

## フッ素化酸二無水物により電荷移動相互作用を向上させた ポリイミド薄膜の光電導特性解析

東工大院理工 ○福地 翔・滝沢 和宏・浅井 茂雄・安藤 慎治

【緒言】優れたホール輸送特性を有するトリフェニルアミン (TPA)構造を主鎖に含むポリイミド(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への応用が期待されている。PI の光電導は、光照射により電子供与性のジアミン部から電子受容性の酸二無水物部へ電荷移動(CT)遷移が生じ、生成したラジカルイオン対が外部電場により分離して自由電荷 (光電荷)となるために発現すると考えられている[2]。我々はこれまでの検討から PI の合成において電子親和力の高い酸二無水物を用い、ジアミンと酸二無水物間の CT 相互作用を強化することで PI 薄膜の光電流が顕著に増大することを報告した[3]。本研究では CT 性の強化による優れた光電導特性の発現を目指し、フッ素化により電子親和力を上昇させた3種の酸二無水物を用いて新規のPI群を合成し、既存のPIと比較することでこれらの光電導特性を考察した。

【実験】測定に用いたPIの化学構造をFig.1に示す。試料はITO基板上に厚さ約2  $\mu\text{m}$  のPI薄膜を製膜した後、トップ電極 ( $\phi=1\text{ mm}$ ) として銀を蒸着し、微小電流計 (ADC 8340A) を用い、ITO 電極に正の電圧を印加して膜厚方向の光電流を測定した。分光したキセノン光 (浜ホト: L7810-02) を照射光として用い、照射波長を掃引して光電流スペクトルを測定した。ここで、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測定系をシールドボックスで覆い、 $\text{N}_2$  雰囲気下で測定を行った。屈折率測定は分光エリプソメトリー装置(J.A. Woolam M-2000)を用い、Si基板上に製膜した試料について行った。

【結果・考察】光電流測定の例をFig.2に示す。本研究では試料に計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。また、光電流値として、光照射終了直前の電流値から光照射直前の電流値を減じた値を用いた。

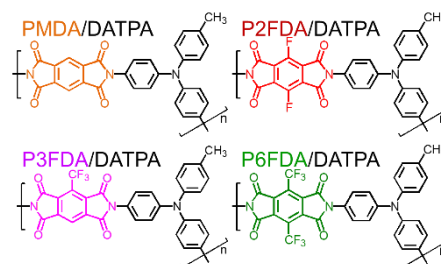


Fig.1 Molecular structures of PIs.

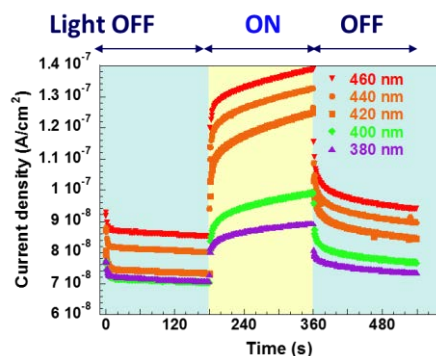


Fig.2 Current response for a PMDA/DATPA film at  $50\text{ kVcm}^{-1}$ .

### Photoconductive Properties of Polyimides with Enhanced CT Interaction by Fluorinated Dianhydrides

Sho FUKUCHI, 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: [sfukuchi@polymer.titech.ac.jp](mailto:sfukuchi@polymer.titech.ac.jp)

**Key Word** : polyimide/electrical properties/photoconductivity/charge transfer interaction/aggregation

**Abstract:** The photoconductive properties of polyimide (PI) films derived from a diamine with main chain triphenylamine (TPA) structure and three kinds of fluorinated dianhydrides having enhanced electron affinities ( $E_a$ ) were compared with that of a conventional photoconductive PI. The charge transfer (CT) interactions of the PI films estimated from their UV/vis absorption spectra tend to increase with the  $E_a$ s of dianhydrides. However, the photoconductivity (PC) did not show a clear correlation with the CT interactions. In particular, P2FDA/DATPA and P3FDA/DATPA showed very large PC than the others. Based on the packing coefficients ( $K_p$ ) estimated from the refractive indices, P2FDA/DATPA forms dense aggregation, whereas that of P3FDA/DATPA is same as the others. It is strongly suggested that the photoconductivity of PIs is significantly influenced, not only by the strength of CT interactions, but also by the charge separation efficiency and carrier mobility attributable to their chemical structures and the molecular aggregation structures.

＜光吸収スペクトルと光電流スペクトルの比較＞用いた 4 種の PI 薄膜の光吸収スペクトルを Fig.3 に示す。400 nm 以下の波長域に観測される強い吸収帯は酸二無水物部の局所励起 (LE) 帯、長波長側に観測される光吸収の裾領域はジアミン部と酸二無水物部間の電荷移動(CT)吸収帯に帰属される。CT 吸収帯は PMDA/DATPA < P3FDA/DATPA < P6FDA/DATPA < P2FDA/DATPA の順に長波長側まで観測され、P2FDA/DATPA を除き酸二無水物の電子親和力 ( $E_a$ ) の順列に一致する。これらの結果は、酸二無水物部の電子受容性向上が PI の CT 相互作用の強化に効果的であることを示している。また、P2FDA/DATPA の CT 吸収帯が、P2FDA の  $E_a$  から予想される値よりも長波長側まで裾をひく原因は、他の PI に比べて分子鎖の凝集が密であり分子鎖間で強い CT 遷移が生じたためと考えられる。次いで PI の光電流の照射波長依存性 (光電流スペクトル) を Fig. 4 に示す。P2FDA/DATPA, P3FDA/DATPA は PMDA/DATPA, P6FDA/DATPA に比べ 2 倍以上大きな光電流値を示した。また P6FDA/DATPA を除く試料については、LE 遷移を引き起こす短波長光 (380 ~ 460 nm) の照射において光電流値の減少が観測された。このことは LE 帯の光吸収が光電流の発現には直接的に関与せず、CT 帯の光吸収が PI 薄膜の光電導の主要因であることを示している。

＜パッキング係数との比較＞各 PI 薄膜の平均屈折率 ( $n_{av}$ ,  $\lambda=1310$  nm) とパッキング係数 ( $K_p$ ) を Table 1 に示す。 $K_p$  はファンデルワールス体積を分子容で除した値で定義され、この値が大きいほど分子間の自由体積分率が小さく、分子鎖の凝集が相対的に密と考えられる。Table 1 より P2FDA/DATPA の  $K_p$  は他の PI に比べて顕著に大きいことから分子鎖の凝集が密と考えられる。Fig. 3 において P2FDA/DATPA が高い光電流値を示したのは、CT 帯の光吸収増加に加え、自由体積分率の減少により分子間のキャリア移動効率が向上したためと推測される。一方、P6FDA/DATPA は PMDA/DATPA, P3FDA/DATPA と同等の  $K_p$  を示すものの、P6FDA の大きな  $E_a$  値に反し P2FDA/DATPA や P3FDA/DATPA に比べて明らかに小さな光電流値が観測された。この原因は対称位置にある 2 つの  $-CF_3$  基の立体障害により分子間距離が増大し、分子間のキャリア移動効率が低下したためと考えられる。結果として、P2FDA/DATPA と P3FDA/DATPA は既存の PI (PMDA/DATPA) に比べ、特異的に大きな光電流値を広い照射光波長域 (380~600 nm) で示すことが明らかとなった。

以上の結果と考察から、PI の原料として含フッ素酸二無水物 (P2FDA, P3FDA) を用いることで CT 吸収帯の強化と光電導性の向上に成功した。また、分子鎖の凝集状態が稠密である P2FDA/DATPA が高い光電導性を示したことから、PI の光電導性には PI の CT 性の強さだけでなく分子鎖の凝集状態が大きく影響すると考えられる。

[1] E. L. Aleksandrova, *Opt. Spectr.*, **93**, 118 (2002). [2] S. A. Lee, T. Yamashita, K. Horie, *J. Polym. Sci. Part B*, **36**, 1433 (1998). [3] 滝沢, 安藤, 高分子年次会予稿集, **62**(1), 699 (2013).

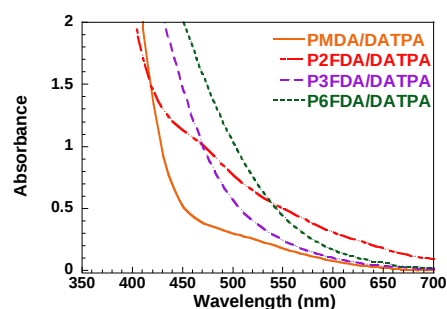


Fig.3 UV/vis absorption spectra of PI films.

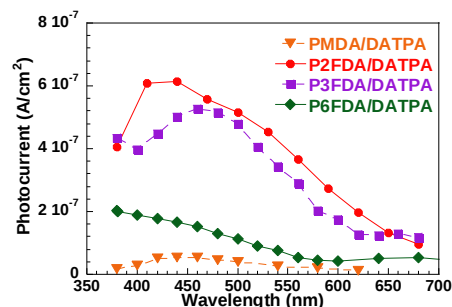


Fig.4 Photocurrent spectra of PI films measured at 50 kVcm<sup>-1</sup>.

Table1 Average refractive indices and packing coefficients of PI films.

| Polyimide   | $n_{av}$ | $K_p$  |
|-------------|----------|--------|
| PMDA/DATPA  | 1.6622   | 0.6211 |
| P2FDA/DATPA | 1.6669   | 0.6636 |
| P3FDA/DATPA | 1.6342   | 0.6256 |
| P6FDA/DATPA | 1.6234   | 0.6291 |