

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350085

研究課題名（和文） らせん高分子を用いた不揮発性FETメモリの開発

研究課題名（英文） Development of Nonvolatile FET Memory with Helical Polymer

研究代表者

小林 範久 (KOBAYASHI NORIHISA)

千葉大学・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号：50195799

研究成果の概要（和文）：

らせん状構造生体高分子のメモリ性の誘電体材料としてポリペプチドやDNAを用い、塗布プロセスでトランジスタメモリ素子を作製した。ポリペプチドを用いた場合、分子間相互作用をコントロールすることで分子軸がらせん状の3次構造を示し、その構造を多く含む膜では、より低電場で素子が駆動することが明らかとなった。分子配向プロセスの検討により、そのような構造をより多く膜中に存在させることができ、それを用いて作製した素子は、 $4\mu\text{m}$ の厚膜であっても700nmのものと同様の電圧で駆動することが分かった。それにより、駆動電圧を増加させることなく50～75%の歩留まりを100%にまで向上させることができた。これは厚膜化によって一般的な膜厚では顕著に見られるピンホールの形成を抑えられたことによる。またDNAを用いたメモリ素子において、界面活性剤との複合化やPMMAとの積層化の検討により、不純物の影響を取り除くことに成功し、10Vの駆動電圧でオン・オフ比 10^4 以上、またオン・オフ比 10^3 以上で1000時間以上のメモリ保持を実現した。

研究成果の概要（英文）：

Memory devices were fabricated with polypeptide and DNA as a memory material which have helical secondary structure. In the case of polypeptide, it was revealed that the helical tertiary structure can be increased by optimizing the intermolecular interaction. When the helical tertiary structure was much incorporated into the film, the memory device showed driving at lower electric field than that in the absence of the structure. Since the structure can be increased by molecular alignment processes, the device fabricated with thick film ($4\mu\text{m}$) by the process was driven at same voltage to that of thin film (700nm) prepared by other process. As the results, the yield rate of the device was improved from 50～70% to 100% due to decrease in pinhole. In the case of DNA, complexing DNA with surfactant was carried out in order to remove the ion. In the OTFT fabricated with DNA-surfactant complex, high on/off ratio was obtained because of decrease in the off-current. Further, when PMMA was layered on the DNA-surfactant layer, pentacene deposited on the PMMA surface as a semiconductor layer showed large grain and high crystallinity. As the results, 10^4 of on/off ratio at 10V and 1000 hours of the retention time were achieved due to improve the on-current.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成20年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
平成21年度	2,900,000	870,000	3,770,000
平成22年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・素子，FET メモリ，らせん高分子

1. 研究開始当初の背景

近年、プラスチック基板等にデバイスを作製したフレキシブル電子デバイスの実用化に向けて様々な研究開発が行われているが、この実現には、これまでのシリコン技術が脱却した全く新しい製造プロセスが必要である。その再候補として期待されているのが印刷プロセス等の湿式プロセスである。印刷プロセスはプラスチック基板の耐熱温度以下で機能性薄膜のパターンを直接基板上に形成することができる。また印刷プロセスは真空プロセスやフォトリソプロセスも必要としないため、生産性の向上、低コスト化、材料及びエネルギーの削減等の効果も期待されている。このような新しい作製プロセスを実用的なものにするためには、デバイスを構成する全てのパーツを湿式プロセスで作製できる必要がある。例えば1つのパーツでも従来のプロセスを必要とするなら製造工程はより複雑なものになり、湿式プロセスを適応するメリットを最大限に活かすことはできない。そのような背景の中で、デバイスを実用化するにあたって最も重要なパーツの1つであるメモリの湿式プロセスによる作製技術の開発に大きな期待が向けられている。実際に印刷可能な強誘電体メモリ作製に関する報告されているものの、材料は限定的であり、短いメモリ寿命や高い駆動電圧が問題となっている。また素子の特性のばらつきが大きく、歩留まりも低いため、それを改善するプロセスの検討も必要とされている。

2. 研究の目的

不揮発性メモリはユビキタス社会が形成されようとする現在、非常に大きな需要を有しており、様々な用途・デバイスに用いられている。本研究は、大きな需要を持つもののみならず、有力な技術の無い印刷製造可能な不揮発性フレキシブルメモリの開発を、低環境負荷、軽量、生産性の観点から、生体系らせん高分子を用いて先駆的に発展させることを目的とした。

このような印刷により作製されたフレキシブルメモリの実用化において、最大の課題は高い駆動電圧と低いメモリ保持時間である。そこで本研究では千葉大学と産総研が有機的に連携を取りながら、ポリペプチドやDNA等のらせんポリマーを用いて、ウェットプロセスでメモリ素子を作製し、10Vでの駆動とメモリ保持時間1000時間を目指して研究開発をおこなった。

3. 研究の方法

らせん状ポリマーとしてDNAと合成ポリペプチドを用いた。DNAは鮭の精巢から得られたもので、精製した後、界面活性剤とイオンコンプレックス化することで、イオン性不純物の除去と有機溶媒に可溶な状態にした。合成ポリペプチドはグルタミン酸側鎖末端にメチル基を有するポリ(γ -メチル-L-グルタマート) [PMLG]を主に用いた。それらの溶液をITO基板上にスピコート、ディップコート、ブレードコート等で製膜し、半導体としてペンタセン、ソース・ドレイン電極として金をそれぞれ真空蒸着法で製膜し、トランジスタを作製した。らせん状ポリマーの高次構造等の解析は円二色性スペクトル、赤外吸収スペクトル、X線回折等の分光測定で行った。

4. 研究成果

【分子1次構造と3次構造との相関】

合成タンパク質であるポリペプチドをトランジスタの絶縁層に用いることで強誘電体メモリが作製できる。このポリマー主鎖のらせん構造は剛直な棒状のメンゲンとして振る舞うため、濃厚溶液や製膜後に高次規則性を発現することから、それをコントロールすることが可能である。それにより、一般的な強誘電体膜で行われるようなポーリングやアンイーリングといった後処理がなくとも、印刷法やそれに適合性の高い低温プロセスで機能を発現するのに適した分子配列を誘起させることができる。そこでまず、印刷メモリ用の強誘電体インクとして、ポリペプチドの1次構造が膜のモルフォロジーへ及ぼす影響について検討を行った。

ポリペプチド膜で強誘電性を発現させるためには棒状の分子主鎖を基板に対して寝かせ、コレステリックのような高次規則構造(図1)を作る必要がある。図2は重合度の異なるPMLG(重合度:185:PMLG185、重合度440:PMLG440)のAFM画像、XRD、トランジスタの伝達特性を示している。図か

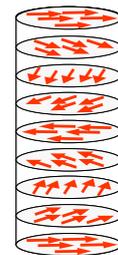


図1 ポリペプチドの3次構造

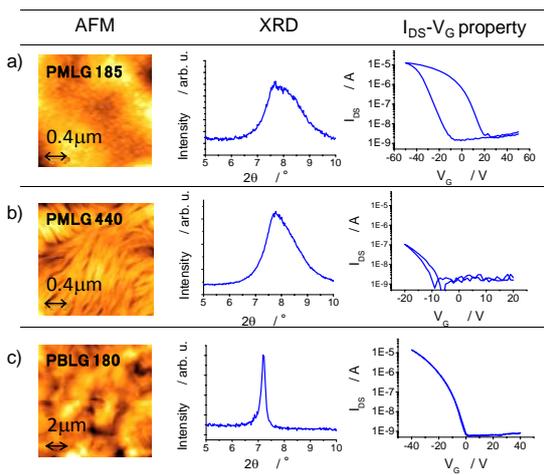


図 2 重合度 185 (a), 440 (b) の PMLG と重合度 180 の PBLG (c) の AFM 像, XRD とその膜を用いて作製したトランジスタの伝達特性

ら明らかのように重合度が大きいサンプルでは繊維状の結晶を示し、そのトランジスタではヒステリシスが観察されなかった。これは重合度が大きいことにより分子の長軸即ちメソゲン部が長くなり、分子間相互作用が強くなったことによると考えられる。それにより PMLG 分子の基板上的規則配列が失われ、強誘電相を保てなくなったことでトランジスタにおけるヒステリシス、即ち強誘電性が失われたものと考えられる。次にこのような主鎖間の相互作用に側鎖が及ぼす影響を調査するために、末端基をメチル基からベンジル基に変えた PBLG について検討を行った。その結果、高重合度の PMLG と同様の結果が得られた。特に XRD の結果においては、結晶化度の高い三斜晶系のピークが観察されており、側鎖の種類によって結晶状態に大きく変化することが明らかとなった(図 2 (c))。これは側鎖がメチル基からベンジル基になったことで分子間での側鎖パッキングが起こり、それが主鎖の結晶化を促進したものと推測できる。

これらの結果から、ポリグルタミン酸膜の結晶性をコントロールすることがこの材料系を用いたメモリ素子を作製するために重要な要素であることが分かった。そこでこれらの考察を裏付ける目的で、ヒステリシスが得られない PBLG に PMMA をブレンドし、結晶性を下げた場合の効果について検討を行った(図 3)。その結果、PBLG:PMMA が重量比で 8:2 の場合にヒステリシスが観察された。それ以上の重量比で PMMA を加えたサンプルに関しては異種材料間でのナノオーダーでの相分離が起こり、ヒステリシスも観察されなかった。これらの結果は、異種材料が分子レベルでブレンドする条件で製膜するこ

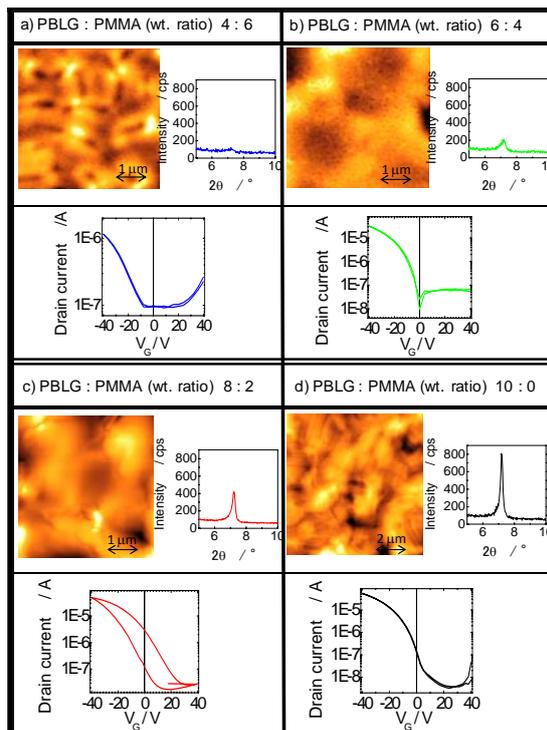


図 3 PBLG / PMMA とのブレンド比が 4 : 8 (a), 6 : 4 (b), 8 : 2 (c), 10 : 0 (d) の AFM 像, XRD とその膜を用いて作製したトランジスタの伝達特性

とで、PBLG 分子間の物理的な距離が長くなり、PBLG 分子間のパッキングが抑えられたことを示している。以上の結果からポリグルタミン酸の分子間相互作用をコントロールすることが強誘電性膜を溶液プロセスで得るために非常に重要な要素であることが明らかとなった

【3次構造の制御とその素子特性】

ポリペプチドは棒状の分子軸を基板と並行に並べることで強誘電的な挙動を示すことが知られている。この分子配列した PMLG 膜は、スピコートやディップコート等の溶液にシエアを掛ける製膜法を適応することで容易に形成可能である。しかしながら PMLG 膜は電圧駆動低減とゲートリーク電流の抑制とのバランスから $1\mu\text{m}$ 以下の膜厚で製膜する必要があるが、実際のプロセスでこの膜厚を高精度に制御し、且ゲート電極のエッジを被服させて、歩留まり良く十分な絶縁性を得ることは困難である。従って、そのような絶縁性能を担保するために PMLG 膜の厚膜化が有効な方法であるが、それは同時に駆動電圧の増加を意味する。そこで、厚膜の PMLG 膜において、分子の高次構造を制御することにより、低い駆動電圧を実現できるかについて検討を行った。

その結果、膜中で棒状の PMLG 分子が基板に対して寝た状態になっており、それが膜厚方向にらせんを描きながらスタッキングしていることが分かった。図 4 はそのような構造を含まないディップコートで製膜された 700nm の薄膜と、3 次構造にらせん構造を含むブレードコートで製膜された 4 μ m の厚膜を用いた場合のトランジスタの伝達特性である。通常、誘電体層の膜厚と駆動する電圧は反比例の関係にあるため、5 倍程度の膜厚化した場合は、5 倍程度の駆動電圧の上昇が予想されるにも関わらず、厚膜化したことによる駆動する電圧が殆ど変化しておらず、低い電場で駆動しているのが分かる。これは膜表面或いは膜中のポリグルタミン酸の高次構造が膜厚に応じて変化しているためである。これは膜表面或いは膜中の PMLG の高次構造が膜厚に応じて変化しているためである。このように適切な高次構造を導入することで、厚膜化でも高い性能のメモリ素子を作製可能であることが分かった。

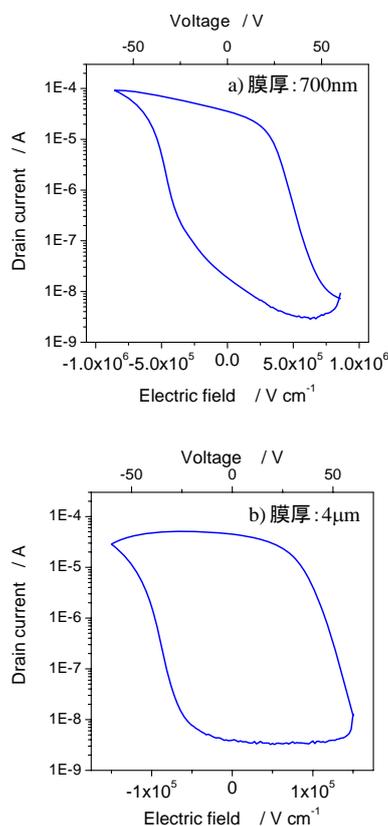


図 4 膜厚がディップコート法で製膜した 700nm の PMLG 膜 (a) 及びブレードコートで製膜した 4 μ m の PMLG (b) を用いたトランジスタの伝達特性

【低電圧、安定駆動のメモリ素子の作製】

メモリ性能の 1 つとして、オン電流とオフ電流の比が大きいことが求められ、実用化に耐えうるには少なくとも 3 桁以上のオン・オフ比が必要であると言われている。しかしながら生体高分子材料はイオン等の電界によって可動する不純物を含み易く、それを除去してオフ電流を下げる必要がある。特に DNA は低電圧駆動が可能であるものの、主鎖にリン酸基を有することから、そこがポリアニオンとして働き、多くのイオン性不純物を取込みやすい。そこでそのポリアニオンをカチオン性の界面活性剤でコンプレックス化することで、DNA の電荷を相殺し、不純物の取込みを最小限に抑えることを行った。具体的にはラウロイルコリンクロリド(Lau)、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド等のアルキル鎖末端にトリメチルアンモニウムを有し、正に電荷を帯びている界面活性剤を用い、それらと DNA を分子レベルで複合化することで、生体高分子中に含まれる不純物イオンの影響を取り除くことに成功した。Lau を用いた結果を図 5 に示すが、界面活性剤を用いなかったものと比較して、3 桁以上リーク電流が抑制され、絶縁性能の著しい向上が確認された。しかしながら、界面活性剤を用いることによって、絶縁膜の表面エネルギーは DNA 単体膜から変化し、グレインサイズの減少を引き起こすことが明らかとなってきた。これはオン電流が減少し、オン・オフ比の低下を意味する。図 6 は DNA、DNA-Lau、DNA/PMMA 上に形成したペンタセン膜の XRD と AFM 像である。DNA-Lau 膜上のペンタセン膜は、DNA 膜上と比較してグレインサイズ、結晶化度ともに低く、図 7(b) に示すようにオン電流の減少が観察されていた。そこで、それを改善する目的で、DNA-Lau 複合膜上に表面エネルギー

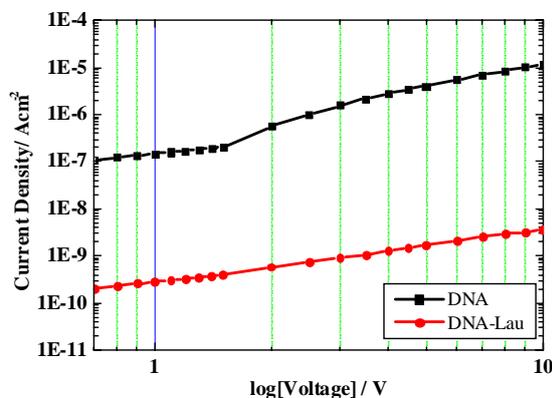


図 5 DNA 単体(黒)と DNA-Lau 錯体(赤)の電流-電圧特性

一改質層として PMMA 薄膜を積層した。その結果、ペンタセンのグレインサイズ、結晶化度の増加と、トランジスタのオン電流の増加が確認された(図 6 (c), 図 7 (c))。

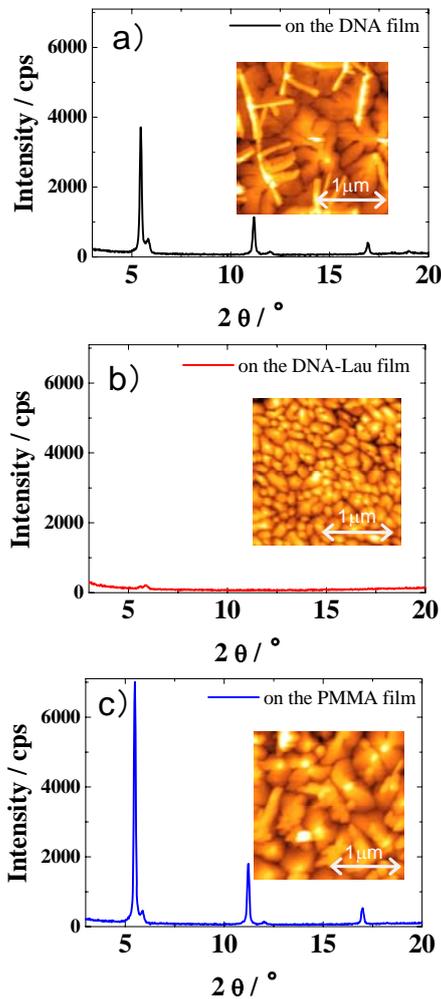


図 6 DNA (a), DNA-Lau (b), DNA-Lau/PMMA (c) 上に製膜したペンタセン膜の XRD と AFM 像

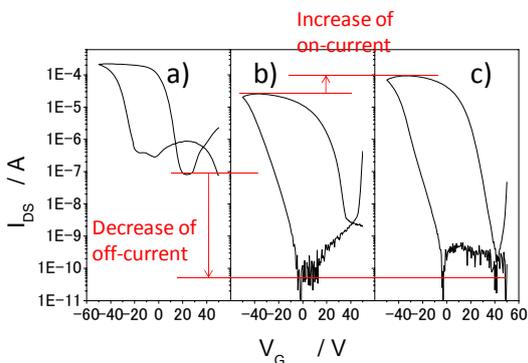


図 7 DNA (a), DNA-Lau (b), DNA-Lau/PMMA (c) を用いて作製したトランジスタの伝達特性

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 5 件)

①中村一希, 石川貴之, 西岡大輔, 牛窪孝洋, 小林範久, Color-tunable Multilayer OLED Composed of DNA Complex and Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum, Appl. Phys. Lett., 査読有, vol.97, 2010, pp. 193301-193303

②小林範久, カルバゾールペンダントポリペプチド液晶の構造と電荷輸送性, 鈺山, 査読無, vol.669, 2009, pp.21-29

③長谷川雅俊, 植村聖, 鎌田俊英, 小林範久, Memory Mechanism of Printable Ferroelectric TFT Memory with Tertiary Structured Polypeptide as a Dielectric Layer, Synth. Met., 査読有, vol.159, 2009, pp. 961-964,

④小林範久, DNA/導電性高分子高次組織体の構造と EL 特性, 未来材料, 査読無, vol.15, 2008, pp.14-21

⑤小林範久, DNA 組織体の電子・光機能材料としての可能性, Material Stage, 査読無, vol.8, 2008, pp.39-42

〔学会発表〕(計 15 件)

①植村聖, 猪股傑士, 福島知央, 中村一希, 小林範久, 鎌田俊英, 強誘電性ポリペプチドメモリにおけるナノスケールでの膜構造の制御とメモリ素子特性に及ぼす影響, 第 59 会高分子討論会, 2010/09/17, 札幌

②植村聖, 行本知仁, 中村一希, 小林範久, 鎌田俊英, DNA/カチオン性分子複合体を誘電体層に用いた有機 TFT メモリの動作安定化, 第 59 会高分子討論会, 2010/09/16, 札幌

③行本知仁, 中村一希, 小林範久, 植村聖, 鎌田俊英, Organic Thin Film Transistor Memory Fabricated with DNA Complex as a Gate Dielectric, ICSM 2010, 2010/07/06, 京都

④福島知央, 中村一希, 小林範久, 植村聖, 鎌田俊英, Effect of Molecular Alignment at Organic Semiconductor/Polypeptide Interface on Memory Performance of an Organic TFT, ICSM 2010, 2010/07/06, 京都

⑤ 植村聖, 猪股傑士, 中村一希, 小林範久, 鎌田俊英, Influence of the Crystallinity of Polypeptide as a Gate Dielectric on the Hysteresis Behavior of TFT, ICSM 2010, 2010/07/05, 京都

⑥DNA/カチオン性分子複合体を誘電体層として用いた有機 TFT メモリの構築, 植村聖, 行本知仁, 中村一希, 小林範久, 鎌田俊英, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010/05/26, 横浜

⑦福島知央, 中村一希, 小林範久, 植村聖, 鎌田俊英, 強誘電性ポリペプチド TFT メモリにおける誘電体層の分子配向状態がメモリ保持特性に及ぼす影響, 日本化学会第 90 春季年会, 2010/03/28, 大阪

⑧猪股 傑士, 中村一希, 小林範久, 植村聖, 鎌田俊英, Influence of Substitution Group of the Side Chain of Polypeptide on the Morphology and Its Hysteresis Property as a Ferroelectric Memory Device, SSDM2009, 2009/10/07, 仙台

⑨猪股傑士, 植村聖, 小林範久, 鎌田俊英, ポリペプチド/有機半導体積層膜の強誘電挙動が TFT メモリ特性に及ぼす影響, 第 58 回高分子討論会, 2009/09/16, 熊本

⑩植村聖, 猪股傑士, 小林範久, 鎌田俊英, ポリペプチドを用いた TFT メモリの特性に及ぼす側鎖置換基の影響, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009/04/01, つくば

⑪行本知仁, 長谷川雅俊, 小林範久, 植村聖, 鎌田俊英, DNA 組織体を用いた有機薄膜トランジスタの構築, 日本化学会第 89 回春季年会, 2009/03/28, 千葉県

⑫植村聖, 長谷川雅俊, 小林範久, 鎌田俊英, 有機トランジスタ型メモリの誘電体層として用いた生体高分子の高次構造と電気特性との相関, 有機エレクトロニクス研究会, 2008/10/31, 東京都

⑬長谷川雅俊, 小林範久, 植村聖, 鎌田俊英, Memory mechanism of printable ferroelectric TFT memory with tertiary structured polypeptide as a dielectric layer, 18th IKETANI CONFERENCE International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers, 2008/10/21, 兵庫県

⑭長谷川雅俊, 小林範久, 植村聖, 鎌田俊英, ポリペプチド誘電体膜の 3 次構造制御による有機 TFT メモリ特性の向上, 第 57 回高分子討論会, 2008/09/26, 大阪府

⑮長谷川 雅俊, 小林範久, 植村聖, 鎌田俊英, ポリペプチド膜を用いた有機 TFT メモリのヒステリシス挙動に及ぼすポリペプチド 3 次構造, 第 57 回高分子年次大会, 2008/05/29, 横浜

[図書] (計 5 件)

①小林範久, オーム社、有機半導体デバイス-基礎から最先端材料・デバイスまで-, エレクトロクロミズムとメモリ&非発光型表示素子, 2010, 538(385-389).

②植村聖他, オーム社、有機半導体デバイス-基礎から最先端材料・デバイスまで-, 印刷有機メモリ, 2010, 538(390-395).

③植村聖他, 情報機構、各種透明フレキシブル基板材料の開発・特性と高性能化, 透明フ

ィルム基板への成膜技術, 2010, 14

④植村聖他, シーエムシー出版、月刊『機能材料』, フレキシブルデバイス -オール有機ハイブリッドフィルムエレクトロニクスへの展望-, 2009, 6.

⑤小林範久, シーエムシー出版、次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能, 階層制御された DNA/共役ポリマー高次組織体の構築と光電機能, 2009, 445(129-135)

[その他]

平成 22 年度文部科学大臣表彰科学技術賞, 文部科学大臣, 鎌田俊英, 植村聖他, 2010/04/13

ホームページ等

<http://photo-m.tp.chiba-u.jp/i-poly/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 範久 (KOBAYASHI NORIHISA)
千葉大学・大学院融合科学研究所・教授
研究者番号: 50195799

(2) 研究分担者

植村 聖 (UEMURA SEI)
産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター、研究員
研究者番号: 50392593
鎌田 俊英 (KAMATA TOSHIHIDE)
産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター、センター長
研究者番号: 80356815