

芳香族高分子薄膜の分子構造と
その電気伝導特性



平成18年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

中村 達樹

目次

第1章 序論	
1-1 まえがき	1
1-2 高抵抗材料としての複合体	1
1-3 高分子の導電性	2
1-4 芳香族ポリイミド	3
1-5 本論文の目的と構成	6
1-5-1 本論文の目的	7
1-5-2 本論文の構成	7
<参考文献>	8
第2章 ポリイミド薄膜の作成	
2-1 高分子薄膜の作成法	9
2-2 溶液法による作成方法	10
2-3 NTA-DA ポリイミド薄膜の作成	11
<参考文献>	14
第3章 ポリイミドの諸特性の評価方法	
3-1 まえがき	15
3-2 電気伝導特性の測定方法	15
3-3 フーリエ変換赤外分光法	16
3-3-1 KBr錠剤法	17
3-3-2 偏光赤外反射吸収スペクトル法(RAS法)	17
3-4 分子配向評価法	19
<参考文献>	23
第4章 NTA-DA ポリイミドの電気伝導特性	
4-1 NTA-DA ポリイミドの電気伝導特性	24
4-2 電流特性の比較	25
4-3 まとめ	27
<参考文献>	28
第5章 分子配向の評価	
5-1 溶液濃度と分子量	29
5-2 溶液法で作成した様々なポリイミドとの比較	32
5-3 熱処理方法と分子量	35

5-3-1 熱処理温度	35
5-3-2 熱処理環境	36
5-4 まとめ	37
<参考文献>	38
第6章 総括	39
謝辞	

第1章 序論

1-1 まえがき

絶縁材料は電気機器の性能と密接な関係が有り、欠くことの出来ない存在である。その絶縁材料に近い抵抗率をもつ抵抗体は一般的には、金属などの導電性粒子とセラミック、高分子などの絶縁性の材料との複合体から作られるが、このような抵抗率の極めて高い材料は通常の抵抗体と比べると吸収電流などによる抵抗値の時間的変化、非オーミック性の電気伝導に基づく抵抗値の電圧による変化及び抵抗値の温度による大きな変化などの大きな欠点を持つ。だが、それらの高い抵抗率を持つ材料に対して要求される特性もそれほど厳しいものは少なく、それに換わる材料もなかったために複合体が長らく用いられてきた。近年、高い抵抗率を持つ複合体は、抵抗率の大きな材料において、カラーコピー、レーザープリンタの中間転写体などの帯電状態を積極的に利用する機器に使用されている。しかし、そのような複合体では先ほど述べたような欠点があるために対処が困難な場合がある。

従来、高分子材料は電氣的には絶縁材料と考えられており、実際優れた絶縁材料として幅広く採用されている。しかし、半導体材料や金属的導電材料のような広い範囲の電気物性を持つ抵抗体が誘電・圧電・焦電材料としての用途や、高分子 EL 素子など高分子の導電性を利用した用途にも応用されつつある¹⁾。

導電性高分子は高分子主鎖が共役結合からなり、これを形成する π 電子が低いエネルギーで容易に励起され高い導電率を示す。従って、 π 電子の広がりがある程度有する高分子は、抵抗率からみると、高抵抗材料として利用できるものと考えられる。

そこで本研究では、分子鎖に沿った π 電子の広がりを持つポリイミドを取り上げ、高抵抗材料としての可能性について検討する。

1-2 高抵抗材料としての複合体

高い抵抗率の材料が持つ従来からの用途としては、高い抵抗値の抵抗器の他に帯電防止材料があるが、帯電防止材料には抵抗率がある必要な値以下であること以外は電氣的特性として求められることは少ないので、ここでは、従来から高抵抗材料として用いられてきた導電性粒子と絶縁体から成る複合体について説明する。

導電性粒子と絶縁体の複合体の場合、導電性粒子の充填量によってその抵抗率が大きく変化するとともに、その温度依存性や電圧依存性も大きく変化する。複合体の電気特性は、

導電性粒子のつながりからなる導電路の状態によって決まる。絶縁材料が持つ抵抗率に近い抵抗率の複合体では、導電性粒子の形成する導電路を流れるキャリアは導電性粒子間をトンネリング、ホッピングなどの過程を経て移動する。そのため、抵抗率が印加電圧や温度に大きく依存したり、大きな経時変化を示したりする。また、導電路の形成に充填剤混練の際の確率的な要因が入るために、抵抗率の再現性が悪くなる。更に、分極に伴う吸収電流の影響を受けて電圧印加後、抵抗率が時間的に変化することもある。このように複合体から成る抵抗率は好ましくない特性を多く示すが、安価であり、厳しい電気的特性を要求する用途も少なく、それに変わる適当な材料もなかったために、古くより用いられてきた。

近年、カラーコピー、カラーレーザープリンターなどでは、感光体の電荷の潜像あるいは未定着のトナー像を一時的に転写し、その後、紙に像を転写する中間転写体などと呼ばれる高抵抗の材料が使われることがある。この場合、抵抗率が低すぎると帯電した電荷が転写までの間に中和され、また抵抗率が高すぎると転写しにくくなる。従って、用途に応じた抵抗率の材料が必要となっている。

高い抵抗率の材料の用途が広がりつつある現在、旧来からの導電性粒子と絶縁体の複合体以外の新たな材料について検討しておくことは、新たな用途の展開に対しても有用であると考えられる。

1-3 高分子の導電性

有機高分子材料は電流をほとんど通さないことから電気的には絶縁材料として使われてきた。しかし、有機高分子の導電性に関する多くの研究により、有機高分子導電性を利用したさまざまな製品が開発されつつある。ここでは有機高分子の導電性は何によってもたらされるかを説明する。

従来、高分子といえば、電気的には絶縁体という固定概念があり、実際その高い電気抵抗と絶縁破壊の強さを利用して広く用いられてきた。このように高分子が絶縁体であると考えられていたのは、ほとんどの場合、その高分子の主鎖(骨格系)が σ 結合から成っており、これを形成する σ 電子が容易に励起、移動できないことに由来している²⁾。しかし、多くの研究により高分子に導電性を持たせることができるようになった。高分子に導電性を付与する手段は次の3つである。1) π 共役鎖を長くする、2) 平面状の π 電子系分子を積み重ねる、3) 電荷移動相互作用を利用する³⁾。電流が流れるということはキャリアが移動するということである。有機高分子でいえば炭素の結合が共役結合のとき、 sp^2 軌道とそこから平面垂直方向にのびた p_z 軌道ができる。 p_z 軌道の p_z 電子が互いに結合した場合この電子を π 電子と呼ぶ。 π 電子は比較的小さなエネルギーで励起されるため π 電子がキャリアとなる。

π 電子が多いほど高い導電率を示すことになる。1)は単結合と二重結合が繰り返しつながった共役系が長くなることで π 電子を励起するエネルギーを低下させるという考え方である。十分に長く伸びきった π 共役高分子鎖をつくることができれば室温においても励起状態に上がっている電子が存在していることになり、高い導電性が発現することが期待できる。2)はグラファイトの構造をヒントにしたものである。グラファイトでは平面状の芳香環が0.335 nmの間隔でカードを積み重ねたように配列していて、この平面に直角な方向に高い導電率を持つ。したがって、平面状の π 共役分子をグラファイト間隔で、あるいはそれよりも接近させて積み重ねることができれば、分子面に垂直方向に広がる π 軌道が重なり合いその方向に金属のような導電性が期待できることを意味する。3)は電子のエネルギー状態に関する性質を互いに異にする2種の有機高分子間の相互作用を利用して電気伝導に参加する電子的キャリアをつくるために必要なエネルギーを低下させようという考え方である。

ベンゼンでは、各炭素は sp^2 軌道電子2個、 p_z 電子1個の結合でリング状につながり、残り1個の sp^2 軌道で水素原子Hと結合している。したがって、ベンゼンではリング状に共役系ができあがっている⁴⁾。そのため π 電子はベンゼン環の上を自由に動くことができる。ベンゼン環のような π 電子系をもつ環構造が多く、それらが相互作用するほど π 電子系は大きくなる。

以上のような有機高分子の導電性に関する事項をふまえ、反応させるモノマーを組換えることで分子構造を変え、高抵抗材料として利用できる高分子を設計する。

1-4 芳香族ポリイミド

本研究は電気電子部品の分野で広く用いられている芳香族ポリイミドの分子構造について検討することにより高抵抗材料としての新たなポリイミドを提案するものであるが、ここで、広く用いられているポリイミドについて概説するとともに、高抵抗材料としてのポリイミドとの関係について説明する。

有機材料には多くの芳香族化合物の材料が存在する。1960年代の始めに宇宙開発の材料として図1-1に示すイミド基を持つポリイミドが開発、応用され始めた。芳香族ポリイミドは液体ヘリウムの極低温から400°Cまで広い温度範囲にわたって、優れた電氣的・機械的・化学的特性を保持する。このため、当初、宇宙機器の開発材料として使用されていたがその信頼性から、航空機、産業機器、電気・電子機器分野へと広く用いられてきた。ポリイミドフィルムは、耐熱・耐寒性ととも誘電特性などにも優れている点から特に情報・通信機器のプリ

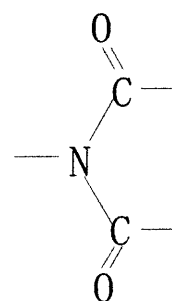


図1-1 イミド基

ント基板、IC パッケージ、耐熱電線、被覆用に需要が拡大している⁵⁾。ここ数十年の間に、パソコン、携帯電話、IC カード、電子手帳などの情報通信機器や半導体を搭載した家電品が急速に普及しており、そのためこれらに使用される電気部品材料の一層の小型化、軽量化、低価格化が求められるようになってきている。高分子材料はその優れた電気絶縁性、軽量性の故に電気部品への応用は必要不可欠な材料になっている⁶⁾。

耐熱性高分子として最も広く用いられているポリイミドは図 1-2 に示す分子構造をしており、ピロメリット酸二無水物(PMDA: Pyromellitic Dianhydride)とジアミノジフェニルエーテル(DDE: Diaminodiphenyl Ether)から作られる。このポリイミドはベンゼン環、イミド環といった π 電子を伴う環状構造を多く含む高分子であるが、エーテル結合の酸素及びジフェニルエーテル部分の2つのベンゼン環との平面性の欠如のために、分子鎖に沿った π 電子の広がりほとんどなく、良好な絶縁性を示す。しかし、 π 電子を構造中に多く含む構造であるために、絶縁性の高分子としては大きな光電流を示す。PMDA-DDE ポリイミドにおいてエーテル結合の酸素が π 電子の分子鎖に沿っての広がりに対する阻害要因の一つになっているのは、酸素の電気陰性度が隣接するベンゼン環を作る炭素と大きく異なるためとされている。

そこでエーテル結合の代わりに、 π 電子の広がりが大きく、弱い電材移動錯体の形成が期待できるNの二重結合を持つアゾベンゼン構造にすることで抵抗率を低下させようとして設計されたのが、PMDAとデスパーズジアゾブラック(DDB: Disperse Diazo Black)からなるPMDA-DDBポリイミド(図 1-3)と、PMDAと4,4'-ジアミノアゾベンゼン(DA: Diaminoazobenzene)からなるPMDA-DAポリイミド(図 1-4)である。PMDA-DAポリイミドはNの二重結合が2つのベンゼン環を結んでいるため π 電子系はPMDA-DDBポリイミドより小さいが、分子構造の対称性はよく分子配向の秩序性をよくすると考えられたが、実際はPMDA-DDBポリイミドの抵抗率よりも3桁ほど大きくなったと報告されている⁹⁾

本研究ではPMDA-DDBポリイミドやPMDA-DAポリイミドよりも分子鎖に沿った π 電子の広がりを持つナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物(NTA: Naphthalene-1,4,5,8-tetra-carboxylic Dianhydride)とDAからなるNTA-DAポリイミド(図 1-5)を溶液法により作成しそれらと比較することで高抵抗材料としての可能性について検討する。

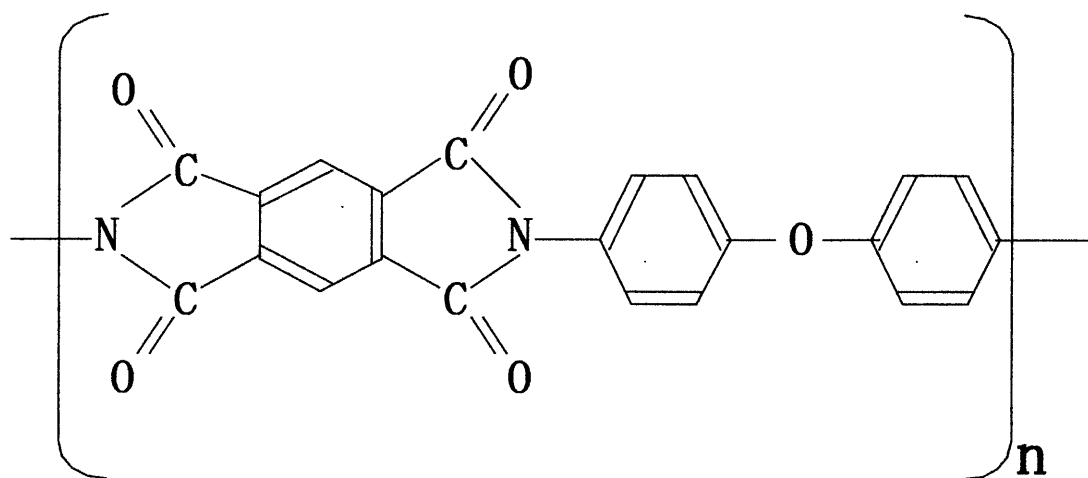


図 1-2 PMDA-DDE ポリイミドの分子構造

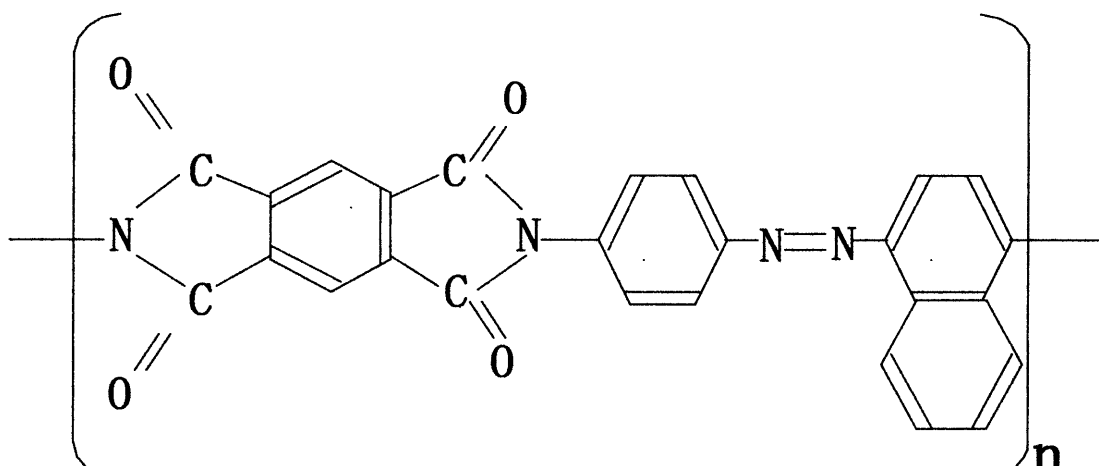


図 1-3 PMDA-DBB ポリイミドの分子構造

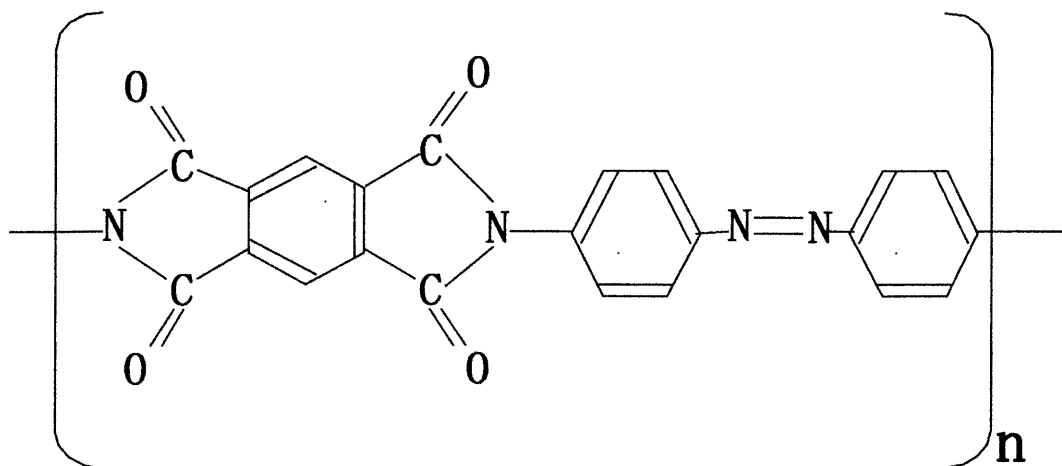


図 1-4 PMDA-DA ポリイミドの分子構造

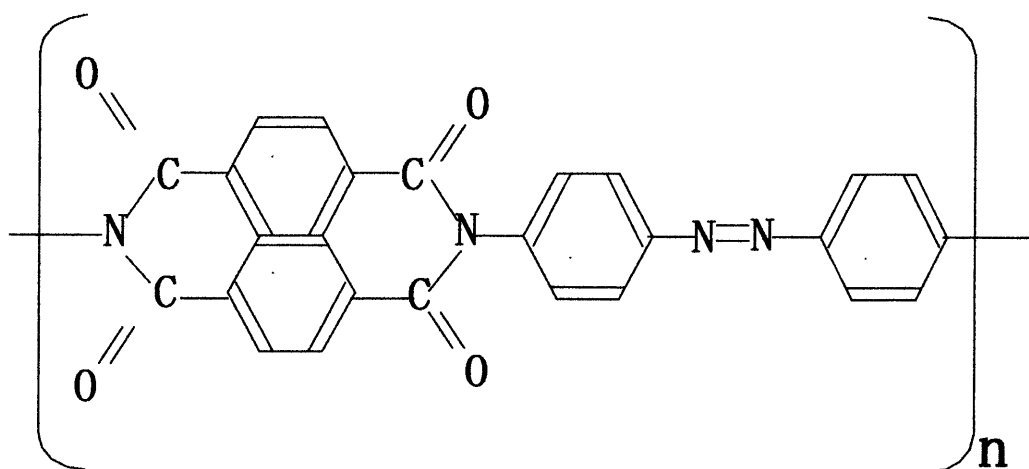


図 1-5 NTA-DA ポリイミドの分子構造

1-5 本論文の目的と構成

1-5-1 本論文の目的

絶縁体に近い高抵抗率の材料として、従来は、導電性粒子と絶縁体の複合体しか実用的に用いられているものはなかった。これに対して、代表的な耐熱性高分子絶縁材料として広く用いられてきたポリイミド PMDA-DDE ポリイミドは、2つのベンゼン環をエーテル結合で結んだ構造を持つ単体の材料である。このポリイミドはエーテル結合の部分で π 電子の広がりを阻害されるなどのために絶縁性を示す。そこで抵抗率を低下させるためにエーテル結合を π 電子の広がりを阻害しあう N の二重結合に換えてアゾベンゼン構造にしたのが PMDA-DDB ポリイミドと PMDA-DA ポリイミドである。PMDA-DDB ポリイミド薄膜の抵抗率は PMDA-DDE ポリイミド薄膜より低下したものの分子構造の対称性は悪く、分子配向は良くないと報告されている⁷⁾。一方、PMDA-DA ポリイミドは分子構造の対称性がよいため π 電子系が規則的に配列し抵抗率が低下すると考えられたが PMDA-DDB ポリイミドよりも抵抗率は大きくなったと報告された⁹⁾。そこで、本研究では PMDA-DA ポリイミドよりも分子鎖に沿った π 電子の広がりを持ち、分子構造の対称性が良い NTA-DA ポリイミドを溶液法で作成した。上記 3 種類ポリイミドと分子配向と電気伝導特性を比較して分子の構造や配向によって抵抗率がどのように影響されるかを考察し、高抵抗材料としての可能性について検討する。

1-5-2 本論文の構成

本論文の構成は以下のようになる。

2 章では、本研究で用いたポリイミド薄膜の作成方法について述べる。

3 章では、作成したポリイミド薄膜の分子配向の評価方法と、電気伝導特性の測定方法を述べる。

4 章では、溶液法で作成した NTA-DA ポリイミド薄膜の特性を評価し、その後溶液法で作成した他のポリイミドと比較する。

5 章では、本研究で得られた知見をまとめる。

参考文献

- 1) 高分子学会：「高性能芳香族系高分子材料」、丸善、p. 251(1990)
- 2) 吉野：「電子・光機能性高分子－基礎と応用－」、講談社、p. 47(1989)
- 3) 緒方：「導電性高分子」、講談社、p. 2(1990)
- 4) 吉野、小野：「高分子エレクトロニクス」、コロナ、p. 89(1996)
- 5) 杉本、井野：「電子機器・電子デバイス用耐熱フィルムの現状と課題(上)」、p. 131(2004)
- 6) 高橋：「高分子」、46巻、p. 124(1997)
- 7) 小倉：〈平成 14 年度三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修士論文、p. 20, 30〉
- 8) 川角：〈平成 12 年度三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修士論文、p. 29〉
- 9) 平野：〈平成 16 年度三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修士論文、p. 45〉

第2章 ポリイミド薄膜の作成

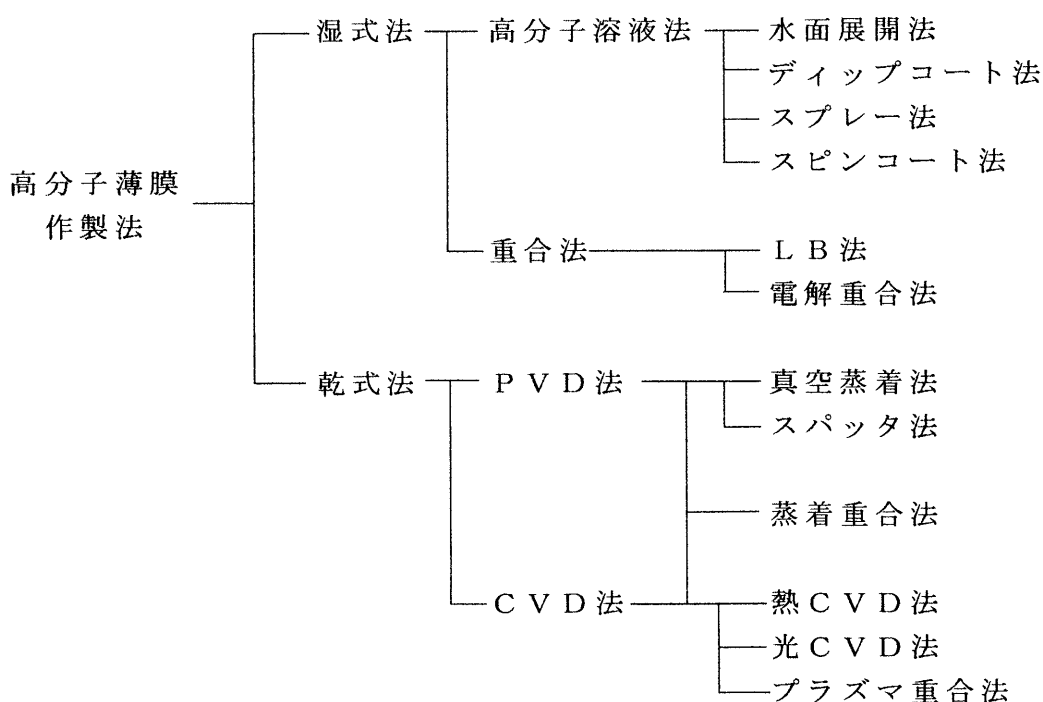
2-1 高分子薄膜の作成法

本研究ではポリアミド酸をガラス基板に塗布し熱処理してイミド化させる溶液法を用いてNTA-DAポリイミド薄膜を作成した。以下に各種高分子薄膜の作成法についてまとめておく。

分子素子などの機能性有機高分子薄膜を実現するには積木細工のように有機分子の配列を制御し、熱的・機械的・化学的に安定した薄膜を作成する必要がある。このような高分子薄膜の作成法としては表 2-1 に示すように数多くの方法があり、大別するとウエットプロセス（湿式法）とドライプロセス（乾式法）に分類できる。

代表的なウエットプロセスとしては、ラングミュア/プロジェクト (LB) 法が挙げられる。LB 法は、単分子膜が容易に得られる特徴があり、種々の有機低分子による機能性薄膜の研究が盛んに行われている。有機低分子薄膜は一般に安定性に乏しいという欠点があり、薄膜を高分子化することを考えることでこの欠点を解決することができる。この高分子LB膜

表 2-1 代表的な高分子薄膜の作成法



の作成方法は、低分子物質を水面上に展開した単分子膜基板上に堆積した後、光などによって重合させて高分子化する方法と、水面上に展開した高分子もしくは水面上で重合させた高分子の単分子膜を基板上に移し取る方法の2種類に分けることができる。このLB法により分子鎖を配向させた高分子薄膜の作成も可能であるが、重合時及び堆積時に膜構造に乱れが生じるという欠点がある。また湿式法であるために、不純物が膜中に混入することがある、大面積の薄膜を作成しにくい、膜作成に時間がかかるなどの問題点がある。従ってこのようなLB法に比べて高分子薄膜を乾式法で作成することは、量産性や膜の純度などの面で有利である。

乾式法を大別すると大きく二つに分けることができる。一つは物理気相成長(PVD)法であり、単純な真空蒸着法やスパッタ法などがその例に挙げられる。もう一つは化学気相成長(CVD)で、プラズマ重合法などがその一例に挙げられる。この二つの差異はPVD法で得られる薄膜は蒸着物質の化学組成が同一であるのに対してCVD法で得られる薄膜は化学反応が伴うので蒸着物質と化学組成が異なる点にある。

PVD法の代表的な方法である真空蒸着法は、低分子有機物質の配列制御薄膜作成法として利用されている。また、高分子物質の真空蒸着薄膜作成においても分子鎖の配向及び結晶型の制御が可能であるが、高分子を真空蒸着する場合には高分子鎖が熱分解し、分子量が数百から数千に低下するという問題点がある。一方、CVD法はプラズマ重合法や紫外線などによる光重合法などがあるが、生成する膜は架橋を含む無配向の非結晶構造を取り、分子鎖の配向制御は困難である。このPVD法とCVD法の両面をもつ蒸着重合法(Vapor Deposition Polymerization :VDP)が飯島、高橋とSalemらにより開発された¹⁾。

2-2 溶液法による作成方法

溶液法は溶媒中でジアミンと酸無水物の重合を行う高分子の作成法で、その際両者を等モル比に溶液に混ぜることで大きな分子が得られる。まずモノマーのジアミンを溶媒に溶かし、その後に室温下で酸無水物を加えることで反応させポリアミド酸にする。ポリアミド酸を生成する第1段階の反応で高重合体を得るためには、水分のまったく存在しない反応系で重合を行うことが必須である²⁾。いくつかのポリイミドは、有機溶媒に不溶でありかつ不融であるため有機溶媒に融解しているポリアミド酸の段階でフィルムや塗膜などに成型加工し、その後第2段階の環化脱水反応を行わせてポリイミドに転化する方法が採用されている³⁾。

本研究では溶媒にN-メチル-2-ピロリドン(N-Methyl-2-pyrrolidone)を用いてモノマーを溶かしポリアミド酸を作成する。作成したポリアミド酸をガラス基板に滴下し、大気中で300℃で1時間熱処理温度を行いイミド化しNTA-DAポリイミド薄膜を作成した。

2-3 NTA-DA ポリイミド薄膜の作成

本研究では NTA(東京化成工業株式会社製)と DA(Lancaster 社製)を用いて NTA-DA ポリイミド薄膜を作成した。次に試料作成手順を述べる。

ガラス基板を乾拭きした後エタノールを用いて洗浄しその後空气中で基板を乾燥させた。次に洗浄乾燥したガラス基板上に真空蒸着装置を使用し、約 1×10^{-6} Torr の真空中で下部電極として Au を蒸着した。なお、電流測定用の試料の下部電極は面抵抗 $8 \Omega / \square$ となる厚さ(約 $0.02 \mu\text{m}$)とした。また、分子配向評価用の試料に関しても同じ条件での評価が必要であるため、電流測定用の試料と同程度の厚さで Au の蒸着を行った。

金を蒸着した基板上に 2-2 節で示した溶液法を用いて薄膜を形成した。溶液の濃度 0.1% で大気中で熱処理を行い脱水閉環してイミド化しポリイミドを生成させる。図 2-1 は NTA-DA ポリイミドの生成反応式を示す。

その後、電流測定用の試料に関しては真空蒸着装置で上部電極として Au を蒸着した。図 2-2 に本研究で用いた試料形状を示す。それぞれ①はガラス基板に下部電極を蒸着した試料形状を示し、②は試料を作成した試料形状を示す。電流測定用試料の③は上部電極を蒸着した試料形状を示す。

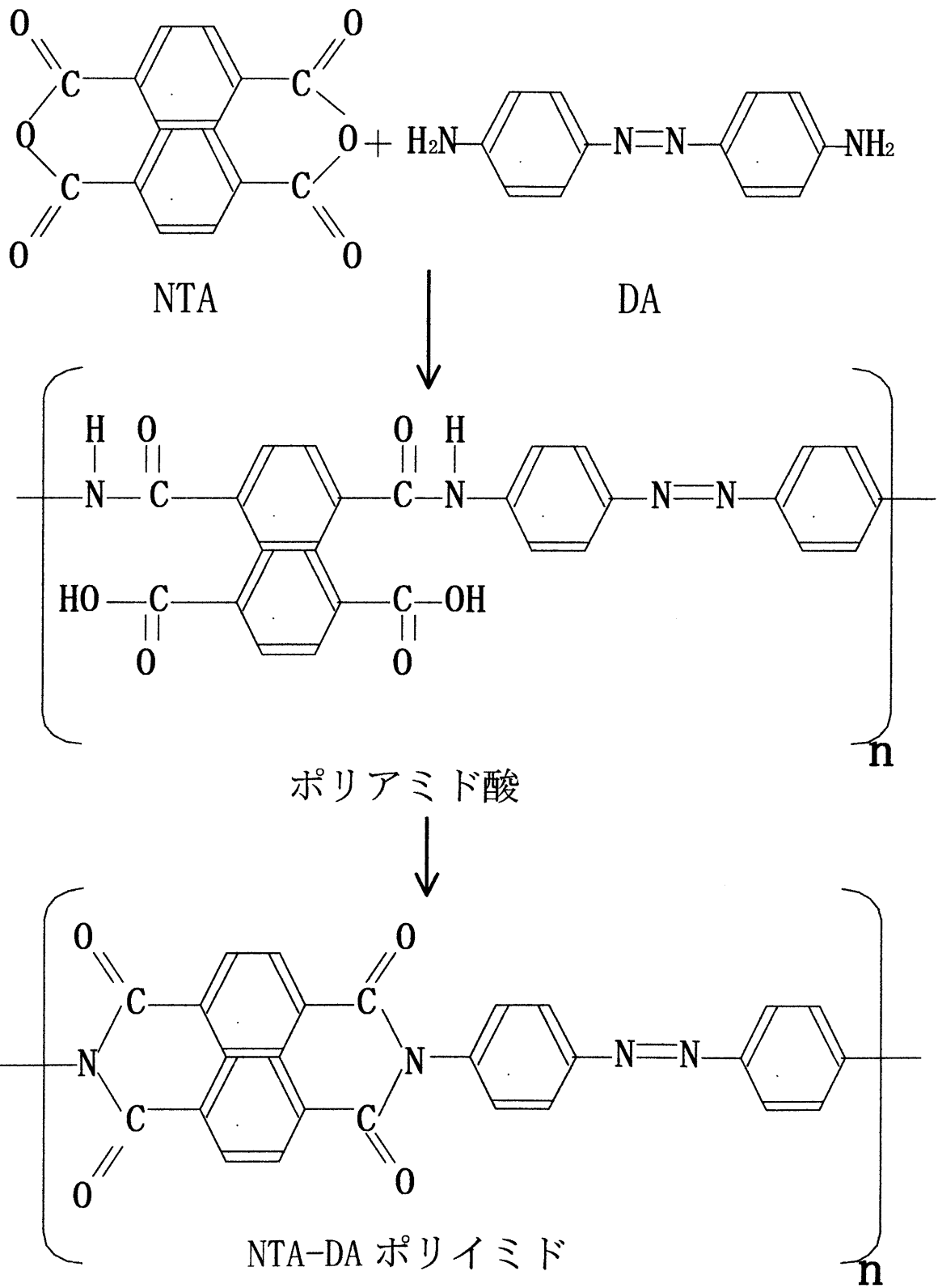
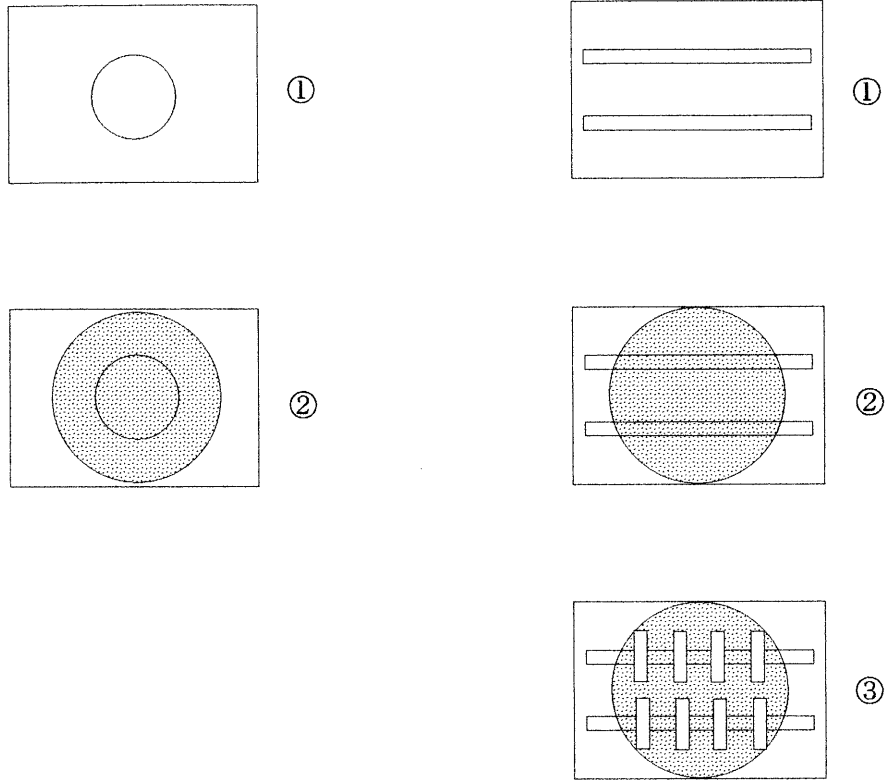


図 2-1 NTA-DA ポリイミドの生成反応式



(a)分子配向用

(b)電流測定用

図 2-2 試料形状

参考文献

- 1) 久保野、奥居：「日本ゴム協会誌」、**65**巻、第7号、p. 60 (1992)
- 2) 高分子学会：「高性能芳香族高分子材料」、丸善、p. 154(1990)
- 3) 今井、岩田：「高分子構造材料の化学」、朝倉書店、p. 160(1998)

第3章 ポリイミドの諸特性の評価方法

3-1 まえがき

本研究で用いたポリイミドのような高分子薄膜は、分子配向が変化することによって電気伝導特性が変化するので、電気伝導特性を検討する際に分子配向を検討することは必要不可欠である。

試料は作成条件により分子配向が変化、つまり基板に依存して分子配向が変化するので、電気伝導特性測定用の試料と同条件により作成された試料の分子配向を検討する必要がある。本研究では、フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: 以下 FT-IR 法)を用いて金属上の試料の赤外吸収スペクトルが得られる偏向赤外反射吸収法(Reflection Absorption Spectroscopy: RAS)と 3-3-1 に示す KBr 錠剤法を用いて分子配向を評価した。

この章ではポリイミド薄膜の電気伝導特性の測定方法、及び特性を評価するために用いた FT-IR の測定原理や測定方法、分子配向の評価方法を記す。

3-2 電気伝導特性の測定方法

電流測定用試料は図 2-3 に示したように、ガラス基板上に 1 mm 幅で下部電極として真空蒸着法で Au を付け、上部電極としても同様に Au を蒸着したポリイミド薄膜を挟んだサンドイッチ構造とした。電極面積は 1mm^2 である。図 3-1 に測定回路図を示す。電流計は電圧源を内部に持つエレクトロメーター(KEITHLEY 社製 6517 ELECTROMETER/HIGH RESISTANCE SYSTEM)を用いる。プログラムで制御した自動測定システムを用いて測定を行う。真空槽内の真空度は約 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{Torr}$ 程度とし、試料温度は室温で測定する。電圧印加は下部電極を陽極、上部電極を陰極とし、電流の電圧依存性は低電圧側から充放電を 10 分ずつ繰り返しながら順次測定を行う。

膜厚の測定は、電流測定、赤外吸収スペクトルなどの測定を終えてから、触針式膜厚測定器で行い、電流密度電界特性を求める。

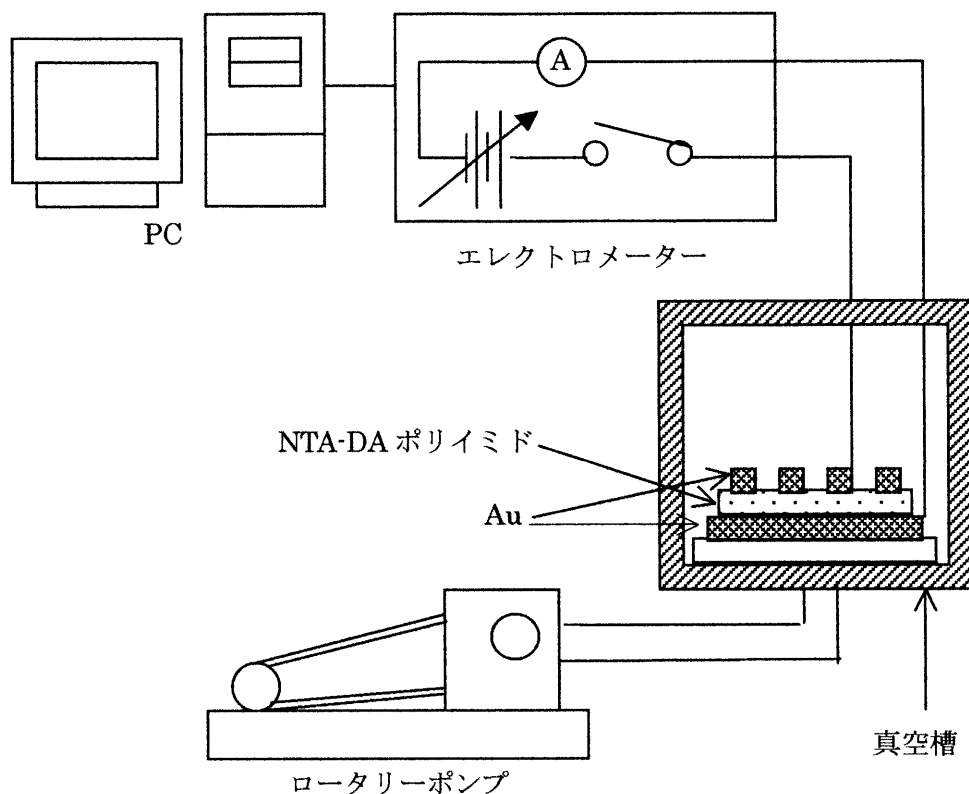


図 3-1 電流測定装置模式図

3-3 フーリエ変換赤外分光法

FT-IR 法は光源からの赤外光が試料により吸収される量を分光スペクトルの形で求め、それを使って試料の同定や定量、分子構造等の研究などに使用する分析手法である。しかし、一般に試料により吸収される赤外光の量を直接測定することができないので、試料を透過または反射、拡散反射してくる赤外光を測定して試料による吸収を決定する方法がとられる²⁾。

以下に本研究で採用した KBr 錠剤法と偏向赤外反射吸収法について説明する。

3-3-1 KBr 錠剤法

KBr 錠剤法とは、粉末試料と赤外領域で透明である KBr を混合し、錠剤化した試料の IR スペクトルを測定する透過法である。KBr 錠剤の作成法は、1~2mg の試料と KBr 約 100mg をめのう乳鉢でよくすりつぶし、これを加圧錠剤形成器で加圧整形する。試料や KBr が水分を含んでいると良好な赤外吸収スペクトル得られないので試料や KBr の取り扱いには注意して行う必要がある。KBr 錠剤法を行うことで無配向状態のスペクトルが得られる。

3-3-2 偏光赤外反射吸収スペクトル法 (RAS 法)

電気伝導特性測定用の試料と同条件で分子配向の評価を行うために、真空蒸着法で Au を付けた基板上的ポリイミドの IR スペクトルを測定する必要があるが、金属は赤外線を透過しないため反射法を用いなければならない。しかし、垂直に近い入射角を用いる通常の方法では金属基板上的ポリイミド薄膜の IR スペクトルを得るには感度が低く、配向を評価するために十分な IR スペクトルを得ることが困難である。一方、金属基板上的薄膜に対する正反射法の感度は、入射面と平行な偏光を大きい入射角で金属に入射させると著しく向上することが知られている。この方法は偏光赤外反射吸収スペクトル法 (RAS 法) と呼ばれ、本研究のような金属基板上的薄膜の IR スペクトルを得るのに有用である。以下にその原理を説明する。

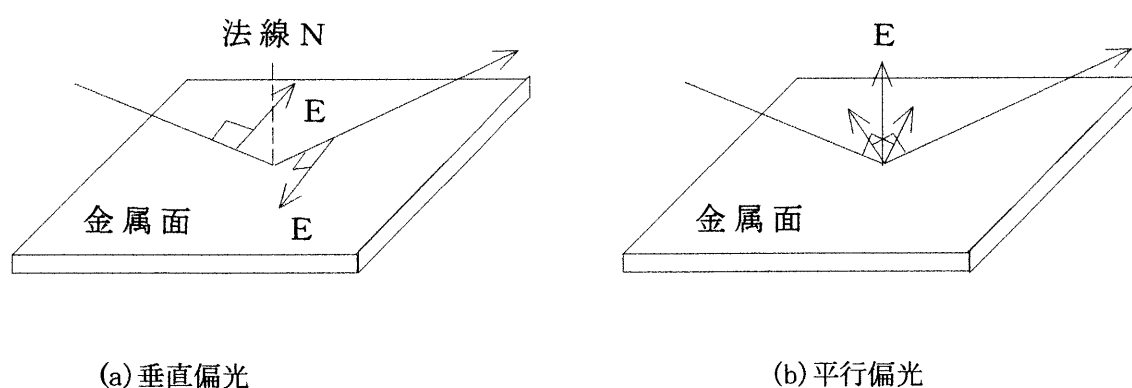


図 3-2 2 種類の偏光が金属面に入射したときの振る舞い

図 3-2 に示すように金属面に直線偏光が入射したときの、その光の振る舞いについて考える。図中で光が進む方向を示す矢印は、その光の電界成分を示す。金属面への入射光と金属面上の光の入射点に立てた法線 N とにより形成される面を入射面と呼び、その面内で

振動する波を平行偏光(P波)、面に垂直な方向に振動する波を垂直偏光(S波)と呼ぶ。

金属面に入射した光は、金属中の自由電子の作用により 180° の位相飛びをもって反転するが、図 3-3 に示すように S 波の場合は、入射角に依存せず位相シフト δ_s は常に約 -180° であるので、入・反射光の電界ベクトルで形成される定常波の振幅により互いに相殺しあうため、ほぼ零になり定常波が存在しない。また、P 波の位相シフト δ_p は、入・反射光の電界ベクトルが金属面上で互いに強め合い、金属表面に垂直な定常振動電界をつくり、図 3-3 で示すような入射角依存性を持つ³⁾。

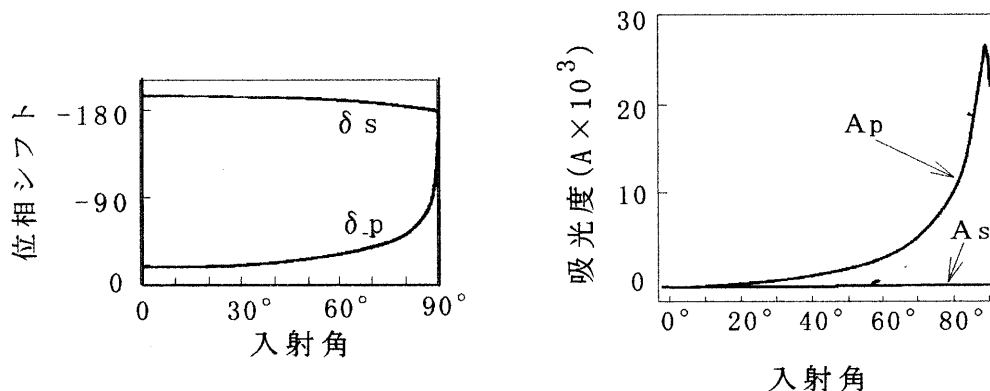


図 3-3 位相シフトの入射角依存性 図 3-4 S波、P波による吸収の入射角依存性

図 3-4 は、金属に厚さ 10 \AA のアセトンを塗布したときの吸光度の入射角依存性を示している。P 波の吸光度 A_p は、入・反射光の電界ベクトルが金属面上で互いに強め合い、金属表面に垂直な定常振動電界をつくり、大きな吸収を示す。一方、S 波の吸光度 A_s は、入・反射光の電界ベクトルで形成される定常波の振幅により互いに相殺し合うため、吸収の入射角依存性はなく、膜厚に応じた通常の吸収だけを示す。P 波がつくる定常波の大きさは、金属面への光の入射角が大きくなるほど大きくなり約 88° の入射角で最大値を取る⁴⁾。しかし、薄膜のスペクトルを測定する場合には、金属上に薄膜が存在しているため、最大感度となる角度は約 88° よりも数度小さくなる。本研究では、入射角を 85° として測定を行った。図 3-2(b) の場合は位相差が 90° となるときであり、このとき金属基板上の電界 E は強くなり、基板に垂直に形成される。以上の理由から、電界ベクトルは、基板に垂直な方向の電気双極子モーメントの変化(遷移双極子モーメント)とだけ相互作用が起きることになる。よって RAS 法では、基板表面に垂直な双極子モーメントをもつ分子振動のみが検出される。

次に、測定方法について述べる。測定には図 3-5 に示すような偏光子と反射測定装置を

用いる。偏光子は透過型でその透過光は直線偏光である。この偏光子を反射測定装置に取り付け、測定する試料を図に示すように取り付ける。そして、偏光子を試料に平行偏光が入射するようにセットして測定を行った。図 3-6 に RAS 法で測定する試料の配置を示す。なお本研究で用いた測定器は FT-IR7000 赤外分光光度計、及び PR-500 偏光赤外反射測定装置（日本分光工業株式会社製）である。参照用スペクトルには、ガラス基板に真空蒸着法で Au を付けたものの赤外吸収スペクトルを使用する。

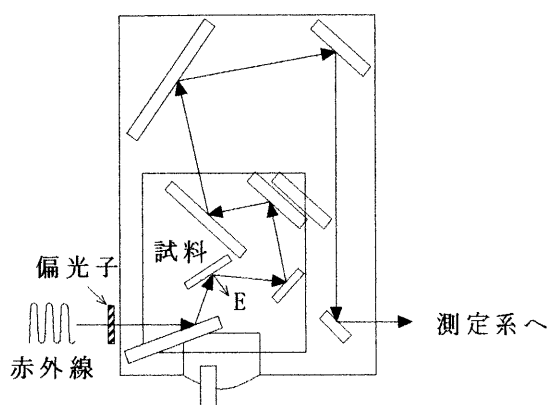


図 3-5 RAS 測定用装置光学系

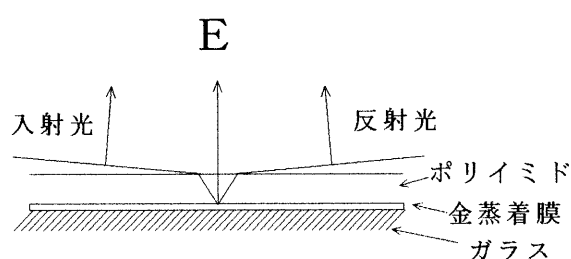


図 3-6 RAS 法での試料配置

3-4 分子配向評価法

本節では、前節の手順で得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを用いて、分子配向を評価する方法について説明する。

ポリイミドのようにベンゼン環やイミド環のような剛直な構造をもつ高分子は、多くの場合において、図 3-7 に示すように互いに垂直な方向の遷移モーメント μ があり、この μ により特定波長の赤外線が吸収されてその大きさから基板に対して垂直な電界ベクトル E と μ のなす角 θ を求めることができ、平均値として分子鎖及び環構造の基板に対する角が得られる。

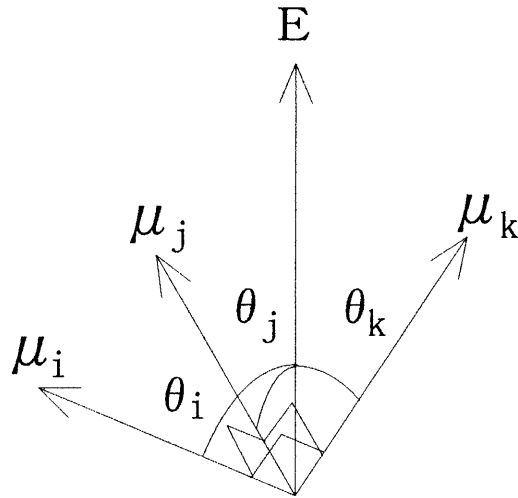


図 3-7 互いに垂直な 3 つの遷移モーメント

IR 吸収スペクトルの大きさ A は遷移モーメント μ と電界ベクトル E の内積の二乗に比例するので、吸収の大きさ A は、

$$A = \alpha \langle |\mu \cdot E|^2 \rangle \quad (1)$$

となる。ここで α は比例定数、 $\langle \rangle$ は統計的平均を示す。互いに垂直な方向の μ を生じる 3 つの吸収の大きさ A_i 、 A_j 、 A_k の比は、

$$A_i : A_j : A_k = \mu_i^2 E^2 \langle \cos^2 \theta_i \rangle : \mu_j^2 E^2 \langle \cos^2 \theta_j \rangle : \mu_k^2 E^2 \langle \cos^2 \theta_k \rangle \quad (2)$$

と表すことができる。 μ_i 、 μ_j 、 μ_k は互いに垂直であるので、方向余弦の関係より

$$\langle \cos^2 \theta_i \rangle + \langle \cos^2 \theta_j \rangle + \langle \cos^2 \theta_k \rangle = 1 \quad (3)$$

が成り立つ。分子配向がランダムである場合には、

$$\langle \cos^2 \theta_i \rangle = \langle \cos^2 \theta_j \rangle = \langle \cos^2 \theta_k \rangle = 1/3 \quad (4)$$

となり、KBr法においては、分子配向はランダムになるので、吸収ピークの大きさの比は

$$A_i^{KBr} : A_j^{KBr} : A_k^{KBr} = \mu_i^2 : \mu_j^2 : \mu_k^2 \quad (5)$$

となる。従って、RAS法での吸収ピークの大きさの比は(2)式と(5)式より

$$A_i^{RAS} : A_j^{RAS} : A_k^{RAS} = A_i^{KBr} \langle \cos^2 \theta_i \rangle : A_j^{KBr} \langle \cos^2 \theta_j \rangle : A_k^{KBr} \langle \cos^2 \theta_k \rangle \quad (6)$$

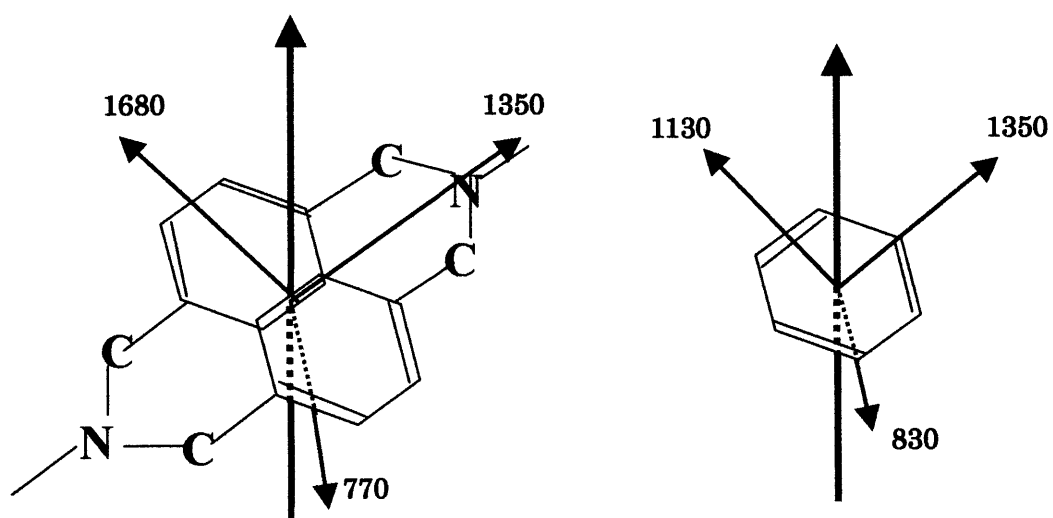
で表され、(3)式と(6)式より $\langle \cos^2 \theta_i \rangle$ 、 $\langle \cos^2 \theta_j \rangle$ 、 $\langle \cos^2 \theta_k \rangle$ は次式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta_i \rangle &= \frac{A_i^{RAS} A_j^{KBr} A_k^{KBr}}{A_i^{RAS} A_j^{KBr} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{RAS} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{KBr} A_k^{RAS}} \\ \langle \cos^2 \theta_j \rangle &= \frac{A_i^{KBr} A_j^{RAS} A_k^{KBr}}{A_i^{RAS} A_j^{KBr} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{RAS} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{KBr} A_k^{RAS}} \\ \langle \cos^2 \theta_k \rangle &= \frac{A_i^{KBr} A_j^{KBr} A_k^{RAS}}{A_i^{RAS} A_j^{KBr} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{RAS} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{KBr} A_k^{RAS}} \quad (7) \end{aligned}$$

(7)式に吸収ピークの大きさを代入することにより、基板に垂直な方向からの配向の度合いの評価を行うことができる⁵⁾。

本研究で作成するポリイミドの分子鎖中の剛直な部分としてイミド環とベンゼン環がある。各環構造の遷移モーメントによって赤外吸収スペクトルが得られるので、これを上式により計算することで各環構造の電界ベクトルに対する傾きが統計的平均 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ として求められる。イミド環の赤外吸収スペクトルに現れるピークの波数はC=Oの逆対称伸縮を示す 1680 cm^{-1} 、NC伸縮の 1350 cm^{-1} 、C=O面外変角の 770 cm^{-1} である。ベンゼン環はCH面内変角振動の 1130 cm^{-1} 、NC伸縮の 1380 cm^{-1} 、CH面外変角振動の 830 cm^{-1} である。

図3-8(a)はイミド環、(b)はベンゼン環の遷移モーメントの方向を示している。なお図中の数字は波数(cm^{-1})を示しており、Eは基板に垂直な電界ベクトルを示している。



(a)イミド環の遷移モーメント

(b)ベンゼン環の遷移モーメント

図 3-8 本研究で作成するポリイミドの遷移モーメントの方向

参考文献

- 1) 奥谷:<平成9年度三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修士論文、p. 32>
- 2) 田偶:「FT-IRの基礎と実際―第2版―」(東京化学同人)、p. 40(1994)
- 3) R. G. Greenler: J. Chem. Phys., 44(1)、p. 311(1966)
- 4) 田偶:「FT-IRの基礎と実際―第2版―」(東京化学同人)、p. 105(1994)
- 5) K. Iida, Y. Imamura, C. Liao, S. Nakamura, and G. Sawa: Polymer J., 28(4), p. 352(1996)

第4章 NTA-DA ポリイミドの電気伝導特性

4-1 NTA-DA ポリイミドの電気伝導特性

溶液濃度 0.1% で作成した NTA-DA ポリイミド薄膜の電流時間特性を図 4-1 に示す。図 4-1 から、電流は 600 秒後には定常電流としてみなせる。よって、電流密度電界特性の値は図 4-1 の 600 秒の時の値を用いた。その電流密度電界特性のグラフを図 4-2 に示す。なお、膜厚は触針式膜厚測定器で測定を行った結果、およそ $1.6 \mu\text{m}$ であった。

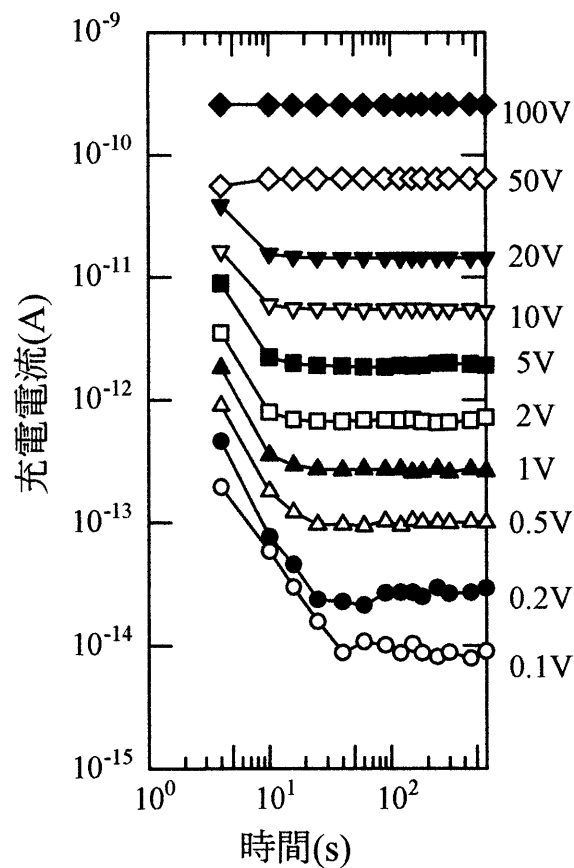


図 4-1 NTA-DA ポリイミドの電流時間特性

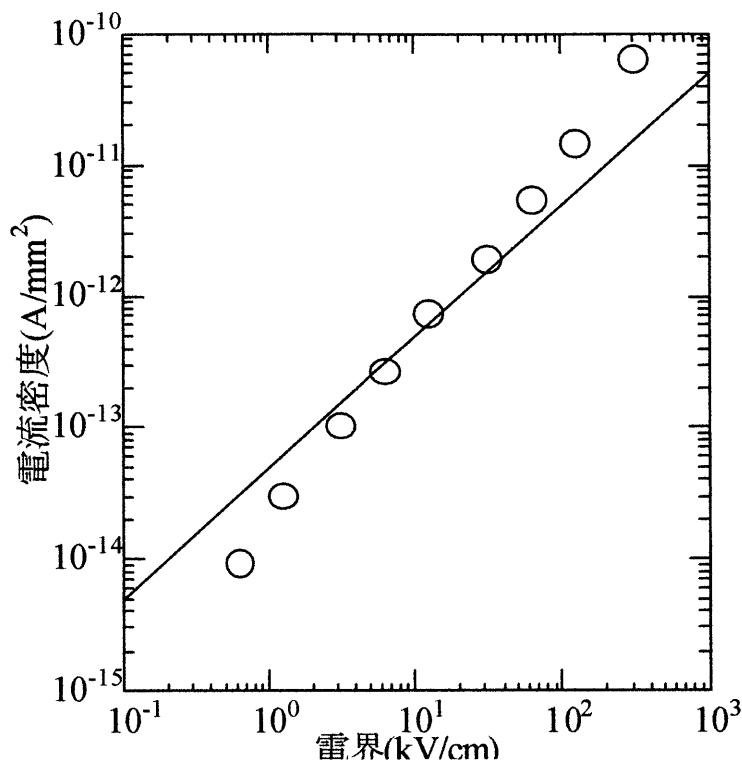


図 4-2 NTA-DA ポリイミドの電流密度電界特性

図 4-2 に示す直線は、抵抗率を求めるための 45° 線である。この図から NTA-DA ポリイミドの抵抗率を求めた結果およそ $2 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ であった。

4-2 電流特性の比較

図 4-3 に溶液法で作成した PMDA-DDE ポリイミド、PMDA-DDB ポリイミド、PMDA-DA ポリイミド、NTA-DA ポリイミドの電流密度電界特性を示す。

PMDA-DDB ポリイミドの抵抗率はおおよそ $5 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ で、PMDA-DA ポリイミドの抵抗率はおおよそ $1 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 、NTA-DA ポリイミドの抵抗率はおおよそ $2 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ 、PMDA-DDE ポリイミドの抵抗率はおおよそ $5 \times 10^{16} \Omega \text{ cm}$ であった。

NTA-DA ポリイミドは PMDA-DA ポリイミドよりも π 電子系環構造を多く持ち π 電子の広がりが大きく、分子構造の対称性も良いため抵抗率は低下すると期待したが PMDA-DA ポリイミドよりも一桁ほど大きな値を示した。ポリイミドの分子量大きさが電流に大きな影響を与え、NTA-DA ポリイミドの分子量が小さかったために抵抗率が大きくなってしまったと考えられる。

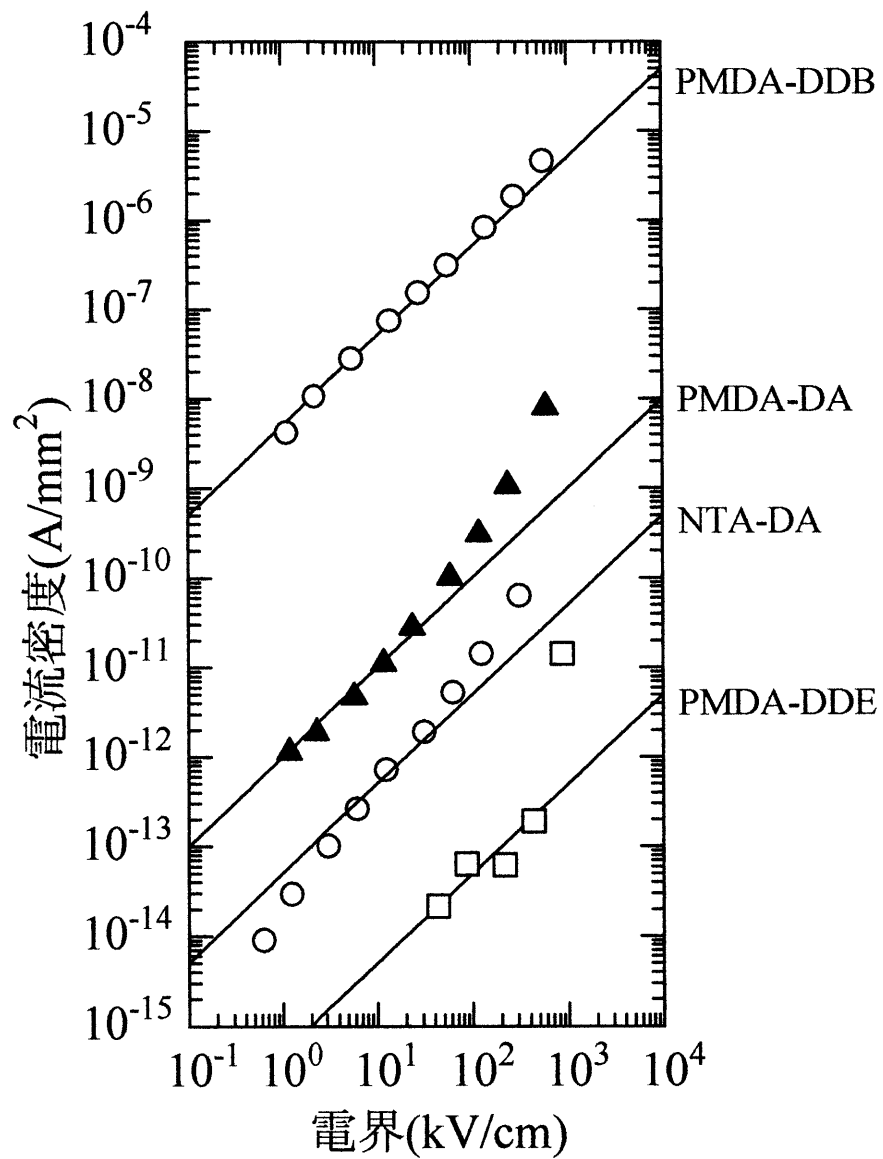


図 4-2 溶液法で作成した様々なポリイミドの電流密度電界特性

4-3 まとめ

電流密度電界特性から NTA-DA ポリイミドの抵抗率はおよそ $2 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ であった。NTA-DA ポリイミドは分子構造内の π 電子系環構造が PMDA-DA ポリイミドよりも多く、分子構造の対象性も良いため分子配向の秩序性が良くなり抵抗率が低下すると考えたが PMDA-DA ポリイミドよりおよそ一桁大きくなってしまった。これは分子量が小さいために π 共役鎖が短く、 π 電子系環構造が多くても π 電子が励起されにくかったためである考えられる。また NTA-DA ポリイミドのイミド環とベンゼン環の平面性の悪さも影響し、 π 電子の広がりを阻害したのではないかと思われる。

参考文献

- 1) 奥谷：〈平成 9 年度三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修士論文、p. 32〉
- 2) 田偶：「FT-IR の基礎と実際－第 2 版－」（東京化学同人）、p. 40 (1994)
- 3) R. G. Greenler : J. Chem. Phys. , 44 (1)、p. 311 (1966)
- 4) 田偶：「FT-IR の基礎と実際－第 2 版－」（東京化学同人）、p. 105 (1994)
- 5) K. Iida, Y. Imamura, C. Liao, S. Nakamura, and G. Sawa : Polymer J. , 28 (4), p. 352 (1996)
- 6) 川角：〈平成 12 年度三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修士論文、p. 17〉

第5章 分子配向の評価

5-1 溶液濃度と分子量

溶液法は溶解さえすればモノマーを正確に等モル比で反応させることで容易に分子量を大きくすることができる。以前行われた研究で濃度を下げることで分子量が大きくなったと報告されている¹⁾。参考までに図 5-1 に溶液濃度を変えて測定された PMDA-DA ポリイミドの RAS 法のスペクトルを示す。このスペクトルを見ると濃度が 1.4%のときには分子鎖の末端を示す酸無水物の C=O 伸縮による 1780 と 1860 cm^{-1} の吸収が大きく分子鎖は短い。しかし、濃度が下がると 1860 cm^{-1} のピークはほとんどなくなり、分子量が大きくなっているのがわかる。このことを踏まえて、本研究ではまずモノマーが完全に溶媒に溶解、十分に重合反応する溶液濃度を調べた。実験は濃度の高い溶液で薄膜を作成した後、同じ溶液に溶媒を足すことで濃度を下げて行った。ここでいう濃度とは溶液と溶液中に溶かしたの NTA と DA 両方の量の割合である。図 5-2 に溶液濃度を変えて測定した NTA-DA ポリイミドの RAS 法のスペクトルを示す。NTA-DA ポリイミドのスペクトルも PMDA-DA ポリイミドと同様に 1780, 1740 cm^{-1} は分子鎖の末端を示す酸無水物の C=O 伸縮による吸収ピークを示している。

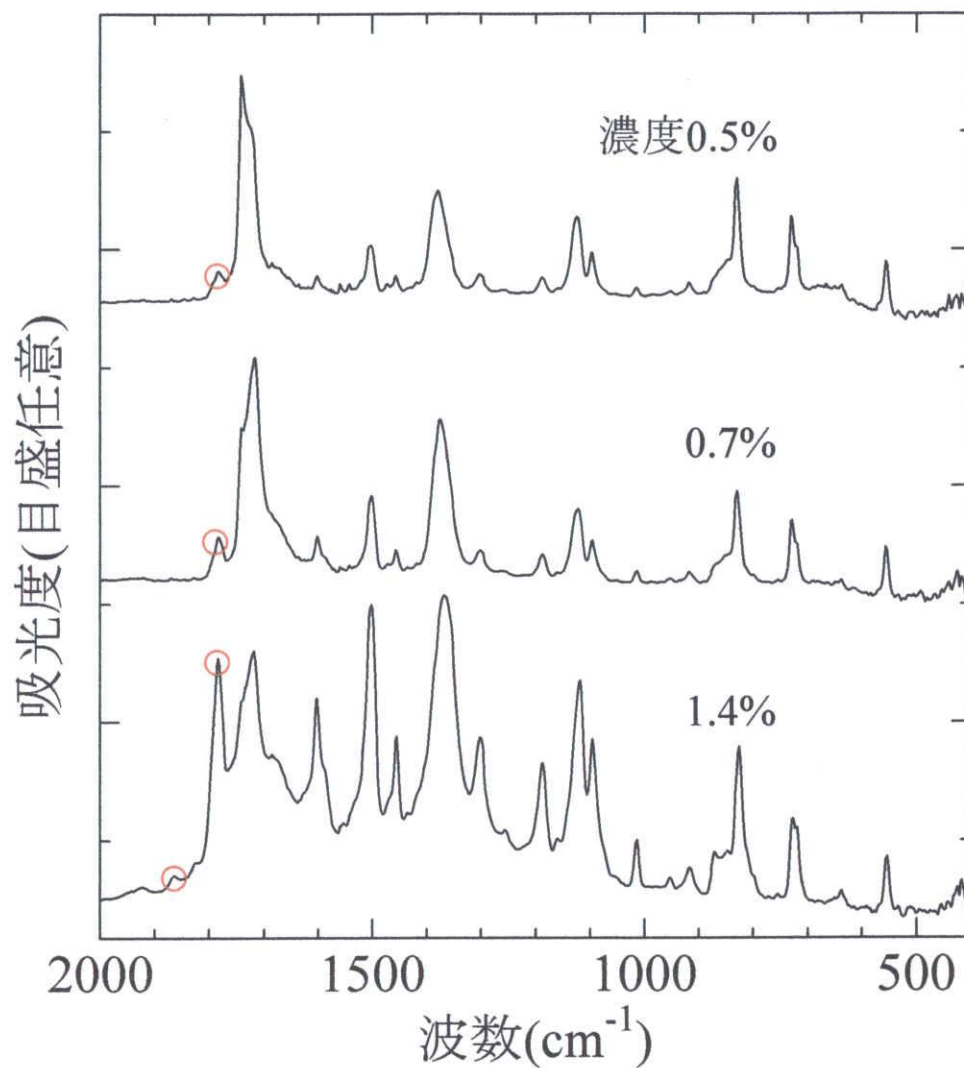


図 5-1 PMDA-DA の濃度を変えたときの RAS 法によるスペクトル

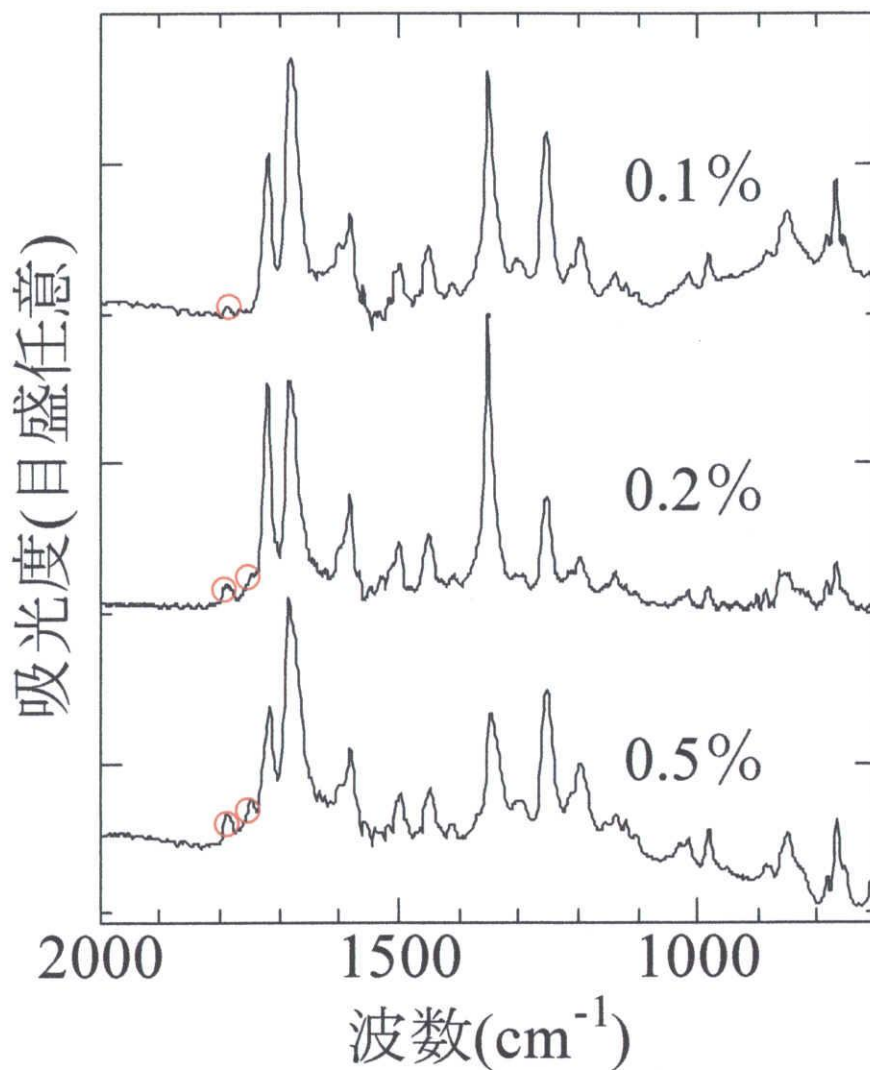


図 5-2 NTA-DA の濃度を変えたときの RAS 法によるスペクトル

NTA-DA ポリイミドも PMDA-DA ポリイミドと同様に濃度が下がるにつれて 1780cm^{-1} の吸収ピークが小さくなり分子量が大きくなっている。これは濃度が高いときは低い分子量で分子鎖が溶媒に溶解できなくなって沈殿してしまい反応が進まず、溶媒をさらに足すことにより反応が進み高分子になったためであると考えられる。よって、NTA-DA ポリイミドの分子配向の測定と電流測定は溶液濃度 0.1%、熱処理温度 300°C 、熱処理環境大気圧、熱処理時間 1 時間で作成した薄膜を使って行った。

5-2 溶液法で作成した様々なポリイミドとの比較

分子配向の比較

溶液法で作成した PMDA-DDE ポリイミド、PMDA-DDB ポリイミド、PMDA-DA ポリイミドを RAS 法により測定したスペクトルを図 5-3 に示す。PMDA はベンゼン環、NTA はナフタレン環を持っているために NTA-DA ポリイミドは他のポリイミドのイミド環の吸収ピークとずれている。図中に NTA-DA ポリイミドのイミド環の吸収ピークを赤丸、他のポリイミドのイミド環の吸収ピークを青丸で示す。

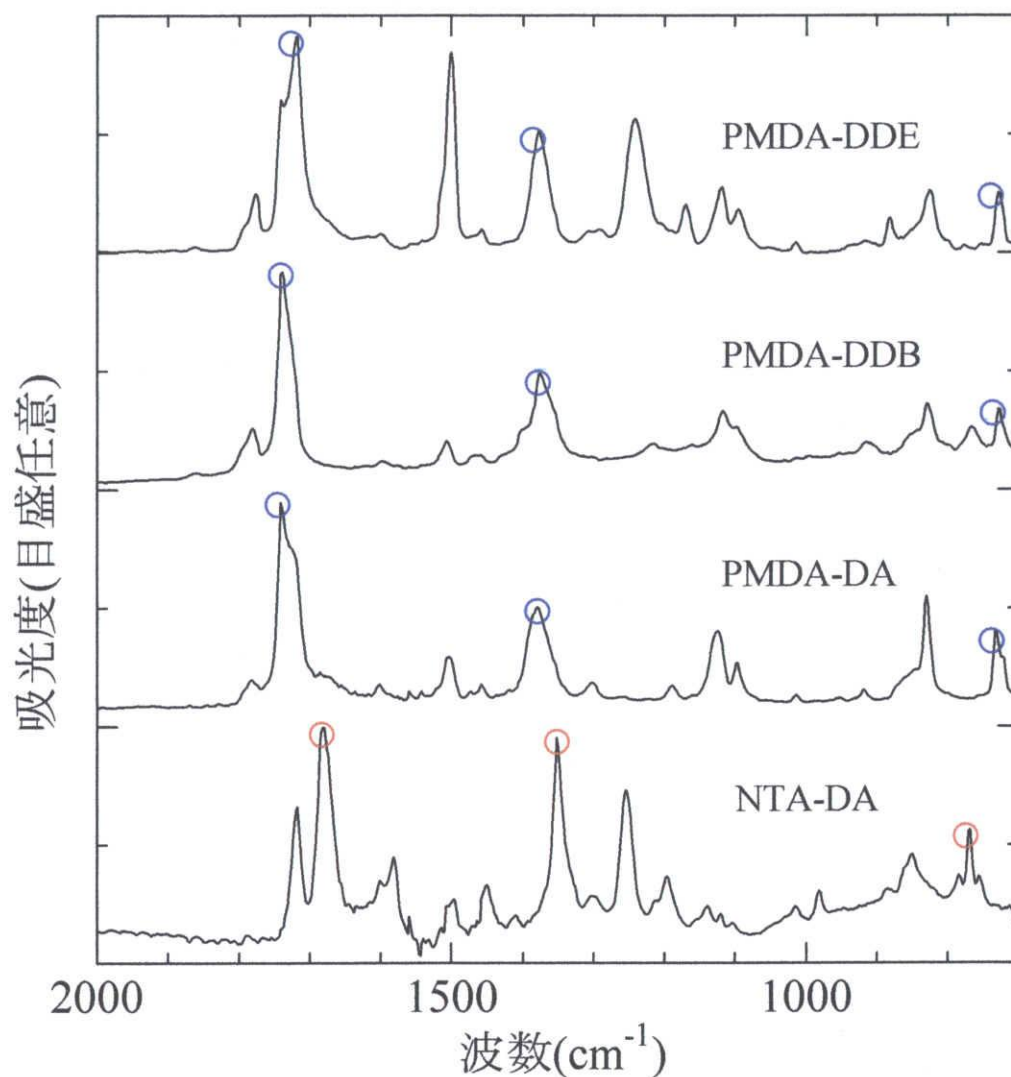


図 5-3 溶液法で作成した様々なポリイミドの RAS 法によるスペクトル

図 5-4 に基準となる KBr 錠剤法のスเปクトルを示す。図 5-3 と図 5-4 から各ポリイミドのイミド環とベンゼン環の $\langle \cos^2 \theta \rangle$ を計算し、図 5-5 にまとめた。

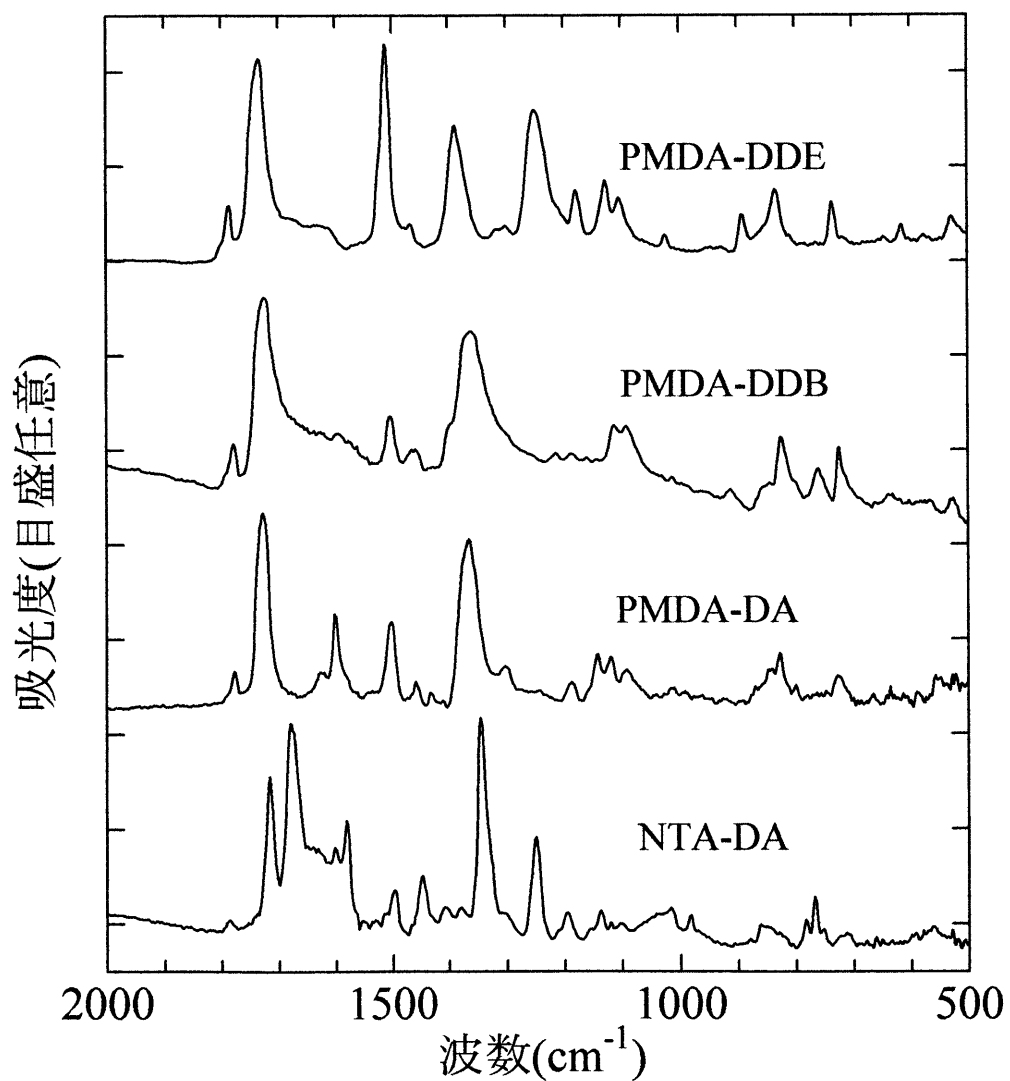


図 5-4 溶液法で作成した様々なポリイミドの KBr 錠剤法によるスペクトル

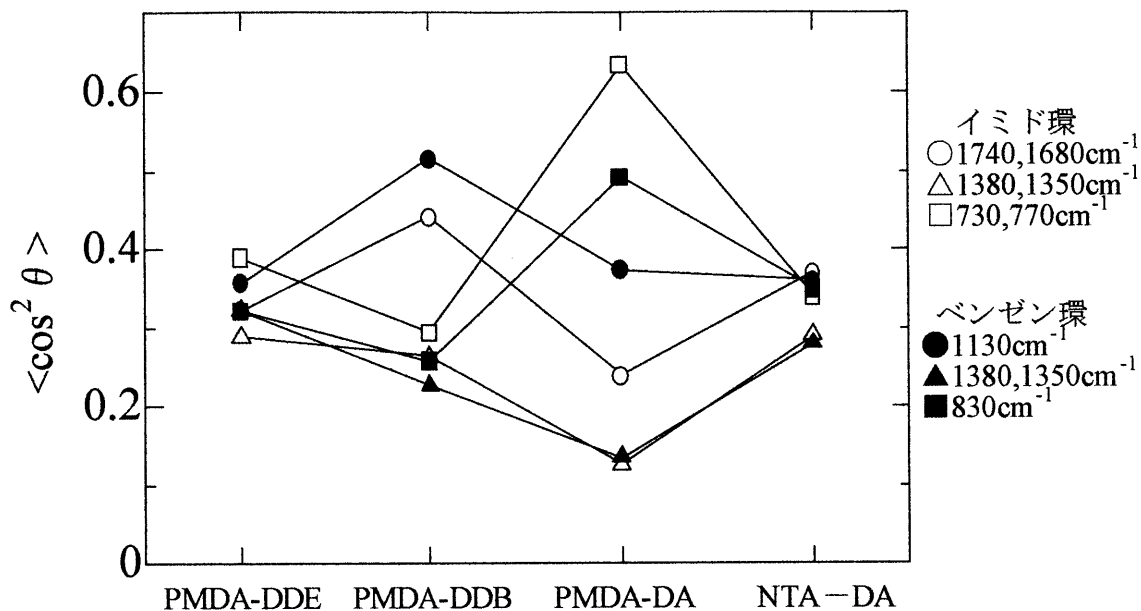


図 5-5 溶液法で作成した様々なポリイミドの分子配向

図 5-5 でイミド環の波数が 2 つあるのは分子構造内に PMDA はベンゼン環が 1 つあり、NTA はナフタレン環が 1 つあるために吸収ピークの波数がずれるためである。左側の 1740, 1380, 730 cm^{-1} が PMDA-DDE, PMDA-DDB, PMDA-DA ポリイミドのイミド環の吸収ピークで、右側の 1720, 1680, 770 cm^{-1} が NTA-DA ポリイミドのイミド環の吸収ピークである。○はイミド部分の平面内で分子鎖に垂直な方向、△は分子鎖方向、□は平面に垂直な方向である。同様に、●はベンゼン環の平面内で分子鎖に垂直な方向、▲は分子鎖方向、■は平面に垂直な方向である。PMDA-DDE ポリイミドの各 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の値は無配向状態である 1/3 に近いことから配向はわずかである。PMDA-DDB ポリイミドは分子鎖方向の遷移モーメントを示す 1380 cm^{-1} の値(△、▲)が PMDA-DDE ポリイミドより少し小さくなり分子鎖が基板に平行な方向への配向の傾向が見られる。しかし、1740 cm^{-1} の値(○)1130 cm^{-1} の値(●)が 730 cm^{-1} の値(□)830 cm^{-1} の値(■)に比べて大きいことからイミド環とベンゼン環の平面は基板に対して大きく傾いているのがわかる。PMDA-DA ポリイミドの△と▲はベンゼン環、イミド環ともに最も小さく、また○と●が□と■に比べて小さいことからイミド環とベンゼン環の平面は基板に対して最も平行に近くなったといえる。NTA-DA ポリイミドは PMDA-DDE ポリイミドと同様に無配向状態である 1/3 に近いことから配向はわずかであった。これが π 電子の広がりを阻害し抵抗率が大きくなった原因の一つであると考えられる。

5-3 熱処理方法と分子量

5-3-1 熱処理温度

NTA-DA ポリイミドの分子量が熱処理温度により変化するか検討した。同一の濃度 0.1% の溶液で熱処理温度を 200°C から 300°C まで 50°C ずつ変え 1 時間熱処理したときの RAS 法によるスペクトルを図 5-6 に示す。

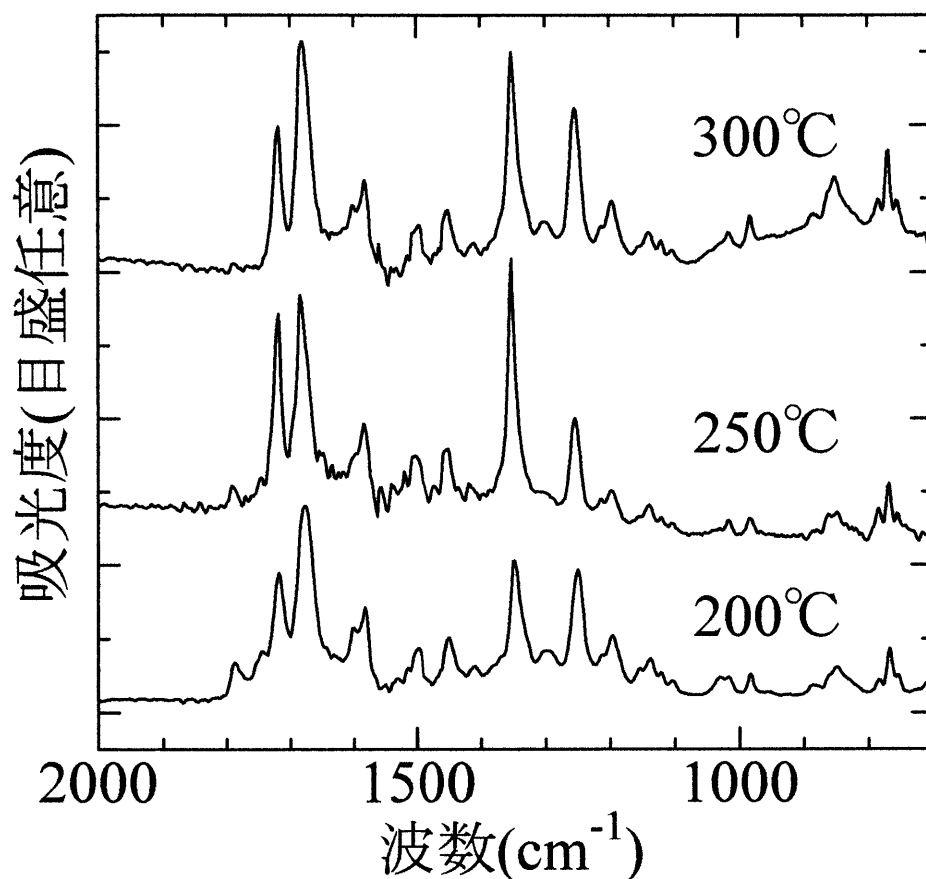


図 5-6 熱処理温度を変えたときの RAS 法によるスペクトル

図 5-6 から、分子鎖の末端を示す酸無水物の C=O 伸縮による 1780, 1740 cm^{-1} の吸収ピークが温度が上がるにつれて小さくなっている。このピークが小さくなるということは分子量が大きくなるということなので、熱処理温度を変えることで分子量を大きくできたといえる。

5-3-2 熱処理環境

NTA-DA ポリイミドの分子量が熱処理環境により変化するか検討した。熱処理する際に恒温槽内を真空状態にするか、大気圧のまま処理を行うかによって分子量が変化するか検討した。図 5-7 に RAS 法による IR スペクトルを示す。図 5-7 の「真空」、「大気圧」は熱処理の際の恒温槽内の状態である。

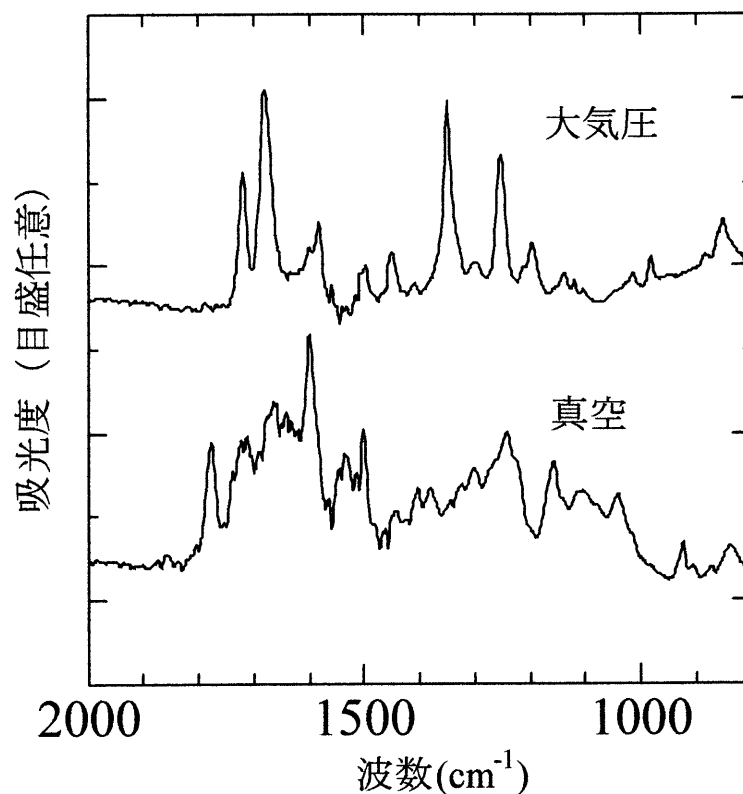


図 5-7 熱処理環境を変えたときの RAS 法による IR スペクトル

図 5-7 より、真空状態で熱処理した場合、分子鎖の末端を示す酸無水物の C=O 伸縮による 1780cm^{-1} の吸収ピークが非常に大きく $1720, 1680\text{cm}^{-1}$ のイミド環のピークがあまり見られないことからイミド化できていないことがわかる。逆に、大気圧で熱処理した場合、 1780cm^{-1} の吸収ピークが小さく $1720, 1680\text{cm}^{-1}$ のイミド環のピークがはっきりと見られ真空状態で熱処理した薄膜より分子量は大きい。NTA-DA ポリアミド酸溶液はガラス基板に対して非常に撥水していたのでそれが原因で真空状態で熱処理した場合うまくイミド化できないのではないかと考えられる。図 5-3, 5-4, 5-5 における PMDA-DDE, PMDA-DDB, PMDA-DA ポリイミド薄膜は真空状態で熱処理を行われたが、NTA-DA ポリイミドは真空状態で処理するとうまくイミド化できないため大気圧で熱処理を行った。

5-4 まとめ

溶液法で作成した他のポリイミドと分子配向を比較すると NTA-DA ポリイミドは無配向状態である $1/3$ に非常に近いことから配向はわずかであった。そのため π 電子の広がりが阻害され、抵抗率が大きくなった原因の一つであると考えられる。この分子配向を制御するにはアゾベンゼン構造は光異性化をするという特性があり、ポリアミド酸のときに紫外線と偏光ライトを照射することでアゾベンゼンがシス型またはトランス型に異性化することを利用し分子配向を制御したとの報告もある³⁾。また電場や磁場を利用した配向制御も研究されている^{4,5)}。本研究で作成した NTA-DA ポリイミドの分子配向の制御は困難であったが、光や電磁場による制御を行えば溶液法でも配向膜を得られる可能性がある。

NTA-DA ポリイミド薄膜同士の比較では分子量を大きくすることができたが、抵抗率が大きいので他のポリイミドと比較すると分子量が小さいと考えられる。本研究では濃度を 1.0%以下にすると膜が一樣に形成されないために 1.0%よりも薄い溶液は使用しなかった。1.0%よりも薄い溶液を使用して一樣な膜を形成することができれば、分子量は大きくなり抵抗率は小さくなると考えられる。

参考文献

- 1) 平野:〈平成 16 年度三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修士論文、
p. 37〉
- 3) K. Sakamoto, K. Usami, T. Sasaki, T. Kanayama, S. Ushioda : Thin Solid Film **464-465** (2004)
pp. 416-419
- 4) 古川:「外場(電場, 磁場, 圧力など)による結晶構造と配向制御」、高分子、**42** 巻、8 号、
p. 698 (1993)
- 5) 木村、伊藤:「ポリ(エチレン-2, 6-ナフタレート)の磁場配向」、高分子、**45** 巻、12 月、
p. 853 (1996)

第6章 総括

絶縁材料に近い抵抗率をもつ抵抗体は一般的には、金属などの導電性粒子とセラミック、高分子などの絶縁性の材料との複合体から作られ、導電性粒子を量的に調節することで様々な抵抗率の材料が得られる。抵抗率の極めて高い複合体材料は、吸収電流などによる抵抗値の時間的变化、非オーミック性の電気伝導に基づく抵抗値の電圧による変化及び抵抗値の温度による大きいなどの欠点を持つ。そこで、複合体に変わる高抵抗材料として絶縁性の芳香族高分子材料に比べていくらか π 電子系の広がった単体材料が有用であるとのこれまでに得られた結果に基づいて、本研究では繰り返し単位の π 電子系が大きいポリイミドを取り上げ他のポリイミドと比較することで高抵抗材料としての可能性について検討した。

代表的な耐熱性高分子絶縁材料として用いられている芳香族ポリイミドはピロメリット酸二無水物(PMDA)とジアミノジフェニルエーテル(DDE)からなるPMDA-DDEポリイミドである。これは π 電子を有する環状構造を多く持っているが、エーテル結合により分子鎖に沿った π 電子の広がりが阻害されることなどのため絶縁性を示す。そこでエーテル結合をNの二重結合に換えたアゾベンゼン構造にして π 電子の広がりを大きくし、抵抗率を低下させようと試みられたものがPMDA-DAポリイミドである。

本研究では、N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NTA)及び4,4'-ジアミノアゾベンゼン(DA)からポリアミド酸を作成し、その溶液をAu蒸着したガラス基板に塗布し、300°Cで1時間の熱処理によりイミド化しNTA-DAポリイミド薄膜を形成した。このNTA-DAポリイミド薄膜は、以前検討されたピロメリット酸二無水物(PMDA)とDAから作られるPMDA-DAポリイミド薄膜よりも分子鎖に沿った π 電子の広がりを持つことと、分子構造の対称性が良く分子配向の秩序性が良くなるということから抵抗率が低くなると期待した。しかし、オーミックな領域から評価した抵抗率は約 $2.0 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ となりPMDA-DAポリイミド薄膜の抵抗率 $1 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ よりも一桁ほど大きくなり、期待していたよりも高い値を示した。このような結果になったのは、NTA-DAポリイミドの分子構造はPMDA-DAポリイミドのそれよりも繰り返し単位構造内に大きな π 電子の広がりを持つが、NTA-DAポリイミドの前駆体であるポリアミド酸状態での溶解度が低く、重合の際に分子量を充分にあげられず、分子鎖がPMDA-DAポリイミドよりも短かったためと考えられた。また、分子配向は無配向状態である1/3に近く配向はわずかであり、そのため π 電子の広がりが阻害されたというのも抵抗率が大きくなった原因の一つであると考えられる。

以上の結果より、繰り返し単位の π 電子系の大きさはそのポリイミドの抵抗率に大きな影響をあたえるが、ある程度の分子量を得ないと π 共役鎖が短く π 電子系環構造が多くて π 電子が励起されにくいために抵抗率が大きくなる。よって、分子量と π 電子系の広がりを制御したポリイミドは高抵抗材料になり得ると考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、暖かく適切な御指導をいただいた三重大学教授 工学博士 飯田和生先生に心より深い感謝をいたします。

常日頃より数々の有益な御教示をいただいた、三重大学助教授 工学博士 斎藤寧先生に深く感謝いたします。

また、三重大学教授工学博士 中村修平先生、三重大学教授工学博士 遠藤民生先生には有益なご指導を承り大変お世話になりました。

実験器具のことなど幅広く日頃の研究において惜しみないご協力を頂いた文部技員 堀田克則氏に深く感謝します。

そしてこの研究室で共にすごした平成 18 年度 三重大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻卒業生に感謝し、今後のご活躍を期待しております。

本研究の結果は以下に示す大会にて発表を行った。

- 平成 19 年電気学会全国大会 2-057

発表者：中村達樹、飯田和生、斎藤寧、澤五郎

発表題名：「高抵抗材料としてのポリイミド薄膜の電気伝導特性」