

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5538432号
(P5538432)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 2 F 9/04 (2006.01)

B 0 2 C 19/18 (2006.01)

B 0 1 J 13/00 (2006.01)

B 2 2 F 9/00 (2006.01)

B 0 1 J 19/00 (2006.01)

B 2 2 F 9/04 Z

B 0 2 C 19/18 B

B 0 1 J 13/00 B

B 2 2 F 9/00 B

B 0 1 J 19/00 N

請求項の数 23 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-547905 (P2011-547905)
 (86) (22) 出願日 平成21年3月19日 (2009.3.19)
 (65) 公表番号 特表2012-516391 (P2012-516391A)
 (43) 公表日 平成24年7月19日 (2012.7.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/037643
 (87) 国際公開番号 W02010/087869
 (87) 国際公開日 平成22年8月5日 (2010.8.5)
 審査請求日 平成23年9月26日 (2011.9.26)
 (31) 優先権主張番号 12/320,617
 (32) 優先日 平成21年1月30日 (2009.1.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 593185670
 イムラ アメリカ インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ミシガン州48105
 アンアーバー ウッドリッジ・アベニュー
 1044
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (74) 代理人 100111235
 弁理士 原 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体中における高繰返率の超短パルスレーザアブレーションによるナノ粒子の生成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナノ粒子コロイドを生成する方法において、

超短パルスレーザビームを100kHzより大きいパルス繰返率で発生し、各パルスレーザビームは10μJより小さいパルスエネルギーと最大で10ピコ秒(p s)のパルス幅を有し、

ターゲット材料の変性から生じる金属又は金属合金ナノ粒子を生成するための原料物質であり、上記パルスレーザビームの波長では光を伝播する液体中に配置されたターゲットを、該パルスレーザビームによって照射し、前記液体はいずれの安定化化学物質も実質的に含むことはなく、

少なくとも前記パルスレーザビームの運動によって上記パルスレーザビームと該ターゲット間の相対運動を提供し、ナノ粒子における熱の蓄積を軽減し、前記パルス繰返率で前記液体中に形成されたナノ粒子コロイドからの散乱と吸収によりレーザパルスを実質的に妨げないようにし、

100kHzより大きい前記パルス繰返率においてナノ粒子によって支配される粒度分布は前記レーザパルスにおける粒子の細分化から生じ、高い安定性を有するナノ粒子コロイドは、前記液体が安定化化学物質を実質的に含まないことにかかわらず、前記発生、照射及び提供のステップにより生成される方法。

【請求項2】

上記ターゲットは、金、銀又は銅を含む請求項1記載の方法。

【請求項 3】

上記ターゲットは、金、銀及び銅の二元及び三元合金を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

上記ターゲットは、貴金属を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記貴金属は、プラチナ、パラジウム、プラチナ又はパラジウムを含む合金、又はこれらの組み合わせを含む請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

上記液体は、イオン除去水を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

上記イオン除去水は、 0.05 M cm より大きい抵抗を有する請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

上記液体の流れは、上記ターゲットの表面に亘る液体の移動を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

上記液体の容器に導入する上記液体の流速は、 10 ml/s より大きい請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

上記液体の流れは、振動ステージによって起こされる請求項 8 記載の方法。

【請求項 11】

上記振動ステージは、 1 Hz より大きい周波数で動作され、 1 mm より大きい振幅を有することを含ま請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

上記パルスレーザビームの相対運動を起こすことは、該パルスレーザビームを振動ミラーによって導くことを含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

上記振動ミラーは、 10 Hz より大きい周波数で動作され、 0.1 mrad より大きい角度振幅を有することを含ま請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

上記振動ミラーは、焦点が 0.1 m/s より大きい速度で移動するように、上記パルスレーザビームの移動を上記ターゲット上で導く請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

上記パルスレーザビームは、上記液体中を伝播し、上記照射は、該パルスレーザビームを上記ターゲットの表面に集中させることを含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 16】

上記相対運動を起こすことは、上記パルスレーザビームを上記ターゲットに対してラスタ走査することを含ま請求項 1 記載の方法。

【請求項 17】

前記ラスタ装置は、振動ミラー、圧電駆動ミラー又はガルバノミラーによるものである請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

上記液体の流れは、上記ターゲットの周りの領域を冷却し、上記ナノ粒子を、該ターゲット領域から離し、回収位置に向けて輸送する請求項 1 記載の方法。

【請求項 19】

上記コロイドは、少なくとも 1 週間は凝集に対して安定である請求項 1 記載の方法。

【請求項 20】

上記コロイドは、少なくとも2 ヶ月間は凝集に対して安定である請求項 1 記載の方法。

【請求項 21】

上記パルスレーザビームのパルス幅は、 $0.1\text{ ps} \sim 10\text{ ps}$ の範囲にある請求項 1 記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 2 2】

パルスエネルギーは、 $1\ \mu\text{J} \sim 10\ \mu\text{J}$ の範囲にある請求項 1 記載の方法。

【請求項 2 3】

各パルスのパルス幅は $1\ \text{ps}$ より小さい請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この出願は、2007年3月2日に出願された米国特許出願番号第11/712,924号、現在は米国特許出願公開番号2008/000652として公開されている発明の名称「ナノ粒子を生成及び蒸着する方法」に関連する。米国特許出願番号第11/712,924号は、その全体の引用により、この出願に援用される。また、この出願は、2008年10月20日に提出された米国特許出願番号第12/254,076号、発明の名称「薄膜を製造する方法」に関連し、米国特許出願番号第12/254,076号は、その全体の引用により、この出願に援用される。

10

【0002】

本発明は、パルスレーザアブレーション及びナノ粒子の生成に関する。

【背景技術】

【0003】

以下の明細書の一部において、様々な特許文献及び非特許文献について言及する。これらの引用文献は、特許文献及び非特許文献として、「発明の詳細な説明」と表題が付けられた節の結論近くに一覧を記載する。

20

【0004】

金属ナノ粒子を生成する方法は、主に、化学的方法と物理的方法との2つに分類される。全ての化学的方法は、原料化合物を減らし、凝集に対してコロイドを安定化させるために、錯体化学物質を含んでいる。金ナノ粒子を一例とすると、従来の化学方法のうちの1つ[文献1]では、液体、例えば水の中の塩化金酸を低減するための還元剤として、クエン酸ナトリウムを用いている。また、ナトリウムイオンは、界面活性剤として作用し、金ナノ粒子が凝集するのを防止する。他の従来の化学プロセス[文献2]では、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムが用いられ、安定化剤として臭化テトラオクチルアンモニウムが用いられている。これらの方法で生成されたナノ粒子コロイドは、明らかに、金属及び液体に加えて、多くの化学成分を含むことになる。多くの応用において、これらの更なる化学成分は、生産効率に悪い影響を及ぼすことになる。例えば、生医学的応用及びセンサへの応用においては、生産工程に加えられる界面活性剤を安定化させることにより、意図した応用に対して金ナノ粒子を機能化する界面活性剤の分子に結合する金ナノ粒子の能力を、低減することができる。また、触媒応用においては、ナノ粒子の触媒活性は、化学安定剤によって低減されることができ、化学安定剤は、ナノ粒子の反応に曝される有効表面積を減らす。

30

【0005】

金属ナノ粒子を生成する物理的方法のうちの1つは、液体中でのパルスレーザアブレーションである[文献3~6]。このプロセスでは、パルスレーザビームを、液体に沈められたターゲットの表面に集中する。剥離された物質は、液体中で再核生成して、ナノ粒子を形成する。これは、実際に非常に簡単であり、経済的な方法である。しかしながら、ナノ粒子の凝集を防止するという同じ理由から、安定化化学物質を、アブレーションプロセス中に液体に加えなくてはならない[文献6]。

40

【0006】

化学的に純粋なくすなわち、安定化のための化学物質、例えばポリマー、界面活性剤、リガンド等を含まない)金属ナノ粒子コロイドを得るための多くの試みがなされてきている。例えば二段階のフェムト秒レーザアブレーション方法[文献5]では、まず、チタンサファイヤレーザを用い、水中において金ターゲットを剥離して、コロイドを生成する。そして、コロイドを、同じチタンサファイヤレーザによって、最大2時間に亘る長い時間

50

照射する。水中での強力な超短レーザーパルスによって誘発される白色光超連続体は、大きな粒子をナノ粒子に分解することができ、凝集を防止すると考えられている。

【 0 0 0 7 】

フォトンクスの応用における他の問題は、主に金ナノ粒子によって、調整可能なプラズモン共振周波数を得ることにある。1つの提案された方法は、金ナノ粒子の大きさを変えることであるが、共鳴周波数のシフト量が限られている。別な方法は、合金ナノ粒子を形成することである。合金の組成を調整することによって、他の物理的性質、例えばプラズモン共鳴波長をそれに応じて調整できることが、期待されている。再び、粒子凝集を防止する問題は、合金ナノ粒子を生成する化学的方法と物理的方法の両方で取り組まなければならない。

10

【 0 0 0 8 】

レーザーアブレーションに基づく物理的方法は、一定の生産率を必要とするであろう。レーザーパワー及びパルスの繰返率は、生産速度を制限する要素である。各レーザーショットで除去される物質の量が、レーザー波長におけるターゲット材料の吸収長によって制限されるので、パルスの繰返率は、特に重要である。標準の固体パルスレーザー、例えばネオジウム YAG レーザ及びチタンサファイヤレーザーは、非常に高いパルスエネルギー、すなわち mJ ~ J の範囲のエネルギーを有するが、パルスの繰返率は、10 Hz ~ 1 kHz の範囲に限られている。[文献 8] において紹介されている二段階のフェムト秒レーザーアブレーション方法では、2 段階目の照射時間が長いので、生産率が更に制限される。

【 0 0 0 9 】

20

この明細書で用いているように、安定コロイドは、生成の後、長い期間は凝集しないナノ粒子を有するコロイドを指す。このような長い期間は、少なくとも 1 週間、好ましくは、1 ヶ月より大きい。一例として、金コロイドの赤色は、少なくとも 1 ヶ月間保たれ、金コロイドは、光吸収分光法によって測定することができる。

【 0 0 1 0 】

この明細書で用いているように、化学的に純粋なコロイドは、液体とナノ粒子だけを含むコロイドを指す。このような化学的に純粋なコロイドは、ナノ粒子間の凝集を防止する更なる化学物質を必要とせず、凝集に対してコロイドを安定化するためのこのような化学物質を必要としない。一例として、化学的に純粋な金水コロイドは、水と金ナノ粒子だけを含み、安定化剤、例えばポリマー、界面活性剤、リガンド又は同様な物質を殆ど含んでいない。

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

凝集を防止し、あらゆる安定化剤の必要性を排除し、高速のスループットが得られる金属又は金属合金ナノ粒子の生成の進歩が、望まれている。

【 0 0 1 2 】

金属及び金属合金ナノ粒子の生成に関する幾つかの問題は、様々な実施の形態で解決される。これらの問題には、以下に限定されないが、コロイド安定性、コロイド純度、可変プラズモン共鳴、及び生産率が含まれる。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

少なくとも 1 つの実施の形態は、液体中における超短パルスレーザーアブレーションによって、ナノ粒子、例えば金属又は金属合金ナノ粒子を生成する物理的方法を提供する。

【 0 0 1 4 】

少なくとも 1 つの実施の形態は、ナノ粒子コロイドを生成する方法を含む。この方法は、パルスレーザービームをある繰返率で発生することを含む。パルスレーザービームの波長では実質的に透明である液体中に配置されたターゲットを、パルスレーザービームによって照射する。ターゲットは、金属又は金属合金ナノ粒子を生成するための原料物質を含む。この方法は、液体の流れと、パルスレーザービームとターゲット間の相対運動との一方又は両

50

方を起こすことを含む。

【 0 0 1 5 】

少なくとも 1 つの実施の形態は、上述の方法を実行するシステムを含む。

【 0 0 1 6 】

少なくとも 1 つの実施の形態は、長い期間、例えば少なくとも 1 週間は凝集しないコロイドを有する生成物を提供する。コロイドは、安定化化学物質を含んでいない。

【 0 0 1 7 】

少なくとも 1 つの実施の形態は、コロイドから収集された金属又は金属合金ナノ粒子を有する生成物を提供する。コロイドは、長い期間、例えば少なくとも 1 週間は凝集しない。コロイドは、安定化化学物質を含んでいない。

10

【 0 0 1 8 】

様々な実施の形態において、

繰返率は、約 $10\text{ kHz} \sim 100\text{ MHz}$ の範囲にあり、好ましくは、約 $100\text{ kHz} \sim 10\text{ MHz}$ の範囲にある。

パルス幅は、約 $10\text{ fs} \sim 200\text{ ps}$ の範囲にあり、好ましくは、約 $0.1\text{ ps} \sim 10\text{ ps}$ 間にある。

パルスエネルギーは、約 $100\text{ nJ} \sim 1\text{ mJ}$ の範囲にあり、好ましくは、約 $1\text{ }\mu\text{J} \sim 10\text{ }\mu\text{J}$ の範囲にある。

ターゲットは、金、銀又は銅を含む。

ターゲットは、金、銀及び銅の二元及び三元合金を含む。

20

ターゲットは、貴金属からなり、貴金属は、プラチナ、パラジウム、又はプラチナ又はパラジウムを含有した合金としてもよい。

液体は、イオン除去水を含む。

イオン除去水は、 0.05 M より大きい抵抗を有していてもよい。

液体の流れは、ターゲットの表面に亘る液体の移動を含む。

液体の流速は、 10 ml/s より大きくてもよい。

液体の流れは、振動ステージによって起こされてもよい。

振動ステージは、約 1 Hz より大きい周波数と、約 1 mm より大きい振幅とを有する振動を起こしてもよい。

パルスレーザービームの相対運動は、振動ミラーによって導かれてもよい。

30

振動ミラーは、約 10 Hz より大きい周波数で動作してもよく、約 0.1 mrad より大きい角度振幅を有する。

振動ミラーは、焦点が好ましくは約 0.1 m/s より大きい速度で移動するように、レーザービームの移動をターゲット上で導いてもよい。

ナノ粒子コロイドは、ナノ粒子の生成の後、少なくとも 1 週間は凝集せず、安定化化学物質を含んでいない。

繰返率は、少なくとも数 kHz であってもよく、1 つの固体パルスレーザー発生源によって得られる生産率と比較して、生産率が改善されるほど、十分に高くてもよい。

パルスレーザービームは、液体内を伝播し、照射は、パルスレーザービームをターゲットの表面に集中させることを含む。

40

相対運動を起こすことは、パルスレーザービームをターゲットに対してラスタ走査することを含む。

液体の流れは、ターゲットの周りの領域を冷却し、ナノ粒子を、ターゲット領域から離し、回収位置に向けて輸送する。

少なくとも 2 つのパルスビームは、約 $10\text{ }\mu\text{s}$ より小さい時間的分離を有していてもよい。

コロイドは、少なくとも 1 週間は安定である。

コロイドは、少なくとも約 2 ヶ月間は安定である。

コロイドは、吸収スペクトル情報によって特性が決定されてもよい。

コロイドは、液体と、ナノ粒子とから構成してもよく、ナノ粒子は、金属と金属合金の

50

うちの少なくとも1つを含有してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】液体中でナノ粒子を生成するレーザに基づくシステムを示す概略図である。

【図2】1ヵ月離れて測定された金ナノ粒子水コロイドの波長対吸収（吸収スペクトル）をプロットしたグラフである。2本の曲線は、共鳴ピークの近傍では略等しく、コロイドの高い安定性を示している。

【図3】液体中の2つの小粒子間で相互作用するポテンシャルをプロットした概略図である。3(a)：実線の曲線は、粒子間の引力ポテンシャルを示す。破線の曲線は、例えばクーロン反発力に起因した起こり得る反発ポテンシャルを示す。3(B)：引力ポテンシャルと反発ポテンシャルを合計することにより、特定の距離(x_0)において反発ポテンシャル障壁が形成され、反発ポテンシャル障壁は、2つの粒子間の最近接距離を増加させることができる。

【図4】透過型電子顕微鏡(TEM)の標本グリッドで一滴のコロイドを乾燥させることによって採取された金ナノ粒子のTEM画像である。

【図5】波長対吸収をプロットした図であり、銀、金及び銅のナノ粒子水コロイドの吸収スペクトルを示している。

【図6】波長対吸収をプロットした図であり、0%（すなわち、純粋なAg）、30%、45%、80%、100%（すなわち、純粋なAu）の5つのAu含有量を有するAuAg合金ナノ粒子水コロイドの吸収スペクトルを示している。

【図7】一連の合金ナノ粒子水コロイドの画像を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

図1は、液体中でナノ粒子を生成するレーザに基づくシステムの一部を示す概略図である。一実施の形態において、レーザビーム1は、超短レーザパルス発生源（図示せず）から入射され、レンズ2によって集束され、ビームを高速に動かす機構、例えば振動ミラー3によってターゲット4に導かれる。ターゲット4は、容器6に収容された液体5の液面下数mmに沈められており、好ましくは、1cm未満に沈められている。容器6は、運動ステージ7、例えば並進ステージ上に置かれている。ナノ粒子8が離れて運ばれ、他の場所に収集できるように、液体の流れが、容器6全体に亘って導入されている。また、液体の流れは、レーザ焦点体積を冷却する。液体5は、好ましくは、1M cmより大きい抵抗率を有するイオン除去水である。幾つかの実施の形態においては、液体5は、蒸留水又は他の適切な液体であってもよい。コントローラ（図示せず）は、超短パルスビーム発生源、移動装置及び/又は循環装置に動作可能に接続されている。コントローラが、ビームの送出、液体の流れ及び動作を調整する。また、コントローラは、遠隔地からプログラムするために、システムコンピュータ、ユーザインタフェース、通信機器及び/又は他の標準的な機器に接続されていてもよい。

【0021】

ナノ粒子生成のためのレーザは、約1.03 μm の波長と（数mmの水の層のこの波長における吸収は無視できる）、約1 μJ ~ 20 μJ の範囲の、好ましくは、約10 μJ より小さいパルスエネルギーとを有していてもよい。ナノ粒子の形成に著しい影響を及ぼすことなく、約500 fs、最高約10 psのパルス幅を用いてもよい。パルスの繰返率は、約100 kHz ~ 5 MHzの範囲としてもよい。好ましいレーザ装置については、更に後述する。高繰返率による蓄熱を避けるために、水流とビーム運動又はその両方を用いてもよい。

【0022】

一例として、振動ミラー3は、ターゲット4の表面上においてレーザビームが高速でラスタ走査又は他の運動をするように構成されている。幾つかの実施の形態において、ミラーの振動周波数は、好ましくは、10 Hzより大きく、角度振幅は、好ましくは、1 mradより大きい。ターゲット表面上のラスタ走査速度は、0.01 m/sより大きいもの

10

20

30

40

50

が得られる。このようなミラーは、圧電駆動ミラー、ガルバノミラー又はビーム運動に適した他の装置とすることができる。

【0023】

循環装置によって容器6に導入できる水流は、好ましくは、 10 ml/s より大きい流速を有する。循環装置が利用可能でないとき、また、横振動運動を導入することによって、アブレーションスポットに亘って局所的に水流を起こすことができる。例えば、図1に示すように、運動ステージ7は、レーザビームに対して直交する方向に移動してもよい。運動ステージ7は、好ましくは、数Hzの振動周波数と、数mmの振幅とを有する。

【0024】

様々な実施の形態において、安定した化学的に純粋なコロイドは、レーザパラメータと液体の流れとの両方を制御することによって生成される。レーザパラメータは、パルス幅と、パルスエネルギーと、パルスの繰返率と、ビーム運動とを含む。

【0025】

超短パルス幅が好ましい。多くのレーザ加工用途では、例えば数ps～数百fsの範囲の超短パルス幅は、ピーク電力が非常に高く、かつ熱影響の範囲が狭いため、アブレーション効率を高める。

【0026】

ナノ粒子生成の用途において、特に、発明者によって共同執筆された幾つかの前の研究では[文献7、8]、アブレーション閾値に近い低パルスエネルギー(より正確には低流量)が、ナノ粒子生成には優れていることが判明している。剥離された材料は、主にナノ粒子の形で、狭い粒度分布で存在する。また、米国特許出願番号第2008/0006524号は、これらの研究に基づいて、真空及び雰囲気ガス中でナノ粒子を生成する方法を教示している。

【0027】

好ましくは、少なくとも3つの理由で、高いパルス繰返率、例えば少なくとも約10kHz、より好ましくは少なくとも約100kHzを用いる。第1の理由は、高繰返率パルスレーザアブレーションにおけるマルチパルス効果である。10μs未満(すなわち、100kHzより大きい高繰返率)のパルス間隔によって、剥離された材料は、レーザ焦点体積から離れて浮遊する前に、複数回のレーザショットを受けて、非常に帯電されることになる。発明者は、安定したナノ粒子コロイドを、更なる安定化化学物質を添加することなく、このような高繰返率で生成することができるということを発見した。第2の理由は、マルチパルスによるアブレーションと同時に、大粒子の細分化を起こすことができ、結果として、ナノ粒子によって支配される粒度分布となる。第3の理由は、高繰返率から得られる高い生産率である。

【0028】

また、発明者は、アブレーション中におけるレーザビームの高速ラスタ走査が、高繰返率動作に有利であるということを発見した。例えば、レーザビームのこのような高速ラスタ走査がないと、先のレーザパルスによって生成されたナノ粒子の流れは、最終的には、散乱及び吸収によって、次のレーザパルスを妨げることになる。より重要なことに、高繰返率による水の蓄積された加熱は、また、ナノ粒子の凝集を誘発することができる。

【0029】

レーザパラメータに加えて、発明者は、液体の運動が、また、安定したナノ粒子を生成するのに有用であることを発見した。水中におけるナノ粒子の分散した浮遊は、基本的には、準安定状態(すなわち、熱力学的な安定状態ではなく、動力学的な安定状態)である。生成中に液体を流すことは、凝集の速度障壁に打ち勝つナノ粒子の熱運動を軽減するのに有用である。さらに、レーザビームの高速ラスタ走査は、また、ナノ粒子の熱運動を軽減するのに有利である。

【0030】

幾つかの実施の形態において、ナノ粒子に様々なプラスモン共鳴波長を供給する。これは、金属合金ターゲットを用いて達成することができる。以前の研究[文献8]は、二元

10

20

30

40

50

合金、例えばNiFeに対するアブレーション閾値に近い低流束量アブレーションが、元の合金ターゲットと同じ合金組成を有するナノ粒子を生成することを示している。これらの研究に基づいて、様々な実施の形態は、二元合金ターゲットを用い、様々なプラズモン共鳴周波数に基づく様々な組成の合金ナノ粒子を生成する方法を提供する。

【0031】

後に続く実施例において、IB族元素Au、Ag、Cu及びそれらの合金は、実証の実施例として用いられる。しかしながら、実施例は非限定的であり、様々な実施の形態では、他の金属及び金属合金を利用してもよい。例えば、貴金属を利用してもよい。このような金属は、プラチナ、パラジウム、及びプラチナ又はパラジウムを含有した合金を含むが、これらには限定されるものではない。適切な金属又は金属合金ターゲットは、超短パルスによって変性される。最も好ましくは、ターゲット材料は、液体に反応せず、レーザ処理中に水又は他の液体によって酸化しない。当業者には明らかなように、アブレーション閾値及び他の金属を剥離する他のレーザパラメータは、ここで検討するAuとは、ある程度異なり、これらの金属又はその金属合金のコロイドは、本発明の範囲内である。

【0032】

図2は、上述した高繰返率の超短パルスレーザアブレーションによって生成された金ナノ粒子コロイドの吸収スペクトルと、安定度を判定するために1ヵ月後に測定された吸収スペクトルとの2つの吸収スペクトルを示している。2つの吸収スペクトルは、共鳴ピークの近傍では略等しく、コロイドの高い安定性を示している。実際、発明者は、また、凝集することなく、約8ヵ月の長い期間に亘って安定した金ナノ粒子コロイドを生成した。

【0033】

実施の形態の実行には、その中の有効なメカニズムを理解することは必要でないが、凝集に対する金ナノ粒子コロイドの安定性を調べた。金ナノ粒子水コロイドに、1MのNaCl水溶液を数滴意図的に加えることによって、簡易検査を実行した。当初は赤色であった金ナノ粒子コロイドは、NaCl水溶液を加えると、即座に黒紫色になった。黒紫色は、1時間未満で消え、金ナノ粒子コロイドは、色がない透明となり、容器の底に可視沈殿物が沈んだ。この簡易検査は、金ナノ粒子が帯電していることを示唆しており、加えた Na^+ 及び Cl^- イオンは、クーロン反発力をシールドして、ナノ粒子の凝集を起こした。

【0034】

図3は、以下の2つの場合における相互作用ポテンシャル W を、液体中の2つの小粒子間の距離 x の関数として概略的に示している。図3(a)の実線の曲線は、水中における金粒子の場合における引力ポテンシャルを示し、引力ポテンシャルは、(i)金ナノ粒子間の引力ファンデルワールス力と、(ii)金表面と水間の疎水性相互作用とに起因している可能性があり、それは、界面エネルギーを減らすために、粒子の凝集を好む。粒子が帯電している場合、破線の曲線によって示すクーロン反発力が、粒子間に存在する。2つの反対のポテンシャルの合計を、図3(b)に示し、特定の距離 x_0 の近傍の正の(すなわち、反発)ポテンシャル障壁が、粒子の凝集を防止することに役立つことになる。

【0035】

ナノ粒子の荷電は、高繰返率パルスレーザアブレーションにおけるマルチパルス効果の結果として生じている可能性がある。通常、各シングルレーザショットは、十分に強いときは、イオン、電子、中性及び粒子の混合物(多くの場合、「ブルーム」として称される)を生成することになる。このような混合物は、レーザ強度がアブレーション閾値より大きいときに、生成されるのであろう。しかしながら、シングルレーザショットによって生成されるブルームでは、電荷は、主に蒸気部分に存在し、固体部分、特にナノ粒子は、大部分中性として残っている。10 μs 未満のパルス間隔で高繰返率レーザを用いるとき、固体部分、特にブルームのナノ粒子は、焦点体積から離れて流動する前に、複数のレーザショットを受けることになる。粒子が強いレーザ電場によって荷電されるのは、この時間中である。

【0036】

このようなコロイドにおいて、粒子は、凝集に対して分散された準安定状態にとどまる

10

20

30

40

50

。図3(b)に示すように、粒子が、障壁の高さよりも高い kT に対応した十分な熱エネルギーを獲得したとき、粒子は、引力トラップ及び凝集を始めることになる。このメカニズムは、図3(b)に破線の横線によって示され、長いパルス幅及び高いパルスエネルギーを用いたとき、水中でのパルスレーザアブレーションによって生成された金属ナノ粒子がなぜ凝集する傾向にあるかについて、部分的に説明することができる。例えば、水の分解閾値は、約 $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ であり、 1 ns のパルスにおける約 10^4 J/cm^2 の流束量に対応する。水の分解閾値より小さい流束量でさえ、長い時間レーザパルスを照射すると、水は、高温に、その沸点を超えて簡単に加熱することができる。加熱は、アブレーション中に視覚的に観察できる気泡によって、明らかである。したがって、ナノ粒子は、反発ポテンシャル障壁を乗り越えられるように、十分な熱エネルギーを獲得することができる。ナノ粒子は、引力トラップ及び凝集を始める。同じ理由から、高繰返率レーザ、例えば 10 kHz 及びそれより大きいレーザの高速ラスタ走査によって、レーザビームは、水中での蓄熱を減らすことができる。また、水流は、新鮮で冷たい水をレーザの焦点体積に導入するのに役に立つことができる。

【0037】

幾つかの実施の形態において、アブレーションは、比較的低い流束量によって実行される。 1 ps のパルスによる約 10 J/cm^2 の流束量は、過剰であるかもしれない。例えば、このような過剰な流束量は、アブレーション閾値（例えば、殆どの金属に対する 1 ps のパルスによる約 1 J/cm^2 ）の数倍よりも大きい。過剰な流束量によって剥離された材料は、大部分は蒸発し、続いて、蒸気は、液体の静水圧の下で再核生成させられる。換言すると、相進化のパスは、固体バルクから、蒸気、そして、固体粒子である。その結果、ナノ粒子の詰まったネットワークは、核生成することになり、それは、凝集に対する安定性を低下する。

【0038】

真空及び低圧雰囲気ガスにおける超短パルスレーザアブレーションの数少ない以前の研究[文献7]において、アブレーション閾値に近い低レーザ流束量、通常は、大部分の金属に対する約 3 J/cm^2 未満で剥離された材料は、外部から印加された高い圧力によって核生成させられることなく、ナノ粒子の集合として機械的に存在することが分かった。この観察は、臨界点相爆発に基づいて後で説明され[文献9]、そこで、固体バルクは、材料臨界点の近くでナノ粒子に粉碎する。相進化のパスが固体バルクから固体ナノ粒子までであるという点で、このメカニズムは、ナノ粒子生成の用途に対する好ましい低流束量を部分的に説明することができる。

【0039】

一例として、様々な金属又は金属合金ナノ粒子を生成する実施の形態において、パルス強度は、約 $10^{11} \sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$ の範囲にあってもよく、好ましくは、約 $10^{12} \sim$ 最低 10^{13} W/cm^2 であってもよく、最も好ましくは、約 $0.5 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ であってもよい。さらに、上述の流束量の値によって、表面の $0.01 \sim 1 \text{ m/s}$ の速度を有するラスタ走査の動作及び少なくとも約 10 ml/sec の液体の流れは、適切である。一例として、 1 ps のパルスによる最少の流束量は、約 0.1 J/cm^2 であってもよい。

【0040】

図4は、金ナノ粒子コロイドの透過型電子顕微鏡(TEM)画像である。標本は、TEMの標本グリッド上で1滴のコロイドを乾燥させることによって得られる。個体群が $4 \sim 5 \text{ nm}$ のナノ粒子によって占められ、約 $30 \sim 50 \text{ nm}$ の直径を有するより大きなナノ粒子と区別されることが、観察される。この双峰粒子径分布は、他の材料、例えば真空中におけるNiの超短パルスレーザアブレーションによって生成されたナノ粒子上で観察されたものと一致している[文献7]。粒子径分布は、例えば、ガウシアンビームプロファイルの代わりに、平らな横ビームプロファイルを使用することによって改善することができる。しかしながら、多くの用途に対して、双峰径分布は、能力に影響を及ぼす。

【0041】

低流束量のための低生産率を補償するために、また、高繰返率レーザが好ましい。これは、高繰返率の発生源、例えば約 $0.1 \mu s$ 未満の時間的分離を有する少なくとも2つのパルスが発生する発生源を用いるもう一つの理由である。

【0042】

本出願の譲受人であるイムラアメリカインクは、幾つかのファイバに基づくチャープパルス増幅装置を開示している。例えば、このような装置は、 $100 kHz$ から $1 MHz$ を超える高繰返率で、且つ $500 fs$ ~ 数 ps の超短パルス幅で、 $10 W$ より大きい平均電力を出力する。一例として、ファイバに基づくチャープパルス増幅装置 (FCPA) は、様々な実施の形態に用いることができる。イムラアメリカインクから入手可能な市販の D1000 は、 μJ のパルスを、 $100 kHz$ ~ $5 MHz$ の範囲で調節可能な繰返率で、かつ $1 W$ の平均電力で出力する。出力パルス幅は、 $1 ps$ 未満である。これらのレーザは、特に、現用途に適している。標準的な固体レーザの $10 Hz$ ~ $1 kHz$ の典型的な繰返率と比較して、ファイバに基づく装置は、生産率を1桁改善することができる。 $200 kHz$ の繰返率、1パルス当たり $10 \mu J$ のパルスエネルギー ($2 W$ の平均電力) 及び $500 fs$ のパルス幅によって、 $1 cm$ 当たり1の光学密度 (O.D.) を有する金ナノ粒子の $20 ml$ のコロイドは、30分で生成することができる。これは、報告されたレーザアブレーションに基づく方法、例えば文献6の方法よりも非常に高速度である。 $10 W$ の典型的な平均電力及びスプリットビームによって、生産速度を、5倍に高めることができる。

【0043】

また、ここで開示する方法は、銀及び銅に適用してもよい。図5は、IB族の全ての3つの元素のナノ粒子の吸収スペクトルを示し、全部、識別されたプラスモン共鳴ピークを示している。

【0044】

様々な実施の形態の他の側面は、様々なプラスモン共鳴波長を有する金属合金ナノ粒子コロイドを提供することである。真空中におけるNiFe合金の超短パルスレーザアブレーションの以前の研究[文献8]において、アブレーション閾値の近い低流束量によって生成されるナノ粒子は、元の合金ターゲットと同じ合金組成を有するということが発見された。また、これも、その臨界点の近くでの固体バルクのナノ粒子への粉碎として理解され、その間は、合金相分離は妨げられる。この発見を水中におけるアブレーションに適用して、IB族金属の合金ナノ粒子のコロイドが、様々な合金組成で、及び様々なプラスモン共鳴波長に基づいて得られる。図6は、Au成分が0% (すなわち純粋なAg) ~ 100% (すなわち、純粋なAu) の間で5段階で変化した一連のAuAg合金コロイドの吸収スペクトルを示している。合金組成によるプラスモン共鳴波長のシフトが見られる。図7は、AuAg及びAuCuを含む、このようなIB族合金ナノ粒子コロイドの幾つかの画像である。様々な色は、異なるプラスモン共鳴波長の結果として生じている。

【0045】

コロイド状のナノ粒子は、ナノ粒子粉末として収集することができ、ナノ粒子ペースト又はナノ粒子インクに凝縮することができ、固体保持体に分散することができ、また、薄膜又は三次元構造体に集合させることができる。コロイド状のナノ粒子のこれらの集合体又は変性体の用途は、これらに限定されないが、伝導性ペースト、インク、触媒、フォトニック結晶、化学センサ及びバイオセンサ、医療品及びライフサイエンス製品、環境に優しい製品、例えば抗菌剤、脱臭剤及び水浄化剤を含む。

【0046】

このように、ここでは、特に、ある実施の形態だけを説明したが、発明の精神と範囲から逸脱することなく、多くの変更を加えることができることは明らかである。さらに、略語は、単に、明細書及び請求の範囲を読みやすくするためだけに用いている。これらの略語が、用いられる大多数の用語を少なくすることを意図するものではなく、発明の請求の範囲を、ここで説明する実施の形態に限定解釈されるべきでないことに注意すべきである。

【表 1】

Patent documents and non-patent literature

1. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold", Discussions of the Faraday Society, Issue 11, 55, 1951.
2. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, "Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system", Journal of the Chemical Society – Chemical Communications, Issue 7, 801, 1994. 10
3. D. Yang, S. Lee, B. Chen, S. Nikumb, "Fabrication of gold nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media", Journal of Laser Micro/Nanoengineering, Vol. 3, 147, 2008. 20

4. S. Barcikowski, A. Hahn, A. V. Kabashin, B. N. Chichkov, "Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water", *Applied Physics A*, Vol. 87, 47, 2007.
5. S. Besner, A. V. Kabashin, M. Meunier, "Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water", *Applied Physics A*, Vol. 88, 269, 2007. 10
6. F. Mafun,, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, "Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant".
7. B. Liu, Z. D. Hu, Y. Che, Y. B. Chen, X. Q. Pan, "Nanoparticle generation in ultrafast pulsed laser ablation of nickel", *Applied Physics Letters*, Vol. **90**, 044103 (2007). 20
8. B. Liu, Z. D. Hu, Y. Che, "Ultrafast sources: ultrafast lasers produce nanoparticles", *Laser Focus World*, Vol. 43, 74 (2007).
9. T. E. Itina, M. E. Povarnitsyn, K. Gouriet, S. Noël, J. Hermann, "Mechanisms of nanoparticle formation by short laser pulses", *Proceedings of SPIE*, Vol. 6458, 64581U-1, (2007). 30

【図 1】

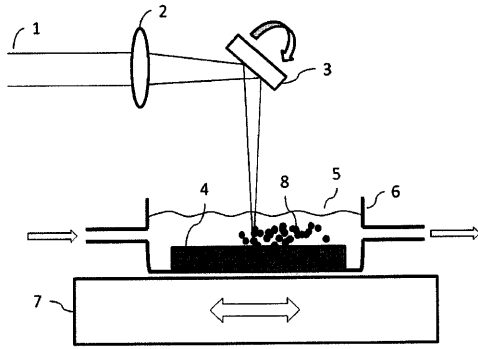


Figure 1

【図 2】

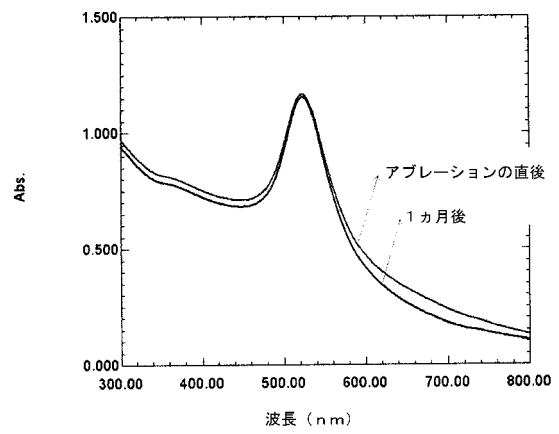


Figure 2

【図 3】

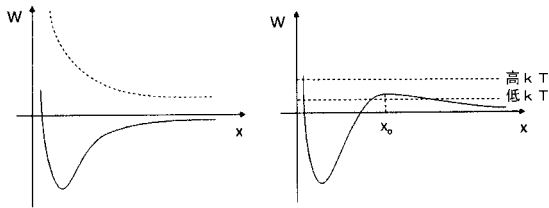


Figure 3(a)

Figure 3(b)

【図 5】

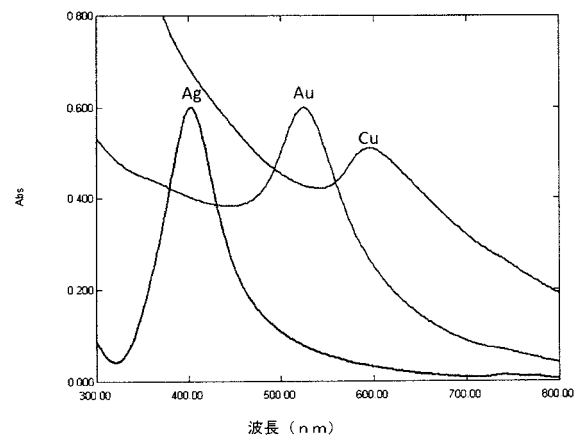


Figure 5

【図 4】

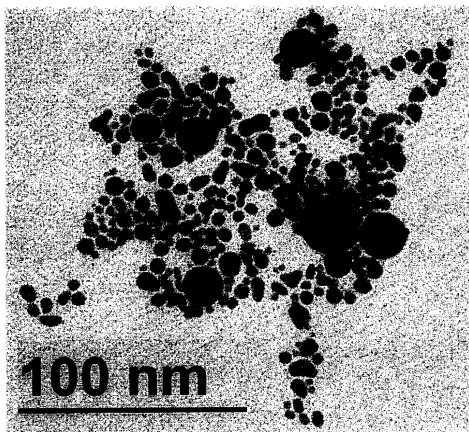


Figure 4

【図 6】

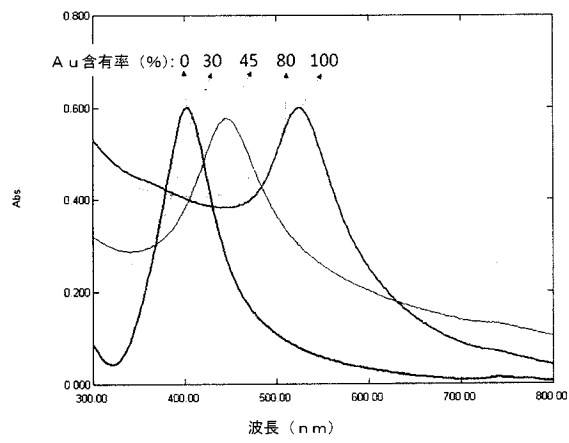
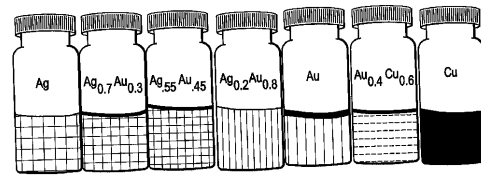


Figure 6

【図 7】

FIG. 7



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 8 2 Y 40/00 (2011.01) B 8 2 Y 40/00

(72)発明者 リュー、 ピン
アメリカ合衆国 4 8 1 0 5 ミシガン州 アン アーバー グリーンブライアー ブールバード
3 5 1 6 ナンバー 4 8 7 ビー

(72)発明者 フー、 ツェンドン
アメリカ合衆国 4 8 1 0 5 ミシガン州 アン アーバー タマラクト コート 2 4 1 2

(72)発明者 村上 真
アメリカ合衆国 4 8 1 0 3 ミシガン州 アン アーバー フィールドクレスト ストリート
1 0 1 アpartment 1 0 3

(72)発明者 チェ、 ヨン
アメリカ合衆国 4 8 1 0 5 ミシガン州 アン アーバー フォックス ハント ドライブ 3
5 3 0

審査官 米田 健志

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 0 1 2 6 5 8 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 6 3 2 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 0 2 4 3 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 8 / 0 0 1 6 5 8 (W O , A 1)
特開 2 0 0 7 - 2 3 9 0 5 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 3 0 6 0 5 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 2 2 F 9 / 0 0 ~ 9 / 3 0