

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4976375号
(P4976375)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8G 85/00	(2006.01) CO8G 85/00
CO8K 3/10	(2006.01) CO8K 3/10
CO8L 101/00	(2006.01) CO8L 101/00
HO1L 29/06	(2006.01) HO1L 29/06 601N
HO1L 29/22	(2006.01) HO1L 29/22

請求項の数 3 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-504236 (P2008-504236)
(86) (22) 出願日	平成18年3月27日 (2006.3.27)
(65) 公表番号	特表2008-538225 (P2008-538225A)
(43) 公表日	平成20年10月16日 (2008.10.16)
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/011187
(87) 國際公開番号	W02006/105046
(87) 國際公開日	平成18年10月5日 (2006.10.5)
審査請求日	平成21年3月18日 (2009.3.18)
(31) 優先権主張番号	11/095,142
(32) 優先日	平成17年3月31日 (2005.3.31)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100146466 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鑄型合成半導体粒子および製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体粒子の製造方法であって、

a) コア有機材料と、

化学的に開裂されることが可能な第1の連結基を介して前記コア有機材料に結合された第1のデンドロンであって、少なくとも2つの第1の架橋性基を有する第1のデンドロンと、

化学的に開裂され기가可能な第2の連結基を介して前記コア有機材料に結合された第2のデンドロンであって、少なくとも2つの第2の架橋性基を有する第2のデンドロンと

を含むデンドリマーを提供するステップと、

b) 同じ前記コア有機材料に結合された前記第1および第2のデンドロンの前記第1の架橋性基および前記第2の架橋性基を反応させることにより架橋デンドリマーを形成するステップと、

c) 化学反応によって、前記第1の連結基および前記第2の連結基の両方を開裂させるステップと、

d) 前記コア有機材料またはその誘導体を、前記架橋デンドリマーから除去して、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基、スルホノ基、スルファミノ基、ホスホノ基、ホスホンアミノ基、ホスフェート基、ボロノ基、シラノール基、ホルミル基、またはアシル基を含む内部末端基を有するコア抜きされたデンドリマーを形成するステップと

10

20

e) 配位結合またはイオン結合を、金属含有前駆体と前記コア抜きされたデンドリマーの中央領域内の前記内部末端基のうち少なくとも1つとの間に形成するステップであって、前記内部末端基が、前記金属含有前駆体と配位結合またはイオン結合を形成可能な、前記コア抜きされたデンドリマーの唯一の基である、ステップと、

f) 前記金属含有前駆体を沈殿させて、前記コア抜きされたデンドリマーの中央領域内に半導体粒子を含む複合体粒子を形成するステップであって、前記半導体粒子の外表面が前記コア抜きされたデンドリマーと結合していない、ステップとを含む方法。

【請求項2】

10

有機材料を含まない中央内部領域を囲む架橋デンドロンを含むコア抜きされたデンドリマーであって、前記架橋デンドロンが同じ前記コア抜きされたデンドリマー内にあり、前記コア抜きされたデンドリマーが、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカブト基、スルホノ基、スルファミノ基、ホスホノ基、ホスホンアミノ基、ホスフェート基、ボロノ基、シラノール基、ホルミル基、またはアシル基を含む内部末端基を有する、コア抜きされたデンドリマーと、

前記コア抜きされたデンドリマー内の半導体粒子であって、前記コア抜きされたデンドリマー内の架橋の位置によって定義される最大サイズを有する半導体粒子とを含む複合体粒子。

【請求項3】

20

複合体粒子および有機マトリックスを含む組成物であって、前記複合体粒子が、

有機材料を含まない中央内部領域を囲む架橋デンドロンを含むコア抜きされたデンドリマーであって、前記架橋デンドロンが同じ前記コア抜きされたデンドリマー内にあり、前記コア抜きされたデンドリマーが、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカブト基、スルホノ基、スルファミノ基、ホスホノ基、ホスホンアミノ基、ホスフェート基、ボロノ基、シラノール基、ホルミル基、またはアシル基を含む内部末端基を有する、コア抜きされたデンドリマーと、

前記コア抜きされたデンドリマー内の半導体粒子であって、前記コア抜きされたデンドリマー内の架橋の位置によって定義される最大サイズを有する半導体粒子とを含む組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

ナノメートルサイズ範囲（例えば、1～100ナノメートルまたは1～10ナノメートル）の半導体粒子は、触媒、電子装置、およびセンサーなどの多様な用途において感心が高まっているものである。このサイズ範囲における半導体粒子を調製するために用いられる方法の多くは、しかしながら、問題がある。

【0002】

硫化カドミウムおよび硫化亜鉛などの、ナノメートルサイズ範囲の半導体粒子は、有機金属試薬を、硫黄供給源と、250～300の範囲の温度で反応させることにより調製されている。これらの有機金属試薬の少なくともいくつかが有毒性である。

40

【0003】

ナノメートルサイズ範囲の半導体粒子は、樹状構造中に調製してきた。樹状構造は、可溶性金属塩からのカチオンと共に反応に供され、次いで沈殿される。これらの金属は、典型的には、樹状構造内の官能基によって外表面に配位される。このような配位は、粒子が製造されたあとにその表面を改変することが望ましい場合などの種々の用途について、半導体粒子の実用性に悪影響を及ぼすことがある。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

50

ナノメートルサイズ範囲の半導体粒子および半導体粒子の製造方法が開示されている。より具体的には、半導体粒子は、コア有機材料（例えば、ゼロ世代材料）を有する、またはコア有機材料と他の低世代材料が除去された架橋樹状構造内に形成される。

【0005】

第1の態様において、半導体粒子の製造方法が開示されている。方法は、コア有機材料を含有するデンドリマーと、化学的に開裂することができる第1の連結基を介してコア有機材料に結合された第1のデンドロンと、化学的に開裂することができる第2の連結基を介してコア有機材料に結合された第2のデンドロンとを提供するステップを含む。第1のデンドロンは少なくとも2つの第1の架橋性基を有すると共に、第2のデンドロンは少なくとも2つの第2の架橋性基を有する。方法は、さらに、第1の架橋性基および第2の架橋性基を反応させることによって架橋デンドリマーを形成するステップと、第1の連結基および第2の連結基の両方を化学反応によって開裂させるステップと、コア有機材料またはその誘導体を、架橋デンドリマーから除去して、内部末端基を有するコア抜きされたデンドリマーを形成するステップと、金属含有前駆体およびコア抜きされたデンドリマーの中央領域内の少なくとも1つの内部末端基の間に配位結合またはイオン結合を形成するステップと、金属含有前駆体を沈殿させて、コア抜きされたデンドリマーの中央領域内に半導体粒子を形成するステップとを含む。

【0006】

第2の態様において、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域内に半導体粒子を含む複合体粒子が提供されている。コア抜きされたデンドリマーは、中央内部領域を囲む架橋デンドロンを有しており、および中央内部領域は有機材料を含まない。半導体粒子は、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域を超えると共に、コア抜きされたデンドリマーの外側寸法以下であるサイズを有する。

【0007】

第3の態様において、有機マトリックスおよび複合体粒子を有機マトリックス中に含む組成物が提供される。複合体粒子は、半導体粒子を、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域内に含む。コア抜きされたデンドリマーは、中央内部領域を囲む架橋デンドロンを有し、および中央内部領域は有機材料を含まない。半導体粒子は、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域を超えると共に、コア抜きされたデンドリマーの外側寸法以下であるサイズを有する。

【0008】

本願明細書において用いられるところ、用語「デンドロン」は、单一の分子鎖を2つ以上の分子鎖に分割する複数の分子側鎖基を有する分子構造を指す。追加の側鎖基は、すでに分割された分子鎖をさらに分割させることができる。分子鎖は、芳香族、脂肪族、複素環式、またはこれらの組み合わせであることができる。

【0009】

本願明細書において用いられるところ、用語「デンドリマー」または「樹状構造」は、中央分子種（すなわち、コア有機材料）に連結された少なくとも2つのデンドロンを含む分子構造を指す。

【0010】

本願明細書において用いられるところ、用語「架橋デンドリマー」は、1つのデンドロンの少なくとも2つ分子鎖が、1つ以上の他のデンドロンの分子鎖と架橋されている、デンドリマーを指す。任意により、1つのデンドロン内の分子鎖は、同一のデンドロン内の他の分子鎖と架橋されていることができる。架橋は、分子鎖の長さに沿っていることができ、またはデンドロンの分子鎖の外側周縁部にあることができる。

【0011】

本願明細書において用いられるところ、用語「コア抜きされたデンドリマー」は、内部領域を除去するために化学的に反応された架橋デンドリマーを指す。すなわち、コア有機材料（すなわち、中央分子種）またはその誘導体が、架橋デンドリマーから除去されて、コア抜きされたデンドリマーが形成されている。コア抜きされたデンドリマーは、部分的

10

20

30

40

50

に中空である架橋高分子球体に似ていることができる（すなわち、コア抜きされたデンドリマーの中央領域は中空であると共に、有機材料を含まない）。

【0012】

本願明細書において用いられるところ、用語「配位している」または「配位」は、2つ種の間の共有結合であって、種の1つが両方の電子を寄与している結合を形成することを指す。このような結合は、度々、供与結合として、「配位共有結合」として、「配位結合」として、または「配位された」として称される。

【0013】

本願明細書において用いられるところ、用語「アシル」は、式- $(CO)R^a$ の1価の基を指し、式中、 R^a は、アルキル、アリール、または複素環基であると共に、本願明細書において用いられる (CO) は、炭素が酸素に二重結合で連結されていることを示す。 10

【0014】

本願明細書において用いられるところ、用語「アシルオキシ」は、式- $O(CO)R^a$ の1価の基を指し、式中、 R^a は、アルキル、アリール、または複素環基である。

【0015】

本願明細書において用いられるところ、用語「アシルオキシカルボニル」は、式- $(CO)O(CO)R^a$ の1価の基を指し、式中、 R^a は、アルキル、アリール、または複素環基である。

【0016】

本願明細書において用いられるところ、用語「アルキル」は、アルカンから形成される1価の基を指し、直鎖、分岐、環状、またはこれらの組み合わせの基を含む。アルキル基は、典型的には、1~30個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態において、アルキル基は、1~20個の炭素原子、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、または1~4個の炭素原子を含有する。アルキル基の例としては、限定されないが、メチル、エチル、N-プロピル、イソプロピル、N-ブチル、イソブチル、t-ブチル、N-ペンチル、N-ヘキシル、シクロヘキシル、N-ヘプチル、N-オクチル、およびエチルヘキシルが挙げられる。アルキル基は、非置換であること、または例えば、ヒドロキシ、アルコキシ、アミノ、アリール、またはハロ基から選択される1つ以上の置換基で置換されていることができる。 20

【0017】

本願明細書において用いられるところ、用語「アルコキシ」は、式- OR^b の1価の基を指し、式中、 R^b はアルキルである。 30

【0018】

本願明細書において用いられるところ、用語「アミノ」は、式- NHR^c の1価の基を指し、式中、 R^c は、水素、アルキル、アリール、または複素環である。

【0019】

本願明細書において用いられるところ、用語「アリール」は、1価の芳香族炭素環基を指す。アリールは、1つの芳香族環を有することができ、または芳香族環に接続された、または縮合された、5つ以下の炭素環構造を含むことができる。他の環構造は、芳香族、非芳香族、またはこれらの組み合わせであることができる。アリール基の例としては、限定されないが、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、アントラキノニル、フェナントリル、アントラセニル、ピレニル、ペリレニル、およびフルオレニルが挙げられる。アリール基は、非置換であること、または例えば、例えば、アルキル、アルコキシ、ハロ、ヒドロキシ、アミノ、またはこれらの組み合わせから選択される1つ以上の置換基で置換されていることができる。 40

【0020】

本願明細書において用いられるところ、用語「ボロノ」は、式- $B(OH)_2$ の基を指す。

【0021】

本願明細書において用いられるところ、用語「カルボニル」は、式- (CO) -の二価

基を指し、式中、炭素および酸素の間に二重結合がある。

【0022】

本願明細書において用いられるところ、用語「カルボキシ」は、式 - (CO)OHの1価の基を指す。

【0023】

本願明細書において用いられるところ、用語「塩化ホスホノ」は、式 - O₂P(O)(OR^c)Clの1価の基を指し、式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である。

【0024】

本願明細書において用いられるところ、用語「クロロホスフィト」は、式 - O₂P(O₂R^c)Clの1価の基を指し、式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である。

【0025】

本願明細書において用いられるところ、用語「クロロスルホニル」は、式 - SO₂Clの1価の基を指す。

【0026】

本願明細書において用いられるところ、用語「クロロシリル」は、式 - SiR^d₂Clの1価の基を指し、式中、各R^dは、独立に、アルキル、アリール、またはアルコキシである。

【0027】

本願明細書において用いられるところ、用語「ホルミル」は、式 - (CO)Hの1価の基を指す。

【0028】

本願明細書において用いられるところ、用語「ハロ」は、式 - F、 - Cl、 - Br、または - Iの1価の基を指す。

【0029】

本願明細書において用いられるところ、用語「ハロカルボニル」は、式 - (CO)Xの1価の基を指し、式中、Xはハロである。クロロカルボニルは、ハロカルボニル基の一例である。

【0030】

本願明細書において用いられるところ、用語「複素環式」または「複素環」は、芳香族または非芳香族であると共に、O、N、S、P、またはSiから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含有する環状基または環状化合物を指す。複素環基または化合物は、1つの環を含むことができ、または縮合または接合された、5つ以下の環、4つ以下の環、3つ以下の環、または2つの環を含むことができ、ここで、少なくとも1つの環がヘテロ原子を含有する。例示的な複素環基または化合物は、20個以下の炭素原子、15個以下の炭素原子、10個以下の炭素原子、または5個以下の炭素原子および5個以下のヘテロ原子、4個以下のヘテロ原子、3個以下のヘテロ原子、または2個以下のヘテロ原子を含有する。いくつかの複素環基は、5員環または1、2、または3個のヘテロ原子を有する6員環である。

【0031】

本願明細書において用いられるところ、用語「ヒドロキシ」は、式 - OHの1価の基を指す。

【0032】

本願明細書において用いられるところ、用語「イソシアナト」は、式 - NCOの1価の基を指す。

【0033】

本願明細書において用いられるところ、用語「メルカプト」は、式 - SHの1価の基を指す。

【0034】

10

20

30

40

50

本願明細書において用いられるところ、用語「ホスホノ」は、式 - P (O) (OH) (OR^c) の 1 値の基を指し、式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である。

【0035】

本願明細書において用いられるところ、用語「ホスフェート」は、式 - OP (O) (OH) (OR^c) の 1 値の基を指し、式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である。

【0036】

本願明細書において用いられるところ、用語「ホスホンアミノ (phosphonamino)」は、式 - NH P (O) (OH) (OR^c) の 1 値の基を指し、式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である。

10

【0037】

本願明細書において用いられるところ、用語「シラノール」は、式 - Si R^d₂ (OH) の 1 値の基を指し、式中、各 R^dは、独立にアルキル、アリール、またはアルコキシである。

【0038】

本願明細書において用いられるところ、用語「スルファミノ」は、式 - NH S (O)₂ (OH) の 1 値の基を指す。

【0039】

本願明細書において用いられるところ用語「スルホノ」は、式 - S (O)₂ (OH) の 1 値の基を指す。

20

【0040】

以上の課題を解決するための手段は、開示された実施形態の各々またはすべての本発明の実施を説明することを意図するものではない。以下の図、発明を実施するための最良の形態、および実施例が、これらの実施形態をより具体的に例示する。

【0041】

本発明は、以下の本発明の種々の実施形態の詳細な説明を、添付の図面を関連させて考慮することにより、より完全に理解され得る。

【0042】

本発明は種々の改良および代替的な形態をとることが可能であるが、その明細は図面における例示により示され、および詳細に説明されるであろう。しかしながら、本発明を、特定の記載の実施形態に限定することを意図するものではないことが理解されるべきである。それどころか、本発明の趣旨および範囲に収まるすべての改良、均等物、および代替物を包含することを意図する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

半導体粒子を、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に含む複合体粒子が記載されている。コア抜きされたデンドリマーは、半導体粒子の形成について鋳型として機能することができ、および度々、半導体粒子の最大サイズを定義する。半導体粒子としては、例えば、金属カルコゲニド（例えば、金属スルフィド、金属セレン化物、金属テルル化物、またはこれらの組み合わせ）が挙げられる。

40

【0044】

一態様においては、半導体粒子の製造方法が開示されている。コア有機材料と、化学的に開裂されることができる第1の連結基を介してコア有機材料に結合された第1のデンドロンと、化学的に開裂されることができる第2の連結基を介してコア有機材料に結合された第2のデンドロンとを含むデンドリマーが提供される。各デンドロンは少なくとも2つの架橋性基を有する（第1のデンドロンは少なくとも2つの第1の架橋性基を有すると共に、第2のデンドロンは少なくとも2つの第2の架橋性基を有する）。第1の架橋性基および第2の架橋性基が反応されて架橋デンドリマーが形成される。架橋デンドリマーの形成後、第1の連結基および第2の連結基が化学反応によって開裂される。コア有機材料の

50

コア有機材料または誘導体が架橋デンドリマーから除去されて、内部末端基を有するコア抜きされたデンドリマーが形成される。配位結合またはイオン結合が、金属含有前駆体を、コア抜きされたデンドリマーの中央領域内の少なくとも1つの内部末端基と反応させることによって形成される。金属含有前駆体が、次いで沈殿されて、半導体粒子が、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域内に形成される。

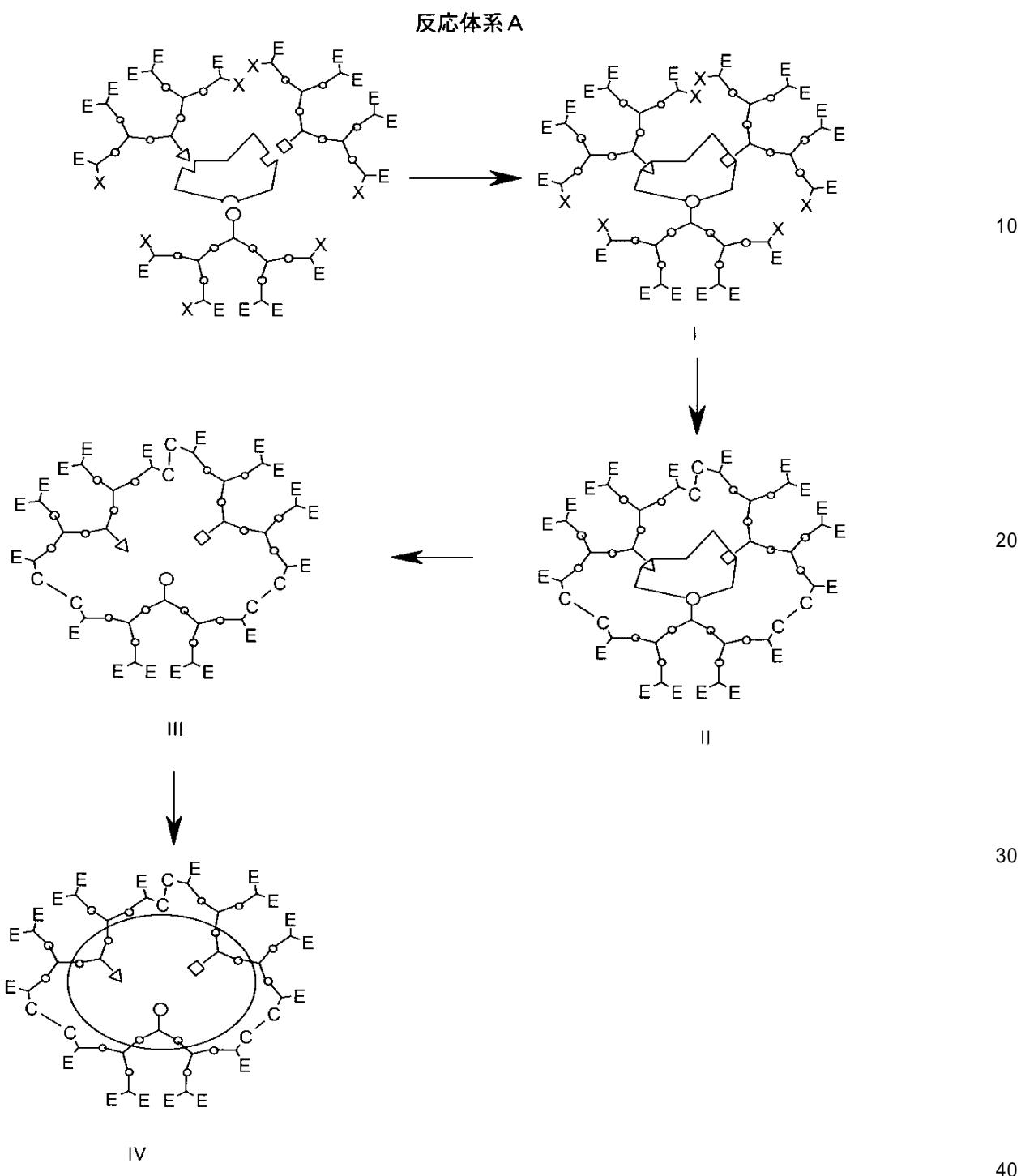
【0045】

方法の1つの実施形態が、反応体系A中に図式的に示されている。この反応体系においては、3つのデンドロンが、連結基を介して中央コア有機材料に結合されている。デンドロンのコア有機材料への結合は、デンドリマー（すなわち、構造I）の形成をもたらす。連結基（構造Iにおいて、三角、四角、および円としての補足的な構造によって示されている）は、同一または異なることができる（例えば、示されているとおり、連結基は異なる）。各デンドロンのX基は、架橋性である基を表す（例えば、示されているとおり、各デンドロンは2つの架橋性基を有する）。E基は、デンドロンにおける分岐分子鎖の外側周縁部にある周縁基（すなわち、コア有機材料から最遠の末端基）を表す。構造IIは、架橋デンドリマー（すなわち、2つのデンドロンの間に形成された架橋を表すためにC-C結合が用いられている）を図式的に表す。構造IIIは、コア抜きされたデンドリマー（すなわち、コア抜きされたデンドリマーは、架橋デンドリマーから除去されたコア有機材料、および金属含有前駆体に結合されていることができる内部末端基を有する）を図式的に表す。コア抜きされたデンドリマー内の内部末端基は、コア有機材料と最初に反応したデンドロン上の基と同一または異なることができる。示されているとおり、構造III中の円、三角、および四角は、コア抜きされたデンドリマーの内部中の末端基を現す。構造IVは、コア抜きされたデンドリマーの内部中の半導体粒子を図式的に表す。半導体粒子のサイズは、コア抜きされたデンドリマーの外側寸法以下であるが、有機材料を含まないデンドリマーの中央領域を超える。半導体粒子の外表面は、コア抜きされたデンドリマーに結合していない（すなわち、半導体粒子の外表面は、コア抜きされたデンドリマーとの配位結合またはイオン結合を含まない）。

10

20

【化1】



【0046】

コア有機材料（すなわち、デンドリマーの中央有機材料）は、脂肪族、芳香族、複素環式、またはこれらの組み合わせであることができると共に、デンドロン上の官能基と反応することによって共有結合を形成することができる少なくとも2つの反応性基を有する。好適なコア有機材料は、度々、100個以下の炭素原子、90個以下の炭素原子、80個以下の炭素原子、70個以下の炭素原子、60個以下の炭素原子、50個以下の炭素原子、40個以下の炭素原子、30個以下の炭素原子、20個以下の炭素原子、または10個以下の炭素原子を含有する。いくつかのコア有機材料は、少なくとも3つ、少なくとも4

つ、少なくとも 5 つ、少なくとも 6 つ、少なくとも 7 つ、または少なくとも 8 つの反応性基を含有する。コア有機材料の各反応性基は、デンドロンに対する結合部位であることができる。例示的な反応性基としては、限定されないが、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、ハロカルボニル、アミノ、メルカプト、スルホノ、スルファミノ、ホスホノ、ホスホニアミノ、アシル、ボロノ、シラノール、クロロシリル、トリフルオロメチルスルホン酸シリル、クロロスルホニル、塩化ホスホノ、クロロホスフィト、およびイソシアナトが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

いくつかの実施形態において、コア有機材料は、少なくとも 3 つの反応性基を有する芳香族化合物を含む。芳香族化合物は、炭素環または複素環式であることができると共に、複数の環を有することができる。例示的な炭素環芳香族化合物としては、1, 3, 5 - ト 10 リス - ヒドロキシ - ベンゼン；1, 3, 5 - ト リス - ヒドロキシメチル - ベンゼン；1, 3, 5 - ト リス - ブロモメチル - ベンゼン；1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸塩化物等などの置換ベンゼン化合物が挙げられる。複数の環を有する例示的な炭素環芳香族化合物としては、限定されないが、1, 4 - ビス [3, 5 - ジヒドロキシベンゾイルオキシ] ベンゼン；1, 1, 1 - ト リス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン；1, 1, 1 - ト リス { 4 - [4, 4 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ペントキシ] フェニル } エタン；およびシクロファンが挙げられる。例示的な複素環式芳香族化合物としては、限定されないが、5, 10, 15, 20 - テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) - 21H, 23H - ポルフィン、5, 10, 15, 20 - テトラキス (2, 6 - ジヒドロキシルフェニル) - 2 20 1H, 23H - ポルフィン、および5, 10, 15, 20 - テトラキス (3, 5 - ジヒドロキシルフェニル) - 21H, 23H - ポルフィンなどの置換ポルフィン化合物が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

他の実施形態において、コア有機材料は、少なくとも 3 つの反応性基を有する脂肪族化合物を含む。例示的な脂肪族化合物としては、2 - エチル - 2 - ヒドロキシメチル - プロパン - 1, 3 - ジオール；2, 2 - ビス - ヒドロキシメチル - プロパン - 1, 3 - ジオール (すなわち、ペントエリスリトール)；1, 3 - ジプロモ - 2, 2 - ビス - ブロモメチル - プロパン；塩化 3 - [3 - (2 - クロロカルボニル - エトキシ) - 2, 2 - ビス - (2 - クロロカルボニル - エトキシメチル) - ブロポキシ] - ブロピオニル；ペントエリスリトールエトキシレート (すなわち、C [CH₂(OCH₂CH₂)_nOH]₄、式中、n は 30 1 ~ 10 の整数である)；ペントエリスリトールプロポキシレート (すなわち、C [CH₂[OCH₂CH(CH₃)_nOH]₄、式中、n は 1 ~ 10 の整数である) 等などの置換アルカンが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

デンドリマーは、ダイバージェントまたはコンバージェント法を用いて形成される 40 ことができる。ダイバージェント法において、樹状構造は、典型的には、コア有機材料から始める外方への放射状でのモノマーの順次的な付加を介して構成される。コア有機材料は、ゼロ世代として称されることができる。コア有機材料上の反応部位のすべてと反応させるに十分なモノマーを付加することにより、第 1 世代樹状構造の形成がもたらされる。少なくとも 2 つの追加の反応部位を有するモノマーは、単一の分子鎖を 2 つまたは 3 つの分子鎖へ分割させる側鎖基として機能することができる。さらなるモノマーの反復的な付加により、第 2、第 3、第 4、第 5、およびより高世代樹状構造の形成をもたらす。コンバージェント法においては、デンドロンが合成され、および次いで共有的にコア有機材料に結合される。

【 0 0 5 0 】

デンドロンは、芳香族、脂肪族、またはこれらの組み合わせであることができると共に、複数の側鎖基を有することができる。デンドロンはヘテロ原子を含むことができる。いくつかの例示的なデンドロンは、ポリ (エーテル)、ポリ (エステル)、ポリ (チオエーテル)、ポリ (アリールアルキレンエーテル)、ポリ (アミドアミン)、ポリ (アルキレ 50

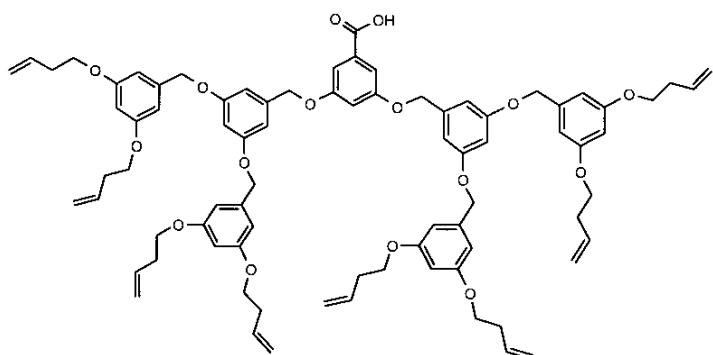
ンイミン)等である。G. R. ニューコム (G. R. Newkome) ら、「デンドリマーおよびデンドロン: コンセプト、合成、用途 (Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications)」、
ウィリー - VCH (Wiley - VCH)、ニューヨーク (New York)、1~623ページ (2001年) による言及が、これらのおよび他の好適なデンドロンを説明している。

【0051】

いくつかの実施形態において、デンドロンは、例えば、ポリ(ベンジルエーテル)などのポリ(エーテル)である。例えば、デンドロンは、

【化2】

10



20

などの構造、またはそのより高世代類似体を有することができる。この例示的な第3世代デンドロンにおいて、架橋性基はアルケニル基であると共に、コア有機材料と反応することができる局所的官能基はカルボキシ基である。カルボキシ基を有するベンゼン環は、デンドロンの第1世代領域である。このデンドロンおよび他の好適な例示的なデンドロンが、S. C. ジマーマン (S. C. Zimmerman) ら、「ネイチャー (Nature)」、418巻、399~403ページ (2002年) およびウェンドラント (Wendlandt) ら、「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)」、121巻、1389~1390ページ (1999年) にさらに記載されている。

30

【0052】

各デンドロンは、コア有機材料の反応性基と組み合わされて、デンドロンとコア有機材料とをリンクする連結基を形成することができるフォーカル官能基を有する。2つ以上のデンドロンの、コア有機材料への結合は、デンドリマーの形成をもたらす。連結基は、典型的には、開裂(すなわち、反応される)されて、金属含有前駆体と結合することができる(例えば、配位結合またはイオン結合を金属含有前駆体と形成することができる)、コア抜きされたデンドロンの内部中の末端基を提供することができる化学結合を含有する基である。好適な連結基は、もたらされる化学結合が開裂されて、例えば、カルボキシ、ヒドロキシ、アミノ、メルカプト、スルホノ、スルファミノ、ホスホノ、ホスホンアミノ、ホスフェート、ボロノ、シラノール、ホルミル、またはアシルなどの末端基を、コア抜きされたデンドリマーの内部中に形成することができるよう、コア有機材料に連結されることができるものである。

40

【0053】

連結基は、デンドロンをコア有機材料とリンクする。各リンクエージは、式

Den - A - Core

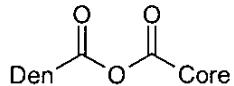
によって表されることができ、式中、Denはデンドロンを表し、Aは連結基を表し、およびCoreがコア有機材料を表す。各コアは、少なくとも2つのこのようなリンクエージを有する(すなわち、各デンドリマーは、コア有機材料に連結された少なくとも2つのデ

50

ンドロンを有する)。考察を容易にするために、しかしながら、式は、コア有機材料に対する2つ以上のリンケージの1つだけを示している。

【化3】

Den-A-Coreによって表されるリンケージは、例えば、式
【化3】



10

の無水物；

式

【化4】



20

のカルボン酸およびスルホン酸から形成される混合無水物；

式

【化5】



30

のカルボン酸エステル；

式

【化6】

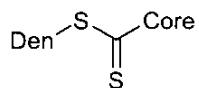


40

のチオエステル；

式

【化7】

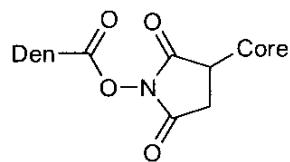


のジチオエステル；

50

式

【化 8】

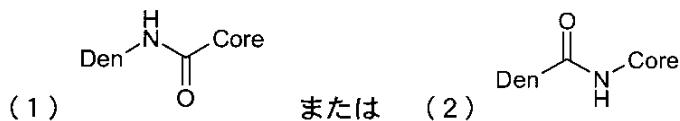


10

のスクシンイミドエステル；

式

【化 9】

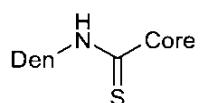


20

のアミド；

式

【化 10】

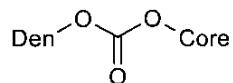


30

のチオアミド；

式

【化 11】



のカーボネート；

式

【化 12】

40

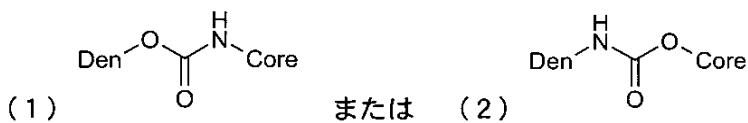


のジチオカーボネート-O-エステル；

50

式

【化13】

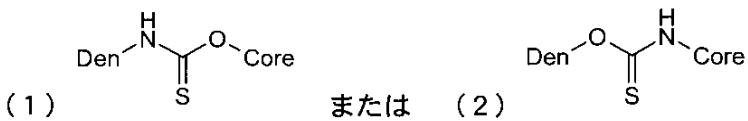


のカルバメート；

10

式

【化14】

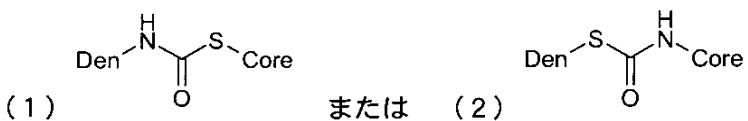


のチオカルバメート-O-エステル；

20

式

【化15】

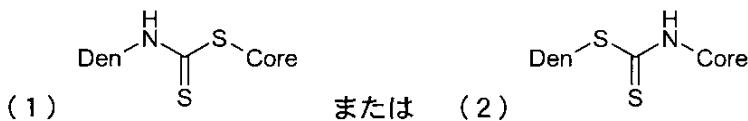


のチオカルバメート-S-エステル；

30

式

【化16】

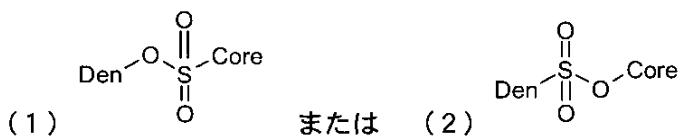


のジチオカルバメート；

40

式

【化17】

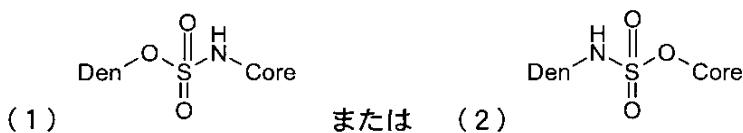


のスルホネート；

50

式

【化18】

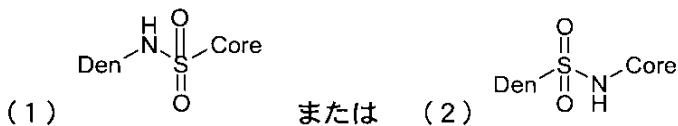


のスルファミド；

10

式

【化19】



のスルホンアミド；

20

式

【化20】

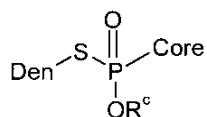


のホスホネート（式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である）；

30

式

【化21】



のチオホスホネート（式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である）；

40

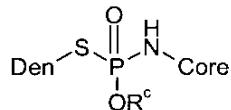
式

【化22】



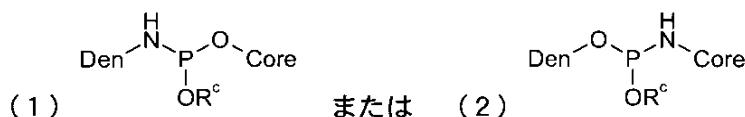
50

のホスホルアミデート (式中、R^cは水素、アルキル、アリール、または複素環である) ;
式
【化23】



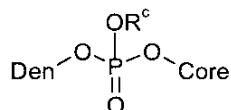
10

のチオホスホンアミド (式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である) ;
式
【化24】



20

のホスホルアミダイト (式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である) ;
式
【化25】



30

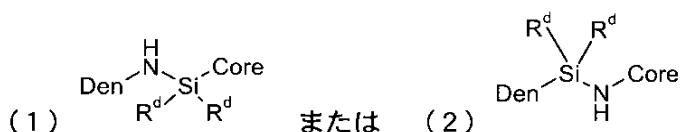
のホスフェート (式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である) ;
式
【化26】



40

のシロキサン (式中、各R^dは、独立にアルキル、アルコキシ、またはアリールである) ;
式

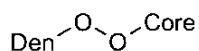
【化 2 7】



のシラザン（式中、各 R^d は、独立にアルキル、アルコキシ、またはアリールである）；
式

10

【化 2 8】

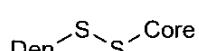


のパーオキシド；

式

【化 2 9】

20

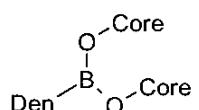


のジスルフィド；

式

【化 3 0】

30

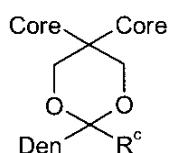


のホウ酸エステル；

式

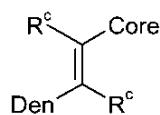
【化 3 1】

40



のアセタール（式中、 R^c は、水素、アルキル、アリール、または複素環である）；
式

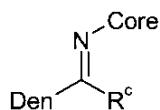
【化32】



の二置換アルケン（式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である）；
式

10

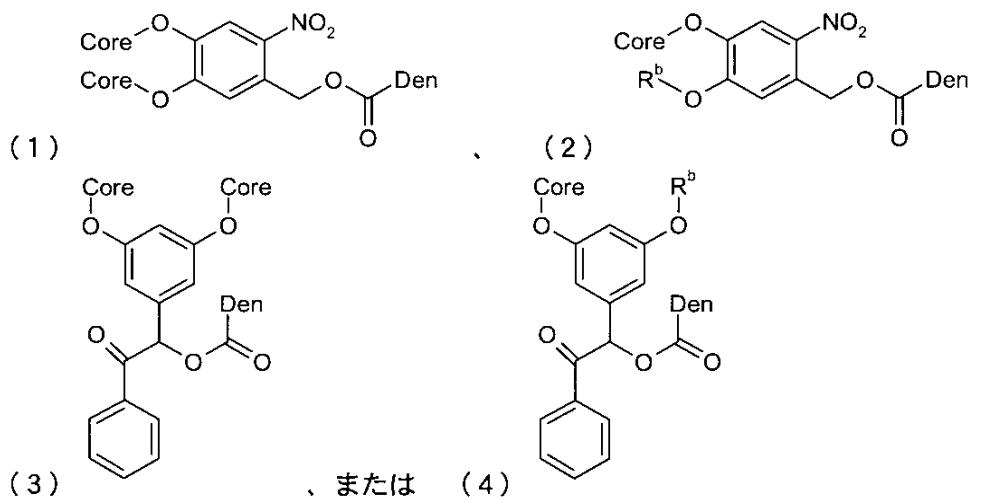
【化33】



のイミン（式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である）；
例えば、

20

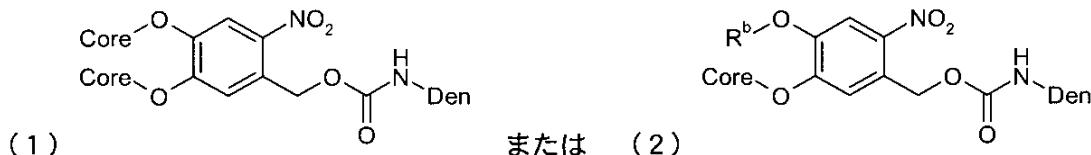
【化34】



などの光分解的に不安定なエステル（式中、R^bは、アルキルである）；
または、例えば、

【化35】

30



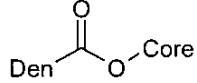
などの光分解的に不安定なカルバメート（式中、R^bは、アルキルである）であることが
できる。

50

【0055】

本願明細書において用いられるところ、Den-A-Coreのタイプについての多重構造は、(1)または(2)などの数で示される。例えば、以上のリストにおける指示番号を用いることにより、カルボン酸エステル(1)は、構造

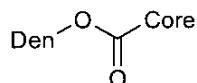
【化36】



10

を指し、およびカルボン酸エステル(2)は、構造

【化37】



を指す。

20

【0056】

本願明細書において用いられるところ、リンケージDen-A-Coreについての式中の2つ以上のコアの例挙は、デンドロンが共有結合的に、多数の箇所でコアに連結されていることを意味する。例えば、ホウ酸エステル、アセタール、いくつかの光分解的に不安定なエステル、およびいくつかの光分解的に不安定なカルバメートは、コア有機材料に少なくとも2つの箇所で結合している。

【0057】

Den-A-Coreリンケージは、いずれかの公知の方法によって調製されることができる。これらのリンケージのいくつかは、求電子性基(例えば、活性化エステル)の、アルコールのヒドロキシ基、アミンのアミノ基、またはメルカプタンのメルカプト基などの求核性基との反応によって形成されることができる。求核性基は、コア有機材料またはデンドロン上のいずれか一方にあることができる。

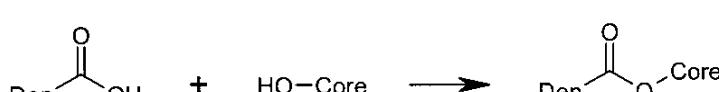
30

【0058】

いくつかの実施形態において、Den-A-Coreはカルボン酸エステルである。種々の化学的アプローチを、このようなリンケージを調製するために用いることができる。例えば、カルボキシ基を有するデンドロン(すなわち、デンドロンはカルボン酸である)は、コア有機材料上のヒドロキシ基(すなわち、コア有機材料はアルコールである)と反応されて、カルボン酸エステル(1)を形成することができる。

【化38】

40



【0059】

この反応は、例えば、DCCおよび、DMAPまたはピリジンの一方；DCCおよびDPTS；EDCおよび、DMAPまたはピリジンの一方；DCCおよびHBT；DCCおよびPPY；またはPPh₃および、DEADまたはDIAADの一方などの1つ以上の試薬の存在下において生じることができる。本願明細書において用いられるところ、用語「

50

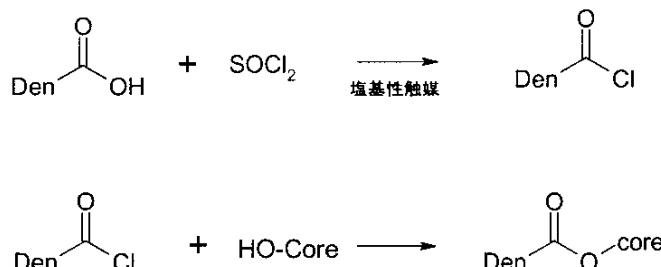
D C C」は、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミドを指す。本願明細書において用いられるところ、用語「D M A P」は、4 - (ジメチルアミノ)ピリジンを指す。本願明細書において用いられるところ、用語「D P T S」は、D M A Pおよびp - トルエンスルホン酸の1 : 1の組み合わせを指す。本願明細書において用いられるところ、用語「E D C」は、塩酸N - (3 - デミチルアミノプロピル) - N' - エチルカルボジイミドを指す。本願明細書において用いられるところ、用語「H B T」は、1 - ヒドロキシ - 1 H - ベンゾトリアゾールを指す。本願明細書において用いられるところ、用語「P P Y」は、4 - (ピロリジン - 1 - イル)ピリジンを指す。本願明細書において用いられるところ、用語「P P h₃」は、トリフェニルホスフィンを指す。本願明細書において用いられるところ、用語「D E A D」は、ジエチルアゾジカルボキシレートを指す。本願明細書において用いられるところ、用語「D I A D」は、ジイソプロピルアゾジカルボキシレートを指す。
10

【0060】

あるいは、カルボン酸エステル(1)リンケージは、デンドロン上のカルボキシ基を、塩化チオニル(SOCl₂)または塩化オキサリル(COCl)₂と、塩基性触媒の存在下で反応させて、クロロカルボニル基を有するデンドロンを形成することによって形成されることができる。クロロカルボニル基は、次いで、コア有機材料上のヒドロキシ基(すなわち、コア有機材料はアルコールである)と、ピリジンまたはD M A Pなどの試薬などの存在下に反応されることができる。

【化39】

20



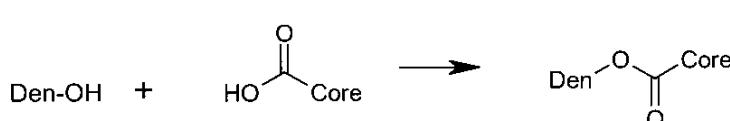
30

【0061】

他の実施形態において、Den - A - コアはカルボン酸エステル(2)である。カルボン酸エステル(1)と同様に、種々の化学的アプローチを、このようなリンケージを調製するために用いることができる。例えば、カルボキシ基を有するコア有機材料(すなわち、コア有機材料はカルボン酸である)は、ヒドロキシ基を有するデンドロン(すなわち、デンドロンはアルコールである)と反応されることができる。

【化40】

40



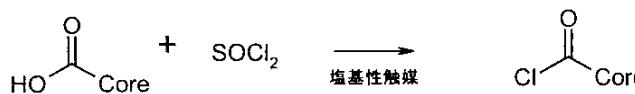
【0062】

この反応は、カルボン酸エステル(1)の調製に好適であるものと同一の試薬の存在下に実施されることができる。あるいは、コア有機材料上のカルボキシ基は、塩化チオニルまたは塩化オキサリルと、塩基性触媒の存在下に反応されて、クロロカルボニル基を有す

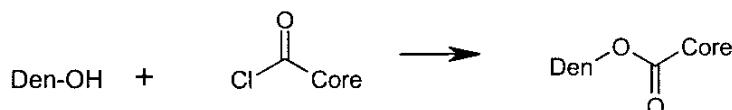
50

るコア有機材料を形成することができる。クロロカルボニル基は、デンドロン上のヒドロキシ基（すなわち、デンドロンはアルコールである）と、ピリジンまたはD M A Pなどの弱塩基の存在下に反応されることがある。

【化41】



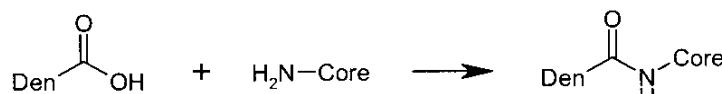
10



【0063】

アミドリンケージは、カルボン酸エステルの調製に用いられるものと類似の反応を用いて調製されることがある。しかしながら、上記の反応においては、第一級または第二級アミンが、求核性基としてアルコールの変わりに用いられるであろう。より具体的には、カルボキシ基を有するデンドロン（すなわち、デンドロンはカルボン酸である）は、アミノ基を有するコア有機材料（すなわち、コア有機材料はアミンである）と反応されてアミド（2）を形成することができる。

【化42】

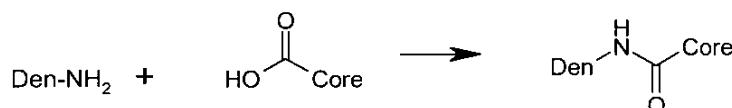


30

【0064】

あるいは、アミノ基を有するデンドロン（すなわち、デンドロンはアミンである）は、カルボキシ基を有するコア有機材料（すなわち、コア有機材料はカルボン酸である）と反応されてアミド（1）を形成することができる。

【化43】



40

【0065】

カルボン酸エステルと同様に、カルボキシ基は、アミンとの反応に先立って、クロロカルボニル基に転換されることがある。

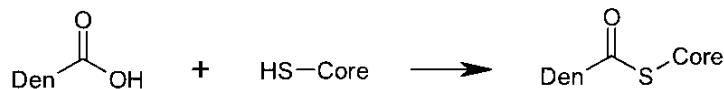
【0066】

チオエステルリンケージは、カルボン酸エステルおよびアミドの形成に用いられたものと類似の反応を用いて調製されることがある。しかしながら、メルカプタンが、求核性

50

基としてアルコールまたはアミンの代わりに用いられる。より具体的には、カルボキシ基を有するデンドロン（すなわち、デンドロンはカルボン酸である）は、メルカプト基を有するコア有機材料（すなわち、コア有機材料はメルカプタンである）と反応されてチオエステル（1）を形成することができる。

【化44】

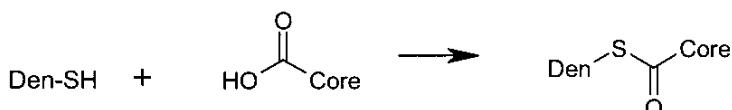


10

【0067】

あるいは、メルカプト基を有するデンドロン（すなわち、デンドロンはメルカプタンである）は、カルボキシ基を有するコア有機材料（すなわち、コア有機材料はカルボン酸である）と反応されてチオエステル（2）を形成することができる。

【化45】



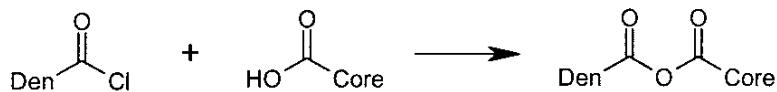
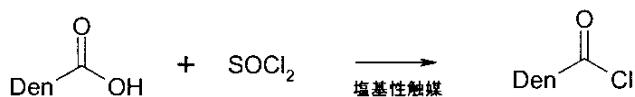
20

【0068】

さらに他の実施形態において、Den-A-Core リンケージは無水物である。このようなリンケージは、先ず、デンドロン上のカルボキシ基と、塩化チオニルまたは塩化オキサリルとを、塩基性触媒の存在下に反応させてクロロカルボニル基を有するデンドロンを形成することにより、形成されることができる。クロロカルボニル基は、次いで、コア有機材料上のカルボキシ基と、DMPA またはピリジンなどの弱塩基の存在下に反応されることができる。

30

【化46】



40

【0069】

あるいは、コア有機材料上のカルボキシ基は、塩化チオニルまたは塩化オキサリルと、塩基性触媒の存在下に反応されてクロロカルボニル基を有するコア有機材料を形成することができる。クロロカルボニル基は、デンドロン上のカルボキシ基と反応されて無水物リンケージを形成することができる。

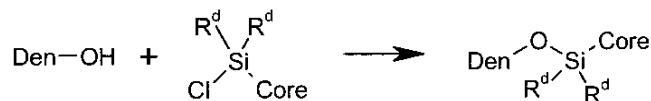
【0070】

いくつかの他の Den-A-Core リンケージはシロキサンである。クロロシランコ

50

ア有機材料のクロロシリル基と、アルコールであるデンドロンとを反応させることにより、シロキサン(2)を形成することができる。反応は、通常は、塩基(例えば、トリエチルアミン、イミダゾール、水酸化ナトリウム等)の存在下に実施される。クロロシリル基の各R^d基は、独立に、アルキル、アリール、またはアルコキシ基から選択することができる。

【化47】



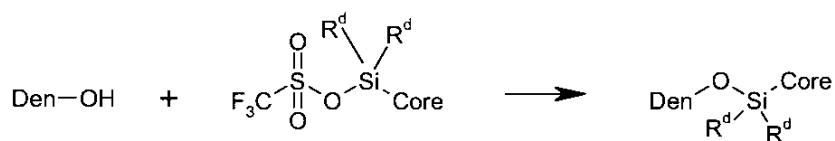
10

【0071】

あるいは、トリフルオロメチルスルホン酸シランコア有機材料のトリフルオロメチルスルホン酸シリル基と、ヒドロキシ基を有するデンドロンとを反応させることにより、シロキサン(2)リングを形成することができる。反応は、通常は、塩基の存在下に実施される。トリフルオロメチルスルホン酸シリル基の各R^d基は、独立に、アルキル、アリール、またはアルコキシ基から選択することができる。

【化48】

20



【0072】

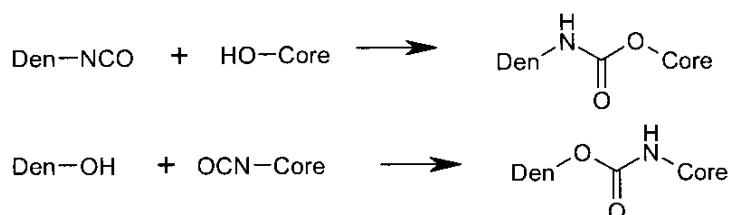
同様に、クロロシランまたはトリフルオロメチルスルホン酸シランデンドロンと、アルコールであるコア有機材料とを反応させることによって、シロキサン(1)を形成することができる。

30

【0073】

カルバメートリングは、例えば、アルコールとイソシアネートとを反応させることによって形成することができる。イソシアナト基は、以下の反応に示されるとおり、コア有機材料またはデンドロンのいずれかの上にあることができる。

【化49】



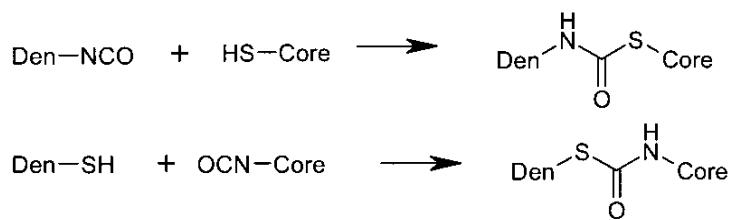
40

【0074】

チオカルバメート-S-エステルリングは、カルバメートリングの形成に用いられるものと類似の反応を用いて形成することができる。コアまたはデンドロン上のヒドロキシ基ではなくメルカブト基が、イソシアナト基と反応することができる。

50

【化 5 0】



10

【0075】

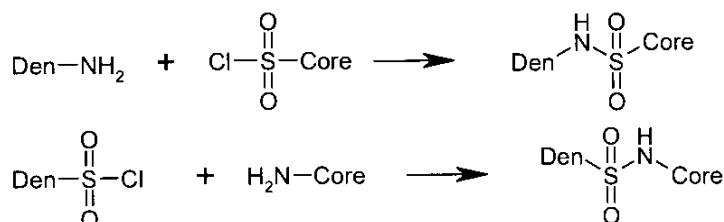
コア有機材料またはデンドロンのいずれか一方はメルカプタンであることができる。これらのチオカルバメート - S - エステルは、カルバメートおよびチオカルバメート - O - エステルより容易に開裂されることができる。

【0076】

スルホンアミドリンケージは、アミノ基と、クロロスルホニル基とを、D M A P またはピリジンなどの穏やかな塩基の存在下に反応させることによって形成されることができる。コア有機材料またはデンドロンのいずれか一方はアミンであることができる。

【化 5 1】

20



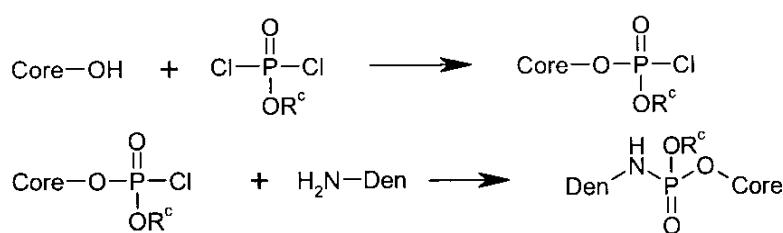
30

【0077】

ホスホルアミドートリンケージは、先ず、アルキルジクロロホスフェート（例えば、エチルジクロロホスフェート）と、アルコールとを、ピリジンまたはD M A P などの穏やかな塩基の存在下に反応させて、塩化ホスホノ基を形成することにより形成されることができる。塩化ホスホノ基は、次いで、アミンと反応されることができる。いくつかの例において、コア有機材料はアルコールであると共に、デンドロンはアミンである。

【化 5 2】

40

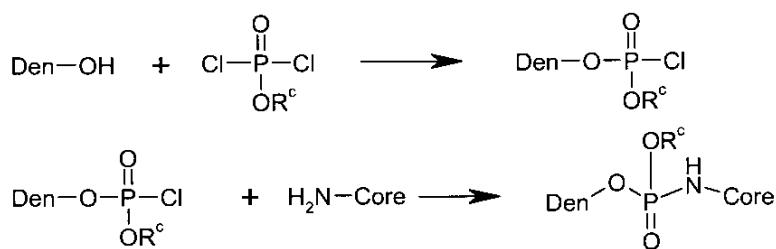


【0078】

他の例において、デンドロンはアルコールであると共に、アミノ基はコア有機材料上にある。

50

【化 5 3】



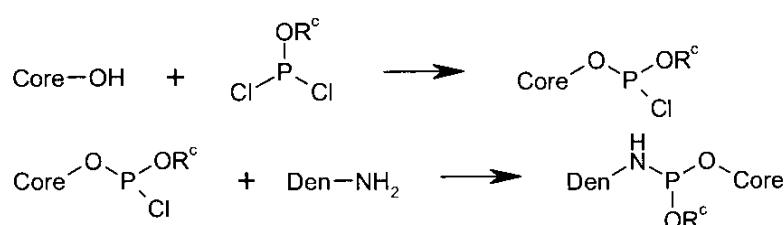
10

〔 0 0 7 9 〕

ホスホルアミダイトリンケージは、先ず、アルキルジクロロホスファイト（例えば、エチルジクロロホスファイト）を反応させて、クロロホスフィト基を、ピリジンまたはD MAPなどの穏やかな塩基の存在下に形成することにより形成されることができる。クロロホスフィト基は、アミノ基と反応することができる。いくつかの例において、アミノ基はデンドロン上にある（すなわち、デンドロンはアミンであると共に、コア有機材料はアルコールである）。

【化 5 4】

20



〔 0 0 8 0 〕

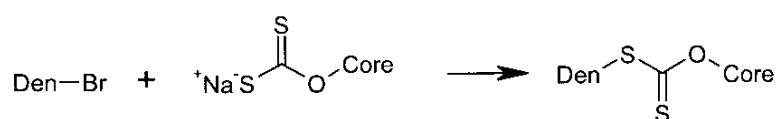
30

あるいは、アミノ基はコア有機材料上にあることができると共に、デンドロンは、アルキルジクロロホスファイトと反応するアルコールである。

〔0081〕

ジチオカーボネート（すなわち、キサントゲン酸塩）リンケージは、ハロ基と、ジチオ炭酸-O-エステルの塩とを反応させることによって形成されることができる。いくつかの例において、ハロ基はデンドロン上にある。

【化 5.5】

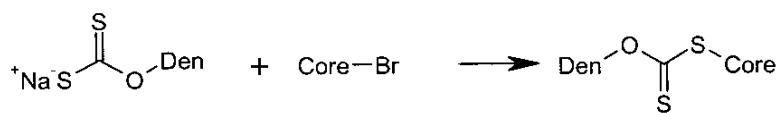


40

【 0 0 8 2 】

他の例において、ハロ基はコア有機材料上にある。

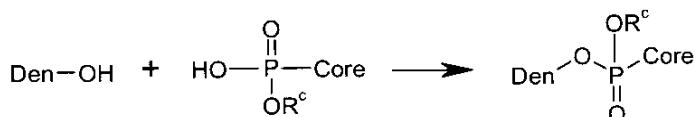
【化56】



【0083】

ホスホネートリンケージは、ヒドロキシ基およびホスホノ基を、光延エステル化条件(10
例えば、PPh₃および、DEADまたはDIADの一方の存在下)を用いて反応させることによって形成されることができる。いくつかの例において、ヒドロキシ基はデンドロン上にある(すなわち、デンドロンはアルコールであると共に、コア有機材料はホスホネートである)。

【化57】



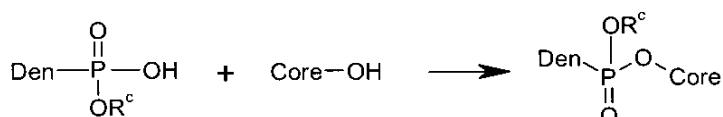
10

20

【0084】

他の例において、ヒドロキシ基はコア有機材料上にある(すなわち、コア有機材料はアルコールであると共に、デンドロンはホスホネートである)。

【化58】

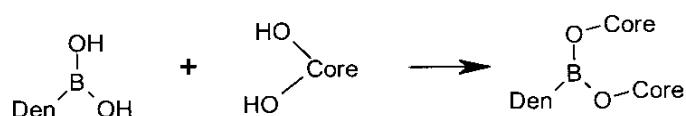


30

【0085】

ホウ酸エステルリンケージは、ボロン酸と、少なくとも2つのヒドロキシ基を有するコア有機材料とを反応させることによって形成されることができる。ホウ酸エステルは、コア有機材料への2つの共有結合を含む。

【化59】



40

【0086】

デンドロンをコア有機材料に連結した後、デンドロンが架橋されて、架橋デンドリマーが形成される。各デンドロンは、1つのデンドロンと、少なくとも1つの他のデンドロンとを架橋するために用いられることができる、少なくとも2つの架橋性基を有する。各デンドロンは、少なくとも1つまたは2つの他のデンドロンと架橋される。デンドリマーが

50

2つのデンドロンから調製されるとき、第1のデンドロンおよび第2のデンドロンの間には2つの架橋がある。デンドリマーが3つまたはそれを超えるデンドロンから調製されるとき、第1のデンドロンは、第2のデンドロンおよび第3のデンドロンに架橋されていることができる。すなわち、3つまたはそれを超えるデンドロンがデンドリマー中にある場合、各デンドロンは、通常は、2つの他のデンドロンと架橋される。

【0087】

第1のデンドロンは、少なくとも2つの第1の架橋性基を有すると共に、第2のデンドロンは少なくとも2つの第2の架橋性基を有する。架橋デンドリマーを形成するために、第1の架橋性基および第2の架橋性基が反応される。第1のおよび第2の架橋性基は、相互に、または他の架橋性基と反応することができる。いくつかの例においては、2つのデンドロンのみから形成されたデンドリマーなどにおいて、第1の架橋性基の2つが、第2の架橋性基の2つと架橋される。いくつかの他の例において、少なくとも3つのデンドロンから形成されたデンドリマーなどにおいて、第1のデンドロン上の第1の架橋性基の1つは、第2のデンドロン上の第2の架橋性基の1つと架橋され、第1のデンドロン上の第1の架橋性基の1つは、第3のデンドロン上の架橋性基と反応され、および第2のデンドロン上の第2の架橋性基の1つは、第3のデンドロン上の架橋性基と反応される。この例は反応体系Aに示されている。

【0088】

さらに、1つのデンドロンの分子鎖は、同一のデンドロンの他の分子鎖と架橋することができる。いくつかのデンドロンは、2つ、3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、8つ、9つ、10、または10を超える架橋性基を有する。デンドロン中において、架橋性基は、分子鎖の長さに沿って、または分子鎖の最外の周縁（例えば、反応体系Aに示されるとおり）に、位置されていることができる。いくつかの実施形態において、デンドロンは、架橋性基を、各外側分子鎖の最外周縁（すなわち、反応体系Aに示されるとおり、デンドロンの各外側側鎖の末端）に有する。

【0089】

架橋性基は、反応されて可逆的または非可逆的架橋を形成することができる。架橋密度は、コア有機材料の除去の際の樹状構造の分解を防止するために十分に高い。すなわち、架橋は、コア抜きされたデンドリマーを形成するプロセスにおける中央コア有機材料の除去のあとでも、そのまま架橋デンドリマーを維持させる。他方で、架橋密度は、架橋を破損させること無く、その後のコア有機材料の除去を許容するよう十分に低い。さらに、架橋密度は、金属含有前駆体および他の試薬のコア抜きされたデンドリマーへの進入を許容するよう、十分に低い。

【0090】

架橋を形成する1つの方法において、第1の架橋性基が、第2の架橋性基と直接的に反応する。架橋を形成する他の方法において、二官能性架橋性化合物は、第1の架橋性基および第2の架橋性基の両方と反応される。

【0091】

以下の式において、 D_{en_1} は、第1の架橋性基の1つを除く第1のデンドロンを示し、一方で D_{en_2} は、第2の架橋性基の1つを除く第2のデンドロンを示す。各 D_{en_1} および D_{en_2} はまた、コア有機材料に連結している。架橋性反応の記載を容易にするために、コア有機材料は反応に含まれていない。各 D_{en_1} および D_{en_2} は、少なくとも1つの他の架橋性基を含む。架橋性反応の説明を容易にするために、1つの架橋性基だけが反応に含まれている。

【0092】

種々の化学的アプローチを、第1の架橋性基と、第2の架橋性基とを直接的に反応させることにより架橋を形成するために用いることができる。第1の例において、メタセシス触媒が、以下の反応において示されるとおり、2つのアルケン基を架橋するために添加されることができる。

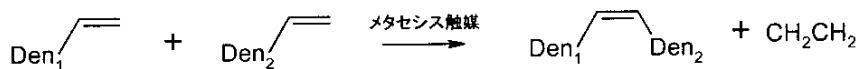
10

20

30

40

【化60】



【0093】

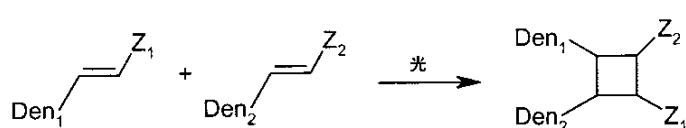
10

例示的なメタセシス触媒としては、限定されないが、ルテニウム、モリブデン、タンゲステン、またはレニウム錯体が挙げられる。アルケンは度々単官能性である。アルケニル基上の水素原子の置き換えは、架橋性反応速度を低下させる傾向にある。

【0094】

架橋性基を直接的に反応させる他の例は、光の存在下での、[2+2]環付加反応を含む。

【化61】

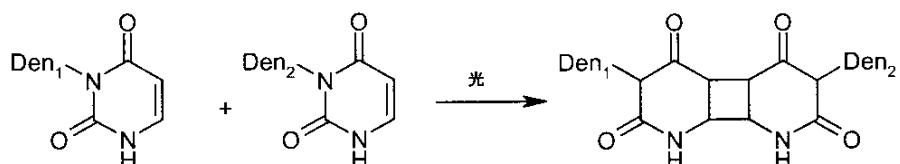


【0095】

反応体は、スチルベン（例えば、Z₁およびZ₂はフェニルである）、シンナメート（例えば、Z₁およびZ₂は、カルボキシまたはカルボキシレート基である）、またはウラシルであることができる。さらなる特定の例において、反応体は、トミナガ（Tomina g a）ら、「ケミストリーレター（Chemistry Letters）」、374～375ページ（2000年）においてさらに記載されているものなどのウラシルである。

30

【化62】

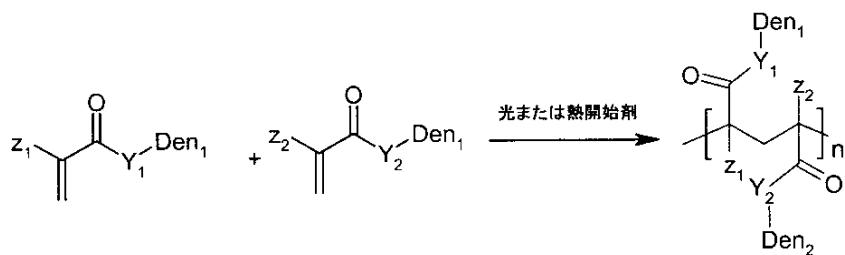


40

【0096】

さらに、架橋性基は、典型的な重合反応を用いて直接的に反応されることができる。例えば、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、およびメタクリルアミドは、熱または光開始剤の存在下に架橋されることができる。

【化63】

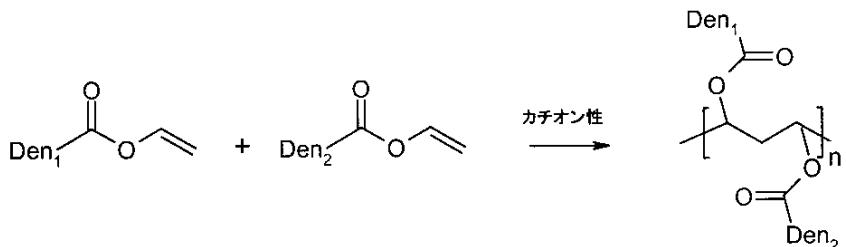
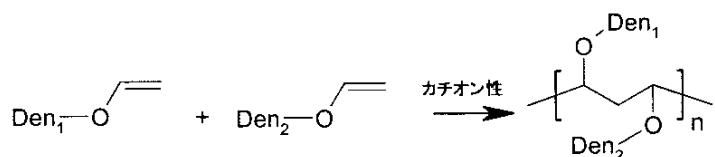


【0097】

この反応において、 z_1 および z_2 は、各々独立に水素またはメチルであり； Y_1 および Y_2 は各々独立に酸素または NR° （ここで R° は水素、アルキル、アリール、または複素環である）であり；および n は1～100の整数である。他の重合架橋性反応において、ビニルエーテルまたはビニルエステルは、以下に示すとおりカチオン性重合反応を受けることができ、ここで、 n は1～100の整数である。

【化64】

20

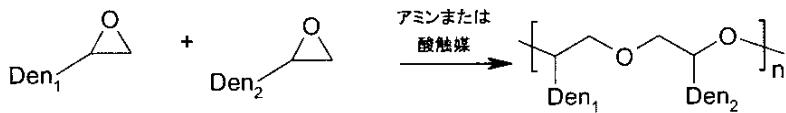


【0098】

さらに他の重合架橋性反応において、エポキシドは、開環重合反応を、酸またはアミン触媒の存在下に受けることができ、ここで、 n は1～100の整数である。

40

【化 6 5】

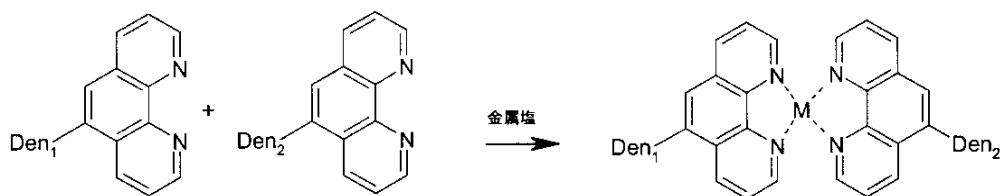


10

〔 0 0 9 9 〕

デンドロンを架橋する他の方法は、金属種との配位性架橋の形成を含む。第1および第2の架橋性基の両方は、単一の金属種に結合する。例えば、フェナントレニル基は、銅塩などの金属塩(M)の存在下に配位性架橋を形成することができる。

【化 6 6】



20

[0 1 0 0]

直接反応の他の例として、各架橋性基は、シクロブチルフェニル基であることができる。加熱により、2つのこのような基は、以下の反応に示されるとおり、トリシクロ構造を形成することができる。

30

【化 6 7】



40

【 0 1 0 1 】

上記の架橋性反応においては、第1のデンドロンが第2のデンドロンに架橋される。第1のデンドロンおよび第2のデンドロンは、度々、同一の樹状構造の一部である（すなわち、架橋されるデンドロンが、同一のコア有機材料に連結されている）。しかしながら、いくつかの例において、架橋されるデンドロンは、異なる樹状構造中にある（すなわち、架橋されるデンドロンは、同一のコア有機材料に連結されていない）。同一のコア有機材料に連結されているデンドロン間に架橋することが所望である場合、架橋性反応は、度々、比較的低量のデンドリマーを有する媒体中で行われて、異なる樹状構造との間の相互作用が最小限とされる。

[0 1 0 2]

架橋デンドリマーを形成する第2の方法において、種々の多官能性（例えば、二官能性

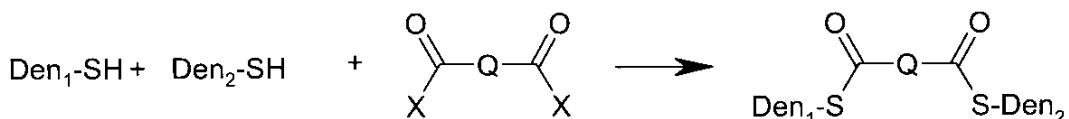
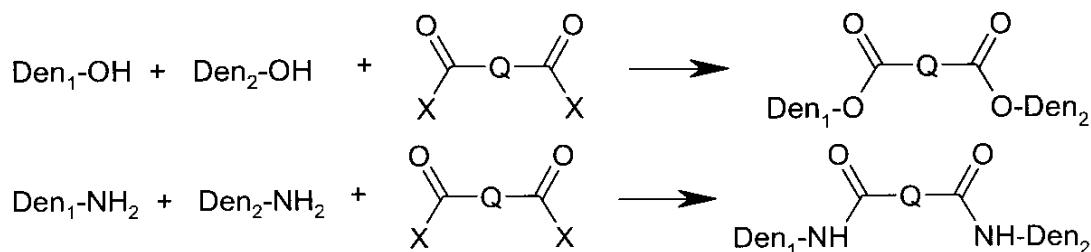
50

) 架橋剤が、2つのデンドロンを接合するために用いられることができる。架橋剤は、第1の架橋性基および第2の架橋性基の両方と反応することができる。いくつかの実施形態において、架橋剤は求核性であると共に、架橋性基は求電子性である。あるいは、架橋剤は求電子性であると共に、架橋性基は求核性である。好適な架橋剤としては、二官能性活性化カルボニル、二官能性アズラクトン、二官能性イソシアネート、二官能性シラン、二官能性シロキサン、二官能性ハロゲン化アルキル、二官能性ハロゲン化アリール、二官能性アルデヒド、二官能性ケトン、二官能性アリールハロゲン化第二銅、二官能性(メタ)アクリレート、二官能性(メタ)アクリルアミド、二官能性アルコール、二官能性アミン、ヒドロキシおよびアミノ基を有する二官能性化合物、ヒドロキシおよびメルカプト基を有する二官能性化合物、メルカプトおよびアミノ基を有する二官能性化合物、二官能性アルキレン、二官能性共役ジエン、二官能性-ケトン、二官能性-ケトエステル、二官能性-ケトアミド等が挙げられる。本願明細書において用いられるところ、用語「二官能性」は、列挙した化合物の特徴であるタイプの2つの官能基を指す。例えば、二官能性アミンは2つのアミノ基を有し、および二官能性イソシアネートは2つのイソシアナト基を有する。

【0103】

いくつかの例において、架橋剤は、二官能性カルボン酸、または二官能性、二官能性カルボン酸ハロゲン化物などの活性化カルボニル、二官能性無水物、または二官能性スクシニミドエステルである。このような架橋剤は、以下の反応によって例示されるとおり、デンドロン上の、ヒドロキシ架橋性基、アミノ架橋性基、またはメルカプト架橋性基と反応することができる。

【化68】



【0104】

これらの反応において、Xは、独立に、クロロ、ブロモ、ヒドロキシ、アシルオキシ、またはオキシスクシニルから選択され；およびQは、脂肪族、芳香族、複素環式、またはこれらの組み合わせである結合基である。これらの式に示される架橋性基は同一であるが、架橋性基は、異なることができる(すなわち、各架橋性基は、独立に、アミノ、ヒドロキシ、およびメルカプト基から選択されることができる)。あるいは、架橋剤は、ハロカルボニル、カルボキシ、アシルオキシカルボニル、またはスクシニルオキシカルボニル基から選択される架橋性基を有する、アミノ、メルカプト、およびヒドロキシ基から、独立に選択される2つの官能基を有することができる。

【0105】

他の例において、架橋剤は二官能性アズラクトンである。このような架橋剤は、以下の反応によって例示されるとおり、アミノ架橋性基またはヒドロキシ架橋性基と反応されることが可能である。

10

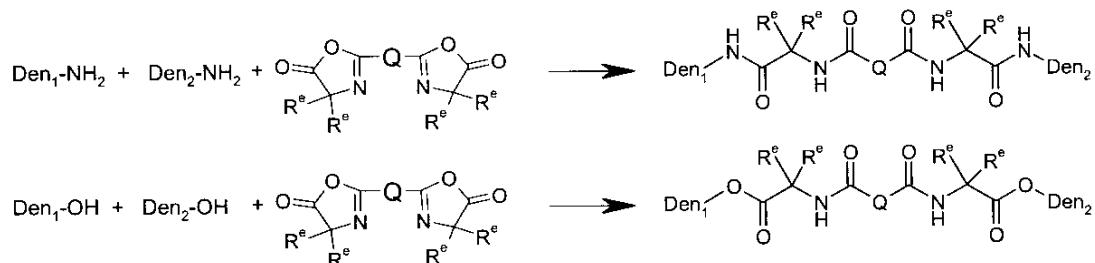
20

30

40

50

【化69】



10

【0106】

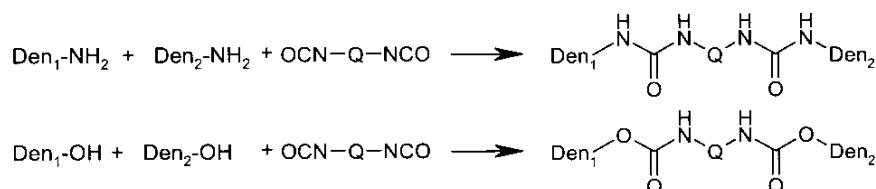
各 R^e 基は、独立に、水素、アルキル、またはアリールであり；および Q は、芳香族、脂肪族、複素環式、またはこれらの組み合わせである結合基である。これらの式中に示される架橋性基は同一であるが、1つの架橋性基はヒドロキシであることができ、および他の架橋性基はアミノであることができる。あるいは、デンドロンはアズラクトンであることができ、および架橋剤は、独立に、アミノおよびヒドロキシ基から選択される2つの官能基を有することができる。例の両方のタイプにおいて、架橋反応生成物はエステルまたはアミドである。

【0107】

20

さらに他の例において、架橋剤は二官能性イソシアネートであると共に、架橋性基はアミノ基またはヒドロキシ基である。

【化70】



30

【0108】

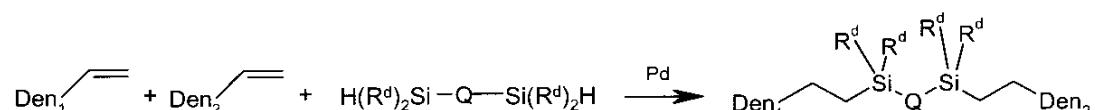
これらの反応において、 Q は、芳香族、脂肪族、複素環式、またはこれらの組み合わせである結合基である。これらの式に示される架橋性基は同一であるが、1つの架橋性基はヒドロキシであることができると共に、他の架橋性基はアミノであることができる。あるいは、架橋性基はイソシアナト基であることができると共に、架橋剤は、独立に、ヒドロキシおよびアミノ基から選択される2つの官能基を有することができる。例の両方のタイプにおいて、架橋反応生成物は尿素またはウレタンである。

【0109】

二官能性シリル含有架橋剤は、アルケニル基と、パラジウム触媒の存在下に反応することができる。

40

【化71】



【0110】

50

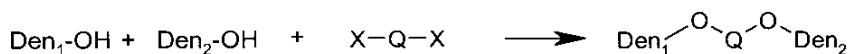
この反応において、各 R^d は、独立に、アルキル、アリール、またはアルコキシ基であり；および Q は、芳香族、脂肪族、複素環式、またはこれらの組み合わせである結合基である。あるいは、架橋剤は二官能性アルケン（すなわち、2つの炭素-炭素二重結合）であることができると共に、架橋性基は、式 - $Si(R^d)_2H$ のシリル基（式中、 R^d は上の定義と同一である）であることができる。これらの例の両方において、反応生成物はシランである。

【0111】

二ハロゲン化アルカン架橋剤は、以下の反応に例示されているとおり、ヒドロキシ、アミノ、またはメルカプト基と反応されることができ、式中、架橋性基はヒドロキシである。

10

【化72】



【0112】

この反応において、各 X は、独立にプロモ、クロロ、フルオロ、またはヨードであり；および Q は、芳香族、脂肪族、複素環式、またはこれらの組み合わせである結合基である。この反応中の両方のデンドロンは同一の架橋性基を有するが、各架橋性基は、独立に、ヒドロキシ、アミノ、またはメルカプト基から選択することができる。補完的な例において、架橋剤は、独立に、アミノ、メルカプト、およびヒドロキシ基から選択される2つの官能基を有すると共に、各架橋性基はハロアルキルである。

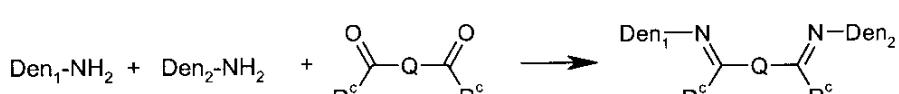
20

【0113】

二官能性アルデヒドまたは二官能性ケトン架橋剤は、以下の反応に示されるとおり、アミノ基と反応されて、イミンを形成することができ、ここで、各 R^c は、独立に、水素、アルキル、アリール、または複素環であり、および Q は芳香族、脂肪族、複素環式、またはこれらの組み合わせである結合基である。

【化73】

30



【0114】

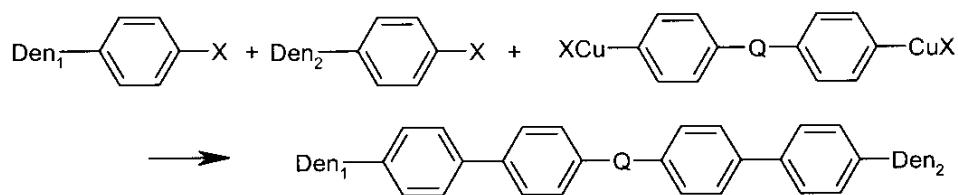
補完的な例において、架橋剤は二官能性アミンであると共に、架橋性基は、独立に、ホルミルまたはアシル基から選択される。

【0115】

アリールハロゲン化架橋性基は、ウルマン反応を用いて、二官能性アリールハロゲン化第二銅架橋剤を生成するために銅で処理される、二官能性アリールハロゲン化物と反応することができる。この反応において、 X はハロであると共に、 Q は、芳香族、脂肪族、複素環式、またはこれらの組み合わせである結合基である。

40

【化74】

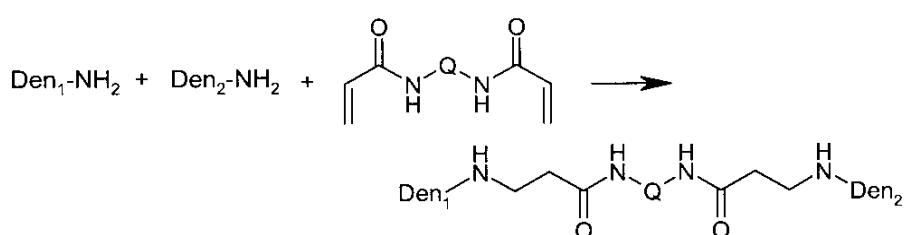


10

【0116】

架橋はまた、マイケル付加反応を用いて形成されることができる。第1の例においては、架橋性基は、アミノ、ヒドロキシ、またはメルカプト基であることができ、および架橋剤は二官能性（メタ）アクリレート（すなわち、二官能性アクリレートまたは二官能性メタクリレート）または二官能性（メタ）アクリルアミド（すなわち、二官能性アクリルアミドまたは二官能性メタクリルアミド）であることができる。このような反応は、アミノ架橋性基および二官能性アクリルアミド架橋剤についての以下の反応に示されている。

【化75】

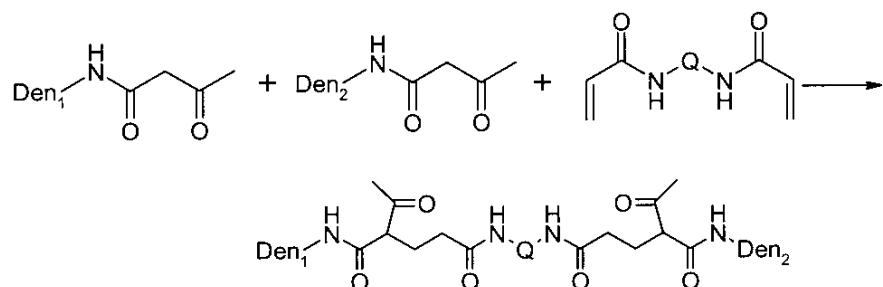


20

【0117】

第2の例において、架橋性基は -ジケトン、-ジケトエステル、または -ジケトアミドであることができると共に、架橋剤は二官能性（メタ）アクリレートまたは二官能性（メタ）アリールアミドであることができる。このような反応は、二官能性アクリルアミド架橋剤および -ジケトンについての以下の反応に示されている。

【化76】



30

【0118】

これらの反応において、Qは、芳香族基、脂肪族基、複素環基、またはこれらの組み合せから選択される結合基である。

【0119】

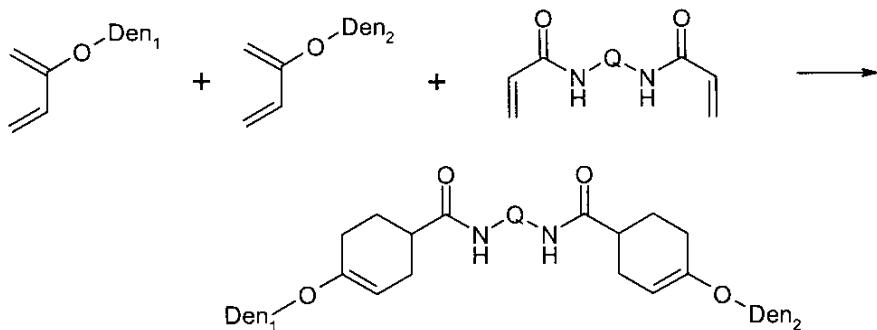
架橋は、ディールスアルダー反応を用いて形成することができる。すなわち、ジエンで

40

50

ある2つの架橋性基を、二官能性ジエノフィルである架橋剤と反応させることができる（すなわち、2つの炭素-炭素二重結合）。例が以下の反応に示されている。

【化77】



10

【0120】

この反応において、Qは、芳香族基、脂肪族基、複素環基、またはこれらの組み合わせから選択される結合基である。

【0121】

架橋デンドリマーの形成後、デンドロンをコア有機材料に連結する連結基は、化学的に開裂される。コア有機材料またはコア有機材料の誘導体が、架橋デンドリマーから除去される。コア有機材料またはコア有機材料の誘導体の除去の後に残る構造が、コア抜きされたデンドリマーである。コア抜きされたデンドリマーは、中央、内部領域において、少なくとも部分的に中空である、架橋高分子材料である。コア抜きされたデンドリマーは、配位結合またはイオン結合を、例えば、金属イオンなどの金属含有前駆体と形成することができる内部末端基を有する。

20

【0122】

コア有機材料は、典型的には、連結基の開裂後、架橋デンドリマーから遊離化することができる。いくつかの例において、しかしながら、コア有機材料は、架橋デンドリマーの内部からのコア有機材料のより容易な流出を許容するために、加水分解または還元反応などを介してさらに分解される。架橋デンドリマーからコア有機材料を除去して、コア抜きされたデンドリマーが形成された後、コア抜きされたデンドリマーの内部中のデンドロンの追加の領域が、加水分解または還元反応などを介して、除去および/またはさらに変性することができる。コア有機材料の除去は、デンドリマーのゼロ世代の除去に相当する。追加の世代であって、例えば、第1世代または第1世代ならびに第2世代より高世代の樹状構造などもまた、除去されることができる。

30

【0123】

コア抜きされたデンドリマーは、少なくとも部分的に、1つのデンドロンと、他のデンドロンとの架橋の存在、単一のデンドロンの分子鎖間の架橋の存在、またはこれらの組み合わせにより、コア有機材料の除去後もそのまま維持される。コア抜きされたデンドリマーの形成をもたらす架橋デンドリマーからの有機材料の除去は、典型的には、デンドロン間またはデンドロンの分子鎖間の架橋の除去は含まない。樹状構造の形成に用いられた元のデンドロンの少なくとも1つの世代がコア抜きされたデンドリマーに残留する。コア抜きされたデンドリマーは、度々、架橋された高分子球体である。架橋高分子球体の中央内部領域は、有機材料を含まない。

40

【0124】

コア有機材料またはその誘導体の除去後に残される樹状構造のもっとも低い世代は、コア抜きされたデンドリマーの内部末端基、またはコア抜きされたデンドリマーの内部中の末端基として称される反応性基を有する。コア抜きされたデンドリマーの内部中の末端基は、度々、カルボキシ、ヒドロキシ、アミノ、メルカプト、スルホノ、スルファミノ、ホ

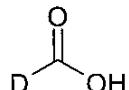
50

スホノ、ホスホンアミノ、ホスフェート、ボロノ、シラノール、ホルミル、またはアシリ基である。コア抜きされたデンドリマーの内部中に少なくとも2つの末端基がありおよびこれらの末端基は同一であることも異なっていることもできる。

【0125】

いくつかの実施形態において、連結基の開裂および、コア有機材料またはその誘導体の除去は、コア抜きされたデンドリマーの内部中の開裂されたデンドロンの末端基としてカルボキシ基の形成をもたらす。開裂されたデンドロンは、連結基の化学的開裂後も残るデンドロンの世代と称される。開裂されたデンドロンは、式

【化78】

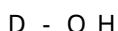


10

のものであり、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域中に残る内部末端基を除くデンドロンの領域を表す。コア抜きされたデンドリマーの内部中のカルボキシ末端基は、穏やかな加水分解性条件下で、カルボン酸エステル(1)、無水物、スクシンイミドエステル、チオエステル(1)、またはカルボン酸およびスルホン酸の混合無水物(1)などのD en - A - C o r e リンケージから形成することができる。カルボキシ末端基はまた、強酸または強塩基条件下でアミド(2)から形成することができる。さらに、コア抜きされたデンドリマーの内部中のカルボキシ末端基は、光分解的に不安定なエステルリンケージから、好適な化学線への露光により形成されることがある。

【0126】

他の実施形態において、連結基の開裂は、コア抜きされたデンドリマーの内部中の開裂されたデンドロンの末端基としてのヒドロキシ基の形成をもたらす。すなわち、開裂されたデンドロンは、式



のものであり、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除くデンドロンの領域を表す。ヒドロキシ末端基は、例えば、スルホネート(1)、ホスホネート(1)、ホスフェート、カーボネート、スルファミド(1)、ホスホルアミデート(1)、カルボン酸エステル(2)、またはシロキサン(2)を、穏やかな加水分解条件に露出することにより形成することができる。シロキサン(2)はまた、フッ化テトラブチルアンモニウムならびにフッ化物塩で、開裂されることがある。カルバメート(1)、ジチオカルバメート-O-エステル(2)、またはチオカルバメート-O-エステル(2)の、強塩基の存在下での加水分解は、ヒドロキシ末端基を生成することができる。さらに、パーオキシドは、熱またはラジカル供給源に露出されたときに、ヒドロキシ末端基を生成することができる。

【0127】

他の実施形態において、連結基の開裂は、コア抜きされたデンドリマーの内部中の開裂されたデンドロンの末端基としてのアミノ基の形成をもたらす。すなわち、開裂されたデンドロンは、式



のものであり、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除くデンドロンの領域を表す。アミノ末端基は、アミド(1)、チオアミド、カルバメート(2)、チオカルバメート-O-エステル(1)、ジチオカルバメート(1)、チオカルバメート-S-エステル(1)、スルホンアミド(1)、スルファミド(2)、またはシラザン(1)の、加水分解によって(例えば、比較的厳しい条件下で)または還元によって(例えば、NaBH₄、LiAlH₄等などの試薬を用いて)、デンドリマーの内部に形成されることがある。ホスホルアミダイト(1)およびホスホルアミデート(2)は

20

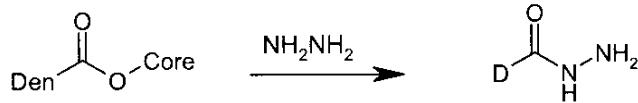
30

40

50

、穏やかな条件下で、アルコールまたは水によって開裂されることがある。さらに、アミノ末端基は、光分解的に不安定なカルバメートによって形成されることがある。アミノ末端基はまた、エステルをヒドラジンで開裂することにより形成されることがある。

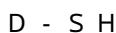
【化79】



10

【0128】

さらに他の実施形態において、連結基の開裂は、コア抜きされたデンドリマーの内部中の開裂されたデンドロンの末端基としてのメルカプト基の形成をもたらすことができる。すなわち、開裂されたデンドロンは、式



のものであることができ、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除くデンドロンの領域を表す。メルカプト末端基は、例えば、チオエステル(2)、ジチオエ斯特ル、チオホスホネート、チオホスホンアミド、およびジチオカーボネート(1)から、穏やかな加水分解条件から厳しい加水分解条件下で連結基を開裂することにより形成されることがある。チオカルバメート-S-エ斯特ル(2)およびジチオカルバメート(2)は、アミノ末端基の生成に用いられるものと類似の、厳しい加水分解条件または穏やかな還元条件を用いて開裂されることがある。ジスルフィドは、還元条件を用いて開裂されてメルカプト末端基を提供することができる。

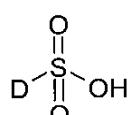
20

【0129】

さらに、連結基の開裂は、コア抜きされたデンドリマーの内部の開裂されたデンドロンの末端基としてのスルホノ基の形成をもたらすことができる。すなわち、開裂されたデンドロンは、式

【化80】

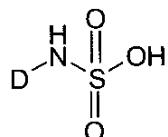
30



のものであり、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除くデンドロンの領域を表す。これらの末端基は、スルホネート(2)および混合無水物(2)から、穏やかな加水分解条件下で形成されることがある。穏やかな加水分解条件はまた、スルファミノ末端基

40

【化81】



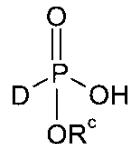
の、スルファミド(2)からの形成に用いられることがある。

50

【0130】

連結基の開裂は、開裂されたデンドリマーの内部中の開裂されたデンドロンの末端基としてのホスホノ基の形成をもたらすことができる。すなわち、開裂されたデンドロンは、式

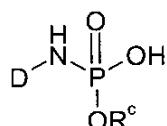
【化82】



10

のものであり、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除くデンドロンの領域を表すと共に、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環である。ホスホノ基は、ホスホン酸塩(2)から、穏やかな加水分解条件を用いて形成されることができる。穏やかな加水分解条件はまた、ホスホンアミノ末端基

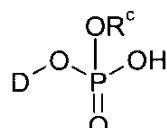
【化83】



20

の、ホスホルアミデート(2)からの形成に、またはリン酸末端基

【化84】



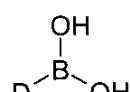
30

のホスホルアミダイト(2)からの形成に用いられることがある。

【0131】

コア抜きされたデンドリマーの内部中の末端基は、対応するホウ酸エステルの水中での加水分解によって生成されるボロノ

【化85】



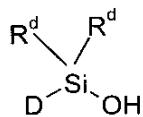
40

であることができる。Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除くデンドロンの領域を表す。

【0132】

さらに、シラノール

【化 8 6】

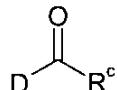


が形成されることができ、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除くデンドロンの領域を表すと共に、各R^dは、独立に、アルキル、アリール、またはアルコキシである。シラノールは、対応するシロキサン(1)の水中での加水分解により、またはフッ化テトラブチルアンモニウムでの開裂により生成されることができる。さらに、シラノールは、シラザン(2)から、強塩基で形成されることができる。

【0133】

コア抜きされたデンドリマーの内部中のデンドロンの末端基は、アシルまたはホルミル基

【化 8 7】

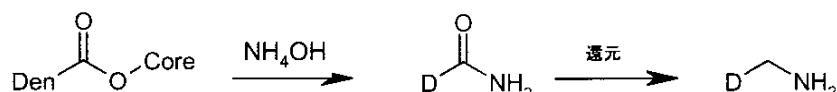


であることができ、式中、R^cは、水素、アルキル、アリール、または複素環であり、およびDは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除くデンドロンの領域を表す。アシルまたはホルミル末端基の生成に種々の化学を用いることができる。例えば、イミンは、穏やかな条件を用いて加水分解されることができる。さらに、アセタールは、希酸(例えば、希塩酸)で、アセトンなどの溶剤中に開裂されることができる。さらに、シス-またはトランス-二置換アルケンは、酸化性条件(例えば、オゾン分解またはヨウ化ナトリウム等などの種々の酸化剤)に供されることができる。

【0134】

後開裂改変反応を用いて、金属含有前駆体を誘引することができるコア抜きされたデンドリマー中のデンドロンのための末端基を提供することができる。例えば、活性化エステルは、アンモニアまたは水酸化アンモニウムで処理されて、アミドを生成することができる。続いて、形成されたアミドは、還元条件(例えば、NaBH₄)に供されて、アミンを形成することができる。

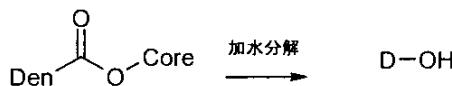
【化 8 8】



【0135】

後開裂改変反応の他の例において、エステルは、アルコールに加水分解されることがある。

【化 8 9】

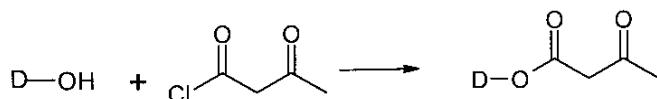


【0 1 3 6】

10

続いて形成されたアルコールが、酸塩化物（例えば、塩化アセト酢酸）と反応されて、例えば、アセトアセチル基などの他の官能基を提供することができる）。

【化 9 0】

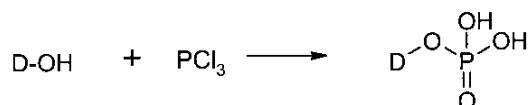


【0 1 3 7】

20

アルコールはまた、 PCl_3 または P_2O_5 と反応されて、リン酸を生成することができる。

【化 9 1】



30

【0 1 3 8】

コア抜きされたデンドリマー内の内部末端基は、配位結合またはイオン結合を、金属イオンを含有する塩などの金属含有前駆体と形成することができる。いくつかの実施形態において、内部末端基をイオン性形態に転換するためにpHが調整される。例えば、pHは、酸末端基の対応するイオン性塩基を形成するために高められることができると共に、pHは、塩基末端基の対応するイオン性酸を形成するために低められることができる。金属含有前駆体が、続いて、コア抜きされたデンドリマー内に半導体粒子を形成するために反応させられることができる。すなわち、コア抜きされたデンドリマーは、半導体粒子の調製のために鋳型として機能する。半導体粒子は、有機材料を含まない中央内部領域内のコア抜きされたデンドリマー中に形成される。

40

【0 1 3 9】

いくつかの実施形態において、コア有機材料またはその誘導体の除去の後に形成された内部末端基のみが、金属含有前駆体と結合を形成することができる。コア抜きされたデンドリマーは、金属含有前駆体に結合することができる他の基を含まない傾向にある。

【0 1 4 0】

金属含有前駆体は、コア抜きされたデンドリマーの内部末端基と配位結合またはイオン結合などの結合を形成することができる化学種または化合物を含有する。金属含有前駆体の混合物を用いることができる。コア抜きされたデンドリマー内の内部末端基と結合を形成した後、金属含有前駆体は、沈殿されて、半導体粒子を、コア抜きされたデンドリマー

50

の中央内部領域内に形成する。半導体粒子は、通常は、金属カルコゲニド（例えば、金属スルフィド、金属セレニド、金属テルル化物、またはこれらの組み合わせ）を含有する。

【0141】

金属含有前駆体は、度々、金属種を含有する塩の形態である。塩は、通常、水または極性溶剤に可溶性である。金属含有種の溶液は、コア抜きされたデンドリマーに露出することができる。金属含有種は、コア抜きされたデンドリマー内の内部末端基に配位することができる。局在化された金属含有種は、次いで、カルコゲニド供給源（例えば、スルフィド、セレニド、テルル化物の供給源、またはこれらの組み合わせ）と反応されて、半導体粒子を形成する。金属含有種は、金属カルコゲニドとして沈殿される。

【0142】

例えば、第1のイオン性金属含有種は、結合（例えば、配位結合またはイオン結合）を、コア抜きされたデンドリマー内の内部末端基の中央領域と形成することができる。好適な第1のイオン性金属含有種は、例えば、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩等を溶解することにより形成されることができる。例示的な塩としては、限定されないが、硝酸カドミウム、硝酸亜鉛、および硝酸鉛などの金属硝酸塩が挙げられる。一旦第1の金属含有種が局在化されてから、カルコゲニド供給源などの第2のイオン性種が添加されることができる。好適なカルコゲニド供給源としては、例えば可溶性スルフィド塩（例えば、硫化ナトリウム）、可溶性セレニド塩（例えば、ナトリウムセレニド）、可溶性テルル化物塩（例えば、ナトリウムテルル化物）、およびこれらの組み合わせが挙げられる。他の好適なカルコゲニド供給源としては、例えば、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素、およびこれらの組み合わせなどの酸が挙げられる。第2のイオン性種の第1の金属含有種への添加は、金属カルコゲニドのコア抜きされたデンドリマーの中央領域への沈殿をもたらす。このような方法が、例えば、例えば、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、テルル化カドミウム、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、テルル化亜鉛、硫化鉛、セレン化鉛、およびテルル化鉛などの半導体粒子の形成に用いられることができる。これらの材料の合金もまた、形成されることができる。

【0143】

金属含有種をコア抜きされたデンドリマーの中央領域中の内部末端基に結合する反応、および結合された金属含有種をカルコゲニド供給源の添加により沈殿させる反応は、典型的には水、極性溶剤、または二相系などの溶媒混合物中に実施される。反応は、度々、室温で（例えば、20～25）または約100以下の温度で生じる。

【0144】

いくつかの実施形態において、コア抜きされたデンドリマーは、半導体粒子の形成の後に除去されることができる。コア抜きされたデンドリマーは、例えば、半導体粒子を溶解しない有機溶剤中に可溶性であることができる。

【0145】

第2の態様において、半導体粒子をコア抜きされたデンドリマーの中央内部領域内に含む複合体粒子が提供される。コア抜きされたデンドリマーは、中央内部領域を囲む架橋デンドロンを有すると共に、中央内部領域は有機材料を含まない。半導体粒子は、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域を超えると共に、コア抜きされたデンドリマーの外側寸法以下であるサイズを有する。

【0146】

複合体粒子のコア抜きされたデンドリマーは、有機材料を、球体の中央領域に含まない架橋高分子球体である。コア抜きされたデンドリマーは、架橋デンドリマーの内部領域を、中央領域内のコア有機材料とデンドロンとの間の連結基の開裂後に、除去することにより形成される。コア抜きされたデンドリマーは、材料の少なくともいくつかの低世代が除去された第n番の世代材料（すなわち、nは、2～20の整数）を含有する。例えば、いくつかのコア抜きされたデンドリマーは、ゼロ世代が除去され、ゼロおよび第1世代が除去され、またはゼロ、第1、および第2世代が除去されていることができる。

【0147】

10

20

30

40

50

コア抜きされたデンドリマーは、デンドロン間に、および任意によりデンドロン内の個別の分子鎖間に複数の架橋を含有する。個別の外側分子鎖の架橋性は、頑強なコア抜きされたデンドリマーを生成する傾向がある。架橋密度は、金属含有前駆体および半導体粒子をコア抜きされたデンドリマーの内部中に形成するために用いられた他の反応体の流出のために十分に低い傾向にある。

【0148】

コア抜きされたデンドリマー中の半導体粒子の成長は、通常は、架橋の位置によって制限されている。架橋は、半導体粒子のさらなる成長を阻害する傾向にある。半導体粒子は、架橋がデンドロン分子鎖の外側末梢部にあるコア抜きされたデンドリマーに対応する寸法を有することができる。すなわち、コア抜きされたデンドリマーのサイズが、度々、半導体粒子の最大サイズを定義する。コア抜きされたデンドリマーが、デンドロン分子鎖の末梢以外の位置に架橋を有する場合（すなわち、架橋は、デンドロン内の側鎖の長さに沿っている）、架橋の位置は、コア抜きされたデンドリマー内に形成される半導体粒子の最大サイズを定義する傾向にある。いくつかの実施形態において、半導体粒子は、有機材料を含まないコア抜きされたデンドリマーの中央領域より大きいサイズを有する。

【0149】

いくつかの実施形態において、半導体粒子は、単一のコア抜きされたデンドリマーのサイズを超えるサイズに調製され得る。この実施形態において、半導体粒子は、2つ以上のコア抜きされたデンドリマーと関連されていてもよい。すなわち、半導体粒子は、2つ以上のコア抜きされたデンドリマーと複合体を形成することができる。

【0150】

算術平均粒径は、典型的には100ナノメートル未満である。いくつかの実施形態において、算術平均粒径は、80ナノメートル未満、60ナノメートル未満、50ナノメートル未満、40ナノメートル未満、30ナノメートル未満、20ナノメートル未満、または10ナノメートル未満である。算術平均サイズは、通常は0.1ナノメートル以上、0.2ナノメートル以上、0.5ナノメートル以上、1ナノメートル以上、または2ナノメートル以上である。例えば、算術平均粒径は、0.1～100ナノメートルの範囲、0.5～50ナノメートルの範囲、0.5～40ナノメートルの範囲、0.5～30ナノメートルの範囲、0.5～20ナノメートルの範囲、または0.5～10ナノメートルの範囲であることができる。

【0151】

いくつかの実施形態において、複合体粒子は、半導体粒子の外表面およびコア抜きされたデンドリマーの間に共有結合またはイオン結合を含まない。すなわち、コア抜きされたデンドリマーは、配位結合またはイオン結合を金属含有前駆体または半導体粒子と形成することができる、デンドロンの分子鎖の長さに沿った基またはデンドロンの分子鎖の外側末梢部にある基を有さない。金属含有前駆体、半導体粒子、または両方とこのような結合を形成することができる唯一の基は、内部末端基である。

【0152】

金属含有前駆体、半導体粒子、またはこれらの組み合わせと結合することができる追加の基の欠如は、不活性化されておらず、コアデンドリマーに結合されていない外表面を有する半導体粒子の形成をもたらす。これは、配位された半導体表面が配位されていない半導体表面より反応性に劣る傾向にある用途について有利であることができる。

【0153】

第3の態様において、有機マトリックスおよび複合体粒子を有機マトリックス中に含む組成物が提供される。複合体粒子は、半導体粒子を、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域内に含む。コア抜きされたデンドリマーは、中央内部領域を囲む架橋デンドロンを有すると共に、中央内部領域は有機材料を含まない。半導体粒子は、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域を超えると共に、コア抜きされたデンドリマーの外側寸法以下であるサイズを有する。

【0154】

10

20

30

40

50

有機マトリックスは、通常、重合性モノマー、高分子材料、またはこれらの組み合わせを含有する。複合体粒子は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド等などの既に形成された高分子材料と混合されることができる。あるいは、高分子材料は、複合体粒子の存在下に、重合性モノマーから形成されることができる。

【0155】

複合体材料の有機マトリックスの形成に用いられることがある重合性モノマーの代表例としては、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、オレフィン、スチレン、エポキシド等含有する。また、アクリル化またはメタクリル化ポリエステル、ポリウレタン、またはポリアクリレートなどの反応性オリゴマーもまた用いられ得る。得られる複合体材料は、整形またはコートおよび次いで、例えば、ラジカルメカニズムを介して重合され得る。光重合は、ニューヨーク州タリータウンのチバスペシャリティケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)から、商品名「イルガキュア(IGACURE)」および「ダロキュア(DAROCUR)」で、またはニューヨーク州マウントオリーブ(Mt. Olive, NY)のBASFから、商品名「ルセリン(LUCERIN)」で市販されているものなどの光開始剤の使用によって開始され得る。他の好適な重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。

【0156】

複合体粒子の架橋高分子シェルは、粒子を、有機マトリックス中に置かれたときに凝集することから保護するよう機能することができる。さらに、架橋高分子シェルは、複合体粒子の溶解度特性、ならびに種々のバインダー系および溶剤との親和性を決定付ける傾向にある。例えば、ポリ(ベンジルエーテル)を架橋させることにより形成されるものなどの非極性である高分子架橋シェルは、例えば、ポリスチレンまたはポリ(メチルメタクリレート)などの有機マトリックスと相溶性である傾向にある。他の例において、ポリ(アミドアミン)の架橋によって形成されるものなどの脂肪族である高分子架橋シェルは、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド等などのより極性の有機マトリックスと相溶性である傾向にある。

【0157】

複合体粒子または複合体粒子を含む組成物が、多様な用途について用いられることができる。例えば、複合体粒子は、有機マトリックスの屈折率を変化させるために、有機マトリックスのX線不透過率を高めるために、またはこの両方のために有機マトリックスに添加されることができる。いくつかの例において、有機マトリックスは、屈折率またはX線不透過率が増加されても、光学的に透明のままであることができる。

【実施例】

【0158】

これらの実施例は、あくまで例示目的のためであり、および添付の特許請求の範囲を限定することを意味しない。実施例および明細書の他の箇所におけるすべての部、パーセント、比等は、他に記載がない限りにおいて、重量当たりである。用いた溶剤および他の試薬は、特に記載のない限り、ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマアルドリッヂケミカルカンパニー(Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)から入手した。

【0159】

TEM分析

各タイプの材料についての粒径(およびサイズ分布)の査定を、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。各サンプルタイプについて初期測量イメージを一旦得、より詳細なイメージを、粒子カウントおよびサイジング用に、準備した。

【0160】

TEMを用いて分析したサンプルを、典型的には、液体中に分散させた。TEM分析を実施するために、サンプルを、よく振盪し、および2マイクロリットルの分散体を、TE

10

20

30

40

50

Mグリッド上にマイクロピペットを用いて置いた。TEMグリッドは、カルフォルニア州レッディングのテッドペラ社 (Ted Pella, Inc., Redding, CA) から入手した極薄炭素 / フォームバー (formvar) 顕微鏡グリッドであった。極薄炭素 / フォームバーグリッドを、グリッドをアセトン (5秒)、クロロホルム (20秒)、およびアセトン (5秒) に連続的に浸漬して、保護フィルムのフォームバー領域を溶解除去することにより予処理した。

【0161】

カルフォルニア州プレザントンのヒタチハイテクノロジーズアメリカ社 (Hitachi High Technologies America, Inc., Pleasanton, CA) 製の、300kVで動作するモデルH9000透過型電子顕微鏡、またはマサチューセッツ州ピーボディ (Peabody, MA) のJEOL-USA社 (JEOL-USA, Inc.) 製の、200kVで動作するモデル200CX透過型電子顕微鏡のいずれかを用いて電子顕微鏡写真を得た。デジタルイメージを、ガタン (GATAN) モデル794 CCDカメラを用いて記録した。明視野 / 暗視野イメージを粒子サイジングについて記録し、および高解像度電子顕微鏡イメージ (HREM) を、粒子結晶性および粒子形状の検証について用いた。HREMイメージ化モードは、粒子における格子間隔の自動解像力を許容する。

【0162】

いくらかのまたはすべての拡散 (回折) 電子ビームを対物アパーチャで閉塞したときには、TEM明視野イメージを透過ビームから得た。電子ビームに、拡散 (小粒子、細粒境界または転移などの) または回折 (回折条件において配向された細粒) を生じさせるいずれかの特徴は、一般に、TEM明視野イメージ中において、暗く現れた。

【0163】

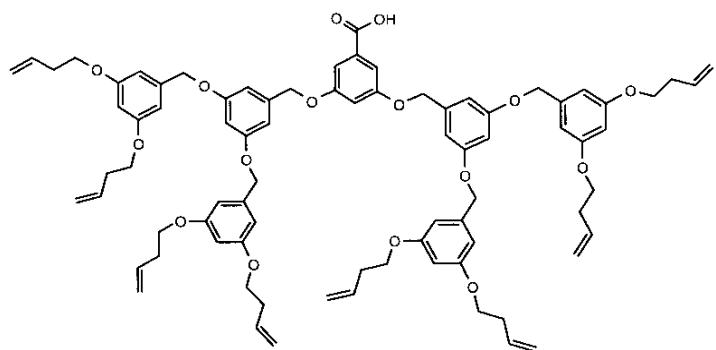
TEM暗視野イメージを、視認されている粒子の回折パターンからの特定の回折ビームから形成した。この技術を用いて、特定の回折条件からの (例えば、強い回折で配向された特定の粒子からの) 情報のみが明るく現れた。さらに、特定の回折スポットへの拡散であるいずれかの特徴は、明るく現れた (例えば欠陥、細粒境界、移転、積層欠陥、または双晶)。

【0164】

調製例 1 30

8つの内部カルボン酸官能基を含有するコア抜きされたデンドリマーを調製し、およびS. C. ジマーマン (S. C. Zimmerman) ら、「ネイチャー (Nature)」、418巻、399~403ページ (2002年) およびウェンドラント (Wendlandt) ら、「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)」、121巻、1389~1390ページ (1999年) によって詳述されているとおり特徴づけた。コア有機材料は、5, 10, 15, 20-テトラキス (3, 5-ジヒドロキシルフェニル) -21H, 23H-ポルフィンであった。コア有機材料に連結されたデンドロンは、以下の構造を有していた。

【化92】



10

【0165】

連結基はカルボン酸エステルであった。デンドロン上のアルケニル架橋性基を、グラブズルテニウムアルキリデン触媒を用いて架橋した。連結基を、水酸化カリウムを用いて、テトラヒドロフラン - エタノール - 水混合物中に開裂させた。

【0166】

実施例1A～1Cおよび比較例1：

20

一連の実施例(1A～1C)および比較例(C1)を、表1にまとめたとおり調製した。比較例C1はコア抜きされたデンドリマーを含有していなかった。各サンプルについて、カドミウムイオン溶液(Cd(NO₃)₂・4H₂O、メタノール中に0.27モル/リットルの濃度で溶解した)、調製例1からのコア抜きされたデンドリマー、およびPMP(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン)を2mLガラスバイアルに添加し、および磁気的に1時間攪拌した。スルフィドイオン溶液(Na₂S・9H₂O、水中に0.46モル/リットルの濃度で溶解した)を添加し、および得られた混合物を攪拌して(5分間)、黄色の沈殿物(CdS)の形成を数秒以内に生じさせた。次いで、クロロホルム(1.5mL)を各サンプルに添加し、および液体を、遠心分離(約1500rpmで1分)のためにチューブに移した。上澄みを回収すると共に、チューブをコートしていた、およびクロロホルムに溶解していなかった残存沈殿物はいずれも廃棄した。すなわち、半導体粒子で充填されたコア抜きされたデンドリマーを、複合体粒子をクロロホルム中に抽出することによって、残渣沈殿物のいずれかから抽出した。

30

【0167】

得られた溶液を、半導体粒子の存在についてテストした。上澄みを、携帯型UVランプ(UV-P、カルフォルニア州アップランド(Upland, CA))を用いて照射(365nm)した。かすかな青/緑の蛍光が、半導体ナノ粒子が上澄み中に存在することを示した。実施例1Cは、照射されたとき黄色-オレンジ色の蛍光を示し、一方で、実施例1Aおよび1Bはきわめてかすかなオレンジ色および黄色の蛍光を有していた。

【0168】

40

TEM分析を、この合成を経て生成された粒子を査定するために実施した。実施例1Cは、約3～4ナノメートルの粒子を示した。実施例1Aはまた、少数の粒子をTEM分析によって示した。

【0169】

【表1】

表1

サンプル	カドミウムイオン溶液 (マイクロリットル)	スルフィドイオン溶液 (マイクロリットル)	PMP (マイクロリットル)	クロロホルム中のコア抜きされた デンドリマー0.002モル/リットル (マイクロリットル)
実施例 1A	6	9	なし	100
実施例 1B	6	9	10	100
実施例 1C	20	30	10	100
比較例 C1	20	30	10	なし

10

【0170】

実施例2：

実施例1Cに類似の反応混合物を、20マイクロリットルの亜鉛イオン溶液((Zn(NO₃)₂·6H₂O、メタノール中に0.27モル/リットルの濃度で溶解した)を、カドミウムイオン溶液の代わりに用いて調製した。実施例1と同一の作業後、複合体粒子のクロロホルム溶液を、半導体粒子の存在について定性的、初期チェックに供した。上澄みを、携帯型UVランプ(UVP、カルフォルニア州アップランド(Upland, CA))を用いて照射(365nm)した。かすかな青/緑の蛍光が、半導体ナノ粒子が上澄み中に存在することを示した。TEM分析は、粒子は約5ナノメートルのサイズを有していたことを実証した。TEMは図1に示されている。

20

【0171】

実施例3：

実施例1Cの0.31重量パーセントの硫化カドミウム粒子および0.69重量パーセントのポリスチレンをクロロホルム中に含有する溶液を調製した。ポリスチレンは、280,000g/molの重量平均分子量(M_w)を有していた。この溶液の100マイクロリットルサンプルを、1片の剥離ライナに塗布し、およびフィルムを空気乾燥させた。固い、多少脆いフィルムを、次いでTEM分析に供した。TEM分析は、約100ナノメートル以下のサイズの暗くなったドメインの、連続マトリックス中での組み合わせを明らかにした。より高倍率では、非連続相中のナノ粒子のクラスターを明らかにし、粒子は、個別に維持されていると共に、溶液サンプル中と同一のサイズのものであった。TEMは図2に示されている。

30

【図面の簡単な説明】

【0172】

【図1】硫化亜鉛粒子をコア抜きされたデンドリマー内に含有する複合体粒子の透過電子顕微鏡写真である。

40

【図2】ポリスチレンマトリックス中に複合体粒子を含む組成物の透過電子顕微鏡写真である。複合体粒子は、硫化カドミウム粒子をコア抜きされたデンドリマー内に含有する。

【図1】

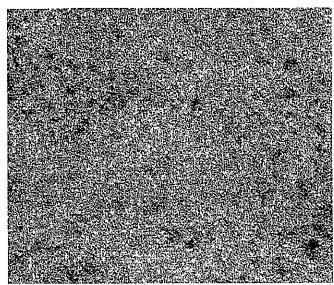


Fig. 1

20.00 μm

【図2】

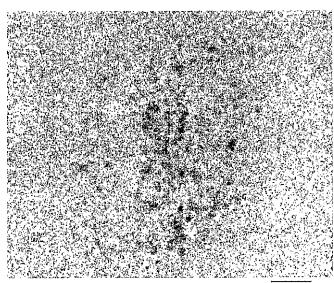


Fig. 2

20.00 μm

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 8 G 81/00 (2006.01)	C 0 8 G 81/00
B 8 2 B 1/00 (2006.01)	B 8 2 B 1/00
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00

(72)発明者 ラコウ , ニール エー .
アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック
ス 33427 , スリーエム センター

(72)発明者 ウェンドランド , マイケル エス .
アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック
ス 33427 , スリーエム センター

(72)発明者 バケット , メアリー アイ .
アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック
ス 33427 , スリーエム センター

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開平11-263837 (JP, A)
国際公開第2003/078699 (WO, A1)
特表2002-536285 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08G 85/00
81/00-81/02
B82B 1/00
3/00
C08K 3/00-3/40
C08L 101/00-101/14
H01L 29/00-29/96