

真空蒸着法で作成したPVDF薄膜の電気伝導

Electrical Conduction in The Evaporated PVDF Thin Films

前田昭徳 落合鎮康 大橋朝夫 小嶋憲三

Akinori Maeda, Shizuyasu Ochiai, Asao Ohashi, Kenzou Kojima

abstract Electrical conduction properties of the vacuum-evaporated polyvinylidene fluoride thin films were investigated. The conduction mechanism was discussed in terms of the space-charge limited conduction model with a single trap level. The trap density was estimated as $5.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in the specimen deposited at 35°C as a substrate temperature T_s . The trap density increased about one order and the carrier mobility decreased from 1.2×10^{-10} to $8.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ with increasing the T_s from 35 to 80°C . According to X-ray diffraction analysis, the crystallinity decreased also with increasing the T_s . This suggests that the traps in the deposited PVDF thin film originate from the amorphous part. PVDF molecular arrangement on a glass substrate was discussed using a polarized FTIR.

1. はじめに

最近、有機高分子材料は電力機器のみならずエレクトロニクス素子における絶縁材料、電子デバイスに広く使用されるようになってきた。しかし高分子薄膜の性質、特に絶縁破壊などの電気的特性は、用いる高分子の分子構造とその高次構造、作成の方法により大きく異なってくる。高分子材料であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)は、圧電性¹⁾、焦電性²⁾として注目を集めてきたが、さらに積極的に記録材料³⁾として用いようという考えもある。このような材料を用いて素子を作成するためには材料を薄膜にする技術が必要とされる。高分子を薄膜化する方法としては、キャスト法やスピニングコート法に代表されるウェット法とCVD法や真空蒸着法などのドライ法がある。最近、我々は、分子配列などの高次構造を比較的簡単に制御できる真空蒸着法を用いて、種々の材料の薄膜化を試みている。しかし、PVDFの蒸着膜における基本的な電気特性についての報告はほとんどなされていないのが現状である。

本報告では、真空蒸着法により基板温度を変えて作成されたPVDF薄膜の物理・化学構造

と直流電界下の電気伝導性について検討を行った。

2. 試料および実験方法

試料は市販の呉羽化学工業(株)の α 型ポリフッ化ビニリデン(KF-1000)ポリマーを用いた。まず、このPVDFポリマーをバイレックスガラスの試験管に入れる。次に、これらを円筒状の遠赤外線セラミックヒータに挿入し、 10^{-4} Pa 台の真空中で加熱蒸着した。加熱温度は 430°C とした。蒸着用基板には $30 \times 30 \text{ mm}^2$ のカバーガラスを用い、蒸発源からの距離を 10 cm に配した。基板ガラスは、まず中性洗剤、つづいて蒸留水、メタノール、アセトンの順に超音波洗浄を行なった。基板温度は図1に示す赤外線ランプと温度制御器により一定温度に保たれ、PVDFの蒸着条件は表1に示すように、蒸着温度(T_d)を 430°C 一定とし、基板温度(T_s)は 35 、 60 および 80°C の3種類とした。蒸着速度とフィルム厚は水晶振動式膜厚制御器(INFICON, XTC型)によりモニタされ、各基板温度にたいして膜厚(d)が約

350 nm になるように蒸着時間を変化させた。このときの蒸着速度 (V_d) は約 6 ~ 11 nm/min と基板温度が高いほど大きかった。また、実際の膜厚は蒸着後に表面粗さ計 (DEKTA K II A) により計測された。電気伝導測定用の試料は、カバーガラス上に下部電極として楕形状に金を真空蒸着し、さらに上部電極として 1 mm 幅で金を蒸着して 1 mm² の面積を有する Au/PVDF/Au/ガラスのサンドイッチ形セルを作成した。FTIR 測定用試料は、あらかじめ Al が蒸着されたガラス基板上に PVDF を蒸着した。図 1 に薄膜作成用装置のベルジャー内の各配置を示す。

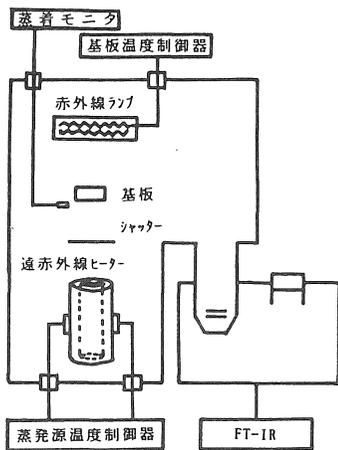


図 1. 薄膜作成用装置内の各配置図

試料のキャラクタリゼーションとして FTIR (島津製作所 FTIR-4300)、X線回折 (島津製作所 XD-3A 形) を用いて行なった。

表 1. PVDF の蒸着条件

蒸着温度 (°C)	基板温度 (°C)	蒸着時間 (min)
430	35	60
430	60	40
430	80	30

電流-電圧特性は、直流電圧を低電圧より 1 秒間印加しながら順次昇圧し、そのときの電流をエレクトロビコアンメータ (アドバンテスト TR8641) で測定した。なお、電気特性の測定は、部分放電などを防ぐためにすべて 10⁻¹ Pa の真空中で行なった。また、測定温度は全て室温とした。

3. 結果と考察

3-1. PVDF 蒸着膜のキャラクタリゼーション

図 2 に作成された PVDF 蒸着膜の反射型 (RAS-1) FTIR スペクトルを、波数 1500 ~ 400 cm⁻¹ の範囲で示す。これらの主な吸収ピークは R. E. Belke⁴⁾ により表 2 に示すような帰属が明らかにされている。また、高配向性 PVDF 延伸フィルムについて、W. Kaufmann⁵⁾ が α 相の IR 吸収バンドとして 976、855、796、765、612 および 530 cm⁻¹ を、また β 相の吸収として 510 cm⁻¹ を観測している。

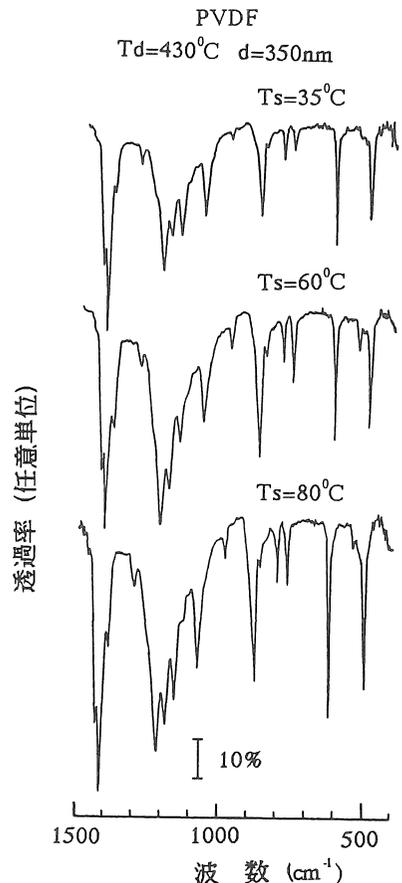


図 2. PVDF 蒸着膜の FTIR スペクトル

有機高分子物質を加熱蒸着すると、低分子量化やフッ素の離脱などの指摘があるが、PVDF キャスティング膜⁴⁾や蒸着膜についての田所ら⁵⁾の結果と主要な吸収ピークはほとんど一致

している点から、我々の作成したPVDF蒸着膜の化学構造は変化せずに維持されていることが判かる。さらに、その結晶構造は、使用した原料と同様な α 型の結晶を主とするものと考えられる。基板温度を高くすると吸収ピーク的位置は変化せず吸収ピークのみが大きくなる結果が得られた。この結果はほぼ一定膜厚にもかかわらず吸収が増加していること、および反射型IRでは基板に垂直なダイポールの吸収を観測している特徴を考慮すると、基板温度の上昇につれて配向性が向上していること、および今回用いた基板温度の範囲内では、PVDF分子の主たる化学構造は維持されていることを示唆している。

表2 PVDFのIR吸収バンド

PVDF peak(cm^{-1})	peak assignment
1424	CH_2 bend - CH_2 wag
1405	CH_2 bend + CH_2 wag-antisym C-C stretch
1384	CH_2 bend + CH_2 wag
1294	asym CF_2 stretch - CF_2 rock
1212	asym CF_2 stretch + CH_2 wag
1183	sym CH_2 stretch + CH_2 twist
1151	asym C-C stretch - CF_2 rock
1070	sym C-C stretch
875	sym C-C stretch + skeletal $\text{CF}-\text{CH}-\text{CF}$ bend
796	CH_2 rock
763	CF_2 bend + skeletal $\text{CF}-\text{CH}-\text{CF}$ bend
615	CF_2 bend - skeletal $\text{CH}-\text{CF}-\text{CH}$ bend
489	CF_2 bend + CF_2 wag

次に、PVDF蒸着膜の配向を調べるために偏光FTIRスペクトルを測定した。図3は蒸着膜($T_s = 80^\circ\text{C}$)の基板にたいして、平行(P)偏光(\parallel)と垂直(S)偏光(\perp)IRを入射したときのスペクトルを示す。垂直偏

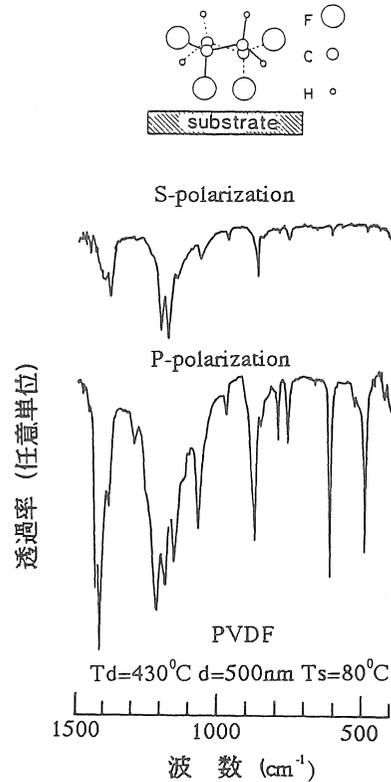


図3. 蒸着膜の偏光IRスペクトル

光では平行偏光と比較して 489 cm^{-1} (CF_2 bend+ CF_2 wag)、 615 cm^{-1} (CF_2 bend-skeletal $\text{CH}-\text{CF}-\text{CH}$ bend)、 1070 cm^{-1} (sym C-C stretch) 1405 cm^{-1} (CH_2 bend+ CH_2 -wag-antisym C-C stretch) が顕著に減少した結果が得られた。PVDFの α 相の結晶は、挿入図に示す分子配列をとっているので実験結果をより満たすためには、PVDFの分子軸は、基板にたいしてやや角度をもって平行に配列していると考えられる。

図4にCu-K α 線によるX線回折スペクトルを示す。 $2\theta = 38.5^\circ$ に主たるピークが観測された。このピークは蒸着膜が 2.34 \AA の周期性を有することを示しているものと思われる。しかし、C. Nakafukura¹⁾やH. Horibe²⁾が述べている α 型結晶特有の回折ピーク($2\theta = 20^\circ$ 付近)は認められなかった。一方、基板温度の上昇にともない回折ピークが小さくなることから $T_s = 80^\circ\text{C}$ で作成した薄膜は大部分が無秩序な状態でスタッキングしていると思われる。PVDF薄

膜の表面は、表面粗さ計からの観測結果より基板温度の変化にたいして10~20nm程度の変化しか見られず、なめらかな蒸着膜であることがわかった。

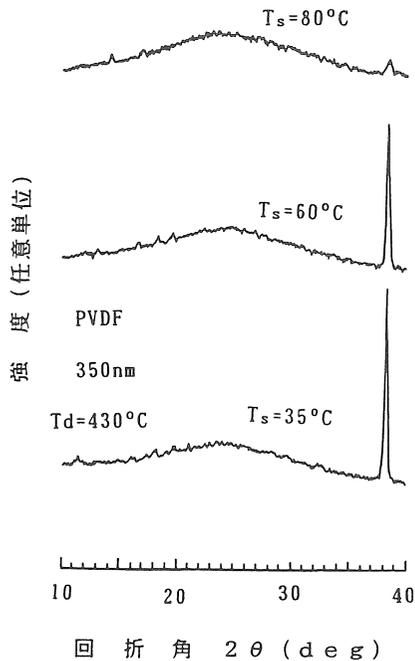


図4. 蒸着膜のX線回折スペクトル

また、基板温度 T_s が高いほど蒸着速度が増える傾向が認められたのはポリプロピレン (PP) 蒸着膜でも観測されているが、一般にポリマーを加熱蒸着すると一旦蒸発時に低分子化が起こり、基板上に到達したのち重合 (高分子量化) が進むことが推測される。この際 T_s が高いほど重合の進行が促進されることが考えられる。このことは逆に、 T_s の異なる膜では分子量が異なる可能性も考慮する必要がある。即ち、 T_s が高いほど分子量が大きい膜ができている可能性があるためと思われる。

3-2. PVDF蒸着膜の電気特性

図5に $T_d = 430^\circ\text{C}$ 、 $T_s = 35, 60$ および 80°C で作成した蒸着膜における導電電流の電圧依存性を示す。この電流は、空間電荷制限電導 (SCLC) を示唆するような $I \propto V^n$ の関係が認められた。 $T_s = 35^\circ\text{C}$ で蒸着した試料の電流は、およそ1Vまではオーミ

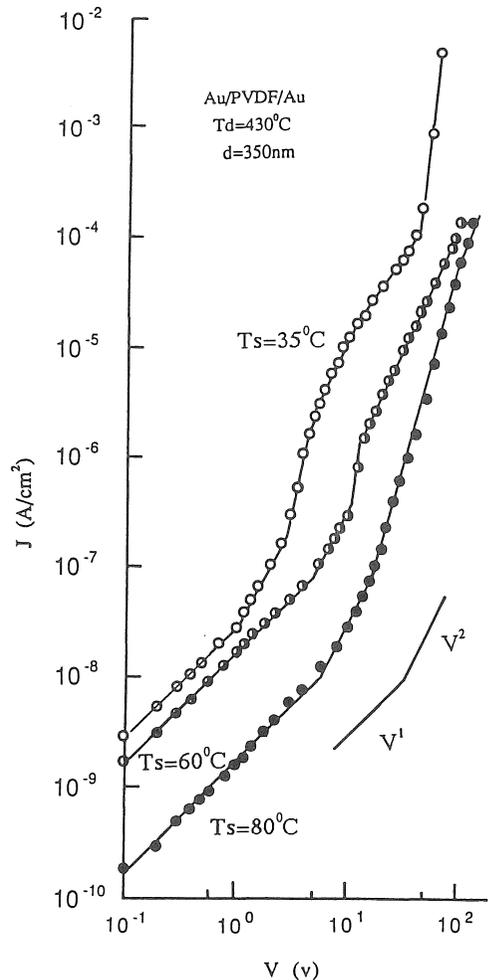


図5. PVDF蒸着膜の電流密度-電圧特性 (基板温度依存性)

ック、2.6Vまで $n=2$ を、その後5.5Vまでは急増 ($n=4\sim 5$) し再度 $n=2$ に戻ったのち高電界特性に移行する。ただし、図5中の $T_s = 80^\circ\text{C}$ で作成された試料の $V-I$ 特性では、2乗則は必ずしも明確ではなく、Lampert⁹⁾の指数関数分布をしたトラップモデルでも適用できそうである。最近、多くの有機蒸着膜においてSCLC電導が観測されているが、特にT. S. Shafair¹⁰⁾がPbPcの蒸着膜で指数関数分布のトラップ準位を考慮したモデルで説明している。ここで、図5に示されたPVDF蒸着膜の $V-I$ 特性を考察するために、簡単な単一エネルギートラップを有するSCLCの伝導モデルで考えてみる。SCLCの模式図を図6に示す。1の領域

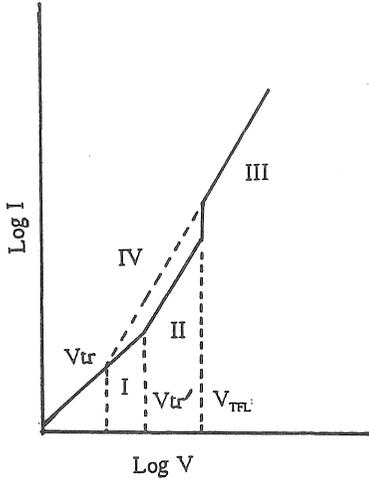


図6. SCLCの模式図

は、熱平衡電子 (n_0) による低電界オーミック領域である。

$$I = e n_0 \mu \frac{v}{d} \quad (1)$$

ここで μ はキャリア移動度、 d は試料厚である。電圧を上昇させるとキャリア注入が盛んになり、トラップ電荷は空間電荷を形成し、IIの領域に移行する。そのときの電流は、(2)式に従って

$$I = \frac{9}{8} \frac{\epsilon \mu \theta v^2}{d^3} \quad (2)$$

v^2 に比例した電流が観測される。ここで θ は、トラップキャリア n_t に対する自由キャリアの割合を示す。さらに電圧を上げると、トラップが全部満たされ $\theta = 1$ となり、電流は不連続にIIIの領域に移行することになり、電流は(3)式で表わされる。

$$I = \frac{9}{8} \frac{\epsilon \mu v^2}{d^3} \quad (3)$$

この電圧-電流特性で、(1)式=(2)式とおけばその境界電圧 V_{tr} が求められる。同様にしてトラップ充満電圧 V_{TFL} およびトラップフリーの遷移電圧 V_{tr} は、それぞれ以下の関係を満たすことになる。

$$V_{tr} = \frac{8 e n_0 d^2}{9 \cdot \epsilon} \quad (4)$$

$$V_{tr}' = \frac{e n_0 d^2}{9 \cdot \epsilon \theta} \quad (5)$$

$$V_{TFL} = \frac{2 \cdot e N_t d^2}{3 \cdot \epsilon} \quad (6)$$

θ は(4)、(5)式から $\theta = V_{tr} / V_{tr}'$ となりグラフから求めることができる。これらの式からSCLCに関するパラメータを求め表3にまとめた。

表3. PVDFのSCLCパラメータ

Ts (°C)	35	60	80
n_0 (cm ⁻³)	5.5 · 10 ¹⁴	4.0 · 10 ¹⁵	5.6 · 10 ¹⁵
N_t (cm ⁻³)	5.7 · 10 ¹⁵	2.2 · 10 ¹⁶	3.0 · 10 ¹⁶
θ	0.18	0.38	0.43
μ (cm ² / v · s)	1.2 · 10 ⁻¹⁰	9.6 · 10 ⁻¹¹	8.6 · 10 ⁻¹¹

トラップ密度 N_t は約 10^{16} cm⁻³ で Ts が高くなるにつれて増加する傾向がある。このことは、図4で示したように Ts が高くなるにつれて非晶化することに関係するトラップであることが考えられる。また、熱平衡キャリア n_0 は $10^{14} \sim 10^{15}$ cm⁻³ となり、他のSCLCを示す蒸着有機薄膜の値¹⁰⁾と極端な差はなく、妥当な値といえる。さらに、オーミック領域Iで移動度 μ を求めてみると $10^{-10} \sim 10^{-11}$ cm² / v · s の範囲で基板温度の上昇につれて移動度が低くなっている。この結果と前述のTsの上昇により試料が非晶化することを併せて考えると、この領域の電導においても電子性キャリアが主役であることが示唆される。ただし、実験データにおけるオーミック領域は、電子性キャリアの移動度だけとは考えずらくI-t特性も時間とともに減衰することから、吸収電流、さらにはイオン性電流も含まれている可能性もある。しかし、PVDFフィルムで小崎ら¹¹⁾は、極性反転法を用いて 100° C でおよそ 2×10^{-8} cm² / v · s の移動度を得て

おり、我々が作成した蒸着膜の移動度とは2桁程度の差が認められた。

4. まとめ

P V D F の真空蒸着膜の電気特性について、基板温度および膜厚を変化させて実験した。I R 吸収およびX線回折の測定結果から、P V D F 分子の化学構造は真空蒸着法で薄膜化しても損なわれないことが分かった。また、基板にたいしてやや角度をもって平行にC軸が配向し、面間隔が2.34Åで堆積しており、基板温度が高くなるにつれ非晶質化することも判明した。今回作成した蒸着膜での電気伝導は単一の不連続トラップ準位を考慮した空間電荷制限電流(SCLC)で律速されていることが示唆された。

今後は、基板温度を低温化して配向性が良く、結晶化した薄膜を作成する技術(条件)を確立すること、およびブレンド蒸着膜¹²⁾での結果をもとにして高導電性の期待があるP型有機半導体材料との共蒸着によりブレンド薄膜を作成し、有機太陽電池などへの応用を研究対象としたい。この研究の一部は、内藤科学財団の助成によって行なわれた。また、試料を提供いただいた呉羽化学工業(株)にお礼申し上げます。

また、本研究で用いた真空蒸着膜は昭和63年度私大設備『超薄膜作成装置』により作成された。

参考文献

- 1) M.G.Broadhurst, G.T.Davis and J.E. Mckinney; J.Appi.Phys.,vol.49, pp.4992 (1978)
- 2) G.Pfister, M.Abkowitz and R.G. Crystai; ibid.,vol.44 pp.2064 (1973)
- 3) M.Date, S.Watanabe and T.Furukawa; Polymer Preprints,vol.34,pp.2977 (1985)
- 4) R.E.Belke and I.Cabasso;Polymer, vol.29,pp.1838(1989)
- 5) W.Kaufmann, J.Petermann, N. Reynolds,E.L.Thomas and S.L.Hsu; Polymer,vol.30,pp.2147-2152(1989)
- 6) M.Kobayasi, .K.Tashiro and H. Tadokoro; Macromolecules,vol.18, pp.158,(1975)
- 7) C.Nakafuku and M.Yasuniwa; Polymer Journal,vol.19,pp.1845(1987)
- 8) H.Horibe,F.Baba and S.Eto; Polymer Preprints,Japan,vol.38,no.10(1989)
- 9) M.A.Lampert; Volume-controlled current injection in insulators. Reports on Progress in Physics, vol.27,pp.329-367(1964)
- 10) T.S.Shafai and R.D.Gould; INT.J. Electronics,vol.69,No.1,pp.3-9 (1990)
- 11) Kosaki et al; J.phys.Soc.,Japan vol.29,pp.1012(1970)
- 12) 前田、依田、小嶋 ;電気学会全国大会 P.340 (1981)