

全芳香族および半芳香族ビフェニル型ポリイミドの電気伝導

静岡理工科大理工 古知 政勝、山崎 匠、角南 広樹、 東邦大理 長谷川 匡俊

Abstract

The electrical conduction of Upilex-S, PI(s-BPDA/PDA), and PI(s-BPDA/CHDA) film was measured under steady-state conditions in temperature range 40~200°C. The field dependence of current was analyzed by an electronic hopping conduction model. The two kinds of apparent activation energies U_h and U_l were obtained at higher and lower temperatures, respectively. For PI(s-BPDA/PDA) U_h and U_l were ca. 97 and 10kJ/mol, respectively, while for PI(s-BPDA/CHDA) these were ca. 101 and 12kJ/mol, respectively. Values of the jump distance were ca. 40 Å for PI(s-BPDA/PDA) and ca. 15 Å for PI(s-BPDA/CHDA). The wide-angle X-ray diffraction was measured for these films.

1. 緒言

芳香族ポリイミド(PI)をエネルギー変換等を含む光・電子新素材として開発してゆくためには、その導電機構を分子レベルで解明することが重要である。

我々は^{1)~3)}これまで、Kapton-H, PI(PMDA/4,4'-ODA)、を始めとする種々の全芳香族ポリイミドの電気伝導および光電導を研究し、チャージキャリアは分子間電荷移動(CT)錯体から生じること、チャージキャリアの移動はホッピング模型で説明できること、などを明らかにしてきた。

今回は、ビフェニル型の全芳香族ポリイミド Upilex-S, PI(s-BPDA/PDA)、および半芳香族ポリイミド PI(s-BPDA/CHDA) フィルムの電気伝導を測定・解析し、特に、脂環式の PI(s-PDA/CHDA)においても分子間 CT 錯体がチャージキャリアとなるか否かを検討した。

2. 実験

試料のビフェニル型の全芳香族ポリイミド PI(BPDA/PDA) フィルムは、厚さ約 50 μm の市販の Upilex-S であり、半芳香族ポリイミド PI(BPDA/CHDA) は、厚さ約 25 μm の実験室フィルムである。それぞれの化学構造式を図 1 に示した。

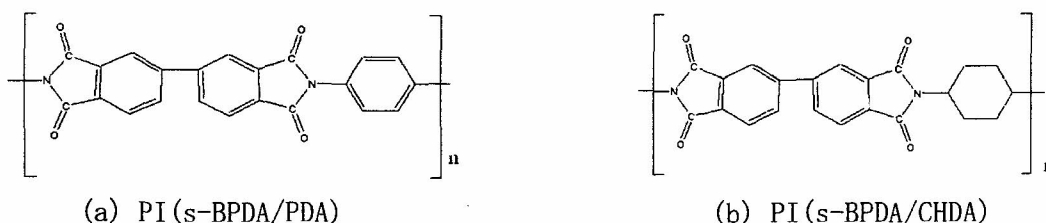


Fig.1 Chemical structure

暗電流測定のために、金電極をサンドイッチ型に真空蒸着した。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、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)の電場(E)依存性は、次の式(1)で表される⁴⁾。

$$I = 2Sqna \nu \exp(-U/kT) \sinh(qEa/2kT), \quad (1)$$

ここで、 I : 電流 (A)、 a : ジャンプ距離 (Å)、 S : 電極面積、 k : ボルツマン定数 (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。

式(1)は、

$$I = I_0 \sinh(BE), \quad I_0 = 2Sqna \nu \exp(-U/kT), \quad B = qa/2kT \quad (2)$$

と書ける。式(2)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2にPI(s-BPDA/CHDA)の60°C、140°C、200°Cにおける解析結果を示した。暗電流の実測値は、式(2)の理論曲線とよく一致していることがわかる。

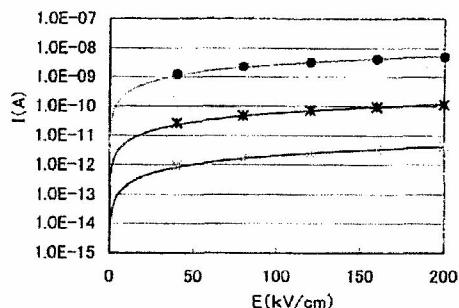


Fig. 2 $\log I - E$ curves for PI(s-BPDA/CHDA)
x : 60°C, * : 140°C, ● : 200°C

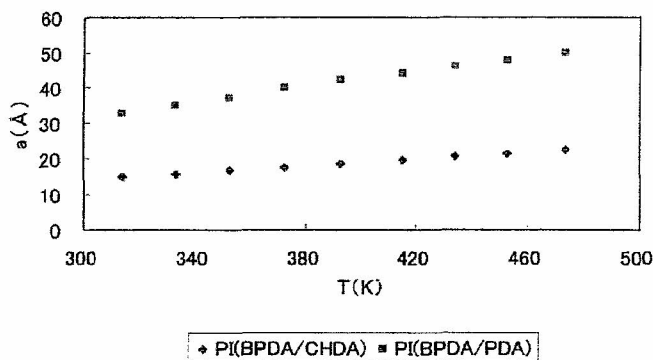


Fig. 3 Jump distance (a) versus temperature (T)

図3は、式(2)の非線形回帰で求めたジャンプ距離(a)の温度依存性である。測定温度範囲における a の値に関しては、PI(s-BPDA/PDA)で30-50 Å、PI(s-BPDA/CHDA)で15-22 Åである。 a の値の大きさについては以下の3-2で議論するが、その温度変化の原因については未だ明らかになっていない。

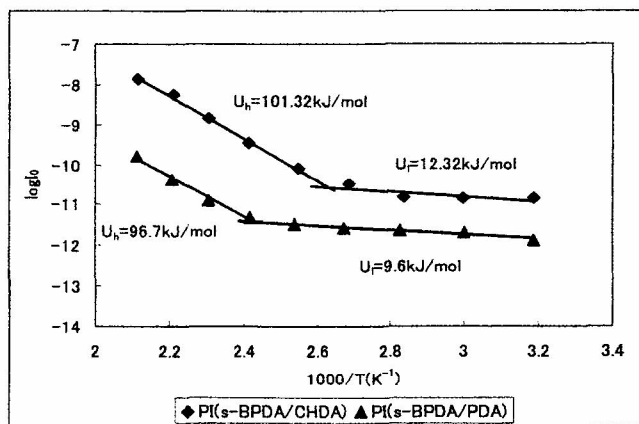


Fig. 4 Extrapolated zero-field current I_0 as a function of temperature

3-2. 暗電流温度依存性：図4に、式(2)の非線形回帰で求めた I_0 の温度依存性を示した。図から分かるように、PI(s-BPDA/CHDA)においてもPI(s-BPDA/PDA)と同様に、活性化過程は低温領域と高温領域の2つに分かれている。

図4の低温領域の活性化過程は、これまで不純物に由来するとして議論の対象になっていなかったが^{4),5)}、我々はこれをMullikenの電荷移動理論に基づく基底状態の電荷移動構造から説明した²⁾。低温領域の活性化エネルギー (U_1) は、分子間CT錯体から生じたラジカルカチオンおよびラジカルアニオン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。PI(s-BPDA/CHDA)の U_1 がPI(s-BPDA/PDA)のそれよりも大きいのは、分子間の秩序度がやや密であることを示唆している。そして、この基底状態の低濃度のCT錯体が無くなると、熱励起と移動の両過程に対応する大きな活性化エネルギー (U_h) をもった励起状態における高濃度のCT錯体に起因する電流が流れるのである。両試料の U_h を比べると、熱励起の活性化エネルギーには殆んど差は無いが、移動過程の活性化エネルギーがPI(s-BPDA/CHDA)の方でやや大きいと考えられる。脂環式の半芳香族ポリイミドにおける分子間CT錯体形成の可能性については、光電流スペクトル測定⁶⁾や光吸収・蛍光スペクトルの圧力効果⁷⁾に関する報告がある。

基底状態のCT錯体の濃度に関しては、図4の2つの領域を分ける温度の変曲点 (T_i) に注目したい。PI(s-BPDA/CHDA)の T_i は約387°Cであり、PI(s-BPDA/PDA)のそれは約412°Cである。すなわち、基底状態の分子間CT錯体の濃度は、脂環式のPI(s-BPDA/CHDA)の方が、芳香環のPI(s-BPDA/PDA)より低いということになり、きわめて合理的な帰結が得られた。

以上の結果を凝集構造との関連で云えば⁸⁾、PI(s-BPDA/CHDA)も含めた芳香族ポリイミドの電気伝導機構はつぎのように考えられる：①チャージキャリアの生成は、分子鎖の交互層配列が可能な非秩序相で起こり、②チャージキャリアの迅速な分子鎖間の移動は分子鎖の同一層配列が可能になる秩序相で起こる。ここで注意しなければならないことは、チャージキャリアが移動する全過程を通しては、非秩序相を挟んで秩序相から秩序相へホッピングする過程が律速になることである。したがって、図3のジャンプ距離 (a) は、非秩序相の平均的な大きさに対応すると考えられる。

図5は、両フィルムの反射法による広角X線回折の測定結果である。これをピーク分離して求めた分子鎖間秩序度は、PI(s-BPDA/CHDA)で約53%、PI(s-BPDA/PDA)で約31%であった⁹⁾。このことは、PI(s-BPDA/CHDA)の平均的な非秩序相の大きさがPI(s-BPDA/CHDA)のそれより小さいことを意味し、ジャンプ距離の解析結果と定性的に一致している。

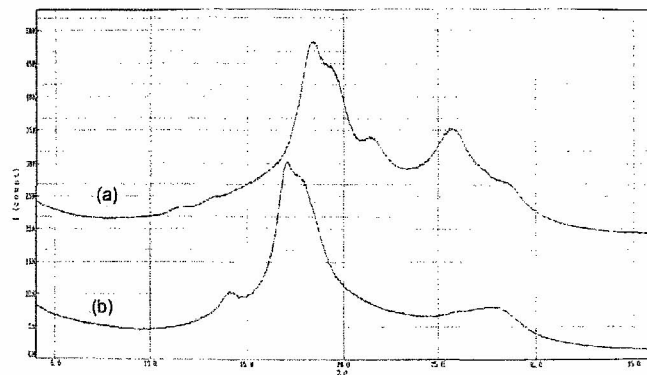


Fig. 5 Wide-angle x-ray diffraction pattern in reflection:
(a) PI(s-BPDA/PDA), (b) PI(s-BPDA/CHDA)

4. まとめ

今回の研究をまとめるつぎのようになる：

- 1) 半芳香族ポリイミド PI(s-BPDA/CHDA)の電気伝導機構は、全芳香族ポリイミド PI(s-BPDA/PDA)と同様に、分子間 CT 錯体から生じるラジカルカチオンとラジカルアニオンによるホッピング模型で解析できる。
- 2) 暗電流の温度依存性は、380~410K の領域を境に低温領域と高温領域に分かれ、それぞれに対応する2種類の活性化エネルギー U_1 および U_h が求められた。このことは、Mulliken の電荷移動理論により説明することができる。すなわち、 U_1 は基底状態の、また、 U_h は励起状態の CT 状態に対応している。
- 3) 上記2つの温度領域を分ける変曲点の比較から、PI(s-BPDA/CHDA)における基底状態の CT 錯体の濃度は、PI(s-BPDA/PDA)におけるそれよりも低いことが予想される。
- 4) 広角 X 線回折の解析から、PI(s-BPDA/CHDA)の分子間の秩序度は、PI(s-BPDA/PDA)のそれより高いことが分かった。このことは、PI(s-BPDA/CHDA)における、より小さなジャンプ距離、および、より大きな活性化エネルギーを定性的に説明できる。
- 5) ジャンプ距離の温度依存性は、未だ明らかでない。

5. 文献

- 1) M. Kochi and T. Hayashi, C. Kato, K. Ito, H. Takahashi, The Fifth Proceeding of China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers, 153-157 (2002).
- 2) 林 敏光、古知 政勝、ポリイミド最近の進歩 2003, 130-133 (2003).
- 3) 古知 政勝、林 敏光、Polym. Prep., Japan, Vol. 52, No. 12, 3476-3477 (2003).
- 4) G. Sawa, S. Nakamura, K. Iida, M. Ieda, Jap. J. Appl. Phys., **19**, 453-458 (1980).
- 5) M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, L. A. Laius, Polyimids: Thermally Stable Polymers, Consultants Bureau, New York, 171-185 (1987).
- 6) S. A. Lee, T. Yamashita, K. Horie, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. **36**, 1433-1442 (1998).
- 7) 脇田 潤史、安藤 慎治、ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩 2006 年、94-97 (2006).
- 8) 古知 政勝、最新ポリイミド (今井 淑夫、横田 力男編)、エヌ・ティー・エス、78-100 (2002).
- 9) 佐野 聖、静岡理工科大学卒業論文 (2006 年度)、(未発表).