

ジフェニルベンジジン骨格含有ポリイミド薄膜における 光電流スペクトルの印加電圧依存性に基づく光電導機構の解析

東工大・物質理工 ○武政 千晶・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。当研究室では、ジフェニルベンジジン骨格を有するポリイミド(PI)が光電導特性を発現することを見出し、その機構について検討したところ^{1,2}、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明らかにした。PIにおける光電導は、光励起により生成したラジカルイオン対が電圧印加により引き離されて電荷担体(キャリア)となり電流が流れる現象と理解されている。しかし、生成したキャリアの輸送機構や緩和機構の詳細は未解明である。そこで本研究では、光電流の印加電圧依存測定に基づき、光照射時の電流の上昇過程や光照射後の暗状態における電流の減衰過程を評価することで、PI膜の電導機構について検討した。

<実験>

光電流測定に用いた測定系及びPIの化学構造をFig. 1に示す。ITO基板上に製膜したPI薄膜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～可視光を下部から照射し、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シールドボックス内にて、電圧を印加しつつ、3分毎に暗状態、光照射、再び暗状態を繰り返した後に3分間放電する手順で実施し、電流値の時間変化(上昇・減衰過程)を計測した。また、印加電圧を20~200 kV/cmまで30 kV/cmずつ変化した際の光電流の波長分散スペクトルを得た。また、分子鎖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} と分子鎖の占有体積 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、プリズムカプラで計測した面内/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。さらにポリイミドの比誘電率は、可視域における平均屈折率 n_{av} と $\epsilon_r=1.1n_{av}^2$ の関係^{3,4}に基づき、プリズムカプラで計測した n_{av} より評価した。(Table 1)

<結果と考察>

全てのPI膜において印加電圧の増大とともに光電流値は上昇した。これは印加電圧増加により、失活するラジカルイオン対の割合が減り電荷分離効率が向上することで、キャリア量が増加したためと考えられる。また、PI膜に光を照射すると徐々に電流値が上昇し、その値が飽和するまでに時間を要する。そこで、光照射中の電流値 $j(t)$ の上昇過程を式 $j(t)=j_0+Ae^{-t/\tau_1}+Be^{-t/\tau_2}$ ($A, B < 0$)によりフィッティングし、短い緩和時間 τ_1 と長い緩和時間 τ_2 を評価した。DSDA/BBMDAでは電流値の立ち上がりが速く、すぐに飽和したため緩和時間の評価に至らなかったが、他のPIにくらべて緩和速度が大きいことが示唆された。 τ_1 は分極に由来する変位電流に起因すると考えられ、比誘電率が大きい試料で長くなる傾向が見出された。

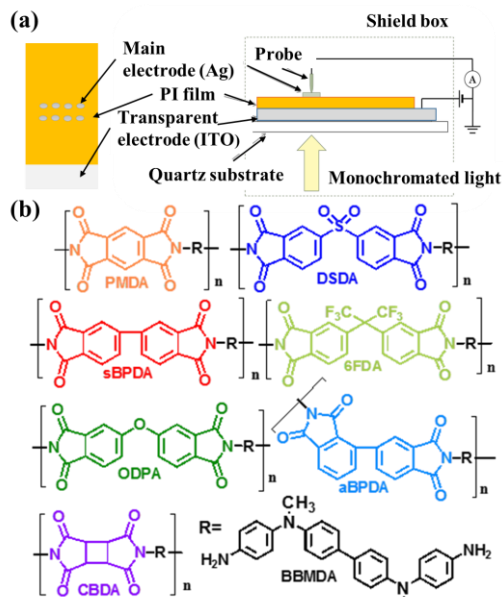


Fig. 1 (a) Configuration of photocurrent measurement, top view (left) and side view (right) and (b) Chemical structures of target PIs

Table 1 Electron affinity (E_a) and relative dielectric constant (ϵ_r) of PIs

	E_a [eV]	ϵ_r [-]
PMDA	2.62	3.11
DSDA	2.60	3.05
sBPDA	2.24	3.13
6FDA	2.21	2.86
ODPA	2.07	3.07
aBPDA	2.04	3.07
CBDA	0.54	3.00

Analysis of Photoconduction Mechanism of Polyimide Films Containing Diphenyl-benzidine Structure via Applied Voltage Dependence of Photocurrent Spectra

Chiaki TAKEMASA, 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

次に、各 PI の全波長・全電圧での平均の τ_2 を Fig.2 に示す。電流値が飽和するまでに時間を要するのは輸送されていたキャリアが PI 膜内のトラップに捕獲されるためと考えられる。生成したキャリアの一定数は再結合により失活し、残りのキャリアが電極に向けて輸送されるが、その途中でトラップに捕獲されるため電極に到達するキャリアはさらに減少する。しかし、トラップがキャリアに占有されるにつれて電極まで到達するキャリア数は増えるため、電流値は増加しトラップが全て占有された時点で電流値が飽和すると考えられる。トラップに捕獲されたキャリアは一定時間で解放されるが、光照射時には多数のキャリアが連続的に生成されるため、飽和後の定常状態ではトラップが常にキャリアで占有され電流値には影響しないと考えられる。したがって、 τ_2 は全てのトラップが占有されるのに要する時定数に相当し、 τ_2 が大きいほどトラップの占有に時間がかかることを意味する。トラップの占有確率はそのエネルギー準位や数密度によって決まり、トラップが深くかつ数が多いほど占有されにくいと考えられ、 τ_2 はそれらを反映する指標となる。ここで、 τ_2 も比誘電率との相関を示し、比誘電率が大きいと τ_2 が大きくなる傾向を示した。これはキャリアの移動度が比誘電率に反比例するため、比誘電率の上昇にともなって移動度が低下し、トラップや電極への到達時間が長くなった結果と考えられる。一方、上述した相関と一致しない CBDA などは、生成したキャリア数の違いに起因すると考えられる。先行研究において酸二無水物の電子親和力 E_a (Table 1) の低下にともなって CT 相互作用が抑制され、発生するキャリア量が減少することが確認されており¹、その場合はトラップの占有に時間を要するために τ_2 が長くなると考えられる。したがって、トラップの占有確率はキャリアの数や移動度にも依存して変化する。

次に、光照射後の電流の減衰過程においても同様にフィッティングを行い、短い緩和時間 τ'_1 と長い緩和時間 τ'_2 を評価した。全ての PI で印加電圧の増加に伴い、緩和時間の増大が観測されたが、これは印加電圧増加により光照射時に生成するキャリア量が増大し、光照射後に残存するキャリア量が増大したためと考えられる。Fig. 3 に全波長・全電圧での平均の τ'_1 と τ'_2 を示す。ほぼ全ての PI において E_a の増加に伴い τ'_1 は減少した。 τ'_1 の減衰過程は光励起により生成した電子と正孔間の二分子再結合に起因すると考えられ、酸二無水物の E_a が大きく生成するキャリア量が多いほどキャリア同士の衝突頻度が増え、二分子再結合の確率が増大し緩和が速くなると説明できる。また、 τ'_2 はキャリアのトラップからの解放頻度を反映すると考えられる。上述のようにトラップの占有確率はキャリアの数や移動度だけでなく、トラップ準位の深さや密度によって決まり、キャリアに占有されやすいトラップほど、その解放も起こりやすいと考えられる⁵。したがって、誘電率が大きく移動度の低い PI や、トラップがキャリアによって占有されにくく解放も起こりにくい PI では、緩和時間の増大が示唆された。つまり、光照射後の電流の減衰過程では、膜内に残存していたキャリアが電極まで輸送されるとともに、トラップから解放されたキャリアに起因する電流が観測されると考えられる。以上をまとめると、キャリアの輸送過程では、キャリアの移動度のみならず膜中に存在するトラップによるキャリアの捕獲と解放が電流値の緩和過程を支配すると考えられる。

<参考文献>

- [1] 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, **2017**, 66(1) (3F10).
- [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, **2017**, 66(2) (3Z03).
- [3] T.Matsumoto, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4933.
- [4] 松本利彦, 高分子論文集, **2004**, 61,39.
- [5] C. R. McNeill; I. Hwang; N. C. Greenham. *J. Appl. Phys.*, **2009**, 106, 024507.

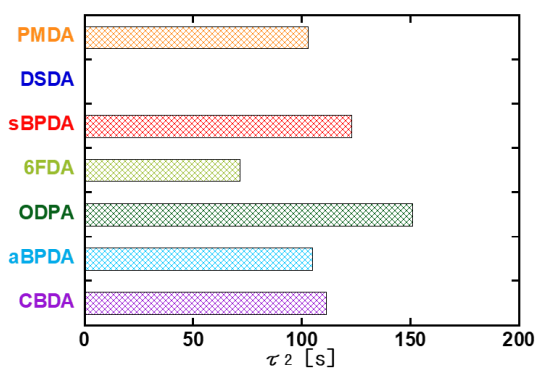


Fig. 2 Relaxation time τ_2 at light irradiation

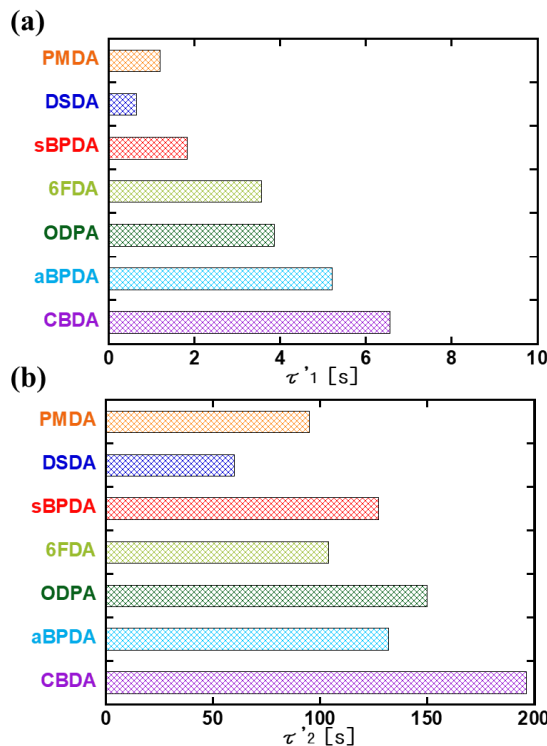


Fig. 3 Relaxation time (a) τ'_1 , (b) τ'_2 after light irradiation of PIs