

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と酸無水物の電子受容性の相関解析

東工大・物質理工 ○高月 かほり・武政 千晶・浅井 茂雄・石毛 亮平・安藤 慎治

<緒言>

我々はジフェニルベンジジン骨格を有するポリイミド (PI) が光照射下で導電性が向上することに着目し、その機構について検討してきた^{1,2}。その結果、電荷移動 (CT) 相互作用を強化することによって、PI の光電導特性が向上することを見出した。CT 相互作用は酸無水物の電子受容性とジアミンの電子供与性の向上によって強化される。本研究では、フッ素置換基の導入により電子受容性を向上させた酸無水物の電子受容性とそれらから得られる PI の光電導特性との相関について調査し、より高い光電導特性を有する PI の開発を目指した。

<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、Xe 光源を分光した紫外～可視光を ITO 電極側から照射した。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、9 分間電流値を測定し真ん中の 3 分間のみ光を照射した。光照射前後の電流値の差を光電流値とし、各波長で得た光電流値から「光電流スペクトル」を得た。

<結果と考察>

Fig. 2 に PI 膜の光吸収スペクトル、Fig. 3 に光電流スペクトルを示す。強い吸収を示した 500 nm 以下の波長で、大きい光電流値が得られた。概ね全ての PI 膜の光電流スペクトルでピークが観測された 420 nm における光電流値を比較したところ、10FEDA/BBMDA (以下 BBMDA を省略する) を除いて、酸無水物の電子受容性が大きい PI ほど高い光電流値を示した。これは CT 相互作用が強化されたためと考えられる。しかし、P6FDA は、P2FDA と比較して電子受容性が高いにもかかわらず、より低い光電流値を示した。これは P6FDA がかさ高い $-\text{CF}_3$ 基を 2 つ有するため、分子間距離が増大し電荷の輸送が妨げられたためと考えられる。また、全ての PI 膜において、先行研究で高い光電導特性を示した PMDA に比べ高い光電流値が得られた。

一方、10FEDA は CT 相互作用が低いにもかかわらず顕著に高い光電導特性を示した。これは可視光全域で光透過性が高いため、膜深部にも励起光が到達しキャリアが効率的に生成されたためと考えられる。その他の PI は短波長域でより強い吸収を有するため、膜の表面付近でのみキャリアが生成され、キャリア輸送過程において生ずる電荷再結合に起因した失活により光電流値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).

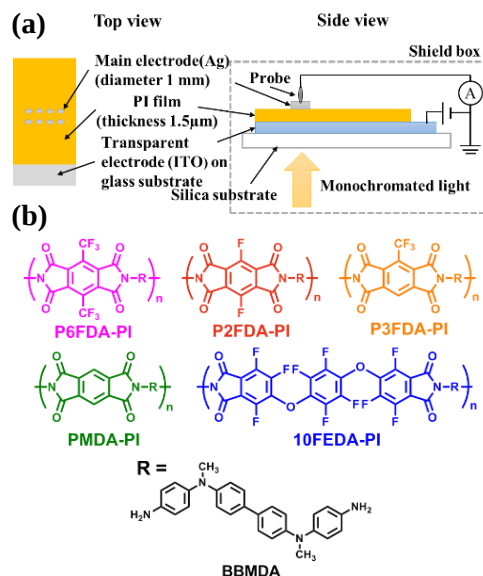


Fig. 1 (a) Experimental setup for photocurrent measurement and (b) Chemical structures of PIs

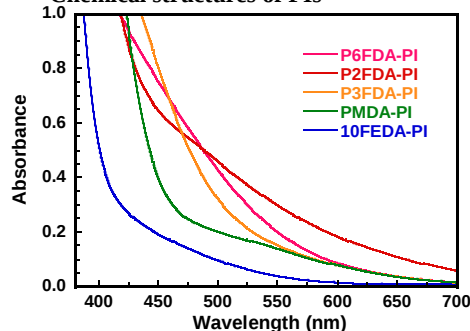


Fig. 2 Absorbance spectra of the target PIs

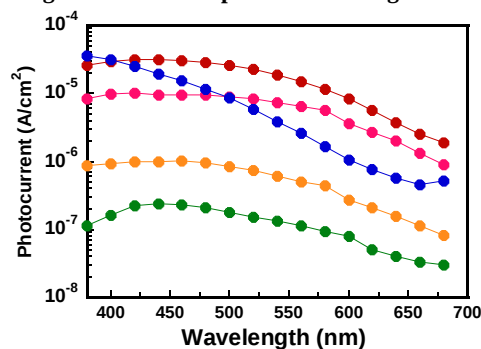


Fig. 3 Photocurrent spectra of the target PIs

Analysis of Correlation between Photoconductivity of Polyimide Films Containing Diphenyl-benzidine Structure and Electron-accepting Properties of the Dianhydrides

Kahori TAKATSUKI, Chiaki TAKEMASA, Shigeo ASAI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan) Tel & Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: takatsuki.k.ab@m.titech.ac.jp