

ジフェニルベンジジン骨格を主鎖に有するポリイミド薄膜における 光電導特性の照射光波長および光強度依存性の解析

東工大物質理工 ○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》耐熱性、耐薬品性に優れ、強い機械的強度を有する芳香族ポリイミド (PI) は、電子供与性のジアミン部と電子受容性の酸二無水物部からなるドナー・アクセプター型ポリマーと見なすことができる。トリフェニルアミン (TPA) 骨格を有する PI は高い光電導特性を示すことが報告されており¹, 光励起によってラジカルイオン対が生成し、印加電圧によりイオン対が引き離され、電荷(キャリア) が生成し電流が流れる。当研究室ではこれまで TPA 構造を主鎖に有する PI など暗電導/光電導機構に関する検討を行ってきた^{2,3}。その結果、電荷移動 (CT) 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の強化により高い光電導性が得られることを見出している。本研究では TPA と同様に高い電子供与性を示すと考えられるジフェニルベンジジン骨格を導入したジアミンから合成される PI の光電導性を考察し、生成した電荷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 基板の上に製膜した膜厚 約 1.5 μm の PI 薄膜 (Fig. 1) 上に銀電極を蒸着し、ITO 電極に正の電圧を印加した状態でキセノン光源を分光した紫外~可視光を照射し、膜厚方向の光電流を微小電流計 (ADC 8340A) で測定した。測定は窒素雰囲気中のシールドボックス内で行い、光電流の波長分散スペクトルを得るとともに光電流の照射光強度依存性をした。また、光吸収スペクトルを分光光度計 (JASCO V-760) により測定した。分子の凝集状態を評価するため、繰り返し単位が占める van der Waals 体積 V_{vdw} と実際に分子が占有している体積 V_{int} を用いてパッキング係数 K_p を(1)式で定義し、プリズムカップラー (Metritcon PC-2010) による屈折率測定と分極率の DFT 計算を用いて算出した²。

$$K_p = \frac{V_{vdw}}{V_{int}} \quad (1)$$

《結果と考察》各 PI 薄膜の光吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。酸二無水物の電子親和力(E_a)は、DSDA (2.60 eV) > sBPDA (2.24 eV) > 6FDA (2.21 eV) > ODPA (2.07 eV) > aBPDA (2.04 eV) の順³であり、電子受容性が強いほど CT 相互作用が強化されるため光吸収も強くなると考えられる。但し、 E_a はおもに分子内 CT の指標であり分子間 CT の影響も考慮する必要がある。ジアミン BBMDA を用いた PI 薄膜の吸光度が 0.05 となる吸収端波長は、DSDA (577 nm) > sBPDA (543 nm) > aBPDA (502 nm) > 6FDA (501 nm) > ODPA (482 nm) の順であり、aBPDA は E_a からの予想値よりも吸収端が長波長側にあり、分子間 CT の効果が相対的に強いと考えられる。

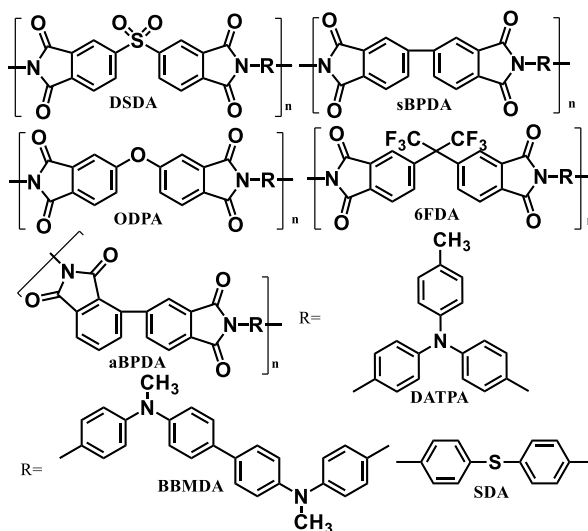


Fig.1 Molecular structures of PIs

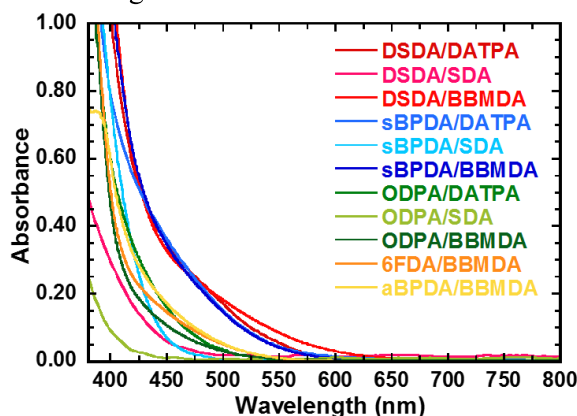


Fig.2 Absorbance of PI films

Wavelength and Light Intensity Dependences of Photoconductivity of Polyimide Films Containing Diphenyl-Benzidine Structure.

Chiaki TAKEMASA, Teppei CHINO, Sho FUKUCHI, Shigeo ASAI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan) Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: takemasa.c.aa@m.titech.ac.jp

Fig. 3 に各 PI 薄膜の光電流スペクトルを示す. 各ジアミンのイオン化ポテンシャル(I_p)は BBMDA (5.81 eV) < DATPA (6.16 eV) < SDA (6.81 eV) の順³であり, I_p が小さく電子供与性が強いほど CT 相互作用は強化されることから, 光電流値は同じ順に高い値を示した. 一方, 酸二無水物は E_a が大きく電子受容性が強いほど CT 相互作用が強化されるが, 光電流は sBPDA > aBPDA > DSDA > 6FDA > ODPA の順 (400 nm での値) に高い値を示した. われわれは PI の光電流が分子鎖方向よりも分子鎖間方向に流れやすいことを報告しているが³, E_a からの予測値よりも aBPDA が大きな光電流値を示したのは, 吸収端にみられたように分子鎖間 CT 相互作用が強いためであり, 本研究においても分子内・分子間 CT 相互作用の強化が光電導特性の向上に有効と言える.

次いで, 光電流値と照射光強度のべき乗則 (下記(2)式) を用いて, 指数 b を評価した (b は波長 380~580nm の平均値).

$$j = a \cdot I^b \quad (2)$$

[j : 光電流, I : 照射光量, a : 定数]

速度論より b が 0.5 に近い場合は主たる失活要因が正負電荷 (電子と正孔) の再結合であり, 一方 b が 1 に近い場合は電荷再結合が抑制されていることを意味する³.

Fig. 4 に各 PI 薄膜で測定された指数 b を示す. ジアミンに着目して比較すると, BBMDA を含む PI が DATPA に比べ小さな指数を示した. これは BBMDA を含む PI の電荷発生効率が高く電荷密度の増加により光電導性が向上する反面, 電荷の再結合が促進されやすいことを意味する. また, BBMDA を含む PI で酸二無水物の構造に着目すると, 分子鎖の凝集の程度を示すパッキング係数 (K_p)⁴ は, DSDA > sBPDA > ODPA > aBPDA > 6FDA の順となり, 一方, 指数 b は ODPA < DSDA < sBPDA < aBPDA < 6FDA の順となった. すなわち凝集が密 (K_p が大) なほど分子鎖間方向の電荷移動が容易となる反面, 電荷同士の再結合が起りやすく b 値の低下につながると考えられる. なお, sBPDA は凝集が密であり分子鎖間の電荷移動が容易であり, しかも b 値が比較的大きいことから再結合が起りにくい. これが最も大きな光電流値 (Fig. 3) を示す要因と考えられる. また, 光電流スペクトルの短波長域 (< 420 nm) において電流値が顕著に減少する PI 群が見られるが, これは紫外域での吸光度が高いため生成される電荷密度が高く, 結果として再結合の確率も増加するためと考えられる. 一方, 大きな b 値を示す aBPDA や 6FDA では電荷の再結合が効果的に抑制されるためこの現象は観測されない. 結果として, 光電導性の向上には, ① CT 相互作用の強化による電荷生成効率の向上, ② PI 分子鎖の面内配向強化による分子鎖間方向の電荷移動効率の向上だけでなく, ③ 光吸収により過剰に発生した電荷の再結合を効果的に抑制する機構の導入が重要と考えられる.

【参考文献】

- (1) E. L. Aleksandrova, *Opt. Spectrosc.* **93**, 128 (2002).
- (2) K. Takizawa, S. Asai, S. Ando, *Polymer J.*, **46**, 201-206 (2014).
- (3) 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** 1F03 (2015)
- (4) 安藤慎治. *新訂 最新ポリイミド基礎と応用 第1編 第5章*, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会, Ed.; 株式会社 エヌ・ディー・エス (2010).

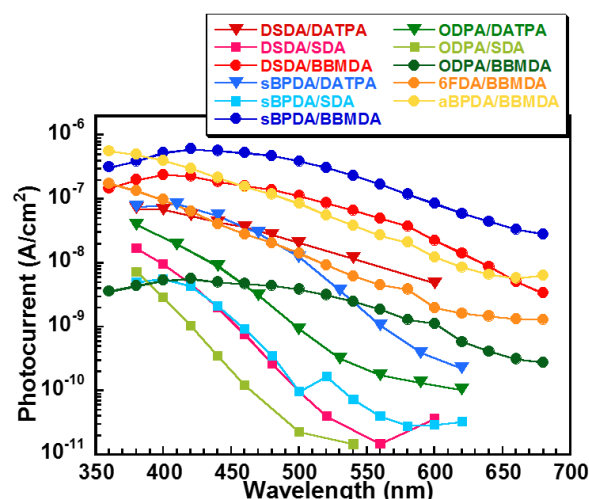


Fig.3 Photocurrent of PI films

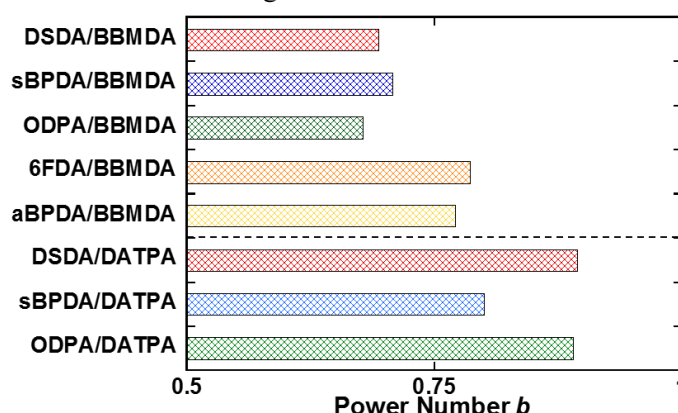


Fig.4 Power Number b of PI films