

# 主鎖にトリフェニルアミン骨格を有する ポリイミド膜における暗電流の温度特性

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

## [要 旨]

強い電子供与性を有する正孔輸送性のトリフェニルアミン (TPA) 構造と種々の酸二無水物から各種ポリイミド (PI) を合成し、それらの電気伝導度の温度依存性の測定を行った。光吸収スペクトルから求めた光学的バンドギャップと高温域での電流密度の間には相関が見られ、電荷移動 (CT) によるキャリアの発生を支持する結果が得られた。また、測定試料の中で CT 性の弱い 2 種類の PI では、他の測定試料と異なり電流密度の温度依存性の変化が観測されず、これらの PI では CT によるキャリアの発生が高温域でも顕著には起きていないことが示唆された。

## 1. 緒 言

正孔輸送性の 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[2]、エレクトロクロミック材料[3]などの光電子機能材料への応用が研究されている。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°C を超える温度域で他の TPA 骨格を有さない 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 CT 状態が関与する電子性伝導と帰属した[4]。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。

## 2. 実 験

実験に用いた PI の分子構造を Fig. 1 に示す。前駆体であるポリアミド酸を ITO 基板上にスピコートし、熱イミド化により膜厚 1.5~2.5 μm の PI 薄膜を作成した。暗電流測定用のセルには、ITO 基板上の PI 薄膜に主電極 (直径 3 mm) 及び表面電流を防ぐためのガード電極として銀を蒸着したものを用いた。電流値の測定は Fig. 2 に示す装置構成で微小電流計 (ADC 8340A) を使い、ITO 電極 (対向電極) に正の電圧 (50 kV/cm) を印加して測定した。各温度域 (40, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 230°C) で 180 s 電圧を印加し、分極に由来する時間変化の大きい変位電流の寄

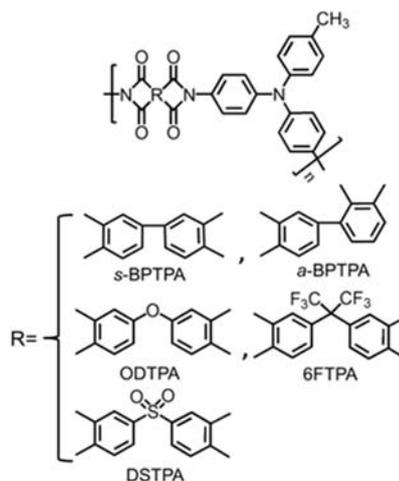


Fig. 1 Chemical structures of PIs.

与が見られなくなり、ほぼ一定の電流値を示すようになる 180 s での電流値を暗電流値とした。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。

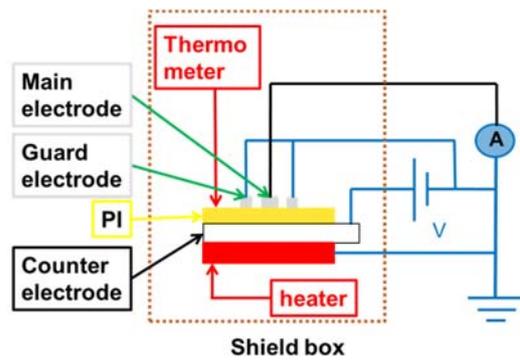


Fig. 2 Experimental setup for dark-current measurements.

### 3. 結果・考察

*s*-BPTPA, *a*-BPTPA, DSTPA の 3 種の PI の暗電流測定の結果を Fig. 3 に示す。これらの PI では、60~90°C の低温域とそれ以上の高温域で電流密度の温度依存性が変化する現象が見られた。低音域における電流密度の温度依存性の小さな電導は、本研究室の以前の研究[4]で不純物に由来するイオン性の電導に帰属されており、この領域の電導は PI の化学構造を反映しないと考えられる。従って以後、電荷移動 (CT) 機構によるキャリア発生が伴う電子性電導に帰属される電流密度の温度依存性が変化する“変曲点”以上の温度域における電導について議論する。*s*-BPTPA, *a*-BPTPA は 90~180°C の温度域で同程度の電流値を示し、DSTPA はそれらと比較して高い電流値を示した。また、*a*-BPTPA, DSTPA については *s*-BPTPA では観測されない 210, 230°C での電流密度の温度依存性の減少が観測された。電極からの電荷注入が起きない Ohmic な条件下では、電流密度  $j$  は(1)式で表される[5]。

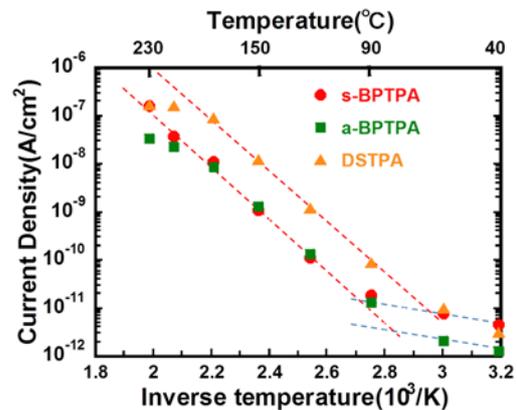


Fig. 3 Temperature dependence of current density in *s*-BPTPA, *a*-BPTPA, DSTPA

$$j = \sigma E = en\mu E \quad (1)$$

ここで、 $\sigma$ : 電気伝導度,  $E$ : 電場,  $e$ : 電気素量,  $n$ : 電荷密度,  $\mu$ : 移動度である。

(1)式より、電流密度の温度依存性は電荷担体 (キャリア) の数  $n$  (キャリア密度) とキャリア移動度  $\mu$  によって決まる。多くの非晶系高分子材料において成り立つホッピング伝導機構では、電荷の移動度  $\mu$  は以下の式で表される[6]。

$$\mu \propto \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (2)$$

主鎖に 9, 10-ビス(フェニルチオ)アントラセン構造を有する PI [7]や TPA 構造を有す

る低分子化合物[8]について移動度の測定が行われており、比較的広い温度範囲にわたってキャリアの移動度の温度依存性が変化しないことが確かめられている。そこで、移動度の温度依存性が変化しないと仮定すると電流密度の温度依存性の減少はキャリア密度の温度依存性の変化に起因し、高温域においてキャリア密度の増加量が減少し、キャリア密度が一定値に近付く、あるいは減少することが原因と考えられる。CT 励起に伴うキャリア生成は電子供与体と電子受容体の軌道の重なり具合が大きくなければ起こらないと考えられる。したがって、実際にキャリアを生成できるサイトは限られており、高温域においてそのサイトの大部分からキャリアが発生するため、温度上昇に伴うキャリア密度が飽和する可能性が考えられる。また他の要因として、高温条件と電場による分子鎖の局所的な運動性の増加により CT 錯体の形成が阻害され、そのため CT 機構により発生するキャリア密度が結果として減少する可能性も考えられ、今後さらに詳細な検討が必要である。

次に、ODTPA, 6FTPA の 2 種の PI の暗電流測定の結果を Fig. 4 に示す。本研究室の以前の研究 [4] で測定された PMDA/ODA, PMDA/DCHM の測定結果を比較のために示した。ODTPA, 6FTPA においては、他の 3 種の PI で観測された電流密度の温度依存性の変化が顕著には見られず、高温域においても電流密度は低い値を示した。PMDA/ODA, PMDA/DCHM は強い電子供与性の TPA 構造を有さないため、本測定に用いた他の PI より CT 性が弱いと考えられるが、ODTPA, 6FTPA はそれらと同様の傾向を示した。

以上の結果を踏まえ、光吸収スペクトルの結果との比較を行う。暗電流測定を行った各 PI の光吸収スペクトルを Fig. 5 に示す。なお、吸光度は膜厚 2  $\mu\text{m}$  で規格化している。PI の長波長側に観測される吸収は CT 性の吸収に帰属される[9]。そのため PI の吸収端が長波長側まで広がっているほど CT 遷移のバンドギャップが狭く、PI の CT 性は強くなると考えられる。光吸収スペクトルの吸収端の波長から求められる光学的バンドギャップは以下ようになる。

$$\text{ODTPA (2.28)} > \text{6FTPA (2.21)} > \text{a-BPTPA (2.13)} > \text{s-BPTPA (2.12)} > \text{DSTPA (1.98)} \quad (3)$$

( )内は光学的バンドギャップ (単位は eV) である。これに対し、90~180°Cにおける暗電

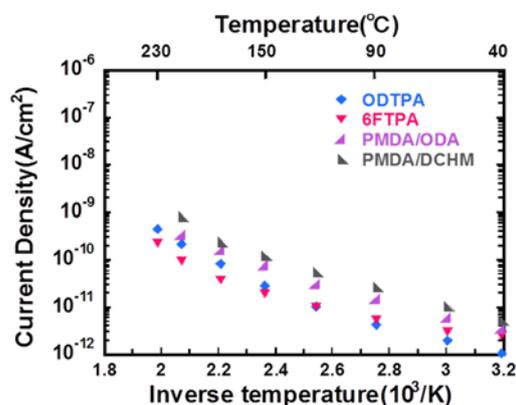


Fig. 4 Temperature dependence of current density in ODTPA, 6FTPA

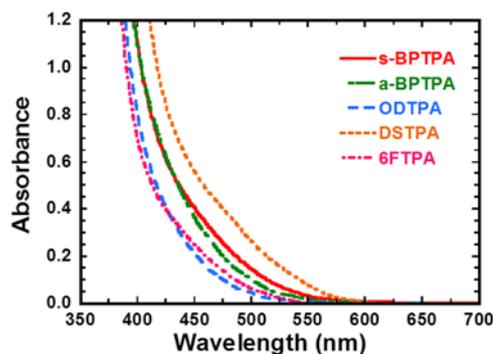


Fig. 5 UV-vis absorption spectra of PIs

流の大きさは Fig. 3, Fig. 4 より以下のような大小関係になる。

$$\text{ODTPA} \cong \text{6FTPA} < \alpha\text{-BPTPA} \cong s\text{-BPTPA} < \text{DSTPA} \quad (4)$$

(3), (4)より 90~180°Cの温度域において、光吸収スペクトルから推測される CT 性の強さと暗電流の大きさに明確な相関が見られ、高温域における電荷移動 (CT) 機構によるキャリアの発生に起因する電子性電導を支持する結果が得られた。

ODTPA と 6FTPA について他の 3 種の PI と異なり電流密度の温度依存性の変化が観測されず TPA 構造を有さない PI と同様の挙動を示したのは、CT 遷移のバンドギャップが広いため、測定温度範囲では熱励起による CT 遷移の発生効率が低く、CT 遷移に伴って発生するキャリアが電導の主要因とならないためと考えられる。

#### 4. 結 論

PI の電気伝導機構に関する知見を得ることを目的として、正孔輸送性の TPA 構造を有するジアミンである DATPA と電子親和力の異なる 5 種の酸二無水物を用いて、酸二無水物部の構造が異なる PI 薄膜を調製し、その電流密度の温度依存性を調査した。高温域における電流密度の大きさと光吸収スペクトルから推測される CT 性の強さの間に相関が見られることから、高温域においては CT 性の電導が支配的であると結論づけた。電流密度の温度依存性の変化が顕著でなかった PI については、他の TPA 構造を有さない PI の暗電流測定の結果との比較により CT 遷移のバンドギャップが広いために、高温域においても熱励起による CT 遷移が顕著には起こらず、CT 遷移に伴って発生するキャリアが電導の主要因とならないためであると考察した。

#### 5. 参考文献

- [1] Aleksandrova, E.L., *Opt. Spect.*, **93**, 118 (2002).
- [2] Ling, Q.D., Chang, F.C., Yan Song, Zhu, C.X., Liaw, D.J., Chan, D.S., Kang, E.T., Neoh, K.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8732 (2006).
- [3] Chang, C. H., Wang, K. L., Jiang, J. C., Liawa, D. J., Lee, K. R., Lai, J. Y., *Polymer*, **51**, 4493 (2010).
- [4] Takizawa, K., Asai, S., Ando, S., *Polymer J.*, **46**, 201 (2014).
- [5] 岩本光正, “電気電子物性工学” 数理工学社 (2012).
- [6] Hans, M., “Organic semiconductors: dark- and photoconductivity of organic solids.” (ed. Ebel, H. F.), ch.8. p269–306, Verlag Chemie (1974).
- [7] Tameev, A. R., Kozlov, A. A., Vannikov, A. V., Berendyaev, V. I., Lunina, E. V., Kotov, B. V. *Mol Cryst. and Liq. Cryst.* **361**, 101 (2001).
- [8] Tsang, S. W., So S. K., Xu, J. B., *J. Appl. Phys.*, **99**, 013706 (2006).
- [9] Kotov, B.V., Gordina, T.A., Voishchev, V.S., Kolninov, O.V., Pravednikov, A.N., *Polym. Sci. USSR*, **19**, 711 (1977).