

## 《 解 説 》

無機化合物表面における金属有構造体の  
配向制御と機能制御岡田健司<sup>\*,\*\*</sup>・高橋雅英<sup>\*</sup>

金属有機構造体は直径数nm以下のマイクロ細孔を有する結晶性のマイクロポーラス材料である。マイクロ細孔の大きさ・形および化学的・物理的特性の設計性が高いことから、新奇な電子・光学・磁気特性の創出を目的とした研究が進められており、それら特性を利用した次世代デバイスの実現が期待されている。金属有機構造体の機能を最大に活用したデバイスに向けて、金属有機構造体の結晶子がマクロスケールで配向した薄膜の形成手法の確立が求められる。本解説では、金属水酸化物を足場とした金属有機構造体の配向薄膜の形成手法を示し、金属有機構造体の配向薄膜による特異な光学的・電子の機能を紹介する。

キーワード：金属有機構造体, エピタキシャル成長, 金属水酸化物, 配向薄膜

## 1. 金属有機構造体

ゼオライトに代表される結晶性のマイクロポーラス材料は、マイクロ細孔の大きさおよび細孔構造が材料全体で均一であることから、比表面積が大きいだけでなく優れた分子ふるい効果による分子選択性を利用した吸着剤、分離膜、あるいは触媒材料として利用が進んでいる。また、その規則的なマイクロ細孔を、ゲスト物質を三次元空間で配列する場として利用することで、新機能を持つ材料の合成が期待されている。

近年、金属有機構造体(Metal Organic Framework: MOFあるいはPorous Coordination Polymer: PCP。以下MOFと記載)が次世代の結晶性のマイクロポーラス材料として期待されている。MOFは金属イオンと多官能性の有機配位子が自己組織化により規則正しく連結した骨格から形成され、その間にミクロ

細孔を有する(図1)。金属種や有機配位子の種類を適切に選択することで、細孔の大きさと形を制御できるだけでなく、有機と無機のハイブリッド化が織りなす機能を利用できることから、MOF自体の化学的・物理的特性も広く制御できる。これらの特徴からMOFは高い比表面積(最高7,000 m<sup>2</sup>/g以上)を示すだけでなく、機能性の有機配位子を用いることで特異的なCO<sub>2</sub>吸着サイトや触媒活性点を細孔内に導入することが可能となる<sup>1,2)</sup>。精密な化学設計により特定の応用に最適化されたMOFが報告され、メタンやCO<sub>2</sub>などのガス貯蔵体として実用化されるなど、一部はすでに製品化も進んでいる。

他の結晶性のマイクロポーラス材料とは異なり、

受理日：2021年12月24日

\*大阪府立大学大学院工学研究科

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 大阪府立大学 1-1

E-mail: k\_okada@mtr.osakafu-u.ac.jp (岡田)

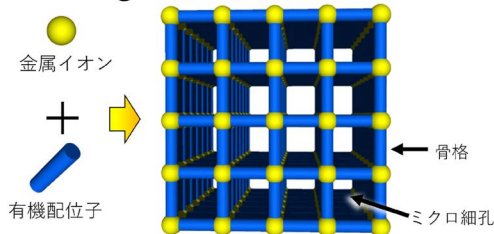
masa@mtr.osakafu-u.ac.jp (高橋)

\*\*国立研究開発法人科学技術振興機構, さきがけ

〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## Metal-Organic Framework (MOF)



〔細孔サイズ(サブnm~数nm) 化学的・物理的特性〕を制御可能

図1. MOFの模式図

MOFはマイクロ細孔の大きさ・形および化学的・物理的特性の設計性が高いことから、MOFによる新奇な電子・光学・磁気特性の創出および、それらの特性を利用した次世代デバイスに関心が集まっている(図2)。MOFの細孔はサブナノメートル~数ナノメートルのスケールで精密に設計できることから、有機分子や高分子、ナノ材料などのゲスト物質を機能創出に最適な空間配置となるよう導入できる(図3左)。例えば、蛍光分子を1次元のマイクロ細孔

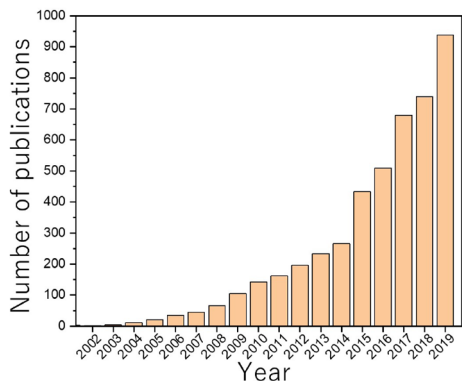


図2. MOFの電子・光学的应用に関する論文数の推移 (Scopus®にて“metal-organic frameworks”+“optical” or “photonics” or “electric” or “magnetic”で検索)

を有するMOFの細孔内で配向して分極軸をそろえることで、大きな非線形光学応答(NLO)を示すことが報告されている<sup>3,4)</sup>。また、イミダゾールのなどの有機分子を1次元のマイクロ細孔を有するMOFの細孔内で配列し、細孔方向への一軸プロトン伝導パスを形成することで、高プロトン伝導体が報告されている<sup>5)</sup>。MOFの規則正しく連結した骨格構造を利用した機能創出も行われている(図3右)。例えば、ポルフィリン環を有する有機配位子を用いてMOFを合成することで、MOF結晶内でポルフィリン環が規則的に配列した構造を形成することができる<sup>6)</sup>。MOF骨格内でポルフィリン環が周期的に積層することで非常に速いエキシトンマイグレーションを示す。また、アントラセン誘導体を含む有機配位子からなるMOFにおいては、MOF骨格内でアントラセン誘導体が規則配列し、 $\pi$ 共役系が一軸方向に連なった構造とすることができるため、高い電気伝導性( $1.3(\pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )と電界発光(EL)特性を示すことが報告されている<sup>7)</sup>。他にもポルフィリン環間やアントラセン誘導体間での効率的なエネルギー移動を利用することでフォトンアップコンバージョンなどが報告されている<sup>8)</sup>。このようにMOFの規則的なマイクロ細孔あるいは骨格構造を利用し

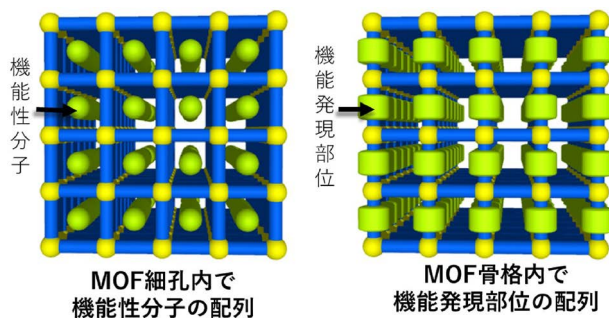


図3. MOFの規則的なマイクロ細孔および骨格構造を利用した機能創出

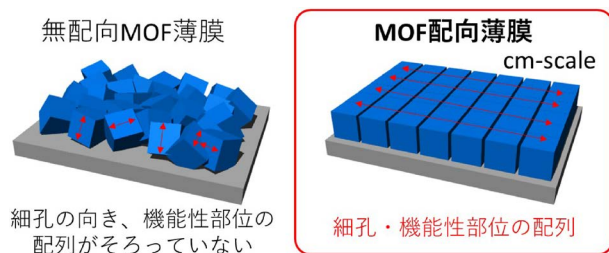


図4. 無配向MOF薄膜と理想的なMOF配向薄膜の模式図

て、機能性有機分子を三次元空間で自在に配列することで新奇な電子・光学・磁気特性の創出および光・電子機能性の大幅な向上が期待される。

## 2. MOF 配向薄膜

MOF をデバイスに組み込むために、MOF 自体の機能の開拓に加えて、MOF 薄膜の形成方法に関する研究が進んでいる。一般的にMOFは金属イオンと有機配位子を溶媒中で反応することで数マイクロメートル~数百マイクロメートル程度の結晶性の粒子として得られる。洗浄、乾燥過程を経て粉末として利用する場合がほとんどである。このようなMOF粉末をスピニング法などを用いて基板上に薄膜を形成した場合、結晶子の方位がランダムとなり、膜全体では結晶方位がランダムな無配向の薄膜が得られる(図4左)。MOFの構造的特徴である規則的なマイクロ細孔および骨格構造は一つの粒子内(数マイクロメートル~数百マイクロメートル程度)に限定されるため、無配向の薄膜全体ではMOFの構造的特徴を損失しており、配向により増幅される機能を最大限に引き出すことはできない。デバイスの作製に十分な大きさの単結晶MOF粒子の形成を試みる研究も行われているが、そのサイズはせいぜい数mmが限界であり、合成に数ヶ月が必要な場合があるなど実用性に欠ける<sup>9)</sup>。これらの背

景から、実用スケールの基板上でMOF結晶が配向したMOF配向薄膜の実現が望まれている(図4右)。MOF配向薄膜は、MOF結晶が実用スケールの基板上の全面で配向していることから規則的なマイクロ細孔および骨格構造も周期性を保ち、方位を揃えたまま実用スケールで連結している。そのため、分子スケールで設計したMOF由来の機能を実用スケールにおいても最大限に発揮したデバイスを実現することができる。このような観点で、MOF配向薄膜の合成と応用に関する研究が行われてきた。

### 2.1 MOF 配向薄膜の形成に対する先行研究

FischerやWöll, Beinなどのドイツの研究グループは、ゼオライト薄膜の配向成長で実績のあった<sup>10)</sup>自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)を足場として用いたMOF配向薄膜を報告している<sup>11-13)</sup>。MOFを構成する金属イオンと配位結合を形成する官能基を末端に有する有機分子で基板(金など)表面を修飾して、その官能基を足場としてMOFを組み上げることでMOF薄膜を得る方法である。基板表面の官能基と金属イオンとの化学結合(多くの場合カルボン酸と金属イオンによる配位結合)の向きが面外方向に対して一義的に決まることでMOFが配向して成長する。官能基の種類よりの面外方向(基板表面に垂直方向)の結晶方位の配向制御が可能となる。しかし、SAM分子の面内方

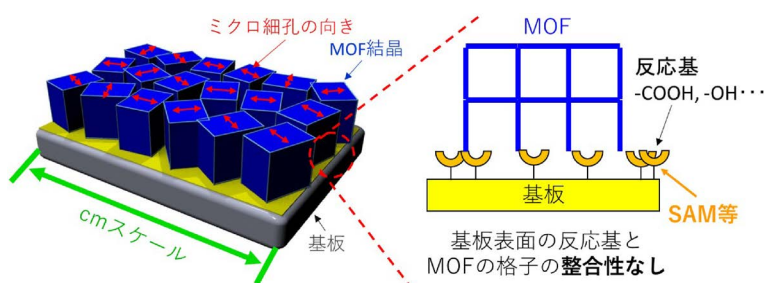


図5. SAMを足場としたMOF配向薄膜形成手法と得られるMOF配向薄膜の模式図

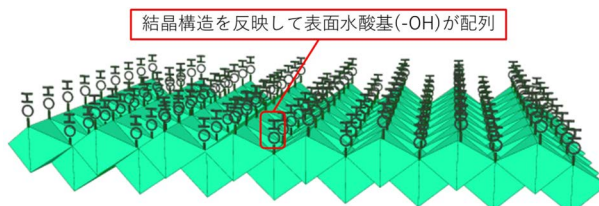


図6. 金属水酸化物表面で規則的に配列する水酸基の模式図

向(基板表面に平行方向)の配列の乱れによってMOF結晶の配向が乱れることなどの理由で、マクロスケールで面内配向したMOF配向膜を得ることは困難である(図5)。Langmuir-Blodgett法(LB法)により気-液界面にMOF薄膜一層を形成し、一層ずつ積み重ねる事により配向薄膜の形成なども試みられている<sup>14)</sup>。いずれの方法においても基板に対して垂直方向(面外方向)の配向性の制御は達成されてきたが、基板表面に平行方向(面内方向)では、実用サイズ(センチメートル以上)でMOF結晶を配向して成長することは困難であった。論文や学会で指摘されていたように、MOFを用いたデバイスの実用化に向けた障壁の一つが実用的なスケールでMOF結晶の向きが面外方向、面内方向で揃ったMOF配向薄膜の形成技術の確立であった<sup>15-17)</sup>。

## 2.2 金属水酸化物を足場としたMOFのエピタキシャル成長によるMOF配向薄膜の形成

筆者らは既存の方法と一線を画したアプローチで取り組むことで、MOF結晶がマクロスケールで面外・面内方向に配向したMOF配向薄膜の合成プロセスを開拓してきた<sup>18,19)</sup>。このプロセスの重要な鍵となるのが、金属水酸化物である。金属水酸化物は酸化物と比べて格子エンタルピーが低く、また、その表面にはMOFを構築する有機配位子(カルボン酸系)と化学結合するヒドロキシ基(正確には「表面のCu-(OH)-Cu」ユニット)を有する。このヒドロキシ基を足場として、金属水酸化物表面でのMOFの形成が可能である<sup>20-22)</sup>。金属水酸化物表面のヒドロキシ基の特筆すべき点として、金属水酸化物の結晶構造を反映して、サブナノメートルの間隔で規則的

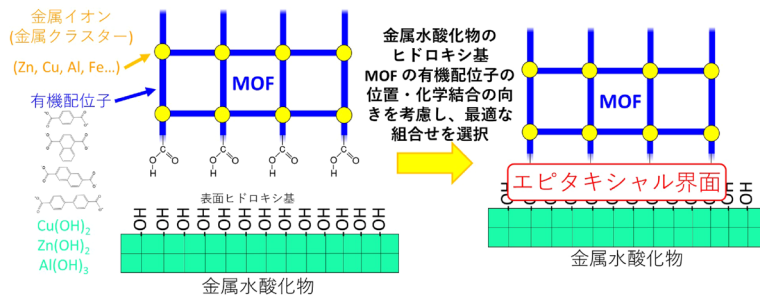


図7. 金属水酸化物を足場としたMOFのエピタキシャル成長手法のコンセプト

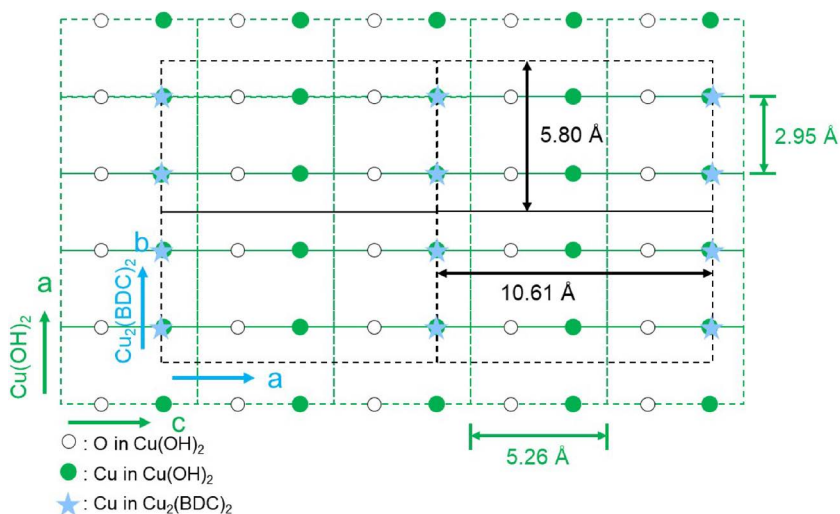


図8.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のa-c面での $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の格子と $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ の格子の関係.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のCu位置(緑丸)と $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ 構造内に含まれるCu-carboxylateのCu位置(青星)の位置が整合しており、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 上での $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ のエピタキシャル成長を示唆



に配列していることがあげられる(図6)。金属水酸化銅表面のヒドロキシ基(正確にはCu位置)とMOF骨格中の有機配位子の位置・化学結合の向きを考慮し、最適な組み合わせを選択することで、金属水酸化銅上でMOFの配向成長(エピタキシャル成長)を達成できると着想した(図7)。上記の条件を満たす最適な金属水酸化銅-MOFの組み合わせを結晶情報データベースより探索することで、金属水酸化銅として水酸化銅( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )、MOFとして $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ (BDC=1,4-benzenedicarboxylate)の組み合わせにおいて、格子ミスマッチ率が約0.9%と低く、水酸化銅のa-c面内のヒドロキシ基の位置と $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ の有機配位子

(BDC)の位置および化学結合の向きに高い整合性があることがわかった。水酸化銅最表面のCu位置と $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ 構造内に含まれるCu-carboxylateのCu位置が一致することから、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ のカルボン酸の向きが一義的に水酸化銅のa軸方向に限定されることで、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ のb軸が水酸化銅のa軸に平行となるように配向成長する(図8)。水酸化銅ナノベルトが配向した擬単結晶薄膜上で $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ を成長することで、マクロスケールでMOF結晶が同じ方向を向いたMOF配向薄膜の形成を達成している(図9)。既存の方法であるSAMを足場した場合(図9c)と比較して、水酸化銅上でエピタキシャル成長した場合にはMOF結晶自体の形状(板状)は変わらないが、基板全体で $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ の結晶がすべて配列している様子が確認できる。水酸化銅ナノベルトが配向した擬単結晶薄膜の作製には、気-液界面で分散したナノベルトを容器の端に一方から堆積させることで配向させる独自のLB法を用いている(図10)<sup>18)</sup>。MOF薄膜の結晶学的な配向性はX線回折(XRD)装置で評価することができる。面外方向にはOut-of-plane(OOP)測定を行い、面内方向にはIn-plane(IP)測定により評価する。面内方向では水酸化銅ナノベルトの長軸(a軸)に対して成長する $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOFの結晶面が異なるため、水酸化銅ナノベルトの長軸に対してX線の入射角度を変化させて測定することで面内方向の配向性評価が可能となる。配向度の評価には、IP測定の光学系において、回折条件を満たす位置でX線源とディテクターを固定し、サンプルを面内

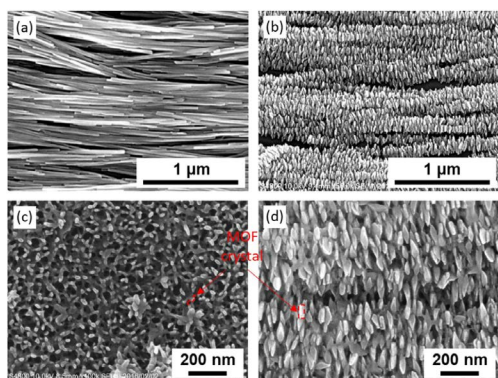


図9. 走査型電子顕微鏡(SEM)画像:(a)水酸化銅の擬単結晶薄膜,(b),(d)水酸化銅の擬単結晶薄膜上へエピタキシャル成長した $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOF配向薄膜,(c)SAM上に形成した $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOF薄膜

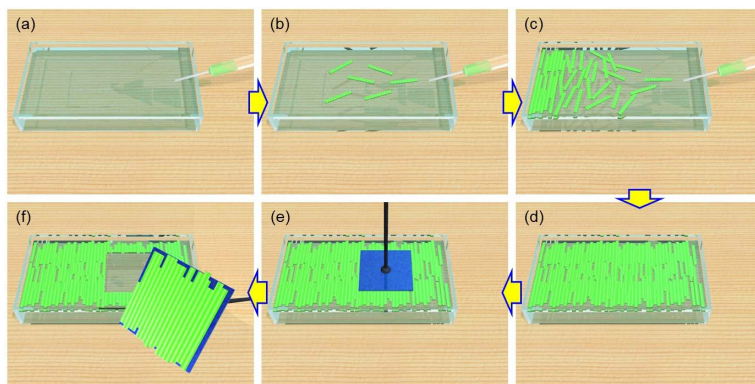


図10. 水酸化銅ナノベルトが配向した擬単結晶薄膜作製方法の模式図。(a)エタノール分散 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ナノベルトの懸濁液を含むシリンジと水槽。(b)容器の一方の側(図では右側)から水面にナノベルトを供給し続ける。(c)ナノベルトが容器の端(図では左側)から堆積する。この過程でナノベルトが配向する。(d)水酸化銅ナノベルトが配向した擬単結晶薄膜が気-液界面に形成。(e, f)水酸化銅の擬単結晶薄膜を所望の基板に転写する

方向で回転させて測定する Azimuthal angle of the incident radiation 測定 ( $\phi$  スキャン測定とも呼ばれる) を行う必要がある。より詳細な解析手法は参考文献を参照していただきたい<sup>18, 22)</sup>。XRD 測定結果から、金属水酸化物を足場として得られる MOF 薄膜は面外・面内方向で MOF 結晶が配向していることがわかる。最近では、汎用のフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) に 3D プリンターで自作した測定ホルダーを装着し、偏光赤外光を照射することで、MOF 骨格の分子や化学結合の向きや量を高感度で検出する手法により、XRD を用いなくても簡便に MOF 薄膜の配向性の評価を行うことが可能となっている<sup>23)</sup>。

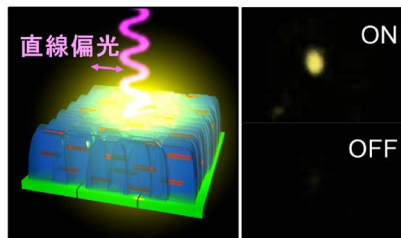
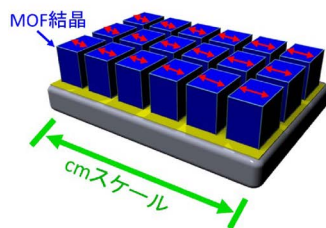
金属水酸化物を足場とした MOF のエピタキシャル成長手法において重要な要素となる金属水酸化物-MOF の最適な組み合わせは、金属水酸化物、



図 11. SiC 基板、プラスチック (セロファンテープ) 上に形成した  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$  MOF 配向薄膜

MOF の結晶構造のデータベースから計算科学的に絞り込むことができる<sup>24)</sup>。例えば、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$  と同じ正方晶の空間群の  $\text{Cu}_2(2,6\text{-NDC})_2$  (2,6-NDC: 2,6-naphthalenedicarboxylate) や  $\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2$  (BPDC: biphenyl-4,4'-dicarboxylate) などの MOF においても、水酸化銅との界面での Cu 位置が整合 (格子ミスマッチ率が 2% 以下と小さい) することで、水酸化銅上でこれら MOF がエピタキシャル成長することがわかっている。一方、格子ミスマッチ率が 5.7% である  $\text{Cu}_2(\text{TPDC})_2$  (TPDC: *p*-terphenyl-4,4''-dicarboxylate) は水酸化銅上でエピタキシャル成長せずに面内無配向の MOF 薄膜として得られることがわかっている。 $\text{Cu}_2(2,6\text{-NDC})_2$  および  $\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2$  は、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$  の有機配位子である BDC よりもカルボン酸間の距離が長い 2,6-NDC および BPDC から構成されるため、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$  より細孔サイズの大きな MOF の配向薄膜を得ることが可能となる。また、対称性が高くより複雑な結晶構造であり、等方的な結晶形状を有することから配向成長が困難であった  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (BTC: 1,3,5-benzenetricarboxylate) においても MOF 構造内のカルボン酸の位置・向きと水酸化銅の水酸基の位置・向きが整合する方向に配向成長することを見出している<sup>25)</sup>。多様な格子・骨格構

### マイクロ細孔の向き: 一方向



### MOFの細孔の模式図

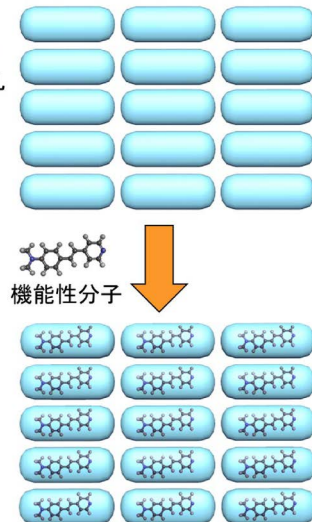


図 12. MOF 配向薄膜中でのゲスト分子の配列. 右: 薄膜全領域で分子が配列しており、外部刺激に対する応答性が薄膜面内で同一であり、高い機能性の発現が期待される。左下: 蛍光分子を入れることで蛍光スイッチングが可能な光学デバイス

造を有するMOFの配向薄膜の形成や、MOF配向薄膜の多層化が可能であり<sup>26)</sup>、高機能・多機能薄膜の作製が期待される。

この金属水酸化物を足場としてMOF配向薄膜を合成するプロセスでは、足場である金属水酸化物ナノ構造体からなる薄膜の作製に、気-液界面に形成した膜を所望の基板に転写するという方法を用いている(図10)<sup>18,27)</sup>。大きな水槽を用いて金属水酸化物ナノ構造体の配向薄膜を製膜することで10 cm角のガラス基板の上へのMOF配向膜や、金属水酸化物の転写回数により膜厚の制御が可能となる(約100 nm~数 $\mu\text{m}$ )。また、支持体である基板の選択性が高い(必ずしもフラットである必要もない)だけでなく、ナノ材料由来の薄膜のため曲げ、割れなどにも柔軟に対応できるため、半導体業界でよく使われるSi基板だけでなく、SiC基板やプラスチック基板(図11)などの上にも、MOFの配向の向きを自在に制御して形成でき、今後のフレキシブルデバイスなどへの実用化を考えると大きなメリットである。

### 3. MOF配向薄膜の応用展開

金属水酸化物を足場としたMOFのエピタキシャル成長手法で得られるMOF配向薄膜の特徴をまとめると、「(1)実用的な大きさの基板の上でマイクロ細孔および有機部位、無機部位からなる骨格が配向している」、「(2)合成原料を変えることでMOFの細孔のサイズ、骨格の特性を自在に設計できる」、「(3)高い基板選択性がある」ことにある。このMOF配向薄膜はMOFと金属水酸化物とのコンポジットであることから、MOFのみからなる薄膜と比較して比表面積が劣るため(比表面積の低い金属水酸化物を含むため)、高い吸着量を要求する吸着体などの利用には優れないと考えられるが、MOFの構造規則性を利用した機能の創出が可能となる。例えば、MOF細孔内で分子を配列することで、電子・光・磁気的機能の増幅やこれまで実現できなかった新規応用が可能となる。光学的応用で考えると、MOFの規則正しいマイクロ細孔に蛍光分子を導入することで、多光子励起蛍光を示すなど関心を集めているが<sup>28)</sup>、あくまで顕微鏡を必要とする大きさの一粒子でのみの測定である。一方、MOF配向薄膜にお

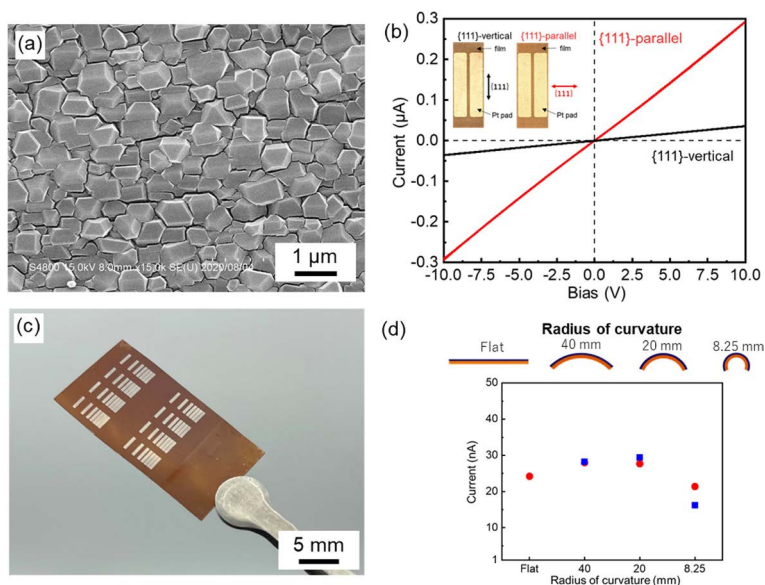


図13. (a)  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 配向薄膜のSEM画像. 画像中の横方向に $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の{111}面が平行になるように配向成長している. (b) TCNQ (7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane)を導入した $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 配向薄膜のI-V曲線.  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の{111}面が導電バスとなっており、導電バスに平行な方向の導電性は垂直な方向に対して約10倍高い. (c) ポリイミドフィルム上に作製した $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 配向薄膜の写真と(d) 曲げに対する導電性の変化(赤丸:水酸化銅ナノベルトの短軸方向に対して垂直に曲げたときの導電性の変化. 青四角:水酸化銅ナノベルトの長軸方向に対して垂直に曲げたときの導電性の変化). 基板を曲げても導電性が変化しない



いては、MOF配向薄膜内で蛍光分子の方位を描えて導入することで、試料に入射する偏光角度を変えることで蛍光をON・OFFスイッチング可能な薄膜を報告している(図12)<sup>18,29)</sup>。他にも、MOF配向薄膜内で球形の銀ナノ粒子を閉じ込めた薄膜を作製することで、銀ナノ粒子のプラズモン吸収波長およびプラズモン共鳴強度が偏波とMOFの細孔方向がなす角により変化する薄膜を報告している<sup>30)</sup>。MOFの配向制御によりMOF骨格と細孔内に導入した有機半導体分子の相互作用(TCNQ@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>)による導電パスを薄膜全体で設計、制御することが可能となり、特定の方向に高い導電性を示す薄膜も実現している(図13)<sup>25)</sup>。大面積で空間的に自在に電気特性を設計できる初めてのMOF薄膜となる。さらに、この手法では微結晶が配向した薄膜を得ることができるため、単結晶薄膜と比較して変形に対して格段に高い柔軟性を示す(図13)。そのため、フレキシブル半導体デバイスへの利用も期待される。また、足場として用いる金属水酸化物とMOF結晶は原子/分子レベルで整合していることから、金属水酸化物(あるいは脱水反応で変換した酸化物)の機能とMOFの機能の融合による新しい機能の創出が期待される。

#### 4. まとめ

金属水酸化物表面の規則的に配列するヒドロキシ基を足場としてMOFをエピタキシャル成長することでMOF配向薄膜を合成する手法を示すとともに、その特徴および応用について紹介した。金属水酸化物のヒドロキシ基およびMOFの有機配位子の位置・化学結合の向きを整合することにより、金属水酸化物上でMOFをエピタキシャル成長することができる。このMOF配向薄膜は、MOF構造内の規則的なマイクロ細孔および骨格構造もマクロスケールで配向していることから、MOFの分子スケールの構造を利用した機能をマクロスコピックな材料として最大限発揮することができる。蛍光分子を任意の方向に配向したMOF配向薄膜は偏光により蛍光をON・OFFスイッチング可能な光学異方性を示す。有機半導体分子とMOF骨格の相互作用による生じる導電パスの方向を大面積で空間的に自在に設計した導電性MOF薄膜の作製も可能となる。高機能、多機能のMOFの合成が進んでおり、それらMOFの

配向薄膜による次世代デバイスが期待される。

#### 参考文献

- 1) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **341**, 1230444 (2013).
- 2) Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 126 (2017).
- 3) J. Yu, Y. Cui, C. Wu, Y. Yang, Z. Wang, M. O'Keeffe, B. Chen, G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10542 (2012).
- 4) J. Yu, Y. Cui, H. Xu, Y. Yang, Z. Wang, B. Chen, G. Qian, *Nature Commun.*, **4**, 2719 (2013).
- 5) S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nature Mater.*, **8**, 831 (2009).
- 6) H.-J. Son, S. Jin, S. Patwardhan, S. J. Wezenberg, N. C. Jeong, M. So, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, G. C. Schatz, R. Q. Snurr, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 862 (2013).
- 7) D. Chen, H. Xing, Z. Su, C. Wang, *Chem. Commun.*, **52**, 2019 (2016).
- 8) F. Meinardi, M. Ballabio, N. Yanai, N. Kimizuka, A. Bianchi, M. Mauri, R. Simonutti, A. Ronchi, M. Campione, A. Monuzzi, *Nano Lett.*, **19**, 2169 (2019).
- 9) N. Kim, J. H. Park, J. Paczesny, B. A. Grzybowski, *CrystEngComm*, **21**, 1867 (2019).
- 10) S. Feng, T. Bein, *Nature*, **368**, 834 (1994).
- 11) D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1418 (2009).
- 12) H. K. Arslan, O. Shekhah, D. C. F. Wieland, M. Paulus, C. Sternemann, M. A. Schroer, S. Tiemeyer, M. Tolan, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8158 (2011).
- 13) M. C. So, S. Jin, H.-J. Son, G. P. Wiederrecht, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 15698 (2013).
- 14) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, O. Sakata, H. Kitagawa, *Nature Mater.*, **9**, 565 (2010).
- 15) M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A. A. Talin, *Chem. Eur. J.*, **17**, 11372 (2011).
- 16) P. Falcaro, R. Ricco, C. M. Doherty, K. Liang, A. J. Hill, M. J. Styles, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5513 (2014).
- 17) I. Stassen, N. Burtch, A. Talin, P. Falcaro, M. Allendorf, R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 3185 (2017).
- 18) P. Falcaro, K. Okada, T. Hara, K. Ikigaki, Y. Tokudome, A. Thornton, A. J. Hill, T. Williams, C. Doonan, M. Takahashi, *Nature Mater.*, **16**, 342 (2017).
- 19) M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 2602 (2021).
- 20) K. Okada, R. Ricco, Y. Tokudome, M. J. Styles, A. J. Hill, M. Takahashi, P. Falcaro, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 1969 (2014).
- 21) K. Okada, S. Sawai, K. Ikigaki, Y. Tokudome, P. Falcaro, M. Takahashi, *CrystEngComm*, **19**, 4194-4200 (2017).
- 22) K. Ikigaki, K. Okada, Y. Tokudome, M. Takahashi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **89**, 128 (2019).
- 23) B. Baumgartner, K. Ikigaki, K. Okada, M. Takahashi, *Chem. Sci.*, **12**, 9298 (2021).
- 24) A. Tarzia, M. Takahashi, P. Falcaro, A. W. Thornton, C. J. Doonan, D. M. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 40938 (2018).



- 25) K. Okada, K. Mori, A. Fukatsu, M. Takahashi, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 19613 (2021).
- 26) K. Ikigaki, K. Okada, M. Takahashi, *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, 3467 (2021).
- 27) M. Moreau, L. A. Brandner, T. Kamencek, S. Klokic, F. Carra-ro, K. Okada, M. Takahashi, E. Zojer, C. J. Doonan, P. Falca-ro, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 2101039 (2021).
- 28) H. He, E. Ma, Y. Cui, J. Yu, Y. Yang, T. Song, C. D. Wu, X. Chen, B. Chen, G. Qian, *Nature Commun.*, **7**, 11087 (2016).
- 29) K. Okada, M. Nakanishi, K. Ikigaki, Y. Tokudome, P. Falcaro, C. J. Doonan, *Chem. Sci.*, **11**, 8005 (2020).
- 30) K. Ikigaki, K. Okada, Y. Tokudome, T. Toyao, P. Falcaro, C. J. Doonan, M. Takahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 6886 (2019).

---

## Oriented Growth of Metal Organic Frameworks on Inorganic Surfaces Toward Functional Devices

Kenji Okada<sup>\*, \*\*</sup> and Masahide Takahashi<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

<sup>\*\*</sup>JST, PRESTO

Metal-organic frameworks (MOFs), also called porous coordination polymers (PCPs), are crystalline microporous materials assembled from metal-based nodes and organic linkers via coordination bonds. Because the size and shape of the micropores and the chemical and physical properties are designable, research interest has been focused on the creation of novel electronic, optical, and magnetic properties toward next-generation devices. In order to realize MOF-based devices, the fabrication of MOF thin films with out-of-plane and in-plane orientation over a large centimeter-scale area remains a challenge. In this review, our recent progress on the fabrication method of oriented MOF thin films using metal hydroxide as a scaffold, and their unique optical and electronic properties are reviewed.

Key words: metal organic frameworks, epitaxial growth, metal hydroxide, oriented film

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.