

論 文

ポリイミド LB 超薄膜の帯電現象

伊東 栄次\*, 福田 篤志\*, 岩本 光正\*

(1993年5月1日受理)

Electrostatic Phenomena in Polyimide Langmuir-  
Blodgett Films

Eiji ITOH\*, Atsushi FUKUDA\* and Mitsumasa IWAMOTO\*

(Received May 1, 1993)

Surface potential of heat-treated polyimide (PI) LB films deposited on various metal-electrodes was measured in a box shielded from light while nitrogen gas flowed through the box. The surface potential depended on base-electrode materials and the number of deposited layers. The surface potential saturated when the number of deposited PI LB layers was several tens. The saturated surface potential was a linear function of the work-function of metals. It was suggested that excess charges were transferred from metal-electrodes into PI LB films until thermodynamic equilibrium was established in the neighborhood of the metal/PI interface. Space charge and electric field distributions in PI LB films were also estimated from the surface potential measured as a function of the number of deposited PI LB layers. It was found that the electric field was on the order of  $10^8 \text{ V/m}$  in the neighborhood of the metal/PI interface. The surface potential of PI LB films on Au-evaporated electrodes was compared with that on Au-epitaxially grown electrodes. It was found that the potential of PI LB films on Au-epitaxially grown electrodes changed sharply with the increment of the number of deposited layers in comparison with that of PI LB films deposited on Au-evaporated electrodes.

1. まえがき

一般に異なる二つの物質が接触すると、その接触界面近傍において電荷の移動が起こり帯電現象が発生する。これまで、有機材料の接触による帯電現象については、接触と分離の二つの側面から様々な研究が行われてきた<sup>1-5)</sup>。しかしこうした研究の多くは、接触帯電における電気2重層領域よりも厚い、 $\mu\text{m}$ オーダーあるいはそれ以上の厚膜に対するものであり、接触界面近傍における帯電特性やその発生機構を知るには必ずしも適当であるとは思われない。さらに、こうした測定には、分離過程における電荷の移動や、接触と分離の繰り返しに伴う膜表面の劣化という深刻な問題がある。従って接触界面近傍における帯電特性を調べる上では、可能な限り薄い

膜を用い、かつそれを非破壊で測定することが重要である。

ポリイミドは耐熱性や絶縁性、耐薬品性に優れた電気絶縁材料として知られ広く用いられている。最近ではラングミュア・プロジェクト(LB)法により、1層当たり $4\text{ \AA}$ という最も薄い分子オーダーで膜厚制御された超薄膜(LB膜)の形成が可能になってきており<sup>6)</sup>。従ってポリイミドLB膜は有機材料の接触界面近傍の帯電特性を知る上で最適かつ電気工学分野で重要な材料であるといえる。また、ポリイミドLB膜の接触界面近傍の帯電特性測定法として表面電位法を用いれば、膜に非接触・非破壊でその帯電特性を測定することが可能になる<sup>7)</sup>。そこで今回、ポリイミドLB膜と金属の接触帯電により発生する表面電位について膜の累積層数依存特性と金属依存特性とを調べた。

これまで帶電における空間電荷分布測定法として、熱パルス法、圧縮波法、パルス静電応力法等が用いられている<sup>8-11)</sup>。これらはいずれも、何らかの外部刺激(電子線照射、コロナ放電等)により過剰電荷を膜に注入した際の電荷分布測定法であり、本論文で扱う接触帶

キーワード：ポリイミド LB 膜、仕事関数、接触帯電、空間電荷、平滑性

\* 東京工業大学工学部電子物理工学科 (152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan

電における電荷分布測定とは異なる。しかもそれらの測定法は原理的に  $\mu\text{m}$  オーダーの分布測定である。そこで筆者らは、ポリイミド LB 膜について、膜の表面電位の層数依存特性をもとに接触界面近傍における空間電荷分布を見積る方法について検討を行った。さらに、金属と有機膜の接触帶電においては金属の酸化膜あるいは表面の平滑性というものが問題となる。とくに、本論文で扱う LB 膜のような超薄膜においては、一層この問題は強調されるように思われる。そこで、最も酸化膜のできにくい Au について蒸着膜と、平滑性の良いエピタキシャル成長膜の二つを比較し、面の平滑性の帶電特性への影響についても検討した。

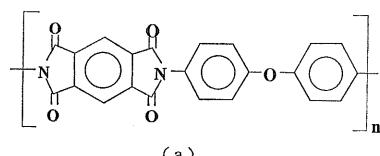
## 2. 実験

### 2.1 試料の作製

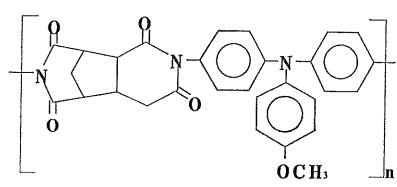
図 1(a), (b) に本研究において使用した試料の分子構造を示す。(a) のポリイミド A は、Kapton 型ポリイミドと呼ばれ、ジフェニルエーテルの部分がドナー、イミド環の部分がアクセプタとして働く全体として電子受容性を示す傾向がある。(b) のポリイミド B もイミド環の部分はアクセプタとして働くがトリフェニルアミン構造部がより強いドナーとして働くため全体として電子供与性を示す傾向がある。

図 2(a) は金属とポリイミド LB 膜の接触帶電特性測定に用いた試料の形状を示している。

先ず、 $76 \times 13 \text{ mm}$  のガラス基板を用意し、その上に Au, Ag, Sn, Cr, Al のいずれか一つの金属を  $1,000 \text{ \AA}$  オーダーの厚さになるよう全面に真空蒸着し、これを金



(a)



(b)

図 1 ポリイミドの分子構造

- (a) ポリイミド A (電子受容性)
- (b) ポリイミド B (電子供与性)

Fig. 1 Molecular structure of polyimide used in this study.

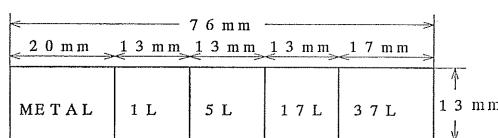
- (a) Polyimide A (electron acceptor)
- (b) Polyimide B (electron donor)

属電極とした。そしてこの金属電極上に、LB 法によりポリアミド酸の膜を異なる層数を持つ四つの領域に分けて膜を累積した。累積条件は Kapton 型ポリイミドについては表面圧  $35 \text{ mN/m}$ 、累積速度  $5 \text{ mm/min}$ 、ドナー性ポリイミドについては表面圧  $20 \text{ mN/m}$ 、累積速度  $5 \text{ mm/min}$  である。次いで、ベンゼン：無水酢酸：ピリジン =  $3:1:1$  溶液に約 12 時間浸し化学的にイミド化処理を行った後、約 3 時間低真空中で減圧乾燥した<sup>12)</sup>。

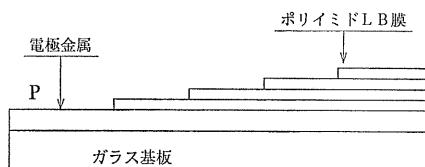
また、各金属蒸着膜の仕事関数を求めるため、図 2(b) に示すように、Au 蒸着膜上に、他の 4 種類の金属を蒸着した試料も作製した。

### 2.2 測定原理及び方法

異なる二つの物質が接触すると、エネルギー準位の違いから発生する不安定さを補うように電荷の移動がおこる。こうして発生した電気 2 重層による静電ポテンシャルエネルギーは膜の表面に現われる電位として外部から測定することができる。表面電位測定法には振動容量法<sup>13,14)</sup>、セクター式測定法、イオン化法<sup>15)</sup>、エレクトロン・ビーム法<sup>16,17)</sup>等があるが、本研究ではこのうちセクター式測定法を用いたので、この方法について説明す

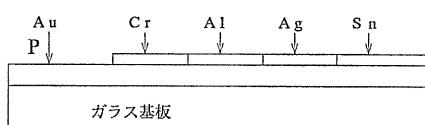


上から見た図



横から見た図

(a)



(b)

図 2 測定試料の形状

- (a) ポリイミド LB 膜の表面電位測定用試料
- (b) 金属の仕事関数測定用試料

Fig. 2 Electrode configuration of samples.

- (a) Samples used for the surface potential measurement.
- (b) Samples used for the measurement of work-function of metals.

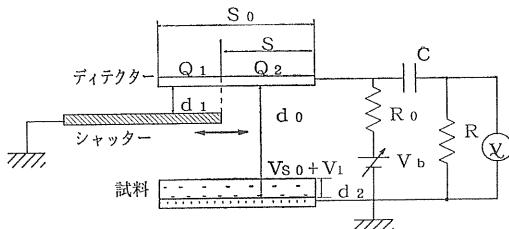


図 3 セクター式表面電位計の概略図

Fig. 3 A schematic diagram of the surface potential meter (sector type).

る。

図 3 にセクター式表面電位計(川口電機 SSVII-40 型)の概略図を示す。

このセクター式表面電位計の特徴は、ディテクタと試料間にあるシャッターが水平方向に振動することにより、ディテクタの誘起電荷が変化する際、外部回路に流れる電流を電圧に変換して出力するというものである。

ここで上部電極(ディテクタ)の面積を  $S_0$ 、シャッターの振動周波数を  $\omega_0$  とすると、シャッターの開いた面積  $S$  は、次式で表せる。

$$S = \frac{S_0}{2} (1 + \sin \omega_0 t) \quad (1)$$

基準となる電極金属の表面電位を  $V_{S_0}$ 、外部回路の直流電源電圧を  $V_b$  とすると、 $d_0 \gg d_2$  であるから、シャッターの開いた領域の誘起電荷  $Q_1$  及び、シャッターの閉じた領域の誘起電荷  $Q_2$  は、次のようにになる。

$$\begin{aligned} Q_1 &\approx \frac{\epsilon_0 (S_0 - S) V_b}{d_1}, \\ Q_2 &\approx \frac{\epsilon_0 S (V_b - V_{S_0})}{d_0} \end{aligned} \quad (2)$$

従って、ディテクタより流出する電流  $i$  は、

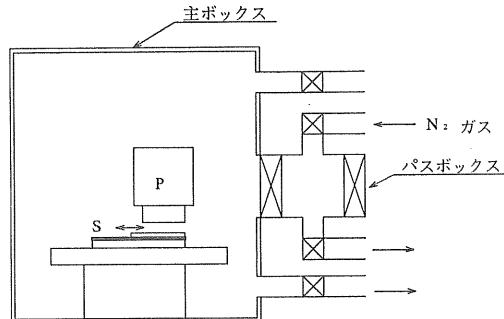
$$\begin{aligned} i &= -\frac{\partial (Q_1 + Q_2)}{\partial t} \\ &= \frac{\omega_0 \epsilon_0 S_0 \cos \omega_0 t}{2d_0} \left( V_{S_0} - \frac{d_1 - d_0}{d_1} V_b \right) \end{aligned} \quad (3)$$

となる。そこで、 $V_b$  を調節して

$$V_b \approx \frac{d_1}{d_1 - d_0} V_{S_0} \quad (4)$$

の関係を満たすようにすると、この基準試料について、シャッターの開閉に関わらず  $i \approx 0$  となり出力電圧は 0 となる。

次にディテクタと試料間の距離を変えることなく、試料をこの基準電極上に膜のついたものに取り替える。金属と膜の接触により新たに発生した電位を  $V_1$  とすると、膜のついた場所における表面電位  $V_s$  は、 $V_s = V_{S_0} + V_1$  となる。この場合にディテクタに誘起される電荷量  $Q'$



P : 表面電位計のヘッド

S : 試料

図 4 表面電位測定装置

Fig. 4 A schematic diagram of the surface potential measurement.

は

$$Q' \approx \frac{\epsilon_0 (S_0 + S) V_b}{d_1} + \frac{\epsilon_0 S (V_b - V_{S_0} - V_1)}{d_0} \quad (5)$$

となるから、上式に(4)式の関係を代入すると、

$$Q' \approx \frac{\epsilon_0 S_0 V_{S_0}}{d_1 - d_0} + \frac{\epsilon_0 S V_1}{d_0} \quad (6)$$

となる。この時、抵抗  $R$  を流れる電流  $i'$  は

$$i' = -\frac{R_0}{R_0 + R + \frac{1}{j\omega_0 C}} \cdot \frac{\partial Q'}{\partial t} \quad (7)$$

であるから、出力電圧  $V$  は、

$$V = R i' = \frac{R R_0}{R_0 + R + \frac{1}{j\omega_0 C}} \frac{\omega_0 \epsilon_0 S_0 V_1 \cos \omega_0 t}{2d_0} \quad (8)$$

となる。上式が示すように、出力電圧  $V$  は  $V_1$  に比例するため、電圧計の指示を読み取ることにより、膜の接觸帶電によって発生した電位  $V_1$  を測定することができる。

ポリイミド LB 膜は湿度や光によって状態が敏感に変化する<sup>7,18</sup>。従って測定においては、作製時に付着した水分子等の吸着分子や光の影響を取り除いておく必要がある。さらに接觸電位差測定においてその基準となる金属電極は、その種類によって親水性あるいは疎水性を示すため、表面に吸着した水分子の吸着量あるいは配向状態が金属ごとあるいは場所ごとで異なる性質がある。こうした問題の解決のためにも測定前に水分子等の吸着分子を取り除いておくことが重要となる。

そこで真空容器中(真空度約  $10^{-3}$  Torr の暗所)で試料を  $100^{\circ}\text{C}$  まで約 1 時間かけて加熱し、吸着分子を脱離した。その後試料を、約 10 時間かけて室温まで自然冷却した。

表面電位測定は、不活性ガスである窒素雰囲気中・暗所で行われた。測定装置内は乾燥窒素フローにより湿度5%未満、温度20°C程度に保たれており、真空容器の真空を乾燥窒素で破った後、乾燥窒素で満たされた試料ケースごと試料を測定装置に移してから測定を行った。

測定においては先ず、図2(a)の金属だけの領域(P点)の表面電位を測定し、次いで試料を水平に移動し、LB膜が累積された領域の表面電位を測定した。そして両者の電位差をその累積層数における膜の表面電位とした。

(b) の仕事関数測定用試料についても同様にして熱処理を行い、Auだけの部分の表面電位(P点)と、他の金属が上にのった部分の表面電位の差から接触電位差を求め、各金属の仕事関数のAuに対する相対値を求めた。

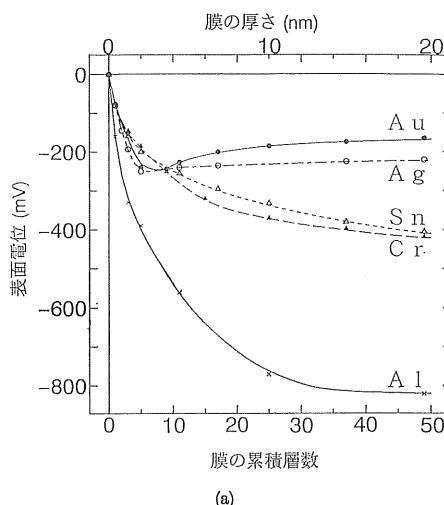
### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 金属とポリイミド LB 膜の接触帶電特性

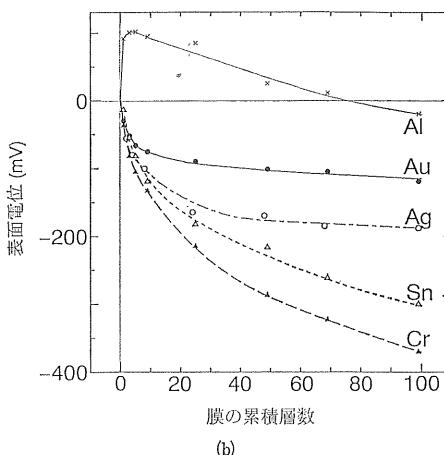
図5(a)にポリイミドLB膜Aの表面電位の層数依存特性を示す。表面電位はどの金属に対しても負方向に出ている。これは、膜が金属から電子を受けとっている方向である。表面電位はAuやAgについては10層程度で、ほぼ飽和している。その他の金属についても20から30層程度で飽和していることがわかる。表面電位の飽和値は例えばAuについては-170mV、Alについては-800mV程度となっており、金属の仕事関数が小さいものほど負方向に大きく帶電していることがわかる。

同様にポリイミドLB膜Bの、表面電位の層数依存特性を同図(b)に示す。ポリイミドLB膜Bについても電位はおおむね負の値を示している。AuやAgについては、数10層で表面電位はほぼ飽和しているといえるが、SnやCrについては100層累積しても飽和には至っていない。Alの場合、層数の小さい領域において正の電位を示しているが、層数が大きくなるに従い、電位は徐々に負の電位を示すようになっていく。このように、ポリイミドLB膜Bは負方向の帶電に大きな層数を要する。詳しいことは明らかでないが、トリフェニルアミン構造部が示す高い電子供与性のために、イミド環の電子受容性が抑えられたためと考えられる。Alの場合特に負に帶電しにくい傾向があるのは、こうした分子構造上の問題の他に、Al表面に存在する数10Åの自然酸化膜が影響しているものと思われる。

このように、金属とポリイミドLB膜の接触帶電によって発生する表面電位の飽和値は金属に依存するといえる。そこで、ポリイミドLB膜Aについては50層、ポ



(a)



(b)

図5 (a) ポリイミドAの表面電位の層数依存特性  
(b) ポリイミドBの表面電位の層数依存特性

Fig. 5 (a) Relationships between the surface potential of Polyimide A and the number of deposited layers.

(b) Relationships between the surface potential of Polyimide B and the number of deposited layers.

リミドLB膜Bについては100層における膜の表面電位と金属の仕事関数との関係(図6)をみてみると、金属の仕事関数と膜の表面電位との間に傾き1の直線関係があることがわかる。ただし、横軸の金属の仕事関数はAuと他の金属との間の接触電位差測定から求めたものである。また、基準となるAuの仕事関数を4.75eVとしたが、これは、紫外線光電子分析装置(理研計器AC-1型)により求めたものである。

以上の結果から、金属とポリイミドLB膜の接触界面近傍数nmオーダーの非常に薄い領域において、帶電に伴う熱平衡状態が達成されているといえる。

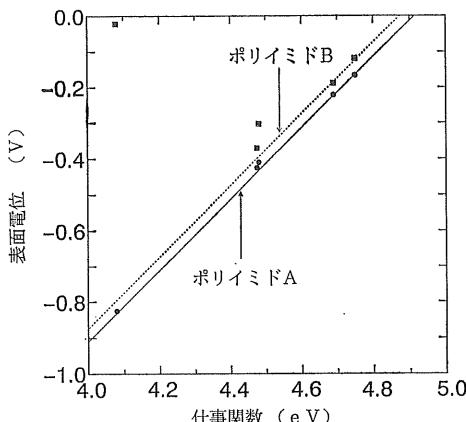


図 6 金属の仕事関数とポリイミドの帯電量との関係

Fig. 6 Relationships between the surface potential of polyimide and the work-function of metals.

### 3.2 接触帶電に伴う空間電荷分布と電界強度分布

LB 膜の帯電特性を議論する場合、膜構成分子の持つ永久双極子モーメントが表面電位として現われることがある<sup>7,18)</sup>。一方、ポリイミド LB 膜では偶数層・奇数層の試料共に同じ表面電位特性を示す。さらに表面電位は金属種依存性を示す。つまり、ポリイミド LB 膜で発生している接触電位は極性分子の配向ではなく、膜内部に侵入した過剰電荷によるものと推察される<sup>7)</sup>。

金属とポリイミド LB 膜の接触電位差を過剰電荷によるものと考え、

- (1) 電極金属は完全に平滑である。
- (2) 酸化膜は形成されていない。
- (3) 膜厚を変化させても電荷の再分布はない。

という仮定をしてみよう。このような場合に図 7 の膜内部の過剰電荷から発生した電気力線がすべて金属上の電荷に収束するものとする、厚さ  $D$  の膜の表面電位  $V_s$  は次式で表される<sup>19)</sup>。

$$V_s = \int_0^D \frac{x \cdot \rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx \quad (9)$$

(1) 式から、 $x=D$  における空間電荷密度  $\rho(D)$  は、

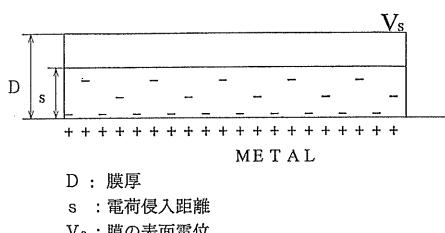


Fig. 7 Excess charges in Polyimide LB films.

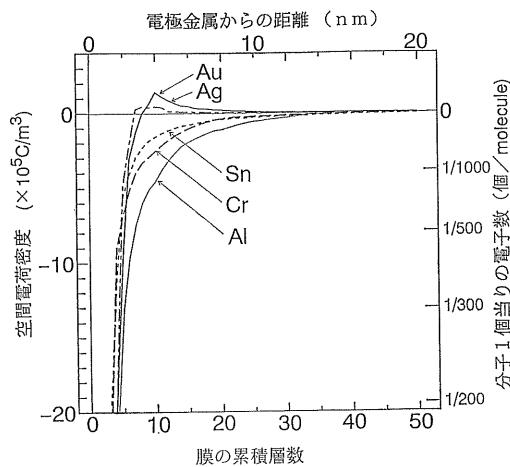


図 8 ポリイミド A の空間電荷分布

Fig. 8 Space charge distribution in Polyimide A.

膜の表面電位  $V_s$  を膜厚  $D$  で偏微分し、

$$\rho(D) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{D} \cdot \frac{\partial V_s}{\partial D} \quad (10)$$

として求めることができる。つまり膜の累積層数に対する表面電位の変化から各層数に対する空間電荷密度分布が求まることになる。

このようにして求めたポリイミド LB 膜 A の空間電荷密度分布を図 8 に示す。ただしポリイミド LB 膜 1 層当たりの厚さを 4 Å、比誘電率を 3 とした<sup>20)</sup>。

電荷密度は、最初の 1, 2 層において  $10^7 \text{ C/m}^3$  程度にもなっており、10 層程度まで  $10^5 \text{ C/m}^3$  以上の電荷密度が発生している。つまり接触界面近傍数 nm において非常に高い電荷密度が発生しそれが膜の内部に向かって急激に減少していることがわかる。ポリイミド分子全てが電子を受けとった場合、 $10^8 \text{ C/m}^3$  オーダーとなることから、接触界面近傍数 nm においてポリイミド分子数 10 個から 1000 個に 1 個が電子を受けとっているということになる<sup>7)</sup>。

さて、このように空間電荷密度分布が求まると、それから電界強度分布あるいは電位分布を求めることができ。例えば電界強度分布は、

$$E(x) = - \int_x^D \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx \quad (11)$$

として求めることができる。そこで、図 8 の結果からポリイミド LB 膜 A の電界強度分布を求めると図 9 のようになる。これから、金属とポリイミド LB 膜の接触界面近傍において、金属から膜に電子が入るのを妨げる方向に、 $10^8 \text{ V/m}$  オーダーの非常に高い電界が発生していることがわかる。

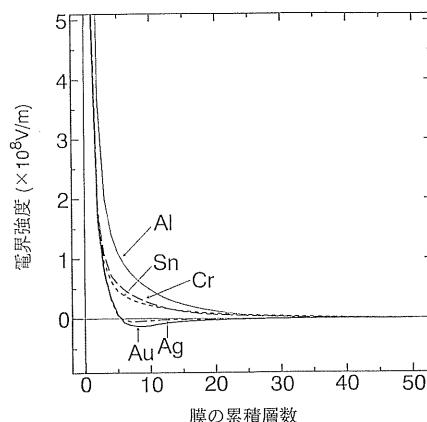


図 9 ポリイミド A の電界強度分布

Fig. 9 Electric field distribution in Polyimide A.

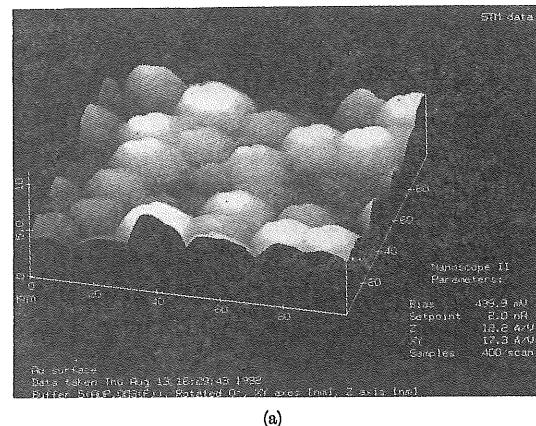
### 3.3 金属表面の平滑性の帶電特性への影響

金属と有機膜との接触帶電について論じる場合その接觸面積や界面の凹凸による歪み等が問題になってくる。接觸面積については、LB 法というものが膜を分子レベルでつける手段であること、あるいは異なる金属の仕事関数差と表面電位の差が等しいことからみて、かなり良好であると考えられる。一方、平滑性については例えば Au の蒸着膜の場合、ポリイミドの分子サイズ ( $15.8 \text{ \AA} \times 7.7 \text{ \AA} \times 4 \text{ \AA}$ ) よりも大きい  $50 \text{ \AA}$  以上もの凹凸が存在しており、分子オーダーで見た場合、その平滑性はあまり良いものとはいえない。そこで図 10(a) の STM 像に示すような分子サイズ以上の凹凸を持つ Au 蒸着膜と、同図 (b) に示す分子サイズ以下の凹凸しかない Au のエピタキシャル成長膜について、その接觸帶電特性を比較してみた。

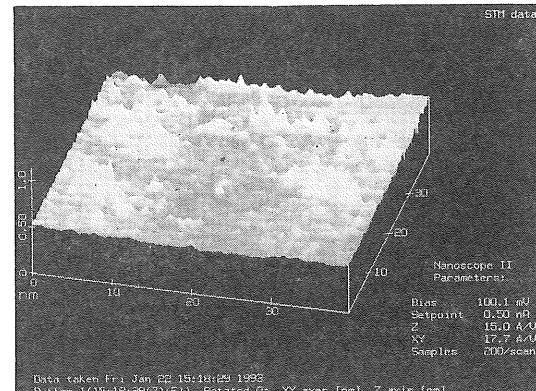
図 11 に暗所における表面電位の層数依存特性を示す。図から両者の特性にあまり違いはないものの、わずかにエピタキシャル Au 膜の方が変化が急峻であることがわかる。これについては凹凸が少なくなった分、ポリイミド LB 膜の任意の 2 層間の接觸状態が改善されたためだと考えている。ところで、Au について表面電位の層数依存特性を見てみると、10 層前後で累積層数に対する表面電位の傾きが負から正に転じていることが分かる。このことは、それより層数が高い領域において、ポリイミド LB 膜が電子を受容するのではなく、供与しているということを意味する。こうした、膜表面と膜内部の帶電状態の違いについては、現在のところまだ良く解っておらず今後取り組むべき課題と考えている。

## 4. ま と め

本論文では、金属と代表的有機絶縁材料であるポリイ



(a)



(b)

図 10 (a) Au の蒸着膜の STM 像

(b) Au のエピタキシャル成長膜の STM 像

Fig. 10 (a) STM image of Au evaporated on glass slide.

(b) STM image of Au epitaxially grown on mica.

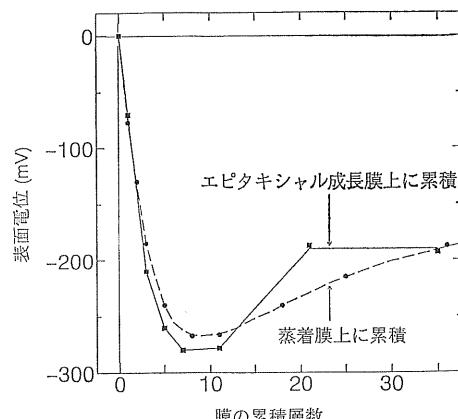


図 11 Au 表面の平滑性の帶電特性への影響

Fig. 11 Influence of the roughness of the Au-electrode on the surface potential.

ミド LB 膜の接触界面近傍の帶電現象について調べた。  
金属とポリイミド LB 膜の接触によって発生する表面電位の金属依存特性と膜厚(累積層数)依存特性を検討することにより、次の点を明らかにした。

- (1) 金属とポリイミド LB 膜の接触帶電においてその帶電量と金属の仕事関数との間に傾き 1 の直線関係がある。つまり接触界面近傍数 nm において帶電における熱平衡状態が達成されている。
- (2) 金属とポリイミド LB 膜の接触界面近傍数 nm に高密度の過剰電荷が存在し、それは膜の内部に向かって急激に減少する。
- (3) 金属とポリイミド LB 膜の接触界面近傍数 nm において  $10^8 \text{ V/m}$  オーダーの非常に高い電界が発生している。
- (4) 金属表面の凹凸が少ないエピタキシャル成長膜の方が蒸着膜に比べ表面電位の膜厚依存特性がシャープになる。

### 参考文献

- 1) J. Lowell and A.C. Rose-Innes : Adv. Phys., 29 (1980) 947
- 2) D.K. Davies : Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), 2 (1969) 1553
- 3) 村田雄司：表面・高分子と静電気、表面・薄膜分子設計シリーズ 5, 共立出版 (1988)
- 4) 葛西昭成：静電気学会誌, 8 (1984) 217
- 5) 葛西昭成：静電気学会誌, 8 (1984) 285
- 6) M. Suzuki, M. Kakimoto, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino : Chem. Lett. (1986) 395
- 7) M. Iwamoto, Y. Yoneda and A. Fukuda : Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 3671
- 8) R.E. Collins : Appl. Phys. Lett., 26 (1975) 675
- 9) G.M. Sessler, J.E. West and R. Gerhard : Phys. Rev. Lett., 48 (1982) 563
- 10) T. Maeno, T. Futami, H. Kushibe, T. Takada and C.M. Cooke : IEEE Trans. Electr. Insul., EI-23 (1988) 433
- 11) R. Gerhard-Multhaupt : Phys. Rev., B27 (1983) 2494
- 12) 鈴木正明, 岩本光正, 日野太郎, 植木雅明, 今井淑夫 : 電気学会論文誌 A, 106 (1986) 435
- 13) W.A. Zisman : Rev. Sci. Instrum., 3 (1932) 7
- 14) Lord Kelvin : Phil. Mag., 5 (1898) 46
- 15) J.H. Schlman and E.K. Rideal : Proc. Roy. Soc. (London), A130 (1930) 259, 270 and 284
- 16) F. Steinrisser and R.E. Hetrick : Rev. Sci. Instrum., 42 (1971) 304
- 17) G. Wlerick : Physica, 20 (1954) 1099
- 18) 福田篤志：東京工業大学博士論文 (1993)
- 19) G.M. Sessler : J. Appl. Phys., 43 (1972) 405
- 20) M. Kakimoto, M. Suzuki, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino : *Polymers for High Technology, Electronics and Photonics* (ACS Symposium Series 346), p. 484, Washington (1987)