

光誘起合成法を用いた 金属クラスター単結晶の配列制御

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 教授 ね ぎ し 根岸 ゆう い ち 雄一

はじめに

各国にてナノテクノロジー（小さな構造を精緻に作製する技術；図1）が国策として進められている。ナノテクノロジーが進展すれば、情報や機能をより小さな空間に集約できるようになるため、同じ大きさでより多くの機能をもった機器を作製することが可能となる。また、同じ機能をより小さな体積に集積できるようになるため、機器の小型化が進展し、機器の持ち運びが容易となる。これにより、人は機器の位置に左右される必要がなくなるため、人口集中や交通渋滞の問題が解消され、自分の時間をより大切にできるようになると期待される。その他にも、ナノテクノロジーの進展は、省資源、省エネルギー、廃棄物軽減、環境負荷低減に繋がるなど、メリットが非常に多い。

金属クラスター

金属原子が数個から100個程度集合した金属クラスター（図2）は、機能を付与することができる最小サイズに近い大きさの物質である。また、金属クラスターは、同じ元素でできているにも関わらず、通常の金属とは異なる特異な物性や機能を示す。また、それらの物性・機能は構成原子数に依存して大きく変化する。合金化を行えば、さらに多彩な物性や機能を創出することが可能である。これらの理由により、金属クラスターは、ナノテクノロジーの主役となり得る物質として長年注目を集めている。

近年では、配位子や高分子などの利用により、貴金属よりなる金属クラスターについては原子精度で精密に合成することが可能となった。それらの金属クラスターについては、

応用に関しても盛んに研究が行われており、例えば、化学センサー、光増感、触媒、太陽電池などの分野でその応用が検討されている。これらの応用では、金属クラスターを溶液中もしくは担体上に分散させて使用するため、クラスター間の配列制御は特に必要ではない。

金属クラスターのデバイスとしての応用

金属クラスターはこの他にも、その電気伝導性や発光特性を活か



図1 2つの代表的な微細加工技術
トップダウン技術とボトムアップ技術。

したデバイスとしての応用が期待されている。しかし、現状では、金属クラスターよりサイズが数桁大きい物質がデバイスとして用いられている。こうした状況下、金属クラスターをデバイスへと応用するためには、金属クラスターをある程度の大きさまで配列させる必要がある。

金属クラスターの規則的な配列構造は多くの場合、単結晶中でのみ実現する。したがって、金属クラスターの機能を活かした新たなデバイスを作製するためには、目的の位置に目的のサイズで金属クラスターを結晶化させる技術が不可欠となる。

光は、強度や照射領域の制御が容易であるため、トップダウン技術（図1）による微細加工においては、常に中心的役割を果たしてきた。もし、そうした光により、ボトムアップ的に形成される、個々の金属クラスターの化学組成と結晶成長を制御することができたら、トップダウン・ボトムアップ技術の融合により、金属クラスターをデバイスとして応用できるようになるかもしれない（図3）。しかし、そのためには、光により合成と結晶化を制御できる金属クラスターを新たに創出する必要がある。

光刺激による金属クラスターの合成

金や銀原子からなる金属クラスターの合成では、安定化のため、チオラートやスルフォネートなどを配位子として用いる。それらの中で、スルフォネートは銅の2価イオンとチオラートから合成することができ、またその合成には光が必要となる。私たちはこの点に着目し、光によりスルフォネート（配位子）の合成を制御することで、金属クラスター

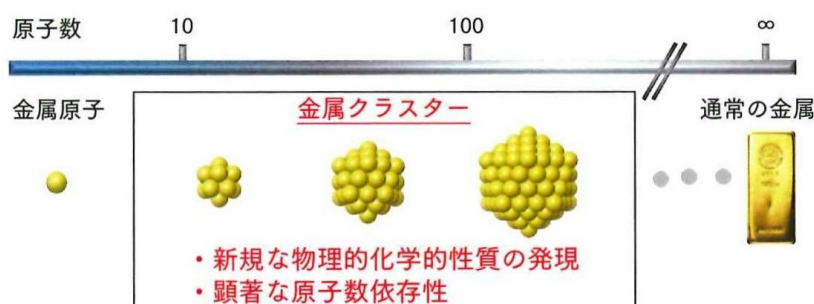


図2 金属クラスターのサイズと特性

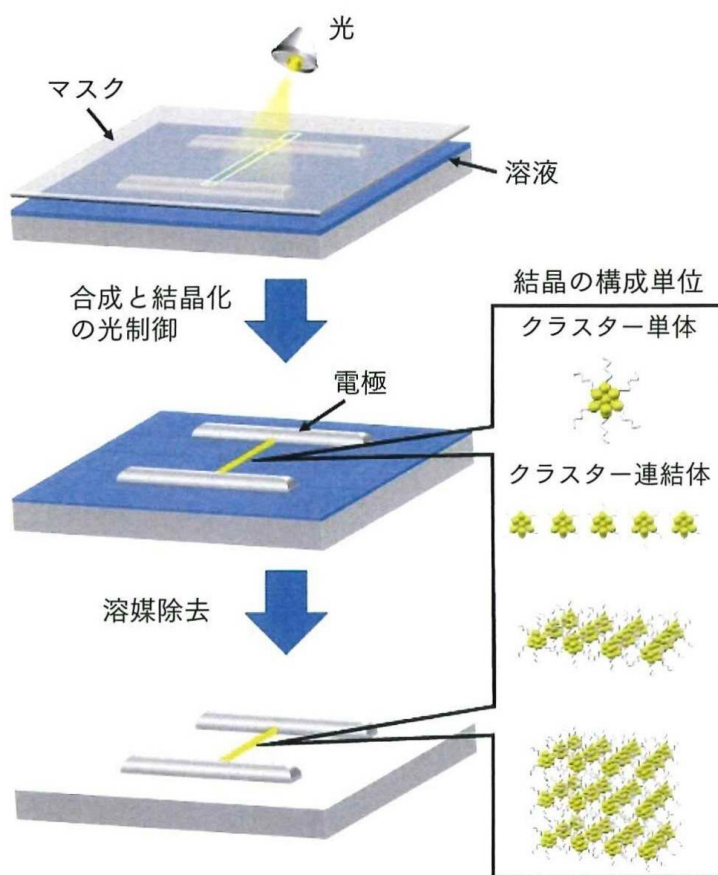


図3 トップダウン技術とボトムアップ技術の融合による金属クラスターデバイスの作製

（今回の場合は銀クラスター）の合成を制御することに取り組んだ。

実験では、まず銀塩と銅塩をアセトンとアセトニトリルからなる混合溶媒に溶解させた。この溶液に、大気下及び蛍光灯照射下にてチオールを加えた。こうした条件下では、次の反応が並行して生じると予想される；1) チオールもしくは光による金属塩の還元とそれによる銀クラスターの形成；2) スルホネート (RSO_3^-) の生成（図4）；3) 銀クラス

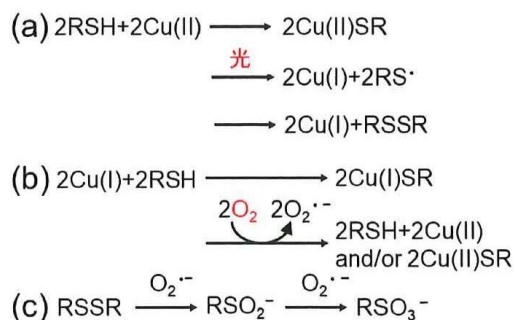


図4 溶液中にて生じた反応
(a) 光照射と (b) 酸素の存在により生じる反応。
(c) (a) と (b) の発生により生じる反応。

ター表面へのチオールとスルホネートの配位。こうした反応と並行して、溶媒を少しずつ蒸発させることにより、生成した銀クラスターの結晶化を促進させた。蛍光灯で一週間の光照射後、溶液中に赤色結晶が析出した。単結晶 X 線構造解析により、得られた金属クラスターはチオラートとスルフォネートによって保護された銀クラスターであることが確認された (図5)。

金属クラスターの結晶位置の制御

このように、図5の銀クラスターは、光照射によって生成し、また適切な溶媒中では比較的短時間で結晶化する。このことから、図5の銀クラスターについては、光により、結

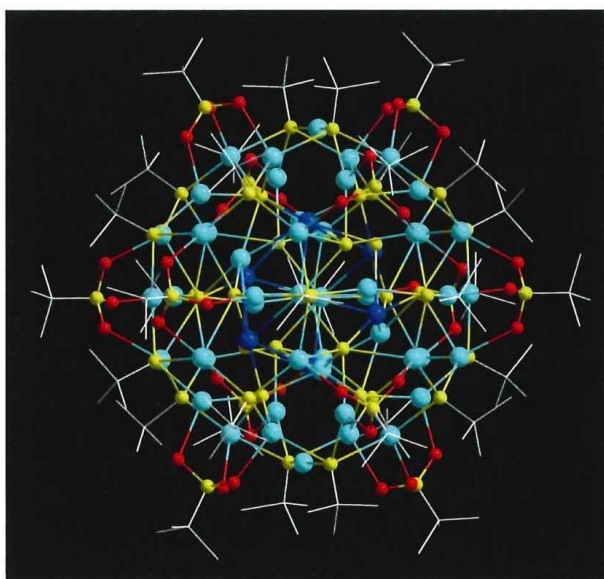


図5 光刺激により合成された銀クラスターの幾何構造
水色と青：銀，黄色：硫黄，赤：酸素，灰色：炭素。

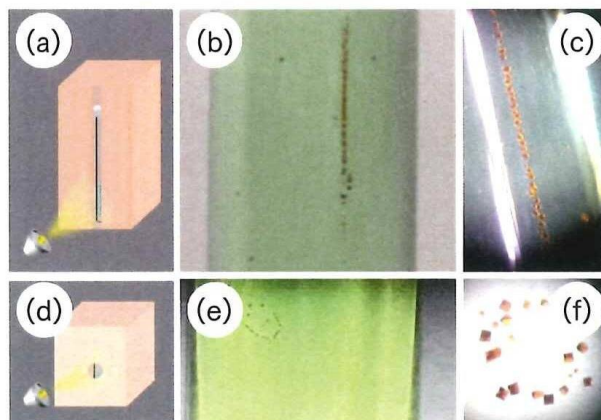


図6 光照射位置の制御による結晶形成位置の制御
(a), (b) 縦方向の光照射に得られた結晶。
(c), (d) 円形で光照射により得られた結晶。

晶成長位置まで制御できるのではとも期待される。このことを確認するため、容器に対して、限られた範囲にのみ光を照射してみた。その結果、縦に細いラインで光を照射した場合には、そのようなラインに結晶が形成された (図6 (a)(b))。また、円形照射では、結晶は円状に配列した (図6 (c)(d))。さらに、下部のみの照射では、下部のみに結晶が形成された。これらの結果は、図5の銀クラスターは確かに、光により結晶成長位置まで制御可能な金属クラスターであることを示している。

おわりに

私たちは、光により制御可能な銀クラスターの創製に成功した。この銀クラスターは、光により合成され、適切な溶媒中では光照射位置で結晶化する。このため、この銀クラスターについては、合成から結晶の目的位置配置までを one-pot にて行える。得られた銀クラスターは、溶液状態と結晶中のどちらにおいても、可視領域にてフォトルミネッセンスを呈する。今回確立したボトムアップ技術と最先端のトップダウン技術を組み合わせることで、今後、望みの電子構造をもつ金属クラスター結晶を、望みの位置に、望みのサイズで配置できるようになることが期待される。