

液中レーザー溶融法による二次溶融過程の解析及び制御

(九大院・統合新¹, 島根大・総理工², 九大院・先端研³)

○豊原 史也¹, 辻 剛志², 辻 正治^{1,3}

Control and analysis of secondary melting process using laser-induced in liquid

(Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu Univ¹, Interdisciplinary Faculty of Sciences and Engineering, Shimane Univ², Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.³) ○Fumiya Toyohara¹, Takeshi Tsuji², and Masaharu Tsuji^{1,3}

【序】

ナノ粒子の物性が形状や粒径に大きく依存することから、粒径制御は重要である。粒径制御を行う方法として、ナノ粒子へのレーザー照射は簡便な手段としてよく研究されている。最近、液中に分散したナノ粒子に非集光による低強度のレーザー光を照射することで、サブミクロンサイズの真球粒子を得ることができる「液中レーザー溶融法」が注目されている。これまで、出発原料にナノ粒子を用いてきたが、生成物中に原料ナノ粒子の残存が観察された(図 1)。これは得られた真球粒子の応用として期待される新規レーザー発光媒体に用いた際、光発振を妨げる要因となるため、原料ナノ粒子を除去する必要がある。そこで我々はサブミクロンサイズの粒子を出発原料にした作製法の構築に取り組んでいる。これまでに、生成粒子の最終粒径が原料の二次粒子の大きさによって決まることを明らかにした。

今回は、高フルエンス時における溶融過程の解明と添加剤による粒径の制御を試みた。以前の実験では、高いフルエンスのレーザー光照射を行った場合には、分解物の生成により、粒子の観察が困難になっていた。今回の実験では、遠心分離による分解物除去の方法についても検討を行い、高フルエンス域での観察が可能になった。そこで本研究では出発原料にサブミクロンサイズの粒子を用いた際の溶融過程及び添加剤による制御を試みた結果を報告する。

【実験】

粒径 100nm の原料 ZnO 粒子を蒸留水中に分散させ、攪拌しながらナノ秒パルス Nd:YAG レーザーの 3 倍波 (355nm) を非集光照射した。なお試料濃度は 0.2mg/ml で、いずれもレーザー照射時間は 90min である。得られた粒子の評価には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて

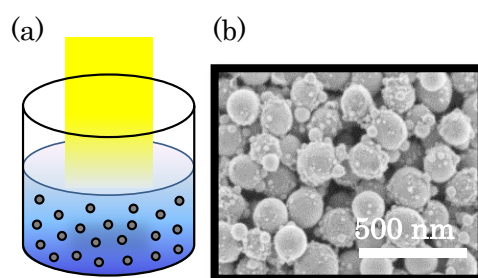


図 1. (a) 液中レーザー溶融法概略 (b) 金ナノ粒子に液中レーザー溶融法を用いた場合の SEM 像

行った. なお添加剤には塩による凝集効果を期待して NaCl を, 界面活性剤として SDS(sodium dodecyl sulfate)を用いた.

【結果と考察】

粒径 100nm の原料 ZnO 粒子に各々 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, $125\text{mJ}/\text{cm}^2$, $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射強度でレーザー照射を行った. これらの試料をそのまま乾燥し, SEM 観察を行った場合には分解物が粒子を覆っていたが, 試料に蒸留水を加えて遠心分離を行うことにより, 分解物の大部分を除去することが出来た. 図 2 に異なるフルエンスのレーザー光を照射したときに得られた真球粒子の SEM 像を示す.

$100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で約 220nm, $125\text{mJ}/\text{cm}^2$ で約 300nm, $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ で約 340nm の真球粒子が得られた. すなわち, サブミクロン球状粒子の最終粒径はレーザー照射強度に依存して増加していることが分かった.

これまでの研究では, 球状粒子は原料凝集体が熔融することでのみ生成すると考えていたが, 今回の結果はレーザー照射中に周囲のサブミクロン粒子と融合する二次的な過程が含まれていることを示唆している. このような球状粒子の二次熔融過程について調べるため, $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で作製した球状粒子にさらに $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ での二段階照射

を行った. その結果, 粒径は約 220nm から 350nm に増加した[図 2(d)]. すなわち, 球状粒子の粒径は二次熔融によっても決まることが確かめられた. また図 3 にはこの二段階照射の間に添加剤を加えた際の SEM 像を示す. NaCl を加えた場合, 球状粒子の凝集を過剰に促進したことで生成物に不定形粒子が多く観察された. 一方, SDS を添加剤に用いた場合, 球状粒子は得られたが, 分解物が多く見られた. これは界面活性剤により二次凝集が抑制された粒子に強いレーザー光が照射されたことで生成されたものと考えられる. 今後, 界面活性剤や塩の種類や濃度を変化させることで, より簡便で正確な制御法を確立する予定である.

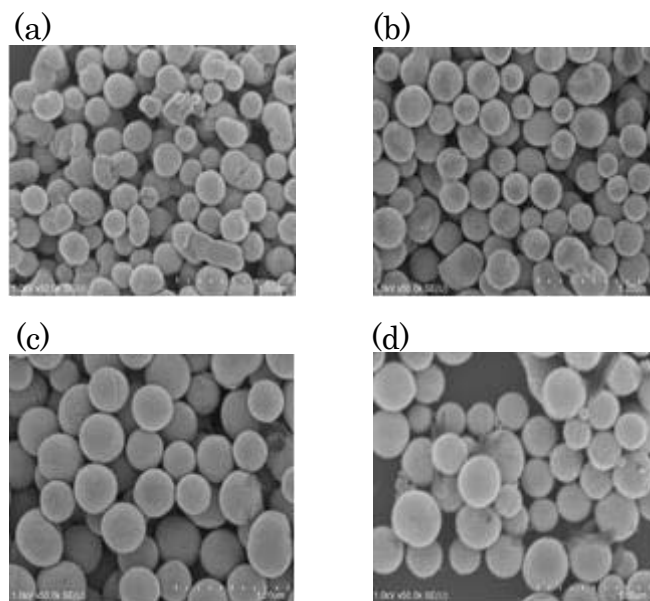


図 2. 図 1:レーザー熔融法で作製した ZnO 球状粒子. それぞれレーザーフルエンス(a) $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, (b) $125\text{mJ}/\text{cm}^2$, (c) $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ で作製した粒子. フルエンス(d) $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で作製した球状粒子にさらに $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ のレーザー光を照射して得られた球状粒子.

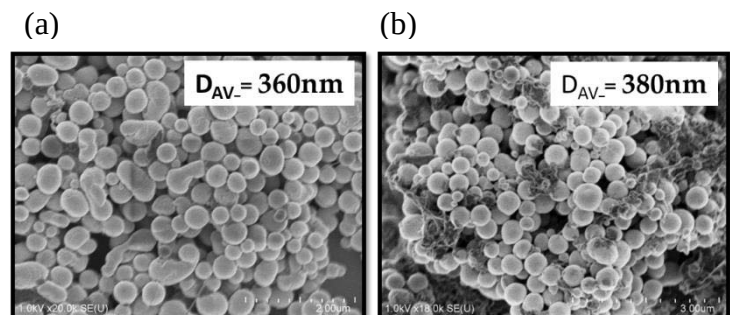


図 3. 異なるレーザー強度で照射する際に添加剤として(a)NaCl を加えた場合,及び(b)SDS を加えた場合の SEM 像