

トリフェニルアミン骨格及びトリアジン骨格を有する 新規ポリアリーレンエーテルの合成

(山形大院有機¹, 国立台北科技大²)

○小山勇太¹, Zi-En Jiang², 高橋良輔¹, Wen-Ya Lee², 東原知哉^{1*}

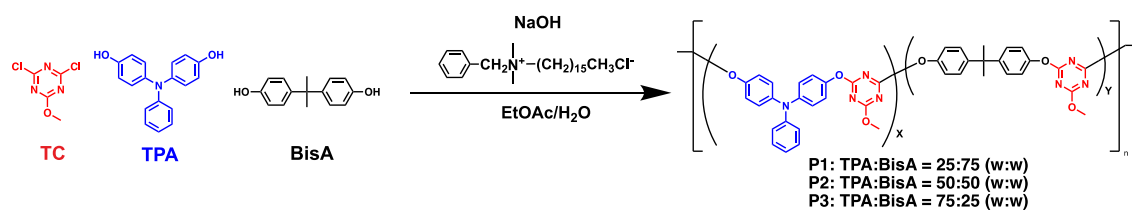
Abstract: In this study, we successfully synthesized novel poly(arylene ether)s by statistical phase-transfer-catalyzed interfacial copolycondensation with low environmental impact using triazine, triphenylamine, and bisphenol A derivatives. It was revealed that all polymers (**P1-P3**) showed good heat resistance (5 wt% weight loss temperature, $T_d^{5\%} > 357$ °C). Furthermore, **P1** (TPA:BisA = 50:50) showed good memory properties showing a high I_{on}/I_{off} ratio of 5.9×10^7 and good retention performance (retention time = 10^4 under read@1V). The results indicate that obtained polymers using triazine unit and triphenylamine unit are a promising candidates suited for organic memory device materials.

【緒言】

昨今、次世代情報通信技術の進歩に伴うウェアラブルエレクトロニクスの実装を見据え、薄くてフレキシブルな有機メモリの開発に注目が集まっている。中でも、優れた溶液加工性を有し、均一かつ堅牢なフィルムを形成できるポリマー材料は、次世代メモリ材料として大いに期待されている。実際に、ドナー・アクセプター型ポリマー材料としてポリイミド^[1]やヘテロ環ポリマー^[2]が設計され、抵抗変化型メモリ (**RRAM**)への応用が進んでいる。しかし、材料合成にアミド系溶媒を使用することや耐熱性が低いことから、環境低負荷型重合系の適用や耐熱性の向上が求められている。本研究では、酢酸エチル/水系の環境低負荷型・界面重縮合法に基づいて、トリフェニルアミン骨格及びトリアジン骨格を有するポリアリーレンエーテルの合成を行い、**RRAM** 用高分子材料への応用を検討した。実際に、トリアジンジクロリド誘導体 (**TC**)、トリフェニルアミン基を持つジフェノール体 (**TPA**)、及びビスフェノール A (**BisA**)からなる統計的三元共重合体の合成を検討した。なお、**BisA** 共重合体モノマーは、溶解性を向上する目的で起用した。

【実験】

Scheme 1 に従い、相間移動触媒を用いた酢酸エチル/水中での界面重縮合により統計的三元共重合体の合成を検討した。実際に、**TPA:BisA** = 25:75、50:50、75:25 (mol%)の組成比を持つ3種類のポリマー (**P1-P3**)を合成した。得られたポリマーの諸特性評価は、SEC、TGA、及び¹H NMR 測定により行った。また、得られたポリマーの薄膜を用いた**RRAM** デバイスを作製し、そのメモリ特性を評価した。



Scheme 1. トリアジン骨格を含む三元共重合体の合成経路

【結果と考察】

得られたポリマーの ¹H NMR スペクトルより、TPA と BisA の組成比は、それぞれ TPA:BisA = 26:74 (P1)、58:42 (P2)、70:30 (P3)と算出された。また、SEC 測定の結果より、それぞれのポリマーの数平均分子量は、 $M_n = 23,500$ (P1)、 $M_n = 10,700$ (P2)、 $M_n = 7,680$ (P3)と求めた (Table 1)。TPA 含有量が最も多い P3 は、重合温度を 60 °Cまで昇温したにも関わらず、比較的低い分子量を示した。これは、溶解性に乏しい TPA の含有量が増加したことで、BisA の共重合化による溶解性向上が限定的になり、生長ポリマーが重合中に析出してしまい、分子量が頭打ちになったためと考察している。

Table 1. P1-P3 の合成結果

Polymer	Composition of TPA : BisA (w:w)		M_n^b	M_w/M_n^b	Yield ^c [%]
	calcd.	¹ H NMR ^a			
P1	25:75	26:74	23,500	1.80	27
P2	50:50	58:42	10,700	1.68	41
P3	75:25	70:30	7,680	1.53	40

^a The molar ratio of TPA and BisA units in the studied polymers determined by the ¹H NMR.

^b Determined by SEC eluted with chloroform using polystyrene standards

^c After reprecipitation purification

続いて、得られたポリマーの熱特性を TGA 及び DSC 測定により評価した。TGA 測定の結果、全てのポリマーが 350 °Cを超える $T_d^{5\%}$ 値を示し、十分な耐熱性を有することが分かった (Figure 1 (a))。特に、P3 については、 M_n が 10,000 以下であったものの、 $T_d^{5\%} = 373$ °Cを示したことから、TPA 骨格が本質的に優れた耐熱性を有することが明らかとなった。また、DSC 測定の結果より、P1 及び P3 において相転移が観察され、それぞれのガラス転移温度 (T_g)は、210 °C及び 247 °Cと高い値を示した (Figure 1 (b))。P2 については、測定範囲外に T_g が存在すると推定される。P1 よりも P3 が高い T_g を示したのは、TPA 含有量が増加したことで主鎖に含まれる芳香環の割合が増加し、ポリマー骨格全体の剛直性が増したためと考察している。

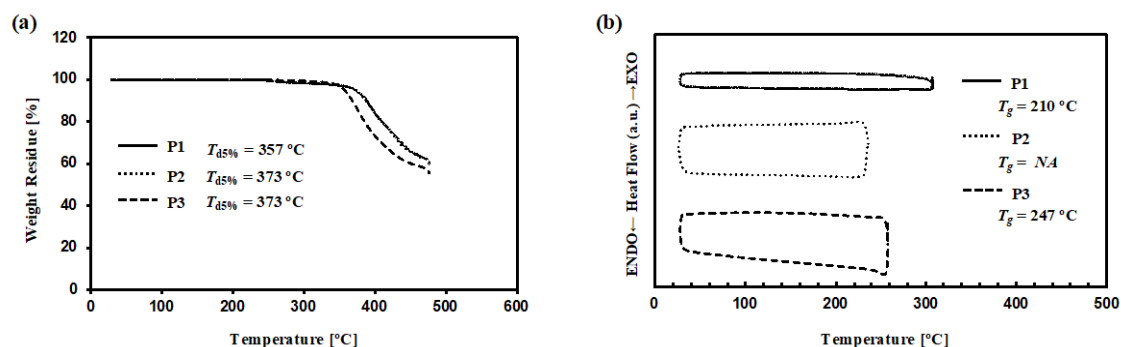


Figure 1. (a) P1-P3 の TGA 曲線及び (b) DSC 曲線

次に、合成したポリマーの溶液状態及び薄膜状態での UV-vis 吸収スペクトル測定により、それらの光学特性を評価した。P1-P3 の吸収スペクトルにおいて、組成比の違いによって吸収開始波長や最大吸収波長に大きな差異は見られなかった (Figure 2)。一方、溶液状態と薄膜状態を比較すると、後者では吸収開始波長のレッドシフトが観察された。これは、ポリマーの凝集により分子間相互作用が強まり、エネルギーバンドギャップ (E_g) が低下したためと考えられる (Figure 2)。また、P1-P3 は同等の E_g 値を示した (Table 2)。これらの結果から、TPA 及び BisA の組成比によるポリマーの光学特性に与える影響は殆どないと考察した。

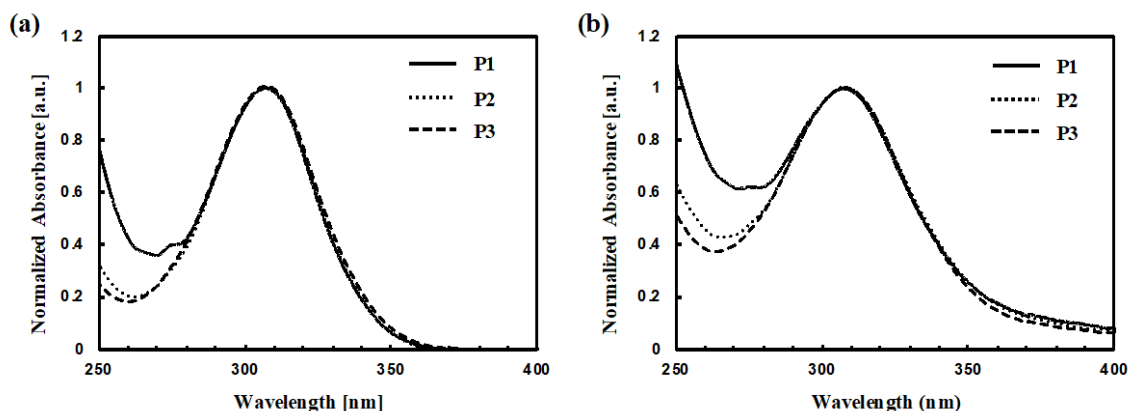


Figure 2. (a) P1-P3 の溶液状態における正規化した UV-vis 吸収スペクトル及び (b) 薄膜状態における正規化した UV-vis 吸収スペクトル

Table 2. P1-P3 の光学特性

Polymer	TPA:BisA	M_n	Solution			Thin-film		
			$\lambda_{\text{abs,max}}$ (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g^a (eV)	$\lambda_{\text{abs,max}}$ (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g^a (eV)
P1	26:74	23,500	309	346	3.58	308	360	3.44
P2	58:42	10,700	309	349	3.56	307	356	3.49
P3	70:30	7,680	306	346	3.59	308	359	3.46

^a Estimated from the onset of absorption ($E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ [eV]).

最後に、**P2** 薄膜を用いた **RRAM** デバイスのメモリ特性の評価を行った。**P2** をクロホルムに溶解後、ITO 基板の上にスピコート (1000 rpm) により成膜した。その後、100 nm 厚のアルミニウム電極をシャドウマスクを通して、均一な蒸着速度で真空蒸着した (**Figure 3 (a)**)。電氣的スイッチング特性の結果、デバイスは write-once-read-many (WORM) メモリ特性を示すことが明らかになった。また、ON 及び OFF 状態の電流値から $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 5.9 \times 10^7$ と求めた (**Figure 3 (b)**)。 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 値は、メモリの誤読率に関わるパラメーターであり、この値が高いほど誤読率が低いことを表している。実際に、多くのポリマーメモリ材料が $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^4 \sim 10^6$ が多いことを踏まえると、**P2** は優れた水準のメモリ特性を示すことが分かった。また、read 電圧 1V において、短くとも 10^4 秒間は安定して ON 及び OFF 状態を維持できることから、高いメモリ保持性能を示すことが明らかとなった (**Figure 3 (c)**)。

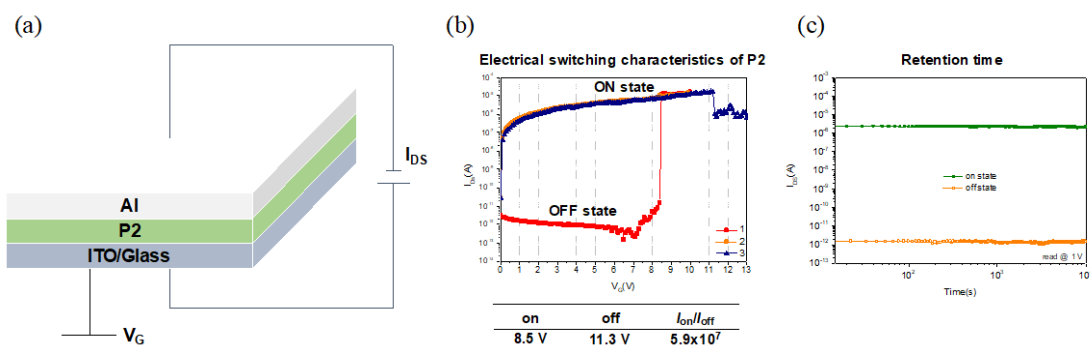


Figure 3. (a) **P2** の RRAM デバイス構造、(b) 電氣的スイッチング特性、及び (c) メモリ保持性能

【結論】

本研究では、相間移動触媒を用いた酢酸エチル/水中での界面重縮合法に基づき、**TC**、**TPA**、及び **BisA** の統計的三元共重合による新規ドナー・アクセプター型ポリアリーレンエーテルの開発に成功した。得られた共重合体の諸特性評価の結果、十分な耐熱性を有するポリマーが得られたことが分かった。また、**P2** を用いた **RRAM** デバイスを作製・評価したところ、優れた WORM 型メモリ特性 ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 5.9 \times 10^7$) を示すことが明らかとなった。さらに、十分なメモリ保持性能を有していることも明らかとなった。

【参考文献】

- [1] Kurosawa, T.; Chueh, C.-C.; Liu, C.-L.; Hashihara, T.; Ueda, M.; Chen, W.-C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1236–1244.
- [2] Song, S.; Ko, Y.-G.; Lee, H.; Wi, D.; Ree, B.J.; Li, Y.; Michinobu, T.; Ree, M. *NPG Asia Mater.* **2015**, *7*, e228.