

日本－フランス 国際共同研究「分子技術」 平成29年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	配位高分子結晶の分子配列を利用した相転移メモリ素子の開発
研究課題名（英文）	Molecular Memory with Phase Change Coordination Polymers for future PCRAM
日本側研究代表者氏名	堀毛 悟史
所属・役職	京都大学高等研究院 物質－細胞統合システム拠点 准教授
研究期間	平成28年 9月 1日～平成32年 3月31日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
堀毛 悟史	京都大学高等研究院物質－細胞統合システム拠点 准教授	相転移を示す配位高分子（CP）の各種合成
犬飼 宗弘	徳島大学大学院社会産業理工学研究部 講師	相転移を示す CP の構造解明
鶴岡 孝章	甲南大学フロンティアサイエンス学部 講師	相転移を示す CP の試料形状の制御、観察

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

これまで得られた相転移 CP について日仏から得られている[M(1,2,4-triazole)(H₂PO₄)]および Au-Thiolate 系 CP に特化し、相転移挙動と伴う伝導特性および光学特性の変化、可逆性の検証を進めてゆく。バルク（ペレット）の評価は京都大学がリヨン大学と連携し進め、膜、あるいはガラス試料形状は作成も含め甲南大学（WP3）が担当する。

また徳島大学は WP2 にあるようにこれら試料の相転移特性を主に固体 NMR を用い機構解明を担当する。とくに ⁶⁷Zn NMR は Zn-CP 相転移の解明に必須であるが世界的に見ても限られた施設でしか測定できない困難核種である。また圧力下／光照射下 NMR など相転移に関連する外部刺激に応答した試料の構造変化を追跡する。

2年目で実施した日本側学生のフランス側への派遣（グルノーブル放射光における ball millin-situ PXR 測定）およびフランス側から受け入れたポスドクの成果を引き継ぎ、本年度も互いの測定や試料の強みを共有し、人的交流を加速させ共同で実施していく。フランス側からは新

たに PhD 学生が数ヶ月京都に滞在する予定である。

3. 【日本側研究チームの実施概要】

結晶—非結晶や結晶相—液相といった物質の相転移現象の利用はメモリ素子への応用等に有望である。本研究では金属イオンと架橋性分子から作られる配位高分子（Coordination Polymer, CP）と呼ばれる結晶の相転移挙動を制御し、新たなメモリ素子化合物として展開することを目的としている。H29 年度では初年度で得られた日仏両チームの 10 種類弱の相転移配位高分子において、非晶質—結晶相転移性 CP の可逆性の評価、およびそれに伴う構造変化の解明を進めた。

相転移 CP の金属イオン依存性、またフランス側の Au 系 CP が連続的に構造のオーダーが変化する特性を見出し、それら変化に伴うプロトン伝導特性や発光特性の応答、変化を逐次確認することに成功した。これらはフランス側から派遣されたポスドクの半年の実験成果も含まれる。

また試料の好適化とともに、特殊装置システムによる相転移の観察にも注力した。日本側から学生をグルノーブルに派遣し、ボールミルによる CP の結晶—ガラス転移の連続的な変化を粉末 X 線測定から追跡することにより、どのように結晶がガラスに変化するのかが確認した。また徳島大学は高圧ガス雰囲気下高分解能 MAS NMR 装置を開発することにより、CP が様々な環境（温度、雰囲気、圧力）でどのような相転移を示すのか、また伴う伝導や光物性の変化を追跡した。さらに甲南大学の研究によりこれら CP 試料が粉末結晶状態だけではなく、膜やバルクガラスの状態で取り扱えることを示し、将来的なデバイスへの展開の工学的知見を蓄えることにも成功している。これら研究を通し、相転移 CP の有望材料ライブラリ、およびそれらの相転移挙動の理解、物性の変化の機構の総合的理解と制御に深く踏み込むことができた。