UDC 621.315.616.96 : {537.311.324+537.58}

論 文

58-A15

高温におけるポリイミドの電気伝導と熱刺激電流

正 員 飯 田 和 生 (三 重 大)

正 員 中 村 修 平 (三 重 大)

正 員 家 田 正 之 (名 古 屋 大)

正 員 沢 五 郎 (三 重 大)

1. ま え が き

Kapton H フィルムは、図 1 に示すように芳香族ジアミンとピロメリット酸二無水物から低温溶液反応によってポリアミド酸溶液を得て、これを熱または脱水剤によって脱水反応させて作られる代表的ポリイミドフィルムである。Kapton H フィルムは 500°C まで軟化点を示さず、液体ヘリウム温度から 500°C まで極めて良好な機械的特性を有し、最も優れた耐熱性高分子の一つと考えられている⁽¹⁾。これは電気電子機器の絶縁から IC の基板まで広く利用され⁽²⁾、更に IC の配線層間の絶縁膜への応用も検討されている⁽³⁾。

電気的特性に関して、誘電特性は 500°C に及ぶ高温まで調べられ⁽⁴⁾⁽⁵⁾、直流および交流による絶縁破壊も詳しく研究されている⁽⁶⁾。約 200°C 以上の高温における絶縁破壊の強さは他の高分子に比べ最も高いが、室温の値と比べるとかなり低くなる⁽⁶⁾。この高温における絶縁破壊の強さの低下が抑制できれば、このフィルムの電気絶縁における更に有効な応用が期待できる。

著者らの二人は、室温から 300°C までの温度領域、電界上昇率 0.2~3MV/cm・s における絶縁破壊は、純熱破壊過程に支配されていることを報告した⁽⁶⁾。純熱

図 1 ポリイミドの重合反応

Fig. 1. Condensation reaction of polyimide.

破壊はジュール熱によって生ずるので、これらの絶縁破壊現象を明らかにするためには、電気伝導過程を根本的に明らかにする必要がある。電気伝導に関しては、Hanscomb 氏⁽⁷⁾は 350°C、数時間の熱処理した試料について定常電流は熱励起トンネル伝導に關係し、過渡電流は伝導帯の端の準位間のトンネルによる可能性があることを示した。後にこの過渡電流に対して、Sacher 氏⁽⁸⁾は Wrasidlo 氏⁽⁵⁾の誘電特性のデータに基づいて、これが双極子の配向に基づくものであるという解釈を与えた。

著者らはこの誘電分極が伝導キャリアのホッピングに伴う分極であることを示した⁽⁹⁾。一方、定常電流に関して、Sacher 氏⁽¹⁰⁾は 4kV/cm までの低電界で 65~125°C の温度における乾燥フィルムの定常電流は水素イオンによると報告し、このことは Crine 氏⁽¹¹⁾の電気化学的手法によっても支持されている。また、熱刺激電流についても検討が行なわれている⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾。このようにポリイミドの電気伝導について盛んに研究されているが、測定方法、測定範囲に限られており、

Electrical Conduction and Thermally Stimulated Current of Polypyromellitimide at High Temperature. By Kazuo Iida, Member, Shuhei Nakamura, Member (Department of Electronics Engineering, Mie University), Masayuki Ieda, Member (Department of Electrical Engineering, Nagoya University) & Goro Sawa, Member (Department of Electronics Engineering, Mie University).

飯田和生：正員，三重大学工学部電子工学科
中村修平：正員，三重大学工学部電子工学科
家田正之：正員，名古屋大学工学部電気工学科
沢 五郎：正員，三重大学工学部電子工学科

特に耐熱性が問題となるような高温においては試料の受けた熱履歴の影響などにより、電気伝導特性自体にも不明点が多い。

本研究の第一の目的は、120～250℃ の高い温度領域におけるポリイミドの電気伝導特性を根本的に明らかにすることである。ここでは、まず試料の受けた熱履歴による電気伝導の変化について検討し、その結果に基づいて熱履歴の影響の少ないと考えられる条件における電気伝導を導電率の温度依存性、放電電流、熱刺激電流、およびそれらに与える高温長時間熱処理効果から詳細に調べた。また異種金属電極系を用いてキャリア種についても検討した。

2. 実験方法

実験に用いたポリイミドは、公称厚さ 25.4 μm のデュボン社製 Kapton H フィルムである。試料としては、何も処理していない未処理試料と空气中、300℃、7 日間の熱処理を行なった熱処理試料を用いた。この両面に電極として金またはアルミニウムを直径 3cm の円形に真空蒸着した。

この試料を真空容器に設置し、目的により図 2 の手順 A あるいは手順 B に従って実験を行なった。熱刺激電流は、手順 A に従って昇温し、所定の形成条件（形成温度 T_f 、形成電圧 V_f 、形成時間 t_f ）の下で分極し、 V_f を印加したまま -20°C まで急冷した後、短絡して 30 分後昇温速度 $\beta=3.6^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温して求めた。なお、実験は測定ごとに試料を変えて行なった。

図 2 実験手順

Fig. 2. Experimental procedure.

3. 実験結果および検討

〈3.1〉 電気伝導 高温における高分子の電気伝導は、電圧印加前に試料の受けた熱履歴、あるいは電圧印加中に受ける熱履歴の影響を受ける可能性がある⁽⁹⁾。そこで、実験は図 2 に示すように室温から直接測定温度 T_f に昇温する手順（以後、手順 A と呼ぶ）およびいったん 250℃、20 分間の加熱を行なってから測定温度 T_f に降温する手順（以後、手順 B と呼ぶ）により行なった。

手順 A および手順 B による導電率 σ の温度依存性を図 3 に示す。ここで採用した導電率は、電流-時間特性において導電電流を最も反映していると考えられる時点における電流値より算出したものである。すなわち、手順 A においては吸収電流が小さくなる最も長時間側の値 (3,600 秒値) をとったが、高い温度において長時間側で原因不明の電流の上昇が見られるときには極小値をとった。また、手順 B においては電流は時間的に大きく変化しないので、便宜上 10 秒値を採用した。図 3 から導電率は電圧印加前に試料の受けた 250℃、20 分間の加熱により大きな影響を受ける

図 3 熱履歴の異なるポリイミドの導電率の温度依存性

Fig. 3. Electrical conductivity as a function of reciprocal temperature for polyimide with different thermal histories.

図 4 電流に対する熱履歴の影響

Fig. 4. Influence of thermal history on electric current.

ことがわかる。

次に、この加熱の影響が非可逆的变化かどうかを検討するため 250°C、20 分間の加熱後、いったん室温まで温度を下げ、所定の時間 (t_{rest}) 室温で保存した後、再び測定温度 T_f に昇温し、電圧 V_f を印加して電流 I を測定した。その結果を図 4 に○印で示す。なお、図 4 には手順 A および手順 B による結果をそれぞれ□印および■印で示した。電流 I は t_{rest} が増加するに従って、手順 B による値から手順 A による値に向かって次第に減少する傾向が見られた。このことから、250°C、20 分間の加熱により導電率が増加するのは、高温で増加したキャリアが温度を下げてでも残留し、長時間にわたって熱不平衡状態にあるためと考えられる。以下では、このような熱不平衡キャリアの残留などの二次的因子が比較的少ないと考えられる手順 A による結果について検討を行なうことにする。

図 3 において、手順 A による導電率の活性化エネルギー H_a は約 200°C を境として変化し、その値は高温側および低温側でそれぞれ約 2.7 eV および約 1.0 eV である。高温側は前に報告したように短時間領域においてキャリアのホッピングに伴う分極による吸収電流が見られる温度領域である⁽⁹⁾。このキャリアのホッピングに伴う分極は古くより無機ガラスなどで見いだされ⁽¹³⁾、この分極に対しては導電率 σ 、分極の緩和時間 τ および誘電分散の大きさ $\Delta\epsilon_r$ の間に次の関係が成立する⁽⁹⁾。

$$\sigma = \epsilon_0 \Delta\epsilon_r / \tau \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ϵ_0 : 真空の誘電率

次に、約 200°C 以下の低温側の温度領域における吸収・放電電流の例を図 5 に示す。同図において、導電

図 5 200°C 以下の低温側における吸収電流および放電電流の例

Fig. 5. Examples of charging and discharging currents in the low temperature region below 200°C

電流に比べ吸収電流成分は小さい。ここで、放電電流から分極の緩和時間 τ および誘電分散の大きさ $\Delta\epsilon_r$ を求めた⁽⁹⁾。その値は、例えば 180°C で $\tau \approx 150$ s, $\Delta\epsilon_r \approx 1$ であった。

これらの τ と $\Delta\epsilon_r$ の値から、(1)式を用いて求めた導電率の値を図 6 に□印で示す。図 6 の実線は図 3 の実測値である。低温側で(1)式より求めた導電率は実測値より小さく、高温側の導電率の実測値を外挿した線上の値と一致する。このことは、活性化エネルギーが高く、(1)式のような分極を伴う伝導成分と活性化エネルギーが低い伝導成分とが重畳しており、200°C 以下の低温側の電気伝導は後者によって支配されていることを示している。

図 7 は空气中、300°C、7 日間の高温長時間の熱処理を行なった試料の導電率の温度依存性を示す(以後、この熱処理を手順 B に伴う熱処理と区別するため、「高温長時間熱処理」と呼ぶ)。なお、前述のように実験は手順 A で行なった。図 7 において未処理試料(破線)と比較すると、高温長時間熱処理の導電率に与える影響は約 200°C 以上の高温側で大きく、約 200°C 以下の低温側では比較的小さい。すなわち、高温長時間熱処理によって未処理試料で見られた高温側の活性化エネルギーの大きい成分はほとんど消滅し、120~250°C の全測定領域にわたって約 200°C 以下の低温側の導

図 6 放電電流から求めた τ , $\Delta\epsilon_r$ を用いて(1)式から求めた計算値と導電率の実測値の比較

Fig. 6. Comparison of conductivities between measured values and calculated values from eq. (1) by using τ and $\Delta\epsilon_r$ estimated from discharging current.

電率とはほぼ同じ活性化エネルギーを持つようになる。また、低温側の導電率に関しては高温長時間熱処理によってその活性化エネルギーはほとんど変わらないが、その大きさは若干小さくなる。これは前述の手順 B に伴う比較的低い温度で短時間の熱処理 (250°C, 20 分) の場合とは対称的であり、高温長時間熱処理による高分子構造の変化を示唆している。

ポリイミドのキャリアについては、Crine 氏ら⁽¹¹⁾は 100~160°C の温度領域において Au-PI-Ag 系 (PI: ポリイミド) がガルバニ電池を形成することを基に、キャリアが未反応基であるカルボン酸より遊離した水素イオンであるという Sacher 氏の考え方⁽¹⁰⁾を支持している。この点に関して 250°C に至る高い温度領域について吟味する。

図 8 に示すように、未処理試料について階段状に温度を変化したときの Au-PI-Al 系の短絡電流 I_s を温度の関数として図 9 (a) に示す。図 9 において点線は等温における電流の時間変化に対応し、また破線は図 3 の導電率の温度依存性を上下に平行移動させたも

図 7 導電率の温度依存性に与える高温長時間熱処理の影響

Fig. 7. Influence of a high temperature-long period heat treatment on the temperature dependence of electrical conductivity.

図 8 Au-PI-Al 系の実験手順

Fig. 8. Experimental procedure for Au-PI-Al system.

のである。図 9 (a) において短絡電流 I_s は導電率と類似の温度依存性を示すが、温度変化手順などが異なるので厳密な比較はできない。

そこで、図 8 の温度変化手順による電流の温度依存性を求めた。なお、このとき Au-PI-Au 系に一定電圧 1V を印加して電流を測定した。その結果を図 9 (b) に示す。同図 (a), (b) はほぼ等しい温度依存性を示すので、Au-PI-Al 系の短絡電流は温度に対してほぼ一定の起電力とポリイミドの導電率によって決まる内部抵抗とによって決まることがわかる。この事実は 120~250°C の本実験の全温度領域において、ポリイミドの低電界の電気伝導はイオン性であることを示している⁽¹⁴⁾。

図 9 Au-PI-Al 系の短絡電流および Au-PI-Au 系の導電電流 (図 8 の実験手順による)

Fig. 9. Short-circuit current of Au-PI-Al system and conduction current of Au-PI-Au system under the experimental procedure given in Fig. 8.

〈3・2〉 熱刺激電流 導電特性を更に明確にするため熱刺激電流を測定した。図 10 は $T_f = 180^\circ\text{C}$, $t_f = 1\text{ h}$ における種々の値の V_f に対する熱刺激電流 (TSC) を示す。同図において、TSC には三つのピーク α' , α および β が約 210°C (α'), 約 180°C (α) および約 45°C (β) に見られる。これらのピークは形成条件によって変化する。この点について以下順次検討する。

α' ピークは V_f が低いと検知できないが、 V_f が高くなると現われ、次第に大きくなる。しかし、 V_f が $1,000\text{ V}$ 以上になるとそのピーク値が飽和する傾向が見られる。図 11 は α' ピークが顕著に現われる形成条件における TSC のピーク値 I_p の電極金属依存性を示す。 α' ピークは図 11 からわかるように電極金属に依存するので、電極界面付近に蓄積したキャリアに基づくものと考えられる。

図 12 は α ピークが顕著に現われる形成条件における TSC を t_f をパラメータとして示す。図 13 に示すように、 α ピークの放電電荷量は形成温度 T_f と同一の温度における等温放電電流の電荷量にほぼ一致し、かつこれらのいずれの放電電荷量も電極金属に依

$T_f = 180^\circ\text{C}$, $t_f = 1\text{ h}$, V_f : パラメータ

図 10 ポリイミドの熱刺激電流の一例

Fig. 10. Example of thermally stimulated current of polyimide.

図 11 α' ピークに対する電極金属の影響
Fig. 11. Effect of electrode material on α' peak.

図 12 α, β ピークの形成時間 t_f による変化
Fig. 12. Variation of α and β peak with forming period t_f .

存しない。また、 α ピークのピーク温度 T_m と前述のホッピングに伴う分極の緩和時間 τ の活性化エネルギー H (2.7 eV) を用いて、ピーク温度 T_m における緩和時間 τ を次式より評価すると、

$$\tau = kT_m^2 / \beta H \quad (2)$$

$T_m = 180^\circ\text{C}$ に対して $\tau = 109\text{ s}$ となる。この τ の値は高温側で観測されたホッピングに伴う分極の緩和時間の温度依存性における外挿値 (約 120 s) および図 5 の等温放電電流から求めた緩和時間 (約 150 s) とほぼ一致した。従って、 α ピークはホッピングに伴う分極によるものと考えられる。前述のように、 α ピークが電極金属に依存しないこともホッピングに伴う分極がバルクの過程であることと矛盾しない。

また 160°C における τ は 10^3 s 程度であるので、図 12 において t_f が 1 時間、5 分、1 分と短くなるに従い α ピークの大きさが小さくなるのは、分極の緩和時間 τ に比べて形成時間 t_f が小さくなるためと考えれば理解できる。

図 13 Au および Al 電極における α ピークの電荷量と等温放電電荷量との比較

Fig. 13. Comparison between the charges estimated from discharging current and thermally stimulated current (α peak) with Au and Al electrodes.

図 14 未処理試料と熱処理試料の熱刺激電流
Fig. 14. Thermally stimulated current of as-received sample and heat treated sample.

図 14 は 300°C 、7 日間の高温長時間熱処理を行なった熱処理試料と未処理試料の TSC を示す。高温長時間熱処理により、 α' ピークには大きな変化は見られないが、 α ピークは減少しほとんど検出できなくなる。 α' ピークに対する高温長時間熱処理の効果と図 7 に示した導電率の低温側の活性化エネルギーの小さい成分に対する高温長時間熱処理の効果とは類似している。これは、この場合の α' ピークには主として導電率の活性化エネルギーの小さい成分が関与していることを示している。ただし、ここで対象とした形成温度は 180°C 以下であるので、未処理および高温長時間熱処理試料ともに、形成時の導電電流成分の大部分はもとも活性化エネルギーの低い伝導成分である。一般論として、 α' ピークが活性化エネルギーの低い成分だけによって生ずるかどうかについては、未処理試料で導電電流成分の大部分が活性化エネルギーの高い成分となる高温側で形成したエレクトレットについて吟味す

図 15 文献データを整理した損失ピーク周波数の温度依存性

Fig. 15. Temperature dependence of frequency of loss peak compiled from published data.

る必要がある。しかし、高温側の形成温度では原因不明の電流の上昇を生ずるので、その点は現在不明である。

一方、 α ピークが高温側の活性化エネルギーの高い伝導過程に伴う分極によるという考え方は、高温長時間熱処理による図 7 の高温側の導電率および図 14 の α ピークの変化と矛盾しない。 α , α' ピークの温度領域に現われる TSC のピークに関して Tanaka 氏ら⁽¹²⁾は、分極形成時に陰極から注入された電子が陰極近傍のトラップに捕えられたことによるものとしている。この Tanaka 氏らのピークは高電界で飽和すること、電極金属に依存することなどから α' ピークに対応するとも考えられる。しかし Tanaka 氏らの場合、電圧印加前に 300°C、30 分間の熱処理がされているなど本実験とは条件の違いもあり、詳細な比較検討は困難である。

β ピークについて検討するために、それに関連すると思われる誘電特性および動的力学特性の損失ピーク周波数についての従来の報告^{(12)(15)~(19)}を、著者らがまとめた結果を図 15 に示す。同図には二つの分極 I, II が見られる。分極 I および II の活性化エネルギーを用いて、TSC の β ピークのピーク温度 ($T_m=45^\circ\text{C}$) における損失ピーク周波数 $f_m (=1/2\pi\tau)$ を (2) 式を用いて求めてみた。その結果は分極 I および II に対してそれぞれ $2.0 \times 10^{-3} \text{ Hz}$ および $1.1 \times 10^{-3} \text{ Hz}$

となり、図 15 にそれぞれ ● I 印および ● II 印で示した。これらの計算値のうち分極 II に対するものは f_m-1/T 特性に比較的良く一致する。従って、 β ピークは 100°C で約 100 Hz に損失ピークを持つ双極子による分極(II)に対応するものと考えられる。

4. む す び

耐熱性高分子ポリイミドの 120~250°C の温度領域における低電界電気伝導を検討した。電気伝導特性は試料の受けた熱履歴によって大きな影響を受けることが明らかにされ、その原因は主として加熱によって試料内に生成した熱不平衡状態にあるキャリアによるものと考えられた。

次に、これらの熱不平衡の問題が比較的少ないと考えられる実験手順に従って得られた電気伝導特性について検討を行なった。その結果、導電電流の活性化エネルギー H_e は約 200°C を境として変化し、その高温側では $H_e=2.7 \text{ eV}$ であり、分極を伴うホッピング伝導に支配され、低温側では $H_e=1.0 \text{ eV}$ であった。また空气中、300°C、7 日間の高温長時間熱処理を行なうと、高温側で見られた成分は顕著に減少するが、低温側で見られた成分の変化は小さい。

また、Au-PI-Al 系の短絡電流の性質から本実験温度領域では電気伝導はイオン性であることが示された。120~180°C で分極した試料の熱刺激電流には 0~250°C の間に高温側から α' , α および β の三つのピークが見られ、それぞれのピークは次のような過程に基因すると考えられた。すなわち、 α' ピークはキャリアの電極界面付近での蓄積によるもの、 α ピークは 200°C 以上の高温側の電気伝導を支配するホッピング伝導に伴って生ずる分極によるもの、 β ピークは 100°C で約 100 Hz に損失ピークを持つ双極子分極によるものと考えられた。

終りに、本実験を進めるにあたり協力していただいた三重大学卒業生 小西庸雄、鈴木敏弘、西沢 彰、小出哲也、森脇義憲の諸氏に心より感謝いたします。なお本研究の一部は文部省科学研究費（奨励研究 A）の援助によって行なわれた。

(昭和 57 年 1 月 20 日受付, 同 57 年 9 月 6 日再受付)

文 献

- (1) L. E. Amborski: "H-film—A new high temperature dielectric", *Ind. Eng. Chem.*, **2**, 189 (1963)
- (2) 西崎: 「耐熱性高分子はいかに使われているか」, 高分子, **26**, 348 (昭 52)
- (3) L. B. Rothman: "Properties of thin polyimide films", *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2216 (1980)
- (4) W. J. Wrasidlo: "Motion in poly [4,4'-oxydiphenylene]"

- pyromellitimide", *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B-3**, 559 (1972)
- (5) W.J. Wrasidlo: "The nature of dielectric losses in H-film", *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, **11**, 2143 (1973)
- (6) 長尾・西田・沢・家田: 「耐熱性高分子の絶縁破壊とその向上に対する一考察」, 第11回電気絶縁材料シンポジウム予稿集, p. 105 (昭 53)
- (7) J.R. Hanscomb & J.H. Calderwood: "Thermally assisted tunnelling in polyimide film under steady-state and transient condition", *J. Phys. D*, **6**, 1093 (1973)
- (8) E. Sacher: "The transient current in polyimide film", *ibid.*, **7**, L 105 (1974)
- (9) G. Sawa, K. Iida, S. Nakamura & M. Ieda: "Transient current of polyimide in the time range 10^{-4} — 10^1 sec at temperatures 180~280°C", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, **EI-15**, 112 (1980)
- (10) E. Sacher: "Dielectric properties of polyimide film. II. DC properties", *ibid.*, **EI-14**, 85 (1979)
- (11) J.-P. Crine, D.-L. Piron & A. Yelon: "Electrochemical effects in M_1 -PET- M_2 structures above 100°C", Conf. Electr. Insul. Dielec. Phenom. NAS-NRC, p. 226 (1977)
- (12) T. Tanaka, S. Hirabayashi & K. Shibayama: "Thermal depolarization current study of polypyromellitimide", *J. Appl. Phys.*, **49**, 784 (1978)
- (13) T. Nakajima: "Correlation between electrical conduction and dielectric polarization in inorganic glasses", Conf. Electr. Insul. Dielec. Phenom., p. 168 (1971)
- (14) G. Sawa, T. Inayoshi, Y. Nishino, S. Nakamura & M. Ieda: "Determination of predominant carrier species in organic polymers by a galvanic cell", *J. Appl. Phys.*, **48**, 2414 (1977)
- (15) E. Butta, S. de Petris & M. Pasquini: "Young's modulus and secondary mechanical dispersion in polypyromellitimide", *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 1073 (1969)
- (16) W. Wrasidlo: "Transitions and relaxations in aromatic polymers", *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **9**, 1603 (1971)
- (17) R. M. Ikeda: "A mechanical effect of orientation", *Polymer Lett.*, **4**, 353 (1966)
- (18) 加藤・下村・古屋・長坂・横田・神戸: 「芳香族ポリイミドの動的粘弾性」, 材料, **20**, 582 (昭 46)
- (19) E. Sacher: "Dielectric properties of polyimide film. I. AC properties", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, **EI-13**, 94 (1978)