

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750162

研究課題名（和文）配位高分子の表面誘起相転移に基づく革新的センサーデバイスの開発

研究課題名（英文）Development of the innovative sensor device based on the surface induced phase transition of coordination polymer.

研究代表者

田中 大輔 (TANAKA DAISUKE)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：60589399

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、申請者が近年発見した配位高分子の表面誘起相転移現象を応用し、相転移現象を電気的なシグナルとして読み込むことで、全く新規な機構で動作するラベルフリーセンサーを開発することを目指した。比較的高温に温度ヒステリシスを持つ配位高分子をスピコート法によって薄膜化し、その電気的特性を評価した。これにより、相転移現象を電気シグナルで読み込むシステムを確立することに成功した。

研究成果の概要（英文）：In this research, the innovative sensor device based on the surface induced phase transition of coordination polymer has been tried to be developed. The thin film of the coordination polymer with high phase transition temperature was prepared and their electrical property was explored. We have succeeded in the development of a thin film device whose phase transition behavior can be detected by electrical signal.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子磁性体 デバイス化 相転移

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスオーバー (SCO) 配位高分子は、熱・圧力・光などの外的な刺激によってスピン状態が変化することが知られている。またその相転移は双安定性に由来するヒステリシスを伴うため、SCO 錯体はメモリーなどのデバイスへの応用が期待されてきた。一方、現代のデバイスは極めて微小化が進んでおり、材料の加工・微小化が必須の技術となっている。そのため、実際に SCO 錯体をデバイスとして利用するためには、錯体の加工・微小化技術が必要不可欠である。しかし、一般に室温付近でヒステリシスを持つような SCO 配位高分子は、架橋配位子によって金属イオンを連結した構造をしており、双安定挙動を残しながら微小加工を行い、デバイスと

して利用する技術は未だ途上にある。

2. 研究の目的

本研究課題では、申請者が近年発見した配位高分子の表面誘起相転移現象 (Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 3914.) を応用し、相転移現象を電気的なシグナルとして読み込むことで、全く新規な機構で動作するラベルフリーセンサーを開発する。本研究では、室温付近で起こす相転移挙動に伴い、そのスピン構造を大きく変化させる SCO 配位高分子を利用する。SCO をセンサーデバイスへ応用した本研究課題は過去に全く例の無い試みであり、本申請では 2 年で以下に示す 2 つの課題の克服を目指した。

- (1) デバイス作製を志向した SCO 配位高分子製膜法確立
- (2) デバイス化による表面誘起相転移検出方法の開発
- (3) スwitching挙動を示すそのほか磁性材料の探索

以下に、それぞれの課題の研究結果を示す。

3. 研究の方法

- (1) デバイス作製を志向した SCO 配位高分子製膜法確立

本研究では、比較的高温に温度ヒステリシスを持つ SCO 配位高分子、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ (1) (図1) をスピコート法によって薄膜化した。さらに、配位子にアミノ基を

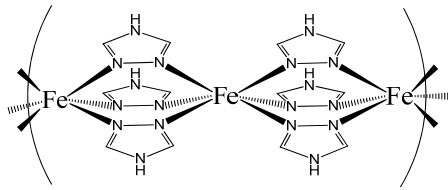


図1 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$

導入した誘導体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Htrz})_{3-x}(\text{NH}_2\text{-trz})_x](\text{ClO}_4)_2$ (2~5) の相転移挙動についても合わせて評価した。過去の報告を参考に、界面活性剤を使用した逆ミセル法を用いて、SCO 配位高分子 1 と配位子の混合比が $x = 0$ (2), 0.05 (3), 0.15 (4), 0.30 (5) のアミノ誘導体を合成した。合成した SCO ナノ粒子をエタノールで洗浄し、界面活性剤を可能な限り取り除いたのちに、スピコート法を用いて、基板上にナノ薄膜を作製した。この薄膜を SEM で観察すると、ナノ粒子が基板上に均一に膜化されていることが確認できた。さらに、SPring-8 の薄膜評価ライン BL-13XU において作製した薄膜の回折測定を in-plane 法で温度制御下行うことにより、SCO 錯体が薄膜状態においてもスピン状態の転移を行うことを確認し、その転移温度を決定することに成功した。また、この配位高分子のアミノ誘導体についても評価し、アミノ基の比率が高いほど転移温度が低下することを確認した。

- (2) デバイス化による表面誘起相転移検出方法の開発

本研究では、上記方法で SCO 配位高分子を製膜し、その上にメタルマスクによりマイクロ電極を作製し、トップコンタクト型のデバイスを作製した。当初、配位高分子の誘電率の変化から SCO 挙動を検知するシステムを検討した。また、誘電率の変化が微小であったため、直流電圧を印加してその電流量の変化を追跡した。

最初に SCO 薄膜単体での電気伝導特性を評価したが、このデバイスでは十分な電流量を確

保できなかった。そこで、本薄膜が多孔性の薄膜であることに着目し、単層カーボンナノチューブとの複合薄膜を作製し、その薄膜を利用したデバイスの作製を行った。得られたデバイスの電気伝導特性の温度依存性を評価したところ、スピン構造の転移温度近くで約 10 倍程度の電気伝導特性の変化が見られた。この結果は、電気伝導特性の変化により SCO 挙動を検出可能なデバイスの作製を実現したことを意味している。

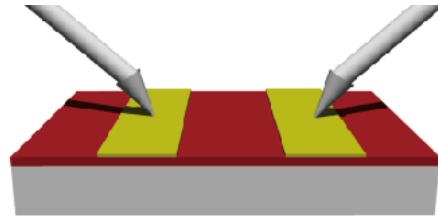


図2. 本研究課題で作成したトップコンタクト型デバイスのイメージ図。赤色の部分がスピクロスオーバー錯体とカーボンナノチューブの複合薄膜である。

- (3) スwitching挙動を示すそのほか磁性材料の探索

本研究では、SCO 挙動を示す錯体以外で外場により磁気特性を変化させる材料の探索を行った。特に、分子一つで磁石のようにふるまう単分子磁石に関する研究を通して、その磁気特性をスitchingすることを見出している。実際の研究では Tb(III) ポルフィリンダブルデッカー型錯体を合成し、単分子磁石としての特性がプロトンの脱着によりスitchingされることを見出している。また、合成した分子磁性体を HOPG 上に配列させ、その集積構造を STM で観察することで、分子状態と集積構造の相関を評価し、再現性の高いスitchingデバイス作製の方法に関して検討を行った。有機合成的な手法で種々のポルフィリン単分子磁石を合成し、その集積構造を決定した。

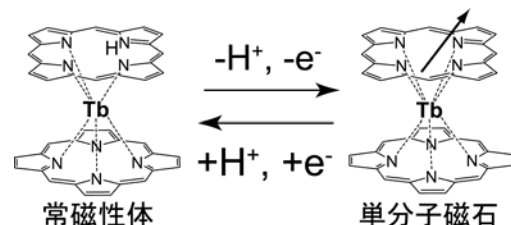


図3 ポルフィリンダブルデッカー型錯体のスitching挙動

4. 研究成果

(1) デバイス作製を志向した SCO 配位高分子製膜法確立

本研究では、比較的高温に温度ヒステリシスを持つ SCO 配位高分子の薄膜化に成功した。一般に、配位高分子を薄膜化するには非常に煩わしいプロセスを経由する必要があったが、本研究課題で確立した方法は非常にシンプルな手法で簡便に薄膜を作製することを可能とする (図 4)。さらに、湿式法を利用しているため、インクジェットプリンティングなどの安価かつ簡便な方法に応用が可能のため、配位高分子を利用したデバイス作製に

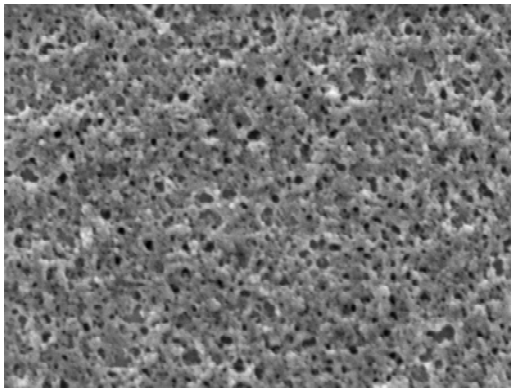


図 4. 本研究で開発した SCO 配位高分子薄膜の SEM 画像

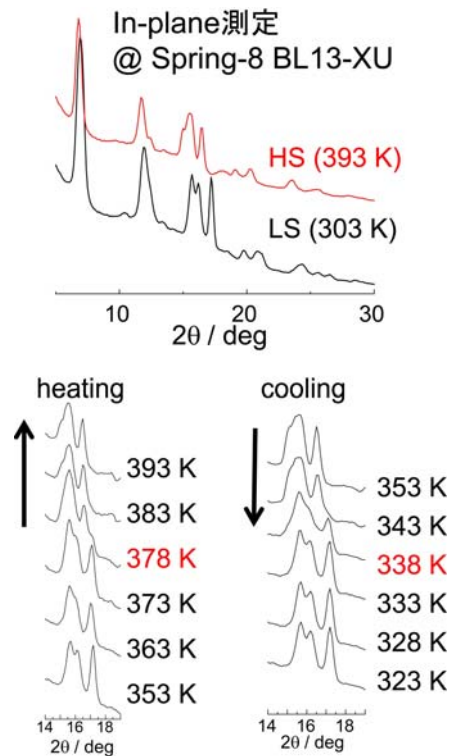


図 5. 薄膜の回折パターン

革新をもたらさうる技術となりうる。

さらに、作製した薄膜の特性は Spring-8 の高輝度放射光を利用した回折測定で相同定および相転移挙動の追跡にも成功しており、非常に高い精度で相転移挙動の評価を行うことができおり、薄膜錯体の相転移挙動の基礎的な知見を得ることに成功している (図 5)。

(2) デバイス化による表面誘起相転移検出方法の開発

従来、多くの配位高分子は絶縁体であり、電気伝導性を付与するには、 π 共役分子のスタック構造を構築する等、特殊な分子設計が必要であると考えられてきた。一方、時間分解マイクロ波吸収伝導度測定法 (TRMC 法) などの精密な移動度評価から、ベンゼン誘導体が近接したような比較的ありふれた結晶構造を持つ配位高分子でも、低移動度ながら電気伝導性を示すことが見出され始めている (T. Uemura, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8360)。しかし、おそらくはホッピング電導に由来するこの単一結晶粒子内での低い電気伝導性は、粒界の影響で攪乱されてしまい、バルクの電気特性として検出することは困難であり、現時点ではあまり注目されていない。本研究では、CNT が形成するナノネットワークの間にランダムに配位高分子のナノ粒子を導入し、無数のナノ接合構造を自己集合的に作製することに成功した (図 6)。電気伝導特性の評価から、この無数のナノ接合構造

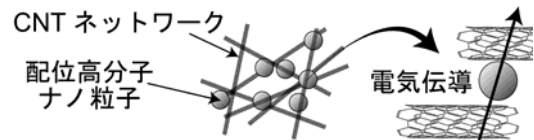


図 6. 本研究で作製する CNT-配位高分子複合体

集合体の電気伝導特性はナノ粒子の相状態に非常に敏感であることを見出している (図

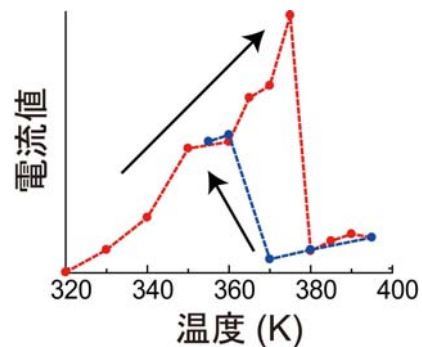


図 7. 得られた電流値の変化

7). 配位高分子のユニークな相転移挙動をセンサーやメモリーなどに応用しようとする試みは、古くから存在していた。しかし、相転移の簡便な検出方法が存在しないことと加工成型が困難であることが研究発展のボトルネックであった。本研究成果は、この問題点を一挙に克服する革新的な手法を提案している。

(3) スイッチング挙動を示すそのほか磁性材料の探索

SCO 挙動を示す錯体以外で外場により磁気特性を変化させる材料の探索を行った。実際の研究では Tb(III)ポルフィリンダブルデッカー型錯体を合成し、単分子磁石としての特性がプロトンの脱着によりスイッチングされることを見出している (図 3)。本研究では単結晶 X 線回折測定により、プロトン付加体と脱プロトン体の両方の結晶構造を決定することに成功し、両物質で Tb(III)への配位構造の対称性に大きな差異があることを明らかにした。従来、ダブルデッカー型錯体のプロトンの位置は結晶構造で決定することが不可能とされていたが、今回世界で初めてダブルデッカー型錯体のプロトンの位置を結晶構造解析により決定することに成功した。配位構造の変化は、Tb(III)に由来する単分子磁石特性に大きな影響を与えることが期待される。そこで、プロトン付加体及び脱プロトン体の磁気測定を超伝導量子干渉計 (SQUID) を用いておこなった。交流磁化率の測定により、

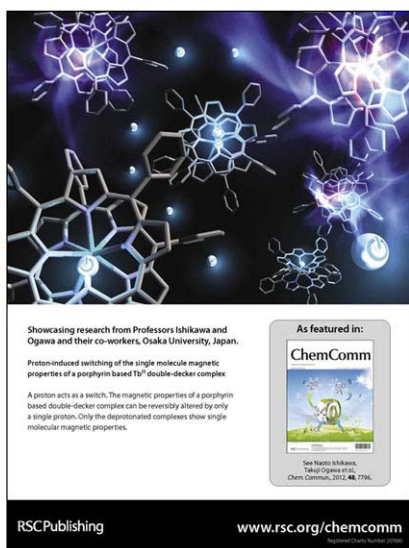


図 8. プロトンによる単分子磁石の磁性スイッチング

単分子磁石特性が脱プロトン体のみで見られることが明らかになった。アレニウスプロットにより、その活性化エネルギーを見積もったところ、 283cm^{-1} であった。ダブルデッカー型錯体の単分子磁石特性には配位環境が強い影響を与えるため、今回プロトン付加体で単分子磁石性が消失したのは、プロトン付加により配位環境の対称性が破れたことに由来すると考えられる。この成果は、Chem. Commun. 誌のバックカバーに掲載された (図 8)。

また、ダブルデッカー型錯体のプロトン体、脱プロトン体について、HOPG 上での配列を STM により観察した (図 9)。いずれも擬ヘキサゴナル構造を取るが、脱プロトン体は高い対称性を反映してより密にパッキングした構造を取るという事が明らかになった。調査の位置を変えることで、ダブルデッカー型錯体のプロトン付加体が HOPG 上で単分子膜を形成した場合、ラメラ構造を取る事も確認された。以上の STM 測定の結果から、分子の対称性や置換基の変化により、基板上での集合構造の様式は大きく影響を受けることが明らかとなった。このような配列の違いは、グラフェンなどの炭素材料と単分子磁石の複合化を行う際に重要な知見を与えうるものと期待される。

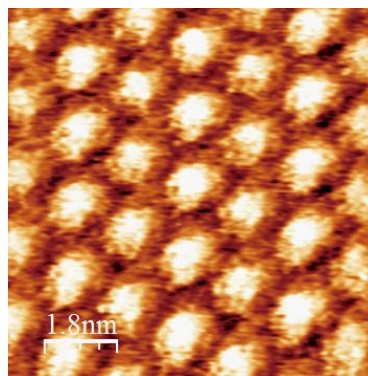


図 9. ポルフィリン錯体の HOPG 上での配列

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① T. Inose, D. Tanaka, T. Ogawa, Computational Investigation of a Photo-switchable Single-Molecule Magnet Based on a Porphyrin Terbium Double-Decker Complex” Heterocycles 86, 1549-1554 (2012).

② D. Tanaka, T. Inose, H. Tanaka, S. Lee,

N. Ishikawa, and T. Ogawa,
“Proton-induced Switching of the Single
Molecule Magnetic Properties of a
Porphyrin Based TbIII Double-decker
Complex” Chem. Commun., 48, 7796
(2012).

〔学会発表〕（計 2 件）

①田中大輔、猪瀬朋子、太田雄介、田中啓文、
阪上祥平、石川直人、小川琢治 プロトンに
よるポルフィリンダブルデッカー型単分子
磁石の磁性スイッチング 日本化学会第 92
春季年会（2012 年 3 月 27 日）

②田中大輔、田中啓文、美田佳三、小川琢治
スピントロニクス配位高分子薄膜の作
製と特性評価 錯体化学会 第 61 回討論会
（2011 年 9 月 18 日）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/ogawa/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 大輔 (TANAKA DAISUKE)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：60589399