(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 8 月 10 日(10.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/135136 A1

(51) 国際特許分類:
*B01J 35/02* (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
*B01J 23/42* (2006.01) *C01B 32/15* (2017.01)
*B01J 23/46* (2006.01) *C01B 32/18* (2017.01)
*B01J 23/52* (2006.01) *C01B 32/182* (2017.01)
*B01J 37/02* (2006.01) *C23C 14/14* (2006.01)
*B01J 37/34* (2006.01) *C23C 14/34* (2006.01)
*B82Y 30/00* (2011.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002670

(22) 国際出願日: 2017 年 1 月 26 日(26.01.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-016872 2016 年 2 月 1 日(01.02.2016) JP
特願 2016-176829 2016 年 9 月 9 日(09.09.2016) JP

(71) 出願人: 国立大学法人北海道大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北８条西５丁目 Hokkaido (JP).

(72) 発明者: 郷原 一壽 (GOHARA, Kazutoshi); 〒0600808 北海道札幌市北区北８条西５丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 前原 洋祐 (MAEHARA, Yosuke); 〒0600808 北海道札幌市北区北８条西５丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 山崎 憲慈 (YAMAZAKI, Kenji); 〒0600808 北海道札幌市北区北８条西５丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 鷲田 公一 (WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿１－２３－７ 新宿ファーストウェスト８階 Tokyo (JP).

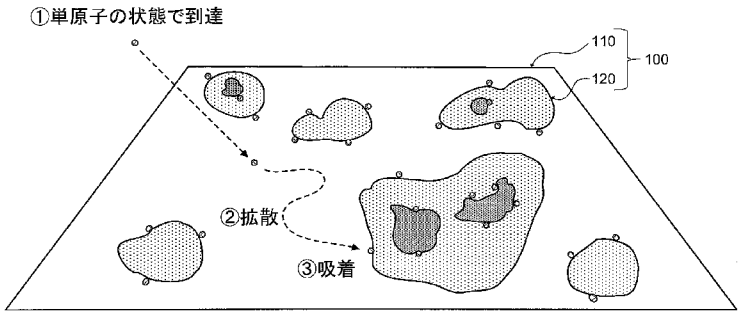
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) **Title**: STRUCTURE IN WHICH SINGLE ATOMS ARE DISPERSED ON SUPPORT, METHOD FOR MANUFACTURING STRUCTURE IN WHICH SINGLE ATOMS ARE DISPERSED ON SUPPORT, AND SPUTTERING DEVICE

(54) 発明の名称 : 支持体上に単原子が分散した構造体、支持体上に単原子が分散した構造体を製造する方法およびスパッタ装置




1 Arrival in single atom state
2 Diffusion
3 Adsorption

(57) **Abstract**: The present invention relates to a structure in which single atoms are dispersed on a support. The structure comprises: a support on which an anchor site capable of adsorbing atoms which can be used in sputtering is formed; and the atoms which can be used in sputtering and which are adsorbed by the anchor site and dispersed as single atoms on the support. The structure enables atoms of more varied types to be dispersed as single atoms.

(57) 要約: 発明は、支持体上に単原子が分散した構造体に関する。上記構造体は、スパッタリングが可能な原子を吸着可能なアンカーサイトが形成された支持体と、上記アンカーサイトに吸着されて、上記前記支持体上に単原子で分散した、前記スパッタリングが可能な原子と、を含む。上記構造体は、より多様な種類の原子を単原子で分散させることが可能である。

WO 2017/135136 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

## 支持体上に単原子が分散した構造体、支持体上に単原子が分散した構造体を製造する方法およびスパッタ装置

## 技術分野

[0001] 本発明は、支持体上に単原子が分散した構造体、支持体上に単原子が分散した構造体を製造する方法およびスパッタ装置に関する。

## 背景技術

[0002] 微小サイズの粒子は、バルク状の物質とは異なる性質を有することがある。たとえば、白金（Ｐｔ）や金（Ａｕ）などの遷移金属は、ナノ粒子にすると様々な触媒能を発現することが知られている。非特許文献１には、上記ナノ粒子の粒径が小さくなるほど、金属原子が有する配位不飽和サイトの数が増加し、その結果として、粒子の触媒能が大きくなると記載されている。

[0003] このような観点からは、粒子の粒径を小さくしていけば、上記触媒能がより高まると期待される。実際に、究極的に小さい粒径を有する粒子である単原子の分散体を作製し、その触媒能を測定する研究が行われている。非特許文献１、非特許文献２および非特許文献３は、単原子で分散させたＰｔ原子やパラジウム（Ｐｄ）原子が様々な反応を選択的かつ高効率に触媒することを報告している。

[0004] また、より平均粒径が小さい粒子の分散体、特には単原子の分散体、を製造することができれば、高機能な触媒への応用のみならず、膜厚がより小さい薄膜の形成や、化学的または物理的な反応の分子レベルでの研究が可能となるなど、様々な分野への応用が期待される。

[0005] しかし、非特許文献１および非特許文献２にも記載されているように、粒子サイズが小さくなると、分子の表面自由エネルギーがより高くなり、粒子同士はより凝集しやすくなる。そのため、平均粒径が小さい粒子の分散体（特には単原子の分散体）を製造することは容易ではなく、特別の方法が必要

である。たとえば、非特許文献１および非特許文献２では、ＰｔまたはＰｄを分子内に有する前駆体化合物と表面処理によって炭素原子を部分的に欠損させたグラフェンからなる基板とを化学結合させる方法（原子層堆積法など）によって、基板の表面に単原子のＰｔまたはＰｄを分散させている。また、非特許文献３では、成膜速度を１分間あたり０．０２層に制御した電子ビーム蒸着法によって、銅（Ｃｕ）からなる基板の表面に単原子のＰｔを分散させている。

[0006] なお、非特許文献３で採用されている電子ビーム蒸着法は、物理気相成長法の一種であるが、物理気相成長法としては、超高真空下で行われる蒸着法の他に、スパッタガスの存在下で行われるスパッタリングが知られている。ただし、非特許文献４および非特許文献５に記載されているように、スパッタリングでは、ターゲットからはじき飛ばされた原子が、スパッタガスと衝突して電荷を帯びたり、逆にスパッタガスの分子によって軌道を変更させられて原子同士で凝集したりしやすいと考えられていた。

## 先行技術文献

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：Yangら、"Single-Atom Catalysis: A New Frontier in Heterogeneous Catalysts"、Accounts of Chemical Research、2013年、 Vol. 46、 No. 8、p.1740 - 1748

非特許文献2：Yanら、"Single-Atom Pd1/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene"、Journal of the American Chemical Society、2015年、 Vol. 137、 p.10484 - 10487

非特許文献3：Lucciら、"H2Activation and Spillover on Catalytically Relevant Pt-Cu Single Atom Allays"、the Journal of Physical Chemistry、2015年、 Vol. 19、p.24351 - 24357

非特許文献4：Pilchら、"Fast growth of nanoparticles in a hollow cathode plasma through orbit motion limited ion collection"、Applied Physi

cs Letters、2013年、 Vol. 103、p.193108-1 - 193108-5

非特許文献5：Bouchatら、”Carbon nanoparticles synthesized by sputtering and gas condensation inside a nanocluster source of fixed dimension”、Surface and Coatings Technology、2011年、 Vol. 205、 p.S577 - S581

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、非特許文献１および非特許文献２に記載の方法では、用いることができる前駆体化合物の種類が限られており、限られた種類の分子しか用いることができない。また、前駆体化合物を系内に入れて反応させる処理には時間がかかるため、分散体の製造効率が高めにくい。

[0009] 一方で、非特許文献３に記載のような蒸着法は高温環境下で行われるため、蒸発した分子の運動エネルギーが大きくなり、基板に付着する前に凝集しやすい。そのため、特に単原子の分散体を安定して作製することができない。

[0010] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、より多様な種類の原子を単原子で分散させることが可能な、支持体上に原子が分散した構造体、そのような構造体を製造する方法、およびそのような構造体を製造できるスパッタ装置を提供することを、その目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、以下の支持体上に単原子が分散した構造体、支持体上に単原子が分散した構造体を製造する方法およびスパッタ装置に関する。

［１］スパッタリングが可能な原子を吸着可能なアンカーサイトが形成された支持体と、前記アンカーサイトに吸着されて、前記支持体上に単原子で分散した、前記スパッタリングが可能な原子と、を含む、支持体上に単原子が分散した構造体。

［２］前記支持体は、ナノグラフェンからなる１または複数の層がグラフェン上に島状に積層した積層体であり、前記アンカーサイトは、グラフェン

上またはナノグラフェンからなる層の表面のうち、その上に形成された前記ナノグラフェンからなる層の端部と接する領域である、［１］に記載の構造体。

［３］前記支持体は、活性炭である、［１］または［２］に記載の構造体。

［４］前記原子の９０％以上が単原子で分散した分散体である、［１］～［３］のいずれかに記載の構造体。

［５］前記スパッタリングが可能な原子は、遷移金属の原子である、［１］～［４］のいずれかに記載の構造体。

［６］前記スパッタリングが可能な原子は、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）、イリジウム（Ｉｒ）またはルテニウム（Ｒｕ）である、［１］～［５］のいずれかに記載の構造体。

［７］スパッタリングが可能な原子を含むターゲットと、スパッタリングが可能な原子を吸着可能なアンカーサイトが形成された支持体と、が配置され、かつ、スパッタガスが導入されたチャンバー内で、予め求められた、少なくとも前記スパッタリングが可能な原子の一部を単原子で前記支持体上に分散させることが可能なスパッタリング条件で、前記ターゲットと前記支持体との間に電圧を印加して、ターゲットをスパッタする工程を含む、支持体上に単原子が分散した構造体を製造する方法。

［８］前記支持体は、ナノグラフェンからなる１または複数の層がグラフェン上に島状に積層した支持体であり、前記アンカーサイトは、グラフェン上またはナノグラフェンからなる層の表面のうち、その上に形成された前記ナノグラフェンからなる層の端部と接する領域である、［７］に記載の方法。

［９］前記支持体は、活性炭である、［７］または［８］に記載の方法。

［１０］前記電圧は、１５０Ｖ以下である、［７］～［９］のいずれかに記載の方法。

［１１］前記電圧は、１．５秒以下印加される、［７］～［１０］のいず

れかに記載の方法。

［１２］前記スパッタガスは、７０体積％以上の窒素（$N_2$）を含むガスである、［７］～［１１］のいずれかに記載の方法。

［１３］前記ターゲットは、遷移金属を含む、［７］～［１２］のいずれかに記載の方法。

［１４］前記ターゲットは、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）、イリジウム（Ｉｒ）またはルテニウム（Ｒｕ）である、［７］～［１３］のいずれかに記載の方法。

［１５］さらに、前記ターゲットをスパッタする工程の前に、送り出しローラに巻かれた銅箔を順次送り出す工程と、化学気相蒸着法（ＣＶＤ）によって前記銅箔上にグラフェンを成膜して前記支持体とする工程とを含む、［７］～［１４］のいずれかに記載の方法。

［１６］密閉可能なチャンバーと、前記チャンバー内に設けられた、スパッタリングが可能な原子を含むターゲットが配置されるターゲット配置部と、前記チャンバー内に設けられた、スパッタリングが可能な原子を吸着可能なアンカーサイトが形成された支持体が配置される支持体配置部と、前記チャンバー内にスパッタガスを導入するスパッタガス導入部と、前記ターゲットと前記支持体との間に電圧を印加する、電圧印加部と、前記スパッタガス導入部および電圧印加部を制御して、予め求められた、少なくとも前記スパッタリングが可能な原子の一部を単原子で前記支持体上に分散させることが可能なスパッタリング条件で、前記ターゲットと前記支持体との間に電圧を印加させる、制御部と、を備えるスパッタ装置。

## 発明の効果

[0012] 本発明によれば、より多様な種類の原子を単原子で分散させることが可能な、支持体上に単原子が分散した構造体、そのような構造体を製造する方法、およびそのような構造体を製造できるスパッタ装置が提供される。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1A]図１Ａは、ナノグラフェンからなる１または複数の層がグラフェン上

に島状に積層した積層体である支持体にＰｔの単原子を分散させた構造体を高角度散乱暗視野・走査透過電子顕微鏡法（ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ）によって撮像した画像である。

[図1B]図１Ｂは、図１Ａの点線で囲んだ領域を拡大し、ピクセルの強度が略同一である領域ごとに色分けした図である。

[図2A]図２Ａは、ナノグラフェンからなる１または複数の層がグラフェン上に島状に積層した積層体である支持体に金（Ａｕ）を分散させた構造体をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図2B]図２Ｂは、ナノグラフェンからなる１または複数の層がグラフェン上に島状に積層した積層体である支持体にイリジウム（Ｉｒ）を分散させた構造体をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図2C]図２Ｃは、ナノグラフェンからなる１または複数の層がグラフェン上に島状に積層した積層体である支持体にルテニウム（Ｒｕ）を分散させた構造体をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図3]図３は、スパッタされた原子が単原子の状態で支持体上に到達し、支持体上を拡散してアンカーサイトに吸着される様子を示す模式図である。

[図4]図４は、支持体がナノグラフェンからなる層がグラフェンからなる基板上に島状に積層した積層体である場合に、スパッタされた原子が単原子の状態で到達し、支持体上を拡散してアンカーサイトに吸着される様子を示す模式図である。

[図5A]図５Ａは、ロール・ツー・ロール（ＲＴＲ）法による、銅箔上に成膜したグラフェンである支持体上に単原子が分散した構造体を製造する方法を示す模式図である。

[図5B]図５Ｂは、銅箔上に成膜した後に他のシートに転写したグラフェン上に上記構造体を製造する方法を示す模式図である。

[図6]図６は、本発明の一実施形態におけるスパッタ装置を示す模式図である。

[図7A]図７Ａは、実施例１において作製した支持体をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ

によって撮像した画像である。

[図7B]図７Ｂは、図７Ａに示した画像中に設定した領域について、始点からの距離を横軸に、ピクセルごとの強度を縦軸にプロットしたグラフである。

[図7C]図７Ｃは、図７Ａを、ピクセルの強度が略同一である領域ごとに色分けした図である。

[図8A]図８Ａは、実施例１において、スパッタリング時間を１秒としたスパッタリング後に、基板表面に設定した領域をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図8B]図８Ｂは、実施例１において、スパッタリング時間を２秒としたスパッタリング後に、基板表面に設定した領域をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図8C]図８Ｃは、実施例１において、スパッタリング時間を５秒としたスパッタリング後に、基板表面に設定した領域をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図8D]図８Ｄは、実施例１において、スパッタリング時間を１０秒としたスパッタリング後に、基板表面に設定した領域をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図8E]図８Ｅは、実施例１において、スパッタリング時間を３０秒としたスパッタリング後に、基板表面に設定した領域をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図9A]図９Ａは、スパッタリング時間を１０秒としたときの、基板表面に設定した領域をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図9B]図９Ｂは、図９Ａと同じ領域をエネルギー分散型Ｘ線分析法（ＥＤＸ）で、Ｐｔに対応する波長の特性Ｘ線によって撮像した画像である。

[図10]図１０は、スパッタリング時間（単位は秒）を横軸にプロットし、それぞれのスパッタリング時間における基板表面に存在するＰｔ原子の数の相対値を縦軸にプロットしたグラフである。

[図11A]図１１Ａは、スパッタリング時間を１秒としたときの、基板表面に設

定した領域をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図11B]図１１Ｂは、図１１Ａをローパスフィルタおよび閾値処理によってノイズ処理して得た画像である。

[図12]図１２は、図１１Ｂにおける各点の最近接点間距離の小数点第一位を四捨五入した値ごとに、最近接点間距離がその値である点の個数を求めて、その結果をヒストグラムとして表したものである。

[図13]図１３は、図１１Ｂにおける各分散体を構成する点の数ごとに、点の数がその値である分散体の個数を求めて、その結果をヒストグラムとして表したものである。

[図14A]図１４Ａは、実施例５において、雰囲気ガスをＨｅとしたスパッタリング後に、基板表面に設定した領域をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図14B]図１４Ｂは、図１４Ａの倍率を変更した画像である。

[図14C]図１４Ｃは、実施例５において、雰囲気ガスを大気としたスパッタリング後に、基板表面に設定した領域をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。

[図14D]図１４Ｄは、図１４Ｃの倍率を変更した画像である。

## 発明を実施するための形態

[0014] 本発明の一実施形態は、支持体上に単原子が分散した構造体に関する。上記支持体には、スパッタリングが可能な原子を吸着可能なアンカーサイトが形成されており、上記アンカーサイトには、上記スパッタリングが可能な原子が、少なくともその一部が単原子で吸着されている。

[0015] また、本発明の別の実施形態は、上記支持体上に単原子が分散した構造体を製造する方法に関する。上記支持体上に単原子が分散した構造体は、スパッタリングが可能な原子を含むターゲットと、スパッタリングが可能な原子を吸着可能なアンカーサイトが形成された支持体と、が配置され、かつ、スパッタガスが導入されたチャンバー内で、少なくとも前記スパッタリングが可能な原子の一部を単原子で前記支持体上に分散させることが可能なスパッ

タリング条件で、前記ターゲットと前記支持体との間に電圧を印加して、ターゲットをスパッタすることで、製造することができる。

[0016] なお、単原子で分散しているとは、隣り合う単原子間の距離が、その原子同士が結合しているときの原子間距離（結合距離）よりも大きいことを意味する。たとえば、あるＰｔ原子が単原子で分散しているとは、そのＰｔ原子と、そのＰｔ原子から最短距離にある他のＰｔ原子と、の間の距離が、Ｐｔ－Ｐｔ間の原子間距離である２．７Åよりも大きいことを意味する。複数種類の原子が単原子で分散しているときは、上記原子間距離は、分散体を構成する原子のすべての組みあわせについて求められる原子間距離のうち最小のものとすることができる。

[0017] 上記スパッタリング条件は、単原子が分散した構造体が製造できる条件として、分散させる原子との組みあわせごとに、予め求めておくことができる。このようにして求めた条件で次回からスパッタリングを行えば、上記構造体を容易に製造することができる。

[0018] なお、スパッタリングは薄膜を形成する技術であり、スパッタリングで単原子の分散体を形成することは今までに想起すらされていなかった。また、非特許文献４および非特許文献５などに記載されている技術常識に鑑みると、仮にスパッタリングで単原子の分散体を形成しようとしても、安定した分散体（特には単原子の分散体）の形成は、困難であると考えることが通常である。これに対し、本発明者らは、スパッタリングでも、条件を適切に制御することで、スパッタされた原子を単原子の状態で上記支持体に到達させ得ることを見出した。また、本発明者らは、上記アンカーサイトが形成された支持体にスパッタされた原子を到達させることで、上記単原子の状態で支持体に到達した原子を単原子のまま分散させ得ることを見出した。本発明者らは、これらの知見に基づき、さらに検討を加えることで、本発明を完成させた。

[0019] スパッタされた原子を単原子の状態で支持体に到達させるためのスパッタリングの条件は、原子の種類や、アンカーサイト間の距離、単位時間に支持

体に到達する単原子の量、支持体に到達した単原子が支持体上を拡散する速度などによって異なると考えられる。そのため、適切なスパッタリングの条件も、これらの組み合わせに応じて多数存在すると考えられる。しかし、適切な条件を探索して一度見つければ、次回の処理からは条件を変更せずに同様の処理を行えばよいので、過度の負担なく本発明を実施することができる。なお、本発明者らの知見によれば、上記スパッタリングの条件は、電圧を印加する時間がより短い点を除けば、薄膜を形成するために行う通常のスパッタリングの条件から大きくかけ離れることはない。そのため、各原子に適切な上記スパッタリングの条件は、比較的容易に探し出すことができると考えられる。

[0020] スパッタされた原子を単原子の状態で支持体に到達させるための条件は、たとえば、以下の方法で求めることができる。条件を変更しながらスパッタリングを行ってターゲットを構成する原子を支持体表面に付着させ、それぞれの条件について、支持体表面に付着した原子をエネルギー分散型Ｘ線分析法（ＥＤＸ）などで撮像する。条件ごとに撮像された画像のうち、粒径が数Å程度の粒子が支持体表面にまばらに分散する画像を仮に選択する。選択された画像内で観察される粒子について、粒子の大きさ（粒径）がスパッタした原子の原子半径（通常、数Å程度）と同じ程度であり、かつ、隣り合う粒子との距離が上記原子の原子間距離（結合距離：通常、数Å程度）よりも大きければ、その粒子は単原子であると判断できる。一定の領域（たとえば、５０ｎｍ×５０ｎｍの領域）を観察して、その領域に存在するすべての原子のうち、所定の割合が単原子であれば、その画像が得られた条件では、スパッタされた原子のうち上記所定の割合を単原子の状態で支持体に到達させることができると判断できる。

[0021] 上記所定の割合は、製造しようとする構造体の用途等に応じて定めることができるが、たとえば２０％以上、３０％以上、５０％以上、７０％以上、９０％以上、９５％以上および９９％以上などから任意に選択すればよい。

[0022] また、上記スパッタリングの条件を変更せずに処理を行えば、支持体に到

達する原子の数は、電圧を印加する時間に略比例して増加していく。そのため、電圧を印加する時間のみを変更すれば、支持体に到達する原子の数を略正確に制御することができると考えられる。このとき、電圧を印加する時間をより長くすれば、複数の原子が凝集したクラスタの分散体ができてしまうため、単原子で分散している割合が減る事になるが、これにより構造体における単原子として分散している上記単原子の割合を、９９％以上、９５％以上、９０％以上、７０％以上、５０％以上威。３０％以上および２０％以上のように制御することができる。

[0023] なお、電子ビーム蒸着法は超高真空下で行わなければならず、わずかにでも残留ガスが存在すると、高温環境下で蒸発した原子または分子と酸素や水素とが反応してしまい、分散体を構成する分子の組成が変化してしまうおそれがある。これに対し、本発明では、スパッタガスとして不活性ガスを用いれば、スパッタされた原子が支持体に到達する前に反応することもなく、より純度の高い組成を有する分散体を得ることができる。

[0024] さらには、電子ビーム蒸着法では電子ビームが照射された点状の領域のみからターゲットが蒸発するため、多数の原子を同時に飛行させることが難しく、多数の分散体を形成することが難しいが、スパッタリングではより多数の分散体を同時に形成することが可能になる。

[0025] （スパッタリングの条件）

上記ターゲットは、製造しようとする分散体を構成する原子を表面近傍に含む、スパッタリング用のターゲットであればよい。なお、表面近傍とは、電圧の印加によってスパッタガスによってスパッタされ得る、ターゲットの表面から厚み方向に規定された三次元の領域を意味する。

[0026] 上記表面近傍におけるターゲットの原子組成は、製造しようとする分散体を構成する原子を含むものであればよい。たとえば、単一種の原子からなる分散体を得ようとする場合は、上記表面近傍における上記原子の割合は９９％以上であることが好ましく、９９．９％以上であることがより好ましい。一方で、複数種の原子をそれぞれ一定の割合で含む分散体を得ようとする場

合は、それぞれの原子を、分散させようとする割合と同じ割合で含むことが好ましい。

[0027] 上記ターゲットの形状や大きさは特に限定されず、スパッタリングを行う装置の構成などに応じて任意に定めることができる。

[0028] 上記分散体を構成する原子は、ターゲットの表面近傍に固体として存在しうる原子であり、かつ、スパッタガスによってスパッタされ得る原子であればよく、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、チタン（Ｔｉ）、亜鉛（Ｚｎ）および銅（Ｃｕ）などを含む金属元素の原子でも、ケイ素（Ｓｉ）などを含む非金属元素の原子であってもよい。上記分散体を構成する原子は、ターゲットにおいて、酸化物や窒化物として存在してもよい。たとえば、触媒として用いられる分散体を製造する場合は、上記原子は遷移金属の金属原子であることが好ましく、貴金属の金属原子であることがより好ましく、白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、金（Ａｕ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）または銀（Ａｇ）であることがさらに好ましい。

[0029] 上記スパッタガスは、上記ターゲットから単原子をはじき飛ばすことができ、かつ、上記分散体を構成する原子との反応性を有さないものであればよく、大気、ヘリウム（Ｈｅ）、アルゴン（Ａｒ）、窒素（$N_2$）ガスなどの公知のスパッタガスを用いることができる。上記原子とスパッタガスとの反応を生じにくくする観点からは、スパッタガスは、ヘリウム（Ｈｅ）およびアルゴン（Ａｒ）などの希ガスならびに窒素（$N_2$）ガスなどを含む不活性ガスが好ましい。また、ターゲットから単原子をはじき飛ばしやすくする観点からは、上記スパッタガスは、分子量が小さい原子を含むものであることが好ましく、一方で、十分な量の単原子を一度にはじき飛ばしやすくする観点からは、上記スパッタガスは、分子量がある程度大きいものを含むものであることが好ましい。このような観点からは、上記スパッタガスは、７０体積％以上の$N_2$を含むガスであることがより好ましい。７０体積％以上の$N_2$を含むスパッタガスの例には、大気および窒素ガスが含まれる。

[0030] 上記スパッタガスの圧力は、ターゲットを構成する原子のうち前記所定の

割合が単原子の状態で上記原子を支持体に到達させることができる限りにおいて、任意に設定することができる。

[0031] 上記チャンバーは、スパッタリングを行える通常の装置が備えるチャンバーであればよい。たとえば、ターゲットと支持体との距離は、ターゲットを構成する原子のうち前記所定の割合が単原子の状態で上記原子を支持体に到達させることができる限りにおいて、任意に設定することができる。また、チャンバー内の温度も同様に任意に設定することができるが、スパッタされた分子の運動エネルギーを小さくして、飛行中の原子が凝集することを抑制する観点からは、チャンバー内の温度は４０℃以下であることが好ましく、常温であることがより好ましい。

[0032] 上記電圧の大きさは、上記ターゲットから単原子をはじき飛ばすことができる強度であればよい。スパッタガスの衝突によりターゲットに付与されるエネルギー量を小さくして、ターゲットからより多くの単分子をはじき飛ばしやすくする観点からは、上記電圧は５００Ｖ以下であることが好ましく、３００Ｖ以下であることがより好ましく、１５０Ｖ以下であることがさらに好ましく、５０Ｖ以下であることがさらに好ましい。

[0033] 上記電圧は、連続して印加し続けてもよいし、所定の時間の印加を繰り返し行ってもよい。なお、上記したように、支持体に到達する原子の数は、電圧を印加する時間に略比例して増加していく。また、支持体に到達する原子の数が増えると、原子同士が凝集してクラスタを形成することがある。そのため、電圧を印加する時間と、支持体に到達する原子の数と、の関係を予め求めておき、所望の割合の原子が単原子として分散する時間だけ、電圧を印加することが好ましい。

[0034] 本発明者らの知見によれば、単原子の分散体を製造するときは、連続して印加し続ける場合および所定の時間の印加を繰り返し行う場合のいずれにおいても、電圧を印加する時間の合計は１．５秒以下であることが好ましい。

[0035] また、所定の時間の電圧印加を繰り返し行うときは、１回の電圧印加によって支持体に到達する原子の数を少なくしたほうが、単原子の分散体をより

製造しやすい。上記観点からは、１回あたりの電圧を印加する時間は、１．５秒以下であることが好ましい。一方で、短時間で分散体を製造する観点からは、１回あたりの電圧を印加する時間は、０．５秒以上であることが好ましい。

[0036] （支持体）

支持体には、上記スパッタされた原子を吸着可能なアンカーサイトが形成されている。アンカーサイトは、単原子を共有結合によらずに吸着可能なサイトである。アンカーサイトは、ファンデルワールス力などの静電的な相互作用によって原子を吸着できる。

[0037] たとえば、上記支持体は、ナノグラフェンからなる１または複数の層がグラフェン上に島状に積層した積層体とすることができる。このような支持体にＰｔの単原子を分散させた構造体を高角度散乱暗視野・走査透過電子顕微鏡法（ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ）によって撮像した画像を図１Ａに示す。図１Ａに示すように、この構造体には、図中白色で示されるＰｔが単原子で分散している。図１Ａの点線で囲んだ領域を拡大し、ピクセルの強度が略同一である領域（ナノグラフェンからなる層）ごとに色分けした図を図１Ｂに示す。図１Ｂでは、グラフェン上に島状に積層したナノグラフェンを、層ごとに異なる濃度で示している。図１Ｂから明らかなように、Ｐｔは、グラフェン上またはナノグラフェンからなる層の表面のうち、その上に形成された前記ナノグラフェンからなる層の端部と接する領域（アンカーサイト）に存在している。

[0038] なお、グラフェンは炭素からなる６員環の構造が平面方向に連続して構成される。グラフェンのうち、炭素原子が部分的に欠損した空穴（ボイド）の端部や、シート状のグラフェンの端部（これらの端部を、「エッジ」ともいう。）では、原子が吸着しやすいことがわかっている。

[0039] しかし、本発明者らの知見によれば、上記積層体において、上記ボイドやエッジよりも、グラフェン上またはナノグラフェンからなる層の表面のうち、その上に形成された前記ナノグラフェンからなる層の端部と接する領域（

以下、単に「ステップエッジ」ともいう。）に、単原子はより吸着されやすい。これは、ボイドやエッジでは単原子を吸着するために十分な力の相互作用が生じないが、ステップエッジでは下の表面と上に形成された層の端部との２方向から単原子と相互作用できるため、より強い吸着力が生じることによると考えられる。また、ナノグラフェンからなる１または複数の層が島状に積層された積層体では、ステップエッジが多数形成されており、支持体に到達した単原子は上記ステップエッジに吸着されて支持体上に分散すると考えられる。

[0040] また、図２Ａ～図２Ｃに示すように、上記積層体に金（Ａｕ）（図２Ａ）、イリジウム（Ｉｒ）（図２Ｂ）およびルテニウム（Ｒｕ）（図２Ｃ）の単原子を到達させたところ、いずれもステップエッジに吸着されて支持体上に分散した。これらの結果が示すように、上記積層体は、様々な原子をステップエッジに単原子で吸着して支持体上に分散させることができる。

[0041] 上記ナノグラフェンからなる層の、連続する層間の積層方向の距離は、通常、０．３３ｎｍ以上０．３５ｎｍ以下である。層の数は特に限定されず、たとえば、２層以上１５層以下とすることができ、２層以上７層以下とすることが好ましい。

[0042] また、上記島状に積層したナノグラフェンの、島間の距離の平均は、分散させる原子の原子間距離よりも長ければよい。ただし、上記島間の距離の平均が短いほど、単位面積中のステップエッジ数が増加し、より多数の単原子を単位面積中に吸着させて分散させることができる。そのため、単位面積中に分散させたい原子の個数に応じて、島間の距離の平均を調整すればよい。なお、上記島間の距離の平均が長くても、以下に示すように支持体上に到達した単原子は支持体上を高速で拡散して瞬時にアンカーサイトに吸着されるので、支持体上での単原子同士の凝集は生じにくいと考えられる。

[0043] 上記アンカーサイトが形成された支持体上に、スパッタされた原子が単原子の状態で到達すると、図３に記載のように、到達した単原子は、支持体１００（図３では基板１１０）上を拡散する。拡散した単原子は、アンカーサ

イト１２０に到達して、上記アンカーサイト１２０に吸着されることにより、上記支持体上に単原子の状態で分散した状態になると考えられる。

[0044] 本発明者らの知見によれば、アンカーサイトが上記原子を吸着する吸着エネルギーは、グラフェンまたはナノグラフェンからなる層の表面が上記原子を吸着する吸着エネルギーよりも格段に強い。そのため、図３において支持体１００に到達した上記単原子は瞬時にアンカーサイトに吸着され、上記拡散は瞬時に終了する。そのため、次々に単原子が支持体１００上に到達しても、支持体１００上で拡散中の単原子同士が凝集することなく、単原子のままでアンカーサイト１２０に吸着されると考えられる。

[0045] たとえば、図４に示すように、支持体２００が、上記ナノグラフェンからなる層２３０がグラフェンからなる基板２１０上に島状に積層した積層体である場合、単原子で到達した原子は基板２１０上を拡散し、アンカーサイト２２０である上記ナノグラフェンからなる層２３０の端部に吸着される。

[0046] 従来、グラフェンは、単一の原子層からなる平膜が平面状に広がるように作製されてきた。これに対し、あえてナノグラフェンからなる層をグラフェン上に形成することで、アンカーサイトである上記ステップエッジが多く形成され、単位面積あたりにより多くの単原子を分散させることができる。ナノグラフェンからなる層の量は、グラフェン成膜時の圧力や温度を調整するほか、成膜したグラフェンに電子ビームを照射するなどの方法によって、調整することができる。

[0047] また、活性炭などの、上記積層体を有する材料を支持体としてもよい。活性炭は、直径が１ｎｍ以上２０ｎｍ程度の微細孔を多数有し、体積に対する表面積の割合が非常に高い。そのため、活性炭を支持体として用いれば、単位体積あたりの単原子の含有率を飛躍的に増大させることができると考えられる。

[0048] なお、グラフェンは、ロール・ツー・ロール（ＲＴＲ）法によって製造されることがある。ＲＴＲ法とは、図５Ａに記載のように、送り出しローラ５１０に巻かれた銅箔を順次送り出し、化学気相蒸着（ＣＶＤ）部５２０によ

るＣＶＤによってグラフェンを上記銅箔上に成膜し、上記グラフェンが成膜された銅箔を巻き取りローラ５３０で巻き取る方法である。ＲＴＲ法によれば、広い面積を有するグラフェンを、連続的に、かつ、大量に製造することができる。なお、ＣＶＤ部５２０は、低温でのＣＶＤが可能であり工業的な利用可能性が高いことから、表面波励起マイクロ波プラズマによるグラフェンの成膜が可能なプラズマ発生装置であることが好ましい。

[0049] このとき、上記ＲＴＲ法によるグラフェン製造装置５００は、ＣＶＤ部５２０の下流、かつ、巻き取り部５３０の上流に、単原子スパッタ部５４０を設けることができる。

[0050] 単原子スパッタ部５４０は、上述した予め求めた条件でスパッタリングを行い、ＣＶＤ部３２０によって形成されたグラフェン上に上記スパッタリングが可能な原子を到達させて、成膜されたグラフェン上に、上記原子の少なくとも一部を単原子で分散させる。

[0051] なお、図５Ｂに記載のように、グラフェン製造装置５００’は、ＣＶＤ部５２０の下流、かつ、単原子スパッタ部５４０の上流に、成膜されたグラフェンを他のシート（ポリプロピレンシートなど）に転写する転写部５５０を有していてもよい。

[0052] このような構成とすることで、グラフェンからなる支持体上に単原子が分散した構造体を、連続的に、かつ、大量に製造することができる。

[0053] （スパッタ装置）

上述した支持体上に単原子が分散した構造体は、図６に例示するスパッタ装置６００で製造することができる。

[0054] スパッタ装置６００は、チャンバー６１０と、ターゲット配置部６２０と、支持体配置部６３０と、スパッタガス導入部６４０と、電圧印加部６５０と、制御部６６０と、を備える。

[0055] チャンバー６１０は、内部を密閉状態とすることが可能なチャンバーであればよい。ターゲット配置部６２０は、チャンバー６１０に備えられ、上述したターゲットＴを保持する。支持体配置部６３０は、チャンバー６１０に

備えられ、上述した支持体Ｓを保持する。このとき、ターゲット配置部６２０および支持体配置部６３０は、ターゲットＴのスパッタされる面と支持体Ｓのアンカーサイトが形成された面とが対向して配置されるように、チャンバー６１０内に備えられる。スパッタガス導入部６４０は、チャンバー６１０内に上述したスパッタガスを導入する。スパッタガス導入部６４０は、チャンバー６１０内部の圧力を、予め定められた圧力に調整してもよい。電圧印加部６５０は、ターゲットＴと前記支持体Ｓとの間に電圧を印加する、

[0056] 制御部６６０は、スパッタガス導入部６４０および電圧印加部６５０を制御して、上述した、予め求められた、少なくとも前記スパッタリングが可能な原子の一部を単原子で前記支持体Ｓ上に分散させることが可能なスパッタリング条件で、ターゲットＴと支持体Ｓとの間に電圧を印加させる。たとえば、制御部６６０は、ターゲットＴが含む原子の種類、アンカーサイトの種類、スパッタガスなどに応じて定められた電圧および時間を設定して、電圧印加部６５０に、ターゲットＴと支持体Ｓとの間に電圧を印加させる。電圧が印加されると、スパッタガスの分子Ｍｇがターゲットに衝突して、ターゲットＴに含まれる分子Ｍｔがはじき飛ばされ、支持体Ｓに到達する。支持体Ｓに到達した分子Ｍｔは、支持体Ｓ上を拡散してアンカーサイトに吸着され、単原子の分散体を構成する。

## 実施例

[0057] 以下、実施例を参照して本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

[0058] ［実施例１］

（支持体）

１ｃｍ角の銅箔を１晩以上酢酸に浸漬させて銅箔表面の自然酸化膜を除去し、自然酸化膜が除去された銅箔を純水で複数回リンスした後ＣＶＤ装置内へ導入した。グラフェンの成長は６０ｋＰａ、１０００℃で行い、炭素源としてアルゴン希釈のメタンガスを使用した。装置内の圧力は電子制御コントローラで設定値から０．１％以下の誤差で制御し、グラフェン成長後はヒー

ターコイルから銅箔を遠ざけ、サンプルを急冷した。

[0059] 成長したグラフェンを、直径３ｍｍの円柱状をした透過電子顕微鏡用ＴＥＭグリッドの上面に転写して、支持体とした。このとき、裏面に成長したグラフェンの転写による多層化を防ぐため、硫酸と過酸化水素水の混合溶液に上記銅箔の裏面を浸漬させた。その後、上記銅箔の裏面だけを１００ｍＭ過硫酸アンモニウム水溶液に浸漬させ、銅箔を溶解した。銅箔の溶解後、過硫酸アンモニウム水溶液を純水に置換して、直径３ｍｍの円柱状をした透過電子顕微鏡用ＴＥＭグリッドで水面に浮かんだグラフェンをすくい取って、上記ＴＥＭグリッドの上面に上記グラフェンを転写した。

[0060] 上記転写したグラフェンを、収差補正電子顕微鏡（ＦＥＩ社製、Ｔｉｔａｎ３　Ｇ２　６０－３００）を用いて、加速電圧８０ｋＶで、高角度散乱暗視野・走査透過電子顕微鏡法（ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ）で観察した。このとき得られた画像を図７Ａに示す。

[0061] 図７Ａに示すように、画像中には、白黒の異なるコントラストの領域が存在していた。図７Ａに示した画像中に設定した領域（図７Ａ中、点線で示す。）について、始点からの距離を横軸に、ピクセルごとの強度を縦軸にプロットしたグラフを図７Ｂに示す。強度は０、１、２と記した３つの異なる領域に分かれており、それぞれ、グラフェンが存在しない穴、ナノグラフェンが１層に積層した領域、およびナノグラフェンが２層に積層した領域であることが解析された。

[0062] 図７Ａを、ピクセルの強度が略同一である領域ごとに色分けした図を図７Ｃに示す。図７Ｃに示すように、上記得られたグラフェンは、島状のナノサイズの領域から全体が構成されていることが分かった。詳細な解析により、一番下に単層のグラフェンがあり、その上にナノサイズのグラフェンが積層した構造をしており、一番多い領域では７層まで積み重なっていることが明らかとなった。

[0063] （スパッタリング）

スパッタリングターゲットとして、直径５７ｍｍ、厚さ０．２ｍｍの円柱

状をしたＰｔターゲットを用意した。このＰｔターゲットの純度は９９．９９％だった。

[0064] 上記Ｐｔターゲットと上記支持体とを、Ｐｔターゲットと転写されたグラフェンとが対向するように、スパッタリング装置（日本電子株式会社製、ＪＦＣ－１６００）が備えるチャンバーに設置し、上記Ｐｔターゲットと上記支持体との間に以下の条件で電圧を印加して、直流電流を流した。

[0065] （チャンバー内部の条件）

雰囲気ガス： 大気

圧力： ４．５Ｐａ

温度： 常温

（電流の条件）

電圧： １００Ｖ

電流： １０ｍＡ

[0066] 上記電圧を１秒間印加して、１秒間のスパッタリングを行ったものとした。２秒間以上のスパッタリングを行うときは、１０秒の間隔を空けて上記１秒間のスパッタリングを繰り返した。このとき、スパッタリング時間を積算した値が目標となる時間となるよう、上記１秒間のスパッタリングを繰り返す回数を調整した。

[0067] 上記条件で、スパッタリング時間を１秒、２秒、３秒、４秒、５秒、７秒、１０秒、または３０秒としてスパッタリングを行った。それぞれの時間のスパッタリングが終了した後、収差補正透過電子顕微鏡（日本電子株式会社製、ＪＥＭ－ＡＲＭ２００Ｆ）を用いて、支持体表面に任意に設定した４か所の領域（それぞれ約５０ｎｍ×約５０ｎｍ）を、高角度散乱暗視野・走査透過電子顕微鏡法（ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ）およびエネルギー分散型Ｘ線分析法（ＥＤＸ）で撮像した。なお、以下に示す画像について、特に機器名を示さない場合は、日本電子株式会社製、ＪＥＭ－ＡＲＭ２００Ｆを用いて撮像した画像を意味する。

[0068] 図８Ａ～図８Ｅは、いずれも、スパッタリング後に、支持体表面に設定し

た上記領域をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像のうちの１枚である。図８Ａはスパッタリング時間を１秒、図８Ｂはスパッタリング時間を２秒、図８Ｃはスパッタリング時間を５秒、図８Ｄはスパッタリング時間を１０秒、図８Ｅはスパッタリング時間を３０秒としたときの画像である。図８Ａ～図８Ｅから、スパッタリング時間が短い（たとえば、１秒または２秒）ときは、孤立した点状の分散体が支持体表面に形成されることがわかった。また、スパッタリング時間をより長くすると、点が凝集したクラスタ状の分散体が形成されることがわかった。

[0069] 図９Ａは、スパッタリング時間を１０秒としたときの、支持体表面に設定した上記領域（ただし、図８Ｄとは別の領域）をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像のうちの１枚である。図９Ｂは、図９Ａと同じ領域を、エネルギー分散型Ｘ線分析法（ＥＤＸ）で、Ｐｔに対応する波長の特性Ｘ線によって撮像した画像である。図９Ａの分散状態と図９Ｂの分散状態が一致していることから、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像に存在する点はＰｔ原子であることがわかった。

[0070] それぞれの時間のスパッタリングを行った後、支持体表面に存在するＰｔ原子の数の相対値を測定した。なお、上記領域から得られたＰｔに対応する特性Ｘ線のうち、Ｍ線の積算強度が、上記領域に存在するＰｔ原子の数に比例すると考えられる。そのため、上記４か所の領域をＥＤＸによって撮像して、Ｍ線の積算強度をそれぞれ求め、得られた積算強度を、その領域に存在するＰｔ原子の数の相対値とした。図１０は、スパッタリング時間（単位は秒）を横軸にプロットし、それぞれのスパッタリング時間における上記支持体表面に存在するＰｔ原子の数の相対値を縦軸にプロットしたグラフである。スパッタリング時間が長くなるにつれて、上記Ｐｔ原子の数の相対値は直線的に増加することがわかる。このことから、スパッタリング時間を変更することで、支持体表面に付着するＰｔ原子の数を制御できることがわかった。なお、このことから、Ｐｔ原子数と特性Ｘ線によって撮像したときのＭ線の積算強度との関係を予め調べておけば、特性Ｘ線によって撮像した領域内

に存在するＰｔ原子の総数を求めることができることもわかる。さらに、スパッタリング時間が長くなると、原子が凝集して大きなクラスタを形成するため、スパッタリングされた総原子数に対する単原子として分散している割合が減少することになる。この結果を用いて、単原子として分散している原子の割合を制御することが可能である。

[0071] 図１１Ａは、スパッタリング時間を１秒としたときの、支持体表面に設定した上記領域（ただし、図８Ａとは別の領域）をＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像のうちの１枚である。図１１Ａの右上に、特に強い強度を示す２つの点を拡大した画像を示している。図１１Ａの右上に示す拡大図から明らかなように、それぞれの分散体の直径は２Å以下であり、Ｐｔの原子半径（１．４Å程度）とほぼ同じだった。このことから、点状の分散体は単原子であることが示唆された。また、図８Ａおよび図８Ｂでは孤立した点が多数存在することから、上記条件ではスパッタされたＰｔ原子が単原子で支持体に付着したことがわかった。

[0072] 図１１Ｂは、図１１Ａをローパスフィルタおよび閾値処理によってノイズ処理して得た画像である。図１１Ｂに示されるそれぞれの点は、Ｐｔの単原子であると推測される。この領域（２６９０ｎｍ$^2$）における点の数（Ｐｔ原子の数）は、７１０個だった。

[0073] さらに、図１１Ｂにおいて、それぞれの点から最も近い位置にある点までの距離（最近接点間距離：単位はÅ）を求めた。なお、Ｐｔ原子の原子間距離（結合距離）は２．７Å以下であるため、最近接点間距離が２．７Å以下となる複数の点は互いに結合して凝集しており、最近接点間距離が２．７Å以上の点は孤立して存在すると考えられる。なお、以下では、集計を容易にするため、上記最近接点間距離の小数点第一位を四捨五入した値が３以上の点は孤立しており、２以下の点は凝集しているものとした。

[0074] 図１２は、上記最近接点間距離の小数点第一位を四捨五入した値ごとに、最近接点間距離がその値である点の個数を求めて、その結果をヒストグラムとして表したものである。図１２から明らかなように、７１０個の点のうち

、７０４個は最近接点間距離が３Å以上（孤立して存在している）となっていた。最近接点間距離が２Å以下（凝集している）の点は、６個（２個の点からなる組が３つ）のみだった。

[0075] 図１３は、最近接点間距離が３Å以上（孤立して存在している）である点は１個の点で分散体を形成し、最近接点間距離が２Å以下の点の組は凝集して分散体を形成しているとして、それぞれの分散体を構成する点の数を求めて、各分散体を構成する点の数ごとに、点の数がその値である分散体の個数を求めて、その結果をヒストグラムとして表したものである。図１３から明らかなように、７１０個の点のうち、７０４個（約９９．２％）は１個の点で分散体を形成していた。

[0076] 図１は、スパッタリング時間を１秒としたときの、支持体表面に設定した上記領域（ただし、図８Ａとは別の領域）を、収差補正電子顕微鏡を用いて、加速電圧８０ｋＶで、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像である。なお、図１は、ピクセルの強度差がより明瞭になるように画像を補正している。図１Ｂは、図１Ａの点線で囲んだ領域を拡大し、ピクセルの強度が略同一である領域（層）ごとに色分けした図である。図１Ａに示すように、Ｐｔは、炭素が部分的に欠損した空穴（ボイド：図中黒色部分）には存在せず、グラフェン上またはナノグラフェンからなる層の表面（図中灰色部分）上に存在していた。図１Ｂから明らかなように、Ｐｔ原子（白丸）は、ナノグラフェンからなる層の端部に接する領域（ステップエッジ）に存在していた。

[0077] ［実施例２］

スパッタリングターゲットとして、直径５７ｍｍ、厚さ０．２ｍｍの円柱状をしたＡｕターゲットを用意した。このＡｕターゲットの純度は９９．９９％だった。

[0078] 上記ターゲットを用い、スパッタリングの条件を以下のように変更した以外は実施例１と同様にして、スパッタリングを行った。

[0079] （チャンバー内部の条件）

雰囲気ガス：　大気

圧力：　５．０Ｐａ

温度：　常温

（電流の条件）

電圧：　２００Ｖ

電流：　１０ｍＡ

[0080] 上記条件での５秒間のスパッタリングが終了した後、支持体表面に任意に設定した領域を、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像を図２Ａに示す。図２Ａと同じ領域を、エネルギー分散型Ｘ線分析法（ＥＤＸ）で、Ａｕに対応する波長の特性Ｘ線によって撮像したところ、図２Ａの分散状態と一致していることから、図２Ａに存在する点はＡｕ原子であることがわかった。

[0081] ［実施例３］

スパッタリングターゲットとして、直径５７ｍｍ、厚さ０．２ｍｍの円柱状をしたＩｒターゲットを用意した。このＩｒターゲットの純度は９９．９９％だった。

[0082] 上記ターゲットを用い、スパッタリングの条件を以下のように変更した以外は実施例１と同様にして、スパッタリングを行った。

[0083] （チャンバー内部の条件）

雰囲気ガス：　Ｈｅ

圧力：　５．０Ｐａ

温度：　常温

（電流の条件）

電圧：　２００Ｖ

電流：　１０ｍＡ

[0084] 上記条件での５秒間のスパッタリングが終了した後、支持体表面に任意に設定した領域を、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像を図２Ｂに示す。図２Ｂと同じ領域を、エネルギー分散型Ｘ線分析法（ＥＤＸ）で、Ｉｒ

に対応する波長の特性Ｘ線によって撮像したところ、図２Ｂの分散状態と一致していることから、図２Ｂに存在する点はＩｒ原子であることがわかった。

[0085] ［実施例４］

スパッタリングターゲットとして、直径５７ｍｍ、厚さ０．２ｍｍの円柱状をしたＲｕターゲットを用意した。このＲｕターゲットの純度は９９．９９％だった。

[0086] 上記ターゲットを用い、スパッタリングの条件を以下のように変更した以外は実施例１と同様にして、スパッタリングを行った。

[0087] （チャンバー内部の条件）

雰囲気ガス： Ｈｅ

圧力： ５．０Ｐａ

温度： 常温

（電流の条件）

電圧： ２００Ｖ

電流： １０ｍＡ

[0088] 上記条件での５秒間のスパッタリングが終了した後、支持体表面に任意に設定した領域を、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像を図２Ｃに示す。図２Ｃと同じ領域を、エネルギー分散型Ｘ線分析法（ＥＤＸ）で、Ｒｕに対応する波長の特性Ｘ線によって撮像したところ、図２Ｃの分散状態と一致していることから、図２Ｃに存在する点はＲｕ原子であることがわかった。

[0089] ［実施例５］

スパッタリング時のチャンバー内部の雰囲気ガスをＨｅに変更した以外は実施例１と同様にして、スパッタリングを行った。チャンバー内部の雰囲気ガスを大気にして、実施例１と同様にして、再度、スパッタリングを行った。

[0090] 上記条件での１秒間のスパッタリングが終了した後、支持体表面に任意に

設定した領域を、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによって撮像した画像を図１４Ａ～図１４Ｄに示す。図１４Ａおよびその倍率を変更した図１４Ｂは、雰囲気ガスがＨｅであるときの画像であり、図１４Ｃおよびその倍率を変更した図１４Ｄは、雰囲気ガスが大気であるときの画像である。

[0091] 図１４より、雰囲気ガスによらずに、スパッタリングによって支持体上に単原子が分散した構造体を作製できることがわかった。また、分子量が大きい（$N_2$：２８）雰囲気ガスでスパッタリングを行うほうが、分子量が小さい（Ｈｅ：２）雰囲気ガスでスパッタリングを行うよりも多量の単原子を一度にはじき飛ばして、単原子の分散密度がより高い構造体を製造できることがわかった。

[0092] 以上の結果から、スパッタリングの条件を適切に設定することで、単原子の分散体を作製することができ、かつ、スパッタリングの時間を調整することで、支持体に付着する原子の数を略正確に制御できることがわかった。

本出願は、２０１６年２月１日出願の日本国出願番号２０１６－０１６８７２号および２０１６年９月９日出願の日本国出願番号２０１６－１７６８２９号に基づく優先権を主張する出願であり、当該出願の明細書、特許請求の範囲および図面に記載された内容は本出願に援用される。

## 産業上の利用可能性

[0093] 本発明による支持体上に単原子が分散した構造体および本発明による支持体上に単原子が分散した構造体の製造方法は、より薄い膜の形成や、より効率の高い触媒の製造に用いることができると期待される。

## 符号の説明

[0094] ５００、５００’ グラフェン製造装置

５１０ 送り出しローラ

５２０ 化学気相蒸着（ＣＶＤ）部

５３０ 巻き取り部

５４０ 単原子スパッタ部

５５０ 転写部

６００　スパッタ装置

６１０　チャンバー

６２０　ターゲット配置部

６３０　支持体配置部

６４０　スパッタガス導入部

６５０　電圧印加部

６６０　制御部

# 請求の範囲

[請求項1] スパッタリングが可能な原子を吸着可能なアンカーサイトが形成された支持体と、

前記アンカーサイトに吸着されて、前記支持体上に単原子で分散した、前記スパッタリングが可能な原子と、を含む、

支持体上に単原子が分散した構造体。

[請求項2] 前記支持体は、ナノグラフェンからなる１または複数の層がグラフェン上に島状に積層した積層体であり、

前記アンカーサイトは、グラフェン上またはナノグラフェンからなる層の表面のうち、その上に形成された前記ナノグラフェンからなる層の端部と接する領域である、

請求項１に記載の構造体。

[請求項3] 前記支持体は、活性炭である、請求項１または２に記載の構造体。

[請求項4] 前記原子の９０％以上が単原子で分散した分散体である、請求項１～３のいずれか１項に記載の構造体。

[請求項5] 前記スパッタリングが可能な原子は、遷移金属の原子である、請求項１～４のいずれか１項に記載の構造体。

[請求項6] 前記スパッタリングが可能な原子は、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）、イリジウム（Ｉｒ）またはルテニウム（Ｒｕ）である、請求項１～５のいずれか１項に記載の構造体。

[請求項7] スパッタリングが可能な原子を含むターゲットと、スパッタリングが可能な原子を吸着可能なアンカーサイトが形成された支持体と、が配置され、かつ、スパッタガスが導入されたチャンバー内で、

予め求められた、少なくとも前記スパッタリングが可能な原子の一部を単原子で前記支持体上に分散させることが可能なスパッタリング条件で、前記ターゲットと前記支持体との間に電圧を印加して、ターゲットをスパッタする工程を含む、支持体上に単原子が分散した構造体を製造する方法。

[請求項8] 前記支持体は、ナノグラフェンからなる１または複数の層がグラフェン上に島状に積層した支持体であり、

前記アンカーサイトは、グラフェン上またはナノグラフェンからなる層の表面のうち、その上に形成された前記ナノグラフェンからなる層の端部と接する領域である、

請求項７に記載の方法。

[請求項9] 前記支持体は、活性炭である、請求項７または８に記載の方法。

[請求項10] 前記電圧は、１５０Ｖ以下である、請求項７～９のいずれか１項に記載の方法。

[請求項11] 前記電圧は、１．５秒以下印加される、請求項７～１０のいずれか１項に記載の方法。

[請求項12] 前記スパッタガスは、７０体積％以上の窒素（$N_2$）を含むガスである、請求項７～１１のいずれか１項に記載の方法。

[請求項13] 前記ターゲットは、遷移金属を含む、請求項７～１２のいずれか１項に記載の方法。

[請求項14] 前記ターゲットは、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）、イリジウム（Ｉｒ）またはルテニウム（Ｒｕ）である、請求項７～１３のいずれか１項に記載の方法。

[請求項15] さらに、前記ターゲットをスパッタする工程の前に、

送り出しローラに巻かれた銅箔を順次送り出す工程と、

化学気相蒸着法（ＣＶＤ）によって前記銅箔上にグラフェンを成膜して前記支持体とする工程とを含む、

請求項７～１４のいずれか１項に記載の方法。

[請求項16] 密閉可能なチャンバーと、

前記チャンバー内に設けられた、スパッタリングが可能な原子を含むターゲットが配置されるターゲット配置部と、

前記チャンバー内に設けられた、スパッタリングが可能な原子を吸着可能なアンカーサイトが形成された支持体が配置される支持体配置

部と、

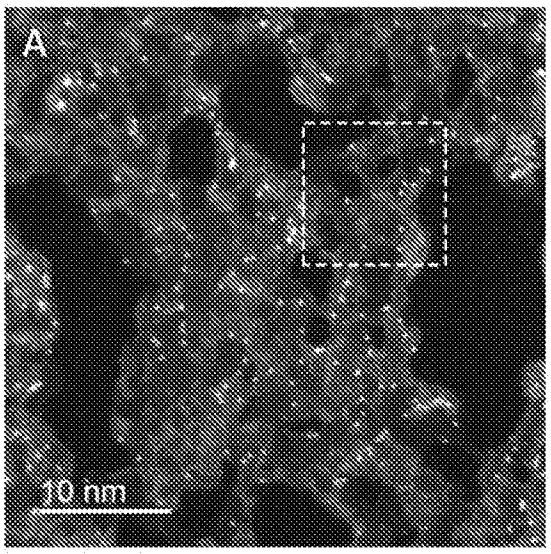
前記チャンバー内にスパッタガスを導入するスパッタガス導入部と、

前記ターゲットと前記支持体との間に電圧を印加する、電圧印加部と、

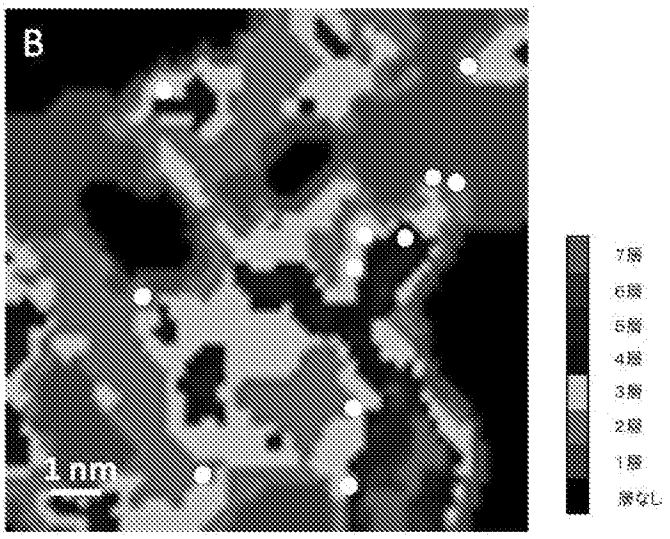
前記スパッタガス導入部および電圧印加部を制御して、予め求められた、少なくとも前記スパッタリングが可能な原子の一部を単原子で前記支持体上に分散させることが可能なスパッタリング条件で、前記ターゲットと前記支持体との間に電圧を印加させる、制御部と、

を備えるスパッタ装置。

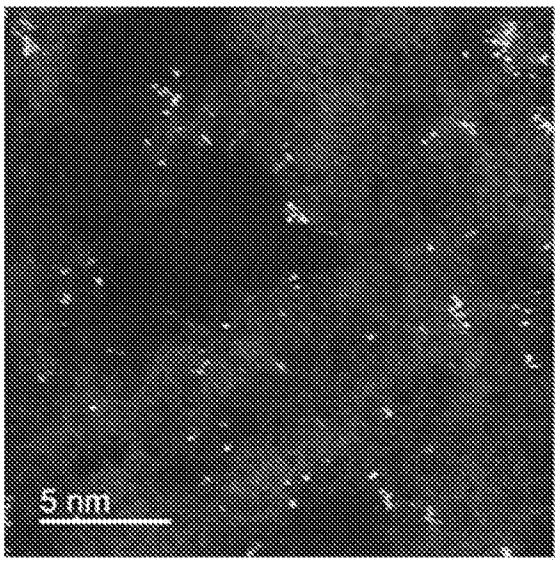
[図1A]



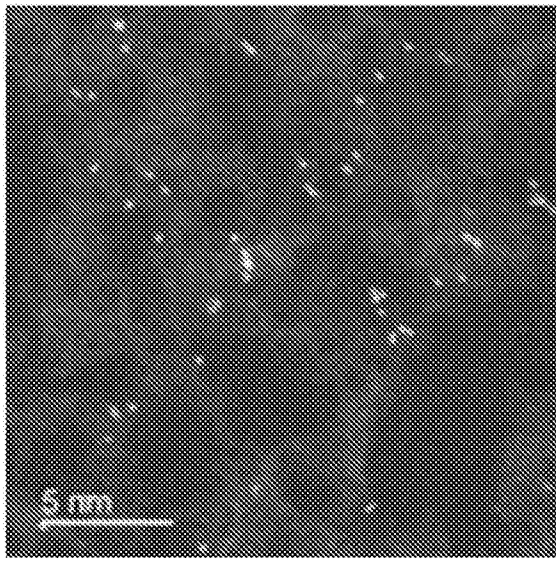

[図1B]



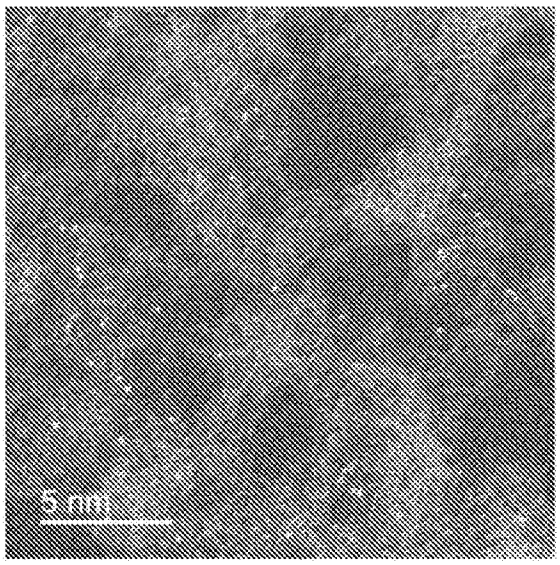
[図2A]



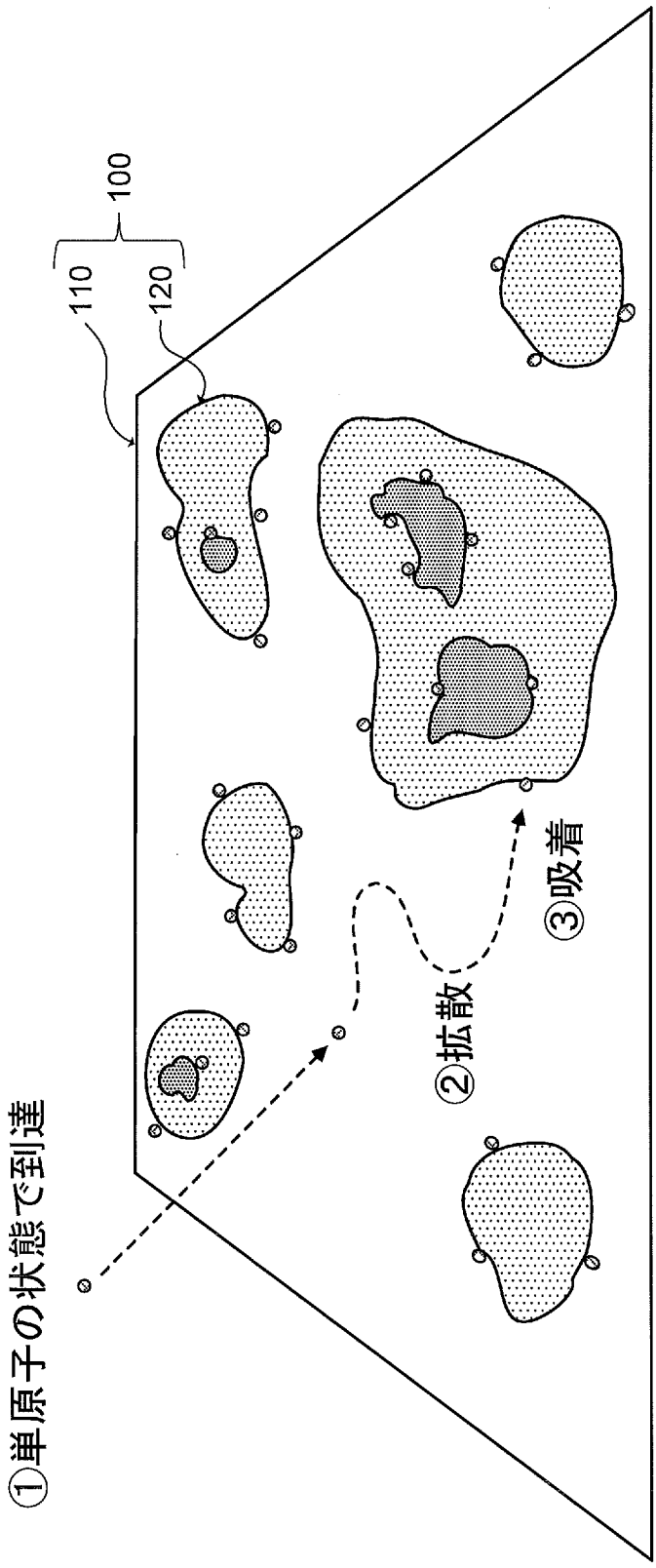

[図2B]



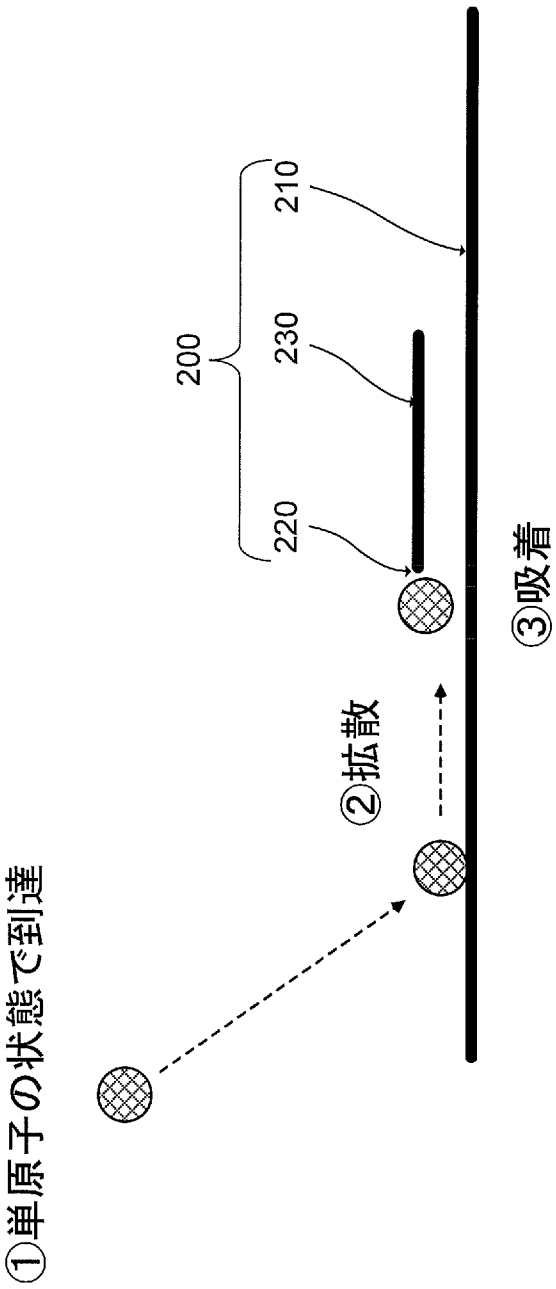

[図2C]



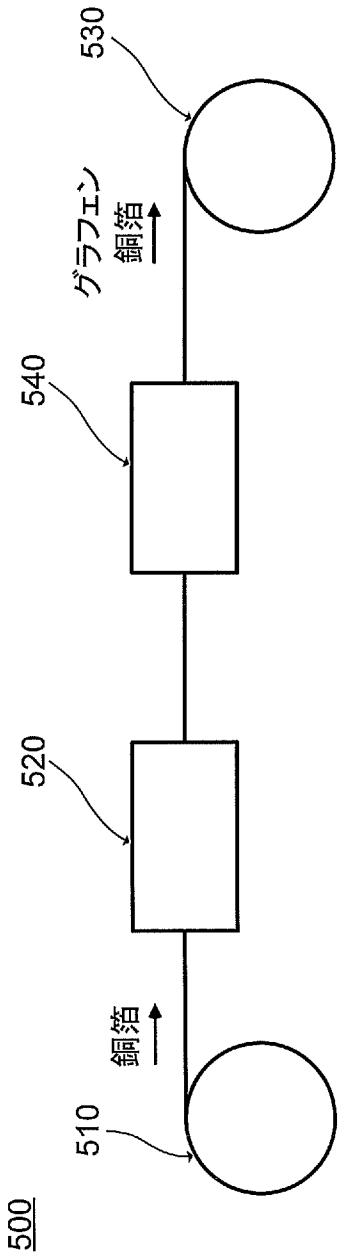
[図3]



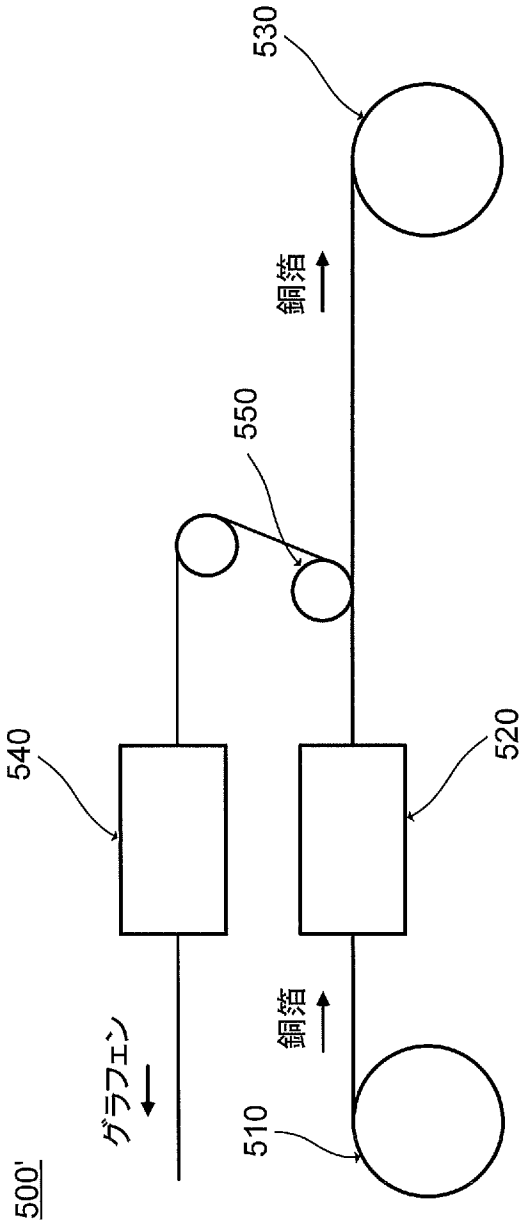
[図4]



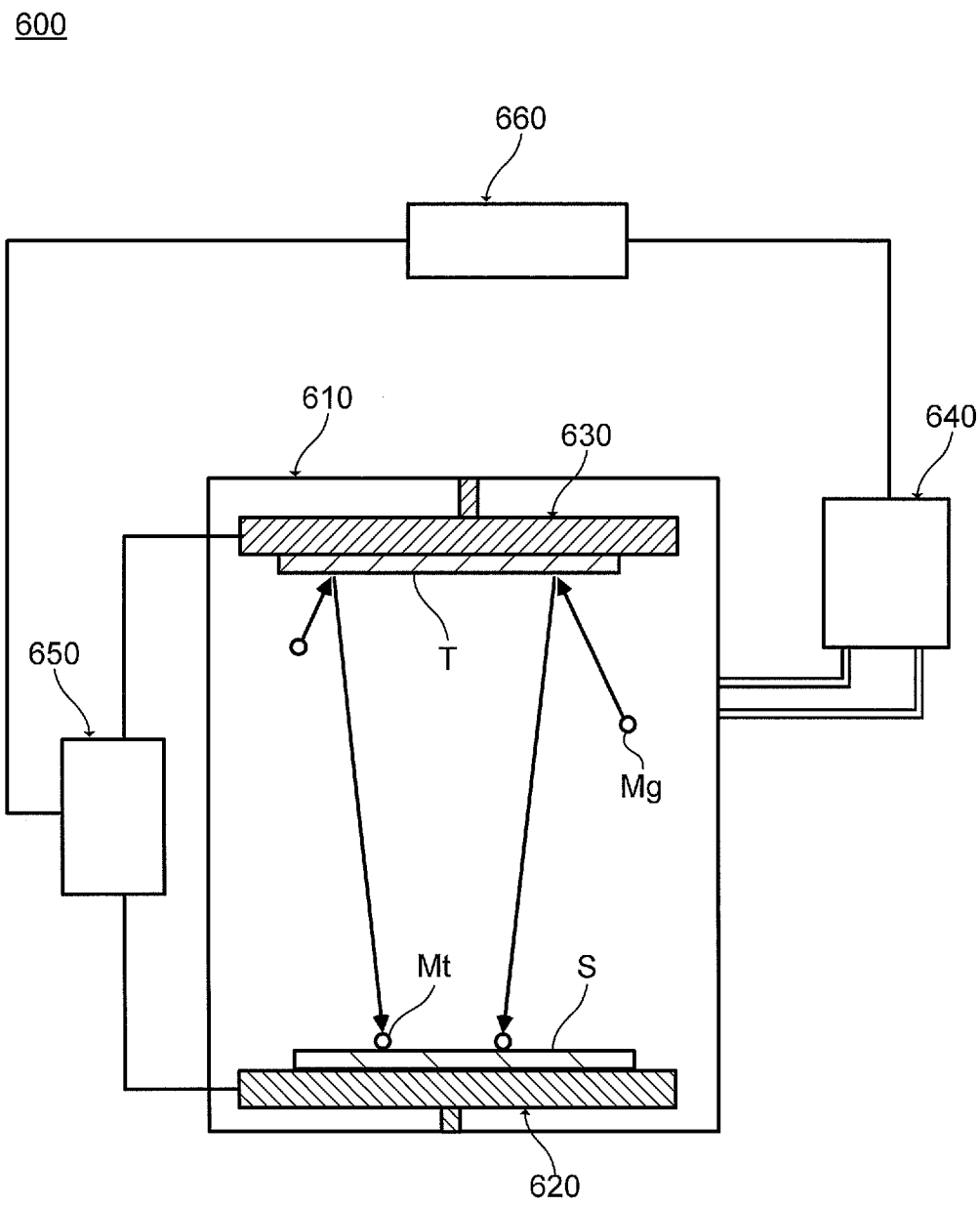
[図5A]



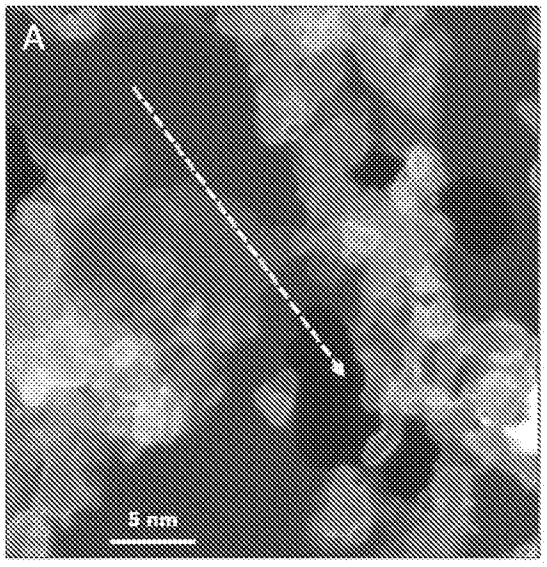
[図5B]



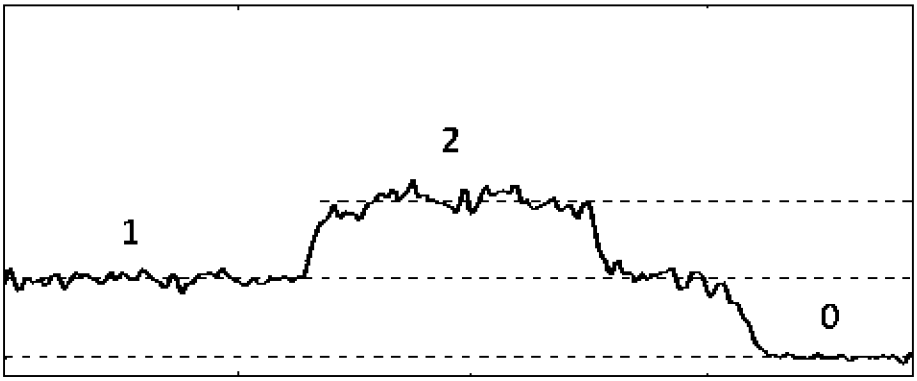
[図6]



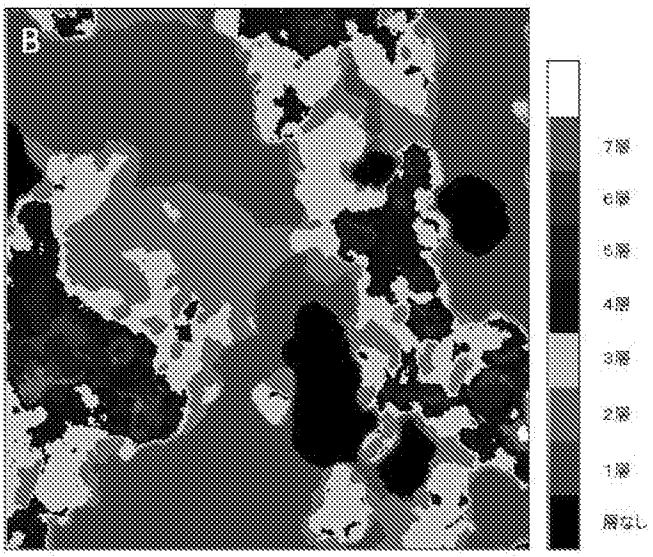
[図7A]



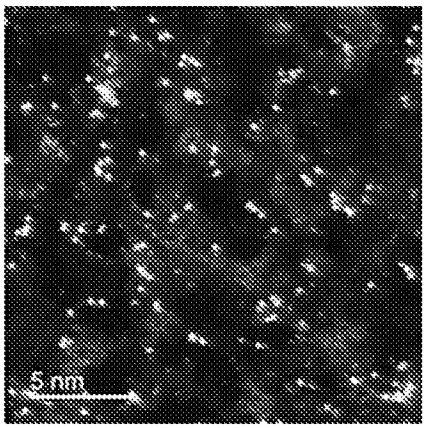

[図7B]



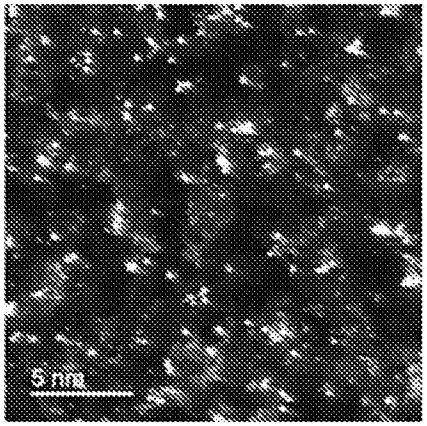

[図7C]



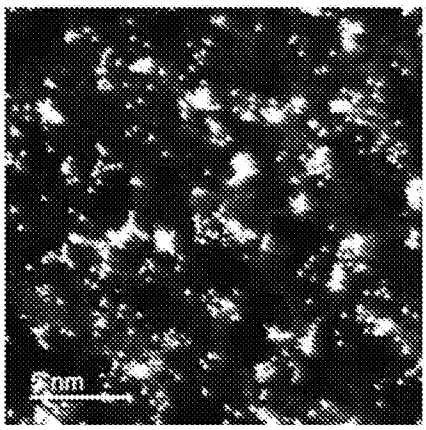
[図8A]



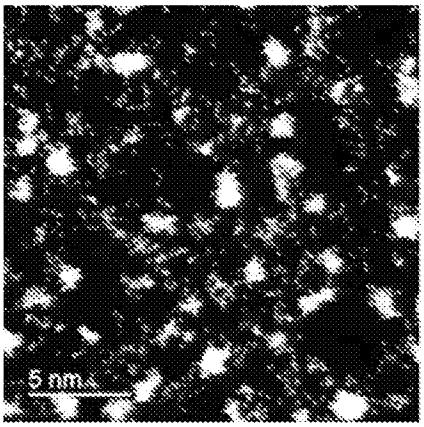

[図8B]



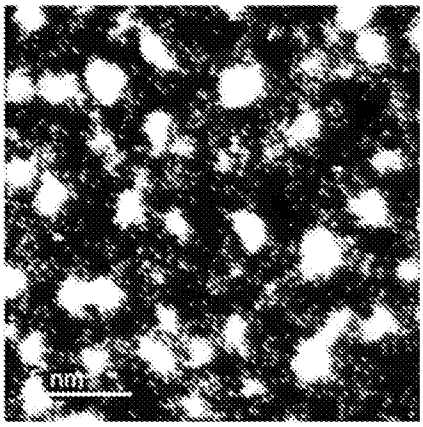

[図8C]



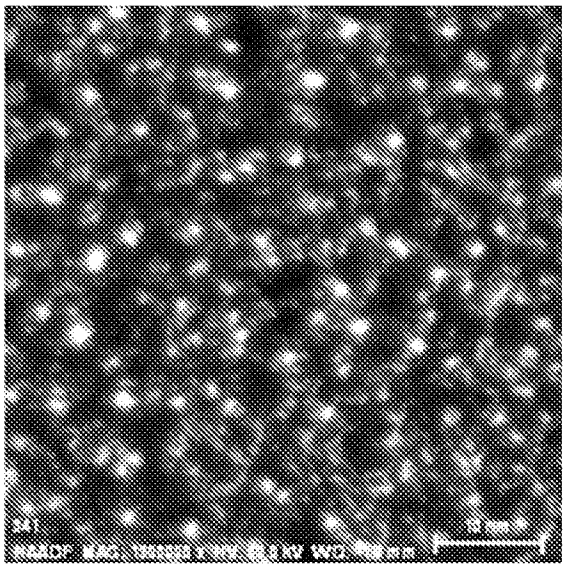
[図8D]



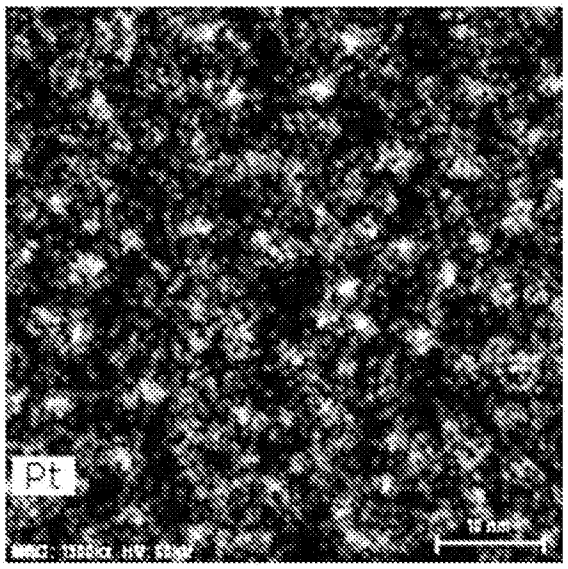

[図8E]



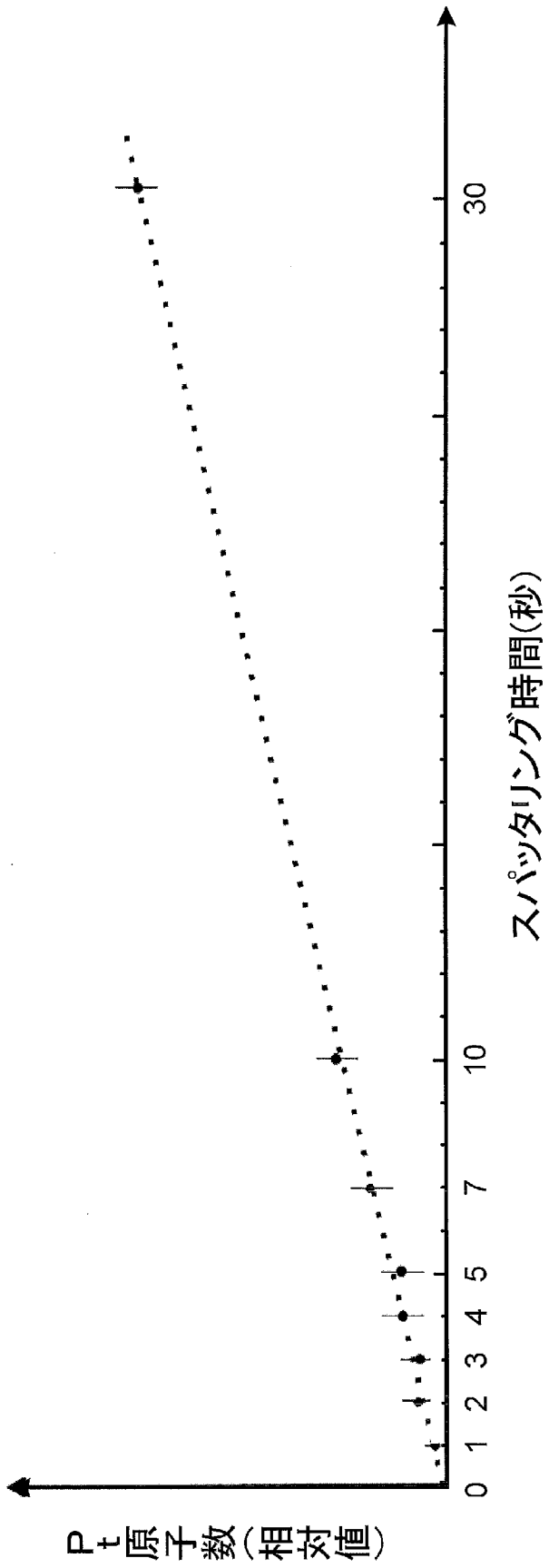
[図9A]



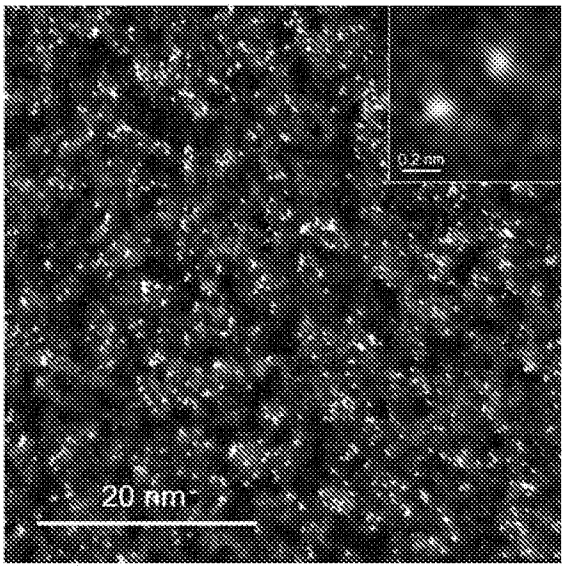
[図9B]



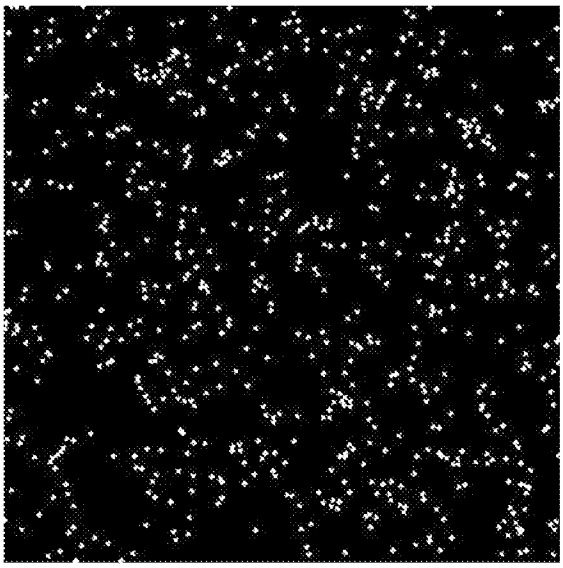
[図10]



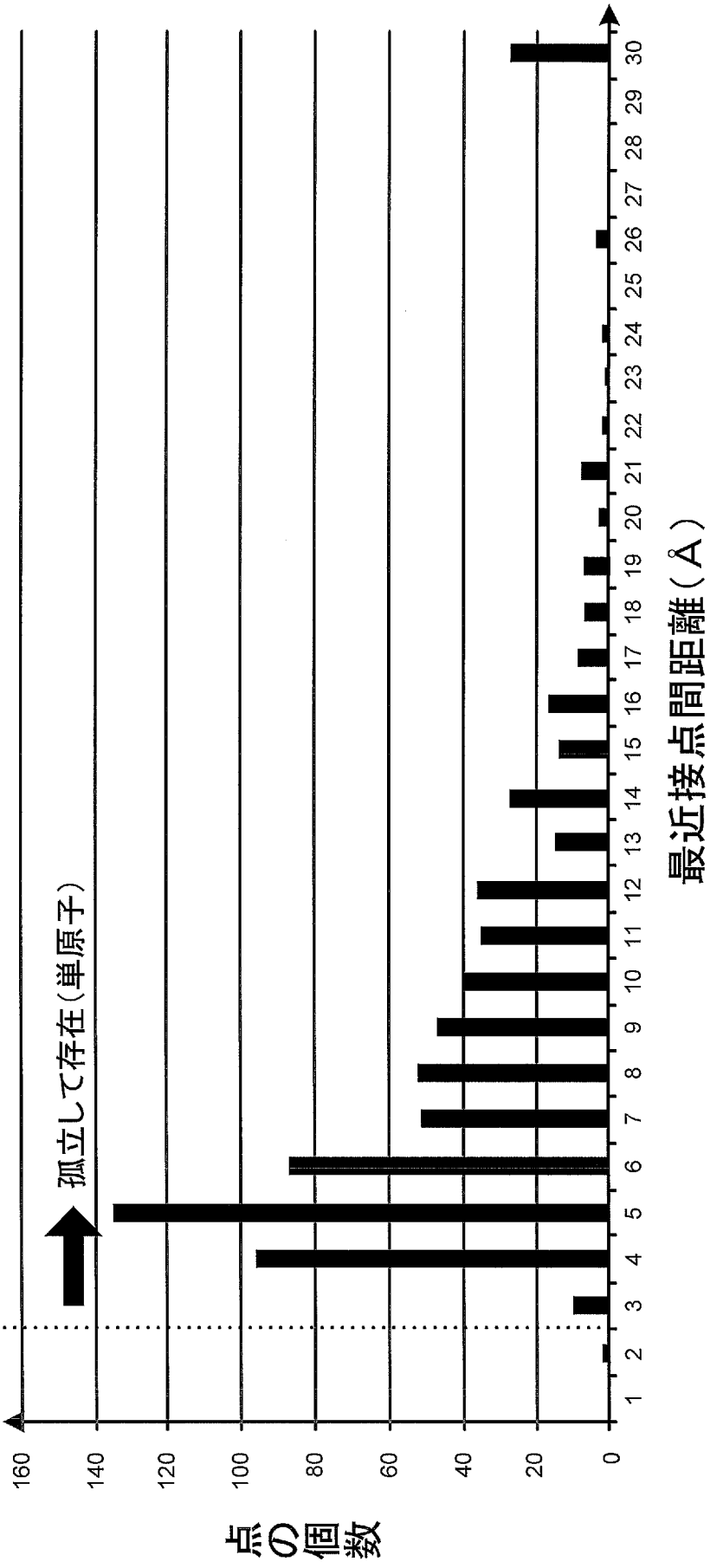
[図11A]



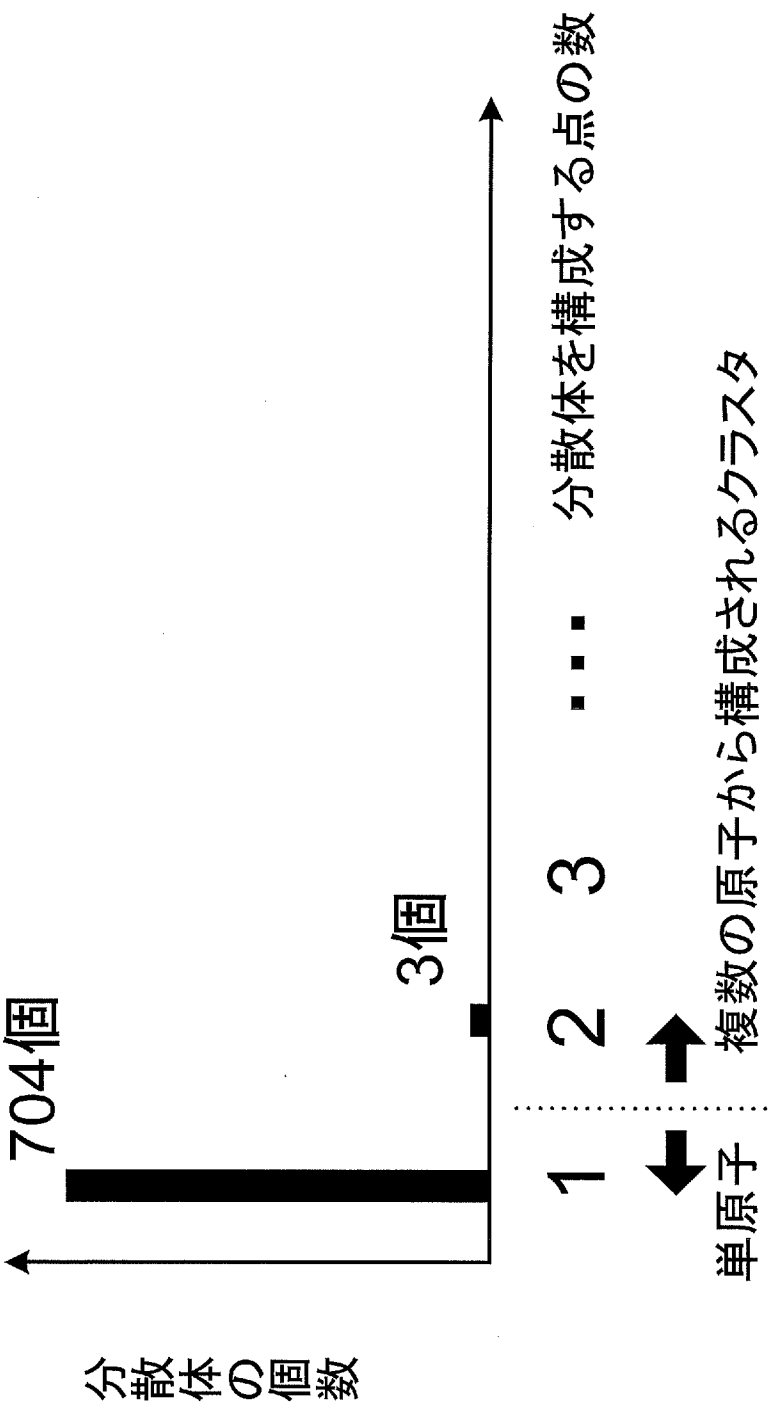

[図11B]



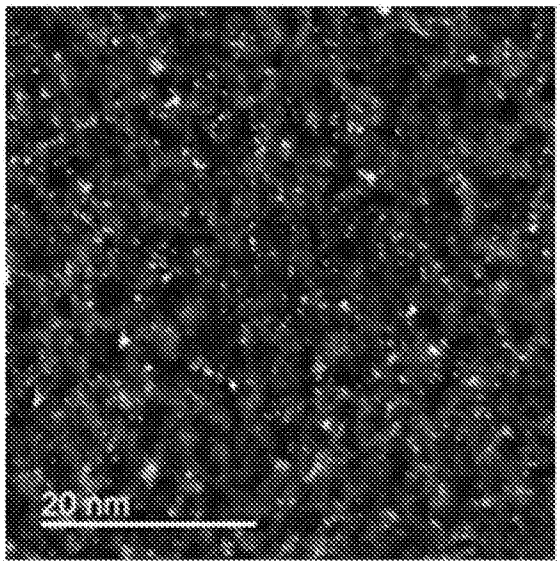
[図12]


孤立して存在(単原子)
点の個数
0
20
40
60
80
100
120
140
160
最近接点間距離(Å)
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

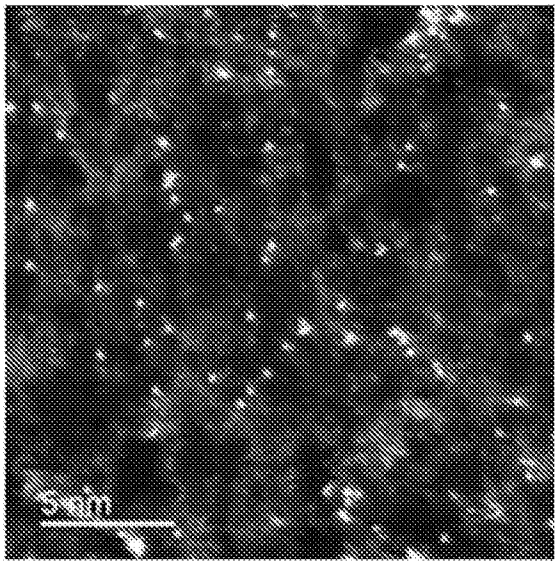
[図13]



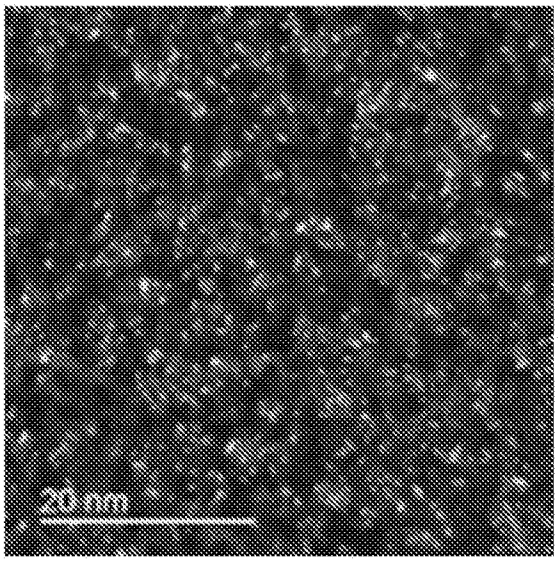
[図14A]



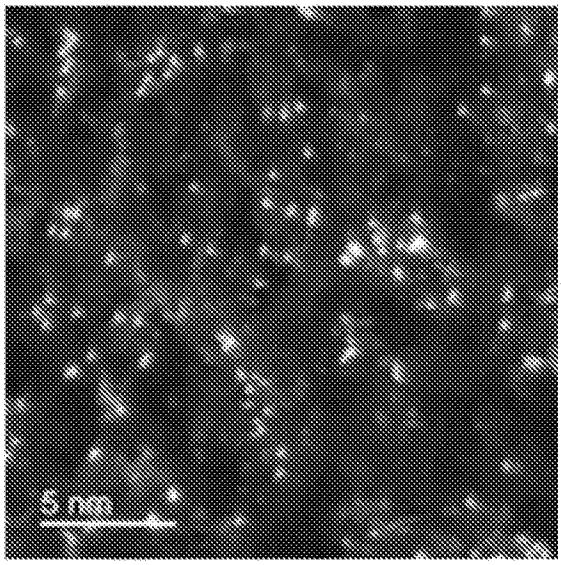

[図14B]



[図14C]




[図14D]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/002670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J21/00-38/74, C23C14/00-14/58, C23C16/00-16/56, B82Y30/00, B82Y40/00, C01B32/15, C01B32/18, C01B32/182

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | VEITH, Gabriel M.,et al., Magnetron sputtering of gold nanoparticles onto $WO_3$ and activated carbon, Catalysis today, 2007, vol.122, p.248-253, ISSN 0920-5861, particularly, Abstract, 2., 3.2., Figs.4-6 | 1,3,5-7,9,12-14,16<br>4,10,11 |
| X<br>Y | VEITH Gabriel M., et al., The use of Magnetron Sputtering for the Production of Heterogeneous Catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis, 2006, vol.162, p.71-78, ISSN 0167-2991, particularly, Abstract, 2., 3.2. 3.3., Figs.3a,3b | 1,3,5-7,9,12-14,16<br>4,10,11 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 27 March 2017 (27.03.17) | 04 April 2017 (04.04.17) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2017/002670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | MUKHERJEE, Somik, et al., Stability of Sub-2 nm Pt Nanoparticles on Different Support Surfaces, Journal of the Electrochemical Society, 2014, vol.161, no.4, p.F493-F499, ISSN 0013-4651, particularly, Abstract, Materials and Methods, page F496, left column, line 1 to page F497, left column, line 17, Table.I, Figure.2 | 1,2,5-8, 12-14,16<br>4,10,11,15 |
| X<br>Y | JP 50-84486 A (United Kingdom Atomic Energy Authority), 08 July 1975 (08.07.1975), claims; page 2, upper right column, line 16 to lower left column, line 3; page 3, upper right column, line 9 to page 4, lower right column, line 7; page 5, lower right column, line 13 to page 6, lower right column, line 15; fig. 1, 3, 4<br>& US 4046712 A<br>column 1, line 42 to column 2, line 18; column 4, line 22 to column 6, line 20; column 7, lines 36 to 63; column 9, line 13 to column 10, line 27; fig. 1, 3, 4 | 1,5-7,12,14, 16<br>4,10,11 |
| X | JP 2014-144892 A (Okayama University), 14 August 2014 (14.08.2014), claims 1, 2, 4; paragraphs [0022] to [0040]; fig. 1<br>(Family: none) | 1,4,5,6 |
| Y | JP 2007-21354 A (Nikon Corp.), 01 February 2007 (01.02.2007), paragraphs [0016] to [0019]<br>(Family: none) | 4,10,11 |
| Y | JP 2013-249505 A (Sony Corp.), 12 December 2013 (12.12.2013), paragraphs [0045], [0051] to [0060]; fig. 1<br>& US 2015/0140212 A1<br>paragraphs [0063], [0070] to [0080]; fig. 1<br>& WO 2013/179561 A1 & KR 10-2015-0022767 A<br>& CN 104603326 A | 15 |
| A | JP 2007-506548 A (3M Innovative Properties Co.), 22 March 2007 (22.03.2007),<br>& US 2005/0095189 A1 & WO 2005/030382 A2<br>& EP 1663481 A2 & KR 10-2006-0090230 A<br>& CN 1901992 A | 1-16 |
| A | YANG, Xiao-Feng, et al, Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis, Accounts of chemical research, 2013, vol.46, no.8, p.1740-1748, ISSN 0001-4842 | 1-16 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2017/002670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| P,X | Kenji YAMAZAKI et al., "Graphene-jo eno Pt Tangenshi Bunsantai no Sakusei to Hyoka", Dai 77 Kai JSAP Autumn Meeting Koen Yokoshu, 01 September 2016 (01.09.2016), 15p-A33-17 | 1,4-7,12-14, 16 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2017/002670

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

*B01J35/02*(2006.01)i, *B01J23/42*(2006.01)i, *B01J23/46*(2006.01)i, *B01J23/52*(2006.01)i, *B01J37/02*(2006.01)i, *B01J37/34*(2006.01)i, *B82Y30/00*(2011.01)i, *B82Y40/00*(2011.01)i, *C01B32/15*(2017.01)i, *C01B32/18*(2017.01)i, *C01B32/182*(2017.01)i, *C23C14/14*(2006.01)i, *C23C14/34*(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００２６７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　特別ページ参照

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J21/00-38/74, C23C14/00-14/58, C23C16/00-16/56, B82Y30/00, B82Y40/00, C01B32/15, C01B32/18, C01B32/182

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１７年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１７年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１７年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus (STN), JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | VEITH, Gabriel M.,et al., Magnetron sputtering of gold nanoparticles onto $WO_3$ and activated carbon, Catalysis today, 2007, vol.122, p.248-253, ISSN 0920-5861, 特に、Abstract, 2., 3.2., Figs.4-6 | 1,3,5-7,9,12-14,16<br>4,10,11 |
| X<br>Y | VEITH Gabriel M., et al., The use of Magnetron Sputtering for the Production of Heterogeneous Catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis, 2006, vol.162, p.71-78, ISSN 0167-2991, 特に、Abstract, 2., 3.2. 3.3., Figs.3a,3b | 1,3,5-7,9,12-14,16<br>4,10,11 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２７．０３．２０１７ | ０４．０４．２０１７ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　９４３９
安齋　美佐子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | MUKHERJEE, Somik, et al., Stability of Sub-2 nm Pt Nanoparticles on Different Support Surfaces, Journal of the Electrochemical Society, 2014, vol.161, no.4, p.F493-F499, ISSN 0013-4651,特に、Abstract, Materials and Methods, p.F496 左欄 1 行－p.F497 左欄 17 行, Table.I, Figure.2 | 1,2,5-8,12-14,16<br>4,10,11,15 |
| X<br>Y | JP 50-84486 A (ユナイテツド　キングドム　アトミツク　エナージイ　オーソリテイ) 1975.07.08, 特許請求の範囲, ２頁右上欄１６行－左下欄３行, ３頁右上欄９行－４頁右下欄７行, ５頁右下欄１３行－６頁右下欄１５行, 第１, ３, ４図 & US 4046712 A, 1 欄 42 行－2 欄 18 行, 4 欄 22 行－6 欄 20 行, 7 欄 36 行－63 行, 9 欄 13 行－10 欄 27 行,Figs.1,3,4 | 1,5-7,12,14,16<br>4,10,11 |
| X | JP 2014-144892 A (国立大学法人　岡山大学) 2014.08.14, 請求項１, ２, ４, ［００２２］－［００４０］, 図１ (ファミリーなし) | 1,4,5,6 |
| Y | JP 2007-21354 A (株式会社ニコン) 2007.02.01, ［００１６］－［００１９］ (ファミリーなし) | 4,10,11 |
| Y | JP 2013-249505 A (ソニー株式会社) 2013.12.12, ［００４５］, ［００５１］－［００６０］, 図１ & US 2015/0140212 A1,[0063], [0070]-[0080], Fig.1 & WO 2013/179561 A1 & KR 10-2015-0022767 A & CN 104603326 A | 15 |
| A | JP 2007-506548 A (スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー) 2007.03.22, & US 2005/0095189 A1 & WO 2005/030382 A2 & EP 1663481 A2 & KR 10-2006-0090230 A & CN 1901992 A | 1-16 |
| A | YANG, Xiao-Feng, et al, Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis, Accounts of chemical research, 2013, vol.46, no.8, p.1740-1748, ISSN 0001-4842 | 1-16 |
| P, X | 山崎憲慈, 他, グラフェン上へのＰｔ単原子分散体の作製と評価, 第７７回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 2016.09.01, 15p-A33-17 | 1,4-7,12-14,16 |

発明の属する分野の分類
B01J35/02(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/52(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/34(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C01B32/15(2017.01)i, C01B32/18(2017.01)i, C01B32/182(2017.01)i, C23C14/14(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i