

# ナノクラスター

## をつくる。

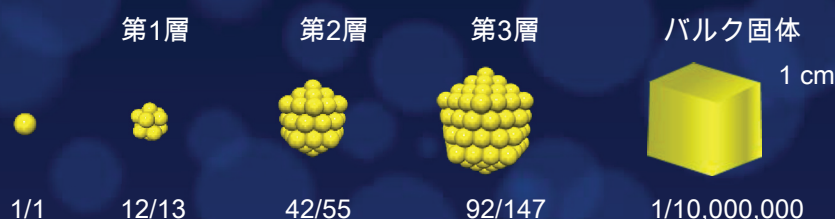
高効率、  
精密に

**ナ**ノクラスターとは、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。

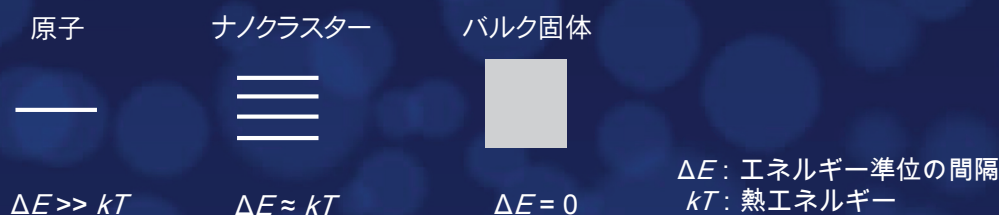
原子・分子より大きく、バルク(固体や液体)よりも小さいナノクラスターは、そのどちらとも違う特異な性質や機能を有することから、触媒、電子・エネルギー変換デバイス、磁気デバイスなど、幅広い応用が期待されます。

### ナノクラスターの特徴

■ 表面原子の割合が高い



■ 電子構造が離散的(量子的)



私たちは、ナノクラスターを精密に作り、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)および安城市ものづくり企業研究開発推進事業補助金の支援を受け、株式会社アヤボおよび東芝機械株式会社との共同研究で得られました。



慶應義塾大学 理工学部  
化学科 物理化学研究室 教授 中嶋敦

# 気相でつくる

1原子レベルで制御

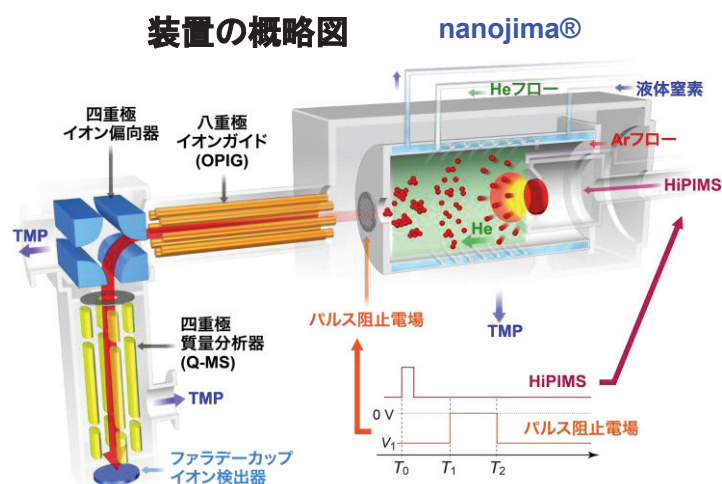
## HiPIMS による金属・半導体ナノクラスターの乾式合成

**HiPIMS**（高出力インパルス・マグネトロンスパッタリング）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、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。

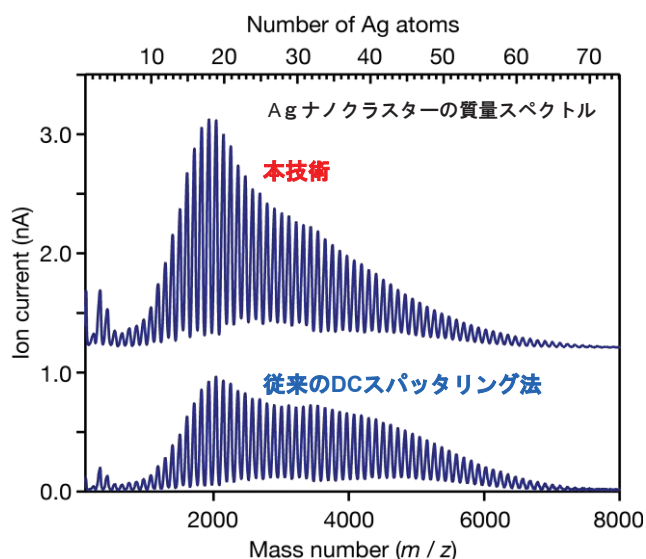
### 技術のポイント

- **パルス放電**（スパッタリング）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。
- クラスター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（**パルスゲート法**）。

### 装置の概略図



特許第5493139号 (2014.3.14)



### 高 収量を実現

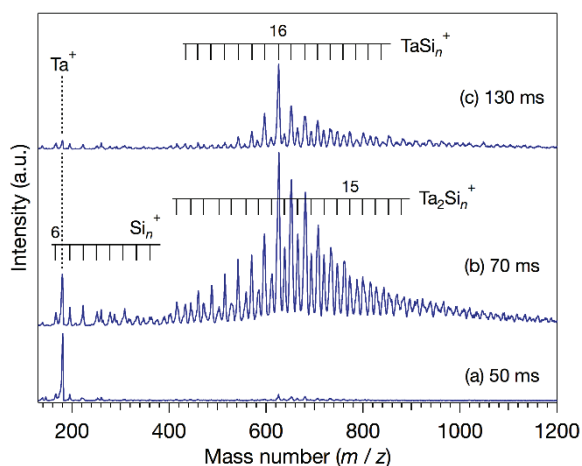
パルス放電技術を採用することで、従来の直流法に比べて高い収量を実現しました。パルス放電条件（デューティ比、電力）を調節することにより、サイズを選択することが可能です。

左図：銀(Ag)ナノクラスター負イオンのサイズ分布

### 高 選択性を実現

パルスゲート（パルス放電と同期したパルス引き出し）を加えると、選択性はさらに高まります。

右図：タンタル(Ta)-シリコン (Si) 複合ナノクラスターのサイズ分布変化。時間ゲートの遅延時間を50-130 msの範囲で変化させています。



# 気相でつくる

ミリグラム スケール

## HiPIMS-DiLET による半導体ナノクラスター分散体の合成

HiPIMS（高出力インパルス・マグネトロンスパッタリング）法によって、高い収量でナノクラスターを合成し、真空中で液体に直接打ち込む（DiLET法；Direct Liquid-Embedded Trapping）ことによって、ナノクラスターが液体に分散した、分散液の作製に成功しました。

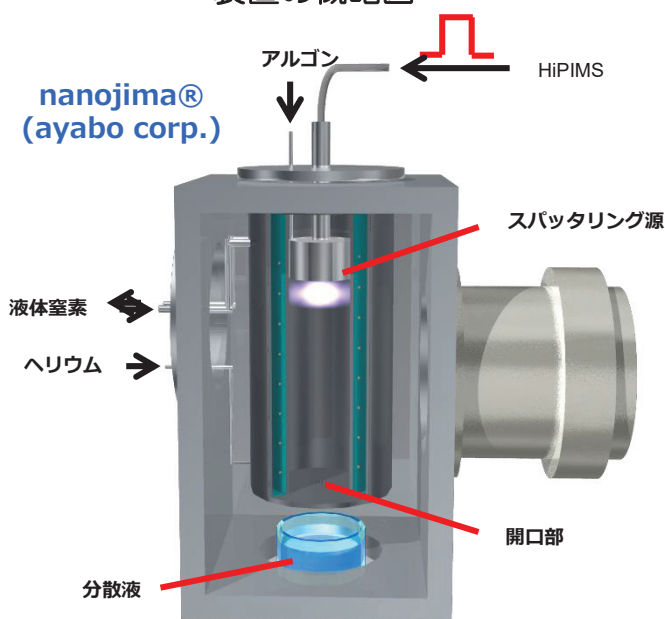
### 技術のポイント

- HiPIMS による、高い選択性・収量の実現
- クラスターを真空中で、直接液体に打ち込むことで、量を損なうことなく合成を可能にし（DiLET法）、1時間あたり数 mg の合成量を達成しました。



上図：様々なナノクラスターの分散液・分散体

### 装置の概略図

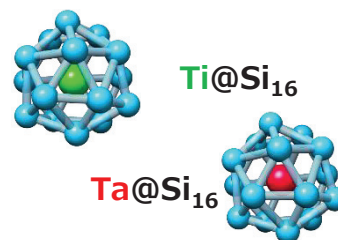


### 大量合成

真空中で作製したナノクラスターを、直接液体に打ち込んで捕捉することによって、1時間あたり数 mg 程度の合成スケールを達成しました。

### クリーンな合成

真空中の一貫プロセスでナノクラスターを合成するため、ナノクラスターが酸化して変質したり、大気中の水分と反応して変化することがありません。作製したシリコン cage 超原子は、酸化しやすいシリコンを含んでいますが、酸化されていません。



ナノクラスターを液体に分散することで、塗布してフィルムを作製したり、プラスチック中に混合分散したりでき、応用範囲が広がります。



# 液相でつくる

## 超微細リアクターによる金属ナノクラスターの湿式合成

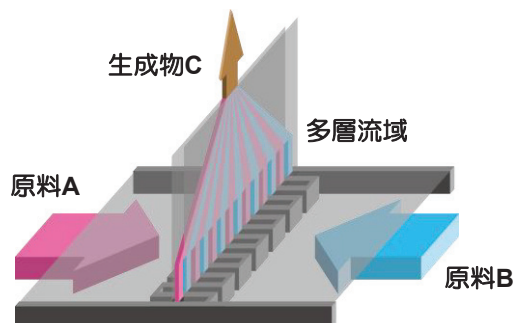
現在市販されている金属ナノ粒子（数から数十nm）の多くは、液相中でのバッチ式合成で反応条件を精密に制御することによって得られたものです。しかし、それらは構成原子数（サイズ）という尺度でみると、依然として広いサイズ分布を有しています。私たちは、超細密流路からなる反応器（マイクロ流体反応器）を用いて、従来のバッチ法では困難であった1 nmオーダーで均一な粒径をもったナノクラスターの精密合成に成功しました。

### 技術のポイント

- 世界最小の多層15  $\mu\text{m}$ 流路を実現
- チャンネルの平滑化により、毎時1.8 L以上の送液速度を実現

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  $\mu\text{m}$ 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殿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。

### マイクロリアクターの概略図



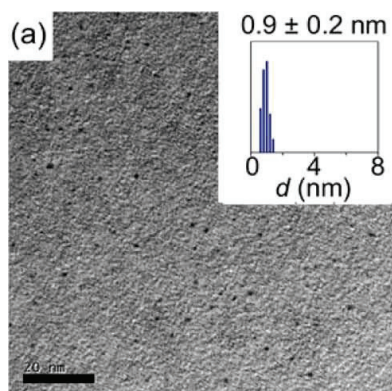
特許第5864236号 (2016.1.8)

特許第6006969号 (2016.9.16)

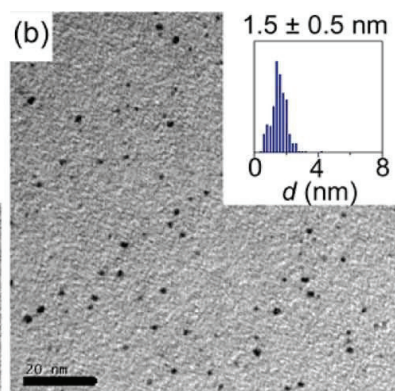
### 精密ナノクラスター合成

マイクロ流体反応器を用いれば、粒径1 nmオーダーのナノクラスターを、きわめて狭い粒度分布で得ることができます。バッチ法と比べた際のサイズの違いは明らかです。

#### マイクロ流体反応器



#### バッチ法



触媒、電子・医療用材料、医薬用ナノ粒子の開発・製造現場で、精密・効率的で柔軟性に富んだ反応系を構築したい方におすすめの技術です。