

日本—フランス 国際共同研究「分子技術」 平成30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～令和2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 准教授	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配位高分子（Coordination polymer, CP）について日仏から得られている[M(1,2,4-triazole)(H₂PO₄)]の組成を持つ CP および Au-Thiolate 系 CP に特化し、相転移挙動に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が担当する。

また徳島大学は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。とくに通常測定が難しい ⁶⁷Zn NMR を検討し、Zn-CP 相転移の理解を進める。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も追跡する。

これまで実施した日仏両方の研究者交流、実験の成果を引き継ぎ、本年度も互いの測定や試料の強みを共有して実施する。

3. 日本側研究チームの実施概要

日本側の各グループの分担に基づき、実施概要を述べる。

【京都大学】結晶-ガラス（非晶質）相転移 CP のグラムスケール合成を行った。また導入したホットプレス装置の雰囲気制御システム、スピコーター、粘度測定装置を活用し、相転移 CP の材料加工技術（高品質ペレット・膜）の技術展開を実施した。

1. これまで得られた相転移 CP のグラムスケール合成の実施

$[M(1,2,4\text{-triazole})_2(H_2PO_4)_2]$ ($M = Cd^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}$)、 $[Ag(\text{benzene thiolate})]$ のスケールアップ合成を進めた。いずれの CP も固相合成法により良好のスケールアップ合成が可能であることを見出した。一度の合成で 20g ほど合成でき、その後洗浄過程を通して、高純度の相転移 CP を合成できることを確認した。

2. ホットプレス装置、スピコーター、粘度測定装置を活用した相転移 CP の成形加工性の展開および機械特性の理解

相転移 CP の成形加工性と機械特性を評価した。窒素雰囲気下でホットプレスを行ったところ、最適条件で均一なペレットや膜を合成できることがわかった。また粘度測定装置を用いて CP の液体相における粘度を測定したところ、高粘度性質を持つことを確認した。これら結果から、我々の CP は固体状態においては比較的柔らかい（ヤング率が低い）特性を持つ一方、相転移した液体相での粘性は高く、ネットワーク性を有していることが示唆された。

【徳島大学】超高速 MAS NMR による CP の配位構造解析、高圧ガス雰囲気下高分解能 NMR による CP の構造解析、を実施した。

1. 超高速 MAS NMR によるガラス相、結晶相 CP の配位構造解析

プロトン伝導経路とゲスト分子吸着サイトを両立する配位高分子を新たに合成し、X 線回折と固体 NMR（超高速 MAS NMR）を用いて、構造転移後の結晶構造と伝導機構を明らかにした。得られた配位高分子を融解・冷却することでガラス化し、ガラス構造の解析も行った。特に 1H - 1H 相関 NMR スペクトルを活用することにより、相転移 CP（ Zn^{2+} 系）における水素結合の役割を解明した。

2. 高圧ガス雰囲気下高分解能 NMR による CP の構造解析

開発した高圧ガス雰囲気下高分解能 MAS NMR 装置を用いて、 Zn^{2+} 系 CP の動的解析を行った。ガス雰囲気を変えながら測定を実施することで、幅広い周波数領域で詳細な運動解析を行った。

【甲南大学】金属イオンドーブ高分子フィルムを用い、相転移 CP 膜形成技術、CP 形成速度の制御、形成速度と CP 結晶サイズと表面形態との相関解明を行った。

1 CP 形成速度制御および形成速度と CP サイズ・表面形態との相関解明

京大およびリヨン側が選定した相転移 CP ではないが、まず Al^{3+} からなる CP、 NH_2 -MIL-53(Al)を用い、高分子フィルムからの金属イオン溶出を利用して得られる CP 膜の結晶サイズおよび表面形態について観察、制御した。その結果、異なる段階的な核形成速度に依存したロッド状の結晶が得られることを明らかにした。またこの技術を展開し、 10×10 cm サイズフィルムまでの拡張に成功した。

2. Au-thiolate 系 CP 薄膜の one-pot 合成法の開発

フランス側の CP である Au-thiolate はナイロンフィルムの塩化金酸水溶液浸漬時間に応じて徐々に深さ方向に対して浸透していくことが分かった。この Au イオン吸着フィルムを用いて Au-thiophenolate CP の作製を行ったところ、ナイロンフィルム上にファイバー状の Au CPs が形成された。またこの過程でアモルファス、結晶の両相が観察されたため、フィルム上での相転移の制御は化学反応の速度制御でアプローチ出来る知見を得た。

以上