

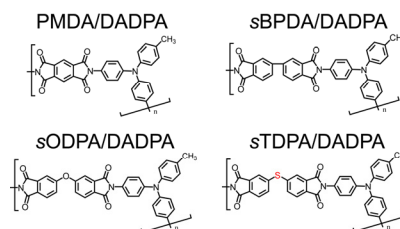
主鎖にトリフェニルアミン構造を有するポリイミドの光電流特性評価

東工大院理工 ○滝沢 和宏・浅井 茂雄・安藤 慎治

【緒言】ホール輸送材料として知られるトリフェニルアミン構造を含むジアミンから合成されたポリイミド(PI)は光電導性を示すことが報告されており[1]、また近年ではメモリー材料としての応用も期待されている。本研究ではPIの分子構造と光電導特性との相関を明らかにすることを目的として、トリフェニルアミンを主鎖骨格に持つ種々のPIの光電導特性を比較・考察した。

【実験】ITO基板上に厚さ約2 μm のPI薄膜 (Scheme 1)を製膜した後、直径3 mmのトップ電極および表面電流による影響を防ぐためのガード電極として銀を蒸着し、膜厚方向の光電流を測定した。電気伝導度測定には微小電流計(ADC 8340A)を用い、ITO電極に正の電圧を印加して測定した。光源には分光したキセノン光源を用い、励起波長を掃引して光電流スペクトルを測定した。なお、照射光強度は光度計を用いて規格化した。外部ノイズを遮断するためシールドボックスで覆い、 N_2 雰囲気下にて測定を行った。

【結果・考察】4種のPIの紫外/可視光吸収スペクトルをFig. 1に示す。短波長域 ($\lambda < 400 \text{ nm}$) に観測される強い吸収帯は酸二無水物部の局所励起 (LE) バンド、光吸収の裾領域に対応する吸収帯はジアミン部と酸二無水物部間の電荷移動 (CT) バンドに帰属される。CTバンドの吸光度は、sODPA/DADPA, sTDPA/DADPA < sBDPA/DADPA < PMDA/DADPAの順に増大し、原料である酸二無水物の電子親和力の順列に一致する。これはPIの酸二無水物部の電子受容性が増大することで、PI内で働くCT相互作用が増大したことに起因する。PIの光電流の照射波長依存性 (光電流スペクトル) をFig. 2に示す。sODPA/DADPA, sTDPA/DADPA, sBDPA/DADPAの3種のPIは、LEバンドが励起される380 nmでの光電流に比べ、CTバンドが励起される400 nm付近で大きな光電流値を示した。この結果はLE性の光吸収に比べCT性の光吸収が高効率の光電荷発生に寄与することを示唆している。400 nmよりも長波長側で光電流値が低下するのは、これらのPIの吸光度が顕著に減少し、光電荷発生が低減するためである。さらに、これら3種のPIの光電流値がsODPA/DADPA < sTDPA/DADPA < sBDPA/DADPAの順に増大していることから、PIのCT性の増大に伴い光電流の発生が容易になることが示唆される。一方、CT性が最も強いPMDA/DADPAにおいて光電流は440 nmの励起で最大となり、短波長域 ($\lambda < 400 \text{ nm}$) での光電流が相対的に小さい一方、長波長域 ($\lambda > 600 \text{ nm}$) においても顕著な光電導性を示す。この原因として、(1) CTバンドが他のPIに比べて長波長側に存在するため、広い波長域で光電荷発生が可能なこと、(2) 短波長域での吸光度が極めて高く、光照射面の近傍で電荷が集中発生するため電荷の再結合が生じやすいことが原因として考えられる。[1] Aleksandrova, E. L. *Opt. Spect.*, **93**, 118–125 (2002).



Scheme 1 Structures of PIs.

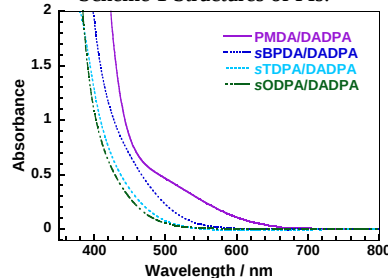
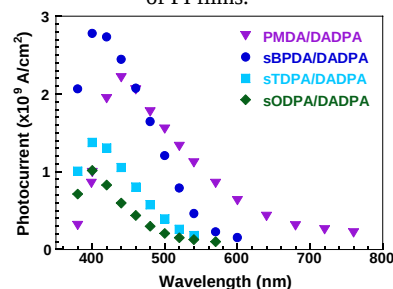


Fig.1 UV/vis absorption spectra of PI films.

Fig.2 Photocurrent spectra of PI films at 5 kVcm⁻¹.

Photoconductive Properties of Polyimide Films having Triphenylamine Moiety in the Main Chain

Kazuhiro TAKIZAWA, Shigeo ASAI and Shinji ANDO* (Dept. Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ktakizawa@polymer.titech.ac.jp

Key words: polyimide / photoconductivity / photo current / triphenylamine moiety

Abstract: To clarify the relationship between the molecular structures and the photoconductive properties of aromatic polyimides (PIs), photocurrent spectra of PIs having triphenylamine structure were analyzed by varying the excitation wavelength. In case of sBDPA/DADPA, sTPDA/DADPA and sOPDA/DADPA PIs, photocurrent excited at 400 nm is larger than that at 380 nm, which indicates that charge transfer (CT) excitation gives rise to efficient generation of photo-carrier compared to local excitation. sBDPA/DADPA exhibited higher photocurrent than sTPDA/DADPA and sOPDA/DADPA, which is due to the enhanced electron affinity of the dianhydride moiety. On the other hand, PMDA/DADPA having the strongest CT interactions exhibited lower photocurrent at $\lambda < 400 \text{ nm}$ and higher photocurrent at longer wavelengths. This is explainable as follows. First, PMDA/DADPA has CT band at longer wavelengths, thus photo-carrier generates in a wide wavelength range. Second, because of the large absorbance at shorter wavelengths below 400 nm, photo-carriers could be generated only at irradiated surface, which enhances the carrier recombination at the shorter wavelengths.