

申請日期：89.7.14 案號：89111964
 類別：H01F/42; 10/10

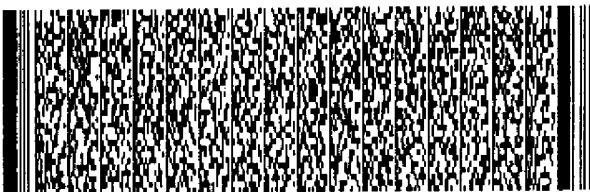
(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

466512

一、發明名稱	中文	有機·無機複合磁性材料之製造方法
	英文	MANUFACTURING METHOD FOR ORGANIC INORGANIC COMPOSITE MAGNETIC MATERIALS
二、發明人	姓名 (中文)	1. 菅原 正 2. 泉岡 明 3. 櫻井 尋海
	姓名 (英文)	1. SUGAWARA TADASHI 2. IZUOKA AKIRA 3. SAKURAI HIROMI
	國籍	1. 日本JP 2. 日本JP 3. 日本JP
	住、居所	1. 日本國東京都世田谷區岡本1-3-4-302 2. 日本國神奈川縣川崎市多摩區寺尾台2-8-1-15-102 3. 日本國東京都板橋區宮本町8-4
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 科學技術振興事業團
	姓名 (名稱) (英文)	1. JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國埼玉縣川口市本町4-1-8
	代表人 姓名 (中文)	1. 川崎 雅弘
	代表人 姓名 (英文)	1. KAWASAKI MASAHIRO



本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

1999/06/18

案號

特願平11-173395

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明所屬的技術領域

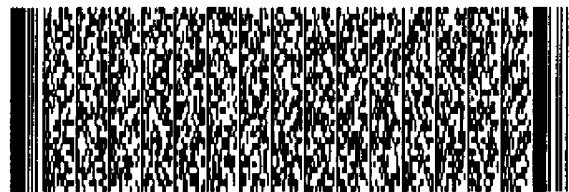
本發明係有關有機磁性材料，尤指藉由將有機自由基化學吸附於無機成分之金屬表面上而予製作的有機·無機複合型磁性材料之製造方法。

習知技術

與本發明有關的有機·無機複合型材料，有已化學吸附鏈烷硫醇(alkane thiol)之金微粒子。此金微粒子係於氫金(III)酸水溶液內添加已溶於有機溶劑中的鏈烷硫醇，在界面活性劑存在下，藉由添加還原劑可予合成。又，已生成的金微粒子係鏈烷硫醇利用化學吸附方式予以穩定化一事則為人所知的。

至目前為止，已化學吸附鏈烷硫醇之金微粒子係利用自行聚集化的性質，以導電性為中心的功能性有機材料之開發正被嘗試著。然而，於由已化學吸附硫醇之金微粒子而成的功能性材料，並未有著眼於磁性之例子。因此，以已化學吸附硫醇的金及其他的金屬微粒子可作為有機·無機複合型材料並適用於磁性裝置之報告，則完全未出現。

至於有機·無機複合型材料，對已化學吸附鏈烷硫醇之金微粒子，至目前為止有下述的報告提出著。亦即，關於合成方法方面，M. Brust 氏等人正介紹著採用四辛基銨為層間移動觸媒，在雙層系統中將金離子還原成金並合成出金-鏈烷硫醇之方法(J. Chem. Soc., Chem. Comm., 801, 1994)。K. V. Sarathy 氏等人則正報導著在氫氧化



五、發明說明(2)

鈉水溶液中，利用肆(羥基甲基)氯化鎘『tetrakis (hydroxyl methyl) phosphonium chloride』還原金離子，使成酸性，並使與有機層中的十二烷硫醇進行配位基交換，則可製出尺度(約5nm)整齊的簇群呈規則性的構造體(Chem. Comm., 537, 1997)。

又，關於其物性、構造方面，R. H. Terrill氏等人則使烷基鏈長度不同的硫醇吸附至金粒子，並進行其固體物性之測定(J. Am. Chem. Soc., 117.12537, 1995)。M. Brust氏等人係對以二硫醇被覆的金粒子之傳導行為，採用金粒子形成構造體之穿透型電子顯微鏡之照相並提出報告(Adv. Mater., 7, 795, 1995)。S. Chen氏等人則對尺度不同的金-硫醇奈(nano)米級粒子之傳導行為，提出著用掃瞄型隧道顯微鏡的測定結果(Science, 280, 2098, 1998)。再者，R. P. Andres氏等人係將二硫醇並排於金之(111)面，使金奈米級粒子吸附於其上，以掃瞄型隧道顯微鏡測定I-V曲線時，則提出基於一電子隧道現象之Coulomb Staircase (庫倫階梯)經予觀測出的事實(Science, 272, 1323, 1996)。上述的各報告，係就金微粒子之合成法或電氣性質及自行凝集化的系統予以說明者。

向來，利用硫醇金微粒子之自行組織性的排列之性質，進行各種功能性有機材料之開發正被嘗試著。例如於日本特開平9-278598號公報內，記載著於微胞型金屬微粒子方面，在微粒子之表面上吸附有機物之分子鏈且被覆金



五、發明說明 (3)

屬微粒子成微胞狀者，此微粒子係予揭示著可用於金屬微粒子材料、金屬塗覆材料、微粒子凝膠材、金屬極超薄膜製作裝置、光能量轉換裝置等。

如日本特開平6-45142號公報所記載般、構成單分子膜或累積膜之分子係介由Si、Ge、Sn、Ti、Zr、S、C選出的至少一種原子與基體直接或間接的，以共有鍵結方式予以固定的有機膜，前述有機膜內具有源自金屬及/或自由基之不成對電子，且具有磁性之磁性膜係公知的，惟具有不成對電子之金屬及/或自由基係介由飽和的煙鏈，可予連接至基板，故在不成對電子間之磁性相互作用可被視作極弱的。

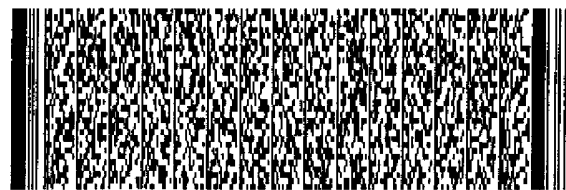
發明欲解決的課題

為解決此點，本發明係以提供具有超順磁性或鐵磁性之有機·無機複合型磁性材料之製造方法為目的，再者開拓有機材料應用於磁性裝置之路徑。

解決課題而採用的手段

將金微粒子判斷作分子，可被視作或可利用作奈米級旋轉裝置(nano spin device)之構成分子，故本發明人等乃將有機自由基導入經予化學吸附金微粒子上的硫醇內，對金微粒子之傳導電子及自由基之局部旋轉之間的磁性相互作用進行研究，以至完成本發明。

亦即，本發明為對擔任歸因於不成對電子之局部旋轉



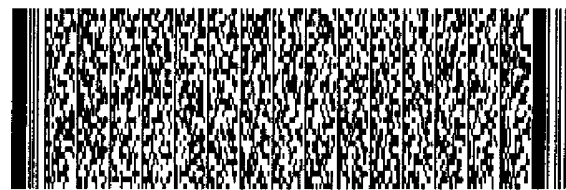
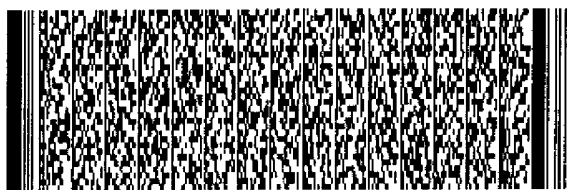
五、發明說明 (4)

的有機自由基分子係於經予化學吸附在金屬表面上所形成的有機·無機複合型材料之製造方法，已吸附於金屬表面上的有機自由基之局部旋轉，則藉由與金屬之傳導電子間之磁性相互作用，呈順磁性整齊排列的有機·無機複合型磁性材料之製造方法。

至於前述金屬、係除Au(金)之外，以Ag(銀)、Pt(鉑)、Pd(鈀)、Rh(銠)、Ru(鈷)等可化學吸附硫醇之所有金屬、及其合金為對象。藉由使此等金屬與具有硫醇基之自由基及其衍生物共存，使有機自由基吸附於金屬表面上。例如，前述金屬為金時，可得由於金微粒表面上化學吸附有硫醇配位型有機自由基分子並予形成的有機自由基化學吸附型金微粒而得的有機·無機複合磁性材料。

有機自由基係以於對位上具有硫醇基之硝基苯氧化氮(phenylnitronyl nitroxide)或其衍生物、或於間位上具有硫醇基之苯基氧化氮或其衍生物為宜。且使用的自由基配位基並不一定具有以硫醇為取代基之自由基亦可。具有於金屬上化學吸附的二硫醚或硫代羧酸衍生的取代基之自由基亦係可能的。

又，本發明係在穩定化配位基存在下，以還原劑還原含有可化學吸附硫醇的金屬離子之鹽，藉由將正吸附於已生成的可溶性金屬微粒子上的穩定化配位基取代成具有不成對電子之硫醇型有機自由基，合成出有機吸附型金屬微粒子為特徵之有機·無機複合磁性材料之製造方法。至於所用的穩定化配位基，以鏈烷硫醇為首，具有芳香族硫



五、發明說明 (5)

醇、四級銨鹽、四級磷鹽，以金屬配位基為側鏈之聚合物的所謂可穩定化的配位基至不使金屬粒子會合，係可利用的。

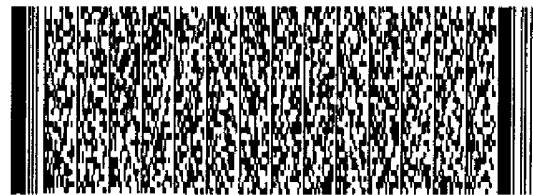
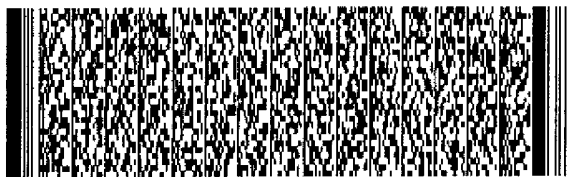
宜為在合成有機自由基化學吸附型金微粒子之際、在具有長鏈烷基之硫醇配位型有機自由基或其衍生物之存在下，以還原劑還原氣金酸，直接合成出上述的有機自由基化學吸附型金微粒子。

再者，本發明係採用以上述方法而得的有機化學吸附型金屬微粒子並予製作的有機·無機複合型磁性薄膜，及同樣的在成膜之際，添加交聯型配位基並予製作的有機·無機複合型鐵磁性薄膜。

宜為將以上述方法而得的有機自由基化學吸附型金屬微粒子單獨或自行凝集化之際，與交聯型配位基同時溶於有機溶劑中，並將此塗布於基板上，製作有機·無機複合型磁性薄膜。至於塗布方法，可適用旋塗法、或使在水面上自行凝集的水面凝集法等。

以本發明之製造方法而得的有機·無機複合型磁性材料，係與向來技術不同，由於硫醇配位型有機自由基部之不成對電子係由 π 一鍵結，直接化學吸附於金屬微粒子之故，在正化學吸附中的自由基間生成已由金屬微粒子之傳導電子的強烈磁性相互作用之點上係有特色的。

於具有導電性之非磁性的微細材料內，藉由添加硫醇化學吸附型自由基，可賦與磁性。於此種磁性材料，藉由與金屬內的傳導電子間之相互作用，自由基上之不成對電



五、發明說明 (6)

子會朝向相同方向，實現出鐵磁性旋轉排列。且，具有傳導電子之微粒子的情形、各微粒子上之不成對電子會鐵磁性的整齊排列並顯示超順磁性，惟粒子間並不對齊。添加具有硫醇基之交聯型配位基，若接合微粒子間之電子構造時，即使在粒子間不成對電子亦會整齊排列、可製作鐵磁性薄膜。

發明之實施形態

以下，就本發明之實施形態，對金屬以金為對象的情形，參閱附圖並予說明。第1圖係表示已吸附成為磁性材料之自由基的金微粒子之模型。此有機自由基化學吸附型金微粒子，係依第7圖所示的式1及式2之反應路徑可予合成。

首先、在四級銨鹽或鏈烷硫醇等之存在下，以還原劑還原氯金酸，合成出由配位基已穩定化的金微粒子1，於其中藉由添加具有硫醇或其衍生物為取代基之有機自由基2，進行配位基取代反應，可合成出已化學吸附有機自由基之金微粒子3。

且，自由基配位基並不一定為硫醇亦可，化學吸附於金屬之二硫醚或硫代羧酸衍生物等亦係可能的。

已吸附於金之硫醇，一般係被視作以質子已脫離的硫醇鹽存在著。由硫醇鹽及硝基苯氧化氮而成的自由基，因係旋轉分極施體，故此自由基若化學吸附於金微粒子上則會分極至金微粒子之傳導帶域(band)。因此所有的局部



五、發明說明 (7)

電子係以鐵磁性的排齊。

如上述，本發明係有機自由基分子與無機成分之金屬的複合材料，藉由採用有機自由基之不成對電子及金屬之傳導電子的磁性相互作用、使有機自由基之不成對電子成鐵磁性的整齊排列、可實現超順磁性體者。再者以交聯型配位基連接此等表示超順磁性之金屬微粒子，藉由作成表示鐵磁性之薄膜，提供新穎的有機、無機複合順磁性材料。

金屬之形態，係亦可適用於金屬薄膜、奈米級(nanometer level)之微粒子、經予微細加工的金屬配線、或電極圖案。因此，利用本發明之製造方法之磁性材料，係可廣泛的利用於各種微細電子裝置之磁性裝置。

實施例

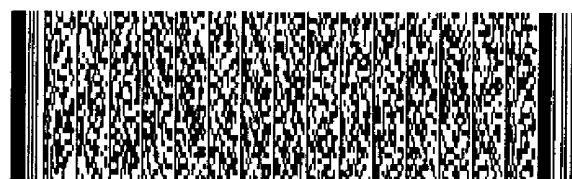
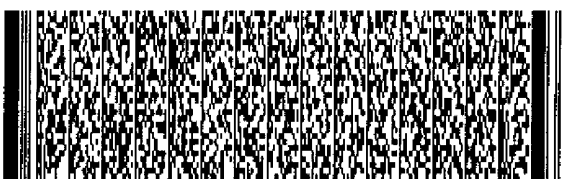
再者，基於實施例，詳細說明合成法及化學吸附金微粒子之磁性性質。

實施例1

[已吸附有機自由基的磁性金微粒子之合成法]

依第7圖所示的式3予以合成。

亦即，將氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)1.0g(2.4mmol)溶解於乾燥四氫呋喃(THF)30mL內，加入乙烷硫醇0.54mL(7.3mmol)，在氮氣氣圍下予以攪拌。以冰浴冷卻反應溶液，同時在約30分鐘內滴下氫化三乙基硼鋰(LiEt_3BH)



五、發明說明(8)

之THF溶液(1.0mol/L)50mL。

滴下還原劑(氫化三乙基硼鋰)後，卸下冰浴，在室溫攪拌一夜。在此過程使氯金酸之乙烷硫醇錯合物還原，生成已化學吸附乙烷硫醇之金微粒子。

為使一次析出此微粒子，與溶液中的無機離子分離，加入乙醇2mL，再加入冰水10mL，攪拌一小時後，過濾出析出的黑色粉末。使黑色固體懸浮於30mL之甲苯中，再加入乙烷硫醇0.2mL，攪拌懸浮溶液5分鐘後，加入式3中之4所示構造的自由基二硫醚164mg(0.32mmol)之二氯甲烷溶液18mL。數分鐘後已化學吸附硫醇配位型有機自由基之金微粒子(黑色固體)因析出，故可將之離析出。

藉由以二硫醚之形式於已析出的金鏈烷硫醇內加入硫醇配位型有機自由基，使在金微粒子表面上引起包括與乙烷硫醇鹽間之氧化還原過程在內的交換反應，生成有機自由基化學吸附型金微粒子。又，此時，若採用具有長鏈烷基鏈之硫醇配位型有機自由基時，則在不介由乙烷硫醇下可使金微粒子直接進行化學吸附。

[已化學吸附有機自由基的磁性金微粒子之磁性性質]

黑色固體狀的自由基磁性金微粒子在室溫之電子旋轉共振(EPR)光譜，如第3圖所示、係賦與具有源自自由基金微粒子之較廣的半值寬度之吸收($g=1.947$ ， $\Delta H_{pp}=36\text{mT}$)。又，如第4圖所示，吸收強度(Signal Intensity)之溫度依賴性，係由20K在200K出現居里(



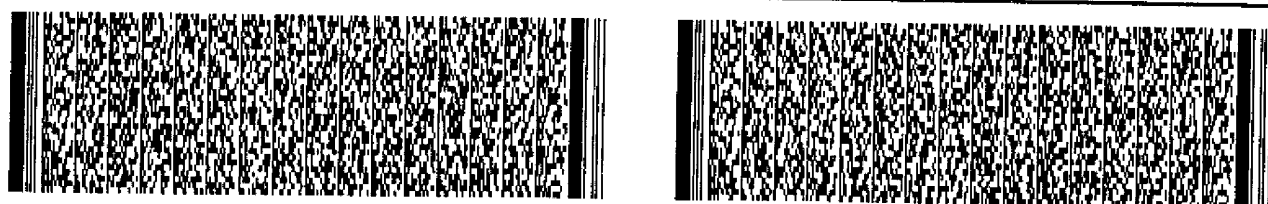
五、發明說明 (9)

Curie) 順磁性的行為。又，吸收的線寬與溫度之倒數成比例的點上係有特徵的。

於第5圖，在利用相同試料之超傳導量子干擾計(SQUID)進行磁化率之測定，表示出扣除不依賴溫度之磁化率(抗磁性、保里[Pauli]順磁性、鐵磁性成分等)而求得的順磁性磁化率(X_p)之溫度依賴性。虛線係在以3:1之比例包含金及有機自由基之試料，表示已假定於有機自由基間無磁性相互作用時之居里常數。如第5圖所示，經予解析成居里常數 $3 \times 10^{-3} \text{emu K/gram}$ 及韋斯(Weiss)溫度 -2.5K ，由此居里常數，平均的旋轉量子數係被決定成約 8 ± 3 。此事實係表示著已吸附於一個金微粒子之有機自由基係在室溫平均以約16個鐵磁性方式將旋轉之方向排列整齊。

亦即，以上的實施例之結果、第6圖之上圖可考慮作表示出以模式圖表示的超順磁性之有機自由基化學吸附型金微粒子已生成的証據即可。且，此試料因金微粒子之尺度及化學吸附於一個金微粒子上之有機自由基的個數係呈分布性的，故旋轉量子數亦表示出一定的分布。

又，由已化學吸附具有長鏈烷基之硫醇配位型有機自由基之磁性金微粒子因在有機溶劑中係可溶的，故藉由旋塗該溶液之旋塗法，或使溶液浮於水面後、使溶劑氣化、在水面使金微粒子凝集的水面凝集法，可製作出磁性薄膜。此薄膜係與固體試料同樣的表示出超順磁性。再者，藉由添加交聯型配位基於有機溶劑內，如第6圖之下圖的



五、發明說明 (10)

模式圖所示，可製作出金微粒子間之旋轉方向全部予以對齊的鐵磁性薄膜。

圖式之簡單說明

第1圖為已吸附自由基的金微粒子之模式圖。

第2圖為表示已採用硫醇配位型有機自由基之金屬表面化學形成法之概念圖。

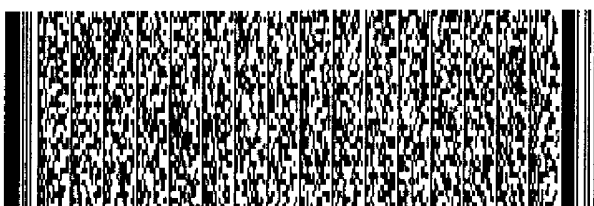
第3圖為有機自由基化學吸附型微粒子(固体)之EPR光譜。

第4圖為表示有機自由基化學吸附型金微粒子之EPR信號強度及線寬之溫度依賴性之圖。

第5圖為表示有機自由基化學吸附型金微粒子之磁化率與溫度之積($\chi_{\text{para}} \cdot T$)之溫度依賴性之圖。

第6圖a為表示鐵磁性的旋轉排列之微粒子的超順磁性超薄膜之模式圖、第6圖b為以交聯型配位基連接表示出鐵磁性旋轉排列之微粒子而出現的鐵磁性超薄膜之模式圖。

第7圖為式(1)、(2)表示有機自由基化學吸附型金微粒子之合成法的反應路徑，式(3)表示已吸附有機自由基的磁性金微粒子之合成法之反應路徑。

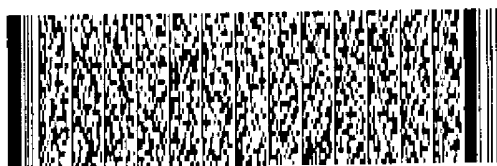


四、中文發明摘要 (發明之名稱：有機·無機複合磁性材料之製造方法)

提供具有有機自由基分子化學吸附於金屬表面上所形成的超順磁性或鐵磁性之有機·無機複合型磁性材料之製造方法。擔任歸因於不成對電子之局部旋轉的有機自由基分子係於經予化學吸附在金屬表面上所形成的有機·無機複合型材料，表示出已吸附於金屬表面上的有機自由基之局部旋轉藉由與金屬之傳導電子間之磁性相互作用所形成的超順磁性或鐵磁性之有機·無機複合型磁性材料之製造方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：MANUFACTURING METHOD FOR ORGANIC INORGANIC COMPOSITE MAGNETIC MATERIALS)

Disclosed is to provide organic-inorganic composite magnetic material having superparamagnetism or ferromagnetism in which organic radical molecules are chemically adsorbed on a metal surface and formed. In this magnetic material, organic radical molecules bearing localized spin caused by unpaired electrons are chemically adsorbed on a metal surface and formed. The localized spin of the organic radical adsorbed on the metal surface shows superparamagnetism or ferromagnetism which are formed by magnetic interaction with conduction electrons of metal. The metal is gold fine particles which are composed of organic radical chemical adsorption type gold fine particles formed by chemical adsorption of thiol coordination type organic radical molecules on a metal particle surface.

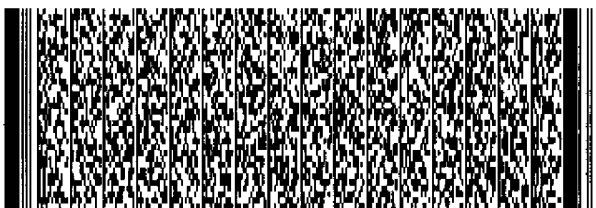


附件

、申請專利範圍

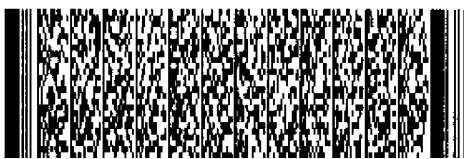
發明申請案第89111964號申請專利範圍修正本(90.9.4)
(~~90.9.3~~)

1. 一種有機·無機複合磁性材料之製造方法，其特徵在於穩定化配位基存在下，以還原劑還原含有可化學吸附硫醇之金屬離子的鹽，藉由將正吸附於已生成的可溶性金屬微粒子上的穩定化配位基取代成具有不成對電子之硫醇型有機自由基，合成出有機吸附型金屬微粒子而成。
2. 如申請專利範圍第1項之有機·無機複合磁性材料之製造方法，係在合成有機自由基化學吸附型金微粒子之際、在具有長鏈烷基之硫醇配位型有機自由基或其衍生物之存在下，以還原劑還原氯金酸，直接合成出有機自由基化學吸附型金微粒子。
3. 如申請專利範圍第1項或第2項之有機·無機複合磁性材料之製造方法，係採用前述的有機自由基化學吸附型金屬微粒子而製作出的有機·無機複合型磁性薄膜。
4. 如申請專利範圍第1項或第2項之有機·無機複合磁性材料之製造方法，係採用前述的有機自由基化學吸附型金屬微粒子，在成膜之際，添加交聯型配位基而製作出的有機·無機複合型磁性薄膜。

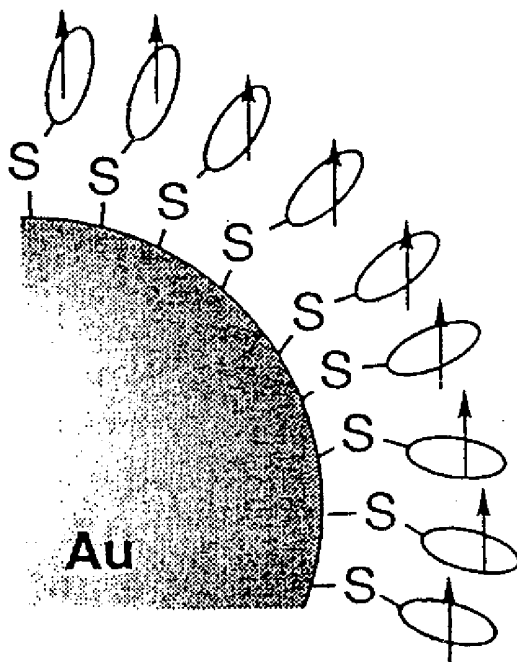


六、申請專利範圍

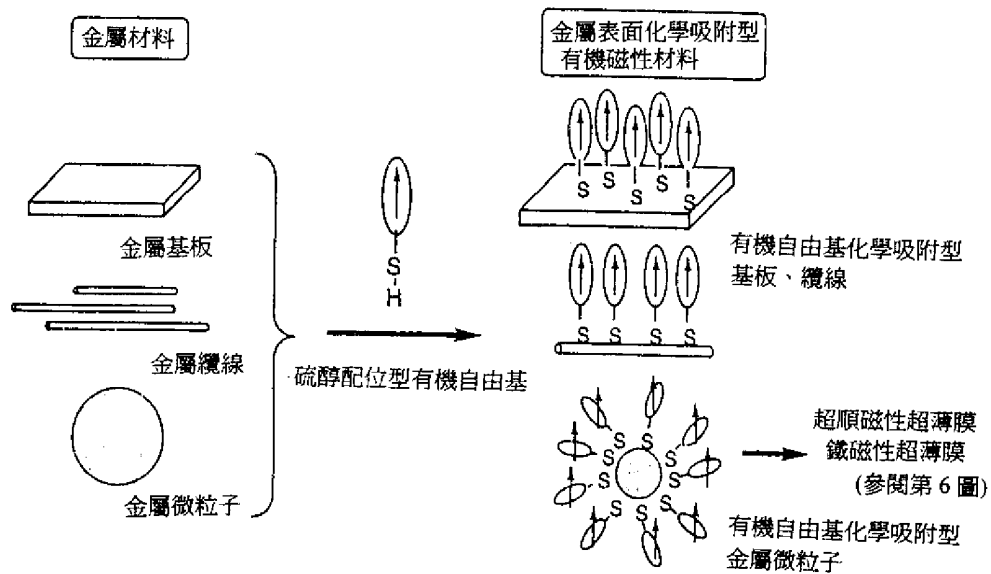
5. 如申請專利範圍第1項或第2項之有機·無機複合磁性材料之製造方法，係採用前述的有機自由基化學吸附型金屬微粒子單獨或與交聯型配位基同時溶於有機溶劑中，並將此塗布於基板上而製作出的有機·無機複合型磁性薄膜。



圖式

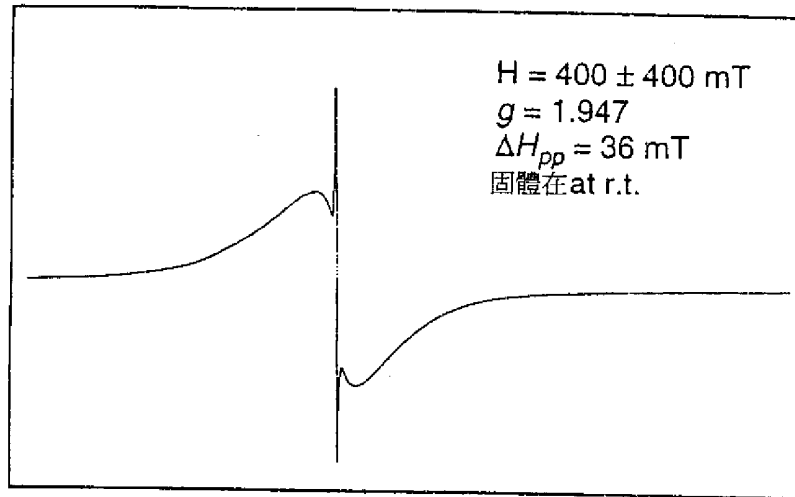


第 1 圖

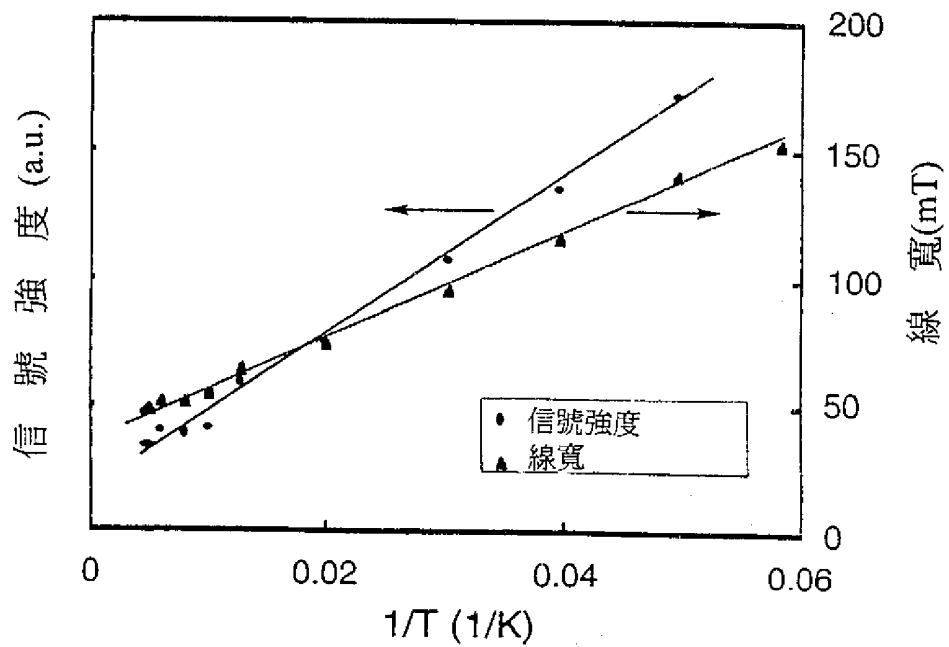


第 2 圖

圖式

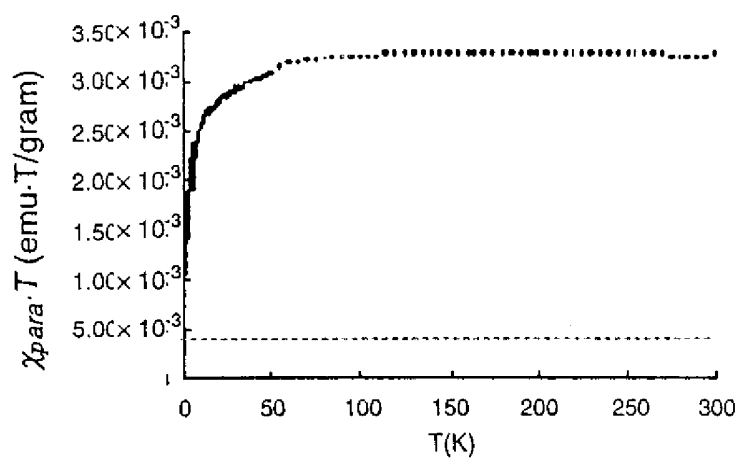


第 3 圖

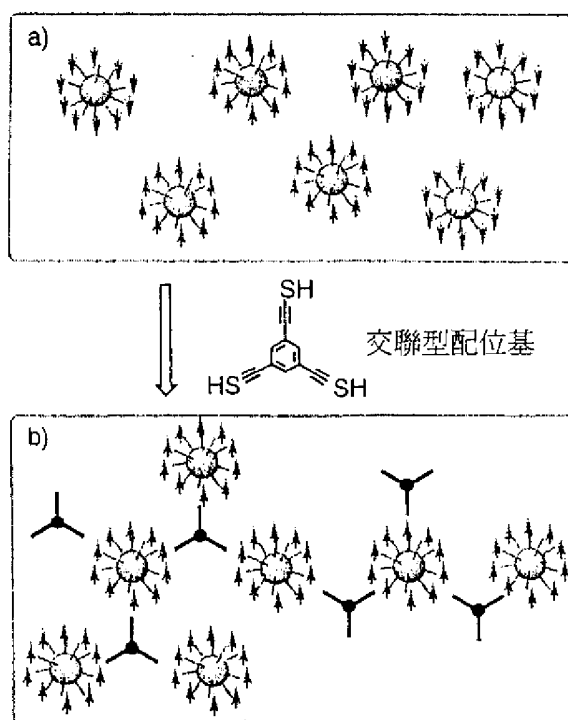


第 4 圖

圖式

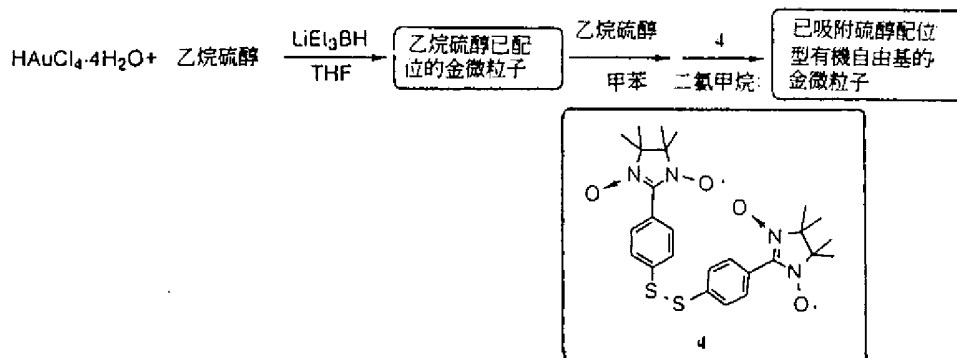
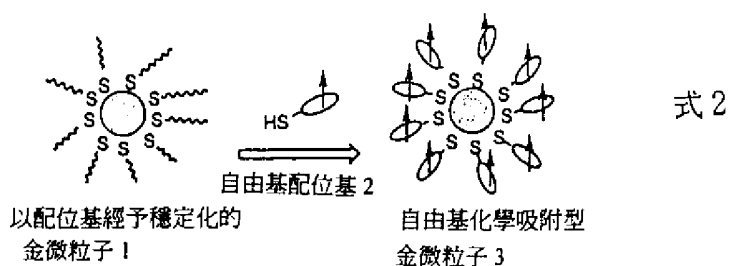
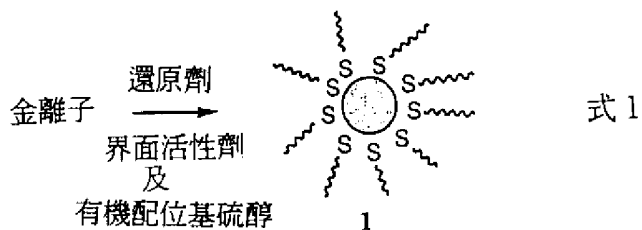


第 5 圖



第 6 圖

圖式



第7圖

四、中文發明摘要 (發明之名稱：有機·無機複合磁性材料之製造方法)

提供具有有機自由基分子化學吸附於金屬表面上所形成的超順磁性或鐵磁性之有機·無機複合型磁性材料之製造方法。擔任歸因於不成對電子之局部旋轉的有機自由基分子係於經予化學吸附在金屬表面上所形成的有機·無機複合型材料，表示出已吸附於金屬表面上的有機自由基之局部旋轉藉由與金屬之傳導電子間之磁性相互作用所形成的超順磁性或鐵磁性之有機·無機複合型磁性材料之製造方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：MANUFACTURING METHOD FOR ORGANIC INORGANIC COMPOSITE MAGNETIC MATERIALS)

Disclosed is to provide organic-inorganic composite magnetic material having superparamagnetism or ferromagnetism in which organic radical molecules are chemically adsorbed on a metal surface and formed. In this magnetic material, organic radical molecules bearing localized spin caused by unpaired electrons are chemically adsorbed on a metal surface and formed. The localized spin of the organic radical adsorbed on the metal surface shows superparamagnetism or ferromagnetism which are formed by magnetic interaction with conduction electrons of metal. The metal is gold fine particles which are composed of organic radical chemical adsorption type gold fine particles formed by chemical adsorption of thiol coordination type organic radical molecules on a metal particle surface.



附件

、申請專利範圍

發明申請案第89111964號申請專利範圍修正本(90.9.4)
(~~90.9.3~~)

1. 一種有機·無機複合磁性材料之製造方法，其特徵在於穩定化配位基存在下，以還原劑還原含有可化學吸附硫醇之金屬離子的鹽，藉由將正吸附於已生成的可溶性金屬微粒子上的穩定化配位基取代成具有不成對電子之硫醇型有機自由基，合成出有機吸附型金屬微粒子而成。
2. 如申請專利範圍第1項之有機·無機複合磁性材料之製造方法，係在合成有機自由基化學吸附型金微粒子之際、在具有長鏈烷基之硫醇配位型有機自由基或其衍生物之存在下，以還原劑還原氯金酸，直接合成出有機自由基化學吸附型金微粒子。
3. 如申請專利範圍第1項或第2項之有機·無機複合磁性材料之製造方法，係採用前述的有機自由基化學吸附型金屬微粒子而製作出的有機·無機複合型磁性薄膜。
4. 如申請專利範圍第1項或第2項之有機·無機複合磁性材料之製造方法，係採用前述的有機自由基化學吸附型金屬微粒子，在成膜之際，添加交聯型配位基而製作出的有機·無機複合型磁性薄膜。

