

# トリフェニルアミン骨格をジアミン部に有する 全芳香族及び半芳香族ポリイミド薄膜の暗電流特性

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

## 【要旨】

芳香族系酸二無水物／脂環式酸二無水物と正孔輸送性の構造として知られるトリフェニルアミン (TPA) を含むジアミンからなるポリイミド (PI) の暗電流 (光未照射時の電流) の温度依存性の測定を行い、分子鎖の凝集状態の評価などからその傾向についての考察を行った。また、低電場における電圧依存性を複数の温度で測定し、観測された電流密度の温度依存性の変化について考察した。

## 【緒言】

TPA 構造を有する PI は、メモリー等の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電荷 (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 で観測される活性化エネルギーの大きな電導を電荷移動 (CT) 遷移駆動の電子性電導に帰属した[1]。今回、芳香族系酸二無水物からなる PI 2 種と脂環式酸二無水物からなる PI 2 種について暗電流測定を行い、屈折率測定等から評価される分子鎖の凝集状態などの観点から考察を行った。

## 【実験】

測定に用いた PI の構造を Fig. 1 に示す。電流測定は Fig. 2 に示す装置構成で行った。ITO 基板上に製膜した厚さ数  $\mu\text{m}$  の PI 薄膜に、主電極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) の間に電圧 (電場:  $50 \text{ kV/cm}$ ) を印加して膜厚方向の電流値を測定した。試料の温度は ITO 基板に取り付けたヒーターから熱を供給することで制御した。試料は窒素雰囲気下にて測定を行った。また、紫外可視分光光度計を用い ITO 基板上的 PI での光吸収スペクトルの測定、プリズムカップラーを用い Si 基板上的 PI 膜の面内／面外屈折率の測定を行った。

## 【結果・考察】

Fig. 3 に芳香族系の酸二無水物を用いた PI の、Fig. 4 に脂環式の酸二無水物を用いた PI の暗電流の温度依存性測定の結果を示した。以前の全芳香族 PI での検討では CT 相互作用が強いほど大きな暗電流値を示す傾向が観測された[2]が、半芳香族系では光吸収スペクトル測定から予測される弱い CT 相互作用にも関わらず CHTPA で s-, a-BPTPA と同程度、CBTPA ではそれらを凌ぐ大きな暗電流値を示した。その原因としては TPA 構造を有する PI についてキャリアの移動度が測定され

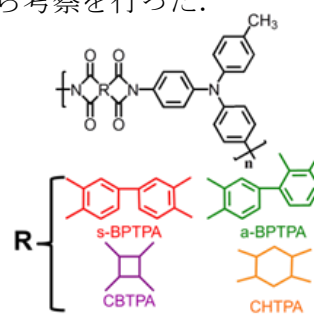


Fig. 1 Structures of PIs

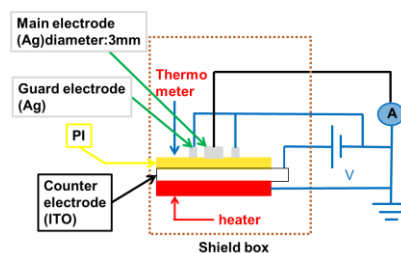


Fig. 2 Experimental setup

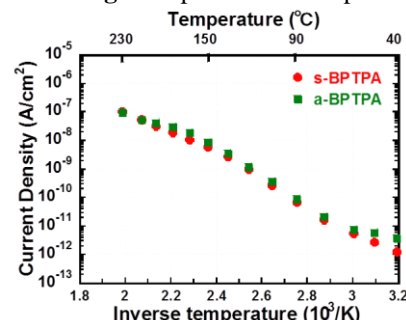


Fig. 3 Temperature dependence of current density of fully aromatic PIs

ており CT 相互作用の強い PI が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 [3], 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, キャリアの移動度を低下させる可能性が考えられる. また屈折率実測値と PI の低分子モデル化合物の DFT 計算より PI 分子鎖の凝集状態の粗密を表すパッキング係数  $K_p$  と PI の分子鎖配向を表す指標である配向関数  $P_{200}$  を算出することが可能であり (Table 1) [4], 半脂環式 PI が全芳香族 PI と比較して大きな  $K_p$  値を示し, キャリア輸送に有利な稠密な凝集状態にあることが示唆された.  $P_{200}$  を比較すると CBTPA が絶対値の大きな負の値を示し, 強い面内配向性が示唆された. 分子鎖の面内配向により膜厚方向への分子鎖間のキャリア輸送が強化されることから, CBTPA の高い暗電流値は強い面内配向性に起因すると考えられる.

続いて, 高温域で観測された電流密度の温度依存性の減少について考察するため, 電流密度と電場の両対数プロットの傾き  $b$  (Fig. 5 (a)) の温度変化を調べた (Fig. 5 (b)). 活性化エネルギーの大きな電導が観測される温度領域では  $b$  値が温度に依存して減少する傾向が見られたが, 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 に近い値を示し温度に対してあまり変化しない.  $b$  値が 1.0 の状態はオーム則に相当し, 中温域の非オーム性の電導から高温域でのオーム性の電導へ変化したことに起因して, 電流密度の温度依存性が減少したと考えられる.

### 【結論】

暗電流の温度依存性の測定と分子鎖の凝集状態に関する評価より, PI の電気特性が CT 相互作用だけでなく分子鎖の凝集状態などにも大きく影響を受けることが示唆された. また TPA 構造を有する PI において温度に依存した電導機構の変化が観測され, それ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.

### 【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 和弘, 浅井 茂雄, 安藤 慎治, *ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩 2015 年*, 107–110 (2015). [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).

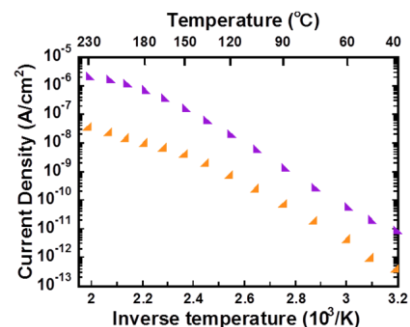


Fig. 4 Temperature dependence of current density of semi-aliphatic PIs

Table 1  $K_p$  and  $P_{200}$  of PIs

PI	$K_p$	$P_{200}$
s-BTPA	0.555	-0.0464
$\alpha$ -BTPA	0.561	-0.0169
CBTPA	0.585	-0.0661
CHTPA	0.593	-0.0216

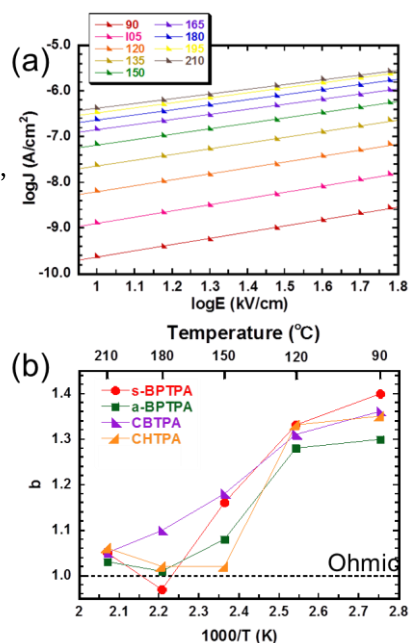


Fig. 5 (a) Voltage dependence of current density (CBTPA) (b) Power number plot of PIs