

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ポリイミドの電子構造・凝集状態と光吸収・蛍光および光電導特性の 相関解析
Title(English)	Effects of electronic and molecular aggregation structures on the UV/visible, fluorescence, and photoconductive properties of polyimides
著者(和文)	滝沢和宏
Author(English)	Kazuhiro Takizawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9424号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,腰原 伸也,扇澤 敏明,森 健彦,岩本 光正,浅井 茂雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9424号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

# ポリイミドの電子構造・凝集状態と光吸収・蛍光および光電導特性の相関解析

滝沢 和宏

## 【緒言】

次世代の高分子系光・電子機能材料に対する要求性能として高耐熱性(>300°C)が重視されていることから、近年ではポリイミド(PI)のような耐熱性ポリマーに、高透明性、高屈折率、蛍光発光、光照射により電気伝導率が增加する光電導などの特性を付与し、新しい光・電気機能材料に応用する研究が活発に行われている。特に“高蛍光性PI”はUV-LEDを光源とした光波長変換膜への応用が期待されており、また“PIの光電導性”は半導体用途の帯電防止膜などに重要な特性である。これらの特性はPIの化学構造のみならず分子鎖の凝集状態に強く依存すると予想されることから、“PIの電子状態・凝集状態と光・電気特性との相関の解明”が材料設計の鍵となる。そこで本研究では上記の相関を明らかにするため、第一に8 GPa (8万気圧)までの超高压下での広角X線回折測定および紫外/可視光吸収・蛍光スペクトル測定を行い、圧力印加により生じる凝集状態変化と光吸収・蛍光特性変化の相関を明らかにした。続いて、種々の分子構造を有するPI膜の光未照射時の暗電流の温度依存性と光電導特性評価を行い、PIの分子構造と電気伝導・光電導特性との相関を明らかにした。

## 【超高压印加による秩序構造変化の解析】

各種の全芳香族および半芳香族PI薄膜を調製し、その透過X線広角回折パターン(WAXD, SPring-8 BL40B2にて実施)と赤外分光スペクトルを超高压下で観測することで、加圧によるPI秩序構造の緻密化を定量的に評価した。その結果、大気圧下において秩序性が高く結晶類似の緻密な秩序構造を有する全芳香族PIは全圧力域にわたって比較的低い線形圧縮率を示すが、分子鎖間の凝集が疎であり液晶類似の秩序構造を形成する半芳香族PIは、0~1 GPaの低圧域で分子鎖間距離が顕著に減少することを明らかにした(Fig.1)。この結果は、後者において“圧縮可能な自由体積”が大気圧下で多く存在することを示している。

## 【超高压印加による光吸収特性変化の解析】

続いて、超高压印加により生ずる分子間相互作用の強化とPIの光物理過程の相関を検討した。全芳香族PIであるPMDA/ODA (Kapton-V)や半芳香族PIであるPMDA/DCHMでは酸二無水物部とジアミン部間に働く電荷移動(CT)吸収帯の吸光度が圧力印加により顕著に増大したのに対し、他の全芳香族PIであるs-BPDA/PPD (Upilex-S)では0.3 GPa以下の領域でCT吸収帯の吸光度減少を観測した(Fig.2)。これは、前者では圧力印加による分子鎖間距離の短縮により分子間CT相互作用が増大したのに対して、後者では加圧により生じた立体構造(コンホメーション)変化により分子内CT相互作用が減少したためと考えられる。これは高压下において芳香族高分子の分子内CT相互作用の減少を観測した初めての例であり、また類似の耐熱性・機械特性を有する2種の代表的な全芳香族PIが

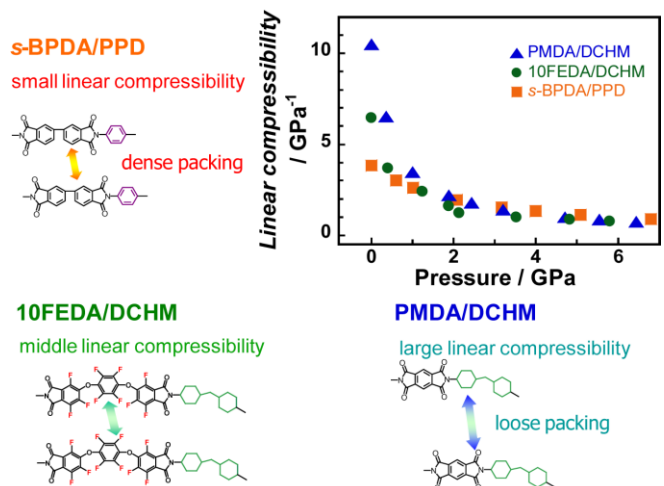


Fig.1 Variations in the linear compressibilities of the diffraction peaks representing the intermolecular ordering of PI films by applying pressure and their schematic illustration.

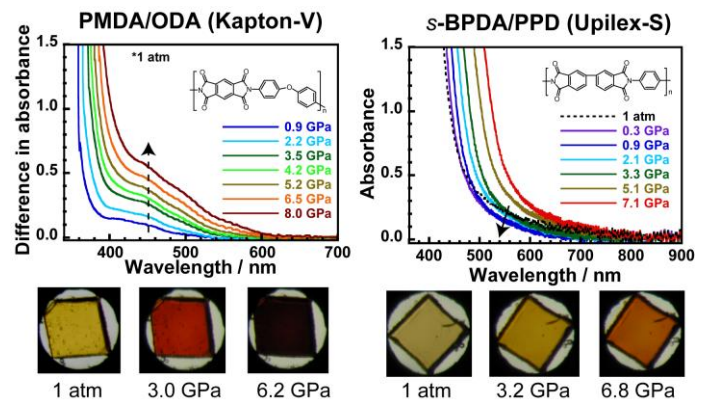


Fig.2 Pressure dependence of absorption differential spectra for PMDA/ODA thin film and UV/visible absorption spectra for s-BPDA/PPD thick film.

大きく異なる光物理過程を有することは興味深い。さらに PMDA/ODA と PMDA/DCHM の分子間 CT 吸収帯は 1 GPa までの低圧領域で顕著な増大を示したが、これは WAXD 測定で示されたように同圧力域で分子鎖間距離が顕著に減少したためである。これらの結果から、PI の凝集状態と光学特性には直接的な相関があり、PI の光学特性向上には CT 相互作用と凝集状態の制御が必須であることを明らかにした。

#### 【超高压印加による蛍光特性変化の解析】

次いで、超高压下での高蛍光性 PI 膜の蛍光スペクトル測定を行い、PI 分子鎖間距離を意図的に縮めた場合の蛍光特性変化を解析した。緑色の蛍光発光を示す半芳香族 10FEDA/DCHM PI 薄膜に 8 GPa までの超高压を印加したところ、1 GPa までの圧力印加により蛍光強度が顕著に減少した(Fig.3)。これは WAXD 測定で示されたように、同圧力域で分子鎖間距離が顕著に減少したことに起因する。また、ガラス転移温度( $T_g$ : 269°C)より低い 220°C で熱イミド化した薄膜は、300°C で調製した薄膜に比べ 1 GPa までの低圧域での蛍光強度の減少傾向が顕著であった。これは、前者が疎な凝集状態を有し圧縮可能な自由体積を多く含むのに対し、後者では凝集状態が緻密であり圧縮困難なためと考えられる。これらの結果から、PI 分子鎖の蛍光特性が凝集状態を敏感に反映し、その定量的な指標になりうることを明らかにした。

#### 【暗電流の温度依存性解析】

代表的な PI である PMDA/ODA の電気伝導特性にはこれまで多くの報告例が存在するのに対し、トリフェニルアミン(TPA)構造を有する PI の電導機構は議論されていないことから、PMDA から合成される PI 群 (Fig.4) の光未照射時の暗電流の温度依存性の検討を通じて、PI の分子構造と電導機構の相関を検討した。PI 膜への電圧印加 60 s 後の電流密度の温度依存性を比較したところ、温度上昇にともない主鎖に TPA 構造を有する PMDA/DATPA の電流密度が顕著に増大した(Fig.5)。ここで、熱平衡状態の絶縁体内に生じる電荷密度  $n$  は、 $n \propto \exp(-E_g/2k_B T)$  ( $E_g$ : エネルギーギャップ,  $k_B$ : ボルツマン定数,  $T$ : 温度) という比例関係が成り立つ。120°C 以上の温度領域での PMDA/DATPA の電流密度変化の活性化エネルギー(1.17 eV)が  $E_g/2$  ( $E_g=1.94$  eV) 値より大きいことから、PMDA/DATPA の電流密度の増大は、温度上昇に伴い電荷の移動度が増大するのに加えて、 $E_g$  が小さいために熱平衡により生じるキャリア(電荷)密度が増大することに起因すると考えられる。一方、PMDA/ODA と PMDA/DCHM は、PMDA/DATPA に比べて  $E_g$  が大きいにもかかわらず、電流密度の温度依存性が小さい。この結果は、内部電荷を起源とする PMDA/DATPA の電導機構とは異なり、これらの PI 群は  $E_g$  がきわめて大きく、従って温度上昇によっても熱励起によるキャリア発生量が極めて限定されるために、イオン性伝導に起因する電気伝導が主要な電導機構であることを示唆している。以上の実験から、電気伝導特性が低いことで知られる PI においても、高い電子供与性を持つ TPA 構造を導入するなど、その分子構造を変化させることで電子性伝導を生じさせうることを明らかにした。

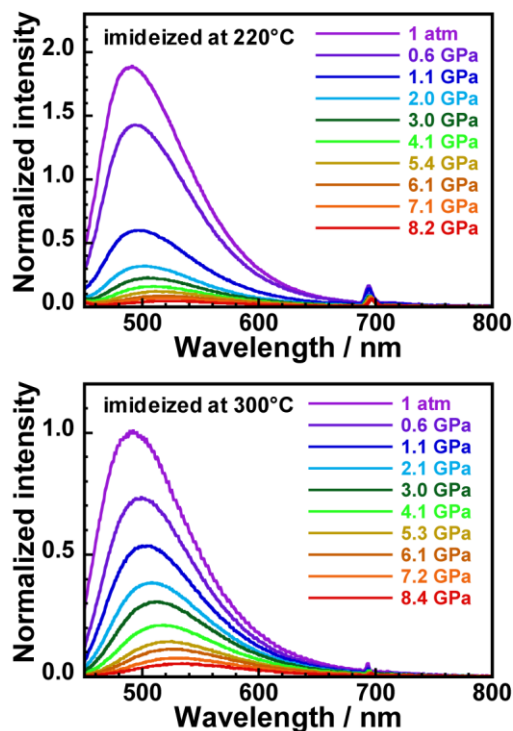


Fig.3 Pressure dependence of fluorescence spectra for 10FEDA/DCHM thin film imidized at 220°C and 300°C.

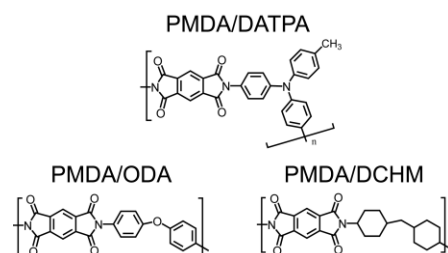


Fig.4 Chemical structures of PIs.

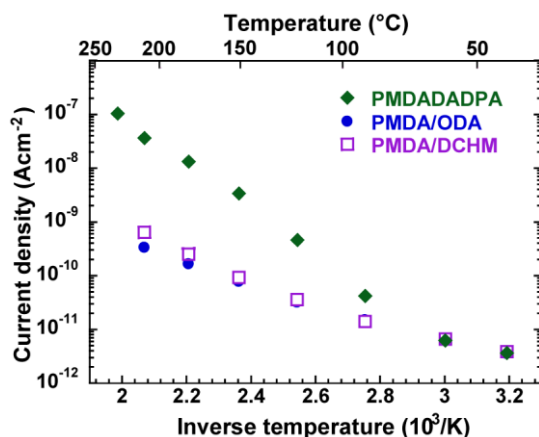


Fig.5 Temperature dependence of current density of PI films at 50 kVcm<sup>-1</sup>.

### 【光電導特性解析】

PI の分子構造と光電導特性との相関を明らかにすることを目的として、トリフェニルアミンを主鎖骨格に持つ種々の PI 膜(Fig.6) の光電導特性を検討した。4 種の PI の紫外/可視光吸収スペクトルを Fig. 7 に示す。PI の光吸収は、*s*-ODPA/DATPA、*s*-TDPA/DATPA < *s*-BPDA/DATPA < PMDA/DATPA の順に増大し、原料である酸二無水物の電子親和力の順列に一致する。これは PI の酸二無水物部の電子受容性が増大することで、PI 内で働く CT 相互作用が増大したことに起因する。PI の光電流の照射波長依存性 (光電流スペクトル) を Fig. 8 に示す。PI の光電流値が *s*-ODPA/DATPA < *s*-TDPA/DATPA < *s*-BPDA/DATPA の順に増大していることから、PI の CT 性の増大にともない光電流の発生が容易になることが示唆される。一方、CT 性が最も強い PMDA/DATPA において、440 nm の励起で光電流が最大となり、短波長域( $\lambda < 400$  nm) での光電流は相対的に小さいが、長波長域( $\lambda > 600$  nm) では顕著な光電導性を示す。また、他の 3 種の PI も 380 nm 励起における光電流が 400 nm に比べて小さい。これは、短波長側では PI 膜の吸光度が非常に大きく、PI 膜の表面近傍にて電荷が集中発生するために、電荷の再結合が促進されたためと考えられる。以上の実験から、PI の CT 性を向上させることで、光電荷発生量を制御できることを明らかにした。

### 【結論】

本研究では、超高压下での分光分析や電気伝導・光電導特性の分析を行い、PI の化学構造・凝集状態と紫外/可視光吸収・蛍光特性、電気伝導・光電導特性との相関を明らかにした。次いで、PI の透明性を向上させ、高い蛍光特性を発現させるためには疎な凝集状態により分子間相互作用を抑制させることが有用であること、また PI の光電導性向上には CT 性を高める分子構造の導入が有用であることを明らかにした。

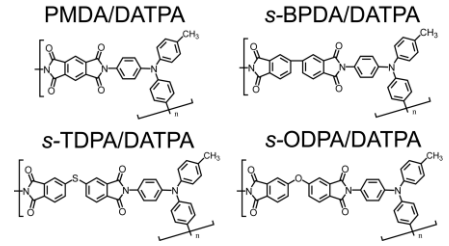


Fig.6 Chemical structures of PIs.

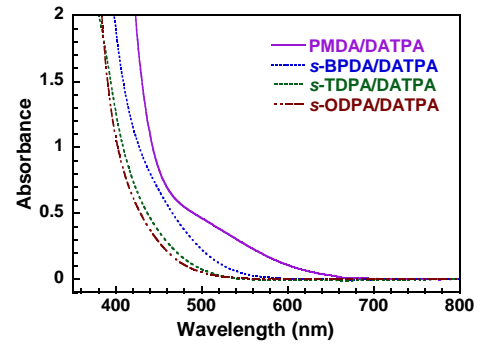


Fig.7 UV/vis abs. spectra of PI films.

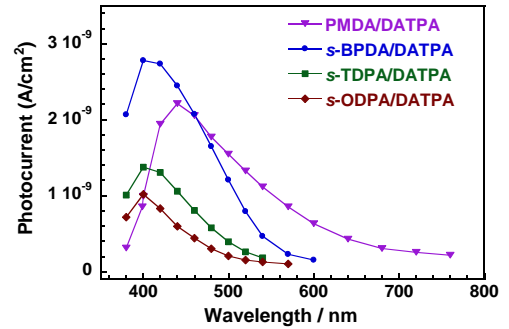


Fig.8 Photocurrent spectra of PI films (applied field:  $5 \text{ kVcm}^{-1}$ ).