

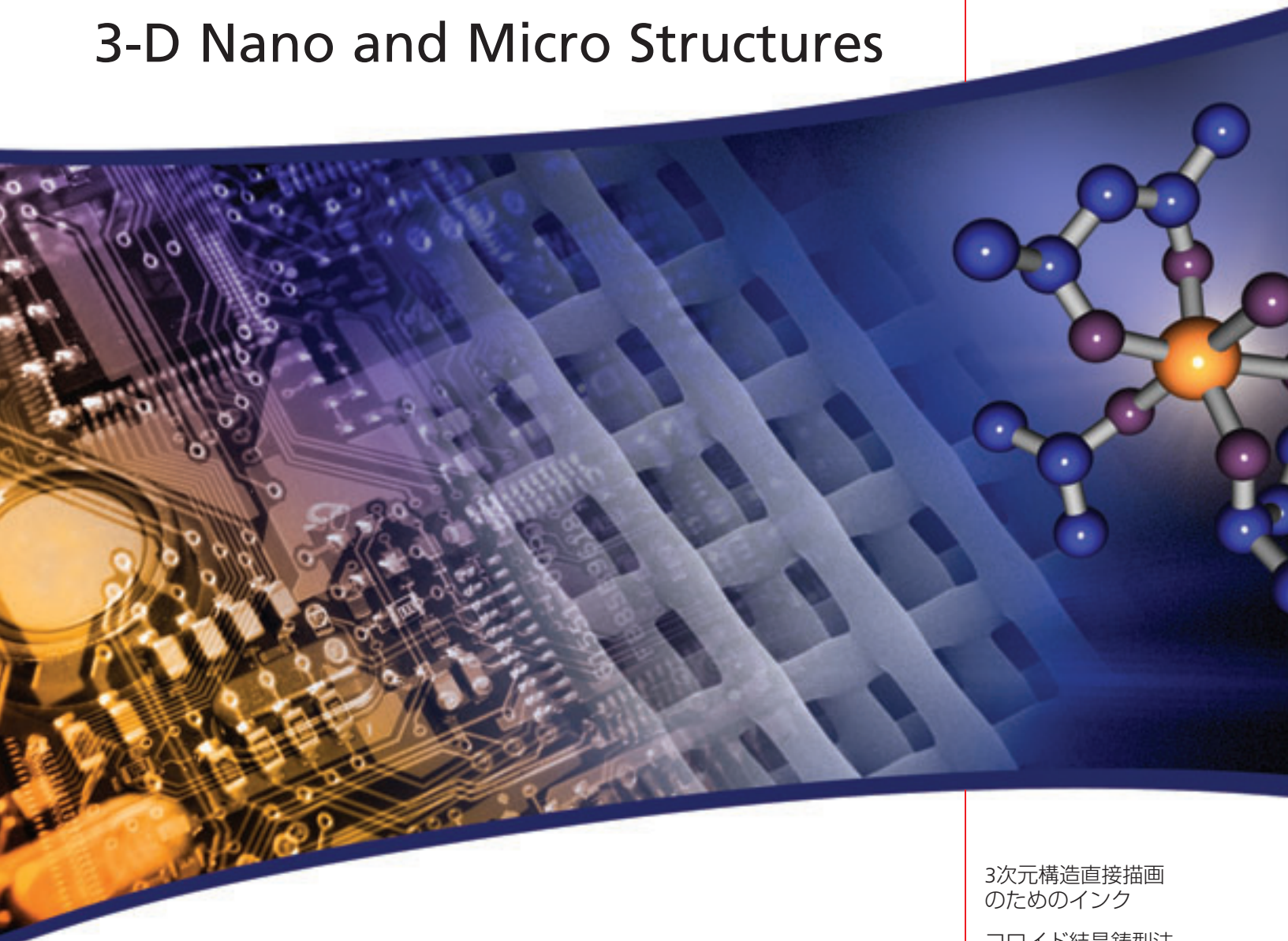
Material Matters™

Vol. 3, No. 1



3次元ナノおよびマイクロ構造

3-D Nano and Micro Structures



*Small Structures Inspiring
Big Technologies*

3次元構造直接描画
のためのインク

コロイド結晶鑄型法

エレクトロスピニング法

量子ドット：
ナノスケール合成と
ミクロンスケール用途

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

2008年最初の *Material Matters*™ へようこそ。本号では3次元 (3D) のマイクロ構造およびナノ構造を特集しています。マイクロスケールやナノスケールの秩序構造をもつ材料を作り出す新手法は、科学や工学の多くの分野における科学的・技術的進歩を牽引しています。例えば、3次元パターンを有する金属酸化物は、現行品よりも小さくてエネルギー効率の高いマイクロ燃料電池や高容量バッテリーの構築を可能とするでしょう。秩序構造を持ち表面積の極めて大きな多孔性材料は、効率の高い触媒やセンサーの候補として優れています。半導体材料の周期パターニングに関する新技術は次世代エレクトロニクスの土台となる一方、量子ドット (QD) として知られる独特のナノスケール半導体構造は際立った光学特性をもつため、光エレクトロニクスやイメージングといった用途に適します。さらに、医療用生体工学のエンジニアは各種条件に最適化したナノ繊維や周期的ポリマー構造を利用して、組織工学用の足場 (スキャフォールド)、ドラッグデリバリーデバイス、マイクロ流体回路を開発しています。

関連する材料のタイプや構造が多岐にわたるため、3次元マイクロ・ナノ構造を作るには新しいアプローチが必要となります。本号では、Jennifer Lewis教授 (米イリノイ大学アーバナシャンペーン校) が3次元周期構造アレイの直接描画プリンティング法について詳述します。この作業はインクの配合が適切かどうかによって左右されますが、そうしたインクの多くは弊社のナノ粒子や高分子電解質を用いて調製可能です。ミネソタ大学の研究者らは、3次元秩序材料のコロイド鋳型法について記述します。この記事には、コロイド鋳型作製のためのゾル-ゲル前駆体リストとアプリケーションノートが付属しています。Jingwei Xie博士とYounan Xia教授 (米ワシントン大学セントルイス校) はエレクトロスピニング法について解説します。これはナノスケールのポリマー繊維やセラミック繊維を精密に紡糸する汎用技術です。この記事にはエレクトロスピニング法でナノ繊維化できるポリマー製品リストが付属しています。最後の記事では、Nanoco Technologies社 (英マンチェスター市) の研究者らが、コロイド状態量子ドットの再現性の高い大量合成法について詳述します。これらの高品質の量子ドットナノ構造物は、Nanoco社とシグマ アルドリッチの提携を通じて提供が可能になりました。新たな構造材料や用途に向けた研究にご利用頂けます。

本号で紹介する記事や弊社製品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

表紙について

光学的バンドギャップ (PBG) 材料は、3次元ナノ構造の興味深い用途の1つです。周期構造をもつPBGは、周期構造をもつ半導体結晶が電子の場合と同じような方法で、フォトンの動きを制御するように設計されており、特定の波長や特定の向きの光だけを伝搬します。PBGの用途の候補としては、全方位鏡や低損失導波路など、将来の光集積回路を構成するビルディングブロックなどが挙げられます。PBGは誘電体や金属-誘電体のナノ構造でできており、二酸化チタンの格子構造が本号の表紙に示されています。この格子は、Jennifer Lewis教授が開発した直接描画法 (p. 4の記事を参照) により、シグマ アルドリッチ製チタンジイソプロポキシドビス (アセチルアセトナート) 前駆体 (表紙右側に掲載した分子) を用いて作られました。

Material Matters™ Vol. 3 No. 1

目次

3次元ナノおよびマイクロ構造

はじめに	2
表紙について	2
"Your Material Matter."	3
3次元周期構造の直接描画法のための新規インク	4
形状から機能へ: コロイド結晶鋳型法による3次元的な多孔質材料の構築	10
エレクトロスピニング法: ナノ構造材料のための有効な技術	19
制御されたナノスケール合成と ミクロンスケールの用途	24

容量と価格は sigma-aldrich.com
をご覧ください

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、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。

"Your Materials Matter."

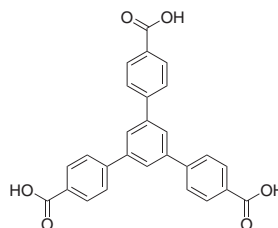


Joe Porwoll, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。「こんな物質を探している」、「こんな製品があればいいのに」といったご意見がございましたら、sialjpts@sial.comまでご連絡ください。

1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzene: **NEW** Building Block for Metal Organic Frameworks

カリフォルニア工科大学のChanning Ahn博士から、金属有機構造体 (MOF) のビルディングブロックである1,3,5-トリス (4-カルボキシフェニル) ベンゼン (BTB) の製品化のご提案を頂きました。MOFは3次元微多孔性材料の一種で、吸着・分離技術への応用が期待されています¹⁻³。BTBは表面積の非常に大きなMOF (例: MOF-177、77 Kで7.5 %という極めて高い吸蔵能を有する水素吸蔵材料) を合成するためのリンカーとして利用できます³。



参考文献:

- (1) Kubas, G. J., *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4152
- (2) Walton, K. S.; Millward, A. R.; Dubbeldam, D.; Frost, H.; Low, J. J.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 406.
- (3) Wong-Foy A. G., Matzger A.J., Yaghi O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494.

1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzene, (BTB)

686859-1G

1 g

本号で特集の3次元構造用材料・合成ツール

材料カテゴリー	内容	ページ
マイクロ/ナノ粒子	3次元マイクロ構造/ナノ構造を合成用セラミックおよび金属微粒子材料	7
高分子電解質	さまざまな分子量および荷電官能基を持つアニオン性ポリマーおよびカチオン性ポリマー	8
ゾル-ゲル前駆体	構造的金属酸化物作成のためのアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩前駆体	14
シュウ酸塩	構造的金属酸化物、炭酸塩、金属の熱合成用金属シュウ酸塩	16
メソポーラス材料	シリカ製およびアルミナ製のメソポーラス分子ふるい	18
構造鋳型用両親媒性物質	鋳型合成用界面活性剤およびブロックコポリマー	18
エレクトロスピンニング用ポリマー	ナノ繊維のエレクトロスピンニングに適した合成ポリマー、生分解性ポリマー、天然ポリマー	22
量子ドット	新しいコア・シェル型発光半導体ナノ結晶	27

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



Prof. Jennifer A. Lewis

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

はじめに

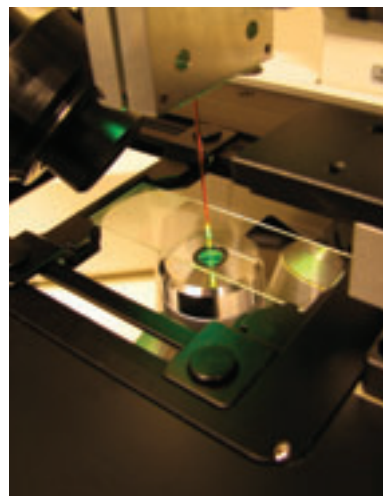
マイクロスケールやナノスケールでの材料の新しい製法は、材料科学や化学、物理学、生物学といった分野における科学的・技術的な進歩を牽引することでしょう。関連する材料の種類やサイズの大小、構造が多岐にわたるため、パターンニングのアプローチにも高い融通性が求められます。最も重要な例の1つとして、コロイド材料¹、ポリマー材料^{2,4}、半導体材料⁵からなる3次元周期構造の製作が挙げられます。これらの構造は、センサー⁶や微小流体回路⁷、自己修復材料⁸、フォトリソグラフィ材料⁹、組織工学用の足場(スキャフォールド)などの用途における利用が考えられます¹⁰。最近、3次元周期配列を精密に構築する方策がいくつか開発されており¹⁻⁵、コロイドエピタキシー法¹、リソグラフィ法⁵およびホログラフィー法³、直接描画法などがその例です²⁻⁴。これらのうち、材料の融通性、低コスト、そして複雑な3次元構造を構築する能力を兼ね備え、専門分野の境界を越えた進歩の実現に対応できるのは直接描画法だけです。

この記事では、直接描画法のための新規なインクのデザインに関する我々の最近の試みを紹介します。インクの組成、レオロジー的挙動、描画のパラメータを慎重に制御することによって、3次元材料に連続的な固体構造を持たせたり、高いアスペクト比(例: 平行壁状構造)を持たせたり、橋架け構造を持たせたりできます。中でも3次元周期構造は、自立性があり下層のギャップを橋架けするため、インク設計において最大の難関です。以下ではまず、直接描画法のプロセスについて説明します。続いて、濃縮コロイドインクやナノ粒子インク¹⁰⁻¹⁴や高分子電解質インク⁴⁻¹⁵、ゾル-ゲルインク¹⁶といったインク設計について紹介します。これらは、さまざまな機能性と数十 μm ~1 μm 以下のサイズ特性を有する3次元周期構造の直接描画を可能とするインクです。最後に、このアプローチの可能性と課題についてまとめます。

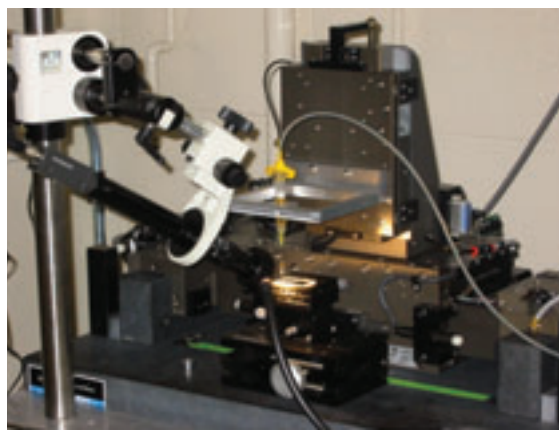
直接描画法

「直接描画法」とは、コンピュータ制御された並進ステージ(パターン生成装置、すなわちインク堆積ノズルを動かす仕組み)を利用して、制御された構造および組成をもつ材料を作り出す材料製法のことです¹⁷。インクジェット描画法とは異なり、我々の手法では、連続的なインクフィラメントを押し出して1層ごとに配列を積み重ねることで、目的のコンポーネントを作り出しています。インクは、シングルノズル

アレイまたはマルチノズルアレイから連続排出モードまたは圧力モードで送り出されます。フィラメントの直径は、ノズルの直径、インクの流動性、堆積の速度によって決まります。コンポーネントの大きさや最小特性サイズ、ビルド時間は、側方(x-y)および垂直方向(z)の並進移動の距離、分解能、速度によって決まります。我々の研究所では、2種類の3軸型運動制御ステージが使用されています(図1)。一方は高精度ステージで、倒立型蛍光顕微鏡上に設置されており、x-y-zの最大移動距離は300 μm 、分解能はナノメートルレベル、移動速度は約1 mm/secです。もう一方はこれよりも面積の大きなステージで、x-yの最大移動距離は数cm以上、分解能は数十ナノメートルレベル、移動速度は最大30 mm/secです。これらは性能が大きく異なるため、フォトニック結晶から自己修復複合材料までさまざまな用途の探究が可能です。



(a)



(b)

図1. 直接描画法に使用する3軸型運動制御ステージの写真。(a) 高精度ステージ(x-y-z並進距離=300×300×300 μm^3 、分解能は約5 nm、最大速度は約1 mm/sec)。(b) 大面積ステージ(x-y-z並進距離=10×10×4 cm^3 、分解能は約50 nm、最大速度=30 mm/sec)。

新規なインク設計

(a) コロイドインクとナノ粒子インク

コロイドゲルは複雑な3次元構造の直接描画用材料の候補として大変優れています。その理由は、粘弾性を数桁の範囲で調節することにより、ノズル内の流れを促進しつつ、形状を維持したパターン化フィラメントを生成すると同時に、被描画物の下層のギャップを橋架けすることが可能であるためです¹²。このインクの設計にあたっては2つの基準を重視しました。1つ目に、インクは弾性応答が十分に制御可能でなければなりません。この特性は、インクが堆積ノズルを流れたら、ただちに「固化」して、堆積された形状を維持すると同時に、下層のギャップを橋架けするうえで重要となります。2つ目に、材料作製完了後に乾燥による収縮を最小に抑えるため、コロイドの体積割合が高くなければなりません。この特性は、インクの粒子間ネットワークが、毛管張力による圧縮ストレスに耐えられるようにするうえで重要となります。これらの基準を満たすには、コロイド粒子間力を慎重に制御することで、密度の高い安定な分散状態を作り、流体からゲルへの転移を促進するような系変化（例： ΔpH 、イオン強度、溶媒の性質）を誘発する必要があります。

コロイドゲルは、互いに引力を及ぼす粒子からなる液体透過性のネットワークであり、臨界体積分率 ϕ_{gel} 以上では応力を伝えることができます。降伏点(t_y)を超える応力がかかると、ゲル内の粒子間結合の減少によって粘度が低下する「shear thinning」という流動挙動を示します。インクは堆積ノズルを流れるため、インクには半径の変化を伴うせん断応力がかかります。インクから出た繊維状のインク（インクフィラメント）の芯の部分は変形せず栓状の流れですが、インクフィラメントの外側は力の影響を受けやすいため液状の流れとなります¹²。したがって、インクは、固い（ゲル状の）コアと流体のシェルからなる構造をもつ連続的な棒状フィラメントとしてノズルから排出されるため、形状が維持されるのと同時に、すでにパターン化された部分と接触点で融合することができます。堆積されると、互いに引力を及ぼす粒子間の結合が再形成されるにつれて、流体のシェル部分は速やかにゲル化します¹²。

我々はまず、カチオン性高分子電解質であるポリエチレンジイミン（PEI）でコートした負帯電性シリカ製マイクロ小球を脱イオン水に懸濁したモデル系を用いて、このインクのデザインを実証しました¹³。濃縮シリカ懸濁液（ $\phi = 0.46$ ）は、pHを電荷ゼロ点近傍になるよう調整すると、流体からゲルへの転移を示しました。この相転移に伴って弾性は劇的に上昇しました。このpHの近傍では粒子間引力が強まっているため、せん断降伏応力および弾性率はともに数桁大きくなりました。このインクを用いて3次元周期構造を構築しました（図2参照）。

このインク設計は、目的の固体濃度と流体物性特性となるように粒子間力を制御できるものであれば、どのようなコロイド材料にも簡単に適用できます。必要とされるインクのレオロジー特性の実現には、pHの変更の他、塩や逆の電荷をもつ高分子電解質、その他の凝集剤などの添加も利用できます。こうした方策を利用して、シリカ¹³やチタン酸ジルコン酸鉛¹²、チタン酸バリウム¹⁴、アルミナ¹⁸、ヒドロキシアパタイト（04238）¹⁰、ポリマーラテックス¹⁹、そして最近では金属ナノ粒子など、広範な種類のコロイド材料からインクが作られています。ナノ粒子インク（最大粒子径が100 nm未満）を設計することで、特性サイズをさらに小さくすることも可能です（図2参照）。組成や形状、粒径、粒径分布が精密に制御された高品質の無機、ポリマー、金属のナノ粒子が市販品として入手できることが強く望まれます。

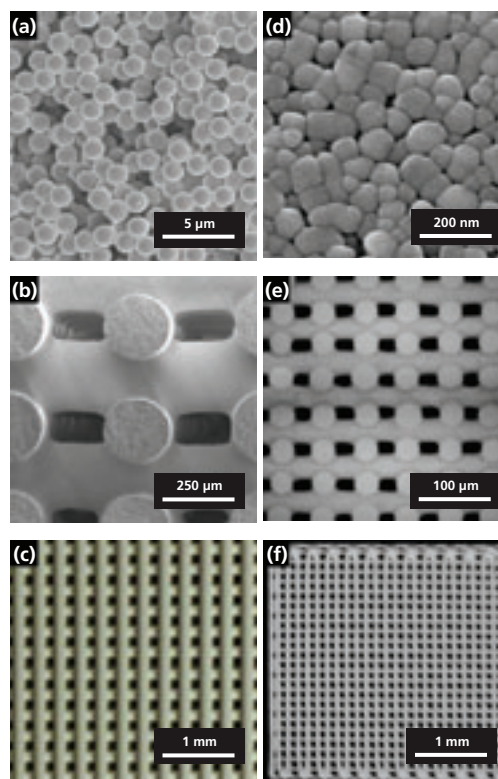


図2. 左列は、(a)3次元周期格子（10層、平面間距離500 μm 、ロッドの直径250 μm ）の描画に使用したモデルコロイドインクのSEM写真、(b)格子の断面図、(c)格子の上面図。右列は、(d)3次元周期格子（16層、平面間距離200 μm 、ロッドの直径100 μm ）の描画に使用したナノ粒子インクのSEM写真、(e)格子の断面図、(f)格子の上面図。[(a)～(c)は参考文献13、(d)～(f)は参考文献14より引用]

(b) 高分子電解質インク

マイクロスケールでの直接描画に適した濃縮インクの設計は大きな課題でした。コロイドインクは、堆積ノズルの中で詰まったり、インクを流すのに極めて大きな圧力を必要としたりすることがあります。これらの制約を克服するため、自然界からヒントを得て、クモの糸を単純化して模倣した濃縮高分子電解質複合体を開発しました。

このインク設計は、ポリアニオンとポリカチオンの非化学量論的混合物からなる高分子電解質複合体を利用しています⁴。最初に、ポリアクリル酸（PAA）とポリエチレンジイミン（PEI）の混合物（高分子電解質として40 % (wt) 水溶液）について調べました。カチオン基（ NH_x^+ ）に対するアニオン基（ COONa ）の比率を調節したり、高分子電解質の交換反応を促進するような溶液条件でこれらの物質を混合したりすることによって¹⁵、様々な直径のマイクロキャピラリーノズルを通過するのに適した粘性を持たせた均質な流体をさまざまな組成範囲において作製しました。

この濃縮高分子電解質インクは、アルコール／水凝固リザーバー上に堆積されると、速やかに凝固して自立したフィラメント（ロッド）となります。厳密には凝固メカニズムは、インクの粘性の程度、水が多い場合は静電的特性、アルコールが多い場合は溶媒効果によってもたらされるため、アルコール／水比に強く依存します。このパラメータを慎重に調整することで、堆積されたインクフィラメントは、形状保持に十分な粘性を保ちつつ、連続的な流れに十分な融通性と基板および下のパターン層への付着性を維持しています。PAA-PEIインクを高アルコールリザーバーに堆積して、3次

元マイクロ周期構造スキャフォールドを作製しました(図3参照)。こうした構造は、材料を静電的に積層するのをガイドしたり⁴、細胞-スキャフォールド間相互作用を方向付けたり、その他の環境刺激と相互作用したりする高機能スキャフォールドとしての用途や、バイオミメティック²⁰、フォトニック、マイクロ流体⁷、低コストの医用電子制御機械(MEM)デバイスの鋳型としての用途で使用できないか検討されています²¹。このインク設計は、生体活性、電気活性、光学活性をもつ分子種などをベースとした、他の高分子電解質混合物^{4,20}にも簡単に適用できます。例えば、我々のアプローチを絹やポリペプチドなどの生体材料のパターニングに対して広げるのは、比較的簡単なことでしょう。

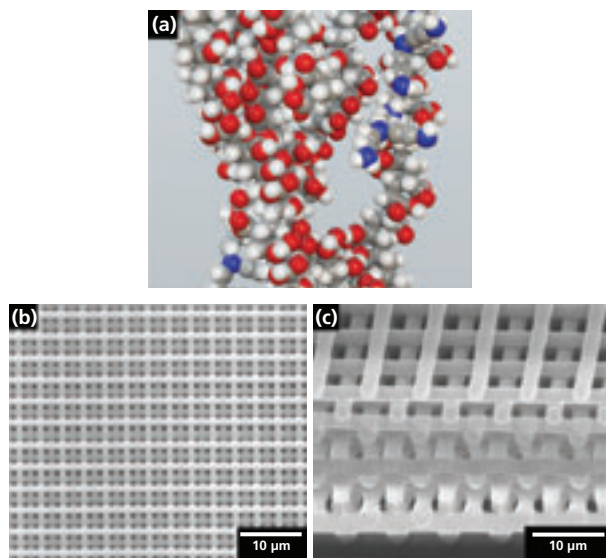


図3. (a) 高分子電解質インクの模式図。(b) 直接インク描画法で構築した3次元マイクロ周期格子(16層、平面間距離4 μm 、ロッド直径1 μm)のSEM写真(上面図)。(c) 集束イオンビームでミリングしたときの断面図。描画層間の配列がよく揃っていることがわかります。[参考文献21より引用]

(c) ゾル-ゲルインク

平板および3次元構造として酸化物をマイクロスケールでパターニングする技術は、最近になって開発された様々な用途、例えばセンサーやマイクロ燃料電池/バッテリー、光触媒、ソーラーアレイ、フォトニックバンドギャップ(PBG)材料などにおいて重要です。我々は最近、有機金属前駆体をベースとしたゾル-ゲルインクを設計することによって、マイクロ周期構造をもつ酸化物を直接的にインク描画できることを実証しました(図2d参照)¹⁶。

我々のインク設計では、キレート化チタンアルコキシド、すなわち、チタンジイソプロポキシドビスアセチルアセトナート(TIA, **325252**)をベースとしたゾル-ゲル前駆体溶液を取り入れています。さらに、有機ポリマーであるポリビニルピロリドン(PVP, **234257**など)を加えることで、パターニングしたままの状態の構造の乾燥および焼成に伴って発生する応力を緩和しています。上述の高分子電解質インクとは異なり、ゾル-ゲルインクは直接空气中でパターニングが可能です。直接描画法を用いて、直交するように重ねたロッドを平行に並べた3次元マイクロ周期構造を作製しました。この構造を目的の酸化物(この場合は TiO_2)の相に変換するため、作製した構造を高温(> 450 $^{\circ}\text{C}$)で焼成します。熱処理条件の

微細な違いに応じて、アナターゼ相とルチル相の両方とも生じる可能性があります。このゾル-ゲルインクのデザインとパターニングのアプローチは、他の有機金属前駆体にも簡単に適用できます。例えば、使用する有機金属前駆体を変更するだけで、電気(例: ドープ TiO_2)や光(例: 酸化インジウムスズ)、イオン(例: ドープ酸化ジルコニウム)を伝導する酸化物をマイクロスケールパターニングするためのインクを作製しました(表1)。使用できる前駆体材料の種類が多いため、無数の潜在用途が考えられます。

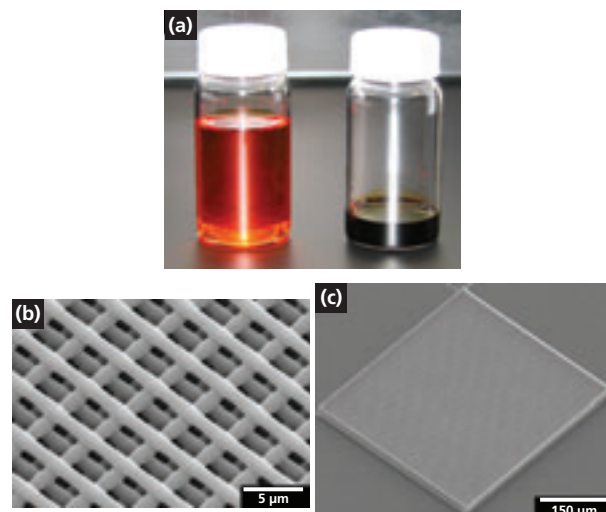


図4. (a) 3次元マイクロ周期格子構造(24層、平面間距離4 μm 、ロッド直径1 μm)の描画に使用した前駆体溶液(左)と蒸発後の濃縮ゾル-ゲルインク(右)の写真。(b) 格子を上面から見たSEM写真(高分解能)。(c) 格子全体のSEM写真。[参考文献16より引用]

可能性と課題

直接インク描画法は、さまざまな材料をもとに複雑な3次元構造をもつ機能性材料を速やかにパターニングすることができます。上述したようなインク設計を用いると、1~10 mm/secの描画速度において、最小特性サイズはコロイドインクの場合の約200 μm からゾル-ゲルインクの場合の250 nmまで様々です。しかし、さらに微細なサイズおよび速い描画速度が要求されるパターニング材料の研究によって、多くの可能性と課題が明らかになっています。今後の研究で必要となるのは、新しいインク化学、堆積時のインク動力学の詳細な特徴解析・モデリング、そして空間的および組成的な制御をより精密に制御した3次元描画を可能とするロボットシステム・制御システム・インク送りシステムです。そして、御紹介した直接描画法で用いることができる半導体ナノ粒子や金属ナノ粒子、新規のヒドロゲル前駆体、ゾル-ゲル前駆体などの探索・開発が期待されています。

謝辞

米国エネルギー省-Frederick Seitz材料研究所(助成番号DEFG02-91ER45439)、陸軍研究局-MURIプログラム(DAAD19-03-1-0227)、米国科学財団(00-99360)、空軍科学研究所-MURIプログラム(F49550-05-1-0346)/DURIPプログラム(FA9550-06-1-0321)の多大なるご支援に厚く御礼申し上げます。また、J. Cesarano, J. Smay, G. Gratson, M. Xu, R. Shepherd, R. Rao, E. Duoss, D. Lorange, S. White, N. Sottos, D. Theriault, K. Toohey, C. Hansen, W. Wu, J. Bukowskiの各氏の貴重なご協力に感謝申し上げます。

参考文献：

- (1) van Blaaderen, A.; Ruel, R.; Wiltzius, P. *Nature* **1997**, 385, 321.
 (2) Cumpston, G.H.; Ananthavel, S.P.; Barlow, S.; Dyer, D.L.; Ehrlich, J.E.; Erskine, L.L.; Heikal, A.A.; Kuebler, S.M.; Lee, I.Y.S.; McCord-Maughon, D.; Qin, J.; Rockel, H.; Rumi, M.; Wu, X.-L.; Marder, S.R.; Perry, J.W. *Nature* **1999**, 398, 51. (3) Campbell, M.; Sharp, D.N.; Harrison, M.T.; Denning, R.G.; Turberfield, A.J. *Nature* **2000**, 404, 53. (4) Gratson, G.M.; Xu, M.; Lewis, J.A. *Nature* **2004**, 428, 386. (5) Lin, S.Y.; Fleming, J.G.; Hetherington, D.L.; Smith, B.K.; Biswas, R.; Ho, K.M.; Sigalas, M.M.; Zubrzycki, W.; Kurtz, S.R.; Bur, J. *Nature* **1998**, 394, 251. (6) Lee, Y.L.; Braun, P.V. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 563. (7) Theriault, D.; White, S.R.; Lewis, J.A. *Nat. Mater.* **2003**, 2, 265. (8) Toohey, K.S.; Sottos, N.R.; Lewis, J.A.; Moore, J.S.; White, S.R. *Nature Mater.* **2007**, 6, 581. (9) Joannopoulos, J.D.; Villeneuve, P.R.; Fan, S.H. *Nature* **1997**, 386, 143. (10) Michna, S.; Wu, W.; Lewis, J.A. *Biomaterials* **2005**, 26, 5632. (11) Cesarano, J.; Calvert, P. U.S. Patent 6 027 326, **2000**. (12) Smay, J.E.; Cesarano, J.; Lewis, J.A. *Langmuir* **2002**, 18, 5429. (13) Smay, J.E.; Gratson, G.M.; Shepherd, R.F.; Cesarano, J.; Lewis, J.A. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1279. (14) Li, Q.; Lewis, J.A. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1639. (15) Gratson, G.M.; Lewis, J.A. *Langmuir* **2005**, 21, 457. (16) Duoss, E.B.; Twardowski, M.; Lewis, J.A. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3485. (17) Lewis, J.A.; Gratson, G.M. *Materials Today* **2004**, 7, 32. (18) Rao, R.; Morales, A.; Kracik, K.; Lewis, J.A. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 289. (19) Xie, B.; Parkhill, R.L.; Warren, W.L.; Smay, J.E. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1685. (20) Xu, M.; Gratson, G.M.; Duoss, E.; Shepherd, R.F.; Lewis, J.A. *Soft Matter* **2006**, 2, 205. (21) Gratson, G.; Garcia-Santa Maria, F.; Braun, P.V.; Lewis, J.A. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 461. (22) Garcia-Santamaria, F.; Xu, M.; Lousse, V.; Fan, S.; Braun, P.V.; Lewis, J.A. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1567.

マイクロ／ナノ粒子

以下の表は、セラミックおよび金属の3次元的直接描画用インクの配合に適した、粒子状セラミックおよび金属の製品の一部を示したものです。

弊社で販売しているセラミックの全製品リストについては、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/metalceramicからご覧ください。
 弊社で販売している金属ナノ粒子の全製品リストについては、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/nanoからご覧ください。

名称	形態	粒子径	粉末純度／ 分散濃度	製品番号	
酸化アルミニウム					
(alumina, Al ₂ O ₃)	Powder	−100 mesh	99.9%	319767-25G 319767-100G	
		10 μm (average)	99.7%	265497-25G 265497-500G 265497-2.5KG	
		Nanopowder	< 50 nm (BET)	544833-10G 544833-50G	
	Dispersion	< 50 nm (BET)	10 wt.% in H ₂ O, pH 5–7	642991-100ML	
	二酸化ケイ素				
	(silica, SiO ₂)	Powder	−325 mesh	99.6%	342890-100G 342890-1KG
			0.5–10 μm	~ 99%	55631-100G 55631-500G 55631-1KG
			Nanopowder	10–20 nm (BET)	99.5%
5–15 nm (BET)		99.5%	637246-50G 637246-250G 637246-500G		
		Dispersion (LUDOX™ HS-40)	12 nm (average)	40 wt.% in H ₂ O, pH 9.8	420816-1L 420816-4L 420816-18L
		Dispersion (LUDOX™ TM-50)	22 nm (average)	50 wt.% in H ₂ O, pH 9.0	420778-1L 420778-4L 420778-18L
圧電性セラミック					
Barium titanate(IV) (BaTiO ₃)		Powder	2 μm (average)	99.9%	338842-100G 338842-500G
		Nanopowder	30–50 nm	99+%	467634-25G 467634-100G
Lead(II) titanate (PbTiO ₃)		Powder	< 5 mm	≥ 99%	215805-250G

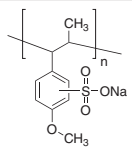
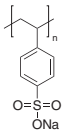
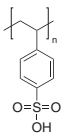
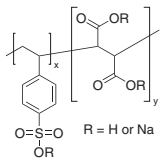
バルク供給／スケールアップのご相談は…

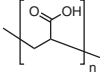
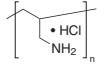
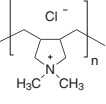
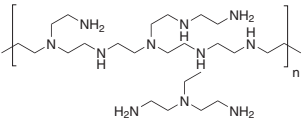
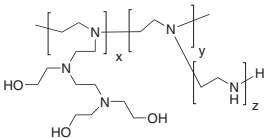
ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

生体適合性セラミック				
Hydroxyapatite (Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃), synthetic	Powder		99.999%	574791-5G 574791-15G
	Nanopowder	< 200 nm (BET)	97+%	677418-5G 677418-10G
	Nanopowder, 5% silica doped	< 200 nm (BET)		693863-5G
Calcium phosphate (Ca ₂ O ₇ P ₂), amorphous	Nanopowder	< 100 nm (BET)		693871-5G
β-Tricalcium phosphate (Ca ₃ O ₈ P ₂)	Powder		≥ 98%	13204-10G 13204-100G
				693898-5G
Tricalcium phosphate (Ca ₃ (PO ₄) ₂)	Nanopowder	< 200 nm (BET)		693898-5G
金属ナノ粉末				
Copper (Cu)	Nanopowder	< 100 nm	99.8%	634220-25G 634220-100G
		< 50 nm (TEM)	99.9+%	684007-25G
		< 25 nm (TEM)	99.9+%	686468-500MG
Palladium (Pd)	Nanopowder	< 25 nm (TEM)	99.9+%	686468-500MG
Silver (Ag)	Nanopowder	< 100 nm	99.50%	576832-5G
	Dispersion	< 100 nm (TEM)	10 wt.% in ethylene glycol	658804-5G 658804-25G
Platinum (Pt)	Nanopowder	< 50 nm (BET)	99.9+%	685453-500MG
Gold (Au)	Nanopowder	< 100 nm	99.9+%	636347-1G

高分子電解質

以下に示す高分子電解質は、3次元直接描画法用インクの他にも、2種類の重要な3次元パターンニング技術、すなわち交互積層 (LbL) 自己組織化法 (p.12の記事の参考文献10を参照) およびナノ繊維のエレクトロスピニング法 (p.19の記事を参照) に使用できます。一般に、溶液の粘性が低いことが好まれる3次元インクには、分子量の小さいもの ($M_w \lesssim 100,000$) が用いられます。通常、エレクトロスピニング法には M_w の大きな高分子電解質が使用されますが、低分子量ポリマーでも架橋またはゲル化すれば使用できます。

名称	構造	分子量	製品番号
アニオン性高分子電解質			
Poly(anetholesulfonic acid, sodium salt)		Avg. M_w 9,000–11,000	444464-5G 444464-25G
Poly(sodium 4-styrenesulfonate)		Avg. $M_w \sim 70,000$	243051-5G 243051-100G 243051-500G
		Avg. $M_w \sim 1,000,000$	434574-5G 434574-100G 434574-500G
Poly(4-styrenesulfonic acid),		$M_w \sim 75,000$, 18 wt. % in H ₂ O	561223-100G 561223-500G
Poly(4-styrenesulfonic acid-co- maleic acid)		Avg. $M_w \sim 20,000$, $x:y = 1:1$	434558-250G
		Avg. $M_w \sim 20,000$, $x:y = 3:1$	434566-250G

Poly(vinylphosphonic acid)		Variable M_w	661740-1G
Poly(vinyl sulfonate), potassium salt		Avg. $M_w \sim 170,000$	271969-1G 271969-5G
Poly(acrylic acid)		Avg. $M_w \sim 1,800$	323667-5G 323667-100G 323667-250G
		Avg. $M_v \sim 450,000$	181285-5G 181285-100G 181285-250G
		Avg. $M_v \sim 1,250,000$	306215-5G 306215-100G 306215-250G
		Avg. $M_v \sim 4,000,000$	306231-5G 306231-100G 306231-250G
Poly(acrylic acid, sodium salt)		Avg. $M_w \sim 2,100$	420344-100G 420344-500G
		Avg. $M_w \sim 5,100$	447013-100G 447013-500G
カチオン性高分子電解質			
Poly(allylamine hydrochloride)		Avg. $M_w \sim 15,000$ (vs. PEG std.)	283215-5G 283215-25G
		Avg. $M_w \sim 70,000$ (vs. PEG std.)	283223-1G 283223-5G 283223-25G
Poly(diallyldimethylammonium chloride)		Avg. $M_w < 100,000$ very low molecular weight, 35 wt. % in H_2O	522376-25ML 522376-1L
		Avg. M_w 100,000–200,000 low molecular weight, 20 wt. % in H_2O	409014-25ML 409014-1L 409014-4L
		Avg. M_w 400,000–500,000 high molecular weight, 20 wt. % in H_2O	409030-25ML 409030-1L 409030-4L
Polyethylenimine		Avg. $M_w \sim 1,300$ (by LS), 50 wt. % in H_2O	482595-100ML 482595-250ML
		Avg. $M_w \sim 25,000$ (by LS), branched	408727-100ML 408727-250ML 408727-1L
		Avg. $M_w \sim 750,000$ (by LS), 50 wt. % in H_2O	181978-5G 181978-100G 181978-250G 181978-18KG
Polyethylenimine, 80% ethoxylated, 35–40 wt. % in H_2O		Avg. $M_w \sim 70,000$, 35–40 wt. % in H_2O	423475-50ML 423475-250ML

形状から機能へ：コロイド結晶鑄型法による3次元的な多孔質材料の構築



Melissa A. Fierke, Fan Li, and Prof. Andreas Stein
Department of Chemistry, University of Minnesota

概要

2次元でマイクロメートル以下の特性を有する材料を構築する方法は極めて高度化しています。例えば、リソグラフィ法を利用することで、指の爪ほどの幅の集積回路上に数百万個もの電子部品を刻み出すことができます。しかし、こうしたトップダウン式の技術を用い、類似の基本設計概念を3次元に拡大しようとしても、程度が限られ費用もかさみます。一方、自己組織化法や鑄型法などのボトムアップ式の化学的手法は、ナノメートル～マイクロメートルのスケールで微小な3次元構造を作り出す有望な選択肢です。そうしたアプローチの1つであるコロイド結晶鑄型法は特に汎用性が高く、また、フォトニック結晶やセンサー、電力貯蔵装置、人工骨材料、多機能触媒といった用途の材料に使用できることが実証されています¹。

コロイド結晶とは、直径が数十ナノメートルから数マイクロメートルの粒子が秩序的に並んだ配列です。典型的な鑄型合成法では、大きさが均一なポリマーまたはシリカの球が最密充填で配列されます。こうしたコロイド結晶は、幾何学的特性（球体の配列が面心立方構造である点）においても、光の回折による美しいオパール状の色を放つ点においても、天然オパールに似ています。どちらの場合も、球間の空隙に第2の相が浸透できます。コロイド結晶を鑄型として用いる場合、元の球を取り除いた後に、オパール構造が反転したレプリカが残ります。これは逆オパール構造、または3次元秩序マクロ多孔質（3DOM: three-dimensionally ordered macroporous）構造として知られています（図1）。この構造は、秩序的に配列された球形の空隙を取り囲む固体の壁でできており、鑄型の球が接触していた細孔同士を連絡する窓が生じます（図2）。この壁の厚さは通常数十ナノメートルですが、空隙部の大きさは鑄型である球の直径に依存します。

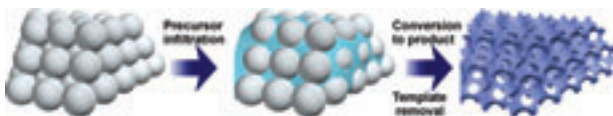


図1. 一般的なコロイド結晶鑄型法の模式図。コロイド結晶に前駆体材料を浸透させた後、前駆体が最終材料に変換され、球は除去されます。

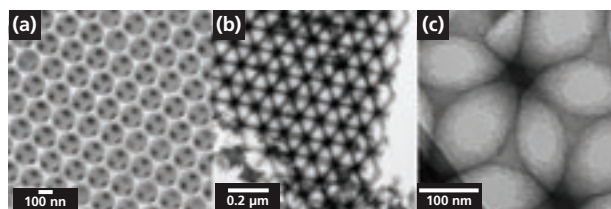


図2. (a) 周期的な多孔構造を示す、3DOMカーボンモノリスの走査電子顕微鏡写真。濃色の円は細孔間の窓です。(b, c) 3DOMシリカの透過電子顕微鏡写真。明るい部分はマクロ孔の空隙を示します。高分解能の画像(c)では、壁構造の中に別のメソ細孔チャンネルがあることが見てとれます。

コロイド結晶鑄型法で合成した多孔性ナノ構造は、他の方法で作製した多孔性材料と比べていくつかの長所があります。規則性の低い鑄型を用いて作成した材料とは異なり、逆オパール構造は3次元において高い周期性を有します。また、コロイド結晶鑄型の球の大きさを変更することで、細孔の大きさを簡単に制御できます。通常、逆オパール構造は比較的広い表面積をもち、また開放性の構造であるため、表面全体に容易にアクセスできます。この材料は厚さがナノメートルスケールの連続した壁骨格をもつため、ナノ粒子としての特性（閉じ込め効果、高い表面積対体積率など）も示します²。また、逆オパール材料の合成法は汎用性が高いため、広範な細孔径でさまざまな組成や形状の材料を作ることができ、そうした材料は数々の用途に向けた研究が進められています（表1を参照）。

表1. 3DOM材料の期待される用途および逆オパール構造がもたらす利点²

用途	3DOM材料の利点
フォトニック結晶	可視光・赤外光の波長スケールでの周期性、調製が安価
色素	細孔径により色の調節が可能、光安定性、化学的安定性、有害成分が不要
光学センサー	3DOMヒドロゲルの場合、温度や湿度、溶媒などの関数として細孔径の変化に伴う色調変化が起こる
電気化学センサー	高いシグナル安定性（3DOMカーボン）、光干渉なし
リチウムイオン電池	短いイオン拡散経路、高い充放電能力、小型で高出力密度の用途に有望
スーパーキャパシター	階層的な細孔構造をもつ3DOM材料の広い表面積
バイオガラス	表面にアクセスしやすく表面積が広いため3DOMバイオガラスから骨状ヒドロキシアパタイトへの変換が迅速
触媒	高スループットなため接触時間の短縮化が可能で顕著な圧力上昇がない、1つの材料に複数の触媒成分を組み合わせたことが可能
界面材料	親水性から超疎水性まで水和性を調節可能

コロイド結晶鑄型の調製

コロイド結晶鑄型を作製するには、単分散の球を最密充填配列に充填します。通常、シリカ球体はStöber-Fink-Bohn法³の変法で合成し、ポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)やポリスチレン(PS)といったポリマー球体は乳化重合法^{4,5}で合成します。後者の方法は乳化剤を添加する場合としない場合があります(p.13の球体調製に関するアプリケーションノートをご覧ください)。球のサイズは数十nmから数百 μm まで利用可能です。球をコロイド結晶鑄型へと配列させる際に利用できる手法としては、重力沈降や遠心分離、濾過、2次元堆積法、スリット充填、加圧などがあります⁶。もっとも一般的な充填の配置は六方最密充填(hcp)層および面心立方(fcc)充填であり、鑄型体積のほぼ4分の1が空隙となります。

鑄型法のプロセス

コロイド結晶鑄型法のプロセスは大抵の場合、以下の一般的な3つの段階を伴います。第1段階では、前駆体材料をコロイド結晶鑄型の空隙に浸透させます。第2段階では、前駆体を所期の固体生成物へと変換します。第3段階では、サンプルに多孔性をもたせるため、前駆体の変換中または変換後に球を除去します(図1)。この手法は汎用性が高く、多くの種類の前駆体材料に利用されています。報告されている合成法には、ゾル-ゲル法、金属塩浸透法、ゾルボサマル合成、電気化学析出法、無電解めっき/析出法、化学的気相成長法(CVD)、融解-吸収法(melt imbibing)、有機重合法などがあります¹。多孔質シリカはテトラエトキシシラン(**333859**)またはテトラメトキシシランからゾル-ゲル法で作製できます。ゾル-ゲル法で調製できるその他の酸化物には、Ti、Zr、Al、W、Fe、Sbの各酸化物があります。その他の元素を組み込むには、合成後にドーピングを行うか、または混合金属の前駆体またはアルコキシド/酢酸混合物を用います。例えば、イットリウム安定化ジルコニアは、ジルコニウム *n*-プロポキシド(**333972**)とイットリウムトリイソプロポキシド(**665916**)の混合物から作成可能です⁷。金属塩(酢酸塩、シュウ酸塩など)の鑄型析出法では、マクロ多孔質の酸化物、金属、金属炭酸塩が得られます。例えば、周期性マクロ多孔質ヘマタイト(Fe_2O_3)は、シュウ酸鉄(III)(**381446**)の水溶液を用いた3DOM鑄型法で作られました⁸。3DOMの $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$ 合金は、酢酸ニッケル(II)(**379883**)と酢酸コバルト(II)(**437875**)のメタノール溶液を用い、PMMAの配列を鑄型として作製されました⁹。この例では、PMMA-塩複合物をシュウ酸(**658537**)溶液に浸漬してから還元雰囲気中400°Cで処理することにより、金属のシュウ酸塩が形成されました。

他の選択肢としては、ナノ粒子をコロイド結晶の球と共析出させる方法があります。球の配列中にナノ粒子を定着させ、焼結させると、連続した骨格が得られます。共析出法は一般に、目的の生成物相のナノ粒子を *ex-situ* で合成するほうが鑄型の中に閉じ込められた状態で合成するよりも簡単である場合に用いられます。逆オパール材料の作製に現在用いられている第3の手法は、秩序構造に配列されたコア・シェル型材料を用いる方法です。球を除去した後に残った材料は、中空のシェルが最密充填された状態となっています。マクロ多孔質チタニアはこの方法、すなわち高分子電解質で多層コートされたポリスチレン球の鑄型にチタン(IV)イソプロポキシド(**377996**)を浸透させる方法で作製されました¹⁰。

前駆体材料は、コロイド結晶の浸透後に、目的の化合物に変換する必要があります。この変換は、用いる前駆体材料に応じて、乾燥、熱分解または焼成、化学的変換、架橋、冷却な

どにより達成されます。逆オパール構造中に特徴的な多孔性を作り出すためには、鑄型の球を除去する必要があります。ポリマーの球を鑄型として用いた場合は、通常は燃焼で除去しますが、これにより前駆体が熱変換してしまうこともあります。ポリマー球は溶媒抽出で除去することもできます。シリカ球は通常、強塩基またはフッ化水素酸によるエッチングで除去されます。

組成のバリエーション

この鑄型法は汎用性があるため、アイデア次第でほとんどの組成が可能です。数少ない制約の1つは、生成物が、鑄型の除去によって損傷・変形を受けるものであってはならないという点です。最初に合成された逆オパールは単純な酸化物からなるもので、チタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカなどでした¹¹⁻¹³。その後、多くの酸化物が作成されています。より単純な酸化物や、三元酸化物、さらにはより複雑な組成をもつ混合酸化物などがその例です。また、炭素などの非酸化物も合成されています。グラファイト、ダイヤモンド、ガラス状炭素といったさまざまな炭素同素体が逆オパール構造で作製されました^{14,15}。その他の非酸化物には種々のカーバイド、窒化物、カルコゲニドなどがあります。例えば、3DOMのカルコゲニドCdSは、硫黄(**213292**)と CdCl_2 (**202908**)のDMF溶液またはDMSO溶液から、シリカオパール中で定電流で電解析出することで作製されました¹。これまでに作られた逆オパールには他にも金属および半導体のマクロ多孔質材料があります。15~21 nmの金コロイド(**G1652**など)の溶液からはマクロ多孔質の金が、CdSeナノ結晶(**662550**など)の溶液からは3DOM半導体であるCdSeが作製されています。

ポリマーの3DOM材料も合成可能であり、炭化水素ポリマーの他、導電性ポリマーや半導体ポリマーも合成されています。ポリマー3DOMの合成は、モノマー溶液を鑄型法に用いる方法によっても、あらかじめ形成させたポリマーの溶液をコロイド結晶に浸透させる方法によっても可能です。3DOM導電性ポリマーの作製には電着法や酸化重合法が用いられ、ピロール(**131709**)、アニリン(**242284**)、ピチオフェン(**241636**)からそれぞれポリピロール、ポリアニリン、ポリピチオフェンが合成されています¹。また、外部刺激(pH、温度、湿度、周囲の化学的環境など)に応答する逆オパール構造ヒドロゲルが開発されています。複数の合成手法を組み合わせたり、作成した構造に官能性を持たせたりすることで、有機-無機のハイブリッド組成をもつ逆オパール材料も得られます。

形態の制御

生成物の構造は、鑄型の形状と前駆体を適切に選択することにより、ナノメートルのレベルでもバルクのレベルでも制御可能です。コロイド結晶の充填方法や合成法を変更することによりさまざまな形態の生成物が作製されてきました。モノリス材料、粉末、薄膜、ワイヤーなどがその例で、いずれも広範囲にわたって規則的な多孔性を持っています。第2の鑄型(ブロックコポリマーや界面活性剤など)を加えることで、コロイド粒子で作られたマクロ孔を囲む壁に、さらに小さなメソ孔を導入することができます¹⁶。こうした階層的な多孔性を導入すると、拡散経路を短く保ち、表面へのアクセスしやすさを維持しながら、極めて大きな表面積が得られます。最近では、二重鑄型プロセスを用いて、特定の形(立方体、テトラポッド形、球)をもつ多孔質ナノ粒子が作製されています¹⁷。こうした材料のいくつかの例を図3に示します。

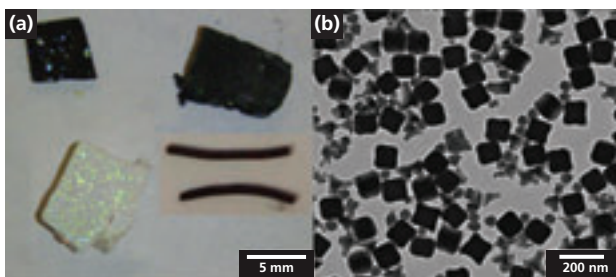


図3. コロイド結晶鑄型法で作製された材料の形態の例。(a) 炭素 (左上)、タングステン (上右)、シリカ (下左) からなる逆オパール構造のモノリス。3DOMの炭素フィラメント (下右) も示してあります。(b) コロイド結晶と界面活性剤の二重鑄型法で作製された、メソポーラスシリカのナノキューブ、ナノ球、ナノテトラポッド。

形状から機能へ

逆オパールはその独自の特性のため、広い範囲の用途に向けて研究が進められています。可視光や赤外光の波長と一致する反復距離をもった周期性の高い構造にすることで、光の誘導や操作を可能とするフォトニック結晶を作製することができます^{18,19}。また3DOM材料は、異なる刺激(屈折率の変化、細孔の間隔や配置の変化、表面の電気的状態の変化など)に対し測定可能な反応を示すことから、センサーとしての使用に向けた研究も進められています^{20,21}。これらの材料は、電気化学的電力システムとしての用途が考えられています。このようなシステムのうち早くから開発されているものの1つが、陽極、電解質、陰極といった部品が相互に入り組んだナノ構造を有するリチウムイオン電池です。これは電池の構造におけるパラダイムシフトであり、実現すれば電源の小型化が可能となります²²。これらの材料を使用できそうなもう1つの用途は、非毒性・耐色性顔料としての利用で、材料の組成や構造中の細孔径、細孔を充填する材料の屈折率に応じてどのような色調も作製可能です(図4)。こうした顔料は、細孔を液体で満たせば、色調を可逆的に変化させることも可能です²³。3DOM材料の広い表面積や細孔へのアクセスのしやすさを活用した反応性の高い用途としては、錯体触媒の担体や骨格修復用のバイオガラスがあります²⁴。



図4. 粉末状3DOMジルコニア、シリカ(上中)、チタニア(下左)の写真。3DOMジルコニアサンプルの色調の違いは細孔径の違いによるものです。

まとめ

コロイド結晶鑄型法は簡便で汎用性の高い合成法であり、3次元でナノメートルからマイクロメートル以下レベルの特徴をもつ周期構造を作り出します。この方法を用いることで、さまざまな細孔径や形態、組成を持つ、秩序性の高い多孔質材料を合成できます。逆オパール材料は世界中の研究者がさまざまな用途に向けて研究を進めているところであり、そうした材料が示す特徴や機能性は他の方法では得ることが難しいものであったり、または(3次元フォトニック結晶の場合)他の方法よりもずっと低コストで実現できたりするものです。コロイド結晶鑄型法の発展に伴い、さらにユニークな材料や用途が開発されるに違いありません。

参考文献:

- (1) Stein, A.; Schroden, R. C. *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.* **2001**, *5*, 553–564 and references therein.
- (2) Lytle, J. C.; Stein, A., Recent Progress in Syntheses and Applications of Inverse Opals and Related Macroporous Materials Prepared by Colloidal Crystal Templating. In *Annual Reviews of Nano Research*, Cao, G.; Brinker, C. J., Eds. World Scientific Publishing Co.: New Jersey, 2006; Vol. 1, pp 1–79 and references therein.
- (3) Stöber, W.; Fink, A.; Bohm, E. J. *Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- (4) Goodwin, J. W.; Hearn, J.; Ho, C. C.; Ottewill, R. H. *Br. Polym. J.* **1973**, *5*, 347.
- (5) Tanrisever, T.; Okay, O.; Sonmezoglu, I. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 485.
- (6) Velev, O. D.; Lenhoff, A. M. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2000**, *5*, 56.
- (7) Holland, B.T.; Blanford, C.F.; Do, T.; Stein, A. *Chem Mater.* **1999**, *11*, 795.
- (8) Yan, H.; Blanford, C.F.; Holland, B.T.; Smyrl, W.H.; Stein, A. *Chem Mater.* **2000**, *12*, 1134.
- (9) Yan, H.; Blanford, C.F.; Smyrl, W.H.; Stein, A. *Chem. Commun.* **2000**, 1477.
- (10) Wang, D.; Caruso, R.A.; Caruso, F. *Chem Mater.* **2001**, *13*, 364.
- (11) Velev, O. D.; Jede, T. A.; Lobo, R. F.; Lenhoff, A. M. *Nature* **1997**, *389*, 447.
- (12) Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. *Science* **1998**, *281*, 538.
- (13) Wijnhoven, J. E. G. J.; Vos, W. L. *Science* **1998**, *281*, 802.
- (14) Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Iqbal, Z.; Cui, C.; Khayrullin, I.; Dantas, S. O.; Marti, J.; Ralchenko, V. G. *Science* **1998**, *282*, 897.
- (15) Wang, Z.; Stein, A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, DOI 10.1021/cm0717864.
- (16) Li, F.; Wang, Z.; Ergang, N. S.; Fyfe, C. A.; Stein, A. *Langmuir* **2007**, *23*, 3996.
- (17) Li, F.; Wang, Z.; Stein, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1885.
- (18) Blanco, A.; Chomski, E.; Grabtchak, S.; Ibisate, M.; John, S.; Leonard, S. W.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Miguez, H.; Mondia, J. P.; Ozin, G. A.; Toader, O.; van Driel, H. M. *Nature* **2000**, *405*, 437.
- (19) Vlasov, Y. A.; Bo, X. Z.; Sturm, J. C.; Norris, D. J. *Nature* **2001**, *414*, 289.
- (20) Lee, Y.-J.; Heitzman, C. E.; Frei, W. R.; Johnson, H. T.; Braun, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19300.
- (21) Barry, R. A.; Wiltzius, P. *Langmuir* **2006**, *22*, 1369.
- (22) Ergang, N. S.; Lytle, J. C.; Lee, K. T.; Oh, S. M.; Smyrl, W. H.; Stein, A. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1750.
- (23) Blanford, C. F.; Schroden, R. C.; Al-Daous, M.; Stein, A. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 26.
- (24) Yan, H.; Zhang, K.; Blanford, C. F.; Francis, L. F.; Stein, A., *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1374.

アプリケーションノート：単分散ポリマー球の調製

Melissa A. Fierke, University of Minnesota

コロイド結晶鑄型として使用する、界面活性剤を含まない単分散ポリマー球は、比較的多くの量を簡単に得ることができます。乳化剤を含まない乳化重合法による、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) およびポリスチレン (PS) の一般的な合成方法を以下に示します。この方法で直径数百ナノメートルの球が得られます。球の粒径は攪拌速度、モノマー濃度、反応温度、開始剤の量を変更することで調整可能です。どちらの場合も、反応は四口丸底フラスコに電動スターラー（攪拌子はテフロン製）、水冷却器、窒素ガスボンベに接続したビペット、熱電対プローブをセットしたもので行います（図 1a）。

PMMA 球を合成するには、1600 mL の脱イオン水と 400 mL のメタクリル酸メチル (**M55909**) モノマーをフラスコに加えます。混合物を約 350 rpm で攪拌しながら窒素を吹き込みます。70℃まで加熱し、系を平衡状態とします。温度が安定したら、開始剤として 1.50 g の 2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) ジヒドロクロリド (**440914**) を約 25 mL の脱イオン水に溶解し、フラスコに加えます（図 1b）。数分以内にフラスコ内容物は乳白色となります。反応の過程（1～2 時間）で、温度が 70℃に戻る前に数℃上昇します。これが反応終了の合図です。

PS 球の合成もほぼ同様に行います。1700 mL の脱イオン水をフラスコに入れて、約 350 rpm で攪拌しながら 70℃まで加熱します。温度が安定したら、200 mL の洗浄済みスチレン (**240869**) を加えて、温度が平衡状態となるのを待ちます。次いで、開始剤として 0.663 g の過硫酸カリウム (**379824**) を 100 mL の水に溶解し、70℃に加熱後にフラスコに加えます。温度を一定に保ち、混合物の攪拌を 28 時間続けます。重合反応が終了したら、ポリマー球を含む溶液をガラスウールで濾過して大きな凝集物を溶液から取り除きます。その後、本号 p.10 の本文で説明する方法を用いてポリマー球を規則的に配列させてコロイド結晶（図 1c）にします。

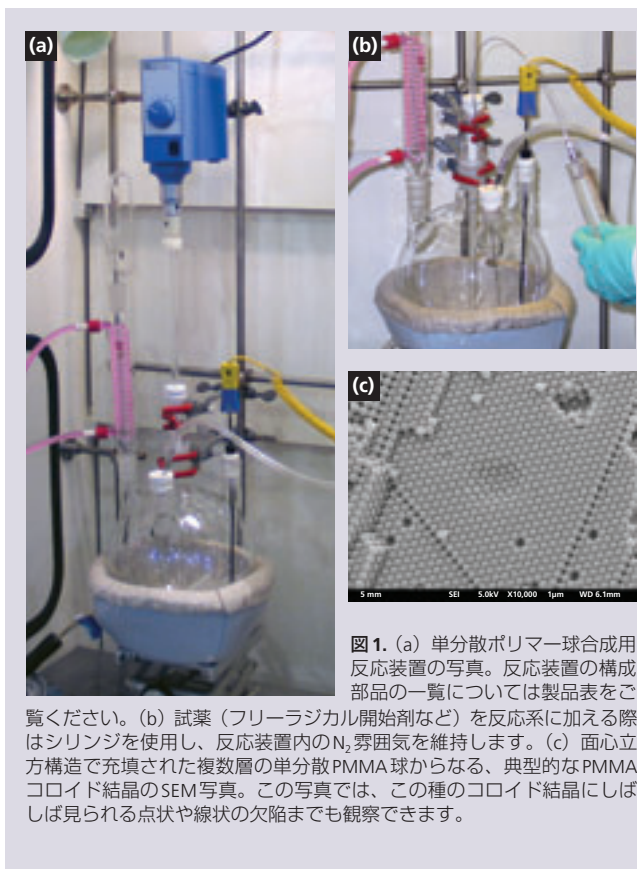


図 1. (a) 単分散ポリマー球合成用反応装置の写真。反応装置の構成部品の一覧については製品表をご覧ください。(b) 試薬（フリーラジカル開始剤など）を反応系に加える際はシリンジを使用し、反応装置内の N_2 雰囲気を維持します。(c) 面心立方構造で充填された複数層の単分散 PMMA 球からなる、典型的な PMMA コロイド結晶の SEM 写真。この写真では、この種のコロイド結晶にしばしば見られる点状や線状の欠陥までも観察できます。

反応装置用製品

名称	製品番号
Flask, round-bottom, 4-neck, 34/45 center, 24/40 side joints	Z561096-1EA
Bubbler, 24/40 joint	Z104329-1EA
Condenser, coiled, 300 mm L, 24/40 joints	Z552356-1EA
Septa, for 24/40 joints	Z553980-10EA
Mixer, model RW 16, 115 V	Z403881-1EA
Stirrer bearing, PTFE, for 10 mm o.d. shaft, 34/45 joint	Z555614-1EA
Stirrer blade, PTFE, fits 10 mm o.d. shaft, 125 mm W	Z105740-1EA
Stirrer chuck, fits 10 mm o.d. shaft	Z136786-1EA
Stirrer shaft, polished, 10 mm o.d. x 580 mm L, with button	Z136735-1EA
Syringe needle, 304 SS, Luer connector, non-coring point, 18 gauge, 2 in. L, for nitrogen gas	Z113042-1EA
Syringe needle, 304 SS, Luer connector, non-coring point, 18 gauge, 24 in. L, for cannulation	Z100862-1EA
Syringe, 30 mL, metal Luer tip	Z181269-1EA
Needle-tubing connector, for 1/4 in. — 5/16 in. i.d. tubing, Luer connector	Z101168-4EA
Heating mantle, hemispherical, for 5 L flasks, 115 V	Z284890-1EA
Temperature controller, J-KEM® model 210, 120 V (T型熱電対プローブ（図1a, 1b）が付属します。)	Z210226-1EA
Adapter, thermocouple probe, PTFE, 1/8 in. i.d. hole, 24/40 joint for J-KEM temperature controller	Z248282-1EA

J-KEMはJ-KEM Scientific Inc.の登録商標です。

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:safcpj@sial.com

ゾル-ゲル前駆体

アルコキシド、アセチルアセトナート (acac)、酢酸系の前駆体を用いたゾル-ゲル化学は、3次元構造をもつ金属酸化物材料を構築する便利な手法です。この方法は、本号で解説した主要なナノパターニング/マイクロパターニング技術のすべてに適用できるという点でも、また周期表全体にわたる種々の前駆体に利用可能であるという点でも汎用性が高いものです。例えば、チタンブトキシド (**244112**) は酢酸バリウム (**255912**) または酢酸鉛 (**398845**) と組み合わせることで、圧電性を有する BaTiO_3 および PbTiO_3 を作製することができます^{1,2}。

その他のゾル-ゲル前駆体は sigma-aldrich.co.jp/aldrich/micronano をご覧ください。

元素	製品名	純度 (%)	製品番号
3: Li	Lithium acetate	99.99	517992
	Lithium acetate dihydrate	99.999	450189
	Lithium acetylacetonate	97	413046
	Lithium ethoxide	95	400203
	Lithium isopropoxide	95	348937
	Lithium methoxide	98	344370
	Lithium <i>tert</i> -butoxide	97	400173
4: Be	Beryllium acetylacetonate	97	522791
5: B	Triethyl borate	99	T59307
	Triisopropyl borate	98+	197335
	Tri- <i>tert</i> -butyl borate	98	236608
11: Na	Sodium acetate	99.995	229873
	Sodium 2-ethylhexanoate	97	511692
	Sodium phenoxide trihydrate	99	318191
	Sodium <i>tert</i> -butoxide	97	359270
	Sodium <i>tert</i> -pentoxide	95	280704
12: Mg	Magnesium acetate tetrahydrate	99.999	229768
	Magnesium acetylacetonate dihydrate	98	129577
	Magnesium ethoxide	98	291846
	Magnesium trifluoroacetylacetonate hydrate		103225
13: Al	Aluminum acetylacetonate	99	208248
	Aluminum ethoxide	97	235857
	Aluminum isopropoxide	99.99+	229407
	Aluminum phenoxide	99.9	495131
	Aluminum <i>tert</i> -butoxide, technical grade		235849
	Aluminum-tri-sec-butoxide	99.99	511609
14: Si	Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	99.999	333859
	Tetramethyl orthosilicate (TMOS)	98+	679259
	Tetrapropyl orthosilicate	98+	679240
15: P	Triethyl phosphite	98	T61204
19: K	Potassium acetate	99.98	255785
	Potassium ethoxide	95	333379
	Potassium methoxide	95	292788
20: Ca	Calcium acetate hydrate	99.99	379964
	Calcium acetylacetonate hydrate	99.95	C107
	Calcium isopropoxide, powder	99.9+	497398
	Calcium methoxide	97	445568
21: Sc	Scandium(III) acetate hydrate	99.9	325899
	Scandium(III) acetylacetonate hydrate		556904
	Scandium(III) isopropoxide		410128

元素	製品名	純度 (%)	製品番号
22: Ti	Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)		325252
	Titanium(IV) butoxide	97	244112
	Titanium(IV) isopropoxide	99.999	377996
	Titanium(IV) methoxide	99.99+	463582
	Titanium(IV) oxide acetylacetonate		330833
	Titanium(IV) propoxide	98	253081
	Titanium(IV) <i>tert</i> -butoxide		462551
	Titanium(IV) tetrahydrofurfuryloxide		517038
23: V	Vanadium(V) oxytriethoxide	95	470775
	Vanadium(V) oxytriisopropoxide		404926
	Vanadium(V) oxytripropoxide	98	470783
	Vanadyl acetylacetonate	99.99	574562
24: Cr	Chromium(III) acetylacetonate	99.99	574082
	Chromium(III) trifluoroacetylacetonate	99.9+	495697
25: Mn	Manganese(II) acetate	98	330825
	Manganese(II) acetylacetonate		245763
26: Fe	Iron(II) acetate	99.995	517933
	Iron(II) acetylacetonate	99.95	413402
	Iron(III) acetylacetonate	99.9+	517003
27: Co	Cobalt(II) acetate	99.995	399973
	Cobalt(III) acetylacetonate	99.99+	494534
28: Ni	Nickel(II) acetate tetrahydrate	99.998	379883
	Nickel(II) acetylacetonate	95	283657
29: Cu	Copper(I) acetate	97	403342
	Copper(II) acetate	99.999	517453
	Copper(II) acetylacetonate	99.99+	514365
	Copper(II) methoxide	97	332666
	Copper(II) trifluoroacetylacetonate	97	101826
30: Zn	Zinc acetate	99.99	383317
	Zinc acetylacetonate hydrate	99.995	480991
31: Ga	Gallium(III) acetylacetonate	99.99	393541
32: Ge	Germanium(IV) ethoxide	99.95+	339180
	Germanium(IV) isopropoxide	97	447641
	Germanium(IV) methoxide	97	396362
37: Rb	Rubidium acetate	99.8+	289302
38: Sr	Strontium acetate hydrate	99.995	437883

元素	製品名	純度 (%)	製品番号
39: Y	Yttrium isopropoxide oxide		379425
	Yttrium(III) acetate hydrate	99.9	326046
	Yttrium(III) acetylacetonate hydrate	99.95	438790
	Yttrium(III) butoxide, solution, 0.5 M in toluene	99.9+	510661
	Yttrium(III) isopropoxide, solution, 25 wt. % in toluene		380296
40: Zr	Zirconium(IV) acetylacetonate	98	338001
	Zirconium(IV) bis(diethyl citrato)dipropoxide		515817
	Zirconium(IV) butoxide, 80 wt. % in 1-butanol		333948
	Zirconium(IV) ethoxide, 97%	97	339121
	Zirconium(IV) isopropoxide isopropanol complex	99.9	339237
	Zirconium(IV) propoxide, 70 wt. % in 1-propanol		333972
	Zirconium(IV) tert-butoxide, electronic grade	99.999	560030
	Zirconium(IV) trifluoroacetylacetonate	97	383325
41: Nb	Niobium(V) ethoxide	99.95	339202
42: Mo	Molybdenum(II) acetate dimer	98	232076
44: Ru	Ruthenium(III) acetylacetonate	97	282766
45: Rh	(Acetylacetonato)(1,5-cyclooctadiene) rhodium(I)	99	335029
	Rhodium(II) acetate dimer	99.99+	482285
	Rhodium(III) acetylacetonate	97	282774
46: Pd	Palladium(II) acetate	99.98	379875
47: Ag	Silver acetate	99.99	204374
	Silver acetylacetonate	98	323489
48: Cd	Cadmium acetate hydrate	99.99+	229490
	Cadmium acetylacetonate hydrate	99.9+	517585
49: In	Indium(III) acetate	99.99	510270
	Indium(III) acetylacetonate	99.99+	13300
	Indium(III) tert-butoxide solution, 5 % (w/v) in tert-butanol	99.9+	479721
50: Sn	Dibutyltin bis(acetylacetonate)	95	520586
	Tin(IV) tert-butoxide	99.99	494135
51: Sb	Antimony(III) acetate	99.99	483265
	Antimony(III) ethoxide		213314
	Antimony(III) isopropoxide	98	470732
	Antimony(III) methoxide		538345
	Antimony(III) propoxide	98	470724
55: Cs	Cesium acetate	99.99	450154
56: Ba	Barium acetate	99.999	255912
	Barium acetylacetonate hydrate		339059
	Barium isopropoxide powder	99.9	449679

元素	製品名	純度 (%)	製品番号
57: La	Lanthanum(III) acetate hydrate	99.99+	542083
57: La	Lanthanum(III) acetylacetonate hydrate		325759
58: Ce	Cerium(III) acetate hydrate	99.999	529559
	Cerium(III) acetylacetonate hydrate		381403
59: Pr	Praseodymium(III) acetylacetonate hydrate	99.9+	517674
	Praseodymium(III) isopropoxide		410144
60: Nd	Neodymium(III) acetate hydrate	99.9	325805
	Neodymium(III) acetylacetonate hydrate		460427
	Neodymium(III) isopropoxide	99.8	410101
62: Sm	Samarium(III) acetate hydrate	99.9	325872
	Samarium(III) acetylacetonate hydrate	99.9+	517666
63: Eu	Europium(III) acetylacetonate hydrate		393215
64: Gd	Gadolinium(III) acetate hydrate	99.9	325678
	Gadolinium(III) acetylacetonate hydrate	99.9	331716
65: Tb	Terbium(III) acetate hydrate	99.9	325929
	Terbium(III) acetylacetonate hydrate	99.9	484008
66: Dy	Dysprosium(III) acetate hydrate	99.99	325538
67: Ho	Holmium(III) acetate hydrate	99.9	467332
68: Er	Erbium(III) acetylacetonate hydrate	97	483990
70: Yb	Ytterbium(III) acetate tetrahydrate	99.9	326011
	Ytterbium(III) isopropoxide	99.9	514063
71: Lu	Lutetium(III) acetate hydrate	99.9	325783
	Lutetium(III) acetylacetonate hydrate	99.9+	517658
72: Hf	Hafnium(IV) tert-butoxide	99.99	445541
	Tetrakis(1-methoxy-2-methyl-2-propoxy)hafnium(IV)	99.99	568171
73: Ta	Tantalum(V) ethoxide	99.98	339113
77: Ir	(Acetylacetonato)(1,5-cyclooctadiene) iridium(I)		429155
	Iridium(III) acetylacetonate	97	333352
78: Pt	Platinum(II) acetylacetonate	99.99	523038
81: Tl	Thallium(I) acetylacetonate		153885
82: Pb	Lead(II) acetate trihydrate	99.999	316512
	Lead(IV) acetate	≥ 99.99	398845
83: Bi	Bismuth(III) acetate	99.99	401587

(1) Lei, Z.B.; Li, J.M.; Zhang, Y.G.; Lu, S.M. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2629.
 (2) Gundiah, G.; Rao, C.N.R. *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 877.

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

シュウ酸塩

金属塩の鑄型成長法は、従来のゾル-ゲル化学に代わる3次元構造材料合成法です。シュウ酸塩の一般構造は $M_x(C_2O_4)_y$ で、シュウ酸塩は熱分解すると反応条件に応じて構造的な金属酸化物、炭酸塩、金属のいずれかとなり、反応副産物として気体(COまたはCO₂)が生じます¹⁻⁴。金属酢酸塩の水和物(p.14のゾル-ゲル前駆体の表をご覧ください)もシュウ酸溶液で処理すれば鑄型法のプロセス中に*in-situ*で各金属シュウ酸塩に変換させることができます⁵。

金属塩のリストはsigma-aldrich.co.jp/aldrich/metalceraicをご覧ください。

元素	製品名	純度 (%)	製品番号
11: Na	Sodium oxalate	99.99+	379735
19: K	Potassium oxalate monohydrate	99	223425
19: K	Potassium oxalate monohydrate	99.98	379727
20: Ca	Calcium oxalate	99.999	455997
20: Ca	Calcium oxalate hydrate		289841
20: Ca	Calcium oxalate monohydrate	98+	21201
21: Sc	Scandium(III) oxalate hydrate	99.99+	463833
22: Ti	Ammonium titanyl oxalate monohydrate	99.998	229989
22: Ti	Potassium titanium oxide oxalate dihydrate	90+	14007
24: Cr	Potassium chromium(III) oxalate trihydrate	98	311006
26: Fe	Ammonium iron(III) oxalate trihydrate	98+	12302
26: Fe	Iron(III) oxalate hexahydrate		381446
27: Co	Cobalt(II) oxalate dihydrate		401285
28: Ni	Nickel(II) oxalate dihydrate	99.999	463787
30: Zn	Zinc oxalate hydrate	99.99+	544957
38: Sr	Strontium oxalate	99.999	574163
41: Nb	Ammonium niobate(V) oxalate hydrate	99.99	525839

元素	製品名	純度 (%)	製品番号
50: Sn	Tin(II) oxalate	98	402761
55: Cs	Cesium oxalate	99.9+	401277
56: Ba	Barium oxalate	99.999	456004
57: La	Lanthanum(III) oxalate hydrate	99.99	461024
58: Ce	Cerium(III) oxalate hydrate	99.999	574015
58: Ce	Cerium(III) oxalate hydrate	99.9	325511
59: Pr	Praseodymium(III) oxalate hydrate	99.9	325856
60: Nd	Neodymium(III) oxalate hydrate	99.99+	463817
63: Eu	Europium(III) oxalate hydrate	99.999	574228
64: Gd	Gadolinium(III) oxalate hydrate	99.9	325694
66: Dy	Dysprosium(III) oxalate hydrate	99.99+	463795
68: Er	Erbium(III) oxalate hydrate	99.9	325600
69: Tm	Thulium(III) oxalate	99.9+	587532
69: Tm	Thulium(III) oxalate hydrate	99.99+	463868
71: Lu	Lutetium(III) oxalate hydrate	99.99	480916

- (1) Nagase, K.; Sato, K.; Tanaka, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 439.
- (2) Mansour, S.A.A. *Thermochim. Acta* **1993**, 230, 243.
- (3) Dollimore, D.; Griffiths, D.L.; Nicholsson, D. *J. Chem. Soc.* **1963**, 2617.
- (4) Robin, J. *Bull. Chim. France* **1953**, 1078.
- (5) Yan, H.; Blanford, C.F.; Holland, B.T.; Smyrl, W.H.; Stein, A. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1134.

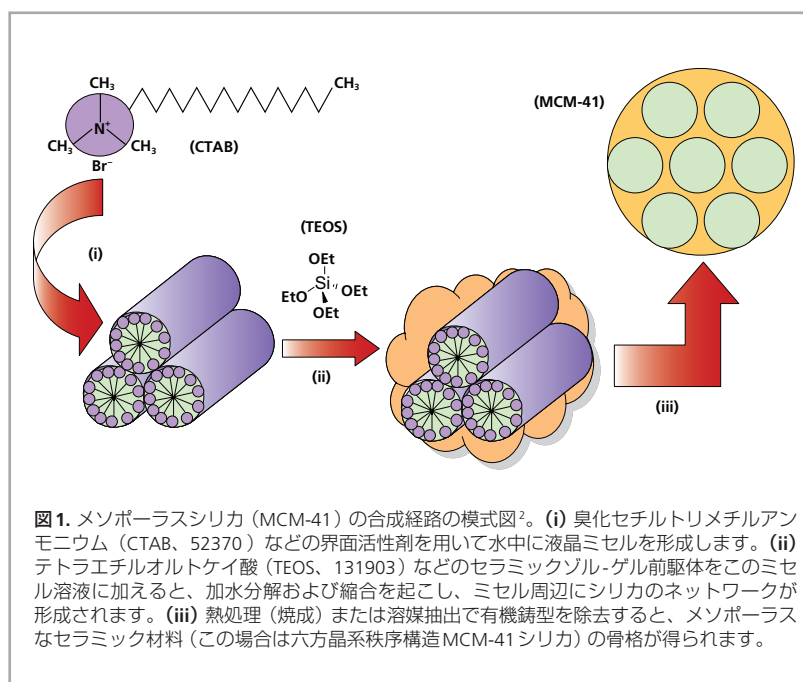
ゾル-ゲルプロセス用成膜グレードシラン

シラン前駆体	製品番号
Allyltrimethoxysilane	679267-50G
Butyltrichlorosilane	679224-50G
[3-(Diethylamino)propyl]trimethoxysilane	679356-50G
Ethyltrichlorosilane	679216-50G
Isobutyl(trimethoxy)silane	679364-50G
Methyltrichlorosilane	679208-50G
N-Propyltriethoxysilane	679321-50G
Pentyltrichlorosilane	679194-50G
Tetramethyl orthosilicate	679259-50G
Tetrapropyl orthosilicate	679240-50G
Triethoxy(octyl)silane	679305-50G
Triethoxyphenylsilane	679291-50G
Triethoxyvinylsilane	679275-50G
Trimethoxymethylsilane	679232-50G
Trimethoxyphenylsilane	679313-50G

上記の成膜グレードシランの純度は98%以上です(化学分析法による)。微量金属不純物については弊社USWebサイトに試験成績表をご覧ください。

メソポーラス材料

メソポーラス分子ふるいとも呼ばれるメソポーラス材料は3次元ナノ構造の一種で、均一で規則的なメソスケール（直径2～50 nm）の細孔と1000 m²/g前後の表面積を持ちます¹。この材料は、形状が均一で規則正しいという特徴を持つため、結晶ゼオライトと、本号で説明している他の3次元構造材料（たとえば100 nmより大きな3DOM材料や直接描画材料）の中間的な性質を持つ特殊な存在です。メソポーラス材料は、自己組織化プロセスによって、ゾル-ゲル前駆体（金属アルコキシドなど）と構造規定性両親媒性物質（通常はブロックコポリマーや界面活性剤）の混合液から形成されます（図1）^{2,3}。自己組織化鋳型法による「ワンポット合成」は柔軟性が高いため細孔のサイズと3次元形状（中間相）を同時に制御することができます。さらに、有機シロキサンRSi(OR)₃やビス（有機シロキサン）(R'O)₃Si-R-Si(OR)₃など、有機官能基で修飾された前駆体を最初の反応混合物に加えることで、細孔表面の官能性を変更することもできます⁴。他方、自己組織化構造の規則性や配向性を広い範囲で制御することは比較的に難しいため、この種の材料は通常、3DOM材料や直接描画材料と比較すると、欠陥が多く、構造正確性が劣ります。



このように3次元構造の作成方法によって、作成した材料の利点が変わるため、最適な用途がそれぞれ決まってきます。「柔らかい」両親媒性物質の鋳型で作られた秩序的なメソポーラス材料は、ゼオライトのもつ細孔サイズの制約を克服し、かさ高い分子を拡散しやすくします。この材料は、広い範囲における材料の秩序性がそれほど重視されない触媒技術や吸着技術に向いています。例えば、酸性アルミノケイ酸塩は、流動接触分解 (FCC: Fluid Catalytic Cracking) や凝縮媒体中での化学変換プロセスへの利用について研究が進められています⁵。表面に官能基を導入したメソポーラス分子ふるいはセンサーの活性素子として用いられます⁶。色素などの大型の光学活性分子⁷（例：ローダミン6G **252433**）や共役ポリマー⁸（例：MEH-PPV **541443**）をメソ細孔に組み込んで、独特の光電子特性を有する複合材料を作ることできます。

弊社で取り扱っているメソポーラス材料および関連製品を18ページに記載致しました。アルカリ水熱条件下におけるメソポーラスケイ酸塩の作製には、カチオン性四級アンモニウム系界面活性剤がしばしば用いられます。一方、メソポーラスアルミナの水系合成や、正電荷の対イオンまたは構造規定性の補助剤を追加したアルカリ性条件下での合成には、アニオン性界面活性剤が用いられます^{9,10}。また、秩序性のないワームホール型（虫食い）シリカ (HMS, MSU) の調製や、酸性条件下での規則性構造をもつシリカの合成には、非イオン性界面活性剤を用いることもできます³。細孔径が5 nm以上で均一な秩序性の高いメソポーラス材料は、酸性の水性媒体中で、PEG-PPG-PEG¹¹（プルロニック）トリブロックコポリマーを鋳型として用いて作製できます¹²。弊社最新製品リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/nano をご覧ください。

参考文献：

- (1) Beck, J.; Vartuli, J.C. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 76. (2) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834 (3) Wan, Y.; Zhao, D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821. (4) For discussion of organofunctional siloxane chemistry, see Young, S.K. *Material Matters* **2006**, *1*(3), 8. Solvent extraction methods, rather than calcinations, are usually required for template removal from functionalized mesostructures to prevent loss of organic functional groups. (5) Liu, Y.; Pinnavaia, T.J. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3179. (6) Wirnsberger, G.; Scott, B. J.; Stucky, G. D. *Chem. Commun.* **2001**, 119–120. (7) Yang, P.; Wirnsberger, G.; Cordero, S.R.; Huang, H.C.; Scott, B.; McGehee, M.D.; Whitesides, G.M.; Chmelka, B.F.; Buratto, S.K.; Stucky, G.D. *Science* **2000**, *287*, 465. (8) Nguyen, T.Q.; Wu, J.; Tolbert, S.H.; Schwartz, B.J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 609. (9) Huo, Q. S.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P. Y.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Nature* **1994**, *368*, 317. (10) Che, S.; Garcia-Bennett, A. E.; Yokoi, T.; Sakamoto, K.; Kunieda, H.; Terasaki, O.; Tatsumi, T. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 801. (11) PPG = poly(propylene glycol); PEG = poly(ethylene glycol). (12) Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.

メソポーラス材料

名称	組成	構造の種類	構造の大きさ	製品番号
Silica, mesostructured	SiO ₂	MCM-41 hexagonal	4.6–4.8 nm unit cell size 2.3–2.7 nm pore size SSA ~1000 m ² /g (BET)	643645-5G
				643645-25G
		MSU-F cellular foam	~22 nm cell size ~15 nm cell window SSA ~562 m ² /g	560979-10G
		HMS wormhole	pore size 3.9 nm (avg.)	541036-5G 541036-25G
		MSU-H large pore 2D hexagonal	~11.6 nm unit cell size ~7.1 nm pore size SSA ~750 m ² /g (BET)	643637-5G 643637-25G
Aluminosilicate, mesostructured	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , ~3% aluminum	MCM-41 hexagonal	4.6–4.8 nm unit cell size 2.5–3 nm pore size SSA 940–1000 m ² /g (BET)	643653-5G 643653-25G
		Al-MSU-F cellular foam	~22 nm cell size ~15 nm cell window SSA ~560 m ² /g	643629-5G 643629-25G
Aluminum oxide, mesoporous	Al ₂ O ₃	MSU-X wormhole	pore size 3.8 nm (avg.)	517747-5G
			pore size 6.5 nm (avg.)	517755-5G

構造誘型用両親媒性物質

Surfactants: R-(CH₂)_{n-1}CH₃

n\Head Group (-R)	-N(CH ₃) ₃ ⁺ Br ⁻	-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	-CH ₂ COOH	-(OCH ₂ CH ₂) _n OH (Brij®)*
8	75091 (98%)	75075 (95%)	21410 (98%)	
10	30725 (98%)		L556 (98%)	
12	44240 (98%)	436143 (99%) SDS	70080 (98.5%)	235989 (n~4), P1245 (n~23)
14	87210 (98%)	293938 (95%)	P0500 (99%)	
16	52370 (98%) CTAB		S4751 (98.5%)	388831 (n~2), 388858 (n~10) P5884 (n~20)
18	359246 (98%)	293946 (93%)	A3631 (99%)	388866 (n~2), 431281 (n~10) 436240 (n~20), 466387 (n~100)

*Brij は ICI Americas Inc. の登録商標です。

Poly(alkylene-oxide) Triblock Copolymers (Pluronic®)*

ブルロニック タイプ	wt. % PEG ブロック	平均 M _n	製品番号
PEG-PPG-PEG	82.5	14,600	542342
PEG-PPG-PEG	80	8,400	412325
PPG-PEG-PPG	50	2,000	435473
PEG-PPG-PEG	50	1,900	435414
PPG-PEG-PPG	40	2,700	435481
PEG-PPG-PEG	40	2,900	435449
PEG-PPG-PEG	30	4,400	435457

ブルロニック タイプ	wt. % PEG ブロック	平均 M _n	製品番号
PEG-PPG-PEG	30	5,800	435465
PEG-PPG-PEG	15	2,800	373850
PPG-PEG-PPG	10	3,300	435503
PEG-PPG-PEG	10	1,100	435406
PEG-PPG-PEG	10	2,000	435422
PEG-PPG-PEG	10	2,800	435430

*PEG-PPG-PEG = ポリエチレングリコール-*b*-ポリプロピレングリコール-*b*-ポリエチレングリコール (ブルロニック)；PPG-PEG-PPG = ポリプロピレングリコール-*b*-ポリエチレングリコール-*b*-ポリプロピレングリコール (ブルロニック R)。Brij は ICI Americas, Inc. の登録商標です。Pluronic は BASF AG の登録商標です。

エレクトロスピニング法：ナノ構造材料のための有効な技術



Dr. Jingwei Xie and Prof. Younan Xia
Department of Biomedical Engineering,
Washington University, St. Louis, MO

はじめに

繊維状ナノ材料は本質的に高い多孔性と高い比表面積をもつため、広範な用途が考えられます。エレクトロスピニング法は、ポリマーや複合材料、セラミックスといったさまざまな材料からナノ繊維を生成するのに使用できる、簡単で汎用性の高い手法です^{1,2}。図1は典型的なエレクトロスピニング法の装置を示しています。大きく分けると、高電圧電源、スピナレット（紡糸口金）、導電性コレクターという3つの要素で構成されています。スピナレットとコレクターにはそれぞれ、皮下注射用の針とアルミホイル片が適しています。エレクトロスピニングされる液体（融解物または溶液）をシリンジに充填し、シリンジポンプによって一定の速度で供給します。特にセラミックナノ繊維を作るときなど、場合によってはエレクトロスピニングの操作時に環境（例：湿度、温度、雰囲気）を十分に制御する必要があります³。

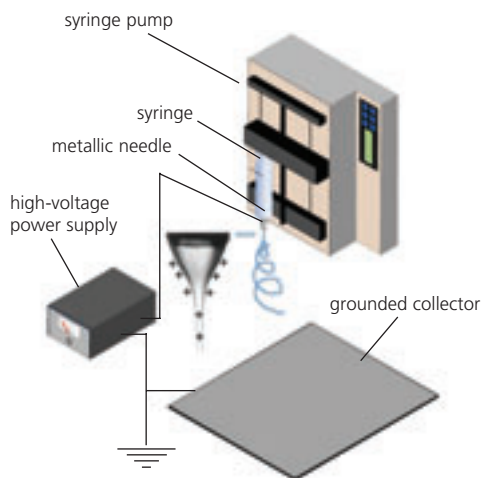


図1. エレクトロスピニング法の典型的な装置の模式図。

本記事では、個々のナノ繊維を制御して2次構造を形成したりナノ繊維を組み合わせる3次元構造としたりすることを含めて、エレクトロスピニング技術の成功に重要な事項について考察します。また、エレクトロスピニングナノ繊維の数多く考えられる用途のうちいくつか、特に血管移植や組織工学の分野への応用について説明します。

ナノ繊維形成のメカニズム

エレクトロスピニング法の装置は極めて簡単ですが、紡糸のメカニズムはかなり複雑です。エレクトロスピニングの本質は、液滴表面の電荷を不動化することによって連続的な噴流を作り出すことにあります。最近、紡糸プロセスが液体噴流のスプレーではなくもっぱら泡立ちの結果であることが解明されました^{4,5}。泡立ちの不安定性は、外部電界と噴流の表面電荷の間の静電相互作用に起因しています。不安定な液体フィラメントを引き延ばして加速すると、液相は泡立ちプロセスに耐えて固有の粘弾性を維持しようとするため、ナノスケールの直径をもつ繊維が形成されます。エレクトロスピニングファイバーは通常、従来の紡糸技術で作られた繊維よりもサイズが数桁小さくなります。数々のパラメータ、例えばi) 溶液固有の特性（溶媒の極性と表面張力、ポリマー鎖の分子量と立体配座、溶液の粘性、弾性、導電性など）、ii) 運転条件（電界強度、スピナレットとコレクターの距離、溶液供給速度など）を最適化することで、エレクトロスピニング法で直径数十ナノメートルという細い繊維を作り出すことが可能です¹。

個々のナノ繊維の制御

エレクトロスピニング法は当初、主としてポリマー性ナノ繊維の作製に用いられ、現在までに100種類を超える天然ポリマーおよび合成ポリマーに適用されてきました⁶。最近になって、エレクトロスピニング法をゾル-ゲル化学と統合することで、複合材料のナノ繊維や無機材料のナノ繊維が作られました³。ポリビニルピロリドン（PVP、**437190**）やポリビニルアルコール（PVA、**341584**）、ポリエチレンオキシド（PEO、**189456**）といったポリマーは、ゾル-ゲル前駆体を含む溶液を原料として加工したのち空气中で焼成して有機相を選択的に除去することで作製できます。このアプローチは実質的に、適切なゾル-ゲル前駆体（金属アルコキシドなど）があれば、あらゆる酸化物材料に適用できます。注目すべき例としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 V_2O_5 、 ZnO 、 Co_3O_4 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 GeO_2 、ITO、 NiFe_2O_4 、 LiCoO_2 、 MgNiO_2 、 BaTiO_3 などがあります⁷⁻⁹。ポリノルボルネニルデカボランなど、特別に設計された前駆体ポリマーを用いることで、非酸化物セラミック（炭化ケイ素、炭化ホウ素など）のナノ繊維をエレクトロスピニング法で紡糸できるようになりました¹⁰。こうした無機ナノ繊維は、エネルギー変換、エネルギー貯蔵、構造補強に関連した用途が期待されています。

また、エレクトロスピニング法では、同軸型または並列型のキャピラリーからなるスピナレットを用いることで、さまざまな2次構造のナノ繊維（芯鞘型繊維、多孔性繊維、チャンネルが1本または複数本のナノチューブなど）が作製されています¹¹⁻¹⁶。図2aは、同軸スピナレットを用いたエレクトロスピニングと空气中での焼成によって作製された TiO_2 （アナターゼ）ナノチューブのSEM写真を示しています。通常のプロセスを用いて、内側のキャピラリーにはミネラルオイルを、外側のキャピラリーにはPVPと $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ （**205273**）を含有するアルコール溶液を供給しました。紡糸プロセスの間、油相とアルコール層は混じり合うことができないため、同軸の噴流が形成されました。回収方法を変更することで、エレクトロ

スパンファイバーに多孔性を持たせることもできます。例えば、噴流を極低温の液体中に直接エレクトロスピンングすることによって、多孔性の高い繊維を作製できることを実証しました¹⁷。ポリマーと溶媒の相分離を温度で誘導し、凍結乾燥条件下で溶媒を蒸発させたところ、各繊維の表面にはくつきりとした細孔が形成されました。図2bはこの方法で作製した多孔性ポリスチレン繊維のSEM写真を示しています。挿入図は切断した繊維の断面像であり、この繊維が全体的に多孔質であることを示しています。このアプローチはポリフッ化ビニリデン(427152)、ポリアクリロニトリル(181315)、ポリε-カプロラクトン(704105)といった数々のポリマーにも拡大されています。

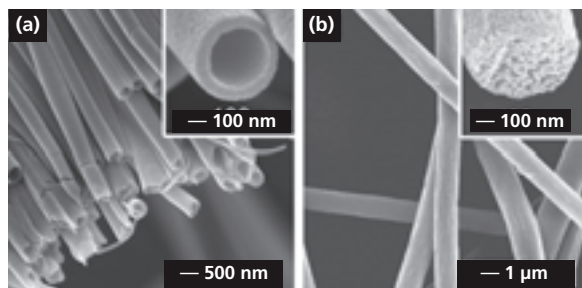


図2. (a) 一軸方向に揃ったTiO₂(アナターゼ) ナノチューブのSEM写真。米国化学会の許可を得て参考文献13から再掲載しています。(b) エレクトロスピンニング法で紡糸(液体窒素中に紡糸して真空中で乾燥)したポリスチレン多孔質ファイバーのSEM写真。米国化学会の許可を得て参考文献17から再掲載しています。

ナノ繊維の配向および構築の制御

エレクトロスピンニング法で紡糸したファイバーは通常コレクター上に堆積されて不織マットとなるため、ファイバーの向きは完全にランダムとなります(図3a)。エレクトロスピンニング法で紡糸したファイバーを規則的な配列とする方法がいくつか開発されています。例えば、1枚のコレクターの代わりに2枚の伝導性基板を離して使用することで、エレクトロスピンニング法で紡糸したファイバーを一軸方向に揃った配列にできます¹¹。この場合、ナノ繊維は2枚の基板の間を横切るように伸び、両電極の端部に直交するようになります。また、電極のペアを絶縁基板(石英、ポリスチレンなど)の上にパターンニングすることで、一軸配向型ファイバーを積層して三次元格子とすることも示されました(図3b)。電極パターンや高圧印加順序を制御することで、配向の揃ったナノ繊維からなる複雑な構造を作り出すことも可能です¹²。

図3cは、ポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液からエレクトロスピンニング法で紡糸してから空気中で安定化させ炭化処理を行った一軸配向型カーボンナノ繊維のSEM写真を示しています。配向は主としてコレクターの電極の配列によって決まるため、この手法は原理的にはエレクトロスピンニングが可能なすべての材料に適用できます。図3dは、ポリビニルピロリドンのナノ繊維からなる3層の薄膜のSEM写真を示しています。この構造は、3組の電極に1組ずつ高電圧を供給して作製されました。各層のナノ繊維は一軸方向に配向しており、隣り合う層は長軸が60度ずつ回転しています。2つの固定点にまたがる一軸配向型ナノ繊維は、ねじ

て束としたり、他のタイプの構造(例:3本のナノ繊維束を手動で撚り合わせたマイクロメートルサイズの撚り糸)としたりすることもできます¹⁸。関連する研究では、配向型ナノ繊維からなる連続的な撚り糸をさらに織り上げて、さまざまな用途に使用できる布が作られました¹⁹。

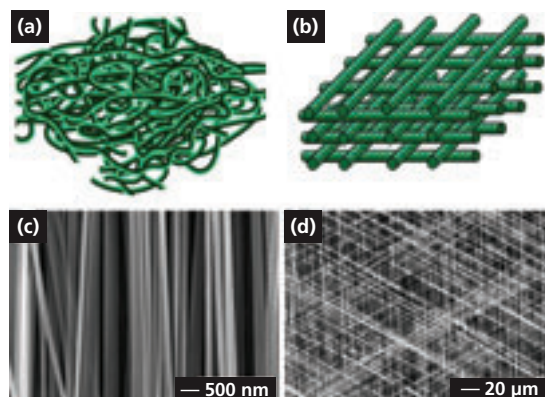


図3. (a) ランダムな向きのナノ繊維の模式図。(b) ナノ繊維の3次元格子の模式図。(c) 一軸配向型カーボンナノ繊維のSEM写真。米国化学会の許可を得て参考文献11から再掲載しています。(d) PVPナノ繊維の積層薄膜のSEM写真。Wiley-VCHの許可を得て参考文献12から再掲載しています。

エレクトロスピンニング法で紡糸したナノ繊維は、さまざまな物体上に直接堆積して、形状が明確で整ったナノ繊維ベースの構造を作り上げることが可能です。図4aは、エレクトロスピンニング法で紡糸したファイバーを円筒形の棒の上に堆積してから棒を引き抜くことで作製した、ポリプロピレンカーボネート(PPC、389021)チューブ(直径2 mm)を横から見たところ²⁰。挿入図はこのチューブの断面を示しています。さらに、エレクトロスピンニング法で得られた配向型ナノ繊維またはランダム配向型ナノ繊維を手で加工して種々の膜を作ることでもできます。例えば、ファイバー膜を丸めてチューブとしたり、ファイバー膜をくり抜いて直径の異なる各種のディスクを作ったりすることができます。図4bは、グリア細胞株由来神経栄養因子(GDNF、G1401)を含む配向型ファイバーで作られた神経導管の断面図を示しています²¹。この導管はファイバー膜を単純に丸め、接合部をジクロロメタンで綴じることで作られました。エレクトロスピンニング法で紡糸したナノ繊維を様々な用途に適した3次元構造にするには、今後さらに多くの研究が成される必要があるでしょう。

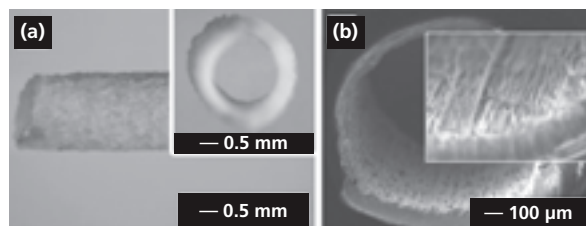


図4. (a) エレクトロスピン法で紡糸したPPCチューブの側面および断面(挿入図)。Blackwell Publishingの許可を得て参考文献20から再掲載しています。(b) GDNF封入配向型ファイバーでできた神経導管の断面図。Wiley-VCHの許可を得て参考文献21から再掲載しています。

組織工学における応用

エレクトロスピンニング法で紡糸したナノ繊維は、人工的な皮膚や筋肉、血管（血管移植）、整形外科の素材（骨、軟骨、靱帯／腱）、末梢／中枢神経系の構成素材などのエンジニアリングにおいて大いに有望視されています。エレクトロスピンニング法で紡糸したナノ繊維の不織マットは組織工学用の土台（スキャフォールド）として理想的に機能します。これは、ナノ繊維の構造が細胞外マトリックス（ECM）のコラーゲン構造（直径50～500 nmのコラーゲンナノ繊維の3次元ネットワーク）に類似しているため、この材料がECMを模倣できるためです。さらに、エレクトロスピンニング法で紡糸したナノ繊維は、正確な形状特徴（3次元多孔性、ナノスケールサイズ、配向）、成長因子の封入および局所的な緩徐放出、表面官能化（官能基の導入など）といった、組織再生に有用な特徴を備えています。組織工学用材料は生体適合性でなければならず、天然または合成の生分解性ポリマー、生体適合性ポリマー、生理活性無機材料（例：ヒドロキシアパタイト、**574791**）の混合物などはその代表例です。

エレクトロスピンニング法で紡糸したファイバーは人工血管の作製に使用できます。生分解性ポリ（1-ラクチド-co-ε-カプロラクトン）（**457639**）の配向型ナノ繊維が血管再生用スキャフォールドとして使用できるかどうかヒト冠動脈由来平滑筋細胞を培養して評価しました²²。別の研究では、タイプIコラーゲン（**C3511**）、エラスチン、ポリ（D,L-ラクチド-co-グリコリド）（**531154**）の混合物からなる人工血管スキャフォールドの組成および機械的特性が天然の血管に類似していること、また、この人工血管は生体適合性であり *in vivo* で移植しても局所または全身に有害な影響を及ぼさないことが示されました²³。今後の課題は、エレクトロスピンニング法で紡糸したファイバー製のマトリックスに細胞をいかに浸潤させるかという点です。この課題の解決方法の1つは、エレクトロスピンニング法とエレクトロスプレー法を組み合わせ、細胞微小植込み型人工血管、すなわち平滑筋細胞（SMC: Smooth muscle cells）を血管内壁に埋め込んだ導管を作製することです²⁴。この導管は細胞適合性かつ強靱で、天然の血管と同等の容積弾性値を有します。

エレクトロスピンニング法で紡糸したファイバー製のスキャフォールドは、遺伝子治療や幹細胞生物学と組み合わせ、血管再生に新しい経路をもたらすことができます。例えば、遺伝子組換えした自己の間葉系幹細胞（MSC: Mesenchymal stem cells）を、エレクトロスピンニング法で紡糸したポリプロピレンカーボネートのチューブ状スキャフォールド上に植え込んだ人工血管を作製したところ、植え込まれた細胞は人工血管の微細構造に入り込んで3次元の細胞ネットワークを形成しました²⁵。別の研究では、ポリ（L-乳酸）（PLLA、**38534**）製のナノ繊維人工血管に植え込まれた骨髄由来MSCが、*in vivo* で抗血栓性を獲得することが実証されました²⁶。図5aと図5bは、配向型PLLAナノ繊維の表面に植え込まれたヒト大動脈SMCおよび骨髄MSCの共焦点顕微鏡写真です。細胞の組織と配列が天然の動脈と同様であることがはっきりと見とれます。この研究の場合、配向型PLLAナノ繊維はエレクトロスピンニング法で膜として作製し、丸めて管状の人工血管とし、骨髄MSCを植え込みました（図5c）。図5dは、PLLAナノ繊維とMSCからなる人工血管をラットの総頸動脈（CCA: Common carotid artery）に縫合した状態の写真です。以上の結果から、ナノ繊維製スキャフォールドが、天然の動脈と同様に、細胞においてもECMにおいても、人工血管のリモデリングを可能とすることが証明されました。

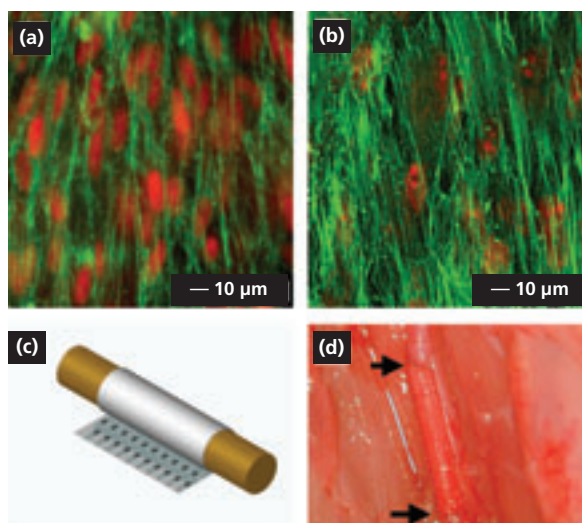


図5. (a, b) 配向型PLLAナノ繊維の薄膜に植え込まれたヒト大動脈平滑筋細胞および骨髄幹細胞。アクチンフィラメントはFITC-コンジュゲートファロイジン（緑色）で染色し、細胞核はヨウ化プロビジウム（赤色）で対比染色しています。(c) 管状の血管は細胞埋め込み型の繊維膜を丸めて作製しました。(d) 人工血管をラット総頸動脈に端々縫合した様子を示す写真。米国科学アカデミーの許可を得て参考文献26から再掲載しています。

結論

過去5年間に、エレクトロスピンニングの分野は目覚ましい進歩をとげました。すでに確立されている数多くの材料加工技術は、エレクトロスピンニング法と組み合わせることで、さらなる可能性を引き出すことができます。繊維の組成、形態、構造は、数々の物理的・化学的手法を用いることで、目的用途にあわせてより細かく調整することが可能です。例えば、多機能性ナノ繊維を作る簡単な方法として *en capsulation*（カプセル化）が開発されています^{27,28}。これらの研究活動によって、エレクトロスピンニング法で紡糸されたナノ繊維の用途が広がっています。この手法に関する研究は、将来的にはより学際的なものになると期待されています。科学界と産業界がより広く連携すれば、エレクトロスピンニング法は、多彩な機能と用途を持つナノ構造材料を作り出す最も強力なツールのひとつとなることは間違いありません。

参考文献：

- (1) Li, D.; Xia, Y. *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1151. (2) Dzenis, Y. *Science*, **2004**, 304, 1917. (3) Li, D.; McCann, J. T.; Xia, Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, 89, 1861. (4) Hohman, M. M.; Shin, M.; Rutledge, G. C.; Brenner, M. P. *Phys. Fluids*, **2001**, 13, 2201. (5) Hohman, M. M.; Shin, M.; Rutledge, G. C.; Brenner, M. P. *Phys. Fluids*, **2001**, 13, 2221. (6) Burger, C.; Hsiao, B. S.; Chu, B. *Ann. Rev. Mater. Res.*, **2006**, 36, 333. (7) Li, D.; Xia, Y. *Nano. Lett.*, **2003**, 3, 555. (8) McCann, J. T.; Chen, J. I. L.; Li, D.; Ye, Z.; Xia, Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 424, 162. (9) Larson, G.; Velarde-Ortiz, R.; Minchow, K.; Barrero, A.; Loscertales, I. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1154. (10) Welna, D. T.; Bender, J. D.; Wei, X.; Sneddon, L. G.; Allcock, H. R. *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 859. (11) Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y. *Nano. Lett.*, **2003**, 3, 1167. (12) Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y. *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 361. (13) Li, D.; Xia, Y. *Nano. Lett.*, **2004**, 4, 933. (14) Liu, Z.; Sun, D.; Guo, P.; Leckie, J. *Nano. Lett.*, **2007**, 11, 1081. (15) Zhao, Y.; Cao, X.; Jiang, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 764. (16) Li, D.; McCann, J. T.; Xia, Y. *Small*, **2005**, 1, 83. (17) McCann, J. T.; Marquez, M.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1436. (18) Teo, W. E.; Ramakrishna, S. *Nanotechnology*, **2005**, 16, 1878. (19) Smit, E.; Buttner, U.; Sanderson, R. D. *Polym. Commun.*, **2005**, 46, 2419. (20) Zhang, J.; Qi, H.; Wang, H.; Hu, P.; Ou, L.; Guo, S.; Li, J.; Che, Y.; Yu, Y.; Kong, D. *Artificial Organs*, **2006**, 30, 898. (21) Chew, S. Y.; Mi, R.; Hoke, A.; Leong, K. W. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 1288. (22) McCann, J. T.; Marquez, M.; Xia, Y. *Nano. Lett.*, **2006**, 6, 2868. (23) Xu, C. Y.; Inai, R.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. *Biomaterials*, **2004**,

25, 877. (24) Stitzel, J.; Liu, J.; Lee, S. J.; Komura, M.; Berry, J.; Soker, S.; Lim, G.; Dyke, M. V.; Czerw, R.; Yoo, J. J.; Atala, A. *Biomaterials*, **2006**, 27, 1088. (25) Stankus, J. J.; Soletti, L.; Fujimoto, K.; Hong, Y.; Vorp, D. A.; Wagner, W. R. *Biomaterials*, **2007**, 28, 2738. (26) Hashi,

C. K.; Zhu, Y.; Yang, G. Y.; Young, W. L.; Hsiao, B. S.; Wang, K.; Chu, B.; Li, S. *PNAS*, **2007**, 104, 11915. (27) Wang, A.; Singh, H.; Hatton, T. A.; Rutledge, G. C. *Polymer*, **2004**, 45, 5505. (28) Lu, X. F.; Zhao, Y. Y.; Wang, C. *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2485.

エレクトロスピンニング用ポリマー

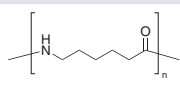
下記は、エレクトロスピンニング法でナノスケールの繊維の作製に使用できるポリマーの例です。高分子量ポリマーはエレクトロスピンニング法に用いられることが多く、一方、低分子量ポリマーや低分子化合物でも、架橋またはゲル化させた溶液にすればエレクトロスピンニング法に用いることができます。

合成ポリマー、生分解性ポリマーおよび天然ポリマーの全製品リストについては、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/polymerをご覧ください。

合成ポリマー

Nylon 6

Polycaprolactam
[25038-54-4]

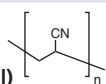


181110-25G	25 g
181110-500G	500 g
181110-1KG	1 kg

Polyacrylonitrile

PAN
[25014-41-9]

▶ average M_w ~150,000 (Typical)

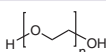


181315-50G	50 g
181315-100G	100 g

Poly(ethylene oxide)

PEO
[25322-68-3]

▶ average M_w ~100,000



181986-5G	5 g
181986-250G	250 g
181986-500G	500 g

▶ average M_w ~600,000

182028-5G	5 g
182028-250G	250 g
182028-500G	500 g

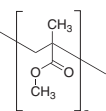
▶ average M_w ~1,000,000

372781-5G	5 g
372781-250G	250 g
372781-500G	500 g

Poly(methyl methacrylate)

PMMA
[9011-14-7]

▶ M_w ~120,000 by GPC

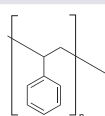


182230-25G	25 g
182230-500G	500 g
182230-1KG	1 kg

Polystyrene

PS
[9003-53-6]

▶ average M_w ~350,000

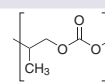


441147-1KG	1 kg
441147-3KG	3 kg

Poly(propylene carbonate)

PPC
[25511-85-7]

▶ average M_w ~50,000 by GPC

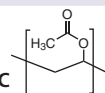


389021-25G	25 g
389021-100G	100 g

Poly(vinyl acetate)

PVA, PVAc
[9003-20-7]

▶ average M_w ~113,000 by GPC



189480-25G	25 g
189480-500G	500 g
189480-1KG	1 kg

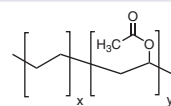
▶ average M_w ~500,000 by GPC

387932-500G	500 g
-------------	-------

Poly(ethylene-co-vinyl acetate), vinyl acetate: 40 wt. %

[24937-78-8]

▶ Melt index (190 ° C /2.16kg) 57 g/10 min

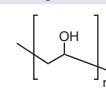


340502-250G	250 g
-------------	-------

Poly(vinyl alcohol), 99+% hydrolyzed

PVOH, PVA
[9002-89-5]

▶ average M_w 89,000-98,000

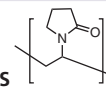


341584-25G	25 g
341584-500G	500 g
341584-1KG	1 kg

Polyvinylpyrrolidone

PVP
[9003-39-8]

▶ average M_w ~1,300,000 by LS



437190-25G	25 g
437190-500G	500 g
437190-1KG	1 kg

Poly(vinylidene fluoride)

PVDF
[24937-79-9]

▶ average M_w ~180,000 by GPC

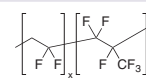


427152-100G	100 g
427152-250G	250 g

Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro-propylene)

[9011-17-0]

▶ average M_w ~400,000 (bimodal distribution)



427160-100G	100 g
427160-250G	250 g

Polycarbomethylsilane

Polycarbosilane
[62306-27-8]

Polymeric precursor for SiC ceramics

▶ average M_w ~800, electronic grade



522589-25G	25 g
------------	------

生分解性ポリマー

Poly(L-lactide)

L-PLA, PLLA
[33135-50-1]▶ average M_w ~100,000–150,000

531170-1G 1 g

531170-5G 5 g

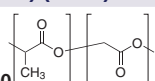
Poly(DL-lactide)

DL-PLA, PDLLA
[51063-13-9]▶ average M_w ~75,000–120,000

531162-1G 1 g

531162-5G 5 g

Poly(DL-lactide-co-glycolide) (50:50)

PLGA
[26780-50-7]▶ average M_w 5,000–15,000

531154-1G 1 g

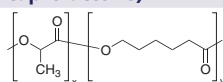
531154-5G 5 g

▶ average M_w ~ 40,000–75,000

P2191-1G 1 g

P2191-5G 5 g

Poly(DL-lactide-co-caprolactone)



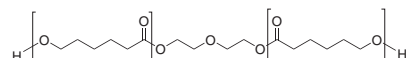
▶ x:y=86:14

457647-5G 5 g

▶ x:y=40:60

457639-5G 5 g

Polycaprolactone



PCL

[24980-41-4]

▶ average M_w ~10,000 by GPC

440752-5G 5 g

440752-250G 250 g

440752-500G 500 g

▶ average M_w ~80,000 by GPC

440744-5G 5 g

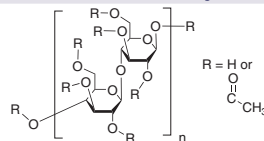
440744-250G 250 g

440744-500G 500 g

天然ポリマー

Cellulose acetate, 39.7 wt.% acetyl

[9004-35-7]

▶ average M_n ~50,000 by GPC

419028-25G 25 g

419028-500G 500 g

Poly(3-hydroxybutyric acid)

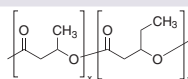
polyhydroxybutyrate, PHB
[29435-48-1]

▶ natural origin

363502-10G 10 g

363502-100G 100 g

Poly(3-hydroxybutyric acid-co-3-hydroxyvaleric acid)

PHB-co-PHV
[80181-31-3]

▶ produced via a controlled fermentation process using microorganisms

▶ 12 wt.% PHV

403121-10G 10 g

403121-100G 100 g

▶ 5 wt.% PHV

403105-10G 10 g

403105-100G 100 g

Collagen from calf skin, Type III

[9007-34-5]

C3511-10MG 10 mg

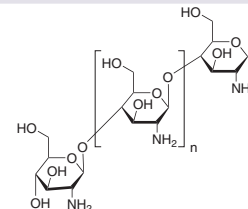
C3511-50MG 50 mg

C3511-100MG 100 mg

C3511-250MG 250 mg

C3511-1G 1 g

Chitosan

Poly(D-glucosamine)
[9012-76-4]

▶ Low molecular weight

448869-50G 50 g

448869-250G 250 g

▶ Medium molecular weight

448877-50G 50 g

448877-250G 250 g

▶ High molecular weight

419419-50G 50 g

419419-250G 250 g

Gelatin from bovine skin, Type B

[9000-70-8]

▶ average M_w ~ 50,000 (~ 225 Bloom)

G9382-100G 100 g

G9382-500G 500 g

G9382-1KG 1 kg

Fibrinogen, Fraction I, type I: From Human Plasma

Factor I

[9001-32-5]

▶ Soluble dimer M_w ~ 340,000

F3879-100MG 100 mg

F3879-250MG 250 mg

F3879-1G 1 g

F3879-5G 5 g

Elastin, soluble bovine

[9007-58-3]

▶ from neck ligament

E6527-1G 1 g

量子ドットの実用化に向けて：ナノスケール合成の制御とミクロンスケールの用途



Drs. Nigel L. Pickett, Ombretta Masala, James Harris
Nanoco Technologies, Ltd., Manchester, United Kingdom

はじめに

量子ドット(QD:Quantum Dot)は発光性の半導体ナノ粒子で、直径の範囲は1~20 nmです。QDのユニークな光学特性および電子特性は、生物学および医学診断の分野における蛍光イメージングに加えて、フラットパネルディスプレイや色別照明など、数多くの用途に活用されつつあります。QDは、現在イメージングやディスプレイ、照明装置に用いられている既存の有機色素や無機蛍光体の多くに取って代わるであろうと考えられています。

輪郭が明確で3次元かつナノサイズの半導体結晶に電子が量子的に閉じ込められており、これがQDが従来の材料とは異なる源になっています¹⁻⁴。基本的には、この量子閉じ込め効果により、QDのサイズが小さくなると、半導体のバンドギャップが大きくなります。このため、サイズによって半導体の光ルミネッセンス発光波長を可視スペクトル全体にわたって調節することが可能です。QDが非常に鋭い発光スペクトルと高い量子効率を併せもつことから、オプトエレクトロニクスおよびイメージングの多くの用途において理想的な発光団となります。高品質の大型半導体の合成が過去50年間のオプトエレクトロニクスの開発を促進してきました。それと同様に、半導体構造をナノスケールで制御してQDナノ粒子を作製できれば、高効率太陽電池や固体発光源、超高輝度ディスプレイといった未来の技術を実現できる可能性があります。

ナノ結晶は「人工原子」と呼ばれることがあります。ナノ結晶の電子エネルギーは原子と同様に不連続ですが、根本的な違いは、ナノ結晶ではサイズを変更することでエネルギーレベルの間隔やその他の量子的機械的特性を目的に合わせて調整できるという点です。ナノ結晶を人工原子とみなせば、本物の原子の場合と同様に、それらが集まってできた「ナノ結晶の分子」や「ナノ結晶の固体」といったナノ結晶集合体ができるはずです。したがって、QDナノ結晶は、新規な物性を持つ新しい固体材料や素子のビルディングブロックと考えることができます。高品質QDの合成経路を開発し、また、個々のQDの物性をより正確に理解することで、QD集合体の制御および操作が可能となり、物性や光学特性、電子特性の強化された新規のデバイスを作製する道が開けるでしょう。

高品質QD：シェル形成と有機不動態化

量子閉じ込め効果はnmスケールの半導体構造の多くに見られます。しかし、要求の厳しい商用製品として高品質のQDを製造するには、半導体コロイドのサイズを単にnmスケールに縮小するだけでは不十分です。QDを応用する上で重要なパラメータは次のとおりです。1つ目は蛍光量子収率(QY: Quantum Yield)で、これは吸収光子数に対する放出光子数の比(%)として定義されます。2つ目は粒子径の分布を最小限にすることで、 $\pm 5\%$ 以内に収まっていることが求められます。3つ目は半値全幅(FWHM:Full Width Half Max)で定義される発光ピークを鋭くすることで、これは発光スペクトルの最大値の半分の値をとるところの幅として定義されます。

QDは、配位サイトとなりうる表面原子をもつため、反応性が高く、粒子の凝集が起こりやすくなります。この問題を克服するため、QDの表面原子は保護基でキャッピングされ、不動態化されています。QDのキャッピングには4つの目的があります。1つ目は粒子の凝集を防ぐこと、2つ目は粒子を周囲の化学的環境から保護すること、3つ目は表面に電気的安定性を付与すること、そして4つ目は特定の溶媒系への溶解性を制御することです。通常用いられるキャッピング剤は、表面の金属原子に共有結合したLewis塩基の形をとります。粒子の周りに「鞘(さや)」を形成する有機ポリマーなど、その他のキャッピング剤も粒子の安定性向上のために使用されています。

結晶性のコアと外側の有機不動態層からなる単純な半導体コロイドは、ナノ結晶表面に位置する欠陥およびダングリングボンドで電子とホールの再結合が起こるため、QYが比較的低い値となります。複雑な3次元のナノ結晶構造を構築することで、コアである半導体ナノ粒子のサイズ依存的発光が大幅に増強されます。コアの上に、より広いバンドギャップをもつ第2の無機材料を成長させれば、コア表面の欠陥およびダングリングボンドは除去されるでしょう。こうして得られるコア・シェル型QDのQYは大きく改善されています。

Nanocoで採用しているもう1つの方法は、コア・マルチシェル構造の作製で、この場合は電子・ホール対が完全に1つのシェル層に閉じ込められます⁵。これは量子ドット-量子ウェル(QDQW)構造として知られており、広いバンドギャップのコアに、それよりも狭いバンドギャップの材料の薄層(1~5重の単層)を重ね、さらに別の広いバンドギャップの材料で覆って作られます。ZnS/CdSe/ZnSがその一例です。このQDQWの場合、光励起性キャリアーはCdSe層にはっきりと限局され、発光波長はCdSeシェルの厚さを変更することで調節可能です。QDQW法は、光学的・化学的安定性を向上させた高品質の青色発光QDを作製する際に特に有用です。コアQD、コア・シェルQD、コア・マルチシェルQDの模式図を図1に示します。Nanocoは、再現性の高いコア・シェルおよびコア・マルチシェルのナノ結晶を作製することで、さまざまな技術的用途に必要なとされる安定性およびQYの極めて高いQDを供給することを可能にしています⁵。

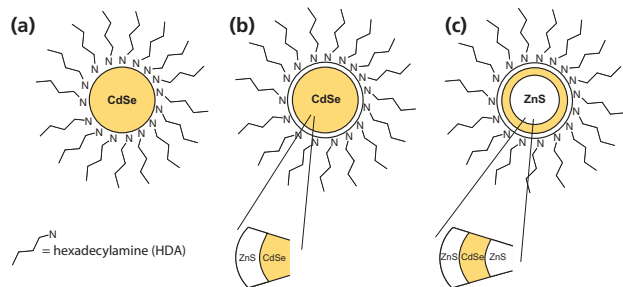


図1. QDの3次元構造。(a) CdSe コアと HDA 有機キャッピング剤からなるコア粒子。(b) CdSe コア、ZnS シェル、HDA キャッピング剤からなるコア・シェル粒子。(c) ZnS コアと CdSe シェルが HDA キャッピング剤のついた ZnS シェルで覆われているコア・マルチシェル (QDQW) 粒子。

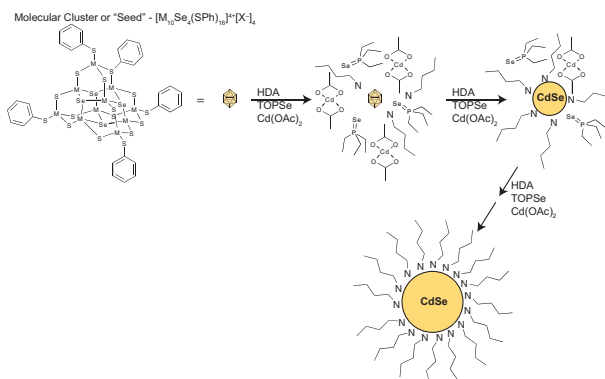


図2. $[M_{10}Se_4(SPh)_{16}][X]_4$ ($X = Li^+$ または $(CH_3)_3NH^+$) を分子シードとして用いたカドミウムセレンド量子ドットの分子シーディング合成法。カドミウムおよびセレンの前駆体として酢酸カドミウム ($Cd(OAc)_2$) およびトリ-n-オクチルホスフィンセレンド (TOPSe) を滴加し、キャッピング剤にはヘキサデシルアミン (HDA) を用いました。

用途の拡大 — QD 製造のスケールアップ

照明用およびディスプレイ用として有用な QD を作製するには、高純度、高品質で単分散の結晶 QD が得られる再現性のよい合成経路で、しかもスケールアップ可能でなければなりません。例えば、下方変換用蛍光体 (down conversion phosphor) として用いるには LED1 個あたりミリグラム単位の量が必要ですが、数百万個もの LED が毎月作られることを考えれば、数キログラム単位の量を供給できる合成法が必要です。このため、Nanoco では「分子シーディング (molecular seeding) 法」を開発しました⁶⁻⁸。

最近に至るまで、半導体 QD の作製に用いられる主な手法といえば、古典的なコロイド化学的方法によって、前駆体溶液からナノ結晶の析出させるというものでした。化合物半導体の形成に必要な元素の前駆体をそれぞれ反応フラスコにすばやく注入し、半導体ナノ結晶の迅速かつ均質な核形成を起こさせる方法が一般的でした。この「デュアルインジェクション法」は、一方の溶液を他方にすばやく加えても反応系の温度が一定に保たれているような小スケールの合成ではうまく機能します。しかし反応スケールが大きくなると、大量の溶液をもう一方にすばやく加えることで温度差が発生し、最終的には粒子径分布が広がってしまいます。Nanoco Technologies の分子シーディング法は、粒子径分布の狭い安定な QD を大量生産できる再現性の高い経路を実現するために開発されました。分子クラスター化合物と化学的前駆体の存在下で分子クラスターの完全性が保たれ、これが前もって作られたシードとして作用するような条件の下で QD が作製されます。分子シーディング法の模式図を図2に示します。クラスター化合物の各分子は、ナノ粒子の成長が開始する種または核形成点として作用します。その結果、適切な核形成部位が分子クラスターによって系内にすでに存在しているため、ナノ粒子の成長開始にあたって高温での核形成ステップが不要となり、この方法はスケール変更が可能です。Nanaco は、各分子クラスターが実際に QD となることを実証しました⁹。

将来性：CFCD(カドミウム不含量子ドット)について

半導体 QD にカドミウムや他の規制対象重金属を使用することが、商用化に向けての主な懸念となっています。世界の多くの地域では、Cd、Hg、Pb といった重金属を含む材料の使用を制限または禁止する法律が既に施行されているか近い将来施行される予定となっています¹⁰。Nanoco の分子シーディング法は他の化合物半導体材料 (III 族～V 族元素など) にも適用することが可能で、CdSe の QD と同等の光学特性を有するにもかかわらず重金属を含まない半導体材料が作られています。

事例：量子ドット固体照明 (QD-SSL)

白色 LED の市場は非常に重要であり、ランプの寿命および効率向上という期待は照明業界に革命への道を開いています。従来の一般照明用光源においては、演色性と効率という2点が重要な基準です。ランプの色調は通常、CIE 1931 色度図 (図3) に従って規定されます。光源が物体の真の色調を照らせるかどうかは、演色評価数によって表されます。例えば、街灯に用いられるナトリウムランプの演色性は低くなっています。これは、赤い車と黄色い車を識別することが困難であることから分かります。

現在、白色 LED 技術では、セリウムをドープした YAG : Ce (イットリウム・アルミニウム・ガーネット) 下方変換用蛍光体を青色 (450 nm) LED チップで励起して使っています。LED からの青色光と、YAG 蛍光体から発生した波長範囲の広い黄色光とが混ざることによって白色光となります。残念なことに、この白色光はいくぶん青みがかったことが多く、しばしば「冷たい」あるいは「涼しげな」白色と評されます。QD は幅広い励起スペクトルを示し量子効率が高いため、LED 下方変換用蛍光体として使用することができます。さらに、ドットサイズや半導体材料の種類を変更するだけで、発光の波長を可視域全体にわたって完全に調整することができます。そのため、QD は事実上あらゆる色、特に照明業界で強く望まれている暖かい白色を作り出せる可能性を秘めています。加えて、発光波長が緑、黄、赤に対応する3種類のドットを組み合わせると、演色評価数の異なる白色光を得ることが

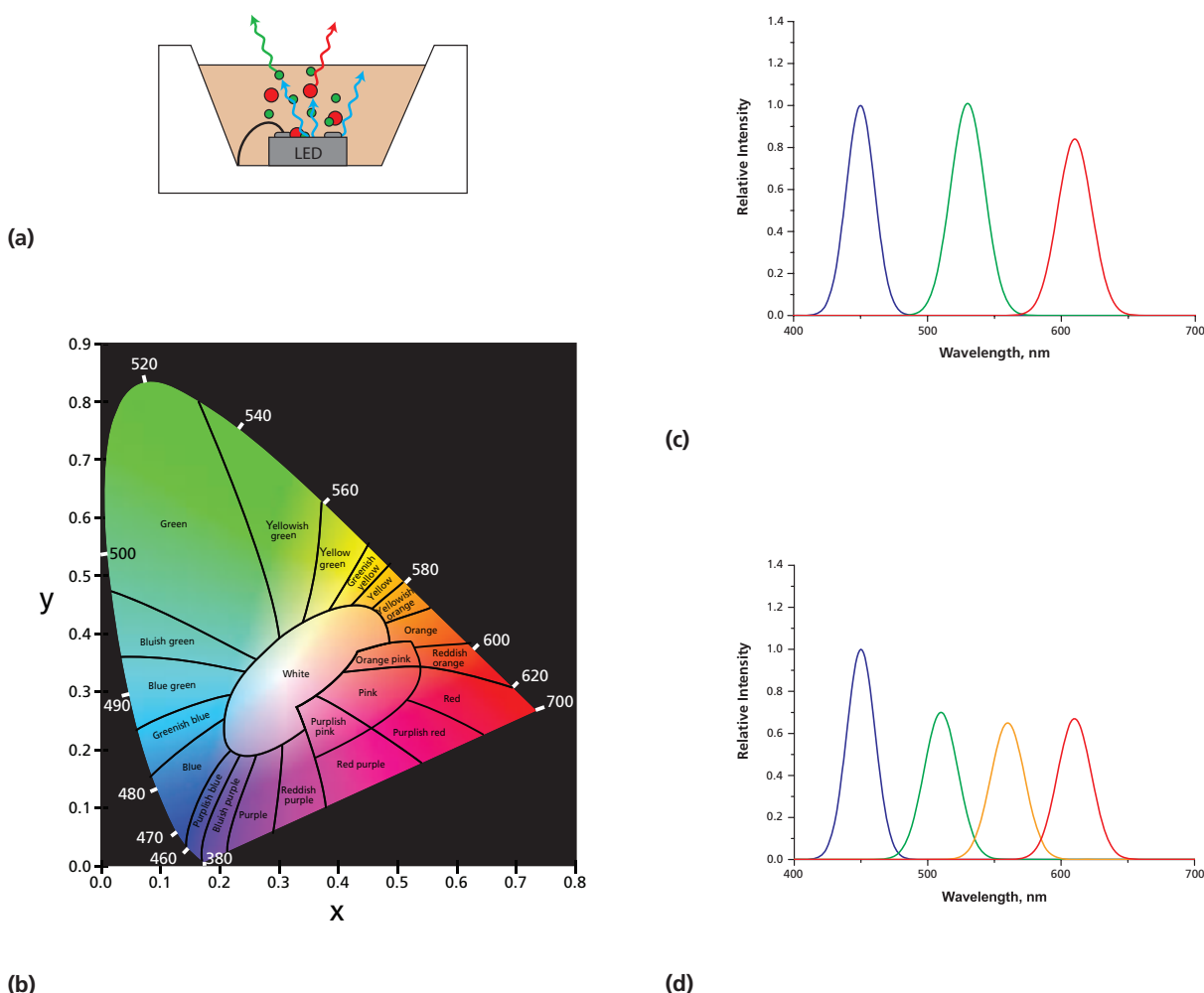


図3. (a) 量子ドットLEDの模式図。QDはGaN LEDの可視青色光で光学的に励起され、緑色および赤色の光ルミネセンスを生じます。赤、緑、青の光が混ざり白色光が作られます。(b) CIE 1931色度図。2色の混合によって新しい色が生じますが、その新しい色のxy座標は、混合前の色の各xy座標を結び線上にあります。3色の混合によって現れる新しい色のxy座標は、混合前の色の各xy座標を頂点とする三角形の中にあります。混色の座標の位置は元の色の相対強度に依存します。(c) 緑色および赤色のQDを搭載した青色LEDチップを用いた3原色性の2QD-LEDのスペクトル。(d) 緑色、黄色、赤色のQDを搭載した青色LEDチップを用いた4原色性の3QD-LEDのスペクトル。注：どちらのスペクトルもCIE 1931色度図でのxy座標値は(0.311, 0.324)となりますが、演色評価数はcよりもdが大きくなります。

可能です(図3(d))。これらの魅力的な特性により、QD-LEDは商業的にも学術的にも注目されつつあります¹¹⁻¹⁵。

QD-LEDは一般照明用の白色光用途以外の可能性も秘めています。例えば、緑色LEDはそれほど効率がよくありませんが、緑色発光QDを効率のよい青色LEDチップに搭載することでこの問題を解決できる可能性があります。同様に、amber(黄色・コハク色)のLEDは温度依存性がありますが、これもQDを適用して改善できると考えられます。さらに、QDの発光は広い範囲で調整可能であるため、色度図上の事実上すべての色を発光できるQDを組み合わせた近紫外励起QD-LEDを作製することも可能です。これは、例えばネオン灯に代わる広告看板として重要な用途となるかもしれません。

参考文献：

- (1) Guyot-Sionest, P. *Material Matters*, **2007**, 2, 1-10. (2) Semiconductor Nanoclusters – Physical, Chemical, and Catalytic Aspects; Kamat, P. V.; Meisel, D., Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier: Amsterdam, 2006, 103. (3) Weller, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**,

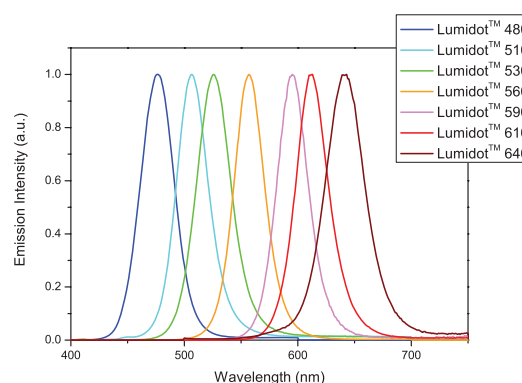
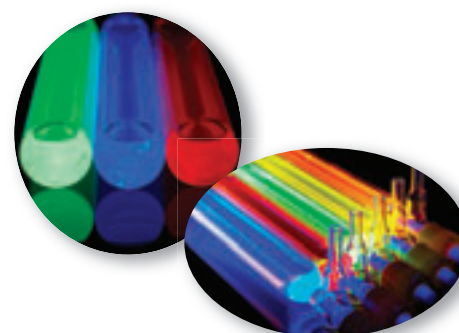
- 32, 41. (4) Weller, H. *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 88. (5) Pickett, N.L.; Daniels, S.; O'Brien, P. Patent PCT/GB2006/003028, 2006. (6) Pickett, N.L.; Daniels, S.; O'Brien, P. Patent PCT/GB2005/001611, 2005. (7) Pickett, N.L.; Daniels, S.; Patent PCT/GB2006/004003, 2006. (8) Pickett, N.L.; Daniels, S.; Mushtaq, I.; Patent UK/GB2007/0714865.3. 2007. (9) Pickett, N.L.; Masala, O.; Daniels, S.; O'Brien, P.; Helliwell, M. unpublished results. (10) 2006年7月1日以降、「電気製品における有害物質の使用に関する規制」(RoHS)として知られる欧州連合(EU)指令2002/95/ECにより、許容濃度を超える鉛・カドミウム・水銀・六価クロム・ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)難燃剤を含む新たな電気製品・電子製品の販売が禁止されています。この法律は製造者に対し、一般的な電気製品の開発にあたって、代替材料を見つけて新しい技術プロセスを構築するよう求めています。さらに、2007年6月1日以降、化学物質とその安全使用に関する欧州共同体の新しい規制(EC 1907/2006)(別名REACH)により、登録(Registration)、評価(Evaluation)、承認(Authorisation)、化学物質(Chemical substance)制限が始まっています。REACH規制は、これまでよりも厳格に、化学物質に由来するリスクを管理する責任と物質に関する安全情報を提供する責任を産業界に課しています(11) Chen, H.-S.; Hsu, C.-K.; Hong, H.-Y. *IEEE Photonics Tech. Lett.*, **2006**, 18, 193. (12) Nizamoglu, S.; Ozel, T.; Sari, E.; Demir, H.V. *Nanotechnology*, **2007**, 18, 065709. (13) Song, H.; Lee, S. *Nanotechnology*, **2007**, 18, 255202. (14) Ali, M.; Chattopadhyay, S.; Kumar, A.; Sapra, S.; Chakraborty, S.; Sarma, D.D. *Nanotechnology*, **2007**, 18, 075401. (15) Nizamoglu, S.; Demir, H.V. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **2007**, 9, S419.

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 cm ⁻¹ 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。

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

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」と明記の上で連絡ください。

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、掲載の品目、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合せください。また、弊社本国サイト (sigma-aldrich.com) 上の製品検索でも価格と在庫状況をご確認いただけます。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用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