

(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2017-524829

(P2017-524829A)

(43) 公表日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 2 F 9/24 (2006.01)</b>	B 2 2 F 9/24 Z N M Z	4 K 0 1 7
<b>B 2 2 F 1/00 (2006.01)</b>	B 2 2 F 9/24 E	4 K 0 1 8
<b>B 2 2 F 1/02 (2006.01)</b>	B 2 2 F 9/24 C	5 G 3 0 7
<b>H O 1 B 13/00 (2006.01)</b>	B 2 2 F 1/00 K	
<b>H O 1 B 5/00 (2006.01)</b>	B 2 2 F 1/00 S	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-519455 (P2017-519455)  
 (86) (22) 出願日 平成27年6月19日 (2015. 6. 19)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月9日 (2017. 2. 9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/036583  
 (87) 国際公開番号 W02015/196017  
 (87) 国際公開日 平成27年12月23日 (2015. 12. 23)  
 (31) 優先権主張番号 62/015, 303  
 (32) 優先日 平成26年6月20日 (2014. 6. 20)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 62/161, 602  
 (32) 優先日 平成27年5月14日 (2015. 5. 14)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508079739  
 ローディア オペレーションズ  
 フランス国 エフ-75009 パリ,  
 リュ ドゥ クリシー 25  
 (71) 出願人 516381183  
 ザ トラスティーズ オブ ザ ユニバー  
 シティー オブ ペンシルベニア  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 191  
 04, フィラデルフィア, チェスナッ  
 ト ストリート 3160, スイート  
 200

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定剤を含まない金属ナノ粒子合成およびそれから合成される金属ナノ粒子の使用

(57) 【要約】

金属ナノ粒子の合成方法およびそれから合成された金属ナノ粒子が、本明細書に記載される。金属ナノ粒子の表面の改質方法およびそれによって改質された金属ナノ粒子が、本開示にさらに記載される。そのような金属ナノ粒子の使用もまた、本明細書に記載される。

【選択図】 図 2

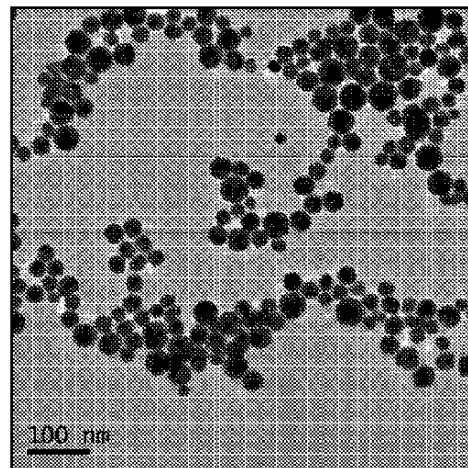


FIG. 2

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

金属ナノ粒子の合成方法であって、前記方法が、

(a) 金属前駆体化合物および第 1 水性液体媒体を含む金属前駆体混合物を調製する工程、

(b) 還元剤および第 2 水性液体媒体を含む還元剤混合物を調製する工程、

(c) 工程 (a) において調製された混合物に、または工程 (b) において調製された混合物に、酸または塩基を任意選択的に添加する工程であって、

金属前駆体混合物および還元剤混合物は両方とも、安定剤を含まず、かつ、種粒子を含まない、工程、

(d) 金属前駆体化合物を還元剤と反応させるために、金属前駆体混合物を還元剤混合物と組み合わせる工程

を含み、

それによって金属ナノ粒子を合成する方法。

**【請求項 2】**

金属前駆体化合物が、金属がアニオンの一部である金属塩または金属酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

金属前駆体化合物が、硝酸銀、テトラクロロ金酸、ヘキサクロロ白金酸、クロロパラジウム酸、テトラクロロ鉄 (III) 酸 (HFeCl<sub>4</sub>)、またはそれらの水和物を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

金属前駆体化合物が、硝酸銀、テトラクロロ金酸、またはそれらの水和物を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

水性液体媒体が、水と、任意選択的に、1 つもしくは複数の水混和性有機液体とを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 6】**

水性液体媒体が水から本質的になる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

水性液体が水からなる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

塩基が、金属前駆体混合物または還元剤混合物に添加される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 9】**

金属前駆体混合物または還元剤混合物に添加される塩基が、水酸化物イオンを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 10】**

金属前駆体混合物または還元剤混合物に添加される塩基が、水酸化ナトリウムを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 11】**

塩基対金属前駆体化合物のモル比が、約 4 . 4 : 1 未満である、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 12】**

塩基対金属前駆体化合物のモル比が、約 4 . 5 : 1 超である、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 13】**

塩基対金属前駆体化合物のモル比が、約 0 . 1 : 1 ~ 約 6 . 0 : 1 である、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 14】**

10

20

30

40

50

塩基対金属前駆体化合物のモル比が、約 0.1 : 1 ~ 約 4.4 : 1 である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

塩基対金属前駆体化合物のモル比が、約 4.5 : 1 ~ 約 6.0 : 1 である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

還元剤が、カルボン酸、またはその誘導体を含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

還元剤が、アスコルビン酸、クエン酸、エリソルビン酸、またはそれらの塩を含む、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 18】

還元剤が、アスコルビン酸、またはその塩を含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

反応混合物の 1 リットルを基準とする、反応の全過程にわたる反応混合物中の金属前駆体化合物の総量が、約  $0.1 \times 10^{-3}$  モル ~ 約  $2.0 \times 10^{-3}$  モルの金属前駆体化合物である、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

反応混合物の 1 リットルを基準とする、反応に使用される還元剤の量が、約  $0.1 \times 10^{-3}$  モル ~ 約  $32.0 \times 10^{-3}$  モルの還元剤である、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 21】

還元剤対金属前駆体化合物のモル比が、約 0.5 : 1 ~ 約 16 : 1 である、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

反応温度が、約 3 ~ 約 35 である、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

反応時間が、約 2 分 ~ 約 24 時間である、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載の方法によって合成される金属ナノ粒子。

30

【請求項 25】

平均直径が 250 nm 以下である、請求項 24 に記載の金属ナノ粒子。

【請求項 26】

平均直径が約 25 nm ~ 約 250 nm である、請求項 24 または 25 に記載の金属ナノ粒子。

【請求項 27】

多分散性が約 1% ~ 約 70% である、請求項 24 ~ 26 のいずれか一項に記載の金属ナノ粒子。

【請求項 28】

多分散性が約 5% ~ 約 60% である、請求項 24 ~ 27 のいずれか一項に記載の金属ナノ粒子。

40

【請求項 29】

金属ナノ粒子の表面の改質方法であって、前記方法が、請求項 24 ~ 28 のいずれか一項に記載の金属ナノ粒子を、少なくとも 1 つの安定剤と接触させる工程を含み、

それによって金属ナノ粒子の前記表面を改質する方法。

【請求項 30】

安定剤が、界面活性剤またはポリマーである、請求項 29 に記載の方法。

50

## 【請求項 3 1】

安定剤が界面活性剤である、請求項 2 9 または 3 0 に記載の方法。

## 【請求項 3 2】

界面活性剤が、カチオン性、アニオン性、または非イオン性である、請求項 3 1 に記載の方法。

## 【請求項 3 3】

金属ナノ粒子を少なくとも 1 つの安定剤と接触させる工程が、

( 1 ) 少なくとも 1 つの安定剤および第 1 液体媒体を含む、少なくとも 1 つの安定剤もしくは安定剤混合物を、金属ナノ粒子および第 2 液体媒体を含む、ナノ粒子混合物に添加する工程と、

( 2 ) 工程 ( 1 ) において形成された組み合わせを遠心分離する工程と、

( 3 ) 上澄液を除去する工程と

を含む、請求項 2 9 ~ 3 2 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 3 4】

請求項 2 9 ~ 3 3 のいずれか一項に記載の方法であって、前記方法が、

金属ナノ粒子を少なくとも 1 つの安定剤と接触させる工程を含み、ここで、金属ナノ粒子は、

( a ) 金属前駆体化合物および第 1 水性液体媒体を含む金属前駆体混合物を調製する工程、

( b ) 還元剤および第 2 水性液体媒体を含む還元剤混合物を調製する工程、

( c ) 工程 ( a ) において調製された混合物に、または工程 ( b ) において調製された混合物に、酸または塩基を任意選択的に添加する工程であって、

金属前駆体混合物および前記還元剤混合物は両方とも、安定剤を含まず、かつ、種粒子を含まない、工程

( d ) 金属前駆体化合物を還元剤と反応させるために、金属前駆体混合物を還元剤混合物と組み合わせる工程

を含む方法によって合成され、

それによって金属ナノ粒子の表面を改質する方法。

## 【請求項 3 5】

請求項 2 9 ~ 3 4 のいずれか一項に記載の方法であって、前記方法が、

( 1 ) 少なくとも 1 つの安定剤および第 1 液体媒体を含む、少なくとも 1 つの安定剤もしくは安定剤混合物を、金属ナノ粒子および第 2 液体媒体を含む、ナノ粒子混合物に添加する工程であって、ここで、

金属ナノ粒子は、

( a ) 金属前駆体化合物および第 1 水性液体媒体を含む金属前駆体混合物を調製する工程、

( b ) 還元剤および第 2 水性液体媒体を含む還元剤混合物を調製する工程、

( c ) 工程 ( a ) において調製された混合物に、または工程 ( b ) において調製された混合物に、酸または塩基を任意選択的に添加する工程であって、

金属前駆体混合物および還元剤混合物は両方とも、安定剤を含まず、かつ、種粒子を含まない工程、

( d ) 金属前駆体化合物を還元剤と反応させるために、金属前駆体混合物を還元剤混合物と組み合わせる工程

を含む方法によって合成される、工程と、

( 2 ) 工程 ( 1 ) において形成された組み合わせを遠心分離する工程と、

( 3 ) 上澄液を除去する工程と

を含み、

それによって金属ナノ粒子の表面を改質する方法。

## 【請求項 3 6】

請求項 2 9 ~ 3 5 のいずれか一項に記載の方法によって改質された金属ナノ粒子。

10

20

30

40

50

## 【請求項 37】

請求項 24 ~ 28 および 36 のいずれか一項に記載の金属ナノ粒子を含む電子デバイス。

## 【請求項 38】

請求項 37 に記載の電子デバイスであって、前記デバイスが、

(a) アノードまたは複合アノード・緩衝層 101、

(b) カソード層 106、

(c) アノード層 101 とカソード層 106 との間に配置された、電気活性層 104、

(d) 任意選択的に、アノード層 101 と電気活性層 104 との間に典型的に配置された、緩衝層 102、

(e) 任意選択的に、アノード層 101 と電気活性層 104 との間に、または緩衝層 102 が存在する場合には、緩衝層 102 と電気活性層 104 との間に典型的に配置された、正孔輸送層 105、および

(f) 任意選択的に、電気活性層 104 とカソード層 106 との間に典型的に配置された、電子注入層 105

を含み、

デバイスの層の少なくとも 1 つが、金属ナノ粒子を含むデバイス。

## 【請求項 39】

請求項 24 ~ 28 および 36 のいずれか一項に記載の金属ナノ粒子と、任意選択的に、担体とを含む触媒。

## 【請求項 40】

塩基対還元剤のモル比が、約 0 : 1 ~ 約 3 : 1、典型的には約 0.1 : 1 ~ 約 3 : 1 である、請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2014年6月20日出願の米国仮特許出願第62/015,303号；および2015年5月14日出願の米国仮特許出願第62/161,602号の優先権を主張するものである。これらの出願の全内容は、この参照により本明細書にはっきりと援用される。

## 【0002】

本発明は、金属ナノ粒子の合成方法およびそれから合成された金属ナノ粒子に関する。本発明はさらに、金属ナノ粒子の表面の改質方法およびそれによって改質された金属ナノ粒子に関する。本発明はまた、そのような金属ナノ粒子の使用に関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

医薬、材質科学、フォトニクス、およびプラズモニクスの分野における次世代技術にとって、様々な材料または溶媒環境への金属ナノ粒子の組み入れは、極めて重要な技術的課題である。金属ナノ粒子の多くの合成プロトコルが知られている。しかし、これらの金属ナノ粒子を異なる材料、溶媒、または生物環境へ組み入れることに関連する問題は、そのような合成中に使用される界面活性剤の化学の中にある。界面活性剤は合成中に存在し、そして合成が完了した後に、界面活性剤が金属ナノ粒子の表面に分配され、立体障害または静電反発力によってそれらを凝集に対して安定化させることが知られている。この界面活性剤の化学的適合性が、ナノ粒子を組み入れることが望まれるシステムとマッチしない場合には、界面活性剤は変更されなければならない。この安定剤交換プロセスは、多くの場合、時間がかかり、処理能力が低く、かつ、非効率的でありことがあり、したがって、メカニカル充填材、光学エンハンスメント、薬物デリバリー剤など向けの金属ナノ粒子複合材料の工業的または医学的インパクトを制限する。

## 【0004】

10

20

30

40

50

粒子合成後改質の観点からすれば、合成中に使用された安定剤を、異なるシステム、例えば、Woehrle, G. H. et al., J. Phys. Chem. B., 106, 9979 (2002) および Neouze, M-A., Schubert, U., Monatsch. Chem., 139, 183 (2008) によって報告されたものと取り替えることができる安定剤交換反応の様々な例がある。これらの交換反応の欠点は、多くの場合それらが非効率的であり得ることであり、除去することを試みられた元の安定剤のある割合をナノ粒子表面が含有するであろうことを意味する。そのような交換反応の別の欠点は、交換が完了したときに、残留安定剤の溶液を免れるために最終クリーニング工程を行うことが多くの場合必要とされることである。工業環境において、そのような追加の処理工程は、非常にコストがかかり、それ故、様々な市場へのこれらの金属ナノ粒子システムの進入の障壁を高めることが分かり得るであろう。

10

#### 【0005】

多様な技術分野で使用する金属ナノ粒子の合成および/または表面改質のための簡易な、効率的な、かつ、処理能力の高い方法およびプロセスの開発への未解決の興味が存在する。

#### 【発明の概要】

#### 【0006】

第1態様では、本発明は、金属ナノ粒子の合成方法であって、本方法が、

(a) 金属前駆体化合物および第1水性液体媒体を含む金属前駆体混合物を調製する工程、

20

(b) 還元剤および第2水性液体媒体を含む還元剤混合物を調製する工程、

(c) 工程(a)において調製された混合物に、または工程(b)において調製された混合物に、酸または塩基を任意選択的に添加する工程、

(ここで、金属前駆体混合物および還元剤混合物は両方とも、安定剤を含まず、かつ、種粒子を含まない)

(d) 金属前駆体化合物を還元剤と反応させるために、金属前駆体混合物を還元剤混合物と組み合わせる工程

を含む方法、およびそれから合成された金属ナノ粒子に関する。

#### 【0007】

第2態様では、本発明は、金属ナノ粒子の表面の改質方法であって、本方法が、

30

本明細書に記載される方法によって合成された金属ナノ粒子を、少なくとも1つの安定剤と接触させる工程

を含む方法、およびそれによって改質された金属ナノ粒子に関する。

#### 【0008】

第3態様では、本発明は、本明細書に記載される方法によって合成されたおよび/または改質された金属ナノ粒子を含む電子デバイスに関する。

#### 【0009】

第4態様では、本発明は、本明細書に記載される方法によって合成されたおよび/または改質された金属ナノ粒子と、任意選択的に、担体とを含む触媒に関する。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0010】

【図1】本発明の実施形態による電子デバイスを示す。

【図2】実施例1に従って合成された金属ナノ粒子を示す。

【図3】比較例1に従って製造された金属ナノ粒子を示す。

【図4】実施例1に従って合成された金属ナノ粒子および比較例1に従って製造されたナノ粒子の減光曲線の比較を示す。

【図5】実施例2に従って合成された金属ナノ粒子を示す。

【図6】実施例1に従って合成された金属ナノ粒子および実施例2に従って製造されたナノ粒子の減光曲線の比較を示す。

【図7】実施例3に従って合成された金属ナノ粒子のTEM画像を示す。

50

- 【図8】実施例3に従って合成された金属ナノ粒子の減光曲線を示す。
- 【図9】実施例4に従って合成された金属ナノ粒子のTEM画像を示す。
- 【図10】実施例4に従って合成された金属ナノ粒子の減光曲線を示す。
- 【図11】それらの合成の完了後に各種量のNaOHが添加された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図12】D.V.Goia, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 146, 1999, 139からの1.64MでのHAuCl<sub>4</sub>溶液の滴定曲線と、本発明による0.5mMでのHAuCl<sub>4</sub>溶液の滴定曲線との重ね合わせを示す。
- 【図13】さまざまなNaOH/HAuCl<sub>4</sub>比で製造された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。 10
- 【図14】さまざまなNaOH/HAuCl<sub>4</sub>比で製造された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図15】NaOH/HAuCl<sub>4</sub>比の関数としてのプラズモンピーク位置の展開 (evolution) を示す。
- 【図16】NaOH/HAuCl<sub>4</sub>比の関数としてのプラズモンピーク幅 (最大値の3/4での全幅として表される) の展開を示す。
- 【図17】NaOH/HAuCl<sub>4</sub>比の関数としての還元された金属ナノ粒子濃度を示す。
- 【図18】さまざまなNaOH/HAuCl<sub>4</sub>比で製造された金属ナノ粒子のTEM画像を示す。 20
- 【図19】NaOH/HAuCl<sub>4</sub>比の関数としての金属ナノ粒子直径の展開を示す。
- 【図20】NaOH/HAuCl<sub>4</sub>比の関数としての%多分散性の展開を示す。
- 【図21】実施例7に従って合成された銀ナノ粒子のTEM画像を示す。
- 【図22】実施例7に従って合成された銀ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図23】実施例8に記載された実施形態に従って様々な界面活性剤を使用して改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図24】実施例8に記載された実施形態に従って様々な界面活性剤を使用して改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図25】実施例8に記載された実施形態に従って様々な界面活性剤を使用して改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。 30
- 【図26】実施例8に記載された実施形態に従って様々な界面活性剤を使用して改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図27】実施例8に記載された実施形態に従って様々な界面活性剤を使用して改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図28】実施例8に記載された実施形態に従って様々な界面活性剤を使用して改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図29】実施例8に記載された実施形態に従って様々な界面活性剤を使用して改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図30】実施例8に記載された実施形態に従って様々な界面活性剤を使用して改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。 40
- 【図31】実施例8に記載された実施形態に従って様々な界面活性剤を使用して改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図32】実施例8に記載された実施形態に従って様々な界面活性剤を使用して改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図33】実施例8に従った改質の様々な段階での金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図34】様々なカチオン界面活性剤およびアニオン界面活性剤を使用することによって改質された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。
- 【図35】様々な非イオン界面活性剤およびポリマーを使用することによって改質された 50

金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。

【図36】エトキシ化オレイルアミン（RHODAMEN（登録商標）PN-430）などの、様々な界面活性剤によって改質されたナノ粒子の減光曲線を示す。

【図37】本明細書での実施例10に従って様々なR比で形成されたナノ粒子のTEM画像を示す；a)  $R = 0$ 、b)  $R = 1.6$ 、c)  $R = 2.9$ 、およびd)  $R = 6.4$ 。

【図38】 $R_2$ 比が0から2まで変わるときのアスコルビン酸溶液のpHの変動を示す。

【図39】異なる $R_2$ 比で合成された粒子の減光スペクトルを示す。

【図40】本明細書での実施例11に従って形成された本発明ナノ粒子のプラズモンピーク位置（ $m_{ax}$ 、ドット）および直径（三角形）を示す。

【図41】本明細書での実施例11に従って形成された本発明ナノ粒子のHWHM（半値半幅、ドット）および多分散性（三角形）を示す。

【図42】本明細書での実施例11に従って様々な $R_2$ 比で形成されたナノ粒子のTEM画像を示す；a)  $R_2 = 0$ 、b)  $R_2 = 0.6$ 、c)  $R_2 = 1$ 、d)  $R_2 = 1.2$ 、e)  $R_2 = 1.6$ 、およびf)  $R_2 = 2$ 。

【図43】本明細書での実施例12に従った発明銀ナノ粒子の製造における $R_3$ 比の関数としてのpHのプロットを示す。

【図44】本明細書での実施例12に従って異なる $R_3$ 比で合成された本発明ナノ粒子の減光スペクトルを示す。

【図45】本明細書での実施例12に従って形成された本発明銀ナノ粒子のプラズモンピーク位置（ $m_{ax}$ 、ドット）および直径（三角形）を示す。

【図46】本明細書での実施例12に従って製造された本発明銀ナノ粒子のHWHM（半値半幅、ドット）および多分散性（三角形）を示す。

【図47】本明細書での実施例12に従って様々な $R_3$ 比で形成された発明ナノ粒子のTEM画像を示す；a)  $R_3 = 1.44$ 、b)  $R_3 = 1.56$ 、c)  $R_3 = 1.67$ 、d)  $R_3 = 1.78$ 、e)  $R_3 = 2$ 、f)  $R_3 = 2.22$ 、g)  $R_3 = 2.44$ 、およびh)  $R_3 = 2.67$ 。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書で用いるところでは、用語「1つの(a)」、「1つの(an)」、または「その、前記(the)」は、特に明記しない限り、「1つもしくは複数」または「少なくとも1つ」を意味する。

【0012】

本明細書で用いるところでは、用語「含む(comprise)」は、特に明記しない限り、「から本質的になる(consisting essentially of)」および「からなる(consisting of)」を包含する。

【0013】

本明細書で用いるところでは、有機基に関連して用語「( $C_x \sim C_y$ )」（式中、xおよびyはそれぞれ整数である）は、この基が、基当たりx個の炭素原子からy個の炭素原子を含有してもよいことを意味する。

【0014】

本発明は、金属ナノ粒子の合成方法であって、本方法が、

(a) 金属前駆体化合物および第1水性液体媒体を含む金属前駆体混合物を調製する工程、

(b) 還元剤および第2水性液体媒体を含む還元剤混合物を調製する工程、

(c) 工程(a)において調製された混合物に、または工程(b)において調製された混合物に、酸または塩基を任意選択的に添加する工程、

(ここで、金属前駆体混合物および還元剤混合物は両方とも、安定剤を含まず、かつ、種粒子を含まない)

(d) 金属前駆体化合物を還元剤と反応させるために、金属前駆体混合物を還元剤混合物と組み合わせる工程

10

20

30

40

50

を含み、  
それによって金属ナノ粒子を合成する方法に関する。

【0015】

金属前駆体混合物の調製は、当業者に公知の任意の方法を用いて成し遂げられてもよい。例えば、特定量の金属前駆体化合物が、原液を生成するために水性液体媒体に溶解させられてもよく、原液は、その後の還元反応に好適な金属前駆体化合物濃度を有する最終混合物を生成するために希釈されてもよい。あるいはまた、例えば、特定量の金属前駆体化合物が、その後の還元反応に好適な金属前駆体化合物濃度を有する最終混合物を生成するために水性液体媒体に溶解させられてもよい。

【0016】

還元剤混合物の調製は、当業者に公知の任意の方法を用いて成し遂げられてもよい。例えば、特定量の還元剤が、原液を生成するために水性液体媒体に溶解させられてもよく、原液は、その後の還元反応に好適な還元剤濃度を有する最終混合物を生成するために希釈されてもよい。あるいはまた、例えば、特定量の還元剤が、その後の還元反応に好適な金属前駆体化合物濃度を有する最終混合物を生成するために水性液体媒体に溶解させられてもよい。

【0017】

第1および第2水性液体媒体は、同じものであっても異なるものであってもよい。ある実施形態では、第1および第2水性液体媒体は同じものである。

【0018】

本明細書で用いるところでは、語句「含まない」で修飾されたいかなる用語も、被修飾語で示される物質の外部添加が全くないこと、そして検出可能な量の被修飾語で示される物質が全くないことを意味する。したがって、例えば、用語「安定剤を含まない」は、安定剤の外部添加が全くないこと、そして例えば、ガスもしくは液体クロマトグラフィ、分光測光法、および光学顕微鏡法などの、当業者に公知の分析技術によって観測され得る検出可能な量の安定剤が全くないことを意味する。安定剤の例は、本明細書に記載される。ある実施形態では、金属前駆体化合物および水性液体媒体を含む混合物は、安定剤を含まない。同様に、本明細書で用いるところでは、語句「種粒子を含まない」は、種粒子の外部添加が全くないこと、そして検出可能な量の種粒子が全くないことを意味する。本明細書で用いるところでは、種粒子は、種ナノ粒子成長のための核形成中心として使用される0の酸化状態を有する金属ナノ粒子を意味する。ある実施形態では、金属前駆体化合物および水性液体媒体を含む混合物は、種粒子を含まない。いくつかの実施形態では、還元剤は、安定剤として機能し得る。そのような実施形態では、「安定剤を含まない」は、金属前駆体化合物を還元することができる安定剤を含まないことを意味する。

【0019】

本明細書に記載される方法で使用されてもよい金属前駆体化合物としては、相当する金属(酸化状態 = 0)へ還元されることができる金属含有化合物が挙げられる。一般に、金属前駆体化合物中の金属は、還元される前に正の、非ゼロの酸化状態を有する。

【0020】

そのような金属の例としては、例えば、鉛、スズ、アンチモンおよびインジウムなどの主族金属、ならびに遷移金属、例えば、金、銀、銅、ニッケル、コバルト、パラジウム、白金、イリジウム、オスミウム、ロジウム、ルテニウム、レニウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニオブ、モリブデン、タングステン、タンタル、鉄およびカドミウムからなる群から選択される遷移金属が挙げられるが、それらに限定されない。

【0021】

ある実施形態では、金属は遷移金属を含む。

【0022】

ある実施形態では、金属は、金、銀、白金、パラジウム、または鉄を含む。

【0023】

ある実施形態では、金属は、金または銀を含む。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

好適な金属前駆体化合物としては、金属酸化物、金属水酸化物、例えば、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物（例えば、フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物）、炭酸塩、リン酸塩、アジド、ホウ酸塩（フルオロボレートおよびピラゾイルボレートを含む）、スルホン酸塩、カルボン酸塩（例えば、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩およびクエン酸塩などの）、置換カルボン酸塩（例えば、トリフルオロ酢酸塩などのハロゲノカルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、およびアミノカルボン酸塩を含む）などの無機および有機酸の金属塩、ならびに金属がアニオンの一部である金属塩および金属酸（例えば、ヘキサクロロ白金酸塩、テトラクロロ白金酸塩、テトラクロロ金酸塩、ヘキサクロロパラジウム酸塩、テトラクロロ鉄（III）酸塩、タングステン酸塩および相当する酸）が挙げられるが、それらに限定されない。

10

## 【 0 0 2 5 】

本発明で使用するための好適な金属前駆体化合物のさらなる例としては、金属のアルコキシド、例えばベータ-ジケトナート（例えば、アセチルアセトナート）などの金属の錯体化合物（例えば、錯体塩）、アミン、N-複素環化合物（例えば、ピロール、アジリジン、インドール、ペペリジン、モルホリン、ピリジン、イミダゾール、ピペラジン、トリアゾール、およびそれらの置換誘導体）、アミノアルコール（例えば、エタノールアミンなど）、アミノ酸（例えば、グリシンなど）、アミド（例えば、ホルムアミド、アセトアミドなど）、ならびにニトリル（例えば、アセトニトリルなど）との錯体が挙げられる。

20

## 【 0 0 2 6 】

本発明で使用するための具体的な金属前駆体化合物の例としては、硝酸銀、亜硝酸銀、酸化銀、フッ化銀、炭酸銀、シュウ酸銀、アジ化銀、テトラフルオロホウ酸銀、酢酸銀、プロピオン酸銀、ブタン酸塩、エチルブタン酸塩、ピバル酸銀、シクロヘキサブタン酸銀、エチルヘキサブタン酸銀、ネオデカン酸銀、デカン酸銀、トリフルオロ酢酸銀、ペンタフルオロプロピオン酸銀、ヘプタフルオロ酪酸銀、トリクロロ酢酸銀、6, 6, 7, 7, 8, 8 -ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタン二酸銀、乳酸銀、クエン酸銀、グリコール酸銀、グリコン酸銀、安息香酸銀、サリチル酸銀、フェニル酢酸銀、ニトロフェニル酢酸銀、ジニトロフェニル酢酸銀、ジフルオロフェニル酢酸銀、2-フロロオロ-5-ニトロ安息香酸銀、銀アセチルアセトナート、銀ヘキサフルオロアセチルアセトナート、銀トリフルオロアセチルアセトナート、銀トシレート、銀トリフレート、銀トリスピラゾリルボレート、銀トリス（ジメチルピラゾリル）ボレート、銀アミン錯体、カルボン酸銀のトリアルキルホスフィンおよびトリアリールホスフィン誘導体、銀ベータ-ジケトナート、銀ベータ-ジケトナートオレフィン錯体および銀シクロペンタジエニド；ギ酸白金、酢酸白金、プロピオン酸白金、炭酸白金、硝酸白金、過塩素酸白金、安息香酸白金、ネオデカン酸白金、シュウ酸白金、ヘキサフルオロ白金酸アンモニウム、テトラクロロ白金酸アンモニウム、ヘキサフルオロ白金酸ナトリウム、ヘキサフルオロ白金酸カリウム、テトラクロロ白金酸ナトリウム、テトラクロロ白金酸二水素、ヘキサプロモ白金酸カリウム、ヘキサクロロ白金酸、ヘキサプロモ白金酸、ヘキサヒドロキソ白金酸二水素、ジアミン塩化白金、テトラアミン塩化白金、テトラアミン水酸化白金、テトラアミンテトラクロロ白金酸白金、白金（II）<sub>2</sub>, 4-ペンタンジオナート、二白金トリスジベンジリデンアセトナート、硫酸白金および白金ジビニルテトラメチルジシロキサン；酢酸金（III）、塩化金（III）、テトラクロロ金酸、アジ化金、金イソシアニド、金アセチルアセトナート、イミダゾール金エチルヘキサノエートおよび水酸化酢酸イソ酪酸金；酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、エチルヘキサブタン酸パラジウム、ネオデカン酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、シュウ酸パラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、テトラアミン水酸化パラジウム、テトラアミン硝酸パラジウム、クロロパラジウム酸（ヘキサクロロパラジウム酸二水素）、およびテトラアミンテトラクロロパラジウム酸パラジウム；酢酸鉄（II）、テトラクロロ鉄（III）酸（HFeCl<sub>4</sub>）、臭化鉄（II）、臭化鉄（III）、塩化鉄（II）、塩化鉄（III）、ヨウ化鉄（II）、シュウ酸鉄（II）、シュウ酸鉄（III）、硫酸鉄（II）、硫酸鉄（III）、お

30

40

50

よびヘキサシアノ鉄(II)酸カリウムが挙げられる。

【0027】

上記の化合物は、そのようなものとしてか、または任意選択的にそれらの水和物として用いられてもよい。上記の化合物はまた、それらの混合物として用いられてもよい。

【0028】

ある実施形態では、金属前駆体化合物は、金属塩または金属酸(ここで、金属はアニオンの一部である)を含む。

【0029】

ある実施形態では、金属前駆体化合物は、硝酸銀、テトラクロロ金酸、ヘキサクロロ白金酸、クロロパラジウム酸、テトラクロロ鉄(III)酸( $\text{HFeCl}_4$ )、またはそれらの水和物を含む。

10

【0030】

ある実施形態では、金属前駆体化合物は、硝酸銀、テトラクロロ金酸、またはそれらの水和物を含む。

【0031】

水性液体媒体は、水および、任意選択的に、1つもしくは複数の水混和性有機液体を含む。好適な水混和性有機液体としては、例えば、ジメチルスルホキシドおよび2-メチルグルタル酸ジメチル(Rhodiasolv(登録商標)IRISとして市場に出されている)などの、極性の非プロトン性有機溶媒;例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、およびプロピレングリコール、ならびにそれらの混合物などの、極性のプロトン性有機溶媒が挙げられる。

20

【0032】

典型的には、水性液体媒体は、液体媒体の100重量%を基準として、約10~100重量%、より典型的には約50~100重量%、さらに一層典型的には、約90~100重量%の水と、0~約90重量%、より典型的には0pbw~約50重量%、さらに一層典型的には0~約10重量%の1つもしくは複数の水混和性有機液体とを含む。

【0033】

一実施形態では、水性液体媒体は、水から本質的になる。

【0034】

一実施形態では、水性液体媒体は、水からなる。

30

【0035】

本明細書に記載される方法に従って、酸または塩基が任意選択的に、金属前駆体混合物にまたは還元剤混合物に添加されてもよい。当業者によって認められるであろうように、金属前駆体混合物、還元剤混合物、および/または合わせた反応混合物のpHは、酸または塩基の任意選択の添加によって変更されてもよい。

【0036】

本明細書に記載される方法に使用するのに好適な酸の例としては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、酢酸、および塩素酸が挙げられるが、それらに限定されない。

【0037】

ある実施形態では、塩基が、金属前駆体混合物にまたは還元剤混合物に添加される。

40

【0038】

本明細書に記載される方法に使用するのに好適な塩基の例としては、炭酸塩、水酸化物などが挙げられるが、それらに限定されない。当業者は、炭酸塩および水酸化物塩基が対イオンをまた含有しなければならないことを認めるであろう。例示的な対イオンとしては、アンモニウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどが挙げられるが、それらに限定されない。

【0039】

ある実施形態では、金属前駆体混合物にまたは還元剤混合物に添加される塩基は、水酸化物イオンを含む。

50

## 【0040】

ある実施形態では、金属前駆体混合物にまたは還元剤混合物に添加される塩基は、水酸化ナトリウムを含む。

## 【0041】

ある実施形態では、塩基は、還元剤混合物と組み合わせられる前の工程(a)において調製された金属前駆体混合物に添加される。

## 【0042】

別の実施形態では、塩基は、金属前駆体混合物と組み合わせられる前の工程(b)において調製された還元剤混合物に添加される。

## 【0043】

いくつかの実施形態では、塩基が金属前駆体混合物にまたは還元剤混合物に添加される場合、塩基対金属前駆体化合物のモル比は、典型的には約4.4:1未満、より典型的には約3.0:1未満、さらに一層典型的には約2.0:1未満である。いくつかの実施形態では、塩基対金属前駆体化合物のモル比は、典型的には約4.5:1超、より典型的には約4.6:1超、さらに一層典型的には約4.8:1超である。

10

## 【0044】

いくつかの実施形態では、塩基が金属前駆体混合物にまたは還元剤混合物に添加される場合、塩基対金属前駆体化合物のモル比は、典型的には約0.1:1~約6.0:1、より典型的には約0.1:1~約5.4:1である。

## 【0045】

いくつかの実施形態では、塩基対金属前駆体化合物のモル比は、典型的には約0.1:1~約4.4:1、より典型的には約0.1:1~約3.0:1、さらに一層典型的には0.1:1~約2.0:1である。いくつかの実施形態では、塩基対金属前駆体化合物のモル比は、典型的には約4.5:1~約6.0:1、より典型的には約4.6:1~約6.0:1、さらに一層典型的には4.8:1~約6.0:1である。

20

## 【0046】

いくつかの実施形態では、塩基が金属前駆体混合物にまたは還元剤混合物に添加される場合、塩基対還元剤のモル比は、約0:1~約3:1、典型的には約0.1:1~約3:1である。ある実施形態では、塩基対還元剤のモル比は、約0.1:1~約1:1である。別の実施形態では、塩基対還元剤のモル比は、約1:1~約2:1である。その上別の実施形態では、塩基対還元剤のモル比は、約1:1~約3:1、典型的には約1.3:1~3:1である。

30

## 【0047】

本明細書に記載されるように、金属前駆体混合物は、金属前駆体化合物を還元剤と反応させるために還元剤混合物と組み合わせられる。

## 【0048】

金属前駆体混合物は、当業者に公知の任意の方法を用いて還元剤混合物と組み合わせられてもよい。例えば、還元剤混合物が攪拌されながら、金属前駆体混合物が還元剤混合物へ導入されてもよい。あるいはまた、金属前駆体混合物が攪拌されながら、還元剤混合物が金属前駆体混合物へ導入されてもよい。

40

## 【0049】

本明細書に記載される方法に使用される還元剤としては、例えば、(アルキレン)グリコール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびブチレングリコール)などの、ポリオール;ヒドラジンおよびその誘導体;ヒドロキシルアミンおよびその誘導体;例えば、メタノールおよびエタノールなどの一価アルコール;例えば、ホルムアルデヒド、ギ酸アンモニウム、ギ酸、アセトアルデヒド、およびプロピオンアルデヒドなどのアルデヒド、またはそれらの塩(例えば、ギ酸アンモニウム);ハイポホスファイト;サルファイト;テトラヒドロボレート(例えば、Li、Na、Kのテトラヒドロボレートなどの);水素化リチウムアルミニウム(LiAlH<sub>4</sub>);水素化ホウ素ナトリウム(NaBH<sub>4</sub>);例えば、ヒドロキノン、アルキル置換ヒドロキノン、カテコールおよびピロ

50

ガロールなどのポリヒドロキシベンゼン；フェニレンジアミンおよびそれらの誘導体；アミノフェノールおよびそれらの誘導体；例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸塩、クエン酸、クエン酸塩、エリソルビン酸、エリソルビン酸塩、およびアスコルビン酸ケタールなどのカルボン酸およびそれらの誘導体；3-ピラゾリドンおよびその誘導体；ヒドロキシテトロン酸、ヒドロキシテトロンアミドおよびそれらの誘導体；ビスナフトールおよびそれらの誘導体；スルホンアミドフェノールおよびそれらの誘導体；ならびにLi、NaおよびKが挙げられる。

【0050】

ある実施形態では、還元剤は、カルボン酸、またはその誘導体を含む。

【0051】

ある実施形態では、還元剤は、アスコルビン酸、クエン酸、エリソルビン酸、またはそれらの塩を含む。

【0052】

ある実施形態では、還元剤は、アスコルビン酸、またはその塩を含む。

【0053】

しかし、当業者は、それらが金属前駆体化合物を金属へ還元することができる限り、本発明に用いられ得る他の還元剤があることを認めるであろう。

【0054】

反応混合物の1リットルを基準として、反応の全過程にわたって反応混合物中の金属前駆体化合物の総量は、典型的には約 $0.1 \times 10^{-3}$ モル～約 $2.0 \times 10^{-3}$ モルの金属前駆体化合物、より典型的には $0.2 \times 10^{-3}$ モル以上～約 $1.5 \times 10^{-3}$ モルの金属前駆体化合物、さらに一層典型的には $0.4 \times 10^{-3}$ モル以上～約 $1.0 \times 10^{-3}$ モルの金属前駆体化合物である。

【0055】

反応に使用される還元剤の量は、金属前駆体化合物のすべてまたはかなりの部分を還元するのに有効な量である。反応混合物の1リットルを基準とする、反応に使用される還元剤の量は、典型的には約 $0.1 \times 10^{-3}$ モル～約 $32.0 \times 10^{-3}$ モル、より典型的には $0.6 \times 10^{-3}$ モル以上～約 $7.0 \times 10^{-3}$ モル、さらに一層典型的には $0.8 \times 10^{-3}$ モル以上～約 $2.0 \times 10^{-3}$ モルの還元剤である。

【0056】

還元剤対金属前駆体化合物のモル比は、典型的には約0.5：1～約16：1である。より典型的には、還元剤対金属前駆体化合物のモル比は、約1：1～約2：1である。

【0057】

反応が行われる温度は、形成される金属ナノ粒子のモルフオロジに影響を与える。したがって、最初から終わりまでの反応プロセスの温度は、注意深く制御されるべきである。反応温度は、典型的には約30～約35℃、より典型的には約25～約30℃である。

【0058】

本明細書に記載される方法において、金属ナノ粒子の形成は、典型的には数分のオーダーで起こる。典型的には、金属前駆体化合物のかなりの百分率は、約2分～約24時間、例えば、約30分～約90分、または約45～約60分で、約30～約35℃の反応温度で相当する金属ナノ粒子に転化される。

【0059】

本明細書に記載される方法は、空気雰囲気への暴露下を実施されてもよい。しかし、副反応を最小限にするために、金属ナノ粒子を生成する反応を不活性雰囲気下（例えば、アルゴンおよび窒素ガス下）に行うことが有利であり得る。ある実施形態では、本明細書に記載される方法は、空気雰囲気下で行われる。

【0060】

合成された金属ナノ粒子に関して本明細書で言及される寸法は、例えば、透過電子顕微鏡法（TEM）および走査電子顕微鏡法（SEM）などの、電子顕微鏡法；表面プラズモン共鳴分光法（SPR）、UV-vis分光法、または当業者に公知の方

10

20

30

40

50

法を用いる動的光散乱を用いることによって得られる平均寸法である。寸法、例えば、直径は、加重平均として、または算術平均として表されてもよい。例えば、算術平均直径は、直径を合計し、検討されたナノ粒子の数で割ることによって計算され得る。加重平均直径については、各ナノ粒子の直径が測定され（例えば、TEMによって）、すべてのナノ粒子の合計直径への単一ナノ粒子のパーセント寄与である、量 $W_1$ を誘導するために、測定されたすべてのナノ粒子の直径の合計で割られ、次に、測定されたナノ粒子のそれぞれについて、ナノ粒子の直径にそのそれぞれの $W_1$ 値を乗じることによって加重直径を誘導し、そして最後に測定されたナノ粒子の加重直径の算術平均を取ってナノ粒子集団の加重平均直径を誘導する。特に明記しない限り、直径を含むが、それらに限定されない、ナノ粒子寸法は、測定されたナノ粒子集団の算術平均として与えられる。例えば、ナノ粒子（例えば、約200のナノ粒子）の集団の直径は、透過電子顕微鏡法を用いて測定されてもよい。本明細書に記載される方法によって合成されたナノ粒子の直径分布は、画像解析ソフトウェア「ImageJ」を用いて測定されてもよい。

10

**【0061】**

本明細書で用いるところでは、平均寸法、例えば、平均直径には、表現「±」が続いてもよく、ここで、は、平均からの差異、または分散の量を記載することが当業者によって知られている、標準偏差を表す。

**【0062】**

本明細書で用いるところでは、用語「多分散性」は、ある種の寸法をベースとする、検討されるナノ粒子の集団の不均質度を意味する。用語「%多分散性」は、本明細書で用いるところでは、関係： $(\text{ / 平均値}) \times 100\%$ （ここで、は、標準偏差を意味し、「平均値」は、検討中の寸法の算術平均を意味する）によって与えられる。特に明記しない限り、「%多分散性」は、本明細書で用いるところでは、ナノ粒子平均直径をベースとする%多分散性を意味する。

20

**【0063】**

本発明の金属ナノ粒子の平均直径は、典型的には2000nm以下、より典型的には500nm以下、さらに一層典型的には、250nm以下、または100nm以下、または50nm以下、または25nm以下である。ある実施形態では、平均直径は、250nm以下である。典型的には、本明細書に記載される金属ナノ粒子の平均直径は、約25nm～約250nm、より典型的には約25nm～約240nm、さらに一層典型的には約25nm～約80nmである。

30

**【0064】**

本発明の金属ナノ粒子の多分散性は、典型的には約1%～約70%、より典型的には約5%～約60%、さらに一層典型的には、約10%～約55%である。

**【0065】**

本明細書に記載されるように合成された金属ナノ粒子は、24時間以上水性液体媒体中に分散されたままであり得る。ある実施形態では、合成された金属ナノ粒子は、7日以上水性液体媒体中に分散されたままであり得る。

**【0066】**

反応の完了後の反応混合物のpHはまた、例えば、本明細書に記載されるものなどの、酸または塩基の添加によって変更されてもよい。典型的には、反応の終了時の反応混合物のpHは、約2.7である。pHは、金属ナノ粒子の安定性を維持しながら、少なくとも7.5まで塩基の添加によって上げられてもよい。

40

**【0067】**

本発明はまた、金属ナノ粒子の表面の改質方法であって、本方法が、本発明に従って合成された金属ナノ粒子を少なくとも1つの安定剤と接触させる工程を含み、それによって金属ナノ粒子の表面を改質する方法に関する。

**【0068】**

安定剤としては、例えば、ホスフィン；ホスフィンオキシド；アルキルホスホン酸；ポ

50

リアルキルポリオキシアルキルポリアクリレート、ポリビニルピロリドン（例えばPVP-10K）、ポリ酢酸ビニル、ポリ（ビニルアルコール）、ポリスチレン、およびポリメタクリレートなどの、ポリマー；ポリアクリル酸などの、ポリマー酸；（ $C_4 \sim C_{12}$ ）チオールなどの、アルキルチオール；（ $C_4 \sim C_{12}$ ）アミンなどの、アルキルアミン；酢酸、クエン酸、およびアスコルビン酸などの、カルボン酸；（ $C_6 \sim C_{24}$ ）脂肪酸などの、脂肪酸；界面活性剤；デンドリマー；ならびにそれらの塩および組み合わせが挙げられる。

【0069】

（ $C_4 \sim C_{12}$ ）チオールとしては、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、およびドデカンチオールが挙げられるが、それらに限定されない。

10

【0070】

（ $C_4 \sim C_{12}$ ）アミンとしては、ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、（2-メチルブチル）アミン、1,2-ジメチルプロピルアミン、1-エチルプロピルアミン、2-アミノペンタン、アミルアミン、イソペンチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3,3-ジメチルブチルアミン、ヘキシルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、ヘブチルアミン、2-ヘブチルアミン、1,4-ジメチルペンチルアミン、1,5-ジメチルヘキシルアミン、1-メチルヘブチルアミン、2-エチル-1-ヘキシルアミン、オクチルアミン、1,1,3,3-テトラメチルブチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オレイルアミン、およびオクタデシルアミンが挙げられるが、それらに限定されない。

20

【0071】

（ $C_6 \sim C_{24}$ ）脂肪酸としては、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ヘンイコサノン酸、ベヘン酸、トリコサノン酸、リグノセリン酸、パモ酸、ヘキサコサノン酸、8-メチルノナン酸、11-メチルラウリン酸、12-メチルトリデカン酸、12-メチルテトラデカン酸、13-メチルミリスチン酸、イソパルミチン酸、14-メチルヘキサデカン酸、15-メチルパルミチン酸、16-メチルヘプタデカン酸、17-メチルステアリン酸、18-メチルノナデカン酸、フィタン酸、19-メチルアラキジン酸、およびイソステアリン酸が挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0072】

界面活性剤としては、例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性または双性イオン界面活性剤が挙げられる。

【0073】

アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルスルフェート（例えば、ドデシルスルフェート）、アルキルアミドスルフェート、脂肪アルコールスルフェート、第二アルキルスルフェート、パラフィンスルホネート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルポリグリコールエーテルスルフェート、脂肪アルコールエーテルスルフェート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルフェノールエーテルスルフェート、アルキルホスフェート；リン酸のアルキルまたはアルキルアリールモノエステル、ジエステル、およびトリエステル；アルキルエーテルホスフェート、リン酸のアルコシキル化脂肪アルコールエステル、アルキルポリグリコールエーテルホスフェート（例えば、RhodiaによってLUBRHOPHOS（登録商標）LB-400として市場に出されているポリオキシエチレンオクタデシルエーテルホスフェート）、ホスホン酸エステル、スルホコハク酸ジエステル、スルホコハク酸モノエステル、アルコシキル化スルホコハク酸モノエステル、スルホスクシンイミド、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート、アルキルカルボキシレ-ト、アルキルエーテルカルボキシレ-ト、アルキル-ポリグリコールカルボキシレ-ト、脂肪酸イセチオネ-ト、脂肪酸メチルタウリド、脂肪酸サルコシド、アルキルスルホネート（例えば、Sol

40

50

v a y によって G E R O P O N (登録商標) T 7 7 として市場に出されている、2 - (メチルオレオイルアミノ)エタン - 1 - スルホネート)アルキルエステルスルホネート、アリールスルホネート(例えば、R h o d i a によって R H O D A C A L (登録商標) D S B として市場に出されている、ジフェニルオキシドスルホネート)、ナフタレンスルホネート、アルキルグリセリルエーテルスルホネート、ポリアクリレート、 - スルホ - 脂肪酸エステル、ならびにそれらの塩および混合物が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

カチオン界面活性剤としては、例えば、脂肪族、脂環式または芳香族第一級、第二級および第三級アンモニウム塩またはアルカノールアンモニウム塩；テトラオクチルアンモニウムハライドおよびセチルトリメチルアンモニウムハライド(例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(C T A B ))などの、第四級アンモニウム塩；ピリジニウム塩、オキサゾリウム塩、チアゾリウム塩、アミンオキシドの塩、スルホニウム塩、キノリニウム塩、イソキノリニウム塩、トロピリウム塩が挙げられる。

10

【 0 0 7 5 】

本開示による使用に好適な他のカチオン界面活性剤としては、カチオン性エトキシル化脂肪アミンが挙げられる。カチオン性エトキシル化脂肪アミンの例としては、エトキシル化オレイルアミン(S o l v a y によって R H O D A M E E N (登録商標) P N - 4 3 0 として市場に出されている)、水素化牛脂アミンエトキシレート、および牛脂アミンエトキシレートが挙げられるが、それらに限定されない。

20

【 0 0 7 6 】

非イオン界面活性剤としては、例えば、アルコールアルコキシレート(例えば、R h o d i a によって A N T A R O X (登録商標) B L - 2 2 5 として市場に出されているエトキシル化プロポキシル化 C<sub>8</sub> ~ C<sub>10</sub> アルコールおよび A N T A R O X (登録商標) R A - 4 0 として市場に出されているエトキシル化プロポキシル化 C<sub>10</sub> ~ C<sub>16</sub> アルコール)、脂肪アルコールポリグリコールエーテル、脂肪酸アルコキシレート、脂肪酸ポリグリコールエステル、グリセリドモノアルコキシレート、アルカノールアミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルコキシル化アルカノール - アミド、脂肪酸アルキロールアミドアルコキシレート、イミダゾリン類、エチレンオキシド - プロピレンオキシドブロックコポリマー(例えば、R h o d i a によって A N T A R O X (登録商標) L - 6 4 として市場に出されている E O / P O ブロックコポリマー)、アルキルフェノールアルコキシレート(例えば、R h o d i a によって I G E P A L (登録商標) C O - 6 3 0 として市場に出されているエトキシル化ノニルフェノールおよび I G E P A L (登録商標) D M - 5 3 0 として市場に出されているエトキシル化ジノニルフェノール/ノニルフェノール)、アルキルグルコシド、アルコキシル化ソルビタンエステル(例えば、R h o d i a によって A L K A M U L S (登録商標) P S M O として市場に出されているエトキシル化ソルビタンモノオレート)、アルキルチオアルコキシレート(例えば、R h o d i a によって A L C O D E T (登録商標) として市場に出されているアルキルチオエトキシレート)、アミンアルコキシレート、ならびにそれらの混合物が挙げられる。

30

【 0 0 7 7 】

典型的には、非イオン界面活性剤としては、例えば、脂肪アルコール、アルキルフェノールまたはアルコールなどの、酸性水素原子を有する化合物へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド、および/またはブチレンオキシドの付加生成物が挙げられる。例は、1 ~ 3 5 個の炭素原子を有する線状もしくは分岐の脂肪アルコールへの、6 ~ 3 0 個の炭素原子を有する脂肪酸への、およびアルキル基中に 4 ~ 3 5 個の炭素原子を有するアルキルフェノールへのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドの付加生成物；グリセロールへのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドの付加生成物の(C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub>) - 脂肪酸モノエステルおよびジエステル；6 ~ 2 2 個の炭素原子を有する飽和および不飽和脂肪酸のグリセロールモノエステルおよびジエステルならびにソルビタンモノエステル、ジエステルおよびトリエステルならびにそれらのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加生成物、および相当するポリグリセロ

40

50

ールベースの化合物；ならびにアルキルラジカル中の 8 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルモノグリコシドおよびオリゴグリコシドならびにそれらのエトキシル化もしくはプロポキシル化類似体である。

【0078】

両性または双性イオン界面活性剤としては、脂肪族第四級アンモニウム、ホスホニウム、およびスルホニウム化合物が挙げられるが、それらに限定されず、ここで、脂肪族ラジカルは、直鎖もしくは分岐であり得、そしてここで、脂肪族置換基は、約 6 ~ 約 30 個の炭素原子を含有し、少なくとも 1 つの脂肪族置換基は、カルボキシ、スルホネート、スルフェート、ホスフェート、ホスホネート、ならびにそれらの塩および混合物などのアニオン性官能基を含有する。双性イオン界面活性剤の例としては、アルキルベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルスルホベタイン、アルキルグリシネート、アルキルカルボキシグルシネート；ココアンホプロピオネートおよびカプリルアンホジプロピオネート（Rhodia によって MIRANOL（登録商標）JBS として市場に出されている）などの、アルキルアンホプロピオネート；アルキルアミドプロピルヒドロキシスルタイン、アシルタウレート、およびアシルグルタメートが挙げられるが、それらに限定されず、ここで、アルキルおよびアシル基は、6 ~ 18 個の炭素原子、ならびにそれらの塩および混合物を有する。

10

【0079】

ある実施形態では、安定剤は、界面活性剤またはポリマーである。

【0080】

ある実施形態では、界面活性剤は、カチオン性、アニオン性、または非イオン性である。

20

【0081】

金属ナノ粒子を少なくとも 1 つの安定剤と接触させる工程は、当業者に公知の任意の方法によって成し遂げられ得る。ある実施形態では、金属ナノ粒子を少なくとも 1 つの安定剤と接触させる工程は、(1) 少なくとも 1 つの安定剤および第 1 液体媒体を含む、少なくとも 1 つの安定剤もしくは安定剤混合物を、金属ナノ粒子および第 2 液体媒体を含む、ナノ粒子混合物に添加する工程と、(2) 工程 (1) において形成された組み合わせを遠心分離する工程と、(3) 上澄液を除去する工程とを含む。

【0082】

ある実施形態では、第 1 液体媒体は、本明細書に記載されるような水性液体媒体である。ある実施形態では、第 2 液体媒体は、本明細書に記載されるような水性液体媒体である。第 1 液体媒体および第 2 液体媒体は、同じものであっても異なるものであってもよい。

30

【0083】

ある実施形態では、工程 (1) ~ (3) は任意選択的に繰り返されてもよく、ここで、より多くの少なくとも 1 つの安定剤もしくは安定剤混合物が、結果として生じた沈降金属ナノ粒子に添加され、それによってそれらを再懸濁させる。結果として生じた組み合わせは次に、遠心分離され、その後上澄液は再び除去される。工程 (1) ~ (3) は、特定の用途に応じて当業者によって必要とされるたびに繰り返されてもよい。

【0084】

ある実施形態では、本方法は、沈降金属ナノ粒子を水に分散させる工程をさらに含む。

40

【0085】

ある実施形態では、金属ナノ粒子の表面の改質方法は、金属ナノ粒子を少なくとも 1 つの安定剤と接触させる工程であって、金属ナノ粒子が、(a) 金属前駆体化合物および第 1 水性液体媒体を含む金属前駆体混合物を調製する工程、(b) 還元剤および第 2 水性液体媒体を含む還元剤混合物を調製する工程、(c) 工程 (a) において調製された混合物に、または工程 (b) において調製された混合物に、酸または塩基を任意選択的に添加する工程、(ここで、金属前駆体混合物および還元剤混合物は両方とも、安定剤を含まず、かつ、

50

種粒子を含まない)

(d) 金属前駆体化合物を還元剤と反応させるために、金属前駆体混合物を還元剤混合物と組み合わせる工程

を含む方法によって合成される工程を含み、

それによって金属ナノ粒子の表面を改質する。

【0086】

ある実施形態では、金属ナノ粒子の表面の改質方法は、

(1) 少なくとも1つの安定剤および第1液体媒体を含む、少なくとも1つの安定剤もしくは安定剤混合物を、金属ナノ粒子および第2液体媒体を含む、ナノ粒子混合物に添加する工程であって、

金属ナノ粒子が、

(a) 金属前駆体化合物および第1水性液体媒体を含む金属前駆体混合物を調製する工程、

(b) 還元剤および第2水性液体媒体を含む還元剤混合物を調製する工程、

(c) 工程(a)において調製された混合物に、または工程(b)において調製された混合物に、酸または塩基を任意選択的に添加する工程、

(ここで、金属前駆体混合物および還元剤混合物は両方とも、安定剤を含まず、かつ、種粒子を含まない)

(d) 金属前駆体化合物を還元剤と反応させるために、金属前駆体混合物を還元剤混合物と組み合わせる工程

を含む方法によって合成される工程と、

(2) 工程(1)において形成された組み合わせを遠心分離する工程と、

(3) 上澄液を除去する工程と

を含み、

それによって金属ナノ粒子の表面を改質する。

【0087】

本発明は、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子およびそれらの使用に関する。

【0088】

本発明は、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子を含む電子デバイスに関する。

【0089】

本発明の電子デバイスは、例えば：

例えば、発光ダイオード、発光ダイオードディスプレイ、ダイオードレーザー、液晶ディスプレイ、またはライティングパネルなどの、電気エネルギーを放射線へ変換するデバイス、

例えば、光検出器、光伝導セル、フォトレジスタ、光スイッチ、フォトトランジスタ、フォトチューブ、赤外線(「IR」)検出器、バイオセンサ、またはタッチスクリーンディスプレイデバイスなどの、電子的方法によって信号を検出するデバイス、

例えば、光起電デバイスまたは太陽電池などの、放射線を電気エネルギーへ変換するデバイス、ならびに

例えば、トランジスタまたはダイオードなどの、1つもしくは複数の半導体層と共に、1つもしくは複数の電子構成部品を含むデバイス

などの、半導体材料の1つもしくは複数の層を含み、そしてそのような1つもしくは複数の層を通過しての電子の制御運動を利用する任意のデバイスであってもよい。

【0090】

本明細書で用いるところでは、以下の用語は、下記と見なされる意味を有する：

「アノード」は、所与のカソードと比べてそれよりも正孔を注入するのに効率的である電極を意味し、

「緩衝層」は一般に、下位層などの、デバイスにおける隣接構造体の平坦化、電荷輸送

10

20

30

40

50

および/または電荷注入特性、酸素または金属イオンなどの不純物の捕捉、ならびに電子デバイスの性能を促進するためのまたは向上させるための他の態様を含むが、それらに限定されない、1つもしくは複数の機能を電子デバイスにおいて有する導電性または半導性材料または構造体を意味し、

「カソード」は、電子または負電荷キャリアを注入するのに特に効率的である電極を意味し、

「閉じ込め層」は、層界面での消光反応を妨げるまたは防止する層を意味し、

「導電性」は、導電性および半導性を含み、

「導電性ポリマー」は、カーボンブラックまたは導電性金属粒子などの導電性充填材の添加なしで、本質的にまたは本来、より典型的には任意のポリマーまたはオリゴマーに電気を通すことができる、特に明記しない限り、1センチメートル当たり  $10^{-7}$  ジーメンズ (「S/cm」) 以上のバルク比導電率を示す任意のポリマーまたはポリマーブレンドを意味し、本明細書での「導電性ポリマー」への言及は、いかなる任意選択のポリマー酸ドーパントをも包含し、

「ドーパされた」は、導電性ポリマーに関して本明細書で用いるところでは、導電性ポリマーが、導電性ポリマー用のポリマー対イオンと組み合わせられていることを意味し、そのポリマー対イオンは、本明細書では「ドーパント」と言われ、典型的には、本明細書では「ポリマー酸ドーパント」と言われる、ポリマー酸であり、

「ドーパされた導電性ポリマー」は、導電性ポリマーと導電性ポリマー用のポリマー対イオンとを含むポリマーブレンドを意味し、

「電気活性の」は、材料または構造体に関して本明細書で用いるときには、材料および構造体が、放射線を受け取る場合に放射線を発するまたは電子-正孔対の濃度の変化を示すなどの、電子特性または電気放射特性を示すことを意味し、

「電子デバイス」は、1つもしくは複数の半導体材料を含む1つもしくは複数の層を含み、そして1つもしくは複数の層を通過しての電子の制御運動を利用するデバイスを意味し、

「電子注入/輸送」は、材料または構造体に関して本明細書で用いるところでは、そのような材料または構造体が、そのような材料または構造体を通しての別の材料または構造体への負電荷の移行を促進するかまたは容易にすることを意味し、

「正孔輸送」は、材料または構造体に言及する場合に本明細書で用いられるときには、そのような材料または構造体が、相対的な効率と電荷の小さな損失とでそのような材料または構造体の厚さを通しての正電荷の移行を容易にすることを意味し、

「層」は、電子デバイスに関して本明細書で用いるところでは、デバイスの所望のエリアを覆うコーティングを意味し、ここで、エリアは、サイズで限定されない、すなわち、層によって覆われたエリアは、例えば、全体デバイスほどに大きい、実際のビジュアルディスプレイなどの、デバイスの特異的な機能エリアほどに大きい、または単独サブピクセルほどに小さいものであり得、

「ポリマー」には、ホモポリマーおよびコポリマーが含まれ、

「ポリマーブレンド」は、2つ以上のポリマーのブレンドを意味する。

#### 【0091】

一実施形態では、電子デバイスの電極層は、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子を含む。

#### 【0092】

一実施形態では、電子デバイスの緩衝層は、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子を含む。

#### 【0093】

一実施形態では、本発明に従った電子デバイスは、アノード層101、電気活性層104、およびカソード層106を有し、そして任意選択的に、緩衝層102、正孔輸送層103、および/または電子注入/輸送層もしくは閉じ込め層105をさらに有する、図1に示されるような、電子デバイス100であり、ここで、デバイスの層の少なくとも1つ

10

20

30

40

50

は、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子を含む。デバイス100は、アノード層101またはカソード層106に隣接することができる、支持体または基材（示されていない）をさらに含んでもよい。支持体は、可撓性のまたは硬質の、有機もしくは無機担体であり得る。好適な支持体材料としては、例えば、ガラス、セラミック、金属、プラスチックフィルム、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0094】

一実施形態では、アノード層101は、それ自体多層構造を有し、典型的には多層アノードのトップ層としての、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子を含む層と、それぞれが、金属、混合金属、合金、金属酸化物、または混合酸化物を含む、1つもしくは複数の追加の層とを含む。好適な材料としては、2族元素（すなわち、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra）、11族元素、4、5、および6族の元素、ならびに8～10族遷移元素の混合酸化物が挙げられる。アノード層101が光透過性であるべきである場合には、インジウム-スズ酸化物などの、12、13および14族元素の混合酸化物が使用され得る。本明細書で用いるところでは、語句「混合酸化物」は、2族元素または12、13、もしくは14族元素から選択される2つ以上の異なるカチオンを有する酸化物を意味する。アノード層101用の材料のいくつかの非限定的な、具体的な例としては、インジウム-スズ酸化物、インジウム-亜鉛酸化物、アルミニウム-スズ酸化物、金、銀、銅、およびニッケルが挙げられるが、それらに限定されない。混合酸化物層は、化学もしくは物理蒸着プロセスまたはスピン-キャストプロセスによって形成され得る。化学蒸着は、プラズマ助長化学蒸着（「PECVD」）または金属有機化学蒸着（「MOCVD」）として行われ得る。物理蒸着としては、イオンビームスパッタリングなどの、すべての形態のスパッタリング、ならびにe-ビーム蒸発および抵抗蒸発を挙げることができる。物理蒸着の具体的な形態としては、ラジオ周波数マグネトロンスパッタリングおよび誘導結合プラズマ物理蒸着（「IMP-PVD」）が挙げられる。これらの蒸着技術は、半導体製造技術内で周知である。

10

20

#### 【0095】

一実施形態では、混合酸化物層は、パターン化されている。パターンは、要望に応じて変わってもよい。層は、例えば、第1電気接触層材料を適用する前に、パターン化マスクもしくはレジストを第1可撓性複合バリア構造上に配置することによってパターンで形成することができる。あるいはまた、層は、全体層として適用し（ブランケット堆積とも呼ばれる）、その後、例えば、パターン化レジスト層および湿式化学技術または乾式エッチング技術を用いてパターン化することができる。当技術分野において周知である他のパターン化方法もまた用いることができる。

30

#### 【0096】

一実施形態では、デバイス100は緩衝層102を含み、緩衝層102は、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子を含む。

#### 【0097】

一実施形態では、別個の緩衝層102は不在であり、アノード層101が複合アノード・緩衝層として機能する。一実施形態では、複合アノード/緩衝層101は、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子を含む。

40

#### 【0098】

本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子を含む電子デバイスの層は、当業者に公知の任意の方法によって形成されてもよい。

#### 【0099】

ある実施形態では、液体キャリアと、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子と、任意選択的に、1つもしくは複数の

50

添加物とを含む組成物は、例えば、キャストイング、スプレーコーティング、スピニング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、スロット-ダイコーティング、インクジェット印刷、グラビア印刷、またはスクリーン印刷によって基材上にまたは形成された層上に堆積させられる。液体キャリアは次に、層から除去される。典型的には、液体キャリアは、層の液体キャリア成分を蒸発させることによって層から除去される。基材に支持された層の場合には、層は、液体キャリアの蒸発を促すために高温にさらされてもよい。組成物の液体キャリア成分は、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子がその中に分散可能である任意の液体であってもよい。ある実施形態では、液体キャリアは、本明細書に記載されるような水性液体媒体である。

10

#### 【0100】

好適な添加物としては、例えば、導電性ポリマー、黒鉛繊維を含む、黒鉛粒子、または、カーボンフラレンおよびカーボンナノチューブを含む、カーボン粒子、ならびに任意のそのような添加物の組み合わせなどの導電性材料が挙げられるが、それらに限定されない。

#### 【0101】

好適な導電性ポリマーの例としては、導電性ポリチオフェンポリマー（例えば、より典型的には「PEDOT」、と言われる、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、およびポリ(3-ヘキシルチオフェン)、導電性ポリ(セレンフェン)ポリマー、導電性ポリ(テルロフェン)ポリマー、導電性ポリピロールポリマー、導電性ポリアニリンポリマー（例えば、より典型的には「PANI」と言われる、非置換ポリアニリン）、導電性縮合多環式ヘテロ芳香族ポリマー、ならびにそのようなポリマーのブレンドが挙げられるが、それらに限定されない。そのようなポリマーの製造方法は一般に公知である。

20

#### 【0102】

導電性ポリマーは、ホモポリマー、2つ以上のそれぞれのモノマーの1つもしくは複数のコポリマー、または1つもしくは複数のホモポリマーと1つもしくは複数のコポリマーとの混合物を含んでもよい。導電性ポリマーはそれぞれ、単一ポリマーを含んでもよいし、またはある点で、例えば、組成、構造、もしくは分子量に関して互いに異なる2つ以上のポリマーのブレンドを含んでもよい。

30

#### 【0103】

導電性ポリマーは、1つもしくは複数のポリマー酸ドーパントをさらに含んでもよい。ポリマー酸ドーパントのいくつかの非限定的な例としては、ポリマースルホン酸（例えば、ポリ(スチレンスルホン酸)およびポリ(アクリルアミド-2-メチル-1-プロパン-スルホン酸)）；ならびにポリカルボン酸（例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸など）が挙げられる。

#### 【0104】

好適なフラレンとしては、例えば、そのそれぞれが、C60-PCBM、C70-PCBMおよびC84-PCBM誘導体化フラレンなどの、例えば、(3-メトキシカルボニル)-プロピル-フェニル(「PCBM」)基で誘導体化されていてもよい、C60、C70、およびC84フラレンが挙げられる。好適なカーボンナノチューブとしては、アームチェア、ジグザグまたはキラル構造を有する単壁カーボンナノチューブ、ならびに二重壁カーボンナノチューブなどの、多壁カーボンナノチューブ、およびそれらの混合物が挙げられる。

40

#### 【0105】

いくつかの実施形態では、任意選択の正孔輸送層103が、アノード層101と電気活性層104との間、または緩衝層102を含むそれらの実施形態では、緩衝層102と電気活性層104との間のどちらかに存在する。正孔輸送層103は、1つもしくは複数の正孔輸送分子および/またはポリマーを含んでもよい。一般に使用される正孔輸送分子としては、4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン、4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)-ト

50

リフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、1, 1 - ビス((ジ - 4 - トリルアミノ)フェニル)シクロヘキサン、N, N' - ビス(4 - メチルフェニル) - N, N' - ビス(4 - エチルフェニル) - (1, 1' - (3, 3' - ジメチル)ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、テトラキス - (3 - メチルフェニル) - N, N, N', N' - 2, 5 - フェニレンジアミン、. アルファ - フェニル - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチレン、p - (ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、トリフェニルアミン、ビス(4 - (N, N - ジエチルアミノ) - 2 - メチルフェニル)(4 - メチルフェニル)メタン、1 - フェニル - 3 - (p - (ジエチルアミノ)スチリル) - 5 - (p - (ジエチルアミノ)フェニル)ピラゾリン、1, 2 - トランス - ビス(9H - カルバゾール - 9 - イル)シクロブタン、N, N, N', N' - テトラキス(4 - メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ビス(ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス(フェニル)ベンジジン、および銅フタロシアニンなどの、ポルフィリン化合物が挙げられるが、それらに限定されない。一般に使用される正孔輸送ポリマーとしては、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、ポリ(ジオキシチオフェン)、ポリアニリン、およびポリピロールが挙げられるが、それらに限定されない。上述のものなどの、正孔輸送分子を、ポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマー中へドープすることによって正孔輸送ポリマーを得ることもまた可能である。

#### 【0106】

電気活性層104の組成は、デバイス100の意図される機能に依存し、例えば、電気活性層104は、印加電圧によって活性化される発光層(発光ダイオードまたは発光電気化学セルにおけるなどの)、または印加バイアス電圧ありもしくはなしで放射エネルギーに反応し、そして信号を発生させる材料の層(光検出器もしくは太陽電気におけるなどの)であり得る。一実施形態では、電気活性層104は、例えば、エレクトロルミネセント小分子有機化合物、エレクトロルミネセント金属錯体、およびエレクトロルミネセント共役ポリマー、ならびにそれらの混合物などの、有機エレクトロルミネセント(「EL」)材料を含む。好適なEL小分子有機化合物としては、例えば、ピレン、ペリレン、ルブレイン、およびクマリン、ならびにそれらの誘導体および混合物が挙げられる。好適なEL金属錯体としては、例えば、トリス(8 - ヒドロキシキノレート)アルミニウムなどの、金属キレートオキシノイド化合物、Petrovらの米国特許第6,670,645号明細書に開示されているようなイリジウムと、フェニルピリジン、フェニルキノリン、またはフェニルピリミジン配位子との錯体などの、シクロメタル化イリジウムおよび白金エレクトロルミネセント化合物、および、例えば、PCT出願国際公開第03/008424号パンフレットに記載されているものなどの有機金属錯体、ならびにそのようなEL金属錯体のいずれかの混合物が挙げられる。EL共役ポリマーの例としては、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリフルオレン、ポリ(スピロピフルオレン)、ポリチオフェン、およびポリ(p - フェニレン)、ならびにそれらのコポリマーおよびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

#### 【0107】

任意選択の層105は、電子注入/輸送層および/または閉じ込め層として機能することができる。より具体的には、層105は、電子移動度を増進し、そして層104および106がさもなければ直接接触するであろう場合に消光反応の可能性を下げ得る。任意選択の層105に好適な材料の例としては、例えば、ビス(2 - メチル - 8 - キノリノラト)(パラ - フェニル - フェノラト)アルミニウム(III)およびトリス(8 - ヒドロキシキノラト)アルミニウム、テトラキス(8 - ヒドロキシキノリナト)ジルコニウムなどの、金属キレートオキシノイド化合物、2 - (4 - ビフェニルイル) - 5 - (4 - t - プチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、3 - (4 - ビフェニルイル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - プチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール、および1, 3, 5 - トリ(フェニル - 2 - ベンズイミダゾール)ベンゼンなどのアゾール化合物、2, 3 - ビス(4 - フルオロフェニル)キノキサリンなどのキノキサリン誘導体、9, 10 - ジ

フェニルフェナントロリンおよび 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリンなどのフェナントロリン誘導体、ならびにそれらの混合物が挙げられる。あるいはまた、任意選択の層 105 は、例えば、BaO、LiF、Li<sub>2</sub>O などの、無機材料を含んでもよい。

#### 【0108】

カソード層 106 は、アノード層 101 よりも低い仕事関数を有する任意の金属または非金属であり得る。カソード層 106 として使用するのに好適な材料は、当技術分野で公知であり、例えば、Li、Na、K、Rb、およびCs などの、1 族のアルカリ金属、Mg、Ca、Ba などの、2 族金属、12 族金属、Ce、Sm、およびEu などのランタニド、およびアクチニド、ならびにアルミニウム、インジウム、イットリウム、および任意のそのような材料の組み合わせが挙げられる。カソード層 106 に好適な材料の具体的な非限定的な例としては、バリウム、リチウム、セリウム、セシウム、ユウロピウム、ルビジウム、イットリウム、マグネシウム、サマリウム、ならびにそれらの合金および組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。カソード層 106 は典型的には、化学もしくは物理蒸着プロセスによって形成される。いくつかの実施形態では、カソード層は、アノード層 101 に関して上で考察されたように、パターン化されるであろう。

10

#### 【0109】

一実施形態では、封入層（示されていない）が、デバイス 100 への、水および酸素などの、望ましくない成分の進入を防ぐためにカソード層 106 上に堆積される。そのような成分は、電気活性層 104 に悪影響を及ぼし得る。一実施形態では、封入層は、バリア層またはフィルムである。一実施形態では、封入層はガラス蓋である。

20

#### 【0110】

図 1 には示されていないが、デバイス 100 は追加の層を含んでもよいことが理解される。当技術分野でまたは別のやり方で知られている他の層が使用されてもよい。さらに、上記の層のいずれかは、2 つ以上の副層を含んでもよいが、または層構造を形成してもよい。あるいはまた、アノード層 101、緩衝層 102、正孔輸送層 103、電子輸送層 105、カソード層 106、および任意の追加の層のいくつかまたはすべては、デバイスの電荷キャリア輸送効率または他の物理的特性を上げるために、処理されても、とりわけ表面処理されてもよい。構成要素層のそれぞれ用の材料の選択は、高いデバイス効率をデバイスに提供するという目標と、デバイス稼働寿命考慮事項、製造時間および複雑性因子および当業者によって十分理解される他の考慮事項とをバランスさせることによって好ましくは決定される。最適構成要素、構成要素立体配置、および組成アイデンティティの決定が当業者にはルーチンであることは十分理解されるであろう。

30

#### 【0111】

電子デバイスの様々な層は、蒸着、液相堆積（連続および不連続技術）、ならびに熱転写などの、任意の従来の堆積技術によって形成することができる。連続堆積技術としては、スピニング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、スロットダイコーティング、スプレーコーティング、および連続ノズルコーティングが挙げられるが、それらに限定されない。不連続堆積技術としては、インクジェット印刷、グラビア印刷、およびスクリーン印刷が挙げられるが、それらに限定されない。デバイスにおける他の層は、そのような層によって供給されるべき機能の考察に基づきそのような層に有用であることが知られている任意の材料製であり得る。

40

#### 【0112】

当業者は、電子デバイスの様々な層が所望の用途に依存すると認めるであろう。例えば、当技術分野で知られているように、デバイスにおける電子 - 正孔再結合域の位置、およびしたがってデバイスの発光スペクトルは、各層の相対的な厚さによって影響され得る。層厚さの適切な比は、デバイスおよび使用される材料の正確な性質に依存するであろう。

#### 【0113】

ある実施形態では、本発明に従った電子デバイスは、  
(a) アノードまたは複合アノード・緩衝層 101、

50

- (b) カソード層 106、
- (c) アノード層 101 とカソード層 106 との間に配置された、電気活性層 104、
- (d) 任意選択的に、アノード層 101 と電気活性層 104 との間に典型的に配置された、緩衝層 102、
- (e) 任意選択的に、アノード層 101 と電気活性層 104 との間に、または緩衝層 102 が存在する場合には、緩衝層 102 と電気活性層 104 との間に典型的に配置された、正孔輸送層 105、および
- (f) 任意選択的に、電気活性層 104 とカソード層 106 との間に典型的に配置された、電子注入層 105

を含み、

ここで、デバイスの層の少なくとも 1 つ、典型的にはアノードまたは複合アノード・緩衝層 101 の少なくとも 1 つと、存在する場合、緩衝層 102 とは、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子を含む。

#### 【0114】

一実施形態では、本発明の電子デバイスは、放射線を電気エネルギーへ変換するためのデバイスであり、アノード 101、カソード層 106、アノード層 101 とカソード層 106 との間に配置された、放射線を電気エネルギーへ変換することができる材料を含み、そして任意選択的に緩衝層 102 をさらに含む電気活性層 104、正孔輸送層 103、および/または電子注入層 105 を含み、ここで、これらの層の少なくとも 1 つは、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子を含む。

#### 【0115】

放射線を電気エネルギーに変換するためのデバイスなどの、デバイス 100 の実施形態の稼働において、デバイス 100 は、電気活性層 104 への放射線衝突に曝され、デバイスの層を横切る電流の流れへ変換される。

#### 【0116】

本発明はまた、本明細書に記載される方法によって、合成されたもしくは改質された、または両方の金属ナノ粒子と、任意選択的に、支持体とを含む触媒に関する。

#### 【0117】

任意選択の支持体は、それが適切に造形された形態にあり、触媒合成の条件下および触媒使用の反応条件下で化学的および熱的に安定であり、機械的に安定であり、触媒の性能を劣化させず、触媒反応に干渉せず、かつ、金属ナノ粒子の固定を可能にするように選択される。これらの要件を満たす任意の支持体が使用され得る。

#### 【0118】

好適な支持体としては、活性炭、金属水酸化物、金属酸化物、混合金属酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の酸化物、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。例示的な金属水酸化物、金属酸化物および混合金属酸化物は、2 族元素（すなわち、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra）、および 4 ~ 12 族の遷移金属からの 1 つもしくは複数の金属を含む水酸化物および酸化物である。典型的には、これらは、結晶形態で存在する。

#### 【0119】

好適な支持体のいくつかの非限定的な、具体的な例としては、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ （ルチル型）、 $\text{TiO}_2$ （アナターゼ型）、 $\text{Ti-SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{PdO}$ 、 $\text{PtO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。

#### 【0120】

支持体上に活性金属ナノ粒子をコーティングするための手順は、当業者に公知の、かつ、文献に記載されている方法によって行うことができる。

10

20

30

40

50

## 【0121】

本発明は、以下の非限定的な実施例によってさらに例示される。

## 【実施例】

## 【0122】

実施例1．本発明による金ナノ粒子の合成

室温で、0.5 mMでの50 mLの $\text{HAuCl}_4$ の水溶液（約0.2 Mの $\text{HAuCl}_4$ 原液から作られた）を、100 mLのエrlenmeyerフラスコまたは丸底フラスコに入れた。激しい攪拌下に、0.5 mLの0.1 M水性アスコルビン酸（AA）溶液を導入した。 $\text{HAuCl}_4$ およびアスコルビン酸溶液は両方とも、安定剤を含まず、種粒子を含まなかった。アスコルビン酸の最終濃度は1 mMであった。「[Au] : [AA]」で示される、 $\text{HAuCl}_4$  : AA比は1 : 2であった。合わせた反応混合物を30秒間激しく攪拌し、その後反応混合物を1時間穏やかに攪拌した。

10

## 【0123】

「Au@AA」と称される、形成された金属ナノ粒子は、 $31 \pm 7$  nmの直径および23%多分散性を有する。透過電子顕微鏡写真（TEM）を図2に示す。

## 【0124】

比較例1．安定剤の存在下での金ナノ粒子の合成

比較のために、金属ナノ粒子を、公表された手順（Rodriguez - Fernandez et al., Langmuir 22, 7007, 2006）に従って安定剤の存在下で合成した。アスコルビン酸に加えて、公表された手順に従った合成は、安定剤としてのセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）の添加と35 °Cでの加熱とを必要とした。形成された金属ナノ粒子は、「Au@CTAB」ナノ粒子と称された。「Au@CTAB」ナノ粒子は、 $33 \pm 2$  nmの直径および5%多分散性を有する。「Au@CTAB」ナノ粒子のTEM画像を図3に示す。

20

## 【0125】

本発明「Au@AA」ナノ粒子を、公表された手順によって形成された「Au@CTAB」ナノ粒子と比較した。本発明「Au@AA」ナノ粒子および「Au@CTAB」ナノ粒子についての減光曲線を図4に示す。減光曲線は、TEMによって得られたサイズと一致する528 nm近くに最大値を提示する。本発明Au@AAナノ粒子のプラズモン応答は、そのサイズ多分散性が小さいことが知られている、Au@CTABナノ粒子の応答に類似している。

30

## 【0126】

実施例2．

金ナノ粒子を、実施例1に記載された手順に従って合成した。しかし、 $\text{HAuCl}_4$ およびアスコルビン酸溶液の容量を10倍に増やした。

## 【0127】

合成された金属ナノ粒子は、実施例1に従って製造されたナノ粒子と同一であった。実施例2に従って製造されたナノ粒子のTEM画像を図5に示し、実施例1および2に従って製造されたナノ粒子の減光曲線の比較を図6に示す。

## 【0128】

実施例3．

金属ナノ粒子を、実施例1に記載された手順に従って合成した。比[Au] : [AA]を1 : 2に維持したが、 $\text{HAuCl}_4$ およびAA溶液のそれぞれの濃度は、比[Au] : [AA] = 1 : 2を維持しながら変えた。 $\text{HAuCl}_4$ 濃度は、0.4 mMから1 mMまで変えた。

40

## 【0129】

$\text{HAuCl}_4$ およびAAの様々な濃度で製造された金属ナノ粒子のTEM画像を図7に示す。0.7 mMの $\text{HAuCl}_4$ は、 $35 \pm 10$  nmの直径および28%多分散性を有するナノ粒子をもたらし、0.8 mMの $\text{HAuCl}_4$ は、 $35 \pm 11$  nmの直径および30%多分散性を有するナノ粒子をもたらし、0.9 mMの $\text{HAuCl}_4$ は、 $36 \pm 10$  nm

50

の直径および 28% 多分散性を有するナノ粒子をもたらした。

【0130】

H AuCl<sub>4</sub> および AA の濃度を変えることによって製造された金属ナノ粒子の減光曲線を図 8 に示す。凡例の左列の濃度は、H AuCl<sub>4</sub> 濃度を意味し、凡例の右列の濃度は、ナノ粒子濃度を意味する。

【0131】

一般に、金属前駆体化合物およびアスコルビン酸濃度を上げることによって、得られたナノ粒子は、実施例 1 に従って製造されたものと同じ特性を有する。

【0132】

実施例 4 .

金属ナノ粒子を、実施例 1 に記載された手順に従って合成した。しかし、H AuCl<sub>4</sub> 溶液の濃度のみは変わった。H AuCl<sub>4</sub> 濃度を 0.5 mM から 1 mM まで変えた。アスコルビン酸溶液中の AA の濃度は、0.5 mL の AA 溶液の導入が反応混合物において 1 mM の最終濃度をもたらすように維持した (0.1 M)。これらの結果を表 1 にまとめる。

【0133】

表 1.

[HAuCl <sub>4</sub> ] (mM)	[AA] (mM)	直径 (nm)	%多分散性
0.5	1	25 ± 8	32
0.6	1	32 ± 8	25
0.7	1	35 ± 7	22
0.8	1	42 ± 12	28
0.9	1	45 ± 13	29
1	1	76 ± 23	30

【0134】

H AuCl<sub>4</sub> の様々な濃度で製造された金属ナノ粒子の TEM 画像を図 9 に示す。

【0135】

H AuCl<sub>4</sub> の濃度を変えることによって製造された金属ナノ粒子の減光曲線を図 10 に示す。凡例の左列の濃度は、H AuCl<sub>4</sub> 濃度を意味し、凡例の右列の濃度は、ナノ粒子濃度を意味する。

【0136】

1 mM の AA 濃度は、0.6 mM の濃度よりも上の金塩をすべて還元するのに十分ではない。この不足はナノ粒子のサイズの増加をもたらすと考えられる。実際に、実施例 3 で見られるように、AA の量が金塩をすべて還元するのに十分である場合には、得られたナノ粒子は、初期金塩濃度にかかわらず同じものであった。サイズ多分散性は、サイズが増加した場合にほとんど不変のままである。

【0137】

実施例 5 .

反応の完了後の反応混合物の pH を、塩基の添加によって変更した。この場合に、水酸化ナトリウム (0.1 M 水溶液) を反応混合物に添加し、金属ナノ粒子の減光曲線を各添加後に得た。典型的には、反応の終わりでの反応混合物の pH は約 2.7 である。pH は、図 11 に示される結果によって実証されるように、金属ナノ粒子の安定性を維持しながら塩基の添加によって少なくとも 7.5 まで上げられ得る。

【0138】

実施例 6 .

形成されるナノ粒子のモルフォロジへの H AuCl<sub>4</sub> 溶液の pH の影響を研究した。

【0139】

pH に依存して、錯体 H AuCl<sub>4</sub> 化学種が、方程式 1 :

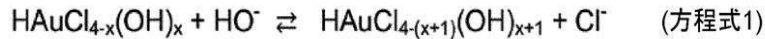
10

20

30

40

50



で表される平衡のために変化することは知られている。

【0140】

図12は、ダイヤモンド形点および正方形点で表される、1.64 Mでの  $\text{HAuCl}_4$  溶液の滴定曲線 (D. V. Goia, Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects 146, 1999, 139) と、本発明による 0.5 mMでの  $\text{HAuCl}_4$  溶液の滴定曲線との重ね合わせを示す。図12における各ダイヤモンド形点または正方形点は、各種量の  $\text{NaOH}$ での  $\text{HAuCl}_4$  の 50 mL 溶液を表す。グラフの下のは、 $\text{NaOH} / \text{HAuCl}_4$  のモル比を表す。

10

【0141】

$V_{\text{NaOH}} = 0 \text{ mL}$ での差は、ヒドロニウム ( $\text{H}^+$ ) 濃度の差で説明することができる。実際に、 $[\text{H}^+] = 1.64 \text{ M}$ については、 $\text{pH} = -0.2$ であり、 $[\text{H}^+] = 0.5 \text{ mM}$ については、 $\text{pH} = 3$ である。

$\text{NaOH} / \text{HAuCl}_4 = 1$ よりも上で、 $\text{pH}$ の差は、希薄溶液におけるように、異なる化学種の濃度の差で説明され得、反応速度は間違いなく遅く、そして平衡方程式1はシフトすることができる。

【0142】

図12における各点は、各種量の  $\text{NaOH}$ での  $\text{HAuCl}_4$  の 50 mL 溶液を表すので、金ナノ粒子は、実施例1におけるように 0.1 Mでの 0.5 mLのアスコルビン酸を、 $\text{HAuCl}_4$  の各 50 mL 溶液に添加することによってこれらの溶液から製造された。

20

【0143】

図13および図14はそれぞれ、 $\text{NaOH} / \text{HAuCl}_4$  のさまざまな比で製造された金属ナノ粒子の減光スペクトルを示す。凡例の左列は、 $\text{NaOH} / \text{HAuCl}_4$  のモル比を表し、凡例の右列は、相当する  $\text{pH}$ を表す。

【0144】

比  $\text{NaOH} / \text{HAuCl}_4$  の関数として存在すると考えられる  $\text{HAuCl}_4$  錯体形態は、これらの結果に提示される。本明細書では以下、比  $\text{NaOH} / \text{HAuCl}_4$  は、「R」と言われる。

30

【0145】

図15は、 $\text{NaOH}$ の量が増加する場合のプラズマRが2よりも小さい場合、プラズモンピークは類似の波長で現れ、したがって  $f$  ナノ粒子は類似の直径を有すると予期される。 $2 < R < 4.5$ については、プラズモン共鳴は、より大きいナノ粒子の形成を反映して、レッドシフトする(すなわち、より長い波長へシフトする)。 $R = 4.6$ よりも上で、より小さい粒子の形成に確実に関連した、共鳴波長の著しい低下を観察することができる。この変化には、プラズモンピーク位置の第2増加が続く。

【0146】

図16は、 $\text{NaOH}$ の量が増加するときのプラズモンピークの最大値の3/4での全幅 (FW3/4M) の展開を示す。バンド間遷移の存在のために、半値全幅 (FWHM) を示すことが困難であり、したがって最大値の3/4での値を使用する。所与のサイズについては、ピークが幅広ければ広いほど、粒子はより多分散系になる。粒子のサイズが増加する場合、プラズモンピークはより幅広くなる傾向がある。 $R < 3$ では、ピーク幅は徐々に増加する。3から4.6まで、ピーク幅は間違いなく幅広くなり、UV-Visスペクトル上で明らかに見ることができる。この過度の広がり、凝集または高い多分散性による。 $R > 4.6$ については、ピーク幅は、約45 nmまで減少する。位置は  $0 < R < 3$ よりも多くレッド-シフトし、多分散性はより小さいと予期される。

40

【0147】

図17は、Rの関数としての金属ナノ粒子集結の濃度を示す。 $R > 3.5$ については、 $\text{HAuCl}_4$  (初期濃度: 0.5 mM) の不完全な還元を観察することができる。還元さ

50

れた金ナノ粒子濃度は、400 nmでの吸光度の値によって求めた。

【0148】

図18は、3超のRで形成された金属ナノ粒子のTEM画像を示す。ナノ粒子直径および多分散性を表2にまとめる。

【0149】

表2.

R	直径 (nm)	%多分散性
3.6	47 ± 19	41
3.8	52 ± 24	45
4	70 ± 37	53
4.2	65 ± 34	53
4.4	220 ± 36	17
4.6	235 ± 44	19
4.8	69 ± 15	22
5	55 ± 7	12
5.2	62 ± 8	12
5.4	68 ± 10	15

10

【0150】

TEM画像は、UV-Visスペクトルと一致する。R=3よりも上では、粒子サイズおよびそれらの多分散性の増加がある。間違いなく大きいナノ粒子と樹枝状形状の集塊との混合物を示す2つの極値(R=4.6および4.8)がある。R>5については、ナノ粒子は、実施例1に従って製造されたものよりも大きく、かつ、より単分散している。図19および図20は、Rの関数としての、それぞれ、直径および%多分散性を示す。

20

【0151】

実施例7. 本発明による銀ナノ粒子の合成

9 mLのアスコルビン酸溶液(水中の4 mMアスコルビン酸)を、室温で20 mLのビーカーに入れた。1 mLのNaOH溶液(水中の0.1 MのNaOH)を次にアスコルビン酸溶液に導入した。結果として生じた混合物のpHは約9であった。pHが安定した後、0.1 mLのAgNO<sub>3</sub>の水溶液(水中0.1 MのAgNO<sub>3</sub>)を、激しい攪拌下に添加した(最終AgNO<sub>3</sub>濃度: 1 mM)。30秒の激しい攪拌後に、反応混合物を1時間穏やかに攪拌した。

30

NaOHの添加前後の、AgNO<sub>3</sub>およびアスコルビン酸溶液は両方とも、安定剤を含まず、種粒子を含まなかった。

「Ag@AA」と称される、形成された銀ナノ粒子は、15 ± 6 nmの直径および39%多分散性を有する。銀ナノ粒子のTEM画像を図21に示し、減光曲線を図22に示す。

【0152】

実施例8. 本発明による金ナノ粒子の表面改質

実施例1に従って製造された金属ナノ粒子を、以下の一般的なプロセスによって改質した。

40

【0153】

界面活性剤溶液を、金属ナノ粒子の懸濁液、典型的には、金属ナノ粒子を含有する、反応混合物、またはその一部に添加した。合わせた混合物を遠心分離し、結果として生じた上澄液を除去した。本プロセスを、より多くの同じ界面活性剤溶液を添加し、混合物を遠心分離し、次に上澄液を除去することによって任意選択的に繰り返した。この工程は、残っている可能性があるあらゆるアスコルビン酸の完全な除去を確実にするために望まれるだけ多数回繰り返されてもよい。

【0154】

使用された界面活性剤および相当する表面改質金属ナノ粒子の減光曲線を下の表3に表す。図23~32において、「第1トランスファー」は、第1遠心分離の前に金属ナノ粒

50

子の懸濁液に界面活性剤溶液を添加することを意味し、「第2トランスファー」は、遠心分離および上澄液の除去の後に金属ナノ粒子の懸濁液に界面活性剤溶液を添加することを意味する。図23～32において、「Au@AA」と図中で称される、実施例1に従って製造された金属ナノ粒子を基準として使用する。

【0155】

表3.

界面活性剤	減光曲線
アルキルチオエトキシレート (ALCODET®)	図 23
ポリソルベートモノオレエート (ALKAMULS® PSMO)	図 24
EO/PO ブロックコポリマー (ANTAROX® L-64)	図 25
ANTAROX® BL-750	図 26
エトキシル化プロポキシ化 C <sub>10</sub> ~C <sub>16</sub> アルコール (ANTAROX® RA-40)	図 27
2-(メチルオレオイルアミノ)エタン-1-スルホネート (GEROPON® T77)	図 28
エトキシル化ノニルフェノール (IGEPAL® CO-630)	図 29
エトキシル化ジノニルフェノール/ノニルフェノール (IGEPAL® DM-530)	図 30
ジフェニルオキシドフルホネート (RHODACAL® DSB)	図 31
カプリルアンホジプロピオネート (MIRANOL® JBS)	図 32

10

20

【0156】

図23～32は、使用された異なる界面活性剤の減光スペクトルを提示する。それらのいくつかについては、曲線は、ほぼ不変であり、それは添加された界面活性剤がAuナノ粒子の凝集を防ぐことを示し、したがって、それらの表面上にある。

【0157】

減光曲線のいくつかにおいては、2つのピークが観察される。1つは単一粒子に相当し得、第2は例えば、マルチマーの形成と関連し得ると考えられる。

【0158】

表面改質プロセスを界面活性剤の代わりにアスコルビン酸で行った場合、遠心分離下でのナノ粒子の凝集が観察された。アスコルビン酸はナノ粒子を十分には保護しないと考えられる。この結果を図33に示す。

30

【0159】

実施例9.

様々な界面活性剤を比較した。実施例1に従って製造された金属ナノ粒子を、実施例8に記載された手順に従って改質した。表4は、様々なカチオン界面活性剤およびアニオン界面活性剤を比較し、表5は、様々な非イオン界面活性剤およびポリマーを比較する。図34および図35において、その中で「Au@WS」と称される、実施例1に従って製造された金属ナノ粒子を基準として使用する。

40

【0160】

表4.カチオン界面活性剤およびアニオン界面活性剤

界面活性剤	減光曲線
ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)	図 34
セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)	
2-(メチルオレオイルアミノ)エタン-1-スルホネート (GEROPON® T77)	
ジフェニルオキシドスルホネート (RHODACAL® DSB)	

【0161】

50

表 5.非イオン界面活性剤およびポリマー

界面活性剤	減光曲線
EO/PO ブロックコポリマー (ANTAROX® L-64)	図 35
エトキシ化ノニルフェノール (IGEPAL® CO-630)	
ポリオキシエチレンオクタデセニルエーテル ホスフェート (LUBRHOPHOS® LB-400)	
ポリ(ビニリピロリドン) (エタノール中の PVP-10K)	

## 【 0 1 6 2 】

10

図 3 4 および 3 5 において、減光曲線はほぼ不変であり、それは、使用された界面活性剤が Au ナノ粒子の凝集を防ぐことを示す。

## 【 0 1 6 3 】

図 3 6 は、カチオン性エトキシ化脂肪アミン、エトキシ化オレイルアミン ( R H O D A M E E N (登録商標) P N - 4 3 0 ) によって改質されたナノ粒子の減光曲線と一緒に、表 4 および 5 にリストアップされたいくつかの界面活性剤によって改質されたナノ粒子の減光曲線を示す。

## 【 0 1 6 4 】

実施例 1 0 .

金ナノ粒子を、実施例 6 に用いられた方法に従って製造した。結果として生じたナノ粒子の直径および多分散性への 3 . 6 未満の R および 5 . 4 超の R の影響を、下の表 6 にまとめる。図 3 7 は、 a ) R = 0 、 b ) R = 1 . 6 、 c ) R = 2 . 9 、 および d ) R = 6 . 4 で形成されたナノ粒子の T E M 画像を示す。

20

## 【 0 1 6 5 】

表 6.

R = [NaOH]/[HAuCl <sub>4</sub> ]	0	1.6	2.9	6.4
直径 (nm)	29	30	48	82
多分散性 (%)	28	30	41	24
図	37a	37b	37c	37d

30

## 【 0 1 6 6 】

実施例 1 1 .

本発明ナノ粒子を形成するための H A u C l <sub>4</sub> 溶液へのその導入前のアスコルビン酸 ( A A ) 溶液への塩基の添加の影響を研究した。

## 【 0 1 6 7 】

5 5 0 m L の 0 . 1 0 M アスコルビン酸溶液を、 1 1 の 5 0 m L アリコートに分けた。各アリコートの pH を、各種量の 1 . 0 M の N a O H 溶液を添加することによって調整した。 pH 平衡を得るために、アスコルビン酸混合物を、 3 時間そのままの状態にしておいた。平衡化後に、 0 . 5 0 m L の各 pH 調整アスコルビン酸溶液を、室温で 1 2 0 0 0 r p m で攪拌しながら、各 5 0 m L の 0 . 5 0 m M フレッシュ金塩 ( H A u C l <sub>4</sub> ) 溶液に添加した。激しい攪拌を 3 0 秒間維持した。この短時間中に、溶液は、その比が本明細書では以下 R <sub>2</sub> と言われる、 [ N a O H ] / [ A A ] 比に依存する遷移速度で赤色になった。色の变化後に、溶液を 3 0 分間 3 0 0 0 r p m で攪拌した。最終生成物 ( 1 1 のはっきりと異なる合成 ) を室温で保管した。最終生成物は、約 1 ヶ月間安定したままであった。

40

## 【 0 1 6 8 】

金ナノ粒子を、図 3 8 に示される、アスコルビン酸溶液の pH の変動をもたらす、 0 から 2 まで変わる R <sub>2</sub> = [ N a O H ] / [ A A ] 比を用いて合成した。曲線は、アスコルビン酸の 2 つの p K <sub>a</sub> 値：曲線の冒頭での、 p K <sub>a 1</sub> = 4 . 1 、 および化学量論と一致する、 R <sub>2</sub> = 1 で生じる p K <sub>a 2</sub> = 1 1 . 6 で説明することができる。 pH 曲線上の各点は、はっきりと異なるナノ粒子合成に相当する。

50

## 【0169】

異なる  $R_2$  比で合成された粒子の減光スペクトルを図39に提示する。 $R_2$ に依存する、ナノ粒子のモルフォロジおよびそれらの光学特性を図40および41において比較する。図40は、粒子のプラズモンピーク位置 ( $\lambda_{max}$ 、ドット)と直径(三角形)とを重ね合わせている。HWHM(半値半幅:ドット)および多分散性(三角形)をプロットし、図41に示す。

## 【0170】

本実施例に従って合成されたナノ粒子の直径および多分散性を下の表7にまとめる。図42は、a)  $R_2 = 0$ 、b)  $R_2 = 0.6$ 、c)  $R_2 = 1$ 、d)  $R_2 = 1.2$ 、e)  $R_2 = 1.6$ 、およびf)  $R_2 = 2$ で形成されたナノ粒子のTEM画像を示す。

10

## 【0171】

表7.

$R_2$	0	0.6	1	1.2	1.6	2
直径 (nm)	28	27	38	11	8.5	7.8
多分散性 (%)	27	34	47	28	24	23
図	42a	42b	43c	43d	44e	44f

## 【0172】

これらのデータは、2つのレジーム:合成された粒子が30nmの直径および  $\sigma = 30\%$  の同じもののままである、当量点前、ならびに粒子のサイズが11nmおよび  $\sigma = 28\%$  から7.8nmおよび  $\sigma = 23\%$ まで減少する、当量点後を明らかにする。

20

## 【0173】

金とアスコルビン酸との反応の非常に速い速度のために、 $H AuCl_4$ は、別の錯体  $H AuCl_{4-x}(OH)_x$ に変換するのに十分な時間を持たない。それ故、その反応性は溶液のpHにもかかわらず同じもののままであると考えられる。アスコルビン酸の酸化還元電位はpHの関数である、すなわち、pHが増加する場合、酸化還元電位は低下し、それは、順繰りに、 $AuCl_4$ とアスコルビン酸との間の酸化還元電位の差の増加をもたらす、反応をより速くすることが報告されている(D. V. Goia, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 146, 1999, 139を参照されたい)。理論に制約されることなく、金塩と還元剤との間の反応性を高めることによって、より多くの核が生成し、それは、pHが増加する場合に粒子がより小さいという観察を説明すると考えられる。pH < 11.6については、曲線  $E^0 = f(pH)$ の勾配は、より高いpHでほど著しく重要ではない。したがって、pHは、この理由のために  $R_2 > 1$ よりも  $R_2 < 1$ についてより大きい影響を及ぼすと考えられる。

30

## 【0174】

実施例12.

15のはっきりと異なる合成を行い、分析して、アスコルビン酸(AA)溶液に添加される塩基の量を変えることの本発明銀ナノ粒子の形成への影響を研究したことを除いて、実施例7に記載された方法に類似の方法に従って銀ナノ粒子を合成した。

40

## 【0175】

750mLの1.0mMアスコルビン酸(AA)溶液を、15の50mLアリコートに分けた。各アリコートのpHを、各種量の0.10MのNaOH溶液を添加することによって調整した。pHを平衡させるために、アスコルビン酸混合物をそれぞれ、3時間そのままの状態にしておいた。平衡化後に、0.50mLの50.0mMフレッシュ銀塩( $AgNO_3$ )溶液を、室温で12000rpmで攪拌しながら、15のpH調整アスコルビン酸溶液のそれぞれに添加した。激しい攪拌を30秒間維持した。この短時間中に、溶液は、本明細書では以下  $R_3$ 比と言われる、 $[NaOH]/[AA]$ 比に依存する遷移速度で灰色または黄色になった。色の変化後に、溶液を30分間3000rpmで攪拌した。この時間中に、色はますます強くなり、反応が完了していなかったことを示唆した。混合

50

物を12時間そのままにして保った。最終生成物(15のはっきりと異なる合成)は、暗所で、室温で保管され、約1ヶ月間安定したままであった。

【0176】

発明銀ナノ粒子を、1.3から3までの $R_3 = [NaOH] / [AA]$ 比を用いて調製した。 $R_3$ の関数としてのpHのプロットを図43に示す。 $R_3 < 1.3$ については、合成が安定したナノ粒子を生成しないこと、および銀を安定した粒子へ還元するために8超のpHに達することが必要であることが観察された。

【0177】

異なる $R_3$ 比で合成された粒子の減光スペクトルを図44に提示する。 $R_3$ に依存する、ナノ粒子のモルフォロジおよびそれらの光学特性を図45および46において比較する。図45は、粒子のプラズモンピーク位置( $\lambda_{max}$ 、ドット)と直径(三角形)とを組み合わせている。本発明銀ナノ粒子のHWHM(半値半幅：ドット)および多分散性(三角形)をプロットし、図46に示す。

10

【0178】

本実施例に従って合成されたナノ粒子の直径および多分散性を下の表8にまとめる。図47は、a)  $R_3 = 1.44$ 、b)  $R_3 = 1.56$ 、c)  $R_3 = 1.67$ 、d)  $R_3 = 1.78$ 、e)  $R_3 = 2$ 、f)  $R_3 = 2.22$ 、g)  $R_3 = 2.44$ 、およびh)  $R_3 = 2.67$ で形成されたナノ粒子のTEM画像を示す。

【0179】

表8.

20

$R_3$	1.44	1.56	1.67	1.78	2	2.22	2.44	2.67
直径 (nm)	175	135	64	46	36	31	23	20
多分散性 (%)	20	17	23	26	29	31	34	35
図	47a	47b	47c	47d	47e	47f	47g	47h

【0180】

アスコルビン酸pHの増加はより小さい銀粒子の形成をもたらすと考えられる。 $R_3 < 1.6$ については、スペクトルは幅広く、いくつかの最大値を提示する。この挙動は粒子の大きいサイズによると考えられる。理論に制約されることなく、サイズが十分に大きくなる場合、プラズモン応答を決定づける振動は、多極的モードの共鳴を有し、幾つかのピークの出現をもたらすと考えられる(V. Myroshnychenko, E. Carbo-Argibay, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan and F. J. Garcia de Abajo, Adv. Mater., 2008, 20, 4288-4293を参照されたい)。

30

【0181】

銀塩とアスコルビン酸との間の速い反応速度のために、金属の酸化還元電位はpHにかかわらず同じもののままであると考えられる。アスコルビン酸溶液のpHが増加するとき、アスコルビン酸の酸化還元電位は低下する。これは、銀と還元剤との間の酸化還元電位の差の増加をもたらす、反応をより速くする。理論に制約されることなく、金塩と還元剤との間の反応性を高めることによって、より多くの核が生成し、それは、粒子がより高いpHでより小さいという観察を説明することができる。

40

【0182】

先に述べられたように、 $pH < 11.6$ については、曲線 $E^0 = f(pH)$ の勾配は、より高いpHでのものほど著しく重要ではない。銀塩とアスコルビン酸溶液との間の反応性は、 $R_3 > 1$ で顕著である。実際に、 $HAuCl_4$ および $AgNO_3$ の酸化還元電位の比較は、銀塩が金塩よりも反応性が少ないことを示している(D. V. Goia, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 146, 1999, 139; およびD. V. Goia, J. Mater. Chem., 2004, 14, 451-458を参照されたい)。

【 図 1 】

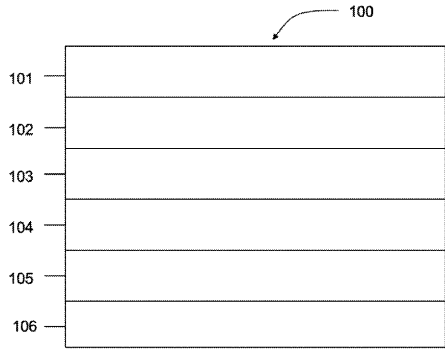


FIG. 1

【 図 2 】

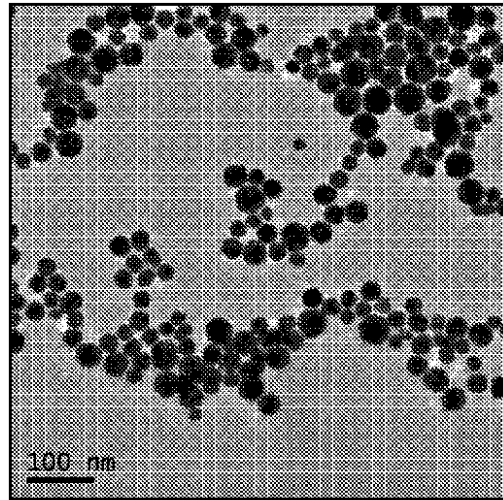


FIG. 2

【 図 3 】

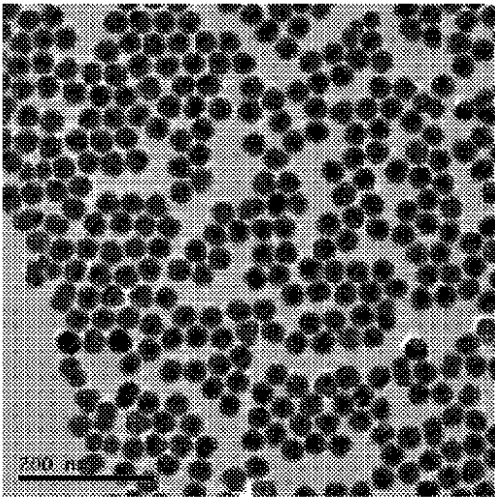


FIG. 3

【 図 4 】

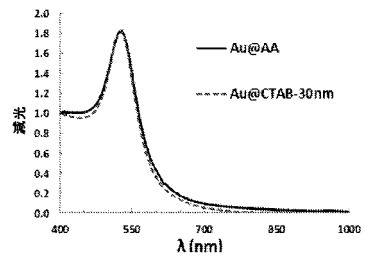


图 4

【 図 5 】

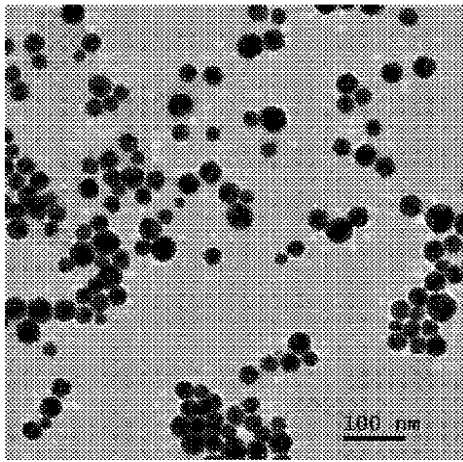


FIG. 5

【 図 6 】

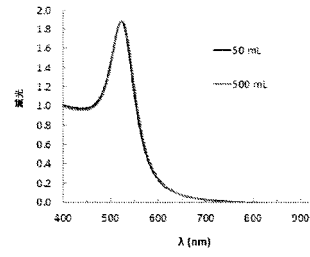


図 6

【 図 7 】

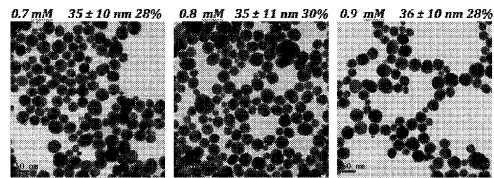


FIG. 7

【 図 8 】

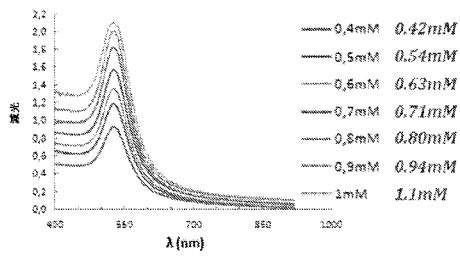


図 8

【 図 10 】

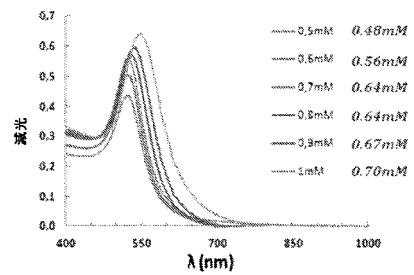


図 10

【 図 9 】

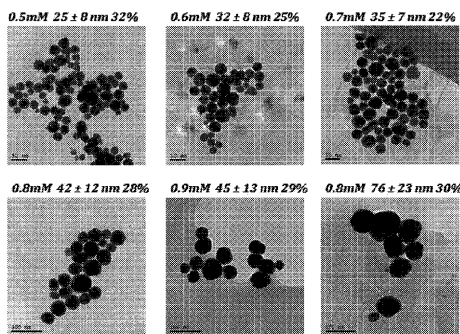


FIG. 9

【 図 11 】

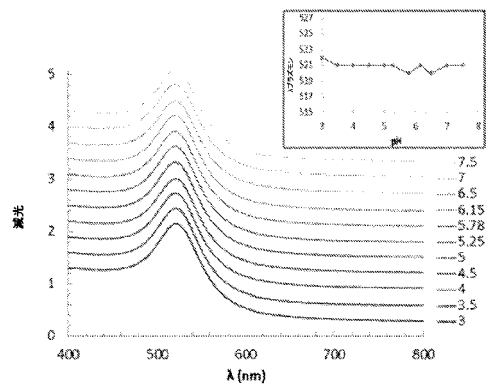


図 11

【 図 1 2 】

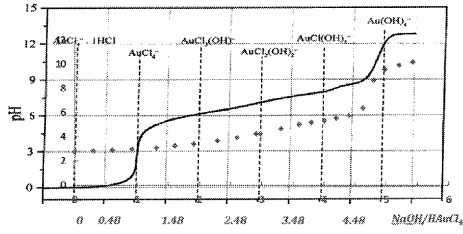


FIG. 12

【 図 1 3 】

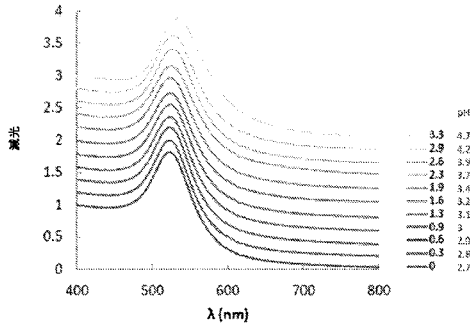


図 13

【 図 1 4 】

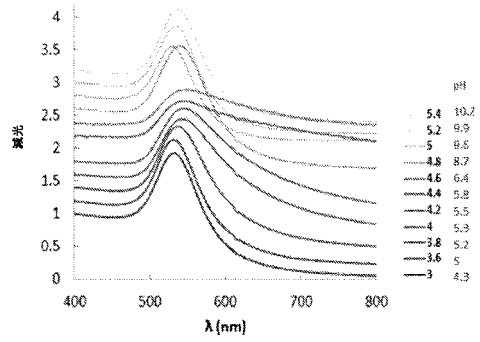


図 14

【 図 1 5 】

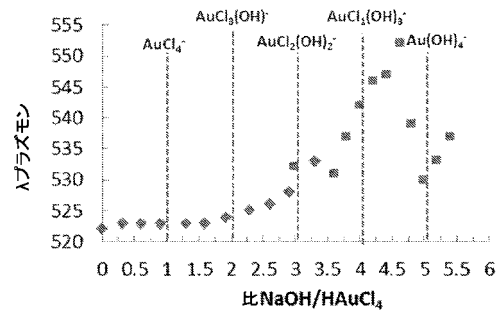


図 15

【 図 1 6 】

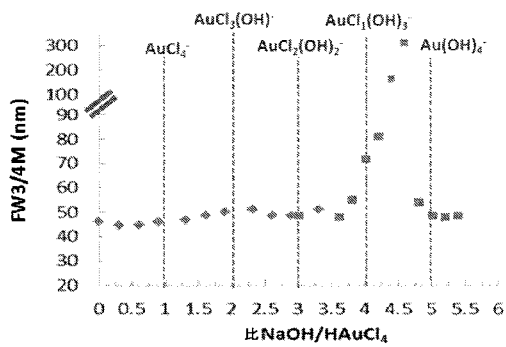


図 16

【 図 1 8 】

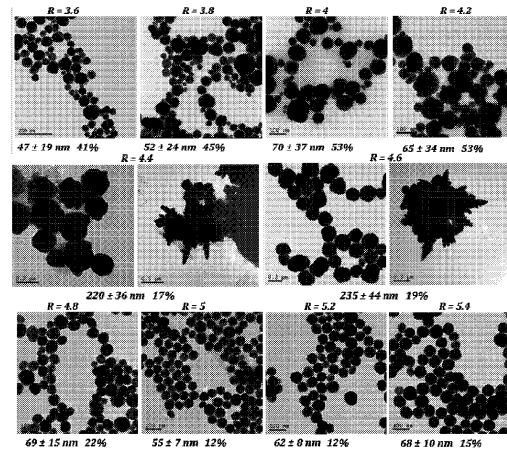


FIG. 18

【 図 1 7 】

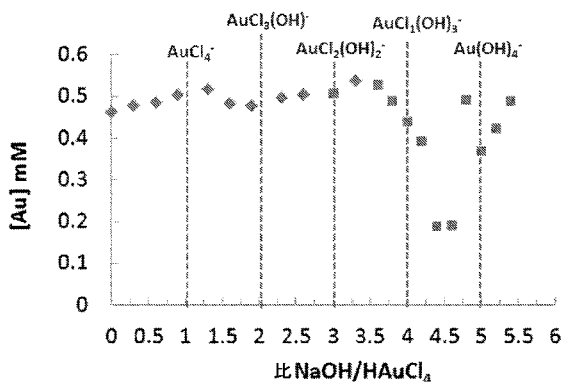


図 17

【 図 1 9 】

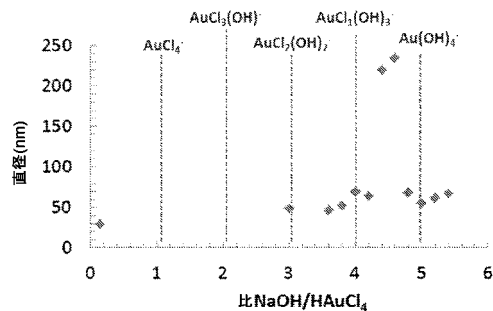


図 19

【 図 2 0 】

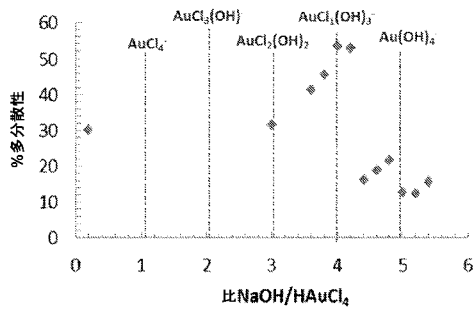


図 20

【 図 2 2 】

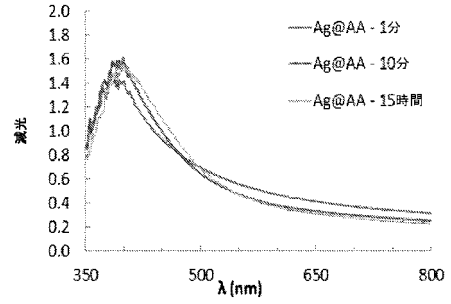


図 22

【 図 2 1 】

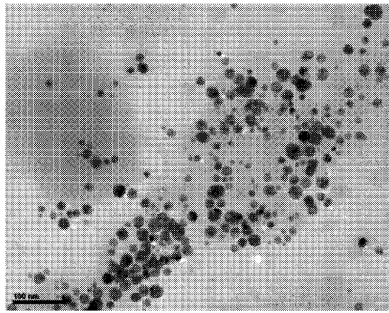


FIG. 21

【 図 2 3 】

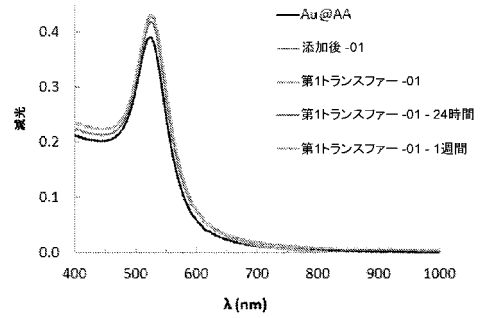


図 23

【 図 2 4 】

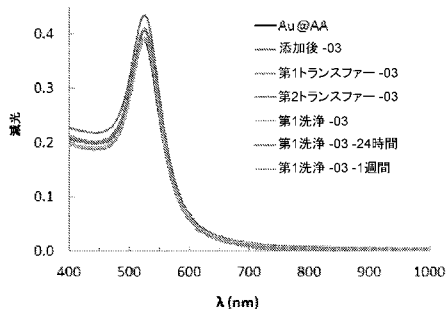


図 24

【 図 2 6 】

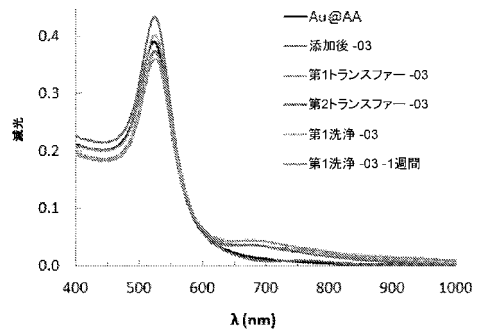


図 26

【 図 2 5 】

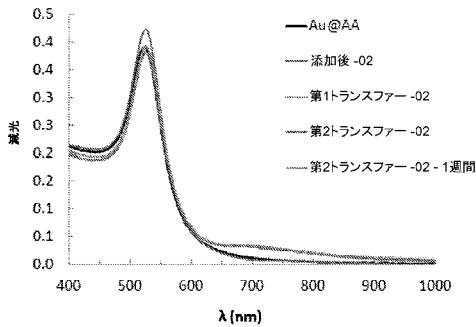


図 25

【 図 2 7 】

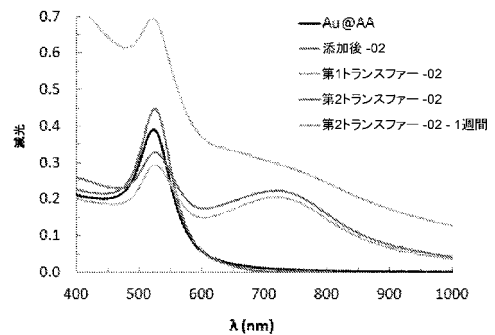


図 27

【 図 2 8 】

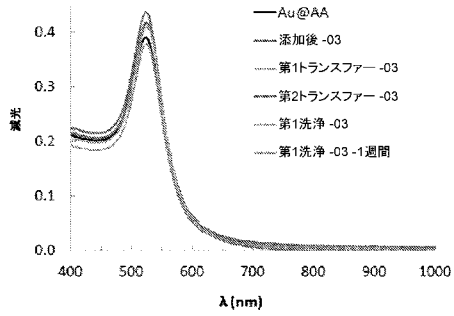


図 28

【 図 3 0 】

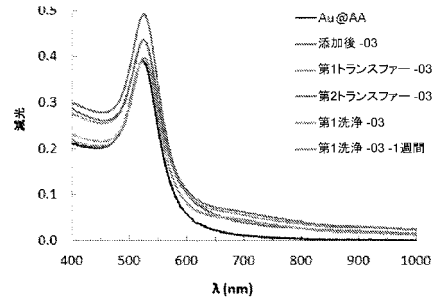


図 30

【 図 2 9 】

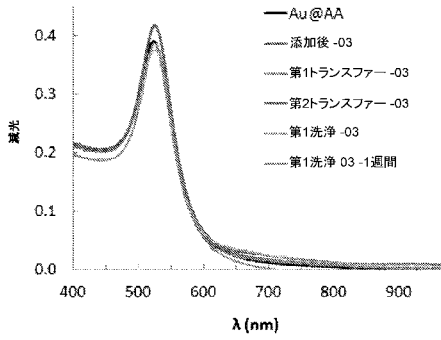


図 29

【 図 3 1 】

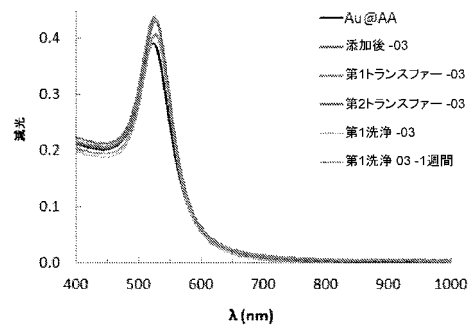


図 31

【 図 3 2 】

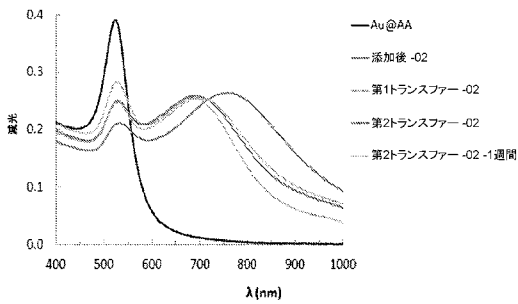


図 32

【 図 3 4 】

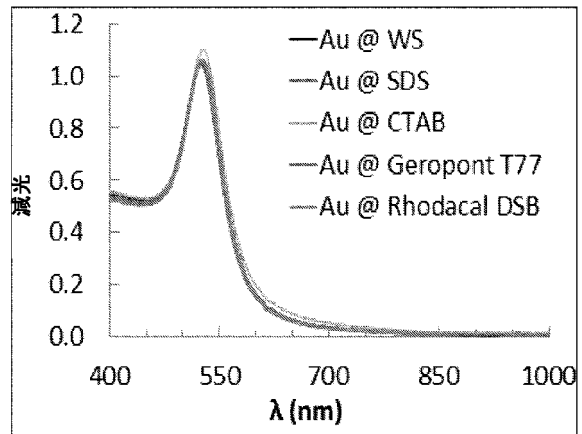


図 34

【 図 3 3 】

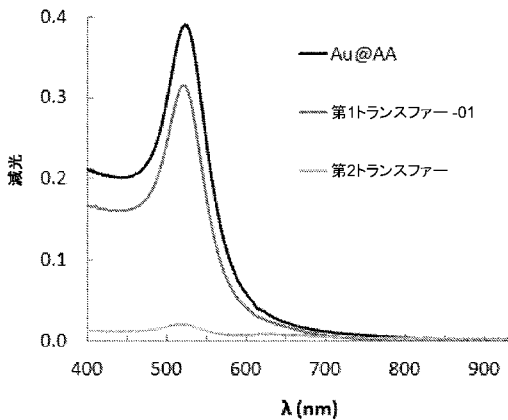


図 33

【 图 3 5 】

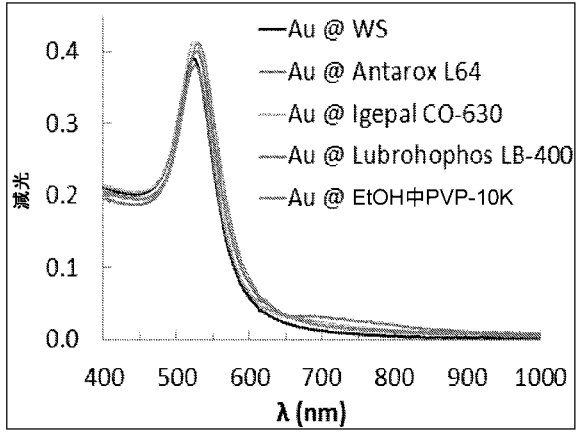


图 35

【 图 3 6 】

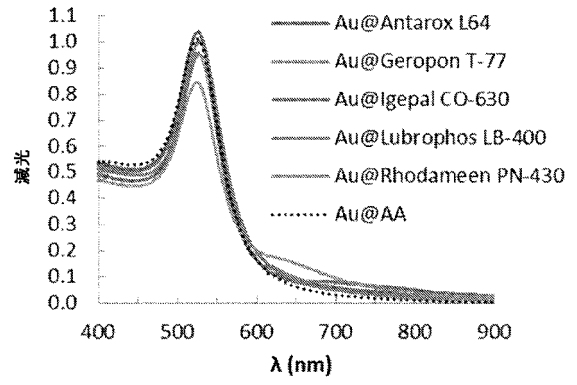


图 36

【 图 3 7 】

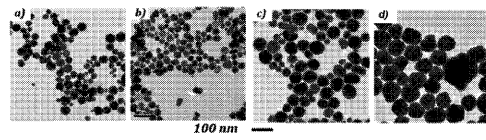


FIG. 37

【 图 3 8 】

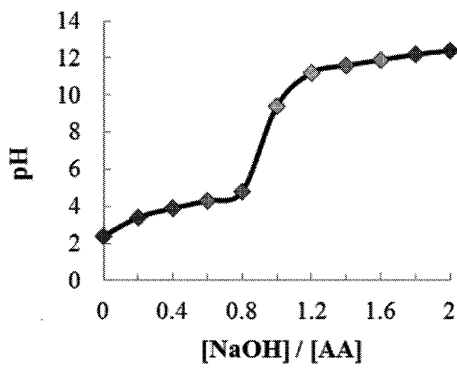


FIG. 38

【 图 3 9 】

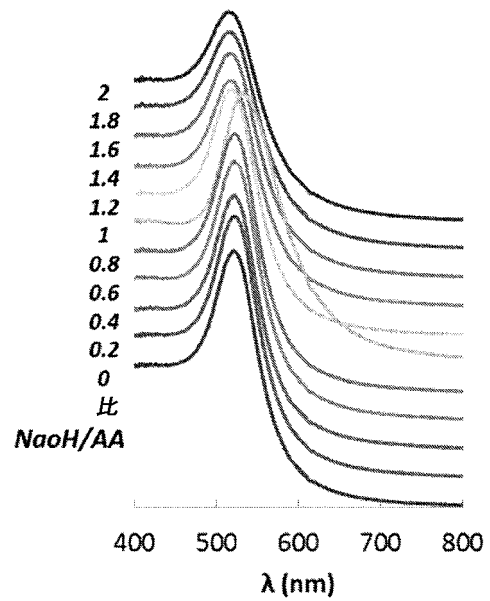


图 39

【 図 4 0 】

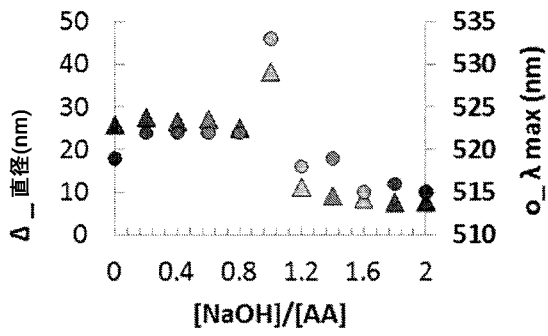


图 40

【 图 4 1 】

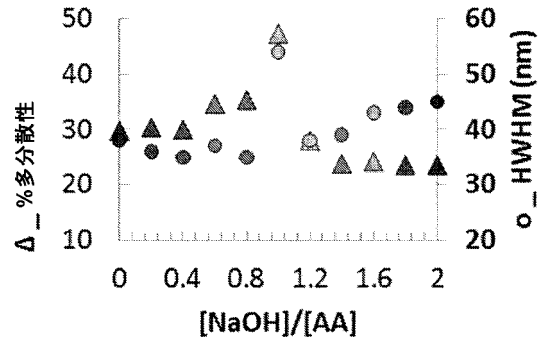


图 41

【 图 4 2 】

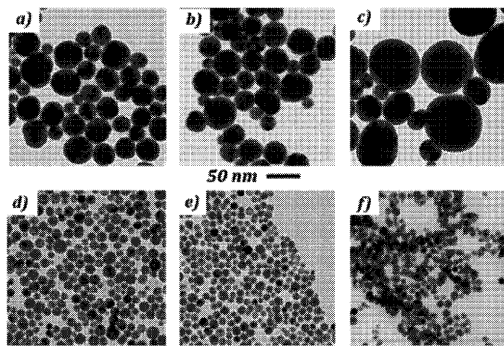


FIG. 42

【 图 4 4 】

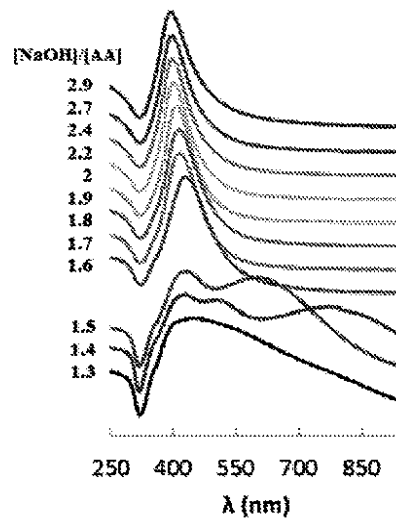


FIG. 44

【 图 4 3 】

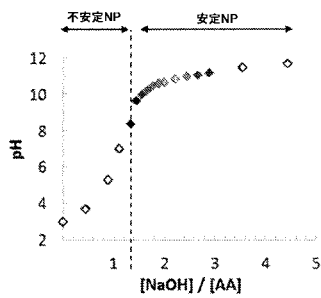


图 43

【 図 4 5 】

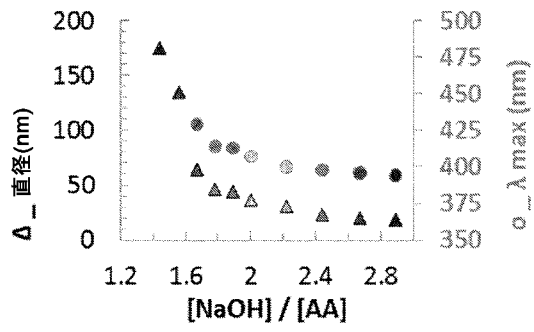


図 45

【 図 4 7 】

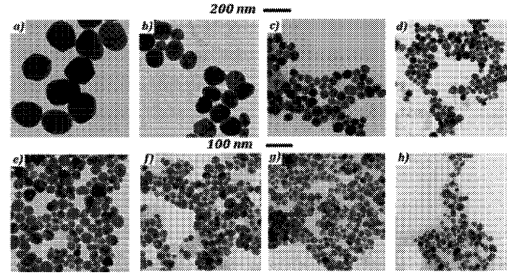


FIG. 47

【 図 4 6 】

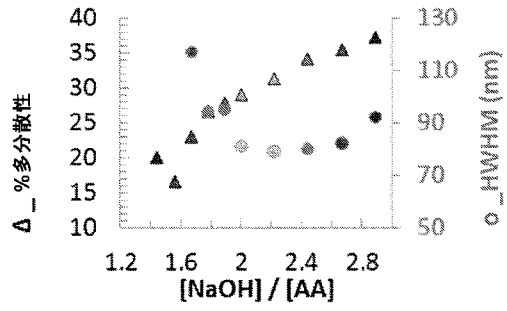




図 46

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/036583
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
B22F 9/24(2006.01)j		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22F 9/24; B82B 3/00; B01J 19/10; C22C 1/00; C01G 45/02; C01B 17/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: stabilizer, nanoparticle, mixture, precursor, reducing agent, and metal salt		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1233447 B1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, DANKOOK UNIVERSITY) 14 February 2013 See paragraphs [0005]-[0006], [0045]-[0057] and claims 1-6.	1-3
Y	US 2008-0124268 A1 (YANG et al.) 29 May 2008 See claims 1-6.	1-3
A	US 6878184 B1 (ROCKENBERGER et al.) 12 April 2005 See column 8, line 45 - column 9, line 22 and claims 1-5, 14-16.	1-3
A	KR 10-0842295 B1 (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE et al.) 30 June 2008 See abstract and claims 1, 6.	1-3
A	RICHTER et al. "Stabilizer-Free Metal Nanoparticles and Metal Metal Oxide Nanocomposites with Long-Term Stability Prepared by Physical Vapor Deposition into Ionic Liquids", <i>Angewandte Chemie International Edition</i> 49.13 (2010), pp. 2431-2435 See pages 2431-2435.	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 01 September 2015 (01.09.2015)		Date of mailing of the international search report <b>02 September 2015 (02.09.2015)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Jong Kyung  Telephone No. +82-42-481-3360

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. <b>PCT/US2015/036583</b>
---

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 14-15,23,25,30,32,38  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
Claims 14-15,23,25,30,32,38 are unclear, because they refer to multiple dependent claims which do not comply with PCT Rule 6.4(a). Therefore, claims 14-15,23,25,30,32,38 do not meet the requirements of PCT Article 6.
  
3.  Claims Nos.: 4-13,16-22,24,26-29,31,33-37,39-40  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2015/036583**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-1233447 B1	14/02/2013	KR 10-2012-0026923 A	20/03/2012
US 2008-0124268 A1	29/05/2008	CA 2649513 A1 CN 101479065 A CN 101479065 B EP 2012952 A2 HK 1131094 A1 IL 194703A JP 2009-535497 A KR 10-2009-0019781 A TW 200811055 A US 7850933 B2 WO 2007-120756 A2 WO 2007-120756 A3	25/10/2007 08/07/2009 18/07/2012 14/01/2009 18/01/2013 24/03/2013 01/10/2009 25/02/2009 01/03/2008 14/12/2010 25/10/2007 31/01/2008
US 6878184 B1	12/04/2005	None	
KR 10-0842295 B1	30/06/2008	None	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	B 2 2 F 1/02	B
	H 0 1 B 13/00	5 0 1 Z
	H 0 1 B 5/00	F

(81)指定国 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,RO,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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,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,TZ,UA,UG,US

(71)出願人 505041416  
 セントレ ナショナル ドウ ラ レシエルシェ サイエントフィーク  
 フランス国 エフ - 7 5 7 9 4 パリ セデックス 1 6 , リュ ミシェランジェ , 3

(74)代理人 110002077  
 園田・小林特許業務法人

(72)発明者 マラシ , リュディヴィーヌ  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 1 0 3 , フィラデルフィア , ディランシー ストリート 2 3

(72)発明者 マーフィー , ライアン ジェー .  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 0 0 1 1 , ニューヨーク , ウェスト 2 0 番 ストリート 2 0 0

(72)発明者 ドライフース , レミ  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 1 4 7 , フィラデルフィア , サウス ブロード ストリート 7 7 7

(72)発明者 ハフ , ローレンス アラン  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 1 2 3 , フィラデルフィア , ノース セカンド ストリート 1 5 2 1

(72)発明者 マリー , クリストファー  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 1 0 4 , フィラデルフィア , ウォルナット ストリート 3 4 5 1

(72)発明者 ドニオ , バートランド  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 0 7 2 , ナーバース , ホームウッド アヴェニュー 5 1 5

Fターム(参考) 4K017 AA02 AA06 AA08 BA02 BA06 CA07 CA08 DA01 DA07 EJ01  
 EJ02 FB01 FB07  
 4K018 BA01 BA14 BB04 BB05 BC29 BC30 BD04 KA33  
 5G307 AA08