

## 強い電荷移動相互作用を有する含フッ素ポリイミドの 光電流特性および凝集状態の解析

(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、高い暗電流 [1]や光電導特性[2]を示すことが報告されており、メモリ材料等への応用が期待されている。我々はこれまでの検討から、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電荷移動 (CT) 相互作用を強化した PI が大きな光電流値を示すことを報告した[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向上させた酸二無水物を用いて 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】ITO 基板上に膜厚 約 1.5  $\mu\text{m}$  の PI 薄膜 (Fig. 1)を製膜した後、銀電極を蒸着し、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。測定はシールドボックス内、 $\text{N}_2$  雰囲気下にて行い、分光したキセノン光 (浜ホト: L7810-02) を照射光として、照射波長を掃引することで光電流スペクトル(Fig. 2)を測定した。屈折率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 PI について測定した。

【結果と考察】Fig. 2 より P2FDA/DATPA, P3FDA/DATPA は既存の PI である PMDA/DATPA に比べ約 10 倍大きな光電流値を示した。このことから PI の酸二無水物部の電子親和力の向上は、PI の CT 性の強化および光電導特性の向上に有効と示唆される。また、各 PI の平均屈折率 ( $n_{\text{av}}$ ,  $\lambda=1310 \text{ nm}$ ) とパッキング係数 ( $K_p$ ) を Table 1 に示す。ここで、 $K_p$  値が大きいくほど分子鎖の凝集が稠密と考えられる。P2FDA/DATPA が広い波長域で最も大きな光電流値を示し、かつその  $K_p$  が顕著に大きなことは、含フッ素酸無水物の導入による分子内・分子間 CT 性の強化に加え、PI 分子の稠密な凝集による分子間キャリア移動効率の向上が PI 薄膜の光電流特性向上に重要と推測される。一方、P6FDA/DATPA は最も強いCT性を示すものの、同等の  $K_p$  を有する P3FDA/DATPA と比べてその光電流値は小さい。この原因として、対称位置に置換された2つの $-\text{CF}_3$ 基の立体障害により分子鎖間距離が増大し、分子間でのキャリア移動効率が相対的に低いことが考えられる。

[1] K. Takizawa, S. Asai, S. Ando, *Polymer J.*, **46**, 201 (2014). [2] E. L. Aleksandrova, *Opt. Spectr.*, **93**, 118 (2002). [3] 滝沢, 安藤, *高分子年次会予稿集*, **62**(1), 699 (2013).

**Photoconductive Properties and Aggregation Structures of Fluorine-Containing Polyimide Films Possessing Strong CT Interaction** 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)

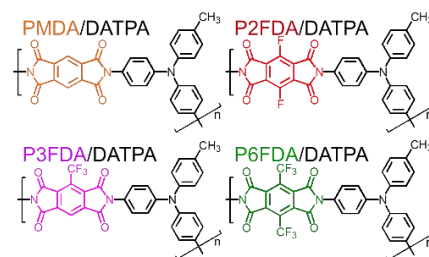


Fig. 1 Molecular structures of PIs.

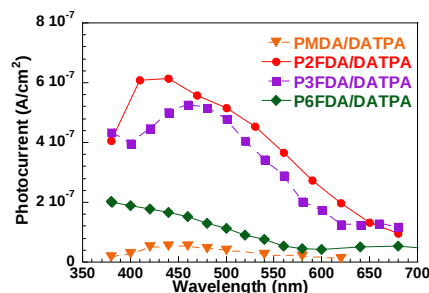


Fig. 2 Photocurrent spectra of PI films measured at 50  $\text{kVcm}^{-1}$ .

Table 1. Average refractive indices and packing coefficients of PI films.

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