

ポリイミド薄膜の温度可変暗電流計測に基づく電導機構の検討

(東工大院理工) ○滝沢 和宏・浅井 茂雄・安藤 慎治

【要旨】異なる分子構造を有する 6 種のポリイミド(PI)の電気伝導性(暗電流)の温度依存性の測定を通して、PI の分子構造と電導機構の相関を考察した。暗電流の高温領域での電流密度の傾きと Cyclic Voltammetry 測定から求めた PI の HOMO-LUMO エネルギーギャップとの比較から、トリフェニルアミン構造を有する PI が高温領域において内部電荷を起源とする電導機構を有すること、一方、他の全芳香族・半芳香族 PI ではイオン性伝導などに起因する電気伝導が生じている可能性が高いことを明らかにした。

【緒言】近年、スーパー・エンブラとして知られるポリイミド(PI)のような耐熱性ポリマーに I. 高透明性, II. 高屈折率, III. 低屈折率分散, IV. 蛍光発光, V. メモリー特性, VI. 光電導性を付与し、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、ホール輸送材料として知られるトリフェニルアミン骨格を有する DADPA (下記) やその誘導体をジアミンとして用いた PI は光電導性を示すことが報告されており[1]、また PI メモリーとしての応用も期待されている。

PI 薄膜の電気伝導特性を考える場合、電荷のキャリア(電子、正孔、または正負のイオン)やその起源(電極からの注入キャリア、または誘電体内部で生成)、そしてキャリアの輸送機構を明らかにすることが重要である。代表的な PI である PMDA/ODA の電導特性には多くの報告例があり、Iida ら[2]は PI (Kapton-H)の伝導機構をイオン性伝導に、一方 Kochi ら[3]は電子性伝導に帰属しているが、トリフェニルアミン骨格を有する PI 群の電導機構はこれまで議論されていない。そこで、本研究では PMDA および sBPDA から合成される PI 群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明らかにすることを目的とした。

【実験】測定に用いた PI の分子構造を Fig.1 に示す。全芳香族 PI の前駆体であるポリアミド酸はジアミンの DMAc 溶液に当量の酸二無水物を加え攪拌することで、また半芳香族 PI の前駆体であるポリアミド酸シリルエステルはジアミン(DCHM)の DMAc 溶液にシリル化剤(BSTFA)を添加し、当量の酸二無水物を加えて攪拌することで調製した。ITO 基板上に前駆体溶液をスピコートした後、減圧雰囲気下、トリフェニルアミン骨格を有する PI (PMDA/DADPA, sBPDA/DADPA)の前駆体は 300°C で 90 min、他の PI の前駆体は 350°C で 90 min の熱イミド化を行い、PI 薄膜を調製した後、薄膜上に直径 3 mm のトップ電極および表面電流による影響を防ぐためのガード電極として銀を蒸着し、膜厚方向の暗電流を測定した。電気伝導測定には微小電流計(ADC

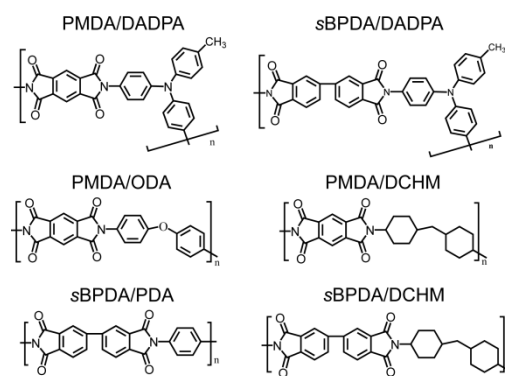


Fig.1 Chemical structures of polyimides.

8340A)を用い、ITO 電極に正の電圧を印加して測定した。外部の雑音を遮断するため試料をシールドボックスで覆い、窒素雰囲気下で測定を行った。Cyclic voltammetry (CV) 測定は、作用電極に Au、参照電極に Ag/AgCl、カウンター電極に Pt を用い、基準物質としてフェロセン(HOMO: 4.80 eV)を用いた。

【結果と考察】

<Cyclic voltammetry 測定>

Fig.2a, 2b, 2c に PI 超薄膜 (PMDA/DADPA, PMDA/ODA, PMDA/DCHM,) の CV ダイアグラム、Fig.2d にフェロセンのダイアグラム、Fig.3 に PI 薄膜 (2 μm 厚)の光吸収スペクトルを示す。3 種の PI に負電圧を印加することで PMDA 部の還元由来するピークが観察された。一方、正電圧を印加した場合には、PMDA/DADPA が DADPA 部の酸化由来するピークを示したのに対し、PMDA/ODA, PMDA/DCHM

ではジアミン部の酸化還元ピークは現れず、高電圧印加による絶縁破壊が生じた。そこで、PMDA/ODA, PMDA/DCHM の HOMO のエネルギー準位は、CV 測定から求めた LUMO 準位と光吸収スペクトル(Fig.3)から計算した光学バンドギャップを用いて算出した。

光・電気特性の解析結果を Table 1 に示す。CV 測定および光吸収スペクトルから、HOMO レベルが高く電子供与性の大きなトリフェニルアミン骨格を有する PMDA/DADPA が 1.94 eV のエネルギーギャップ(E_g)を有するのに対し、PMDA/ODA, PMDA/DCHM は 2.7 eV 以上の大きな E_g を有することが明らかとなった。

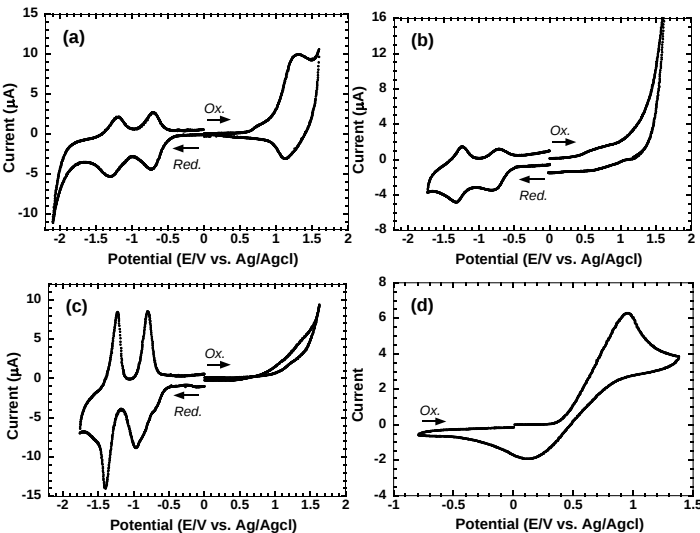


Fig.2 Cyclic voltammetric diagrams of polyimide films; (a) PMDA/DADPA, (b) PMDA/ODA, (c) PMDA/DCHM, (d) ferrocene.

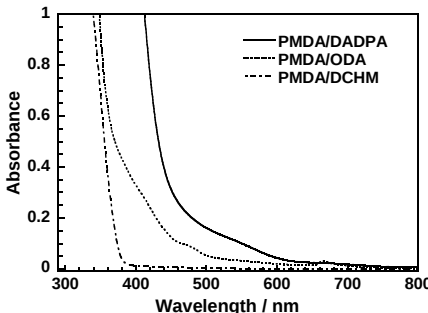


Fig.3 UV/visible absorption spectra of polyimides.

Table 1. Energy levels and band gaps of polyimide (PI) films.

Index	Optical absorption		LUMO+1 ^a	LUMO ^a	HOMO ^a	HOMO_LUMO		HOMO_LUMO+1	
	λ^{Abs} (nm)	E_g^{opt} (eV)	$E_{\text{red}}^{1/2}$ (eV)	$E_{\text{red}}^{1/2}$ (eV)	$E_{\text{ox}}^{1/2}$ (eV)	E_g (eV)	E_g (nm)	E_g (eV)	E_g (nm)
PMDA/DADPA	500	2.48	3.02	3.55	5.49	1.94	639.2	2.47	502.4
PMDA/ODA	450	2.76	2.91	3.42	(6.18) ^b	—	—	—	—
PMDA/DCHM	360	3.44	2.88	3.32	(6.76) ^b	—	—	—	—

^aThe energy levels were calculated from CV and were referenced to ferrocene (4.8 eV).

^bcalculated using the value of optical bandgap ($\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_g^{\text{opt}}$)

<PI の暗電流特性>

異なる分子構造を有する PI の電導機構を明らかにするため、暗電流の評価を行った。

A. 電流密度の時間変化

PMDA/DADPA の電圧印加後 60 sec における電流密度の時間変化を Fig.4 に示す。PI の電流密度は電圧印加初期に大きく減少し、その後、緩やかに減少した。初期に高い電流密度が観測されたのは、抵抗性電流に加えて誘電吸収電流が生じたためと考えられる。また、温度上昇につれて電流密度の減少傾向はより緩やかになった。これは、誘電吸収電流の温度依存性が小さいのに対して、抵抗性電流が温度上昇により顕著に増大したためと考えられる。いずれの試料においても 120°C 以上の温度域で 60 sec の電圧印加により電流密度の変化が緩やかとなったため、以後の解析では電圧印加後 60 sec における電流密度の値を用いて解析を行う。

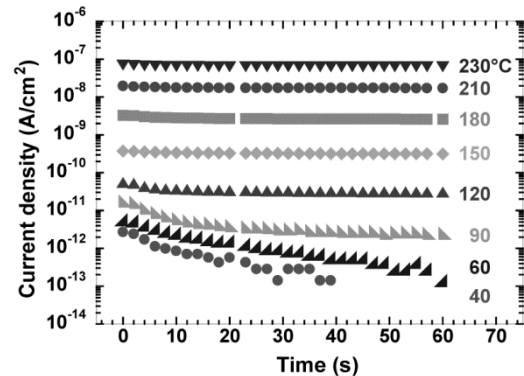


Fig.4 Time dependence of current density of a PMDA/DADPA PI film at 5 kV/cm (thickness: 2.4 μ m).

B. 電流密度の温度依存性

今回の測定試料は Ag 電極と ITO 電極で PI 薄膜を挟み込んだ構造であることから、電荷キャリアの起源として、(1) PI の内在キャリア, (2) 電極からの注入キャリアの 2 通りが考えられる。陽極として用いた ITO 電極の仕事関数は ~ 4.9 eV、陰極として用いた Ag 電極の仕事関数は ~ 4.26 eV であり、PI の HOMO, LUMO 準位 (Table 1) とはエネルギー差があることから、電極と PI の界面には大きな電荷注入障壁が存在する。このような注入障壁が存在する系では、低電場領域・高電場領域で電流密度の電場依存性が大きく変化することが知られている[4]。一般に低電場領域では、オームの法則が成り立ち電極からの電荷注入がほとんど生じず、電場は内在キャリアを移動させる働きのみを示す[4]。このとき電流密度は、 $j = \sigma E = en\mu E$ (σ : 伝導度, e : 電荷素量, n : 電荷担体の数, μ : 移動度, E : 電場)で表される。本報告ではバルクの PI 薄膜の電導特性を解析するため、試料が Ohmic な挙動を示す 50 kV/cm 以下の電場で測定した。

50 kV/cm, 5 kV/cm の電場印加後 60 sec 後の電流密度の温度依存性をそれぞれ Figs.5a, 5b に示す。PMDA/DADPA, sBPDA/DADPA の電流密度は 120°C ($1000/T = 2.544$)以上の温度領域で顕著に増大した。ここで、熱平衡状態の絶縁体内に生じる電荷密度 n は、 $n \propto \exp(-E_g/2k_B T)$ (式(1), k_B : ボルツマン定数, T : 温度)という比例関係が成り立つ。また芳香族系高分子材料に一般的なホッピング伝導機構では、電荷の移動度 μ は、 $\mu \propto \exp(-\Delta E/k_B T)$ (式(2), ΔE : エネルギー準位間のエネルギー差) という比例関係が成り立つ。ここで、移動度が温度に無依存である仮定し、Fig.5a, 5b の 120~230°C の温度領域に式(1)を適用して見かけの E_g を算出したところ、PMDA/DADPA では $E_g = 2.32$ eV (50 kV/cm), 2.35 eV (5 kV/cm)、sBPDA/DADPA では $E_g = 2.35$ eV (5 kV/cm)が得られた。この

値は、CV 測定から得られた PMDA/DADPA の E_g (1.94 eV, Table 1) に比べてわずかに大きい、この差分は電荷密度 n に加えて移動度 μ が温度上昇により増大したためと考えられる。一方、120°C 以下の低温領域では、電流密度の温度依存性が高温領域に比べて緩やかである。この理由として、低温領域では熱励起により生じる電荷量が顕著に少なくなるため、イオン伝導などに起因する電気伝導機構が主要因になるためと考えられる。さらに、PMDA/ODA, PMDA/DCHM, sBPDA/PDA, sBPDA/DCHM の 4 種の PI は、PMDA/DADPA に比べて E_g が大きいにもかかわらず、全温度域に渡って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/DADPA, sBPDA/DADPA の電導機構とは異なり、これらの PI 群においてはイオン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。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電荷発生量が極めて限定されていると考えられる。

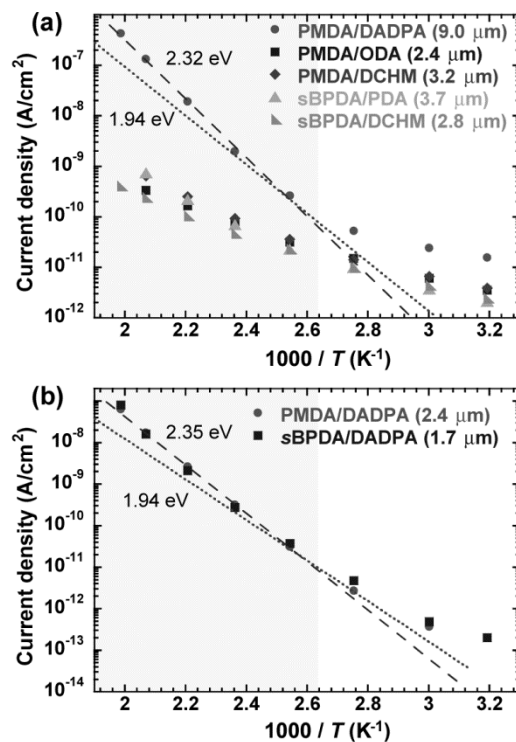


Fig.5 Temperature dependence of current density of PI films; measured at (a) 50 kV/cm, (b) 5 kV/cm.

【結論】ポリイミド(PI)の分子構造と電導機構の相関を明らかにすることを目的として、分子構造の異なる 6 種の PI 薄膜の暗電流の温度依存性を測定した。トリフェニルアミン骨格を有する PMDA/DADPA, sBPDA/DADPA PI の暗電流密度は、120°C 以上の温度領域で顕著に増大した。Cyclic voltammetry 測定から求めた HOMO-LUMO エネルギーギャップの値 (PMDA/DADPA: 1.94 eV) と電流密度－温度の逆数プロットの傾きとの比較から、同 PI で観測された顕著な電流密度の変化は、熱励起により生じる電荷の増加と移動度の増大に起因することが示唆された。一方、他の全芳香族・半芳香族 PI では、エネルギーギャップが大きく熱励起による電荷がほとんど発生しないため、全温度領域に渡ってイオン伝導が主要な電導機構であることが示唆された。

【参考文献】

- [1] Aleksandrova, E. L. *Opt. Spect.*, **93**, 118–125 (2002).
- [2] Goro, S.; Shuhei, N.; Kazuo, I.; Masayuki, I. *J. Appl. Phys.* **19**, 453-458 (1980).
- [3] 古知正勝, ポリイミド最近の進歩 **2003**, 130-133 (2003).
- [4] 電気電子物性工学, 岩本光正 著, 数理工学社 (2012).