

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5001860号
(P5001860)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 211/65 (2006.01)

C O 7 C 211/65 C S P

C O 7 F 1/10 (2006.01)

C O 7 F 1/10

請求項の数 17 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2007-554024 (P2007-554024)
 (86) (22) 出願日 平成18年2月7日(2006.2.7)
 (65) 公表番号 特表2008-530001 (P2008-530001A)
 (43) 公表日 平成20年8月7日(2008.8.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2006/000451
 (87) 国際公開番号 W02006/083153
 (87) 国際公開日 平成18年8月10日(2006.8.10)
 審査請求日 平成19年9月11日(2007.9.11)
 (31) 優先権主張番号 10-2005-0011478
 (32) 優先日 平成17年2月7日(2005.2.7)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2005-0011631
 (32) 優先日 平成17年2月11日(2005.2.11)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 505335441
 インクテック カンパニー リミテッド
 大韓民国 425-839 キョンキド
 アンサン市 タヌォング シンギルドン
 1124
 (74) 代理人 100089196
 弁理士 梶 良之
 (74) 代理人 100104226
 弁理士 須原 誠
 (72) 発明者 チョン クワンチュン
 大韓民国 135-270 ソウル カン
 ナムグ トゴクトン ゲボ4ウスン エー
 ピーティー. 9-711

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機銀錯体化合物、この製造方法及びこれを用いた薄膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

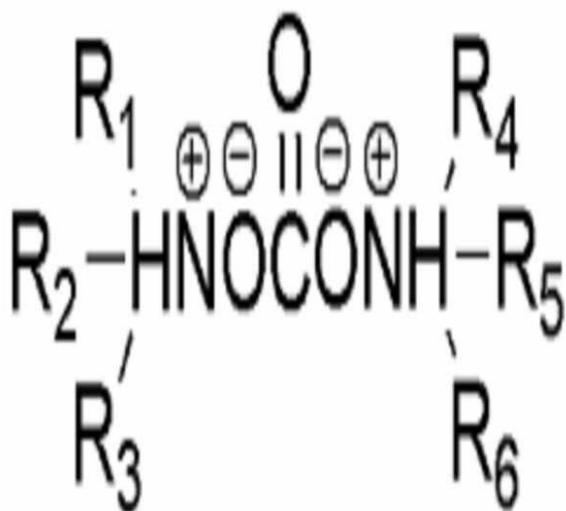
【請求項 1】

下記化学式 2 から選択される 1 つ以上の銀化合物及び下記化学式 4 または化学式 5 の 1 つ以上のアンモニウムカーボネート系化合物とを反応させて得られる銀錯体化合物。

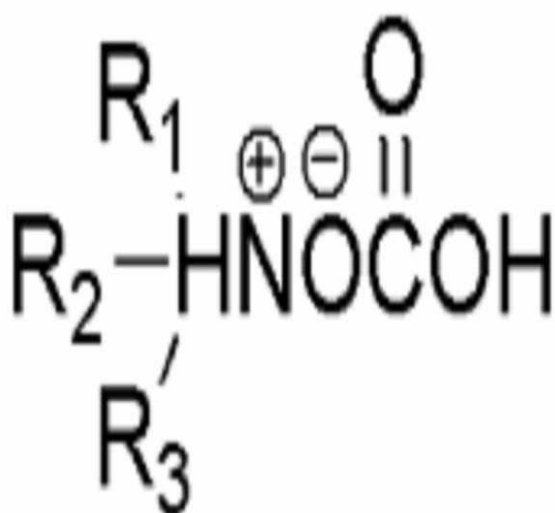


(化学式 2)

(上記式で、n は 1 ~ 4 の整数であり、X は酸素、硫黄、ハロゲン、シアノ、シアネート、カーボネート、ニトレート、ニトライト、サルフェート、ホスフェート、チオシアネート、クロレート、パークロレート、テトラフルオロボレート、アセチルアセトネート、及びカルボキシレートから選択される置換基である)



(化学式 4)



(化学式 5)

(上記式で、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、互いに独立的に、それぞれ水素、炭素数 1 ~ 30 個の脂肪族や脂環族のアルキル基または アリール基、または置換基が炭素数 1 ~ 6 個のアルコキシ、シアノ及びアミノから選択される置換アルキル基や置換 アリール基であり、但し、 R_1 乃至 R_6 が全て水素である場合は除く。)

【請求項 2】

上記化学式 2 の銀化合物は、酸化銀、チオシアネート化銀、シアン化銀、シアネート化銀、炭酸銀、硝酸銀、亜硝酸銀、硫酸銀、燐酸銀、過塩素酸銀、四フッ素ボレート化銀、アセチルアセトネート化銀、酢酸銀、乳酸銀、及びシュウ酸銀から選択される何れか 1 つ以上のものであることを特徴とする請求項 1 に記載の銀錯体化合物。

【請求項 3】

前記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、互い独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、アミル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メトキシエチル、メトキシプロピル、シアノエチル、アミノエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、ヘキサメチレンイミン、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン、ピロール、イミダゾール、ピリジン、フェニル、メトキシフェニル、シアノフェニル、及びトリルから選択され、但し、 R_1 乃至 R_6 が全て水素である場合は除くことを特徴

とする請求項 1 に記載の銀錯体化合物。

【請求項 4】

アンモニウムカーボネート系化合物は、エチルアンモニウムカーボネート、イソプロピルアンモニウムカーボネート、イソプロピルアンモニウムバイカーボネート、n - ブチルアンモニウムカーボネート、イソブチルアンモニウムカーボネート、t - ブチルアンモニウムカーボネート、t - ブチルアンモニウムバイカーボネート、2 - エチルヘキシルアンモニウムカーボネート、2 - エチルヘキシルアンモニウムバイカーボネート、2 - メトキシエチルアンモニウムカーボネート、2 - メトキシエチルアンモニウムバイカーボネート、2 - シアノエチルアンモニウムカーボネート、2 - シアノエチルアンモニウムバイカーボネート、オクタデシルアンモニウムカーボネート、ジブチルアンモニウムカーボネート、ジオクタデシルアンモニウムカーボネート、ジオクタデシルアンモニウムバイカーボネート、メチルデシルアンモニウムカーボネート、ヘキサメチレンイミニウムカーボネート、モルホリウムカーボネート、アミノエチルアンモニウムカーボネート、オクチルアンモニウムバイカーボネート、イソブチルアンモニウムバイカーボネート、n - ブチルアンモニウムバイカーボネート、及びモルホリンアンモニウムバイカーボネートから選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の銀錯体化合物。

10

【請求項 5】

化学式 2 の銀化合物は、酸化銀、炭酸銀またはその混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の銀錯体化合物。

【請求項 6】

20

請求項 1 乃至 5 から選択される何れか一項の銀錯体化合物を用いて薄膜を形成した後、酸化処理、還元処理、熱処理、化学蒸着、プラズマ蒸着、スパッタリング、電気メッキ、リソグラフィ工程、赤外線、電子線、またはレーザー処理を施して、金属または金属酸化物膜を形成する方法。

【請求項 7】

前記薄膜は、基板上に塗布して形成することを特徴とする請求項 6 に記載の金属または金属酸化物膜を形成する方法。

【請求項 8】

前記基板は、ガラス、シリコン、ポリエステル、ポリイミド、紙から選択されることを特徴とする請求項 7 に記載の金属または金属酸化物膜を形成する方法。

30

【請求項 9】

前記熱処理は、空気、窒素、アルゴン、水素、またはこれらの混合ガスで進行させることを特徴とする請求項 6 に記載の金属または金属酸化物膜を形成する方法。

【請求項 10】

前記塗布は、スピンコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、フローコーティングから選択される塗布方法であることを特徴とする請求項 7 に記載の金属または金属酸化物膜を形成する方法。

【請求項 11】

前記塗布は、インクジェットプリンティング、オフセットプリンティング、スクリーンプリンティング、グラビアプリンティング、フレキソプリンティングから選択されるプリンティング方法によるものであることを特徴とする請求項 7 に記載の金属または金属酸化物膜を形成する方法。

40

【請求項 12】

前記銀錯体化合物を用いた塗布は、銀錯体化合物を、アルコール、グリコール、アセテート、エーテル、ケトン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、及びハロゲン化炭化水素から選択される溶媒に溶解して製造した銀錯体化合物溶液を利用することを特徴とする請求項 7 に記載の金属または金属酸化物膜を形成する方法。

【請求項 13】

前記溶媒がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、エチルアセテート、ブチルアセテート、カルピトールアセテート、ジ

50

エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルエチルケトン、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、メチレンクロライド、カーボンテトラクロライドから選択される何れか1つ以上であることを特徴とする請求項12に記載の金属または金属酸化物膜を形成する方法。

【請求項14】

請求項1乃至5の何れか一項に記載の銀錯体化合物をアルコール、グリコール、アセテート、エーテル、ケトン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、及びハロゲン化炭化水素から選択される溶媒に溶解して製造した銀錯体化合物溶液。

【請求項15】

前記溶媒がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、エチルアセテート、ブチルアセテート、カルピトールアセテート、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルエチルケトン、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、メチレンクロライド、カーボンテトラクロライドから選択される何れか1つ以上であることを特徴とする請求項14に記載の銀錯体化合物溶液。

10

【請求項16】

上記化学式2の1つ以上の銀化合物と、一つ以上の化学式4又は化学式5のアンモニウムカーボネート系化合物とを、溶媒の存在下で、常温で反応させて、請求項1乃至5の何れか一項に記載された銀錯体化合物を製造する方法。

【請求項17】

20

前記溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、エチルアセテート、ブチルアセテート、カルピトールアセテート、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルエチルケトン、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、メチレンクロライド、カーボンテトラクロライドから選択される何れか1つ以上であることを特徴とする請求項16に記載の銀錯体化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀化合物とアンモニウムカーボネート系化合物とを反応して得られる新規な有機銀錯体化合物及びこれの製造方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., Vol. A24, 107 (1993)では、銀(silver)は、貴金属であって、酸化され難く、電気及び熱伝導度に優れており、触媒及び抗菌作用などを有しているため、銀及び銀化合物は、合金、メッキ、医薬、写真、電気電子、繊維、洗剤、家電など、産業全般に広く使用されると記述されている。

また、銀化合物は、有機物及び高分子合成に触媒として使用することができて、特に、最近では、電気電子部品回路で鉛使用の規制及び低抵抗金属配線、印刷回路基板(PCB)、軟性回路基板(FPC)、無線認識タグ(RFID)用アンテナ、そしてプラズマディスプレイ(PDP)、液晶ディスプレイ(TFT-LCD)、有機発光ダイオード(OLEDD)、フレキシブルディスプレイ、及び有機薄膜トランジスタ(OTFT)などのような新しい分野で、金属パターンを必要とするか、電極として使用するなど、銀に対する関心が高まっている。銀を使用する場合、大部分粉末やバインダと溶剤が含まれたペースト状として直接使用するか、硝酸銀のような銀化合物を水溶液または有機溶媒上で他の化合物と反応して、ナノ粒子を含む多様な形態の銀及び有機銀化合物を製造して使用している。このような有機銀化合物は、化学蒸着(CVD)、プラズマ蒸着、スパッタリング、電気メッキ、露光(photolithography)、電子線(electron beam)、レーザーなど、多様な方法により金属パターンを形成させるに使用されている

40

50

。

【0003】

有機銀化合物の中で、錯体化合物 (Organic Silver Complexes) の配位子として一般に最もよく知られているものは、カルボキシル酸 (Prog. Inorg. Chem., 10, p233 (1968)) であって、銀を含む金属カルボキシレート錯体は、一般に光に敏感で、有機溶媒で溶解度が低く (J. Chem. Soc., (A), p514 (1971)、米国特許第5,534,312号 (1996.7.9))、分解温度が高いため、製造上の容易さにもかかわらず、応用に限界がある。このような問題点を解決するために、J. Inorg. Nucl. Chem., 40, p1599 (1978), Ang. Chem., Int. Ed. Engl., 31, p770 (1992), Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, p25 (1995), J. Chem. Cryst., 26, p99 (1996), Chem. Vapor Deposition, 7, 111 (2001), Chem. Mater., 16, 2021 (2004)、米国特許第5,705,661号 (1998.1.6)、韓国特許公開公報第2003-0085357号 (2003.11.5) では、様々な方法が提案されているが、例えば、カルボキシル酸の中でアルキル鎖が長い化合物を使用するか、アミン化合物やホスフィン化合物などを含ませる方法などが挙げられる。しかしながら、今まで、銀から誘導される化合物の誘導体は、限定されており、しかも、これらが安定性及び溶解性が欠如されているか、金属へのパターンを形成するには分解温度が高く、分解速度が遅いという短所がある。

10

20

【0004】

したがって、本発明者らは、このような問題点を解決するために鋭意研究した結果、本発明に到達した。

【0005】

一方、1948年に公開された英国特許公報第609、807号には、アンモニウムカーボネートまたはアンモニウムカルバメートと遷移金属塩とを反応させて、二酸化炭素の発生とともにアンモニアが配位された遷移金属塩を製造する方法が公知されており、前記発明の製造方法によってアンモニアが配位された銀錯化合物を製造することができると記載しているが、驚くべきことに、本発明者らは、酸化銀などの銀化合物にアンモニウムカーボネートまたはアンモニウムカルバメートを加えると、二酸化炭素が発生せずに銀がアンモニウムカーボネートまたはアンモニウムカルバメートとの複合体形態の安定した銀錯体に形成され、固体として分離され、前記生成された銀錯体を用いて容易に銀薄膜を製造できることを確認した。

30

【0006】

即ち、本発明による銀錯体は、様々な反応条件を通じて、安定性及び溶媒に対する溶解性に優れており、薄膜形成が容易であって、容易に金属パターンが可能であり、また、低い温度で分解され、銀金属の薄膜または粉末の形成が非常に容易な、多様な構造を有する特徴がある。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、銀化合物とアンモニウムカーボネート系化合物とを反応して誘導される新規な有機銀錯体化合物及びこれの製造方法を提供することにある。

【0008】

本発明の他の目的は、安定性及び溶解性に優れており、薄膜形成が容易な新規な有機銀錯体化合物及びこれの製造方法を提供することであり、本発明のもう一つの目的は、低い温度で分解され、高純度の金属薄膜の形成が可能な、新規な有機銀錯体化合物及びこれの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 9 】

上記の目的を達成するために、本発明は、下記化学式 2 で表される銀化合物と、下記化学式 4 または化学式 5 で表されるアンモニウムカーボネート系化合物とを反応して、新規な有機銀錯体化合物及びこれの製造方法を発明した。

【 0 0 1 0 】

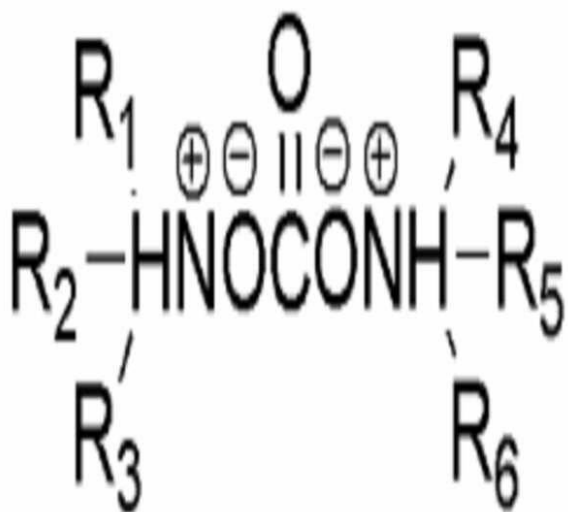


(化学式 2)

10

【 0 0 1 1 】

【 0 0 1 2 】

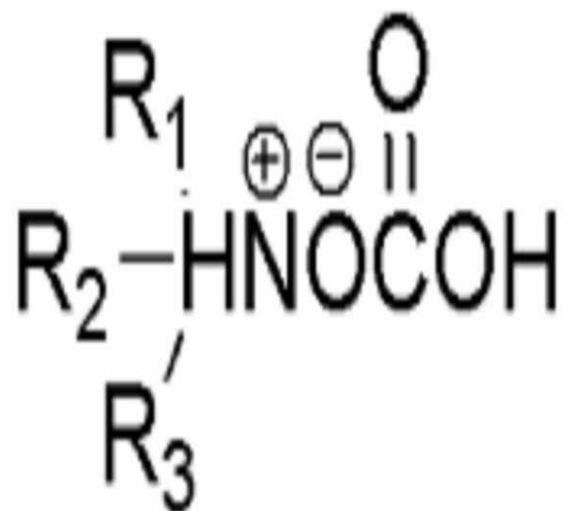


20

(化学式 4)

【 0 0 1 3 】

30



40

(化学式 5)

【 0 0 1 4 】

上記化学式 2 において、n は、1 ~ 4 の整数であり、X は、酸素、硫黄、ハロゲン、シアノ、シアネート、カーボネート、ニトレート、ニトライト、サルフェート、ホスフェート、チオシアネート、クロレート、パークロレート、テトラフルオロボレート、アセチルアセトネート、カルボキシレートなどであって、具体的に例えば、酸化銀、チオシアネー

50

ト化銀、硫化銀、塩化銀、シアン化銀、シアネート化銀、炭酸銀、硝酸銀、亜硝酸銀、硫酸銀、燐酸銀、過塩素酸銀、四フッ素ボレート化銀、アセチルアセトネート化銀、酢酸銀、乳酸銀、及びシュウ酸銀などが挙げられるが、特にこれに限定されるものではないが、本発明では、酸化銀や炭酸銀を使用することが反応性や後処理面で好ましい。

【0015】

また、化学式4または化学式5において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、互いに独立的に、それぞれ水素、炭素数1～30個の脂肪族や脂環族のアルキル基またはアリール基、または置換基が炭素数1～6個のアルコキシ、シアノ及びアミノから選択される置換アルキル基や置換アリール基であり、但し、 R_1 乃至 R_6 が全て水素である場合は除く。

10

【0016】

前記化学式4または化学式5において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、具体的に例えば、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、アミル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メトキシエチル、メトキシプロピル、シアノエチル、アミノエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、ヘキサメチレンイミン、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン、ピロール、イミダゾール、ピリジン、フェニル、メトキシフェニル、シアノフェニル、及びトリルから選択され、但し、 R_1 乃至 R_6 が全て水素である場合は除く。

20

【0017】

【0018】

【0019】

前記化学式4及び化学式5で表されるアンモニウムカーボネート系化合物として具体的に例えば、エチルアンモニウムカーボネート、イソプロピルアンモニウムカーボネート、イソプロピルアンモニウムバイカーボネート、 n -ブチルアンモニウムカーボネート、イソブチルアンモニウムカーボネート、 t -ブチルアンモニウムカーボネート、 t -ブチルアンモニウムバイカーボネート、2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネート、2-エチルヘキシルアンモニウムバイカーボネート、2-メトキシエチルアンモニウムカーボネート、2-メトキシエチルアンモニウムバイカーボネート、2-シアノエチルアンモニウムカーボネート、2-シアノエチルアンモニウムバイカーボネート、オクタデシルアンモニウムカーボネート、ジブチルアンモニウムカーボネート、ジオクタデシルアンモニウムカーボネート、ジオクタデシルアンモニウムバイカーボネート、メチルデシルアンモニウムカーボネート、ヘキサメチレンイミニウムカーボネート、モルホリウムカーボネート、アミノエチルアンモニウムカーボネート、オクチルアンモニウムバイカーボネート、イソブチルアンモニウムバイカーボネート、 n -ブチルアンモニウムバイカーボネート、及びモルホリンアンモニウムバイカーボネートなどが挙げられる。

30

【0020】

このような後述のアンモニウムカルバメート系化合物及びアンモニウムカーボネート系化合物の種類及び製造方法は特に制限する必要はない。例えば、J. Am. Chem. Soc., 70, p 3865 (1948)、J. Am. Chem. Soc., 73, p 1829 (1951)、J. Prakt. Chem., 9, p 217 (1959)、J. Am. Chem. Soc., 123, p 10393 (2001)、Langmuir, 18, 7124 (2002)、米国特許第4,542,214号(1985.9.17)では、1次アミン、2次アミン、3次アミン、または少なくとも1つ以上のこれらの混合物と二酸化炭素から製造できると記述しており、アミン1モル当たり0.5モルを使用すると、アンモニウムカーボネート系化合物が、そして1モル以上の場合は、アンモニウムバイカーボネート系化合物を得ることができる。この際、常圧または加圧状態で特別な溶媒を使用せず直接製造するか、溶媒を使用する場合、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール類、エチレングリコール、グリセリンのようなグリコ

40

50

ール類、エチルアセテート、ブチルアセテート、カルピトールアセテートのようなアセテート類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類、メチルエチルケトン、アセトンのようなケトン類、ヘキサン、ヘプタンのような炭化水素系、ベンゼン、トルエンのような芳香族、そしてクロロホルムやメチレンクロライド、カーボンテトラクロライドのようなハロゲン置換溶媒などが挙げられて、二酸化炭素は、気相状態でバブリング (bubbling) するか、固体相ドライアイスを使用することができ、超臨界 (supercritical) 状態でも反応することができる。本発明で使用するアンモニウムカルバメート系誘導体及びアンモニウムカーボネート誘導体の製造には、上記の方法の他にも、最終物質の構造が同一であれば、公知の如何なる方法を使用してもよい。即ち、製造のための溶媒、反応温度、濃度または触媒などを特に限定する必要はなく、製造収率にも影響しない。

10

【0021】

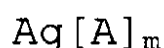
このように製造されたアンモニウムカーボネート系化合物と銀化合物とを反応して、有機銀錯体化合物を製造することができる。例えば、化学式 2 に示したような少なくとも一つ以上の銀化合物と、化学式 4 または 5 に示したような少なくとも一つ以上のアンモニウムカーボネート誘導体とを、窒素雰囲気中の常圧または加圧状態で、溶媒を使用せずに直接反応するか、溶媒を使用する場合、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール類、エチレングリコール、グリセリンのようなグリコール類、エチルアセテート、ブチルアセテート、カルピトールアセテートのようなアセテート類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類、メチルエチルケトン、アセトンのようなケトン類、ヘキサン、ヘプタンのような炭化水素系、ベンゼン、トルエンのような芳香族、そしてクロロホルムやメチレンクロライド、カーボンテトラクロライドのようなハロゲン置換溶媒などを使用することができる。しかしながら、本発明の有機銀錯体化合物の製造方法は、特に制限する必要はない。即ち、最終物質の構造が同一であれば、公知の如何なる方法を使用してもよい。

20

【0022】

本発明による銀錯体化合物の構造は下記化学式 1 で表される。

【0023】



30

(化学式 1)

【0024】

(A は化学式 4 または化学式 5 の化合物であり、m は 0.7 ~ 2.5 である。)

【0025】

本発明による銀錯体は白色の固体として分離され、前記錯体に温度を加えて分解された化合物は酸化された状態ではない導電性を有する 0 価の銀であり、銀錯体化合物の IR スペクトルである図 8 及び図 13 から C=O 吸収バンドが観察されて、製造時に二酸化炭素の発生がなく、図 6 及び図 11 の ^1H NMR スペクトル、図 7 及び図 12 の ^{13}C NMR スペクトルからアンモニウムカーボネート系化合物の作用基を確認することができる。

40

【0026】

本発明による銀錯体化合物は、図 9、図 10、図 14 及び図 15 の銀錯体化合物の TGA 熱分解曲線 (thermogram) と DSC 熱分解曲線 (thermogram) に図示されたように、特定温度での融点と分解挙動パターンが存在して、融解された状態の銀錯体をまた冷却しても安定した固体状態の銀錯体に回復される。

【0027】

本発明による有機銀錯体化合物は、メタノールのようなアルコール類、エチルアセテートのようなエステル類、テトラヒドロフランのようなエーテル類溶媒など、上記の本発明

50

の有機銀錯体化合物を製造する溶媒を含む多様な溶媒によく溶ける特徴があり、従って銀錯体化合物は、塗布やプリンティング工程に容易に適用可能であり、また、保管などの安定性においても、非常に安定した溶液を形成して、３ヶ月以上安定的に溶液状態に保管可能である。

【 0 0 2 8 】

また、本発明の有機銀錯体化合物溶液をガラス、シリコンウェハ、ポリエステルやポリイミドのような高分子フィルム、紙などのような基板にコーティングして薄膜を製造するか、直接プリンティングすることができる。薄膜製造及びプリンティング方法としては、それぞれスピン (s p i n) コーティング、ロール (r o l l) コーティング、スプレーコーティング、ディップ (d i p) コーティング、フロー (f l o w) コーティングと、
10 インクジェットプリンティング、オフセットプリンティング、スクリーンプリンティング、グラビアプリンティング、フレキソプリンティングなどが可能である。

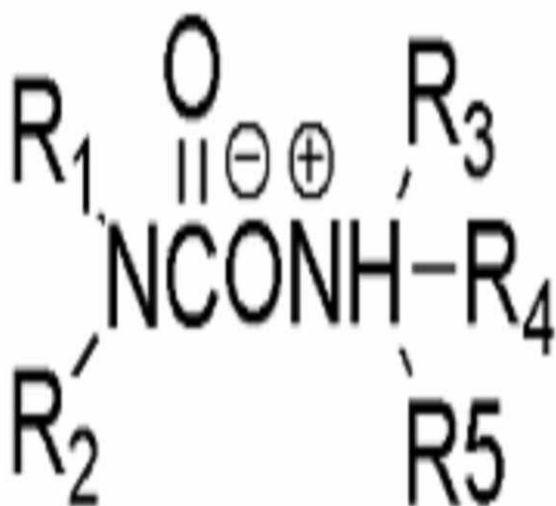
【 0 0 2 9 】

このようにして得られた薄膜を酸化または還元処理や熱処理するか、有機銀錯体化合物を、化学蒸着 (C V D)、プラズマ蒸着、スパッタリング、電気メッキ、リソグラフィー工程 (l i t h o g r a p h y)、赤外線、電子線 (e l e c t r o n b e a m)、レーザー (l a s e r) 処理を通じて、金属または金属酸化物パターンを形成させるのにも利用することができる。上記の熱処理は、通常の不活性雰囲気下で熱処理することもできるが、必要に応じて、空気中でまたは水素と空気または他の不活性ガスとの混合ガスでも熱処理が可能である。
20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 0 】

以下、実施例を通じて本発明を詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。また、参考例として化学式 2 で表される銀化合物と、下記化学式 3 で表されるアンモニウムカルバメート系化合物とを反応して得られる有機銀錯体化合物及びこれの製造方法についてもあわせて説明する。



(化学式 3)

また、化学式 3 において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、互いに独立的に、それぞれ水素、炭素数 1 ～ 30 個の脂肪族や脂環族のアルキル基またはアリール基、置換アルキル基や置換アリール基、ヘテロ環化合物基又は高分子化合物基であることが好ましい。
30

前記化学式 3 において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、具体的に例えば、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、アミル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシ
40 50

ル、アリル、メトキシ、メトキシエチル、メトキシプロピル、シアノエチル、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、ヘキサメチレンイミン、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ピロール、イミダゾール、ピリジン、カルボキシメチル、トリメトキシシリルプロピル、トリエトキシシリルプロピル、フェニル、メトキシフェニル、シアノフェニル、フェノキシ、トリル、ベンジルなどが挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。

前記化学式 3 で表されるアンモニウムカルバメート系化合物として例えば、アンモニウムカルバメート、エチルアンモニウムエチルカルバメート、イソプロピルアンモニウムイソプロピルカルバメート、n - ブチルアンモニウム n - ブチルカルバメート、イソブチルアンモニウムイソブチルカルバメート、t - ブチルアンモニウム t - ブチルカルバメート、2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメート、オクタデシルアンモニウムオクタデシルカルバメート、2 - メトキシエチルアンモニウム 2 - メトキシエチルカルバメート、2 - シアノエチルアンモニウム 2 - シアノエチルカルバメート、ジブチルアンモニウムジブチルカルバメート、ジオクタデシルアンモニウムジオクタデシルカルバメート、メチルデシルアンモニウムメチルデシルカルバメート、ヘキサメチレンイミニウムヘキサメチレンイミンカルバメート、モルホリウムモルホリンカルバメート、ピリジニウムエチルヘキシルカルバメート、トリエチレンジアミニウムイソプロピルバイカルバメート、ベンジルアンモニウムベンジルカルバメート、トリエトキシシリルプロピルアンモニウムトリエトキシシリルプロピルカルバメートなどが挙げられる。

上記アンモニウムカルバメート系化合物のうち、1 次アミン置換されたアルキルアンモニウムアルキルカルバメートは反応性及び安定性面で 2 次または 3 次アミンより優れるため、さらに好ましい。

参考例である化学式 2 で表される銀化合物と、下記化学式 3 で表されるアンモニウムカルバメート系化合物とを反応して得られる銀錯体化合物の構造は下記化学式 1 で表される。



(化学式 1)

(A は化学式 3 の化合物であり、m は 0 . 7 ~ 2 . 5 である。)

この参考例による銀錯体は白色の固体として分離され、前記錯体に温度を加えて分解された化合物は酸化された状態ではない導電性を有する 0 価の銀であり、銀錯体化合物の IR スペクトルである図 3 から C = O 吸収バンドが観察されて、製造時に二酸化炭素の発生がなく、図 1 の ^1H NMR スペクトル、図 2 の ^{13}C NMR スペクトルからアンモニウムカーボネート系化合物の作用基を確認することができる。

参考例による銀錯体化合物は、図 4 及び図 5 の銀錯体化合物の TGA 熱分解曲線 (thermogram) と DSC 熱分解曲線 (thermogram) に図示されたように、特定温度での融点と分解挙動パターンが存在して、融解された状態の銀錯体をまた冷却しても安定した固体状態の銀錯体に回復される。

【 0 0 3 1 】

(参考例 1)

酸化銀と 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメートとの反応

【 0 0 3 2 】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、粘性のある液体の 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメート 3 . 25 g (10 . 75 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1 . 0 g (4 . 31 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明な色に変わることが

観察されて、2時間反応した結果、無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が成功的に得られたことが確認できた。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタし、未反応の酸化銀を除去した後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これをエチルアセテートで再結晶して乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物4.22g(収率:99.4%)が得られた。前記銀錯体化合物の融点は57~58(DSC:57.26)であって、熱分析(TGA)の結果、銀含量は22.0重量%であった。

【0033】

^1H NMR(CD_3OD , ppm)、1.11 - 1.19(m, - CH_3) 1.51 - 1.69(m, - CH_2 , -CH)、2.91 - 2.92、3.23 - 3.25(d, - NCH_2)、5.13(s, - NH_2)、 ^{13}C NMR(CD_3OD , ppm)、166.09、47.60、44.24、31.76、30.12、24.77、24.30、14.64、11.15

【0034】

(参考例2)

酸化銀とn-プロピルアンモニウムn-プロピルカルバメートとの反応

【0035】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、白色固体のn-プロピルアンモニウムn-プロピルカルバメート(融点:74~76)1.74g(10.75ミリモル)を10mlのメタノールに溶解させた後、酸化銀1.0g(4.31ミリモル)を添加して、常温で2時間攪拌して反応させた結果、参考例1のような反応によって無色の透明な錯化合物溶液が得られた。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物2.42g(収率:88.3%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了され、銀金属が残って、銀含量は38.4重量%であった。

【0036】

^1H NMR(CD_3OD , ppm)、0.98 - 1.02(t, - CH_3) 1.59 - 1.65(m, - CH_2)、2.76 - 2.80(t, - NCH_2)、 ^{13}C NMR(CD_3OD , ppm)、47.03、27.84、11.53

【0037】

(参考例3)

酸化銀とイソプロピルアンモニウムイソプロピルカルバメートとの反応

【0038】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、白色固体のイソプロピルアンモニウムイソプロピルカルバメート(融点:78~80(dec))1.60g(10.75ミリモル)を10mlのメタノールに溶解させた後、酸化銀1.0g(4.31ミリモル)を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液(Slurry)で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2時間攪拌して反応させた結果、無色の透明な溶液が得られた。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物2.48g(収率:95.5%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了され、銀金属が残って、銀含量は37.2重量%であった。

【0039】

^1H NMR(CD_3OD , ppm)、1.13 - 1.22(d, - CH_3)、3.22 - 3.31(m, CH)、 ^{13}C NMR(CD_3OD , ppm)、45.78、26.06

【0040】

(参考例 4)

酸化銀と n - ブチルアンモニウム n - ブチルカルバメートとの反応

【 0 0 4 1 】

攪拌器付き 5 0 m l のシュレンク (S c h l e n k) フラスコに、白色固体の n - ブチルアンモニウム n - ブチルカルバメート (融点 ; 8 2 ~ 8 4) 2 . 0 4 g (1 0 . 7 5 ミリモル) を 1 0 m l のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1 . 0 g (4 . 3 1 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (S l u r r y) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2 時間攪拌して反応させた結果、無色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0 . 4 5 ミクロンのメンブランフィルタ (m e m b r a n e f i l t e r) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化物 2 . 7 9 g (収率 : 9 2 . 0 %) が得られた。熱分析 (T G A) の結果、1 3 0 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 3 3 . 2 重量%であった。

10

【 0 0 4 2 】

^1H NMR (CD_3OD 、p p m)、0 . 9 2 - 0 . 9 7 (t、- CH_3)、1 . 3 7 - 1 . 4 6 (m、- CH_2)、1 . 5 2 - 1 . 5 9 (m、- CH_2)、2 . 7 5 - 2 . 7 9 (t、- NCH_2)、 ^{13}C NMR (CD_3OD 、p p m)、1 6 1 . 4 6、4 4 . 7 6、3 6 . 9 4、2 1 . 0 5、1 4 . 3 8

【 0 0 4 3 】

20

(参考例 5)

酸化銀とイソブチルアンモニウムイソブチルカルバメートとの反応

【 0 0 4 4 】

攪拌器付き 5 0 m l のシュレンク (S c h l e n k) フラスコに、白色固体のイソブチルアンモニウムイソブチルカルバメート (融点 ; 8 0 ~ 8 2) 2 . 0 4 g (1 0 . 7 5 ミリモル) を 1 0 m l のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1 . 0 g (4 . 3 1 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (S l u r r y) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2 時間攪拌して反応させた結果、無色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0 . 4 5 ミクロンのメンブランフィルタ (m e m b r a n e f i l t e r) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化物 2 . 8 7 g (収率 : 9 4 . 4 %) が得られた。熱分析 (T G A) の結果、1 3 0 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 3 2 . 4 重量%であった。

30

【 0 0 4 5 】

^1H NMR (CD_3OD 、p p m)、0 . 9 6 - 0 . 9 8 (d、- CH_3)、1 . 6 7 - 1 . 7 4 (m、- CH)、2 . 5 9 - 2 . 8 8 (d d、- CH_2)、 ^{13}C NMR (CD_3OD 、p p m)、1 6 1 . 4 8、5 2 . 6 9、3 3 . 1 6、3 0 . 4 5、2 0 . 4 2

【 0 0 4 6 】

40

(参考例 6)

酸化銀と t - ブチルアンモニウム t - ブチルカルバメートとの反応

【 0 0 4 7 】

攪拌器付き 5 0 m l のシュレンク (S c h l e n k) フラスコに、白色固体の t - ブチルアンモニウム t - ブチルカルバメート 2 . 0 4 g (1 0 . 7 5 ミリモル) を 1 0 m l のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1 . 0 g (4 . 3 1 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (S l u r r y) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2 時間攪拌して反応させた結果、無色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0 . 4 5 ミクロンのメンブランフィルタ (m e m b r a n e f i l t e r) を使用してフィルタした後、真空下で溶

50

媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化物 2.94 g (収率: 97.0%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 31.4 重量%であった。

【0048】

^1H NMR (CD_3OD , ppm)、1.27 (s、-CH₃)、 ^{13}C NMR (CD_3OD , ppm)、161.52、50.94、32.28

【0049】

(参考例 7)

炭酸銀と 2-エチルヘキシルアンモニウム 2-エチルヘキシルカルバメートとの反応

【0050】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、粘性のある液体の 2-エチルヘキシルアンモニウム 2-エチルヘキシルカルバメート 3.27 g (10.80 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、炭酸銀 1.0 g (3.60 ミリモル) を添加した。添加した溶液は黄色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれてだんだん透明に変わって、5 時間後には完全に黄色の透明な溶液が形成されて、錯化合物が成功的に生成されたことを確認した。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化物 4.18 g (収率: 97.89%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 18.66 重量%であった。

【0051】

^1H NMR (CD_3OD , ppm)、1.11 - 1.19 (m、-CH₃) 1.51 - 1.69 (m、-CH₂、-CH-)、2.91 - 2.92、3.23 - 3.25 (d、-NCH₂)、5.13 (t、-NH_x)、 ^{13}C NMR (CD_3OD , ppm)、166.09、47.60、44.24、31.76、30.12、24.77、24.30、14.64、11.15

【0052】

(参考例 8)

酸化銀と 2-メトキシエチルアンモニウム 2-メトキシエチルカルバメートとの反応

【0053】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、白色固体の 2-メトキシエチルアンモニウム 2-メトキシエチルカルバメート (融点; 41 ~ 42) 2.17 g (11.18 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2 時間攪拌して反応させた結果、黄色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、茶色の粘性のある液体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化物 2.58 g (収率: 81.4%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 35.9 重量%であった。

【0054】

^1H NMR (CD_3OD , ppm)、2.93 - 2.96 (t、-NCH₂)、3.39 (s、-OCH₃)、3.48 - 3.50 (t、OCH₂)、 ^{13}C NMR (CD_3OD , ppm)、161.48、74.11、59.35、44.34

【0055】

(参考例 9)

酸化銀と 2-ヒドロキシエチルアンモニウム 2-ヒドロキシエチルカルバメートとの反応

【0056】

10

20

30

40

50

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、2 - ヒドロキシエチルアンモニウム 2 - ヒドロキシエチルカルバメート 1.78 g (12.90 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2 時間攪拌して反応させた結果、黄色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、茶色の粘性のある液体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化物 2.50 g (収率: 90.1%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 37.1 重量% であった。

10

【0057】

^1H NMR (CD_3OD , ppm)、2.82 - 2.85 (t、-NCH₂)、3.61 - 3.64 (t、OCH₂)、 ^{13}C NMR (CD_3OD , ppm)、166.16、63.70、46.12

【0058】

(参考例 10)

酸化銀と 2 - シアノエチルアンモニウム 2 - シアノエチルカルバメートとの反応

【0059】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、白色固体の 2 - シアノエチルアンモニウム 2 - シアノエチルカルバメート (融点: 70 ~ 72) 2.40 g (12.90 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2 時間攪拌して反応させた結果、無色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化物 3.06 g (収率: 90.0%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、150 以下で約 60% の分解が進行され、純粋な銀と未反応の有機物が残留して、250 以下では大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 28.7 重量% であった。

20

30

【0060】

(参考例 11)

酸化銀とモルホリウムモルホリンカルバメートとの反応

【0061】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、モルホリウムモルホリンカルバメート 2.81 g (12.90 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2 時間攪拌して反応させた結果、黄色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、グレーの固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化物 3.29 g (収率: 86.4%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 28.3 重量% であった。

40

【0062】

(参考例 12)

酸化銀とヘキサメチレンイミニウムヘキサメチレンイミンカルバメートとの反応

【0063】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、ヘキサメチレンイミ

50

ニウムヘキサメチレンイミンカルバメート 3.13 g (12.90 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2 時間攪拌して反応させた結果、黄色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、茶色の液体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 3.29 g (収率: 86.8%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 25.9 重量%であった。

10

【0064】

(参考例 13)

酸化銀とアンモニウムカルバメートとの反応

【0065】

攪拌器付き 250 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、アンモニウムカルバメート 6.71 g (86 ミリモル) とイソプロピルアミン 15 g (0.25 モール) を 50 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 10.0 g (43.1 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、3 時間攪拌して反応させた結果、無色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 26.90 g (収率: 84.9%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 42.0 重量%であった。

20

【0066】

(参考例 14)

炭酸銀とアンモニウムカルバメートとの反応

【0067】

攪拌器付き 250 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、アンモニウムカルバメート 3.36 g (43 ミリモル) とイソプロピルアミン 15 g (0.25 モール) を 50 ml のメタノールに溶解させた後、炭酸銀 11.88 g (43.1 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黄色懸濁液 (Slurry) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、6 時間攪拌して反応させた結果、無色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 25.60 g (収率: 84.5%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 45.8 重量%であった。

30

40

【0068】

(参考例 15)

酸化銀と 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメートとの反応

【0069】

前記参考例 1 の 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメートをテトラヒドロフラン (THF) に溶解させて、同様な方法により実験を行った。

【0070】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、粘性のある液体の 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメート 3.25 g (10.75 ミリモル) を 10 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解させた後、酸化銀 1.0 g

50

(4.31ミリモル)を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液(Slurry)で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2時間攪拌して反応させた結果、黄色の透明な溶液が得られた。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物3.58g(収率:88.23%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は25.97重量%であった。

【0071】

(参考例16)

酸化銀と2-エチルヘキシルアンモニウム2-エチルヘキシルカルバメートとの反応

【0072】

前記参考例1の2-エチルヘキシルアンモニウム2-エチルヘキシルカルバメートをエチルアセテート(ethyl acetate)に溶解させて、同様な方法により実験を行った。

【0073】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、粘性のある液体の2-エチルヘキシルアンモニウム2-エチルヘキシルカルバメート3.25g(10.75ミリモル)を10mlのエチルアセテート(ethyl acetate)に溶解させた後、酸化銀1.0g(4.31ミリモル)を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液(Slurry)で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2時間攪拌して反応させた結果、無色の透明な溶液が得られた。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物3.53g(収率:83.17%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は26.34重量%であった。

【0074】

(参考例17)

酸化銀と2-エチルヘキシルアンモニウム2-エチルヘキシルカルバメートとの反応

【0075】

前記参考例1の2-エチルヘキシルアンモニウム2-エチルヘキシルカルバメートを溶媒を使用せずに、同様な方法により実験を行った。

【0076】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、粘性のある液体の2-エチルヘキシルアンモニウム2-エチルヘキシルカルバメート3.90g(12.90ミリモル)と酸化銀1.0g(4.31ミリモル)を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液(Slurry)で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2時間攪拌して反応させた結果、黄色の透明な溶液が得られた。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下に放置すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物3.58g(収率:88.23%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は25.97重量%であった。

【0077】

(参考例18)

酸化銀とアミノエチルアンモニウムアミノエチルカルバメートとの反応

【0078】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、白色固体のアミノエチルアンモニウムアミノエチルカルバメート1.763g(10.75ミリモル)を10

10

20

30

40

50

ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2 時間攪拌して反応させた結果、無色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、黒色の粘性のある液体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化物 2.21 g (収率: 79.99%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 42.12 重量%であった。

【0079】

(参考例 19)

酸化銀と 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメートとアミノエチルアンモニウムアミノエチルカルバメートとの反応

【0080】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、6 : 1 モル比率の 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメートとアミノエチルアンモニウムアミノエチルカルバメート 3.07 g (10.80 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加して常温で反応させた。前記反応溶液は、最初は黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行され、錯化合物が生成されるにつれて色が薄くなり、透明に変わることが観察されて、2 時間攪拌して反応させた結果、無色の透明な溶液が得られた。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、オレンジ色の粘性のある液体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化物 3.85 g (収率: 94.59%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 24.20 重量%であった。

【0081】

(参考例 20)

硫酸銀と 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメートとの反応

【0082】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、粘性のある液体の 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメート 2.42 g (8.00 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、硫酸銀 1.0 g (3.2 ミリモル) を添加して、白色懸濁液 (Slurry) 溶液を得て、反応が進行されるにつれて透明な色に変わり、2 時間反応後には完全に透明な色に変わって、錯化合物の生成が完了されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これをエチルアセテートで再結晶して乾燥した後、重量を測定した結果、錯体化物 3.15 g (収率: 92.3%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 21.35 重量%であった。

【0083】

(参考例 21)

硝酸銀と 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメートとの反応

【0084】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、粘性のある液体の 2 - エチルヘキシルアンモニウム 2 - エチルヘキシルカルバメート 2.23 g (7.37 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、硝酸銀 1.0 g (5.9 ミリモル) を添加して白色懸濁液 (Slurry) を得て、反応が進行されるにつれて透明な色に変わり、2 時間反応後には完全に透明な色に変わって、錯化合物の生成が完了されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これをエチルアセテートで再結晶して乾燥した後、重量を測定した結果、錯体化物 3.15 g (収率: 92.3%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 21.35 重量%であった。

10

20

30

40

50

ter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これをエチルアセレートで再結晶して乾燥した後、重量を測定した結果、錯体化合物 2.76 g (収率: 85.6%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 22.73 重量%であった。

【0085】

(参考例 22)

シアン化銀と 2-エチルヘキシルアンモニウム 2-エチルヘキシルカルバメートとの反応

【0086】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、粘性のある液体の 2-エチルヘキシルアンモニウム 2-エチルヘキシルカルバメート 2.83 g (9.37 ミリモル) を 10 ml のジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解させた後、シアン化銀 1 g (7.5 ミリモル) を添加して白色懸濁液 (Slurry) を得て、反応が進行されるにつれて透明な色に変わり、2 時間反応後には完全に透明な色に変わって、錯化合物の生成が完了されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これをエチルアセレートで再結晶して乾燥した後、重量を測定した結果、錯体化合物 3.15 g (収率: 82.42%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 25.43 重量%であった。

【0087】

(実施例 23)

酸化銀と 2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネートとの反応

【0088】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、粘性のある液体の 2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネート 3.72 g (11.61 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタし、未反応の酸化銀粒子を除去して、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 4.02 g (収率: 85.2%) が得られた。前記銀錯体化合物の融点は 55 ~ 57 (DSC: 57.34) であって、熱分析 (TGA) 結果、銀含量は 21.43 重量%であった。

【0089】

^1H NMR (CD_3OD , ppm), 0.87 - 0.99 (m, - CH_3) 1.31 - 1.47 (m, - CH_2 , - CH -), 2.69 - 2.70, 3.01 - 3.02 (d, - NCH_2), 4.90 (s, - NH_2), ^{13}C NMR (CD_3OD , ppm), 165.00, 47.70, 44.25, 31.73, 30.90, 24.73, 24.29, 14.68, 11.16

【0090】

(実施例 24)

酸化銀と 2-エチルヘキシルアンモニウムバイカーボネートとの反応

【0091】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、粘性のある液体の 2-エチルヘキシルアンモニウムバイカーボネート 4.86 g (25.37 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間経った後には、完全に無色の透明な溶液に変

10

20

30

40

50

わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 4.33 g (収率: 73.9%) が得られた。前記銀錯体化合物の融点は 56 ~ 57 (DSC: 57.66) であって、熱分析 (TGA) 結果、銀含量は 21.48 重量%であった。

【0092】

^1H NMR (CD_3OD , ppm)、0.93 - 1.08 (m、- CH_3) 1.31 - 1.64 (m、- CH_2 、- CH -)、2.93 - 2.94、3.25 - 3.26 (d、- NCH_2)、5.13 (s、- NH_2)、 ^{13}C NMR (CD_3OD , ppm)、165.56、47.73、44.23、31.713、30.08、24.72、24.28、14.69、11.17

【0093】

(実施例 25)

酸化銀とイソプロピルアンモニウムカーボネートとの反応

【0094】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、イソプロピルアンモニウムカーボネート 2.01 g (11.18 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 2.41 g (収率: 80.2%) が得られた。熱分析 (TGA) 結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残って、銀含量は、38.6 重量%であった。

【0095】

(実施例 26)

炭酸銀とイソプロピルアンモニウムカーボネートとの反応

【0096】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、イソプロピルアンモニウムカーボネート 2.07 g (11.52 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、炭酸銀 1.0 g (3.60 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黄色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、6 時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 2.42 g (収率: 78.8%) が得られた。熱分析 (TGA) 結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残って、銀含量は 32.23 重量%であった。

【0097】

(実施例 27)

炭酸銀と 2 - エチルヘキシルアンモニウムカーボネートとの反応

【0098】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、粘性のある液体の 2 - エチルヘキシルアンモニウムカーボネート 3.46 g (14.4 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (3.6 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黄色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、6 時間が経った後には、完全に黄色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィル

10

20

30

40

50

タ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 4.15 g (収率: 93.04%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残って、銀含量は 18.79 重量%であった。

【0099】

(実施例 28)

酸化銀とイソプロピルアンモニウムバイカーボネートとの反応

【0100】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、イソプロピルアンモニウムバイカーボネート (融点: 53 ~ 54) 2.97 g (24.51 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 2.41 g (収率: 60.7%) が得られた。融点は 68 ~ 70 (DSC: 70.49) であって、熱分析 (TGA) 結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 38.58 重量%であった。

【0101】

(参考例 29)

酸化銀とアンモニウムカーボネートとの反応

【0102】

攪拌器付き 250 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、アンモニウムカーボネート 8.26 g (86 ミリモル) とイソプロピルアミン 15 g とを 50 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 10.0 g (43.1 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 28.38 g (収率: 85.5%) が得られた。融点 (DSC) は 63.38 であって、熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 46.3 重量%であった。

【0103】

(参考例 30)

炭酸銀とアンモニウムカーボネートとの反応

【0104】

攪拌器付き 250 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、アンモニウムカーボネート 4.13 g (43 ミリモル) とイソプロピルアミン 15 g (0.25 モル) とを 50 ml のメタノールに溶解させた後、炭酸銀 11.88 g (43.1 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黄色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、6 時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 26.71 g (収率: 85.9%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 47.8 重量%であった。

【0105】

(参考例 3 1)

酸化銀とアンモニウムバイカーボネートとの反応

【 0 1 0 6 】

攪拌器付き 250 ml のシュレンク (S c h l e n k) フラスコに、アンモニウムバイカーボネート 6 . 8 g (86 ミリモル) とイソプロピルアミン 15 g (0 . 25 モル) とを 50 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 10 . 0 g (43 . 1 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液 (S l u r r y) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、3 時間経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0 . 45 ミクロンのメンブランフィルタ (m e m b r a n e f i l t e r) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 26 . 55 g (収率 : 83 . 5 %) が得られた。熱分析 (T G A) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 46 . 8 重量% だった。

10

【 0 1 0 7 】

(参考例 3 2)

炭酸銀とアンモニウムバイカーボネートとの反応

【 0 1 0 8 】

攪拌器付き 250 ml のシュレンク (S c h l e n k) フラスコに、アンモニウムバイカーボネート 3 . 4 g (43 ミリモル) とイソプロピルアミン 15 g (0 . 25 モル) とを 50 ml のメタノールに溶解させた後、炭酸銀 11 . 88 g (43 . 1 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黄色懸濁液 (S l u r r y) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、6 時間経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0 . 45 ミクロンのメンブランフィルタ (m e m b r a n e f i l t e r) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 26 . 20 g (収率 : 86 . 2 %) が得られた。熱分析 (T G A) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 48 . 2 重量% であった。

20

【 0 1 0 9 】

(実施例 3 3)

酸化銀と 2 - メトキシエチルアンモニウムバイカーボネートとの反応

【 0 1 1 0 】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (S c h l e n k) フラスコに、粘性のある液体の 2 - メトキシエチルアンモニウムバイカーボネート 3 . 24 g (23 . 65 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1 . 0 g (4 . 31 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液 (S l u r r y) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間経った後には、完全に黄色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0 . 45 ミクロンのメンブランフィルタ (m e m b r a n e f i l t e r) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、黄色の粘性のある液体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 3 . 01 g (収率 : 70 . 75 %) が得られた。熱分析 (T G A) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 31 . 08 重量% であった。

30

40

【 0 1 1 1 】

(実施例 3 4)

炭酸銀と 2 - メトキシエチルアンモニウムバイカーボネートとの反応

【 0 1 1 2 】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (S c h l e n k) フラスコに、粘性のある液体の 2 - メトキシエチルアンモニウムバイカーボネート 3 . 78 g (27 . 54 ミリモル) を 1

50

0 ml のメタノールに溶解させた後、炭酸銀 1.0 g (3.60 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黄色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間が経った後には、完全に黄色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、黄色の粘性のある液体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 3.28 g (収率: 68.61%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 23.78 重量%であった。

【0113】

10

(実施例 35)

酸化銀とオクチルアンモニウムバイカーボネートとの反応

【0114】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、白色の固体であるオクチルアンモニウムバイカーボネート 3.07 g (24.73 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 3.81 g (収率: 93.61%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 24.40 重量%であった。

20

【0115】

(実施例 36)

酸化銀とイソブチルアンモニウムバイカーボネートとの反応

【0116】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、白色の固体であるイソブチルアンモニウムバイカーボネート 3.20 g (23.65 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 3.21 g (収率: 76.42%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 28.97 重量%であった。

30

【0117】

(実施例 37)

酸化銀と n - ブチルアンモニウムバイカーボネートとの反応

40

【0118】

攪拌器付き 50 ml のシュレンク (Schlenk) フラスコに、粘性のある n - ブチルアンモニウムバイカーボネート 3.20 g (23.65 ミリモル) を 10 ml のメタノールに溶解させた後、酸化銀 1.0 g (4.31 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液 (Slurry) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、6 時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0.45 ミクロンのメンブランフィルタ (membrane filter) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 3.49 g (収率: 83.09%) が得られた。熱分析 (TGA) の結果、130 以下で

50

大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は26.72重量%であった。

【0119】

(実施例38)

酸化銀とホルリンアンモニウムバイカーボネートとの反応

【0120】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、白色の固体であるホルリンアンモニウムバイカーボネート3.53g(23.65ミリモル)を10mlのメタノールに溶解させた後、酸化銀1.0g(4.31ミリモル)を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液(Slurry)で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2時間が経った後には、完全に黄色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物3.16g(収率:69.75%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は29.49重量%であった。

10

【0121】

(実施例39)

酸化銀と2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネートとの反応

【0122】

前記実施例23の2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネートをテトラヒドロフラン(THF)に溶解させて、同様な方法により実験を行った。

20

【0123】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、粘性のある液体の2-エチルヘキシルアンモニウム2-エチルヘキシルカーボネート4.13g(12.90ミリモル)を10mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解させた後、酸化銀1.0g(4.31ミリモル)を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液(Slurry)で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2時間が経った後には、完全に黄色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物4.05g(収率:78.84%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は22.96重量%であった。

30

【0124】

(実施例40)

酸化銀と2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネートとの反応

【0125】

前記実施例23の2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネートをエチルアセテート(ethyl acetate)に溶解させて、同様な方法により実験を行った。

【0126】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、粘性のある液体の2-エチルヘキシルアンモニウム2-エチルヘキシルカーボネート4.13g(12.90ミリモル)を10mlのエチルアセテート(ethyl acetate)に溶解させた後、酸化銀1.0g(4.31ミリモル)を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液(Slurry)で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物3.96g(収率:77.19%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了さ

40

50

れ、銀金属が残り、銀含量は23.48重量%であった。

【0127】

(実施例41)

酸化銀と2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネートとの反応

【0128】

前記実施例23の2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネートを、溶媒を使用せずに、同様な方法により実験を行った。

【0129】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、粘性のある液体の2-エチルヘキシルアンモニウム2-エチルヘキシルカーボネート4.13g(12.90ミリモル)と酸化銀1.0g(4.31ミリモル)を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液(Slurry)で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2時間が経った後には、完全に黄色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下に放置すると、白色の固体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物3.96g(収率:77.19%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は23.48重量%であった。

【0130】

(実施例42)

酸化銀とアミノエチルアンモニウムカーボネートとの反応

【0131】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、白色の固体であるアミノエチルアンモニウムカーボネート2.35g(12.90ミリモル)を10mlのメタノールに溶解させた後、酸化銀1.0g(4.31ミリモル)を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液(Slurry)で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、黒色の粘性のある液体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物2.42g(収率:72.23%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は38.45重量%であった。

【0132】

(実施例43)

酸化銀と2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネートとアミノエチルアンモニウムカーボネートとの反応

【0133】

攪拌器付き50mlのシュレンク(Schlenk)フラスコに、6:1モル比率の2-エチルヘキシルアンモニウムカーボネートとアミノエチルアンモニウムカーボネート3.87g(12.9ミリモル)を10mlのメタノールに溶解させた後、酸化銀1.0g(4.31ミリモル)を添加した。前記反応溶液は、黒色懸濁液(Slurry)で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2時間が経った後には、完全に無色の透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルタ(membrane filter)を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、オレンジ色の粘性のある液体が得られるが、これを乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物3.05g(収率:78.85%)が得られた。熱分析(TGA)の結果、130以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は30.41重量%であった。

【0134】

(実施例 4 4)

硫酸銀と 2 - エチルヘキシルアンモニウムカーボネート との反応

【 0 1 3 5 】

攪拌器付き 5 0 m l のシュレンク (S c h l e n k) フラスコに、粘性のある液体の 2 - エチルヘキシルアンモニウムカーボネート 3 . 0 7 g (9 . 6 0 ミリモル) を 1 0 m l のメタノールに溶解させた後、硫酸銀 1 . 0 g (3 . 2 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、白色の懸濁液 (S l u r r y) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間経った後には、完全に透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0 . 4 5 ミクロンのメンブランフィルタ (m e m b r a n e f i l t e r) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これをエチルアセテートで再結晶して乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 3 . 5 5 g (収率 : 8 7 . 2 %) が得られた。熱分析 (T G A) の結果、1 3 0 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 1 9 . 5 2 重量 % であった。

10

【 0 1 3 6 】

(実施例 4 5)

硝酸銀と 2 - エチルヘキシルアンモニウムカーボネート との反応

【 0 1 3 7 】

攪拌器付き 5 0 m l のシュレンク (S c h l e n k) フラスコに、粘性のある液体の 2 - エチルヘキシルアンモニウムカーボネート 2 . 8 4 g (8 . 8 6 ミリモル) を 1 0 m l のメタノールに溶解させた後、硝酸銀 1 . 0 g (5 . 9 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、白色の懸濁液 (S l u r r y) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間経った後には、完全に透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0 . 4 5 ミクロンのメンブランフィルタ (m e m b r a n e f i l t e r) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これをエチルアセテートで再結晶して乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 3 . 1 2 g (収率 : 8 1 . 3 4 %) が得られた。熱分析 (T G A) の結果、1 3 0 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 1 9 . 8 8 重量 % であった。

20

【 0 1 3 8 】

(実施例 4 6)

シアン化銀と 2 - エチルヘキシルアンモニウムカーボネート との反応

【 0 1 3 9 】

攪拌器付き 5 0 m l のシュレンク (S c h l e n k) フラスコに、粘性のある液体の 2 - エチルヘキシルアンモニウムカーボネート 3 . 5 9 g (1 1 . 2 0 ミリモル) を 1 0 m l のジメチルスルホオキシド (D M S O) に溶解させた後、シアン化銀 1 . 0 g (7 . 5 ミリモル) を添加した。前記反応溶液は、白色の懸濁液 (S l u r r y) で反応が進行されるにつれて、だんだん透明な色に変わることが観察されて、2 時間経った後には、完全に透明な溶液に変わって、錯化合物が生成されたことが分かった。この溶液を 0 . 4 5 ミクロンのメンブランフィルタ (m e m b r a n e f i l t e r) を使用してフィルタした後、真空下で溶媒を全て除去すると、白色の固体が得られるが、これをエチルアセテートで再結晶して乾燥した後、重量を測定した結果、銀錯体化合物 3 . 9 3 g (収率 : 8 5 . 6 2 %) が得られた。熱分析 (T G A) の結果、1 3 0 以下で大部分分解が完了され、銀金属が残り、銀含量は 2 0 . 3 7 重量 % であった。

40

【 0 1 4 0 】

前記実施例、及び参考例により製造された化合物の銀含量に基づいて m 値を換算すると、下記の表 1 の通りである。

【 0 1 4 1 】

【表 1】

実施例or参考例	m値	実施例or参考例	m値	実施例or参考例	m値
参考例1	1.3	参考例17	1.0	実施例33	1.8
参考例2	1.1	参考例18	0.9	実施例34	2.5
参考例3	1.1	参考例19	0.7	実施例35	1.8
参考例4	1.1	参考例20	1.3	実施例36	2.0
参考例5	1.2	参考例21	1.2	実施例37	2.2
参考例6	1.2	参考例22	1.1	実施例38	1.6
参考例7	1.6	実施例23	1.2	実施例39	1.1
参考例8	1.0	実施例24	2.1	実施例40	1.1
参考例9	1.1	実施例25	1.0	実施例41	1.1
参考例10	1.4	実施例26	1.3	実施例42	1.0
参考例11	1.1	実施例27	1.5	実施例43	0.8
参考例12	1.1	実施例28	1.6	実施例44	1.3
参考例13	1.9	参考例29	1.3	実施例45	1.3
参考例14	1.6	参考例30	1.2	実施例46	1.3
参考例15	1.0	参考例31	1.6	—	—
参考例16	1.0	参考例32	1.5	—	—

【0142】

(参考例47)

参考例1で合成した銀錯体化合物4gをブチルアルコール5gに溶かした後、500cpsとなるように粘度を調整して、320メッシュ(mesh)のステンレス(SUS)網上にパターンニングされたシルクスクリーンで、コーティング処理された紙(インクテック社製、製品名:ITP20HPGまたはITP20SPH)上にパターンニングした後、100で5分間、そして130で10分間熱処理し、伝導度が400~500m / の金属パターンを得た。

【0143】

(参考例48)

参考例1で合成した銀錯体化合物4gをイソプロピルアルコール10gに溶かした後、13cpsとなるように粘度を調整し、インクジェットプリンターを利用して、PETフィルム上にパターンニングを1回した。パターンニングした後、80で5分間、そして130で10分間熱処理し、伝導度が200~300m / の金属パターンを得た。

【0144】

(実施例49)

実施例23で合成した銀錯体化合物4gを2-ヘキシルアルコール5gに溶かした後、500cpsとなるように粘度を調整して、320メッシュ(mesh)のパターンニングされたシルクスクリーンで、コーティング処理された紙(インクテック社製、製品名:ITP20HPGまたはITP20SPH)上にパターンニングした後、100で5分間、そして130で10分間熱処理し、伝導度が400~500m / の金属パターンを得た。

【0145】

(実施例50)

実施例24で合成した銀錯体化合物4gをブチルアルコール10gに溶かした後、13cpsとなるように粘度を調整し、インクジェットプリンターを利用して、PETフィルム上にパターンニングを1回した。パターンニングした後、80で5分間、そして130で10分間熱処理し、伝導度が200~300m / の金属パターンを得た。

【0146】

本発明により、化学式2の銀化合物と、化学式4または化学式5のアンモニウムカーボネート系化合物を反応させて誘導された可溶性の有機銀錯体化合物が提供された。

【0147】

前記材料は、前記TGA結果から分かるように、非常に低い温度で容易に分解され、純粋な金属薄膜または粉末を形成するため、多様な形態の銀金属膜の形成が可能であり、また、高真空下で蒸着し、非常に薄い薄膜の形成も可能であることが分かり、メッキ、医薬、写真、電気電子、繊維、洗剤、家電製品と有機物、及び高分子合成に触媒として使用するか、銀粉末、ペースト、ナノ粒子の製造に利用することができて、特に、低抵抗金属配線、印刷回路基板（PCB）、軟性回路基板（FPC）、無線認識タグ（RFID）用アンテナ、そしてプラズマディスプレイ（PDP）、液晶ディスプレイ（TFT-LCD）、有機発光ダイオード（OLED）、フレキシブルディスプレイ、及び有機薄膜トランジスタ（OTFT）などのような分野で、電極や化学蒸着（CVD）、プラズマ蒸着、スパッタリング、電気メッキ、リソ工程（photolithography）、電子線（electron beam）、レーザー（laser）など、多様な方法により金属パターンを形成させる時、前駆体（precursor）材料として使用することができる。また、本発明の有機銀錯体化合物溶液をガラス、シリコンウェハ、ポリエステルやポリイミドのような高分子フィルム、紙などのような基板にスピン（spin）コーティング、ロール（roll）コーティング、スプレーコーティング、ディップ（dip）コーティング、フロー（flow）コーティングと、インクジェットプリンティング、オフセットプリンティング、スクリーンプリンティング、グラビアプリンティング、フレキソプリンティングした後、酸化または還元処理や熱処理して、金属または金属酸化物パターンを形成させるにも利用することができる。

10

【図面の簡単な説明】

20

【0148】

【図1】参考例1の銀錯体化合物の ^1H NMRスペクトルである。

【図2】参考例1の銀錯体化合物の ^{13}C NMRスペクトルである。

【図3】参考例1の銀錯体化合物のIRスペクトルである。

【図4】参考例1の銀錯体化合物のTGA熱分解曲線（thermogram）である。

【図5】参考例1の銀錯体化合物のDSC熱分解曲線（thermogram）である。

【図6】実施例23の銀錯体化合物の ^1H NMRスペクトルである。

【図7】実施例23の銀錯体化合物の ^{13}C NMRスペクトルである。

【図8】実施例23の銀錯体化合物のIRスペクトルである。

【図9】実施例23の銀錯体化合物のTGA熱分解曲線（thermogram）である

30

。

【図10】実施例23の銀錯体化合物のDSC熱分解曲線（thermogram）である。

【図11】実施例24の銀錯体化合物の ^1H NMRスペクトルである。

【図12】実施例24の銀錯体化合物の ^{13}C NMRスペクトルである。

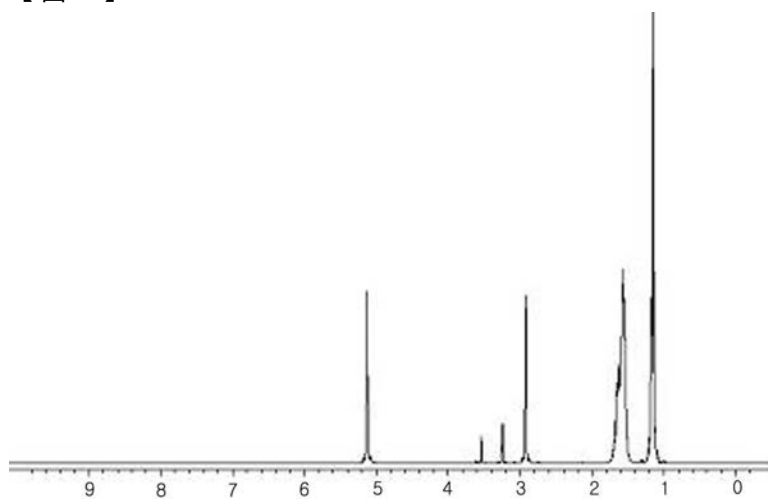
【図13】実施例24の銀錯体化合物のIRスペクトルである。

【図14】実施例24の銀錯体化合物のTGA熱分解曲線（thermogram）である。

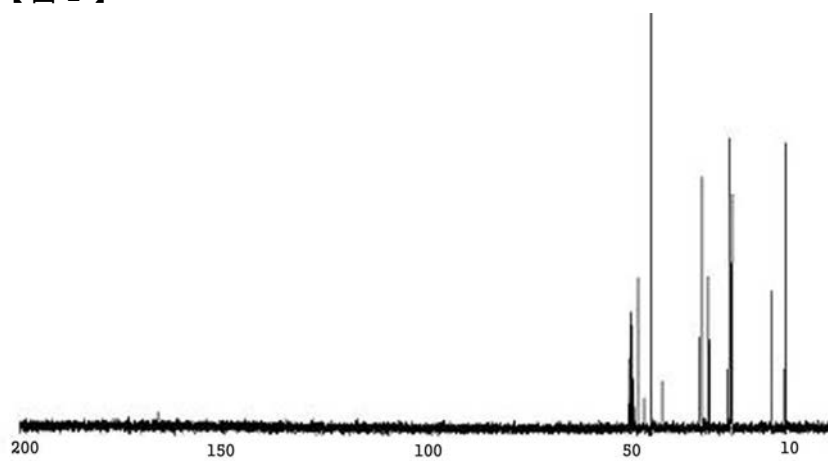
【図15】実施例24の銀錯体化合物のDSC熱分解曲線（thermogram）である。

40

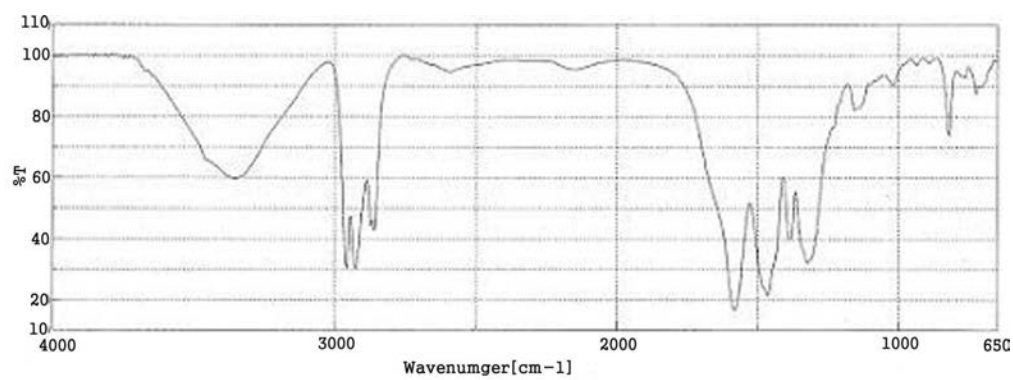
【 図 1 】



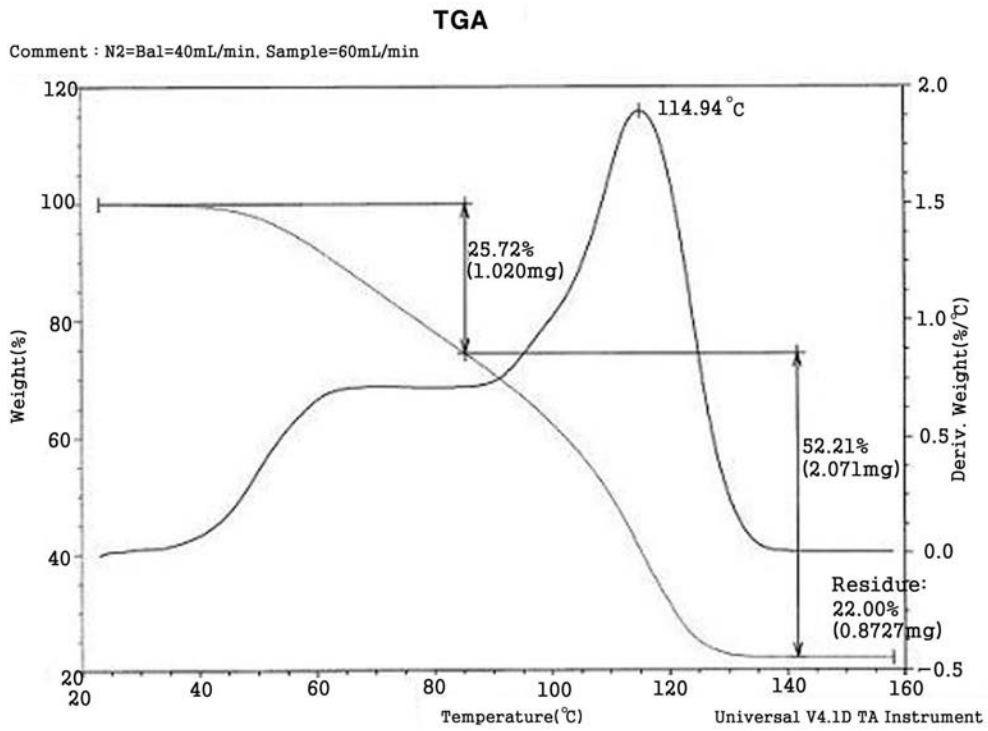
【 図 2 】



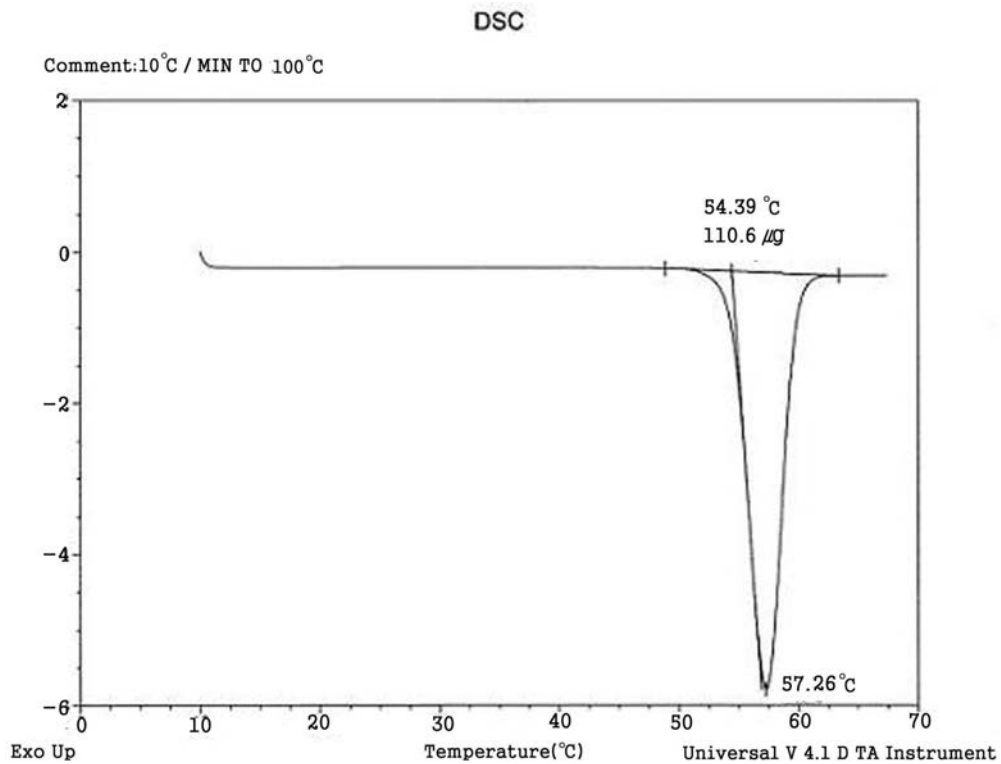
【 図 3 】



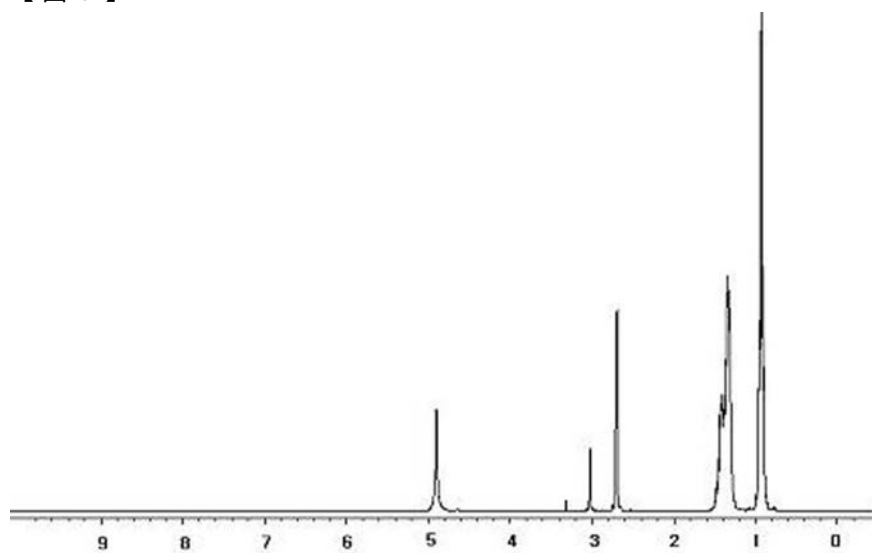
【 図 4 】



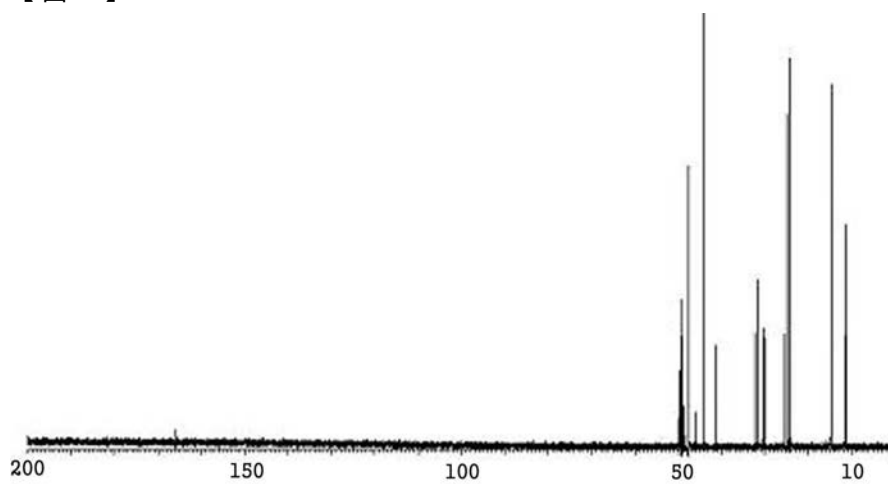
【 図 5 】



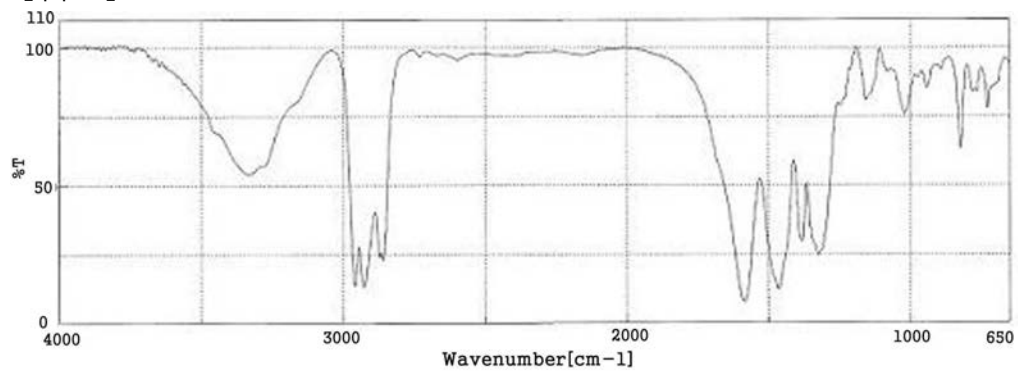
【 図 6 】



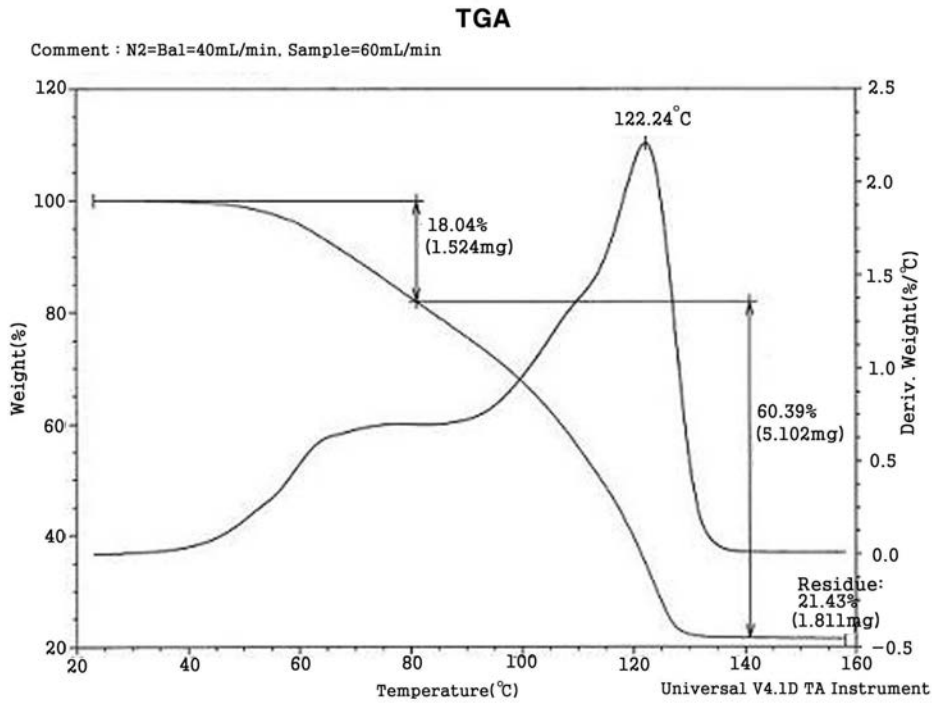
【 図 7 】



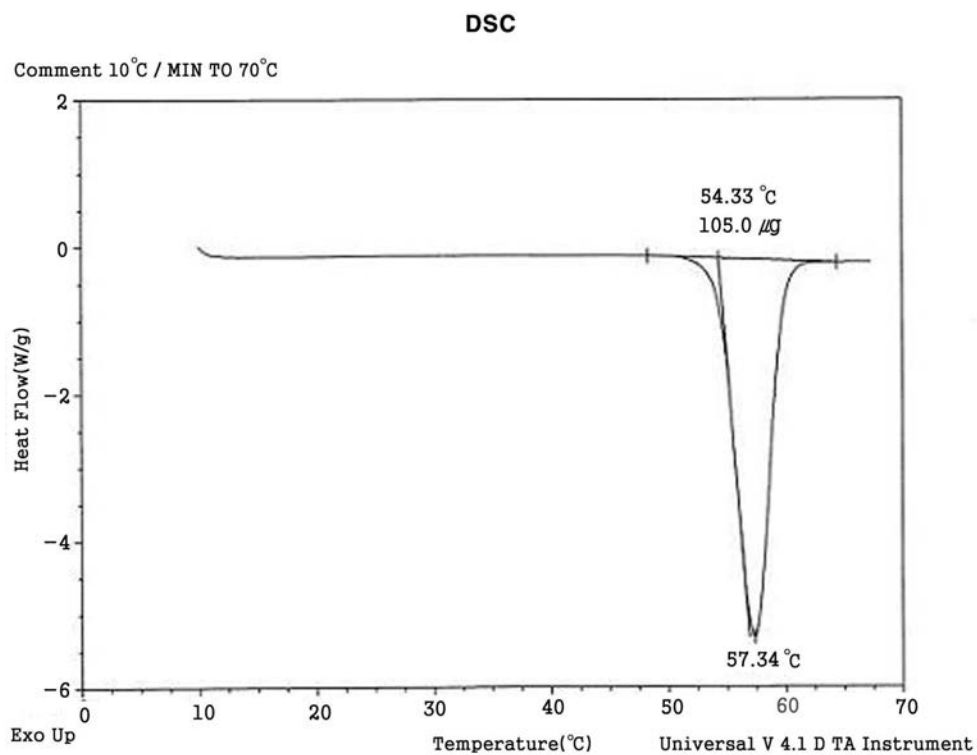
【 図 8 】



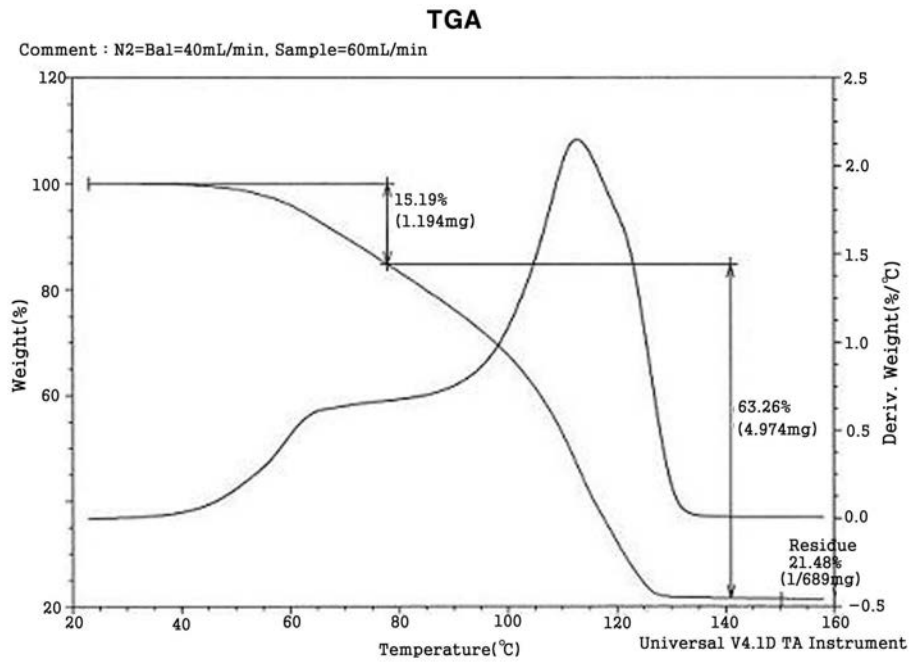
【 図 9 】



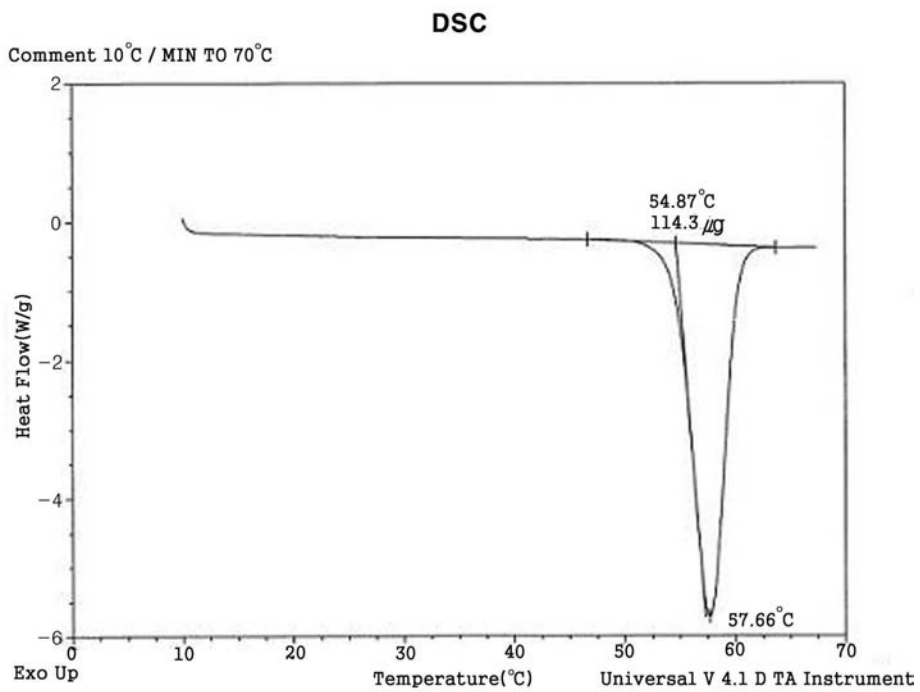
【 図 10 】



【 1 4 】



【 1 5 】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10-2006-0011083

(32)優先日 平成18年2月6日(2006.2.6)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(72)発明者 チョ ヒュンナム

大韓民国 435-040 ギョンギド クンボシ サンボンドン 1151-1 スリ エーピーティー. 807-302

(72)発明者 コン ミョンソン

大韓民国 135-230 ソウル カンナムグ イルオンドン ヒュンダイ4エーピーティー. 904

(72)発明者 ハン イスブ

大韓民国 411-310 ギョンギド コヤンシ イルサング イルサンドン ドンムン エーピーティー. 503-1402

(72)発明者 パク ジョンピン

大韓民国 425-722 ギョンギド アンサンシ タヌONG コジャン2ドン ジュゴン5 エーピーティー. 514-207

(72)発明者 ナム ドンフン

大韓民国 135-010 ソウル クムチョング トクサン3ドン 888-14

(72)発明者 ウム ソンヨン

大韓民国 440-710 ギョンギド スウォンシ チャンアング チョンチョンドン チョンチョン エーピーティー. 119-503

(72)発明者 ソ ヨンクワン

大韓民国 429-702 ギョンギド シフンシ コモドン ドンボ エーピーティー. 104-1516

審査官 斉藤 貴子

(56)参考文献 特開昭60-243277(JP,A)

米国特許第04405360(US,A)

国際公開第2006/020584(WO,A1)

特表2008-531810(JP,A)

特表2008-534789(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C07C 1/00-409/44

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)