

高電荷移動性ポリイミドの光電流特性と FET 型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】芳香族ポリイミド (PI) は、優れた耐熱性と機械的強度に加え、良好な電気絶縁性を示すが、可視域に強い光吸収帯を示す一部の 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、この性質は光メモリーや光検出器等の光デバイスへの応用が可能である。

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 薄膜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 が半導体層と電荷蓄積層の双方の役割を兼ねる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、伝達曲線の光応答性からその光メモリー特性を評価した。

【実験・考察】測定に用いた PI の構造式を Fig. 1 に、光電流測定配置の模式図を 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、Xe 光を分光した紫外～可視域の単色光を基板下面から照射し、各波長の光に対して微小電流計で計測した電流値をプロットした「光電流スペクトル」を得た。また、光照射前後の電流値の差で定義される光電流値を PI 膜試料間で比較した。伝達曲線測定に用いた 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 $0\sim -250\text{V}$ 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】Fig. 4 に各 PI 薄膜の光電流スペクトルを示す。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(E_a)の順列と PI の光電流値の順列は概ね一致したが、 E_a が最も大きな P6FDA-PI に比して、P2FDA-PI は分子内 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。一方、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、かつ分子鎖の凝集の程度を示すパッキング係数も最大であり、凝集がより稠密と考えられる。このことから、置換基の立体障害が小さな P2FDA-PI では分子間凝集により分子間 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た結果、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 ($<-200\text{V}$) で電流値が非線形に減少しており、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が、これは光照射により生成したキャリアが 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、この FET が光駆動の不揮発性メモリーとして機能することが確認された。

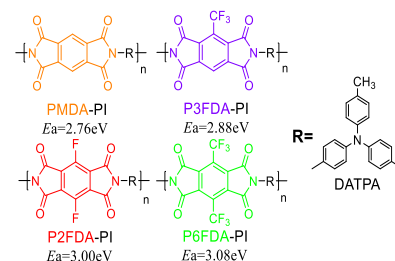


Fig. 1 Structures of PIs having high CT interactions and electron affinities (E_a) of the dianhydrides.

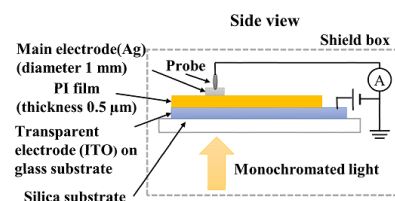


Fig. 2 Schematic drawings of the setup for photoconductivity measurements.

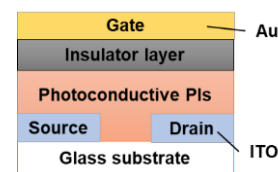


Fig. 3 Configuration of FET.

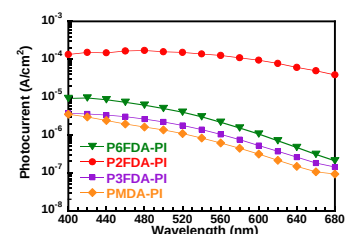


Fig. 4 Photocurrent spectrum of PI films.

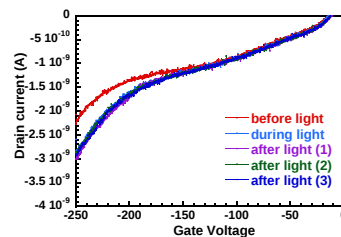


Fig. 5 Transfer curves of PMDA-PI.

[1] Takizawa, K.; Fukuchi, S.; Takemasa, C.; Ishige, R.; Asai, S.; Ando, S. *Polymer*, **2018**, 157, 122-130.

[2] Takemasa, C.; Chino, T.; Ishige, R.; Ando, S. *Polymer*, **2019**, 180, 121713.

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