

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/116551

発行日 平成23年7月21日(2011.7.21)

(43) 国際公開日 平成21年9月24日(2009.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1G 23/00</b> (2006.01)	CO1G 23/00	C 4G047
<b>B82B 3/00</b> (2006.01)	B82B 3/00	
<b>B82B 1/00</b> (2006.01)	B82B 1/00	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 14 頁)

出願番号 特願2010-503892 (P2010-503892)	(71) 出願人 304023994 国立大学法人山梨大学 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2009/055225	
(22) 国際出願日 平成21年3月11日(2009.3.11)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-67761 (P2008-67761)	(74) 代理人 100080322 弁理士 牛久 健司
(32) 優先日 平成20年3月17日(2008.3.17)	(74) 代理人 100104651 弁理士 井上 正
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100114786 弁理士 高城 貞晶
	(72) 発明者 和田 智志 山梨県甲府市武田四丁目3番11号 国立 大学法人山梨大学内
	(72) 発明者 野澤 あい 山梨県甲府市武田四丁目3番11号 国立 大学法人山梨大学内

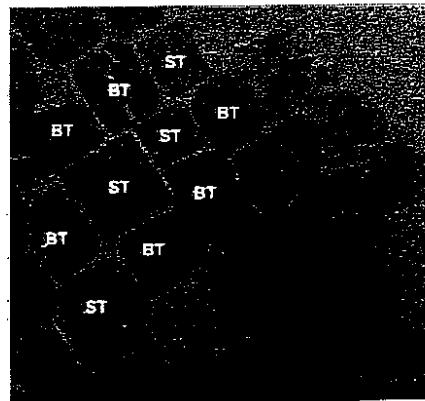
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ粒子の集積結合体およびその製造方法

## (57) 【要約】

同じ大きさの異種のナノ粒子(ナノキューブ)の集積結合体構造を作製する。2種類の化学組成の異なるナノ粒子( $BaTiO_3$ ナノキューブ(BT),  $SrTiO_3$ ナノキューブ(ST))を別個に製造する。これらの2種類のナノキューブBT, STを別個に加えた有機溶媒(ヘキサン)内に、それぞれナノキューブの分散と対応する結合剤(DNA塩基のAとT)の化学結合による吸着を促進させる分散/架橋剤(トリオクチルホスフィン・オキサイド)を加え、さらに、2種類のナノキューブBT, STに選択的結合性に優れた少なくとも2種類の結合剤をそれぞれ別個に化学結合により吸着させる。その後これらの2種類のナノキューブの溶液を混合することにより、上記結合剤により2種類のナノキューブBTとSTを選択的に引き合わせて集積化しかつ結合させる。

第2図



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 2 種類の化学組成の異なるナノ粒子を別個に製造し、

これらの少なくとも 2 種類のナノ粒子に、選択的結合性に優れた少なくとも 2 種類の結合剤をそれぞれ別個に化学結合により吸着させ、その後これらの少なくとも 2 種類のナノ粒子を溶媒内において混合することにより、上記結合剤により少なくとも上記 2 種類のナノ粒子を選択的に引き合わせて集積化しかつ結合させる、

ナノ粒子の集積結合体の製造方法。

## 【請求項 2】

少なくとも 2 種類の化学組成の異なるナノ粒子に、選択的結合性に優れた少なくとも 2 種類の結合剤をそれぞれ別個に化学結合により吸着させ、

その後これらの少なくとも 2 種類のナノ粒子を溶媒内において混合することにより、上記結合剤により少なくとも上記 2 種類のナノ粒子を選択的に引き合わせて集積化しかつ結合させる、

ナノ粒子の集積結合体の製造方法。

## 【請求項 3】

上記結合剤をナノ粒子に化学結合により吸着させる工程の前に、溶媒内におけるナノ粒子の分散と、対応する上記結合剤の化学結合による吸着とを促進させる分散/架橋剤を加える、請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

少なくとも 2 種類の化学組成の異なるナノ粒子の表面にそれぞれ、選択的結合性に優れた少なくとも 2 種類の対応する結合剤が化学結合により吸着し、これらの結合剤による選択的結合によって少なくとも 2 種類のナノ粒子が集積化されかつ結合している、ナノ粒子の集積結合体。

## 【請求項 5】

ナノ粒子が分散/架橋剤によって表面修飾され、上記分散/架橋剤によって結合剤がナノ粒子に化学結合により吸着している、請求の範囲第 4 項に記載の集積結合体。

## 【請求項 6】

上記ナノ粒子がナノキューブ粒子である、請求の範囲第 4 項に記載の集積結合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明はナノ粒子の集積結合体およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ナノ粒子は誘電体材料、磁性材料、圧電材料、金属材料、半導体材料、有機材料等として飛躍的にすぐれた特性を実現できる可能性があると考えられている。これらの材料を実現するためには、ナノ粒子を集積化することが必要である。特に化学組成の異なる 2 種類またはそれ以上の種類のナノ粒子を集積化することにより予期せぬ特性が得られることが期待されている。

2 種類の異種ナノ粒子からなる構造体の作製に関する次のような報告がある。

Elena V. Shevchenko, Dmitri V. Talapin, Nicholas A. Kotov, Stephen O'Brien, Christopher B. Murray, "Structural diversity in binary nanoparticle superlattices" Nature, Vol. 439, No. 5, p. 55 (2006)

Elena V. Shevchenko, Dmitri V. Talapin, Stephen O'Brien, and Christopher B. Murray, "Polymorphism in AB13 Nanoparticle Superlattices: An Example of Semiconductor-Meta

10

20

30

40

50

l Metamaterials” J. Am. Chem. Soc. Vol. 127, p. 8741 - 8747 (2005)

これらの論文では、粒子径が数nmの金属粒子(Au, Ag, Pd)と、それとは異なる大きさの半導体(PbSe)または金属酸化物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の混合超微粒子サスペンションを用いて、異種球状粒子からなるナノ粒子構造体を作製することが報告されている。ここでは、一種類の球形状ナノ粒子の配列の間に生じる隙間内に他の種類の球形状ナノ粒子を挿入する構造が開示されている。

これらの報告による異種ナノ粒子構造体では、ナノ粒子の形状が球形状に限られること、一種類の隣接するナノ粒子の隙間に他の種類のナノ粒子を収めるために2種類の球状ナノ粒子の粒子径の比が限られていること、異種ナノ粒子間には結合力が働かないか、または働いているとしても弱いファンデルワールス力程度であるという問題がある。

10

上記と同様な報告は次の文献にも記載されている。

Aaron E. Saunders, Brian A. Korgel, “Observation of an AB Phase in Bidisperse Nanocrystal Superlattices” Chem. Phys. Chem., Vol. 6, p. 61 (2005)

A. B. Schofield, P. N. Pusey, and P. Radcliffe “Stability of the binary colloidal crystals AB<sub>2</sub> and AB<sub>13</sub>” Phys. Rev. E, Vol. 72, 031407 (2005)

20

#### 【発明の開示】

#### 【0003】

この発明は少なくとも2種類のナノ粒子の構造体において、用いるナノ粒子の形状が球形状に限られず、最も望ましくは立方体形状のナノ粒子を使用することができるようにすることを目的とする。

この発明はまた、少なくとも2種類のナノ粒子の構造体において、ナノ粒子の大きさが特定の比率に限られず、最も望ましくは同じ大きさの異種のナノ粒子を配列できるようにすることを目的とする。

この発明はさらに、少なくとも2種類のナノ粒子の構造体において、異種のナノ粒子間の結合力を高めることができるようにすることを目的とする。

30

この発明によるナノ粒子の集積結合体の製造方法は、少なくとも2種類の化学組成の異なるナノ粒子に、選択的結合性に優れた少なくとも2種類の結合剤をそれぞれ別個に化学結合により吸着させ(化学的に吸着させ)(水素結合をはじめとして共有結合、配位結合、イオン結合、金属結合、分子間結合等による吸着を含む)、その後これらの少なくとも2種類のナノ粒子を溶媒内において混合することにより、上記結合剤により少なくとも上記2種類のナノ粒子を選択的に引き合わせて集積化しかつ結合させるものである。

少なくとも2種類の化学組成の異なるナノ粒子は既に存在するものを用いることもできるし、これらを別個に製造してもよい。

ナノ粒子には、酸化物ナノ粒子(セラミックス)、金属ナノ粒子、半導体ナノ粒子、ポリマー・ナノ粒子等が含まれる。集積結合体にはこれらの中から異なる2種類以上のナノ粒子を選んで組み合わせればよい。

40

ナノ粒子は最も好ましくは立方体形状ナノ粒子(ナノキューブ粒子)であるが、直方体、立方体や直方体に近い(類似の)形状、その他の形状のものでもよい。ナノ粒子の大きさは、一辺(最も長い辺)の長さまたは径が概略100ナノメートル以下であることが望ましいが、これよりも大きくてもよい。

集積結合体は多数のナノ粒子が二次元的に配列(集積)されかつ相互に結合しているもの、および多数のナノ粒子が三次元的に配列(集積)され相互に結合しているものを含む。

集積結合体は望ましくは2種類以上のナノ粒子が周期性をもって配列している。特にナノ粒子が立方体形状の場合には集積結合体は強い周期性を持つ。2種類のナノ粒子の集積

50

結合体の場合に、周期性は2種類のナノ粒子が1個ずつ交互に配列されていることのみならず、同じ種類の2個以上のナノ粒子が連続して並び、その隣りに他の種類のナノ粒子が存在するような形態でもよい。2種類以上のナノ粒子の大きさは揃っている（たとえば理想的にはばらつきが5%以内）ことが好ましいが、立方体、直方体形状のような場合には、一のナノ粒子の一辺の長さが他のナノ粒子の一辺の長さの整数倍（または整数分の一）であってもよい。この場合に、ナノ粒子の大きさ（一辺の長さ）のばらつきは、ナノ粒子の結合の強さの許容度に応じて許容されよう。

選択的結合性に優れた結合剤（選択的結合剤）には、分子認識性をもつ物質、たとえばDNA（デオキシリボ核酸）の4つの塩基（アデニン（A）、チミン（T）、グアニン（G）、シトシン（C））や、アミノ基誘導体とハロゲン誘導体等が含まれる。

溶媒は好ましくは有機溶媒であるが、ナノ粒子や結合剤の種類によっては水または水溶液でもよい。

この発明によると、少なくとも2種類のナノ粒子に、それぞれ別個の結合剤を化学結合により吸着（化学的に吸着）させている。そして、これらの結合剤が選択的結合性を有することを利用して選択的に引き合わせてナノ粒子を集積化しかつ結合させている。

選択的結合性に優れた結合剤（選択的結合剤）が特定の結合剤と選択的に結合することを利用して異種のナノ粒子を結合させているから、ナノ粒子の形状が特に限定されなければならないということはない。もっとも異種のナノ粒子が集積化しやすい形状、特に立方体、直方体、これに類する形状が好ましい。また、異種のナノ粒子の大きさやその比も特に限定されなければならないということはない。もちろん、異種のナノ粒子が集積化しやすい大きさ、たとえば同程度の大きさ、整数倍（整数分の一）の大きさであることが好ましい。異種のナノ粒子の結合力は結合剤の結合力に依存するから、結合力の強い結合剤（たとえば水素結合する結合剤）を用いることにより強い力による結合を実現することができる。

結合剤が直接的にナノ粒子に化学結合により吸着（化学的吸着）されない場合には、分散/架橋剤を用いるとよい。すなわち、上記結合剤をナノ粒子に化学結合により吸着させる工程の前に、溶媒内に分散/架橋剤を加え、溶媒内におけるナノ粒子の分散と、対応する上記結合剤の化学結合による吸着とを促進させる。

分散/架橋剤は、分散剤、結合補助剤、表面修飾剤、接合剤などとも呼ばれ、集積化の前にナノ粒子を溶媒中でばらばらに分散させるとともに、結合剤をナノ粒子に化学結合により吸着させる働きをするもので、溶媒、ナノ粒子、結合剤の種類に応じて選択すればよい。一例を挙げれば分散/架橋剤にはトリオクチルホスフィン・オキサイド（Triocetylphosphine oxide）（TOPO）、アルキルリン酸誘導体等がある。

ナノ粒子の表面を分散/架橋剤で修飾するので、同じ種類のナノ類が凝集せずに分散し、かつ結合剤がナノ粒子に化学結合により吸着しやすくなる。

この発明はさらにナノ粒子の集積結合体を提供している。この発明によるナノ粒子の集積結合体は、少なくとも2種類の化学組成の異なるナノ粒子の表面にそれぞれ、選択的結合性に優れた少なくとも2種類の対応する結合剤が化学結合により吸着し、これらの結合剤による選択的結合によって少なくとも2種類のナノ粒子が集積化されかつ結合しているものである。

一実施態様では、上記集積結合体は、ナノ粒子が分散/架橋剤によって表面修飾され、上記分散/架橋剤によって結合剤がナノ粒子に化学結合により吸着している。

この発明によるナノ粒子の集積結合体およびその製造方法の好ましい実施態様においては、ナノ粒子が異なる2種類の酸化物ナノ粒子、より好ましくは酸化物ナノキューブ粒子（たとえば後述するBTナノキューブ、STナノキューブ）である。

酸化物ナノ粒子はたとえばソルボサーマル法を使用して製造することができるが、高温高圧の溶媒を用いると立方体形状またはそれに近い形状のナノ粒子（これらを、ナノキューブ粒子または単にナノキューブという）を得ることができる。

結合剤としては分子認識性をもつDNAの塩基のうちの2つを用いる。アデニン（A）

10

20

30

40

50

とチミン ( T ) の対は水素結合により結合する。しかしアデニン同志，チミン同志では結合は起こらない。同じようにグアニン ( G ) とシトシン ( C ) の対も水素結合により結合する。

一方の種類 nano キューブ 粒子 (たとえば B T nano キューブ) の溶液に分散 / 架橋剤 (たとえば上述の T O P O) を加えて nano キューブ 粒子の表面を分散 / 架橋剤により修飾する。この溶液にアデニン ( A ) を加えて nano キューブ 粒子にアデニン ( A ) を化学結合により吸着させる。他方種類 nano キューブ 粒子 (たとえば S T nano キューブ) の溶液にも分散 / 架橋剤 (例として T O P O) を加えて nano キューブ 粒子の表面を分散 / 架橋剤により修飾し，さらにチミン ( T ) を加えて nano キューブ 粒子にチミン ( T ) を化学結合により吸着させる。これらの溶液の溶媒としては，有機溶媒が好ましく，たとえばヘキサンを用いる。

10

これらのアデニン ( A ) ，チミン ( T ) が吸着した (アデニン ( A ) ，チミン ( T ) によって表面修飾された) 2 種類 nano キューブ 粒子の溶液を混合すると，アデニン ( A ) とチミン ( T ) が結合することにより，異種 nano キューブ 粒子が規則性をもって三次元的に集積しかつ結合する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 4 】

第 1 図は B T nano キューブ と S T nano キューブ が集積結合した様子を示す透過形電子顕微鏡写真である。

第 2 図は第 1 図の写真に B T ， S T の符号を付けて分りやすくした写真である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 5 】

#### 1. ナノ粒子の製造

酸化物 nano 粒子，特に立方体形状の nano 粒子 (nano キューブ 粒子) の代表として，セラミック材料であるチタン酸バリウム (  $BaTiO_3$  ) nano キューブ 粒子 (以下，単に「 B T nano キューブ 」という) と，チタン酸ストロンチウム (  $SrTiO_3$  ) nano キューブ 粒子 (以下，単に「 S T nano キューブ 」という) の製造 (合成) 方法について述べる。ここではソルボサーマル法を用いる。

##### ( 1 ) B T nano キューブ

バリウム源として水酸化バリウム無水和物 (  $Ba(OH)_2$  ) を，チタン源として酸化チタン (  $TiO_2$  ) を使用し，それぞれを適切な溶媒 (たとえば，  $Ba(OH)_2$  についてはエタノール (  $C_2H_5OH$  ) ，  $TiO_2$  については 2 - メトキシエタノール (  $CH_3OC_2H_4OH$  ) ) に溶かした上で混合し，高温で攪拌しながら反応させる。反応温度は 200 ~ 260 ，反応時間は 0.5 時間 ~ 50 時間程度である。 Ba / Ti 仕込み比は 0.5 ~ 50.0 程度， Ti 濃度 0.002 mol / l ~ 1.0 mol / l がよい。最も好ましくは，反応温度 240 ， Ba / Ti 仕込み比 1.1 ， Ti 濃度 0.04 mol / l である。

30

上記の反応物を遠心分離機で沈殿物と濾液に分け，沈殿物を乾燥機で乾燥させる (たとえば 50 で 24 時間乾燥)。これにより一辺が 5 ~ 50 ナノメートル程度の B T nano キューブ が得られる。

40

##### ( 2 ) S T nano キューブ

ストロンチウム源として水酸化ストロンチウム (  $Sr(OH)_2$  ) を，チタン源として酸化チタン (  $TiO_2$  ) を使用し，それぞれを適切な溶媒 (たとえば，  $Sr(OH)_2$  についてはエタノール (  $C_2H_5OH$  ) ，  $TiO_2$  については 2 - メトキシエタノール (  $CH_3OC_2H_4OH$  ) ) に溶かした上で混合し，高温で攪拌しながら反応させる。反応温度は 200 ~ 260 ，反応時間は 0.5 時間 ~ 50 時間程度である。 Sr / Ti 仕込み比は 0.5 ~ 50.0 程度， Sr 濃度 0.002 mol / l ~ 1.0 mol / l がよい。最も好ましくは，反応温度 260 ， Sr / Ti 仕込み比 1.5 ， Sr 濃度 0.04 mol / l である。

上記の反応物を遠心分離機で沈殿物と濾液に分け，沈殿物を乾燥機で乾燥させる (たと

50

えば50で24時間乾燥)。これにより一辺が5~50ナノメートル程度のSTナノキューブが得られる。

## 2. ナノキューブの集積化と結合

ナノキューブの集積化と結合は、2種類のBTナノキューブとSTナノキューブの表面に分子認識の性質をもつ結合剤(DNAの塩基であるアデニン(A)とチミン(T)またはグアニン(G)とシトシン(C))をそれぞれ化学結合により吸着させ、溶媒中においてこれらの結合剤により種類の異なるナノキューブ同志を引き合わせるにより実現できる。BTナノキューブとSTナノキューブはそれぞれ凝集しているため、集積化の前に粒子同志をばらばらに分散させる必要がある。分散剤(結合剤のナノキューブへの化学結合による吸着を促進させる作用もあるので、分散/架橋剤という)としてはTOPPO(Triocetylphosphine oxide)を用いる。また、DNAがOH基を引き寄せやすいこと、TOPPOにおいてTOPPO修飾した微粒子が非極性溶媒中で強い分散性を示すことから、溶媒としてヘキサンを用いる。

TOPPOが分散機能を果たすかどうかをみるために、ナノキューブとしてBTナノキューブを用いて次の方法により実験した。

初めにヘキサン20mlが入ったバイアル瓶にBaTiO<sub>3</sub> 0.03gを加え3分間超音波分散させる。その後1分静置させた後、分散剤となるTOPPOを加えさらに3分間超音波分散させ1分間静置、最後に3分間超音波分散を行う。静置の時間を入れているのは超音波分散による温度上昇を防ぐためである。分散しているかどうかについては、24時間静置後の外観とチンダル現象の有無により判断した。

TOPPOは融点が約50であるから、室温および60においてそれぞれBTナノキューブの溶液に対して1, 2, 4, 6mol倍のTOPPOを加える実験を行った。さらに70においても6, 30, 60mol倍のTOPPOを加える実験を行った。

室温においては、6mol倍のものは操作直後からは若干変化し、24時間静置後も白濁していた。6mol倍のものはTOPPO無しのものとは比べても違いが分かり、レーザー光を当てると4mol倍、6mol倍のものではっきりとチンダル現象を見ることができた。60においては、室温の場合と同様、6mol倍のものはTOPPO無しのものとは比べて外観の違いが分かり、2mol倍、4mol倍、6mol倍のものと比べてチンダル現象が観察できた。70におけるものは、24時間静置後においても外観はどれも白濁しており、30mol倍のものは操作直後と比べてほとんど変化がなかった。レーザー光を当てると、すべてのものにおいてチンダル現象が観察できた。これらの結果からTOPPOは分散剤として使用できることが分かった。

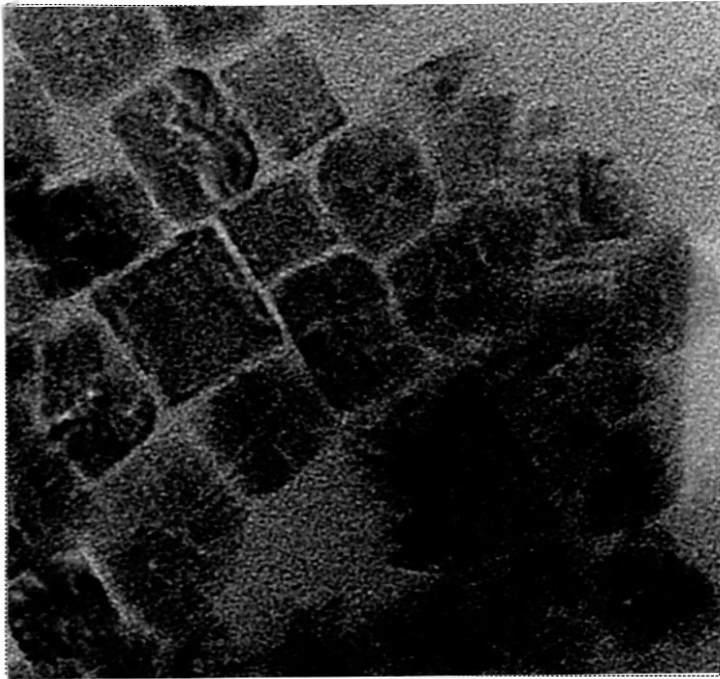
BT, STナノキューブの集積化と結合のために、分散/架橋剤としてTOPPOを、選択的結合剤としてDNA塩基のアデニン(A)とチミン(T)を用いた。

初めにBTナノキューブ, STナノキューブをヘキサン溶媒内で分散させるため(凝集をとくために)、70において30mol倍のTOPPOを加えて上記と同様の操作を行った。最後の3分間の超音波分散終了後、BTナノキューブ溶液に10mol倍のアデニン(A)を、STナノキューブ溶液に10mol倍のチミン(T)を加え、3分超音波分散、1分静置の操作を2回繰り返し、その後24時間静置した。その後、それぞれの上澄み溶液を5mlはかり取り両者を同じバイアル瓶に入れ、更に3分間超音波分散、1分静置の操作を2回繰り返した。集積化しているかどうかは透過形電子顕微鏡(TEM)により観察し、確認した。

BT, STナノキューブ同志の規則的な結合を確認する事ができた。そのTEM像を第1図に示す。第2図は第1図の写真におけるBTとSTを分りやすく明示したものである。規則性をもって集積結合していることが分る。

【 図 1 】

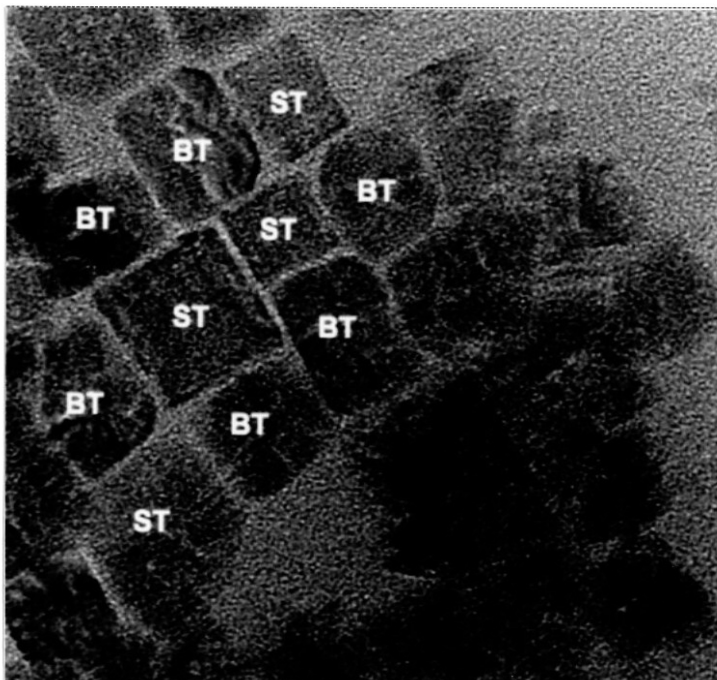
第 1 図



20nm

【 図 2 】

第 2 図



## 【手続補正書】

【提出日】平成21年7月7日(2009.7.7)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2種類の化学組成の異なるナノ粒子を別個に製造し、

これらの少なくとも2種類のナノ粒子に、DNAの4塩基のうちの互いに結合する2つを結合剤としてそれぞれ別個に化学結合により吸着させ、その後これらの少なくとも2種類のナノ粒子を溶媒内において混合することにより、上記結合剤により少なくとも上記2種類のナノ粒子を選択的に引き合わせて集積化しかつ結合させる、

ナノ粒子の集積結合体の製造方法。

【請求項2】

少なくとも2種類の化学組成の異なるナノ粒子に、DNAの4塩基のうちの互いに結合する2つを結合剤としてそれぞれ別個に化学結合により吸着させ、

その後これらの少なくとも2種類のナノ粒子を溶媒内において混合することにより、上記結合剤により少なくとも上記2種類のナノ粒子を選択的に引き合わせて集積化しかつ結合させる、

ナノ粒子の集積結合体の製造方法。

【請求項3】

上記結合剤をナノ粒子に化学結合により吸着させる工程の前に、溶媒内におけるナノ粒子の分散と、対応する上記結合剤の化学結合による吸着とを促進させる分散/架橋剤を加える、請求の範囲第1項または第2項に記載の製造方法。

【請求項4】

少なくとも2種類の化学組成の異なるナノ粒子の表面にそれぞれ、DNAの4塩基のうちの互いに結合する2つが結合剤として化学結合により吸着し、これらの結合剤による選択的結合によって少なくとも2種類のナノ粒子が集積化されかつ結合している、ナノ粒子の集積結合体。

【請求項5】

ナノ粒子が分散/架橋剤によって表面修飾され、上記分散/架橋剤によって結合剤がナノ粒子に化学結合により吸着している、請求の範囲第4項に記載の集積結合体。

【請求項6】

上記ナノ粒子がナノキューブ粒子である、請求の範囲第4項に記載の集積結合体。

## 【手続補正書】

【提出日】平成23年3月29日(2011.3.29)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2種類の化学組成の異なるナノ粒子を別個に製造し、

これらの少なくとも2種類のナノ粒子に、DNAの4塩基のうちの互いに結合する2つを結合剤としてそれぞれ別個に化学結合により吸着させ、その後これらの少なくとも2種類のナノ粒子を溶媒内において混合することにより、上記結合剤により少なくとも上記2種類のナノ粒子を選択的に引き合わせて集積化しかつ結合させる、



ナノ粒子の集積結合体の製造方法。

【請求項 2】

少なくとも 2 種類の化学組成の異なるナノ粒子に、DNA の 4 塩基のうちの互いに結合する 2 つを結合剤としてそれぞれ別個に化学結合により吸着させ、

その後これらの少なくとも 2 種類のナノ粒子を溶媒内において混合することにより、上記結合剤により少なくとも上記 2 種類のナノ粒子を選択的に引き合わせて集積化しかつ結合させる、

ナノ粒子の集積結合体の製造方法。

【請求項 3】

上記結合剤をナノ粒子に化学結合により吸着させる工程の前に、溶媒内におけるナノ粒子の分散と、対応する上記結合剤の化学結合による吸着とを促進させる分散/架橋剤を加える、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

少なくとも 2 種類の化学組成の異なるナノ粒子の表面にそれぞれ、DNA の 4 塩基のうちの互いに結合する 2 つが結合剤として化学結合により吸着し、これらの結合剤による選択的結合によって少なくとも 2 種類のナノ粒子が集積化されかつ結合している、ナノ粒子の集積結合体。

【請求項 5】

ナノ粒子が分散/架橋剤によって表面修飾され、上記分散/架橋剤によって結合剤がナノ粒子に化学結合により吸着している、請求項 4 に記載の集積結合体。

【請求項 6】

上記ナノ粒子がナノキューブ粒子である、請求項 4 に記載の集積結合体。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/055225
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> B82B3/00(2006.01)i, B22F9/00(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22F9/00-9/30, B82B1/00-3/00, C01G1/00-23/08  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Ai NOZAWA · Tetsuo KUWAHARA · Satoshi WADA · Hiroshi UCHIDA · Chikako MORIKICHI · Yoshihiro KUROIWA, "Titan-san Barium Oyobi Titan-san Strontium Nano Cube no Gosei to sono Shusekika", Proceedings of Fall Meeting of the Ceramic Society of Japan, 17 September, 2008 (17.09.08), Vol.21, page 372	1-6
X Y	JP 7-060109 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 07 March, 1995 (07.03.95), Par. Nos. [0005], [0012], [0020], [0031]; Fig. 9 (Family: none)	1-5 6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 April, 2009 (10.04.09)		Date of mailing of the international search report 21 April, 2009 (21.04.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer  Telephone No.
Facsimile No.		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/055225

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Bo Hou, Zhijie Li, Yao Xu, Dong Wu, and Yuhan Sun, Solvothermal Synthesis of Single-crystalline BaTiO <sub>3</sub> Nanocubes in a Mixed Solution, Chemistry Letters, 2005, Vol.34, No.7, Page.1040-1041	6
Y	Tao Yan, Xiao-Lin Liu, Nian-Rong Wang, Jian-Feng Chen, Synthesis of monodispersed barium titanate nanocrystals-hydrothermal recrystallization of BaTiO <sub>3</sub> nanospheres, Journal of Crystal Growth, 09 June, 2005 (09.06.05), 281, Pages.669-677	6
A	JP 2001-506931 A (Nanotronics Inc., The Regents of the University of California), 29 May, 2001 (29.05.01), Page 44, line 19 to page 45, line 16; Figs. 36 to 37 & US 6652808 B1 & WO 1998/028320 A2 & EP 0943158 B1	1-6
A	JP 2005-507488 A (Yissum Research Development Company of Hebrew University of Jerusalem), 17 March, 2005 (17.03.05), Par. Nos. [0018] to [0023]; Fig. 1 & US 2004/0048272 A1 & EP 1368490 A2 & WO 2002/031191 A2 & IL 138988 A & AU 9415001 A & CA 2424435 A	1-6
A	JP 2006-517674 A (Minerva Biotechnologies Corp.), 27 July, 2006 (27.07.06), Par. Nos. [0030] to [0031] & US 2006/0007791 A1 & WO 2004/059347 A2	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/055225									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B82B3/00(2006.01)i, B22F9/00(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22F9/00-9/30, B82B1/00-3/00, C01G1/00-23/08											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
P, X	野澤あい・桑原哲夫・和田智志・内田寛・森吉千佳子・黒岩芳弘, チタン酸バリウム及びチタン酸ストロンチウムナノキューブの合成とその集積化, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, 2008.09.17, Vol.21, Page.372	1-6									
X Y	JP 7-060109 A (三井東圧化学株式会社) 1995.03.07, 段落【0005】、【0012】、【0020】、【0031】、及び図9 (ファミリーなし)	1-5 6									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 10.04.2009		国際調査報告の発送日 21.04.2009									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小林 紀史	21 4003								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3273									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/055225
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Bo Hou, Zhijie Li, Yao Xu, Dong Wu, and Yuhan Sun, Solvothermal Synthesis of Single-crystalline BaTiO <sub>3</sub> Nanocubes in a Mixed Solution, Chemistry Letters, 2005, Vol. 34, No. 7, Page. 1040-1041	6
Y	Tao Yan, Xiao-Lin Liu, Nian-Rong Wang, Jian-Feng Chen, Synthesis of monodispersed barium titanate nanocrystals-hydrothermal recrystallization of BaTiO <sub>3</sub> nanospheres, Journal of Crystal Growth, 2005, 06, 09, 281, Pages. 669-677	6
A	JP 2001-506931 A (ナノエレクトロニクス・インコーポレイテッド、ザ・リージェンツ・オブ・ザ・ユニバーシティ・オブ・カリフォルニア) 2001.05.29, 第44頁第19行-第45頁第16行、図36-37 & US 6652808 B1 & WO 1998/028320 A2 & EP 0943158 B1	1-6
A	JP 2005-507488 A (イサム・リサーチ・デベロップメント・カンパニー・オブ・ザ・ヘブラー・ユニバーシティ・オブ・エルサレム) 2005.03.17, 段落【0018】-【0023】、及び図1 & US 2004/0048272 A1 & EP 1368490 A2 & WO 2002/031191 A2 & IL 138988 A & AU 9415001 A & CA 2424435 A	1-6
A	JP 2006-517674 A (ミネルバ バイオテクノロジーズ コーポレーション) 2006.07.27, 段落【0030】-【0031】 & US 2006/0007791 A1 & WO 2004/059347 A2	1-6

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4G047 CA07 CB05 CB08 CD04

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。