

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/086931 A1

PCT

(43) 国際公開日
2011年7月21日(21.07.2011)

- (51) 国際特許分類:
C07D 213/16 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
C07D 487/22 (2006.01) C07F 15/04 (2006.01)
C07F 1/08 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/000144
- (22) 国際出願日: 2011年1月13日(13.01.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-007801 2010年1月18日(18.01.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 牧浦理恵(MAKIURA, Rie) [JP/JP]; 〒5918022 大阪府堺市北区金岡町1415-2-6-607 Osaka (JP).

北川宏(KITAGAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6310065 奈良県奈良市鳥見町4丁目3-1-53-407 Nara (JP).

- (74) 代理人: 鎌田耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 3次元構造体およびその製造方法

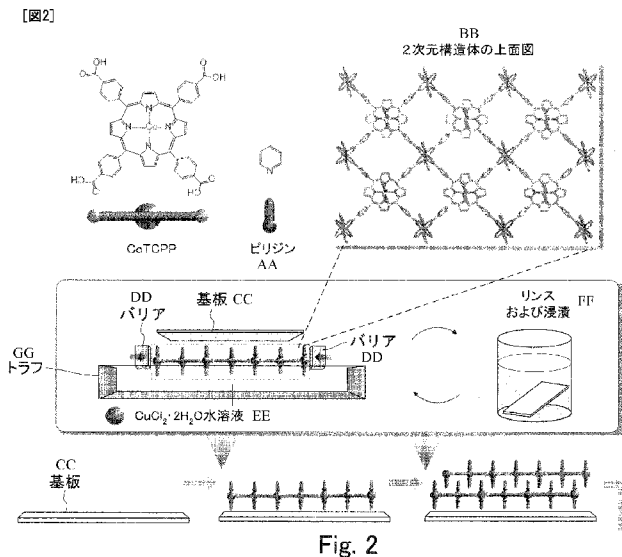


Fig. 2

AA... PYRIDINE
 BB... TOP VIEW OF TWO-DIMENSIONAL STRUCTURE
 CC... SUBSTRATE
 DD... BARRIER
 EE... CuCl₂·2H₂O AQUEOUS SOLUTION
 FF... RINSE AND STEEP
 GG... TROUGH

(57) Abstract: Disclosed is a three-dimensional structure formed on a substrate. The three-dimensional structure contains a plurality of porphyrins, first metal ions, and specific organic molecules. The porphyrins contain at least two functional groups. The first metal ions are metal ions which bond the different porphyrin functional groups. The specific organic molecules are organic molecules which form a coordinate bond with the metal ions contained in the two-dimensional structure, and only contain one part which coordinates with the metal ion.

(57) 要約: 本発明の3次元構造体は、基材上に形成された3次元構造体である。この3次元構造体は、ポルフィリン、第1の金属イオン、および特定の有機分子のそれぞれを複数個ずつ含む。当該ポルフィリンは2つ以上の官能基を含む。第1の金属イオンは、異なるポルフィリンの官能基同士を結合させる金属イオンである。上記特定の有機分子は、2次元構造体に含まれる金属イオンに配位結合する有機分子であって、且つ、当該金属イオンに配位する部分を1つのみ含む有機分子である。

WO 2011/086931 A1

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 添付公開書類:
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : 3次元構造体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、3次元構造体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 配位高分子や有機金属錯体は、光学的、磁氣的、電気化学的に興味深い特性を示すため、従来から研究されている。たとえば、有機金属錯体や配位高分子からなる構造体が提案されている（たとえば特開2005-255651号公報および特開2007-63448号公報）。また、溶液中で3次元構造体を作製する方法が提案されている（Eun-Young Choiら（チェ・ウンヨンら）, "Pillared Porphyrin Homologous Series: Intergrowth in Metal-Organic Frameworks", Inorganic Chemistry, Vol. 48, No. 2, Pages 426-428, 2009）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1 : 特開2005-255651号公報

特許文献2 : 特開2007-63448号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1 : Eun-Young Choiら（チェ・ウンヨンら）, "Pillared Porphyrin Homologous Series: Intergrowth in Metal-Organic Frameworks", Inorganic Chemistry, Vol. 48, No. 2, Pages 426-428, 2009

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、上記の従来技術では、構造体を構成する材料を溶液中で混合することによって構造体が形成されるため、そのサイズや位置を制御することは難しかった。また、これらの構造体をデバイスに応用する場合には構造体を基板上に形成することが重要となるが、上記従来の方法では、構造体が基板

上に形成されることはなかった。

[0006] このような状況において、本発明は、サイズや形状が制御され基材上に形成された3次元構造体およびその製造方法を提供することを目的の1つとする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するため、本発明は、基材上に形成された3次元構造体を提供する。この3次元構造体は、積層された複数の2次元構造体を含み、前記2次元構造体は、ポルフィリン、第1の金属イオン、および特定の有機分子のそれぞれを複数個ずつ含み、前記ポルフィリンは2つ以上の官能基を含み、前記第1の金属イオンは、異なる前記ポルフィリンの前記官能基同士を結合させる金属イオンであり、前記特定の有機分子は、前記2次元構造体に含まれる金属イオンに配位結合する有機分子であって、且つ、前記金属イオンに配位する部分を1つのみ含む有機分子である。

[0008] また、本発明は、3次元構造体の製造方法を提供する。この製造方法は、(i) 2次元構造体を液体の表面に形成する工程と、(ii) 前記2次元構造体を基材上に堆積させる工程と、(iii) 前記(i)の工程と前記(ii)の工程とを含むサイクルを1回以上繰り返す工程とを含み、前記2次元構造体は、ポルフィリン、第1の金属イオン、および特定の有機分子のそれぞれを複数個ずつ含み、前記ポルフィリンは2つ以上の官能基を含み、前記第1の金属イオンは、異なる前記ポルフィリンの前記官能基同士を結合させる金属イオンであり、前記特定の有機分子は、前記2次元構造体に含まれる金属イオンに配位結合する有機分子であって、且つ、前記金属イオンに配位する部分を1つのみ含む有機分子である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、サイズや形状が制御された状態で基材上に形成された3次元構造体を得られる。また、適切な材料を選択することによって、結晶性を有する3次元構造体を得られる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図 1 Aは、本発明で用いられる化合物の一例を示す。図 1 Bは、本発明で用いられる化合物の他の一例を示す。

[図2]図 2は、本発明の製造方法を模式的に示す。

[図3]図 3は、塩化第二銅が存在する場合と存在しない場合とについて、ポルフィリン金属錯体 1 分子が占める面積を示す図である。

[図4]図 4 Aは、堆積サイクルの数と吸収スペクトルとの関係を示す。図 4 Bは、堆積サイクルの数と最大吸収との関係を示す。

[図5]図 5 の (a) および (b) は、塩化第二銅が存在する場合と存在しない場合とについて、CoTCPP-ピリジン溶液の吸収スペクトルを示す。図 5 (c) および (d) は、塩化第二銅水溶液または純水の表面に形成された、CoTCPPおよびピリジンを含む膜の吸収スペクトルを示す。

[図6]図 6 の (a) ~ (c) は、シリコン基板上に形成された 3 次元構造体について、X線回折測定を行った結果の例を示す。

[図7]図 7 の (a) および (b) はX線回折測定の実測値および計算値を示し、図 7 の (c) ~ (e) は 3 次元構造体のモデルを示す。

[図8]図 8 の (a) ~ (f) は、シリコン基板上に形成された 3 次元構造体について、X線回折測定を行った結果の他の一例を示す。

[図9]図 9 は、3 次元構造体のモデルを模式的に示す。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について例を挙げて説明する。なお、本発明は、以下の実施形態および実施例に限定されない。以下の説明では、特定の数値や特定の材料を例示する場合があるが、本発明の効果が得られる限り、他の数値や他の材料を適用してもよい。なお、以下の図面では、金属イオンを原子として示す場合がある。

[0012] (3次元構造体の製造方法)

本発明の方法は、3次元構造体の製造方法である。この製造方法によれば、基材上に形成された3次元構造体を得られる。この製造方法は、以下の工程 (i)、(ii) および (iii) を含む。

- [0013] 工程 (i) では、2次元構造体を液体の表面に形成する。その2次元構造体は、ポルフィリン、第1の金属イオン、および特定の有機分子のそれぞれを複数個ずつ含む。以下では、2次元構造体を構成するポルフィリンを「構成要素 (A)」という場合があり、当該特定の有機分子を「ピラー分子」という場合がある。構成要素 (A) は2つ以上 (たとえば3つや4つ) の官能基を含む。第1の金属イオンは、異なる構成要素 (A) の官能基同士を結合させる金属イオンである。具体的には、第1の金属イオンは、隣接する構成要素 (A) の官能基同士を、第1の金属イオンを介して結合させる。ピラー分子は、2次元構造体に含まれる金属イオンに配位結合する有機分子であって、且つ、当該金属イオンに配位する部分を1つのみ含む有機分子である。2次元構造体の典型的な一例は、複数の有機金属錯体と、複数の第1の金属イオンと、複数のピラー分子とによって構成される。
- [0014] この明細書において、「ポルフィリン」には、金属錯体ではないポルフィリン分子、および、ポルフィリン金属錯体が含まれる。ポルフィリン (構成要素 (A)) がポルフィリン金属錯体である場合、ポルフィン環 (ポルフィリン環) に配位する中心金属イオンの例には、遷移金属イオン (たとえばコバルトイオンやパラジウムイオン) が含まれる。構成要素 (A) 中の官能基の例には、カルボキシル基、ジチオカルボキシル基、およびチオアミド基が含まれる。
- [0015] 第1の金属イオンの例には多価金属イオン (たとえば2価の金属イオン) が含まれる。また、第1の金属イオンの例には遷移金属イオンが含まれ、たとえば銅イオンが含まれる。第1の金属イオンは2価の銅イオンまたは2価のニッケルイオンであってもよい。構成要素 (A) の官能基とその官能基を結合 (架橋) させる第1の金属イオンとの組み合わせの例には、カルボキシル基/銅イオン、カルボキシル基/コバルトイオン、ジチオカルボキシル基/ニッケルイオン、ジチオカルボキシル基/白金イオン、チオアミド基/銅イオン、チオアミド基/鉄イオン、カルボキシル基/ニッケルイオンといった組み合わせが含まれる。

- [0016] 構成要素（A）が金属イオンを含まない場合、ピラー分子は第1の金属イオンに配位結合する分子である。構成要素（A）が金属イオンを含む場合、ピラー分子は、構成要素（A）中の金属イオン、および第1の金属イオンから選ばれる少なくとも1つの金属イオンに配置結合する分子である。たとえば、構成要素（A）がポルフィリン金属錯体である場合、ピラー分子は、ポルフィリン金属錯体の中心金属イオン（第2の金属イオン）、および第1の金属イオンから選ばれる少なくとも1つの金属イオンに配位結合する分子である。一例では、ピラー分子は、ポルフィリン金属錯体の中心金属イオンに配位する。また、他の一例では、ピラー分子は、後述する二核パドル・ホイール構造を構成する第1の金属イオンに配位する。
- [0017] ピラー分子の例には、ピリジン、メチルピリジン、イソキノリン、およびフェニルピリジンが含まれる。ピラー分子と、そのピラー分子が配位する金属イオンとの組み合わせの例には、ピリジン／コバルトイオン、ピリジン／銅イオン、フェニルピリジン／コバルトイオン、フェニルピリジン／銅イオンといった組み合わせが含まれる。ピラー分子に含まれる、金属イオンに配位する部分は1つであることが好ましい。ピラー分子は、2次元構造体が広がる方向（以下、「面内方向」という場合がある）に対して、垂直またはそれに近い方向に配向する分子であることが好ましい。ピラー分子には、金属イオンに配位する部分を2つ以上含むピラジンや4, 4'-ビピリジンなどは含まれない。ただし、金属イオンに配位する可能な原子団を2つ以上含んでいる分子であっても、構造的に2次元構造体の金属イオンに配位可能な部分が1つのみである分子はピラー分子に含まれる。
- [0018] 工程（ii）では、工程（i）で形成された2次元構造体を基材上に堆積させる。工程（ii）によって、基材上に、2次元構造体が配置される。液体の表面に2次元構造体を形成し、それを基材上に堆積させる方法の例には、ラングミュア・プロジェクト法（LB法）が含まれる。すなわち、工程（i）および（ii）は、ラングミュア・プロジェクト法で行われてもよい。LB法は、液体の表面に単分子膜を形成する方法としてよく知られている。

- [0019] 基材には、2次元構造体が堆積するものである限り、特に限定はない。基材の例には、半導体基板（たとえばシリコン基板）、石英基板、ガラス基板、および金属基板（たとえば金基板）といった無機材料からなる基板、グラファイト基板、ならびに樹脂基板が含まれる。
- [0020] 工程（iii）では、工程（i）と工程（ii）とを含むサイクル（以下では「堆積サイクル」という場合がある）を1回以上繰り返す。工程（iii）によって、基材上に、複数の2次元構造体が積層される。堆積サイクルの回数については特に限定はなく、目的に応じて回数を設定できる。堆積サイクルの回数によって、3次元構造体の厚さを制御できる。工程（iii）で行われる堆積サイクルの回数は、1～100の範囲（たとえば5～20の範囲）としてもよい。なお、工程（iii）を行わずに工程（i）および工程（ii）を1回だけ行った場合には、基材上に形成された2次元構造体を得られる。
- [0021] 本発明の製造方法は、工程（ii）の後に、2次元構造体が堆積した基材を溶媒中に浸漬する工程（x）を含んでもよい。この場合、工程（iii）は、工程（i）と工程（ii）と工程（x）とを含むサイクル（堆積サイクル）を1回以上繰り返す工程である。工程（x）で用いられる溶媒は、第1の金属イオンを溶解する溶媒であって、構成要素（A）と第1の金属イオンとの結合、ピラー分子と第1の金属イオンとの配位結合、ピラー分子と構成要素（A）中の金属イオンとの配位結合のいずれをも解離させない溶媒であることが望まれる。溶媒の例には、純水やエタノールが含まれる。
- [0022] 本発明の製造方法の一例では、ポルフィリン（構成要素（A））は、4つのカルボキシル基を含んでもよい。具体的には、ポルフィリンは、4つのカルボキシル基を含みポルフィン環に配位した中心金属イオンを含まないポルフィリン、または、4つのカルボキシル基とポルフィン環に配位した中心金属イオンとを含むポルフィリン金属錯体であってもよい。一例では、構成要素（A）は、4つのカルボキシル基を含むポルフィリン分子（金属錯体ではないポルフィリン）であり、第1の金属イオンが遷移金属イオンである。また、他の一例では、構成要素（A）は、4つのカルボキシル基とポルフィン

環に配位した中心金属イオンとを含むポルフィリン金属錯体であり、第1の金属イオンが遷移金属イオンである。ポルフィリン金属錯体の中心金属イオンは遷移金属イオンであってもよく、たとえばコバルトイオンであってもよい。

[0023] 4つのカルボキシル基とコバルトイオンとを含むポルフィリン金属錯体を図1Aに示す。以下では、図1Aの5, 10, 15, 20-テトラキス(4-カルボキシフェニル)ポルフィリナトコバルト(II) (5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato-cobalt(II))を、「COTCPP」と表記する場合がある。含窒素芳香環を含むピラー分子の例には、ピリジン(図1B参照)が含まれる。以下では、ピリジンを「py」と表記する場合がある。

[0024] 本発明の製造方法では、第1の金属イオンが2価の銅イオンまたは2価のニッケルイオンであり、ピラー分子が含窒素芳香環を含む分子であってもよい。たとえば、第1の金属イオンが2価の銅イオンであり、ピラー分子が含窒素芳香環を含む分子であってもよい。

[0025] 本発明の製造方法では、ピラー分子がピリジンであってもよい。

[0026] 工程(i)は、第1の金属イオンを含む第1の溶液に、構成要素(A)とピラー分子とを含む第2の溶液を添加することによって、液体の表面に2次元構造体を形成する工程であってもよい。一例では、第1の溶液が水溶液であり、第2の溶液の溶媒が有機溶媒である。

[0027] 第1の溶液中の第1の金属イオンの濃度は、 $1\text{ mmol/L} \sim 100\text{ mmol/L}$ の範囲にあってもよく、 $1\text{ mmol/L} \sim 5\text{ mmol/L}$ の範囲にあってもよい。

[0028] 工程(ii)は、基材の表面が液体の表面に対して平行となっている状態で、基材を2次元構造体に接近(接触)させ、これによって、2次元構造体を基材上に堆積させる工程であってもよい。このような方法は、「水平浸漬法」と呼ばれる場合がある。

[0029] ピラー分子は、窒素を含んでいてもよい。また、ピラー分子は、 π 電子を

有していてもよい。一例では、隣接する2次元構造体は、面内方向に対して垂直またはそれに近い方向に配位したピラー分子間の相互作用（たとえば π - π 相互作用）によって固定される。その場合、2次元構造体は、面内方向にスライドするように移動することが可能になることがある。そのようなスライドを利用することによって、3次元構造体に様々な機能を持たせることが期待される。たとえば、そのようなスライドによって、3次元構造体内の細孔のサイズを変化させることも可能である。より具体的には、3次元構造体にガス分子が吸着することによって、3次元構造体内の細孔のサイズが変化することが期待される。そのような変化は、分子の選択的な吸着や、選択的な反応制御を可能にする。なお、このような2次元構造体のスライドは、単座配位のピラー分子を用いることによって初めてもたらされた効果である。

[0030] 溶液中で3次元構造体を構築する従来の方法では、溶液中において2次元構造体同士を結合させることによって3次元構造体を構築していた。そのため、従来の方法では、単座配位のピラー分子を用いることができなかった。一方、本願発明者らは、特定の材料と特定の方法とを組み合わせることによって、単座配位のピラー分子を用いて3次元構造体を構築できることを見出した。本発明の方法では、液体の表面に形成された2次元構造体を基材上に積層させることによって3次元構造体を形成する。そのため、従来の方法とは異なり、本発明の方法では、単座配位のピラー分子を用いて3次元構造体を形成することが可能である。本発明の方法では、工程(i)および工程(ii)を含むサイクルを行う回数によって2次元構造体の積層数を調節できる。すなわち、本発明の方法によれば、3次元構造体の厚さを簡単に制御できる。本発明の方法で作製される3次元構造体の厚さは、10 nm~100 nmの範囲にあってもよい。

[0031] (3次元構造体)

本発明の3次元構造体は、上記本発明の製造方法で製造できる。本発明の製造方法について説明した事項は、本発明の3次元構造体に適用できるため

、重複する説明を省略する場合がある。また、本発明の3次元構造体について説明した事項は、本発明の製造方法に適用できる。

[0032] 本発明の3次元構造体は、基材上に形成されている。その3次元構造体は、積層された複数の2次元構造体を含む。その2次元構造体は、ポルフィリン（構成要素（A））、第1の金属イオン、および特定の有機分子（ピラー分子）のそれぞれを複数個ずつ含む。ポルフィリンは2つ以上の官能基を含む。第1の金属イオンは、異なるポルフィリンの官能基同士を結合させる金属イオンである。ピラー分子は、2次元構造体に含まれる金属イオンに配位結合する有機分子であって、当該金属イオンに配位する部分を1つのみ含む有機分子である。ポルフィリン（構成要素（A））、第1の金属イオンおよびピラー分子については上述したため、重複する説明を省略する場合がある。

[0033] 上述したように、ポルフィリン（構成要素（A））は、4つのカルボキシル基を含んでもよい。具体的には、ポルフィリンは、4つのカルボキシル基を含みポルフィン環に配位した中心金属イオンを含まないポルフィリン、または、4つのカルボキシル基とポルフィン環に配位した中心金属イオンとを含むポルフィリン金属錯体であってもよい。この場合の一例では、隣接するポルフィリン（構成要素（A））のカルボキシル基が第1の金属イオン（たとえば遷移金属イオン）で架橋される。このような架橋構造は、二核パドル・ホイール構造（dinuclear paddle wheel structure）と呼ばれる場合がある。

実施例

[0034] 本発明の3次元構造体を製造した一例について、以下に説明する。

[0035] （実施例1）

実施例1では、構成要素（A）として、COTCPP（Porphyrin Systems製）を用いた。第1の金属イオンを含む化合物として、塩化第二銅2水和物（ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）を用いた。ピラー分子としてピリジンを用いた。X線回折測定（XRD）および原子間力顕微鏡（AFM）の測定では、シリコン

単結晶基板（（100）表面）を基板として用いた。紫外可視吸収スペクトル測定では、石英基板を基板として用いた。これらの基板は、2次元構造体を積層する前に、クロロホルム、アセトン、およびエタノールのそれぞれの中で、30分間ずつ超音波洗浄した。

[0036] まず、8.5 mgのCoTCPPと20 μ Lのピリジンとを、50 mLのクロロホルム/メタノール混合溶媒に溶解させた。クロロホルム：メタノールの体積比は、3：1とした。PTFE製のトラフ（trough、サイズ：37.5 × 7.5 × 5 mm、容積：0.16 L）を、塩化第二銅2水和物の水溶液（濃度：0.1 M）で満たした。このトラフ（槽）を含む膜形成装置は、対向する2つの棒状のバリアを備える。そのトラフ中の水溶液の表面を、吸引によって清浄化した。

[0037] 次に、96 μ LのCoTCPP/ピリジン溶液を、マイクロシリンジによって塩化第二銅水溶液の表面であって2つのバリア棒の間に展開した。次に、膜圧（surface pressure）を測定しながら、2つのバリアを10 mm/分の速度で近づけた。このようにして、水溶液の表面に、膜（2次元構造体）を形成した（工程（i））。そして、膜圧が5 mNm⁻¹のときの膜を、基板に移しとった（工程（ii））。このとき、基板の表面が水溶液の表面（膜表面）に対して平行になるように基板を膜に接触させることによって、膜を基板に移しとった。次に、基板に対して、蒸留水による3分間の洗浄、蒸留水への3分間の浸漬、窒素ガスを吹き付けることによる乾燥を行った。このようにして、CoTCPP、銅イオン、およびピリジンからなる膜（2次元構造体）を基板上に形成した。

[0038] 次に、上記の工程（i）、工程（ii）、洗浄、浸漬、および乾燥を1つのサイクルとする工程を、繰り返し行った。これによって、積層された複数の2次元構造体を含む3次元構造体を、基板上に形成した。これらの工程を、図2に模式的に示す。

[0039] （比較例1）

比較例1では、塩化第二銅2水和物の水溶液の代わりに純水を用いること

を除いて、実施例 1 と同様の操作を行った。具体的には、トラフに純水を入れ、その純水の表面に、 $160\ \mu\text{L}$ の C o T C P P / ピリジン溶液を展開した。その他の操作は、実施例 1 と同様に行った。

[0040] 塩化第二銅 2 水和物の水溶液を用いた場合と、純水を用いた場合のそれぞれについて、1 つのポルフィリン金属錯体が占める面積と膜圧との関係を図 3 に示す。膜圧が同じ場合には、塩化第二銅水溶液を用いた実施例 1 の方が、1 分子が占める面積が大きかった。これは、塩化第二銅水溶液を用いることによって、C o T C P P 同士が銅イオンによって架橋されていること、および 2 次元構造体が液体の表面に形成されていることを示唆している。

[0041] (紫外-可視吸収スペクトル測定)

2 次元構造体の積層数と、吸収スペクトルの変化を図 4 A に示す。また、 $440\ \text{nm}$ 近傍の吸収ピーク (ソーレー帯: S o r e t b a n d) の高さの変化を、図 4 B に示す。なお、これらの図において、サイクル数が 1 (1 サイクル) とは、基材上に 2 次元構造体が 1 層だけ形成されていることを示す。

[0042] 図 4 B に示す単層の計算値は、ポルフィリンの吸収係数と分子の配向とを考慮して得られた値である。この値は、1 サイクルの実測値、すなわち、2 次元構造体が 1 層だけ基板上に形成されている実測値とよく一致している。このことは、基板の表面が十分に C o T C P P - p y - C u 単層で覆われていることを示唆している。また、図 4 B に示すように、吸収ピークの高さは、サイクル数に比例している。このことは、1 サイクルごとに 2 次元構造体が 1 層ずつ増えていることを示唆している。

[0043] 参考のために、溶液中における吸収スペクトルを図 5 の (a) および (b) に示す。図 5 の (a) は、C o T C P P - ピリジン (p y) の溶液について、 CuCl_2 が存在する場合と存在しない場合の吸収スペクトルを示している。溶媒は、クロロホルム/メタノール混合溶媒である。図 5 の (b) は、図 5 の (a) の一部選択図である。 CuCl_2 が存在する場合には、 $440\ \text{nm}$ 近傍のソーレー帯が短波長側にシフトしている。このシフトは、C o T C

PPのカルボキシル基とCu²⁺イオンとの間の配位を示している。

[0044] 図5の(c)は、0.1M (mol/L)のCuCl₂水溶液または純水の表面に形成されたCoTCPPおよびピリジン(py)を含む膜の吸収スペクトルである。なお、水溶液の表面に形成された膜は、石英基板上に移してから吸収スペクトルを測定した。図5の(d)は、図5の(c)の一部選択図である。図5の(d)に示すように、LB膜においても、CuCl₂が存在する場合には図5の(b)と同様にソーレー帯のシフトが生じている。このことは、CoTCPPとピリジン(py)からなる構成単位がCu²⁺と反応して、CoTCPP、ピリジン(py)およびCu²⁺からなる2次元構造体を形成することを示唆している。

[0045] (シンクロトロンX線回折の測定)

シンクロトロンX線回折のデータは、スプリングエイト(Spring-8)において、ビーム線BL13XU(波長1.554オングストローム)を用いて室温で取得された。測定の間、測定セルにヘリウムガスを供給した。

[0046] シリコン基板上に形成された3次元構造体について、X線回折測定を行った結果を、図6の(a)~(c)、図7の(a)、図7の(b)、および図8に示す。3次元構造体は、上述したサイクルを20回繰り返すことによって形成した。

[0047] 図6の(a)~(c)は、面外X線回折(out-of-plane XRD)の結果である。図中の黒丸は測定値を示し、黒丸に沿った実線はフィッティングカーブを示す。フィッティングカーブの下の実線は、測定値とフィッティングカーブとの差を示す。2θが9.50°のときの(001)ブラッグ反射から、隣接する2次元構造体の間隔を算出したところ、0.938nmであった。また、ピークの半値全幅(FWHM)から3次元構造体のトータルの厚さを算出したところ、20nmであった。この値は、2次元構造体が20層積層されたときの値(0.938nm×20≒19nm)とよい一致を示している。

[0048] 図7の(a)は、面内(in-plane)シンクロトロンX線回折の結果を示し

ている。図7の(b)は、図7の(a)の一部選択図である。図7の(a)には、 $\pi-\pi$ スタッキングがあると仮定した場合の計算値、および、 $\pi-\pi$ スタッキングがないと仮定した場合の計算値も示している。

- [0049] 図8の(a)～(f)は、面内(in-plane)方向における高統計・高精細斜め入射X線回折(high-statistics fine scans of in-plane GIXRD)の結果を示している。図8の(a)～(f)において、黒丸は実測値を示し、黒丸に沿った実線はフィッティングカーブを示す。フィッティングカーブの下の実線は、測定値とフィッティングカーブとの差を示す。
- [0050] 面内X線回折では、(h k 0)のピークのみが観察された。一方、面外X線回折では、(h k l) (l ≠ 0)のピークのみが観察された。
- [0051] X線回折の結果から、結晶の平均ドメインサイズは約18 nmであると算出された。一方、原子間力顕微鏡の像は、ドメインサイズが20 nm前後であることを示しており、X線回折の結果と原子間力顕微鏡による観察結果とは、よい一致を示した。
- [0052] 3次元構造体の構造について予測されるモデルの一例を、図7の(c)、図7の(d)、図7の(e)および図9に示す。図7の(c)は、a-b軸方向に平行な方向における構造を示す。図7の(d)は、b-c軸方向に平行な方向における構造を示す。図7の(e)は、a-c軸方向に平行な方向における構造を示す。図9は斜視図を示す。なお、図7の(a)および(b)に示した $\pi-\pi$ スタッキング有りの場合の計算値は、このモデルについての計算値である。
- [0053] 図示したモデルでは、CoTCPPユニットが、2核性のCu₂(COO)₄パドル・ホイール(paddle wheel)によってリンクされている。このモデルでは、ピリジン(単座配位子)が、CoTCPPのコバルトイオンの両側に1つずつ配位している。また、ピリジンは、銅二核ブロックの両側にも1つずつ配位している。ピリジンの複素環は、2次元構造体が広がる方向に対してほぼ垂直な方向に配向している。図示したモデルでは、二核パドル・ホイールに配位しているピリジン同士の $\pi-\pi$ 相互作用によって、2次元構造体

同士が結合されている（図7の（c）～（e））。

[0054] 図7の（a）に示すように、このモデルについての計算値（ π - π スタッキング有りの場合の計算値）は、（hk0）ピークのみを含んでおり、測定値とよく一致している。また、このモデルは、2次元構造体の間隔の測定値（0.938 nm）とよい一致を示した。

[0055] ピリジン同士の π - π 相互作用が生じる過程について、詳細は不明である。1つの仮定として、基材上に移された直後の2次元構造体では π - π 相互作用が生じておらず、その後に溶媒に浸漬する工程（工程（x））において π - π 相互作用が生じている可能性がある。

[0056] （工程（i）についての検討）

工程（i）において用いられる、金属塩を溶解させた第1の溶液について検討した。具体的には、第1の溶液に溶解させる金属塩の種類および濃度を変えて、2次元構造体を形成した。第1の溶液中に金属塩を溶解させることによって、第1の金属イオンが供給される。

[0057] 金属塩には、塩化第二銅2水和物（ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、塩化ニッケル（II）6水和物（ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、または硝酸ニッケル（II）6水和物（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を用いた。すなわち、第1の金属イオンは、2価の銅イオンまたは2価のニッケルイオンとした。第1の溶液に展開する第2の溶液（展開液）には、実施例1と同様に、ポルフィリン金属錯体とピリジンとを含む溶液を用いた。ポルフィリン金属錯体には、CoTCPP、または、CoTCPPの中心金属イオンをパラジウムイオンとしたPdTCPPを用いた。

[0058] 実施例1と同様の方法で、第1の溶液の上に第2の溶液を展開した。次に、実施例1と同様に2つのバリアを移動させて、第1の溶液の表面に膜（2次元構造体）を形成した。そして、膜圧が5 mN/mのときの膜の面積を測定し、その測定値および第2の溶液中のポルフィリン金属錯体の量から、ポルフィリン金属錯体1分子が占める面積を算出した。次に、第1の溶液の表面に形成された膜を、実施例1と同様の方法によって基板に移しとった。そ

して、基板に移しとった膜に、第1の金属イオンが第2の溶液と反応しない初期の金属塩の状態では堆積しているかどうかをX線回折法によって検証した。ただし、この検証は、一部の膜についてのみ行った。実験条件および測定結果を表1に示す。

[0059] [表1]

	ポルフィリン金属錯体の種類	金属塩の種類	金属塩の濃度 (mmol/L)	ポルフィリン金属錯体1分子の占有面積 (nm ²)	金属塩の堆積の有無
実験1	CoTCPP	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1	1.4	なし
実験2	CoTCPP	CuCl ₂ ·2H ₂ O	5	1.4	なし
実験3	CoTCPP	CuCl ₂ ·2H ₂ O	10	1.4	未確認
実験4	CoTCPP	CuCl ₂ ·2H ₂ O	50	1.4	未確認
実験5	CoTCPP	CuCl ₂ ·2H ₂ O	100	1.4	あり
実験6	CoTCPP	NiCl ₂ ·6H ₂ O	5	1.3	未確認
実験7	CoTCPP	NiCl ₂ ·6H ₂ O	10	1.3	未確認
実験8	CoTCPP	NiCl ₂ ·6H ₂ O	100	1.3	未確認
実験9	CoTCPP	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	100	1.2	未確認
実験10	CoTCPP	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	0.6	未確認
実験11	CoTCPP	なし(純水)	0	0.6	なし
実験12	PdTCPP	なし(純水)	0	0.6	なし

[0060] 表1において、金属塩の堆積が「なし」とは、第1の金属イオン溶液の原料に用いた金属塩に由来するX線回折ピークが観測されなかったことを意味し、「あり」とは、そのX線回折ピークが観測されたことを意味する。

[0061] 実験1～9では、膜圧が5 mN/mのときのポルフィリン金属錯体1分子の占有面積が、1.2～1.4 nm²の範囲に収まっていた。一方、第1の溶液中の金属塩の濃度が0.1 mmol/L以下の場合には、ポルフィリン金属錯体の占有面積が大きく減少した。これは、2次元構造体が適切に形成されていない部分があることを示唆していると考えられる。また、金属塩の濃度が1 mmol/L～5 mmol/Lの範囲において、金属塩の堆積が見られなかった。原料の金属塩が堆積することにより、目的の3次元構造体の基板上の表面被覆率が低下し、特性の低下を引き起こす可能性がある。これらの結果は、第1の溶液中の金属イオンの濃度は、1 mmol/L～100 mmol/Lにあることが好ましく、1 mmol/L～5 mmol/Lにある

ことが特に好ましいことを示唆した。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明によって得られる3次元構造体は、有機デバイス、触媒、電極などに利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材上に形成された3次元構造体であって、
積層された複数の2次元構造体を含み、
前記2次元構造体は、ポルフィリン、第1の金属イオン、および特定の有機分子のそれぞれを複数個ずつ含み、
前記ポルフィリンは2つ以上の官能基を含み、
前記第1の金属イオンは、異なる前記ポルフィリンの前記官能基同士を結合させる金属イオンであり、
前記特定の有機分子は、前記2次元構造体に含まれる金属イオンに配位結合する有機分子であって、且つ、前記金属イオンに配位する部分を1つのみ含む有機分子である、3次元構造体。
- [請求項2] 前記ポルフィリンは、4つのカルボキシル基を含みポルフィン環に配位した中心金属イオンを含まないポルフィリン、または、4つのカルボキシル基とポルフィン環に配位した中心金属イオンとを含むポルフィリン金属錯体である、請求項1に記載の3次元構造体。
- [請求項3] 前記第1の金属イオンが2価の銅イオンまたは2価のニッケルイオンであり、
前記特定の有機分子が含窒素芳香環を含む分子である、請求項2に記載の3次元構造体。
- [請求項4] 前記特定の有機分子がピリジンである、請求項3に記載の3次元構造体。
- [請求項5] 前記ポルフィリンは、4つのカルボキシル基とポルフィン環に配位したコバルトイオンとを含むポルフィリン金属錯体である、請求項1に記載の3次元構造体。
- [請求項6] 3次元構造体の製造方法であって、
(i) 2次元構造体を液体の表面に形成する工程と、
(ii) 前記2次元構造体を基材上に堆積させる工程と、
(iii) 前記(i)の工程と前記(ii)の工程とを含むサイクルを

1 回以上繰り返す工程とを含み、

前記 2 次元構造体は、ポルフィリン、第 1 の金属イオン、および特定の有機分子のそれぞれを複数個ずつ含み、

前記ポルフィリンは 2 つ以上の官能基を含み、

前記第 1 の金属イオンは、異なる前記ポルフィリンの前記官能基同士を結合させる金属イオンであり、

前記特定の有機分子は、前記 2 次元構造体に含まれる金属イオンに配位結合する有機分子であって、且つ、前記金属イオンに配位する部分を 1 つのみ含む有機分子である、製造方法。

[請求項7] 前記 (ii) の工程の後に、(x) 前記 2 次元構造体が堆積した前記基材を溶媒中に浸漬する工程を含み、

前記 (iii) の工程は、前記 (i) の工程と前記 (ii) の工程と前記 (x) の工程とを含むサイクルを 1 回以上繰り返す工程である、請求項 6 に記載の製造方法。

[請求項8] 前記ポルフィリンは、4 つのカルボキシル基を含みポルフィン環に配位した中心金属イオンを含まないポルフィリン、または、4 つのカルボキシル基とポルフィン環に配位した中心金属イオンとを含むポルフィリン金属錯体である、請求項 6 または 7 に記載の製造方法。

[請求項9] 前記第 1 の金属イオンが 2 価の銅イオンまたは 2 価のニッケルイオンであり、

前記特定の有機分子が含窒素芳香環を含む分子である、請求項 8 に記載の製造方法。

[請求項10] 前記特定の有機分子がピリジンである、請求項 9 に記載の製造方法。

[請求項11] 前記ポルフィリンは、4 つのカルボキシル基とポルフィン環に配位したコバルトイオンとを含むポルフィリン金属錯体である、請求項 6 または 7 に記載の製造方法。

[請求項12] 前記 (i) の工程は、前記第 1 の金属イオンを含む第 1 の溶液に、

前記ポルフィリンと前記特定の有機分子とを含む第2の溶液を添加することによって、前記液体の表面に前記2次元構造体を形成する工程である、請求項6に記載の製造方法。

[請求項13] 前記(ii)の工程は、前記基材の表面が前記液体の表面に対して平行となっている状態で、前記基材を前記2次元構造体に接近させ、これによって、前記2次元構造体を前記基材上に堆積させる工程である、請求項12に記載の製造方法。

[図1]

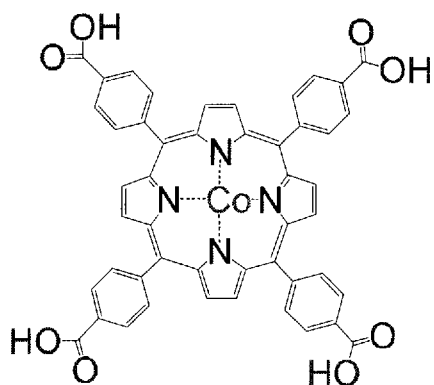


Fig. 1A

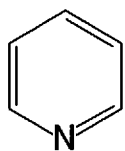


Fig. 1B

[図2]

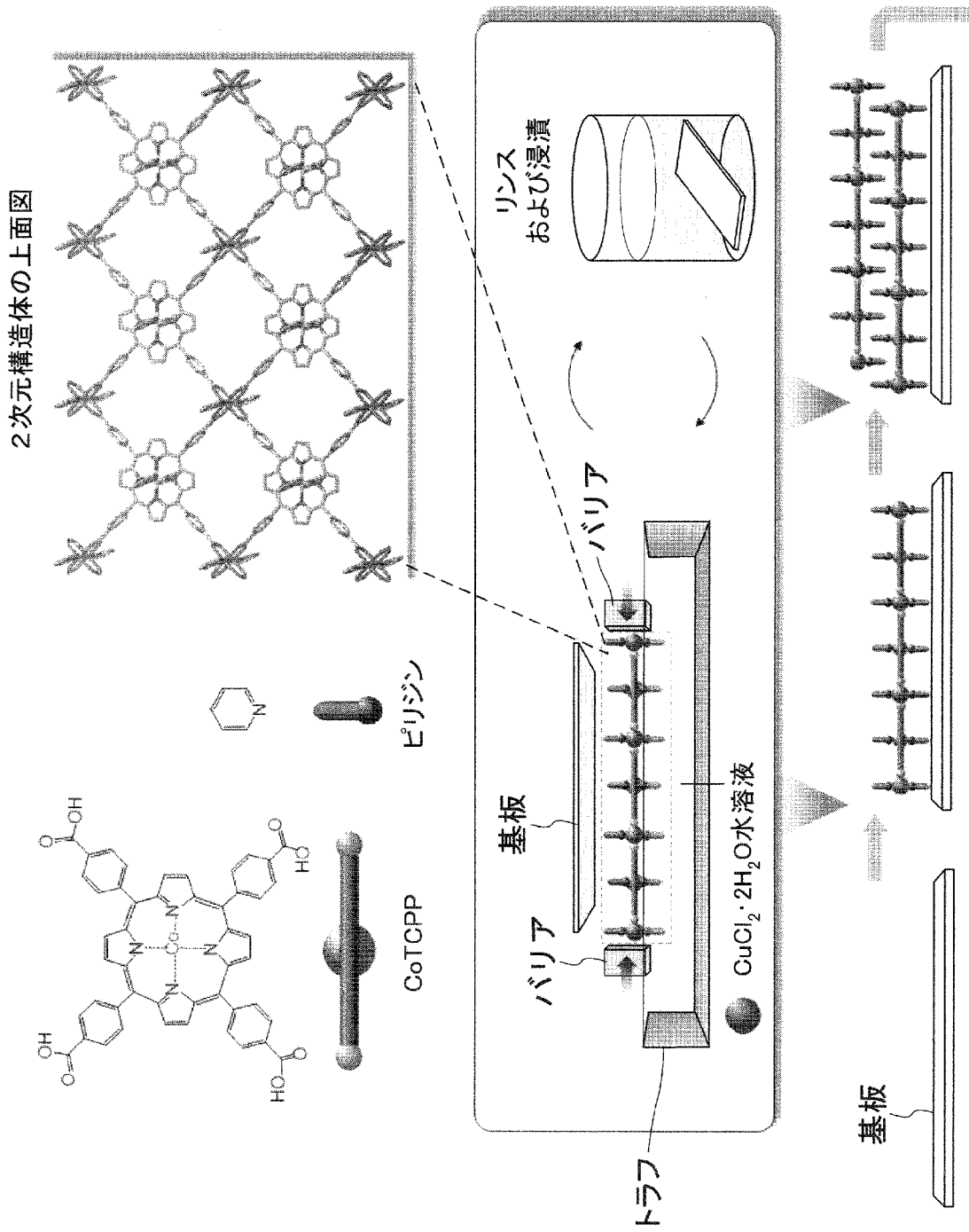


Fig. 2

[図3]

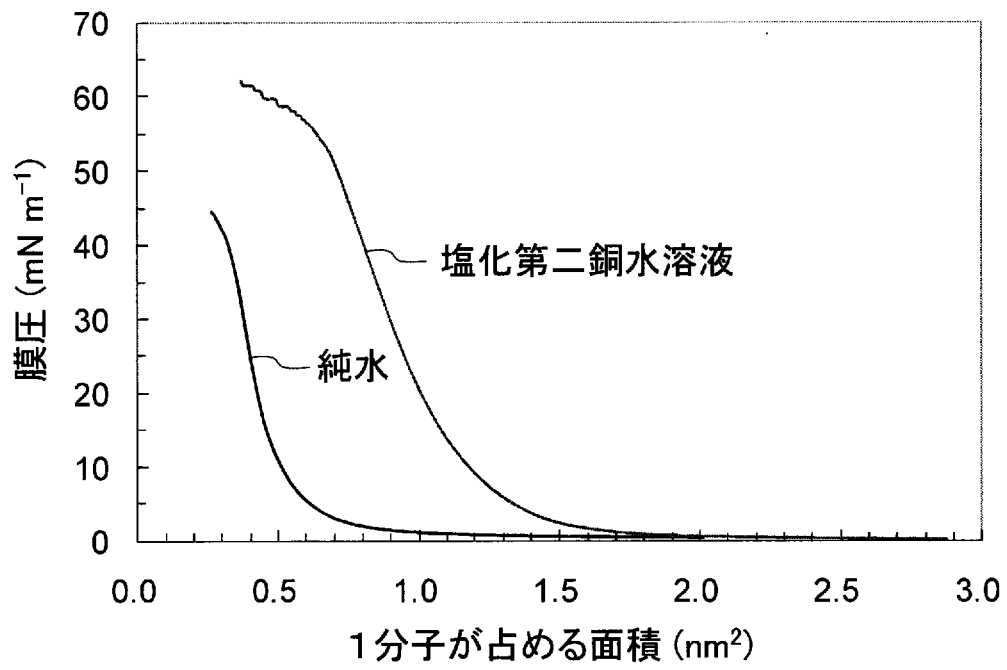


Fig. 3

[図4]

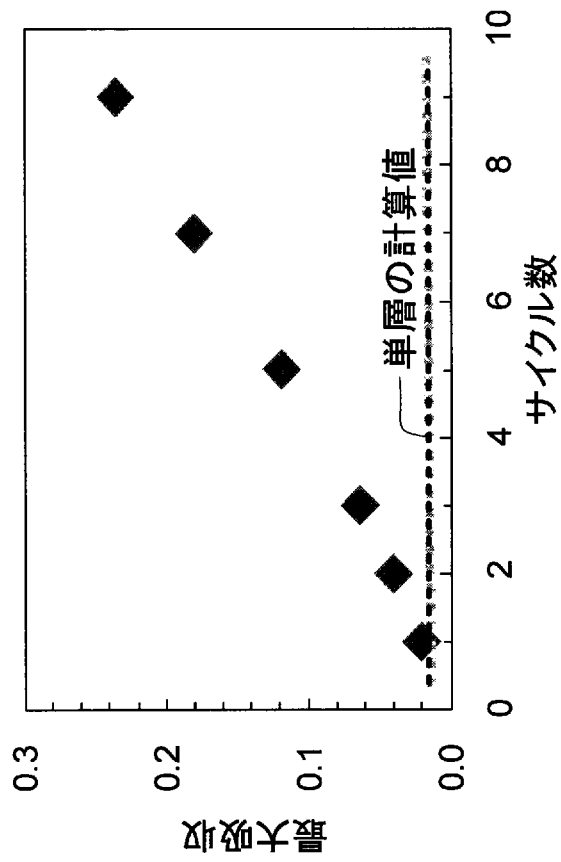


Fig. 4B

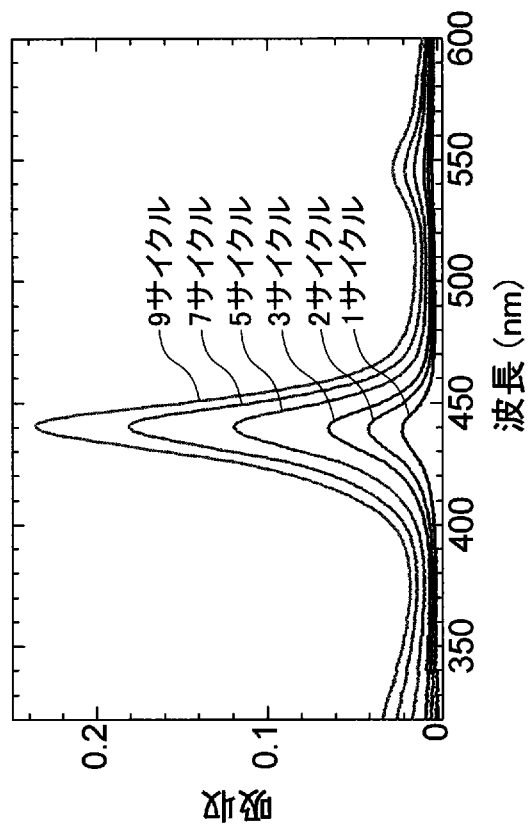


Fig. 4A

[圖5]

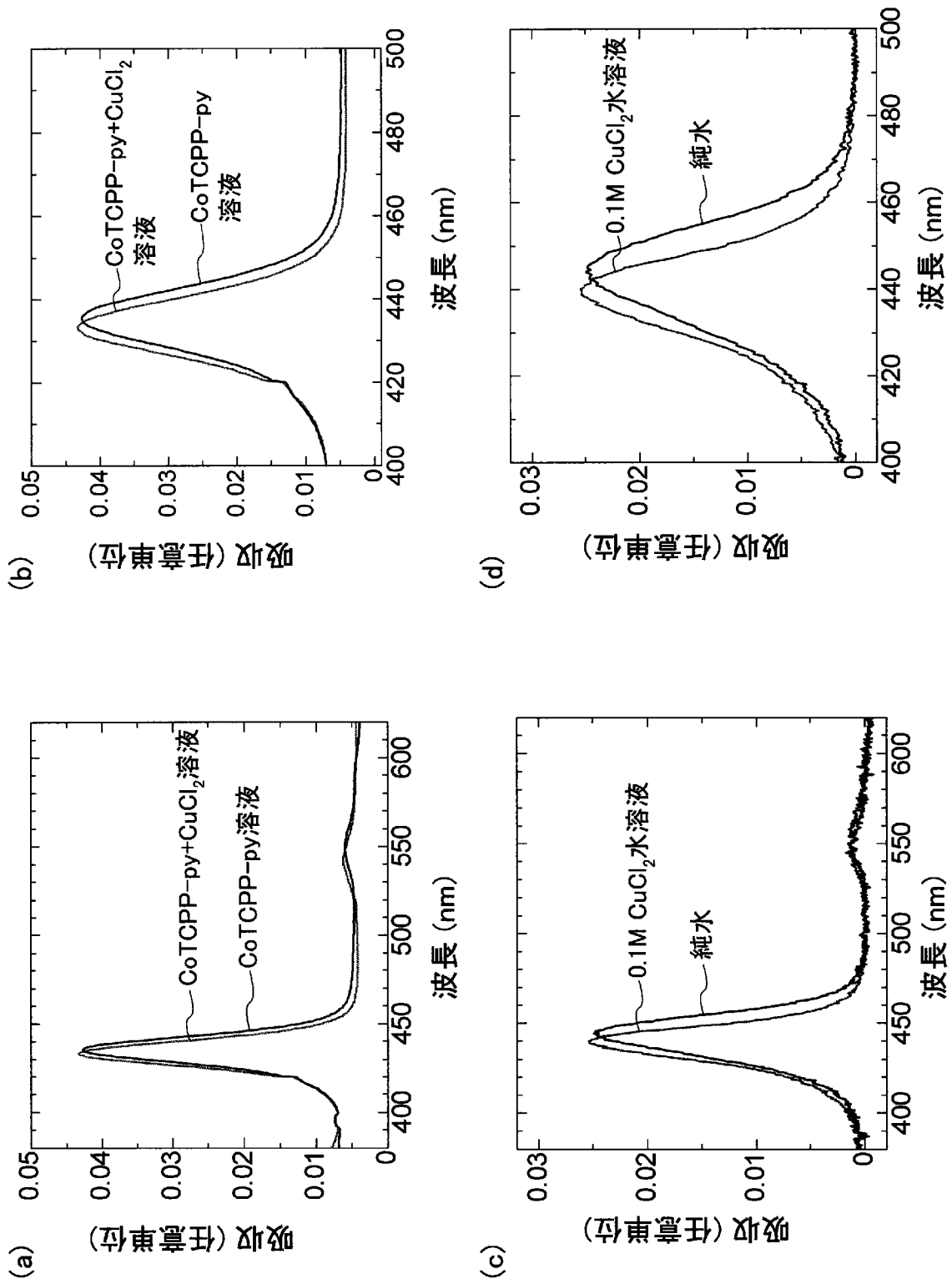


Fig. 5

[図6]

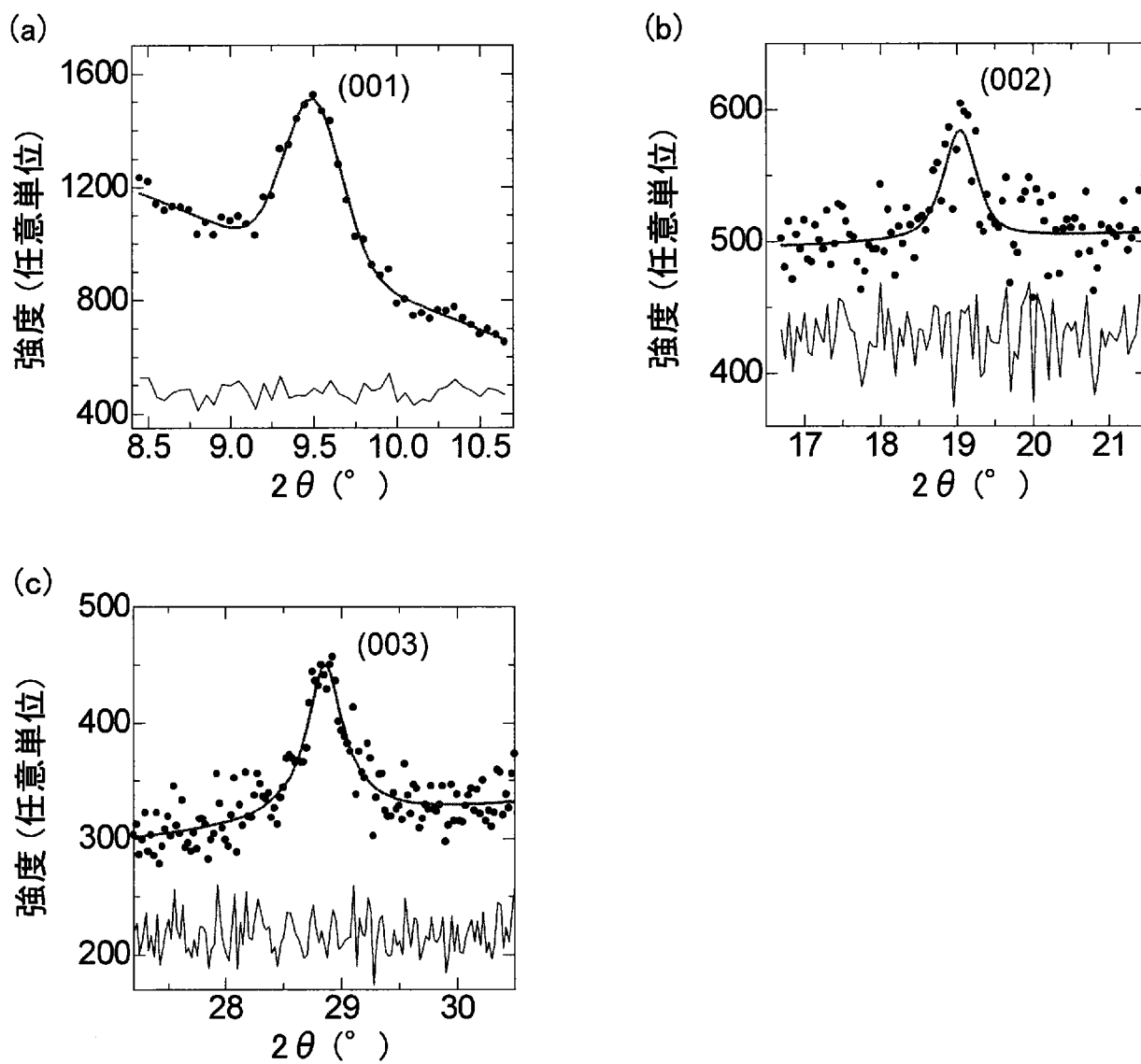


Fig. 6

[図7]

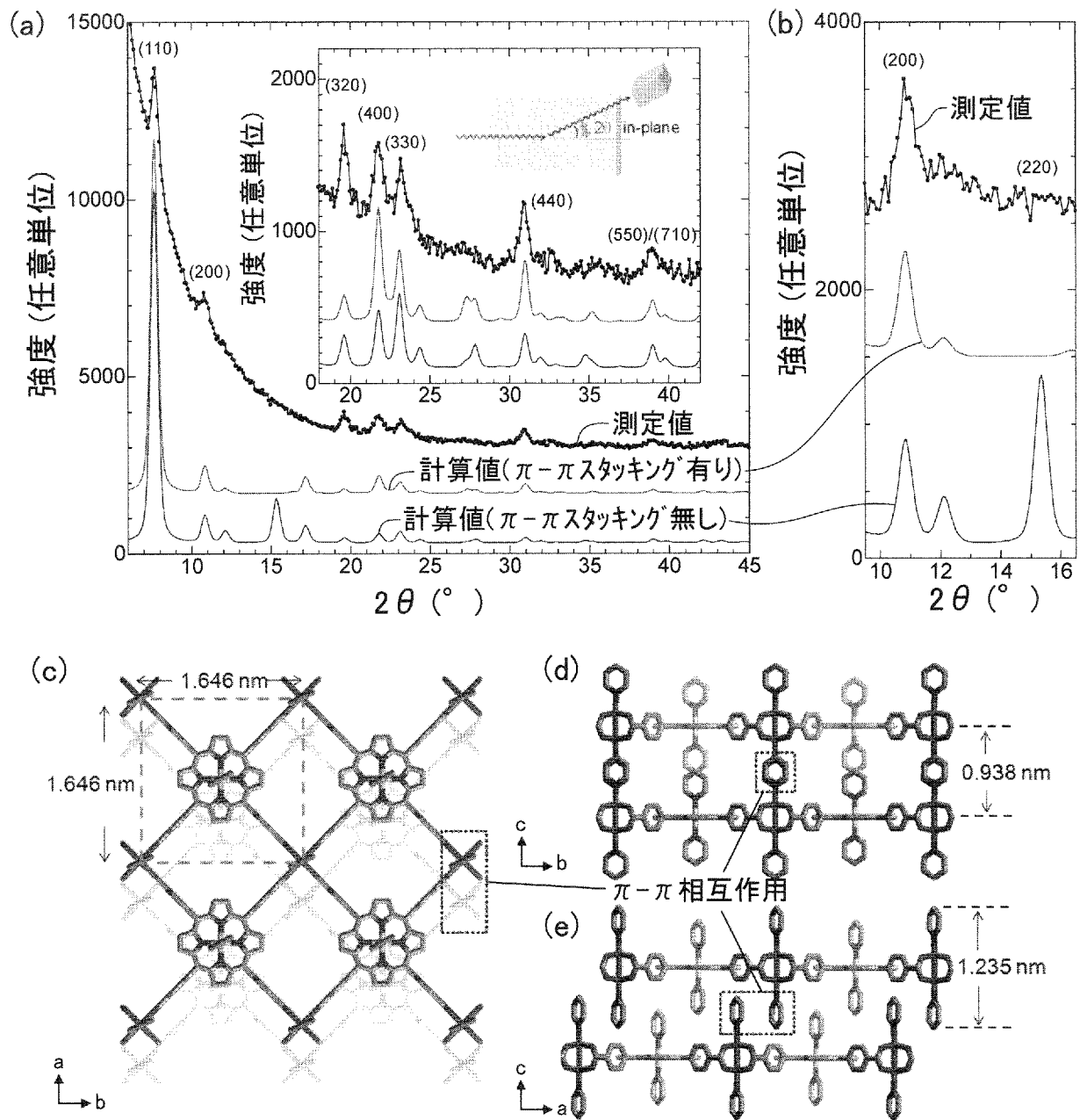


Fig. 7

[圖8]

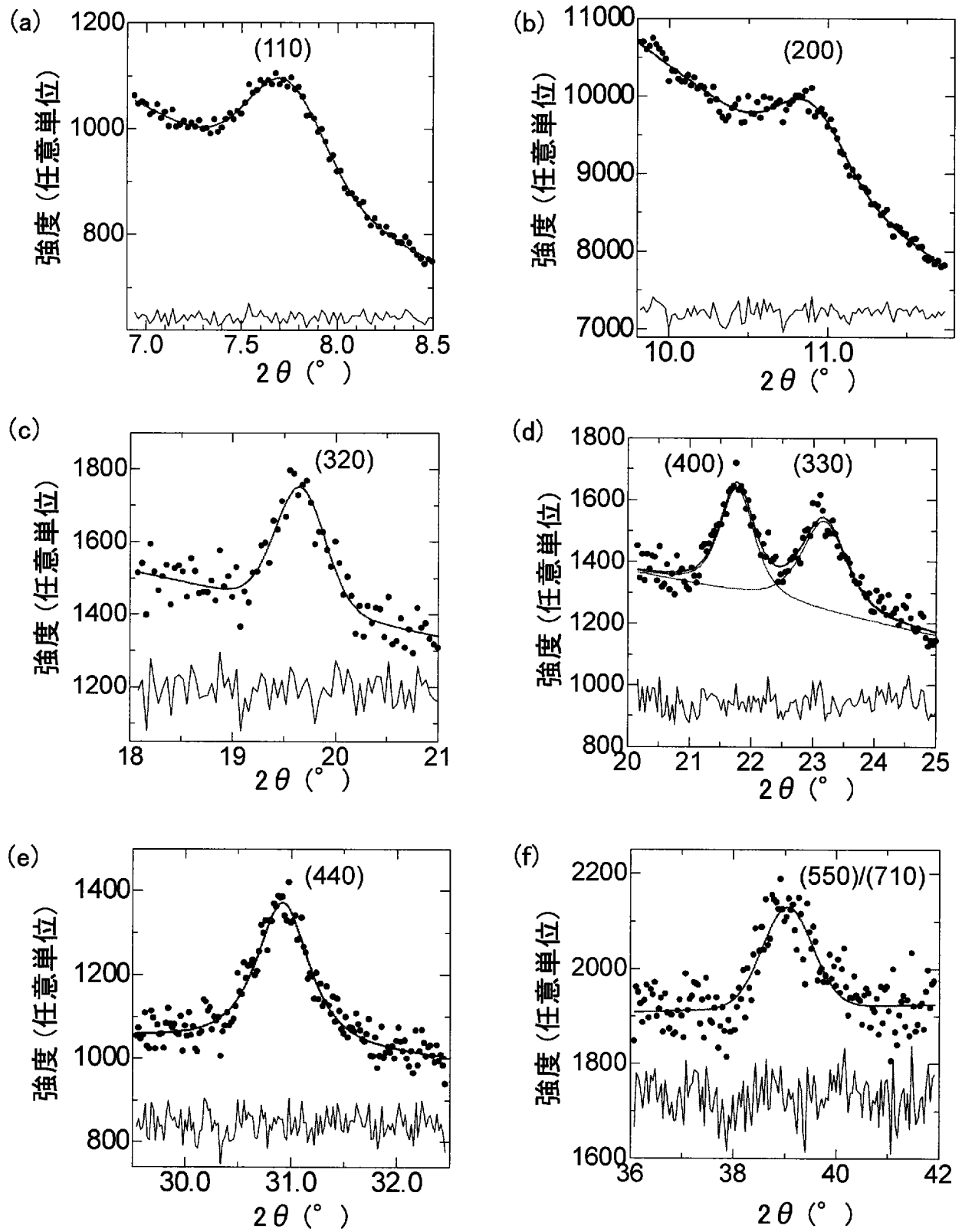


Fig. 8

[図9]

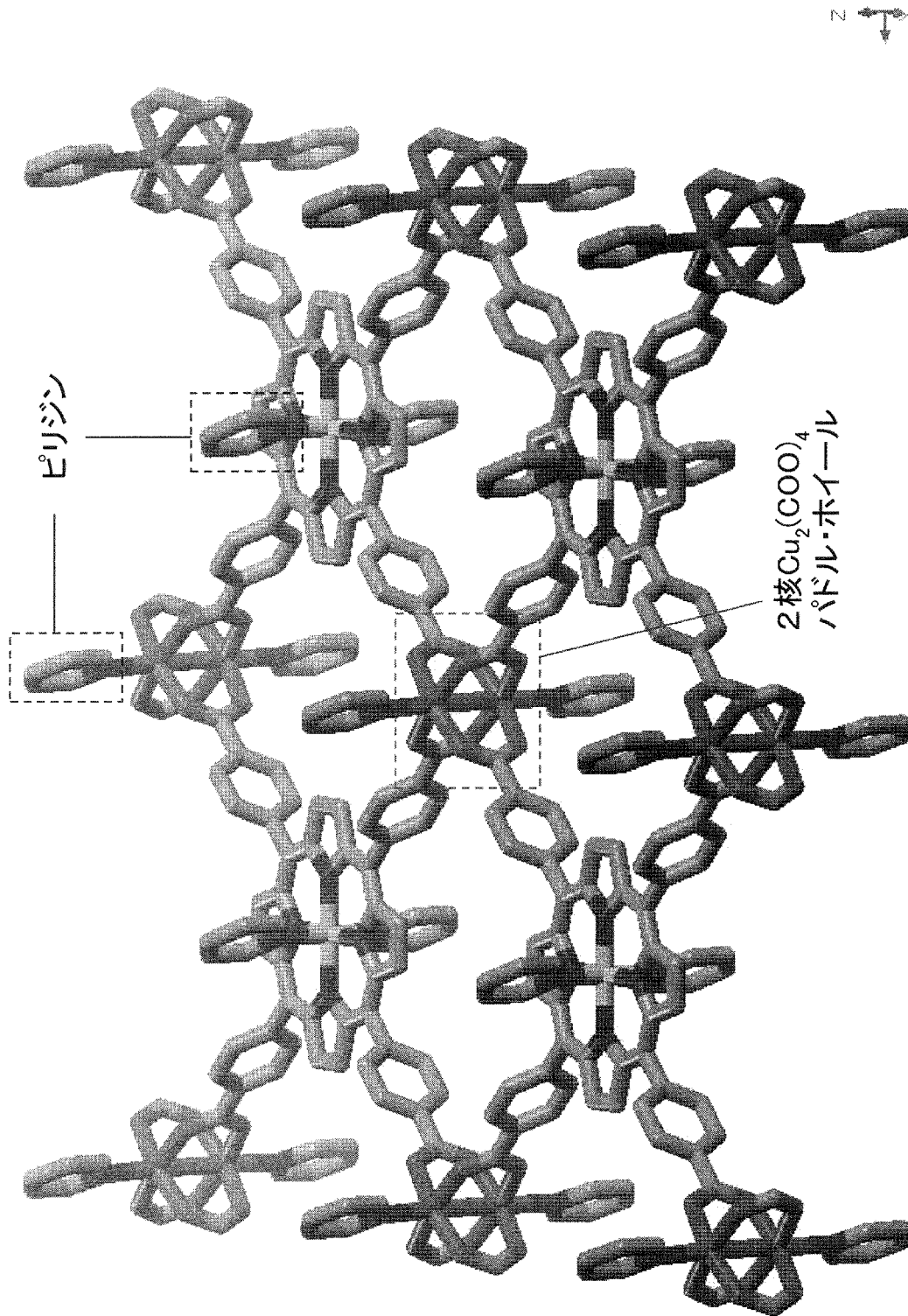


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D213/16(2006.01)i, C07D487/22(2006.01)i, C07F1/08(2006.01)n, C07F15/00(2006.01)n, C07F15/04(2006.01)n, C07F15/06(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D213/16, C07D487/22, C07F1/08, C07F15/00, C07F15/04, C07F15/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Soichiro MOTOYAMA et al., "Porphyrin Yudotai o Mochiita Kotai Hyomen deno Haii Kobunshi Maku no Sakusei to Hyoka", 89th Annual Meeting of Chemical Society of Japan in Spring Koen Yoko I, 13 March 2009 (13.03.2009), page 199, 3D3-02	1-2, 6, 8, 12 1-6, 8-12 7, 13
X Y A	Michaela Shmilovits, et al., Coordination Polymers of Tetra (4-carboxyphenyl)porphyrins Sustained by Tetrahedral Zinc Ion Linkers, Crystal Growth & Design, 2004, 4(3), pages 633 to 638	1-2 1-6, 8-12 7, 13
X Y A	Margaret E. Kosal, et al., A functional zeolite analogue assembled from metalloporphyrins, Nature Materials, 2002, 1(2), pages 118 to 121, Supplementary Information	1-2, 5 1-6, 8-12 7, 13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March, 2011 (23.03.11)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2011 (05.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-067596 A (MITSUBISHI CHEM CORP.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims 1 to 9; paragraphs [0018], [0020], [0024]; examples (Family: none)	1-4, 6, 8-10, 12 7, 13
X A	JP 2004-238347 A (MITSUBISHI CHEM CORP.), 26 August 2004 (26.08.2004), claims 1 to 5; paragraphs [0018], [0019]; examples (Family: none)	1-4, 6, 8-10, 12 7, 13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D213/16(2006.01)i, C07D487/22(2006.01)i, C07F1/08(2006.01)n, C07F15/00(2006.01)n, C07F15/04(2006.01)n, C07F15/06(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D213/16, C07D487/22, C07F1/08, C07F15/00, C07F15/04, C07F15/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	本山宗一郎, et al., ポルフィリン誘導体を用いた固体表面での配位高分子膜の作成と評価, 日本化学会第89春季年会講演予稿 I, 2009.03.13, 199 頁の 3D3-02	1-2, 6, 8, 12 1-6, 8-12 7, 13
X Y A	Michaela Shmilovits, et al., Coordination Polymers of Tetra (4-carboxyphenyl)porphyrins Sustained by Tetrahedral Zinc Ion Linkers, Crystal Growth & Design, 2004, 4(3), 633-638 頁	1-2 1-6, 8-12 7, 13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.03.2011

国際調査報告の発送日

05.04.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 智雄

4 P

4150

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	Margaret E. Kosal, et al., A functional zeolite analogue assembled from metalloporphyrins, Nature Materials, 2002, 1(2), 118-121 頁, Supplementary Information	1-2, 5 1-6, 8-12 7, 13
X A	JP 2004-067596 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2004.03.04, 請求項 1 ~ 9、【0018】、【0020】、【0024】、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6, 8-10, 12 7, 13
X A	JP 2004-238347 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2004.08.26, 請求項 1 ~ 5、【0018】、【0019】、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6, 8-10, 12 7, 13