

強い電荷移動相互作用を有する含フッ素ポリイミドの 光電流特性および凝集状態の解析

(東工大院理工) ○福地 翔・千野 徹平・滝沢 和宏・浅井 茂雄・安藤 慎治

[要 旨]

強い電荷移動相互作用を有する複数のポリイミド (PI) を合成し、それらの光吸収特性および照射光強度と光電導特性との相関を解析した。光吸収特性との比較から、光電導特性は分子内・分子間の電荷移動相互作用のみならず、分子鎖の凝集状態の影響を顕著に受ける ことが示唆された。また、各 PI の光電導特性の照射光強度に対する依存性の比較から、酸二無水物の構造の違いにより発生した光電荷の再結合による失活様式が異なるとの結果が得られた。

1. 緒 言

優れたホール輸送特性を示すトリフェニルアミン (TPA) 構造を主鎖に有するポリイミド (PI) は、大きな暗電流[1]や光電流[2]を示すことが報告されており、光メモリー材料や光電荷発生材料・エレクトロクロミック材料に応用すべく検討が行われている。PI における光電導の発現機構は、まず光照射により電子受容性を示す酸二無水物部と電子供与性を示すジアミン部との間に電荷移動 (CT) 性の励起が生じ、ラジカルアニオンとラジカルカチオンのイオン対が発生する。この際に外部から電場を印加することでラジカルイオン対が分離し、自由な電荷 (光電荷) が発生し電気伝導度が向上すると考えられている。代表的な PI である PMDA/ODA や半芳香族 PI である PMDA/DCHM の光電導機構については過去に検討されているが[3,4]、一方で優れた光電導性を示す TPA 骨格を有する PI については、その光電導の発現機構の詳細は明らかにされていない。我々はこれまでの検討から電子親和力の高い酸二無水物を原料として用い、酸二無水物-ジアミン間の CT 相互作用を強化することで光電導特性が向上することを報告した[5]。本研究ではさらに強化された光電導特性の発現を目指し、主鎖に TPA 構造を有するジアミンと、フッ素化により電子親和力を大幅に向上させた 3 種の酸二無水物を用いて強い CT 性を有する PI 群を合成し、フッ素を含まない酸二無水物より合成した PI 群と比較することで、これらの光電導特性について考察した。

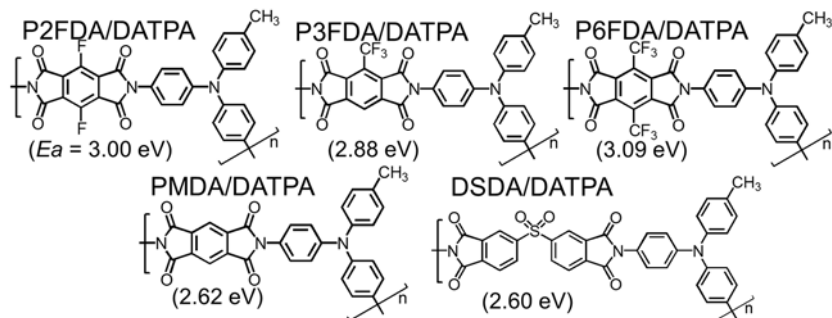


Fig.1 Chemical structures of PIs with electron affinities of dianhydrides.

2. 実験

2.1 試料

本研究では Fig. 1 に示す PI 群を測定試料として用いた。前駆体であるポリアミド酸 (PAA) は原料を昇華精製後、窒素雰囲気下にて溶媒である DMAc に混合し、室温にて十分に反応させることで調製した。その後、PAA 溶液を 1.0 μm - ϕ シリンジフィルタを通して不純物を取り除きつつ ITO 基板上にスピコートし、真空下 25 $^{\circ}\text{C}$ 0.5 h および 70 $^{\circ}\text{C}$ 1 h の乾燥を行った後 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し 300 $^{\circ}\text{C}$ 1h にて一段階の熱イミド化処理を行うことで PI 薄膜を作成した。製膜後、真空スパッタ装置により各 PI 膜上に直径 1 mm の銀電極を蒸着した。

2.2 測定

PI 膜の UV/Vis スペクトルは、U-3500 形自記分光光度計、PI 膜の厚さは表面形状測定装置 (DEKTAK-III) により測定した。電気測定は ITO 基板を主電極、蒸着した銀電極を対向電極として、微小電流測定装置 (ADC, 8340A) を用い、アルミ箔で電氣的に遮蔽された箱の中で窒素雰囲気下にて行った。試料は光電流測定前に 120 $^{\circ}\text{C}$ で 1 h の真空乾燥を行った。PI 膜の光電流測定には、キセノン光源の光を分光器で分光した後、石英ライトガイドを経由して ITO 電極側から試料への光照射を行った。また、測定波長ごとに試料に当たる照射光の光子数を一定とするため、光度計 (Advantest Q8221) を用いて光量の調整を行った。本研究では、光電流測定を行う際に、Fig. 2 のように試料に計 9 min 電圧を印加し、初めの 3 min を暗状態、次の 3 min を明状態 (光照射)、最後の 3 min を再び暗状態とした。光電流値は光照射終盤の電流値から光照射直前の電流値を減じた値で定義した。また、一回の測定後、暗状態で接地 (アース) し 3 分間の間隔を置いて次の測定を行った。光電流の波長依存性 (光電流スペクトル) 測定では、照射光の波長を長波長から短波長へ掃引した。また、光電流の光強度依存性測定は、試料に対して照射する光子数を光度計により計測し変化させて光電流測定を行った。屈折率はシリコン (Si) 基板上に製膜した試料について分光エリプソメトリ装置 (J.A. Woolam M-2000) を用いて測定した。

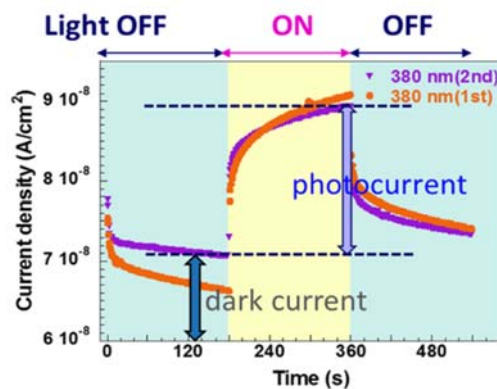


Fig.2 Elapsed time dependence of current density for a PMDA-DATPA film (1.6 μm -thick) under an electric field at 50 kV/cm.

3. 結果と考察

3.1. 強い CT 相互作用を有する PI の光電導特性と光吸収の関係

各 PI の光吸収スペクトルおよび光電流スペクトルを Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) より PI の光吸収の吸収端は DSDA/DATPA < PMDA/DATPA < P3FDA/DATPA < P6FDA/DATPA < P2FDA/DATPA の順に長波長側まで観測され、P2FDA/DATPA を除き酸二無水物の電子

親和力 (E_a) の順列に一致する。これらの結果は、酸二無水物部の電子受容性の向上が PI の CT 相互作用の強化に効果的であることを示している。また、P2FDA/DATPA の CT 吸収帯が、P2FDA の E_a から予想される値よりも長波長側まで裾をひく原因は、P2FDA/DATPA は他の PI に比べて分子鎖の凝集が密でありより強い分子間 CT 相互作用が働くためと考えられる。一方、Fig. 3(b)の光電流スペクトルにおいて、P2FDA/DATPA, P3FDA/DATPA は他の PI に比べ全照射光波長域で 2 倍以上大きな光電流値を示した。また P6FDA/DATPA および DSDA/DATPA を除く試料については、局所励起 (LE) による遷移が主要な電子遷移となる短波長 (380~460 nm) での光照射において光電流値の減少が観測された。一方、光電流値の減少が観測されない P6FDA/DATPA は短波長領域においても CT 性の吸収帯を有しており、このことから CT 帯の光吸収は LE 帯の光吸収に比べ、より効率的に光電流を発生させると考えられる。

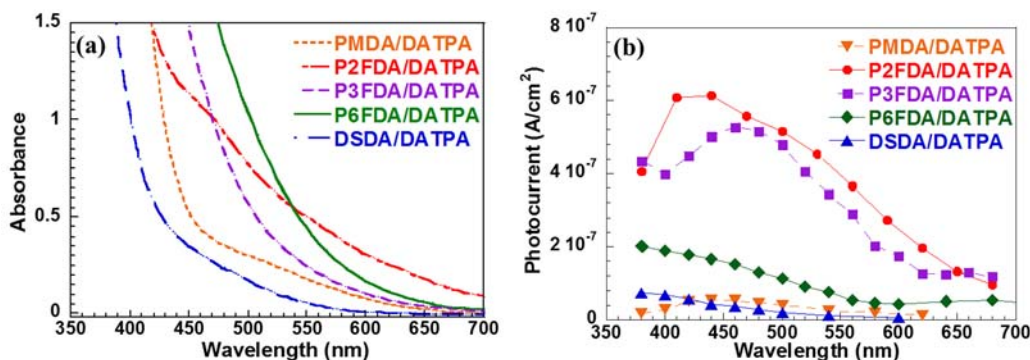


Fig.3 (a) UV/vis absorption spectra and (b) photocurrent spectra of PI films (1.5 μm -thick) under an electric field at 50 kV/cm.

3.2. 含フッ素 PI の光電導特性と凝集状態の関係

各 PI 薄膜の平均屈折率 (n_{av} , $\lambda=1310$ nm) とパッキング係数 (K_p) を Table 1 に示す。 K_p はファンデルワールス体積を分子容で除した値で定義され、この値が大きいほど分子間の自由体積分率が小さく、分子鎖の凝集が相対的に密と考えられる。Table 1 より P2FDA/DATPA の K_p は他の PI に比べて顕著に大きく、分子鎖の凝集が密と考えられる。したがって、Fig. 3(b)において P2FDA/DATPA が高い光電流値を示したのは、CT 帯の光吸収増加に加え、自由体積分率の減少により分子間のキャリア移動効率が向上したためと推測される。一方、P6FDA/DATPA は PMDA/DATPA, P3FDA/DATPA と同等の K_p を示すものの、P6FDA の大きな E_a 値に反し P2FDA/DATPA や P3FDA/DATPA に比べて明らかに小さな光電流値が観測された。この原因は、対称位置にある 2 つの $-\text{CF}_3$ 基の立体障害により分子間距離が増大し、分子間のキャリア移動効率が低下したためと考えられる。

Table 1 Average refractive indices and packing coefficients of PI films.

Polyimide	n_{av}	K_p
PMDA/DATPA	1.6622	0.6211
P2FDA/DATPA	1.6669	0.6636
P3FDA/DATPA	1.6342	0.6256
P6FDA/DATPA	1.6234	0.6291

3.3. 強い CT 相互作用を有する PI の光電流の照射強度依存性

各 PI 薄膜の光電流値の照射光強度依存性と依存強度（依存性の指数）を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) より各 PI の光電流値は照射光強度の累乗に比例することが読み取れる。また、近似直線の傾きから算出される照射光強度に対する光電流の依存強度は Fig. 4(b) より DSDA/DATPA(DSTPA)が他の PI に比べ顕著に高い値を示している。この依存強度は膜中における光電荷の失活過程を反映しており、値が 0.5 の場合は発生した光電荷同士の再結合によって、また値が 1 の場合は電極や束縛準位、熱によって発生した電荷との再結合によって光電荷が失活するとされている[6]。したがって、大きな依存強度を示す DSTPA は他の PI に比べ光電荷同士の再結合が何らかの理由により抑制されていると考えられる。

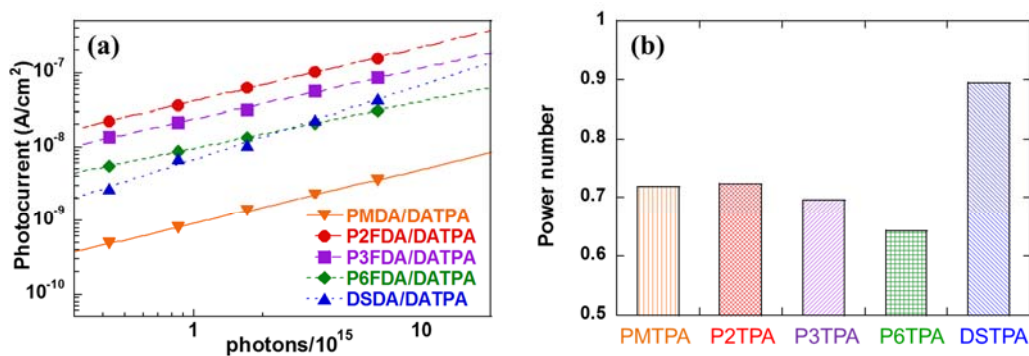


Fig.4 (a) Light intensity dependence of photoconductivity of PI films and (b) power number of light intensity dependence.

4. 結論

酸二無水物の構造が異なる 5 種の PI の光電導特性を調査した。光吸収特性および凝集状態の比較から、酸二無水物の電子親和力を増大させ CT 性を強化し、加えて分子鎖の凝集を密にすることにより酸二無水物-ジアミン間の CT 相互作用が強化され、光吸収ならびに光電導特性が向上する結果が得られた。さらに光電流の光強度依存性の検討から、酸二無水物に DSDA を用いた PI は光電荷の再結合が抑制される結果が得られた。酸二無水物の化学構造と光電荷再結合の抑制効果との関係性について今後さらなる調査を行う予定である。

5. 参考文献

- [1] K. Takizawa, S. Asai, S. Ando, *Polymer J.*, **46**, 201 (2014).
- [2] E. L. Aleksandrova, *Opt. Spectr.*, **93**, 118 (2002).
- [3] S. C. Freilich, *Macromolecules*, **20**, 973 (1987).
- [4] S. A. Lee, T. Mashita, K. Horie, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **36**, 1433 (1998).
- [5] 滝沢, 安藤, *高分子年次会予稿集*, **62**(1), 699 (2013).
- [6] Meier, Hans, *Monographs In Modern Chemistry*, **2** (1974).