



(51) 国際特許分類:

B01J 20/22 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/028969

(22) 国際出願日: 2023年8月8日(08.08.2023)

(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:

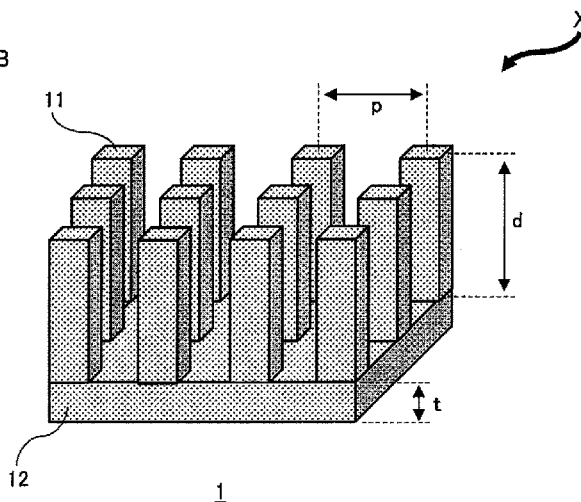
特願 2022-186639 2022年11月22日(22.11.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).(72) 発明者: 大江 秀明(OOE, Hideaki); 〒6178555 京
都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株
式会社村田製作所内 Kyoto (JP).(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAO, Norihito et al.);
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番1 号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース
青山特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: METAL-ORGANIC FRAMEWORK FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 金属有機構造体膜およびその製造方法

図1B

(57) Abstract: The present invention provides a metal-organic framework (MOF) film having a higher gas adsorption rate. The present invention pertains to a metal-organic framework film in which the surface is covered with protrusions and the average adjacent distance p of the protrusions is 1-100 nm.(57) 要約: 本発明は、ガス吸着速度がより高い金属有機構造体 (MOF) 膜を提供する。本発明は、表面が突起で覆われており、前記突起は 1 nm 以上 100 nm 以下の平均隣接距離 p を有している、金属有機構造体膜に関する。

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 金属有機構造体膜およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は金属有機構造体膜およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、二酸化炭素等のガスを吸着材により回収する試みがなされている。吸着材としては、金属有機構造体（MOF）およびアミン化合物等が知られている（特許文献1～4）。

[0003] 例えば、特許文献1においては、前駆体として金属酸化物を用い、これをMOFに転化させることでMOF膜を形成することが示されている。

[0004] また例えば、特許文献2においては、親水性繊維と多孔質粉末とが親水性バインダーにより複合された多孔質粒子に、アミン化合物を担持させた二酸化炭素吸収剤が提案されている。多孔質粉末としてはMOFが使用される。二酸化炭素吸着速度の向上のために、空隙（細孔径）を $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ とすることが記載されている。

[0005] また例えば、特許文献3においては、金属酸化膜とMOFの複合膜にポリアミンを担持させた二酸化炭素吸着材料が記載されている。

[0006] また例えば、特許文献4においては、 100nm 程度の空孔を有するシリカ系のガス吸着材料により、比表面積の向上効果（すなわち CO_2 吸着サイト（吸着量）を大きくする効果）が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表2017-519896

特許文献2：特開2018-187574

特許文献3：WO2021/261271

特許文献4：特開2021-095306

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、本発明の発明者は、従来の技術では、以下の新たな問題が生じることを見出した。

(1) 特許文献1および3の技術においては、MOFは、図13に示すように、細孔形状が均一で、かつ結晶性が高かった。このため、MOFとガスとの接触確率が比較的低いだけでなく、結晶内部へのガスGの拡散速度が遅かった。これらの結果、ガス吸着速度が低いという問題があった。図13は、従来技術の一例に係るMOFの結晶構造を模式的に示すMOFの模式図である。図13中、MAは金属原子（特に金属原子イオン）を示し、OMは有機分子を示す。

[0009] (2) 特許文献2の技術においては、バインダーを用いてガス吸着材料を成形するため、図14に示すように、バインダー成分BがMOF細孔内に入ってしまった、ガス吸着性能を劣化させた。そのため、ガス吸着速度が低いという問題があった。図14は、従来技術の別の一例に係るMOFの結晶構造を模式的に示すMOFの模式図である。図14中、MAは金属原子（特に金属原子イオン）を示し、OMは有機分子を示す。

[0010] (3) 特許文献4の技術においては、シリカ系ガス吸着材料の内部はガスが侵入しないため、当該ガス吸着材料の表面しかガス吸着に寄与しない。そのためガス吸着速度が低かった。

[0011] 本発明は、ガス吸着速度がより高い金属有機構造体（MOF）膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、表面が突起で覆われており、前記突起は1nm以上100nm以下の平均隣接距離pを有している、金属有機構造体膜に関する。

[0013] 本発明はまた、有機分子を含む溶液に、金属酸化物を浸漬しながら、加熱および超音波の付加を行う、金属有機構造体膜の製造方法に関する。

発明の効果

[0014] 本発明の金属有機構造体膜はより高いガス吸着速度を示す。本発明の金属

有機構造体膜は、表面積が十分に大きいため、ガスとの接触確率が比較的高い。本発明の金属有機構造体膜はまた、格子欠陥が十分かつ適度に多いため、ガスが結晶格子内部に入り易く、ガスが拡散し易い。これらの結果、本発明の金属有機構造体膜はガス吸着速度が十分に高くなるものと考えられる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1A]本発明の金属有機構造体膜を有する金属酸化物の構造の一例を説明するための、模式断面図である。

[図1B]本発明の金属有機構造体膜の構造を説明するための、金属有機構造体膜の模式的拡大斜視図であって、図1AにおけるX部分の模式的拡大図である。

[図1C]本発明に係る金属有機構造体膜の結晶構造を模式的に示す金属有機構造体の模式図である。

[図1D]有機分子として2-メチルイミダゾールを用いた本発明に係る金属有機構造体膜の結晶構造を模式的に示す金属有機構造体の模式図である。

[図2A]本発明の第2実施態様に係るガスセンサの一例の模式的平面図である。

[図2B]本発明の第2実施態様に係るガスセンサの一例の模式的断面図である。

[図2C]本発明の第2実施態様に係るガスセンサを製造する方法を示す模式的工程図である。

[図2D]本発明の第2実施態様に係るマルチガスセンサの一例の模式的平面図である。

[図2E]本発明の第2実施態様に係るマルチガスセンサの一例の模式的断面図である。

[図2F]本発明の第3実施態様に係るガス吸着フィルタの一例の模式図である。

[図2G]本発明の第4実施態様に係るガス除去装置の一例の模式図である。

[図3A]実施例で製造されたガス吸着フィルタの模式的斜視図である。

[図3B] (1) は金属有機構造体 (ZIF-8) 単体のXRDスペクトルを示し、(2) は酸化亜鉛 (ZnO) 上に金属有機構造体 (ZIF-8) 膜を形成した試料のXRDスペクトルを示し、(3) は酸化亜鉛 (ZnO) 単体XRDスペクトルを示す。

[図4A] 実施例1で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルのSEM写真 (5000倍) である。

[図4B] 実施例1で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルの一部をさらに拡大したSEM写真 (200,000倍) である。

[図5A] 実施例2で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルのSEM写真 (5000倍) である。

[図5B] 実施例2で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルの一部をさらに拡大したSEM写真 (200,000倍) である。

[図6A] 比較例1で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルのSEM写真 (5000倍) である。

[図6B] 比較例1で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルの一部をさらに拡大したSEM写真 (200,000倍) である。

[図7A] 比較例2で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルのSEM写真 (1000倍) である。

[図7B] 比較例2で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルの一部をさらに拡大したSEM写真 (200,000倍) である。

[図8A] 比較例4で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルのSEM写真 (5000倍) である。

[図8B] 比較例4で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルの一部をさらに拡大したSEM写真 (200,000倍) である。

[図9A] 比較例5で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルのSEM写真 (5000倍) である。

[図9B] 比較例5で製造されたガス吸着フィルタにおける外側面から採取されたサンプルの一部をさらに拡大したSEM写真 (200,000倍) である。

[図10]ガス吸着試験について、実施例／比較例で行った評価結果を示すグラフである。

[図11]実際の金属有機構造体の結晶構造を模式的に示す金属有機構造体の模式図である。

[図12]隙間寸法と拡散抵抗との関係を示すグラフである。

[図13]従来技術の一例に係る金属有機構造体の結晶構造を模式的に示す金属有機構造体の模式図である。

[図14]従来技術の別の一例に係る金属有機構造体の結晶構造を模式的に示す金属有機構造体の模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] [第1実施態様]

本発明の第1実施態様は金属有機構造体膜（以下、MOF（Metal-Organic Framework）膜ということがある）を提供する。本発明のMOF膜は、表面が突起で覆われており、表面にナノ突起構造を有する。詳しくは、図1Aに示すように、MOF膜1は通常、金属酸化物2の表面に配置（または形成）されており、MOF膜1の表面が、図1Bに示すように、ナノオーダーサイズの突起11で覆われている。図1Aは、本発明の金属有機構造体膜を有する金属酸化物の構造の一例を説明するための、模式断面図である。図1Bは、本発明の金属有機構造体膜の構造を説明するための、金属有機構造体膜の模式的拡大斜視図であって、図1AにおけるX部分の模式的拡大図である。本明細書中、図面における各種の要素は、本発明の理解のために模式的かつ例示的に示したにすぎず、外観および寸法比などは実物と異なり得る。本明細書で直接的または間接的に用いる“上下方向”、“左右方向”および“表裏方向”はそれぞれ、特記しない限り、図中における上下方向、左右方向および表裏方向に対応した方向に相当する。同じ符号または記号は、特記しない限り、同じ部材または同じ意味内容を示すものとし、形状が異なってもよい。

[0017] 表面が突起で覆われているとは、MOF膜1における一方の面（通常は、

金属酸化物 2 側とは反対側の表面（以下、「外表面」ということがある））において、複数の突起（または突起部）が相対的に密に形成されていることをいう。表面が突起で覆われることにより、MOF 結晶表面（金属原子あるいは有機分子が露出している部分）の割合が相対的に増加するため、MOF 膜へのガスの侵入が促進される。このため、ガス吸着速度が向上する。

[0018] 突起の「密」の程度は、本発明の効果が得られる限り特に限定されず、例えば、後述の実施例で撮影された図 4 B および図 5 B の SEM 画像に示されるように、突起は通常、絨毛（すなわち柔突起）が小腸の内側表面に存在する程度に、外表面において密に形成されていてもよい。詳しくは、当該突起の平均隣接距離 p は通常、1 nm 以上 100 nm 以下であり、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくは 1 nm 以上 50 nm 以下、より好ましくは 5 nm 以上 50 nm 以下、さらに好ましくは 10 nm 以上 30 nm 以下、特に好ましくは 17 nm 以上 25 nm 以下である。平均隣接距離が長すぎると、ガス吸着速度が低下する。

[0019] 平均隣接距離 p は、例えば図 1 B に示すように、隣接する任意の 2 つの突起間の距離についての平均値のことである。詳しくは、2 つの突起間の距離は、2 つの突起における頂点間の距離であってもよい。本明細書中、平均隣接距離は、MOF 膜の断面を示す SEM 画像において、任意の 100 組の各々における 2 つの突起間の距離を測定して得られた平均値を用いている。MOF 膜の断面を示す SEM 画像は、FIB (Focused Ion Beam) により表面を削ることで断面を露出させ、SEM 観察を行うことにより、得ることができる。SEM の代わりに TEM (Transmission Electron Microscope) により断面形状および突起間の間隔を測定することも可能である。

[0020] MOF 膜は通常、突起 11 および当該突起 11 を支持する基部 12 を有しており、突起 11 および基部 12 はいずれも MOF から形成されている。

[0021] 突起 11 は通常、1 nm 以上 100 nm 以下の平均深さ d を有している。当該平均深さ d は、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくは 1 nm 以上 50 nm 以下、より好ましくは 5 nm 以上 50 nm 以下、さらに好

ましくは10nm以上40nm以下、特に好ましくは20nm以上30nm以下である。

[0022] 平均深さdは、例えば図1Bに示すように、突起11における頂点から基部12までの深さ（高さ）に関する特性値である。本明細書中、平均深さdは、MOF膜の断面を示すSEM画像において、任意の100個の突起における深さ（高さ）を測定して得られた平均値を用いている。MOF膜の断面を示すSEM画像は、平均隣接距離pを測定する際のMOF膜の断面を示すSEM画像と同様であってもよい。

[0023] 基部12は通常、1nm以上1000nm以下の平均膜厚tを有している。当該平均膜厚tは、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくは1nm以上500nm以下、より好ましくは5nm以上200nm以下、さらに好ましくは10nm以上90nm以下、十分に好ましくは20nm以上80nm以下、より十分に好ましくは30nm以上80nm以下である。

[0024] 平均膜厚tは、例えば図1Bに示すように、基部12における厚みに関する特性値である。本明細書中、平均膜厚tは、MOF膜の断面を示すSEM画像において、任意の100個の突起の直下における厚みを測定して得られた平均値を用いている。MOF膜の断面を示すSEM画像は、平均隣接距離pを測定する際のMOF膜の断面を示すSEM画像と同様であってもよい。

[0025] 突起11は、MOF膜の外表面における少なくとも一部の領域において、相対的に密に形成されていればよく、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、当該外表面の全体（または全面）にわたって相対的に密に形成されることが好ましい。

[0026] MOF膜1は通常、図1Aに示すように、金属酸化物2の表面に直接的に接して、配置（または形成）されている。詳しくは、MOF膜1のMOFは、金属酸化物2を構成する金属原子を利用して構成されていてもよい。このため、MOF膜1は「変質膜」（または「変質層」）と称されてもよい。すなわち、「変質膜」の変質とは、金属酸化物2の化学的変質のことであり、「変質膜」は、金属酸化物2の金属原子を利用して、MOFが形成された膜

(または層)であってもよい。より詳しくは、金属酸化物2とMOF膜1のMOFとの界面(または間)で、金属酸化物およびMOFに共有されている金属原子が存在している。例えば、当該界面において、金属酸化物およびMOFのいずれをも構成する金属原子が存在している。また例えば、当該変質膜においては、MOFは、金属酸化物を構成する金属原子を含みながら構成されている。それらの結果として、金属酸化物とMOFとの間(例えば界面)で金属原子は金属酸化物およびMOFの両方に共有されている。本発明においては、このように、MOFは、金属酸化物の表面において、金属酸化物の金属原子を共有しながら形成されているため、MOF膜の密着性が十分に向上する。金属酸化物2とMOF膜1を構成するMOFとの界面では、金属原子が、金属酸化物およびMOFに共有されている。

[0027] 金属酸化物2は、MOFを構成し得る金属原子を供給可能な金属酸化物であれば特に限定されず、例えば、酸化亜鉛、酸化銅、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化インジウム、および酸化アルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属酸化物が挙げられる。金属酸化物2は、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、酸化亜鉛から構成されていることが好ましい。

[0028] 金属酸化物2は、図1Aにおいて、2つの粒子が連結された形態を有しているが、1つの粒子の形態を有していてもよいし、または複数の粒子の成形体もしくは成形焼結体の形態を有していてもよい。複数の粒子の成形体は押出成形法等の公知の方法により製造されたものであり、粒子間の連結のためのバインダーを含んでもよい。複数の粒子の成形焼結体は、複数の粒子の成形体を焼結することにより製造されたものであり、このためバインダーを含まない。金属酸化物2は、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、複数の粒子の成形体もしくは成形焼結体の形態を有していることが好ましく、より好ましくは成形焼結体の形態を有している。金属酸化物2が複数の粒子の成形体もしくは成形焼結体の形態を有する場合、多孔質構造を有している。

[0029] 金属酸化物2を構成する粒子の平均一次粒径は通常、1 μm 以上25 μm 以下であり、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくは2 μm 以

上 $25\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $6\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0030] 金属酸化物 2 の平均一次粒径は、MOF 膜の断面を示す SEM 画像において、金属酸化物 2 を構成する任意の 50 個の粒子の粒径を平均することにより、求めることができる。MOF 膜の断面を示す SEM 画像は、平均隣接距離 p を測定する際の MOF 膜の断面を示す SEM 画像と同様であってもよい。

[0031] 本発明においては、MOF 膜 1 がガス吸着速度に十分に優れるため、MOF 膜 1 単体を「ガス吸着材料」と称してもよいし、または少なくとも MOF 膜 1 および当該 MOF 膜 1 を支持する金属酸化物を構成要素として含む材料を「ガス吸着材料」と称してもよい。

[0032] MOF 膜 1 は MOF から構成され、通常は MOF のみから構成されている。MOF 膜 1 が MOF のみから構成されるとは、MOF 以外の物質を意図的に含ませないという意味であり、例えば、MOF を構成する金属原子および有機分子等の意図しない物質および不純物質が含まれてもよい。

[0033] MOF 膜 1 は、詳しくは、有機分子と金属酸化物 2 由来の金属原子を含む金属原子との配位結合に基づく多孔質膜である。より詳しくは、MOF 膜 1 を構成する MOF は、有機分子と金属酸化物 2 由来の金属原子を含む金属原子との配位結合に基づく MOF であり、MOF 膜 1 を多孔質膜として構成する。MOF は、例えば図 1C に示すように、有機分子 OM が配位子として金属原子（特に金属原子イオン）MA を架橋して形成された結晶性錯体であって、有機分子と金属原子（特に金属原子イオン）との配位結合に基づく多孔体のことである。MOF は、当該 MOF を構成する全ての金属原子が、金属酸化物 2 に共有されていなければならないというわけではなく、少なくとも金属酸化物と隣接する MOF（または少なくとも金属酸化物近傍の MOF）の金属原子が、当該金属酸化物に共有されていればよい。金属酸化物と隣接する MOF の金属原子が、当該金属酸化物に共有されている様子は、透過型

電子顕微鏡（TEM）の高倍率観察（例えば100万倍以上）により確認することが可能である。図1Cは、本発明に係るMOF膜の結晶構造を模式的に示すMOFの模式図である。

[0034] 詳しくは、例えば、有機分子として後述の2-メチルイミダゾールを含み、かつ金属原子として亜鉛原子を含むMOFは、図1Dに示すような結晶構造を有し得る。このとき、図1Dにおいて示される18個の亜鉛原子MAのうち、いずれか1個以上の亜鉛原子が金属酸化物に共有されていてもよい。図1Dは、有機分子として2-メチルイミダゾールを用いた本発明に係るMOF膜の結晶構造を模式的に示すMOFの模式図である。この構造はあくまで模式図であり結晶構造は正確には、例えば、以下の文献に記載されたものである。

ANH PHAN et al., "Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks" (ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH 58 67 January 2010 Vol. 43, No. 1)

[0035] 有機分子は、MOFの分野でMOFを構成し得る有機分子として知られているあらゆる有機分子であってもよい。有機分子は、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくは、アゾール系有機分子、シアン系有機分子およびカルボン酸系有機分子からなる群から選択される1種以上の有機分子を含む。同様の観点から、有機分子は、より好ましくは、アゾール系有機分子およびシアン系有機分子からなる群から選択される1種以上の有機分子を含み、さらに好ましくはアゾール系有機分子からなる群から選択される1種以上の有機分子を含む。アゾール系有機分子（特にイミダゾール系有機分子）は、図1Dに示すように、窒素原子を介して、当該有機分子と金属原子とが結合しているため、ガス（特に二酸化炭素ガス）の吸着速度がより速い。

[0036] MOFを構成するアゾール系有機分子は、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾールおよびプリンからなる群から選択される有機分子を含む。ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくはイミダゾール、ベンズイミダゾール、およびプリンであり、より好ましくはイミダゾール、およ

びベンズイミダゾールであり、さらに好ましくはイミダゾールである。

[0037] アゾール系有機分子は置換基を有していてもよいし、または有していなくてもよい。

アゾール系有機分子が有していてもよい置換基は、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、ピリジル基およびシアノ基等の疎水性基；ならびにアミノ基およびカルボキシル基等の親水性基からなる群から選択される1種以上の置換基である。

アルキル基は、例えば、炭素原子数1以上5以下（特に1以上3以下）のアルキル基である。アルキル基の具体例として、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。

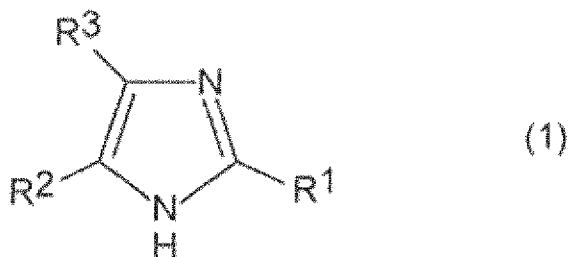
ハロゲン原子として、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

[0038] MOFを構成するアゾール系有機分子は、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくは、置換基を有さないアゾール系有機分子、および置換基を有したとしても疎水性基（特にアルキル基またはニトロ基）のみを有するアゾール系有機分子からなる群から選択され、より好ましくは、疎水性基（特にアルキル基）のみを有するアゾール系有機分子からなる群から選択される。

[0039] MOFを構成するアゾール系有機分子として、例えば、下記一般式（1）で表されるイミダゾール系分子、下記一般式（2）で表されるベンズイミダゾール系分子、下記一般式（3）および（4）で表されるトリアゾール系分子、ならびに一般式（5）で表されるプリン系分子が挙げられる。

[0040]

[化1]

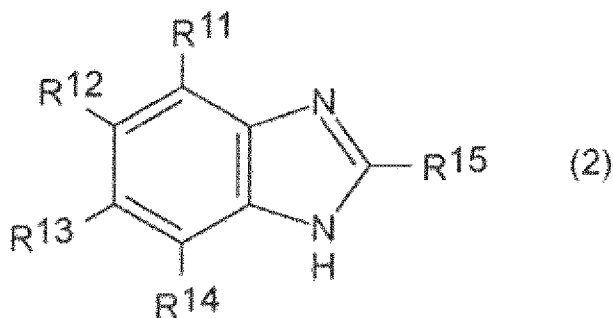


[0041] 式(1)中、R¹～R³は、それぞれ独立して、水素原子；アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、ピリジル基またはシアノ基等の疎水性基；またはアミノ基もしくはカルボキシル基等の親水性基であり、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましく水素原子または上記疎水性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基である。同様の観点からより好ましい実施態様においては、R¹は水素原子、アルキル基、またはニトロ基であり、R²およびR³は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基である。同様の観点からさらに好ましい実施態様においては、R¹はアルキル基であり、R²およびR³は水素原子である。

[0042] 一般式(1)で表されるイミダゾール系分子の具体例として、例えば、以下の化合物が挙げられる。

イミダゾール、メチルイミダゾール（特に2-メチルイミダゾール）、エチルイミダゾール、ニトロイミダゾール、アミノイミダゾール、クロロイミダゾール、ブロモイミダゾール、イミダゾールカルボニトリル。

[0043] [化2]



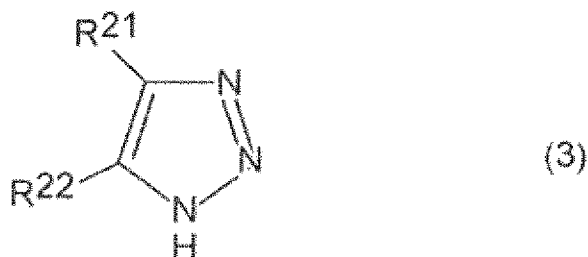
[0044] 式(2)中、R¹¹～R¹⁵は、それぞれ独立して、水素原子；アルキル基、ハ

ロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、ピリジル基またはシアノ基の疎水性基；またはアミノ基もしくはカルボキシル基等の親水性基であり、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましく水素原子または上記疎水性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、またはシアノ基である。同様の観点からより好ましい実施態様においては、 R^{11} 、 R^{14} および R^{15} は水素原子であり、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基である。

[0045] 一般式（2）で表されるベンズイミダゾール系分子の具体例として、例えば、以下の化合物が挙げられる。

ベンズイミダゾール、クロロベンズイミダゾール、ジクロロベンズイミダゾール、メチルベンズイミダゾール、ブロモベンズイミダゾール、ニトロベンズイミダゾール、アミノベンズイミダゾール、ベンズイミダゾールカルボニトリル。

[0046] [化3]



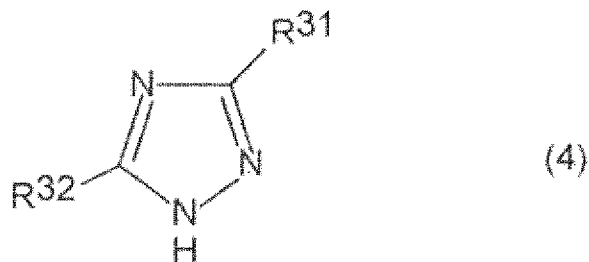
[0047] 式（3）中、 $R^{21} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立して、水素原子；アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、ピリジル基またはシアノ基の疎水性基；またはアミノ基もしくはカルボキシル基等の親水性基であり、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましく水素原子または上記疎水性基であり、より好ましくは水素原子である。

[0048] 一般式（3）で表されるトリアゾール系分子の具体例として、例えば、以下の化合物が挙げられる。

1, 2, 3-トリアゾール。

[0049]

[化4]

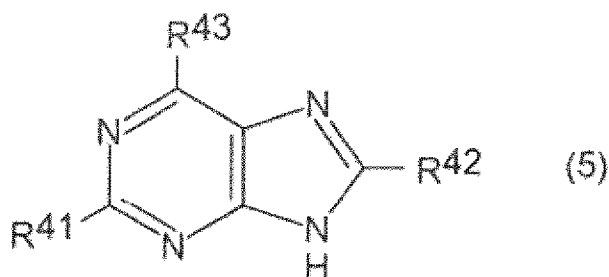


[0050] 式(4)中、 $R^{31} \sim R^{32}$ は、それぞれ独立して、水素原子；アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、ピリジル基またはシアノ基の疎水性基；またはアミノ基もしくはカルボキシル基等の親水性基であり、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましく水素原子または上記疎水性基であり、より好ましくは水素原子である。

[0051] 一般式(4)で表されるトリアゾール系分子の具体例として、例えば、以下の化合物が挙げられる。

1, 2, 4-トリアゾール。

[0052] [化5]



[0053] 式(5)中、 $R^{41} \sim R^{43}$ は、それぞれ独立して、水素原子；アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、ピリジル基またはシアノ基の疎水性基；またはアミノ基もしくはカルボキシル基等の親水性基であり、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましく水素原子または上記疎水性基であり、より好ましくは水素原子である。

[0054] 一般式(5)で表されるプリン系分子の具体例として、例えば、以下の化合物が挙げられる。

プリン。

[0055] シアン系有機分子とし、例えば、フェリシアン化カリウム、フェロシアン化カリウム、青酸などが用いられる。

カルボン酸系有機分子として、テレフタル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンジカルボン酸などを用いることができる。

[0056] MOFを構成する金属原子は、金属酸化物2を構成し得る金属原子を含む金属原子であり、例えば、亜鉛原子、銅原子、ニッケル原子、鉄原子、インジウム原子、アルミニウム原子、コバルト原子、プラセオジウム原子、カドミウム原子、水銀原子、マンガン原子からなる群から選択され、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくは亜鉛原子、コバルト原子および鉄原子からなる群から選択され、より好ましくは亜鉛原子およびコバルト原子からなる群から選択され、さらに好ましくは亜鉛原子である。このような金属原子を供給する化合物としては特に限定されず、例えば、硝酸亜鉛、硝酸銅、硝酸アルミニウム、硝酸ニッケル等が挙げられる。

[0057] MOFにおける有機分子と金属原子との組み合わせは、特に限定されないが、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくは以下の組み合わせ（C1）～（C3）であり、より好ましくは以下の組み合わせ（C1）である：

組み合わせ（C1）＝一般式（1）で表されるイミダゾール系分子（特に2-メチルイミダゾールおよび／またはニトロイミダゾール）と、亜鉛原子および鉄原子からなる群から選択される1種以上の金属原子（特に亜鉛原子）との組み合わせ；

組み合わせ（C2）＝一般式（1）で表されるイミダゾール系分子（特に2-メチルイミダゾールおよび／またはニトロイミダゾール）と、亜鉛原子およびコバルト原子からなる群から選択される1種以上の金属原子（特に亜鉛原子）との組み合わせ；

組み合わせ（C3）＝一般式（2）で表されるベンズイミダゾール系分子と、亜鉛原子およびコバルト原子からなる群から選択される1種以上の金属原子との組み合わせ。

[0058] MOFにおける有機分子と金属原子との比率は、特に限定されないが、通常は、当該MOFを構成する有機分子の種類および金属原子の種類により決定される。

例えば、イミダゾール系分子 (Im) (例えば、一般式 (1) で表されるイミダゾール系分子) と、亜鉛原子、コバルト原子、鉄原子からなる群から選択される1種以上の2価金属原子 (M^1) のみを含むMOFは、組成式: $M^1 (Im)_2$ により表され得る;

また例えば、ベンズイミダゾール系分子 (bIm) (例えば、一般式 (2) で表されるベンズイミダゾール系分子) と、亜鉛原子、コバルト原子、鉄原子からなる群から選択される1種以上の2価金属原子 (M^1) のみを含むMOFは、組成式: $M^1 (bIm)_2$ により表され得る;

また例えば、トリアゾール系分子 (Tra) (例えば、一般式 (3) および/または (4) で表されるトリアゾール系分子) と、亜鉛原子、コバルト原子、鉄原子からなる群から選択される1種以上の2価金属原子 (M^1) のみを含むMOFは、組成式: $M^1 (Tra)_2$ により表され得る;

また例えば、プリン系分子 (Pur) (例えば、一般式 (5) で表されるトリアゾール系分子) と、亜鉛原子、コバルト原子、鉄原子からなる群から選択される1種以上の2価金属原子 (M^1) のみを含むMOFは、組成式: $M^1 (Pur)_2$ により表され得る。

また例えば、イミダゾール系分子 (Im) (例えば、一般式 (1) で表されるイミダゾール系分子) およびベンズイミダゾール系分子 (bIm) (例えば、一般式 (2) で表されるベンズイミダゾール系分子) と、亜鉛原子、コバルト原子、鉄原子からなる群から選択される1種以上の2価金属原子 (M^1) のみを含むMOFは、組成式: $M^1 (Im)_x (bIm)_y$ (式中、 $x + y = 2$ である) により表され得る。

[0059] MOF膜1を構成するMOFは通常、1 Å以上50 Å以下の細孔径を有する。用途に応じた特性の観点で適切な細孔径を有するMOFを用いることができる。例えば本発明のMOF膜を用いたセンサの場合、対象ガス分子のサ

イズに近い細孔径を有するMOFが望ましい。二酸化炭素センサの場合二酸化炭素分子の分子径3.3 Åに近い2以上5 Å以下、さらに好ましくは2以上4 Å以下の細孔径を有するMOFが望ましい。また、ポリアミン例えばポリエチレンイミンを担持させて二酸化炭素吸着フィルタとする場合、ポリアミンの単位構造から5 Å以上20 Å以下、さらに好ましくは10 Å以上15 Å以下の細孔径を有するMOFが好ましい。

[0060] 細孔径は、MOFを構成する有機分子および金属原子の種類に依存する。このため、有機分子および金属原子の種類を選択することにより、細孔径を調整することができる。

[0061] 本明細書中、細孔径は、「結晶中の各原子を、ファンデルワールス半径を持つ剛体球としたときに、内包できる最大の球の直径」と定義され、細孔内に分子を何ら含まない状態での細孔径である。従って、細孔径は結晶構造から計算することが可能である。このような細孔径は、以下の文献の表1に d_p (Å)として記載されており、当該文献に記載の値を用いることができる：

ANH PHAN et al., "Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks" (ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH 58 67 January 2010 Vol. 43, No. 1)

[0062] MOF膜1を構成するMOFは、例えば、以下に示すMOFであってもよい：

ZIF-1 (組成式： $Zn(Im)_2$)；

ZIF-4 (組成式： $Zn(Im)_2$)；

ZIF-7 (組成式： $Zn(bIm)_2$)；

ZIF-8 (組成式： $Zn(mIm)_2$)；

ZIF-9 (組成式： $Co(bIm)_2$)；

ZIF-14 (組成式： $Zn(eIm)_2$)；

ZIF-81 (組成式： $Zn(cbIm)(nIm)$)；

ZIF-75 (組成式： $Co(mbIm)(nIm)$)；

ZIF-77 (組成式： $Zn(nIm)_2$)；

Z I F-8 1 (組成式: $Zn(b r b l m)(n l m)$)。

ここで、組成式中の略号は以下の化合物を示す。

l m : イミダゾール、b l m : ベンズイミダゾール、m l m : メチルイミダゾール、e l m : エチルイミダゾール、n l m : ニトロイミダゾール、c b l m : クロロベンズイミダゾール、b r b l m : ブロモベンズイミダゾール。

[0063] MOF膜1は吸着材を含んでもよい。例えば、MOF膜1は、当該MOF膜を構成する結晶格子内に吸着材を担持させてもよい。吸着材はガス（特に二酸化炭素ガス）を吸着できる限り特に限定されず、ガス吸着の分野で使用されているあらゆる吸着材が使用可能である。吸着材として、二酸化炭素ガスの吸着の観点から、アミン化合物を使用することが好ましい。アミン化合物は、アミノ基を有する物質であれば特に限定されず、通常はアミノ基含有有機化合物が使用される。アミノ基含有有機物質の重量平均分子量は特に制限されず、例えば、100以上であってもよい。アミノ基含有有機物質の重量平均分子量は、揮発による二酸化炭素ガスの吸着能力の低下を防止する観点から、300以上、好ましくは500以上である。当該重量平均分子量の上限値は特に制限されず、重量平均分子量は通常、10000以下、特に1000以下であってもよい。アミノ基含有ポリマーの具体例として、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアミドアミン、ポリビニルアミン等が挙げられる。アミノ基含有ポリマーは、直鎖状または分枝状であってもよく、二酸化炭素ガスの吸着能力のさらなる向上の観点から、分枝状であることが好ましい。

[0064] 吸着材は、二酸化炭素ガスの吸着能力のさらなる向上の観点から、ポリエチレンイミン、特に分枝状ポリエチレンイミンが好ましい。

[0065] アミン化合物（特にアミノ基含有ポリマー）のアミン価は特に限定されず、通常は $15 \sim 25 \text{ mmol/g} \cdot \text{solid}$ であり、ガス（特に二酸化炭素ガス）吸着性のさらなる向上の観点から、好ましくは $17 \sim 19 \text{ mmol/g} \cdot \text{solid}$ である。

[0066] アミン価はアミン化合物を中和するのに必要な塩酸量から算出する中和法により測定された値を用いている。

[0067] 本発明において、MOF膜1は、図1Cに示すように、結晶構造（または結晶格子）を有しながらも、格子欠陥を有していることが好ましい。格子欠陥とは、MOF結晶の結晶格子において、一部（特に表面の一部）に、金属の抜けおよび／または有機分子の抜けが存在することである。MOF膜1が格子欠陥を有することにより、MOF膜1内部へのガス分子の侵入が容易となり、ガス吸着速度がより大きくなる。

[0068] MOF膜1は以下の方法により製造することができる：

有機分子を含む溶液に金属酸化物を浸漬しながら、加熱および超音波の付加を行う。例えば、例えば、ポリプロピレンやステンレスなどの蓋つき容器の中で、金属酸化物と有機分子溶液とを接触させつつ、加熱および超音波の付加を行う。

[0069] 有機分子は、MOF膜を構成する有機分子であり、前記した有機分子から選択されてよい。

金属酸化物は、MOF膜を構成する金属原子を供給可能な金属酸化物であり、前記した金属酸化物から選択されてよい。

[0070] 溶液の有機分子濃度は、MOFを形成できる限り特に限定されず、例えば、5 g/L以上であり、好ましくは50 g/L以上、さらに好ましくは120 g/L以上であってもよい。有機分子濃度の上限値は特に限定されず、当該濃度は通常、200 g/L以下、特に150 g/L以下であってもよい。

[0071] 溶液を構成する溶媒は、所定の有機分子を溶解し得る溶媒であれば特に限定されず、例えば、N，N－ジエチルホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール等の有機溶媒；および水等が挙げられる。

[0072] 膜の形成（例えば浸漬）は加熱下で行われる。加熱温度は通常、40℃以上であり、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくは50℃以上、より好ましくは55℃以上、さらに好ましくは80℃以上、特に好ましく

は140℃以上である。加熱温度が低すぎると、MOF膜表面に突起が形成されず、突起が形成されたとしても、平均隣接距離が長すぎる。このため、ガス吸着速度が低下する。加熱温度は通常、150℃以下であってもよい。

[0073] 加熱時間は、MOFを形成できる限り特に限定されず、例えば、1時間以上100時間以下、特に1.5時間以上24時間以下であってもよい。

[0074] 膜の形成（例えば浸漬）は超音波印加の下で行われる。超音波の周波数は通常、30kHz以上である。周波数が小さすぎると、MOF膜表面に突起が形成されず、突起が形成されたとしても、平均隣接距離が長すぎる。このため、ガス吸着速度が低下する。周波数の上限値は特に限定されず、周波数は通常、100kHz以下（特に50kHz以下）であってもよい。

[0075] 膜の形成（例えば浸漬）は加圧下で行われてもよいし、または加圧下で行われなくてもよい。加圧方法としては、例えば、ポロプロピレンやステンレスなどの蓋つき容器の中で加熱することにより、加圧する方法が挙げられる。加圧力は特に限定されず、例えば、1atm以上2atm以下、特に1.2atm以上1.5atm以下であってもよい。加熱方法は特に限定されず、電氣的加熱であってもよいし、超音波またはマイクロ波による加熱を行ってもよい。

[0076] MOF膜1に吸着材を担持させる場合、有機分子を含む溶液に吸着材を溶解してもよいし、または製造されたMOF膜を、吸着材を含む溶液に浸漬してもよい。これにより、乾燥後、MOF膜の結晶格子内に吸着材を担持させることができる。ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、有機分子を含む溶液に吸着材を溶解してMOF膜を製造することが好ましく、より好ましくは有機分子を含む溶液に吸着材を溶解して製造されたMOF膜を、吸着材を含む溶液に浸漬することがより好ましい。いずれの場合においても、溶液中の吸着材の濃度は特に限定されず、例えば、1体積%以上であってもよく、ガス吸着速度のさらなる向上の観点から、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上である。吸着材濃度の上限値は特に限定されず、吸着材濃度は、例えば、50体積%以下（特に20体積%以下）であってもよい。

。

[0077] 吸着材を含む溶液にMOF膜を浸漬する場合、溶液の溶媒は、吸着材を溶解できる限り特に限定されず、例えば、水；メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒を用いてもよい。吸着材を含む溶液へのMOF膜の浸漬は、複数回繰り返して行ってもよい。このような浸漬により、洗浄効果も得られる。吸着材を含まない溶媒単体で洗浄してもよいが、少なくとも最後に、吸着材含侵のために、吸着材を含む溶液に浸漬し乾燥させることが望ましい。

[0078] MOF膜を形成した後は、加熱することにより、残留溶媒および吸着ガスを除去することが好ましい。加熱は真空中（または減圧雰囲気下）で行うことが好ましい。加熱温度は特に限定されず、例えば、40℃以上であってもよく、好ましくは50℃以上、より好ましくは80℃以上である。加熱温度の上限値は特に限定されず、加熱温度は通常、100℃以下であってもよい。乾燥時間は特に限定されず、例えば、1分間以上であってもよく、好ましくは10分間以上、より好ましくは30分間以上である。乾燥時間の上限値は特に限定されず、乾燥は通常、200分間以下（特に50分間以下）であってもよい。

[0079] MOF膜1を上記のような方法で製造することにより、MOF膜表面に所定の平均隣接距離にて突起を形成することができる。さらには、MOF膜の結晶構造（または結晶格子）に格子欠陥を適度に形成することができる。

[0080] [第2実施態様]

本発明の第2実施態様は第1実施態様に係る複合膜構造体を用いたセンサを提供する。本発明のセンサは、ガス（特に二酸化炭素ガス）または匂いを検知するためのセンサであってもよい。本発明のセンサにおいては、第1実施態様においてと同様に、MOF膜のガス吸着速度が十分に向上する。このため、吸着性の高いセンサが得られ、結果として信頼性の高いセンサ（例えば、ガスセンサおよび匂いセンサ）を実現できる。

[0081] 本発明のセンサにおいて、MOF膜はその突起（好ましくは突起および格

子欠陥）によりガスを大量に吸着することが可能であり、その吸着量は周囲のガス濃度によって変化する。したがって、MOF膜はガスセンサの感応膜として機能させることが可能となる。

[0082] 詳しくは、ガス吸着によりMOFの重量や電気特性が変化するため、ガス吸着量を電気信号に変換することが可能となり、すなわちガスセンサとすることが可能である。

[0083] 本発明のセンサにおける好ましい実施態様は以下の通りである。

[0084] 例えば、支持体として、水晶振動子や圧電セラミクスを用いた振動子など、重量によって周波数が変化するデバイスを用いることが好ましい。当該支持体上に、金属酸化物2の層およびMOF膜1を順次、形成することによって、重量変化型ガスセンサを作製することができる。

[0085] また例えば、水晶振動子（支持体）上に酸化亜鉛層（金属酸化物2の層）とZIF-8などのMOF膜1を第1実施態様の手法により形成することで、重量変化型ガスセンサを作製できる。金属酸化物2の層は、例えば、めっき法、CVD法、蒸着法、スパッタリング法などの方法により形成することができる。

[0086] 本実施態様において、金属酸化物2の層の構成材料は、酸化亜鉛に限定されるものではなく、第1実施態様において、金属酸化物2の構成材料として説明した金属酸化物と同様の金属酸化物から選択されてもよい。

[0087] MOF膜1の構成材料は対象とするガスならびに必要とする感度および選択性によって決定することができる。例えば、MOF膜1を構成するMOFとして、ZIF-1、ZIF-4、ZIF-7、ZIF-8などのイミダゾール系のMOFを用いることができる。

[0088] 湿度の影響を低減しセンサの精度を向上させるため、および応答速度ならびにリカバリ速度を得るため、ヒーター（特に、加熱用ヒータ）を内蔵して、MOF膜を加熱しても良い。

[0089] 複数種類のMOF材料を異なる振動子にアレイ化して配置することで、複数種類のガスを同時に検出することができるマルチガスセンサを作製できる

。このようなマルチガスセンサはすなわち、においセンサとすることが可能である。

[0090] シリコン基板上に圧電膜と電極を形成した上で、ヒーター配線と、上記金属酸化物上のM O F膜を形成した上で、シリコン基板をエッチングすることで、消費電力を抑えたM E M S型ガスセンサ・においセンサを形成できる。

[0091] 本発明のガスセンサの一例として、図2 Aおよび図2 Bに示すM E M S型ガスセンサが挙げられる。図2 Aおよび図2 Bはそれぞれ、本発明の第2実施態様に係るガスセンサの一例の模式的平面図および模式的断面図である。

[0092] 図2 Aおよび図2 Bに示すガスセンサ4 0は、圧電振動子4 1上に形成された金属酸化物2の層（図示せず）および当該金属酸化物2の層が有するM O F膜4 3を含む。なお、図2 Bにおいて金属酸化物2の層は省略されている。圧電振動子4 1は、支持体に対応し、下部電極4 1 1、圧電膜4 1 2および上部電極4 1 3を含む。M O F膜4 3は第1実施態様におけるM O F膜1に対応する。

[0093] ガスセンサ4 0は通常、さらに、シリコン基板4 4、当該シリコン基板4 4上に形成された支持膜4 5、当該支持膜4 5上に形成されたヒーター配線4 6、ヒーター用電極4 7 aおよび振動子用電極4 7 b、当該ヒーター用電極4 7 aおよび振動子用電極4 7 b上に形成されたワイヤボンド用コンタクトパッド4 7 c、ならびにヒーター配線4 6と圧電振動子4 1とを絶縁するための絶縁層4 8を含む。

[0094] ガスセンサ4 0において、C P 1はヒーターとの接続端子（正）、C P 2はヒーターとの接続端子（負）、C P 3は振動子の上部電極との接続端子、C P 4は振動子の下部電極との接続端子である。ワイヤボンド用コンタクトパッド4 7 cはこのような接続端子として機能している。

[0095] ガスセンサ4 0は例えば以下の方法により製造することができる。

詳しくは、まず、図2 Cに示すように、シリコン基板4 4上に支持膜4 5を形成する（工程（1））。次いで、支持膜4 5上に、ヒーター配線4 6、ヒーター用電極4 7 aおよび振動子用電極4 7 bを形成するとともに、ヒ-

ター用電極 4 7 a および振動子用電極 4 7 b の上にはワイヤボンダ用コンタクトパッド 4 7 c を形成する（工程（2））。さらに、絶縁層 4 8 を形成し、ヒーター配線 4 6 を後述の圧電振動子 4 1 と絶縁する（工程（3））。絶縁層 4 8 の上に下部電極 4 1 1 を形成し（工程（4））、下部電極 4 1 1 の上に圧電膜 4 1 2 を形成し（工程（5））、圧電膜 4 1 2 の上に上部電極 4 1 3 を形成する（工程（6））。そして、上部電極 4 1 3 の上に金属酸化物 2 の層（図示せず）を形成した後、金属酸化物 2 の層（図示せず）に MOF 膜 4 3 を形成し、絶縁層 4 8 の一部をエッチングしてワイヤボンダ用コンタクトパッド 4 7 c を露出させる（工程（7））。その後、絶縁層 4 8 上の部材（MOF 膜 4 3、金属酸化物 2 の層（図示せず）、上部電極 4 1 3、圧電膜 4 1 2 および下部電極 4 1 1）の一部をエッチングし（工程（8））、シリコン基板 4 3 の一部をエッチングする（工程（9））して、センサ 4 0 を得ることができる（工程（10））。図 2 C は、本発明の第 2 実施態様に係るガスセンサを製造する方法の一例を示す模式的工程図である。

[0096] ガスセンサ 4 0 は消費電力が抑えられている。

[0097] 本発明のマルチガスセンサの一例として、図 2 D および図 2 E に示す MEMS 型マルチガスセンサが挙げられる。図 2 D および図 2 E はそれぞれ、本発明の第 2 実施態様に係るマルチガスセンサの一例の模式的平面図および模式的断面図である。

[0098] 図 2 D および図 2 E に示すマルチガスセンサ 5 0 は、図 2 A および図 2 B に示すガスセンサ 4 0 を複数個（例えば 4 個）で有し、当該 4 つのガスセンサ 4 0 は相互に異なる MOF を含む MOF 膜を有している。

[0099] マルチガスセンサ 5 0 は、複数個（例えば 4 個）の、図 2 A および図 2 B に示すガスセンサ 4 0 複数個（例えば 4 個）を同時に製造すること、当該 4 つのガスセンサ 4 0 は相互に異なる MOF を含む MOF 膜を有すること以外、ガスセンサ 4 0 の製造方法と同様である。4 個のガスセンサ 4 0 の MOF は相互に異なるガスに対応した相互に異なる MOF である。

[0100] マルチガスセンサ 5 0 は消費電力が抑えられている。マルチセンサ 5 0 は

匂いセンサとして機能し得る。

[0101] [第3実施態様]

本発明の第3実施態様は第1実施態様に係るMOF膜を用いたガス吸着フィルタを提供する。本発明のガス吸着フィルタは、二酸化炭素ガスを吸着するためのフィルタであってもよい。本発明のガス吸着フィルタにおいては、第1実施態様においてと同様に、MOF膜のガス吸着速度が十分に向上する。このため、信頼性の高いガス吸着フィルタを実現できる。

[0102] 本実施態様のガス吸着フィルタは、MOF膜表面に、当該MOFとは別の吸着材が添着または担持されていること以外、第1実施態様に係る複合膜構造体と同様の構造を有している。

[0103] 本発明のガス吸着フィルタにおける好ましい実施態様は以下の通りである。

ガス吸着フィルタ60は、図2Fに示すように、ハニカム構造を有する支持体61上に形成された金属酸化物層62、当該金属酸化物層62が有するMOF膜63および当該MOF薄膜63が有する吸着材65を含む。本実施態様において、金属酸化物層62は、第1実施態様における金属酸化物2の層に対応する。MOF膜63は第1実施態様におけるMOF膜1に対応する。吸着材65は第1実施態様における吸着材に対応する。図2Fは、本発明の第3実施態様に係るガス吸着フィルタの一例の模式図である。

[0104] ハニカム構造を有する支持体61を用いることにより、支持体自体の表面積を極めて広くすることができる。しかも、第1実施態様においてと同様に、ガス吸着速度が向上している。しかも、より多くのMOFを添着または担持できる。そのため、単位面積当たりの二酸化炭素ガスの吸着速度を維持したまま、より多くの吸着材65を添着または担持することが可能となる。したがって、二酸化炭素ガスの吸着能力が著しく向上する。本実施態様において、金属酸化物層62が密着層として働くため、MOF膜63の脱落を十分に防止することができ、耐久性が向上する。

[0105] 詳しくは、本実施態様においては、支持体61のハニカム構造による表面

積増大、ならびにMOF膜63の多孔性および突起に基づく表面凹凸およびMOF結晶（内部凹凸（すなわち細孔））による表面積増大の複合効果により、二酸化炭素に接触する実効表面積が極めて大きくなる。その結果、二酸化炭素ガスの吸着能力が著しく向上する。しかも、金属酸化物層を多孔質とすることにより、二酸化炭素ガスの吸着能力のさらなる向上を図ることができる。

[0106] MOF膜を構成する有機分子として、アゾール系有機分子（特にイミダゾール系有機分子）またはシアン系有機分子を用いることで、MOFの耐水性が向上する。そのため、吸着材（特にアミノ基含有ポリマー）を担持しても信頼性がより高い。

[0107] 支持体61をハニカム構造にすることで、圧損を保った上で二酸化炭素吸着能を向上させることができる。

[0108] 本実施態様のガス吸着フィルタは、支持体61に対して、金属酸化物層62（第1実施態様では「金属酸化物2」の層）およびMOF薄膜63（第1実施態様では「MOF膜1」）を形成した後、加熱により残留溶媒および吸着ガスを除去し、吸着材65の添着または担持を行うことにより、製造することができる。加熱は真空中（または減圧雰囲気下）で行うことが好ましい。

[0109] 吸着材65の添着または担持は、MOF膜を、吸着材（特にアミン化合物）の水溶液に含浸させた後、乾燥させることにより達成することができる。これにより、吸着材65（特にアミン化合物）の膜がMOF膜上に形成されてもよい。

[0110] [第4実施態様]

本発明の第4実施態様は、第3実施態様に係るガス吸着フィルタ60を含むガス除去装置（またはガス除去システム）を提供する。本発明のガス除去装置は、二酸化炭素ガスを除去するための装置（またはシステム）であってもよい。本発明のガス除去装置においては、第3実施態様においてと同様に、MOF膜のガス吸着速度が十分に向上し、例えば、二酸化炭素ガスの吸着

能力を著しく向上させ得る。本発明は、小型、省エネルギー、低コストかつ高信頼性のガス除去装置（特に二酸化炭素ガス除去装置）を実現することが可能になる。本発明のガス除去装置はまた、一般空調用に使用できる。

[0111] 本実施態様のガス除去装置 70 は、図 2 G に示すように、以下のステップを経て、室内の二酸化炭素ガスを室外に放出することができる。図 2 G は、本発明の第 4 実施態様に係るガス除去装置の一例の模式図である。

[0112] ステップ (i) :

室内の空気をガス吸着フィルタ 60 に吹き付け、二酸化炭素ガスを吸着させる。

ステップ (i i) :

ガス吸着フィルタ 60 に加温した空気を吹き付けること、またはガス吸着フィルタ 60 を加熱することにより、吸着した二酸化炭素ガスを放出する。

ステップ (i i i) :

放出された二酸化炭素ガスを室外に排出する。

[0113] ガス除去装置 70 においては、図 2 G に示すように、二酸化炭素の吸着（ステップ (i)）と放出および排出（ステップ (i i) および (i i i)）とを、吸着フィルタ 60 の相互に異なる位置を使って同時に行ってもよい。このとき、吸着フィルタ 60 の回転により、吸着フィルタ 60 において、放出位置を排出位置に、排出位置を放出位置に変更させることができる。これらの結果、二酸化炭素ガスの吸着、放出および排出を継続的に行うことができる。

[0114] ガス除去装置 70 においては、別法として、二酸化炭素の吸着（ステップ (i)）と放出および排出（ステップ (i i) および (i i i)）とを、吸着フィルタ 60 の同じ位置を使って順番に行ってもよい。

[0115] 上述のような本発明は、次の好適な態様を包含している。

<1> 表面が突起で覆われており、前記突起は 1 nm 以上 100 nm 以下の平均隣接距離 p を有している、金属有機構造体膜。

<2> 前記突起は 1 nm 以上 100 nm 以下の平均深さ d を有している、

<1>に記載の金属有機構造体膜。

<3> 前記金属有機構造体膜は金属酸化物の表面に配置されている、<1>または<2>に記載の金属有機構造体膜。

<4> 前記金属酸化物と前記金属有機構造体膜を構成する金属有機構造体との界面で、金属原子が、前記金属酸化物および前記金属有機構造体に共有されている、<3>に記載の金属有機構造体膜。

<5> 前記金属有機構造体膜は、有機分子と前記金属酸化物由来の金属原子を含む金属原子との配位結合に基づく多孔質膜である、<3>または<4>に記載の金属有機構造体膜。

<6> 前記有機分子は、アゾール系有機分子、シアン系有機分子およびカルボン酸系有機分子からなる群から選択される1種以上の有機分子を含む、<5>に記載の金属有機構造体膜。

<7> 前記金属原子は、亜鉛、銅、ニッケル、鉄、インジウム、およびアルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属原子を含む、<5>または<6>に記載の金属有機構造体膜。

<8> 前記金属酸化物は、酸化亜鉛、酸化銅、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化インジウム、および酸化アルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属酸化物を含む、<3>~<7>のいずれかに記載の金属有機構造体膜。

<9> 前記金属酸化物は、粒子の形態を有するか、または該粒子の成形体もしくは成形焼結体の形態を有する、<3>~<8>のいずれかに金属有機構造体膜。

<10> 前記粒子は $2\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の平均一次粒径を有する、<9>に記載の金属有機構造体膜。

<11> 前記金属有機構造体膜は 10nm 以上 1000nm 以下の膜厚 t を有する、<1>~<10>のいずれかに記載の金属有機構造体膜。

<12> 前記金属有機構造体膜を構成する金属有機構造体は $\text{Zn}(\text{mIm})_2$ の組成式を有する、<1>~<11>のいずれかに記載の金属有機構造体

膜。

<13> 前記金属有機構造体膜はガス吸着材料である、<1>~<12>のいずれかに記載の金属有機構造体膜。

<14> 前記金属有機構造体膜内にアミン化合物が含まれ、
前記ガスが二酸化炭素ガスである、<13>に記載の金属有機構造体膜。

<15> 前記アミン化合物は重量平均分子量100以上のアミノ基含有ポリマーである、<14>に記載の金属有機構造体膜。

<16> 前記アミン化合物はポリエチレンジアミンである、<14>または<15>に記載の金属有機構造体膜。

<17> 有機分子を含む溶液に、金属酸化物を浸漬しながら、加熱および超音波の付加を行う、金属有機構造体膜の製造方法。

<18> <1>~<16>のいずれかに記載の金属有機構造体膜を製造する、<17>に記載の金属有機構造体膜の製造方法。

<19> 前記加熱は40℃以上の加熱であり、
前記超音波は30kHz以上の周波数を有する超音波である、<17>または<18>に記載の金属有機構造体膜の製造方法。

[0116] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

実施例

[0117] (実施例1)

・MOF膜の形成

酸化亜鉛粉体（平均一次粒径＝11μm）およびバインダーを混合し、混合物を押出成形によりハニカムフィルタ形状に成形し、1000℃で焼結した（図3A）。この酸化亜鉛焼結体を支持体として用い、その表面にナノ突起構造体を有するMOF膜を形成した。詳しくは、上記支持体を、MOF合成のための原料（金属イオンと有機分子）を含むエタノール溶液に浸漬し、60℃で2時間、40kHzの超音波を付加しながら加熱した。ここで、エタノール溶液は、硝酸亜鉛六水和物を10mMで含み、2-メチルイミダゾ

ールを10 mMで含み、かつポリエチレンジアミン（平均分子量＝600）を10体積％で含む溶液を用いた。次いで、洗浄のために、ポリエチレンジアミンを10 vol％含むエタノール溶液に支持体を30分浸漬した。その後、MOF膜を含む支持体を取り出し、80℃で30分間乾燥させ、フィルタを得た。

[0118] ・ XRDスペクトルによるMOF膜の確認

フィルタの外側表面から試料を採取し、X線回折（XRD）スペクトルにより、ZIF-8膜（組成式： $\text{Zn}(\text{mim})_2$ ）が形成されていることを確認した。詳しくは図3Bに示すように、酸化亜鉛（ ZnO ）表面にMOF膜（ZIF-8）を形成したもの（実施例1で得られたフィルタ）では、X線回折（XRD）スペクトルのピークが、ZIF-8単体の粒子のピーク位置および ZnO 単体の膜のピーク位置と同じ位置にあり、ZIF-8と ZnO の両方を有する複合構造体であることを確認した。図3B中、（1）はMOF（ZIF-8）単体のXRDスペクトルを示し、（2）は酸化亜鉛（ ZnO ）上にMOF（ZIF-8）膜を形成した試料のXRDスペクトルを示し、（3）は酸化亜鉛（ ZnO ）単体XRDスペクトルを示す。

[0119] ・ SEM観察によるMOF膜の確認

得られたフィルタの表面をSEM（Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡）にて観察した。倍率を変え、図4Aおよび図4BのSEM画像を得た。特に図4BのSEM画像から、フィルタ表面（MOF膜表面）の全面には、突起が密に形成されていることが明らかとなった。

MOF膜に存在する破断箇所から突起の断面を観察することができる。このような断面を示すSEM画像から、突起の平均隣接距離 p および平均深さ d を測定した。詳しくは、隣接する任意の100組の各々において2つの突起間の距離を測定し、平均隣接距離 p を求めた。任意の100個の突起について測定し、平均深さ d および平均膜厚 t を求めた。

平均隣接距離 p は20 nmであり、平均深さ d は25 nmであり、膜厚 t は20 nmであった。

[0120] (実施例2)

・MOF膜の形成

平均一次粒径 $1\ \mu\text{m}$ の酸化亜鉛粉体を用いたこと以外、実施例1の方法と同様の方法により、フィルタを得た。

[0121] ・XRDスペクトルによるMOF膜の確認

実施例1の方法と同様の方法により、X線回折(XRD)スペクトル測定を行ったところ、実施例2で得られたフィルタでは、X線回折(XRD)スペクトルのピークが、ZIF-8単体の粒子のピーク位置およびZnO単体の膜のピーク位置と同じ位置にあり、ZIF-8とZnOの両方を有する複合構造体であることを確認した。

[0122] ・SEM観察によるMOF膜の確認

実施例1の方法と同様の方法により、SEMにて観察した。倍率を変え、図5Aおよび図5BのSEM画像を得た。特に図5BのSEM画像から、実施例2のフィルタ表面(MOF膜表面)の全面には、突起が密に形成されていることが明らかとなった。

実施例1の方法と同様の方法により、SEM画像から、突起の平均隣接距離 p 、平均深さ d および平均膜厚 t を測定した。詳しくは、隣接する任意の100組の各々において2つの突起間の距離を測定し、平均隣接距離 p を求めた。任意の100個の突起について測定し、平均深さ d および平均膜厚 t を求めた。

平均隣接距離 p は $15\ \text{nm}$ であり、平均深さ d は $10\ \text{nm}$ であり、平均膜厚 t は $70\ \text{nm}$ であった。

[0123] (比較例1)

・MOF膜の形成

支持体のエタノール溶液への浸漬時において、超音波を付加しなかったこと以外、実施例1の方法と同様の方法により、フィルタを得た。

[0124] ・XRDスペクトルによるMOF膜の確認

実施例1の方法と同様の方法により、X線回折(XRD)スペクトル測定

を行ったところ、比較例1で得られたフィルタでは、X線回折（XRD）スペクトルのピークが、ZIF-8単体の粒子のピーク位置およびZnO単体の膜のピーク位置と同じ位置にあり、ZIF-8とZnOの両方を有する複合構造体であることを確認した。

[0125] ・SEM観察によるMOF膜の確認

実施例1の方法と同様の方法により、SEMにて観察した。倍率を変え、図6Aおよび図6BのSEM画像を得た。特に図6BのSEM画像から、比較例1のフィルタ表面（MOF膜表面）には、突起が形成されておらず、MOF膜表面が平滑であることが明らかとなった。

実施例1の方法と同様の方法により、平均膜厚 t を測定した。詳しくは、任意の100箇所において膜厚を測定し、平均膜厚 t を求めた。

平均膜厚 t は70nmであった。

[0126] （比較例2）

・MOF膜の形成

支持体のエタノール溶液への浸漬時において、加熱温度および超音波周波数をそれぞれ室温（25℃）および28kHzとしたこと以外、実施例1の方法と同様の方法により、フィルタを得た。

[0127] ・XRDスペクトルによるMOF膜の確認

実施例1の方法と同様の方法により、X線回折（XRD）スペクトル測定を行ったところ、比較例2で得られたフィルタでは、X線回折（XRD）スペクトルのピークが、ZIF-8単体の粒子のピーク位置およびZnO単体の膜のピーク位置と同じ位置にあり、ZIF-8とZnOの両方を有する複合構造体であることを確認した。

[0128] ・SEM観察によるMOF膜の確認

実施例1の方法と同様の方法により、SEMにて観察した。倍率を変え、図7Aおよび図7BのSEM画像を得た。特に図7BのSEM画像から、比較例2のフィルタ表面（MOF膜表面）の全面には、突起が密に形成されていないことが明らかとなった。

実施例1の方法と同様の方法により、SEM画像から、突起の平均隣接距離 p 、平均深さ d および平均膜厚 t を測定した。詳しくは、隣接する任意の100組の各々において2つの突起間の距離を測定し、平均隣接距離 p を求めた。任意の100個の突起について測定し、平均深さ d および平均膜厚 t を求めた。

平均隣接距離 p は200 nmであり、平均深さ d は20 nmであり、平均膜厚 t は100 nmであった。

[0129] (比較例3)

・MOF膜の形成

平均一次粒径30 μm の酸化亜鉛粉体を用いたこと以外、実施例1の方法と同様の方法により、フィルタを得ようとしたところ、支持体のエタノール溶液への浸漬時において、支持体が崩壊した。

[0130] (比較例4)

・MOF膜の形成

支持体のエタノール溶液への浸漬時において、加熱温度を室温25℃としたこと以外、実施例1の方法と同様の方法により、フィルタを得た。

[0131] ・XRDスペクトルによるMOF膜の確認

実施例1の方法と同様の方法により、X線回折(XRD)スペクトル測定を行ったところ、比較例4で得られたフィルタでは、X線回折(XRD)スペクトルのピークが、ZIF-8単体の粒子のピーク位置およびZnO単体の膜のピーク位置と同じ位置にあり、ZIF-8とZnOの両方を有する複合構造体であることを確認した。

[0132] ・SEM観察によるMOF膜の確認

実施例1の方法と同様の方法により、SEMにて観察した。倍率を変え、図8Aおよび図8BのSEM画像を得た。特に図8BのSEM画像から、比較例4のフィルタ表面(MOF膜表面)の全面には、突起が密に形成されていないことが明らかとなった。

実施例1の方法と同様の方法により、SEM画像から、突起の平均隣接距

離 p 、平均深さ d および平均膜厚 t を測定した。詳しくは、隣接する任意の 100 組の各々において 2 つの突起間の距離を測定し、平均隣接距離 p を求めた。任意の 100 個の突起について測定し、平均深さ d および平均膜厚 t を求めた。

平均隣接距離 p は 200 nm であり、平均深さ d は 20 nm であり、平均膜厚 t は 100 nm であった。

[0133] (比較例 5)

・MOF 膜の形成

支持体のエタノール溶液への浸漬時において、超音波周波数を 28 kHz としたこと以外、実施例 1 の方法と同様の方法により、フィルタを得た。

[0134] ・XRD スペクトルによる MOF 膜の確認

実施例 1 の方法と同様の方法により、X 線回折 (XRD) スペクトル測定を行ったところ、比較例 5 で得られたフィルタでは、X 線回折 (XRD) スペクトルのピークが、ZIF-8 単体の粒子のピーク位置および ZnO 単体の膜のピーク位置と同じ位置にあり、ZIF-8 と ZnO の両方を有する複合構造体であることを確認した。

[0135] ・SEM 観察による MOF 膜の確認

実施例 1 の方法と同様の方法により、SEM にて観察した。倍率を変え、図 9A および図 9B の SEM 画像を得た。特に図 9B の SEM 画像から、比較例 5 のフィルタ表面 (MOF 膜表面) には、突起が形成されておらず、MOF 膜表面が平滑であることが明らかとなった。

[0136] (二酸化炭素ガス吸着試験)

・実験方法

12 L 容量のアクリルチャンバー内に、フィルタサンプルを入れ、CO₂ ガスを 24 mL 導入、CO₂ 濃度をモニタした。

・結果

CO₂ 濃度測定結果を図 10 に示す。図 10 は、ガス吸着試験について、実施例／比較例で行った評価結果を示すグラフである。

詳しくは、30分での二酸化炭素吸着量は以下の通りであった：

- ・実施例1：フィルタが無い場合（2500 ppm）との濃度差2400 ppm = 28.8 mLのCO₂吸着；
- ・実施例2：フィルタが無い場合（2500 ppm）との濃度差1800 ppm = 21.6 mLのCO₂吸着；
- ・比較例1：フィルタが無い場合（2500 ppm）との濃度差350 ppm = 4.2 mLのCO₂吸着；
- ・比較例2：フィルタが無い場合（2500 ppm）との濃度差450 ppm = 4.8 mLのCO₂吸着。

[0137] このように、ナノ突起構造体が存在することで二酸化炭素吸着速度が大きくなった。さらに、酸化亜鉛粒子径を適度に大きくすることで二酸化炭素吸着速度が大きくなることができた。

[0138] ・考察1：ナノ突起構造体へのガスの侵入促進について

MOF膜は金属イオンと有機分子で構成されており、典型的には、図13に示すように、格子欠陥のない結晶格子を有する。しかし、実際には、図11に示すように、一部に格子欠陥が存在し、当該格子欠陥では、格子が金属で終端している箇所と有機分子で終端している箇所が両方存在するため、細孔が広がっている。細孔が広がっているところはガス分子が侵入しやすい。本発明のMOF膜は、突起を所定の平均隣接距離で有することにより、図1Cに示すように、MOF膜の表面積が増大するとともに、格子欠陥が適度に増大する。したがってガス分子の侵入がさらに容易となり、ガス吸着フィルタとしてガス吸着速度がより大きくなるものと考えられる。図11は、実際のMOFの結晶構造を模式的に示すMOFの模式図である。

[0139] ・考察2：粒子間の空隙によるガス吸着速度の向上について

支持体を構成する粒子間の隙間が大きいことで、ガスの流れが向上し、ガス吸着フィルタにおいて吸着速度が向上する。キャプラリー上のまっすぐな穴の中を気体の流れる際の拡散抵抗は図12の通りである。穴径が1 μm以上では拡散抵抗が小さく、ガスの流れがスムーズになるので、ガス吸着速度

が向上する。

実施例2において、粒径 $1\mu\text{m}$ の酸化亜鉛粒子で作製したMOFフィルタは、粒子間の空隙が細くなっているところは $1\mu\text{m}$ 未満となっている。一方で、実施例1において、粒径 $11\mu\text{m}$ の酸化亜鉛粒子から作製したMOFフィルタは、空隙が細くなっているところでも $1\mu\text{m}$ 以上となっている。これにより、実施例1ではナノ突起構造体の効果に加えて空隙の効果でガス吸着速度がより一層向上したものと考えられる。図12は、隙間寸法と拡散抵抗との関係を示すグラフである。

[0140] ・考察3：基材の金属酸化物粒子径について

実施例1では、粒径 $11\mu\text{m}$ の酸化亜鉛を押出成形後焼成した成形体にMOF膜を成膜しても、成膜前の形状（図3）と同等の形状が維持される。

比較例3では、粒径 $30\mu\text{m}$ の酸化亜鉛を押出成形後焼成した成形体にMOF膜を成膜すると、崩壊する。

粒径 $11\mu\text{m}$ ではバインダーなしでもフィルタ形状を維持できているのに対して、粒子径が大きすぎるとフィルタ形状を維持できないことがわかる。

これは、粒径が大きすぎると、粒子間の接触面積が小さいために、強度が低くなることに加えて、MOF成膜時の負荷すなわち、超音波印加のため、構造が壊れることが原因であるものと考えられる。

一方、支持体にナノ突起構造を有するMOF膜を成膜すると、図1Aに示すように、特に粒子間の隙間が狭くなっている個所に、より多くのMOF膜が形成される。したがって、空隙サイズ $1\mu\text{m}$ 以上を得るためには、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒径の金属酸化物粒子（例えば、酸化亜鉛粒子）が必要となることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0141] 本発明のMOF膜および当該MOF膜を有するガス吸着材料は、センサ（特にガスまたは匂い用センサ）、ガス吸着フィルタおよびガス除去装置に有用である。

符号の説明

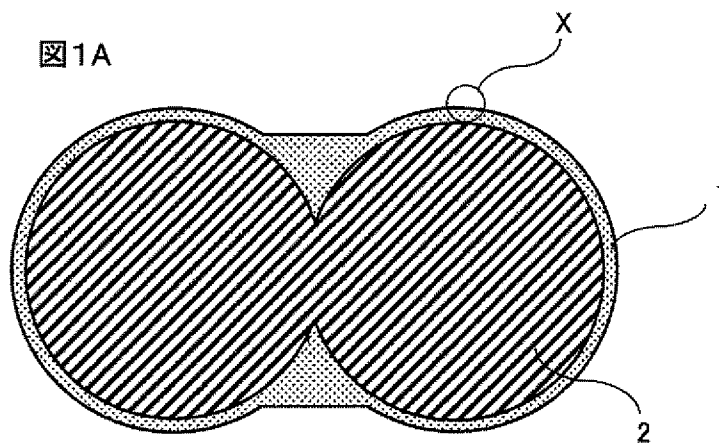
- [0142] 1 : 金属有機構造体膜 (M O F 膜)
- 2 : 金属酸化物
- 1 1 : 突起
- 1 2 : 基部
- 4 0 : ガスセンサ
- 5 0 : マルチガスセンサ
- 6 0 : ガス吸着フィルタ
- 6 1 : 支持体
- 6 2 : 金属酸化物層
- 6 3 : 金属有機構造体膜 (M O F 膜)
- 6 5 : 吸着材
- 7 0 : ガス除去装置

請求の範囲

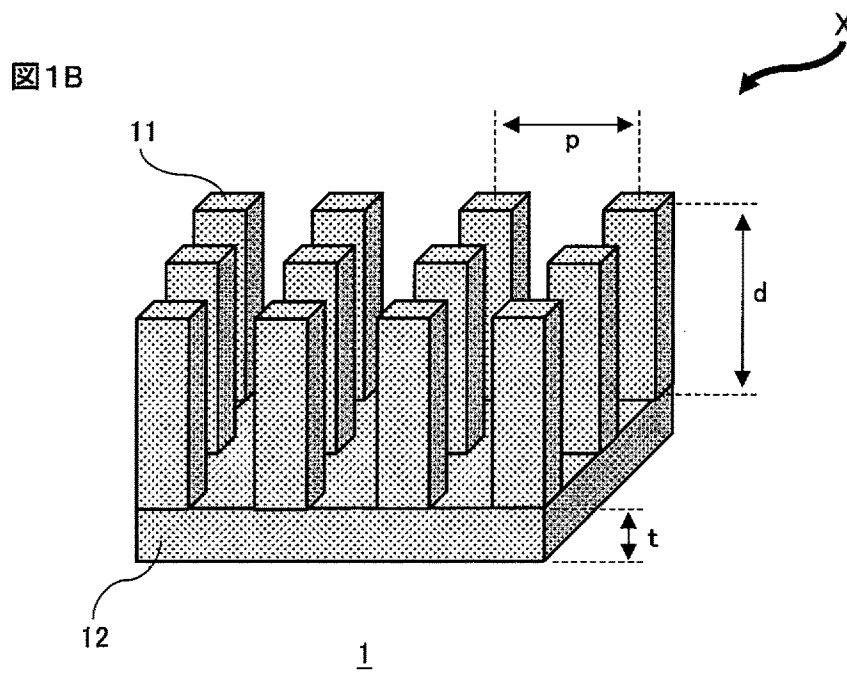
- [請求項1] 表面が突起で覆われており、前記突起は1 nm以上100 nm以下の平均隣接距離 p を有している、金属有機構造体膜。
- [請求項2] 前記突起は1 nm以上100 nm以下の平均深さ d を有している、請求項1に記載の金属有機構造体膜。
- [請求項3] 前記金属有機構造体膜は金属酸化物の表面に配置されている、請求項1または2に記載の金属有機構造体膜。
- [請求項4] 前記金属酸化物と前記金属有機構造体膜を構成する金属有機構造体との界面で、金属原子が、前記金属酸化物および前記金属有機構造体に共有されている、請求項3に記載の金属有機構造体膜。
- [請求項5] 前記金属有機構造体膜は、有機分子と前記金属酸化物由来の金属原子を含む金属原子との配位結合に基づく多孔質膜である、請求項3または4に記載の金属有機構造体膜。
- [請求項6] 前記有機分子は、アゾール系有機分子、シアン系有機分子およびカルボン酸系有機分子からなる群から選択される1種以上の有機分子を含む、請求項5に記載の金属有機構造体膜。
- [請求項7] 前記金属原子は、亜鉛、銅、ニッケル、鉄、インジウム、およびアルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属原子を含む、請求項5または6に記載の金属有機構造体膜。
- [請求項8] 前記金属酸化物は、酸化亜鉛、酸化銅、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化インジウム、および酸化アルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属酸化物を含む、請求項3～7のいずれかに記載の金属有機構造体膜。
- [請求項9] 前記金属酸化物は、粒子の形態を有するか、または該粒子の成形体もしくは成形焼結体の形態を有する、請求項3～8のいずれかに金属有機構造体膜。
- [請求項10] 前記粒子は2 μm 以上25 μm 以下の平均一次粒径を有する、請求項9に記載の金属有機構造体膜。

- [請求項11] 前記金属有機構造体膜は10nm以上1000nm以下の膜厚tを有する、請求項1～10のいずれかに記載の金属有機構造体膜。
- [請求項12] 前記金属有機構造体膜を構成する金属有機構造体は $Zn(mIm)_2$ の組成式を有する、請求項1～11のいずれかに記載の金属有機構造体膜。
- [請求項13] 前記金属有機構造体膜はガス吸着材料である、請求項1～12のいずれかに記載の金属有機構造体膜。
- [請求項14] 前記金属有機構造体膜内にアミン化合物が含まれ、
前記ガスが二酸化炭素ガスである、請求項13に記載の金属有機構造体膜。
- [請求項15] 前記アミン化合物は重量平均分子量100以上のアミノ基含有ポリマーである、請求項14に記載の金属有機構造体膜。
- [請求項16] 前記アミン化合物はポリエチレンジアミンである、請求項14または15に記載の金属有機構造体膜。
- [請求項17] 有機分子を含む溶液に、金属酸化物を浸漬しながら、加熱および超音波の付加を行う、金属有機構造体膜の製造方法。
- [請求項18] 請求項1～16のいずれかに記載の金属有機構造体膜を製造する、請求項17に記載の金属有機構造体膜の製造方法。
- [請求項19] 前記加熱は40℃以上の加熱であり、
前記超音波は30kHz以上の周波数を有する超音波である、請求項17または18に記載の金属有機構造体膜の製造方法。

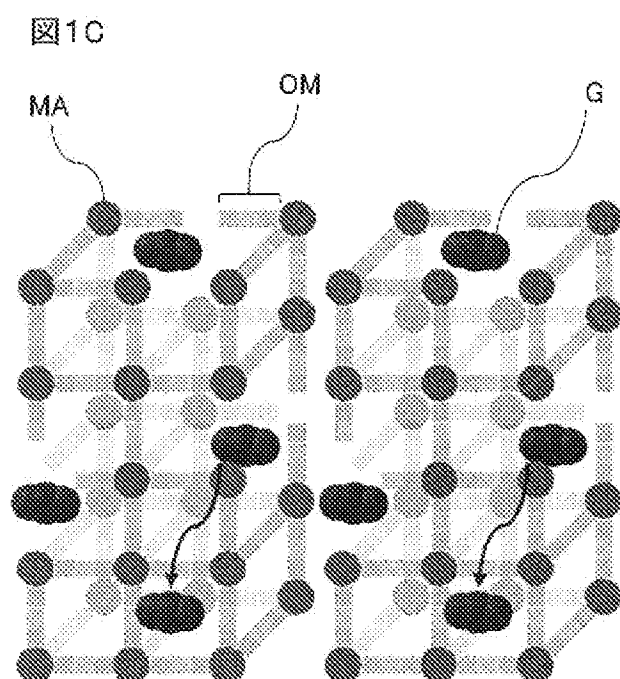
[図1A]



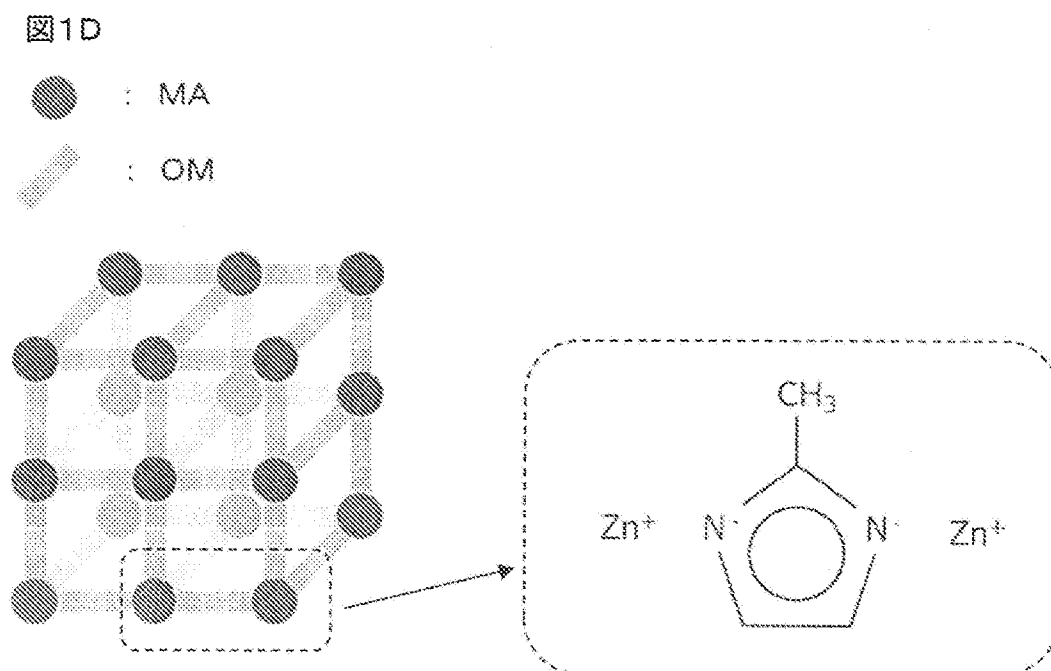
[図1B]



[図1C]

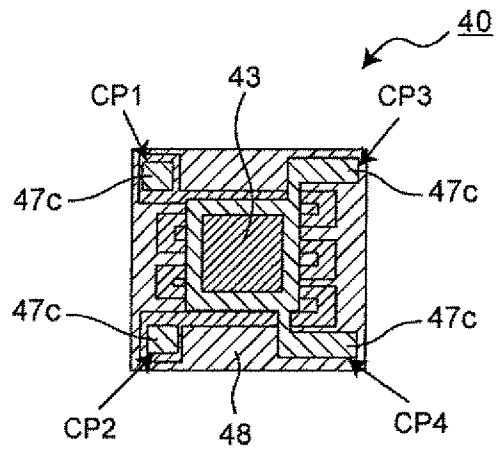


[図1D]



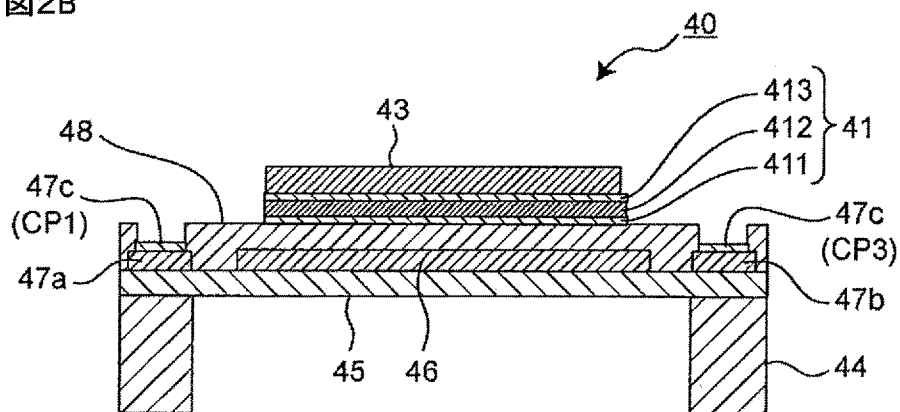
[図2A]

図2A



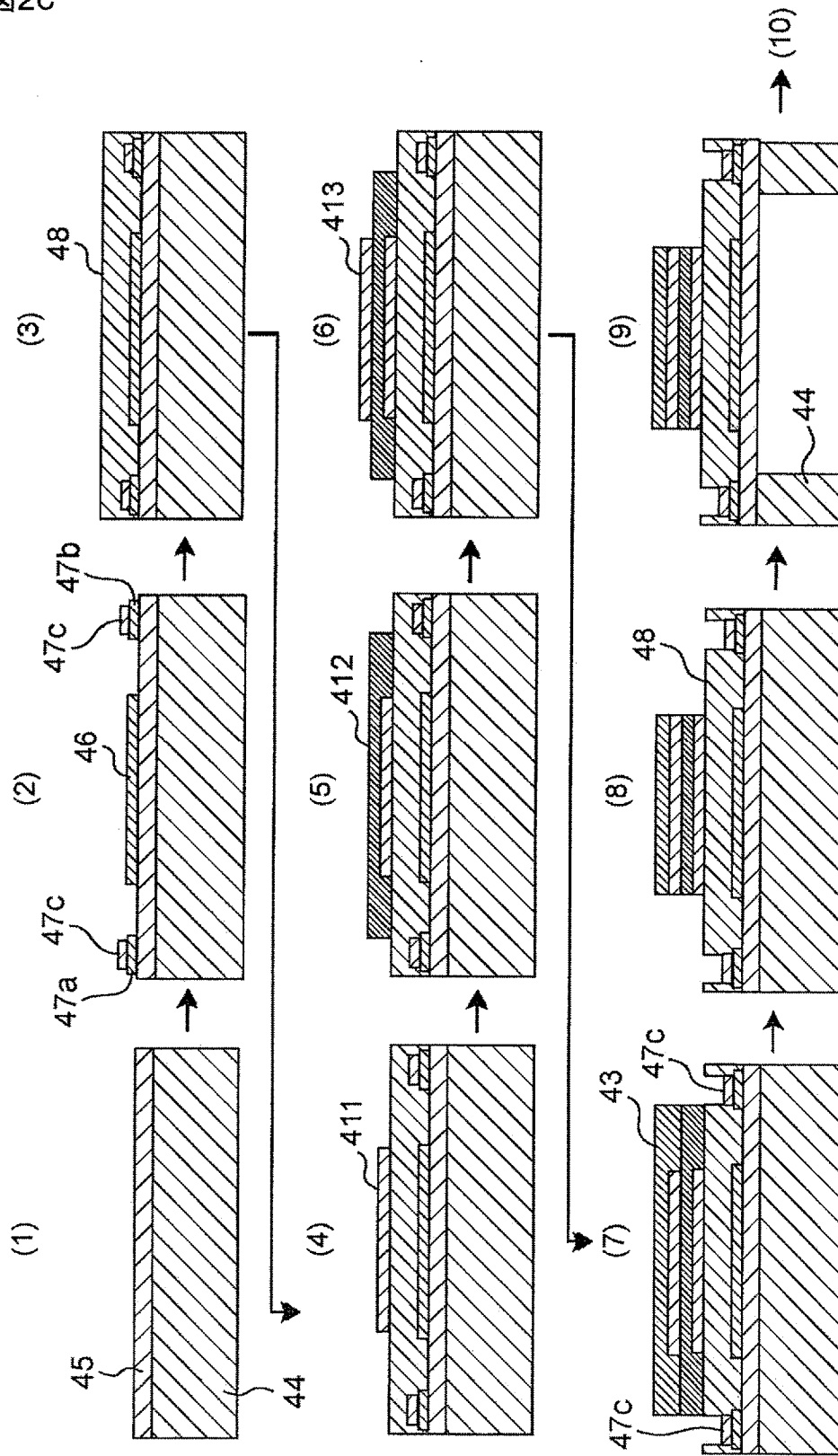
[図2B]

図2B



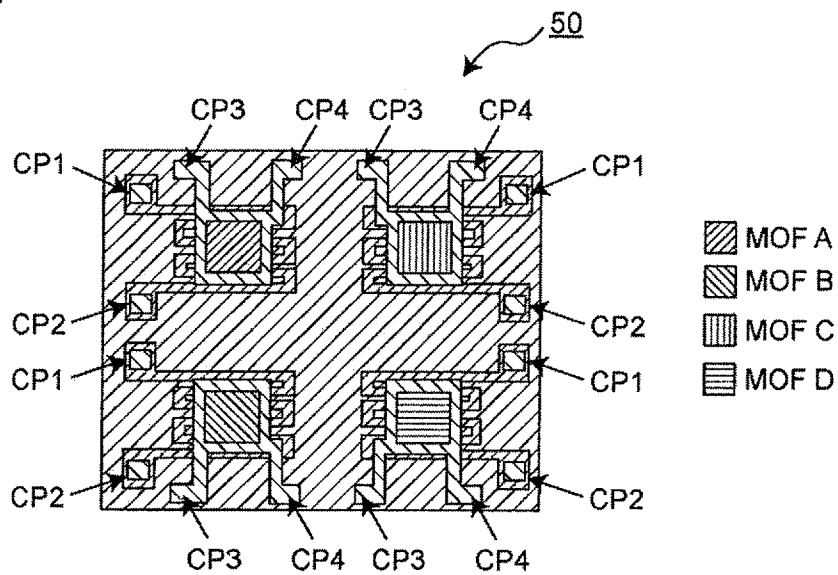
[図2C]

図2C



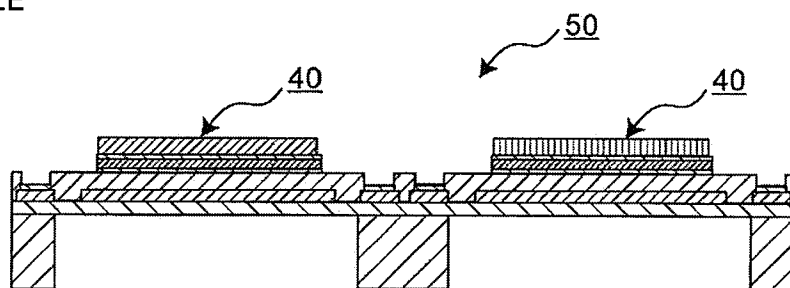
[図2D]

図2D



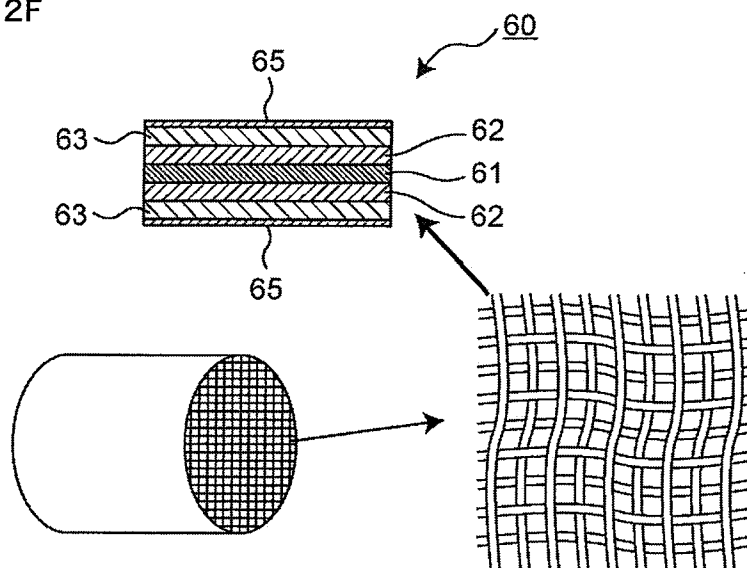
[図2E]

図2E



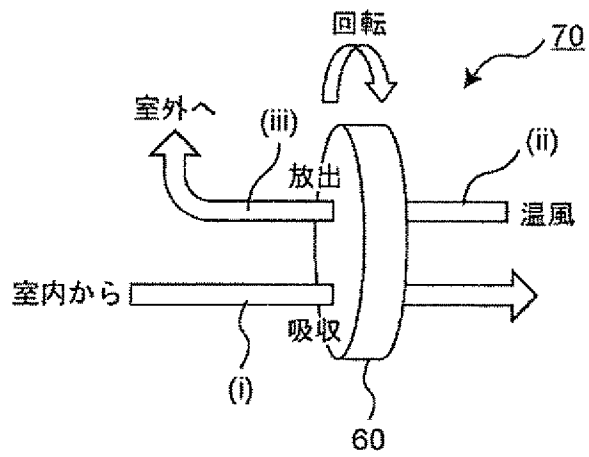
[図2F]

図2F



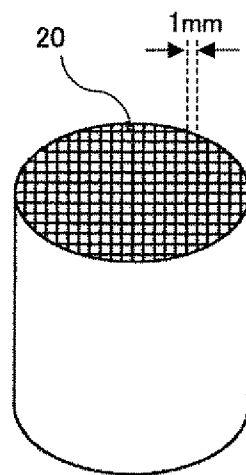
[図2G]

図2G



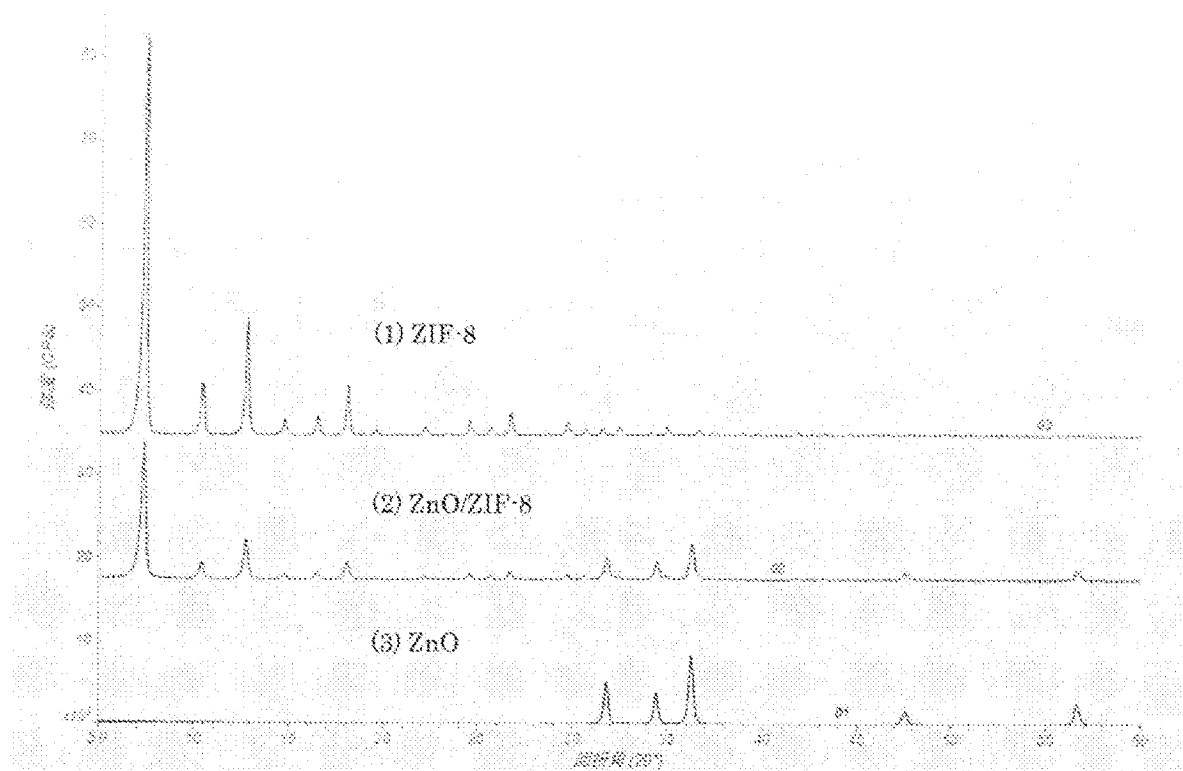
[図3A]

図3A



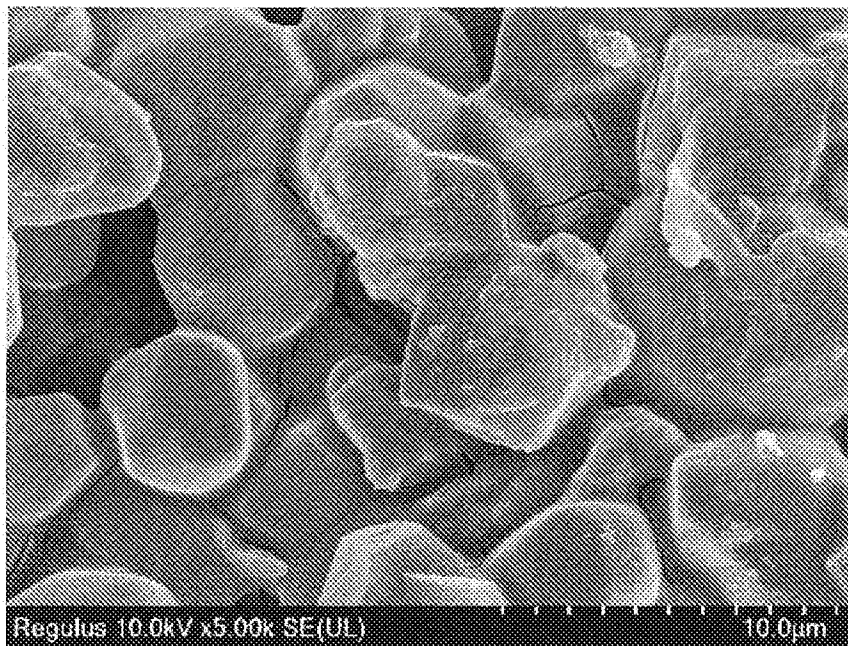
[図3B]

図3B



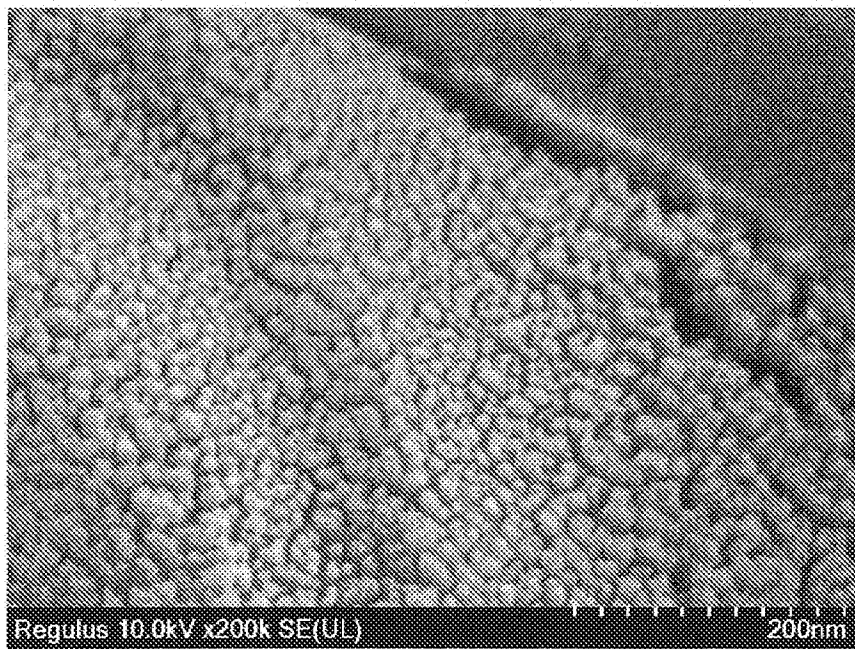
[図4A]

図4A



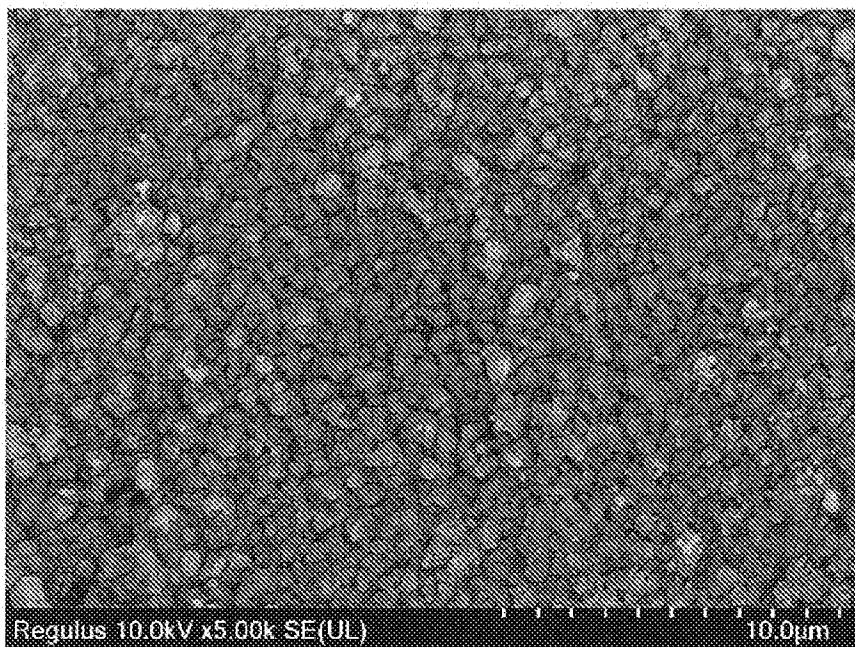
[図4B]

図4B



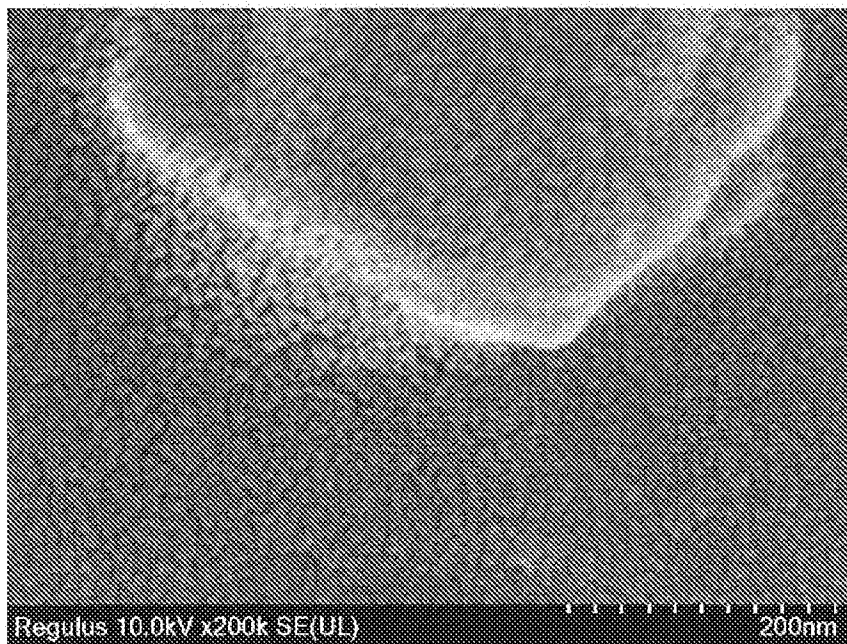
[図5A]

図5A



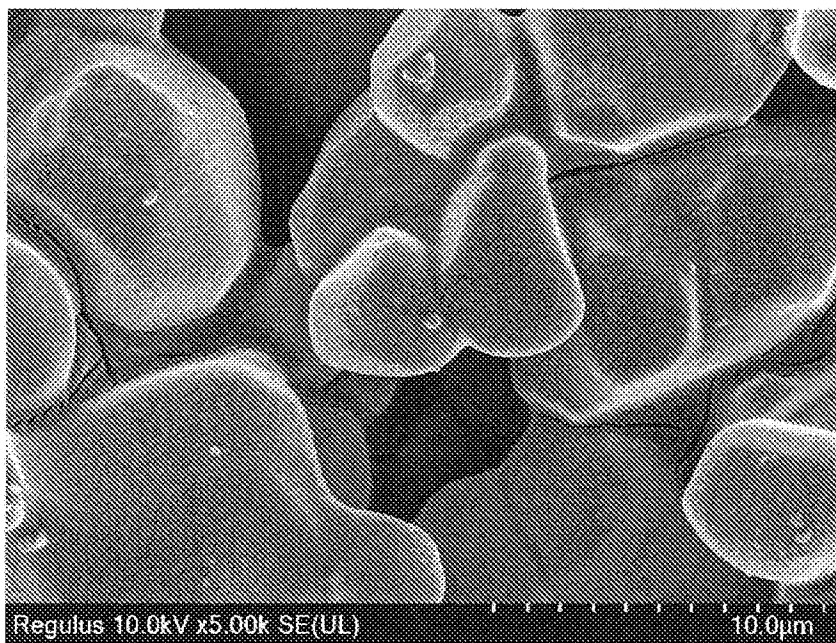
[図5B]

図5B



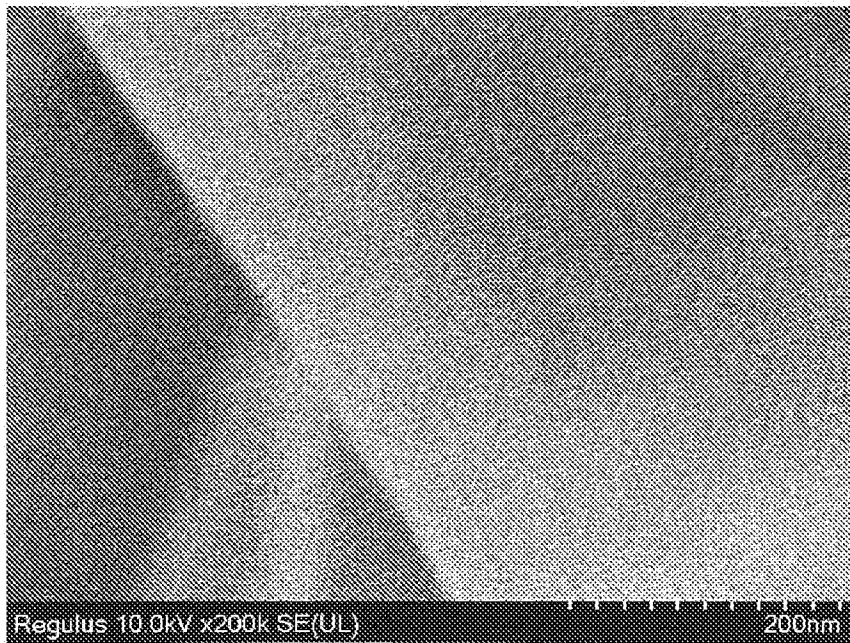
[図6A]

図6A



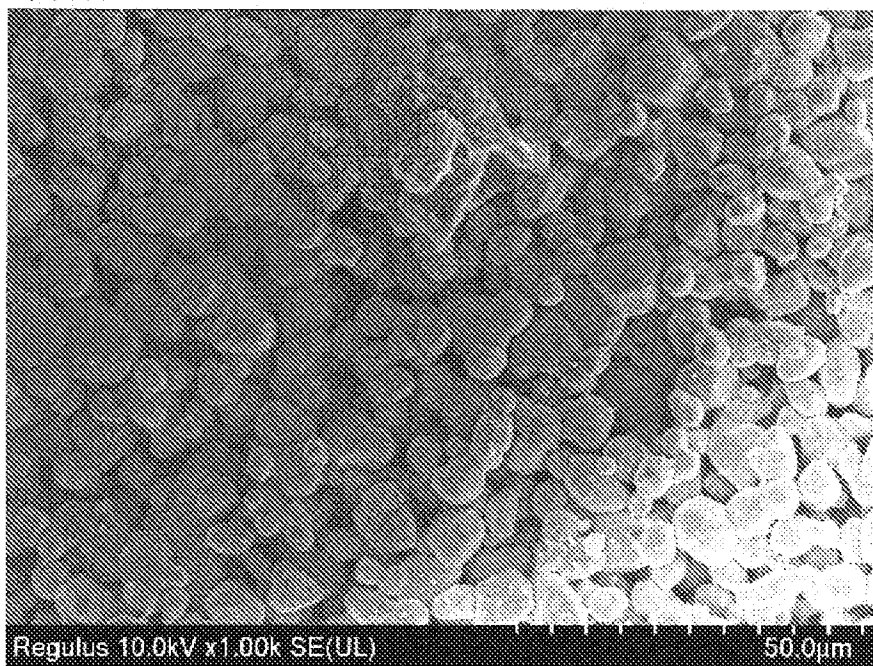
[図6B]

図6B



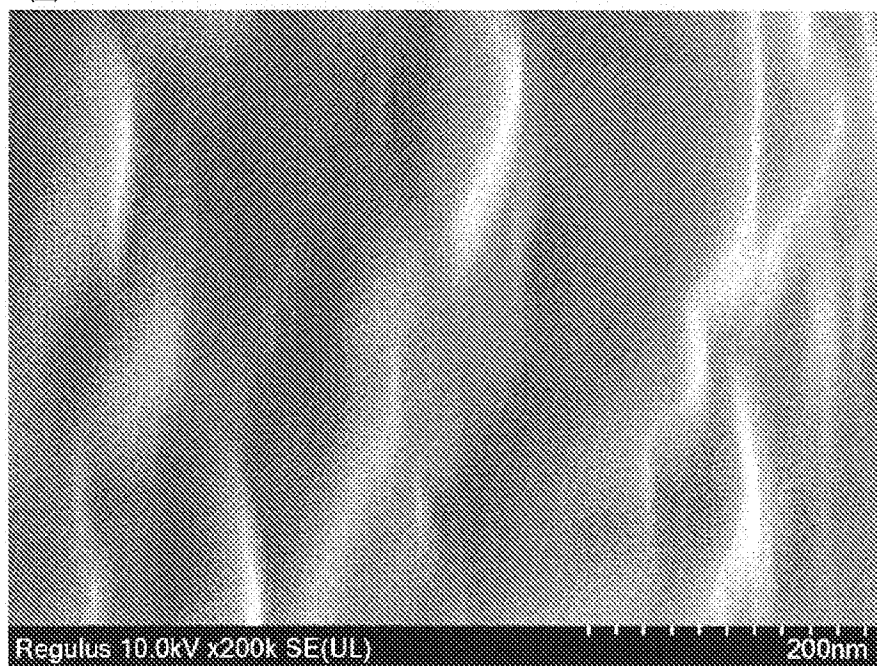
[図7A]

図7A



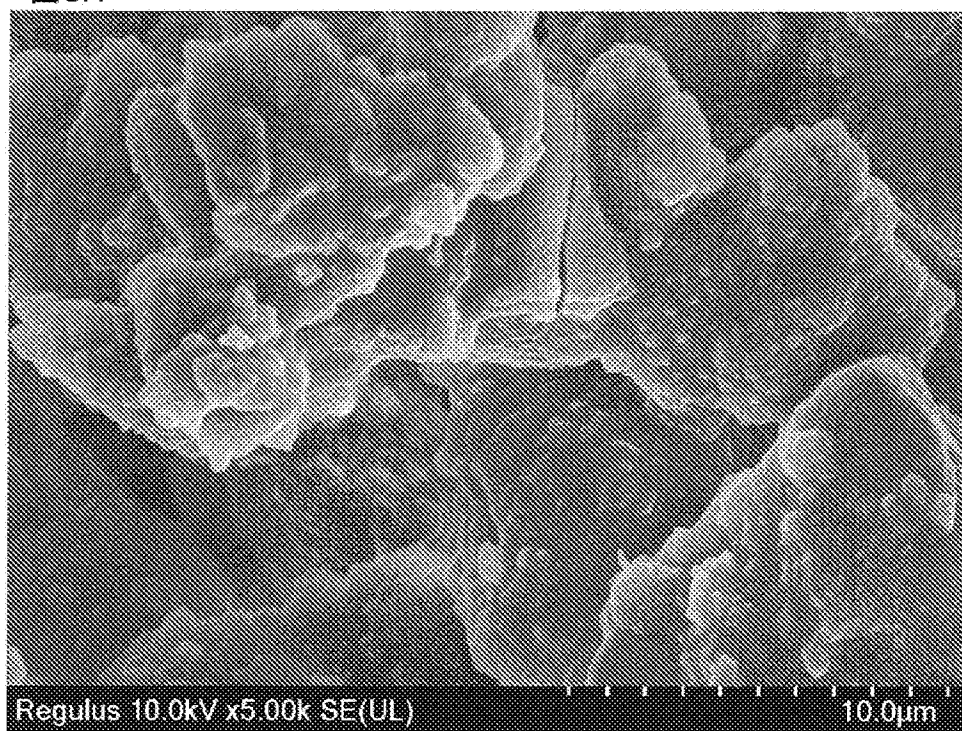
[図7B]

図7B



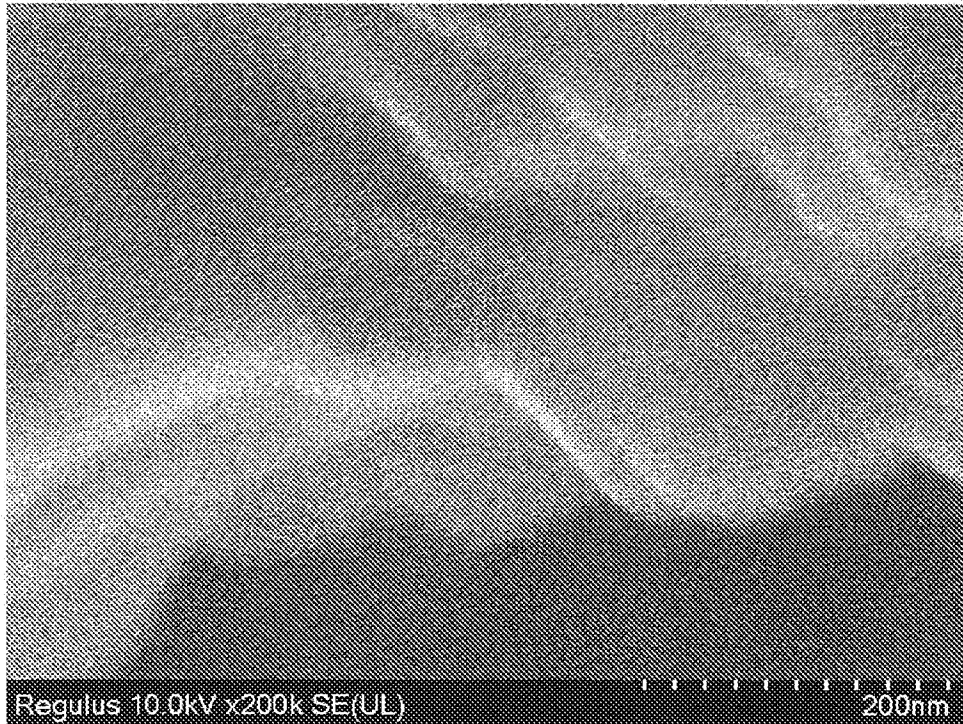
[図8A]

図8A



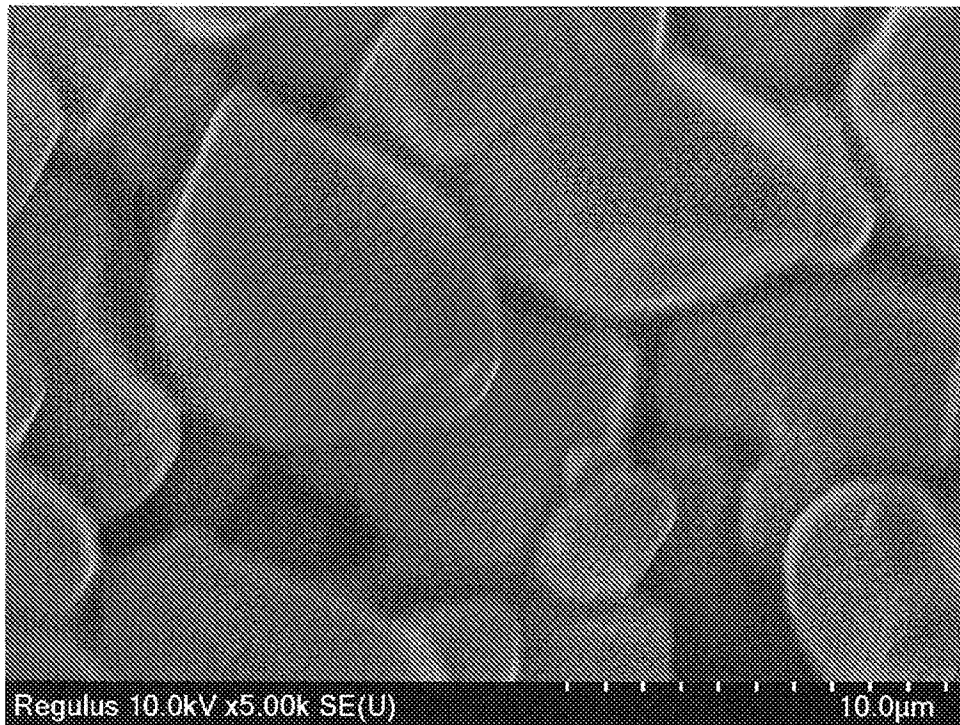
[図8B]

図8B



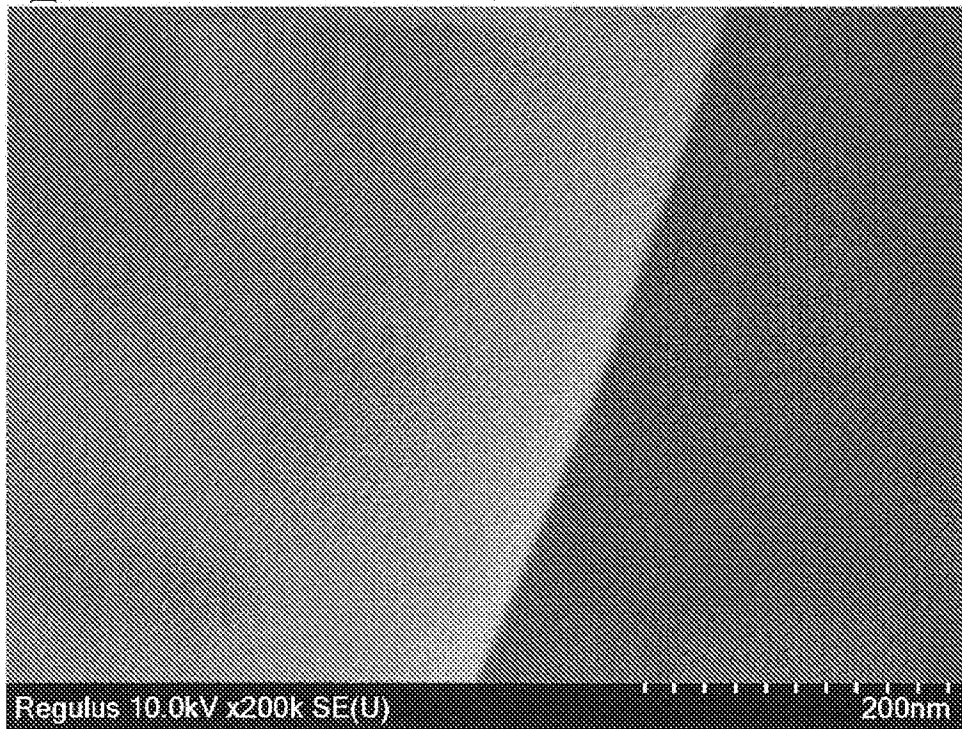
[図9A]

図9A



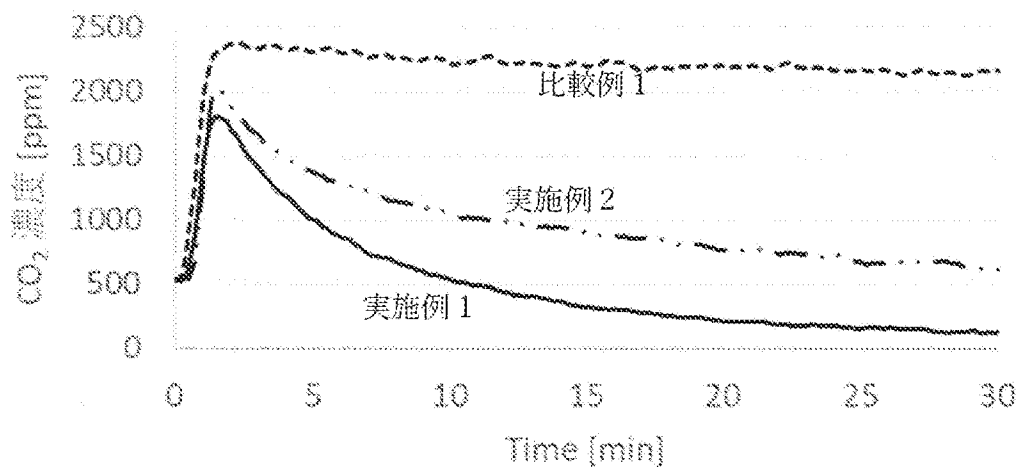
[図9B]

図9B

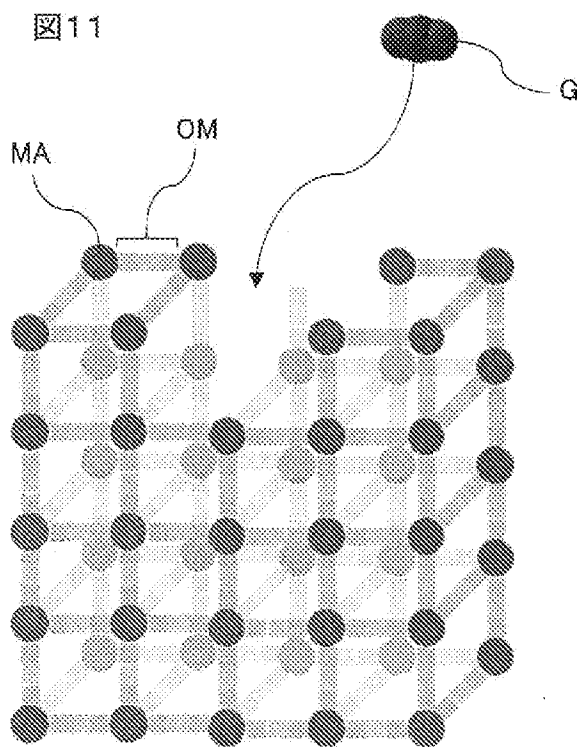


[図10]

図10

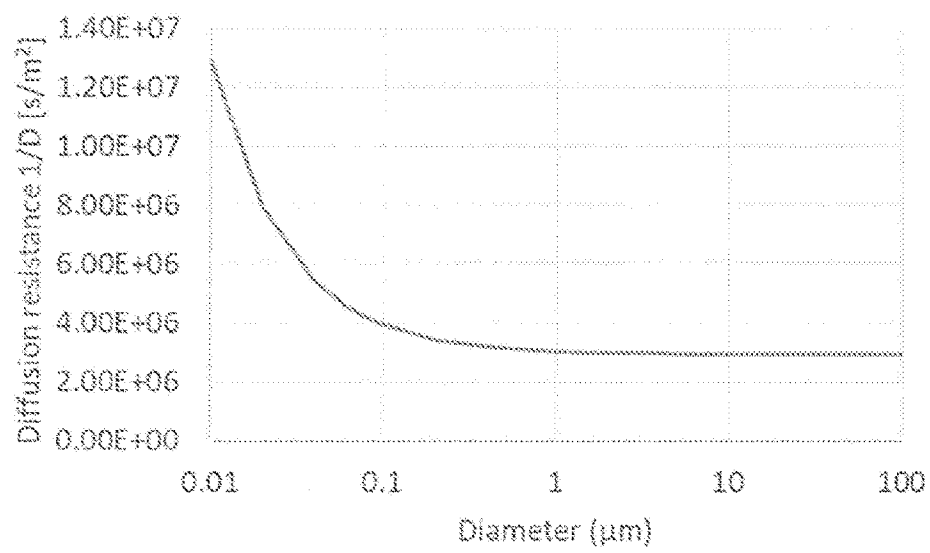


[図11]



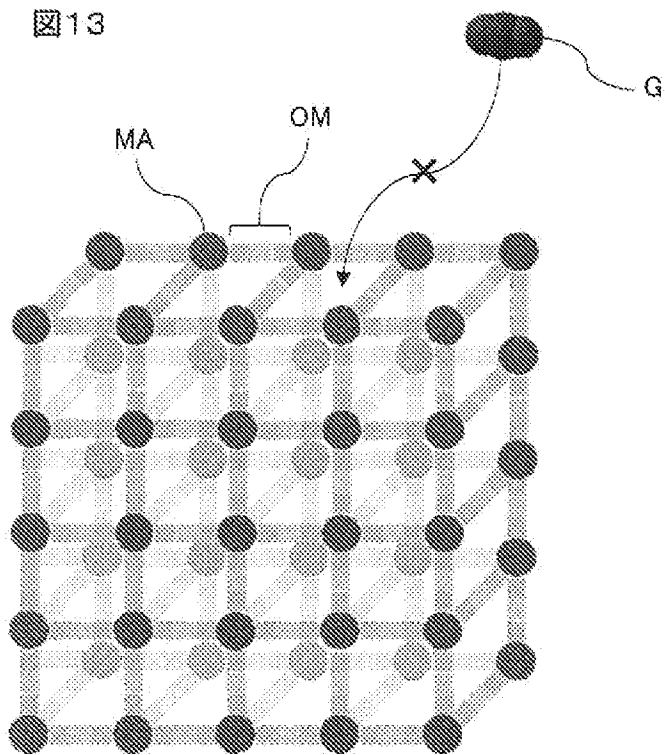
[図12]

図12



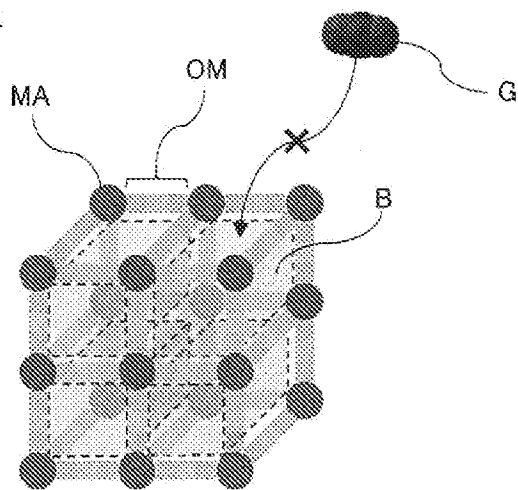
[図13]

図13



[図14]

図14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/028969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 20/22**(2006.01)i; **B01J 20/28**(2006.01)i; **B01J 20/30**(2006.01)i

FI: B01J20/22 A; B01J20/28 Z; B01J20/30

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)

B01J20/22; B01J20/28; B01J20/30

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/261271 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 30 December 2021 (2021-12-30) paragraphs [0060]-[0061]	17
A		1-16, 18-19
A	CN 113617334 A (INST PETROCHEMISTRY HEILONGJIANG ACADEMY OF SCIENCES) 09 November 2021 (2021-11-09)	1-19
A	CN 114870650 A (UNIV NANJING TECH) 09 August 2022 (2022-08-09)	1-19
A	CN 115041142 A (YANGZHOU POLYTECHNIC INST) 13 September 2022 (2022-09-13)	1-19
A	JP 2022-013828 A (AMOREPACIFIC CORPORATION) 18 January 2022 (2022-01-18)	1-19
A	US 2019/0168173 A1 (REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MINNESOTA) 06 June 2019 (2019-06-06)	1-19
A	KR 10-2093124 B1 (UNIV INDUSTRY COOPERATION GROUP KYUNG HEE UNIV) 25 March 2020 (2020-03-25)	1-19

☒ 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

05 October 2023

Date of mailing of the international search report

24 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/028969

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112657350 A (UNIV DALIAN TECH) 16 April 2021 (2021-04-16)	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/028969

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/261271	A1	30 December 2021	US 2023/0068539 A1 paragraphs [0110], [0112]	
CN	113617334	A	09 November 2021	ZA 202205035 B	
CN	114870650	A	09 August 2022	(Family: none)	
CN	115041142	A	13 September 2022	(Family: none)	
JP	2022-013828	A	18 January 2022	US 2021/0402369 A1 EP 3936575 A1 CN 113925790 A	
US	2019/0168173	A1	06 June 2019	(Family: none)	
KR	10-2093124	B1	25 March 2020	(Family: none)	
CN	112657350	A	16 April 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 20/22(2006.01)i; B01J 20/28(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i FI: B01J20/22 A; B01J20/28 Z; B01J20/30		
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）） B01J20/22; B01J20/28; B01J20/30		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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）		
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	WO 2021/261271 A1 (株式会社村田製作所) 30.12.2021 (2021-12-30) [0060]-[0061]	17
A		1-16, 18-19
A	CN 113617334 A (INST PETROCHEMISTRY HEILONGJIANG ACADEMY OF SCIENCES) 09.11.2021 (2021-11-09)	1-19
A	CN 114870650 A (UNIV NANJING TECH) 09.08.2022 (2022-08-09)	1-19
A	CN 115041142 A (YANGZHOU POLYTECHNIC INST) 13.09.2022 (2022-09-13)	1-19
A	JP 2022-013828 A (アモーレパシフィック コーポレーション) 18.01.2022 (2022-01-18)	1-19
A	US 2019/0168173 A1 (REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MINNESOTA) 06.06.2019 (2019-06-06)	1-19
A	KR 10-2093124 B1 (UNIV INDUSTRY COOPERATION GROUP KYUNG HEE UNIV) 25.03.2020 (2020-03-25)	1-19
A	CN 112657350 A (UNIV DALIAN TECH) 16.04.2021 (2021-04-16)	1-19
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 05.10.2023		国際調査報告の発送日 24.10.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 壺内 信吾 4Q 3773 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/028969

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/261271	A1	30.12.2021	US	2023/0068539	A1	
				[0110], [0112]			
CN	113617334	A	09.11.2021	ZA	202205035	B	
CN	114870650	A	09.08.2022	(ファミリーなし)			
CN	115041142	A	13.09.2022	(ファミリーなし)			
JP	2022-013828	A	18.01.2022	US	2021/0402369	A1	
				EP	3936575	A1	
				CN	113925790	A	
US	2019/0168173	A1	06.06.2019	(ファミリーなし)			
KR	10-2093124	B1	25.03.2020	(ファミリーなし)			
CN	112657350	A	16.04.2021	(ファミリーなし)			