

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月19日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21655043

研究課題名（和文） ラジカルポリマーを用いた有機メモリ素子の創出

研究課題名（英文） Development of Organic Memory Devices Using Radical Polymers

研究代表者

西出 宏之（NISHIDE HIROYUKI）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90120930

研究成果の概要（和文）：安定有機ラジカルをレドックス席として高密度に置換したラジカルポリマーを用いて、次世代メモリに位置付けられる有機ポリマーメモリの鍵物質を創出した。SOMO レベルを制御したポリマーを精密合成し、固体での電荷注入機構の解明をもとに、ON/OFF 比 10^5 以上で繰返し耐久性および状態保持力高い不揮発性メモリ素子を試作した。印加電圧に応じて ON/OFF 状態が切り替わって状態維持する電氣的双安定性を支配する因子を明確にし、全有機メモリの設計指針を明らかにした。具体的には、ラジカルポリマー層を電極で挟んだ構造の薄膜素子を用いて動作実証するとともに、ラジカルポリマーに期待される特異な電荷注入・輸送現象を分子構造と相関させて解明し、低電圧でも駆動するポリマーを創出した。

研究成果の概要（英文）：Organic aliphatic polymers bearing a redox-active robust radical pendant per repeating unit have been applied as key materials for organic polymer memories that are viewed as next-generation memory devices. Synthesis of the so-called radical polymers with designed SOMO levels and elucidation of charge injection mechanisms at polymer/metal interfaces allowed fabrication of nonvolatile memories with ON/OFF ratio of more than 10^5 , high cycle durability, and excellent bistability. Factors that dominate the electric bistability in response to the applied voltage have been determined, which offered insight into the design principles of entirely organic memories. Thin devices made of the radical polymer layers sandwiched by two metal electrodes demonstrated the memory properties at low applied voltages, which were based on the characteristic charge injection and transport behaviors found for the radical polymers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	0	1,100,000
2010年度	700,000	0	700,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,600,000	240,000	2,840,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子、レドックスポリマー、電子移動、電荷注入、有機メモリ

1. 研究開始当初の背景

有機低分子を用いたメモリとして、2-アミノ-4,5-イミダゾールジカルボニトリルや

7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン銅錯体などの結晶分子配置に基づく電氣的双安定性に立脚した研究例がある。しかし、双安定性

の発現機構について未解明な点が多く、電極／有機層界面での空間電荷層の寄与が予想されるにとどまっている。また、真空蒸着法や電子ビーム法、スパッタリング法に依存するため、工程煩雑かつ素子性能が不安定などの問題も抱えている。一方、これまで実用化された半導体メモリ自体にも課題が残っている。例えば、フラッシュメモリは動作速度がDRAMやSRAMに比べ遅く、書き込みサイクル寿命が限界に達している。これを克服すべく多様な素子構成が考案されているが、金属酸化物または硫化物などのセラミック系材料を用いるため、製造が真空蒸着プロセスに依存している。有機固体の電気的安定性に立脚した有機メモリの創出と、スピントレーティング等の湿式法を適用できるプロセスの確立は、これらの問題点を解決する方法論として期待できる。

一方、フッ化ビニリデン重合体などの強誘電性ポリマーをメモリ材料に用いる方法が着想され、書込み後の非破壊的読み出しができない点を、有機半導体と組合わせて多層化することによって解決した不揮発性メモリが提案されている。しかし、フッ素系ポリマーの使用は材料およびプロセス面でのコスト高が弱点である。イオン解離性塩をドーパした π 共役系ポリマーを電極間に挟んだ構造の素子は、電圧印加によるドーパントのイオン解離と泳動に起因する電気伝導度の可逆変化を利用しているが、非破壊的な読み出しが困難でスイッチング速度がミリ秒オーダーにとどまり、物質移動に基づくスイッチング素子の性能限界を示唆している。PEDOT:PSSをITO陽極とAl陰極に挟んだ単層型メモリ素子も提案されているが、ON/OFF比が小さく、均一膜の形成も極めて困難であるなどの問題点が指摘されている。

2. 研究の目的

ラジカルポリマーへの電荷注入機構と有機メモリとしての双安定性を解明するため、以下について検討することを目的とした。

1) 電荷注入効率の高いポリマー層の創出

安定ラジカル種を側鎖として繰り返しユニット当りに有するポリマーを広く精密合成し、分子構造（重合度やラジカル濃度等）を把握する。スピントレーティング等により得られる薄膜について、密集したラジカル席への効率高い電荷注入を実証する。

2) 有機メモリの構築と特性評価

p型およびn型酸化還元を示すラジカルポリマーを誘電体層の両側に配置し、注入電荷が誘電体界面で蓄積される不揮発性メモリを構築する。ON/OFF比、状態保持力、繰返し耐久性を含めメモリ特性を明らかにする。

ON（低抵抗）状態とOFF（高抵抗）状態の伝導機構を、電荷注入および電荷輸送のメカニズムと関連させて明らかにする。

3) 空間電荷層の観測とその制御法の確立

ラジカルポリマーにおける電荷挙動を解明し、極性転換型メモリとして具体化する。

3. 研究の方法

ニトロキシドラジカルの高い化学安定度、小さいレドックス当重量（重量当たりの容量大）、ラジカルおよび電荷の局在による100%近いヘビードーピング（モノマー単位で電荷担持）、正・負極の創り分け可能、環境適合（焼却可・無臭・低毒性）、適度な溶媒溶解性（膨潤性、成形性、接着性）、および極めて早い電子移動に着目し、ラジカルポリマーをLi/C負極と組合わせて二次電池を試作し、高い電子授受効率（分子式に合致した高容量）、画期的な充放電サイクル寿命（1000回以上）、加えて短時間充電（僅か1分で完了）および高出力放電（全容量を短時間で取出し可）を達成している。理論容量に匹敵するレドックス容量の発生が、電極/ポリマー界面での速い電子授受と、電解質溶液で膨潤した膜内の高効率な自己電子交換に基づく電荷伝搬によることに基づき、電解質フリーのポリマー固体中でも電荷注入に基づく電気物性が期待できる。ラジカルレドックス席を電極と接触してポリマー固体内に密度高く存在させたラジカルポリマーでは、注入電荷をラマンスペクトル等で直接観測できることを予備的に明らかにしており、電荷注入効率向上の手がかりを確立している。

有機メモリは次世代高密度メモリを構成する候補の一つと位置づけられ、情報機器の新たな展開に不可欠の要素と考えられる。シリコンに依存しない、資源無制限の有機物から成り、安全で焼却可かつ環境合致の利点に加え経済的優位性が期待できる簡便な湿式プロセスを最大限活用する方法で検討した。

4. 研究成果

有機メモリーは有機層を電極で挟んだ構造を有し、ある閾値以上の電圧印加により高抵抗状態から低抵抗状態へ変化し、逆方向に電圧を印加すると所定の閾値において再び高抵抗状態が復帰する。ラジカルポリマー特有の極端に速い電極反応、効率高い自己電子交換および優れた成膜性（膜厚10nm～10 μ mまで自在制御可）に着目し、精密合成されたポリマー層を電極で挟んだ構造の薄膜素子を作製した。

1) 電荷注入効率の高いポリマーの合成

ニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、ガルビノキシル、トリアリールアミニウムな

ど安定ラジカル種を側鎖として繰り返しユニット当り高密度に有するポリマー (図 1) を広く合成し、スピンコート等により得られる薄膜の基礎的性質 (結晶化度、ガラス転移点、力学物性など) を分子構造 (重合度やラジカル濃度等) と相関させて明らかにした。電極表面での 1 電子移動による電子授受が安定有機ラジカル種で可逆性高く生起する点に着目し、ポリマー固体中で密集したラジカル席への効率高い電荷注入を実証した。ラジカルポリマー/電極界面にホール注入層や電子輸送層を介在させた設計により、さらなる注入効率の向上についても検討し、素子の ON/OFF 比からその効果を明らかにした。

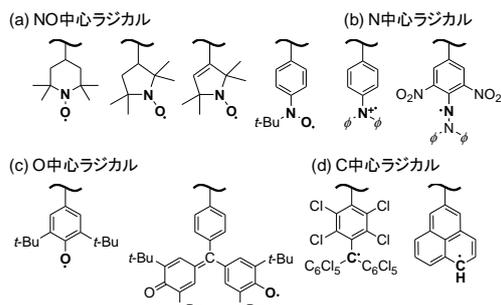


図 1 ラジカルポリマーの例.

2) 有機メモリ素子の作製と特性評価

ラジカルポリマー層内に誘電体薄膜を挿入し、これを挟んでラジカルポリマー層と対峙するもう一方の活物質を堆積させた二次電池型の構成によって、注入された電荷が形成する空間電荷層の動的挙動を制御し、記録保持性および駆動安定性を向上させた。p 型および n 型酸化還元を示すラジカルポリマー (図 2) を誘電体層の両側に配置し、注入された電荷が誘電体界面で蓄積される不揮発性メモリを構築した。I-V 曲線から書込み・読出し・消去に要する駆動電圧を明確にし、ON/OFF 比、状態保持力、繰返し耐久性を含めメモリ特性を定量的に評価した。また、ON 状態と OFF の伝導機構を明らかにした。

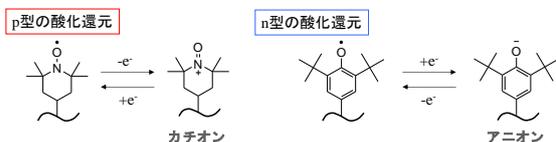


図 2 ラジカルポリマーの p, n 型酸化還元.

具体的には、p, n 型ラジカルポリマーの第一着手としてそれぞれポリ (TEMPO 置換メタクリレート) (PTMA)、ポリ (ガルビノキシリスチレン) を合成し、ポリフッ化ビニリデンを挟んだ構成の積層素子で、不揮発性メモリ特性と Poole-Frenkel 支配の伝導機構を明らかにした。これら p, n 型ラジカルポリマーを拡張し、メモリ特性を指標に最適な SOMO レ

ベルを有するラジカル種を絞り込んだ。電極/ポリマー界面でのラジカル席密度や、ホールおよび電子注入層を介在させた構造も採用し、電荷注入効率を最適化した。

3) 空間電荷層の観測と動的制御法の確立

ラジカルポリマーおよび関連する誘導体を Al 電極などで挟んだ単純構造の単層型素子 (図 3) を対象として、空間電荷制限電流に基づく極性転換型メモリを創出すると共に、電極からの電荷注入および輸送現象に関わる基礎特性を解明した。ラジカルポリマーに注入された電荷の挙動を、ラジカル間の自己電子交換効率から見積もり、適度な空間電荷制限電流を与えるポリマーの設計に役立てた。単層素子の極性転換機構を明らかにするとともに、ラジカル部位の酸化状態を制御して、低電圧駆動を可能とする素子構成を工夫した。

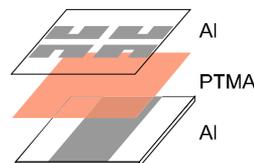


図 3 単層素子の例.

具体的には、ラジカルポリマー固体における空間電荷の動的挙動を、高速パルス応答やインピーダンススペクトルなどから明らかにした。単一のラジカルポリマーを電極で挟んだ素子 (図 3) で、パルス電圧印加直後の残余電流、電極界面でのオキソアンモニウムカチオンの生成などを明らかにし、極性転換型メモリとして具体化した。

以上を通じて、ラジカルポリマー固体への電荷注入挙動を基礎的に解明し、電気的双安定性に基づく有機メモリ素子として動作実証した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件) : 全て査読付き

1. K. Oyaizu, H. Nishide, "Macromolecular Complexes Leading to High Performance Energy Devices", *Macromol. Symp.*, in press (2012).
2. T. Suga, M. T. Hunley, T. E. Long, H. Nishide, "Electrospinning of Radical Polymers: Redox-Active Fibrous Membrane Formation", *Polym. J.*, **44**, 264-268 (2012).
3. K. Oyaizu, T. Sukegawa, H. Nishide, "Dual Dopable Poly(phenylacetylene) with Nitronyl Nitroxide Pendants for Reversible Ambipolar Charging and Discharging", *Chem. Lett.*, **40**, 184-185 (2011).
4. T. Suga, S. Takeuchi, H. Nishide, "Mor-

- phology-Driven Modulation of Charge Transport in Radical/Ion-Containing, Self-Assembled Block Copolymer Platform”, *Adv. Mater.*, **23**, 5545-5549 (2011).
5. T. Suga, S. Sugita, H. Ohshiro, K. Oyaizu, H. Nishide, “P- and N-Type Bipolar Redox-active Radical Polymer: Toward Totally Organic Polymer-based Rechargeable Devices with Variable Configuration”, *Adv. Mater.*, **23**, 751-754 (2011).
 6. T. Hyakutake, J. Y. Park, Y. Yonekuta, K. Oyaizu, H. Nishide, R. Advincula, “Nanolithographic Patterning via Electrochemical Oxidation of Stable Poly(nitroxide radical)s to Poly(oxoammonium salt)s”, *J. Mater. Chem.*, **20**, 9616-9618 (2010).
 7. K. Oyaizu, T. Kawamoto, T. Suga, H. Nishide, “Synthesis and Charge Transport Properties of Redox-active Nitroxide Polyethers with Large Site Density”, *Macromolecules*, **43**, 10382-10389 (2010).
 8. K. Koshika, N. Sano, K. Oyaizu, H. Nishide, “An Ultrafast Chargeable Polymer Electrode Based on the Combination of Nitroxide Radical and Aqueous Electrolyte”, *Chem. Commun.*, 836-838 (2009).
 9. T. Suga, H. Ohshiro, S. Sugita, K. Oyaizu, H. Nishide, “Emerging N-Type Redox Active Radical Polymer for a Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Battery”, *Adv. Mater.*, **21**, 1627-1630 (2009).
 10. T. Suga, S. Takeuchi, T. Ozaki, M. Sakata, K. Oyaizu, H. Nishide, “Synthesis of Poly(oxoammonium salt)s and Their Electrical Properties in the Organic Thin Film Device”, *Chem. Lett.*, **38**, 1160-1161 (2009).
 11. K. Oyaizu, H. Nishide, “Radical Polymers for Organic Electronics: A Radical Departure from Conjugated Polymers?”, *Adv. Mater.*, **21**, 2339-2344 (2009).

[学会発表] (計 131 件: 主たる講演のみ記載)

1. H. Nishide, “Electroactive Polymers beyond Conjugated Molecules”, 10th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Jerusalem (2009).
2. H. Nishide “Radical Polymers for Organic Electronic Devices”, East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technology, Ueda (2009).

[図書] (計 4 件)

1. H. Nishide, K. Oyaizu, “Organic Batteries”, Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, ed by R. A. Meyers, Springer, New York (2012). ISBN 978-0-387-89469-0.
2. K. Oyaizu, H. Nishide, “Polyradicals in Batteries”, Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials, ed by C. Chatgililoglu, A. Studer, Wiley, Chichester (2012). ISBN: 978-0-470-97125-3.
3. 小柳津研一, 西出宏之, “有機ラジカル電池” 『最先端電池と材料』, 最先端材料システムワンポイントシリーズ, 高分子学会編, 共立出版 (2012), 第 7 章, in press.
4. K. Oyaizu, H. Nishide, “Mesoscale Radical Polymers: Bottom-up Fabrication of Electrodes in Organic Polymer Batteries”, *Advanced Nanomaterials*, ed by K. Geckeler, H. Nishide, Wiley-VCH, Weinheim (2010), pp. 319-332. ISBN: 978-3-527-31794-3.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: メモリ素子

発明者: 西出宏之、小柳津研一、米久田康智、尾崎貴則

権利者: 早稲田大学

種類: 特許

番号: 特許公開 2009-21828

出願年月日: 2008 年 3 月 7 日

国内外の別: 国内

名称: エレクトロクロミックディスプレイ

発明者: 西出宏之、本田憲治、高橋悠輔

権利者: 早稲田大学

種類: 特許

番号: 特許公開 2007-298713

出願年月日: 2006 年 4 月 28 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西出 宏之 (NISHIDE HIROYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 90120930

(2) 研究分担者

小柳津 研一 (OYAIZU KENICHI)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号: 90277822

平 20 年度より連携研究者へ移動