

MERCK

Material Matters™

VOLUME 12 • NUMBER 1

ナノ材料合成法

Creativity at the Nanoscale

単分散コロイド状量子ドットの合成法

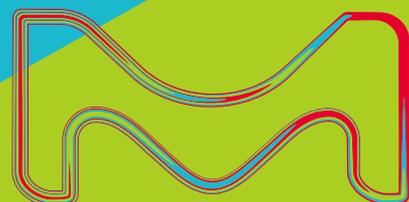
ナノワイヤの合成: トップダウンからボトムアップへ

エレクトロニクス用単層カーボンナノチューブの
マイクロ/ナノ構造の作製および設計

金ナノロッドの合成: その注意点と対処法



The life science business of Merck operates as
MilliporeSigma in the U.S. and Canada.



Introduction



Taryn L. Fuhrman-Hall, M.B.A.
Product Manager,
Materials Science

2017年のMaterial Matters™ 第1号では、ナノ材料の合成法を特集してお届けします。ナノ材料は材料研究において長年注目されてきた分野の1つですが、最近の進展によりエレクトロニクス、エネルギー、生物医学産業におけるナノ材料の利用が加速しています。これら進展を受け、スケールアップが可能で再現性が高く、サイズ、形状、機能性を高度に制御できるナノ材料の合成法が強く求められています。

最初の論文では、Osman M. Bakr教授 (King Abdullah University of Science and Technology, Saudi Arabia) が、同氏の研究室で用いられているコロイド状量子ドットの合成法、特にカドミウム系および鉛系コロイド状量子ドットの合成法を紹介し、これら新たな材料は非常に優れた効率を示すため、近年、その応用が急速に拡大しています。

ナノワイヤのユニークな性質は、新しい光学および電子デバイスの基礎研究と開発の双方で大きな関心を集めています。James F. Cahoon教授 (University of North Carolina at Chapel Hill, USA) による2番目の論文では、トップダウン型製造とボトムアップ型合成に関して、高い信頼性をもつ制御可能なナノワイヤ合成法を概説していただきます。

カーボンナノチューブは今やナノテクノロジー研究に欠かすことのできない材料ですが、大規模製造と再現性の点で課題が残されています。Yung Joon Jung教授 (Northeastern University, USA) が、高度に組織化および制御された単層カーボンナノチューブを多様な基板上にマイクロおよびナノスケールで構築する方法を詳細に解説します。

金ナノ粒子は、一般的な診断および薬物送達用として世界的に使用されている製品に不可欠な物質です。金ナノロッドは、その異方性形状とそれに起因する特有の吸光特性を持っており、金ナノ粒子の新たな機能性を示しています。4番目の論文では、Kimberly A. Homan博士 (NanoHybrids Inc., USA) がシード媒介コロイド成長法を紹介し、金ナノロッド合成におけるよくある落とし穴とその回避方法について論じます。

Welcome to the Future of Material Matters™



Bryce P. Nelson, Ph.D.
Materials Science
Initiative Lead

レイアウトを刷新したMaterial Matters™へようこそ。

Material Matters™は、12年間の歴史を通じて、常に材料科学分野の最新レビューと新製品に関する情報を提供してまいりました。Merck KGaA (ドイツ、ダルムシュタット) の一員となり、企業として成長し、お客様により良いサービスをご提供できることを誇りに思っています。Material Matters™のデザインが大きく変わったことにお気づきのことと思います。しかし、我々AldrichおよびSigma-Aldrichの製品・サービスに関する高い品質と信頼は変わることはありません。私たちは、今後も研究者の皆様特別な価値をご提供してまいります。

新デザインとともに、今号でも、これまでと変わらぬ最新レビューをお届けします。Material Matters™のバックナンバーは、これまでと同様に「aldrich.com/ms-jp」で入手することができます。

表紙について

革新的材料は革新的な化学から始まります。本号の表紙では、量子ドット、ナノワイヤ、金ナノロッド、または新規エレクトロニクス用途にデザインされたカーボンナノチューブであっても、その合成プロセスにおける出発物質が重要であることを描いています。

ご注文:

最寄の試薬代理店にご注文ください。代理店が不明の場合は、弊社カスタマーサービス sialjpcs@sial.com へお問合せください。

お問合せ:

価格、納期については、弊社カスタマーサービスまでお問合せください。日本語Webサイト www.sigmaaldrich.com/japan でも、各製品の価格や国内在庫の有無などをご確認いただけます。製品に関する技術的なお問い合わせは、テクニカルサービス sialjpts@sial.com へお問合せください。

本カタログに掲載の製品及び情報は2017年12月現在の内容であり、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。

Copyright © 2017 Merck KGaA. All Rights Reserved. Merck, Milli-Q, Millipore and the Vibrant M are trademarks of Merck. Material Matters, Sigma-Aldrich, Supelco, SAFC and Bioreliance are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC. or its affiliates. Fluorinert is a trademark of 3M Company. NanoPure is a trademark of Thermo Fisher Scientific (Asheville) LLC. Purchaser must determine the suitability of the products for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see product information on the Sigma-Aldrich website at SigmaAldrich.com and/or on the reverse side of the invoice or packing slip.

Table of Contents

Articles

単分散コロイド状量子ドットの合成法	3
ナノワイヤの合成： トップダウンからボトムアップへ	10
エレクトロニクス用 単層カーボンナノチューブの マイクロ/ナノ構造の作製および設計	18
金ナノロッドの合成： その注意点と対処法	26

Featured Products

量子ドット合成用材料 A selection of precursors for QDs	7
原子層堆積法 (ALD) 用前駆体化合物 A selection of available ALD materials	13
液相成長用前駆体 A selection of solution deposition materials	15
気相成長用前駆体 A selection of vapor deposition materials	16
スパッタリングターゲット A list of targets	17
単層カーボンナノチューブ A selection of SWCNTs	22
単層カーボンナノチューブインク A selection of SWCNT inks	23
二層カーボンナノチューブ A selection of DWCNTs	23
多層カーボンナノチューブ A selection of MWCNTs	23
カーボンナノホーン A list of nanohorns	23
グラフェンナノリボン A list of nanoribbons	23
基板材料 A list of Si-wafers and single crystal materials	23
ナノ材料合成用材料 A selection of metal salts	31

Your Material Matters



Josef Zihlmann, Ph.D.
Head, Lab and Specialty Chemicals
Research Solutions Strategic Marketing & Innovation
MilliporeSigma

「こんな化合物を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせやご要望はございませんか？皆様からの新製品のご提案をお待ちしております。sialjpts@sial.comまでお気軽にお問い合わせください。

Anton Köck博士 (Materials Center Leoben Forschung GmbH, オーストリア) から、CdSe/CdSコア・シェル型量子ロッド (**900511**、**900512**、**900515**、**900415**) の製品化のご提案をいただきました。CdSe/CdSロッドは細長い構造をとるため、光安定性および熱安定性が向上します。また、量子ロッドは吸光係数と量子収率が大きいので、量子ドットと比較して輝度が1桁向上します^{1,2}。これらの非常に優れた特性により、CdSe/CdS量子ロッドはディスプレイ、固体照明 (LED)、レーザーなどの用途で将来使用されることが期待されています。

References

- (1) Dimitrijevic, J.; et al. *Nanoscale*. 2014, 6(17), 10413-10422.
- (2) Zavelani-Rossi, M.; et al. *Nanoscale*. 2010, 2(6), 931-935.

**CdSe/CdS core-shell type quantum rods,
5 mg/ml in hexane**

Elongated quantum dots; QDs; Quantum rods; Fluorescent nanocrystals; CANdot® dispersion

fluorescence λ_{em} 530 nm	
900511-1ML	1 mL
fluorescence λ_{em} 560 nm	
900512-1ML	1 mL
fluorescence λ_{em} 590 nm	
900515-1ML	1 mL
fluorescence λ_{em} 620 nm	
900514-1ML	1 mL

Beyond PURE



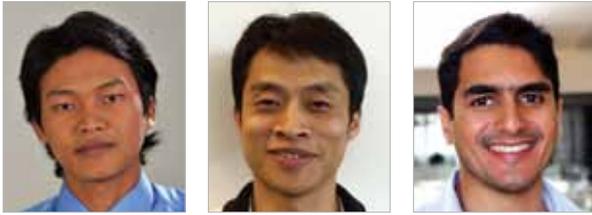
アルドリッチでは、99.999%を超える純度の純金属、無機塩類、酸化物を多数販売しております。太陽電池や磁気記憶装置、蛍光材料、生物医学用材料、ナノ粒子合成、電子デバイスなど、幅広い用途にご利用いただけます。

Product Description	Prod. No.
Metals	
Tellurium, pieces, 99.999% trace metals basis	204544
Aluminum, wire, diam. 1.0 mm, 99.999% trace metals basis	266558
Gold, beads, 1-6 mm, 99.999% trace metals basis	326542
Copper, powder, 99.999% trace metals basis	203122
Zinc, foil, thickness 0.25 mm, 99.999% trace metals basis	267619
Indium, beads, diam. 2-5 mm, 99.999% trace metals basis	264113
Bismuth, pieces, 1-12 mm, 99.999% trace metals basis	556130
Copper, foil, thickness 1.0 mm, 99.999% trace metals basis	266744
Germanium, chips, 99.999% trace metals basis	203343
Oxides	
Lead(II) oxide, 99.999% trace metals basis	203610
Antimony(III) oxide, 99.999% trace metals basis	202649
Iron(III) oxide, $\geq 99.995\%$ trace metals basis	529311
Bismuth(III) oxide, powder, 99.999% trace metals basis	202827
Zinc oxide, 99.999% trace metals basis	204951
Germanium(IV) oxide, powder, 99.999% trace metals basis	483001
Holmium(III) oxide, powder, 99.999% trace metals basis	229679
Copper(II) oxide, 99.999% trace metals basis	203130
Selenium dioxide, 99.999% trace metals basis	204315
Nickel(II) oxide, $\geq 99.995\%$ (Trace Metals Analysis)	481793

Product Description	Prod. No.
Salts	
Gold(III) chloride hydrate, 99.999% trace metals basis	254169
Ammonium acetate, 99.999% trace metals basis	372331
Aluminum chloride, anhydrous, powder, 99.999% trace metals basis	563919
Lead(II) iodide, 99.999% trace metals basis	203602
Zinc chloride, 99.999% trace metals basis	229997
Silver nitrate, 99.999% trace metals basis	204390
Copper(I) iodide, 99.999% trace metals basis	215554
Nickel(II) nitrate hexahydrate, 99.999% trace metals basis	203874
Copper(I) bromide, 99.999% trace metals basis	254185
Sodium carbonate, anhydrous, powder, 99.999% trace metals basis	451614
Gallium(III) chloride, beads, anhydrous, $\geq 99.999\%$ trace metals basis	427128
Indium(III) chloride, 99.999% trace metals basis	203440
Ammonium sulfate, 99.999% trace metals basis	204501
Cesium chloride, $\geq 99.999\%$ trace metals basis	203025
Cobalt(II) nitrate hexahydrate, 99.999% trace metals basis	203106
Lanthanum(III) chloride heptahydrate, 99.999% trace metals basis	203521

高純度無機化合物の最新製品リストはaldrich.com/uhpをご覧ください。

単分散コロイド状量子ドットの合成法



Lutfan Sinatra, Jun Pan, Osman M. Bakr*

Physical Science and Engineering Division
King Abdullah University of Science and
Technology, Thuwal, Saudi Arabia
*Email: osman.bakr@kaust.edu.sa

はじめに

コロイド状量子ドット (CQD: colloidal quantum dot) はわずかに数ナノメートル (約2~12 nm) の半導体結晶で、凝集を防ぐために配位子/界面活性剤分子で被覆されています。量子ドットのサイズはナノスケールであるため、量子閉じ込め効果による独特な性質を示します¹。また、量子ドットの形状、サイズ、組成の制御により電気的および光学的特性の高度な調節が可能のため、幅広い用途での利用が期待されており、発光ダイオード、太陽電池、光検出器、レーザー、電界効果トランジスタなどのオプトエレクトロニクスデバイス用途で特に注目されています^{2,4}。

1980年代初頭に量子ドット特性のサイズ依存性が初めて報告されてから⁵、多様な量子ドットナノ結晶が合成され⁶、半導体ナノ粒子の分野、特にコロイド合成法に関して大幅な進歩が見られています。コロイド状量子ドットの開発は、溶液処理が可能なおプトエレクトロニクスデバイスの分野で特に重要です。例えば、スピンコーティングやインクジェット印刷、ブレードコーティング、スクリーン印刷などの手法により、大面積かつフレキシブルなデバイスを低コストで製造することが可能となります⁷。

しかし、これら開発にはいくつかの課題も存在し、その1つに単分散でサイズ分布の狭い量子ドットの合成があります。過去30年間にわたって、量子ドットに関する多くの作製方法が開発された結果、粒径の均一な量子ドットを合成するための様々なアプローチが進展しています。単分散量子ドットは、高品質オプトエレクトロニクスデバイスで使用可能な比較的均質な特性を示すことから注目されています。

本稿では、幅広い用途と優れた特性を有するカドミウム系および鉛系単分散量子ドット、特にCdSe、CdTe、PbS、ペロブスカイト量子ドットに関する合成法を中心に紹介します。また、ホットインジェクション法、加熱 (heat-up) 法、クラスターアシスト法、マイクロ波アシスト法など、単分散量子ドットのバッチ合成に関する様々な手法を解説します。さらに、量子ドット的大量生産方法としての連続フローアシスト合成法を評価し、バッチ合成と連続フロー法の各手法の利点を比較します。

ホットインジェクション法

現在用いられている単分散量子ドットの合成法の多くがLaMerとDinegarの研究に基づいており、急速な核生成とその後の核成長の制御が単分散コロイドの作製に重要であることが示されています (図1)^{8,9}。その後、AlivisatosやBawendiらは、この手法を用いてCdS、CdSe、CdTeの単分散量子ドットを合成する「ホットインジェクション法」を開発しました^{10,11}。現在でも、ホットインジェクション法は最も一般的な単分散ナノ結晶の合成法であり、有機金属試薬を高温溶媒へ急速に投入することによる均一な核生成のプロセスを利用しています。また、使用される反応溶液には、量子ドットの凝集を防ぐ界面活性剤分子/配位子が含まれています。よく使用される配位子は、アルキルホスフィンおよびアルキルホスフィンオキシド類 (トリオクチルホスフィンやトリオクチルホスフィンオキシドなど)、長鎖カルボン酸類 (オレイン酸など)、長鎖アミン類 (オレイルアミンなど) です²。核生成後、均一な拡散と制御された成長が溶液全体で観測され、その間に大きな量子ドットが小さな量子ドットよりもゆっくり成長し、その結果、粒径制御効果が得られません。成長が進むにつれてオストワルド熟成が起こり、より大きな量子ドットの成長が継続するのに対して、小さな量子ドットは化学ポテンシャルが高いため溶解します⁴。飽和点に達するまで (図1A)、粒子の平均サイズが増加し、粒子濃度が減少します。ホットインジェクション法が特に有効である理由は、急速な核生成を成長段階とは別に行うことにより、粒子サイズとサイズ分布を高度に制御できるためです。温度、界面活性剤の濃度、反応時間を調節することで、多様なサイズの量子ドットを得ることが可能です。さらに、この方法は多様な種類の量子ドットナノ結晶の合成法としても有効であることが示されています。

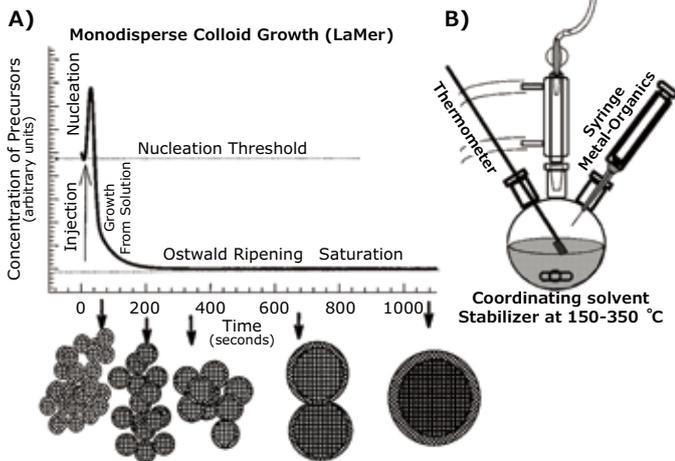


図1. A) LaMerモデルにおける単分散ナノ結晶調製の核生成および成長段階の概略。B) 単分散ナノ結晶の調製に用いる簡易合成装置。Annual Review of Materials Science, Volume 30より許可を得て修正、転載 (Copyright Annual Reviews, <http://www.annualreviews.org>)。

近年では、無機ハロゲン化セシウム鉛ペロブスカイト (CsPbX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ナノ結晶の合成には、ほとんどの場合ホットインジェクション法が用いられています¹²。 CsPbX_3 ナノ結晶は、オレイン酸セシウムとハロゲン化鉛(II)をオクタデセン中で、高温(通常140~200°C)、 N_2 雰囲気下にて反応させることで得られます。ハロゲン化鉛(II)の溶解性向上と、得られるナノ結晶の安定化のため、オレイン酸セシウムの投入前に、オレイルアミンとオレイン酸の混合物(1:1)をハロゲン化鉛(II)のオクタデセン溶液に加えます(120°C、 N_2 雰囲気)。 CsPbX_3 ナノ結晶の合成ではイオン性のメタセシス反応が進むことが推測されるため、核生成および成長速度は非常に速く、その成長はわずか1~3秒以内で起こります。そのため、 CsPbX_3 ナノ結晶の大きさは、反応時間ではなく、反応温度を変えることで調節することができます。この方法で作製した CsPbX_3 ナノ結晶は、サイズおよび組成で調節可能なバンドギャップを示します。また、可視域全体にわたって狭いピーク幅(12~42 nm)の発光を示す CsPbX_3 ナノ結晶が得られ、発光量子収率(PLQY: photoluminescence quantum yield)は約50~90%になります(図2)。

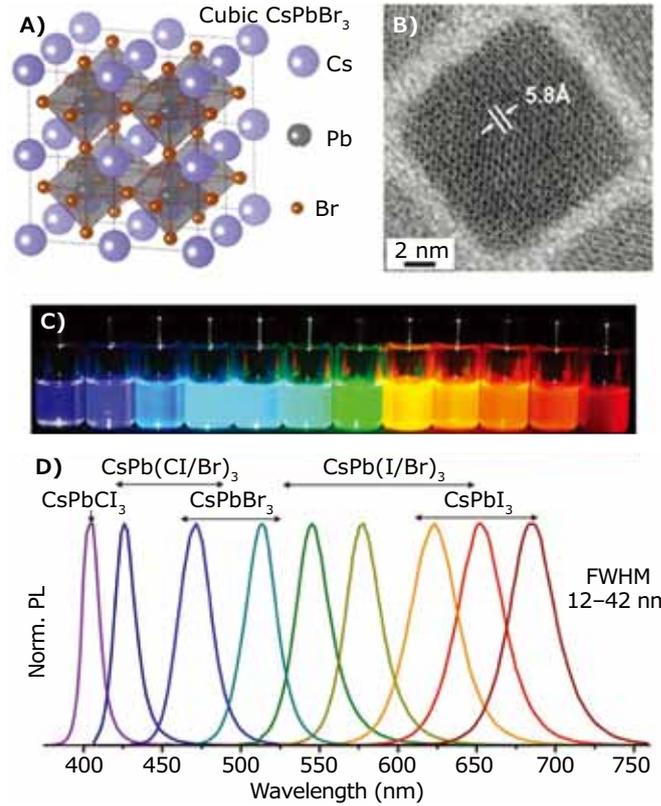


図2. A) CsPbX_3 立方ペロブスカイト結晶の概略図。B) CsPbBr_3 ナノ結晶の代表的な透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像。C) UV照射時のコロイド状ペロブスカイト CsPbX_3 ナノ結晶のトルエン分散液の外観。D) 代表的なPLスペクトル。文献12より許可を得て転載 (Copyright 2015 American Chemical Society)。

加熱 (heat-up) 法

加熱法は非インジェクション法の1つで、配位子の存在下で前駆体を定常的に加熱する方法です。インジェクションの過程がなく、単一容器でナノ結晶を調製できるため、一般的にはより高効率の合成法だと考えられています。加熱合成法では核生成のイベントがかなり長時間にわたって起きるため、多くの場合、多分散の粒度分布が得られます。Caoらは、適切な反応性を持つ前駆体を使用することで、加熱法でも単分散量子ドットが得られることを見出しています。ホットインジェクション法とその考え方は類似しており、一定温度に達した時にのみ高い反応性を示すような前駆体を使用して、均一な核生成過程を得ることが重要なポイントになります。一般には、ターゲットとするナノ結晶の成長が優勢になるように、所定の温度未満では反応性が全くないか、非常に低い反応性の前駆体が使われます(図3)¹³。

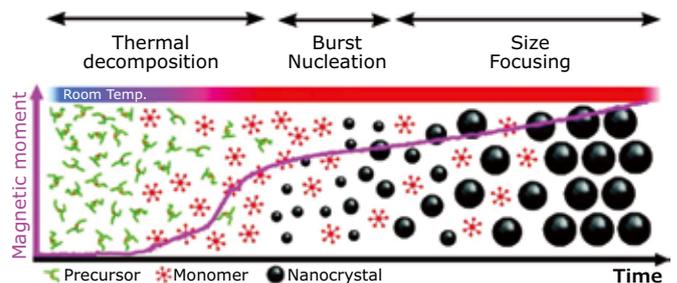


図3. 加熱法の概略図¹⁴。文献14より許可を得て転載 (Copyright 2007 American Chemical Society)。

例えば、ミスチン酸カドミウム(約226°Cで分解)とセレン粉末(融点:約221°C)を高効率前駆体として使用し、オクタデセン中、240°Cの成長温度で単分散CdSe量子ドットナノ結晶を合成することが可能です¹³。セレン粉末は190°Cを超えると徐々にオクタデセンに溶解しはじめます。そのため、およそ200°Cまではミスチン酸カドミウムと反応しません。報告では、温度が約210°Cに達したときに核の出現が観測され、続いて一定速度で核が成長します。粒子濃度は最大値まで増加したあと、より成長が進むにつれ減少します。この方法は、単分散(標準偏差が<5%)かつPLQYが30~40%の高品質コロイド状量子ドットを合成する高効率の手法であることが知られており、オクタデシルホスホン酸カドミウムとテルル化トリブチルホスフィンを前駆体を使用して、同様の手法でCdTeナノ結晶を合成することも可能です。

クラスターアシスト法

クラスターアシスト法とは、反応系内の非常に均一なクラスターもしくはシード粒子を利用する方法です。これらが核の役割を果たし、ナノ結晶の制御された成長を誘起します。通常、半導体前駆体の存在下で既知の濃度の小さな有機金属クラスターを配位性溶媒(coordinating solvent)と混合して反応を開始したあと(図4A)、温度を徐々に上昇させます。このシーディング(seeding)反応により、クラスターが量子ドットの核生成サイトになります。

Sneeらは、このクラスターシーディング法を用いて、 $(\text{NMe}_2)_4[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SPh})_{16}]$ クラスターおよび $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Cu}_4(\text{SPh})_6]$ クラスターを使用してCdSe量子ドットを合成しています¹⁵。典型的な合成プロセスが用いられ、カドミウム前駆体(cadmium acetylacetonate)およびセレン前駆体(diphenylphosphine selenide)もしくはtri-*n*-octylphosphine selenide)を含むオクタ

デセン(7 mL)とオレイルアミン(1 mL)の混合溶液に、一定量のクラスターを添加しました。その後、50°C、 N_2 雰囲気下で24時間攪拌しました。この研究では、クラスターシードの存在が量子ドットの濃度と大きさに直接影響を与えていることが明らかになりました。図4Bに示したように、得られた量子ドットの濃度はクラスターシードの値とほぼ等しく(10%以内)、さらに、量子ドットの数、同量の前駆体を用いた標準的な急速インジェクションで得られる数の約20倍でした。加えて、クラスターシード濃度の増加に伴い、限られた数の前駆体に対して競合する量子ドットの核の数が増加するため、量子ドットの大きさが減少しました。この手法は、量子ドット濃度の制御が可能な汎用性に優れた方法であることが知られており、さらに、1回の反応(しかも低温)で大量の量子ドットが得られます。

マイクロ波アシスト法

マイクロ波アシスト法によるナノ結晶合成法はプロセス制御に優れ、短時間で高温に到達させることができます。この方法が特に有用な点は、反応中のインジェクション過程が不要で、大気下で合成を行えることです。マイクロ波を使用することで、従来のバッチ合成における加熱速度のばらつきを避けることができます。Strouseらは、マイクロ波を使用したナノ結晶の合成を試み、マイクロ波照射によりカルコゲニド前駆体を選択的に加熱することでCdTeとCdSeのナノ結晶の成長を制御できることを示しました。マイクロ波は分極率の大きな前駆体を瞬間的に活性化し、続いて核生成、ナノ結晶成長が起こります¹⁶。マイクロ波アシスト法では、反応物濃度とマイクロ波加熱の組み合わせで成長速度を制御することが可能で、粒子サイズは反応温度の調節により制御できます。この合成法は特に汎用性と再現性に優れ、反応時間は3分未満で、異なる10回の反応間の粒径の標準偏差は非常に小さく(CdSeで6%、CdTeで12%)、発光ピーク幅はCdSeで27~28 nm、CdTeで40 nmになります。

標準的なマイクロ波アシスト法による合成では、マイクロ波反応容器内でステアリン酸カドミウム(アルカン溶媒中)とセレン粉末(tri-*n*-octylphosphine中)を、カドミウムとセレンのモル比1:5で混合します。さらにヘキサデシルアミンをこの混合物に加え、セブタムで容器を密閉します。次に、容器をマイクロ波オープンに入れ、300Wの出力で30秒かけて240°Cまで加熱し、240°Cで30秒間維持したあと、直ちに室温まで反応を冷却します。Kappeらによる研究では、従来のホットインジェクション法とマイクロ波アシスト法を比較し、両実験法で得られた量子ドットの品質は同等であることが示されています¹⁷。

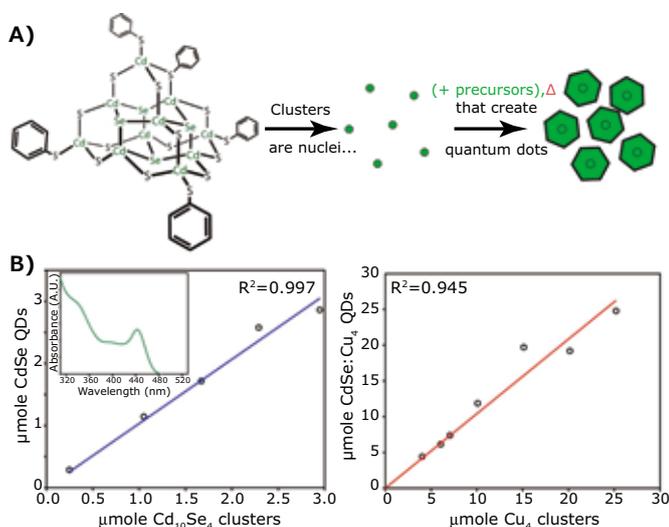


図4. A) 量子ドット合成に用いられるクラスターシーディング法の概略図。B) 得られた量子ドットの濃度をクラスター濃度の関数として表したグラフ。文献15より許可を得て転載。Copyright 2013 American Chemical Society.

連続フロー法

連続フロー法にはバッチ合成と比較していくつかの明らかな利点があり、特に大量生産に向けた現実的な手法を提供します。連続フロー反応法を用いると、自動化および反応パラメータの制御が容易になり、より効果的な最適化プロセスの確立や前駆体の混合効率の向上、高い拡張性の実現が可能となります。近年、連続フロー法で使用される反応装置の設計が進歩したことで、大規模な化学反応の自動化に関する大幅な改善がもたらされています。二相（気-液または液-液）を用いたセグメントフロー（two-phase segmented-flow）法では、単相の層流設計に固有の、前駆体の拡散混合の遅さや広い滞留時間分布などの問題が解決されます（図5A）。また、このセグメントフロー法では、より小さな体積（孤立した液滴）内において、効率的な前駆体の混合や化学反応の熱や物質の最適な移動が行われ、その結果、高品質で単分散性に優れたナノ材料が得られることが明らかになっています^{18,19}。

例えば、二段連続フロー反応システムと二相（液-液）セグメントフロー法を組み合わせることで、PbSコロイド状量子ドットの合成が可能です。図5Bに示すように、二段システムを使用すると核生成と成長反応が別々の反応器で起きるため、それぞれの装置に異なる温度を設定することが可能で、核生成プロセスをより精密に制御できます²⁰。二相セグメント法は、攪拌しながら各前駆体に不活性な不混和流体（Fluorinert™ FC-70）を添加することで行われます。前駆体Aはオレイン酸鉛とオクタデセン、前駆体Bはbis(trimethylsilyl) sulfideとオクタデセンから構成されます。これら2種類の前駆体を、N₂で加圧して混合器に送り込みます。前駆体は、まず核生成温度（T_N）の核生成用反応器に進み、次に成長温度（T_G）の成長用反応器へ進みます。反応は、各装置内での反応の全滞留時間（t_R）を調節することで制御できます。二段システムのパラメーター（T_N、T_G、t_R）を最適化することで、ホットインジェクション法と同等の高品質PbS量子ドットを合成することが可能で、製造の拡張性の点ではホットインジェクション法より優れています。典型的な生産収量は2.4~2.5 g/hです。

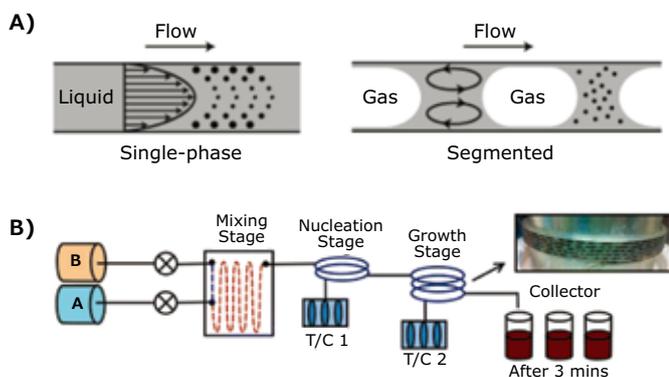


図5. A) 単相およびセグメントフロー（気-液）合成における混合の様子。文献18より許可を得て転載（Copyright 2005 Wiley Company）。B) 核生成と成長反応の段階を分離した二段連続フロー（dual-stage continuous-flow）反応装置。文献20より許可を得て転載（Copyright 2013 American Chemical Society）。

結論

合成法の進歩を受けて、多様な手法で単分散コロイド状量子ドットを合成することが可能になっています。これら手法の多くは、単分散量子ドットナノ結晶の均一な核生成および制御された成長を実現するため、ほぼ同じメカニズムを用いて類似の結果を得ようとしています。ホットインジェクション法は、単分散量子ドットの合成法として現在最も多く用いられています。しかし、加熱法、クラスターアシスト法、マイクロ波アシスト法、連続フロー法などの他の方法では、プロセス効率の点で、十分な利点や汎用性が得られる可能性があります。通常、加熱法は投入プロセスを用いずに、単一容器でナノ結晶を合成できます。マイクロ波アシスト法によるナノ結晶の合成は加熱法と類似していますが、短時間で高温にすることが可能で、数分以内に合成が完了します。クラスターアシスト法では量子ドット濃度を制御でき、大量生産を可能にしますが、シードとなる適切なクラスターを慎重に設計する必要があります。連続フローアシスト法は、高品質量子ドットナノ結晶を生産スケールで製造するための自動化が容易な手法です。量子ドットの製造では、多種多様な方法や合成ツールの利用が可能で、各手法の選択基準は、目的材料の化学組成および必要な温度、目標とする生産スケールによって変化します。

References

- (1) Kim, J. Y.; Voznyy, O.; Zhitomirsky, D.; Sargent, E. H. *Adv. Mater.* **2013**, *25*(36), 4986–5010.
- (2) Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. *Chem. Rev.* **2010**, *110*(1), 389–458.
- (3) Pan, J.; Sarmah, S. P.; Murali, B.; Dursun, I.; Peng, W.; Parida, M. R.; Liu, J.; Sinatra, L.; Alyami, N.; Zhao, C.; Alarousu, E.; Ng, T. K.; Ooi, B. S.; Bakr, O. M.; Mohammed, O. F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*(24), 5027–5033.
- (4) Carey, G. H.; Abdelhady, A. L.; Ning, Z.; Thon, S. M.; Bakr, O. M.; Sargent, E. H. *Chem. Rev.* **2015**, *115*(23), 12732–12763.
- (5) Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. *JETP Lett.* **1981**, *34*(6), 345–349.
- (6) Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V. *Engineering Colloidal Quantum Dots*. In *Colloidal Quantum Dot Optoelectronics and Photovoltaics*; Konstantatos, G.; Sargent, E. H., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, **2013**; pp1–29.
- (7) Kagan, C. R.; Lifshitz, E.; Sargent, E. H.; Talapin, D. V. *Science* **2016**, *353*(6302), 885.
- (8) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*(11), 4847–4854.
- (9) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*(1), 545–610.
- (10) Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(21), 5343–5344.
- (11) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*(19), 8706–8715.
- (12) Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. *Nano Lett.* **2015**, *15*(6), 3692–3696.
- (13) Yang, Y. A.; Wu, H.; Williams, K. R.; Cao, Y. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(41), 6712–6715.
- (14) Kwon, S. G.; Piao, Y.; Park, J.; Angappane, S.; Jo, Y.; Hwang, N.-M.; Park, J.-G.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(41), 12571–12584.
- (15) Jawaid, A. M.; Chattopadhyay, S.; Wink, D. J.; Page, L. E.; Snee, P. T. *ACS Nano* **2013**, *7*(4), 3190–3197.
- (16) Washington II, A. L.; Strouse, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(28), 8916–8922.
- (17) Moghaddam, M. M.; Baghbanzadeh, M.; Keilbach, A.; Kappe, C. O. *Nanoscale* **2012**, *4*(23), 7435–7442.
- (18) Yen, B. K. H.; Günther, A.; Schmidt, M. A.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *Angew. Chem.* **2005**, *117*(34), 5583–5587.
- (19) Mehenni, H.; Sinatra, L.; Mahfouz, R.; Katsiev, K.; Bakr, O. M. *RSC Adv.* **2013**, *3*(44), 22397–22403.
- (20) Pan, J.; El-Ballouli, A. a. O.; Rollny, L.; Voznyy, O.; Burlakov, V. M.; Goriely, A.; Sargent, E. H.; Bakr, O. M. *ACS Nano* **2013**, *7*(11), 10158–10166.

量子ドット合成用材料

無機塩類製品の最新リストは、aldrich.com/metalsaltsをご覧ください。

Cadmium

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Cadmium bromide tetrahydrate	CdBr ₂ · 4H ₂ O	98%	solid	336718-50G
Cadmium carbonate	CdCO ₃	98%	powder	289140-100G 289140-500G
Cadmium chloride	CdCl ₂	99.999% trace metals basis	beads	439800-5G 439800-25G
	CdCl ₂	99.99% trace metals basis	solid	202908-10G 202908-50G
Cadmium chloride hydrate	CdCl ₂ · xH ₂ O	99.995% trace metals basis	solid	529575-10G 529575-50G
		98%	solid	208299-50G
Cadmium iodide	CdI ₂	99.999% trace metals basis	solid	202916-10G
		99%	solid	228516-50G
Cadmium nitrate tetrahydrate	Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	98%	solid	642045-100G 642045-500G
Cadmium perchlorate hydrate	Cd(ClO ₄) ₂ · xH ₂ O	-	crystals and lumps	401374-25G
Cadmium sulfate	CdSO ₄	≥99.99% trace metals basis	solid	481882-5G 481882-25G
Cadmium sulfate hydrate	CdSO ₄ · xH ₂ O	≥99.995% trace metals basis	powder and chunks	202924-5G

Cesium

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Cesium bromide	CsBr	99.999% trace metals basis	beads	429392-1G 429392-10G
			powder and chunks	203017-10G
		99.9% trace metals basis	crystalline	202142-100G
Cesium carbonate	Cs ₂ CO ₃	99.95% trace metals basis	powder	554855-10G 554855-50G
Cesium chloride	CsCl	≥99.999% trace metals basis	crystalline	203025-10G 203025-50G
			beads	449733-5G 449733-25G
			powder	562599-1KG 562599-5KG
Cesium fluoride	CsF	99.99% trace metals basis	solid	255718-10G 255718-50G
Cesium hydroxide monohydrate	CsOH · H ₂ O	99.95% trace metals basis	powder	516988-5G 516988-25G
			≥99.5% trace metals basis	powder or crystals

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Cesium hydroxide hydrate	CsOH · xH ₂ O	≥90% ≥99.5%, metals basis	powder, crystals or chunks	C8518-10G C8518-50G C8518-250G
Cesium hydroxide solution	CsOH	99.9% trace metals basis	liquid	232041-10G 232041-50G 232041-200G
Cesium iodide	CsI	99.999% trace metals basis	beads	429384-10G
			solid	203033-1G 203033-10G
		99.9% trace metals basis	powder	202134-25G 202134-100G
Cesium nitrate	CsNO ₃	99.99% trace metals basis	powder	202150-10G 202150-50G
		99%	crystals and lumps	289337-50G 289337-250G
Cesium sulfate	Cs ₂ SO ₄	99.99% trace metals basis	powder and chunks	230030-10G

Indium

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Indium(I) bromide	InBr	99.998% trace metals basis	beads	460605-5G
Indium(III) bromide	InBr ₃	99.999% trace metals basis	solid	545082-5G
		99%	powder and chunks	308285-10G 308285-50G
Indium(II) chloride	InCl ₂	99.9% trace metals basis	powder	548456-1G 548456-10G
Indium(III) chloride	InCl ₃	≥99.999% trace metals basis	powder	429414-5G 429414-25G
		99.999% trace metals basis	powder and chunks	203440-1G 203440-10G 203440-50G
		98%	powder	334065-10G 334065-50G
Indium(III) chloride tetrahydrate	InCl ₃ · 4H ₂ O	97%	solid	334073-5G 334073-50G
Indium(I) iodide	InI	99.999% trace metals basis	beads	413658-1G 413658-5G
			powder	578606-2G 578606-10G
Indium(III) iodide	InI ₃	99.998% trace metals basis	powder	413666-1G 413666-5G
Indium(III) nitrate hydrate	In(NO ₃) ₃ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	254215-10G 254215-50G
		99.99% trace metals basis	powder and chunks	326127-10G 326127-50G
		99.9% trace metals basis	crystals and lumps	326135-10G 326135-50G
Indium(III) sulfate hydrate	In ₂ (SO ₄) ₃ · xH ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	288721-10G

Lead

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Lead(II) bromide	PbBr ₂	99.999% trace metals basis	powder	398853-5G
		≥98%	powder	211141-100G 211141-500G
Lead(II) chloride	PbCl ₂	99.999%	beads	449865-5G
Lead(II) chloride	PbCl ₂	99.999% trace metals basis	powder and chunks	203572-10G 203572-50G
		98%	powder	268690-5G 268690-250G 268690-1KG
Lead(II) fluoride	PbF ₂	99.99% trace metals basis	powder and chunks	229725-25G
		≥99%	powder	236152-100G
Lead(II) iodide	PbI ₂	99.999% trace metals basis	beads	554359-5G
			solid	203602-50G
			powder	211168-50G
Lead(II) iodide solution	PbI ₂	-	solution	795550-10ML
Lead(II) sulfate	PbSO ₄	99.995% trace metals basis	powder and chunks	254258-10G 254258-50G
		98%	powder and chunks	307734-100G 307734-500G
Methylammonium triiodoplumbate(II) precursor solution	[CH ₃ NH ₃] ⁺ [PbI ₃] ⁻	-	solution	793833-5ML

Zinc

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.	
Zinc bromide	ZnBr ₂	99.999% trace metals basis	beads	451398-5G 451398-25G	
			powder and chunks	230022-10G 230022-50G	
Zinc chloride	ZnCl ₂	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	229997-10G 229997-50G	
			≥99.995% trace metals basis	powder	429430-5G 429430-25G
			99.99% trace metals basis	amorphous beads	450111-5G 450111-10G 450111-50G
Zinc chloride solution	ZnCl ₂	-	liquid	703516-100ML 703516-800ML	
Zinc citrate dihydrate	(C ₆ H ₅ O ₇) ₂ Zn ₃ · 2H ₂ O	97%	powder	480762-100G 480762-500G	
Zinc cyanide	Zn(CN) ₂	98%	-	256498-5G 256498-250G 256498-1KG	
Zinc hexafluorosilicate hydrate	ZnSiF ₆ · xH ₂ O	99%	solid	401498-100G	
Zinc iodide	ZnI ₂	99.999% trace metals basis	beads	409278-5G	
			powder	466360-5G 466360-25G	
			≥99.99% trace metals basis	crystalline	230014-25G
≥98%	powder	223883-50G 223883-250G			
Zinc nitrate hydrate	Zn(NO ₃) ₂ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	powder and chunks	230006-25G 230006-250G	
Zinc perchlorate hexahydrate	Zn(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	-	crystals and lumps	401439-100G 401439-500G	
Zinc phosphate	Zn ₃ (PO ₄) ₂	99.998% trace metals basis	powder and chunks	587583-5G 587583-25G	
Zinc sulfate heptahydrate	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	99.999% trace metals basis	powder, crystals or chunks	204986-10G 204986-50G	

Other

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Diphenylphosphine selenide	C ₁₂ H ₁₁ PSe	95%	powder or crystals	802441-1G
Selenium oxychloride	SeOCl ₂	97%	liquid	336157-10G
Selenium tetrachloride	SeCl ₄	-	powder or crystals	323527-10G 323527-50G
Tellurium tetrachloride	TeCl ₄	99%	powder, crystals or chunks	205338-5G 205338-25G 205338-100G

量子ドット

140品目を超える量子ドットの最新リストは、aldrich.com/nano-jpをご覧ください。

- CdS/ZnS • CdSe/CdS • CdSe/ZnS • CdSeS/ZnS • CdTe • カーボン/グラフェン
- InP/ZnS • PbS

ナノワイヤの合成: トップダウンからボトムアップへ



David J. Hill, James F. Cahoon*

Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, USA
*Email: jfcahoo@unc.edu

はじめに

多くのデバイスの性質は、それらを構成する材料の固有の性質に制限されます。しかし、ナノスケールでは、デバイス特性が材料の種類だけでなく形状にも依存するようになります(例えば、ガラスが鮮やかな色彩を示すオパールに変わる現象)。ナノワイヤは、直径1~数百ナノメートル、長さ数十~数百マイクロメートルの異方性を持つ構造体で、このようなナノスケール現象を利用可能にする特有のプラットフォームを提供します。

多くのナノワイヤは単結晶であり、直径が細いため表面積が非常に大きくなります。体積あたりの表面積が大きいことから、ナノワイヤは表面の化学的変化に対して非常に敏感で、センサー開発に広く利用されています¹。また、ナノワイヤは直径が非常に小さいため、損傷を与えずに生体構造に進入することが可能で、細胞内外でシグナルを伝達するのに十分な長さがあります¹。これら特性のため、ナノワイヤはバッテリー電極としても非常に高性能で、高い導電性と表面積を有する長距離伝導パスを提供して急速充電を可能にします²。

ナノワイヤから得られる最大の潜在的利点のいくつかは、ナノスケールでしか現れない性質の利用によってもたらされます。ナノワイヤの直径は可視光の波長より短いため、波動光学の領域で機能します。ナノワイヤの形状を操作して特定の光学モードを選択することで、吸収特性や反射率を調節できます³。同様に、ナノワイヤはフォノンの平均自由行程よりも短いため、熱伝導率をバルク極限未満に下げることができます¹。また、ナノワイヤ表面でひずみを逃がすことができるため、その機械的性質もバルク材料とは異なります¹。これらの特性を引き出して利用するには、信頼性が高く、制御可能なナノワイヤ合成法が要求されますが、非常に大きな異方性を持つ構造体をどのように作製するかは合成法によって大幅に異なります。合成法は、トップダウン製造とボトムアップ合成の2つのカテゴリーに大きく分類できます。

トップダウン製造

通常のトップダウン型ナノワイヤ製造方法はサブトラクティブ(subtractive、除去)法です。大理石のかたまりから像を彫り出すのに似ていますが、彫刻刀の代わりに化学薬品を使用してナノスケールの制御を可能にします。バルクウェハや結晶をナノワイヤ構造にするために、リソグラフィや化学エッチングのような半導体産業で用いられている技術の多くが利用されています。通常、トップダウン型製造にはクリーンルームやナノファブリケーション(超微細加工)施設にみられるような大型で高価な精密機械が使用されます。

リソグラフィ

最もよく知られているトップダウン型超微細加工技術はリソグラフィであり、マイクロエレクトロニクス産業で広く利用されています。この方法では、パターン付きマスクを使用して露光、現像を行い、写真フィルムの役割を果たすポリメタクリル酸メチル(PMMA)などのレジスト塗膜を除去してパターンを形成します。フォトリソグラフィの分解能は使用するリソグラフィの方法と光の波長で制限され、微細なナノワイヤの製造には適していない、もしくは実用的ではない場合があります。より高解像度のパターンニングは、マスクを使用せずに直接描画して露光する電子線リソグラフィが用いられます。基板に対して垂直にナノワイヤを作製する場合、ターゲット材料のウェハ表面に一連の円または穴を描画してパターンを構成します。一方、水平にナノワイヤを作製する場合は、シリコン・オン・インシュレーター(SOI:silicon-on-insulator)のように、積層基板上に複数の線または溝のパターンを描画します。

エッチングによってウェハから不要な部分を除去することで、ナノワイヤが得られます。方法によっては、エッチングマスクとしてレジストを直接使用する場合や、金などのより安定なマスク材料を堆積するテンプレートとしてレジストを使用場合があります。図1Aに示すように、水酸化カリウムなどのウエット用エッチング液や電気化学エッチング液を使用して、パターンを描画することができます。この方法では、マスクの下に回

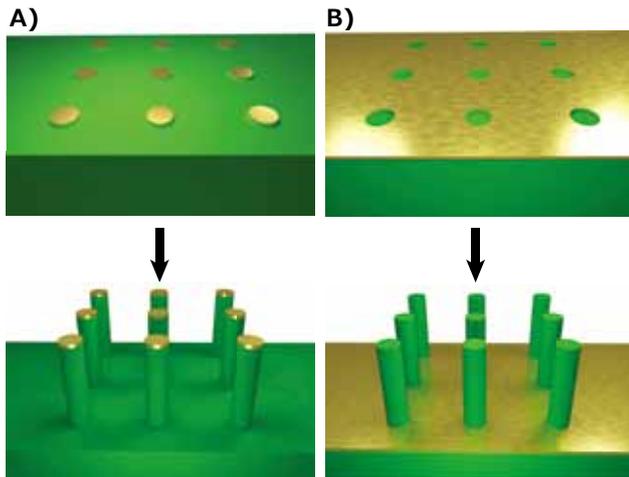


図1. トップダウン製造法。A) 金属マスクのリソグラフィ・パターンニングとそれに続くDRIEなどの異方性エッチングによる処理。B) 露光領域のリソグラフィ・パターンニングとそれに続く異方性金属アシスト化学エッチングによる処理。

り込んでエッチングが起こることで、円筒状ではなく先の細い形状のワイヤが得られる場合がしばしばあります。この問題は、異方性エッチング液を使用することで最小限に抑えることが可能ですが、完全に抑制できることはあまりありません⁴。垂直方向に円筒状ワイヤを得る方法の1つは、ウェットエッチングの代わりに、強い異方性を持つ深掘り反応性イオンエッチング(DRIE: deep reactive ion etching)を用いる方法で、長さ数十マイクロメートルのナノワイヤを製造することができます。他にも、図1Bに示すように、パターンを反転させてメタルアシストエッチング⁵を行うことで、同様の異方性構造を得ることができます。

従来型リソグラフィに代わる方法を採用することで、光学リソグラフィよりも高解像度かつ標準的な手法よりも高い生産性が期待されます。例えば、ナノスフェア・リソグラフィ(NSL: nanosphere lithography)では、基板の上にポリスチレンナノスフェアの単層を最密構造で自己集合させます⁶。これらのナノスフェアは、金属や他のマスク材料を堆積する際にマスクの役割を果たし、堆積後に除去されます。また、ナノインプリント・リソグラフィ(NIL: nano-imprint lithography)による機械的な転写でもナノスケールパターンの形成が可能で⁷、高分解能のマスターパターンを電子線リソグラフィなどの高コストな手法で形成し、このマスターをレジスト材料に押し付けることでパターンを転写します。

利点と問題点

トップダウン型ナノワイヤ製造法には、整列したナノワイヤアレイを容易に作製できる利点があります。アレイ化することでナノワイヤとの電気的接触が促進され、大規模デバイスへの組み込みが容易になります。さらに、これら手法の多くは標準的なマイクロエレクトロニクス産業プロセスと適合性があり、大規

模化が可能です。

トップダウン製造にはいくつかの問題点もあります。要求される長さスケールが微細化するとフォトリソグラフィを適用するのが困難になり、極端紫外線(EUV: extreme ultraviolet)リソグラフィなどのより高度な技術の導入が必要になります。フォトリソグラフィに代わる技術、電子線リソグラフィや走査プローブリソグラフィなどは直接描画する方法であるため、個々の要素を連続描画する必要があり、時間がかかります。これら方法の並列化には、工業規模の生産が必要になるでしょう。また、トップダウンプロセスを用いた場合、複雑な電子特性を示すナノワイヤの作製にはしばしば困難が伴います。ウェハからエッチングする場合、必要な組成変調は、分子線エピタキシー法(MBE: molecular beam epitaxy)のような技術でウェハに対して行うか、成長後にイオン注入で行う必要があります。この処理のため、ボトムアップ法と比較してナノワイヤデバイスの材料コストが大幅に増加する可能性があります。

ボトムアップ合成

トップダウン法とは対照的に、ボトムアップ型プロセスは化学的合成によってナノ材料を作製する手法で、分子を1つずつ組み上げ、平均的な分子の数千倍大きな材料を作製します。ボトムアップ合成は、1つの小さな種から樹木が成長するように、構造を化学的に制御して構築していく付加的な方法です。

気相合成

ナノワイヤの異方的な成長には、ナノ粒子触媒と気相前駆体がよく用いられます。最も一般的な方法の1つがVLS(vapor-liquid-solid)成長法です。加熱して液化した金属ナノ粒子に、所望のナノワイヤ材料の原料ガス(シリコンの場合は SiCl_4 など)を溶解させます⁸。図2Aに示すように、金属触媒が過飽和状態になると固体のナノワイヤが液体触媒と基板の間に析出します。この合成法では化学気相成長(CVD: chemical vapor deposition)システムを利用するため、温度や圧力、前駆体流量の制御が可能です。円筒の形状を乱すような、ナノワイヤ側面における非触媒的成長を最小限に抑えるために、これら条件を制御する必要があります。ナノワイヤ成長を開始するシードとして、貴金属ナノ粒子がよく使用されます。VLS法の場合、触媒の役割を果たす金属は液滴を形成しなければなりません。多くの場合、この液滴は共晶組成となり、金属単体または半導体材料の融点よりも低い温度で液化します。ただし、GaAs中のGaのように、融点が低い金属を含む二成分または三成分の材料を合成する場合は、トリメチルガリウムなどの気相前駆体をGa液滴へ連続的に供給することで、自己触媒的にVLS法を行うことができます。

VLS法の利点は、組成制御が可能である点にあります。ドーパント材料(シリコンに対するホスフィンなど)の導入を、ナノワ

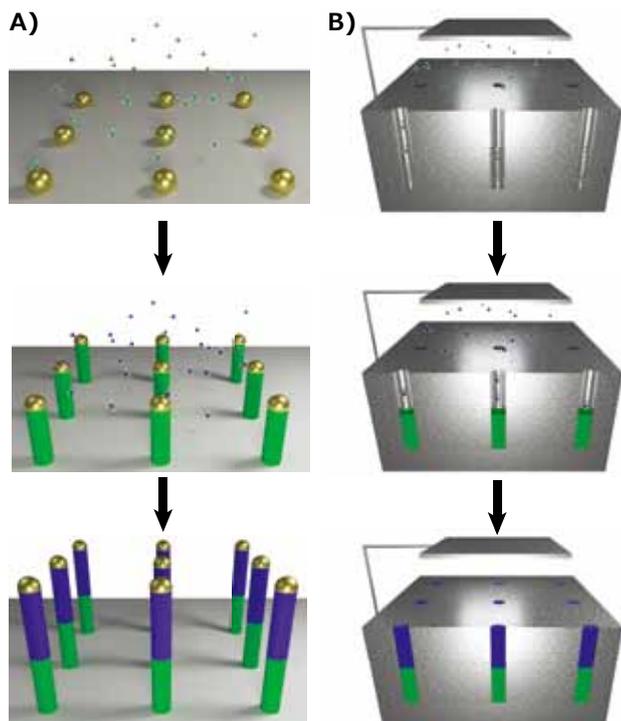


図2. ボトムアップ合成法。A) VLS法によるセグメント化ナノワイヤの気相成長。気体前駆体を切り替えることで組成を制御します。B) 陽極酸化アルミニウム (AAO: anodic aluminum oxide) への電気化学的堆積によるナノワイヤの液相成長。同様のセグメント化が可能です。

ワイヤの成長プロセス中に制御することが可能で、電子的特性の変調が見られる超格子構造を作製することができます⁹。同様に、 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ のような三成分構造の成分比を変えることで、ナノメートルスケールのバンドギャップ変調¹⁰や量子井戸構造を作製できます。

通常は固体基板の上に金属触媒を分散させますが、「aerotaxy」と呼ばれる改良型の方法では、反応装置内に浮遊した触媒が利用され高い成長速度が得られています¹¹。VSS (vapor-solid-solid) 成長法と呼ばれる低温法は、VLS成長法と同じ原理を多く使用しています¹²。ただし、触媒が液体ではなく固体であるため、速度論的プロセスは異なります。前駆体が液体に溶解し過飽和状態になるのではなく、前駆体は材料供給のために触媒とナノワイヤ間の界面を通じて拡散します。そのため、成長プロセスが遅くなり、ナノワイヤのより急激な (原子レベルでの) 組成変化を可能とします。

ナノワイヤへの触媒材料の混入が問題になる場合があるため、触媒を使用しない合成法も開発されています。テンプレートを用いた成長法は、ナノワイヤ合成に必要な異方性を得る方法の1つです。電気化学エッチングで作製したAAOの内部には、垂直配列したナノワイヤアレイの作製に必要な、ナノメートルスケールのハニカム状チャンネルが形成されています。通常の気相成長法 (CVD、スパッタリング法など) を用いてこれらのチャンネルを埋め、テンプレートを除去するとナノワイヤが得

られます。パターンを描画した基板に対して成長領域選択エピタキシー法 (SAE: selective-area epitaxy) を行うことも可能で、基板が露出している領域でエピタキシャル成長が起こりますが、マスク材料の上には堆積しません¹³。また、らせん転位の存在が、触媒フリーのナノワイヤ成長を誘発するメカニズムとして報告されています¹⁴。

液相合成

気相成長で用いられる技術の多くは液相法と共通しています。SLS (solution-liquid-solid) 法の機構はVLS法と類似していますが、SLS法ではナノワイヤ前駆体をスクアランなどの高沸点液体に溶解し、その溶液に触媒を分散させます¹⁵。また、図2Bに示すように、テンプレートを用いた溶液成長法でもAAO基板を使用して電気化学的堆積でチャンネルを埋めることができます¹⁶。ナノ粒子の液相合成法を参考にして、ナノワイヤの作製に酸化還元反応を用いることも可能です¹⁷。最初に、溶解している前駆体を水素化ホウ素ナトリウムなどの強い還元剤で急速に還元して、シード粒子を成長させます。次に、シード粒子がさらに生成するのを防ぐため、L-アスコルビン酸などの弱い還元剤で二次成長させます。ナノワイヤの異方性は表面の化学的制御で得られます。臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB: hexadecyltrimethylammonium bromide) のように結晶の特定ファセットの表面エネルギーを変化させる界面活性剤を導入して、特定の軸に沿って直接成長させることでナノワイヤを作製します。

利点と問題点

ボトムアップ合成法では、成長過程でナノワイヤの組成を精密制御できるため、複雑な超格子構造の作製が可能になります。この組成制御を利用して、量子井戸型フォトダイオードのような新規電子的特性を付与したり、その後の処理に用いるテンプレートを提供することができます。これら超格子構造の選択的エッチングにより、フォトニクス、電子工学、メモリーの用途で使用可能な多様な形状および構造を作製できることが報告されています¹⁸ (図3)。

ボトムアップ型ナノワイヤに基づく技術の今後の開発において、大規模デバイスへの組み込みが主な課題の1つです。垂直アレイ状に成長させたワイヤは、トップダウン型で製造したものと同じように使用できますが、多くの成長法で得られるのは無秩序な「フォレスト (forest)」状ナノワイヤやナノワイヤの分散溶液です。最近の研究では、ナノワイヤをいかに組み立て、組織化し、従来の製造工程と適合できるようにするかという点に重点が置かれています。ナノワイヤを実験室から工業レベルへ移行させるためには、これら方法の組み合わせが不可欠なことが明らかになるでしょう。

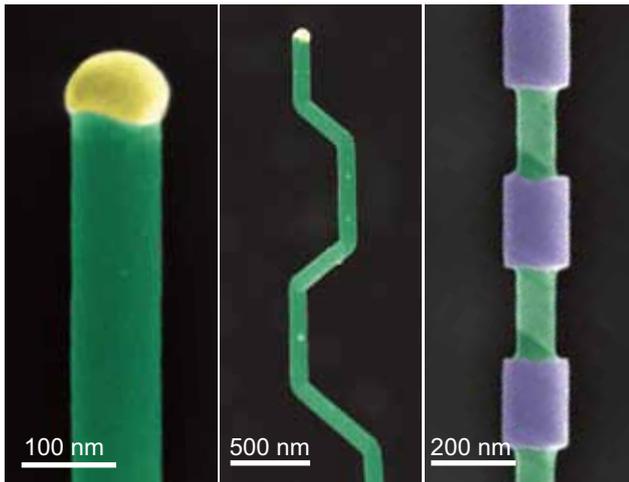


図3. 各種ナノワイヤ構造を疑似カラーで表示したSEM画像。A) VLS法で成長させたシリコンナノワイヤ (緑) および先端の金属触媒 (黄色) B) 反応条件の操作で得られる結晶のねじれ C) 成長途中での組成切り替え後にエッチングを行うことで得られる形状

結論

ナノワイヤには、高い異方性と、時には単結晶構造であることに由来する他に見られない多くの特性があります。ナノワイヤは表面積が大きいので、表面の化学的変化に強く影響されます。また、異方性の大きな電荷輸送が可能になるため、径方向の高速輸送や、ナノワイヤの軸に沿った長距離伝導パスとを組み合わせた電荷注入が実現できます。ナノワイヤの直径は非常に小さいため、ワイヤの形状によって多くのバルク特性を操作できます。ナノワイヤの直径を操作して光学的性質を調節し、ナノワイヤが対応可能な光学共鳴モードを変化させることができます。同様に、ナノスケール形状の操作で熱輸送の変化が可能です。ナノワイヤの半径が小さいために、バルク材料よりも効率的にひずみが解消され、柔軟性が大幅に向上します。

原子層堆積法 (ALD) 用前駆体化合物

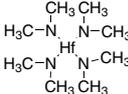
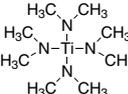
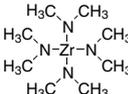
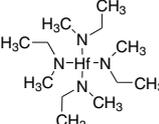
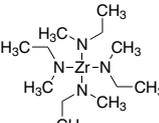
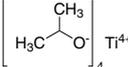
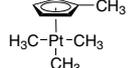
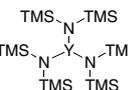
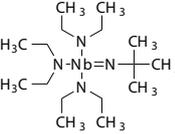
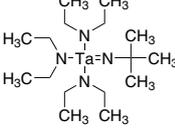
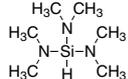
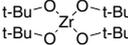
ステンレススチールシリンダーでお届けします。前駆体化合物の最新リストはaldrich.com/micronano-jpをご覧ください。

Name	Acronym	Structure	Form	Prod. No.
(3-Aminopropyl)triethoxysilane	APTES; APTS		liquid	706493-20ML
Bis(methyl-η ⁵ -cyclopentadienyl)methoxymethylzirconium	ZrD-CO ₄ ; ZRCMMM		liquid	725471-10G
Niobium(V) ethoxide	NbOEt	Nb(OCH ₂ CH ₃) ₅	liquid	760412-10G
Silicon tetrachloride	STC	SiCl ₄	liquid	688509-25ML
Tetrakis(diethylamido)titanium(IV)	TDEAT		liquid	725536-10G

ナノワイヤの合成や製造における主な問題は、必要な異方性をどのように得るかということです。トップダウン型製造法ではバルク結晶を使用し、パターニングによって選択的に材料を除去することでナノワイヤを作製します。一方、ボトムアップ型の方法では、異方性を得るためにナノ粒子やナノ構造テンプレートを使用して、反応前駆体からナノワイヤを成長させます。ナノワイヤを工業的プロセスへ組み入れるためには、トップダウン型とボトムアップ型との相補的な統合が不可欠になるでしょう。ナノワイヤは、ナノスケールの電子のおよび構造的制御によってバルク材料の限界を克服する機会を提供し、次世代デバイスや応用を可能にすることが予想されます。

References

- (1) Dasgupta, N. P.; Sun, J.; Liu, C.; Brittman, S.; Andrews, S. C.; Lim, J.; Gao, H.; Yan, R.; Yang, P. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2137–2184, doi:10.1002/adma.201305929.
- (2) Shao, M.; Ma, D. D. D.; Lee, S.-T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4264–4278, doi:10.1002/ejic.201000634.
- (3) Tian, B.; Kempa, T. J.; Lieber, C. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 16–24, doi:10.1039/b718703n.
- (4) Wu, B.; Kumar, A.; Pamarthy, S. J. *Appl. Phys.* **2010**, *108*, 051101, doi:10.1063/1.3474652.
- (5) Huang, Z.; Geyer, N.; Werner, P.; de Boer, J.; Gosele, U. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 285–308, doi:10.1002/adma.201001784.
- (6) Cheung, C. L.; Nikolić, R. J.; Reinhardt, C. E.; Wang, T. F. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1339–1343, doi:10.1088/0957-4484/17/5/028.
- (7) Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. *Science* **1996**, *272*, 85–87, doi:10.1126/science.272.5258.85.
- (8) Wagner, R. S.; Ellis, W. C. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89–90, doi:10.1063/1.1753975.
- (9) Christesen, J. D.; Pinion, C. W.; Hill, D. J.; Kim, S.; Cahoon, J. F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 685–692, doi:10.1021/acs.jpclett.5b02444.
- (10) Gudiksen, M. S.; Lauenroth, L. J.; Wang, J.; Smith, D. C.; Lieber, C. M. *Nature* **2002**, *415*, 617–620, doi:10.1038/415617a.
- (11) Heurlin, M.; Magnusson, M. H.; Lindgren, D.; Ek, M.; Wallenberg, L. R.; Deppert, K.; Samuelson, L. *Nature* **2012**, *492*, 90–94, doi:10.1038/nature11652.
- (12) Hobbs, R. G.; Petkov, N.; Holmes, J. D. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1975–1991, doi:10.1021/cm300570n.
- (13) Hamano, T.; Hirayama, H.; Aoyagi, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L286–L288, doi:10.1143/jjap.36.L286.
- (14) Bierman, M. J.; Lau, Y. K.; Kvit, A. V.; Schmitt, A. L.; Jin, S. *Science* **2008**, *320*, 1060–1063, doi:10.1126/science.1157131.
- (15) Heitsch, A. T.; Fanfair, D. D.; Tuan, H. Y.; Korgel, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5436–5437, doi:10.1021/ja8011353.
- (16) Qin, L.; Park, S.; Huang, L.; Mirkin, C. A. *Science* **2005**, *309*, 113–115, doi:10.1126/science.1112666.
- (17) Sun, Y.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 165–168, doi:10.1021/nl010093y.
- (18) Christesen, J. D.; Pinion, C. W.; Grumstrup, E. M.; Papanikolas, J. M.; Cahoon, J. F. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 6281–6286, doi:10.1021/nl403909r.

Name	Acronym	Structure	Form	Prod. No.
Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV)	TDMAH		low-melting solid	666610-25G
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)	TDMAT		liquid	669008-25G
Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)	TDMAZ		solid	669016-25G
Tetrakis(ethylmethylamido)hafnium(IV)	TEMAH		liquid	725544-10G
Tetrakis(ethylmethylamido)zirconium(IV)	TEMAZ		liquid	725528-10G
Titanium(IV) isopropoxide	TTIP		liquid	687502-25G
Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV)	MeCpPtMe ₃		low-melting solid	697540-10G
Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amide]yttrium	YDTMSA		powder	702021-10G
Tris(diethylamido)(tert-butylimido)niobium(V)	-		liquid	751774-10G
Tris(diethylamido)(tert-butylimido)tantalum(V)	TBTDET		liquid	668990-10G
Tris(dimethylamino)silane	TDMAS		liquid	759562-25G
Tungsten hexacarbonyl	-	W(CO) ₆	solid	755737-25G
Water	-	H ₂ O	liquid	697125-25ML
Zirconium(IV) tert-butoxide	ZTB		liquid	759554-25G

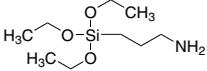
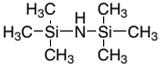
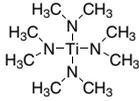
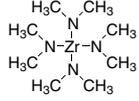
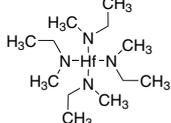
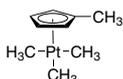
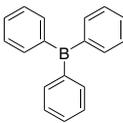
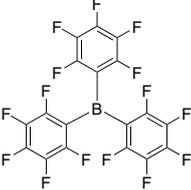
液相成長用前駆体

前駆体化合物の最新リストはaldrich.com/micronano-jpをご覧ください。

Name	Structure	Purity	Form	Prod. No.
Aluminum acetylacetonate		99%	solid	208248-100G 208248-500G
Aluminum isopropoxide		≥98%	solid	220418-100G 220418-1KG
Indium(III) acetate		99.99% trace metals basis	solid	510270-10G 510270-50G
Indium(III) acetylacetonate		≥99.99% trace metals basis	solid	I3300-5G
Iron(II) acetate		≥99.99% trace metals basis	solid	517933-5G 517933-25G
Iron(III) acetylacetonate		≥99.9% trace metals basis	powder	517003-10G 517003-50G
Lead(II) acetate trihydrate		99.999% trace metals basis	solid	316512-5G 316512-25G 316512-100G
Lithium acetate		99.95% trace metals basis	powder or crystals	517992-100G
Niobium(V) ethoxide	$\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$	99.95% trace metals basis	liquid	339202-5G 339202-50G
Palladium(II) acetylacetonate		99%	-	209015-1G 209015-5G
Potassium <i>tert</i> -butoxide solution		-	liquid	328650-50ML 328650-500ML
Silver trifluoroacetate		98%	powder	T62405-5G T62405-25G
Tantalum(V) ethoxide	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_5\text{Ta}$	99.98% trace metals basis	liquid	339113-10G 339113-100G
Tetraethyl orthosilicate		99.999% trace metals basis	liquid	333859-25ML 333859-100ML
		98%	liquid	131903-25ML 131903-500ML 131903-1L 131903-4L
Thallium(I) acetate		≥99%	powder	T8266-5G T8266-25G T8266-100G
Tin(II) acetylacetonate		99.9% trace metals basis	-	697478-5G
Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)		-	solution	325252-100ML 325252-500ML
Titanium(IV) ethoxide		-	liquid	244759-50G 244759-250G
Titanium(IV) isopropoxide		99.999% trace metals basis	liquid	377996-5ML 377996-25ML 377996-100ML
Zinc acetate dihydrate		99.999% trace metals basis	powder or chunks	379786-5G 379786-25G
Zirconium acetate solution	$\text{Zr}^{4+} \cdot x \text{H}_3\text{C-C(=O)OH}$	-	liquid	413801-500ML 413801-2L
Zirconium(IV) propoxide solution		-	solution	333972-100ML 333972-500ML

気相成長用前駆体

前駆体化合物の最新リストは aldrich.com/micronano-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Form	Prod. No.
(3-Aminopropyl)triethoxysilane		≥98.0%	liquid	741442-100ML 741442-500ML
Bis(cyclopentadienyl)cobalt(II)		-	solid powder or crystals	339164-2G 339164-10G
Hexamethyldisilazane		99.9%	liquid	379212-25ML 379212-100ML
		≥99%	liquid	440191-100ML 440191-1L
Manganese(0) carbonyl	Mn ₂ (CO) ₁₀	98%	powder or crystals	245267-1G 245267-10G
Molybdenumhexacarbonyl	Mo(CO) ₆	≥99.9% trace metals basis	solid solid	577766-5G 577766-25G
		98%	solid	199958-10G 199958-50G 199958-250G
Silicon tetrachloride	SiCl ₄	99%	liquid	215120-100G 215120-1KG
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)		99.999% trace metals basis	liquid	469858-5G 469858-25G
Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)		≥99.99% trace metals basis	solid	579211-5G
Tetrakis(ethylmethylamido)hafnium(IV)		≥99.99% trace metals basis	liquid	553123-5ML 553123-25ML
Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV)		98%	low-melting solid	645605-2G
Triphenylborane		-	solid powder	T82201-2.5G T82201-10G
Tris(pentafluorophenyl)borane		95%	powder	442593-1G-A 442593-5G-A
Tungsten hexacarbonyl	W(CO) ₆	99.99% trace metals basis (excluding Mo)	solid	472956-5G 472956-25G
		97%	solid	241431-10G 241431-50G

スパッタリングターゲット

最新製品リストは、aldrich.com/sputtering-targetをご覧ください。

Name	Diam. × Thickness (in.)	Purity (% trace metals basis)	Prod. No.
Aluminum	3.00 × 0.125	99.9995	749036-1EA
Aluminum zinc oxide	3.00 × 0.125	99.99	752665-1EA
Chromium	3.00 × 0.125	99.95	749052-1EA
Copper	2.00 × 0.25	99.95	767476-1EA
Indium tin oxide	3.00 × 0.125	99.99	752657-1EA
Nickel	2.00 × 0.25	99.95	767484-1EA
Silicon	2.00 × 0.25	99.999	767492-1EA
Tantalum	2.00 × 0.25	99.95	767514-1EA
Titanium	3.00 × 0.125	99.995	749044-1EA
	2.00 × 0.25	99.995	767506-1EA
Tungsten	2.00 × 0.25	99.95	767522-1EA
Yttrium(III) oxide	2.00 × 0.25	99.99	774022-1EA
Yttrium sputtering target	2.00 × 0.25	99.9	773972-1EA
Zinc	3.00 × 0.125	99.995	749060-1EA
Zinc oxide	3.00 × 0.125	99.99	752681-1EA
Zirconium(IV) oxide	2.00 × 0.25	99.95 (excludes 2% HfO ₂)	774030-1EA
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	2.00 × 0.25	99.9	774049-1EA
Zirconium yttrium alloy	2.00 × 0.25	99.9 (excluding ≤1% Hf)	774057-1EA

ナノワイヤー

40品目を超えるナノワイヤーの最新リストは、aldrich.com/nano-jpをご覧ください。

- 金
- 銀
- 銅
- コバルト
- ニッケル
- 酸化アルミニウム
- 酸化タングステン
- 酸化チタン
- 酸化ニッケル
- 酸化亜鉛

Bright & Cadmium-free



量子ドットは、高輝度、狭帯域発光などの優れたフォトルミネセンス、エレクトロルミネセンス特性を示します。毒性の心配されるカドミウムを含まないタイプの量子ドットは、下記の例をはじめとする、幅広い用途での応用が期待されています。

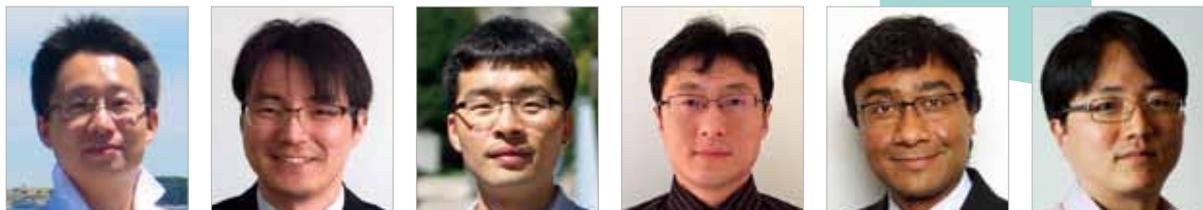
- LED
- ディスプレイ
- 固体照明
- 太陽電池
- トランジスタ

Product Name	Product Description	Fluorescence Emission (λ _{em})	Prod. No.
InP/ZnS Core-Shell Type Quantum Dots	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	530 nm	776750
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	560 nm	776793
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	590 nm	776769
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	620 nm	776777
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	650 nm	776785
PbS Core-Type Quantum Dots	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,000 nm	747017
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,200 nm	747025
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,400 nm	747076
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,600 nm	747084



量子ドットをはじめとするナノ材料の最新製品リストは、aldrich.com/nano-jpをご覧ください。

エレクトロニクス用単層カーボン ナノチューブのマイクロ／ナノ構造 の作製および設計



Ji Hao,¹ Hyunyoung Jung,¹ Younglae Kim,¹ Bo Li,^{1,3} Swastik Kar,² Yung Joon Jung^{1*}

¹Department of Mechanical and Industrial Engineering, Northeastern University, Boston, MA 02115, USA

²Department of Physics, Northeastern University, Boston, MA 02115, USA

³Department of Mechanical Engineering, Villanova University, Villanova, PA 19085, USA

*Email: y.jung@northeastern.edu

はじめに

Iijimaによるカーボンナノチューブ (CNT: carbon nanotube) の発見以降¹、単層カーボンナノチューブ (SWCNT: Single-walled carbon nanotube) は20年以上にわたって大きな学術的関心を集め続けています。SWCNTの分子構造は、グラフェンを継ぎ目のない1次元 (1-D) の円筒状に丸めたものとして表現されます。この独特な準1-D構造と芳香族性を持つ単層^{2,3}の表面は、並外れた電気的特性 (大きな電流容量、 $\sim 10^9 \text{ Acm}^{-2}$)^{4,5}、熱伝導率 ($\sim 3,500 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)⁶、機械的特性 (ヤング率、約1~2 TPa)⁷を示します。これらの特性から、SWCNTはセンサー⁸、エネルギー貯蔵デバイス⁹、電界放出型デバイス¹⁰、薬物送達剤¹¹などの多様な用途で理想的な材料の候補とされています。主要な構成要素としてSWCNTを使用した集積電子デバイスの作製には、製造プロセスの開発において、i) 要求される位置、配向、寸法に制御してSWCNTを構築し、ii) SWCNTを高度な機能性素子に組み込み、iii) SWCNTの物理的性質がより向上するように分子構造を設計する、ことが重要となります。

本稿では、高度に組織化および制御されたマイクロおよびナノスケールのSWCNTネットワークを多様な基板上で製造するために我々が開発した、最先端の自己組織化法を紹介します¹²⁻¹⁴。また、高度に制御されたSWCNTとシリコンのヘテロ接合を作製することで、オプトエレクトロニクスデバイス用途に向けたこれら組織化構造の組み込み例を示します。これは光入力と電気入力の双方で制御可能な新しいタイプのフォ

トダイオード系論理素子となり、電圧で切り替え可能な高い光電流応答性 ($>1 \text{ A/W}$)、光電圧応答性 ($>10^5 \text{ V/W}$)、良好な電気的および光学的オン／オフ比 (電気的: $>10^5$ 、光学的: $>10^4$)¹⁵が得られます。さらに、これらのSWCNTネットワークを2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) で修飾し、硫化水素 (H_2S) の高効率検出に使用した例を示します¹⁶。最後に、新たに開発された「ナノチューブ融合 (nanotube fusion)」と呼ばれる電圧制御した電気的処理法を用いて、SWCNTネットワークを連続的な多層カーボンナノチューブに構造的に変換し、さらにグラファイト／多層グラフェンナリボン構造に変換する方法を紹介します。この方法は、カーボンナノチューブのsp²構造を操作する新しい手法というだけでなく、電気的および熱的輸送特性を大幅に向上します¹⁷。

SWCNTネットワークの構築

高度に組織化および配列したSWCNT薄膜を製造するために我々が用いた方法は、「template-guided fluidic assembly」とよばれる手法で、リソグラフィでパターン化したテンプレートを用いたディップコーティング法です^{12-14,18}。予め設計したフォトレジストチャンネル間の親水性表面上にSWCNTを直接構築して、高度に組織化したSWCNTの横方向のネットワークをマイクロおよびナノスケールで形成しました。基板をプラズマ処理し、表面上のダングリングバンドと親水性のヒドロキシル基の数を増加させることで、この流体を使用した組織化法の特性を

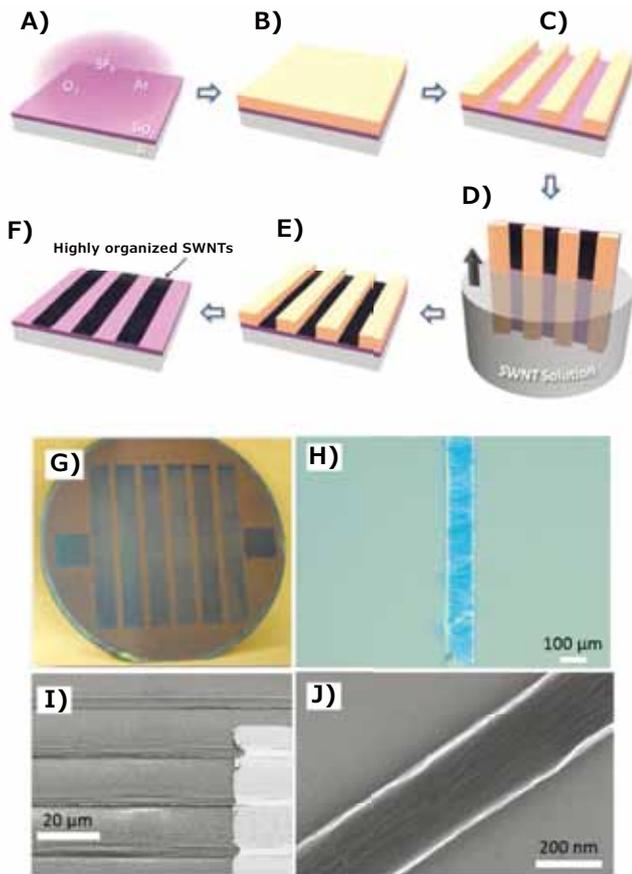


図1. template-guided fluidic assembly法によるSWCNT集合体構築の概略図およびSWCNTネットワークのSEM画像。**A)** プラズマエッチングによるSiO₂基板の表面処理。**B~C)** フォトレジストコーティングおよびリソグラフィによるテンプレートパターンニング。**D~E)** ディップコーティングによるSWCNTストリップ(strip)の形成およびフォトレジストパターンを有するSWCNTストリップ構造。**F)** フォトレジストを除去した後の高度に組織化したSWCNTストリップ。**G~H)** 3インチウェハ上に構築されたSWCNTストリップの写真および100 μm幅で構築されたSWCNTネットワークの顕微鏡画像。**I~J)** 4 μm幅および200 nm幅で構築されたSWCNTネットワークのSEM画像。文献14、18よりSpringer-VerlagおよびAmerican Chemical Societyの許可を得て転載。

改善できます。template-guided fluidic assembly法の詳細を**図1**に示します。**図1A~C)**は、SiO₂基板のプラズマ処理、フォトレジストのスピコート、リソグラフィ(マイクロスケール: フォトリソグラフィ、ナノスケール: 電子線リソグラフィ)によるパターン形成、の各過程を示しています。**図1D)**は、事前にパターン形成した基板を縦にしてディップコーターで最初にSWCNT-脱イオン(DI: deionized)水溶液に浸漬し、次に一定の速度で溶液から徐々に引き上げる過程を表しています。**図1E**および**1F)**には、マイクロ/ナノスケールの溝の間に形成されたSWCNTネットワークのパターンと、フォトレジストを除去した後のSiO₂基板上のSWCNTネットワークを示しました。**図1G~J)**は、センチメートルスケール、ミリメートルスケール、マイクロスケール、ナノスケールでSiO₂/Si基板上に構築されたSWCNTネットワークを撮影した画像です。

オプトエレクトロニクス用途に向けたSWCNTとSiのヘテロ接合

オンチップ光源、変調器、ストレージなど、シリコンを基盤とするフォトニック回路コンポーネントの開発は、従来型シリコン回路における伝送速度や集積度のボトルネックを解消するための有望な手段です^{19,20}。ここでは、高度に集積化および制御されたSWCNTとシリコンのヘテロ接合から、従来とは全く異なる、強い非線形性を有する逆バイアスに依存した光電流が得られることを示します。この新たな現象により、高スイッチング比を有する多機能のアナログ/デジタル混在オプトエレクトロニクスデバイスが実現可能となります。電圧の小さな変化で光電流が大きくスイッチングするため、光入力と電気入力の双方の論理状態に従った論理出力が得られるオプトエレクトロニクスゲート/デバイスを可能にします。ここでは、いくつかの新しいオプトエレクトロニクススイッチ/デバイスと、センチメートルスケールのウェハ上にSWCNTの大型アレイ構造をリソグラフィで構築した例を示します。**図2A**および**2E)**に、高密度SWCNT-Siヘテロ接合パターンの概略図およびデジタル写真を示します。これらSWCNTは、**図2F)**に示すように、template fluidic methodの後に通常のフォトリソグラフィを行い、低濃度p型ドーパシリコン表面上にマイクロ/ナノスケールのデバイス構造として構築されました。**図2B)**に、暗状態および光照射下のSWCNT-Si接合のI-V曲線と、同様の寸法の金属-シリコン接合の光電流応答を示します。暗状態のSWCNT-Si接合のI-V曲線は通常のダイオード整流の挙動に従いますが、光照射下では通常の挙動からは明らかに逸脱し、逆バイアス(V_r)の数ボルトの変化で電流が数桁も変化します。これは、類似する寸法の金属-Siショットキー接合を同じ光源で照射した場合のI-V曲線とは異なります。これらヘテロ接合のバンド構造について提案されている半定量モデルによると、この強い非線形性の光電流挙動は、SWCNTベルトにおける逆バイアスで調節できる利用可能な状態数の合計n ($\epsilon = eV_r$) と関連している可能性があります(**図2B)**の挿入図)。**図2C**および**2D)**は、SWCNT-Siセンサーアレイの写真です。**図2G)**は、双方向フォトランジスタを形成する2つのback to backフォトダイオードに相当する、ソース電極とドレイン電極に接続された楕円型SWCNTネットワークを示しています。**図2H)**は混合入力オプトエレクトロニクスANDゲートを示し、光および印加電圧が入力、測定電流が出力です。さらに、**図2I~J)**は2ビットおよび4ビットのデジタル光入力と、電圧切り替え可能なアナログ出力ADDER回路をそれぞれ示しています。逆電圧が印加された場合、デジタル入力値の合計に比例したアナログ出力が得られます。したがって、SWCNT-Si接合は、光センサー、光変換素子(photoconverter)、測光(photometry)、イメージングを含む様々なオプトエレクトロニクス用途向けのプラットフォームとして利用できます。

SWCNTデバイスを使用した高性能H₂S検出器

SWCNTは、特有のナノ構造、高移動度、大電流密度、高効率電気化学的表面積などの多くの利点を持つため、様々な化学センサーに関する研究が盛んに行われています⁸。初期のCNT系化学センサーでは、選択性および感度の限界を克服するためにCNT固有の電気化学的特性のみを利用していましたが、現在では、SWCNT系化学センサーの感度向上のために共有結合性または非共有結合性の材料で修飾したSWCNTが使用されています。1次元ナノ構造であるSWCNTは、湿度や周囲温度などの環境変化に非常に敏感です。

H₂Sガスセンサーの開発において、我々はSWCNT表面の触媒としてTEMPOの分子ドーピングを行い、室温での酸化還元反応を利用してH₂S検出の感度を改善しました。図3A-Dは、大規模なSWCNTネットワークパターンがtemplate-guided fluidic assembly法に続いてTEMPOコーティングすることで製造された、高度に組織化されたマイクロセンサデバイスのSEM画像を示しています。図3Eに、SWCNTの修飾に使用したTEMPOの化学構造を示します。この化合物はガス状H₂Sを酸化

できるため、H₂Sを感知するセンサー分子として利用可能です。

図3Fは、修飾済みSWCNTセンサーが様々な濃度のH₂Sガスに対して示すリアルタイムの電流変化です。図3Gは、デバイス本来の感度とTEMPOによる修飾後に向上した感度を示しています。我々の研究結果から、TEMPOがTEMPO⁺に酸化され、このTEMPO⁺がH₂Sの解離に非常に重要な役割を果たしていると考えています。TEMPO⁺からTEMPO-Hへの還元反応は、H₂SがS+2H⁺+2e⁻に解離する過程と結びつき、空気中であるため、酸素イオン(O₂)によりSWCNTデバイスはp型特性を示します。新たに生成した電子はSWCNTに供与されてp型特性を弱めることから、修飾済みSWCNTは元のSWCNTと比較して感度が向上します。さらに、湿度によりTEMPOからTEMPO⁺への反応が促進され、H₂Sに対する感度が向上することも明らかにしています。最後に、TEMPOで修飾されたSWCNTデバイスのH₂Sガスに対する応答性が湿度とともに増加することを示しています。この増加は特に半導体SWCNTにおいて顕著で、湿度60%で最大420%という非常に高い感度が得られます。

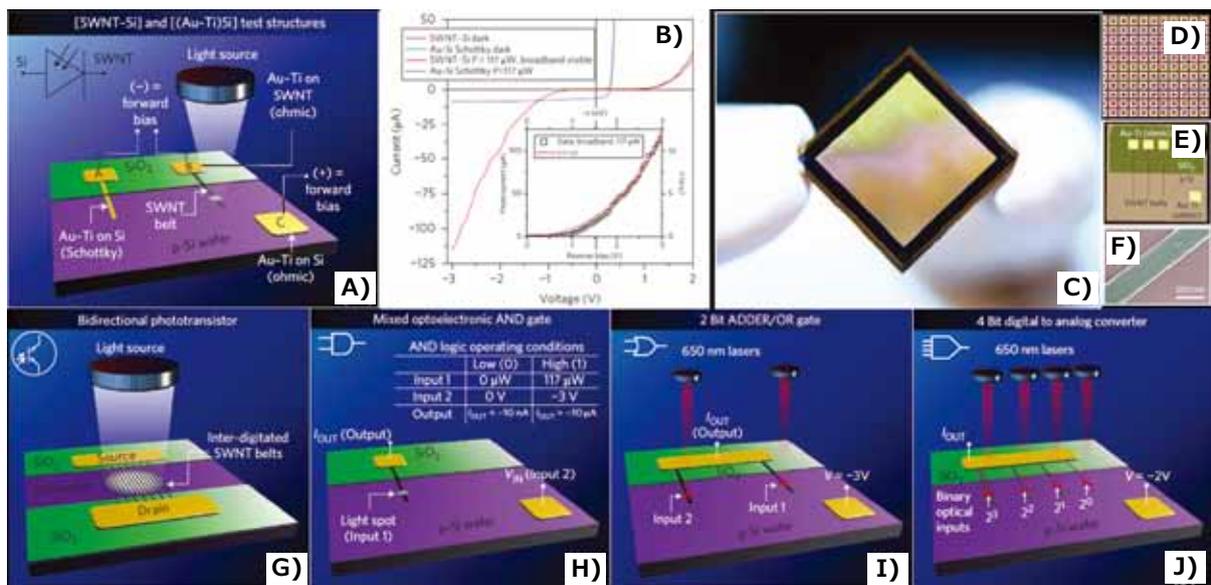


図2. 新規オプトエレクトロニクスデバイスの概略図およびSWCNT-Siセンサーのアレイの画像。A) 電極を有するSWCNT-Siヘテロ接合のテスト構造 (2cm×2cm)。B) 代表的なSWCNT-Siヘテロ接合の暗状態および光照射下でのI-V曲線。C) SWCNT-Siセンサー: 0.25メガピクセルのSWCNT-Siセンサーのアレイのデジタル写真 (アレイ領域、12mm×12mm)。D) 同センサーの「コア」のSEM画像。E) SWCNT-Siヘテロ接合構造のデジタル写真。F) SWCNTベルトのSEM画像。G) ソースドレイン電極に接続された楕型SWCNTを使用した双方向性フォトトランジスタ。このデバイスのアクティブ領域は3mm×200mm。H) 光入力、電気入力、電気出力を備えたANDゲート。この接合のアクティブ領域は3mm×100mm。挿入されている表: 入力条件と出力条件の双方について、「Low」および「High」の論理状態を決定する動作条件の代表的な組み合わせ。I) 2つの光入力、電気入力、電子出力を備えた2ビットADDER/ORゲート。J) 4ビットデジタル-アナログ変換素子。文献15よりNature Publishing Groupの許可を得て転載。

SWCNTネットワークの電氣的融合： カーボンナノチューブネットワークの 同素体間相互変換

通常、 sp^2 構造を有するカーボンナノチューブの改変には、高温、高圧、高エネルギー照射など、極限かつ制御困難な条件が必要です。ここでは、制御された交流電圧パルスを印加することで、カーボンナノチューブの構造をSWCNTから多層カーボンナノチューブ (MWCNT : multiwalled carbon nanotube) または多層グラフェン/グラファイトナノリボン構造 (MGNR : multilayer graphene/graphite nanoribbon structure) に変換する単純ながらも強力な電氣的手法を紹介します。

SWCNTネットワークに印加する電圧パルスの大きさ、ソースのオン時間、切り替えサイクル数を制御することで、構造欠陥を発生させることなく目標のナノ構造 (MWCNTまたはGNR) が得られます。また、構造変換後に、SWCNTネットワークの電氣伝導度 (最大35%の抵抗降下) および熱伝導率 (最大6~7倍の熱伝導率、300 W/mK) が大幅に向上することも見出しています。図4Aに、TEMグリッド上に構築された、金属電極を有するSWCNTネットワークを示します。図4Bは、SWCNTネットワークのI-V曲線、最大電流密度、降伏電圧 (V_b) を示します。図4Cに、SWCNTデバイスに印加する時間依存交流電圧パルスを示します。図4D~Fには、変換前のSWCNTと電氣融合 (electrical fusion) 処理後のMWNT (0.6 V_b 、3,000サイクル) およびGNR (0.8 V_b 、3,000サイクル) のTEM画像を示します。図4G~Hに、様々な印加電圧で同じ3,000サイクル処理したSWCNTデバイスの抵抗変化および熱伝導率を示しました。

結論

本稿では、高度に組織化したSWCNTネットワークの template-guided fluidic assembly法を紹介しました。リソグラフィでパターン化したテンプレートを用いるディップコーティング法では、事前に設計したマイクロおよびナノスケールのフォトレジストチャンネル間にSWCNTが直接構築され、150 nmから数百マイクロメートルのサイズの多様な形状で高密度に充填された組織化SWCNTの横方向ネットワークが形成されます。このような高度に組織化したマイクロおよびナノスケールのSWCNTネットワーク構造を、様々な検出器に組み込むことができます。template-guided fluidic assembly法は室温およびウェハレベルのサイズへのスケールアップに対して適合性があるため、堅牢で再現性の高いデバイスが大面積で得られます。これに関して、我々はスケールアップ可能なSWCNTとシリコンのヘテロ接合を使用した高性能光検出器と新しいタイプの論理デバイスの例を示しました。このヘテロ接合の出力電流は光入力と電氣入力の双方で完全に制御が可能です。また、触媒としてTEMPOで修飾したSWCNTネットワーク上で起こる酸化還元反応を利用して、高感度で H_2S ガスを検出できるSWCNT系化学センサーを紹介しました。

最後に、制御された交流電圧パルスの使用により、高度に制御された同素体変換反応が起こり、SWCNTネットワーク上の広い面積で分子接合が形成されることを示しました。この新たに開発された電氣的処理を用いることで、直径の小さなSWCNTを、多層カーボンナノチューブや多層グラフェンナノリボンのような他の同素体 sp^2 ナノ構造や、 sp^3 結合を有する構造に選択的に変換することが可能となります。

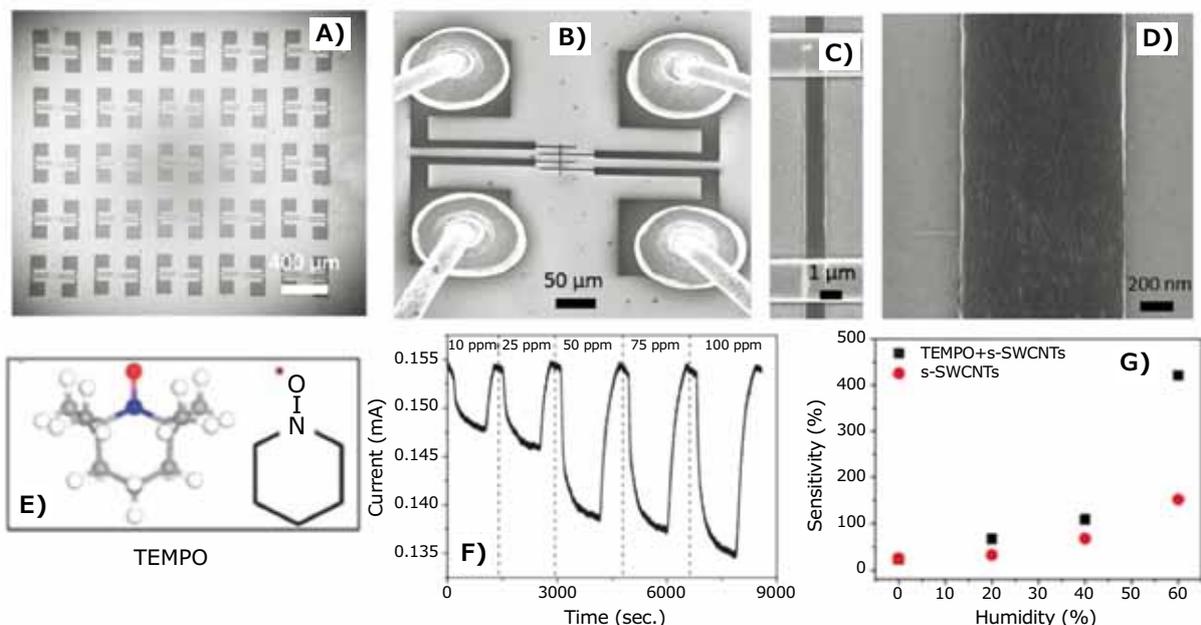


図3. SWCNTネットワークを使用した高性能 H_2S 検出器。A~D) SWCNTデバイスアレイのSEM画像。E) TEMPO分子の化学構造。F) 修飾済みSWCNTセンサーを用いた場合の、 H_2S ガス濃度の変化に対するリアルタイムの電流変化。G) 湿度変化に対する、未修飾半導体SWCNTデバイスとTEMPO修飾化SWCNTデバイスの感度。文献16よりThe Royal Society of Chemistryの許可を得て転載。

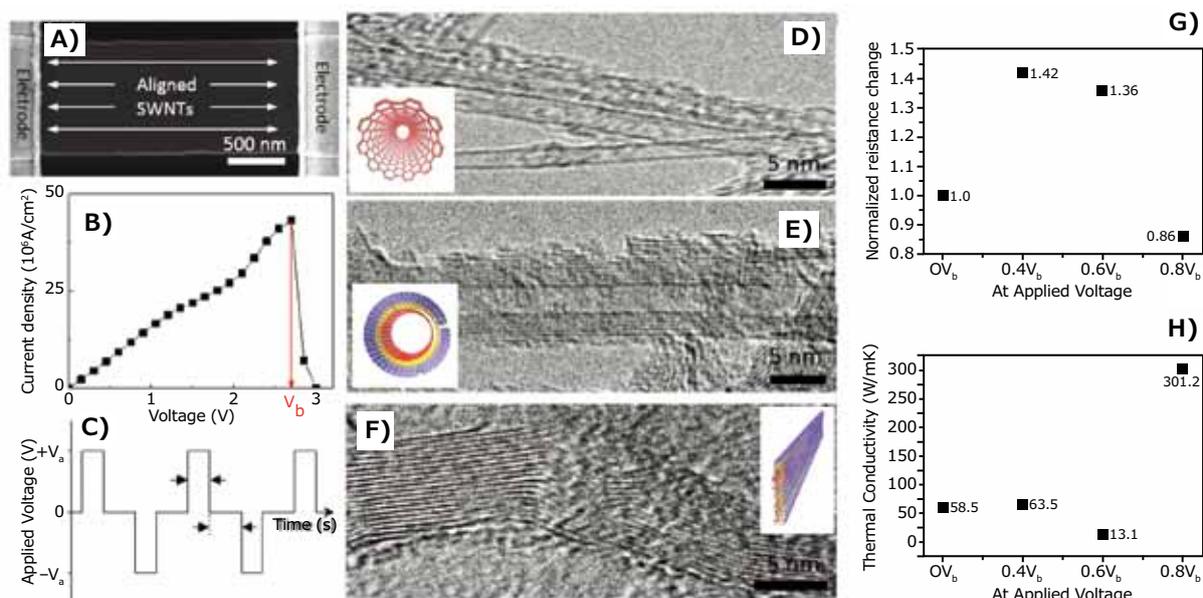


図4. 交流電圧パルスで誘起されたSWCNTの同素体変換と電気的特性および熱的特性。**A)** 特別に設計されたTEMグリッド上に作製した、電極と組み合わせられたSWCNTネットワークのSEM画像。**B)** 変換前のSWCNTネットワークデバイスの代表的なI-V特性。降伏電圧V_bで電気的破壊挙動が見られます。**C)** SWCNTネットワークの構造変換に使用された時間依存交流電圧パルス。**D)** 変換前のSWCNTのTEM画像。**E)** 電圧V_a = 0.6V_bを3,000サイクル印加後の多層ナノチューブ構造のTEM画像。**F)** SWCNTネットワークに電圧V_a = 0.8V_bを3,000サイクル印加後の多層グラファイトナノリボンのTEM画像。**G~H)** 様々な電圧を3,000サイクル印加したSWCNTネットワークの電気的特性および熱的特性。文献17よりNature Publishing Groupの許可を得て転載。

References

- Iijima, S. *Nature* **1991**, 354(6348), 56–58.
- Avouris, P. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35(12), 1026–1034.
- Dai, H. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35(12), 1035–1044.
- Yao, Z.; Kane, C. L.; Dekker, C. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84(13), 2941–2944.
- White, C. T.; Todorov, T. N. *Nature* **1998**, 393(6682), 240–242.
- Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Goodson, K.; Dai, H. *Nano Lett.* **2006**, 6(1), 96–100.
- Lu, J. P. *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, 58(11), 1649–1652.
- Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H. *Science* **2000**, 287(5453), 622–625.
- Wen, L.; Li, F.; Cheng, H.-M. *Adv. Mater.* **2016**, 28(22), 4306–4337.
- Fan, S.; Chapline, M. G.; Franklin, N. R.; Tomblor, T. W.; Cassell, A. M.; Dai, H. *Science* **1999**, 283(5401), 512–514.
- Kam, N. W. S.; O'Connell, M.; Wisdom, J. A.; Dai, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, 102(33), 11600–11605.
- Jaber-Ansari, L.; Hahm, M. G.; Somu, S.; Sanz, Y. E.; Busnaina, A.; Jung, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(2), 804–808.
- Xugang, X.; Chia-Ling, C.; Peter, R.; Ahmed, A. B.; Yung Joon, J.; Mehmet, R. D. *Nanotech.* **2009**, 20(29), 295302.
- Jaber-Ansari, L.; Hahm, M. G.; Kim, T. H.; Somu, S.; Busnaina, A.; Jung, Y. J. *App. Phys. A* **2009**, 96(2), 373–377.
- Kim, Y. L.; Jung, H. Y.; Park, S.; Li, B.; Liu, F.; Hao, J.; Kwon, Y.-K.; Jung, Y. J.; Kar, S. *Nat. Photon.* **2014**, 8(3), 239–243.
- Jung, H. Y.; Kim, Y. L.; Park, S.; Datar, A.; Lee, H.-J.; Huang, J.; Somu, S.; Busnaina, A.; Jung, Y. J.; Kwon, Y.-K. *Analyst* **2013**, 138(23), 7206–7211.
- Jung, H. Y.; Araujo, P. T.; Kim, Y. L.; Jung, S. M.; Jia, X.; Hong, S.; Ahn, C. W.; Kong, J.; Dresselhaus, M. S.; Kar, S.; Jung, Y. J. *Nat. Comm.* **2014**, 5, 4941.
- Kim, Y. L.; Li, B.; An, X.; Hahm, M. G.; Chen, L.; Washington, M.; Ajayan, P. M.; Nayak, S. K.; Busnaina, A.; Kar, S.; Jung, Y. J. *ACS Nano* **2009**, 3(9), 2818–2826.
- Almeida, V. R.; Barrios, C. A.; Panepucci, R. R.; Lipson, M. *Nature* **2004**, 431(7012), 1081–1084.
- Liu, L.; Kumar, R.; Huybrechts, K.; Spuesens, T.; Roelkens, G.; Geluk, E.-J.; de Vries, T.; Regreny, P.; Van Thourhout, D.; Baets, R.; Morthier, G. *Nat. Photon.* **2010**, 4(3), 182–187.

カーボンナノ材料

ナノ材料の最新製品リストは、aldrich.com/nano-jpをご覧ください。

Single-Walled Carbon Nanotubes

Production Method	Dimensions	Purity	Prod. No.
CoMoCAT™ Catalytic Chemical Vapor Deposition (CVD) Method	diameter 0.6 - 1.1 nm	>95% (carbon as SWCNT)	775533-250MG 775533-1G
	diameter 0.7 - 1.4 nm	≥80.0% (carbon as SWNT)	724777-250MG 724777-1G
	diameter 0.7 - 1.3 nm L 450-2300 nm (mode: 800nm; AFM)	≥70% (carbon as SWNT)	704113-250MG 704113-1G
Catalytic Carbon Vapor Deposition (CCVD) Method	average diameter 2 nm several microns (TEM)	>70%	755710-250MG 755710-1G
Electric Arc Discharge Method	diameter 1.2 - 1.7 nm L 0.3-5 μm	30% (Metallic) 70% (Semiconducting)	750492-100MG
	diameter 1.2 - 1.7 nm L 0.3-5 μm	30% (Metallic) 70% (Semiconducting)	750514-25MG
Super-growth (SG) method	average diameter 3 - 5 nm L 300-500 μm (in forest)	≥98% (carbon basis)	900711-5G

Single-Walled Carbon Nanotube Inks

SWCNT Concentration	Form	Viscosity	Sheet Resistance	Prod. No.
1.00 +/- 0.05 g/L (SWCNT concentration by Absorbance at 854 nm)	dispersion in H ₂ O (black liquid)	3.0 mPa.s (at 10 sec ⁻¹ shear rate)	<600 Ω/sq (at 85% VLT (ohm/square), by 4-point probe on prepared film by rod coating)	791504-25ML 791504-100ML
1 mg/mL	viscous liquid (black)	17.7 Pa.s at 25 °C (at 10 sec ⁻¹ shear rate)	<1000 Ω/sq (by 4-point probe on prepared, at 87.5% VLT (ohm/sq))	792462-25ML 792462-100ML
0.20 +/- 0.01 g/L (by Absorbance at 854 nm)	dispersion in H ₂ O (black liquid)	~1.0 mPa.s	<400 Ω/sq (by 4-point probe on prepared film by spray)	791490-25ML 791490-100ML

Double-Walled Carbon Nanotubes

Production Method	Dimensions	Purity	Prod. No.
Catalytic Carbon Vapor Deposition (CCVD) Method	avg. diam. × L 3.5 nm × >3 μm (TEM)	Metal Oxide ≤10% TGA	755141-1G
	avg. diam. × L 3.5 nm × 1-10 μm (TEM)	Metal Oxide <10% TGA	755168-1G

Multi-Walled Carbon Nanotubes

Production Method	Description	Purity	Prod. No.
Catalytic Carbon Vapor Deposition (CCVD) Method	avg. diam. × L 9.5 nm × <1 μm (TEM) thin and short	Metal Oxide <5% TGA	755117-1G
	avg. diam. × L 9.5 nm × 1.5 μm (TEM) thin	Metal Oxide <5% TGA	755133-5G
Chemical Vapor Deposition (CVD) Method	O.D. × L 6-13 nm × 2.5-20 μm 12 nm (average diameter, HRTEM) 10 μm (average length, TEM)	>98% carbon basis	698849-1G
	D × L 110-170 nm × 5-9 μm	>90% carbon basis	659258-2G 659258-10G
Electric Arc Discharge Method	O.D. × L 7-12 nm × 0.5-10 μm powdered cylinder cores	20-30% MWCNT basis	406074-500MG 406074-1G 406074-5G
	O.D. × L 7-15 nm × 0.5-10 μm as-produced cathode deposit	>7.5% MWCNT basis	412988-100MG 412988-2G 412988-10G

Carbon Nanohorns

Purity	Diameter	Surface Area (BET)	Prod. No.
90%, TGA	2-5 nm (TEM)	1300-1400 m ² /g	804126-250MG
90%, TGA	2-5 nm (TEM)	400 m ² /g	804118-250MG

Graphene Nanoribbons

グラフェン製品の最新製品リストは、aldrich.com/graphene-jpをご覧ください。

Name	Purity	Dimension (L x W)	Surface Area (BET)	Prod. No.
Graphene nanoribbons, alkyl functionalized	≥85% carbon basis, TGA	2-15 μm × 40-250 nm	38 m ² /g	797766-500MG
Graphene nanoribbons	≥90.0% carbon basis, TGA	2-15 μm × 40-250 nm	48-58 m ² /g	797774-500MG

基板材料

Silicon Wafers (single side polished, cubic (a = 5.4037))

Type	Orientation	Dimension (diam. x thickness)	Dopant	Prod. No.
N-type	<100>	2 in. × 0.5 mm	No	646687-1EA 646687-5EA
	<100>	3 in. × 0.5 mm	No	647535-1EA 647535-5EA
	<100>	2 in. × 0.5 mm	phosphorus	647780-1EA 647780-5EA
	<100>	3 in. × 0.5 mm	phosphorus	647802-1EA
P-type	<100>	2 in. × 0.5 mm	boron	647675-5EA 647675-1EA
	<100>	3 in. × 0.5 mm	boron	647764-1EA
N-type	<111>	2 in. × 0.5 mm	No	647101-1EA 647101-5EA
	<111>	3 in. × 0.5 mm	No	647543-1EA 647543-5EA
	<111>	2 in. × 0.5 mm	phosphorus	647799-1EA
P-type	<111>	2 in. × 0.3 mm	boron	647705-1EA
	<111>	3 in. × 0.5 mm	boron	647772-5EA

単結晶基板

Name	Composition	Dimensions	Orientation	Prod. No.
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<0001>	634875-1EA 634875-5EA
Gallium antimonide	GaSb	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	<100>	651478-1EA
Gallium arsenide	GaAs	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	<100>	651486-1EA
Gallium phosphide	GaP	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	<111>	651494-1EA
Lanthanum aluminum oxide	LaAlO ₃	10 × 10 × 0.5 mm	<100>	634735-1EA
LSAT	(LaAlO ₃) ₃ (Sr ₂ AlTaO ₆) ₇	10 × 10 × 0.5 mm	<100>	635050-1EA
Magnesium aluminate	MgO·Al ₂ O ₃	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<100>	635073-1EA
	MgO·Al ₂ O ₃	10 × 10 × 0.5 mm	<110>	634840-1EA
	MgO·Al ₂ O ₃	10 × 10 × 0.5 mm	<111>	634832-1EA
Magnesium oxide	MgO	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<100>	634646-1EA
Silicon dioxide	SiO ₂	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<0001>	634867-5EA
Strontium titanate	SrTiO ₃	10 × 10 × 0.5 mm	<111>	638161-1EA
	SrTiO ₃	10 × 10 × 0.5 mm	<100>	634689-1EA
Titanium(IV) oxide, rutile	TiO ₂	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<001>	635057-1EA
	TiO ₂	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<100>	635049-1EA
	TiO ₂	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<110>	635065-1EA

subscribe today

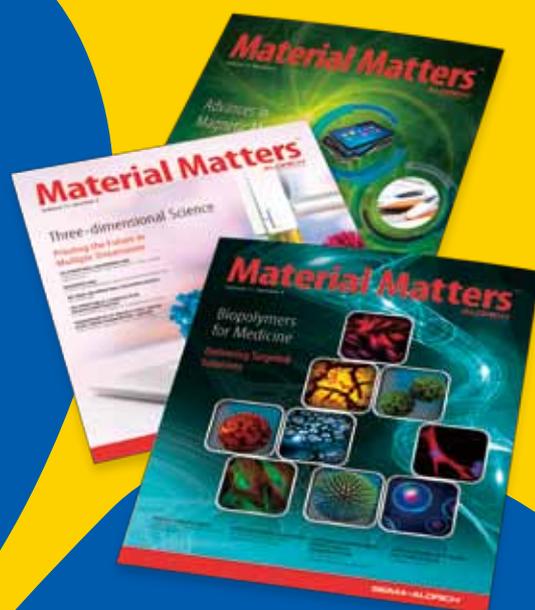
Don't miss another
topically focused technical review.

ご登録いただいた方に、*Material Matters*™を無料で
お送りしています。

- Advances in cutting-edge materials
- Technical reviews on emerging technology from leading scientists
- Peer-recommended materials with application notes
- Product and service recommendations

ニュースレターのダウンロードや定期送付の
お申し込みは下記サイトへ
aldrich.com/mscatalog-jp

MERCK



It's Elemental

Goodfellow Alloys and Pure Elements

高純度金属および合金は、医用生体工学および物理気相成長などの用途において重要な役割を果たします。材料科学研究には、最適な特性、性能、および品質が保証された材料が必要です。

およそ 9,900 種類の純金属と 7,800 種類の合金が、研究用材料・精密材料の国際サプライヤーである Goodfellow Cambridge Ltd. から入手できます。

- ホイル
- ロッド (棒)
- ワイヤ
- チューブ
- ファイバー (繊維)
- バー材 (棒)
- シート
- フォーム (発泡体)
- ハニカム材料
- 球状
- パウダー
- メッシュ

Goodfellow 社製品の検索は
下記サイトへ
[go.SigmaAldrich.com/
itselemental](https://go.SigmaAldrich.com/itselemental)

Representative Materials

Name	Dimensions	Specifications	Prod. No.
Aluminum-Lithium-Copper Alloy	OD 24 mm; ID 22 mm	99% purity	GF55446295
Iron-Nickel Alloy	45 micron powder	99.9% purity	GF59815435
Tantalum, Tube	OD 0.31 mm; ID 0.19 mm	Trace metal purity, 99.9%	GF33615716
Niobium, Insulated Wire	0.125 mm diameter	Insulated wire, polyimide insulation	GF76912308
Ytterbium, Foil	0.80 mm, 60 × 60 mm	99% purity	GF14565865



金ナノロッドの合成:その注意点と対処法



Brantley C. Henson, Justin T. Harris, Kimberly A. Homan*

NanoHybrids Inc.
3913 Todd Ln #310, Austin, TX 78744, USA
*Email: kimberly.homan@nanohybrids.net

はじめに

プラズモンナノ粒子の独特な光学的性質は、バイオテクノロジー¹⁻⁸やエレクトロニクス⁹⁻¹⁶産業のさまざまな用途に合わせて調節することができます。金ナノロッド (図1) はプラズモンナノ粒子の一種であり、近赤外 (NIR: near infrared) 領域の吸収波長が調節可能で、生物学的に不活性であることから、生物医学用途で関心を集めています¹⁷⁻²⁰。金ナノロッドの合成法は、テンプレート法²¹⁻²⁵、電気化学的成長法²⁶⁻²⁸、逆ミセル法²⁹⁻³⁰など多数存在しますが、本稿ではシード媒介コロイド成長法を中心に説明します。金ナノロッドのシード媒介コロイド成長法として様々な方法が多数報告されていますが^{29,31-38}、ここではNikoobakhtやMurphyらが開発した方法^{31,39}を用いています。シード媒介コロイド成長法には上記の方法と比較して多くの利点があり⁴¹、特殊な装置は不要で、スケールアップも容易に行えます (最終的な臨床応用の際に重要となります)⁴³⁻⁴⁴。これら手法は十分に理解されているものの、反応条件のわずかな変化に強く影響されるため、バッチ間でロッドのサイズ、形状、純度、アスペクト比を十分に制御できない場合があります^{19,33,36-37,44-50}。本レビューでは、シード媒介金ナノロッド合成法を概説し、よくある落とし穴とその最善の回避方法について詳しく論じます。

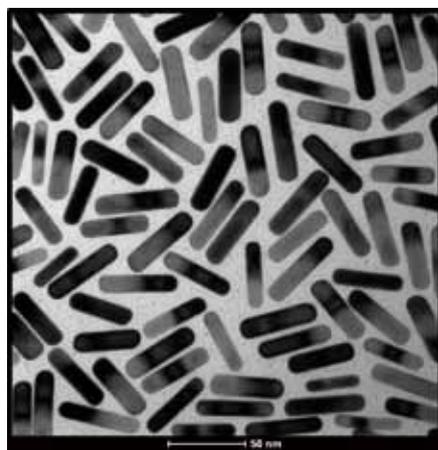


図1. 典型的な金ナノロッドのTEM画像

合成

基本的な合成はNikoobakhtやMurphyの研究に従って行いました^{31,37,39,51-52}。これら文献では反応条件について詳細に報告されています。簡潔に説明すると、臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB: cetyltrimethylammonium bromide)、水、硝酸銀 (AgNO_3)、塩化金酸 (HAuCl_4) からなる成長溶液を調製します。より大きなアスペクト比を得るために複数の界面活性剤を使用した系が必要な場合、通常は塩化ベンジルジメチルアンモニウム (BDAC: benzyl dimethyl ammonium chloride) を追加しますが、オレイン酸ナトリウムなどの他の界面活性剤の使用も報告されています^{46,53}。次に、アスコルビン酸を加えて、 Au^{3+} を Au^{1+} に還元します。金の還元をより進めるためのテンプレートとするため、微小な金ナノ粒子シードを溶液に加えます。このシードは、CTABまたはクエン酸溶液中で水素化ホウ素ナトリウムを使用して HAuCl_4 を急速に還元することで合成されます。シードの添加により、 Au^{1+} がさらに還元されて金属 Au^0 になり、同時に、界面活性剤とAgが金の{110}面に優先的に堆積して成長を阻害することで対称性を破る役割を果たし⁵⁴、{001}面に平行な成長が促進されて異方性を有する金ナノロッドが得られます³¹。

金ナノロッドの合成における6つの注意点

合成前の十分な準備の重要性 (1)

全体の濃度や不純物、核生成サイトのわずかな調節で、粒子のサイズ、形状、純度が著しく変化するため、再現性が問題になります。したがって、再現性良く金ナノロッドの合成を行うには、適切で一貫した準備と実験技術が非常に重要になります。まず、均一な成長のためには、核生成サイトの十分な制御が必要です。ほとんどの金属ナノ粒子の合成に共通する要件として、すべてのガラス器具および攪拌子は、残留金属の除去のために王水で徹底的に洗浄しなければなりません⁵⁵。金属の残留により、成長溶液中で望ましくない核生成が先に起こり、合成の制御が不可能になります。ガラス器具の洗浄を含むすべての合成プロセスにおいて、 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ASTM Type Iの水(一

般にDIUF (deionized ultrafiltrated) 水または「Nanopure™」(水)を使用する必要があります。同様に、実験室は清浄に保ち、ほこりは最小限に抑えなければなりません。

実験室間または研究者間の結果のばらつきを引き起こすもう1つ要因は試薬の調製です。同じ供給元から購入した場合でも、ロット間の不純物のわずかな差がナノロッド合成の最終生成物に影響を与えることがあります。例えば、Korgelらはナノロッド合成に使用するCTABの供給元の影響を報告しています³³。興味深いことに、高品質ナノロッドの作製にCTAB中の微量不純物、特にヨウ素が実際には必要であることが示唆されています⁵⁶。同様に、NanoHybrids社では、塩化金酸の供給元を変更すると、得られるロッドの全体的なサイズや長軸方向の表面プラズモン共鳴(LSPR: longitudinal surface plasmon resonance)に影響が出る場合があることを確認しています。これらの理由から、すべての合成において試薬に関する情報を記録、追跡する必要があります。試薬のロットや供給元を変更するときは常に、試験的な反応をまず行い、その後のサイズや形状の調節のための新しいベースラインを定める必要があります。さらに、試薬の経年変化や保管条件などにも注意が必要です。反応を容易にし、計量誤差を最小限に抑えるため、多くの研究グループでは反応物の保存溶液(原液)を調製しています。Murphyらは最近の研究で³⁸、硝酸銀とアスコルビン酸の溶液は光分解の影響のため、使用直前に調製するのが最善の方法であることを示しています。同様に、CTAB溶液の経年変化も最終生成物に影響を与えることが示されています³⁸。研究室で行う反応の質と規模に応じて、これら影響が問題になる場合もあれば、速度論的制御の向上に利用できる可能性もあります。どのような状況であっても、正確な記録が非常に大切になります。

ロッドの凝集:不安定性(2)

合成の際にもっともよく起こる問題の1つが、ナノ粒子の凝集です。凝集がいつ起こるのかを理解することは、凝集を防ぐ方法を見出すことと同じく重要です。NIRスペクトルに吸収を持つナノロッドの凝集は、紫外可視(UV/Vis)分光法で容易に検出できます。凝集を示す主な兆候は吸収スペクトルの「ショルダー」にあります。**図2A**に代表的な「良い」スペクトルを示します。注目すべきは、LSPRピークと短軸方向の表面プラズモン共鳴(TSPR: transverse surface plasmon resonance)ピークの比(**図2A**のL/T)が大きく、LSPRピークが狭く、対称形である点です。**図2B**は、若干の凝集が起きている場合を示しています。LSPRバンドの対称性が崩れ、右側に金ナノロッドの凝集に起因する歪みが現れています。**図2C**は、2種類の界面活性剤(CTAB + BDAC)を使用した系で作製した粒子のスペクトルです。**図2B**ほど明確ではないものの、LSPRバンドが非対称で、半値全幅(FWHM: full width half maximum)が増加していることから、サイズやアスペクト比の多分散性が高い、もしくは凝集が若干起きているなどの合成上の問題が示唆されます。これら現象は、2種類の界面活性剤を使用した(dual-surfactant)反応に固有の問題ではないため、反応の失敗を示す指標となります。また、**図2C**のTSPRバンド(BDAC Trans Peak)の形にも注目してください。新たに現れている小さなショルダーは、金ナノロッド自体の形状のわずかな差異や、関連する不純物(キューブvs.球状)によるものです。高い対称性を持つ幅の狭いLSPRバンドを示す「良い」dual-surfactant反応の場合であっても、このようなTSPRバンドの変動が予想されます。**図2D**に示した形状の異なる不純物(球とキューブ)を大量に含むナノロッドのスペクトルについては、4つ目の注意点の項で説明します。最後に、凝集が激しい場合は、粒子の沈殿や、**図2E**に示すような赤からダーク

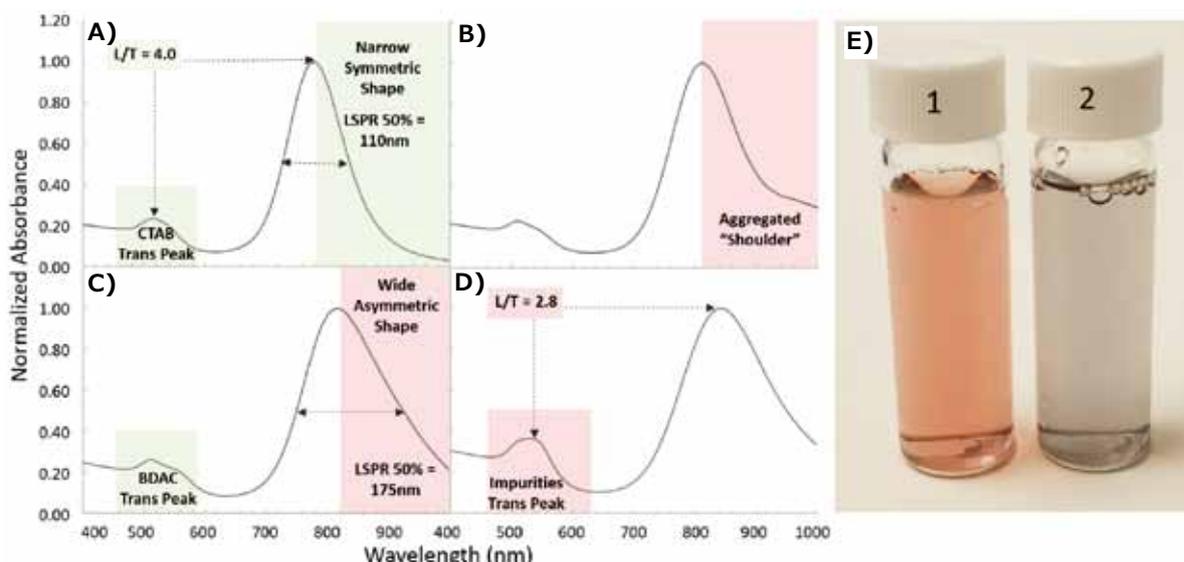


図2.規格化したUV/Visスペクトルを用いたナノロッドの凝集および異なる形状の粒子の確認。**A)**1種類の界面活性剤(CTAB)を用いて合成した金ナノロッドの理想的なスペクトル。LSPR/TSPRのピーク比(L/T)が高く、LSPRピークが狭く対称性を持っています。**B)**凝集を示す「ショルダー」があるスペクトル。**C)**2種類の界面活性剤(CTABおよびBDAC)で合成された粒子のスペクトルが示す短軸方向のピーク形状。LSPRピークは幅が広く非対称で、サイズ分布が広いことを示唆しています。**D)**形状の異なる「不純物」粒子を大量に含むナノロッドのスペクトル。**E)**合成後そのまま(as-synthesized)、1)および凝集した(2)金ナノロッド分散液の写真。

グレーまたは紫色といった色調の変化によって容易に確認できます。

合成が複雑なため、凝集の根本的な原因を簡単に突き止めることができない場合もしばしばあります。新しい試薬に含まれる想定外の不純物、試薬の経年変化、試薬の組み合わせの不適合、不純物の混入、不適切な生成物の精製（後述します）といった要因のすべてが、問題の原因になる可能性があります。これら問題を緩和し、全体的な合成の一貫性を維持するためには、小規模のパイロット試験（20～30 mLの反応）を毎月または年4回、定期的実施することにより試薬の品質を確認し、汚染や劣化の原因を特定することが推奨されます。注意が必要な点として、小規模試験は、ある試験項目の検証や前回の試験結果と比較した再現性の確認のために行われますが、正確には、より規模の大きな反応では吸収ピーク位置が移動することがよくあり、特にLSPRピークが低くなることが予想されます。さらに、実際に得られるピークは容器のサイズ、形状、回転数、加熱効率にも依存します。そのため、一定のLSPR波長を得るためには、ガラス容器や実験手順を新しくするたびに予想されるLSPRピークシフトを確認する必要があります。

アスペクト比の制御不足(3)

金ナノロッドの特性の1つは、アスペクト比（ナノロッドの長さ×幅/直径の比として定義）を変えるだけで、吸収ピークを可視から赤外領域の範囲で調節できる点にあります。標準的なシード媒介成長法において、アスペクト比を変えるには、熱力学的に有利な対称的な成長を妨げ、ある一つの軸に沿った成

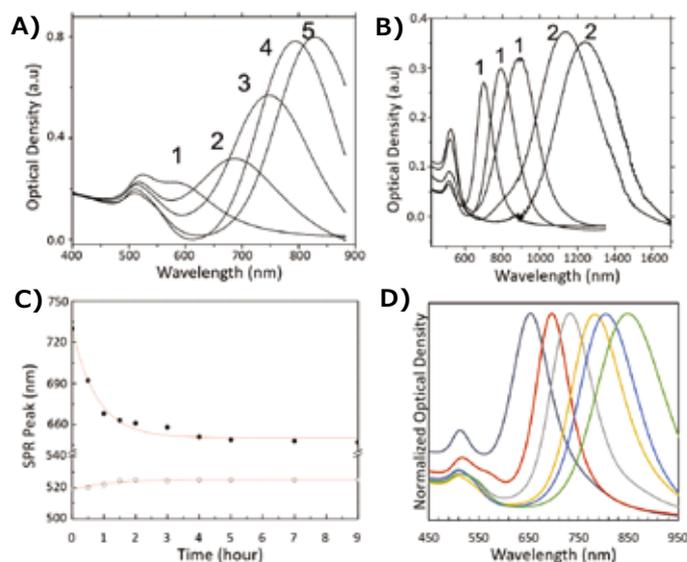


図3.金ナノロッドのアスペクト比の制御。**A)** ナノロッドのアスペクト比および得られる光学的性質に対する合成時の硝酸銀濃度の影響。(1～5) 同一の成長溶液に加える硝酸銀溶液（4 mM、50～300 μ L）を増加させた場合のスペクトル³¹。**B)** 界面活性剤を1種類（1）および2種類（2）を使用した場合の金ナノロッド合成に与える影響³¹。**C)** 金ナノロッド水溶液を加熱した場合のLSPRピーク（黒点）およびTSPRピーク（白点）⁴²。**D)** 前述した合成条件の調節を行って合成した一連のナノロッドのスペクトル。

長が必要です。この目的で、金ナノロッドを伸長させるための信頼性の高い方法が硝酸銀の使用です³¹。図3Aに示すように、硝酸銀濃度を増加させるとアスペクト比および対応するLSPRが増加しますが、この方法が有効なのは約850 nmまでです。アスペクト比を4.5以上またはLSPR波長を850 nm以上にするために、Nikoobakhtは、2種類の界面活性剤を使用する系においてBDACとCTABの比を変えることで、アスペクト比が最大で10のナノロッドが得られることを示しました（図3B）³¹。Murphyらの報告によると、成長溶液を多段階でシード溶液に添加することでアスペクト比を70まで上げることも可能です⁵⁷。PérezとMarzanらは、シード量の増加によりアスペクト比が減少することを示しています⁵⁸。いずれの方法を選択した場合でも、合成系における複数の変数が相互に影響しているため、反応物濃度の厳密な制御が重要になると同時に、広範囲の高品質金ナノロッドを合成することが可能になります（図3D）。誤差を最小限に抑え、一貫した結果を得るためには、典型的な体積測定法（ピペッティングなど）ではなく、溶媒を含めたすべての反応物の質量を正確に測定することが推奨されます。

また、金ナノロッドに関する合成では、ナノロッドのアスペクト比が時間経過とともに減少し、LSPRピークが短波長側にシフトする点を常に考慮する必要があります。このブルーシフトは、鋭いエッジ部分が丸みを帯び、より熱力学的に安定になることによるオストワルド熟成の結果と考えられます⁴²。したがって、粒子を水溶液中で熱処理することでこのオストワルド熟成を人為的に加速し、アスペクト比を下げるすることができます（図3C）。

形状の制御不足(4)

どのようなナノロッドの合成においても、形状の異なる粒子が不純物として混入することは避けられません。しかし、これら不純物を管理し最小限に抑えることは可能です。図2Dは、形状の純度が低いナノロッドのスペクトルを示しています。この反応で生成した不要な球状粒子は510～525 nmに強い吸収を持ち、見かけのTSPRピークが増加することから、LSPR/TSPR比が全体的な形状の純度を示す良い指標になります。この比が3.5以上であれば、形状の純度がおよそ90%である「良品」であることを示します⁵⁹⁻⁶⁰。大量の不純物が観測された場

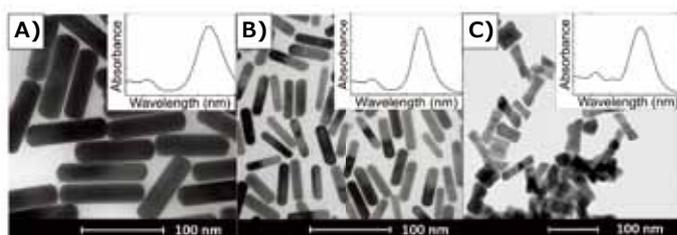


図4.金ナノロッドの吸収スペクトルと形状の異方性との相関を示した金ナノロッドのTEM画像。挿入図は、各形状に対応する典型的なUV/Visスペクトル（波長範囲：400～1,000 nm）。**A)** CTABとBDACの界面活性剤を使用して合成された金ナノロッド。**B)** CTABのみを使用して合成された金ナノロッド。**C)** ドッグボーン型またはダンベル型のナノ粒子⁴⁰。

合、たとえば、調製後時間の経った反応試薬の利用、使用したAgNO₃量が不十分、反応温度がかなり高い、使用したBDAC/CTABの比率が非常に高い、などの問題が考えられます。なお、次の項で説明するように、合成後の精製で望ましくない形状の粒子を分離することができます。同じように、合成時に複数のタイプの円筒状ナノロッドが生成する場合があります。BDACとCTABの界面活性剤を使用した反応(図4A)では、標準的なCTABを使用した反応(図4B)よりも鋭い角を持つロッドが得られ、「レンガのような」構造に近づきます。スペクトル上では、通常のTSPRピークに加えて若干長波長側にシフトした小さなピークが観測されます(図2A vs 2C)。「ドッグボーン(Dog bone)」型または「ダンベル」型構造も、ナノロッドのスペクトルに大きな影響を与えます(図4C)。これら構造は、アスコルビン酸の二次的な添加で出現し、pHに依存することが複数のグループによって報告されています^{32,50-51}。我々は、過剰量のアスコルビン酸を一度に加えることで、これらと同じ構造が得られることを報告しています。熱処理によって鋭い角や「ドッグボーン」のような構造を「和らげる(soften)」ことが可能で、その結果、付加的なスペクトルの強度が抑えられ、LSPRピークは全体的にブルーシフトします。

不十分な精製(5)

合成後、保管するために必ず精製が必要であり、余剰反応物の除去と全体的なCTAB濃度の低減を行います。元の反応物を48時間以上静置しておく、ナノロッドは凝集する傾向があります。そのため、通常は遠心分離によるペレット化によって精製を行うため、主に遠心分離後の凝集に注意が必要です。様々なサイズの粒子を溶液から適切に分離するには、異なる回転速度が要求されるため、各ナノロッドに合わせて最適化する必要があります。遠心分離の回転速度が必要以上に速い場合や処理時間が長いと粒子が凝集する場合があります、一方で遠心分離が不十分な場合は回収量が少なくなります。この問題は、可視域より長波長側にも吸収があるようなアスペクト比の大きいナノロッドで特に顕著になります。直観には反しますが、アスペクト

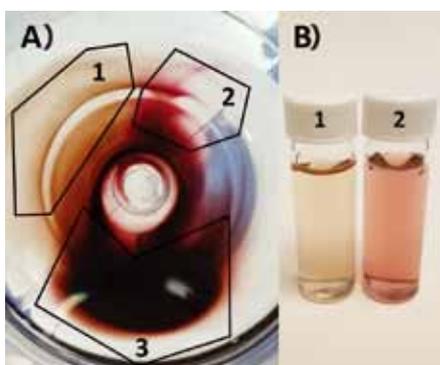


図5.A) 金ナノ粒子のペレットを含む遠心管を上から見た画像。粒子のサイズと形状に従って部分的に分離しています。1) ナノロッド形状の純度が非常に高い部分。2) 主にナノスフェアの部分。3) 両方の形状が混ざっている部分。B) A) のペレットから得られた (1) 高純度金ナノロッドおよび (2) 主に球状粒子の分散液の写真。

比が大きいロッドは溶液中でより安定であるため、沈殿させるにはより速い回転速度が必要になります。したがって、上澄みを廃棄する前にそのUV/Visスペクトルを確認することが推奨されます。また、CTABを過剰に除去するとナノロッドが不安定になるため、溶液中の最終的なCTAB濃度にも注意が必要です。通常は、すべての精製段階を通して界面活性剤濃度を10 mM以上に維持することを推奨しています。最終的な保管には、CTAB濃度が1 mMになるまで問題なく溶液を希釈できます。また、図5に示すように、形状の異なる不純物を大量に含む試料のさらなる分離、精製にも遠心分離を用いることができます。粒子の大部分は混ざったままペレット化されますが(図5A-3)、チューブの縁には、球状もしくはロッド状粒子を示す異なる色の部分(図5A-1, 2)があることがわかります。このように、高効率ではないものの、遠心分離を用いた高純度化が可能であり、すでに報告もされています⁶¹。他のグループによっても水系多相システムを利用した方法(aqueous multiphase centrifugal separation)⁶²やフロキュレーション(flocculation)法⁶³が研究されており、ある程度の成功を得ています。

不十分な特性評価(6)

ナノロッドの特性を適切に評価するためには、複数の相補的な方法を用いて品質を評価することが重要です。最も一般的な特性評価法として、UV/Vis分光法、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、動的光散乱(DLS: dynamic light scattering)法、ゼータ電位測定法が用いられています。前述のとおり、ナノ粒子集合体のアスペクト比、形状の純度、ロッドの質を測定するにはUV/Vis分光法が最も有用です。ただし、UV/Vis分光法では実際の大きさに関する情報はほとんど得られません。粒子寸法の確認にはTEMやSEMを用いるのが最も確実な方法ですが、十分な数の画像を複数の倍率で撮影しなかった場合、粒子の真の平均寸法に対して意図せずにバイアスがかかりやすくなります。図6は、観測するTEMグリッドの区画によって、多くのナノロッドの品質がどのように異なるかを示した例です⁴⁷。図6Cは、グリッド上で粒子が乾燥する際に「自己選別(self-sort)」する傾向があることを示しています。球や立方体などの不純物が集まった部分とロッドの区画が分離することで、形状の純度が高い合成という誤った印象を与えることになります。

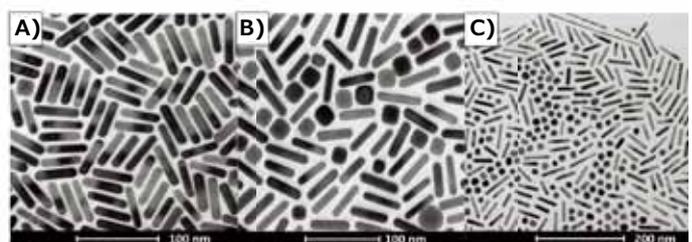


図6. 観測箇所の違いによるバイアスを示す金ナノロッドのTEM画像。A) 高純度ロッドの合成を示すTEMグリッドの区画。B) 試料中に多数の不純物があることを示す(A)と同じグリッドの異なる区画。C) TEMグリッド上で乾燥する際に形状の異なる粒子が分離することを示したTEM画像。

動的光散乱 (DLS) 法のような球状ナノ粒子の特性評価に通常用いられる方法は、異方性形状を持つナノロッドの検出やサイズを測定するためのアルゴリズムに基づいていません。しかし、ゼータ電位の測定はCTABで安定化したナノロッドの安定性を示す良い指標となります。通常、安定したas-synthesized金ナノロッドは精製後に $> +30$ mVのゼータ電位を示します。この値が低いと粒子が不安定であり、時間経過とともに凝集する可能性が高いことを示しています。他にも、ポリエチレングリコール (PEG) のような中性化合物との配位子交換により、金ナノロッドを立体的に安定化させる方法があります。これはCTABを除去して粒子の毒性を低減するためにしばしば用いられる方法で、ゼータ電位は ± 5 mVの値をとるようになります。

結論

シード媒介コロイド成長法による金ナノロッドの合成では、アスペクト比および対応するLSPR光学ピークの広範囲な調節が可能であり、また合成のスケールアップも容易に行うこともできます。ただし、調節可能であることと引き換えに、合成における複数の段階で多くの変数を厳密に制御する必要があります。変数が広範に及ぶため、反応の再現性や一貫性を得るのが難しく、大規模な*in vivo*の研究を目指す場合に障害となる可能性があります。こうした課題のため、小規模な製造を継続するには費用がかかることから⁶⁴、多くの研究者がナノロッドを自身で合成するよりも購入することを選択するようになってきました。現在では、十分に品質管理され、特性評価が標準化されたナノロッドを多くの企業が製品化しています。

References

- Lee, K. S.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (43), 20331-8.
- Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1578-86.
- Loo, C. H.; Lee, M.-H.; Hirsch, L. R.; West, J. L.; Halas, N. J.; Drezek, R. A. *Proc. SPIE* **2004**, *5327*, 1-4.
- Huang, X.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.* **2007**, *7* (6), 1591-1597.
- El-Sayed, I. H.; Huang, X.; El-Sayed, M. A. *Cancer Lett.* **2006**, *239* (1), 129-135.
- Aslan, K.; Leonenko, Z.; Lakowicz, J. R.; Geddes, C. D. *J. Fluoresc.* **2005**, *15* (5), 643-654.
- Aslan, K.; Lakowicz, J. R.; Geddes, C. D. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, *9* (5), 538-544.
- Travis, K.; Aaron, J.; Harrison, N.; Sokolov, K. *Plasmonics in Biology and Medicine V*, VoDinh, T.; Lakowicz, J. R., Eds. **2008**; Vol. 6869, pp H8690-H8690.
- Mubeen, S.; Lee, J.; Lee, W. R.; Singh, N.; Stucky, G. D.; Moskovits, M. *ACS Nano* **2014**, *8* (6), 6066.
- Moran, C. E.; Steele, J. M.; Halas, N. J. *Nano Lett.* **2004**, *4* (8), 1497-1500.
- Maier, S. A.; Brongersma, M. L.; Kik, P. G.; Meltzer, S.; Requicha, A. A. G.; Atwater, H. A. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (19), 1501-1505.
- Jackson, J. B.; Halas, N. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101* (52), 17930-17935.
- Gryczynski, I.; Malicka, J. B.; Gryczynski, Z.; Nowaczyk, K.; Lakowicz, J. R. *Proc. SPIE* **2004**, *5327*, 37-44.
- Cole, J. R.; Halas, N. J. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (15).
- Charmay, C.; Lee, A.; Man, S. Q.; Moran, C. E.; Radloff, C.; Bradley, R. K.; Halas, N. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (30), 7327-7333.
- Xu, X.; Du, Q.; Peng, B.; Xiong, Q.; Hong, L.; Demir, H. V.; Wong, T. K. S.; Ko Kyaw, A. K.; Sun, X. W. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (11), 113306.
- Mackey, M. A.; Ali, M. R. K.; Austin, L. A.; Near, R. D.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (5), 1319-1326.
- Dickerson, E. B.; Dreaden, E. C.; Huang, X. H.; El-Sayed, I. H.; Chu, H. H.; Pushpanketh, S.; McDonald, J. F.; El-Sayed, M. A. *Cancer Lett.* **2008**, *269*, 57.
- Zhang, L.; Xia, K.; Lu, Z.; Li, G.; Chen, J.; Deng, Y.; Li, S.; Zhou, F.; He, N. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (5), 1794.
- Jia, H.; Fang, C.; Zhu, X. M.; Ruan, Q.; Wang, Y. X. J.; Wang, J. *Langmuir* **2015**, *31* (26), 7418.
- Pan, S. L.; Chen, M.; Li, H. L. *Colloids Surf., A* **2001**, *180* (1-2), 55.
- Sun, Y.; Xia, Y. *Science* **2002**, *298* (5601), 2176-2179.
- Mock, J. J.; Oldenburg, S. J.; Smith, D. R.; Schultz, D. A.; Schultz, S. *Nano Lett.* **2002**, *2* (5), 465-469.
- Loweth, C. J.; Caldwell, W. B.; Peng, X.; Alivisatos, A. P.; Schultz, P. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (12), 1808-1812.
- Li, Z.; Chung, S.-W.; Nam, J.-M.; Ginger, D. S.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (20), 2306-2309.
- Yu, Y. Y.; Chang, S. S.; Lee, C. L.; Wang, C. R. C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (34), 6661.
- Ghoreishi, S. M.; Behpour, M.; Khoobi, A. *Anal. Methods* **2012**, *4*, 2475.
- Huang, S.; Ma, H.; Zhang, X.; Yong, F.; Feng, X.; Pan, W.; Wang, X.; Wang, Y.; Chen, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (42), 19823-19830.
- Alekseeva, A. V.; Bogatyrev, V. A.; Khlebtsov, B. N.; Mel'nikov, A. G.; Dykman, L. A.; Khlebtsov, N. G. *Colloid J.* **2006**, *68* (6), 661-678.
- Zhu, J.; Yong, K. T.; Roy, I.; Hu, R.; Ding, H.; Zhao, L. L.; Swihart, M. T.; He, G. S.; Cui, Y. P.; Prasad, P. N. *Nanotechnology* **2010**, *21* (28).
- Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (10), 1957-1962.
- Chungang, W.; Tingting, W.; Zhanfang, M.; Zhongmin, S. *Nanotechnology* **2005**, *16* (11), 2555.
- Smith, D. K.; Korgel, B. A. *Langmuir* **2008**, *24* (3), 644-649.
- Ye, X.; Zheng, C.; Chen, J.; Gao, Y.; Murray, C. B. *Nano Lett.* **2013**, *13* (2), 765.
- Ye, X.; Gao, Y.; Chen, J.; Reifsnnyder, D. C.; Zheng, C.; Murray, C. B. *Nano Lett.* **2013**, *13* (5), 2163.
- Koepl, S.; Ghielmetti, N.; Caseri, W.; Spolenak, R. *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15* (3), 1471.
- Johnson, C. J.; Murphy, C. J.; Dujardin, E.; Davis, S. A.; Mann, S. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (6), 1765.
- Burrows, N. D.; Harvey, S.; Idesis, F. A.; Murphy, C. J. *Langmuir* **2016**.
- Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (29), 13857-70.
- Alex, S. A.; Satija, J.; Khan, M. A.; Bhalerao, G. M.; Chakravarty, S.; Kasilingam, B.; Sivakumar, A.; Chandrasekaran, N.; Mukherjee, A. *Anal. Methods* **2015**, *7* (13), 5583-5592.
- Murphy, C. J.; Thompson, L. B.; Chernak, D. J.; Yang, J. A.; Sivapalan, S. T.; Boulos, S. P.; Huang, J.; Alkilany, A. M.; Sisco, P. N. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16* (2), 128.
- Zou, R.; Zhang, Q.; Zhao, Q.; Peng, F.; Wang, H.; Yu, H.; Yang, J. *Colloids Surf., A* **2010**, *372*, 5.
- Jana, N. R. *Small* **2005**, *1* (8-9), 875.
- Vigderman, L.; Zubarev, E. R. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1450.
- Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249* (17-18), 1870-1901.
- Ye, X.; Jin, L.; Caglayan, H.; Chen, J.; Xing, G.; Zheng, C.; Doan-Nguyen, V.; Kang, Y.; Engheta, N.; Kagan, C. R.; Murray, C. B. *ACS Nano* **2012**, *6* (3), 2804.
- Scarabelli, L.; Sánchez-Iglesias, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (21), 4270.
- Scarabelli, L.; Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (21), 4232.
- Jana, N. R.; Gearheart, L. A.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (19), 4065.
- Ratto, F.; Matteini, P.; Rossi, F.; Pini, R. *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12* (6), 2029-2036.
- Gou, L.; Murphy, C. J. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (14), 3668-3672.
- Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065-4067.
- Lohse, S. E.; Murphy, C. J. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1250.
- Wang, H.; Wu, Y.; Lassiter, B.; Nehl, C. L.; Hafner, J. H.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103* (29), 10856-10860.
- Low, A.; Bansal, V. *Biomed. Imag. Interv. J.* **2010**, *6* (1), e9.
- Meena, S. K.; Celiksoy, S.; Schafer, P.; Henkel, A.; Sonnichsen, C.; Sulpizi, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (19), 13246-13254.
- Chen, H. M.; Peng, H.-C.; Liu, R.-S.; Asakura, K.; Lee, C.-L.; Lee, J.-F.; Hu, S.-F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (42), 19553-19555.
- Pérez-Juste, J.; Correa-Duarte, M. A.; Liz-Marzán, L. M. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226* (1-3), 137-143.
- Link, S.; Mohamed, M. B.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (16), 3073.
- Huang, X.; Neretina, S.; El-Sayed, M. A. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (48), 4880-4910.
- Sharma, V.; Park, K.; Srinivasarao, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106* (13), 4981-4985.
- Akbulut, O.; Mace, C. R.; Martinez, R. V.; Kumar, A. A.; Nie, Z.; Patton, M. R.; Whitesides, G. M. *Nano Lett.* **2012**, *12* (8), 4060-4064.
- Park, K.; Koerner, H.; Vaia, R. A. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1433-1439.
- NanoHybrids Make or Buy Gold Nanoparticles: A Quick Economic Analysis.* <https://nanohybrids.net/pages/make-or-buy-gold-nanoparticles-a-quick-economic-analysis> (accessed February 8, 2017).

金ナノ粒子

180品目を超える金ナノ粒子の最新リストは、aldrich.com/nano-jpをご覧ください。

- ・金ナノ粒子分散液
- ・シリカ被覆金ナノ粒子
- ・金ナノロッド
- ・金ナノアーチン
- ・金ナノワイヤ
- ・マイクロゴールド
- ・官能基化金ナノ粒子

ナノ材料合成用材料

無機塩類製品の最新リストは、aldrich.com/metalsaltsをご覧ください。

Gold

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Gold(III) bromide	AuBr ₃	99.9% trace metals basis	powder	398470-1G 398470-5G
Gold(I) chloride	AuCl	99.9% trace metals basis	powder	481130-1G 481130-5G
Gold(III) chloride	AuCl ₃	≥99.99% trace metals basis	solid	379948-250MG 379948-1G
		99%	powder	334049-500MG 334049-5G
Gold(III) chloride trihydrate	HAuCl ₄ · 3H ₂ O	≥99.9% trace metals basis	crystals and lumps	520918-1G 520918-5G 520918-25G
Gold(III) chloride hydrate	HAuCl ₄ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	254169-500MG 254169-5G
		~52% Au basis	-	50780-250MG 50780-1G 50780-5G
		~50% Au basis	powder or crystals	50790-250MG 50790-1G 50790-5G
Gold(III) chloride solution	HAuCl ₄	99.99% trace metals basis	liquid	484385-10G 484385-50G
Gold(III) hydroxide	Au(OH) ₃	-	powder	398462-1G 398462-5G
Gold(I) iodide	AuI	99.9% trace metals basis	solid	398411-1G

Silver

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Silver carbonate	Ag ₂ CO ₃	99.999% trace metals basis	powder	438448-1G 438448-10G
		99%	powder and chunks	179647-5G 179647-25G 179647-100G
Silver chloride	AgCl	99.999% trace metals basis	powder and chunks	204382-1G 204382-5G 204382-25G
		99.998% trace metals basis	beads	449571-1G 449571-5G
Silver chromate	Ag ₂ CrO ₄	98%	powder	227897-10G 227897-50G
Silver citrate hydrate	Ag ₂ O · C ₆ H ₅ CO ₂ (OH)(CO ₂ Ag) CH ₂ CO ₂ Ag · xH ₂ O	-	powder	361259-10G
Silver cyanate	AgOCN	99%	powder and chunks	244694-10G 244694-50G
Silver(I) fluoride	AgF	≥99.9% trace metals basis	powder	226858-1G 226858-5G 226858-25G
		99%	powder	226866-5G 226866-25G
Silver(II) fluoride	AgF ₂	≥98%	powder	200921-10G
Silver hexafluoroantimonate(V)	AgSbF ₆	98%	powder	227730-1G 227730-5G 227730-25G
Silver hexafluorophosphate	AgPF ₆	99.99% trace metals basis	powder	450219-1G 450219-5G
Silver nitrate	AgNO ₃	99.9999% trace metals basis	crystalline	204390-1G 204390-10G 204390-50G 204390-250G
Silver nitrite	AgNO ₂	99.98% trace metals basis	powder	545015-5G 545015-25G
Silver perchlorate	AgClO ₄	97%	solid	674583-5G 674583-25G

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Silver perchlorate hydrate	AgClO ₄ · xH ₂ O	99%	crystalline	226548-5G 226548-25G
Silver(I) perrhenate	AgReO ₄	99.99% trace metals basis	powder	574198-1G
Silver phosphate	Ag ₃ PO ₄	98%	powder	337382-25G
Silver(I) sulfadiazine	C ₁₀ H ₉ AgN ₄ O ₂ S	98%	powder	481181-5G 481181-25G
Silver sulfate	Ag ₂ SO ₄	99.999% trace metals basis	powder or crystals	204412-10G 204412-50G
Silver tetrafluoroborate	AgBF ₄	≥99.99% trace metals basis	powder	483052-5G 483052-25G
Silver <i>p</i> -toluenesulfonate	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ Ag	≥99%	powder	176427-10G 176427-25G

Cobalt

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Cobalt(II) bromide	CoBr ₂	99.99% trace metals basis	beads	427136-1G 427136-5G
		99%	powder	334022-50G 334022-250G
Cobalt(II) chloride hydrate	CoCl ₂ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	powder and chunks	203084-10G
Cobalt(III) fluoride	CoF ₃	-	powder	236136-5G 236136-25G
Cobalt(II) hydroxide	Co(OH) ₂	95%	powder	342440-250G
Cobalt(II) iodide	CoI ₂	99.999% trace metals basis	powder	499129-1G
Cobalt(II) nitrate hexahydrate	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	203106-10G 203106-50G
Cobalt(II) perchlorate hexahydrate	Co(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	-	crystals and lumps	401404-25G
Cobalt(II) tetrafluoroborate hexahydrate	Co(BF ₄) ₂ · 6H ₂ O	99%	crystalline	399957-25G
Cobalt(II) thiocyanate	Co(SCN) ₂	99.9% trace metals basis	powder	497274-5G 497274-25G
		96%	powder	216135-5G 216135-25G 216135-125G
Hexaamminecobalt(III) chloride	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	99%	powder	481521-25G 481521-100G
Pentaamminechlorocobalt(III) chloride	[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	98%	powder	298301-10G

Iridium

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Hydrogen hexachloroiridate(IV) hydrate	H ₂ Cl ₆ Ir · xH ₂ O	99.98% trace metals basis	solid	455962-1G
		-	powder	208973-1G 208973-5G
Iridium(III) bromide hydrate	IrBr ₃ · xH ₂ O	-	crystalline	442119-1G
Iridium(III) chloride	IrCl ₃	99.8% trace metals basis	powder or crystals	520721-1G
		-	crystalline	336807-500MG 336807-2G
Iridium(III) chloride hydrate	IrCl ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	203491-1G
Iridium(IV) chloride hydrate	IrCl ₄ · xH ₂ O	≥99.9% trace metals basis	crystalline	516996-1G
		-	crystalline	334480-500MG
Pentaamminechloroiridium(III) chloride	[Ir(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	99.95% trace metals basis	powder	529281-1G
Tetrairidium dodecacarbonyl	Ir ₄ (CO) ₁₂	98%	powder	299391-500MG

Iron

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Iron(II) bromide	FeBr ₂	99.999% trace metals basis	beads	434000-1G
Iron(III) bromide	FeBr ₃	98%	powder	217883-10G 217883-50G
Iron(II) chloride	FeCl ₂	99.99% trace metals basis	beads	450936-5G 450936-25G
		99.9% trace metals basis	beads	450944-10G 450944-50G
Iron(II) chloride tetrahydrate	FeCl ₂ · 4H ₂ O	99.99% trace metals basis	crystals and lumps	380024-5G 380024-25G
Iron(III) chloride	FeCl ₃	≥99.99% trace metals basis	powder	451649-1G 451649-5G
		≥99.9% trace metals basis	powder or crystals	701122-1G 701122-5G 701122-25G

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Iron(III) citrate	$C_6H_5O_7Fe$	-	powder	F6129-250G
Iron(II) fluoride	FeF_2	98%	powder	399841-10G
Iron(III) fluoride	FeF_3	-	powder	288659-10G
Iron(II) iodide	FeI_2	≥99.99% trace metals basis	beads	400858-1G 400858-10G
Iron(III) nitrate nonahydrate	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	≥99.999% trace metals basis	solid	529303-25G
Iron(II) oxalate dihydrate	$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$	99%	powder	307726-25G 307726-500G
Iron(III) oxalate hexahydrate	$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	-	powder and chunks	381446-5G 381446-25G
Iron(II) perchlorate hydrate	$Fe(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$	98%	crystalline	334081-5G 334081-100G
Iron(III) pyrophosphate	$Fe_4(P_2O_7)_3$	-	soluble crystals	P6526-100G P6526-500G
Iron(II) sulfate hydrate	$FeSO_4 \cdot xH_2O$	99.999% trace metals basis	solid	450278-5G 450278-25G

Nickel

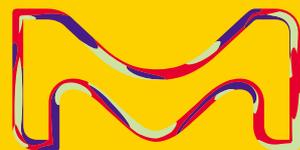
Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Nickel(II) acetate tetrahydrate	$Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$	≥99.0%, KT	powder or crystals	72225-250G 72225-1KG
Nickel(II) bromide	$NiBr_2$	≥99.9% trace metals basis	powder	561142-2G 561142-10G
		98%	solid	217891-10G 217891-50G
Nickel(II) bromide hydrate	$NiBr_2 \cdot xH_2O$	98%	solid	233730-25G
Nickel(II) bromide ethylene glycol dimethyl ether complex	$NiBr_2 \cdot CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	97%	powder	406341-1G 406341-5G
Nickel(II) bromide 2-methoxyethyl ether complex	$NiBr_2 \cdot O(CH_2CH_2OCH_3)_2$	-	powder	459674-5G
Nickel carbonate, basic hydrate	$NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$	99.9% trace metals basis	powder	544183-250G-A 544183-1KG-A
Nickel(II) carbonate hydroxide tetrahydrate	$2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$	-	powder	339776-100G 339776-500G
Nickel(II) chloride	$NiCl_2$	99.99% trace metals basis	powder	451193-5G 451193-25G
		98%	powder	339350-50G 339350-250G
Nickel(II) chloride hexahydrate	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	203866-5G 203866-25G
		99.9% trace metals basis	solid	654507-5G 654507-25G 654507-100G
Nickel(II) chloride hydrate	$NiCl_2 \cdot xH_2O$	99.95% trace metals basis	solid	364304-100G 364304-500G
Nickel(II) hydroxide	$Ni(OH)_2$	-	powder	283622-250G 283622-1KG
Nickel(II) iodide	NiI_2	99.99% trace metals basis	powder	466301-1G
Nickel(II) nitrate hexahydrate	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99.999% trace metals basis	solid	203874-20G 203874-100G 203874-500G
Nickel(II) sulfamate tetrahydrate	$Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$	98%	solid	262277-500G
Nickel(II) sulfate	$NiSO_4$	99.99% trace metals basis	solid	656895-10G 656895-50G
Nickel(II) sulfate heptahydrate	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	203890-10G 203890-50G

Platinum

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
<i>cis</i> -Diamminetetrachloroplatinum(IV)	$Pt(NH_3)_2Cl_4$	99.9% trace metals basis	powder	574759-1G
<i>trans</i> -Diamminetetrachloroplatinum(IV)	$Pt(NH_3)_2Cl_4$	≥99.9% trace metals basis	powder	574740-1G
Hydrogen hexabromoplatinate(IV) hydrate	$H_2PtBr_6 \cdot xH_2O$	99.9% trace metals basis	powder and chunks	398357-2G
Hydrogen hexahydroxyplatinate(IV)	$H_2Pt(OH)_6$	99.9% trace metals basis	powder and chunks	334472-500MG 334472-2.5G
Platinum(II) bromide	$PtBr_2$	98%	powder	206121-1G
Platinum(II) chloride	$PtCl_2$	99.99% trace metals basis	powder	482315-1G
		≥99.9% trace metals basis	powder	520632-1G 520632-5G
Platinum(IV) chloride	$PtCl_4$	≥99.99% trace metals basis	powder and chunks	379840-250MG 379840-1G
		≥99.9% trace metals basis	powder	520640-1G 520640-5G
Platinum(II) cyanide	$Pt(CN)_2$	99.99% trace metals basis	solid	442097-500MG
Platinum(II) iodide	PtI_2	98%	powder	206059-1G

Sigma-Aldrich

MATERIALS FOR INNOVATION



BIOMEDICAL

薬物送達・組織工学用材料、PEG、生分解性ポリマー、機能性ナノ材料、ブロック共重合体、デンドリマー、ナノクレイ

ELECTRONICS

ナノワイヤ、プリントドエレクトロニクス用インク、OPV・OFET・OLED 用材料、グラフェン、カーボンナノチューブ、ナノ粒子、PVD・CVD 用前駆体材料

ENERGY

リチウムイオン電池・燃料電池用材料、ペロブスカイト太陽電池材料、水素貯蔵材料、金属有機構造体(MOF)、蛍光材料、熱電材料、ナノ材料、量子ドット、高純度無機塩類

製品の詳細はこちらから www.aldrich.com/ms-jp

本紙記載の製品は試験・研究用です。ヒト、動物への治療、もしくは診断目的として使用しないようご注意ください。本紙記載の製品構成は諸般の事情により予告なく変更となる場合がありますのでご了承ください。記載価格に消費税は含まれておりません。本文中のすべてのブランド名または製品名は特記なき場合、Sigma-Aldrich Co. LLC の登録商標もしくは商標です。CANdot is a registered trademark of Centrum für Angewandte Nanotechnologie (CAN) GmbH 本紙記載の内容は 2017 年 12 月時点の情報です。©2017 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved.

シグマ アルドリッチ ジャパン

〒153-8927 東京都目黒区下目黒 1-8-1 アルコタワー 5F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサービスへ

TEL : 03-6756-8245 FAX : 03-6756-8302

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 : 03-6756-8275 FAX : 03-6756-8301

E-mail : sialjpcs@sial.com

www.sigma-aldrich.com/japan

シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社はメルクのグループ会社です。

お問い合わせは下記代理店へ

CAM049-1712-5K-E

Sigma-Aldrich