

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14300

研究課題名(和文)機能性コアを持つスターポリマーの精密合成と有機デバイス応用

研究課題名(英文) Precision synthesis of star-shaped polymers with functional core for the application in organic memory

研究代表者

相見 順子 (AIMI, Junko)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：80579821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、ウェアラブルメモリやディスプレイメモリなどの、新たな社会ニーズに応えるメモリデバイスの需要が高まっている。そこで注目されているのが、有機材料を用いる「有機不揮発性メモリ」である。有機材料の持つ、軽量、低環境負荷、安価で簡便なプロセス、材料の多様性などの特徴を生かした素子開発が行われている。本研究では、金属フタロシアニン分子をコアに持つ高分子材料を記録層とする有機トランジスタ(OFET)メモリ開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機材料を用いるフレキシブルエレクトロニクスは、今後ますます需要が高まることが予想される。特に、有機トランジスタにメモリ機能を持たせることにより、大面積ディスプレイやウェアラブル医療機器など各種デバイスの高機能化が期待されている。本研究では、高分子材料を用いて、溶液プロセスで簡便に作製できるOFETメモリ素子を開発した。有機半導体の真空蒸着プロセスを必要とせず、安価で簡便に大面積化可能なOFETメモリを作製できることから、今後、フレキシブル・ストレッチャブル有機メモリへの展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Organic memory devices have been a topic of interest because of the increasing demand for wearable data storage. Recently, we have developed a pentacene-based non-volatile organic field effect transistor (OFET) memory with a charge trapping layer of a metallo-phthalocyanine (MPc)-cored star-shaped polystyrene (MSP). In this study, we have tried to increase the device performance by optimizing the star-shaped polymer structure. Also, we focused on the development of easier and low-cost process to prepare OFET memory using solution process toward the application in flexible memory. We optimized the film preparation condition that can form vertically phase-separated blend films of organic semiconductor and polymer nano-floating gate. The novel preparation method of OFET memory by solution process using the polymer nano-floating gate would be useful for further application in flexible and wearable memory devices.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：有機メモリ フタロシアニン スターポリマー ナノフローティングゲート

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタにメモリ機能を付与した OFET メモリは、画像記憶する大面積ディスプレイやセキュリティシステムなど、様々な用途が期待されている。OFET メモリは、有機半導体と制御ゲートの間に記録層を導入したもので、その記録層には、強誘電性高分子や、高分子エレクトレット、ナノフローティングゲートなどが用いられる。ナノフローティングゲートには、トンネル層を介して有機半導体層から電荷が移動し蓄積され、さらに絶縁体ブロック層により電圧印加を止めた後も電荷を流失せずに不揮発性を実現する。これまでに、金属ナノ粒子などを絶縁体薄膜中に分散させたものがナノフローティングゲートとして提案されている。メモリ性能は、このナノフローティングゲートの微細構造(電荷蓄積部位の密度・大きさ)や、トンネル層・ブロック層の性質に大きく影響されるため、成膜条件の選定や熱アニーリング、テンプレート法などにより、ブレンド膜中のナノ粒子の凝集を防ぎ、サイズや配置を調節する試みが必要である。簡便なプロセスで、均一に再現性よく理想的なナノフローティングゲート構造を達成する技術が求められるが、このような薄膜の作成は難しく、材料の選定からプロセス技術の確立まで未だ多くの課題が残されている。

### 2. 研究の目的

本研究では、簡便にナノフローティングゲート構造を達成出来る高分子材料を用いて、OFET メモリの性能向上とフレキシブルメモリ開発を目的とした。銅フタロシアニン(CuPc)をコアに持つスターポリマーは、溶媒に溶かしてスピコートにより成膜すると、CuPc コアがナノサイズの凝集体を形成し、それが絶縁体アームポリマーで覆われ、孤立分散化したモルフロジーを形成する。この高分子薄膜上に有機半導体であるペンタセンを蒸着し、ボトムゲート・トップコンタクト型 OFET メモリを作製すると、CuPc コア凝集体を電荷蓄積部位としたナノフローティングゲートとして働き、OFET メモリに応用可能なことを見出した[1, 2, 3]。本研究では、このスターポリマーを用いて、高分子薄膜のモルフロジーを調節し、メモリ性能の向上およびフレキシブル化に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

#### (1) メモリ材料の精密設計と素子性能評価

メモリ性能の評価ではゲート電圧印加前後の閾値電圧シフト幅(メモリウィンドウ)が重要となる。大きなメモリウィンドウを示すと、読み出しゲート電圧での電流値の"0"と"1"の識別が容易となり、より信頼性の高いメモリ素子となる。メモリウィンドウは記録層内にトラップされた電荷の数に依存するため、より高密度に電荷蓄積部位を集積化することでメモリウィンドウを広げることができる。フタロシアニンコア型スターポリマーの薄膜中のコア(電荷蓄積部位)密度は、精密ラジカル重合を用いてアームの長さを調節することで調整することができる。そのため、アーム長の異なるスターポリマーを合成し、メモリ層として組み込んだ OFET を作製し、そのデバイス性能を評価した。

#### (2) フレキシブルメモリに向けた素子作製プロセスの検討

OFET メモリを作製する際より簡便な低コスト手法として、メモリ層及び有機半導体層を溶液プロセスで一度に成膜する技術の確立を目指した。可溶性有機半導体とフタロシアニンコア型スターポリマーの混合溶液をスピコートにより成膜し、相分離を利用してメモリ層および有機半導体層を形成させるための条件検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) スターポリマーの精密合成による OFET メモリの性能調節

$\pi$  共役系化合物であるフタロシアニン(Pc)をコアに持ち、4本のポリスチレンアームを有するスターポリマーを作成した。アームポリマーの合成には原子移動ラジカル重合(ATRP)法を利用し、ポリスチレンの重合度を調節することで、アームの長さおよび中心金属イオンの異なる6種のスターポリマー(CuSP1-3, ZnSP1-3)を合成した(図1b)。中心金属には、銅および亜鉛を選択し、重量%で見積もったコア密度は、CuSP1-3において、それぞれ約17%、7%、3.8%であった。これらのスターポリマーを溶媒に溶かしスピコートにより製膜すると、Pc コアがナノサイズの凝集体を形成し、それが絶縁体アームポリマーで覆われ孤立分散化したモルフロジーを形成することを電子顕微鏡(TEM)測定、小角X線散乱測定により確認した。また、薄膜内のPc コア間の距離はアーム長に依存することが明らかになった(図2)。さらに、原子間力顕微鏡(AFM)観察およびX線光電子分光法(XPS)を用いた薄膜の深さ方向の解析により、薄膜表面はポリスチレンアームで覆われ、内部にフタロシアニンコアが分散していることが分かった。これらの結果から、絶縁体ポリマーがフタロシアニンコアを孤立・分散化させ、さらにコア間距離をアームポリマーの分子量で調節できることを見いだした。

合成したフタロシアニンコア型スターポリマーを電荷蓄積層に、ペンタセンを電荷輸送層に用いて、ボトムゲート・トップコンタクト型 OFET メモリを作製し、トランジスタ性能を評価し

た(図1 a)。その結果、CuSP1-3をメモリ層に持つOFETの伝達特性において、ゲート電圧の掃引方向による大きなヒステリシスが確認された。計測されたヒステリシスはコア密度が高いほど大きくなった。これは、負のゲート電圧印加により、有機半導体に誘起されたホール電荷が下層にあるスターポリマー中にトラップされたためであることが予想された。メモリ性能を評価するため、各OFETメモリへの負のゲート電圧( $V_g = -100V$ )を1秒間パルス入力した前後の閾値シフト(メモリウィンドウ)を調べたところ、コアの密度の増加に伴いメモリウィンドウも大幅に増加することが分かった(図3a)。高分子薄膜中の電荷蓄積部位であるフタロシアニン分子の数が増えることで、トラップできる電荷量が増えたためと考えられる。ポリマー中のフタロシアニンコア密度とメモリウィンドウは直線的な関係にあり、メモリ性能を高分子の精密合成で調節可能なことが明らかになった(図3b) [4]。Pcコア型スターポリマーを用いたOFETメモリは、大きな電流ON/OFF比(メモリ比 $>10^6$ )、長い保持時間( $>10^5s$ )を示し、さらにメモリ保持時間はアーム長に大きく影響されることが分かった(図3c)。本研究では、スターポリマーの特殊な高分子3次元構造を精密に設計することでナノフローティングゲート構造を調節するという新しい手法を用いて、有機メモリデバイスの性能向上に成功した。

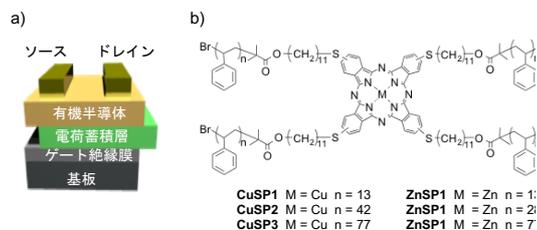


図1. a) OFETメモリ素子構造 b) フタロシアニンコア型スターポリマー

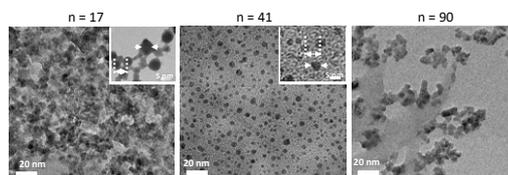


図2. フタロシアニンコア型スターポリマー薄膜のTEM像

本研究では、スターポリマーの特殊な高分子3次元構造を精密に設計することでナノフローティングゲート構造を調節するという新しい手法を用いて、有機メモリデバイスの性能向上に成功した。

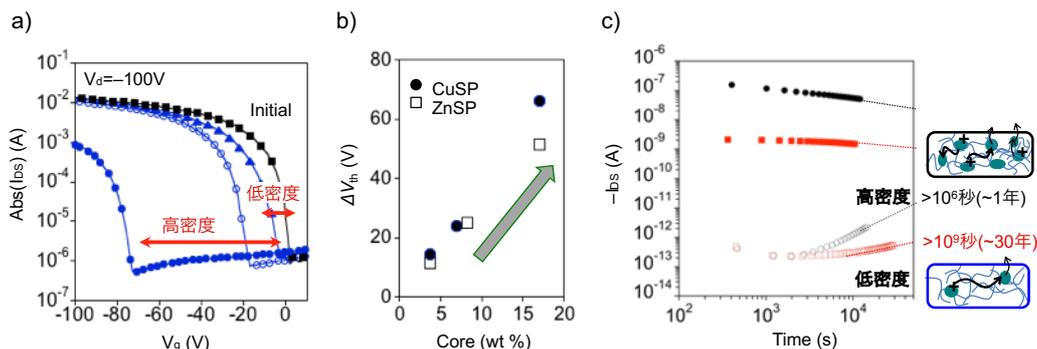


図3. a) 書込動作後の伝達特性 b) コア密度と閾値シフトの関係 c) メモリ保持時間

## (2) 溶液プロセスで作成可能なOFETメモリ開発

利便性の高い低コストの溶液プロセスを用いた有機トランジスタの作製のため、可溶性有機半導体化合物を用いる方法が検討されている。しかしながら、通常、溶液プロセスで成膜した有機半導体は結晶性が低く、電荷移動度が概して低くなるという問題点が生じる。そのため、成膜に利用する溶媒条件の選定や、熱アニール、ゾーンキャスト法などを利用した結晶の配向制御による移動度の向上技術が数多く報告されている。中でも、可溶性有機半導体として最もよく利用される6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチル)ペンタセン(TIPSペンタセン)を絶縁性高分子と混合する方法が、高キャリア移動度を与える有力な方法として知られている。高分子マトリックスの存在により、キャストした薄膜からの溶媒揮発速度が遅くなり、TIPSペンタセンが凝集することによって、大きなドメインを持つ結晶が得られるためである。そこで、本研究において、フタロシアニンコア型スターポリマーを用いて、溶液プロセスで簡単にOFETメモリを作製する成膜手法を検討した(図4)。

TIPSペンタセンとCuSP2を、様々な有機溶媒に溶解し、混合溶液をスピニングによりシリコン基板上に成膜し、AFM、XRDを用いて混合膜の表面構造を評価した。その結果、オルトジクロロベンゼン溶媒を用いたときに、スターポリマーの上部に大きなドメインを持つ

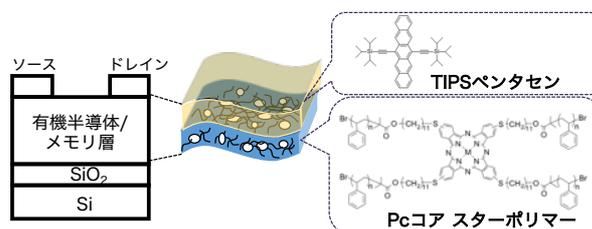


図4. 溶液プロセスで作製するOFETメモリ

TIPS ペンタセン結晶が得られることが分かった。この混合膜を用いた OFET メモリは、電荷移動度が  $0.11\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、電流 on/off 比が  $10^6$  を超える結果を示した。また、正負のパルスゲート電圧を入力することで、書込・消去が可能であり、フラッシュメモリとして機能することが明らかになった。これらの結果は、ペンタセンを真空蒸着して作製した OFET メモリと同等の性能であった。

本研究により、高分子ナノフローティングゲート材料を可溶性有機半導体と混合し、スピニングによる簡便な成膜で OFET メモリを作製する新たな手法を確立した。

[1] J. Aimi, C.-T. Lo, H.-C. Wu, C.-F. Huang, T. Nakanishi, M. Takeuchi, W.-C. Chen, *Adv. Electron. Mater.*, **2016**, *2*, 1500300.

[2] 特許第 06548190 号 相見順子 『スターポリマーを含む電荷蓄積材料』 (2018)

[3] 特許第 06362136 号 相見順子、陳文章、羅承慈 『ポリスチレン含有アームを備えた金属フタロシアニン・コア型ポリマー及びその製造方法』 (2019)

[4] J. Aimi, P.-H. Wang, C.-C. Shih, C.-F. Huang, T. Nakanishi, M. Takeuchi, H.-Y. Hsueh, W.-C. Chen, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 2724.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hsu Chia-Juei, Tu Cheng-Wei, Huang Yu-Wen, Kuo Shiao-Wei, Lee Rong-Ho, Liu Yu-Ting, Hsueh Han-Yu, Aimi Junko, Huang Chih-Feng	4. 巻 213
2. 論文標題 Synthesis of poly(styrene)-b-poly(2-vinyl pyridine) four-arm star block copolymers via ATRP and their self-assembly behaviors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123212 ~ 123212
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2020.123212	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 相見順子
2. 発表標題 機能性分子をコアにもつスターポリマーを用いた有機メモリ開発
3. 学会等名 高分子学会茨城地区若手の会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Junko Aimi
2. 発表標題 Polymer Nano-Floating Gate for Flexible Memory Devices
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 相見順子
2. 発表標題 有機フラッシュメモリ用電荷蓄積材料の精密高分子設計
3. 学会等名 日本学術振興会第166委員会「透明酸化物光・電子材料」第82回研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Junko Aimi, Masayuki Takeuchi, Chien-Chung Shih, Wen-Chang Chen
2. 発表標題 Controlled Device Performance of the OFET Memory Using a Metallophthalocyanine-cored Star-Shaped Polymer
3. 学会等名 International Polymer Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
その他の国・地域〔台湾〕	National Taiwan University	National Chung Hsing University	