

高い電荷移動相互作用を有するポリイミド薄膜における光電導特性の

面外・面内異方性と分子配向・凝集状態との相関

東工大・物質理工 ○高月かほり・武政千晶・清田泰裕・森健彦・浅井茂雄・石毛亮平・安藤慎治

<緒言>

優れた耐熱性や機械的強度を有する芳香族ポリイミド (PI) は絶縁体であり、かつ電子求引性の酸無水物と電子供与性のジアミンの繰り返し単位からなるドナー・アクセプター型の高分子と見なすことができる。当研究室ではジフェニルベンジジン骨格を有するポリイミド (PI) が高い光電導特性を発現することを見出し、電荷移動 (CT) 相互作用の増強、すなわち酸二無水物の電子受容性やジアミンの電子供与性の強化により高い暗電流特性や光電導性が得られることを明らかにしている[1-3]。本研究では、電子求引性の強い含フッ素酸無水物を用いることで光電導特性の向上を図るとともに、面外方向と面内方向の光電導特性の評価を通じて PI の電導機構について検討した。また光電流測定において光照射後の暗状態においても電荷が保持されたことから、光メモリー材料への応用が期待してトランジスタを作製し、光メモリー特性の評価を行った。

<実験>

光電流測定に用いた PI の化学構造を Fig. 1 に、測定系の模式図を Fig. 2 に示す。面外方向の電流測定には ITO 基板上に製膜した PI 薄膜上に点状の銀電極を蒸着した試料を、また面内方向の電流測定には ITO パターン基板上に作製した PI 薄膜を使用した。両者とも片側の ITO 電極に正電圧を印加しつつ、キセノン光源を分光した紫外～可視光を下面から照射し発生した光電流を微小電流計 (ADC 8340A) にて計測した。光照射前後の電流値の差を「光電流値」と定義し評価を行った。作製した電界効果トランジスタ (FET) の構成を Fig. 3 に示す。ITO パターン電極基板上に製膜した PI 薄膜上に絶縁層と金電極を蒸着し、ソース・ゲート電極 (ITO 電極) 間の電圧を負方向に掃引した際のソース・ドレイン電極間の電流値を計測した。また、面外 (膜厚) 方向と分子鎖軸がなす角を θ とし、下記 (1) 式で定義される面内配向性の指標 P_{200} をブリズムカプラー法 (Metricon PC-2010) に基づく面内外の複屈折率測定から評価した。

$$P_{200} = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (1)$$

<結果と考察>

(a) 面外方向と (b) 面内方向の光電流スペクトルを Fig. 4 に示す。すべての PI で面外方向の光電流値が面内方向の光電流値と比較して大きな値を示した。次に、面外方向の光電流値を面内方向の光電流値で除した値を光電導性の異方性 η と定義し、 P_{200} との相関を調査した。ここで P_{200} は -0.5 に近い場

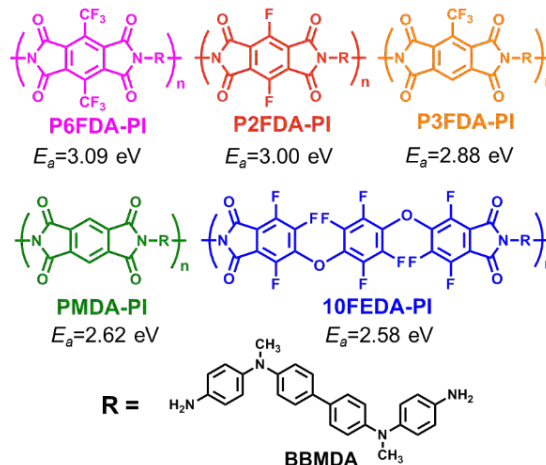


Figure 1 Chemical structures of target PIs.

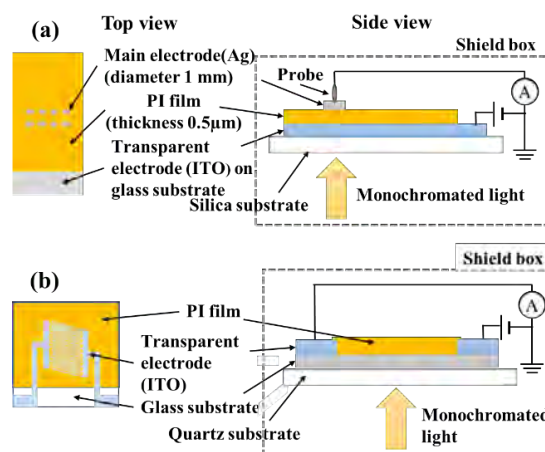


Figure 2 Setups for (a) out-of-plane and (b) in-plane photocurrent measurement.

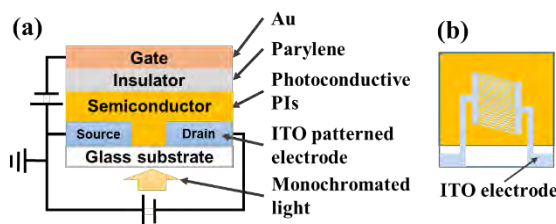


Figure 3 Setups for measurement method of FET; (a) side of view, (b) top of view.

Relationships between the anisotropy in photoconductive properties, molecular orientation, and aggregation structures of polyimide films having strong charge transfer interactions

Kahori TAKATSUKI, Chiaki TAKEMASA, Shigeo ASAI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan),
Tel & Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: takatsuki.k.ab@m.titech.ac.jp

合が面内配向, 0 に近い場合は等方的配向を示す。

Fig. 5 より面内配向性の高い PI では光電流の異方性が大きく, PI 中で発生したキャリアは分子鎖軸方向に比べ分子鎖間方向に優先的に流れることを示している。そこで, 面外方向・面内方向それぞれの光電導特性について考察する。CT 相互作用の強さを表す指標として電子親和力 (E_a) を用いると, 面外方向の光電流値は概ね PI が有する CT 相互作用と比例する傾向を示した。但し, P2FDA-PI は P6FDA-PI と比して CT 相互作用が弱いにもかかわらず, より大きな光電流値を示した。ここで, E_a は化学構造に固有の「分子内 CT 相互作用」を表す。一方, われわれは強い分子間 CT 相互作用を持つ PI の吸収端が長波長側へシフトすることを報告している[3]。すなわち, 長波長域で強い光吸収を有する P2FDA-PI は, 「分子間 CT 相互作用」が強いことが示唆され, P2FDA-PI の面外方向の高い光電流値は, この強い分子間 CT 相互作用によるものと考えられる。さらに面内方向の光電導の大小について考察すると, 10FEDA-PI は E_a が小さく分子内 CT 相互作用が弱いにも関わらず, 短波長域で顕著に高い光電流値を示した。**Fig. 5** に見るように, 他の PI と比較して 10FEDA-PI は光電導特性の異方性が小さい。上述のとおり, 荷電キャリアは分子鎖間方向でより大きい移動度を有するため, 等方的な分子鎖配向を有する 10FEDA-PI は面内方向と面外方向の光電流値の差が小さくなり, 面内方向において見かけ上高い光電流値が得られたと考えられる。以上のことから, PI 中のキャリアは分子鎖間方向に優先的に輸送され, その光電導特性が分子間 CT 相互作用によって強化されることが支持された。

次に PMDA-PI を基盤とする光メモリー特性について報告する。**Fig. 6** に示す伝達曲線 (Transfer curve) では, 高電圧印加により負の電流が観測された。伝達曲線の線形領域を次式で近似することで, 電流が流れ始めるゲート電圧 (閾電圧, V_{th}) を評価した。

$$I_{DS} = \frac{WC_L\mu}{L} \left\{ (V_G - V_{th})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right\} \quad (2)$$

半導体層に光電導性 PI を用いた FET は, ゲート電圧を負方向に掃引することで電流が流れる p 型 FET として動作することが確認された。今回得られた伝達曲線では, 電流値が小さく照射前後での V_{th} のシフトはわずかであったが, これは FET の電流が電極からの電荷注入に起因し, エネルギー障壁が大きな PI で電荷注入が起こりにくいことに起因する。結果として, 照射により V_{th} のシフトが観測され, 照射後もそれが保持されたことから, PI が半導体層かつ電荷蓄積層として機能するトランジスタ動作に基づく「光メモリー特性」が確認された。

<参考文献>

- [1] 武政千品; 千野徹平; 福地翔; 浅井茂雄; 石毛亮平; 安藤慎治. 高分子学会予稿集, **66**(1), 3F10 (2017), 同 **66**(2), 3Z03 (2017).
- [2] K. Takizawa, S. Asai, S. Ando, *Polymer J.*, **46**, 201-206 (2014).
- [3] K. Takizawa, S. Fukuchi, C. Takemasa, R. Ishige, S. Asai, S. Ando, *Polymer*, **157**, 122-130 (2018).
- [4] S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *Polym. J.*, **29**, 69-76 (1997).

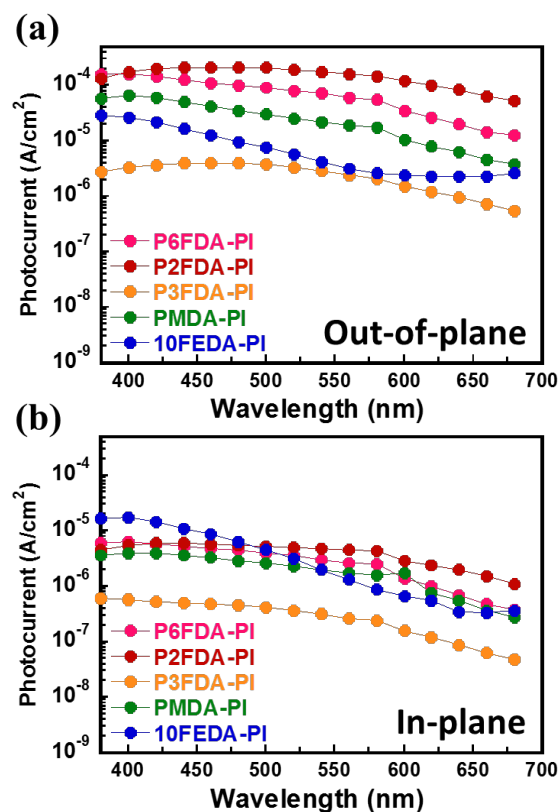


Fig. 4 Photocurrent spectrum of (a) out-of-plane and (b) in-plane.

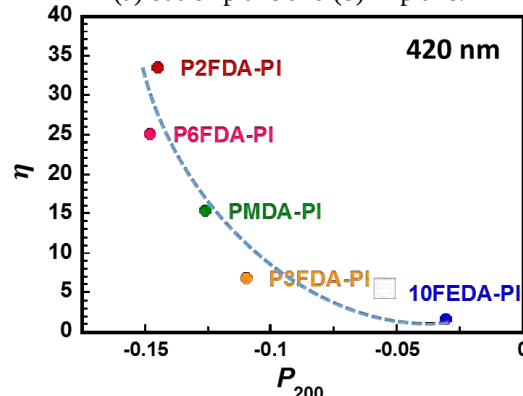


Fig. 5 Anisotropy in photocurrent η vs. P_{200} .

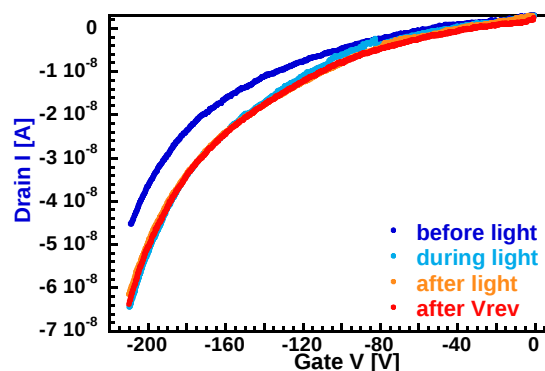


Fig. 6 Transfer curves of PMDA-PI film before, during, and after light irradiation.