

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Radical Polymers and their Application to
Organic Memory Devices

ラジカルポリマーと有機メモリ素子への展開

氏名		申請者	
	米久田		康智
	Yasunori		Yonekuta

専攻・研究指導
(課程内のみ)

応用化学専攻 高分子化学研究

2007年 5月

有機物を用いたメモリ素子は次世代の記憶媒体として注目されている。印加電圧の変化によって電気伝導率の急激な変化を生じうる有機物、例えばアミノイミダゾールジカルボニトリル、テトラシアノキノンジメタン銅錯体を挟んで成るスイッチング素子が最近報告されている。これらの素子は、有機層内または、電極層と有機層間に酸化アルミニウムなどの絶縁層を有し、ある閾値以上の電圧印加により高抵抗から低抵抗状態へ変化し、ほぼ永続的に低抵抗状態が維持される。さらにこの低抵抗状態で、逆方向に電圧を印加すると、再び所定の閾値において高抵抗状態が復帰するスイッチング素子となる。これら低分子有機物は、いずれも真空蒸着法や電子ビーム法、スパッタリング法などの超高真空を要とする作製工程により薄膜として形成されるが、繁雑なプロセスであるとともに製品の歩留まりが低く、より簡便な工程から作製される素子が強く望まれている。一方、有機高分子を用いた電子デバイスの作製工程は湿式法が主であり、歩留まり高く量産性に適し、溶解性の違いを利用すれば積層素子も可能となる。さらに、透明性、フィルム成膜性など高分子の性質をあわせもった強靱かつフレキシブルな素子が得られると期待される。

不対電子をもつラジカル分子には、ニトロキシドやガルビノキシルラジカルのように室温大気下でも安定に取り扱えるものが存在する。これらのラジカル分子はスピンラベル、スピントラップ、酸化防止剤として利用されている一方、極めて迅速かつ可逆的な酸化還元に基づきメタルフリーな酸化還元触媒や二次電池の電極活物質として研究されている。このような背景をもとに、高い溶媒溶解性、フィルム成膜性および電荷輸送能をあわせもつラジカルポリマーに着目し、それらの薄膜から成る素子を湿式法により作製し、その電気化学的およびメモリ特性をはじめて明らかにすることを本研究は目指した。

本論文は 6 章から構成されており、1 章は序論、2 章ではラジカル分子として 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ(TEMPO)とその酸化物のオキソアンモニウム塩を単離して、その酸化還元挙動を立体構造との相関から検証した。3 章では p 型酸化還元能を有する TEMPO 分子および n 型酸化還元能を有する 2,6-ジ-*tert*-ブチル-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-オキソ-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリジン)-*p*-トリロキシ(ガルビノキシル)ラジカル分子を汎用高分子中に均一分散させた薄膜から成る素子およびそれらに対応するラジカルポリマーから成る薄膜素子の作製とメモリ特性についてまとめた。4 章では TEMPO ラジカルポリマー層内に n 型酸化還元物質として金コロイドを分散させた単層型素子および TEMPO ラジカルポリマーと n 型酸化還元能を有する銀イオンをポリメチルメタクリレート (PMMA) 層内に分散させた積層型薄膜素子のメモリ特性について議論した。5 章では高誘電体層を有する単層型、p および n 型ラジカルポリマーの積層型の薄膜素子の作製とメモリ特性について記述した。6 章では成果を取りまとめ、この分野の今後を展望した。各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、有機発光ダイオード、有機薄膜トランジスタなどに代表される有機デバイス分野の進展と有機メモリさらにはポリマーメモリに要求される事象について整理しながら、本論文の位置づけと目的を明記した。有機メモリ分野では有機半導体、電荷移動錯体、酸化還元活性物質などの低分子有機化合物および導電性高分子やホール輸送性高分子などが選択され研究がされている。各有機薄膜から成る素子の特徴、ならびにそれぞれのメモリ挙動と想定・議論されている動作原理について整理した。本研究で取り上げたラジカルポリマーについても、化学構造と電気化学的性質の相関を上記の化合物と対比しながらまとめた。

第 2 章では、本研究で主対象分子となる TEMPO ラジカル分子の酸化還元挙動を分子の立体構造と関連づけ、対応するオキソアンモニウム塩との比較からはじめて議論した。カチオン塩は熱分解温度が 180 と高く、高い熱的安定性を示した。昇華性を有する TEMPO ラジカルおよびそのカチオン塩の単結晶構造解析の報告例はなく、その立体構造をはじめて明らかにした。TEMPO 分子およびアセトアミド TEMPO 分子では N-O 結合距離 1.28 Å であるのに対し、それらに対応するカチオン塩では N-O 結合距離が 1.18 Å となり、N=O の二重結合性が増し、ピペリジン環に対して平面構造を有した。カチオン塩の電気化学計測から Nicholson 法より求めた一電子授受の反応速度定数は 0.8 cm/s 前後となり、迅速な酸化還元能を示した。さらに回転電極法を用いた Levich プロットから求めた拡散移動係数は 10^{-5} cm²/s 桁であった。以上のように、ニトロキシドラジカル部位の sp³ および sp² 分子軌道構造を変化しながら迅速に酸化還元することをはじめて議論した。

第 3 章では p および n 型酸化還元活性を示すラジカル分子として TEMPO ラジカルおよびガルビノキシルラジカル分子を選択し、それらを PMMA 薄膜内に分散させた素子を作製し、そのメモリ特性を -10 - 5V の範囲における電圧-電流測定およびパルス電圧印加による電流測定から評価した。下部電極としてインジウム-スズ酸化物ガラス基板上にスピンコートすることにより PMMA ポリマー層を 100 nm の平滑、均質な薄膜として成膜した。上部電極としてアルミニウムを蒸着し素子を作製した。TEMPO ラジカルを導入していないポリスチレンや PMMA 膜から成る同構造の素子では絶縁体様の *I-V* 曲線を与えた。TEMPO もしくはガルビノキシルラジカル分子分散層から成る素子では、例えば -5 V 印加下で、電流値はナノ A から数十 μ A へと急激に増加し (ON-OFF 比は 10⁴ 桁)、数百秒以上その状態保持した。作製した素子は WORM (write once read many) 型の挙動を示し、ラジカル分子が素子のメモリ特性に寄与することをはじめて示した。上記ラジカル分子を側鎖に有するポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルメタクリレート) (PTMA) およびポリ(4-(2,6-ジ-*tert*-ブチル-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-オキソ-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリジン)-*p*-トリロキシ)スチレン) (PGSt) を合成した。ラジカルポリマーから成る素子では、熱的安定性、成膜性が向上し歩留り高

い素子作製が可能となったばかりでなく、薄膜内におけるラジカル部の濃度が高まり、ON-OFF比が向上した。

第4章では、PTMA層に金コロイドを均一分散させた単層型素子およびPTMAと銀イオンを分散させたPMMAから成る積層型メモリ素子について検討した。金コロイドおよび銀イオンは電圧印加により電子注入・輸送サイト(n型)として機能することから、ホール輸送サイト(p型)として機能するPTMAと組み合わせることにより繰り返し耐久性を期待した。金コロイド分散単層型素子、銀イオン分散積層型素子ともに、ON-OFF比(10^4 桁)、状態保持力(数千秒以上)および繰り返し耐久性(素子各々で数千サイクル以上、数百サイクル以上)において高いメモリ特性を示した。

第5章ではp型およびn型酸化還元活性を示すラジカルポリマーとしてPTMAおよびPGStを選択し、それらを高誘電体層と組み合わせることによりON-OFF比、状態保持力、繰り返し耐久性の向上を試みた。PTMAとPGSt層間に高誘電体ポリマーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を成膜した積層型素子では、ON-OFF比が 10^5 桁、状態保持力は数千秒以上、繰り返し耐久性は数千回以上と、メモリ特性はさらに向上した。ラジカルポリマー層に注入された電荷はラジカル分子の酸化還元により分極した中間PVDF層界面に到達、蓄積し、開回路でも安定に保存されたものと考えた。この素子は、逆電圧印加により蓄積された電荷を初期状態へと容易に戻すことができるため、高い繰り返し安定性を示した。また、PTMAを高誘電体であるアルミナ基板上に成膜することにより、極性転換型メモリ特性を有機物から成る素子としてははじめて観測した。この極性転換型メモリ素子は従来のON-OFF状態を抵抗値で区別するタイプとは異なり、電流値の正、負(極性)により区別可能であることが新しい。低電圧領域でも明確なONおよびOFF状態が存在することから、低電圧駆動、素子に対する負荷軽く高寿命な素子に発展可能であることを議論した。

第6章では有機ラジカルポリマーがメモリ特性に寄与することを明らかにした本研究成果を総括した。有機ラジカルポリマーの次世代有機メモリ素子としての位置づけと将来展望について言及した。

研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文	<p>1. (報文) The First Polarity-Switching Organic Memory Device Based on a Radical Polymer <i>Advanced Materials</i> (投稿中) <u>Yasunori Yonekuta</u>, Kenji Honda, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>2. (速報) Battery-Inspired Non-volatile and Rewritable Memory Architecture: a Radical Polymer-Based Organic Device <i>Journal of American Chemical Society</i> (投稿中) <u>Yasunori Yonekuta</u>, Kentaro Susuki, Kenichi Oyaizu, Kenji Honda, Hiroyuki Nishide</p> <p>3. (速報) Structural Implication of Oxoammonium Cations for Reversible Organic One-Electron Redox Reaction to Nitroxide Radicals <i>Chemistry Letters</i> (印刷中) <u>Yasunori Yonekuta</u>, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>4. (報文) A Non-volatile, Bistable and Rewritable Memory Device Prepared with Poly(nitroxide Radical) and Silver Salt Layers <i>Polymers for Advanced Technologies</i> (投稿中) Yasunori Yonekuta, Kenji Honda, Hiroyuki Nishide</p> <p>5. (報文) Radical Polymer and Its Nano-Sized Thin Film Device <i>Journal of Photopolymer Science and Technology</i> 18, 39-40 (2005). <u>Yasunori Yonekuta</u>, Takashi Kurata, Hiroyuki Nishide</p> <p>6. (速報) Dentron-combined Poly(4-diphenylammonium-1,2-phenylenevinylene): An Isolated Multiplet Molecule <i>Organic Letters</i> 6, 4889-4892 (2004) Hidenori Murata, <u>Yasunori Yonekuta</u>, Hiroyuki Nishide</p>
2. 講演	<p>有機ラジカルポリマーからなる不揮発性ポリマーメモリ 第 56 回高分子学会年次大会 (2007. 5, 京都) <u>米久田 康智</u>, 薄 健太郎, 本田 憲治, 西出 宏之</p> <p>Rewritable and Non-volatile Polymer Memory Composed of Organic Radical Polymers 2nd International Plastic Electronics Conference and Showcase (2006. 10, Frankfurt, Germany) <u>米久田 康智</u>, 本田 憲治, 西出 宏之</p>

ラジカルポリマーからなる薄膜素子のメモリ特性

第 55 回高分子討論会 (2006. 9, 富山)

米久田 康智, 本田 憲治, 西出 宏之

A New Type of Non-volatile Memory Using Organic Radical Polymers

2006 MRS Spring Meeting (2006. 4, San Francisco, USA)

Yasunori Yonekuta, Kenji Honda, Hiroyuki Nishide

Radical Polymer and Its Application to a Polymer Memory

Pacificchem 2005 (2005. 12, Hawaii, USA)

Yasunori Yonekuta, Takashi Kurata, Hiroyuki Nishide

ラジカルポリマーの合成とその薄膜素子の I-V 特性

第 54 回高分子討論会 (2005. 9, 山形)

米久田 康智, 倉田 崇, 本田 憲治, 西出 宏之

Nano-Sized Thin Film Device with Radical Polymers and Its I-V Characteristics

The 8th SPSJ International Polymer Conference (2005. 7, Fukuoka)

Yasunori Yonekuta, Takashi Kurata, Hiroyuki Nishide

ラジカルポリマーを用いたナノ寸法薄膜素子の作製とその I-V 特性

第 22 回フォトポリマーコンファレンス (2005. 6, 千葉)

米久田 康智, 倉田 崇, 西出 宏之

ラジカルポリマーを用いた薄膜素子の作製とその I-V 特性

第 54 回高分子学会年次大会 (2005. 5, 横浜)

米久田 康智, 倉田 崇, 安部 滋幹, 西出 宏之

ラジカルポリマーを用いたナノ寸法薄膜の作製とその I-V 特性

日本膜学会第 27 年会 (2005. 5, 東京)

米久田 康智, 倉田 崇, 西出 宏之

Synthesis of G1 and G2 Dendrons-Combined Poly(4-diphenylaminium radical-1,2-phenylenevinylene)s and their Magnetic Properties

IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology (2002. 12, 京都)

Yasunori Yonekuta, Hidenori Murata, Hiroyuki Nishide

ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ基を導入したポリ(4-ジフェニルアミノ-1,2-フェニレンビニレン)の合成とその磁性

第 51 回高分子年次大会 (2002. 5, 横浜)

米久田 康智, 村田 英則, 西出 宏之

デンドロン被覆したポリ(4-ジフェニルアミニウムラジカル-1,2-フェニレンビニレン)の合成

日本化学会第 79 回春季年会(2001. 3, 神戸)

米久田 康智, 高橋 正洋, 西出 宏之, 土田 英俊

3. その他

(特許)

メモリー素子及びその製造方法

特願 2004-324380, 国際出願 PCT/JP2005/020320, 国際公開 WO2006/049261

西出 宏之, 本田 憲治, 米久田 康智, 倉田 崇, 安部 滋幹