

高い電荷移動相互作用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との相関

(東工大・物質応化) °高月 かほり・武政 千晶・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 BBMDA とフッ素置換基を導入した酸無水物から合成されるポリイミド (PI) 薄膜は、BBMDA の強い電子供与性とフッ素の強い電子受容性により分子内および分子間の電荷移動性 (CT 性) が強化され、優れた光電導特性を発現することが報告されている¹。本研究では、この PI 薄膜を対象として面外・面内方向の光電流測定および照射光強度依存測定を行い、光電導特性の異方性と電荷の再結合機構について PI 鎖の面内配向性との相関を検討した。その結果、一般の π 共役系高分子とは異なり、電荷担体 (キャリア) が分子鎖間方向に優先的に輸送され、面内配向性の増大に伴って面外方向の光電導特性が向上することが明らかとなった。また、キャリアの輸送効率向上に伴って電荷密度が増大する結果、電荷の再結合が促進されることが明らかとなった。

【緒 言】優れた耐熱性や機械的強度を有する芳香族 PI は、絶縁体である一方、電子求引性の酸無水物と電子供与性のジアミンの繰り返し単位からなるドナー・アクセプター型高分子と見なすことができ、電荷移動 (CT) 相互作用の強化によって光照射下で高い導電性を示すことが報告されている^{2,3,4,5}。高い絶縁性を有する PI に光電導特性を付与することで、光照射時と光非照射時の電導度に大きな差を持つ材料が得られ、将来の多値化メモリや光スイッチなど広い分野への応用が期待される。

PI の光電導機構は次のように理解されている。PI は光照射下で電子供与性を有するジアミンの HOMO から電子求引性の酸無水物の LUMO へ CT 遷移が起こり、ラジカルイオン対を生成する。そこへ外部電圧が印加されることで、ラジカルイオン対が電荷分離し正孔や電子からなるキャリアが生成し、電場方向に電流が流れる。当研究室ではこれまでに電子供与性の強いジフェニルベンジジン骨格を有するジアミンからなる PI が高い光電導特性を発現することを見出し³、その光電導機構について検討してきた。その結果、光電導特性の向上には、CT 相互作用の強化、凝集状態の制御、高い分子配向性が重要であることを報告している^{2,3,4,5}。

本研究では、電子供与性の強いジフェニルベンジジン骨格を有するジアミン、およびフッ素置換基の導入により電子求引性が強化された酸無水物を組み合わせた PI 群 (Fig. 1) について、面外方向と面内方向の光電流測定と照射光強度依存測定を通じ、その光電導特性と電荷の再結合機構を検討した。

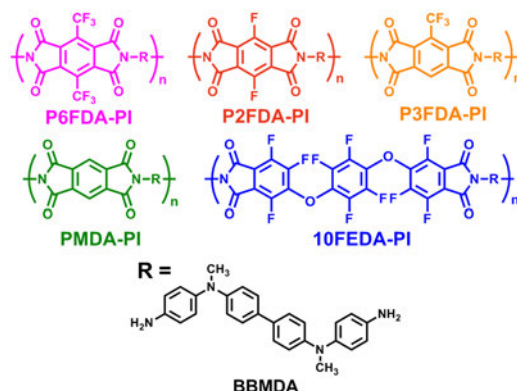


Fig. 1 Chemical structures of the target PIs derived from BBMDA diamine.

【実験】 Fig. 1 に示す酸二無水物とジアミンを等モル量ずつ DMAc に溶解し、攪拌することで得られたポリアミド酸溶液を基板上にスピコートし、真空雰囲気下にて 25℃ で 30 分、70℃ で 30 分間の乾燥を行った後、一定速度で昇温し 300℃ で 90 分の熱処理することで、PI 薄膜を作製した。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、面内方向の電流測定には ITO 櫛型パターン基板上に PI 薄膜を製膜した試料を使用した。Fig. 2 に光電流測定に用いた測定装置の模式図を示す。窒素雰囲気のシールドボックス内で ITO 電極に正電圧を印加しつつ、キセノン光源から分光した紫外～可視光を ITO 電極の下面から照射し発生した電流を微小電流計 (ADC 8340A) により計測した。また、ITO パターン基板の ITO 塗布部の膜厚は約 150 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 1 μm 未満であったことから、電圧印加領域全体に光が照射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、膜厚が約 0.5 μm の試料を作製し、面内方向の計測と同様に電圧印加領域全体にわたって光が照射されている条件で比較した。ここで、各波長に対して 3 分間の光照射時とその前の 3 分間の暗状態において各々計測された電流値の差を光電流値と定義した (Fig. 3 参照)。各測定の際に 3 分間の放電 (接地) を行うため、一波長につき計 12 分間の測定時間を要する。また、照射光強度を 390 nm の波長において 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2 mW となるように光量を調節し、低照射光強度側から順に光電流を測定することで各波長における光電流の照射光強度依存性を評価した。加えて、面外方向と分子鎖軸がなす角度を θ とし下記 (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法 (Metricron PC-2010) を用いた面内外の複屈折率測定に基づいて評価した。

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

【結果と考察】 各 PI 膜の UV-Vis 吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。いずれの PI でも長波長域まで裾をひく吸収帯が観測され、強い CT 遷移の存在が確認された。CT 相互作用の強さを表す指標に電子親和力があるが、P2FDA は、P6FDA と比較して電子親和力が小さく分子間 CT 相互作用が弱いにもかかわらず、長波長域の吸光度は高い値を示した。これは P6FDA が嵩高い $-\text{CF}_3$ 基を 2 つ有する一方、P2FDA は嵩高い置換基を持たないため、P2FDA-PI は P6FDA-PI と比較してより分子鎖が密に凝集し、より強い分子間 CT 相互作用が生じたと考えられる。そのため分子内のみならず、分子間 CT 遷移が光

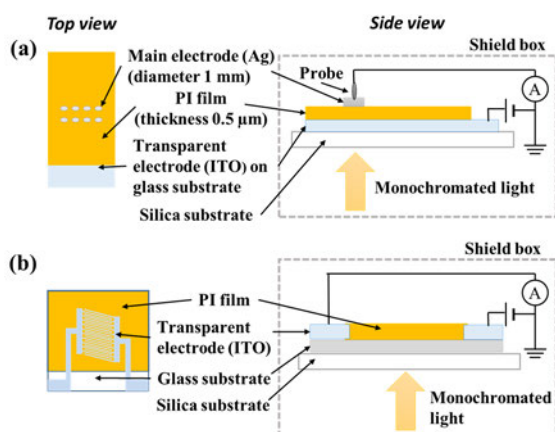


Fig. 2 Setups for (a) out-of-plane and (b) in-plane photocurrent measurement.

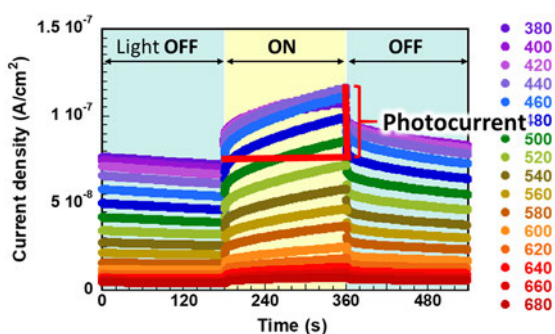


Fig. 3 Time-dependence of dark- and photocurrent density of PMDA-PI film.

吸収に強く寄与し、電子親和力から予想される程度よりも大きな CT 吸収を示したと考えられる。すなわち、UV-vis 吸収スペクトルで得られた結果を考慮すると、分子内と分子間の CT 相互作用の和の順列は $P2FDA-PI > P6FDA-PI > P3FDA-PI > PMDA-PI > 10FEDA-PI$ と考えられる。次に、**Fig. 5** に面外方向および面内方向の光電流スペクトルを示す。面外・面内方向のいずれの PI 膜試料でも、吸光度の高い短波長域で高い光電流値を示した。これは、吸光度の増加とともに励起されるキャリア量が増加するためである。しかし、400 nm 以下の短波長域においては電流値が減少する傾向が見られた。これは励起キャリアが飽和し、キャリア間の再結合が惹起されたためと考えられる。また、全ての PI で面外方向と比較して面内方向の光電流値が大きな値となった。この事実は、PI では面外方向に優先的にキャリアが輸送されることを示している。さらに、面外方向の光電流値 ($j_{\perp}$) を面内方向の光電流値 ($j_{\parallel}$) で除した値を光電導性の異方性 (η) と定義し、面内配向係数 P_{200} との相関を比較したところ (**Fig. 6**)、面内配向性が高い PI ほど高い光電流値の異方性を示したから、PI におけるキャリアの輸送が分子間方向に効率的であることが改めて示された。次に、面内方向と面外方向について 420 nm で得られた光電流値の順列を比較すると、面外方向の光電流値は $P3FDA-PI$ を除き、前述した分子間 CT 相互作用の順列と同様の結果を示した。また、面内方向の光電流値は、分子内 CT 相互作用を考慮した電子親和力の順列と相関が見られ、また $10FEDA-PI$ が高い光電流値を示した。この PI は他の PI に比して酸無水物部分の構造が立体的なため面内配向性が低く、等方的な分子鎖配向を示すことから、面内と面外の光電流値が近い値となり、結果として面内方向に高い光電流値を示したと考えられる。以上の結果から、PI 中のキャリアは分子鎖間方向に優先的に輸送され、その光電導特性

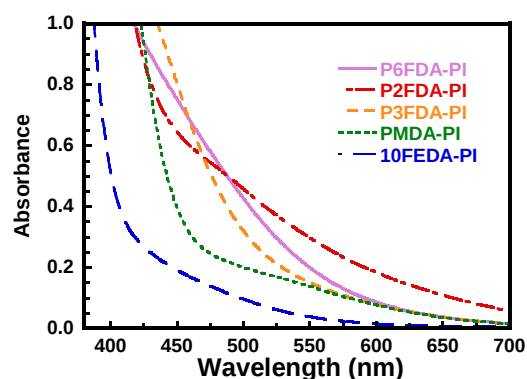


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of the PI films.

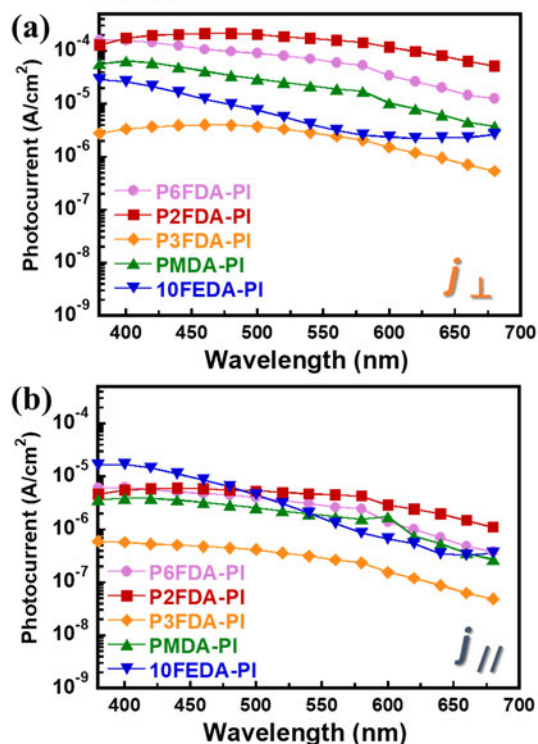


Fig. 5 (a) Out-of-plane and (b) In-plane photocurrent spectra of PI film.

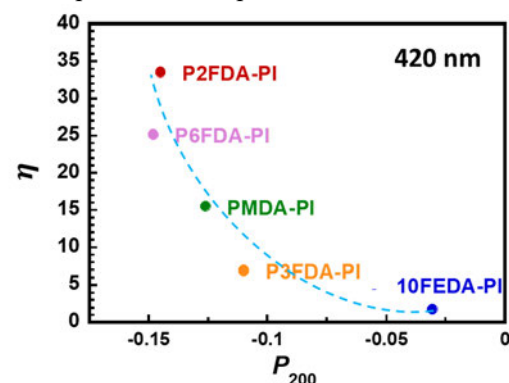


Fig. 6 Relationships between out-of-plane/in-plane photocurrent anisotropy of PI films, η , measured at 420 nm and orientation function P_{200} .

が分子間 CT 相互作用によって強化されることが明らかとなった。次に、キャリアの再結合について詳細に検討するため、面外方向、面内方向ともに光電流の照射光強度依存性を調査した。Fig. 7 に PMDA-PI の照射光子数と光電流値の両対数プロットを示す。一般に、電流値 j と照射光強度 I の間には以下の関係式 (2) が成立することが知られている³。

$$j \propto I^b \quad (2)$$

ここで、指数 b は電荷の再結合効率を示す指標である。Fig. 7 の横軸は $E = c \cdot h / \lambda$ に基づいて、照射光強度を光子数に換算した値であり、プロットの傾きから指数 b が評価される。ここで、 E は照射光強度を表すエネルギー、 c は光の速度、 h はプランク定数、 λ は波長を示す。各 PI 膜の面内方向および面外方向に対して得られた指数 b を Fig. 8 に示す。指数 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 に近い場合はキャリア間の再結合によらない失活（一分子反応）の寄与が大きい。指数 b は P3FDA-PI を除いて、面外方向および面内方向で化合物間に大きな差異は見られなかったが、面外方向および面内方向の再結合の頻度には差が見られた。いずれの PI も面外方向でよりキャリア間の再結合確率が大きいことが示された。前述のとおり、面外方向はキャリアの移動度が高く、またキャリア密度が高いため、キャリア間の再結合が促進されたと考えられる。

【結論】PI 薄膜の面外・面内方向の光電流測定および照射光強度依存測定を行い、光電導特性の異方性およびキャリアの再結合機構について PI 鎖の面内配向性との相関を検討した。いずれの PI でも面内方向に比べて面外方向の光電流値が大きく、PI 鎖の面内配向性の高いポリイミドほど光電導特性の異方性が大きな値を示したことから、キャリアの輸送が分子鎖内方向と比較して分子鎖間方向へ優先的に起こることが示され、面内配向性の向上によって光電導特性が強化されることが明らかとなった。また、面外方向に電圧を印加した試料において電荷間の再結合が強く認められたことから、キャリア密度の増加によりキャリア同士の再結合が促進されることが示された。

【参考文献】

1. 高月かほり; 武政千晶; 安藤慎治ほか, 高分子学会予稿集, **67**, 1H16 (2018)
2. 福地翔; 千野徹平; 安藤慎治ほか, 高分子学会予稿集, **64**, 1F03 (2015)
3. C. Takemasa, S. Ando, et.al., *Polymer*. **2019**, *180*, 121713.
4. K. Takizawa., S. Ando, et.al., *Polymer*. **2018**, *157*, 122-130.
5. 千野徹平; 福地翔; 安藤慎治ほか, 高分子学会予稿集, **66**, 3F11 (2017).

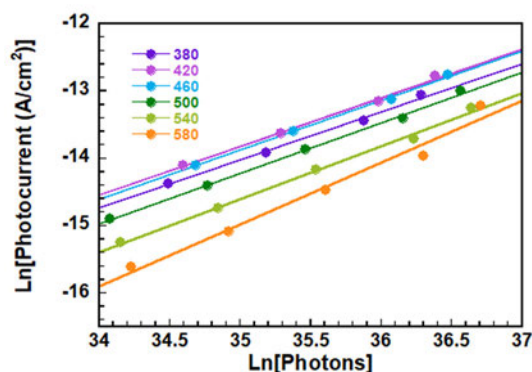


Fig. 7 Relationships between observed photocurrent of PMDA-PI and number of irradiated photons.

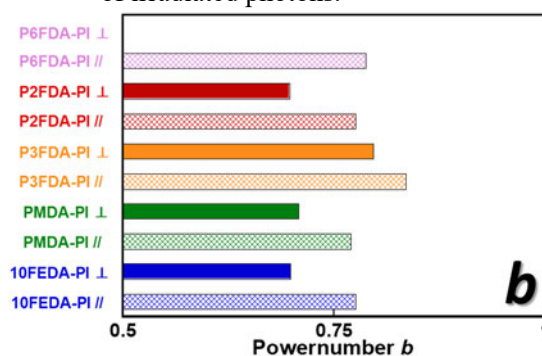


Fig. 8 Out-of-plane (⊥) and In-plane (//) power number b of PI film.