

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-527770

(P2019-527770A)

(43) 公表日 令和1年10月3日(2019.10.3)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B22F 9/00 (2006.01)	B22F 9/00	B 4G065
B22F 9/24 (2006.01)	B22F 9/24	B 4K017
B22F 1/00 (2006.01)	B22F 1/00	L 4K018
B22F 1/02 (2006.01)	B22F 1/02	A
B82Y 30/00 (2011.01)	B82Y 30/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-502196 (P2019-502196)	(71) 出願人	519012013 リード, ケネス REED, Kenneth アメリカ合衆国 ニューヨーク州 146 22, ロチェスター, ヴァインデールアヴ エニュー 91
(86) (22) 出願日	平成29年7月17日 (2017.7.17)		
(85) 翻訳文提出日	平成31年3月7日 (2019.3.7)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2017/042460		
(87) 國際公開番号	W02018/017503		
(87) 國際公開日	平成30年1月25日 (2018.1.25)		
(31) 優先権主張番号	62/363,591	(71) 出願人	519012024
(32) 優先日	平成28年7月18日 (2016.7.18)		ゼロヴァレント ナノメタルズ, インコ ポレイテッド ZEROVALENT NANOMETALS, INC.
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 146 O7, ロチェスター, イーストアヴェニュー - 693, スイート 103

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属ナノ粒子コロイド分散体の製造方法

(57) 【要約】

Cu、Zn、Sn及びTiなどの酸化物を含まないナノ金属と、遊離し、還元された状態にある第4周期及び第5周期の遷移金属要素を、溶液相合成法を使用して合成し、関連するコロイド状金属及び合金分散体を中間温度(>80°C)で動的制御して、その関連するコロイド金属と合金分散体を安定化させる、酸化物のないナノ金属合成方法。少なくとも2つの近位窒素原子を含む有機還元剤溶液が、その還元剤として、同じ又は異なる低分子量溶媒中に溶かした一又はそれ以上の金属有機塩を含む別の溶液と反応する。この反応溶液は、ルイス塩基と、ルイス酸で安定化され、選択的に濃縮されうる。

【選択図】図12

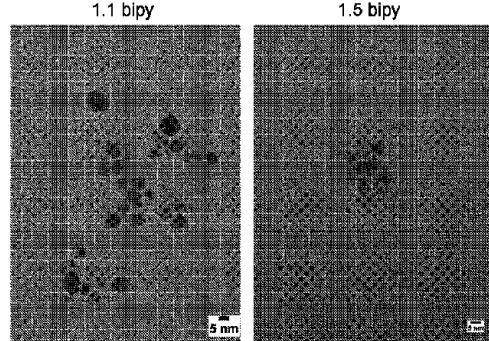


FIG. 12

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノ粒子が純金属、金属ナノ・合金、または容易な低温溶媒法で合成された平均粒径が2.9nm未満の金属コアシェル粒子である、安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体において：

前記方法が：

アミノアルコールまたはジアミン部分と金属塩との金属カチオンの塩電荷移動錯体(CT錯体)を形成するステップと；

前記CT錯体を2または3個の窒素原子を含有する有機還元剤を含む溶液と反応させて、金属ナノ粒子を形成するステップと；

アニリンまたは二座のヘテロ原子を含むアミン安定剤(ルイス塩基)で前記金属ナノ粒子を安定化して、安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を形成するステップと；

を具え、

前記CT錯体が、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、1,2-ジアミノプロパノール、1,3-アミノプロパノール、またはこれらの組み合わせからなる群から選択された少なくとも二つの溶媒中に溶解させた、金属ギ酸塩、アセテート、アルコキシド、またはクエン酸塩に由来し；

前記2または3個の窒素原子を含有する還元剤が、ジエチレントリアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ヒドラジン、誘導体化ヒドラジン分子、またはフェニドン様分子からなる群から選択され；

前記二座ヘテロ原子含有アミン安定剤が、ジメチルグリオキシム、2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、オルト-フェニレンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノブタン、尿素、8-ヒドロキシキノリン、置換尿素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される；

ことを特徴とする、安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 2】

前記金属ナノ粒子が胴であり；前記銅塩電荷移動錯体(CT錯体)が、銅塩を伴うアミノアルコールまたはジアミン部分で形成されており；前記CT錯体を2または3個の窒素原子含有有機還元剤を含む溶液と反応させるステップが、銅粒子を形成し；及び、前記安定化ステップが、アニリンまたは二座窒素原子含有アミン安定剤(ルイス塩基)を用いて銅粒子を安定化して、安定な、完全還元金属銅ナノ粒子含有コロイド分散体を形成するステップを具え；前記CT錯体が、エタノールアミンに溶解させたギ酸銅、酢酸塩またはクエン酸塩と、1,2または1,3-アミノプロパノールとの反応から生じたものである、ことを特徴とする、請求項1に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 3】

前記ルイス酸が、ホウ酸、有機ホウ酸塩およびこれらの組み合わせからなる群から選択されたルイス酸を含むことを特徴とする、請求項1に記載の安定な、完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 4】

前記金属有機塩が、周期律表の第4周期および第5周期の金属からなる群から選択された少なくとも1つの金属からなることを特徴とする、請求項1に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 5】

前記塩の有機部分が、酢酸塩、ギ酸塩、アルコキシド、クエン酸塩、およびこれらの組み合わせからなる群から選択された塩であることを特徴とする、請求項1に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 6】

前記金属有機塩が、共晶溶融合金を形成できる2又はそれ以上の遷移金属の混合塩組成

10

20

30

40

50

物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の混合有機金属塩が、アンチモン、アルミニウム、銅、コバルト、鉄、スズ、亜鉛、ニッケル、チタン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 8】

前記 C T 錯体を形成するステップが、ジアミン、1，2 または 1，3 - ジアミノプロパン、1，2 - ジアミノシクロヘキサンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択された溶媒に溶解させた金属ギ酸塩、酢酸塩、アルコキシドまたはクエン酸塩の反応を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の安定な完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 9】

前記方法がさらに、揮発性低分子量溶媒の少なくとも一部を除去することによって前記安定な完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を濃縮するステップを具える、ことを特徴とする請求項 1 に記載の安定な完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 10】

前記方法がワンポット法であることを特徴とする請求項 1 に記載の安定な完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 11】

前記還元中に前記二座有機アミンとジアミンの少なくとも一方が存在することを特徴とする、請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 12】

前記二座有機アミンおよびジアミンの少なくとも一方が還元後に導入されることを特徴とする、請求項 1 に記載の安定な、完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 13】

ルイス酸が還元後に導入されることを特徴とする、請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 14】

前記溶媒が、部分真空蒸留、限外濾過、他の相への化学抽出、錯化およびこれらの組み合わせからなる群から選択された方法によって除去されることを特徴とする、請求項 1 に記載の安定な、完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 15】

前記反応、還元、安定化および濃縮ステップの少なくとも 1 つが、60 より低い温度で行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 16】

前記還元剤が、空間的に近接した 4 個未満の原子が除去された少なくとも 2 個の窒素原子を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 17】

前記還元剤が、隣接して位置する少なくとも 2 つの窒素原子を有することを特徴とする、請求項 16 に記載の安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 18】

前記低分子量溶媒が、水、メタノール、エタノール、エタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メトキシプロパノール、1 - アミノ - 2 - プロパノール、1 - アミノ - 3 - プロパノール、1，2 - ジアミノプロパン、1，3 - ジアミノプロパンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択された低分

子量溶媒であることを特徴とする、請求項 1 に記載の安定な、完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 1 9】

前記分散体が基材上に堆積され、前記基材 - 分散体の組み合わせが、酸化（錆）防止用の光学素子又はバリア、あるいは、アンテナ、波形、無線周波数識別（R F I D）タグ、および電気装置の能動部品からなる群から選択される導電性または熱伝導性部品の電気的又は熱的伝導性部品を形成する、ことを特徴とする、請求項 1 に記載の安定な完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体。

【請求項 2 0】

2 . 9 nm 未満の均一かつ平均粒径を有する、安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を製造する方法において：
10

アミノアルコールまたはジアミン部分と金属塩との金属塩電荷移動錯体（C T 錯体）を形成するステップと；

当該 C T 錯体を、2 個または 3 個の窒素原子含有有機還元剤を含む溶液と反応させて金属粒子を形成するステップと；

当該金属粒子を、アニリンまたは二座ヘテロ原子含有アミン安定剤（ルイス塩基）で安定化させて、安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を形成するステップと；を具え、

前記 C T 錯体が、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、1 , 2 - ジアミノプロパノール、1 , 3 - アミノプロパノール、金属ギ酸塩、アセテート、アルコキシドまたはクエン酸塩の反応からのものであり；
20

前記 2 または 3 個の窒素原子含有還元剤が、ジエチレントリアミン、1 , 2 - ジアミノシクロヘキサン、ヒドラジン、誘導体化ヒドラジン分子またはフェニドン様分子からなる群から選択され；

前記二座ヘテロ原子含有アミン安定剤が、ジメチルグリオキシム、2 , 2' - ビピリジン、1 , 10 - フェナントロリン、オルト - フェニレンジアミン、1 , 2 - ジアミノシクロヘキサン、1 , 4 - ジアミノブタン、尿素、8 - ヒドロキシキノリン、置換尿素、およびそれらの組み合わせ、からなる群から選択される；
ことを特徴とする方法。

【請求項 2 1】

請求項 2 0 に記載の方法において、前記 C T 錯体を形成するステップが、ジアミン、1 , 2 もしくは 1 , 3 - ジアミノプロパンまたは 1 , 2 - ジアミノシクロヘキサンに溶解させた金属ギ酸塩、酢酸塩、アルコキシドまたはクエン酸塩の反応を具える、ことを特徴とする方法。
30

【請求項 2 2】

請求項 2 0 に記載の方法において、前記方法がさらに、揮発性低分子量溶媒の少なくとも一部を除去することによって、前記安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を濃縮するステップを具える、ことを特徴とする方法。

【請求項 2 3】

前記方法がワンポット法であることを特徴とする、請求項 2 0 に記載の方法。
40

【請求項 2 4】

請求項 2 0 に記載の方法において、前記二座有機アミンとジアミンの少なくとも一方が還元中に存在することを特徴とする方法。

【請求項 2 5】

請求項 2 0 に記載の方法において、前記二座有機アミンとアミンの少なくとも一方が還元後に導入されることを特徴とする方法。

【請求項 2 6】

請求項 2 0 に記載の方法において、前記ルイス酸が還元後に導入されることを特徴とする方法。

【請求項 2 7】

10

20

30

40

50

請求項 20 に記載の方法において、前記溶媒が、部分真空蒸留、限外濾過、他の相への化学抽出、錯化およびこれらの組み合わせからなる群から選択される方法によって除去されることを特徴とする方法。

【請求項 28】

請求項 20 に記載の方法において、反応、還元、安定化および濃縮ステップの少なくとも一つが、摂氏約 60 度より低い温度で生じることを特徴とする方法。

【請求項 29】

請求項 20 に記載の方法において、前記還元剤が、4 個未満の原子が空間的に近接している少なくとも 2 個の窒素原子が除去されていることを特徴とする方法。

【請求項 30】

請求項 29 に記載の方法において、前記還元剤が隣接して位置する少なくとも 2 つの窒素原子を有することを特徴とする方法。

【請求項 31】

請求項 20 に記載の方法において、前記低分子量溶媒が、水、メタノール、エタノール、エタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メトキシプロパノール、1 - アミノ - 2 - プロパノール、1 - アミノ - 3 - プロパノール、1 , 2 - ジアミノプロパン、1 , 3 - ジアミノプロパンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される低分子量溶媒であることを特徴とする方法。

10

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

[優先権の主張および関連出願]

本出願は、2016年7月18日に出願された仮出願 U S S N 6 2 / 3 6 3 , 5 9 1 号の優先権の利益を主張する。この出願は、全体が参照により組み込まれている。

【0002】

本発明の方法は金属含有ナノ粒子コロイド分散体の合成および安定化に関する。より具体的には、この方法は、元素周期律表の第 4 周期および第 5 周期の元素、特に銅の改善された低温化学液相合成、ならびにそれらに関連するコロイド状金属および合金分散体の安定化に関する。

30

【背景技術】

【0003】

粒径が 100 ナノメートルより小さいナノ領域における小金属粒子およびその合金の合成および化学的 / 物理的特性にかなりの関心がもたれている。フォトニクス、医学、コーティング、付加製造 (additive manufacture) およびプリントブル・エレクトロニクスの分野での用途は、これらの材料の特に魅力的な商業的場所と見なされている。これらの材料の多くの合成経路の中で、液相反応は、簡単な組成材料工学と粒径制御を提供する、特に直接的で経済的かつ多用途の方法である。この技術の一実施形態では、金属コロイド懸濁液を化学的「キャッピング剤」または安定剤で安定化させると同時に、還元剤による液相（水性または有機）中の有機金属塩の還元によって金属粒子が生成される。安定化剤は、形式電荷を担持している、あるいは担持していない、又は、界面活性剤（親油性部分と親水性部分で構成されている）と呼ばれる分子クラスに属する。一般的に、キャッピング剤、リガンドは、二つの電子結合より少ない何かによって、下地金属に「結合」(ligate) 又は結合 (bond) している。

40

【0004】

これらの材料は、ナノ状態であっても空気酸化に対して耐性があるので、貴金属群（プラチナ、金、銀、ロジウムなど）に特に重点を置いて、相当量の技術文献や特許文献がこの技術を中心に考案されている。これらの電気化学的還元電位は大きな正電圧で生じるので、順方向反応 $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M^0$ は、強く自発的な負の自由エネルギーの変化によって支持されている。例えば、金の E^0 は 1.692 ボルトであり、プラチナは 1.18

50

ボルトである。

【0005】

残念なことに、これはTi、Fe、Co、Ni、Cu、Znのような周期律表の第4周期および第5周期の遷移金属の大部分には当てはまらず、逆の状況が主流である。これらの金属のE⁰は、小さい正電圧であるか、または大きな負電圧であり、(E⁰Ti = -1.63V、E⁰Ni = -0.25V、E⁰Cu = +0.34V、及びE⁰Zn = -0.76V)、これは、逆方向反応又は酸化反応M⁰ - 2e⁻ + M²⁺が高く支持されていることを意味する。従って、遊離状態や還元状態でこれらの金属を発見する、あるいは合成することは困難である。これらの金属は容易に酸素と結合するため、通常酸化物として見られるからである。どこにでもある材料塗料(すなわち、TiO₂)、日焼け止め剤(すなわち、ZnO)、および赤(Cu₂O)または黒(CuO)は、これらの酸化物の一般的な例である。

10

【0006】

「ゼロ価」ナノ金属と呼ばれる完全に還元されたナノ金属の調製において、金属カチオン還元工程中に存在する非常に高濃度のポリマーリガンド(有機安定剤：金属のモル比が>15:1)を使用して、得られたコロイド状分散体を立体的かつ静電的に安定させ(凝集沈降を防止する)、様々な程度で金属粒子表面から酸素を排除する保護シースを提供することが通常行われている。この高濃度なレジーメは、通常20%か、あるいはそれ以上の高い粒子充填量が望まれる場合、より極端になる、ここに問題となる重要な点がある。コロイド懸濁液を大量の複雑な有機分子で安定化させるので、その後に意図した材料(導電性トレース、無線周波数識別(RFID)タグ、電子部品、触媒、コーティングなど)を使用するには、極端な条件の熱または光と、長時間のあるいは複雑な反応順序を使用して保護シースを除去し、金属材料を反応させて意図した目的に有用なものにする必要がある。この種の安定化は、ここでは「熱力学的安定化」と呼ばれ、沈降と酸化に対して通常は数ヶ月間の安定性を提供する。この方法と逆のアプローチはより良い混合を必要とする「動的安定化」と呼ばれ、急速な反応時間とより低い温度で行われる。動的安定化は数日間作用し、次いで粒子表面の化学的官能化が可能となり、おそらく感應化が必要である。

20

【0007】

触媒作用への適用を伴う銅および銅ベースのナノ粒子合成についての非常に完成された最近の概説は、Chem. Rev. 2016, 116, 3722-3811のGawande et alによるものである。表1は、湿式化学法(溶液反応化学)について述べた107の項目が含まれており：溶媒(例えば、水、アセトン、エタノール、プロパンジオール)、安定剤(オレイン酸、オリルアミン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンリコール、エアロゾルOT-界面活性剤)、還元剤(ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、アスコルビン酸、グルコース)、銅の化学的前駆体(ハロゲン化物、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、アセチル酢酸塩)、および熱処理条件(通常、摂氏約100度、1時間程度)をカバーしている。さらに、Tan and Cheong, J. Nanopart Res.(2013)15:1537の概説では、銅と銀の両方の合成経路が議論されており、もっぱら化学的還元に焦点が当てられている。彼らは安定剤を次のように分類している：ポリマーまたは界面活性剤(Triton X-100、Tween 20、PVP、PVA、ドデシル硫酸ナトリウムなど)、酸(メルカプト酢酸、クエン酸ナトリウム、EDTA、ステアリン酸、コール酸)、アミン(オレイルアミン、フェニレンジアミン、アミノシラン)、臭化物(CTAB、DTAB、TTAB、TBA)、リガンド(チオレート、スルホネート)、アルコール類(イソペンタノール、ドデカンチオール)及びシリケート(ラボナイト)。

30

【0008】

一般的に使用される安定剤またはキャッピング剤の具体的な文献および特許の例には、PVP(Zhang et al, Nanoscale Res. Lett.(2009)4:705-708「有機溶媒中の超微細銅ナノ粒子の容易な製造」)、界面活性剤(上述)、アルコール(Kawaska et al., WO2015129466A1)、

40

50

ジオール及びエーテルアルコール (Kurihara et al. 米国特許第7,033,416 B2、2006年4月25日)、アミン類 (米国特許公開第2015/0099172 A1、2015年4月9日「金属ナノ粒子の合成」)、ポリエチレンアミン (Quiinta et al. WO 2015082530 A1, 2015)、アミノ酸 (Yue et al. Nanoscale, 2015年7月, 8811)、カルボン酸 (Abe et al. JP 2011032558 A, 20110207, 2011)、およびジチアカーボネット (Chopra et al. 米国特許第7,976,733 B2号)、がある。Zhong et al. は米国特許公開2008/0278181 A1において、高温 (摂氏>145°) かつ長時間 (約30分) で、界面活性剤、オレイン酸、及びオレイルアミンの組み合わせを使用して、請求項にある5nm以上の耐酸化性銅ナノ粒子を合成した。最終分散体を作製するためには、別に単離および再懸濁工程が必要であることに留意すべきである。発明者である Alfred Zinnn と P. Lu は、米国特許第9,378,861 B2で、炭素鎖長C6-C18のアミン界面活性剤と、リガンドN,N'-ジアルキルエチレンジアミンを使用して、1乃至10nmの高分子分散粒径分布でポリ銅ナノ粒子を安定化させている。100nmスケールの透過型電子顕微鏡 (TEM) 以外には、直接のサイズ決定データは提供されていないが、好ましいサイズ範囲は3-5nmであると主張している。これらのCuナノ粒子は準安定であると考えられ、低温 (<60°) でアルキルエチレンジアミン還元剤の存在下で以前から形成されていた。しかしながら、粒子は、100-200°の温度範囲と圧力 (<95 PSI) 下で、焼結または「融解」して導電性回路要素となり、これは追加の加熱を引き起こさないと主張されている。従って、ナノ粒子を融合するためには圧力と温度の両方の組み合わせが必要である。

10

20

30

【0009】

興味深いことに、短い有機鎖の銅前駆体 (グリコール酸塩およびギ酸とシクロヘキシリアミンを別々に含む酢酸銅) が、Wen-dong Yang, et al. による RSC Adv. 2014年4月, 60144に記載されている。しかしながら、これらのインクは、妥当な導電性を達成するため非常に高い温度 (約220°乃至290°) を必要とする。

【0010】

天然に存在するポリマークリトサン (Usman et al. Int. J. Nanomedicine 2013: 8 4467-4479) は、興味深く経済的な材料であるが、実用的なほとんどの溶液の溶解度が限られているために使用が困難である。カルボン酸、ポリアクリル酸、EDTAなどの負に帯電した安定剤の使用は、安定剤が最終的な完全還元金属よりもはるかに強く出発金属カチオン (正に帯電した前駆体) に結合するので困難を伴い、そのため還元プロセスが妨げられる。この拮抗的で望ましくない効果は、極端に過剰な還元剤レベル (必要な化学量論量の10倍を超える) を強引に適用することによって克服して、反応を所望の生成物であるゼロ価金属の製造に偏らせることができる。

30

【0011】

二座キャッピング剤 (界面活性剤ではない) は、通常は極めて近接している (例えば、互いから4原子未満離れている) 安定剤分子上の2つの金属結合部位を特徴とする。これらの中で顕著なのはビス窒素物質1,10フェナントロリンである。米国特許第No. 7,335,245 B2, He et al., Honda Motor Feb 27 2008、「金属及び合金ナノ粒子」は、常に貴金属を含み、炭素質材料上に担持され、高温沸騰溶媒中で数百°に加熱される多成分金属合金を教示している。2個の窒素を特徴とするその他の二座含有物質は、ビピリジン (BiPY) 誘導体である。(米国特許公開第2014/0212497 A1, Pikramenou et al. 2014年7月31日、「コーティングされたナノ粒子」は、少なくとも一種類の金属錯体と界面活性剤によって第1の貴金属ナノ粒子が官能化された複合ナノ粒子を教示している。好ましい金属錯体は、IrまたはRuの金属錯体であり、種々の誘導体化されたBiPY又はフェナントロリンと組み合わされたものである。) これらのアプローチの限界は、関与する貴金属

40

50

の明らかなコストと不足であり、誘導体化されたビピリジンの「ブティック」を作製するための経済的および時間的労力である。誘導体化された材料が親化合物よりはるかに多くの利点を提供するかどうかは明らかでない。窒素原子が(1, 2のように)直接隣接しているのではなく、1, 3または1, 5またはさらには1, 7の配置に位置している既製のジアミンは、H. Takamatsuの米国特許第6, 197, 366B1(2001)に、コーティング可能で、粘性があり、均質な金属含有ペーストという形で記載されている。純粋な金属フィルムストリップを得るためにには、非常に高温(>300)での処理と、長い時間(約5-10分)が必要である。

【0012】

窒素原子含有分子は唯一の二座材料ではない。キャッピング剤の二座結合部位は、アミノプロパノールのように2つの異なる原子を特徴とし得る。Hokita et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 19382-19389は、銅ベースのインクの製造におけるキャッピング剤として1-アミノ-2-プロパノールおよび1-アミノ-3-プロパノールの使用を記載している。高レベルの還元剤ヒドラジン(10:1、これは電子当量の化学量論ベースでは19倍過剰である)と同様に、金属銅の量に対して極めて高レベルのキャッピング剤を使用しており(10:1のモル比が記載されている、焼結時に、150の高温で15分の長時間の加熱後に30マイクロオーム・センチメートルのかなり電気抵抗のあるトレースを產生した。比較のために、焼成されていない銅のバルク抵抗は1.68マイクロオーム·cmである。アミノアルコールキャッピング剤のテーマに関するその他の変形は、Suguiyama et al. J. of Mat. Sci.; Materials in Electronics 2016であり、これは2-アミノ-1-ブタノールがキャッピング剤を有しており、上述のアミノプロパノールに関連するポリイミドフィルムに対して優れた動接着特性を有することを示している。Farraj et al. Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom) 2015, 51(9) 1587-1590は、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールでキャップされた銅インクは、フレキシブル基板上で硬化するのにN₂プランケットの下で140しか必要とせず、Kang et al. Repub. Korean Kongkiae Taeho Kongbo 2014 KR2014111070 A20140918によって報告されているように、最終的にN₂プランケットは3-ジメチルアミノ-2-プロパノールまたはジメチルエタノールアミンでキャップされた銅インクの硬化中の酸化を防ぐのに必要ではない。

【0013】

Maggassi et al. Materials 2010, 3, 4626-4638では、(特に)銅ナノ粒子の酸化の程度を緩和する様々な戦略が論じられている。本質的にこれらの戦略には粒子上に保護コーティングを施す工程があり、それによってコア:シェル構造を作っている。これらの粒子上の銅コーティングは、有機ポリマー(その限界についてはすでに述べた)、カーボンもしくはグラフェン、またはシリカもしくは金属(典型的にはAu、Pt、Ag、Pdの二体の組み合わせ)などの不活性材料である。耐酸化性に対する貴金属シェルのアプローチは明らかにコスト制限がある。具体的なコア-シェルの特許は以下の通りである:2009年11月3日の米国特許第7,611,644号は貴金属シェル技術を請求しており、Chretien et al. の米国特許第7,749,300号、2010年7月6日は、バイメタルコア-シェル型ナノ粒子を製造する光化学的方法を主張しており、Lauterbach et al. の米国特許第2013/0288892A1、2013年10月31日は、還元ガス環境下でのコアシェルナノ粒子の合成を教示しており;Kim et al. 米国特許第7,625,637号、2009年12月は、低還元電位金属(コアとニッケルのシェルで銀とパラジウムとのコアシェル構造)から形成された金属ナノ粒子を教示しており;Harutuyunyan et al. の米国特許第8,088,485号は、アルミナまたはシリカ担持金属合金ナノ粒子が、グリコールエーテルまたは2-(2-ブトキシエトキシ)エタノ

10

20

30

40

50

ールなどの受動的溶媒中で金属酢酸塩の混合物を加熱することによって形成されると主張している。

【0014】

電子線回折、X線回折または可視分光法（通常、銅の場合は580nmの吸収ピークの観察による：G. Mie Ann. Phys. (Leipzig) 1908, 25, 377参照）のいずれかによって、完全還元金属粒子がナノ粒子の同一性が確立されていない研究で合成されたという結論を受け入れるには注意が必要である。水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として使用する場合、ホウ化物CRB₂、Co₂B、及びNi₂Bは、拡張CuBによって、容易にこの還元剤により容易に製造されることが知られているため、誤って生成物を識別することが問題になる可能性がある。続いて行われる焼結は、非常に良好な電気絶縁体であるホウ酸塩酸化物または酸化ホウ素コーティングを生成する。

10

【0015】

熱または光によって焼結できる脂肪族アルコールを使用した金属インク配合物は、湿式コーティング用途については、Lit et alの米国特許第8,404,160号、2013年3月26日に、あるいはアルコール、ジオール及びグリコール類の組み合わせを使用した特定の値の表面張力と粘度を必要とする噴射用途については、米国特許公開第2014/0009545A1、2014年1月9日、M. Carmodyに、記載されている。ここでの制限も、前もって表面に塗布された銅インクを導電性の高いパターンまたはトレースに焼結するために高出力レーザーを必要とすることである。

20

【0016】

この技術分野における進歩にかかわらず、大量の複雑な有機ポリマー分子または過剰な量の還元剤を必要とせずに、なお妥当な導電性がある良好な低温焼結特性を有する高いサスペンション密度の材料を提供する、安定化戦略と化学物質が明らかに必要である。

【発明の概要】

【0017】

本発明の方法は、脱気を必要としない容易な液相合成法を用いて、遊離しかつ完全に還元された状態にすることが困難である、酸化されていない金属を合成および安定化させる方法を提供する。また、適切な温度(<80)での速度制御下で、会合コロイド状金属分散を安定化させる方法も提供されている。そのままでまたは溶媒中に少なくとも2個の近位窒素原子を含む有機還元剤の溶液を、この還元剤と同じまたは異なる低分子量溶媒に溶解させた一または複数の有機金属塩を含む別の溶液と反応させて、金属錯体への電荷移動配位子を形成する。この金属カチオンCT錯体は、銅試薬を空気酸化に対して安定化させる。純粋な金属反応生成物ナノ粒子は、還元工程の前に、その還元体に優先的に結合する二座または多座のルイス塩基を添加することによって安定化される。選択的に、還元工程の後に、一又はそれ以上のルイス酸を添加してさらなる安定化を達成することができる。金属または合金生成物は、選択的に、部分真空の使用、または別の相への化学的抽出のいずれかによって、揮発性低分子量溶媒の一部を除去して濃縮することができる。反応物サスペンション密度が高い所定の実施形態では、その後の濃縮または生成物処理(蒸留、濾過、または抽出)は行わない。したがって、この金属ナノ粒子反応は、「ワンポット」合成と呼ばれている。

30

【0018】

この方法の目的は、モノ-、バイ-、およびトリ-、デンテートアミンや、アミノアルコールなどの小分子ルイスおよびブレンステッド塩基を伴うコロイド状金属ナノ粒子分散体を、有用期間、動的に安定化することである。これらの小分子、非ポリマー性、キャッピング剤または安定化剤は、金属に比べて比較的低いレベル、例えば安定化剤対金属のモル比4:1より低い、及びいくつかの場合には1:4といった、低いレベルで使用することができる。これらの除去(低温および短時間)を容易にすることに加えて、このような低レベルの安定化剤は、分散処理に空気酸化を導入することの懸念を取り除いて、分散体を製造する際の経済性を大いに改善する。

40

【0019】

50

この方法のさらなる目的は、ナノ粒子形成後に投与されるアジュバント安定化分子としてホウ酸や、ホウ酸アルキルまたはホウ酸アリールなどのルイス酸安定剤を提供して、安定化期間をさらに延長し、その後のコロイドの化学的および物理的操作を容易にすることである。アジュバント剤および初期キャッピング剤の両方を単独でまたは組み合わせて用いて、還元工程後に粒子成長を停止させ、それによって最終的なナノ粒子サイズを制御することができる。この二段階（二重）の安定化戦略は、高濃度（10：1を超える有機：金属原子比）でポリマー分子化学および高分子化学を用いる熱力学的安定化の代替法を提供し、その必要性を排除する。

【0020】

さらに、アジュバントルイス酸化学は、空気酸化に対する保護を提供し、十分な加熱（熱）または光（フォトニック）硬化が行われたときの粒子の焼結（表面張力を下げるによる）および溶融を促進する。これは、熱伝導性および電気伝導性が高いコーティングまたはパターンの製造を支援する。

10

【0021】

この方法のさらなる目的は、適切な水性および非水性アミノアルコール溶媒系を使用して、製造が困難な酸化物フリーの金属ナノ金属の合成を可能にすることである。

【0022】

また、「ワンポット」合成を特徴付けることもこの方法の目的であり、ここでは、合成後の反応生成物を単離して除去するために必要な補助的な化学的工程が、化学反応媒質（溶媒）と、化学反応体と、安定した化学的性質を適切に選択することによって、なくなる。

20

【0023】

本発明の方法には多くの実施形態があるが、各実施形態は、任意に組み合わせて前述の1つまたは複数の目的を達成することができる。各実施形態が必ずしも各目的を満たすことを意図するものではない。したがって、その詳細な説明をよりよく理解することができ、またこの分野への現在の貢献をよりよく理解することができるよう、本プロセスのより重要な特徴を概説したものであり、もちろん本明細書に記載され、そして本明細書の主題の一部を形成する追加の特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【0024】

この特許または特許出願ファイルは、カラーで作成された少なくとも一の図面を含む。カラー図面を含むこの特許または特許出願公開のコピーは、請求および必要な料金を支払うことで、官庁により提供される。

30

【0025】

本方法の上記および他の利点および目的が得られる方法を得るために、添付の図面に示す特定の実施形態を参照することによって、上記に簡単に説明した方法のより詳細な説明となる。これらの図面はこの方法の典型的な実施形態のみを示すものであり、したがってその範囲を限定すると見なすべきではないことを理解した上で、添付の図面を使用して本方法をさらに具体的かつ詳細に説明する。

40

【図1】図1Aは、1.1：1の割合のビピリジン（Bipy）と、別に1,10フェナントロリンでNi、Co、Feを作製する2組の無水金属の写真である。

【図2】図2は、メトキシプロパノール中で、次いで1-アミノ-2-プロパノール中で別々に作製したZn、Ni、およびCrのコロイド分散体を示す。

【図3】図3は、ET中にありEG中にない、スタブ：金属が2：1の、Cu、FeおよびNi粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。

【図4】図4は、水、プロパンジオール、イソプロピルアルコール、及び安定剤1,10フェナントロリン（銅に対して2：1の比）を使用して作ったTiナノ粒子に還元したチタンイソプロポキシドを示す図である。二番目のバイアルは、水性溶媒を用いることなく、プロパンジオールをプロパングリコールモノメチルエーテルに代えて行った同じ反応である。ここでも、Tiナノ粒子が生成される。

50

【図 5】図 5 は、安定剤なし、シェルなし、0.5 mm の Co シェル、および 0.5 mm の Ni シェルの、Cu コアの急冷実験を示す。

【図 6】図 6 は、尿素、シェルなし、0.5 mm の Co シェル、および 0.5 mm の Ni シェルで安定化した Cu コアの合金実験を示す。

【図 7】図 7 は、1,10 フェナントロリン、シェルなし、0.5 mm の Co シェル、および 0.5 mm の Ni シェルで安定化した Cu コアの合金実験を示す。

【図 8】図 8 は、様々な疑似安定剤：安定剤なし、粗大凝集アルブミン (m a a)、エチレンジアミン四酢酸 (e d t a)、酒石酸、アスコルビン酸およびアミノ酸、中で作製された銅コロイド分散体を示す。

【図 9】図 9 は、図 8 で試験した安定剤の 2 日間の保持状態を示す：安定剤なし、銅鏡を示すデカントしたときの反応、尿素、ビピリジン 0.8 ミリモル、およびビピリジン 1.1 ミリモル、酒石酸、カフェイン、高 pH ベンズイミダゾール、1,10-フェナントロリン、及びアスコルビン酸。

【図 10】図 10 は、候補である安定剤が還元した 1 乃至 5 μm の銅フレークを再分散させようと試みたときに観察される 3 つの代表的なクラスの分子挙動を示す：対照、すなわち効果なし； +2 状態のカチオンを生成および結合する銅の還元剤および連結剤；及び、最終的に還元された銅の真の結合剤の所望の挙動。

【図 11】図 11 は、24 時間沈殿させた後に、安定剤なしで、1,10-フェナントロリンとビピリジンを 2 つの濃度レベル (1.1 : 1 および 1.5 : 1 の Bi PY : 銅) で用いて、作成した銅分散体を示す。

【図 12】図 12 は、ビピリジン：銅の濃度比が 1.1 : 1 および 1.5 : 1 の TEM を示す。

【図 13】図 13 A 及び 13 B は、エタノールアミン、高純度の蒸留水、1-アミノ、2-プロパノールおよび 2,2'-ビピリジンの存在下での、ギ酸銅とヒドラジンとの反応についての、粒子の 1,000,000 × TEM、サイズ頻度分布、粒径分布、高解像度画像、およびその回折パターン（選択領域電子回折 S A E D）を示す。

【図 14】図 14 は、ビピリジン安定剤がない場合とある場合との、フェニドンでの Cu²⁺ の還元によって作製した銅コロイド分散体を示す。

【図 15】図 15 は、4 つの異なる還元剤：ヒドラジン、アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウムおよびフェニドンを使用して、ビピリジン中で作製して、5 日間保持した銅コロイド分散体を示す。

【図 16】図 16 は、水中のヒドラジンビピリジン、イソプロピルアルコールおよびプロピレングリコールを用いて作製した銅コロイド分散体を示す。

【図 17】図 17 A は、ビピリジン、ホウ酸、およびホウ酸エチルで定化させた銅コロイド分散体を示す。図 17 B は、ホウ酸のみ、ホウ酸塩のみ、ホウ酸 + ビピリジン、およびホウ酸エチル + ビピリジンで安定化させた銅コロイド分散体を示す。

【発明を実施するための形態】

【0026】

「約」という用語は、本明細書では、大体、おおよそ、ほぼ、又はその領域にある、という意味で使用されている。「約」という用語が数値範囲と共に使用される場合は、示された数値の上下に境界を広げることによってその範囲を修正している。一般に、用語「約」は、本明細書では、記載された値の上下 20 パーセントの（より高いまたはより低い）の変動で数値を修正するように使用される。

【0027】

本明細書で使用されているように、ナノ粒子という用語は、1 乃至 100 ナノメートルの少なくとも一の寸法を有する粒子を意味する。

【0028】

本明細書で使用されているように、低分子量の溶媒という用語は、120 原子質量単位の分子量を有する溶媒を意味する。

【0029】

10

20

30

40

50

本明細書で使用されているように、有機金属塩という用語は、二次元または三次元構造を形成する強い色調を示す有機配位子（電荷移動錯体）に配位した金属イオンまたはクラスタからなる化合物を意味する。

【0030】

本明細書で使用されているように、クエンチング剤という用語は、二又はそれ以上のその他の化学物質間の反応を激しく阻害または停止する傾向がある化学物質を意味する。

【0031】

本明細書中で使用されているように、ルイス酸という用語は、一対の電子を受容し、配位共有結合を形成できる求電子化合物を意味する。

【0032】

本明細書で使用されているように、ルイス塩基という用語は、一対の電子を金属、または選択的にルイス酸に供与する化学物質または化合物を意味する。

【0033】

本明細書で使用されているように、キャッピング剤という用語は、安定剤と同じであり、ナノ粒子表面に吸着し、ナノ粒子を凝集または集合から安定化させる化学物質または化合物を意味する。

【0034】

本明細書で使用されるように、還元剤という用語は、酸化還元化学反応において一又はそれ以上の電子を別の化学種に失う（または「供与する」）元素または化合物を意味する。有機還元剤は有機化合物または元素を含む。

【0035】

本明細書で使用されているように、アジュバント分子という用語は、その他の薬剤の効果を修飾する分子または薬剤を意味する。

【0036】

本明細書で使用されているように、共晶融点組成という用語は、構成金属のいずれかよりも低い融点を有する少なくとも2種の金属を組み合わせたものを意味する。

【0037】

本明細書で使用されているように、合金という用語は、二又はそれ以上の金属でできた空間的および化学的に均質な組成を意味する。

【0038】

本明細書で使用されているように、コアシェル組成物という用語は、高い金属組成の不連続相を特徴とする二又はそれ以上の金属の均質な組成を意味する。

【0039】

本明細書で使用されているように、容易な溶液相合成という用語は、反応生成物の大規模な検査（分離、フィルタレーション）を必要としない簡単（すなわち複雑な装置なし）で、低温（<60）かつ迅速な合成（数時間ではなく数分）を意味する。

【0040】

本発明の方法は、Zn（亜鉛）、Sn（錫）およびTi（チタン）、ならびに周期表の第4周期および第5周期の遷移金属元素の合金など、製造が困難な酸化物を含まない遊離して還元された状態のナノ金属の合成方法を提供する（標準的な元素周期表を参照）。これらの金属ナノ粒子またはナノ合金コロイド分散体は、化学的「キャッピング剤」または安定剤と金属コロイド懸濁液の同時安定化を伴う還元剤による溶液相（水性または有機）中の有機金属塩の還元によって生成できる。この方法は、安定剤と金属とのモル比が4:1程度に低い低温焼結特性を有する懸濁密度が高い材料の製造に使用される非ポリマー・キャッピング剤および安定化剤の量を減少させる。すなわち、1モルの金属が4モルまたはそれより少ない安定剤に、または一の金属分子が、分子ベースで4つの安定剤分子に結合していることになる。

【0041】

一実施形態では、金属ナノ粒子またはナノ-合金は、低分子量溶媒(<120amu)そのもの又はこれに溶解させた有機還元剤と、有機還元剤が使い果たされるまで低分子

10

20

30

40

50

量溶媒中に溶解させた少なくとも一つの有機金属塩を含む別の溶液を反応させることによって合成することができる。有機還元剤は、互いに空間的に極めて近接して配置された少なくとも2個の窒素原子を有するのが好ましい。この意味で、空間的に近接しているとは、分子内で2個の窒素原子を隔てる4個未満の原子を有することを意味する。ヒドラジンN₂H₄は、H₂（還元剤）とN₂（大気中に逃げる）を生成するので、好ましい還元剤である。通常は、還元剤濃度は、大気中へのH₂の損失があるので、金属を完全に還元するのに必要な化学量論量の2倍から4倍である。

【0042】

反応は、速度論的制御下で、約80未満、好ましくは約60未満、より好ましくは約40未満の温度で生じる。反応ゾーンから低分子量試薬が揮発しないように、反応温度は優先的に低く保たれる。メタノールの沸点は64.7、エタノールの沸点は78.4である。

10

【0043】

安定剤として使用されるルイス塩基（電子供与性分子）は、還元工程中に存在してもよく、または還元剤が消耗した直後に反応に添加してもよい。還元が終了した後にこの安定剤を添加する時間は、最終的な粒度に影響を与える。反応中にルイス塩基安定剤が存在すると、そのレベルと結合強度も最終的な粒径に影響を与える。高濃度の安定剤と、粒子に対するより強い粒子結合エネルギーは、より小さいサイズの最終粒子を製造する傾向にある。好ましいルイス塩基は、互いに近接している少なくとも2個の窒素原子を有し（近接は、4個未満の原子が除去されていると定義される）ており、通常二座である。特定のクラスのルイス塩基は、2,2'-ビピリジンのような有機ジアミン；1,10-フェナントロリン、N,Nジメチルホルムアミド、尿素、フェニドンおよび誘導体化フェニドン、ピリジン、置換ピリジン、オルト-フェニレンジアミン類、エタノールアミンなどのアミノアルコール、2-アミノフェノール-8'-ヒドロキシキノリン、およびメラミンなどのトリアミン、またはこれらの化学物質の組み合わせである。アミノ酸のうち、アルギニンとヒスタジンは低濃度の安定剤としての能力を最大限発揮する（安定剤対金属の比率が～2:1）。

20

【0044】

好ましい還元剤はルイス塩基と同様の窒素原子配置を有し、実際には安定剤としていくか限定されて作用する。

30

【0045】

ルイス塩基は還元剤による影響を受けず、したがって還元工程に存在し得るが、ある種のルイス酸またはアジュバント安定剤は、ほとんどの還元剤、最も特にアルキルまたはアリールホウ酸塩と激しく反応する。不思議なことに、ホウ酸はこのルールの例外である。従って、安定化プロセスのこの第二段階は、還元剤がなくなった後でなければならない。ルイス酸は、ホウ酸もしくは有機（アルキル）ホウ酸塩、またはこれらの組み合わせであってもよい。

【0046】

必要に応じて、揮発性低分子量溶媒の一部を除去して生成物を濃縮することによって金属ナノ粒子またはナノ合金コロイド分散体を製造することができる。溶媒は、部分真空中で穏やかに加熱して、別の相に化学抽出し、限外濾過または透析濾過して不要な揮発性物質を移動させて、または金属粒子を囲む有機層に錯化させることによって、容易に除去できる。高いパーセントの固形分（すなわち、本質的に溶媒または連続相を含まない（90%金属）である金属および金属合金組成物）は、非常に低体積の有機相への金属粒子の溶媒抽出によって最も容易に達成することができる。

40

【0047】

粒子サイズの制御に操作できるその他のパラメータは、粒子の成長の抑制を終了させた後還元工程に加えて、温度（より大きな粒子を生成する傾向がある高温）と安定剤濃度（低安定剤濃度、すなわち金属分子に対して<1.5:1の安定剤分子は、よりサイズが大きい粒子を生成する傾向がある）である。

50

【0048】

本発明の方法は、ナノ粒子の構成後に投与するアジュバント分子を提供して、粒子サイズを制御し、さらにコロイド分散体の安定期間を延長する。例えばホウ酸またはアルキルホウ酸塩またはアリールホウ酸塩などの所定のルイス酸はこれらのアジュバントとして作用し、高導電性電気的パターン又はトレースの容易な（低温、例えば、<150）焼結と形成いった、コロイドのその後の化学的および物理的操作を容易にする。

【0049】

金属有機塩は、周期律表の第4周期（第1列遷移金属）と第5周期の金属からなる群から選択される一またはそれ以上の金属であってもよい。この金属有機塩は、アンチモン、スズ、アルミニウムおよびそれらの組み合わせなどの金属合金の前駆体塩であってもよい。
10 この塩の有機部分は、酢酸塩、ギ酸塩、アルコキシド、クエン酸塩およびこれらの塩の組み合わせといった塩である。ギ酸塩は、高度に水溶性であり、残留ギ酸塩イオンは、焼結工程の間に還元剤として作用することができ、空気の酸化からワークを保護する。

【0050】

有機還元剤は、ヒドラジン、含水ヒドラジン、誘導体化ヒドラジン、フェニドン、誘導体化フェニドン、オルト・フェニレンジアミン、これらの組み合わせなどの還元剤であり得るため、好ましい。

【0051】

低分子量溶媒は、水、メタノール、エタノール、メトキシ・プロパノール、1-アミノ2-プロパノール、1,2-ジアミノプロパン、1-アミノ-3-プロパノール、およびこれらの組み合わせである。アミノアルコールは、水中で行われる反応中に金属カチオンがキレート化するのを支援して、酸化物が形成されるのを防ぐ。そうでなければ、非水性溶媒系を使用しなければならない。低分子量溶媒は、適度な温度および減圧下で反応から除去できるので、一般に好ましい。
20

【0052】

本発明の方法は、モノ-、ジ-およびトリ-デンテートアミンリガンドなどの小分子ルイス塩基およびブレンステッド塩基を有するコロイド状金属および金属合金ナノ粒子分散体を速度論的に安定化し、合成後の反応生成物の単離および浄化に必要な補助化学工程を最小化する、またはなくす。追加の濾過又は物理的分離方法を必要としない、「ワンポット」反応において>20%の固形分である分散体を配合することができる。したがって、本方法は、高濃度（有機：金属原子比が10:1を超える）で、ポリマー化学および高分子化学を用いる熱力学的安定化の代替法を提供し、その必要性を排除する。また、空気酸化に対する保護を提供し、熱（熱）または光（フォトニック）硬化にさらされたときの粒子の焼結および溶融を促進し、これは高熱伝導率および電気伝導率のコーティングまたはパターンの製造における利点である。熱力学的安定化とは対照的に動的安定化の使用は、保護シースを除去し金属材料をその意図された目的のために反応させかつ有用なものにするための、極端な条件の熱または光、長時間のまたは複雑な反応シーケンスの必要性を排除する。
30

【0053】

実施例1

3つの別々の20m1シンチレーションバイアルに、1ミリモルの酢酸ニッケル四水和物（273.72mg）と、1ミリモルのコバルト六水和物（254.16mg）または1ミリモルの塩化第二鉄六水和物（270.3mg）を導入した。この粉末を7m1の熱い18Mオーム脱イオン水の添加により可溶化した。さらに、3ミリモルの酢酸ナトリウム（246.1mg）を添加することにより、塩化第二鉄（黄橙色）を酢酸鉄（赤色）に変換した。次いで、7m1の熱エタノール中の1.1ミリモルのBiPY（171.8mg）を、各金属酢酸塩溶液に導入した。続いて金属陽イオン還元を、0.5m1の35%ヒドラジン（水中）溶液（5ミリモル）を添加してアルゴンガスシール下で行った。この実験を、BiPYに代えて1.1ミリモルの1,10フェナントロリン（198.13mg）を繰り返した。
40
50

【0054】

図1Aは、1.1:1のBiPYと1,10フェナントロリンでまず作成した（ニッケル、コバルト、鉄、）の二組にした写真の比較である。これら2つの安定剤の安定化の有効性の間には有意な差はないように見える。青、緑および赤色の半透明の分散体を作成した。図1Bは、比較的小さいナノメートルサイズの粒子のNiとCoのTEMを示す。

【0055】

実施例2

酸化物を形成する傾向があるため、亜鉛およびクロムの還元された金属分散体は製造が困難であり、金属前駆体が分散される溶媒の性質に依存している。メトキシ-プロパノールを用いて酢酸亜鉛（透明溶液）、酢酸ニッケル（淡青色溶液）および酢酸クロム（黒紫色溶液）を別々に可溶化させた。これらの各々に過剰の安定化剤BiPYを添加した。元の色を強くするだけの電荷移動錯体が形成された。図2の最初の3つのバイアルに見られるように、過剰のヒドラジン-水和物の添加は亜鉛錯体を乳白色にし（ZnO）、ニッケル錯体を乳白色にし（酸化ニッケル）、クロム錯体を濃い紫色にした（酸化物形成）。したがって、この溶媒はこれらの材料の還元金属の調製にはあまり適していない。

10

【0056】

メトキシ-プロパノールを1-アミノ-2-プロパノールに代えてこの実験を繰り返した。非常に半透明の透明ナノ粒子分散体（次の3つのバイアル）を、3つ全ての金属についてアミノプロパノールを用いて形成した。アミノプロパノールはカチオン性金属および還元性金属に対するはるかに優れたキレート剤であり、それによって酸化物形成反応を妨げると推測している。

20

【0057】

図3は、純エタノール中で安定剤対金属比2:1で繰り返した、実施例1および2に記載のCu、FeおよびNi金属を示す。図3は、これらの金属のTEMであり、<5nmの非常に小さい粒径を示している。

20

【0058】

実施例3

図4は、チタンナノ粒子の形成を示す。0.5ミリモル（142.11mg）のチタンイソプロポキシド（無水）を、20シンチレーションバイアル中の6mlの熱い18Mオーム脱イオン水に溶解させた。これに、2.25mlのプロパンジオール、4.5mlのイソプロパノールおよび6mlの18Mオームの脱イオン水に溶解させた1ミリモル（198.13mg）の1,10フェナントロリンを加えた。0.5ml（6.4ミリモル）の64%N₂H₄:H₂Oを添加することにより還元を行った。図4の左パネルに見られるように、チタンナノ粒子の透明な分散体は、集束ビーム（例えば、やや均一で小さい粒子サイズを示す）中で光を散乱させる。この分散は2ヶ月以上安定していた。図4の右パネルは、同様のチタンイソプロポキシドであり、BiPYを用いて、1,10フェナントロリンを置き換え、プロパングリコールモノメチルエーテルを、安定剤側で水に置換する。ここでもチタンのナノ粒子の同様の良好な小粒子分散体が作製された。

30

【0059】

実施例4

安定剤の存在なしで金属コアおよび金属シェル粒子を製造した。温かい18Mオームの脱イオン水に溶解させた1ミリモルの酢酸銅（200mg）を、安定剤の存在なしで、35%N₂H₄（3.4ミリモル）を含有する溶液0.5mlで還元した。図5の一番左のバイアルは、バイアル内部の均一な銅メッキを明確に示している。これは10分程後に生じた。したがって、還元剤がいくらか安定剤として作用している。最初の還元の直後に還元銅に導入されていた脱イオン水中に溶解させた0.5ミリモル（127.08mg）の酢酸コバルト四水和物化合物で実験を繰り返した。次いで、追加の0.5mlのヒドラジン溶液を混合金属バイアルに入れた。図5の2番目のバイアルは、バイアルの壁に銅がメッキされているという証拠を示しておらず、これは、銅の上にコバルトが成長して、銅がバイアルの壁との反応を阻害したと考えられる。この実験を、コバルトの代わりに0.5

40

50

ミリモルの酢酸ニッケル四水和物を用いて繰り返した。やはり、銅ナノ粒子のメッキの阻害、すなわちミラーリングが観察され、上記と同じように考えられる。何らかの形態の銅コア・ニッケルシェル構造が合成されており、それがこのメッキを阻害した。

【0060】

実施例5

1.1ミリモル(73.4mg)の尿素安定剤の存在下で製造された金属コアおよび金属シェル粒子。実施例3に記載したものと同じ3部実験(シェルなし、コバルトシェル、ニッケルシェル)を、今回だけ弱い安定剤、尿素の存在下で繰り返した。図6に示すように、金属シェルは銅コアをある程度保護するが、銅がバイアル内部に純粋なコーティングをプリントアウトするという証拠がある。尿素安定剤が金属シェル形成をある程度妨害するか或いは阻害することがあると推測される。10

【0061】

実施例6

金属コア及び金属シェル粒子を、良好な安定化剤である、1,10-フェナントロリンの存在下で作製した。実施例3および4の実験例1は、今回ののみ、強力な安定化剤である、1,10-フェナントロリンの存在下で繰り返した。1.1ミリモル(198.13mg)を、シェルなし、Coシェル、Niシェルの、それぞれの場合に使用した。より強い安定剤が、より弱い尿素安定剤の場合よりも多くの銅めっきを引き起こしたことは図7から明らかである。安定剤が銅コアを覆う金属シェル材料の一体化を何らかの方法で阻害している場合、これは妥当であると思われる。20

【0062】

実施例7

実施例7は種々の候補安定剤をスクリーニングする一連の実験の結果を例示する。エタノール中の0.1M溶液(0.5ミリモル)のCuCl₂·2H₂Oの、5ミリリットルのアリコートを19本の20ミリリットルのシンチレーションバイアルの各々に入れた。各バイアルに、7mlのエタノールに溶解させた1ミリモルの異なる安定剤を加えた。次いで、2ミリモルのNaBH₄(76.6mg)を攪拌しながら加えて、どの化合物が銅粒子を生成したか、粒子がどれほど細かいか又は粗いか、そして粒子が懸濁しているか否かを観察した。図8のバイアルに入っている化合物は、金属銅用の3種類の安定剤、良好な安定剤、中程度から弱い安定剤、及び非常に弱いまたは安定剤がない、に分類される。良好な安定剤には、アスコルビン酸と(既に公知の)PVP、ならびに尿素、2,2'ビペリジン(すなわち、BiPY)及びベンズイミダゾールがある。中程度から弱い安定剤には、EDTA(大粒子)などのカルボン酸、酒石酸(褐色大粒子)、ならびにアミノ酸アラニン、グルタミン、アルギニンおよびヒスタジンがある。非常に弱い安定化剤、または非安定化剤には、MAA、すなわちメトキシ酢酸(緑色、MAAは銅を還元できなかった)、アスパラギン酸、グリシン、メトホルミン、テトラアザインジンおよびカフェインがある。30

【0063】

これらの実験からの候補安定剤を用いた実験を、その安定剤に水(銅塩用)とエタノールの混合溶媒を用いて繰り返した。この溶媒系では、優れた安定剤は同じであったが、ヒスタジンとアルギニンも含み得る。残りの安定剤の候補は非常に弱い、の限界であった。40

【0064】

実施例8

還元剤である水素化ホウ素ナトリウムがホウ化銅付加物となり、完全に還元された銅ではないことが懸念されたので、次の実験セット(図9)はヒドラジンN₂H₂(窒素と水素ガスに酸化される)で行った。銅塩に塩化物アニオンを使用すると、反応中にCl⁻が得られ、時間の経過と共に系のpHが非常に低くなり、還元された金属が酸化される。したがって、選択された銅塩は酢酸塩になり、この問題はなくなった。

【0065】

20ミリリットルのシンチレーションバイアルに、1ミリモル(18メガオームの脱イ

10

20

30

40

50

オン水 6 ミリリットル中に 200 mg の酢酸銅を入れた。6 ml のイソプロピルアルコールと 6 ml のプロピレングリコール、ならびに 1.1 ミリモルの種々の選択された安定剤を、このバイアルに加えた。2.5 ミリモル (0.5 ml) の 35% ヒドラジン溶液で還元を行った。図 9 は、初期反応の 2 日後に得られた結果を示す。

【0066】

安定剤のない対照（最初の 2 つのバイアル）は、バイアルを短時間で裏打ちする銅バンド（銅ミラー）をプリントアウトした（反応性の高い小さい銅粒子）。次のバイアルである、尿素はいくらかの安定性と銅鏡を示している。0.8 ミリモルおよび 1.1 ミリモルの Bi PY は、はるかに少ないプリントアウトを示した（すなわち、安定剤のない対照よりも高い安定性）。酒石酸はかなりの沈降を示し、一方カフェインはいくらかの安定性といいくらかのプリントアウトを提供した。高 pH ベンズイミダゾールは凝集したが、一方、1,10-フェナントロリンは、いくつかの銅ミラープリントアウトを含んでいた。アスコルビン酸は 2 日後に安定しているように見えた。

10

【0067】

実施例 9

29 の候補を、1 乃至 5 μm の純銅フレークの表面上の安定剤として評価した。これらの候補は、図 10 に示すように、広く 3 つのクラス：効果なし、Cu²⁺ リガンドである還元剤、および Cu⁰ に対する良好なリガンド、に分類される。反応条件は、1.5 ミリモルの銅フレーク、及び 40 で 1.35 ミリモルの IPA と、3 ミリモルの安定剤と、3.35 ミリモルのカルビトールである。最初のクラス（目に見える影響はない）では、ヒドロキシルアミン、ヘキサメチレントリアミン、ピリジン、アスコルビン酸、ヒスタジン、アルギニン、ジェファミン T 403、トリエチルアミン、トリエタノールアミンの化合物が見つかった。第 2 のカテゴリでは、化合物は、銅フレーク上の表面酸化物を還元し、結果物である Cu²⁺ と結合して我々が発見した着色電荷移動錯体：エタノールアミン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N,N'-テトラメチルエチレンジアミン、EDTA、1-アミノ 2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1,2 及びより少い程度の 1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ジエチレントリアミンが形成され、最後に、三番目の最も望ましいカテゴリで、還元銅と真に結合する化合物である：ジメチルグリオキシム、1,4-ジアミノブタン、O-フェニレンジアミン、アニリン、2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、及び 8-ヒドロキシキノリンとそれより少い範囲のポリビニルピロリドン (PVP) がみられた。

20

【0068】

実施例 10

2.5 ミリモルの酢酸銅 (499.125 mg) を 8 ml の温かい 18 メガオームの脱イオン水に溶解させた。この溶液に 2.25 ミリリットルのプロピレングリコール（最終製剤の 15%）と、2.75 ミリモルの 1,10 フェナントロリン安定剤 (495.3 mg) を、または、別途、二つのレベルの Bi PY 安定剤（安定剤対銅比 1.5:1 に 585.7 mg の Bi PY、または安定剤対銅比 2.0:1 に 780.9 mg の Bi PY）を、加えた。次いで 1 g m の N₂H₄H₂O 溶液（すなわち、銅に対する還元剤の比が 4:1 の場合は 10 ミリモル）で、室温で銅を還元した。この実験結果を図 11 に示す。反応開始の 1 日後、非安定化銅の分散がプリントアウトされ、1,10-フェナントロリン安定剤は、プリントアウトのいくつかのヒントを示す一方で、2 つの濃度レベル (Bi PY : 銅が、1.5:1 と 2:1) で Bi PY がこの時間に安定して現れた。

30

【0069】

図 12 は、Bi PY 安定化銅 (Bi PY : 銅の濃度比が、1.5:1 および 2.0:1) の ~5 nm の粒子を示す透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。図 13 A および 13 B は、エタノールアミン、高純度 (HP) 蒸留水、1-アミノ、2-プロパノールおよび 2,2'-Bi PY の存在下での、ギ酸銅とヒドラジンとの反応の 1,000,000 × TEM、選択領域電子回折 (SAED)、および粒子サイズ頻度データを示す。

40

50

【0070】

実施例11

2.25m1(15%)のプロピレングリコールおよび水からなる反応媒体中で、2.5mmの酢酸銅(8m1の熱い18メガオームの脱イオン水に溶解させた499.13mg)を2.75ミリモル(445.96mg)のフェニドン(10%化学量論的過剰)と反応させることによって、還元剤および安定剤としてのフェニドンの効果を調べた。図13A及び13Bでは、レーザー光の散乱、すなわち波状効果から、BiPYを含まない溶液(左)と、2.75ミリモルのBiPYを含む(右の黒いバイアル)反応の両方で、粒子が形成されることがわかる。

【0071】

実施例12

25m1の三角フラスコに、7.5ミリモルのギ酸銅、1.5m1のエタノールアミン、1.55m1のHP水、1m1の1-アミノ、2-プロパノール、および0.291g mの2,2'BiPyを入れた。これを40°で過剰のヒドラジン-水和物と2分間反応させた。温度は一時的に65°まで上がった。得られた分散体を次いで0.2ミクロンフィルターを通して濾過し、TEMグリッド上に置いて1,000,000倍で撮像した。このTEMは、サイズ頻度分布と共に図13Aに示されており、粒子が2.65nm±1.0nmであることを示す。並べたその他のサンプルは、2.18nm±1.0、および2.46nm±1.0という数値であった。図13Bに示される選択領域電子回折は、2.096Åの格子間隔を明らかにしており、これはCu(111)の0.4%以内で、間違いないなくCuOやCu₂Oではない。

【0072】

実施例13

次の連続の実験は様々な還元剤を試験することである。4本の20m1シンチレーションバイアルの各々に、エタノール中に溶解させた1.0ミリモルの酢酸銅(200mg)を入れ、続いて1.5ミリモル(235.6mg)のBiPY(銅に対する安定剤の比1.5:1)を導入した。次いで、4つの異なる還元剤：ヒドラジン-水和物、アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、およびフェニドンをそれぞれラベルの付いたバイアルに別々に導入した。還元剤濃度は化学量論的反応に必要な濃度の10倍であった。Pro 250ミキサーを使用して攪拌し、60°のアルゴン雰囲気下で反応させた。次いで、このコロイドを0.2ミクロンフィルターを通して濾過した。5日後にバイアルの写真を撮影したものを、図14に示す。アスコルビン酸が最も粗い分散体となった。ヒドラジン、水素化ホウ素およびフェニドンは、200nmフィルターを通して容易に濾過される非常に良好な分散体となった。

【0073】

実施例14

図15は、0.5m1の35%水性ヒドラジン溶液を用いた1ミリモル(200mg)の酢酸銅の還元によって新たに作成された新たな銅コロイド分散体を示す。反応媒体は、171.1mgの安定剤BiPY(1.1ミリモルの安定剤)、6m1のイソプロピルアルコールおよび2.25m1のプロピレングリコールを含有している。図16に示すように、初期の反応生成物は、残念なことに、数日後に金属銅ミラーコーティングをプリントアウトし、このレベルの安定剤は長期保存安定性を提供するには不十分であることを示している。

【0074】

図17Aは、BiPY、ホウ酸、およびホウ酸エチルで安定化した銅コロイド分散体の相対的安定性を示す。0.33ミリモルのアリコートと、過剰のヒドラジンで還元した55、12m1のエタノール中の1ミリモルの酢酸銅溶液を、別々の三本の20ミリリットルシンチレーションバイアルに入れた。粒子成長を抑制し、銅ナノ粒子を安定化するために、3つの候補安定剤を使用した。第1のバイアルに0.50ミリモルのBiPY(エタノール中)を加え、第2のバイアルに0.5ミリモルのホウ酸(エタノール中)を加

10

20

30

40

50

え、第3のバイアルに0.50ミリモルのホウ酸エチル(エタノール中)を加えた。すべての安定剤が首尾よくナノ銅分散体を生成したが(図17A参照)、良好な13日の安定性を示したのはホウ酸およびホウ酸エチルのみであった。

【0075】

図17Bは、過剰のヒドラジンで還元し、55℃で5分待機した後、1.5ミリモルのホウ酸又はホウ酸エチルで急冷させた1ミリモルの酢酸銅を表す、最初の二つのバイアルで行った上記実験の結果を示す。第3及び第4のバイアルは、0.5ミリモルのBiPYのみの存在下で行われ、次いで5分後に0.75ミリモルのホウ酸エチル又は0.75ミリモルのホウ酸で急冷させた同じ銅還元を示す。BiPYとホウ酸(酸またはホウ酸エチル)の組み合わせは沈殿がないなど、明らかに優れた分散特性を示している。

10

【0076】

このように、容易な低温溶媒法によって合成された、均一でかつ平均粒径10nm未満、好ましくは3nm未満の、安定で完全に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体が提供されている。この方法は、アミノアルコールの、または金属塩を有するジアミン部分の金属塩電荷移動錯体(CT錯体)を初期に形成する基本ステップと;次いで、2または3の窒素原子を含有する有機還元剤を含む溶液と、このCT錯体を反応させて、時に完了させ、金属粒子を形成するステップと;最終的に、アニリンまたは二座窒素またはヘテロ原子含有安定剤(ルイス塩基)を用いてこの金属粒子を安定化させて、安定で、十分に還元された金属ナノ粒子含有コロイド分散体を形成する。この方法では、CT錯体は、エタノールアミンに溶解した金属ギ酸塩、酢酸塩またはクエン酸塩と、1,2または1,3-アミノプロパノールまたはジアミンとの反応から生じる。2または3個の窒素原子を含有する還元剤は、ジエチレントリアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ヒドラジン、誘導体化ヒドラジン分子またはフェニドン様分子、からなる群から選択される。二座窒素またはヘテロ原子を含有するアミン安定剤は、ジメチルグリオキシム、2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、オルトフェニレンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノブタン、尿素、8-ヒドロキシキノリン、置換尿素、およびこれらの組み合わせ、からなる群から選択される。好ましくは、この方法はワンポット法である。

20

【0077】

一実施形態では、このCT錯体を形成するステップは、ジアミン、1,2もしくは1,3-ジアミノプロパン、または1,2-ジアミノシクロヘキサンに溶解させた金属ギ酸塩、酢酸塩もしくはクエン酸塩の反応を具える。

30

【0078】

一実施形態では、この方法はさらに、揮発性低分子量の溶媒の少なくとも一部を除去することによって、安定した完全還元金属ナノ粒子含有コロイド分散体を濃縮するステップを具える。

【0079】

一実施形態では、二座有機アミンまたはジアミンが還元中に存在する。他の実施形態では、二座有機アミンまたはジアミンは還元後に導入される。

40

【0080】

一実施形態では、ホウ酸または有機ホウ酸塩などのルイス酸が還元後に導入される。その他の実施形態においては、溶媒は、部分真空蒸留、限外濾過、他の相への化学的抽出または錯化によって除去される。

【0081】

一実施形態では、反応、排出、安定化および濃縮の工程は、60℃より低い温度で行われる。

【0082】

一実施形態では、還元剤は、好ましくは隣接して位置する4未満の原子に空間的に近接した少なくとも2つの窒素原子を有する。

【0083】

50

一実施形態では、低分子量溶媒は、水、メタノール、エタノール、エタノールアミン、モノ、ジおよびトリ-エタノールアミン、メトキシ-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-3-プロパノール、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパンおよびそれらの組み合わせ、からなる群から選択される低分子量溶媒である。

【0084】

一実施形態では、分散体は基材上に堆積される。ここで、分散体は基材上に堆積され、基材-分散物の組み合わせは、光学素子またはバリア用の一又はそれ以上のコーティングを形成する、又はアンテナ、波形、RFID、および電気装置の能動部品からなる群から選択された、酸化(錆)または電気もしくは熱伝導性成分を防ぐ、酸化(錆)防止成分、又は電気的又は熱的導伝成分を形成する。

10

【0085】

本発明の特定の好ましい実施態様を特に参照して本発明の方法を詳細に説明したが、本発明の精神および範囲内で変更および修正を加えることができる事が理解されよう。詳細な説明は、例示として、本開示の実施形態を実施することができる特定の態様および実施形態を示す添付の図面を参照する。これらの実施形態は、当業者が本方法の態様を実施することを可能にするのに十分詳細に記載されている。他の実施形態を利用してもよく、開示された実施形態の範囲から逸脱することなく変更が行われてもよい。様々な実施形態を1つまたは複数の他の実施形態と組み合わせて新しい実施形態を形成することができる。したがって、詳細な説明は限定的な意味で解釈されるべきではなく、本方法の範囲は添付の特許請求の範囲によってのみ定義され、それらが権利を与えられ得る等価物の全範囲を伴う。当業者であれば、同じ目的を達成するために計算された任意の構成が、示された特定の実施形態の代わりになり得ることを理解するであろう。本願は、本方法の実施形態の任意の適応形態または変形形態を網羅することを意図している。上記の説明は例示的であり、限定的ではないことを意図しており、本明細書で使用されている表現または用語は説明を目的としており限定を目的としていないことを理解されたい。上記の説明を検討すれば、実施形態および他の実施形態は当業者には明らかであろう。開示された本発明の範囲は、上記の構造および製造方法の実施形態が使用される任意の他の用途を含む。実施形態の範囲は、添付の特許請求の範囲を参照して、そのような特許請求の範囲が権利を有する等価物の全範囲と共に決定されるべきである。

20

【0086】

[産業上の利用可能性]

本発明の方法は、例えばCu、Zn、Sn、SbおよびTi、ならびに遊離され、還元されたゼロ価状態の周期表の第4周期および第5周期の遷移金属元素の合金といった製造が困難な酸化物を含まないナノ金属を合成する方法を提供する。

30

【0087】

本発明の方法は、実質的に溶媒または連続相がない(80%-90%金属)金属および金属合金組成物を製造する。

【0088】

本発明の方法は、ルイス塩基キャッピング剤を有する電荷移動錯体を形成し、従って補助溶媒の必要性を排除した高懸濁密度の金属コロイドを可能にする好ましい反応体の使用を提供する。

40

【0089】

本発明の方法は、単座、二座、三座アミンまたはアミノアルコールまたはキャッピング剤などの小分子ルイス塩基およびプロンステッド塩基を伴うコロイド状金属および金属合金ナノ粒子分散体を速度論的に安定化して、その合成反応生成物の単離および浄化に必要な補助化学工程を最小化または排除する。

【0090】

本発明の方法は、良好な低温焼結特性を有する高懸濁密度材料の製造に使用される非ポリマーキャッピング剤および安定化剤の量を、安定化剤対金属の4:1モル比よりも少な

50

くする。

【0091】

本発明の方法は、幾何学的直径が3nm未満のナノ粒子の形成を可能にするジアミノ還元剤を同定する。

【0092】

本発明の方法は、ナノ粒子形成後に投与されるアジュバント分子、通常はホウ酸またはホウ酸アルキルなどのルイス酸を提供して、安定期間をさらに延長し、焼結などのコロイドのその後の化学的および物理的操作を容易にする。

【0093】

本発明の方法は、粒子成長を停止させて、最終的なナノ粒子サイズを制御する還元後の工程を提供する。 10

【0094】

本発明の方法は、高濃度（通常、有機：金属原子比が10：1を超える）で使用されるポリマーおよび高分子化学に依存する熱力学的安定化の代替法を提供し、その必要性を排除する。

【0095】

本発明の方法は、空中での酸化に対する保護を提供し、熱（熱）または光（フォトニック）硬化にさらされたときの金属または合金粒子の焼結および溶融を促進し、高熱伝導率及び高電気伝導率のコーティングまたはパターンの製造における利点を提供する。 20

【0096】

熱力学的安定化とは対照的に動的安定化の使用は、極端な熱または光の条件、長時間または複雑な反応シーケンスの必要性をなくし、保護シースをなくし、金属材料をその意図された目的のために反応させ、有用なものにする。

【図1A】

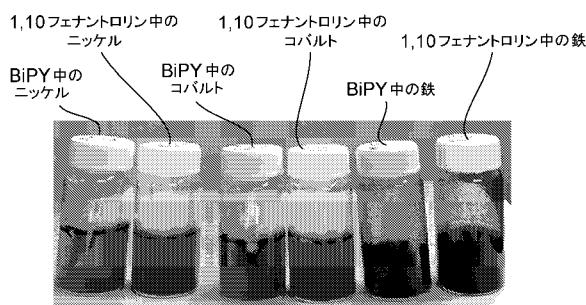


FIG. 1A

【図1B】

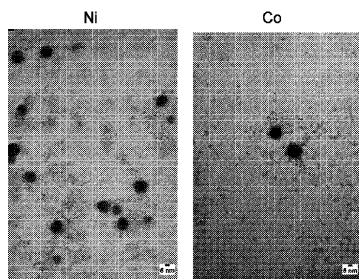


FIG. 1B

【図2】

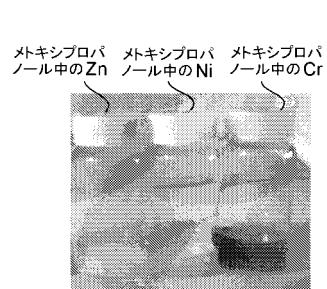


FIG. 2 アミノプロパンノール 中のZn アミノプロパンノール 中のNi アミノプロパンノール 中のCr

【図3】

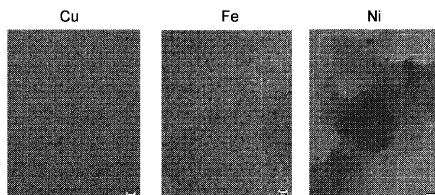


FIG. 3

【図4】

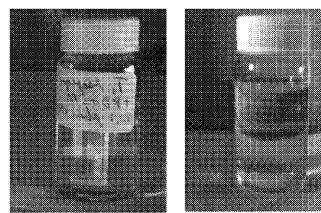


FIG. 4

【図5】

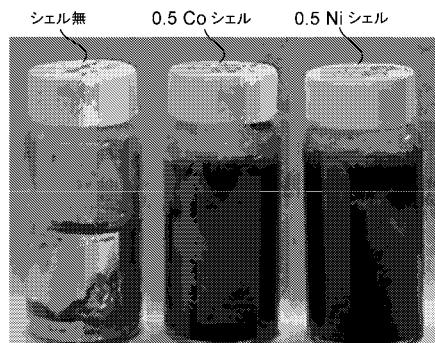


FIG. 5

【図6】

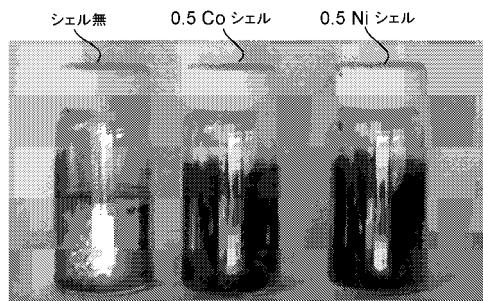


FIG. 6

【図7】

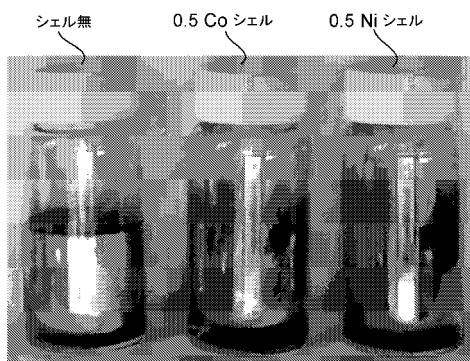


FIG. 7

【図8】

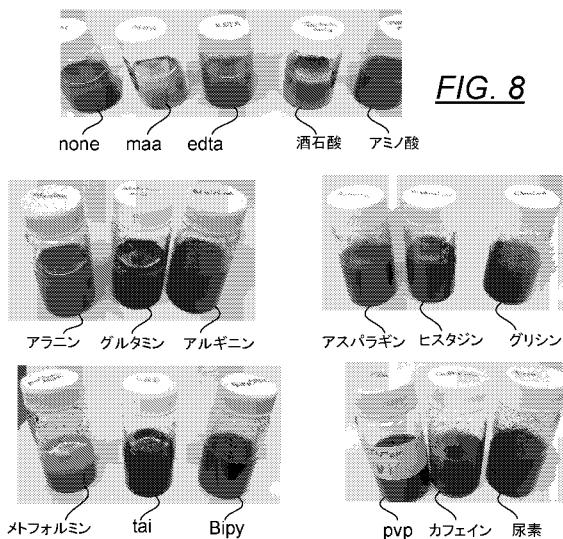


FIG. 8

【図9】

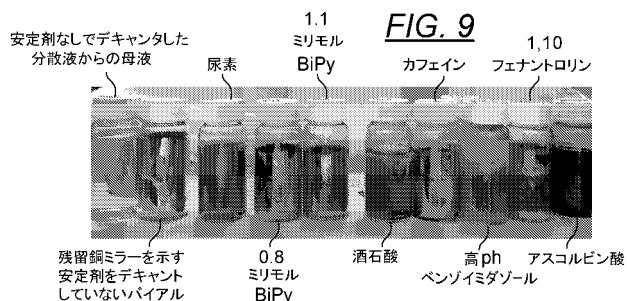


FIG. 9

【図10】

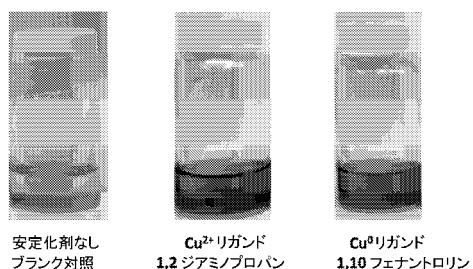
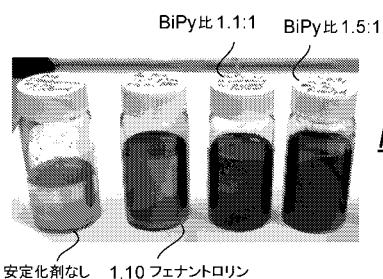
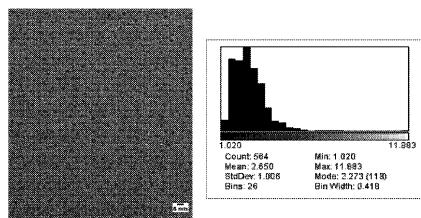


FIG. 10

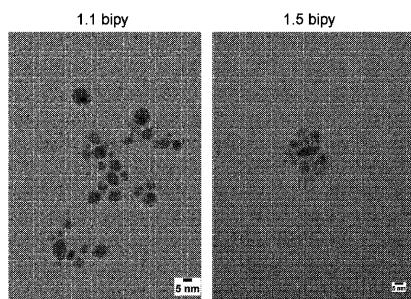
【図 1 1】

FIG. 11

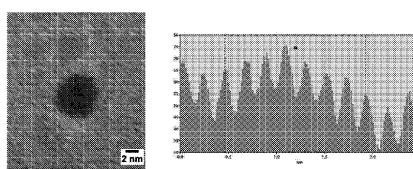
【図 1 3 A】

FIG. 13A

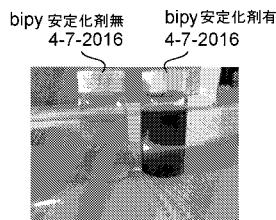
【図 1 2】

FIG. 12

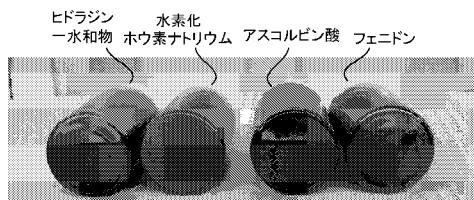
【図 1 3 B】

FIG. 13B

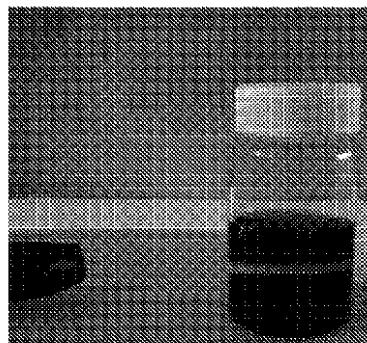
【図 1 4】

FIG. 14

【図 1 5】

FIG. 15

【図 1 6】

FIG. 16

【図 17】

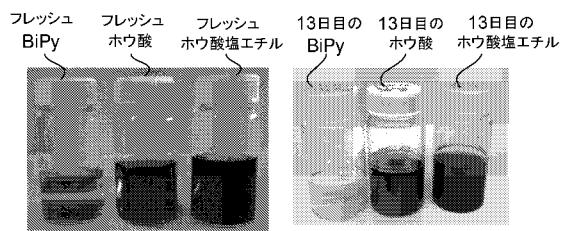


FIG. 17A

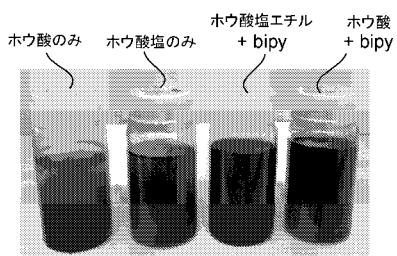


FIG. 17B

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2017/042460															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - B22F 9/18; H01B 1/02 (2017.01) CPC - B22F 9/18; H01B 1/02; H01B 1/026 (2017.08)																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>See Search History document</i>																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>See Search History document</i>																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category*</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 8,017,939 B2 (JOO et al) 13 September 2011 (13.09.2011) entire document</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2009/0029148 A1 (HASHIMOTO et al) 29 January 2009 (29.01.2009) entire document</td> <td>1-31</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 7,033,416 B2 (KURIHARA et al) 25 April 2006 (25.04.2006) entire document</td> <td>1-31</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 8,486,305 B2 (ZINN et al) 16 July 2013 (16.07.2013) entire document</td> <td>1-31</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 8,017,939 B2 (JOO et al) 13 September 2011 (13.09.2011) entire document	1-19	A	US 2009/0029148 A1 (HASHIMOTO et al) 29 January 2009 (29.01.2009) entire document	1-31	A	US 7,033,416 B2 (KURIHARA et al) 25 April 2006 (25.04.2006) entire document	1-31	A	US 8,486,305 B2 (ZINN et al) 16 July 2013 (16.07.2013) entire document	1-31
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	US 8,017,939 B2 (JOO et al) 13 September 2011 (13.09.2011) entire document	1-19															
A	US 2009/0029148 A1 (HASHIMOTO et al) 29 January 2009 (29.01.2009) entire document	1-31															
A	US 7,033,416 B2 (KURIHARA et al) 25 April 2006 (25.04.2006) entire document	1-31															
A	US 8,486,305 B2 (ZINN et al) 16 July 2013 (16.07.2013) entire document	1-31															
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																	
Date of the actual completion of the international search 07 September 2017	Date of mailing of the international search report 02 OCT 2017																
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer Blaine R. Copenheaver <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>																

フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00	
B 0 1 J 13/00 (2006.01)	B 0 1 J 13/00	B

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(特許序注：以下のものは登録商標)

- 1 . T W E E N
- 2 . T R I T O N

(74)代理人 110001302

特許業務法人北青山インターナショナル

(72)発明者 リード , ケネス

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 6 2 2 , 口チェスター , ヴァインデールアヴェニュー 9
1

F ターム(参考) 4G065 AA04 AA07 AB01Y AB02Y AB03X AB03Y AB16X AB16Y AB17Y BA13
BA15 BB01 BB03 CA11 DA09 EA03 FA01
4K017 AA02 AA06 AA08 BA01 BA03 BA05 BA10 CA08 DA07 EJ01
EJ02 FB07 FB11
4K018 BA02 BA03 BA04 BA10 BA20 BB05 BC22 BD04 KA33