

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 II

武政 千晶 石毛 亮平 安藤 慎治*

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、電荷担体 (キャリア) の発生効率や輸送効率が強化されることにより高い光電導特性を示すことを報告してきた。本研究では、光照射時と光照射後の電流値の時間変化から評価される緩和時間を用いて電荷の輸送機構の解析を行い、PI 膜中の電荷トラップがキャリアの輸送を妨げ、光照射の切り替えによる電流値変化の遅れを引き起こす機序の解明を試みた。

キーワード ポリイミド, ジフェニルベンジジン, 光電導性, 電荷トラップ, 電荷輸送

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

Chiaki TAKEMASA Ryohei ISHIGE and Shinji ANDO*

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 moiety exhibit strong electron donating properties, and the polyimide (PI) thin films synthesized from these diamines have been reported to exhibit high photoconductive properties. In this study, the charge transport mechanism was extensively analyzed using the relaxation times evaluated from time-dependent changes of current values during and after light irradiation. It was revealed that charge traps located in the PI films hindered carrier transport and caused a delay in photo-current change responding to switching of light irradiation.

Keywords Polyimide, Diphenylbenzidine moiety, Photoconductivity, Charge trap, Charge transport

1. はじめに

高い絶縁性を有する PI に光電導特性を付与することで光照射の切り替えにより電導度の制御が可能となり、多値化メモリーや光スイッチへの応用が期待される[1-9]。われわれは、ジフェニルベンジジン骨格を有する全芳香族ポリイミド (PI) が顕著な光電導特性を示すことを見出すとともに、その発現機構を検討してきた[10,11]。特に、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キャリアの発生効率が向上し、高い光電導特性が得られることを見出している。また、分子鎖の配向性向上と分子鎖凝集の抑制によりキャリアの輸送効率が向上し、高い光電導特性が得られることを見出している。PI における光電導特性の発現機構は、光励起によって生成したラジカルイオン対が外部電圧の印加により引き離され、荷電キャリアが生成して電流が

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だ解明されていないことから、本研究では光電流の印加電圧依存性測定に基づき、光照射時の電流の上昇過程と光照射後の電流の減衰過程を評価することで、PI 膜内のキャリアの輸送機構について検討した。

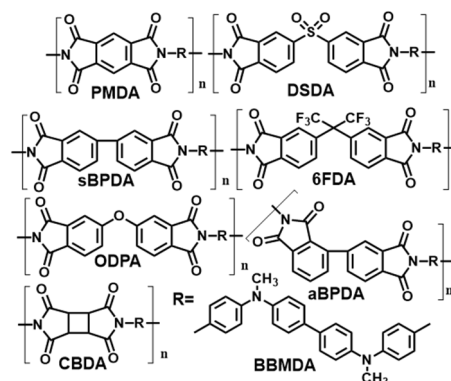


Fig. 1 Chemical structures of target PIs.

2. 実験と測定

光電流測定に用いた PI の化学構造を **Fig. 1** に、測定系を **Fig. 2** に示す。ITO 基板の上に製膜した PI 薄膜上に銀電極を蒸着し、ITO 電極に正電圧を印加した状態で、キセノン光源を分光した紫外～可視光を暗状態→光照射→暗状態の手順で下部から照射し、面外方向の電流の時間変化(**Fig. 2**)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、印加電圧を 20～200 kV/cm まで 30 kV/cm ずつ変化させた際の光電流の波長分散スペクトルを得た。得られた光電流の時間変化の光照射時の電流の上昇過程と光照射後の電流の減衰過程における電流値 $j(t)$ を $j(t)=j_0+A \cdot \exp(-t/\tau_1)+B \cdot \exp(-t/\tau_2)$ で近似し、短い緩和時間 τ_1 と長い緩和時間 τ_2 を評価した。また、PI の比誘電率 ϵ_r は可視域における平均屈折率 n_{av} との関係: $\epsilon_r=1.1 \cdot n_{av}^2$ を用いて、プリズムカプラ(Metricon-2010)で計測した波長 1.3 μm での n_{av} より評価した。

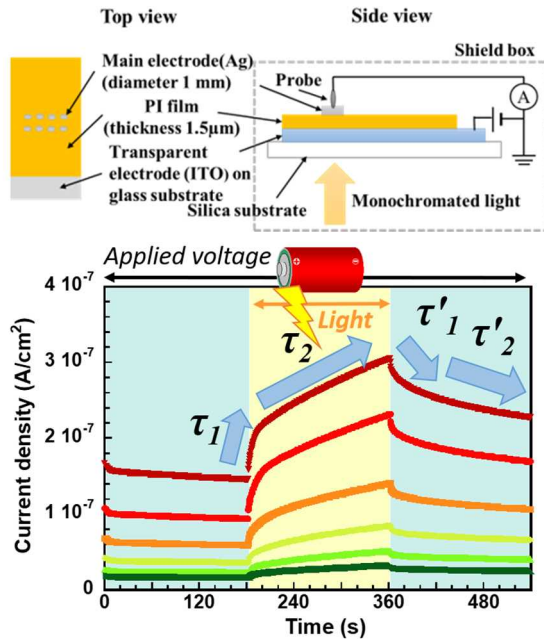


Fig. 2 Setup for out-of-plane photocurrent measurements, and time-dependent current densities of CBDA/BBMDA (20kV/cm) and relaxation times.

3. 結果と考察

PMDA/BBMDA-PI (以後、BBMDA-PI は省略) の異なる印加電圧での光電流スペクトルを **Fig. 3** に示す。印加電圧増加につれて光電流値は単調増加する。これは印加電圧増加により電荷分離効率が向上しキャリア量が増えるためである。但し、200 kV/cm においては 170 kV/cm とほぼ同様の光電流スペクトルが得られたが、これは光励起により生成したほぼ全てのラジカルイオン対が電荷分離し、PI 内でキャリアが飽和したためと考えられる。発生するラジカルイオン対の数は励

起波長によって変化するため、波長依存性を有すると考えられ、このモデルは CT 相互作用が強く、発生するキャリア量が多いと期待される PMDA や DSDA などの PI で飽和現象が見られた結果からも支持される。

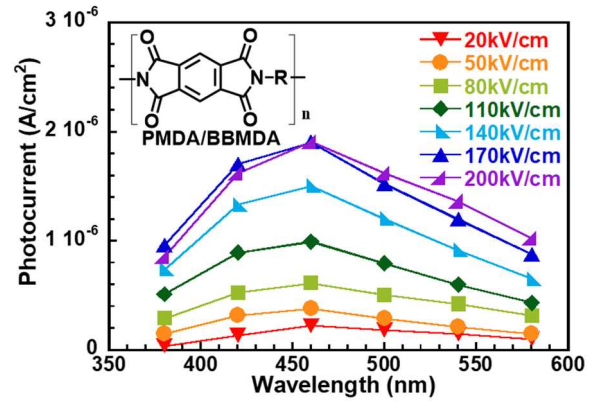


Fig. 3 Photocurrent spectra at different applied voltages of PMDA/BBMDA.

まず、光照射時の電流の上昇過程における緩和時間について考察する。sBPDA の τ_1 と τ_2 の波長分散スペクトルを **Fig. 4** に、各 PI について全波長と全印加電圧で平均した緩和時間を **Fig. 5** に示す。なお、DSDA は光照射とともに電流値がほぼ一定値を示したことから、結果を示していない。

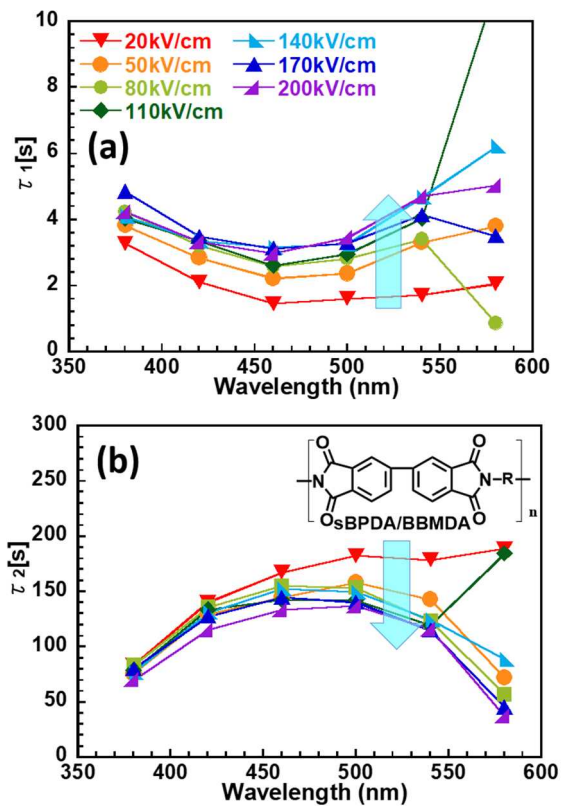


Fig. 4 Relaxation times of (a) τ_1 and (b) τ_2 for current ascending process under irradiation of sBPDA-PI.

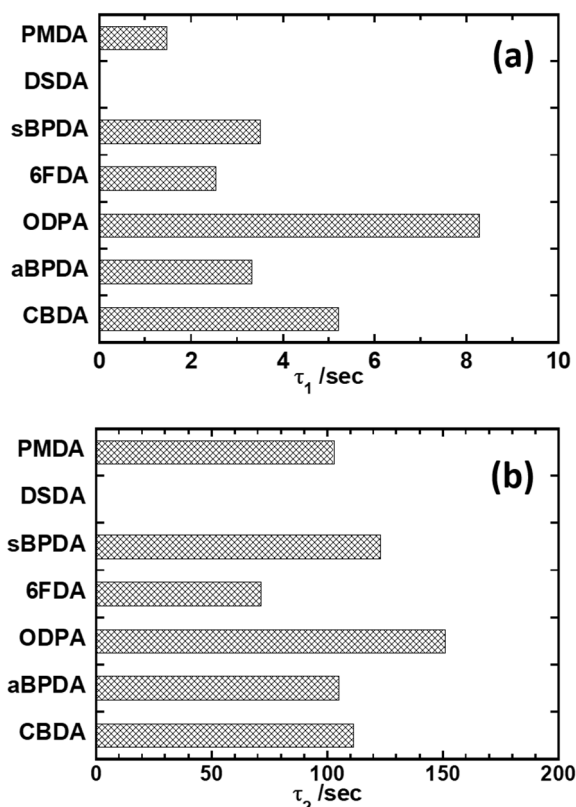


Fig. 5 Relaxation times of (a) τ_1 and (b) τ_2 for current ascending process under irradiation of sBPDA-PI.

ここで、 τ_1 は光照射により一斉に発生する電荷の分極を原因とする変位電流の挙動に対応すると考えられる[12]。変位電流とはキャリアの移動を伴わない電流であり、電束密度が時間変化する際に流れる電流を指す。電束密度 D は、電荷の存在によって生じるベクトル場であり、電場 E 、誘電率 ϵ を用いて $D = \epsilon \cdot E$ で与えられる。この場合の電場は外部電場と電荷生成により生じる内部電場由来、電荷分離により内部電場が変化することで変位電流が流れると考えられる。そのため、 τ_1 は電荷分離による分極の発生から電束密度の安定化までにかかる緩和時間を表していると考えられる。また Fig. 4(a) において、発生する電荷量の増加につれて安定化にかかる時間が増加することから、印加電圧増加により緩和時間が増加したと考えられる。

一方、 τ_2 はPI膜内の構造欠陥などに由来するトラップへのキャリアの捕獲過程に起因すると考えられる[13]。光照射によって生成したキャリアは電極への輸送途中にトラップに捕獲され、その一部のみが電極まで到達する。トラップに捕獲されたキャリアは一定時間留まった後に解放され、再び他のキャリアが捕獲されるという一連のサイクルを繰り返す。トラップが全て埋まると、光照射によって生成した全てのキャリアが電極まで到達できるようになるため、電流値は緩やかに上昇し、やがて一定値を示す。トラップの埋まりや

すはトラップの数密度やエネルギー準位によって決まり、深いトラップではキャリアが捕獲されにくい。

Fig. 5 (b) において長い緩和時間を示した sBPDA と ODPDA などの酸二無水物は、2つの芳香環の間の回転障壁が小さく2つのベンゼン環はねじれたコンホメーションをとっていると考えられる。共役系高分子における、主鎖のねじれ構造は、電荷移動を妨げるため深いトラップを生じることが報告されており[14]、PI膜中にも深いトラップが数多く存在すると推察され、その結果、長い緩和時間を示したと考えられる。Fig. 4 (b) においては、生成するキャリア量の増加につれてトラップが埋まりやすくなるため、印加電圧増加により緩和時間は減少したと考えられる。

次に光照射後の電流の減衰過程における緩和時間について考察する。sBPDAの短い緩和時間 τ_1 と長い緩和時間 τ_2 の波長分散スペクトルを Fig. 6 に、各 PI について全波長と全印加電圧で平均したそれぞれの緩和時間を Fig. 7 に示す。

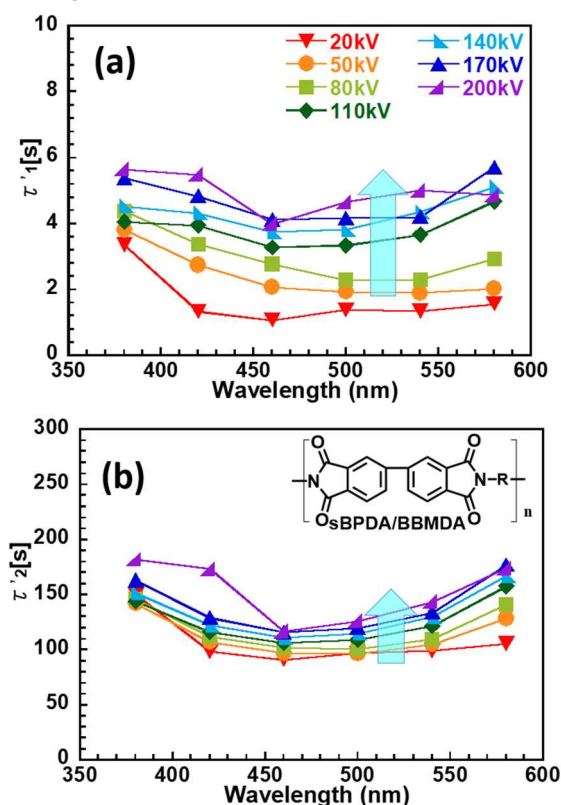


Fig. 6 Relaxation times of (a) τ_1' and (b) τ_2' for current descending process under irradiation of sBPDA-PI.

ここで、 τ_1' は光励起により生成した電子と正孔の再結合による失活に起因すると考えられる。 τ_1' は酸二無水物の電子親和力の大きさとの相関を示し、CT相互作用が大きいほど τ_1' は小さな値を示した。これはPIが強いCT性を持ち生成する電荷量が多いほど、PI膜中の電荷密度が大きくなり、電荷同士の再結合頻度が高くなるため光電流が速く減衰したと考えられる。電荷の

再結合による失活は光照射時にも起きているが、電荷が失活してもすぐに新たな電荷が生成されるため、再結合による電荷失活の影響はほとんど見られない。また Fig. 6 (a) において、印加電圧増加にともない緩和時間が増加しているのは、電荷を引き離す力が強くなり再結合が起こりにくくなるためと考えられる。

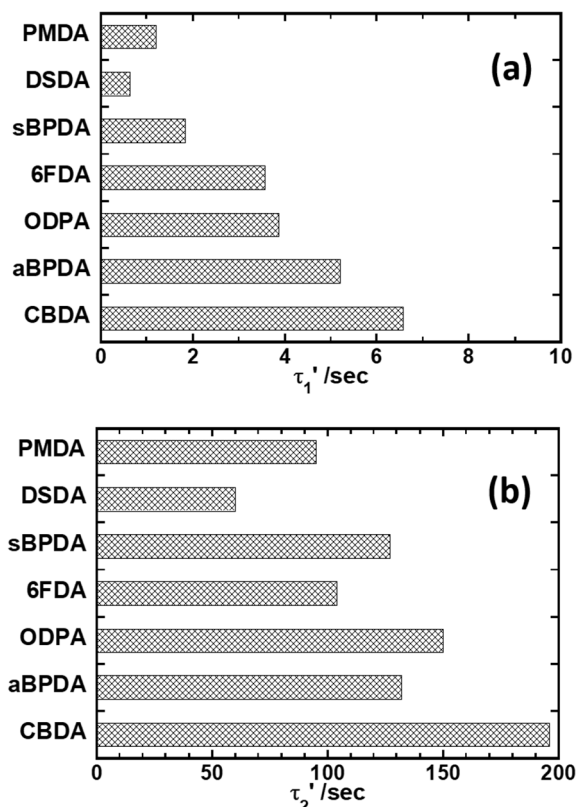


Fig. 7 Relaxation times of (a) τ_1' and (b) τ_2' for current descending process under irradiation of sBPDA-PI.

最後に、 τ_2' が Fig. 5 (b) に示した τ_2 と極めて良い相関関係を示したこと、 τ_2 と同様にトラップの影響を強く受けていると考えられる。 τ_2' は光照射後の電流の減衰過程の指標であり、新たなキャリアが生成していないにもかかわらず裾を引いて電流が流れるのは、トラップから解放されたキャリアが電極に回収されるためと考えられる。 τ_2' と τ_2 が明確な相関を有することから、キャリアによるトラップの埋まりやすさとトラップからの解放されやすさが同様の傾向を示すことが示された。また Fig. 6 (b)において、印加電圧の増加にともなって緩和時間が増加しているのは、光照射時に生成するキャリア量が増えるため、深いトラップに捕獲されるキャリア量が増加し、光照射後のトラップからのキャリア解放に時間を要するためと考えられる。

4. まとめ

本報告では、光電流の印加電圧依存性測定で得られた光電流の時間変化からその緩和時間を算出し、荷電キャリアの輸送機構の解析を行った。印加電圧増加にともない電荷分離効率が向上し、生成キャリア量が増加するため光電流値が上昇して、緩和時間が増加することを見出した。光照射時の電流の上昇過程における短い緩和時間は、生成した電荷の分極に由来する変位電流に起因し、一方、長い緩和時間はトラップへの捕獲に起因することが示された。光照射後の電流の減衰過程における短い緩和時間は、電荷同士の再結合による失活に起因し、一方、長い緩和時間はトラップからのキャリアの解放に起因することが示された。従って、光照射の切り替えによる電流値変化の時間的な遅れは、主として PI 膜内のトラップの存在に起因すると考えられ、かさ高い置換基の導入などによりトラップの原因となる分子鎖のねじれを低減し、トラップの密度を低減させることで光応答性が向上すると予測できる。加えて、PI におけるトラップの電荷蓄積性の利用により、(電極を除いて) すべて PI からなる光トランジスタや光メモリーへの展開が期待される。

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] K. Takizawa, S. Fukuchi, C. Takemasa, R. Ishige, S. Asai, S. Ando, *Polymer*, **157**, 122-130 (2018).
- [10] C. Takemasa, T. Chino, R. Ishige, S. Ando, *Polymer*, **180**, 121713 (2019).
- [11] 安藤慎治; 武政千晶; 石毛亮平, 信学技報, **119**(15), OME2019-2, pp.5-8, 2019 年 4 月.
- [12] 岩本光正, 電気電子物性工学, 数理工学社 (2012).
- [13] J. A. Carr, S. Chaudhary, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 3414-3438 (2013).
- [14] Y. Chou, H. Chang, C. Liu, W. C. Chen, *Polym. Chem.* **6**, 341-352 (2015).