

令和 3 年 8 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01820

研究課題名(和文)マトリクススパッタリング法による安定高効率蛍光発光合金ナノ粒子の創製

研究課題名(英文)Preparation of Stable and Efficient Fluorescent Alloy Nanoparticles by Matrix Sputtering

研究代表者

米澤 徹 (Yonezawa, Tetsu)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：90284538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多元マグネトロンスパッタ装置を用い、マトリクススパッタリング法によってナノ粒子合成、特に合金ナノ粒子の合成を行った。得られた粒子は安定で、よく分散していた。また、TEMグリッドへの直接スパッタリングなども行った。得られたの微細構造についてXRD、収差補正(原子分解)STEMなどを用いて詳細に行い、物性については、光学物性について検討をした。

XRDによる結晶構造解析と、STEMによる原子の配置の解析により、得られたナノ粒子は各々が合金であり、固溶体構造をとることが明確となった。これはマトリクススパッタリング法の特徴であった。光学特性についても検討し発光を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、単一もしくは複数のターゲットを用いたマトリクススパッタリング法による金属および合金ナノ粒子の合成と物性の検討を行った。得られた合金ナノ粒子の微細構造は固溶体構造であり、こうした手法を確立したことは意義深い。また、その際、XRD、XPS、EDS分析のみならず、STEM-HAADFを用いた原子の配列の検証も行い、微細に決定したことは学術的にも意味がある。また、保護剤分子の官能基や混合比などによって粒子径・構造を制御することを見出した。また発光を示す粒子はその粒子径が変わっても蛍光挙動が変化せず、クラスター集積体構造が蛍光発光を強くしていることを見出したことはこれらの材料化に貢献する。

研究成果の概要(英文)：In this study, nanoparticle synthesis, especially alloy nanoparticles, was carried out by matrix sputtering method using a multidimensional magnetron sputtering system. The obtained particles were stable and well dispersed. Direct sputtering onto TEM grids was also performed. The obtained microstructures were investigated in detail using XRD and aberration-corrected (atom-resolved) STEM, and the optical properties were investigated.

Crystal structure analysis by XRD and atomic arrangement analysis by STEM revealed that each of the obtained nanoparticles is an alloy and has a solid solution structure. This was a characteristic of the matrix sputtering method. The optical properties were also investigated and showed luminescence.

研究分野：ナノ粒子科学

キーワード：ナノ粒子 マトリクススパッタリング 合金 Vegard則 STEM 原子分解 微細構造 発光

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は化学還元法で大量に合成される場合も多いが、真空蒸着法などの真空法によりバルク金属から原子を取り出して合成することも可能である。化学還元法においては、金属イオンを還元することで原子を放出させ凝集させる。一方で、真空蒸着法やスパッタリング法によってバルク金属から直接得られる金属ナノ粒子は、還元剤を不要とするため、純度が高いものが効率よく得られる特徴を有する。

Cd などの毒性のある元素が多く用いられる半導体系ナノ粒子が蛍光発光材料としてよく使われている。生体応用にもこうしたナノ粒子が使われることがある。また、*in vitro* であれば、こうしたナノ粒子は非常に重用される。

そうしたナノ粒子に代えて、より長期間安定でより安全、かつ生体適合性なども高いと期待される貴金属ナノ粒子を蛍光材料として用いることを考えた。そのために、得られるナノ粒子をより微細にし、さらに輝度を向上させるために凝集体を作製することを検討した。この貴金属ナノ粒子凝集体を合成するために、我々の開発した「マトリクススパッタリング法」を用いることとした。

マトリクススパッタリング法とは、真空中で難揮発性の媒体をもちいてその中に電荷をもったガスイオンが衝突してスパッタガンから放出された金属原子、クラスターをこの媒体に捕獲させて、凝集させ粒子とする。このとき、難揮発性媒体であればさまざまな液体分散媒に分散可能な非常に安定で輝度の高い発光が可能な合金ナノ粒子の合成に挑戦する。そして、チオール分子などの錯体分子を混在させておけば非常に小さなナノ粒子が得られる。

このとき、得られた粒子の内部微細構造と蛍光特性との関係、構造および合金制御機構の構築および発光特性について検証を行う。特に微細金属ナノクラスタの凝集系を利用し、発光を高める挑戦を行いたい。それ以前に合金化で得られる特徴について検証を行う。マトリクススパッタリング法では、ナノ粒子の保護剤を含む難揮発性液体媒体へのスパッタリングによってナノ粒子が合成されるため、保護剤の変更や、無保護剤での合成も可能となる。本研究では、応用に適した貴金属合金ナノ粒子を得る。特にスパッタリング法によって固溶体合金ナノ粒子を得ることを目標とする。本研究で用いるスパッタリング装置は、図 2 にあるような、一か所に向けて金属原子・クラスターを放出可能な複数のマグネトロンスパッタリングヘッドを 1 つのチャンバーに有する装置である。

### 2. 研究の目的

本研究では、マトリクススパッタリング法で合成するさまざまな金属ナノ粒子、合金ナノ粒子の微細構造を詳細に検証する。特に原子分解レベルの微細構造解析によって、得られる粒子について化学還元法との違いを明らかとして、マトリクススパッタリング法の優位性を示すと同時に、この合成法の汎用性について議論を行いたい。また、合金ナノ粒子の微細構造について、原子分解 STEM (走査透過型電子顕微鏡) を用いて、ナノ粒子のコア内の原子配置について検証を行う。構造制御がうまく行けば、将来的に蛍光波長の任意な制御に向けた操作が可能となってくる。

複数のスパッタリングヘッドをもったチャンバーを用いた合金ナノ粒子の合成において、均一なナノ粒子を得るためにスパッタヘッドの角度など工夫し、捕獲媒体に上下左右両方の攪拌をいれるなどして均一な合金ナノ粒子を得るべく操作を行う。

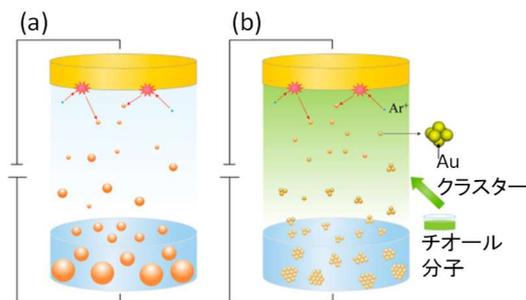


Fig. 1 マトリクススパッタリング法の模式図。a) PEG などの難揮発性捕獲媒体へのナノ粒子の取り込み。b) 金属配位性化合物をチャンバー内に導入し、微細な金クラスターを媒体に取り込む。

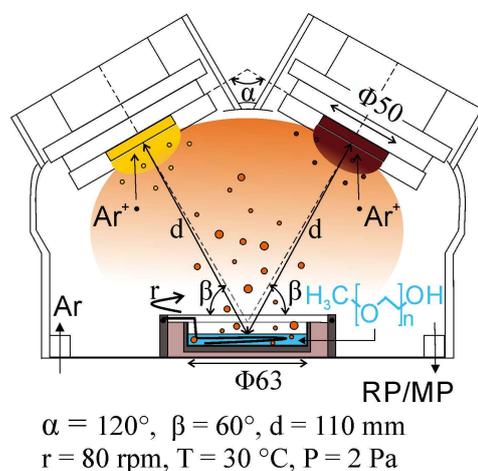


Fig. 2 研究室で試作した 2 つのスパッタリングヘッドを持つ合金ナノ粒子合成用チャンバーの模式図。

### 3. 研究の方法

研究室で設計したマグネトロンスパッタリングチャンバーを用いてナノ粒子を合成した (Fig. 3)。チャンパー内は油回転ポンプとターボ分子ポンプを用いて高真空 ( $10^{-4}$  Pa レベル) にし、さらには、スパッタリングガスとしてアルゴンガスを導入して圧力を 2 Pa 程度に維持した。ガス圧はほぼ一定に保ち、スパッタリングレートを制御した。スパッタリングレートの制御はスパッタリングガンにかかる電流値で行い、そのスパッタアウト量とレートについては、実際にアルミニウム基板にスパッタリングして計測した。

スパッタリング装置では、ナノ粒子の形状分布、組成分布をできるだけ避けるため、捕獲媒体は均一になるよう攪拌できるよう装置を工夫した。捕獲媒体はシャーレに導入し、攪拌棒を設置した。攪拌棒は外部から攪拌できるようにし、羽根は捕獲媒体を上下にも流動できるようにした。このシャーレに PEG (ポリエチレングリコール) 分子量 600 を導入した。PEG はあらかじめ、真空下で加温して溶け込んでいる水分などを除去し、スパッタリングチャンパー内で発泡することのないようにした。PEG600 は液体であり、粘性を有するため得られたナノ粒子は容易に凝集したり沈降したりしないことが示された。

この PEG600 に向かって様々な電流量をスパッタリングガンに流してそれぞれの元素の原子をスパッタリングしてナノ粒子を形成させた。合金組成はスパッタリング電流によって制御した。得られたナノ粒子について、その詳細構造を透過型電子顕微鏡 (TEM)、収差補正付き走査透過型電子顕微鏡 (STEM) で構造観察をした。PEG 中にて捕獲したナノ粒子のほか、TEM グリッド上に直接スパッタリングしたナノ粒子についても同様に微細構造観察した。また、捕獲した粒子を回収し、ガラス基板の上に塗布して X 線回折によって全体の構造について検討を行った。また、得られたナノ粒子 PEG 分散液については紫外可視吸収スペクトルを取得し、その電子状態を検証するとともに、XPS による構造観察についても同様に行った。また、蛍光発光する粒子についてはその蛍光特性についても観察することを試みた。また、スパッタリング時におけるクラスター・原子からのナノ粒子生成機構についても詳細に検討した。

### 4. 研究成果

チオール分子の一つであるチオコリンヘキサフルオロフォスフェートをリガンドとして PEG に溶解させ、その混合溶液に金をスパッタリングした。得られたチオコリンヘキサフルオロフォスフェート保護金ナノクラスターが得られた。TEM 観察によると平均粒子径は 1.5 – 2 nm 程度であり、蛍光発光を示すことが明らかとなった。Fig. 5 に示した XPS スペクトルに見られるように、バルクと同じピーク位置を示しており、微細なクラスターであるにもかかわらず電子状態は金属金であることが明確となった。

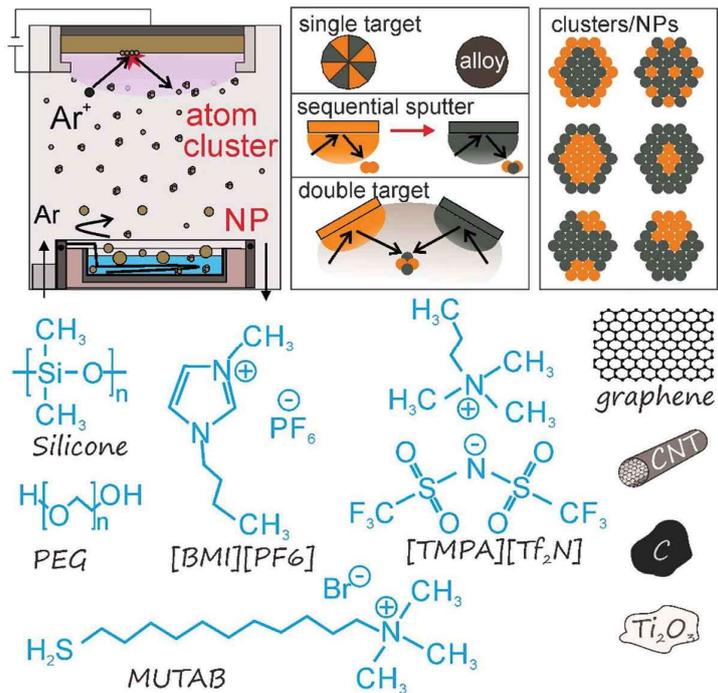


Fig. 3. さまざまな液体に対して行われる真空マグネトロンスパッタリングによるナノ粒子合成。また、合金粒子をえるためのターゲットデザインとスパッタリング手法についてもまとめた。(in set).

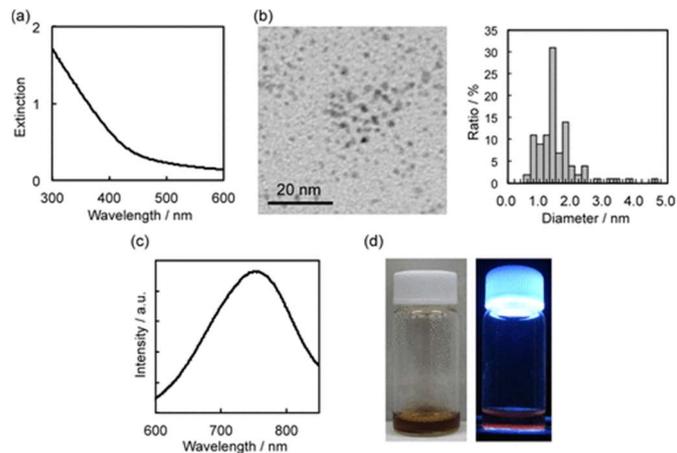


Fig. 4. マトリクススパッタリング法で合成した金ナノ粒子の (a) UV スペクトル、(b) TEM 像、(c) 粒径分布、(d) 蛍光スペクトル、(e) デジタルイメージ。

つまり、電子状態は金である原子の集まったクラスターであるにもかかわらず、クラスター自体は金属状態ではなく、蛍光発光を示していることが明確となった。

STEM によってこの金ナノ粒子の微細構造について検証を行った。Fig. 6 に示すように、化学還元法で合成したナノ粒子は、結晶構造が明確で原子位置が明らかであるにも関わらず、マトリクススパッタリング法で合成した場合には、ナノ粒子内の原子位置が明確でないことが分かる。これは、粒子が1つの結晶ではなく、クラスターの集合体である可能性が高い。つまり、凝集による蛍光発光の高輝度化の可能性があると考えている。

得られた金ナノ粒子について液相クロマトによって粒子の大きさと分画した。得られた粒子は、平均粒子径 4.7 nm、2.6 nm、1.8 nm、1.8 nm、1.4 nm に分けられた。分画された金ナノ粒子のそれぞれについて蛍光スペクトルを観測した。

Fig. 7 にそれぞれの蛍光スペクトルをまとめた図を示すが、いずれの粒子径のナノ粒子もすべて同じピークトップ波長を示していることが分かる。つまり、いずれの大きさの金ナノ粒子の蛍光発光成分もすべて同じであることである。これは、粒子が蛍光発光金クラスターの集積体であることを示している。

さらに、合金ナノ粒子を合金ターゲットを用いたマグネトロンスパッタリングによって合成した。Pt/Cu ナノ粒子について2つのスパッタリングヘッドを持ったチャンバーを用いて行った。複数のヘッドを持っている場合にも均一なナノ粒子を得るために攪拌に注意して行った。

得られた粒子について TEM、STEM 観察をおこなった (Fig. 8) とおころ、EDS マッピング、ライン解析双方とも、Pt も Cu も均一に含まれることが明確となった。XRD 観察もおこなったところ、白金とは全く異なるピーク位置を示しており、それは合金ターゲットで見られる XRD ピーク位置とよく似ていた。ナノ粒子のみならず、合金ターゲットからのスパッタリングによって合成した合金薄膜も同様の XRD パターンを示し、スパッタリング法では、特殊構造のナノ粒子や薄膜が得られるのではなく、固溶体構造であるナノ粒子やその構造をもつ薄膜が得られることが明らかとなった。

合金ターゲットからの Pt/Cu ナノ粒子合成では、スパッタリング電流が大きくなると大きめの粒子が得られることが示された。これはグリ

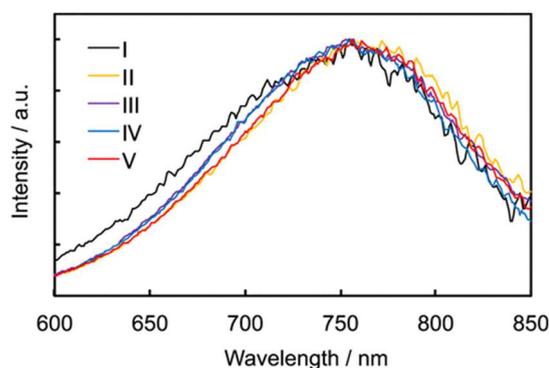


Fig. 7. 大きさの異なる金ナノ粒子の蛍光スペクトル。I. 4.7 nm, II 2.6 nm, III 1.8 nm, IV 1.8 nm, V 1.4 nm.

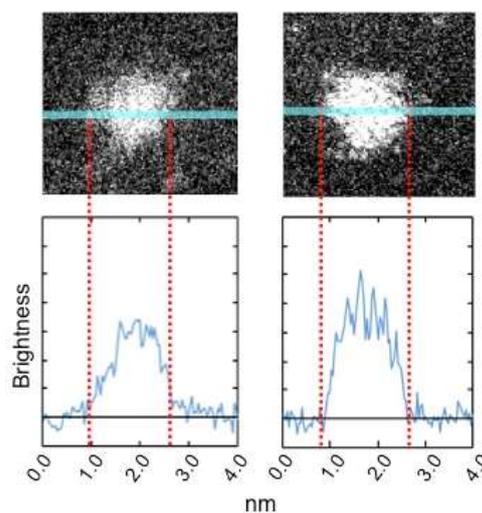


Fig. 6 HAADF-STEM 像。(a)マトリクススパッタリング法、(b)化学還元法で合成した金ナノ粒子。

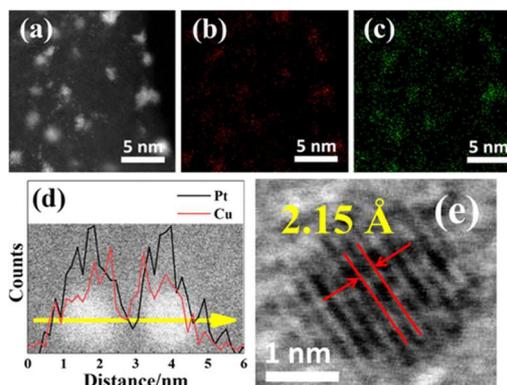


Fig. 8. マトリクススパッタリング法で PEG 中で得られた Pt/Cu 合金ナノ粒子の (a) HAADF-STEM 像、(b)Pt L、(c)Cu K EDS マッピング像、(d) EDS ラインプロファイル、(e)HR-TEM 像。面間隔が観察できた。

ッド上でも同様であって、スパッタリング後

の粒子成長が原因であることが示唆された。

これらの検証結果からさらにスパッタリングによるナノ粒子形成機構について検討した。そのために、さまざまなスパッタリング時間を考えた手法でナノ粒子を合成した。そうスパッタリング時間は同じとし、途中でインターバルをいれることによってどのように得られる粒子の大きさが変化するかを見極めた。Fig. 9cに見られるとおり、1回のスパッタリング時間を短くしインターバルをいれたほうが粒子径が小さくなることが示された。この系では攪拌を PEG が均一なるように注意して行っているため、インターバルの時間においてはスパッタされたクラスターや原子は PEG の中に取り込まれていく。一方、連続スパッタ時間が長くなれば、スパッタされた原子・クラスターが堆積する場所があればそこで粒子が大きくなると考えられる。Fig. 9b の考えが成立すると思われる。つまり、スパッタリングされた原子やクラスターが PEG 界面において集積する。連続スパッタリング時間が長ければ、ここで、粒子が成長し、大きな合金ナノ粒子が得られることになる。一方、インターバル時間があれば、界面にある集積体は液中に取り込まれ、次に降り注いでくる金属原子・クラスターはその成長に参与しないことになる。このように、インターバルマトリクススパッタリングによって、マトリクススパッタリング法によるナノ粒子成長メカニズムについても明らかとできた。

合金ターゲットのほかに複数のターゲットを持つスパッタリング装置でもナノ粒子を合成することを試みた。この特徴は、合成するナノ粒子の組成をスパッタリング電流で決められることに有る。

次に、Pt/Ag 合金ナノ粒子系の合成を本手法で試みた。銀ナノ粒子はスパッタリングで合成した場合においても粗大粒子が散在していたが、白金を少量加えるだけで粗大粒子は全く見られなくなり、複数のスパッタリングヘッドを用いて合成した場合においても得られるナノ粒子の合金化が容易に進むことが明らかとなった。スパッタリング電流を調製することによって得られるナノ粒子の金属組成と格子面間隔がリニアに変化していくことが分かり、ナノ粒子が固溶体的な構造をとっていることが明らかとなった。この粒子内の格子面間隔の変化は HAADF-STEM 観察からも見られ、固溶体合金ナノ粒子合成にスパッタリング法が役立つことが示された。

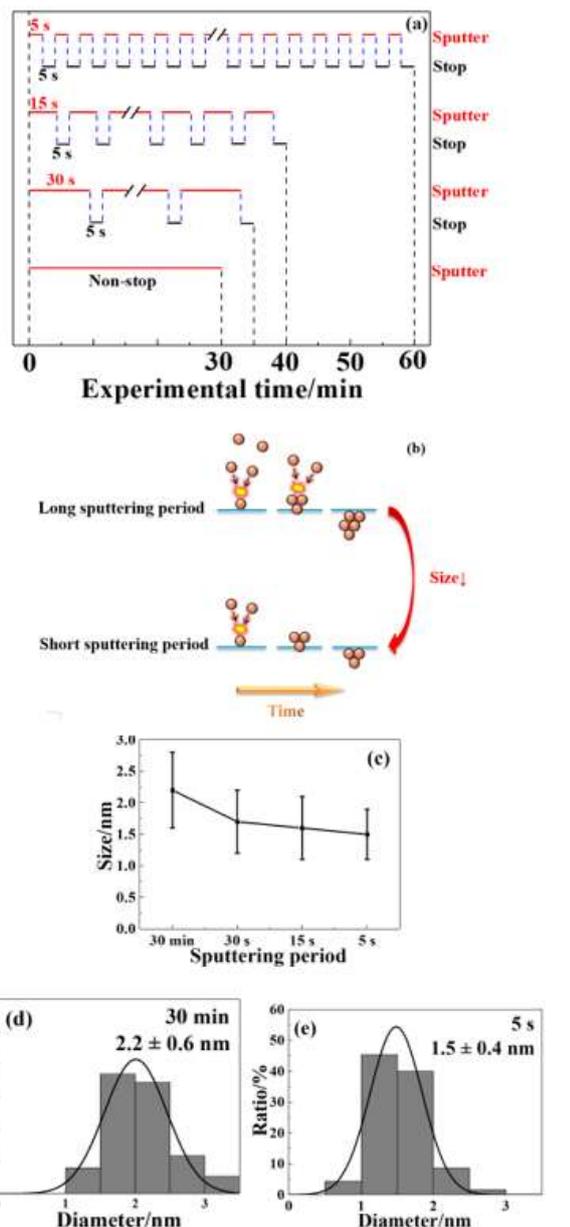


Fig. 9. (a)インターバルマトリクススパッタリング法の手法模式図。(b)インターバルマトリクススパッタリング法によるナノ粒子成長模式図。(c)それぞれのインターバルによって得られ棚の粒子の粒子径。(d,e)粒子径分布。

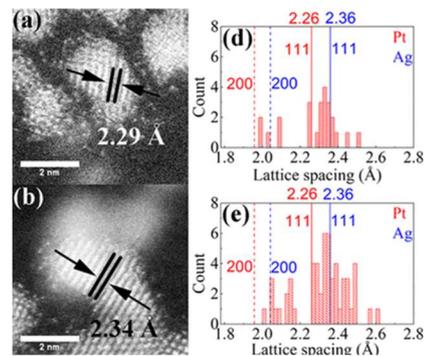


Fig. 10. (a)Pt50Ag10、(b)Pt50Ag50 のスパッタ電流で合成したナノ粒子の HAADF-STEM 像と面間隔。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 17件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Ikumi Akita, Yohei Ishida, Tetsu Yonezawa	4. 巻 11
2. 論文標題 Atomic-Scale Imaging of a Free-Standing Monolayer Clay Mineral Nanosheet Using Scanning Transmission Electron Microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3357-3361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c00758	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shilei Zhu, Dan Deng, Mai Thanh Nguyen, Yuen-ting Rachel Chau, Cheng-Yen Wen, Tetsu Yonezawa	4. 巻 36
2. 論文標題 Synthesis of Au@Cu <sub>2</sub> O Core-Shell Nanoparticles with Tunable Shell Thickness and Their Degradation Mechanism in Aqueous Solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3386-3392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00382	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Lianlian Deng, Mai Thanh Nguyen, Jinming Shi, Yuen-ting Rachel Chau, Tomoharu Tokunaga, Masaki Kudo, Syo Matsumura, Naoyuki Hashimoto, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 36
2. 論文標題 Highly Correlated Size and Composition of Pt/Au Alloy Nanoparticles via Magnetron Sputtering onto Liquid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3004-3015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hsin-Hui Huang, Yuen-ting Rachel Chau, Tetsu Yonezawa,* Mai Thanh Nguyen, Shilei Zhu, Dan Deng, Takeshi Nagashima, Koji Hatanaka	4. 巻 49
2. 論文標題 THz Wave Emission From ZnTe Nano-Colloidal Aqueous Dispersion Irradiated by Femtosecond Laser	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 597-600
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yuen-ting Rachel Chau, Mai Thanh Nguyen, Mingbei Zhu, Arnaud Romier, Tomoharu Tokunaga, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 44
2. 論文標題 Synthesis of compositional tunable Pd-Cu alloy nanoparticles by double target sputtering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 4704-4712
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NJ00288G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tomoharu Tokunaga, Cheng-Yen Wen, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 2
2. 論文標題 In situ TEM observation of liquid-state Sn nanoparticles vanishing in a SiO <sub>2</sub> structure: a potential synthetic tool for controllable morphology evolution from core-shell to yolk-shell and hollow structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 1456-1464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NA00782B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 松原正樹・蟹江澄志・米澤 徹	4. 巻 5
2. 論文標題 高分子修飾微粒子・ナノ粒子の熱的構造制御	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 材料表面	6. 最初と最後の頁 11-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kunihiro Narita, Yohei Ishida, Tetsu Yonezawa, and Zhong Huang	4. 巻 123
2. 論文標題 Super Polycationic Molecular Compounds: Au <sub>144</sub> (SR) <sub>60</sub> Clusters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry	6. 最初と最後の頁 21768-21773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b05319	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Min Jia Saw, Batu Ghosh, Mai Thanh Nguyen, Kridsada Jirasattayaporn, Soorathep Kheawhom, Naoto Shirahata, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 4
2. 論文標題 High Aspect Ratio and Post-Processing Free Silver Nanowires as Top Electrodes for Inverted-Structured Photodiodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13303-13308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b01479	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhong Huang, Yohei Ishida, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 58
2. 論文標題 Basic [Au <sub>25</sub> (SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Py) <sub>18</sub> ]-Na <sup>+</sup> Clusters: Synthesis, Layered Crystallographic Arrangement, and Unique Surface Protonation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewante Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13411-13415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201908905	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Min Jia Saw, Mai Thanh Nguyen, Shilei Zhu, Yongming Wang, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of Sn/Ag-Sn nanoparticles via room temperature galvanic reaction and diffusion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 21786-21792
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9RA02987G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Lyn Marie Z. De Juan-Corpuz, Mai Thanh Nguyen, Ryan D. Corpuz, Tetsu Yonezawa, Nataly Carolina Rosero-Navarro, Kiyoharu Tadanaga, Tomoharu Tokunaga, and Soorathep Kheawhom	4. 巻 2
2. 論文標題 Porous ZnV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanowire for Stable and High-Rate Lithium-Ion Battery Anodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 4247-4256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b00703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tomoharu Tokunaga, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 2
2. 論文標題 Size-Tunable Alumina-Encapsulated Sn-Based Phase Change Materials for Thermal Energy Storage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3752-3760
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b00649	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lianlian Deng, Mai Thanh Nguyen, Shuang Mei, Tomoharu Tokunaga, Masaki Kudo, Syo Matsumura, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 35
2. 論文標題 Preparation and growth mechanism of Pt/Cu alloy nanoparticles by sputter deposition onto a liquid polymer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 8418-8427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b01112	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Huang Zhong, Ishida Yohei, Narita Kunihiro, Yonezawa Tetsu	4. 巻 122
2. 論文標題 Kinetics of Cationic-Ligand-Exchange Reactions in Au <sub>25</sub> Nanoclusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 18142 ~ 18150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b05371	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishida Yohei, Suzuki Jun, Akita Ikumi, Yonezawa Tetsu	4. 巻 34
2. 論文標題 Ultrarapid Cationization of Gold Nanoparticles via a Single-Step Ligand Exchange Reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10668 ~ 10672
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b02226	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nguyen Mai Thanh, Yonezawa Tetsu	4. 巻 19
2. 論文標題 Sputtering onto a liquid: interesting physical preparation method for multi-metallic nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 883 ~ 898
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2018.1542926	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chau Yuen-ting Rachel, Deng Lianlian, Nguyen Mai Thanh, Yonezawa Tetsu	4. 巻 4
2. 論文標題 Monitor the Growth and Oxidation of Cu-nanoparticles in PEG after Sputtering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 305-309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/adv.2019.55	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計29件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 14件)

1. 発表者名 温井脩市・石田洋平・米澤 徹
2. 発表標題 ピリジニウム基を有するチオール配位子の新規合成とカチオン性金クラスター合成への利用
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Preparation and Characterization of Percationic Gold Nanoclusters
3. 学会等名 Hokkaido University - National Central University Joint Symposium on Materials Chemistry and Physics 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kunihiro Narita, Yohei Ishida, and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Super Polycationic Molecular Compounds: Au <sub>144</sub> (SR <sup>+</sup> ) <sub>60</sub> Clusters
3. 学会等名 The 8th International Doctoral Symposium on Advanced Materials (IDS-8) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 In-situ TEM Study of Sn Nanoparticles Vanishing in SiO <sub>2</sub> Structure
3. 学会等名 令和元年度日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsu Yonezawa, Mai Thanh Nguyen, and Hiroki Tsukamoto
2. 発表標題 Crystal Engineering of Copper Fine Particles Prepared by Solution-Based Strategies
3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Tin-Based Phase Change Micropowders
3. 学会等名 16th USTB-HU Joint Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Controlled Polycationic Gold Nanoclusters
3. 学会等名 An International Conference on Colloid & Interface Science Celebrating the 70th Anniversary of the Divisional Meeting of Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Min Jia Saw, Mai Thanh Nguyen, and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Room temperature synthesis of Sn/Ag-Sn nanoparticles via galvanic reaction
3. 学会等名 An International Conference on Colloid & Interface Science Celebrating the 70th Anniversary of the Divisional Meeting of Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Min Jia Saw, Mai Thanh Nguyen, and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Preparation of Ag-Sn Coated Sn Nanoparticles
3. 学会等名 The 3rd A3 Foresight Symposium on Organic/Inorganic Nanohybrid Platforms for Precision Tumor Imagin and Therapy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuen-ting Rachel Chau, Arnaud Romier, Mai Thanh Nguyen, Tomoharu Tokunaga, and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Synthesis of Pd-Cu Alloy Nanoparticles by Double Target Sputtering onto Liquid Polymer Matrix
3. 学会等名 The 3rd A3 Foresight Symposium on Organic/Inorganic Nanohybrid Platforms for Precision Tumor Imagin and Therapy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Investigation of Energy Transfer Reaction in Semiconductor Nanoparticles Attached on Nanosheet by STEM Image Observations
3. 学会等名 2019 International Conference on Nanospace Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuen-ting Rachel Chau, Lianlian Deng, Mai Thanh Nguyen, and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Synthesis of Pd and Pd/Cu nanoparticles via sputtering deposition
3. 学会等名 2019年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsu Yonezawa, Ikumi Akita, and Yohei Ishida
2. 発表標題 Investigation of FRET Reaction in Quantum Dots Attached on Monolayer Silicate Nanosheet by STEM Image Observations
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森田晃広, 石田洋平, 米澤 徹
2. 発表標題 スパッタリング法で合成したカチオン性金ナノ粒子の発光特性および金コア構造の調査
3. 学会等名 平成30年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Lianlian Deng, Mai Thanh Nguyen, 徳永智春, 米澤 徹
2. 発表標題 Au/Pt alloy nanoparticles prepared by sputtering onto liquid
3. 学会等名 平成30年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Zhong Huang, Yohei Ishida, and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Kinetics of Cationic-Ligand-Exchange Reactions in Au <sub>25</sub> Nanoclusters
3. 学会等名 平成30年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mai Thanh Nguyen and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Double-Target Sputtering for Au Containing Alloy Nanoparticles
3. 学会等名 Gold 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kunihiro Narita, Yohei Ishida, and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 A first synthesis of fully cationized gold clusters
3. 学会等名 A3 Foresight 2nd Symposium on Organic/Inorganic Nanohybrid Platforms for Precisioidn Tumor Imaging and Therapy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 成田国広・石田洋平・米澤 徹
2. 発表標題 新規完全カチオン性金クラスターAu <sub>144</sub> (SR <sup>+</sup> ) <sub>60</sub> の液相合成
3. 学会等名 第69回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J. Suzuki, Y. Ishida, I. Akita, and T. Yonezawa
2. 発表標題 Ultrarapid Cationization of Gold Nanoparticles via a Single-Step Ligand Exchange Reaction
3. 学会等名 Hokkaido University-National Central University Joint Symposium on Materials Chemistry and Physics 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Lianlian Deng, Mai Thanh Nguyen, Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Sputter Deposition onto Liquid to prepare Pt and Pt Alloy Nanoparticles
3. 学会等名 2018 Material Research Society Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tetsu Yonezawa, Yohei Ishida
2. 発表標題 Structural Control of Quaternary Ammonium Cationic Gold
3. 学会等名 2018 Material Research Society Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米澤 徹
2. 発表標題 ナノ粒子を用いた材料科学の進展
3. 学会等名 東北大学 理学部化学教室 一般雑誌会講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Lianlian Deng・Mai Thanh Nguyen・Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Pt/Cu Alloy Nanoparticles via Sputter Deposition onto Liquid Polymer
3. 学会等名 平成30年度 日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuen-ting Rachel Chau・Lianlian Deng・Mai Thanh Nguyen・Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Growth and oxidation of Cu-nanoparticles Sputtered in PEG
3. 学会等名 平成30年度 日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Zhong Huang・Yohei Ishida・Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Synthesis of Au <sub>25</sub> Nanoclusters Protected by Pyridineethanethiol
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 成田国広・石田洋平・米澤 徹
2. 発表標題 完全カチオン性Au144(SR+)60クラスターの新規合成
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 潤・石田洋平・米澤 徹
2. 発表標題 リガンド交換法による超迅速なカチオン性金ナノ粒子の合成
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森田晃広・石田洋平・米澤 徹
2. 発表標題 カチオン性チオコリン保護金クラスターの合成および金コア構造の電子顕微鏡観察
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

先進材料ハイブリッド工学研究室 <a href="https://nanoparticle.hokkaido.university/">https://nanoparticle.hokkaido.university/</a> 研究室ホームページ <a href="https://nanoparticle.hokkaido.university/">https://nanoparticle.hokkaido.university/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	グエン タンマイ  (Nguyen Thanh Mai)  (00730649)	北海道大学・工学研究院・助教    (10101)	
研究 分 担 者	徳永 智春  (Tokunaga Tomoharu)  (90467332)	名古屋大学・工学研究科・助教    (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関