(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-255197
(P2012-255197A)
(43)公開日　平成24年12月27日(2012.12.27)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C23C 14/40	(2006.01)	C23C	14/40	4K029
B82Y 40/00	(2011.01)	B82Y	40/00	
C22C 45/00	(2006.01)	C22C	45/00	

審査請求 未請求　請求項の数 2　OL　（全 10 頁）

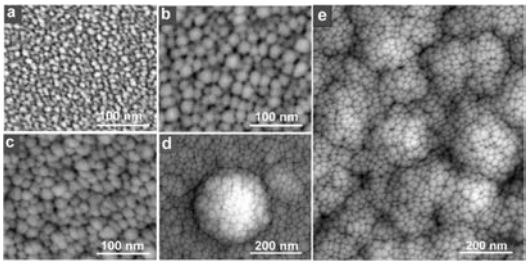
(21)出願番号　特願2011-130026 (P2011-130026)
(22)出願日　平成23年6月10日 (2011.6.10)

(71)出願人　504157024
国立大学法人東北大学
宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号
(74)代理人　100095359
弁理士　須田　篤
(74)代理人　100143834
弁理士　楠　修二
(72)発明者　陳　娜
宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号
国立大学法人東北大学内
(72)発明者　ルズギン　ドミトリ　ヴァレンチノヴィッチ
宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号
国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法

(57)【要約】
【課題】液体急冷法や化学還元法で作製したアモルファス合金の構造的な弱点を解決し、大きい表面積を有し、高い触媒活性を示し、更に、単なるアモルファス粒子よりかなり構造的に高い熱安定性も有するナノ金属ガラス薄膜を、工業プロセスで製造することができるナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法を提供する。
【解決手段】真空引き、ガス置換が終了したＲＦマグネトロンスパッタ装置において、ＲＦ電圧印加直後のプラズマが不安定な状態で、ＲＦ電源を間欠的にＯＮ－ＯＦＦする。ガス置換ガスはアルゴンガスであり、ＲＦ電源の間欠的なＯＮ－ＯＦＦの間隔は、３分間以上、１０分間以内である。
【選択図】図４



【特許請求の範囲】
【請求項１】
真空引き、ガス置換が終了したＲＦマグネトロンスパッタ装置において、ＲＦ電圧印加直後のプラズマが不安定な状態で、ＲＦ電源を間欠的にＯＮ－ＯＦＦすることを特徴とするナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法。
【請求項２】
前記ガス置換ガスがアルゴンガスであり、前記ＲＦ電源の間欠的なＯＮ－ＯＦＦの間隔が、３分間以上、１０分間以内であることを特徴とする請求項１記載のナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、優れた機械的、磁気的、電気的、化学的特性などが期待される新しいナノ金属ガラスの創製及び大きい表面積のナノ金属ガラスのクラスター（集合体）の製造方法に関し、特に高い触媒活性を有するナノ金属ガラスのクラスター（集合体）の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
金属ガラスは、従来の結晶材料と比較して、原子また分子が無秩序配列状態で空間充填した固体、すなわち、長距離秩序をもたない構造の固体であり、従来の結晶材料には見られないような優れた機械的、磁気的、電気的、化学的性質を持つ。一方、金属ガラスは、同じ組成の結晶材料よりは構造的な不飽和サイトを有し、吸着や表面反応が活性な特徴がある。従来、金属ガラスを作製する方法は液体急冷と鋳造であり、いずれの製造方法でも高温の合金液体から冷却すると、均一なガラス組織を示す。このような組織は、表面積が１m^2／ｇよりも小さいので、工業触媒として利用することができない。
【０００３】
アモルファス合金を触媒とする研究は１９８０年頃から始まり、今日まで多種なアモルファス合金の化学触媒特性が確認されている（例えば、非特許文献１参照）。アモルファス合金触媒の製造方法は、大きく分けて、液体急冷（ｒａｐｉｄ　ｑｕｅｎｃｈｉｎｇ）法と化学還元（ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｒｅｄｕｃｔｉｏｎ）法があるが、どちらでも重大な欠点があり、実用に供されたものはまだ無い。
【０００４】
液体急冷法により作成したアモルファス合金は、等質であり、表面積が非常に小さく、生産性も低いため、工業用触媒として活用する可能性は非常に低い（例えば、非特許文献２参照）。また、化学還元法により作製したアモルファス触媒は、大きい表面積を有するが、アモルファス粒子が酸化し易く、その上、表面エネルギーが高いために熱的安定性が非常に低いので、工業プロセスに応用できない。このため、これまでほぼ二千種類のアモルファス合金が開発されたのにもかかわらず、アモルファス触媒を工業的に活用することはまだ出来てない。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００５】
【非特許文献１】G. V. Smith, W. E. Brower and M. S.Matyjaszczyk and T. L. Pettit, “Metallic Glasses: New Catalyst Systems”, Studies in Surface Science andCatalysis [Proceedings of the Seventh International Congress on Catalysis (heldin Tokyo in 1980)], Vol. 7, 1981, p. 355-363
【非特許文献２】J. F. Deng,H. Li and W. J. Wang, “Progress in design of new amorphous alloy catalysts”,Catalysis Today, 1999年, 51, p.113-123
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
従来の液体急冷法や化学還元法で作製したアモルファス合金の構造的な弱点を解決するものとして、ナノ構造である金属ガラスが考えられる。このナノ金属ガラスは大きい表面積を有し、高い触媒活性を示す。更に、単なるアモルファス粒子よりかなり構造的に高い熱安定性も有し、工業プロセスで製造することが可能である。
【０００７】
このことから、本発明は、工業的なプロセスで高い触媒性能が期待でき、熱的にも安定なナノ金属ガラス粒子を簡単に製造することができるナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法を提供することを目的としている。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明によれば、真空引き、ガス置換が終了したＲＦマグネトロンスパッタ装置において、ＲＦ電圧印加直後のプラズマが不安定な状態で、ＲＦ電源を間欠的にＯＮ－ＯＦＦすることを特徴とするナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法が得られる。
【０００９】
本発明に係るナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法で使用する物理蒸気沈着方法であるスパッタリングは、通常の堆積プロセスと異なり、ＲＦ電源ＯＮ直後の不安定なプラズマを用いると、基板に届く原子の密度が不均一になる。この結果、本発明によれば、構造が違うガラス粒子と粒子－粒子界面との複合構造を得ることができる。
【００１０】
また、本発明によれば、前記ガス置換ガスがアルゴンガスであり、前記ＲＦ電源の間欠的なＯＮ－ＯＦＦの間隔が、３分間以上、１０分間以内であることを特徴とするナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法が得られる。
【００１１】
間欠的なＯＮ－ＯＦＦの間隔が、３分間より短い時には、スパッタリングの堆積速度が非常に遅くなり、工業的にナノ金属ガラス薄膜を製造することは困難である。また、間欠的なＯＮ－ＯＦＦの間隔が１０分間より長くなると、プラズマが安定するので、通常の二次元成長する薄膜の堆積になり、ナノ金属ガラス粒子が得られない。ＯＮ－ＯＦＦの間隔を３分間以上１０分間以内とすることにより、薄膜の三次元成長を促進することができる。
【発明の効果】
【００１２】
本発明により、工業的なプロセスで高い触媒性能が期待でき、熱的にも安定なナノ金属ガラス粒子を簡単に製造することができるナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１３】
【図１】本発明の実施の形態のナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法で用いたＲＦマグネトロンスパッタ装置の模式図である。
【図２】本発明の実施の形態のナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法で作製した$Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ナノ金属ガラス薄膜（ＮＭＧ）および$Pd_{78}Si_{22}$ナノ金属ガラス薄膜（ＮＭＧ）のＸ線回折（ＸＲＤ）解析結果を示すグラフである。
【図３】本発明の実施の形態のナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法で作製した$Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ナノ金属ガラス薄膜の示差走査熱量法（ＤＳＣ）の解析結果を示すグラフである。
【図４】本発明の実施の形態のナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法において、（ａ）繰り返しスパッタリング時間５分間、（ｂ）繰り返しスパッタリング時間１５分間、（ｃ）繰り返しスパッタリング時間３０分間、（ｄ）繰り返しスパッタリング時間２時間、（ｅ）繰り返しスパッタリング時間１０時間で作製した$Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_1$

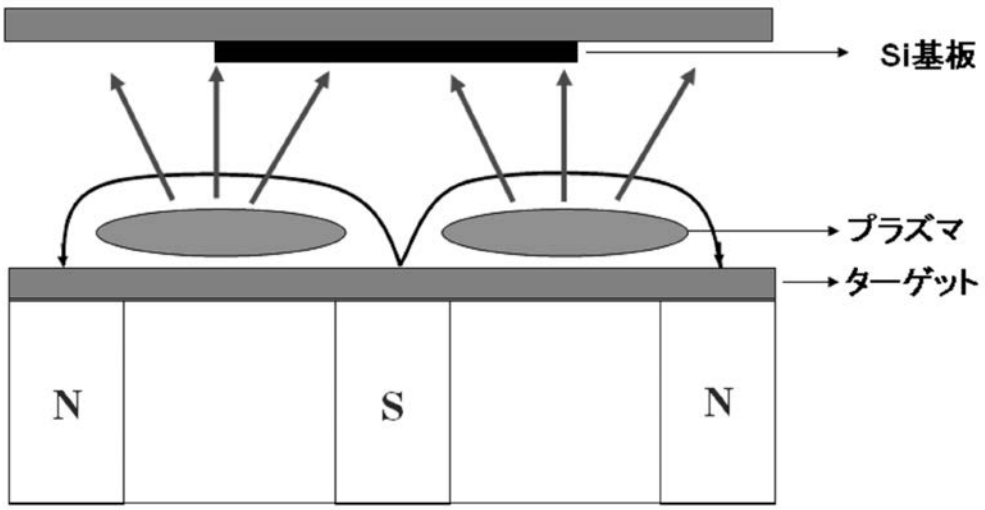
$_{0}Al_{6}$ナノ金属ガラス薄膜の走査電子顕微鏡写真である。
【図５】本発明の実施の形態のナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法で作製した$Pd_{78}Si_{22}$ナノ金属ガラス薄膜の走査電子顕微鏡写真である。
【図６】本発明の実施の形態のナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法で作製した$Au_{52}Ag_{5}Pd_{2}Cu_{25}Si_{10}Al_{6}$ナノ金属ガラス薄膜の（ａ）透過電子顕微鏡写真、（ｂ）選択領域の電子回折パターン、（ｃ）高分解能透過電子顕微鏡写真である。
【図７】本発明の実施の形態のナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法で作製した$Pd_{78}Si_{22}$ナノ金属ガラス薄膜の高分解能透過電子顕微鏡写真、および選択領域の電子回折パターン（はめ込み部）である。
【図８】本発明の実施の形態のナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法で作製した$Au_{52}Ag_{5}Pd_{2}Cu_{25}Si_{10}Al_{6}$ナノ金属ガラス薄膜の、シランの酸化反応の繰り返し触媒活性を示すテーブルである。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
以下、図面に基づき、本発明の実施の形態について説明する。
図１は、本発明で用いたＲＦマグネトロンスパッタ装置の模式図である。金属ガラスとして、組成が$Au_{52}Ag_{5}Pd_{2}Cu_{25}Si_{10}Al_{6}$の合金と$Pd_{78}Si_{22}$の合金とをターゲットに用いて、Ｓｉ基板上にナノ金属ガラス薄膜をスパッタリングした。スパッタリングの条件は、到達真空度が１×１０^{-4}Ｐａ、成膜中のＡｒガス圧が１Ｐａ、スパッタリングのパワーが１００Ｗで、ＲＦ電圧を間欠的に５分間ＯＮ－５分間ＯＦＦを繰り返した。この繰り返しで１０時間スパッタリングしたＡｕ－基ナノ金属ガラス薄膜の密度を測定した結果、$１３．３３\pm０．１４ｇ／ｃｍ^{3}$であり、薄膜がナノ粒子の集合体で、空隙が存在するので、同一組成の均一な組織を持つバルク金属ガラスより、６％以上小さい値になった。
【００１５】
図２は、繰り返しで２時間スパッタリングしたＡｕ－基ナノ金属ガラス薄膜とＰｄ基ナノ金属ガラス薄膜のＸ線回折結果である。また、図３は、繰り返しで１０時間スパッタリングしたＡｕ－基ナノ金属ガラス薄膜の示差走査熱量法（ＤＳＣ）の解析結果である。図２及び図３から、得られた薄膜が金属ガラス層であることがわかる。
【００１６】
図４は、Ａｕ－基ナノ金属ガラス薄膜の繰り返しスパッタリング時間が、５分から１０時間までの走査電子顕微鏡写真である。図４から、繰り返しスパッタリング時間が最初の５分間では、ナノ粒子の粒径は約１０ｎｍであり、繰り返しスパッタリング時間が長くなると、３０ｎｍ程度に成長し、更に繰り返しスパッタリング時間が長くなると、ナノ粒子同士が凝集してクラスターを形成し、繰り返しスパッタリング時間が１０時間では、クラスター同士の集合体の形態となることがわかる。また、図５は、Ｐｄ－ナノ金属ガラス薄膜の、繰り返しスパッタリング時間が２時間の走査電子顕微鏡写真である。図５から、クラスター同士の集合体の形態であることがわかる。
【００１７】
図６は、繰り返し時間が２時間のスパッタリングで作製したＡｕ基ナノ金属ガラス薄膜の（ａ）透過電子顕微鏡写真、（ｂ）選択領域の電子回折パターン、（ｃ）高分解能透過電子顕微鏡写真をそれぞれ示す。また、図７は、繰り返し時間が２時間のスパッタリングで作製したＰｄ基ナノ金属ガラス薄膜の高分解能透過電子顕微鏡写真と、選択領域の電子回折パターン（はめ込み部）をそれぞれ示す。それぞれの電子回折パターンから、アモルファス相であることがわかり、それぞれの高分解能透過電子顕微鏡写真から、一つの金属ガラス粒子とその界面との２相から成っていることが分かる。
【００１８】
図８は、繰り返しスパッタリング時間が２時間で作製したＡｕ基ナノ金属ガラス薄膜の、シラン（ジメチルフェニルシラン）の酸化反応の繰り返し触媒活性を示している。図８から、５回までの繰り返し使用でも、触媒活性がほとんど低下していないことがわかる。

【産業上の利用可能性】

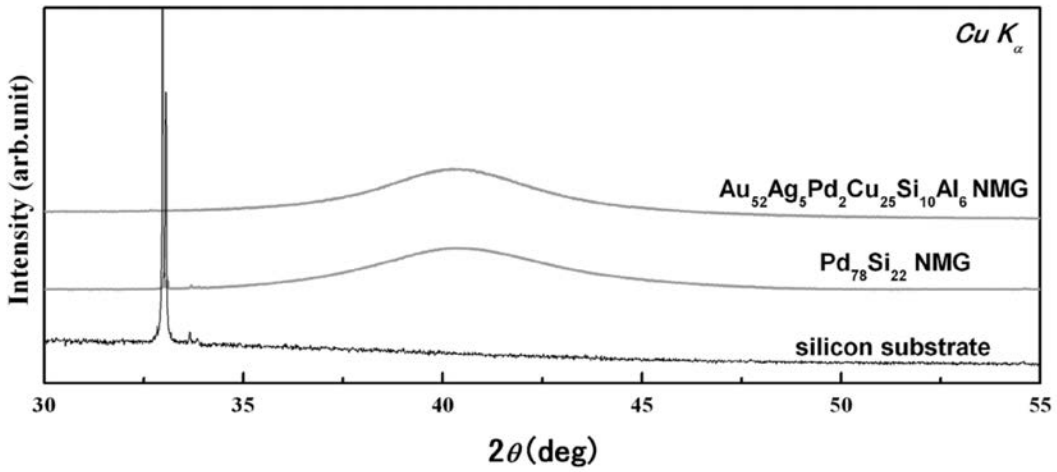
【００１９】

以上、詳細に説明してきたように、本発明に係るナノ金属ガラス粒子集合体の製造方法で製造されたナノ金属ガラス薄膜は、工業的には酸化反応の触媒として使用することが出来る。

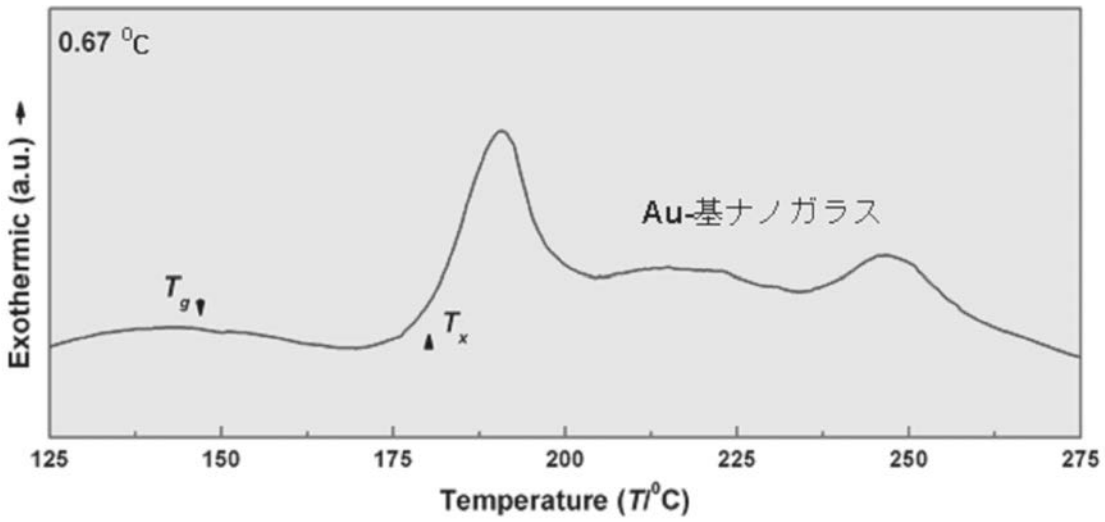
【図１】



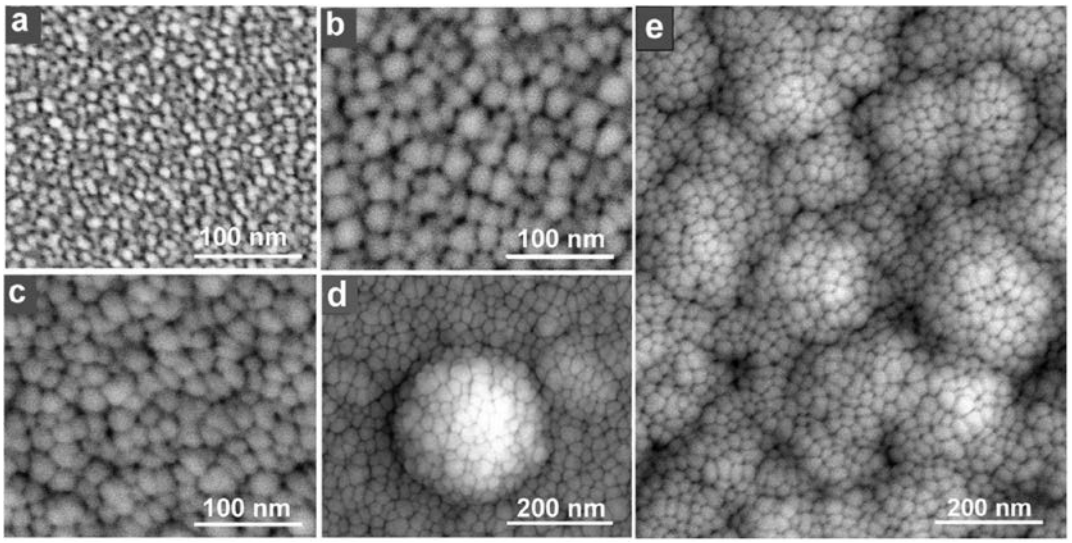
【図２】


Cu K$_\alpha$
Intensity (arb.unit)
Au$_{52}$Ag$_5$Pd$_2$Cu$_{25}$Si$_{10}$Al$_6$ NMG
Pd$_{78}$Si$_{22}$ NMG
silicon substrate
30
35
40
45
50
55
2θ(deg)

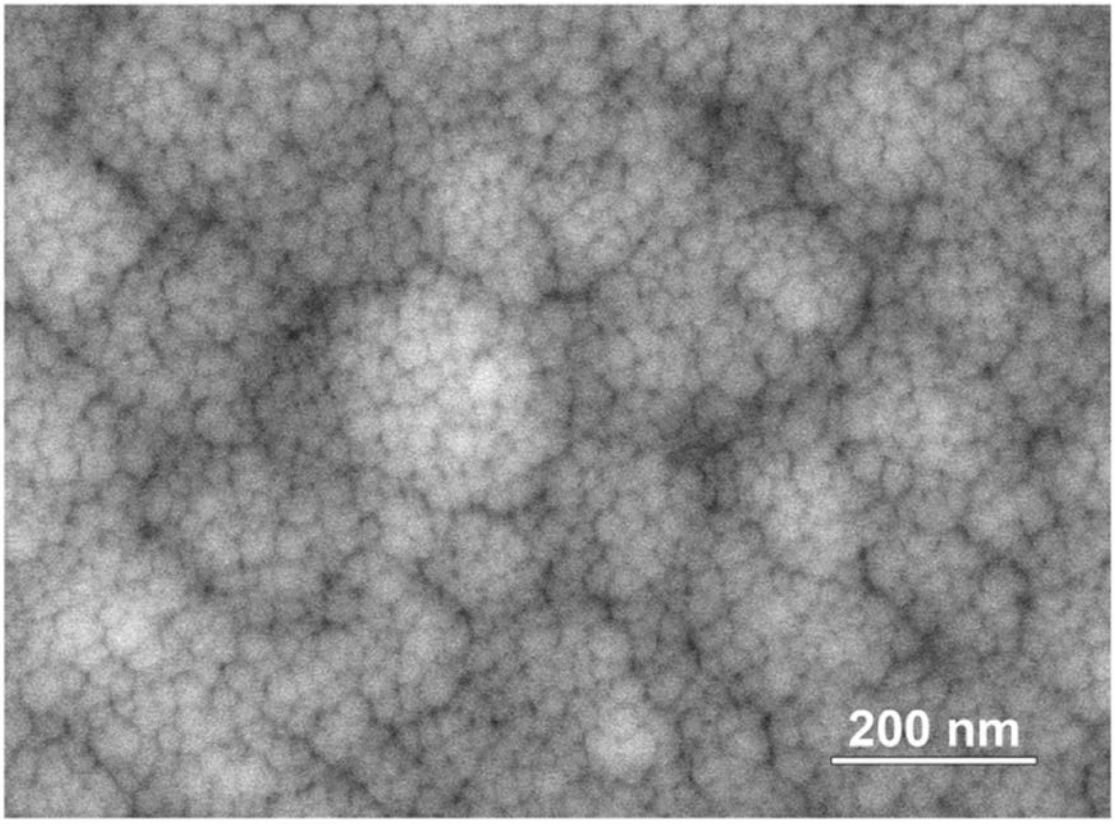
【図３】


0.67 °C
Exothermic (a.u.)
Au-基ナノガラス
T_g
T_x
125
150
175
200
225
250
275
Temperature (T/°C)

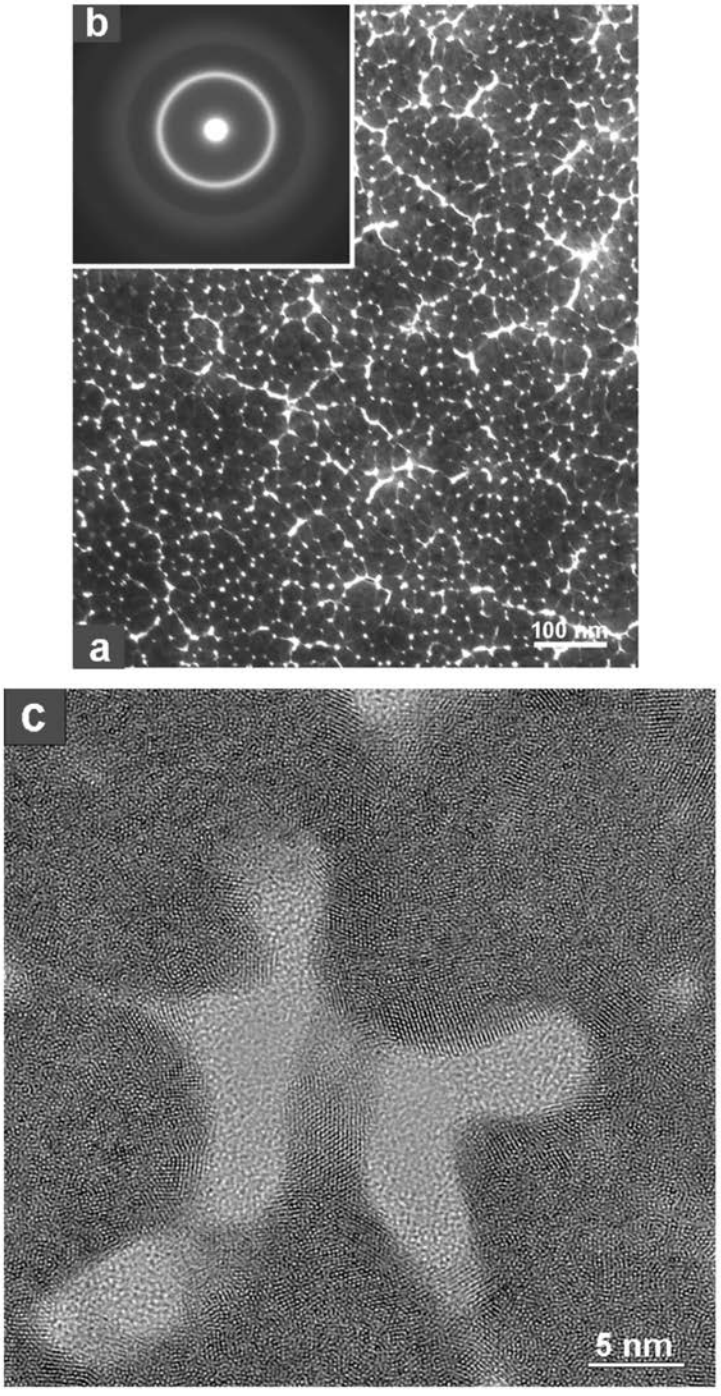
【図４】


a
100 nm
b
100 nm
e
200 nm
c
100 nm
d
200 nm

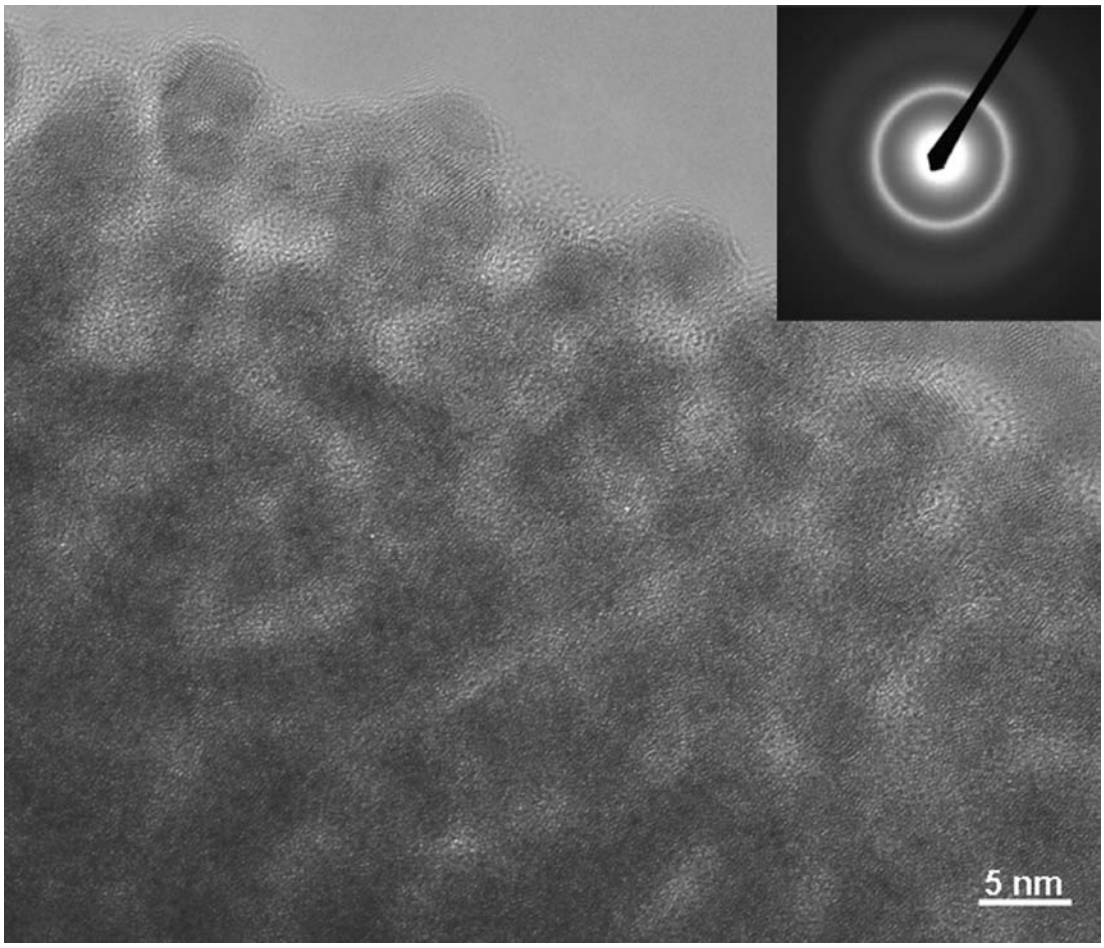
【図５】



【図６】



【図７】



【図８】

Material-catalyzed oxidation of dimethylphenylsilane[a]

entry	catalyst	yield [b] – **2** (%)
1	NA3	93
2	Reuse 1	94
3	Reuse 2	95
4	Reuse 3	100
5	Reuse 4	98

[a] Reactions were carried out using **1** (1.0 mmol), H2O (0.1 mL), and NA3 (0.87 mol%) in 1.5 mL of acetone at rt for 24 h. [b] Isolated yield.

フロントページの続き

(72)発明者　井上　明久
宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号　国立大学法人東北大学内
(72)発明者　浅尾　直樹
宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号　国立大学法人東北大学内
(72)発明者　山本　嘉則
宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号　国立大学法人東北大学内

Ｆターム(参考) 4K029 AA06　AA24　BA22　CA05　DC35　DC39