

## ドナー・アクセプター型低分子イミドの合成とメモリ材料への応用

東京工業大学大学院理工学研究科 ○黒澤忠法・東原知哉・上田充  
National Taiwan University Wen-Ya Lee・Wen-Chang Chen

### <要旨>

本研究では、電子供与性ドナー(D)と電子受容性アクセプター(A)から成る二つの D-A-D 型低分子イミドおよび一つの A-D-A 型の低分子イミドを合成し、それらの熱、光学、電気化学、およびメモリ特性を評価し、D と A の構造およびそれらの配列がメモリ特性に及ぼす影響について考察を行った。結果として、D-A-D 型のイミドはメモリ特性を示したのに対して、A-D-A 型のイミドはメモリ特性を示さなかった。

### <緒言>

有機メモリはその製造プロセスの単純さ、成形性の良さ、柔軟なデバイス、三次元積層構造への拡張性、分子構造の設計および合成を通してその性能を調節することができるなどといった現行の無機半導体メモリにはない特性が期待され、大きな注目を集めている<sup>1,2</sup>。現行のメモリがメモリ素子回路中の電荷の有・無を記憶媒体としているのに対して、有機メモリは機能層である有機物の導電率の高・低を記憶媒体として用いている。メモリ機能を担う有機化合物の一次構造中に電子供与性ドナー(D)と電子受容性アクセプター(A)が存在すると、この有機化合物に電圧を印加した際に D と A 間で電荷移動が起こり、導電率の低い基底状態から導電率の高い電荷移動錯体(CT state)へのスイッチング挙動が観測される<sup>1,2</sup>。過去の研究によって、メモリ特性を示す全共役分子において、D-A-D 型分子が  $10^6$  という高い ON/OFF 比を示すのに対して、A-D-A 型分子の ON/OFF 比は  $10^3$  程度に止まることが知られている<sup>3</sup>。即ち、類似した D と A から成る分子においても、それらの配列を変化させることによって発現するメモリ特性は大きく変わる。ただし、上述の配列とメモリ特性の相関は、全共役系分子についてのみの報告である。本研究では、Figure 1 に示すようなドナーであるトリフェニルアミンあるいはフェニルカルバゾールとアクセプターであるフタルイミドから成る 2 種類の D-A-D 型(ATAP-6FDA および AC-6FDA)と 1 種類の A-D-A 型イミド化合物(ATPA-3FA)を合成し、D と A の構造およびそれらの配列がメモリ特性にどのような影響を及ぼすのかについて考察を行った。

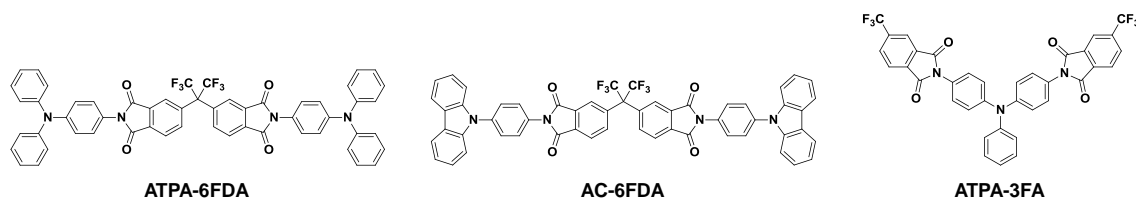
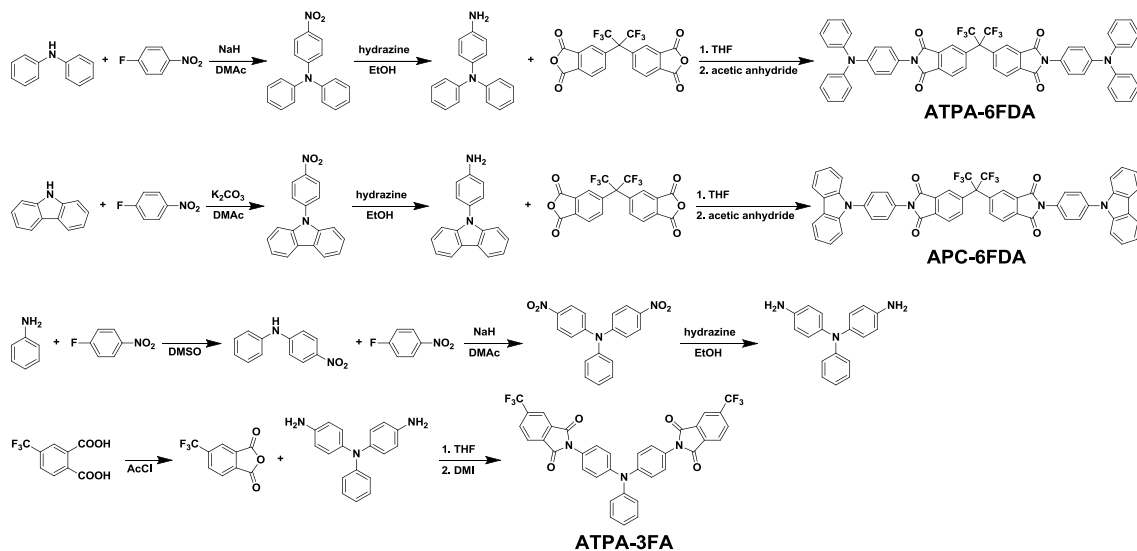


Figure 1. Chemical structures of novel oligoimides.

## <実験>

種々の低分子イミドの合成は以下の Scheme 1 に従った。



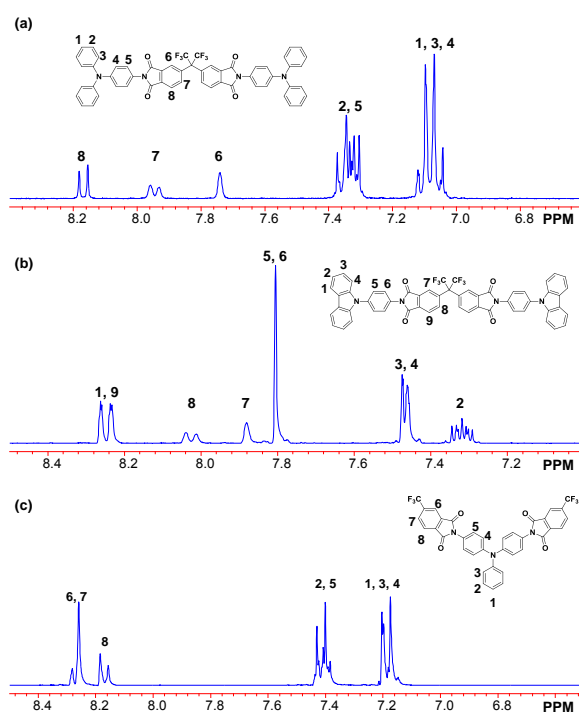
**Scheme 1.** Synthetic routes for ATPA-6FDA, APC-6FDA, and APTA-3FA.

## <結果と考察>

### 1. イミドの合成

イミドの原料となるアミン化合物および酸無水物は Scheme 1 に従って合成した。得られたアミン化合物および酸無水物を用いて、THF 中でアミド酸を合成し、そのまま無水酢酸あるいは DMI 中で熱環化させることによって低分子イミドを得た。**ATPA-6FDA** および **APC-6FDA** は環化後にできあがるイミド化合物の溶解性が無水酢酸に対して低いため、反応後は濾過によって化合物を回収することが可能であったが、**ATPA-3FA** は無水酢酸に対する溶解性が非常に高かったことから再沈殿によって回収した。しかしながら、IR からイミド化が不十分であったことがわかったため、さらに高い温度で熱環化させる必要があると考え高沸点溶媒である DMI を用いてイミド化を完了させた。

全ての化合物のイミド化は  $^1\text{H NMR}$  (Figure 2)、IR、および元素分析によって確認した。



**Figure 2.**  $^1\text{H NMR}$  spectra of (a)ATPA-6FDA, (b)APC-6FDA, and (c)ATPA-3FA

## 2. イミドの熱、光学、および電気化学特性

熱重量分析(TGA)、示差走査熱量測定(DSC)によるイミドの熱特性、紫外可視分光法(UV-vis)による光学特性、およびサイクリックボルタンメトリー(CV)による電気化学特性は下記の Table 1 に示す。ATPA-6FDA、APC-6FDA、および ATPA-3FA の 5% 重量減少温度( $T_d$ )はそれぞれ、459, 526, 381 °C であった。いずれのイミドもイミド化合物特有の高い耐熱性を示し、電気電子デバイス製造プロセスに対する十分な耐性を持っていると考えられる。また、ATPA-3FA については融点および結晶化温度が 219 および 176 °C に観測された。UV-vis 測定において、ATPA-6FDA および APC-6FDA のドナーからアクセプターへの CT に由来する領域(318~333 nm)の吸収が、ATPA-3FA のそれに比べて強いことがわかった。このことから、D-A-D 型のイミドの方が A-D-A 型のイミドに比べてより CT が起こりやすいことが示唆された。

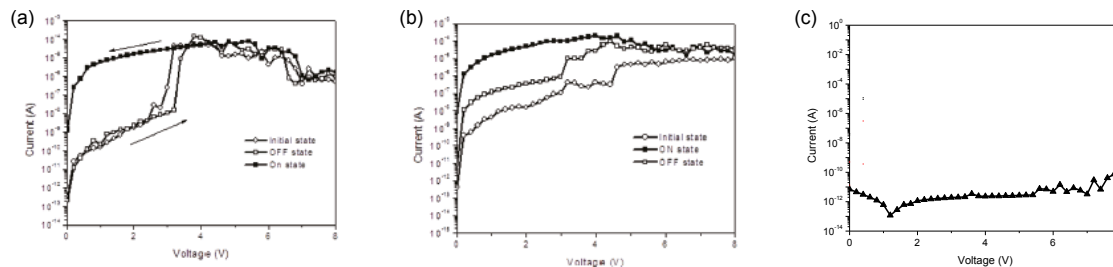
**Table 1.** Thermal, optical, and electrochemical properties of the imide compounds.

	$T_d$ (°C) <sup>a</sup>	$T_c$ (°C) <sup>b</sup>	$T_m$ (°C) <sup>b</sup>	absorption $\lambda_{max}$ (nm)	bandgap (eV) <sup>c</sup>	HOMO (eV) <sup>d</sup>	LUMO (eV) <sup>e</sup>
ATPA-6FDA	459			300, 333	3.28	-5.21	-1.93
APC-6FDA	526			294, 318, 333	3.51	-5.53	-2.02
ATPA-3FA	381	176	219	299, 333	3.25	-5.32	-2.07

<sup>a</sup>Estimated from TGA. <sup>b</sup>Estimated from DSC. <sup>c</sup>Estimated from the onset of absorption. <sup>d</sup>Estimated from CV. <sup>e</sup>LUMO=HOMO+bandgap

## 3. イミドのメモリ特性

合成した 3 つのイミド化合物のメモリ特性は、Al/イミド/ITO というサンドイッチ構造デバイスの電流電圧(I-V)曲線を測定することにより評価を行った(Figure 3)。基底状態においては D-A-D 型のイミド化合物である ATPA-6FDA は絶縁性であるため、1 回目の 0~8 V への電圧掃引において 3.5 V 付近まではかけた電圧に対して流れる電流値は非常に低いものである(Figure 3(a))。しかし、閾値電圧である 3.5 V 以上の電圧を印加すると電流値は急激に増加し、導電率が高い CT state へのスイッチングが観測された。同じ D-A-D 型のイミド化合物である APC-6FDA に関しても、閾値電圧 4 V 付近で同様のスイッチング挙動が観測された(Figure 3(b))。一方、A-D-A 型の ATPA-3FA に関しては任意の印加電圧に対して、常に低い電流値が流れ上記のようなスイッチング挙動が観測されなかった(Figure 3(c))。



**Figure 3.** I-V curves of (a)ATPA-6FDA, (b)APC-6FDA, and (c)ATPA-3FA.

一般的に、CT state が誘起されることによって流れる電流値が急激に増加するのは、電極からイミド膜中に注入されるキャリアがCT state では効率的に輸送されるためである。電極の仕事関数とイミドの HOMO・LUMO エネルギー準位の関係から、本現象においては注入されるキャリアは正孔である。D-A-D の場合、イミド膜中には正孔輸送能が高いドナー部位が多く、注入された正孔が効率的に輸送されたためにメモリ特有のスイッチング挙動を示したと考えられる。一方、A-D-A の場合、正孔輸送性の低い(正孔をトラップし、輸送の阻害をする)アクセプター部位が多く存在することから、注入された正孔は輸送されることなく膜中で捉えられてしまい、結果として常に低い電流値が観測されたと考えられる。

### <結言>

2つのD-A-D型と1つのA-D-A型イミド化合物を合成し、ドナーとアクセプターの配列がメモリ特性に与える影響について考察を行った。D-A-D型のATPA-6FDAとAPC-6FDAはメモリ特有のスイッチング挙動を示したのに対して、A-D-A型のATPA-3FAはそのような挙動を示さなかった。これは、スイッチングに寄与するキャリアの効率的な輸送がD-A-D型では行われていたのに対し、A-D-A型ではイミド膜中に多く存在するアクセプター部位によってキャリアが捉えられてしまい行われなかったことに起因すると考えられる。

### <参考文献>

- (1) Ling, Q. D.; Liaw, D. J.; Zhu, C. X.; Chang, D. S. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 917.
- (2) Ling, Q. D.; Chang, F. C.; Song, Y.; Zhu, C. X.; Liaw, D. J.; Chang, D. S. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8732.
- (3) Ma, Y.; Cao, X.; Li, G.; Wen, Y.; Yang, Y.; Wang, J.; Du, S.; Yang, L.; Gao, H.; Song, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 803