

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4646490号
(P4646490)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int. Cl.		F I
CO8G 79/14	(2006.01)	CO8G 79/14
CO8L 101/02	(2006.01)	CO8L 101/02
GO2B 1/04	(2006.01)	GO2B 1/04
HO1B 1/12	(2006.01)	HO1B 1/12

請求項の数 9 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2002-559244 (P2002-559244)	(73) 特許権者	503157216
(86) (22) 出願日	平成14年1月23日 (2002.1.23)		ナノグラム・コーポレイション
(65) 公表番号	特表2004-524396 (P2004-524396A)		NanoGram Corporation
(43) 公表日	平成16年8月12日 (2004.8.12)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/002054		035, ミルピタス, トパーズ ストリー
(87) 国際公開番号	W02002/058928		ト 165番地
(87) 国際公開日	平成14年8月1日 (2002.8.1)	(74) 代理人	100101454
審査請求日	平成17年1月21日 (2005.1.21)		弁理士 山田 卓二
(31) 優先権主張番号	60/265, 169	(74) 代理人	100081422
(32) 優先日	平成13年1月26日 (2001.1.26)		弁理士 田中 光雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100091465
(31) 優先権主張番号	09/818, 141		弁理士 石井 久夫
(32) 優先日	平成13年3月27日 (2001.3.27)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー-無機粒子複合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機粒子と化学的に結合した側鎖基を有するポリマーを含む複合組成物であって、
無機粒子は、2 nm から 500 nmの平均一次粒子直径を有し、
側鎖基は、カーボネート基、ウレタン基、無水物基、スルフィド基、ジスルフィド基、
ヒドロカルビル基、ホスホネート基、またはこれらの組合せを含み、

無機粒子は、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物または元素金属を含む複合組成物。

【請求項2】

無機粒子、および無機粒子と化学的に結合したポリマーを含む複合組成物であって、
無機粒子は、元素金属を含み、
無機粒子は、2 nm から 500 nmの平均一次粒子直径を有し、
無機粒子との化学結合が無機粒子とチオール基、カルボキシル基、アミン基、または水
酸化物基との結合から形成されている複合組成物。

【請求項3】

ポリマーと、金属/半金属の窒化物を含む無機粒子の集団とを含む複合組成物であって、
該粒子は、水酸化物基、アミン基を含む化学的結合を介して化学的に結合しており、該
結合は、ポリマーと化学的に結合しており、
無機粒子は、2 nm から 500 nmの平均一次粒子直径を有する複合組成物。

【請求項4】

10

20

ブロックコポリマーと化学的に結合した無機粒子を含む複合組成物であって、
 無機粒子は、2 nmから500 nmの平均一次粒子直径を有し、
 無機粒子は、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物または元素金属を含み、
無機粒子との化学結合が無機粒子とアルコキシシラン基、チオール基、カルボキシル基
、アミン基、または水酸化物基との結合から形成されている複合組成物。

【請求項5】

無機粒子の平均一次粒子サイズは、5 nmから100 nmの範囲である請求項1～4の
 いずれかに記載の複合組成物。

【請求項6】

複合物構造全体によく分散した、安定に統合した無機粒子を含む請求項1～5のいずれ
 かに記載の複合組成物。 10

【請求項7】

表面と、
 表面上の境界内で局所化している請求項1～6のいずれかに記載の複合組成物とを備え
 る構造。

【請求項8】

請求項1～6のいずれかに記載の複合組成物を備える光学デバイス。

【請求項9】

請求項1～6のいずれかに記載の複合組成物を備える電気デバイス。

【発明の詳細な説明】 20

【技術分野】

【0001】

本願は、2001年1月26日に出願された、発明の名称「ポリマー - 無機粒子複合物」
 の米国仮出願番号60/265169について優先権を主張し、これは参照によってこ
 こに組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

本発明は、無機粒子とポリマーを組み合わせた複合物に関する。さらに本発明は、別の化
 合物、特にポリマーと化学結合するために機能化された無機粒子に関する。

【0003】 30

種々の分野での進歩は、多くのタイプの新しい材料に関する需要を生成している。特に
 、化学パウダーは多くの異なるプロセス関連において使用可能である。具体的には、無機
 パウダーは、フラットパネルディスプレイ、電子回路および光学的、電気光学的材料など
 の電子デバイスの生産に使用可能である。

【0004】

同様に、技術的進歩は、プロセスパラメータに関する厳しい許容度をもって改良された
 材料プロセスについての需要を増加させている。更なる小型化が続くにつれて、材料パラ
 メータはより厳しい許容度の範囲に入ることが必要になる。現在の集積回路技術は、サブ
 ミクロン尺度のプロセス寸法に関する許容度を既に要求している。自己集合(self-assembly)
 の手法が開発されており、極薄フィルム材料の応用について追加の選択肢を用意して 40
 いる。しかし、自己集合の手法は、一般に、特定の手法によって沈殿(deposit)し得る材
 料のタイプに関して限界がある。

【0005】

機械、電気および光学の構成部品を集積デバイスに統合化または集積化することは、材
 料プロセスに関する更なる需要を生成している。従って、基板に適用されて特定の機能を
 果たす特定の組成物の形成には大きな関心がある。これらの材料から高品質の光学コーテ
 イングを持つ光学デバイスを形成するためには、コーティングは高度に均一でなければなら
 ない。

【0006】

複合材料は、所望の特性を持つ異なる材料を組み合わせ、改良された材料を得るために 50

使用できる。その代わりに、複合材料は、ある材料と所望の特性を持つ他の材料との関連付けにより、改良されあるいはより柔軟なプロセス能力を獲得するように形成することができる。こうして複合材料では、所望の特性を持つある材料は、複合物の中の他の組成によって実現できるプロセス能力に基づいて、より広い範囲の構造の中に組み込むことができる。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

第1の態様において、本発明は、無機粒子に化学結合した側鎖基(side groups)を有するポリマーを含有する複合組成物(composite composition)に関する。ポリマーは、オリゴマーを広く含むものである。

10

【0008】

他の態様において、本発明は、複数の官能基を有する結合を介してポリマーに化学結合した無機粒子を含む複合組成物に関するもので、該ポリマーは、ポリアミド(polyamides)、ポリカーボネート(polycarbonates)、ポリイミド(polyimides)、ポリホスファゼン(polyphosphazenes)、ポリウレタン(polyurethanes)、ポリアクリレート(polyacrylates)、ポリアクリルアミド(polyacrylamides)、ヘテロ環(heterocyclic)ポリマー、ポリシロキサン(polysiloxanes)、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、ポリアクリル酸(polyacrylic acid)、ポリビニルアルコール(polyvinyl alcohol)、ポリ塩化ビニル(polyvinyl chloride)、共役(conjugated)ポリマー、芳香族(aromatic)ポリマー、電気伝導性ポリマーおよびこれらの混合からなる群から選択される。ポリマーは、無機粒子と化学結合可能な官能側鎖基及び/又は末端部(terminal sites)を有し、これらは一般に、リンカー化合物(linker compound)との結合によって機能付与(functionalize)される。

20

【0009】

本発明はまた、化学結合した無機粒子と、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリウレタン、ヘテロ環ポリマー、ポリシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、共役ポリマー、芳香族ポリマー、電気伝導性ポリマーおよびこれらの混合からなる群から選択されたポリマーとを含む複合組成物に関する。該ポリマーは、ポリマー鎖の末端部において無機粒子と化学結合している。

30

【0010】

更なる態様では、本発明は、無機粒子と化学結合したポリマーを含み、該無機粒子が金属で構成される複合組成物に関する。

【0011】

さらに、本発明は、アミン(amine)基、アミド(amide)基、スルフィド(sulfide)基、ジスルフィド(disulfide)基、アルコキシ(alkoxy)基、エステル(ester)基、酸無水物(acid anhydride)基を含む化学結合を介して化学的に結合した、金属/半金属(metalloid)の酸化物または金属/半金属の窒化物からなる粒子の集団(collection)に関する。結合は、ポリマーと化学的に結合される。

【0012】

さらに、本発明は、化学的に結合した無機粒子と、別個のポリマーの混合物とを含む複合組成物に関する。

40

【0013】

追加の態様において、本発明は、表面と、表面上の境界内で局在した複合物とを備える構造に関する。該複合物は、ポリマーと化学結合した無機粒子を含む。

【0014】

別の態様において、本発明は、化学結合したポリマー無機粒子複合物を形成するための方法に関する。該方法は、ポリマー単位の側鎖(side chain)官能基を、無機粒子に結合したリンカー化合物の官能基に結合させることを含む。

【0015】

50

追加の態様では、本発明は、複合物を備える光学デバイスに関する。該複合物は、ポリマーと、該ポリマーに化学結合した無機粒子とを含む。

【0016】

更なる態様では、本発明は、固体基板の上にデバイスを形成するための方法に関する。該方法は、複合物を固体基板に会合(associate)させることを含む。該複合物は、無機粒子に化学結合したポリマーを含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

複合またはハイブリッド材料は、一般に、リンカー化合物と無機のナノ粒子およびモノマー/ポリマー単位との化学結合によって形成される。幾つかの実施形態では、ポリマーは無機粒子と直接に結合している。リンカー化合物の使用によって、高く分散した無機粒子を持つ均一なポリマー-無機粒子複合物を形成できる。具体的には、堅固な凝集形成をもたらし得る自分自身との結合が容易に生じない基を用いて、粒子に機能付与(functionalize)できれば、粒子が凝集しないで高い粒子添加を達成できる。複合物は、組合せた構成要素についての相乗作用(synergistic effect)を示すことになる。組合せの利点は、構造的なもの、電子的なもの、あるいは光学的なものである。

【0018】

複合物は、種々の有用なデバイス、特に光学デバイスおよび光子結晶の形成のために、基板上の層として形成可能である。同様に、複合物は、例えば適切な局所化機構を伴う自己集合によって、特定のデバイスの中に局在させることができる。あるいは、複合物は、ファイバなどの自立した構造の中に形成することが可能である。

【0019】

こうして複合物は、モノマー/ポリマー構成要素と、無機粒子と、無機粒子およびモノマー/ポリマーを架橋するリンカー化合物とを含む。リンカー化合物と連結するモノマー単位の場合、ポリマーは、複合物の形成とともに形成される。記述の簡略化のため、リンカーと連結して複合物の中に組み込まれるモノマー/ポリマー単位は、ポリマーとして広く参照することにするが、幾つかのケースでは、該単位は、モノマーまたは、二量体、三量体あるいはより大きなポリマー構造などのポリマーである。

【0020】

ポリマーの範囲(range)は、複合物の中に組み込むのに適切なものであり、有機ポリマーおよび、ポリシロキサンなどの無機ポリマーの両方を含む。もし機能付与された無機粒子を用いて反応させる前にポリマーが形成される場合、ポリマーの分子量は、結果として得られる複合物の特性を変化させるように選択可能になる。ポリマーは、リンカー化合物の官能基と共有結合する適切な官能基を含むように、選択または合成される。

【0021】

リンカー化合物は、2つ又はそれ以上の官能基を有する。リンカーの1つの官能基は、無機粒子と化学結合するのに適切なものである。化学結合は、ある程度の共有電子的性質を伴い、極性結合を伴ったり伴わなかったりする結合を広く網羅するものであり、いろいろな程度のイオン結合を伴う配位子-金属結合の特性を有することができる。官能基は、さらに後述するように、無機粒子の組成に基づいて選択される。リンカーの他の官能基は、ポリマーと共有結合するのに適切なものである。共有結合は、シグマ結合、パイ結合、他の非局在共有結合、及び/又は他の共有結合タイプを伴う共有結合として広く参照され、イオン結合成分などを伴ったり伴わなかったりする極性結合でも構わない。好都合なリンカーは、機能付与された有機分子を含む。

【0022】

幾つかの実施形態において、ポリマーは無機粒子をポリマー網目の中に組み込んでいる。これは、リンカー化合物の官能基をポリマー分子の末端基と反応させることによって実施できる。代わりに、無機粒子は、重合プロセスの間、機能付与された無機粒子が形成中のポリマー構造の中に直接組み込まれるようにして、存在することができる。他の実施形態において、リンカーの官能基をポリマーの側鎖基上にある官能基と反応させることによ

10

20

30

40

50

って、無機粒子がポリマー上にグラフト接合される。いずれの実施形態において、表面が修飾(modified) / 機能付与された無機粒子は、もし十分なリンカー分子が存在し、即ち、エネルギー障壁を克服して、少なくともポリマーに対して2つ又はそれ以上の結合リンクを形成するのに充分であれば、ポリマーと架橋することができる。一般に、無機粒子は、粒子と会合する多くのリンカーを有することになる。こうして実際には、架橋は、ポリマー - 粒子の配置、分子運動と化学動力学との組合せである2つの架橋基の統計的な相互作用に依存する。

【0023】

無機粒子は、ある範囲の添加量で複合物の中に組み込まれる。低い粒子添加量の複合物は、高い均一性で生産可能である。さらに、約50重量%またはそれ以上までの高い無機粒子添加量は、よく分散した粒子とともに達成可能である。さらに、無機粒子に結合したリンカー化合物の量は、ポリマーとの架橋の程度を変化させるようにして調整可能である。

10

【0024】

無機粒子は、一般に、金属または半金属(metalloid)の元素を、元素の形態または化合物の形態で含んでいる。具体的には、無機粒子は、例えば、元素状態の金属や元素状態の半金属、即ち、イオン化していない元素や、金属 / 半金属の酸化物、金属 / 半金属の窒化物、金属 / 半金属の炭化物、金属 / 半金属の硫化物、あるいはこれらの組合せを含有できる。半金属は、金属および非金属を含め、これらの中間的な化学的特性を示す元素である。半金属元素は、シリコン(silicon)、ホウ素(boron)、ヒ素(arsenic)、アンチモン(antimony)、およびテルル(tellurium)を含む。好ましい粒子は、約500ナノメートル(nm)より小さい平均直径を有する。好適なナノ粒子は、例えば、火炎合成、燃焼またはゾルゲル手法によって形成可能である。粒子を合成するための好ましい方法は、強度の集光光源からの光が反応を活性化して粒子を形成するようにしたレーザー熱分解(pyrolysis)を含む。レーザー熱分解は、組成、結晶性、サイズの点で高度に均一な粒子形成に有用である。

20

【0025】

所望の組成を形成するために、無機粒子は、1つ又はそれ以上のリンカー分子と化学結合することによって、表面上で修飾されている。無機粒子に対するリンカー組成比は、好ましくは、少なくとも無機粒子当り1つのリンカー分子である。リンカー分子の表面は、無機粒子を修飾し、即ち、無機粒子に機能付与している。リンカー分子が無機粒子に結合する一方で、ポリマーと結合する前に必ずしも無機粒子と結合している必要はない。これらは、最初にポリマーと結合して、そして粒子と結合することが可能である。代わりに、これらは2種類と同時に結合することが可能である。

30

【0026】

複合物を合成するための好ましいプロセスにおいて重要な手順は、液体中での無機粒子の分散に関係する。溶媒、pH、イオン強度および他の添加物は、粒子の分散を改善するように選択可能である。より良い粒子分散および分散安定性は、結果として得られる複合物において粒子の凝集を減らすのに役立つ。

【0027】

粒子分散の形成中または形成後に、分散は、リンカー分子及び / 又はポリマーと相互作用する。一般に、リンカーは、無機粒子分散及び / 又はポリマー分散を形成するのに使用される液体に溶解可能であり、リンカーは、溶液から結合の際に、均質に溶解するようになる。粒子分散およびポリマー分散 / 溶解の組合せのための条件は、リンカー、無機粒子およびポリマーの間の結合を形成するのに適切なものにすべきである。リンカーを無機粒子およびポリマーに追加する順序は、所望のプロセス効率を達成するように選択可能である。いったん複合物の構成要素間の結合を完成するのに十分な時間が経過すると、複合物はさらにプロセス処理が可能になる。

40

【0028】

いったん形成すると、ポリマー - 無機粒子複合物は、他の溶媒へ移送したり、溶媒から除去することが可能になる。複合物は、ポリマープロセス技術を用いて、型成形、押し

50

成形、キャスト成形や他のプロセス処理が可能であり、種々の形状を持つ材料を形成できる。さらに複合物は、スラリーベースの溶媒でコートしたり、スピンコートなどが可能であり、複合物のコーティングを形成できる。コーティング形成に続いて、いずれの溶媒も除去可能である。コーティングは、標準的なマスク技術を用いて構成できる。さらに、自己集合技術は、複合物の構成要素の特性を利用でき、さらに後述するように、基板上での構造形成を援助する。

【0029】

広範囲の無機粒子およびポリマーが、ここで説明する複合物の中に組み込み可能であり、複合物は広範囲の応用に好適なものになる。特に、複合物材料は、光学および電子の分野で有用である。例えば、もし無機粒子が高い屈折率を有する場合、種々の光学デバイスまたは光学コーティングが、広い範囲で制御可能な屈折率の値で形成可能である。例えば、複合物は、光ファイバに高い屈折率のコーティングを形成するのに使用できる。高い屈折率材料は、光の伝搬を制御するのに望ましいものである。複合物の屈折率は、粒子添加量を調整することによって、制御可能である。

【0030】

無機粒子およびポリマーの別の複合物は、特定の応用について提案されている。例えば、米国特許第5698309号、Dallmann et al.、発明の名称「共有結合した酸化物粒子を含有するポリエステルからなる型成形された本体」は、参照によってここに組み込まれ、酸化物粒子を有するポリエステルポリマーを含む型成形品を開示している。同様に、米国特許第5494949号、Kinkel et al.、発明の名称「表面修飾された酸化物粒子およびポリマー材料でのフィラーおよび修飾剤としての使用」は、参照によってここに組み込まれ、ポリエステル-酸化物粒子複合物を開示している。さらに、米国特許第5965299号、Khan et al.、発明の名称「表面修飾された燻蒸シリカを含有する複合電解質」は、参照によってここに組み込まれ、ビニルポリマーとシリコン酸化物粒子の複合物を含む固体リチウム電解質を開示している。これらの特許におけるポリマー、無機粒子、複合物構造のタイプ及び/又は結合のタイプは、ここで各種の実施形態で記載している相応の複合物およびその構成要素とは相違する。さらに、ポリマー/無機粒子複合物について異なる応用およびプロセス手法が見出されている。

【0031】

(ポリマーおよび無機粒子の複合物)

ここで記載したポリマー-無機粒子複合物は、好ましくはリンカー化合物を介して、ポリマーに結合した無機粒子を含む。リンカー化合物は多機能な化合物であり、例えば、無機粒子およびポリマーの両方に化学結合する二官能性化合物である。ポリマーとリンカーとの間の化学結合は、一般に、電子対共有である。リンカーと無機粒子表面との間の化学結合は、一般に、無機複合物中の他の原子の可能な関与を伴った、官能基と金属原子との結合に関係している。リンカーがポリマーおよび無機粒子の両方に結合した後、リンカー化合物をポリマーと連結させる結果物としての官能基と、リンカー化合物を無機粒子と連結させる第2の結果物としての官能基とに関係して結合が形成される。結果物または生成物としての官能基は、初期のリンカー官能基に関係した反応の反応生成物である。こうしてリンカーの初期存在は、ポリマーと無機粒子との間の結合における結果物としての複数の官能基の存在によって、結果物としての複合物の中で同定できる。初期のリンカー化合物の官能基の特性は、結果物としての官能基の特性に基づいて、最終的な複合物で唯一のものとして同定可能であったり、そうでないかもしれない。2つ以上の官能基は、結合において見出すことができ、例えば、複数のリンカー分子が関係している場合、リンカーが2つ以上の官能基を含む場合、あるいはポリマー側鎖が初期に1つ以上の官能基を含む場合である。

【0032】

無機粒子は、リンカー化合物を介してポリマー構造の中に結合可能であり、または粒子はポリマーの側鎖基にグラフト結合が可能である。結合した無機粒子は、大部分の実施形態において、ポリマーと架橋することができる。具体的には、大部分の実施形態は、単一

10

20

30

40

50

の無機粒子と幾つかのポリマー基とのスター架橋に関係する。複合物の構造は、一般に、リンカーの密度、リンカーの長さ、カップリング反応の化学反応性、ポリマー上での反応性基の密度に加えて、粒子の添加量、ポリマーの分子量範囲（即ち、モノマー/ポリマー単位）によって、制御可能である。代替の実施形態では、ポリマーは、末端部または側鎖基において無機粒子と直接に結合する官能基を有する。これらの代替の実施形態では、ポリマーは、無機粒子と結合するための適切なリンカー官能基と同等な官能基を含む。

【0033】

複合物は、好ましくは、複合物構造全体によく分散した無機粒子を安定に統合している。この方法では、複合物内部で重大な粒子凝集が起こらずに、無機粒子の高い添加量が達成可能である。安定な複合物は、約50重量%より大きい添加量の無機粒子で生産可能であり、約80重量%より大きいものも可能である。当業者であれば、これらの特定の数値以下の粒子添加量はここでの開示範囲によって網羅され、添加量の範囲について適当なカットオフ数値であることを認識するであろう。低い添加量のもの、例えば1%または2%あるいはそれより小さいものも、ある応用では所望される。

10

【0034】

高屈折率材料を形成するには、一般に、高い粒子添加量が用いられる。複合物の屈折率は、無機粒子とポリマーの体積比によって近似的なリニア組合せであると予想される。ナノ粒子の使用は、高い透明性およびより大きな無機粒子に比べて減少した光散乱の光学材料についての利点を有し、特に、約0.8ミクロンから約5.0ミクロンの波長を含む電磁波スペクトルの赤外部分での散乱を低減するのに有効である。

20

【0035】

化学結合したポリマー/無機粒子複合物を形成する基本的なアイデアに基づいて、種々の構造が形成可能である。得られる構造は、一般に、ポリマー/モノマー、リンカーおよび無機粒子の相対的な量、ならびに合成プロセス自体に依存するであろう。リンカーは、カップリング剤または架橋剤としても同定され得る。第1の複合物構造は、図1に示している。複合物100は、無機粒子102と、ポリマー分子104と、リンカー106とを含む。本実施形態において、無機粒子は、おおよそ粒子当たり1つの結合を有し、ポリマー分子の端部に結合している。本実施形態は、原理の簡単な描写のために図示しているが、実際には、一般に多くのリンカーが各粒子に結合して、所望レベルのポリマーが粒子に結合するようになる。部分(moiety)同士の化学/共有結合108は、ドットで示している。

30

【0036】

図1に示す構造において、各無機粒子は、おおまかに1つのポリマー鎖に結合しているが、一般には、無機粒子の少なくとも小さい部分がポリマー鎖に結合していなかったり、1つ以上のポリマー鎖に結合していたりする。無機粒子当たり平均で1つのリンカーが存在していても、図1の構造は形成されないかもしれない。リンカーと無機粒子とが連結する間の条件に依存して、幾つかの無機粒子は2つ以上のリンカーに結合可能であるが、別の無機粒子はいずれのリンカーに結合しないかもしれない。

【0037】

さらに、ポリマーと表面修飾粒子との相対的な量は、ポリマー分子が、無機粒子およびリンカーと両端で結合するか、一端だけで結合するかに影響を及ぼす。例えば、ポリマーがかなり高い当量/モル濃度で存在する場合、大部分のポリマー分子は、せいぜい1つの結合無機粒子を有することになる。しかしまた、混合量および他のプロセスパラメータも最終的な構造に影響を及ぼすことがある。

40

【0038】

一般に、多数の架橋分子が無機粒子の各々に結合する。リンカーの受当な部分がポリマーに結合すると、無機粒子は、結合したリンカーとともにポリマーと架橋する。例えば、架橋した無機粒子が関係した構造は、図2に示している。本実施形態において、複合物110は、複数のリンカー106と結合した大部分の無機粒子102を含む。そして、リンカー修飾された無機粒子は、ポリマー分子104と架橋するように機能する。構成要素レベルの代表的なものが図示されている。省略記号は、連続した架橋構造を示すのに用いて

50

いる。

【0039】

図1の構造と図2の構造との大きな相違は、結合の相対量に関係している。図1の構造は、無機粒子当りおおよそ1つのリンカー分子を有するのに対して、図2の構造は、無機粒子当り1より多い数のリンカー分子を有する。上述したように、無機粒子当りおおよそ1つのリンカーが存在する場合でも、多くの粒子が1つ以上のリンカー分子と結合しつつ他の粒子はリンカーと結合していないという条件下で粒子の表面修飾が行われれば、表面修飾無機粒子はポリマーと架橋することができる。架橋したポリマーの詳細な構造は、図2に示すように、リンカー、無機粒子およびポリマー分子の相対的な量、さらにはリンカーのサイズ、リンカーの化学反応性およびプロセス条件に依存することになる。リンカーもまた複合物と架橋できるように、リンカーは2つ以上の官能基を有することができる。

10

【0040】

好ましい実施形態において、リンカーは、粒子の表面上に少なくともかなりの割合の単層を形成するように付着される。特に、好ましくは、少なくとも約20%の単層が粒子に付着し、一般に少なくとも約40%の単層が付着する。単層は、粒子の表面積の測定および一般に是認された原子半径の数値に基づいたリンカーの分子半径の推測に基づいて計算される。こうしたリンカーの被覆範囲が高い場合、リンカーは、ポリマーと高度に架橋した構造を形成すると考えられる。各無機粒子では、スター架橋構造が形成される。これは、図3に概略的に示しており、無機粒子102は、ポリマー分子104と順に結合した多くのリンカー106と結合している。高度に架橋した構造は、無機粒子でのスター結合を生じさせる。これらの構造は、低い粒子濃度または粒子表面から始まるポリマー成長にも関係すると考えられる。

20

【0041】

他の複合物構造112は、図4に示しており、表面修飾無機粒子の存在によって重合が生じている。粒子は、ポリマー構造の不可欠な部分になっている。複数の異なるモノマー単位は、コポリマーが形成されるようにして使用できる。適切に選択された、官能基及び/又は連続的重合を形成するための重合条件を用いて、ブロックコポリマーが形成可能である。ブロックコポリマー構造はさらに後述する。図4の実施形態において、無機粒子102およびリンカー106に対するモノマー114の相対量は、正確な構造を決定する。図4に示すように、モノマー114は、他のモノマー114またはリンカー106に結合する。代替の実施形態では、モノマーは、リンカー分子だけに結合し、他の他のモノマーには結合しないような官能基を含むことができる。こうした代替の実施形態では、表面修飾無機粒子は、無機粒子およびリンカーがポリマー内での繰り返し単位として機能するようなポリマー構造の形成に不可欠となる。

30

【0042】

図4の複合物112における架橋の程度は、無機粒子およびモノマーに対するリンカーの相対量に依存する。さらにモノマーは、3つ又はそれ以上の共有結合を形成する能力を持つことによって、自己間で架橋する能力を含むことができる。こうして種々の構造が形成可能になる。図4において、明確化のためラベル番号の代表的な例だけを図示しており、省略記号は更なる構造を示すのに用いている。

40

【0043】

グラフト結合した無機粒子を伴う複合物の実施形態は、図5に示している。複合物140は、官能側鎖基146を有するモノマー144を伴うポリマー142を含む。側鎖基146は、無機粒子102に化学結合したリンカー106と共有結合している。勿論、不十分な量の表面修飾無機粒子しか利用できなかったり、ポリアクリル酸を用いたときのように側鎖基の頻度が高い場合には、全ての側鎖基146は、無機粒子102につながったりリンカー106と結合しないであろう。

【0044】

代替の実施形態は、図6に示している。図6の実施形態において、複合物160は、官能側鎖基166を有するモノマー164と、官能側鎖基無しモノマー168とを備え

50

るコポリマー 162 を含む。無機粒子とのグラフト結合の程度は、モノマー総数に対する官能側鎖基有リモノマーの相対量によって、制御可能である。

【0045】

リンカー分子の量が増加した場合、グラフト結合した無機粒子もまたポリマー鎖同士の架橋を形成することができる。図7を参照して、複合物180は、官能側鎖基186を有するモノマー184と、官能側鎖基無しのモノマー188とを伴うポリマー分子182を含む。リンカー106を伴う無機粒子102は、2つの官能側鎖基同士で架橋することができる。架橋の程度は、全ての構成物の相対量に依存する。

【0046】

図1～図7の構造の全てにおいて、ブロックコポリマーを形成する能力が存在する。例えば、リンカーと結合するポリマー鎖は、それ自体でブロックコポリマーが可能である。そして結果として得られた構造は、無機粒子とつながったブロックコポリマーである。1つの形態では、リンカーと結合した無機粒子は、図3のスター結合とともにブロックコポリマーを架橋することができる。こうしたブロックコポリマーは、図8に示している。無機粒子200は、リンカー202と結合している。リンカー202は、ブロック206, 208とともにブロックコポリマー204と結合している。

【0047】

図8に示すように、無機粒子は、コポリマーの側鎖基を介してポリマーと結合することによって、複合物を架橋することができる。一般に、無機粒子は、ポリマーのブロックの1つだけ又は両方にある側鎖基と結合可能である。図8に示すように、無機粒子は、コポリマー204とグラフト結合している。

【0048】

他の代替の実施形態において、各ブロックは、異なるタイプの修飾無機粒子と結合可能である。例えば、1つのタイプの無機粒子は、1つのリンカー分子と結合できるとともに、第2のタイプの無機粒子は、第2のタイプのリンカー分子と結合する。1つのリンカーは、ブロックコポリマーの1つのブロックと結合するのに適当な官能基を有し、第2のリンカーは、ブロックコポリマーの他のブロックと結合するのに適当な官能基を有している。

【0049】

こうしたコポリマーは、図9に示している。複合物は、第1のタイプの無機粒子220と、第2のタイプの無機粒子222とを含む。異なるタイプの粒子は、組成、結晶構造及び/又は物理的特性によって異ならせることができる。無機粒子220は第1のリンカー224と結合し、無機粒子222は第2のリンカー226と結合している。リンカー224は、ブロックコポリマー230の第1のブロック228と結合し、リンカー226は、ブロックコポリマー230の第2のブロック232と結合している。

【0050】

異なるブロックの化学組成を、電荷(charge)、極性、疎水性などに関して化学的に相違するように選択した場合、ブロックは溶液中で偏析(seggregate)するようになる。この偏析は、自己組織化(self-organization)の形態である。自己組織化特性は、自己集合を実施するのに活用することができる。

【0051】

種々の実施形態間での特性の相違は、化学的部分(moiety)の詳細、組成物の相対量および複合物の構造に依存するようになる。複合物の代表的な実施形態については説明している。明らかに、複合物構造について種々の特徴を包含している別の変形例は、説明した種々の複合物構造の特徴の組合せ及び/又は変形によって構築できる。正確な複合物構造は、ポリマーおよびリンカーの性質、構成要素の相対量、プロセス条件に依存することになる。

【0052】

無機粒子は、結果として得られる複合物材料について所望の特性が出るように選択される。例えば、無機粒子は、例えばそれらの光学特性、電気伝導性、電子/磁気特性、熱膨

10

20

30

40

50

張などの熱特性、発光(luminescence)、触媒作用などに基づいて選択可能である。適切な無機粒子は、例えば、金属/半金属の粒子、金属/半金属の酸化物、金属/半金属の窒化物、金属/半金属の炭化物、金属/半金属の硫化物、金属/半金属の燐酸塩(phosphate)、およびこれらの混合などを含む。好ましい特性および好ましい無機粒子を合成するための手法の詳細は、下記に示している。

【0053】

適切なポリマーは、有機ポリマー、シリコンベースのポリマー、他の無機ポリマーを含む。多くの異なるタイプのポリマーは、リンカーと結合可能な末端基及び/又好ましくは側鎖基を有する限り、適切なものである。適切な有機ポリマーは、例えば、ポリアミド(ナイロン)、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ヘテロ環ポリマー、ポリエステル、および修飾したポリオレフィンなどを含む。ナイロンポリマー、即ちポリアミド、および無機ナノ粒子で形成した複合物は、ナノナイロン(Nanonylon)：登録商標、と呼ばれる。適切なポリマーは、ポリマー主鎖(backbone)内での共役ポリマー、例えばポリアセチレンなどや、ポリマー主鎖内での芳香族ポリマー、例えばポリ(p-フェニレン)、ポリ(フェニレン ビニレン)、ポリアニリン、ポリチオフェン(polythiophene)、ポリ(フェニレン スルフィド)、ポリピロール、およびコポリマー、これらの誘導体などを含む。幾つかのポリマーは、官能側鎖基においてリンカーと結合可能である。ポリマーは、本質的に、所望の官能基を含むことができ、所望の官能基を導入するように化学的に修飾したり、所望の官能基の一部を導入するようにモノマー単位と共重合することが可能である。電気伝導性ポリマーは、一定の応用について特に有用となる。ポリアセチレンは、ハロゲンなどの電子アクセプタ、あるいはアルカリ金属などの電子ドナーでドーピングすると、電気伝導体になる。ポリマーの混合もまた使用できるが、多くの実施形態において上記ポリマーの1つは、ポリマー/モノマー組成の少なくとも約50重量%、任意には少なくとも約75重量%、任意には少なくとも約90重量%で存在している。同様に、幾つかの複合物は、複合物の中に結合した単一のポリマー/モノマー組成だけを含む。架橋した構造において、繰り返し側鎖基または鎖の中で少なくとも約50個の炭素-炭素結合を持たなければポリマーとは考えられない炭化水素鎖を除いて、ポリマーは、鎖に沿った3つ以上の繰り返し単位によって、識別可能である。

【0054】

好ましいシリコンベースのポリマーは、ポリシラン、ポリシロキサン(シリコーン)ポリマー、例えばポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)などを含む。ポリシロキサンは、特にグラフト結合した無機粒子とともに複合物を形成するのに適切である。これらのグラフト結合した複合物を形成するため、ポリシロキサンは、アミノ酸及び/又はカルボン酸の基を用いて修飾可能である。ポリシロキサンは、可視光および紫外光に対する透明性、高い熱安定性、酸化劣化の耐性および疎水性の点で、望ましいポリマーである。他の無機ポリマーは、例えば、ホスファゼンポリマー(ホスホニトリルポリマー)を含む。

【0055】

ポリアミドは、未反応のカルボン酸基またはアミン基がポリマーをリンカー化合物に共有結合させるのに使用可能であるため、望ましい。種々のポリアミドは、商業的に入手可能であり、所望の機械的特性を有するものであり、例えばナイロン6(Nylon 6)などがある。ポリイミドは、優れた構造的および熱的特性の点で興味深い。特に、幾つかのポリイミドは、極めて高い熱安定性を有する。幾つかのフッ素処理したポリイミドは、低い温度プロセスで紫外光の下で硬化可能である。さらに、幾つかのポリイミドは、少なくとも赤外線に対して部分的に透明である。さらにポリイミドは、液晶の特性を有することができる。ポリイミドは、リンカーの種々の官能基と直接あるいは官能側鎖基を介して結合可能である。

【0056】

ビニルポリマーは、多くの異なるビニルポリマーが利用可能であるため、低コスト、所望の側鎖基特性を選択する際の柔軟性の点で、魅力的である。ビニルポリマーは、ラジカ

10

20

30

40

50

ル開始(radical initiation)によって合成可能である。アクリル系ポリマーは、透明性、側鎖基の機能性の点で、特に興味深い。さらに、アクリル系ポリマーは、ブロックコポリマーへと共重合が可能であり、組織化されたナノスケール構造を形成するのに使用可能である。

【 0 0 5 7 】

リンカーは、無機粒子と結合する少なくとも1つの官能基と、ポリマーと結合する少なくとも1つの官能基とを有する多機能な分子である。官能基は、好ましくは、無機粒子およびポリマーの両方への結合に対してステアリン酸の干渉がないように、リンカー分子の中に位置決めされる。こうしてリンカーは、錯体(complex)の形成に導く結合能力を提供する。好ましい実施形態において、官能基は、無機粒子と結合しようとし、ポリマーに結合する官能基とは化学的および機能的に区別され、そしてリンカーは複合物を形成することなくポリマーや無機粒子とは架橋しないようになる。リンカーが複合物とともに化学的な架橋を形成可能なように、リンカーは2つ以上の官能基を含むことができる。また、リンカーは、リンカーの自己縮合(self-condensation)を好ましくはできる限り多く低減するような方法で処理されるべきである。このとは、オリゴマーまたは樹脂状の架橋を形成するように重縮合が可能な多アルコキシシランまたは多クロロシランの場合、特に関係している。

【 0 0 5 8 】

官能基を支えるリンカーの枠組み(frame)は、一般に、有機化合物であるが、シリル(silyl)及び/又はシロキシ(siloxy)の部分(moieties)を含むものでもよい。有機リンカーの枠組みは、例えば、直線的または分岐した炭素鎖、環状炭素部分、飽和炭素部分、不飽和炭素部分、芳香族炭素単位、ハロゲン化炭素基およびこれらの組合せを含むいずれか妥当な有機部分を備えることができる。リンカーの構造は、複合物の所望な特性が出るように選択できる。例えば、リンカーのサイズは、複合物の周期性および自己組織化特性に影響を及ぼす制御パラメータである。

【 0 0 5 9 】

ポリマーと結合するための適切な官能基は、ポリマーの機能性に依存する。一般に、ポリマーおよびリンカーの官能基は、周知の結合特性に基づいて適切に選択できる。例えば、カルボン酸基は、チオール(thiols)基、アミン(第1アミンと第2アミン)基およびアルコール基と共有結合する。特別な例として、ナイロンは、リンカーと共有結合するのに適切な形態である未反応のカルボン酸基、アミン基またはこれらの誘導体を含むことができる。さらに、アクリル系ポリマーと結合するためには、ポリマーの一部は、アクリル酸のカルボン酸がリンカーのアミン(第1アミンと第2アミン)、アルコールまたはチオールと結合できるように、アクリル酸またはその誘導体で形成可能である。リンカーの官能基は、特定の組成を持つ粒子及び/又は特定の官能基を持つポリマーだけに選択的な結合を提供することができる。リンカーにとって他の適切な官能基は、例えば、ハロゲン(halogens)、シリル(silyl)基(-SiR_{3-x}H_x)、イソシアネート(isocyanate)、シアネート(cyanate)、チオシアネート(thiocyanate)、エポキシ(epoxy)、ビニルシリル(vinylsilyls)、シリルハイドライド(silyl hydrides)、シリルハロゲン、モノ-、ジ-及びトリ-ハロオルガノシラン(haloorganosilane)、ホスホネート(phosphonates)、有機金属カルボン酸(carboxylates)、ビニル(vinyl)基、アリル(allyl)基、および一般的にいずれかの不飽和炭素基(-R'-C=C-R'') (但し、R'とR''はこの構造で結合するいずれかの基。)、を含む。選択的結合は、自己組織化を示す複合物構造を形成する際に有用である。

【 0 0 6 0 】

リンカー官能基を伴うポリマー官能基の反応において、初期の官能基の個性は、結合した構造において結果物または生産物の官能基の中に融合される。結合は、ポリマーから延びるように形成される。ポリマーから延びる結合は、例えば、有機部分(moiety)、シロキシ(siloxy)部分、スルフィド(sulfide)部分、スルホネート(sulphonate)部分、アミン(amine)部分、カルボニル(carbonyl)部分、ヒドロキシル(hydroxyl)部分、またはこれらの組

10

20

30

40

50

合せを含むことができる。元の官能基の個性は、結果として得られる官能基に依存して、明白であってもなくてもよい。結果として得られる官能基は、一般に、例えば、エステル(ester)基、アミド(amide)基、酸無水物(acid anhydride)基、エーテル(ether)基、スルフィド(sulfide)基、ジスルフィド(disulfide)基、アルコキシ(alkoxy)基、ヒドロカルビル(hydrocarbyl)基、ウレタン(urethane)基、アミン基、有機シラン(silane)基、ヒドリドシラン(hydridosilane)基、シラン(silane)基、オキシシラン(oxysilane)基、ホスホネート(phosphonate)基、スルホネート(sulphonate)基、またはこれらの組合せが可能である。

【0061】

リンカー化合物が使用される場合、一般に、結果として得られる1つの官能基は、ポリマーがリンカーと結合する場所で形成され、結果として得られる第2の官能基は、リンカーが無機粒子と結合する場所で形成される。無機粒子において、官能基の識別は、特定の原子が粒子と会合するか、官能基と会合するかによって依存するであろう。このことは命名法の問題となり、当業者は、官能基に対する特定の原子配置について関心がなくても結果物の構造を識別できる。例えば、カルボン酸と無機粒子との結合は、粒子の非金属/半金属原子との結合に関係する基となるかもしれないが、オキソ(oxo)基は、一般に粒子組成に関係無く、結果として得られる官能基の中に存在している。結局は、結合が金属/半金属の原子まで延びることになる。

10

【0062】

無機粒子と結合するための適切な官能基は、無機粒子の特性に依存する。米国特許第5494949号、Kinkel et al.、発明の名称「表面修飾された酸化物粒子およびポリマー材料でのフィラーおよび修飾剤としての使用」は、参照によってここに組み込まれ、金属/半金属の酸化物粒子と結合するためのシリル化(silylating)剤の使用を開示している。粒子は、粒子との結合のためにアルコキシ修飾シランを有する。例えば、金属/半金属の酸化物粒子と結合するための好ましいリンカーは、 $R^1 R^2 R^3 - Si - R^4$ (但し、 R^1 , R^2 , R^3 はアルコキシ基であって、加水分解して粒子との結合が可能であり、 R^4 はポリマーと結合するのに適切な基である。)を含む。トリクロロシリケート(trichlorosilicate) ($-SiCl_3$) 官能基は、金属酸化物粒子の表面において、縮合再反応によってヒドロキシル基と再反応が可能である。

20

【0063】

一般に、チオール基は、金属硫化物粒子および一定の金属粒子、例えば金、銀、カドミウム、亜鉛などと結合するように使用できる。カルボキシル(carboxyl)基は、別の金属粒子、例えばアルミニウム、チタン、ジルコニウム、ランタン、アクチニウムなどと結合できる。

30

【0064】

同様に、アミン基および水酸化物(hydroxide)基は、金属酸化物粒子および金属窒化物粒子さらには鉄、コバルト、パラジウム、白金などの遷移金属原子と結合すると考えられる。

【0065】

無機粒子と結合するリンカー官能基の個性はまた、無機粒子との結合特性に起因して修飾されるかもしれない。無機粒子の1つ以上の原子は、リンカーと無機粒子との間の結合を形成する際に関係する。結果として得られる結合での原子がリンカー化合物から由来するか、無機粒子から由来するかは、不明瞭かもしれない。いずれの場合でも、結果物または生産物の官能基は、リンカー分子と無機粒子とを連結するように形成される。結果として得られる官能基は、例えば、ポリマーへのリンカーの結合に由来する上述した官能基のうちの一つとなり得る。無機粒子での官能基は、最終的に1つ以上の金属/半金属の原子と結合する。

40

【0066】

(無機粒子)

一般に、いずれの妥当な無機粒子は、複合物を形成するために使用できる。好ましい実

50

施形態において、粒子は、たった約1ミクロン程度の平均直径を有する。好ましい応用について、粒子の組成は、複合物に所望の特性を付与するように選択される。特に、高い粒子添加量を有する複合物について、無機粒子は複合物の全体的特性に大きく寄与する。例えば光学材料の形成において、ポリマーおよび無機粒子の両方の光学特性が重要になる。複合物材料の屈折率は、おおまかに無機粒子およびポリマーの屈折率の体積比に基づいたリニアな組合せになると考えられる。

【0067】

好ましい粒子は、レーザ熱分解(pyrolysis)によって形成され、極めて均一な特性を有するサブミクロン粒子の範囲を形成するのに使用できる。小さな粒子は、小さな構造および滑らかな表面を形成する点でプロセス上の利点を提供できる。さらに、小さな粒子は、

10

【0068】

興味ある粒子の集団(collection)は、一般に、一次粒子の平均直径が約500nmより小さいもので、好ましくは約2nmから約100nm、あるいは約2nmから約75nm、または約2nmから約50nmである。当業者ならば、これらの特定の範囲内の別の範囲は、ここでの開示によって網羅されることは認識できるであろう。粒子直径は、透過型電子顕微鏡によって評価される。好ましい粒子は、元素状態/非イオンの金属/半金属、金属/半金属の酸化物、金属/半金属の窒化物、金属/半金属の硫化物、金属/半金属の炭化物、またはこれらの組合せを含む。

【0069】

20

一次粒子は、おおまかに球形の全体外観を有することができ、あるいはロッド形状、板形状または他の非球形状を有することができる。より近接して考察すると、結晶性の粒子は、一般に下地となる結晶格子に対応した刻面(facet)を有する。アモルファス粒子は、一般に球形の外観を有する。非対称な粒子の直径測定は、粒子の主軸に沿って長さ測定の平均に基づく。

【0070】

これらの小さいサイズにより、一次粒子は、近くの粒子間のファン・デル・ワールスおよび他の電磁気的な力に起因して、ゆるい凝集(agglomerates)を形成する傾向にある。これらの凝集は、後述するように、かなりの程度で分散することができる。二次粒子あるいは凝集した粒子のサイズは、これらの初期的形成と粒子の組成および構造に続く後のプロセスに依存する。好ましい実施形態において、二次粒子は、約2nmから約400nm、好ましくは約2nmから約100nm、あるいは約2nmから約50nmまでの平均直径を有する。当業者であれば、これらの特定範囲内における他の範囲がここでの開示によって網羅されていることを認識するであろう。

30

【0071】

粒子はゆるい凝集を形成するが、一次粒子のナノメータスケールは、粒子の透過型電子顕微鏡写真できれいに観察できる。粒子は、顕微鏡写真で観察するように、一般にナノメータスケールの粒子に対応した表面積を有する。さらに粒子は、これらの小さいサイズおよび材料重量当りの大きな表面積に起因して、独特な特性を呈示する。例えば、米国特許第5952125号、Bi et al.、発明の名称「電気活性ナノ粒子を有する電池」は参照

40

【0072】

一次粒子は、好ましくは、サイズに関して高い均一性を有する。レーザ熱分解は、上述のように、一般に、極めて狭い範囲の粒子直径が得られる。さらに、適切に温和な条件下での熱プロセスは、極めて狭い範囲の粒子直径を改変しない。レーザ熱分解用に反応物のエアゾール送出を用いた場合、粒子直径の分布は、反応条件に対して特に敏感になる。それにもかかわらず反応条件が適切に制御された場合は、エアゾール送出を用いて極めて狭い範囲の粒子直径が得られる。透過型電子顕微鏡写真の検査で決定されるように、一次粒子は、一般に、一次粒子の少なくとも95%、好ましくは99%が、平均直径の約40%

50

より大きく、平均直径の約160%より小さい直径を有するようなサイズ分布を有する。好ましくは、一次粒子は、一次粒子の少なくとも95%、好ましくは99%が、平均直径の約60%より大きく、平均直径の約140%より小さい直径を有するような直径分布を有する。当業者であれば、これらの特定範囲内における他の範囲がここでの開示によって網羅されていることを認識するであろう。

【0073】

さらに、好ましい実施形態において、平均直径の約4倍、好ましくは平均直径の3倍、より好ましくは平均直径の2倍より大きな平均直径を有する一次粒子は存在しない。換言すると、粒子サイズ分布は、かなり大きいサイズを持つ少数の粒子を示すテール部を実質的に有していない。このことは、小さい反応領域および、対応する粒子の高速な急冷(que 10 nch)の結果である。サイズ分布のテール部における有効カットオフ値は、106当り約1個より少ない粒子が、平均直径より上の特定カットオフ値より大きい直径を有することを示す。高い粒子均一性は、種々の応用に活用される。

【0074】

さらに、ナノ粒子は、好ましくは極めて高い純度レベルを有する。レーザー熱分解反応と、適用可能ならば結晶形成プロセスは、粒子から汚染物質を排除する傾向があることから、レーザー熱分解によって生成されたナノ粒子は、反応物より高い純度を有すると考えられる。さらに、レーザー熱分解によって生成された結晶性ナノ粒子は、高度の結晶性を有する。同様に、熱プロセスによって生成された結晶性ナノ粒子は、高度の結晶性を有する。粒子表面上の不純物は、粒子の加熱によって除去されるようになり、高い結晶性純度だけで 20 なく、高い純度を全体に達成できる。

【0075】

レーザー熱分解は、狭い分布の平均粒子直径を有する広範囲のナノスケール粒子を有効に生成するための優れた手法である。特に、レーザー熱分解は、例えば元素状態の金属/半金属粒子、金属/半金属の酸化物粒子、金属/半金属の炭化物粒子、金属/半金属の窒化物粒子、金属/半金属の硫化物粒子など、種々の無機粒子を生成するのに使用できる。代わりに、サブミクロン粒子は火炎製造装置を用いて生成可能であり、例えば火炎製造装置として米国特許第5447708号、Helble et al.、発明の名称「ナノスケールセラミック粒子の製造装置」などがあり、参照によってここに組み込まれる。さらに、サブミクロン粒子は熱反応チャンバを用いて生成可能であり、例えば熱反応チャンバとして米国特許 30 第4842832号、Inoue et al.、発明の名称「金属酸化物の超微細球体粒子およびその製造方法」などがあり、参照によってここに組み込まれる。さらに、例えばゾルゲル技術など、種々の解決法がサブミクロン粒子を生成するのに使用可能である。

【0076】

所望の無機ナノ粒子を生成するためのレーザー熱分解という成功した応用の基本的特徴は、金属/半金属の前駆体(precursor)化合物と、放射吸収体と、一般には二次反応物とを含む反応物流の発生である。二次反応物は、所望の生成物形成を促進するために、所望の生成物または酸化剤や還元剤にとって必要になる、例えば酸素などの原子源となり得る。強度の光放射の下で前駆体が所望の生成物に分解する場合は、二次反応物は必要でない。同様に、金属/半金属の前駆体及び/又は二次反応物が適切な光放射を吸収する場合は、 40 別個の放射吸収体は必要でない。反応物流は、強度の光ビーム、一般にはレーザービームによって熱分解される。反応物流がレーザービームから離れるにつれて、粒子は急速に急冷される。

【0077】

レーザー熱分解による商業的品質の粒子の生成に好適なレーザー熱分解装置は、レーザービーム経路と平行な方向にかなり延長した反応物入口を用いて開発されている。この高い能力のレーザー熱分解装置は、米国特許第5958348号、発明の名称「化学反応による粒子の効率的生成」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。レーザー熱分解による商業的な粒子生成のためのエアゾール前駆体の送出手法は、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号09/188,670号、Gardner et al.、発明の名 50

称「反応物送出装置」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。

【0078】

レーザー熱分解によって生成されたナノ粒子は、粒子の性質、例えば組成及び/又は結晶性などを改変する追加プロセスに曝すことができる。例えば、ナノ粒子は、使用前に、あるガス雰囲気中で熱プロセスに曝すことができる。適切に温和な条件下で、熱プロセスは、ナノスケールサイズや初期粒子の狭い粒子サイズ分布を破壊せずに粒子の特性を修正するのに有効である。例えば、サブミクロンのバナジウム酸化物粒子の熱プロセスは、米国特許第5989514号、Bi et al.、発明の名称「バナジウム酸化物粒子の熱プロセス」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。

【0079】

幾つかの異なるタイプのサブミクロンまたはナノスケールの粒子は、追加の熱プロセスを用いてまたは用いなくて、レーザー熱分解によって生成される。これらの粒子は、上述したように、一般には極めて狭い粒子サイズ分布を有する。

【0080】

特に、バナジウム酸化物のナノ粒子は、米国特許第6106798号、Bi et al.、発明の名称「バナジウム酸化物のナノ粒子」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。同様に、銀バナジウム酸化物のナノ粒子は、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号09/246076号、Horne et al.、特許第 号、およびシリアル番号09/311506号、Reitz et al.、両方の発明の名称「金属バナジウム酸化物粒子」に記載されており、これらは参照によってここに組み込まれる。

【0081】

ナノスケールのマンガン酸化物粒子もまた、レーザー熱分解によって生成される。これらの粒子の生成は、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号09/188,770号、Kumar et al.、発明の名称「金属酸化物粒子」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。この出願は、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 の生成を記載している。

【0082】

さらに、リチウムマンガン酸化物のナノ粒子は、後段の熱プロセスを用いてあるいは用いなくて、レーザー熱分解によって生成される。これは、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号09/188,768号、Kumar et al.、発明の名称「複合金属酸化物粒子」、シリアル番号09/334203号、Kumar et al.、発明の名称「三元粒子を生成するための反応方法」、米国特許第6136287号、Horne et al.、発明の名称「リチウムマンガン酸化物および電池」に記載されており、これらは参照によってここに組み込まれる。

【0083】

シリコン酸化物のナノ粒子の生成は、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号09/085514号、Kumar et al.、発明の名称「シリコン酸化物粒子」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。この出願は、アモルファス SiO_2 の生成を記載している。シリコン炭化物およびシリコン窒化物のレーザー熱分解による合成は、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号09/433202号、Reitz et al.、1999年11月5日出願、発明の名称「粒子分散」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。

【0084】

チタン酸化物のナノ粒子の生成は、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号09/123255号、Bi et al.、発明の名称「金属(シリコン)酸化物/カーボン複合物」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。特に、この出願は、アナターゼ(anatase)およびルチル(rutile)の TiO_2 の生成を記載している。アルミニウム酸化物のナノ粒子の生成は、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号09/136483号、Kumar et al.、発明の名称「アルミニウム酸化物粒子」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。特に、この出願は、 $-Al_2O_3$

10

20

30

40

50

の生成を記載している。十分な蒸気圧のガス状送出を伴う適切な液体のアルミニウム前駆体は、例えば、アルミニウム *s*-ブトキシド(butoxide) ($Al(O C_4 H_9)_3$) を含む。多くの好適な固体のアルミニウム前駆体化合物は利用可能であり、例えば、塩化アルミニウム ($AlCl_3$)、アルミニウムエトキシド(ethoxide) ($Al(O C_2 H_5)_3$)、アルミニウムイソプロポキシド(isopropoxide) ($Al[OCH(CH_3)_2]_3$) を含む。

【0085】

さらに、スズ(tin)酸化物のナノ粒子は、レーザ熱分解によって生成される。これは、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号 09/042227号、Kumar et al.、発明の名称「スズ酸化物粒子」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。亜鉛(zinc)酸化物のナノ粒子の生成は、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号 09/266202号、Reitz.、発明の名称「亜鉛酸化物粒子」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。特に、ZnOのナノ粒子の生成が記載されている。

10

【0086】

鉄(iron)および鉄炭化物の生成は、Bi et alによる刊行物、名称「CO₂レーザ熱分解によって生成されたナノ結晶 - Fe, Fe₃C, Fe₇C₃」、J. Master. Res. Vol. 8, No. 7 1666-1674(July 1993)に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。鉄酸化物のナノ粒子の生成は、米国特許第 6080337号、Kambe et al.、発明の名称「鉄酸化物粒子」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。銀金属のナノ粒子の生成は、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号 09/311506号、Reitz et al.、発明の名称「金属バナジウム酸化物粒子」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。

20

【0087】

レーザ熱分解による鉄硫化物(Fe_{1-x}S)のナノ粒子の生成は、Bi et al., Material Research Society Symposium Proceedings, Vol. 286, p.161-166(1993)に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。鉄硫化物のレーザ熱分解生成のための前駆体は、鉄ペンタカルボニル(Fe(CO)₅)と硫化水素(H₂S)である。

【0088】

セリウム(cerium)酸化物もまた、レーザ熱分解によって生成可能である。エアゾール送出手のための好適な前駆体は、例えば、セリウムナイトレート(Ce(NO₃)₃)、塩化セリウム(CeCl₃)、セリウムオクサレート(Ce(C₂O₄)₃)を含む。同様に、ジルコニウム酸化物は、レーザ熱分解によって生成可能である。エアゾール送出手のための好適なジルコニウム前駆体は、例えば、ジルコニルクロリド(ZrOCl₂)、ジルコニルナイトレート(ZrO(NO₃)₂)を含む。

30

【0089】

アルミニウムシリケート(silicate)およびアルミニウムチタネート(titanate)の三元ナノ粒子の生成は、レーザ熱分解によって実施可能であり、これは、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号 09/311506号、Reitz et al.、発明の名称「金属バナジウム酸化物粒子」(これは参照によってここに組み込まれる。)に記載された銀バナジウム酸化物のナノ粒子の生成と類似する手順に続いて行われる。アルミニウムシリケートの生成のための好適な前駆体は、気相供給用には、塩化アルミニウム(AlCl₃)およびシリコンテトラクロリド(SiCl₄)の混合を含み、エアゾール送出手用には、テトラ(N-ブトキシ)シランおよびアルミニウムイソプロポキシド(isopropoxide) ($Al[OCH(CH_3)_2]_3$) の混合を含む。同様に、アルミニウムチタネートの生成のための好適な前駆体は、エアゾール送出手用には、アルミニウムナイトレート(Al(NO₃)₃)および硫酸に溶解した二酸化チタン(TiO₂)パウダーの混合、あるいはアルミニウムイソプロポキシドおよびチタンイソプロポキシド(Ti[OCH(CH₃)₂]₄)の混合を含む。

40

【0090】

50

(粒子分散)

複合物を形成するためには、一般に、無機粒子が液体中に分散され、ポリマー/モノマー成分とリンカーとが組み合わされる。粒子分散の形成は、一般に、プロセスの独特な工程である。好ましくは、ナノ粒子の集まりは、ポリマー複合物中への均一な導入のために十分に分散される。液相の粒子分散は、所望の複合物構造の形成に使用可能な小さい二次粒子の供給源を提供する。

【 0 0 9 1 】

所望の品質を持つ無機粒子の液体分散は、一般に、粒子の濃度、分散の組成および分散の形成に依存する。具体的には、分散度は、本質的に、粒子間の相互作用、粒子と液体との相互作用および粒子の表面化学作用に依存する。エントロピーおよびエネルギーの考察も関与することになる。分散度および分散安定性は、著しく凝集した粒子から大きな影響を受けずに、均一な複合物の製造にとって重要な特徴となる。

10

【 0 0 9 2 】

一般に、液体分散は、約 8 0 重量以下の粒子濃度を持つ分散に言及する。粒子分散の形成のため、特別な粒子濃度は、選択した応用に依存する。約 5 0 重量より大きい濃度では、より希釈した粒子分散を特徴付けるパラメータと比べて、結果として得られる粘性の混合物の形成および特徴に関連して別の要因が重要になる。粒子の濃度は、粘性に影響を及ぼし、分散プロセスの効率に影響する。特に、高い粒子濃度は、粘性を増加させ、剪断(shear)の適用によって粒子分散を支援可能であるが、粒子を分散させて小さい二次粒子サイズを達成するのを困難にする。

20

【 0 0 9 3 】

分散の組成は、分散剤の組成およびナノ粒子に依存する。適切な分散剤は、例えば、水、アルコールや炭化水素などの有機溶媒、およびこれらの組合せを含む。好ましい溶媒の選択は、一般に、ナノ粒子の特性に依存する。こうして分散剤およびナノ粒子は、十分に分散した粒子の形成にとって親和性があるように選択すべきである。例えば、ガンマアルミナ粒子は、一般に約 3 ~ 4 の酸性 pH でよく分散し、シリカ粒子は、一般に 9 ~ 1 1 の塩基性 pH でよく分散し、チタン酸化物粒子は、一般に 7 近傍の pH でよく分散し、好ましい pH は、結晶構造および表面構造に依存する。一般に、表面電荷がほとんど無いナノ粒子は、より小さい極性の溶媒に選択的に分散できる。そして、疎水性の粒子は、非水性の溶媒または、より小さい極性の共溶媒(cosolvent)を持つ水性の溶媒に分散可能であり、親水性の粒子は水性の溶媒に分散可能である。

30

【 0 0 9 4 】

多くのポリマーは有機溶媒に溶解可能であるため、多くの実施形態は非水性分散の形成に関係する。有機溶媒において、分散特性は、溶媒の誘電定数に依存することを見出した。TiO₂に関して、良好な分散は、溶媒の誘電定数/極性の中間値でもって形成される。このことは下記例においてさらに説明されている。

【 0 0 9 5 】

さらに、水ベースの分散は、例えば表面活性剤、緩衝剤、塩など、追加の組成を含むことができる。特定の粒子に関して、分散の特性は、pH 及び/又はイオン強度を変化させることによって調整可能である。イオン強度は、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウムなどの不活性塩の添加によって変化可能である。リンカーの存在は、分散の特性および安定性に影響を与えることがある。TiO₂に関して、このことは下記例において説明されている。

40

【 0 0 9 6 】

pH は、一般に、分散粒子の表面電荷に影響を与える。最小の表面電荷は、等電(isoelectric)点の pH 値で得られる。表面電荷の減少は、更なる凝集という結果をもたらす。こうして後段のプロセス工程に基づいて所望の量の表面電荷を産み出すように、pH を選択するのが有用であろう。しかしながら、溶媒の pH は、リンカーとの結合に影響を与えることがある。

【 0 0 9 7 】

50

液体は、溶解タイプの相互作用形態での物理的／化学的な力を、粒子分散を支援する粒子に対して適用することがある。溶解タイプの相互作用は、本来、エネルギー的及び／又はエントロピー的なものである。表面活性剤などの追加の組成は、粒子分散を支援するために液体に添加できる。適切な表面活性剤は、例えば、オクトキシノール(octoxynol) (Triton (登録商標) Xとして販売)、ノンキシノール(nonxynol) (Doxfax (登録商標) 9NおよびTriton (登録商標) Nとして販売)、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド(dodecyltrimethyl ammonium bromide) ($C_{12}TAB, CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$)を含む。

【0098】

分散の品質は、一般に、分散形成のためのプロセスに依存する。分散において、分散中の分散剤および他の化合物によって印加される化学的／物理的な力の他にも、機械的な力が一次粒子を分離するのに使用可能である。一次粒子は、隣接する粒子間でのファン・デル・ワールス力および他の短範囲の電磁氣的な力によって一緒にかたまっている。特に、分散に印加される機械的な力の強さおよび寿命は、分散の特性にかなり影響を及ぼす。溶媒中での分散の前に、機械的な力がパウダーに印加することができる。代わりに、例えば剪断応力などの機械的な力は、混合、攪拌、ジェット流衝突及び／又は超音波分解(sonication)として印加可能であり、これは単一パウダーや複数パウダーと単一液体や複数液体との組合せに続いて行われる。

【0099】

二次粒子サイズは、結果として得られる粒子凝集のサイズに関連しており、これは液体中でのパウダー分散に続いて起こる。一次粒子間の凝集力についてより多くの崩壊が生じた場合、より小さい二次粒子サイズが得られる。一次粒子サイズに等しい二次粒子サイズは、粒子間の力が十分に崩壊可能であれば、少なくとも幾つかのナノ粒子と共に達成できる。表面活性剤の使用および高い剪断応力は、より小さい二次粒子サイズを得るのを支援できる。

【0100】

液体分散中での二次粒子サイズは、ダイナミック光散乱などの確立した手法によって測定可能である。適切な粒子サイズアナライザは、例えば、ダイナミック光散乱に基づいたMicrotrac UPA測定器(Honeywell社)、フォトン相関分光に基づいたZetasizerシリーズの測定器(Malvern社)を含む。液体中の粒子サイズ測定のためのダイナミック光散乱の原理は、十分に確立している。

【0101】

小さい二次粒子サイズの存在は、均一な特性を持つ複合物形成のための分散の応用に著しい利点をもたらす。例えば、より小さい二次粒子サイズ、および一般には小さい一次粒子サイズは、複合物を用いた、より滑らかな及び／又はより小さくより均一な構造の形成を支援できる。コーティングの形成において、より薄くより滑らかなコーティングは、より小さい二次粒子を有する無機粒子分散で形成された複合物を用いて形成することができる。好ましい実施形態において、平均二次粒子直径は、約1000nmより小さく、好ましくは約500nmより小さく、より好ましくは約2nmから約300nmの範囲であり、さらに好ましくは約2nmから約200nmの範囲であり、さらに好ましくは約2nmから約100nmの範囲である。一次粒子サイズは、特定の粒子集合に関して、当然ながら二次粒子サイズの下限であり、平均二次粒子サイズはほぼ平均一次粒子サイズであることが好ましい。幾つかの粒子分散については、粒子が十分に分散するように、二次粒子サイズはほぼ一次粒子サイズとなり得る。

【0102】

いったん分散が形成されると、分散は最終的に分離し、連続した機械的なかき回しや攪拌が無くなれば、粒子は容器の底に集合するようになる。安定した分散は、分散から分離しない粒子を有する。別の分散は、異なる安定性の程度を有する。分散安定性は、粒子の特性、分散中の他の組成、分散形成に使用したプロセス、安定剤の存在、に依存する。適切な安定剤は、例えば表面活性剤などを含む。好ましくは、分散は適度に安定して、複合

10

20

30

40

50

物を形成するための後段プロセス工程の間に著しい分離が無ければ、分散は使用可能であり、複合物を形成するための適切なプロセスは、定常的な混合などを確保し、粒子分散の分離を防止するように使用できる。

【 0 1 0 3 】

(複合物の形成)

リンカー化合物およびポリマー/モノマー成分は、粒子分散を伴う液体に対して同時にまたは逐次的に添加できる。種々の構成成分を組合せる順序は、所望の結果物が得られるように選択できる。液体内の状態は、リンカーとの結合形成およびポリマー/モノマー成分に関係して生じ得る他の結合形成にとって好適であることが好ましい。いったん複合物が形成されると、複合物からなる構造を残留させるように、液体は除去または凝固することができる。

10

【 0 1 0 4 】

ポリマー/モノマー成分は、無機粒子分散を添加する前に、溶液/分散として形成可能であり、あるいはポリマー/モノマーは、粒子分散への固体物として添加可能である。好ましい実施形態では、ポリマー/モノマー成分は、粒子分散を形成するのに用いた液体中に溶解可能である。ポリマー/モノマーが粒子分散中に溶解可能/分散可能でない場合、ポリマー/モノマー溶液または粒子分散は、反応を行うように混合しながら、他方に対してゆっくり添加する。無機粒子分散とは別個に、ポリマー/モノマーを最初に可溶化するか否かは、ポリマー/モノマー可溶化処理の反応速度論、および種々の溶液/分散についての所望の濃度に依存するであろう。同様に、結合の反応速度論は、混合手順の順序および詳細に影響を及ぼし得る。

20

【 0 1 0 5 】

リンカーは、一般に、粒子分散、ポリマー/モノマー溶液、または無機粒子とポリマー/モノマーとの混合物に対して添加できる。自己重合性のリンカーについては、リンカーを粒子分散に添加することが好ましく、リンカーは、自己縮合よりもむしろ粒子表面へより結合するようになる。例えば、アルコキシシラン(alkoxysilane)は、自己重合するような形態に加水分解する。リンカーを添加する順序および量は、結果として得られる複合物構造の詳細に影響を及ぼし得る。特に、リンカーは、無機粒子と反応する際に、無機粒子とより均一な結合が得られるように、充分に分散することが好ましい。

30

【 0 1 0 6 】

幾つかの実施形態において、反応条件及び/又は触媒の存在などは、無機粒子及び/又はポリマー/モノマーとのリンカーの反応を開始するのに必要になる。これらの実施形態では、触媒添加の反応条件の調整前に、成分は混合可能である。こうして充分に混合された溶液/分散は、反応条件の調整または触媒添加に先行して形成可能であり、より均一な複合物を形成することができる。

【 0 1 0 7 】

(プロセスおよび自己集合(self-assembly))

ポリマー/無機粒子の複合物形成に続いて、複合物は更なるプロセスにさらすことができる。ここで簡便さのため、複合物は、溶液、分散、コーティングまたは固体の形態のいずれかにおける結合した無機粒子-リンカー-ポリマー/モノマー構造とする。例えば、複合物を含有する溶液/分散の、例えば濃度や溶媒組成などの特性は、複合物の保存及び/又は利便性のための更なるプロセスを促進するように変更できる。好ましい実施形態において、複合物は、後述するように、続いて特定の構造または複合物の特性を利用するデバイスの中に組み込まれる。局所化したデバイスへの形成を容易にするため、ポリマーは、局所化した構造への複合物の自己集合を支援する自己組織化(self-organization)特性用を選択できる。自己集合した構造は、複合物内でのポリマーの一方または他方の相に対して隔離した粒子を有する自己集合により形成可能であり、そこでは異なるポリマー相が自己組織化によって識別可能である。

40

【 0 1 0 8 】

複合物が形成される溶液/分散は、更なるプロセスにおいて直接に使用可能である。代

50

わりに複合物は、液体から除去したり、異なる液体に置くことができる。溶液 / 分散の液体は、希釈、即ち溶液 / 分散への別の液体の添加によって、あるいは成分が透析(dialysis)チューブによって持続するのに十分な分子量を有する場合には透析によって、あるいは液体を除去し、置換液体を用いて複合物を可溶化 / 分散化することによって、変えることができる。種々の細孔サイズを有する透析チューブは商業的に入手可能である。液体を置換するには、液体混合物が形成可能であり、続いて元の液体が蒸発によって除去される。これは、液体が共沸混合物(azeotrope)を形成する場合、格別に有効となり得る。ポリマー / 無機粒子の複合物は、液体の蒸発によって、あるいはフィルタや遠心分離による複合物分散の分離によって、あるいは溶液 / 分散について、例えば pH、液体の組成やイオン強度などの特性を変化させて、液体から複合体の沈澱(settling)を誘導することによって、液体から除去可能である。

10

【0109】

一般に、複合物は、熱プロセスおよび溶媒プロセス手法を含むような標準のポリマー処理技術を用いて処理可能である。例えば、ポリマー / 無機粒子の複合物は、圧縮成型、注入成型、押出し、カレンダー処理によって、いろいろな構造に形成できる。換言すると、複合物は、例えばシートなど、自由な構造に形成可能である。同様に、複合物は、複合物の柔軟な形態の押出しや延伸などの技術を用いて、ファイバに、またはファイバ上の層に形成できる。溶液 / 分散は、スピンコートや類似の方法によって、フィルム / コーティングに形成できる。コーティングは、種々のパラメータで形成可能であり、例えば、約 1 ミクロン未満の厚さを持つ薄いコーティングに形成できる。

20

【0110】

幾つかの実施形態において、複合物は、自己集合によって、局所化した構造に形成可能である。複合物の組成及び / 又は構造は、複合物自体の自己組織化を促進するように選択可能である。例えば、ブロックコポリマーは、ポリマーの異なるブロックが分離するように使用可能であり、これは多くのブロックコポリマーの標準的特性である。好適なブロックコポリマーは、例えば、ポリスチレン(polystyrene) - ブロック - ポリ(メチルメタクリレート(methyl methacrylate))、ポリスチレン - ブロック - ポリアクリルアミド(polyacrylamide)、ポリシロキサン(polysiloxane) - ブロック - ポリアクリレート、およびこれらの混合を含む。これらのブロックコポリマーは、リンカーと結合する適当な官能基を含むように修飾可能である。例えば、ポリアクリレートは、カルボン酸基を形成するように加水分解または部分的な加水分解が可能であり、あるいはアクリル酸部分は、酸基が重合を妨害しない場合、ポリマー形成の間にアクリレート化された全てまたは一部の代わりに置換可能である。代わりに、アクリレート内のエステル基は、官能基の 1 つがリンカーとの結合のために残るようにして、ジオール(diol)へのエステル結合またはジアミンとのアミド結合と置換可能である。別の数のブロックおよび別のタイプのポリマー組成とのブロックコポリマーが使用可能である。

30

【0111】

無機粒子は、無機粒子が分離ブロックコポリマー内のポリマー組成と共に分離されるようにして、ブロック内のポリマー組成の 1 つだけと会合可能である。例えば、A B ジ - ブロックコポリマーは、ブロック A 内だけの無機粒子を含むことができる。無機粒子の分離は、無機粒子の特性を利用する点で機能的な利点を有することができる。同様に、無機粒子および対応するポリマーが異なる溶媒和(solvation)特性を有する場合、つながった無機粒子は、ブロックコポリマーの異なるブロックへの類推によって、ポリマーに対して分離可能である。さらに、ナノ粒子自体がポリマーに対して分離可能であり、自己組織化構造を形成することができる。

40

【0112】

別の定序性(ordered)コポリマーは、例えば、グラフト(graft)コポリマー、コム(comb)コポリマー、スター - ブロックコポリマー、 dendrimers)、これらの混合などを含む。全てのタイプの定序性コポリマーは、ポリマー成分が相互に化学的に結合しているポリマー混合(blend)と考えられる。物理的なポリマー混合もまた使用可能であり、

50

下記の例で説明するように自己組織化を示すことがある。ポリマー混合は、化学的に別個なポリマーの混合に関係する。無機粒子は、ブロックコポリマーについて上述したように、ポリマー種の一部(subset)にだけ結合してもよい。物理的なポリマー混合は、ブロックコポリマーと類似した自己組織化を示すことがある。無機粒子とのポリマーの相互作用が元来のポリマー単独とは異なる別のポリマー種と物理的に相互作用するようにして、無機粒子の存在は複合物の特性を充分に変更することができる。

【 0 1 1 3 】

自己組織化のメカニズムにかかわらず、幾つかの自己組織化された複合物は、超格子構造(superstructure)または超格子結晶構造の周期性で配列したナノ粒子に関係する。粒子はそれ自体、結晶性であってもなくてもよく、粒子の規則正しい構造に起因する特性を示すことになる。フォトリソグラフィ結晶は、後述するように、これらの結晶超格子構造を利用している。

10

【 0 1 1 4 】

複合物の自己組織化能力は、基板表面上での自己集合化構造の形成に好都合に使用可能である。複合物を表面に結合させるには、ポリマーは、単純に表面上にコート可能であり、あるいは複合物は、表面との化学的結合を形成可能である。例えば、ポリマーは、1つまたはそれ以上の構造及び/又は表面上での1つまたはそれ以上の材料と結合する追加の官能基を含むことができる。これらの追加の官能基は、自己集合プロセスを支援するように選択された官能側鎖基となり得る。

【 0 1 1 5 】

代わりに、基板表面は、いろいろな組成、表面リンカーを有することができ、これはポリマー及び/又は無機粒子と結合して、複合物がポリマーまたは無機粒子を介して表面に結合するようになる。例えば、基板は、1つまたはそれ以上の官能基、例えばBr, CN, SCOC₂H₅, SCN, COOMe, OH, COOH, SO₃, COOCF₃などのハロゲンや、ビニル、アミン、チオール、ホスホネート、およびこれらの組合せなどのオレフィン部位など、を持つ有機組成を含むことができる。代わりに、表面リンカーは、ポリマー内での未反応の官能基と反応する官能基を有することができる。表面リンカーでポリマーと結合するのに適切な官能基は、ポリマーと結合する複合物リンカーでの官能基と同等である。

20

【 0 1 1 6 】

ナノ粒子との自己集合に関係する幾つかの実施形態において、基板表面の一部には細孔(pores)が設けられ、これは孔(hole)、凹部(depression)、空洞(cavities)などが可能である。細孔は、規則正しいアレイやランダム配列が可能である。細孔のサイズは、ナノ粒子のサイズより大きくなければならない。一般に、細孔はミクロンより小さい直径を有するが、好ましい細孔サイズおよび細孔密度は、結果として得られるデバイスについての特定の所望の特性に依存することになる。

30

【 0 1 1 7 】

細孔の中に複合物を沈澱させるために、表面は複合物の分散と接触している。そして例えば、分散が複合物に関して不安定になると、複合物は表面上および細孔の中に定着するようになる。分散は、等電点に対してpHを調整したり、表面活性剤を希釈したり、より不安定な分散が得られる共溶媒(cosolvent)を添加する等、pHを変えることによって不安定化することができる。所望の量の複合物の沈澱の後、分散は除去される。そして、細孔中になく表面の複合物は、除去可能である。例えば、表面は、分散剤を用いて優しくリンスして、表面上の複合物を除去できる。代わりに、表面は、機械研磨や化学機械研磨などの研磨によって平坦化できる。複合物を分散するのに効率的過ぎないように分散剤が適切に選択された場合、およびリンスが多量に行われ過ぎない場合、表面に沿った複合物は選択的に除去されるとともに、複合物は細孔の中に残留するようになる。

40

【 0 1 1 8 】

多孔性構造は、陽極酸化されたアルミニウム酸化物や他の金属酸化物を用いて形成できる。陽極酸化されたアルミニウム酸化物は、高度に配向した極めて均一な細孔を形成する

50

。アルミニウム陽極を、硫酸、リン酸、シュウ酸などの希釈酸の中に配置することによって、細孔は、陽極側のアルミニウム酸化物に形成される。アルミニウムが酸化されるにつれて、細孔を有するアルミニウム酸化物が形成される。細孔の直径は、少なくとも4 nmと200 nmの間で変化できる。細孔は、ミクロンスケールの深さを有する。多孔性の陽極酸化されたアルミニウム酸化物の形成は、例えば、D. Al-Mawlawi et al., "Nano-wires formed in anodic oxide nanotemplates," J. Materials Research, 9:1014-1018(1994)およびD. Al-Mawlawi et al., "Electrochemical fabrication of metal and semiconductor nano-wire arrays," in Proc. Symp. Nanostructured Mater. Electrochem., 187th Meeting Electrochem. Soc., Reno, NV, May 21-26, 1995, Electrochem. Soc. 95(8):262-273(1995)に記述されている。シリカからなる規則正しい細孔アレイを形成するためのブロックコポリマーの使用およびフォトリソグラフィを形成するために細孔を充填することは、米国特許第6,139,626号、Norris et al.、発明の名称「3次元的パターン化された材料およびナノ粒子を用いたその製造方法」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。

10

【0119】

複数のデバイスを表面に形成することは、特定のデバイスと関連する所定の境界内で、デバイスで活性化する組成の局所化を必要とする。自己集合によって所定の境界内で構造を局所化するには、全体の手順は、一般に、構造の境界を規定するプロセスおよび化学的親和力を用いた別個の自己集合プロセスを必要とし、これにより境界内でデバイス組成を関連付ける。境界規定プロセスは、一般に、外力を利用して、構造の範囲を規定する。自己集合プロセス自体は、一般に、構造の境界を規定しない。自己集合は、組成/材料の本来の感知機能に基づくものであり、組成/材料が会合する際に、結果として得られる構造内で自然な秩序付けをもたらす。一般に、局所化の工程は自己集合プロセスの前または後で実行可能であるが、自然のプロセス工程は特定の規則性(order)を決定する。最終的な効果は、境界内において対応したポリマー/無機粒子複合物の被覆度を伴った自己集合化した構造をもたらす、境界の外側領域は被覆度を喪失する。

20

【0120】

別個の境界規定プロセスは、自己集合プロセスを境界内で活性化したり、境界の外側領域を不活性化することによって、自己集合プロセスと連結する。一般に、活性化または不活性化のプロセスを実施するように、外力が印加される。例えばマスクなどを使用したり、あるいは電子ビーム、イオンビーム、光ビームなどの集束した放射を用いたマスク無しのリソグラフィを使用することによって、局所化は実施可能である。

30

【0121】

適切な活性化または不活性化の技術の特定は、使用する特定の自己集合化の手法に依存する。局所化の手法は、一般に、自己集合した構造の配置のための領域の活性化したり、あるいは選択した場所とは別個の場所を不活性化することに関係する。特に、局所化の手法は、自己集合した構造の形成のための領域を隔離する。適切な物理的な力または化学的な材料が、活性化/不活性化を実施するために適用される。

【0122】

種々の手法がこれらの目的のために採用可能であり、例えば従来の集積電子回路プロセスの手法を含む。具体的には、マスク技術が、活性化/不活性化プロセスの境界を隔離するのに使用可能である。放射または化学的な適用が、マスクによって規定される領域において実施可能である。同様に、集束ビームが、局所化を実施するために使用可能である。表面修飾を達成するのに適切な集束ビームは、例えば、紫外光などの光ビーム、X線、レーザービーム、電子ビーム、イオンビームなどを含み、これらは選択した領域に衝突して、活性化または不活性化を実施することができる。適切な集束手法は従来技術で知られている。

40

【0123】

活性化プロセスは、所望の場所における特定の材料の形成、あるいは所望の場所における自己集合を抑制する材料または組成の除去に関係する。具体的には、特定の材料は、自

50

己集合プロセスが境界内で生じ得る境界内で形成可能であり、一方、境界外の表面材料は自己集合プロセスを生じさせない。例えば、化学反応性の層は、ポリマーと結合する境界内で形成可能であり、一方、境界外の基板表面は、ポリマーと結合しない異なる化学的機能性を有する。同様に、抑制化合物の層は、境界内領域から除去して、自己集合プロセスで必要になる化合物と結合する表面材料、例えば表面リンカー、を露出させることができる。抑制化合物は、フォトレジスト化合物であることが可能であり、ある場合には、表面を物理的に阻止して、自己集合プロセスの前または後で選択的に除去可能である。フォトレジストまたは他の抑制化合物の組成は、自己集合プロセスを抑制するように選択され、境界領域を囲むように抑制化合物によって被覆された領域は、続く自己集合プロセスに関与しなくなる。

10

【0124】

同様に、境界領域の外側領域は、不活性化できる。例えば、自己集合プロセスに関する化合物と結合する組成は、表面全体に渡って付着させることができる。そして、その化合物は、自己集合プロセスのために選択された境界領域の外側から除去し得る。そして、自己集合プロセスは境界領域内だけで起こる。さらに、抑制材料は、自己集合プロセスが抑制材料が除去された境界領域内だけで起こるように、境界領域の外側に明確に配置できる。同様に、境界領域の外側にある化合物を不活性化したり、解離させるために、放射が使用可能である。上述したマスク及び/又は集束ビームの手法は、不活性化プロセスを実施するために使用可能である。上記のように、3次元の集積化構造を作成するためには、階層(strata)または複数の層が処理可能である。

20

【0125】

自己集合と共に使用される局所化プロセスは、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号09/558266号、Kambe et al.、発明の名称「自己集合化構造」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。

【0126】

(複合物の使用)

ポリマー/無機粒子の複合物材料は、極めて広範囲の材料を組み込んだデバイスの効率的な形成にとって好適である。複合物は、好ましくは、上述した1つまたはそれ以上の種々の極めて均一なナノ粒子を組み込むことができる。特定複合物を特定デバイスへ選択的に組み込むことは、複合物の選択によって、デバイスのための所望の機能を確立できる。

30

【0127】

好ましい実施形態において、構造は、完全な集積品を形成するために集積化された2次元または3次元の特質を持つ顕微鏡的な構成を形成する。用語「ナノスコピック」は、個々の自己集合デバイスの内部での構造を言及するのに用いられる。結果として得られる3次元構造は、超格子(superlattice)または超格子構造(superstructure)を形成する。複合物を用いて形成したファイバも、例えば、光ファイバとして、あるいは電気または光-電子デバイスとして使用可能である。

【0128】

ポリマー/無機粒子の複合物を組み込んだ基板に沿って配置された構造の例が、図10に示される。図10を参照して、基板200は、複合物材料を有する構造あるいはアイランド202, 204, 206, 208, 210, 210を含む。集積化した自己集合構造は、係属中で一緒に譲渡された米国特許出願シリアル番号09/558266号、Kambe et al.、発明の名称「自己集合化構造」に記載されており、これは参照によってここに組み込まれる。構造202, 204, 206, 208, 210, 210での複合物の各々は、同じ組成あるいは、別の構造として異なるポリマー組成及び/又は無機粒子を含むことができる。好ましいナノスケール粒子は、例えばレーザ熱分解によって形成された上述のナノ粒子などの一次粒子について狭い粒子サイズ分布を有する。同様に、好ましいナノスケール粒子は、小さい平均二次粒子サイズを有し、一般には、好ましい粒子分散の使用によって得られる。

40

【0129】

50

ナノ粒子や他の自己集合した組成を組み込んだ適切なデバイスは、例えば、電池などのエネルギー源、フォトニック結晶、電界放射デバイスなどの能動的な電気または電子-光素子、電気相互接続(interconnects)、障壁層、絶縁層などの受動的な素子などを含む。電極は、電気伝導性の粒子とともに、自己集合した電気活性粒子を用いて形成可能である。同様に、電極は、電気伝導性のポリマーおよび複合物を形成するのに適切な無機粒子を用いて形成可能である。

【0130】

フォトニック結晶は、複合物組成の規則正しく整列したアレイであり、約4分の1から約1の光波長の範囲にあるフォトニック結晶のセルサイズ単位を有する。材料の屈折率は、光の波長に依存する。例えば、空気中の可視光は、約380nmから約780nmの波長を有する。一般に、関心あるフォトニック結晶は、約100nmから約1000nmのサイズを有する。粒子は、屈折率の領域を交互に変化させた結晶の超格子構造を形成する。フォトニック結晶は、例えば金属、シリカ、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物(oxynitride)、チタニア(titania)、亜鉛酸化物などのナノ粒子の規則正しいアレイで形成可能である。規則正しいアレイのサイズに起因して、フォトニック結晶は、いずれの方向での光伝搬を防止するフォトンバンドギャップを有することができる。こうしてフォトニック結晶は、自然放射の制御および極めて鋭い光の屈曲のために使用可能である。自己集合は、上述したように、規則正しいアレイを形成するのに使用可能である。

10

【0131】

電気相互接続は、例えば、銀および金のナノ粒子などの金属ナノ粒子など、電気伝導性の粒子で構成可能である。同様に、光相互接続は、デバイス間の光伝送を提供する。集積した光相互接続は、適切な屈折率を持つ材料で形成可能である。可視光を伝送するには、例えばシリカ、アルミナ、亜鉛酸化物などが使用可能である。障壁層は、例えば、より高い屈折率材料で覆われたシリコン酸化物粒子などで形成可能である。絶縁層は、例えば二酸化シリコンのナノ粒子で形成可能である。ディスプレイ用の電界放射デバイスは、亜鉛酸化物やドーパされた亜鉛酸化物などの、蛍光体粒子を組み込むことができる。

20

【0132】

図11を参照して、結合/分配器(coupler/divider)が示される。結合/分配器250は、結合したアーム252と、2つの分岐254を含む。結合/分配器250は、電気伝送または光伝送によって複数のデバイスを接続するために使用可能である。電気および光の伝送にとって適切な材料は、上述している。

30

【0133】

図12および図13を参照して、電界効果トランジスタ(FET)が示される。FET300は、ソース電極302と、ドレイン電極304と、チャンネル306と、ゲート電極308とを含む。1つまたはそれ以上の素子が、ここで説明した手法を用いて自己集合した材料によって構成可能である。特に、電極302, 304, 308は、上述の電気伝導性の材料を用いて形成可能である。チャンネル306は、電気絶縁性の材料で形成可能である。

【0134】

特に、ポリマー/無機粒子の複合物の使用は、選択した誘電定数/屈折率を持つデバイスの形成にとって特に有用である。屈折率の設計技術によって、材料は、特定の応用のために具体的に設計可能である。適当な屈折率選択は、電気または光の材料の準備にとって重要となり得る。光学ロスが無い場合、屈折率はおおよそ誘電定数の平方根であり、屈折率の設計技術は誘電定数の設計技術に対応している。こうして屈折率/誘電定数は、特定の材料についての光および電気の両方の応答に関係している。屈折率の設計技術は、電気または光の相互接続の設計において特に好都合となり得る。

40

【0135】

光学材料にとって、光の伝送およびインタフェイスにおける光学特性は、適当な屈折率の選択に直接に依存する。特に、材料の屈折および反射の光学特性は、屈折率に直接に関係する。例えば、高い屈折率材料は、低い屈折率材料とのインタフェイスにおいて、光の

50

屈曲によって光を集束するマイクロレンズを形成するのに使用可能である。光の屈曲角度は、スネル(Snell)の法則、 $n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2$ に従って表現できる。ここで、 n_1 および n_2 は各材料1, 2の屈折率で、 θ_1 および θ_2 は各々の角度である。複素屈折率の虚数部は光の吸収に関する。

【0136】

さらに、材料の電気的特性はまた、誘電定数に依存し得る。例えば、材料の静電容量は、材料の誘電定数に直接に比例する。集積回路内での電気相互接続の静電容量を低減するには、低い誘電定数を有することが望ましく、2より小さいのが好ましい。こうして低いK材料が集積回路への組立てに望まれている。

【0137】

さらに、材料の電気応答についての時定数は、誘電定数に関する。電界に応答する場合、伝導媒体は、一般に、 $e^{-g t / K}$ に比例したレートで静電的な平衡に接近する。ここで、 t は時間、 g は定数、 K は誘電定数である。そして、 K がより大きい場合、伝導媒体はよりゆっくりと平衡に接近する。電界効果トランジスタにおいて、チャンネルに隣接した高いK材料を有することが望ましい。図12および図13に示す実施形態において、チャンネル306は、ソース電極302とドレイン電極308に接続している。チャンネルに隣接した高いK材料の使用は、電流漏れを低減する。

【0138】

レーザ熱分解は、広範囲の無機粒子/パウダーの合成のための柔軟な方法であるため、これらの粒子は、所望の誘電定数を持つように選択可能である。具体的には、 TiO_2 は、一般に、約2.5から約2.9までの範囲の値という高い屈折率を有する。 SiO_2 は、一般に、約1.45から約1.5までの比較的低い屈折率を有する。ポリマーは、一般に、約1.3から約1.6までの低い屈折率を有する。高い屈折率の複合物は、好ましくは、少なくとも約1.8という屈折率を有する。低い屈折率の複合物は、好ましくは、せいぜい約1.5という屈折率を有する。

【実施例】

【0139】

(実施例1 - チタン酸化物粒子の形成)

ルチル TiO_2 、アナターゼ TiO_2 、および酸素欠乏ブルー TiO_2 の粒子が、レーザ熱分解によって生成された。反応は、図14~図16に示すチャンバと同等なチャンバの中で実行した。

【0140】

図14~図16を参照して、熱分解反応システム400は、反応チャンバ402と、粒子回収システム404と、レーザ406とを含む。反応チャンバ402は、反応チャンバ402の底部にある反応物入口414を含み、そこでは反応物送出システム408が反応チャンバ402と接続している。本実施形態では、反応物は反応チャンバの底部から供給され、生成物は反応チャンバの頂部から回収される。

【0141】

シールドガス導管416は、反応物入口414の前後に配置される。不活性ガスが、ポート418を通じてシールドガス導管416に供給される。シールドガス導管は、反応チャンバ402の壁に沿ってシールドガスを向けて、反応物ガスまたは生成物が壁と会合するのを抑制している。

【0142】

反応チャンバ402は、図14の「w」で示した一方向に沿って延びている。レーザビーム経路420は、主チャンバ426から管424に沿って設けられた窓422を通過して反応チャンバに入り、反応チャンバ402の長手方向を通り抜ける。レーザビームは、管428を通過して、窓430から出る。好ましい実施形態では、管424, 428は、窓422, 430を主チャンバから約1.1インチ変位させている。レーザビームは、ビームダンプ432で終結している。動作時は、レーザビームは、反応物入口414によって発生した反応物流と交差する。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 3 】

主チャンバ426の頂部は、粒子回収システム404に対して開口している。粒子回収システム404は、主チャンバ426の頂部に接続した出口ダクト434を含み、主チャンバ426からのフローを受け取る。出口ダクト434は、反応物流の面から円筒状のフィルタ436へ生成粒子を運ぶ。フィルタ436は、一端でキャップ438を有する。フィルタ436の他端はディスク440に固定される。通気孔442は、ダクトによってポンプに取り付けられる。こうして生成粒子は、反応チャンバ402からポンプへのフローによって、フィルタ436で捕獲される。

【 0 1 4 4 】

四塩化(tetrachloride)チタン (Strem Chemical社、Newburyport、MA) 前駆体の蒸気は、室温で、容器内のTiCl₄液体を通過するようにArガスを泡立てることによって、反応チャンバ中に運ばれた。レーザー吸収ガスとして、C₂H₄ガスを用い、アルゴンは不活性ガスとして用いた。O₂は、酸素供給源として用いた。追加のアルゴンは、不活性の希釈ガスとして添加した。TiCl₄, Ar, O₂, C₂H₄を含有した反応物ガスの混合は、反応物チャンバ内へ注入するための反応物ガスノズルの中に導入した。

【 0 1 4 5 】

ルチルTiO₂粒子およびアナターゼTiO₂粒子の生成のための代表的な反応条件は、(表1)に記載されている。ブルー酸素欠乏ルチルTiO₂(TiO₂-2)は、粒子回収器をしかるべく位置決めすることで反応ゾーンにより近くで回収された点を除いて、(表1)のルチルTiO₂粒子(TiO₂-1)と同じ条件から得た。低いチャンバ圧力および酸素の低い部分圧は、結果として得られるTiO₂での酸素欠乏性に寄与する。空气中で粒子を少し加熱すると、ブルー色の喪失およびルチル構造の形成という結果が得られる。

【 0 1 4 6 】

【表1】

	TiO ₂ -1	TiO ₂ -3
相(phase)	ルチルTiO ₂	アナターゼTiO ₂
BET表面積 (m ² /g)	64	57
圧力 (Torr)	110	150
Ar-希釈ガス (slm)	4.2	8.4
Ar-Win (slm)	10.0	10.0
Ar-Sld (slm)	2.8	2.8
エチレン (slm)	1.62	1.25
キャリアガス-Ar (slm)	0.72	0.72
酸素 (slm)	2.44	4.5
レーザーパワー-入力(Watts)	1400	1507
レーザーパワー-出力(Watts)	1230	1350

s c c m = 標準の立法センチメートル/分

s l m = 標準のリットル/分

A r g o n - W i n = 入口490, 492を經由したアルゴンフロー

A r g o n - S l d = スロット554, 556を經由したアルゴンフロー

【 0 1 4 7 】

(表1)の条件下で生成した生成ナノ粒子のX線回折グラフは、図17に示す。サンプルTiO₂-1は、ルチルTiO₂に対応したX線回折グラフを有する。サンプルTiO₂-2は、サンプルTiO₂-1に類似したX線回折グラフを有する。サンプルTiO₂

- 3は、アナターゼTiO₂に対応したX線回折グラフを有する。図17でのピーク幅広がり、サンプル1が他の2つのサンプルより結晶性が劣ることを示している。サンプルTiO₂-1のスペクトルでの幾つかのピークは、アモルファス相に由来すると思われる。

【0148】

(実施例2 - 粒子懸濁液(suspension)の形成)

本例は、実施例1で説明したように、レーザー熱分解によって生成したチタン酸化物のナノ粒子について十分に分散した希釈溶液の形成に関する説明を提供する。

【0149】

懸濁液は、実施例1で説明したそれぞれ3つのタイプのTiO₂粒子を用いて形成した。3つのパウダーは、水、エタノール、ジメチルスルホキシド(DMSO)、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、およびフェンティドロン(phentydrone)(1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-9-フルオレノン(fluorenone), THF)の中に別々に懸濁させた。懸濁液は、液体13グラムの中に9.75ミリグラム(mg)のTiO₂パウダーによって形成し、0.075重量%のTiO₂を持つ懸濁液が得られた。サンプルは、超音波浴においてそれぞれ2時間の超音波分解を行った。そして、全サンプルの相対的沈降は、並行して2週間の間、視覚的に検知した。

10

【0150】

結果を(表2)に示す。全サンプルの相対的沈降は、2週間後の観察結果に続く括弧内に、数字1が最悪で、数字7が最良として記録し、そして数ヶ月後の結果もある。

20

【0151】

【表2】

溶媒	TiO ₂ -1	TiO ₂ -2	TiO ₂ -3
水	とても劣る(3) 100%沈澱	とても劣る(1) 100%沈澱	とても劣る(2) 100%沈澱
シクロヘキサノン	とても良い(4) ~90%懸濁	とても良い(5) ~85%懸濁	優秀(7) ~100%懸濁
シクロヘキサン	とても劣る(2) 100%沈澱	とても劣る(2) 100%沈澱	とても劣る(3) 100%沈澱
エタノール	優秀(6) ~95%懸濁	良い(4) >75%沈澱	優秀(6) ~90%懸濁
THF	優秀(5) ~95%懸濁	優秀(7) >30%沈澱*	とても劣る(4) ~100%沈澱
DMSO	とても良い(7) ~80%懸濁*	とても良い(6) >50%沈澱*	劣る(5) >70%沈澱
トルエン	とても劣る(1) 100%沈澱	とても劣る(3) 100%沈澱	とても劣る(1) 100%沈澱

30

*懸濁粒子が、数ヶ月間懸濁した状態だった。

【0152】

短い期間で最良の懸濁液(即ち、2週間後に最小の懸濁が観察されたもの)は、シクロヘキサンおよびエタノールを用いて形成したものだ。THFもまた、サンプルの1つを極めて良好に懸濁する。これらの懸濁液は、2週間後であっても、皆無またはほんの少しだけの粒子堆積を示す。2週間後の観察について相対ランキングのグラフは、誘電定数(K)の関数として、図18に示す。このプロットは、中間の極性を有する溶媒/分散剤は最良の懸濁液を提供し、一方、極めて低いまたは極めて高い誘電定数を有する溶媒は適切なものでないことを示唆している。

40

【0153】

懸濁液中の二次粒子サイズは、堀場製粒子サイズアナライザ(堀場、京都、日本)を用いて評価した。粒子サイズアナライザを用いた解析は、粒子を十分に懸濁させる全ての分散剤を用いて良好な分散/低い凝集を示した。一般に、全ての懸濁粒子は、80nm以下

50

のサイズ領域にあり、より低い平均粒子サイズで幅広い分布を持つものだった。

【0154】

粒子サイズアナライザは、30 nmで検出限界を有していたため、内部標準は、30 nmより小さい直径を持つ粒子の数を推測するのに用いた。良好な特徴を有する工業用TiO₂パウダー(R706、平均粒子サイズ0.36ミクロン、Al₂O₃のコーティング付き、デュボン社、Wilmington、DE)は、ナノ粒子と重量比1:1で混合した。結果として得られた懸濁液は、堀場製粒子サイズアナライザを用いて解析した。約10%より少ないナノ粒子が観測された。そして、大部分のナノ粒子は、約30 nmより小さい直径を有し、粒子サイズアナライザでは検出されない。にもかかわらず、粒子サイズアナライザで測定した傾向は、凝集レベルを示すものであった。特に、良好な分散は、粒子を懸濁する際に良好に作用する溶媒を用いて形成した。

10

【0155】

吸収スペクトルは、エタノール中で濃度0.003重量%のチタン酸化物粒子について得られた。TiO₂-1、TiO₂-2、TiO₂-3サンプルについてのスペクトルは、図19~図21にそれぞれ示す。比較のため、同様なスペクトルは、エタノール中で濃度0.003重量%で分散した2つの工業用TiO₂パウダーについて得ており、それは図22と図23に示す。第1の工業用パウダー(図22)は、Alfa Aesar社、Ward Hill、MAから入手し、0.17ミクロンの平均粒子サイズであった。第2の工業用パウダー(図23)は、Aldrich Chemical社、Milwaukee、WIから入手し、0.26ミクロンの平均粒子サイズであった。

20

【0156】

図23のTiO₂吸収スペクトルは、バルクTiO₂の典型例であり、スペクトルの可視および赤外部分で大きな吸収を有する。これに対して、図19~図21のパウダー吸収スペクトルは、スペクトルの可視および赤外部分で極めて低減した吸収を有し、紫外において増強した吸収を有する。吸収スペクトルのシフトおよび狭幅化は、低減した粒子サイズに起因している。図19~図21のレーザ熱分解材料のスペクトルは、図22のスペクトルを産出したパウダーと比較して、一様により低くなった可視吸収と、狭帯化し増強した紫外吸収とを有する。

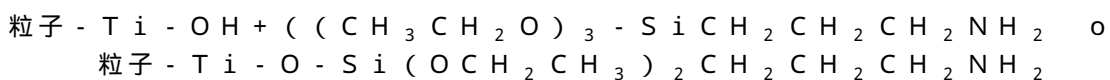
【0157】

(実施例3 - チタン酸化物粒子の表面処理)

30

3つのタイプのTiO₂粒子の表面処理は、シリル化(silylation)試薬として、アミノプロピルトリエトキシシラン(aminopropyl triethoxy silane)(APTES)を用いて行った。APTESは、下記の反応によって粒子と結合すると考えられる。

【0158】



【0159】

エトキシ基の更なる連続的な加水分解は、エーテルタイプの結合を介して、粒子への追加のSi結合を形成できる。シリル化試薬の何らかの自己重合も生じることがあり、特に、過剰なシリル化試薬および水が存在した場合である。

40

【0160】

測定した粒子のBET表面積に基づいて、リンカーの単層と比較して、粒子表面のAPTES 1/2, 1および2の量を計算した。全てのシリル化試薬が結合しないで、シリル化試薬の何らかの自己重合が生じ得るため、過剰なシリル化試薬は追加可能である。被覆度を計算するため、APTESは、表面に対して垂直(normal)に粒子と結合すると推定した。そして、分子サイズの推測を行った。この計算は、被覆度の粗い推測値を提供するのみである。後述のように、これらの計算による見積もりより、粒子表面上にはより高い被覆度が生じていることを実験的に見つけた。

【0161】

実験は、粒子のコーティングを検査して行った。下記の例で説明するように、これらの

50

シリル化粒子は、ポリマー複合物を形成するために後で用いた。これらの複合物を形成する際、ポリマーは、溶液から除去しないで、コート付粒子とともに反応させた。興味のある1つのポリマー、ポリアクリル酸、は、シクロヘキサノンよりもエタノール中でより溶解可能であることから、エタノールを溶媒として用いた。さらに、エタノールは水分を良く吸収するとともに、水分はエトキシ基の加水分解を助けるのに必要であった。

【0162】

シリル化粒子を準備するため、水の痕跡を有する新しいエタノール中にAPTES溶液を、50%被覆度、100%被覆度および200%被覆度について適切な量で用意した。何らかの試薬が溶液中に残って、計算した被覆度の値が粗い推測値であることを仮定して、追加の試薬を用いた。100mgのTiO₂-3および4gの溶液を有するガラス瓶を乾燥箱外側に用意して、水分を摂取させた。しかしながら、水への露出は回避して、ガラス瓶は、溶液追加の後で封止した。封止したガラス瓶は、超音波処理してから、約72時間放置した。

10

【0163】

パウダーは、ガラス瓶の底部に沈澱した。上澄みのきれいな溶液、即ち、沈澱した粒子の上方にある溶液は、ピペットで除去し、新しいエタノールを追加した。するとパウダーは、十分に懸濁した。上澄み液は、未反応のシリル化剤を含むことが判った。50%被覆度、100%被覆度および200%被覆度に十分なAPTESの推定量で用意したサンプルにおいて、上澄み溶液として除去した元のAPTESの百分率は、それぞれ44.7%、28.7%、32.4%であった。こうして、初期の溶液が200%被覆度についての推定量を有し、50%より小さい部分が回復した場合、100%以上の被覆度が得られたことから、計算した推定値は、粒子でのAPTES被覆度の意味において低くなるように見える。

20

【0164】

懸濁したシリル化粒子とポリアクリル酸との相互作用は、下記の実施例で説明する。

【0165】

(実施例4 - ポリ(アクリル酸) / チタン酸化物粒子の複合物の形成)

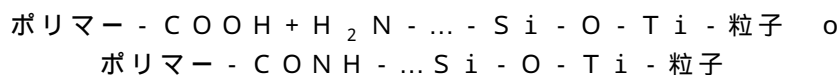
シラン系リンカーを伴うポリ(アクリル酸)およびTiO₂-3パウダーを有する複合物の形成は、本実施例で説明する。実施例3で説明した十分に懸濁したAPTESコート付きTiO₂-3粒子は、これらの研究に使用した。

30

【0166】

ポリアクリル酸は、シリル化剤の第1アミンとともにカルボン酸基によって反応して、アミド結合を形成すると考えられる。ポリマーと表面処理粒子との最初の相互作用は、第1アミンとのカルボン酸の塩形成に関係する。そして、140 ~ 160 の温度で、塩の単位体(unit)は濃縮して、アミド結合を形成する。この反応は、概略的に下記のように示される。

【0167】



【0168】

複合物のフーリエ変換赤外スペクトルは、1664 cm⁻¹で赤外吸収バンドを有し、これはアミド結合の周波数特性である。2000 MWポリマーおよび2倍単層量のTiO₂-3で形成した複合物についてのこの赤外吸収スペクトルは、図24にラベルAで示している。非修飾粒子で形成した複合物についての対応するスペクトルは、図24にラベルBで示している。ポリマーについてチタン酸化物粒子無しでの赤外吸収スペクトルは、図24にラベルCで示している。図24のラベルB、Cのスペクトルは、アミド吸収バンドを欠いている。

40

【0169】

図24のラベルAのスペクトルは、構成成分を結合した後に140 °Cで処理した複合物に関係している。このスペクトルはまた、図25にラベルAで示している。120 °C

50

で処理した複合物のスペクトルは、図25にラベルBで示し、あまり目立たないアミド結合の形成を示している。230℃で処理した複合物のスペクトルは、図25にラベルCで示し、アミド結合構造の増加を示している。

【0170】

複合物は、2つの異なるポリマー分子量および2つの異なる粒子の添加量でもって形成した。ポリ(アクリル酸)(PAA)もまた、シリル化剤で修飾していない粒子の分散に添加した。懸濁した処理粒子は、異なる複合物を形成するための相等しいサンプルに分離した。より高い粒子添加量のサンプルは、チタン酸化物粒子当り1重量当量のPAAで生成して、50重量%の粒子を有する複合物を生成した。より低い粒子添加量のサンプルは、チタン酸化物粒子当り9重量当量のPAAで生成して、10重量%の粒子を有する複合物を生成した。低い分子量のポリマーは、平均分子量2000ダルトン(Daltons)を有し、高い分子量のポリマーは、平均分子量250000ダルトンを有していた。こうして4つのタイプのサンプルの全ては、機能付与したTiO₂-3粒子で生成され、4つの制御サンプルが未処理のTiO₂-3粒子で生成された。

10

【0171】

複合物をコーティングとして適用した場合、処理粒子で形成したサンプルと未処理粒子で形成したサンプルとの間で劇的な相違が微細構造において観察される。コーティングは、表面上に液滴を置くことによって形成した。液滴は表面上に広がって、乾燥させた。乾燥した複合物は、さらに解析した。特に、機能付与していない粒子と比べて、より滑らかな材料は、機能付与した粒子を用いて形成された。同様に、著しい相違は、高い分子量のポリマーおよび低い分子量のポリマーで生成したサンプル間で観察された。より低い分子量のポリマーは、より滑らかな材料が得られた。

20

【0172】

シリル化粒子および未処理粒子を持つ複合物で形成したコーティングについて、走査電子顕微鏡写真(SEM)が得られた。2000MWポリマーで10%粒子添加量のシリル化、即ち、処理した粒子および未処理粒子についてのSEM写真は、2つの拡大率で図26~図29に示している。処理した粒子を持つ複合物(図26と図27)は、未処理粒子を持つ複合物(図28と図29)よりも、滑らかで、より均質な材料を形成しているように見える。同様に、50重量%の粒子添加量で処理した粒子および未処理粒子を持つ複合物についてのSEM写真は、2つの拡大率で図30~図33に示している。処理した粒子を持つコーティング(図30と図31)は、滑らかで均質なコーティングを形成しているのに対して、未処理粒子を持つ複合物(図32と図33)は、凝集して粗い表面を示している。

30

【0173】

分子量250000ダルトンを有するポリマーで形成した複合物についての比較した写真が得られた。10重量%の粒子添加量を持つ複合物についてのSEM写真は、2つの拡大率で図34~図37に示している。処理した粒子を用いたもの(図34と図35)は、未処理粒子を含む複合物を用いたもの(図36と図37)より、より少ない凝集が観察された。50重量%の添加量を持つ複合物についてのSEM写真は、図38~図41に示している。そして、処理した粒子で形成した複合物(図38と図39)は、未処理粒子で形成した複合物(図40と図41)よりも、より均一で凝集がより少ないフィルムを形成している。

40

【0174】

複合物の熱的安定性を検査するために、微分走査熱量測定法を用いた。サンプルは、最初に高い真空下で60℃で乾燥させた。(1)シランリンカーで修飾したTiO₂の50%添加量およびPAA(2000MW)、(2)未修飾のTiO₂の50%添加量およびPAA(2000MW)、(3)エタノールで凝固(solidified)したPAA(2000MW)、(4)製造会社からのPAA(2000MW)について、結果を図42にプロットした。機能付与された粒子で形成した複合物は、著しく高い熱的安定性を示した。

【0175】

50

(実施例 5 - ポリエチレングリコール添加による可能性ある自己組織化についての証拠)

実施例 4 で説明した、シリル化で機能付与した TiO_2 粒子および PAA で形成した複合物は、ポリエチレングリコールでさらに混合して、得られた構造を検査した。

【0176】

PAA (2000 MW) で 50% (1:1) の TiO_2 添加量を有する実施例 4 の TiO_2 - PAA 複合物は、エタノール中でポリエチレングリコール (PEG) とともに混合した。混合は、90 重量% の PEG と、10 重量% の TiO_2 - PAA 複合物を含んでいた。PEG - TiO_2 - PAA 複合物は、複合物を表面の上に滴下して、材料を乾燥させることによって、コーティングとして形成した。代わりに、複合物は、フィルムとして成型 (cast) した。この 2 つの手法によって、同等な結果が得られた。比較のため、 TiO_2 粒子が全く無いポリマー混合を形成した。これらのポリマー混合は、粘着性の表面を形成し、滑らかな表面を形成しなかった。

10

【0177】

複合物を形成するために未処理の TiO_2 粒子を用いた場合、PEG 添加後に得られた混合物は、ポリマーフィルム内で均質な分散粒子を有していた。幾つかのランダムな粒状物 (grain) が視覚的に観測可能で、わずかな剥れ (stripping) が見られた。しかしながら、シリル化による機能付与粒子を有する複合物を用いた場合、複数の領域に分離した。具体的には、目立った剥れパターンが見られた。幾何パターンへの組織化は、自己組織化についての直接的証拠を提供している。

20

【0178】

(実施例 6 - ポリアミドを有する複合物)

本実施例は、チタン酸化物/ナイロン複合物の形成に関係する。これらの複合物は、シリル化したチタン酸化物粒子を 6 - アミノカプロン (amino-caproic) 酸と反応させることによって形成した。本実施例は、有機種の重合化と同時に複合物の形成を説明する。

【0179】

6 - アミノカプロン酸は、自己重合が可能であり、ポリアミドを形成する。自己重合に続いて、得られたポリアミドのコーティングは、小さく精密な羽毛状のパターンを形成する。チタン酸化物粒子無しのポリマーについての対応する SEM 写真は、2 つの拡大率で図 43 と図 44 に示している。未処理粒子を用いてポリアミドを有する複合物を形成した場合、粒子はポリマー内で分離し、均質な複合物を形成しなかった。このことは、2 つの拡大率での図 45 と図 46 の SEM 写真に明瞭に見える。この材料の下地構造は、ポリアミドポリマー単独と類似したパターンを形成する。しかしながら、処理した、即ち、シリル化した TiO_2 - 3 粒子で複合物を形成した場合、複合物は、ポリマー単独で形成した結晶化パターンとは異なる結晶化パターンを形成した。具体的には、複合物は、より長い範囲の規則性 (order) を持つパターンを形成し、多重に分岐して、異なる範囲スケールで規則正しく整列した。50 重量% の粒子添加量を持つ複合物についての SEM 写真は、2 つの拡大率で図 47 と図 48 に示しており、高度に規則正しい構造への粒子組込みを説明している。

30

【0180】

(実施例 7 - アジピン (adipic) 酸を有する複合物)

本実施例は、モノマーユニットで形成した複合物の形成を説明する。この場合、モノマー自体は重合化されない。モノマーは、機能付与された TiO_2 粒子と相互作用して、ポリマーを形成し、粒子自体は全体のポリマー構造内でスター結合を形成する。

40

【0181】

モノマーユニットは、アジピン酸、 $HOOC(CH_2)_6COOH$ である。アジピン酸は、各カルボン酸官能基とともにシリル化剤の第 1 アミンに結合可能である。こうして網状組織 (network) 内のポリマーは、最終ポリマーでのモノマーユニットとして機能するアジピン酸およびシリル化粒子を用いて形成される。アジピン酸が機能付与された粒子と反応した場合、フーリエ変換赤外測定法はアミド結合形成の証拠を提供する。シリル化粒子を有する場合 (A)、アミド結合および未処理粒子を有する場合 (B) の複合物の赤外ス

50

ベクトルは、図 4 9 に示している。

【0182】

未処理 TiO_2 粒子を用いて形成し、得られた TiO_2 ポリマー複合物において、パターン無しの均質なコーティングを形成する。シリル化 TiO_2 粒子で形成した複合物において、目に見える粒子の凝集が存在し、検査時に明瞭に見える単一のバンドを形成している。

【0183】

上述した実施形態は、実証的であって、制限的でないものである。追加の実施形態はクレームの範囲内である。本発明は、好ましい実施形態を参照しつつ説明したが、当業者は発明の精神および範囲から逸脱しないで形態および詳細を変更できるものと認識するであ

10

【図面の簡単な説明】

【0184】

【図1】ポリマー/無機粒子複合物の一実施形態の概略図である。

【図2】低度の架橋した網目を持つポリマー/無機粒子複合物の代わりの実施形態の概略図である。

【図3】複数のリンカーと結合して、複合物の中でスター結合を形成する無機粒子を描写した概略図である。

【図4】高度の架橋を持つポリマー/無機粒子複合物の他の代わりの実施形態の概略図である。

20

【図5】ポリマー鎖に繋がれたポリマー/無機粒子複合物の一実施形態の概略図である。

【図6】部分的に繋がれた、ポリマー/無機粒子複合物の実施形態能力を持つコポリマーの概略図である。

【図7】架橋され繋がれた粒子を持つポリマー/無機粒子複合物の一実施形態の概略図である。

【図8】リンカー化合物を介してブロックコポリマーの1ブロックとの結合を形成する無機粒子を描写した概略図である。

【図9】ジブロック(diblock)コポリマーの別のブロックとの結合を形成する2つのタイプの無機粒子とともに形成された複合物を描写した概略図である。

【図10】ポリマー/無機粒子複合物を少なくとも一部に含んだ集積デバイスの概略図である。

30

【図11】ポリマー/無機粒子複合物を含むカブラの概略図である。

【図12】電界効果トランジスタの平面図である。

【図13】図9の電界効果トランジスタの側面図である。

【図14】チタン酸化物の生産において使用されるレーザ熱分解(pyrolysis)装置の斜視図である。

【図15】図14のレーザ熱分解装置の破断側面図である。

【図16】図14のライン16-16に沿った、図14のレーザ熱分解装置の断面図である。

【図17】3つの異なる TiO_2 パウダーサンプルの各々について、3つのX線回折グラフのプロット図である。

40

【図18】溶媒誘電定数の関数として、分散を形成するための相対的ランキングのプロット図である。

【図19】エタノール中での TiO_2 - 1の0.003重量%の分散について、波長の関数として任意単位での吸収スペクトルのプロット図である。

【図20】エタノール中での TiO_2 - 2の0.003重量%の分散について、波長の関数として任意単位での吸収スペクトルのプロット図である。

【図21】エタノール中での TiO_2 - 3の0.003重量%の分散について、波長の関数として任意単位での吸収スペクトルのプロット図である。

【図22】エタノール中での、1つの商業ブランドの TiO_2 の0.003重量%の分

50

散について、波長の関数として任意単位での吸収スペクトルのプロット図である。

【図23】エタノール中での、第2の商業ブランドの TiO_2 の0.003重量%の分散について、波長の関数として任意単位での吸収スペクトルのプロット図である。

【図24】ポリアクリル酸単独およびポリ(アクリル酸)チタン酸化物複合物の2つの組成物について、フーリエ変換 - 赤外吸収スペクトルのプロット図である。

【図25】ポリ(アクリル酸) - チタン酸化物複合物について3つの異なる温度で処理したものの、フーリエ変換 - 赤外吸収スペクトルのプロット図である。

【図26】ポリ(アクリル酸) - TiO_2 複合物についてシリル化(silylated)された粒子を10重量%添加して形成したものの、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図27】図26の複合物サンプルについて、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

10

【図28】ポリ(アクリル酸) - TiO_2 複合物について未処理粒子を10重量%添加して形成したものの、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図29】図28の複合物サンプルについて、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図30】ポリ(アクリル酸)(2000MW) - TiO_2 複合物についてシリル化された粒子を50重量%添加して形成したものの、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図31】図30の複合物サンプルについて、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

20

【図32】ポリ(アクリル酸)(2000MW) - TiO_2 複合物について未処理粒子を50重量%添加して形成したものの、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図33】図32の複合物サンプルについて、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図34】ポリ(アクリル酸)(250000MW) - TiO_2 複合物についてシリル化された粒子を10重量%添加して形成したものの、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図35】図34の複合物サンプルについて、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図36】ポリ(アクリル酸)(250000MW) - TiO_2 複合物について未処理粒子を10重量%添加して形成したものの、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

30

【図37】図36の複合物サンプルについて、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図38】ポリ(アクリル酸)(250000MW) - TiO_2 複合物についてシリル化された粒子を50重量%添加して形成したものの、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図39】図38の複合物サンプルについて、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図40】ポリ(アクリル酸)(250000MW) - TiO_2 複合物について未処理粒子を50重量%添加して形成したものの、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

40

【図41】図40の複合物サンプルについて、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図42】2つのポリ(アクリル酸)サンプルおよび2つのポリ(アクリル酸) - TiO_2 複合物について、微分走査熱量測定のプロット図である。

【図43】6 - アミノカプロン酸の重合から得られたポリアミドポリマーのフィルムについて、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図44】図43のフィルムについて、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図45】ポリアミド - TiO_2 複合物について、未処理粒子を50重量%添加して形成したものの、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図46】図45の複合物について、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

50

【図47】ポリアミド - TiO_2 複合物について、シリル化された粒子を50重量%添加して形成したものの、ある拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図48】図47の複合物について、より高い拡大率での走査電子顕微鏡写真である。

【図49】アジピン酸および TiO_2 ポリマーから形成された2つの複合物について、フーリエ変換 - 赤外スペクトルのプロット図である。

【図1】

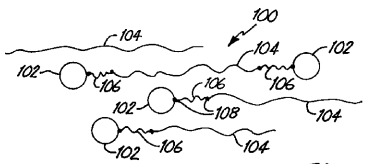


Fig. 1

【図2】

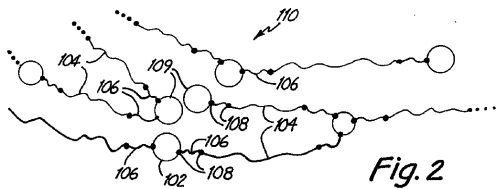


Fig. 2

【図3】

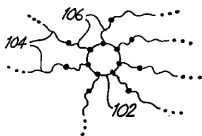


Fig. 3

【図4】

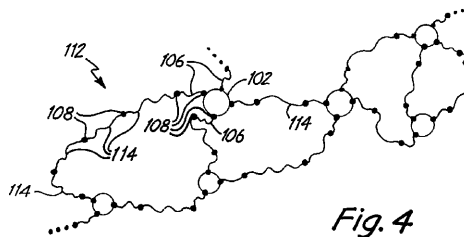


Fig. 4

【図5】

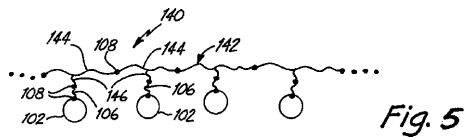


Fig. 5

【図6】

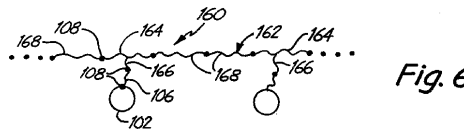


Fig. 6

【図7】

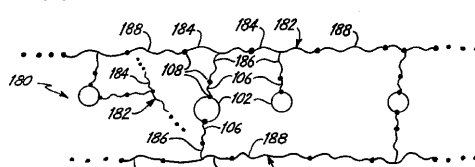


Fig. 7

【 図 8 】

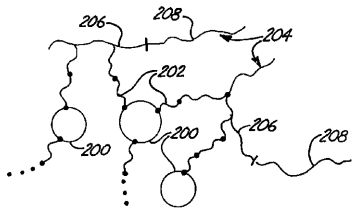


Fig. 8

【 図 9 】

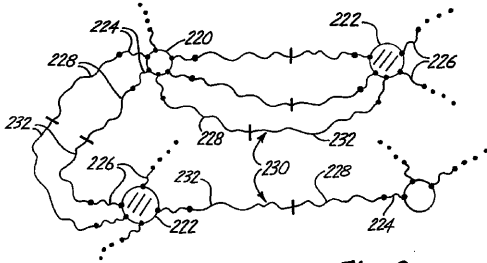


Fig. 9

【 図 10 】

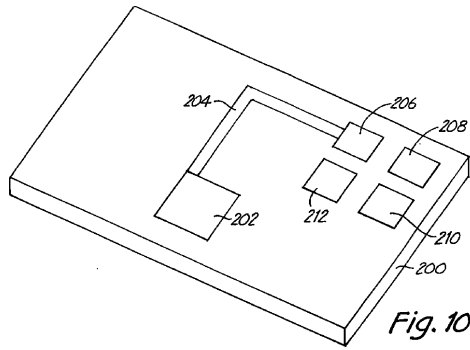


Fig. 10

【 図 11 】

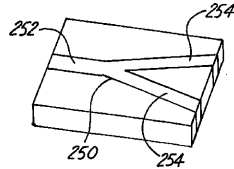


Fig. 11

【 図 12 】

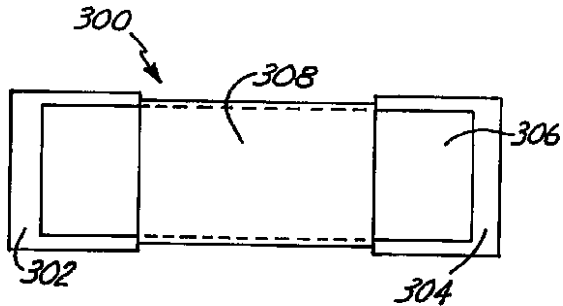


Fig. 12

【 図 13 】

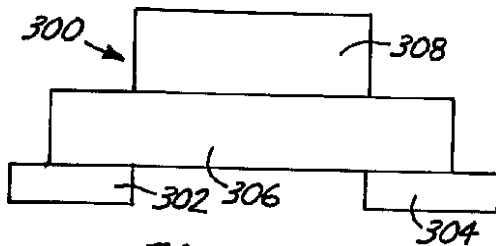


Fig. 13

【 図 14 】

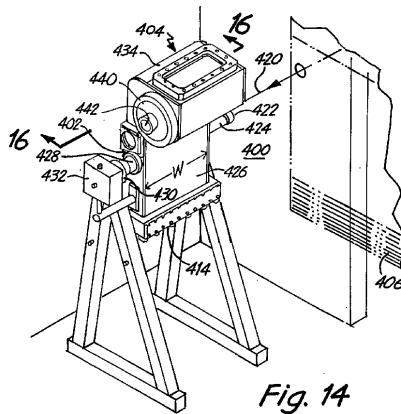


Fig. 14

【図15】

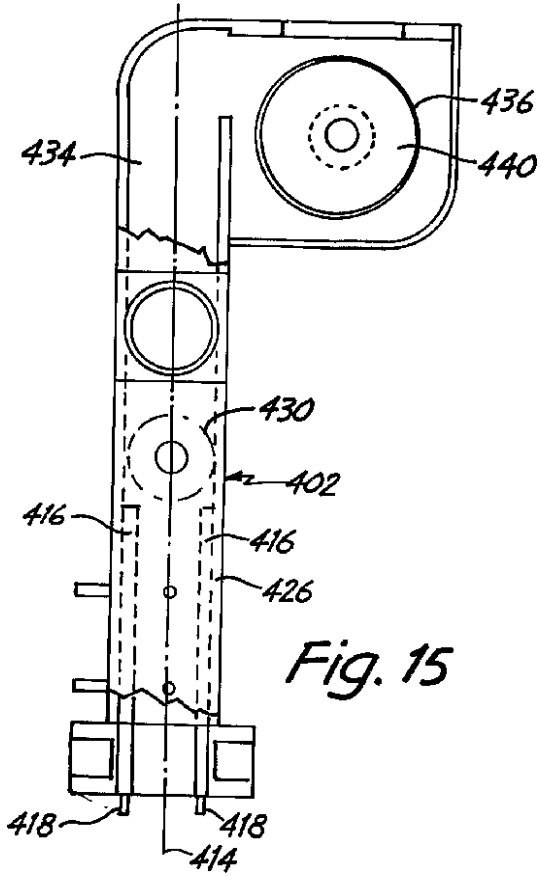


Fig. 15

【図16】

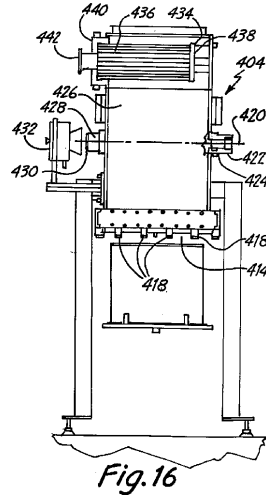


Fig. 16

【図17】

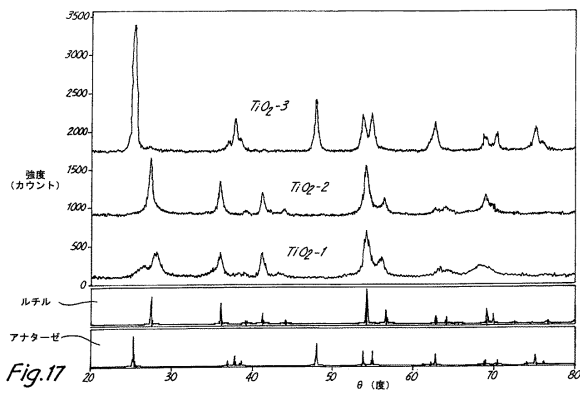


Fig. 17

【図19】

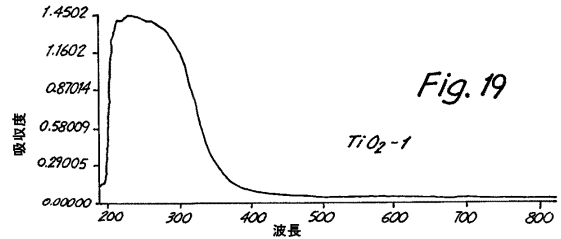


Fig. 19

【図20】

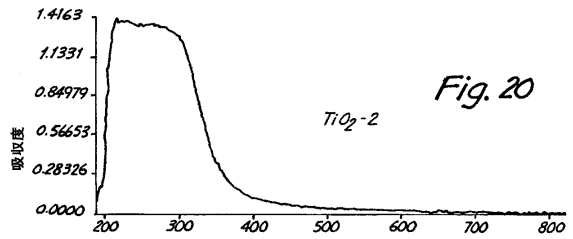


Fig. 20

【図18】

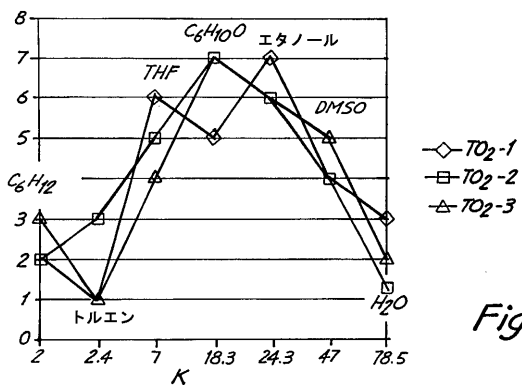
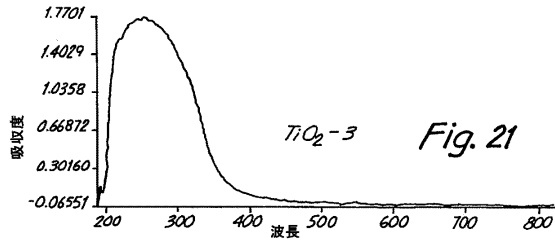
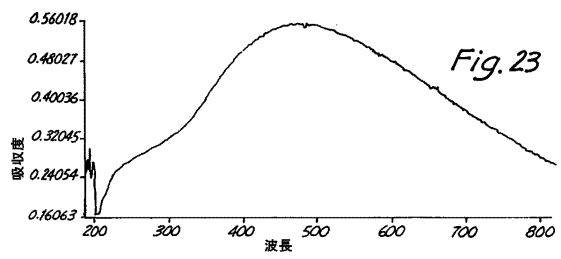


Fig. 18

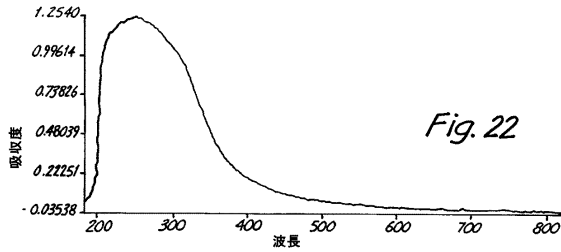
【 図 2 1 】



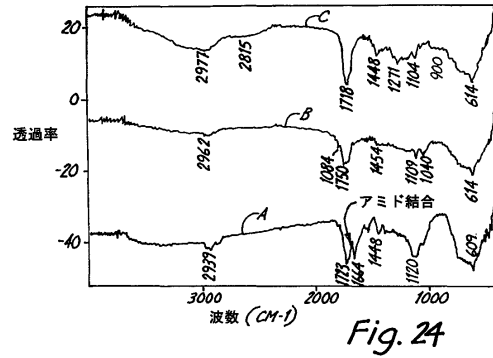
【 図 2 3 】



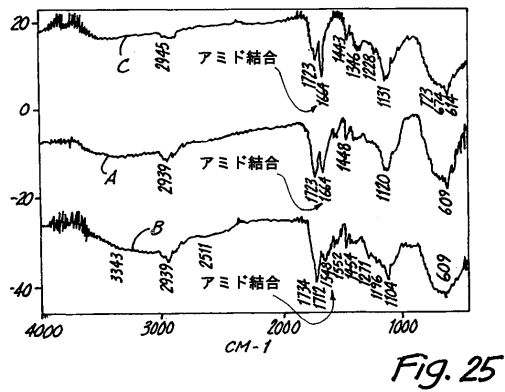
【 図 2 2 】



【 図 2 4 】



【 図 2 5 】



【 図 2 6 】

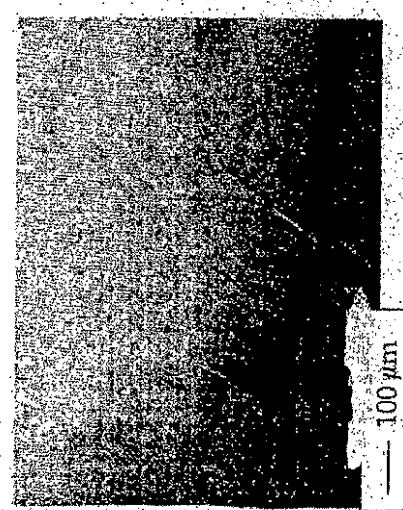


Fig. 26

【 図 2 7 】

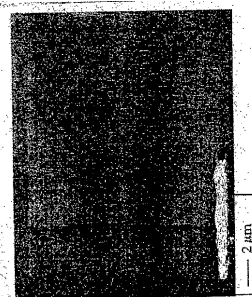



Fig. 27

【 28】

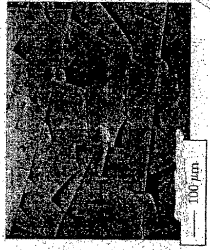



Fig. 28

【 29】

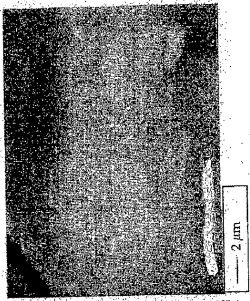



Fig. 29

【 33】

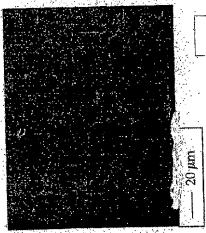



Fig. 33

【 34】

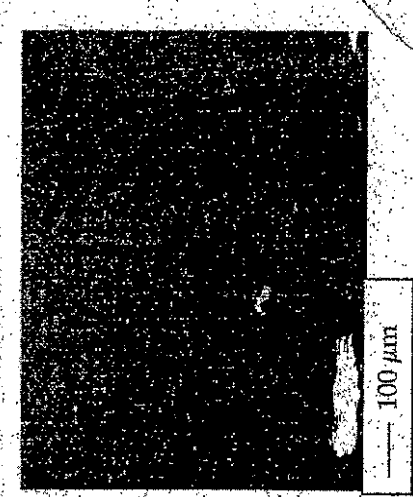



Fig. 34

【 30】

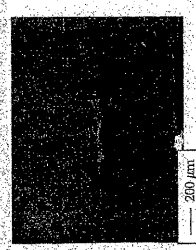



Fig. 30

【 31】

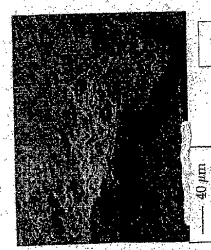



Fig. 31

【 32】

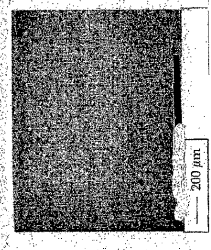



Fig. 32

【 35】

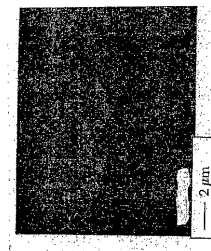



Fig. 35

【 36】

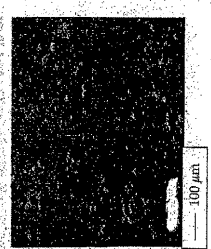


Fig. 36

【図 37】

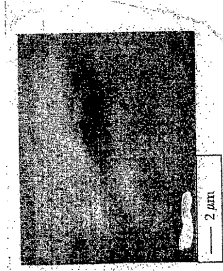


Fig. 37

【図 38】

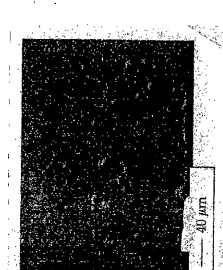


Fig. 38

【図 39】

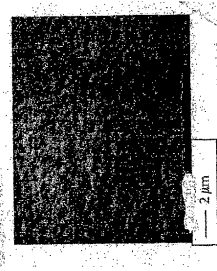


Fig. 39

【図 40】

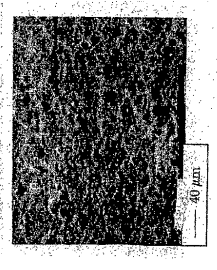


Fig. 40

【図 41】

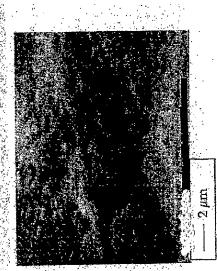


Fig. 41

【図 42】

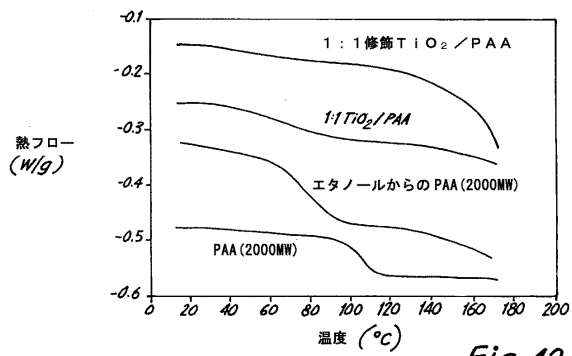


Fig. 42

【図 44】

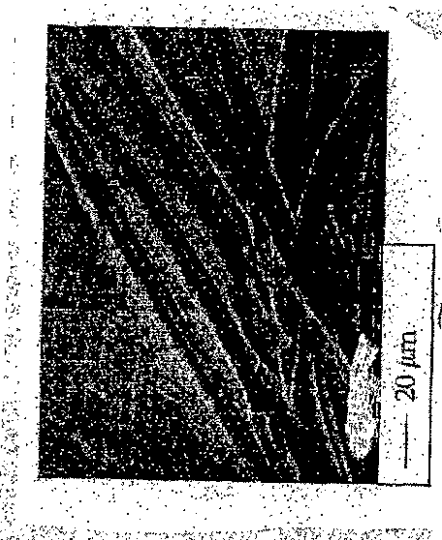


Fig. 44

【図 43】

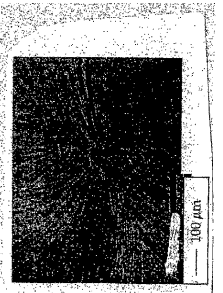



Fig. 43

【 4 5】

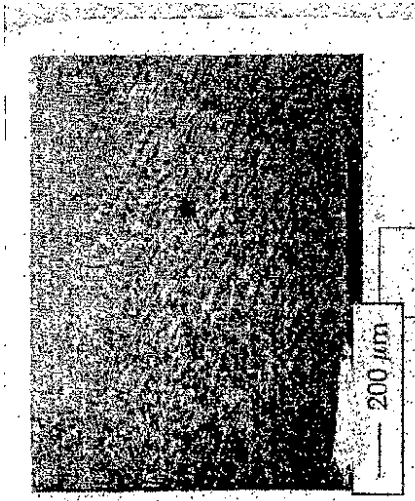


Fig. 45



【 4 6】



Fig. 46

【 4 7】

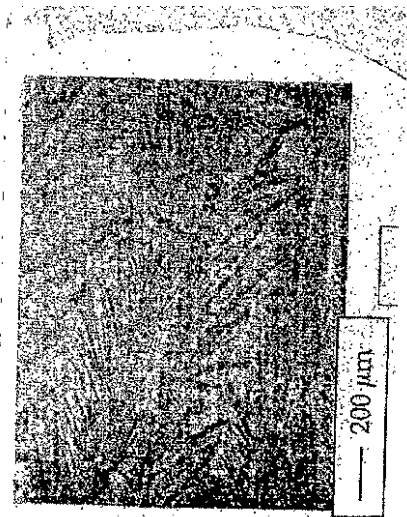



Fig. 47

【 4 8】

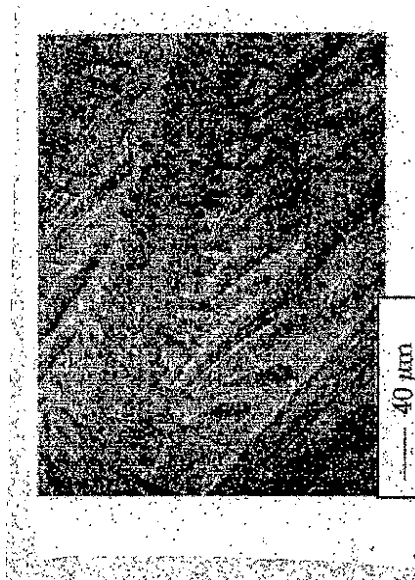
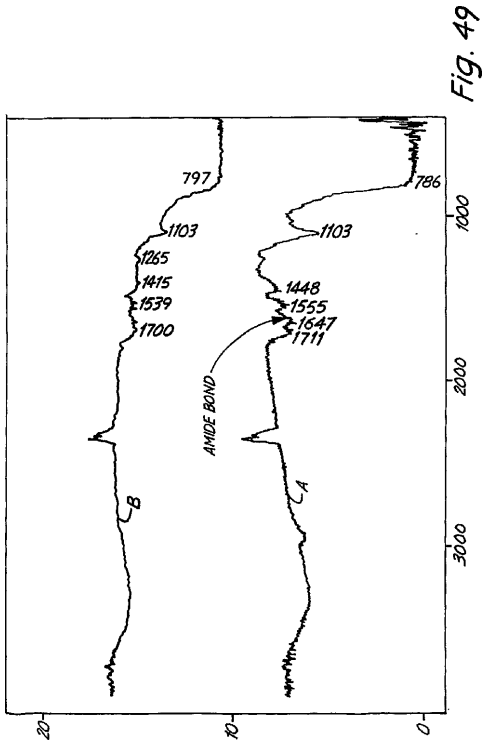


Fig. 48

【 図 49 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ノブユキ・カンベ
アメリカ合衆国94025カリフォルニア州メンロ・パーク、ホバート・ストリート840番
- (72)発明者 イーガル・ドゥ・ブルム
アメリカ合衆国95129カリフォルニア州サンノゼ、リンブルック・ウェイ1192番
- (72)発明者 ベンジャミン・チャロナー - ジル
アメリカ合衆国95112カリフォルニア州サンノゼ、サウス・16ストリート79番
- (72)発明者 シブクマー・チルボル
アメリカ合衆国94089カリフォルニア州サニーベイル、アパートメント90、ワイルドウッド・アベニュー1235番
- (72)発明者 スジート・クマー
アメリカ合衆国94560カリフォルニア州ニューアーク、ポトレロ・ドライブ39696番
- (72)発明者 デイビッド・プレント・マックイーン
アメリカ合衆国94019カリフォルニア州ハーフ・ムーン・ベイ、クリークサイド・ドライブ93番

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開2001-011119(JP,A)
特開2000-279817(JP,A)
特開昭64-026640(JP,A)
特開2000-026692(JP,A)
特開平11-171947(JP,A)
特開平09-272706(JP,A)
特開平03-095269(JP,A)
特開2000-327930(JP,A)
特公昭48-010612(JP,B1)
米国特許第04972008(US,A)
特開昭63-210661(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G79/00-85/00
C08F292/00