

トリフェニルアミン骨格を主鎖に有するポリイミド膜における 電荷移動性吸収と暗電流の相関

東工大院理工 ○千野 徹平・福地 翔・滝沢 和宏・浅井茂雄・安藤 慎治

<緒言>

トリフェニルアミン (TPA) 構造を主鎖に有する PI は光電導性を示すことが知られており[1]、またメモリー材料などの光電子機能材料への応用が期待されている[2]。我々は PI の電導機構解明の基礎検討として、加熱により発生する PI 膜の電荷担体 (キャリア) に起因した暗電流について調査し、主鎖に TPA 骨格を持つ PI 薄膜が約 90℃を超える温度域で他の汎用 PI に比べて顕著に高い電流値を示すことを報告するとともに、それを電荷移動 (CT) 状態が関与する電子性伝導と帰属した[3]。本研究では、TPA 骨格を有する PI の電導機構に関する知見の拡張を目的として、種々の酸二無水物と TPA 構造を有するジアミン (DATPA) から合成した PI 薄膜について、その暗電流の温度依存性を調べるとともに、酸二無水物の電子状態 (電子供与性) と PI の電導特性の関係を紫外可視光吸収スペクトルとの比較により考察した。

<実験>

試料として用いた PI の構造を Fig. 1 に示す。暗電流測定は Fig. 2 に示す装置構成で行った。測定用セルとして、ITO 基板上にスピコートにより製膜した厚さ 1.5~2.5 μm の PI 薄膜に主電極 (直径 3 mm) 及びガード電極銀を蒸着したものを使用した。電流値の測定には微小電流計 (ADC 8340A) を用い、ITO 電極 (対向電極) に正の電圧 (50 kV/cm) を印加して測定した。試料温度は ITO 基板のガラス側に取り付けたセラミックヒーターから熱を供給し、PI 膜の温度を熱電対で測ることにより制御した。外部ノイズと湿度の影響を防ぐため試料はアルミ箔で電氣的に遮蔽された箱で覆い、窒素雰囲気下にて測定を行った。また、PI の構造による CT 性の強さを評価するため、紫外可視分光光度計を用いて ITO 基板上に製膜した PI の光吸収スペクトルを測定した。

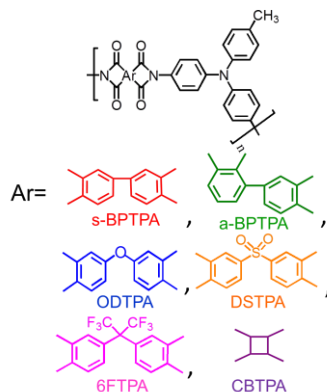


Fig.1 Chemical structures of PIs

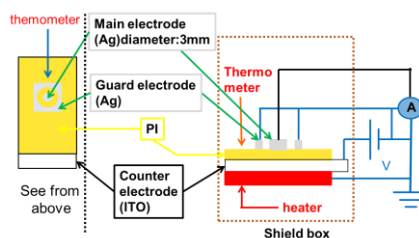


Fig.2 Experimental setup for dark-current measurements

Correlation between Charge Transfer Optical Absorption and Dark-current Properties in Polyimide Films having a Triphenylamine Structure in the Main Chain

Teppei CHINO, Sho FUKUCHI, Kazuhiro TAKIZAWA, Shigeo ASAI and Shinji ANDO* (Dept. Chemistry and 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: chino.t.aa@m.titech.ac.jp

Key Words: polyimide /electrical property /charge transfer

Abstract: The temperature dependences of dark-current density were measured for aromatic and semi-aliphatic polyimide (PI) films synthesized from a diamine having a triphenylamine structure in the main chain (DATPA) and various anhydrides to clarify the correlation between the charge transfer (CT) properties and dark-current densities in the PIs. Different behaviors were observed between the PIs having strong CT interactions (s-BPTPA, a-BPTPA, DSTPA) and those having weak CT interactions (ODTPA, 6FTPA). In the former, folding points in the temperature dependence of current density were observed around 90°C, though such changes were not observed in the latter. For the PIs with weak CT interactions, CT-driven carrier generation did not occur even at high temperatures. On the other hand, the current density and its temperature dependence at higher temperatures in a PI synthesized from DATPA and an aliphatic dianhydride was comparable to those of the PIs having strong CT interactions. Since the PI should have very weak CT interaction based on its light absorption spectrum, CT-driven carrier generation is not the main source of dark-current. As a result, the behaviors of current densities in PIs are strongly dependent on the degree of charge transfer except for the semi-aliphatic PI.

<結果・考察>

本研究で合成した PI 群の暗電流（対数値）を温度の逆数に対してプロットした図を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。s-BPTPA, a-BPTPA, DSTPA の 3 種の PI (Fig. 3) においては、90℃付近で暗電流の温度依存性が変化し、低温域では暗電流値の温度依存性が小さく高温域では大きくなる傾向が見られた。低温域での低い電導は不純物イオンに由来するイオン性電導、高温域での高い電導は電子供与性の DATPA から電子受容性の酸二無水物への電荷移動 (CT) により生じた電荷担体による電導に帰属される。ここで、電荷担体には電子と正孔の可能性があるが、TPA は正孔輸送性と報告されている[4]。

一方、ODTPA, 6FTPA の二種の PI (Fig. 4) では、上記の 3 種 PI に見られた暗電流の温度依存性の変化が明確には観測されず、高温領域においても低い暗電流値を示した。PI における電導機構が CT 励起によるものとする、暗電流の大きさは PI における CT の程度の指標である酸二無水物の電子親和力 (E_a) と相関する可能性がある。密度汎関数法による E_a の計算値は、DSDA (2.60 eV) > s-BPDA (2.24) > 6FDA (2.21) > ODPDA (2.07) > a-BPDA (2.04) > CBDA (0.54) の順であり[5]、DSTPA と s-BPTPA における強い CT 相互作用が支持される。

各 PI 薄膜の光吸収スペクトルを Fig. 5 に示す。CT 性の吸収は長波長側に現れる”すそ吸収”にあたり[6,7]、波長 500 nm 付近の吸光度の比較から ODTPA, 6FTPA の CT 性は s-BPTPA, a-BPTPA, DSTPA に比較して弱いと推測され、そのため ODTPA, 6FTPA は高温においても CT 励起による電荷担体の発生が効率的に起こらず、暗電流値の温度依存性が変化しなかったと考えられる。このことは ODTPA, 6FTPA の暗電流値及びその温度依存性が、以前の我々の研究[3]で測定された DATPA を用いない汎用 PI と同程度であることから支持される。

上記の 5 種の電荷移動性の PI の 90℃以上における暗電流値は、DSTPA > s-BPTPA $\cong$ a-BPTPA > 6FTPA $\cong$ ODTPA 順であり、これは光吸収スペクトルから推測される電荷移動性の強さと強い相関が見られた。

一方、脂環式酸二無水物から合成された CBTPA は、Fig. 5 から明らかなように CBDA の低い電子親和力を反映して電荷移動性が極端に弱く薄膜はほぼ無色透明であり、CT 励起による電荷担体の生成が強く抑制されていると推測される。しかし、CBTPA の暗電流値は他の CT 性を有する PI に比べても高いことから、CBTPA では CT 励起による電荷担体の発生が電気伝導の主要因ではないと考えられ、PI の電導機構としてきわめて興味深い。

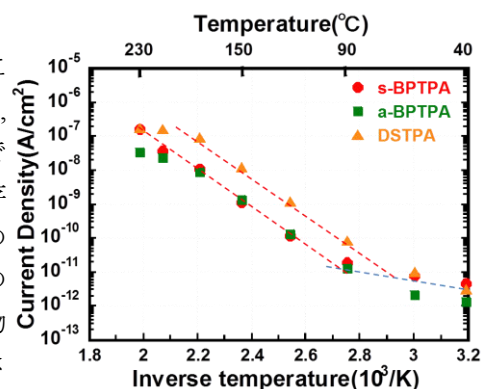


Fig. 3 Temperature dependence of current density for PIs having strong CT

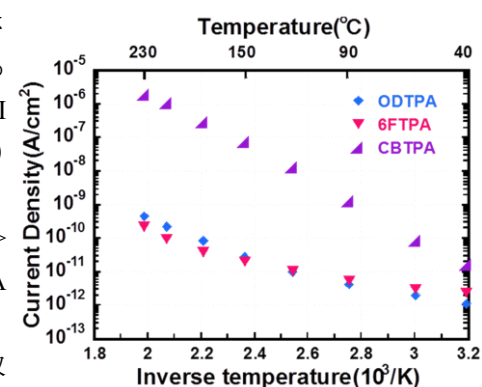


Fig. 4 Temperature dependence of current density for PIs having weak CT interaction

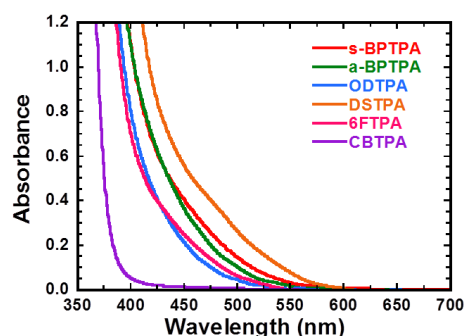


Fig. 5 UV/vis absorption spectra of PI films on ITO

[1] E.L. Aleksandrova, *Opt. Spect.*, **93**, 118 (2002). [2] Q.D. Ling, D.J. Liaw, C. Zhu, D.S.H. Chan, E.T. Kang, K.G. Neoh, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 917 (2008). [3] K. Takizawa, S. Asai, S. Ando, *Polymer J.*, **46**, 201 (2014). [4] C. Adachi, K. Nagai, N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2679 (1995). [5] 安藤慎治, 新訂最新ポリイミド-基礎と応用-, p.102-128, NTS (2010). [6] S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *Polym. J.*, **29**, 69 (1997). [7] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).