

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05220

研究課題名（和文）高分子の自己組織化を利用する分子メモリ素子開発

研究課題名（英文）Development of organic memory devices using self-assembled nanostructures of functional polymers

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・高分子・バイオ材料研究センター・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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、機能性分子をコアにもつスターポリマーを電荷蓄積材料（ナノフローティングゲート）とする高性能有機トランジスタ（OFET）メモリ開発を目的とした。特に、材料内に電子とホールを安定にトラップできる両極性トラップ型OFETメモリの開発に取り組んだ。

ポリマー薄膜内に電荷を安定に蓄積するメモリ材料として、本研究では、亜鉛フタロシアニンコアを持つスターポリスチレンとピリジル基を有するポリマーの配位結合を利用した超分子ミクトアームスターコポリマーを合成した。この超分子ミクトアームスターコポリマー薄膜上に有機半導体を蒸着し、OFETメモリを作成し、メモリ挙動について精査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

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。しかしながら、有機メモリに利用されるメモリ材料は、性能や耐久性に関して未だ課題が多い。本研究では、高性能有機メモリ材料開発を目的に、新たなポリマー材料の合成およびメモリメカニズムの解明に取り組み、課題解決に取り組んだ。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to develop a high-performance organic transistor (OFET) memory using a star-shaped polymer with a functional molecule core as a charge storage material. In particular, we have investigated ambipolar charge trapping OFET memory that can stably trap electrons and holes within the material.

We have synthesized a novel supramolecular miktoarm star copolymer that utilizes a coordination bond between a star-shaped polystyrene with a zinc phthalocyanine core and a polymer with a pyridyl end-group. The supramolecular miktoarm star-shaped copolymer showed unique phase-separated morphology in thin film, that was utilized in the OFET memory device. The fabricated OFET memory showed ambipolar charge-trapping capability via applying voltage as well as UV-light.

研究分野：高分子化学、超分子化学、有機メモリ

キーワード：Phthalocyanine star-shaped polymer supramolecular polymer OFET memory

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタ(OFET)に画像やデータを記憶するメモリ機能を付与した OFET メモリが、ウェアラブルディスプレイや医療機器への応用に有望視されている。OFET メモリは、OFET 素子中のゲート絶縁層と有機半導体層の間に記録(メモリ)層を持つ。このメモリ層中の電荷の有無により、読み出し電圧での電流値に差が生じるため、書込と消去(0,1)が区別できる。高い性能をもつメモリ素子を作製するためには、効率的かつ安定に電荷を蓄積することが可能なメモリ材料が求められる。また、加工性や簡便な成膜性も、フレキシブルメモリへの展開に必要となる。既存のメモリ材料には、「ナノフローティングゲート」と呼ばれる金属ナノ粒子などを絶縁膜中に分散させたブレンド材料が多く、プロセス技術にメモリ性能が大きく依存する。そのため、再現性や信頼性の高い素子の作成が難しく、曲げ伸ばしなどの加工性を付与した有機メモリ開発はさらに困難となる。

我々は独自に、金属フタロシアニン(MPc)をコアに持つスターポリマーを用いて、高性能 OFET メモリを開発した[1]。このスターポリマーは、機能性コアにホール電荷をトラップすると同時に、絶縁性アームポリマーが電荷の流出を防ぐことでナノフローティングゲートのように機能し、不揮発性メモリを実現する。本研究では、このスターポリマーを用いて、高性能有機メモリ素子開発に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究では、機能性分子をコアにもつスターポリマーを電荷蓄積材料(ナノフローティングゲート)とする高性能 OFET メモリ開発を目的とした。特に、材料内に電子とホールを安定にトラップできる両極性トラップ型 OFET メモリの実現に取り組んだ。通常の OFET メモリでは、ホールあるいは電子がナノフローティングゲートに蓄積されることでメモリ機能を発現する。正負のゲート電圧印加により、両電荷が別々に蓄積されると、メモリウィンドウの増大および閾値電圧の調整によるメモリの多値化も可能であり、メモリ性能の飛躍的向上が期待できる。また、光照射によるメモリのスイッチングについて検討し、メモリのさらなる高性能化と多機能化に挑戦した。

3. 研究の方法

金属フタロシアニン分子(MPc)をコアに持つスターポリマーは、正電荷蓄積部位である MPc コアが絶縁体ポリスチレンで覆われた構造を持ち、湿式法による製膜のみで均一に再現性良くナノサイズに分散したナノフローティングゲート構造を形成する。このスターポリマー薄膜上に有機半導体を成膜することで、OFET メモリを作成することができる。さらに、リビングラジカル重合によりポリマー鎖長を精密に調節することで、電荷蓄積部位の三次元高密度化が可能でありメモリ性能を上げることができる[2]。また、有機半導体とスターポリマーの相分離を利用して溶液プロセスで OFET メモリを作成し、プロセスの簡便化にも成功している[3]。これまでの研究を通して、OFET メモリ内の電荷の蓄積挙動とメモリ層ポリマーの薄膜構造が密接に関係していることが明らかになった。そこで本研究では、MPc コア型スターポリマーの相分離構造に着目して、有機メモリの性能向上について検討を行った。

ポリマー薄膜内に電荷を安定に蓄積する条件を調べるため、本研究では、新たに非共有結合を用いた超分子ミクトアームスターコポリマーを合成し、その相分離構造と電荷蓄積能力について精査した。

4. 研究成果

(1) 超分子ミクトアームスターコポリマーの合成[4]

ブロックコポリマーやミクトアームスターコポリマーなど、特殊なトポロジーを持つ高分子材料は、異種ポリマーの自己集合によりナノサイズの三次元相分離構造を形成することが知られている。一方で、合成が難しく、その機能は未開拓である。本研究では、亜鉛フタロシアニンをコアに持つスターポリスチレンとピリジル基を有するポリマーの配位結合を利用した超分子ミクトアームスターポリマーの合成を検討した(図1)。

まず、フタロシアニンの前駆体であるフタロニトリルを末端に持つポリスチレンを原子移動ラジカル重合(ATRP)により合成し、酢酸亜鉛と環化反応させることで、亜鉛フタロシアニンコア型スターポリスチレン($ZnPcPS_4$)を合成した。一方、末端にピリジル基を有するポリマー(ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、ポリビニルカルバゾール(PVCz))を可逆的付加-開裂連鎖移動(RAFT)重合により合成した。連鎖移動剤(CTA)として、幅広い反応性をもつモノマーの重合に適用可能な、ピリジル基を持つ 2-cyanopropan-2-yl *N*-methyl-*N*-(pyridin-4-yl)carbamodithioate (pyCTA)を選択し、重合を制御した。配位結合による超分子相互作用は、吸収スペクトル測定および 1H NMR スペクトル測定を用いて調査した。モデルとなる分子 $ZnPc$ と pyCTA を用いた Job プロットから、溶液中で両者が 1:1 で会合することが分かり、滴定測定から結合定数は $8.0 \times 10^2 M^{-1}$ 程度と見積られた。同様に、ポリマーにおいても配位結合

さらにポリマー薄膜内での電荷蓄積挙動について調べるため、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) を用いて、カンチレバーから高分子薄膜内に直接電荷を注入し、薄膜表面電位の観察を行った。ZnPc を含むポリマー薄膜では、ホール注入後に電荷が安定に保持される様子が確認できた。一方、電子を注入すると、ZnPcPS₄ や PMMA などのホモポリマーと比較して、相分離構造を持つ超分子ミクトアームスターコポリマーが、高い電荷保持能力を持つことが明らかになった。

本研究を通じて、新規超分子ミクトアームスターポリマーの新たな合成方法を提案した。この超分子ポリマーは、非相溶性の異種ポリマーブレンド薄膜中で相溶剤として働き、ミクロ相分離構造を示した。さらに、有機トランジスタメモリのメモリ層として機能し、ホール及び電子を安定に蓄積できることが明らかになった。

参考文献

- [1] J. Aimi, C. T. Lo, H. C. Wu, C. F. Huang, T. Nakanishi, M. Takeuchi, W. C. Chen, *Adv. Electron. Mater.*, **2**, 1500300 (2016).
- [2] 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*, **6**, 2724-2732 (2018).
- [3] J. Aimi, Takeshi Yasuda, C. F. Huang, M. Yoshio, W. C. Chen, *Mater. Adv.*, **3**, 3128-3134 (2022).
- [4] X. Zhong, A. Nagai, M. Takeuchi, J. Aimi, *Macromol. Rapid Commun.*, **44**, 2200666 (2023).
- [5] X. Zhong, D. Panigrahi, R. Hayakawa, Y. Wakayama, K. Harano, M. Takeuchi, J. Aimi, *J. Mater. Chem. C*, in press.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|---|---------------------------------|
| 1. 著者名 Zhong Xinhao, Nagai Akira, Takeuchi Masayuki, Aimi Junko | 4. 巻 44 |
| 2. 論文標題 Preparation of Supramolecular Miktoarm Star Copolymers with a Zinc Phthalocyanine Core through ATRP and RAFT Polymerization | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications | 6. 最初と最後の頁 2200666 ~ 2200666 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202200666 | 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 - |
| 1. 著者名 Panigrahi Debdatta, Hayakawa Ryoma, Zhong Xinhao, Aimi Junko, Wakayama Yutaka | 4. 巻 23 |
| 2. 論文標題 Optically Controllable Organic Logic-in-Memory: An Innovative Approach toward Ternary Data Processing and Storage | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Nano Letters | 6. 最初と最後の頁 319 ~ 325 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.2c04415 | 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 - |
| 1. 著者名 Aimi Junko, Yasuda Takeshi, Huang Chih-Feng, Yoshio Masafumi, Chen Wen-Chang | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 Fabrication of solution-processable OFET memory using a nano-floating gate based on a phthalocyanine-cored star-shaped polymer | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Materials Advances | 6. 最初と最後の頁 3128 ~ 3134 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1MA01081F | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |
| 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 |

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 Zhong Xinhao, Panigrahi Debdatta, Hayakawa Ryoma, Wakayama Yutaka, Harano Koji, Takeuchi Masayuki, Aimi Junko | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Ambipolar charge-trapping in self-assembled nanostructures of a supramolecular miktoarm star-shaped copolymer with a zinc phthalocyanine core | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4TC01265H | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Hayakawa Ryoma, Takahashi Kaito, Zhong Xinhao, Honma Kosuke, Panigrahi Debdatta, Aimi Junko, Kanai Kaname, Wakayama Yutaka | 4. 巻 23 |
| 2. 論文標題 Reconfigurable Logic-in-Memory Constructed Using an Organic Antiambipolar Transistor | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Nano Letters | 6. 最初と最後の頁 8339 ~ 8347 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.3c02726 | 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 - |

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 ZHONG, XinHao, AIMI, Junko, TAKEUCHI, Masayuki. |
| 2. 発表標題 Supramolecular Miktoarm Star Copolymers with a Zinc Phthalocyanine Core |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--------------------------|
| 1. 発表者名 相見 順子 |
| 2. 発表標題 スターポリマー電荷蓄積材料 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 ZHONG, XinHao, AIMI, Junko, TAKEUCHI, Masayuki |
| 2. 発表標題 Supramolecular Miktoarm Star Copolymer with a Zinc Phthalocyanine Core for Organic Transistor Memory |
| 3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 相見順子 |
| 2. 発表標題 有機トランジスタメモリのための機能性高分子デザイン |
| 3. 学会等名 WPI-MANA Virtual City of Workshops 2021 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Junko Aimi |
| 2. 発表標題 Design of functional star polymers for organic memory device applications |
| 3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Xinhao Zhong, Junko Aimi, Masayuki Takeuchi |
| 2. 発表標題 Preparation and characterization of supramolecular miktoarm star copolymers with zinc phthalocyanine core |
| 3. 学会等名 4th G'Lowing Polymer Symposium in Kanto (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Junko Aimi |
| 2. 発表標題 Functional Star-Shaped Polymer for Organic Memory Device Application |
| 3. 学会等名 MRSTIC2021 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021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 |
|---------|---------|
| | |