

報告番号 ※乙第 2496号

# 主論文の要旨

題名 高分子材料における電荷注入とその評価に  
関する研究

氏名 小 嶋 憲 三

# 主論文の要旨

報告番号 ※ 乙第 号 氏名 小 嶋 憲 三

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、それほど古い事ではない。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、一般に耐熱性に劣るという重大な欠点があった。これに対し、最近では主鎖中に芳香族環を導入することにより、ポリイミドに代表されるような耐熱性高分子材料の開発も進んできた。

芳香族環の導入は機械的特性の向上をもたらし、強じんなフィルムを作製を可能にしたが、反面、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、電気絶縁性にとっては注意を要する点ではある。

かって高分子材料はイオン性電導の立場で、その導電性が議論されてきたが、最近では、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。特に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。

電子性の立場から高分子材料を眺める時、キャリアの生成やトラップに関する知見は、電導現象や絶縁破壊を理解する上で極めて重要と言える。

本研究は主鎖中に $\pi$ 電子原子団を有する、芳香族ポリエステル類（ポリエチレンテレフタレート：PET，ポリエチレンナフタレート：PEN）を中心に、電荷注入（キャリア生成）現象、キャリアトラップの実態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。以下に順を追ってその具体的内容を述べる。

はじめに、簡単に各章の特徴をまとめてみる。

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章、第3章および第4章は、芳香族ポリエステル、特にPETのキャリア

# 主論文の要旨

報告番号 ※乙第 号 氏名 小 嶋 憲 三

トラップに関する研究である。これら3章とも、熱刺激電流(TSC)解析法を用いているが、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。すなわち、第2章では電界注入、第3章は電子線照射、および第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、まず、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。一方、双極子やイオンの分極をも同時に形成する複雑さは避けられない。

電子線照射法では、あらゆる高分子材料に電子を注入することができ、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など利点が多い。その反面、電子衝撃による、蒸着電極および試料表面の損傷のため、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、絶縁性高分子への応用はほとんどなされていないのが現状である。入射光の波長によって、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。高分子におけるバルク内キャリア生成は、一般に紫外光が必要となるが、光電子注入は可視光で生ずる。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、それぞれの励起法により得られた具体的な結果を要約して示す。

第2章では、Au-PET-Alという異種電極系の特質を利用して、直流高電界により、Al陰極からPET内へ電子注入を行い、PETのキャリヤトラップの諸性質を明らかにした。特に、双極子分極の寄与を少なくするために課電時間の短いサーマルサンプリング法を採用した。

室温からガラス転移温度( $T_g = 85^\circ\text{C}$ )の間に2種類のトラップに起因する熱刺激電流ピークが認められ、それらのエネルギー深さはそれぞれ0.65, 0.8 eV

# 主論文の要旨

報告番号	※ 乙第	号	氏名	小	嶋	憲	三
------	------	---	----	---	---	---	---

と見積られた。この値は、同じ温度域に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とが指摘された。

このことは、キャリアの脱トラップ過程が分子運動によって律速されているためと推定された。一方、電子注入の見掛け上の開始電界は、25℃では約0.3MV/cm、-40℃では0.8MV/cmなる値が実験的に得られた。Lilly等も同程度の電界から電子と正孔の注入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い、第2章の電界注入法との関係を比較検討した。まず、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(TL)が観測されることである。すなわち、PETの誘電特性における $\beta$ と $\gamma$ 分散に対応して-160℃~-40℃の温度域に、熱刺激電流と熱発光の主ピークがそれぞれ存在する。この熱刺激電流から計算されたトラップ深さは約0.2~0.5 eV程度であり、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(Vacc)を変化させると、熱刺激電流と熱発光の形状は変わらないが、その強度(I)は $I \propto V_{acc}^n$  ( $1.8 \leq n \leq 2$ )なる関係に従って増加する結果が得られた。この関係は電子ビームの入射距離と加速電圧の関係とよく一致することが明らかとなり、熱刺激電流と熱発光の加速電圧依存性を注入電子の深さとの関係で理解できることを示した。

熱発光の発光スペクトルは、PETの光発光(ホトルミネッセンス)のスペクトルと類似している。また、電子線発光(カソード・ルミネッセンス)のスペクトルも光発光のそれとよく一致する事実が、PET、PENおよびポリブチレンテレフタレート(PBT)などで得られた。したがって、PETでは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 $\pi$ 電子共役系が発光に関与していることが明らかとなった。その他、PEN・PB

# 主論文の要旨

報告番号	※乙第	号	氏名	小嶋	憲	三
------	-----	---	----	----	---	---

Tについても同じ結論が得られた。

第4章では、PETとPENについて光生成キャリアによるトラップの解析を熱刺激電流と熱発光を用いて行った。

強く吸収される光 (PETでは $\lambda < 320 \text{ nm}$ , PENでは $\lambda < 380 \text{ nm}$ ) で前もって照射された光エレクトレットから生ずる熱刺激電流は、電極依存性を示さず、電子線励起 (第3章) の熱刺激電流とほとんど類似の曲線が得られた。したがって、この熱刺激電流はバルク内で光生成されたキャリアに関するものと結論された。一方、光電導に電極効果が認められる波長 (PET:  $\lambda > 320 \text{ nm}$ ) の光照射で形成された試料では、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判定して、光電子注入 ( $\lambda = 350 \text{ nm}$ ) より、バルク内キャリア生成 ( $\lambda = 300 \text{ nm}$ ) の方が効率よく光キャリアを生成することが明らかとなり、光電導の結果とも矛盾しない。また、 $-150^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$  の熱刺激電流曲線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。

一方、PENの場合にも、誘電特性の $\beta$ と $\tau$ 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、そのトラップ深さは、熱エレクトレットから測定さ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。したがってPENにおいても、キャリアの脱トラップ過程は分子運動に強く依存していることが示唆された。

光エレクトレット法では光照射時の電界の方向により、バルク内へ移動し、トラップさせるキャリア種を選択が可能と考えられる。この方法を用いてPENのキャリア種の判定を試みたところ、PENでは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。

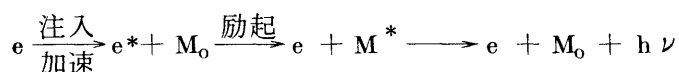
つぎに、第5章と第6章では、電界発光 (EL) 現象の解析から、第2章に関

# 主論文の要旨

報告番号 ※ 乙第 号 氏名 小 嶋 憲 三

連の深い電子注入過程について検討を加えたものである。

第5章では、方形波パルスを印加して、PETの電界発光について検討した。その発光機構は、 $M_0$ と $M^*$ を基底分子と励起分子、 $e^*$ を励起状態の電子を示すものとする、次のように考えられる。



電子の注入機構としては、(1)電界発光の発光強度は著しく電極材料に依存する。(2)温度に対してあまり変化しない、および(3)強い電界依存性を示すなどの理由から、電極からトンネル機構に基づいた電子注入が生じている可能性を指摘した。

さらに、電界発光は空間電荷の影響を敏感に受けるので、パルス電界下における電界発光を観測することにより、空間電荷の蓄積と消滅過程を動的に評価できる有効な手法となることが判った。試みに、室温で直流電界を前課電して、注入された空間電荷の寿命として10秒程度のもので、 $10^3$ 秒以上の2種類の成分が観測された。これはPETの室温以上の熱刺激電流から観測される2種類のトラップ(第2章、0.65 eVと0.8 eVのエネルギー深さ)と深く関連していることを述べている。

電界発光の発光スペクトルも、光発光スペクトルとほぼ一致する事から、ベンゼン環部(テレフタレート基)の $\pi$ 電子共役系が発光に関与しており、不純物等によるものでないことを明らかにした。

第6章では、交流電界によるPETの電界発光について述べている。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、これを明らかにするために交流電界による熱刺激電流法を考案した。すなわちAu-PET-Alのような、異種電極系に交流電圧を印加すると、Al電極が負に課電された時に電子注入を生じ、その一部はAl電極前面にトラップされる。その空間電荷は、次の正電圧が印

# 主論文の要旨

報告番号	※乙第	号	氏名	小	嶋	憲	三
------	-----	---	----	---	---	---	---

加される時、ヘテロ（異符号の）空間電荷となり、Al電極付近の電界を増強する  
そのために、Al電極が正極性の時、強い発光が生ずることを明らかにした。

上に述べたような電界発光の正、負波での非対称性の原因となる、空間電荷の  
実証を得るため、交流電圧を印加した試料の熱刺激電流を測定したところ、70℃  
と110℃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た。これは第  
2章の直流電界による熱刺激電流ともよく一致することが判った。このことは交流電  
界によっても、空間電荷が蓄積されることを示すものであり、重要な結果と考え  
られる。

本研究で用いられた、交流電界による熱刺激電流法は、仕事関数の異なる異種電極  
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、高分子内に存在する双極子やイオンを分極させることは  
ほとんどないので、有極性物質のキャリアトラップの研究手法としても応用でき  
る可能性がある。

また、これまで平行平板電極系において、交流電界下で空間電荷の蓄積を示唆  
する報告はなく、本研究で得られた知見は絶縁破壊、その他の電気物性を理解する  
上で注意を要することを指摘している。

第7章は第2章から第6章までの研究成果を総括している。