

ジフェニルベンジジン骨格を有するジアミンからなるポリイミド薄膜の 光電流特性の波長および光強度依存性の解析

(東工大・物質応化)○武政 千晶・千野 徹平・福地 翔・浅井 茂雄・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】当研究室では、トリフェニルアミン (TPA) 骨格を有するポリイミド (PI) が光電導性を発現することに着目し、その機構について検討してきた[1]. その結果、電荷移動相互作用、すなわち酸二無水物の電子受容性やジアミンの電子供与性を強化することで高い光電導性が得られることを見出した. 本研究では TPA よりもさらに電子供与性の強いジフェニルベンジジン (DPBZ) 骨格をジアミン部に導入して、PI の光電導性の向上を図った. また、生成したキャリアの再結合効率を光電流の照射光強度依存性から評価した.

【実験】ITO 基板上に製膜した膜厚約 1.5 μm の PI 薄膜 (Fig. 1) 上に銀を蒸着し、微小電流計を用いて ITO 電極に正の電圧を印加した際の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、 N_2 雰囲気で行い、キセノン光源を分光して光電流の波長分散スペクトル (Fig. 2) を得た. さらに光電流の照射光強度依存性を調査した.

【結果と考察】DPBZ から合成される PI 群は、TPA 骨格を有する PI に比べさらに高い光電流値を示し、その値が概ね酸二無水物の電子親和力の順[2]となったことから、本系においても電荷移動性の強化により光電導性が向上すると言える. また、光電流値と照射光強度のべき乗則 (下記(1)式) を用い、べき数 b を評価した (b は波長 380~580 nm の平均値).

$$j = a \cdot I^b \quad (1) \quad [j: \text{Photocurrent}, I: \text{Light Intensity}]$$

ここで、速度論より b が 0.5 に近い場合は正負キャリアの再結合が主たる失活要因であること、一方 b が 1 に近い場合は再結合が効果的に抑制されていることを意味する[1]. 屈曲構造を持つ DSDA や 6FDA は相対的に大きな b 値を示した (Table 1) が、これは屈曲構造により共役が途切れることで分子内のキャリア再結合が抑制されたためと考えられる. ジアミンに着目して比較すると、TPA に比べ DPBZ を含む PI が小さな b 値を示した. これは DPBZ 骨格を有するジアミンはキャリア生成効率が高く、キャリア密度の増加により電導性が向上する一方、再結合も促進されると考えられる. つまり光電導性の向上には、電荷移動相互作用の増強によるキャリア生成効率の向上だけでなく、過剰に発生したキャリアの再結合を抑制する機構 (分子の電子構造と分子鎖の凝集状態) が重要と結論できる.

[1] 福地翔, 千野徹平, 滝沢和宏, 石毛亮平, 浅井茂雄, 安藤慎治, 高分子学会予稿集, 64(2), 1F03 (2015). [2] 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会, 新訂最新ポリイミド, 基礎編第5章.

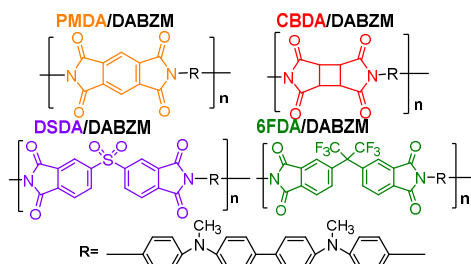


Fig. 1 Structures of PIs

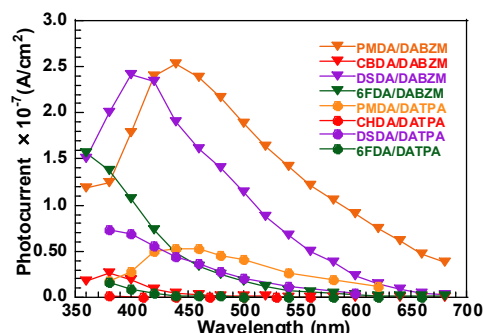


Fig. 2 Photocurrent spectra of PI films

Table 1 Degree b of PI films

PI	b
PMDA/DABZM	0.62
CBDA/DABZM	0.61
DSDA/DABZM	0.69
6FDA/DABZM	0.79

Photoconductive Properties of Polyimide Films Containing Diphenyl-Benzidine Structure

Chiaki Takemasa, Teppei Chino, Sho Fukuchi, Shigeo Asai, Ryohei Ishige and Shinji Ando.

Tokyo Institute of Technology, Department of Chemical Science and Engineering, Address: 2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo, Japan.

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: ctakemasa@polymer.titech.ac.jp