

トリフェニルアミン骨格を有する高電荷移動ポリイミドの光電流特性と光メモリーへの適用検討

東工大・物質理工 ○渡辺 涼太・高月 かほり・石毛 亮平・安藤 慎治

<緒言>

スーパー・エンブレの一種である芳香族ポリイミド(PI)は優れた耐熱性、機械的強度とともに、良好な電気絶縁性を示すが、一部のPIにおいては可視光照射下での電圧印加により電流が流れる「光電導性」の発現が知られており、光メモリーや光検出器等の光デバイスへの応用が期待されている。

PIの光電導性は、電子供与性のジアミン部から電子吸引性の酸無水物部への電子遷移確率、いわゆる電荷移動型(CT)相互作用の強さと密接に関係し、CT相互作用を強化したPIにおいて、より大きな光電流値が観測されている^{1,2}。そこで本研究では、電荷移動特性に優れたPIの開発を目的として、電子供与性に優れたトリフェニルアミン(TPA)骨格を有するジアミンと、電子求引性に優れた含フッ素酸二無水物から合成されるPI群の光電導特性について検討した。さらに、PIの電荷蓄積性を利用してPIを半導体層に用いた新規のトップゲート型電界効果トランジスタ(FET)を作製し、その光メモリー特性を評価した。

<実験>

測定に用いたPIの構造式をFig. 1に、光電流の測定系模式図をFig. 2に示す。ITO電極基板上に製膜したPI膜に銀電極を蒸着し、窒素雰囲気下でITO電極に正電圧を印加しつつ、紫外～可視域の分光した光を基板下面から照射して、発生した電流値を微小電流計にて計測した。照射前後の電流値の差を光電流値と定義し、各PI膜試料の光電流値を比較した。測定に用いたFETの構造をFig. 3に示す。ソース・ドレイン電圧を-100Vに保持し、ゲート電圧を0Vから-250Vまで掃引した際のソースドレイン間の電流値を計測し伝達曲線を得た。

<結果と考察>

PI薄膜の光電流スペクトルをFig. 4に示す。PIの分子内CT相互作用の強さを表す指標である酸二無水物の電子親和力(Ea)の順列とPIの光電流値の順列は概ね一致したが、P2FDA-PIはEaが最も大きなP6FDA-PIと比較して分子内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。またP2FDA-PIは、UV-vis吸収スペクトルで観測されるCT遷移に由来する長波長側の吸収が4種のPIの中で最も大きく、また分子凝集の状態を示すパッキング係数も最大であり、凝集が密であることに起因する。このことから、かさ高い置換基をもたないP2FDA-PIは分子凝集により分子間CT相互作用が強化され、分子間のキャリア移動効率が増加し、光電導性が向上したと考えられる。

PMDA-PIを半導体層に用いたFETのメモリー挙動をFig. 5に示す。ゲート電圧が閾値を超えた電圧域で電流値が非線形に増加しており、本デバイスがp型トランジスタとして動作することを確認した。また、可視光の照射により伝達曲線が右方向へシフトした。これは光照射により生成されたキャリアがPI層に蓄積されたことを示す結果である。興味深いことに、シフトした伝達曲線は光照射後の暗状態でも保持されたことから、本研究で作製したトランジスタ・デバイスが光メモリーとして機能することを確認できた。

<参考文献>

- [1] Takizawa, K.; Asai, S.; Ando, S. *Polymer. J.*, 2014, 46, 201-206
- [2] Takizawa, K.; Fukuchi, S.; Takemasa, C.; Ishige, R.; Asai, S.; Ando, S. *Polymer*. 2018, 157, 122-130

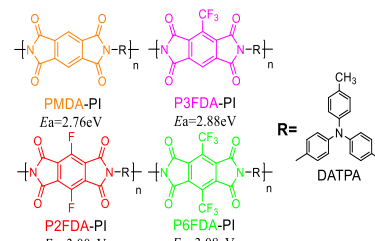


Fig. 1 Structures of PIs having high CT interactions and electron affinities (Ea) of the dianhydrides.

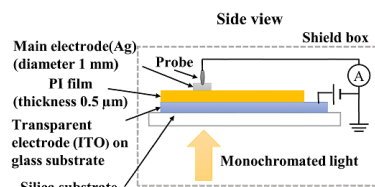


Fig. 2 Schematic drawings of the setup for photoconductivity measurements.

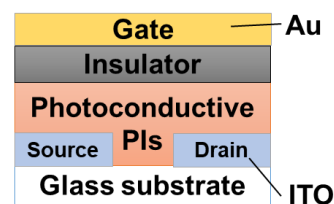


Fig. 3 Configuration of FET.

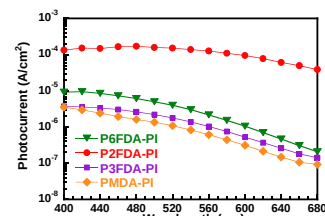


Fig. 4 Photocurrent spectrum of PI films.

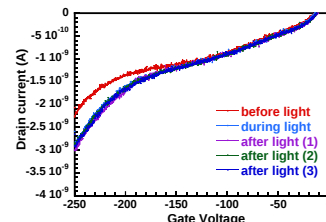


Fig. 5 Transfer curves of PMDA/DATPA PI film.

Photocurrent Properties of Polyimides Having Triphenylamine Moiety with Enhanced Charge Transfer Interactions and Their Application toward Optical Memory

Ryota WATANABE, Kahori TAKATSUKI, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO.

(Tokyo Institute of Technology, School of Materials and Chemical Technology, Department of Chemical Science and Engineering, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan.)

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: watanabe.r.an@m.titech.ac.jp