物に関しては、比較的扱いやすい原料の入手が 困難であること、特に典型元素の窒化物にバンドギャッ プの大きな物質が多いこと、反応合成を行わせる適当 な溶媒(含窒素溶媒)がないこと等から、成功例は今 のところ TiN に限られている.パルス幅がナノ秒のレー ザーでは TiN 原料からサブマイクロメートル球状粒子 の作製は可能であるが酸素の混入が多かった¹⁸⁾.一方、 ピコ秒の短パルスレーザーの利用により加熱時間を短 くすることで酸化の抑制が可能である(図 2)¹⁹⁾.し かし、粒子内の温度が均一になる時間が十分でないた め生成粒子サイズが小さくなることも明らかになった.

この他, セラミックスのサブマイクロメートル球状 粒子の作製には, 原料粒子サイズとその表面安定化状 態や分散液の凝集状態等を考慮した検討も必要である.

3. サブマイクロメートル球状粒子の破壊強度

上記のように液中レーザー溶融法により,さまざま なセラミックス材料の球状粒子作製が可能である.粉 砕等ではこのような滑らかな表面を持ったサブマイク ロメートルサイズの粒子を作製することは困難である. さらに得られた粒子の多くがアモルファスではなく単 結晶になることから,大きな破壊強度を持つものと考 えられる.そこで,単独の粒子それぞれの破壊強度を 測定して(図3),バルクの強度や材料のもつ理想強 度との比較を試みた²⁰⁾.

図3は、走査型電子顕微鏡中で液中レーザー溶融法 により得られたルチル型 TiO₂ 球状粒子を観察しなが らナノインデンターにより圧壊試験を行った時の荷重 一変位線図である.応力で粒子の圧縮方向に平行なき 裂が発生して突然破壊を起こす脆性破壊挙動を示した. すなわち、圧縮方向に垂直な引っ張り応力により粒子 が破壊する引っ張り破壊であることが示唆された.

そこで、TiO₂ 球状粒子の破壊強度 σ_f を破壊荷重 L_f から σ_f =2.8 $L_f/\pi d^2$ によって求めた ²¹⁾. ここで d は粒



 図3 (a)サブマイクロメートル球状粒子の強度試験の配置 と(b)液中レーザー溶融法により作製されたTiO₂粒 子の典型的な荷重-変位曲線²⁰⁾



図4 ルチル型酸化チタンのサブマイクロメートル球状粒子の圧壊強度とバルク強度、市販のアモルファスでポーラスな球状粒子の圧壊強度、及び計算により求めた理想強度との比較²⁰⁾

子径である. 図4の四角は液中レーザー溶融法によっ て得られた結晶性 TiO₂ サブミクロン球状粒子につい て破壊強度のサイズ依存性をプロットした結果である. 粒子サイズが小さくなるほど破壊強度が大きくなるこ と,破壊強度が 1~6GPa と非常に大きいことが明ら かとなった. この破壊強度の大きさは,バルク体の曲 げ試験による強度の 120~430MPa (引っ張り破壊が 支配的)と比較して 1 桁以上大きいこともわかった.

さらに、市販されている化学液相法で得られるアモル ファスのサブマイクロメートル酸化チタン球状粒子の 圧壊強度(図4の丸)は、液中レーザー溶融法により 得られる結晶性球状粒子の破壊強度よりも小さいこと がわかった。

液中レーザー溶融法で得られるサブマイクロメート ル球状粒子は多くの場合単結晶であり、粒子内の欠陥 の存在割合が小さく、材料の持つ理想的な強度に近い 値を持つことが期待される。

そこで、密度汎関数法に よる材料の理想強度の計算を行った結果.引っ張り応 力での理想強度の最小値は13GPaであることがわかっ た. この値は荷重方向が[110]での計算値であり. 限 られた低指数方向の中で最も弱い理想強度の値である. 一方で実際の圧壊は単純な引っ張り破壊ではなく引っ 張り方向と垂直な圧縮応力が重畳した多軸応力による 破壊であることを考慮すると、真の理想強度はこの値 よりさらに小さいと考えられた. 以上のように、液中 レーザー溶融法により得られた TiO。球状粒子は理想 強度の40%あるいはそれ以上の高強度粒子であるこ とがわかった.現在,このような粒子の応用として, 潤滑機能,スペーサー機能等さまざまな機械的な応用 の検討が始まっている²²⁾.

サブマイクロメートル球状粒子大量合成への道

液中レーザー溶融法によって得られるサブマイクロ メートル球状粒子は、セラミックス・金属いずれの場 合も、これまでのほとんどの研究で 100~200ppmの 原料分散液数 mL に数 10 分間非集光レーザーをバッ チ照射して約 1mgのサブマイクロメートル球状粒子 を得てきた.これは生成効率にして数 mg h⁻¹である. 原料粒子に合わせた最適なレーザー照射条件が適用で きれば、多くの場合で 95%以上の割合で原料粒子を 球状化することが可能であり、粒子量が多く必要な場 合はこれを繰り返さなければならなかった.しかし、 この程度の生成効率は、通常のキャラクタリゼーショ ンや簡単な物性評価には十分であるが、実際の応用を 目指した物性・特性評価テストでさえも困難な状況で あった.

液中レーザー溶融法では,投入しているレーザー光 の1パルス当たりのエネルギーは1個の原料粒子を溶 融させるに十分なエネルギーであることから,数パル スのレーザー照射で球状粒子は十分生成していると考 えられる.しかしバッチ式照射では,照射空間にあり ながらも他の粒子の影になって照射されなかった粒子 や,照射空間外のバッチ容器中の粒子を含むすべての 粒子が平均的に照射されるために,分散液を十分攪拌 しながら長時間照射する必要がある.上記のバッチ照 射では粗く見積もっても各粒子が平均で数百回以上の パルス照射がされていると考えられ,非常に非効率な プロセスとなっていた.

照射空間中のすべての原料粒子に数回のパルス照射 を確実に行わせることが可能になり,照射空間中に連 続的に原料粒子を供給できれば,照射時間の大幅な短 縮が可能となる.近年,自由空間に放出される流れを 利用したフロー式のレーザー照射によるサブマイクロ メートル球状粒子の合成が報告された²³⁾.しかしレー ザーの照射空間に分散液を一度流しただけでは球状粒 子の生成割合は低く,分散液を循環して繰り返し照射 する必要があった.自由空間に放出される流れでは, 定常的な連続層流を得るにはある値以上の高速流れが 必要であり,レーザーのパルスエネルギーがこのよう な流れに適合していなかったため,レーザーパルスが 照射されずに通過する分散液の割合が多くなり生成効 率が低くなったと考えられた.一方で,ある値より低 速の流れでは液滴状流れになってしまう.

そこで低い流速でありながらレーザー光進入方向に 薄い定常的な膜状の流れを得るために,図5に示すよ うなスリット状ノズルを開発した^{24),25)}.原料分散液 をスリットノズルの間を伝わせることにより,自由空 間に放出される連続層流と比較して低速の膜状の流れ が得られた.この流れにNd:YAGレーザー(波長: 532nm,パルス周波数:30Hz,パルス幅:8ns)光を 光学素子によりライン状にビーム成形して照射した.

図6に酸化銅ナノ粒子の水分散液の照射前後の



図5 サブマイクロメートル球状粒子の大量合成を目指して 開発されたスリットノズル



図6 スリットノズルを利用して作製した CuO サブマイク ロメートル球状粒子の SEM 写真(スリット通過前(a) と通過後(b))と X 線回折測定結果(c)

SEM 写真を示す.スリットノズルに原料液を一回だけ流すことで9割以上の粒子が球状粒子に変換されることがわかった.また、X線回折の結果から、これまでのバッチ式の実験結果と同じように結晶化した球状粒子が2、3パルス照射(流速から推定)するだけで得られることがわかった.以上の実験結果から、これまでのバッチ式レーザー照射と比較して少なくとも25倍の生成効率の向上が実現しており、更なる効率向上の可能性が開けてきた.

5. おわりに

セラミックスのサブマイクロメートル球状粒子作製 の最近の研究について取りあげた.作製技術の進歩や 特徴ある特性評価に関する進展に加えて特に,大量合 成にかかわる技術は重要である.この粒子に関する最 初の論文やその後のプレス発表から約10年が経過し, これまで多くの興味ある応用が大学や企業から提案さ れてきた.現在,これらを実験的に検証するだけの量 がようやく供給できる可能性が拡がってきたと考えて いる.このような粒子の応用を目指した方々の積極的 なアプローチを期待したい. 文 献

- K. Yasuda, N. Koshizaki and Y. Ishikawa, *Mater. Trans.*, 59, 1616–1620 (2018).
- 2) 越崎直人, A. Pyatenko, H. Q. Wang, 石川善恵, レーザー 研究, 40, 83-87 (2012).
- 3) 越崎直人, 辻 剛志, 石川善恵, まてりあ, 53,87-93 (2014).
- 越崎直人,石川善恵, A. Pyatenko, 宮内雅浩, 光学, 43, 510-515 (2014).
- 5) 藤原英樹, 煮雪 亮, 笹木敬司, 辻 剛志, 石川善恵, 越 崎直人, レーザー加工学会誌, **21**, 1, 42-45 (2014).
- 6) 越崎直人, 化学と工業, 68, 134-136 (2015).
- 7) 石川善恵, 越崎直人, レーザー研究, 45, 262-266 (2017).
- D. Zhang, B. Gökce and S. Barcikowski, *Chem. Rev.*, 117, 3990–4103 (2017).
- J. Xiao, P. Liu, C. X. Wang and G. W. Yang, Prog. Mater. Sci., 87, 140–220 (2017).
- A. Pyatenko, H. Q. Wang, N. Koshizaki and T. Tsuji, Laser Photon. Rev., 7, 596–604 (2013).
- A. Pyatenko, H. Q. Wang and N. Koshizaki, J. Phys. Chem. C, 118, 4495–4500 (2014).
- 12) S. Sakaki, H. Ikenoue, T. Tsuji, Y. Ishikawa and N. Koshizaki, *ChemPhysChem*, 18, 1101–1107 (2017).
- 13) T. Tsuji, S. Sakaki, H. Fujiwara, H. Kikuchi, M. Tsuji, Y. Ishikawa and N. Koshizaki, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 21659–21666 (2018).
- 14) Y. Ishikawa, N. Koshizaki, A. Pyatenko, N. Saitoh, N. Yoshizawa and Y. Shimizu, J. Phys. Chem. C, 120, 2439– 2446 (2016).
- T. Tsuji, Y. Higashi, M. Tsuji, H. Fujiwara, Y. Ishikawa and N. Koshizaki, J. Laser Micro/Nanoeng., 8, 292–295 (2013).
- 16) 中村大善,越崎直人, 宍戸信之,神谷庄司,第65回応用 物理学会春季学術講演会,19p-F104-5,(2018.3.19,早稲 田大学)
- Y. Ishikawa, Q. Feng and N. Koshizaki, *Appl. Phys.* A-Mater. Sci. Process., 99, 797-803 (2010).
- 18) K. Kawasoe, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Yano, O. Odawara and H. Wada, *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, 119, 475-483 (2015).
- 19) S. Sakaki, K. Saitow, M. Sakamoto, H. Wada, Z. Swiatkowska-Warkocka, Y. Ishikawa and N. Koshizaki, *Appl. Phys. Exp.*, **11**, 35001 (2018).
- M. Kondo, N. Shishido, S. Kamiya, A. Kubo, Y. Umeno, Y. Ishikawa and N. Koshizaki, *Part. Part. Syst. Charact.*, 35, 1800061 (2018).
- 21) 平松良雄, 岡 行俊, 木山英郎, 日本鉱業会誌, 85, 8-14 (1969).
- 22) X. Hu, H. Gong, Y. Z. Wang, Q. Chen, J. Zhang, S. H. Zheng, S. K. Yang and B. Q. Cao, *J. Mater. Chem.*, 22, 15947 (2012).
- 23) D. Zhang, M. Lau, S. Lu, S. Barcikowski and B. Gökce, *Sci. Rep.*, 7, 40355 (2017).
- 24) Y. Ishikawa and N. Koshizaki, Sci. Rep., 8, 14208 (2018).
- https://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/2018/ nr20181009/nr20181009.html

筆者紹介

越崎 直人 (こしざき なおと)

北海道大学 大学院工学研究院 教授

[連絡先] 〒 060-8628 札幌市北区北13条西8丁目 北海道大学 大学 院工学研究院

E-mail: koshizaki.naoto@eng.hokudai.ac.jp, koshizaki.naoto@gmail.com

石川 善恵(いしかわ よしえ)

産業技術総合研究所ナノ材料研究部門主任研究員

E-mail : ishikawa.yoshie@aist.go.jp