

トリフェニルアミン骨格を有する高電荷移動性ポリイミドの光電流特性

(東工大・物質理工) ○渡辺 涼太・高月 かほり・武政 千晶・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】

スーパーエンブレム的一种である芳香族ポリイミド(PI)は一般に優れた耐熱性, 機械的強度, 電気絶縁性を示すが一方, 一部のPIは可視光照射下で電圧を印加することで電流が流れる「光電導性」を示すことが知られており, 光メモリや光検出器等の光デバイスへの応用が期待されている。

PIの光電導性は, 酸無水物部の電子求引性とジアミン部の電子供与性に依存した電荷移動型(CT)相互作用と密接に関係し, CT相互作用を強化したPIにおいて, より大きな光電流値が観測されることが報告されている¹⁻³。しかし, PIはCT相互作用の増大に伴い可視光領域の吸光度が大きくなり照射光の侵入長が減少するため, 電荷が光照射面近傍に蓄積・再結合し, 気かとして光電流値が低下する課題がある。そこで本研究では, 透明性と電荷移動特性の双方に優れたPIの開発を目的として, 光吸収の原因となる分子鎖の凝集を抑制するかさ高い置換基を有し, かつ電子供与性に優れたトリフェニルアミン(TPA)骨格を有するPIの光電流特性について検討した。

【実験】

測定に用いたPIの構造式をFig. 1に, 光電流の測定系模式図をFig. 2に示す。ITO電極基板上に製膜したPI膜に銀電極を蒸着し, 窒素雰囲気中でITO電極に正電圧を印加した状態で分光した紫外～可視光を基板下面から照射し, 発生した電流値を微小電流計にて計測した。照射前後の電流値の差を光電流値と定義し, 各PI膜試料の光電流値を比較した。

【結果と考察】

PMDA/DATPAの各波長における光電流値の膜厚依存性を評価した(Fig. 3)。膜厚の増加に伴い光電流値は減少し, 膜厚1.35 μm の試料では短波長側で光電流値が低下した。これは厚膜の増加により光が膜内部まで侵入せず, 光照射部と暗部の境界域に電荷が蓄積することで再結合の頻度が増大し, 特に吸光度が高い短波長域で, その効果が顕在化したためと考えられる。次に, 各種PIの光電流スペクトルをFig. 4に示す。P2FDAとP6FDAを比較すると, 後者は前者よりも酸二無水物の電子親和力(E_a)が大きくCT相互作用が強いにも関わらず, より低い光電流値を示した。これは, かさ高い置換基によりP6FDAの分子鎖凝集状態がP2FDAに比べて疎であるために, 分子間CT相互作用やキャリアのホッピング伝導が抑制された結果と考えられる。以上の結果より, PIの光電流特性はCT相互作用の強さのみならず, 照射光の膜内侵入長(蓄積電荷の再結合), および分子鎖の凝集状態などが支配要因となると結論づけた。

【参考文献】

- [1] Takizawa, K.; Asai, S.; Ando, S. *Polymer J.*, **2014**, 46, 201-206.
- [2] Takizawa, K.; Fukuchi, S.; Takemasa, C.; Ishige, R.; Asai, S.; Ando, S. *Polymer*, **2018**, 157, 122-130.
- [3] Takemasa, C.; Chino, T.; Ishige, R.; Ando, S. *Polymer*, **2019**, 180, 121713.

Photocurrent Characteristics of High Charge Transfer Polyimides having Triphenylamine Moiety

Ryota WATANABE, Kahori TAKATSUKI, Chiaki TAKEMASA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO.

Tokyo Institute of Technology, School of Materials and Chemical Technology, Department of Chemical Science and Engineering, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan.

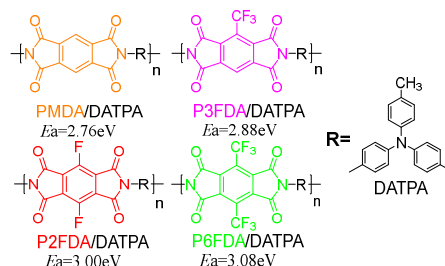
Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: watanabe.r.an@m.titech.ac.jp

Fig. 1 Structure of PIs used for measurement and electron affinity of acid dianhydride (E_a).

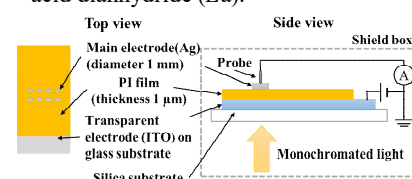


Fig. 2 Schematic views for the out-of-plane photoconductivity measurements.

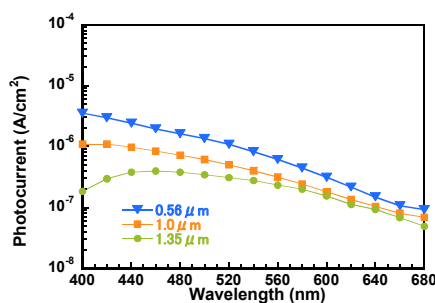


Fig. 3 Thickness dependence of the photo-

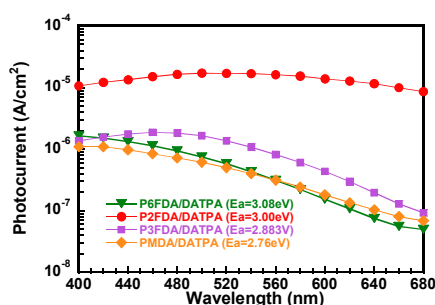


Fig. 4 Photocurrent spectra of PI films.