

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup> (参考)
B82B 1/00		B82B 1/00	4G047
3/00		3/00	4G069
C01G 11/02		C01G 11/02	
// B01J 27/04		B01J 27/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全11頁)

(21)出願番号	特願2002 - 52395( P 2002 - 52395)	(71)出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
(22)出願日	平成14年 2月27日 (2002.2.27)	(72)発明者	鳥本 司 北海道札幌市中央区北11条西14丁目 1 番56 B 1110
		(72)発明者	大谷 文章 北海道札幌市中央区北 2 条西17丁目 1 - 14 - 304
		(74)代理人	100082876 弁理士 平山 一幸 (外 1 名)

最終頁に続く

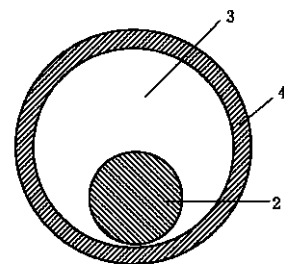
(54)【発明の名称】 内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体及びそれを構成要素とする構造体並びにこれらの調製方法

(57)【要約】

【課題】 内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体、及び、そのコア・シェル構造体を構成要素とする構造体、並びに、その調製方法を提供する。

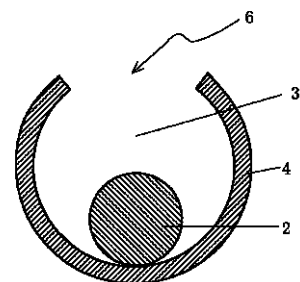
【解決手段】 ナノ微粒子からなるコア2と、コア2を覆うシェル4とから成り、コア2とシェル4で形成する空隙3が制御されているコア・シェル構造体である。光溶解する半導体、金属、または高分子からなる粒子2を形成し、この粒子2に光溶解しない金属、金属酸化物または高分子でなるシェル4を被覆してコア・シェル構造体5を形成し、コア・シェル構造体に光溶解液中で波長を制御して光照射し、サイズ選択光エッチング法によりコア・シェル構造体内部に制御された空隙3を形成する。

( a )



1

( b )



5

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ナノ微粒子からなるコアと、該コアを覆うシェルとから成り、上記コアとシェルで形成する空隙が制御されていることを特徴とする、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体。

【請求項 2】 前記シェルは、所定の形状の開口を有していることを特徴とする、請求項 1 に記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体。

【請求項 3】 前記コアは、光溶解する固体からなり、この固体は光吸収端を有する金属、金属酸化物、半導体、または高分子からなることを特徴とする、請求項 1 に記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体。

【請求項 4】 前記シェルは、光溶解しない物質からなることを特徴とする、請求項 1 に記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体。

【請求項 5】 前記コアは金属カルコゲナイド半導体微粒子であり、前記シェルは珪素・酸素結合を骨格に持つ膜であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体。

【請求項 6】 前記金属カルコゲナイド半導体微粒子が CdS (硫化カドミウム) であり、前記珪素・酸素結合を骨格に持つ膜が  $SiO_x$  (シリコン酸化物,  $0 < x$ ) であることを特徴とする、請求項 5 に記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とすることを特徴とする、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体。

【請求項 8】 光溶解する固体からなる粒子を粒径を制御して形成し、

上記粒子表面と結合する元素と光溶解しない酸化物の成分元素を含む基とを含む化学物質で化学修飾して上記粒子表面に上記基を導入し、

この基を加水分解して上記酸化物からなる被膜を形成し、上記粒子をコア、上記被膜をシェルとするコア・シェル構造体を形成し、

このコア・シェル構造体に光溶液中で波長を制御して照射し、コア・シェル構造体内部に制御された空隙を形成することを特徴とする、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の調製方法。

【請求項 9】 前記化学修飾する際に、前記被膜の成分元素を含む基と反応しない化合物を競合的に前記粒子表面に結合させて前記被膜を形成し、前記コア・シェル構造体内部に制御された空隙を形成した後、上記化合物を酸化脱離して上記シェルに所定の形状の開口を形成することを特徴とする、請求項 8 に記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の調製方法。

【請求項 10】 前記加水分解した後に、親水基または

疎水基を有する化学物質を添加してさらに化学修飾することにより、水に可溶または有機溶媒に可溶に形成することを特徴とする、請求項 8 に記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の調製方法。

【請求項 11】 前記光溶解する固体からなる粒子は CdS (硫化カドミウム) であり、

前記粒子表面と結合する元素は S (イオウ) 元素であり、

前記光溶解しない酸化物の成分元素は Si (シリコン) であり、前記基は Si を含む  $(CH_3O)_3Si$  (トリメトキシシリル) 基であり、

前記化学物質は  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$  (3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン) であり、

前記加水分解して形成する被膜は  $SiO_x$  (シリコン酸化物,  $0 < x$ ) であることを特徴とする、請求項 8 に記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の調製方法。

【請求項 12】 前記光溶解する固体からなる粒子は CdS であり、

前記粒子表面と結合する元素は S 元素であり、

前記光溶解しない酸化物の成分元素は Si であり、

前記基は Si を含む  $(CH_3O)_3Si$  基であり、

前記化学物質は  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$  であり、

前記被膜の成分元素を含む基と反応しない化合物はアルキルチオール等のチオール化合物であることを特徴とする、請求項 9 に記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の調製方法。

【請求項 13】 前記光溶解する固体からなる粒子は CdS であり、

前記粒子表面と結合する元素は S 元素であり、

前記光溶解しない酸化物の成分元素は Si であり、前記基は Si を含む  $(CH_3O)_3Si$  基であり、

前記化学物質は  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$  であり、

前記親水基を有する化学物質は、カルボシキル基、4級アンモニウム基、アミノ基、スルホン酸基、ヒドロキシル基等を有するアルキルシランであり、

前記疎水基を有する化学物質は、n-オクタデシルトリメトキシシランであることを特徴とする、請求項 10 に記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の調製方法。

【請求項 14】 前記波長を制御した照射によるコア・シェル構造体内部の制御された空隙の形成は、前記粒子の所望の粒径に対応する吸収端波長の光で光溶解して所望の粒径を得ることを特徴とする、請求項 8 ~ 13 のいずれかに記載の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の調製方法。

【請求項 15】 請求項 8 ~ 14 に記載のいずれかの方

法で調製した内部に制御された空隙を有する複数のコア・シェル構造体を溶媒に分散し、この溶媒を徐々に蒸発させて自己組織化させ、上記コア・シェル構造体を構成要素とする構造体を形成することを特徴とする、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法。

【請求項 1 6】 請求項 8 ~ 1 4 に記載のいずれかの方法で調製した内部に制御された空隙を有する複数のコア・シェル構造体を気・液界面に展開し、形成された上記コア・シェル構造体からなる 2 次元膜を圧縮して組織化することを特徴とする、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法。

【請求項 1 7】 請求項 8 ~ 1 4 に記載のいずれかの方法で調製した内部に制御された空隙を有する複数のコア・シェル構造体を、DNA をテンプレートとして配列することを特徴とする、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法。

【請求項 1 8】 光溶解する固体からなる粒子と、この粒子表面を覆う光溶解しない膜とからなる複数のコア・シェル構造体を溶媒に分散し、この溶媒を徐々に蒸発させて複数のコア・シェル構造体を自己組織化し、光溶解液中でこの自己組織化したコア・シェル構造体の上記粒子の所望の粒径に対応する吸収端波長の光を照射して光溶解し所望の空隙を形成することを特徴とする、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法。

【請求項 1 9】 光溶解する固体からなる粒子と、この粒子表面を覆う光溶解しない膜とからなる複数のコア・シェル構造体を気・液界面に展開し、形成された上記コア・シェル構造体からなる 2 次元膜を圧縮して組織化し、光溶解液中でこの自己組織化したコア・シェル構造体の上記粒子の所望の粒径に対応する吸収端波長の光を照射して光溶解し、所望の空隙を形成することを特徴とする、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法。

【請求項 2 0】 光溶解する固体からなる粒子と、この粒子表面を覆う光溶解しない膜とからなる複数のコア・シェル構造体を DNA をテンプレートとして配列し、光溶解液中でこの配列したコア・シェル構造体の上記粒子の所望の粒径に対応する吸収端波長の光を照射して光溶解し所望の空隙を形成することを特徴とする、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】この発明は、触媒、電子デバイス材料等に用いるコア・シェル構造体に関し、さらに詳しくは内部に制御された空間を有するコア・シェル構造体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】多孔質材料は、触媒、吸着剤、界面活性剤等に広く利用されている。多孔質材料は、一定形状の細孔を有した物質であり、細孔の径が 2 nm 以下の多孔質材料はマイクロ多孔体と呼ばれ、細孔の径が 2 ~ 5 0 nm の多孔質材料はメソ多孔体と呼ばれている。マイクロ多孔体は、例えば、ゼオライトが良く知られている。ゼオライトは、Si あるいは Al 等の金属原子が酸素を介して結合した結晶体であり、一定形状の細孔を有しており、この細孔を利用して、例えば、重質油をガソリンに分解する接触分解触媒として、また、分岐アルカンは通さずに直鎖アルカンのみを通す分子ふるい吸着剤として利用されている。

【0 0 0 3】さらに近年、より大きな空隙を有する多孔体、すなわち、メソ多孔体が、触媒機能の向上と、新しい機能実現のために提案され、シリカなどの金属酸化物からなるメソ多孔体の調製が盛んに研究されている。メソポーラスシリカに代表されるメソ多孔体は、これまで、界面活性剤のミセルや、無機あるいは有機ナノ粒子などの自己組織化有機分子集合体を鋳型として、このまわりに金属酸化物薄膜を形成させた後、鋳型を除去することにより調製されている。鋳型として用いる材料の大きさ、及び、その配列構造を制御することによってメソ多孔体の細孔構造を制御することができ、細孔がランダムに分散したメソ多孔体、細孔が規則的に配列したメソ多孔体、あるいは球状細孔が 3 次元規則配列したメソ多孔体など、数多く実現されている。メソ多孔体は、原子レベルの規則性はないものの、メソスケールの空隙が規則的に配列したこれまでにみられない新しいタイプの結晶であり、今後、吸着・分離材（特定の分子を空隙に吸着し、分離する働きを持つ材料）や、触媒、界面活性剤などの工業材料として活用が期待される。また、空隙にさまざまな原子や分子の集合体を導入するなどして、新しいエレクトロニクスデバイス材料としての利用も可能にするなど、さまざまな分野での利用が大いに期待されている。

【0 0 0 4】ところで、ナノ粒子とナノ粒子を包摂する細孔との間に形成される空隙の大きさは、触媒反応・材料合成などの化学反応空間、物質吸着あるいは物質包接場を特徴づける量として極めて重要である。すなわち、制御された空隙をナノ粒子近傍に有する構造体、及びこの構造体を構成要素とする構造体は、従来の触媒に比べて極めて高効率な触媒となり得ること、触媒反応にあずかる化学種の選択性を付与できること、従来触媒が存在しなかった化学反応の触媒となり得ること、あるいは、ナノデバイスに必要なナノ物質を調製する土台として使用できることが予測できる。例えば、酸化チタン等の光触媒は、光触媒表面で触媒反応が生じられるので、光触媒をナノ粒子に加工して表面積を増大させ、高効率の光触媒を実現しようとする研究が数多くなされている。し

かしながらナノ粒子は、ファンデルワールス力によって凝集してしまうので、触媒反応にあずかる化学種が触媒ナノ粒子に吸着することができず、期待通りの効果が実現できない。すなわち、ナノ粒子近傍に制御された空隙が存在しないために高効率の光触媒を実現できない。ナノ粒子近傍に空隙を設けることができれば、触媒反応にあずかる化学種が触媒ナノ粒子に吸着することができ、高効率の光触媒を実現できる。また、ナノ粒子近傍の空隙の寸法を制御する、すなわち制御された空隙をナノ粒子近傍に形成すれば、吸着できる分子種を制御できるから、触媒反応にあずかる化学種の選択性を付与できる。また、制御された空隙をナノ粒子近傍に有する構造体を構成要素とする構造体は、構造体の形状に基づく特定の分子種を配列させることができるから、従来触媒が存在しなかった化学反応の触媒となりえ、また、ナノデバイスに必要なナノ物質を調製する土台として使用できる。

【0005】従来、制御された空間をナノ粒子近傍に有する多孔質材料は、メソ多孔体と金属あるいは半導体のナノ粒子とを複合させたものである。メソ多孔体内にナノ粒子を形成させる従来の方法は、メソ多孔体にナノ粒子の原料となる反応ガスを導入して反応・分解させ、メソ多孔体の細孔内にナノ粒子を成長させるものである。しかしながら、この方法で作製したナノ粒子・メソ多孔体複合体では、ナノ粒子の粒径がメソ多孔体内の場所によって異なり、それ故、粒径を制御することは極めて困難である。このため、制御されたナノ空間をナノ粒子近傍に有する多孔質材料を調製するのは、従来技術によっては極めて困難である。

【0006】すなわち、制御されたナノ空間をナノ粒子近傍に有する構造体、及び、この構造体を構成単位とした構造体は、その有用性が予測されるにもかかわらず、従来の方法では調製することが困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題に鑑み、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体、及び、そのコア・シェル構造体を構成要素とする構造体、並びに、その調製方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体は、ナノ微粒子からなるコアと、コアを覆うシェルとから成り、コアとシェルで形成する空隙が制御されていることを特徴とする。前記シェルは、所定の形状の開口を有していることを特徴とする。前記コアは、光溶解する固体からなり、固体は光吸収端を有する金属、金属酸化物、半導体、または高分子からなることを特徴とする。前記シェルは、光溶解しない物質からなることを特徴とする。また、好ましくは、コアは金属カルコゲナイド半導体微粒子であり、シェルは珪素・酸素結合を

骨格に持つ膜である。また、好ましくは、金属カルコゲナイド半導体微粒子がCdS（硫化カドミウム）であり、珪素・酸素結合を骨格に持つ膜がSiO<sub>x</sub>（シリコン酸化物、0 < x）である。このコア・シェル構造体は、特定の触媒反応・材料合成などの化学反応空間として最適に、または特定の物質の吸着あるいは包接場として最適に制御された空隙をナノ粒子近傍に有する多孔質材料であり、特定の物質の触媒反応・材料合成、特定の物質の吸着あるいは包接を高効率にかつ選択的に行うことができる。

【0009】さらに、本発明の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体は、上記のコア・シェル構造体を構成要素とした構造体であることを特徴とする。この構造体は、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素としているので、コア・シェル構造体の効果に加え、構造体の形状に基づいて、さらに広範な、触媒反応・材料合成、特定の物質の吸着、あるいは包接が可能になる。

【0010】また、本発明の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の調製方法は、光溶解する固体からなる粒子を粒径を制御して形成し、粒子表面と結合する元素と光溶解しない酸化物の成分元素を含む基とを含む化学物質で化学修飾して粒子表面に基を導入し、基を加水分解して酸化物からなる被膜を形成し、粒子をコア、被膜をシェルとするコア・シェル構造体を形成し、コア・シェル構造体に光溶解液中で波長を制御して照射し、コア・シェル構造体内部に制御された空隙を形成することを特徴とする。この方法によれば、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体が調製できる。

【0011】また、化学修飾する際に、被膜の成分元素を含む基と反応しない化合物を競合的に粒子表面に結合させて被膜を形成し、コア・シェル構造体内部に制御された空隙を形成した後、化合物を酸化脱離してシェルに所定の形状の開口を形成することを特徴とする。この方法によれば、シェルに所定の形状の開口を有した、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体が調製できる。

【0012】また、加水分解した後に、親水基または疎水基を有する化学物質を添加してさらに化学修飾することにより、水に可溶または有機溶媒に可溶に形成することを特徴とする。この方法によれば、水に可溶または有機溶媒に可溶な、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体が調製できる。

【0013】また、好ましくは、光溶解する固体からなる粒子はCdS（硫化カドミウム）であり、粒子表面と結合する元素はS（イオウ）元素であり、光溶解しない酸化物の成分元素はSiであり、基はSi（シリコン）を含む（CH<sub>3</sub>O）<sub>3</sub>Si-（トリメトキシシリル）基であり、化学物質は（CH<sub>3</sub>O）<sub>3</sub>Si（CH<sub>2</sub>）<sub>3</sub>SH（3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン）であ

り、加水分解して形成する被膜は $\text{SiO}_x$ （シリコン酸化物、 $0 < x$ ）であることを特徴とする。この方法によれば、制御された粒径のCdSナノ粒子からなるコアと、コアを制御された空間を介して覆う $\text{SiO}_x$ 膜からなるシェルが形成される。シェル厚は十分に薄く、溶質、溶媒が透過できる。

【0014】また、光溶解する固体からなる粒子はCdS（硫化カドミウム）であり、粒子表面と結合する元素はS（イオウ）元素であり、光溶解しない酸化物の成分元素はSiであり、基はSiを含む $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ -（トリメトキシシリル）基であり、化学物質は $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ （3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン）であり、被膜の成分元素を含む基と反応しない化合物はアルキルチオール等のチオール化合物であることを特徴とする。この方法によれば、制御された粒径のCdSナノ粒子からなるコアと、コアを制御された空間を介して覆う $\text{SiO}_x$ 膜からなるシェルが形成される。シェルには所望の形状の開口が形成されており、選択的に溶質、溶媒を透過できる。

【0015】また、光溶解する固体からなる粒子はCdS（硫化カドミウム）であり、粒子表面と結合する元素はS（イオウ）元素であり、光溶解しない酸化物の成分元素はSiであり、基はSi（シリコン）を含む $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ -（トリメトキシシリル）基であり、化学物質は $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ （3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン）であり、親水基を有する化学物質は、カルボシキル基、4級アンモニウム基、アミノ基、スルホン酸基、ヒドロキシル基を有するアルキルシランであり、疎水基を有する化学物質は、n-オクタデシルトリメトキシシランであることを特徴とする。この方法によれば、制御された粒径のCdSナノ粒子からなるコアと、コアを制御された空間を介して覆う $\text{SiO}_x$ 膜からなるシェルが形成される。シェルには所望の官能基が形成されており、所望の溶媒に溶かすことができる。

【0016】また、波長を制御した光照射によるコア・シェル構造体内部の制御された空隙の形成は、粒子の所望の粒径に対応する吸収端波長の光で光溶解して所望の粒径を得ることを特徴とする。この方法によれば、コア・シェル構造体のコアが光を吸収して光溶解し、粒径が小さくなる。粒径が小さくなると、量子サイズ効果により、コアの吸収端波長がより短波長側に移動し、照射光の波長よりコアの吸収端波長が短くなるとコアは光溶解しなくなる。照射光の波長を選択することにより、粒子の径を所望の大きさにできる。粒子の径を所望の大きさにできるので、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造を調製することができる。

【0017】また、本発明の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法は、上記のいずれかの方法で調製した内部に制御さ

れた空隙を有する複数のコア・シェル構造体を溶媒に分散し、この溶媒を徐々に蒸発させて自己組織化させ、上記コア・シェル構造体を構成要素とする構造体を形成することを特徴とする。また、本発明の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法は、上記のいずれかの方法で調製した内部に制御された空隙を有する複数のコア・シェル構造体を気・液界面に展開し、形成された上記コア・シェル構造体からなる2次元膜を圧縮して組織化することを特徴とする。また、本発明の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法は、上記のいずれかの方法で調製した内部に制御された空隙を有する複数のコア・シェル構造体をDNAをテンプレートとして配列することを特徴とする。また、本発明の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法は、光溶解する固体からなる粒子と、粒子表面を覆う光溶解しない膜とからなる複数のコア・シェル構造体を溶媒に分散し、溶媒を徐々に蒸発させて複数のコア・シェル構造体を自己組織化し、光溶解液中で自己組織化したコア・シェル構造体に粒子の所望の粒径に対応する吸収端波長の光を照射して光溶解し、所望の空隙を形成することを特徴とする。また、本発明の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法は、光溶解する固体からなる粒子と、粒子表面を覆う光溶解しない膜とからなる複数のコア・シェル構造体を気・液界面に展開し、形成されたコア・シェル構造体からなる2次元膜を圧縮して組織化し、光溶解液中で自己組織化したコア・シェル構造体に粒子の所望の粒径に対応する吸収端波長の光を照射して光溶解し、所望の空隙を形成することを特徴とする。また、本発明の内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の調製方法は、光溶解する固体からなる粒子と、粒子表面を覆う光溶解しない膜とからなる複数のコア・シェル構造体をDNAをテンプレートとして配列し、光溶解液中で配列したコア・シェル構造体に粒子の所望の粒径に対応する吸収端波長の光を照射して光溶解し、所望の空隙を形成することを特徴とする。上記の方法によれば、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体を調製することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、実質的に同一の部材には同一の符号を付して説明する。図1は本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の構成を示す模式断面図である。図1(a)に示すように、本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体1は、ナノ微粒子からなるコア2と、コア2を空隙3を介して覆うシェル4とからなる。空隙3の寸法は、用途に応じて任意の大きさに制御される。図示しない

が、シェル4は多数のマイクロ孔(数オングストローム程度の径を有する孔)を有している。図1(b)は本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の他の実施形態を示すものであり、コア・シェル構造体5は、図1(a)のコア・シェル構造体1に比べ、シェル4に所定の形状の開口、すなわち、シェル孔6を有することが異なる。コア2は、光吸収端を有する固体であれば何でも良く、好ましくは、金属カルコゲナイド半導体、例えば、CdS(硫化カドミウム)であってよい。コア径は数十ナノメートルから1ナノメートル程度の所望の値に制御される。シェル4は、光溶解しない物質であれば何でも良く、例えばSiO<sub>x</sub>(シリカ、0<x)であってよい。シェル4の径、及び、シェル孔6の径は、用途に応じて数十ナノメートルから数ナノメートル程度の所望の値に制御される。空隙3は、数十ナノメートルから1ナノメートル程度の所望の値に制御される。

【0019】本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体は、例えば、次に示す用途に使用することができる。内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体1は、シェル4にマイクロ孔を有し、特定の金属イオンを選択的に通過させる。この機能を利用して、空隙3に特定の金属を析出させることができる。空隙3は所望の大きさに制御されているから、大きさの揃った一定形状の金属微粒子を生成することができる。例えば、バナジウム等の触媒金属微粒子の生成に使用すれば、最も触媒活性が高い形状の触媒金属微粒子を精度良く大量に生成することができる。また、内部に制御された空隙3を有するコア・シェル構造体5は、シェル4に制御された形状のシェル孔6を有しているため、シェル孔6と空隙3を介して特定の構造を有する特定の物質を選択的に吸着させることができ、コア2を構成する物質を触媒、または光触媒として吸着物質間に反応をおこさせることにより、あるいは、吸着物質とコア2を構成する物質を反応させることにより、従来の調製手段では調製できない化合物を調製できる。

【0020】次に、本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体を説明する。図2は、本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の構成を示す模式断面図であり、図2(a)は図1(a)に示したコア・シェル構造体1を構成要素とする構造体7を示し、図2(b)は図1(b)に示したコア・シェル構造体5を構成要素とする構造体8を示している。本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体7または8は、図1に示した複数のコア・シェル構造体1または5を規則的に配列した構造体である。図においては、最密に積層した構造体を示しているが、これに限らず、種々の形状の構造体が可能である。構造体7または8によれば、例えば、複雑な

反応過程からなる特異な光触媒反応において、コア・シェル構造体に選択的に吸着された反応基質が、構造体7または8の形状に基づいて規則的に配列されるので、光触媒反応に最適な反応場を構築することができる。

【0021】次に、本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の調製方法を説明する。なお、説明の途中で図4~6を参照する。図3は、本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の調製方法のプロセスを示す図である。初めに、図3(a)に示すように、所望の粒径を有する光溶解する微粒子2を用意する。微粒子2は、例えば、液相沈殿法、あるいはCVD(化学気相成長)法で生成しても良く、あるいは他の手段で生成したものをを用いても良い。次に、図3(b)に示すように、微粒子2の表面を光溶解しない物質からなるシェル4で被覆する。この際、図1(a)に示した構造体1を形成する場合には、シェル4の厚さを十分薄くし、マイクロ孔が残存するようにする。

【0022】例えば、微粒子2が金属カルコゲナイド半導体の場合には以下に示す方法が可能である。硫化カドミウム(CdS)の場合を例にとって説明する。図4はCdS微粒子からなるコアにSiO<sub>x</sub>からなるシェルを被覆する工程を模式的に示す図である。図4(a)に示すように、チオール化合物の一つである3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン((CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SH)を用いてCdS微粒子2の表面を化学修飾することにより、図4(b)に示すように、トリメトキシシリル基(Si(OMe)<sub>3</sub>)をCdS微粒子2の表面に導入する(Si(OMe)<sub>3</sub>- / CdS)。3-メルカプトプロピルトリメトキシシランは、チオール化合物であるのでチオール化合物のSを介してCdSに結合することができる。つづいて、トリメトキシシリル(Si(OMe)<sub>3</sub>)基を加水分解することにより、図4(c)に示すようにCdS微粒子2をコア(核)とし、シリカ(SiO<sub>x</sub>)単分子層をシェル(殻)4としたコア・シェル構造体が形成される(SiO<sub>x</sub>- / CdS)。表面に導入されたトリメトキシシリル基は、Siを構成要素として含むので加水分解によってSiO<sub>x</sub>膜ができる。SiO<sub>x</sub>膜は光溶解しない。

【0023】また、図1(b)に示したシェル孔は以下の方法で形成する。図5は、CdSコアとSiO<sub>x</sub>シェルからなるコア・シェル構造体のシェルにシェル孔を形成する工程を模式的に示す図である。化学修飾の際に、トリメトキシシリル基等のシラノール基と反応しないアルキルチオール等のチオール化合物を混入し、シラノール基とチオール化合物を競争的に粒子表面に結合させ、図5(b)に示すようにチオール化合物の集合を形成する。加水分解すると、図5(c)に示すようにシラノール基はSiO<sub>x</sub>シェル4を形成するがチオール化合物の集合はそのまま残留する。次に、CdS微粒子を下記に

説明するサイズ選択光エッチング法によって粒径を制御して光溶解し、図 5 ( d ) に示すようにコア 2 とシェル 4 の間に寸法が制御された空間を形成する。つづいて、図 5 ( e ) に示すようにチオール化合物の集合を酸化脱離させてシェル孔 6 を形成する。

【 0 0 2 4 】また、水に可溶または有機溶媒に可溶な内部に制御された空間を有するコア・シェル構造体は以下の方法で形成する。図 6 は、CdS コアと SiO<sub>x</sub> シェルからなるコア・シェル構造体を水に可溶または有機溶媒に可溶に形成する工程を模式的に示す図である。加水分解した後に、アルキルトリメトキシシラン ( X - R - Si ( OMe )<sub>3</sub> ) 等の様々な官能基 ( X ) を持ったアルキル基を有するアルキルシラン化合物を添加してさらに表面を化学修飾すれば、図 6 ( c ) に示すように CdS 微粒子 2 の表面のシリカ単分子層をさらに化学修飾することができ ( X - R - ( SiO<sub>x</sub> ) - / CdS )、アルキル基の有する官能基 ( X ) の種類によって、CdS 微粒子 2 の表面特性を制御することができる。例えば、アルキルシラン化合物に n - オクタデシルトリメトキシシランを用いれば、トルエン、ジメチルホルムアルデヒド、クロロホルム、四塩化炭素等に均一に溶解するコア・シェル構造体を得られる。また、官能基 X が、カルボキシル基、4 級アンモニウム基、アミノ基、スルホン酸基、ヒドロキシル基等を持つアルキルシランを用いれば、水に可溶なコア・シェル構造体を得られる。

【 0 0 2 5 】次に、図 3 ( c ) に示すように、光溶解液 9 中で微粒子 2 に特定の波長の光 10 を照射して、コア・シェル構造体の空隙 3 を制御して形成する。微粒子 2 の吸収端波長の光 10 を照射すると、微粒子 2 は光 10 を吸収して光溶解反応を生起し、微粒子 2 の表面が光溶解液に溶解して徐々に径が小さくなる。微粒子 2 の粒径が約 10 nm 以下になると量子サイズ効果が顕著となり、微粒子 2 の粒径が小さくなるにつれて吸収端波長が短波長側に移動し、吸収端波長が照射光 10 の波長より短くなると、光溶解反応が停止し、微粒子 2 の粒径は一定値に止まる。このように、照射光 10 の波長を選択することによって、微粒子 2 の粒径を制御する。従って、所望の空隙 3 に応じた微粒子 2 の粒径を求め、その粒径に応じた波長の光 10 を照射することによって、内部に制御された空隙 3 を有するコア・シェル構造体 1 または 5 を調製できる。なお、本発明の空隙の制御方法は、本発明者らによって既に提案されたサイズ選択光エッチング法 ( 文献 : J . Electrochem . Soc . , 145 , 1964 - 1968 ( 1998 )、Chem . Lett . , 379 - 380 ( 1999 )、J . Phys . Chem . B , 105 , 6838 - 6845 ( 2001 ) 参照 ) を利用している。このサイズ選択光エッチング法は、半導体ナノ粒子が量子サイズ効果により粒径減少に伴ってエネルギーギャップが増大すること、および金属カルコゲナイド半導体が溶存酸素下の光照射によ

り酸化溶解することを利用しており、広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子に、その吸収端の波長よりも短い波長の単色光を照射することで、粒径の大きな半導体ナノ粒子のみを選択的に光励起し溶解させ、より小さな半導体ナノ粒子へと粒径をそろえる方法である。

【 0 0 2 6 】次に、図 2 に示した本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とした構造体の調製方法を説明する。図 1 に示した内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体 1 または 5 の複数個を自己組織化法により組織化して所望の形状の構造体を調製する。以下の自己組織化法が適用できる。

( 1 ) 3 次元組織化法

コア・シェル構造体 1 または 5 を溶媒に分散させ、溶媒を徐々に蒸発させることにより、コア・シェル構造体間のファンデルワールス力によって自己組織化する ( 文献 : Science , 270 , 1335 - 1338 ( 1995 ) 参照 )。

( 2 ) 2 次元組織化法

コア・シェル構造体 1 または 5 を気 - 液界面に展開してできた 2 次元粒子膜を圧縮して組織化する ( 文献 : Langmuir , 15 , 1853 - 1858 ( 1999 ) 参照 )。

( 3 ) 1 次元組織化法

DNA をテンプレートとして、コア・シェル構造体 1 または 5 を DNA に沿って配列する ( 文献 : J . Phys . Chem . B , 103 , 8799 - 8803 ( 1999 ) 参照 )。次に、自己組織化されたこれらの構造体を熱処理、架橋剤分子等による化学処理、あるいはシェル同士の直接反応によってシェル間を結合し、構造体を安定化する。例えば、シェルが SiO<sub>x</sub> の場合には、トリエチルシランにより SiO<sub>x</sub> 薄膜間の架橋を行うことにより、構造体を安定化する。また、上記説明では、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体 1 または 5 を用いて構造化する方法を説明したが、図 3 ( b ) に示した、内部に制御された空隙を形成する前の構造体を用いて上記の方法で所望の形状の構造体を調製した後に、サイズ選択光エッチング法で所望の空隙を形成しても良い。

【 0 0 2 7 】次に、実施例を説明する。チオール化合物の 1 つである 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン ( ( CH<sub>3</sub> O )<sub>3</sub> Si ( CH<sub>2</sub> )<sub>3</sub> SH ) を用いて、硫化カドミウム ( CdS ) ナノ粒子表面を化学修飾することにより、トリメトキシシリル基 ( ( CH<sub>3</sub> O )<sub>3</sub> Si - ) をナノ粒子表面に導入したあと、トリメトキシシリル基を加水分解することにより、硫化カドミウム ( CdS ) ナノ粒子の表面をシリカ層で被覆するとともにシェル間を Si - O - Si 結合で架橋した、コア・シェル構造体を構成要素とする構造体を形成した。得られたコア・シェル構造体に単色光 ( 457 . 9 nm ) を照射することで、コア・シェル構造体内部の硫化カドミウ

ム (CdS) ナノ粒子にサイズ選択光エッチングを適用し、硫化カドミウム (CdS) ナノ粒子の粒径を約 2.8 nm にまで減少させ、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を調製した。図 7 は、本実施例で調製した、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の透過電子顕微鏡写真である。図において、黒い固まり部分が、コアである硫化カドミウム (CdS) ナノ粒子であり、その回りに細いリング状の黒い部分はシェルであるシリカ (SiO<sub>x</sub>) であり、その間の白い部分が空隙である。図から明らか

【0028】

【発明の効果】上記説明から理解されるように、本発明によれば、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体、及び、そのコア・シェル構造体を構成要素とする構造体、並びに、その調製方法を提供することができる。従来技術では調製できなかった新規な触媒の調製、従来の触媒に比べて極めて高効率な触媒の調製が可能になり、また、ナノデバイスに必要なナノ物質を調製する

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体の構成を示す模式断面図である。

【図 2】本発明の、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の構成を示す模式断面図である。

【図 3】本発明の、内部に制御された空隙を有するコア

・シェル構造体の調製方法を示す図である。

【図 4】本発明の、CdS 微粒子からなるコアに SiO<sub>x</sub> からなるシェルを被覆する工程を模式的に示す図である。

【図 5】本発明の、CdS コアと SiO<sub>x</sub> シェルからなるコア・シェル構造体のシェルにシェル孔を形成する工程を模式的に示す図である。

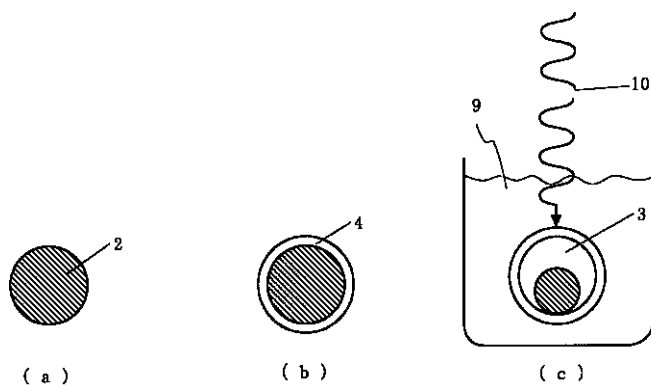
【図 6】本発明の、CdS コアと SiO<sub>x</sub> シェルからなるコア・シェル構造体を水に可溶または有機溶媒に可溶に形成する工程を模式的に示す図である。

【図 7】本実施例で調製した、内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体の透過電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

- 1 内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体
- 2 ナノ粒子 (コア)
- 3 空隙
- 4 シェル (シリカ膜)
- 5 シェル孔を有する内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体
- 6 シェル孔
- 7 内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体
- 8 シェル孔を有する内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体を構成要素とする構造体
- 9 光溶解液
- 10 照射光

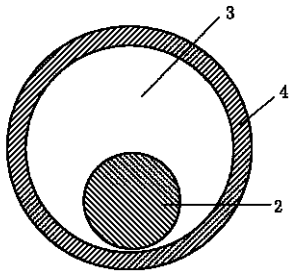
【図 3】





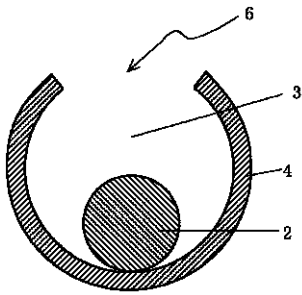
【圖 1】

( a )



1

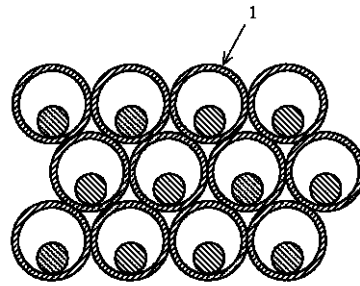
( b )



5

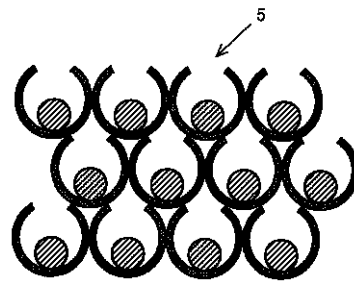
【圖 2】

( a )



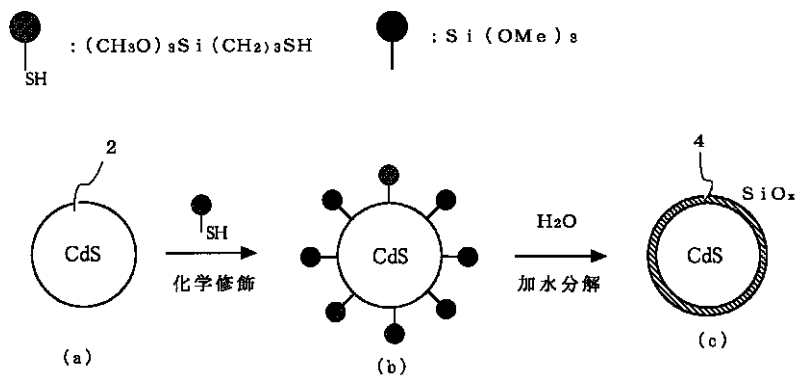
7

( b )

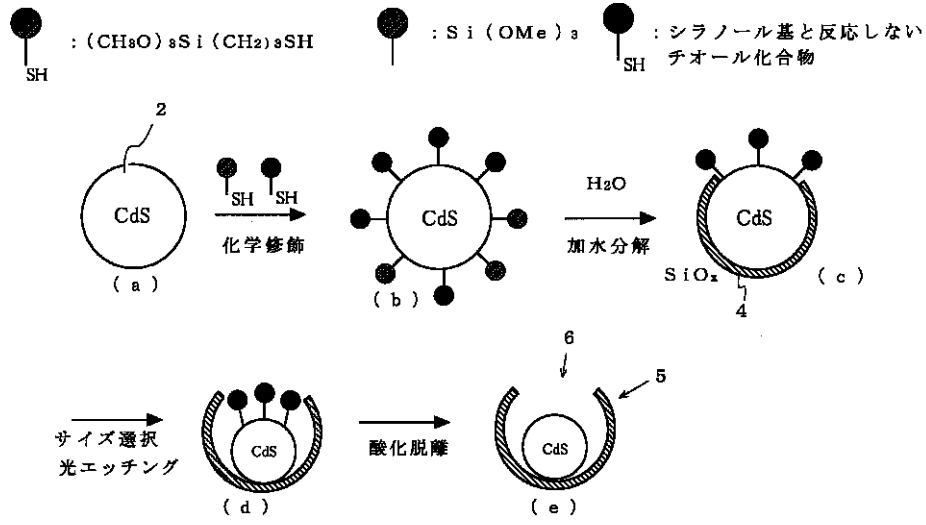


8

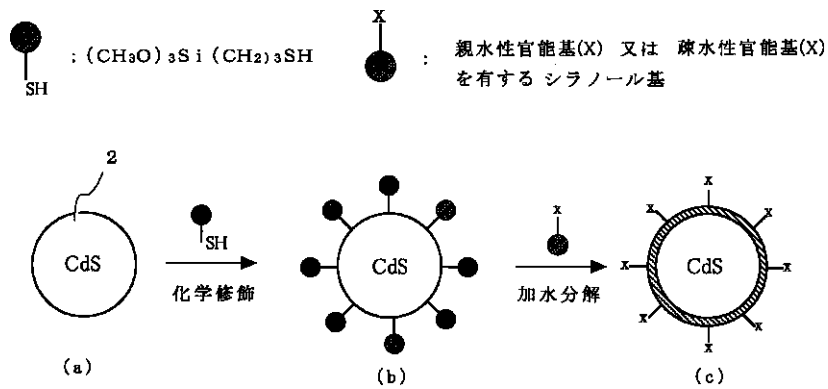
【圖 4】



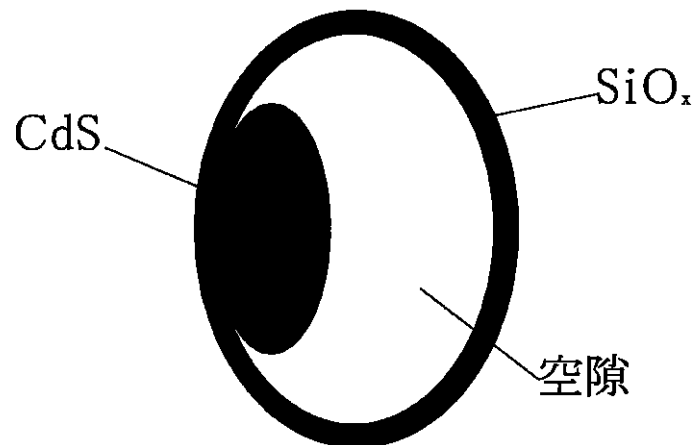
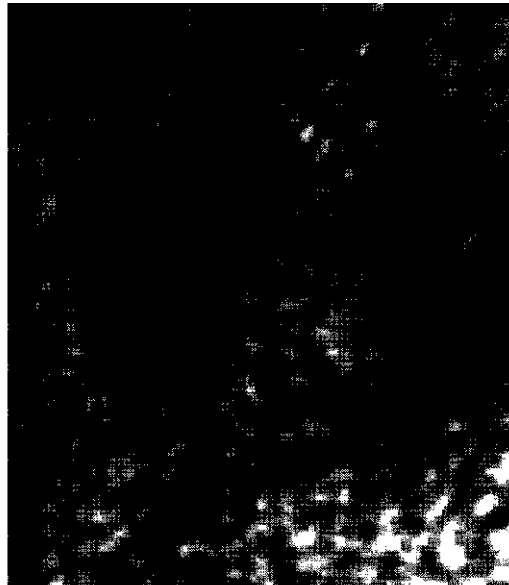
【 図 5 】



【 図 6 】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 健太郎  
北海道札幌市北区北18条西4丁目21 - 806

Fターム(参考) 4G047 BA02 BC02 BD01  
4G069 AA08 BA02A BA02B BA21C  
BB09A BB09B BC36A BC36B  
BE06C BE32C DA05 EB01  
EB19 FA01 FB23 FB48 FB58  
FC02