

トリフェニルアミン骨格を主鎖に有するポリイミド薄膜 における電導特性の温度・電圧依存性と電導機構の解析

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ポリイミド (PI) は光電導特性を示すことが知られており、メモリー材料などの電子機能材料への応用が検討されている。PI の電導機構解明を目的として以前に実施した基礎検討において、加熱により PI 膜中に発生する電荷担体 (キャリア) に由来した暗電流を計測したところ、主鎖に TPA 骨格を持つ PI 薄膜は電荷移動 (CT) 状態が関与する電子性伝導性を発現し、約 90℃ を超える温度域で他の PI に比べて顕著に高い電流値を示すことを見出した¹。本研究では、TPA 骨格を有する PI における電気伝導機構と化学構造の相関を解明すべく、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の測定し、PI の化学構造が電気特性に及ぼす影響を調査・考察した。また、より詳細な電気伝導機構について検討するため、各温度域での電圧依存性など各種電気測定を実施した。

《実験》測定試料の構造を Fig. 1 に示す。前駆体のポリアミド酸溶液を ITO 基板上にスピコート後に 300℃ で熱イミド化して調製した厚さ 1.3~2.7 μm の PI 膜に主電極 (直径 3 mm) 及びガード電極として銀をスパッタし、測定セルとした。電流値は微小電流計 (ADC 8340A) を用い、ITO 電極 (対向電極) に正電場 (50kV/cm) を印加して測定した。試料温度は ITO 基板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計測し PID 制御した。外部ノイズや湿度の影響を防ぐため、電気的に遮蔽し窒素雰囲気とした箱内で測定を行った。また、CT 相互作用の強さを評価するため光吸収スペクトルの測定を行い、その他プリズムカップラー (PC-2010) による面内、面外方向の屈折率測定、PI の低分子モデル化合物について密度汎関数法 (DFT) 計算による分極率等の計算を実施した。

《結果と考察》Fig. 3 に全芳香族 PI, Fig. 4 に半脂環式 PI の暗電流の温度依存性の測定結果を示す²。以前の検討で、全芳香族 PI について光吸収スペクトルから得られる光学的バンドギャップが小さく CT 相互作用が強いと予測される構造ほど高い暗電流を示す傾向が認められたことから、温度依存性の大きな電導を CT 遷移の熱励起による電子性電導に帰属した²。一方で半脂環式 PI は、光学的バンドギャップが全芳香族 PI (1.98~2.14 eV) と比較して顕著に大きく (CBTPA: 3.14 eV, CHTPA: 3.23 eV)、弱い CT 性が予測されるにも関わらず、CHTPA で s-BPTPA, a-BPTPA と同程度、CBTPA は今回測定した PI の中で最も高い暗電流値を示した。TPA 構造を有する PI のキャリア移動度を測定した報告³では、CT 相互作用の強い PI のキャリア移動度が低く、CT 相互作用が一種のキャリアを束縛する準位として機能すると考察されていることから、本現象は全芳香族 PI における CT 性の電子状態がキャリア密度

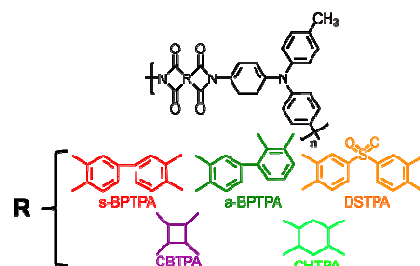


Fig. 1 Chemical structures of PIs

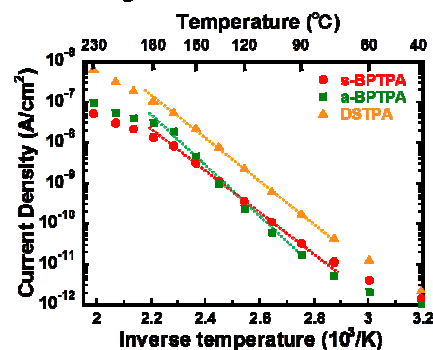


Fig. 2 Temperature dependence of current density of fully aromatic PIs²

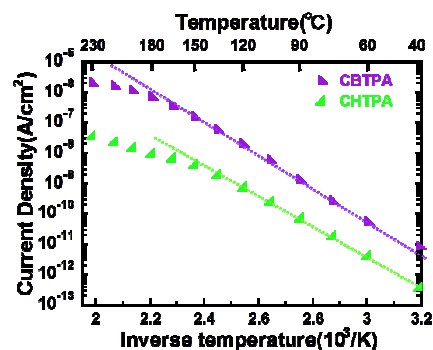


Fig. 3 Temperature dependence of current density of semi-aliphatic PIs²

Chemical structure dependence of dark-current properties of polyimides having the triphenylamine structure in the main chain and analysis of conduction mechanism

Teppei CHINO, Sho FUKUCHI, Shigeo ASAI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 Japan)

Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: kudan9210@gmail.com

を向上させる一方、キャリア移動度を低下させた結果であると考えられる。また、CBTPA と CHTPA を比較すると CBTPA が顕著に高い暗電流値を示した。そこで実測の屈折率と DFT 計算から算出される、分子鎖の凝集の粗密の指標であるパッキング係数 K_p と分子鎖の面内配向性を示す配向関数 P_{200} を各試料について比較した⁴ (Fig. 4)。非共役系高分子の分子鎖間で起こる電子または正孔のホッピング過程では、分子鎖の凝集が密なほど、また今回測定した膜厚方向の電導は分子鎖が面内に配向しているほどキャリアのホッピングは起こりやすいと考えられる⁵。Fig. 4 より全芳香族 PI と比較して半脂環式 PI は K_p が大きく凝集状態が密であり、なおかつ CBTPA の P_{200} は測定試料の中で最も絶対値の大きな負の値を示し、強い面内配向性を示したことから、CBTPA における顕著に高い暗電流はキャリア輸送に有利な分子鎖の凝集状態に起因していると推察される。

高温域で観測された電流密度 J の温度依存性の減少について考察するため、電流密度と電場 (10~60 kV/cm) の両対数プロット (Fig. 6(a)) の傾き b の温度変化を s-BTPA とほぼ同一の温度依存性を示す a-BTPA を除く 4 種について調べた (Fig. 6 (b))。活性化エネルギーの大きな電導が観測される温度域では b 値が昇温と共に減少したが、電流密度の温度依存性が減少する高温域では b 値が 1.0 に近い値に漸近した。 $b = 1.0$ はオーム則に従う電導に相当するため、高温域で非オーム性からオーム性の電導へ変化することに起因して、電流密度の温度依存性が減少したと考えられる。Fig. 6 に s-BTPA について 120, 195℃ で観測したより広範囲の電圧依存性に対して、材料内部でのキャリアの熱励起過程を反映するプール・フレンケル (PF) 電導モデル⁶ ($J \propto E \exp(\beta_{PF} E^{1/2}/k_B T)$, β_{PF} は定数) に基づくプロットの結果を示す。どちらの温度でも高電場域で直線関係が認められるが、低電場域では 195℃ にのみ平坦な領域が観測された (平坦領域はオーム性電導に対応する)。すなわち fig. 5 の高温域に見られる非オーム性及び fig. 6 に見られる直線関係は PF 電導モデルにより合理的に説明可能であり、対象とした PI の電導が CT 遷移の熱励起によるホッピング電導であることを支持する結果である。

以上より、PI の電導は熱励起 CT 遷移に支配され、CT 性の強化はキャリア密度の増加という観点から有用であるが、一方で CT 性の抑制がキャリア輸送性の増加という観点からは有用であり、両者はトレード-オフの関係にあると結論付けられる。また、PI 分子鎖の凝集状態の制御や面内配向性の強化により PI の電気特性が向上することを明らかにした。更に電流密度の電圧依存性測定において、一定電圧印加時の電流密度が昇温と共に一定値に漸近する現象が PF 電導モデルにより説明可能であることが示された。

《参考文献》

- (1) Takizawa, K., Asai, S., Ando, S., *Polymer J.* **46**, 201–206 (2014).
- (2) 千野徹平, 福地翔, 滝沢和宏, 浅井茂雄, 石毛亮平, 安藤慎治, *高分子学会予稿集* **65(2)**, 1L11 (2016).
- (3) G. I. Nosova, A. V. Yakimanskii, N. A. Solovskaya, E. V. Zhukova, R. Y. Smyslov, A. R. Tameev, E. L. Aleksandrova, T. V. Magdesieva, *Polym. Sci. B* **53**, 16–25 (2011).
- (4) 照井貴陽, 博士論文, 東京工業大学安藤慎治研究室 (2005).
- (5) A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, **120** 745-755 (1960).
- (6) J. R. Yeargan, H. L. Taylor, *J. Appl. Phys.* **39**, 5600 (1968).

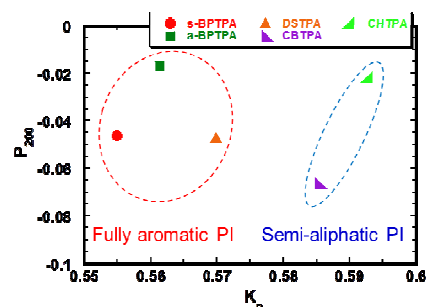


Fig. 4 K_p and P_{200} of PIs

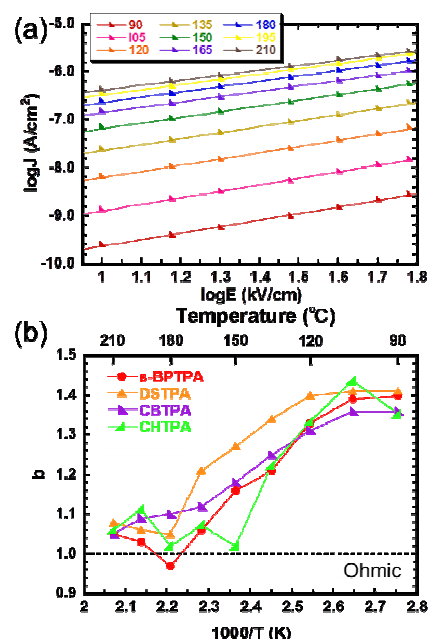


Fig. 5 (a) voltage dependence of current density (CBTPA) (b) Power number: b plot of PIs

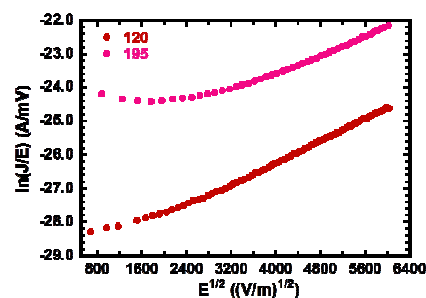


Fig. 6 Pool-Frenkel plot of s-BTPA (120, 195℃)