

高分子材料における電荷注入と
その評価に関する研究

小 鳴 憲 三

報告番号	乙第 2496 号
------	-----------

目 次

第1章 序 論	1
§1-1 緒 言	1
§1-2 高分子材料の電子的性質に関する従来の研究	4
<1-2-1> キャリヤの生成	5
(1-2-1-1) バルク内におけるキャリヤ生成	5
(1-2-1-2) 外部からのキャリヤ注入	6
<1-2-2> キャリヤトラップ	7
<1-2-3> 発光現象	9
§1-3 本研究の目的	10
§1-4 本論文の概要	11
参考文献	13
第2章 電界注入キャリヤによる電子トラップの解析	16
§2-1 緒 言	16
§2-2 エレクトレット研究の歴史的背景	17
§2-3 熱刺激電流の理論	18
§2-4 試料および実験方法	20
§2-5 実験結果	23
<2-5-1> 熱刺激電流の電極金属依存性	23
<2-5-2> Au-PET-Al 試料における形成電圧の極性 効果	24
<2-5-3> Au-PET-Al 試料の熱刺激電流の形成電界 依存性	25
<2-5-4> P ₂ (P ₃)ピークのコレクティング電界による 温度シフト	27
<2-5-5> 熱刺激電流の活性化エネルギー	28

§ 2-6	考 察	30
§ 2-7	結 論	34
	参考文献	35
第 3 章 電子線照射による電子注入とトラップの解析		
§ 3-1	緒 言	38
§ 3-2	実験方法	39
< 3-2-1 >	電子線発光に関する測定	39
< 3-2-2 >	熱刺激電流および熱発光の測定	40
§ 3-3	実験結果	40
< 3-3-1 >	電子線発光	40
(3-3-1-1)	加速電圧およびビーム電流と発光強度	40
(3-3-1-2)	発光スペクトル (PET, PEN)	43
< 3-3-2 >	電子線励起熱刺激電流と熱発光 (PET)	44
(3-3-2-1)	加速電圧と熱刺激電流および熱発光	44
(3-3-2-2)	ビーム電流と熱刺激電流および熱発光	46
(3-3-2-3)	照射時間と熱刺激電流および熱発光	46
(3-3-2-4)	照射温度と熱刺激電流および熱発光	48
(3-3-2-5)	照射過程における V_d の効果	48
(3-3-2-6)	再結合過程における V_c の効果	48
§ 3-4	考 察	51
< 3-4-1 >	電子線発光	54
< 3-4-2 >	発光スペクトル	54
< 3-4-3 >	電子線励起熱刺激電流と熱発光 (PET)	56
§ 3-5	その他の高分子材料の電子線発光と熱刺激電流および 熱発光	58
< 3-5-1 >	芳香族環を分子鎖内に持つ高分子材料	58
< 3-5-2 >	π 電子を含まない鎖状高分子	60
§ 3-6	結 論	63
	参考文献	64

第4章 光生成キャリアによるトラップの解析	66
§4-1 緒言	66
§4-2 実験方法	66
§4-3 実験結果	69
<4-3-1> PETの光エレクトレットからの熱刺激電流	69
<4-3-2> PENの光エレクトレットからの熱刺激電流, 熱発光と誘電特性	72
§4-4 考察	76
<4-4-1> PETの光キャリア生成とトラップ	76
<4-4-2> PENにおける光キャリア生成とトラップ	77
§4-5 結論	79
参考文献	80
第5章 高分子の電界発光(I)インパルス電圧	81
§5-1 緒言	81
§5-2 実験方法	82
§5-3 実験結果	83
<5-3-1> 発光強度の電界依存性	83
<5-3-2> 電界発光の温度依存性	83
<5-3-3> 発光スペクトル	86
<5-3-4> 空間電荷効果	86
§5-4 考察	90
<5-4-1> 発光強度の電界依存性	90
<5-4-2> 発光機構	92
<5-4-3> 発光スペクトル	93
<5-4-4> 空間電荷の蓄積と消滅	94
§5-5 結論	94
参考文献	95

第 6 章 高分子の電界発光(II)交流電圧	96
§ 6-1 緒 言	96
§ 6-2 実験方法	96
§ 6-3 実験結果	96
§ 6-4 考 察	101
§ 6-5 結 論	103
参考文献	103
第 7 章 総 括	105
§ 7-1 緒 言	105
§ 7-2 本研究より得られた知見	106
§ 7-3 本研究の工学的意義	108
謝 辞	112
本研究に関する業績	113

第1章 序 論

§1-1 緒 言

世界的規模で省エネルギーが叫ばれている今日、電気工学分野においても、より効率的で高度な技術の開発が要求されている。それらは発電送電および変電等のエネルギー部門にとどまらず、それらを維持、管理する制御部門における各種電子機器類においても、小型化、省力化の促進に加えて性能の向上が求められている。エネルギー部門では特に交流 500 kV, 275 kV 級の超高圧電力網の発達に伴って、周辺機器の電気絶縁も極めて高度な技術水準が確立されつつある。このような背景の中で電気絶縁工学の果たす役割は重大で、より質の高い材料の開発とその絶縁設計技術が要求されている。

一方、コンピュータ等の電子機器に用いられるデバイスは、ますます集積度を上げており、その絶縁層の薄膜化および多層化に伴う平滑化の問題を解決する方法として、成型性にすぐれた高分子が注目されている。

これらの諸要求に答えられる材料として、有機高分子材料の地位が今後より一層高められることは明らかであろう。

機械的強度、耐熱性にすぐれた新規高分子の開発研究は現在なお精力的に行われているが、一方で既存の材料の質的向上を計る試みも進められている。特に最近では高電界における電気絶縁性および耐熱性、耐放射線性の改善策として、複数の高分子物質を共重合、ブレンドあるいはラミネートする方法が採用されている。

一方、高分子薄膜の作製技術も近年飛躍的に発展し、グロー放電重合法によるポリスチレン^{1,2)}や、ポリエチレン³⁾などの高分子薄膜が得られている。さらに、蒸着法やスパッタ法によっても、高分子薄膜を形成する試みがなされている。これらの薄膜では、低い電圧で高電界が得られるので、絶縁破壊の研究が盛んに行われている⁴⁾。

最近では、単なる絶縁性薄膜としての応用以外に薄膜特有の負性抵抗⁵⁾やスイッチング⁶⁾現象、さらには金属-半導体界面のようなショットキー接合も見いだされており、新しい応用研究分野として注目されている。

これら薄膜材料や数～十数 μm のフィルム状材料の出現は、数 MV/cm 程度の高電界における電導性や絶縁破壊等の研究を一層容易にした。

低電界から破壊に至るまでの電導機構が明らかになると、効率的な絶縁設計が可能になるのみならず、物性論に基づいた定量的な解釈に立脚した材料の分子設計まで可能となりつつある。

一般に、高分子物質は非晶質（一部結晶領域を含む場合もある）であるため、単結晶半導体におけるようなバンド理論をそのまま適用することは困難であった。しかし、ここ数十年において、高分子物質の電気伝導性および絶縁破壊現象に対する物性論的研究は、高分子固有の複雑な分子構造、固体構成、不純物および分子運動など数多くの困難な要因にはばまれながらも一步一步前進し、最近では高分子自身の性質のみならず高分子－金属あるいは高分子－高分子の界面の性質まで解明できる段階に到達した。

もう一方の高分子材料における電気物性研究の流れとして、構造内に π 電子を豊富に有する芳香族高分子物質の電子伝導性に関する研究を挙げることができる。現在機能性高分子の開発を目指して、有機半導体⁷⁾、有機金属⁸⁾の開発研究が精力的に展開されつつある。すでにポリアセチレンのような 10^2 S/cm という金属なみの導電率を有する有機高分子や、ポリチアジル(SN ポリマー)のような超電導の期待される無機高分子物質も合成されている。

一般に、有機高分子では、高分子自身で導電性を示すものはまれで、多くは何らかのドーパントを添加する事により導電性を有するようになる。最近では、市販の絶縁性高分子、たとえば、ポリビニルカルバゾール(PVK)などでも、錯体^{9,10)} (charge-transfer complex)にすると半導体的性質を示し、電子写真用感光膜^{11,12)} の他、太陽電池材料¹³⁾やディスプレイパネル材¹⁴⁾としての応用も検討されている。一方錯体の中にはテトラシアノキノジメタン：テトラチオフルバレン (TCNQ:TTF)⁸⁾のような金属電導に近いものも見いだされている。

高分子の電子性伝導を理解する上で、半導体で成功をおさめたバンド理論をそのまま適用することは困難であることはすでに述べたが、一方分子鎖内では共有結合などによりバンドが形成されることは、理論的にも実験的にも明らかにされている¹⁵⁾。ポリアセチレンなどでは、延伸により配向されたフィルムで強い導電率の異方性を示すことが報告されており¹⁶⁾、分子間伝導が電子性伝導の律速となっ

ていることが多い。

ここで、Table 1-1 に本研究に用いた試料（★印で示す）と、本文中に引用した高分子材料の名称と化学式の一覧表を示し、次節にそれらの電子的性質に関する従来の研究の経緯を要約して述べる。

Table 1-1

日本語名	英語名	略号	化学式
★ポリエチレン テレフタレート	Polyethylene Terephthalate	PET	
★ポリブチレン テレフタレート	Polybutylene terephthalate	PBT	
★ポリエチレン ナフタレート	Polyethylene naphthalate	PEN	
ポリパラキシリ レン	Poly-p-Xylylene	PPX	
ポリカーボネー ト	Polycarbonate	PC	
ポリイミド	Polyimide	PI	
ポリビニルカル bazool	Polyvinyl carbazole	PVK	

ポリスチレン	Polystyrene	PS	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
ポリアクリロニトリル	Polyacrylonitrile	PAN	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$
ポリアセチレン	Polyacetylene	PA	$\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
ポリチアジール	Polythiazile		$\left[\text{SN} \right]_x$
★ポリエチレン	Polyethylene	PE	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
★ポリプロピレン	Polypropylene	PP	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
ポリ塩化ビニル	Poly vinyl chloride	PVC	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$
★ポリフッ化ビニリデン	Poly vinylidene fluoride	PVDF	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$

§ 1—2 高分子材料の電子的性質に関する従来の研究

緒言に述べたように従来の絶縁体としての高分子材料から、最近では、導電性を付与した機能性高分子材料への関心が高まり、国の内外で高導電性高分子材料の開発研究が盛んに行われつつある。

新素材の開発には物性や合成化学等、広範囲の知識が集約されなければならないが、特に物性面では高分子物質内の電子的性質を把握することが重要との認識から、多くの有機物質の光導電性や光吸収スペクトル等が研究されてきた¹⁷⁾。

一方、最近の電力事情は絶えず電力系統の高電圧化を要求しつづけており、その絶縁系は過酷な条件で使用されていることが多い。このような高電界における絶縁材料は低電界とは異なり、電子性の電導特性を示すことが多くの研究者によって指摘されている。

したがって、ここでは本研究の内容と関連の深い、電子性キャリアが関与する高分子の電気物性に関する従来の研究をまとめておく。

まず、キャリアの生成機構として、(1)電極からの電界による注入、(2)電子ビーム照射および、(3)光キャリア生成等について述べ、その輸送過程では、移動度に影響する重要な因子としてトラップに関する研究動向をまとめる。また、電荷注入の直接的証拠としてのルミネッセンス現象（励起と再結合）に関することから等を取りまとめて以下に述べる。

<1-2-1> キャリアの生成

(1-2-1-1) バルク内におけるキャリア生成

キャリア生成エネルギーが低い半導体などの場合には、熱エネルギーにより価電子帯の電子が伝導帯へ励起されることでキャリアの生成が行われる。

しかし一般に高分子絶縁体、例えばポリエチレン(PE)ではバンドギャップ E_g が $8.0\sim 8.8\text{ eV}$ もあり^{18~20)}、室温程度の熱エネルギーでは真性キャリア生成の可能性は極めて少い。 π 電子共役高分子の場合には、分子のイオン化電圧が低いので E_g も小さく、たとえば PVK では固体のイオン化電圧 $I_c=6.1\text{ eV}^{21)}$ 、 $E_g=4.6\text{ eV}^{21)}$ 、また、ポリパラキシリレン(PPX)では $I_c=6.8\text{ eV}^{22)}$ といわれている。PPX などと分子構造が類似しているポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) などでも $I_c=7\text{ eV}$ 程度と考えられるが、光電導のしきい値としては、それぞれ 3.9 と 3.3 eV 程度の値が得られる。したがって、この場合のキャリア生成機構は、価電子帯から直接伝導帯への励起によるものとは考えられず、高井らはエキシトンの解離によるキャリア生成と考えている²³⁾。すなわち、光吸収によって生じたエキシトン（距離 r_0 はなれた電子-正孔対）のうち単分子的再結合を逃れた電子と正孔がキャリアとなる。この時再結合を逃れる確率は電界が存在するほど大きく、その電界依存性は Onsager 理論に従うことが示されている^{23~25)}。アントラセン単結晶^{24,25)}を例にとると、エキシトンの収率 ϕ_0 は 10^{-4} 程度で電子-正孔対の距離 r_0 は $8\sim 14\text{ nm}$ 、また PET では $r_0=5\sim 6\text{ nm}^{23)}$

という値がそれぞれ得られている。

一方、高電界が印加されると、不純物やトラップ等の局在準位の電位障壁が Poole-Frenkel 効果²⁶⁾により低下して、熱的励起やトンネル機構によるキャリア放出が行われたり、電界により伝導帯中を加速された高速電子による衝突電離に基づくキャリア生成などが生じてくる^{27~29)}。

また、光³⁰⁾や電子線および X 線、 γ 線²⁶⁾等を照射した場合には、不純物やトラップからのキャリア励起の他、イオン化に伴うキャリア対の生成も行われる。

(1-2-1-2) 外部からのキャリア注入

電極からキャリアが注入される機構としては、Schottky 放出と電界放出(field emission)の2種類がある。前者は PET^{31~34)}や PE^{35,36)}などに見出されている。

電界放出の例は、高分子についてはほとんど観測されていないが、無機の薄膜絶縁材料では低温において 10^8V/m 以上の電界で観測されている^{37~39)}。

この他に、光キャリア注入⁴⁰⁾や電子線注入^{41~43)}等の方法で外部からキャリアを導入することもできる。これらの電極からのキャリア(特に電子の場合)注入は、電極-高分子界面の電位障壁 $\phi_b = \phi_M - \chi$ (ϕ_M : 電極の仕事関数, χ : 高分子の電子親和力)が小さいほど生じ易い。 χ の値は PVK では 1.5 eV ⁴⁴⁾PE, PET などとも大体同程度と考えると Al⁴⁰⁾や Au⁴⁰⁾等の電極と高分子の界面にはおよそ $2.5\sim 3.3\text{ eV}$ 程度の障壁 ϕ_b が存在するものと考えられる。Al-PET 界面には 2.58 eV ³³⁾, 2.83 eV ⁴⁵⁾程度の ϕ_b が得られているが、実際の高分子の表面は種々の表面準位⁴⁶⁾の存在が推定され、それによる ϕ_b の低下も指摘されている⁴⁷⁾。

これまで述べたキャリア生成の過程に基づいた電気伝導モデルが提案されており、それらを I] バルク内制限形と II] 電極制限形に分類して示す。

I] バルク制限形

a) Poole-Frenkel 電導
$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\phi_b - \beta_p \sqrt{F}}{2kT}\right)$$

$$\beta_p = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}}$$

ϕ_b : 電位障壁 J_0 : 定数

b) ホッピング電導
$$J = J_0 \sinh\left(\frac{eF\lambda}{2kT}\right)$$

λ : ホッピング距離

c) 空間電荷制限電導 $J = \frac{9}{8} e \mu \theta \frac{V^2}{d^3}$

$$\theta = \frac{n_c}{n_T}$$

n_c : 自由電子密度 n_T : トラップ電子密度 μ : 移動度
 V : 印加電圧 d : 試料厚さ

II] 電極制限形

d) Schottky 電導 $J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_b - \beta_s \sqrt{F}}{kT}\right)$

$$\beta_s = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon}} \quad A = \frac{4\pi m e k^2}{h^3}$$

e) トンネル電導 (Fowler-Nordheim形)

$$J = AF^2 \exp\left(-\frac{B}{F}\right)$$

$$A = \frac{2.2e^3}{8\pi h \phi_b} \quad B = \frac{8\pi(2m^*)^{\frac{1}{2}} \phi_b^{\frac{3}{2}}}{3he}$$

ただし、 F は電界、 ϕ_b は電位障壁、 k は Boltzmann 定数、 h は Plank 定数、 T は絶対温度、 e は電子電荷、 m と m^* は、電子の静止質量と有効質量をそれぞれ示す。

この他に Hill は Poole-Frenkel とトンネル機構を組合せた電導式を提案している⁴⁸⁾。

<1-2-2> キャリヤトラップ

一般に導電電流は $J = e \sum_i n_i \mu_i F$ と示されるように、キャリア濃度 n と移動度 μ の積で決定される。ポリマーにおける電子性キャリアの移動度については PE の測定例が多く、電子に対して $10^{-3} \sim 10^{-12} \text{cm}^2/\text{v.s}^{50-53}$ と大巾に異なった値が測定されている。これらは測定法(光、X線パルス、電圧パルス、電荷減衰法等)、試料(結晶性、不純物等)などが異なっているためと考えられる。電子線パルスを用いて測定された電子移動度は PET で $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{cm}^2/\text{v.s}^{54,55}$ 程度、また、PEN で $10^{-4} \text{cm}^2/\text{v.s}^{54}$ 程度の値となっている。その他ポリ塩化ビニル(PVC)⁵⁶⁾、ポリスチレン(PS)⁵⁴⁾、フルオロエチレンポリマー(FEP)⁵⁴⁾なども、ほぼ $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{cm}^2/\text{v.s}$ と、他の測定法によって得られている値に対し、比較的大きな移動度となってい

る。

移動度はその固体の分子構造、結晶化度や結晶領域の大きさ等の固体構成や不純物等の複数の要因により決まる輸送機構に依存するが、トラップが存在すると、キャリアの寿命⁵⁷⁾、飛程⁵⁷⁾および移動度⁵⁷⁾が低下することはよく知られている。したがって、トラップの性質を把握することは、電気伝導や絶縁破壊等を理解する上で重要な意味を持つものである。

キャリアを捕獲する確率を決める因子として捕獲断面積 S_T がある。トラップの深さを E_T 、その濃度を N_T とするとトラップ電子数は次式で示される。

$$\frac{dn_T}{dt} = S_T v_{th} (N_T - n_T) n_c - \frac{n_T}{\tau_T} \quad (1-1)$$

ただし $\tau_T = \tau_0 \exp\left(\frac{E_T}{kT}\right)$ 、 $\tau_0^{-1} = S_T v_{th} N_c$ である。

ここで n_T と n_c はそれぞれトラップキャリアと自由キャリアの濃度、 v_{th} はキャリアの熱運動速度、 N_c は伝導帯の状態密度である。式中第1項はトラッピング速度、第2項は脱トラップ速度をそれぞれ示している。

トラップには、例えば PE 中の芳香族不純物、主鎖の不飽和結合などの化学的欠陥や、カルボニル基などに代表される化学的トラップと、結晶領域における構造欠陥、分子間バリア、結晶-非晶界面やエキサイマーの生成サイト等⁵⁶⁾の物理的トラップが考えられている。トラップに関する情報は熱刺激電流 (thermally stimulated current, TSC) や熱発光 (thermoluminescence, TL) の測定から得られるが (第2章)、特別な場合として空間電荷制限電流 (space charge limited current) 形の電導を示す物質では、その I-V 特性からトラップ濃度等の情報が得られる⁵⁸⁻⁶⁰⁾。この方法から得られた PE とポリカーボネート (PC) のトラップ濃度はそれぞれ $10^{14}/\text{cm}^3$ 程度と見積られている⁶¹⁾。

一方、熱刺激電流法からは PE と PET のトラップ密度として、高密度ポリエチレン (HDPE) で $10^{15}/\text{cm}^3$ また低密度ポリエチレン (LDPE) では $10^{16}/\text{cm}^3$ 、および PET^{62,63)} では $10^{16}/\text{cm}^3$ の値がそれぞれ報告されている。

熱刺激電流および熱発光法では、ある温度で電極からキャリアを注入したり (第2章)、電子線照射 (第3章)、コロナ帯電⁶²⁾ あるいは光 (第4章) または放射線照射⁶³⁾ によりキャリアをトラップに捕獲させたのち、昇温するとトラップされていたキャリアがトラップ深さ (E_T) に応じた温度で脱トラップされて自由キャリア

となる。しかし、高分子では分子運動の影響があるため必ずしも E_T と温度は対応しているとは言えず、高分子研究の困難さがここにあると言える。

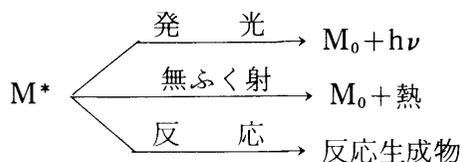
脱トラップ後の自由キャリアは高分子中を移動して熱刺激電流となったのち再トラップされたり、再結合したりして消滅する。再結合の際に生ずる発光を熱発光という。熱刺激電流や熱発光の解析から E_T や N_T 等のパラメーターが決定される⁶²⁾。

なお、熱刺激電流や熱発光に関する理論は第2章で述べる予定である。

<1-2-3> 発光現象

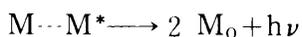
第3章および第5、第6章で、電子線発光および電界発光について述べているが、一般にルミネッセンス現象は、これらの励起法の他に光および放射線(X線、 γ 線等)によるもの等が知られている。それらは励起法が異っても、発光スペクトルは類似しているのもので、その発光機構は大体同じであると考えることができる。

基底状態の分子 M_0 が上述の方法で励起され M^* に移った場合、ある時間(寿命 τ)の後、次の3つの過程を経てエネルギーを放出し、基底状態にもどる。すなわち



発光過程をもう少し詳しくみると、電子の最低励起状態にはスピンの反平行な S_1 状態と、それが互いに平行な T_1 状態の二通りがあり、それらが基底状態 S_0 に落ちる時の発光を「けい光」および「りん光」と呼んでいる。

けい光とりん光の寿命を τ_f , τ_p とすると τ_f としては $10^{-10} \sim 10^{-7}$ sec に対し、 τ_p は $10^{-4} \sim 10$ sec 程度の値が多く物質で得られている。高分子の場合には分子間相互作用によって、エキサイマーを形成することが知られている。固体の高分子では、通常単量体のけい光よりいくぶん長波長に移動したエキサイマー(excited dimer $M \cdots M^*$) けい光が顕著に観測される⁶⁵⁻⁶⁸⁾。



このエキサイマーの形成はキャリアのトラップとして作用する可能性もあるの

で、光電導性高分子においては特に注意が必要である⁷⁵⁾。

高分子の電界発光における励起過程について、これまでの研究^{71,72)}の多くは「電極からの注入電子が高電界で加速され、分子あるいは不純物に衝突し、これを励起またはイオン化する」と考えている。本研究もこの立場を主張している。

しかし、バルク内のキャリア(脱トラップ電子)による衝突励起^{70,73)}、ダブルインジェクションされた電子と正孔の再結合⁷⁴⁾などの他、高分子内の吸蔵ガス放電説⁶⁹⁾まで含めると多くの説があり、基本的な部分が解明されていない領域と言える。

§ 1-3 本研究の目的

合成高分子材料が現在のように電気絶縁の主流となったのはそれほど古いことではない。高分子材料はその高い電気絶縁性と可とう性において他に比類のない優れた材料であるが、熱的に弱いという決定的欠点があった。しかし、最近では主鎖中に芳香族環を導入することにより、ポライミドに代表されるような耐熱性高分子の開発も進んできた。この芳香族環の導入は機械的特性の向上をももたらし、強じんなフィルムが作られるようになった。一方、芳香族環は電子性キャリアの供給源として作用する可能性があり、注意を要する点でもある。かつて高分子材料はイオン伝導の立場でその電導性が議論されてきたが、最近、低温、高電界においては多くの材料で電子性電導が指摘されている。また低温領域の絶縁破壊現象はほとんど電子的機構により生じていると考えられている。

電子性という立場から高分子材料をながめる時、キャリアの生成、およびトラップに関する知見は電導および絶縁破壊現象を理解する上で極めて重要と言える。

本研究は主鎖中に π 電子グループを有する芳香族ポリエステル類(PET, PEN)の電荷注入(キャリア生成)現象、キャリアトラップおよび電界発光現象等の電子的性質に焦点を絞って、半導体的視点からアプローチを試みたものである。これらの具体的内容を以下に述べる。

1) 高電界による電極(たとえばAl)からのキャリア注入過程を熱刺激電流法および電界発光の測定により明らかにする。

2) 電子線照射によるキャリア注入と分子の励起および再結合等の電子的素過

程を電子線発光や熱刺激電流，熱発光などから明らかにする。

3) 紫外光照射による光キャリア生成（励起）とトラッピング過程および脱トラップと分子運動に関する知見を熱刺激電流，熱発光および誘電特性などから得ること。さらに光エレクトレット法の高分子材料への応用の可能性について検討する。

4) 電界発光を用いて高分子材料の励起状態等の物性を評価することの他に，電荷注入過程や空間電荷の寿命等の評価法としての可能性を検討する。

5) 交流電界発光における空間電荷効果について熱刺激電流法から検討し，異種電極系 (Au-P-Al) の交流電界下での電荷の注入と蓄積の実態を明らかにする。また，双極子やイオンの分極に起因する熱刺激電流とトラップキャリアによる熱刺激電流とを判別する手法として，交流電界による熱刺激電流の応用を検討する。

§ 1-4 本論文の概要

第1章は本論文の位置付けと目的を述べる。

第2章 電界注入による PET の電子トラップの解析

この章では -190°C ～ 120°C の広い温度領域において種々の温度で短時間（10秒）直流高電圧を印加して（thermal sampling 法¹⁾）試料内へ Al 電極から電子注入し，トラップの特性を調べた。測定される熱刺激電流は，双極子によるものと脱トラップキャリアによる成分を含んでいるが，低温度で短時間の電圧印加法の特徴として，双極子の脱分極ピークは比較的小さいので，脱トラップキャリアの情報を分離することが容易である。トラップ深さは，およそ $0.3\sim 0.8\text{ eV}$ にわたって分布している。一方，双極子の脱分極の活性化エネルギーもほぼ同程度となることから，脱トラップの過程に分子運動が強く寄与していることを指摘している。

第3章 電子線照射による電子注入とトラップの解析

電子線を用いるとどんな材料にでも容易に電子注入を行うことができる。試料に電子線を照射してエレクトレット化した場合の熱刺激電流には双極子の脱分極電流成分は無視できる程小さいので，トラップに関する情報が得られる。入射電子は PET 分子を励起またはイオン化したのち，トラップされる。熱的に脱トラップされた電子の一部は，生成イオンと再結合して熱発光となり，一部は試料内を

移動して熱刺激電流に寄与する。

本研究では、照射中および、昇温時に外部電界を印加することにより、励起(又はイオン化)過程、および、再結合過程について検討を加えた。

第4章 光生成キャリア(光エレクトレット)によるトラップの解析

第2章、第3章のキャリア注入法に対し、本章では試料の π 電子の持つ光感応性を用いた光エレクトレット法によって、キャリアトラップの検討をした。

電界注入法では注入温度が低いと注入キャリアは試料表面近くのみトラップされる。このため、液体窒素温度では極めて高い電界(2 MV/cm以上)を印加しないとキャリアの解放による熱刺激電流は観測されなかった。一方、強く吸収される波長の光を照射すると、低温でも容易に試料内に光生成キャリアが発生し、トラップを満たすことができる(光エレクトレット)。PETの場合、光エレクトレットからの熱刺激電流が電極効果を示すことから、キャリア生成機構としてPET分子(π 電子グループ)の光学遷移によるものと、電極からの光電子注入も一部生じていることが示唆される。一方PENでは、光学遷移に基づく生成キャリアが多いため、光電流や熱刺激電流における電極効果は、PETに比べるとかなり少ない。

なお、絶縁性高分子における光エレクトレット法の適用例はこれまでほとんど報告されていないが、光電導性を有する高分子ならば本法を用いて有効にキャリアトラップの情報を得ることが可能なことを示唆している。

第5章 インパルス電圧によるPETの電界発光

電極からのキャリア注入現象を電界発光という別の視点から捕え、パルス電圧を用いて動的な測定を行った。発光の電界特性、温度特性からキャリアの注入機構およびPET分子の励起過程について論じた。

また、直流の前課電によって、あらかじめ空間電荷を試料内に形成し、その消滅過程について検討した結果、Al陰極の近傍に蓄積(トラップ)された空間電荷には室温でおよそ10秒とさらに長時間にわたって消滅する二種類の成分が観測された。これらをPETのトラップと対応づけて考察した。パルス電界発光における前課電効果により、動的な空間電荷の評価が可能であることを明らかにした。

第6章 交流電圧によるPETの電界発光と熱刺激電流

Al-PET-Auのように、異種金属電極を有する試料に交流電圧を印加すると、

Al^+ -PET- Au^- の極性の時の方が Al^- -PET- Au^+ の時より大きな発光が観測されるという非対称性を生ずる。これは、 Al 電極からの注入電子によるヘテロ空間電荷の電界を考慮すると合理的に説明できる。電界発光を測定後昇温して熱刺激電流を測定すると、直流電界で電荷注入した場合と同じ程度のトラップキャリアによる熱刺激電流が得られた。このことは、交流電界下においても非対称（仕事関数や形状）な電極を用いた場合には空間電荷の蓄積が生ずることを示唆する興味ある結果であり、これまでに、平行平板電極系で交流電界により空間電荷が蓄積されることを指摘した例はない。

第7章は本論文の総括である。

参 考 文 献

- 1) L. F. Pendor and R. J. Fleming: J. Appl. Phys., **46**, 3426 (1975)
- 2) 森田慎三: 学位論文 “グロー放電による有機薄膜の作成と電気的特性に関する研究” 昭50, 名古屋大
- 3) C. A. Hogarth and M. Zor: Thin Solid Films, **27**, 5 (1975)
- 4) 匹田政幸: 学位論文 “Thermal Breakdown Process in Polymeric Insulating Materials” 83 (1982) 名古屋大学
- 5) C. A. Hogarth and T. Igbal: Int. J. Electronics, **47**, 349 (1979)
- 6) Y. Sadaoka and Y. Sakai: J. Chem Sci Faraday Trans, 2 **72**, 1911 (1976)
- 7) たとえば齊藤: 光化学, **5**, 25 (1981)
- 8) L. B. Coleman: Solid State Comm, **12**, 1125 (1973)
- 9) J. H. Lupinshi, K. D. kopple and J.J. Hertz: J. Polym. Sci. C, **16**, 1561 (1967)
- 10) A. J. Estein, S. Etemad, A.F. Earito and A.J. Heeger : Phys. Rev. **B5**, 952 (1972)
- 11) 森本和久: 画像技術 **1**, 1 (1970)
- 12) 宮本, 武井: イメージングNo.8, 2 (1973)
- 13) P. J. Reucoroft, K. Takahashi and H. Ullal: J. Appl. phys., **46**, 5218 (1975)
- 14) G. Assouline, M. Hareng and E. Leiba: Proc. IEEE, **59**, 1355 (1971)
- 15) 白川, 山邊: 「合成金属」化学同人, 第5章
- 16) 白川, 池田, 赤石, 宮坂, 石川: Polym. Preprint Japan **27** No.9, 1780 (1978)
- 17) J. Mort and D. M. Pai: Photo Conductivity and Related phenomena, Elsevier (1976)
- 18) R. A. George, D. M. Martin and E. G. Wilson: J. phys. C, **5**, 871 (1972)
- 19) K.J. Less and E. G. Wilson: J. Phys. C, **6**, 3110 (1973)
- 20) I. Kitani, K. Nojima, K. Yoshino, Y. Inuishi and M. Kawatsu: Jpn. J. Appl.

- phys., **21**, 363 (1982)
- 21) K. Okamoto, A. Itaya and S. Kusabayashi : Chem. Letters, 1167 (1974)
 - 22) Y. Takai, A. Kurachi, T. Mizutani, M. Ieda, K. Seki and H. Inokuchi : J. Phys. D: Appl. Phys., **15**, 917 (1982)
 - 23) 高井, 大沢, 水谷, 家田 : 電学誌, **A-96**, 245 (1976)
Y. Takai, K.Mori, T. Mizutani and M. Ieda : J. Phys. D : Appl. Phys., **11**, 991 (1978)
 - 24) R. R. Chance and C. L. Braun : J. Chem. Phys., **59**, 2269 (1973)
 - 25) L. E. Lyons and K. A. Milne : J. Chem. Phys., **65**, 1474 (1976)
 - 26) 田中, 犬石 : 電学誌, **89**, 673 (1969)
 - 27) D. K. Terry : J. Appl. Phys., **50**, 1422 (1979)
 - 28) R. K. Sen and J. O'M. Bockris : chem. phys. Letters **18**, 166 (1973)
 - 29) R. Williams : J. Appl. Phys., **39**, 57 (1968)
 - 30) K. Yahagi and K. Shinohara : J. Appl. Phys., **37**, 310 (1966)
 - 31) G. Lengyel : J. Appl. Phys., **37**, 807 (1966)
 - 32) A. C. Lilly and J. R. McDowell : J. Appl. Phys., **39**, 141 (1968)
 - 33) D. M. Taylor and T. T. Lewis : J. Phys. D, **4**, 1346 (1971)
 - 34) 宮入, 家田 : 電学誌, **A-96**, 25 (1976)
 - 35) A. Tourelle : J. Appl. Phys., **47**, 2961 (1976)
 - 36) 矢作, 篠原 : 電学誌, **90**, 741 (1970)
 - 37) C. A. Mead : Phys. Rev., **128**, 2088 (1962)
 - 38) S. M. Sze : J. Appl. Phys., **38**, 2951 (1967)
 - 39) O. L. Nelson and D. E. Anderson : J. Appl. Phys., **37**, 77 (1966)
 - 40) H. J. Wintle and G. H. Tibensky : J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed,**11**, 25 (1973)
 - 41) B. Gross, G. M. Sessler and J. E. West : J. Appl. Phys., **48**, 4303 (1977)
 - 42) D. M. Taylor : IEE Proc., **128A**, 174 (1981)
 - 43) G. M. Sessler, J. E. West and H. Von Seggern : J. Appl. Phys., **53**, 4320 (1982)
 - 44) W. Klöpffen : Z. Naturforsch **24a**, 1923 (1969)
 - 45) T. Mizutani, Y. Takai, T. Osawa and M. Ieda : J. Phys. D : Appl. Phys., **9**, 2253 (1976)
 - 46) Y. Takai, T. Osawa, T. Mizutani and M. Ieda : Jpn. J. Appl. Phys., **14**, 1157 (1975)
 - 47) H. Bässler : Kunststoffe, **62**, 115 (1972)
 - 48) R. M. Hill : Phil. Mag., **23**, 59 (1971)
 - 49) D. F. Blassey : Phys. Rev., **9**, 5183 (1974)
 - 50) 田中, J. H. Calderwood : 電学誌, **A-93**, 473 (1973)
 - 51) O. Dehoust : Z. Angew Phys., **27**, 268 (1969)

- 52) D.K. Davies : J. Phys. D, **5**, 162 (1972)
- 53) M. Ieda, R. Takeuchi and G. Sawa : Jpn. J. Appl. Phys., **9**, 727 (1970)
- 54) K. Hayashi, K. Yoshino and Y. Inuishi : Jpn. J. Appl. Phys., **14**, 39 (1975)
- 55) E. H. Martin and J. Hirsh : J. Appl. Phys., **43**, 1001 (1972)
- 56) J. H. Ramicar and R. J. Fleming : J. Polym. Sci. A-2, **10**, 1321 (1972)
- 57) P. J. Rencroft and K. Takahashi : J-Non-Cryst. solids, **17**, 71 (1975)
- 58) M. Kryszewski : J. Polym. Sci. C, **50**, 359 (1975)
- 59) T. Hino and K. Yamashita : Jpn. J. Appl. Phys., **13**, 1015 (1974)
- 60) J. Patora, J. Piotrowski, M. Kryszewski and A. Szymanski : J. Polym. Sci. B, **10**, 23 (1972)
- 61) 田中, 犬石 : 電学誌, **86**, 1131 (1966)
- 62) R. A. Creswell and M. M. Perlmann : J. Appl. Phys., **41**, 2365 (1970)
- 63) G. M. Sessler and J. E. West : J. Appl. Phys., **43**, 922 (1972)
- 64) I. Gränacher, H. R. Schwab and E. Baldinger : Solid State Commun, **5**, 825 (1967)
- 65) B. Stevens : Nature, **193**, 725 (1961)
- 66) W. Klöpffer and D. Fischer : J. Polym. Sci. C, **40**, 43 (1973)
- 67) N. S. Allen and J.F. McKellar : Mackromol Chem., **179**, 523 (1978)
- 68) C. David, M. Piens and G. Gewskens : European Polym. J, **8**, 1019 (1972)
- 69) G. D. Short and D. M. Hercules : J. Am. Chem. Soc., **87**, 7 (1965)
- 70) H. A. Hartman and H. L. Armstrong : J. Appl. Phys., **38**, 2393 (1967)
- 71) H. Bässler, G. Vaubel, K. Rarskopf and K. Reinke : Z. Naturforsch, **26**, 814 (1971)
- 72) K. Kaneto, K. Yoshino, K. C. Kao and Y. Inuishi : Jpn. J. Appl. Phys. **13**, 1023 (1974)
- 73) A. E. Blake and K. J. Randle : J. Phys. D, **10**, 759 (1977)
- 74) 清水, 小崎, 堀井 : 電学誌, **A-97**, 6 (1977)
- 75) 横山, 福居, 三川 : Polymer Preprints Japan, **31**, 2855 (1982)

第2章 電界注入キャリアによる電子トラップの解析

§2-1 緒言

高分子エレクトレットの研究には大別すると2つの流れがある。1つは高分子材料の電気絶縁性あるいは導電性に関する基礎物性の解明を主体とするものであり、多くの高分子の分極現象や電荷トラップに関する情報が蓄積されつつある¹⁻³⁾。

もう一方の流れは工学的応用に重点を置いたもので、分極およびトラップ電荷の安定化を目指して種々の方法でエレクトレットが作製されている。例えば、Sesslerら^{4,5)}のグループは電子ビームによるエレクトレットに関し、また Charlebyら⁶⁾は放射線に対する高分子の変質について熱刺激電流や熱発光を用いて、物性的見地から多くの成果を報告している。

これらエレクトレットの解析には、主に熱刺激電流 (thermally stimulated current, TSC) 熱発光 (thermoluminescence, TL), 熱刺激表面電位 (thermally stimulated surface potential, TSSP)⁷⁾および光刺激解放電流 (photo stimulated detrapp current PSDC)⁸⁾等の手法が単独または併用されている。

エレクトレットの起源として、(1)双極子の配向分極、(2)イオンの移動に基づく空間電荷分極、および、(3)トラップされたキャリアによる空間電荷分極の3種の分極が基本的に考えられ、一般に高分子材料にはそれらの全てが含まれている場合が多い。

したがって、熱刺激電流による解析においては、電流ピークを生ずる分極の起源を明らかにすることが必要となる。例えば、熱エレクトレットからの熱刺激電流では(1)(2)(3)の全ての分極を考慮しなければならず、その解析は大変複雑である。これに対し、キャリアトラップを調べることに主題をせばれば、X線⁹⁾、 γ 線¹⁰⁾、電子線¹¹⁾および紫外線照射¹²⁾を用いた効果的な方法が利用できる。

直流高電圧プラスチック電力ケーブル等で最も深刻な問題は、高電界における長期寿命の維持をおびやかすトリッキング現象であり、トリッキングの発生および進展過程に空間電荷が重要な役割を担っていること等が最近明らかになってきた^{13,14)}。これら空間電荷の形成には高電界による針電極からの電荷注入と密接な関係のあ

ることが指摘されており、最近、針一平板電極系における熱刺激電流による解析も報告されている¹⁵⁾。このような電極金属からの高分子中への電荷注入は平行平板電極系でも認められ、特に Al 電極からの電子注入は比較的低い電界(0.3 MV/cm 程度)から生ずることが指摘されている¹⁶⁾。

本章では、実用上の有用性からも、電界注入法を用いて PET のキャリヤトラップの研究を行った。この方法は前述の高エネルギー線励起法に比べキャリヤ励起が簡単であり、印加電圧時間、形成温度および電極金属によってキャリヤの注入量が制御できる。しかし、直流電圧を印加するため、双極子の配向分極なども形成されており、両者の分離が困難な場合も生ずる。

現在なお、高分子フィルムのエレクトレットに関する研究は盛んに行われているが、ここで簡単にエレクトレット研究の現在に至る経過をまとめておく。

§ 2-2 エレクトレット研究の歴史的背景

絶縁体および半導体のエレクトレットに関する研究の起源は非常に古く、1732年にワックスやロジン等の接触帯電から始まっている。その後、1839年に Faraday¹⁷⁾は、外部電界により分極されたエレクトレットの特性を報告している。

また、エレクトレットの名称は 1892年 Heaviside¹⁸⁾により名付けられたものである。この後、1919年、江口¹⁹⁾はカルナバワックスで熱エレクトレットを作り、その後の時間の経過につれて表面電荷の極性が反転することから、ヘテロとホモチャージなる概念を導入した。なおこのエレクトレットは、55年経過した今日もほとんど電荷を消失することなく保存されているということである。

一方、1928年ころより絶縁体中への電子あるいはイオン注入の研究が始まり、ゼログラフィー(1940)に発展していった。また、光電導体の光エレクトレットの研究が、1938年に NadjaKoff²⁰⁾により既に行われている。

さらに、1950年には Gross 等によりキャリヤトラップの解析に、電子線励起熱刺激電流法²¹⁾、1965年には γ 線励起熱刺激電流法²²⁾等の新しい手法がつぎつぎと開拓されていった。この他に、エレクトレット作製の手法としては Tyler(1955)ら²³⁾および、Creswell(1970)ら²⁴⁾によるコロナ帯電法、磁界により分極を形成する方法(1964)²⁵⁾等が挙げられる。

Gerson(1955)ら²⁶⁾によりキャリヤトラップがエレクトレットの特性を決める

重要な役割を担っていることが指摘されて以来、熱刺激電流の測定と併せて熱発光 (TL) の研究が活発化した。

このように、エレクトレットは物性解明のための研究手段として古くから用いられてきたが、これとは別に、最近多くの工学的応用が考えられている。以下にそれらを挙げてみると、1) マイクロホン²⁷⁾、2) 線量率計²⁸⁾、3) 圧電トランジューサー²⁹⁾、4) 焦電検出器³⁰⁾、5) スイッチング素子、6) ガスフィルター³¹⁾、7) 医療分野 (骨の発育促進等) などがある。

今日ではエレクトレットの理論的解析も進み、高分子材料においてもトラップパラメータの量的評価が得られつつある。以下に熱刺激電流および熱発光に関する理論を要約して述べる。

§ 2-3 熱刺激電流の理論

熱刺激電流はその起源、たとえば双極子、電子性キャリアおよびイオン等の関与する分極の種類により、それぞれの理論が提案されている。本論文では主に電子性キャリアに関する研究を対象としているが、(1)トラップキャリアによる熱刺激電流の他(2)双極子による熱刺激電流についてもそれらの概要を述べておく。

(1) トラップキャリアによる熱刺激電流³²⁾

次の3式から、トラップ速度の条件により2つの熱刺激電流式が導かれる。

$$J = en_c \mu F \quad (2-1)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn_T}{dt} - \frac{n_c}{\tau} \quad (2-2)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = -n_T \nu \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) + n_c (N_T - n_T) S_T \nu_{th} \quad (2-3)$$

ここで $\tau = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_T}{kT}\right)$ である。

ただし、 n_c : 伝導帯の電子密度、 n_T : トラップ電子密度、 N_c : 状態密度、 N_T : トラップ密度、 E_T : トラップの深さ、 ν : 逸脱周波数、 S_T : トラップの捕獲断面積、 ν_{th} : 電子の熱運動速度、 τ : 伝導電子の再結合寿命である。

(1-A) 再トラップのある場合 (Fast retrapping) $(N_T - n_T) S_T \nu_{th} \gg \tau^{-1}$

これはトラップから解放された電子が、価電子帯の正孔と再結合するより、再びトラップされる確率が高い場合に相当する。

$$J(T) = \frac{e\mu n_{T_0} FN_c}{N_T} \exp\left\{-\frac{E_T}{kT} - \frac{N_c}{\beta\tau N_T} \int_{T_1}^T \exp\left(-\frac{E_T'}{kT'}\right) dT'\right\} \quad (2-4)$$

ただし β : 昇温速度 ($T = T_1 + \beta t$), μ : 移動度, F : 電界を示す。

(1-B) 再トラップの少ない場合 (Slow retrapping) ($N_T - n_T$) $S_T v_{th} \ll \tau^{-1}$

$$J(T) = e\mu n_{T_0} \tau \nu F \exp\left\{-\frac{E_T}{kT} - \frac{\nu}{\beta} \int_{T_1}^T \exp\left(-\frac{E_T'}{kT'}\right) dT'\right\} \quad (2-5)$$

電界が高くなるとトラップから解放された電子は再結合 (1-B) や再トラップ (1-A) を経ることなく, 電極に掃引されることになる。この場合の熱刺激電流は次式 (2-6) で与えられる。

高電界の場合³³⁾

$$J(T) = \frac{edn_{T_0}\nu}{2} \exp\left\{-\frac{E_T}{kT} - \frac{\nu}{\beta} \int_{T_1}^T \exp\left(-\frac{E_T'}{kT'}\right) dT'\right\} \quad (2-6)$$

つぎに双極子による熱刺激電流についても同様な理論式が得られている。

(2) 双極子の脱分極の場合

$$J(T) = \frac{n\mu^2 F}{3kT\tau_0} \exp\left\{-\frac{E}{kT} - \frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_1}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right\} \quad (2-7)$$

ただし, n : 双極子の数, μ : 双極子モーメント, E : 活性化エネルギー, $\frac{1}{\tau_0}$ は, 特性周波数ファクター ($T = \infty$ における双極子の緩和時間の逆数) である。

(3) トラップの深さ (E_T) または活性化エネルギー (E) の求め方

以上に双極子およびキャリアによる熱刺激電流の理論式が同じ関数形で与えられることを示した。したがって以下の議論では, それらを一括して論ずる。すなわち, 熱刺激電流は定数 A , B を用いて

$$J(T) = A \exp\left\{-\frac{E}{kT} - \frac{B}{\beta} \int_{T_1}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right\} \quad (2-8)$$

と表わすことができる。

熱刺激電流のピーク温度を T_m とすると, $\left. \frac{dJ(T)}{dT} \right|_{T=T_m} = 0$ として,

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{B}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \text{ または, } T_m = \frac{E}{k \ln(BkT_m^2/\beta E)} \quad (2-9)$$

と与えられる。

(3-1) 昇温速度 β を変化する方法

2-9) 式を用いて, $\log \frac{T_m^2}{\beta} - \frac{1}{T_m}$ プロットをすると, その傾きから, E が得ら

れる。

$$E = \frac{kT_{m1} \cdot T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \left(\log \frac{\beta_1}{\beta_2} + 2 \log \frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right) \quad 2-10)$$

しかし一般には次の熱刺激電流の立ち上がり部分の傾きから E を評価する場合が多く用いられている。

(3-2) Initial rise 法⁵⁹⁾

熱刺激電流の立ち上がりは次式で近似できる。

$$J(T) = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad 2-11)$$

したがって、 $\log J(T) - \frac{1}{T}$ プロットの傾きから E が評価できる。

その他 Chen³⁴⁾ は熱刺激電流カーブの半値巾から E を求める方法を提案している。また、コンピュータによるカーブフィッティングから E を求めることも行われている。

(4) 熱発光 Thermoluminescence (TL)

熱発光の発光強度 I は、励起状態から解放される確率に比例する。その比例定数を η とすると $I = -\eta \frac{dn_T}{dt}$ で表わされる。したがって、 $I(T)$ も熱刺激電流と同様の取り扱いで

$$I(T) = A \exp\left\{-\frac{E_T}{kT} - \frac{B}{\beta} \int_{T_1}^T \exp\left(-\frac{E_T}{kT'}\right) dT'\right\} \quad 2-12)$$

で与えられ、 E_T 、その他のパラメーターの評価も熱刺激電流の場合と同様に行うことができる。

§ 2-4 試料および実験方法

本実験に用いられた試料は $12 \mu\text{m}$ 厚の PET (東レ、ルミラー S) フィルムで、その両面に直径 3 cm の Au または Al 電極を真空蒸着した。本実験では、電子注入の電極依存性を検討するため、異種電極系 (Au-PET-Al) と同種電極系 (Au-PET-Au) を用いた。

PET の分子構造と物理的性質を Fig. 2-1 と Table 2-1 に示す。

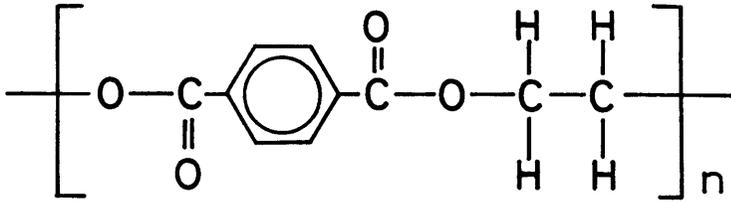


Fig. 2-1 Molecular Structure of PET

Table 2-1 Physical Properties of PET

glass transition temperature (T _g)		85°C
melting point (T _m)		250°C
specific gravity		1.38
crystallinity (X _c)		41%
water absorption		0.3%
dielectric constant	20°C, 100Hz	3.3
dielectric loss factor	20°C, 100Hz	0.01

一般には芳香族高分子の電子的性質は π 電子が重要な役割を担い、隣接分子間における π 電子雲の重なるの強弱により決定される。

Fig. 2-2 に Daubeny ら³⁵⁾により解析された PET の結晶領域の構造を示す。

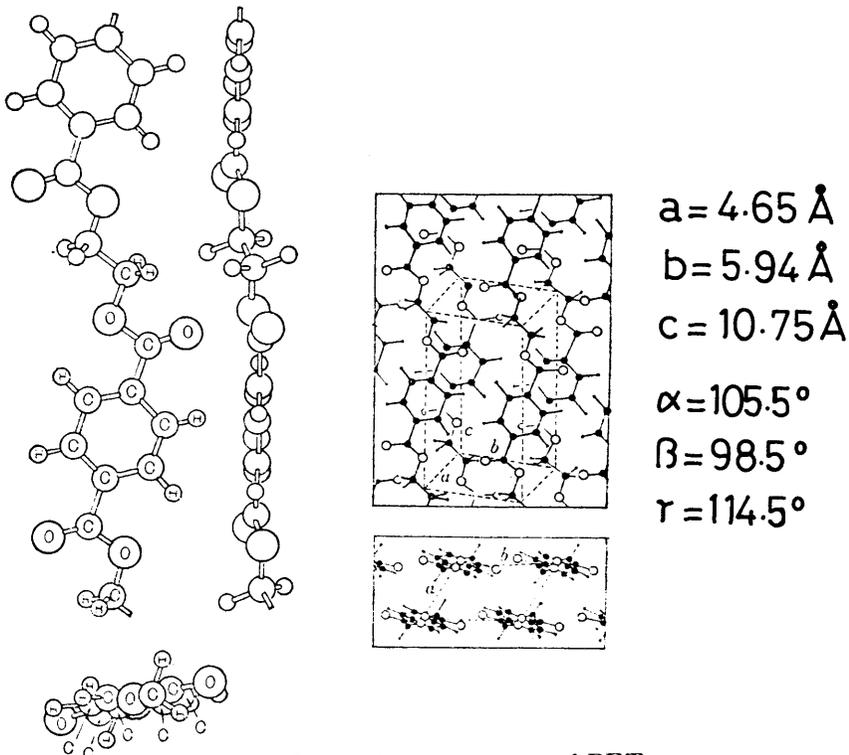


Fig. 2-2 Crystalline structure of PET

平面状の分子が Van der waals 距離をへだてて最も密に充填配列している。隣接分子との距離は約 5 ~ 6 Å，繊維周期 10.75 Å であり，PET 結晶内においても隣り合う分子間での π 電子の重なりは少ないと思われる。したがって，その紫外線スペクトルなどはほとんど Fig. 2 - 1 に示されたくり返し単位で決定される。ただし，熱発光の解析によればエキサイマー発光も見られることから，非晶質の一部でフェニレン基同志の相互作用も存在している可能性がある。

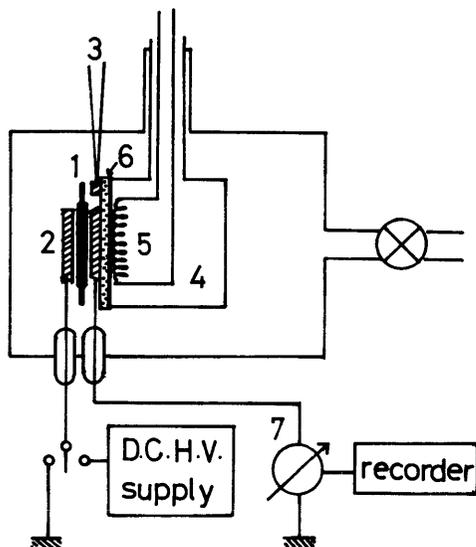


Fig. 2-3 Block diagram of the apparatus for measuring TSC. 1: specimen, 2; electrode (Cu), 3; thermocouple (CA) 4; liquid N₂, 5; heater, 6; insulator (Boron Nitride) 7; vibrating reed electrometer

熱刺激電流の測定は，Fig. 2 - 3 に示すような真空容器内(10⁻⁵Torr)で，温度制御可能な電極系に試料をセットして行った。その測定手順は，まず試料温度を所定の値 (T_r) に設定したのち形成電圧 (V_r=1200 V) を 10 秒間 (t_r) 印加する。電界を取りさり，スイッチ (S) により試料を接地すると同時に液体窒素により 10°C 程度冷却したのち，5 °C/分の一定速度で昇温しながら電流を測定する。

なお本研究では，双極子による分極の寄与を少なくするために，電圧印加時間 (t_r) を短くした，サーマルサンプリング法を用いた³⁶⁾。(Fig. 2 - 4)

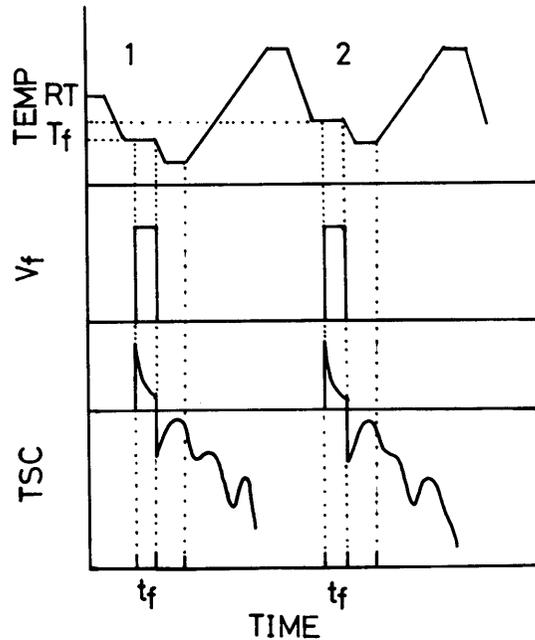


Fig. 2-4 Experimental procedure for measurements of TSC

§ 2-5 実験結果

< 2-5-1 > 熱刺激電流の電極金属依存性

Fig. 2-5 と Fig. 2-6 に、それぞれ Au-PET-Au と Au-PET-Al 試料から得られた熱刺激電流を示す。まず Au-PET-Au 試料では、 $-180^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ にわたって、それぞれの熱刺激電流は形成温度（矢印で示す）よりわずか高温に単一のピークを持っている。ピーク強度は低温側では -100°C 付近で最大を示し、室温付近で谷となり、以後高温になるにつれ増加する。

一方 $\text{Au}^+\text{-PET-Al}^-$ 試料では、 $T_f < -40^{\circ}\text{C}$ の低温で形成した熱刺激電流は Au-PET-Au 試料とほとんど同じ単一ピークの熱刺激電流を示すが、 -40°C 以上で形成した試料では、 T_f 付近の単一ピーク熱刺激電流と更に高温部に巾広いピークが重なった熱刺激電流が観測された。このことは、 -40°C 以上の温度における Au-PET-Al の熱刺激電流には、Au-PET-Au の熱刺激電流とは別機構に基づく電流が重なっていることがわかる。また、Au-PET-Al において巾広い熱刺激電流が観測される温度 T_r は、形成電界を上昇するとより低い温度に移ることがわかった。

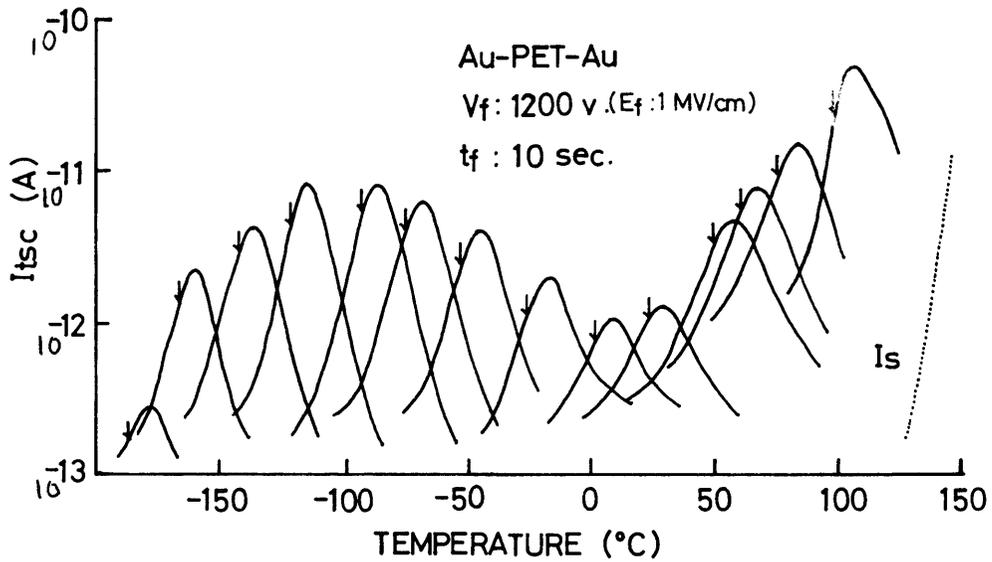


Fig. 2-5 TSC spectra obtained by thermal sampling technique from Au-PET-Au electret. Is: short-circuit current.

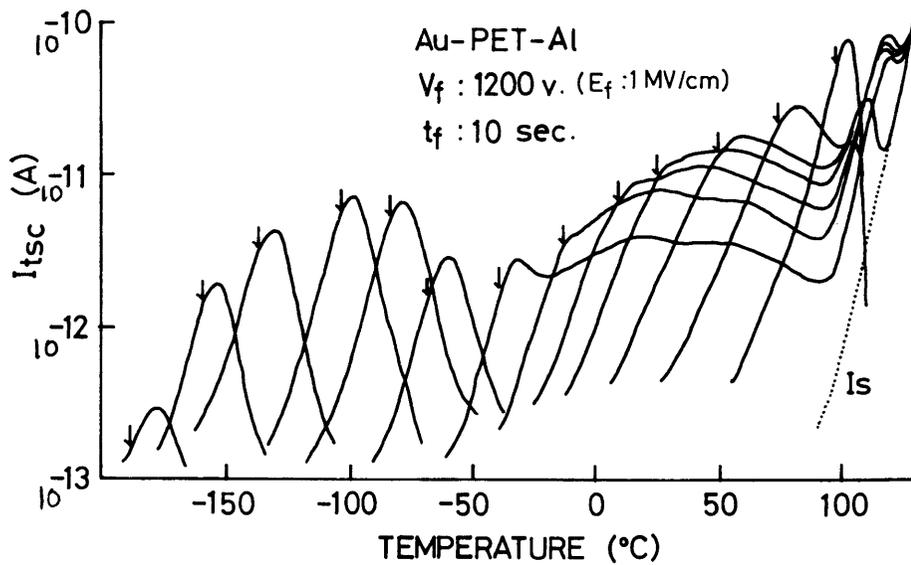


Fig. 2-6 TSC spectra obtained from Au-PET-Al electret

< 2-5-2 > Au-PET-Al 試料の形成電圧の極性効果

Au-PET-Al 試料の形成電界の極性効果を、 $T_f = -40^\circ\text{C}$ の場合について Fig. 2-7 に示した。Al 電極に負電圧を印加して形成されたエレクトレットからの熱刺激電流では重なった3つのピークが観測される。それを低温から P_1 、 P_2 およ

び P_3 とすると, P_1 は -35°C , P_2 は 20°C として P_3 は 60°C にそれぞれ位置している。他方 Al 電極を正に課電した場合 (下方) には, ほぼ P_1 と同じ位置に 1 つのピーク (P_1') のみが観測された。この P_1' と P_1 は E_f の極性には無関係で形成電界に比例する性質が認められるが, P_2 と P_3 は高次の電界依存性を示した。

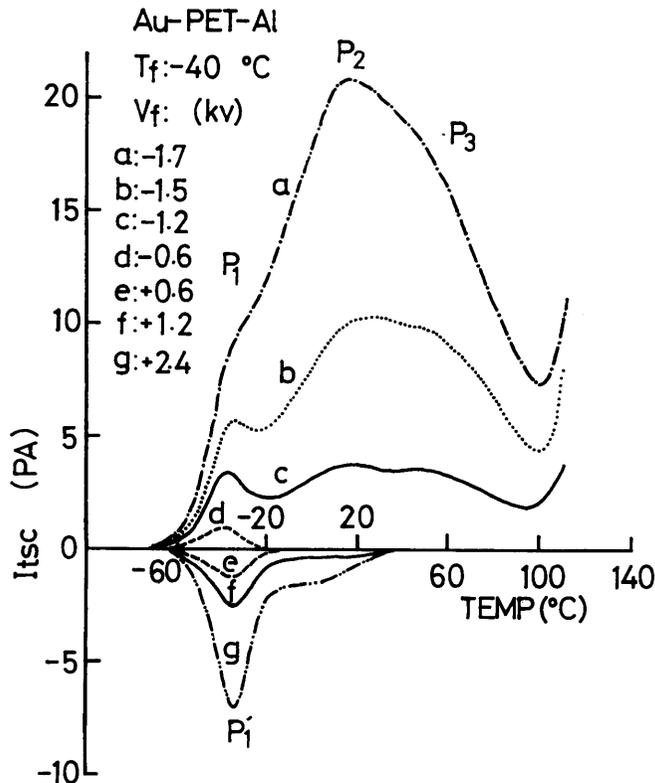


Fig. 2-7 Polarity effects of forming field on the TSC spectra of Au-PET-Al electret

< 2-5-3 > Au-PET-Al 試料の熱刺激電流の形成電界依存性

前節で述べたように Au-PET-Au 試料の熱刺激電流の大きさは電界に比例する。Fig. 2-8 は, Au-PET-Al 試料に, -50°C で所定の形成電界 E_f を 10 秒間印加して測定された熱刺激電流を示す。1 MV/cm 以下の電界では, P_1 ピークが顕著であるが, P_2 と P_3 ピークの電界依存性が大きいので, 1 MV/cm 以上の熱刺激電流では P_2 と P_3 が主体となる。また, P_2 (P_3) ピークは形成電界が高くなるにしたがって低温側に移行する性質を示した。このような Au-PET-Al 試料の P_2 , P_3 ピークの性質は, いわゆる双極子の脱分極電流では説明できない。熱刺激電流ピークが移行する現象は, PVK³⁷⁾等では報告されているように, キャリヤの脱トラッ

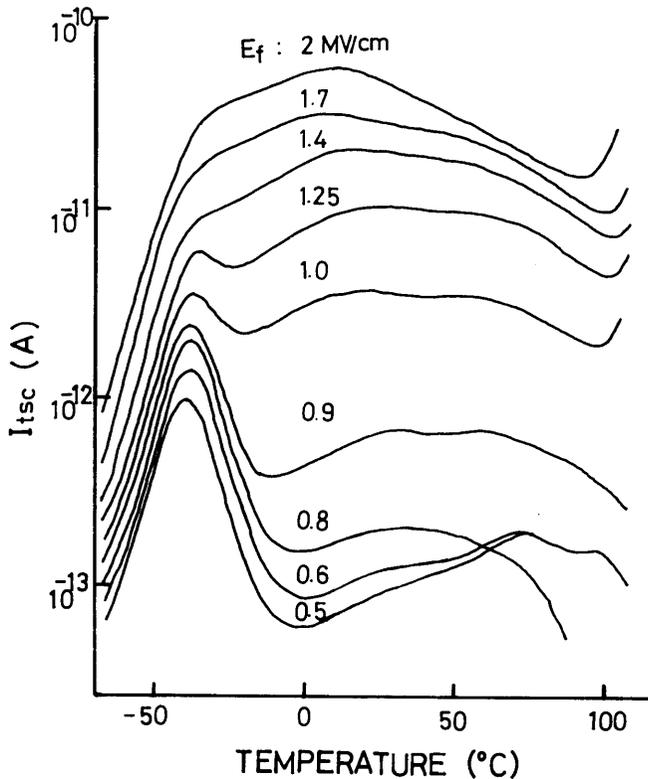


Fig. 2-8 Field dependence of TSC intensity

プによる熱刺激電流を示唆する。

Fig. 2-9 は、熱刺激電流曲線（例えば Fig. 2-8）の面積から求めた電荷量 Q を、形成電界 E_f に対してプロットしたものである。比較的低い電界領域では、 Q は形成電界に対し比例関係にあることが認められる。これは低電界では、熱刺激電流はほとんど P_1 によるものであり、これが形成電界に比例するためである。一方、 T_f が -40°C の場合には、 $E_f = 0.8 \text{ MV/cm}$ から Q は急激に増大している。こ

Table 2-2 Temperature dependence of the threshold field

forming temperature T_f ($^\circ\text{C}$)	$E_{f\text{th}}$ (MV/cm) ($Q_2 = 5 \times 10^{-9}\text{C}$)
-55	1.75
-40	0.8
12.5	0.75
25	0.3

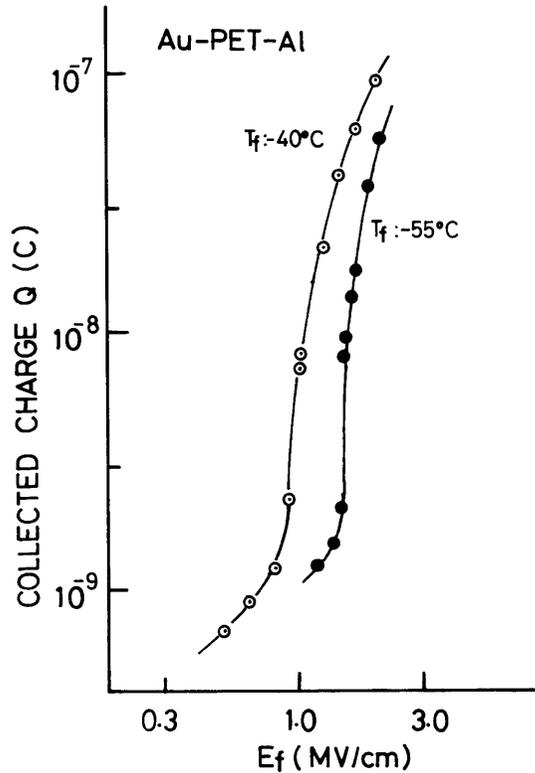


Fig. 2-9 Dependence of collected charge Q on forming fields. $Au^+ \cdot PET \cdot Al^-$

の領域の Q すなわち Q_2 は、 P_2 と P_3 が主体となっている熱刺激電流を積分したものである。この Q_2 が認められる形成電界のしきい値 E_{fth} は、温度が低い程高電界になるという温度依存性を示した (Table 2-2)。

< 2-5-4 > P_2 (P_3) ピークのコレクティング電界による温度シフト

Fig. 2-10 は、 $T_f = -40^\circ C$ で Al 電極に $E_f = 1.25 \text{ MV/cm}$ の負電界を $t_f = 10$ 秒印加してエレクトレットを形成したのち、逆極性のコレクティング電界 E_c ($0.17 \sim 0.83 \text{ MV/cm}$) を印加して昇温した時の熱刺激電流を示す。

この時の電流の方向は E_c の極性と一致している。また熱刺激電流ピークは、 $0.17 \sim 0.83 \text{ MV/cm}$ のコレクティング電界に対し、約 $40^\circ C$ 低温側へ移動することが観測された。また形成電界と同極性のコレクティング電界についても、逆極性の場合と同じ程度のピークの移動が認められた。(Fig. 2-14)

これまでに、電界による熱刺激電流ピーク温度の移動は多くの例が報告されており^{38,39)}、キャリアによる熱刺激電流の一つの特徴といえる。

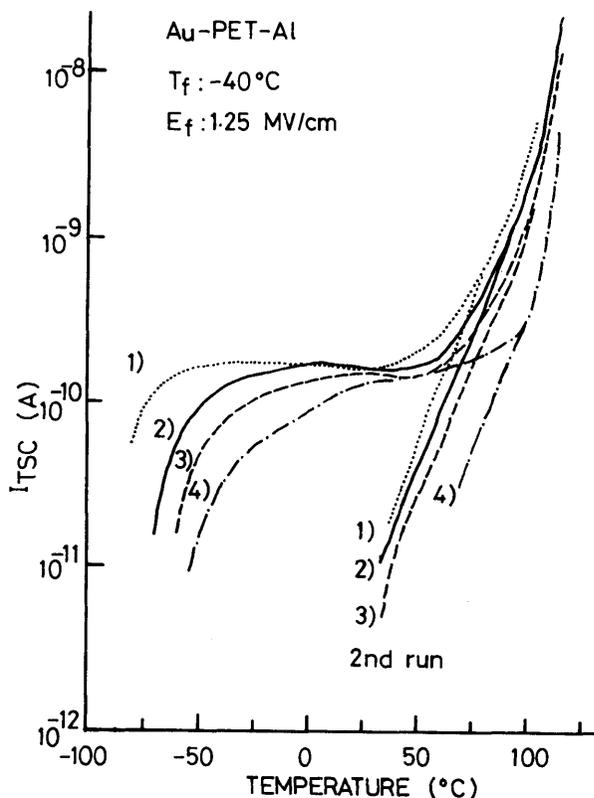


Fig. 2-10 Peak shifts due to collecting field (E_c)

- 1) 0.83MV/cm 2) 0.63MV/cm
 3) 0.42MV/cm 4) 0.17MV/cm

外部電界によって熱刺激電流ピークが低温側に移動する機構として、Chen³⁸⁾はキャリア移動度の活性化エネルギーに電界依存性を導入して説明した。これに対し、Zielinski³⁷⁾はトラップ深さに電界依存性を持たせた、いわゆる Poole-Frenkel 効果で解析している。

< 2-5-5 > 熱刺激電流の活性化エネルギー

Fig. 2-5 に示した Au-PET-Au のそれぞれの熱刺激電流ピークからイニシャルライズ法⁵⁹⁾ (式 2-11) により双極子の脱分極の活性化エネルギーを求めた。一方 Au-PET-Al 試料では、Fig. 2-8 に見られるようにブロードな熱刺激電流となっているので、これを部分加熱法 (partial heating)⁴⁰⁾ で分解したのち 2-11) 式を用いて活性化エネルギーを求めた。Fig. 2-11 と Fig. 2-12 に両試料の熱刺激電流の立ち上がり部分を -60~120°C にわたって示してある。それぞれ活性化エネルギーの値は 0.5~2 eV と、0.5~0.9 eV の範囲で形成温度の上昇に伴って両

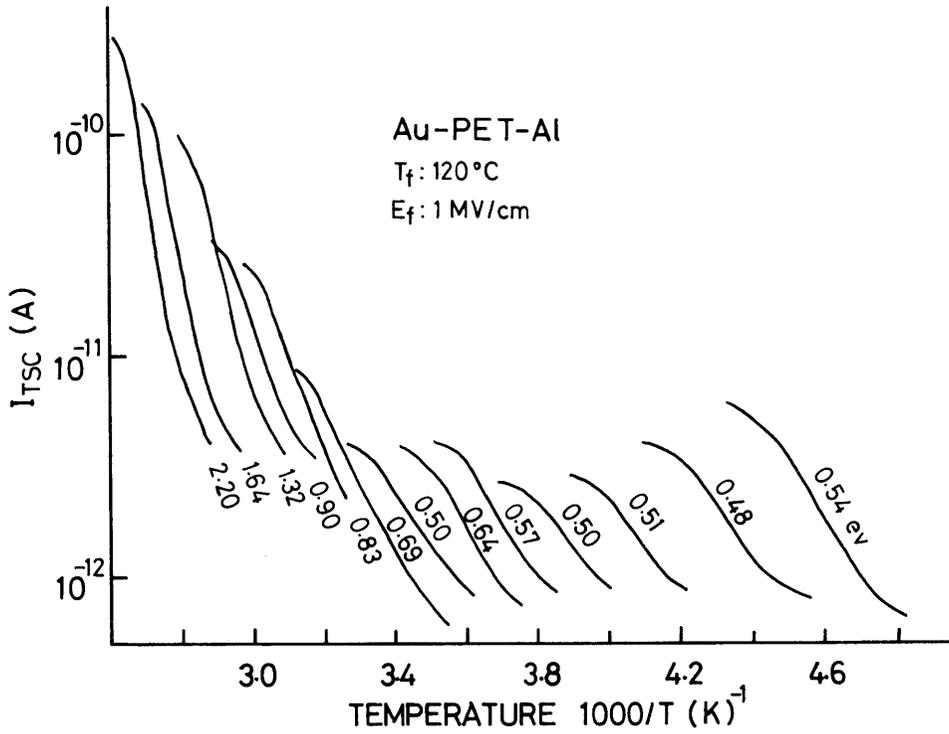


Fig. 2-11 Plots of log TSC vs. $1/T$ of Au-PET-Au electret

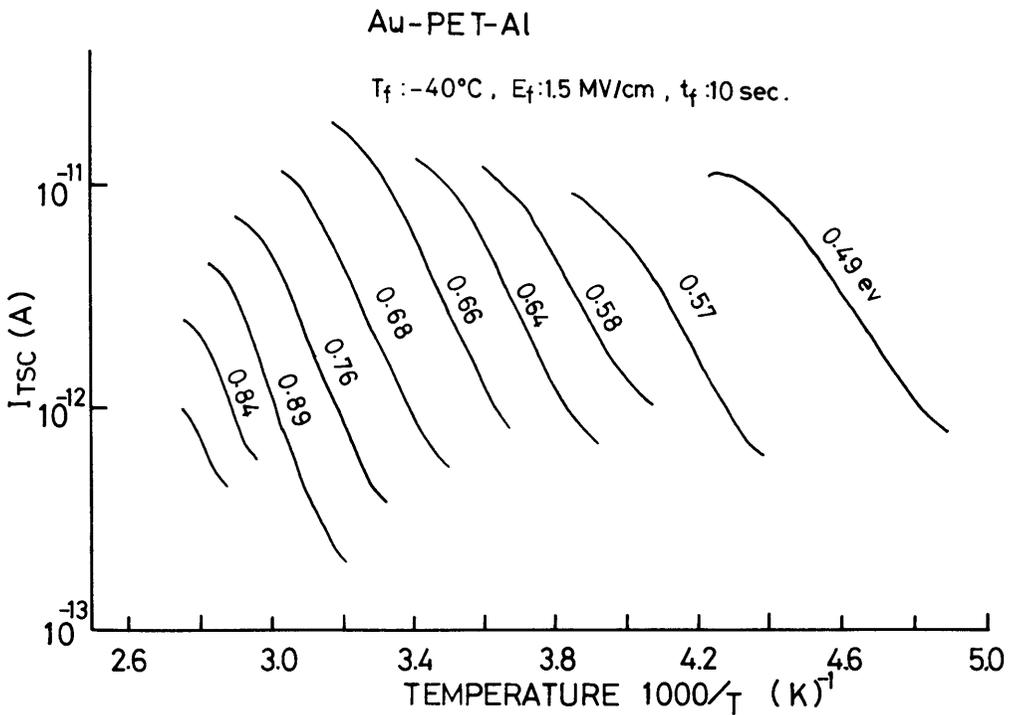


Fig. 2-12 Plots of log TSC vs. $1/T$ for Au-PET-Al electret obtained by using partial heating method

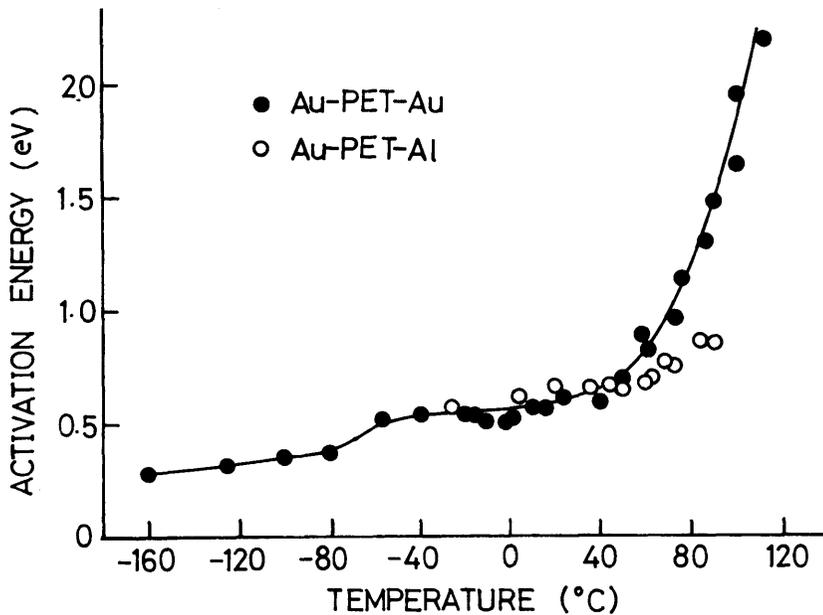


Fig. 2-13 Apparent activation energies of TSC. ●: estimated from each TSC in Fig. 2-5 for Au-PET-Au, ○: estimated from the TSC in Au-PET-Al electret formed at -40°C by partial heating method

試料ともに増加している。それらの結果は Fig. 2-13 に示されるように -40°C ~ 40°C では両者はよく一致しているが 50°C 以上では、両者に差が生じ、Au-PET-Al 試料の熱刺激電流は低い活性化エネルギーを示した。

一方 Au-PET-Au 試料の活性化エネルギーは、日野³⁶⁾によって求められた PET の熱エレクトレットの値とよい一致を示した。

§ 2-6 考 察

PET の熱刺激電流による研究はこれまで多くの研究者によりなされてきた。エレクトレット化の手法も様々で例えば、電子線照射⁴¹⁾、紫外光による光エレクトレット⁴²⁾、X線、 γ 線によるラジオエレクトレット⁴³⁾および高電界電荷注入⁴⁴⁾によるキャリヤトラップなどの研究に加え、双極子の挙動を熱エレクトレット⁴⁶⁾で追跡した報告など、数年の間に精力的に研究されてきた。

Fig. 2-5 に見られるサーマルサンプリング熱刺激電流は、1 けた低い電界で日野³⁶⁾により測定されたものと定性的に一致することがわかった。各熱刺激電流

のピークを結ぶ包絡線は、高温、低電界で形成された熱エレクトレットから得られる熱刺激電流と一致している。それは高温から 100°C と -100°C に 2 つのピークを持っており、両者共双極子の脱分極電流であることが知られている³⁶⁾。PET の分子運動に関する Illers ら⁴⁷⁾の報告 (1 Hz の力学緩和) によれば、-165°C のメチレン基による γ 分散、そして -105 と -70°C のカルボニル基による β 分散、ならびに T_g (ガラス転移温度 80~85°C) 附近の α 分散の 3 種類の分子運動が存在する。

電極金属依存性や極性効果を示さない事と、Fig. 2-7 における P₁ と P₁' の電界依存性等をあわせて考慮すると、Au-PET-Au 試料の全ての熱刺激電流ならびに Au-PET-Al 試料の低温 (T_r < -40°C) 領域の熱刺激電流は、双極子の脱分極による電流と考えることができる。

さらに日野⁴⁶⁾らによれば、双極子の単一緩和系に対し、2-7) 式からその周波数因子 K が計算されている。

$$\log K = 0.434 [H/kT_m - \ln(2kT_m^2/\beta H)] \quad 2-13)$$

ここで、H は活性化エネルギー、T_m : TSC のピーク温度、k : Boltzmann 定数、 β : 昇温速度である。2-13) 式に実験から得られた T_m, H, β などの数値を代入すると、およそ log K = 10.1~10.6 となり日野らの双極子の脱分極熱刺激電流の結果とよく一致した。

これに対して、室温以上において高電界で形成されたエレクトレットでは、キャリア性の熱刺激電流が観測された報告が多い。Lilly ら⁴⁴⁾は、高電界パルスを室温で印加したマイラー (Mylar) のエレクトレットから、電子と正孔のダブルインジェクションを示唆する複雑な熱刺激電流を観測した。また中村⁴⁵⁾は、PET (25 μ m) フィルムの熱刺激電流 (T_r : 室温, E_r = 1 MV/cm) の測定から、高温領域 (100~130°C) にキャリアによるピークが存在することを指摘している。

他に PE¹⁶⁾や、酸化 PE⁴⁸⁾においても、直流高電界により電極から注入されたキャリアによる熱刺激電流が報告されている。

本研究に用いた E_r = 1 MV/cm という電界は Al 陰極から PET 内へ電子注入を行うのに十分な大きさであることは、先に引用した論文等から明らかである^{16,44,45)}。Au⁺-PET-Al⁻ 試料で観測される P₂ および P₃ ピークは、その電極金属依存性、形成電界の極性効果 <2-3-2>, 形成電界依存性 <2-3-3> 等から、トラップ電子の解放に因り生ずるものと考えられる。またこの電子の起源は、

Al 陰極から高電界下で PET 内へ注入，トラップされたものと考えられる。したがって，Fig. 2-7 に示された極性効果は Au (4.8 eV) より仕事関数の低い Al (3.74 eV) からの電子注入の差を反映していることが定性的に理解できる。

PET の直流電気伝導においても，Al 電極からの Schottky 注入で説明できるとする報告が，複数の研究者からなされている⁴⁹⁻⁵¹⁾。そのバリア高さは 2.54 eV⁴⁹⁾ ~ 2.83 eV⁵²⁾程度と見積られている。

これまで述べたキャリアの脱トラップによる短絡熱刺激電流は，すべてノーマル方向に流れており，形成時に Al 前面にトラップされた電子の多くが熱的に脱トラップされたのち Al 電極にもどる方向に移動していることがわかる。低温注入では PET 内の電子移動度が小さいので⁵³⁾，内部に入りにくく，注入も抑えられるため，熱刺激電流はほとんど観測されないが， T_r を上昇させると移動度も次第に大きくなり，注入電子が PET 内部に入り易くなる。電極前面にトラップされた電子は，解放されると同時に電極上の電荷と再結合し，ほとんど熱刺激電流に寄与しないが，内部まで注入されトラップされた電子については，解放後の電子の移動距離も増加するため熱刺激電流が急増するものと考えられる。したがって，Table 2-2 に示されたしきい値 E_{th} は注入が始まる電界そのものではなく，移動過程を含んだ量と解釈される。この事は，注入電荷による熱刺激電流の観測されない低温でも，後述（第 6 章）するように電界発光が観測され，電荷注入が行われている事実からも妥当と思われる。

Zielinski ら³⁷⁾は，PVK の熱刺激電流における脱トラップの過程に Poole-Frenkel 効果を考慮して解析を行っている。熱刺激電流のピーク温度 T_m は次式で与えられる。

$$T_m = \frac{E}{k \ln(\nu k T_m^2 / \beta E)} \quad (2-14)$$

ただし， E はトラップの深さ， β は昇温速度， ν は電子の振動数 (attempt-to-escape frequency) である。いま E_0 を電界零の時のトラップの深さとする $E = E_0 - \beta_{PF} F^{1/2}$ とかける。したがって (2-14) 式は，

$$T_m = E_0 / kC - \beta_{PF} F^{1/2} / kC \quad (2-15)$$

となる。ただし， $C = \ln[\nu k T_m^2 / \beta (E_0 - \beta_{PF} F^{1/2})]$ である。

(2-15) 式は， $T_m - \sqrt{F}$ プロットが直線となり， β_{PF} が求まることを示している。

Fig. 2-14 は $T_f = -40^\circ\text{C}$, $E_f = -1.25 \text{ MV/cm}$ (Al 電極), $t_f = 10 \text{ sec}$ に, 正負のコレクティング電界 (E_c) を印加した時の熱刺激電流ピークの移動を $\sqrt{E_c}$ に対して示したものである。 T_m の移動は E_c の方向によらず一致した結果が得られた。また $\frac{\beta_{PF}}{E_0} = 3.5 \cdot 10^{-5} (\text{m}^{1/2}\text{V}^{-1/2})$ となり, P_2 と P_3 の活性化エネルギー $E_0 = 0.75 \text{ eV}$ を用いると, $\beta_{PF} = 2.6 \cdot 10^{-5} (\text{eVm}^{1/2}\text{V}^{-1/2})$ となる。一方 $\epsilon_r = 3.0$ とした時の β_{PF} の理論値は $\beta_{PF理} = 4.4 \cdot 10^{-5}$ となり, かなり差がある。またこの値を用いて逆にトラップの深さ E_0 を見積ってみると, $E_0 = 1.25 \text{ eV}$ となり, 測定値 (0.75 eV) とは大きく異なる結果となった。これはトラップ電子による内部電界の歪が一因とも考えられるが, その歪は E_c の極性によらず同様な T_m の移動が見られたことから考えるとそれほど大きくなく, また実際 Fig. 2-9 に得られた 10^{-8}C 程度の電荷がすべて表面にあるとしても, その電界はせいぜい 10^4V/cm のオーダーであり, E_c に比して無視できる。

この他に, セルフトラッピングによるみかけの誘電率の増加を考慮したモデルもあるが, PET の場合に $\epsilon_{\infty} = 2.8$ を用いてみかけの ϵ_r を計算すると 42 となる。従って $\beta_{PF理} = 1.2 \times 10^{-5} (\text{eVm}^{1/2}\text{V}^{-1/2})$ となり, いずれも実験値と一致しない。

このように Poole-Frenkel モデルでは量的な一致までは得られなかったが, 定

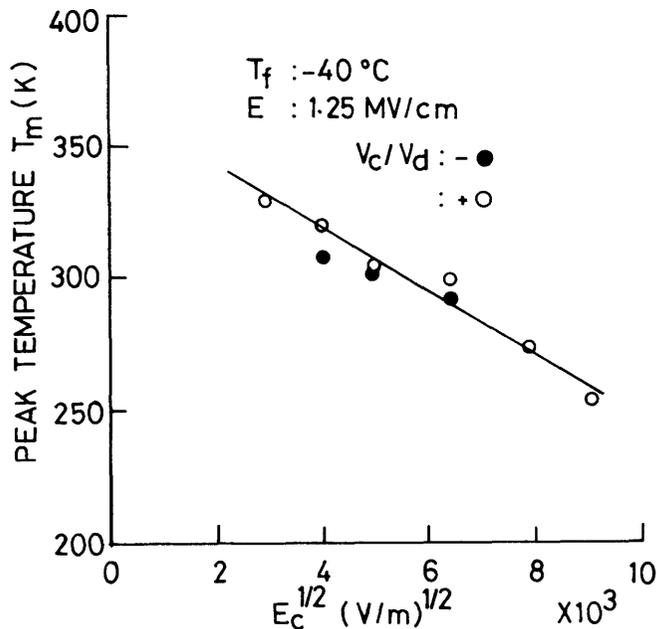


Fig. 2-14 Shift of TSC peaks due to applied field E_c

性的には P_2 (P_3) ピークの移動も電界によりトラップ深さが浅くなることで理解でき、 P_2 (P_3) ピークがトラップ電子の解放に基づく熱刺激電流であることがより明瞭となった。一般に、Schottky あるいは、Poole-Frenkel 効果と考えられるような電導現象においても、その誘電率までもが量的に理にかなった値が得られることは稀で、クーロンポテンシャル以外のより一般化されたポテンシャル形状を仮定し、その電流-電圧特性を説明している報告もある⁴⁹⁾。また PET の光エレクトレットでも、Fig 2-15 とよく一致したピークの移動が観測されている⁵⁷⁾他、 γ 線照射されたポリエチレンでも同様なピークの移動が見られ、Poole-Frenkel モデルあるいは Chen³⁸⁾の移動度による熱刺激電流モデルのいずれによっても明快には説明され得ないことが報告されている⁵⁸⁾。

つぎにキャリアの脱トラップ過程と分子運動の関係についてのべる。Fig. 2-13 に示すように、その活性化エネルギーは少なくとも P_2 ピークでは双極子のそれとほぼ一致しており、電子の解放の過程に分子運動が強くかかわっていることが示唆される。キャリアの熱解放に分子運動が関与する例が多く的高分子で指摘されている^{54,55)}。

一般に高分子物質の特徴である分子運動が存在する限りにおいては、トラップ深さはその求め方により大きく異なることが知られている。PET における熱刺激電流の、熱エネルギーによる脱トラップ過程では、そのトラップの深さはおよそ 0.6~0.8 eV と評価されるが、一方、光エネルギーで脱トラップすると 2~3 eV⁵⁶⁾となる。また、熱発光は紫外、可視光照射により顕著にクエンチされるが赤外光 (0.5~1 eV) ではあまり変化がみられない。この原因として、直接遷移と間接遷移でその励起エネルギーが異なるのではないかと考えられるが、ポリエチレンでは結晶融点近傍で光学的に測定したトラップレベルが低下することを考えると、やはり分子運動と脱トラップ過程とは密接に関係しているものと考えた方がよさそうである。しかし、この問題は未だ解決されているわけではなく、トラップレベルの評価とも関連し、さらに検討を続けなければならない問題である。

§ 2-7 結 論

-40°C で Al 電極から短時間 (10 秒) に注入された電子による熱刺激電流を検討して PET のキャリアトラップの性質を明かにした。室温から Tg (85°C) の間

に2種類のトラップキャリアによる熱刺激電流が観測され、そのトラップのエネルギー深さはそれぞれ0.65と0.8 eVであった。これらはCreswellら⁴⁰⁾がコロナ帯電エレクトレットから得たトラップ深さとよく一致している。

一方、トラップからのキャリアの解放過程は、PETの分子運動に支配されていることがわかった。

電子注入の開始電界はおよそ -40°C で0.8 MV/cm、 25°C で0.3 MV/cmと見積られ、他の報告値⁴⁴⁾とほぼ一致する。

本研究に用いた手法は、Al等の電荷注入が生じやすい電極を用いることにより、高分子物質のキャリアトラップの検討に有効に利用できることがわかった。

参 考 文 献

- 1) J. Van Turnhout: "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electret" (Elsevier, Amsterdam 1975)
- 2) G. M. Sessler (ed): "Electrets" Topics in Applied Physics **33** (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1980)
- 3) P. Bräunlich (ed) "Thermally Stimulated Relaxation in Solids" Topics in Applied Physics **37** (Springer-Verlag, Berlin 1979)
- 4) G. M. Sessler and J. E. West: Phys. Rev. B **10**, 4488 (1974)
- 5) G. M. Sessler and J. E. West: J. Appl. Phys., **50**, 3328 (1979)
- 6) A. Charlesby and R. H. Partridge: Proc. Roy. Soc. London, **A283**, 312 (1965)
- 7) J. P. Fillard, J. Van Turnhout (eds): "Thermally Stimulated Processes in Solid; New Prospects" (Elsevier, Amsterdam 1977)
- 8) V. M. Fridkin and I. S. Zheludev: "Photoelectrets and Electrophotographic process" (Consultants Bureau, N. Y. 1961)
- 9) 家田, 鈴置, 水谷: 高分子論文集, **36**, 671 (1979)
- 10) 中村, 沢, 水谷, 家田: 電学誌, **A-94**, 477 (1974)
- 11) B. Gross: Phys. Rev., **107**, 368 (1957)
- 12) H. Kallmann and B. Resenberg: Phys. Rev., **97**, 1596 (1955)
- 13) M. Ieda and M. Nawata: IEEE Trans, Electr. Insul., **EI12**, 19 (1977)
- 14) 吉村, 佐藤, 西田, 能登: 電学誌, **A-98**, 223 (1978)
- 15) 縄田, 河村, 家田: 電気四学連合大会, 2-109 (1982)
- 16) 西谷, 吉野, 犬石: 電学誌, **A-96**, 381 (1976)
- 17) M. Faraday: Experimental Researches in Electricity (Richard and John Edward Taylor, London 1839)
- 18) O. Heaviside: Electrical Papers (Chelsea, New York 1892) p.488

- 19) M. Eguchi : Proc. Phys. Math. Soc. Jpn., **1**, 326 (1919)
- 20) G. Nadjakoff : C. R. Acad. Sci., **204**, 1865 (1937)
- 21) L. G. Brazier : Engineering, **196**, 637 (1953)
- 22) B. Gross : J. Appl. Phys., **36**, 1635 (1965)
- 23) R. W. Tyler, J. H. Webb and W. C. York : J. Appl. Phys., **26**, 61 (1955)
- 24) R.A. Creswell and M. M. Perlman : J. Appl. Phys., **41**, 2365 (1970)
- 25) C. S. Bhatnagar : Indian J. Pure Appl. Phys., **2**, 331 (1964)
- 26) R. Gerson and J. H. Rohrbaugh : J. Chem. Phys., **23**, 2381 (1955)
- 27) G. M. Sessler and J. E. West : J. Acoust. Soc. Am., **53**, 1589 (1973)
- 28) G. J. Hine and G. L. Brownell (eds) : Radiation Dosimetry (Academic Press, New York 1956)
- 29) M. Tamura, T. Yamaguchi, T. Oyaba and T. Yoshimi : J. Audio Eng. Soc., **23**, 21 (1975)
- 30) J. H. McFee, J. G. Bergman and G. R. Crone : Ferroelectrics, **3**, 305 (1972)
- 31) J. van Turnhout, C. van Bochove and G. J. van Veldhuizen : Staub. Reinhalt Luft, **36**, 36 (1976)
- 32) R. R. Haering and E. N. Adams : Phys. Rev., **117**, 451 (1960)
- 33) T. G. Simons and G. W. Taylor : Phys. Rev., **B5**, 1619 (1972)
- 34) R. Chen : J. Appl. Phys., **40**, 570 (1969)
- 35) R. de P. Daubeny, C. W. Bunn and C. J. Brown : Proc. Roy. Soc., **A226**, 531 (1954)
- 36) 日野 : 電学誌 A-**93**, 465 (1973), A-**95**, 109 (1975)
- 37) M. Zielinski and M. Somoć : J. Phys, D : Appl. Phys., **10**, L105 (1977)
- 38) I. Chen : J. Appl. Phys., **47**, 2988 (1976)
- 39) A. P. Kulshreshta and I. J. Saunders : J. Phys. D : Appl. Phys., **8**, 1787 (1975)
- 40) R. A. Creswell and M. M. Perlmann : J. Appl. Phys., **41**, 2365 (1970)
- 41) D. M. Taylor : J. Phys. D : Appl. Phys., **9**, 2269 (1976)
- 42) Y. Takai, K. Mori, T. Mizutani, M. Ieda and K. Kojima : Jpn. J. Appl. Phys., **15**, 1597 (1976)
- 43) 鈴置保夫 : 学位論文 “Carrier Trapping Phenomena in Polymeric Insulating Materials” 1978 名古屋大学
- 44) A. C. Lilly, Jr. Rosemary, M. Henderson and P. S. Sharp : J. Appl. Phys., **41**, 2001 (1970)
- 45) 中村修平 : 学位論文, “高分子絶縁材料の熱刺激電流および熱発光” 昭51年 名古屋大学
- 46) 日野 : 電学誌, A-**93**, 99 (1973)
- 47) K. H. Illers and H. Breuer : J. Colloid Sci., **18**, 1 (1963)
- 48) 天川, 犬石 : 電学誌, A-**93**, 533 (1973)

- 49) D. M. Taylor and T. J. Lewis : J. Phys. D : Appl. Phys., **4**, 1346 (1971)
- 50) A. C. Lilly Jr. and J. R. McDowell : J. Appl. phys., **39**, 141 (1968)
- 51) G. Lengyel : J. Appl. Phys., **37**, 807 (1966)
- 52) T. Mizutani, Y. Takai, T. Osawa and M. Ieda : J. Phys. D : Appl. Phys., **9**, 2253 (1976)
- 53) K. Hayashi, K. Yoshino and Y. Inuishi : Jpn. J. Appl. Phys., **14**, 39 (1975)
- 54) A. Charlesby and R. H. Partridge : Proc. Roy. Soc. London, A-**271**, 170 (1963)
- 55) T. Mizutani, K. Ishii, Y. Takai and M. Ieda : Jpn. J. Appl. Phys., **19**, 1073 (1980)
- 56) Y. Takai, T. Osawa, T. Mizutani and M. Ieda : Jpn. J. Appl. Phys., **16**, 1933 (1977)
- 57) 森 興次 : 修士学位論文 “光励起法による高分子中のキャリヤトラップに関する研究” 昭53年 名古屋大学
- 58) S. Nakamura, G. Sawa and M. Ieda : Jpn. J. Appl. Phys., **18**, 917 (1979)
- 59) G. F. J. Garlick and A. F. Gibson : Proc. Roy. Soc. London, **60**, 574 (1948)

第3章 電子線照射による電子注入とトラップの解析

§3-1 緒言

電子線を物質に照射すると、入射電子（一次電子）は媒質の電子および核と反応してエネルギーを失い、イオン化した原子や分子と自由電子（二次電子）、および励起した原子、分子等を作る。陽イオンは不安定な状態にあるので、その後分解するか他のイオンと反応するだろう。自由電子は親分子に戻って励起分子を作るか、あるいは陰イオンを作る。ここで、自由電子（一次、二次）およびイオンは電気伝導のキャリアとなり、イオン化分子および励起分子はルミネッセンス（発光）に寄与する。

犬石等¹⁾は電子線パルスによるキャリア生成法を用いて高分子のキャリア移動度を測定している。また、電子線発光の研究も半導体を中心に活発に行われている²⁾。

電子線発光の歴史は古く、Benjamin Franklinの放電現象の研究に端を発し、各種気体の発光現象が調べられ、ついに1930年のネオン管やけい光灯の発明に結びついている。一方、固体の発光現象は1897年Karl Blaunによって燐（phosphor）³⁾がオシロスコープ管に用いられて以来、種々の活性剤と組合せた燐を主成分とするけい光物質が開発され、今日のカラーテレビやカラーディスプレイに発展してきた。

本章では、電子線を用いて高分子中に電子注入を行い、その発光スペクトルから高分子材料の励起状態を明らかにすること、および注入電子の挙動を熱刺激電流および熱発光を用いて把握し、前章に述べた電界注入とのかかわり等について述べる。

これまでに、芳香族高分子の電子線発光では、PET、ポリパラキシリレン（PPX）およびポリエチレンナフタレート（PEN）等について、Schugら⁴⁾の報告があり、PETの電子線照射下の電気伝等がTaylorらによって詳しく調べられている⁵⁻⁷⁾。Sesslerらのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などの電子線エレクトレットについての報告もある^{8,9)}。

Schugら⁴⁾は電子線発光のスペクトル分析から発光機構を論じており、Taylor

らならびに Sessler 等は、電子線誘起電導と、熱刺激電流について主に述べている。また彼らの電子線エネルギーは、主に 10~50 keV と比較的高い領域を扱ったものである。

本章では、第 2 章の電界注入電子との関係を調べるために、電子線の侵入距離の浅い 5 kV 以下の加速電圧を用いて、発光現象と、熱刺激電流および熱発光に関する研究を行った。

§ 3-2 実験方法

本章では 2 種類の実験を行った。1 つは電子線照射時の発光現象に関するもので、他は照射終了後の熱刺激電流および熱発光に関する実験である。

< 3-2-1 > 電子線発光に関する測定

試料は主に PET を用い、他に比較のためポリエチレンナフタレート (PEN) およびポリブチレンテレフタレート (PBT) 等も用いた。これらの試料の両面に Au を蒸着した。ただし、入射面側は半透明とし、この面からの発光を測定した。Fig. 3-1 に示すように試料を電流計で接地し、電子線を照射する。その放射光を分光

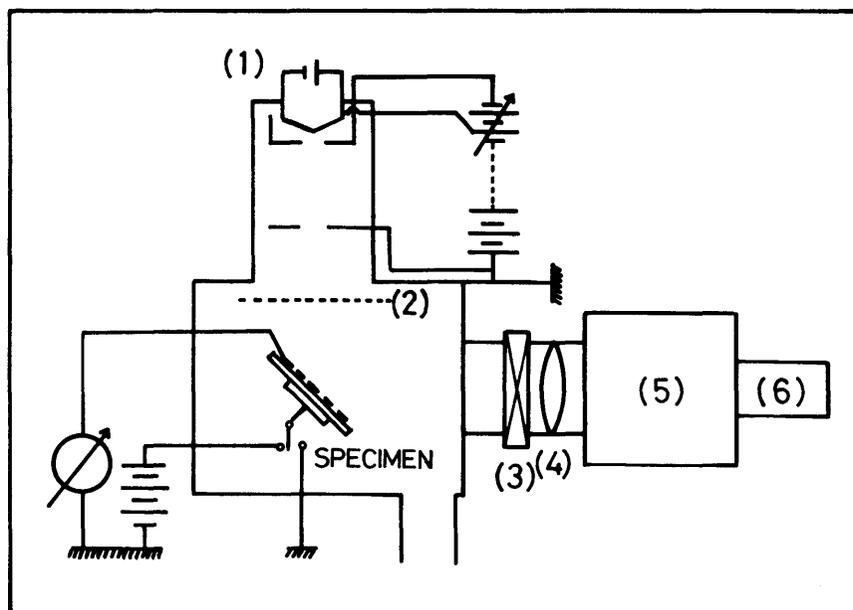


Fig. 3-1 Schematic diagram of the experimental apparatus for measurement of luminescence spectra, TSC and TL excited by electron beam. 1) electron gun 2) Al foil 3) shutter 4) lens 5) monochromator and 6) photomultiplier

器 (M: 島津—ボッシュロム強力モノクロメーター) を通して光電子増倍管 (PM: HTV, R432) で受け, その電流を振動容量電位計 (VRE: タケダ理研 84 M) で測定した。

なお, 試料はホルダーへ銀ペイントで固定した。測定は真空中 (10^{-6} Torr), 液体窒素温度で行った。

< 3-2-2 > 熱刺激電流および熱発光の測定

Fig. 3-2 に熱刺激電流と熱発光の測定手順を示す。まづ試料を液体窒素温度まで冷却し, t_1 で電圧 V_d を印加する。 V_d 印加後 15 分経過したのち t_2 で所定の条件 (加速電圧 V_{acc} とビーム電流 I_b) の電子線を 10 分間照射する。照射終了 (t_3) 5 分後 (t_4) で V_d を取り除き, コレクティング電圧 V_c を印加する。その後電流と発光が減衰してから $6^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し, 熱刺激電流と熱発光を同時に測定する。なお, 発光スペクトルの測定の他は分光器を取り除き, 直接熱発光を光電子増倍管で測定した。

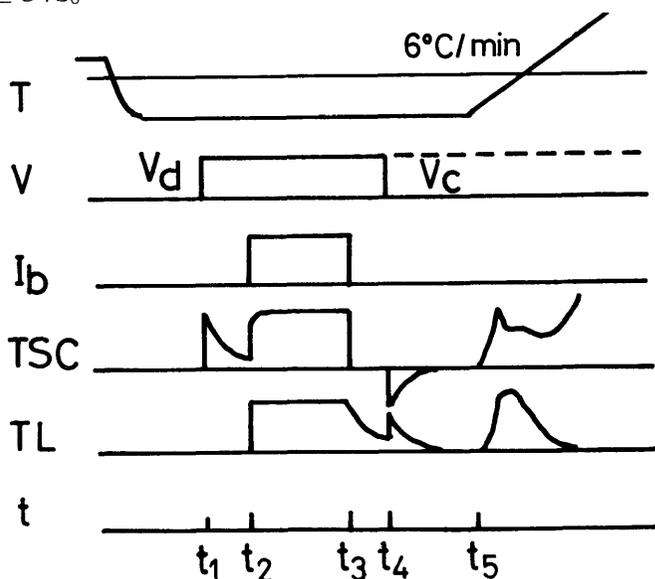


Fig. 3-2 Experimental procedure for measurements of TSC and TL

§ 3-3 実験結果

< 3-3-1 > 電子線発光

(3-3-1-1) 加速電圧およびビーム電流と発光強度

燐を主成分とするけい光物質では, 電子線を照射すると肉眼で見える明るい発

光が観測される。高分子材料でも、分子構造内に π 電子を含む原子団を有するものは、しばしばホトルミネッセンス (光発光)¹⁰⁻¹²⁾、ケミルミネッセンス (化学発光)¹³⁾ および電子線発光⁴⁾ などの発光現象を示すことが知られている。高分子の発光は微弱なため肉眼では観察しにくい、光電子増倍管を用いて測定することができる。

Photo. 3-1 は PEN に 5 keV, 1×10^{-7} A の電子線を照射した時の発光を示したものである。実験に用いたビームの径はおよそ 10 mm あり、ピンク色の部分がその発光部を示す。



photo. 3-1 photograph of luminescence in Au-PEN-
Au excited by electron beam (5 KeV, $1 \cdot 10^{-7}$
A)

Fig. 3-3 は定加速電圧における発光とビーム電流の関係の一例を示したものである。横軸には試料前面電極で測定された電流を用いたが、これは金属板シャッターに電子線を直接照射して測定されたビーム電流とほぼ一致することを確かめてある。測定は -190°C における PET と、 20°C における PEN の全光と 430 nm について行われた。その発光強度はビーム電流とよい比例関係にあり、この関係は加速電圧 (2 ~ 5 kV) や温度 (20°C と -190°C) によらず成立する。

一方 Fig. 3-4 にはビーム電流を一定にして、加速電圧を変化した時の発光強度の変化を示す。2 ~ 3 kV 程度の低いエネルギーでは発光の変化は少ないが、加速電圧が 4 kV 以上になると発光の増加が認められる。

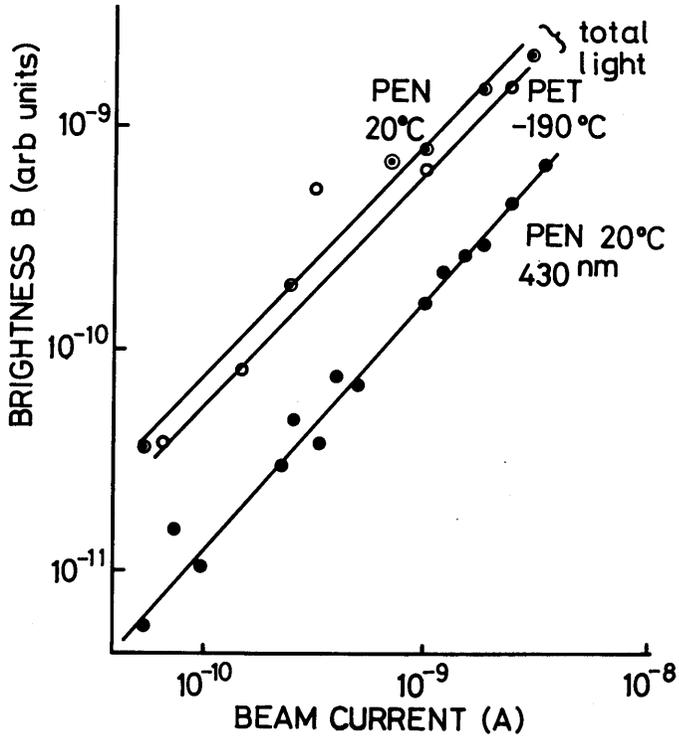


Fig. 3-3 Luminescence intensity in PET and PEN excited by electron beam (2 KeV) as a function of beam currents I_b , ○ ⊙ total light

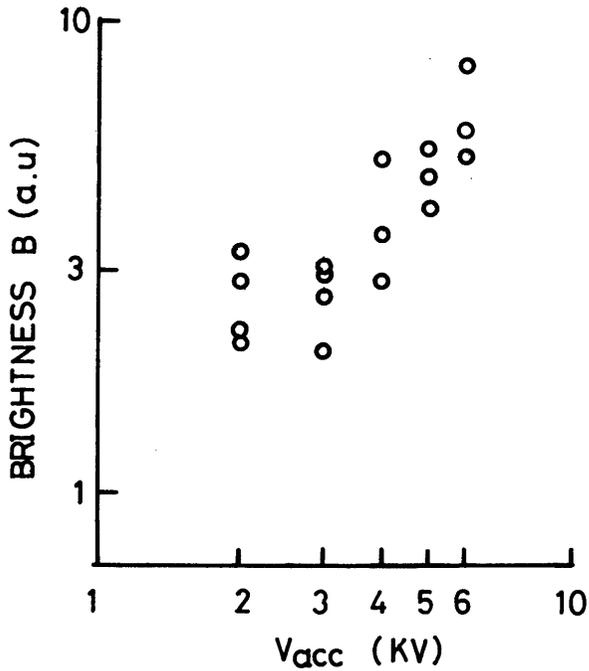


Fig. 3-4 Luminescence intensity in PET vs accelerating voltage V_{acc} at 20°C

(3-3-1-2) 発光スペクトル (PET, PEN)

つぎに PET と PEN の電子線発光スペクトルを室温と液体窒素温度で測定した結果を Fig. 3-5 と Fig. 3-6 にそれぞれ示す。

PET の低温での発光には 400 nm 以下の紫外部と 450 nm 付近を中心とする長波長側の発光バンドに大別される。一方、室温では紫外部の発光に比べ長波長域の発光が低下している。この低温と室温の両スペクトルは共に 300 nm の紫外光励起による光発光¹⁴⁾および Schug⁴⁾らの電子線発光(室温)のスペクトルとよい一致が得られた。

PEN の低温発光ではおよそ 410 nm を中心に強い発光と 580 nm に比較的急峻なピークが観測される。410 nm のピークは室温では 425 nm に移動する。この性質はやはり光発光¹⁵⁾にも観測されている。一方 410 nm のピークに対する 580 nm のピークの比は光発光の場合より大きい。この特徴は PEN の電界発光スペクトルにおいて顕著に認められている¹⁶⁾。なお本実験に用いた電子線は加速電圧 4 kV, ビーム電流 1×10^{-6} A, ビーム径 10 mm であった。

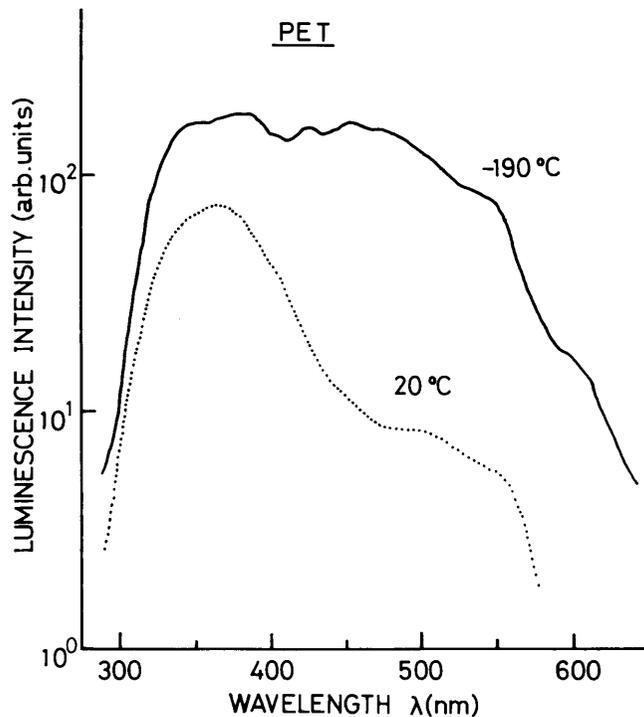


Fig. 3-5 Luminescence spectra in PET excited by electron beam (4 KeV)

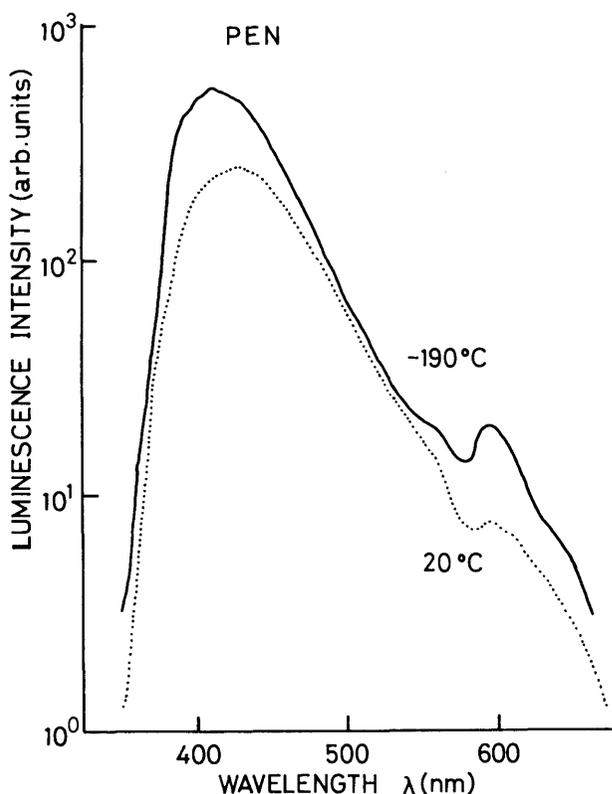


Fig. 3-6 Luminescence spectra in PEN excited by electron beam (4 KeV)

< 3-3-2 > 電子線励起熱刺激電流と熱発光 (PET)

(3-3-2-1) 加速電圧と熱刺激電流および熱発光

Fig. 3-7 に -180°C で照射面電極を開放したまま、それぞれの加速電圧(V_{acc})において、一定のビーム電流 ($1 \times 10^{-8}\text{A}$: 背面電極で測定) の電子線を 10 分間照射し形成したエレクトレットからの短絡熱刺激電流と熱発光を示す。熱刺激電流はおよそ -140°C 付近を中心に巾広いピーク (P_1) と 70°C 付近に P_2 ピークを示した。

また熱発光は熱刺激電流の P_1 ピークに対応して -140°C に L_1 ピークを示し、 P_2 ピークよりやや高温の 80°C 付近に小ピーク (L_2) が観測された。

つぎに加速電圧 (V_{acc}) に対して、 P_1 と L_1 のピーク値をプロットすると、Fig. 3-8 に示すように P_1 、 L_1 ともほぼ同様な加速電圧依存性を示すことが明らかとなり、およそ加速電圧のほぼ 1.8~2 乗の関係が得られた。前章にも述べたが、 P_1 の観測される温度領域で誘電緩和に γ と β 分散が生ずることが報告されてお

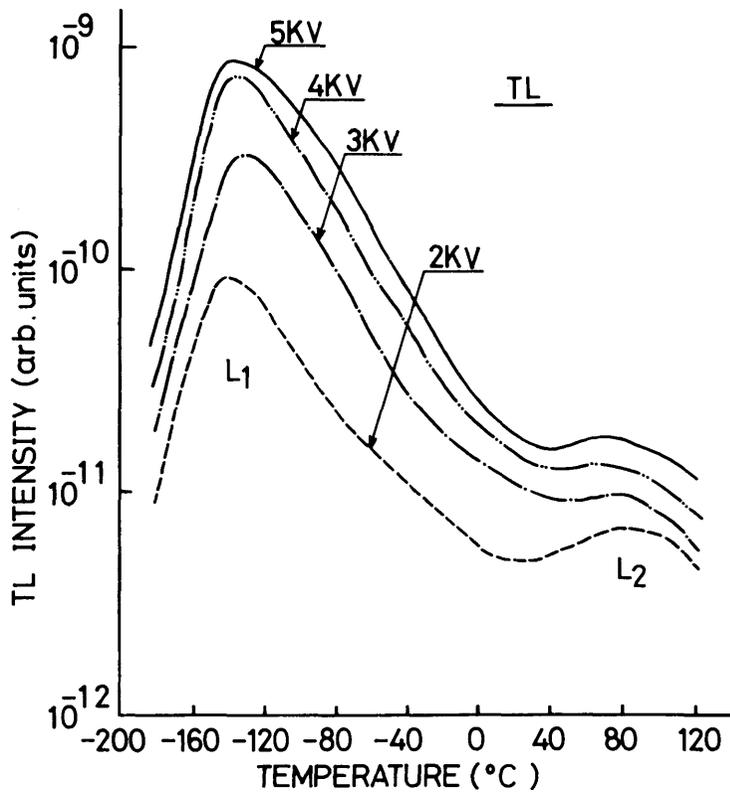
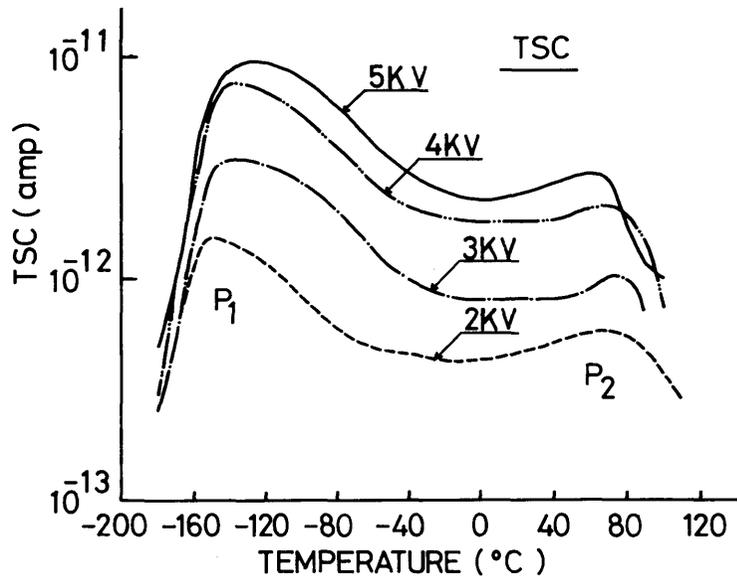


Fig. 3-7 TSC and TL spectra in PET excited by the electron beam with various accelerating voltage: $I_b = 1 \times 10^{-8} \text{A}$, 10 min, with the front electrode open-circuited

り¹⁷⁾, 熱エレクトレット (120°Cで形成) にも同じ温度に双極子の脱分極による熱刺激電流ピークが観測される。

一方, 鈴置²⁾は-130°Cで電子線照射したエレクトレットから本結果と類似の熱刺激電流を観測し, トラップキャリアの解放に基づく熱刺激電流と報告している。

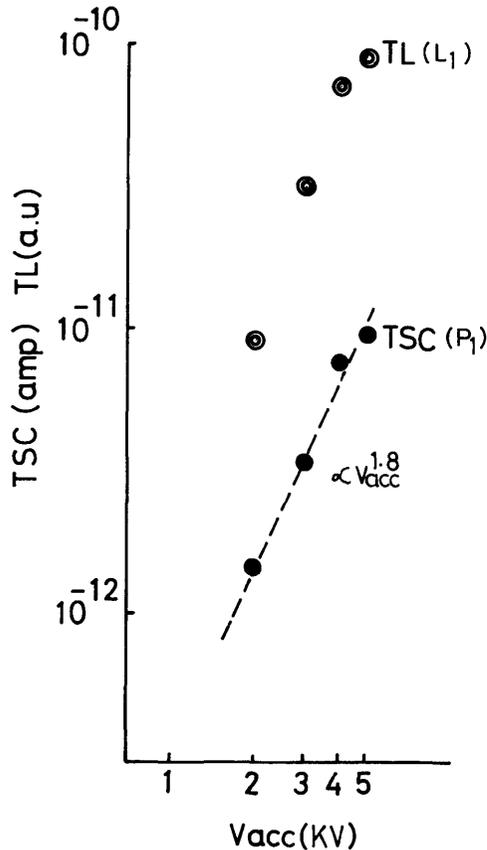


Fig. 3-8 TSC and TL maxima as a function of accelerating voltage V_{acc}

(3-3-2-2) ビーム電流と熱刺激電流および熱発光

前節でビーム電流と発光が比例することを述べたが, 一方, 熱刺激電流および熱発光のピークについても両者が比例関係にあることが明らかとなった。すなわち, 5 kV の加速電圧で形成したエレクトレットの熱刺激電流, 熱発光のピーク P_1 , L_1 (Fig. 3-7 参照) について, これらのピーク値をビーム電流の関数として表わすと Fig. 3-9 のように, 両者共に良好な比例関係が認められる。

(3-3-2-3) 照射時間と熱刺激電流および熱発光

$V_{acc} = 5$ kV, $I_b = 1 \times 10^{-8}$ A の電子線を用いて形成したエレクトレットからの

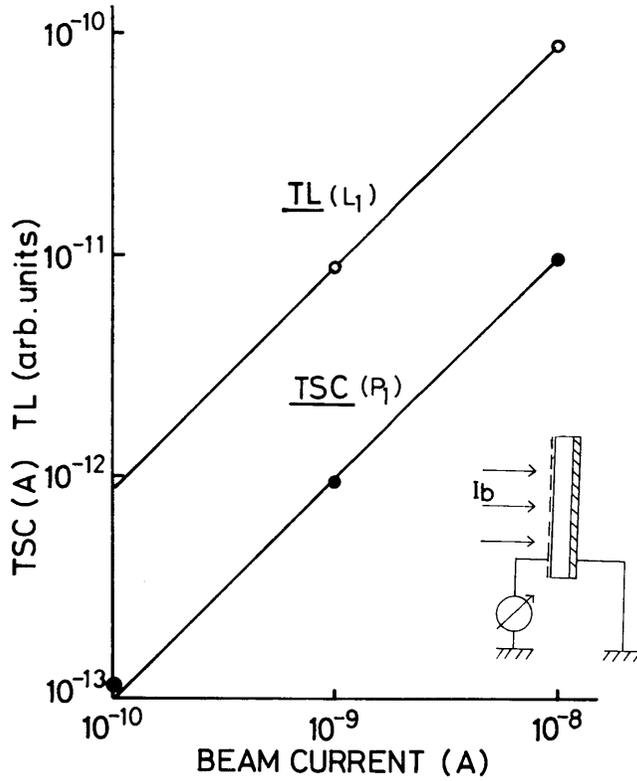


Fig. 3-9 TSC and TL maxima as a function of beam current

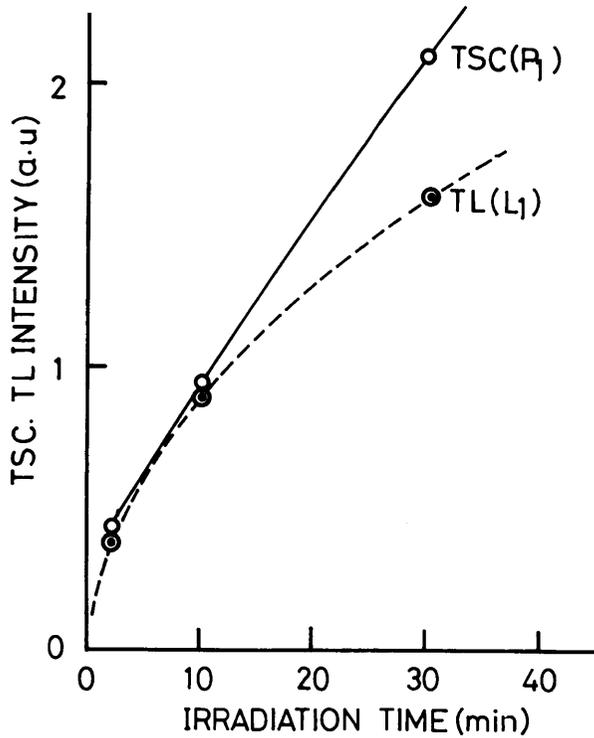


Fig. 3-10 TSC and TL maxima as a function of the irradiation time of electron beam

熱刺激電流と熱発光をその照射時間を変えて測定した。熱刺激電流と熱発光のピーク位置および形状は照射時間に依存せず一定であった。Fig. 3—10 に低温ピーク P_1 と L_1 の照射時間依存性を示す。両者とも 30 分以内では照射時間 t に比例している。これまでの実験は、いずれも照射側電極を開放して照射したが、照射面を接地して照射した試料では熱刺激電流は極めて小さくなり、熱発光は逆に増加する結果が得られている。

(3—3—2—4) 照射温度と熱刺激電流および熱発光

Fig. 3—11 は、種々の照射温度で 5 kV, 1×10^{-8} A の電子線をそれぞれ 10 分間照射したのちの、熱刺激電流と熱発光を示したものである。熱刺激電流では、測定された全温度域にわたってブロードなピークが観測され、分布したトラップが存在することが示された。照射温度が高くなるにつれ、 P_2 ピーク (60~80°C) が次第に顕著になる。一方、熱発光の発光強度は照射温度が高くなっても低温照射 (-180°C) の熱発光の「すそ」と同程度の大きさであった。

これらの熱刺激電流および熱発光曲線の立上り部分から評価される活性化エネルギーは、熱刺激電流で 0.2~0.7 eV となり、前章の電界注入熱刺激電流から求められた値とほぼ一致した。熱発光ではおよそ 0.1~0.3 eV の値が得られた。同様な温度領域 (-100~0 °C) で、鈴置¹⁸⁾は電子線熱刺激電流から 0.1~0.2 eV を PET の浅いトラップとして報告している。

(3—3—2—5) 照射過程における V_d の効果

V_d を印加して電子線照射を行うと、入射電子および生成キャリアは V_d の極性により試料内部へのドリフトが制御される。Fig. 3—12 は 2 kV の電子線を、種々の V_d を印加して照射した試料の熱発光の変化を示す。

ここで、 $\oplus V_d$ とは照射面から電子を試料内部へ掃引する方向の極性を示す (Fig. 3—1 参照)。熱発光強度は $\oplus V_d$ を増すにつれて増加することと、同一電圧 (90 V) では $\ominus V_d$ を加えて得られた熱発光は $\oplus V_d$ の時に比べて低下する結果が得られた。

(3—3—2—6) 再結合過程における V_c の効果

昇温時にコレクティング電圧 V_c を印加すると、トラップ電子の解放過程および脱トラップ電子と励起分子または親イオンとの再結合過程を制御できる。そこで、両電極を短絡 (接地) して 2 kV の電子線を 30 分間分間照射したのち V_c を印加し

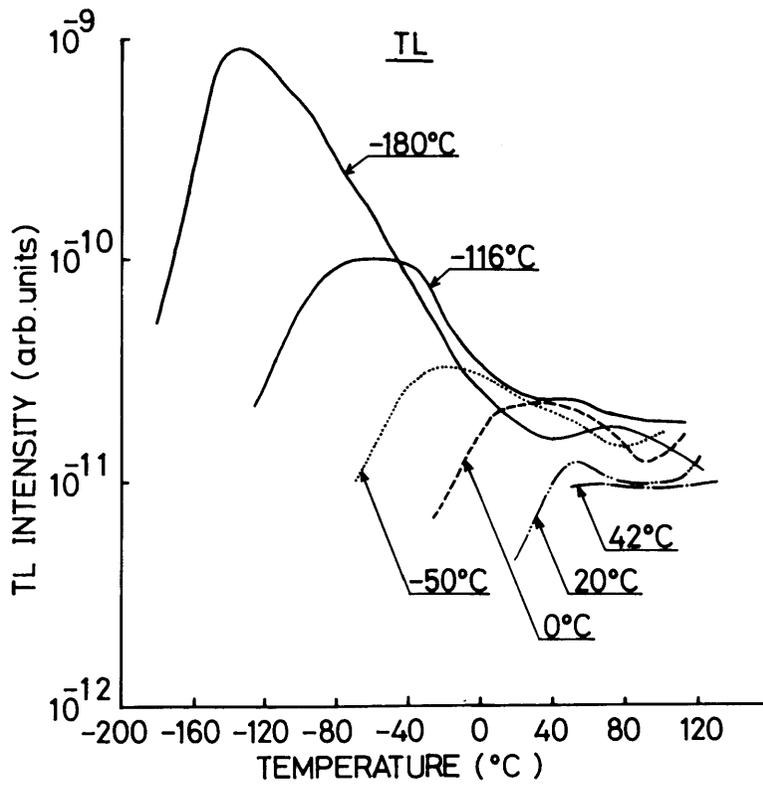
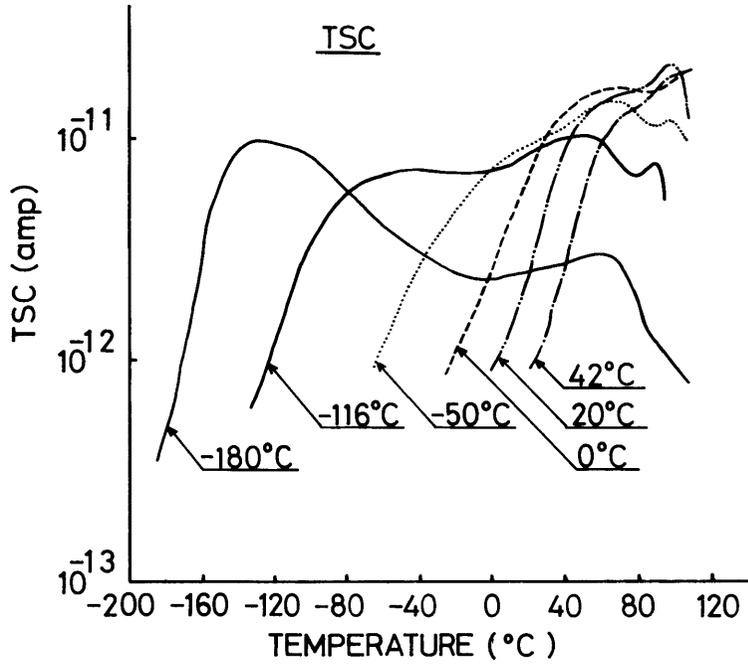


Fig. 3-11 TSC and TL spectra obtained from electrets formed at various temperatures by irradiation of the electron beam (5 KeV, 10 minuts)

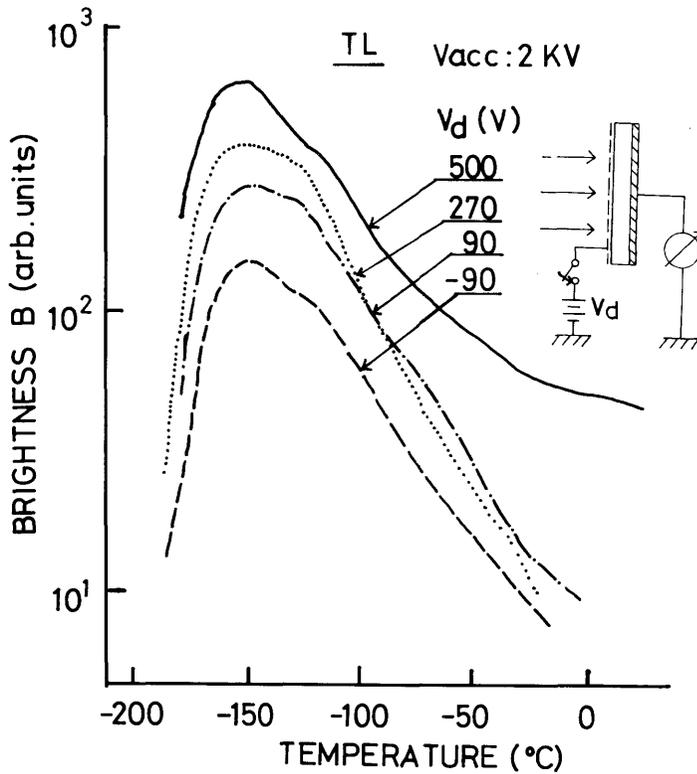


Fig 3-12 TL spectra obtained from electrets formed with various drift voltages V_d ($V_{acc}: 2 \text{ KV}$)

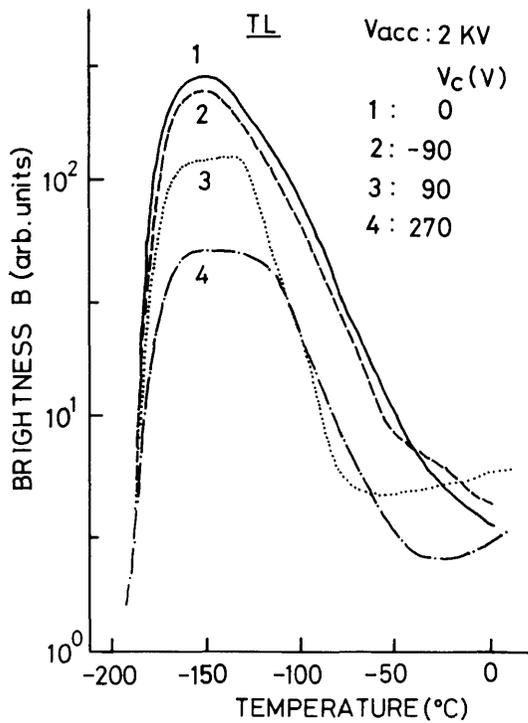


Fig. 3-13 TL spectra obtained with collecting bias V_c

て、熱発光を測定した結果を Fig. 3-13 に示す。この図より、熱発光は V_c の極性および大きさに敏感に依存することがわかる。すなわち、 $V_c = 0$ における熱発光が最も大きく、 V_c が \oplus に増すにつれて熱発光は顕著に減少する。これに対し、 $V_c = \ominus 90 \text{ V}$ では $\oplus 90 \text{ V}$ に比べ発光の減少は少なかった。ここで $\oplus V_c$ とは被照射電極から電子をバルク中へ掃引する方向を示している。

§ 3-4 考 察

低温で高分子物質に電子線を照射すると、分子は入射電子との衝突により励起またはイオン化される。入射電子およびイオン化により生じた電子は、そのエネルギーに応じた距離だけ移動したのち、エネルギーを消失してトラップされる。照射中に生成イオンの一部は入射電子または生成電子と再結合するか、励起準位にある分子が基底状態に遷移する際に発光を生ずる（これを電子線発光と呼ぶ）。

一方、トラップ電子と親イオンとの再結合を考えると、その脱トラップに要するエネルギーを外部から供給する必要がある、これを熱エネルギーでまかなう場合の発光を熱発光という。また、この時に電界が存在する場合は現象が複雑となり、例えば Poole-Frenkel 効果のような形で脱トラップ過程に影響したり、再結合確率への寄与を考慮しなければならない。これに対し、昇温中に親イオンとの再結合をまぬがれた電子は、試料内を移動して熱刺激電流に寄与するものと考えられる。

Gross らは、電子線誘起電流の過渡特性^{19,20)}や入射電子の侵入深さ (penetration depth) およびその空間分布^{21,22)}等について詳細な解析を行なっている。本研究では、電子の侵入深さを計算するために、その解析結果を一部引用した。

まず、ビーム電流を計測するために電子銃と試料との間にシャッターを設けた (Fig. 3-14)。ビーム電流 I_b のうち、前面電極 (入射電子の吸収をさけるため極めて薄くする) での反射 (I_c) や吸収分を除いた電子流 (I_1) が試料に入射される。この時、試料の前面電極および背面電極で観測される電流をそれぞれ I_2 および I_3 とすると

$$I_1 = I_2 + I_3 \quad 3-1)$$

と表わされる。上式で特に照射面を開放にした場合には $I_2 = 0$ 、したがって $I_1 = I_3$ となる (熱刺激電流, 熱発光の実験ではこの状態で電子線を照射した)。一方電子

線の侵入深さを l とすると、Fig. 3-14 の領域 I は照射領域、II は非照射領域である。領域 I では正負キャリアが生成されるため、領域 II に比べて導電率は高いと考えられる。

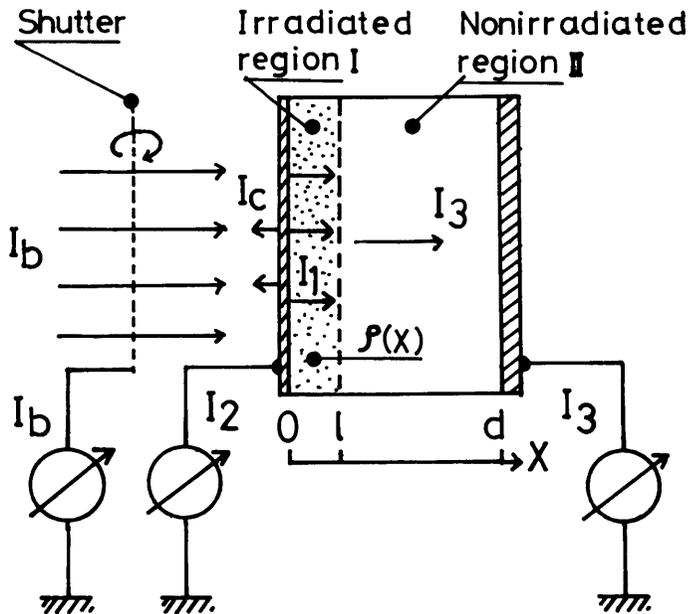


Fig. 3-14 Current measuring arrangement I_b : beam current, I_1 : injection current, I_2 : front-electrode current, I_3 : rear-electrode current and I_c : backscatter current

いま、Fig. 3-14 の短絡状態で電子線を照射すると、 I_2 は次式に示されるような過渡特性を示す²³⁾。

$$I_2(t) = I_1 \left\{ 1 - \frac{l}{d} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (3-2)$$

$$I_3(t) = I_1 \left(\frac{l}{d} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3-3)$$

ただし、 $\tau = \frac{\epsilon}{\sigma} \cdot \frac{d}{d-l}$ 、 σ は導電率、 ϵ は誘電率をそれぞれ表わす。

したがって短絡状態で照射すると時間の経過につれ I_3 は零に近づき（II 層の導電率が I 層に比べ無視できる程小さい場合）、 I_2 は入射電流 I_1 に等しくなる。

一方、注入電荷密度を $\rho(x)$ として、それが平均の深さ l に板状に分布すると仮定すると l は次式で示される²¹⁾。

$$l = \frac{\int_0^d \rho(x) x dx}{\int_0^d \rho(x) dx} \quad (3-4)$$

実験的には照射停止後に試料の両面に現われる電荷 q_1, q_2 から l は求められる。

$$\frac{l}{d} = \frac{q_2}{q_1 + q_2} \quad (3-5)$$

PET について最近測定された電子の侵入深さ²²⁾は, Berger ら²⁴⁾が提案した実験式

$$l = 4 \cdot 10^{-8} E^{1.775} \text{ (m)} \quad (3-6)$$

とほぼ一致している。ただし E は電子のエネルギーを示す。さらに入射電子の空間分布が, Sessler²²⁾らや Tong²⁵⁾により測定され数 μm の厚みで板状に分布することが明らかにされた。

本研究に用いた加速電圧 (2 ~ 5 kV) の電子線が PET 内に侵入する深さを (3-6) 式に従って計算すると, $l = 0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 程度となり, 入射電子はほとんど PET 表面にトラップされるものと考えられる。

また低加速電圧の電子線は試料の前面電極で吸収されやすく, 電極金属の電子透過率 (α)²⁶⁾が問題となる。

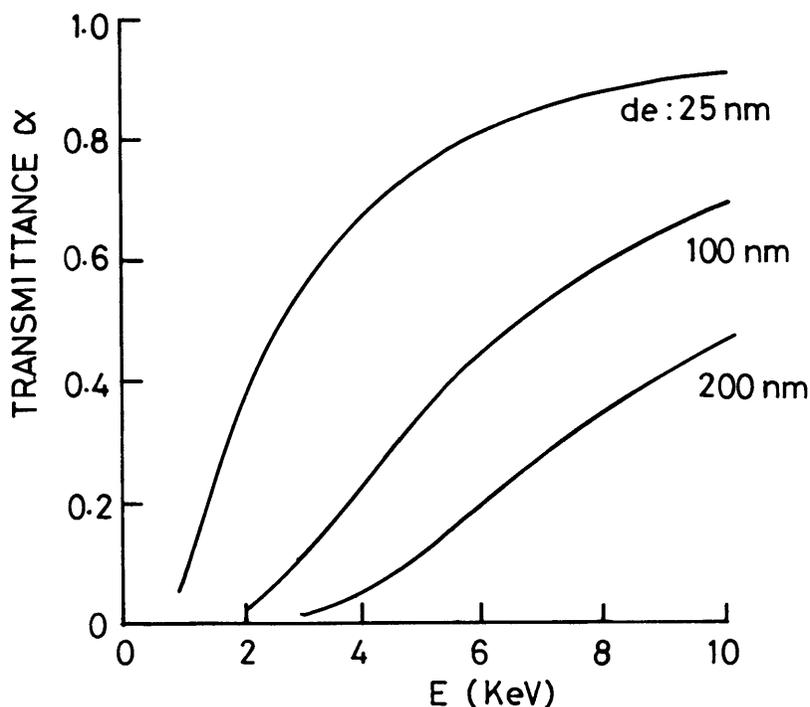


Fig 3-15 electron transmittance for Al as a function of energy of electron

$$\alpha = \exp(-4.43 \cdot 10^5 E^{-1.5} \rho de) \quad 3-7)$$

ただし ρ および de は電極金属の密度と厚みである。

厚さ 25~200 nm の Al 電極を例にとりて電子エネルギーに対する α の値を示すと Fig. 3-15 のように 25 nm の場合 $E = 2$ keV で 40 %, 5 keV で約 80 % 程度透過することになる。しかし、本研究では電極の膜厚は一定となるよう注意して蒸着しているが、厚さが測定されていないので具体的な透過率は明らかでない。

以上の事柄をふまえた上で、電子線誘起電流の過渡特性より、 l を評価してみる。3-2) と 3-3) 式において、 $t = 0$ におけるそれぞれの電流を $I_2(0)$ 、 $I_3(0)$ とすると、

$$\frac{l}{d} = \frac{I_3(0)}{I_2(0) + I_3(0)} \quad 3-8)$$

で与えられる。したがって、 $I-t$ 特性から $I_2(0)$ と $I_3(0)$ を推定して l を求めてみると、加速電圧 2-5 kV では l は 0.07~0.4 μm と評価された。

< 3-4-1 > 電子線発光

一般に、発光現象には 1) 励起、2) 再結合および 3) 発光の 3 過程がある。Fig. 3-3 と Fig. 3-4 に示された結果は、励起条件を変化した場合である。発光の入射電流依存性では、加速電圧が一定であるから前面電極の電子透過率は一定と考えられるので、試料内に侵入する電子数は入射電流 I_1 に比例する。このため、励起される PET 分子の数も I_1 に比例するものと考えられる。一方、再結合係数とふく射遷移確率は入射電流によって変わらないと考えられるので発光は入射電流に比例することになる。

Fig. 3-4 に示す加速電圧-発光特性は測定範囲が狭いため量的関係が不明であるが、加速電圧の上昇に伴い発光強度が増す原因として、1) 前面電極の電子透過率の増加と 2) 量子効率の増加および 3) 侵入深さの増加などにより、励起分子数が増すことなどが考えられる。

< 3-4-2 > 発光スペクトル

芳香族高分子材料の光発光については比較的多くの報告があり、それらの発光過程も詳しく論じられている²⁷⁻²⁹⁾。

300 nm で励起された PET では、けい光として 335 と 375 nm が観測され、それぞれモノマー発光 (${}^1M^* \rightarrow {}^1M + h\nu_M$) とエキサイマー発光 (${}^1D^* \rightarrow 2 {}^1M + h\nu_c$) と

されている³⁰⁾。また 420 nm 以上にはりん光が観測されている。

Padhye ら³¹⁾は 270 nm の励起光に対しけい光として 304, 326 および 365 nm の発光バンドと、426, 453 および 476 nm にそれぞれりん光の発光バンドを観測した。しかし、Allen ら³⁰⁾は 376 と 392 nm のけい光と 460 nm のりん光を報告しており、両者に微妙な差が認められる。

PEN では、410 nm にエキサイマー発光と 580 nm 付近にりん光が観測されている¹⁴⁾。

Schug ら⁴⁾は、室温における PEN の電子線発光で 420 nm 付近の発光をモノマーとエキサイマーの重ったけい光と述べているが、500 nm 以上の長波長の三重項からの発光は検出していない。しかし、PEN のモノマーに相当する分子構造を有するジメチル 2-6 ナフタレンジカルボキシレートでは、580 nm に小さな発光ピークが認められ、三重項からの発光と推定している。

本実験の結果は、両試料共上に述べた光発光および電子線発光の結果とよく一致しており、PET, PEN の発光過程がそれぞれ、ベンゼン環およびナフタレン環部がそれらの励起状態を経て、基底状態に落ちる時の発光と考えることができる。

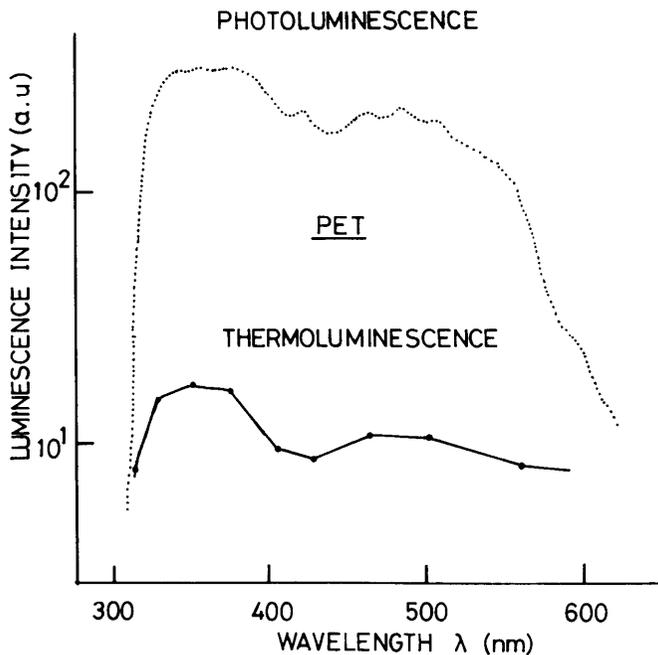


Fig. 3-16 Spectra of TL in PET pre-irradiated by electron beam and photoluminescence

尚、光発光と比較すると、りん光部の発光が特に PEN において顕著に現れている。

< 3-4-3 > 電子線励起熱刺激電流と熱発光 (PET)

PET の熱発光については、これまで X 線照射 (Thomas 1966)³²⁾、紫外線照射 (Kryszewski 1970)³³⁾、 γ 線照射 (Padhye 1977)³¹⁾等の研究が報告されている。これらは、77 K~300 K の温度範囲にわたって、特に 300~400 nm の波長の発光について詳しく調べられており、304, 326 および 365 nm の発光バンドが認められている。 γ 線照射 PET の熱発光のグローカーブは、-170°C 付近を中心とする発光ピークと、-20~0 °C にも強い発光が示されている。

また、電子線照射 PET の熱発光はおよそ -140°C 付近でピークを示す。そのピーク温度付近で観測されたスペクトルを光発光のスペクトルと比較して Fig. 3-16 に示す。熱発光のスペクトルにも、400 nm 以下の紫外部と 450~500 nm 付近に発光バンドが認められ、ほぼ光発光と一致したスペクトルといえる。

したがって熱発光の発光過程も、脱トラップ電子と再結合して PET 分子(ベンゼン環を含む π 電子部分) の最低一重項励起状態を経て発光するものと考えられる。

つぎに、熱刺激電流と熱発光の帰属についてのべる。まづ Fig. 3-7 に示されるように、熱刺激電流と熱発光にそれぞれ 2 つのピークが観測されるが、それらは 2 種類のトラップに対応していると考えられ、 P_1 と L_1 は分子鎖の局所運動 (γ と β 分散) にともなって解放された電子が関与した熱刺激電流と熱発光であろう。この低温のトラップは、電界注入の熱刺激電流からは電子が低温では試料内に入りにくいために検出できなかったが第 4 章の光エレクトレットでは顕著に観測された。 P_2 と L_2 ピークは、前章で得られた電子トラップ (Fig. 2-8 の P_3) 0.7 eV に対応するものと考えられる。

一方、熱刺激電流、熱発光ピークの加速電圧依存性は、電子線の PET 内への侵入距離 $l = 4 \times 10^{-8} E^{1.775} (\text{m})$ ²⁴⁾ と密接な関係があるものと考えられる。

本研究における電子エネルギーは高々 5 keV 程度であるから、その侵入距離 l は 1 μm 以下であることはすでに述べた。さらに照射面を解放状態で照射すると、電荷の蓄積につれて、照射面電位が上昇し、実効的に加速電圧が低下するため入射電子の侵入が次第に浅くなる。したがって、その時の電荷分布は試料表面

から $1 \mu\text{m}$ 程度まで一様に分布しているものと考えられる。いま、厚さ $l(\text{m})$ で密度 $\rho_0(\text{C}/\text{m}^3)$ に一様に分布した電荷層により、照射電極に誘起される電荷量を Q とすると

$$Q = S \int_0^d \frac{d-x}{d} \rho(x) dx = \left(1 - \frac{l}{2d}\right) l \rho_0 S \quad 3-9)$$

と表わされる。ただし d は試料の厚さ、 S は電子線の照射面積である。ここで、 5 keV の電子の侵入距離 $l = 0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ とすると、それ以下の低エネルギー電子に対して $1 \gg \frac{l}{2d}$ ($d = 12 \mu\text{m}$) となり、3-9) 式は $Q \propto l$ なる関係を与える。一方、3-6) 式より $l \propto E^{1.775}$ であるから $Q \propto E^{1.775}$ となり、Fig. 3-8 に示された熱刺激電流と熱発光の加速電圧依存性に近い関係が得られる。このことは、加速電圧によらず、 ρ_0 が一定となることを示しており、3-9) 式を用いて見積ると $\rho_0 \approx 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ C}/\text{cm}^3$ となり、これは $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 個の電子数に相当する。ちなみに PET のトラップ密度は Creswell 等により $10^{16}/\text{cm}^3$ の値が報告されている。

つぎに脱トラップ電子と生成イオンとの再結合過程におよぼす外部電界 (V_c) の効果を熱発光の V_c 依存性として Fig. 3-13 に示した。

これは照射面近くにトラップされていた電子が、温度上昇に伴って熱エネルギーで解放されると親イオンと再結合をする。この時 V_c が印加されると解放電子に作用する電界は親イオンの作るクーロン場のポテンシャルを低下する方向に作用するので、一部の解放電子は再結合をのがれて、再トラップまたは再結合する間移動し、熱刺激電流に寄与する。したがって、 V_c を増加すると再結合をのがれる確率が増え、発光の低下をもたらす。

類似の現象が、紫外光で励起された PET の熱発光に対する V_c の効果として Onsager のイオン化確率を用いて説明され、同時に電子-親イオンの距離として数 10 \AA が求められている³³⁾。

しかし電子線で励起した場合の V_c の極性によって熱発光の減少の程度が異なることは、単なる親イオン-電子対の再結合 (Geminate Recombination) モデルでは説明できない。従って、 V_c の極性効果を含めた説明として次のように考えることができる。

まず、入射電子により試料表面層 ($1 \mu\text{m}$ 以下⁵⁾ と推定) の PET 分子がイオン化される。この入射電子およびイオン化で生じた電子は親イオンの近傍にトラッ

プされる。つぎに昇温する過程で、 $V_c=0$ の場合にはトラップより解放された電子は親イオンの作るクーロン場のもとで再結合し、熱発光を生ずる。一方、正の V_c が印加された場合には、熱的に解放された電子は、印加電界により被照射イオン化層から、試料内部へ掃引されるためバルク再結合が減少し、その結果熱発光が減少するものと考えられる。また、負の V_c のもとでは解放された電子はイオン化層内で被照射面側へ掃引されるため、バルク内再結合はそれほど減少せず、熱発光の減少は前者に比してわずかとなるものと考えられる。光励起の場合に比べて比較的高密度でキャリア生成される電子線励起の場合には、単分子的（親イオン-電子対）再結合よりも、むしろバルク内再結合が支配的になると考えられるので、上記の極性効果が電子線励起の場合に顕著となることは不合理ではないと考えられる。

§ 3-5 その他の高分子材料の電子線発光と熱刺激電流および熱発光

前節までに、PET についてその電子線発光と熱刺激電流、熱発光を検討したが、その他の高分子についても同様な実験を行ったので、§ 3-5 として、その概略を示す。

< 3-5-1 > 芳香族環を分子鎖内に持つ高分子材料

PEN, PBT (ポリブチレンテレフタレート) などは PET と同じ芳香族ポリエステル仲間であり、PET と PBT はベンゼン環 (), PEN はナフタレン環 () を主鎖に含んでいる。Fig. 3-17 に PBT の電子線発光スペクトルを示すが、これは Fig. 3-5 に示した PET のスペクトルとほとんど一致し、 $(CH_2)_2$ -鎖が $(CH_2)_4$ -鎖に置換されても発光スペクトルはほとんど影響されない。このことは、既に述べたように、PET および PBT の発光にはベンゼン環とカルボニル基の π 電子共役系が関与していることを示す証拠である。

つぎに、Fig. 3-18 に PEN の電子線エレクトレットの熱刺激電流と熱発光を示す。この図より、Fig. 3-7 に示した PET の熱刺激電流および熱発光とほとんど同じ温度でピークが観測されることが分かる。

熱刺激電流と熱発光ピークの対応から、 -150°C 付近のピークはキャリアの脱トラップによる熱刺激電流と考えられるが、そのトラップからの解放は分子運動の開始に伴って生じている。Fig. 3-19 の PET, PBT, PEN の誘電特性 (1 kHz)

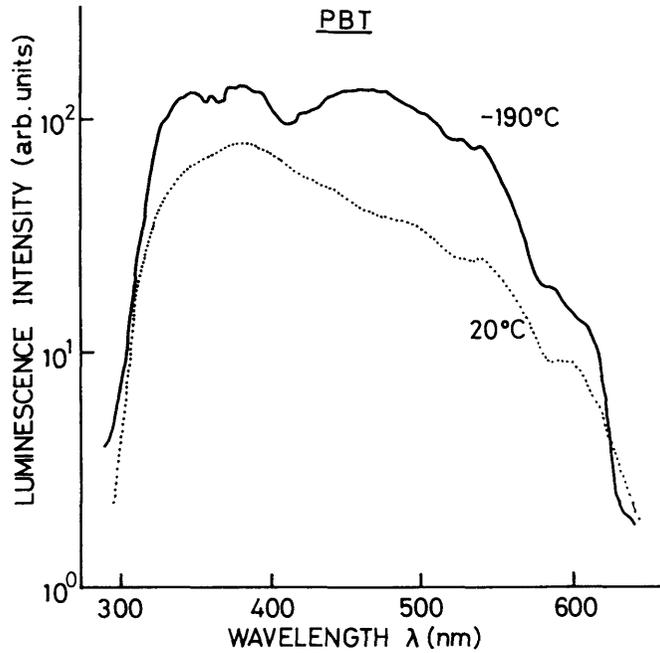


Fig. 3-17 Luminescence spectra in PBT irradiated by electron beam (5 KeV)

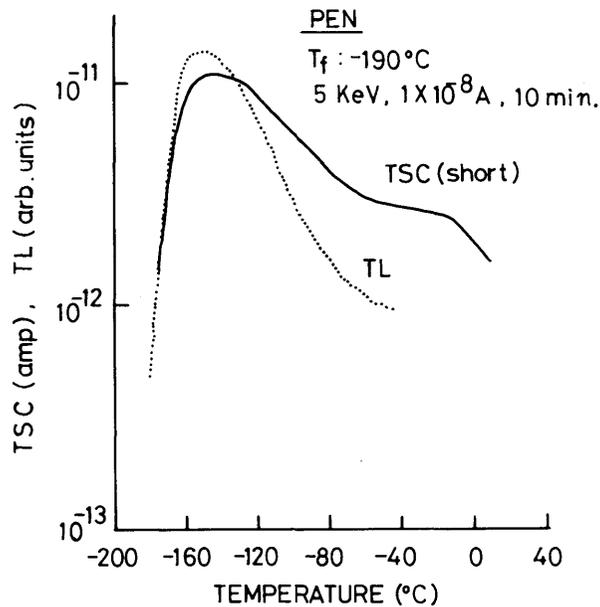


Fig 3-18 TSC and TL spectra of PEN

に示すように、 α 吸収ピークは主鎖の分子構造を反映して、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 鎖の長い PBT ($n=4$), PET ($n=2$) およびバルキーなナフタレン環の PEN の順で高温側に移動しているが、低温ピーク (β と γ ピーク) はほとんど三者共一致している。

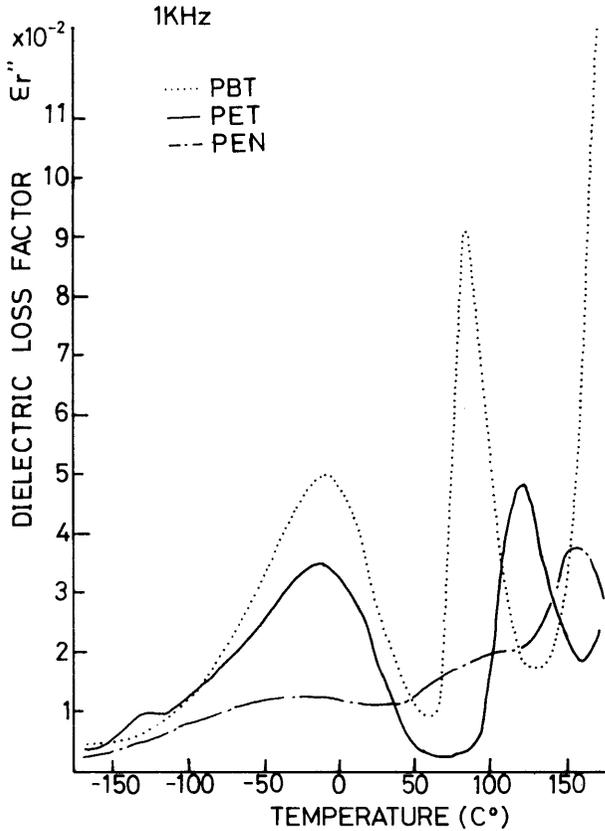


Fig. 3-19 Dielectric loss factor (ϵ'') of PET, PBT and PEN as a function of temperature

−150°Cに観測される熱刺激電流ピークは局所的な分子運動 (γ ピーク) とよく対応している (誘電特性と熱刺激電流ピークの対応関係は第4章に詳しく述べる予定である)。

< 3-5-2 > π 電子を含まない鎖状高分子

電子線で励起をする場合は、 π 電子を持たないビニルポリマーでも電子線発光や、熱刺激電流、熱発光が観測される。この点が光発光や光エレクトレット法と大きく異なる利点である。

Fig. 3-20 に HDPE (界面活性剤 AS-1 0.1%), Fig. 3-21 にポリプロピレン (PP) および Fig. 3-22 にポリフッ化ビニリデン (PVDF) の熱刺激電流と熱発光をそれぞれ示す。

まず HDPE では、熱刺激電流に 6 個のピーク ($P_1 \sim P_6$) と熱発光に 4 個のピーク ($L_1 \sim L_4$) が観測された。PP では、熱刺激電流に 6 個と熱発光に 4 個のピーク

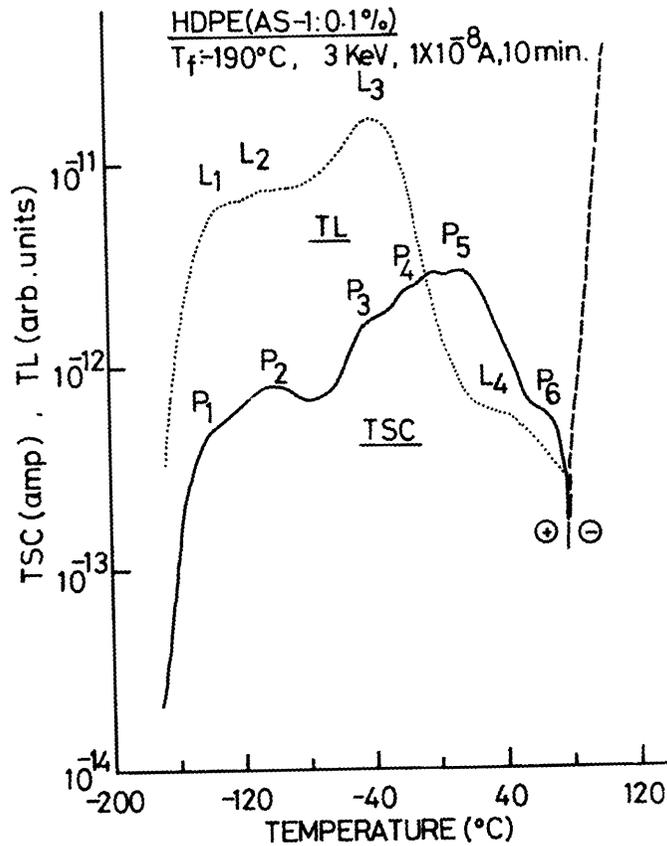


Fig. 3-20 TSC and TL spectra of HDPE (AS-1 : 0.1%)

がそれぞれ認められた。また PVDF にも、熱刺激電流と熱発光が観測され、それぞれ複数個のピークが重なっている。それらのピーク温度を表 3-1 に示す。

HDPE の熱刺激電流ピーク P_1, P_2 および P_3 は、それぞれ熱発光ピーク L_1, L_2 および L_3 とよく対応している。これら熱刺激電流 $P_1 \sim P_6$ は 6 種類のキャリヤトラップに対応しているわけであるが詳細については X 線励起法を用いて鈴置らが検討している³⁴⁻³⁶⁾。一方熱発光については、カルボニル基が発光に関与していると

Table 3-1 TSC and TL peaks

Sample	TSC Peaks (°C)						TL Peaks(°C)			
	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	L_1	L_2	L_3	L_4
HDPE	-140	-100	-40	0	20	65	-130	-100	-40	40
PP	-160	-120	-50	0	30	65	-145	-115	-75	-15
PVDF	-140	-75	-20	13			-140	-67	0	

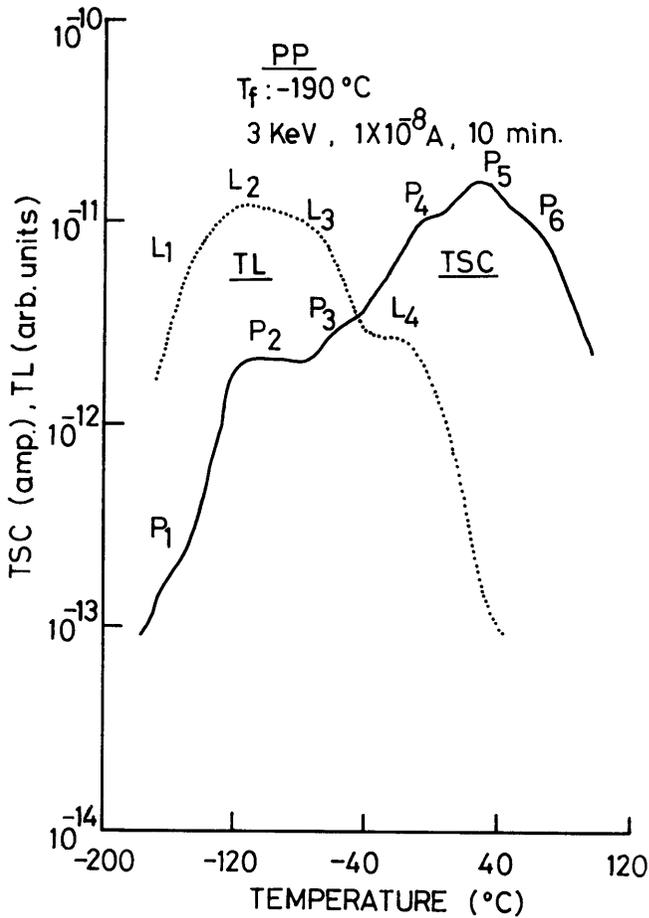


Fig. 3-21 TSC and TL spectra of PP

考えられている³⁷⁾。

しかしながら、均一励起の X 線に対し、種々の加速電圧での電子線を用いて選択的に表面層を励起することのできる電子線励起法では、トラップの空間的分布に対する知見を与えることができると期待され、今後さらにデータの蓄積、検討が望まれる。

つぎに PP については、低温の $P_1P_2P_3$ および P_4 はそれぞれ熱発光の $L_1 \sim L_4$ に対応した熱刺激電流ピークと考えられる。また PP は HDPE と類似点が多いようである。

さらに PVDF においても、熱刺激電流と熱発光はほとんど対応しており、トラップの存在が示唆される。ここで述べた PE, PP, PVDF はそれぞれ数個のキャリアトラップを含んでおり、いずれも熱発光を生ずることが明らかとなった。また

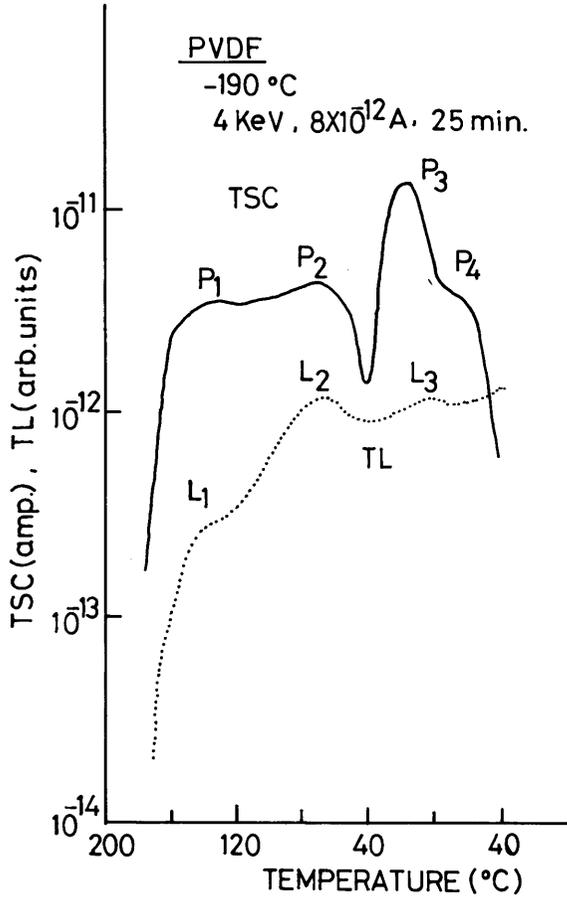


Fig. 3-22 TSC and TL spectra of PVDF

これらの試料から、微弱ではあるが照射中に電子線発光も観測された。本節では、これらトラップの起源や発光種等についての検討はなされていないが、電子線励起法が π 電子を持たない鎖状高分子におけるトラップの研究にも有効な手段となり得ることを示唆している。

§ 3 — 6 結 論

高分子材料に電子を照射すると、入射電子密度に比例する発光が観測される。特に PET, PEN, PBT 等の芳香族環を持つ高分子では、その芳香族環が励起され発光に関与するために、電子線発光スペクトルと光発光ペクトルはよく一致することが明らかとなった。照射後、試料を昇温して得られる熱刺激電流、熱発光について次の事柄が明らかとなった。(1)熱発光の発光スペクトルは光発光のスペクトル

ルと類似しているので、発光機構も同じであると推論された。(2)熱刺激電流と熱発光の強度は入射電流に比例し、加速電圧に対しては V_{acc}^n ($n \approx 1.8$) に比例する。(3)この関係は入射電子による励起やイオン化が、侵入距離と密接に関与していることを示すものである。

熱発光測定時(再結合過程)に電界が印加されると脱トラップ電子と正イオンとの再結合を低下する作用(熱発光の減少)が認められた。

光励起エレクトレットの熱発光で考えられている親イオン-電子対の単分子的再結合に対して、電子線励起の場合ではバルク内再結合が支配的である事を指摘した。

PETのトラップキャリアの解放による熱刺激電流は -160°C 付近から生じ、そのトラップのエネルギー深さは $0.2\sim 0.5\text{ eV}$ 程度であった。これは第2章の結果と一致しており、PETの分子運動(γ と β 緩和: $-165\sim -40^{\circ}\text{C}$)に強く影響されていることを指摘した。

なお、電子励起法は容易に高分子内に電子を注入することが可能である。PVDFのような極性の強い試料では電界を用いると双極子分極が主体となり、キャリアトラップの測定が困難となるが、電子線励起法は有効な手段となることが判った。

参 考 文 献

- 1) K. Hayashi, K. Yoshino and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys., **14**, 39 (1975)
- 2) たとえば J. I. Pankove: "Electroluminescence", Springer Verlag (1977)
- 3) H. W. Leverenz: "An Introduction to Luminescence", Dover Public. INC. NY. (1968)
- 4) D. Phillips and J. C. Schug: J Chem. Phys., **50**, 3297 (1969)
- 5) L. M. Beckley, T. J. Lewis and D. M. Taylor: J. Phys. D, **9**, 1355 (1976)
- 6) D. M. Taylor: J. Phys. D, **9**, 2269 (1976)
- 7) D. M. Taylor: IEE Proc., **128A**, 174 (1981)
- 8) G. M. Sessler and J. E. West: J. Appl. Phys., **50**, 3328 (1979)
- 9) G. M. Sessler and J. E. West: Appl. Phys. Lett, **17**, 507 (1970)
- 10) P. C. Johnson and H. W. Offen: J. Chem. Phys., **55**, 2945 (1971)
- 11) N. S. Allen, J. Homer and J. F. Mckellar: J. Appl. Polym. Sci., **21**, 2261 (1977)
- 12) T. Nishihara and M. Kaneko: Makromol. Chem., **124**, 84 (1969)
- 13) R. R. Richard and R. S. Rogowski: J. Polym. Sci., **12**, 86 (1974)
- 14) Y. Takai, T. Mizutani and M. Ieda: Jpn. J. Appl. Phys., **17**, 651 (1978)

- 15) M. Ieda, Y. Takai and T. Mizutani : Memo. of Faculty of Engn. Nagoya Univ., **29**, 13 (1977)
- 16) 小嶋, 高井, 家田, 電気関係学会東海支部連合大会, 136 (昭55)
- 17) K. H. Illers and H. Breuer : J. Colloid Sci, **18**, 1 (1963)
- 18) 鈴置保夫 : 学位論文 "Carrier Trapping Phenomena in Polymeric Insulating Materials", 21 (1978) 名古屋大学
- 19) B. Gross and Luíz Nunes de Oliveira : J. Appl. Phys., **45**, 4724 (1974)
- 20) B. Gross, J. Dow and S. V. Nablo : J. Appl. Phys., **44**, 2459 (1973)
- 21) B. Gross, G. M. Sessler and J. E. West : J. Appl. Phys., **48**, 4303 (1977)
- 22) G. M. Sessler, J. E. West and H. Von Seggern : J. Appl. Phys., **53**, 4320 (1982)
- 23) B. Gross, G. M. Sessler and J. E. West : J. Appl. Phys., **45**, 2841 (1974)
- 24) M. J. Berger and S. M. Seltzer : NASA SP, 3012 (1964)
- 25) D. W. Tong : IEEE Trans. Elect. Insulation EI-17, 377 (1982)
- 26) W. E. Coslett and R. N. Thomas : Br. J. Appl. Phys., **15**, 1283 (1964)
- 27) M. Leibowitz and A. Weinreb : J. Chem. Phys., **46**, 4652 (1967)
- 28) P. R. Cheung and C. W. Roberts : Appl. Polym. Sci., **24**, 1809 (1979)
- 29) K. Okamoto, S. Kusabayashi and H. Mikawa : Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 2324 (1973)
- 30) N. S. Allen and J. F. Mckellar : Makromol. Chem., **179**, 523 (1978)
- 31) M. R. Padhye and P. S. Tamhane : Die Angewandte Makromolekulare Chemie, **67**, 79 (1978)
- 32) R. Thomas and G. Isaac : "Energy Transfer in Radiation process" Ed Philips Elsevier Pub. Co., Amsterdam (1966)
- 33) Y. Takai, K. Mori, T. Mizutani and M. Ieda : J. Phys. D., **11**, 991 (1978)
- 34) Y. Suzuoki, T. Mizutani and M. Ieda : Jpn. J. Appl. Phys., **15**, 929 (1976)
- 35) Y. Suzuoki, T. Mizutani, Y. Takai and M. Ieda : Jpn. J. Appl. Phys., **16** (1978)
- 36) 水谷, 鈴置, 家田 : 電学誌, **A-96**, 419 (昭和51)
- 37) A. E. Blake, A. Charlesby and K. T. Pandler : J. Phys. D, : Appl. Phys. **7**, 759 (1974)

第4章 光生成キャリアによるトラップの解析

§4-1 緒言

芳香族高分子材料は主鎖に π 電子を持っているので、その電気伝導性に電子的特徴がしばしば観測される。例えば、光電導はその代表的性質でPETやPENで顕著に観測される。この時のキャリア生成機構は複雑であるが、大別すると、1) バルク内キャリア生成と2) 外部(電極)からのキャリア注入¹⁾の2つが考えられる。いずれの機構にせよ、光生成キャリアの一部は高分子の伝導帯内を一定時間(寿命)移動したのち、トラップに落ち込むか、再結合して消失する。

光エレクトレットとは、低温で、電界の下で光生成キャリアをトラップに満した状態を示すもので、トラップされたキャリアは熱刺激電流の手法で電流として測定できる。

したがって、芳香族高分子において光エレクトレットを作ることができれば、その熱刺激電流からキャリアトラップの情報が得られ、双極子あるいはイオン分極等と識別が可能となる²⁾。

光エレクトレットの手法は、従来半導体のキャリアトラップの測定法として発展してきたが³⁾、本研究では絶縁性高分子材料への応用を試みたものである。

§4-2 実験方法

本研究に用いた主な試料のうち、PETについては既に第2章で述べた。本章では、ポリエチレンナフタレート(PEN)について、PETと比較しながらその特徴を述べる。PENの分子構造および物理的性質をFig. 4-1とTable 4-1に示す。PENの分子構造はPET(Fig. 2-1)のベンゼン環をナフタレン環に置き換えたもので、構造的に「かさばり」傾向にあるため、ガラス転移温度が高く、光電導などの電子的性質もPETに比べて富んでいる。Menčíkによって、Fig. 4-2に示されるようなPENの結晶構造と格子定数が得られている⁴⁾。ナフタレン環に垂直な隣接分子面との距離は3.54Åで、ナフタレン環の上に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ のC原子がくるので、 CH_2 のVan der Waals半径(2Å)とナフタレン環の厚さの半分1.7Åを考えると、 $-\text{CH}_2-$ の水素原子とナフタレン環は、PETやPBTなど

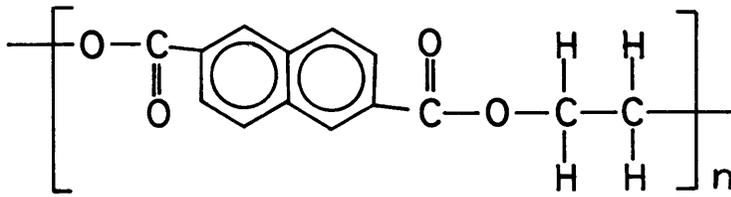


Fig. 4-1 Molecular structure of PEN

Table 4-1 Physical properties of PEN

glass transition temp. (T_g)	110~120°C
melting point (T_m)	270°C
crystallinity (X_c)	45%
dielectric const. 20°C 100Hz	3.2
dielectric loss factor //	0.01

に見られないほど異常に接近しており、その間の相互作用の強いことが指摘されている⁵⁾。

Table 4-2 に PET と PEN について光吸収から求められた光学遷移を示す⁶⁾。PET に比べ PEN の励起準位は低く、最低励起準位 (${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$) でおよそ 80 nm 程、長波長側にシフトしている。

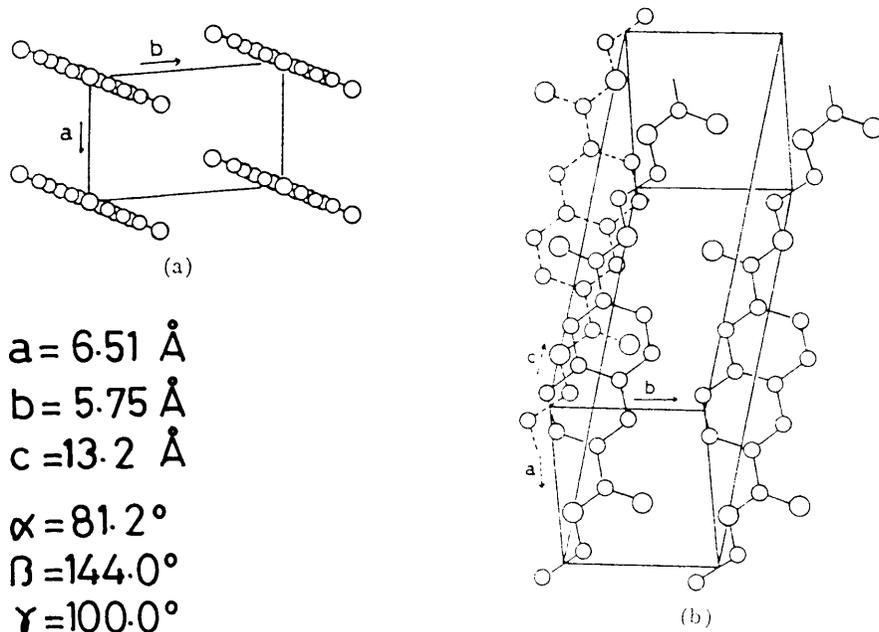


Fig. 4-2 Crystalline structure of PEN

Table 4-2 Optical transition of PET and PEN

Materials	${}^1E_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$	${}^1B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$	${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$
PET	200	260p	300p
PEN	244p	290p	380p

(after Takai)

ただし単位は nm, ${}^1A_{1g}$ は基底状態, ${}^1E_{1u}$, ${}^1B_{1u}$, ${}^1B_{2u}$ は励起状態である。

Table 4-2に基づいて, 以下に PET, PEN の光エレクトレットの具体的作成法を述べる。

PET には Au または Cu, PEN には Au または Al の $3\text{ cm}\phi$ の半透明電極をそれぞれ真空蒸着した。PET の光エレクトレットは -180°C で $4 \times 10^5\text{V/cm}$ の電界下で 300 nm の光を 30 分間照射して形成された。この後, 短絡熱刺激電流を毎分 6°C で昇温して測定した。PET の測定はすべて 10^{-3}Torr 台の真空中で行った。

一方 PEN の実験では, -190°C で種々の形成電界 (E_d) の下で 360 nm の光を 10 分間照射して, 光エレクトレットを形成したのち, コレクティング電界 (E_c) を印加した状態,あるいは短絡した状態での熱刺激電流と熱発光を同時に測定した。

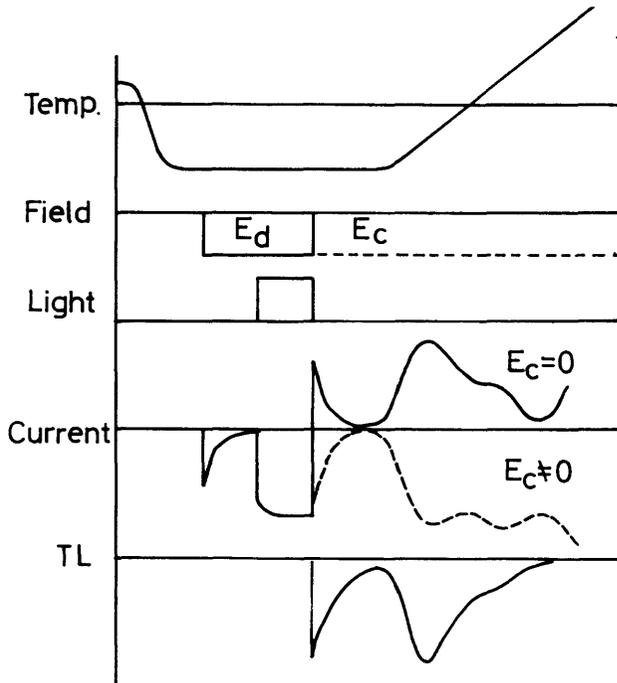


Fig. 4-3 Experimental procedures

熱発光の測定は光電子増倍管（HTV社，R 292）と振動容量電位計（タケダ理研 TR-84 M）を用いて行った。さらに誘電特性をキャパシタンスブリッジ（モデル 1238，GR）を用いて測定した。

Fig. 4-3 に熱刺激電流および熱発光の測定手順を示した。

PEN の実験は 10^{-6} Torr 以下の真空で行われ， $5^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ で昇温された。

E_a は光照射面に生成したキャリアを試料内部に掃引するための電界であり， $E_a=0$ すなわち短絡状態で作られた光エレクトレットの熱刺激電流は，非常に小さいか，または観測されない。

§ 4-3 実験結果

< 4-3-1 > PET の光エレクトレットからの熱刺激電流

PET は紫外光領域 ($\lambda < 300 \text{ nm}$) で顕著な光電導性を示す。この光電流は， $200 \sim 320 \text{ nm}$ の光励起により生成された励起子を介した電子-正孔対の生成に基づくものと， 320 nm より長波長における Cu とか Al 電極からの電子の光注入に基づくものから成っている (Fig. 4-4)。したがって，低温で電界を印加しながら紫外光を照射すると，光生成キャリアが移動し試料内部にトラップされ，光エ

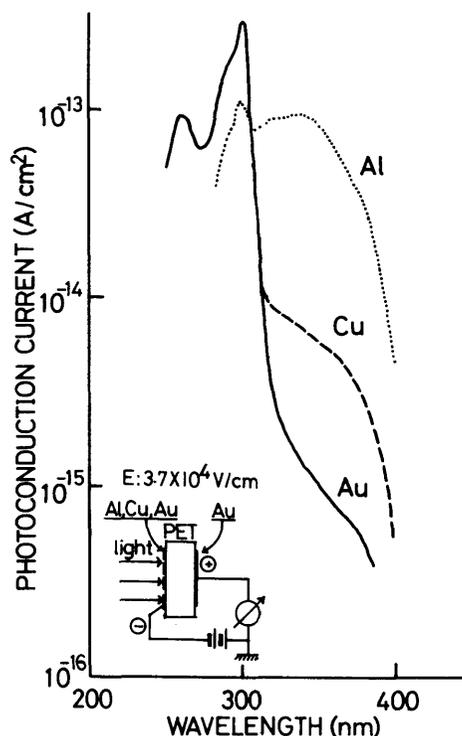


Fig. 4-4 Electrode effects on photocurrents in PET ($3.7 \times 10^4 \text{ V/cm}$ in air) after Takai

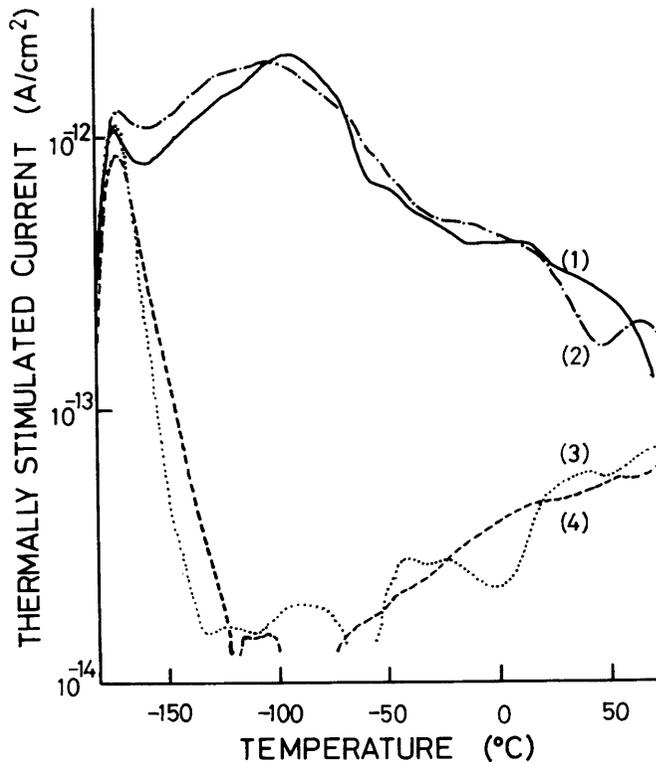


Fig. 4-5 TSC in photo-electrets compared with the electrets formed without the light illumination. Curves (1) and (2): TSC in the photo-electrets with Au and Cu electrodes, respectively, which were formed by the bulk photo-excitation (300 nm) at 4×10^5 V/cm. Curves (3) and (4): TSC in the electret formed by only the electric field of 4×10^5 V/cm for the cases of Cu and Au electrodes, respectively

レクトレットが形成される。

Fig. 4-5 に, Cu-PET-Cu と Au-PET-Au 試料に -180°C で, $4 \times 10^5 \text{V/cm}$ の電界の下で 30 分間 300 nm の光を照射して形成された, 光レクトレットの熱刺激電流 (曲線(1), (2)) を示す。300 nm の光は, PET の ${}^1\text{B}_{2u} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 励起に必要なエネルギーに相当する^{6,7)}。

一方, 曲線(3), (4)は, (1), (2)と同じ電界 ($4 \times 10^5 \text{V/cm}$) のみで形成されたレクトレットの熱刺激電流である。

また Fig. 4-6 の曲線(2)は, $\text{Cu}^- \text{-PET-Au}^+$ に 350 nm の光を照射して, 光電子

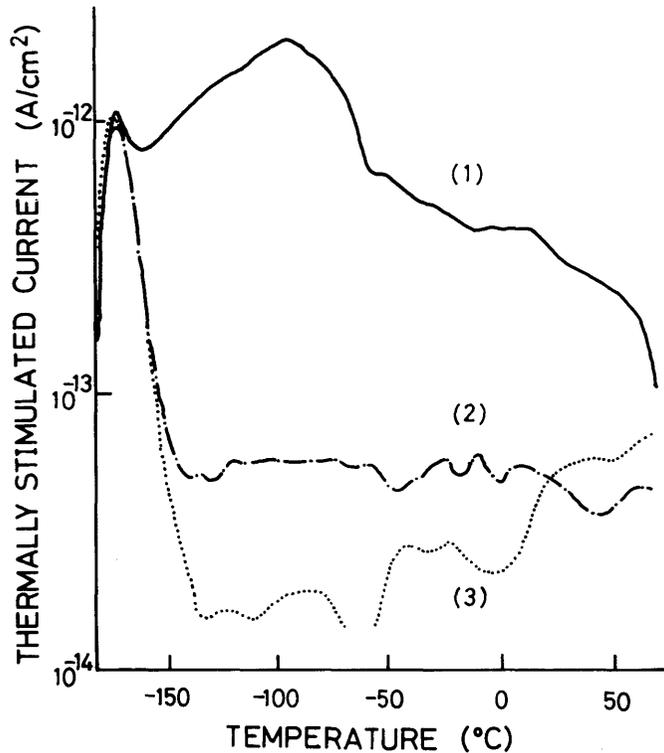


Fig. 4-6 TSC (curve (2)) in the photo-electret formed by the photo-injection with Cu electrode and TSC curves (1) and (3) in Fig. 4-5

注入により形成されたエレクトレットの熱刺激電流を示す。ここで曲線(1)と(3)は Fig. 4-5 と同一曲線を再プロットしたものである。

電界のみによるエレクトレットからの熱刺激電流(3), (4)は、約 -170°C に急峻なピークを示す。この電流は電極効果を示さない。一方 300 nm で光励起されたエレクトレットの熱刺激電流(1), (2)では、 -170°C のピークに加えて、より高温部 ($-150^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$) にわたって複数のピークが重った巾広い電流が観測される。この熱刺激電流も電極効果を示さない。

350 nm で Cu 電極から光注入により形成されたエレクトレットでは、低温の単一ピークは曲線(1)(2)とよく一致する。高温部の熱刺激電流も曲線(1)に比べ約1けた小さいが、巾広い熱刺激電流が認められる。また Fig. 4-7 は、第2章で述べた電界注入法を用いて検討した P_2 , P_3 ピークに対する光照射効果 (300 nm) を示したものである。

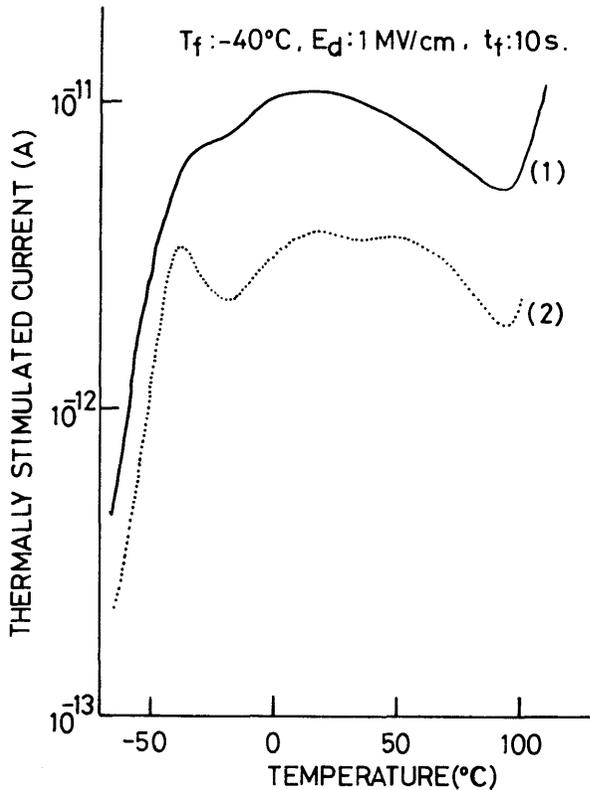


Fig. 4-7 TSC spectra obtained from PET, (1) photoelectret (2) without illumination

曲線(2)がキャリヤトラップによる熱刺激電流ピークであることは第2章で述べた。光照射試料の熱刺激電流(1)は全体に大きくなっており、この結果は電界による注入電荷に加えて光生成キャリヤがトラップされたことを示している。

<4-3-2> PENの光エレクトレットからの熱刺激電流、熱発光と誘電特性

Table 4-1に示したように、PENは360~380 nmの光吸収によって、最低励起一重項状態に励起されることが知られている⁶⁾。これによく対応して、 $\lambda < 380$ nmの波長領域で大きな光電流が観測されている(Fig. 4-8)。一方、 $\lambda > 380$ nmの領域では、PETと同様、電極金属に依存する電流が観測されている⁶⁾。したがって、PENの場合も $\lambda < 380$ nmではバルク内キャリヤ生成、 $\lambda > 380$ nmでは電極からの光電子注入が主過程となっているものと推定される。

Fig. 4-9に、液体窒素温度で形成された光エレクトレットからの熱刺激電流と熱発光を示す。PENの光エレクトレットからの熱刺激電流は、 -120°C と 30°C 附近に2つのピーク(P_1 , P_2)を示す。図中の曲線(1)と(3)は、コレクティング電

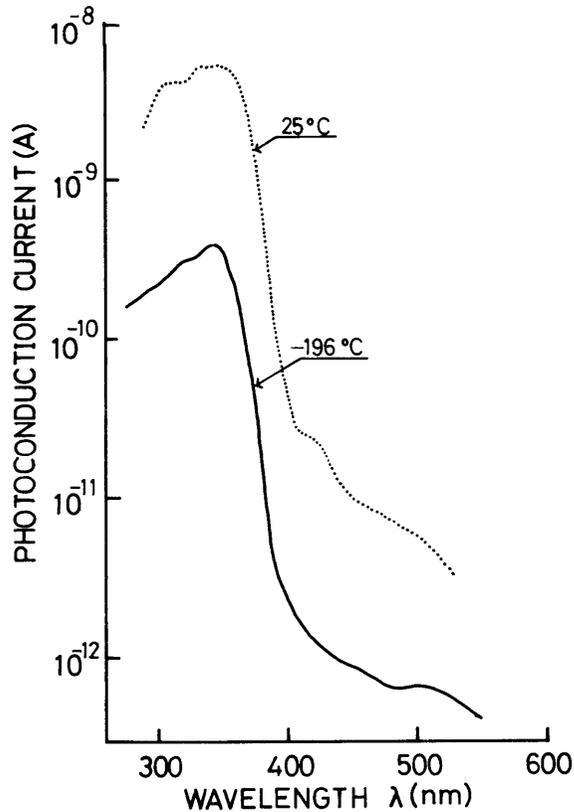


Fig. 4-8 Spectrum of photocurrents in PEN (3.7×10^5 V/cm)

界($2.5 \cdot 10^5$ V/cm)の下で得られた熱刺激電流と熱発光をそれぞれ示す。曲線(2)は、光照射をせずに同一電界のみで形成されたエレクトレットの熱刺激電流を示している。また曲線(4)は $T_f = 120^\circ\text{C}$ で $E_f = 6 \times 10^4$ V/cm の電界を印加して形成された熱エレクトレットからの熱刺激電流を示している。これら3種類の熱刺激電流曲線(1), (2), (4)はすべて P_1 ($-170 \sim -100^\circ\text{C}$) と P_2 ($-20 \sim 60^\circ\text{C}$) ピークを示し、そのピーク温度も互いによく一致している。曲線(4)は比較的低電界で形成されているので、 P_1 と P_2 ピークは双極子の配向分極に起因する可能性が強いが、熱発光にも P_1 ピークと同じ位置にピークが、また P_2 ピーク附近に肩がわずかに認められるので、 P_1 と P_2 ピークにはキャリアの脱トラップ電流の寄与も否定できない。一方、曲線(1)と(2)の差はまさに光照射効果を示すものであり、光生成キャリアが浅いトラップから深いトラップまで埋っていることを示している。

さてここで P_1 と P_2 (および P_3) ピークを論ずるために、100 Hz における誘電

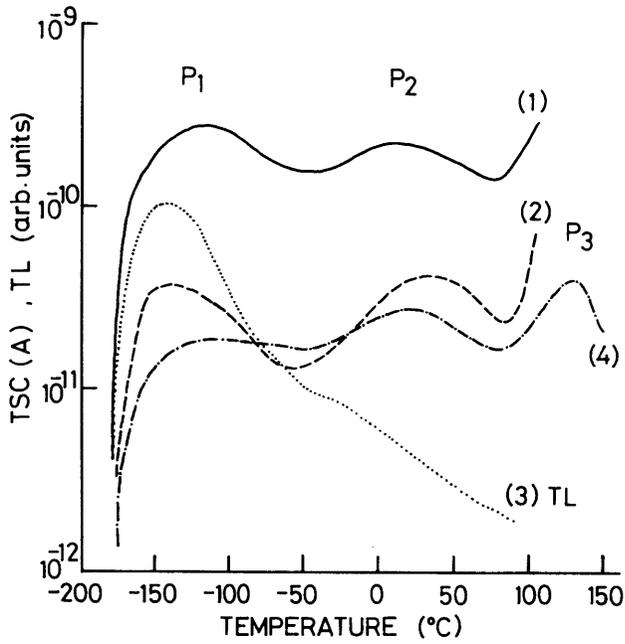


Fig. 4-9 TSC and TL obtained under various conditions as given in the text. Curves (1), (2) and (3) : $E_d = 2.5 \times 10^5$ V/cm, $E_c = 2.5 \times 10^5$ V/cm

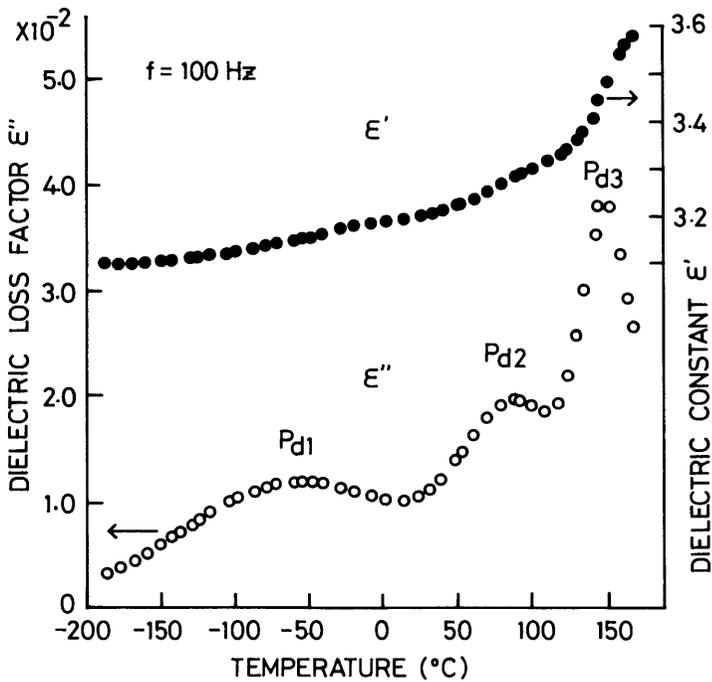


Fig. 4-10 Temperature dependence of dielectric constant ϵ' and loss factor ϵ'' at 100 Hz

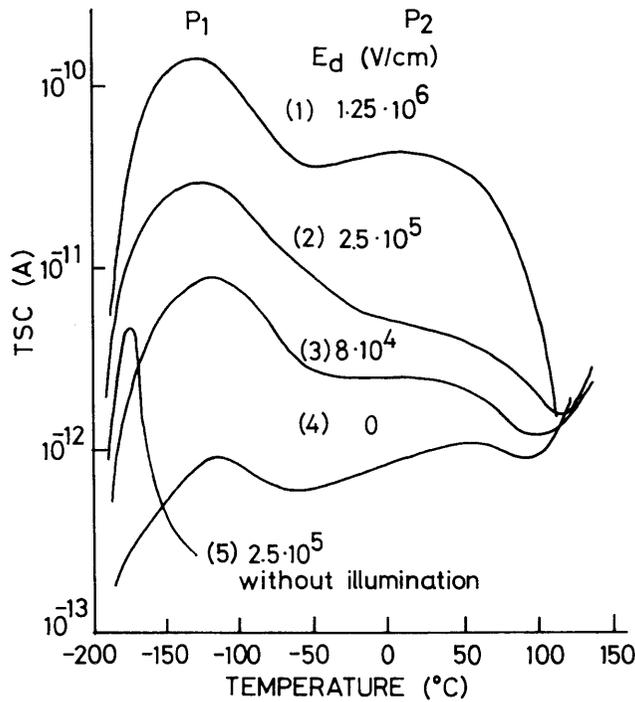


Fig. 4-11 Short-circuit TSC obtained from photoelectrets formed under various forming fields E_d

定数 (ϵ' , ϵ'') の温度特性を熱刺激電流と同じ昇温速度 ($5^\circ\text{C}/\text{分}$) で測定した (Fig. 4-10)。

誘電損率 ϵ'' はそれぞれ -60°C (P_{d1}), 90°C (P_{d2}) および 150°C (P_{d3}) に 3 つのピークを示した。また、周波数特性における ϵ'' の極大値を生ずる周波数 f_{max} の温度依存性から双極子分極の活性化エネルギーを算出すると、 P_{d3} に対し 130 kcal/mol , P_{d2} に対し 40 kcal/mol となった。一方、熱刺激電流から得られた P_1 , P_2 , P_3 と ϵ'' のピーク P_{d1} , P_{d2} , P_{d3} とは、それぞれのピーク温度はかなりずれているが、測定タイムスケール (周波数) を考慮に入れて、その対応関係を後で検討する。

つぎに、Fig. 4-11 に光エレクトレット形成時の電界 (E_d) を変化した時の短絡熱刺激電流を示す。曲線 (5) は光照射を行わない場合、すなわち E_d のみによる熱刺激電流であり、双極子の脱分極による電流と考えられる。この短絡熱刺激電流にも Fig. 4-9 に示したコレクティング電界下の熱刺激電流と同じ温度に 2 つのピークが観測された。これらのピークを部分加熱法⁸⁾により分離してトラップの深さを求めると、 P_1 で約 0.15 eV , P_2 では 0.5 eV となり、熱エレクトレットから

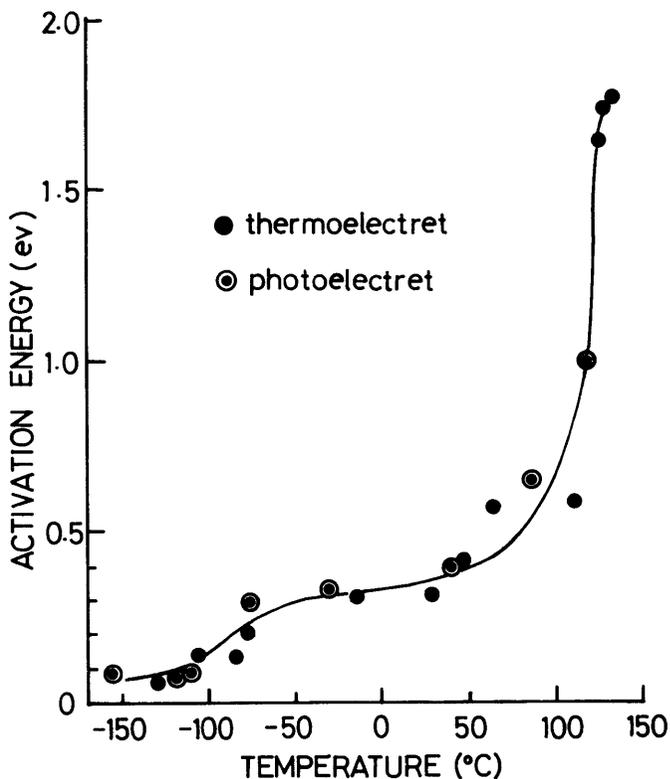


Fig. 4-12 Apparent activation energies obtained from thermo-electret and photo-electret

得られた、脱分極の活性化エネルギーとほぼ一致している (Fig. 4-12)。

§ 4-4 考 察

< 4-4-1 > PET の光キャリア生成とトラップ

Fig. 4-5 と 4-6 において -170°C に観測される急峻なピークは、電極効果を示さないこと、および光照射にも無関係なことから、双極子の脱分極によるものと考えられる。一方、Fig. 4-5 の曲線(1)と(3)および(2)と(4)の差はそれぞれトラップされた光生成キャリアの脱トラップ電流分である。電極の異なる (Cu と Au) 熱刺激電流(1)と(2)がほぼ同等の強度を示すことは、300 nm の励起光による光キャリア生成が主としてバルク内で生じていることを示唆するものである。また 350 nm の光照射による Cu 電極からの光注入電流が、300 nm 光による光電流に比べ約 1 けた小さいことから、バルク励起の方が光電子注入よりも効率よく光キャリアを生成することを示すものである。

Fig. 4—6 の曲線(2)が(1)に比べ約1けた小さいのはこの理由によるためと考えられる。一方見かけ上のトラップの深さは $-150^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲では約 $0.2 \sim 0.5$ eV にわたって分布していることがわかった。この結果は第2章の電界注入熱刺激電流の結果とほぼ一致している。

< 4—4—2 > PEN における光キャリア生成とトラップ

PET の光エレクトレットの熱刺激電流と同様に、PEN の場合も光エレクトレットから得られた P_1, P_2 ピークは、光励起の際にバルク内で生成⁹⁾されたキャリアがトラップされ、昇温時に脱トラップする電流と考えられる。すでに第2章で PET の脱トラップ電流が分子運動に大きく依存することを指摘したが、PEN の場合も、その活性化エネルギーとの比較から、その脱トラップ過程に分子運動が関与していることが示唆される。また実際に Fig. 4—9 に示したように、キャリアの脱トラップによる熱刺激電流ピーク P_1 と P_2 は熱エレクトレットからの熱刺激電流と同一温度に観測される。

一方、熱エレクトレットの熱刺激電流ピーク P_1, P_2 および P_3 ピークは、かなり広い範囲にわたって形成電界 ($E_d \sim 1$ MV/cm) に比例していることから、それぞれが双極子の脱分極に関係する電流と考えられる。ここで P_1, P_2 と P_3 ピークがどの双極子分極に対応するかを考えてみる。

熱刺激電流の測定は一般に超低周波における誘電測定に対応するものと考えられ、熱刺激電流の等価周波数 f_e は次式によって求めることができる¹⁰⁾。

$$f_e = E\beta / 2 \pi k T_m^2 \quad (4-1)$$

ここで E は活性化エネルギー、 β は昇温速度、 k は Boltzmann 定数 T_m は熱刺激電流のピーク温度である。この関係を P_1, P_2, P_3 ピークに適用すると、各ピークとも f_e は約 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Hz となる。したがって、 ϵ'' のピーク P_{d1}, P_{d2} および P_{d3} について周波数が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Hz に対するピーク温度を見積ると、例えば P_{d1} では $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ だけ低温側へ移動する。熱刺激電流ピーク (P_1, P_2, P_3) と補正された ϵ'' のピーク (P_{d1}, P_{d2}, P_{d3}) はそれぞれほぼ一致した温度に重なることから、熱エレクトレットからの熱刺激電流と誘電吸収ピークとは良い対応関係にある事が判った。 P_{d1} と P_{d2} はそのピーク温度や活性化エネルギーの値から判断して、それぞれ γ と β 吸収に、 P_{d3} は α 吸収と考えられる¹¹⁾。また、PET の分子運動¹²⁾ との関連から、 P_{d1} はメチレン鎖、 P_{d2} はナフタレン環が関与した分子運動と推論され

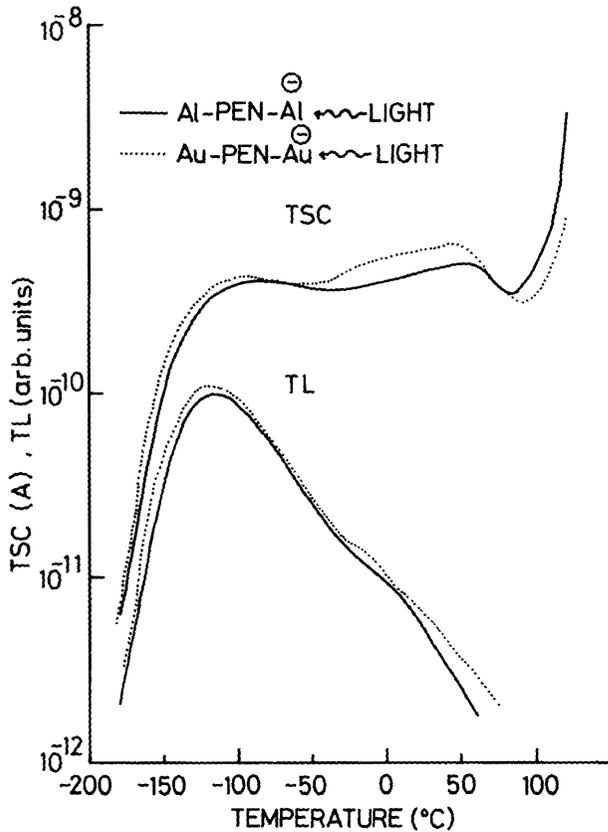


Fig. 4-13 Dependence of TSC and TL on electrodes, obtained from photoelectret. $E_a = 3 \times 10^5$ V/cm, $E_c = 3 \times 10^5$ V/cm

る。

上に示したように、熱刺激電流の P_1 , P_2 および P_3 ピークは PEN の分子運動 γ , β および α 吸収にそれぞれ対応していることが明らかとなった。このことは、 P_1 , P_2 , P_3 ピークの電界依存性が高電界 (~ 1 MV/cm) までリニアな関係を示すことと矛盾しない。

光エレクトレットからの熱刺激電流ピーク (P_1 , P_2) も、熱エレクトレットと全く同じ温度に位置している (Fig. 4-9)。このことは、分子運動の開始によりトラップサイトが消滅するか、あるいは実効的なトラップの深さが減少することを意味している。同じような効果は PET にも観測された¹³⁾ (第2章)。その他の高分子材料では、PPX¹⁴⁾ や PE¹⁵⁾ において報告されている。

これまで、PEN の電導性^{11,16)} についての詳しい報告はなされておらず、主となるキャリアについても明確ではない。以下に光エレクトレットの解析からキャリ

ヤの起源とキャリア種（電子と正孔）の判定の可能性について論ずる。

まず、キャリアがバルク内で光生成されたものか、あるいは電極から光電子注入されたものかを判別するため、電極効果を調べた(Fig. 4—13)。この図は Au-PEN-Au と Al-PEN-Al の 2 種の試料で照射面電極を負にバイアスして、360 nm の光照射により形成された光エレクトレットからの熱刺激電流と熱発光を示している。両試料の熱刺激電流と熱発光はほとんど一致しており、電極金属による差異は認められなかった。

また光エレクトレット形成時の光電流も、ほとんど電極効果を示さなかった。この結果により、キャリアはバルクの光学的励起によって供給されていることが示され、電極からの注入によるものではないことが明らかとなった。

さらに、Au-PEN-Au 試料について照射面電極の電圧極性を変えて、電子または正孔を照射面からバルク内に動かした時の熱刺激電流の差を調べたが、両者に有意差は認められなかった。360 nm における光吸収係数から考えるとキャリアは試料全体に生成されるとは考えにくく、現段階ではその電導機構は明かにされていないが、電子¹⁶⁾または正孔の移動度や寿命共にほぼ同等で、差があまりないものと推定される。

§ 4—5 結 論

光エレクトレットによるキャリアトラップの研究手法は、半導体の分野では多くの実績があるが、高分子材料への応用例はこれまでほとんど報告されていなかった。本研究により、光電導性を示す高分子ならば、この手法がトラップの解析に適用できることがわかった。

試料に強く吸収される光を用いて形成された光エレクトレットでは、バルク内で光生成されたキャリアが、形成電界で内部に移動したのち、トラップに捕まる。その後昇温過程で分子運動の解放に伴って、キャリアは脱トラップされ熱刺激電流となる。また、試料そのものには吸収されない長波長の光照射でも熱刺激電流が観測できたことにより、その領域の光電導が電極からのキャリアの光注入であるとする考え⁴⁾を支持する結果が得られた。

参 考 文 献

- 1) 三川, 艸林: 「高分子半導体」講談社サイエンティフィク, 18 (1978)
- 2) V. M. Fridkin and I. S. Zhelendev: "Photoelectrets and Electrophotographic process" Consultants Bureau, NY. (1961)
- 3) Y. Hoshino: J. Appl. phys., **52**, 5655 (1981)
- 4) Z. Menčík: Chem. Průmysl, **17**, 78 (1967)
- 5) I. Ouchi, M. Hosoi and S. Shimotsuma: J. Appl. Polym. Sci., **21**, 3445 (1977)
- 6) 高井吉明: 学位論文 "高分子絶縁材料における光電導現象に関する研究" 昭51年名古屋大学
- 7) R. G. Merrill, and C. W. Roberts: J. Appl. Polym. Sci., **21**, 2745 (1977)
- 8) R. A. Creswell and M. M. Perlman: J. Appl. phys., **41**, 2365 (1970)
- 9) N. S. Allen and J. F. Mckellar: J. Appl. Polym. Sci., **22**, 1451 (1978)
- 10) J. Van Turnhout: Electrets, (ed. G. M. Sessler) Springer-Verlay, 132 (1980)
- 11) 齊藤, 増沢, 矢沢: 第25回高分子年次大会, 370 (1976)
- 12) K. H. Illers and H. Breuer: J. Colloid Sci., **18**, 1 (1963)
- 13) Y. Takai, T. Osawa, T. Mizutani and M. Ieda: Jpn. J. Appl. Phys., **16**, 1933 (1977)
- 14) T. Mizutani, K. Ishii, Y. Takai and M. Ieda: Jpn. J. Appl. Phys., **19**, 1073 (1980)
- 15) A. Charlesby and R. H. Partridge: Proc. Roy. Soc. London, A-**271**, 170 (1963)
- 16) ハッ橋, 上迫, 省部, 齊藤: 第27回高分子年次大会, 426 (1978)

第5章 高分子の電界発光(I)インパルス電圧

§5-1 緒言

高分子の電界発光 (Electroluminescence)は、これまで交流電圧¹⁾またはインパルス電圧^{2,3)}を用いて研究されており、これらの発光機構に関するモデルもいくつか提案されている。要約すると、その発光機構は二つに分類される。その一つは電極から注入された電子と正孔が再結合して発光する場合である。もう一つは、電極から注入されるかあるいはトラップ (または不純物) 等から放出された電子が高電界で加速されて分子と衝突し、これを励起またはイオン化する。この分子が基底状態にもどる時に光を放出するケースである。

空間電荷の蓄積は高分子の表面や内部の電界を歪めて、電界発光に強く影響を及ぼす。すでにトリーイング破壊における空間電荷の効果はくわしく調べられており^{4,5)}、直流で前課電された試料に、逆極性インパルスを印加する⁵⁾とトリーの伸びが増加する。前課電終了時からインパルスを印加する間の休止時間が長くなると、トリーの伸びは減少する。これは、高分子内における空間電荷の残留寿命を評価する1つの手法といえる。

本研究では、PET にパルス電圧を印加した時の、キャリア注入現象について電界発光を用いて検討した。この結果、電界発光の発光強度が、注入電極と高分子界面近傍の空間電荷の影響を受け易いことが明らかとなった。

このことは、逆に電界発光の測定によって、高分子内の空間電荷の蓄積および消滅の挙動を動的に評価できることを明らかにしている。

また、高分子についての電界発光の研究はあまり進んでおらず、その発光機構に関しても不明な点が多い。本章では発光機構に関する定性的なモデルを示した。

これまで行われた高分子物質の電界発光に関する研究を以下にまとめて示す。

Table 5-1 Electroluminescence in Polymers

試料	電極(形状)	気圧(温度)	電圧波形	発光波長	発光機構	文献
PS (錯体分散系)	SnO ₂ -P-SuS (plate)		AC, 50~2000Hz 三角波 方形波	—	マイクロボイド中の ガス放電	23 Glyn
PE (PET, PTFE CA, PA6, 11)	導電ガラス-P- 金属 (plate)	10 ⁻⁵ Torr (室温)	AC, 60Hz (200~2000Hz)	PE 450~600nm	注入および脱トラ ップ電子による衝 突励起	1 Hartman
PET(Mylar) 2.6,10,20μm	SnO ₂ -P-SuS (ball)	<10 ⁻⁵ Torr (77K)	DC, 10sec (3MV/cm)	370~600nm	注入電荷の加速と 衝突励起	13 Bässler
PET 25μm	Ag-P-Ag-In ₂ O ₃	5•10 ⁻⁶ Torr	インパルス 800V, 1μs	450~650nm	注入電子による衝 突励起	3 Kaneto
γ線照射PE (40μm)	拡散エッジ (plate)	10 ⁻⁴ Torr (77K)	DC (10 ⁵ V/cm)	—	脱トラップ電子の 再結合	19 Blake
HD-PE LD-PE	導電ガラス-P- 導電ガラス (plate)	10 ⁻⁵ Torr (室温)	AC, 50Hz	HDPE 400~600nm	脱トラップ電子と 発光中心との再結 合	25 木樽
LD-PE	スチール 針-平板	1 Torr (77K)	AC, 60~2000Hz インパルス75×200μs	450~620nm	注入電子と正孔の 再結合	22 清水
エポキシ樹脂	スチール 針-平板	油中	AC, 60Hz 半波	500~700nm	脱トラップ電子と 発光中心との再結 合	24 仲西

§5-2 実験方法

12 μm の PET の片面に半透明に Au を、他の面には Au または Al を真空蒸着した。これを石英ガラス窓のついた真空容器内にセットして、10⁻⁵Torr 以下の高真空中にて、室温でパルス電圧(〜700 V, ~1 ms の方形波)を印加した。一方、空間電荷の効果を検討するためにパルス電圧を印加する前に、一定時間(t_p)直流電圧(V_p)を課電する実験も行った。Fig. 5-1 にその測定装置の基本構成図を示した。

くり返し発光の平均強度 \bar{B} を光電子増倍管 (HTV. R292) と振動容量電位計 (タケダ理研, TR-84 M) を用いて測定した。また単発光は 1 MΩ の検出抵抗を通してオシロスコープで観測し、そのピーク発光強度を B とした。その時の測定回路の時定数は 0.1 ms であった。また電極はエッジの電界を緩和するために拡散エッジ電極とし、念のためマスクを用いて電極の中心部からの発光だけが検出されるように配慮した。

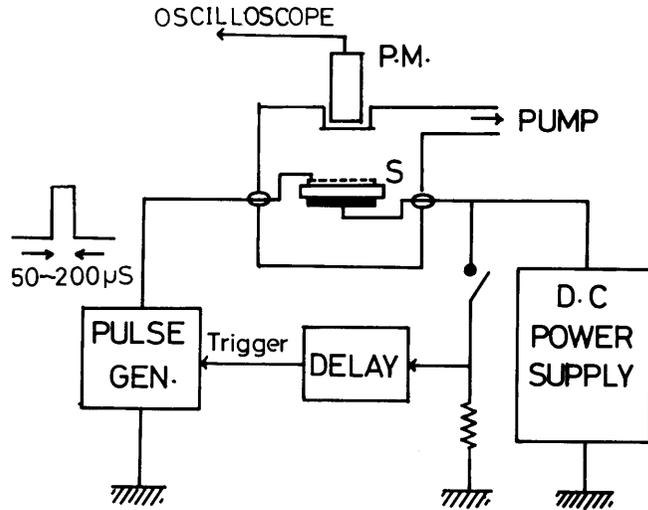


Fig. 5-1 Schematic diagram of experimental apparatus

§ 5-3 実験結果

< 5-3-1 > 発光強度の電界依存性

Au-PET-Al と Au-PET-Au の背面電極 (Al と Au) に、 $50 \mu\text{s}$ 巾で負の方形波パルス電圧を 1 kHz で繰返し印加した。この時、前面電極 (Au) は接地されている。Fig. 5-2 に見られるように、発光の電界依存性は両試料とも一致 ($\bar{B} \propto V^n$, $n = 3 \sim 4$) するが、その発光強度は電極金属に依存する。また方形波パルスを繰返し印加した時の発光は時間依存性を示し、印加時間と共に Fig. 5-3 のような発光の減衰が観測される。Fig. 5-2 では 15 分経過後の定常値がプロットされている。

V^n ($n = 3 \sim 4$) に比例する発光は比較的多くのけい光物質で観測され、多くの経験式が提案されているが⁶⁾、その発光機構については必ずしも明らかにされていない。

< 5-3-2 > 電界発光の温度依存性

Fig. 5-4 は発光 \bar{B} の温度依存性を示したものである。これは -190°C で電圧印加 15 分経過後に発光の減衰がおちついたので、一旦電圧をとり除いて、一定の速度 (約 $1^\circ\text{C}/\text{min}$) で昇温しながら、適当な温度でそれぞれ 1 分間づつ電圧を印加した時の発光を温度に対してプロットしたものである。低温 ($-190 \sim -30^\circ\text{C}$)

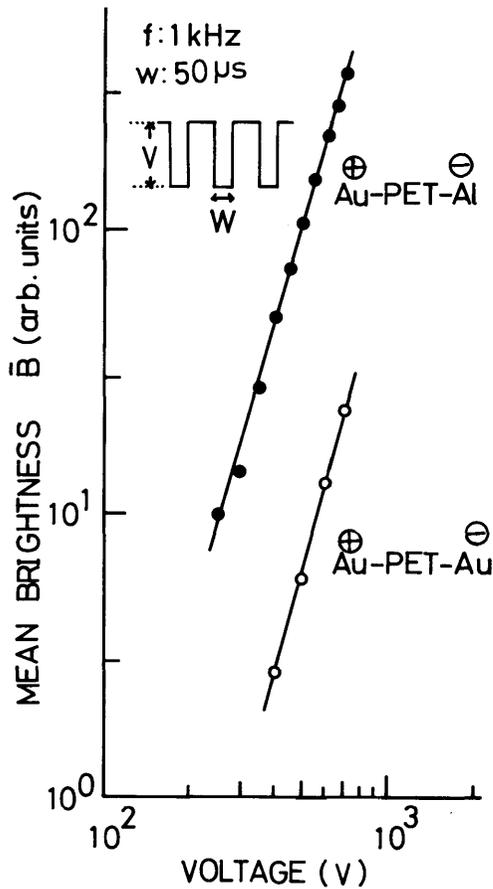


Fig. 5-2 Electrode dependence of EL brightness excited by repeated impulse voltage (50 μ s in width, 1 KHz)

では、発光の温度依存性はほとんど見られないが、0 $^{\circ}$ C前後から発光の増加（低温の2倍程度）が観測される。

電界発光は、電子注入や分子の励起および発光の各過程から成っているので、その温度特性を考える場合それら個々の過程の温度依存性を考慮する必要がある。300 nmで励起した時のPETの光発光ではけい光は温度が低下すると電界発光とは逆にわずかに増加している。-190 $^{\circ}$ Cにおけるその強度は室温の値の2倍ほどであった。

このことは、キャリア注入や注入キャリアによる分子の励起が温度には無関係であるか、むしろ温度と共に増加する可能性を示唆している。

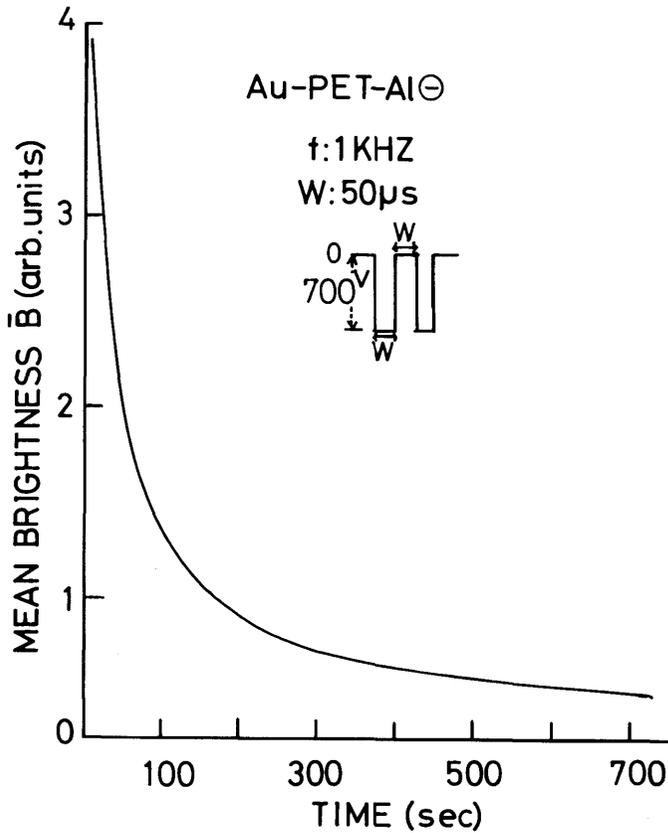


Fig. 5-3 Brightness of electroluminescence as a function of time

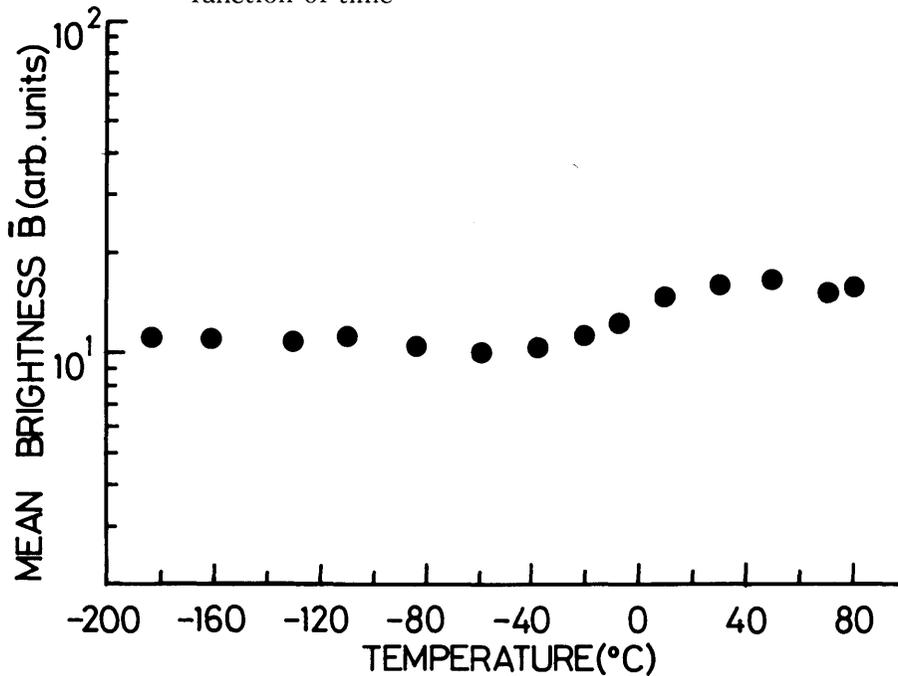


Fig. 5-4 Temperature dependence of mean brightness \bar{B} (700 V, 100 μs in width, 1 KHz)

< 5-3-3 > 発光スペクトル

Fig. 5-5 は -190°C における電界発光の発光スペクトルを、 300 nm で励起した光発光のスペクトルと比較して示してある。

PETの光発光については、これまでに二、三の報告があり^{7,8)}、その詳細は高井ら⁷⁾により明かにされている。それによると、 $300\sim 600\text{ nm}$ の範囲に大別して2つの発光バンドが観測され、 400 nm より短波長側ではけい光、それより長波長側は励起三重項状態($\pi-\pi^*$)からのりん光とされている。これに対し電界発光のスペクトルも、ほぼ光発光のスペクトルと、けい光部およびりん光部とも類似している。このことは電界発光における発光の過程も光発光の場合と同様な励起準位からの発光過程を経ていることを示唆している。

< 5-3-4 > 空間電荷効果

試料に方形波パルス電界を印加すると、電界の立上り時に大きく発光し以後、電界がまだかかっている間、発光は減衰する (Fig. 5-6)。この発光の減衰は

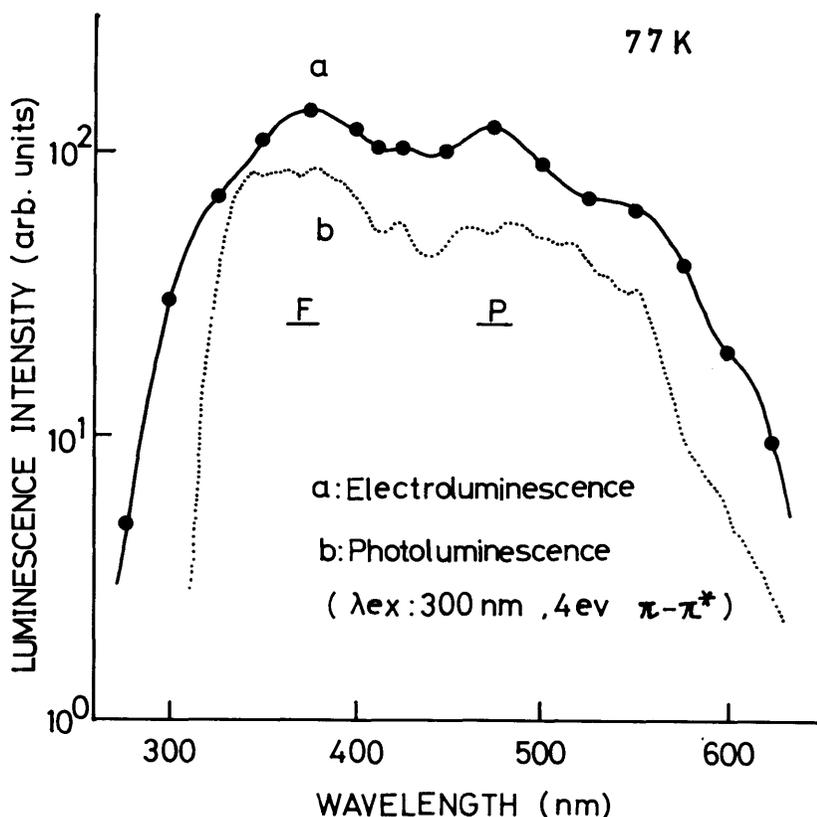


Fig. 5-5 Emission spectrum of EL and photoluminescence excited at 300 nm at 77 K

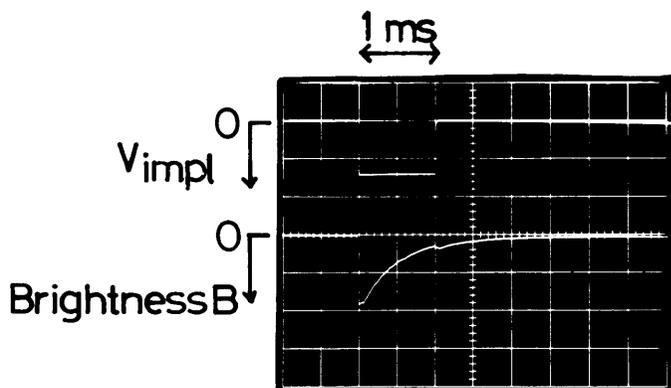


Fig. 5-6 Waveform of brightness excited by an impulse voltage (700 V, 1 ms in width)

PET の表面またはバルク内に注入された電子の蓄積による電界緩和のためであることを、犬石らは指摘している³⁾。そこで、電子の蓄積および消滅の詳細を調べるために、パルス電圧に先だて、直流の前課電を行った結果について以下にのべる。

Fig. 5-7 は、Al 電極に 10 分間、直流電圧 (-2 kV) を前課電したのち、約

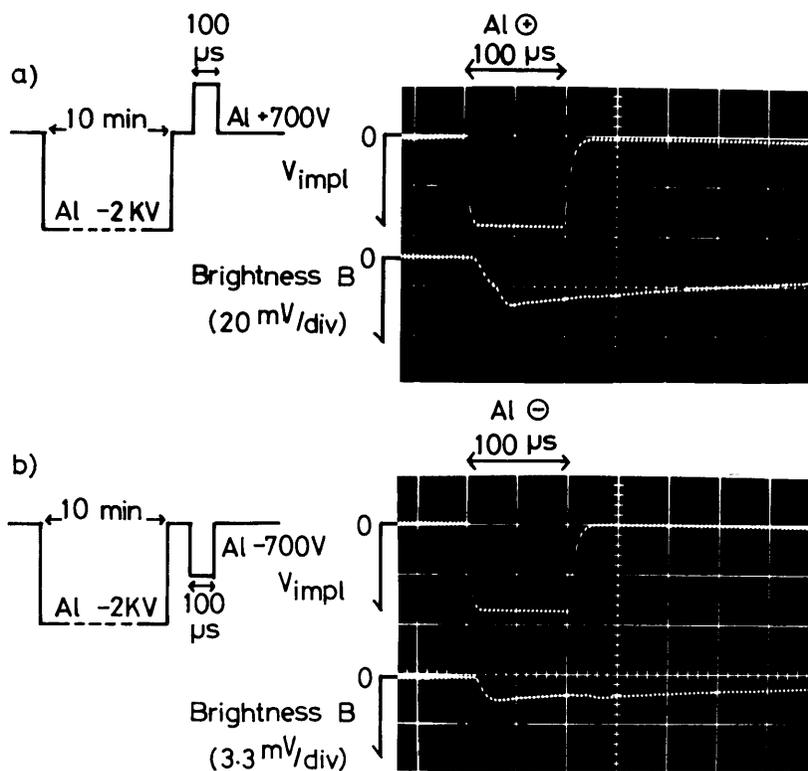


Fig. 5-7 Effects of pre-applied DC voltage on strength of EL by impulse voltages

1秒後に逆極性パルス(a)または同極性パルス電圧(b)を印加した時に観測される発光波形を示したものである。発光は前課電電圧と逆極性のパルス電圧が印加されると非常に強められる((a)図)。ところが、前課電と同極性のパルス電圧が印加された時は、前課電のないパルス電圧だけの発光とほぼ等しいかそれ以下であった。また、Au電極に負の前課電をした場合には、両極性のパルス電圧による発光はほとんど変化しなかった。これらの結果は、明らかに前課電時にAl電極から電子注入が生じ、電極附近にトラップされ、空間電荷を形成し、内部電界を歪ませることを示している。以後のデータは、すべてAu-PET-Al試料のAl電極に直流電圧を前課電したのち、電極間を短絡するかまたは逆極性パルス電圧を印加した

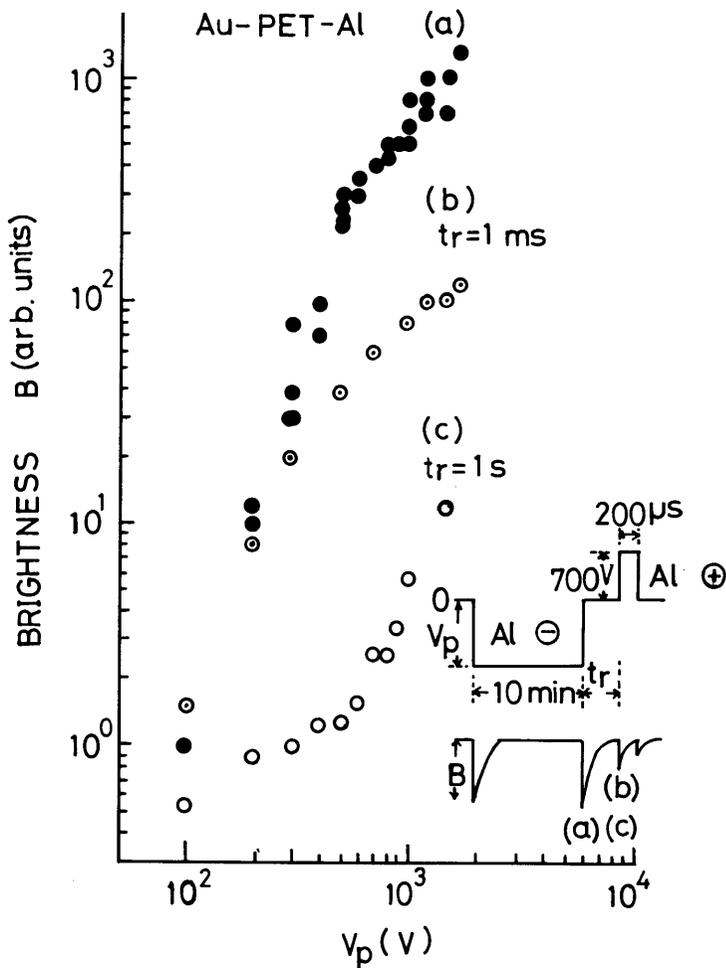


Fig. 5-8 Dependence of brightness B on pre-applied DC voltage with rest time t_r as a parameter
(a) : short-circuit emission, (b) : impulse voltage EL, $t_r = 1$ ms, (c) : impulse voltage EL, $t_r = 1$ s

場合の発光に関するものである。

Fig. 5—8 は前課電電圧 V_p と発光強度 B の関係を示すもので、ここでは V_p の印加時間を 10 分、パルス電圧 700 V、パルス巾 $200 \mu s$ は一定としたまま、前課電終了後パルス電圧印加までの休止時間 t_r を (b) 1 sec, (c) 1 ms と変えて電界発光を測定した。また発光は前課電電圧を短絡した時にも観測された (a)。

この短絡回路の時定数はおよそ 0.1 ms であるが、これを「短絡発光」と呼ぶことにする。この短絡発光は Fig. 5—2 と同じ電界依存性 $B \propto V_p^{3.3}$ を満たすことがわかった。このことは、パルス電界発光と短絡発光が全く同じ発光機構に基づいていることを示唆している。ただし、前者は外部電界、後者は内部空間電荷電界により引起されていると考えられる。

曲線 (b)(c) より休止時間 (t_r) が長くなると発光強度は減少するのが見られ、これより空間電荷が t_r の間に減衰することが示唆される。この減衰速度は前課電電圧が高いほど大きいことが明らかとなった。これらの結果は、前課電で生じた空間電荷の寿命をこの方法で評価できることを示している。

Fig. 5—9 は休止時間 t_r の変化に対するパルス電界発光 B の関係を示すもの

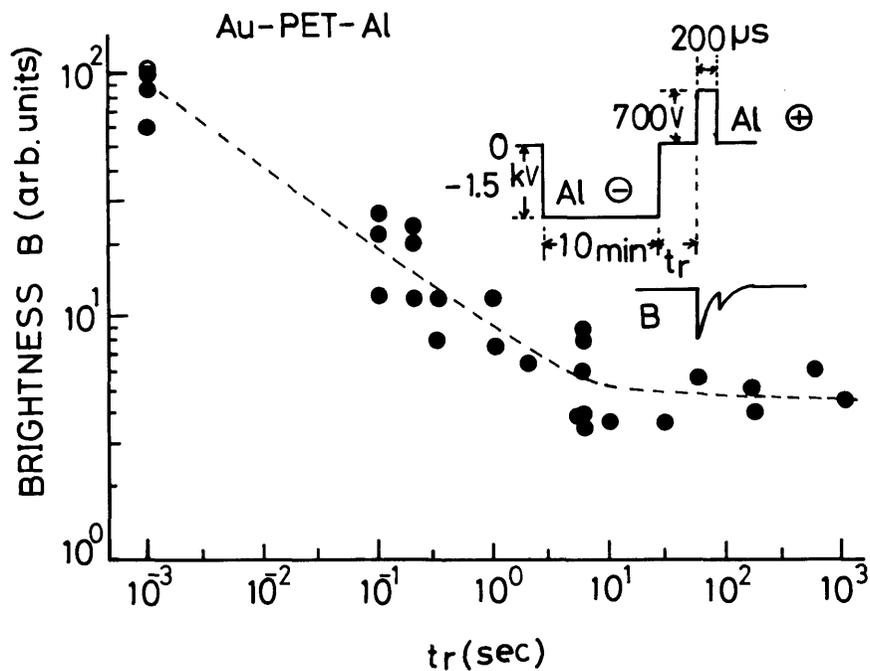


Fig. 5-9 Dissipation characteristics of space charge injected from Al electrode by pre-applied DC voltage (at room temperature)

で、空間電荷の減衰をより直接的に反映していると考えられる。この図は 1.5 kV, 10 分間の前課電で注入された空間電荷の消滅を, 700 V, 200 μ s のパルス電界発光で検出した場合の例で, t_r が 1 秒以内では発光 B は急激に減衰しているが, 1 秒以上ではゆるやかな減衰で $t_r=1,000$ 秒値でも前課電効果が残っていることが分る。

最後に空間電荷の蓄積に要する時間を調べるために, 前課電電圧の印加時間 t_p に対する電界発光強度の変化を Fig. 5-10 に示した。およそ 100 秒ほどで発光に飽和の傾向が認められた。これは, 注入電子による空間電荷が室温で定常状態に近づくのに, およそ 100 秒程かかることを示すものである。熱刺激電流の測定からも同じ傾向の結果が得られている。

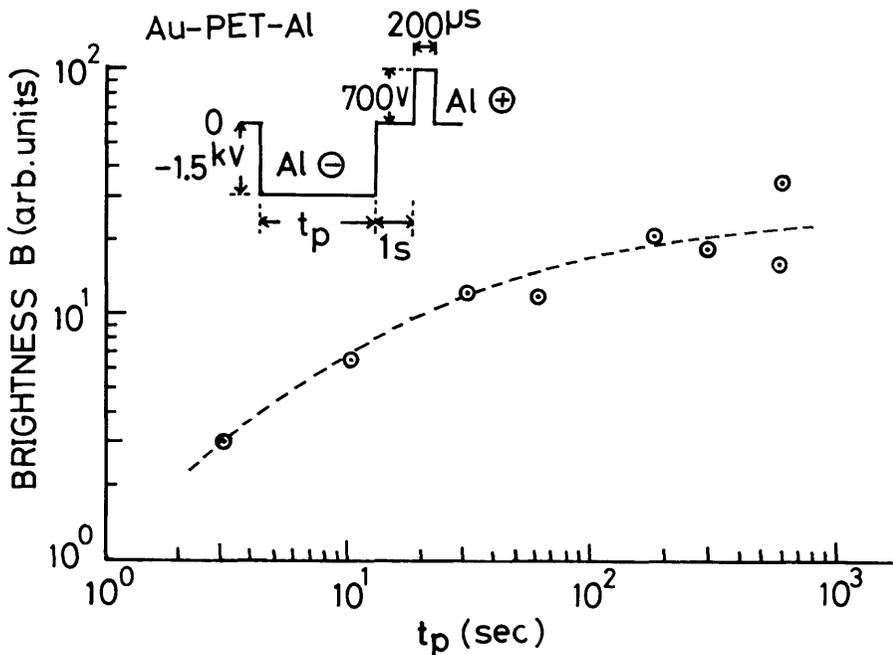


Fig. 5-10 Accumulation of space charge injected from Al cathode by pre-applied DC voltage (at room temperature)

§ 5-4 考 察

< 5-4-1 > 発光強度の電界依存性

Fig. 5-2 に示されるように電界発光の発光強度は顕著な電極効果を示し, Au-PET-Au と Au-PET-Al における電界発光の差は負に課電された背面電極 (Au と Al) の性質に起因するものと考えられる。この差は両者の仕事関数と密

接に関係し、より低い仕事関数を持つ Al 電極 ($\phi = 3.76 \text{ eV}^{\text{9)}$) の方が Au 電極 ($\phi = 4.58 \text{ eV}^{\text{9)}$) より電子の注入が生じやすいためと考えられる。

Hartman¹⁾らは PE の AC 電界発光において次のような実験式を提案している。

$$B \propto \exp[-211(V^{-1} - 1.3 \times 10^{-3} V^{1/2})] \quad 5-1)$$

また PET についても、同様な電界依存性を持つことを報告している¹⁾。本報告の場合、前に述べたように $B \propto V^n$ も満されるが、また、 $\log \bar{B}/F^2 - F^{-1}$ プロットに対しても負の傾きの直線で示されることがわかった (Fig. 5-11)。もし電界発光の平均発光強度 \bar{B} が PET と電極間の電位障壁のトンネル電流に比例すると仮定すると、 \bar{B} は次式 (5-2) のように表わせる¹⁰⁾。

$$\bar{B} \propto F^2 \exp\left[-\frac{8\pi(2m^*)^{1/2}\phi^{3/2}}{3Fhe}\right] \quad 5-2)$$

ここで h は Plank 定数、 m^* は電子の有効質量、 ϕ は Al-PET 界面の電位障壁の高さ、 F は電界をそれぞれ表わす。

Fig. 5-11 の傾きから m^* と ϕ が評価されるが、同図から得られる傾きは通常のトンネル電流より小さく m^* と ϕ について妥当性のある値は得られなかった。

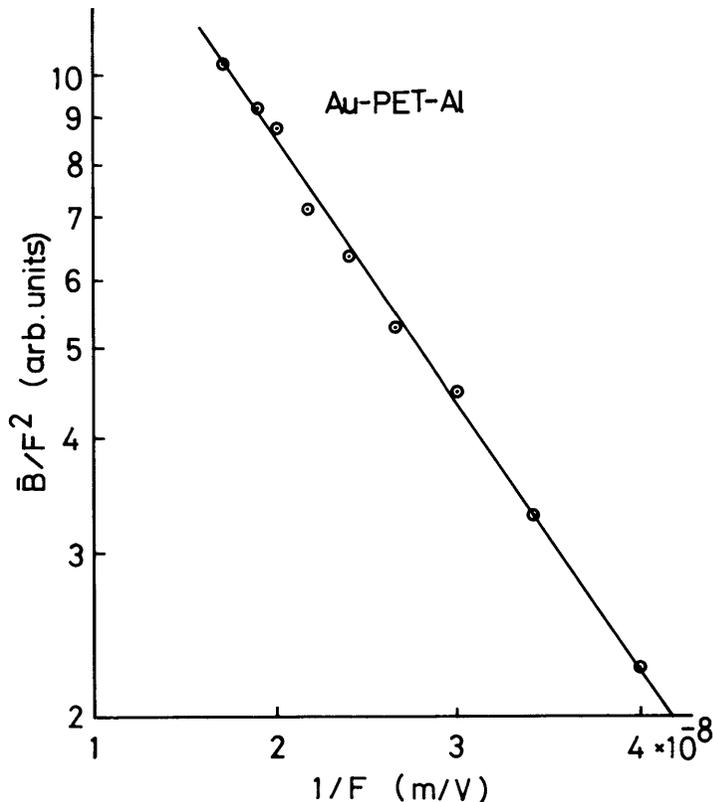


Fig. 5-11 Tunneling plot of mean brightness \bar{B}

Table 5-1 に二, 三の m^* の値に対する ϕ を示す。

Table 5-1 m^*/m and ϕ

m^*/m	1.0	0.1	0.01
ϕ (eV)	0.05	0.1	0.22

光学的方法により, Al-PET 界面の電位障壁として, $2.8 \text{ eV}^{11)}$ と $1.35 \text{ eV}^{12)}$ と得られているが, そのいずれとも適合しない。

鏡像電位を考慮すると, 障壁は $\Delta\phi$ だけ減少し, トンネル式 5-2) は次のように修正される¹³⁾。

$$\bar{B} \propto t^{-2}(\Delta\phi/\phi) F^2 \exp\left[-\frac{8\pi(2m^*)^{1/2}\phi^{3/2}}{3Fhe} V(\Delta\phi/\phi)\right] \quad 5-3)$$

ここで $t(\Delta\phi/\phi)$ と $V(\Delta\phi/\phi)$ はそれぞれ電界 F の関数として与えられている。しかしこのような修正をしても, なお m^* と ϕ に対して合理的な値が得られない。

このように m^* , ϕ は, 量的な適合には到らなかったが, 発光強度が温度に依存しない (Fig. 5-4) ことは, 一般に高エネルギー電子による分子の励起が温度に依存しない事を考慮すると, 電子の注入過程も温度と無関係か非常にわずかな活性化エネルギーしかもっていないことを示している。これらのことは, 電極からの電子注入がトンネル形であることを支持するものである。

< 5-4-2 > 発光機構

PET 分子からの光放射には二つの機構がある。1つは, PET 中にトラップされているか, あるいは注入された電子と正孔の再結合発光であり, もう一つは, 電界下で加速された電子の衝突で励起された分子の放射遷移による発光である。一方 PET では, 電子注入に比べ正孔の注入は困難である事が知られている¹¹⁾。Bässler¹⁴⁾らは正孔の注入をブロックするために SiO_2 膜で陽極をカバーしたが, 発光は変わらないことを示した。また熱刺激電流の研究から, PET の中にもともとトラップされていた正孔が検出された例はないが, Al 陰極から高電界であらかじめ注入された試料からはトラップ電子による熱刺激電流が観測されている¹⁵⁾。したがって, PET の電界発光では注入された電子と正孔の再結合による光放射は考えにくいので, 後者の機構がこの場合適当であると判断される。

< 5-4-3 > 発光スペクトル

Fig. 5-5 に示したスペクトルとよく似た電界発光のスペクトルは Bässler ら

によっても報告されている¹⁴⁾。彼等は $\lambda < 450$ nm の成分は PET 分子によるもの、そして $\lambda > 450$ nm の成分は不純物(例えば naphthalene)からの発光と結論した。

それは、光発光のスペクトルが $\lambda < 450$ nm でけい光だけを示すのに電界発光がけい光 ($\lambda < 450$ nm) とりん光 ($\lambda > 450$ nm) を示すことからの結論であった。しかし、Fig. 5—5 に示されたように、300 nm で励起した場合、光発光にもけい光とりん光が観測され⁷⁾、電界発光のそれとよく一致しているので、電界発光の長波長側を説明するのに不純物を考慮に入れる必要はない。尚 350 nm の光で励起すると、確かに $\lambda < 450$ nm のけい光のみが観測されるが、これは基底状態の PET 分子が相互作用により associated ground state complex を形成していて⁸⁾、これを励起した時観測されるけい光であると考えられる。以上のことから、本研究で観測された電界発光は励起された PET 分子(テレフタレート基)から生ずるもので、不純物や、部分放電のような原因で発生しているのではないと結論される。もしそのような場合には、発光スペクトルが変わってくると思われる²⁾。

注入電子は電界で加速されて PET 分子を少なくとも基底状態から 4 eV 上の最低励起一重項状態に励起しなければならない。PET における電子の $\mu\tau$ 積は、電子線パルスによる移動度の測定から約 $7 \times 10^{-10}(\text{cm}^2/\text{V})$ と報告されており¹⁶⁾、飛程($\mu\tau F$)は電界が $10^5 \sim 10^6 \text{V/cm}$ で $0.7 \sim 7 \mu\text{m}$ と見積られる。一方、電子が $10^5 \sim 10^6 \text{V/cm}$ の電界で加速され 4 eV のエネルギーを得るには $0.04 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の平均自由行程 (MFP) を有しておれば十分である。もちろん、飛程は平均自由行程と必ずしも等しくないが、その上限として、1つの目安となるであろう。

PET のイオン化電圧はまだ報告されていないが、構造的に類似しているポリスチレン (PS) とポリパラキシリレン (PPX) に対しては 6.7eV ¹⁷⁾と 6.9eV ¹⁸⁾という値が報告されている。もし PET 分子が前課電によってイオン化されているとすると、別の発光過程が可能となる。すなわち、 γ 線などの高エネルギー線照射高分子の照射停止後の isothermal luminescence (after glow) に見られるような、再結合発光¹⁹⁾である。同様に PET を低温で電子線や紫外線で励起した時にも after glow や熱発光が観測される。この熱発光のスペクトルは光発光と類似のスペクトルが得られた^{20,21)}。この過程では PET 分子がイオン化され、トラップ電子と正イオンが生成された後、トラップ電子の解放に伴って両者が再結合するが、この再結合の際電子は PET 分子の空の分子軌道に入って励起 PET 分子を生ず

るため、光発光と同様なスペクトルを生ずることになる。

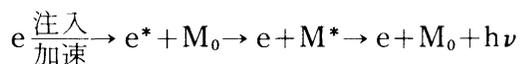
これに対し、77 K または室温で、直流高電圧(～1.8 MV/cm)を印加した場合には、熱発光は観測されなかった。このことは、PET 分子のイオン化は電界注入された電子との衝突では生じていないか、またはイオン化されていても非常に微量なことが示唆される。

< 5-4-4 > 空間電荷の蓄積と消滅

トリー破壊に関する実験では、特にヘテロ(異極性)空間電荷が破壊電圧を低下させることが明らかにされ^{4,5)}、そのトリー開始電圧やトリー伸びに対する、空間電荷効果の消滅時間は、長時間(10²～10³秒)の前課電に対し10³秒のオーダーであった^{4,5)}。本研究の結果はこれらの結果と合致している。一方、Fig. 5-6に見られるような短時間で蓄積される空間電荷に対応して、短時間で消滅する成分も観測されており、それぞれ浅いトラップと深いトラップの二種類のトラップの存在が示唆された。このトラップについては、次章で詳しく述べる予定である。

§ 5-5 結 論

PET の電界発光の発光機構は次のように考えられる。



M₀: 基底状態の分子, M*は励起状態の分子をそれぞれ示す。

電界発光の発光強度は電極材料に依存し、温度によりわずかに変化する。また、電界に対して強い依存性を示し、トンネルプロットで直線となることから、注入機構としてトンネルの可能性が強い。

一方、電界発光の発光スペクトルは光発光のスペクトルと一致することから、不純物などではなく、テレフタレート基が発光に関っていると考えられる。

また電界発光強度は空間電荷に敏感に影響を受けることが明らかとなり、パルス電圧を用いた電界発光の測定により、空間電荷の蓄積、消滅過程を動的に検出できることが明かとなった。

参 考 文 献

- 1) H. A. Hartman and H. L. Armstrong: J. Appl. Phys., **38**, 2393 (1967)
- 2) N. Shimizu, H. Katsukawa, M. Miyauchi, M. Kosaki and K. Horii: IEEE Trans. Electr. Insul., **EI14**, 256 (1979)
- 3) K. Kaneto, K. Yoshino, K. C. Kao and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys., **13**, 1023 (1974)
- 4) M. Ieda and M. Nawata: IEEE Trans. Elect. Insul., **EI12**, 19 (1977)
- 5) 吉村, 佐藤, 西田, 能登: 電学誌, **A-98**, 223 (1978)
- 6) 前田敬二: “ルミネッセンス” 第4章, 槇書店 (昭38年)
- 7) Y. Takai, T. Mizutani and M. Ieda: Jpn. J. Appl. Phys., **17**, 651 (1978)
- 8) N. S. Allen and J. F. Mckellar: Mackromol chem., **179**, 523 (1972)
- 9) H. A. Michaelson: J. Appl. Phys., **21**, 536 (1950)
- 10) D. R. Lamb: Electrical Conduction Mechanism in thin Insulating Films p.56. Methuen and Co., London (1967)
- 11) T. Mizutani, Y. Takai, T. Osawa and M. Ieda: J. Phys. D, **9**, 2253 (1973)
- 12) D. M. Taylor and T.J. Lewis: J. Phys. D, **4**, 1346 (1971)
- 13) J. J. O'Dwyer: The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid p.82 Dielectrics (Clarendon Press, Oxford, 1973)
- 14) H. Bässler, G. Vaubel, K. Rasskopf and K. Reinke: Z. Naturforsch, **26**, 814 (1971)
- 15) K. Kojima, A. Maeda, Y. Takai and M. Ieda: Jpn. J. Appl. Phys., **17**, 1735 (1978)
- 16) K. Hayashi, K. Yoshino and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys., **14**, 39 (1975)
- 17) C. B. Duke, W. R. Salaneck, T. J. Fabish, J. J. Ritsko, H. R. Thomas and A. Paton: Phys. Rev., **B18**, 5717 (1978)
- 18) Y. Takai, A. Kurachi, T. Mizutani, M. Ieda, K. Seki and H. Inokuchi: J. Phys, D., Appl. phys., **15**, 917 (1982)
- 19) A. E. Blake and K. J. Randle: J. Phys. D., **10**, 759 (1977)
- 20) 小嶋, 高井, 家田: 電学誌, **A-100**, 535 (1980)
- 21) Y. Takai, K. Mori, T. Mizutani and M. Ieda: J. Polym. Sci., **16**, 1861 (1978)
- 22) 清水, 小崎, 掘井: 電学誌 **A-97**, 6 (1977)
- 23) Glyn D. Short and David M. Hercules: J. Am. Chem. Soc., **87**, 7 (1965)
- 24) 仲西, 渋谷, 平林: 絶縁材料研究会資料, **EIM-77-13**
- 25) 木樽, 鮎沢, 高橋, 矢作: 電学誌, **A-92**, 1 (1972)

第6章 高分子の電界発光[II]交流電圧

§6-1 緒言

前章で既に述べたように、基礎科学的立場から固体高分子材料の電子物性を理解する手段として、ルミネッセンスの研究が多く行われてきた¹⁾。ルミネッセンスの研究は、分子の励起準位に関する有効な情報を提供するのみならず、固体や液体中における電子の挙動を評価する上でも重要なものである。

固体や液体あるいは気体に電界が印加された時観測される光の放射を伴う現象を電界発光と呼んでいる。電界発光は、その素過程たる電界印加による分子の励起と輻射過程によって特徴づけられるが、特にキャリアの電界注入や内部電界を歪ませる空間電荷の蓄積および消滅の過程に強く依存する。

前章では、PET を方形波パルス電圧で励起した時の電界発光について述べ、空間電荷の蓄積が電界発光に与える効果について詳しく論じた。本章では、交流電圧印加時の電界発光について検討を進め交流電界によっても試料中に空間電荷が蓄積されることを、熱刺激電流の手法から明らかにする。

§6-2 実験方法

試料(PET, 12 μm)および電極構成については、前章と同じ Au-PET-Au と Au-PET-Al を用いているが、本章では特に後者について詳しく検討した。

Fig. 6-1 に示すように、背面電極(Au または Al)を電流計につなぐかまたは、直接接地して、前面の Au 半透明電極に交流電圧(60 Hz)を印加した時の発光を測定した。平均発光強度 \bar{B} は光電子増倍管(HTV, R 432)を通して振動容量型電位計にて計測し、発光波形は光電子増倍管の出力をオシロスコープで観測した。この測定回路の時定数は 0.1 ms であった。なお全ての実験は真空中(10^{-6} Torr)で室温において行った。

§6-3 実験結果

Fig. 6-2 に交流電界下の発光波形の一例を示す。対称(同種)電極系(Au-PET-Au)における発光は、電圧の各正負半波に対し等量であるが、非対称(異種)電

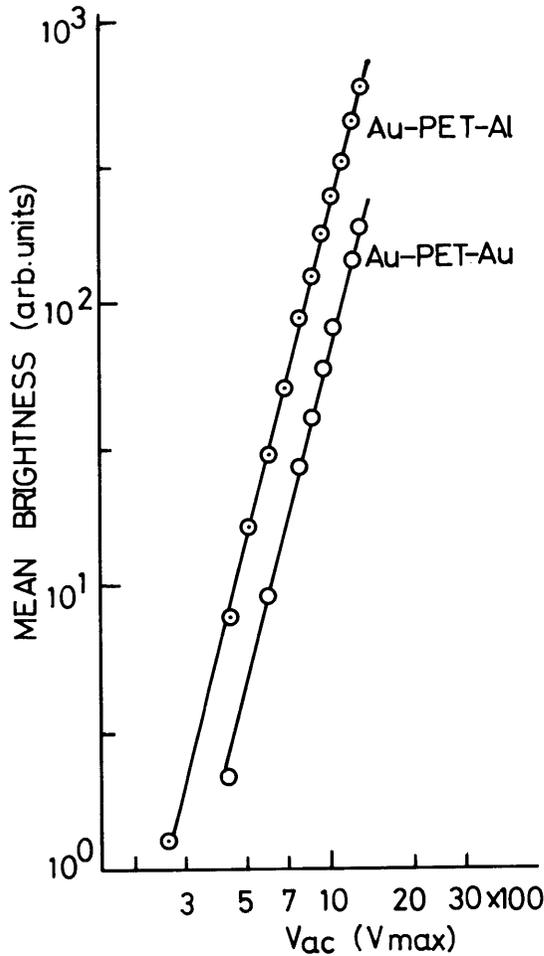


Fig. 6-3 Mean brightness as a function of applied AC voltage

極系(Au-PET-Al)においては、正波と負波では非対称な発光が観測された。特にAl電極が正極性(Au⁻-PET-Al⁺)の半波の時に、負極性(Au⁺-PET-Al⁻)と比べて大きな発光が観測された。

また発光強度は、Au-PET-AuよりもAu-PET-Al試料の方が大きい。Fig. 6-3に平均発光強度 \bar{B} の電圧依存性を示す。電圧依存性および電極効果については、ほぼパルス発光と類似の結果が得られた(Fig. 5-2)。

これらの電極依存性や電圧の極性効果は、発光過程において、キャリア注入が重要な因子となっていることを示唆している。

Fig. 6-4はAu-PET-Alに直流パルス電圧と正弦波交流電圧を印加した時の発光の時間特性を示したものである。交流発光は平均値 \bar{B} で、また直流発光は

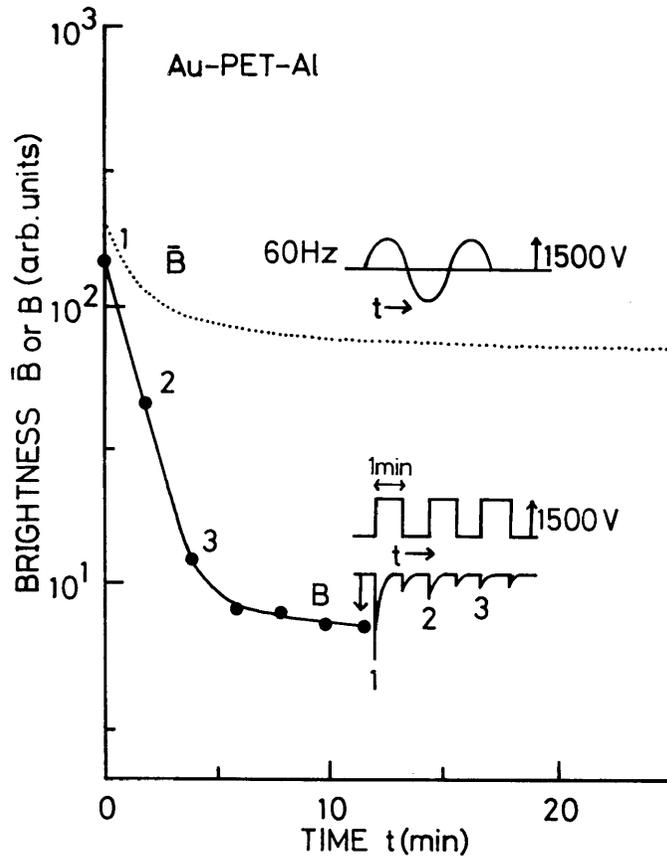


Fig. 6-4 Brightness of electroluminescence as a function of time. \bar{B} and B are denoted as the mean brightness and the peak brightness, respectively.

Al 電極に負パルスを印加した時の発光のピーク値 B で示した。発光の減衰は直流パルス発光において特に顕著に認められるが、交流発光においても減衰が観測された。パルス発光の減衰はホモ（同極性）空間電荷の蓄積により生ずることは既に述べたが、交流発光の減衰は、交流電界下においても空間電荷が蓄積される可能性を示唆する点で興味ある結果である。

これまで、交流電圧によって固体内に空間電荷が蓄積される例はトリ-破壊の針-平板電極系では報告されているが²⁾、フィルム状試料での例は筆者の知る限りでは見当たらない。この点を明らかにするために、交流電圧を室温で一定時間印加して形成したエレクトレットの熱刺激電流（以下、交流電圧による熱刺激電流と呼ぶ）の測定を行った。

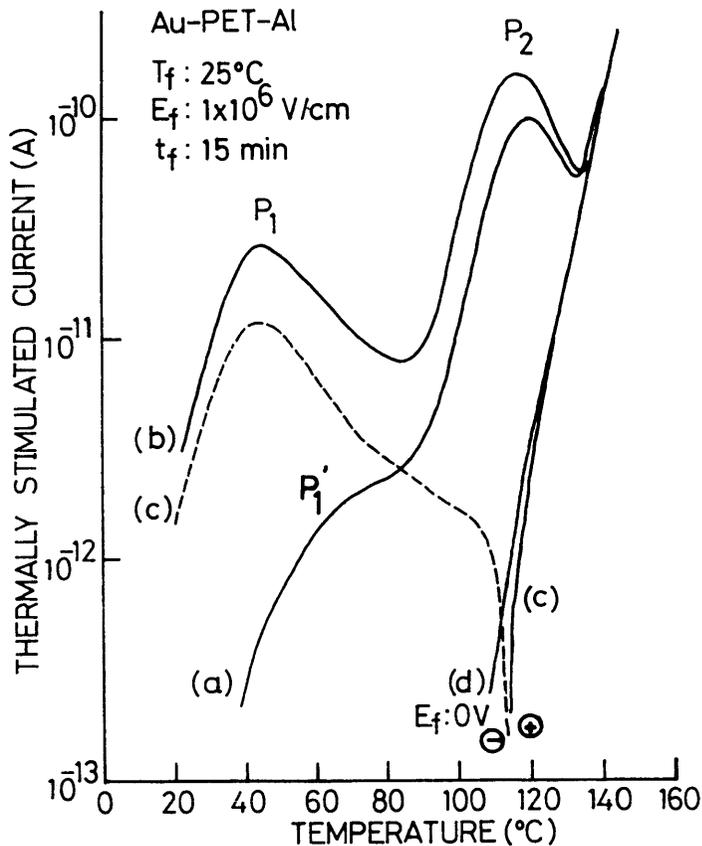


Fig. 6-5 TSC spectra of PET electret formed under AC field: (a) (Au-PET-Al) and half-wave rectified sinusoidal AC field; (b) (Au⁺-PET-Al⁻) and (c) Au⁻-PET-Al⁺. Curve (d) is the TSC with E=0 in the virgin sample

Fig. 6-5 は、 $E_f = 1 \text{ MV/cm}$ の交流および半波整流電圧を 15 分間室温で印加した後、短絡して形成されたエレクトレットから測定された熱刺激電流を示したものである。

曲線(a)は交流電圧による熱刺激電流、(b)と(c)はそれぞれ Al 電極に負と正の半波整流電圧を印加した場合の熱刺激電流を示す。また(d)は、電圧をかけない場合の短絡電流を示している。熱刺激電流(b)には、低温から P_1 (45°C) と P_2 (110°C) の 2 つのピークが観測された。一方(c)では、 P_1 に相当するピークは認められるが、 P_2 ピークは存在しない。また曲線(a)では、 P_2 ピークに加えて 70°C 付近で熱刺激電流に肩 P_1' が認められ、形成電圧を増加するとピークとなる。なお半波整流電圧による熱刺激電流は、直流電圧による熱刺激電流とほとんど同じスペクトルを示し

た (Fig. 2—6 参照)。なお本実験でエレクトレット形成後に交流電圧を取り除く時は、徐々に電圧を零ボルトまで下げた。

§ 6—4 考 察

第 5 章で述べたように、高分子の電界発光は一般に電極からの電子と正孔のダブルインジェクションか、またはシングルインジェクションによって生ずる。清水ら³⁾は、ポリエチレンの交流電圧による電界発光を電子と正孔の再結合モデルで説明した。すなわち、交流の正の半サイクルで針端電極から注入された正孔が深いトラップに捕獲され、負の半サイクルで注入された電子と再結合し発光するモデルであった。

一方シングルインジェクションでは、陰極または陽極から注入された電子あるいは正孔が電界中で加速され分子を励起あるいはイオン化するに十分なエネルギーを得る。この時生じた励起状態にある分子またはイオン化された分子が基底状態にもどる時に発光する。一方、キャリアが注入される電極—高分子界面の電界は空間電荷の存在に強く影響される⁴⁾。

また前章のパルス電界発光の実験では、Al 電極に負パルスが印加されると、正パルス発光より大きな発光が観測された。さらに Al 電極に負の直流電圧を前課電したのち負のパルスを印加すると発光は減少し、逆極性 (正の) パルス電圧を印加すると発光が強められることなどが明らかにされている。この事実に基づき、Al 電極から注入された電子による空間電荷によって内部電界が歪んでいることを示した⁵⁾。Fig. 6—4 の繰返し同極性パルス電圧による発光の減衰は、ホモ空間電荷の蓄積によるものと考えられ、交流発光の減衰も同様に注入電荷がトラップされ、空間電荷を形成する経過を示すものと思われる。これに対し、Fig. 6—5 の交流電圧による熱刺激電流の結果から、P₂ピークは Al 陰極からの注入電子に起因するピークであり、交流電圧下においても電子注入、および空間電荷の蓄積が起り得ることを示している。

すなわち、交流電界により注入されたキャリアの空間電荷であっても、トラップからの解放時間 (トラッピング時間) が交流の周期より十分長い場合、当然の結果として試料内に蓄積され、熱刺激電流として観測される。

一方、双極子については交流の周期より長い緩和時間を有する分極は起らず、

また、それより短い緩和時間の分極は交流電圧に追従するため、徐々に電圧を零にすれば、結局分極は残らないので、双極子による脱分極電流はほとんど観測されない事になる。

また半波整流電圧では繰返し同方向の電圧が印加されるため、電圧の周期に比して長い緩和時間を有する分極も生ずる事になる。したがって、半波電圧印加による Au^- -PET- Al^+ エレクトレットの P_1 ピークは双極子の脱分極電流が主体と考えられるが、 Au^+ -PET- Al^- の P_1 ピークはもっと複雑で双極子の脱分極電流とトラップキャリアの解放電流が重なっているものと考えられる。

一方、交流電圧による熱刺激電流の P_1' ピークは双極子分極の可能性はなく、キャリアトラップからの電流と考えられ、第2章、Fig. 2-7 の P_3 ピークに相当するものと思われる。また、これらのピークのトラップエネルギーは P_1' で 0.78 eV 、 P_2 ピークに対しては 1.57 eV と得られ、 P_1' の値は Fig. 2-7 の P_3 ピークとよく一致している。

すでに第2章で Al 電極から PET への電子注入は比較的容易 (25°C , 0.3 MV/cm) に生ずるが、正孔はほとんど注入されないことが示されている⁶⁾。したがって、

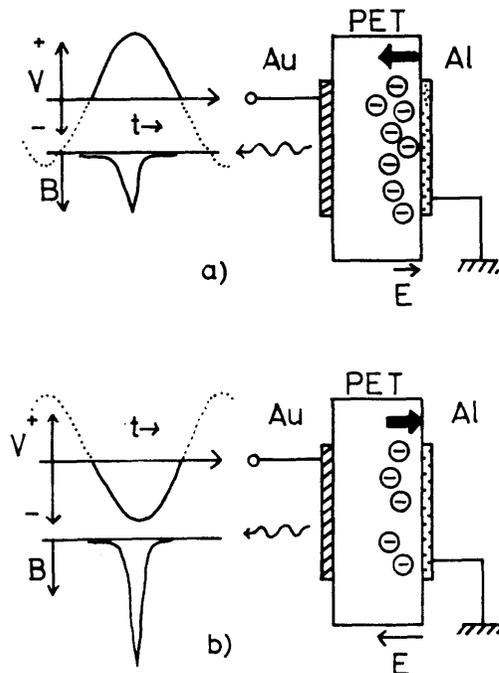


Fig. 6-6 Schematic diagram of the model.
 a) electron injection from the Al cathode
 b) ejection of trapped electrons

これらの諸結果は交流発光においても電子のシングルインジェクションによる空間電荷の蓄積が最適のモデルであることを示している。すなわち負の半サイクルで Al 電極から注入された電子がトラップされ空間電荷層を形成する。この空間電荷の一部は電圧が零に減少するにつれて減衰するが、なおかなりの量のトラップ電子が Al 電極の近傍に残留するものと考えられ、次の正の半サイクルにおける PET-Al 界面の電界は空間電荷のない場合に比べて増強される。浅いトラップの電子はこの電界により脱トラップされ加速されて、PET 分子をその励起状態に励起する。このため電界発光は Al 電極が正の半サイクルの時に強められる (Fig. 6-6)

なお、交流電界発光のスペクトルは、前章のパルス電界発光と同様なスペクトルであった (Fig. 5-4)。

§ 6-5 結 論

PET の交流電界による発光をまとめて以下のような結論が得られた。電界発光の発光波形は、Au-PET-Al 電極系では電圧波の正負波における大きさが非対称であった。発光のピーク強度は、Al 電極が正の半波時が大きい。また交流電界で形成されたエレクトレットからの熱刺激電流にも、注入電子によるキャリア性の電流ピークが 70°C と 110°C 付近に顕著に観測された。電界発光と熱刺激電流の実験結果に基づいて次のようなモデルが適切なものと考えられる。すなわち、まず負の半波で Al 電極から電子が注入され、Al 電極前面にトラップされて空間電荷層を形成する。PET と Al 電極界面の電界はこの空間電荷による電界が重なり、次の正の半サイクルで強められる。トラップ電子はこの増強された電界でトラップから解放され、かつ加速されたのち PET 分子と衝突してこれを励起する。発光はこの励起分子が基底状態に戻る時に生ずる。

参 考 文 献

- 1) たとえば H. A. Hartman and H. L. Armstrong : J. Appl. Phys., **38**, 2393 (1967)
- 2) 福澤, 斎藤 : 電学誌, **A-100**, 43 (昭 55)
- 3) N. Shimizu, H. Katsukawa, M. Miyauchi, M. Kosaki and K. Horii : IEEE Trans. Electr. Insul., **EI14**, 256 (1979)

- 4) K. Kaneto, K. Yoshino, K. C. Kao and Y. Inuishi : Jpn. J. Appl. Phys., **13**, 1023
(1974)
- 5) K. Kojima, Y. Takai and M. Ieda : Jpn. J. Appl. Phys., **21**, 860 (1982)
- 6) K. Kojima, A. Maeda, Y. Takai and M. Ieda : Jpn. J. Appl. Phys., **17**, 1735
(1978)

第7章 総括

§7-1 緒言

絶縁性高分子においても、光電導や絶縁破壊を生ずる程の高電界における電流などには、電子的挙動が多く認められる。一方、高分子材料に能動的機能を付与するための試みが近年精力的に行われている状況からも、高分子材料の電子的性質を理解することは、その絶縁性や半導電性の質的向上をはかるためにも極めて重要なことである。

本論文はこの認識にもとづいて、芳香族ポリマーのキャリア生成、トラップおよびルミネッセンス現象等の電子性に関する研究を行ったものである。

はじめに簡単に各章の特徴をまとめておく。

第1章は本研究の序章であり、高分子物質中におけるキャリア生成やトラップ等に関し最近積み上げられて来た知見をまとめ、この中における本研究の目的および概要を示したものである。

第2、第3および第4章は、芳香族ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート PET のキャリアトラップに関する研究である。3章とも、熱刺激電流 (TSC) 法を用いているが、それぞれ異なる励起法を用いてキャリア生成を行っているところに特徴がある。

第2章では電界注入、第3章は電子線照射、第4章では紫外光による光キャリア生成法を用いている。各方法は、それぞれ特色を有しており、先ず電界注入法では、Al 電極を用いることにより比較的容易 (0.3 MV/cm 程度の電界で) に多くの高分子にキャリアを注入することができるが、双極子やイオン分極も同時に形成する複雑さがある。

電子線照射法では、あらゆる高分子に電子を注入でき、加速電圧とビーム電流により、入射電子の深さや励起量を制御できる点や、さらに、照射中試料に電圧を印加する等、実験項目が多岐にわたって選択できるなど優れた点が多い。その反面、電子衝撃による試料および入射側電極の損傷のため、同一試料が繰返し使用に耐えられない難点がある。

光励起 (光エレクトレット) 法は、原則として光電導性を有する高分子に適用

可能と考えられるが、あまり絶縁性高分子への応用はなされていない。入射光の波長により、バルク内生成キャリアと、電極からの光注入キャリアの2種類のキャリア生成過程がある。

高分子では、一般にバルク内キャリア生成には紫外（真空紫外）光が必要だが、光注入は可視光域で生ずる。先の電子線法に比べ、光励起法の再現性は非常に良好である。

以下にそれぞれの手法により得られた具体的な結果を要約する。

§7-2 本研究より得られた主な知見

第2章では、Au-PET-Al という異種電極系の特質を利用して、Al 電極から、高電界による電子注入を行い、PET のキャリアトラップの諸性質を明らかにした。特に双極子の分極を少なくするための課電時間を短くした(10 秒)。室温～ガラス転移温度 T_g (85°C) の間に2種類のトラップからの熱刺激電流ピークが存在し、それぞれ 0.65 と 0.8 eV のエネルギー深さで見積られた。この値は同じ温度域で観測される双極子の脱分極に要する活性化エネルギーとほぼ等しい。このことは、熱エネルギーによるキャリアの脱トラップ過程が、分子運動に支配されているためと結論された。

一方、電子注入の見掛け上の開始電界は 25°C ではおよそ 0.3 MV/cm, -40°C では 0.8 MV/cm なる値が実験的に得られた。Lilly らも同程度の電界からキャリアの注入（電子，正孔）が開始されることを指摘している。

第3章では、電子線を用いて電子注入を行っているが第1に電界注入法と異なる点は、電子線励起法では熱刺激電流と同時に熱発光が観測されることである。PET の β と γ 分散を生ずる温度域 (-160 ~ -40°C) で、熱刺激電流と熱発光に主ピークがそれぞれ存在する。このトラップ深さは約 0.2~0.5 eV 程度であった。この値も双極子の脱分極の活性化エネルギーとほぼ一致する。電子線の加速電圧 V_{acc} に対して、熱刺激電流、熱発光の形状は変わらないが、強度は $I \propto V_{acc}^n$ ($1.8 \leq n < 2$) となり、電子の入射距離と関係づけられた。一方、熱発光の発光スペクトルは、PET の光発光のスペクトルと類似している。また、電子線発光のスペクトルも、PET、ポリエチレンナフタレート PEN、ポリブチレンテレフタレート PBT などで、光発光とよく一致した結果が得られた。これから、PET の熱発

光および電子線発光においても、光発光と同様に、主鎖中のベンゼン環を中心とする π 電子共役系で発光するものと結論された。

熱発光測定中（再結合過程）に電界が印加されると、トラップから熱的に解放された電子とイオン化した正の電荷とのバルク再結合が減少するため、熱発光が減少することがわかった。

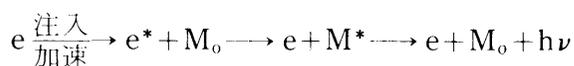
第4章では、PET と PEN について光生成キャリアによる熱刺激電流と熱発光の検討を行った。強く吸収される光（PET では $\lambda < 320$ nm, PEN では $\lambda < 380$ nm）で照射された光エレクトレットの熱刺激電流は電極依存性を示さず、電子線励起の熱刺激電流とほとんど類似の曲線が得られた。この熱刺激電流は、バルク内で光生成されたキャリアによるものと考えられた。一方、光電導に電極効果が認められる波長（PET： $\lambda > 320$ nm）の光照射で形成された試料にも、電極からの光電子注入キャリアによる熱刺激電流が観測された。熱刺激電流の大きさから、光電子注入（ $\lambda = 350$ nm）よりバルク内キャリア生成（300 nm）の方が効率よく光キャリアを生成することがわかった。

また、 $-150 \sim 0$ °Cにおける熱刺激電流から評価されるトラップ深さは、電子線励起の場合とよい一致が得られた（ $E_t = 0.2 \sim 0.5$ eV）

一方、PEN の場合にも、 β と γ 分散を生ずる温度でキャリアの脱トラップによる熱刺激電流が観測され、その脱トラップエネルギーも熱エレクトレットから得られた双極子の脱分極の活性化エネルギーとほとんど一致した。PEN の脱トラップ過程も PET と同様に分子運動に強く依存していることが示唆された。さらに PEN において、光エレクトレット形成時の印加電界（ E_d ）の極性からキャリア種の判定を試みたところ、正負キャリアが同程度に熱刺激電流に寄与していることが明らかとなった。

つぎに、電極からの電子注入過程をより直接的に観測する手段として電界発光現象について第5、第6章で検討した。

第5章では PET の方形波パルス電界による電界発光を検討した。その発光機構は



と考えられた。

ここで e と e^* は基底状態と励起状態の電子を示し、 M_0 と M^* は基底分子と励起分子を示している。

また、キャリアの注入機構として、電界発光の発光強度は著しく電極材料に依存すること、温度に対してはあまり変化しないことおよび、強い電界依存性を示すことなどから、電極からトンネル機構に基づいた電子の注入が生じているものと推定された。さらに、電界発光は空間電荷の影響を敏感に受けるので、電界発光の測定は空間電荷の蓄積および消滅過程を動的に評価するのに極めて有効であることが判った。ちなみに、室温で直流前課電により注入された電子性の空間電荷は、10 秒程度の短寿命のものと 10^3 秒以上の長寿命を持つ 2 種類の成分から成ることが判った。これらは、PET の 2 種のトラップ ($E_t=0.65$ eV, $T_m=20^\circ\text{C}$, $E_t=0.8$ eV, $T_m=70^\circ\text{C}$) と深く関連しているように考えられる。また電界発光の発光スペクトルから、ベンゼン環部 (テレフタレート基) の π 電子が発光に関与しており、不純物等の発光ではないことなどを明かにした。

第 6 章では交流電界による PET の電界発光についてのべている。

交流電界においても電界発光の発光強度に空間電荷効果が認められ、それを交流による熱刺激電流法から解明した。Au-PET-Al のような異種電極系に交流電圧を印加すると、Al から電子注入を生じ、その一部は Al 電極前面にトラップされる。そのため次の正電圧が印加された時にはその Al 電極付近の電界が強められるため強く発光することが明らかとなった。

上述した空間電荷の証拠を得るために、交流電圧によるエレクトレットを形成して熱刺激電流を測定すると、 70°C と 110°C 付近に脱トラップキャリアによる 2 つのピークが観測され、第 2 章の直流による熱刺激電流ともよく一致した結果が得られた。本研究で考案された交流電界による熱刺激電流法は、異種電極系 (Au-Al 等) を用いることにより高分子内に Al 電極からの注入電子による空間電荷を形成するが、高分子内の双極子やイオンを分極させることはないので、有極性物質のキャリアトラップの研究手法として極めて有効であることが判明した。

§ 7-3 本研究の工学的意義

高分子物質における電子電導性は、無機質の結晶性半導体と比べると、電子の寿命は短く、その移動度は極めて小さいことが知られている。これは、高分子物

質では結晶性に乏しいためにエネルギーバンドは形成されないか、あるいは形成されても不連続に局在化しているためと考えられている。さらに高分子物質の宿命として多種の不純物を含む他、非晶部と結晶部の混在、結晶中の欠陥、非晶部での分子の絡み合いなどに起因するキャリアのトラップサイトが豊富に存在することも、寿命や移動度が劣る原因の1つである。したがって、高分子材料における電子性電導を理解するためには、キャリアトラップの性質を明かにすることが極めて重要となる。

最近、高分子エレクトレットが音響素子や集じん装置、あるいは医療関係等に應用されており、この場合には安定な分極を形成する必要がある。深いトラップの存在は安定な空間電荷層の形成に不可欠であるが、一方、直流送電における極性反転に際しては、その絶縁体の内部電界を増強し、絶縁破壊に至らしめる危険性がある。

絶縁破壊現象は工学的に極めて重要な問題であり、多くの研究者の努力により徐々に破壊機構の解明が進みつつある。この破壊の先駆電流は、低温においては電子性の電流が主体であり、キャリアの起源や増殖過程など興味深い物理現象が多い。

本研究では異なる方法で高分子内にキャリアを生成し、熱刺激電流法により主にトラップの研究を行って来たが、その結果の工学的意義について以下にまとめる。

1) Al 電極を用いると比較的低電界から PET 内に電子注入が生ずることを明らかにした。この注入電荷は深いトラップに捕獲され、室温では長期間安定に存在する。ちなみに室温で注入により形成された PET のエレクトレットでは、120℃まで昇温しないと空間電荷は消滅しない。このことは、電気伝導や絶縁破壊において注意を要する知見である。

しかし、電界による電荷注入の開始電界は見掛け上低温ほど高く、液体窒素温度では 2 MV/cm 以上であった。

2) 電子線照射による電子注入は、試料の分子構造や、照射温度にあまり依存せず、かつ電子の侵入深さが加速電圧により制御できる利点を有している。この性質は、エレクトレット素子を作製する手段として利用できる。しかし、入射側表面は電子線衝突によって損傷され易く、1つの問題点となっている。入射電子

線は分子をイオン化しキャリアを生成する。照射中に一部の生成イオンと電子が再結合して発光を生じる。この発光は π 電子を構造中に持たない鎖状高分子（例えばPVDF）などにも観測され、くわしくは今後の研究にゆだねられるが、PETやPENでは光発光と類似のスペクトルが得られた。このことは電子線発光を用いると、光発光を生じにくい高分子材料の励起状態に関する情報を得ることができると考えられる。一般に、絶縁性高分子の電子線発光強度は微弱なため、表示素子などへの応用は不可能であるが、PETに比べてPENのように大きな π 電子グループを有するものは、発光強度が大きく、肉眼で観測することができた。一方、トラップ電子は昇温過程で熱刺激電流や熱発光を生ずる。

電子線の加速電圧やビーム電流等を変化した時の熱刺激電流や熱発光からトラップの空間的分布を知ることができる。また、昇温時に試料に印加する電圧を変化させる事により、脱トラップと再結合過程を知ることができることを示した。

3) 光生成キャリアによる光エレクトレット法が光電導性を有する高分子のキャリアトラップの評価にも応用できることを明らかにした。この方法によれば大面積にわたって均質に光キャリアを生成することが可能で、電子線の場合と異なり、入射面に損傷を与えない点で優れているが、光電導性を示す試料にしか適用できない欠点がある。

バルク内生成キャリアによる熱刺激電流は、電極から光キャリア注入による熱刺激電流より大きく、光電流スペクトルとよく対応する結果が得られた。また、熱刺激電流の形状およびトラップのエネルギーは、電子線の結果とほぼ一致した。

4) PETの電界発光をパルス電圧を用いて検討し、Al電極からの注入電子が発光に関与する過程の解明を試みた。電子注入機構はトンネル形のものであると推定された。これは、熱刺激電流法が注入されトラップされた電荷を観測するのに対して、直接電子注入を観測する手段として有益である。また、パルス電圧を用いたことにより、空間電荷の蓄積や消滅に関する動的測定を可能とした。パルス電界発光に対する直流前課電効果から、2種類のトラップに対応した空間電荷の寿命が測定された。これまでトリ-破壊等で空間電荷の寿命が評価されているが、本法によれば非破壊的に寿命の評価ができることを明らかにした。

5) 交流電圧による電界発光では、電圧波の正・負ピーク付近で発光するが、電極が異種(Au-PET-Al)の場合、非対称な発光となる。これがAl電極から注

入された空間電荷によることを熱刺激電流法により明らかにした。

これまで、交流電圧で空間電荷の蓄積を指摘した例は、平等電界においては皆無であったが、仕事関数の異なる電極ではさまれた試料では十分起り得る現象であり、Au-PET-Al系は、その顕著な場合といえる。

このことは、交流の絶縁破壊において今後十分注意すべき点である。

一方、本研究で考案された交流電圧による熱刺激電流には、交流の性質から、双極子やイオンの分極を含まないので、有極性高分子における熱刺激電流ピークの帰属を判定する有効な手段となることが期待される。

今後、1)交流絶縁破壊における空間電荷効果と2)交流熱刺激電流法の確立に関する研究を発展させる予定である。

謝 辞

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたって、終始懇切なる御指導と御鞭撻をいただきました名古屋大学教授 家田正之博士に深くお礼申し上げます。

本論文をまとめるに当って、有益な御教示をいただきました名古屋大学教授 内山 晋博士，同助教授 水谷 照吉博士に心よりお礼申し上げます。

さらに、本研究をまとめるに際し、御厚情あふれ御鞭撻と御支援を賜った愛知工業大学 後藤淳学長に謝意を表し、心からお礼申し上げます。

また愛知工業大学を卒業以来終始、御指導いただきました、愛知工業大学名誉教授 岡本省三博士に感謝申し上げるとともに、電気工学科の諸先生方の暖かい御支援に対し、衷心よりお礼申し上げます。

おわりに、研究を進めるに当って、日頃示唆に富む助言と有益な御討論をいただきました名古屋大学 高井吉明博士他，名古屋大学家田研究室の研究会において有益な御討論をいただきました同研究室の諸氏，ならびに三重大大学教授 沢五郎博士に心から厚くお礼申し上げます。

本研究に関する業績

1. 発表論文

	論 文 題 目	発 表 機 関	研 究 者
1	Thermally Stimulated Currents in Photoelectrets of Polyethylene Terephthalate.	Japan. J. appl. phys. 15 , 1597 (1976)	Y. Takai T. Osawa T. Mizutani M. Ieda K. Kojima
2	Thermally Stimulated Currents in Polyethylene-Terephthalate due to Injected Charge.	Japan. J. appl. phys. 15 , 2457 (1976)	K. Kojima A. Maeda M. Ieda
3	Thermally Stimulated Currents from Polyethylene Terephthalate due to Injected charges.	Japan, J. appl. phys. 17 , 1735 (1978)	K. Kojima A. Maeda Y. Takai M. Ieda
4	ポリエチレンテレフタレートの子線励起による熱発光	電気学会論文誌 A-100 , 535 (昭55)	小 嶋 高 井 家 田
5	Electroluminescence in Polyethylene-Terephthalate (PET) I. Impulse Voltage.	Japan, J. appl. phys. 21 , 860 (1982)	K. Kojima Y. Takai M. Ieda
6	Carrier Traps in Polyethylene Naphthalate (PEN) : Photoelectret.	Japan, J. appl. phys. 21 , 1025 (1982)	K. Kojima Y. Takai M. Ieda
7	Electroluminescence in Polyethylene-Terephthalate (PET) II, AC Voltage.	Japan, J. appl. phys. 22 , 1436 (1983)	K. Kojima Y. Takai M. Ieda

2. 国際会議発表

1	Electroluminescence in Polyethylene Terephthalate (Impulse Voltage)	Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. p26 (1981) in PA. U.S.A. [IEEE]	K. Kojima Y. Takai M. Ieda
---	---	--	----------------------------------

3. シンポジウム発表

1	PETの電子線励起によるTLとTSC	第12回絶縁材料シンポジウム (1979) P-1, p117	小嶋 高井 家田
---	--------------------	---------------------------------	----------------

4. 研究会発表

1	光による高分子電気諸物性の計測	電気学会放電絶縁材料合同研究会 IM-81-53	家田 高井 小嶋
---	-----------------	-----------------------------	----------------

5. 学会発表

	論文題目	発表機関	研究者
1	ポリエチレンテレフタレート低温高電界における熱刺激電流	昭和50年電気関係学会東海支部連合大会 p. 50	小嶋 前田 岡本
2	低温でバイアスしたPET (ポリエチレンテレフタレート) の熱刺激電流	昭和51年電気学会全国大会 212, p. 258	小嶋 前田
3	ポリエチレンテレフタレートの電界発光	昭和52年電気学会全国大会 224, p. 293	小嶋 前田 家田
4	PETの電界発光波形の極性効果	昭和52年電気関係学会東海支部連合大会 p. 79	小嶋 前田 家田
5	パルス電界によるPETの発光	昭和53年電気学会全国大会 295, p. 346	小嶋 前田 家田
6	PETの電界発光と空間電荷	昭和53年電気関係学会東海支部連合大会 p. 119	小嶋 前田 高井 家田
7	高分子絶縁材料の発光現象	昭和54年電気学会全国大会 207, p. 260	小嶋 高井 家田
8	PETの電子線励起によるTL	昭和54年電気関係学会東海支部連合大会 139, p. 13	小嶋 高井 家田

9	ポリエチレンナフタレートの電界発光と光発光	昭和55年電気学会全国大会 220, p. 262	小嶋 高井 家田
10	ポリエチレンナフタレート (PEN) の電界発光 (周波数依存性)	昭和55年電気関係学会東海 支部連合大会 p. 136	小嶋 高井 家田
11	ポリエチレンナフタレートの光励起熱刺激電流	昭和56年電気学会全国大会 277, p. 331	小嶋 高井 家田
12	芳香族ポリエステルのリソ光と分子運動	昭和56年電気関係学会東海 支部連合大会 p.171	小嶋 高井 家田
13	ポリエチレンナフタレートの高電界電気伝導	昭和57年電気関係学会東海 支部連合大会 p. 168	小嶋 高井 家田
14	ポリエチレンナフタレートの高電界電気伝導と 電界発光	昭和58年電気学会全国大会 286, p. 331	小嶋 高井 家田
15	ポリエチレンテレフタレートの交流電圧による 熱刺激電流	昭和58年電気学会全国大会 274, p. 318	前田 小嶋 高井 家田