

芳香族ポリイミドの電気伝導

静岡理工科大 ○林 敏光・古知 政勝

要旨

化学構造が異なる 3 種類の芳香族ポリイミドフィルムの電気伝導を電場 20~100kV/cm, 温度 40~200°Cの範囲で測定し, その結果をホッピング模型を使って解析した。

暗電流電場依存性から求めたジャンプ距離は 32~56 Åの大きさであり, 非秩序相をはさんで秩序相から秩序相へ移動する律速過程に対応すると考えられる。

暗電流温度依存性では, 360~430Kの領域を境に, 2種類の活性化エネルギーが見出された。これは Mulliken の電荷移動理論に基づき, 芳香族ポリイミドで形成される分子間電荷移動 (CT) 錯体により説明できる。

低温領域の活性化エネルギー (U_l) はチャージキャリアの移動過程に伴うものであり, 主鎖の局所運動の容易さと密接な関係があると考えられる。また高温領域の活性化エネルギー (U_h) は励起状態におけるチャージキャリアの生成および移動過程に起因すると考えられる。

1. 緒言

近年, 芳香族ポリイミドフィルムに関する暗電流あるいは光電流の研究は, かなり報告されてきた^{1)~5)}。

暗電流の研究は, ほとんど PI (PMDA/ODA) (Kapton-H) に集中しているが, ホッピング模型等による解析から求められた物理的パラメータとポリイミドの化学構造, 凝集構造あるいは分子運動などの関係はほとんど解明されていない。これらはいずれもポリイミドの導電性あるいは誘電性に関する分子設計における重要な因子である。

一方, 光電流の研究もほとんど PI (PMDA/ODA) (Kapton-H) に集中しており, 厚さ 50 μ m の光電流スペクトルのピークが 500nm に存在すること⁵⁾, 延伸による配向効果が分子間方向への光導電性を向上させること⁴⁾, ジメチルアニリン (DMA) などの弱い電子供与体をドーピングすることにより, PI (PMDA/ODA) フィルムの光電流は電子供与体のない場合より 5 桁も増加すること³⁾, などが報告されている。

我々の研究のゴールは, 芳香族ポリイミドにおける導電現象のメカニズムを, 分子間 CT をキーワードに分子レベルで統一的に説明することである。そのために本研究では, 化学構造が異なる 3 種類の芳香族ポリイミドの暗電流を測定し, ホッピング模型による解析により求めた物理的パラメータと化学構造, 凝集構造, 分子運動との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

芳香族ポリイミドフィルムとして, 厚さ 50 μ m の市販の PI (PMDA/ODA) (Kapton-H), PI (s-BPDA/PDA) (Upilex-S), PI (s-BPDA/ODA) (Upilex-R) の 3 種類を用いた。

暗電流測定のために, 真空蒸着させた金電極によるサンドイッチ型試料を作成した。測定に先立ち, 物理吸着した水分を除くために真空高温炉を用いて真空中 (10^{-2} Torr), 200°C で 2 時間加熱処理した。

暗電流は HV1.0-5 直流電圧電源 (高砂製作所) と TR8411 型振動容量型エレクトロメーター (アドバンテスト (株)) を用いて, 真空中 (10^{-2} Torr), 電場 20~100kV/cm, 温度 40~200°C の範囲で測定した。

3. 結果と考察

3-1. 暗電流電場依存性

ホッピング模型を用いると暗電流 (I) は次の[1]式で表される²⁾。

$$I = 2Sqna \nu e^{-U/kT} \sinh\left(\frac{qEa}{2kT}\right) \quad [1]$$

ここで, I: 暗電流 (A), a: ジャンプ距離 (Å), S: 電極面積, k: Boltzmann 定数 (J/K), q: キャリアー電荷 (C), T: 絶対温度 (K), n: キャリアー濃度 (個数), E: 電場 (kV/cm), ν: 振動数, U: 活性化エネルギー (kJ/mol) である。

[1]式は, $I = I_0 \sinh(BE)$ [2] と書ける。

$$\text{ただし, } I_0 = 2Sqna \nu e^{-U/kT} \quad [3] \quad B = \frac{qa}{2kT} \quad [4] \text{ である。}$$

[2]式を使って, 暗電流の実測値に対して I_0 および B をパラメータとして非線形回帰を行った。図 1 に Kapton-H の 40°C, 80°C, 120°C, 160°C の暗電流電場依存性の解析結果を示す。

図 1 から, 暗電流の実測値は[2]式の理論曲線とよく一致していることが分かる。またここには示していないが Kapton-H の 60°C, 100°C, 140°C, 180°C, 200°C の測定および Upilex-R, Upilex-S に対しても同様な結果が得られた。

[2]~[4]式により求めたジャンプ距離 (a) の温度依存性を図 2 に示す。ジャンプ距離の大きさは, 測定温度範囲で 32~56 Å である。

これらのジャンプ距離は, チャージキャリアーが非秩序相をはさんで秩序相から秩序相へ移動する律速過程に対応すると考えられる。Kochi 等⁶⁾ は室温における Kapton-H の小角 X 線散乱の解析から, 非秩序相の大きさを ~44 Å と報告しており, オーダー的にほぼ一致している。また, 図 2 より各試料ともジャンプ距離は温度と共にほぼ線形的に増加している。これは, 非秩序領域の熱膨張に依ると考えられる。

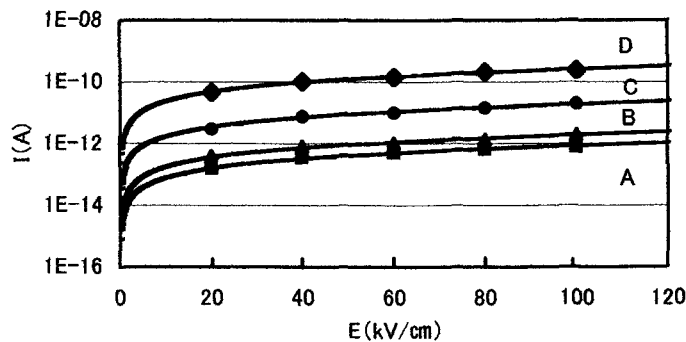


図 1 暗電流電場依存性:

(A) 40°C, (B) 80°C, (C) 120°C, (D) 160°C

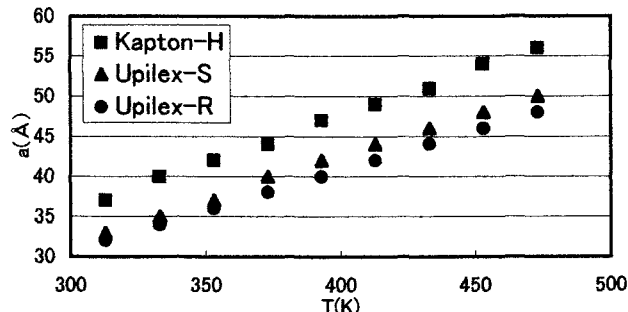


図 2 ジャンプ距離の温度依存性

3-2.暗電流温度依存性

図3に I_0 の温度依存性を示す。この図3から分かるように、活性化過程は低温領域と高温領域の2つに分かれた。

図3の結果は、Mullikenの電荷移動理論⁷⁾により、次のように説明できる。いま、電子供与体(D)と電子受容体(A)の間で錯体を形成し、DとAがその電子配置を変えることなく、接触した状態を記述する波動関数を Ψ_0 とする。

$$\Psi_0 \equiv \Psi(D \cdots A) \quad [5]$$

次に分子間でDからAへ電子が1つ移った電荷移動構造を Ψ_1 で表わす。

$$\Psi_1 \equiv \Psi(D^+ \cdots A^-) \quad [6]$$

これら2つの電子構造は相互作用して互いに混じりあい、次の2つの波動関数を与える。

$$\Psi_N = a\Psi_0 + b\Psi_1 \quad [7]$$

$$\Psi_E = b^*\Psi_0 + a^*\Psi_1 \quad [8]$$

ここで、 $|a| \gg |b|$, $a^* \approx a$, $b^* \approx b$ である。

[7]は基底状態、[8]は励起状態の波動関数を表している。

このような状態に電場を加えると、チャージキャリアは最初に低温領域では基底状態の分子間CT錯体から生成し、基底状態の分子間CT錯体が無くなる点に変曲点に対応する。Bessonov等⁸⁾は温度 $T < 200^\circ\text{C}$ におけるPI(PMDA/ODA)の電気伝導度の温度依存性の解析結果から、 120°C 以下を不純物伝導と報告しているが、その根拠が不十分である。一方、Fainshtein等⁹⁾はPI(PMDA/ODA)の電気伝導度の圧力依存性の解析結果から、圧力上昇とともに電気伝導率は増加したことで電子伝導と報告している。このことから低温領域における電気伝導は、Bessonov等が 120°C 以下を不純物伝導と解釈することは不適切で、電子伝導によるものと考えられる。

また、高温領域では、励起状態のCT錯体によるチャージキャリアの生成・移動により電流が流れる。Sawa等²⁾は温度 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ におけるKapton-Hの電流の温度依存性の解析結果から、この移動過程をイオン伝導と報告しているが、キャリアの種類は同定されていない。

表1の低温領域の U_1 はチャージキャリアの移動過程に伴うものであり、主鎖の局所運動と密接な関係があると考えられる。

主鎖の酸無水物部を比べると、BPDAの方がPMDAより分子運動は容易であり、一方、ジアミン部を比べると、ODAはPDAより屈曲性が大きい。したがって、局所運動の容易さはKapton-H < Upilex-S < Upilex-Rの順となることが予想され、表1の U_1 の結果と定性的に一致している。

また、高温領域の U_h はCT錯体の励起エネルギーと関係するので、芳香族ポライミドの光電導の測定解析が重要となる。

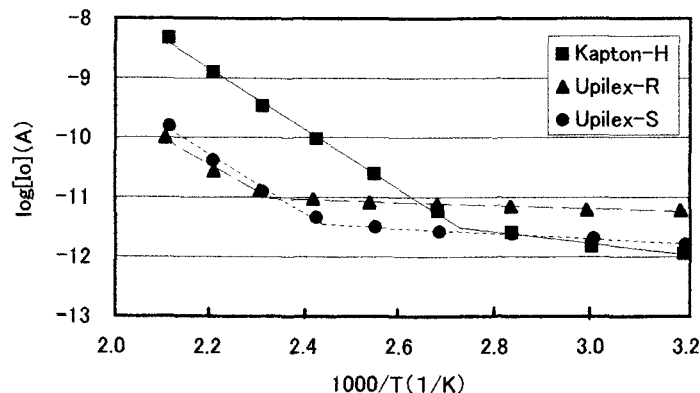


図3 I_0 の温度依存性

表1 活性化エネルギー (U_l , U_h) と変曲点

	低温領域 U_l (kJ/mol)	高温領域 U_h (kJ/mol)	変曲点 T (K)
Kapton-H	18.4	97.9	364
Upilex-S	8.4	96.7	412
Upilex-R	5.0	86.2	429

表1に図3から求めた低温領域の U_l 、高温領域の U_h および変曲点をまとめた。表1の結果では、変曲点はKapton-H<Upilex-S<Upilex-Rの順に高くなっている。このため、基底状態の相対的CT濃度はKapton-Hが最も少なく、Upilex-Rが最も多いと考えられる。

4. まとめ

本研究の結果をまとめると次のようになる:

- (1) 芳香族ポリイミドの電気伝導は、キャリアーはラジカルアニオンとラジカルカチオンであり、ホッピング模型で解析できる。
- (2) 暗電流電場依存性から求めたジャンプ距離は32~56Åの大きさであり、これは非秩序相をはさんで秩序相から秩序相へ移動する律速過程に対応すると考えられる。
- (3) 暗電流温度依存性では、360~430Kの領域を境に、2種類の活性化エネルギーが見出された。これはMullikenの電荷移動理論に基づき、芳香族ポリイミドで形成される分子間電荷移動(CT)錯体により説明できる。すなわち電場を加えると、チャージキャリアーは最初に低温領域では基底状態の分子間CT錯体から生成し、基底状態の分子間CT錯体が無くなる点に変曲点に対応する。変曲点はKapton-H<Upilex-S<Upilex-Rの順に高くなったが、これは基底状態の相対的CT濃度はKapton-Hが最も少なく、Upilex-Rが最も多いと考えられる。高温領域では、励起状態のCT錯体によるチャージキャリアーの生成・移動により電流が流れる。
- (4) 低温領域の活性化エネルギー(U_l)はKapton-H>Upilex-S>Upilex-Rの順となったが、これはチャージキャリアーの移動過程に伴うものであり、主鎖の局所運動の容易さと密接な関係があると考えられる。
- (5) 高温領域の活性化エネルギー(U_h)はKapton-H>Upilex-S>Upilex-Rの順となったが、これは励起状態におけるチャージキャリアーの生成および移動過程に起因すると考えられる。

5. 文献

- 1) 古知 政勝:『最新ポリイミド』, 横田 力男他編, エヌ・ティー・エス, pp.78~100 (2002).
- 2) G.Sawa, S.Nakamura, K.Iida, M.Ieda: Jap.J.Appl.Phys. **19**, pp.453-458 (1980).
- 3) S.C.Freilich: Macromolecules, **20**, p.973 (1987).
- 4) K.Iida, T.Nohara, S.Nakamura, G.Sawa: Jap.J.Appl.Phys, **28**, 8, pp.1390-1395 (1989).
- 5) M.Kochi, K.Fujino, J.Watanabe: Second Proceedings of China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers, p.165-168 (1998).
- 6) M.Kochi, H.Kambe, H.Shimada: J. Polym. Sci.: Polym.Phys.Ed, **22**, pp.1979-1985 (1984).
- 7) 田附 重夫, 坪村 宏, 戸倉 仁一郎, 三川 礼:『電荷移動錯体(上)~基礎と物性~』, 化学同人, pp.5~8 (1971).
- 8) M.I.Bessonov, M.M. Koton, V.V.Kudryavtsev, L.A.Laius: Polyimides: Thermally Stable Polymers, Consultants Bureau, New York, pp.171-185 (1987).
- 9) Y.B.Fainshtein, L.A. Igonin, G.A.Lushcheikin, L.N.Yemel'yanova: Vysokomol. soyed, **A18**, 3, pp.580-584 (1976).