

ジフェニルベンジジン骨格を有するポリイミド薄膜における 光電導特性の面外・面内異方性と分子配向・凝集状態との相関

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>

耐熱性や耐薬品性に優れ、高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) 骨格を主鎖に有する PI は高い光電導特性を示すことが報告されており¹, 多値化メモリーなどへの応用が期待される。PI における光電導の機構は、光励起によってラジカルイオン対が生成し、それが電圧印加により引き離され、電荷担体 (キャリア) が生成して電流が流れると理解されている。われわれはこれまで TPA 構造を主鎖に有する PI の暗電導/光電導機構を検討し^{2,3}, 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 よりも高い電子供与性が期待される, 剛直で直線性の高いジフェニルベンジジン骨格を有するジアミンを導入した PI の光電導性の面外・面内異方性を評価し, PI 分子鎖の配向性と凝集構造の観点から議論した。

<実験>

Fig. 1 に(a)面外方向と(b)面内方向の光電流測定に用いた測定試料と測定装置を示す。面外方向の電流は ITO 基板上に製膜した PI 薄膜 (Fig. 2) 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, また面内方向の電流は ITO パターン基板上に PI 薄膜を製膜し, 片側の ITO 電極に正の電圧を印加した状態で, 両者ともキセノン光源を分光した紫外～可視光を下から照射し, 発生した光電流を微小電流計 (ADC 8340A) にて計測した。測定は窒素雰囲気内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た。ITO パターン基板の ITO 塗布部の膜厚は約 160 nm であり, 光吸収スペクトルから短波長域における光の侵入深さはどの PI においても約 0.5 μm であって, パターン基板では膜内部に至るまで十分に露光されていると考えられる。そのため, 面外方向では 0.5 μm と 1.5 μm の 2 種類の膜厚の試料を用意し, 光照射範囲の影響について比較した。さらに, 面外/面内方向試料の電極間距離がそれぞれ 0.5 μm , 1.5 μm /5 μm であり, 発生するキャリア量が両者で異なるため, 電極間距離で規格化した電流値を比較した。また, 面外方向と分子鎖軸がなす角を θ とした時, 下記(1)式で定義される面内配向性の指標 P_{200} をプリズムカプラ (Metricon PC-2010) による屈折率測定と偏光 ATR-FTIR 測定 (日本分光 FT/IR-4200) から評価した。

$$P_{200} = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (1)$$

さらに, 分子の凝集状態を比較するため, PI の繰り返し単位が占める van der Waals 体積 V_{vdw} と分子の占有体積 V_{int} の比で定義されるパッキング係数 K_p ($K_p = V_{vdw}/V_{int}$) をプリズムカプラによる面内/面外複屈折と DFT 計算から得られる分極率テンソルを用いて算出した。

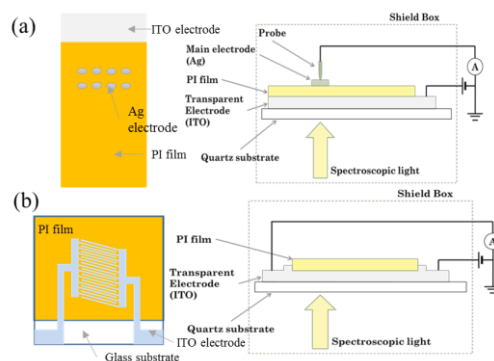


Fig. 1 Setups for (a) out-of-plane and (b) in-plane photocurrent measurement.

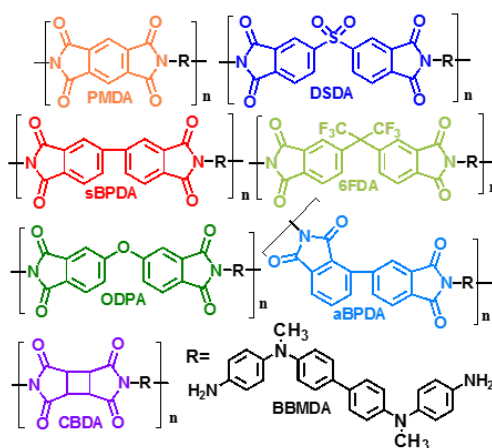


Fig. 2 Chemical structures of PIs.

Anisotropy in Photoconductivity of Polyimide Films Containing Diphenyl-benzidine Structure and the relations with molecular orientation and aggregation structures.

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&Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: takemasa.c.aa@m.titech.ac.jp

<結果と考察>

初めに膜厚が約 1.5 μm の試料を用いて面外／面内方向の光電流を測定すると、全ての PI で面内方向の光電流が面外方向に比べて大きな値を示した（結果は示していない）。実験項で述べたように面内方向の測定では膜内部まで光が照射されるため電導度が上昇するが、面外方向の測定では膜の下部のみに光が照射され、特に光吸収の大きな短波長域において膜の上部での電導度が低いために光電流値が低下したと考えられる。また、面外方向の光電流スペクトルにおいて短波長域で光電流値の低下が見られたのは、膜の下部でキャリアが過剰に発生し、それらの再結合が促進されたためと考えられる。一方、膜内部まで光が照射される膜厚約 0.5 μm の試料や面内方向の光電流ではこのような現象は観測されなかった。次に、膜厚約 0.5 μm の試料を用いて面外／面内方向の光電流の比較を行った。全ての PI で面外方向の光電流が面内方向に比べ大きな値を示した。一例として Fig. 3 に sBPDA/BBMDA と CBDA/BBMDA の光電流スペクトル、Fig. 4 に各 PI の配向関数 P_{200} を示す。 P_{200} が -0.5 に近い場合は面内配向性が強く、0 に近い場合は等方配向に近い。スピコート法で製膜した PI は、Fig. 4 に示すとおり、全ての PI が面内配向性であり、特に酸二無水物の構造の直線性が高いほど面内配向性は向上し、それらの PI において面外方向の光電流が面内方向に比べ顕著に大きいことから、発生したキャリアは分子鎖軸方向に比べ分子鎖間方向に優先的に流れることが示唆される。sBPDA/BBMDA ではキャリア発生量が多い短波長域において光電流の大きな異方性が見られるが、CBDA/BBMDA では面外／面内とも同程度の光電流値を示した。そこで、短波長域での面外／面内の光電流値の比を酸二無水物の順に並べると、sBPDA > 6FDA > aBPDA > > PMDA > DSDA > ODPA > CBDA となり、異方性が大きなグループと小さなグループに分けられる。照射光強度依存測定から得られる指数 b ($j \propto I^b$, j : 電流, I : 光強度) が 0.5 に近い場合はキャリアの再結合が起こりやすく、一方、1 に近い場合はキャリアの再結合が起こりにくいと報告されている⁴。Fig. 5 より、短波長域において光電流の異方性が大きい PI は再結合効率が低いため、キャリアの失活が少なく面外／面内方向の光電流値の差が顕著に現れたと考えられる。ここで、キャリア再結合の効率は分子鎖の凝集状態とも相関しており、分子鎖の凝集が疎であるほど再結合は起こりにくい⁴。また、異方性が大きなグループの中では分子鎖の面内配向性の順に電流値が増大しており、面内配向性と光電流の異方性の強い相関からもキャリアは分子鎖間方向に流れやすいことが示された。以上をまとめると、光照射により発生したキャリアは分子鎖間方向にホッピングしやすいため、面外方向の光電流値が面内方向に比べて大きく、そのため分子鎖の凝集状態が疎でかつ面内配向性が高い PI ほど光電流の面外／面内異方性が大きいことが示された。

【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] 武政千晶; 千野徹平; 福地翔; 浅井茂雄; 石毛亮平; 安藤慎治, *高分子学会予稿集*, **66**, 3F10 (2017)

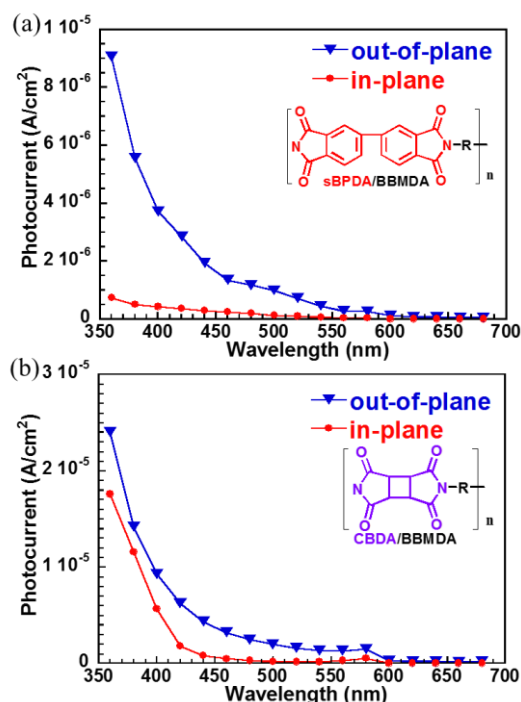


Fig. 3 Photocurrent spectra of (a) sBPDA/BBMDA, (b) CBDA/BBMDA

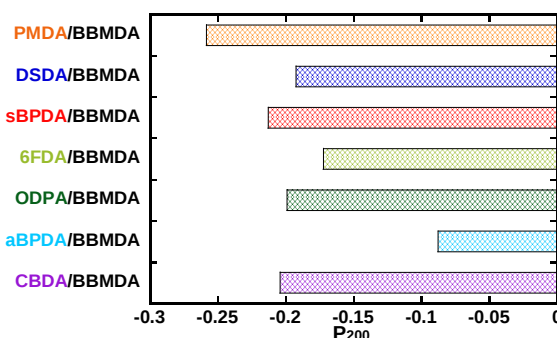


Fig.4 Orientation function P_{200} of PIs

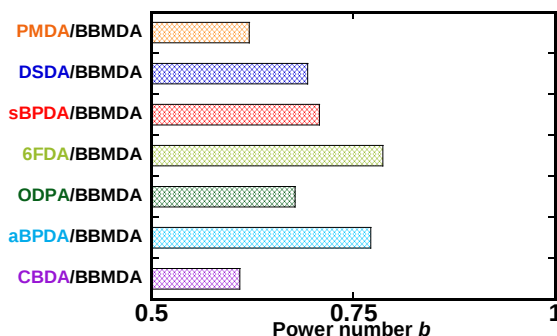


Fig.5 Power number b of PIs