

日本－フランス 国際共同研究「分子技術」 平成 28 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

ワークパッケージ No. 1		相転移 CP 合成（バルク）	
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	

ワークパッケージ No. 2		相転移 CP の構造解析	
氏名	所属機関・部局・役職	役割	
犬飼 宗弘	徳島大学大学院理工学研究部 講師	相転移を示す CP の構造解明	

ワークパッケージ No. 3		相転移 CP のモルフォロジー制御	
氏名	所属機関・部局・役職	役割	
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

既知の相転移 CP の合成を行い、PCM の要請の観点からどのような条件で相転移が発現するのかを確認する。またそれに伴い有機結晶データベース（CSD）などを利用し、関連する相転移の可能性を有する CP を探索し、合成評価する。また評価として、どの程度のエネルギーおよびドメインサイズで相転移現象が発現するのか、分光や顕微鏡（固体 NMR、表面観察、DSC、X 線等）で精査し、その機構の解明を試みる。さらに既知 CP の相転移前後の結晶モルフォロジーの観察、また合成条件によって異なる表面構造の解析等を進め、相転移とモルフォロジーとの相関の把握に努める。そして既知相転移 CP を基準物質とし、各種観察装置の測定条件の最適化を行い、当該年度後半から得られる新規 CP の測定に対応できる状態を整える。

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。H28 年度では相転移 CP のライブラリを拡張するため様々な合成と熱挙動の観測を実施し、より幅広い金属イオンで可逆的な相転移を CP 結晶が示すことを示した。また特にこれらの結晶—ガラス相転移で得られるガラス相の構造が実施どのようになっているのかを NMR 等の分光から調べることにより、ミクロ領域における相転移が可能かどうかを探った。

その中の一つ、亜鉛イオンからなる CP においては融解状態を経由し、CP 内部に光応答性分子を分散させることによって光応答性のイオン伝導特性を有する CP を合成した。可逆的かつ安定に光によってイオン伝導度がスイッチでき、メモリに必須である双安定性を得ている。さらに相転移 CP 結晶においてバルク粉末試料のみならず、ナノ粒子状あるいは金属基板の上に成長させた薄膜状へ成形可能かどうかを検討し、いくつかの試料で均一な CP 膜の合成に成功した。この技術は光を用いた相転移の制御に必須であり、重要な成果である。また仏側との共同研究において金からなる CP の高透明性ガラスの作成にも成功している。この高透明性 Au-CP は蛍光特性を有することから、結晶—ガラス転移による蛍光特性の可逆変化をも期待できる。