

強い電荷移動相互作用を有するポリイミド薄膜の光電流特性の解析

東工大院理工 ○福地 翔・滝沢 和宏・安藤 慎治

要 旨

強い電荷移動相互作用を持つ3種のポリイミド(PI)を合成し、それらの光吸収特性と光電導特性との相関を解析した。光電流の膜厚依存性の検討から、膜厚が薄いほど膜厚あたりの電荷発生量が増大するため光電流値が増大すること、及び吸光度の大きな波長域では膜表面での電荷の再結合の影響が顕著に現れることが明らかとなった。一方、異なる構造を有するPIの比較から、光電導特性は分子内・分子間の電荷移動相互作用のみならず、分子鎖の凝集状態の影響を顕著に受けることが示唆された。

1. 緒 言

優れたホール輸送特性を示すトリフェニルアミン(TPA)構造を主鎖に有するポリイミド(PI)は、高い光電導特性を示すことが報告されており[1]、光メモリー材料や光電荷発生材料・エレクトロクロミック材料に応用すべく検討がおこなわれている。PIの光電導特性の発現機構は以下のように考えられている。すなわち、光照射によりPI膜内の電子供与性を有するジアミン部(HOMO)から電子受容性を有する酸二無水物部(LUMO)に電子が励起され、それが励起状態での電荷移動(CT)錯体を形成し、ラジカルアニオンとラジカルカチオンのイオン対となる。この際、PI膜に外部電場が加わっていると、イオン対は距離が離れて相互作用の無い独立した電荷(光電荷)となり電流が流れる。代表的なPIであるPMDA/ODAや半芳香族PIのPMDA/DCHMについては過去に光電導機構が検討されているが[2]、一方、優れた光電導性を示すとされるTPA骨格を有するPIについては、光電導の発現機構などの詳細は明らかにされていない。最近、我々はPIの酸二無水物部の電子親和力を向上させ、ジアミン部と酸二無水物部間のCT相互作用を強めることでより大きな光電流が観測されることを報告した[3]。本研究ではさらに優れた光電導特性の発現を目指し、トリフルオロメチル(-CF₃)基の導入により電子親和力を大幅に向上させた2種の酸二無水物[4]を用いてCT性を強化したPI群を合成し、無置換のPIと比較するとともに、これらの光電導特性の膜厚に対する依存性や光吸収スペクトルとの関係を考察した。

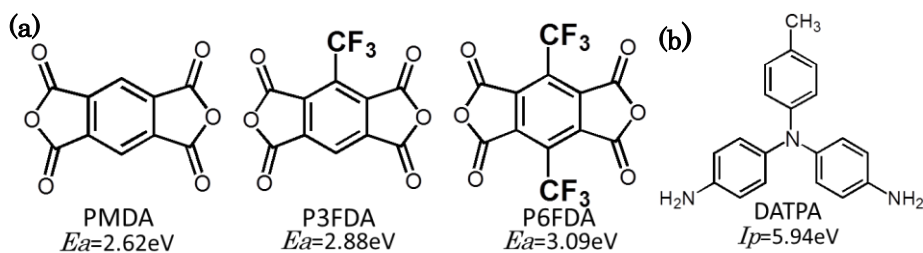


Fig.1 Chemical structures and (a) electron affinities of dianhydrides and (b) ionization potentials of a diamine obtained by DFT calculations.

2. 実験

2.1. 試料の調製

Fig.1 に示した原料物質から合成した 3 種の PI (PMDA/DATPA, P3FDA/DATPA, P6FDA/DATPA) を試料として用いた。前駆体であるポリアミド酸 (PAA) の調製は、原料を昇華精製後、窒素雰囲気下にて溶媒である DMAc に混合し、室温にて攪拌し十分に反応させることで行った。その後、PAA 溶液を 1.0 μm - ϕ シリンジフィルタを通して不純物を取り除き ITO 基板上にスピコートし、25 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h および 70 $^{\circ}\text{C}$, 1 h の乾燥後、一定速度で昇温し 350 $^{\circ}\text{C}$ 1.5 h にて熱イミド化を行うことで PI 膜を作成した。イミド化後、マスクを用い真空スパッタ装置で PI 膜上に直径 1 mm の銀電極を作製した。

2.2. 測定

PI 膜の UV/Vis スペクトルは、U-3500 形自記分光光度計、PI 膜の厚さは表面形状測定装置 (DEKTAK-III) により測定した。電導性測定は ITO 基板を主電極、膜の反対側に蒸着した銀電極を対向電極として、微小電流測定装置 (ADC, 8340A) を用い、アルミ箔で電氣的に遮蔽された箱中、窒素雰囲気下にて行った。試料は光電流測定前に 120 $^{\circ}\text{C}$, 1 h の真空乾燥を行った。PI 膜への光照射は、キセノン光を分光器で分光した後、石英製ライトガイドを経由して ITO 電極側から行った。また、測定波長ごとに試料に当たる照射光の光子数を一定とするため、光度計 (Advantest Q8221) を用いて光量調整を行った。光電流測定を行う際には、Fig.2 のように試料に計 9 min 電圧を印加し、初めの 3 min を暗状態、次の 3 min を明状態 (光照射)、最後の 3 min を再び暗状態とした。光電流値は光照射終盤の値から光照射直前の値を減じた値で定義した。また、一回の測定後、暗状態で接地し一定時間の間隔を置いて次の測定を行った。光電流の波長依存性 (光電流スペクトル) 測定では、照射光の波長を短波長から長波長へ掃引した。また、連続測定の条件を揃えるため、初回は 2 回連続の測定を行った。

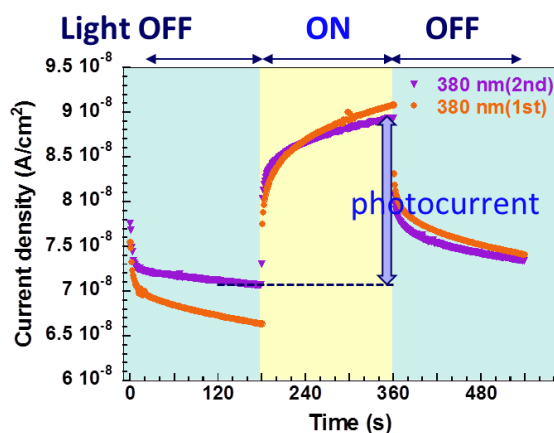


Fig.2 Elapsed time dependence of current density for a PMDA/DATPA film (1.6 μm -thick) under an electric field at 50 kV/cm.

3. 結果と考察

3.1. PMDA-DATPA の光電流の膜厚依存性

異なる膜厚を有する PMDA/DATPA 薄膜の光吸収スペクトルと光電流スペクトルの測定結果を Fig.3 に示す。Fig.3(a)より PI 膜の吸光度は膜厚の増加に従って増大し、膜厚の変動による光吸収挙動の変化は観測されなかった。一方、Fig.3(b)より光電流値は膜厚が薄くなるにつれて増大した。これは、表面近傍で吸収される光量が相対的に多く、膜厚あたりの電荷発生量が薄膜ほど増大するため、膜全体の電荷密度が増大したと考えられる。さらに、光電流スペクトルのピーク位置は 4.2 μm 厚の試料では 460 nm 付近に

観測されたのに対し、膜厚が薄くなるにつれて短波長側へとシフトし、 $0.9\ \mu\text{m}$ 厚の試料では $380\ \text{nm}$ 付近にピークが観測された。吸光度が 1.5 を超える短波長側では光吸収が極めて大きいため、膜の表面近傍で照射光の大部分が吸収され、膜内部に光が侵入できない。結果として膜の表面近傍でのみ集中的に電荷発生が起き、一方、膜内部では電荷生成は減少する。さらに膜表面で過剰に発生した電荷はその非常に高い密度のため再結合の確率が高くなる。これらの要因により短波長側で大きな吸光度にもかかわらず光電流強度が低下し、結果として、吸光度が 1.5 となる波長域に光電流スペクトルの極大が現れたと考えられる。

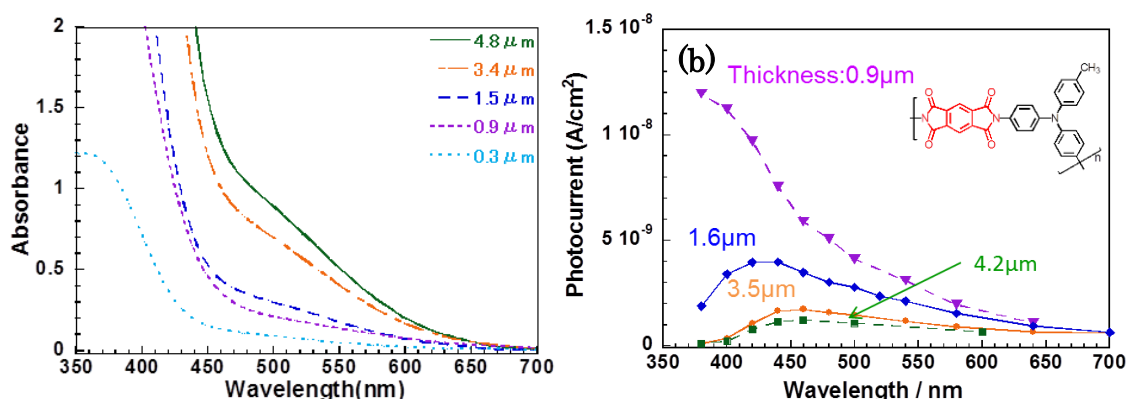


Fig.3 Thickness dependence for PMDA/DATPA films of (a) UV/vis absorption spectra and (b) photocurrent spectra under an electric field at $5\ \text{kV/cm}$.

3.2. P3FDA-DATPA の光電流の膜厚依存性

PMDA/DATPA と同様、P3FDA/DATPA についても光電流スペクトルの膜厚依存性を測定した。Fig.4 においても Fig.3(b)と同様、膜厚が薄くなるにつれて光電流値が増大する結果が得られた。また、光電流スペクトルのピーク位置も $2.5\ \mu\text{m}$ の試料では $520\ \text{nm}$ 付近に観測されたが、 $1.5\ \mu\text{m}$ の試料では $460\ \text{nm}$ 付近に短波長シフトが観測された。このことから、P3FDA-DATPA についても光吸収の強い領域では膜表面近傍での電荷再結合により光電流の効率が低下したと考えられる。

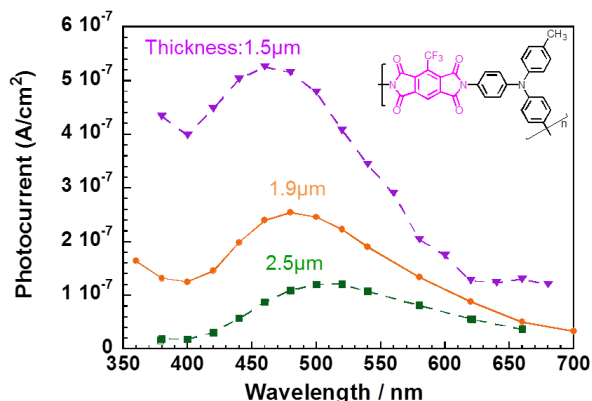


Fig.4 Thickness dependence for P3FDA/DATPA films of photocurrent spectra under an electric field at $50\ \text{kV/cm}$.

3.3. 酸二無水物による光電流への影響 (PMDA,P3FDA,P6FDA)

PMDA/DATPA, P3FDA/DATPA, P6FDA/DATPA の光吸収スペクトルと光電流スペクトルを Fig.5 に示す。Fig.5(a)において $450\ \text{nm}$ 以上で観測される吸収帯の吸光度は $\text{PMDA/DATPA} < \text{P3FDA/DATPA} < \text{P6FDA/DATPA}$ の順に増大し、酸二無水物の電子親和

力の順列 (PMDA : 2.62 eV < P3FDA : 2.88 eV < P6FDA : 3.09 eV) と一致した。一般に全芳香族 PI の可視域に現れる光吸収帯は CT 性の π - π^* 遷移に帰属されることから[5]、吸光度の増大は PI の酸二無水物部の電子受容性の増大に伴って CT 相互作用が強化されたためと考えられる。さらに Fig.4(b)より P3FDA/DATPA は 460 nm の光照射により PMDA/DATPA に比べて約 10 倍の光電流値を示しており、CT 相互作用の増大に伴う光電導特性の向上が顕著である。一方、P6FDA/DATPA はその強い CT 性に反して光電流値は P3FDA/DATPA に比して小さい。この原因として立体的にかさ高い $-\text{CF}_3$ 基を二つ導入したことで酸二無水物間のパッキング(凝集)が疎となり、分子鎖間での電荷移動効率が低下した可能性が考えられる。

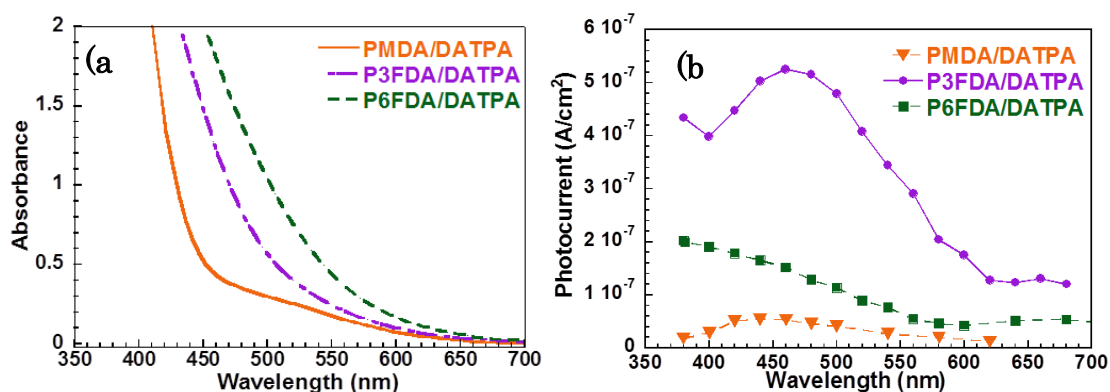


Fig.5 (a) UV/vis absorption spectra and (b) photocurrent spectra of PI films (1.4~1.9 μm -thick) under an electric field at 50 kV/cm.

4. 結論

TPA 構造を主鎖に有する 3 種の PI の光電導特性を調査した。PMDA/DATPA、P3FDA/DATPA の光電流値の膜厚依存性を測定したところ、膜厚の減少に伴い照射光の光電流への変換効率が向上した。さらに、吸光度が約 1.5 以上の波長域では、膜表面近傍で電荷が集中発生するため、電荷の再結合が促進され光電流の効率が低下することが示された。また、PI の酸二無水物の電子親和力が強化されるにつれて CT 吸収帯での吸光度が増大する一方、酸無水物部に二つの $-\text{CF}_3$ 基を有し最も強い CT 性を示す P6FDA/DATPA に比べ、 $-\text{CF}_3$ 基を一つだけ有する P3FDA/DATPA が顕著に高い光電流値を示した。このことは、PI の光電導特性が CT 吸収帯の吸光度だけではなく PI 分子鎖の凝集構造とそれが分子鎖間の電荷移動に与える影響が重要であることを示唆している。今後は、さらに膜厚の薄い試料での光電流の測定を行い、また PI 主鎖の配向状態や凝集状態が光電流へ与える影響についても検討する予定である。

5. 参考文献

- [1] E. L. Aleksandrova, *Opt. Spect.*, **93**, 118 (2002).
- [2] S.A.Lee, T.Yamashita, K.Horie, *Polym. J.* **29**(9), 752 (1997).
- [3] 滝沢, 安藤, 高分子年次会予稿集, **62**(1), 699 (2013).
- [4] T. Matsuura, M. Ishizawa, Y. Hasuda, S.Nishi, *Macromolecules*, **25**, 3540 (1992).
- [5] 安藤慎治, "最新ポリイミド~基礎と応用~", 株式会社エヌ・ティー・エス, 第1編 第5章(2010).