

ジフェニルベンジジン骨格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の相関

東工大・物質応化

○武政 千晶・千野 徹平・福地 翔・浅井 茂雄・石毛 亮平・安藤 慎治

【要 旨】

ジフェニルベンジジン骨格を有するジアミンは強い電子供与性を示し、このジアミンから合成されるポリイミド (PI) 薄膜は高い光電導特性を示すことが報告されている¹。本研究では、この PI 薄膜を用いて面外・面内方向の光電流測定を行い、光電導特性の異方性と分子鎖配向との相関について考察した。その結果、電荷担体(キャリア)は分子鎖間方向に輸送されやすく、光電流の面外・面内の異方性は分子鎖凝集の低密度化による再結合の抑制と分子鎖の面内配向性の増大に伴って向上することが明らかとなった。

【緒 言】

耐熱性や耐薬品性に優れ、高い機械的強度を有する芳香族 PI は、電子供与性のジアミン部と電子受容性の酸二無水物部からなるドナー・アクセプター型ポリマーと見なすことができる。トリフェニルアミン (TPA) 骨格を主鎖に有する PI は高い光電導特性を示すことが報告されており²、多値化メモリーや光スイッチなどへの応用が期待される。PI における光電導特性の発現機構は、光励起によってラジカルイオン対が生成し、それが外部電圧の印加により引き離され、電子や正孔からなるキャリアが生成して電流が流れると理解されている。当研究室ではこれまで TPA 構造を主鎖に有する PI の暗電導／光電導機構を検討し^{3,4}、電荷移動 (CT) 相互作用、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光電導性が得られることを見出している¹。また、光ではなく熱により励起された暗電流の測定では、電導特性が CT 性だけでなく分子鎖の主鎖配向や凝集状態と相関しており、面内配向性の向上や凝集状態の稠密化が電導特性の向上に重要であると報告されている⁴。本研究では TPA よりもさらに高い電子供与性が期待される剛直で直線性の高いジフェニルベンジジン骨格を有するジアミンを基盤とし、種々の酸二無水物と組み合わせることで (Fig. 1)、分子鎖の凝集状態や配向度が異なる PI 薄膜を調製し、光電導性の面外・面内異方性の評価を通じて、PI 分子鎖の配向性や凝集状態と光電導特性の相関について議論した。

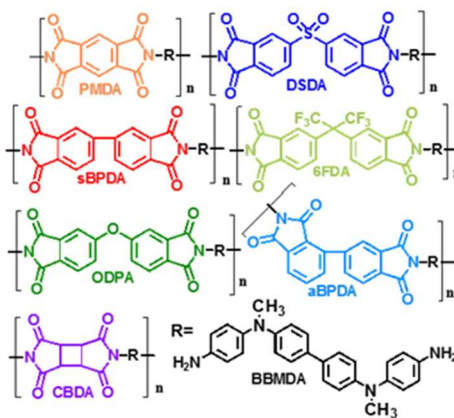


Fig. 1 Chemical structures of target PIs.

【実 験】

Fig. 2 に (a) 面外方向と (b) 面内方向の光電流測定に用いた測定試料と測定装置の模式図を示す。Fig. 1 に示した酸二無水物とジアミンをに等量ずつ DMAc 溶かし攪拌して得られたポリアミド酸溶液を基板上にスピンコートし、真空雰囲気下にて 25 °C で 30 分、70 °C で 30 分の乾燥を行った後、一定速度で昇温し 300 °C で 90 分の熱イミド化を行い PI 薄膜を調製した。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 パターン基板上に調製した 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。測定は窒素雰囲気下のシールドボックス内で行い、光電流の波長分散スペクトルを得た。また、ITO パターン基板の ITO 塗布部の膜厚は約 160 nm であり、吸光度から算出される短波長域における光の侵入深さはどの PI においても約 0.5 μm であった

ことから、電圧が印加される領域は十分に露光されていると考えられる。一方、面外方向の測定では膜厚方向に電圧が印加されるため、膜厚が 0.5 μm の試料を用意し電場が同様に印加される領域全体にわたって露光される条件で比較した。さらに、面外／面内方向試料の電極間距離はそれぞれ 0.5 μm / 5 μm であり、発生するキャリア量が両者で異なるため、電極間距離で規格化した電流値を用いて比較を行った。また面外 (膜厚) 方向と分子鎖軸がなす角を θ とした場合、下記 (1) 式で定義される面内配向性の指標 P_{200} をプリズムカップラー (Metricon PC-2010) による面内外の複屈折率測定と偏光 ATR-FTIR 測定 (日本分光 FT/IR-4200) から評価した⁵。さらに、分子鎖の凝集状態を比較するため、下記 (2) 式に示した、PI の繰り返し単位が占める van der Waals 体積 V_{vdw} と分子の占有体積 V_{int} の比で定義されるパッキング係数 K_p をプリズムカップラーから計測した平均屈折率と密度汎関数法 (DFT) 計算から得られる分極率を用いて算出した。

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

$$K_p = \frac{V_{\text{vdw}}}{V_{\text{int}}} \quad (2)$$

【結果と考察】

Fig. 3 に (a) 面外方向と (b) 面内方向の光電流スペクトルを示す。両図で y 軸のスケール (縮尺) が異なることに注意して比較を行うと、全ての PI で面外方向の光電流が面内方向に比べ大きな値を示した。**Fig. 4** に各 PI の配向関数 P_{200} を示す。ここで、 P_{200} が -0.5 に近い場合は面内配向に近く、0 に近い場合は等方配向に近い。スピノコート法で製膜した PI は、**Fig. 4** に示すとおり全ての PI が面内配向性であり、特に酸二無水物の構造の直線性が高いほど面内配向性は上昇する。面内配向性の高い PI において面外方向の光電流値が面内方向に比べて顕著に大きいことから、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が示唆される。面外方向と面内方向の光電流スペクトルをそれぞれ比較すると、**Fig. 5** に示すようにパッキング係数との相関を示し、凝集が疎であるほど光電流値は増加した。ここで、電流値 j と照射光強度 I には関係式 $j \propto I^b$ (3) が成り立つことが知られており、指数 b はキャリアの再結合効率を示す指標である¹。**Fig. 6** に照射光強度依存測定から求めた指数 b の値を示す。指数

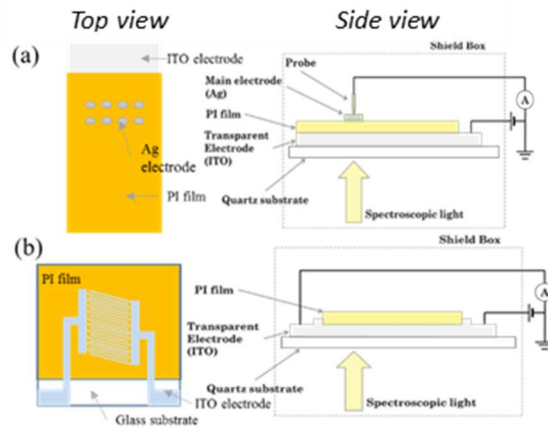


Fig. 2 Setups for (a) out-of-plane and (b) in-plane photocurrent measurement.

b が 0.5 に近い場合は光励起により発生したキャリア間の再結合（二分子反応）の寄与が大きく、一方、1.0 に近い場合は再結合によらない失活（一分子反応）の寄与が大きい¹。この再結合効率は分子鎖の凝集状態と正の相関を示し、分子鎖の凝集が密であると再結合効率も高くなると報告されている¹。これは凝集状態の稠密化にともない分子鎖間距離が短くなることでキャリアの移動度が向上し、キャリア同士の衝突確率が増えるために、再結合が起りやすくなるためと解釈できる¹。したがって、**Fig. 5** に示した光電流の K_p 依存性では凝集が疎であるほどキャリア同士の再結合確率が低下し、結果として光電流値が上昇したと考えられる。より厚い膜を対象とした先行研究では、PI の光電導特性は CT 相互作用の強化により向上すると報告されているが⁴、CT 相互作用はキャリアの発生効率の指標であり、本研究のように電場印加領域に光が十分に露光されキャリアが飽和している系ではキャリアの輸送過程が律速となるため、発生したキャリア同士の衝突による失活を抑制することで光電流値が向上したと考えられる。

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、**Fig. 7** に示す。**Fig. 3** より、長波長域では光電流値の PI の構造の違いによる差は小さく、光吸収が大きな短波長域で顕著な差が認められたため、短波長域 ($\lambda = 380\text{nm}$) において異方性の比較を行った。その結果、異方性が大きな PI 群 (sBPDA, 6FDA, aBPDA) と小さな PI 群 (PMDA, DSDA, ODPA, CBDA) に分けられ、**Fig. 7** より凝集が疎で再結合効率が低い PI では光電流の異方性が大きく、凝集が密で再結合効率が高い PI では光電流の異方性は小さな値を示した。これは **Fig. 3** より面外方向は面内方向に比べて光電導特性が高くキャリア

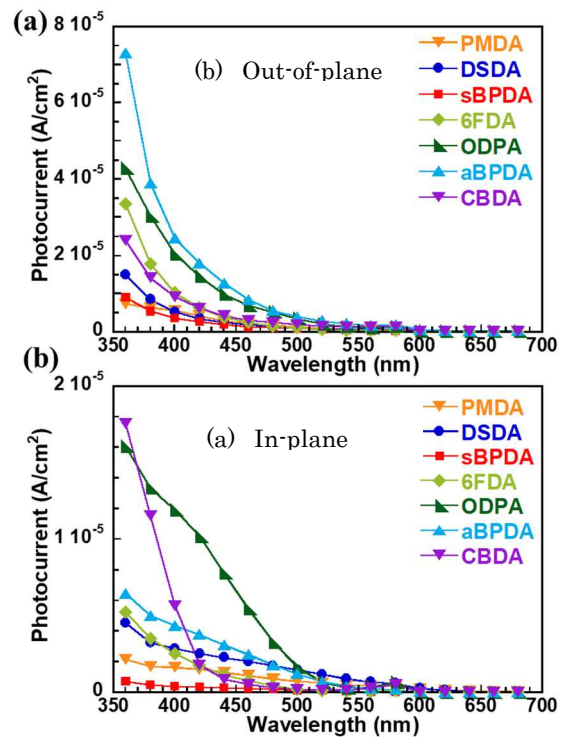


Fig. 3 Photocurrent spectrum of (a) out-of-plane and (b) in-plane.

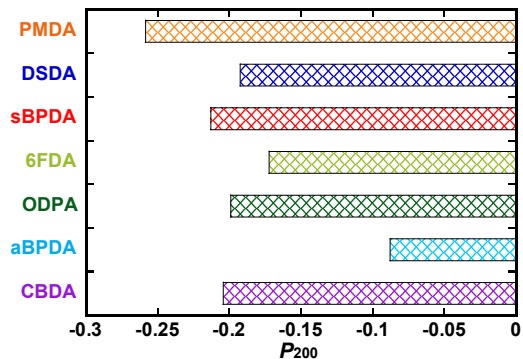


Fig. 4 Orientation function P_{200} of each PI.

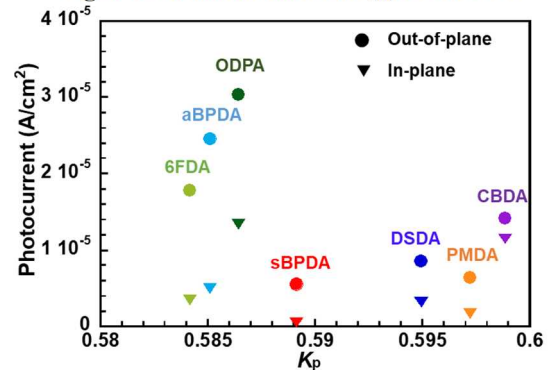


Fig. 5 Packing coefficient K_p vs. photocurrent.

の移動度が高いため、キャリアの再結合は面外方向で優先的に起こると考えられる。したがって、凝集が密で再結合効率が高いPIでは面内方向に比べ面外方向のキャリア移動において再結合が起こりやすくなり、光電流の異方性が減少したと考えられる。そこで、再結合効率の値が類似のPIについて比較を行うと、**Fig. 8** に示した面内配向性との相関を示し、面内配向性の向上に伴い光電流値の異方性が増大した。上述したようにキャリア移動度は分子鎖間方向でより高いため、面内配向性の向上により面内方向と面外方向の光電流値の差が顕著となり、異方性が増大したと考えられる。したがって、光電流の異方性は分子鎖の凝集が疎であり、かつ面内配向性が高い場合において増大すると考えられる。

【まとめ】

PI 薄膜の面外方向と面内方向の光電流測定を行い、光電流の異方性と分子鎖の凝集状態・面内配向性との相関を調査した。今回の測定では電極間に十分なキャリアが生成する条件で比較を行ったため、光電流値の向上にはCT性の強弱よりも、疎な凝集による再結合の抑制効果が重要であることが示唆された。また、面外方向の光電流が面内方向に比べ大きいこ

とから、光照射により発生したキャリアは分子鎖間方向により効率的にホッピング伝導することが示唆され、光電流の面外／面内異方性は分子鎖の凝集状態が疎であり、かつ面内配向性が高い場合において増大することが示された。

【参考文献】

- [1] 武政千晶; 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**, 3F10 (2017).
- [2] 福地翔; 千野徹平; 滝沢和宏; 石毛亮平; 浅井茂雄; 安藤慎治, 高分子学会予稿集, **64**, 1F03 (2015).
- [3] K. Takizawa, S. Asai, S. Ando, *Polymer J.*, **46**, 201-206 (2014).
- [4] 千野徹平; 福地翔; 滝沢和宏; 浅井茂雄; 石毛亮平; 安藤慎治, 高分子学会予稿集, **66**, 3F11 (2017).
- [5] 照井貴陽; 博士論文, 東京工業大学安藤慎治研究室 (2005).

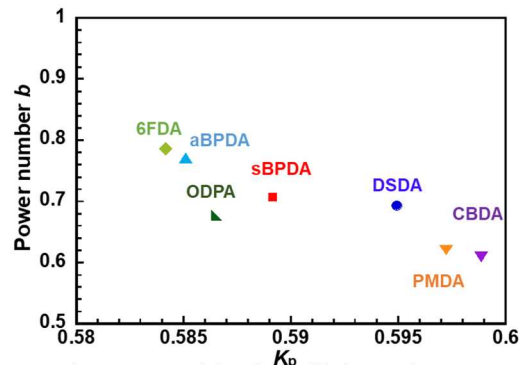


Fig. 6 Recombination efficiency b vs. K_p .

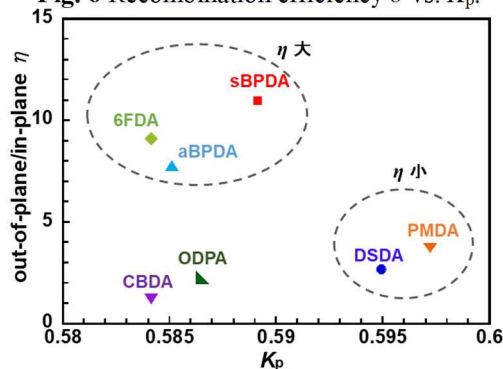


Fig. 7 Anisotropy in photocurrent η vs. K_p .

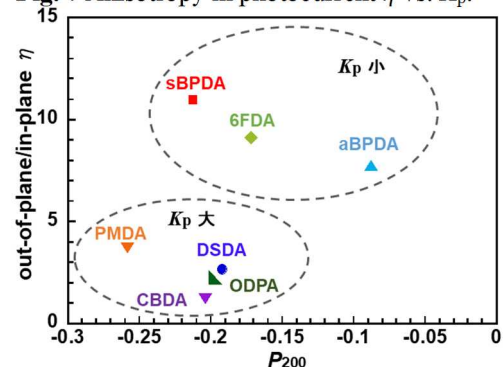


Fig. 8 Anisotropy in photocurrent η vs. P_{200} .