

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/157554

発行日 平成23年12月15日 (2011.12.15)

(43) 国際公開日 平成21年12月30日 (2009.12.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C01C 3/12 (2006.01)	C01C 3/12	2K101
G02F 1/15 (2006.01)	G02F 1/15 505	4K044
C01C 3/11 (2006.01)	C01C 3/11	
C23C 26/00 (2006.01)	C23C 26/00 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

出願番号 特願2010-518079 (P2010-518079)	(71) 出願人 301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2009/061761	
(22) 国際出願日 平成21年6月26日 (2009.6.26)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-168941 (P2008-168941)	(74) 代理人 100076439 弁理士 飯田 敏三
(32) 優先日 平成20年6月27日 (2008.6.27)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100131288 弁理士 宮前 尚祐
(31) 優先権主張番号 特願2009-112861 (P2009-112861)	(72) 発明者 川本 徹 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(32) 優先日 平成21年5月7日 (2009.5.7)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 田中 寿 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

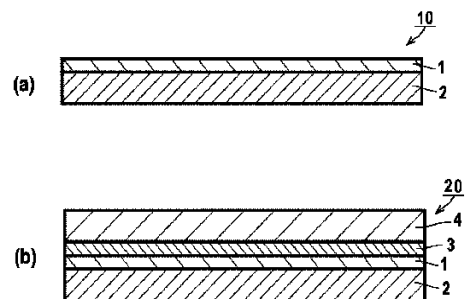
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の製造方法、これにより得られる構造体、これを用いた構造体配設基板、エレクトロクロミック素子、整流装置、及び光応答素子

(57) 【要約】

プルシアンブルー型金属錯体からなるナノ粒子を基材に配設して構造体をなすに当たり、特定の工程により安定化された構造体とするプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体の製造方法、及び、プルシアンブルー型金属錯体からなる水分散性のナノ粒子が基材に配設された構造体であって、特定の工程により水中安定化されたことを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体。

【図1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プルシアンブルー型金属錯体からなるナノ粒子を基材に配設して構造体をなすに当たり、下記 a ~ d のいずれかの工程により安定化された構造体とすることを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体の製造方法。

(a : 前記基材の前記ナノ粒子を配設する面が仕事関数 4.5 eV 以上の原子 M_S で構成されたものとする工程。)

(b : 前記ナノ粒子に電気化学的処理を施す工程。)

(c : 前記ナノ粒子を金属もしくは金属錯体のイオンを含む剤で処理する工程。)

(d : 前記ナノ粒子を加熱する工程。)

10

【請求項 2】

前記ナノ粒子を水性媒体もしくはアルコール溶媒からなる媒体に分散させた分散液とし、該分散液を前記基材に塗布し前記媒体を乾燥除去して前記ナノ粒子を基材に配設することを特徴とする請求項 1 に記載の構造体の製造方法。

【請求項 3】

前記金属もしくは金属錯体のイオンにおいて、該金属のイオンが下記金属原子 M_E の陽イオンであり、該金属錯体のイオンが下記金属原子 M_F を有する金属錯体陰イオンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の構造体の製造方法。

[前記金属原子 M_E が、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子である。金属原子 M_F は、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子である。]

20

【請求項 4】

前記原子 M_S 、前記金属原子 M_E 、及び / 又は前記金属原子 M_F の種類を変えてプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の光学特性を変化させることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の構造体の製造方法。

【請求項 5】

前記安定化された構造体の配設を繰り返し行い積層された構造体とすることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の製造方法。

30

【請求項 6】

前記安定化された構造体とこれとは別の部材とを組み合わせる積層又は造形された構造体とすることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の製造方法。

【請求項 7】

プルシアンブルー型金属錯体からなる水分散性のナノ粒子が基材に配設された構造体であって、下記 e ~ h のいずれかにより水中安定化されたことを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体。

40

(e : 前記基材の前記ナノ粒子を配設する面が仕事関数 4.5 eV 以上の原子 M_S で構成されたこと。)

(f : 前記ナノ粒子に電気化学的処理を施したこと。)

(g : 前記ナノ粒子を金属もしくは金属錯体のイオンを含む剤で処理したこと。)

(h : 前記ナノ粒子を加熱したこと。)

【請求項 8】

前記ナノ粒子の平均粒子径が 500 nm 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の構造体。

【請求項 9】

前記ナノ粒子を水性媒体もしくはアルコール溶媒からなる媒体に分散させた分散液を前

50

記基材に塗布し前記媒体を乾燥除去してなることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の構造体。

【請求項 10】

前記金属もしくは金属錯体のイオンにおいて、該金属のイオンが下記金属原子 M_E の陽イオンであり、該金属錯体のイオンが下記金属原子 M_F を有する金属錯体陰イオンであることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の構造体。

[前記金属原子 M_E が、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子である。金属原子 M_F は、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子である。]

10

【請求項 11】

前記原子 M_S 、前記金属原子 M_E 、及び / 又は前記金属原子 M_F を変えて前記プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の光学特性を変化させたことを特徴とする請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の構造体。

【請求項 12】

前記安定化されたプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の層にプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の層が積層されたことを特徴とする請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の構造体。

20

【請求項 13】

前記積層された層が互いに異なる種類のプルシアンブルー型金属錯体を含有する請求項 12 に記載の構造体。

【請求項 14】

前記構造体とこれとは別の部材とを組み合わせる積層又は造形されたことを特徴とする請求項 7 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の構造体。

【請求項 15】

電気化学応答性を示すことを特徴とする請求項 7 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の構造体。

【請求項 16】

前記基材として基板を用い、請求項 7 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体を前記基板の少なくとも片側に設けた構造体配設基板。

30

【請求項 17】

請求項 16 に記載の構造体配設基板を備えたエレクトロクロミック素子。

【請求項 18】

請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の積層された前記プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の薄膜を有する構造体を備えた整流素子。

【請求項 19】

請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の積層された前記プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の薄膜を有する構造体を備えた光応答素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の製造方法、これにより得られる構造体、これを用いた構造体配設基板、エレクトロクロミック素子、整流装置、及び光応答素子に関する。

【背景技術】

【0002】

金属錯体化合物は、金属種及び架橋分子種の組合せにより、広範な物性をもつ化合物として分子設計することができる。その応用が可能な範囲は広く、医薬品、発光材料、塗料など、多方面で利用されることが期待されている。他方、微粒子はバルク固体を単に微細

50

にしたということに加え、例えばナノメートルサイズの微粒子が特有の物性を示すことがあり、広範な分野でその利用が試みられ、研究されている。例えば、半導体や金属微粒子は粒径に依存して多様な特性を示す。ステンドグラスの多彩な色は金属超微粒子によるものである。また、フェライトなどの磁性酸化物微粒子もDNA分析などで既に実用化されている。

【0003】

ところで、金属錯体の中でも、プルシアンブルー及びその類似構造を有するプルシアンブルー型金属錯体について多くの研究及び実用の検討がなされてきた。プルシアンブルー自体は古くから青色の顔料として利用されてきたが、最近ではディスプレイやバイオセンサなどの先端技術分野への応用検討も進んでいる。プルシアンブルー型金属錯体の結晶構造を図17に示す。その構造は比較的簡単で、NaCl型格子を組んだ二種類の金属原子(図中、金属原子221(M_A)、金属原子224(M_B))の間をシアノ基(炭素原子222、窒素原子223)が三次元的に架橋した構造をとる。金属原子 M_A 、 M_B として鉄原子以外にも広範な金属を利用することができる。金属種を変えることにより、磁性、電気化学や光応答性などの物性を変えることもできる(特許文献1参照)。

10

【0004】

プルシアンブルー型金属錯体の実用化を考える際に微粒子化は重要である。それにより溶媒中の分散性を向上させることができる。分散性が上がればスピンコートなどの安価な製膜法による高品質製膜や、様々な印刷法を利用した微細加工が可能となり、バイオセンサや表示素子などへの利用の拡大が期待できる。磁性材料としても、室温で磁性を発現する材料や、光照射や加圧などの外部刺激により磁性を制御しうる材料などが報告されており、ナノ粒子化することによって多様な用途が想定される。酸化物の磁性ナノ粒子は記憶素子やバイオ材料として応用が検討されており、プルシアンブルー型金属錯体についても同様に広範な用途への応用が期待される。

20

【0005】

プルシアンブルー型金属錯体の製造方法はここ数年いくつかの提案がなされている。微粒子が安定に存在するためには、微粒子を分子で取り巻くことが有効である。これまで実際に利用されている安定化分子としては、AOT(dithylohexylsulfosuccinate sodium salt)などの界面活性剤(逆ミセル法で使用)、poly(vinylpyrrolidone)(PVP)などの水溶性高分子化合物(特許文献2参照)、フェリチンなどのタンパク質(非特許文献1参照)、オレイルアミンなどのアミノ基を含有する比較的分子量の分子などであった(特許文献3、4参照)。

30

【0006】

なお、プルシアンブルー型金属錯体を基板上に定着させる方法として、従来一般的には薄膜を得る電解析出による方法が採用されてきた(例えば特許文献5参照)。しかしながら、これは微粒子を用いるものではなく、微粒子特有の物性を利用することはできない。また電解析出法は微細加工が困難であることや、大量の膜を同時に製造するには大規模な装置が必要になるという問題がある。その他、プルシアンブルー型金属錯体の粒子を、レイヤー・バイ・レイヤー法により金属錯体以外のバインダー層を挟んで一層ずつ層形成していく方法が開示されている(非特許文献2参照)。しかしながら、この方法は製造効率が極めて低く、特に厚膜作成は困難である。バインダーとして特許文献2のように水溶性高分子化合物を用いたのでは水に対する安定性は期待できない。また、金属錯体以外のバインダー成分を相当量含有させれば、電気応答性等のプルシアンブルー型金属錯体がもつ物性に影響を与えうる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平7-270831号公報

【特許文献2】特開平01-219723号公報

50

【特許文献3】特開2006-256954号公報

【特許文献4】国際公開W02007/020945号パンフレット

【特許文献5】特開昭59-164383号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】山田真実ら,「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.)」, Vol. 126, 2004年, p9482

【非特許文献2】D. M. DeLongchampら,「ケミストリー・オブ・マテリアルズ(Chem. Mater.)」, Vol. 16, 2004年, p4799

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者らは、先に、プルシアンブルー型金属錯体結晶を特定の金属イオン等で表面処理することにより、水分散性のナノ粒子(ナノメートルサイズの微粒子)が得られることを見出した(特願2006-355513号明細書、国際公開2008/081923号パンフレット参照)。これにより、効率良くかつ純度よくプルシアンブルー型金属錯体のナノ粒子を製造することができ、さらに逐次的に上記表面処理を行うことでコア-シェル型あるいは多層型のナノ粒子として構成することもできる。さらに、大量のナノ粒子を簡単に製造することができ、工業利用としても大きな利点がある。とりわけ、このプルシアンブルー型金属錯体のナノ粒子を水やメタノールなどに分散させた分散液を煩雑な工程を要さずに得られ、これを利用して塗膜・印刷などの加工法により効率良く薄膜を得ることができる。また、特殊な有機溶媒によらないため、取扱い性及び環境適合性に優れる。さらには微細加工物を作製することができ、この薄膜あるいは微細加工物を用いることで調光装置や表示装置などを作製することができる。

【0010】

しかしながら、前記製造方法で得られたプルシアンブルー型錯体ナノ粒子を単に用いて得られた薄膜あるいは微細加工物は、水の接触によって基板から剥離してしまうなど、膜に安定性を付与する必要がある。

【0011】

そこで本発明は、水分散性のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を用いて作製された構造体に特有の問題の解決を課題とする。すなわち、本発明は、水分散性のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の利点を活かし、煩雑な工程や過剰量の原料を使用せずに薄膜やその積層膜を有し、あるいはこれらに微細加工を施した構造体とすることができ、しかも水等の接触に対して基板から剥離することを抑制・防止するなどの安定性を付与したプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の製造方法、これにより得られる構造体、これを用いた構造体配設基板、整流素子、光応答素子、及びエレクトロクロミック素子の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の課題は以下の手段により達成された。

(1)プルシアンブルー型金属錯体からなるナノ粒子を基材に配設して構造体をなすに当たり、下記a~dのいずれかの工程により安定化された構造体とすることを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体の製造方法。

(a:前記基材の前記ナノ粒子を配設する面が仕事関数4.5eV以上の原子M_Sで構成されたものとする工程。)

(b:前記ナノ粒子に電気化学的処理を施す工程。)

(c:前記ナノ粒子を金属もしくは金属錯体のイオンを含む剤で処理する工程。)

(d:前記ナノ粒子を加熱する工程。)

(2)前記ナノ粒子を水性媒体もしくはアルコール溶媒からなる媒体に分散させた分散液とし、該分散液を前記基材に塗布し前記媒体を乾燥除去して前記ナノ粒子を基材に配設す

10

20

30

40

50

ることを特徴とする(1)に記載の構造体の製造方法。

(3)前記金属もしくは金属錯体のイオンにおいて、該金属のイオンが下記金属原子 M_E の陽イオンであり、該金属錯体のイオンが下記金属原子 M_F を有する金属錯体陰イオンであることを特徴とする(1)又は(2)に記載の構造体の製造方法。

[前記金属原子 M_E が、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子である。金属原子 M_F は、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子である。]

10

(4)前記原子 M_S 、前記金属原子 M_E 、及び/又は前記金属原子 M_F の種類を変えてプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の光学特性を変化させることを特徴とする(1)~(3)のいずれか1項に記載の構造体の製造方法。

(5)前記安定化された構造体の配設を繰り返し行い積層された構造体とすることを特徴とする(1)~(4)のいずれか1項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の製造方法。

(6)前記安定化された構造体とこれとは別の部材とを組み合わせ積層又は造形された構造体とすることを特徴とする(1)~(4)のいずれか1項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の製造方法。

(7)プルシアンブルー型金属錯体からなる水分散性のナノ粒子が基材に配設された構造体であって、下記e~hのいずれかにより水中安定化されたことを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体。

20

(e:前記基材の前記ナノ粒子を配設する面が仕事関数4.5 eV以上の原子 M_S で構成されたこと。)

(f:前記ナノ粒子に電気化学的処理を施したこと。)

(g:前記ナノ粒子を金属もしくは金属錯体のイオンを含む剤で処理したこと。)

(h:前記ナノ粒子を加熱したこと。)

(8)前記ナノ粒子の平均粒子径が500nm以下であることを特徴とする(7)に記載の構造体。

(9)前記水分散性のナノ粒子を水性媒体もしくはアルコール溶媒からなる媒体に分散させた分散液を前記基材に塗布し前記媒体を乾燥除去してなることを特徴とする(7)又は(8)に記載の構造体。

30

(10)前記金属もしくは金属錯体のイオンにおいて、該金属のイオンが下記金属原子 M_E の陽イオンであり、該金属錯体のイオンが下記金属原子 M_F を有する金属錯体陰イオンであることを特徴とする(7)~(9)のいずれか1項に記載の構造体。

[前記金属原子 M_E が、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子である。金属原子 M_F は、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子である。]

40

(11)前記原子 M_S 、前記金属原子 M_E 、及び/又は前記金属原子 M_F を変えて前記プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の光学特性を変化させたことを特徴とする(7)~(9)のいずれか1項に記載の構造体。

(12)前記安定化されたプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の層にプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の層が積層されたことを特徴とする(7)~(11)のいずれか1項に記載の構造体。

(13)前記積層された層が互いに異なる種類のプルシアンブルー型金属錯体を含有する(12)に記載の構造体。

(14)前記構造体とこれとは別の部材とを組み合わせ積層又は造形されたことを特徴

50

とする(7)~(13)のいずれか1項に記載の構造体。

(15)電気化学応答性を示すことを特徴とする(7)~(14)いずれか1項に記載の構造体。

(16)前記基材として基板を用い、(7)~(15)のいずれか1項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体を前記基板の少なくとも片側に設けた構造体配設基板。

(17)(16)に記載の構造体配設基板を備えたエレクトロクロミック素子。

(18)(12)~(14)のいずれか1項に記載の積層された前記プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の薄膜を有する構造体を備えた整流素子。

(19)(12)~(14)のいずれか1項に記載の積層された前記プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の薄膜を有する構造体を備えた光応答素子。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明の製造方法によれば、水分散性の分散体の利点を活かし、煩雑な工程や過剰量の原料を使用せずに、薄膜や積層膜の製膜や微細加工を施したプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体とすることができ、しかも作製された構造体に水等の接触に対して基材からの剥離を抑制・防止しうるなどの安定性を付与することができるという優れた作用効果を奏する。さらに、本発明の製造方法によれば、上記の優れた特性を有するプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体を効率良くかつ純度良く製造することができる。

【0014】

20

また、上記構造体中のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子として、個々の原子もしくは分子を積み上げたボトムアップ型のナノ粒子を利用することができ、また必要に応じてコア-シェル構造の微粒子の薄膜あるいは微細加工物を製造することができ、上記微粒子構造の設計と、必要により基材や微粒子の処理に用いる金属原子を選択して、発色特性や電気化学応答性といった物性の精細な調節ないし制御をすることができる。

【0015】

さらにまた、本発明の構造体配設基板及びエレクトロクロミック素子、整流素子、及び光応答素子は、必要により薄膜としたり微細加工を施したりすることができるため設計自由度が高く、しかもナノメートルサイズに微細化されたプルシアンブルー型金属錯体の良好な発色特性ないし電気化学応答性、応答速度や色の可逆変化性、整流特性等において高

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の好ましい実施形態の一つであるプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を含有する薄膜を有する構造体模式的に示した断面図であり、(a)は1層の薄膜を有する構造体を示し、(b)は2層の薄膜を有し素子を構成した構造体を示す。

【図2】調製例1で得たプルシアンブルー錯体のX線回折チャートである。

【図3】調製例1で得たプルシアンブルーのナノ粒子の透過型電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

【図4】調製例1で得た水分散性のプルシアンブルーナノ粒子の粒径分布を示すグラフである。

40

【図5】調製例3で得たニッケルプルシアンブルー錯体類似体のX線回折チャートである。

【図6】調製例3で得た水分散性のニッケルプルシアンブルー錯体類似体ナノ粒子の粒径分布を示すグラフである。

【図7】実施例2で得たプルシアンブルー薄膜の吸収スペクトルである。

【図8】実施例4で得たプルシアンブルー薄膜のサイクリックボルタモグラムである。

【図9】実施例6で得たプルシアンブルー薄膜のサイクリックボルタモグラムである。

【図10】実施例6で得たプルシアンブルー薄膜の電気化学測定中の吸収スペクトルである。

50

【図 1 1】実施例 7 で得たニッケルプルシアンブルー錯体類似体薄膜のサイクリックボルタモグラムである。

【図 1 2】実施例 7 で得たニッケルプルシアンブルー錯体類似体薄膜の電気化学測定中の透過率である。

【図 1 3】実施例 8 で得たニッケルプルシアンブルー錯体類似体（プルシアンブルー・シェル構造）薄膜のサイクリックボルタモグラムである。

【図 1 4 - 1】実施例 8 で得たニッケルプルシアンブルー錯体類似体（プルシアンブルー・シェル構造）薄膜の電気化学測定中の黄色のときの透過率の変化である。

【図 1 4 - 2】実施例 8 で得たニッケルプルシアンブルー錯体類似体（プルシアンブルー・シェル構造）薄膜の電気化学測定中の透明のときの透過率である。

10

【図 1 5】実施例 1 2 で得られた多層膜の光学的透過率スペクトルであり（a）は Ni P B A 薄膜のスペクトル、（b）は P B のスペクトル、（c）は電気化学処理により不溶化した P B 薄膜上に Ni P B A 薄膜を設置した多層膜のスペクトルである。

【図 1 6】実施例 1 3 で得られた、多層化されたプルシアンブルーナノ粒子薄膜の写真である。上段左より、一層薬液処理前（a）、一層薬液処理後（b）、二層積層膜（c）、三層積層膜（d）、四層積層膜（e）である。

【図 1 7】実施例 1 3 で得られた、多層化されたプルシアンブルーナノ粒子薄膜の電気化学測定中の透過率である。

【図 1 8】実施例 1 4 で得られた積層膜について、橙色は波長 4 0 0 n m における多層膜 2 の透過率を示し、青色は波長 7 0 0 n m における多層膜 2 の透過率を示す。

20

【図 1 9】実施例 1 5 で得られた、不溶化を利用したフォトレジストパターンニングにより I T O 基板に作成したプルシアンブルー金属錯体ナノ粒子パターンの写真である。

【図 2 0】実施例 1 6 で得られた積層膜のプルシアンブルーナノ粒子側に - 3 V、0 V、3 V の電圧を 1 0 秒毎に切り替えて印加した際の電流特性を示すグラフである。

【図 2 1】実施例 1 7 で測定したプルシアンブルーナノ粒子の構造体をキセノンランプにより照射したときの電流の変化を示すグラフである。

【図 2 2】プルシアンブルー型金属錯体の結晶構造を模式的に示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 7】

本発明の製造方法は、その好ましい実施態様において大別して以下の 3 つの製造工程からなる。

30

工程（1）：水分散性のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の作製

工程（2）：工程（1）で作製したナノ粒子を用いた薄膜等の構造体の作製

工程（3）：工程（2）で作製した構造体への安定性の付与

以下、上記本実施態様における工程（1）～（3）について順に詳しく説明する。ただし、本発明がこの工程（1）～（3）に限定して解釈されるものではない。なお、本発明において「プルシアンブルー型金属錯体」とは下記金属原子 M_A 及び金属原子 M_B の間をシアノ基 CN が架橋してなる金属錯体と定義し、これをプルシアンブルー錯体類似体（P B A）ということがある。

【0 0 1 8】

40

製造工程（1）

本実施態様の製造工程（1）においては、金属原子 M_A 及び金属原子 M_B の間をシアノ基 CN が架橋してなるプルシアンブルー型金属錯体の結晶を、金属原子 M_C を中心金属とする金属シアノ錯体陰イオン及び/又は金属イオン M_D によって表面処理し、好ましくはこれらにより被覆し、水に分散するプルシアンブルー型錯体ナノ粒子を作製する。本発明においては、このように水に分散する性質を水分散性といい、例えば分散体を 1 日静置した後も粒子が沈降しないことが好ましい。ここで金属原子 M_A 、 M_B 、 M_C 、 M_D は同じであっても異なってもよい。さらに、金属原子 M_C 及び M_D はプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の作製工程において被覆される必要はなく、最終的に得られた微粒子が上記金属原子により処理され、好ましくは上記金属による被覆構造を持っていれればよい。

50

また、金属原子 M_C 及び / 又は M_D による被覆は結晶表面上において均一かつ全面的になされる必要はなく、例えば結晶表面の全面積の $1/3$ 以上を覆うことが好ましい。さらに、他の物質を表面に吸着させ、他の溶媒への分散性向上や、光応答性などの改善を加えてもよい。例えば、特願 2006-355513 号明細書（国際公開 2008/081923 号パンフレット）に記載の後述する配位子を加えて配位させてもよい。

【0019】

金属原子 M_A は、バナジウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子である。中でも金属原子 M_A としては鉄、クロム、もしくはコバルトが好ましく、鉄が特に好ましい。金属原子 M_A として二種類以上を含む場合には、鉄とクロムとの組み合わせ、鉄とコバルトとの組み合わせ、クロムとコバルトとの組み合わせが好ましく、鉄とクロムとの組み合わせがより好ましい。また、 M_A が二種以上の金属原子の場合、それらはナノ粒子中で均一に混合していてもよく、またナノ粒子の中心にはある特定の金属が存在し、表面近傍に別の金属が存在するなどの偏りがあってもよい。

10

【0020】

金属原子 M_B は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種または二種以上の金属である。金属原子 M_B としては鉄、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、マンガン、もしくは亜鉛が好ましく、鉄、コバルト、もしくはニッケルがより好ましい。金属原子 M_B として二種類以上を含む場合には、鉄とニッケルとの組み合わせ、鉄とコバルトとの組み合わせ、ニッケルとコバルトとの組み合わせが好ましく、鉄とニッケルとの組み合わせがより好ましい。また、 M_B が二種以上の金属原子の場合、それらはナノ粒子中で均一に混合していてもよく、またナノ粒子の中心にはある特定の金属が存在し、表面近傍に別の金属が存在するなどの偏りがあってもよい。

20

【0021】

このようなナノ粒子の製造方法は特に限定されないが後述する逐次積層法が一つの例としてあげられる。逐次積層法においては、まず、金属原子 M_A 及び金属原子 M_B の間をシアノ基 CN が架橋してなるプルシアブルー型金属錯体の結晶を製造する。具体的な製造方法としては、金属原子 M_A を中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを含有する水溶液と、金属原子 M_B の陽イオンを含有する水溶液とを混合し、金属原子 M_A 及び金属原子 M_B を有するプルシアブルー型金属錯体の結晶を析出させる。ここで金属原子 M_A と金属原子 M_B とは同じであっても異なってもよい。

30

【0022】

金属原子 M_A を中心金属とする金属シアノ錯体と金属原子 M_B の金属陽イオンとの混合比は特に限定されないが、モル比で「 $M_A : M_B$ 」が $1 : 1 \sim 1 : 1.5$ となるように混合することが好ましい。

【0023】

本発明の製造方法においては、ここで得られたプルシアブルー型金属錯体の結晶の大きさが、最終的に得られるナノ粒子の粒径に大きく影響する。よって、このプルシアブルー型金属錯体の大きさを制御するための粒径制御剤を製造時に混合することによって、最終的に得られるナノ粒子の粒径を制御することができる。粒径制御剤としては例えばアンモニアが好ましい。

40

【0024】

金属原子 M_A を中心金属原子とする金属シアノ錯体陰イオンの水溶液における対イオンは特に限定されないが、カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、リチウムイオン、セシウムイオン、ルビジウムイオン等が挙げられる。金属原子 M_B の水溶液における対イオンは特に限定されないが、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等が挙げられる。

【0025】

50

逐次積層法においては、上記のとおりにして得たプルシアブルー型金属錯体と、金属原子 M_C を中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを含有する水溶液および/または金属原子 M_D の陽イオンを含有する水溶液とを混合してプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子を得る。これにより微粒子表面を所望の状態に帯電させることができる。

【0026】

ここで一般的に粒子が溶媒に分散する理由として、粒子表面が帯電していることが挙げられる。粒子表面が帯電している場合、水などの極性の大きい溶媒との親和性が高く、分散する。なお、微粒子表面の帯電は「正」であっても「負」であってもよい。さらに詳しくいえば、ナノ粒子間に静電的斥力相互作用を働かせ、溶媒中での凝集を起こさず、結果として溶媒に分散させることができる。特に溶媒として水を利用する場合、水分子が極性を持っているため好ましい。このように水に分散可能な微粒子（水分散性の微粒子）とすることで、例えば、水性媒体（水、水とアルコールとの混合液、塩酸や水酸化ナトリウム水溶液などの無機塩の水溶液）、アルコールなどの極性溶媒に分散させることができる。

10

【0027】

上記のような極性溶媒に対する分散性を考慮すると、本発明において使用するナノ粒子は、その表面が大きく、上記金属原子 M_C を有する金属シアノ錯体陰イオンか、金属原子 M_D の金属イオンのいずれかで帯電された露出面積が十分に大きいことが好ましい。具体的には上記金属原子ないしその錯体の表面露出面積が全体の $1/3$ 以上であることが望ましい。

20

【0028】

ここで金属原子 M_C は、バナジウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子であり、その好ましい範囲及び対イオンとしては、前記金属原子 M_A について説明したものと同様である。

【0029】

金属原子 M_D は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子であり、その好ましい範囲及び対イオンとしては、前記金属原子 M_B について説明したものと同様である。

30

【0030】

金属原子 M_A もしくは M_C のシアノ錯体陰イオンとしては、ヘキサシアノ金属錯体陰イオンが好ましく、通常金属原子を6個のシアノ基が取りかこんだ形状をしているが、シアノ基の一部が別の分子に置き換わっていてもよいし、シアノ基の数については4~8個までの増減があってもよい。また、一部シアノ基の数が1~3個の金属錯体陰イオンが含まれていてもよい。

【0031】

プルシアブルー型金属錯体は金属 M_B の陽イオンと中心金属 M_A からなるヘキサシアノ金属錯体陰イオンとが交互に組み合わさった構造を取っている。以下、この金属錯体を構成する金属陽イオンを B^+ 、ヘキサシアノ金属錯体陰イオンを A^- として説明する。なお、プルシアブルー型金属錯体結晶は、空孔を伴ってもよく、完全結晶である必要はない。また、金属陽イオン B^+ 、ヘキサシアノ金属錯体陰イオン A^- として複数の異なるものを組み合わせた複合結晶であってもよい。この表面修飾を行う前のプルシアブルー型金属錯体結晶をコア部と呼ぶ。

40

【0032】

本発明で利用するナノ粒子の一実施態様として、コア部を構成する金属 M_A 、 M_B と、追加添加する金属 M_C 、 M_D とを、それぞれ同じ金属原子とする態様が挙げられる。あるいは別の実施態様として、コア部を構成する金属 M_A 、 M_B とは異なる金属を、追加添加する金属 M_C 、 M_D としてそれぞれ選定して用いる態様が挙げられる。具体的には、前記

50

陽イオン B^+ と陰イオン A^- とからなるプルシアンブルー型金属錯体（コア部）に、例えば金属陽イオン D^+ を追加添加する。すると、コア部表面の A^- は D^+ に覆われ、表面に露出するのは B^+ もしくは D^+ となり、微粒子表面は「正」に帯電する。そして微粒子全体の金属組成は一様ではなくなり、表面側に異なった金属の層が形成されたナノ粒子とすることができる。さらに、コア部と異なったヘキサシアノ金属錯体陰イオン C^- をその後添加した場合、上記の B^+ 及び D^+ を C^- が覆うように積み重なる。すなわち、コア部と異なった、 D^+ と C^- とからなる外層部が形成される。これにより、プルシアンブルー型金属錯体においてコア部（ A^- 、 B^+ ）とシェル部（ C^- 、 D^+ ）とを有する構造のナノ粒子を製造することができる。

このように、本発明で使用するナノ粒子は、シェル部を構成する所定の金属陽イオン及びヘキサシアノ金属錯体陰イオンを、所定の順序で、原子もしくは分子を積み上げて所望の層構造に形成したナノ粒子でもよい。シェル部を複数層設けて多層構造の微粒子とするとき、各シェル部の金属組成は互いに同一であっても異なってもよい。

【0033】

本発明において、ナノ粒子とはナノメートルオーダーに微細化された粒子であり、かつ、多種の溶媒にナノ粒子状態で分散、単離・再分散しうる粒子、すなわちディスクリートな粒子をいう（分散体もしくは分散液から単離できないものや、単離・再分散できないものは含まない）。その平均粒子径は500nm以下であることが好ましく、200nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましい。その下限は特に限定されないが、3nm以上であることが実際的である。

【0034】

本発明において、粒子径とは、特に断らない限り、後述するような保護配位子を含まない一次粒子の直径をいい、その円相当直径（電子顕微鏡あるいは走査型顕微鏡観察により得た超微粒子の画像より、各粒子の投影面積に相当する円の直径として算出した値）をいう。平均粒子径については、特に断らない限り、少なくとも30個の超微粒子の粒子径を上記のようにして測定した、その平均値をいう。あるいは、超微粒子の粉体の粉末X線回折（XRD）測定から、そのシグナルの半値幅より算出した平均径より見積もってもよいし、動的光散乱計測から見積もってもよい。ただし、動的光散乱計測から測定する場合は、得られる粒子径は保護配位子を含む場合もある。

【0035】

ただし、溶媒に分散させた状態では、複数のナノ粒子が集団で二次粒子として運動し、測定法やその環境によってはより大きな平均粒子径が観測される場合もあるが、分散状態で超微粒子が2次粒子となっているとき、その平均粒径は200nm以下であることが好ましい。なお、超微粒子膜として製膜した後の処理などにより、保護配位子が外れるなどしてさらに大きな凝集体となってもよく、それにより本発明が限定して解釈されるものではない。

【0036】

上記実施態様の製造工程においては、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子が混合液中に分散した状態で得られるが、例えばその溶媒を減圧留去、濾過、遠心分離などにより分離して微粒子粉末とすることができる。

【0037】

また、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を製造するに際し、適宜添加剤を加えてもよく、ナノ粒子に異なる物性を付与することもできる。例えば、アンモニア、ピリジン、それらを組み合わせたものなどを光学特性調整剤として添加して、その添加の有無や量により生成物の光学特性を制御することが好ましい。

【0038】

上記の本発明に用いることができる有機配位子としては、ピリジル基もしくはアミノ基を微粒子との結合部位としてもつ化合物（好ましくは、炭素原子数2以上100以下の化合物、より好ましくは炭素原子数4以上100以下の化合物）の1種もしくは2種以上を用いることが好ましく、下記一般式（1）～（3）のいずれかで表される化合物の1種も

10

20

30

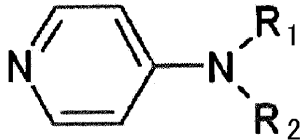
40

50

しくは2種以上を用いることがより好ましい。

【0039】

【化1】



一般式(1)

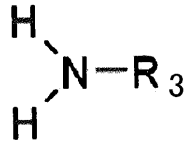
【0040】

一般式(1)中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数8以上(好ましくは炭素原子数12~18)のアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基を表す。 R_1 、 R_2 はアルケニル基であることが好ましく、その炭素-炭素二重結合の数に上限は特にないが、2以下であることが好ましい。アルケニル基を有する配位子Lを用いると、極性溶媒(配位子が脱離する場合があるメタノール、アセトンを除く、例えばクロロホルム)以外の溶媒に分散しにくい場合でも、その分散性を向上させることができる。具体的には、アルケニル基を有する配位子を用いることで、配位子が脱離しなければ無極性溶媒(例えば、ヘキサン)にも良好に分散しうる。このことは R_3 及び R_4 においても同様である。一般式(1)で表される化合物の中でも、4-ジ-オクタデシルアミノピリジン、4-オクタデシルアミノピリジン等が好ましい。

10

【0041】

【化2】



一般式(2)

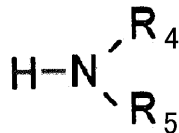
【0042】

一般式(2)中、 R_3 は炭素原子数2以上(好ましくは炭素原子数8~18、より好ましくは炭素原子数12~18)のアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基を表す。 R_3 はアルケニル基であることが好ましく、その炭素-炭素二重結合の数に上限は特にないが2以下であることが好ましい。一般式(2)で表される化合物の中で、アルケニル基を有する配位子としてはオレイルアミンが好ましく、アルキル基を有する配位子としてはステアリルアミンが好ましい。

30

【0043】

【化3】



一般式(3)

【0044】

一般式(3)中、 R_4 は炭素原子数6以上(好ましくは炭素原子数12~18)のアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基であり、 R_5 は(好ましくは炭素原子数1~60の)アルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基である。 R_4 はアルケニル基であることが好ましく、その炭素-炭素二重結合の数に上限は特にないが、2以下であることが好ましい。

40

なお、一般式(1)~(3)のいずれかで表される化合物は、本発明の効果を妨げなければ置換基を有していてもよい。

【0045】

製造工程(2)

本実施態様の製造工程(2)においては、製造工程(1)で作製したプルシアンブルー型錯体ナノ粒子を利用し、構造体を作製する。本発明においてナノ粒子からなる構造体と

50

は例えば薄膜であるが、これ以外にも微細加工が施された多様な形態のものを含み、ドット状のものなど所望の微細形状にされていてもよい。また、ナノ粒子からなる構造体を配設する基材は、平板状の基板上に配設されることが好ましいが、それに限定されず、例えば物品や建材などの壁面を基材として構造体を配設してもよい。なかでも、本発明のプルシアンブルー型ナノ粒子構造体の形状は、薄膜状が好ましいが、それに限定されない。この構造体を薄膜とするときには、例えばその厚さを $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。構造体中のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の含有率は特に限定されないが、該ナノ粒子の電気的特性等をそのまま引き出して利用する観点からは、後述する処理剤や基材上の金属原子等の不可避的なもの以外の成分が十分に少量であることが好ましく、該ナノ粒子が $30 \sim 100$ 質量%であることが好ましく、 $60 \sim 100$ 質量%であることがより好ましい。また、複数の異なるプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を含んでいたり、複数の異なるプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子からなる層を複数積層したりしてもよい。その場合、積層された複数の層は形状が同じである必要はない。

10

【0046】

上記構造体の作製に、上記工程(1)で調製されるプルシアンブルー型錯体ナノ粒子の分散液を利用することが好ましく、具体的には、各種製膜技術、印刷技術を使用し加工することが挙げられる。ただし、本発明の製造方法はそれに限定されない。

【0047】

本発明において用いる、ナノ粒子の分散液を利用した印刷技術としては、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、凸版印刷法などが利用できる。製膜技術としては、スピコート法、バーコート法、スキージ法、ラングミュアプロジェット法、キャスト法、スプレー法、ディップコート法などがあげられる。また、基板とナノ粒子間の化学結合を用いる方法でもよい。これらの方法により、様々な素子等の加工に利用することができる。

20

【0048】

上記のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を含有する分散液において、その媒体としては、水性媒体又はアルコールが好ましく、水、メタノール、エチレングリコールなどでもよいし、あるいはそれらの混合液でもよい。また、粘度や表面張力など各種特性を調整するために、分散液中に樹脂等別の成分を含有させてもよい。分散液中のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の含有量は特に限定されないが、例えば $1 \sim 50$ 質量%であることが好ましく、 $5 \sim 50$ 質量%であることがより好ましい。

30

【0049】

製造工程(3)

製造工程(3)は、製造工程(2)で得られたプルシアンブルー型ナノ粒子構造体を安定化する工程である。安定化とは具体的には外部からの刺激によって構造体の形状が変更を受にくいことをいう。例えば、水の付着や水中に浸漬したときに構造体の一部又は相当の部分が破壊されたり、基材から剥離したり、溶出したり、再分散して散逸したりすることを抑制・防止し薄膜や微細加工体の形態を維持する性質を高めることをいう。ここで、本発明における安定化の技術的意味について述べる。一般的にナノ粒子から作成した薄膜は、基板上にナノ粒子が積層した構造をとっており、液体の付着や、他の物質との衝突等に弱い場合がある。とくに水分散性のナノ粒子からなる構造体はそのままでは水中に浸漬することにより、剥離、分散などの問題が生じることがある。プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子のもつ電気化学的特性をそのまま発現させようとするれば、安定性を向上するためのバインダー等を過剰に添加することは好ましくない。しかし、バインダー等を付与しないナノ粒子構造体においては、このナノ粒子が水分散性である場合、水との接触や水中に入れることにより再度分散してしまうため、構造体の形態を維持することが難しい。そのため、そのままでは構造体と接触させる電解液として水を主媒体とするものを用いることができず、適用できるデバイスの構造や材料の種類は極めて限定されたものとなる。

40

50

金属ナノ粒子等の場合は、高温焼結することにより、表面処理剤等有機物を燃焼除去し、さらにナノ粒子間に結合を生じさせることにより安定化を図ることがある。一方、プルシアンブルー型ナノ粒子構造体は、物質にもよるが300以上の加熱により、ナノ粒子自体が酸化、分解される恐れがあり、高温焼結による安定化は困難であるため、本発明による方法が非常に有効である。

【0050】

本発明によれば、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体が水中でも構造体の形状が維持される安定化の結果、水を主媒体とする電解液と組み合わせた電気化学デバイスとすることが可能である。その結果、製造コスト、デバイスの耐久性、材料選択肢の豊富化等、さまざまな利点を有する。さらに、言うまでもないが、水媒体は特殊な有機媒体に対し環境に対する影響が小さく、環境対応型のデバイスとすることが可能である。また、本発明によれば多量のバインダー等の使用によらずに上述の安定化を実現しうる。そのため、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子のもつ特性を損ねることなく、そのまま引き出し、必要によりその電気化学特性や光学特性を所望のものに調節・制御することができる。

本発明において、「安定化」は上述のとおりであるが、さらに「水に対する安定性」ないし「水中安定性」というとき、水の付着や水中に浸漬したときに構造体の一部又は相当の部分が破壊されたり、基材から剥離したり、溶出したり、再分散して散逸したりすることを抑制・防止し薄膜や微細加工体の形態を維持する性質を高めることを意味する。この水中安定性の付与を本発明においては「水中安定化」という。

また、本発明においては上記のとおり構造体に水の接触に対する安定性が付与された結果、例えば構造体の製造時に構造体の作製工程と安定化工程とを交互にすすめることで、積層構造や立体的に造形された構造体とすることができる。これは、安定性の付与されていない従来の構造体ないしその製造方法では得がたい。従来の製造方法においては、例えばスピコート法で膜厚の厚い膜を作製する場合、一度に厚膜を作成すると、乾燥工程において剥離等が見られる場合がある。たとえ所定の厚さより薄い膜とし、これを繰り返し製膜したとしても、既に形成された膜には安定性がない。したがって、次に配設される途膜中の水（水分）が接触することになり、結果として形成済みの膜に剥離等が生じる。これに対し、本発明によれば、所望の厚さの構造体（例えば膜）が安定化されており、これを積層して基材から高さのある構造体を積み上げた、例えば厚膜とすることができる。また、安定化された構造体（例えば薄膜）と、これとは異なる部材とを組み合わせた多層膜や立体構造体なども製造可能である。さらにまた、本発明を適用することにより、膜と基板の密着性や膜の強度を向上させることができ、その後の微細加工の精度を上げることも可能である。例えばフォトリソグラフィ法による微細加工を行う場合、本発明の適用により、所望のパターンを高精度に作成することが可能になる。

【0051】

本発明において水中安定化の程度は特に限定されないが、水中に静置した後に素早く引き上げ目視により剥離等が見られないことが好ましい。より具体的には、水中安定化を下記のようにして評価することができる。25×25mmの基板の片面全面に薄膜状のナノ粒子構造体試料（厚さ0.2μm）を形成し、これを蒸留水に浸漬して10分間静置する。この後、ゆっくりと水中から引き上げ試料を水中からとり出す。このようにした試料の構造体の質量を測定し、水中浸漬前の95質量%以上が残留していることが好ましい。ただし、これにより本発明の構造体が水中で用いられることに限定されるものではない。

【0052】

構造体を水中安定化する手法としては、（3-1）上記構造体を特定の基材に配設する方法、（3-2）構造体を電気化学的に処理する方法、（3-3）構造体を特定の剤によって処理する方法、（3-4）加熱する（好ましくは200以下の比較的低温で加熱する）方法が挙げられる。以下、それぞれについて詳しく説明する。

【0053】

（3-1）特定の基板を利用する方法

本実施態様においては、プルシアンブルー型ナノ粒子を仕事関数4.5以上の原子M_Sからなる基材あるいは上記金属原子により表面被覆した基材等に配設し構造体を形成する。この実施態様によれば、上記ナノ粒子を配設して所定期間静置するだけで構造体の水中安定性を高めることができる。例えば、上記特定基板の上にスピンコート等でプルシアンブルー型金属錯体薄膜を製膜し、数日大気中で静置した後に水中に静置すると剥離等がみられなくなる。

【0054】

上記原子M_Sは仕事関数が4.5 eV以上のものであるが、具体的には、原子M_Sは、セレン(5.8 eV)、白金(5.7 eV)、イリジウム(5.3 eV)、金(5.2 eV)、炭素(5.0 eV)、パラジウム(5.2 eV)、ロジウム(5.0 eV)、ゲルマニウム(5.0 eV)、ニッケル(5.2 eV)、コバルト(5.0 eV)、レニウム(4.9 eV)、テルル(4.9 eV)、オスミウム(4.8 eV)、ルテニウム(4.7 eV)、ベリリウム(5.0 eV)、シリコン(4.8 eV)、アンチモン(4.5 eV)、タングステン(4.5 eV)、クロム(4.5 eV)、鉄(4.5 eV)、銅(4.7 eV)などが利用できる。中でも仕事関数4.7 eV以上の金属原子が好ましく、白金、金、炭素、パラジウムがより好ましく、金が特に好ましい。また、上記原子M_Sは上記から選ばれる二種類以上の金属からなる合金でもよいし、さらには上記金属の母体に各種添加物を含んだものであってもよい。また、酸化物や高分子などの単体ではない材料であっても、仕事関数が所定の要件を満たすものであればよい。

10

【0055】

上記のように特定の基材を用いることで水中安定化する理由は一部推定を含むが以下のように考えられる。すなわち、仕事関数が高い原子M_Sを少なくとも表面に有する基材にプルシアンブルー型ナノ粒子構造体を設置した場合、電子がプルシアンブルー型ナノ粒子構造体から原子M_Sに移動しやすい傾向が生まれる。これによってプルシアンブルー型ナノ粒子構造体の電子状態が変化し、ナノ粒子間の結合様式がより強固に再構成されるためと考えられる。ただし、金属原子M_Sの仕事関数は露出している表面の構造や付着物等に大きく依存するため、これらの要素が影響することがありえる。

20

【0056】

上記原子M_Sを少なくとも表面に有する基材に構造体を設置した後に静置する期間は1時間以上であることが好ましく、12時間以上がより好ましく、さらには24時間以上が特に好ましい。設置する場所については、太陽光や一般照明等の光が照射されている場所が好ましいが、暗室等の光が照射されない場所でもかまわない。静置する場所の温度は10 ~ 30、湿度は30% ~ 80%が望ましいが、それに限定されない。

30

【0057】

(3-2) 構造体を電気化学的に処理する方法

本実施態様においては、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子に電気化学的処理を施すが、好ましくは、基材上に配設したプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体前駆体をまず作製し、該構造体前駆体に電気化学的処理を施すことにより、その水中安定性を向上させることが可能である。より具体的には、電解質中でプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の電位を制御し、その酸化数を変化させることによって、水中安定性を高め制御することができる。

40

【0058】

本実施態様において基板を用いるとき、その形状や材料は特に限定されず、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体はその基材上に形成できるものであればよい。また薄板状の形状である必要もない。本実施態様において、電気化学的処理を施すために、基板が導電性をもつことが好ましい。導電性を持たない基板を利用する場合には、別途プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の酸化数を変えるための導電材料を用いた配線などを設置することが好ましい。

【0059】

利用する基板は具体的には、セレン、白金、イリジウム、金、炭素、パラジウム、ロジ

50

ウム、ゲルマニウム、ニッケル、コバルト、レニウム、テルル、オスミウム、ルテニウム、ベリリウム、シリコン、アンチモン、タングステン、クロム、鉄、酸化錫、酸化錫インジウム (ITO)、酸化亜鉛 (ZnO)、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT)、ポリスチレンスルホン酸 (PSS)、ポリアニリンの中の一つもしくはその混合物又は合金からなる基板、あるいはこれらにより表面被覆された基板が好ましい。中でも金、銅、ITO、ZnOが好ましく、金、ITOがさらに好ましい。ただし、本実施態様に用いられる基板は、上記に限定されるものではない。

【0060】

電解質は特に限定されないが、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体前駆体を基板とともに電解液中に浸漬させても安定に存在することが好ましい。電解質は、通常内部に自由に移動できるイオンを含有するが、その態様に制限はなく、液体、固体、ゲル状のものなどが利用できる。液体を利用する場合には、溶媒に支持電解質を溶解させたものが用いられる。この場合の溶媒としては、例えばアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチル-ジオキソラン、蟻酸メチル、メチルアセテート、メチルプロピネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エタノール、メタノールから選択される一種あるいは二種類以上の混合物が挙げられる。中でも、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートが好ましく、アセトニトリル、炭酸プロピレンがさらに好ましい。

10

20

【0061】

支持電解質は、溶媒に溶解し、さらに溶媒中で十分に陽イオンと陰イオンに分解することが好ましい。ここで十分な分解とは、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の酸化数を電気化学的に変化させることが可能であることを示す。支持電解質はさらに陽イオンと陰イオンの対で規定できるが、その際の陽イオンは例えばカリウムイオン、ナトリウムイオン、セシウムイオン、ルビジウムイオン、アンモニウムイオンなどが使用できるが、特に制限されない。陰イオンは例えばPF₆イオン、ClO₄イオン、AsF₆イオン、SbF₆イオン、CF₃SO₃イオン、(CF₃SO₂)₂Nイオン、C₄F₉SO₃イオン、(CF₃SO₂)₂Cイオン、BPh₄イオンなどが利用できるが、これらに限定されない。

30

【0062】

電気化学処理を実施する手法については特に制限はなく、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の全てあるいは一部の酸化数に変化を生じさせることが好ましい。装置としては、一般的な電気化学処理を実施する手法が利用できる。例えば一般的な三電極系の処理を実施する場合、作用極としてプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体を設置した基板を利用することができる。対極及び参照極については特に制限はないが、例えば対極としてプラチナ電極、参照極として飽和カロメル電極を利用することができる。

【0063】

電気化学処理の手順については例えばのこぎり状に電位を繰り返し変化させるサイクリックボルタンメトリー法が挙げられる。この場合、繰り返し回数に制限はなく、一回の印可でも安定化は実現できるが、5回以上が好ましく、20回以上がより好ましい。変化させる電位については、酸化、還元が少なくともプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の一部に生じることが好ましく、安定化させる材料により適宜定めればよい。例えばプルシアンブルーナノ粒子構造体の場合、参照電極が飽和カロメル電極の場合で下限は0V以下、上限は0.3V以上の電位変化を与えることが好ましい。ただし、これを満たさない電位変化であっても、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子構造体の一部が酸化あるいは還元するようであれば、その電位の範囲に設定すればよい。

40

【0064】

(3-3) 特定の剤により処理を行う方法

特定の剤(薬液等)による洗浄や液中静置によっても、プルシアンブルー型金属錯体ナ

50

ノ粒子の安定性を向上させることが可能である。このとき前記ナノ粒子を配設した構造体前駆体とし、その後上記薬液処理を施すことが好ましい。その際の薬液は、その中にナノ粒子構造体前駆体の粒子表面に付着させるイオンが安定に分散していることが好ましく、所望のイオンを含む溶液があるいはイオン液体が好ましい。本実施態様で使用する水分散性のプルシアンブルー型錯体ナノ粒子は、前述の通り、その表面が陽イオンあるいは陰イオンで覆われており、その結果としてのナノ粒子表面が帯電し、極性溶媒中の分散性を示すものが好ましい。例えば、そのナノ粒子表面の帯電を除去することによって、逆に極性溶媒中での分散性を低下させることができる。本発明はこの実施態様に限定されるものではないが、上記イオンを含む剤による処理の結果として構造体の安定性を向上させることができる。典型的には、構造体前駆体中のプルシアンブルー型錯体ナノ粒子を陽イオンおよび/あるいは陰イオンを含有する薬液で処理することにより、ナノ粒子の表面が正に帯電している場合には陰イオンを吸着させ、負に帯電している場合は陽イオンを吸着させることによってナノ粒子表面の帯電が除去され、安定性を付与することができる。

10

20

30

40

50

【0065】

使用する上記剤（薬液）におけるイオンは、金属もしくは金属錯体の陽イオン及び/又は陰イオンである。ナノ粒子表面が金属シアノ錯体イオンで覆われている場合には、これに吸着する陽イオンを含有することが好ましい。具体的には、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構成要素である金属原子 M_B がイオン化したものが好ましく、さらに、鉄イオン、ニッケルイオン、コバルトイオンがより好ましい。陽イオンが液中に安定に分散するには、対となる陰イオンが一般には必要である。この場合、陰イオンについては陽イオンの分散性を妨げなければ特に制限はないが、塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオンなどが利用できる。

【0066】

ナノ粒子表面が金属陽イオンで覆われている場合には、これに吸着する陰イオンが当該薬液中に分散あるいは溶解していることが好ましい。具体的には、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構成要素である M_A に含まれる金属シアノ錯体イオンを含有することが好ましく、さらに、ヘキサシアノ鉄イオン、ヘキサシアノクロムイオン、ヘキサシアノコバルトイオンがより好ましい。この場合、陰イオンが液中に安定に分散するには、対となる陽イオンが一般的には必要である。この場合、陽イオンについては陰イオンの分散性を妨げなければ特に制限はないが、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンなどが利用できる。

【0067】

本実施態様において特定の剤（薬液等）により処理を施す方法は、これがプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体前駆体に触ればよく、特に限定されるものではない。例えば特定の剤として上記イオンを含む溶液として準備し、この中に浸漬する態様が挙げられ、その場合、その時間は問わないが、具体的には3分未満であることが好ましい。

【0068】

(3-4) 加熱により安定化させる方法

本実施態様においては、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を特定の温度に加熱するが、その時機は特に限定されず、前記粒子を基材に配設する前、配設する際、及び配設した後のいずれであってもよく、中でも基材に配設する際又は基材を配設した後に加熱処理することが好ましい。基材に配設する際に加熱処理する場合には、基材を加熱しておくことが望ましい。前述の通り、一般にプルシアンブルー型金属錯体は300以上で分解するため、それより高温での焼結は困難である。しかしながら、それより低温での加熱によって安定化を実現することが可能である。この場合、表面全体がヘキサシアノ金属錯体陰イオンで覆われていないことが好ましく、表面全体の1/3～3/4程度が覆われていることが好ましい。温度としては、70～150が好ましく、特に80～120が好ましい。加熱時間は1分以上2時間以内が好ましく、特に5分以上30分以内が好ましい。ただし、上記の条件に制限されるものではない。

【0069】

上記のようにして作成したプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体を基板の少なくとも片側に設け、構造体配設基板とすることができる。そして、例えば、この構造体配設基板を備えたエレクトロクロミック素子とすることができる。この素子は、電圧の印加により可逆的に色相を変化させることができる。とりわけ、本発明のエレクトロクロミック素子は低電圧で変色動作し、変色後は電圧の印加をやめてもその色相が維持される。このような特性を利用して、エネルギー効率の極めて高いディスプレイ等とすることができる。エレクトロクロミック素子等の装置構成については、例えば特願2006-355513の段落[0045]~[0051]、国際公開W02007/020945号パンフレットの段落[0018]~[0028]、[0100]を参考にすることができる。

【0070】

図1(a)は上記の工程(1)~(3)を経て作製された構造体の一例を模式的に示した断面図である。1が水中安定化されたプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の薄膜を表し、2が導電性基材(基板)を表す。10が作製された構造体である。

本発明のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体の安定性は極めて高く、特に水中での利用が可能になったことで、センサ用途など、水中での使用が必須である用途についても適用することができる。さらに、基材との接着力を増し電氣的な刺激によって制御を実現する電氣的素子への利用も可能である。さらには、他材料や、異なるナノ粒子材料間の多層膜、複合膜などの作製も容易になるため、多様な用途において装置の製造が容易となる。具体的には、メモリ素子、調光素子、表示素子、一次電池、二次電池、抵抗可変素子、センサなど、広範なアプリケーションに適用可能である。

【0071】

特に、本発明により得られた多層膜については、多様な用途に利用できる。図1(b)はその一例としての構造体(素子)20を模式的に示した断面図であり、1が水中安定化されたプルシアンブルー型金属錯体含有薄膜(第1薄膜)であり、3がプルシアンブルー型金属錯体含有薄膜(第2薄膜)であり、2,4が導電性基材である。例えば、エレクトロクロミック素子として利用する場合、導電性基材の少なくとも一方を透明のものとし、二種類の異なる色を呈する薄膜を多層化することにより、その混合色を得ることができる。例えば、青色の薄膜と黄色の薄膜からなる多層膜を利用することにより、その混合色である緑色を呈するエレクトロクロミック素子が作製できる。また、青色の薄膜と黄色の薄膜からなる多層膜を電極に直接挟むことにより、電解液を有さないエレクトロクロミック素子を作製することができる。また、同様の構造により、電流の方向により抵抗が異なる整流素子や、光照射の状況によって電流特性が異なる光応答素子なども作製することができる。さらには印可電圧により、多段階の色の制御も可能である。さらには、酸化還元電位の異なる材料を多層膜化することにより、電池等の電気化学素子の作製も可能となる。なお、本発明においてプルシアンブルー型金属錯体含有薄膜の積層数は特に限定されず、目的に応じて何層でもよいが、上述したエレクトロクロミック素子、整流素子、光応答素子等にすることを考慮したとき、2~6層が好ましく、2~4層がより好ましい。

【0072】

例えば、2層のPB型錯体層からなる素子において、整流機能、光応答機能、あるいは電池機能を目的する場合には、用いる二つのPB型錯体のフェルミエネルギーが異なることが好ましい。具体的にはプルシアンブルー、ニッケルプルシアンブルー型金属錯体(Ni-PBA)、コバルトプルシアンブルー型金属錯体(Co-PBA)、銅プルシアンブルー型金属錯体(Cu-PBA)の中の二つからなる組み合わせが好ましく、特にプルシアンブルーとNi-PBAの組み合わせが好ましい。また、エレクトロクロミック機能を発現させる場合には、二種類のPB型錯体の両方が電気化学活性を持っていることが好ましく、プルシアンブルー、Ni-PBA、Co-PBA、Cu-PBAの中からの二つの組み合わせが好ましく、特にプルシアンブルーとNi-PBAの組み合わせがさらに好ましい。

【0073】

上述したようなプルシアンブルー型金属錯体薄膜の積層膜の具体的な形成方法は特に限

10

20

30

40

50

定されないが、上記本発明の好ましい実施態様における工程(1)~(3)を行い1層目とした後に、その1層目の薄膜の表面に工程(1)及び(2)を繰り返し、2層目を敷設することが好ましい。このときさらに3層目を形成する場合には、2層目に工程(3)による水中安定化処理を施し、3層目を敷設することができる。このように、本発明によれば水分散性のプルシアブルー型金属錯体のナノ粒子を含有する水分散体を塗布して薄膜を形成し、それを適宜水中安定化することができ、その上にさらに同様の水分散体を塗布しても両者が混合したり、先に塗布した層が流れ出したりすることがなく、極めて効率よくかつ品質よく所望のプルシアブルー型金属錯体のナノ粒子の積層膜を作製することができる。

【実施例】

【0074】

以下に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。

【0075】

<調製例1>

(水分散性のプルシアブルーナノ粒子の調製1)

フェロシアン化ナトリウム・10水和物14.5gを水60mLに溶解した水溶液に硝酸鉄・9水和物16.2gを水に溶解した水溶液30mLを混合し、5分間攪拌した。析出した青色のプルシアブルー(PB)沈殿物を遠心分離し、これを水で3回、続いてメタノールで1回洗浄し、減圧下で乾燥した。このときの収量は11.0gであり、収率は

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$ として97.4%であった。

作製したプルシアブルー錯体(沈殿物)を粉末X線回折装置で解析した結果を図2に示す。これは標準試料データベースから検索されるプルシアブルー($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$)のもの(図示せず)と一致した。また、FT-IR測定においても、 2080 cm^{-1} 付近にFe-CN伸縮振動に起因するピークが現れており(図示せず)、この固形物がプルシアブルーであることを示した。透過型電子顕微鏡で測定したところ、図3に示したように、このプルシアブルーは10~20nmのナノ粒子の凝集体であった。

【0076】

上記プルシアブルー錯体(凝集体)0.40gを水8mLに懸濁させた。この懸濁液に、フェロシアン化ナトリウム・10水和物を180mgを加え、攪拌したところ青色透明分散液へと変化した。このようにして水分散性のプルシアブルーのナノ粒子を得た(分散液1)。その青色透明分散液に安定に分散しているプルシアブルーのナノ粒子の粒径を動的光散乱法によって測定した。図4に示したように、数平均粒度分布の結果より、プルシアブルーのナノ粒子は水中に概ね $21 \pm 6\text{ nm}$ の範囲で分布していることが分かった。

【0077】

(水分散性のプルシアブルーナノ粒子の調製2)

<調製例2>

調製例1において、プルシアブルー錯体(凝集体)0.40gを水8mLに懸濁させた懸濁液にフェロシアン化ナトリウム10水和物80mgを加え、攪拌したところ同様に青色透明分散液が得られた(分散液2)。

【0078】

<調製例3>

(水分散性のNiPBAナノ粒子の調製)

フェリシアン化カリウム25.3gを水80mLに溶解した溶液と、硝酸ニッケル・6水和物33.6gを水20mLに溶解した溶液を一気に混合し、5分間攪拌した。析出した黄褐色のニッケルプルシアブルー錯体類似体(NiPBA)の沈殿物を遠心分離で取り出し、これを水で3回、続いてメタノールで1回洗浄し、減圧下で乾燥した。このときの収量は30.0gであり、収率は $Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$ としてほぼ

10

20

30

40

50

100%であった。

作製したニッケルプルシアンプルー錯体類似体（沈殿物）を粉末X線回折装置で解析した結果を図5に示す。これは標準試料データベースから検索されるニッケルプルシアンプルー類似体（ $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ ）のもの（図示せず）と一致した。またその粒子の大きさを、粉末X線回折パターンのピーク幅から見積もったところ、20nmのナノ粒子の凝集体であった。

【0079】

フェロシアン化ナトリウム・10水和物3.1gを水200mLを溶かし、ここに上記で製造したニッケルプルシアンプルー錯体類似体（凝集体）10.0gを加えた。この懸濁液を一昼夜攪拌したところ、黄褐色分散液へと変化した。このようにして水分散性のニッケルプルシアンプルー類似体のナノ粒子分散液を得た。その黄褐色分散液に安定に分散しているニッケルプルシアンプルー錯体類似体のナノ粒子の粒径を動的光散乱法によって測定した。図6に示したように、プルシアンプルーのナノ粒子は水中において最大分布径を約80nmとして分布していることが分かった。

調製したNiPBA水分散液（黄褐色液）において溶媒である水を減圧留去することで、ニッケルプルシアンプルー錯体類似体ナノ粒子の粉末を凝集固体としてほぼ定量的に得た。得られた粉末は、水に再分散し、濃黄褐色の透明な分散液となった（分散液3）。

【0080】

<調製例4>

（水分散性のCuPBAナノ粒子の調製）

フェロシアン化カリウム・3水和物1.69gを水15mLに溶解した溶液と、塩化銅・2水和物1.36gを水15mLに溶解した溶液を一気に混合し、5分間攪拌した。析出した赤色の銅プルシアンプルー錯体類似体（Cu-PBA）の沈殿物を遠心分離で取り出し、これを水で3回洗浄した。得られた沈殿物にフェロシアン化カリウム・3水和物0.33gを水20mLを溶解した溶液を加えた。この懸濁液を一昼夜攪拌したところ、赤色分散液へと変化した。このようにして水分散性の銅プルシアンプルー類似体のナノ粒子分散液を得た。

【0081】

<作製例1>

（水分散性プルシアンプルーナノ粒子のスピンコート製膜）

調製例1で調製したプルシアンプルー型金属錯体ナノ粒子分散液（分散液1、濃度0.1g/ml）を用いて、ITO被膜ガラス基板（縦2.5cm、横2.5cm、厚さ1.1mm）のITO膜上にスピンコート法によりナノ粒子薄膜（構造体前駆体）（薄膜i）を製膜した。具体的には、スピンコーターにITO基板を設置し、分散液1を0.2ml滴下し、2000rpmでの回転を10秒で行った。これを120分間、約25%の大気中で静置して、媒体を乾燥除去し、プルシアンプルーナノ粒子からなる薄膜状構造体前駆体を作製した。触針段差計（（株）ケーエルエー・テンコール製、触針式段差計：STEP（商品名））を用いて膜厚を測定したところ、約200nmであった。また、調製例2で調製した分散液2を用いた場合も同様の薄膜（薄膜ii）が得られた。

【0082】

<作製例2>

（水分散性NiPBAナノ粒子のスピンコート製膜）

調製例3で調製したNiPBAナノ粒子分散液（分散液3、濃度0.1g/ml）を用いて、ITO被膜ガラス基板（縦2.5cm、横2.5cm、厚さ1.1mm）のITO膜上にスピンコート法によりナノ粒子薄膜（構造体前駆体）（薄膜iii）を製膜した。具体的には、スピンコーターにITO基板を設置し、分散液1を0.2ml滴下し、2000rpmでの回転を10秒で行った。これを120分間、約25%の大気中で静置して、媒体を乾燥除去し、プルシアンプルーナノ粒子からなる薄膜状構造体前駆体を作製した。触針段差計（（株）ケーエルエー・テンコール製、触針式段差計：STEP（商品名））を用いて膜厚を測定したところ、約200nmであった。

10

20

30

40

50

【0083】

< 作製例 3 >

(水分散性プルシアンブルーナノ粒子のインクジェット製膜)

上記分散液試料を用い、インクジェット印刷装置を利用し微細加工体を作製した。具体的には、調製例 1 で作製したプルシアンブルーナノ粒子分散液 1 を 0.01 g/ml に希釈し、インクジェット吐出装置 (クラスタテクノロジー社製、パルスインジェクター (商品名) 及びウェイビルダー (商品名)) を使用し、ITO ガラス基板 (縦 2.5 cm 、横 2.5 cm 、厚さ 1.1 mm) の ITO 膜上にドット状薄膜 (構造体前駆体) (薄膜 i v) を作製した。この 1 点のドットは円換算して直径約 2 mm 程度であり、このようなドットを約 2 mm の間隔をあけて上記ガラス基板上全面にほぼまんべんなく配設した。

10

【0084】

< 実施例 1 >

(電気化学処理による水中安定化)

分散液 1 を用い作製例 1 と同様の工程により、プルシアンブルーナノ粒子薄膜を ITO 基板上に作製し、一日間大気中乾燥を行い、薄膜 (構造体前駆体) 1 a を得た。この薄膜 (構造体前駆体) にサイクリックボルタンメトリー法を用いて電気化学的処理を施した。その際、対極、参照極はそれぞれプラチナ、飽和カロメロ電極、電解液は 0.1 M のアセトニトリルの KPF₆ 溶液、電位挿引は $+0.8 \text{ V} \sim -0.4 \text{ V}$ を 5 回、スキャンレートは 20 mV/秒 で実施した。その後アセトニトリルで洗浄し、24 時間乾燥し、薄膜 (構造体) 1 を得た。薄膜 1 を基板ごと蒸留水に 5 分間浸漬して静置したところ (水中安定性試験)、基板周縁部等に一部剥離がみられたものの薄膜の大部分は安定に存在していた。

20

【0085】

< 実施例 2 >

(電気化学処理による水中安定化)

実施例 1 に対して電位挿引回数を 25 回とした以外同様にしてプルシアンブルーナノ粒子薄膜 (構造体前駆体) 2 a、薄膜 (構造体) 2 を得た。実施例 1 と同様にして水中安定性試験を行ったところ、ほぼ剥離した構造体部分はなく全体が安定に残留して存在していた。

薄膜 (構造体前駆体) 2 a、薄膜 2 (水中安定性試験前)、薄膜 2 (水中安定性試験後) について吸収スペクトルを測定したところ図 7 のようになった。図中、それぞれ、上記の薄膜試料の順でスペクトル (a) (b) (c) として示した。この結果より、電気化学的処理を施すことにより、水中安定化させるとともに、明確なスペクトルの変化を生じさせ、色調の調節・制御が可能であることがわかった。

30

【0086】

< 実施例 3 >

分散液 2 を用いた以外実施例 1 の薄膜 (構造前駆体) 1 a と同様に薄膜 1 b を作製し、この薄膜に矩形波ボルタンメトリー法を用いて電気化学処理を施し、薄膜 1 c を得た。電位は飽和カロメロ電極を標準電位として -0.4 V を 20 秒の後、 $+0.8 \text{ V}$ を 20 秒と設定した。その際の対極、参照極、電解液は実施例 1 と同様である。実施例 1 と同様にして水中安定性試験を行ったところ、ほぼ剥離した構造体部分はなく全体が安定に残留して存在していた。

40

【0087】

< 実施例 4 >

(仕事関数の高い原子を表面に有する基板上塗布による水中安定化)

金 (膜厚 100 nm) / クロム (膜厚 5 nm) / ガラス (膜厚 1.5 mm) の金属被覆基板 (縦 2.5 cm 、横 2.5 cm) を真空蒸着で作製し、プラズマアッシャー (ヤマト科学社製、PR500 (商品名)) で金表面を親水化処理 (300 W 、 180 sec) した。その後、上記基板の金表面に分散液 1 (0.1 g/ml) をスピンコート法にて、回転数 1500 rpm を 20 秒の条件で塗布した。その後、24 時間大気中にて乾燥し、媒体を乾燥除去し薄膜 (構造体) 3 を得た。この薄膜の膜厚は 185 nm であった。

50

【 0 0 8 8 】

上記薄膜 3 について実施例 1 と同様の水中安定性試験を行ったところ、プルシアンブルーナノ粒子薄膜の剥離等はなく、安定に存在していた。薄膜 3 を 0.1 M の KPF_6 - アセトニトリル溶液中でサイクリックボルタンメトリー法を用いて電気化学応答性を確認した（対極は白金、参照極は飽和カロメロ電極、スキャンレート 20 mV / 秒、電位範囲は + 0.8 V ~ - 0.4 V を 5 往復挿引）。その結果を図 8 のサイクリックボルタモグラム（a）に示す。このとき電位挿引の前後で、薄膜構造体は無色（透明）から黄緑色への可逆的な変色を示した。

【 0 0 8 9 】

上記薄膜（構造体）3 の試験体を用い、0.1 M のフタル酸水素カリウム水溶液中でサイクリックボルタンメトリー法を用いて電気化学応答性試験を行った（対極は白金、参照極は飽和カロメロ電極、スキャンレート 20 mV / 秒、電位範囲は + 0.8 V ~ - 0.6 V を 5 往復挿引）。その結果、図 8 のサイクリックボルタモグラム（b）に示すとおり、アセトニトリル電解液と同様に電気化学反応を示した。このとき、電位挿引の前後で、薄膜構造体は無色（透明）から青みがかった緑色への可逆的な変色を示した。このように、変色により呈する色味がアセトニトリル電解液のときと異なった。

10

【 0 0 9 0 】

この結果から分かるとおり、本発明のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の構造体は水中安定性を有するため、電解液の媒体として水等の極性溶媒を用いることができ、その適用範囲を大幅に拡大しうることが分かる。また、電解液の種類を変えて色調を調節・制御できることがわかる。

20

【 0 0 9 1 】

< 実施例 5 >

（仕事関数の高い原子を表面に有する基板上塗布による水中安定化）

銅（膜厚 100 nm）/クロム（膜厚 5 nm）/ガラス（膜厚 1.5 mm）の金属被覆基板を真空蒸着で作製し、上記基板の銅表面上に分散液 1（0.1 g / ml）をスピコート法にて、回転数 1500 rpm を 20 秒の条件で塗布した。その後、24 時間大気中にて媒体を乾燥除去し、薄膜（構造体）4 を得た。この薄膜の膜厚は 200 nm であった。薄膜 4 について実施例 1 と同様の水中安定性試験を行ったところ、プルシアンブルーナノ粒子薄膜（構造体）の剥離等はなく、安定に存在した。

30

【 0 0 9 2 】

< 実施例 6 >

（薬液（処理剤）による水中安定化）

分散液 1 を用い作製例 1 と同様にしてプルシアンブルー薄膜（構造体前駆体）5 a を作製した。この薄膜 5 a の一部を 0.1 M 塩化鉄水溶液中に 5 秒静置し、その一部をさらに 5 秒引き続き静置（計 10 秒静置）した。5 秒薬液中に静置した部分を薄膜（構造体）5 - 1 とし、10 秒静置した部分を薄膜（構造体）5 - 2 とした。薬液中静置終了後、ただちに薄膜 5 - 1 及び 5 - 2 について実施例 1 と同様の水中安定性試験を行ったが、薄膜構造体の剥離は見られなかった。

40

【 0 0 9 3 】

薄膜 5 - 1 を 0.1 M KPF_6 - アセトニトリル溶液中にいれ、サイクリックボルタンメトリー法で電気化学測定（対極は白金、参照極は飽和カロメロ電極、スキャンレート 20 mV / 秒、電位範囲は 1.0 V ~ - 1.0 V を 5 往復挿引）を行ったところ、薬液処理前と同様の電気化学応答がみられた（図 9 参照）。また、図 10 のとおり、青色（a） - 透明（b）の可逆的な色変化を示した。

【 0 0 9 4 】

< 実施例 7 >

（薬液（処理剤）による水中安定化）

分散液 3 を用い作製例 2 と同様にして NiPBA 薄膜（構造体前駆体）6 a を作製した。この薄膜 6 a の一部を 0.1 M 硝酸ニッケル水溶液中に 5 秒静置し、その一部をさらに

50

5秒引き続き静置(計10秒静置)した。5秒薬液中に静置した部分を薄膜(構造体)6-1とし、10秒静置した部分を薄膜(構造体)6-2とする。薬液中静置終了後、ただちに薄膜6-1及び6-2について実施例1と同様の水中安定性試験を行ったが、薄膜構造体の剥離は見られなかった。

【0095】

薄膜6-1を0.1M KPF₆-アセトニトリル溶液中にいれ、サイクリックボルタンメトリー法で電気化学測定(対極は白金、参照極は飽和カロメロ電極、スキャンレート20mV/秒、電位範囲は1.0V~-0.5Vを5往復挿引)を行ったところ、薬液処理前と同様の電気化学応答がみられた(図11参照)。また図12のとおり、黄色(a)-透明(b)の可逆的な色変化を示した。

10

【0096】

<実施例8>

(薬液(処理剤)による水中安定化)

分散液3を用い作製例2と同様にしてNiPBAナノ粒子薄膜(構造体前駆体)7aを作製した。この薄膜7aの一部を0.1M塩化鉄水溶液中に5秒静置し、その一部をさらに5秒引き続き静置(計10秒静置)した。5秒薬液中に静置した部分を薄膜(構造体)7-1とし、10秒静置した部分を薄膜(構造体)7-2とする。いずれも、黄色から薬液浸漬直後に緑色への色変化が見られた。これは、もともとのNiPBAの黄色に加え、プルシアンブルーの原料である鉄イオンを添加したことにより、材料の一部がプルシアンブルーと同一構造になり、青色の色調を持ったためであると考えられる。このように、薬液処理によって色調の調節・制御が可能である。上記薬液中静置終了後、ただちに薄膜7-1及び7-2について実施例1と同様の水中安定性試験を行ったが、薄膜構造体の剥離は見られなかった。

20

【0097】

薄膜7-1を0.1M KPF₆-アセトニトリル溶液中でサイクリックボルタンメトリー法で電気化学測定(対極は白金、参照極は飽和カロメロ電極、スキャンレート20mV/秒、電位範囲は1.0V~-0.5Vを5往復挿引)を行ったところ、図13に示すとおり薬液処理前と同様の電気化学応答が見られた。また、このとき緑色(図14-1)-透明(図14-2)の可逆的な色変化が見られた。

【0098】

30

<実施例9>

(薬液(処理剤)による水中安定化)

実施例7に対して、ナノ粒子の種類及び薬液の種類や濃度を下記表1のように変えた以外同様にして薄膜構造体8-1~8-22を作製した。得られた薄膜構造体試料について、実施例7と同様にして水中安定性試験及び電気化学応答性試験を行ったところ、いずれも良好な水中安定性及び電気化学応答性を示した。

【0099】

[表1]

表 1

試料番号	ナノ粒子	薬液 (処理剤)	薬液濃度(mol/L)	浸漬時間 (秒)	
8-1	PB	Fe (NO ₃) ₃	0.1	1	
8-2	PB	Fe (NO ₃) ₃	0.1	5	
8-3	PB	Fe (NO ₃) ₃	0.5	60	
8-4	PB	Fe (NO ₃) ₃	0.1	30	
8-5	PB	Fe (NO ₃) ₃	0.1	10	
8-6	PB	FeCl ₂	0.5	5	10
8-7	PB	Fe (NO ₃) ₃	0.1	60	
8-8	PB	FeCl ₂	0.5	30	
8-9	PB	FeCl ₂	0.5	10	
8-10	PB	FeCl ₂	0.1	5	
8-11	PB	FeCl ₂	0.5	60	
8-12	PB	FeCl ₂	0.1	30	
8-13	PB	FeCl ₂	0.1	10	
8-14	PB	Ni (NO ₃) ₂	0.5	30	
8-15	PB	FeCl ₂	0.1	60	
8-16	NiPBA	Ni (NO ₃) ₂	0.5	5	20
8-17	PB	Ni (NO ₃) ₂	0.5	60	
8-18	NiPBA	FeCl ₂	0.1	5	
8-19	NiPBA	Ni (NO ₃) ₂	0.5	10	
8-20	NiPBA	Ni (NO ₃) ₂	0.1	10	
8-21	NiPBA	FeCl ₂	0.1	10	
8-22	CuPBA	FeCl ₂	0.1	5	

【0100】

<実施例10>

(インクジェット吐出により作製した構造物の薬液処理による水中安定化)

作製例3で作製したインクジェット吐出によるドット状のプルシアンブルーナノ粒子薄膜(構造体前駆体)9aを0.1M硝酸鉄水溶液に10秒間浸漬することにより、ドット状薄膜(構造体)9を得た。薄膜9を上記浸漬終了後、直ちに水中に浸漬したところ薄膜の剥離などは見られず、安定に存在していた。一方、硝酸鉄に浸漬しなかった部分については、水中に浸漬すると直ちに構造体が剥離、分散した。

30

【0101】

上記薄膜(構造体)9を0.1Mフタル酸水素カリウム水溶液中でサイクリックボルタメトリー測定を行った(対極は白金、参照極は飽和カロメロ電極、スキャンレート20mV/秒、電位範囲は+0.8V~-0.8Vを2往復挿引)。その結果、青色-透明の可逆的な色変化が見られた。

40

【0102】

<実施例11>

(加熱による安定化)

作製例1で得た水中安定化されていない薄膜iiをオープンにより100℃10分加熱した後、この薄膜を基板ごと蒸留水に5分間浸漬して静置したところ(水中安定性試験)、基板周縁部等に一部剥離がみられたものの薄膜の大部分は安定に存在していた。また、120℃に加熱し温度を維持したITO基板上に、調製例1で得られた分散液1を市販のスプレーにより塗布したところ、上記と同様の水中安定化効果がみられた。

【0103】

<実施例12>

50

(電気化学処理による多層膜化)

実施例1で得られる薄膜1の上部に、分散液3を用い、スピンコート法によりNiPBA薄膜を設置することで多層膜1を得た。具体的には、スピンコーターに薄膜を設置し、分散液3を0.2ml滴下し、2000rpmでの回転を10秒で行った。これを120分間、約25%の大気中で静置して、媒体を乾燥除去することにより、多層膜1を得た。図15は、電気化学処理による不溶化処理を利用して作製された上記多層膜1の光学的透過率スペクトル。(a)NiPBA薄膜のスペクトル。(b)PBのスペクトル。(c)電気化学処理により不溶化したPB薄膜上にNiPBA薄膜を設置した多層膜のスペクトル。

【0104】

<実施例13>

(薬液処理による安定化を利用した多層膜)

実施例5と同様にプルシアンブルーナノ粒子薄膜のスピンコート法による製膜および薬液処理による安定化を逐次実施することで多層膜が得られた。図16では、最初のスピンコート後薬液処理前のものを一層薬液処理前(a)、これを薬液処理したものを一層薬液処理後(b)、さらに2回目のスピンコートと薬液処理を施したものを二層積層膜(c)、3回目のスピンコートと薬液処理を施したものを三層積層膜(d)、4回目のスピンコートと薬液処理を施したものを四層積層膜(e)として、その外観写真を示している。なお、(a)~(e)のそれぞれにおいて中央やや上方の小さな正方形の領域がプルシアンブルーナノ粒子薄膜の色を示す部分である。その周りの大きな正方形の領域は、後述する電気化学測定時に反応面積を規定するためにポリイミドテープをプルシアンブルーナノ粒子薄膜の上に接着させた部分である。同図に示すとおり、積層数を増すごとに色の濃い膜が得られた。また、このようにして得られた四層膜の電気化学測定を行ったところ、図17に示すとおり着色(電圧印加なし[off])と消色(電圧印加時[on])とのエレクトロクロミック特性が実現できた。

【0105】

<実施例14>

(薬液処理による安定化を利用した多層膜の色制御)

実施例6と同様に青色を呈するプルシアンブルーナノ粒子薄膜のスピンコート法による製膜及び薬液処理による安定化後、その上部に黄色を呈するNiPBA粒子薄膜を設置することにより、青と黄色の混合色である緑色を示す多層膜2が得られた。具体的には、実施例5と同様にプルシアンブルーナノ粒子薄膜の製膜及び薬液処理による安定化後、スピンコーターにその薄膜を設置し、分散液3を0.2ml滴下し、2000rpmでの回転を10秒で行った。これを120分間、約25%の大気中で静置して、媒体を乾燥除去することにより、多層膜2を得た。

【0106】

多層膜2をポテンシャル制御したところ、図18に示すように、ポテンシャルに依存して色の変化が見られた。図18において、薄い線は波長400nmにおける多層膜2の透過率を示し、濃い線は波長700nmにおける多層膜2の透過率を示す。例えば、電位が+0.7Vの場合、波長700nmの透過率が低く、薄膜2は青色を呈することがわかる。電位が+0.9Vの場合、波長700nmと波長400nmの透過率はほぼ同程度であり、薄膜2は緑色を呈する。電位が+1.2Vの場合、波長400nmの透過率が低く、薄膜2は黄緑色を呈する。このように、本発明によって得られた多層膜は電位によりその酸化還元電位を制御することが可能であり、それに伴い多様な色の制御が可能である。

【0107】

<実施例15>

(不溶化を利用したフォトレジストパターンニング)

ウェットプロセスによるパターン印刷の一例として、プルシアンブルー金属錯体のナノ粒子分散水溶液を用いて、ITO基板上にフォトリソグラフィ技術を用いたパターン印刷を行った。用いたナノ粒子分散液は0.1gの試料を1mlの水に分散させたものであ

10

20

30

40

50

る。ITO基板上に感光性レジストを塗布し、紫外線によるパターン転写、現像を行った後、残ったレジストパターン上にプルシアンブルー金属錯体のナノ粒子分散水溶液を用いてスピコート製膜を行った。一晚静置した後、レジストが溶け出しにくい溶媒を用いて電気化学的酸化還元を複数回行うことにより、ITOに密着した部分のナノ粒子膜が水や有機溶媒に対して不溶化すると同時に、膜のITOへの密着性が増すことがわかった。これをレジストが溶けやすい有機溶媒を用いてレジスト膜を剥離することによりITOに密着した部分の膜がパターンとして残り、図19に示したようにITO基板上にプルシアンブルー金属錯体ナノ粒子のパターン（五角形の輪郭のヒトの顔にあたる図形）が作成できた。この手法により、1mm以下の細かいパターンの作成が可能である。

【0108】

<実施例16>

（不溶化を利用したフォトレジストパターンニング）

実施例15で作製したパターンニングされた安定化プルシアンブルーナノ粒子薄膜の上部に、作製例2と同様に調製例3で得られたNi-PBA分散液をスピコート法で塗布することにより、プルシアンブルーナノ粒子薄膜とNi-PBANano粒子薄膜の多層膜を得た。このように、多層膜を作製する場合の薄膜の形状は異なってもよい。

【0109】

<実施例17>

（整流機能を有する構造体の作製）

多層膜を電極で挟むことによって、整流装置が得られる。実施例12と同様にITO上に設置されたプルシアンブルーナノ粒子薄膜とNi-PBANano粒子薄膜の多層膜を得た。この上に、スパッタ法によってITO薄膜を製膜することで、所望の構造体を得た。

得られた構造にプルシアンブルーナノ粒子側に-3V、0V、3Vの電圧を10秒毎に切り替えて印可した際の電流特性を図20に示す。ここで見られるように、電圧の向きによって最大12倍の電流の差が現れ、整流機能を持つことがわかった。併せて、-3V時には黄色、3V時には青への色変化が観測された。

【0110】

<実施例18>

（光応答機能を有する構造体の作製）

実施例5で作製した構造体にキセノンランプ（朝日分光社製MAX-310）に均一照射レンズ（朝日分光社製RLQ-1）を接続し、10cmの距離から照射したところ、図21に示すとおり照射開始直後にパルス的な電流が観測された。光照射前に電流が0ではないのは、このデバイスが電池機能を有しているからである。また、光照射によって逆方向に電流が流れていることがわかる。すなわち、この素子は電池の正・負極を光照射によって切り替えることが可能である素子と言える。さらには、非常に高速で光照射に対し電流が応答していることがわかり、フォトセンサとしての役割も果たしていることがわかる。

【0111】

<実施例19>

（アルコール溶媒を利用して作製された構造体の安定化）

調製例1で得られた分散液を乾燥、乾固させ、粉末を得た後、メタノールに再分散させることにより、水分散製プルシアンブルーナノ粒子のメタノール分散液を得た。このメタノール分散液を利用し、作製例1と同様にスピコート薄膜を作製した。この薄膜を利用し、実施例1、実施例4、実施例6と同様の処理をしたところ、いずれも薄膜は水中での剥離が見られず安定化が確認できた。

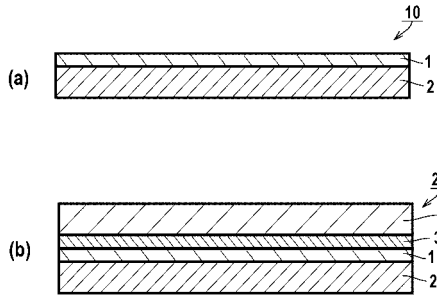
10

20

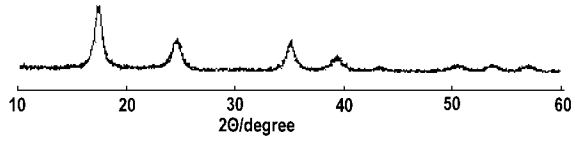
30

40

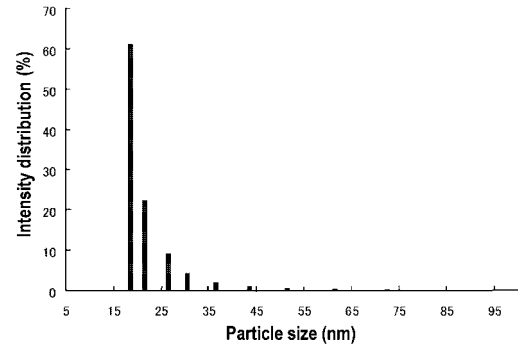
【 図 1 】



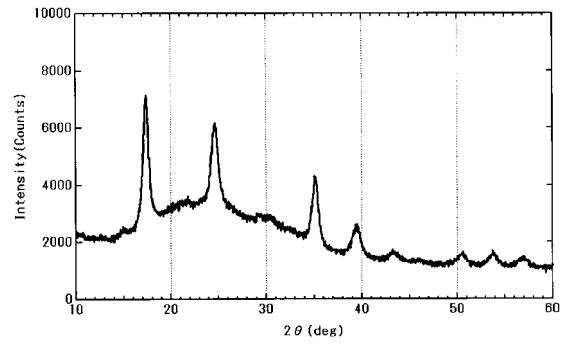
【 図 2 】



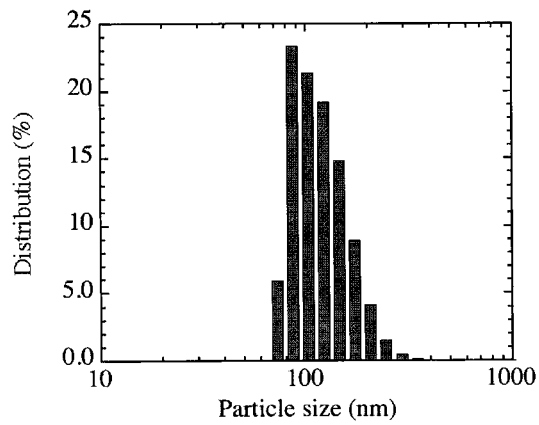
【 図 4 】



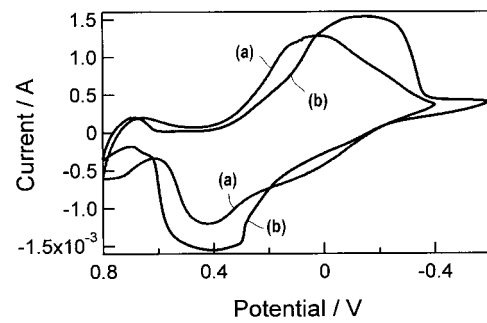
【 図 5 】



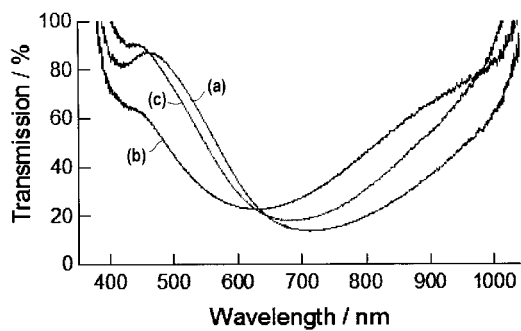
【 図 6 】



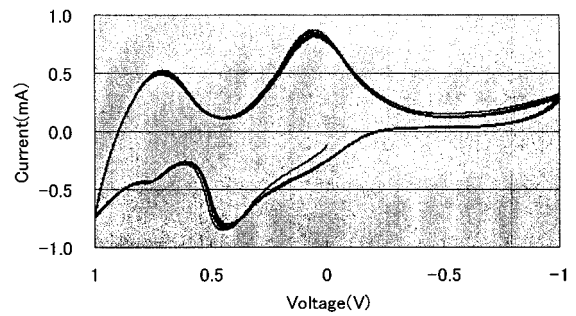
【 図 8 】



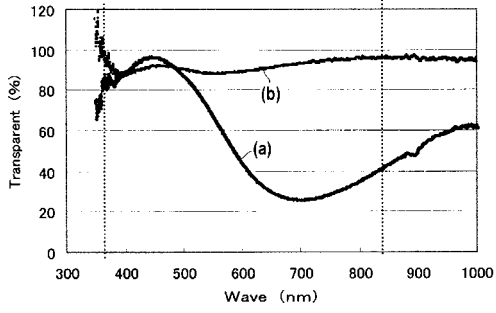
【 図 7 】



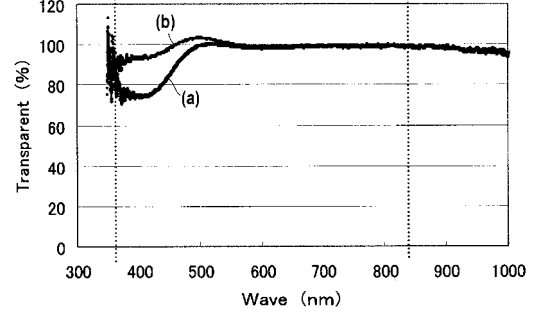
【 図 9 】



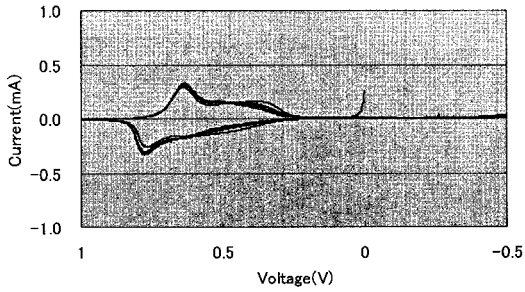
【 1 0 】



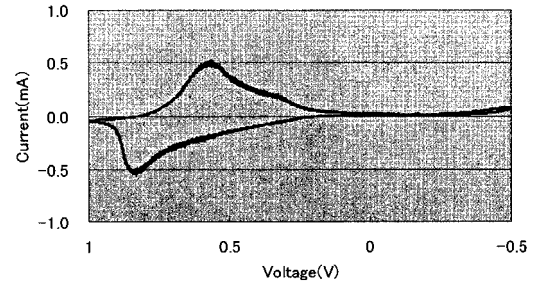
【 1 2 】



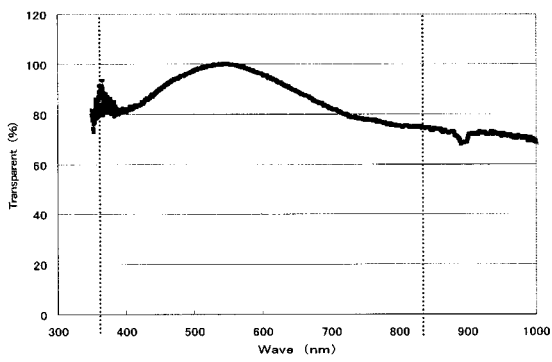
【 1 1 】



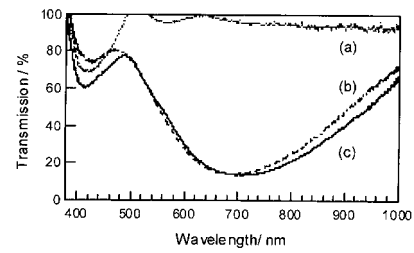
【 1 3 】



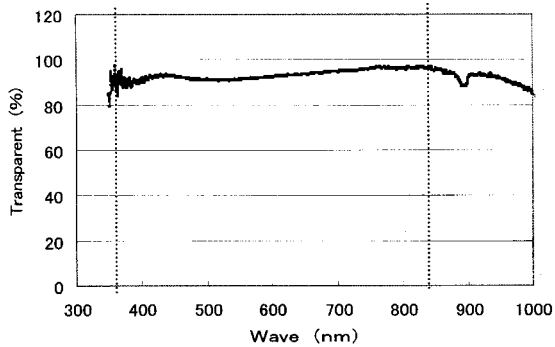
【 1 4 - 1 】



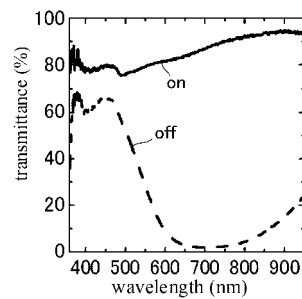
【 1 5 】



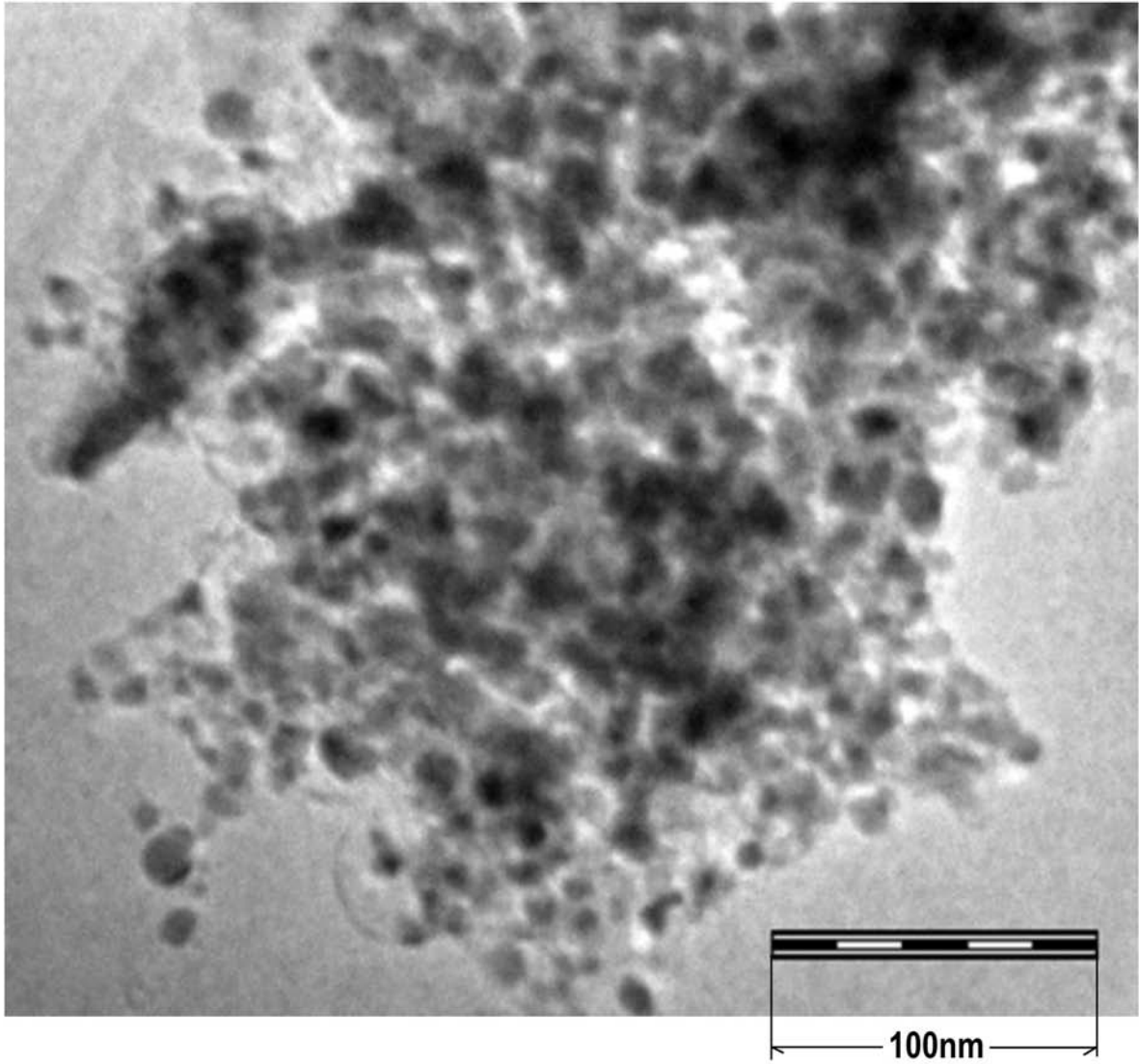
【 1 4 - 2 】



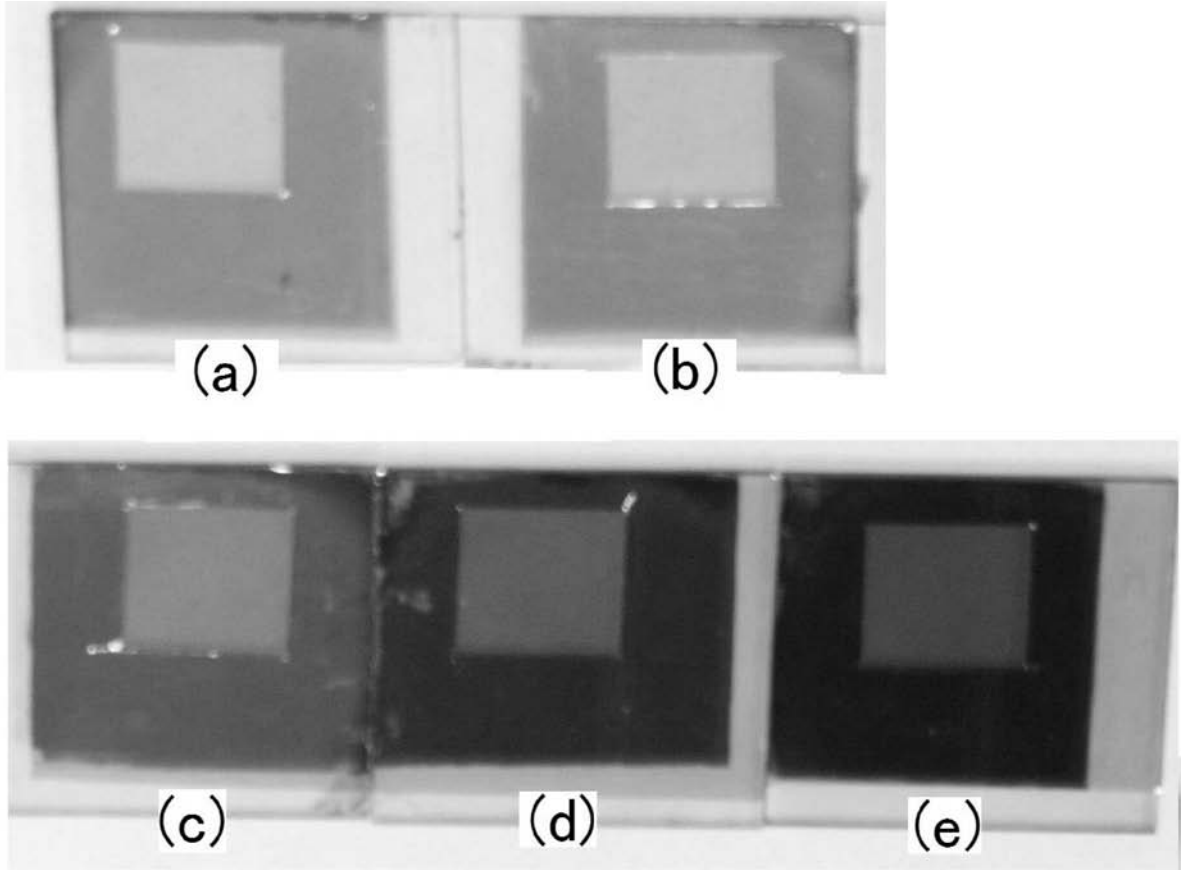
【 1 7 】



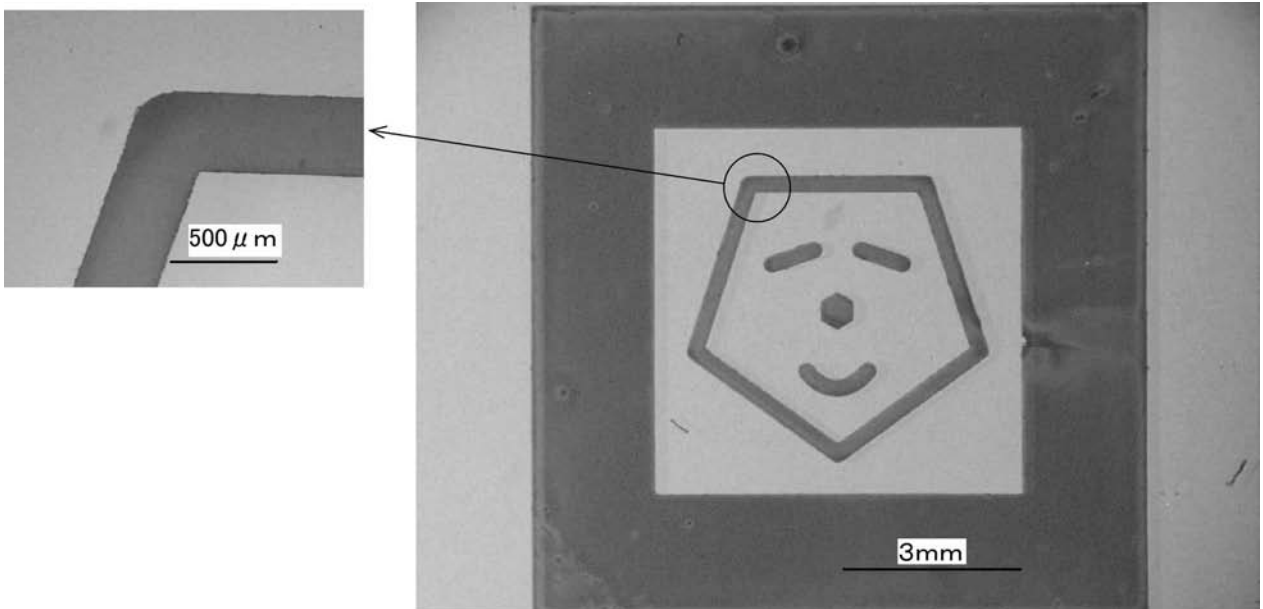
【 図 3 】



【 図 1 6 】



【 図 1 9 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/061761
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01C3/12(2006.01)i, C01C3/11(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i 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) C01C3/12, C01C3/11, C23C26/00 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 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamII), 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	JP 2008-046001 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 February, 2008 (28.02.08), Claims 1, 6, 13; Par. Nos. [0015], [0039], [0055] to [0056], [0058]; examples 1, 6 (Family: none)	1-2, 5-9, 12-16 4, 11, 19
X Y	WO 2007/020945 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 February, 2007 (22.02.07), Claims 1 to 3, 8, 10, 12, 23; Par. Nos. [0050], [0066] to [0067]; examples 1-1, 2-5 & US 2008/0266643 A1	1, 2, 6-9, 14-17 4, 11, 19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 06 August, 2009 (06.08.09)		Date of mailing of the international search report 18 August, 2009 (18.08.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/061761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Shigeo HARA, Hisashi TANAKA, Tohru KAWAMOTO, Madoka TOKUMOTO, Mami YAMADA, Akihito GOTOH,	1-2,7-9, 14-18
Y	Hiroaki UCHIDA, Masato KURIHARA, Masaomi SAKAMOTO, Electrochromic Thin Film of Prussian Blue Nanoparticles Fabricated using Wet Process, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 2007.10.25, Vol.46, No.38, p.L945-L947	4,11,19
X	Toru KAWAMOTO, "Sakutai Nano-ryushi o Riyo shita Electrochromic Soshi no Kenkyu Kaihatsu",	1,6-7,14-17
Y	The Electrochemical Society of Japan Taikai Koen Yoshishu, Vol.75, 29 March, 2008 (29.03.08), page 327	4,11,19
X	Hirofumi SHIOZAKI, Toru KAWAMOTO, Hisashi TANAKA, Shigeo HARA, Ayako OMURA, Madoka	1-3,7,8-10, 14-17
Y	TOKUMOTO, Akihito GOTO, Tetsutaro SATO, Masato KURIHARA, Masaomi SAKAMOTO, "Prussian Blue-gata Sakutai Nano-ryushi Mizu Bunsan Color Ink o Mochiita Hakumaku no Electrochromic Tokusei", Extended abstracts; the Japan Society of Applied Physics, 04 September, 2007 (04.09.07), Vol.68, No.3, page 1325	4,11,19
X	Shigeo HARA, Hirofumi SHIOZAKI, Ayako OMURA,	1,5-9,12-18
Y	Hisashi TANAKA, Toru KAWAMOTO, Madoka TOKUMOTO, Akihito GOTO, Manabu ISHIZAKI, Hiroaki UCHIDA, Masato KURIHARA, Masaomi SAKAMOTO, Mami YAMADA, "Prussian Blue-gata Sakutai Nano-ryushi o Mochiita Hyoji Soshi Kaihatsu", Extended abstracts; the Japan Society of Applied Physics, 04 September, 2007 (04.09.07), Vol.68, No.3, page 1325	4,11,19
Y	Akihito GOTOH, Hiroaki UCHIDA, Manabu ISHIZAKI, Tetsutaro SATOH, Shinichi KAGA, Shusuke OKAMOTO, Masaki OHTA, Masatomi SAKAMOTO, Tohru KAWAMOTO, Hisashi TANAKA, Madoka TOKUMOTO, Shigeo HARA, Hirofumi SHIOZAKI, Mami YAMADA, Mikio MIYAKE, Masato KURIHARA, Simple synthesis of three primary colour nanoparticle inks Prussian blue and its analogues, Nanotechnology, 2007.08.29, Vol.18, No.34, p.345609	4,11,19
Y	JP 2006-256954 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 September, 2006 (28.09.06), Par. No. [0004] & EP 1873117 A1 & WO 2006/087950 A1	4,11,19
Y	JP 2001-068311 A (Kanagawa Academy of Science and Technology), 16 March, 2001 (16.03.01), Full text (Family: none)	19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/061761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-189877 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 27 September, 1985 (27.09.85), Full text (Family: none)	19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/061761

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is disclosed in JP 2008-046001 A, WO 2007/020945 A1, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 (Vol. 46, No. 38, pp. L945-L947), The Electrochemical Society of Japan Taikai Koen Yoshishu (Vol. 75, 2008.03.29, p.327), and Extended abstracts; the Japan Society of Applied Physics (2007.09.04, Vol. 68, No. 3, p.1325) and is therefore not novel, so that the invention of claim 1 has no special technical features and thus does not satisfy the requirement of unity of invention.

The invention of the following claims is main invention:

Parts of inventions of claims 1-3, 7-10 and the inventions of claims 4-6, 11-18,
(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/061761

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

which have the following special technical features.

A structure composed of Prussian blue-type metal complex nanoparticles arranged on a substrate, which is stabilized either by constituting the surface of the substrate, on which the nanoparticles are to be arranged, of atoms (M_S) having a work function of 4.5eV or above, or by treating the nanoparticles with a agent containing a metal ion or a metal complex ion, with the metal ion being a cation of a metal atom (M_B) and with the metal complex ion being a metal complex anion containing a metal atom (M_F), and in which the optical characteristics of Prussian blue-type metal complex nanoparticle are varied by changing the kinds of the atom (M_S), the metal atom (M_B), and/or the metal atom (M_F).

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 6 1 7 6 1									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01C3/12(2006.01)i, C01C3/11(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i											
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. C01C3/12, C01C3/11, C23C26/00											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus (JDreamII), 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	JP 2008-046001 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008.02.28, 請求項 1, 6, 13, 【0015】, 【0039】, 【0055】 - 【0056】, 【0058】, 実施例 1, 6 (ファミリーなし)	1-2, 5-9, 12-16 4, 11, 19									
X Y	W0 2007/020945 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.02.22, 請求項 1-3, 8, 10, 12, 23, 【0050】, 【0066】 - 【0067】, 実施 例 1-1, 2-5 & US 2008/0266643 A1	1-2, 6-9, 14-17 4, 11, 19									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 06.08.2009		国際調査報告の発送日 18.08.2009									
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) 磯部 香	4 G 3 6 3 7								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 6 1 7 6 1
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	Shigeo HARA, Hisashi TANAKA, Tohru KAWAMOTO, Madoka TOKUMOTO, Mami YAMADA, Akihito GOTOH, Hiroaki UCHIDA, Masato KURIHARA,	1-2, 7-9, 14-18
Y	Masaomi SAKAMOTO, Electrochromic Thin Film of Prussian Blue Nanoparticles Fabricated using Wet Process, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 2007.10.25, Vol.46, No.38, p.L945-L947	4, 11, 19
X	川本徹, 錯体ナノ粒子を利用したエレクトロクロミック素子の研究	1, 6-7, 14-17
Y	開発, 電気化学会大会講演要旨集, Vol.75, 2008.03.29, p.327	4, 11, 19
X	塩崎啓史, 川本徹, 田中寿, 原茂生, 大村彩子, 徳本圓, 後藤昭	1-3, 7, 8-10, 14-17
Y	人, 佐藤鉄太郎, 栗原正人, 坂本政臣, プルシアンプルー型錯体ナノ粒子水分散カラーインクを用いた薄膜のエレクトロクロミック特性, 応用物理学会学術講演会講演予稿集, 2007.09.04, Vol.68, No.3, p.1325	4, 11, 19
X	原茂生, 塩崎啓史, 大村彩子, 田中寿, 川本徹, 徳本圓, 後藤昭	1, 5-9, 12-18
Y	人, 石崎学, 内田寛明, 栗原正人, 坂本政臣, 山田真実, プルシアンプルー型錯体ナノ粒子を用いた表示素子開発, 応用物理学会学術講演会講演予稿集, 2007.09.04, Vol.68, No.3, p.1325	4, 11, 19
Y	Akihito GOTOH, Hiroaki UCHIDA, Manabu ISHIZAKI, Tetsutaro SATOH, Shinichi KAGA, Shusuke OKAMOTO, Masaki OHTA, Masatomi SAKAMOTO, Tohru KAWAMOTO, Hisashi TANAKA, Madoka TOKUMOTO, Shigeo HARA, Hirofumi SHIOZAKI, Mami YAMADA, Mikio MIYAKE, Masato KURIHARA, Simple synthesis of three primary colour nanoparticle inks Prussian blue and its analogues, Nanotechnology, 2007.08.29, Vol.18, No.34, p.345609	4, 11, 19
Y	JP 2006-256954 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006.09.28, 【0004】 & EP 1873117 A1 & WO 2006/087950 A1	4, 11, 19
Y	JP 2001-068311 A (財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2001.03.16, 全文 (ファミリーなし)	19
Y	JP 60-189877 A (理化学研究所) 1985.09.27, 全文 (ファミリーなし)	19

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 6 1 7 6 1

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、JP 2008-046001 A、WO 2007/020945 A1、Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 (Vol. 46, No. 38, p. L945-L947)、電気化学会大会講演要旨集 (Vol. 75, 2008.03.29, p. 327)、応用物理学会学術講演会講演予稿集 (2007.09.04, Vol. 68, No. 3, p. 1325)に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-3、7-10に係る発明及び請求項4-6、11-18に係る発明のうち以下の特別な技術的特徴を有する発明。

プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を基材に配設した構造体であり、基材のナノ粒子を配設する面を仕事関数4.5eV以上の原子 M_6 で構成されたものとするかナノ粒子を金属もしくは金属錯体のイオンを含む剤で処理することにより安定化し、金属のイオンが金属原子 M_6 の陽イオンであり、金属錯体のイオンが金属原子 M_6 を有する金属錯体陰イオンであり、原子 M_6 、金属原子 M_6 、及び/又は金属原子 M_6 の種類を変えてプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の光学特性を変化させた構造体。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2007年4月)

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 栗原 正人

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 坂本 政臣

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 大村 彩子

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 渡邊 浩

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 後藤 昭人

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

F ターム(参考) 2K101 AA22 DA01 DB06 DB53 DC13 DC55 DD10 EC12 ED51 EE01

EG52 EH04 EH61 EJ15 EJ23 EJ31

4K044 AA01 AB10 BA01 BB11 BC14 CA53 CA61

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。