

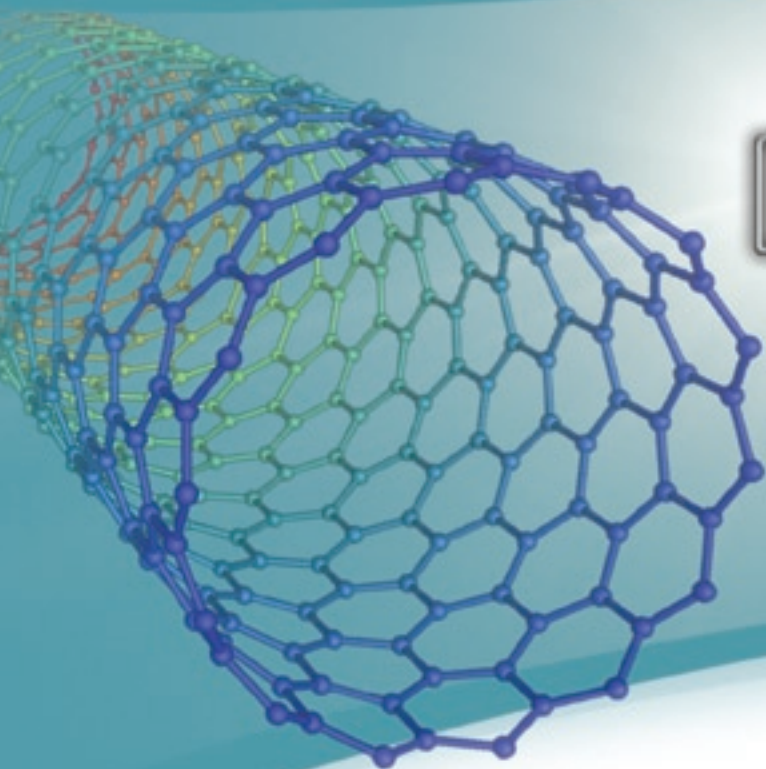
Material Matters™

Vol. 2, No. 1

ALDRICH™
Chemistry

ナノ材料の応用最前線

Advanced Applications of Engineered Nanomaterials



無機ナノ粒子

量子ドット
- 新たな光学材料

ディスプレイ技術に
おける量子ドット

カーボンナノチューブ
エレクトロニクス

多機能ポリマー
クレイナノ複合材料

ドラッグデリバリー用
 dendリマー

*Sensors, Electronics, Medicine ...
breakthrough technologies born
at the nanoscale*

SIGMA-ALDRICH™

はじめに

Material Matters™ 2-1へようこそ。この特集号では、主にナノ材料の新しい用途に焦点を当てます。ナノ材料とは、物質の一面が少なくとも100ナノメートル (nm) 未満の物質と定義されています。この定義によると多くの物質群が含まれますが、物質の種類によらず、その特性が極小スケールで変化することを意味しています。本号では、カリフォルニア大学デービス校の先生方に、無機ナノ結晶の微小さ、ユニークな性質、用途の関連性について説明して頂きます。続いてシカゴ大学の Philippe Guyot-Sionnest 教授が、量子ドットの歴史、興味深い特性、幅広い用途について紹介します。また、QD-Vision 社 CTO の Seth Coe-Sullivan 博士は、新たな種類の低価格ディスプレイの作成に量子ドット技術を応用した成功例について紹介します。イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校の Moonsub Shim 教授は、単層カーボンナノチューブを用いてナノスケールの電子回路を作成する技術の進歩や課題について紹介します。デイトン大学の Alexander Morgan 博士は、最も商業化の進んだナノ材料のひとつであるナノクレイについて概説します。最後に、Dendritic Nanotechnologies 社の研究者らが、デンドリマーのキットを、薬剤の可溶化・徐放を可能にするツールとして使用する方法を解説します。

物質のサイズが極めて小さくなるとユニークな性質が現れることが明らかになったことで、研究者の関心が実に様々なナノ材料に向けられています。その中には新たな研究成果を生み出し続けているものもあれば、毎日の生活を便利にする製品として、商品化目前のものもあります。

本号で紹介する記事が皆様の研究に役立つ情報であれば幸いです。詳細な製品情報については sigma-aldrich.co.jp/aldrich/ms からご覧いただけます。*Material Matters*™ に関するご意見やご質問、製品のご提案については sialjpts@sial.com までご連絡ください。

Ilya Koltover, Ph.D.
Materials Science
Sigma-Aldrich Corporation

Material Matters™ Vol. 2 No. 1

目次

ナノ材料の応用最前線

無機ナノ粒子	3
量子ドット： 可溶性光学的ナノ材料という新素材	10
ディスプレイ技術における 量子ドットの応用	13
カーボンナノチューブ エレクトロニクスへの道	16
ポリマー/クレイ系ナノ複合材料： 多機能材料の設計と用途	20
デンドリマーを用いた 低水溶性分子の溶解度の改善	24

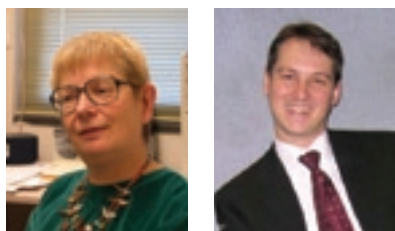
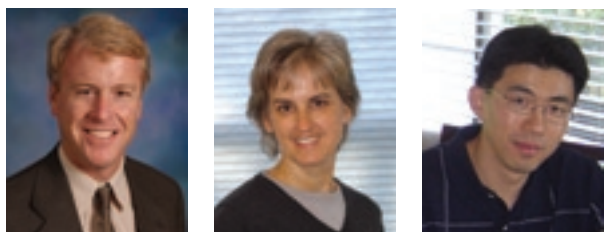
容量と価格は sigma-aldrich.com
をご覧ください

表紙について

カーボンナノチューブ (CNT) により、ナノ材料の特性の多くが具体的に理解されるようになりました。16 ページでは、Shim 教授が、カーボンナノチューブの特性を、構造や環境を少し変えるだけで、劇的に変化させる方法について説明します。この特性の変化を、応用分野で制御・利用できるのでしょうか？ 本号表紙では、カーボンナノチューブの環境応答性を利用して、生体分子や環境汚染物質を「見分ける」のに使用できる超高感度な検出器を作成する応用例を示しています。個人を識別する、病気を検出する、あるいは、生命維持に必要な薬剤の輸送を制御する微小センサーを想像してみてください。このような微小センサーも、物質構造をナノスケールで工学的に操作することで、新たな技術を切り開くのに成功した研究の一例でしかありません。

本カタログに掲載の製品及び情報は、2009年2月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、米国 Web サイト (sigma-aldrich.com) の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

無機ナノ粒子 — 独特の性質と新規用途



Professors Mark Asta,¹ Susan M. Kauzlarich,² Kai Liu,³ Alexandra Navrotsky,^{4,1} and Frank E. Osterloh²
Departments of Chemical Engineering and Materials Science,¹ Chemistry,² Physics,³ and Thermochemistry Facility and NEAT ORU,⁴ University of California, Davis

はじめに

無機粒子は、サイズがナノメートル単位の次元に近づくにつれ、新規な物理的特性を示すことも少なくありません。例えば、ナノ結晶量子ドットの独特な電子的・光学的性質は、電子光学装置や生物医学的画像診断などに応用される可能性があります¹。化学センシングや磁気記録など先端的かつ多種多様な応用分野の多くでは、表面積対体積比の大きなナノ粒子を、複雑なナノ材料を組み立てる骨格として使用することに研究の焦点が当てられています。コア・シェルナノ粒子や多成分の階層的集合体などの構造は、化学的に異なるナノ構成成分同士が近接しているため、特性の強化や新規の機能を示すことがあります。本稿では、無機ナノ粒子で材料を生成することで実現できる構造や特性の多様性に焦点を当て、これらの特性を制御するときに生ずる未解決の基本的問題点を挙げたいと思います。これらの問題点については、絶縁性または金属性のナノ粒子の様子を示した図表を用いて検討します。図表は、the Nanomaterials in the Environment Agriculture and Technology (NEAT) 組織研究ユニット (<http://neat.ucdavis.edu>) との連携を通じ、カリフォルニア大学デービス校との共同学術研究で得られたものを使用しています。

ナノ粒子の独特な構造と物性を完全に正しく評価するためには、ナノ粒子がバルク材料と異なるのは単にそれが微小なためではなく、粒子体積の大部分が表面からきわめて「近距離」にあることに注目することが重要です(図1)。そのためナノ粒子には「大量」の表面被覆を施すことができ、これこそがバルク材料と構造的にも組成的にも異なる部分なのです。これらは、ナノ粒子構造自身を再配列(緩和)させた部分、組成の異なる固体で形成したシェル、さもなければ水分子、無機分子、有機分子の吸着層です。吸着層は、新規階層構造を形成するための「結合」として使用できます。構造、結合形成、粒子-被覆-近傍環境間の界面相互作用の基本的複雑性を利用し、様々な潜在的用途に向けた特性を導き出すことができます。

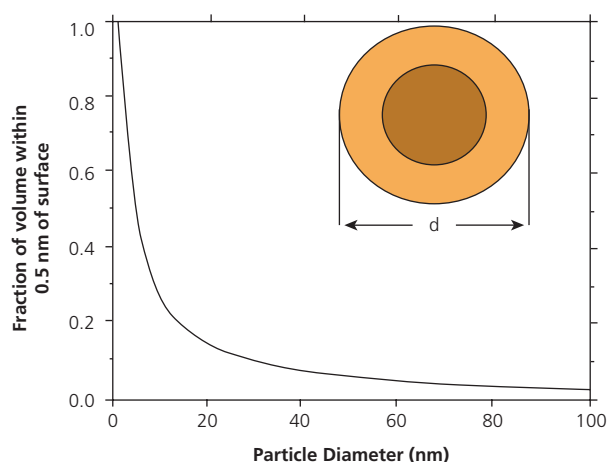


図1. 直径 d の粒子の、表面から 0.5 nm 以内に含まれる体積の割合。薄い色で表したシェルは、直径 $d = 1.5$ nm の粒子上を覆う厚さ 0.5 nm の被覆の体積を相対的に示しています。図は参考文献 15 から引用・改変。

複雑な多相材料

最初の例として、酸化ナノ粒子について、構造や用途の多様性を上げます。具体例として酸化鉄とオキシ水酸化鉄を挙げると、まず、これらの物質には実に多くの多形がある点に気が付きます²。一般的な無水酸化鉄はヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) です。これは、ごく普通の鉄鉱石で、赤色の塗料用顔料として使用されています。マグネタイト (Fe_3O_4) はスピネルの一種で、多くの磁性材料や磁性素子の基礎となります。一方、マグヘマイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は欠陥スピネル構造を持ちます。オキシ水酸化鉄には、針鉄鉱、レピドクロサイト、赤金鉱、フェリハイドライト、green rusts があります。酸化鉄とオキシ水酸化鉄は、しばしばナノ粒子から成り立っており、これは天然にも合成材料にも見られます。様々なサイズの酸化鉄粒子は、磁気記録材料、磁性流体、顔料、腐食生成物として、また、環境中での栄養物や汚染物質(重金属や放射性核種)の輸送において重要な役割を果たしています。マグネタイトやマグヘマイトの磁性特性にもまた、生物学的用途に向けた関心が寄せられています。しかし、マグネタイトは腐食感受性が高いことや、生体分子をナノ粒子表面に永続的に結合させるのが困難であることから、生物学的用途の実現が著しく妨げられています。これらの問題は磁性ナノ粒子をシェルで被覆することで解決できます。なぜなら、このシェルは、コアを酸化・腐食から保護するだけでなく、化学的機能を付与する(官能化する)ための土台として働く結果、粒子が生体に適合できるようになるからです。このようなコア・シェル粒子は、例えば逆ミセル反応を連続的に2回行うなどの方法を用いて生成します³。

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

コア・シェル構造磁性ナノ粒子は、現在、様々な用途に向けた関心が寄せられています⁴。例えば、磁性コア・Au シェル構造のナノ粒子は、遠隔磁性操作が可能であることから、核磁気共鳴画像法 (MRI) や細胞標識・分類、温熱療法、そして標的薬物送達などの生物学的用途に使用される可能性があります⁵⁻⁷。現在までに、いくつか種類の異なる磁性コア・シェルナノ粒子が報告されており、Fe/Au、Fe₃O₄/Au、FeCo/(Au,Ag) などのナノ粒子がその例です^{3, 8-10}。Au で被覆した Fe ナノ粒子の例を図 2 に示します^{3, 5, 11, 12}。磁性硬質・軟質コア・シェルナノ粒子は、もうひとつの技術的に重要なナノ構造です。L1₀ 相の FePt や CoPt のように、高い結晶磁気異方性を持つナノ粒子は、自己組織化を起し配列を作ることがあります。そのため、テラビット/in² の密度を持つ次世代のパターンド磁性記録媒体として使用できる可能性があります¹³。磁性硬質相と磁性軟質 (例えば、Fe₃Pt) 相とを組み合わせたコア・シェル構造は、永久磁石の用途で高エネルギー生成物の開発に使用できる可能性があります。

この研究分野では、コア・シェル構造、粒子サイズ、形状、表面特性が重要となります。例えば、各高異方性磁性ナノ粒子を 1 ビットに使用する磁気記録の用途では、サイズ分布や形状分布の分散を最小限にする (<10%) ことが不可欠です。Fe₂O₃、Fe₃O₄、および MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) などの酸化鉄は、単分散の表面被覆ナノ粒子に上げることが可能です¹⁴。Co ナノ粒子や Fe ナノ粒子のほか、溶液法で生成するナノロッドにも進展が見られています。このような技術的進展や興味深い特性にもかかわらず、コア・シェル構造ナノ粒子は、合成するのが困難です。特に、コア・シェル構造の成長機序や、サイズの独立した制御となると、困難さを極めます。コア・シェル構造の詳細な特徴分析、理想的な特性を実現するのに必要なコアとシェルの最適条件の探索、コア・シェル構造の生物学的・科学技術的応用は、いまだに体系的なものとはいえません。

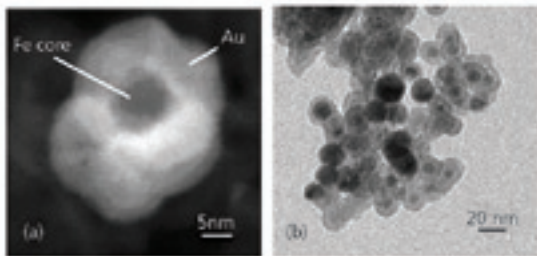


図 2. (a) 走査型透過電子顕微鏡法で得られた Au 被覆 Fe ナノ粒子の Z コントラスト像。(b) Au 被覆 Fe ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像。

化学的・物理的基本特性

上記の応用例には、いずれも、複雑なナノ構造の物理的・化学的な基本特性を理解することが必須です。例えば、バルクで準安定の結晶構造 (多形) をナノスケールでも熱力学的に安定化できるかどうかは、粒子のエネルギーに寄与する表面成分とバルク成分の競合によって決まることがあります¹⁵⁻¹⁸。この効果は、これらの無機材料の物理的、化学的、電子的、磁気的な特性を工学的に操作するうえで重要な影響をもたらします。

熱量試験により、酸化鉄やオキシ水酸化鉄の表面エネルギーと水和エネルギーに関するデータが得られています¹⁶。図 3 は、25°C における、様々な多形のエンタルピーと、粗粒ヘマタイト+液体水の集合体との関係を示しています。針鉄鉱は表面積が 15 m²/g を超えるとヘマタイト+水よりもエネルギー的に安定する (そして恐らくエントロピー効果により表面積が小さい場合でも自由エネルギー的に安定である) ことが分かります。赤金鉱は表面積が 35 m²/g を超えると、そしてレピドクロサイトは表面積が 100 m²/g を超えると、ヘマタイト+水よりもエネルギー的に安定します。赤金鉱は表面積が 250 m²/g を超えると針鉄鉱よりもエネルギー的に安定します。特筆すべきは、エンタルピーと表面積 (表面エネルギーに比例) との関係を表す直線の傾きは、いかなる水和相のヘマタイトと比較しても、無水相のヘマタイトのほうが相当高くなる点です。これは、アルミナ系にも見られる一般的な傾向です¹⁵⁻¹⁹。さらに、多形が準安定となればなるほど、その表面エネルギーは低くなります。これは、酸化鉄だけでなく、アルミナ、チタニア、ジルコニアにも見られる一般的な傾向です¹⁵。このようにエネルギーが複雑に交差するため、酸化鉄ナノ粒子の合成や結晶粒粗粒化が、自然状態でも実験室でも起こり得ます。これらの粒子が鉛やウランなどの重金属や有機汚染物質を輸送できるかどうかは、その粒子の結晶学的性質や表面積によって決まります。同様に、磁気的特性は、相やサイズによって決まります。

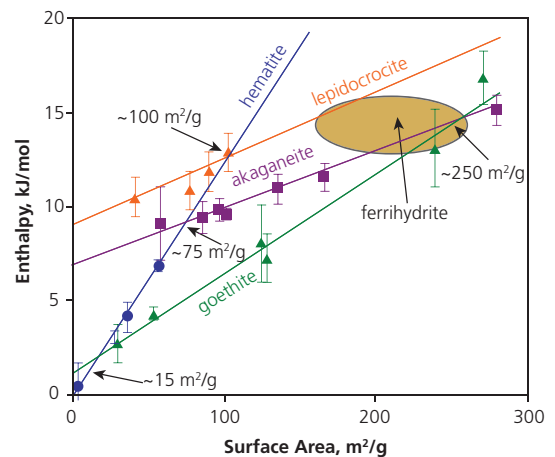


図 3. オキシ水酸化鉄と細粒ヘマタイトにおけるエンタルピー (熱量測定) と表面積 (m²/g) との関係、粗粒ヘマタイト+液体水 1/2(Fe₂O₃ + H₂O) と比較した様子。点は実験データを表し、楕円は試験した様々なフェリハイドライトのサンプルを表します。図は参考資料 16 ~ 18 のデータを要約しています。

エネルギー学的測定値は、平衡状態でのナノ粒子構造をサイズの間数として予測するための「相図」を作成する骨組みとなるだけでなく、表面構造やエネルギー特性の計算結果の直接的なベンチマークとなります。原子規模でのコンピューターシミュレーションが、無機ナノ粒子の構造転移や安定性を支配するエネルギー学的要因や運動論的要因を詳細に把握する目的で使用されることが多くなっています。一例として、

FePt ナノ粒子をモンテカルロ法でシミュレーションして得られた最近の結果を図4に示します²⁰。FePt 化合物は、異常なほど大きな磁気異方性エネルギー (MAE) を持ち、それに伴い極めて小さな超常磁性臨界サイズを持つことから、超高密度磁気記録装置の最も有望な候補物質のひとつと見なされています²¹。バルク材料よりも高い MAE 値を実現するには、平衡状態正方晶系相 ($L1_0$) で FePt ナノ粒子を形成することが不可欠です。合成した FePt ナノ粒子は、一般に、軟磁性の準安定な等軸晶系相 ($A1$) を形成するため、硬磁性の正方晶系相の形成を誘導するには、合成後にアニール (焼き鈍し) 工程を行う必要があります。実験的研究では、等軸晶系・正方晶系、秩序・無秩序転移温度 (T_0) が顕著に粒径依存性であることが示されています。この温度は、直径がナノメートル規模の粒子では大幅に低下します²²。コンピューターシミュレーションでは、この効果は表面で誘導した構造の無秩序化に起因することが示唆されています。これにより粒子は、バルク値である T_0 よりかなり低い温度で、無秩序化表面領域の近傍で「湿った」状態となります (図4)。この表面で誘導した無秩序化の傾向は、小面の結晶配向の影響と、Fe や Pt の粒子表面への分離度合いの影響を顕著に受けます。これらの結果から、表面の被覆化や、上記の合成法を通じた粒子形態の制御は、高磁気異方性相の秩序化傾向や安定性を微小粒子サイズに至るまで操作するうえで、極めて効果的な方法であることが示唆されます。

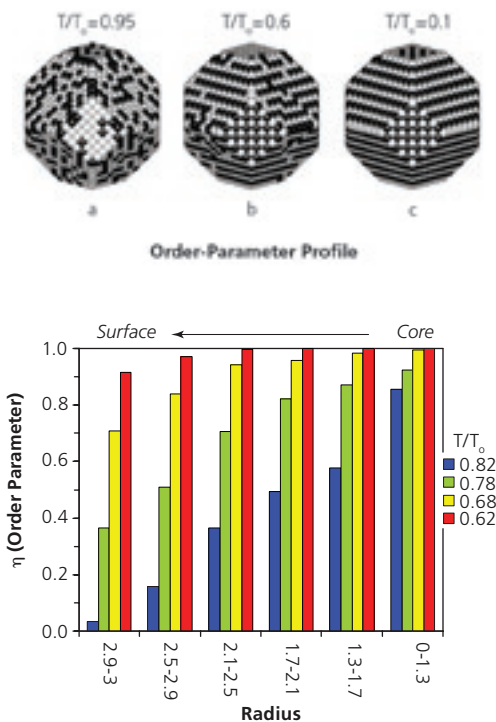


図4. モンテカルロシミュレーションのスナップショット (上) では、固有サイズが 4.79 nm の Fe-Pt ナノ粒子における平衡原子秩序転移の性質を示しています。下図は、異なる温度での秩序変数プロファイルをナノ粒子内部の中心からの距離の関数としてグラフにしており、表面誘導的な無秩序転移を示しています。上図は、Elsevier 氏の許可を得て、参考文献 20 から転載したものです。

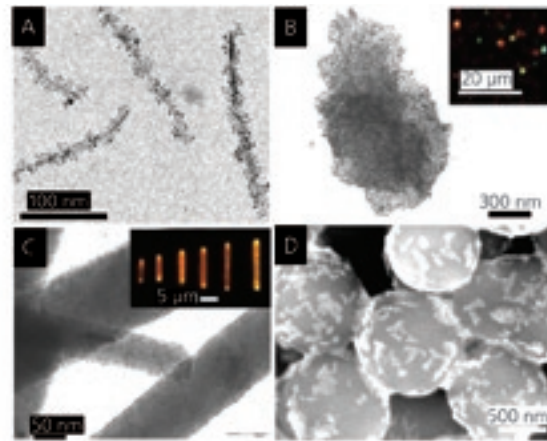


図5. A. $\text{LiMo}_3\text{Se}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノコンパス。B. $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{Au}$ ナノ粒子ミラー (挿入図: 反射の様子を示す光学顕微鏡写真)。C. ZnO/CdSe 発光素子 (挿入図: 方向性のある蛍光発光の様子を示す光学顕微鏡写真)。D. SiO_2/Au チオールセンサー (ドデカンチオールとの反応後)。

表面被覆化と階層的組織化

表面被覆化もまた、より複雑なナノ構造を化学的に組み立てるための手法となっています。高度な用途に使用される二成分構造などがその例です。光導波路、磁性アクチュエーター、化学センサーとして使用される可能性のある離散型二成分構造の例を図5に示します²³。最初の例では (図5A)、磁性ナノ粒子を LiMo_3Se_3 ナノワイヤー束に共有結合させ、長さ約 400 nm の針状構造を作成しています。温度依存的磁化特性測定によると、これらの構造は磁性ナノ粒子同士の磁気双極子相互作用によって、長軸にそって磁気異方性を示します。その結果、この構造は弱い磁場に沿って整列することができます。この構造は弱い磁場に沿って整列することができ、ナノスケールコンパス²⁴や磁性アクチュエーターとして機能します。図5Bは、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のコロイド状プレートに金ナノ粒子を共有結合させたナノ構造を示しています。これにより、ナノ粒子構造がマイクロ規模のミラーとして働き、光を離散的な方向に反射します²⁵。挿入図は、これらの離散的なミラーのサンプルに2つのレーザー光を照射して得られた赤色、緑色、黄色の反射を示しています。異なるタイプの微小規模における導波路は図5Cに示しています。ここでは、六方晶系のロッド型酸化亜鉛微結晶が、共有結合した CdSe ナノ粒子の支持体として働いています²⁶。形成された微細構造に紫外光を照射するとロッドの両先端から方向性のある発光が起こります。この発光は、CdSe 量子ドットの蛍光から生ずるもので、ZnO 微結晶によって導波されます。蛍光の波長は CdSe ナノ粒子のサイズによって調整可能です。図5のBとCのナノ構造は、空間光変調器、光スイッチ、発光素子として注目を集めていくと考えられます。ハイブリッド多成分ナノ構造の潜在的応用例を示した最後の例では、静電的に結合した SiO_2 -Au クラスター (図5D) を用いて、炭化水素鎖の長さが様々に異なる脂肪酸チオール ($\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$) をナノモルレベルで定量的・選択的に検出できる様子を示しています²⁷。チオールと反応することで、 SiO_2 粒子と Au 粒子との間の結合に変化が生じ、クラスターの構造・色相に特徴的な変化が起こります。これらのセンサーでは信号の伝達や処理に異なる成分を必要としないため、このマイクロメートル未満のサイズのクラスターがそのままナノスケールセンサーとなります。

上記の例は、材料の構造や特性がナノスケールで劇的に変化できること、そしてこれらの変化を熱力学的要因で促進させることもできれば、ナノ粒子の核形成・成長の速度論で制御することもできることを示しています。新規の材料や装置につながる複雑な階層的ナノ構造の組立は、特にナノ粒子の表面や界面における分子規模での相互作用に左右されます。これらの相互作用の基礎を理解するには実験的手法と論理的な

法とを組み合わせる必要がある一方で、形成されたナノ構造の特徴を理解するには構造的解析（電子顕微鏡などの手法）や、より大きな規模でのモデル構築が必要となります。将来的な種々の興味深い用途が推進力となり、この研究分野では、技術的手法を開発し、また、それらを10分の数nmから数千nmの範囲の全体論的な絵に統合するための挑戦が企てられています。

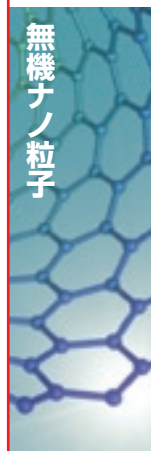
参考文献

- (1) Guyot-Sionnest, P., *Quantum Dots: An Emerging Class Of Soluble Optical Nanomaterials*, *Material Matters*, **2007**, Vol 2 No 1, 10. (2) Cornell, R.M. and Schwertmann, U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Occurrence, Uses*, **1996**, VCH, Germany. (3) Cho, S.-J., Kauzlarich, S.M., Olamit, J., Liu, K., Grandjean, F., Rebbouh, L., Long, G.J., *J. Appl. Phys.*, **2004**, 95, 6804. (4) Ross, C., *Annual Review of Materials Research*, **2001**, 31, 203. (5) Cho, S.J., Jarrett, B.R., Louie, A.Y., Kauzlarich, S.M., *Nanotechnology*, **2006**, 17, 640. (6) Niemeyer, C.M., *Angewandte Chemie, International Edition*, **2001**, 40, 4128. (7) Mornet, S., Vasseur, S., Grasset, F., Duguet, E., *Journal of Materials Chemistry*, **2004**, 14, 2161. (8) Carpenter, E.E., Sangregorio, C., O'Connor, C.J., *IEEE Transactions on Magnetics*, **1999**, 35, 3496. (9) Lyon, J.L., Fleming, D.A., Stone, M.B., Schiffer, P., Williams, M.E., *Nano Lett.*, **2004**, 4, 719. (10) Bai, J.M., Wang, J.P., *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 152502. (11) Cho, S. J., Idrobo, J.C., Olamit, J., Liu, K., Browning, N.D., Kauzlarich, S.M., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 3181. (12) Liu, K., Cho, S., Kauzlarich, S.M., Idrobo, J.C., Davies, J.E., Olamit, J., Browning, N.D., Shahin, A.M., Long, G.J., Grandjean, F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2006**, 887, 0887. (13) Sun, S.H., Murray, C.B., Weller, D., Folks, L., Moser, A., *Science*, **2000**, 287, 1989. (14) Sun, S.H., Zeng, H., Robinson, D.B., Raoux, S., Rice, P.M., Wang, S.X., Li, G.X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 273. (15) Navrotsky, A., *Geochemical Transactions*, **2003**, 4, 34. (16) Majzlan, J., Schwertmann, U., Navrotsky, A., *Geochemical et Cosmochimica Acta*, **2004**, 69, 1039. (17) Mazeina, L., Navrotsky, A., *Clays and Clay Minerals*, **2005**, 53, 113. (18) Mazeina, L., Deore, S.W., Navrotsky, A., *Chemistry of Materials*, **2006**, 18, 1830. (19) Majzlan, J., Navrotsky, A., Casey, W.H., *Clays and Clay Minerals*, **2000**, 48, 699-707. (20) Yang, B., Asta, M., Mryasov, O.N., Klemmer, T.J., Chantrell, R.W., *Acta Mater.*, **2006**, 54, 4201. (21) Weller, D., Moser, A., Folks, L., Best, M.E., Lee, W., Toney, M.F., Schwickert, M., Thiele, J.U., Doerner, M.F., *IEEE Trans. Magn.*, **2000**, 36, 10. (22) Miyazaki, T., Kitakami, O., Okamoto, S., Shimada, Y., Akase, Z., Murakami, Y., Shindo, D., Takahashi, Y.K., Hono, K., *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 144419. (23) Osterloh, F.E., *Com. Inorg. Chem.*, **2006**, 27, 41. (24) Osterloh, F.E., Hiramatsu, H., Dumas, R.K., Liu, K., *Langmuir*, **2005**, 21, 9709. (25) Kim, J.Y., Osterloh, F.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3868. (26) Kim, J.Y., Osterloh, F.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10152. (27) Osterloh, F., Hiramatsu, H., Porter, R., Guo, T., *Langmuir*, **2004**, 20, 5553.

ナノ粒子粉末・分散系

シグマ アルドリッチでは、周期表のほとんどを網羅する研究用ナノ粒子を数多く取りそろえております。官能化した粒子は、ナノ粉末、分散系、懸濁液の形でご利用頂けます。また、以下の表では、粒子組成の主要元素別にナノ粒子を一覧にしています。

原子番号	元素	製品名	粒子サイズ (nm)	ナノ粉末/分散系	製品番号
6	C	Carbon 99+%	30	nanopowder	633100
		Diamond 95+%	~3.2	nanopowder	636444
		Diamond 97+%	3.5-6.5	nanopowder	636428
12	Mg	Magnesium hydroxide 99.9%	<40	nanopowder	632309
		Magnesium hydroxide 99.9%	<40	nanopowder	632309
		Magnesium oxide	10-20	nanopowder	549649
		Magnesium aluminum spinel	<50	nanopowder	677396
13	Al	Aluminum nitride	<100	nanopowder	593044
		Aluminum oxide	40-50	nanopowder	544833
		Aluminum oxide whiskers (d x L)	2-4 X 2800	nanopowder	551643
		Aluminum oxide	<20	10% dispersion in water	642991
		Aluminum titanate 98.5%	<20	nanopowder	634131
14	Si	Silicon 98+%	<100	nanopowder	633097
		Silicon carbide	45-55	nanopowder	594911
		Silicon nitride 98.5+%	15-30	nanopowder	636703
		Silicon nitride 98+%	<50	nanopowder	634581
		Silica (Silicon dioxide) 99.5%	10	nanopowder	637246
		Silica (Silicon dioxide) 99.5%	15	nanopowder	637238
		Silicon dioxide, alumina doped, >99.99%	<20	5% dispersion in water	643130
		Silicon dioxide, alumina doped	<20	10% dispersion in water	643084
		3-aminopropyl-(3-oxobutanoic acid)siloxy functionalized silica	15	2.5% dispersion in DMF	660450
		3-aminopropylsiloxy functionalized silica	15	3% dispersion in EtOH	660442
20	Ca	Calcium oxide	<160	nanopowder	634182
		Calcium titanate 99.9%	60-100	nanopowder	633801
		Calcium zirconate 99.7%	10-20	nanopowder	631965
		Calcium hydroxyapatite (HAp) > 97%	~160	nanopowder	677418
22	Ti	Titanium carbide 98+%	130	nanopowder	636967
		Titanium carbonitride (7:3) 97+%	50-80	nanopowder	636940
		Titanium carbonitride 97+%	50-80	nanopowder	636959
		Titanium(IV) oxide	<40	10% dispersion in water	643017
		Titanium(IV) oxide	<40	5% dispersion in water	643114
		Titanium(IV) oxide 99.7%	5-10	nanopowder	637254
		Titanium(IV) oxide 99.9%	60-100	nanopowder	634662
		Titanium oxide, 1% Mn doped	<100	nanopowder	677469
		Titanium silicon oxide 99.8%	5-20	nanopowder	641731
24	Cr	Chromium(III) oxide 99%	<40	nanopowder	634239



日本国内での価格と在庫状況をご覧になるには

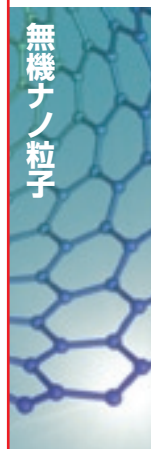
- 1) まず sigma-aldrich.com にアクセスして下さい。
- 2) 左上の「My Profile」をクリックして ① Web language = Japanese、② MSDS language = English、③ Country = Japan の3つを選択し、Submit して下さい。
- 3) Top ページ等の右上にある **Product Name or No.** で検索して下さい。

バルク供給/スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

原子番号	元素	製品名	粒子サイズ (nm)	ナノ粉末/分散系	製品番号
26	Fe	Iron(II,III) oxide 98+%	20-30	nanopowder	637106
		Iron(III) oxide	20-25	nanopowder	544884
		Iron-nickel (55:45) alloy >97%	<100	nanopowder	677426
		Iron nickel oxide 98+%	20-30	nanopowder	637149
27	Co	Cobalt(II,III) oxide 99.8%	12-30	nanopowder	637025
		Cobalt aluminum oxide 99.9+%	<40	nanopowder	633631
28	Ni	Nickel, activated 99.9+%	<100	nanopowder	577995
		Nickel chromium oxide 99.6%	<40	nanopowder	633976
		Nickel cobalt oxide 99%	30-100	nanopowder	634360
		Nickel zinc iron oxide 99+%	40-60	nanopowder	641669
29	Cu	Copper 99.8%	<100	nanopowder	634220
		Copper(I) oxide	~225	1.5% dispersion in ethanol	678945
		Copper(II) oxide	30-40	nanopowder	544868
		Copper aluminum oxide 98.5%	40-60	nanopowder	634301
		Copper iron oxide 98.5%	60-100	nanopowder	641723
		Copper zinc iron oxide 98.5%	60-100	nanopowder	641650
		Copper-zinc (60:40) alloy	<100	nanopowder	593583
		30	Zn	Zinc, activated 99+%	<100
Zinc oxide	50-70			nanopowder	544906
Zinc oxide, doped with 6% Al, >97%	<50			nanopowder	677450
Zinc titanate 99.5%	<40			nanopowder	634409
38	Sr	Strontium titanate 99.5+%	<100	nanopowder	517011
		Strontium ferrite 99.8%	60-100	nanopowder	633836
39	Y	Yttrium(III) oxide	25-30	nanopowder	544892
		Yttrium(III) oxide 99.9+%	<80	5% dispersion in water	641901
40	Zr	Zirconium(IV) oxide	25-30	nanopowder	544760
		Zirconium(IV) oxide	<150	10% dispersion in water	643025
		Zirconium silicate	25-30	nanopowder	544760
42	Mo	Molybdenum, activated 99.8%	~100	nanopowder	577987
47	Ag	Silver 99.5%	70	nanopowder	576832
		Silver, activated 99%	~100	nanopowder	484059
		Silver	40	10% dispersion in ethylene glycol	658804
		Silver-copper (97.5:2.5) alloy	70	nanopowder	576824
		Silver-tin (97:3) alloy >97%	<100	nanopowder	677434
		Decanethiol derivatized silver nanoparticles	1-10 (90%)	0.1% dispersion in hexane	673633
		Dodecanethiol functionalized silver nanoparticles	10	0.25% dispersion in hexane	667838
49	In	Indium(III) hydroxide 99.99%	25-35	nanopowder	637157
		Indium(III) oxide 99.9%	<40	nanopowder	632317
		Indium-tin oxide	25-45	nanopowder	544876
		Indium-tin oxide	<100	30% dispersion in isopropanol	700460
50	Sn	Tin, activated 99.7%	100	nanopowder	576883
		Tin(IV) oxide	5-20	nanopowder	549657

原子番号	元素	製品名	粒子サイズ (nm)	ナノ粉末/分散系	製品番号
51	Sb	Antimony(III) oxide	90-210	nanopowder	637173
		Antimony tin oxide 99.5+%	15-20	nanopowder	549541
56	Ba	Barium titanate(IV) 99+%	30-50	nanopowder	467634
		Barium ferrite 99.5%	40-60	nanopowder	637602
		Barium strontium titanium oxide 99.7%	<125	nanopowder	633828
		Barium zirconate 98.5%	<40	nanopowder	631884
57	La	Lanthanum oxide 99%	25-65	nanopowder	634271
58	Ce	Cerium(IV) oxide 99.95%	< 20	10% dispersion in water	643009
		Cerium(IV) oxide 99.95%	< 20	5% dispersion in water	639648
		Cerium aluminum oxide 99%	10-25	nanopowder	637866
		Cerium(IV)-zirconium(IV) oxide 99.0%	<20	nanopowder	634174
59	Pr	Praseodymium oxide 99%	<125	nanopowder	634263
62	Sm	Samarium oxide 99.9+%	40-80	nanopowder	637319
		Samarium(III) oxide	<80	5% dispersion in water	641855
		Samarium strontium (50:50) cobalt oxide, 99.9%	<100	nanopowder	677442
63	Eu	Europium oxide 99.5%	60-100	nanopowder	634298
64	Gd	Gadolinium oxide 99.9+%	40-60	nanopowder	637335
		Gadolinium(III) oxide >99.9%	<80	5% dispersion in water	641871
65	Tb	Terbium oxide 99.5%	60-100	nanopowder	634255
66	Dy	Dysprosium oxide 99.9+%	60-100	nanopowder	637289
		Dysprosium(III) oxide >99.9%	<80	5% dispersion in water	639664
67	Ho	Holmium(III) oxide 99.9+%	40-60	nanopowder	637327
		Holmium(III) oxide >99.9%	<80	5% dispersion in water	641863
68	Er	Erbium oxide 99.9+%	40-60	nanopowder	637343
		Erbium(III) oxide	<80	5% dispersion in water	641839
70	Yb	Ytterbium oxide 99.7+%	40-60	nanopowder	637300
73	Ta	Tantalum 99+%	100	nanopowder	593486
74	W	Tungsten(VI) oxide	35-40	nanopowder	550086
78	Pt	Platinum 99.9+%	<50	nanopowder	685453
79	Au	Gold 99.9+%	50-130	nanopowder	636347
		Gold colloid	17-23	approx. 0.01% HAuCl ₄ in water	G1652
		Gold colloid	3.5-6.5	approx. 0.01% HAuCl ₄ in water	G1402
		Gold colloid	8.5-12.0	approx. 0.01% HAuCl ₄ in water	G1527
		Gold colloidal	3-6	0.01% HAuCl ₄ in toluene	54349
		Dodecanethiol functionalized gold nanoparticles	4-5	2% dispersion in toluene	660434
		Octanethiol functionalized gold nanoparticles	~3	2% dispersion in toluene	660426
83	Bi	Bismuth(III) oxide 99.9+%	90-120	nanopowder	637017
		Bismuth cobalt zinc oxide 99.9%	60-100	nanopowder	631930



日本国内での価格と在庫状況をご覧になるには

- 1) まず sigma-aldrich.com にアクセスして下さい。
- 2) 左上の「My Profile」をクリックして ① Web language = Japanese、② MSDS language = English、③ Country = Japan の3つを選択し、Submit して下さい。
- 3) Top ページ等の右上にある **Product Name or No.** で検索して下さい。

バルク供給/スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

量子ドット：可溶性光学的ナノ材料という新素材



Professor Philippe Guyot-Sionnest,
Depts. of Physics, Chemistry and
The James Franck Institute,
University of Chicago

コロイド状量子ドット (QD) は、量子力学特徴を美しく視覚化します。量子ドットナノ結晶の原子構造とサイズは、電子顕微鏡ではっきりと確認できます。紫外光を照射すると、ナノ結晶溶液は鮮明で明瞭な色を呈します。赤色から青色までの色が、ナノ粒子のサイズと直接的に対応しているのが印象的です (図 1)。この魅力的な量子力学的特徴こそ、量子ドット材料に対する技術的関心の高まりに駆り立てられた、長年に渡る合成コロイド化学研究の進展のたまものです。本稿では、この新たな材料の可能性を高めた物理、化学、材料科学の統合に焦点を当てたいと思います。

量子ドットの物理学

ポテンシャルエネルギーの箱への電子閉じ込めは、量子力学を考えるうえで最初に取り組むべき最も基本的な問題です。この箱が小さくなればなるほど電子の運動エネルギーが大きくなることが知られています。その理由は、量子力学の基本的原理のひとつである不確定性関係 $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ にあります。箱の一辺 $L = \Delta x$ と電子の運動量 $p = mv$ を用いると、電子の最小運動エネルギーは絶対に 0 になることはなく、有限値 $E = \hbar^2/2mL^2$ となります (プランク定数 \hbar と電子質量 m を使用)。この式は、 L の長さが半導体量子ドットの色に及ぼす影響の背景にある基本原理です。また、半導体の定義となる特性として、電子のエネルギー状態が高い連続領域 (価電子帯) とエネルギー状態が空の連続領域 (伝導帯) との間にエネルギーのギャップ (バンドギャップ) が存在します。ナノ結晶は、小さな半導体の箱であるため、箱が小さくなればなるほど価電子帯と伝導帯との間のバンドギャップが大きくなります (図 2)。

上記の式では、自由電子質量 m を用いているため、nm 規模での、箱のサイズが半導体のバンドギャップに及ぼす影響は極めて小さいと想定しています。問題は、自由電子質量を使用する点です。電子は、フェリクス・ブロッホが「全てのイオン中をこっそりと通り過ぎる」と表現したように、結晶性固体中では量子力学的な波としてふるまうため、自由電子質量 m ではなく、あたかも「有効質量」 m^* を持つかのようにふるまいます¹⁾。この有効質量は、1940 年代半ばごろからサイクロトロン共鳴法で測定されるようになりました。半導体材料によっては、有効質量がとて小さくなり、自由電子質量の 10 ~ 100 分の 1 となることがあります。例えば、CdSe の場合、有効質量は自由電子質量の 0.13 です。質量が小さくなると、これらの半導体材料は nm 規模の箱のサイズによる影響をより強く受けるようになり、劇的な結果をもたらします。その最も顕著な例として、ナノ結晶が小さければ小さいほどエネルギーギャップが大きくなります。

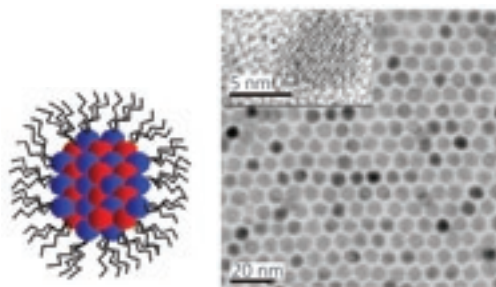


図 1. 上図：可溶リガンドに包まれた量子ドットナノ結晶コアの模式図 (左)。六方最密構造の単分散量子ドットの乾燥フィルムの TEM イメージ (右)。挿入図は、原子面を見せる単一量子ドットの高分解能写真です。下図：CdSe/ZnS 量子ドットのコロイド状溶液が蛍光を呈する様子。

箱の中の粒子理論が初めて半導体に応用されたのは、1960 年代、IBM でのことでした²⁾。分子線エピタキシーにより、GaAs/Al_xGa_{1-x}As ヘテロ構造などの、原子精度の厚さを持つ薄膜材料を作成することが可能になりました。これらの一次元電子箱は量子井戸と名付けられました。この研究の目標のひとつは、量子井戸のサイズを選択することにより、半導体のエネルギー遷移が最も低くなるよう「工学操作する」ことでした。この空間的閉じ込めで得られるもうひとつの結果として、伝導帯の電子と価電子帯の電子欠如個所 (正孔) とを再結合できる可能性が高まります。この特性のおかげで、量子井戸は、優秀な波長可変ダイオードレーザーとなります。今日、光通信システムや光学的データ記憶システム (DVD など) に使用される半導体レーザーのほとんどは量子井戸ヘテロ構造に基づいています。

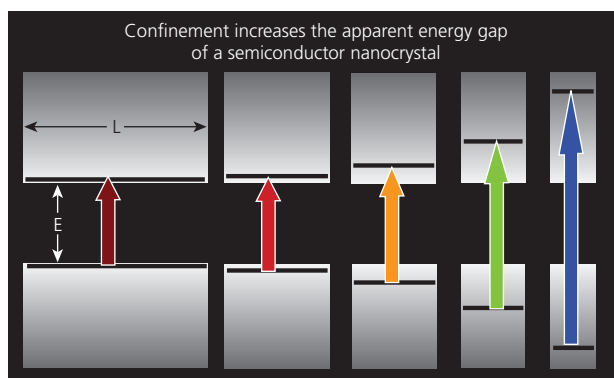


図 2. 箱サイズの減少が、半導体量子ドットのエネルギーギャップの増加に及ぼす影響と、その結果として、バルク材料 (左) から微小ナノ結晶 (右) まで蛍光色に変化する様子を示した模式図。

量子ドットの化学

量子ドットは量子閉じ込めの理論を三次元に広げたもので、コロイド化学はナノスケールの半導体粒子を作成するための極めて自然な方法です。この主題は 80 年代前半にさかのぼります。このころ、ロシアの文献で、溶融した透明なガラスや水晶の内部で成長させたコロイド状半導体ナノ結晶のサイズ依存的吸収スペクトルについて議論されていました^{3,4}。その後さまざまな過程を経て、近紫外から近赤外に及び多彩な量子ドットコロイドの蛍光溶液が得られており、これを販売する企業も世界中で増加しています。

この功績は、過去 20 年間に渡り、合成技術が多くの進展を遂げたことに基づきます。当初化学界は、水溶液・イオン化学的手法を用いてコロイド状半導体ナノ結晶を合成しようと試みました。第一次石油危機を迎えると、その関心は、太陽エネルギー変換や光触媒に使用できるナノ結晶の開発にも向けられるようになりました。量子閉じ込めを用いてナノ結晶の吸収波長や酸化還元能を光学的に調節する以外にも、粒子の表面積の比率が大きいことから捕集効率や表面反応率を高められるのでは考えられていました^{5,6,7}。しかし、水溶性コロイド合成では、粒度分布が良く蛍光効率が高い材料は作成できませんでした。単分散コロイド成長は、La Mer⁸ や Stauber⁹ の初期の研究で、アモルファスの μm 未満の硫黄粒子やシリカ粒子でよく理解されていました。しかし、結晶性、単分散、nm サイズのコロイドの生成はそれよりも困難であることが分かりました。材料特性をさらに高めるには、よりよい合成手法の開発が不可欠だったのです。

1993 年、新たな科学的発見により、半導体ナノ結晶の合成は、高温の有機溶媒を使用する方向へと大きくシフトしていきました。即座に分解する自然発火性の有機金属錯体と、長鎖の表面不動化リガンドを用いて、欠陥消失（アニール）させるのに十分な高温を保ちながら、核形成の速度を高め、ナノ結晶成長の速度を抑えることが可能になりました¹⁰。その結果、結晶性ナノ粒子が大幅に改善され、高い単分散と強力な閉じ込めが実現しました。これらの新たな材料は、当時は多くが CdSe ですが、コロイド量子ドットの電子的特性の理解に多くの進展をもたらしました（図 3）。この手法を用いて、例えば II-VI 族半導体や III-V 族半導体など、コロイド状量子ドットを他の材料で合成することも可能になりました。

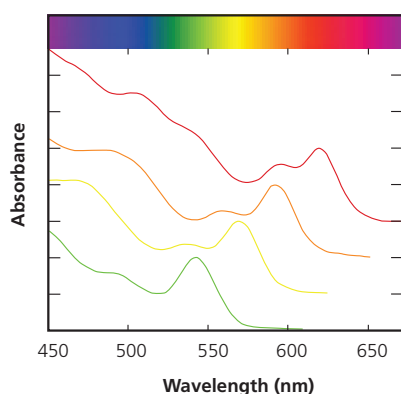


図 3. 3.5 ~ 5 nm の異なる直径を持つ 4 つの CdSe コロイド状量子ドットの吸収スペクトル。酢酸カドミウムとセレンを用いた合成では、グローブボックスを必要とせず、反応後処理をすることなく高品質のナノ結晶を生成できます。バルクの CdSe は灰色で、720 nm 未満の波長を吸収します。スペクトルがこのような構造となるのは、ナノ結晶の価電子帯と伝導帯の内部で、異なる（量子化された）エネルギー状態間で光学遷移が生じるためです。

微小ナノ結晶の重要な特徴は、表面原子の比率が高いことです。良質で安定的な発光収率を達成することが最終目標であれば、表面は励起電子に対して不活性であることが絶対条件です。すなわち、電子を補足する表面状態は、存在してはならないということです。単純な CdSe コアを持つ材料では、光ルミネセンスは悪く、光安定性は中程度です。この欠点は、1996 年に、よりバンドギャップの大きい半導体である ZnS シェルを CdSe コアの周りに成長させることで解消しました¹¹。CdSe/ZnS コア・シェル量子ドットと、その後開発されたコア/シェル系により、強力かつ安定的な光ルミネセンスが実現し、これらの材料に対する興味は一層高まりました。それでもなお、自然発火性の有機金属の前駆体を使用しなければならないことが、利便性の面で大きな障害となっていました。2000 年に、「グリーン」前駆体と呼ばれる安定的なイオン前駆体が導入されたことで¹²、II-VI 族ナノ粒子合成に伴う心理的障壁やいくつかの潜在的危険性が大幅に軽減されました。これは、従来の合成法で作成された物質の持つ図 3 のような独特な物理的特性を損なうことなく実現されました。この手法は、多くの II-VI 族半導体や IV-VI 族半導体でも実証され、それ以降、半導体ナノ結晶を合成・研究する研究グループ数が爆発的に増加しています。この新たなナノスケールコロイド合成法は、透過型電子顕微鏡（TEM）による視覚化と併用されて、現在、全く新しい形状を持つ材料の偶発的発見に役立てられています。過去 5 年間に発表されたコロイド状量子ドットに関する科学論文は、それ以前の 20 年間に発表された全論文数の約 5 倍に増えました。この分野の研究が発展し続けているのは、新規コロイド状材料は、既存技術を改善したり新規用途を開発したりできる可能性を秘めているからなのです。

量子ドットの応用例

現在までに最も成功した応用例は、コロイド状量子ドットを生物学的タグとして使用した用途で、1998 年に初めて実証されました^{13,14}。コア・シェル量子ドットでは、既存の分子色素よりも光安定性（長寿命性）を高められることが知られています。また、これらの材料は、発光スペクトルが狭く、吸収スペクトルが広くて連続的であるため、量子効果を高く保ちながら近赤外に波長を調節できます。このような優れた特徴から、量子ドット表面に修飾を加え、特定の生物学的ターゲットの画像化に特化させようとする研究が様々なレベルで盛んに行われています。

半導体の従来の応用分野といえば、発光ダイオード（LED）、光発電/太陽電池（PV）、レーザーなどの電子光学素子です。量子ドットのコロイドの性質のおかげで、スプレー法やプリント法を用いて、半導体薄膜を安価で大規模に処理する新たな手法が開かれました。課題は、光学的特性と電子的特性をどちらも良好な状態でいかに組み合わせるかという点です。現在、非常に大きな進展が見られています。例えば、有機 LED が開発された数年後には、大面積フラットパネルディスプレイに使用可能な有機 LED と同等の潜在的利点を持つ LED を量子ドットで作成できるのではないかと提案がなされました¹⁵。近年、商業的な興味を満足させる、数パーセントの効率を持つ LED が開発されています¹⁶。

量子ドットのもうひとつの潜在的用途は、近年のエネルギー問題で注目されるようになった、太陽エネルギー変換の分野です。この分野は、早い段階からこれらの材料を開発する動機となっており、他の分野と同様に多くの研究グループが活発に研究を行っています。大面積の太陽電池をプリントするには、半導体コロイドは有効な出発点です。また、材料の「量子ドットの」性質が利点となる可能性もあります。粒子サイズを選択することで、吸収バンドギャップが太陽光スペクトルに合うよう光学的に調節することが可能となると考えられます。また、短波長の光子からエネルギーを取り出すのにも役立つのではないかと考えられています¹⁷。

活発さでは劣りますが、現在研究されている有望な用途はほかにもいくつかあります。コロイド状量子ドットを使用した半導体レーザーなどがその例です。量子ドットは、効率の高いレーザーの半導体材料として最良であると以前から提案されており¹⁸、分子線エピタキシーは、電子的に駆動するヘテロ構造の量子ドットレーザーの開発に約10年に渡り使用されてきました。しかし、現在までに達成されているコロイド状量子ドットの充填密度はとて低いため、既存の量子井戸レーザーを実質的に上回ることはできていません。高密度で充填したコロイド状量子ドットのドライフィルム(図1)を用いれば、充填密度を顕著に高めることができるため、改良型レーザーの開発用途において非常に有望視されています。現段階では、光ポンプによるレーザー発光が実証されており¹⁹、電子ポンプによるレーザー発光が今後の課題となっています。もうひとつの潜在的なディスプレイ応用例は、現時点で制約の低い、酸化還元活性量子ドットの色の変化を使用するものです。量子ドットに2個の電子を与えると、伝導帯の最も低い非占有エネルギー状態が満たされるため、ドットの吸収に変化が生じ、色の変化が起こります²⁰。酸化還元電位を工学的に操作することで量子ドットの色を自由に換えられるため、この用途の可能性が期待されています。

コロイド状量子ドットには、赤外線光学材料として特定のニッチな分野があります。実際のところ、可視～紫外のスペクトル領域では、有機色素分子がほぼ100%の光ルミネッセンス効率を示すため、量子ドットは苦戦を強いられます。しかし、近赤外領域では、量子ドットは簡単に勝利を収められます。これは、有機色素分子の高周波数振動が電子遷移と激しく共役するためです。それゆえ、色素分子の量子収率は波長1 μm 付近で1%未満にまで落ち込み、有機色素は2 μm を超えると検出可能な光ルミネッセンスを放出しなくなります。重原子と赤外バンドギャップを持つ半導体材料で作成した無機量子ドットは、極めて振動周波数が低く、PbSeな

どは近赤外領域で優れた発光体となります。量子ドットは、中赤外領域でも強力な発光体となり、近年はこの方向性での進展が見られています²¹。潜在的な応用の例としては、波長が3~5 μm および8~10 μm の大気透過帯域を通じて行う地球-衛星間の通信などが挙げられます。

コロイド状量子ドットの更なる応用に向け、数多くの化学的挑戦が行われています。サイズ、形状、表面制御のほか、半導体組成も争点となっています。例えば、電子的な応用分野では、n型やp型の不純物を量子ドットにドーピングすることが重要となります。磁気的不純物の微小なナノ結晶内部への添加は、ナノ結晶の磁気応答を大幅に高める手法のひとつです²²。この方向性での研究が熱心に行われており、新たな磁気光学材料やスピン電子工学材料の開発を目指しています。コロイド状量子ドットには、得意分野である磁気光学材料としての明るい将来があるのは間違いありません。コロイド状量子ドットは、ナノ材料を合理的に設計しようと試みる一般的な傾向の一例と言えます。これは、既存の物理学的原理を最新の化学的技術と融合させ、目的とする応用分野に最適な特性を持つnmサイズの材料を開発しようとする試みです。

参考文献

- (1) Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition, **2005**, Wiley. (2) Esaki, L., and Tsu, R., *IBM J. Res. Develop.*, **1970**, *14*, 61; Chang, L.L., Esaki, L., *Phys. Today*, **1992**, *45*, 36. (3) Ekimov, A.I., Onushchenko, A.A., *JETP Lett.*, **1981**, *34*, 345. (4) Efros, A.L., Efros, A.L., *Soviet Phys. Semiconductors-USSR*, **1982**, *16*, 772. (5) Brus, L.E., *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 5566. (6) Henglein, A., *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1861. (7) Kamat, P.V., *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 267. (8) LaMer, V.K., Dinagar, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 4847. (9) Stober, W., Fink, A., Bohn, E., *J. Coll. Interf. Science*, **1968**, *26*, 62. (10) Murray, C.B., Norris, D.J., Bawendi, M.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706. (11) Hines, M.A., Guyot-Sionnest, P., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468. (12) Peng, Z.A., Peng, X.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 183. (13) Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., Alivisatos, A.P., *Science*, **1998**, *281*, 2013. (14) Chan, W.C.W., Nie, S.M., *Science*, **1998**, *281*, 2016. (15) Colvin, V.L., Schlamp, M.C., Alivisatos, A.P., *Nature*, **1994**, *370*, 354. (16) Coe S., S., Woo, W.K., Bawendi, M., Bulovic, V., *Nature*, **2002**, *420*, 800. (17) Nozik, A.J., *Physica E-Low. Dim. Sys. & Nano.*, **2002**, *14*, 115. (18) Arakawa, Y., Sakaki, H., *Appl. Phys. Lett.*, **1982**, *40*, 939. (19) Klimov, V.I., Mikhailovsky, A.A., Xu, S., Malko, A., Hollingsworth, J.A., Leatherdale, C.A., Eisler, H.J., and Bawendi, M.G., *Science*, **2000**, *290*, 314. (20) Shim, M., Guyot-Sionnest, P., *Nature*, **2000**, *407*, 981. (21) Pietryga, J.M., Schaller, R.D., Werder, D., Stewart, M.H., Klimov, V.I., Hollingsworth, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11752. (22) Norris, D.J., Yao, N., Charnock, F.T., Kennedy, T.A., *Nano. Lett.*, **2001**, *1*, 3.

ディスプレイ技術における量子ドットの応用



Dr. Seth Coe-Sullivan
Co-Founder and CTO, QD Vision, Inc.

量子ドット (QD) は、量子力学に従う独特な光学特性を持つナノスケールの材料で、QD Vision 社における開発のもと、新たなディスプレイ技術に導入されています。QD はナノスケールのコロイド状半導体で、コロイドのサイズによってバンドギャップを調節することが可能です。QD Vision 社では、これらの材料に、有機分子や、プラスチックエレクトロニクス (有機エレクトロニクス) のプラスチック処理技術を組み合わせ、新たな固体ディスプレイの開発を行っています。有機材料は、安価に製造が可能で、フレキシブル基板上に堆積でき、明るく発光するため、ディスプレイなどの発光装置 (light-emitting devices) にとって有望な材料です。しかし、有機材料の利点に量子ドットの特性を組み合わせれば、さらにより装置を開発できるかもしれません。量子ドット LED の概念は以前から実証されていました。しかし、初期段階で作成されたデバイスの効率と明るさは、商業化が望める素子技術に求められる数値よりも桁外れに低いものでした。QD Vision 社の創立者は、相分離技術¹など、新たな生成技術を開発しました。この技術を用いれば、量子ドットや小分子有機輸送物質 (従来使用されていたポリマーではなく、Alq₃ や TPD² など) から記録的な効率を持つ量子ドット LED を生成することができます。

量子ドットは、多くの点において、大面積フラットパネルディスプレイ (FPD) 用の LED に導入するには理想的な発光団 (lumophore) です。量子ドット発光は広い電磁波スペクトル

範囲で調節が可能です。例えば、CdSe 量子ドットは、可視光スペクトルのほぼ全域である、470 nm から 640 nm の光を放出することができます (図 1)。量子ドットの発光は、可視光スペクトルの全域で調節が可能であるため、フルカラーフラットパネルディスプレイに必要な唯一の発光団となりえます。さらに QD は、他の発光団では成し遂げられない独特な性質をいくつか持ち合わせています。理想的な有機 LED 発光団とは、光ルミネッセンス量子収率が高く、電子的に生じた全励起子が発光でき、溶液処理が可能で、安定性と (発光色が異なる同種類の発光団同士を比較したときの) 色差安定性が極めて高いものとされます。ポリマー、 dendritic、蛍光性小分子、燐光性小分子のいずれについても大規模な開発が行われてきましたが、工業的ニーズを完全に満たす単一の素材を生成するには至っていません。量子ドットは、これらすべてのニーズを同時に満たす可能性のある新たな発光団なのです。

さらに量子ドットは、スピンキャスト法、ラングミュアー・プロジェット法、ドロップキャスト法などの溶液薄膜堆積技術と共に使用できるため、製造を効率的に行うことが可能です。これらの技術はアディティブ法にも応用できるため、ディスプレイ製造における費用のかかる工程を省くことが可能です。しかし、これらの方法は、量子ドットを堆積する基板を制限し、量子ドット層を横方向にパターン化できず、多くの場合ハイブリッド素子の残りの部分を構成する小分子輸送層材料と共に使用できません。これらの課題は、量子ドット接触プリント法により回避できます。この量子ドット固体の乾燥堆積技術により、素子製造中に溶媒や不純物が素子基板に接触することが一切なくなり、さらに量子ドットをパターン化して堆積することができます。そのため、高速、高スループット、高収率な単一工程量子ドット堆積処理も夢ではなく、FDP 製造費を大幅に削減できると期待されています。

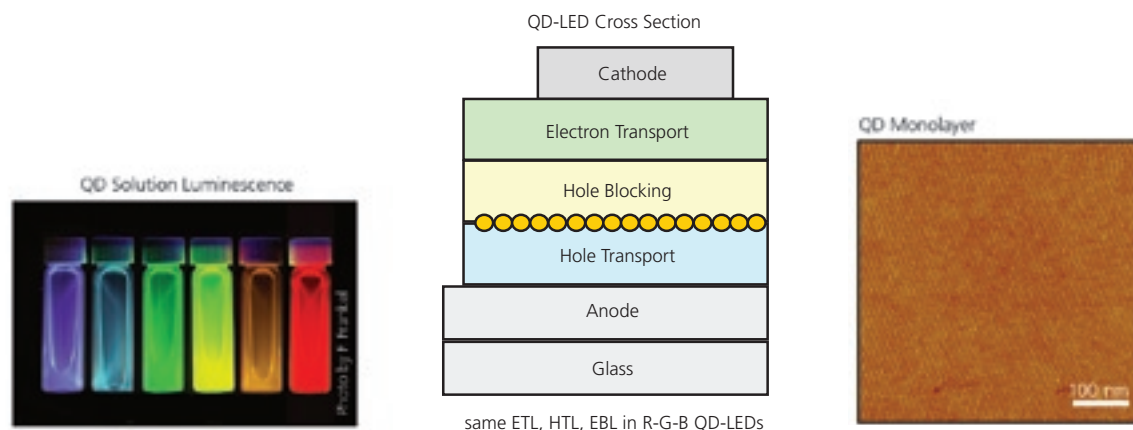


図 1. 左:ヘキサンに分散させた蛍光 CdSe 量子ドットのバイアル。量子閉じ込め効果を示しています。量子ドットサイズは、左から右の方向に、2 nm (青色) ~ 8 nm (赤色) となっています。CdSe は、断面図で示した弊社の素子構造 (中央) に使用できる量子ドット材料の一例です。素子には単層の量子ドットのみが使用されているため、素子の動作電圧を低く維持したまま、量子ドット発光量を飽和させることが可能です。右: PbSe 量子ドット単一層の原子間力顕微鏡写真。軍事分野や通信分野での幅広い用途で有用な赤外線発光素子内部の量子ドット単一層のナノスケール形態を示しています。

QD Vision 社の量子ドット LED 技術を視覚的に実現した試作ディスプレイを図 2 に示します。赤色と緑色を鮮明に発色する対角 1.4 インチのサイズの 64 × 32 ピクセルのモノクロパッシブマトリクス型ディスプレイが既に開発されています。製品形状は携帯電話ディスプレイ向けで、厚さが 1.5 mm (16 分の 1 インチ未満) と極めて薄いという特性から、現在人気のあるスリム型の携帯電話にうってつけです。

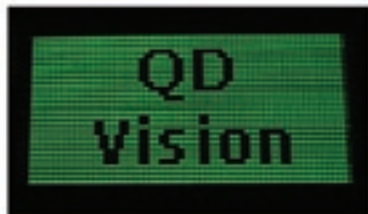


図 2. QD Vision 社の試作量子ドットディスプレイの写真。試作品は、接触プリント法で作成しています。その結果、対角 1.4 インチスクリーン of 全範囲で高い均一性を実現しています。

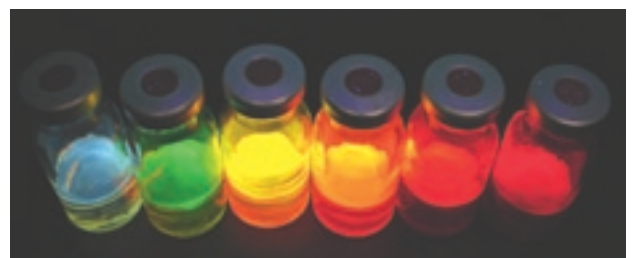
量子ドット LED の理論的な性能限界は、他のあらゆるディスプレイ技術と同等か、それを上回ります。発光性有機 LED は、あらゆる無反射ディスプレイ技術の中で効率が最も高いことが実証されていますが、量子ドット LED は、その発光性有機 LED の発光効率を 20% 上回り、電力消費を大幅に低下できる可能性があります。量子ドットは発光スペクトルが狭いため、色域が極めて広くなります。これにより、量子ディスプレイは、液晶ディスプレイ (LCD) や有機 LED ディスプレイ (OLED) よりも色飽和度を高められる可能性があります。量子ドット LED は、無機発光体であるため、ほとんどの有機発光材料よりかなり安定です。量子ドット LED は、明るく高効率で長寿命であるため、液晶ディスプレイ (LCD)、有機 LED (OLED)、プラズマディスプレイとは大きく差別化されます。

参考文献

(1). Coe-Sullivan, S., Steckel, J.S., Woo, W.K., Bawendi, M.G., Bulovic, V., *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1117. (2). Alq₃ tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum, and N, N'-diphenyl-N, N'-bis (3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, respectively.

次世代の有機エレクトロニクス分野でご使用頂ける電子輸送体 (Alq₃、**444561** など)、正孔輸送体 (TPD、**443263** など)、ITO 基板 (**636916** など) などの材料を幅広く取り揃えております。

詳細は、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/org-electronic をご覧ください。



量子ドット

量子ドットタイプ	量子ドット材料系	濃度	発光ピーク (nm)	実測発光範囲 (nm)	FWHM (nm)	サイズ* (nm)	消費係数 (10 ⁵ cm ⁻¹ M ⁻¹)	量子収率**	製品番号
Core	Lumidot™ CdS-6 Kit								662593
	CdS 360	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	360	367 - 386	20	1.6-1.8	2.0	~50%	
	CdS 380	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	380	387 - 406	18	1.8-2.3	2.7	~50%	
	CdS 400	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	400	407 - 425	18	2.3-2.9	2.7	~50%	
	CdS 420	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	420	426 - 444	20	2.9-4.0	6.8	~50%	
	CdS 440	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	440	445 - 462	18	4.0-5.4	10.2	~50%	
	CdS 460	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	460	463 - 482	20	5.4-7.3	2.7	~50%	
Core	Lumidot™ CdSe-6 Kit								662550
	CdSe 480	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	480	481 - 502	24	2.1-2.3	0.49	~50%	
	CdSe 520	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	520	525 - 542	25	2.4-2.6	0.68	~50%	
	CdSe 560	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	560	563 - 572	25	3.0-3.5	1.2	~50%	
	CdSe 590	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	590	595 - 611	24	4.0-4.3	2.5	~50%	
	CdSe 610	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	610	518 - 627	25	4.7-5.2	3.7	~50%	
	CdSe 640	Dispersion (25 mg in 5 mL toluene)	640	639 - 653	24	6.2-7.7	8.6	~50%	

Lumidot はシグマ アルドリッチの商標です。

* 粒子サイズは下記の文献の手法に従って TEM で測定しました。Yu, W.W., Qu, L., Guo, W., Peng, X., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2854.

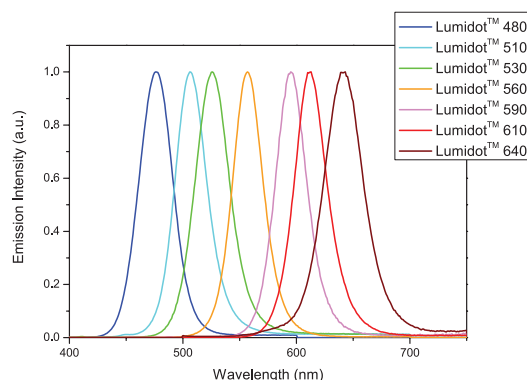
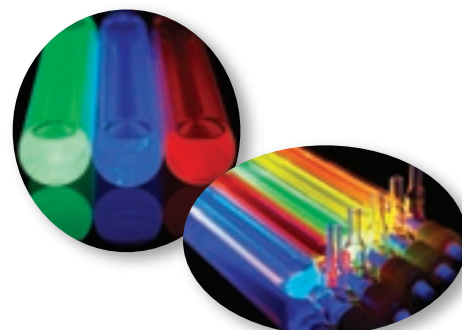
** 量子収率は下記の文献の手法に従って測定しました。Qu, L., Peng, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2049.

Illuminate Your Research with Core-Shell Lumidots™

発光極大が可視スペクトル全域にわたる コア・シェル型蛍光量子ドット

量子ドットは、ナノスケールのコロイド半導体で、コロイド粒径によってバンドギャップを調節することが可能です。Nanoco Technologies 社製の新規コア・シェル型 Lumidot™ は粒径分布が狭く、また非常に優れた蛍光特性を示します。Lumidot は、オプトエレクトロニクス、偽造防止、次世代太陽電池、生体イメージングなど最先端の研究用に最適な発光団です。

- 狭い粒子径分布
- 高輝度、狭帯域発光
(量子収率 30 ~ 50 %、FWHM < 40 nm)
- コア・シェル型構造により安定性が向上
- 濃度 5mg/mL のトルエン溶液 (2mL、10mL) でご提供



コア・シェル型量子ドット

量子ドットなどのナノ材料については sigma-aldrich.co.jp/aldrich/nano をご覧ください。

製品名*	発光色	発光ピーク (+/- 5 nm)	FWHM (nm)	量子収率 (%)	消衰係数 ($10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)	キャッピング 剤**	製品番号
Lumidot™ CdSe/ZnS 480	Blue	480	< 40	30-50	0.020	HDA	694592-2ML 694592-10ML
Lumidot™ CdSe/ZnS 510	Pale Green	510	< 40	30-50	0.045	HDA	694657-2ML 694657-10ML
Lumidot™ CdSe/ZnS 530	Green	530	< 40	30-50	0.065	HDA	694649-2ML 694649-10ML
Lumidot™ CdSe/ZnS 560	Yellow	560	< 40	30-50	0.970	HDA	694630-2ML 694630-10ML
Lumidot™ CdSe/ZnS 590	Orange	590	< 40	30-50	1.60	HDA	694622-2ML 694622-10ML
Lumidot™ CdSe/ZnS 610	Red	610	< 40	30-50	4.90	HDA	694614-2ML 694614-10ML
Lumidot™ CdSe/ZnS 640	Deep Red	640	< 60	30-50	5.90	HDA/TOPO	694606-2ML 694606-10ML

* 5 mg/mL トルエン溶液でご提供いたします。Nanoco Technologies Ltd. (www.nanocotechnologies.com) の製品です。

**HDA = ヘキサデシルアミン、TOPO = トリオクチルホスフィンオキシド

Lumidot は Sigma-Aldrich® Biotechnology LP および Sigma-Aldrich Corp. の商標です。

カーボンナノチューブエレクトロニクスへの道



Professor Moonsub Shim
Department of Materials Science and
Engineering and Frederick Seitz Materials
Research Laboratory, University of Illinois
at Urbana-Champaign

バリスティック伝導、 10^9 A/cm^2 オーダーの通電容量、高い比剛性は、単層カーボンナノチューブ (SWNT) が持つ、数多くの非常に興味深く潜在的に有用な特性のうちのほんの一握りに過ぎません¹。特にウェアラブル・フレキシブルな電子機器やナノ電気機械的システムなど、発展を続ける電子工学的分野では、SWNT は高性能な半導体素子や導電素子として多くの用途に用いられると考えられます。しかし、あらゆる新材料と同様に、期待されている利益をすべて実現するまでには多くの障害を克服しなければなりません。SWNT を高性能電子デバイスに組み込むうえで克服すべき最大の課題を以下に3つ挙げます。1 番目は、電子的不均一性です。金属的 SWNT と半導体的 SWNT とがランダムに混ざることによって、素子性能が低下することがあります。2 番目は、局所的な化学的環境の微小変化に対する極めて高い感受性です。3 番目は、配列化やパターニングの困難性です。1 番目の課題は SWNT に特有なものです。2 番目と 3 番目の課題は一次元材料に共通するものです。ここでは、これら 3 つの課題を克服すべく我々が現在行っているいくつかの試みを簡単に紹介します。

電子的不均一性

現在の合成法では、SWNT の直径やキラリティーが分布するため、金属的特徴と半導体的特徴とが混ざり合ってしまいます。この電子的不均一性は、SWNT を電子工学的に実装する将来性のすべてに影響する最大の課題となっています。電子的不均一性は、SWNT から高性能トランジスタを開発した場合に、金属的 SWNT が半導体チャネルをショートさせるという、明白ですが壊滅的な結果をもたらすと考えられます。この電子的不均一性は、**図 1A** の最上部の曲線のように、複数種類の SWNT からなるトランジスタの輸送特性であるオフ電流を増大させます。近年実証された選択的化学機能付与方法 (selective chemical functionalization method) は、SWNT トランジスタや SWNT 電子素子から金属的チューブを除去する、簡単に拡張性のある手法となる可能性があります。私達は、単一およびネットワーク状の SWNT トランジスタと直接反応する 4-プロモベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸塩 (4-BBDT, Aldrich 製品番号 280895) を、電子輸送解析とラマン解析を組み合わせて評価し、この手法の潜在的な利点と限界を検討しました²。

図 1A は、複数種類の SWNT (金属的と半導体的の両方) からなるトランジスタを、漸増濃度の 4-BBDT と反応させたときの電子的応答を示しています。金属的 SWNT のみが反応し絶縁体となる最良のシナリオは $5 \mu\text{M}$ で達成されます。この濃度では、オフ電流の減少幅がオン電流の減少幅とほぼ完全に一致することから、ゲート電圧依存的なドレインソース間電流を持たない金属的 SWNT のみが反応したことが示唆されます。重要な結果として、金属的 SWNT のみが化学的にオフにされても、キャリア移動度の点で、性能に変化はありません。

図 1B は、いくつかの SWNT を漸増濃度の 4-BBDT と反応させたときの D (disorder) ラマンモード強度と接線方向 G (Graphitic) ラマンモード強度 (面内 C-C 伸縮振動における) の比を示しています。D モードは、運動量保存が欠陥 (乱れ) 散乱によって達成される二重共鳴プロセスから生じます。4-BBDT は C-C 共有結合を形成して SWNT と反応するため、SWNT の π 結合が必然的に切断されることとなります。この化学的反応が更なる乱れを誘導し、結果として SWNT のラマンスペクトルの D モードが上昇します。そのため、D モード強度と G モード強度比は、化学的反応性を簡単に評価できる分光学的手法となります。金属的 SWNT は、概して、4-BBDT に対して高い反応性を示すことが知られています。しかし、金属的 SWNT と半導体的 SWNT とは、かなりオーバーラップしています。限られた数の SWNT からなる素子であれば、金属的 SWNT を選択的にオフにする理想的な状態も実現可能ですが、SWNT の数が多い場合、素子性能がかなり低下することは不可避で、実際にそのようになることが観察されています。4-BBDT と反応させる方法をそのまま利用しても、素子性能を SWNT 数の少ないトランジスタ以上に高めることはできません。しかし、外部の電気化学的電位のような他の要因を利用して SWNT のフェルミ準位を変化させると素子性能を高められる可能性があり、現在研究が行われています。

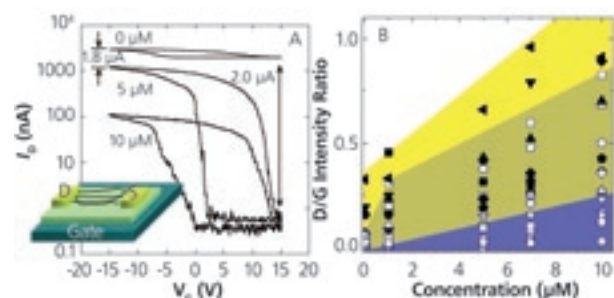


図 1. A. バックゲートトランジスタ (模式図) 内部の能動素子である SWNT を、各濃度の 4-プロモベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸塩 (4-BBDT) と反応させたときの電子的応答。B. ラマンスペクトルにおいて乱れ誘起 (D) バンド強度の接線方向 (G) バンド強度に対する比の増加に基づいて評価した、金属的 SWNT と半導体的 SWNT の 4-BBDT に対する反応性の分布。黒丸：金属的。白丸：半導体的。

局所的な化学的環境に対する極めて高い感度

SWNT を電子工学に導入するうえで重要なもうひとつの課題は、分子吸着や局所的な化学的環境の変化に対する感度が極めて高い点です。これが電子工学用途に及ぼす影響として、基板との相互作用に伴う酸素吸着³や大きなヒステリシス⁴のため、相補的な p 型素子と n 型素子を実現する（ドーピング）のが困難になります。SWNT は、環境に対する感度が極めて高いという電子工学的な特性を持つため、周辺媒体にわずかな変化が起きたときにも、望ましくない挙動や予期できない挙動が引き起こされる可能性があります。実際には、これらの課題はいずれも感度の高い SWNT の電子工学的特性をうまく利用することで克服可能です。適切な化学基を持つポリマーを吸着させるだけで、電子や正孔の注入（インジェクション）が可能です⁵。ホストとなるポリマーに電解質を加えることで、理想限界に近い効率を実現し、ヒステリシスを排除しながら電子化学的ゲーティングが可能となります⁶。また、電解質溶液のデバイス長を短くすることで、多くの望ましくない外部効果を遮蔽することができます。

バックゲート方式で動作させた各 SWNT トランジスタの素子特性を図 2 の挿入図に示します。注目すべき点は、各素子が p-チャンネル動作を示し（負のゲート電圧）、n-チャンネル伝導性はほとんどなく、大きなヒステリシスを示すことです。図 2 の主要図では、ポリマー電解質ゲートを用いて動作させた同じ SWNT を示しています。評価したゲート電圧範囲内では、漏洩電流が極めて低く、比較的高いゲート電圧では 500 pA 未満、空乏領域近傍では 100 pA 未満となるため（主に、電子的二層形成時の非ファラデー性充電電流のため）オン・オフ比が約 10^5 に維持されます。さらに重要な点として、ホストとなるポリマーの化学基を電子供与性から電子求引性に変化させることで、キャリア移動度を高く維持しながら半導体的 SWNT のドーピングレベルを調節できます。

ポリマー電解質吸着では、短いデバイス長により他の外部化学物質に対する感度を遮蔽するだけでなく、SWNT のドーピングを空气中で安定的に行えます。しかし、電子化学的ゲーティングは、イオン移動度に依存するため、素子切り替え速度の面での制約があります。それでも、これらの素子では、数百ヘルツの動作速度が確認されており、構造が単純なディスプレイの用途に有用性が認められています。現在、更なる研究が行われており、素子切り替え速度を改善する手法を開発し、SWNT の高いキャリア移動度をフルに活用しようとする試みが行われています。

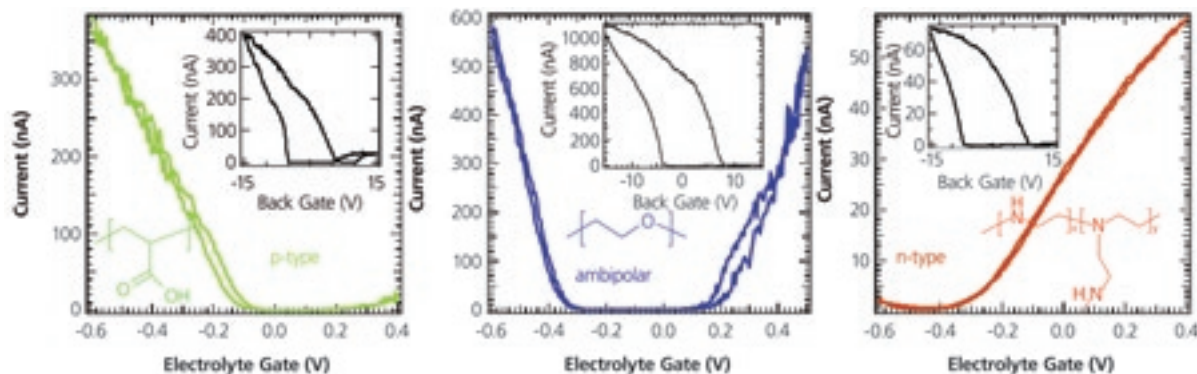


図 2. ポリマー電解質でゲートしたカーボンナノチューブ。吸着したポリマー化学基により、本来 p 型のみだった素子（挿入図）を、p 型素子、n 型素子、両極性素子に変化することが可能です。使用したポリマーは、p 型素子ではポリ（アクリル酸）(M_n 約 1240)、両極性素子ではポリ（酸化エチレン）($M_n=1000$)、n 型素子ではポリエチレンイミン (M_n 約 800) です（シグマ アルドリッチのカーボンナノチューブとポリマーの一覧については 19 ページを参照）。

配列化とパターンニング

本稿でご紹介する最後の課題は、SWNT の配列化とパターンニングの困難性です。多層カーボンナノチューブと単層カーボンナノチューブのいずれにおいても、垂直方向の配列化は、ナノチューブを基板に対して垂直に成長させる化学堆積 / 成長法により直接的に行われています⁷。この幾何学的配置は、電界放出の用途において特に有用です。しかし、多くの電子工学的な用途では、基板に沿った水平方向の配列化が望まれます。これを解決する方法のひとつは、SWNT と基板との相互作用を活用するというものです。ミスカットした単結晶石英上で、石英の段差境界に沿って SWNT が水平方向に配列化することを実証しています⁸。図 3A では、ミスカットした石英上でほぼ完璧に SWNT が配列化している様子を示しています。触媒粒子をパターンニングすることにより（Fe を蒸着または Fe 塩を溶液堆積）、図 3B に示すような興味深い構造を得ることができます。触媒をパターンニングした場所では、高密度の SWNT がランダムな方向に成長していきます。触媒領域から離れた場所では、SWNT は基板の段差境界に従って配列化を始めます。ランダムな方向に成長させた高密度な領域は、伝導性が高いため、100% SWNT トランジスタで能動素子として働く配列化 SWNT に接続するための「電極」として使用できます。

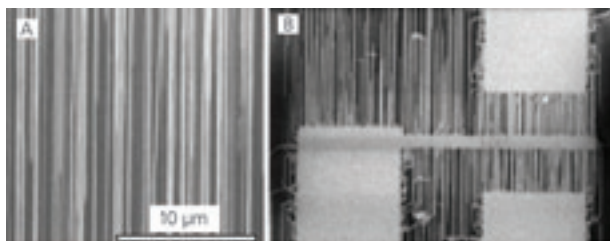


図 3. A. ミスカットした単一の結晶石英上で直接成長させたところ、ほぼ完璧に水平方向に配列化した SWNT。B. パターンニングを施した触媒上に成長した高密度な領域が導体として働き、配列化 SWNT が能動素子として働く「全 SWNT トランジスタ」。

結論

SWNT の特殊な性質により、今後もナノエレクトロニクスが進展し続けると期待されています。利点の多くは、電気的な特性と機械的な特性とを組み合わせる前例のない手法を利用するフレキシブルエレクトロニクスやナノ電気機械システムなど、発展を続ける分野から得られると考えられます。私達は、ここに挙げた素子やシステムに SWNT を組み込むうえで克服しなければならない主な課題のうちいくつかに取り組んできました。

バルク供給 / スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safjcp@sial.com

謝辞

C. Wang 氏、G. Siddons 氏、C. Kocabas 氏の貢献と、J. Rogers 教授の協力を深く感謝致します。この材料は、米国科学財団による助成研究の成果です（助成番号：DMR-0348585、CCF-0506660、ECS-0403489）。

参考文献

(1) (a) Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M., Dai, H., *Nature*, **2003**, 424, 654. (b) Yao, Z.; Kane, C.L., Dekker, C., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 2941. (c) Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., de Heer, W.A., *Science*, **2002**, 297, 787. (2) Wang, C.J., Cao, Q., Ozel, T., Gaur, A., Rogers, J.A., Shim, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11460. (3) (a) Shim, M., Siddons, G.P., *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 3564. (b) Shim,

M., Back, J.H., Ozel, T., Kwon, K., *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, 205411. (4) Kim, W., Javey, A., Vermesh, O., Wang, Q., Li, Y., Dai, H., *Nano Lett.*, **2003**, 3, 193. (5) Shim, M., Javey, A., Kam, N. W. S., Dai, H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11512. (6) (a) Siddons, G. P., Merchin, D., Back, J. H., Jeong, J. K., Shim, M., *Nano Lett.* **2004**, 4, 927. (b) Ozel, T., Gaur, A., Rogers, J. A., Shim, M., *Nano Lett.* **2005**, 5, 905. (7) (a) Li, W.Z., Xie, S.S., Qian, L.X., Chang, B.H., Zou, B.S., Zhou, W.Y., Zhao, R.A., Wang, G., *Science*, **1996**, 274, 1701. (b) Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M., Iijima, S., *Science*, **2004**, 306, 1362. (8) (a) Kocabas, C., Hur, S.H., Gaur, A., Meitl, M.A., Shim, M., Rogers, J.A., *Small*, **2005**, 1, 1110. (b) Kocabas, C., Shim, M., Rogers, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4540.

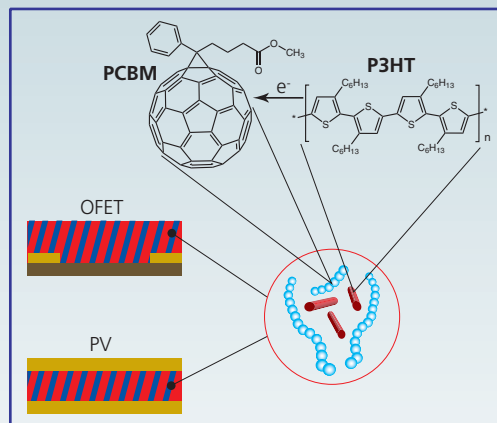
官能化フラーレン： 有機エレクトロニクス向けナノ材料

フラーレンは、カーボンナノチューブより以前に発見されたナノ材料ですが、応用科学や基礎科学において今重要な物質です。フラーレンは優れた電子受容体で、化学的に修飾することで有機溶媒への溶解度を高めることが可能です。このような可溶性フラーレンは、バルクのヘテロ接合光起電力電池 (PV)^{1,2} や電界効果トランジスタ (OFET) を作成するのに利用できる、最良の n 型有機半導体のひとつとなっています³。例えば、PCBM (**684430**) は、他の優れた p 型半導体と共通の有機溶媒に溶解させることができます (表 1)。近年、PCBM を使用して約 4.4% の効率を持つ有機 PV が作成されました⁴。MP-C₆₀ (**668184**) はもうひとつの可溶性電子受容体で、しばしば、C₆₀ 供与体複合体の分光学的および酸化還元的な標準物質として使用されています^{5,6}。

官能化フラーレンを含む、最新の製品一覧は、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/org-electronic をご覧ください。

表 1: シグマ アルドリッチがご提供する、p 型および n 型有機半導体の伝導帯 (LUMO) および価電子帯 (HOMO) エネルギー^{2,3}

有機半導体	製品番号	LUMO	HOMO	溶解可能な溶媒
MDMO-PPV p-type	546461	-2.8 eV	-5.0 eV	
MEH-PPV p-type	541443 (MW 40 – 70 kDa)	-3.2 eV	-5.4 eV	chloroform chlorobenzene
	541435 (MW 70 – 100 kDa)			
	536512 (MW 150 – 250 kDa)			
P3HT p-type	445703 (regioregular)	-3.2 eV	-5.1 eV	dichlorobenzene toluene
	510823 (regiorandom)			
	698989 (electronic grade)			
PCBM n-type	684430	-3.7 eV	-6.1 eV	



製品番号	フラーレントイプ	構造
668184	N-methylfulleropyrrolidine (MP-C ₆₀)	
658847	(1,2-methanofullerene C ₆₀)-61-carboxylic acid	

製品番号	フラーレントイプ	構造
658855	tert-Butyl (1,2-methanofullerene C ₆₀)-61-carboxylate	
64247	Diethyl (1,2-methanofullerene C ₆₀)-61,61-dicarboxylate	
64248	Diethyl (1,2-methanofullerene C ₇₀)-71,71-dicarboxylate	

参考文献

(1) Coakley, K.M., McGehee, M.D., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4533; (2) Thompson, B.C., Kim, Y., Reynolds J.R., *Macromolecules*, **2005**, 38, 5359; (3) Meijer E.J., De Leeuw, D.M., Setayesh, S., Van Veenendaal, E., Huisman, B.-H., Blom, P.W., Hummelen, J.C., Sherf, U., Klapwijk, T.M., *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 678; (4) Li, G., Shrotriya, V., Huang, J., Yao, Y., Moriarty, T., Emery, K., Yang, Y., *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 864; (5) Guldi, D.M., Luo, C., Swartz, A., Gomez, R., Segura, J.L., Martin, N., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 455; (6) Giacalone, F., Segura, J.L., Martin, N., Ramey, J., Guldi, D.M., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4819.

カーボンナノチューブ

非官能化カーボンナノチューブ

サイズ	純度 (%)	製造方法	製品番号
単層カーボンナノチューブ (SWCNT)			
diam. x length 2-10 nm x 1-5 μm	40-60	Produced by Arc Method	698695-1G 698695-5G
diam. x length 1.2-1.5 nm x 2-5 μm (bundles)	50	Caborex™ AP-grade	519308-250MG 519308-1G
diam. x length 1.1 nm x 0.5-100 μm	> 50 (by EDX)	Produced by CVD Method	636797-250MG 636797-1G
多層カーボンナノチューブ (MWNT)			
O.D. x I.D. x length 5 nm x 1.3-2.0 nm x 50 μm	50-80 (Double walled)	Produced by CVD method	637351-250MG 637351-1G
O.D. x I.D. x length 10-15 nm x 2-6 nm x 0.1-10 μm	> 90 (carbon content)	Product of Arkema, produced by CVD method	677248-5G
diam. x length 110-170 nm x 5-9 μm	> 90 (carbon content)	Produced by CVD method	659258-2G 659258-10G
O.D. x length 6-13 nm x 2.5-20 μm	> 99 (carbon content)	Produced by CVD followed by HCl demineralization	698849-1G
O.D. x I.D. x length 7-15 nm x 3-6 nm x 0.5-200 μm	> 95 (bundled, carbon content)	Produced by CVD method	694185-1G 694185-5G 694185-25G

官能化単層カーボンナノチューブ

ナノチューブタイプ	サイズ	CNT純度 (%)	溶解度 (mg/mL)	製品番号
SWCNT functionalized with cabroxylic acid (3-6% loading)	diam. x length 4-5 nm x 0.5-1.5 μm	80-90	H ₂ O 0.1, DMF 1.0	652490-250MG 652490-1G
SWCNT coated with polyamino benzoic acid (65 wt.%)	diam. x length 1.1 nm x 0.5-1 μm	70-85	H ₂ O 5.0, DMF 0.1, EtOH 0.05	639230-100MG
SWCNT coated with polyethylene glycol (PEG, 30 wt.%)	diam. x length 4-5 nm x 0.5-0.6 μm	80-90	H ₂ O 5.0	652474-100MG
SWCNT coated with octadecylamine (ODA, 30-40 wt.%)	diam. x length 2-10 nm x 0.5-2 μm	80-90	THF > 1.0, CS ₂ > 1.0 benzene > 1.0, toluene > 1.0 1,2-dichlorobenzene > 1.0	652482-10MG 652482-100MG

単層ナノチューブと多層ナノチューブなどのカーボンナノ材料の一覧については、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/nano をご覧ください。

Kim 博士が前稿で紹介したように、カーボンナノチューブの官能化には、物理吸着したポリマーを使用することもできます。弊社ではカーボンナノチューブの官能化に使用できる親水性ポリマーを多数ご用意しています。低分子量ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド (ポリ (エチレングリコール))、ポリエチレンイミンなどがその例です。以下の表では、これらの製品の一部をご紹介します。親水性ポリマーの一覧については、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/polymer をご覧ください。

ポリマー	分子量 (平均)	製品番号
Poly(acrylic acid)	1,800	323667
Poly(acrylic acid), sodium salt	2,100	420344
Polyacrylamide, 50 wt. % solution in H ₂ O	1,500	434930
Poly(ethylene glycol)	950-1,050	P3515
Poly(ethylene glycol)	4,400-4,800	373001
Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate	1,100	447951
Poly(ethylene glycol)- <i>b</i> lock-poly(ε-caprolactone)	5,000 PEG / 5,000 caprolactone	570303
Polyethylenimine, 50 wt. % solution in H ₂ O	1,300	482595
Polyethylenimine, 50 wt. % solution in H ₂ O	2,000	408700

バルク供給 / スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

ポリマー／クレイ系ナノ複合材料：多機能材料の設計と用途



Dr. Alexander B. Morgan
University of Dayton Research Institute

なぜポリマー系ナノ複合材料なのか

材料科学研究の望ましい最終目標のひとつは、多機能材料を開発することです。これらの材料は、ある物質の特定用途での特性がふたつ以上強化された結果、目的の製造物に使用される材料のふたつ以上を代替できる複合材料、または、それ単独で、最終用途のニーズを満たしている全種類の材料を代替できる複合材料と定義されます。一例を挙げると、宇宙航空機の翼や胴体で、現在のところこれらは金属で作られています。この金属に取って代わる多機能材料は、軽量である、大きな応力・剪断力エネルギーに対する耐久性が高い、耐火性が高い、高空での落雷事故に備えて電気を伝導できるなどの性質が不可欠です。従来のポリマー系ナノ複合材料は、軽量性と耐久性の要件を満たし、今日では航空機に使用されています。しかしこれらの材料は、落雷に備えて金属メッシュやインターリーブと組み合わせる必要があります、これまで使用されてきた金属と比較して可燃性特性が大幅に低下する傾向があります。これらのポリマーマトリックスにナノ粒子を使用し、ナノ複合材料を作成すれば、航空宇宙学的ニーズや他の用途にとって最適な多機能材料を生み出すことが可能となります。

ポリマー／クレイ系ナノ複合材料

ポリマー系ナノ複合材料の分野は過去 10 年の間に重点的に研究されており、多くの会議が開催され、多くの書籍や雑誌論文が発表されました。この研究分野が注目されるようになったのは、少なからず、90 年代半ばに Gianellis と Vaia が発表した主要な論文¹と宇部興産／トヨタ自動車が発売したポリアミド-6 クレイナノ複合材料²によるものです。しかし、ポリマー系ナノ複合材料技術の進展は、ラテックス塗料、カーボンブラック充填タイヤなど、ナノスケール粒子を充填 (fill) させたポリマー系の段階でしばらく足踏みを続けていると言っても過言ではありません。これらの材料のナノスケールでの界面特性が十分に理解・解明されたのは最近になってのことです。今日では、層状シリカ (クレイ)、カーボンナノチューブ・カーボンナノ繊維、コロイド状酸化物、二重層水酸化物、量子ドット、ナノ結晶金属など多種多様なナノ充填材 (nanofiller) を用いたポリマー系ナノ複合材料研究の全分野と用例を扱う素晴らしい総説記事や総説書籍があります³。現在までに行われている研究の大多数は有機クレイと呼ばれる有機処理を施した層状シリカを用いるものであるため、紙面の限られた本稿ではこれらの物質を用いて作成したポリマー系ナノ複合材料に焦点を当てたいと思います。

有機クレイの構造と化学を説明する前に、ポリマー系ナノ複合材料そのものの基本を理解しておく必要があります。マイクロサイズ以上の粒子・繊維・補強材を含む従来のコンポジットは、バルクポリマーと充填材・補強材の 2 種類の主要な (major) 成分と、それらに挟まれた界面ポリマーと呼ばれる 3 番目の非常にマイナー (minor) な成分を含むものと見なすことができます。バルクポリマーと充填材との間の界面結合がよくなると、望ましい特性のバランスが得られず、最悪の場合、機械的、温度的、電子的な負荷により材料が破損することがあります。ポリマー系ナノ複合材料では、補強材粒子はナノスケールとなるため、最終材料の総質量や総体積に占める比率という点で、実際にもマイナーな成分となります。もしナノ粒子をポリマーマトリックスに完全に分散できれば、バルクポリマーもまた微量な成分にすることができ、場合によっては、最終材料に存在させないこともできます。ナノ充填材がポリマーマトリックス中に均等に分散した状態では、ポリマー全体が界面ポリマーとして働き、材料の特性に変化が現れ始めます。界面ポリマー特性の変化は最終材料で増大し、特性が大幅に向上します。したがって、ポリマー系ナノ複合材料は、充填材とバルクポリマーがマイナーな成分で、界面ポリマーが材料特性を支配する主要コンポジットなのです。このことを念頭に置くと、ナノ粒子の設計はナノ複合材料構造にとって極めて重要であり、ナノ粒子の化学や構造を深く理解することが不可欠となります。

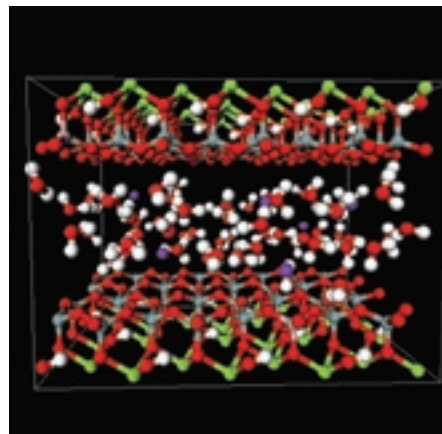
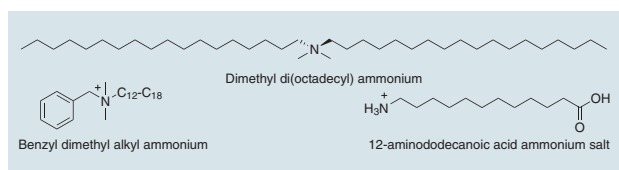


図 1. 水和したモンモリロナイトクレイ $[(Mg_{0.33}Al_{1.67})Si_4O_{10}(OH)_2Na_{0.33}]$ の分子モデル⁵。クレイ相が水分子層によって隔てられています。

有機クレイの化学と構造

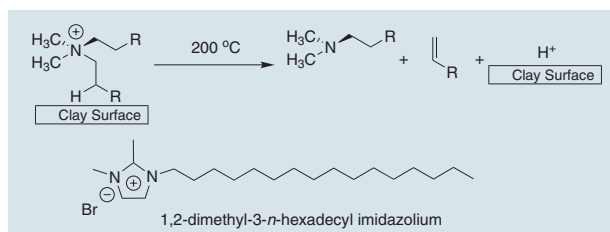
クレイは無機的な層状構造の総称です。クレイは天然にも存在しますし、合成技術を通じて生成することもできます。有機クレイやポリマー/有機クレイ系ナノ複合材料の合成に多くの異なるクレイ構造が使用されていますが、研究の多くはモンモリロナイトを用いて行われてきました。モンモリロナイトは2:1のアルミノケイ酸塩で、これは一層の八面体酸化アルミニウム層が二層の四面体酸化ケイ素層にはさまれた構造であることを意味します。この八面体層内部でアルミニウム原子を他の陽イオン（マグネシウムや鉄など）と置換すると、構造内部に電荷の欠乏が生じます（図1）。これは、モンモリロナイトが陽イオンと弱く結合し八面体層内部の電荷を均衡化していること、そしてこれらの陽イオンがケイ素四面体構造層の上部に存在していることを意味します。八面体層内分の陰イオン電荷欠陥とケイ素層上部の陽イオンとはイオン結合が存在しないため（どちらかという、電荷同士の会合）、この陽イオンを同じ電荷を持つ他の陽イオンと交換して有機処理クレイを生成することが可能です。モンモリロナイト上のナトリウム陽イオンは、アルキルアンモニウム、ホスホニウム、イミダゾリウムなど+1の陽イオンとイオン交換して有機クレイを生成することが可能です（スキーム1）。注意すべき点として、ナトリウムモンモリロナイトは多くの異なる陽イオンと容易にイオン交換できますが、+1よりも大きな電荷を持つ陽イオンではクレイプレート同士を固定する（層間架橋 [ピラーリング] と呼ばれる過程）傾向が強くなり、これが起こるとポリマー系ナノ複合材料の合成ができなくなります。



スキーム 1. 典型的なアルキルアンモニウムによる有機処理

クレイを有機処理すると、通常では親水性のモンモリロナイトが疎水性となり、多くの異なるポリマーマトリックスと界面で結合できるようになります。この有機処理を行わないと、モンモリロナイトはポリマー内部に分散されず、マイクロサイズの粒子のまま、従来の充填材として機能することになります。ただし、モンモリロナイトを水に分散する場合や、ポリ(ビニルアルコール)などの水溶性ポリマーに混合する場合は例外で、有機処理を行わずに良質なナノ複合材料を得ることができます⁶。しかし、これ以外のほぼすべての非水溶性ポリマーでポリマー系ナノ複合材料構造を得るには、クレイ表面に対する有機処理が必要となります。有機処理に最も一般的に使用されているのはアルキルアンモニウムです。アルキルアンモニウムは、様々な鎖長や機能を持たせることができ、また四級化した第一級、第二級、第三級アミンのいずれかになることができます。クレイの有機処理を成功させる共通のカギとなるのが、1本以上の長い(12炭素以上)アルキル鎖の存在です。これが存在しないと、得られる構造は一般にマイクロコンポジットとなります⁷。ポリマー系ナノ複合材料の形成を可能にする有機処理は、慎重に選択する必要があります。様々な構造が利用可能で、中には有機処理に伴い重合やグラフトを起こすものもあるため、実施する有機処理を選択するときは、発表されている文献を参考にするのが最良策です。しかし、手引き書も存在しており^{3,8}、有機処理の選択に役立ちます。有機処理の選択に関する最後の注意点について述べておかなければなりません。それは、最終的な材料用途で要求される熱安定性への配慮です。アルキルアンモニウム

化合物は、ポリマー系ナノ複合材料の合成や開発を成功に導きましたが、200°Cを超えると熱的に不安定となり、この温度でホフマン分解を受けます（スキーム2）⁹。ホフマン分解が起こると、ポリマー/クレイ界面が破壊され、材料は熱的に転位してマイクロコンポジットとなることがあるため、もとのナノ複合材料構造で得られた利点がすべて台無しになります¹⁰。温度がより高い最終用途では、イミダゾリウム（スキーム2）が非常に有望視されています。これは、300°C以上の温度にも耐えられ、ポリマー系ナノ複合材料の用途に合わせて調節できる様々な構造が利用可能です¹¹。



スキーム 2. クレイ表面上のアルキルアンモニウムのホフマン分解と、熱的に安定なイミダゾリウム陽イオン処理

有機クレイの選択とナノ複合材料の分析

ポリマー/クレイ系ナノ複合材料は材料科学の分野で非常に有望視されていますが、これらの材料を合成したり上手に開発したりするのは単純ではありません。有機クレイは「手軽な」解決法ではなく、うまくポリマー/クレイ系ナノ複合材料（というよりもむしろナノ複合材料すべて）を作成し、新たな材料科学の用途に利用できるようになるまでには、ナノ複合材料系全体に対する慎重な選択と配慮が絶対に欠かせません。特定のポリマーに対する有機クレイの選択を誤れば、ナノ粒子が十分に分散しないため、ナノ複合材料が一切形成されないこともあります。さらに、例えば最良の有機クレイを選択しても、攪拌過程や合成過程に落ち度があれば、ナノ複合材料は形成されず、場合によっては、開始時点のポリマーよりも悪い特性を持つ材料となることさえあります。クレイの負荷を決める、またはクレイが最終用途において許容できるかどうかを決めるのは、最終的には目的の用途次第です。こうした理由から、文献に沿ってナノ複合材料系を構築してから実験等を開始することを推奨します。選択したポリマーと混和でき、処理条件にも耐えられる有機クレイを選択してください¹²。最後に、クレイによる性質の向上（機械的、可燃性、ガスバリア性）が、最終的なポリマー材料の希望用途に適合するかどうかを確認してください。

系が構築されたら材料を作成できるようになりますが、そもそも、ポリマー系ナノ複合材料の解析はナノ複合材料を上手に構築するのと同等に困難であることは変わりません。ポリマー系ナノ複合材料に関する必要な全情報をひとつの解析技術で得ることはできませんし、解析技術によってはクレイナノ複合材料構造の性質や分散の均一性について信頼できる情報が得られないこともあります。特に、粉末X線回折だけでは、ナノ複合材料形成の特徴を明らかにするのに必要な情報を得ることはできません。このナノ複合材料解析の分野を取り扱う重要な論文がいくつか発表されているので¹³、それらを読んでからナノ複合材料合成プログラムに取りかかることを強くお勧めします。

適切に特徴を明確化できたなら、ナノ複合材料形成過程に変更を加える必要があるかどうか、系の一部が十分に設計されていない（クレイ/ポリマー界面など）ため新たな研究を行う必要があるかどうかなどを判断します。

ポリマー／クレイ系ナノ複合材料の用途

本稿では、クレイナノ複合材料が、性能向上に役立つ仕組みについては詳述せず、性能向上（特に2分野以上の性能向上）が実現した応用例や、商業的な活用に至った経緯に焦点を当てたいと思います。そのような特性がどのように得られたのかについての一般的な検討も行っておりますが、詳細については引用文献や、本稿の前半で引用した総括記事をご覧ください³。

ポリマー／クレイ系ナノ複合材料は、熱可塑性プラスチックの機械的な補強材としての使用が最も一般的でした。特にポリアミド-6やポリプロピレンなどがその一例です。宇部興産／トヨタ自動車が作成した前述のポリアミド-6クレイナノ複合材料は、エンジンブロック付近の金属部品に代わる素材として使用され、軽量化をもたらしました。この用途にクレイを使用したことにより、材料の熱変形温度が改善され、高温の用途で使用することが可能となりました。GM／ブラックホークも、自動車用途のポリプロピレン／クレイ系ナノ複合材料を発表しており、衝突時性能を維持しながら屈曲／引張係数の改善をもたらしました。

ポリマー／クレイ系ナノ複合材料は、難燃性材料として使用されるのが一般的になりつつあります。特に、クレイナノ複合材料が、難燃剤負荷率を減少させても耐火安全性評価を維持できる一方で、難燃性包装の一部に代用できることが認識されるにつれて、この傾向が高まっています¹⁴。その結果、非ナノ複合材料の難燃性製品と比較して、ナノ複合材料材料では、特性のバランスがより良好になります。そして、場合によっては、特に代替対象の難燃性材料より有機クレイのほうが安価であるなら、難燃性樹脂の生産コストを削減することも可能です。着目すべき点として、有機クレイを従来の難燃性材料の代わりに使用すると質量比が1:1を上回る、すなわち1gを超える従来の難燃性素材を1gの有機クレイで代替できるため、より軽量化材料となることが挙げられます。実際に、いくつかの例外を除けば、クレイナノ複合材料系は、難燃性添加剤に対してほぼ普遍的に相乗効果をもたらすように思われます¹⁴。クレイナノ複合材料が耐火安全性の用途に相乗効果的な改善をもたらすことから、2種類の商業的製品が作られました。Kabelwerk Eupen AG社製の電線被服材料（有機クレイ＋水酸化アルミニウム）と、PolyOne®社製のポリプロピレン＋有機クレイ＋難燃性素材系のシリーズ（Maxxam™ FR）です。これらのナノ複合材料系の価値がより多くのメーカーに認識されるにつれて、他の商業的材料が開発・発売されるのもそう遠くはないでしょう。

クレイナノ複合材料のもうひとつの一般的な用途はガスバリア性材料です。クレイナノ複合材料は、ポリマーマトリックス内部に複合体ネットワークを作ります。そのため様々な気体は、薄層内部やより厚いポリマー内部のポリマー鎖やピンホールを横切って非常にゆっくりと拡散するか、全く拡散できなくなります。クレイナノ複合材料で酸素や水の拡散を減少させることに成功したことにより、食品をより長く新鮮に保つ目的で食品や液体の包装に使用されるようになりました³。

将来的な用途

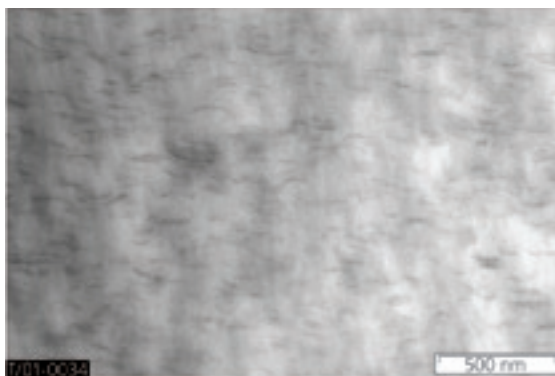
ポリマー／クレイ系ナノ複合材料は特定の材料が持っていた従来の特性を改善する目的で、すでに多くの用途で使用されています。そのため今後の研究開発では、本当の意味での多機能材料の開発に焦点を当てていかねばなりません。確かに、クレイナノ複合材料は、機械的特性、可燃特性、ガスバリア性を改善する目的で、今後も使用されていくと思われませんが、クレイ化学の基本原則に基づく制約が、電子伝導性や熱伝導性を必要とする用途や光学的用途で手軽に使用することの妨げとなっています。これまでの開発の方向性に従って、将来は、本当の意味での多機能材料を開発する目的で、有機クレイを他のナノ充填材と組合せる可能性があります。有機クレイをカーボンナノチューブや量子ドットと組み合わせれば、機械的特性、可燃特性、熱特性、電子的特性が向上した大変興味深いナノ複合材料が生まれ出されるかもしれません。そうなれば、複雑な部品に使われている多くの異なる材料に取って代わる手軽な代替品となることも可能でしょう。また、クレイにより、機械的に脆弱な既存の系の特性が、他の特性を低下させることなく改善できるかもしれません。初期の研究の中には、2種類以上のナノ充填材をポリマーマトリックスとして組み合わせているものがありますが、この手法はまだ広く研究されているとは言えません。

ポリマー／クレイ系ナノ複合材料の分野や、より広範なポリマー系ナノ複合材料の分野は、今後も成長を続けていきます。序章で述べたように、これらの材料は恐らくかなり長い間すでに使用されてきたと考えられます。しかし、化学者や材料科学者が基本原理を通じて系をより上手に設計できるようになるにつれ、この技術を用いた新たな製品や用途が今後ますます数を増やし性能を高めていくと考えられます。

参考文献

- (1) (a) Giannelis, E.P., *Advanced Materials*, **1996**, 8, 29. (b) Vaia, R.A., Jandt, K.D., Kramer, E., Giannelis, E.P., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2628. (c) LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., *Applied Clay Science*, **1999**, 15, 11. (2) (a) Okada, A., Fukushima, Y., Kawasumi, M., Inagaki, S., Usuki, A., Sugiyama, S., Kurauchi, T., Kamigaito, O., U.S. Patent 4,739,007 (1988). (b) Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 1179. (c) Okada, A., Usuki, A., *Mat. Sci. Eng. C.*, **1995**, 3, 109. (3) (a) Utracki, L.A., *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*, **2004**, RAPRA Tech. Ltd., Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK. (b) Ray, S.S., Okamoto, M., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1539. (c) Alexandre, M., Dubois, P., *Materials Science and Engineering Reports*, **2000**, 28, 1. (d) Pinnavaia, T.J., Beall, G.W., Eds., *Polymer-Clay Nanocomposites*, **2000**, John Wiley and Sons, Chichester, UK. (4) Lahav, N., Shani, U., Shabtai, J., *Clays and Clay Minerals*, **1978**, 26, 107. (5) <http://www.ill.fr/dif/3D-crystals/layers.html> (6) Strawhecker, K.E., Manias, E., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2943. (7) (a) Zilg, C., Thomann, R., Finter, J., Mulhaupt, R., *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, 280/281, 41. (b) Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., Mulhaupt, R., *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, 275, 8. (8) http://www.nanocor.com/tech_sheets.asp (9) Xie, W., Gao, Z., Pan, W.P., Hunter, D., Singh, A., Vaia, R., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2979. (10) (a) Shah, R.K., Paul, D.R., *Polymer*, **2006**, 47, 4084. (b) Nassar, N., Utracki, L.A., Kamal, M., *Intl. Polym. Proc.*, **2005**,

XX, 423. (c) Gilman, J.W., Jackson, C.L., Morgan, A.B., Harris, R., Manias, E., Giannelis, E.P., Wuthenow, M., Hilton, D., Phillips, S.H., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1866. (11) (a) Gilman, J.W., Awad, W.H., Davis, R.D., Shields, J., Harris, Jr., R.H., Davis, C., Morgan, A.B., Sutto, T.E., Callahan, J., Trulove, P.C., DeLong, H.C., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3776. (b) Bottino, F.A., Fabbri, E., Fragala, I.L., Malandrino, G., Orestano, A., Pilati, F., Pollicino, A., *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, 24, 1079. (c) Wang, Z.M., Chung, T.C., Gilman, J.W., Manias, E., *J. Polym. Sci. Part B.*, **2003**, 41, 3173. (d) Davis, R.D., Gilman, J.W., Sutto, T.E., Callahan, J.H., Trulove, P.C., De Long, H.C., *Clays and Clay Minerals*, **2004**, 52, 171. (12) Jang, B.N., Wang, D., Wilkie, C.A., *Macromolecules*, **2005**, 38, 6533. (13) (a) Morgan, A.B., Gilman, J.W., *J. App. Polym. Sci.*, **2003**, 87, 1329. (b) Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M.T., Bureau, M.N., Denault, J., *Polymer*, **2005**, 46, 11624. (c) Vermogen, A., Masenelli-Varlot, K., Seguela, R., Duchet-Rumeau, J., Boucard, S., Prele, P., *Macromolecules*, **2005**, 38, 9661. (14) Morgan, A.B., *Polym. Adv. Technol.*, **2006**, 17, 206.



2%ナノクレイ Nanomer[®], I34TCN (682640) を用いて作成したナイロンナノ複合材料の透過型電子顕微鏡写真。

ナノクレイ

シグマ アルドリッチは Nanocor 社と協力し、様々な用途に使用できるモンモリロナイト Nanomer[®] ナノクレイを各種ご用意しております。これらの材料は、様々なポリマーブレンドと使用できるように最適化されています。また、最新のテクニカルデータシートでは、推奨される使用方法をご覧頂けます。

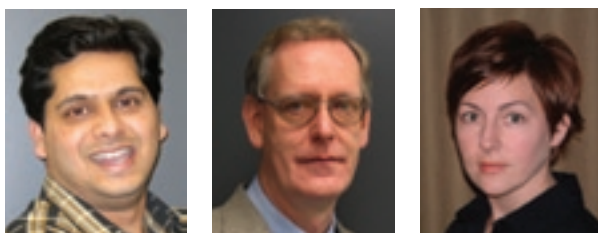
製品名*	製品概要	テクニカルデータシートコード	実装方法	用途(ポリマー系)	改善される性質	製品番号
Nanoclay, Nanomer [®] I.28E	montmorillonite clay modified with 25-30 wt.% trimethyl stearyl ammonium	T12, T14, T17	See Tech Datasheet	Epoxy (anhydride-cured)	- Speed up cure catalyst - Improve modulus - Increase Tg - Enhance Chemical resistance - Rheology control	682608
Nanoclay, Nanomer [®] I.30E	montmorillonite clay surface modified with 25-30 wt.% octadecylamine	T11, T13	See Tech Datasheet	Epoxy (Amine-cured), Polyurethane	- Speed up cure catalyst - Improve modulus - Increase Tg - Enhance Chemical resistance	682616
Nanoclay, Nanomer [®] I.44P	montmorillonite clay surface modified with 35-45 wt.% dimethyl dialkyl(C14-C18) amine	P801, P804	Recommended for melt compounding	PP: Polypropylene PE: Polyethylene EVA: Ethylene Vinyl Acetate	- Improve modulus - Increase barrier - Enhance chemical resistance - Improve flame retardancy - Increase HDT (heat deflection temperature)	682624
Nanoclay, Nanomer [®] I.31PS	montmorillonite clay surface modified with 15-35 wt.% octadecylamine and 0.5-5 wt.% aminopropyltriethoxysilane	P801, P804 (Improved thermal stability vs. I.44P)	Recommended for melt compounding	PP: Polypropylene PE: Polyethylene EVA: Ethylene Vinyl Acetate	- Improve modulus - Increase barrier - Enhance chemical resistance - Improve flame retardancy - Increase HDT (heat deflection temperature)	682632
Nanoclay, Nanomer [®] I.34TCN	montmorillonite clay surface modified with 25-30wt% methyl dihydroxyethyl hydrogenated tallow ammonium	N605	Recommended for melt compounding	Nylon 6, 66 and other polyamide	- Improve modulus - Increase barrier - Enhance chemical resistance - Increase HDT (heat deflection temperature)	682640
Nanoclay, Nanomer [®] PGV	hydrophilic bentonite nanoclay (no organic modification)	G105	Dispersion in water	Untreated hydrophilic clay for dispersion in water-based polymers and coatings.	- Rheology control - Increase barrier - Enhance Chemical Resistance	682659

*Nanomer[®] クレイは Nanocor 社の製品です。

バルク供給／スケールアップのご相談は…

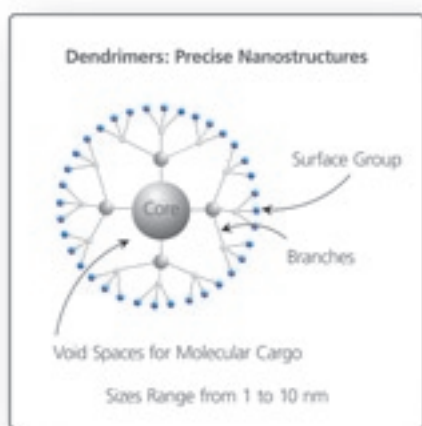
ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

デンドリマーを用いた低水溶性分子の溶解度の改善



Dr. Abhay Singh Chauhan, Dr. Sonke Svenson, Dr. Lori Reyna, and Dr. Donald Tomalia, CTO; Dendritic Nanotechnologies, Inc.

環境への関心が高まるにつれ、揮発性有機溶媒を水と水溶性混合物で代替する動きが高まっています。しかし多くの有機分子は低水溶性を示すため、この試みにはしばしば困難が伴います。また、用途によっては、ひとつの処方親水性成分と疎水性成分とを混合しなければならず、溶解度調節剤を使用する必要があります。デンドリマーは、これらの両方のシナリオを解決します。デンドリマーは、多分散性の低い精密なコア・シェルナノ構造で、コア単位の周辺で世代ごとに合成していくため、サイズ、分岐点、表面機能(図1)を高度に制御できます¹。内部に取り込む分子(ゲスト分子)のサイズに合わせてデンドリマー特性を調整できるため、分子をカプセル化する運搬体として理想的です。これにより、例えば触媒的用途において、疎水性材料を水中に溶解したり、親水性成分と疎水性成分を混合したりすることが可能になります²。



模式図 1. 3 倍分岐を持つ G2 デンドリマーの模式図。PAMAM デンドリマーは 2 倍分岐を持つため、世代 (G) ごとに表面基の数が 2 倍に増加していきます。

本稿では、デンドリマーにより水溶性を改善できることを、2 種類の低水溶性薬剤をモデル材料に使用して実証します。低い水溶性と、それに伴う低いバイオアベイラビリティは、ドラッグデリバリーにおける主な課題となっています³。抗癌剤のシスプラチンと非ステロイド系抗炎症剤のインドメタシンが STARBURST® ポリ(アミドアミン) (PAMAM) デンドリマーにカプセル化されており、そのカプセル化効率と放出特性の研究が行われています。デンドリマーを使用しない対照実験と比較して、デンドリマー・薬剤フォーミュレーションでは薬剤の溶解度が最大で 37 倍に改善されたことが示されました。

実験

材料・STARBURST® PAMAM デンドリマーは Dendritic Nanotechnologies 社の製品であり、シグマ アルドリッチから購入可能です。他の試薬や溶媒もすべてシグマ アルドリッチから購入可能で、適宜使用しました。

カプセル化プロトコール デンドリマーを脱イオン (DI) 水に溶解させ、十分量の薬剤と混合しました。懸濁液を短時間超音波処理し、振盪恒温水槽で 37℃、100 rpm で一晩インキュベーションしました。周辺温度まで平衡化させたのち、デンドリマー・薬剤懸濁液を 0.2 μm のナイロン膜シリンドリ型フィルターで濾過し、固体状の余剰の薬剤を除去しました。カプセル化されなかった薬剤は 1 kDa カットオフ膜を用いて DI 水に対して 4℃で 30 分間透析して除去しました。薬剤サンプルは、凍結乾燥し、Perkin Elmer™ Lambda 2 UV/VIS Spectrophotometer を用いた 320 nm における紫外線分光により(インドメタシン)、または誘導結合高周波プラズマ (ICP) 分光分析法により(シスプラチン)、カプセル化薬剤含有率を評価しました。この操作を三回繰り返しました。

in vitro 薬剤放出プロトコール デンドリマー・薬剤複合体を、DI 水または生理食塩水に再溶解し、透析バッグに移し、37℃で 1 kDa カットオフ膜を用いて透析しました。一定時間ごとに、外部透析区画から一定量を取り、凍結乾燥させてから、上述の要領で紫外線分光または ICP を用いて評価しました。

結果と考察

シスプラチン

シスプラチンのカプセル化は、 dendroliマーコアや世代に無関係であることが表1に示されます ($P > 0.05$)。薬剤/dendroliマーモル比がPt含有率に及ぼす効果を、ジアミノエタン(EDA)をコアに、カルボン酸ナトリウムを表面基に持つ dendroliマー G3.5 (3.5 世代) を使用して評価しました。シスプラチン/dendroliマーモル比の増加に伴い、 dendroliマーフォーミュレーション中のPt含有率が上昇しました(表2)。 dendroliマー対シスプラチン負荷が *in vitro* 薬剤放出にどのような影響を及ぼすかを、 dendroliマー G3.5 を使用して評価しました(図1)。放出率は、 dendroliマーに負荷した薬剤量と相関関係があり、負荷量が高い場合は薬剤が速く放出され、負荷量が高い場合は薬剤がゆっくりと(滞留時間が長い)放出されました。技術的、触媒の用途では長い滞留時間が望まれます。*in vitro*におけるシスプラチン放出は、 dendroliマーのコアサイズに無関係でした。生理食塩水(高イオン強度)中での放出特性は、ID水中での放出特性と同様でした(データ不掲載)。

表1: コアと世代が、 dendroliマーのシスプラチン負荷に及ぼす影響

dendroliマー コア	世代	Pt含有率 (%w/v) 平均 ± SD	製品番号
EDA ^a	3.5	27.27 ± 0.67	412430
EDA	4.5	27.6 ± 1.21	470457
DAB ^b	4.5	27.7 ± 0.53	635618
DOD ^c	3.5	26.7 ± 1.4	635480
DOD	4.5	25.02 ± 0.39	635472

^adiaminoethane; ^bdiaminobutane; ^cdiaminododecane

表2: 薬剤/dendroliマーモル比が、Pt含有率に及ぼす影響(EDAをコアに、COONaを表面基に持つ STARBURST® dendroliマー G3.5)

薬剤/dendroliマーモル比	Pt含有率(%w/v)
9.4	10.92
19	18.65
28	26.19
53	35.8
78	42.8
106	50.1
304	58.05

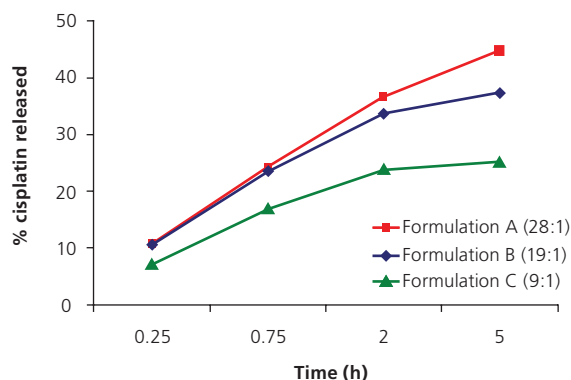


図1. 表面基にカルボン酸ナトリウムを持つ STARBURST® dendroliマー G3.5 に異なるモル比で処方したシスプラチンのDI水中への *in vitro* 放出特性。各フォーミュレーション名の隣に示した比率は、 dendroliマーに含有している薬剤の分子数を示します。

インドメタシン

世代(G1 ~ G6)と表面基の異なる STARBURST® dendroliマーを使用して、インドメタシンのカプセル化と放出を評価しました(図2)。インドメタシンの水溶性はカプセル化により劇的に上昇しました。これは、 dendroliマーサイズ($G6 > G5 > G4 > G3$)と表面基($NH_2 > OH > COO^-$)に依存的でした。*in vitro*におけるインドメタシン放出では、サイズ($G3 > G4 > G5 > G6$)や表面基($NH_2 < OH < COO^-$)に対する関係が正反対となりました(図3)。表面基にアミンを持つ STARBURST® dendroliマー G4 では、放出にタイムラグがあり、また放出が非常に緩慢なことが観察されました。これは dendroliマー表面基と薬剤のカルボキシル基との間に強力な静電的相互作用と水素結合が働いていることによるものです。表面基にカルボン酸ナトリウムを持つ STARBURST® dendroliマー G4 からは薬剤の放出が速いことから、隣接する表面基同士に静電反発力が働いていることが示唆されます。薬剤分子と dendroliマー表面との間の反発力と同様に、この反発力によっても、 dendroliマー構造が開き、包含特性が低下します。しかし、薬剤放出速度は、例えば表面に PEG-500 などのポリ(エチレングリコール)鎖を結合させるなど、 dendroliマー表面を修飾することで低下させることができます。このような PEG 修飾 dendroliマーが、現在、購入可能となっています(PEG dendroliマーキット 683493 を参照)。

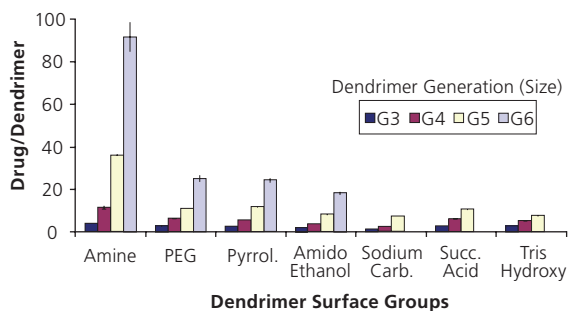


図2. インドメタシンの STARBURST® dendroliマーへのカプセル化効率。図中の dendroliマー表面基は、それぞれ、第一級アミン、ポリ(エチレングリコール)、カルボメトキシピロリジン、アミドエタノール、カルボン酸ナトリウム、スクシンアミド酸、トリス(ヒドロキシメチル)アミドメタンです。

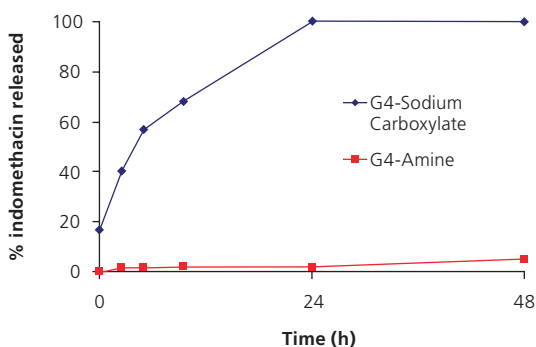


図3. 第一級アミンとカルボン酸ナトリウムを表面基に持つ STARBURST® dendroliマー G4 からのインドメタシンの放出。

放出特性の比較

デンドリマーマトリックスからの薬剤放出は、薬剤の性質とデンドリマーとの相互作用によって左右されます。例えば、上述のように、デンドリマー担体とインドメタシンとの間に反発的な相互作用が働くため、インドメタシンは、シスプラチンと比較して、表面にカルボキシル基を持つ PAMAM® デンドリマー G4 から、より速く放出されます (5 時間後において、56.9% 対 25.3%)。その結果、デンドリマーの表面基を選択したり (例えば、カルボキシル基 vs. アミンなど)、薬剤 / デンドリマーモル比 (図 1 と図 3) を選択したりすることにより、用途のニーズに合わせて放出特性を調節することが可能です。そのため、デンドリマーを上手に選択することで、カプセル化した物質の放出特性を制御することができるのです。

表 3: インドメタシン溶解度試験に使用した製品のアルドリッチ製品番号

デンドリマー	アミン (アミノ)	ヒドロキシ (アミドエタノール)	カルボン酸 ナトリウム
G3	596094	635197	635634
G4	596191	635200	635626
G5	596302	635219	635618
G6	596426	635227	635596

結論

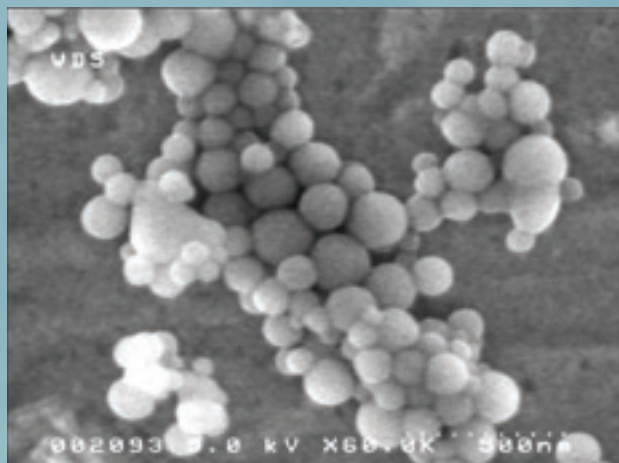
水溶性が低い薬剤を STARBURST® PAMAM デンドリマーと処方することにより、水溶性が上昇するため、これらの薬剤のバイオアベイラビリティを改善することができます。この挙動は、シスプラチンのような小型の金属イオン含有薬剤と、インドメタシンのような有機分子の 2 種類の薬剤で実証されています。しかし、デンドリマーのこれらの特性は、薬剤分子に限らず、触媒や有機分子にも応用できます。後者の例では、デンドリマーは溶解度を促進・改変する物質として機能し、本来であれば不混和性の物質同士を混合することが可能になります²。Dendritic Nanotechnologies 社の新製品 Priostar™ デンドリマーシリーズは、これらの運搬体を低価格で提供しており、STARBURST® PAMAM デンドリマーと比較して熱安定性や加水分解安定性が高められているため、工業的用途の商業化に向けて理想的な選択肢となっています。

参考文献

(1) D.A. Tomalia, *Aldrichimica Acta*, **2004**, 37, 39. (2) S. Svenson, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., **2007**, 26, 786. (3) S. Svenson, D.A. Tomalia, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2005**, 57, 2106.

生物医学的用途に使用できるナノ材料

デンドリマーは、生命を救うための新技術を開発するために探求されているナノサイズ材料の一種に過ぎません。16 ページでご紹介した単層カーボンナノチューブは、DNA、病原体、化学物質の小型センサー (グルコースセンサーなど) を作成するのに使用されています。多層ナノチューブ、ナノクレイ、セラミックナノ粒子は、関節置換術などの整形外科の分野での利用が期待される。超強力なポリマー系ナノ複合材料に導入されています。ナノ粒子は、組織工学分野で細胞の接着や成長を助ける、ナノスケールで織られた基質を作成するのに使用されています。ヒドロキシアパタイトナノ粉末 (677418) は、生分解性ポリマー系コンポジットに組み込むか¹、生体適合材料基板上に堆積させて² 使用すると、骨造 (骨芽) 細胞の接着・増殖を促進することが確認されています。



677418 ヒドロキシアパタイトナノ粉末

- 分子式 $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]_x$
- 平均粒子サイズ 150 ~ 200 nm
- 表面積 > 9.4 m²/g
- 5 g 包装サイズでご提供

参考文献

(1) Kim, S.; Park, M.; Jeon, O.; Choi, C.; Kim, B., *Biomaterials* **2006**, 27, 1399. (2) Sato, M.; Sambito M.; Aslani, A.; Kalkhoran, N.; Slamovich, E.; Webster, T., *Biomaterials* **2006**, 27, 2358.

デンドリマーキット

各キットには、構造が類似しているデンドリマーを、便利な少量サイズで各種ご提供しています。なお、各デンドリマーをより大きな容量でもご用意しております。デンドリマーや、デンドリマーの表面官能基の数（結合価）は世代（G）に伴い増加する点にご注意ください。最新のデンドリマーの製品リストについては、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/nano をご覧ください。

664138 PAMAM Dendrimer Kit, Generations 0-3, ethylenediamine (2-carbon) core *					
製品名	キット分量	世代	分子量 (計算値)	推定直径 (Å)	表面基
PAMAM-Gen 0	5 wt.% in 1mL methanol	0	517	15	4 X amine (-NH ₂)
PAMAM-Gen 1	5 wt.% in 1mL methanol	1	1,430	22	8 X amine (-NH ₂)
PAMAM-Gen 2	5 wt.% in 1mL methanol	2	3,256	29	16 X amine (-NH ₂)
PAMAM-Gen 3	5 wt.% in 1mL methanol	3	6,909	36	32 X amine (-NH ₂)

664049 PAMAM Dendrimer Kit, Generations 4-7, ethylenediamine (2-carbon) core *					
製品名	キット分量	世代	分子量 (計算値)	推定直径 (Å)	表面基
PAMAM-Gen 4	5 wt.% in 1mL methanol	4	14,215	15	64 X amine (-NH ₂)
PAMAM-Gen 5	5 wt.% in 1mL methanol	5	28,826	22	128 X amine (-NH ₂)
PAMAM-Gen 6	5 wt.% in 1mL methanol	6	58,048	29	256 X amine (-NH ₂)
PAMAM-Gen 7	5 wt.% in 1mL methanol	7	116,493	36	512 X amine (-NH ₂)

683493 PEG-Dendrimer Kit, Generations 3-6, 1,4-diaminobutane (4-carbon) core **					
製品名	キット分量	世代	分子量 (計算値)	推定直径 (Å)	表面基
PAMAM-G3-PEG	10 wt.% in 0.5 mL methanol	3	25,711	4.0	32 X PEG-12
PAMAM-G4-PEG	10 wt.% in 0.5 mL methanol	4	51,782	5.0	64 X PEG-12
PAMAM-G5-PEG	10 wt.% in 0.5 mL methanol	5	103,933	6.5	128 X PEG-12
PAMAM-G6-PEG	10 wt.% in 0.5 mL methanol	6	208,234	8.0	256 X PEG-12

PEG-12 = (COO(CH₂CH₂O)₁₂CH₃)

683507 Hydrophilic-Dendrimer Kit, Generation 4, 1,4-diaminobutane (4-carbon) core **					
製品名	キット分量	世代	分子量 (計算値)	推定直径 (Å)	表面基
PAMAM-G4-OH	10 wt.% in 0.5 mL methanol	4	14,297	4.6	64 X amidoethanol
PAMAM-G4-NH ₂	10 wt.% in 0.5 mL methanol	4	14,234	4.5	64 X amine
PAMAM-G5-PEG	10 wt.% in 0.5 mL methanol	4	51,782	5.0	64 X PEG-12
PAMAM-G6-COOH	10 wt.% in 0.5 mL methanol	4	20,635	4.8	64 X succinamic acid

*Dendritech 社製。

**Dendritic Nanotechnologies 社製。

日本国内での価格と在庫状況をご覧になるには

- 1) まず sigma-aldrich.com にアクセスして下さい。
- 2) 左上の「My Profile」をクリックして ① Web language = Japanese、② MSDS language = English、③ Country = Japan の3つを選択し、Submit して下さい。
- 3) Top ページ等の右上にある **Product Name or No.** で検索して下さい。

バルク供給/スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

デンドリマーを用いた
低水溶性分子の溶解度の改善

材料科学研究でお困りのことはございませんか？

Material Matters™

Aldrich 材料科学分野の季刊テクニカルニュースレターです。

最新のトピックス、第一線研究者によるレビュー
アプリケーションノートなどをご紹介します

既刊特集内容(カッコ内は号数)

- ナノ材料の応用最前線 (2-1)
- 水素貯蔵材料 (2-2)
- 有機エレクトロニクス (2-3)
- 先端金属および合金 (2-4)
- 3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1)
- ナノスケール表面改質 (3-2)
- 生体材料 (3-3)



定期的にお送りいたします！ 新規登録募集中！

お申込は、以下の URL をご利用ください。 <http://www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/mscatalog>

または、 sialjp@sial.com へ「Material Matters 定期送付希望」と明記の上ご連絡ください。

本カタログに掲載の製品及び情報は2009年2月1日現在の内容であり、取載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございますので、予めご了承ください。製品のご注文に際し価格、在庫は弊社カスタマーサービスにお問い合わせください。また、弊社日本語サイト (sigma-aldrich.com/japan) 上で「カタログ訂正」[検索]より、ご確認ください。なお、掲載価格には消費税は含まれておりません。弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売されています。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

SIGMA-ALDRICH™

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL:03-5796-7330 FAX:03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL:03-5796-7320 FAX:03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ