(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4872802号
(P4872802)

(45)発行日　平成24年2月8日(2012.2.8)　(24)登録日　平成23年12月2日(2011.12.2)

(51)Int.Cl.		F I		
B23K 26/12	(2006.01)	B23K	26/12	
B01J 19/12	(2006.01)	B01J	19/12	H
H01S 3/00	(2006.01)	H01S	3/00	B
B23K 26/14	(2006.01)	B23K	26/14	Z
B23K 26/36	(2006.01)	B23K	26/36	

請求項の数 5　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2007-138949 (P2007-138949)
(22)出願日　平成19年5月25日 (2007.5.25)
(65)公開番号　特開2008-290119 (P2008-290119A)
(43)公開日　平成20年12月4日 (2008.12.4)
審査請求日　平成22年1月12日 (2010.1.12)

(73)特許権者　000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道４１番地の１
(74)代理人　100107191
弁理士　長濱　範明
(72)発明者　東　博純
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道４１番地の１　株式会社豊田中央研究所内

審査官　青木　正博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液相レーザーアブレーション装置及びそれを用いた液相レーザーアブレーション方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
溶媒中に保持されたターゲットに対してレーザー光を照射して液相中でレーザーアブレーションを行うための液相レーザーアブレーション装置であって、
レーザー光を発生させるためのレーザー発振器と、
前記レーザー光を導入するための窓を備える密封容器と、
前記密封容器内に配置されるターゲットと、
前記密封容器に接続された真空引き装置と、
前記密封容器に接続された不活性ガス又は窒素ガスを導入するためのガス導入装置と、
を備えることを特徴とする液相レーザーアブレーション装置。
【請求項２】
前記密封容器内に、溶媒を保持するための処理容器が収容されていることを特徴とする請求項１に記載の液相レーザーアブレーション装置。
【請求項３】
レーザー光を発生させるためのレーザー発振器と、前記レーザー光を導入するための窓を備える密封容器と、溶媒と、前記密封容器内に配置されるターゲットと、前記密封容器に接続された真空引き装置と、前記密封容器に接続された不活性ガス又は窒素ガスを導入するためのガス導入装置とを備える液相レーザーアブレーション装置を用い、
前記密封容器内を真空引きした後に、前記密封容器内に不活性ガス又は窒素ガスを導入し、不活性ガス又は窒素ガス雰囲気下において、ターゲットに対してレーザー光を照射し

て液相中でレーザーアブレーションすることを特徴とする液相レーザーアブレーション方法。
【請求項４】
前記密封容器内に、溶媒を保持するための処理容器が収容されていることを特徴とする請求項３に記載の液相レーザーアブレーション方法。
【請求項５】
前記密封容器内の圧力を、前記溶媒の２５℃における蒸気圧の０．１～１０倍に制御してレーザーアブレーションすることを特徴とする請求項３又は４に記載の液相レーザーアブレーション方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、液相レーザーアブレーション装置及びそれを用いた液相レーザーアブレーション方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
微細なナノ粒子は、半導体、絶縁体等の種々の材料で合成が試みられており、電子素子、光素子、記録媒体、電池、触媒等に応用されてきた。そして、近年では、このようなナノ粒子の製造方法として、液相中でのレーザーアブレーションを採用する方法が研究されている。
【０００３】
例えば、特開２００４－９００８１号公報（特許文献１）においては、溶液中に設置したターゲット金属に高出力のレーザー光を照射した時に発生する音響信号を検出してレーザー光の最適照射位置を制御する液相レーザーアブレーション方法が開示されている。また、特開２００６－１２２８４５号公報（特許文献２）においては、被微細化成分を含有するターゲットと、このターゲットにレーザー光を照射することによりターゲット成分を原子、分子、イオンまたはクラスター状の微細化粒子として放出するレーザー発振装置と、上記ターゲットを液体中に保持する反応容器とを備え、上記反応容器は、流通口を有する仕切り板によって内部空間がアブレーション室と回収室とに仕切られており、上記アブレーション室内にターゲットが収容保持され、アブレーションによる微細化反応を進行せしめる一方、上記アブレーション室内での微細化反応によって生じた微細化粒子を含む液体を、仕切り板の流通口を介して上記回収室に導入するように構成した液相レーザーアブレーション装置が開示されている。
【０００４】
しかしながら、特許文献１に記載のような従来の液相レーザーアブレーション方法及び特許文献２に記載のような従来の液相レーザーアブレーション装置においては、レーザーアブレーション時に液相中をレーザーが通過すると、溶液中に気泡が発生していた。そして、レーザー光を繰り返し照射する際に、気泡内の気体と溶液との屈折率差によりレーザー光が屈折することや、気泡と溶液との界面でのレーザー光の反射により、レーザー光の照射条件が一定にならず、レーザー光をターゲットに対して安定して照射することができなかった。
【特許文献１】特開２００４－９００８１号公報
【特許文献２】特開２００６－１２２８４５号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、レーザー照射時に液相中に気泡が発生することを十分に防止することができ、安定したレーザー照射条件でアブレーションを行うことを可能とする液相レーザーアブレーション装置及びそれを用いた液相レーザーアブレーション方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、溶媒中に保持されたターゲットに対してレーザー光を照射して液相中でレーザーアブレーションを行うための液相レーザーアブレーション装置であって、レーザー光を発生させるためのレーザー発振器と、前記レーザー光を導入するための窓を備える密封容器と、前記密封容器内に配置されるターゲットと、前記密封容器に接続された真空引き装置と、前記密封容器に接続された不活性ガス又は窒素ガスを導入するためのガス導入装置とを備える液相レーザーアブレーション装置により、レーザー照射時に液相中に気泡が発生することを十分に防止することができ、安定したレーザー照射条件でアブレーションを行うことが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００７】
すなわち、本発明の液相レーザーアブレーション装置は、溶媒中に保持されたターゲットに対してレーザー光を照射して液相中でレーザーアブレーションを行うための液相レーザーアブレーション装置であって、
レーザー光を発生させるためのレーザー発振器と、
前記レーザー光を導入するための窓を備える密封容器と、
前記密封容器内に配置されるターゲットと、
前記密封容器に接続された真空引き装置と、
前記密封容器に接続された不活性ガス又は窒素ガスを導入するためのガス導入装置と、
を備えることを特徴とするものである。
【０００８】
上記本発明の液相レーザーアブレーション装置としては、前記密封容器内に、溶媒を保持するための処理容器が収容されているものが好ましい。
【０００９】
また、本発明の液相レーザーアブレーション方法は、レーザー光を発生させるためのレーザー発振器と、前記レーザー光を導入するための窓を備える密封容器と、溶媒と、前記密封容器内に配置されるターゲットと、前記密封容器に接続された真空引き装置と、前記密封容器に接続された不活性ガス又は窒素ガスを導入するためのガス導入装置とを備える液相レーザーアブレーション装置を用い、
前記密封容器内を真空引きした後に、前記密封容器内に不活性ガス又は窒素ガスを導入し、不活性ガス又は窒素ガス雰囲気下において、ターゲットに対してレーザー光を照射して液相中でレーザーアブレーションすることを特徴とする方法である。
【００１０】
上記本発明の液相レーザーアブレーション方法においては、前記密封容器内に、溶媒を保持するための処理容器が収容されていることが好ましい。
【００１１】
また、上記本発明の液相レーザーアブレーション方法においては、前記密封容器内の圧力を、前記溶媒の２５℃における蒸気圧の０．１～１０倍に制御してレーザーアブレーションすることが好ましい。
【００１２】
なお、本発明の液相レーザーアブレーション装置及びそれを用いた液相レーザーアブレーション方法によって、上記目的が達成される理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、本発明においては、レーザーアブレーションに際して、先ず、前記密封容器内を真空引きする。これにより液相レーザーアブレーションに使用する溶媒から、その溶媒に溶解している大気やその他の気体が排出される。これによって、レーザー照射時に溶媒から気泡が発生することが十分に抑制される。また、本発明においては、前記真空引き後に、前記密封容器内に不活性ガスや窒素ガスを導入し、前記容器内を不活性ガス又は窒素ガス雰囲気とするため、レーザー照射時の溶媒の沸騰が十分に防止される。このように、本発明においては、レーザーアブレーション前に、溶媒から

その溶媒に溶解している気体が排出され、しかもレーザー照射による溶媒の沸騰が十分に防止されているため、レーザーアブレーション時の溶媒からの気泡の発生が十分に防止される。そのため、本発明によれば、レーザー光が気泡の影響により液相中で屈折したり、反射したりすることが十分に抑制され、レーザー光を安定してターゲットに照射することが可能となり、安定したレーザー照射条件で液相レーザーアブレーションを行うことが可能となるものと本発明者らは推察する。

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、レーザー照射時に液相中に気泡が発生することを十分に防止することができ、安定したレーザー照射条件でアブレーションを行うことを可能とする液相レーザーアブレーション装置及びそれを用いた液相レーザーアブレーション方法を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

以下、図面を参照しながら本発明の液相レーザーアブレーション装置及び本発明の液相レーザーアブレーション方法の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明及び図面中、同一又は相当する要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

【００１５】

図１は、本発明の液相レーザーアブレーション装置の好適な一実施形態の構成を示す概略縦断面図である。

【００１６】

図１に示す液相レーザーアブレーション装置は、レーザー発振器１０と、反射板１１と、集光レンズ１２と、密封容器１３と、密封容器１３内に収容された処理容器１４と、処理容器１４内に保持された溶媒１５と、溶媒１５に一部が浸漬されたターゲット１６と、ターゲット支持体１７と、ターゲット駆動装置１８と、密封容器１３に接続された真空引き装置１９と、密封容器１３に接続されたガス導入装置２０とを備えるものである。このようなレーザーアブレーション装置においては、レーザー発振器１０から発せられたレーザー光Ｌが光路上に配置された反射板１１に反射された後に窓１３Ａを通過して密封容器１３内に導入され、集光レンズ１２を通過し、窓１４Ａを介して処理容器内の溶媒１５に入射した後、液相内を通過してターゲット１６に照射されるように構成されている。

【００１７】

レーザー光Ｌを発するためのレーザー発振器１０としては特に制限されないが、パルス幅が１００ピコ秒～１００ナノ秒のパルスレーザー光を照射することができるレーザー光発生装置を好適に用いることができ、例えばＹＡＧレーザー装置、エキシマレーザー装置によって構成され、中でもＹＡＧレーザー装置によって構成されることがより好ましい。

【００１８】

また、反射板１１としては特に制限されず、公知の反射板（例えば鏡等）を適宜用いることができる。更に、集光レンズ１２としては特に制限されないが、ターゲット１６に照射されるパルスレーザー光Ｌの照射強度を10^{5}Ｗ／ｃｍ^{2}～10^{10}Ｗ／ｃｍ^{2}とすることが可能な集光レンズであることが好ましく、10^{6}Ｗ／ｃｍ^{2}～10^{9}Ｗ／ｃｍ^{2}とすることが可能な集光レンズが特に好ましい。

【００１９】

密封容器１３は、容器内を密封系とすることが可能なものであればよく、特に制限されず、目的の設計に合わせて、その材質、形状等を適宜変更して用いることができ、例えばステンレス鋼製のものを用いることができる。また、密封容器１３は、レーザー光を導入するための窓１３Ａを備える。このような窓１３Ａとしては、特に制限されず、公知の窓材からなるものを適宜用いることができ、例えば、石英製のものを用いてもよい。

【００２０】

また、処理容器１４は、容器１４内に溶媒１５を保持することができ、その液相内にターゲットを保持してアブレーションすることが可能なものであればよい。このような処理

容器１４の材質等は特に制限されず、目的の設計に合わせて、その材質、形状等を適宜変更することができ、例えばポリプロピレン製の容器を用いてもよい。また、処理容器１４は、レーザー光を導入するための窓１４Ａを備える。このような窓１４Ａとしては、特に制限されず、公知の窓材からなるものを適宜用いることができ、例えば、石英製のものを用いてもよい。

【００２１】

さらに、溶媒１５としては特に制限されず、公知の溶媒を適宜用いることができ、レーザー光に対して透明性を有するものが好ましい。このような溶媒としては特に制限されないが、例えば、エタノール、イソプロパノール、キシレン、ケロシン、メタノール、水、アセトン、液体窒素等が挙げられる。なお、本発明においては、溶媒１５として、燃焼性の溶媒であっても用いることができる。

【００２２】

また、ターゲット１６は、前述のレーザー光Ｌの照射により、金属原子及び／又は炭素原子を含む微粒子を発生させることが可能な材料からなるものである。このような材料としては、各種の金属、金属化合物及び炭素からなる群から少なくとも一つの材料が選択される。また、このような金属材料としては、各種の遷移元素金属、典型元素金属、半金属（メタロイド）、又はそれらの合金を用いることができ、例えば、Ｃｕ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｐｄ、Ｚｒ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｗ、Ｂｅ、Ｇｅ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｈｆ、それらを主成分とする合金等が挙げられ、中でもＣｕ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｚｎを含むものが好ましい。なお、ここでいう金属材料は、例えば、シリコン、ゲルマニウム、炭化珪素、砒化ガリウム、ＩｎＰ、ＺｎＴｅ等の半導体であってもよい。また、金属化合物材料としては、各種の遷移元素金属、典型元素金属又は半金属の酸化物、窒化物、炭化物等が挙げられ、中でも酸化亜鉛、チタニア、アルミナ、マグネシア、ベリリア、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｖ等の金属元素の炭化物が好ましい。なお、ここでいう金属化合物材料は複数の金属元素を含有していてもよく、更に非金属元素を含んでいてもよい。また、炭素材料としては、各種の無定形炭素、グラファイト、ダイアモンド等が挙げられ、中でもグラファイト、無定形炭素が好ましい。さらに、ターゲット１６は、このような金属材料、金属化合物材料、炭素材料の複合材料であってもよい。

【００２３】

また、ターゲット支持体１７は、一端がターゲットに接続され、もう一端がターゲット駆動装置１８と接続されるものであり、ターゲットを支持しつつターゲットの駆動を可能とするものである。更に、ターゲット駆動装置１８は、レーザー光Ｌがターゲット１３の表面の同じ位置に繰り返し照射されて穴が開かないように回転及び平行移動させることを可能とするものである。このようなターゲット駆動装置１８としては特に制限されず、公知の装置（パルスモーター等）を適宜用いることができる。なお、本実施形態においては、ターゲット駆動装置１８によりレーザー光Ｌの照射位置にターゲット１６の新鮮な面（レーザー光未照射面）が順次繰り出されるようになっている。

【００２４】

また、真空引き装置１９としては、密封容器１３内を真空引きすることが可能なものであればよく、特に制限されず、公知の装置（例えば真空ポンプ等）を適宜も用いることができる。また、ガス導入装置２０としては、密封容器１３内に不活性ガス又は窒素ガスを導入することが可能なものであればよく、特に制限されず、不活性ガス又は窒素ガスが封入されたガスボンベ等を適宜用いることができる。

【００２５】

以下、本発明の液相レーザーアブレーション方法の好適な方法として、図１に示す液相レーザーアブレーション装置を用いた液相レーザーアブレーション方法を説明する。

【００２６】

このような液相レーザーアブレーション方法として好適な方法においては、先ず、真空引き装置１９を用いて密封容器１３内を真空引きする（第一工程）。次に、ガス導入装置

２０を用いて、密封容器１３内に不活性ガス又は窒素ガスを導入して、密封容器１３内を不活性ガス又は窒素ガス雰囲気とする（第二工程）。次いで、不活性ガス又は窒素ガス雰囲気下において、ターゲット１６に対してレーザー光Ｌを照射して液相中（溶媒１５中）でレーザーアブレーションを行う（第三工程）。

【００２７】

上記第一工程においては、真空引きを行う。このような真空引きをすることで、密封容器１３内に保持されている溶媒１５から、その溶媒に溶解している気体（大気等）を排出できる。そのため、本発明においては、レーザーアブレーション時に、溶媒１５に溶解している気体に由来する気泡の発生が十分に抑制される。また、このような真空引き工程による真空引き後の密封容器内の圧力は特に制限されないが、10^{-1}～10^{-4}ｔｏｒｒとすることが好ましく、10^{-2}～10^{-3}ｔｏｒｒとすることがより好ましい。このような圧力が前記下限未満では、溶媒が蒸発して、特に長時間処理を行う場合は、溶媒の種類によっては溶媒がなくなってしまうことが生じる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、真空引きが十分なものとならず、溶媒中に溶解している気体を十分に排除することができなくなる傾向にある。

【００２８】

また、上記第二工程においては、真空引き後の密封容器１３内に不活性ガス又は窒素ガスを導入して、密封容器１３内を不活性ガス又は窒素ガス雰囲気とする。真空状態のままで溶媒１５にレーザー光Ｌを照射すると溶媒１５が沸騰し易いため、気泡が生じ易く、ターゲットへの安定したレーザー照射が困難となる。そのため、本発明においては、密封容器１３内に不活性ガス又は窒素ガスを導入して、溶媒の沸騰を十分に防止し、これにより、気泡の発生を防止して十分に安定したレーザーアブレーションを行うことを可能とする。また、本発明においては、レーザーアブレーションの際の雰囲気を不活性ガス又は窒素ガス雰囲気とするため、溶媒１５として燃焼性のものも安全に用いることが可能である。なお、このような不活性ガスとしては、特に制限されず、アルゴンガス、ヘリウムガス等が挙げられる。

【００２９】

また、このような不活性ガス又は窒素ガス雰囲気においては、圧力を、溶媒１５の室温（２５℃）における蒸気圧の０．１～１０倍（より好ましくは０．５～２倍）の範囲内に制御することが好ましい。このような圧力が前記下限未満では、圧力が低すぎて、レーザーアブレーションを行う際に溶媒１５が沸騰し易くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、溶媒中に雰囲気ガスが多く溶け込み、液相レーザーアブレーション時に溶け込んだガスが気泡として発生する傾向にある。

【００３０】

また、上記第三工程においては、上記不活性ガス又は窒素ガス雰囲気下、ターゲット１６に対してレーザー光Ｌを照射して液相中（溶媒１５中）でレーザーアブレーションを行う。すなわち、先ず、レーザー発振器１０からレーザー光Ｌを出射させた後、そのレーザー光Ｌを光路上に配置された反射板１１により反射させる。次に、前記レーザー光Ｌを、光路上に配置された窓１３Ａを介して密封容器１３内に導入し、集光レンズ１２を通過させた後、窓１４Ａを介して処理容器内に入射させる。次に、処理容器内に入射させた前記レーザー光Ｌを、処理容器内の溶媒１５（液相）中を通過させた後、液相中に保持されたターゲット１６に照射させる。そして、ターゲット１６にレーザー光Ｌが照射されると、ターゲット上にはプラズマが生じ、液相内にターゲット１６の材料からなるナノメートルサイズ（好ましくは数～数十ｎｍ）の粒子が形成され、分散される。なお、本実施形態においては、レーザー光Ｌは、略水平方向から照射される。

【００３１】

このようなレーザー光の照射に際しては、ターゲット１６の同じ位置にレーザー光が繰り返し照射されて穴が開くことがないように、ターゲット駆動装置１８を用いてターゲット１６を駆動させながらレーザー照射することが好ましい。本実施形態においては、ターゲット駆動装置１８としてパルスモータを用いて、ターゲットを回転させながらレーザー

光Ｌを照射する。なお、このようなターゲットの回転数等は、ターゲットの材質やレーザー光Ｌの照射強度等によって適宜変更することができる。また、レーザーアブレーション時の温度条件は特に制限されないが、室温（２５℃）程度を行うことが好ましい。

【００３２】

以上、本発明の液相レーザーアブレーション装置及び液相レーザーアブレーション方法の好適な実施形態について説明したが、本発明の液相レーザーアブレーション装置及び液相レーザーアブレーション方法は上記実施形態に限定されるものではない。

【００３３】

例えば、上記実施形態の液相レーザーアブレーション装置は、密封容器１３内に処理容器１４が収容されたものであるが、本発明の液相レーザーアブレーション装置は、レーザー光を発生させるためのレーザー発振器と、前記レーザー光を導入するための窓を備える密封容器と、前記密封容器内に配置されるターゲットと、前記密封容器に接続された真空引き装置と、前記密封容器に接続された不活性ガス又は窒素ガスを導入するためのガス導入装置とを備えていればよく、処理容器１４は必ずしも別途用いなくてもよい。このように処理容器１４を用いない場合には、密封容器１３に処理容器としての機能を併せ持たせればよく、溶媒を密封容器に直接保持させる以外は、上記実施形態と同様の方法を採用することで、安定したレーザーアブレーションを施すことが可能である。なお、本発明においては、生成したナノ粒子を回収したり、容器に付着した汚れに起因する不純物の混入を十分に防止するという観点からは、上記実施形態のように、密封容器１３内に収容された処理容器１４を更に備えていることが好ましい。また、上記実施形態の液相レーザーアブレーション装置においては、前記装置中に溶媒が保持された状態のものを説明したが、本発明の液相レーザーアブレーション装置においては、溶媒は使用時に注入すればよい。

【００３４】

また、上記実施形態においては、レーザー光Ｌがターゲットに対して略水平方向から照射されるように構成されているが、本発明においては、レーザー光の照射方向は特に制限されず、垂直方向からレーザー光を照射してもよい。本発明においては、真空引きと不活性ガス又は窒素ガスの導入により、レーザー照射時に液相内に気泡が発生することが十分に抑制されるため、レーザー照射の方向に関係なく、十分に安定した条件でのレーザーアブレーションが可能となる。なお、このようなレーザー光の照射方向としては、気泡が発生した場合に、より十分に安定したレーザーアブレーションを行うことが可能となるという観点から、略水平方向からレーザー光を照射することが好ましい。

【実施例】

【００３５】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【００３６】

（実施例１）

上述の図１に示す液相レーザーアブレーション装置を用いて、液相中でレーザーアブレーションを行った。なお、レーザー発振器１０としては、Ｎｄ－ＹＡＧレーザー装置を用い、集光レンズ１２としては、焦点距離１００ｍｍのレンズを用いた。また、密封容器１３としては、株式会社トヨタマックス製の容積１２０００ｃｃの容器を用い、前記容器の側面にレーザー入射窓（直径５０ｍｍ、厚さ５ｍｍの石英板）を接着した。更に、処理容器１４としては、ポリプロピレンで製造した容積１０００ｃｃの容器を用い、前記容器の開放された端面にレーザー入射窓（直径５０ｍｍ、厚さ５ｍｍの石英板）を接着した。また、ターゲット駆動装置１８としてはパルスモータを用い、ターゲット１６としては厚さ３ｍｍ、直径４０ｍｍのＮｉＴｉ合金を用いた。また、このような液相レーザーアブレーション装置においては、処理容器１４の側面に取り付けたパルスモータの軸を接続器（ターゲット支持体１７）によって伸ばしてターゲット１６とパルスモータとを接続し、ターゲット１６を処理容器１４内で回転することが可能な状態とした。また、ターゲット１６は、その一部が溶媒１５内に浸漬されるようにして保持した。また、レーザー照射時にお

いては、前記パルスモータにより、回転速度を１回転／分としてターゲット１６を回転させた。また、不活性ガスとしては、アルゴンガスを用い、溶媒１５としては３５０ｃｃのエタノール（２０℃での蒸気圧４３．９Ｔｏｒｒ）を用いた。

【００３７】

また、レーザーアブレーションに際しては、先ず、密封容器１３内を真空装置１９（真空ポンプ）により、圧力が10^{-3}Ｔｏｒｒになるまで真空引きした後、前記密封容器１３内にアルゴンガスを導入し、密封容器１３内の圧力を４０Ｔｏｒｒに制御した。そして、このようなアルゴンガス雰囲気下において、前記Ｎｄ－ＹＡＧレーザー装置からレーザー光Ｌを出射し、焦点距離１００ｍｍのレンズ（集光レンズ１２）を用いて、前記Ｎｄ－ＹＡＧレーザー装置から発せられたレーザー光に対して２倍の高調波（エネルギー２００ｍＪ／パルス、波長５３２ｎｍ、パルス幅７ｎｓ、繰返し１０Ｈｚ）を有するレーザー光Ｌを、ターゲット１６に対して側面方向（略水平方向）から集光照射した。なお、このようなレーザー光の照射に際しては、集光レンズ１２により、溶媒１５内のターゲット１６上でのレーザー光Ｌの集光サイズが、直径６ｍｍとなるようにした。また、このようなレーザー光Ｌの照射は、６０分間行った。

【００３８】

このような液相レーザーアブレーションの結果、レーザー照射時に、溶媒１５中に発生した気泡の数は、２分から５分の間に１粒程度であり、ほとんど気泡が発生しないことが確認された。また、このような液相レーザーアブレーションにおいては、レーザー照射部に安定してプラズマが発生していることが確認された。更に、レーザー照射後の溶媒１５（エタノール）は薄い紫色に着色していた。そして、この溶媒１５を濃縮したところ、溶媒中に主として数ｎｍの粒子が凝集した数１０ｎｍの粒子が形成されていたことが確認された。

【００３９】

（比較例１）

図２に示す比較のための液相レーザーアブレーション装置を用いて、比較のための液相中でレーザーアブレーションを行った。なお、装置構成は以下の通りである。すなわち、レーザー発振器１０及び集光レンズ１２としては、実施例１と同様のものを用いた。また、処理容器１４としては、容積１０００ｃｃのフラスコを用い、前記フラスコ内に、溶媒１５として６００ｃｃのエタノールを入れた。また、ターゲット１６としては、厚さ３ｍｍ、直径４０ｍｍのＮｉＴｉ合金のターゲットを用い、前記フラスコの底に固定した。また、前記フラスコは回転台３０の上に設置し、回転台３０は、実施例１と同様のターゲット駆動装置１８（パルスモータ）に接続させた。なお、レーザー照射時には、前記フラスコの回転速度が１回転／分となるようにして回転させた。

【００４０】

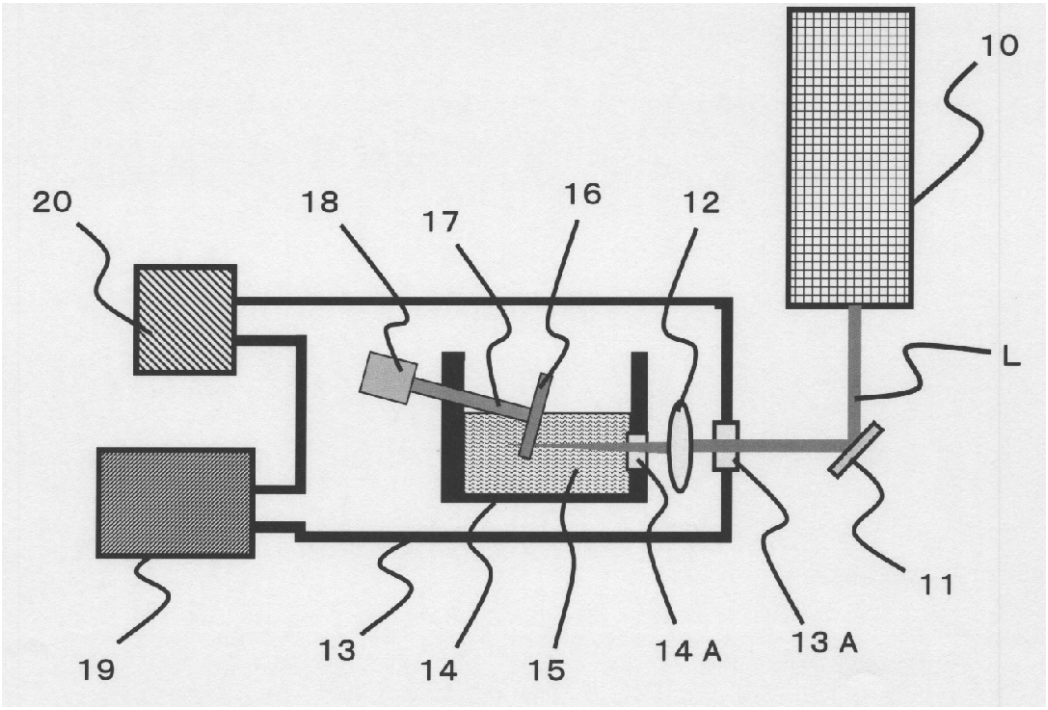
また、レーザーアブレーションに際しては、エタノールがレーザーアブレーション時に引火しないように、フラスコ内のエタノール液面にアルゴンガスを吹きつけた。そして、前記Ｎｄ－ＹＡＧレーザー装置からレーザー光Ｌを出射し、焦点距離１００ｍｍのレンズを用いて、Ｎｄ－ＹＡＧレーザー装置から発せられたレーザー光に対して２倍の高調波（エネルギー２００ｍＪ／パルス、波長５３２ｎｍ、パルス幅７ｎｓ、繰返し１０Ｈｚ）を有するレーザー光を、ターゲットに対して上面方向（略垂直方向）から集光照射した。なお、このようなレーザー光の照射に際しては、集光レンズ１２によりターゲット１６上でのレーザー光Ｌの集光サイズが、直径６ｍｍとなるようにした。また、このようなレーザー光Ｌの照射は、６０分間行った。

【００４１】

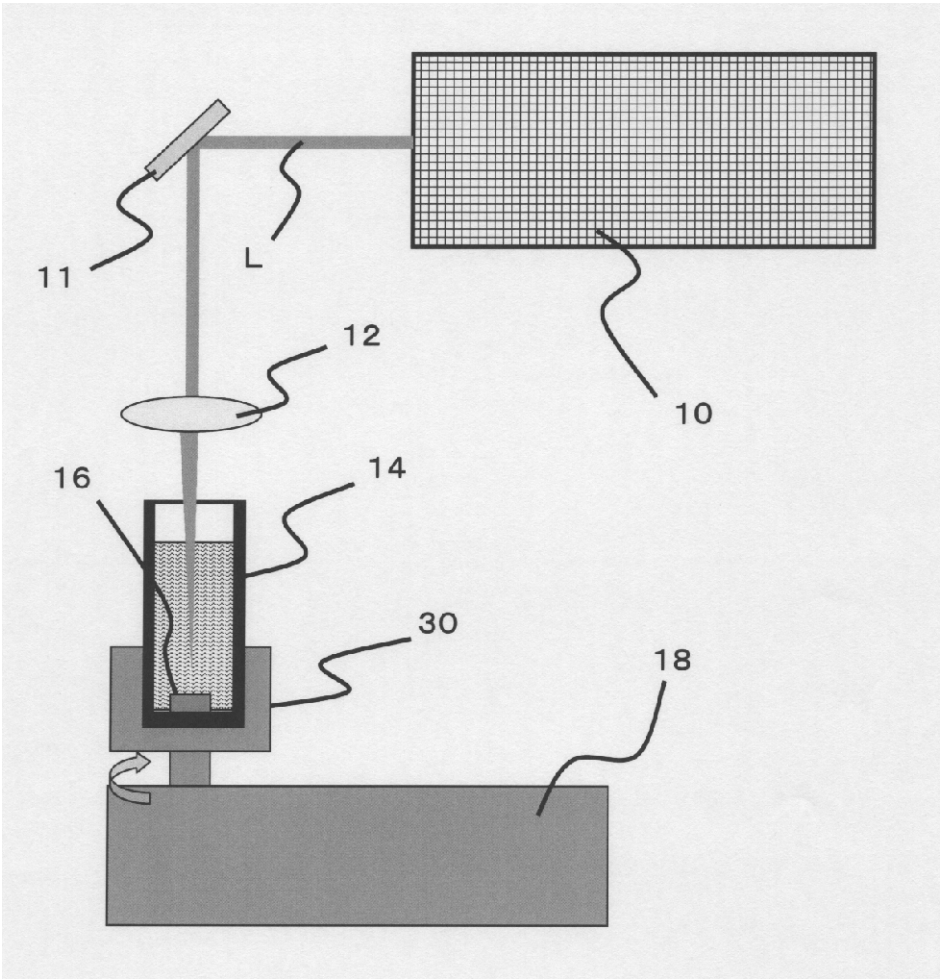
このような液相レーザーアブレーションの結果、レーザー照射時には、溶媒１５中に沸騰したように連続的に気泡が発生することが確認された。また、レーザー光がその気泡を介してターゲットに照射されるため、レーザー光の集光条件が一定でなくなっていた。更に、レーザー照射後のエタノールはほとんど着色しておらず、得られる飛散粒子の量も少ないことが確認された。

【００４２】
（比較例２）
実施例１で用いられた装置を用い、アルゴンガスを導入せずに圧力10^{-3}Ｔｏｒｒの真空条件下でレーザー光Ｌを照射した以外は実施例１と同様にして、比較のための液相レーザーアブレーションを行った。
【００４３】
このような液相レーザーアブレーションの結果、レーザー照射時には大気圧下での場合よりも激しく沸騰したように連続的に気泡が発生し、レーザー照射後のエタノールは全く着色していないことが確認された。このような結果から、真空条件下でのレーザーアブレーションにおいては、溶媒１５（エタノール）中には飛散粒子がほとんど形成されないことが確認された。
【００４４】
（比較例３）
実施例１で用いられた装置を用い、真空引きを行わず、アルゴンガスを導入して密封容器内の気体を全てアルゴンガスと置換し、大気圧（１気圧）下、アルゴンガス雰囲気下でレーザー光Ｌを照射した以外は実施例１と同様にして、比較のための液相レーザーアブレーションを行った。
【００４５】
このような液相レーザーアブレーションの結果、レーザー照射時には連続した（１秒間に数１０個）気泡の発生が確認され、６０分間のレーザーアブレーションでもエタノールの着色は確認されなかった。
【００４６】
このような結果から明らかなように、本発明の液相レーザーアブレーション装置及び本発明の液相レーザーアブレーション方法（実施例１）によれば、安定したレーザー照射条件でアブレーションを行うことができ、ナノメートルサイズの粒子を安定して形成できることが分かった。また、燃焼性の溶媒を用いても安全にレーザーアブレーションが可能であることが確認された。
【産業上の利用可能性】
【００４７】
以上説明したように、本発明によれば、レーザー照射時に液相中に気泡が発生することを十分に防止することができ、安定したレーザー照射条件でアブレーションを行うことを可能とする液相レーザーアブレーション装置及びそれを用いた液相レーザーアブレーション方法を提供することが可能となる。従って、本発明の液相レーザーアブレーション装置及びそれを用いた液相レーザーアブレーション方法は、電子素子、光素子、記録媒体、電池、触媒等に用いるナノメートルサイズの微粒子を製造するための装置及び方法として特に有用である。
【図面の簡単な説明】
【００４８】
【図１】本発明の液相レーザーアブレーション装置の好適な一実施形態の構成を示す概略縦断面図である。
【図２】比較例１で用いた液相レーザーアブレーション装置の構成を示す概略縦断面図である。
【符号の説明】
【００４９】
１０…レーザー発振器、１１…反射板、１２…集光レンズ、１３…密封容器、１３Ａ…窓、１４…処理容器、１４Ａ…窓、１５…溶媒、１６…ターゲット、１７…ターゲット支持体、１８…ターゲット駆動装置、１９…真空引き装置、２０…ガス導入装置、３０…回転台、Ｌ…レーザー光。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００２－３４６７８５（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１２２８４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２３Ｋ ２６／００－２６／４２
Ｂ０１Ｊ １９／１２
Ｈ０１Ｓ ３／００