

トリフェニルアミン骨格をジアミン部に有するポリイミド薄膜 における酸二無水物の構造と暗電流特性の相関

東工大物質理工 ○千野 徹平・福地 翔・滝沢 和宏・浅井 茂雄・石毛 亮平・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]、またメモリー材料等の光電子機能材料への応用が検討されている。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）に起因する暗電流の測定を行い、TPA 構造を有する PI で他の PI に比べ著しく高い暗電流値を示した高温領域における電導を電荷移動（CT）遷移駆動の電子性電導に帰属した[2]。本研究では、TPA 骨格を有する PI の電導機構の解明を目的として酸二無水物の構造が暗電流特性に与える影響を調査した。昨年までの報告[3]で、芳香族系の酸二無水物からなる PI と CT 相互作用の強さに相関があることを報告した。今回、脂環式の酸二無水物からなる PI2 種について暗電流測定を行い、これらの PI における顕著な暗電流特性の違いの原因について面内・面外の屈折率や、屈折率と密度汎関数法による計算から評価される凝集状態の粗密などから考察した。

＜実験＞測定に用いた 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。ITO 基板上にスピコートにより製膜

した厚さ 1.5 ~ 2.7 μm の PI 薄膜に、主電極（直径 3mm）及びガード電極を銀蒸着した測定セルを作製した。微小電流計を用い、銀電極と ITO 電極（対向電極）の間に正の電圧（電場：50 kV/cm）を印加して膜厚方向の電流値を測定した。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。外部ノイズを遮断するため試料はアルミ箔で電氣的に遮蔽された箱で覆い、湿度の影響を防ぐため窒素雰囲気下にて測定を行った。PI の CT 相互作用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。また、プリズムカップラーを用いて Si 基板上に製膜した PI 膜の面内／面外屈折率の測定を行った。

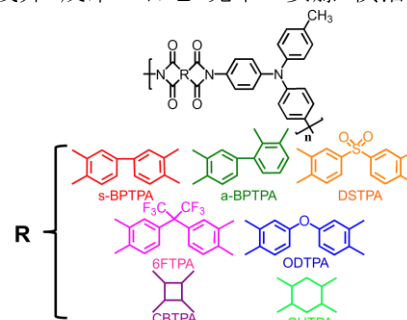


Fig. 1 Chemical structures of PIs

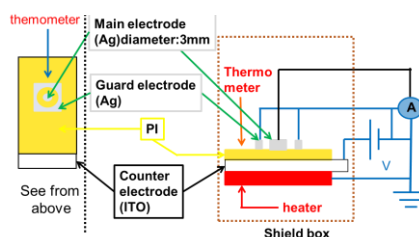


Fig. 2 Experimental setup for variable temperature dark-current measurements of PI films

Correlation between Dianhydride Structures and Dark-current Properties in Polyimide Films Having the Triphenylamine Structure in the Diamine Moiety

Tepei CHINO, Sho FUKUCHI, Kazuhiro TAKIZAWA, Shigeo ASAI, Ryohei ISHIGE and Shinji ANDO*
(Dept. Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama2-12-1-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, dark-current property, temperature dependence, charge transfer, triphenylamine

Abstract: The temperature dependence of dark-current were measured for polyimides (PIs) synthesized from a diamine having a triphenylamine structure in the main chain (DATPA) and various (aromatic, aliphatic) dianhydrides to characterize how charge transfer (CT) interactions and molecular orientation affect the electrical properties of PIs. For aromatic PIs having strong CT interactions (s-BPTPA, a-BPTPA, DSTPA), folding points were observed in the temperature dependence of current density at 60~90°C. However, such changes were not observed for the aromatic PIs having weak CT interactions (ODTPA, 6FTPA), in which effective CT-driven carrier generation does not occur even at high temperatures. In contrast, the current density and its temperature dependence at high temperatures for semi-aliphatic PIs were comparable to those of the PIs having strong CT interaction. Because the semi-aliphatic PIs should have very weak CT interaction based on its light absorption spectra, CT-driven carrier generation should not be the main source of dark-current for these PIs. Based on the in-plane/out-of-plane birefringence, carrier mobility resulting from in-plane orientation of PI chains would affect the anisotropy in dark-current properties and out-of-plane dark-current values of the semi-aliphatic PIs.

<結果・考察>

5種の全芳香族PIの暗電流値と温度の逆数の関係をFig. 3に示す。s-BPTPA, a-BPTPA, DSTPAの3種のPIにおいては、60~90℃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。低温域での電導は不純物または分子鎖の末端成分に由来するイオン性電導、高温域での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)により生成したキャリアに起因する電子性電導に帰属される[2]。一方、ODTPA, 6FTPAの2種のPIでは、上記3種の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励起駆動とすると、暗電流値はPIにおけるCT相互作用の強さと相関すると考えられる。

各PIにおける紫外・可視光吸収スペクトルをFig. 4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[4]、吸収端から推定される遷移エネルギーの大きなODTPA (2.28eV), 6FTPA (2.21eV)のCT性は、遷移エネルギーの小さなs-BPTPA (2.12eV), a-BPTPA (2.13eV), DSTPA (1.98eV)に比べて弱いと推測され、そのためODTPA, 6FTPAは高温においてもCT励起によるキャリア生成が活発化せず、暗電流値の温度依存性が大きく変化しなかったと考えられる。上記5種の電荷移動性のPIの90℃以上における暗電流値はODTPA $\cong$ 6FTPA < a-BPTPA $\cong$ s-BPTPA < DSTPAの順に増大し、この順列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の対応が見られた。

一方、半芳香族PIの暗電流値と温度の逆数の関係をFig. 5に示す。脂環式酸二無水物を用いたPIは、Fig. 4からも明らかなように脂環式構造の小さな電子親和力のためにCT性が極端に弱く、熱励起によるキャリア生成はほとんど起こらないと推測される。しかしこれら2種類のPIでは暗電流値が大きく異なり、特にCBTPAは今回測定した試料中、全温度領域で最も高い暗電流値を示した。CBTPAとCHTPA薄膜の波長1310 nmにおける面内/面外複屈折は、それぞれ0.015, 0.0045であり、前者は分子鎖が強く面内配向する傾向がある。一方、測定した屈折率と密度汎関数計算より求めた分極率、van der Waals体積から計算される凝集の粗密を表す指標であるパッキング係数[5]はCBTPAで0.607, CHTPAで0.614となり両者の凝集状態に大きな差はない。従って半芳香族PIの電導機構において、分子鎖配向に起因するキャリア輸送性とその異方性が膜厚方向の暗電流特性に影響を及ぼすと考えられる。一方、CT性の弱い全芳香族PIが半芳香族PIに比べて低い暗電流値を示すことから、全芳香族PIにおけるCT性の電子状態がキャリア密度を向上させる一方で、キャリア移動度を低下させる可能性がある[6]。今後、過渡光電流測定の一つであるTime of Flight測定によりPI薄膜のキャリア移動度を評価し、移動度と暗電流特性の関連性について議論する予定である。

[1] E.L. Aleksandrova, *Opt. Spectroscopy*, **93**, 118 (2002). [2] Takizawa et al., *Polymer J.*, **46**, 201 (2014). [3] 千野 徹平 et al., 第64回高分子学会年次大会予稿集 (2015) [4] Hasegawa et al., *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001). [5] Terui et al., *J. Polym. Sci. B*, **42**, 2354 (2004). [6] G. I. Nosova et al., *Polym. Sci. B*, **53**, 16 (2011).

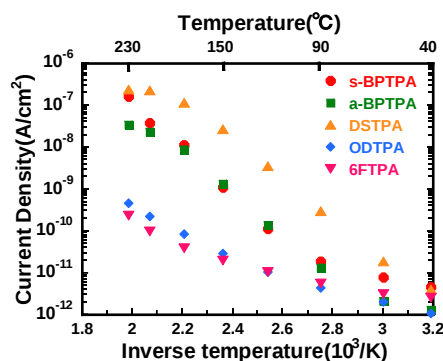


Fig. 3 Temperature dependence of current density of aromatic PIs.

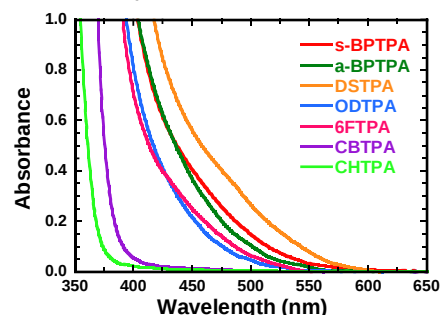


Fig. 4 UV/vis absorption spectra of PI films formed on ITO

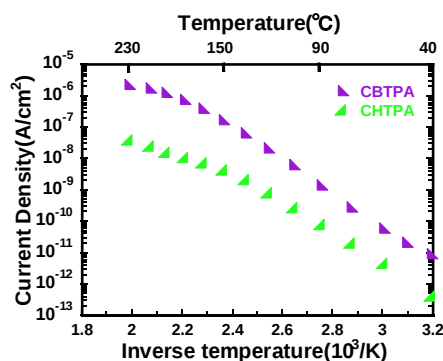


Fig. 5 Temperature dependence of current density of semi-aliphatic PIs.