

## ジフェニルベンジジン骨格含有ポリイミド薄膜を用いた 光電流の印加電圧依存性に基づく電荷輸送機構の解析

(東工大・物質応化) ○武政 千晶・浅井 茂雄・石毛 亮平・安藤 慎治

**【要旨】**ジフェニルベンジジン骨格を有するポリイミド (PI) は高い光電導性を示し、電荷担体 (キャリア) の発生効率や輸送効率の強化により光電導性が向上することが報告されている<sup>1,2</sup>。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ことを明らかにした。

**【緒言】**われわれは、ジフェニルベンジジン骨格を有する PI が光電導特性を発現することを見出すとともにその機構について検討してきた。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。先行研究において、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<sup>1</sup>。また、分子鎖の配向性の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<sup>2</sup>。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、電子や正孔から成るキャリアが生成して電流が流れると理解されている。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。

**【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、暗状態、光照射、再び暗状態の手順でキセノン光源を分光した紫外～可視光を下部から照射し、Fig. 2 に示した面外方向の電流の時間変化を微小電流計 (ADC8340A) にて計測した。測定は窒素雰囲気内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  $j(t) = j_0 + Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2}$  でフィッティングし、短い緩和時間  $\tau_1$  と長い緩和時間  $\tau_2$  を評価した。また、PI の比誘電率  $\epsilon_r$  は可視域における平均屈折率  $n_{av}$  との関係:  $\epsilon_r = 1.1n_{av}^2$  を用いて、プリズムカップラで計測した  $n_{av}$  より評価した。

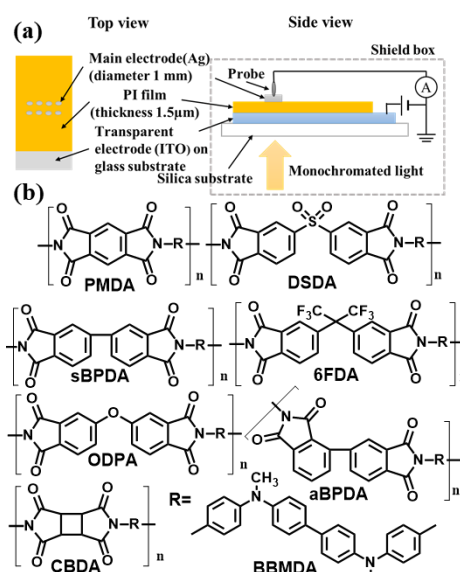


Fig. 1 (a) Configuration of photocurrent measurement, top view and side view and (b) Chemical structures of target PIs

【結果と考察】 Fig. 3 に PMDA/BBMDA (以後, BBMDA は省略する) の異なる印加電圧での光電流スペクトルを示す。印加電圧増加につれて光電流値が増加することが示された。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と考えられる。しかし、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。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。

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。 Fig. 4 に sBPDA の短い緩和時間  $\tau_1$  と長い緩和時間  $\tau_2$  の波長分散スペクトルを、 Fig. 5 に各 PI で全波長、全印加電圧で平均した緩和時間を示す。なお、DSDA は光照射とともに電流値がほぼ一定値を示し、フィッティングができなかったため結果は示していない。 $\tau_1$  は光照射により一斉に発生する電荷の分極が原因である変位電流の挙動に対応すると考えられる<sup>3</sup>。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のことである。電束密度  $D$  とは、電荷の存在によって生じるベクトル場のことであり、電場  $E$ 、誘電率  $\epsilon$  を用いて  $D = \epsilon E$  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のものであり、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、 $\tau_1$  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ため、印加電圧増加により緩和時間は増加したと考えられる。

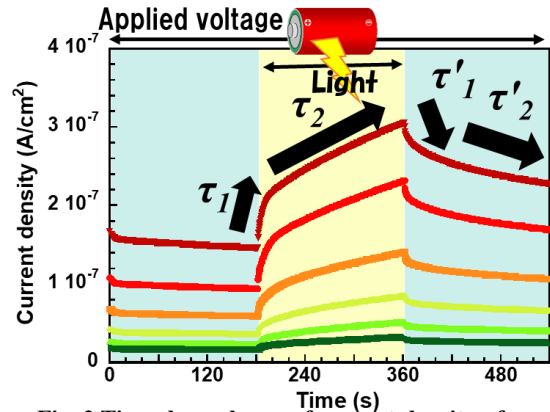


Fig. 2 Time-dependence of current density of CBDA/BBMDA (20 kV/cm) and relaxation time

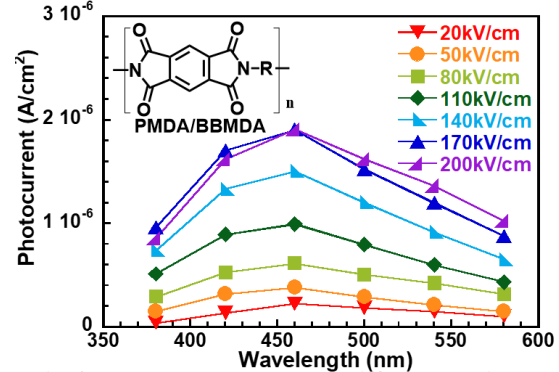


Fig. 3 Photocurrent spectra at different applied voltage of PMDA/BBMDA

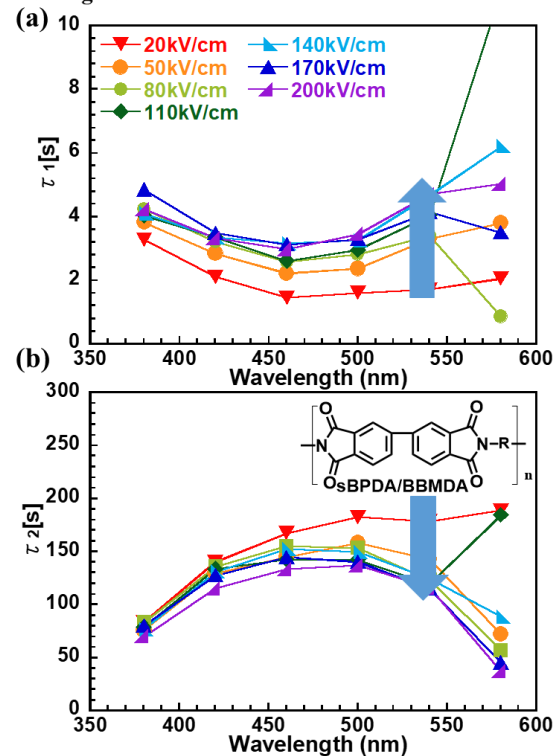


Fig. 4 (a) Fast relaxation time  $\tau_1$  and (b) slow relaxation time  $\tau_2$  of increasing process of the current under irradiation of sBPDA/BBMDA

一方、 $\tau_2$ 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に起因すると考えられる<sup>4</sup>。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キャリアが全て電極まで到達できるようになるため、電流値はゆるやかに上昇し、やがて一定値を示す。トラップの埋まりやすさ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ODPA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<sup>5</sup>、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、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。Fig. 6 にsBPDAの短い緩和時間 $\tau_1$ と長い緩和時間 $\tau_2$ の波長分散スペクトルを、Fig. 7に各PIで全波長、全印加電圧で平均したそれぞれの緩和時間を示す。 $\tau_1$ 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。 $\tau_1$ は酸二無水物の電子親和力の大きさととの相関を示し、CT相互作用が大きいほど $\tau_1$ は小さな値を示した。これはPIのCT性が強く生成する電荷量が多いほど、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

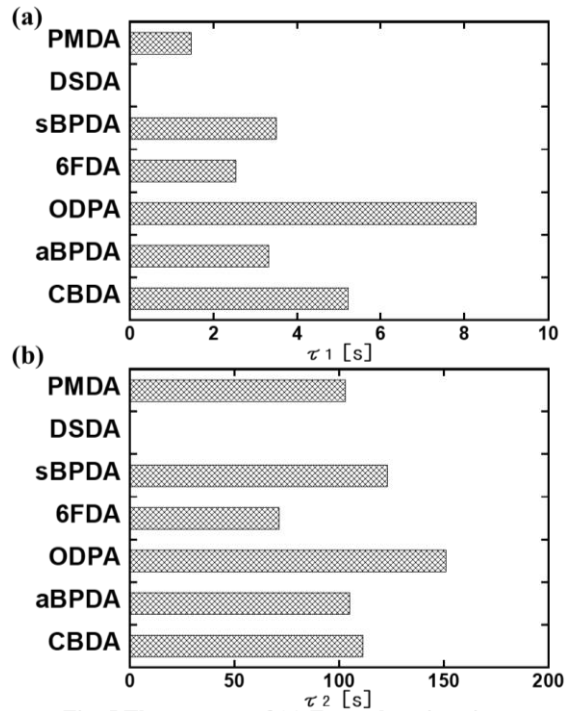


Fig. 5 The average of (a) Fast relaxation time  $\tau_1$  and (b) slow relaxation time  $\tau_2$  of increasing process of the current under irradiation

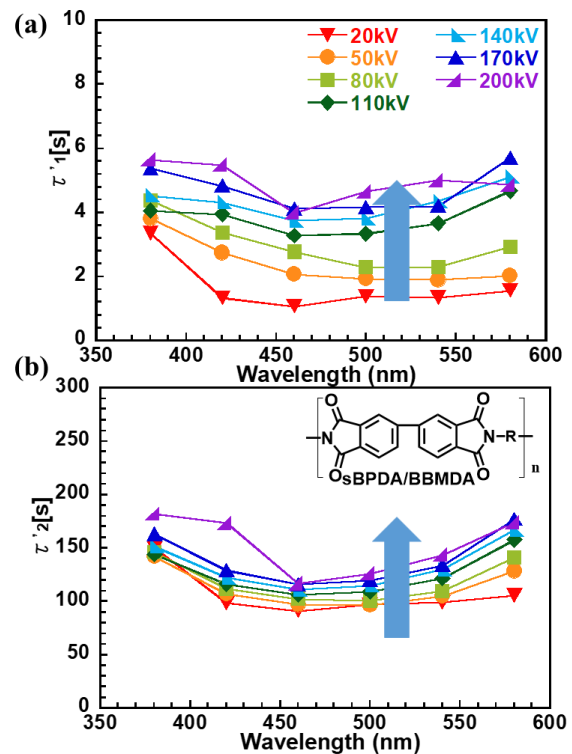


Fig. 6 (a) Fast relaxation time  $\tau_1$  and (b) slow relaxation time  $\tau_2$  of reduction process of the current after irradiation of sBPDA/BBMDA

んど見られないと考えられる。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。

最後に、 $\tau_2$ が Fig. 5 (b) に示した  $\tau_2$  とときわめて良い相関を示したことから、 $\tau_2$  と同様、トラップの影響を受けていると考えられる。 $\tau_2$ 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関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。 $\tau_2$ と $\tau_1$ が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等しい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。

**【結論】** 本研究では、光電流の印加電圧依存性測定で得られた、電流の時間変化から緩和時間を算出し、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、光電流値が向上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。したがって、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、トラップを削減することで光応答性が向上すると結論づけられる。また、トラップによる電荷の蓄積性を利用することで、光メモリーへの応用が期待される。

#### 【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).
- [3] 岩本光正, *電気電子物性工学*, 数理工学社 (2012).
- [4] J. A. Carr, S. Chaudhary, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 3414-3438 (2013).
- [5] Y. Chou, H. Chang, C. Liu, W. C. Chen, *Polym. Chem.* **6**, 341-352 (2015).

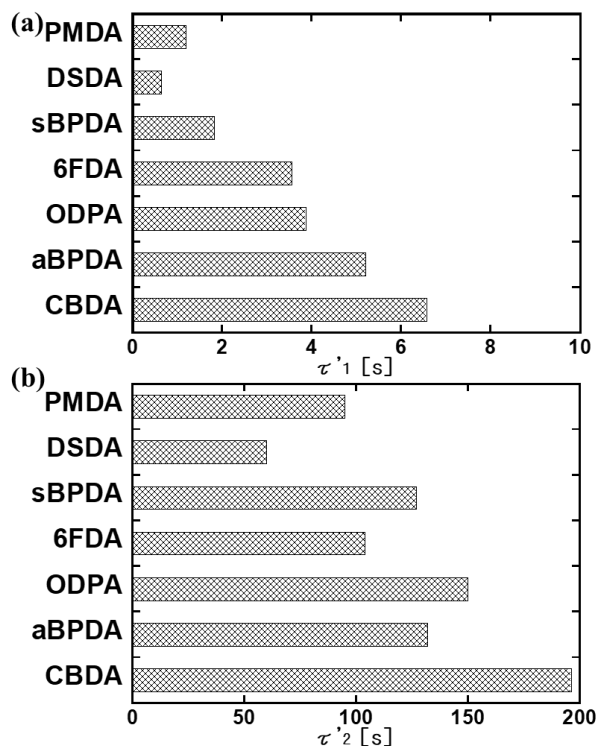


Fig. 7 The average of (a) Fast relaxation time  $\tau_1$  and (b) slow relaxation time  $\tau_2$  of reduction process of the current after irradiation