

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 酸無水物の電子受容性と光電導特性の相関

(東工大・物質応化) ○高月 かほり・武政 千晶・福地 翔・浅井 茂雄・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】 われわれ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に着目し、その物理機構について検討してきた^{1,2}。その結果、酸二無水物の電子受容性とジアミンの電子供与性を強化することで強い電荷移動 (CT) 相互作用が得られ、高い光電流特性が発現することを見出した。さらに薄膜中では、PI 分子鎖の凝集状態や面内配向性が CT 相互作用と同様に光電流特性に影響を与えることを報告している。本研究では、電子受容性部位である酸二無水物にフッ素を導入して電子受容性を高めるとともに、PI 分子鎖の配向性が光電導特性に及ぼす影響を検討する。

【実験】 ITO 基板上に製膜した PI 薄膜 (Fig. 1) に銀電極を蒸着し、ITO 電極側に正の電圧を印加した状態で、Xe 光源を分光した紫外～可視光を照射し、発生した光電流を微小電流計 (ADC 8340A) にて計測した。また $P_{200} = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$ (θ : 面外方向と分子鎖軸のなす角) で定義される配向関数はプリズムカップラー (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】 測定で用いた PI フィルムの光吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。PMDA-PI は短波長側に強い吸収を示す一方、P6FDA-PI は長波長側に CT 遷移由来の裾を引いた吸収を示した。Fig. 3 に光電流スペクトルを示す。P6FDA-PI は長波長側でも大きな光電流値を示し、また 10FEDA-PI も酸無水物へのフッ素導入により光電流値が顕著に上昇した。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ほど大きな光電流値が得られる²。本研究で用いた酸無水物の電子親和力は P6FDA > PMDA > 10FEDA の順であり、一方、面内配向性は 10FEDA-PI > P6FDA-PI > PMDA-PI の順となった。上記の結果から、P6FDA-PI の大きな光電流値は CT 遷移由来の光吸収に起因し、また 10FEDA-PI では高い面内配向性により生成したキャリアがホッピングしやすくなるとともに、-F 基導入による電子受容性の強化によって光導電性が向上したと考えられる。一方、PMDA-PI では短波長側の強い吸収により照射光が表面近傍で吸収され、キャリア発生効率が低下したと考えられる。

【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, 66(1), 3F10 (2017).
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(2), 3Z03 (2017).

Photoconductivity of Polyimide Films Containing Diphenyl-benzidine Structure and the Relations with the Electron-withdrawing Properties of Dianhydrides

Kahori TAKATSUKI, Chiaki TAKEMASA, 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: takatsuki.k.ab@m.titech.ac.jp

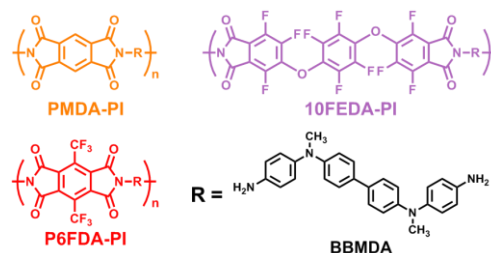


Fig. 1 Chemical structures of target PIs.

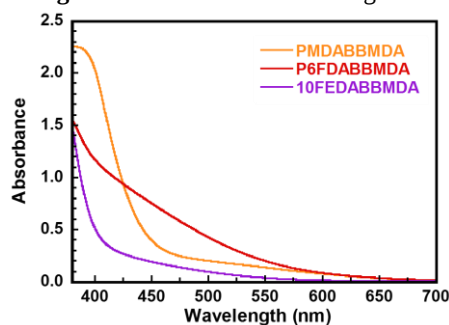


Fig. 2 UV-vis spectra of PI films.

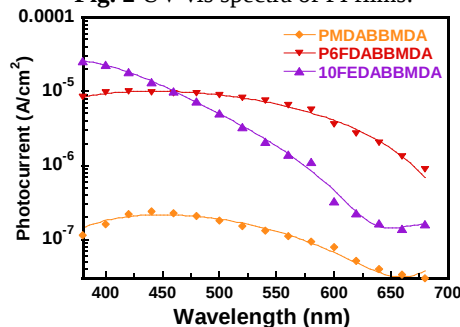


Fig. 3 Photocurrent of PI films.