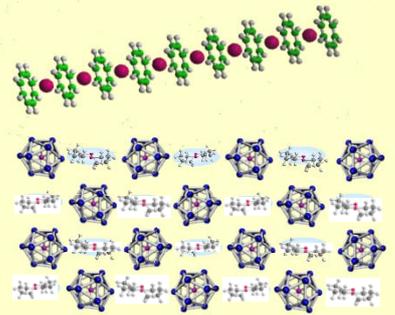


# 作る。ナノクラスタを

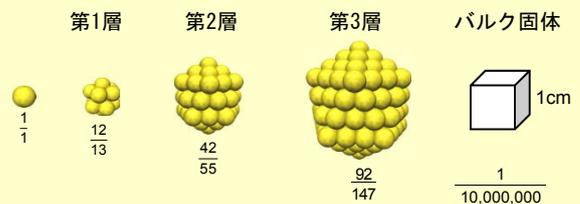


**ナ**ノクラスタとは、数個から数百個の原子・分子が集合した、数ナノメートルサイズの超微粒子（ナノ粒子）のことです。

原子・分子より大きく、バルク（固体や液体）よりも小さいナノクラスタは、そのどちらとも違う特異な性質や機能を有することから、触媒、電子・エネルギー変換デバイス、磁気デバイスなど、幅広い応用が期待されます。

## ナノクラスタの特徴：

■表面原子の割合が高い：正20面体構造の例



■電子構造が離散的（量子的）なので特異的な触媒活性点や磁性が発現します。



$\Delta E$ : エネルギー準位の間隔、 $kT$ : 熱エネルギー

高効率、  
精密に

私たちは、ナノクラスタを精密に作り、その物性を基礎レベルで究明することを通して、新しい応用の創出に挑戦しています。

これらの研究成果は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の支援を受け、株式会社アヤボ及び東芝機械株式会社との共同研究で得られました。



慶応義塾大学 工学部 化学科 物理化学研究室 教授  
基礎科学・基盤工学インスティテュート(KIPAS) 主任研究員  
中嶋 敦

# 高出力マグネトロン・スパッタリング法による金属及び複合ナノクラスターの気相合成

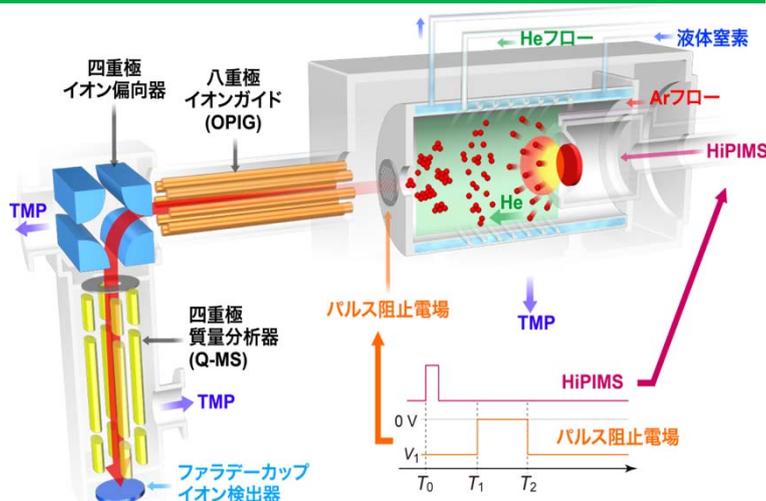
高出力インパルス・マグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 法は、ナノクラスターを気相合成するための有力な手段の一つです。しかし一方では、収量・収率やクラスターサイズを選択性の向上という課題が残されています。私たちは、この課題を解決する新技術を開発しました。

株式会社アヤボとの共同研究成果です。

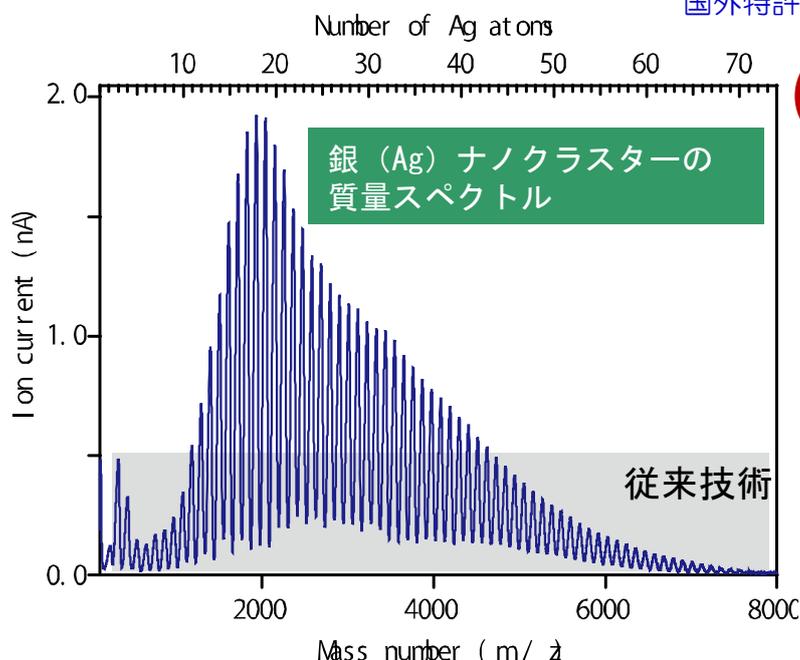
## 新技術のポイント

開発したHiPIMS技術の概念図を右に示します。次の点が特長です：

- 直流スパッタリング・パルス電圧に波形変調をかけると同時にデューティ比を調節する。
- クラスタ成長チャンバーの出口に阻止電極を設け、スパッタリング電圧に遅延同期された電場を印加する。



2014年3月14日 国内特許査定登録 P549139  
国外特許出願中 (米、英、独)



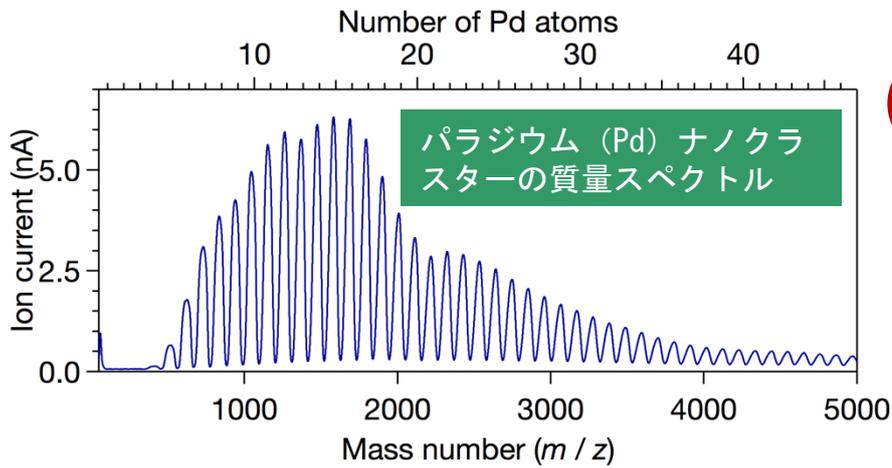
## 収量、質量選択性が

### 飛躍的に向上

左図は、本技術で生成された銀 (Ag) ナノクラスターの質量スペクトルです。収量 (スペクトルの面積に対応)、質量選択性 (イオン電流強度のピーク値、他の質量との比率に対応) のいずれの点からも、クラスター生成・選択性が大幅に向上しています。

## 従来技術との比較

	従来技術	本技術
クラスター生成量 (イオンビーム強度)	100pAオーダー	nAオーダー
クラスターサイズ制御範囲 (m/z)	10 <sup>5</sup> 以上	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>4</sup>
質量選択性	低	高



様々なナノクラスターに適用可能

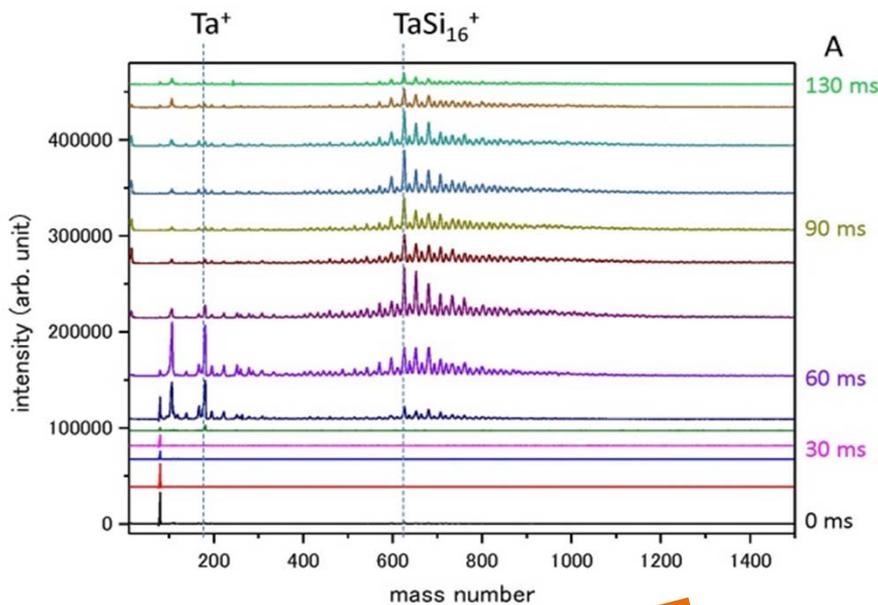
他のナノクラスターも号合成できます。左図に示すのはパラジウム (Pd) の例ですが、生成可能なのはこれに限られません。



球状の金属内包シリコン複合クラスターの生成にも成功

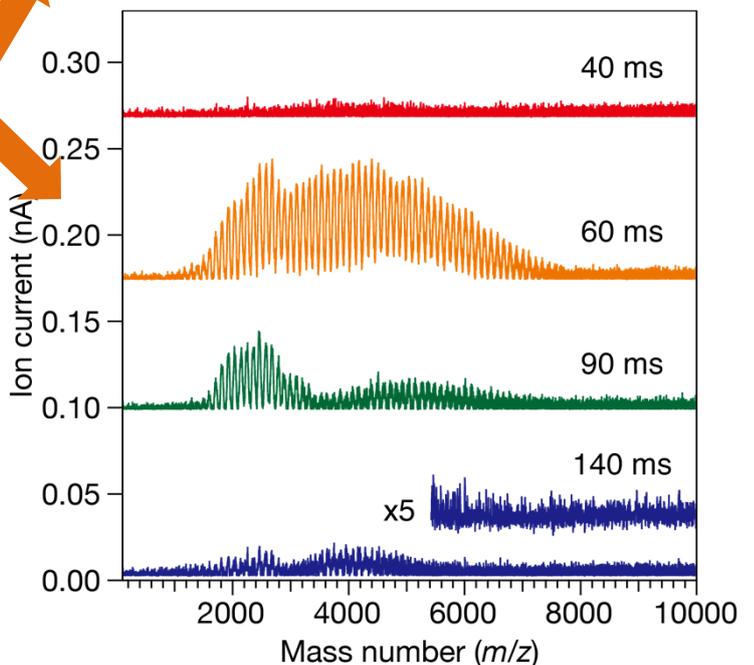
上図のように、金属原子をシリコン原子が球状に取り囲んだ「金属内包シリコンナノクラスター」の合成にも成功しました。

金属内包シリコンナノのクラスターの質量スペクトル



遅延同期された阻止電場を加えると、質量選択性はさらに向上  
 クラスタ成長チャンバーの出口に阻止電極を設け、そこに遅延電場を印可すると、質量選択性はさらに向上します。

本技術は多様なパラメータ設定によって、目的としたサイズのナノクラスター・ナノ粒子を合成できる、柔軟性と適応性にとんだツールをユーザーに提供します。



# ナノクラスターを 液相で作る

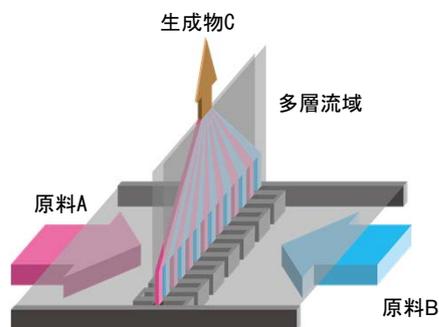
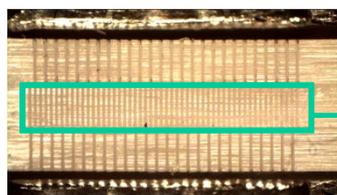
## マイクロ流体反応器を用いた 金属ナノクラスターの湿式精密合成

現在市販されている金属ナノ粒子（数から数十nm）の多くは、液相中でのバッチ式合成で反応条件を精密に制御することによって得られたものです。しかし、それらは構成原子数（サイズ）という尺度でみると、依然として非常に広いサイズ分布を有しています。私たちは、超細密流路からなる反応器を用いて、従来のバッチ法では困難であった1 nmオーダーで均一な粒径を持ったナノクラスターの精密合成に成功しました。

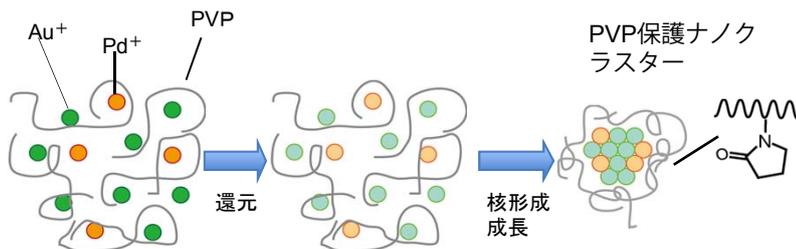
### 15 $\mu$ mのマイクロ流路で、均一反応場

バッチ式合成でナノクラスターのサイズ分布が生じる一つの要因は反応場の不均一性です。したがって反応場を微視的に均一にすれば、サイズ選択性が向上します。私たちは、流路幅15 $\mu$ mの超細密構造を有するマイクロ流体反応器を東芝機械株式会社と共同で開発しました。これは同社の超精密研削技術で初めて実現したものです。この反応器を使って、有機分子で保護した金属ナノクラスターの精密合成に取り組み、成果を挙げています。

特許2件出願中  
(11年12月7日、12年4月20日)



マイクロ流路：  
15 $\mu$ m $\times$ 400 $\mu$ m深さ  
45 $\mu$ m間隔



### AuPd合金の合成

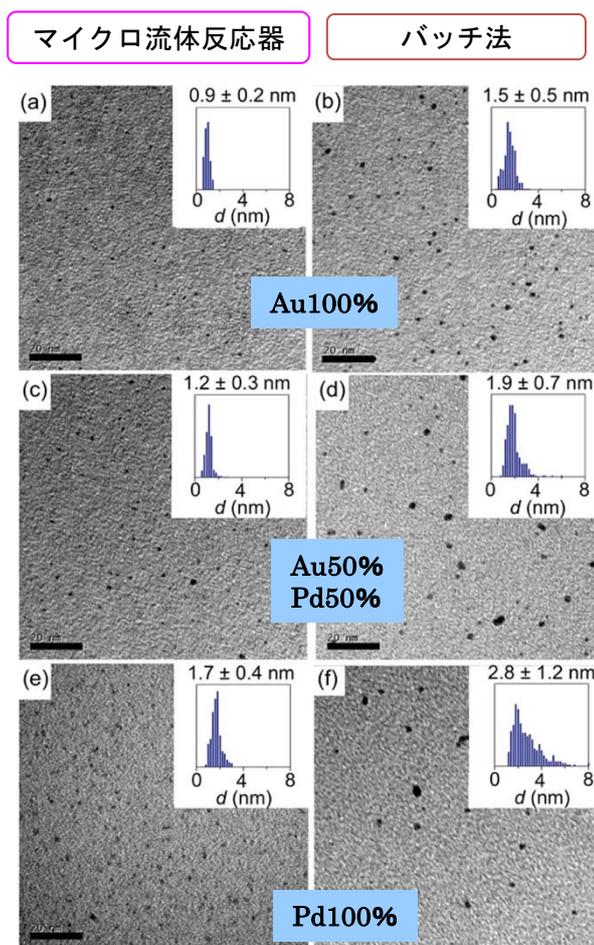
空気酸化触媒として広く使われているAuPd合金を合成しました。約30ml/minの合成速度で有機高分子（PVP）で保護されたAuPdナノクラスター分散液が得られます。

東芝機械株式会社との共同研究成果です。

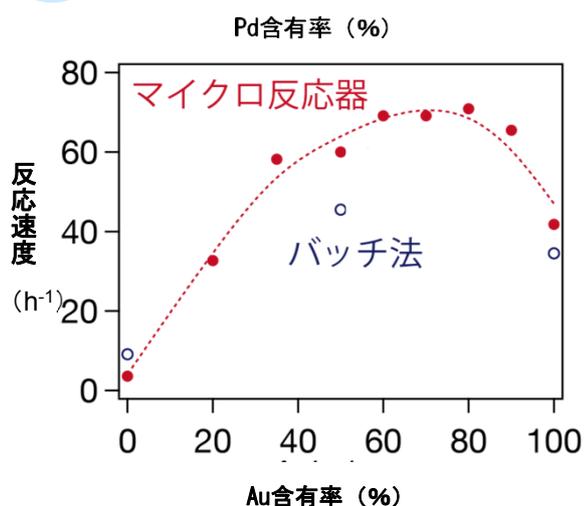
マイクロ流路反応器によるAuPd合金ナノ粒子の合成  
 —バッチ法との粒径分布・触媒活性比較—

2 nm以下のナノクラ  
 スターを精密に合成

マイクロ流路反応器を用いれば、**粒径1 nmオーダーの合金ナノクラスター**を、きわめて狭い粒度分布で得ることができます。右側に示したバッチ法の場合と比較すれば、その差は一目瞭然です。



触媒活性も大きく向上



ナノクラスターの触媒活性  
 —ベンジルアルコールの空気酸化反応

触媒活性は、バルク法で合成したナノクラスターと比較して大きく向上します。これは、比表面積が大きいことに加え、活性な1 nmオーダーのナノクラスターの収率が高まったためです。さらに、**どんな組み合わせの合金粒子の合成にも適用できるのが本方法の強みです。**

平行に並べれば簡単にスケールアップ（ナンバリングアップ）ができるということも、マイクロ流路反応器の大きなアドバンテージです。また、カスケード式に組いで周辺機器を整備すれば、複雑な多段反応にも対応可能です。

触媒の他にも、電子・医療用材料、医薬用のナノ粒子の開発・製造現場で、もっと精密・効率的で柔軟性に富んだ反応系を構築したい...そんな方におすすめできる技術です。

東芝機械株式会社との共同研究成果です。