

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＞われわれはトリフェニルアミン（TPA）構造を有するポリイミド（PI）が光電導特性を発現することに着目し、その物理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 よりもさらに高い電子供与性が期待される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新規 PI における光電導性の面外・面内異方性を評価し、PI の分子鎖配向の観点から議論した。

＜実験＞(a)面外と(b)面内方向の光電流測定に用いた試料と装置を Fig. 1 に示す。前者(a)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、また後者(b)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、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。測定は窒素雰囲気下の遮蔽箱内で行い、光電流の波長分散スペクトルを得た。また、面外方向と分子鎖軸のなす角を θ として、 $P_{200} = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$ で定義される面内配向係数 P_{200} はプリズムカプラ (Metricon PC-2010) による屈折率測定と偏光 ATR-FTIR (JASCO FT/IR-4200) による吸収二色比から評価した。

＜結果と考察＞全ての PI で面外方向の光電流値が面内方向に比べて大きな値を示した。スピンコート法で製膜した PI は一般に面内配向性を示し、特に酸二無水物の直線性・平面性が高いほど面内配向性が高いと報告されている²。そのため光照射により発生したキャリアは、分子軸方向に比べ分子鎖間方向に優先的に輸送されることが予想される。また、面外方向の光電流値を面内方向の光電流値で除した値を“光電流の異方性”と定義し、Fig. 3 にまとめた。先行研究において嵩高い置換基や屈曲構造により PI 分子鎖の凝集が疎であると再結合は起こりにくいと報告されており²、そのため再結合が起こりにくい PI では光電流の異方性が增大することが示唆された。キャリア輸送性が高い面外方向については、キャリアの再結合により電流値が減少するため、再結合が起こりやすい試料において光電流の異方性は低下すると予想される。したがって、再結合効率が近い値を示す試料を用いて異方性を評価すると、光電流の異方性は面内配向性の順に増大しており、この事実からもキャリアは分子鎖間方向に輸送されやすいことが実証された。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ことから、分子鎖の面内配向性が高いために面内方向に比べて面外方向の光電流値が大きく、かつ再結合効率の低い 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。

[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**, 1F03 (2015).

[2] 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)

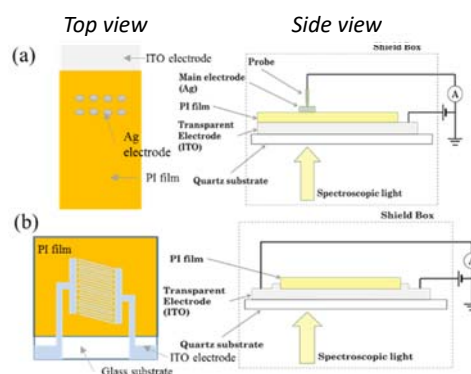


Fig. 1 Setups for (a) out-of-plane and (b) in-plane photocurrent measurement.

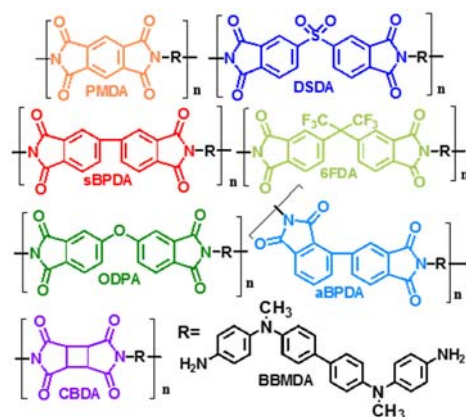


Fig. 2 Chemical structures of target PIs.

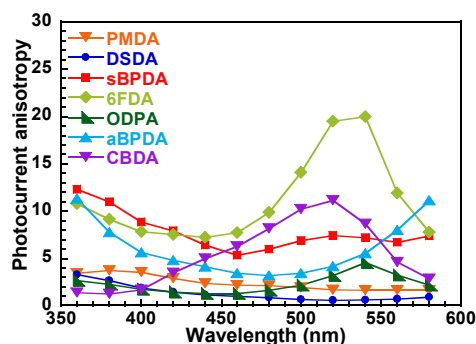


Fig. 3 Photocurrent anisotropy of PI films.

Anisotropy in Photoconductivity of Polyimide Films Containing Diphenyl-benzidine Structure and the Relations with Molecular Orientation.

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