

ポリイミド薄膜における光電導特性の 分子構造依存性と電導機構の解析

安藤 慎治 武政 千晶 石毛 亮平

東京工業大学 物質理工学院 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-E4-5

E-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

あらまし ジフェニルベンジジン骨格を有する芳香族ジアミンは強い電子供与性を示し、このジアミンから合成されるポリイミド (PI) 薄膜は高い光電導特性を示すことが知られている。本研究では、この PI 薄膜を用いて面外・面内方向の光電流測定を行い、光電導特性の異方性と分子鎖配向との相関について考察した。その結果、電荷担体 (キャリア) は分子鎖間方向に優先的に輸送され、光電流の面外・面内の異方性は分子鎖凝集の低密度化による再結合の抑制と分子鎖の面内配向性の増大に伴って向上することが明らかとなった。

キーワード ポリイミド, 光電導性, 異方性, 電荷移動, 分子配向, 凝集状態

Molecular Structure Dependence and Analysis of Conduction Mechanism of the Photoconductive Properties of Polyimide Thin Films

Shinji ANDO Chiaki TAKEMASA and Ryohei ISHIGE

School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo Institute of Technology,

Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 105-0123 Japan

E-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

Abstract Aromatic diamines having a diphenylbenzidine (DPBZ) moiety exhibit strong electron donating properties, and polyimide (PI) thin films synthesized from these diamines have been reported to exhibit high photoconductive properties. In this study, photocurrent measurements were performed for PI thin films containing a DPBZ moiety in the out-of-plane and in-plane directions, and the correlation between anisotropy of photoconductive properties and molecular chain orientation was discussed. As a result, charged carriers are preferentially transported in the direction of intermolecular chains, and the in-plane and out-of-plane anisotropy in photocurrent was enhanced by suppression of charge recombination by lowering of molecular chain aggregation and increase of in-plane orientation of PI main chains.

Keywords Polyimide, Photoconductivity, Anisotropy, Charge transfer, Molecular orientation, Aggregation state

1. はじめに

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・アクセプター型の高分子と見なすことができる。主鎖にトリフェニルアミン (TPA) 骨格を有する PI は高い光電導特性を示すことが報告されており [1-8], 多値化メモリーや光スイッチなどへの応用が期待されている。PI における光電導特性の発現機構は、光励起によってラジカルイオン対が生成し、それが外部電圧の印加により引き離され、電子や正孔からなる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 [9,10], 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 [11,12]。また、光ではなく熱により励起された暗電流の測定では、電導特性が CT 性だけでなく分子鎖の主鎖配向や凝集状態と相関しており、面内配向性の向上や凝集状態の稠密化が電導特性の向上に重要であると報告されている [11,12]。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基盤とし [13], 種々の酸二無水物と組み合わせることで (Fig. 1), 分子鎖の凝集状態や配向度が異なる PI 薄膜を調製し、光電導性の面外・面内異方性の評価を通じて、PI 分子鎖の配向性や凝集状態と光電導特性の相関について議論した。

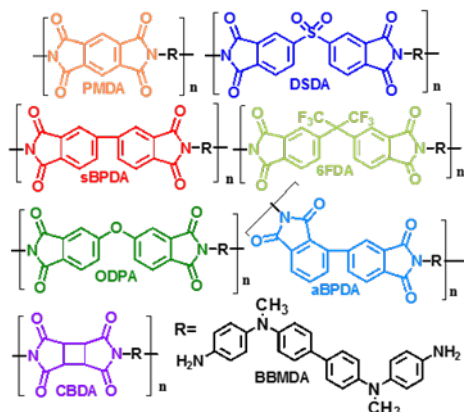


Fig. 1 Chemical structures of target PIs.

2. 実験と測定

(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の模式図を Fig. 2 に示す. Fig. 1 に示した酸二無水物とジアミンを等量ずつ DMAc 溶かし、攪拌して得られたポリアミド酸溶液を基板上にスピコートし、真空雰囲気下にて 25 °C で 30 分、70 °C で 30 分の乾燥を行った後、一定速度で昇温し 300 °C で 90 分の熱イミド化を行い、PI 薄膜を調製した. 面外方向の電流測定には ITO 基板上に製膜した PI 薄膜上に点状の銀電極を蒸着した試料を、また面内方向の電流測定には ITO パターン基板上に調製した PI 薄膜を使用した. 両者とも片側の ITO 電極に正電圧を印加しつつ、キセノン光源を分光した紫外～可視光を下面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で行い、光電流の波長分散スペクトルを得た. また、ITO パターン基板の ITO 塗布部の膜厚は約 160 nm であり、吸光度から算出される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 であったことから、電圧が印加される領域は十分に露光されていると考えられる. 一方、面外方向の測定では膜厚方向に電圧が印加されるため、膜厚が 0.5 μm の試料を用意し、電場が印加される領域全体が露光される条件で比較した. さらに面外/面内方向試料の電極間距離はそれぞれ 0.5 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用いて比較を行った. また面外 (膜厚) 方向と分子鎖軸がなす角を θ とした場合、下記 (1) 式で定義される面内配向性の指標 P_{200} をプリズムカップラー (Metricon PC-2010) による面内外の複屈折率測定と偏光 ATR-FTIR 測定 (日本分光 FT/IR-4200) から評価した [14].

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

さらに、分子鎖の凝集状態を比較するため、下記 (2) 式に示した、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 をプリズムカップラーから計測した平均屈折率と密度汎関数法 (DFT) 計算から得られる分極率を用いて算出した [15].

$$K_p = \frac{V_{\text{vdw}}}{V_{\text{int}}} \quad (2)$$

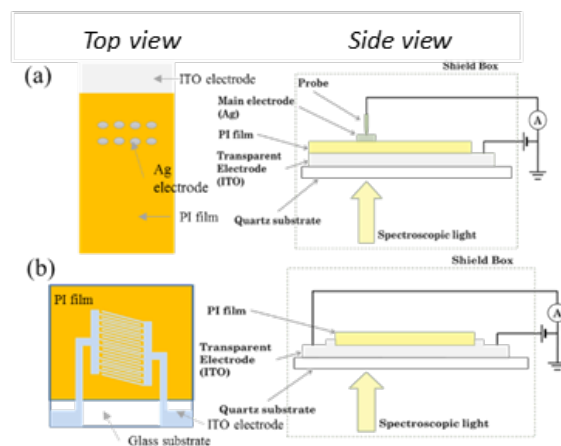


Fig. 2 Setups for (a) out-of-plane and (b) in-plane photocurrent measurement.

3. 結果と考察

3.1. PI の異方的な光電流と分子鎖の凝集状態

(a) 面外方向と (b) 面内方向の光電流スペクトルを Fig. 3 に示す. 両図で y 軸のスケール (縮尺) が異なることに注意して比較を行うと、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.

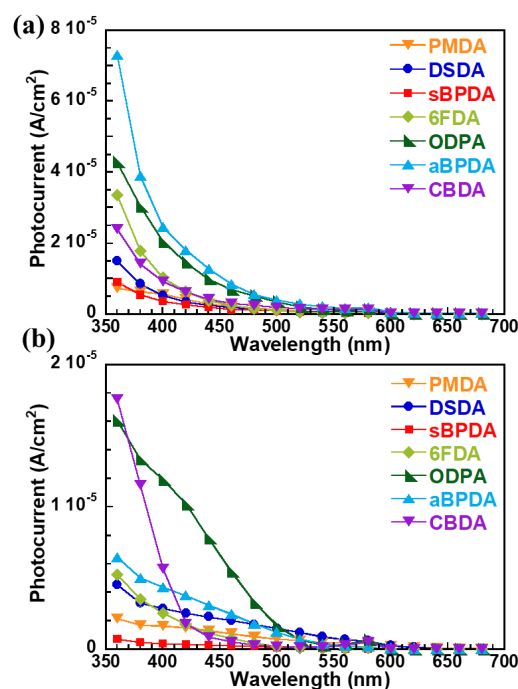


Fig. 3 (a) out-of-plane and (b) in-plane photocurrent spectra of PI films (ca. 0.5 μm -thick).

各 PI の配向関数 P_{200} を **Fig. 4** に示す．ここで， P_{200} が -0.5 に近い場合は PI 主鎖が面内配向に近く， 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する．面内配向性の高い PI において面外方向の光電流値が面内方向に比べて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．

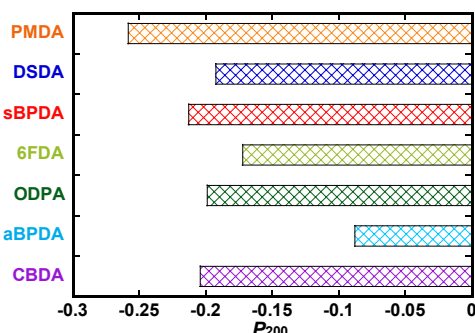


Fig. 4 Orientation function P_{200} of PI films.

面外方向と面内方向の光電流スペクトルをそれぞれ比較すると，**Fig. 5** に示すようにパッキング係数 (K_p) との良い相関を示し，凝集が疎であるほど光電流値は増加した．ここで，電流値 j と照射光強度 I には関係式 $j \propto I^b$ (3) が成り立つことが知られており，指数 b はキャリアの再結合効率を示す指標である．

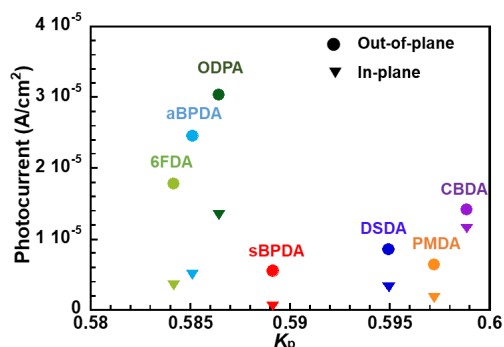


Fig. 5 Packing coefficient K_p vs. photocurrent.

照射光強度依存測定から求めた指数 b の値を **Fig. 6** に示す．指数 b が 0.5 に近い場合は光励起により発生したキャリア間の再結合（二分子反応）の寄与が大きく，一方， 1.0 に近い場合は再結合によらない失活（一分子反応）の寄与が大きい．この再結合効率は分子鎖の凝集状態と正の相関を示し，分子鎖の凝集が密であると再結合効率も高くなると報告されている．これは凝集状態の稠密化にともない分子鎖間距離が短くなることでキャリアの移動度が向上し，キャリア同士の衝突

確率が増えるために，再結合が起こりやすくなるためと解釈できる．従って **Fig. 5** に示した光電流の K_p 依存性では分子鎖の凝集が疎であるほどキャリア同士の再結合確率が低下し，結果として光電流値が上昇したと考えられる．より厚い膜を対象とした先行研究では，PI の光電導特性は CT 相互作用の強化により向上すると報告されているが[11,12]，CT 相互作用はキャリアの発生効率の指標であり，本研究のように電場印加領域に光が十分に露光されキャリアが飽和している系では，キャリアの発生過程よりも輸送過程が律速となるため，発生したキャリア同士の衝突による失活を抑制することで光電流値が向上したと考えられる．

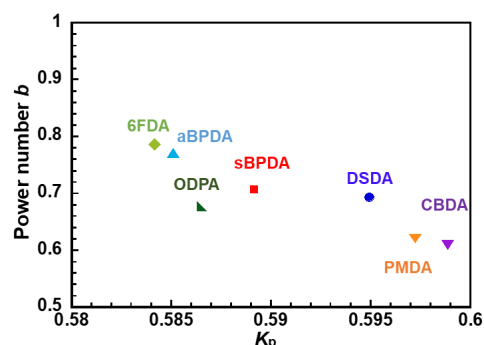


Fig. 6 Recombination efficiency b vs. K_p .

3.2. 光電流の異方性と PI 分子鎖の配向性

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導性の異方性 η と定義し，**Fig. 7** に示す．**Fig. 3** より，長波長域では光電流値の PI の構造の違いによる差は小さく，光吸収が大きな短波長域で顕著な差が認められたため，短波長域 ($\lambda=380$ nm) において異方性の比較を行った．その結果，異方性が大きな PI 群 (sBPDA, 6FDA, aBPDA) と小さな PI 群 (PMDA, DSDA, ODPA, CBDA) に分類することができ，**Fig. 7** より凝集が疎で再結合効率が低い PI では光電流の異方性が大きく，一方，凝集が密で再結合効率が高い PI では光電流の異方性は小さな値を示した．

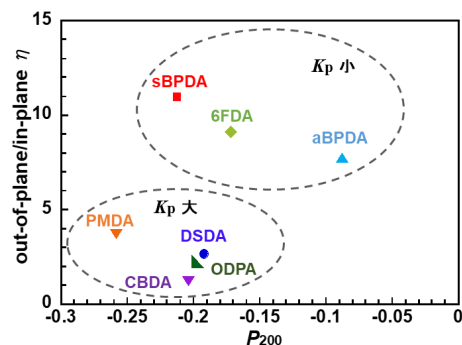


Fig. 7 Anisotropy in photocurrent η vs. K_p .

これは Fig. 3 より面外方向は面内方向に比べて光電導特性が高くキャリアの移動度が高いため、キャリアの再結合は面外方向で優先的に起こると考えられる。したがって、凝集が密で再結合効率が高い PI では面内方向に比べ面外方向のキャリア移動において再結合が起こりやすくなり、光電流の異方性が減少したと考えられる。

そこで、再結合効率の値が類似の PI について比較を行うと、Fig. 8 に示すように面内配向性との相関を示し、面内配向性の向上に伴って光電流値の異方性が増大した。上述のように、キャリア移動度は分子鎖間方向でより高いため面内配向性の向上により面内方向と面外方向の光電流値の差が顕著となり、異方性が増大したと考えられる。したがって、光電流の異方性は分子鎖の凝集が疎であり、かつ面内配向性が高い場合において増大すると結論づけられる。

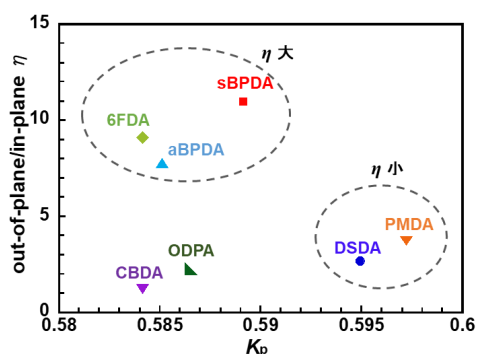


Fig. 8 Anisotropy in photocurrent η vs. P_{200} .

4. まとめ

ジフェニルベンジジン骨格を有するジアミンから合成された 7 種の PI 薄膜の面外方向と面内方向の光電流測定を行い、光電流の異方性と分子鎖の凝集状態・面内配向性との相関を定量的に調査した。今回の測定では光照射により電極間に十分なキャリアが生成する条件において比較を行ったため、光電流値の向上

には CT 性の強弱よりも、疎な凝集による再結合の抑制効果が重要であることが示された。また、面外方向の光電流が面内方向に比べ大きいことから、光照射により発生したキャリアは分子鎖間方向により効率的にホッピング伝導することが示され、光電流の面外／面内異方性は分子鎖の凝集状態が疎であり、かつ面内配向性が高い場合において増大することが示された。

参考文献

- [1] E.L. Aleksandrova, *Opt. Spectrosc.*, **93**, 128-135 (2002).
- [2] Q.-D. Ling, F.-C. Chang, Y. Song, C.-X. Zhu, D.-J. Liaw, D.S.-H. Chan, E.-T. Kang, K.-G. Neoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8732-8733 (2006).
- [3] S.H. Hsiao, Y.M. Chang, H.W. Chen, G.S. Liou, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **44** 4579-4592 (2006).
- [4] C.W. Chang, H.J. Yen, K.Y. Huang, J.M. Yeh, G.S. Liou, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **46**, 7937-7949 (2008).
- [5] L.T. Huang, H.J. Yen, G.S. Liou, *Macromolecules*, **44** 9595-9610 (2011).
- [6] D.J. Liaw, K.L. Wang, Y.C. Huang, K.R. Lee, J.Y. Lai, C.S. Ha, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 907-974 (2012).
- [7] H.-J. Yen, G.-S. Liou, *Polym. J.*, **48**, 117-138 (2016).
- [8] H.-J. Yen, G.-S. Liou, *Polym. Chem.*, **9**, 3001-3018 (2018).
- [9] 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).
- [10] K. Takizawa, S. Asai, S. Ando, *Polymer J.*, **46**, 201-206 (2014).
- [11] 千野徹平; 福地翔; 滝沢和宏; 浅井茂雄; 石毛亮平; 安藤慎治, *高分子学会予稿集*, **66**, 3F11 (2017).
- [12] K. Takizawa, S. Fukuchi, C. Takemasa, R. Ishige, S. Asai, S. Ando, *Polymer*, **157**, 122-130 (2018).
- [13] 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).
- [14] Y. Terui, S. Matsuda, S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2109-2120 (2005).
- [15] Y. Terui, S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 2354-2366 (2004).