

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350097

研究課題名(和文)メタロ超分子ポリマーを用いた不揮発性メモリデバイス

研究課題名(英文)Nonvolatile memory devices with metallo-supramolecular polymers

研究代表者

樋口 昌芳 (Higuchi, Masayoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端的共通技術部門・グループリーダー

研究者番号：80306852

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、当初平成24年度から26年度の3年間で計画していたが、メタロ超分子ポリマーの不揮発性メモリデバイスにおけるユニークな整流特性を平成26年度に発見したため、研究期間を1年間延長した。その結果、非対称型の有機モジュールを用いて合成した白金イオンを含むメタロ超分子ポリマーを電極基板上に垂直配向させることで、電流の流れる向きを自在制御を達成した(発表論文：ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 19034-19042)。

研究成果の概要(英文)：This research project was at first planned for three fiscal years from 2012 to 2014, but extended for one more fiscal year (2015), because we have found unique rectification properties in nonvolatile memory devices with metallo-supramolecular polymers. As the result, we have achieved to control the direction of current flow in the device by perpendicular alignment of metallo-supramolecular polymers, which are composed of asymmetrical organic modules and Pt(II) ions (ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 19034-19042).

研究分野：高分子錯体化学

キーワード：メタロ超分子ポリマー 不揮発性メモリ 整流特性

1. 研究開始当初の背景

現在、コンピューターの主駆動回路として RAM (Random Access Memory) が用いられているが、RAM は典型的な揮発性メモリであり、電源を切るとその情報は失われる。そのため、補助記憶装置としてハードディスクやフラッシュメモリー、CD-ROM (Read Only Memory) などの不揮発性メモリデバイス (電源を切っても入力した情報が消えないデバイス) を併用している。しかし、現在の不揮発性メモリデバイスは RAM のデバイス特性に比べて、書き込み/消去速度が遅く、また、RAM とハードディスクという複数の記憶デバイスを連結させることによる、装置の大型化・消費電力の増加・起動時間の遅れの問題がある。現在、様々な手法により RAM 性能に匹敵する新しい不揮発性メモリの開発が検討されている (MRAM (磁気抵抗 RAM) など)。もし、RAM 特性を有する優れた不揮発性メモリが出現すれば、ハードディスクドライブを持たない「RAM only」コンピューターが作製可能であり、使用電力や装置サイズが極めて小さい高速コンピューターが実現できる可能性がある。

革新的機能を有する次世代不揮発性メモリは、新しい物理理論に基づいたデバイスの発明 (MRAM など) 以外に、新電子材料の出現により達成されると期待される。研究代表者らは、メタロ超分子ポリマーの電子デバイス特性を調べている途中で、コバルトイオンを含むメタロ超分子ポリマーが、優れた不揮発性メモリ特性 (ROM 特性) と RAM 特性を兼ね備えていることを発見した (JACS, **2011**)。これは、コバルトイオンの酸化還元によって書き込みと消去が行われたと考えられる。

本研究提案では、不揮発性メモリデバイスにおけるメタロ超分子ポリマーの有用性を実証し、次世代材料として位置づけることを目的とする。

2. 研究の目的

これまで研究代表者らは、配位部位を 2 ヶ所有する有機リガンド (有機モジュール) と金属イオンの錯形成により、一次元鎖状構造を有する「メタロ超分子ポリマー」を開発してきた。有機モジュールとしてビス (ターピリジン) などのキレート型多座配位子と、それと過不足ない配位数を持つ金属イオンを用いることで、高い錯形成定数 ($\log K > 7$) に基づいてポリマー鎖長は 1 ミクロン以上となる。さらにこのポリマーフィルムが、繰り返し駆動安定性に優れた (10 万回以上) エレクトロクロミックディスプレイ材料となることをこれまで明らかにしている。

本研究提案では、不揮発性メモリデバイスにおけるメタロ超分子ポリマーの有用性を実証し、次世代材料として位置づけることを

目的として、以下の 5 項目を推進する。

(1) 金属イオンの違いがメモリ特性に与える効果の解明

メタロ超分子ポリマーの金属イオン種を変更し、ポリマー膜のメモリ性を測定する。金属イオンの酸化還元電位と RAM 駆動電圧の関係を解明する。

(2) 有機モジュールの構造がメモリ性能に与える影響の解明

有機モジュールのスペーサー部位の共役系を変え、それがポリマーのメモリ性能に与える影響を明らかにする。

(3) 電荷のホッピング伝導におけるカウンターアニオンの役割の解明

メタロ超分子ポリマー鎖間における分子間電気伝導においては、カウンターアニオンの介在が重要と考えられる。様々なカウンターアニオンを交換したメタロ超分子ポリマーを合成し、メモリ特性におけるカウンターアニオンの役割を明らかにする。

(4) ポリマー薄膜作製方法とメモリ特性の相関関係の解明

本ポリマーはスピンコート等の製膜方法を工夫することでポリマー鎖を一方に配列させることが可能である。ポリマーの配向方向とメモリ性との関係を明らかにする。

(5) 分子設計に基づく新しい不揮発性メモリデバイスの確立

以上得られた知見を元に、メタロ超分子ポリマーの電子移動物性を解明し、低電圧 (3 V 以下) かつ高速の RAM 機能を有する新規不揮発性メモリデバイスを創製する。

3. 研究の方法

メタロ超分子ポリマーを設計・合成し、デバイスのメモリ特性を評価・解析することで電気伝導機構を解明し、低電圧 (3V 以下) かつ高速で駆動する不揮発性メモリデバイスを開発する。具体的には前述の 5 項目を実施し、メタロ超分子ポリマーのメモリ材料としてのポテンシャルを明らかにする。

4. 研究成果

本研究は、当初平成 24 年度から 26 年度の 3 年間で計画していたが、メタロ超分子ポリマーの不揮発性メモリデバイスにおけるユニークな整流特性を平成 26 年度に発見したため、研究期間を平成 27 年度末まで 1 年間延長した。その結果、非対称型の有機モジュールを用いたメタロ超分子ポリマーを電極基板上に垂直配向させることで、電流の流れる向きを自在制御を達成した (発表論文: ACS Appl. Mater. Interfaces, **2015**, 7, 19034-19042)。

以上の通り、本研究は当初の計画以上に進展した。更に、本成果を元にした研究提案が科研費の新学術領域研究(公募研究)に採択され、平成28年度より、「整流特性を有するメタロ超分子ポリマーの開発と素子化」の課題で研究を推進している。

以下、年度ごとの成果を記載する。

平成24年度成果：

メタロ超分子ポリマーにおいて、(1)金属イオンの違いがメモリ特性に与える効果の解明、及び(2)有機モジュールの構造がメモリ性能に与える影響の解明を行った。

これまでに、コバルトイオンからなるメタロ超分子ポリマー膜のI-V特性を測定し、5Vで電流の可逆なスイッチング変化が起こり、これにより不揮発性メモリ特性が発現することを明らかにしている。今回、ジアミノ部位を有するコバルト錯体を合成し、これとジアルデヒドを脱水縮合させることで、コバルトイオンを含むメタロ超分子ポリマーを合成した。得られたポリマーはNMRによって同定された。形成したイミンプトンと末端のアルデヒドプロトンの積分比から、ポリマーの平均重合度は1.8と見積られた。同様の縮合反応により、鉄イオンを含むメタロ超分子ポリマーの合成にも成功した。得られたコバルト、及び鉄を含むメタロ超分子ポリマーの分光学的特性及び電気化学特性を明らかにし、これらのメタロ超分子ポリマーが電気活性であることを確認した(発表論文: *European Polymer Journal*, **2013**, *49*, 1688-1697)。また、メタロ超分子ポリマーにおいて、用いる金属イオンや有機モジュールの違いによってメモリ性が変わることを確認した。

平成25年度成果：

金属間相互作用を確認することができる新しいメタロ超分子ポリマーの開発を目的として、非対称型の有機モジュールを設計・合成することで、銅と鉄といった異なる2種類の金属イオン種を主鎖に含むメタロ超分子ポリマーを開発することに成功した。得られたポリマーのサイクリックボルタムメトリーにおいて、銅及び鉄の酸化還元に基づく可逆なレドックス波が観測された。また、銅のみ、あるいは鉄のみを含むメタロ超分子ポリマーを別途合成し、それらの酸化還元電位と比較することで、銅と鉄の両金属イオンを含むポリマーにおける異種金属イオン間の電子的相互作用の存在が明らかになった。

今回、2種類の異なる金属イオンを含むメタロ超分子ポリマーを開発したことで、「金属イオンや有機モジュールの異なるメタロ超分子ポリマーを用いることで、ポリマー鎖内及び鎖間の電子移動過程を解明する」という研究目的に対して研究の進展が見られた。

平成26年度成果：

白金イオンを含むメタロ超分子ポリマー

の開発を行った。用いる有機モジュールの2つの配位部位を異なる構造にすることで、非対称型の有機モジュールを合成した。この有機モジュールと白金イオンを錯形成させることで、白金イオンを含むメタロ超分子ポリマーを得た。興味深いことに、得られたメタロ超分子ポリマーの向きが揃っていることが示唆された。この結果、本メタロ超分子ポリマーは、一方向に揃った双極子モーメントを有している。このポリマーを電極基板上に配列させ電気伝導特性を測定したところ、新しい電子物性が観測された。

この新しい電子物性(整流特性)を確認し、更にその自在制御を達成するために、研究期間を1年間延長した。

平成27年度成果：

前年度の結果を受けて、非対称型の有機モジュールを用いた白金イオンを含むメタロ超分子ポリマーの構造と電子物性を調べた。本ポリマーでは、非対称型の有機モジュールの向きが一方向に揃っていることがNMR等により確認された。この一方向の双極子モーメントを有するメタロ超分子ポリマーを、電極基板上に向きを揃えて垂直直列させる手法を開発し、得られたポリマー膜の電子伝導特性を調べたところ、特性な整流特性を発見した。この結果、本ポリマー鎖内の電気伝導は、有機モジュールの双極子モーメントの向きに影響を受けることを見出した。また、双極子モーメントの向きを逆にしてポリマーを電極基板上に垂直配列させたところ、整流特性が逆向きになることを確認した(発表論文: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 19034-19042)。更に、白金と鉄の両方のイオンを含む新規なメタロ超分子ポリマーの合成に成功した。

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2件)

Chanchal Chakraborty, Rakesh K. Pandey, Md. Delwar Hossain, Zdenek Futera, Satoshi Moriyama, Masayoshi Higuchi, "Platinum(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer with Controlled Unidirectional Dipoles for Tunable Rectification", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2015**, *7*, 19034-19042.
DOI: 10.1021/acsami.5b03434
査読有

Anasuya Bandyopadhyay, Masayoshi Higuchi, "From Metal Complexes to Metallo-supramolecular Polymers via Polycondensation: Synthesis, Structure and

Electrochromic Properties of Co(III)- and Fe(III)-Based Metallo-supramolecular Polymers with Aromatic Azo Ligands”, *European Polymer Journal*, **2013**, *49*, 1688-1697.
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.03.015
査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

Chanchal Chakraborty, Satoshi Moriyama, Masayoshi Higuchi, “Multifunctional Fe(II)/Pt(II) Based Hetero-Metallo Supramolecular Polymer”, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)(発表日:2015年12月15日~20日、発表場所:ホノルル(アメリカ))

Chanchal Chakraborty, Masayoshi Higuchi, “Alternate Fe(II)/Pt(II) Based Bi-metallic Supramolecular Polymer for Enhanced Optoelectrical Properties”, 錯体化学会第65回討論会(発表日:2015年9月21日~23日、発表場所:奈良女子大学)

Chanchal Chakraborty, Satoshi Moriyama, Masayoshi Higuchi, “Effect of Structure on the Optoelectronic Properties of Bimetallic Metallo-supramolecular Polymers with Different Geometry”, 第64回高分子討論会(発表日:2015年9月15日~17日、発表場所:東北大学(仙台))

Chanchal Chakraborty, Satoshi Moriyama, Masayoshi Higuchi, “Pt(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymers with Unidirectional Polarity for Enhanced Electronic Properties”, 第63回高分子討論会(発表日:2014年9月24日~26日、発表場所:長崎大学)

Chanchal Chakraborty, Satoshi Moriyama, Masayoshi Higuchi, “Pt(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymers with Controlled Unidirectional Polarity”, 錯体討論会第64回討論会(発表日:2014年9月18日~20日、発表場所:中央大学(東京))

Chanchal Chakraborty, Satoshi Moriyama, Masayoshi Higuchi, “Pt(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymers with Unidirectional Polarity: Synthesis, Characterization and Electronic Properties”, NIMS Conference 2014(発表日:2014年7月1日~3日、発表場所:つくば国際会議場)

Chanchal Chakraborty, Satoshi Moriyama,

Masayoshi Higuchi, “Metallo-Supramolecular Polymers with Unidirectional Polarity”, 第63回高分子学会年次大会(発表日:2014年5月28日~30日、発表場所:名古屋国際会議場)

Md. Delwar Hossain, Jian Zhang, Masayoshi Higuchi, “Synthesis, Characterization and Electronic Properties of Alternating Cu/Fe- and Ni/Fe-Based Heterometallo-Supramolecular Polymers”, 第62回高分子討論会(発表日:2013年9月11日~13日、発表場所:金沢大学(石川県金沢市))

Md. Delwar Hossain, Masayoshi Higuchi, “Synthesis and Electrochemical Properties of Cu/Fe-Based Organic-Heterometallic Hybrid Polymers”, 第62回高分子学会年次大会(発表日:2013年5月29日~31日、発表場所:京都国立会議場(京都府京都市))

Md. Delwar Hossain, Masayoshi Higuchi, “Synthesis and Characterization of Fe/Cu-Based Organic-Heterometallic Hybrid Polymers”, 日本化学会第93春季年会(発表日:2013年3月23日、発表場所:立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市))

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕
なし

6. 研究組織

(1)研究代表者
樋口 昌芳(HIGUCHI, Masayoshi)
物質・材料研究機構・先端の共通技術部門・グループリーダー
研究者番号: 80306852

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし