

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5377962号  
(P5377962)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.	F 1
B 22 F 1/00	(2006.01)
B 82 B 1/00	(2006.01)
B 82 B 3/00	(2006.01)
C 01 G 55/00	(2006.01)
C 01 G 53/00	(2006.01)

B 22 F	1/00
B 82 B	1/00
B 82 B	3/00
C 01 G	55/00
C 01 G	53/00

請求項の数 18 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-527169 (P2008-527169)
(86) (22) 出願日	平成18年8月18日 (2006.8.18)
(65) 公表番号	特表2009-507998 (P2009-507998A)
(43) 公表日	平成21年2月26日 (2009.2.26)
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/032345
(87) 国際公開番号	W02007/024697
(87) 国際公開日	平成19年3月1日 (2007.3.1)
審査請求日	平成21年8月18日 (2009.8.18)
(31) 優先権主張番号	60/709,561
(32) 優先日	平成17年8月19日 (2005.8.19)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505082822 ナノシス・インク. アメリカ合衆国カリフォルニア州 ミルピタス、エス・ヒルビュー・ドライブ233 233 S. Hillview Drive Milpitas, CA 95035 U. S. A
(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(72) 発明者	スリカンス・ランガナサン アメリカ合衆国カリフォルニア州 94043 マウンテンビュー ミドルフィールド ロード 1555 アパートメント 102

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子グレード金属ナノ構造

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

コロイド状のルテニウムナノ構造の集団であって、前記ルテニウムナノ構造において、Fe及びNa原子の各々に対するRu原子の比が > 5,000 : 1 である、集団。

## 【請求項2】

前記ルテニウムナノ構造においてCu、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、及びKから構成される群から選択される1種以上、2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、又は6種以上の原子の各々に対するRu原子の比が > 1,000 : 1 である請求項1に記載の集団。

## 【請求項3】

前記ルテニウムナノ構造においてCu、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、及びKの各々の原子に対するRu原子の比が > 1,000 : 1 である請求項1に記載の集団。

## 【請求項4】

前記ルテニウムナノ構造においてCu、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対するRu原子の比が > 5,000 : 1 である請求項1に記載の集団。

## 【請求項5】

前記ルテニウムナノ構造においてCu、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、及びKから構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上の原子の各々に対するRu原子の比が > 5,000 : 1 である請求項4に記載の集団。

10

20

**【請求項 6】**

前記ルテニウムナノ構造において Cu、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、及びKの各々の原子に対するRu原子の比が $> 5,000 : 1$ である請求項4に記載の集団。

**【請求項 7】**

前記ルテニウムナノ構造において Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対するRu原子の比が $> 10,000 : 1$ である請求項1に記載の集団。

**【請求項 8】**

前記ルテニウムナノ構造において Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々に対するRu原子の比が $> 10,000 : 1$ である請求項7に記載の集団。 10

**【請求項 9】**

前記ルテニウムナノ構造において Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々の原子に対するRu原子の比が $> 10,000 : 1$ である請求項7に記載の集団。

**【請求項 10】**

前記ルテニウムナノ構造において Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対するRu原子の比が $> 100,000 : 1$ である請求項1に記載の集団。 20

**【請求項 11】**

前記ルテニウムナノ構造において Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々に対するRu原子の比が $> 100,000 : 1$ である請求項10に記載の集団。

**【請求項 12】**

前記ルテニウムナノ構造において Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々の原子に対するRu原子の比が $> 100,000 : 1$ である請求項10に記載の集団。

**【請求項 13】**

前記ルテニウムナノ構造において Cu原子に対するRu原子の比が $> 100,000 : 1$ であり、Fe原子に対するRu原子の比が $> 100,000 : 1$ である請求項10に記載の集団。 30

**【請求項 14】**

前記ルテニウムナノ構造において Na原子に対するRu原子の比が $> 100,000 : 1$ である請求項10に記載の集団。

**【請求項 15】**

前記ルテニウムナノ構造において K原子に対するRu原子の比が $> 100,000 : 1$ である請求項10に記載の集団。

**【請求項 16】**

前記ルテニウムナノ構造において Fe原子に対するRu原子の比が $> 10,000 : 1$ であり、Zn原子に対するRu原子の比が $> 10,000 : 1$ であり、Cu原子に対するRu原子の比が $> 50,000 : 1$ であり、K原子に対するRu原子の比が $> 50,000 : 1$ である請求項1に記載の集団。 40

**【請求項 17】**

前記ルテニウムナノ構造が実質的に球状のナノ結晶又は量子ドットを含む請求項1に記載の集団。

**【請求項 18】**

アセチルアセトン酸ルテニウム(III)と；

1個以上のコロイド状のルテニウムナノ構造を含有する組成物であって、

50

前記ルテニウムナノ構造においてFe及びNa原子の各々に対するルテニウム原子の比が>5,000:1である、組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願とのクロスリファレンス)

本願は以下の先願仮特許出願：USSN 60/709,561（出願日2005年8月19日、発明の名称「電子グレード金属ナノ構造（ELECTRONIC GRADE METAL NANOSTRUCTURES）」、発明者Srikanth Ranganathanら）の優先権と特典を主張する非仮特許出願であり、言及によりその開示内容全体を全目的で本明細書に組込む。 10

【0002】

(発明の技術分野)

本発明はナノテクノロジーの分野に関する。より詳細には、本発明は金属ナノ構造の製造及び処理方法、金属ナノ構造の製造に有用な組成物、並びに金属ナノ構造を含有する組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

金属ナノ構造は触媒や吸着剤から各種オプトエレクトロニクスデバイスのコンポーネントに至る用途がある。このようなナノ構造の特性（例えばその触媒反応性やその電気的及び光学的特性）は例えばその組成、寸法、及び形状により異なる。従って、例えば各種寸法及び/又は形状の金属ナノ構造を簡単且つ再現可能に製造する方法が望ましい。有害な汚染物質濃度を最小限にした金属ナノ構造を簡単且つ再現可能に製造する方法も望ましい。特に、本発明はこのような方法を提供する。本発明の完全な理解は以下の記載を精読することにより得られよう。 20

【特許文献1】米国特許出願第60/637,409号

【特許文献2】米国特許出願第10/933,827号

【特許文献3】米国特許出願第10/656,916号

【特許文献4】米国特許出願第11/148,001号

【特許文献5】米国特許出願第10/778,009号

【特許文献6】米国特許出願第11/018,572号

【非特許文献1】Kimら(2003) "Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles" Nano Letters 3: 1289-1291

【非特許文献2】Yeeら(1999) One-phase synthesis of thiol-functionalized platinum nanoparticles" Langmuir 15: 4314-4316

【非特許文献3】Ingelstenら(2001) "Kinetics of the formation of nano-sized platinum particles in water-in-oil microemulsions" J Colloid Interface Science 241: 104-111 40

【非特許文献4】Ahmadiら(1996) "'Cubic' colloidal platinum nanoparticles" Chem Mater 8: 1161-1163

【非特許文献5】Ahmadiら(1996) "Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles" Science 272: 1924-1926

【非特許文献6】Sonら(2004) "Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through underst 50

anding of coordination chemistry of the nanoparticles" Nano Letters 4: 1147 - 1151

【非特許文献7】Thomas and Kulkarni(2003) "From colloids to nanotechnology: Investigations of magic nuclearity palladium nanocrystals" Curr Sci 85: 1760 - 1766

【非特許文献8】Magnussonら(1999) "Gold nanoparticles: Production, reshaping, and thermal charging" J. Nanoparticles Res. 1: 243 - 251

**【発明の開示】**

10

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0004】**

汚染物質濃度の低い金属ナノ構造の製造方法を提供する。このようなナノ構造を含む単層アレイ及び集団について記載する。第10族金属ナノ構造とルテニウムナノ構造を製造するための新規方法及び組成物と、ナノ構造を懸濁液から回収する方法も提供する。

**【課題を解決するための手段】**

**【0005】**

第1の一般分類の態様は金属ナノ構造に製造方法を提供する。前記方法では、金属原子を含む前駆体を準備し、反応させてナノ構造を生成する。得られるナノ構造において、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対する金属原子の比は>1,000:1である。

20

**【0006】**

金属原子は原則的に任意の所望金属原子とすることができます。1分類の態様では、金属原子はPd、Pt、もしくはNi等の第10族原子であるか、又はW、Ru、Ta、Co、Mo、Ir、Re、Rh、Hf、及びNbから構成される群から選択される。従って、金属ナノ構造は原則的に任意の所望金属原子とことができ、限定されないが、Pd、Pt、Ni、W、Ru、Ta、Co、Mo、Ir、Re、Rh、Hf、Nb、又はその合金が挙げられる。金属原子は一般にCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、又はK以外のものである。

**【0007】**

30

1分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々に対する金属原子の比は>1,000:1とすることができます。更に、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々に対する金属原子の比は場合により>1,000:1である。

**【0008】**

所与汚染物質に対する金属原子の比は場合により1,000:1である。例えば、1分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々(例えば2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々)に対する金属原子の比は>5,000:1である。場合により、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々に対する金属原子の比は>5,000:1である。別の分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々(例えば2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々)に対する金属原子の比は>10,000:1である。Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々に対する金属原子の比は場合により>10,000:1である。更に別の分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々(例えば2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々)

40

50

各々)に対する金属原子の比は>100,000:1である。場合により、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々に対する金属原子の比は>100,000:1である。

#### 【0009】

原則的に任意の所望組み合わせの汚染性原子を原則的に任意の所望レベルまで制限することができる。従って、1典型分類の態様では、ナノ構造においてCuに対する金属原子の比は>100,000:1であり、Feに対する金属原子の比は>100,000:1である。同様に、1典型分類の態様では、ナノ構造においてFeに対する金属原子の比は>10,000:1であり、Znに対する金属原子の比は>10,000:1であり、Cuに対する金属原子の比は>50,000:1であり、Kに対する金属原子の比は>50,000:1である。1分類の態様では、ナノ構造においてNaに対する金属原子の比は>100,000:1である。所定態様では、ナノ構造においてKに対する金属原子の比は>100,000:1である。その他の汚染性金属濃度も所望通りに制限することができる。例えば、1分類の態様では、金属原子はPdであり、Pdナノ構造においてPdとNiの比は>1,000:1、>5,000:1、>10,000:1、>50,000:1、又は>100,000:1である。

#### 【0010】

ナノ構造合成用の各種前駆体及び技術が当分野で公知であり、本発明の実施に応用することができる。第10族金属ナノ構造合成用の典型的な前駆体としては限定されないが、第10族原子が+2の酸化状態をもつ前駆体が挙げられる。第10族原子は場合により1個以上の酸素原子、例えば1個以上のカルボン酸部分又は-ジケトン部分(例えば、1個以上の酢酸、酪酸、又はオキサニル酸部分)と結合している。1分類の態様では、前駆体は酢酸パラジウム(II)である。ルテニウムナノ構造合成用の典型的な前駆体としては限定されないが、アセチルアセトン酸ルテニウム(III)と塩化ルテニウムが挙げられる。場合により酸化剤、塩基、カルボン酸塩、又は酢酸塩(例えば硝酸アンモニウム、硝酸、過酸化水素、酢酸アンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、水酸化アンモニウム、又は水酸化テトラメチルアンモニウム)の存在下で前駆体を反応させてRuナノ構造を生成する。

#### 【0011】

ナノ構造を製造するために、界面活性剤(例えばホスフィン、チオール、又はカルボン酸)の存在下で前駆体を反応させることができる。同様に、場合により非配位性溶媒(例えばアルカン又は非反応性芳香族炭化水素)の存在下で前駆体を反応させる。

#### 【0012】

得られるナノ構造中に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、K、及び/又は他の汚染物質の量を最小限にするために、ナノ構造の合成及び処理に使用する前駆体中及び他の全試薬中に存在するこれらの元素の量を最小限にすることが好ましい。従って、1分類の態様では、前記方法はナノ構造を合成又は処理するために使用する前駆体中、界面活性剤中、非配位性溶媒中及び/又は他の全試薬中に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含む。同様に、1側面では、前記方法はナノ構造中に存在する金属原子、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含む。

#### 【0013】

試薬及び/又はナノ構造と接触する全ガラス器具類又は他の器具類を適宜処理することにより、得られるナノ構造中に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及び/又はKの量を最小限にすることもできる。従って、1分類の態様では、少なくとも1個の反応容器で前駆体を反応させてナノ構造を生成し、反応容器で前駆体を反応させる前に反応容器内に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及び/又はKの量を最小限にるように反応容器を処理する。例えば、反応容器を酸洗浄し、汚染性金属を除去することができる。ホウ珪酸ガラスからNa及び他の元素が浸出する恐れがあるので、石英ガラス器具類を使用することにより所定汚染物質濃度を更に低下させ

10

20

30

40

50

ることができる。従って、1分類の態様では、少なくとも1個の反応容器は石英ガラスを含む。

**【0014】**

得られるナノ構造（例えばナノ結晶）は原則的に任意寸法及び／又は形状とすることができ、限定されないが、実質的に球状のナノ結晶（例えばナノドット又は量子ドット）、ナノロッド、又は分岐ナノ構造（例えばバイポッド、トライポッド、又はナノテトラポッド）が挙げられる。

**【0015】**

第2の一般分類の態様は金属ナノ構造の製造方法を提供する。前記方法では、前駆体と界面活性剤を準備する。前駆体は金属原子を含み、前駆体はCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々の含有量が1 ppm未満である。同様に、界面活性剤はCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々の含有量が1 ppm未満である。界面活性剤の存在下で前駆体を反応させてナノ構造を生成する。  
10

**【0016】**

前駆体及び／又は界面活性剤は場合によりCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々の含有量が1 ppm未満である。1分類の態様では、前駆体及び／又は界面活性剤はCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々の含有量が1 ppm未満である。  
20

**【0017】**

前記方法は場合によりCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々の含有量が100 ppb未満である非配位性溶媒を準備する段階と、界面活性剤と非配位性溶媒の存在下で前駆体を反応させてナノ構造を生成する段階を含む。前記方法は場合によりナノ構造を少なくとも1種の溶媒で洗浄する段階を含む。前記少なくとも1種の溶媒はCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々の含有量が100 ppb未満であることが好ましい。1分類の態様では、前記方法はナノ構造中に存在する金属原子、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含む。  
30

**【0018】**

例えば、金属原子、ナノ構造、前駆体、界面活性剤、及び／又は非配位性溶媒の種類、反応容器の処理及び／又は組成、及び／又は同等事項に関して、上記方法について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。

**【0019】**

別の一般分類の態様は金属ナノ構造集団を提供する。ナノ構造は金属原子を含み、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対する金属原子の比は>1,000:1である。  
40

**【0020】**

例えば、金属原子の種類、汚染物質濃度の限界と制限する汚染物質数、ナノ構造の種類、及び／又は同等事項に関して、上記方法について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。ナノ構造集団は場合によりデバイス（例えば電荷貯蔵デバイス、メモリーデバイス、又は光起電力デバイス）に組込まれる。

**【0021】**

別の一般分類の態様は金属ナノ構造の単層アレイを提供する。ナノ構造は金属原子を含み、金属原子のアレイ内密度は $>1 \times 10^{15}$  原子/ $\text{cm}^2$ である。Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々のアレイ内密度は $<1 \times 10^{11}$  原子/ $\text{cm}^2$ である。

**【0022】**

10

20

30

40

50

1分類の態様では、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々のアレイ内密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。場合により、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々のアレイ内密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。

#### 【0023】

1種以上の汚染物質のアレイ内密度は場合により更に低い。例えば、1分類の態様では、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子（例えば2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子）の各々のアレイ内密度は $< 1 \times 10^{10}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。場合により、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々のアレイ内密度は $< 1 \times 10^{10}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。10

#### 【0024】

原則的に任意の所望組み合わせの汚染性原子を原則的に任意の所望レベルまで制限することができる。従って、1典型分類の態様では、アレイ内密度が $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である1種以上の原子はCuとFeを含む。同様の典型分類の態様では、アレイ内密度が $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である1種以上の原子はNaを含む。場合により、Cuはアレイ内密度が $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ であり、及び/又はKはアレイ内密度が $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。その他の汚染性金属濃度も所望通りに制限することができる。例えば、1分類の態様では、金属原子はPdであり、Pdナノ構造アレイにおけるNi原子密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。20

#### 【0025】

アレイを含むナノ構造（例えばナノ結晶）は原則的に任意寸法及び/又は形状とすることができます、限定されないが、実質的に球状のナノ結晶（例えばナノドット又は量子ドット）、ナノロッド、又は分岐ナノ構造（例えばバイポッド、トライポッド、又はナノテトラポッド）が挙げられる。アレイは一般に高密度アレイである。従って、1分類の態様では、アレイは $> 約 1 \times 10^{11}$ ナノ構造/ $\text{cm}^2$ 又は $> 約 1 \times 10^{12}$ ナノ構造/ $\text{cm}^2$ の密度をもつ。

#### 【0026】

例えば、金属原子の種類、デバイスへのアレイの組込み、及び/又は同等事項に関して、上記態様について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。30

#### 【0027】

更に別的一般分類の態様は第10族金属ナノ構造の製造方法を提供する。前記方法では、Pd、Pt、及びNiから構成される群から選択され、+2の酸化状態をもち、1個以上の酸素原子と結合した第10族原子を含む前駆体を準備する。界面活性剤と非配位性溶媒の存在下で前駆体を反応させてナノ構造を生成する。例えば、前駆体と界面活性剤を混合した後に前駆体と界面活性剤を非配位性溶媒と混合すればよい。前駆体の反応は場合により外部から還元剤を添加せずに実施される。

#### 【0028】

上記のように、前駆体における第10族原子は1個以上の酸素原子、例えば2個の酸素原子と結合している。従って、典型的な前駆体としては、第10族原子が1個以上のカルボン酸部分又は-ジケトン部分（例えばカルボン酸部分又はケトン部分の酸素原子）と結合している前駆体が挙げられる。例えば、第10族原子は1個以上の酢酸、酪酸、オキサニル酸、又はアセチルアセトン酸部分（例えば2個のこのような部分）と結合することができる。1分類の態様では、前駆体は酢酸パラジウム（II）である。別の分類の態様では、前駆体はアセチルアセトン酸パラジウム（II）である。40

#### 【0029】

前記方法は汚染物質濃度の低い電子グレードナノ構造を製造するために使用することができる。従って、1分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対す50

る第10族原子の比は>1,000:1である。前記方法は場合により前駆体中、界面活性剤中、及び／又は非配位性溶媒中に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含む。同様に、前記方法はナノ構造中に存在するPd、Pt、Ni、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含むことができる。

#### 【0030】

例えば、汚染物質濃度の限界と制限する汚染物質数、反応容器の処理及び／又は組成、ナノ構造の洗浄、デバイスへのナノ構造の組込み、界面活性剤と非配位性溶媒の種類、及び／又は同等事項に関して、上記方法について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。なお、非配位性溶媒は場合により界面活性剤よりも過剰に存在しており、例えば、1分類の態様では、非配位性溶媒の容量は界面活性剤の容量の約10倍以上(例えば約20倍以上)である。10

#### 【0031】

更に別の一般分類の態様はルテニウムナノ構造(例えばナノ結晶)の製造方法を提供する。前記方法では、アセチルアセトン酸ルテニウム(III)を準備し、反応させてナノ構造を生成する。場合により酸化剤、カルボン酸塩、酢酸塩、及び塩基から構成される群から選択される添加剤を準備し、添加剤の存在下でアセチルアセトン酸ルテニウム(III)を反応させてナノ構造を生成する。典型的な添加剤としては限定されないが、硝酸アンモニウム、硝酸、過酸化水素、酢酸アンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、水酸化アンモニウム、及び水酸化テトラメチルアンモニウムが挙げられる。得られるナノ構造は場合により寸法分布が狭く(例えばナノ構造の平均直径の30%未満の直径標準偏差)及び／又は汚染物質濃度が低い。20

#### 【0032】

例えば、ナノ構造、界面活性剤、及び／又は非配位性溶媒の種類、ナノ構造の純度、及び／又は同等事項に関して、上記態様について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。

#### 【0033】

前記方法により製造された組成物又は前記方法の実施に有用な組成物も本発明の特徴である。従って、1つの一般分類の態様は前駆体と、界面活性剤と、非配位性溶媒を含有する組成物を提供する。前駆体はPd、Pt、及びNiから構成される群から選択される第10族原子を含み、第10族原子は+2の酸化状態をもち、1個以上の酸素原子と結合している。組成物は場合により1個以上の第10族金属ナノ構造を含有する。別の一般分類の態様はアセチルアセトン酸ルテニウム(III)と1個以上のルテニウムナノ構造を含有する組成物を提供する。組成物は場合により酸化剤、カルボン酸塩、酢酸塩、及び塩基から構成される群から選択される添加剤を含有する。更に別の一般分類の態様はルテニウムナノ構造(例えばRu量子ドット)集団を含有する組成物を提供し、前記集団はナノ構造の平均直径の30%未満(例えば20%未満)のRuナノ構造の直径標準偏差を示し、ナノ構造は実質的にナトリウムを含まない。30

#### 【0034】

例えば、ナノ構造、前駆体、添加剤、界面活性剤、及び／又は非配位性溶媒の種類、ナノ構造の純度、及び／又は同等事項に関して、上記態様について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。40

#### 【0035】

更に別の一般分類の態様はナノ構造を懸濁液から回収する方法を提供する。前記方法では、溶媒に懸濁したナノ構造を含む第1の溶液を準備する。第1の溶液に塩を添加し、塩を溶媒に溶解した第2の溶液を生成する。例えば、選択された加速係数で選択された時間第2の溶液を遠心することにより、ナノ構造を溶媒から分離する。

#### 【0036】

実質的に全ナノ構造を溶液から回収することが好ましい。従って、1分類の態様では、選択された加速係数で選択された時間第2の溶液を遠心後に溶媒中に残存しているナノ構50

造は多くとも 5 % である。一般に、選択された加速係数で選択された時間第 1 の溶液を遠心後に溶媒中に残存しているナノ構造は少なくとも 60 % である。

#### 【 0 0 3 7 】

1 分類の態様では、塩は  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^+$ 、 $\text{Ca}^+$ 、 $\text{Ba}^+$ 、及びホスホニウムイオンから構成される群から選択されるカチオンを含む。1 分類の態様では、塩はクエン酸、リン酸、硫酸、酢酸、塩化物、硝酸、チオシアン酸、炭酸、及びテトラフェニル硼酸から構成される群から選択されるアニオンを含む。典型的な塩としては炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、及び塩化アンモニウムが挙げられる。所定態様では、炭酸アンモニウムや酢酸アンモニウム等の揮発性塩が好ましい。前記方法は場合により遠心段階後に塩がナノ構造と結合したままの場合には、例えば揮発性塩を揮発させることにより少なくともその一部を除去する段階を含む。ナノ構造を場合により新鮮な溶媒に再懸濁し、塩添加段階と遠心段階を繰返す。10

#### 【 0 0 3 8 】

##### ( 定義 )

特に定義しない限り、本明細書で使用する全科学技術用語は本発明が属する分野の当業者に通常理解されている通りの意味をもつ。以下の定義は本願に関して当分野の定義を補充するものであり、関連又は非関連ケース（例えば同一名義の特許又は出願）に帰属するものではない。本発明の試験の実施には本明細書に記載するものに類似又は等価の任意方法及び材料を使用することができるが、好ましい材料と方法は本明細書に記載する。従って、本明細書で使用する用語は特定態様の記載のみを目的とし、限定的ではない。20

#### 【 0 0 3 9 】

本明細書と特許請求の範囲で使用する単数形はそうでないことが内容から明白である場合を除き、複数形も含む。従って、例えば「ナノ構造」と言う場合には複数のナノ構造を含み、他の用語についても同様である。

#### 【 0 0 4 0 】

本明細書で使用する「約」なる用語は所与量の値が記載値の ± 10 %、又は場合により記載値の ± 5 %、又は所定態様では記載値の ± 1 % の範囲内であることを意味する。

#### 【 0 0 4 1 】

2 個の原子は化学結合（例えば共有結合、極性共有結合又はイオン結合）を共有しているときに相互に「結合」している。30

#### 【 0 0 4 2 】

「アルキル基」とは直鎖 (n - アルキル)、分岐、又は環状飽和炭化水素部分を意味し、全位置異性体を含む。アルキル基は例えば置換されていてもよいし、いなくてもよい。

#### 【 0 0 4 3 】

「アリール基」なる用語は芳香族基を含むか又は芳香族基から構成される化学置換基を意味する。典型的なアリール基としては例えばフェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基、アルキルアリール基等が挙げられる。アリール基は場合により複数の芳香環を含む（例えばジフェニル基等）。アリール基は例えば置換されていてもよいし、いなくてもよい。「置換アリール基」において、少なくとも 1 個の水素は 1 個以上の他の原子で置換されている。40

#### 【 0 0 4 4 】

「アルキルアリール基」なる用語はアルキル部分とアリール部分を含む基を意味する。

#### 【 0 0 4 5 】

「ケトン基」とは非末端カルボニル基である。ケトンは式  $\text{R}(\text{CO})\text{R}'$ （式中、 $\text{R}$  及び  $\text{R}'$  は独立した有機基である）をもつ。「 - ジケトン部分」は 2 個（以上）のケトン基を含み、2 個のケトン基は炭素 1 個で隔てられている。

#### 【 0 0 4 6 】

「チオール」は式  $\text{RS}\text{H}$ （式中、 $\text{R}$  は有機基である）をもつ。例としては限定されないが、 $\text{R}$  がアルキル基である「アルキルチオール」、 $\text{R}$  がアリール基である「アリールチオール」、又は  $\text{R}$  がアルキルアリール基である「アルキルアリールチオール」が挙げられる50

。

## 【0047】

「ホスフィン」は式  $P R R' R''$  (式中、R、R' 及びR''は独立してアルキル基、アシル基、アリール基(例えばアルキルアリール基)、アルケニル基、アルキニル基、エステル基、水素、ハロゲン化物等である)をもつ。

## 【0048】

「トリ-n-アルキルホスフィン」は式  $P R_3$  (式中、Rはn-アルキル基である)をもつ。

## 【0049】

「トリ-アルキルアリールホスフィン」は式  $P R_3$  (式中、Rはアルキルアリール基である)をもつ。 10

## 【0050】

「ヘテロ原子」とは炭素又は水素原子以外の任意原子を意味する。例としては限定されないが、酸素、窒素、硫黄、リン、及びボロンが挙げられる。

## 【0051】

「ナノ構造」とは約500nm未満、例えば約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、又は約20nm未満の寸法の少なくとも1個の領域又は特徴的寸法をもつ構造である。一般に、前記領域又は特徴的寸法は構造の最短軸方向である。このような構造の例としては、ナノワイヤー、ナノロッド、ナノチューブ、分岐ナノ結晶、ナノテトラポッド、トライポッド、バイポッド、ナノ結晶、ナノドット、量子ドット、ナノ粒子等が挙げられる。ナノ構造は例えば実質的結晶、実質的単結晶、多結晶、非晶質、又はその組み合わせとすることができます。1側面では、ナノ構造の三次元の各々が約500nm未満、例えば約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、又は約20nm未満の寸法をもつ。 20

## 【0052】

「縦横比」とはナノ構造の第1の軸の長さをナノ構造の第2の軸と第3の軸の長さの平均で割った値であり、ここで第2の軸と第3の軸は相互にほぼ等しい長さの2本の軸である。例えば、完璧なロッドの縦横比はその長軸の長さを長軸に垂直(直角)な横断面の直径で割った値である。

## 【0053】

本明細書で使用するナノ構造の「直径」とはナノ構造の第1の軸に垂直な横断面の直径を意味し、第1の軸は第2及び第3の軸に対する長さの差が最大である(第2及び第3の軸は相互にほぼ等しい長さの2本の軸である)。第1の軸は必ずしもナノ構造の最長軸ではなく、例えばディスク形ナノ構造では、横断面はディスクの短い長軸に垂直な実質的に円形の横断面である。横断面が円形でない場合には、直径は横断面の長軸と短軸の平均である。ナノワイヤーやナノロッド等の細長い即ち縦横比の大きいナノ構造では、直径は一般にナノワイヤー又はナノロッドの最長軸に垂直な横断面の両端で測定される。量子ドット等の球状ナノ構造では、直径は球の中心を通って表面間で測定される。

## 【0054】

ナノ構造に関して使用する場合に「結晶」又は「実質的結晶」なる用語はナノ構造が一般に構造の1個以上の寸法に長距離秩序を示すという事実を意味する。当業者に自明の通り、単結晶の秩序は結晶の境界を越えることができないので、「長距離秩序」なる用語は特定ナノ構造の絶対寸法に依存する。この場合、「長距離秩序」とはナノ構造の寸法の少なくとも大部分にわたる実質的秩序を意味する。場合により、ナノ構造は酸化物又は他のコーティングをもつこともできるし、コアと少なくとも1個のシェルから構成することもできる。このような場合には、当然のことながら、酸化物、シェル、又は他のコーティングはこのような秩序を示す必要はない(例えば非晶質、多結晶等でもよい)。このような場合には、「結晶」、「実質的結晶」、「実質的単結晶」、又は「単結晶」なる用語はナノ構造の中心コアを意味する(コーティング層又はシェルを除く)。本明細書で使用する「結晶」又は「実質的結晶」なる用語は、構造が実質的長距離秩序(例えばナノ構造又は 40

そのコアの少なくとも 1 本の軸の長さの少なくとも約 80 % にわたる秩序) を示す限り、各種欠陥、積層欠陥、原子置換等を含む構造も包含するものとする。更に、当然のことながら、ナノ構造のコアと外側又はコアと隣接シェル又はシェルと第 2 の隣接シェルの間の界面は非結晶領域を含んでいてもよく、非晶質でもよい。この場合も、本明細書の定義によるとナノ構造は結晶又は実質的結晶である。

#### 【0055】

ナノ構造に関して使用する場合に「単結晶」なる用語はナノ構造が実質的結晶であり、実質的に単結晶を含むことを意味する。コアと 1 個以上のシェルを含むナノ構造ヘテロ構造に関して使用する場合に「単結晶」とはコアが実質的結晶であり、実質的に単結晶を含むことを意味する。

10

#### 【0056】

「ナノ結晶」とは実質的単結晶のナノ構造である。従って、ナノ結晶は約 500 nm 未満、例えば約 200 nm 未満、約 100 nm 未満、約 50 nm 未満、又は約 20 nm 未満の寸法の少なくとも 1 個の領域又は特徴的寸法をもつ。「ナノ結晶」なる用語は各種欠陥、積層欠陥、原子置換等を含む実質的単結晶ナノ構造と、前記欠陥、積層欠陥、又は置換等のない実質的単結晶ナノ構造を包含するものとする。コアと 1 個以上のシェルを含むナノ結晶ヘテロ構造の場合には、ナノ結晶のコアは一般に実質的単結晶であるが、シェルはそうである必要はない。1 側面では、ナノ結晶の三次元の各々が約 500 nm 未満、例えば約 200 nm 未満、約 100 nm 未満、約 50 nm 未満、又は約 20 nm 未満の寸法をもつ。ナノ結晶の例としては限定されないが、実質的に球状のナノ結晶、分岐ナノ結晶、並びに実質的単結晶ナノワイヤー、ナノロッド、ナノドット、量子ドット、ナノテトラポッド、トライポッド、バイポッド、及び分岐テトラポッド(例えば無機デンドリマー)が挙げられる。

20

#### 【0057】

「実質的に球状のナノ結晶」とは縦横比が約 0.8 ~ 約 1.2 のナノ結晶である。

#### 【0058】

「ナノロッド」とは 1 本の主軸が他の 2 本の主軸よりも長いナノ構造である。従って、ナノロッドは縦横比が 1 よりも大きい。本発明のナノロッドは一般に縦横比が約 1.5 ~ 約 10 であるが、> 約 10、> 約 20、> 約 50、又は > 約 100、更には > 約 10,000 の縦横比でもよい。長いナノロッド(例えば縦横比が約 10 を越えるもの)をナノワイヤーと言う場合もある。ナノロッドの直径は一般に約 500 nm 未満、好ましくは約 200 nm 未満、より好ましくは約 150 nm 未満、最も好ましくは約 100 nm、約 50 nm、又は約 25 nm 未満、あるいは約 10 nm 又は約 5 nm 未満である。ナノロッドは直径が変動してもよいし、実質的に均一な直径、即ち最大変動領域の変動が約 20 % 未満(例えば約 10 % 未満、約 5 % 未満、又は約 1 % 未満)の直径でもよい。ナノロッドは一般に実質的結晶及び/又は実質的単結晶であるが、例えば多結晶又は非晶質でもよい。

30

#### 【0059】

「分岐ナノ構造」とは 3 本以上のアームをもち、各アームがナノロッドの特徴をもつナノ構造、又は 2 本以上のアームをもち、各アームがナノロッドの特徴をもち、アームと異なる結晶構造をもつ中心領域から延びているナノ構造である。例としては限定されないが、バイポッド、トライポッド、及びナノテトラポッド(テトラポッド)が挙げられる。

40

#### 【0060】

「ナノテトラポッド」とは一般に中心領域又はコアから延びる 4 本のアームをもつ四面体分岐ナノ構造であり、任意 2 本のアーム間の角度は約 109.5° である。一般に、コアは結晶構造をもち、アームは別の結晶構造をもつ。

#### 【0061】

「ナノ構造アレイ」とはナノ構造の集合である。集合は空間秩序(「秩序アレイ」)でも無秩序(「無秩序アレイ」)でもよい。ナノ構造の「単層アレイ」では、ナノ構造集合は単層を含む。

#### 【0062】

50

ナノ構造合成反応における「前駆体」とは例えば別の前駆体と反応し、反応により生成されるナノ構造に少なくとも1個の原子を付与する化学物質（例えば化合物又は元素）である。

#### 【0063】

「界面活性剤」とはナノ構造の1個以上の表面及び／又はナノ構造の生成に使用される1種以上の前駆体と（強弱を問わずに）相互作用することが可能な分子である。

#### 【0064】

「非配位性溶媒」とはナノ構造の1個以上の表面及び／又はナノ構造の生成に使用される1種以上の前駆体と相互作用しない溶媒である。典型的な弱結合性界面活性剤は自由（界面活性剤と結合していない）電子対をもつヘテロ原子を含むが、典型的な非配位性溶媒はこのようなヘテロ原子と自由電子対を含まない。  
10

#### 【0065】

「酸化剤」とは酸化還元化学反応で1個以上の電子を獲得する物質である。

#### 【0066】

「塩基」とはプロトン受容体として機能するか及び／又はヒドロキシイオンを提供することが可能な物質である。

#### 【0067】

「カルボン酸（塩）」とはカルボン酸の塩又はアニオンである。例としては限定されないが、酢酸及びグリコール酸又はジオール酸化の他のカルボン酸生成物が挙げられる。

#### 【0068】

その他の各種用語は本明細書中に定義するか又は他の方法で特徴を述べる。  
20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0069】

金属ナノ構造（例えばパラジウム（Pd）や白金（Pt）等の第10族金属を含むナノ構造）のコロイド合成法は文献に記載されている。これらの方には金属-酸素結合を含む前駆体（例えばビス（アセチルアセトナト）パラジウム（II）（Pd(acac)<sub>2</sub>，Kimら（2003）“Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles”Nano Letters 3:1289-1291）を使用するものがある。また、H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>、又はH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>等のハロゲン含有金属化合物の還元を利用する方法もある（Yeeら（1999）One-phase synthesis of thiol-functionalized platinum nanoparticles”Langmuir 15:4314-4316；Engelstenら（2001）“Kinetics of the formation of nano-sized platinum particles in water-in-oil microemulsions”J Colloid Interface Science 241:104-111；Ahmadiら（1996）“‘Cubic’ colloidal platinum nanoparticles”Chem Mater 8:1161-1163；及びAhmadiら（1996）“Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles”Science 272:1924-1926）。合成反応は一般にトリオクチルホスフィン（TOP）やオクタデカンチオール等の界面活性剤及び／又はポリマーを含む（例えば上記引用文献、Sonら（2004）“Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through understanding of coordination chemistry of the nanoparticles”Nano Letters 4:1147-1151、及びThomas and Kulkarni（2003）“From colloids to nanotechnology: Investigations of magic nuclearity palladium nanocrystals”Curr S  
30  
40  
50

c i 85 : 1760 - 1766 参照)。しかし、このようなコロイド合成法により得られるナノ構造は汚染物質濃度が許容できないほど高くなる可能性がある。例えばMagnussonら(1999) "Gold nanoparticles: Production, reshaping, and thermal charging" J. Nanoparticles Res. 1: 243 - 251 参照。

#### 【0070】

各種用途に使用する金属ナノ構造は汚染物質濃度が低いことが好ましい。例えば、シリコンにおける電子・正孔再結合を助長する遷移金属や、高温で  $\text{SiO}_2$  等の絶縁体に拡散する金属等の汚染物質は得られるデバイスの性能を低下させる危険及び/又はデバイスを作製するクリーンルームを汚染する危険があるので、電子デバイスに組込む金属ナノ構造はこのような汚染物質の濃度が低いことが好ましい。10

#### 【0071】

1側面では、本発明は汚染物質濃度の非常に低い金属ナノ構造の製造方法を提供することにより上記問題を解決する。汚染物質濃度の低い電子グレードナノ構造と、このようなナノ構造を組込むアレイやデバイスについても記載する。更に、第10族金属ナノ構造とルテニウムナノ構造を製造するための新規方法及び組成物と、懸濁液からナノ構造を回収する方法も提供する。

#### 電子グレードナノ構造の合成

#### 【0072】

本発明の1側面は他の汚染性金属濃度が非常に低いナノ構造、特に金属ナノ構造の合成方法を提供する。これらの電子グレードナノ構造は例えば、多様な電子デバイスへの組込み(又は金属ナノ構造が所望される原則的に任意の他の用途)に適している。このような電子グレードナノ構造は汚染物質濃度が低いため、従来の半導体製造技術を使用して簡便に処理することができる。20

#### 【0073】

従って、1つの一般分類の態様は金属ナノ構造の製造方法を提供する。前記方法では、金属原子を含む前駆体を準備し、反応させてナノ構造を生成する。得られるナノ構造において、銅(Cu)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)、金(Au)、ナトリウム(Na)、及びカリウム(K)から構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対する金属原子の比は > 1,000 : 1 である。30

#### 【0074】

金属原子は原則的に任意の所望金属原子とすることができます。例えば、金属原子はエレクトロニクス産業で有用な金属とすることができます、例えばクリーンルームでの処理に許容可能であり、望ましい仕事関数をもち、半導体と良好な電気接触を形成することができます、及び/又は同等の特性をもつ金属である。1分類の態様では、金属原子はパラジウム(Pd)、白金(Pt)、もしくはニッケル(Ni)等の第10族原子であるか、又はタンタルステン(W)、ルテニウム(Ru)、タングタル(Ta)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)、イリジウム(Ir)、レニウム(Re)、ロジウム(Rh)、ハフニウム(Hf)、及びニオブ(Nb)から構成される群から選択される。金属原子は一般にCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、又はK以外のものであり、場合によりマグネシウム(Mg)、リチウム(Li)、アルミニウム(Al)、又はガリウム(Ga)以外のものである。40

#### 【0075】

上記のように、ナノ構造において Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及び K から構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対する金属原子の比は > 1,000 : 1 である。1分類の態様では、ナノ構造における上記金属の任意1種の量は少量である。あるいは、ナノ構造において2種以上の汚染物質濃度が制限されている。従って、例えば、ナノ構造において Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及び K から構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々に対する金属原子の比は > 1,000 : 1 とす50

ることができる。ほんの数例を挙げると、Cu及びKの各々、Cu、Au、Na、及びKの各々、Cu、K、Fe、及びZnの各々、又はCu、K、Au、Na、Fe、及びZnの各々に対する金属原子の比は $> 1,000 : 1$ とすることができます。更に、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々に対する金属原子の比は場合により $> 1,000 : 1$ である。

#### 【0076】

所与汚染物質に対する金属原子の比は場合により $> 1,000 : 1$ である。例えば、1分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々（例えば2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々）に対する金属原子の比は $> 5,000 : 1$ である。場合により、例えば、Cu及びKの各々、Cu、Au、Na、及びKの各々、Cu、K、Fe、及びZnの各々、又はCu、K、Au、Na、Fe、及びZnの各々に対する金属原子の比は $> 5,000 : 1$ である。場合により、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々に対する金属原子の比は $> 5,000 : 1$ である。別の分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々（例えば2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々）に対する金属原子の比は $> 10,000 : 1$ である。ほんの数例を挙げると、Cu及びKの各々、Cu、Au、Na、及びKの各々、Cu、K、Fe、及びZnの各々、又はCu、K、Au、Na、Fe、及びZnの各々に対する金属原子の比は $> 10,000 : 1$ とすることができます。Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々に対する金属原子の比は場合により $> 10,000 : 1$ である。別の分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々（例えば2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々）に対する金属原子の比は $> 50,000 : 1$ である。例えば、Cu及びKの各々、Cu、Au、Na、及びKの各々、Cu、K、Fe、及びZnの各々、又はCu、K、Au、Na、Fe、及びZnの各々に対する金属原子の比は場合により $> 50,000 : 1$ である。場合により、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々に対する金属原子の比は $> 50,000 : 1$ である。更に別の分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々（例えば2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々）に対する金属原子の比は $> 100,000 : 1$ である。例えば、Cu及びKの各々、Cu、Au、Na、及びKの各々、Cu、K、Fe、及びZnの各々、又はCu、K、Au、Na、Fe、及びZnの各々に対する金属原子の比は場合により $> 100,000 : 1$ である。場合により、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々に対する金属原子の比は $> 100,000 : 1$ である。所定態様では、汚染物質の1種以上に対する金属原子の比は $> 200,000 : 1$ 、更には $> 400,000 : 1$ である。

#### 【0077】

原則的に任意の所望組み合わせの汚染性原子を原則的に任意の所望レベルまで制限することができる。従って、1典型分類の態様では、上記汚染物質の2種以上の各々に対する金属原子の比は $> 100,000 : 1$ であり、2種以上の汚染物質はCuとFeを含む。従って、この分類の態様では、ナノ構造においてCuに対する金属原子の比は $> 100,000 : 1$ であり、Feに対する金属原子の比は $> 100,000 : 1$ である。同様に、1典型分類の態様では、上記汚染物質の1種以上の各々に対する金属原子の比は $> 100,000 : 1$ であり、1種以上の汚染物質はNaを含む。従って、この分類の態様では、ナノ構造においてNaに対する金属原子の比は $> 100,000 : 1$ である。1分類の態様では、Kに対する金属原子の比は $> 100,000 : 1$ である。更に別の例では、Cu、Fe、及びNaの各々に対する金属原子の比は $> 100,000 : 1$ とすることができます。

る。1分類の態様では、ナノ構造においてFeに対する金属原子の比は>10,000:1であり、Znに対する金属原子の比は>10,000:1であり、Cuに対する金属原子の比は>50,000:1であり、Kに対する金属原子の比は>50,000:1(例えば>100,000:1)である。

#### 【0078】

その他の汚染性金属濃度も所望通りに制限することができる。例えば、1分類の態様では、金属原子はPdであり、Pdナノ構造においてPdとNiの比は>1,000:1、>5,000:1、>10,000:1、>50,000:1、又は>100,000:1である。同様に、別の分類の態様では、金属原子はPdであり、Pdナノ構造においてPdとCoの比は>1,000:1、>5,000:1、>10,000:1、>50,000:1、又は>100,000:1である。

#### 【0079】

ナノ構造合成用の各種前駆体及び技術が当分野で公知であり、本発明の実施に応用することができる。例えば、第10族金属ナノ構造合成用の典型的な前駆体については本明細書の「第10族ナノ構造の合成」なる標題のセクションに記載する。第10族金属ナノ構造合成用のその他の前駆体は本明細書に引用する文献や、米国特許出願第60/637,409号(出願日2004年12月16日、発明者Jeffery A. Whitefordら、発明の名称“Process for Group 10 metal nanostructure synthesis and compositions made using same”)とその引用文献に記載されており、あるいは当分野で公知である(例えばBockら(2004)“Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism”J. Am. Chem. Soc. 126: 8028-8037参照)。別の例として、ルテニウムナノ構造合成用の典型的な前駆体については本明細書の「ルテニウムナノ構造の合成」なる標題のセクションに記載する。場合により2種以上の前駆体を反応に使用する。当然のことながら、金属ナノ構造の製造方法は特定分類の前駆体の使用に限定されず、本方法では当分野で公知の広範な前駆体の任意のものを使用することができ、限定されないが、金属原子が0~+7の酸化状態(例えば0、+2、+3、又は+4の酸化状態)をもつ前駆体が挙げられる。

#### 【0080】

多数のパラメーターがナノ構造成長に影響を与える可能性があり、得られるナノ構造の寸法及び/又は形状分布を制御するために独立して又は組み合わせて操作することができる。これらのパラメーターとしては、例えば(例えばナノ構造核形成及び/又は成長の)温度、前駆体組成、時間依存的前駆体濃度、界面活性剤組成、界面活性剤濃度、界面活性剤数、及び界面活性剤相互及び/又は前駆体に対する比が挙げられる。1例として、例えば最初に準備する前駆体量を増減したり、反応の進行につれて新鮮な前駆体を添加したりすることにより、前駆体濃度を調節して生成されるナノ構造の形状を変えることができる。別の例として、温度を調節して得られるナノ構造の形状及び/又は寸法分布を調節することができ、例えば第1の核形成温度で核形成し、第2の成長温度でナノ構造成長を続けることができる。

#### 【0081】

上記のように、ナノ構造を生成するために、界面活性剤(例えば2種以上の界面活性剤の混合物を含む)の存在下で前駆体を反応させることができる。界面活性剤は例えば得られるナノ構造の形状及び/又は寸法の制御を助長し、溶解度を維持し、ナノ構造の凝集を減らし、及び/又は同等の効果を生じることができる。場合により非配位性溶媒(例えば2種以上の非配位性溶媒の混合物を含む)の存在下で前駆体を反応させる。1分類の態様では、界面活性剤と非配位性溶媒の存在下で前駆体を反応させる。例えば、前駆体を界面活性剤と混合した後に非配位性溶媒と混合すればよい。(例えば図1に模式的に示すTOPとオクタデカンの存在下で酢酸パラジウムを反応させてパラジウムナノ構造を形成する典型的反応参照。)典型的な界面活性剤と非配位性溶媒については、「界面活性剤と非配

10

20

30

40

50

位性溶媒」なる標題の下記セクションに記載する。

#### 【0082】

得られるナノ構造中に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、K及び／又は他の汚染物質の量を最小限にするために、ナノ構造の合成及び処理に使用する前駆体中及び他の全試薬中に存在するこれらの元素の量を最小限にすることが好ましい。従って、1分類の態様では、前記方法はナノ構造を合成又は処理するために使用する前駆体中、界面活性剤中、非配位性溶媒中及び／又は他の全試薬中（例えば米国特許出願第10/933,827号（出願日2004年9月2日、発明者Erik Scherら、発明の名称“Methods of processing nanocrystals, and compositions, devices and systems including same”）に記載されているような、例えばナノ構造を洗浄又は沈殿させるために使用する溶媒中）に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含む。当然のことながら、前駆体、界面活性剤、非配位性溶媒、又は他の試薬中の各種汚染物質の許容限界は合成スキーム、得られるナノ構造中の汚染物質の所望限界、及び／又は同等事項により異なる。しかし、一般には、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及び／又はKの各々が100ppb未満（又は50ppb未満、更には10ppb未満）である市販電子グレード溶媒が使用に適している。高品質前駆体及び界面活性剤を購入又は合成することができ、及び／又は必要に応じて（例えば蒸留又は結晶化により）試薬を精製することができる。前記方法は場合により前駆体、界面活性剤、及び／又は非配位性溶媒中で測定するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及び／又はKの量が所定限界未満（例えば10ppm未満、1ppm未満、100ppb未満、50ppb未満、又は10ppb未満）であることを確認する段階を含む。操作は例えばシュレンク法、及び／又は同等法を使用して、外部からの金属で汚染されない電子グレード材料作業専用グローブボックス内で実施することができる。材料（例えば合成に使用する試薬）は場合によりプラスチック、Teflon（登録商標）（ポリテトラフルオロエチレン）、及び／又は酸洗浄済みガラス器具類のみと接触する。10 20

#### 【0083】

同様に、1側面では、前記方法はナノ構造中に存在する金属原子、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含む。当分野で公知の各種技術の任意のものにより各種元素の有無について試薬（例えば前駆体、界面活性剤、及び溶媒）及び／又はナノ構造を分析することができる。典型的な技術としては限定されないが、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS、例えば任意所与金属原子の検出）、全反射蛍光X線分析法（TXRF、例えばNa又はK以外の金属の検出）、表面二次イオン質量分析法（表面SIMS、例えばNa又はKの検出）、及び誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）が挙げられる。30

#### 【0084】

試薬及び／又はナノ構造と接触するガラス器具類又は他の器具類を適宜処理することにより、得られるナノ構造中に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及び／又はKの量を最小限にすることもできる。従って、1分類の態様では、少なくとも1個の反応容器で前駆体を反応させてナノ構造を生成し、反応容器で前駆体を反応させる前に反応容器内に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及び／又はKの量を最小限にるように反応容器を処理する。例えば、反応容器を酸（例えば当分野で周知の王水）で洗浄し、汚染性金属を除去することができる。ホウ珪酸ガラスからNa及び他の元素が浸出する恐れがあるので、石英ガラス器具類を使用することにより所定汚染物質濃度を更に低下させることができる。従って、1分類の態様では、少なくとも1個の反応容器は石英ガラスを含む。40

#### 【0085】

得られるナノ構造（例えばナノ結晶）は原則的に任意寸法及び／又は形状とすることができます、限定されないが、実質的に球状のナノ結晶（例えばナノドット又は量子ドット）、50

ナノロッド、又は分岐ナノ構造（例えばバイポッド、トライポッド、又はナノテトラポッド）が挙げられる。前記方法は場合によりナノ構造をナノ複合体、単層アレイ、及び／又はデバイスに組込む段階を含み、前記デバイスとしては限定されないが、電荷貯蔵デバイス、メモリーデバイス（例えばフラッシュメモリーデバイス）、又は光起電力デバイス（例えば多層光起電力デバイスにおける再結合層）が挙げられる。例えば米国特許出願第10 / 656,916号（出願日2003年9月4日、発明者Mihai Bureteaら、発明の名称“*Nanocomposites*”）、米国特許出願第11 / 148,001号（出願日2005年6月7日、発明者David L. Healdら、発明の名称“*Methods and devices for forming nanostructure monolayers and devices including such monolayers*”）、米国特許出願第10 / 778,009号（出願日2004年2月11日、発明者Erik Scherら、発明の名称“*Nanostructure and nanocomposite based compositions and photovoltaic devices*”）、及び米国特許出願第11 / 018,572号（発明者Xiangfeng Duanら、出願日2004年12月21日、発明の名称“*Nano-enabled memory devices and anisotropic charge carrying arrays*”）参照。  
10

#### 【0086】

上記のように、汚染物質濃度の低い前駆体から同様に汚染物質を殆ど含まない界面活性剤、溶媒等の存在下でナノ構造を合成することにより、汚染物質濃度の低いナノ構造を製造することができる。従って、第2の一般分類の態様は金属ナノ構造の製造方法を提供する。前記方法では、前駆体と界面活性剤を準備する。前駆体は金属原子を含み、前駆体はCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々の含有量が1 ppm未満（例えば100 ppb未満）である。同様に、界面活性剤はCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々の含有量が1 ppm未満（例えば100 ppb未満）である。界面活性剤の存在下で前駆体を反応させてナノ構造を生成する。  
20

#### 【0087】

前駆体及び／又は界面活性剤は場合によりCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々の含有量が1 ppm未満（例えば100 ppb未満）である。1分類の態様では、前駆体及び／又は界面活性剤はCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々の含有量が1 ppm未満（例えば100 ppb未満）である。前駆体及び／又は界面活性剤中の汚染性金属の量はナノ構造合成反応に添加する前に（例えば購入、合成、蒸留、及び／又は結晶化時の）その最高純度の入手可能な形態の前駆体又は界面活性剤について例えば上記技術により測定することができる。  
30

#### 【0088】

前記方法は場合によりCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々の含有量が100 ppb未満（例えば10 ppb未満）である非配位性溶媒を準備する段階と、界面活性剤と非配位性溶媒の存在下で前駆体を反応させてナノ構造を生成する段階を含む。非配位性溶媒は場合によりCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々の含有量が100 ppb未満、又はCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々の含有量が100 ppb未満である。  
40

#### 【0089】

例えば、金属原子、ナノ構造、前駆体、界面活性剤、及び／又は非配位性溶媒の種類、反応容器の処理及び／又は組成、及び／又は同等事項に関して、上記方法について記載し  
50

た原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。

#### 【0090】

なお、前記方法は場合によりナノ構造を少なくとも1種の溶媒で洗浄する段階を含む。少なくとも1種の溶媒はCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々の含有量が100ppb未満（例えば50ppb未満又は10ppb未満）であることが好ましい。溶媒は場合によりCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々の含有量が100ppb未満であるか、あるいはCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々の含有量が100ppb未満である。1分類の態様では、前記方法はナノ構造中に存在する金属原子、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含む。前記方法は場合により上記のようにナノ構造をナノ複合体、アレイ（例えば単層アレイ）、及び／又はデバイスに組込む段階を含む。10

#### ナノ構造と関連組成物及びデバイス

#### 【0091】

本発明の任意方法により製造及び／又は処理されたナノ構造も本発明の特徴である。上記のように、このようなナノ構造は例えばナノ結晶、実質的に球状のナノ結晶、ナノロッド、分岐ナノ構造、及び／又はナノテトラポッド、又は原則的に任意の他の型のナノ構造とすることができる。このようなナノ構造を含む組成物とデバイスも本発明の特徴である20。

#### 【0092】

1つの一般分類の態様は金属ナノ構造集団を提供する。ナノ構造は金属原子を含み、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対する金属原子の比は>1,000:1である。

#### 【0093】

例えば、金属原子の種類、汚染物質濃度の限界と制限する汚染物質数、ナノ構造の種類、及び／又は同等事項に関して、上記方法について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。ナノ構造は原則的に任意寸法とすることができます。1典型分類の態様では、平均直径は10.0nm未満であり、場合により5.0nm未満、更には4.0nm未満である。同様に、ナノ構造は原則的に任意形状とすることができます。1好適分類の態様では、ナノ構造は実質的に球状である。ナノ構造集団は一般に少なくとも10個のナノ構造を含み、より一般には少なくとも100個、少なくとも $10^3$ 個、少なくとも $10^4$ 個、少なくとも $10^5$ 個、少なくとも $10^{10}$ 個、又は少なくとも $10^{15}$ 個以上のナノ構造を含む。ナノ構造集団は場合により少なくとも1種の溶媒に分散されるか、固体支持体に堆積されるか、アレイ（例えば単層アレイ）状に形成されるか、他の（金属又は非金属）ナノ構造を含有する組成物に添加されるか、ナノ複合体に組込まれるか、及び／又はデバイス（例えば電荷貯蔵デバイス、メモリーデバイス、又は光起電力デバイス）に組込まれる。3040

#### 【0094】

別の一般分類の態様は金属ナノ構造の単層アレイを提供する。ナノ構造は金属原子を含み、金属原子のアレイ内密度は $>1\times10^{15}$ 原子/cm<sup>2</sup>（例えば $2\sim4\times10^{15}$ 原子/cm<sup>2</sup>以上）である。Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々のアレイ内密度は $<1\times10^{11}$ 原子/cm<sup>2</sup>である。

#### 【0095】

1分類の態様では、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの任意1種の量は $<1\times10^{11}$ 原子/cm<sup>2</sup>である。あるいは、アレイにおける2種以上の汚染物質の濃度を制限することもできる。従って、例えば、1分類の態様では、Cu、Fe50

、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子の各々のアレイ内密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。場合により、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々のアレイ内密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。

#### 【0096】

1種以上の汚染物質のアレイ内密度は場合により更に低い。例えば、1分類の態様では、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子（例えば2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子）の各々のアレイ内密度は $< 5 \times 10^{10}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。場合により、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々のアレイ内密度は $< 5 \times 10^{10}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。別の例として、1分類の態様では、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子（例えば2種以上、3種以上、4種以上、5種以上、6種以上、7種以上、又は8種以上の原子）の各々のアレイ内密度は $< 1 \times 10^{10}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。場合により、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの各々のアレイ内密度は $< 1 \times 10^{10}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。各汚染性原子のアレイ内密度は場合により従来の半導体対応クリーンルーム又は他の製造設備で単層アレイを処理できるように十分に低い。

#### 【0097】

原則的に任意の所望組み合わせの汚染性原子を原則的に任意の所望レベルまで制限することができる。従って、1典型分類の態様では、アレイ内密度が $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である1種以上の原子はCuとFeを含む（即ち、Cuのアレイ内密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ であり、Feのアレイ内密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ であり、他の汚染物質の密度も場合により $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である）。同様の典型分類の態様では、アレイ内密度が $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である1種以上の原子はNaを含む（即ち、Naと場合により他の汚染性原子のアレイ内密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である）。更に別の例として、Cu、Fe、及びNaのアレイ内密度は各々 $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ とすることができます。場合により、Cuのアレイ内密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ であり、及び/又はKのアレイ内密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ である。

#### 【0098】

その他の汚染性金属濃度も所望通りに制限することができる。例えば、1分類の態様では、金属原子はPdであり、Pdナノ構造アレイにおけるNi原子密度は $< 1 \times 10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^2$ （例えば $< 5 \times 10^{10}$ 原子/ $\text{cm}^2$ 又は $< 1 \times 10^{10}$ 原子/ $\text{cm}^2$ ）である。

#### 【0099】

アレイを含むナノ構造（例えばナノ結晶）は原則的に任意寸法及び/又は形状とすることができます、限定されないが、実質的に球状のナノ結晶（例えばナノドット又は量子ドット）、ナノロッド、又は分岐ナノ構造（例えばバイポッド、トライポッド、又はナノテトラポッド）が挙げられる。ナノ構造の単層アレイの形成方法は当分野で公知であり、例えば米国特許出願第11/148,001号（前出）に記載されている。アレイは例えば秩序又は無秩序とすることができます、原則的に任意の所望寸法及び/又は形状とすることができます。例えば、各ナノ構造アレイは約 $10^4 \mu\text{m}^2$ 以下、約 $10^3 \mu\text{m}^2$ 以下、約 $10^2 \mu\text{m}^2$ 以下、約 $10 \mu\text{m}^2$ 以下、約 $1 \mu\text{m}^2$ 以下、約 $10^5 \text{nm}^2$ 以下、約 $10^4 \text{nm}^2$ 以下、又は約 $4225 \text{nm}^2$ 以下、約 $2025 \text{nm}^2$ 以下、約 $1225 \text{nm}^2$ 以下、約 $625 \text{nm}^2$ 以下、又は約 $324 \text{nm}^2$ 以下の面積とすることができます。各ナノ構造アレイは場合により約 $45 \times 45 \text{nm}$ 以下、約 $35 \times 35 \text{nm}$ 以下、約 $25 \times 25 \text{nm}$ 以下、又は約 $18 \times 18 \text{nm}$ 以下の寸法をもつ。

#### 【0100】

10

20

30

40

50

アレイは一般に高密度アレイである。従って、1分類の態様では、アレイは $> \text{約 } 1 \times 10^{11}$  ナノ構造 /  $\text{cm}^2$  又は $> \text{約 } 1 \times 10^{12}$  ナノ構造 /  $\text{cm}^2$  又は $> \text{約 } 1 \times 10^{13}$  ナノ構造 /  $\text{cm}^2$  の密度をもつ。例えば、アレイの密度は約 $2 \sim 4 \times 10^{12}$  ナノ構造 /  $\text{cm}^2$  とすることができる。当然のことながら、ナノ構造のアレイ内密度、ナノ構造の寸法、及び金属原子のアレイ内密度は相関している。例えば、各ドットが約1000個のPd原子を含むとき、Pd量子ドットが約 $4 \times 10^{12}$  ドット /  $\text{cm}^2$  の密度で存在する単層アレイは約 $4 \times 10^{15}$  Pd原子 /  $\text{cm}^2$  の密度に対応する。

#### 【0101】

例えば、金属原子の種類、デバイスへのアレイの組込み、及び / 又は同等事項に関して、上記態様について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。

10

#### 第10族ナノ構造の合成

#### 【0102】

特に、本発明は第10族金属ナノ構造の合成方法を提供する。第10族ナノ構造は必ずしもそうでなくてもよいが、電子グレードナノ構造とすることができる。関連組成物についても記載する。

#### 【0103】

従って、1つの一般分類の態様は第10族金属ナノ構造の製造方法を提供する。前記方法では、Pd、Pt、及びNiから構成される群から選択され、+2の酸化状態をもち、1個以上の酸素原子と結合した第10族原子を含む前駆体を準備する。界面活性剤と非配位性溶媒の存在下で前駆体を反応させてナノ構造を生成する。例えば、前駆体と界面活性剤を混合した後に前駆体と界面活性剤を非配位性溶媒と混合すればよい。前駆体の反応は場合により外部から還元剤を添加せずに実施される。

20

#### 【0104】

上記のように、前駆体における第10族原子は1個以上の酸素原子、例えば2個の酸素原子と結合している。従って、典型的な前駆体としては、第10族原子が1個以上のカルボン酸部分又は -ジケトン部分（例えばカルボン酸部分又はケトン部分の酸素原子）と結合している前駆体が挙げられる。例えば、第10族原子は1個以上の酢酸、酪酸、オキサニル酸、又はアセチルアセトン酸部分（例えば2個のこのような部分）と結合することができる。1分類の態様では、前駆体は酢酸パラジウム（II）である。別の分類の態様では、前駆体はアセチルアセトン酸パラジウム（II）である。

30

#### 【0105】

典型的な界面活性剤と非配位性溶媒については「界面活性剤と非配位性溶媒」なる標題の下記セクションに記載する。非配位性溶媒は場合により界面活性剤よりも過剰に存在しており、例えば、1分類の態様では、非配位性溶媒の容量は界面活性剤の容量の約10倍以上（例えば約20倍以上）である。得られるナノ構造（例えばナノ結晶）は原則的に任意寸法及び / 又は形状とすることができます、例えば実質的に球状のナノ結晶（例えばナノドット又は量子ドット）、ナノロッド、又は分岐ナノ構造（例えばバイポッド、トライポッド、又はナノテトラポッド）が挙げられる。

#### 【0106】

上記のように、前記方法は場合により汚染物質濃度の低い電子グレードナノ構造を製造するために使用される。従って、1分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対する第10族原子の比は $> 1,000 : 1$  である。前記方法は場合により前駆体中、界面活性剤中、及び / 又は非配位性溶媒中に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含む。同様に、前記方法はナノ構造中に存在するPd、Pt、Ni、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含むことができる。

40

#### 【0107】

例えば、汚染物質濃度の限界と制限する汚染物質数、反応容器の処理及び / 又は組成、ナノ構造の洗浄、デバイスへのナノ構造の組込み、及び / 又は同等事項に関して、上記方

50

法について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。

#### 【0108】

前記方法により製造された組成物又は前記方法の実施に有用な組成物も本発明の特徴である。従って、1つの一般分類の態様は前駆体と、界面活性剤と、非配位性溶媒を含有する組成物を提供する。前駆体はPd、Pt、及びNiから構成される群から選択される第10族原子を含み、第10族原子は+2の酸化状態をもち、1個以上の酸素原子と結合している。組成物は場合により1個以上の第10族金属ナノ構造を含有する。

#### 【0109】

例えれば、ナノ構造、前駆体、界面活性剤、及び/又は非配位性溶媒の種類、ナノ構造の純度、及び/又は同等事項に関して、上記態様について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。

10

#### ルテニウムナノ構造の合成

#### 【0110】

1側面では、本発明はルテニウムナノ構造の合成方法を提供する。ルテニウムナノ構造は必ずしもそうでなくてもよいが、電子グレードナノ構造とすることができる。関連組成物も提供する。

20

#### 【0111】

従って、1つの一般分類の態様はルテニウムナノ構造（例えればナノ結晶）の製造方法を提供する。前記方法では、Ru原子を含む前駆体（例えればアセチルアセトン酸ルテニウム（II）、塩化ルテニウム、又はルテノセン）を準備し、一般に酸化剤、塩基、又はカルボン酸塩（例えれば酢酸塩）等の添加剤の存在下で反応させてナノ構造を生成する。

20

#### 【0112】

1分類の態様では、アセチルアセトン酸ルテニウム（II）を準備し、反応させてナノ構造を生成する。場合により酸化剤、カルボン酸塩、酢酸塩、及び塩基から構成される群から選択される添加剤を準備し、添加剤の存在下でアセチルアセトン酸ルテニウム（II）を反応させてナノ構造を生成する。典型的な添加剤としては限定されないが、硝酸アンモニウム、硝酸、過酸化物、過酸化水素、酢酸アンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、水酸化アンモニウム、及び水酸化テトラメチルアンモニウムが挙げられる。上記態様では、界面活性剤及び/又は非配位性溶媒の存在下で前駆体を反応させてナノ構造を生成することができる。

30

#### 【0113】

得られるナノ構造（例えればナノ結晶）は原則的に任意寸法及び/又は形状とすることができます、例えれば実質的に球状のナノ結晶（例えればナノドット又は量子ドット）、ナノロッド、又は分岐ナノ構造（例えればバイポッド、トライポッド、又はナノテトラポッド）が挙げられる。1分類の態様では、ナノ構造は約1~4nmの平均直径及び/又は狭い寸法分布をもつ。

#### 【0114】

上記のように、前記方法は汚染物質濃度の低い電子グレードRuナノ構造を製造するために使用することができる。従って、1分類の態様では、ナノ構造においてCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKから構成される群から選択される1種以上の原子の各々に対するRuの比は上記のように>1,000:1、>5,000:1、>10,000:1、又は>100,000:1である。前記方法は場合により前駆体中並びに使用する場合には添加剤、界面活性剤、及び/又は非配位性溶媒中に存在するCu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含む。同様に、前記方法はナノ構造中に存在するRu、Ni、Cu、Fe、Cr、Zn、Ti、Mn、Au、Na、及びKの1種以上の量を測定する段階を含むことができる。

40

#### 【0115】

例えれば、汚染物質濃度の限界と制限する汚染物質数、反応容器の処理及び/又は組成、ナノ構造の洗浄、デバイスへのナノ構造の組込み、及び/又は同等事項に関して、上記方法について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。

50

## 【0116】

前記方法により製造された組成物又は前記方法の実施に有用な組成物も本発明の特徴である。従って、1つの一般分類の態様はアセチルアセトン酸ルテニウム(III)と1個以上のルテニウムナノ構造を含有する組成物を提供する。組成物は場合により酸化剤、カルボン酸塩、酢酸塩、及び塩基から構成される群から選択される添加剤を含有する。

## 【0117】

例えば、ナノ構造、前駆体、添加剤、界面活性剤、及び／又は非配位性溶媒の種類、ナノ構造の純度、及び／又は同等事項に関して、上記態様について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。

## 【0118】

本発明の任意方法により製造されたナノ構造も本発明の特徴である。上記のように、このようなナノ構造は例えばナノ結晶、実質的に球状のナノ結晶、ナノロッド、分岐ナノ構造、及び／又はナノテトラポッドとすることができる。同じく上記のように、本発明の方法は寸法分布の狭いナノ構造を製造するために使用することができる。更に、Viauら(2003)“Ruthenium nanoparticles: Size, shape, and self-assemblies”Chem. Mater. 15: 486-494に記載されているナノ粒子はその合成に酢酸ナトリウムの添加を必要とするが、これらのナノ粒子と異なり、ナノ結晶は場合により実質的にナトリウムを含まない。

## 【0119】

従って、1つの一般分類の態様はルテニウムナノ構造集団を含有する組成物を提供する。前記集団はナノ構造の平均直径の30%未満のRuナノ構造の直径標準偏差を示す。標準偏差は場合により平均直径の20%未満、更には平均直径の10%未満である。集団の寸法分布は単一モードであることが好ましい。ルテニウムナノ構造は実質的にナトリウムを含まず、例えば、ナノ結晶の表面SIMS分析によりNa含量を測定し、計算又はラザフォード後方散乱法によりRu濃度を測定した場合に、ナノ構造はRu原子 $5 \times 10^4$ 個当たり最大Na原子数約1個、好ましくはRu原子 $1 \times 10^5$ 個当たり最大Na原子数約1個である。本明細書に記載するように、ナノ構造は場合により更に1種以上の他の汚染物質(例えばK等)も実質的に含まない。

## 【0120】

ナノ構造は原則的に任意寸法とすることができますが、平均直径は場合により10nm未満又は5nm未満、例えば約1.0nm～約4.0nmである。同様に、ナノ構造は原則的に任意形状とすることができます。1好適分類の態様では、ナノ構造は量子ドットである。

## 【0121】

この場合も、例えば、ナノ構造の種類、ナノ構造の純度、及び／又は同等事項に関して、上記態様について記載した原則的に全特徴がこれらの態様にも適宜適用される。

ナノ構造の沈殿

## 【0122】

溶液中のナノ構造の操作後(例えばナノ構造のコロイド合成、配位子交換等の後)に、ナノ構造を遠心により溶液から簡便に回収することができる。しかし、高純度(例えば電子グレード)溶媒中でナノ構造を合成及び／又は処理する場合には、不純物(例えば溶媒をモレキュラーシーブで乾燥することにより混入する汚染物質)の含有量の多い溶媒中でナノ構造を合成及び／又は処理した場合よりも遠心によりナノ構造を回収することは困難になる可能性がある。この問題は遠心前に少量の塩を溶液に添加することにより解決することができる。

## 【0123】

従って、1つの一般分類の態様はナノ構造を懸濁液から回収する方法を提供する。前記方法では、溶媒に懸濁したナノ構造を含む第1の溶液を準備する。第1の溶液に塩を添加し、塩を溶媒に溶解した第2の溶液を生成する。例えば、選択された加速係数で選択された時間第2の溶液を遠心することにより、ナノ構造を溶媒から分離する。

10

20

30

40

50

## 【0124】

実質的に全ナノ構造を溶液から回収することが好ましい。従って、1分類の態様では、選択された加速係数で選択された時間第2の溶液を遠心後に溶媒中に残存しているナノ構造は多くとも5%（例えば多くとも1%又はほぼゼロ）である。上記のように、塩の添加により溶液のイオン強度を増加すると、遠心によりナノ構造を回収し易くなる。塩の添加前にナノ構造をペレット化するためには不十分な速度で遠心することにより、塩の添加後にナノ構造を溶液からほぼ完全に回収することができる。従って、選択された加速係数で選択された時間第1の溶液を遠心後に溶媒中に残存しているナノ構造は一般に少なくとも60%（例えば少なくとも70%、少なくとも80%、又は少なくとも90%）である。（当然のことながら、方法の通常の実施では、一般に塩の添加前に第1の溶液を遠心しない。）

## 【0125】

溶媒は原則的に任意溶媒とすることができます（例えば溶解補助溶媒や高極性沈殿溶媒等の2種以上の溶媒の混合物を含む）。典型的な溶媒としては限定されないが、アルコール類（例えばメタノールやエタノール）、ケトン類、及び他のヘテロ原子含有有機分子等の有機溶媒が挙げられる。

## 【0126】

例えば単塩、複塩、及び錯塩及び／又は正塩、酸性塩、及び塩基性塩等の多様な塩が当分野で公知であり、本発明の実施に応用することができる。1分類の態様では、塩はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Mg<sup>+</sup>、Ca<sup>+</sup>、Ba<sup>+</sup>、及びホスホニウムイオンから構成される群から選択されるカチオンを含む。1分類の態様では、塩はクエン酸、リン酸、硫酸、酢酸、塩化物、硝酸、チオシアノ酸、炭酸、及びテトラフェニル硼酸から構成される群から選択されるアニオンを含む。典型的な塩としては炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、及び塩化アンモニウムが挙げられる。

## 【0127】

溶媒に所定の溶解度をもつ原則的に任意の塩を利用することができます。しかし、所定態様では、揮発性塩が好ましい（例えば炭酸アンモニウムや酢酸アンモニウム）。揮発性塩はペレット化したナノ構造から例えば減圧下で除去することができるので、回収されるナノ構造を汚染しない。前記方法は場合により遠心段階後に塩がナノ構造と結合したままの場合には、少なくともその一部を除去する段階を含む。

## 【0128】

当然のことながら、塩の選択は例えばナノ構造の所期用途により異なり、一般に実質的に完全にナノ構造から除去できるか又はその存在がナノ構造の所望用途を妨げない塩を選択する。例えば、電子グレードナノ構造の処理には、カチオンとしてアンモニウムイオン及び／又はアニオンとしてクエン酸、硫酸、酢酸、塩化物、硝酸、チオシアノ酸、又は炭酸イオンを含む塩を場合により使用する。炭酸アンモニウムや酢酸アンモニウム等の揮発性塩はナノ構造から除去し易いため、電子グレードナノ構造の処理に使用するのに特に好ましい。

## 【0129】

第1の溶液に添加する塩の量は実験により決定することができる。一般に、ナノ構造の回収を容易にする程度に溶媒のイオン強度を変化させるには塩はほんの少量でよい。例えば、酢酸アンモニウム等の塩をメタノール等の溶媒中に800～1000 ppmまで添加すれば一般に十分である。

## 【0130】

場合によりナノ構造を新鮮な溶媒に再懸濁し、例えば過剰の界面活性剤をナノ構造から除去するために、塩添加段階と遠心段階を繰返す。これらの段階の反復は1回（即ち2回実施）、又は2回、3回、4回以上とすることができる。

## 界面活性剤と非配位性溶媒

## 【0131】

上記のように、得られるナノ構造の形状及び／又は寸法の制御を助長し、溶解度を維持

10

20

30

40

50

し、ナノ構造の凝集を防止し、及び／又は同等の効果を得るために、一般に1種以上の界面活性剤をナノ構造合成反応で使用する。多数の適切な界面活性剤が本明細書に記載され、及び／又は当分野で公知であり、単独又は種々に組み合わせて使用することができる。例としては限定されないが、ホスフィン、チオール、ホスフィンオキシド（例えばトリ-n-アルキルホスフィンオキシド）、スルホン酸塩、アミン（例えばオレイルアミン）、ジオール（例えばプロパンジオール）、及びカルボン酸が挙げられる。

#### 【0132】

適切なホスフィンとしては、トリオクチルホスフィン(TOP)やトリ-n-ブチルホスフィン(TBP)等のトリ-n-アルキルホスフィンが挙げられる。適切なホスフィンとしては更にドデシルベンジルホスフィン等のトリアルキルアリールホスフィンが挙げられ、トリアルキルアリールホスフィン界面活性剤において、ホスフィンは「軟」配位子であり（「軟」金属には一般に軟配位子が好ましい）、アリール基は金属からバックボンドすることができ、アルキル基は有機溶媒溶解度を増すことができる。典型的なホスフィンとしては更に2座ホスフィンが挙げられ、例えばジフェニルホスフィノプロパン(DPPP)やジフェニルホスフィノエタン(DPPE)等のジフェニルホスフィノアルカンが挙げられる。他の典型的な2座ホスフィンとしては、DPPB、BDPF、BIPHEP、(-)-DIOP、(-)-BINAP及び(R,R)-NORPHOSが挙げられる（例えばSonら(2004)“Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through understanding of coordination chemistry of the nano particles”Nano Letters 4:1147-1151参照）。

#### 【0133】

界面活性剤として使用することができるチオールとしては限定されないが、アルキルチオール、アリールチオール、及びアルキルアリールチオールが挙げられ、例えばモノチオール、ジチオール等が挙げられる。所定態様では界面活性剤としてチオール（例えばアルキルチオール、アリールチオール、又はアルキルアリールチオール）を使用することができましく、チオール基は「軟」配位子であるので、一般に「軟」金属に好適であり、アリール基は金属からバックボンドすることができ、及び／又はアルキル基は有機溶媒溶解度を増すことができる。（例えばAdamsら(1932)Org. Collect. 1:504及びPirmettisら(1996)“Synthesis and characterization of oxotechnetium(V) mixed-ligand complexes containing a tridentate N-substituted bis(2-mercaptoethyl) amine and a monodentate thiol”Inorg. Chem. 35:1685-1691参照。）更に、ホスフィン界面活性剤を使用する場合には有害な金属ホスフィドが形成される可能性があるが、チオール界面活性剤を使用すると、その可能性が避けられる。例えばチオール又は他のナノ構造結合基を含む多面体オリゴマーシルセスキオキサンも界面活性剤として使用することができる（米国特許出願第11/147,670号、出願日2005年6月7日、発明者Jeffery A. Whitefordら、発明の名称“Post-deposition encapsulation of nanostructures: Compositions, devices and systems incorporating same”参照）。

#### 【0134】

所与前駆体と併用するのに適した界面活性剤（又は界面活性剤の組み合わせ）は当分野で公知のように実験により決定することができる。界面活性剤の選択に影響を与える因子としては、例えば、反応温度、前駆体の選択、及び製造するナノ構造の所望寸法と形状が挙げられる。上記のように、2種以上の界面活性剤を所与合成反応で使用することができ、例えば、前駆体をTOPに溶かし、より多容量の加熱ドデシルベンジルホスフィンに注入し、ナノ構造成長を開始することができる。別の例として、1側面では、アルキルチオ

10

20

30

40

50

ール（例えばドデカンチオール）とチオール基を含む多面体オリゴマーシルセスキオキサンの存在下で前駆体を反応させる。ナノ構造の合成後、ナノ構造を被覆する界面活性剤を場合により他の界面活性剤又は表面配位子に交換する。例えば米国特許出願第11/147,670号（前出）、米国特許出願第10/928,625号（出願日2004年8月26日、発明者Jeffrey A. Whitefordら、発明の名称“Organic species that facilitate charge transfer to or from nanostructures”）、及び米国特許出願第11/492,717号（出願日2006年7月24日、発明者J. Wallace Parceら、発明の名称“Nanocrystal doped matrices”）参照。ナノ構造を成長させた界面活性剤と同様に、これらの他の界面活性剤又は表面配位子も場合により低濃度の汚染物質を含有している。10

#### 【0135】

1側面では、1種以上の非配位性溶媒の存在下で前駆体を反応させることによりナノ構造を合成する。例えば、界面活性剤と非配位性溶媒の存在下で前駆体を反応させることができ、非配位性溶媒を使用すると、例えば界面活性剤の使用量及び／又は濃度を減らすことができるので、有利である。非配位性溶媒は場合により界面活性剤よりも過剰に存在しており、例えば、非配位性溶媒の容量は界面活性剤の容量の5倍以上、10倍以上、15倍以上、20倍以上、又は25倍以上とすることができる。適切な非配位性溶媒としてはアルカン（特に長鎖アルカン）、アルカン置換アリール誘導体、非反応性芳香族炭化水素等が挙げられる。例えば、オクタデカン、ヘキサデカン、フェニルドデカン、フェニルテトラデカン（テトラデシルベンゼンとも言う）、又はフェニルヘキサデカンを使用することができる。20

#### 【0136】

当然のことながら、本明細書に記載する実施例と態様は例証のみを目的とし、これらの記載に鑑みて各種変形又は変更が当業者に予想され、このような変形又は変更も本願の精神及び範囲と特許請求の範囲に含むものとする。従って、以下、実施例により本発明を例証するが、これらの実施例により本発明を限定するものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0137】

##### パラジウムナノ結晶の合成

30

前駆体、界面活性剤、及び非配位性溶媒の新規組み合わせを使用したパラジウムナノ構造の合成を実証する一連の実験について以下に記載する。得られるパラジウムナノ結晶は例えば他の汚染性金属濃度が低い。

##### 酢酸パラジウム前駆体からの合成

##### 一般方法

#### 【0138】

全操作は不活性アルゴン雰囲気下でシュレンク法を使用することにより空気と水分を厳密に排除して実施する。溶媒と試薬はグローブボックス内で保存及び操作する。トリオクチルホスフィン（TOP）（最低97%）はAlpha Aesarから入手し、蒸留により精製した後、0.2ミクリンPTFEフリットで濾過する。オクタデカンはAldrichから入手し、使用前に0.2ミクリンPTFEフリットで濾過する。酢酸パラジウムはStrem Chemicals, Inc. (Newburyport, MA) から入手する。溶媒は電子グレードである。ガラス器具類は使用前に王水で酸洗浄し、溶媒と試薬が酸洗浄済みガラス、プラスチック、及び／又はTeflon（登録商標）器具類のみと接触するようにする。40

##### Pdナノ結晶の合成

#### 【0139】

Pdナノ結晶の合成を図1に模式的に示す。グローブボックス内で、酢酸パラジウム0.2245gとトリオクチルホスフィン（TOP）1.0mLを8mL容バイアルに加える。得られたTOP-Pd溶液を約2時間又は溶解するまで70℃に加熱攪拌する。次に50

16 ゲージ針を装着した 3 mL 容シリングに溶液を吸引する。

#### 【0140】

冷却管を取り付けた 50 mL 容三口丸底フラスコをシュレンクラインに配置し、不活性ガス下に置く。溶液温度をモニターするために反応溶液に浸漬する熱電対をフラスコに取り付ける。フラスコにオクタデカン 20 mL を加える。温度コントローラーを 100 に設定してオクタデカンを加熱した後、20 分間攪拌下に減圧下で 100 に維持した後、不活性ガス下に置く。温度コントローラーを 320 に設定する。

#### 【0141】

TOP-Pd 溶液を収容するシリングをグローブボックスから取り出し、TOP-Pd をすぐに 315 のフラスコに注入する。温度コントローラーを 300 に設定する。注入から 1 分後に熱源を反応フラスコから除去し、反応溶液を冷却する。溶液温度が約 60 に達したら、ヘキサン 5.0 mL を加え、生成物をシリングで不活性バイアルに移した後に、洗浄のためにグローブボックスに移す。

#### Pd ナノ結晶の洗浄

#### 【0142】

各バイアルに反応溶液約 1.6 mL を収容するように、反応溶液の半量をバイアル 8 本に移す。グローブボックス内で、エタノール 5.0 mL を各バイアルに加える。溶液を激しくボルテックスし、短時間（約 2 分間）50 に加熱した後、5 分間遠心する。上清はやや着色し、沈殿は油性であり、沈殿が溶液に懸濁している場合には、上清をシリングで除去する。沈殿を保持する。エタノール 5.0 mL を各バイアルに加え、ボルテックスし、遠心し、沈殿を保持する工程を 4 回繰返す。最後の沈殿工程後、8 mL 容バイアル 1 本で沈殿にトルエン 2 mL を加える。

#### Pd ナノ結晶の分析

#### 【0143】

典型的な Pd ナノ結晶の透過型電子顕微鏡写真を図 2 に示す。汚染物質濃度を測定するために、ナノ結晶をトルエンやクロロベンゼン等の溶媒に懸濁した後、0.2 ミクロン PTFE フリットで濾過した。ナノ結晶中に存在する Fe、Zn、Cu、Au、及び Na の量を表面 SIMS (Na の場合) と TXRF (他の金属の場合) により測定し、表 1 に示す。TXRF 分析では、一般にグリッドの 3 ~ 5 箇所で測定し、平均する。この典型的なサンプルにおけるパラジウム量子ドットの密度は約  $2 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  であった。各ドットは Pd 原子約 1000 個を含むので、パラジウム密度は約  $2 \times 10^{15}$  原子 /  $\text{cm}^2$  であった。上記のように、石英ガラス器具類の使用により汚染物質濃度を更に低下させることができる。

#### 【表 1】

表 1. Pd 量子ドットの汚染濃度	
汚染物質	濃度(原子 $\times 10^{10}/\text{cm}^2$ )
鉄	<1
亜鉛	22
銅	<3
金	1.5
ナトリウム	17

#### アセチルアセトン酸パラジウム前駆体からの合成

#### Pd ナノ結晶の合成

#### 【0144】

不活性雰囲気下のグローブボックス内で 20 mL 容バイアルにアセチルアセトン酸パラジウム 304 mg (1.0 mM)、シクロヘキシルモノチオール POSS (多面体オリゴマーシルセスキオキサン) 536.5 mg (0.5 mM) (例えば米国特許出願第 11/147,670 号の化合物 13 参照)、1-ドデカンチオール 303.0 mg (1.5 mM)、及びテトラデシルベンゼン 10.0 mL を加え、Pd - チオールのテトラデシルベンゼン (TDB) ストック溶液を調製する。攪拌棒を加え、TDB - Pd / チオール複合体を 30 分間混合しながら 100 に加熱する。温度を 60 まで下げ、溶液を更に 30

10

20

30

40

50

分間混合する。16ゲージ針を装着した10.0mL容シリジンに溶液を吸引する。

#### 【0145】

冷却器を取り付けた250mL容三口丸底フラスコをシュレンクラインに配置し、反応容器を不活性ガス下に置く。99%テトラデシルベンゼン50mLを250mL容三口丸底フラスコに加える。温度コントローラーを120℃に設定してテトラデシルベンゼンを加熱した後、20分間攪拌下に減圧下で120℃に維持した後、不活性ガス下に置く。温度コントローラーを290℃に設定する。

#### 【0146】

TDB-Pd/チオール複合体を収容するシリジンをグローブボックスから取り出し、TDB-Pd/チオール複合体をすぐに290℃のフラスコに注入する。温度コントローラーを280℃に設定する。注入から10分後に熱源を反応フラスコから除去し、反応溶液を冷却する。反応容器が約60℃に達したら、生成物をシリジンで不活性バイアルに移した後、すぐに洗浄するためにグローブボックスに移す。

#### Pdナノ結晶の洗浄

#### 【0147】

ナノ構造をグローブボックス内で洗浄する。なお、全溶媒は電子グレード及び/又は蒸留済みのものを使用する。清浄な250mL容ポリプロピレン容器に反応溶液(約60mL, 理論収量106mg)を入れ、50/50比のイソプロピルアルコール90mL/メタノール90mLを加え、混合物をボルテックス及び遠心し、上清をデカントする。(沈殿は油性で溶液に懸濁している場合がある。この場合には、上清をシリジンで除去する。)3回又は固体ペレットが得られるまでイソプロピルアルコール/メタノール沈殿を繰返す。ペレットをヘキサン30mLに再懸濁する。Teflon(登録商標)(30mL容)超遠心管に懸濁Pdナノ構造を充填し、溶媒耐性Oリングキャップで栓をし、70Tiローターで20時間20000rpmにて遠心し、グローブボックスに移す。上清をシリジンでパラジウムのレベルまで除去する。同一管内のナノ構造にメタノール20mLを加え、管をボルテックス及び遠心し(3000rpm, 5分間)、上清をデカントする。メタノール洗浄を繰返し、ナノ構造を堆積のために取っておく。

#### Pdナノ結晶の分析

#### 【0148】

ナノ結晶中に存在するNa、K、Cu、Zn、Fe、及びNiの量を表面SIMSとXRFにより測定し、表2に示す。パラジウム密度を計算した処、 $6.9 \times 10^{15}$ 原子/ $\text{cm}^2$ であった。

#### 【表2】

表2. Pd量子ドットの汚染濃度	
汚染物質	濃度(原子 $\times 10^{10}/\text{cm}^2$ )
Na	14
K	1.7
Cu	3.9
Zn	23
Fe	33
Ni	<2.5

#### 【実施例2】

#### 【0149】

#### ルテニウムナノ結晶の合成

新規前駆体を使用した1グラム規模のルテニウムナノ構造の合成を実証する一連の実験について以下に記載する。得られるルテニウムナノ結晶は例えば他の汚染性金属濃度が低い。

#### 一般方法

#### 【0150】

操作はクリーンルームで実施する。使用するガラス器具類及び他の補助器具類としては、1L容三口石英フラスコ、石英冷却器、冷却器用Teflon(登録商標)スリーブ、石英熱電対アダプター、攪拌棒、加熱マントル、熱電対及び温度コントローラー、0.2

10

20

30

40

50

$\mu\text{m}$ エアフィルター付き冷却器用アダプター、フラスコの3つ目の口の密閉用ラバーセプタム(メタノールでリンスする)、及び250mL容Teflon(登録商標)ボトル5本が挙げられる。全ガラス器具類及びTeflon(登録商標)器具類はChrome Etch浴(Cyantek Corp. 製品Chromium Photomask Etchant CR14-S)と50%硝酸浴で順次浄化し、浴間と硝酸浴後に多量の脱イオン水で洗浄する。

#### 【0151】

使用する化学薬品及び溶媒としては、MV Labsから入手した99.99%アセチルアセトン酸Ru(III)[Ru(acac)<sub>3</sub>]；Sigma-Aldrichから入手した99.999%硝酸アンモニウム；Aldrichから入手し、蒸留により精製した最低98%のドデカンチオール；Huntsmanから入手した電子グレード1, 2-プロパンジオール；Sigma-Aldrichから入手した99.999%酢酸アンモニウム；Air Productsから入手した電子グレードメタノール；及びHTPから入手した電子グレードトルエンが挙げられる。

合成手順

#### 【0152】

ナノ結晶を合成するために、Ru(acac)<sub>3</sub> 6.3gと硝酸アンモニウム1.53gを石英フラスコに配量し、1, 2-プロパンジオール700mLをフラスコに加える。攪拌プレート上の加熱マントルにフラスコを載せ、60分間80℃に加熱攪拌する。80℃で1時間後、反応容器を175℃まで加熱した後、175℃に75分間維持する。175℃で75分後に熱を除去し、反応混合物を室温まで冷却し、エアガンを使用してフラスコを冷却する。

1, 2-プロパンジオールの大部分を除去するための初期洗浄

#### 【0153】

反応混合物約50mLを250mL容Teflon(登録商標)ボトル2本の各々に移す。メタノール約200mLをボトル2本に加える。ボトルを十分に振盪し、遠心し、Ruドットを沈殿させる(例えば4000rpmで7分間)。上清を捨て、反応混合物50mL以上をTeflon(登録商標)ボトルに加える。メタノールを加え、遠心工程と上清除去工程を繰返す。反応混合物約50mLをフラスコに残してドットの大部分がTeflon(登録商標)ボトル内に沈殿するまでこのプロセスを繰返す。損失を避けるために注入ピペットを使用し、残留反応混合物を収容している石英フラスコにメタノールを使用してTeflon(登録商標)ボトルから沈殿(ドット)を戻す。

配位子交換

#### 【0154】

全ドットをフラスコに移した後に、トルエン240mLと蒸留ドデカンチオール185mLをフラスコに加える。混合物を1時間70℃に加熱攪拌した後、エアガンで室温まで冷却する。フラスコの内容物を250mL容Teflon(登録商標)ボトル3本に移し、例えば4000rpmで5分間遠心する。トルエン層のみが良好なドットを含むので、遠心工程によりトルエン相とプロパンジオール相を分離し、ボトルの底の凝集物を洗浄しながら捨てる。最終洗浄前の保存が必要な場合には、ボトルを窒素雰囲気下のグローブボックスに移す。

最終洗浄

#### 【0155】

上清のみを除去するためにリンス済みのシリンジと針を使用し、交換反応混合物約75mLを清浄な250mL容Teflon(登録商標)ボトル2本の各々に移す。(1本目のボトルに沈殿が残っている場合には捨て、洗浄しない。)各ボトルの首付近までメタノールを加えた後、30,000ppm酢酸アンモニウム溶液2~3mLを加える。ボトルを十分に振盪した後に、例えば4000rpmで5分間遠心する。交換反応混合物約75mL以上を同一ボトルに移し、メタノールと塩溶液の添加、振盪、及び遠心を繰返す。交換混合物から全溶液がTeflon(登録商標)ボトルに移り、沈殿するまでこの工程を

10

20

30

40

50

繰返す。

**【0156】**

沈殿をトルエン 50 mL に溶かし、十分に振盪する。メタノールと塩溶液を加え、混合物を振盪及び遠心する。トルエン 10 mL を使用してボトルの一方の内容物を他方に移す（合計 50 mL のトルエンを使用する）。メタノールと塩溶液を加え、混合物を振盪及び遠心する。沈殿をトルエン 50 mL に溶かし、振盪し、メタノールと塩溶液を加え、混合物を振盪及び遠心する。沈殿を保持し、メタノール単独（250 mL）で 1 回洗浄する。メタノールを捨て、ドットを例えば窒素雰囲気下のグローブボックス内で温潤ペレットとして保存する。

Ru ナノ結晶の分析

10

**【0157】**

典型的な Ru ナノ結晶の電子顕微鏡写真を図 3 に示す。ナノ結晶は  $2.58 \pm 0.43$  nm の寸法であり、従って、ナノ構造の直径の標準偏差はその平均直径の 17% 未満である。

**【0158】**

汚染物質濃度を測定するために、Ru 量子ドットを脱気電子グレードキシレンに約 1.5 mg / mL の濃度に懸濁した後に、0.2 μm フィルターで濾過した後、TXRF ウェーハに塗布した。Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Na、及び K の存在量を SIMS（Na 及び K の場合）と TXRF（他の金属の場合）により測定し、表 3 に示す。ルテニウム密度を計算した処、 $2.4 \times 10^{-5}$  原子 / cm<sup>2</sup> であった。

20

**【表 3】**

表 3. Ru 量子ドットの汚染濃度

汚染物質	濃度(原子 $\times 10^{10}/\text{cm}^2$ )
Ca	<13
Ti	<5
Cr	<3
Mn	<2
Fe	13
Ni	<1.4
Cu	3.5
Zn	15
Na	1.0
K	0.18

**【実施例 3】**

30

**【0159】**

ニッケルナノ結晶の合成

例えば他の汚染性金属濃度の低いニッケル量子ドットの合成を実証する一連の実験について以下に記載する。

**【0160】**

操作は不活性雰囲気下で実施する。ニッケルシクロオクタジエン 730 mg を 100 の蒸留オレイルアミン 30 mL に溶かす。蒸留ジフェニルエーテル 100 mL を 20 分間 100 度脱気した後、窒素雰囲気下で 60 度まで加熱する。この温度で、オレイルアミンに溶かしたニッケル前駆体を注入し、反応混合物を 255 にする。この時点で熱源を除去し、反応混合物を収容するフラスコをエアガンで 120 未満まで冷却することにより反応を停止する。次に反応混合物を洗浄のためにグローブボックスに移す。

40

**【0161】**

脱気したメタノールとトルエンを使用して洗浄を実施する。反応混合物約 8 mL を 25 mL 容 Teflon（登録商標）管に移し、30,000 rpm 塩溶液（酢酸アンモニウム）約 1 mL と共にメタノールを加える。混合物をボルテックス及び遠心し、ナノ構造を沈殿させる（例えば 4000 rpm で 5 分間）。上清をデカントし、更に反応混合物を同一管に移し、洗浄工程を繰返す。一般に、複数の管を使用し、反応混合物全体を処理するために必要な時間を短縮する。反応混合物中の全ドットが管内に沈殿したら、沈殿をトルエン約 6 mL に溶かし、ボルテックスし、メタノールと塩溶液 1 mL を加え、ボルテックスし、遠心し、上清を捨てる。管内のペレットの体積が洗浄（一般に 5 ~ 6 回の洗浄）に

50

より変化しなくなるまでこの工程を繰返す。その後、更に処理するために沈殿をキシレンに取ればよい。

#### Ni ナノ結晶の分析

##### 【0162】

Ni 量子ドット中に存在する Na、K、Cu、Zn、及び Fe の量を表面 SIMS により測定し、表 4 に示す。ドット中に存在する Ni の量も表面 SIMS により測定した処、 $6.9 \times 10^{-5}$  原子 / cm<sup>2</sup> であった。

##### 【表 4】

表 4. Ni 量子ドットの汚染濃度	
汚染物質	濃度(原子 $\times 10^{10}/\text{cm}^2$ )
Na	92
K	1.8
Cu	5.6
Zn	12
Fe	1.7

10

##### 【0163】

以上、明確に理解できるように本発明を多少詳細に記載したが、本発明の真の範囲を逸脱することなく形態や細目に種々の変更が可能であることは以上の開示から当業者に自明である。例えば、上記全技術及び装置は種々に組み合わせて使用することができる。本明細書に引用した全刊行物、特許、特許出願、及び／又は他の文献は言及によりその開示内容全体を全目的で組込み、各刊行物、特許、特許出願、及び／又は他の文献を言及により全目的で組込むと個々に記載していると同等にみなす。

20

##### 【図面の簡単な説明】

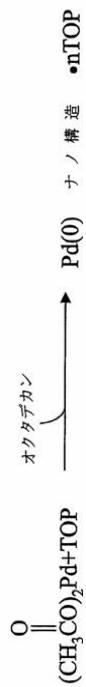
##### 【0164】

【図 1】酢酸パラジウムからのパラジウムナノ構造の合成を模式的に示す。

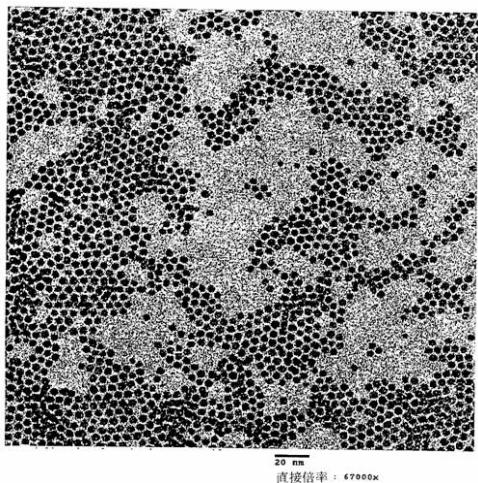
【図 2】パラジウムナノ結晶の透過型電子顕微鏡写真を示す。

【図 3】ルテニウムナノ結晶の電子顕微鏡写真を示す。

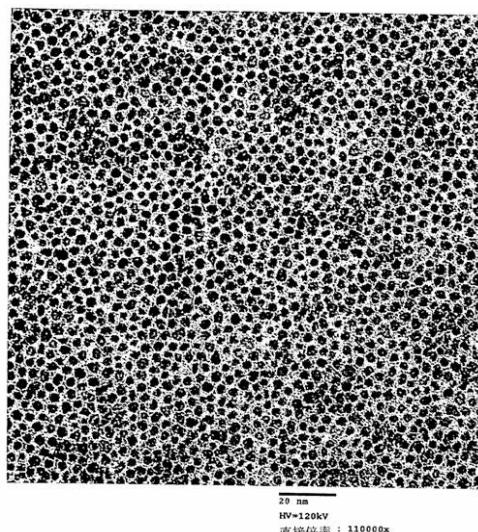
##### 【図 1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 22 F 9/24 (2006.01) B 22 F 9/24 Z

(72)発明者 ポール・バーナティス  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94086 サニーヴェイル サウス メアリー アヴェニ  
ュー 107 アパートメント 153  
(72)発明者 ジョエル・ガモラス  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94590 ヴァレイジョ ヒッチボーン ストリート 3  
00  
(72)発明者 チャオ・リウ  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95129 サン ノゼ ヴィア ヴィコ ウェイ 729  
5  
(72)発明者 ウォーレス・ジェイ・パース  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94306 パロ アルト ロス ロブレス アヴェニュー  
754

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開2000-239853 (JP, A)  
国際公開第01/070435 (WO, A1)  
特開2002-129313 (JP, A)  
特開2002-327264 (JP, A)  
特開平11-350120 (JP, A)  
特開2004-184414 (JP, A)  
特表2004-502554 (JP, A)  
特表2005-504888 (JP, A)  
特開2000-054012 (JP, A)  
特開平09-125109 (JP, A)  
特開2002-348122 (JP, A)  
特開2002-146235 (JP, A)  
特表2002-544375 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 22 F 1/00 - 9/00  
C 22 C 1/04, 1/05  
C 22 C 33/02  
H 01 L 21/28 - 21/288