

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5531027号
(P5531027)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int.Cl. F 1
CO7D 213/16 (2006.01) CO7D 213/16
CO7D 487/22 (2006.01) CO7D 487/22

請求項の数 12 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-549941 (P2011-549941) (86) (22) 出願日 平成23年1月13日 (2011.1.13) (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/000144 (87) 国際公開番号 W02011/086931 (87) 国際公開日 平成23年7月21日 (2011.7.21) 審査請求日 平成24年6月25日 (2012.6.25) (31) 優先権主張番号 特願2010-7801 (P2010-7801) (32) 優先日 平成22年1月18日 (2010.1.18) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 (74) 代理人 100107641 弁理士 鎌田 耕一 (74) 代理人 100115152 弁理士 黒田 茂 (72) 発明者 牧浦 理恵 大阪府堺市北区金岡町1415-2-6-607 (72) 発明者 北川 宏 奈良県奈良市鳥見町4丁目3-1-53-407 審査官 伊藤 幸司</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3次元構造体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【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、
 前記複数の2次元構造体のそれぞれは、その面内方向が前記基材の表面と平行になるように配置されており、
 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つ以上のカルボキシル基を含み、
 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カルボキシル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って、且つ、電子を有する有機分子であって、且つ、含窒素芳香環を含む有機分子であり、
 前記複数のポルフィリンは、それぞれが4つのカルボキシル基と2つの前記第1の金属イオンとによって構成された複数の二核パドル・ホイール構造によって架橋されており、
 前記複数の二核パドル・ホイール構造のそれぞれの両側には、前記特定の有機分子が1つずつ配位しており、
 前記複数の二核パドル・ホイール構造のそれぞれの両側に配位している複数の前記特定の有機分子同士の相互作用によって、前記複数の2次元構造体同士が結合されてい

10

20

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る、請求項1または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1～3のいずれか1項に記載の3次元構造体。 10

【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】

請求項1に記載された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、その面内方向が前記基材の表面と平行になるように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、 20

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つ以上のカルボキシル基を含み、

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カルボキシル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って、且つ、電子を有する有機分子であって、且つ、含窒素芳香環を含む有機分子であり、

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、 30

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、製造方法。

【請求項7】

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に記載の製造方法。

【請求項8】 40

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る、請求項6または7に記載の製造方法。

【請求項9】

前記特定の有機分子がピリジンである、請求項6～8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】

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に記載の製造方法。

【請求項11】

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 50

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12】

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6に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【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。

10

【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】

20

【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】

30

【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】

40

【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

50

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】

10

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次元構造体得られる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1Aは、本発明で用いられる化合物の一例を示す。図1B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。

20

【図4】図4A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4B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。

30

【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】

40

(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

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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】

50

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次元構造体が得られる。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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】

50

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つてもよい。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、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 - 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、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲にあつてもよい。

【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つて、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つてもよい。この場合

10

20

30

40

50

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（ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ）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、8.5mgのCoTCPPと20 μ Lのピリジンとを、50mL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：375×75×5mm、容積：0.16L）を、塩化第二銅2水和物の水溶液（濃度：0.1M）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10mm/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5mNm⁻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 μ LのCoTCPP/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、CoTCPP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4Aに示す。また、440nm近傍の吸収ピーク(ソーレー帯: Soret band)の高さの変化を、図4B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4B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層だけ基材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CoTCPP-py-Cu単層で覆われていることを示唆している。また、図4B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、CoTCPP-ピリジン(py)の溶液について、CuCl₂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。CuCl₂が存在する場合には、440nm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、CoTCPP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、-スタッキングがあると仮定した場合の計算値、および、-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。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

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。

【 0 0 5 0 】

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。

【 0 0 5 1 】

X 線回折の結果から、結晶の平均ドメインサイズは約 1 8 n m 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 2 0 n m 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。

【 0 0 5 2 】

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 - 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。

【 0 0 5 3 】

図示したモデルでは、C o T C P P ユニットが、2 核性の C u₂ (C O O)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、C o T C P P 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 - 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))。

【 0 0 5 4 】

図 7 の (a) に示すように、このモデルについての計算値 (- スタッキング有りの場合の計算値) は、(h k 0) 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 . 9 3 8 n m) とよい一致を示した。

【 0 0 5 5 】

ピリジン同士の - 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 - 相互作用が生じておらず、その後溶媒に浸漬する工程 (工程 (x)) において - 相互作用が生じている可能性がある。

【 0 0 5 6 】

(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。

【 0 0 5 7 】

金属塩には、塩化第二銅 2 水和物 (C u C l₂ · 2 H₂O)、塩化ニッケル (II) 6 水和物 (N i C l₂ · 6 H₂O)、または硝酸ニッケル (II) 6 水和物 (N i (N O₃)₂ · 6 H₂O) 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、C o

10

20

30

40

50

T C P P、または、C o T C P Pの中心金属イオンをパラジウムイオンとしたP d T C P Pを用いた。

【 0 0 5 8 】

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 m N / 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。

10

【 0 0 5 9 】

【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

20

30

【 0 0 6 0 】

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。

【 0 0 6 1 】

実験 1 ~ 9 では、膜圧が 5 m N / 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 n m ² 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 m m o l / 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 m m o l / L ~ 5 m m o l / 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 m m o l / L ~ 1 0 0 m m o l / L にあることが好ましく、1 m m o l / L ~ 5 m m o l / L にあることが特に好ましいことを示唆した。

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 2 】

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。

【 図 1 】

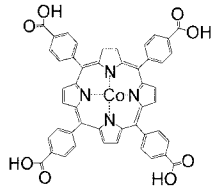


Fig. 1A



Fig. 1B

【 図 2 】

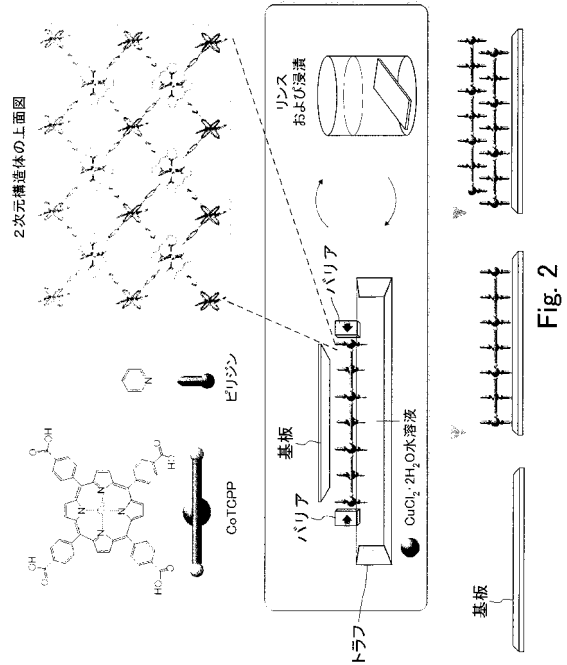


Fig. 2

【 図 3 】

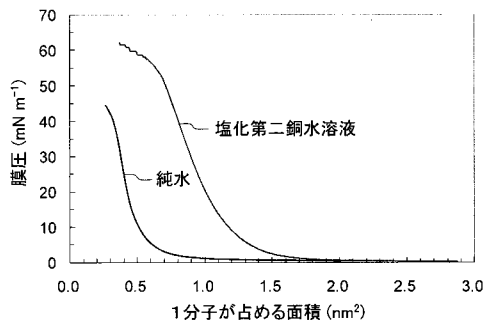


Fig. 3

【 図 4 】

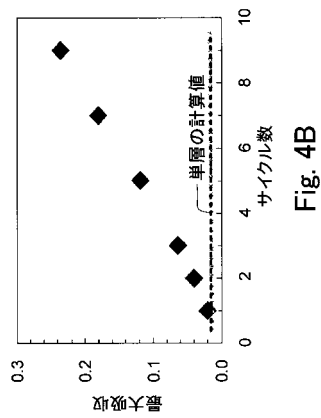


Fig. 4B

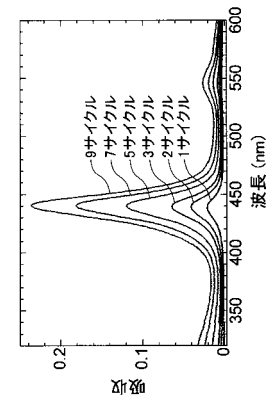


Fig. 4A

【 図 5 】

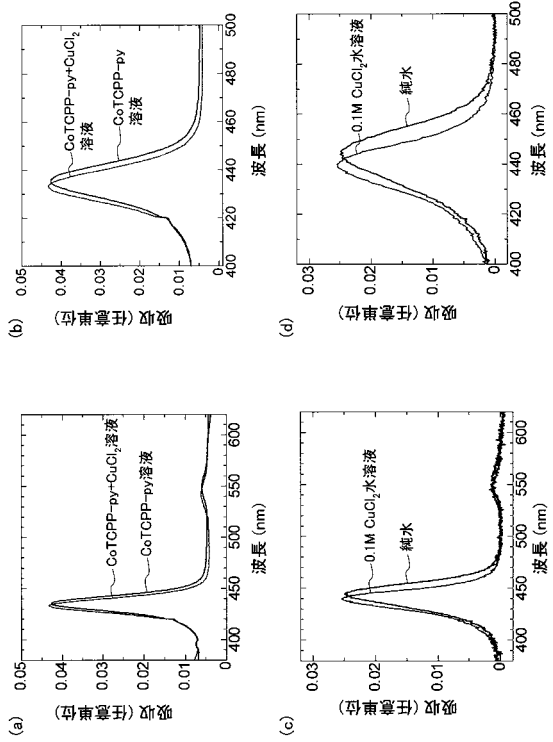


Fig 5

【 図 6 】

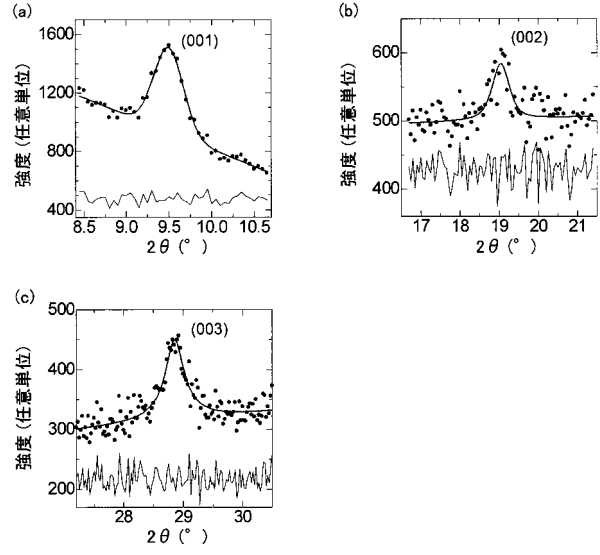


Fig 6

【 図 7 】

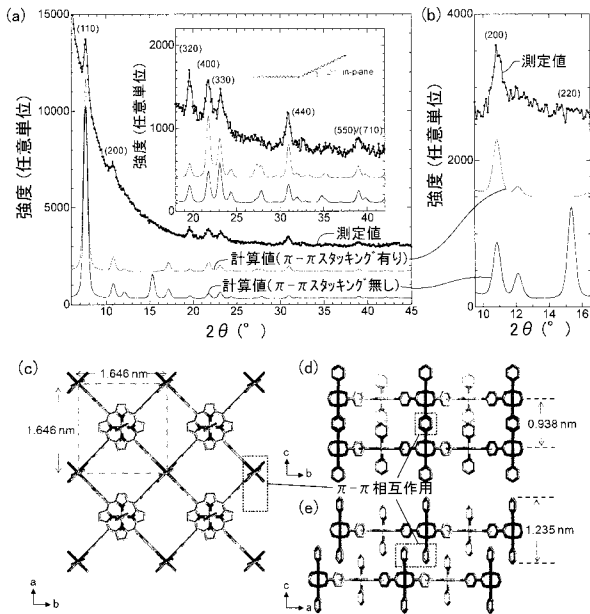


Fig. 7

【 図 8 】

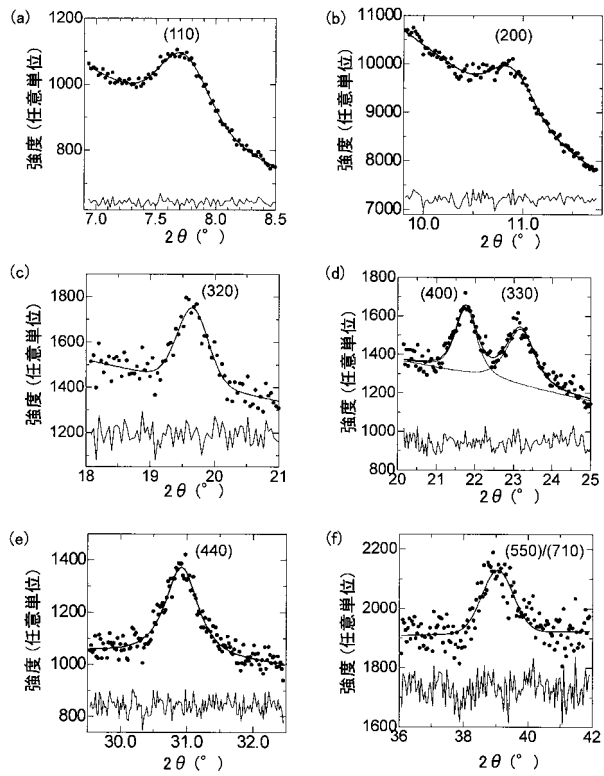


Fig. 8

【図9】

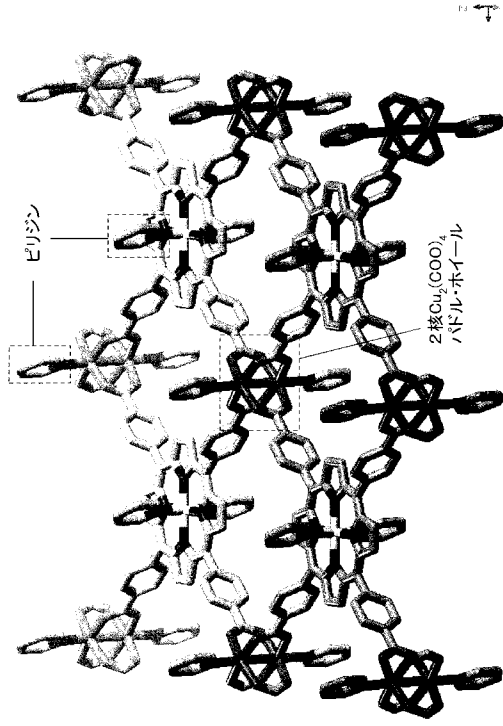


Fig. 9

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-067596(JP,A)
特開2004-238347(JP,A)
Inorg. Chem., 2009年, 48(2), pp. 426-428
本山 宗一郎 他, 日本化学会第89春季年会, 講演予稿集 I, 2009年 3月13日, p.
.199, 「3 D3-02」
Crystal Growth & Design, 2004年, 4(3), pp. 633-6
38
Nature Materials, 2002年, 1, pp. 118-121

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D213/16
C07D487/22
C07F1/08
C07F15/00
C07F15/04
C07F15/06
CAplus/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)