

強い電荷移動相互作用を有するポリイミドの分子構造が光電導特性へ及ぼす影響

東工大院理工 ○福地 翔・千野 徹平・滝沢 和宏・石毛 亮平・浅井 茂雄・安藤 慎治

[緒言] ホール（正孔）輸送性に優れたトリフェニルアミン（TPA）構造を主鎖に有するポリイミド（PI）は、共役系高分子でないにもかかわらず高い暗電流[1]や光電導特性[2]を示し、光メモリー材料やエレクトロクロミック材料への応用が検討されている。PI の光電導は、電子供与性を示すジアミン部から電子受容性を示す酸二無水物部への光照射による電荷移動（CT）により発生したラジカルイオン対を、外部から印加した電場により自由な電荷（光電荷）に分離することで発現すると考えられている。最近、我々は電子親和力の大きな酸二無水物を用い CT 相互作用を強化した PI において、より大きな光電流値が観

測されることを報告した[3]。本研究ではさらに優れた光電導特性の発現を目指し、電子親和力の大きな酸二無水物を原料とした PI 群を合成して、これらの光電導特性と分子構造との関係を考察した。

[実験] ITO 基板上に厚さ約 2 μm の PI 薄膜 (Fig.1)を製膜した後、トップ電極 (1 mm ϕ)として銀を蒸着し、膜厚方向の光電流値を測定した。電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 (浜ホト: L7810-02) を用い、励起波長を掃引しながら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調節した。外部ノイズを遮断するため測定試料をシールドボックスで覆い、 N_2 雰囲気下で測定した。斜入射広角 X 線回折 (GI-WAXD) 測定は Cu K α 線を用い入射角 1.0°の条件で ITO 基板上に製膜した試料に対して行った。複屈折 (Δn) 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。 Δn は波長分散の影響が少ない近赤外域 (1.3 μm) での値を採用した。

[結果・考察] <光吸収スペクトルと光電流スペクトルの比較> 合成した PI の紫外可視光吸収スペクトルを Fig. 2 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裾領域の吸収帯はジアミン部と酸二無水物部間の電荷移動 (CT) 帯に帰属される。CT 光吸収帯は DSDA/DATPA < PMDA/DATPA < P3FDA/DATPA < P6FDA/DATPA < P2FDA/DATPA の順に長波長側まで広がり、P2FDA/DATPA を除いて原料である酸二無水物の電子親和力の順列と一致

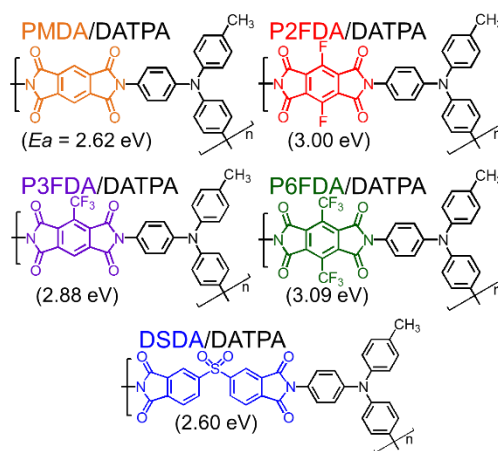


Fig.1 Structures of PIs containing TPA.

Effect of Molecular Structure on Photoconductive Properties of Polyimide Films Possessing High CT Interaction. Sho FUKUCHI, Kazuhiro TAKIZAWA, Ryohei ISHIGE, Sigeo 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

Key Word : Polyimide / Electrical property / Photoconductivity / Charge transfer interaction / Aggregation

Abstract: Photoconductive properties were investigated for polyimides (PI) films consisting of a diamine with triphenylamine (TPA) skeletal unit and a series of dianhydrides having various electron acceptor properties. The charge transfer (CT) interactions of PI films were increased with increasing the electron acceptor properties of dianhydrides. On the other hand, the photoconductivity did not show simple correlation with the degree of CT interactions. Based on the irradiation intensity dependence of photocurrent and the *d*-spacings of intermolecular distance estimated from GI-WAXD, it was suggested that the photoconductivity of PIs is influenced not only by the strength of intra- and intermolecular CT interactions but also by the carrier generation efficiency dominated by stereochemical structures and molecular aggregation structures in solid films.

する。このことは酸二無水物部の電子受容性向上が PI の CT 相互作用強化に効果的であることを示している。また Fig. 3 に示す光電流の照射波長依存性（光電流スペクトル）より、P2FDA/DATPA, P3FDA/DATPA は他の PI に比べ 2 倍以上大きな光電流値を示した。

<分子構造との比較>各 PI の光電流値は照射光強度に対してべき乗の依存性を示した。その依存強度（べき乗の指数, Fig. 4）は膜中における光電荷の失活過程を反映しており、値が 0.5 の場合は光電荷同士の再結合による失活過程に対応している。Fig. 4 より依存強度の大きな DSDA/DATPA は他の PI に比べ光電荷同士の再結合が抑制されていると考えられる。これは DSDA/DATPA の繰り返し単位が主鎖方向に長く、光電荷発生初期段階で光電荷が相互に離れているため再結合が抑制されたことが原因と推測される。次に、各 PI の GI-WAXD 強度曲線と、その回折ピーク位置から算出した分子鎖間の平均の面間隔 (d -spacing) を Fig. 5 に示す。どの PI においても非晶性ハローの散漫な反射のみが観測され、これは 3 次元的にかさ高い TPA 構造が秩序相の形成を阻害したためと考えられる。高い光電流値を示した P3FDA/DATPA が最も小さな面間隔を示したことから、分子の凝集が稠密なほど、分子鎖間での電荷移動の障壁が低下すると考えられる。また、分光エリプソメトリー法により測定した面内-面外複屈折 (Δn) を Table 1 に示す。相対的に大きな Δn より P2FDA/DATPA と PMDA/DATPA は分子鎖が面内に強く配向する傾向を示している。したがって、P2FDA/DATPA は面間隔が他の PI に比して特に小さくはないにもかかわらず、その稠密な凝集構造により膜厚方向に高い光電流値を示したと推察される。一方、PMDA/DATPA は P2FDA/DATPA に比較して面間隔が広いために高い光電流値を示さなかったと考えられる。

以上の結果より、電子親和力の大きな酸二無水物（P2FDA, P3FDA）を用いることで CT 光吸収帯が強化され、光電導性の向上が達成された。また、酸二無水物部の主鎖骨格が光電流値の光強度依存性に影響を及ぼすこと、稠密な凝集状態を形成する P2FDA/DATPA, P3FDA/DATPA が高い光電流値を示すことから、光電導特性の発現には PI の CT 性の強さだけでなく分子鎖の立体構造や凝集状態が大きく影響すると考えられる。

[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).

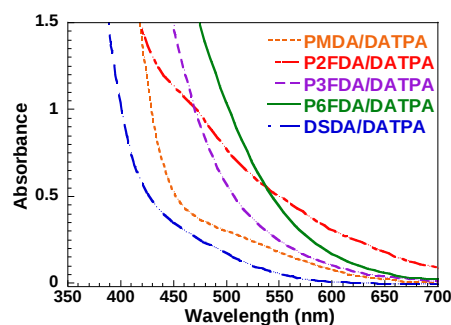


Fig.2 UV/vis absorption spectra of PI films.

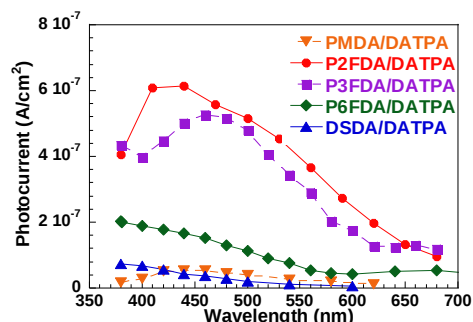


Fig.3 Photocurrent spectra of PI films measured at 50 kVcm⁻¹.

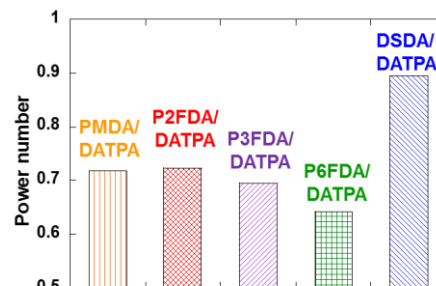


Fig.4 Power number of light intensity dependence of photocurrent of the PI films.

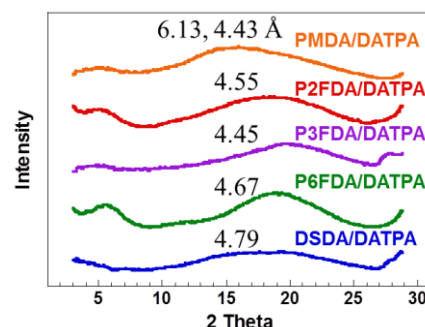


Fig.5 GI-WAXD intensity profile of PI films with d -spacings of amorphous halo.

Table 1 In-plane/out-of-plane birefringence (Δn) of PI films estimated by spectroscopic ellipsometry at 1.3 μ m.

Polyimide	Δn
PMDA/DATPA	0.020
P2FDA/DATPA	0.017
P3FDA/DATPA	0.002
P6FDA/DATPA	0.001
DSDA/DATPA	0.008