

ポリイミドフィルムの温度可変暗電流計測に基づく電導機構の検討

(東工大理工) ○滝沢 和宏・安藤 慎治・浅井 茂雄

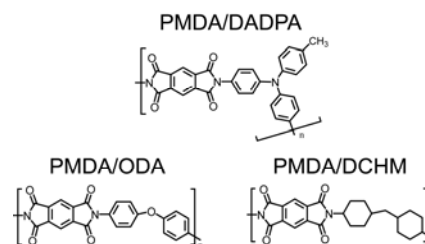
【緒言】ホール輸送材として知られるトリフェニルアミン骨格を有するジアミンから合成されるポリイミド(PI)は光電導性を示すことが報告されており[1]、近年ではPIメモリーとしての応用が期待されている。代表的なPIであるPMDA/ODAの電気伝導特性には多くの報告例があるが[2]、トリフェニルアミン骨格を有するPIの電導機構は明らかにされていない。本研究ではPMDAから合成される分子構造の異なる3種のPIの暗電流の温度依存性の検討を通じて、PIの分子構造と電導機構の相関を明らかにすることを目的とした。

【実験】ITO基板上に厚さ2~3 μmのPI薄膜(Scheme 1)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、サンドイッチ型の電極構成とした。電気伝導測定には微小電流計(ADC 8340A)を用い、ITO電極に正の電圧を印加して測定した。外部のノイズ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。Cyclicvoltammetry (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電極、基準物質としてフェロセンを用いた。

【結果と考察】電圧印加後1分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PMDA/DADPAの電流密度が顕著に増大した(Fig.1)。ここで、熱平衡状態で絶縁体内に生じる電荷密度は $\exp(-E_g/2k_B T)$ (E_g :エネルギーギャップ, k_B :ボルツマン定数, T :温度)に比例する。アレニウスの式($I = A \exp(-U_a/k_B T)$, A :定数, U_a :見かけの活性化エネルギー)を120~230 °Cに適用して算出した活性化エネルギー(0.98 eV)と、PMDA/DADPAのHOMO-LUMOのバンドギャップの半値(0.97 eV, Table 1)がほぼ等しいことから、PMDA/DADPAの電流密度増大は温度上昇に伴って薄膜中に生じる電荷密度が増大するためと考えられる。一方、PMDA/ODAとPMDA/DCHMは、PMDA/DADPA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。この結果から、内部電荷を起源とするPMDA/DADPAの電導機構と異なり、同PIにおいては電極からの電荷注入やイオン伝導などに起因する電気伝導が生じている可能性が考えられる。

[1] Aleksandrova, E. L. *Opt. Spect.*, **93**, 118–125 (2002).

[2] Sessler, G. M.; Hahn, B.; Yoon, Y. J. *Appl. Phys.*, **60**, 318–326 (1986).



Scheme 1 Structures of PIs.

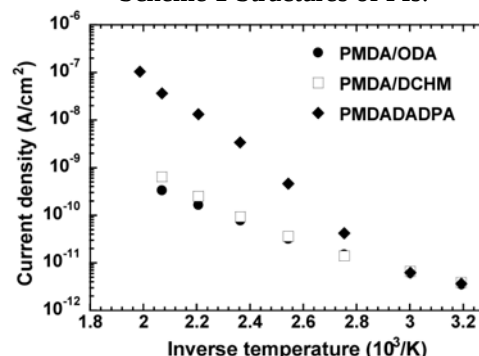


Fig.1 Temperature dependence of current density of PI films; (a) PMDA/DADPA (1.8 μm-thick), (b) PMDA/ODA (2.4 μm), (c) PMDA/DCHM (3.2 μm).

Table 1. Energy Levels of PIs.

Index	Optical absorption		LUMO+1 ^a	LUMO ^a	HOMO ^a
	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{Abs}}$ (nm)	E_g^{opt} (eV)	$E_{\text{red}}^{1/2}$ (eV)	$E_{\text{red}}^{1/2}$ (eV)	$E_{\text{ox}}^{1/2}$ (eV)
PMDA/DADPA	500	2.48	3.02	3.55	5.49
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 (HOMO = LUMO - E_g^{opt})

Temperature Dependence of Dark Current in Polyimide Films

Kazuhiro TAKIZAWA, Shinji ANDO and Shigeo ASAI

(Dept. Chemistry & Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ktakizawa@polymer.titech.ac.jp