

# 有機・高分子ナノ結晶

Organic and Polymer Nanocrystals

独立行政法人 物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所 主席研究員 及川 英俊

HIDETOSHI OIKAWA

National Institute for Materials Science, Nanomaterials Laboratory, Senior Researcher

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 助教授 笠井 均

HITOSHI KASAI

Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Associate Professor

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 所長・教授 中西 八郎

HACHIRO NAKANISHI

Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Director, Professor

## 1. はじめに

昨今の報道等から「ナノテク」という言葉はすっかり定着し、その市民権を得たように思える。2000年、米国の「ナショナル・ナノテクノロジー・イニシアティブ」を受けて、我が国でも「科学技術基本計画」が平成13年3月に閣議決定された。この中でライフサイエンス、情報・通信、環境とともにナノテクノロジー・材料が重要な施策の一つとして認知され、その潮流は益々加速されている。

この分野で想定されるアウトプットは既に1960年代初頭から提唱されており、これまでの科学・技術の着実な進展が基盤となるものの、その一方で、明らかに従来の延長線上には無い全く新しい発想も求められている。例えば、大容量記憶、超高速演算処理を目指してきた半導体分野における微細加工技術の進歩は「トップダウン型」ナノテクの典型であるが、ここでの限界や問題点を克服するために量子ドットや分子素子の検討が始まっている。分子素子の構築では、分子が持つ「自己組織化」の性質を巧みに利用した「ボトムアップ型」プロセスを用いる。分子素子材料として、カーボンナノチューブやフラーレン、 $\pi$ -共役系有機・高分子、DNAなどが注目されているが、材料そのものの創製も重要な鍵となる。

フェルミ波長以下のナノサイズ領域では、物質・材料の電子準位は離散化し、様々な性質が異なってくる(量子サイズ効果)。つまり、ナノサイズにある有限個の原子・分子集団(ナノ粒子、ナノ結晶、クラスター)は単一原子・分子とバルク固体の単なる中間状態ではなく、その物性はサイズに対して決して直線的には変化しない。これまでの分子科学と固体物理学では扱いきれない非常に興味深

いナノ科学という未踏分野である。ナノ粒子の電気伝導性や比熱、帯磁率の特異な挙動(久保効果)や非線形光学感受率の増大は好例である。

無機・半導体ナノ粒子の大型研究プロジェクトは既に1980年代に始まっており、現在、バイオ標識を想定した蛍光性半導体ナノ粒子や局在表面プラズモンによる電場増強効果を期待した金・銀ナノ粒子、フォトニッククリスタルなどに関する研究が広範に展開されている。一方、高分子コロイド・マイクロスフェアは既に大きな材料体系を築いており、その設計・合成、表面修飾・改質、複合・カプセル化手法は精緻に発達し、塗料、接着剤、カラム用充填剤、トナー、医療診断用担体、液晶表示パネル用スペーサーをはじめ土木・建築、食品工業分野でも幅広く用いられている。しかしながら、無機・半導体材料と比べて、有機・高分子材料分野では明確に定義された「ナノ結晶」の研究は遅れていた。例えば、有機EL材料や色素増感太陽電池などに用いられる種々の機能性有機色素の場合も、実際の取り扱いではナノまたはマイクロサイズの結晶凝集体あるいはその薄膜であった。

本稿では有機・高分子ナノ結晶の作製法、光学特性から、材料化・複合化に至る一連の研究成果について紹介する。

## 2. 有機・高分子ナノ結晶の作製法:再沈法

無機・半導体ナノ粒子の場合、真空蒸着法(例えば、MOCVD法)による基板上への半導体量子ドットの形成やガラスマトリクス中での熔融析出法が一般的であるが、いずれも高温・加熱操作を伴い、熱に不安定な有機物に

は適用できない。また、TOPO法による半導体ナノ粒子や還元法による金・銀ナノ粒子の作製は分散媒体中での不均一反応であり、対象物質の生成とその核発生・結晶成長過程が同時に進行するため、通常の有機合成反応との組み合わせは極めて難しい。

これに対して、「再沈法」は電子・光特性に興味を持たれる $\pi$ -共役系有機・高分子物質群(ポリジアセチレン、ペリレンやフラレンなどの低分子芳香族化合物、有機イオン性色素など)のナノ結晶化に適用可能な汎用性の高い優れた手法である。ポリジアセチレン(PDA)を例にその作製過程を図1に示すが、簡便且つ穏和な条件で進行する。貧溶媒(通常は蒸留水10 mL)に無限希釈可能な有機溶媒(アセトン、アルコール、THFなど)で予め調製した対象化合物(ここではジアセチレン(DA)モノマー)の溶液(濃度:mM程度)の一定量(100  $\mu$ Lから200  $\mu$ L)を激しく攪拌している貧溶媒中に注入する。再沈殿・析出により生成したDAナノ結晶分散液にUV照射を行い、固相重合させ、PDAナノ結晶(分散液)とする。このように試料形態が分散系であることは、その後の光学特性評価や複合・材料化に極めて有利である。図2にPDAナノ結晶の典型的な走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。また、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)の観察結果は、個々のナノ結晶が単結晶であることを示唆した。

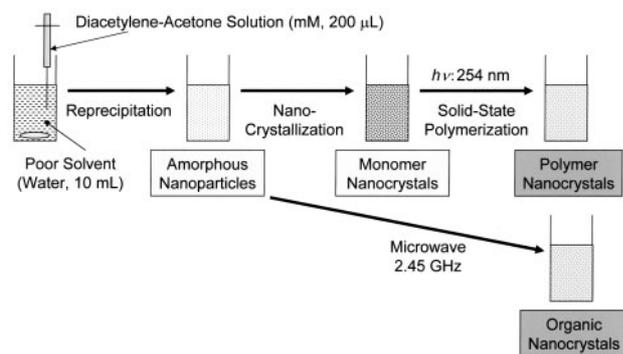


図1 ポリジアセチレン(PDA)ナノ結晶の作製を例に取った「再沈法」およびTPBナノ結晶作製過程である「再沈-マイクロ波照射法」の模式図

再沈直後に生成する微小液滴から有機溶媒が相互拡散すると、DAの場合は一度無定形DAナノ粒子となり、その後DAナノ結晶化が進行すると考えられる。他方、ペリレンの場合はクラスター状態を経て、核発生・結晶成長が起き、ペリレンナノ結晶が生成すると考えられる。このようなナノ結晶化過程の解析から、結晶サイズ(十数nmから

数百nm)や形状は注入溶液の濃度、貧溶媒温度などで制御可能となった(図2)。さらに、界面活性剤SDSを添加し、貧溶媒温度を高めるとファイバー状(直径:約50 nm、長さ:1  $\mu$ m以上)のPDAナノ結晶も得られた(図2)。

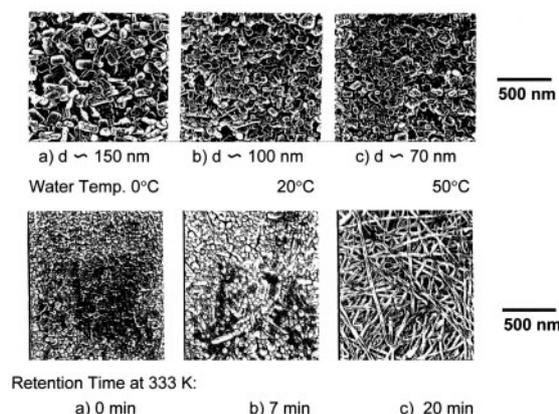


図2 PDAナノ結晶(上段:平均サイズ d の貧溶媒の水温依存性)およびファイバー状PDAナノ結晶(下段:SDS添加, 333 Kでの保持時間依存性)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真

再沈後のマイクロ波照射による均一且つ速やかな加熱「再沈-マイクロ波照射法」(図1)はナノ結晶化の促進とサイズの単分散性の向上に有効で、例えば有機EL用材料の一つであるTPBの単分散ナノ結晶が極めて短時間で作製された。さらに、有機溶媒に難溶性の化合物を超臨界流体に溶解させ、冷却用溶媒との混合でナノ結晶化させる「超臨界再沈法」により、電子写真特性に優れたサイズ・晶系に制御されたチタニルフタロシアニンのナノ結晶化にも成功した。

### 3. 線形光学特性のサイズ依存性

図3はPDAナノ結晶分散液の吸収スペクトルを示す。最長波長側の励起子吸収(EA)位置( $\lambda_{\max,EA}$ )はサイズの減少とともに短波長側にシフトした。また、降温とともに、 $\lambda_{\max,EA}$ は長波長シフトしたが、その温度係数( $\partial\lambda_{\max,EA}/\partial T$ )のサイズ依存性はほとんど認められなかった。一方、EAの半値幅( $\nu_{1/2}$ )の温度係数、 $\partial\nu_{1/2}/\partial T$ 、は豊沢の理論的予測にほぼ一致した。これらの事実は、PDAナノ結晶における結晶格子の熱的ソフト化と $\pi$ -共役系主鎖の歪みとの関連性を示唆する。

図4は走査型近接場分光顕微鏡(SNOM)で測定したペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルである。自己束縛励起子準位からの発光位置( $\lambda_{STE}$ )はサイズの減少とともに短

波長側にシフトした。これに対して、自由励起子準位からの発光位置 ( $\lambda_{FE}$ ) はほとんど影響を受けない。この場合も、ペリレンナノ結晶の格子の熱的ソフト化による格子歪みの増大、自己束縛励起子準位の不安定化によってサイズ依存性が説明される。

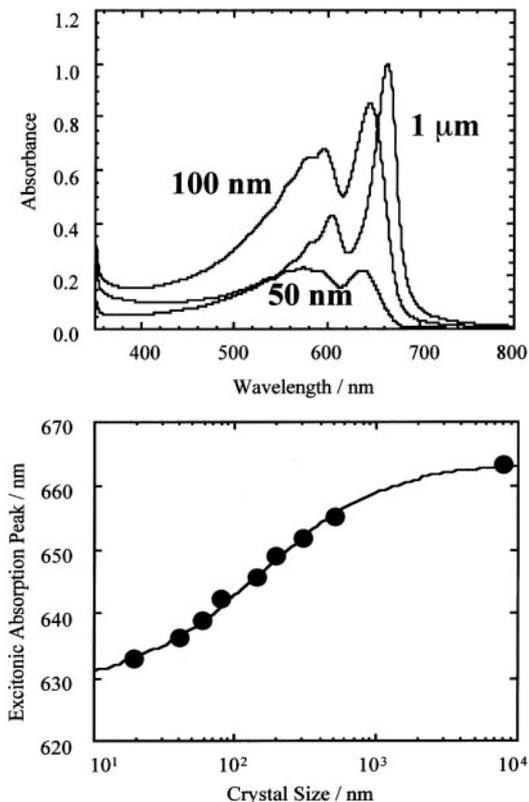


図3 PDAナノ結晶水分散液の可視吸収スペクトル(上図)および励起子吸収(EA)位置のサイズ依存性(下図)

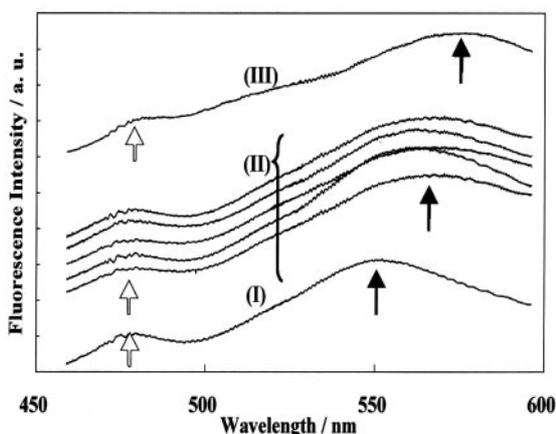


図4 走査型近接場分光顕微鏡(SNOM)によるペリレンナノ結晶の蛍光発光スペクトル  
結晶サイズ:(I)390 nm, (II)550 nm, (III)630 nm. ↑:自己束縛励起子準位からの発光 ↓:自由励起子準位からの発光

#### 4. 非線形光学材料への展開

PDAは有機三次非線形光学材料として期待されている。ここでは、PDAナノ結晶の光機能性材料化について述べる。

再沈法で作製されたPDAナノ結晶は負の表面電位 ( $\zeta$ -電位) を示し、水中で安定に分散している。そこで、ポリカチオンPDAC [poly (diallyldimethylammonium chloride)] をバインダーとして用いた静電吸着法 (Layer-by-Layer法) により、散乱損失が極めて低く、光学的に高品質なPDAナノ結晶ホモ累積多層膜が作製された。(後述の金属ナノ粒子との静電交互吸着膜をヘテロ累積多層膜とする。) 図5 (a) はPDACを予め吸着させたガラス基板をPDAナノ結晶分散液に1時間浸漬させた際のSEM写真である。多数の孤立したPDAナノ結晶が見られる。この一連の静電吸着操作を12回繰り返した後のSEM写真が図5 (b) で、稠密且つ均一に吸着された薄膜であることが判る。膜厚は吸着回数で容易に制御できる。また、 $\lambda_{\max,EA}$  に吸着回数の影響はなく、吸光度の単純増加のみが見られた。Z-scan法で評価された12層ホモ累積多層膜の三次非線形光学感受率  $Re\chi^{(3)}(\omega)$  値は、膜中でのナノ結晶の高密度化のために、従来のPDAナノ結晶分散ゼラチン薄膜試料より約2桁増大し、 $10^{-7}$  esu程度の値が得られた。

一方、誘電体ミラー間にPDAナノ結晶を挟んだファブリペロー型光共振器を用いた光励起実験では、約300 fs後にフリッジパターンが4.2 nm短波長シフトし、3 ps以内に回復した。これは超高速光スイッチング素子としての可能性を十分に示唆する結果である。

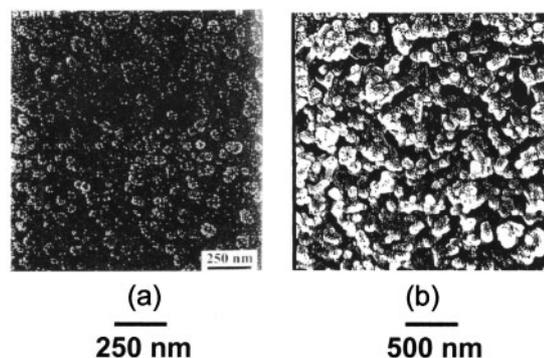


図5 静電吸着法により作製したPDAナノ結晶ホモ累積多層膜。  
(a) 浸漬時間: 1時間, 浸漬回数: 1回。  
(b) 浸漬時間: 1時間, 浸漬回数: 12回

## 5. 金属ナノ粒子との複合化とその光機能

### 5-1 ヘテロ累積多層膜

ホモ累積多層膜の作製過程に、予め還元法で調製した金・銀ナノ粒子(表面電位は負)分散液への浸漬操作を組み込むことによって、PDAナノ結晶と金属ナノ粒子が交互積層したヘテロ累積多層膜が作製された。図6はその膜構造の模式図である。実際には静電吸着効果を高め、安定な累積多層構造とするために、3種類のポリアニオンPEI [poly (ethyleneimine)], PAH [poly (allyamine hydrochloride)], PDACとポリカチオンPSS [poly (sodium 4-styrenesulfonate)]を用いた。

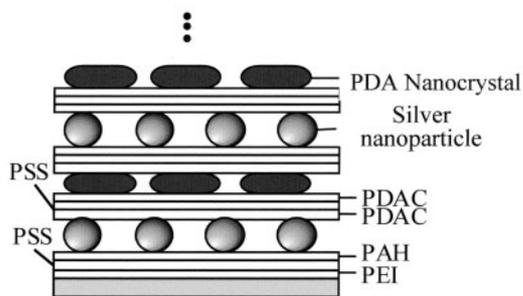


図6 ヘテロ累積多層膜の模式図

図7(a)はヘテロ累積多層膜6層目直上の銀ナノ粒子のSEM写真である。ここでは、一対の銀ナノ粒子層とPDAナノ結晶層を1層と数える。図7(b)は7層目のPDAナノ結晶層を示す。高い加速電圧のため、図7(a)では6層目のPDAナノ結晶の一部が見えるが、これはむしろ十分な薄膜であることを意味し、各層ともホモ累積多層膜同様にほぼ均一かつ稠密な吸着構造であることが確認された。ヘテロ累積多層膜の吸収スペクトルは興味深い変化を示した。銀ナノ粒子由来の局在表面プラズモン吸収(LSP)位置( $\lambda_{\max, \text{LSP}}$ )は累積数とともに双極子-双極子相互作用による長波長シフトが見られた[Maxwell-Garnet理論]。一方、PDAナノ結晶の吸光度は累積数に比例して増加したが、 $\lambda_{\max, \text{EA}} = 650 \text{ nm}$ にほとんど変化はなかった。しかし、この吸収ピーク位置は同じ結晶サイズ( $d = 120 \text{ nm}$ )のPDAナノ結晶単独の場合より、約5 nm長波長シフトした。これらの結果は銀ナノ粒子とPDAナノ結晶間に何らかの電子相関相互作用があることを示唆する。そこで、銀ナノ粒子とPDAナノ結晶を制限ナノ空間内で直接コンタクトさせたハイブリッドナノ結晶について次で述べる。

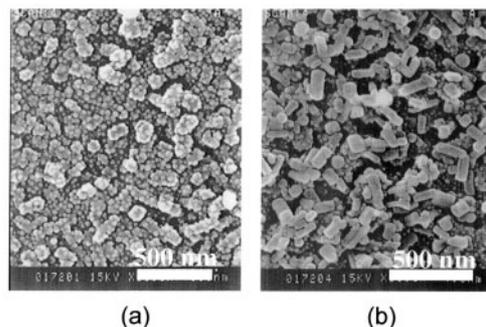


図7 銀ナノ粒子およびPDAナノ結晶から構成されるヘテロ累積多層膜  
(a) 6層目直上の銀ナノ粒子  
(b) 7層目のPDAナノ結晶(ここで、銀ナノ粒子層とPDAナノ結晶層の一对を1層と数える)

### 5-2 コア-シェル型ハイブリッドナノ結晶

再沈法での貧溶媒である水の代わりに銀ナノ粒子水分散液を用いる。ここに、DA溶液を注入する。銀ナノ粒子は一次核として振る舞い、その表面にDAナノ結晶層が形成され、紫外線照射による固相重合によってDAはPDAに転換される。つまり、銀ナノ粒子をコア、PDAナノ結晶をシェルとする複合ナノ結晶が得られる。この手法を「共沈法」(図8)と呼ぶ。このような金属-PDA複合ナノ結晶では、コア-シェル界面における光局所場が表面プラズモン共鳴の電場増強効果を受ける結果、 $\chi^{(3)}(\omega)$ 値の向上が理論的に予測されている。

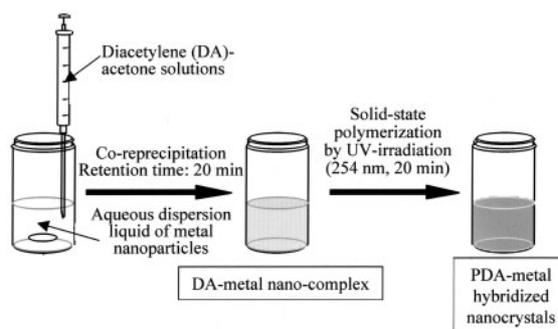


図8 コア(銀ナノ粒子)-シェル(PDAナノ結晶)型ハイブリッドナノ結晶の作製法である「共沈法」の模式図

図9(a)は複合ナノ結晶のSEM写真で、中央付近に銀ナノ粒子が埋没した複合ナノ結晶の凝集体が見られるが、ほとんどの複合ナノ結晶は凝集体周囲に存在する球状のものである。この球状の複合ナノ結晶のサイズは約25 nmで、銀ナノ粒子のサイズ15 nmより明らかに大きい。つまり、PDAナノ結晶シェルの形成を示唆する。さらに、TEM観察(図9(b))では、支持膜を貼ったメッシュに複合ナノ結晶をすくい上げて観察用試料とするためにやは

り凝集体が見られるが、図9 (b) 拡大図に示すようにコアシェル型ナノ構造が確認された。コアの銀ナノ粒子に対応する黒いドット領域と背景とは明らかに異なるコントラストを示すPDAナノ結晶のシェル領域が存在した。

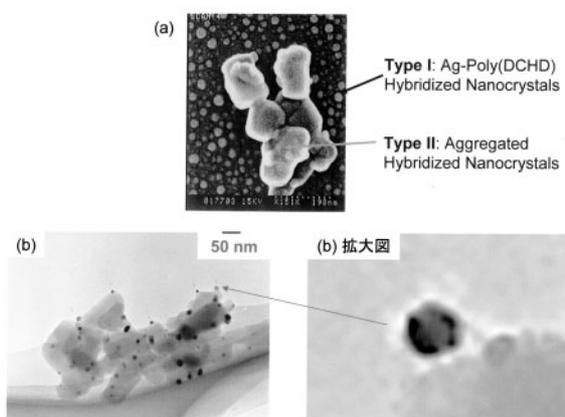


図9 コア(銀ナノ粒子)-シェル(PDAナノ結晶)型ハイブリッドナノ結晶 (a) SEM写真 (b) 透過型電子顕微鏡(TEM)写真

図10は共沈法の最終過程である固相重合時における吸収スペクトル変化を示す。固相重合により生成するPDAの $\pi$ -共系主鎖に由来するEAピークが約655 nmに出現する。これと連動してコアである銀ナノ粒子のLSPピークは、その波長位置を変化させることなく、次第に減少・消失した。銀ナノ粒子単独あるいはPDAナノ結晶との混合分散液においてはこのような紫外線照射効果は認められなかった。また、同程度のサイズを有するPDAナノ結晶単独と比較して、EAピークは約20 nm長波長シフトした。

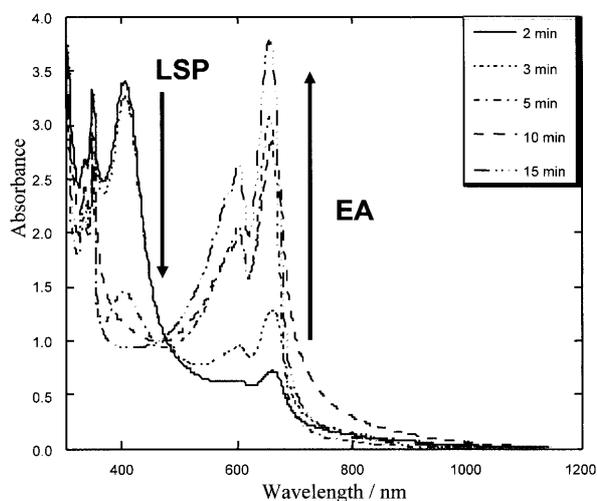


図10 コア(銀ナノ粒子)-シェル(PDAナノ結晶)型ハイブリッドナノ結晶生成過程(共沈法における最終段階:固相重合過程)における可視吸収スペクトル変化

LSPの減衰・消失やEAの長波長シフトは複合ナノ結晶内のコアシェル界面での電子状態の新たな「混成、ハイブリッド化」を示唆するもので、単なる複合ナノ結晶ではなく、まさに「ハイブリッドナノ結晶」と言える新たな物質系である。このような現象が発現する実験的要件として、(1) LSPとEAとのエネルギーレベルがほぼ同程度であること、(2) コアとシェルがナノレベルで密着していること、(3) コアとシェルの体積比が適当であることが挙げられる。実際、界面電子相関相互作用は固相重合前後で大きく変化しており、プラズマ振動数の紫外域へのシフトや集団励起の抑制と同時に生じるPDAの電子状態の変化が考えられる。現在、放射光を用いたX線光電子分光測定をSpring-8で行っており、詳細な解析が進行中である。

## 6. 「液・晶」系極性有機ナノ結晶

再沈法で作製される有機・高分子ナノ結晶分散液は、系全体として見た場合、結晶と液体の性質を兼ね備えた新たな物質系「液・晶」と捉えられる。ナノ結晶がある印加外場に応答可能であれば、系全体としての光学的性質などが変化し得る。ここでは、二次非線形光学材料として良く知られている有機イオン性色素DAST (4'-dimethylamino-*N*-methylstilbazolium *p*-toluenesulfonate) のナノ結晶化とその電場配向制御について紹介する。

DAST分子は水溶性であるので、そのエタノール溶液をデカリンなどの炭化水素系溶媒を貧溶媒として用いて再沈・ナノ結晶化させる。この方法を「逆相再沈法」と呼ぶ。図11はDASTナノ結晶のSEM写真で、平均サイズは約500 nm、その形状はバルクDAST結晶と相似形である。

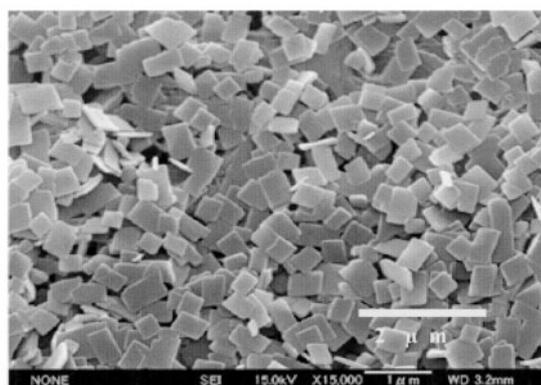


図11 DAST(4'-dimethylamino-*N*-methylstilbazolium *p*-toluenesulfonate)ナノ結晶のSEM写真

DASTナノ結晶は第二高調波発生 (SHG) 活性な極性ナノ結晶で、双極子モーメントを有しており、印加電場に対して配向応答する。また、低誘電率分散媒体を用いるため、電場は有効に印加される。印加電場による応答・配向状態におけるコントラスト比をDASTナノ結晶分散液の吸光度 ( $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$ ) から評価した。図12は直流電場 (DC 150 V/cm) のON-OFFに伴う可逆的な吸光度変化を示す。図12 (a) では吸光度測定光と電場印加方向が垂直配置、図12 (b) では平行配置となっており、印加電場のON-OFFに対して相補的關係にある。この印加電場の値は、液晶分子の配向 ( $10^4 \text{ V/cm}$  から  $10^5 \text{ V/cm}$ ) の場合と比較してかなり低く、DASTナノ結晶の巨大双極子モーメントが示唆される。DASTナノ結晶全体の双極子モーメントはDASTイオン対の双極子モーメント (約30 D程度) のベクトル和で与えられると仮定すると、平均サイズが500 nmの場合、約 $10^6 \text{ D}$ となる。双極子モーメントの相殺効果と表面電位の影響をここでは無視しているが、このベクトル和の仮定はコントラスト比のサイズ依存性からもほぼ妥当であると考えられる。

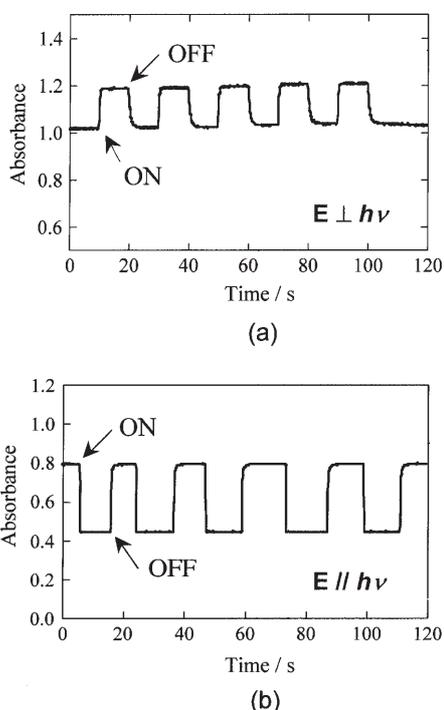


図12 直流電場 (DC 150 V/cm) ON - OFF状態におけるDASTナノ結晶分散液の吸光度 ( $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$ ) 変化  
(a) 垂直配置 (b) 平行配置

直流電場印加では300 V/cm以上となると、DASTナノ結晶の電気泳動効果による不可逆的な吸光度変化が確

認された。そこで交流電場印加を試みた。1 Hz程度の低周波域ではDASTナノ結晶が交流電場の反転に追従する様子が吸光度変化から観測された。一方、1 kHz程度以上の高周波域では逆に追従が不可能となり、吸光度変化は見られなくなる。図13は50 Hzでの吸光度相対変化の印加交流電場依存性を示す。1 kV/cm程度以上ではほぼ飽和値に達し、平行配置で40%、垂直配置で20%程度のコントラスト比が得られた。さらに、垂直配置の場合、吸光度測定光を自然光ではなく水平偏光とすると、吸光度相対変化は約1.5倍増加した。

「液・晶」系は新たな大面積表示素子などとして期待される。現在の応答時間は約200 ms程度であるが、DASTナノ結晶のサイズ・形状、分散媒体、電極形状の最適化などにより、さらなる高速応答の可能性を持っている。

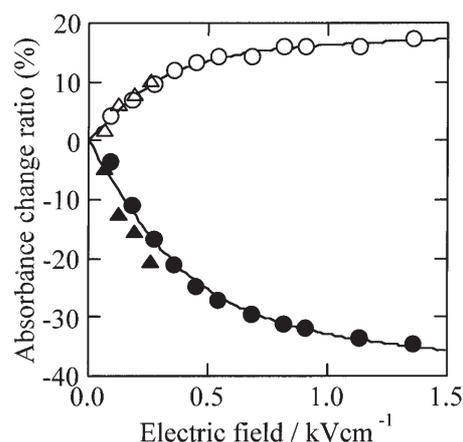


図13 交流電場ON - OFF状態におけるDASTナノ結晶分散液の吸光度 ( $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$ ) の相対変化  
● : AC (50 Hz, 平行配置), ○ : AC (50 Hz, 垂直配置), ▲ : DC (平行配置), △ : DC (垂直配置)

## 7. まとめと今後の展望

有機・高分子ナノ結晶の作製法から、サイズに依存した光学特性、薄膜化およびハイブリッド化、「液・晶」系について述べた。現在、単一ナノ結晶の分光測定、金属ナノシェル構造を有する高分子ナノ結晶の作製、電場配向DASTナノ結晶の固定化、再沈法を拡張適用した無定形高分子ナノ粒子の作製などが展開中である。今後は、サイズ・形状・分散性のさらなる制御、ナノ結晶の表面修飾や基板上的高度な配列制御、有機色素とのハイブリッド化などが試みられ、新しい電子・光特性の解明とデバ

イス応用が期待される。

本稿のより詳細な内容については以下の参考文献を参照されたい。

### 謝辞

DAモノマーやDASTなどの化合物合成において岡田修司教授(山形大学工学部)に対して、また、透過型電子顕微鏡観察において田中通義東北大学名誉教授ならびに寺内正巳教授(東北大学多元物質科学研究所)に対して、ここに深く謝意を表します。

### 参考文献 (総説・著書)

- 笠井 均, 片木秀行, 飯田理恵子, 岡田修司, 及川英俊, 松田宏雄, 中西八郎:「ポリアセチレン微結晶の作製とその物性」, *日化誌*, No. 5, 309-317 (1997)
- 及川英俊, 中西八郎:「有機微結晶の創製と線形・非線形光学特性」, *レーザー研究*, **25**, 765-769 (1997).
- H. S. Nalwa Ed., "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology", Vol. 5, Organics, Polymers, and Biological Materials, H. Kasai, H. S. Nalwa, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi: Chap. 8, "Fabrication and Spectroscopic Characterization of Organic Nanocrystals", Academic Press, San Diego, N. Y., (1999).
- H. Masuhara and F. C. De Schryver Eds., "IUPAC Chemistry for the 21st Century", H. Kasai, H. Oikawa, and H. Nakanishi: Chap. 8, "Organic Microcrystals", Blackwell Science, Oxford (1999).
- H. Oikawa, H. Kasai, T. Kato, S. Okada, and H. Nakanishi: "Organic Microcrystals as Novel Nano-Materials" *Special Issue, Memories of the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, The 3rd International SANKEN-Osaka Univ. Symposium on Advanced Nanoelectronics: Devices, Materials and Computing*, **57**, 195-196 (2000).
- R. Glaser and P. Kaszynski Eds., ACS Symposium Series, Volume 798, "ACS Volume Based on Anisotropic Organic Materials -Approaches to Polar Order-", H. Oikawa, H. Kasai, and H. Nakanishi: Chap. 11, "Fabrication of Organic Microcrystals and Their Optical Properties", and Chap. 12, "Some Applications of Organic Microcrystals", ACS Books, Washington, D.C., (2001).
- 笠井 均, 駒井夕子, 岡崎 進, 岡田修司, 及川英俊, 阿尻雅文, 新井邦夫, 中西八郎:「超臨界流体を利用した有機・高分子ナノ結晶の作製」, *高分子論文集*, **58**, 650-660 (2001).
- 及川英俊, 増原陽人, 笠井 均, 岡田修司, 中西八郎:「有機-金属ハイブリッドナノ結晶」, *Material Stages*, **6**, 71-76 (2002).
- 及川英俊, 増原陽人, 笠井 均, 岡田修司, 中西八郎:「ナノ領域における有機/金属複合体の創製と新規光学特性の確認」, *電子材料*, No. 4, 24-29 (2002)
- H. Sasabe Ed., *Nanotechnology toward the Organic Photonics*, K. Baba, E. Sarashina, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi: "Improvements of Reprecipitation Method for Fabrication of Organic Nanocrystals", p. 223-228, Goo Tech, Tokyo, (2002).
- H. Sasabe Ed., *Nanotechnology toward the Organic Photonics*, A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi: "Preparations of Organic and Hybridized Nanocrystals for Photonics", p. 229-236, Goo Tech, Tokyo, (2002).
- 笠井 均, 及川英俊, 中西八郎:第4章「有機ナノ結晶と光機能」, 新材料シリーズ, 光機能性有機・高分子材料の新局面, *Current Advancement of Ohotofunctional Polymeric Materials*, p. 61-69, CMC, (2002).
- 及川英俊, 笠井 均, 中西八郎:「新しい材料体系を目指した有機・高分子ナノ結晶の創製」, *高分子加工*, **51**, 537-544 (2002).
- 中西八郎, 笠井 均, 及川英俊:「東北大多元研の中西G 新手法「共沈法」の確立, 有機-金属のハイブリッドナノ結晶化に成功」, *日経先端技術*, No. 26, 5-6 (2002).
- H. Masuhara, H. Nakanishi, K. Sasaki Eds., *NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY: "Single Organic Nanoparticles"*, H. Nakanishi, H. Oikawa: Chap. 2, "Reprecipitation Method for Organic Nanocrystals", Chap. 14, "Optical Properties of Polymer Nanocrystals", and Chap. 29, "Particle-Based Optical Devices", Springer-Verlag, Berlin (2003).
- 小野寺恒信, 笠井 均, 及川英俊, 中西八郎:「極性有機ナノ結晶分散系「液・晶」の電場配向制御」, *液晶*, **7**, 170-175 (2003).
- 及川英俊, 増原陽人, 大橋 諭, 笠井 均, 岡田修司, 中西八郎:「ハイブリッド系有機-金属ナノ結晶における光・電子界面相互作用」, *表面科学*, **25**, 170-176 (2004).
- H. Masuhara and S. Kawata Eds., *Nanophotonics: Integrating Photochemistry, Optics, and Nano/Bio Materials Studies*, H. Oikawa, A. Masuhara, H. Kasai, T. Mitsui, T. Sekiguchi, and H. Nakanishi: Chapter 13, "Organic and Polymer Nanocrystals: Their Optical Properties and Function", Elsevier, Amsterdam (2004).