

Material Matters™

Volume 7, Number 2

ALDRICH
Materials Science

機能性無機材料：その合成方法と応用

Functional Inorganic Materials:
From Precursors to Applications



Building Up for Tomorrow

メソポーラスTiO₂薄膜

一置換および二置換アルコキシロキサンを使用した融解ゲルの合成

超音波噴霧熱分解法によるナノ構造材料

固体照明用高性能無機材料

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

2012 年の **Material Matters™** 第 2 号では、機能性無機材料の合成方法とその応用についてのレビューをお届けします。

機能性無機材料は、最終アプリケーションにおいて重要な役割を果たす材料として広く用いられています。現在、最新技術の各分野で重要な役割を担っており、マイクロエレクトロニクスやコンピュータメモリ、コーティング、光学、センサ、触媒、太陽電池、エネルギー貯蔵、生物医学などのさまざまな分野で応用されています。技術の急速な進歩によって新たな材料が見出されており、近年では特に、多孔性材料、発光材料、熱電材料、イオン伝導材料、電子伝導性材料、ナノ材料などの機能性材料の開発が進展しています。

これら材料の研究において、新しく開発された機能性材料の組成や構造、特性の間の関係と共に、材料特性に与える前駆体および合成方法の影響について理解することが極めて重要です。また、材料のスケールアップで連続的な合成方法も、新規材料を市場に投入するためには不可欠な要件です。ソフト化学（あるいは *chimie douce*）の分野では、前駆体化合物から最終生成物への変換反応におけるプロセスを制御することで、機能性材料およびナノ構造材料の合成に成功しています。「ソフト」化学反応の中では、ゾル-ゲル法をベースとした方法がさまざまな「ハード・ソフト」機能性材料の合成に特に有効であることがわかっています。

今回の **Material Matters™** では、ゾル-ゲル法とその関連技術を用いた機能性無機材料の合成とその応用に関する記事を集めました。最初に、Jinshu Wang 教授（北京工科大学、中国、北京）が、ハードおよびソフトテンプレート法によるメソポーラス二酸化チタン薄膜の合成とその半導体光触媒分野での応用について解説します。次に、Lisa Klein 教授（ラトガース大学、米国）と Andrei Jitianu 教授（ニューヨーク市立大学、米国）が、融解ゲルと呼ばれる新しい無機・有機ハイブリッド材料について、その前駆体の性質が融解ゲルの特性に及ぼす影響、および金属酸化物半導体電界効果トランジスタ用集積回路における「low- κ 」誘電体材料としてのアプリケーションについて述べます。次の記事では、イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校（米国）の Kenneth Suslick 教授が、超音波噴霧熱分解法を用いたスケールアップで連続的な方法による材料合成、および異なるタイプのナノ構造材料に関するさまざまなアプリケーションについて論じます。最後に、Ram Seshadri 教授（カリフォルニア大学サンタバーバラ校、米国）が固体照明の最先端技術を紹介し、少量の希土類元素や遷移金属元素をドーブした酸化物や酸窒化物、窒化物による、固相デバイスでの効率的な白色光を作り出す方法について解説します。

表紙について

特定の機能を持った新規無機材料の開発は、今日の材料科学研究で注目されている主要分野の 1 つです。技術の高度化が急速に進む中で、これらの機能性材料の重要性は将来にわたってますます高まるものと考えられます。本号の表紙では、マイクロエレクトロニクス、半導体、スマートコーティング、代替エネルギーなどのハイテク分野での応用に用いられる高度機能性材料へと無機前駆体化合物が変換していく様子を表現することで、その重要性を表しました。



Meenakshi Hardi, Ph.D.
Aldrich Materials Science
Sigma-Aldrich Corporation

Material Matters™

Vol. 7 No. 2

機能性無機材料： その合成方法と応用

はじめに _____ 2

表紙について _____ 2

“Your Materials Matter” _____ 3

メソポーラス TiO₂ 薄膜 _____ 4

一置換および
二置換アルコキシシロキサンを使用した
融解ゲルの合成 _____ 10

超音波噴霧熱分解法による
ナノ構造材料 _____ 17

固体照明用高性能無機材料 _____ 24

容量と価格は
sigma-aldrich.com/japan
をご覧ください

本カタログに掲載の製品及び情報は 2012 年 9 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。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、日本 Web サイト (sigma-aldrich.com/japan) 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



Shashi Jasty

Shashi G. Jasty, Ph.D.
Materials Science Initiative Lead

「こんな物質を探している」、「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？アルドリッチでは、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。sialjpts@sial.com までお気軽にご連絡ください。

Ioffe Physical-Technical Institute (ロシア、サンクトペテルブルグ) の Mikhail Fedorov 教授から、熱電材料として用いられる高純度ケイ化マグネシウム (Aldrich 製品番号: 752630) の製品化のご提案をいただきました。Mg₂Si は毒性が低く、高い熱安定性と電子輸送特性を持ち、マグネシウムとシリコンが比較的豊富に存在することから、非常に優れた熱電材料です¹⁻³。再現性の高い熱電特性を得るためには、金属不純物量の少ない材料を用いることが重要となります^{3,4}。

ケイ化マグネシウムのその他のアプリケーションとしては、光吸収係数の高い太陽電池半導体層や、リチウムイオン電池のアノード材料などの利用が挙げられます^{5,6}。

References

- (1) Fedorov, M. I.; Zaitsev, V. K. *Material Matters* **2011**, 6(4), 100.
- (2) Valsert, K.; Flage-Larsen, E.; Stadelmann, P.; Taftø, J. *Acta Materialia* **2012**, 60(3), 972.
- (3) Boulet, P.; Record, M.-C. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135(23), 234702/1.
- (4) Sakamoto, T.; Iida, T.; Fukushima, N.; Honda, Y.; Tada, M.; Taguchi, Y.; Mito, Y.; Taguchi, H.; Takanashi, Y. *Thin Solid Films* **2011**, 519(24), 8528.
- (5) Takashi, K.; Yuichiro, S.; Hiroyuki, F. *J Appl. Phys.* **2011**, 110, 063723.
- (6) Imai, Y.; Watanabe, A. *J. Alloys Compd.* **2011**, 509(30), 7877.



Magnesium silicide

Dimagnesium silicide [22831-39-6]
Mg₂Si FW 76.70

Mg₂Si

► pieces, 99.7% trace metals basis

752630-5G

5 g

モバイル

QRコードを読み取ると、Material Matters バックナンバーの PDF をご覧いただけます。



or visit
aldrich.com/mscatalog-jp

製品紹介ページ一覧

チタン前駆体化合物: アルコキシド、ハロゲン化物	7
(ゾル-ゲル合成用チタン前駆体化合物)	
チタン前駆体化合物: 薄膜作製用	8
(蒸着用チタン前駆体化合物)	
酸化チタン粉末、ナノ粒子	8
(酸化チタンナノ粒子・分散溶液、高純度酸化チタン)	
シリコン前駆体: ケイ酸塩、シロキサン化合物	13
(ゾル-ゲル合成用ケイ酸塩、アルコキシシロキサン)	
シリコン前駆体: シラン化合物	14
(アルキル、フェニルシランおよびジシラン)	
シリコン前駆体: クロロシラン、ハロゲン化物	15
(ゾル-ゲル合成用高純度クロロシラン、ハロゲン化ケイ素)	
シリコン前駆体: シルルアミン、シラザン化合物	15
(窒素含有シリコン前駆体化合物)	

ウエハ、基板材料	16
(シリコンウエハ、単結晶基板、金被覆基板材料)	
量子ドット	21
(CdS および CdSe 量子ドット)	
ナノ粒子、ナノインク	21
(エレクトロニクス / 生物医学用金および銀ナノ粒子 / インク製品)	
超音波噴霧熱分解法に用いられる前駆体化合物	21
(金属塩類、酢酸塩、炭酸塩、アルコキシド化合物)	
蛍光体材料用前駆体化合物	28
(無機蛍光体ホストおよびドーパント用金属前駆体化合物)	

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:safecjp@sial.com

メソポーラス TiO₂ 薄膜



Jinshu Wang*, Junshu Wu, Hongyi Li
The Key Lab of Advanced Functional Materials, Ministry of Education China,
School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology,
Beijing 100124, China
*Email: wangjsh@bjut.edu.cn

はじめに

二酸化チタン (TiO₂) は、光スイッチング可能な表面濡れ性や高い光触媒活性、高安定性を示す電気抵抗特性、および高い電子ドリフト移動度などの興味深い特性を示す重要な n 型半導体材料です。チタニアは光触媒活性、強い酸化特性、光応答挙動を示すことから、医療用や食品調理器具および建築材料の曇り止め、セルフクリーニング、殺菌コーティングなどの応用に用いられています。また、二酸化チタンは屈折率が非常に高いために光の散乱が大きく、白色顔料として最も広く利用され、食品や化粧品をはじめ、あらゆる種類の塗料、印刷インク、プラスチック、紙、合成繊維、セラミックス、電子部品などに使用されています。TiO₂ を基盤とした構造的にも幾何学的にも明確な特徴を持つ材料は多くありますが、その中でもメソポーラス TiO₂ 構造体は、材料科学分野の基礎および応用研究において近年改めて関心を集めている重要な新規材料です¹⁻⁴。ハードおよびソフトテンプレート合成は、この一連の多孔性材料を生成するために最も広く用いられている方法です。

ハードテンプレートを用いた方法では、ポリマービーズなどのコロイド粒子やアノード酸化アルミナ膜を用います。ゾル-ゲルキャストリングまたは粒子吸着法などの方法によって、ナノ構造をテンプレート表面の内側または外側に形成します。その後、これらのテンプレートを除去することにより、特徴的な多孔性材料が作製されます。

ソフトテンプレートを用いた方法では、イオン性有機界面活性剤または非イオン性高分子界面活性剤を使用します。これらの界面活性剤は、ビルディングブロック化合物との間で働く水素結合、ファンデルワールス力、静電相互作用などの弱い非共有結合的相互作用により溶液中で自己組織化し、球状ミセル、ヘキサゴナル型ロッド、ラメラ液晶や他の集合体を含むさまざまな超分子構造体となります。これら構造体は、多孔性材料の細孔構造や細孔径を調整するためのソフトテンプレートとして使用されます。

本稿では、ハードおよびソフトテンプレート法を用いたさまざまな TiO₂ 多孔性構造体の合成における近年の進展について議論します。特に、ゾル-ゲル法と蒸発誘起自己集合 (EISA: evaporation-induced self-assembly) 法の組み合わせによる、TiO₂ メソポーラス薄膜の開発を取り上げます。

TiO₂ 多孔性構造体のハードテンプレート合成

ハードテンプレート法は、過去 20 年間にわたって最も一般的に用いられている TiO₂ 多孔性材料の合成方法です^{5,6}。多孔性無機材料は自然界に広く存在し、また、周期的細孔を持つこのような構造体は、形態制御および結晶構造制御が可能のために注目されている材料です。これらの構造体は、核生成およびテンプレート法を制御することで、結晶性構造を持ち、比表面積が大きく、望み通りの細孔構造を有する 3 次元 (3D) TiO₂ 多孔性構造体の作製に用いることができます。

Sandhage らは、キチン質の「モルフォ」蝶の翅 (はね) をテンプレートとしてその形態とナノスケール構造を維持しながら、複雑な 3D ナノ結晶性ルチル型 TiO₂ 構造体を調製できることを示しました⁷。また、メソポーラスおよびマクロスケール形態との相乗的な利点を有する、階層構造をもった TiO₂ 多孔性構造体を得るために、Moon らは、デュアルテンプレート法を利用してメソおよびマクロスケールの細孔からなる階層構造 TiO₂ 材料を作製しています⁸。彼らは、4 光束干渉によって作製したテンプレートに単分散ポリスチレン (PS) コロイド粒子を注入し、TiCl₄ (Aldrich 製品番号: 254312, 208566) 溶液でコーティングした後、これら 2 つのテンプレート (ホログラフィックリソグラフィーで作製したテンプレートおよびコロイド粒子テンプレート) を空気中で焼成しました。その結果、ホログラフィックパターンが除去されたことでマクロ細孔 (直径 250 nm) を有するアナターゼ型 TiO₂ 構造体が得られ、さらに、PS 粒子が除去されたことによってメソスケールの細孔 (直径 50 nm) も得られました。

Bushbaum らは、直径が約 30 ~ 40 nm で、部分的に相互連結した球状の細孔を有する階層構造をもつメソポーラススポンジ状構造の TiO₂ 薄膜を作製しました。合成する際に、構造指向剤として両親媒性ジブロック共重合体 (PDMS-*b*-MA(PEO)) を用い、ポリ (メタクリル酸メチル) (Aldrich 製品番号: 445746, 182265, 182230) PMMA ミクロスフェア二次テンプレート法とゾル-ゲル化学を利用しています (図 1A)⁹。この場合、両親媒性ブロック共重合体中の相分離が誘発され、Ti 前駆体化合物がブロックの 1 つに化学的に結合します。ゾル-ゲル溶液中の構造体は、ミクロスフェアの埋め込まれた TiO₂ 粒子固体薄膜に転写されます。

PMMA ミクロスフェア添加量が増えるにつれて、薄膜中に形成される表面のくぼみの数は増加し、凝集傾向も認められました。加えて、メソ細孔径は小さくなります (図 1B, C)。これは、二次テンプレート用ポリマーの添加によって、ゾル-ゲルプロセスにおけるすべての構成要素が複雑な相互作用を起こしたことによるものと考えられます。また、ゾル-ゲル溶液の一次構造体における相分離にも影響を及ぼしています。構造指向剤として適切なブロック共重合体を選択することにより、メソ細孔径をさらに小さくすることができます。Xu らは、両親媒性トリブロック共重合体 Pluronic® P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) をハードテンプレート法と共に用いることにより、約 35 nm のメソ細孔径をもつメソポーラスチタニア球の秩序性の高い配列を合成しました¹⁰。シリカオパールを用いて作製した PMMA 網目構造の球状マクロ細孔中に、EO₂₀PO₇₀EO₂₀ を含むチタニア前駆体溶液を浸透させ、PMMA 網目状テンプレートとトリブロック共重合体界面活性剤を除去することにより、最終的に配向性メソポーラス TiO₂ 球アレイが得られました。しかし、固体のハードテンプレートの除去に量産のコストとリスクが増大するため、多くの課題が残されています。

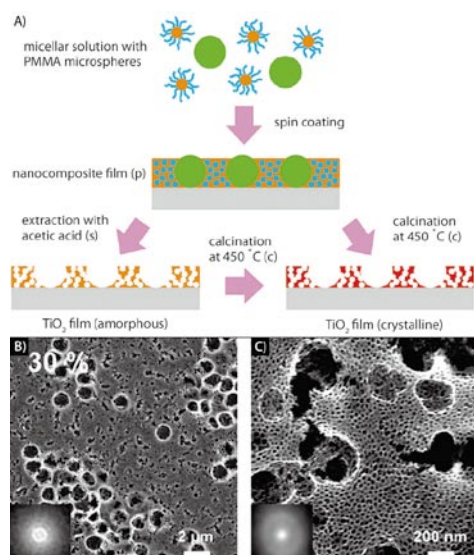


図 1 A) 階層構造をもつ TiO_2 の作製方法の概略図。B, C) ゼル-ゲル溶液に 30% の PMMA ミクロスフェアを添加した TiO_2 膜の SEM 画像⁹。許可を得て転載。(Kaune, G; et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1(12), 2862-2869. Copyright 2009 American Chemical Society.)

TiO_2 多孔性構造体のソフトテンプレート合成

EISA は、メソポーラス金属酸化物膜の再現性の高い合成法として利用されており、溶媒の揮発によって促されるブロック共重合体の自己組織化によって、無機化学種のメソ構造体の作製が可能となります。出発材料、特に Ti 源およびブロック共重合体の適切な選択が、 TiO_2 薄膜の高度に配向したメソポーラス構造を生成する上で不可欠です。適切な Ti 源は極めて限られており、入手可能なチタンアルコキシドには、加水分解に対する反応性の低い順に挙げると、チタンエトキシド ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 、Aldrich 製品番号: 244759)、チタンイソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4$ 、Aldrich 製品番号: 687502)、およびチタンブトキシド ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、Aldrich 製品番号: 244112) があります。これらは、 TiF_4 (Aldrich 製品番号: 333239) などの他の Ti 源と比べて、原料溶液の均質性およびナノスケールでの TiO_2 結晶子の最終的な大きさを制御できる点で特に優れています¹¹。

EISA に用いられる理想的なブロック共重合体は、親水性の極性基と疎水性炭化水素鎖を持つ分子です。水中では、炭化水素鎖は水分子との接触を最小化するように自己集合する傾向があり、その結果、さまざまな集合体が形成されます。ミセル、逆ミセル、ベシクル、液滴などを用いた再現性の高いソフトテンプレート法が、多孔性構造を得るための有効な方法として幅広く利用されています^{12,13}。

適切なブロック共重合体として、中央に疎水性 PPO 鎖と末端に 2 つの親水性 PEO 鎖をもつ、市販の両親媒性 poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO) トリブロック共重合体が、高度に組織化された TiO_2 メソポーラス構造体作製の構造指向剤として広く使われています。代表的な例として、Pluronic® P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, EO= エチレンオキシド, PO= プロピレンオキシド, $M_w=5,800$ 、Aldrich 製品番号: 435465) および F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆, $M_w=12,600$ 、Sigma 製品番号: P2443) が挙げられます。ここで P および F は物理的形状 (それぞれペーストおよびフレーク状) を示しています¹⁴。

Rankin らは、P123 界面活性剤テンプレート法とポリプロピレングリコール (PPG、Aldrich 製品番号: 202304、202355、81380) 相分離を組み合わせて、階層構造をもつ多孔性チタニア薄膜を作製しました¹⁵。図 2A に示すように、反応初期の低温期間では PPG は親水性化合物として挙動し、チタン酸塩含有量の多い極性相に取り込まれます。しかし、チタン酸塩重合時のエントロピー推進力、または他の化学種と PPG との相互作用に関連したエンタルピー推進力のいずれかが変化することによって、PPG が高温乾燥の間に疎水性に変化し、相分離反応が促されます。P123 に対する PPG の質量比 ($M=0.3$) が大きい場合、広範囲にわたって高い配向性および六方対称性を持つ、均質なメソ細孔構造が得られました (図 2B ~ D)。

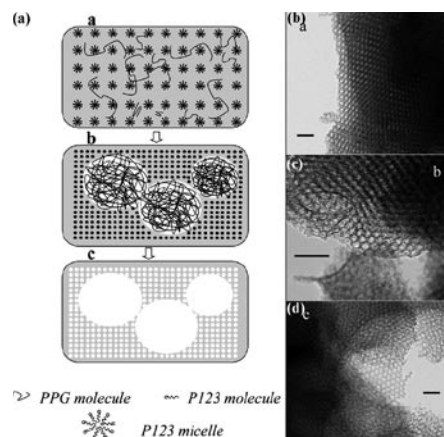


図 2 A) 階層的な多孔性構造を有する薄膜の形成メカニズム。B ~ D) P123 に対する PPG の質量比 (M) が 0.3 (B)、0.5 (C)、1 (D) で作製された焼成 TiO_2 薄膜の高倍率 TEM 画像¹⁵。スケールバー = 50 nm。許可を得て転載。(Wu, Q, et al. *Langmuir* **2011**, 27(15), 9557-9566. Copyright 2011 American Chemical Society)

我々のグループ^{16,17}では、トリブロック共重合体 Pluronic® F127 を構造指向剤とし、チタン酸テトラブチルを無機前駆体として用いることで、熱安定性に優れた (600℃まで) 高品質メソポーラスチタニア薄膜を作りました。この優れた熱安定性は、メソ構造体の壁が厚いことと関連しています。

F127 は、メソ構造体の壁を厚くし、細孔径を大きくすることを想定してテンプレート剤として利用しました。F127 は分子量が大きく、親水性 PEO と疎水性 PPO の各セグメントが長いために、ユニークな界面活性剤です。そのため、壁がより厚く、細孔径の大きなメソ構造体を作製できる可能性をもっています。

ブロック共重合体ミセルは、PPO からなるコアと PEO セグメントからなるコロナによって構成され、ミセルのコアは水分を含まず、コロナは水和されると考えました。細孔径は主にミセルの疎水性コア (PPO) の有効体積に依存し、壁の厚さは主に親水性コロナ (PEO) に依存しました。

加えて、非水溶媒と、無機前駆体として $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を使用することが非常に重要です。ゾルの合成中に、強力なキレート剤であるアセチルアセトン (Aldrich 製品番号: 10916) および酸性溶媒によって、溶液中での前駆体化合物の急速な加水分解と縮合反応を防ぎ、反応の制御が可能になります。さらに、無水溶媒が前駆体の反応を抑制します。「乾燥状態」では、無機前駆体の加水分解と凝固の速度が遅いため、オリゴマー Ti-オキシ種もしくはチタニアクラスターの形成が優先され、構造体の骨格に厚く固い TiO_2 無機壁を形成することが可能となります。これら小さなオリゴマーは、自己集合プロセスでポリエチレンオキシド (PEO、Aldrich 製品番号: 372773、372781、372838) 部分と優先的に結合します。

図3にTiO₂薄膜の透過型電子顕微鏡写真を示します。図3(A)から、膜は600℃での焼成後でも均質で配向性の高いメソ構造を維持しており、膜のメソ細孔は結晶粒の成長により楕円形になっていることがわかります。一方、HRTEM画像(図3B)からは、膜が高結晶性ナノ粒子で構成されていることがわかります。メソ構造体の細孔径と壁厚は、それぞれ、6~9 nm および 9~12 nm の範囲にあります。極めて厚く強固な壁によって、形成された膜の熱安定性は高くなります。試料の制限視野電子線回折(SAED: selected-area electron diffraction)パターン(3B挿入図)から、これらの結晶構造はアナターゼであることが確認できました。

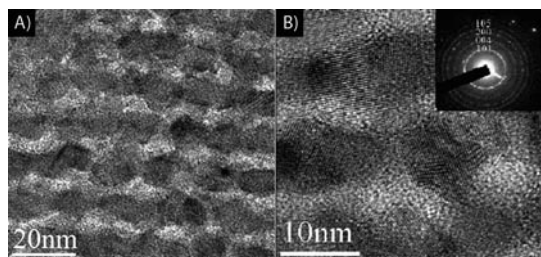


図3 F127を用い、600℃で焼成して作製した合成メソポーラスTiO₂薄膜のA) TEM画像およびB) HRTEM画像。3Bの挿入図は、焼成試料のSAEDパターン。

我々は、使用するブロック共重合体およびイオンの種類が、TiO₂膜の熱安定性に大きな影響を与えることも見出しています。図4に、さまざまなブロック共重合体を用いて作製した膜と、ブロック共重合体としてF127を用いてチオ尿素エタノール溶液によって作製した膜の走査型電子顕微鏡写真を示します。図4AおよびBからわかるように、P123およびBrij® 58 (EO₂₀CH₁₆H, Sigma 製品番号: P5884)を用いて作製された膜は、500℃での焼成の後に、低品位のメソポーラス構造(一部変形もしくは崩壊が見られます)となりますが、これに対して、F127を用いて作製されたメソポーラス構造は均質な細孔径分布を示しています(図4C)。このことは、長い親水性PEOセグメントを持つブロック共重合体のほうが、厚い壁の構造の形成に適していることを示しています。しかし、2.5% (mol)のチオ尿素(Sigma-Aldrich 製品番号: T8656、T7875)を溶液に添加すると、膜へのNおよびSのドーピングが確認され、均質なメソポーラス構造を部分的に失い、膜表面に粒子が見られるようになります(図4D)。

酸性溶液中でのTiアルコキシド前駆体の加水分解により、ナノサイズのTi-オキソクラスターが形成されると考えられます¹⁸。これらは、ハイブリッドアモルファスメソ構造体を形成するF127ミセルの親水性PEOブロックと選択的に結合します。チオ尿素を酸性溶液に添加した場合、おそらくチオ尿素が空気中から吸収した水分と反応してH₂SおよびNH₃が生成され、これらが空気中の酸素や溶液中の塩酸と反応して、塩化硫黄および塩化アンモニウムを生成します。

過剰のNH₄Clによってメソポーラスミクロ構造体が崩壊します。これは、NH₄ClのNH₄⁺がミセル界面に吸着し、ミセルの曲率が変化するためです。親水性ポリ(エチレンオキシド)(PEO)ブロックが徐々に脱水することで親水性コロナが損なわれ、疎水性コアの有効径が増大したため、ミセルの形状が球状から円柱状に変化します。その結果、ミセルが無機オキソ化学種と集合することが困難になり、メソポーラス構造の損失につながったと考えられます。

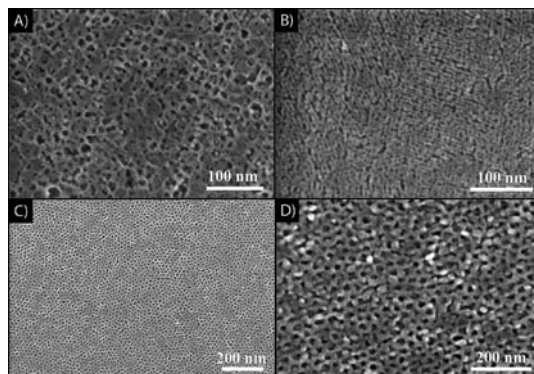


図4 500℃で焼成することにより得られたTiO₂薄膜のSEM画像。構造指向剤:P123 (A)、Brij58 (B)、F127 (C)、F127 (D、チオ尿素を添加)

メソポーラスTiO₂の応用

比表面積が大きく、アクセスが容易な空洞を持つ多孔性固体は、不均一系触媒、吸着(sorption)、分離、ガスセンサ、オプトエレクトロニクス、ホスト-ゲスト化学、分子エレクトロニクスデバイスにおいて広く応用されています。ここでは主に、光触媒の分野へのメソポーラスTiO₂の応用について紹介します。半導体光触媒は、すでに確立された重要な研究分野ですが、いまだ発展し続けており、セルフクリーニングガラスやタイル、塗料をはじめとする数多くの商品が生み出されています。

現在、商業的に光触媒が利用される場合、アナターゼ型チタニア(Aldrich 製品番号: 637254、232033、248576)半導体光触媒の薄膜が多く使用されています¹⁹。半導体光触媒のメカニズムは、励起によって伝導帯の電子と価電子帯のホールが生成され、ホールは酸化反応を、電子は還元反応を担います。この結果、TiO₂膜に接触した有機化合物は、トラップされたホールによる直接酸化、もしくはヒドロキシルラジカルなどとの反応のいずれかによって分解されます。

TiO₂膜の活性を特性評価する方法としては、(i) 水に溶かしたメチレンブルー(MB)やメチルオレンジ(MO)などの色素の脱色、(ii) ワックス状物質(ステアリン酸やパルミチン酸など)の固体薄膜の光分解(photomineralization)、および(iii) 気相汚染物質の光酸化、などが用いられます。

今回、我々はメソポーラスTiO₂の光触媒作用をメチルオレンジ溶液の光分解によって評価しました。図5に、純粋なメソポーラスTiO₂と、チオ尿素を用いて合成したN、SをドーピングしたメソポーラスTiO₂による、UV照射下でのMO水溶液の分解を示します。基準試料であるP25と比較して、純粋メソポーラスTiO₂およびN、SをドーピングしたTiO₂の両方、特にN、Sドーピングサンプルにおいて高い光触媒作用が見られました。MO溶液は、3時間で完全に分解されます。

メソポーラスTiO₂サンプルの高い空孔率と大きな細孔径および細孔容積は、メソ構造体への有機分子の吸着に適しているため、有機物分解能の改善につながります。さらに、紫外-可視反射の結果からは、N、Sのドーピングによって光吸収能が改善されていることが確認されています。その結果、これら3つのサンプルの中で、N、SをドーピングしたメソポーラスTiO₂が最も高い光触媒作用を示すと考えられます。

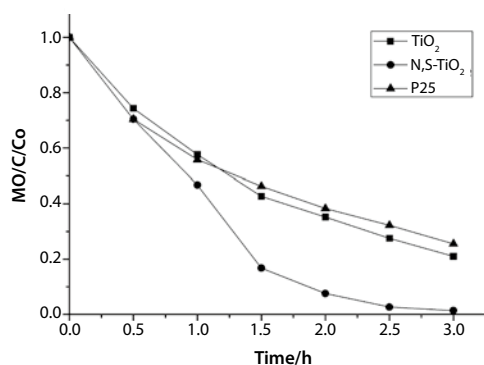


図 5 純粋なメソポーラス TiO₂、N と S を共ドーピングしたメソポーラス TiO₂、および P25 についての光触媒作用

まとめ

本レビューで取り上げた TiO₂ メソポーラス材料は興味深い特性を持ち、潜在的にさまざまな応用分野が考えられるため、ナノ構造体材料の中でも重要な位置を占めています。今後の開発には、簡単な製造プロセスと斬新な合成方法が求められるでしょう。特に、形態、純度、組成および収率の精密な制御と共に、細孔径の選択についての柔軟性を改善するために、ゾル-ゲル化学と他の合成技術との組み合わせによる新たな合成法の研究に取り組む必要があります。

謝辞

本研究は、Beijing Innovation Talent Project (PHR201006101)、Beijing Municipal Commission of Education Key Foundation (KZ2010100050001)、National Natural Science Foundation of China (51002004)、Beijing New Century Hundred, Thousand and Ten Thousand Talent Project, State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices (UESTC: KFJJ201001) からの資金援助を受けて実施されました。

References

- (1) Hossain M. F., Biswas S., Takahashia T., Kubota Y., Fujishima A. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2008**, 26, 1007-1011.
- (2) Mukherjee B., Karthik C., Ravishankar N., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18204-18211.
- (3) Fu T., Liu B. G., Zhou Y. M., Wu X. M., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, 58, 307-311.
- (4) Bischoff B. L., and Anderson M. A., *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1772-1778.
- (5) Qiu J., Yu W., Gao X., Li X., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, 44, 235-239.
- (6) Liu X., Gu Y., Huang J., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7730-7740.
- (7) Weatherspoon M. R., Cai Y., Crne M., Srinivasarao M., Sandhage K. H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7921-7923.
- (8) Cho C. Y., Moon J. H., *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2971-2975.
- (9) Kaune G., Memesa M., Meier R., Ruderer M. A., Diethert A., Roth S. V., D'Acunzi M., Gutmann J. S., Muller-Buschbaum P., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 2862-2869.
- (10) Chen J., Hua Z., Yan Y., Zakhidov A. A., Baughmand R. H., Xu L., *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1872-1874.
- (11) J.H. Pan, X. Zhang, A.J. Du, D.D. Sun and J.O. Leckie, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11256-11257.
- (12) Kim Y. J., Chai S. Y., Lee W. I., *Langmuir* **2007**, 23, 9567-9571.
- (13) Malfatti L., Bellino M. G., Innocenzi P., Soler-Illia G. J. A. A., *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2763-2769.
- (14) G.J. De, A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Grosso and C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, 8, 109-126.
- (15) Wu Q. L., Subramanian N., Rankin S. E., *Langmuir* **2011**, 27, 9557-9566.
- (16) Wang J., Li H., Li H., Zou C., *Solid State Sciences* **2010**, 12, 490-497.
- (17) Li H., Wang J., Li H., Yin S., Sato T., *Mater. Lett.* **2009**, 63, 1583-1585.
- (18) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710-712.
- (19) A. Mills, M. Sheik, C. O'Rourke, M. McFarlane, *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, 89, 189-195.

チタン前駆体化合物：アルコキシド、ハロゲン化物

無機材料の最新製品情報は www.aldrich.com/metallceramic-jp をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Description	Prod. No.
Titanium(IV) <i>tert</i> -butoxide	Ti[OC(CH ₃) ₃] ₄	deposition grade	liquid	462551-25ML 462551-50ML
Titanium(IV) butoxide	Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	97%, reagent grade	liquid (or viscous liquid)	244112-5G 244112-100G 244112-500G 244112-2KG
Titanium(IV) butoxide	Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	≥97.0%, gravimetric	liquid	86910-250ML 86910-1L
Titanium(IV) isopropoxide	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	99.999% trace metals basis	liquid liquid	377996-5ML 377996-25ML 377996-100ML
Titanium(IV) isopropoxide	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	97%	liquid	205273-4X25ML 205273-100ML 205273-500ML 205273-2L
Titanium(IV) propoxide	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	98%	liquid	253081-100G 253081-500G
Titanium(IV) 2-ethylhexyloxide	Ti[OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃] ₄	95%	liquid	333484-250ML
Titanium(IV) ethoxide	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	technical grade	liquid	244759-50G 244759-250G
Titanium(IV) methoxide	Ti(OCH ₃) ₄	≥99.99% trace metals basis	powder	463582-25G
Titanium(IV) methoxide	Ti(OCH ₃) ₄	95%	solid	404950-10G 404950-50G
Titanium(IV) oxyacetylacetonate	TiO[CH ₃ COCH=C(O)CH ₃] ₂	90%	powder	330833-10G 330833-50G
Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)	[(CH ₃) ₂ CHO] ₂ Ti(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	75 wt. % in isopropanol	solution	325252-100ML 325252-500ML
Chlorotrisisopropoxytitanium(IV)	[(CH ₃) ₂ CHO] ₃ TiCl	95%	liquid	250627-100G 250627-800G
Chlorotrisisopropoxytitanium(IV) solution	[(CH ₃) ₂ CHO] ₃ TiCl	1.0 M in hexanes	solution	252670-100ML

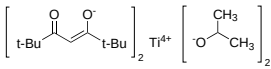
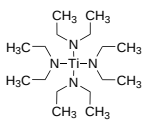
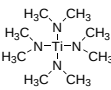
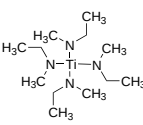
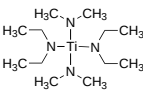
バルク供給／スケールアップのご相談は…

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



Name	Composition	Purity	Description	Prod. No.
Titanium(IV) bromide	TiBr ₄	99.99% trace metals basis, anhydrous	powder	451606-1G 451606-5G
Titanium(IV) bromide	TiBr ₄	98%	-	307793-25G 307793-100G
Titanium(III) chloride	TiCl ₃	≥99.995% trace metals basis	crystalline	514381-1G 514381-5G
Titanium(III) chloride	TiCl ₃	ReagentPlus®	powder	220973-5G 220973-25G
Titanium(IV) chloride	TiCl ₄	≥99.995% trace metals basis	liquid	254312-10G 254312-50G
Titanium(III) fluoride	TiF ₃	-	powder	399817-5G
Titanium(IV) fluoride	TiF ₄	-	powder and chunks	333239-10G 333239-100G
Titanium(IV) iodide	TiI ₄	99.99% trace metals basis, anhydrous	powder	458449-2G

チタン前駆体化合物：薄膜作製用

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Titanium(IV) diisopropoxidebis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)		99.99%	494143-5G
Tetrakis(diethylamido)titanium(IV)		99.999%	469866-5G 469866-25G
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)		99.999%	469858-5G 469858-25G
Tetrakis(ethylmethylamido)titanium(IV)		≥99.99%	473537-5G
Bis(diethylamido)bis(dimethylamido)titanium(IV)		≥99.99%	J100026-10G

酸化チタン粉末、ナノ粒子

Name	Purity	Form	Description	Prod. No.
Titanium(III) oxide	99.9% trace metals basis	powder	-100 mesh	481033-10G 481033-50G
Titanium(IV) oxide, Aeroxide® P25	≥99.5% trace metals basis	nanopowder	particle size ~21 nm spec. surface area 35-65 m ² /g (BET)	718467-100G
Titanium(IV) oxide, anatase	99.7% trace metals basis	nanopowder	particle size <25 nm spec. surface area 45-55 m ² /g	637254-50G 637254-100G 637254-500G
Titanium(IV) oxide, anatase	≥99% trace metals basis	powder	-325 mesh	248576-100G 248576-1KG 248576-10KG
Titanium(IV) oxide, anatase	99.8% trace metals basis	powder		232033-100G 232033-500G
Titanium(IV) oxide, rutile	99.5% trace metals basis	nanopowder	particle size <100 nm spec. surface area 130-190 m ² /g	637262-25G 637262-100G 637262-500G
Titanium(IV) oxide, rutile	99.9% trace metals basis	powder	<5 μm	224227-5G 224227-100G 224227-500G
Titanium(IV) oxide, rutile	99.99% trace metals basis	powder		204757-25G 204757-125G
Titanium(IV) oxide, rutile	99.995% trace metals basis	powder and chunks		204730-5G 204730-25G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	99.5% trace metals basis	nanopowder	particle size <100 nm (BET)	634662-25G 634662-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	99.9% trace metals basis	nanoparticles paste	particle size <250 nm (DLS) BET surf. area 50 m ² /g	700355-25G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	99.9% trace metals basis	dispersion nanoparticles	particle size <150 nm (DLS)	700347-25G 700347-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	99.9% trace metals basis	dispersion nanoparticles	particle size <100 nm (DLS) BET surf. area 90 m ² /g	700339-100G

Precursors for Atomic Layer Deposition

High-Tech Solutions for Your Research Needs

金属や半導体、誘電材料などのナノ薄膜は、最新電子デバイスや高効率太陽電池パネル、メモリ素子、コンピュータチップ、その他さまざまな高効率機器の極めて重要な構成要素です。多様な基板へのナノ薄膜の蒸着には原子層堆積（ALD：atomic layer deposition）法が用いられています。

ALD はナノ構造の作製に用いられる汎用性の高い技術であり、材料表面での連続的な化学反応により、望みどおりの厚さと化学組成をもつナノ構造を作ることが可能です¹。

アルドリッチでは、ALD 用高品質前駆体化合物を、さまざまなタイプの蒸着システムで利用可能なステンレススチールシリンダ容器でお届けしております。

ALD 用前駆体化合物の最新情報は

www.aldrich.com/micronano-jp をご覧ください。

References:

1. Knez, M. *Material Matters* **2008**, 3(2), 28.



シリンダー入りALD用前駆体有機金属化合物

（製品は原子番号順に掲載されています。）

Description	Acronym	Molecular Formula	Prod. No.
Water packaged for use in deposition systems	-	O_2	697125
Tris(dimethylamino)silane	TDMAS	$\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$	759562
Tetraethyl orthosilicate	TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	759414
2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxane	TMCTS	$(\text{HSiCH}_3\text{O})_4$	760293
(3-Aminopropyl)triethoxysilane	APTS	$\text{Si}((\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	706493
Silicon tetrachloride	STC	SiCl_4	688509
Tris(<i>tert</i> -butoxy)silanol	TBS	$\text{Si}(\text{OH})(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3$	697281
Tris(<i>tert</i> -pentoxy)silanol	TPS	$\text{Si}(\text{OH})(\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5))_3$	697303
Tetrakis(diethylamido)titanium(IV)	TDEAT	$\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$	725536
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)	TDMAT	$\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$	669008
Titanium(IV) isopropoxide	TTIP	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	687502
Vanadium(V) oxytriisopropoxide	VTIP	$\text{V}(\text{O})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	736007
Tris[<i>N,N</i> -bis(trimethylsilyl)amide] yttrium	YTDMSA	$\text{Y}(\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Si})_3$	702021
Zirconium(IV) <i>tert</i> -butoxide	ZTB	$\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$	759554
Bis(methyl- η^5 -cyclopentadienyl) methoxymethylzirconium	ZRCMMM/ ZRD-CO ₄	$\text{Zr}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_3\text{OCH}_3$	725471

Description	Acronym	Molecular Formula	Prod. No.
Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)	TDMAZ	$\text{Zr}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$	669016
Tetrakis(ethylmethylamido) zirconium(IV)	TEMAZ	$\text{Zr}(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_4$	725528
Niobium(V) ethoxide	NbOEt	$\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$	760412
Bis(ethylcyclopentadienyl) ruthenium(II)	Ru(EtCp) ₂	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5))_2$	679798
Bis(methyl- η^5 -cyclopentadienyl) dimethylhafnium	HFCMME/ HfD-CO ₂	$\text{Hf}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))_2(\text{CH}_3)_2$	725501
Bis(methyl- η^5 -cyclopentadienyl) methoxymethylhafnium	HfD-CO ₄	$\text{Hf}(\text{CH}_3(\text{OCH}_3))_2[(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3))_2]$	725498
Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV)	TDMAH	$\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$	666610
Tetrakis(ethylmethylamido) hafnium(IV)	TEMAH	$\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_4$	725544
Tris(diethylamido)(<i>tert</i> -butylamido) tantalum(V)	TBTDET	$\text{Ta}(\text{NC}(\text{CH}_3)_3)[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	668990
Bis(<i>tert</i> -butylamido) bis(dimethylamino)tungsten(VI)	BTBMW	$\text{W}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NC}(\text{CH}_3)_3)_2$	668885
Trimethyl(methylcyclopentadienyl) platinum(IV)	MeCpPtMe ₃	$\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_3$	697540

一置換および二置換アルコキシシロキサンを使用した融解ゲルの合成



Lisa C. Klein^{1*} and Andrei Jitianu²

¹Rutgers University
Department of Materials Science and Engineering
607 Taylor Road, Piscataway, NJ 08854.

²Lehman College, City University of New York
Department of Chemistry, Davis Hall
250 Bedford Park Boulevard West, Bronx, NY 10468, USA.
*Email: licklein@rci.rutgers.edu

有機 - 無機ハイブリッドゲルとは

シリカを含む有機 - 無機ハイブリッドゾル - ゲル材料が初めて「ORMOSIL (organically modified silica)」と呼ばれたのは、1984年です¹。それ以降、有機 - 無機ハイブリッド化合物の数が急速に増加しました²。ハイブリッド材料は、無機成分と有機成分の組み合わせによる相乗効果の結果、注目すべき特徴を示すため、電気化学デバイスや、薬物送達を含む生物医学用途、さらに、発光ダイオード、光ダイオード、太陽電池、ガスセンサ、電界効果トランジスタをはじめとする電子工学および光電子工学用途など、広い範囲の応用に適しています。

一般に、有機 - 無機材料は次の大きなカテゴリーに分類されます。クラス I の材料では、無機成分と有機成分のどちらか一方が他方に組み込まれ、弱い結合でハイブリッド化されているのに対して、クラス II の材料では、無機成分と有機成分の間に強い共有結合が存在します³。

ハイブリッドゲルは、25 年以上にわたってゾル - ゲル法を用いて開発されてきました⁴。ゾル - ゲル法は低温での合成法であるため、有機物を含むハイブリッド材料にまでゾル - ゲル法が拡張されたのは自然なことであるといえます。通常、オルトけい酸テトラエチル (TEOS, **Aldrich 製品番号: 333859**) 前駆体を用いたゾル - ゲル法により得られるのは 3 次元ネットワークであり、Si に 4 つの同じ官能基が結合した TEOS を、加水分解および重縮合反応させます。たとえば、この 4 つの官能基の中の 1 つの官能基を Si と C が直接結合した官能基に変えることができます。3 つのエトキシ基は加水分解によく反応しますが、置換基 (たとえばメチル基) は反応しません。

以下は、TEOS のエトキシ基がメチル基に置換された場合の、反応基の数を示したものです (**スキーム 1**)。

スキーム 1 TEOS 官能基のメチル基への置換

Name	Tetraethoxysiloxane	Methyltriethoxy-siloxane	Dimethyldiethoxy-siloxane
Abbreviation	TEOS	MTES	DMDES
Aldrich Product Number	333859	339644	175595
Structure			
Number of Reactive Groups	4	3	2
Number of Nonreactive Substitutions	0	1	2
Relative Reactivity ⁵	Intermediate	Most	Least

テクニカルサポート Tel:03-5796-7330

メチル基以外に検討した置換基としては、エチル、フェニル、ビニル基などがあり、官能基の大きさと極性が特性に影響を与えます。クラス II ハイブリッド材料の一般的な薄膜作製用前駆体は、テトラエトキシシロキサン (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) や、メチルトリエトキシシロキサン (MTES, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, **Aldrich 製品番号: 339644**) です⁶。ネットワーク内にメチル基が存在することで網目構造が緩和され、張力が低下し、亀裂が減少します。より複雑な ORMOSIL は TEOS と、MTES やビニルトリエトキシシロキサン (**Aldrich 製品番号: 679275**)、3- グリジドキシ - プロピルトリメトキシシロキサン (**Aldrich 製品番号: 440167**) などの各化合物との共縮合によって得られます^{7,8}。

有機成分の保持は、機械的特性に有益な効果を与えることに加えてハイブリッドゲルの表面化学にも興味深い影響を及ぼし、その親水性または疎水性に反映されます。たとえば、撥水性表面 (接触角が 90°以上) は、表面上の有機基を変化させることによって調整することができます。シリカベースのハイブリッド材料では、隣接する -OH 基の数を減らすことにより水への親和性を小さくすることができます⁹。-OH 基の低減は、メチル基のような疎水性基で -OH 基を置き換えることにより行います¹⁰。このようにして、有機 - 無機コーティングでは、落書き防止 (anti-graffiti)、接着防止、帯電防止コーティングなどが開発されています¹¹。ハイブリッドコーティングの屈折率や厚さは調整できるため、フェニルトリエトキシシロキサン (PhTES, **Aldrich 製品番号: 679291**)、MTES および TEOS をベースとする導波管が、マイクロ流体を用いたリソグラフィによってパターンニングされています¹²。

融解ゲル挙動の発見

最近、クラス II ハイブリッド材料、つまり一置換および二置換のアルコキシシロキサンの混合物によって、軟化挙動とゲルが流動する温度がさまざまなタイプの、いわゆる融解ゲル (melting gel) を生成できることが見出されています¹³。これらのハイブリッド材料は、600°C 付近で溶融する低熔点封着用ガラスに替わる材料としてこれまで研究されていました。この温度は、多くの電子機器、特に有機 EL (OLED) を用いた最新デバイスにとっては高すぎる温度です。

融解ゲルは、室温では固く、110°C 程度で軟化し、130°C を超えると固化します。(a) 軟化、(b) 固化、(c) 再軟化のプロセスを何度でも繰り返すことができますが、130°C を超えて加熱すると、その後は軟化しなくなります¹³。

この軟化挙動は、融解 (melting) と呼ばれていますが、熱力学的な意味で融解しているわけではありません¹⁴。同時に、この材料はせん断によって流動性を示さないため、チキンとロビー挙動でもありません。それよりむしろ、この軟化および流動の特性は、一置換と二置換のアルコキシシロキサン混合物のすべてではなく、一部に見られる挙動であり、これは不完全な架橋が存在していることを示しています。実際、融解ゲルは 0°C より低い温度ではガラス転移挙動を示します。

最初に報告された「融解ゲル」の 1 つはポリ (ベンジルシルセスキオキサン) (POSS) 粒子で、電気泳動法によって ITO 被覆基板上に塗布されました。非常に低い温度で熱処理することで、厚い連続的な透明薄膜が得られています¹⁴。また、PhTES と DPhDES (diphenyldiethoxysiloxane, **Aldrich 製品番号: D83532**) を

用いた別の方法では、軟化点の低いポリシルセスキオキサンが得られています。PhTES-DPhDES ハイブリッド材料は、エタノールを使用しなくても単分散粒子として生成することができ、これらハイブリッド材料のガラス転移温度は、PhTES と DPhDES の混合比によって変化しました¹⁵⁻¹⁷。

エトキシ基やメトキシ基をメチル基で置換した融解ゲル(MTES/DMEDES および MTMS/DMDMS)と、フェニル基で置換した融解ゲル化合物(PhTES/DPhDES および PhTMS/DPhDMS)を比較すると、さまざまな混合比で融解ゲルが生成され、その傾向は系に依存することが明らかになっています。メチル置換アルコキシシロキサンは広範囲の化合物で融解ゲル挙動を示す一方で、フェニル置換化合物では、これまでのところ、一置換アルコキシシロキサンの PhTES または PhTMS を用いた場合にのみ融解ゲルが生成されています¹³。

今日では、融解ゲルの挙動がより体系的に研究されており、一置換および二置換のアルコキシシロキサン混合物からなる、有機的に修飾されたシリカゲルの特性評価が行われており、水との接触角¹⁰、密度¹⁸、および気密性などの特性が研究されています¹⁸。

融解ゲルの前駆体

アルコキシシロキサンの種類はほとんど無限に存在しますが、融解ゲル作製に用いられる 2 つの典型的な前駆体と、比較のための TEOS を表 1 に示しました。すべての前駆体は室温で液体であり、かつ水と徐々に反応します。

表 1 融解ゲル作製に用いられる前駆体化合物と TEOS (比較)

Chemical Name	Formula	Molecular Weight (g/mol)	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Specific Gravity	% Oxide
DMEDES	$C_6H_{16}O_2Si$	148.28	-97	114	0.865	40.5
MTES	$C_7H_{18}O_3Si$	178.3	-50	142	0.895	33.7
TEOS	$C_8H_{20}O_4Si$	208.33	-77	169	0.9335	28.8

一置換および二置換アルコキシシロキサンを使用した融解ゲルの合成

一般的には、MTES および DMEDES はさらに精製することなく使用し、塩酸とアンモニアを触媒として使用します。溶媒は無水エタノールです。表 2 に示したように、MTES と DMEDES の mol% に応じて合計 5 つのゲルを作製しました。図 1 には合成フローチャートを示しました。以下に、順を追って説明します。

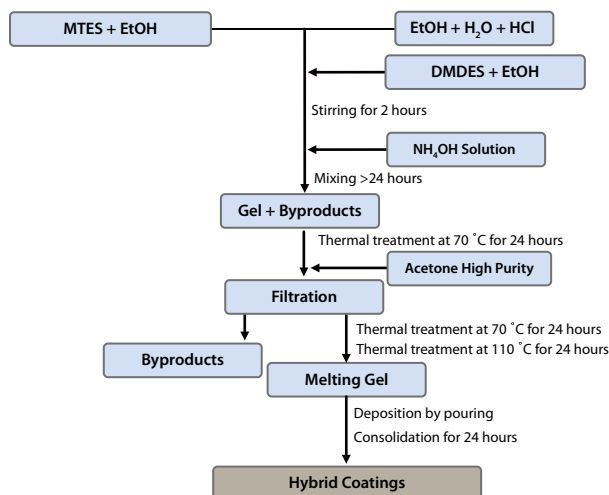


図 1 MTES および DMEDES を使用した融解ゲルの合成フローチャート

合成は 3 段階からなります。最初に、水を塩酸および半量のエタノールと混合します。これとは別に、MTES を残りのエタノールと混合します。次に、MTES のエタノール溶液を連続攪拌しながら水溶液に滴下します。ビーカーを蓋でしっかり覆い、混合溶液を室温で 3 時間攪拌します。

第二段階では、DMEDES をエタノールで希釈します。この DMEDES エタノール溶液を第一段階でできた混合溶液に滴下し、室温でさらに 2 時間、蓋をしたビーカー中で攪拌します。

第三段階では、アンモニアを反応混合溶液に加えた後、蓋をしたビーカー中でさらに 1 時間攪拌します。次に、この透明溶液を室温で 48 時間、蓋を開けたビーカー中で攪拌すると、ゲル化が起きます。このゲルを 70°C で一晚熱処理して過剰なエタノールを除去します。この処理中に塩化アンモニウムの白い粉末がゲル上に生成するため、10 mL のアセトンサンプルに加えた後、真空濾過によってこの塩化アンモニウムを除去します。再び、ゲルを 70°C で 24 時間熱処理し、続いて 110°C で最後の熱処理を行い、未反応の水分を除去します。

この熱処理の後、ゲルは室温で固まりますが、約 110°C 以上に加熱した場合は、ゲルは軟化して流体になり、水のような流動性を示すこともあります。固化温度を特定するには、ゲルが軟化しなくなる最低温度が得られるまでサンプルの加熱と冷却を繰り返します。ゲルは一度固化温度まで加熱されると、その特性は元には戻りません。表 2 に固化温度 (T_{CON}) を示しました。

固化前のハイブリッドゲルの熱挙動に関する測定は、示差熱分析 (Perkin-Elmer DTA-7)、熱重量測定 (Perkin-Elmer TGA-7)、示差走査熱量測定 (DSC TA-Q-2000) を用いて行いました¹⁹。得られたガラス転移温度を表 2 に示します。

表 2 融解ゲルの組成と特性の関係

Monosubstituted (mol %) MTES	Disubstituted (mol %) DMEDES	T_g (°C)	T_{CON} (°C)	Total Weight Loss (%)	Calculated Weight Loss (%)
50	50	-56.7	160	45	62.9
60	40	-37.7	155	37	63.6
65	35	-18.8	150	35	63.9
70	30	-6.4	145	34	64.3
75	25	-0.3	135	30	64.6

結果と考察

すべてのゲルで、2つの温度領域において重量損失が起きます。低い温度領域（約150から300℃の間）での重量損失は、エトキシ基とヒドロキシ基の脱離に起因するものです。約350から500℃の間で起きる第二の重量損失は、メチル基の熱分解によるものです。すべてのサンプルの示差熱分析において高温重量損失を伴う発熱ピークがみられ、これによってメチル基の熱分解が確認されます。

測定された重量損失は、二置換アルコキシシロキサン濃度とともに増加します。式量とシリカへの完全酸化に基づいて計算した重量損失が、組成間でほとんど変わらないことを考えると、この測定傾向は興味深いものです。表2に示したように、固化温度も重量損失と同じ傾向を示します。

表2に示した固化温度は、二置換アルコキシシロキサン量の減少に伴い低下しています。この固化温度の低下は、二置換アルコキシシロキサンには他のシリカネットワークと新しい結合を作るのに利用できる反応サイトが2つしかないのに対して、一置換アルコキシシロキサンには3つの反応サイトを持つという事実と一致しています。つまり、一置換アルコキシシロキサンを含まない場合、二置換アルコキシシロキサンでは線形の鎖しか形成されないために、加水分解・重縮合反応後も液体のままです。一置換アルコキシシロキサンが二置換アルコキシシロキサンと混合された場合には、二置換アルコキシシロキサンは、一置換アルコキシシロキサンが加水分解したときに形成される分子種の間に橋渡しする働きをします。

表2に見られるガラス転移温度は、固化温度とは逆の傾向を示します。 T_g 値は、二置換アルコキシシロキサンの量が減少するにつれて上昇します。ガラス転移は通常、液体相とガラス状アモルファス相の間の転移状態と考えられています。別の見方をすれば、ガラス転移は、粘性、誘電率、機械的性質などの多くの巨視的な性質を反映しているといえます。従来の有機高分子で用いられる考え方を無機シリカベースのポリマーに適用した場合、ガラス転移温度はシリカネットワークにおける架橋度の尺度となります。言い換えれば、シリコン原子間の酸素ブリッジの数が増加するに伴い、 T_g は上昇します。

ゲル化と熱処理により溶媒と水分を除去することで、ゲルは固化します。融解ゲルの一例を図2に示します。横倒しにしたビーカーの底にゲルの固まった層が見られますが、これはゲル化した後の固化する前の融解ゲルの外観です。次に、ビーカーをホットプレートの上に置き、110℃まで温めます。軟化したゲルの入ったビーカーを傾けた様子を図3に示します。ゲルは軟化しており、ビーカーを傾けることでゲルが流れ始めます。ほとんどの組成のゲルは水とシロップの間の粘度まで軟化するため、簡単に注ぐことができます。流体ゲルを、ガラス、雲母、シリコン、銅、アルミニウムなどのさまざまな基板の上に流し込んだ場合、ゲルはすべての表面によく付着します。厚さが約1mmの厚い膜でも比較的滑らかであり、その上、膜は透明で粘性もありません。この厚い膜を固化温度まで加熱した後、接触角、硬度、透過性などのさまざまな物理的性質が測定され、報告されています²⁰。



図2 加熱する前の融解ゲルが入ったビーカーの側面



図3 加熱によって流動性を持ったゲルの入ったビーカーを傾けた様子

「low- κ 」材料への融解ゲルの応用

金属酸化物半導体電界効果トランジスタ (MOSFET: metal-oxide semiconductor field effect transistors) 用集積回路の低誘電率 (low- κ) 材料に必要な特性として、構造均質性、低誘電率 (κ = 約2)、低誘電損失、高い硬度、強い接着強度、熱安定性、および低吸湿性などが挙げられます²¹。融解ゲルは、これらの特性の多くを満たすことが可能です。有機修飾シリカ融解ゲルにおけるネットワーク構造が、構造均質性と硬度を得るのに役立ちます。また、 SiO_2 自体の誘電率が低いという事実は、適切な量の有機成分と場合によっては閉気孔をある程度持つことで、融解ゲルの誘電率を2に近づけることが可能なことを意味します。さらに、シリカを含むことでこの low- κ 材料の熱安定性が高まります。融解ゲルは軟化温度での粘性が低いためにスピンコーティングを利用することが可能です。シリコン基板に対して高い接着性を持つ膜が得られ、また、融解ゲルは非常に低い水蒸気透過率を示します²²。これらすべての理由から、融解ゲルは多層配線技術の分野において魅力的な材料であるといえます。

Low- κ 誘電体として有望な化合物の1つは65% MTES-35% DMDES のゲルです。接触角が大きく ($\theta = 100^\circ$)、BET 表面積が無視できるほど小さく ($0.0138 \text{ m}^2/\text{g}$)、低密度です ($1.252 \text{ g}/\text{cm}^3$)。誘電率は1 KHz で約4.2です²³。

結論

一置換および二置換アルコキシシロキサンの混合物を3段階合成法を用いて反応させると、いわゆる融解ゲルが生成します。この融解ゲルは、従来のゾル-ゲル法と同様の加水分解・重縮合反応によって、アルコキシシロキサンから合成します。第一段階では塩酸によって、線形ポリマー鎖の生成が促進されます。第三段階のアンモニア溶液の添加によって、塩酸の中和とポリマー鎖間の架橋が促進され、ゲル化が起きます。固化前のゲルのガラス転移温度 (T_g) から、架橋が不完全であることが示唆されます。融解ゲルは繰り返し軟化することができますが、固化温度以上の加熱によって軟化しなくなります。固化後のゲルは固く、浸透性を持ちません。

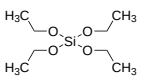
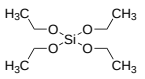
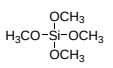
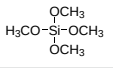
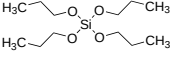
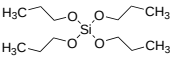
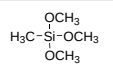
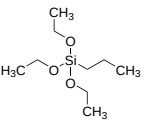
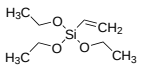
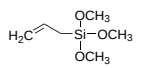
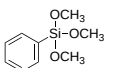
References

- (1) Schmidt, H. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, 32, 327-335.
- (2) Avnir, D., Klein, L. C., Levy, D., Schubert, U., Wojcik, A. B., in *The Chemistry of Organosilicon Compounds Vol. 2*, eds. Z. Rappoport and Y. Apeloig, Wiley, London, **1998**, Chapter 40, pp. 2317-2362.
- (3) Sanchez, C., Ribot, F. *New J. Chem.* **1994**, 10, 1007-1040.
- (4) Klein, L. C. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1985**, 15, 227-48.
- (5) Liu, R., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Gao, H., Yuan, H., Deng, F., *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 343, 61-70.
- (6) Orel, B., Jese, R., Vilcnik, A., Lavrencic-Stangar, U. *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* **2005**, 34, 251-265.
- (7) Jackson, A., Jitianu, A., Klein, L. C. *Material Matters (Sigma-Aldrich)* **2006**, 1 (3), 11-12.
- (8) Chan, Z., Ai'mei, L., Xiao, Z., Miao, F., Juan, H., Hongbing, Z. *Optic. Mater.* **2007**, 29, 1543-1547.
- (9) Castricum, H. L., Sah, A., Mittelmeijer-Hazeleger, M. C., Huiskes, C., ten Elshof, J. E. *J. Mat. Chem.* **2007**, 17, 1509-1517.
- (10) Jitianu, A., Amatucci, G., Klein, L. C. *J. Materials Research* **2008**, 23, 2084-2090.
- (11) Hass, K. H., Amberg-Schwab, S., Rose, K. *Thin Solid Films* **1999**, 351, 198-203.
- (12) Jeong, S., Ahn, S.-J., Moon, J. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 1033-1036.
- (13) Klein, L. C., Jitianu, A. *J. Sol-Gel Science & Tech.* **2010**, 55, 86-93.
- (14) Matsuda, A., Sasaki, T., Hasegawa, K., Tatsumisago, M., Minami, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 775-780.
- (15) Kakiuchida, H., Takahashi, M., Tokuda, Y., Masai, H., Kuniyoshi, M., Yoko, T. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 982-988.
- (16) Takahashi, K., Tadanaga, K., Hayashi, A., Matsuda, A., Tatsumisago, M. *J. Cer. Soc. Jpn.* **2007**, 115, 131-135.
- (17) Jitianu, A., Amatucci, G., Klein, L. C. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 92, 36-40.
- (18) A. Jitianu, A., Doyle, J., Amatucci, G., Klein, L. C., *Proceedings MS&T 2008 Enabling Surface Coating Systems: Multifunctional Coatings* (CD-ROM), Pittsburgh, PA, 2008, pp. 2171-2182.
- (19) Jitianu, A., Lammers, K., Arbuckle-Keil, G. A., Klein, L. C. *Journal of Therm. Anal. Calorim.* **2012**, 107, 1039-1045.
- (20) Jitianu, A., Doyle, J., Amatucci, G., Klein, L. C. *J. Sol-Gel Science & Tech.* **2010**, 53, 272-279.
- (21) Hatton, B. D., Landskron, K., Hunks, W. J., Bennett, M. R., Shukaris, D., Petrovic, D. D., Ozin, G. A. *MaterialsToday* **2006**, 9(3), 22-31.
- (22) Jitianu, A., Gambino L., Klein, L. C., in *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, ed. M. Aparicio, A. Jitianu and L. C. Klein, Springer, New York, 2012, pp. 375-392 DOI:1007/978-1-4614-1957-0.
- (23) Gambino, L., Jitianu, A., Klein, L. C. *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, DOI:10.1016/j.jnoncrsol.2012.01.002.



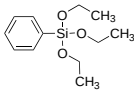
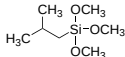
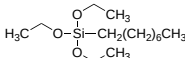
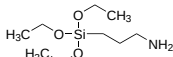
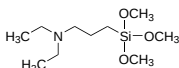
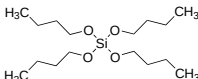
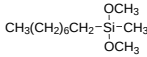
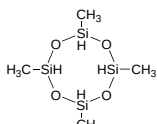
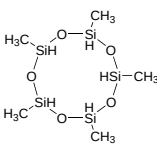
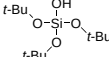
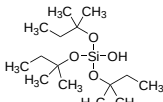
シリコン前駆体：ケイ酸塩、シロキサン化合物

シリコン前駆体材料の最新製品情報は www.aldrich.com/micronano-jp の「シランカップリング剤」をご覧ください。

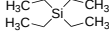
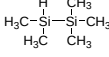
Name	Structure	Purity	Prod. No.
Tetraethyl orthosilicate		99.999% trace metals basis	333859-25ML 333859-100ML
Tetraethyl orthosilicate		98%	131903-25ML 131903-500ML 131903-1L 131903-4L
Tetramethyl orthosilicate		≥99%	341436-25G 341436-100G
Tetramethyl orthosilicate		98%	218472-100G 218472-500G
Tetrapropyl orthosilicate		≥98%	679240-50G
Tetrapropyl orthosilicate		95%	235741-25G 235741-100G
Trimethoxymethylsilane		≥98%	679232-50G
n-Propyltriethoxysilane		≥98%	679321-50G
Triethoxyvinylsilane		≥98%	679275-50G
Allyltrimethoxysilane		≥98%	679267-50G
Trimethoxyphenylsilane		≥98%	679313-50G

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

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Triethoxyphenylsilane		≥98%	679291-50G
Isobutyl(trimethoxy)silane		≥98%	679364-50G
Triethoxy(octyl)silane		98% 99.99% trace metals basis	679305-50G
(3-Aminopropyl)triethoxysilane		≥98.0%	741442-100ML 741442-500ML
[3-(Diethylamino)propyl]trimethoxysilane		≥98%	679356-50G
Tetrabutyl orthosilicate		97%	T5702-100G
Tetramethylammonium silicate solution	$(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH}) \cdot 2\text{SiO}_2$	≥99.99% trace metals basis	438669-100ML 438669-500ML
Dimethoxydimethylsilane		≥99.5% 99.999% metals basis	556688-25ML
Dimethoxy(methyl)octylsilane		≥95.0%, GC	68215-25ML
2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxane		≥99.999% trace metals basis ≥99.5%	512990-25ML 512990-100ML
2,4,6,8,10-Pentamethylcyclopentasiloxane		96%	517801-25ML
Tris(<i>tert</i> -butoxy)silanol		99.999%	553468-5G 553468-25G
Tris(<i>tert</i> -pentoxy)silanol		≥99.99%	553441-5G 553441-25G

シリコン前駆体：シラン化合物

Name	Structure	Purity	Prod. No.
1,1,2,2-Tetramethyldisilane		98%	445126-1G
Tetramethylsilane		≥99.99% trace metals basis	523771-100ML
Tetraethylsilane		99%	510874-5ML
Pentamethyldisilane		97%	557641-5ML

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Hexamethyldisilane		98%	217069-5G 217069-10G 217069-50G
1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilane		97%	477753-5G

シリコン前駆体：クロロシラン、ハロゲン化物

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Methyltrichlorosilane		≥98%, GC ≥99.99% (as metals)	679208-50G
Ethyltrichlorosilane		≥98%, GC ≥99.99% (as metals)	679216-50G
Butyltrichlorosilane		≥98%	679224-50G
Pentyltrichlorosilane		≥98%	679194-50G
Chloropentamethyldisilane		97%	490407-5G
1,2-Dichlorotetramethyldisilane		95%	415456-5ML
Silicon tetrabromide	SiBr ₄	99.995% trace metals basis	494100-5ML 494100-25ML
Silicon tetrabromide	SiBr ₄	99%	333468-10G
Silicon tetrachloride	SiCl ₄	99.998% trace metals basis	289388-100ML 289388-800ML
Silicon tetrachloride	SiCl ₄	99%	215120-100G 215120-1KG

シリコン前駆体：シリルアミン、シラザン化合物

Name	Structure	Purity	Prod. No.
<i>N</i> -sec-Butyl(trimethylsilyl)amine		98%	654671-5G
1,3-Diethyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane		>98.0%	646261-1G
<i>N,N,N'</i> -Tri- <i>tert</i> -butylsilanetriamine		99.99% trace metals basis	475386-5ML 475386-10ML
Hexamethyldisilazane		99.9%	379212-25ML 379212-100ML
Hexamethyldisilazane		≥99%	440191-100ML 440191-1L

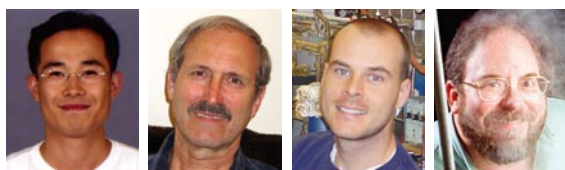
一置換および二置換アルコキシシロキサンを使用した融解ゲルの合成

ウエハ、基板材料

Name	Composition	Description Dimensions	Description	Prod. No.
Magnesium oxide	MgO	single crystal substrate(single side polished) orientation : <100>	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	634646-1EA
Magnesium aluminate	MgAl ₂ O ₄	single crystal substrate(single side polished) orientation : <100>	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	635073-1EA
Magnesium aluminate	MgAl ₂ O ₄	single crystal substrate(single side polished) orientation : <110>	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	634840-1EA
Magnesium aluminate	MgAl ₂ O ₄	single crystal substrate(single side polished) orientation : <111>	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	634832-1EA
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	single crystal substrate(single side polished) orientation : (0001)	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	634875-1EA 634875-5EA
Silicon dioxide	SiO ₂	single crystal substrate(single side polished) orientation : (0001)	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	634867-5EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <100> contains boron as dopant	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	647675-1EA 647675-5EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <111> contains boron as dopant	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	647705-1EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <100> contains phosphorus as dopant	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	647780-1EA 647780-5EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <111> contains phosphorus as dopant	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	647799-1EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <100> contains No dopant	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	646687-1EA 646687-5EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <111> contains No dopant	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	647101-1EA 647101-5EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <100> contains boron as dopant	diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647764-1EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <111> contains boron as dopant	diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647772-5EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <100> contains phosphorus as dopant	diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647802-1EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <100> contains No dopant	diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647535-1EA 647535-5EA
Silicon	Si	wafer(single side polished) orientation : <111> contains No dopant	diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647543-1EA 647543-5EA
Titanium(IV) oxide, rutile	TiO ₂	single crystal substrate(single side polished) orientation : <001>	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	635057-1EA
Titanium(IV) oxide, rutile	TiO ₂	single crystal substrate(single side polished) orientation : <100>	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	635049-1EA
Titanium(IV) oxide, rutile	TiO ₂	single crystal substrate(single side polished) orientation : <110>	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	635065-1EA
Gold coated microscope slide	Au	-	L × W × thickness 3 in. × 1 in. × 0.7 mm layer thickness 100 Å	643203-5EA
Gold coated microscope slide	Au	-	L × W × thickness 3 in. × 1 in. × 0.7 mm gold layer thickness 1000 Å	643246-5EA
Gold coated silicon wafer	Au	-	diam. × thickness 4 in. × 500 μm gold layer thickness 1000 Å	643262-1EA
Gold coated mica	Au	-	L × W × thickness 1 in. × 1.5 in. × 150 μm gold layer thickness 2000 Å	643270-1EA
Gold coated mica	Au	-	L × W × thickness 3 in. × 1 in. × 150 μm gold layer thickness 2000 Å	643297-1EA
Gold coated glass cover slip	Au	-	diam. × thickness 15 mm × 130-170 μm gold layer thickness 100 Å	643289-24EA

一置換および二置換アルコキシシロキサンを使用した融解ゲルの合成

超音波噴霧熱分解法によるナノ構造材料



Jin Ho Bang,^{1,2} Yuri T. Didenko,³ Richard J. Helmich,^{1,4} and Kenneth S. Suslick^{1*}

¹School of Chemical Sciences, University of Illinois at Urbana-Champaign, 600 S. Mathews Av., Urbana, IL 61801 USA

²Current address: Department of Chemistry and Applied Chemistry, Hanyang University, 55 Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan, Kyeonggi-do 426-791, Republic of Korea

³UT Dots, Inc., 2716 W. Clark Rd, Suite E, Champaign, IL 61822 USA

⁴Current Address: Dept. of Labor, Mine Safety and Health Administration, 6th Ave. and Kipling Pkwy, Bldg 25, Denver, CO 80225

*Email: ksuslick@illinois.edu

はじめに

材料研究における進歩は、これまで多くの場合、サイズや形態、構造などを制御できる新しい合成法の開発によってもたらされてきました。実験室レベルを超えた量産段階の開発に移行するにあたっては、スケラブルで連続的な方法による材料合成が重要になります。過去数十年にわたり、この簡便かつ拡張性の高い材料合成を目指して新規技術の開発が進められており¹、この点では、エアロゾル合成の開発は特に成功を収めています²。噴霧熱分解 (spray pyrolysis) 法は、薄膜堆積ばかりではなく微粒子合成など、工業的に広く用いられています。この合成法が広く導入されているのは、装置が単純で連続的であり、量産に向けてスケールアップするのが容易であるためです。一般に、噴霧熱分解法では、噴霧装置(空気式、超音波式、静電式など)によって発生したエアロゾル(気体中に浮遊した固体もしくは液体の微小な粒)がキャリアガスによって反応炉まで輸送され、熱反応を経て微粒子が生成されます。

多くの噴霧化方法(表1)がある中で、超音波式噴霧装置が多く利用されているのは、エアロゾル生成のエネルギー効率が際立っていること、手軽であること、および初期のエアロゾル生成速度が元来遅いことによるものです。超音波噴霧熱分解(USP: ultrasonic spray pyrolysis)法は、多様な種類の材料合成において有効であることが明らかであり、極めてスケラブルで連続的であるという利点を持っています^{3,4}。ゾル-ゲル法と同様に USP 法も溶液を用いる方法で、高周波超音波が液体前駆体溶液を通過し、液体-気体界面に衝突すると、マイクロメートルサイズの液滴エアロゾルが生成されます。超音波によって生成した前駆体の液滴は、反応が起きる加熱された炉の中へガス流によって運ばれると、それぞれが個別の化学的マイクロリアクターになります。揮発性溶媒が蒸発した後、サブマイクロメートルサイズの液滴内で、残留固体の化学反応もしくは高沸点共溶媒や溶融塩の存在下における化学反応が起こります。このような反応は、液滴の内部または表面で起こります。USP によって、ナノポーラス金属酸化物や金属硫化物、ナノコンポジット、高表面積炭素材料、半導体量子ドット、導電性金属インクなど、極めて広範囲のナノ材料が合成されています。

表1 さまざまな噴霧化方法の特性

Atomizer Type	Average Initial Droplet Size	Droplet Distribution	Gas Velocity	Droplet Delivery Rate
Ultrasonic (submerged)	1 to 10 μm	narrow	low	medium
Ultrasonic (nozzle)	10 to 1000 μm	medium	low	medium to high
Electrospray	<1 to 1000 μm	narrow	low	low to medium
Rotary	10 to 1000 μm	broad	low	high
Pressure	10 to 1000 μm	broad	high	high

超音波噴霧化とエアロゾル生成

超音波噴霧熱分解法では、超音波はソノケミカル (sonochemical) 反応で広くみられるような反応を引き起こすのではなく^{4,5}、低速度のエアロゾルを生成します⁶。この方法で使用される超音波は、一般的には強度の低い、約 2 MHz の高周波です。超音波による液滴の形成は、1927 年に R. W. Wood と A. L. Loomis によって初めて報告され、1962 年に Lang が、超音波周波数と平均液滴サイズの関係を実験的に確認しました。

$$D_{\text{droplet}} = 0.34 \times \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3}$$

ここで、 D_d は平均液滴直径、 γ (N m⁻¹) は液体の表面張力、 ρ (kg m⁻³) は溶液密度、 f (MHz) は超音波周波数を表します。

超音波エアロゾル液噴流(図1A)は、液体表面でのキャピラリー波(表面波、すなわち、2つの流体の境界面に沿って移動する波)によって起こり、エアロゾルの生成は運動量輸送によって起こります。表面波の振幅が十分に大きい場合には、波の波頭(ピーク)が崩れて液滴が生じます。表面波の波長は周波数に反比例するので、周波数が高いほど小さな液滴を発生させることができます。

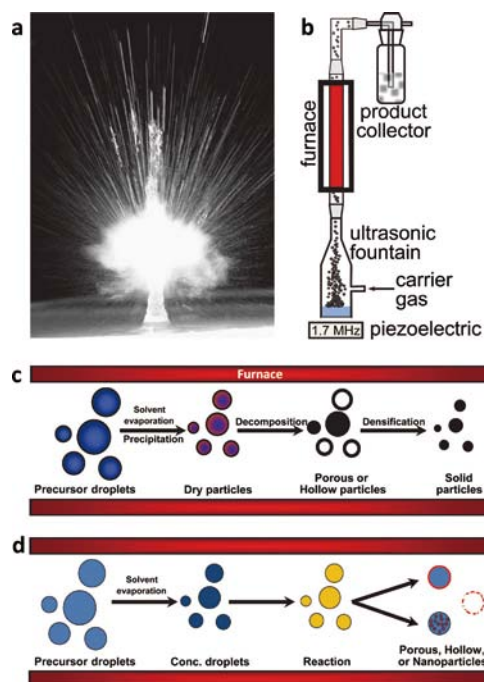


図1 A) 1.7 MHz 超音波を使用して発生させた超音波エアロゾル液噴流。B) 一般的な研究室レベルの USP 装置の概略図。C) および D) 気体-固体 USP と気体-液体 CAFS の簡単な反応模式図。

USP および CAFS 反応装置

典型的な USP 反応装置 (図 1B) では、前駆体溶液の入った噴霧化容器を、水中に沈めた (家庭用加湿器にみられるような) 高周波超音波振動子の上に置きます。前駆体溶液と超音波振動子を含む水浴とを分けるために、フレキシブルなポリマー薄膜 (たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリテトラフルオロエチレン) を反応容器の底部に使用します。この構造によって、不活性または反応性ガス (どちらかを選択) 下に溶液を隔離しながら、噴霧化を起こすためにポリマー薄膜を通して超音波を前駆体溶液に効率的に伝達することができます。噴霧化容器にはキャリアガスが流入し、このガス流によってエアロゾルが管状炉に輸送され、回収器 (バブラー、フィルター、電気集塵器など) へ送り出されます。

USP プロセスは、(1) 液滴生成、(2) 加熱領域における溶媒の蒸発、(3) 反応物質の拡散、(4) 反応または沈殿、および (5) 揮発性生成物の除去、の段階からなります。最終生成物の性質は、揮発性溶媒の蒸発後に残留する物質の相に大きく依存します。USP は固体粒子の生成に用いられるのが一般的で (噴霧乾燥)、管状炉で固相熱分解反応が起きていると考えられています (図 1C)。最近、いくつかのグループでは、高沸点共溶媒、イオン液体、または熔融塩を用いて、加熱領域全体にわたって反応エアロゾルの液滴を液相に保ち、この液滴を単独のマイクロメートルサイズの化学リアクターとして利用しています (図 1D)。液滴をこのように利用する方法は、salt-assisted^{7,8} USP と呼ばれ、一般には、CAFS (chemical aerosol flow synthesis)^{4,9-11} として知られています。

超音波噴霧熱分解法によるナノ構造材料

金属酸化物

これまでに、USP による金属酸化物の合成については、非常に多くの研究が行われています^{2,12}。USP を用いて、水溶性金属塩 (たとえば、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物) もしくは金属配位錯体 (たとえば、ペルオキシ-、アンモニウム、乳酸、オキシ-) を含む前駆体溶液を噴霧することによって、複合金属酸化物を含む無数の金属酸化物粉末が得られています。また、ポリマーやコロイドシリカ、その他のコンポジットを添加することにより、既に報告されている多くの単純な酸化物粒子に、新規の複雑な構造を容易に追加することができます。たとえば、Suh と Suslick は、チタン錯体とコロイドシリカを含む水溶液を用いて、さまざまな形状のナノ構造チタニアを作製しています (図 2)^{13,14}。この前駆体の組合せを用いて合成した後に HF によるシリカテンプレートの選択的なエッチングを行うと、多孔性チタニアのミクロスフェアが生成されます (図 2B)。興味深いことに、前駆体溶液に遷移金属イオンを添加すると USP プロセス中に通常とは異なる相分離が起き、その結果、外部シェルはチタニア濃度が高く、コアはシリカからなる粒子が生成されました。遷移金属を含む複合体を HF によって短時間エッチングすると、ball-in-ball 形態を持つ粒子が生成され (図 2C)、さらにエッチングしてシリカを完全に除去すると、中空ポーラスチタニア粒子が得られます¹⁴。細胞毒性研究により、このミクロスフェアは多くの細胞株の生存率にあまり影響を与えないことが明らかになっています。また、この材料をアルツハイマー病治療のための薬物 (デヒドロエポジアミン) の送達に用いた研究では、細胞核ではなく細胞質基質への送達に対して優れた選択性があることがわかりました¹⁵。

USP により作製されたナノ構造酸化物複合材料の他の例としては、Okuyama と共同研究者による先駆的研究があり、マクロポーラス酸化物粒子を生成するためのテンプレートとして噴霧液滴中でポリマービーズが使用されています¹⁶。この研究を応用して、高価なポリマービーズの代わりに安価な有機モノマー (たとえば、スチレ

ン) を用いると、興味深いマクロポーラス形態を生成することができます¹³。また、シリカに Co のナノ粒子がカプセル化された強磁性ミクロスフェア複合体を合成するため、前駆体溶液中に $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Aldrich 製品番号: 60811) を添加することもできます。この場合、6 ヶ月後でも Co の酸化による磁化率の損失が全くないことが示されています¹³。さらに最近では、酸化物の超音波噴霧合成によって、有毒な工業用ガスの検出センサや太陽エネルギー変換用光触媒のような特殊なアプリケーションを持った材料の合成が試みられています¹⁷。たとえば、溶解性色素分子を含むメチルトリメトキシシラン (Aldrich 製品番号: 679232, 246174, 440175) とテトラメトキシシラン (Aldrich 製品番号: 341436) の縮合反応による CAFS 法を利用し、エアロゾル液滴内に有機修飾シリカ (ORMOSIL) 顔料を生成することによって、化学センサとして応用可能な化学応答性インクが作られています¹¹。

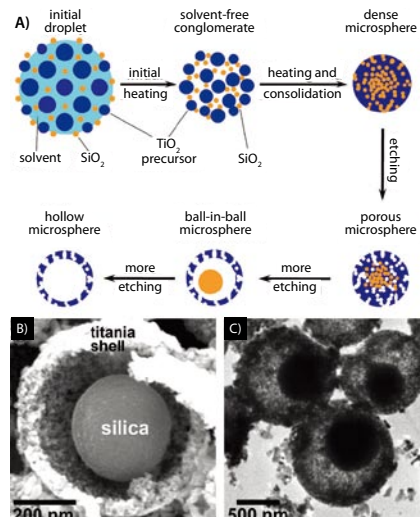


図 2 A) USP による中空ポーラス ball-in-ball 構造のチタニア粒子合成反応の模式図、B) および C) HF で部分エッチングした後に修飾した ball-in-ball 構造シリカ-チタニア複合体の電子顕微鏡写真 (B: SEM 画像、C: TEM 画像)

金属硫化物とその他のカルコゲニド

超音波噴霧法は、多くの種類の酸化物材料を合成することが可能な汎用性の高い方法であることが明らかになっており、さらに、さまざまなナノ構造硫化物や他のカルコゲニド化合物も USP および CAFS のいずれの方法でも製造することができます。たとえば、Skrabalak と Suslick¹⁸ は、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (Aldrich 製品番号: 323446) エアロゾル溶液の熱分解によって、石油から硫黄を除去するための重要な工程である水素化脱硫 (HDS: hydrodesulfurization) に用いる、高効率 MoS_2 触媒を合成しました。前駆体溶液にコロイドシリカを添加し、合成後にエッチングを行うことにより、 MoS_2 ミクロスフェアに多孔性を付与することができました (図 3)。 MoS_2 は、S-Mo-S---S-Mo-S 層を持つ層状化合物ですが、触媒活性サイトはこの層構造の末端に露出した Mo 原子のみです。シリカテンプレートにより導入されたナノ多孔性により、エッジの活性サイトの数および水素化脱硫触媒の活性が劇的に上昇します。また、Co を助触媒として導入するために Co 塩を多孔性 MoS_2 に含浸させることで活性が向上し、HDS 反応で最も活性な金属硫化物として知られる RuS_2 の活性を大きく上回りました。

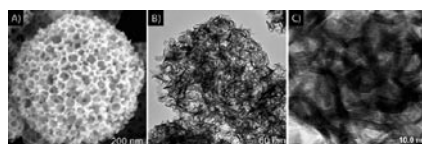


図 3 USP によって合成された多孔性 MoS_2 水素化脱硫用触媒の A) SEM および B, C) TEM 画像

CAFSは、金属カルコゲニド量子ドット (QD: quantum dot) の大量生産に用いられています^{9,19}。DidenkoとSuslickは、単純で毒性の低いカドミウムとカルコゲニド前駆体を、界面活性キャッピング剤を含むトルエンと高沸点溶媒 (たとえば、トリオクチルホスフィンオキシド) の混合溶液と共に噴霧する、新規CAFS法を開発しました。この方法では、溶液の個々の液滴が、界面活性剤で不動態化したCdS、CdSe、およびCdTeの量子ドットを生成するリアクターとして働きます。これまでのパッチ法では、大量の高沸点溶媒を用い、危険性の高い有毒な化合物を再現可能な方法によってすばやく加える必要がありましたが、CAFS法では流通式反応装置を利用します。CAFS前駆体のマイクロメートルサイズの液滴は十分に小さいために、急速で均一な加熱が可能であり、揮発性トルエン共溶媒が急速に蒸発し、高品質な量子ドットが得られます。CAFSによって生成されたQDは、量子効率が約25%の高い蛍光性を示し、反応炉の温度を変化させるだけで広いスペクトル領域での蛍光特性の調整が可能です。

炭素材料

多孔性炭素材料は、電気化学、触媒、吸着材、および気体貯蔵などの用途に利用できる可能性を持つ興味深い材料です。最近まで、ほとんどの多孔性炭素は天然原料の炭素化によって作られていました。最近では、テンプレートを使用して合成しその後除去することにより、制御された (時には周期的な) 細孔構造を持つメソおよびマクロポーラス炭素を合成するための研究が注目されています。この手法では、最初に炭素前駆体/無機テンプレートの複合体を作り、その後、炭素化とテンプレート材料の化学的な除去を行います。しかし、この方法は冗長で、いくつもの合成段階や腐食性化学物質を用いた処理、長い処理時間などを必要とします。また、スケールアップも難しいことがわかっており、(相対的に) 高価なテンプレート材料を壊してしまうことから、費用対効果が低くなります。

CAFSは多孔性を付与する新たな手法です。液滴中の溶融塩を用いることで多孔性ナノ構造炭素材料が形成され、炭素生成中には反応気体が放出されます。Skrabalak, FortunatoおよびSuslickは、さまざまな有機塩 (たとえば、アルカリ金属クロロ酢酸塩およびジクロロ酢酸塩) 水溶液、または単純な砂糖とアルカリ炭酸塩の混合物水溶液を噴霧し、エアゾール液滴を熱分解することによって、種々の形態を持つ炭素ミクロスフェアを生成できることを見出しています (図4)²⁰⁻²¹。前駆体は、脱離する可能性のあるグループ (たとえば、CO₂、HCl、H₂O) を熱分解で除去した後に炭素のみが残るような化合物を考慮して選択します。これらの炭素材料は、直接メタノール形燃料電池 (DMFC: direct methanol fuel cell) の触媒担体として有用であることがわかっています²²。USPで合成した多孔性炭素にPtRu (アノード用) およびPt (カソード用) 触媒をそれぞれ担持させると、アノードとカソードに従来型の炭素担体材料を用いた場合よりもUSP炭素ミクロスフェアを用いたDMFCの方が、電気出力が改善されることがわかりました。

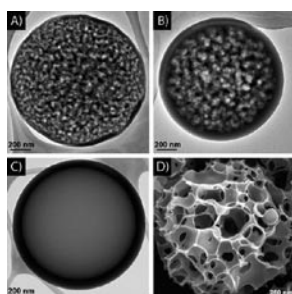


図4 超音波噴霧熱分解法によって、0.5 M スクロースと A) 1.0 M Na₂CO₃、B) 0.5 M Na₂CO₃、C) 0.5 M NaHCO₃ の各混合溶液、および D) 1.5 M クロロ酢酸ナトリウム (H₂ClCCO₂Na) 溶液から作製された炭素材料のTEM画像。反応炉内の滞留時間は9秒です (A、B、Cは800℃、Dは700℃の炉内温度)。この炭素材料は高表面積 (最大 800 m²/g) で、細孔径分布の幅が極めて狭い材料です。

金属

USPは、多くの貴金属、非貴金属のナノ粒子およびナノ構造体を作製するのに利用することができ、多くは1000℃未満の温度で分解する金属酸化物を用いるか、または、キャリアガス中の水素による高温での還元によって合成されます²³。Hongとその共同研究者は、銀ナノ粒子 (印刷可能な電導インクとして重要) を作製する際、トリオクチルアミン (Aldrich 製品番号: T81000) 存在下でイソアミルエーテル中の銀ペンタフルオロプロピオン酸塩 (Aldrich 製品番号: 326216) の熱還元を行うために、液相マイクロリアクターを用いています²⁴。さらに、DidenkoとNiは、類似のプロセスをUSPを使用してスケールアップしました¹⁹。反応性の高い金属ナノ構造体 (つまり、標準還元電位が水素より低い金属) の作製は非常に難しい課題ですが、最近、HelmichとSuslickが金属アルミニウムのCAFS合成を試みています²⁵。トリメチルアミン水素化アルミニウム溶液の液滴とTiCl₄ (Aldrich 製品番号: 208566、254312) 蒸気とを反応させることによって、中空金属アルミニウム粒子を調製することができます。溶液濃度および反応温度に応じて、中空ミクロスフェアの形態をマクロポーラスからノンポーラス (nonporous) まで変化させることが可能です。金属アルミニウムの超微細ナノ粒子は、これまでロケット用固体燃料や花火技術に利用されており²⁶、最近ではナノテルミット (nanothermite)²⁷ として用いられています。CAFSによって作られたアルミニウム粒子の中空形態も、同様のアプリケーションに容易に応用できるものと考えられます。

スケールアップと産業利用

前述のように、高周波 (約 2 MHz) での研究室レベルの超音波噴霧熱分解法は、仮説検証を素早く行うには非常に有用であり、新規材料の小規模な合成を容易に行うことができます。しかし、高周波振動子表面上の超音波の強度は、高い粘性や密度もしくは沸点が極めて高い溶媒やスラリーを霧化するには十分ではありません。合成量を増やし、大量の液体前駆体を霧化するために、高強度の超音波を使用して小さな液滴を発生させる商業用装置が市販されています。このような超音波ノズルは20 ~ 120 kHzの周波数で動作し、異なるサイズ (約 10 μm まで) の液滴の作製が可能であり、高粘性で低蒸気圧の液体またはスラリーでさえも、最大約 100 mL / 分まで霧化することができます¹⁹。超音波噴霧熱分解用工業生産用設備の一例を図5に示します。

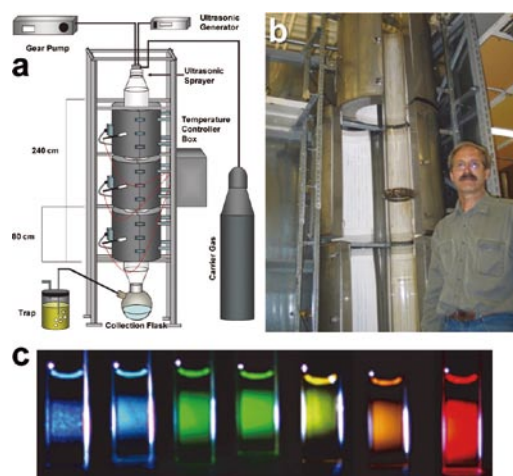


図5 A) 超音波噴霧装置を備えたパイロットプラントの概略図、B) ガラス反応器を挿入した反応炉の写真 (著者の一人 (Y.T. Didenko, 身長 6 ft) が縮尺代わりに写っています)、C) CdSe 量子ドットの蛍光は粒子径によって制御されます。管状炉の温度を変化させることによって、蛍光量子効率約 50% の量子ドットの粒径を 2 ~ 4 nm の間で調整することができます。

最終生成物の収量と品質は、反応器を通る気体および液体の流量、反応器内温度、超音波出力、使用した溶媒、前駆体混合物の化学的組成に左右されます。実験パラメータを変えることによって、極めて高い収量を得ることも可能です。この装置で、カドミニウムカルコゲニド量子ドット（コアおよびコア/シェルの両方）や金属ナノ粒子（銀、銅、ニッケル、銅/ニッケル合金および銅/銀合金）、金属酸化物などのさまざまな化合物が得られます。この装置を用いた連続流通型合成法で、これまでに多くのナノ材料が合成されています。

現在、量子ドットの市場は生物医学的アプリケーションが主流であり、2010年の市場規模は6700万ドル相当でしたが、2015年までには6億7000万ドルに成長すると予測されています²⁸。生物医学的アプリケーションとしては、バイオイメージング、フローサイトメトリー、癌細胞識別用蛍光標識、細胞内イメージングなどが挙げられます。量子ドットのオプトエレクトロニクス市場は現在のところ小さな規模ですが、太陽電池、光学フィルター、ディスプレイ、LEDなどの大規模な産業アプリケーションでの量子ドットの開発が進むにつれて、大幅な成長が見込まれます。

10 nmの銀ナノ粒子や4 nmの金ナノ粒子のUSPによる製造によって、高品質で安価な低温焼結ナノ金属インクとしての商用アプリケーションが可能となり、抗菌剤用途と同様にプリンタブルエレクトロニクスの商用化が進みます。ナノ金属の産業アプリケーションの中で最も大きいのは銀ナノ材料市場であり、その規模は2011年の2億9000万ドルから2016年には12億ドルに成長するものと期待されています²⁹⁻³⁰。銀ナノ材料は、空気・水浄化用のフィルター、繊維、傷治療などのための抗菌材料として商業的に利用されており³⁰⁻³¹、その他にも印刷回路用の導電性ナノインク、太陽電池フロント面の電極、薄膜エレクトロニクス、センサ、触媒などがあります。さらに、金、白金、パラジウムなど、他のナノ金属の市場は、特に生物医学的用途において銀ナノ材料市場よりも急速に成長する可能性があります。

最後に、拡大し続けるナノ構造金属酸化物の市場の例としては、生物医学、太陽電池、光触媒、リチウム電池が挙げられます^{30,32-33}。ナノ構造シリカ、チタニア、酸化鉄、酸化亜鉛、およびさまざまな二元系/三元系金属酸化物は、すべてUSPによって製造することが可能です¹²⁻¹⁶。これら材料は各種医療用途として利用され、中には薬物送達剤での新たなアプリケーションを望めるものもあります³³⁻³⁵。これら材料を基盤とした生物分解性および生体適合性ナノキャリアの開発が精力的に進められています^{31,33-35}。

結論および将来的展望

ナノ構造材料の合成には超音波噴霧熱分解法が有効であることは明らかであり、過去10年の間にUSPに対する関心は着実に回復してきました。本稿では、超音波噴霧法によって可能となる多様なナノ構造材料および応用例について述べました。この分野における今後の研究は、特定の用途を目的として開発される新規機能材料（たとえば、吸収材、触媒および触媒担体、センサ、およびエネルギー材料など）の合成にますます重点が置かれるものと予測され、新たな前駆体とエアロゾル合成法の探索によって、形態と機能の関係が容易に解明されるようになると考えられます。

謝辞

本研究は、米国国立科学財団（NSF）のDMR 09-06904、OII-0539385、IIP-0637721 および IIP-0823029 による支援を一部受けて実施されました。材料の特性評価は、イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校、the Center for Microanalysis of Materials で行われ、米国エネルギー省（DOE）のDE-FG02-07ER46453 および DE-FG02-07ER46471 による支援を一部受けています。

References

- (1) Hummel, R. E. *Understanding Materials Science: History, Properties, Applications*; 2nd ed.; Springer-Verlag: New York, 2004.
- (2) Kodas, T. T.; Hampden-Smith, M. *Aerosol Processing of Materials*; Wiley-VCH: New York, 1999.
- (3) Nandiyanto, A. B. D.; Okuyama, K. *Advanced Powder Technology* **2011**, *22*, 1.
- (4) Bang, J. H.; Suslick, K. S. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1039.
- (5) Suslick, K. S.; Price, G. J. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 295.
- (6) Ashgriz, N. *Handbook of Atomization and Sprays: Theory and Applications*; Springer: New York, 2011.
- (7) Xia, B.; Lenggoro, W.; Okuyama, K. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1579-1582.
- (8) Okuyama, K.; Lenggoro, W. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 537.
- (9) Didenko, Y. T.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12196.
- (10) Bang, J. H.; Suh, W. H.; Suslick, K. S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4033.
- (11) Bang, J. H.; Lim, S. H.; Park, E.; Suslick, K. S. *Langmuir* **2008**, *24*, 13168.
- (12) Messing, G. L.; Zhang, S.-C.; Jayanthi, G. V. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 2707.
- (13) Suh, W. H.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12007.
- (14) Suh, W. H.; Jang, A. R.; Suh, Y.-H.; Suslick, K. S. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1832.
- (15) Suh, W. H.; Suslick, K. S.; Suh, Y.-H. *Med. Chem. Cent. Nerv. Syst. Agents* **2005**, *5*, 259.
- (16) Iskandar, F.; Mikrajuddin, A.; Okuyama, K. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 389.
- (17) Bang, J. H.; Helmich, R. J.; Suslick, K. S. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2599.
- (18) Skrabalak, S. E.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9990.
- (19) Didenko, Y. T.; Ni, Y. "Controlled Synthesis of Nanoparticles Using Continuous Liquid-Flow Aerosol Method" US Patent 7,811,543 B2 issued 10/12/2010.
- (20) Skrabalak, S. E.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12642.
- (21) Fortunato, M. E.; Rostam-Abadi, M.; Suslick, K. S. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1610.
- (22) Bang, J. H.; Han, K.; Skrabalak, S. E.; Kim, H.; Suslick, K. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10959.
- (23) Gürmen, S.; Stopic, S.; Friedrich, B. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 1882.
- (24) Xue, Z. L.; Terepka, A. D.; Hong, Y. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2227-2232.
- (25) Helmich, R. J.; Suslick, K. S. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 4835.
- (26) Russel, M. S. *Chemistry of Fireworks*; RSC: Cambridge, 2009.
- (27) Puszynski, J. A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *96*, 677.
- (28) Oliver, J. *Quantum Dots: Global Market Growth and Future Commercial Prospects*; BCC Research: Wellesley, MA, 2011.
- (29) *Nanometals in Electronics and Energy Markets - 2012 and Beyond*. NanoMarkets.net, Glen Allen, VA, Dec. 21, 2011. http://nanomarkets.net/market_reports/report/nanometals_in_electronics_and_energy_markets_2012_and_beyond
- (30) Evers, P. *Nanotechnology in Medical Applications: The Global Market*; BCC Research: Wellesley, MA, 2012.
- (31) Li, Y. F.; Chen, C. Y. *Small* **2011**, *7*, 2965-2980.
- (32) Ji, L. W.; Lin, Z.; Alcoutlabi, M.; Zhang, X. W. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2682-2699.
- (33) Kumar, C. S. S. R. (ed.) *Nanostructured Oxides*; Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- (34) Chandra, S.; Barick, K. C.; Bahadur, D. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2011**, *63*, 1267-1281.
- (35) Suh, W. H.; Suslick, K. S.; Stucky, G. D.; Suh, Y.-H. *Prog. Neurobiol.* **2009**, *87*, 133-170. <http://www.scs.illinois.edu/~suslick/documents/progneurobio.09133.pdf>.

量子ドット

量子ドットをはじめとするナノ材料の最新製品情報は www.aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

Name	Composition	Spectroscopic Properties	CAT. NO.
Lumidot™ CdS, 380, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 350-370 nm, λ_{em} = 370-390 nm	662429-10ML
Lumidot CdS, 400, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 370-390 nm, λ_{em} = 390-410 nm	662410-10ML
Lumidot CdS, 420, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 390-410 nm, λ_{em} = 410-430 nm	662402-10ML
Lumidot CdS, 440, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 410-430 nm, λ_{em} = 430-450 nm	662380-10ML
Lumidot CdS, 460, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 430-450 nm, λ_{em} = 450-470 nm	662372-10ML
Lumidot CdS, 480, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{abs} 450-470 nm, λ_{em} = 470-490 nm	662364-10ML
Lumidot CdS-6, quantum dot nanoparticles kit, core type, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{em} = 380-480 nm	662593-1KT
Lumidot CdSe, 480, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 455-465 nm, λ_{em} = 475-485 nm	662356-10ML
Lumidot CdSe, 520, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 495-505 nm, λ_{em} = 515-525 nm	662437-10ML
Lumidot CdSe, 560, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 535-545 nm, λ_{em} = 555-565 nm	662445-10ML
Lumidot CdSe, 590, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 565-575 nm, λ_{em} = 585-595 nm	662607-10ML
Lumidot CdSe, 610, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 585-595 nm, λ_{em} = 605-615 nm	662488-10ML
Lumidot CdSe, 640, 5 mg/mL in toluene	CdSe	λ_{abs} 615-625 nm, λ_{em} = 635-645 nm	662461-10ML
Lumidot CdSe-6, quantum dot nanoparticles kit, core type, 5 mg/mL in toluene	CdS	λ_{em} = 480-640 nm	662550-1KT
Lumidot CdSe/ZnS, 480, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 480 nm	694592-2ML 694592-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 510, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 510 nm	694657-2ML 694657-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 530, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 530 nm	694649-2ML 694649-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 560, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 560 nm	694630-2ML 694630-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 590, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 590 nm	694622-2ML 694622-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 610, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 610 nm	694614-2ML 694614-10ML
Lumidot CdSe/ZnS, 640, 5 mg/mL in toluene	CdSe/ZnS	λ_{em} = 640 nm	694606-2ML 694606-10ML

ナノ粒子、ナノインク

この他にも多くの金・銀ナノ粒子製品を取り扱っております。詳しくは www.aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

Name	Composition	Concentration	Particle Size and λ_{em}	Prod. No.
Silver, dispersion	Ag	0.02 mg/mL in aqueous buffer, sodium citrate as stabilizer	particle size 10 nm (TEM) / 388 nm	730785-25ML
Silver, dispersion	Ag	0.02 mg/mL in aqueous buffer, sodium citrate as stabilizer	particle size 20 nm (TEM) / 401 nm	730793-25ML
Silver, dispersion	Ag	0.02 mg/mL in aqueous buffer, sodium citrate as stabilizer	particle size 40 nm (TEM) / 412 nm	730807-25ML
Silver, dispersion	Ag	0.25 mM in H ₂ O, contains citrate as stabilizer	~157 nm	675318-5ML
Silver nanoparticle ink	Ag	20 wt. % (dispersion in organic solvents) in ethanol and ethanediol	particle size <150 nm (DLS)	719048-5ML 719048-25ML
Gold nanoparticles	Au	stabilized suspension in citrate buffer, ~ 5.5E+13 particles/mL	diameter 5 nm, λ_{max} 510-525 nm	741949-25ML 741949-100ML
Gold nanoparticles	Au	stabilized suspension in citrate buffer, ~ 6.0E+12 particles/mL	diameter 10 nm, λ_{max} 510-525 nm	741957-25ML 741957-100ML
Gold nanoparticles	Au	stabilized suspension in citrate buffer, ~ 7.2E+11 particles/mL	diameter 20 nm, λ_{max} 518-522 nm	741965-25ML 741965-100ML
Gold nanoparticles	Au	stabilized suspension in citrate buffer, ~ 7.2E+10 particles/mL	diameter 40 nm, λ_{max} 529-533 nm	741981-25ML 741981-100ML
Gold nanoparticles	Au	stabilized suspension in citrate buffer, ~ 1.9E+10 particles/mL	diameter 60 nm, λ_{max} 538-544 nm	742015-25ML 742015-100ML
Gold nanoparticles	Au	stabilized suspension in citrate buffer, ~ 7.8E+9 particles/mL	diameter 80 nm, λ_{max} 551-557 nm	742023-25ML 742023-100ML

超音波噴霧熱分解法に用いられる前駆体化合物

無機材料の最新製品情報は www.aldrich.com/metallceramic-jp をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Description	Prod. No.
Lithium carbonate	Li ₂ CO ₃	99.999%	powder	752843-25G
Sodium bromide hydrate	NaBr · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	751952-5G
Sodium nitrate, anhydrous	NaNO ₃	99.995% trace metals basis	solid	757586-5G
Sodium carbonate, anhydrous	Na ₂ CO ₃	99.999% trace metals basis	powder	451614-5G 451614-25G 451614-50G
Sodium carbonate decahydrate	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystalline	577782-250G 577782-1KG
Aluminum(III) fluoride, anhydrous	AlF ₃	99.999%	solid	752983-5G
Aluminum acetate, basic	Al(OH)(CH ₃ COO)	-	powder	294853-250G 294853-1KG
Aluminum isopropoxide	Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃	≥99.99% trace metals basis	powder and chunks	229407-10G 229407-50G 229407-250G
Potassium carbonate, anhydrous	K ₂ CO ₃	99.99% trace metals basis	powder	590681-5G 590681-25G

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

Name	Composition	Purity	Description	Prod. No.
Titanium(III) oxide	Ti ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder, ~100 mesh	481033-10G 481033-50G
Cobalt(II) chloride, anhydrous	CoCl ₂	99.999% trace metals basis	beads, ~10 mesh	409332-1G 409332-5G
Cobalt(II) oxide	CoO	≥99.99% trace metals basis	powder	529443-5G 529443-25G
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) carbonate hydrate	CoCO ₃ · xH ₂ O	99.998% trace metals basis	powder	379956-5G
Cobalt(II) acetate tetrahydrate	(CH ₃ COO) ₂ Co · 4H ₂ O	99.999% trace metals basis	powder and chunks	437875-1G 437875-10G
Cobalt(II) acetate	(CH ₃ CO ₂) ₂ Co	99.995% trace metals basis	powder or crystals	399973-1G 399973-10G
Bis(cyclopentadienyl)cobalt(II)	Co(C ₅ H ₅) ₂	-	powder or crystals	339164-2G 339164-10G
Nickel(II) chloride hexahydrate	NiCl ₂ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	solid	654507-5G 654507-25G 654507-100G
Nickel(III) oxide	NiO	99.999% trace metals basis	solid	481793-5G 481793-25G
Nickel carbonate, basic hydrate	NiCO ₃ · 2Ni(OH) ₂ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	powder	544183-250G-A 544183-1KG-A
Nickel(II) acetate tetrahydrate	Ni(OCOCH ₃) ₂ · 4H ₂ O	99.998% trace metals basis	powder and chunks	379883-10G 379883-50G
Copper(II) chloride	CuCl ₂	99%	powder	751944-25G
Copper(I) chloride, anhydrous	CuCl	≥99.99% trace metals basis	beads	651745-5G 651745-25G
Copper(I) bromide	CuBr	99.99% trace metals basis	beads, ~10 mesh	735906-25G
Copper(I) oxide, anhydrous	Cu ₂ O	≥99.99% trace metals basis	powder	566284-5G 566284-25G
Copper(II) nitrate hemi(pentahydrate)	Cu(NO ₃) ₂ · 2.5H ₂ O	≥99.99% trace metals basis	crystalline	467855-50G 467855-250G
Copper(II) acetylacetonate	Cu(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	≥99.99% trace metals basis	powder	514365-10G 514365-50G
Molybdenum(V) chloride, anhydrous	MoCl ₅	99.99% trace metals basis	powder	642452-2G 642452-10G
Molybdenum(III) chloride	MoCl ₃	99.95% trace metals basis	powder	339334-2G
Molybdenum(IV) oxide	MoO ₂	97%	powder	711209-10G 711209-50G
Molybdenum(VI) oxide	MoO ₃	99.99% trace metals basis	powder	203815-5G 203815-25G
Molybdenum(VI) tetrachloride oxide	MoOCl ₄	-	powder or crystals	373729-5G 373729-25G
Molybdenum(II) acetate dimer	Mo ₂ (OCOCH ₃) ₄	98%	needles	232076-250MG 232076-1G 232076-5G
Molybdenumhexacarbonyl	Mo(CO) ₆	≥99.9% trace metals basis	solid	577766-5G 577766-25G
Cadmium chloride hydrate	CdCl ₂ · xH ₂ O	99.995% trace metals basis	solid	529575-10G 529575-50G
Cadmium oxide	CdO	≥99.99% trace metals basis	powder	202894-5G 202894-25G
Cadmium nitrate tetrahydrate	Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	98%	solid	642045-100G 642045-500G
Cadmium carbonate	CdCO ₃	98%	powder, 1 μm	289140-100G 289140-500G
Cadmium hydroxide	Cd(OH) ₂	99.99% trace metals basis	powder	401560-1G
Cadmium(II) acetate, anhydrous	Cd(OCOCH ₃) ₂	99.995%	solid	755087-5G
Silver nitrate	AgNO ₃	99.9999% trace metals basis	crystalline	204390-1G 204390-10G 204390-50G 204390-250G
Silver acetate	CH ₃ COOAg	99.99% trace metals basis	powder or crystals	204374-10G 204374-50G
Silver acetylacetonate	[CH ₃ COCH=C(O)CH ₃]Ag	98%	solid	323489-1G 323489-5G

Physical Vapor Deposition

Sputtering Targets, Evaporation Slugs and Metal Foils

物理気相成長法（PVD：Physical Vapor Deposition）は、マイクロエレクトロニクスデバイス、回路部品の配線、フラットパネルディスプレイ、太陽電池、充電式電池や燃料電池の電極、拡散バリア、光学薄膜、導電性コーティング、表面改質など、多様なアプリケーションに利用されています。PVD は薄膜作製に用いられる真空蒸着技術であり、数ナノから数マイクロメートルの範囲の薄膜を作製することができます。

スパッタリングターゲット（円盤型、直径 3 in.、厚さ 0.125 in.）

- Aluminum 99.9995% (製品番号：749036)
- Titanium 99.995% (製品番号：749044)
- Zinc oxide 99.99% (製品番号：752681)
- Indium tin oxide 99.99% (製品番号：752657)



蒸着用スラグ

- Iridium 99.9% (製品番号：449229)
- Platinum 99.99% (製品番号：373230, 373222)
- Palladium 99.95% (製品番号：373206, 373192)



金属箔

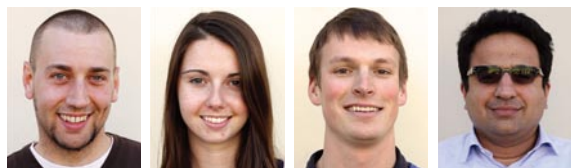
- Aluminum 99.999% (製品番号：266957 など)
- Cadmium 99.99% (製品番号：265411)
- Cobalt 99.99% (製品番号：266671)
- Copper 99.999% (製品番号：266744)
- Gold 99.99% (製品番号：265829 など)



上記以外の PVD 用高純度化合物も多数取り扱っております。
最新情報は www.aldrich.com/micronano-jp をご覧ください。

アルドリッチでは、分子線エピタキシー（MBE）用るつぼへの原料充填をはじめとするカスタム合成を承っております。無機材料のカスタム合成についてのお問い合わせは、sialjpts@sial.com までご連絡ください。

固体照明用高性能無機材料



Alexander Birkel,¹ Kristin A. Denault,^{2,3} Nathan C. George,⁴ and Ram Seshadri^{1,2,3*}

¹Mitsubishi Chemical Center for Advanced Materials,

²Solid State Lighting and Energy Center,

³Materials Department, and ⁴Department of Chemical Engineering, University of California, Santa Barbara, CA 93106

*Email: seshadri@mrl.ucsb.edu

固体照明の明るい未来

1907年にHenry Roundによって、活性材料として炭化ケイ素（Aldrich 製品番号：594911、378097、357391）を使用した最初のエレクトロルミネッセンスデバイスが、「明るい輝き（bright glow）」を放つ素子として発表されて以来^{1,2}、固体デバイスを基盤とした照明の開発は長い道のりを歩んできました。1990年代、Nakamura³による輝度の高い「カンデラ級」の緑色、青色および近紫外のダイオードの開発が大きなブレイクスルーとなり、白色光のスペクトル領域全体がカバーされたことで、固体照明（SSL：solid state lighting）は、他の白熱電球やコンパクト蛍光灯（CFL：compact fluorescent lamps）などの低効率光源に対する実用可能な代替光源に発展しました。効率化や長寿命化（蛍光灯の15,000時間以下、白熱電球の1,000～2,000時間と比べてLEDは50,000～100,000時間）が進み、水銀のような有毒元素を含まないことから、SSLは人工光源としての標準技術になりつつあります⁴⁻⁶。

固体白色光を得るには、3つの異なる方法があります。まず第1に、赤色、緑色および青色の光をそれぞれ発光する3種類のダイオードを使用する方法です。第2に、スペクトル領域全体で発光するような数種類の蛍光体を励起する近紫外LEDを使用する方法があります。第3は、青色ダイオードの光の一部をより長い波長へダウンコンバージョンすることで白色発光を得る方法で、現在最も広く用いられています。最初の2つの方法は本質的に何らかの制約を伴うため、あまり利用されていません。たとえば、可視スペクトルの緑色領域で効率的に発光するLEDは現在のところまだ見つかっていないため、3種類のLEDを用いる方法の開発は進んでいません。また、すべての色をダウンコンバージョンによって得る近紫外法はストークスシフトが大きくなるため、本質的に非効率的な方法です。広く普及している、部分的にダウンコンバージョンを行う方式では、無機蛍光体が重要な役割を果たします⁷。

蛍光体は、元来発光される青色光に加えて、白色光源用の緑色／黄色／赤色光を発光する必要があります。通常、無機蛍光体は、広いバンドギャップや他の重要な特性を持つホスト結晶（酸化物、酸窒化物、窒化物、ハロゲン化物、またはオキシハロゲン化物）に、発光中心の役割をする少量の希土類や遷移金属イオンをドーピングして作製されます⁸⁻¹²。図1のCIE（Commission Internationale de l'Eclairage、国際照明委員会）図に示すように、無機ルミネッセンス材料に近紫外もしくは青色の光源を組み合わせることで、ほとんどすべての色を得ることができます。

蛍光体は、Eu³⁺、Tb³⁺、Sm³⁺などの希土類イオンを用いて作製されます。しかしながらこの系では、発光がパリティ禁制である $f-f$ 遷移に依存するために効率がかかなり低くなります。その上、エネルギー

準位の低い f 軌道はイオンの配位環境から強く遮蔽されているため、この $f-f$ 遷移によって起きる発光はシャープであり、広範囲の可視スペクトルをカバーするにはあまり適していません。このように、スペクトル幅の狭くて非効率な発光の問題を避けるために最もよく使用されている蛍光体には、Mn²⁺やCe³⁺、Eu²⁺のような広範囲で発光するイオンがドーピングされています（図1の例も参照）。Ce³⁺やEu²⁺の場合、イオン内の $4f-5d$ 遷移によって光が発光します。Ce³⁺自由イオンでは $5d$ 状態が縮退しており、イオンの2つの $4f$ 基底状態よりエネルギーがかなり高くなります。しかし、Ce³⁺の場合、図2に示すように d -軌道には結晶格子との相互作用が顕著にみられます。ホスト格子に取り込まれると、 d -軌道のエネルギー準位は周囲の配位子との相互作用により低下し（電子雲拡大効果による重心移動）、各 d -軌道（ xy 、 xz 、 yz 、 x^2-y^2 、 z^2 ）と配位子との相互作用による結晶場分裂によって縮退が解け、多くの配位構造でエネルギーの異なる5つの状態が生じます。自由イオン中の d -状態と結晶ホスト中のエネルギー準位の最も低い d -状態の間のエネルギー差は、 $D(A)$ 、または（分光学的な）レッドシフトと呼ばれます¹³。

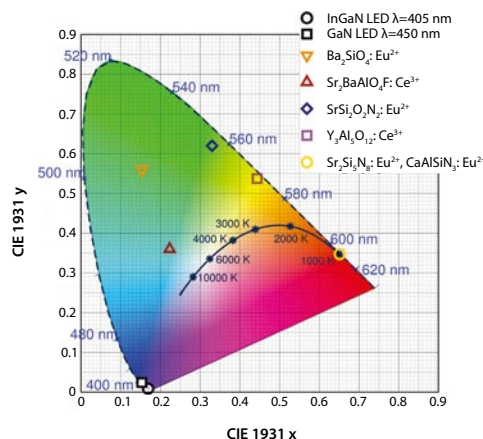


図1 いくつかの蛍光体材料、青色および近紫外LEDの色度座標

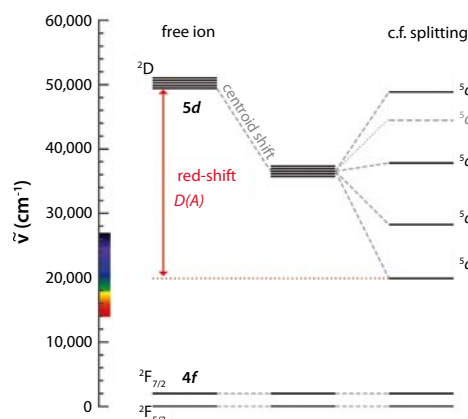


図2 セリウム自由イオンの電子状態とホストマトリックス中で観測される結晶場分裂⁵

高効率材料の探索

新たな蛍光材料の探索は SSL 開発にとって非常に重要な要素であるため、これまで数多くの研究が行われています。固体白色光デバイスでは、蛍光体を透明シリコンに分散させて封入するか¹²もしくは図 3 に示したようなキャップの形にして、青色 LED チップの上に置きます。青色光はこの蛍光体層を通過し、その一部が黄色光に変換され、（青味がかった）白色光になります。現在、効率（高い量子効率をもつ蛍光体は多くありません）や適切な演色性、色温度など多くの問題があるため、さらなる蛍光体材料の研究が続けられています。また、高温での効率損失も、自動車のヘッドライトで使用されるような高出力 LED 白色光源においてその重要度は高まっています。

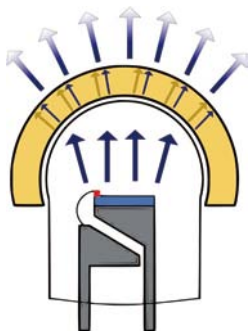


図 3 青色 LED の発光を用いた白色発光デバイスの概略図。青色光はシリコン樹脂製キャップ中に含まれる黄色蛍光体によってダウンコンバートされます。

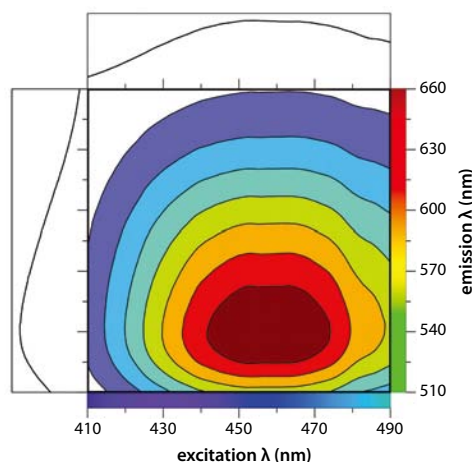


図 4 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ の 2D 励起/発光スペクトル。励起帯は 460 nm 付近で最大となり、一方、発光ピークは 550 nm 付近です。1D の励起/発光スペクトルは図の左側と上部に示してあり、スペクトル中の最大強度に対応する発光/励起波長を用いて得られたものです。

達成可能な最大デバイス効率を得るために、蛍光体は一定の条件を満たす必要があり、その例を（これらに限定はされませんが）以下に示します。

1. 非常に高い量子効率。これは、蛍光体によって（再）放射されるフォトン数を最大化するために必要です。
2. 適切な励起および発光スペクトル。効率的な励起を行うために、蛍光体の励起スペクトルには LED の発光スペクトルとの適切なスペクトルの重なりが必要となります。1 つの例として図 4 に、セリウムをドープした $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{YAG})$ の発光 / 励起スペクトルを示しました。広範囲に広がっている太陽光スペクトルを十分に再現するために、蛍光体の発光そのものが広いスペクトル領域に及ぶ必要があります。この特性は、演色評価数（CRI または R_a ）として評価され、任意の光源の演色と基準となる 5000K 付近温度の黒体光源とを比較するものです。通常 90 以上の値が望まれます。
3. 化学的および熱的観点から優れたデバイス安定性と色安定性。これは、固体照明デバイスの長期的な展望から重要となります。また、高出力 LED チップ（動作中に 200℃ 近くの高温に達します）上で蛍光体を使用するためにも重要です。

これら条件の一部が互いに競合することもありません。たとえば、ブロードな発光スペクトルの蛍光体は効率が高い場合がある一方で、十分な量子効率を示す材料はその発光スペクトルが期待される波長領域をカバーできない可能性があります。これら特性の中には、ドープントイオンに強く依存するものもあれば、ホストマトリックスの影響を受けやすいものもあります。したがって、ホスト格子と付活剤イオンの最適な組み合わせを見つけ、最終的に安定性の高い、安価で高効率な材料を合成することが、材料科学の観点からの課題であるといえます。

蛍光体の合成

純度と品質の高い蛍光材料を得るために、さまざまな合成法が開発されていますが、通常、高温固相反応が選択されます。この方法では、出発化合物（典型的には酸化物、炭酸塩、または硝酸塩）を十分に混合して均質化した後、通常 1000 から 1600℃ の温度で加熱します。ドープントイオンを望みどおりの原子価状態（たとえば、 Ce^{4+} から Ce^{3+} 、 Eu^{3+} から Eu^{2+} ）に変換するために、 H_2 と N_2 の混合物ガスもしくは CO ガスのような還元雰囲気を用います。そのほかの合成反応としては、水熱合成やソルボサーマル合成、ゾル-ゲル法や噴霧熱分解法などのような溶液法が挙げられます。

あまり用いられてはいませんが、その他の合成法として燃焼合成法のほかにマイクロ波を利用した固相合成法（microwave-assisted solid state preparation）¹⁴ があります。その反応速度は非常に速いものの、最終生成物の特性を制御することが難しくなります。酸窒化物および窒化物の合成では、確実に窒素を結晶格子中に導入するために、超高温（時には 2000℃ を超える）や高い N_2 分圧といった過酷な条件が必要になる場合もあります。通常、空気と反応しやすい前駆体化合物に対しては不活性条件下での合成ステップが必要になり、いくつかの酸化物材料の合成にも必要となります。

酸化物蛍光体

これまで研究されたさまざまな蛍光体ホスト材料の大半は酸化物です。これは合成が容易で製造コストも低いだけでなく、得られる化合物の安定性が優れているためです。今日の固体照明で最も一般的に使用されている材料は、イットリウムアルミニウムガーネット ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) に少量のセリウムをドープしたもので、YAG:Ce と表されます。最も効率の高い材料は、1500℃を超える温度で作製され、典型的には 2 mol% から 3 mol% のセリウムがドープされています。**図 5A** にその単位格子の図を示します。YAG の結晶構造は空間群 $la-3d$ の立方晶系で、 AlO_4 四面体と AlO_6 八面体が頂点で完全に繋がった構造を持ち、緻密で、高度に結合した 3 次元ネットワークを形成しています。

Y^{3+} イオンは、このネットワーク内のボイド (void) を占有し、全部で 8 個の酸素イオンにより配位され、歪んだ配位環境を形成します。 Y^{3+} イオンは、また、その多面体の稜によって 3 次元に連結し、ブロック共重合体で知られているダブルジャイロイド構造と同様に、連結 AlO_n 多面体と絡み合ったネットワークを形成します。YAG:Ce は、1967 年に Blasse と Brill¹⁵ によって最初に合成され、今日では固体白色照明用途における標準的な蛍光材料になっています。その理由は多岐にわたります。まず、比較的安価で豊富な元素のみで構成され、低コストで大規模な生産が可能です。また、その光学的特性からも極めて優れた蛍光材料です。YAG:Ce は 450 nm 付近にブロードな励起帯を持つので、InGaN 青色 LED からの発光を利用するのに最適な材料です。YAG:Ce のブロードな発光帯は 550 nm 付近に中心がありますが、650 nm まで広がっているために (**図 1** および **図 4** 参照)、前述のような青色発光ダイオードによる青味がかった白色光を得ることが出来ます¹⁶。

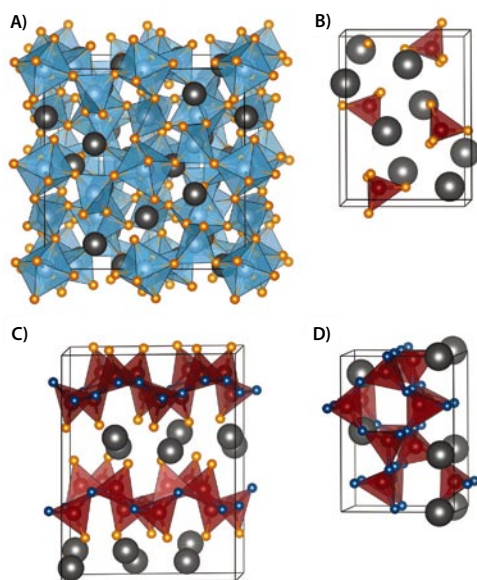


図 5 広く使用されている蛍光体材料の単位格子の図。ここで、**A**) はガーネット $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、**B**) はオルトケイ酸塩 Ba_2SiO_4 、**C**) は酸窒化物 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 、および **D**) は窒化物 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8$ を示しています。灰色の球は、Y、Ba、Ca および Sr 原子を表し、淡青色、赤色、橙色、および濃青色の球は、それぞれ Al、Si、O、および N 原子を表しています。

さらにこの蛍光体は、極めて高い化学的安定性と温度安定性をはじめとする、いくつかの非常に望ましい特性を持っています。このような特性は、蛍光体を用いる固体照明において重要です。LED チップは他の照明デバイスと比べてはるかに多くの電気エネルギーを可視光に変換しますが、最終的に蛍光体を励起するためのエネルギーを放射するため、温度が数百℃まで上昇します。**図 6** に示すように、YAG:Ce の発光波長は温度が上昇してもそれほど変化せず、量子効率は室温の数値よりわずかに低下するだけなので、長期間の照明が必要な用途の実現が可能になります。

また、セリウムをドープした YAG の発光波長は、その化学組成を変える (たとえば、 Y^{3+} を Gd^{3+} や Lu^{3+} で置換、 Al^{3+} を Mg^{2+} と $\text{Ge}^{4+}/\text{Si}^{4+}$ の組み合わせで置換) ことにより、ある程度調整することができます。化学組成の変化は、結合距離や強度、結合の種類の変化による発光イオンの配位環境の変化につながり、結晶場分裂が変化します。また同様に、陰イオンの組成も調整することが可能で、(酸)窒化物の例について後述します。このような蛍光体発光波長の化学的調整は、材料開発において重要な手法です。

組成の調整は、酸化物蛍光体のもう 1 つの大きな材料群であるオルトケイ酸塩でも非常に重要な役割を果たします。ケイ酸塩は極めて豊富に存在し (地殻の 90% 近くはケイ酸塩からなっています)、その中には、広い領域で発光するイオン (Ce^{3+} 、 Eu^{2+}) をドープすることで、高い量子効率と良好な温度安定性を示す優れた蛍光材料となるものもあります。ここでは、蛍光体ケイ酸塩の中でも最も単純なもの 1 つである、オルトケイ酸バリウム (Ba_2SiO_4) の構造と特性を簡単にご紹介します。**図 5B** に示すように、 Ba_2SiO_4 の構造 (斜方晶系、空間群 $Pnma$) は互いに孤立した $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体から構成されています。この構造中の Ba^{2+} イオンは 2 つの結晶学的に異なるサイトを占有し、9 配位または 10 配位の構造をとります。オルトケイ酸塩蛍光体、特にバリウム化合物は、合成法が複雑ではなく (還元雰囲気下での高温反応)、ストロンチウムやカルシウム端成分 (end member) との固溶体形成の能力が高いため、多くの研究開発で用いられています。

少量のユーロピウムイオンの添加により、近紫外 (約 395 nm) 励起下で強い緑色発光 (ピーク波長: 505 nm 近傍) が得られます (**図 1** の色度座標も参照)¹⁷。スペクトルの緑色域で非常に強力な発光をもつために、マルチカラー蛍光体もしくは蛍光体ブレンドによる白色光発光に適した材料の候補です。

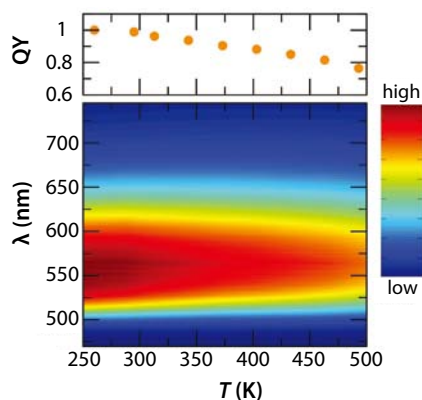


図 6 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ の発光特性およびフォトルミネッセンス量子効率の温度依存性

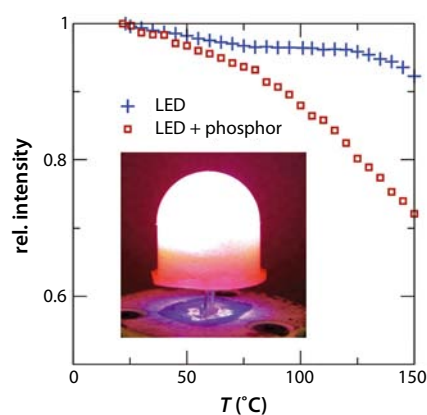


図7 温度上昇に伴う $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体と LED の相対強度の減少がこのように少ないことは、この蛍光体の温度安定性が高いことを示しています。これは他の赤色蛍光体ではあまりみられません。挿入写真は、青色 LED を用いた蛍光体封入シリコンキャップの発光の様子²²。

(酸)窒化物蛍光体

さきほど簡単に触れたように、(さまざまな特性の中でも) 発光色を調整する 1 つの可能性として、陽イオンまたは陰イオンのいずれかを化学的に置換する方法が考えられます。オルトケイ酸塩に関連するもう 1 種の蛍光体に、酸窒化物 ($\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ln}$, M は Ca, Sr, Ba, Ln は Ce^{3+} または Eu^{2+})^{18,19} があります。図 5C に $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ の単位格子を示しました。 Ca^{2+} イオンの層と、3 つの窒素末端の頂点で連結した SiON_3 四面体のネットワークによって形成される層が交互に重なった構造になっています。 M が Sr や Ba の $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ln}$ 酸窒化物の構造は類似していますが、組成の違いによって単位格子の大きさが若干異なります。これらの化合物とその固溶体は、高い量子効率 (室温で最大 93%) と非常に良好な温度安定性 ($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ および $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ の消光温度は 600 K の高温) を示すため、白色光発光デバイスのための代替ダウンコンバート材料として急速に研究が進み、広く使用されるようになりました。純粋な化合物 (すなわち、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$) に 2 価のユーロピウムをドーブした場合、発光ピークがそれぞれ、558 nm、538 nm、495 nm 付近になります。このような端成分による組成調整によって、YAG:Ce の代替化合物となりうる可能性を持つ、非常に効率的な黄色 - 緑色蛍光体を作ることが可能となります。

蛍光体の 4 番目のグループは窒化物であり、酸化物と比較すると長波長側にシフト (レッドシフト) した発光色を示すことがしばしばあります。レッドシフトは窒化物中の電子雲拡大効果が大きいことによるため、付活剤イオンの Racah 電子間反発パラメータが減少し、その結果、結晶場分裂が大きくなります。赤色発光は照明の色温度を下げるために重要であり、赤色成分の追加によって固体照明の光源が目になじみやすくなり、住宅用照明として適したものになります。窒化物蛍光体としてよく知られている化合物群には $M_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ln}$ (M は Sr または Ba, Ln は Ce^{3+} または Eu^{2+})^{20,21} があります。その構造は斜方晶 (空間群 $\text{Pmn}2_1$) で、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の構造を図 5D に示しました。単位格子は SiN_4 四面体の頂点を共有する完全に連結したネットワークで構成されており、そのネットワークは全方向に広がっています。 Sr^{2+} イオンは、 SiN_4 ネットワークによって作られたボイド (6 配位と 7 配位の 2 つの異なるサイト) に位置します。完全な固溶体は、Sr または Ba を Eu^{2+} で 100% 置き換えることにより得ることができます。 Eu^{2+} 置換によって、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ から赤色発光が、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ からは黄色発光が得られ、 Eu^{2+} の量が増加し続けると共に、発光は最大で 680 nm までレッドシフトします。 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の高度に相互連

結した結晶格子によって、図 7 に示すように、高い量子効率 (室温で最大 80%) で熱安定性が非常に良好な赤色発光蛍光体になります²²。 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ は励起帯が 370 nm から 460 nm の領域に及び、さらに、高効率で安定な赤色発光のため、InGaN ベースの温白色 LED に赤色スペクトル成分を追加するための変換蛍光体の候補として大いに注目されています。

まとめ

固体照明はエネルギー消費を大きく抑える可能性を持っています。固体照明デバイスの性能は、デバイスで使用するダウンコンバージョン蛍光体や蛍光体材料の組み合わせに大きく左右されます。本稿で述べたように、酸化物、酸窒化物、窒化物などに少量の希土類や遷移金属元素をドーブして合成した高性能無機材料を蛍光体として使用することで、固体デバイスで白色光を効率的に得ることができます。

謝辞

固体照明分野の研究に対する、三菱化学先端材料研究センターおよびカリフォルニア大学サンタバーバラ校、固体照明・エネルギーセンターから寄せられたご支援に心より感謝します。Steve DenBaars, Shuji Nakamura および Glenn Fredrickson の各氏にお礼を申し上げますと共に、Stuart Brinkley 氏および Alexander Mikhailovsky 氏のご協力に感謝いたします。著者の K. A. D と N. C. G. は、米国国立科学財団 (NSF) の ConvEne IGERT Program (NSF-DGE 0801627) による研究奨励基金に対して、深く感謝いたします。

References

- (1) Round, H. J. *Electr. World* **1907**, 49, 308.
- (2) Zheludev, N. *Nature Photon.* **2007**, 1, 189-192.
- (3) Nakamura, S.; Mukai, T. and Senoh, M. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1687-1689.
- (4) Ye, S.; Xiao, F.; Pan, YX.; Ma, Y.Y.; and Zhang, Q.Y. *Mater. Sci. and Eng. R* **2010**, 71, 1-34.
- (5) Smet, P.F.; Parmentier, A.B.; and Poelman, D. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158 (6), R37-R54.
- (6) Pimpitkar, S.; Speck, J.S.; DenBaars, S.P.; Nakamura, S. *Nature Photon.* **2009**, 3, 2-4.
- (7) Crawford, M. D. *J. Sel. Top. Quant.* **2009**, 15, 1028-1040.
- (8) Im, W. B.; Fellows, N. N.; DenBaars, S. P.; Seshadri, R. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1325.
- (9) Li, Y. Q.; Delsing, A. C. A.; With, G. D.; Hintzen, H.T. *Powder Diff.* **2005**, 3242-3248.
- (10) Hecht, C.; Stadler, F.; Schmidt, P. J.; Baumann, V.; Schnick, W. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1595-1601.
- (11) Im, W.B.; George, N.; Kurzman, J.; Brinkley, S.; Mikhailovsky, A.A.; Hu, J.; Chmelka, B.F.; DenBaars S.P.; Seshadri, R. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2300-2305.
- (12) Im, W.B.; Brinkley, S.; Hu, J.; Mikhailovsky, A.A.; DenBaars S.P.; Seshadri, R. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2842-2849.
- (13) Dorenbos, P. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 15640-15649.
- (14) Birkel, A.; Denault, K.A.; George, N.C.; Doll, C.; Héry, B.; Mikhailovsky, A.A.; Birkel, C.S.; Hong, B.C.; Seshadri, R. *Chem. Mater.* **2012**, 24(6), 1198-1204.
- (15) Blasse, G.; Bril, A. *Appl. Phys. Lett.* **1967**, 11, 53.
- (16) Bachmann, V.; Ronda, C.; Meijerink, A. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2077-2084.
- (17) Blasse, G.; Wanmaker, W.L.; ter Vrugt J.W.; Bril, A. *Philips Res. Repts.* **1968**, 23, 189-200.
- (18) Li, Q.Y.; de With, G.; Hintzen, H.T. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4492-4496.
- (19) Li, Q.Y.; Delsing, A.C.A.; de With, G.; Hintzen, H.T. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3242-3248.
- (20) Li, Q.Y.; van Steen, J.E.J.; van Krevel, J.W.H.; Botty, G. Delsing, A.C.A.; DiSalvo, F.J.; de With, G.; Hintzen, H.T. *J. Alloys. Comp.* **2006**, 417, 273-279.
- (21) Li, Q.Y.; de With, G.; Hintzen, H.T. *J. Lumin.* **2006**, 116, 107-116.
- (22) Brinkley, S.E.; Pfaff, N.; Denault, K.A.; Hintzen, H.T. (Bert); Seshadri, R.; Nakamura, S.; DenBaars, S. P. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 241106(1-3).

蛍光体材料用前駆体化合物

無機材料の最新製品情報は www.aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Description	Prod. No.
Magnesium carbonate trihydrate	MgCO ₃ · 3H ₂ O	90%	solid	751782-25G
Magnesium oxide	MgO	99.995% trace metals basis	powder	529699-10G 529699-50G
Magnesium oxide	MgO	-	nanopowder, particle size <50 nm (BET)	549649-5G 549649-25G
Aluminum nitride	AlN	99.8% trace metals basis	powder, -200 mesh	756393-5G
Aluminum cerium oxide	AlCeO ₃	99% trace metals basis	nanopowder, particle size <50 nm (BET)	637866-10G 637866-50G
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	20 wt. % in H ₂ O	particle size <50 nm (TEM)	642991-100ML
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	20 wt. % in isopropanol	nanoparticles, particle size <50 nm (DLS)	702129-100G 702129-500G
Aluminum isopropoxide	Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃	≥99.99% trace metals basis	powder and chunks	229407-10G 229407-50G 229407-250G
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	-	nanopowder, particle size <50 nm (TEM)	544833-10G 544833-50G
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	≥99%	fused, 200 - 325 mesh	342661-1KG
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	-	calcined powder, 150 - 325 mesh	342726-100G
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	≥99%	fused powder, 100 - 200 mesh	342653-100G 342653-1KG
Aluminum chloride, anhydrous	AlCl ₃	99.999% trace metals basis	powder	563919-5G 563919-25G
Aluminum silicate	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	-	powder	520179-250G
Silicon dioxide, alumina doped	(SiO ₂) _x (Al ₂ O ₃) _y , aluminum 7.5 wt. %	99.99% trace metals basis, 20 wt. % in H ₂ O	dispersion nanoparticles, particle size <50 nm	701491-25ML 701491-100ML
Silicon dioxide	SiO ₂	99.5% trace metals basis	nanopowder, particle size 10 - 20 nm (SAXS)	637238-50G 637238-250G 637238-500G
Silicon dioxide	SiO ₂	≥99.995% trace metals basis	powder	204358-5G 204358-20G 204358-100G
Silicon monoxide	SiO	-	powder, -325 mesh	262951-50G 262951-250G
Silicon monoxide	SiO	99.99% trace metals basis	pieces, 3 - 10 mm	336823-100G
Calcium nitride	Ca ₃ N ₂	99% trace metals basis (contains <0.5% Mg)	powder, -200 mesh	756415-5G
Calcium iodide hydrate	CaI ₂ · xH ₂ O	99.995% trace metals basis	solid	751979-5G
Calcium carbonate	CaCO ₃	≥99.999% trace metals basis	powder	481807-5G 481807-25G
Calcium chloride, anhydrous	CaCl ₂	99.99% trace metals basis	powder	499609-1G 499609-10G
Calcium oxide, anhydrous	CaO	≥99.99% trace metals basis	powder	451711-5G
Calcium silicate	CaSiO ₃	99%	-200 mesh	372668-50G 372668-250G
Germanium(IV) oxide	GeO ₂	≥99.99% trace metals basis	powder	483702-5G 483702-25G
Germanium(IV) oxide	GeO ₂	99.999% trace metals basis	powder	483001-10G 483001-50G
Strontium nitride	Sr ₂ N ₂	99.5%	powder, -60 mesh	756423-1G
Strontium aluminate	SrAl ₂ O ₄	99.5% trace metals basis	powder, -100 mesh	755680-25G
Strontium aluminate, europium and dysprosium doped	Sr _{1.84} Eu _{0.06} Dy _{0.10} Al ₁₄ O ₂₅	99% trace metals basis	powder, 300 mesh	756520-25G
Strontium aluminate, europium and dysprosium doped	Sr _{0.95} Eu _{0.02} Dy _{0.03} Al ₂ O ₄	99% trace metals basis	powder, -300 mesh	756539-25G
Strontium silicate aluminate, europium and dysprosium doped	Sr _{2.90} Eu _{0.03} Dy _{0.07} Al ₄ SiO ₁₁	99% trace metals basis	powder, -300 mesh	756547-25G
Strontium acetylacetonate hydrate	[CH ₃ COCH=C(O-)(CH ₃) ₂] ₂ Sr · xH ₂ O	-	powder	704512-5G 704512-25G
Strontium oxide	SrO	99.9% trace metals basis	powder	415138-10G 415138-50G
Strontium acetate	(CH ₃ COO) ₂ Sr	99.995% trace metals basis	powder	437883-5G
Strontium isopropoxide	Sr[OCH(CH ₃) ₂] ₂	99.9% trace metals basis	crystalline powder	440698-5G 440698-25G
Yttrium silicate, cerium-doped	Y _{1.99} Ce _{0.01} SiO ₅ · Y _{1.99} Ce _{0.01} SiO ₅	99.99%	solid, avg. part. size <200 nm (APS)	755095-5G
Yttrium aluminum oxide, cerium-doped	Y _{2.94} Ce _{0.06} Al ₅ O ₁₂	99.9%	powder, avg. part. size <200 nm (APS)	755109-5G

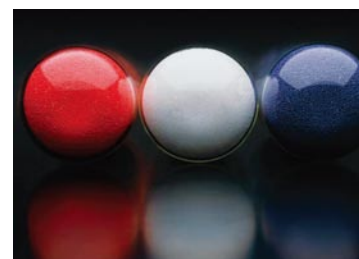
Name	Composition	Purity	Description	Prod. No.
Yttrium(III) chloride, anhydrous distilled	YCl ₃	99.99% trace metals basis	beads, -10 mesh	751960-5G
Yttrium(III) chloride, anhydrous	YCl ₃	99.99% trace metals basis	powder	451363-10G 451363-50G
Yttrium oxide, europium doped	Y _{1.92} Eu _{0.08} O ₃	99% trace metals basis	powder, 4 - 8 μm	756490-25G
Yttrium aluminum oxide	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	99% trace metals basis	nanopowder, particle size <150 nm (TEM)	634638-25G
Yttrium(III) carbonate hydrate	Y ₂ (CO ₃) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	powder	326054-25G
Yttrium(III) nitrate tetrahydrate	Y(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O	99.999% trace metals basis	powder	217239-10G 217239-50G
Yttrium(III) nitrate tetrahydrate	Y(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O	99.99% trace metals basis	powder and chunks	331309-10G 331309-100G
Yttrium(III) oxide	Y ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	204927-10G 204927-50G
Yttrium(III) oxide	Y ₂ O ₃	-	nanopowder, particle size <50 nm	544892-25G
Yttrium(III) acetate hydrate	(CH ₃ CO ₂) ₃ Y · xH ₂ O	99.9% metals basis	powder	326046-50G 326046-250G
Yttrium isopropoxide oxide	[(CH ₃) ₂ CHO] ₃ OY ₅	-	powder	379425-5G
Barium magnesium aluminate, europium doped	Ba _{0.86} Eu _{0.14} MgAl ₁₀ O ₁₇	99% trace metals basis	powder, 5 - 9 μm	756512-25G
Barium nitride	Ba ₃ N ₂	99.7% trace metals basis	powder, -20 mesh	756407-1G
Barium carbonate	BaCO ₃	99.999% trace metals basis	powder and chunks	202711-25G 202711-100G
Barium chloride, anhydrous	BaCl ₂	99.999% trace metals basis	beads, -10 mesh	449644-5G 449644-25G
Barium chloride	BaCl ₂	99.999% trace metals basis	powder and chunks	202738-5G 202738-25G 202738-100G
Barium oxide	BaO	99.99% trace metals basis	powder	554847-5G 554847-25G
Barium acetate	(CH ₃ COO) ₂ Ba	99.999% trace metals basis	powder or crystals	255912-10G 255912-50G
Cerium magnesium aluminate, terbium doped	Ce _{0.83} Tb _{0.17} MgAl ₁₁ O ₁₉	99%	powder, 4 - 8 μm	756504-25G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	>99.95% trace metals basis	nanopowder, particle size <50 nm (BET)	700290-25G 700290-100G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	99.995% trace metals basis	powder	202975-10G 202975-50G
Cerium(IV) oxide, dispersion	CeO ₂	10 wt. % in H ₂ O	dispersion nanoparticles, particle size <25 nm	643009-100ML 643009-250ML
Cerium(III) acetate hydrate	Ce(CH ₃ CO ₂) ₃ · xH ₂ O	99.99% trace metals basis	powder or crystals	529559-10G
Europium(II) iodide	EuI ₂	99.999% trace metals basis	beads, -10 mesh	751499-5G
Europium(II) bromide	EuBr ₂	99.99% trace metals basis	powder	751936-1G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.5% trace metals basis	nanopowder, particle size <150 nm (TEM)	634298-25G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder and chunks	323543-1G 323543-5G
Europium(III) acetate hydrate	Eu(CH ₃ CO ₂) ₃ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	powder and chunks	545090-1G 545090-10G
Gadolinium(III) oxide	Gd ₂ O ₃	99.8% trace metals basis	nanopowder, particle size <100 nm (BET)	637335-10G 637335-50G
Gadolinium(III) chloride hydrate	GdCl ₃ · xH ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	450855-10G 450855-50G



High-Purity Beaded Rare Earth Materials

アルドリッチで製造されたビーズ状の高純度無機材料は、静電気をためにくいので取り扱いが便利で、かつ、表面積が小さくなるため、水分の吸収を最小限に抑えることができます。希土類金属塩類は、下記を含めた多岐にわたる用途で応用されています。

- 代替エネルギー
- エレクトロニクス
- 生物医学
- センサー
- シンチレーション



Name	Formula	Purity (Trace Metals Basis)	Prod. No.
Cerium(III) chloride, anhydrous	CeCl ₃	99.9%	298190
Cerium(III) chloride, anhydrous	CeCl ₃	≥99.99%	429406
Cerium(III) bromide, anhydrous	CeBr ₃	99.99%	563226
Cerium(III) iodide, anhydrous	CeI ₃	99.99%	466085
Lanthanum(III) chloride, anhydrous	LaCl ₃	99.9%	298182
Lanthanum(III) chloride, anhydrous	LaCl ₃	≥99.99%	449830
Lanthanum(III) bromide, anhydrous	LaBr ₃	≥99.99%	449822
Lanthanum(III) iodide, anhydrous	LaI ₃	99.9%	413674
Praseodymium(III) chloride, anhydrous	PrCl ₃	99.99%	451215
Samarium(III) chloride, anhydrous	SmCl ₃	99.99%	449997
Ytterbium(III) chloride, anhydrous	YbCl ₃	99.99%	450073
Yttrium(III) chloride, anhydrous	YCl ₃	99.99%	450103

最新の製品リストは

www.aldrich.com/metalceramic-jp の「**周期表検索**」から検索できます。

高純度無機金属化合物

High Purity Inorganics

豊富な製品ラインナップ

- 純金属、酸化物、ハロゲン化物をはじめとする塩類など純度99.99%以上の製品が約1200品目
- 電子材料やフォトニクス、セラミックス、電池、触媒などの研究に最適

アルドリッチ独自技術による純度～99.9999%の無機化合物

- 純度99.99%の高純度アルカリ土類金属(Ba, Ca, Sr, Mg)
- 約30種類に及ぶ高純度無水フッ化物
- 高純度無水希土類ハロゲン化物、純度99.999%のCsI、NaI、TlI

アルドリッチ独自の「ビーズ」状製品

- 表面積が小さくなるため、水分の吸収を最小限に抑えることができます
- 静電気をためにくいので取り扱いに便利です

周期表で直感的に検索可能

- Webサイトで金属元素ごとに簡単に検索できます
- WebサイトではMSDSやロットごとの試験成績表をご覧いただけます

Name	Formula	Purity (Trace Metals Basis)	Prod. No.
Antimony(III) telluride	Sb_2Te_3	99.99+%	740993
Barium tetrafluorocobaltate	BaCoF_4	99.9%	740969
Barium tetrafluoronickelate	BaNiF_4	99.9%	740918
Indium antimonide	InSb	99.99+%	740942
Scandium(III) oxide	Sc_2O_3	99.999%	294020
Tin(II) sulfide	SnS	99.99+%	741000



詳しくは www.aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください。



材料科学のポータルサイト

Aldrich Materials Science Web Portal

ナノ材料/有機エレクトロニクス材料/代替エネルギー材料/
高分子材料/無機材料/ナノエレクトロニクス材料

- 新製品情報、最新テクノロジーの解説
- ニュースレター「Material Matters™」、「材料科学の基礎」
- 製品検索（構造式、化学名、CAS 番号など）
- Web 製品カタログ
- ニュースレター、E-mail ニュース定期配信の申し込み

<http://www.aldrich.com/ms-jp>

Material Matters™

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- ナノ材料とその合成方法(4-1)
- 有機および分子エレクトロニクス(4-3)
- 代替エネルギー 2(4-4)
- 最新高分子合成(5-1)
- 生物医学用材料(5-3)
- 代替エネルギー 3(5-4)
- ナノパターニングおよびリソグラフィ技術(6-1)
- 希土類化合物(6-2)
- 先端高分子材料(6-3)
- エネルギー材料(6-4)
- 最先端有機電子デバイス材料(7-1)
- 機能性無機材料：その合成方法と応用(7-2)



定期登録者
募集中！

定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.comへ電子メールにてご連絡ください。

©2012 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, ALDRICH, SUPELCO, and ReagentPlus are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC, registered in the US and other countries. FLUKA is a trademark of Sigma-Aldrich GmbH, registered in the US and other countries. Material Matters and LUMIDOT are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC. Pluronic is a registered trademark of BASF Corporation. Brij is a registered trademark of Uniqema Americas LLC. Aldrich brand products are sold through Sigma-Aldrich, Inc. Purchaser must determine the suitability of the product(s) for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see product information on the Sigma-Aldrich website at www.sigmaaldrich.com.

・本カタログに掲載の製品及び情報は2012年9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。最新の情報は、弊社Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品原料並びに工業用原料等としてご購入の際は、弊社ファインケミカル事業部までお問い合わせ願います。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン

〒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