

ジフェニルベンジジン骨格を有するポリイミド薄膜における 酸無水物の電子求引性と光電導特性の相関

(東工大・物質応化) ○高月かほり・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 BBMDA ジアミンから合成されるポリイミド (PI) 薄膜は、BBMDA の高い電子供与性により優れた光電導特性を発現することが確認されている[1,2]. 本研究ではフッ素の導入により電子求引性を強化した4種類の酸無水物と BBMDA からなる新規のPI膜を作製し、酸無水物部の電子求引性と光電導特性の相関について検討した. その結果、酸無水物の電子求引性向上により電荷移動 (CT) 相互作用が強化されたことにより、新規PIは先行研究のPIと比較してより高い光電導特性を示した. また光電導性の強化には、CT 相互作用の強化だけでなく電荷の再結合効率を抑制するため凝集状態の抑制と光の浸入深さの向上が重要であることが示唆された.

【緒言】 優れた耐熱性や機械的強度を有する芳香族PIは典型的な絶縁体である一方、電子求引性の酸無水物と電子供与性のジアミンの繰り返し単位からなるドナー・アクセプター型高分子と見なすことができ、分子内・分子間CT相互作用の強化によって光照射下で高い導電性を示すことが報告されている[2]. 高絶縁性を有するPIに光電導特性を付与することで、光照射時と光非照射時の電導度の差が大きな材料が得られ、多値化メモリや光スイッチなどさらに広い分野への応用が期待される. PIの光電導特性は光の照射によって電子供与性を有するジアミンのHOMOから電子求引性の酸無水物のLUMOへCT型の一電子遷移が起こることでラジカルイオン対が生成され、そこに外部電圧が印加されてラジカルイオン対が引き離されることで、正負の電荷となり電流が流れる. 当研究室では、電子供与性の強いジフェニルベンジジン骨格を有するジアミンからなるPIが高い光電導特性を発現することを見出し、その光電導機構について検討してきた[3]. これまでに光電導特性の向上には、CT相互作用の強化、凝集状態の制御、高い配向性が重要であることが報告している[3]. 中でも、高い電子求引性を有する酸無水物と高い電子供与性を有するジアミンを選択することがCT相互作用の強化には有効であると報告されている[4].

本研究ではさらに高い光電導特性を有するPI膜の創製を目指し、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て、含フッ素置換基の導入により電子求引性が強化された酸無水物を組み合わせた新規PI群 (Fig. 1) を設計・調製し、その光電導特性を評価した.

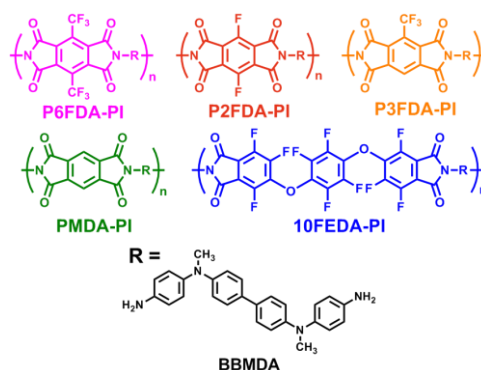


Fig. 1 Chemical structures of the target PIs derived from BBMDA diamine.

【実験】Fig. 2 に光電流測定に用いた測定試料と測定装置の模式図を示す。

Fig. 1 に示した酸二無水物とジアミンを等モル量ずつ DMAC に溶解し、攪拌することで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 分間の乾燥を行った後、一定速度で昇温し 300°C で 90 分の熱イミド化を行い、PI 薄膜を作製した。膜厚は 1.5 μm となるよう製膜条件を定めた。電流測定には ITO 基板上に製膜した PI 薄膜上に円状の銀電極を蒸着した試料を使用した。窒素雰囲気のシールドボックス内で ITO 電極に正電圧を印加しつつ、キセノン光源から分光した紫外～可視光を ITO 電極の下面から照射し発生した電流を微小電流計 (ADC 8340A) により計測した。各波長に対して 3 分間の光照射時と、その後の 3

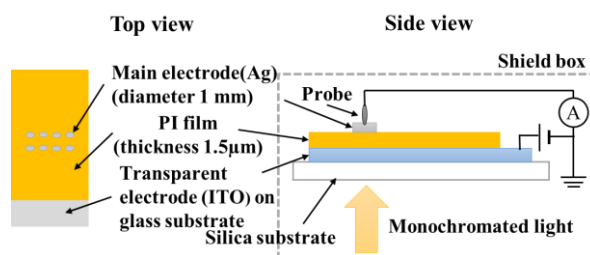


Fig. 2 Setups for out-of-plane photocurrent

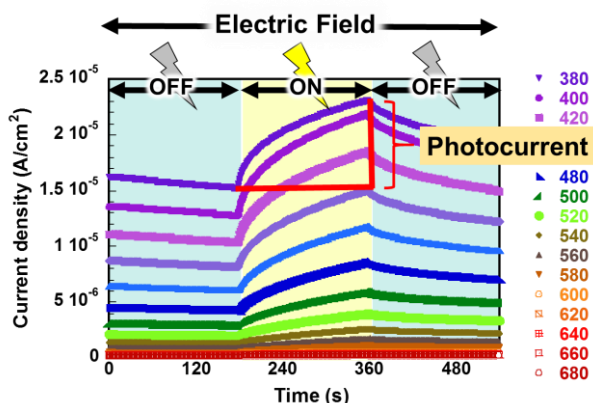


Fig. 3 Time-dependence of dark- and photo-current density of 10FEDA/BBMDA film.

分間の暗状態において各々計測された電流値の差を光電流値とした (Fig. 3 参照)。測定と測定の間には 3 分間の放電を行い、一波長につき計 12 分間の測定時間を要する。また、照射光強度を 380 nm の波長において 0.25, 0.5, 1, 2, 3 mW となるように光量を調節し、低照射光強度側から順に光電流を測定することで各波長における光電流の照射光強度依存性を評価した³。また分子鎖の凝集状態を比較するため、下記 (1) 式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法より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。ここで、 V_{vdw} , V_{int} はそれぞれ PI の繰り返し単位が占める Van der Waals 体積、実際の占有体積である。

$$K_p = \frac{V_{vdw}}{V_{int}} \quad (1)$$

【結果と考察】 Fig. 3 に各 PI 膜の UV-Vis 吸収スペクトルを示す。いずれの PI でも長波長域まで裾をひく CT 遷移由来の吸収が観測された。次に Fig. 4 に光電流スペクトルを示す。Fig. 3 において強い吸収が認められた短波長域において、光電流値も高い値を示している。概ね全ての PI において光電流値がピーク値に達する 450 nm で光電流値を比較すると、10FEDA/BBMDA (以下/BBMDA を省略する) を除いて CT 相互作用

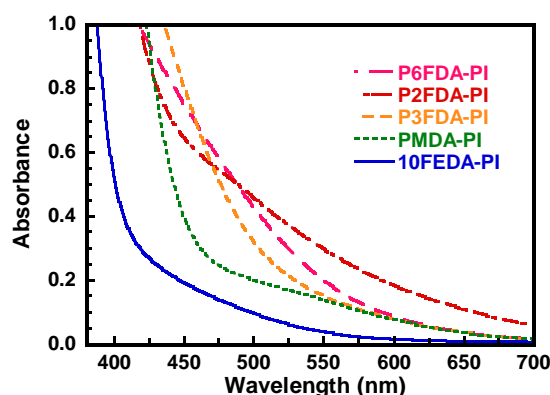


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of the PI films.

用の増大にともない光電流値が増加している。また、どの新規 PI 薄膜も、先行研究で高い光電流値を示した PMDA と比較して高い光電流値を発現した。一方で、P6FDA は、P2FDA と比較して電子求引性が強いにもかかわらず、光電流値は低い値を示した。これは P6FDA がかさ高い-CF₃基を2つ有するため、分子間距離が増大し、電荷の輸送性が低下したためと考えられる。次に、光電流値の波長分散がピークを示す原因について考察する。Fig. 6 に UV-Vis 吸収スペクトルから算出される光の浸入深さの波長分散を示す。10FEDA は他の PI に比べて短波長域でも膜の深い範囲まで光が透過している。一方で、他の PI 薄膜は短波長域では光の浸入深さが浅く、表面近傍のみに光が照射されていることが示された。光の浸入深さが浅い場合には膜表面のみで電荷が生成され、光が到達していない膜深部は輸送効率の低い領域となり、途中で界面が形成される。この界面に電荷が蓄積される結果、過剰となった電荷同士が再結合・失活する確率が増大し、光電流値が低下したと考えられる。

この電荷の再結合について詳細に検討するため、光電流の照射光強度依存性を調査した。Fig. 7 (a) に 10FEDA の照射光子数と光電流値の両対数プロットを示す。一般に、電流値 j と照射光強度 I の間には関係式 $j \propto I^b$ が成立することが知られており、指数 b は電荷の再結合効率を示す指標である¹。

Fig. 7 (a) の横軸は $E = c \cdot h / \lambda$ に基づいて、照射光強度を光子数に換算した値であり、プロットの傾きから指数 b が評価される。ここで、 E は照射光強度を表すエネルギー、 c は光の速度、 h はプランク定数、 λ は波長を示す。各 PI 膜に対して与えられた指数 b を Fig. 7 (b) に示す。指数 b が 0.5 に近い場合は失活に対して光励起により発生した電荷間

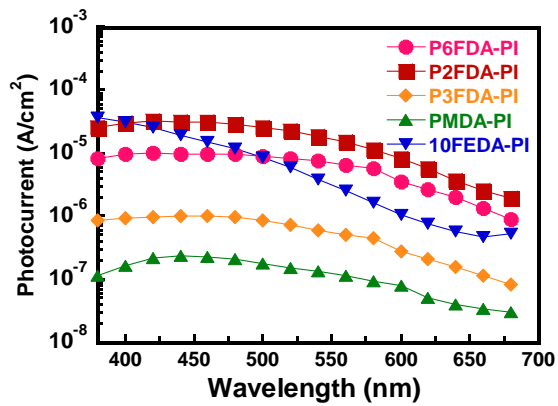


Fig. 5 Photoconductive spectra of the PI films.

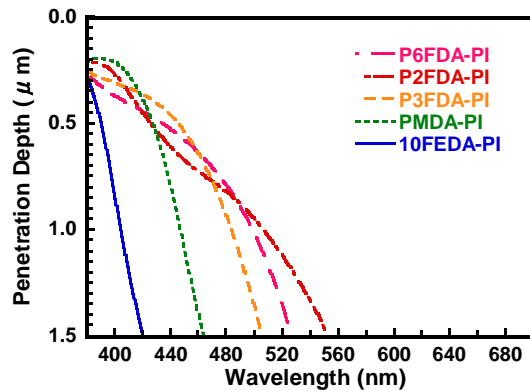


Fig. 6 Optical penetration depth spectra of the PI films.

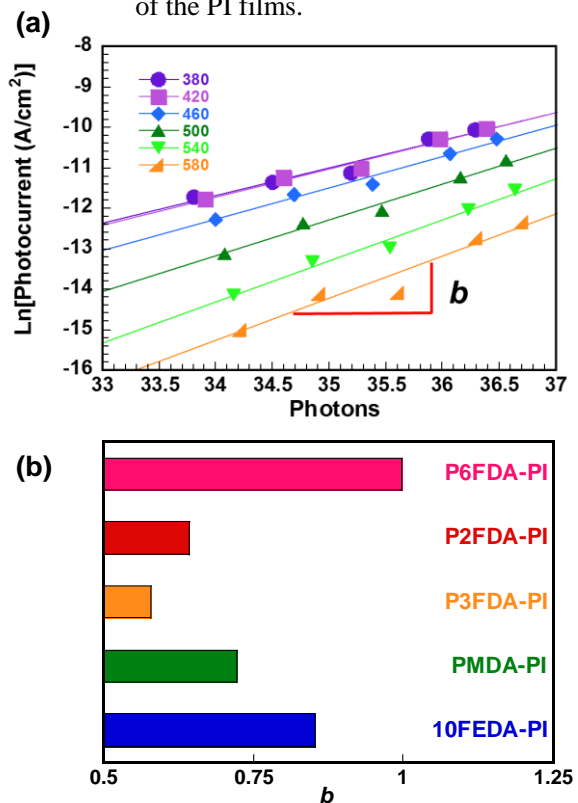


Fig. 7 (a) Light intensity dependence of photocurrent and (b) power number b of PI films.

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¹。この再結合効率は分子鎖の凝集状態に依存し、分子鎖の凝集が密であるほど再結合効率は高くなることが報告されている¹。Fig. 8に各PIの K_p を示す。先行研究と同様に、分子鎖が密であるほど指数 b が小さく再結合効率が低いことが確認された。これは凝集状態の稠密化にともない分子鎖間距離が減少することで電荷の移動度は向上する一方、電荷同士の衝突確率が増加し、再結合が起こりやすくなったためと解釈できる。

【結論】 酸無水物に含フッ素置換基を導入することで、CT相互作用を著しく強化した新規PI薄膜を設計・調製し、それらの光電流測定に基づいて、酸無水物の電子求引性と光電導特性の相関を検討した。電子求引性が高くCT相互作用の強いPI膜は、より高い光電流特性を示し、先行研究のPI群に比べ、より高い光電導特性を有する新規PIが得られた。この結果から、酸無水物の電子求引性の向上とCT相互作用の強化には、含フッ素置換基の導入が有効であることが示された。また、照射光強度依存性測定と屈折率と分極率に基づく K_p 値の算出から、分子鎖の凝集が密であるほどPI膜中での電荷の再結合効率が高くなることが明らかとなった。これは凝集が密であるほど電荷同士の衝突確率が増え、再結合確率が増大することに起因すると結論づけた。

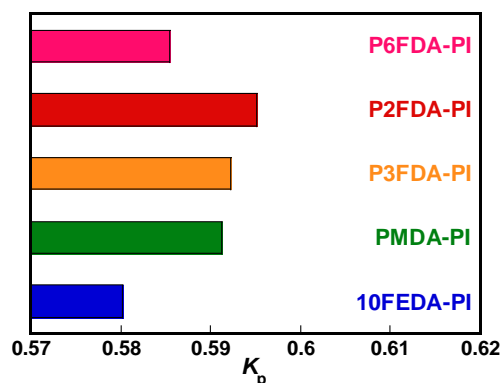


Fig. 8 Packing coefficients K_p of PI films.

【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**, 3F10 (2017).
 [2] 新訂: 最新ポリイミド基礎と応用-, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会, 2010, 67-69
 [3] 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).
 [4] K. Takizawa, S. Fukuchi, C. Takemasa, R. Ishige, S. Asai, S. Ando, *Polymer*, **157**, 122-130 (2018).