

論 文

ポリイミド LB 超薄膜界面の帶電特性

伊東 栄次*, 岩本 光正*

(1994年7月8日受理)

Electrostatic Interfacial Phenomena in Polyimide
Langmuir-Blodgett Films

Eiji ITOH* and Mitsumasa IWAMOTO*

(Received July 8, 1994)

Surface potential of TRIPI (or PI) LB films deposited on 100-layer PI (or TRIPI) LB films was measured in a box shielded from light while nitrogen gas flowed through the box. The surface potential saturated when the number of deposited layers are severals. The polarity of the potential across TRIPI (or PI) LB films suggests that excess charges (electron) are transferred from TRIPI into PI. Space charges were found to be distributed in both PI and TRIPI LB films within the range of several nm from the PI/TRIPI interface. Surface potential of PI deposited on semi-conducting materials which were used in the CV cables was also examined. The potential depended on semi-conducting materials and the number of deposited layers of PI. Difference in the saturated potential across PI and semi-conducting materials coincides well with the difference in the fermi level of the materials, indicating excess charges are transferred until thermodynamic equilibrium is established at the interface between the materials. The electric field on the order of 10^8 V/m is formed at the interface.

1. はじめに

一般に異なる二つの物質が接触していると、その接触界面近傍において電荷の授受が発生する。例えば、有機材料と金属を接触させたとき、界面での電荷の授受により有機材料は帶電する。これまで、有機材料の接触による帶電現象については、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¹⁻⁵⁾。しかし、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から再現性が十分得られず、接触帶電の詳細については未だに不明な点も多い。また、接触界面の帶電機構を知るために、界面の電気2重層領域よりも薄い、nmオーダーで膜厚制御された膜を用いることが重要であると思われるが、そのような薄膜を形成する技術が確立していないため、超薄膜を用いての研究は報告されていない。接触界面近傍における帶電現象の詳細を明らかにするためには、可能な限り薄い膜を用い、かつ非破壊で測定することが望まれる。

キーワード：ポリイミド LB 膜、半導電材料、表面電位特性、空間電荷、接触界面

* 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, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan

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 0.4 nm 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いる⁶⁾。したがってポリイミド LB 膜は有機材料の接触界面近傍の帶電特性を知る上で最適かつ重要な材料の一つであると考えられる。また、ポリイミド LB 膜の接触界面近傍の帶電特性測定法として表面電位法を用いれば、非接触・非破壊でその評価を行うことが可能になる。そこで我々は、これまで表面電位法を用いてポリイミド LB 膜と金属の接触帶電特性について調べてきた。その結果、ポリイミド LB 膜は金属との接触において電子を受け取る、つまり負に帶電し、界面に発生する電位の大きさは金属の仕事関数に依存することが明らかになった。また、界面の電気2重層領域の厚さは nm オーダーと非常に薄いが、そこには 10^8 V/m オーダーに達する高い電界が発生していることもわかった⁷⁻¹¹⁾。こうした界面の特異な現象は、薄膜デバイスの特性あるいは絶縁材料の誘電・絶縁破壊現象に大きな影響を与えるものと考えられる。ところで、有機材料を絶縁材料や機能性材料として活用する場合を考えると、金属との接触に加えて、性質の異なる膜同士の接触に伴って発生する界面現象の理解も

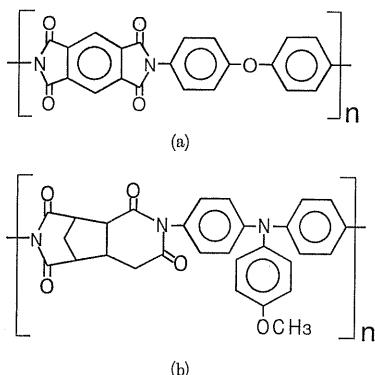


図 1 ポリイミドの分子構造
(a)PI, (b)TRIPI

Fig. 1 Chemical structures of molecules used in the present study.
(a)PI, (b)TRIPI

重要になってくるように思われる。例えば、電力用絶縁ケーブルにおいては絶縁材料と電極金属との間に半導電層が挟まれている。また、有機電界発光(EL)素子では、その機能発現のために有機積層構造が重要な役割を担っている。

そこで、本論文では半導電材料とポリイミドLB膜、異種ポリイミドLB膜間の接触帶電特性について調べることにした。

2. 実験

2.1 試料の作製

ポリイミドLB膜の接触帶電特性測定に用いた試料について述べる。我々は2種類のポリイミド分子を用いているが、その一つは図1(a)に示すKapton型ポリイミド(PI)でその化学構造から比較的電子親和力が大きく、電子を受け取りやすい傾向があると考えられる。もう一つは図1(b)に示すトリフェニルアミン構造を付与したポリイミド(TRIPI)で、その化学構造からイオン化エネルギーが小さくなりPIに比べ電子を出しやすい傾向がある。つまり、両者を接触した場合、TRIPIからPIに電子が移動するよう帯電することが予想される。

本研究は膜と膜の界面での電荷移動に伴う接触帶電特性を検討することが主な目的であるので、電極金属の影響が現れないことが望ましい。そこで試料の電極金属としては、金属と各材料の接触帶電特性測定において最も帶電しにくく、かつ安定であるAuを用いた。そして、我々はこのAu電極上に、以下に述べるよう、2通りの方法で膜を累積した。一つは図2(a)に示すように、電子を受け取りやすいPIを100層累積し、その上に電子を供与しやすいTRIPIを層数を変えて累積したもので、以後これをAcceptor-Donor(AD)型試料と呼ぶ

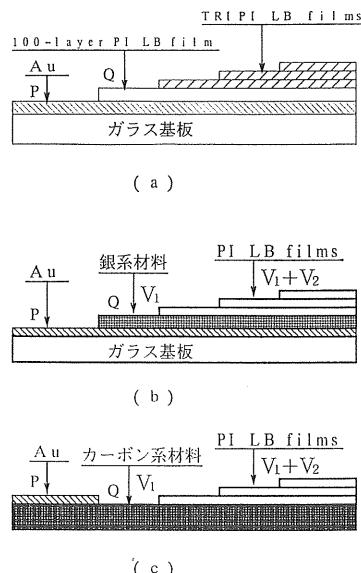


図 2 表面電位測定に用いた測定試料の形状
(a) AD型試料
(b) 銀系材料を用いた試料
(c) カーボン系材料を用いた試料

Fig. 2 Configuration of samples used in the surface potential measurement.
(a) AD-type sample.
(b) Ag-doped material.
(c) XLPE doped with EVA (or EA).

ことにする。もう一つは逆に、最初にTRIPIを100層累積し、その上にPIを層数を変えて累積したもので、Donor-Acceptor(DA)型試料と呼ぶ。累積条件は従来と全く同様で、それぞれPI、TRIPIの前駆体であるポリアミド酸单分子膜を累積した後、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¹²⁾。なお、これらPIやTRIPIとAuの接触において発生する電気2重層領域の厚さは10層程度となることをすでに我々は報告している⁸⁻¹¹⁾。したがって、一方の膜を100層累積してその上にもう一方の膜を累積すれば、異種膜間の電荷の授受に下地の電極金属は影響を及ぼさないと考えられる。

次に、半導電材料と絶縁材料の接触帶電特性測定に用いた試料について述べる。本実験では絶縁材料としてKapton型ポリイミド(PI)を、半導電材料としてエポキシ材料に銀をドープした銀系材料および、架橋ポリエチレン(XLPE)にそれぞれ異なる極性材料をドーピングした2種類のカーボン系材料(カーボンC、D)を用いた。なお、カーボンCにはエチレンビニルアセテート(EVA)、カーボンDにはエチレンアセテート(EA)がそれぞれドーピングされている。図2(b)、(c)に銀系材料お

およびカーボン系材料を用いた試料の形状を示す。銀系材料の場合は、厚さ 1 mm のガラス基板上に Au を蒸着し、その上に銀系材料を塗布し（厚さ約 20 μm），さらにその上にポリイミド LB 膜を累積している。

カーボン系材料の場合は電極上に薄膜として形成することが難しいため厚さ 1 mm の半導電材料の一部に Au を蒸着し、他の部分にポリイミド LB 膜を累積している。ところで、銀系材料やカーボン系材料は化学的にイミド化した場合、溶液と化学反応する恐れがある。そこで我々は、今回これらの試料については真空中で 200°C まで熱処理することによりイミド化した¹³⁾。

2.2 原理と方法

一般に有機材料では、金属あるいは他の有機材料と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帶電する。まず図 3 の電極金属のみの部分の電位を基準（すなわち $V_s=0$ ）とする。電極金属と有機膜 1 の間の電荷移動によって界面に V_1 なる電位が発生した場合、有機膜 1 の表面の電位 V_{s1} は V_1 となる。ただし有機膜 1 の内部に過剰な電荷ではなく、膜内の永久双極子も全体として打ち消し合っているものとする。この V_{s1} は有機膜 1 が金属から電子を受け取る場合は負となり、逆に膜が金属に電子を供与する場合は正となる。また、この有機膜 1 の上有機膜 2 をのせた結果、膜と膜の界面で電位 V_2 が発生したとすると有機膜 2 の表面の電位 V_{s2} は $V_{s2}=V_1+V_2$ となる。したがって、有機膜 2 の表面電位 V_{s2} から V_{s1} を引けば膜と膜の接触によって発生した電位 V_2 を求めることができる。

ところで、ポリイミド分子は湿度や光によって状態が敏感に変化するので⁷⁾、測定においては作製時に試料に付着した水分子等の吸着分子や光の影響を取り除くことが必要である。そこで、まず、真空容器中（真空度約 10⁻³ Torr の暗所）で試料を 100°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、試料を真空中で約 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⁸⁻¹¹⁾。

測定においてはまず、図 2 の各試料の Au 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、有機膜 1 に相当する Q 点の電位 V_{s1} を測定した。そしてその上有機膜 2 の領域の表面電位 V_{s2} を測定した。ここで図 2(c)は図 3 の原理図とは少々形状が異なる。しかし、界面に発生している電位は、半導電材料内に過剰電荷がなく半導電材料全体がマクロ的に見て界面

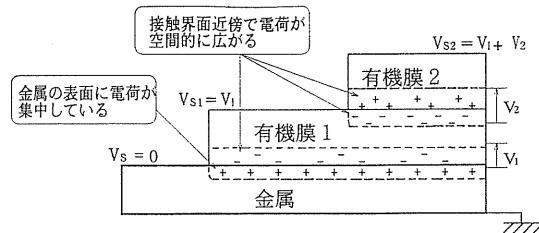


図 3 帯電の概念図

Fig. 3 Electrification model at the interface.
Space charge distribution in organic films
and potential built across the films.

を除き、同電位にあると仮定した場合、どちらの測定結果も同様に取り扱うことができる。

3. 実験結果と考察

図 4 に PI と TRIPI の接触帶電特性を示す。AD 型試料の表面電位は、100 層の PI の表面電位を V_{s1} 、その上に TRIPI が累積されている部分の表面電位を V_{s2} とした場合の両者の電位差 V_2 を示している。これに対し DA 型試料の表面電位は 100 層の TRIPI の表面電位を V_{s1} 、その上に PI が累積されている部分の表面電位を V_{s2} とした場合の両者は電位差を示している。また、図の累積層数は AD 型試料の場合は TRIPI、DA 型の場合は PI の層数を示している。AD 型と DA 型試料では発生電位の極性が逆になっているが、これは PI と TRIPI の累積順序が逆になっているためである。また、電位の極性はその分子の化学構造から予想したように、比較的電子供与性の高い TRIPI から電子受容性の高い PI に電子が移動した結果、TRIPI がプラス、PI がマイナスに帯電していることを示している。電位の層数に対する飽和値はどちらも 220 mV であるが、飽和に要する層数を比べると AD 型の場合 5 層程度、DA 型の場合 8 層程度であることがわかる。このように、PI と TRIPI のどちらの膜厚を変えてても表面電位が変化することから、PI と TRIPI の接触帶電によって発生する空間電荷領域は界面の両側に拡がっていると考えられる。

ここで、図 5(a)のように十分な膜厚 D を持つ有機膜 1 の上有機膜 2 を電荷 2 重層領域よりも薄いオーダーで膜厚制御して累積した場合に有機膜間で発生する電位を V_s とすると V_s は境界面の位置を $x=0$ として、次式で与えられる。

$$V_s = \int_{x_1}^0 \frac{x\rho_1(x)}{\epsilon_1\epsilon_0} dx + \int_0^{D_2} \frac{x\rho_2(x)}{\epsilon_2\epsilon_0} dx \quad (1)$$

ただし、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_1, ϵ_2 はそれぞれ有機膜 1, 2 の比誘電率、 $\rho_1(x), \rho_2(x)$ は有機膜 1, 2 の電荷密度を示し、 D_2 は有機膜 2 の膜厚、 x_1 は有機膜 1 に受

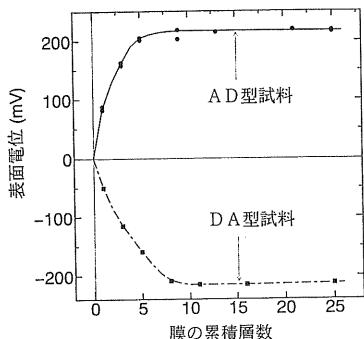


図 4 異種ポリイミド LB 膜間の接触帶電特性

Fig. 4 Relationship between the surface potential of PI (or TRIPI) and the number of deposited layers.

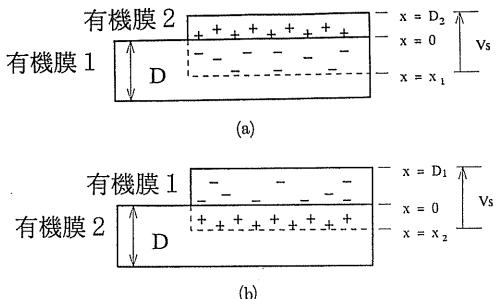


図 5 有機膜接触界面における電荷の拡がり

Fig. 5 Space charge distribution in organic films at the interface.

け渡された電荷の最大侵入位置を示す。

また、有機膜 1, 2 の接触界面に発生した電荷密度には電荷中性条件より次式が成立する。

$$\int_{x_1}^0 \rho_1(x) dx + \int_0^{D_2} \rho_2(x) dx = 0 \quad (2)$$

ここで、金属と PI あるいは TRIPI の接触帶電を考える。この場合、金属の誘電率と電荷密度は PI や TRIPI のそれに比べはるかに大きいとみなせる。そのため金属側の電荷は表面に集中しており、電荷は PI や TRIPI 側だけに拡がっていると考えられる。つまり、界面に発生する電位を考える場合、(1)式における第1項の電位は 0 となり、第2項のみを考慮すれば良い。

一方、PI と TRIPI の接触帶電では、誘電率や電荷密度が同程度で、電荷密度は金属のように十分な大きさではないため、電荷の授受による熱平衡状態が界面で達成されるためには空間的な拡がりを要する。その結果、電荷は界面の両側に拡がるように分布する。

逆に、図 5(b)のように十分な厚さ D を持つ有機膜 2 の上に有機膜 1 を膜厚制御して累積した場合は、有機膜 1 の膜厚を D_1 、有機膜 2 への電荷の最大侵入位置を x_2 と

すると発生する電位 $V_{S'}$ は次式で表される。

$$V_{S'} = \int_0^{D_1} \frac{x \rho_1(x)}{\epsilon_1 \epsilon_0} dx + \int_{x_2}^0 \frac{x \rho_2(x)}{\epsilon_2 \epsilon_0} dx \quad (3)$$

ここで、界面における電荷の拡がり方が図 5(a), (b)共に等しいとすると $V_S = -V_{S'}$ となるような膜厚 D_1 , D_2 について $D_1 = -x_1$, $D_2 = -x_2$ が成立する。さらに各材料の比誘電率がわかれば、界面近傍に拡がる空間電荷も知ることが可能となる。

現状では、TRIPI の比誘電率および 1 層当たりの膜厚について十分な知見が得られていないため空間電荷密度の具体的な値は見積もっていない。けれども、層数に着目した電荷の拡がりは推定可能であり、結果は図 6 に示すようになる。例えば TRIPI 側に正の電荷が 1 層分拡がる場合、PI 側には負の電荷が 2 層分拡がる。これは、PI と TRIPI の 1 層当たりの膜厚と誘電率がほぼ等しいとした場合、PI 内部のマイナスの電荷密度より TRIPI 内部のプラスの電荷密度の方が大きくなることを示している。

図 7 に半導電材料とポリイミド LB 膜の接触帶電に伴う表面電位特性を示す。図の横軸は、半導電材料上に累積した PI の累積層数を示す。0 層の電位は、Au と半導電材料の接触電位差、つまり測定原理でいう V_{S1} である。また、各層数における電位は、Au の電位を基準とした半導電材料上の PI の電位 V_{S2} を示す。したがって、半導電材料と PI の界面に発生している接触電位差は各層数における表面電位 V_{S2} から、0 層の表面電位 V_{S1} を引いた値となる。また、 V_{PI} は Au 対する PI の表面電位である。ここで、半導電材料は導電率が比較的高いためそのフェルミレベルを一意的に決定することができると考えられる。つまり、Au とこれらの材料を接触すれば接触界面近傍で両者のフェルミレベルが一致するように接触電位差が発生し熱平衡状態が達成されると考えられる。したがって、接触電位差を調べることで各材料のフェルミレベルの位置を求めることができる。

図 7 の結果から Au を基準とした各半導電材料のフェルミレベルは銀系材料は +40 meV、カーボン D は +80 meV の位置にあり、カーボン C は -180 meV にあると推定される。また、PI は絶縁体であるため同様にフェルミレベルを定義することは難しいが表面付近に表面フェルミレベルなるものがあるとするとそれは -170 meV の位置にある。ここで、半導電材料と PI の接触においても両者のフェルミレベルが界面で一致するように帯電するとすると、銀系材料や、カーボン D と PI を接触した場合はフェルミレベルの位置が大きく異なるため帯電量も大きくなり、逆にカーボン C と PI の接触においてはほとんど帯電しないと考えられる。図 7 の結果

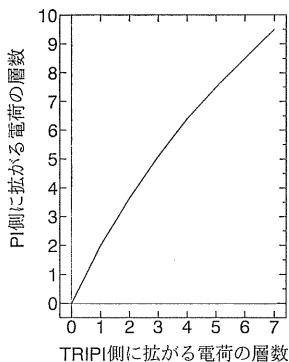


図 6 PI と TRIPI の接触界面における電荷の拡がり

Fig. 6 Space charge distribution at the PI/TRIPI interface.

はそれによく対応しており電位は PI の累積層数を増すにつれ、 V_{PI} に近い値に収束していることがわかる。また、ポリイミド LB 膜は 1 層当たり 0.4 nm であるから、界面に発生している電気 2 重層領域の厚さは高々数 nm である。界面に発生する電界強度は厳密には空間電荷密度を求めなければわからないが、およそそのオーダーは電位をポリイミド LB 膜の厚さで割った程度となり、界面に最も近い領域の電界強度は 10^8 V/m オーダーにも達していると推定される。

4. ま と め

本論文では 2 種類のポリイミド LB 膜の接触帶電特性、ならびにポリイミド LB 膜と電力用絶縁ケーブルに使われる半導電材料の接触帶電特性について調べた。そして異種材料の接触界面における帶電特性について検討した結果、次の点を明らかにすことができた。

- 比較的電子受容性の高い PI と電子供与性の高い TRIPI を接触すると接触界面において TRIPI から PI の方に電子が移動する方向に帶電する。
- 各種半導電材料とポリイミド LB 膜を接触した場合、界面で両者のフェルミレベルが一致するように電荷の移動がおこり帶電する。
- 異種材料間の接触界面に発生する電気 2 重層の厚さは高々数 nm であり、界面に 10^8 V/m オーダーの高い電界が発生している。

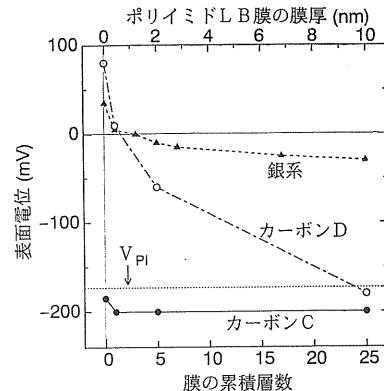


図 7 半導電材料とポリイミド LB 膜の接触帶電特性

Fig. 7 Relationship between the potential built across PI/semi-conducting materials and the number of deposited layers of PI.

謝 辞

本研究で使用した半導電材料は昭和電線電纜株式会社より加工・提供して頂いた。また同社相原貢氏ならびに武内健三氏には有益な御助言を頂いた。

参 考 文 献

- J. Lowell and A.C. Rose-Innes: Adv. Phys., 29 (1980) 947
- D.K. Davies: Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), 2 (1969) 1533
- 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)
- 葛西昭成: 静電気学会誌, 8 (1984) 217
- 葛西昭成: 静電気学会誌, 8 (1984) 285
- M. Suzuki, M. Kakimoto, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino: Chem. Lett. (1986) 395
- M. Iwamoto, Y. Yoneda and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 3671
- 伊東栄次, 福田篤志, 岩本光正: 静電気学会誌, 18 (1993) 352
- E. Itoh, A. Fukuda and M. Iwamoto: J. Electrostat., 33 (1994) 147
- M. Iwamoto, A. Fukuda and E. Itoh: Thin Solid Films, 243 (1994) 476
- M. Iwamoto, A. Fukuda and E. Itoh: J. Appl. Phys., 75 (1994) 1607
- 鈴木正明, 岩本光正, 日野太郎, 柿本雅明, 今井淑夫: 電気学会論文誌 A, 106 (1986) 435
- H. Matsuda, K. Sakai, H. Kawada, K. Eguchi and T. Nakagiri: J. Molecular Electronics, 5 (1989) 107