

高分子複合系の界面電気物性と  
その応用に関する研究

川 本 昂

名古屋大学図書



11513608



# 目 次

第1章 序 論	1
1.1 本研究の目的	1
1.2 高分子複合系の界面電気物性に関する従来の研究の概要	3
1.2.1 界面の定義と分類	4
1.2.2 複合系の界面におけるキャリア生成と注入	4
1.2.3 界面の電子状態の評価法	9
1.2.4 本研究で対象とした有機・無機材料の概説	12
1.3 本論文の概要	17
参考文献	18
第2章 エポキシ樹脂の光電流とTSCに及ぼす機械的ストレス効果	21
2.1 緒 言	21
2.2 試料及び実験方法	21
2.2.1 試料	21
2.2.2 実験方法	22
2.3 実験結果及び考察	24
2.3.1 低温での光電流とTSCに対する機械的ストレスの効果	24
2.3.2 光電流の温度依存性	29
2.3.3 欠陥準位の起源	32
2.3.4 室温での光電流とTSCに対する機械的ストレスの効果	33
2.4 結 言	40
付録	41
参考文献	44
第3章 エポキシ/アルミナ複合系の光電導に及ぼす界面の効果	45
3.1 緒 言	45
3.2 試料及び実験方法	45
3.2.1 試料	45
3.2.2 実験方法	46
3.3 実験結果及び考察	47
3.3.1 低温での光電流	47
3.3.2 光エレクトレットからのTSC	51
3.3.3 室温での光電流	53
3.4 結 言	56
付録	57
参考文献	59

第4章 エポキシ/アルミナ複合系の電導に及ぼす界面の効果 —キャリアの移動方向とキャリア種による変化—	60
4.1 緒言	60
4.2 試料及び実験方法	61
4.2.1 試料	61
4.2.2 実験方法	61
4.3 実験結果及び考察	62
4.3.1 アルミナ側から輸送されたホール	62
4.3.2 エポキシ側から輸送された電子	67
4.3.3 エポキシ及びアルミナの電子レベル	69
4.3.4 キャリア輸送に対する界面効果	72
4.4 結言	79
参考文献	80
第5章 エポキシ/シリカ複合系の電導に及ぼす界面効果	81
5.1 緒言	81
5.2 試料及び実験方法	82
5.2.1 試料	82
5.2.2 実験方法	82
5.3 実験結果及び考察	83
5.3.1 エポキシ/シリカ複合系の光電流	83
5.3.2 エポキシ側から輸送されたホール	83
5.3.3 エポキシ側から輸送された電子	88
5.3.4 電導に及ぼすシリカ表面シラン処理効果	90
5.3.5 キャリア輸送に対する界面効果	91
5.4 結言	94
参考文献	94
第6章 PS/PMMA複合系の電導に及ぼす界面効果	96
6.1 緒言	96
6.2 試料の作製及び実験方法	97
6.2.1 試料	97
6.2.2 実験方法	98
6.3 実験結果及び考察	99
6.3.1 PS/PMMA複合系の光電導	99
6.3.2 帯電列と光電導の非対称性	103
6.3.3 PSの光注入電流と電子レベル	104
6.3.4 PMMAの光注入電流と電子レベル	108
6.3.5 電子性キャリア輸送に対する界面効果と電子レベル	112
6.4 結言	114
参考文献	115

第7章 高分子の電子レベル評価	116
7.1 緒言	116
7.2 試料及び実験方法	116
7.2.1 試料	116
7.2.2 実験方法	118
7.3 実験結果及び考察	118
7.3.1 ケルビン法によって求めた高分子の仕事関数	118
7.3.2 光注入電流法によって求めたドナーレベル	123
7.3.3 大気中UPSにおける光電子放出のしきい値	125
7.3.4 ケルビン法とXPS法により算定された高分子のイオン化ポテンシャル	128
7.3.5 PVKの電子状態	131
7.4 結言	136
参考文献	137
第8章 有機色素ドーパ高分子を用いた負性抵抗素子の界面現象	139
8.1 緒言	139
8.2 試料の作製及び実験方法	139
8.3 実験結果及び考察	140
8.3.1 J-V特性	140
8.3.2 ポリマーマトリクス効果	143
8.3.3 色素ドーパントの効果	143
8.3.4 温度の効果	145
8.3.5 負性抵抗モデル	146
8.4 結言	151
参考文献	152
第9章 多層構造有機電界発光素子の界面現象	153
9.1 緒言	153
9.2 試料の作製及び実験方法	153
9.3 実験結果及び考察	154
7.4 結言	161
参考文献	162
第10章 総括	163
10.1 本研究から得られた主な知見	164
10.2 本研究の工学的意義	169
謝辞	171
本研究に関する業績	172

# 第1章 序 論

## 1.1 本研究の目的

近年、電気絶縁材料の高性能化やコンピュータ技術の高度化により、高電界設計が可能となった。その結果、電力機器や電力ケーブルのコンパクト化が進み、絶縁システムは高電界化している [1]。一方、絶縁構成をみると、絶縁性高分子は電気特性や耐熱性、機械特性を向上させるために、無機材料や添加剤との複合系として用いられることが多い。そのため、複合絶縁系には、異種材料間や電極との間に界面が存在し、その界面が絶縁システム全体の絶縁性能に重大な影響を及ぼしている。複合絶縁系の界面絶縁現象については、C I G R E (国際大電力システム会議) [2] や電気学会の調査専門委員会 [3, 4] において、調査、研究テーマとして取り上げられるなど、国内外の関心は高く、その詳細な解明が求められている。

一方、高分子絶縁材料は電子機器・デバイスの保護膜、層間絶縁膜、マトリックス材料としても広く用いられている [5, 6]。電子機器・デバイスの小型化が進み、使用される絶縁薄膜には高電界が印加されている。プリント配線の場合、導体間隔が数十 $\mu\text{m}$ 程度になると、局部電界の影響が顕著になると指摘されている [7]。電子機器・デバイスの絶縁システムにおいても、高分子/導体、高分子/無機材料、高分子/半導体など様々な界面が存在しており、界面絶縁現象の解明は重要な課題となっている。

以上のように、高分子絶縁材料の界面は、電気・電子機器、電子部品やデバイスの小型化、高性能化に伴い、過酷な高電界下にさらされるようになり、高電界下における界面での電荷挙動の解明がますます重要になりつつある。よりよい絶縁設計を行うには、高電界下での電子性伝導、電気絶縁破壊に及ぼす界面効果について明らかにする必要がある。

有機/有機界面での電荷挙動として、EVA/PE複合絶縁系の電導が導電率の低いPE層に制限されないEVA/PE界面におけるキャリア注入現象が知られている (PE: ポリエチレン、EVA: エチレン・酢酸ビニル共重合体) [8]。これらを利用したEVA/PE、PE/EVA/PE界面における空間電荷の挙動に関する研究もある [9-11]。最近、パルス静電応力法 (Pulsed Electro-Acoustic Method=PEA 法) によって空間電荷の形成・消滅過程が直接観察できるようになった [12-14]。しかしながら、いずれも、物性論に立脚した定量的な議論は少ない。

一方、有機/無機界面での電荷挙動については、エポキシ/充填剤複合絶縁系の電導に及ぼす界面効果が注目されている。それはポリエチレンと並んで実用上重要なエポキシ複合絶縁系には、エポキシ樹脂とアルミナ、シリカなどの充填剤との絶縁体/絶縁体界面が多数存在し、それが、エポキシ複合絶縁系の絶縁性能に大きな影響を及ぼしているからである。しかしながら、エポキシ複合絶縁系の界面でのキャリア注入や電荷交換の挙動はほとんど調べられていない [15]。エ

ポキシ／充填剤界面への PEA 法の適用は、エポキシの音響インピーダンスがアルミナやシリカより約 1 桁小さく、音波が界面で反射するため、難しい。そのため複合絶縁系の界面電気物性に関して不明な点が多い。

絶縁体／絶縁体複合系における電荷挙動について、物性論に立脚した議論をするためには、界面でのキャリア注入や電荷交換機構を材料表面の電子状態との関連で検討する必要がある。本研究は、複合絶縁系の単一の界面だけを取り出した二層モデル試料を作製し、光電導法や熱刺激電流法などを用いて、絶縁体／絶縁体界面でのキャリア注入、電荷交換・蓄積・移動機構を解明し、界面準位を制御する方法を確立することを目的としている。そのために、光キャリア注入電流、接触電位差、価電子帯の状態密度スペクトルなどの測定結果を比較検討することにより、複合系を構成する絶縁材料界面の界面準位の評価法を確立する。さらに、複合絶縁系の界面でのキャリア注入に関して得られた知見に基づいて、新規の界面を制御するデバイスを提案する。

本研究では、複合絶縁系の界面現象を解析する新しい手法として光電導法を応用した。これは、複合絶縁系一方の絶縁層内に光励起によって人為的に生成した正負キャリア対のうち、一方のキャリアのみを電界によって掃引し、それが界面を通過するときの挙動を解析する手法で、正負キャリアの何れか一方のキャリアの伝導に及ぼす界面の効果が推定できるという特長を有する。光電導法と T S C 法の組み合わせにより、絶縁体／絶縁体界面におけるキャリア注入、電荷交換・移動過程について検討した。

また、光キャリア注入電流、接触電位差、光電子放出、価電子帯の状態密度スペクトルなどの測定結果を比較検討することにより、各種界面準位評価法の特徴の明確化、適用限界、相互の関係を明らかにし、界面準位を制御する方法の確立に向けた検討を行った。

エポキシ／充填剤複合絶縁系に見られるように、多くの複合絶縁系は構成材料の熱膨張係数の違いによる機械的ストレス下に置かれている。そこで、電導に及ぼす界面の間接効果として、複合絶縁系の電子性伝導に及ぼす機械的ストレスの効果について検討した。また、界面の直接効果として、エポキシ／充填剤、P S / P M M A 複合絶縁系の絶縁体／絶縁体界面でのキャリア注入に及ぼす温度、印加電界、キャリア種（電子、ホール、イオン）、キャリアの移動方向の影響について調べた。また、これら界面での電荷交換について機械的ストレス効果、空間電荷効果、界面の電子状態の観点から考察した。さらに、界面電気物性に対する知見に基づいてデバイス応用について検討した。その 1 つが高分子にナノサイズの有機色素をドーブし、電極金属／色素ドーブ高分子界面あるいは色素／色素間でのトンネル現象を利用した新規な色素ドーブ型高分子負性抵抗素子で、2 つ目が電極金属／色素界面や色素／色素界面でのキャリア注入を伴う有機電界発光（E L）素子である。

本研究の成果は、複合絶縁系の界面現象研究に飛躍的な進歩をもたらすとともに、絶縁体／絶縁体界面でのキャリア注入や電荷交換機構の解明に多大な貢献をし、高電界用複合絶縁材料の開発に重要な指針を与えるものと思われる。

## 1.2 高分子複合系の界面電気物性に関する従来の研究の概要

本節では、本論文でテーマとしている「高分子複合系の界面電気物性」を理解する上で必要な界面の定義と分類、各種基本的事項、さらに、本研究の内容と関連の深い界面におけるキャリア注入と界面の電子性準位評価に関する従来の研究の概要を以下に述べる。また、本研究で用いた電子レベル評価法、試用した高分子・セラミックス材料の特徴について概説する。

### 1.2.1 界面の定義と分類

ここでは、本研究で注目している複合絶縁系の界面が、電気学会の技術報告「固体絶縁材料の界面効果」において定義された界面のいずれに該当するかについて述べる。技術報告によれば[4]、界面とは二つの材料が接触している面で、そこには内部の相とは異なる界面層、ポイド、異物などが介在する界面領域が存在するとしている。また、界面は外部界面と内部界面、マクロ界面とマイクロ界面に分類され、電気伝導特性に及ぼす充填剤の効果や界面でのキャリア注入も以下のように分類されている。

#### (1) 外部界面と内部界面、

外部界面：気体または液体と接している大きな固体絶縁体の表面

内部界面：固体絶縁体（複合絶縁体を含む）の内部界面

#### (2) マクロ界面とマイクロ界面

マクロ界面：大きな絶縁体の中の広い界面。金属／半導電層と固体絶縁体との界面も含む。

マイクロ界面：異種の材料または相間の微小面積の界面絶縁体中に数多く分散している界面

#### (3) 電気伝導特性に及ぼす充填剤の効果

直接効果：電圧分担

間接効果：構造変化

#### (4) キャリア注入

金属／絶縁体界面

絶縁体／絶縁体界面

これらの分類により、本研究で対象としたエポキシ複合絶縁系は、マイクロ内部界面の一つである高分子／充填剤界面である。第6章で界面での非対称性電導のモデルとして取り上げるPS／PMMA界面は異種高分子間の界面であり、マクロ界面に分類される。また、第3～5章で論ずるエポキシ／アルミナ複合系、エポキシ／シリカ複合系、PS／PMMA複合系の電導に及ぼす界面効果は直接効果で、第2章で論ずるエポキシ樹脂の電導の及ぼす機械的ストレス効果は、複合絶縁系を形成することにより生ずる効果であり、間接効果になる。

以上、本論文では、複合絶縁系のマイクロ界面における絶縁体／絶縁体界面でのキャリア注入と電荷



交換に視点を当て、主としてミクロ界面での電導に及ぼす直接・間接効果について論じる。

## 1.2.2 絶縁材料におけるキャリア生成と注入

### 1.2.2.1 バルク励起によるキャリア生成

誘電体の光吸収に伴う電子現象は主に次の3つの過程によって誘起される[16]。

- (1) 価電子帯から伝導帯への電子の励起（基礎吸収、固有吸収）
- (2) 不純物準位の電子またはホールの伝導帯あるいは価電子帯への励起
- (3) 励起子の生成

伝導帯あるいは価電子帯に電子またはホールの励起が起これると、これが電界のもとで移動し、光電流が観測される。これが光電導現象である。

$\gamma$ 線やX線を用いてバンド間遷移により、電子ホール対を形成させ、それらの挙動を解析する研究が1950年代頃から始められた。Fowlerは各種高分子のX線誘起電流を解析し、バルク内のトラップが光電流に著しい影響を及ぼしていることなどを明らかにしている[17]。1960年代に入り、真空紫外光、紫外光、電子線による誘起電流、いわゆる光電導の研究が始まり今日に至っている[18-20]。

共有結合を持つ絶縁性高分子は、10数eVから8eVのエネルギーを持つ真空紫外光の照射により、イオン化することが可能であり、ポリスチレン(P S)の光電導に対する検討が行われた[21]。一方、8eVから4eVのエネルギーを持つ紫外光は、イオン化、励起子生成、電極からの光注入を生じさせることから多くの研究が行われてきた[22-26]。

絶縁性高分子を流れる電流は極めて小さいため、外部から故意にキャリアを注入し、その挙動を調べるという手法は有効である。しかし、 $\gamma$ 線やX線などの高エネルギー放射線を大量に照射すると、半永久的なキャリアトラップが形成される。従来の光電導に関する多くは電子性キャリアトラップ、空間電荷、移動度評価に関するものがほとんどで、複合絶縁系の界面現象の解析に適用された例は見当たらない。

### 1.2.2.2 外部からのキャリア注入

#### (I) 金属/絶縁体界面におけるキャリア注入（バンドモデル）

金属/絶縁体界面でのキャリア注入に関しては従来バンドモデルを用いて説明されることが多い。伝導帯あるいは価電子帯へのキャリア注入障壁 $\Phi_e$ 、 $\Phi_h$ はそれぞれ次のように表される[27]。

$$\Phi_e = \phi_m - \chi$$

$$\Phi_h = I_p - \phi_m$$

ここで、 $\phi_m$ は金属の仕事関数、 $\chi$ は電子親和力、 $I_p$  ( $\chi + E_g$ )はイオン化ポテンシャル、 $E_g$ はバンドギャップである。これは、金属/絶縁体界面に表面準位が存在しない場合である(Fig.1-1)

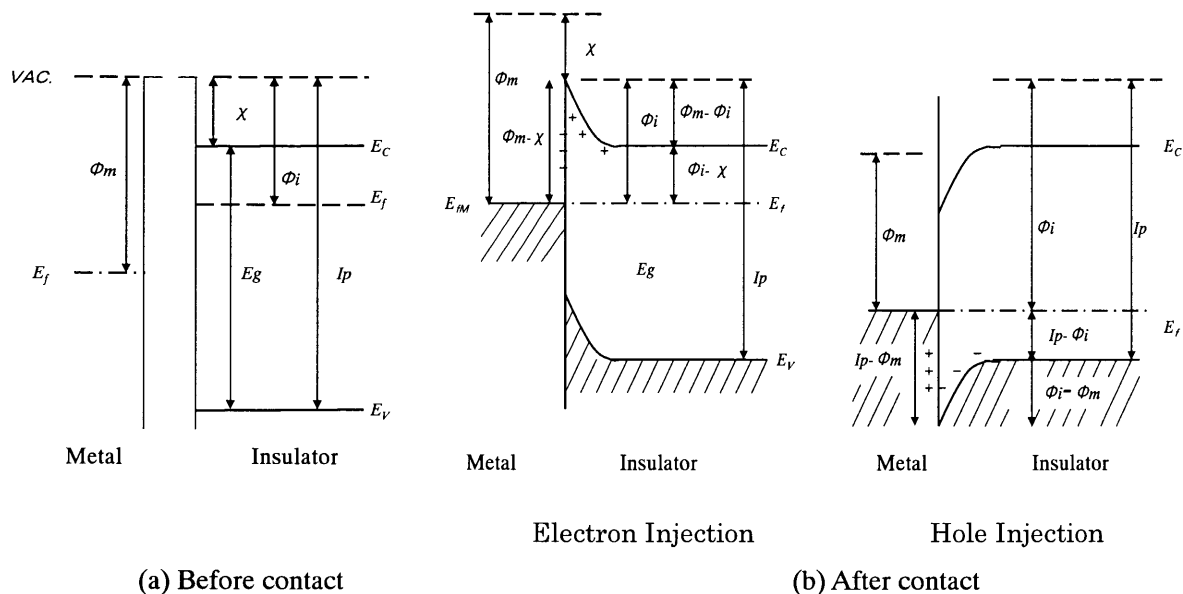


Fig.1-1 Band diagrams of metal-insulator system.

が、表面準位が存在すると、表面準位も電荷交換に関与するため、注入障壁は金属の仕事関数に比例しなくなる。Fowler 理論によれば、表面準位が存在する場合の注入障壁は、固有の電導レベルではなく不純物準位であるとされている。表面準位密度が極めて高いときには、接触に伴う電荷交換の大部分は金属と表面準位との間で起こるようになる。この場合、注入障壁は金属の仕事関数には依存せず、一定値  $\phi_e = E_g - \phi_0$  となる。ここで、 $\phi_0$  は表面準位が満たされているエネルギーである。

電極金属から絶縁体中の非局在準位に電子あるいはホールを注入するためには、それらに対する注入障壁より大きなエネルギーを熱的あるいは光学的刺激によって与える必要がある。注入障壁の高さがそれほど大きくなく、障壁厚さが薄い場合には電子あるいはホールはトンネル注入する。また、トンネル放出と熱電子放出の複合過程による注入もある[28]。界面電界  $E$  が増加すると放出した電子と金属表面に誘起された正電荷との間の鏡像力が働いて鏡像ポテンシャルが形成されるために、実効的な注入障壁はショットキー効果により低下することになる。その低下の程度は、 $(e^3 E / 4 \pi \epsilon)^{1/2}$  で表される。

ポリパラキシリレン (PPX) の場合、光電流の電極金属と極性依存性からホール注入障壁が評価され、金属/絶縁体界面での光注入が表面準位のないバンドモデルでよく説明されている[29]。一方、ポリエチレンテレフタレート (PET) の場合、光電流が電極金属の仕事関数に依存しない。その理由は PET 表面に存在する多くの表面準位が電子注入障壁を固定しているためと解釈されている。これもバンドモデルでよく記述される[30]。最近、熱パルス法やナノ秒音波ブローブを用いた PEA 法など空間電荷を観察する方法が開発され、金属/絶縁体界面での注入現象が調べられている。その結果、金属/絶縁体界面でのキャリア注入や蓄積に及ぼす材料の酸

化や化学構造の影響、また、添加剤を混ぜることにより電極界面に形成される空間電荷の影響などが明らかにされつつある[31,32]。

金属／絶縁体界面におけるキャリア注入機構は、ショットキー注入、トンネル注入、光キャリア注入に大別される。

### (a) ショットキー注入

ここでは、金属電極から絶縁体中への電子注入を考える。金属表面近くの電位障壁は鏡像ポテンシャル $\phi_0$ を形成するため、電界により実効電位障壁は低下する（ショットキー効果）ことになり、熱電子放出電流は次のように表される[16]。

$$J = A T^2 \exp(\beta_S E^{1/2} - \phi_D) / \kappa T \quad (1-1)$$

$$\beta_S = (e^3 / 4 \pi \epsilon)^{1/2} \quad (1-2)$$

ここで、 $A$ はリチャードソン・ダッシュマン定数（Au電極の場合 $0.40 \times 10^6$  [A/m<sup>2</sup>deg<sup>2</sup>]）、 $\phi_D$ は金属の絶縁体に対する実効仕事関数、 $e$ は電子電荷、 $T$ は絶対温度、 $\kappa$ はボルツマン定数、 $E$ は印加電界、 $\epsilon$ は誘電率である。 $\ln J$ 対 $E^{1/2}$ の関係が直線で示され、その傾き $\beta_S / \kappa T$ から実効的誘電率が求まる。また、熱電子放出電流は厚さには依存しないが、電極金属の仕事関数によって大きく変化する。

### (b) トンネル注入

電子エネルギーに比べ電位障壁の高さがそれほど大きくなり、かつ障壁の厚さが薄くなると電子はこの障壁をトンネル効果で通過し反対側ににじみ出てくる。このときのトンネル放出電流を量子力学的に計算すると、次のファウラー・ノルドハイムの式で与えられる[16]。

$$J = A E^2 \exp(-B/E) \quad (1-3)$$

ここで、 $A$ 、 $B$ は電極・絶縁体間の仕事関数を含む定数である。 $\ln(J/E^2)$ 対 $1/E$ の関係は負の勾配を持つ直線となり、温度に依存しない。

### (c) 光キャリア注入

光の照射によって流れる光注入電流 $J_p$ がGoodmanによって次のように示された[33]。

$$J_p = A T^2 f(x) \quad (1-4)$$

ここで、 $x = (h\nu - \phi_c) / \kappa T$ 、 $A$ は任意定数、 $\kappa$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $h\nu$ は入射光子エネルギー、 $\phi_c$ はしきい値エネルギー（注入障壁）である。

$$f(x) = e^x - e^{2x}/2^2 + e^{3x}/3^2 - \dots \quad x < 0 \quad (1-5)$$

$$f(x) = \pi^2/6 + x^2/2 - (e^{-x} - e^{-2x}/2^2 + e^{-3x}/3^2 - \dots) \quad x > 0 \quad (1-6)$$

$x > 4$  のとき、 $f(x) \doteq x^2$  より、次の関係式が得られる。

$$J_p \propto (h\nu - \phi_c)^2 \quad (1-7)$$

$J_p$  の平方根対  $h\nu$  の関係は直線で示される。その直線と  $h\nu$  軸との交点は、金属/絶縁体接合において金属側からみたキャリアの注入障壁を表す。

## (II) 金属/絶縁体界面におけるキャリア注入 (分子イオンモデル)

Duke、Fabish らによれば、PEのような絶縁性高分子のイオン化ポテンシャルは約8 eVで、低エネルギー側の4 eV付近に、電子レベルが存在する[34]。従来、高分子のエネルギー状態は、バンド理論を適用して、広いバンドギャップをもつ絶縁体として理解され、低エネルギー側の電子レベルは、主としてバルク内の欠陥や不純物、表面の不純物などによるとされてきた[35]。これに対して、ゼロックスの Duke や Fabish は、絶縁性高分子の伝導帯や価電子帯と金属のフェルミ準位とのエネルギー差が大きすぎることから、通常の電圧下では注入が起きないと考え、1977年に分子イオンモデルを提案し[34]、理論的な考察に基づいた高分子の電子状態モデルを示した。彼らはキャリア注入や電導が、多くの実験で化学・固体構造に依存することから、バンドモデルで不純物など外的要因による電子レベルとされてきた低エネルギー側の電子レベルが、高分子の組成に関連した内因性のレベルであることを指摘した。また、LUMO、HOMOの分子軌道のエネルギーが固体中では、分子内、分子間の電子・原子分極によって2から5 eV低下すること、更に、局在分子イオン準位(局在準位)が金属のフェルミ準位付近にくることを明らかにした。この準位は緩和エネルギーのゆらぎのために一定の幅を持つ。電極と絶縁性高分子との電荷交換は占有されたドナー準位や空のアクセプタ準位と金属との間で行われ、実効的な電荷移動(トンネル)は金属のフェルミ準位付近の狭いウィンドウのみで起こるとしている。これは接触帯電において金属のフェルミ準位付近の局在準位のみが電荷交換することを意味している。このように分子イオンモデルでは電極金属から絶縁体中の局在準位にキャリアが注入されることになる。次式の  $q_M$  は金属/絶縁体接触において、注入される定常時の電荷密度を示す。

$$q_M = \int_{E_f}^{E_f + \Delta E} dE \rho_D(E) f(E) - \int_{E_f - \Delta E}^{E_f} dE \rho_A(E) [1 - f(E)]$$

ここで、 $E_f$ はフェルミ準位、 $\rho_D$ はドナー状態密度、 $\rho_A$ はアクセプタ状態密度、 $\Delta E$ は金属から絶縁体への電荷注入のためのウィンドウ、 $E$ は電子エネルギー、 $f(E)$ は絶縁体中の電荷が電子エネルギー

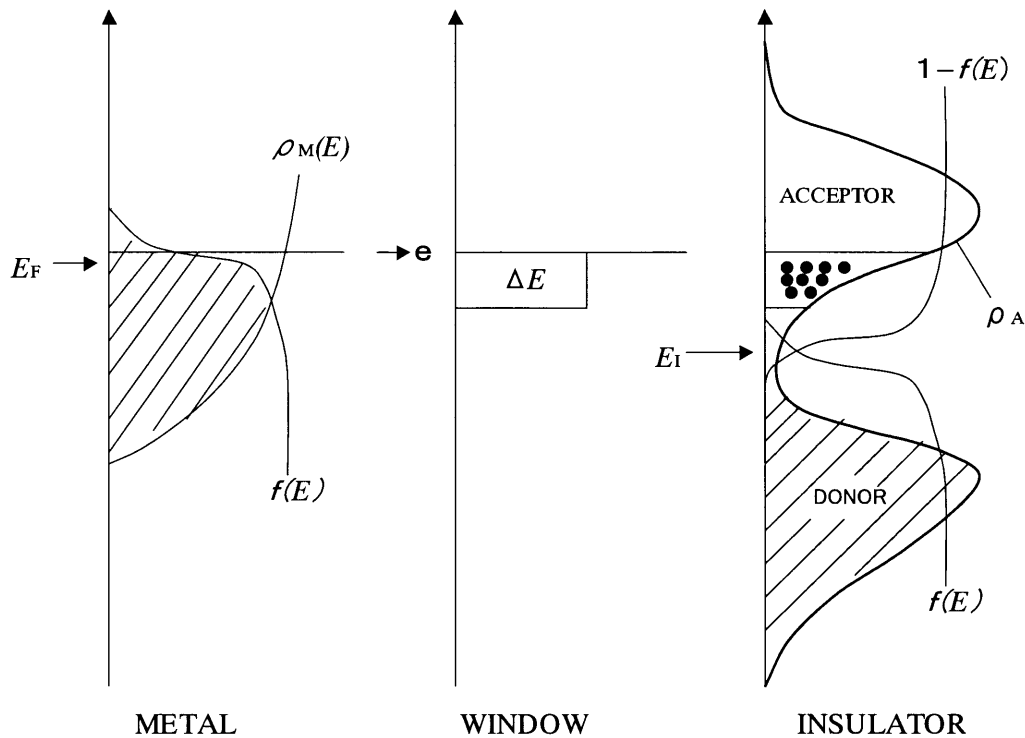


Fig.1-2 Schematic illustration of metal / insulator contact for electron [35].

ルギー  $E$  の状態に存在する確率（分布関数）である。電子注入の場合、 $A \exp(-\beta \Delta E)$  で近似される電子のトンネル確率と金属内の電子の分布から、 $q_{MI}$  はアクセプタの状態密度  $\rho_A$  と金属から絶縁体へのトンネル注入のためのウィンドウ  $\Delta E$  との積 ( $\rho_A(E_F) \Delta E$ ) で与えられる。仕事関数の異なる金属を順次接触させることにより絶縁体中の局在準位の分布を知ることができる。分子イオンモデルによれば、高分子の電子状態は Fig.1-2 に示すように分布する局在準位で表される。

柳田らは、高分子の光電子放出測定を行い、高分子のイオン化ポテンシャルとフェルミ準位が一致することを示し、高分子の電子状態が、従来のバンドモデルよりも分子イオンモデルでよりよく表されることを明らかにした[36]。

従来、高分子の帯電モデルに適用された分子イオンモデルを複合絶縁系の電子性伝導過程に適用した事例はないが、本論文では、絶縁体/絶縁体界面でのキュリア注入と電荷交換過程のモデルとして有効かどうか検討する。

### (Ⅲ) 絶縁体/絶縁体界面におけるキャリア注入

実用的複合絶縁系には、エポキシ/充填剤など多くの絶縁体/絶縁体界面が存在する。従って、絶縁体/絶縁体界面でのキャリア注入、電荷交換は複合系の絶縁性能に重大な影響を及ぼしていると考えられる。従来、ポリスチレン/マイカ、エポキシ/マイカ、エポキシ/アルミナなど多

くの絶縁体／絶縁体界面での現象は、導電率と誘電率が独立であること前提としているマックスウエル・ワグナーモデルで解釈されてきた[37]。

ポリエチレン（PE）とそれより2桁導電率の高いエチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）とを積層して、PE/EVA複合絶縁系を形成し、EVA側に正電圧を印加すると、PE/EVA複合絶縁系の電導が導電率の低いPE層に律速されないことが報告されている[11]。これは、EVA層からPE層に正キャリアが注入され、界面を通過してPEの導電率を高めることによると説明されている。このような界面現象は単純なマックスウエル・ワグナーモデルでは説明できない。こうした絶縁体／絶縁体界面でのキャリア注入現象についてはほとんど調べられていないのが現状である。

### 1.2.3 表面の電子状態の評価法

#### (I)ケルビン法による仕事関数の評価

ケルビン法による仕事関数の測定は、金属や半導体に適用されているが、高分子や有機材料に応用した例は少ない。Fabishらは接触帯電スペクトロスコピー測定の際に接触電位差を評価している[38]。前述したように柳田らは、光電子放出測定による高分子のイオン化ポテンシャルとケルビン法によって評価したフェルミ準位が一致することを示した[36]。また、Iwamotoらは、ケルビン法を表面電位法と名づけて仕事関数の異なる各種電極金属膜上に形成されたポリイミドLB膜の表面電位を測定することによりその電子状態分布を測定している[39]。

本節では、高分子の表面電位が表面の電荷密度の分布によってどのように変化するかについて述べる。仕事関数の異なる物質A（仕事関数 $\phi_A$ ）とB（仕事関数 $\phi_B$ ）を接触させると、両者の間には電位差（ $\phi_B - \phi_A$ ）、いわゆる接触電位差（CPD）が生じる。高分子と金属の接触によって生じた電位差を検出する方法として、ケルビン法がある[38]。Fig.1-3に接触電位差測定のための模式図を示す。対向電極Aと試料Bは容量Cのコンデンサを形成する。この間に接触電位差分の電位が生じる。対向電極の距離を変え容量を変化させると、コンデンサの電荷が変化し $I = dQ/dt$ の電流が回路に流れる。この電流を打ち消す向きに電圧を加え、電流が流れなくなった電圧が接触電位差となる。

高分子フィルムの電圧は次式で表される。

$$\oint E dx = \int_0^b E_p dx + E_g x_g - (CPD) - V_B = 0 \quad (1-13)$$

ここで、bは高分子のフィルムの厚さ、 $E_p$ は試料の内部の電界強度は、 $E_g$ は電極と試料の間の電界強度、 $x_g$ は電極と試料の表面の距離、 $V_B$ は流れる電流を打ち消す向きに加える電圧である。

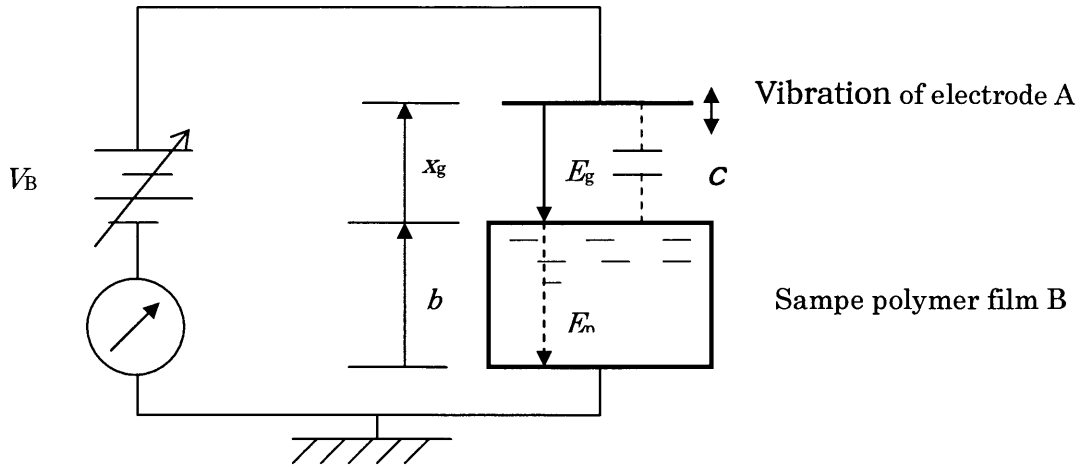


Fig.1-3 Schematic diagram for the contact potential difference.

$E_g X_g$  は他の項に比べ、無視できるほど小さいことから、コンデンサ電流を打ち消す向きに加える電圧は次のようになる。

$$V_s = -(CPD) + \int_0^b E_p dx \quad (1-14)$$

表面電位  $\Delta V$  は次のようになる。

$$\Delta V = \int_0^b E_p dx \quad (1-15)$$

(1) 高分子の表面に一様に電荷がある場合

$$E_p = \frac{\sigma_s}{\epsilon} \quad (1-17)$$

$$\Delta V = V_b + (CPD) = \left(\frac{\sigma_{sb}}{\epsilon}\right)b \quad (1-18)$$

ここで、 $\epsilon$  は高分子の誘電率、 $\sigma_s$  は表面電荷密度である。

(2) 電荷がバルク全体に一様に分布している場合

$$E_p = \left(\frac{\rho}{\epsilon}\right)X \quad (1-19)$$

$$\Delta V = \left(\frac{\rho}{2\epsilon}\right)b^2 \quad (1-20)$$

ここで、 $\rho$  は  $e n_v$ 、 $e$  は電子電荷である。

(3) 厚さ  $b$  を持つ高分子フィルムの深さ  $L_c$  まで電荷が入った場合

$$\Delta V = \frac{\rho L_c}{\epsilon} \cdot \left(b - \frac{L_c}{2}\right) \quad (1-21)$$

ここで、 $L_c$  は電荷授受領域である。

### 1.2.3.2 光電子分光法による電子レベル評価

#### (1) XPSによる価電子帯の状態密度スペクトル

X線光電子分光法(XPS)は試料表面にX線を照射し、光電効果により試料中の原子の内殻、外殻軌道より放出される電子の運動エネルギーの測定から結合エネルギーを測定する方法である。Fig.1-3 に光電子放出モデルを示す。ここで、 $E_k$  は物質から放出される光電子の運動エネルギー、 $h\nu$  は入射X線源のエネルギー、 $E_b$  は電子の結合エネルギーを表す。Fig.1-4 においてX線を試料表面に照射すると、電子は得たエネルギー( $h\nu$ )から結合エネルギー( $E_b$ )と仕事関数( $\phi_m$ )分だけエネルギーを失って伝導帯の真空準位より上の準位にたたき上げられ、試料表面から真空中に放出される。電子はフェルミ準位までの準位を全て満たしているので、照射X線エネルギーが十分に大きいときに次式が成り立つ。

$$E_b = h\nu - \phi_m - E_k$$

ここで、 $h\nu$  は一定、 $E_k$  は測定運動エネルギーであるから、 $\phi_m$  がわかれば  $E_b$  が求められる。固体試料の場合、結合エネルギーはフェルミ準位を基準として表される。外部にたたき出された光電子のもつ運動エネルギー分布を測定すれば、光電子スペクトルとして価電子帯の状態密度を得ることができる。本研究では光源としてMgK $\alpha$ 線(1253.6eV)を用いた。

XPSはX線照射を行うため、測定中の試料損傷が少なく、また帯電による影響が少ないことから、有機高分子の化学状態分析法として使用されてきた。特に、有機高分子に対するイオンスプッター時の結合状態の変化、構造変化に関する報告は多い[40]。しかし、XPSにより有機高分子の価電子帯構造を評価できるが、測定例は少ない[41]。

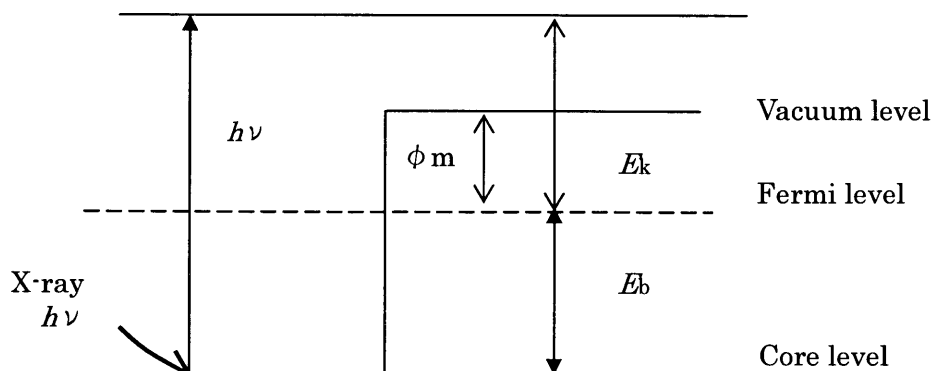


Fig.1-4 Photoelectron emission model.



## (2) 大気中UPSによる界面電子状態の測定

紫外光電子分光(UPS)は真空中の試料表面に紫外線を照射し、放出される光電子の運動エネルギー  $E_k$  の分布(光電子スペクトル)を測定する方法である。固体中での電子の束縛エネルギー  $E_B$  はエネルギー保存則より、 $E_k$  と励起光のエネルギー  $h\nu$  を用いて次式から求まり、被占準位の電子構造がわかる

$$E_B = h\nu - E_k$$

UPSにより固体の電子の状態密度、イオン化ポテンシャルなどが決定できる。XPSやUPSによる測定は高真空でのみ行われる。

一方、本研究で使用した低エネルギー電子分析装置(大気中UPS)は大気中において、分光された紫外線を試料に照射し、試料表面から放出する光電子を計測して金属や半導体の仕事関数やイオン化ポテンシャルを評価するシステムである[42]。紫外線のエネルギーが十分に大きいとき、フェルミ準位あるいは価電子帯の電子は真空準位より高いエネルギー準位に励起され、電子放出が起こる。従って、光電子放出のしきい値エネルギーは、真空準位とフェルミ準位あるいは価電子帯の最上端のエネルギーとの差となる。光電子放出のしきい値エネルギーは、試料が金属の場合は仕事関数、半導体の場合はイオン化ポテンシャルと解釈される。測定された電子放出量をエネルギーで微分すると電子の状態密度を求めることができる。このようにして大気中UPSにより、固体の表面分析を行うことができる。光源などの関係からエネルギー走査範囲は6.2~3.4eVである。6.2eV以下のエネルギーで光電子放出を起こす材料であれば測定対象となる。

### 1.2.4 本研究で対象とした有機・無機材料の概説

#### (I) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂[43]は、分子内に2個以上のエポキシ基(Fig.1-5)と呼ばれる反応基を持つ熱硬化性の三次元非晶質高分子である。本研究で用いていたエポキシ樹脂は、代表的なビスフェノールA型エポキシ樹脂(Epikote 828、シェル化学製)で、モノマーはFig.1-6に示すような分子構造を有する。エポキシ樹脂は反応性に富んでいるため多種多様な硬化剤と組み合わせることができ、0~5℃の低温から147~197℃の高温まで幅広い硬化条件を設定できる。この樹脂は多くの場合、硬化剤は硬化反応を促進させる触媒としての作用を果たすだけでなく、反応に関与して主鎖中に組み込まれる。

本研究では、硬化剤としてFig.1-6に示す無水テトラヒドロフタル酸(HHPA)を用いた。無水テトラヒドロフタル酸(2.26kPaでの沸点は158℃、密度1.21)は化学的に安定な構造を持つ二塩基酸無水物で、高温硬化剤である。また、各種樹脂の改質剤や医薬原料に用いられる。無水テトラヒドロフタル酸によってエポキシ樹脂が橋かけされていくが、使用したエポキシ樹脂(Epikote 828)は分子内に水酸基をもたないので無水テトラヒドロフタル酸と直接反応しない。

そこで、無水テトラヒドロフタル酸を開環させる硬化触媒として Fig.1-6 に示すトリスフェノール (DMP-30) を少量加えて硬化させた。本研究では、85℃で2時間硬化し、150℃で16.5時間後硬化している。エポキシ樹脂の分子構造を Fig.1-7 に示す。

エポキシ樹脂は電氣的、機械的、熱的に優れた高分子で、耐薬品性、耐水性、耐候性も優れている。ガラス転移温度は 137℃、比熱 0.35cal/g·deg、比誘電率 3.5~5.0(60Hz)、体積抵抗率  $10^{15}\sim 10^{17}$  Ω·cm 以上、耐電圧 16~20kV/mm、音響インピーダンス  $2.92\times 10^6$  N s m<sup>-3</sup>、熱膨張係数  $5.6\times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>である [44]。

用途としては、高圧回転機、樹脂碍子、ブッシング、GIS管路気中送電用絶縁スペーサー、

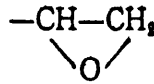
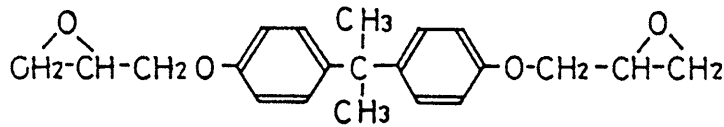
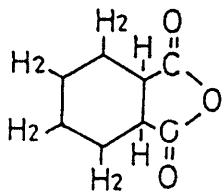


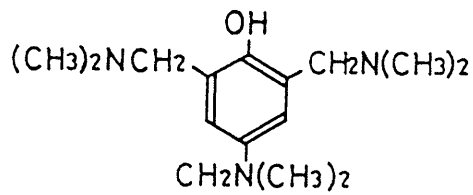
Fig.1-5 Epoxy group.



Epikote 828 (monomer)



HHPA



DMP-30

Fig.1-6 Molecular structure of Epikote, HHPA and DCM-30.

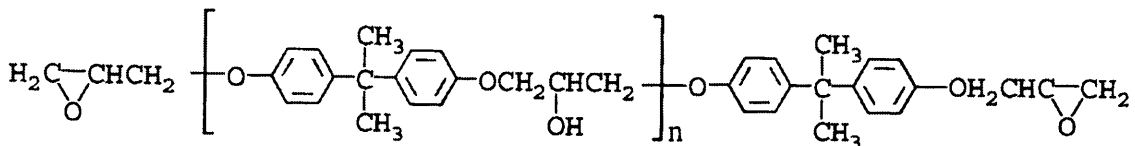


Fig.1-7 Molecular structure of Epoxy resin.

モールド変圧器、変成器などである。エポキシ樹脂は電気・電子部品、宇宙航空機などの最先端テクノロジーをはじめ、自動車、船舶などにも広く使われている。

## (II) ポリビニルピリジン

ポリビニルピリジン (PVP) [45] はビニルピリジンの重合体で、Fig. 1-8 に分子構造を示す。固体ピリジン環の化学作用を利用したものは高分子触媒、また、金属イオンとで合成される高分子錯体は触媒として、さらに、四級化されたものは高分子電解質として利用されるなど様々な機能性高分子材料になることから注目されている。PVPには、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル5-ビニルピリジンの重合体または少量の他のビニルモノマーとの共重合体の3種類がある。2-ビニルピリジンの融点は228℃、ガラス転移温度は142℃である。本研究に用いたものは Poly (2-vinyl pyridine-co-styrene) でスチレンとの共重合体で Styrene の含有率は30%である。

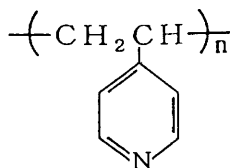


Fig.1-8 Molecular structure of PVP.

## (III) ポリビニルカルバゾール

PVKはN-ビニルカルバゾール[46-48]を加熱あるいは有機過酸化物、アゾビスニトリル類、過ホウ素酸ナトリウム、フッ化ホウ素エーテル化合物などを重合用触媒として重合させる。Fig. 1-9 に分子構造を示す。PVKは着色した硬い樹脂で熱水、希酸、希アルカリに安定で、クロロホルム、塩化メチレン、塩化エチレン、トルエンに溶けるが、アルコール、リグロイン、鉱物油、テルペン、四塩化炭素には溶けない。比熱は0.30cal/deg·g、比誘電率は3(1.5MHz)、耐電圧は50kV/mmである。カルバゾールは分子面が電導に寄与しやすい配向になっているため大きな光電流が流れる。

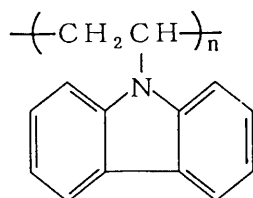


Fig.1-9 Molecular structure of PVK.

#### (IV) ポリスチレン

ポリスチレン (PS) [49-51]はスチレン $C_8H_8$ の重合体で、分子構造はFig. 1-10に示すように表される。通常のPS (アタクチックポリスチレン: a-PS) は、主鎖に対してHとベンゼン環の向きがランダムで、結晶性を有しない。PSは熱可塑性合成樹脂で、無味、無臭、無毒。耐水性が強く、酸、アルカリ類などの耐薬品性は示すが、耐衝撃性と油類などへの耐油性は弱い。無色透明で屈折率が高く、電気的性質が優れており、高周波領域の絶縁性が極めてよい。薄膜は $3100 \sim 800\text{cm}^{-1}$ の領域に多くの鋭い吸収帯をもっているために、この領域の赤外プリズム分光器の波数較正に用いられる。

製法の種類によって多少の差異があるが、ほぼ次の性質を持つ。ガラス転移温度  $100^\circ\text{C}$ 、比熱  $0.32\text{cal/g}\cdot\text{deg}$ 、比誘電率  $2.45 \sim 2.65$  (60Hz)、固有抵抗率  $10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$  以上、耐電圧  $29.5 \sim 31.5\text{kV/mm}$ である。

アイソタクチックポリスチレン (i-PS) は立体構造が規則的で結晶性を有し、融点は  $230^\circ\text{C}$ である。最近、高度な立体規則性を有するシンジオタクティックポリスチレン(s-PS)の合成が可能となった。s-PSは結晶化速度が速く、融点も  $275^\circ\text{C}$ と i-PS に比べ耐熱性に優れている。この高分子は流動性に優れ、寸法安定性が高く精密成形が可能であるとされている。本研究では a-PSを用いた。

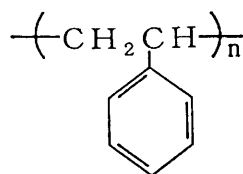


Fig.1-10 Molecular structure of PS.

#### (V) ポリメチルメタクリレート

ポリメチルメタクリレート (PMMA) [51-54]はメチルメタクリレートの重合体で、分子構造は Fig. 1-11に示すように表される。PMMAは透明性のよいプラスチックで、光透過率が92%に達する。また、安定で耐光性もよい。普通のガラスのように破片にならないのが特長であるが、

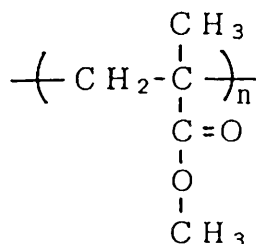


Fig.1-11 Molecular structure of PMMA.

表面に傷やひび割れが生じやすく、透明度が低下する欠点がある。アセトン、塩化エチレン、トルエン、ギ酸などに溶け、脂肪族アルコール、エーテル、炭化水素、四塩化炭素などに溶けない。室温で10%硫酸、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム、アンモニア水、食塩水、などに対して安定である。熱分解しやすく、一部単量体に分解する。放射線の照射によって、架橋とともに崩壊を起こす。

ガラス転移温度は 114°C、比熱 0.35cal/ g·deg、比誘電率 3.5~4.5 (60Hz)、体積抵抗率  $10^{14}$  Ω·cm 以上、耐電圧 18~22kV/mm である。

#### (VI) アルミナ

使用したアルミナ[54]はアルミニウムの微粒子とアルコールから化学合成された（三菱マテリアル）高純度アルミナである（30×30mm, 30 μm 厚）。純度は 99.99% で不純物として Fe (8ppm)、Si (15ppm)、Na (<30ppm) が含まれている。結晶は α 型で格子定数は  $a = 0.514\text{nm}$  である。融点 2050°C、沸点 2980°C、比重 3.99 で硬度が大きい。熱伝導率は  $21\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (0°C)、比誘電率 10 (1MHz)、体積抵抗率  $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$  以上 (25°C)、耐電圧 10kV/mm、熱膨張係数  $7.7\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  (0~200°C)、音響インピーダンス  $43\times 10^6\text{N s m}^{-3}$  である [55]。

#### (VII) シリカ

シリカ[56]として使用したのは高純度の合成石英ガラス（アトック製）で、四塩化けい素を原料として合成されたものである（30×30mm, 30 μm 厚）。不純物として 0.1ppm 程度存在するのが Fe、Al、Ca で、それ以下の不純物として K、Cu、Li、Na、P、Ti、B などがある。不純物の総量は 1ppm 以下である。石英ガラスはこのような金属不純物のほかに結合水を含んでいる。

合成石英の軟化点は 1580 °C、歪点 1020 °C、比重 2.201 で硬度が大きい。熱伝導率は  $1.4\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (0°C)、比誘電率 3.58 (1MHz, 20 °C)、体積抵抗率  $10^{18}\Omega\cdot\text{cm}$  (20°C)、耐電圧 25~45 kV/mm (20°C)、熱膨張係数  $5.8\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$  (0~200°C) 音響インピーダンス  $15.16\times 10^6\text{N s m}^{-3}$  である。

#### (VII) シランカップリング剤

シランカップリング剤[57]は 2 個以上の異なった反応基をもつ有機ケイ素単量体である。2 個の反応基の一つは、無機質（ガラス、金属など）と化学結合する反応基（メキシ基、シラノール基など）であり、もう一つの反応基は、有機材料と結合する反応基（ビニル基、エポキシ基、メタクリル基など）である。すなわち、シランカップリング剤は、有機材料と無機材料を化学的に結合する性質がある。

本研究で行った石英ガラスのシラン処理は、シランカップリング剤（3-グリシドキシプロピル

トリエトキシラン) を片面に吹きつけ、80℃で 120 分間、恒温槽の中で乾燥させた。炭素分析法により、石英ガラスの片面には、石英ガラス全体 (30mm 角、厚さ 30 μm) の約 1 wt% がシラン処理剤で被覆されていることが確認された。3-グルシドキシビルトリエトキシランの分子構造を Fig. 1-12 に示す。

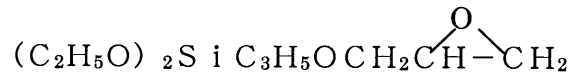


Fig.1-12 Molecular structure of silane coupling agent.

### 1.3 本論文の概要

本論文は全 10 章からなっている。第 1 章では、本研究の必要性と目的を述べるとともに、本研究の内容と関連の深い界面におけるキャリア注入と界面の電子性準位評価に関する従来の研究の概要を以下に述べる。

第 2 章では、エポキシ複合絶縁系の電子性伝導には界面効果と機械的ストレス効果が同時に影響を及ぼしていることから、ガラス板上に形成したエポキシ薄膜の加熱や冷却によって発生する機械的ストレスが、電子あるいはホールの伝導と蓄積に及ぼす効果について明らかにする。

第 3 章では、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ側から輸送されたホールによる光電流、エポキシ単体の光電流およびアルミナ単体の暗電流の大小関係から、ホール伝導に及ぼす界面効果について明らかにする。さらに、暗電導に及ぼす界面効果についても検討し、界面効果に及ぼす温度、電界、機械的ストレスの影響について論じる。

第 4 章では、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ側から輸送されるホールあるいは電子による光電導に及ぼす界面効果、アルミナ側から輸送されるホールによる光電導および暗電導に及ぼす界面効果、さらにそれらに及ぼす機械的ストレス効果について検討し、複合絶縁系の電導機構について論じる。また、光電導と暗電導それぞれに及ぼす界面効果の対応関係、界面での非対称性電荷交換について論じる。

第 5 章では、熱膨張係数、導電率ともにアルミナより 1 桁以上低いシリカとエポキシとの複合系、エポキシ/シリカ複合系において、エポキシ側から輸送されるホールあるいは電子による光電導および暗電導に及ぼす界面効果、それらに与える温度、電界、機械的ストレスの影響について検討し、複合絶縁系の電導機構について論じる。

第 6 章では、機械的ストレスフリーのポリスチレン (PS) とポリメチルメタクリレート (PMMA) の複合系、PS/PMMA の電子伝導あるいはホール伝導に及ぼす界面効果について分子イオンモデルを用いて論じる。また、光キャリア注入電流法により PS と PMMA の電子性キ

キャリアに対する実効的な伝導レベルを求めてエネルギー準位図を作成し、界面でのキャリア注入・電荷交換過程について論じる。さらに、PS、PMMA、Au、Alの帯電列を求め、PS/PMMA複合絶縁系の界面でのキャリア輸送の非対称性との対応関係について論じる。

第7章では、複合絶縁系を構成する材料を含めた絶縁性高分子の電子状態分布、電子性準位の評価法を確立するために、ケルビン法による仕事関数、XPSによるXPSスペクトルと価電子帯の状態密度分布、大気中UPSによる状態密度分布と光電子放出のしきい値、光キャリア注入電流法による電子、ホールに対する実効的な伝導レベル、さらに、イオン化ポテンシャルの評価を行い、検討する。また、高分子の電子状態に及ぼす分子の吸着、紫外線、酸素、熱、固体構造の変化などの影響について論じる。

第8章では、有機色素をドープした高分子薄膜の電流-電圧特性に負性抵抗特性やスイッチング特性が出現することを見出し、負性抵抗の出現の原因についてモデルを使って論じる。

第9章では、有機EL素子を構成するホール輸送層のジュール熱による結晶化が電極/色素界面、色素/色素界面でのキャリア注入に及ぼす効果について論じる。

第10章は本論文の総括である。

## 参考文献

- (1) 田中：平成10年電気学会全国大会シンポジウム，S.5-1 (1998)
- (2) 長尾，福田，水野，山下：平成10年電気学会全国大会シンポジウム，S.5-25 (1998)
- (3) 固体絶縁材料の添加剤・充てん剤効果調査専門委員会：「固体絶縁材料の添加剤・充てん剤効果」電気学会技術報告（Ⅱ部） 第342号（1990）
- (4) 固体絶縁材料の界面効果調査専門委員会：「固体絶縁材料の界面効果」電気学会技術報告 第488号，（1994）
- (5) 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会，「有機EL材料・デバイス研究の基礎から最前線まで」（1993）
- (6) A. Kawamoto, Y. Suzuoki and T. Mizutani: Thin Solid Films 327, 545(1998)
- (7) 西川，津久井，岩本，大木：平成13年電気学会全国大会シンポジウム，2S.6-4 (1998)
- (8) Y. Suzuoki, G. Cai, T. Mizutani and M. Ieda: J. Phys. D: Appl. Phys. 17, 141 (1984)
- (9) N.Hozumi, T. Okamoto and T. Imajo: Proc. 8th Int. Symp. on High voltage Engineering (ISH), 4, 115 (1993).
- (10) T.Tanaka and M.Uchiumi: 1997 Annu. Rep. Cof. Electr. Insul. & Dielectr. Phenomena, 109 (1997).
- (11) 穂積，武田，鈴木，岡本：電学論A，120，457（2000）

- (12) T. Mizutani: IEEE Trans. DEI-1, 923 (1994)
- (13) 武田, 穂積, 鈴木, 岡本, 寺島, 浅野, 仲川: 電学論A, 120, 68 (2000)
- (14) H. Kon, Y. Suzuoki and T. Mizutani: IEEE. Trans. DEI-3, 380 (1996)
- (15) 川本, 鈴置, 池尻, 水谷, 家田: 電学論A, 110, 881 (1990)
- (16) 犬石, 家田, 中島, 川辺: 「誘電体現象論」, 電気学会, pp.228-236 (1979)
- (17) (17) J. F. Fower: Proc. Roy. Soc (London),A-236,464 (1956)
- (18) H.J. Wintle and A. Charlesby: Photochem. and Photobio. 1, 236 (1962)
- (19) H.J. Wintle : Photochem. and Photobio. 4, 803, (1965)
- (20) H.J. Wintle : Photochem. and Photobio. 6, 683, (1976)
- (21) A.E.Binks, A.G.Campbell and A. Sharples: J. Polymer Sci. Part A-2, 8, 529, (1970)
- (22) T. Mizutani, Y. Takai and M.Ieda: Jpn. J. Appl. Phys. 11, 411, (1971)
- (23) T. Mizutani, Y. Takai and M.Ieda: Japn. J. Appl. Phys. 11, 597, (1972)
- (24) T. Mizutani, Y. Takai and M.Ieda: Jpn. J. Appl. Phys. 12, 757, (1973)
- (25) T. Mizutani, Y. Takai and M.Ieda: Jpn. J. Appl. Phys. 12, 1533 (1973)
- (26) Y. Takai, T. Osawa, T. Mizutani and M.Ieda: Jpn. J. Appl. Phys. 14, 1157, (1975)
- (27) M.S.Tyagi: "Physics of Schottky barrier junctions", "Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications"(ed. B.L.Sharma, Plenum, New York, 1984)
- (28) M.Tsuchiya and H. Sakaki: Jpn. J. Appl.Phys.25, L185 (1986)
- (29) Y.taki,A.Kurachi, T.Mizutani,M.Ieda, K.Seki and H.Inokuchi: J.Phys. D: Appl. Phys. 15,917 (1982).
- (30) T.Mizutani, Y.Taki,T.Ozawa and M.Ieda,: J.Phys. D: Appl. Phys. 9, 2253 (1976).
- (31) M.Ieda T.Mizutani, Y.Suzuoki and Y. Yokota,: IEEE Trans. Electr. Insul. 25,509 (1990).
- (32) Y.Suzuoki, H.Muto,T.Mizutani and M.Ieda,: J.Phys. D: Appl. Phys. 20, 1053 (1987).
- (33) AM.Goodman: J. Electrochem.Soic.115, 276C (1968)
- (34) T.J. Fabish and C.B. Duke: J. Appl. Phys. 48, 4256 (1977)
- (35) H.Kurpp :Physical models of static electrification of solid, edited by London:Institute of Physics, pp.1-16 (1971)
- (36) 柳田, 岡田, 岡 : Japan Hardcopy 89 論文集, EP-1, 1 (1989)
- (37) J.C. Maxwell: "A Treatise on Electricity & Magnetism", (Oxford University Press, Oxford, (1891)
- (38) T.J. Fabish, H.M. Saltsburg and M.L. Hair: J. Appl. Phys. 47, 930 (1976)
- (39) M.Iwamoto, A.Fukuda and E. Itoh: J. Appl. Phys. 75, 1607 (1994)
- (40) S. Hofmann and J.M.Thomas: J. Vac.Sci. Technol.B 1, 43 (1983)



- (41) 舩井, 大高, 長坂, 矢作: 昭和 57 年電気学会全国大会, 356 (1982)
- (42) 理研計器 (株): 「低エネルギー電子分析装置技術資料」, 理研計器 (1993)
- (43) 垣内: 「新エポキシ樹脂」, 昭晃堂 (1985)
- (44) 住友, 田中, 榑原, 有友: 非破壊検査, 48, 11, 763 (1999)
- (45) 堤野: 福井工業高等専門学校卒業論文 (1969 年 3 月)
- (46) 斎藤: 「高分子の電気特性とその応用」, 培風館 (1973)
- (47) 森本: 画像技術, 9, 1 (1970)
- (48) 藤井, 垣内: 「プラスチックの実際知識」, 東洋経済新聞社 (1979)
- (49) 西原: 「高分子の長寿命化技術」, シーエムシー出版 (2001)
- (50) 日本分析化学会: 「高分子分析ハンドブック」, 紀伊国屋書店 (1995)
- (51) 成田, 大重: 「電気材料」, 森北出版 (1988)
- (52) 成田, 大重: 「I S A S ニュース」, No.245 (2001)
- (53) 村中: 「プラスチックレンズの技術と応用」, シーエムシー出版 (2003)
- (54) 三菱鉱山マテリアル (三菱マテリアル) (株) 技術資料: 「アルミナの特性」 (1991)
- (55) J. Krautkmmer and Kmutkramer: Ultrasonic testing of Materials. 4<sup>th</sup> edition, Springer.  
pp. 561 (1990)
- (56) 日本石英 (株) 技術資料: 「石英ガラスの特性」 (1991)
- (57) 信越シリコーン (株) 技術資料: 「シランカップリング剤」 (1991)

## 第2章 エポキシ樹脂の光電導とTSCに及ぼす機械的ストレス効果

### 2.1 緒言

エポキシ樹脂は熱的、機械的、電気的特性に優れた特性を有し、電気絶縁材料として広く使用されている。しかしながら、エポキシ樹脂の電気伝導と絶縁破壊の機構は、複雑な化学的、物理的構造のために十分に理解されていない。エポキシ樹脂の低電界での電気伝導は一般にイオン性であると考えられている[1]。Lowell は高電界での定常電流はイオン性で減衰電流は電子のホッピングによると報告している[2]。伊藤はエポキシ樹脂の電気伝導にイオンのみならず電子性キャリアが寄与していることを指摘している[3]。しかし、高電界での電子性伝導に関する報告は少なく[3, 4]、キャリア注入、キャリア移動度、キャリアトラップのような基礎過程は明らかにされていない。

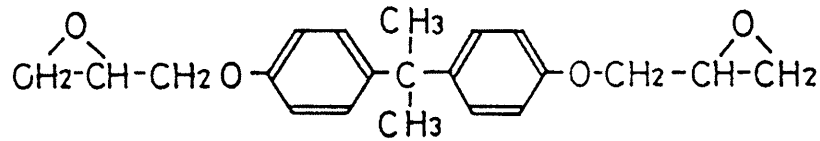
エポキシ樹脂は、実際の絶縁システムにおいて熱膨張係数の異なるマイカ、アルミナ、シリカなどの無機材料との複合系として広く使用されている。エポキシ樹脂は密着性のよい熱硬化性樹脂で、硬化温度以下の 273K 前後で使用されるため、エポキシ複合絶縁系は、常に機械的ストレス下で電界にさらされている。近年、電気・電子機器の高電圧化、コンパクト化が進み、エポキシ複合絶縁系の絶縁構成は高電界化してきている。従って、エポキシ樹脂の高電界下での電気特性に及ぼす機械的ストレスの効果を明らかにすることは極めて重要であると考えられる。本研究では、低温と室温で機械的ストレスが加わったエポキシ樹脂の高電界での電子性伝導過程について光電導法と熱刺激電流 (TSC) 法を用いて調べた。本章では、主としてエポキシ樹脂の電子性キャリアの輸送と蓄積に及ぼす機械的ストレスの効果について検討する。

### 2.2 試料及び実験方法

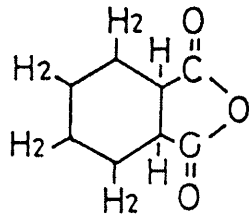
#### 2.2.1 試料

実験で使用した試料は次のように作製した。ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (シェル化学製 エピコート 828、エポキシ当量：184~194、平均分子量：350) にHHPA (ヘキサヒドロフタル酸) 硬化剤 80phr と硬化触媒 (DMP-30：2, 4, 6-トリスフェノール) 2 phr を混合した。混合物を 358 K で2時間硬化した後、423 K で 16.5 時間の後処理した。試料厚さは約 20  $\mu$ m である。試料は両面に蒸着金電極を持つサンドイッチ構造で、片面電極は半透明である。半透明電極の透過率は 300 nm の光に対して約 30% である。使用した材料の化学構造と3種類の試料構成をそれぞれ Fig. 2-1、Fig. 2-2 に示す。

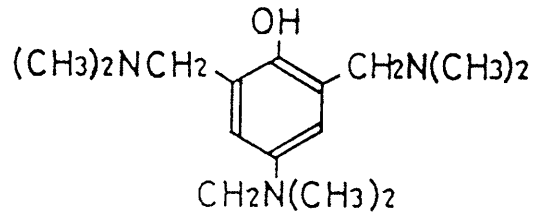
1. 試料A ; (ガラス上試料) ; 前述した混合物を 358 K に保った厚い FEP (フッ化エチレン



Epikote 828



HHPA



DMP-30

Fig.2-1 Chemical structures of Epikote 828, HHPA and DMP-30.

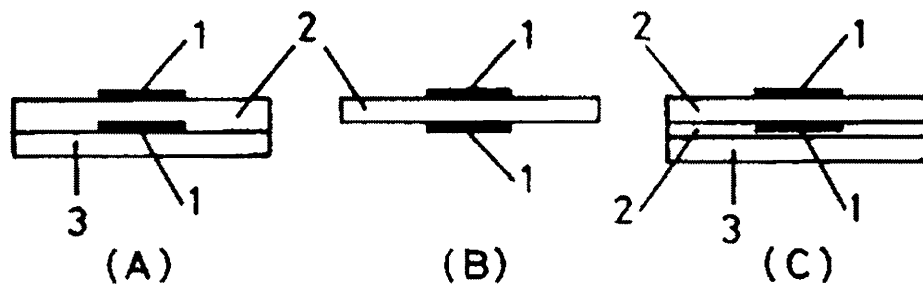


Fig.2-2 The three configuration samples used. (A) sample A; (B) sample B; (C) sample C; 1. Au electrode; 2. epoxy resin; 3. glass substrate.

ープロピレン共重合体) シート上に滴下した後、 $1\text{ cm}^2$  の金電極を真空蒸着した  $100\text{ }\mu\text{m}$  厚のガラス基板を乗せ、サンドイッチにした。硬化の後、FEPシートを室温で取り除き、ガラス基板上に形成したエポキシ試料の片面に半透明金電極を真空蒸着した。

2. 試料B (フィルム試料) ; 混合物を2枚のFEPの間にサンドイッチし、同じ条件で硬化した。FEPシートを取り除いた後、フィルムの両面に金電極を蒸着した。
3. 試料C ; 両面に金電極を蒸着したフィルム試料Bの片側をエポキシ樹脂で厚さ  $100\text{ }\mu\text{m}$  のガラス基板にエポキシ樹脂を使って付着させた後、前述と同じ条件で硬化させた。なお、ガラス基板とエポキシ樹脂フィルムの付着層は試料Bに比べて無視できるほど薄い。

### 2.2.2 実験方法

光電流とTSCの測定システムを Fig. 2-3 に示す。試料温度は電気ヒーターと液体窒素で制御

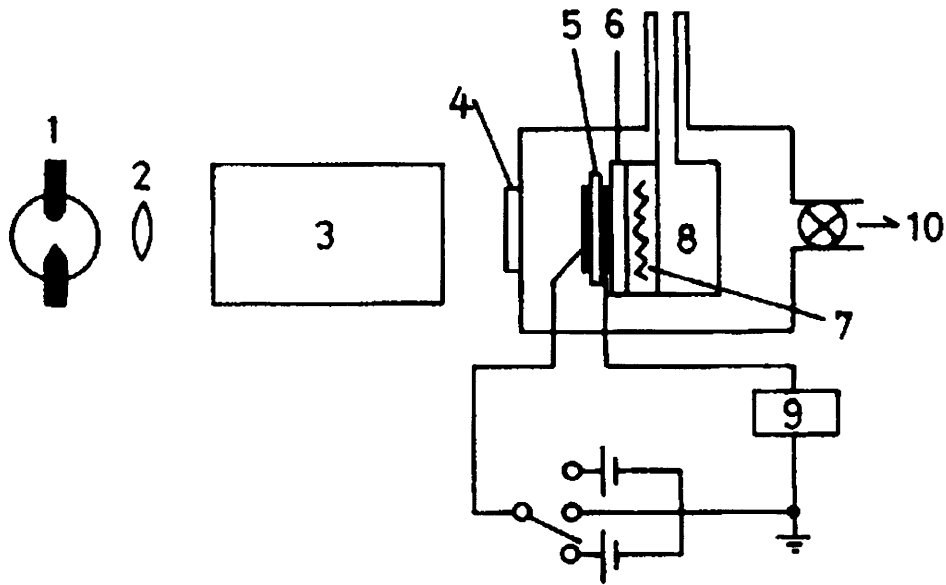


Fig.2-3 Apparatus for photocurrent and TSC measurements. 1.Xe Lamp; 2. Lens; 3. Monochromator; 4. Quartz; 5. Sample; 6. BeO Plate; 7.Heater; 8. Liquid nitrogen; 9. Vibrating reed electrometer; 10. Diffusion pump and rotary pump.

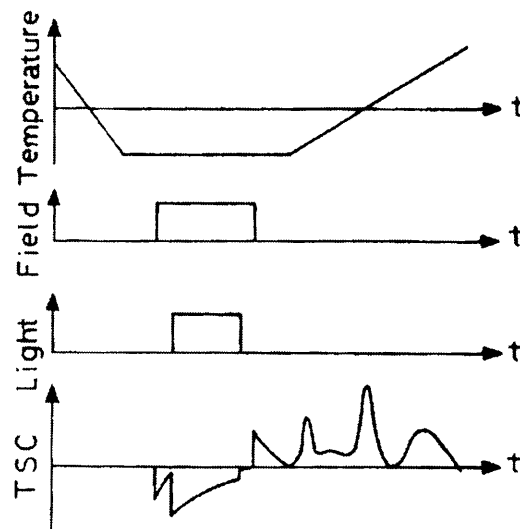


Fig.2-4 Procedure for photoelectret forming and TSC measurements

した。タイプBの試料を使用するとき、ガラス基板上の試料Aとフィルム試料Bの温度差を可能な限り小さくするため、試料Bの下に厚さ  $100\mu\text{m}$  のガラス板を置いた。光電流の実験手順は次の通りである。試料に  $300\text{ kV/cm}$  のバイアス電界を所定の温度で2時間以上印加し、暗電流が十分に小さくなった後、 $500\text{ W}$  のキセノンランプ光をモノクロメータ（ニコンG-250）で単色光に

して照射し、振動容量型エレクトロメータ（アドバンテストTR-8401）で光電流を測定した。波長は 400 nm から 180 nm まで 0.25 nm/s の速度で、長波長側から自動的にスキャンした。光電流の測定の際に、ガラスフィルタを用いて高次の光や迷光などの余分な光を取り除いた。エポキシ樹脂は、300 nm より短波長域で、試料表面の非常に薄い層で光が吸収され、電子とホールが生成する。印加電界の極性を変えることにより電子伝導とホール伝導を選択できる。照射面電極に正バイアスを加えながら照射するとホールによる光電導、負バイアスを印加すると電子による光電導が生じる。光電流が照射面電極からバルクを通して対向電極に向かう電流を正とした。各測定の前に試料の作製過程あるいは測定前にトラップされるキャリアを解放するために、試料を 423K で 10 分間熱処理した。なお、室温測定の場合、高温域まで繰り返し測定するため 473K で 5 分間熱処理した。

光エレクトレットの形成手順や T S C の測定手順を Fig. 2-4 に示す。89 K で、光エレクトレットの形成電界（300kV/cm）を 10 分間印加した後、トラップをキャリアで満たすために、278nm の単色光を 40 分間エポキシ試料に照射する。光エレクトレット形成電界は照射終了後、10 分間印加し続ける。それから試料を 10 分間短絡した後、コレクティング電界をかけずに 6 K/min の一定比率で昇温し、T S C を測定する。

なお、測定と熱処理は全て真空下（ $10^{-3}$ Pa）で行った。また、データの再現性を確かめるために測定は全て数回行った。

## 2.3 実験結果及び考察

### 2.3.1 低温での光電流と T S C に対する機械的ストレスの効果

Fig. 2-5 は使用したエポキシ樹脂の光透過率を示す。278 nm の光吸収ピークに対する吸収係数は約  $2.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  である。このピークはベンゼン環に起因すると考えられる。Fig. 2-6 は試料 A（ガラス板上試料）の 89 K での光電流を示す。光電流は光吸収ピークと一致する 278 nm にピークを示す。光キャリア注入が 300 nm より長波長域で生じるため、300 nm より短波長域に議論を制限する。この波長域での光電流は電極材料に依存しない。これらの結果はこの領域の光電流が照射面電極付近の非常に薄い表面層でのキャリア生成によることを示している。Fig. 2-6 の実線は正バイアスが照射面電極に印加され、ホールが対向電極に向かってバルクを横切ったときの光電流を示す。以後、これを正バイアスケースと呼ぶことにする。破線は電子が対向電極に向かうときの光電流で、負バイアスケースと呼ぶことにする。正バイアス下での光電流は負バイアス下での光電流より約 1 桁大きい。これは試料 A の場合、高電界、低温では、ホールは電子より動きやすいことを示唆している。ここで、吸収係数の小さな 300 nm より長波長域における光電流の極性差については、照射面電極からのホール注入によることを第 4 章で詳しく述べる。

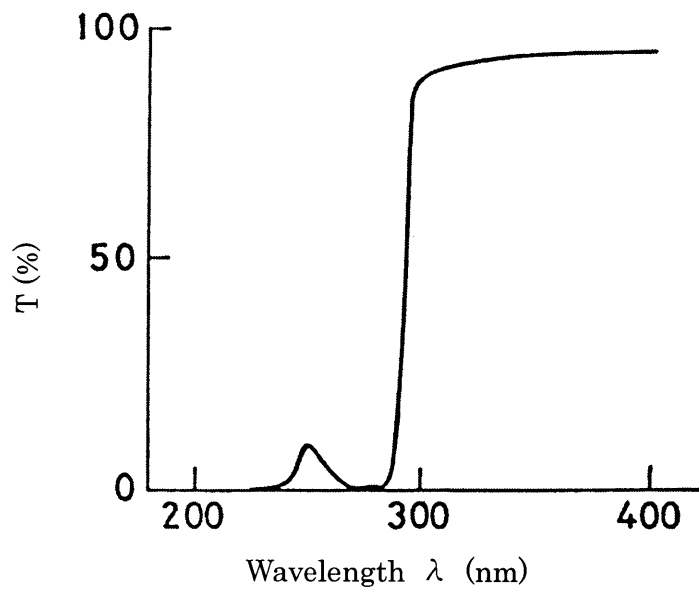


Fig.2-5 Optical transmission of the epoxy resin.

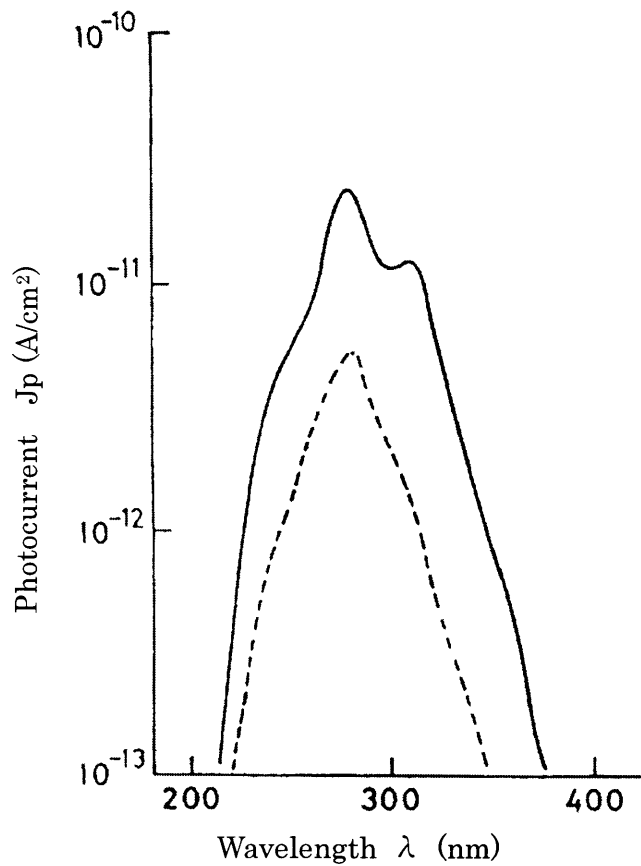


Fig.2-6 Polarity dependence of photocurrents for sample A (on-glass sample). Field,  $F=300$  kV/cm ; temperature, 89 K. ——— positive-bias case (a positive voltage was applied to the illuminated electrode), ······· negative-bias case.

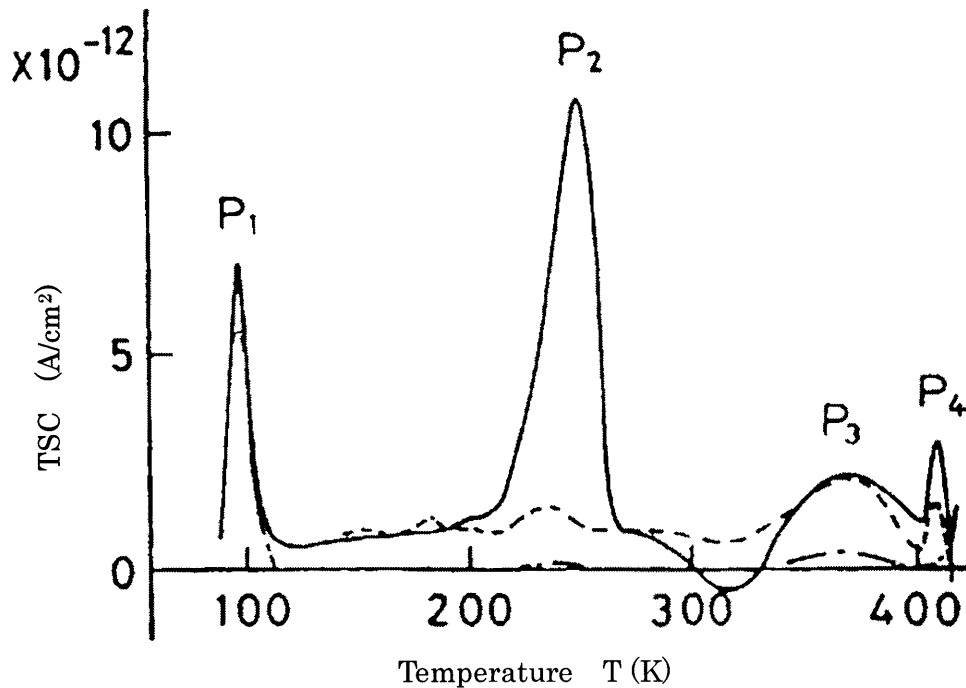


Fig.2-7 TSC spectra from sample A. Field,  $F=300$  kV/cm.  
 ————— positive-bias case, ..... negative-bias case,  
 - · - · - without illumination.

Fig. 2-7 は試料A (ガラス板上試料) の光エレクトレットからのTSCを示す。実線と破線はそれぞれ正バイアスあるいは負バイアス下で形成されたエレクトレットからのTSCを示す。主として4つのTSCピーク $P_1-P_4$ が観測された。一点鎖線は光照射しないで、同じバイアス電圧を単に60分間印加することによって形成されたエレクトレットからのTSCを示す。脱分極電流の方向に1個だけ大きなピークが現れ、光エレクトレットからの $P_1$ ピークと一致した。このピークは電極材料(Au, Al)や形成電界の極性に依存しなかった。また、ピークの強度が形成電界に対して直線的に増大した。これらの結果は $P_1$ ピークが双極子の脱分極によることを示唆している。 $P_1$ ピーク以外の光エレクトレットからの $P_2-P_4$ ピークは照射によって生成したホールの脱トラップによると考えられる。これは $P_2-P_4$ ピークに対応する少なくとも3種類のホールトラップが試料Aに存在することを示している。 $P_2$ ピークのみ形成電界の極性に強い依存性を示した。そこで、本節ではこの $P_2$ ピークの性質に着目する。他のピークについては、次節で扱うことにする。正バイアス下で形成された光エレクトレットからの $P_2$ ピークは負バイアス下でのピークより約1桁大きい。このことは試料Aでは、ホールは電子よりも動きやすく、ホールによる空間電荷分極が電子によるものよりも大きくなることを示唆している。これは光電流の極性依存性から得られた結論と一致する。 $P_2$ ピークに対する見かけのトラップ深さは、インシャルライズ法から約0.23eVと算定された。

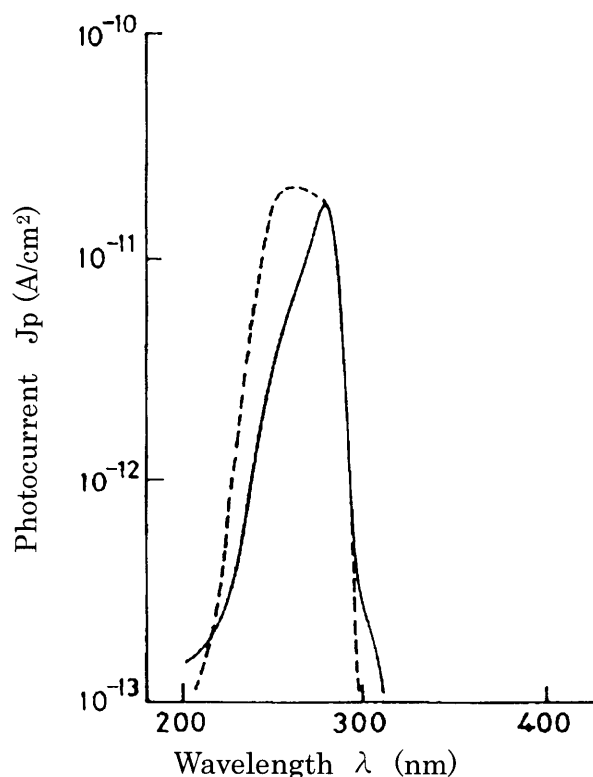


Fig.2-8 Polarity dependence of photocurrents for sample B (film sample). Field,  $F=300$  kV/cm ; temperature, 89 K. ——— positive-bias case, ..... negative-bias case.

Fig. 2-8 は 89 K での試料 B (フィルム試料) の光電流を示す。光電流は、試料 A とは逆の極性依存性を示す傾向がある。これは試料 B ではホールよりも電子の方が動きやすい可能性が高いことを示唆している。Fig. 2-9 は試料 B の T S C スペクトルを示す。ここでも 4 つの T S C ピーク  $P_1'$  -  $P_4'$  が観測された。試料 A の場合と同じ理由から  $P_1'$  ピークは双極子の脱分極、他のピークはキャリアの脱トラップによるピークと考えられる。試料 B ではキャリアの脱トラップによるピークのうち強い極性依存性を示すものはなかった。試料 A で  $P_2$  ピークが観測された温度には T S C ピークが観測されなかった。このように同じエポキシ樹脂でも試料の形態によって異なった光電流と T S C のスペクトルを示す。

ここで、こうした特性の違いの原因について考察する。エポキシ樹脂は高温 (358 K) で硬化しており、その熱膨張係数 ( $5.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) はガラス ( $7.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) のそれより約 1 桁大きい [5, 6]。従って、試料 A はガラス基板に接着しているため、低温で大きな機械的ストレスが加わり、それによる欠陥準位が低温で存在するものと考えられる。この準位はエネルギー的に分布しており、相対的に浅い準位と深い準位は、それぞれホールに対するホッピングセンターやトラッピングセンターとして作用する。比較的浅い準位はホールのホッピング伝導を促進して大きな光電流を生じさせる。一方、比較的深い準位はホールに対するトラッピングセンターとして働き、



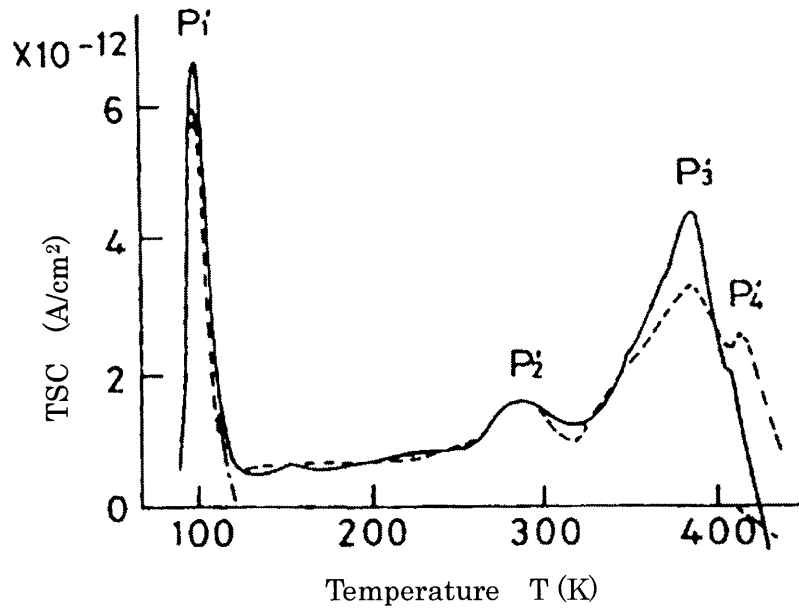


Fig.2-9 TSC spectra from sample B. Field,  $F=300$  kV/cm.  
 — positive-bias case, ..... negative-bias case,  
 - - - - - without illumination.

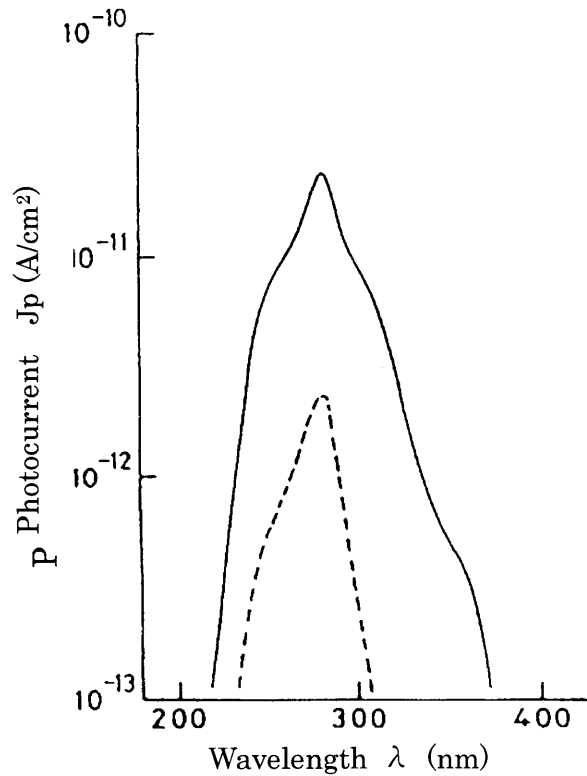


Fig.2-10 Polarity dependence of photocurrents for sample C (film sample fixed to glass substrate). Field,  $F=300$  kV/cm ; temperature, 89 K.  
 — positive-bias case, ..... negative-bias case.

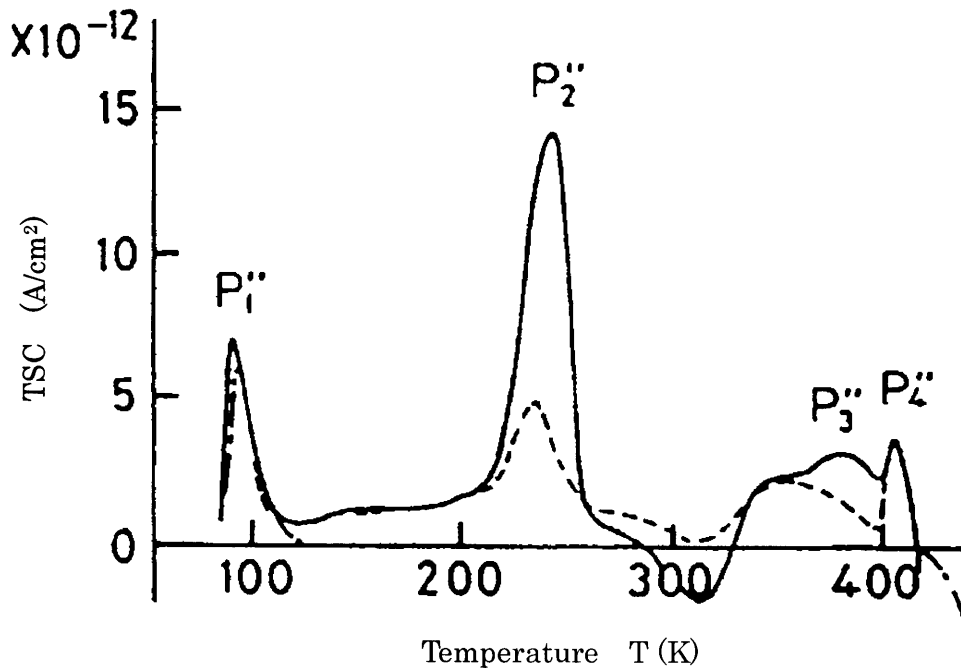


Fig.2-11 TSC spectra from sample C. Field,  $F=300$  kV/cm.  
 ————— positive-bias case, - - - - - negative-bias case, - · - · - · - without illumination.

大きな空間電荷分極の発生とTSCピーク（試料Aの $P_2$ ピーク）の増大をもたらすと考えられる。光電流を測定する際にUV光の照射が行われるため、機械的ストレスが加わった試料（試料A）のみならずストレスフリーの試料（試料B）にも欠陥準位の導入はありうる。しかしながら、 $P_2$ ピークは試料Aにのみ観測された。このことは $P_2$ ピークをもたらす欠陥準位が主として機械的ストレスによって導入されることを示唆している。

試料AとBの差が機械的ストレスから生じるかどうか、また前述の仮説の妥当性について確認するため、試料Cの光電流とTSCの測定を行った。この試料は基本的にはフィルム試料（試料B）であるが、ガラス基板上に固定されているため、機械的ストレス下にあると考えられる。光電流とTSCの測定結果をFig. 2-10とFig. 2-11に示す。光電流スペクトルは試料Aと同じ極性依存性を示した。一方、TSCスペクトルには主として4つのピーク $P_1'' - P_4''$ が観測された。これら4つのピークは全て試料Aのピーク（ $P_1 - P_4$ ）と一致している。 $P_2''$ ピークは $P_2$ ピークと同様な極性依存性を示す。さらに、正バイアス印加のTSCピークの方が負バイアス印加のピークよりも3倍大きい。これらの結果より試料Aのホール伝導が機械的ストレスによって導入された欠陥準位により促進されることを確認できた。

### 2.3.2 光電流の温度依存性

試料Aの熱膨張係数による機械的ストレスは温度の低下につれて増大する。それは、試料を 358

K で硬化した後、高温の 423 K で後処理を行うことにより、エポキシ樹脂薄膜をガラス基板上に形成し、同時に付着させているため、温度の低下に伴いエポキシ樹脂がガラス以上に収縮するためである。機械的ストレスの緩和と光電導との関係を明らかにするために光電流の温度依存性について検討する。

Fig. 2-12 は機械的ストレスが加わらない試料Bに対する光電流の温度依存性を示す。実線と破線はそれぞれ正バイアス印加、負バイアス印加の場合を示す。各線は 260nm から 290nm の波長範囲に現れた光電流のピーク値を示す。正バイアス下と負バイアス下では、光電流のピーク波長が異なるので、この図はホールと電子の動き易さを立証するものではない。正、負バイアス下での光電流は温度の上昇につれて単調に増大する。これは高分子材料ではよく見られる現象である。

Fig. 2-13 は機械的ストレス下の試料Aに対する光電流の温度依存性を示す。278nm 付近の光電流のピーク値を正バイアス（実線）と負バイアス（破線）に分けて図示した。負バイアスの場合の光電流は機械的ストレスがほとんど加わらない試料B同様に温度の増大につれて単調に増加した。しかしながら、正バイアス下の光電流は特異な温度依存性を示した。低温では、正バイアス下の光電流は負バイアス下の光電流より数倍大きいのが、温度の上昇に伴い 223 K 付近から減少し始めて負バイアスの光電流とほとんど同じ大きさになる。こうした温度依存性は可逆的で、同一試料において繰り返し現れる。この特異な温度依存性は次のように定性的に説明される。低温では、機械的ストレスによってホールのホッピング伝導に寄与する欠陥準位が導入されて、光電

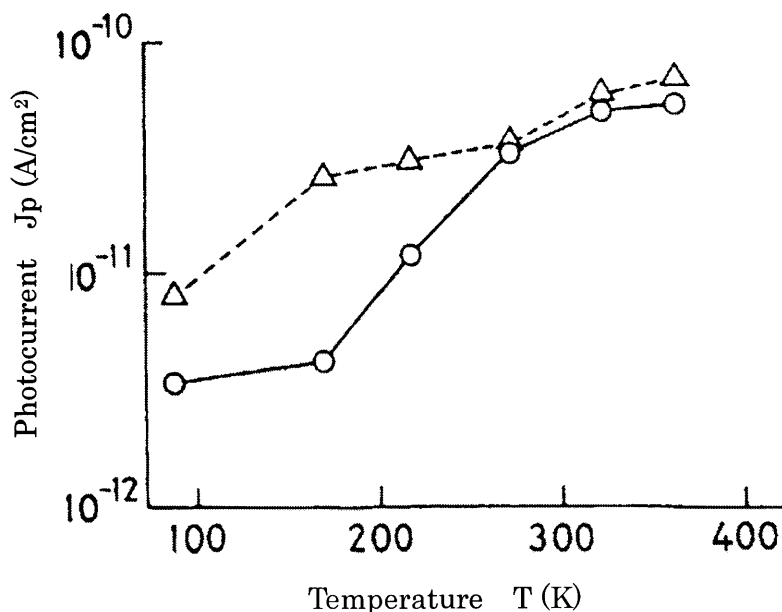


Fig.2-12 Temperature dependence of the photocurrents for sample B (without mechanical stress). Field,  $F=300$  kV/cm.  
 —○— positive bias case, - - -△- - - negative bias case.

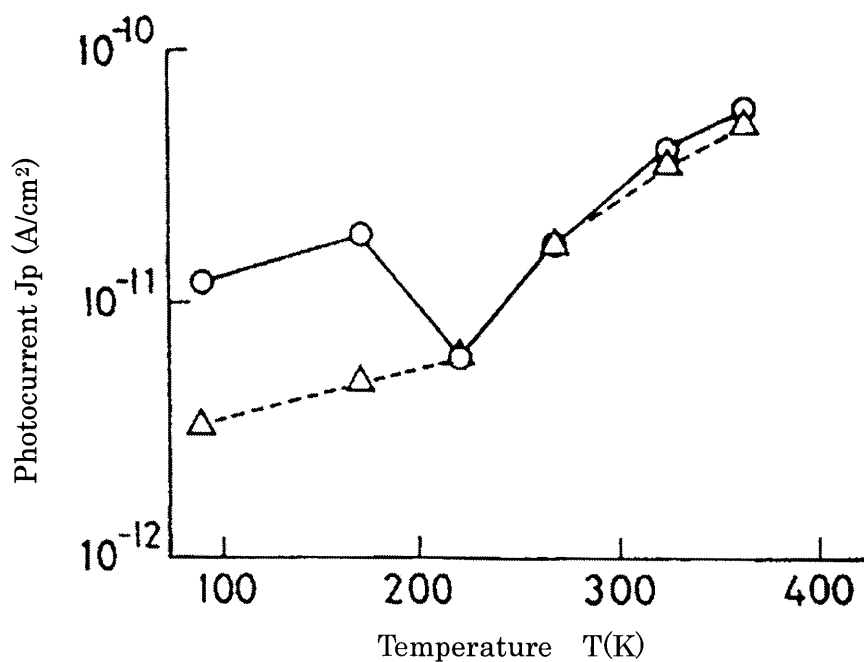


Fig.2-13 Temperature dependence of the photocurrents for sample A (without mechanical stress). Field,  $F=300$  kV/cm.  
 — ○ — positive bias case, ---- △ ---- negative bias case.

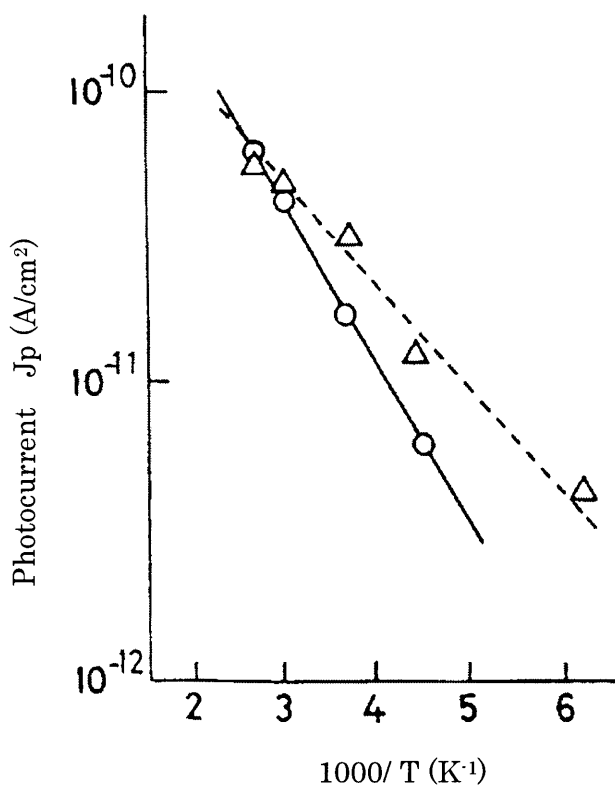


Fig. 2-14 Arrhenius plot of the photocurrents : — ○ — sample A, ---- △ ---- sample B.

流が増大する。しかし、温度の上昇に伴い機械的ストレスは小さくなるため、ホッピングサイトの密度が減少し、ホール伝導が低下する。その結果、ホール伝導は機械的ストレスが影響しない電流レベルに達した後、実質的に機械的ストレスが影響しない試料Bと同じ温度依存性を示すようになる。機械的ストレスの緩和は 247 K 付近の  $P_2$ T S C ピークをもたらすホールトラップとして作用する欠陥準位の密度も減少させる。

Fig. 2-14 は 223 K から 350 K までの温度範囲における試料AとBの光電流のアレニウスプロットを示す。試料AとBのホールによる光電流の活性化エネルギーはそれぞれ 0.37eV、0.34eV で、ほとんど同じ大きさであるため、この温度範囲での試料Aのホール伝導に及ぼす機械的ストレスの効果は無視できると考えられる。また、これらの活性化エネルギーは Fig. 2-5 の光透過スペクトルから得られた光学的エネルギーギャップ (約 5 eV) よりはるかに小さい。従って、これらはキャリア輸送、エネルギーギャップ中に存在する準位からのキャリア生成、あるいは前述の過程を促進させる分子運動に対する活性化エネルギーであると考えられる。

### 2.3.3 欠陥準位の起源

前節でエポキシ樹脂の低温、高電界での電子性伝導が機械的ストレスによってもたらされた欠陥準位に影響されることを立証した。本節では、欠陥準位の起源について考察する。エポキシ樹脂の熱膨張係数はガラスのそれより大きいため、ガラス基板に付着したエポキシ樹脂には低温で曲げ応力が加わると考えられる。実際に、試料Aは、液体窒素に浸したときエポキシ樹脂側に曲がった。試料AはT S Cと光電導を測定するためにBeO板上に水平に固定されるため、機械的ストレスは測定の間、放射状に働き、しかも光照射される表面近くでより大きくなると考えられる。89 Kでの機械的ストレスはエポキシ樹脂とガラスの熱膨張係数から計算によって求まり、約 83 MPa となった。これは極めて大きな値で、エポキシ樹脂の曲げ応力約 120 MPa に近い。従って、機械的ストレスはマイクロボイド、分子鎖の切断、低密度領域などの欠陥をもたらすと考えられる。これらは光電導の促進や  $P_2$  T S C ピークの増大をもたらす欠陥準位の起源の可能性がある。

試料AとBを室温でSEM (Scanning Electron Microscope Hitachi S-310) によって観測した。それぞれ2つの試料を用意し、一つは液体窒素で冷やし、もう一方は冷却処理しなかった。これら4つの試料の表面あるいは横断面に  $0.1\mu\text{m}$  より大きいマイクロボイドは観測されなかった。これはマイクロボイドが存在しないか、たとえ存在しても  $0.1\mu\text{m}$  より小さいことを意味している。SEM写真は室温で撮ったため、低温で生成したマイクロボイドが観測できなくなった可能性もある。従って、機械的ストレスによるマイクロボイドの形成は立証できなかった。次に、機械的ストレスによって切断された分子鎖の存在を調べるために、液体窒素温度から室温までの温度範囲で、ESRを電子スピン共鳴スペクトロメータ JEOL JES-FEIX を使って観測した。多くのESR信号が観測できたが、それらのほとんどが試料の破碎表面のラジカル、硬化過程で試料に生成したラ

ジカルの何れかであった。こうした事情でラジカルの生成と機械的ストレスの関係を明らかにできなかった。以上、欠陥準位の起源の解明を今後の研究課題とする。

### 2.3.4 室温での光電流とTSCに対する機械的ストレスの効果

前節で述べたように試料は低温下で機械的ストレス下にある。それはエポキシ樹脂の熱膨張係数 ( $5.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) はガラスの熱膨張係数 ( $7.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) より約1桁大きく、エポキシ樹脂薄膜を 358 K で硬化した後、ガラス基板に付着した状態で温度を下げるためである。室温 293 K でのエポキシ樹脂薄膜に加わる機械的ストレスは熱膨張係数から約 19.7 MPa と算定された。これは低温 (89 K) での値 120 MPa ほど大きくない。そこで、室温での機械的ストレスの電気伝導に及ぼす効果を高めるために試料を直径 7 mm のアルミニウム製ブロックの上に置き、テフロンリング (内径 16 mm、外径 23 mm) を介して曲率半径が約 110 mm になるまで湾曲させた。このときの付加的な機械的ストレスは約 4.3 MPa になった (Fig. 2-15)。光電流と暗電流は、付加的な機械的ストレス下で測定することにした。光エレクトレットを付加的な機械的ストレス下で形成した後、回路を短絡してストレスを取り除いた。こうして付加的な機械的ストレスを加えずに TSC 測定を行った。

Fig. 2-16 は 293 K での光電流と暗電流に及ぼす機械的ストレスの効果を示す。一点鎖線 2 は付加的な機械的ストレス下での暗電流を示す。機械的ストレスを加えた試料の暗電流は付加的なストレスを加えない試料の約 3 分の 1 になった。Fig. 2-17 は 293 K での暗電流の電界依存性を示す。このように暗電流のホッピングプロット ( $\log J$  対印加電界  $F$ ) は直線になった。これは約 300 kV/cm の電界下でのエポキシ樹脂の電気伝導がイオンのホッピングによる (ホッピング距離: 約 1.3nm) ことを示唆している。従って、室温での暗電流の減少は機械的ストレスによる自由体積の減少に起因すると考えられる [7]。自由体積が減少する原因として引っ張り応力によってもたらされる分子鎖の配向 [8, 9] と曲げによってもたらされるせん断応力による垂直圧縮 [10] の可能性がある。

Fig. 2-16 の曲線 3, 4 が示すように光電流は付加的な機械的ストレスによって変化しなかった。

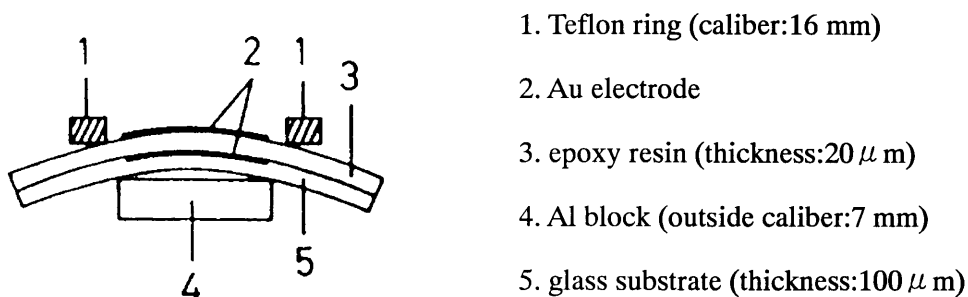
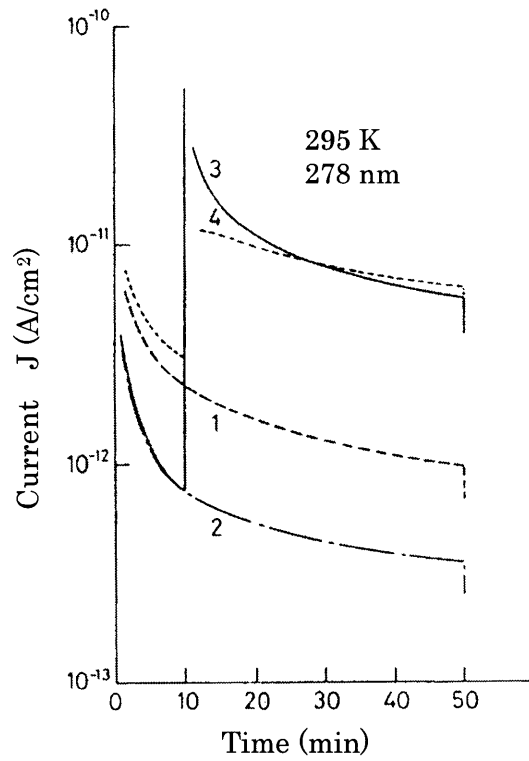


Fig.2-15 Application of additional mechanical stress to sample (radius of curvature of a curve  $\approx$  110 mm)



1. without stress and illumination
2. with stress, without illumination
3. with stress and illumination
4. without stress, with illumination

Fig.2-16 Effect of mechanical stress on photocurrent and dark current.

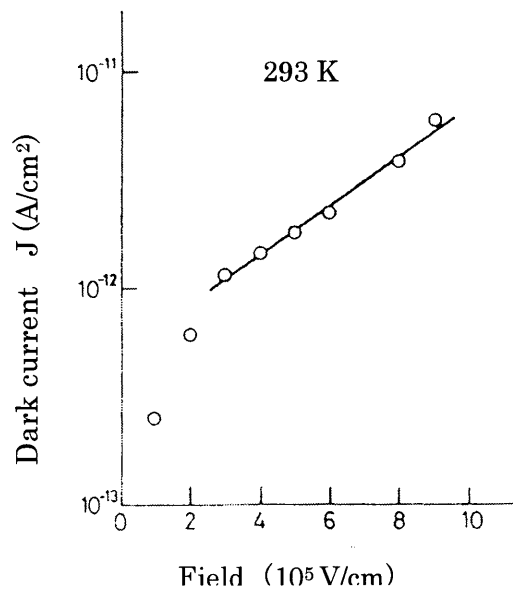


Fig.2-17 Field dependence of dark current.

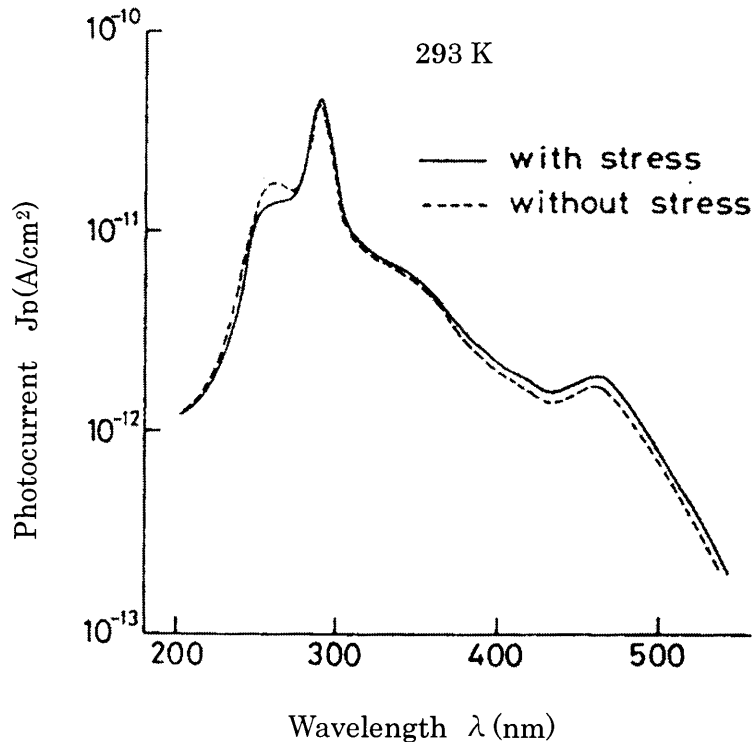


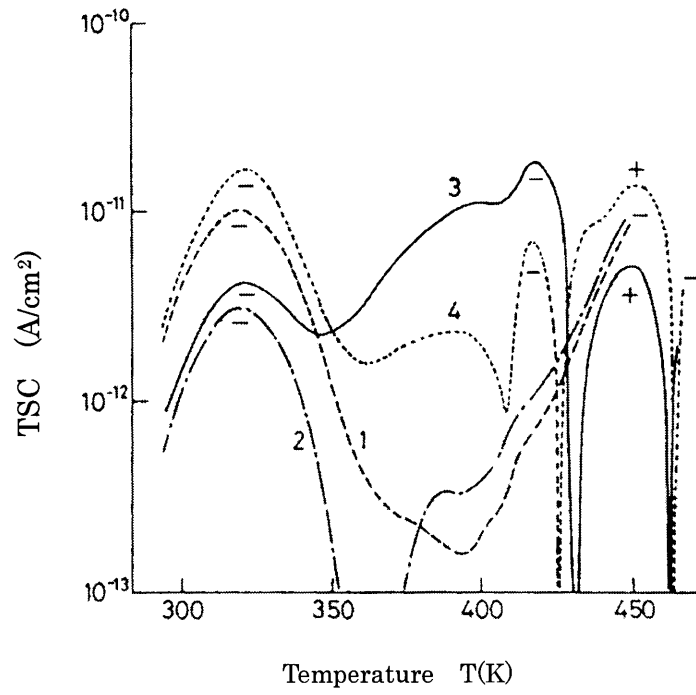
Fig.2-18 Effect of mechanical stress on the photocurrent spectrum.

これはエポキシ樹脂の室温での光電導が機械的ストレスによってさほど影響されないことを示している。Fig. 2-18 は光電流スペクトルに及ぼす付加的な機械的ストレスの効果を示している。光電流スペクトルも付加的な機械的ストレスによってほとんど影響されないことがわかる。これらは試料に加えられた機械的ストレス(約 4.3 MPa) があまりにも弱かったか、ストレスによってもたらされた欠陥準位が、例え導入されていても光電導に影響を及ぼさなかったためであると考えられる。

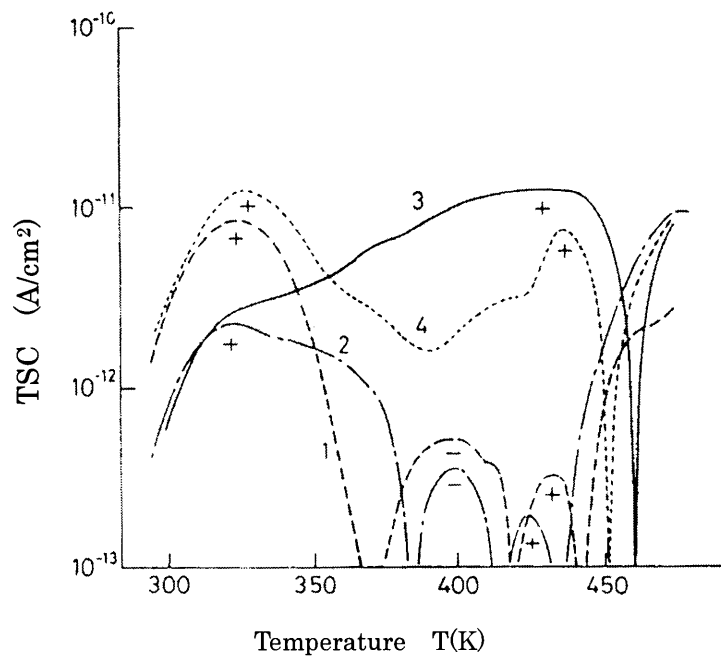
Fig. 2-19 は T S C スペクトルを示す。Fig. 2-19 (a) は照射面電極に正バイアスを加えたときの T S C スペクトルを示す。Fig. 2-19 (b) は照射面電極に負電圧を加えたときの T S C スペクトルを示す。320 K, 400 K, 420 K, 450 K 付近に主要なピークが観測された。450 K 付近の反転 T S C の振る舞いはやや複雑であるため、今後の検討課題とする。ここでは他のピークの性質について主に検討する。付加的な機械的ストレスを加えず、しかも照射を行わない試料の T S C スペクトルはポーリング電界の極性に対して僅かに非対称になった (Fig. 2-19 (a) の線 1, 同図 (b) の線 1)。これは試料を作製する際に蓄積された空間電荷あるいは高温での金属/ポリマー界面での化学反応による自発電流 [11] による可能性がある。本節では、機械的ストレスの効果について注目しているため、こうした僅かな非対称性については今後の課題とする。

320 K 付近の T S C ピークの大きさは照射に依存せず、機械的ストレスによって低下した。ま





(a) positive-bias



(b) negative-bias

1. without stress and illumination
2. with stress, without illumination
3. with stress and illumination
4. without stress, with illumination

Fig.2-19 Change of TSC with mechanical stress.

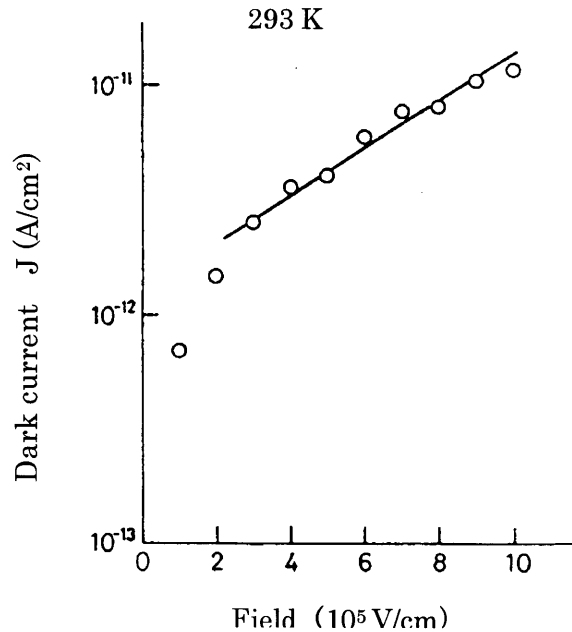
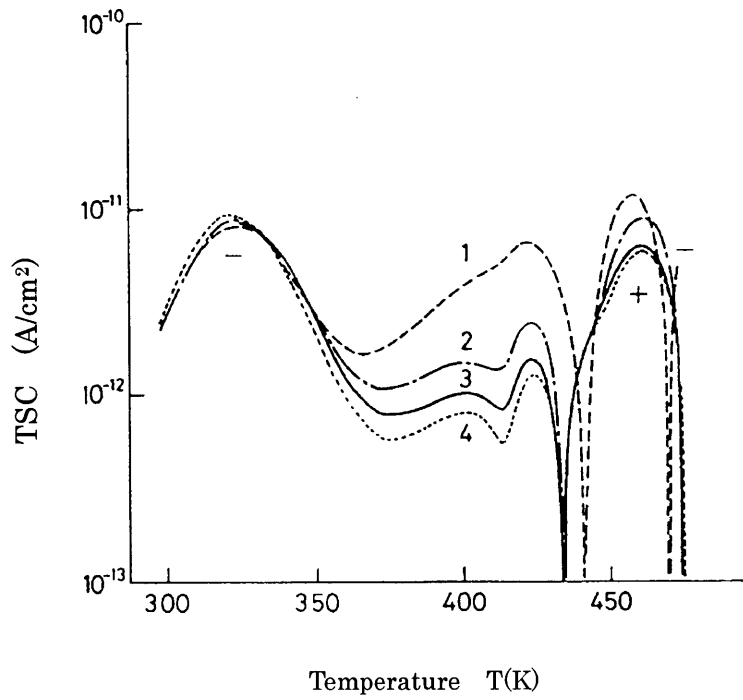


Fig.2-20 Field dependence of TSC peak.

た、バイアスの極性にも依存しなかった。このピークのホッピングプロットは Fig. 2-20 に示すように直線になり、求めたホッピング距離は約 1.2nm で、暗電流から得られた値とほとんど一致した。これらの結果はこのピークがイオンの脱分極によることを示している。従って、TSC ピークの減少は機械的ストレスによって自由体積が減少してイオンの移動度が小さくなり、イオン分極が減少するためと考えられる。

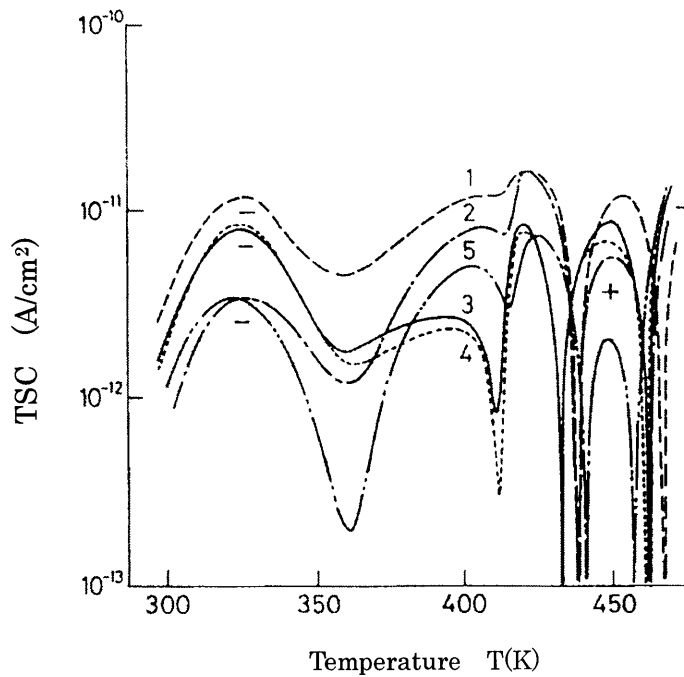
線 1 と 4 の差は照射による。これは電子とホールに対するトラップがエポキシ樹脂中に存在していることを示している。一方、線 3 と 4 の差は試料に加えた機械的ストレスによる。このように機械的ストレスはエポキシ樹脂のガラス転移温度（約 410 K）に近い 400 K 付近の TSC ピークを増大させる。Fig. 2-21 は数字の順に 4 回測定を繰り返したフォトエレクトレットからの TSC スペクトルを示す。400 K 付近の TSC ピークは TSC 測定を繰り返す度に小さくなって行く。この減少の理由として 2 つ考えられる。一つは照射紫外光（278 nm）によるエポキシ樹脂の構造変化である。これによりキャリア生成率と移動度の両方あるいはキャリア生成率と移動度の何れかが減少する可能性がある。二つ目が 473 K での熱処理によって解放されない空間電荷の蓄積である。これが電導を抑制する可能性がある。

Fig. 2-22 は機械的ストレスをかけながら照射を繰り返したときの TSC スペクトルである。線 1, 3, 4 はストレスを加えないで形成した光エレクトレットからの TSC スペクトルを示す。線 2 と 5 はストレスを加えながら形成した光エレクトレットからの TSC を示す。測定は数字の順に行った。TSC スペクトル 3 と 4 にはさほど違いがない。これは 3 回目の測定で、TSC は



Measurements were carried out in order number.

Fig.2-21 Effect of repeated illumination on TSC (positive-bias).



Measurements were carried out in order number.

Fig.2-22 Effect of mechanical stress and repeated illumination on TSC (positive-bias).

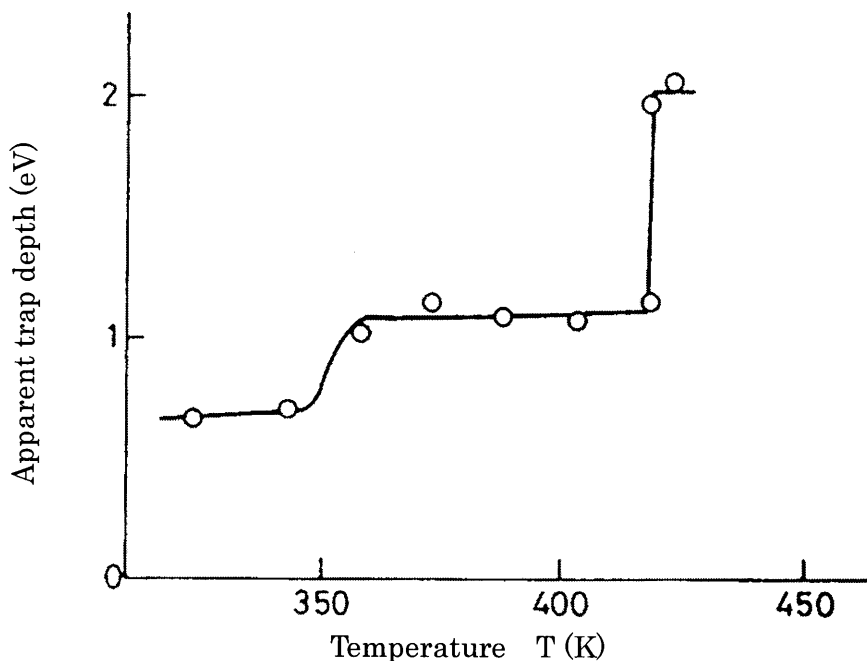


Fig.2-23 Apparent trap depths for holes plotted against maximum Temperature reached in each partial heating.

ほとんど変化しなくなることを示している。4回目の測定の後、機械的ストレス下で形成した光エレクトレットからのTSCスペクトルのうち 400 K 付近のピークが増大した（線5）。これは機械的ストレスによってTSCピークが増大することを示している（線5）。このことは機械的ストレスによってホールと電子に対するトラップ準位が室温で、導入され、ホールあるいは電子による空間電荷分極が形成されることを示唆している。

Fig. 2-23 は正のバイアスで分極した試料に対して行われたパーシャルヒーティング測定の結果[12, 13]にイニシャルライズ法を適用し、得られたホールに対する見かけのトラップ深さを示す。電子トラップに対しても同様な結果が得られた。機械的ストレス下の見かけのトラップ深さは約 1.1 eV であった。

前節で述べたように低温での機械的ストレスは、ホールに対するトラッピング準位とホッピング準位の導入を通して電導に影響を及ぼす。これらの準位は機械的ストレスによってもたらされた欠陥によると考えられる。これは 400 K 付近にTSCピークを生じさせる電子とホールに対するトラップの起源でもある。

室温での欠陥準位の性質について検討するために次のようなTSC測定を行った。エレクトレットを形成する前に機械的ストレスだけを 20 時間試料に加え、ストレスを除いた後で、機械的ストレスなしで光エレクトレットを形成してTSCを測定した。しかしながら、400 K 付近のT

SCピークは増大しなかった。これはキャリアをトラップする欠陥が機械的ストレス下でのみ存在することを示唆している。これらトラップの性質の完全な理解は達成できなかったので今後、さらに解明する必要がある。

### 3.4 結 言

エポキシ樹脂の電子性キャリアの輸送と蓄積に及ぼす機械的ストレスの効果について、光電流法とTSC法を用いて検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) エポキシ樹脂に顕著な光電導が観測され、エポキシ樹脂の高電界電気伝導に電子性キャリアが寄与することが確認された。
- (2) 低温で、エポキシ樹脂に機械的ストレスが加わると、それによってマイクロボイド、分子鎖の切断、低密度領域などによる欠陥準位もたらされる。比較的浅い準位はホールに対するホッピングサイトとしてふるまうために、ホール伝導が促進される。その結果、低温、高電界では電子よりもホールが動きやすくなる。比較的深い準位はホールに対するトラッピングサイトとして働くために、247 K 付近に極性差のあるTSCピークを生じる。
- (3) 昇温によって機械的ストレスが緩和するにつれ、ホッピングサイトとして作用する欠陥準位の密度が減少するため、機械的ストレスフリーのエポキシ樹脂同様に、ホール伝導と電子伝導がほとんど等しくなる。
- (4) 室温では、機械的ストレスによるホールと電子に対するトラップ準位が導入され、空間電荷分極が生じる。トラップされたキャリアはエポキシ樹脂のガラス転移温度に近い 400 K 付近で解放される。
- (5) 室温での機械的ストレスは、エポキシ樹脂中のイオン性キャリアの自由体積を減少させ、その移動度を低下させる。その結果、イオンによる電導電流が減少する。

以上の結果から、低温、高電界でのエポキシ樹脂の電子性伝導に機械的ストレスが大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。また、室温でも、エポキシ樹脂の電気伝導とキャリアトラップは機械的ストレスの影響を受けることが分かった。

## 第2章付録

### 2.1 TSC法

熱刺激電流 (TSC) は測定試料の温度上昇による熱刺激によって試料内に生じる電荷現象を外部回路の電流として取り出すものである。TSCは非等温測定である。あらかじめバイアス電圧または光やX線によって試料に分極やトラップ電子を作っておき、昇温につれ脱分極、脱トラップがおきるときにTSC測定が行われる。本論文では、主に光によって電子性キャリアを試料表面に形成した後、電界で掃引する過程でトラップされるキャリアの脱トラップによるTSCを対象としている。従って、ここではトラップ電子によるTSC理論の概要を双極子によるTSC理論とともに述べる。なお、トラップホールによるTSCの式はトラップ電子によるTSCの式と同様な式で表される。

#### (I) トラップキャリアによるTSC

伝導帯の底から深さ  $E_t$ (eV)の位置に密度  $N_t$ のトラップ準位が存在するものと仮定する。光の照射によってトラップの一部に電子を捕獲させた後、照射を止めると、伝導帯の電子  $n_c$  とトラップ電子  $n_t$ とは次式に従って変化する[14]。

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t \nu \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) + n_c(N_t - n_t)S_t \nu \quad (2A-1)$$

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

$$\tau = \frac{1}{\nu} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (2A-3)$$

ただし、 $\nu$  : 伝導電子の熱速度、 $\tau$  : 伝導電子の寿命、 $S_t$  : トラップの捕獲断面積、 $\nu$  ( $\nu = N_c S_t \nu$ ) : 逸脱周波数、 $k$  : ボルツマン定数である。

また、電界を印加したときの電流密度は

$$J = en_c \mu E \quad (2A-4)$$

で与えられる。ただし、 $e$  : 電子電荷、 $\mu$  : 移動度である。

3式を一定速度 ( $T = T_0 + \beta t$ ) のもとで解くとトラップ電子のTSCが求まる。上式の解析解を求めることは困難であるので、再トラップのある場合 (Fast retrapping)、再トラップのない場合 (Slow retrapping) およびの高電界の場合に分けて解くと次式を得る。

(2-A) 再トラップのある場合： $(N_t - n_t) S_t \nu \gg \tau^{-1}$

これはトラップから解放された電子が再トラップされるよりホールと再結合する確率が高い場合に相当し、TSCを与える式は次のようになる。

$$J(T) = \frac{e \mu n_{t0} N_c E}{N_t} \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} - \frac{N_c}{\beta \tau N_t} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{kT'}\right) dT' \right\} \quad (2A-5)$$

(2-B) 再トラップのない場合： $(N_t - n_t) S_t \nu \ll \tau^{-1}$

この条件下で、解放された電子の大部分は再トラップされる前に再結合するため、TSCを与える式は次のようになる。

$$J(T) = e \mu n_{t0} \tau \nu E \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} - \frac{\nu}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{kT'}\right) dT' \right\} \quad (2A-6)$$

(2-C) 高電界場合

高電界になるとトラップから解放された電子は再結合や再トラップされる前に電極に掃引される。このときのTSCは次式で与えられる[15]。

$$J(T) = \frac{e d n_{t0} \nu}{2} \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} - \frac{\nu_c}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{kT'}\right) dT' \right\} \quad (2A-7)$$

## (II) 双極子の脱分極によるTSC

双極子分極のTSCについては主として熱刺激脱分極電流が測定されている。単一緩和時間の双極子分極のTSCは次式で与えられる。

$$J(T) = \frac{n \mu^2 E}{3 \kappa T \tau_0} \exp \left\{ -\frac{H}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{H}{kT'}\right) dT' \right\} \quad (2A-8)$$

ただし、 $n$ ：双極子の数、 $\mu$ ：双極子能率、 $H$ ：緩和時間の活性化エネルギーである。

TSC曲線は山形となり、立ち上がりは昇温による脱分極速度の増加を示し、高温側の減少は分極の減少による。

## (III) トラップの深さ ( $E_t$ ) および緩和時間の活性化エネルギー ( $H$ ) の求め方

### (a) Initial rise 法

TSCの初期立ち上がりでは、右辺積分項は非常に小さいとみて、これを零に近似するとTSCは次のようになる。

$$J(T) = A \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (2A-9)$$

$$J(T) = A \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (2A-10)$$

従って、 $\ln J(T) \sim 1/T$ プロットの傾きから  $E_t$  ないし  $H$  が評価できる。

### (b) Partial heating 法 (部分加熱法)

Partial heating 法は T S C の通常の加熱を初期立上りまで行い、加熱を止め、急冷し、再度 T S C 測定を行いながら昇温して、昇温、急冷を繰り返す方法のことである。この方法によって T S C 初期立上りを繰り返して求めていけば、一群の  $\ln J(T) \sim 1/T$  直線が得られ、この傾斜からトラップの深さ ( $E_t$ ) および緩和時間の活性化エネルギー ( $H$ ) が求まる。

## 2.2 イオン性伝導

本論文で扱うエポキシ樹脂の低電界での電気伝導は、触媒残査などを起源とするイオン性であると考えられている。イオン性伝導[16]は、ファラデー則に従う物質移動を伴うのでファラデーの電界の法則を確かめれば、電流成分のうちどれくらいがイオン電流成分なのかがわかる。高分子に圧力を印加しながら測定すると、電導度は、イオン性伝導の場合減少する。これは圧力印加による自由体積あるいは欠陥の減少に基づくと説明される。

高分子中のイオンは周囲の原子による電位障壁  $U$  に囲まれた安定位置に存在し、安定位置間を無秩序に移動している。電界が加わると電位障壁は電界の方向と逆方向とで差が生じ、電界方向あるいは電界と逆方向にイオンが移動する確率が増して電流が生じる。その電流密度  $J$  は次式で表される。

$$J = 2ena\nu \cdot \exp(-U/\kappa T) \cdot \sinh(eEa/2\kappa T) \quad (2A-11)$$

ただし、 $e$  : 電子電荷、 $n$  : 電荷密度、 $a$  : イオン跳躍距離、 $\nu$  : イオン振動数、 $U$  : 障壁高さ、 $\kappa$  : ボルツマン定数、 $T$  : 絶対温度、 $E$  : 印加電界である。

電流は、印加電界の  $\sinh$  に比例することになり、低電界と高電界では次のように近似されている。

(1) 低電界 :  $eEa \ll \kappa T$

$$J = 2ena\nu \cdot (eEa/\kappa T) \cdot \exp(-U/\kappa T) \quad (2A-12)$$

(2) 高電界 :  $eEa \gg \kappa T$

$$J = 2ena\nu \cdot \exp(eEa/2\kappa T) \cdot \exp(-U/\kappa T) \quad (2A-13)$$

すなわち、低電界では  $J \propto E$  のオーム則が成立し、高電界では  $\ln J \propto E$  となる。



## 参考文献

- (1) T. Miyamoto and K. Shibata: J. Appl. Phys. 44, 5371 (1973)
- (2) R. Lowell: J. Phys. D: Appl. Phys. 7, 1518 (1974)
- (3) D. Ito, K. Yoshino and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys. 13, 1923 (1974)
- (4) H. Maeda and T. Nakakita: Trans. IEE Japan. 98 A, 503 (1978)
- (5) Shell Chemical Co. Engineering News 101, pp.4.
- (6) Matsunami Glass Ind. Ltd. Products Guide.
- (7) T. Miyamoto and K. Shibata: J. Appl. Phys. 44, 5371 (1973)
- (8) S. Mita and K. Yahagi : Jpn. J. Appl. Phys. 17, 1719 (1978)
- (9) K. Yahagi and Y. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys. 16, 1259 (1977)
- (10) S. P. Timoshenko: D. VAN NOSTAND COMPANY, INC (1935)
- (11) M. Ieda, G. Sawa, S. Nakamura and Y. Nishio: J. Appl. Phys. 41, 2796 (1975)
- (12) R. A. Creswell and M. M. Perlman: J. Appl. Phys. 41, 2365 (1970)
- (13) M. M. Perlman: J. Appl. Phys. 42, 2645 (1971)
- (14) R.R. Haering and E.N. Adams: Phys. Rev. 117, 451, (1960)
- (15) T.G. Simons and G.W.E. Taylor: Phys. Rev. B 5, 1619, (1972)
- (16) 犬石, 家田, 中島, 川辺 : 「誘電体現象論」, 電気学会, pp.228-236 (1979)

## 第3章 エポキシ/アルミナ複合絶縁系の光電導に及ぼす界面の効果

### 3.1 緒言

エポキシ複合絶縁系に対して要求される性能は年々多様化、高度化している。これらの複合絶縁系では、エポキシ樹脂と充填剤、導体との熱膨張係数の不整合により機械的ストレスが生じている。機器絶縁の高電界化に対処し、より良い絶縁設計を行うには、界面での電気的な現象だけではなく複合絶縁系の電気特性に及ぼす機械的ストレスの効果について解明する必要がある。2章で機械的ストレスが電子性伝導に及ぼす効果について明らかにした[1, 2]。本章では、機械的ストレスが加わる高分子/充填剤界面における電荷交換、界面キャリアトラップ、電子性キャリアの移動およびそれらに及ぼす界面効果について取り上げる。

複合絶縁系の界面現象の解析には、従来、熱刺激電流(TSC)法が使われることが多かった。Tanakaらはエポキシ-マイカ，ポリスチレン-マイカ複合系のTSCを解析し、イオン性キャリアによる界面分極がマクスウェル・ワグナーモデルで説明できることを報告している[3, 4]。Van TurnhoutはTSC法を用いてテフロンFEP/ポリイミド複合系にマクスウェル・ワグナー型界面分極が形成されることを示した[5]。またSuzuokiらはPE(ポリエチレン)/EVA(エチレン・ビニルアセテート共重合体)ラミネートフィルムのTSCなどを解析し、高分子/高分子複合系に単純なマクスウェル・ワグナーモデルが適用できない場合があることを示した[6, 7]。Tanakaらの報告は高分子/無機複合系の低電界でのイオン性キャリアによる界面現象を扱ったもので、Van TurnhoutやSuzuokiの報告は高分子/高分子界面に関するものである。このように本研究で対象としているような高電界域での高分子/無機材料界面の電子的性質に関連する報告はほとんどない。

また、複合系の電気絶縁破壊に関する従来の研究は高分子中に無機粒子を分散させた系を用いたものがほとんどである。このような系では、多数の界面が複雑に接合しており、単一の界面の特性を明らかにすることは困難である。

本章では、複合系の単一の界面だけを取り出したモデル系としてエポキシ/アルミナ二層試料を作製し、エポキシ/アルミナ界面が高電界での電子性伝導に及ぼす影響について、光電導法とTSC法を用いて検討する[8, 9]。

### 3.2 試料及び実験方法

#### 3.2.1 試料

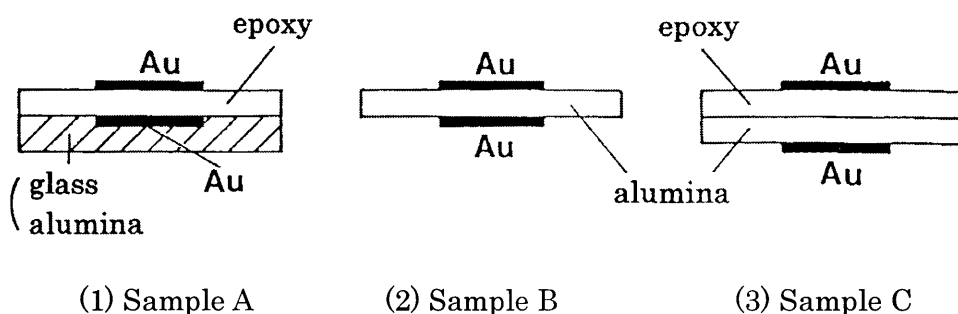


Fig. 3-1 Configurations of samples

実験に用いたエポキシ樹脂はビスフェノールA形エポキシ樹脂（シェル化学社製、エピコート828）に硬化剤の無水ヘキサヒドロフタル酸（HHPA）80部と硬化触媒の2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP-30）2部を配合した後、358 Kで2時間硬化し、423 Kで後硬化を16.5時間行って作製した。

Fig. 3-1 に実験に使用した試料の形状を示す。試料Aはあらかじめ金電極を真空蒸着したガラス基板とアルミニウムの微粒子とアルコールから化学合成された（三菱マテリアル）アルミナ基板上に作製した約  $30\ \mu\text{m}$  のエポキシフィルム、試料Bは約  $30\ \mu\text{m}$  のアルミナ単層フィルム、試料Cは界面を形成するためエポキシとアルミナを複合させた二層試料である。いずれも両面に金電極を蒸着したが、片面の電極は光を十分に透過させるために半透明にした。

### 3.2.2 実験方法

光電流スペクトルは100 Kで  $250\text{kV/cm}$  の電界を印加したままモノクロメータ（ニコンG-250）で単色化したXeランプ光を長波長側から  $0.25\text{nm/s}$  の速度で掃引しながら振動容量型微少電流計（アドバンテスト TR-8401）で測定した。光電流の電界依存性は100 Kないし293 Kで、278 nmの単色光をエポキシ側から照射して求めた。100 Kでは定常光電流として10分値、293 Kでは20分値を採用した。エポキシ樹脂の光学的吸収は300 nmより短い波長域で起こっているため、278 nmの光照射により照射面電極近傍の非常に薄い領域で電子・ホール対が生成する。印加電圧の極性を変えることにより、これらのうち一方のキャリアのみを対向電極に向かって輸送できる。

TSC測定は以下のように行った。電子あるいはホールをトラップさせるため100 Kで、各試料に  $250\text{kV/cm}$  の電界を10分間印加した後、電界を印加したまま278 nmの単色光を40分間照射する（光エレクトレットの形成）。その後、試料を短絡して  $6\text{K/min}$  の速度で昇温し、電流を測定する。

本研究では、エポキシ側から供給された電荷キャリアに与える界面の効果に注目している。従って、エポキシ/アルミナ複合系の光電流スペクトルの観測、光電流の電界依存性の測定、また、光エレクトレットの形成時には、エポキシ側から光照射を行っている。電流の正方向は、それが

試料内を照射面電極から対向電極に向かって流れる方向とする。また、各測定の前に試料作製時や測定以前にトラップされたキャリアを解放させるため、473Kで5分間熱処理した。なお、すべての測定と熱処理は約 $10^{-3}$ Paの真空下で行った。

### 3.3 実験結果及び考察

#### 3.3.1 低温での光電流

エポキシ樹脂は熱的、機械的、電氣的に優れた特性を有する絶縁材料として広く用いられているが、低温で機械的ストレスが加わると、それによって導入される分子鎖の切断やマイクロポイドなどの欠陥がエポキシ樹脂の電子性伝導に影響を及ぼすと考えられる[1]。すなわち、機械的ストレスによる欠陥はホールに対する準位を形成し、比較的深いレベルのものはトラッピングセンターとして働くために空間電荷分極が生じ、新しいTSCピークの原因になる、比較的浅いレベルのものはホールに対するホッピングセンターとして振舞うためにホール伝導が促進される。その結果、低温、高電界では機械的ストレスにより、ホールのほうが電子より動きやすくなる。Fig.3-2はアルミナフィルム（試料B）の光電流スペクトルを示す。実線は正バイアスを照射面電極に印加した場合の光電流で、破線は負バイアスを加えた場合の光電流である。以後、

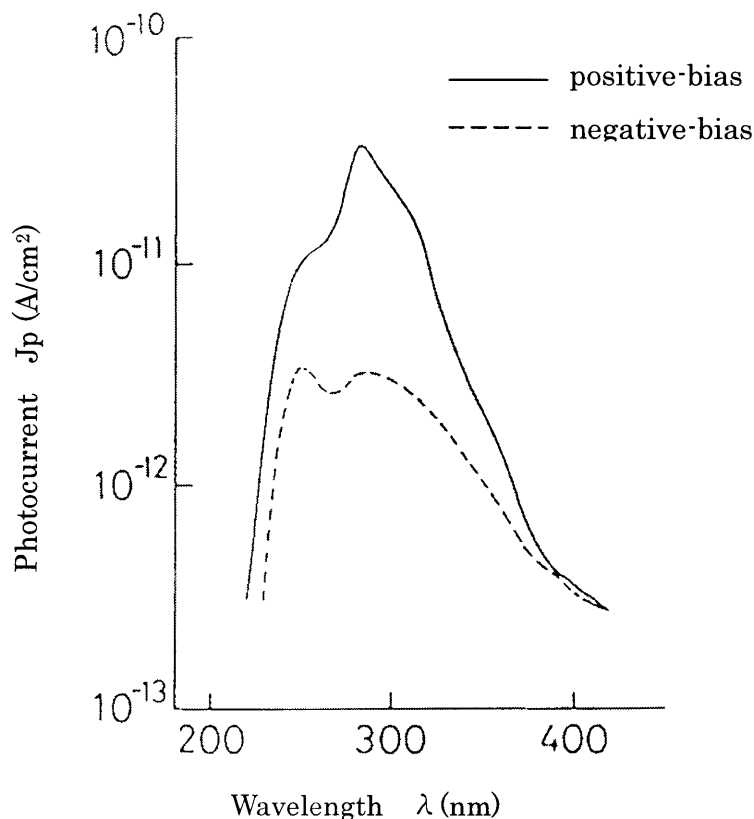


Fig. 3-2 Photocurrent of alumina (sample B, 100 K).

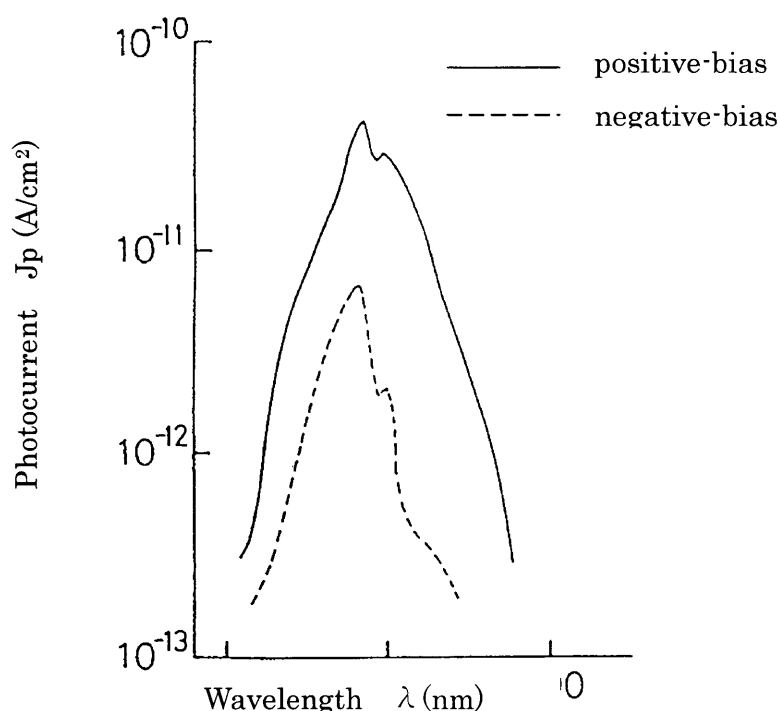


Fig. 3-3 Photocurrent of epoxy/alumina composite (sample C, 100 K).

それぞれを正バイアス下、負バイアス下と呼ぶことにする。実線のホールによる光電流は破線の電子による光電流より約1桁大きい。アルミナの光吸収スペクトルは光電流スペクトルと対応しているため、照射光はアルミナ表面でほぼ吸収される。これらの結果はアルミナにおいても電子よりホールの方が動きやすいことを示唆している。このホールの動きやすさと機械的ストレスの関係について検討するため、熱膨張係数がアルミナ ( $7.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) と約1桁違うエポキシ樹脂 ( $5.6 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ ) をアルミナに接着させた試料を作製し、光電流を測定したが変化がなく、アルミナのホール伝導はこの程度の機械的ストレスにはほとんど影響されないと考えられる。以上のような性質をもつエポキシ樹脂とアルミナフィルムを接着させた複合系(試料C)の光電流スペクトルを測定したのが Fig. 3-3 である。これはエポキシ樹脂の光電流スペクトルとほぼ一致している[1]。図の実線で示される正バイアス下のホールによる光電流は破線で示される負バイアス下の電子による光電流より約1桁大きい。300nmより短波長の照射光はエポキシ表面で吸収され、アルミナ層に達しない。従って、以上の結果は複合系のホールも低温、高電界では、電子より動きやすいことを示唆している。これはエポキシ層における機械的ストレスの効果とアルミナ層におけるホールの動きやすさによると考えられる。すなわちエポキシとアルミナの熱膨張係数の違いなどによる機械的ストレスがエポキシ層のホール伝導を促進させることと、アルミナ層でもホール伝導が優勢であることによると考えられる。このように低温、高電界下ではホール伝導が

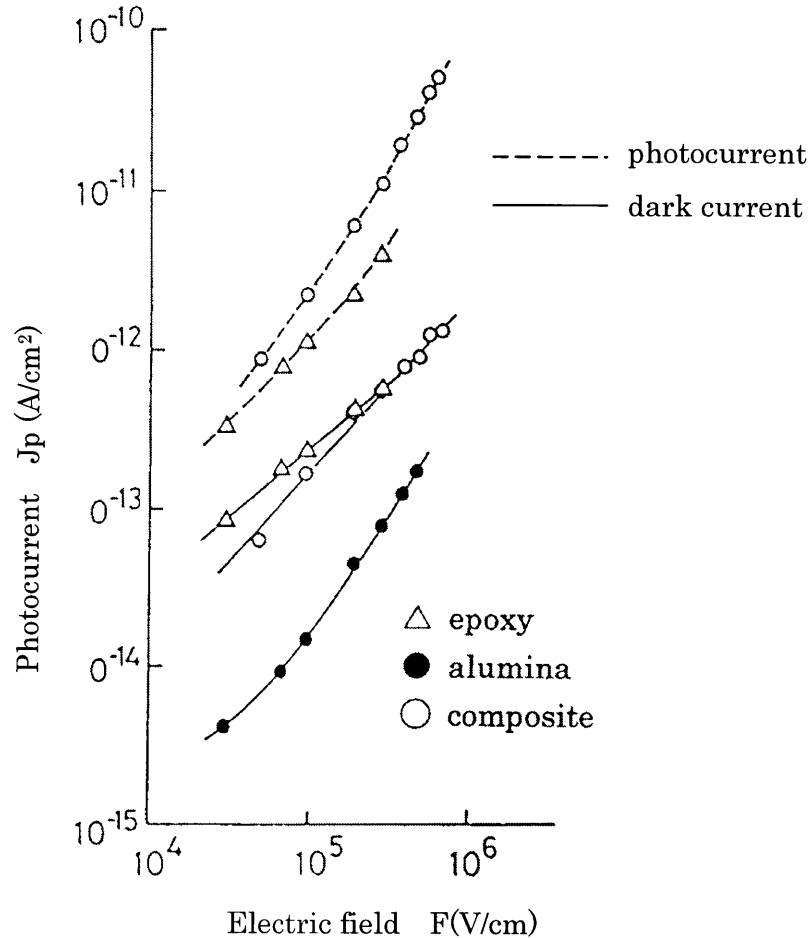


Fig. 3-4 Electrical field dependence of photocurrents and dark currents in epoxy resin, alumina, composite (100 K).

エポキシ/アルミナ複合系の光電導を支配していることが明らかになった。そこで、本章では、ホールの振舞いについてのみ論ずることとする。

Fig. 3-4 はエポキシ樹脂 (試料A)、エポキシ/アルミナ複合系 (試料C) 光電流と暗電流およびアルミナ (試料B) の暗電流の電界依存性を示している。ここで、アルミナの光電流を図示していないのは、278nm の照射光がエポキシ表面で吸収され、アルミナ層には達していないからである。なお、以後、図の電界強度は印加電圧を試料全体の厚みで割った平均電界を意味する。複合系の光電流はエポキシ樹脂の光電流と同レベルにあり、アルミナの暗電流よりも2桁ほど大きい。他方、複合系の暗電流はエポキシ樹脂の暗電流と同レベルで、アルミナの暗電流よりは約1桁大きい。従来、複合絶縁系の電導はマクスウェル・ワグナーモデルで説明されてきた。これによれば、複合系の電導は導電率の低い層により制限されるが、Fig. 3-4 に示すようにエポキシ/アルミナ複合系の光電導と暗電導はアルミナの小さい導電率により制限されてはいない。このようにFig. 3-4の結果はこれまで複合系の解析に広く利用されてきたこのモデルが単純には適用できないことを示唆している。

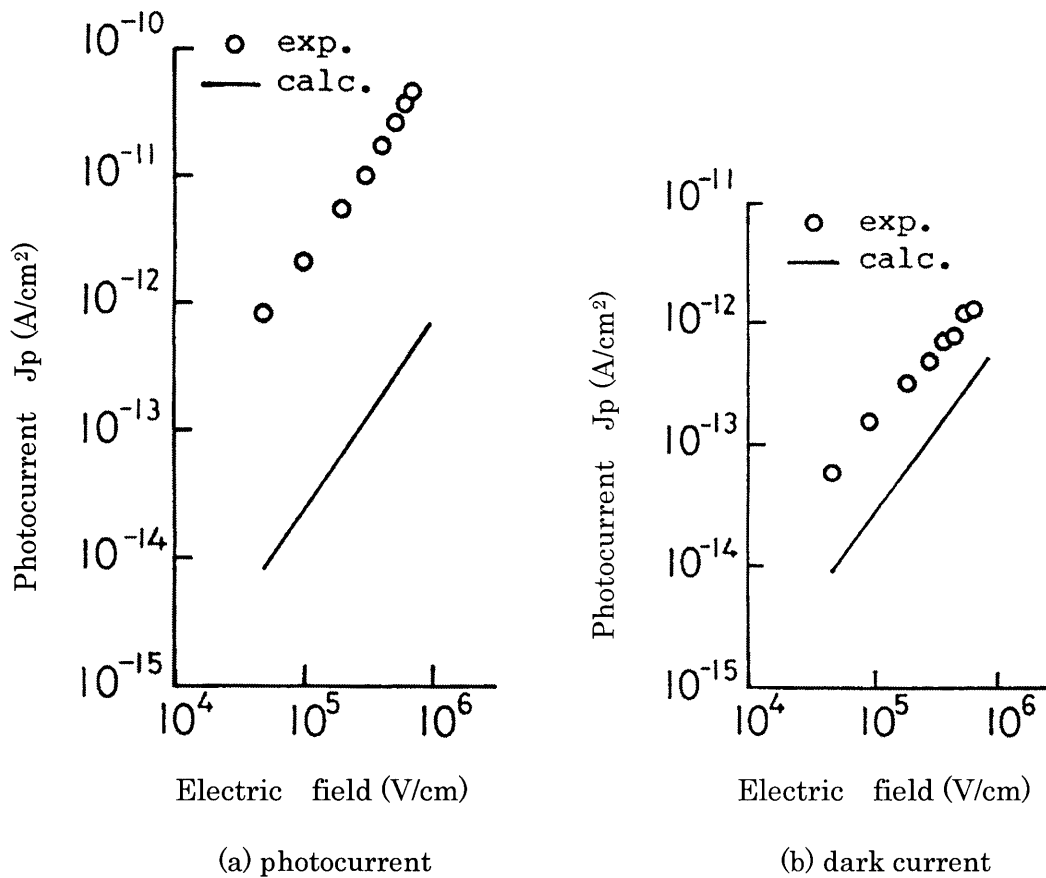


Fig. 3-5 Calculated and experimental photocurrents and dark current in a composite (100 K).

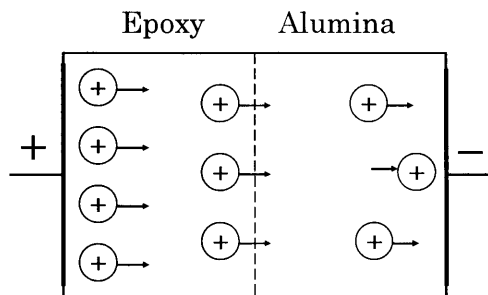


Fig. 3-6 Model for electrical conduction in a composite

このことを定量的に確かめるために、マクスウェル・ワグナーモデルを用いて、複合系の光電流と暗電流を計算した。計算に際してはエポキシ樹脂の暗電流の電界依存性 (Fig. 3-4) を考慮した数値計算によって複合系の各層の電圧分担を求めた。この電圧分担と試料全体の厚さから複合系の光電流と暗電流を計算すると Fig. 3-5 のようになる。なお、計算に必要な高電界でのアルミナの暗電流を測定できなかったため、600kV/cm 以上の値は実測できた電流-電界特性から推定

して数値計算を行った。実線で示す光電流と暗電流の計算値はともに実測値と一致しない。このようにエポキシ/アルミナ複合系の電導が単純なマクスウェル・ワグナーモデルでは説明できないことが確認された。これらの結果は複合系の各構成要素の導電率が互いに独立ではないことを示している。このような現象を説明する電導モデルとして次のようなものが考えられる。エポキシ層の極めて薄い表面領域に生成され、エポキシ層内を移動したホールの大部分がエポキシ/アルミナ界面を通過してアルミナ層に達し、アルミナの導電率を2桁増大させる (Fig. 3-6)。このような現象は、2種類の高分子材料をラミネートしたPE/EVA複合系の暗電導にも見られ、これと同様なモデルで説明された[6, 7]。エポキシ/アルミナ複合系のように、化学的、物理的構造が大きく異なる有機材料と無機材料の複合界面でも同様の電荷の移動が起こることが示された。以下、本論文では、電導がマクスウェル・ワグナーモデルで説明できる場合をマクスウェル・ワグナー型電導、説明できない場合を非マクスウェル・ワグナー型電導と表記する (本章付録参照)。

### 3.3.2 光エレクトレットからのTSC

前節では、エポキシ側から輸送されたホールの移動に及ぼす界面の効果について述べた。ここでは移動キャリアが界面あるいは界面付近にトラップされる様子を明らかにするために、低温で形成した光エレクトレットからのTSCを測定した。Fig. 3-7はエポキシ/アルミナ複合系(試料C)の光エレクトレットからのTSCスペクトルを示す。実線は照射面電極(エポキシ側)に正バイアスを印加して光エレクトレットを形成したときのTSCであり、破線は負バイアス下で形成された光エレクトレットからのTSCである。7種類のTSCピークのうち $P_1, P_2, P_5, P_6$ ピークはFig. 3-8に示すエポキシ樹脂(試料A)のTSCにも観測されるピークである。既報[1, 2]で述べたように、120K付近の $P_1$ ピークはダイポールの脱分極、170K付近の $P_2$ ピークは電子性キャリアトラップ、247K付近の $P_5$ ピークおよび400K付近の $P_6$ ピークはともに機械的ストレスによってもたらされた欠陥準位に起因すると考えられる。ここでは複合系に特有な200K付近の $P_3, P_4$ ピーク、更に450K付近の $P_7$ ピークに着目することにする。

これらのピークの起源を明らかにするためにアルミナ(試料B)のTSCスペクトルを測定した (Fig. 3-9)。観測された4つのピークのうち、200K付近の $P_4''$ ピークは複合系の200K付近の $P_3, P_4$ ピークとほとんど同じ大きさであるが、同じ温度域にあるエポキシの $P_4'$ ピークに比べ、約1桁大きい。また、光エレクトレットを形成する際に照射する278nmの単色光はアルミナ層には到達しない。これらの結果は複合系の $P_3, P_4$ ピークがエポキシ/アルミナ界面もしくはアルミナバルクにあるホールトラップに起因するピークであることを示唆している。次に450K付近のTSCピークの起源について検討する。エポキシ樹脂単体の $P_7'$ ピークは分極方向に流れる反転TSCであるが、対応する複合系の $P_7$ ピークは脱分極方向に現れる。またアルミナ単体の場合、光照射せずにバイアスのみでポーリングしてもTSCピークを生じない。これらのことは以下のように説明される。エポキシ単体の場合には、エポキシ表面で生成されたホールの一部は対向電極付近まで移動し、トラップされる。これらは昇温時に対向電極方向に移動し、反転TSCを生



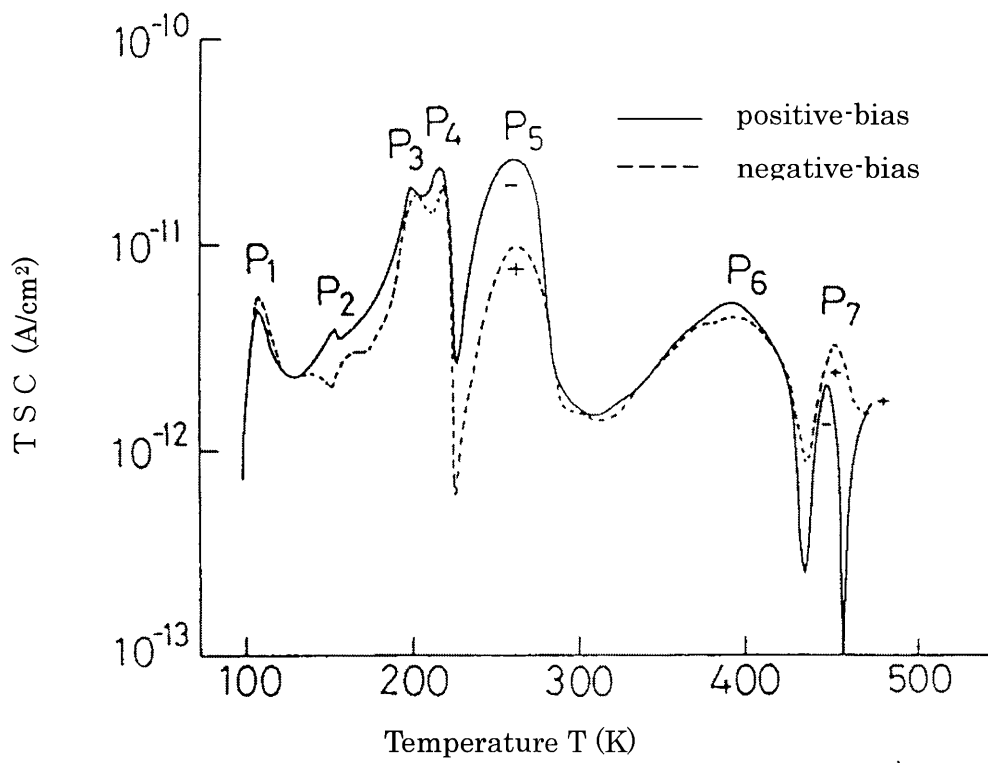


Fig. 3-7 TSC spectra of epoxy/alumina composite (sample C).

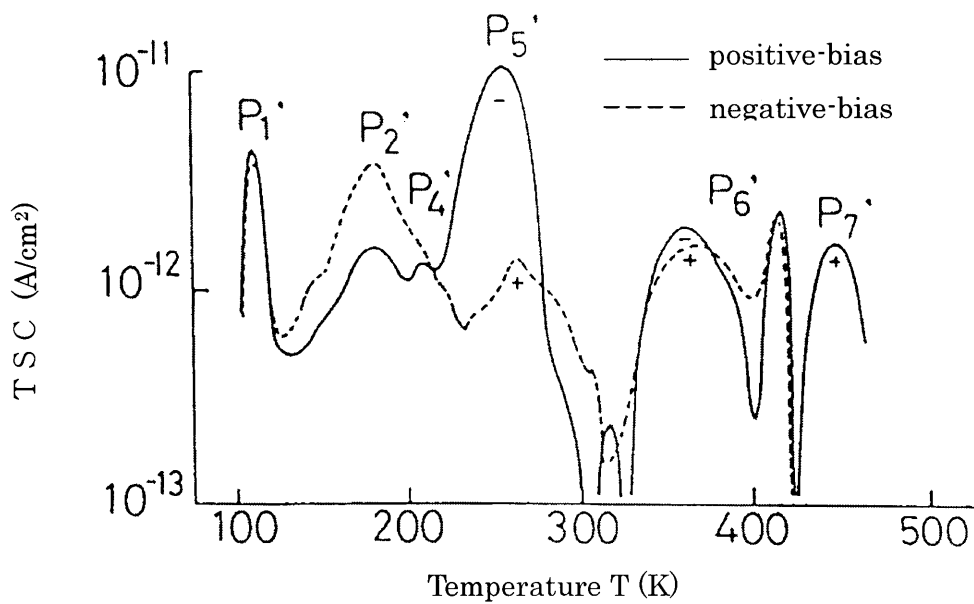


Fig. 3-8 TSC spectra of epoxy resin (sample A).

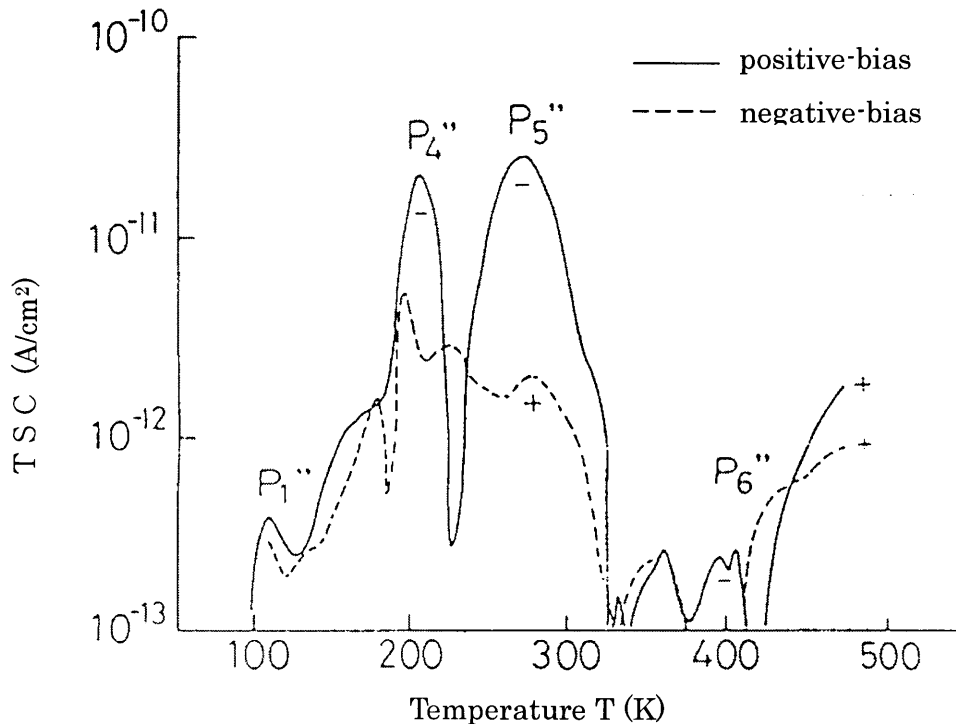


Fig. 3-9 TSC spectra of alumina (sample B).

じる。一方、エポキシとアルミナの複合試料では移動してきたホールの一部がアルミナにブロックされ、トラップされる。これらのホールは昇温時に解放され、脱分極方向に流れるものと考えられる。このブロック機構の詳細については今のところ不明である。このように  $P_7$  ピークはエポキシ/アルミナ界面あるいは界面近くのエポキシバルクのホールトラップによるピークであるとされる。以下のようにホールの一部はエポキシ/アルミナ界面あるいは界面付近にトラップされ、複合系に新しい TSC ピークを生じると考えられる。

### 3.3.3 室温での光電流

低温での複合系の電導は単純なマクスウェル・ワグナーモデルで説明できないことを示した。ここではエポキシ側から輸送されたホールの室温での伝導に与える界面の効果について、光電導法を主に用いて検討する。

Fig. 3-10 はエポキシ樹脂 (試料A)、アルミナ (試料B)、エポキシ/アルミナ複合系 (試料C) の光電流と暗電流の電界依存性を示している。破線は光電流、実線は暗電流を示す。複合系とエポキシ単体とでは電流の電界依存性が異なる。また複合系の光電流はエポキシ樹脂の光電流よりも小さく、アルミナの暗電流と同じレベルの大きさにある。他方、複合系の暗電流はアルミナの暗電流より小さく、エポキシ樹脂の暗電流と同じレベルにある。このように複合系の光電導はアルミナの暗電導に、暗電導はエポキシ樹脂の暗電導により制限される。複合系の光電流と暗電流をマクスウェル・ワグナーモデルを用いて数値計算により求め、実測値と比較すると Fig. 3-11 に

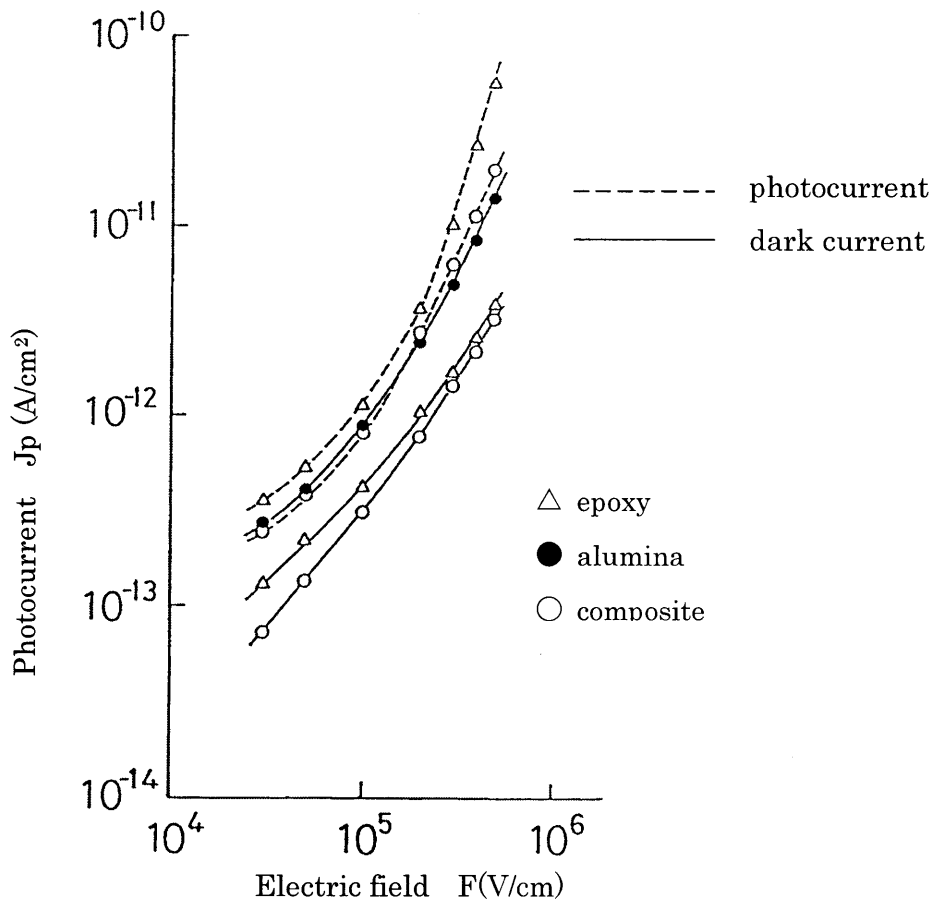


Fig. 3-10 Electrical field dependence of photocurrents and dark currents in epoxy resin, alumina, epoxy resin-alumina composite (293 K).

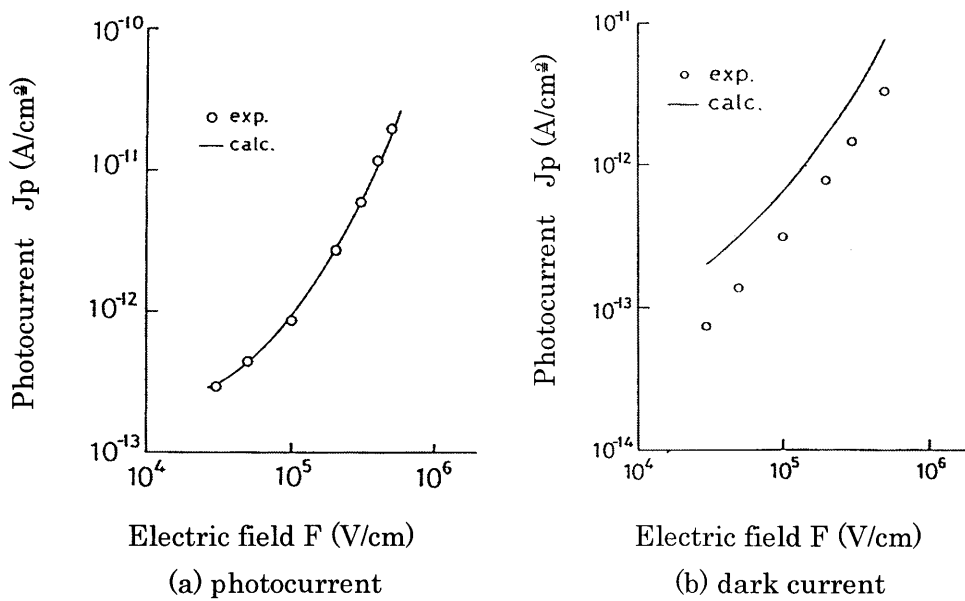


Fig. 3-11 Calculated and experimental photocurrent and dark current in a composite (293 K).

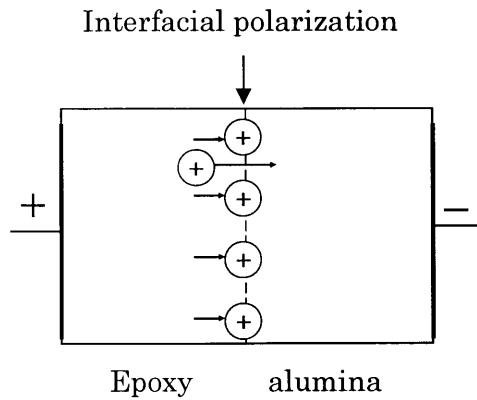


Fig. 3-12 Model for photoconduction in a composite.

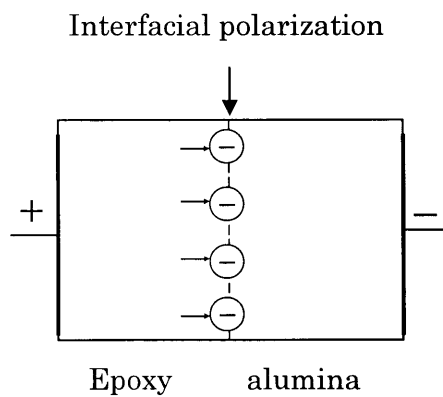


Fig. 3-13 Model for dark conduction in a composite.

示すように、計算値は実測値とよく一致した。これはマクスウェル・ワグナーモデルで複合系の室温での光電導および暗電導が説明できることを示唆している。

以上の結果より次のような電導モデルが考えられる。光電導の場合 (Fig. 3-12)、エポキシ層にある極めて薄いキャリア生成層から輸送されたホールがエポキシ/アルミナ界面に蓄積されて界面分極が形成され、その結果、各層の電圧分担が変化し、アルミナ層の電界が高くなる。一方、暗電導の場合 (Fig. 3-13)、電導がエポキシ層により制限されることからアルミナ層内の負極性キャリアが界面に蓄積して電圧分担が変化し、定常時にはエポキシ層の電界が高くなる。この場合、測定温度が室温であることおよび光照射を行っていないことより、この負極性キャリアはイオンの可能性がある。

エポキシ/アルミナ複合系の低温と室温における電導は Table 3.1. のようにまとめられる。低温では光電導、暗電導ともに単純なマクスウェル・ワグナー型電導とはならず、室温の場合は光電導、暗電導ともにマクスウェル・ワグナー型である。このように同じ材料の組み合わせでありながら、低温と室温とで大きく特性が異なる。これは界面における電荷交換の温度依存性、更に

Table 2.1 Electrical conduction model for epoxy / alumina composite.

	Low Temperature	Room Temperature
Photocurrent	Not M · W Type	M · W Type
Dominant carrier	Hole	Hole
Dark current	Not M · W Type	M · W Type
Dominant carrier	Positive carrier in epoxy layer	Negative carrier in alumina layer

M-W Type: Maxwell-Wagner Type

機械的ストレスの影響などバランスに起因するものと考えられ、詳細については4、5章で検討する。

### 3.4 結 言

エポキシ/アルミナ複合系の光電流と暗電流の電界依存性および熱刺激電流 (T S C) について調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) エポキシ/アルミナ複合系においても、低温、高電界では、電子よりもホールのほうが動きやすい。
- (2) 低温、高電界では、エポキシ領域にあるホールの大部分はエポキシ/アルミナ界面を通過してアルミナ層に達し、その導電率を増大させる。このような現象は単純なマクスウェル・ワグナーモデルで説明できない。
- (3) エポキシ/アルミナ界面の導入によって界面に起因すると考えられる新たな2種類のT S Cピークを生じた。
- (4) 室温、高電界では、エポキシ/アルミナ複合系の光電流はアルミナ層に制限されるが暗電流はエポキシ層により制限され、ともにマクスウェル・ワグナーモデルで説明できる。

このようにエポキシ/アルミナ界面の電気的特性は温度やキャリア種に大きく影響されることが明らかになった。

### 第3章の付録

#### 複合絶縁系の電導モデル

##### (1) マクスウェル・ワグナー型電導

異種の絶縁体を熱溶着などの方法で張り合わせ、電圧を印加すると界面に電荷が蓄積する場合がある。この現象はマックスウェル・ワグナー分極として知られており[10]、実用の複合絶縁系の電界解析にこのモデルを使うことが多い。このモデルには、絶縁体の特性を記述するパラメータとして誘電率と導電率が用いられている。

簡単のために Fig. 3A-1 に示すような絶縁体①と②が二層をなしている複合絶縁系を考える。ただし、誘電率を  $\epsilon$ 、抵抗率を  $\rho$ 、導電率を  $\sigma$ 、各層にかかる電界を  $E$ 、層の厚さを  $d$ 、伝導電流密度を  $J$  とする。過渡状態においては、 $\epsilon_1 \rho_1 \neq \epsilon_2 \rho_2$  の場合には、伝導電流  $J_1$  と  $J_2$  が等しくなるまで界面に電荷が蓄積される。定常時には、各層を流れる電流は等しいので、次式がなりたつ。

$$J = J_1 = J_2 = \sigma_1 E_1 = \sigma_2 E_2 \quad (3A-1)$$

ここで、印加電圧を  $V$ 、平均電界を  $E$  とすると次式が成り立つ。

$$V = (d_1 + d_2)E = d_1 E_1 + d_2 E_2 \quad (3A-2)$$

Insulator ①	Insulator ②
$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
$\sigma_1$	$\sigma_2$
$E_1$	$E_2$
$d_1$	$d_2$
$J_1$	$J_2$

Fig.3A-1 Two layer model in Composite.

簡単のため絶縁体の厚さが等しいとすると、定常電流は次のように表される。

$$d_1 = d_2 = d \quad (3A-3)$$

$$J = \frac{\sigma_1 \sigma_2 V}{\sigma_1 + \sigma_2 d} \quad (3A-4)$$

ここで、 $\sigma_1 \gg \sigma_2$  とすると、伝導電流は次のようになる。

$$J \cong \sigma_2 \frac{V}{d} \quad (3A-5)$$

このよつに定常状態での伝導電流は導電率の低い層により制限される。

## (2) 非マクスウェル・ワグナー型電導

マクスウェル・ワグナー型電導は複合系の電導が導電率の低い層により制限される。しかし、実際の複合絶縁系においては、導電率の低い層により制限されず、導電率の高い層と同じレベルの電導を示すことがある[6]。ここで、単体では、絶縁体②の導電率は絶縁体①の導電率より低いにもかかわらず ( $\sigma_1 \gg \sigma_2$ )、積層すると複合系の伝導電流は絶縁体②の低い導電率によって制限されず、導電率の高い絶縁体①単体の電流と同程度になる場合について考える。すなわち複合絶縁系の伝導電流  $\sigma_1 E_1 (= \sigma_2 E_2)$  が導電率の高い絶縁体単体①の電流  $\sigma_1 E$  にほぼ等しいとする。

$$\sigma_1 E_1 \cong \sigma_1 E \quad (3A-6)$$

この時も (3A-1)、(3A-2) 式と同様の関係が成り立つため

$$E_2 = E_1 \quad (3A-7)$$

$$\sigma_2 = \sigma_1 \quad (3A-8)$$

となる。

これは絶縁層②の見かけの導電率  $\sigma_2$  が単体の場合より増大していることを示す。すなわち単体では  $\sigma_1 \geq \sigma_2$  のような関係にあっても、絶縁層①から絶縁層②にキャリアが注入されて、絶縁層②の見かけの導電率が増大し、各層の導電率を互いに独立として扱えないことを示している。

## 参考文献

- (1) A. Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: IEEE Trans. Elect. Insulation, **EI-23**, 201 (1988)
- (2) A. Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: Trans. IEE of Japan, **108**, 187 (1988)
- (3) T. Tanaka, S. Hayashi and K. Shibayama : Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 3413 (1977)
- (4) T. Tanaka, S. Hayashi, S. Hirabayashi and K. Shibayama : J. Appl. Phys., **49**, 2490 (1978)
- (5) J. van Turnhout : Polymer J. **2**, 173 (1971)
- (6) Y. Suzuoki, G. Cai, T. Mizutani and M. Ieda :Jpn. J. Appl. Phys., **21**, 1759 (1982)
- (7) Y. Suzuoki, G. Cai, T. Mizutani and M. Ieda :J. Phys. : Appl. Phys., **17**, 141 (1984)
- (8) 川本, 鈴置, 池尻, 水谷, 家田 : 電学論A, **110**, 881-887 (1990)
- (9) 川本 : 高分子・無機材料界面の電子的性質の解明と高電界用複合材料の開発、平成 3, 4 年度科学研究費補助金(一般研究 C)研究成果報告書 (1992)
- (10) J.C. Maxwell: "A Treatise on Electricity & Magnetism", (Oxford University Press, Oxford, (1891)



## 第4章 エポキシ/アルミナ複合系の電導に及ぼす界面の効果 ーキャリアの移動方向とキャリア種による変化ー

### 4.1 緒言

エポキシ樹脂は、その熱的・機械的・化学的特性を改善するため、シリカ、アルミナなどの充填剤を加えて用いられることが多い。近年、高電圧機器のコンパクト化に伴ってエポキシ複合絶縁系に加わる電界は高くなってきており、高電界下での絶縁特性に及ぼす界面効果の詳細な把握が求められている。

エポキシ複合絶縁系の充填剤はそのバリア効果によってトリーの進展を抑制するが、粒径が小さいと抑制効果がなくなる [1-3]。また、粒子界面に欠陥が導入されると絶縁破壊や絶縁劣化が界面に沿って進展しやすくなる [4, 5]。エポキシ複合絶縁系の電導はエポキシ樹脂と充填剤との界面に沿った電導と界面を横切る電導に大別できる。交流高電界下での電導に及ぼす界面効果で、電界方向によって異方性が予想されるのは界面を横切る電導である。従って、界面を横切る電導に及ぼす界面の効果について検討する必要がある。

エポキシ樹脂は、実際の絶縁システムにおいて、シリカやアルミナのような無機材料との複合系として用いられており、機械的ストレス下で電界にさらされている。第2章では、エポキシ樹脂の電子性キャリアの輸送と蓄積に及ぼす機械的ストレスの効果について検討を行い、低温では機械的ストレスによってエポキシ樹脂中に欠陥準位が形成されてホール伝導が促進されること、また、室温では、ホールと電子に対するトラップ準位が導入されて空間電荷分極が形成されることを示した [6, 7]。

エポキシ樹脂中の電子性キャリアは無機材料との界面に沿って伝導するだけでなく、界面を横切る方向にも伝導している。そこで、第3章では、単一の界面だけを取り出したエポキシ/アルミナ二層試料を作製して界面が電子性伝導に及ぼす効果について検討した [8, 9]。その結果、低温では機械的ストレスの効果により電子よりホールが動き易いこと、また、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ側から輸送されたホールの一部は界面あるいは界面付近にトラップされるが、大部分は界面を通過してアルミナ層の導電率を増大させることを示した。しかし、室温では、エポキシ側から輸送されたホールはアルミナ層に制限される伝導を示す。

実際のエポキシ樹脂複合絶縁系では、第3章の場合とは逆に、アルミナ側からホールが輸送されることも、また、電子の界面通過もあり得る。そこで、本章では、エポキシ/アルミナ二層試料を用いてアルミナ側から輸送されたホール及びエポキシ側から輸送された電子のエポキシ/アルミナ界面での輸送過程を調べ、第3章の結果とも比較しながらエポキシ複合絶縁系の電導に及ぼす電子性キャリアの移動方向、キャリア種の影響について検討する。さらに、暗電導に及ぼす

効果を調べ、複合系の光電導に及ぼす界面効果との対応関係、界面での電荷交換の非対称性について考察する。

## 4.2 試料の作製及び実験方法

### 4.2.1 試料

用いたエポキシ樹脂は、前報と同様ビスフェノールA型（エポキシ当量 189~194、平均分子量350）である。試料は液状エポキシ樹脂（Epikote 828）100部に対し液状無水ヘキサヒドロフタル酸（HHPA）80部と硬化触媒のトリスフェノール（DMP-30）2部を配合した後、353Kで2時間硬化し、更に423Kで16.5時間後硬化させた。Fig. 4-1に実験に使用した3種類の試料形状を示す。試料Aはあらかじめ金電極を真空蒸着したガラスあるいはアルミナの基板の上に作製した約30 $\mu$ mのエポキシフィルム、試料Bは約30 $\mu$ mのアルミナ単層フィルム、試料Cは界面を形成す

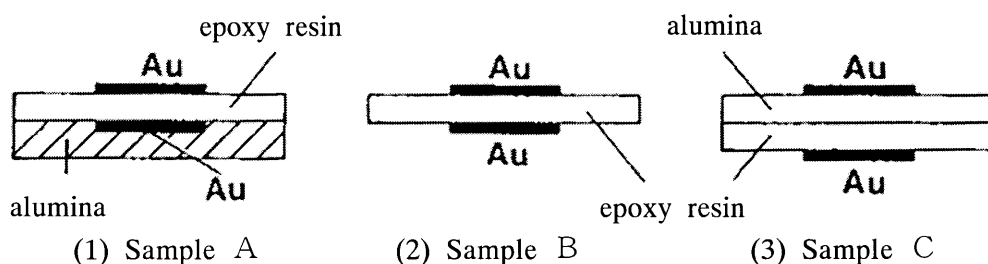


Fig.4-1 Three kinds of samples used.

るため、アルミナ上にエポキシ薄膜を形成した二層試料である。アルミナフィルムはアルミニウムの微粒子とアルコールを化学合成して作製された $\alpha$ 型結晶である（三菱マテリアル製）。いずれの試料も両面に蒸着金電極を有し、片面は光が十分に透過するように半透明電極とした。

### 4.2.2 実験方法

アルミナ側から輸送されたホールの伝導に及ぼすエポキシ-アルミナ界面の効果を調べるための光電流の測定手順は次の通りである。定常光電流は、エポキシ-アルミナ二層試料の照射面電極のアルミナ側に正バイアスを印加して暗電流が定常値に達した後、モノクロメータ（ニコンG-250）で単色化したXeランプ光を照射して測定した。定常光電流の電界依存性は100Kないし300Kで、230nmの単色光をアルミナ側から照射して求めた。定常光電流として10分値を採用した。用いたアルミナフィルムの光透過率は230nmのUV光に対して零パーセントであった。しかし、アルミナをエポキシに接触させると散乱光がエポキシ層に入射し、見かけ上約7パーセントの透過率となる。230nmのUV光の照射によりアルミナの照射面電極近傍には電子・ホール

対が生成する。正バイアスの印加により対向電極に向かってホールが輸送される。

次に、エポキシ側から電子を輸送する場合には、照射面電極のエポキシ側に負バイアスを加え、エポキシ側から278 nmの単色光を照射して定常光電流を測定した。この278 nmの光に対するエポキシ樹脂の透過率は零パーセントで、エポキシ樹脂の表面層に電子・ホール対が生成する。この場合、負バイアスの印加により対向電極に向かって電子が輸送される。測定温度は100 Kと300 Kである。

T S C測定は以下のように行った。各試料に 250 kV/cmの電界を10分間印加した後、電界を印加したまま230 nmの単色光をアルミナ側から40分間照射して光エレクトレットを形成する。その後、試料を短絡して6 K/minの速度で昇温してT S Cを測定した。

電流の正方向は、電流が試料内を照射面電極から対向電極に向かって流れる方向とする。また、各測定の前に試料作製時や測定以前にトラップされたキャリアを解放するため、473 K で5分間熱処理した。なお、光電流とT S Cを測定するときの熱処理はいずれも約 $10^{-3}$  Paの真空下で行った。

## 4.3 実験結果及び考察

### 4.3.1 アルミナ側から輸送されたホール

#### 4.3.1.1 低温での光電流および暗電流

Fig. 4-2は室温でのエポキシ樹脂（試料A）、エポキシ/アルミナ複合系（試料C）の光電流とアルミナ単体（試料B）の暗電流の電界依存性を示している。前述したようにエポキシ層には、接触するアルミナフィルムから微弱な散乱光が入射するため、複合系の光電流にはエポキシ層に入射した散乱光による光電流成分が加わることになる。従って、複合系の光電流を理論計算する場合、エポキシの暗電流にアルミナ層を通過する微弱光によるエポキシの光電流成分を加えた電流値を必要とする。そこで、Fig. 4-2では、アルミナフィルムをエポキシフィルムに重ねて230 nmの単色光をアルミナ側から照射しながら測定した定常電流をエポキシ単体の暗電流として用いた。図示する電界強度はバイアス電圧を試料全体の厚みで割った平均電界を意味する。

複合系のホールによる光電流は低電界になるほどアルミナの光電流に近づき、高電界になるほど離れていく。また、複合系の光電流は、エポキシ樹脂の暗電流より大きく、電界が低くなるにつれて、その差は大きくなる傾向にある。以上の実験結果だけでは、光電導モデルが決定できないため、マックスウェル・ワグナーモデルに基づいた数値計算により複合系の光電流を求め、モデルを検討することにした。まず、複合系の光電流とエポキシ樹脂の暗電流それぞれの電界依存性を考慮した数値計算によって、複合系各層の電界分担を求めた。この電圧分担と試料全体の厚さから、複合系の光電流と暗電流を計算したのが図の一点鎖線である。

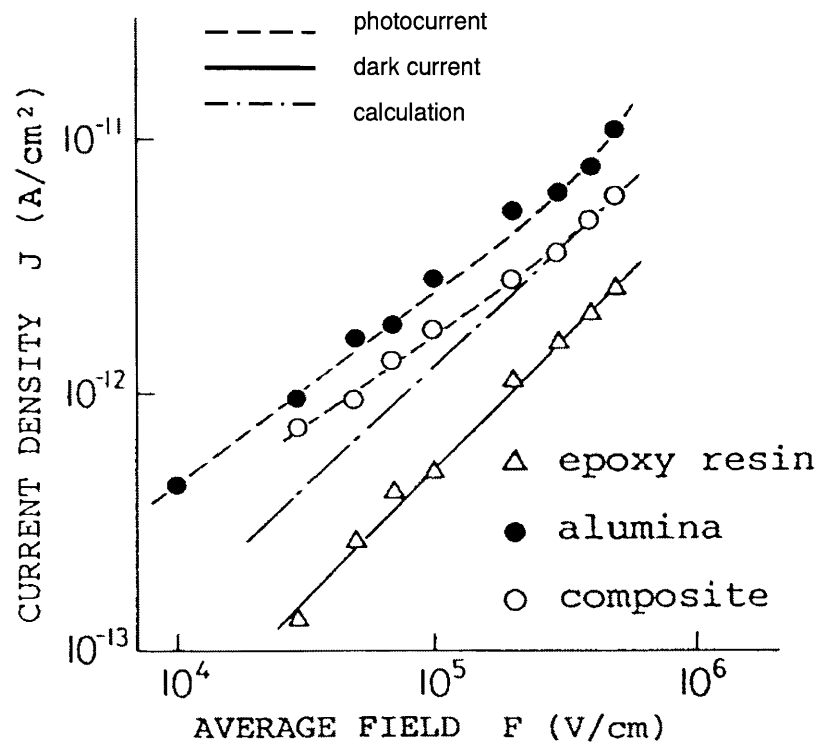


Fig.4-2 Field dependence of photocurrents in alumina , epoxy resin-alumina composite and dark current in epoxy resin (100 K).

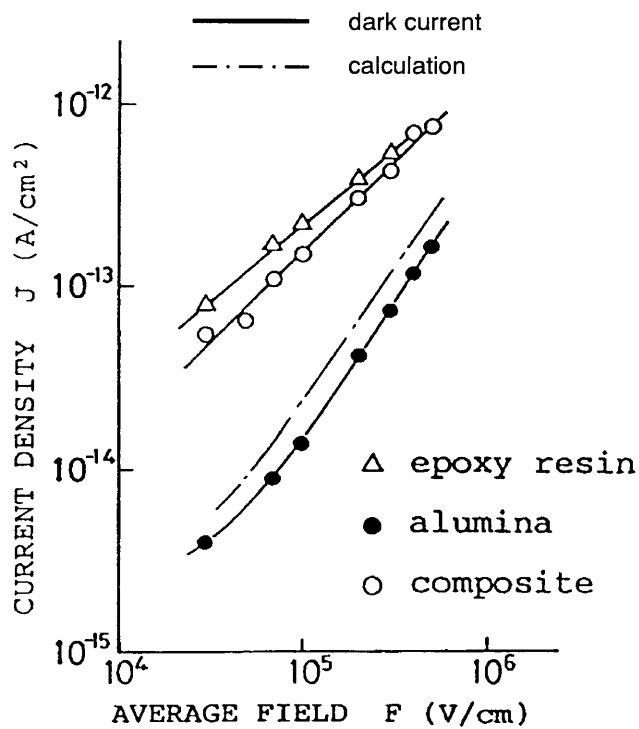


Fig.4-3 Field dependence of dark current in epoxy resin, alumina and epoxy resin-alumina composite (100 K).

低電界における光電流の計算値は実測値と一致しないが、高電界になるにつれ一致してくる。なお、計算に必要な高電界でのエポキシ樹脂の暗電流の測定はできなかったため、600 kV/cm 以上の値は実測できた電流-電界特性から推定して数値計算した。このように複合系の低電界における光電導は単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できないことが確認された。アルミナ層内で生成されたホールがアルミナ/エポキシ界面を通過してエポキシ層に達し、その電導度を増大させるモデルが考えられる (Fig. 4-4, Low Field)。一方、高電界での光電導は、実測値と計算値が一致し、単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できる (Fig. 4-4, High Field)。

以上のように光電導の場合、電界の増大につれ界面での電荷交換の様相が一変する。一般に、界面での電荷交換率と各層の導電率はバイアス電界により増大すると考えられる。しかしながら、電界が高くなるにつれ、界面での電荷交換率の増大はアルミナ層からのホール輸送の増大に追従できなくなる。その結果、界面に電荷が蓄積して各層の電圧分担が変わり、界面での電荷交換率とアルミナ層からのホールの輸送が平衡するものと考えられる。

一方、複合系の暗電流はFig. 4-3に示すようにエポキシ樹脂の暗電流と同レベルで、低電界では、アルミナの暗電流より1桁大きく、高電界になるにつれその差は小さくなる。マックスウェル・ワグナーモデルによれば複合系の電導は導電率の低い層に律速されるが、図に示すように複合系の暗電導はエポキシ層に律速されず、このモデルが単純には適用できないことが示唆される。このことを定量的に確認するために、マックスウェル・ワグナーモデルを用いて複合系の暗電流を数値計算した。複合系各層の電界分担と試料全体の厚さから暗電流を計算したのが図の一点鎖線である。暗電流の計算値は実測値と一致しない。このように比較的低電界での複合系の暗電導も単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できないことが確認された。

エポキシ/アルミナ複合系の低温での暗電導において、アルミナ側に正バイアスを加えたとき、アルミナの導電率が低いことからエポキシ層内の負極性キャリアが界面を通過してアルミナ層

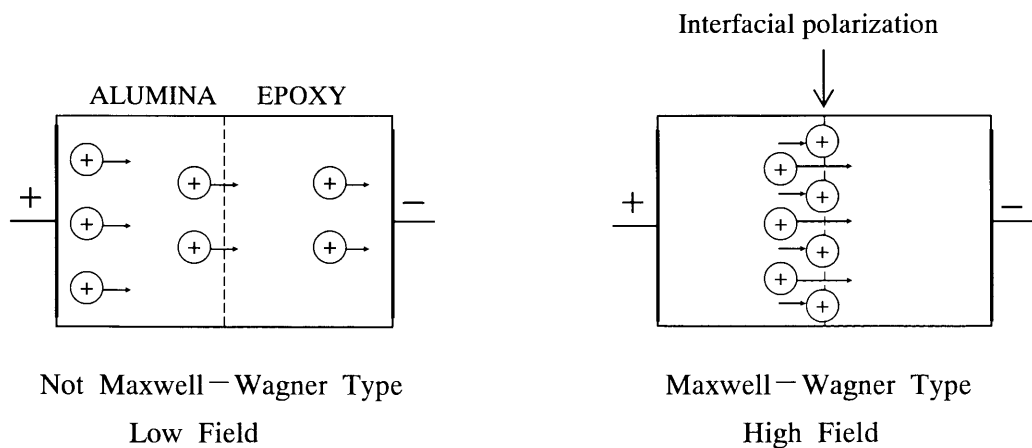


Fig.4-4 Model for photoconduction in a composite at low temperature.

の電導度を増大させているものと考えられる。逆に、エポキシ側に正バイアスを加えたときには、第3章で述べたようにエポキシ層内の正極性キャリアが界面を通過してアルミナ層の電導度を増大させる。従って、低温では、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ樹脂がキャリアの供給源となって、隣接するアルミナの絶縁抵抗を大きく低下させることが示唆されるので注意を要する。

#### 4.3.1.2 室温での光電流および暗電流

Fig. 4-5はアルミナ、エポキシ/アルミナ複合系の光電流およびエポキシ樹脂の暗電流の電界依存性を示す。複合系の光電流はアルミナの光電流とエポキシ樹脂の暗電流より小さく、一点鎖線で示す光電流の計算値とも一致しない。このことはアルミナ層にほとんど電圧がかかっていないことを示すとともに、アルミナ層から輸送されたホールが界面障壁によりブロックされている可能性が示唆される (Fig. 4-6)。一方、Fig. 4-7に示す複合系の暗電流も光電流と同様に一点鎖線の暗電流の計算値と一致せず、アルミナとエポキシの暗電流より小さい。このように室温での複合系の暗電導も単純なマックスウェル・ワグナーモデルでは説明できない。この現象は暗電導に寄与するアルミナ層内の正キャリアが界面障壁によりブロックされている可能性を示唆している。

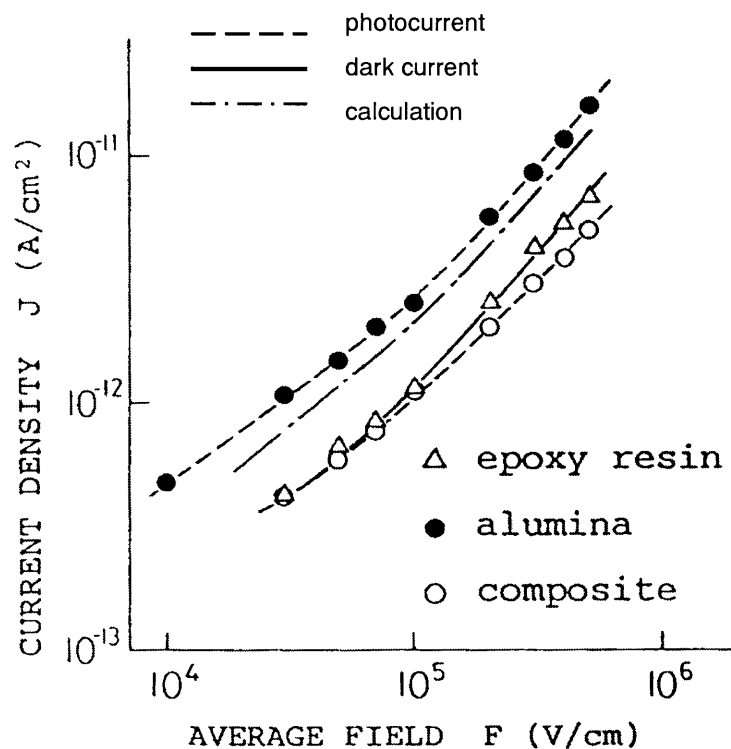


Fig.4-5 Field dependence of photocurrents in alumina , epoxy resin-alumina composite and dark current in epoxy resin (300 K).

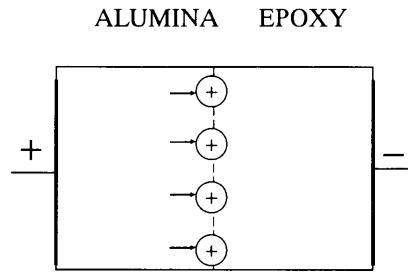


Fig.4-6 Model for photoconduction in composite at room temperature.

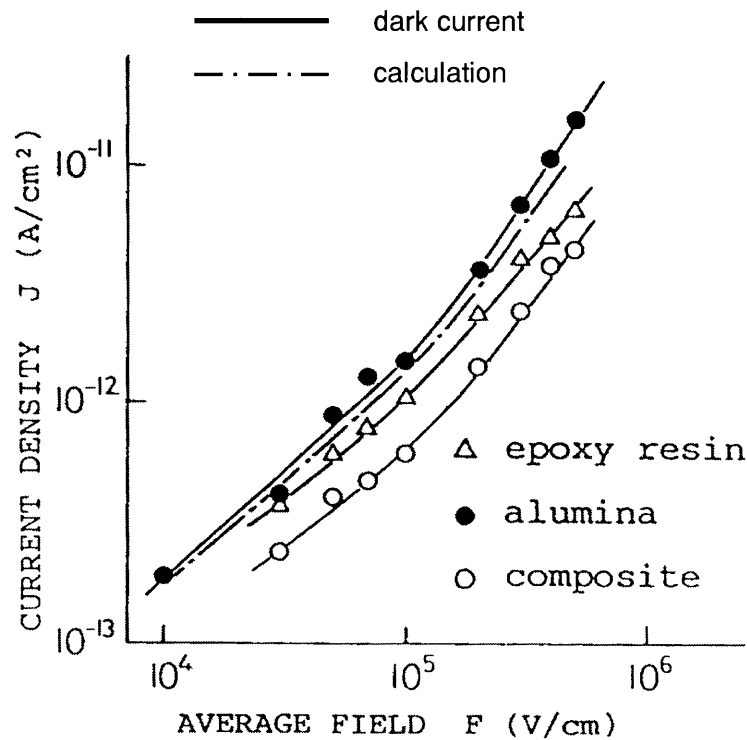


Fig.4-7 Field dependence of dark current in epoxy resin, alumina and composite (300 K).

#### 4.3.1.3 光エレクトレットからのTSC (室温)

室温下でアルミナ側から輸送されたホールが界面でブロックされ、蓄積される様子を明らかにするため、室温で形成した光エレクトレットからのTSC (破線と1点鎖線) とエレクトレットからのTSC (実線) を測定した。結果をFig. 4-8に示す。複合系に見られる420 K付近の $P_2$ ピークはアルミナやエポキシ単体には観測されず、また、ポーリングなしで昇温しても生じない。従って、これは界面に起因したピークであると考えられる。460 K以上の高温域では、複合系のTSC ( $P_3$ ) は正方向、即ち分極方向に流れるが、アルミナとエポキシ単体のTSCは負方向である脱分極の向きに流れる。また、 $P_3$ ピークは複合系をポーリングなしで昇温しても観測さ

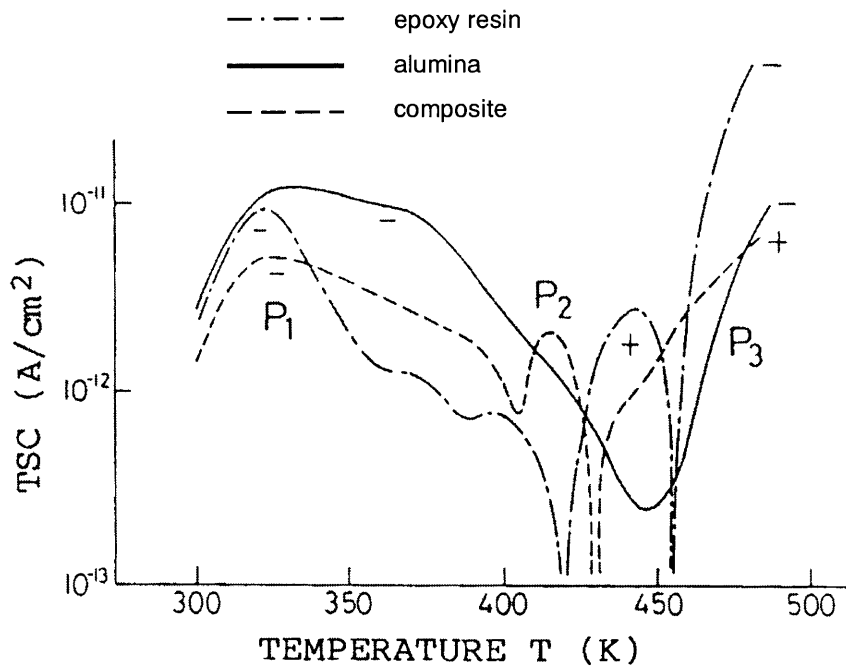


Fig.4-8 TSC of epoxy resin alumina and composite.

れない。このことは $P_3$ ピークが界面に起因したピークであることを示す。以上の結果は、界面でブロックされ、蓄積されたホールのうち比較的低温で解放されるものは脱分極方向に流れるが、比較的高温で解放される大部分のキャリアは昇温に伴い、界面障壁を乗り越えて分極電流の方向に流れることを示唆している。以上のようにホールの一部はエポキシ/アルミナ界面あるいは界面付近にトラップされ、複合系に新しいTSCピークを生じると考えられる。

### 4.3.2 エポキシ側から輸送された電子

#### 4.3.2.1 低温での光電流および暗電流

エポキシ/アルミナ複合系の低温でのホールによる光電導は、エポキシ側から輸送されたホールが界面を通過してアルミナ層の導電率を増大させるため、単純なマクスウェル・ワグナーモデルで説明できない。しかし、室温での光電導は電導度の低いアルミナ層に制限され、このモデルで説明できる。また、界面あるいは界面付近に電子性キャリアトラップが形成される。これらの知見を第3章で明らかにした。一方、前節で、アルミナ側から輸送されたホールによる光電導は、低温では電界の増大につれ非マクスウェル・ワグナー型電導から電導度の低い層に制限されるマクスウェル・ワグナー型電導に移行していくこと、また、室温では、アルミナ側から輸送されたホールが界面でブロックされ、その一部が界面ないし界面付近にトラップされる可能性を示した。以上のように、エポキシ側あるいはアルミナ側から輸送されたホールによる光電導は特定の電界・温度領域において界面に影響される。ここでは、複合系のエポキシ側から輸送された電子による光電導に対する界面効果について検討する。



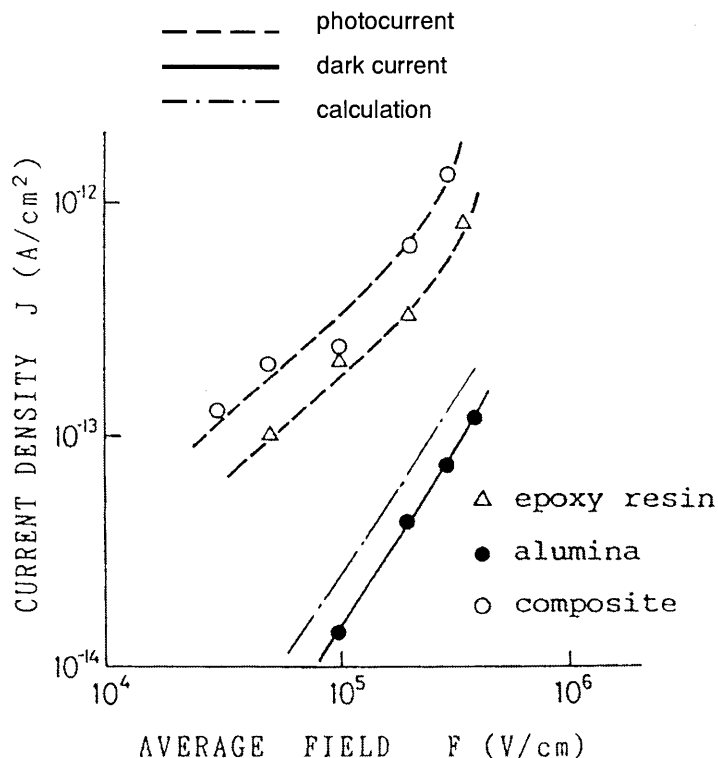


Fig.4-9 Field dependence of photocurrents in epoxy resin and composite and dark current in alumina (100 K).

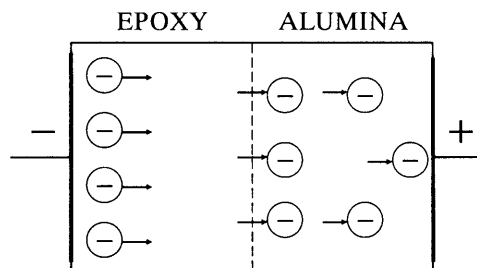


Fig.4-10 Model for photoconduction by electron transport in composite (100 K).

Fig. 4-9はエポキシ樹脂、エポキシ/アルミナ複合系の光電流およびアルミナの暗電流の電界依存性を示す。複合系の光電流はエポキシ樹脂単体の光電流とほぼ同レベルで、暗電流よりは1桁近く大きく、導電率の低いアルミナの暗電導に制限されていない。この場合も単純なマックスウェル・ワグナーモデルが適用できない。このことを定量的に確かめるために、複合系の光電流を数値計算で求め、一点鎖線で示した。計算値と実験値の差は大きく、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ側から輸送された電子による伝導が前述のような単純なモデルで説明できないことが確認された。これらの結果はエポキシ層で生成された電子が界面をほぼ自由に通過し、アルミナ層の電導度を増大させることを示唆している (Fig. 4-10)。

#### 4.3.2.2 室温での光電流および暗電流

Fig. 11は室温でのエポキシ/アルミナ複合系とエポキシ樹脂の光電流およびアルミナの暗電流の電界依存性を示す。複合系の光電流はエポキシ樹脂の光電流よりわずかに大きい、アルミナの暗電流よりは小さい。さらに、エポキシ樹脂単体の光電流はエポキシ樹脂の暗電流と同レベルであった。このため光励起された電子性キャリアの電導への寄与は小さく、界面効果に関する知見は得られなかった。

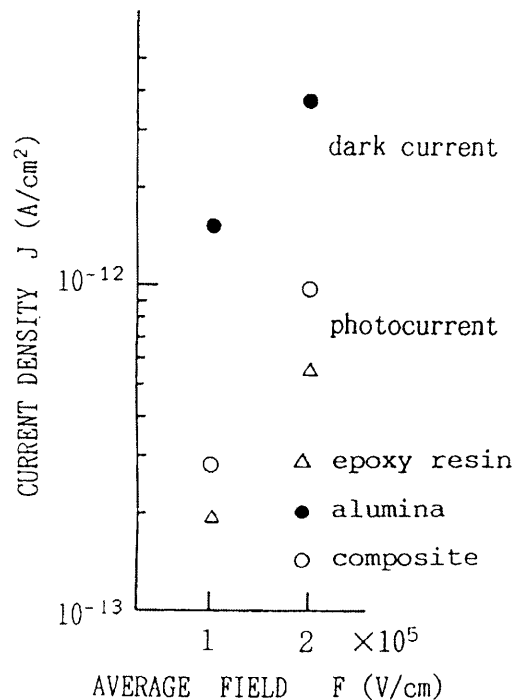


Fig. 4-11 Field dependence of photocurrents in epoxy resin and composite and dark currents in alumina (300 K).

#### 4.3.3 エポキシ及びアルミナの電子レベル

エポキシ/アルミナ複合系の絶縁体/絶縁体界面での電荷交換過程を電子レベルに基づいて考察するためには、複合系を構成するエポキシとアルミナの電子レベル、特に、フェルミレベルと電子性キャリアの実効的な伝導レベルを評価する必要がある。

Fig. 4-12に低温でのエポキシ単層膜の光電流の電極金属依存性を示す。これはモノクロメータで単色光した光を長波長側から照射したときの光電流スペクトルである。矢印は照射面を示す。第2章 (Fig. 2-5) で述べたように、エポキシ樹脂は300nmより長波長領域では光が透過する。従って、300nmより長波長領域の光電流は電極からの光注入によって生じたものと考えられる[10]。光が直射される直射面側のAu電極に正バイアスを印加したときの光電流は、透過光が照射される対向電極の種類 (Au, Al) に関わらず同レベルになる。これは照射面のAu電極側からホ

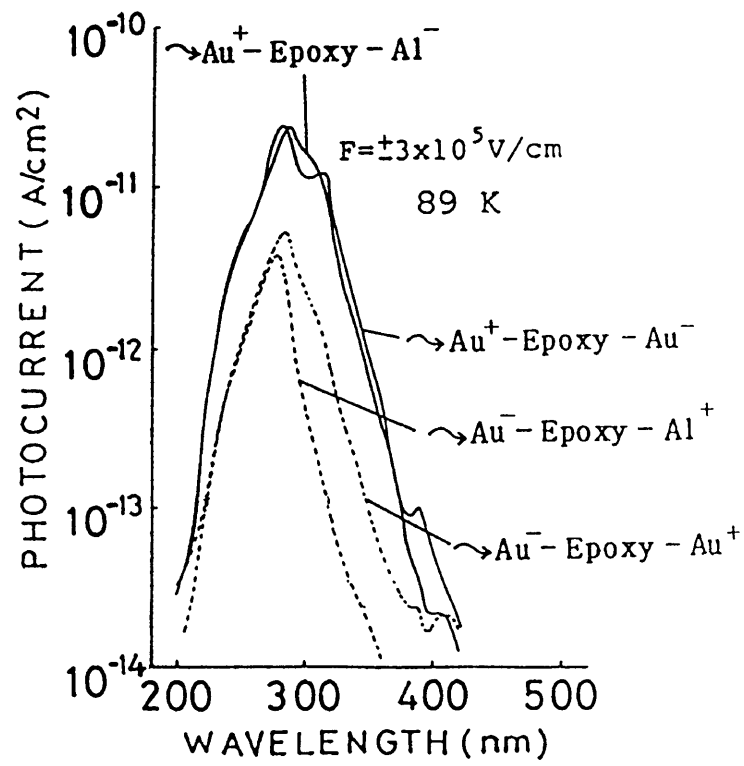


Fig.4-12 Electrode effects on photocurrents for epoxy resin. (89K)

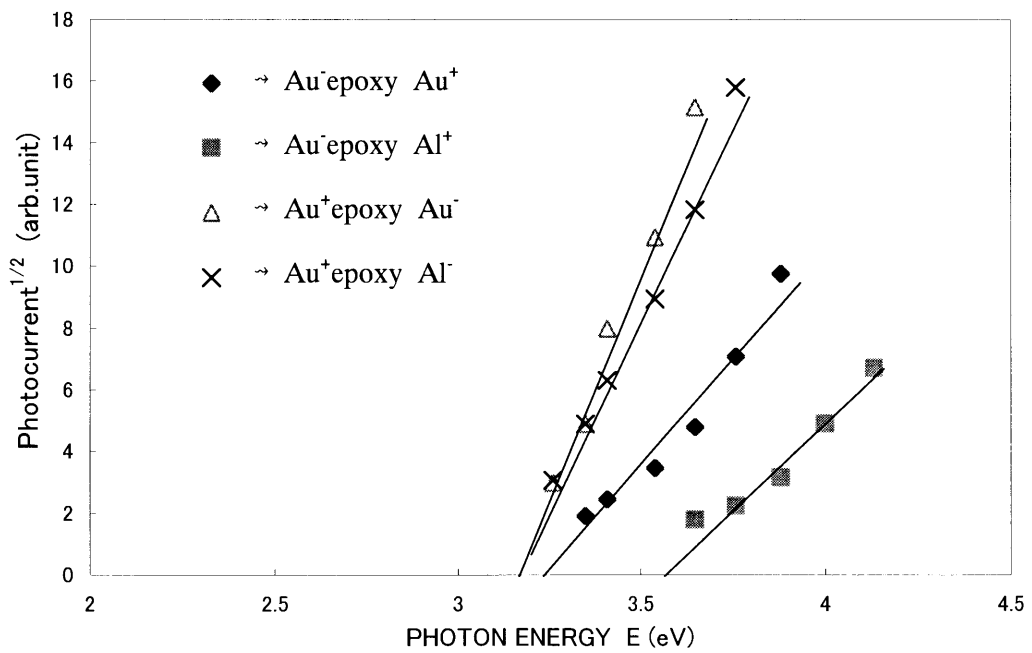


Fig.4-13 Fowler plot of hole injection currents into Epoxy from Au and Al in shown Fig.4-12.

ールが光注入されていることを示す。光が直射される側の電極を直射面電極、透過光が照射される基板側の電極を以後、対向電極と呼ぶ。直射面側のAu電極に負バイアス、対向電極に正バイアスを印加して単色光を照射しても電流が流れる。Alより仕事関数の大きなAuを電極にしたときの方が光電流は大きい。これは対向電極側からもホール注入が生じていることを示唆している。

ホール注入に対する障壁高さは  $J_p^{1/2} = A(h\nu - \phi_h)^2$  で与えられる [11]。ここで、 $J_p$  は光注入電流密度、 $A$  は任意定数、 $h\nu$  は入射光エネルギーである。ホールに対する注入障壁高さ  $\phi_h$  は光注入に必要な入射光エネルギーのしきい値から求まる。Fig. 4-13は対向電極のAuやAlからのホール注入による光電流のFowlerプロットである。縦軸は光電流の平方根、横軸は入射光のエネルギーである。このようなプロットをFowlerプロットと呼ぶ。各Fowlerプロットは直線を示した。図に示す正負の極性は印加バイアスの極性、矢印は直射面を表す。この直線と  $h\nu$  軸との交点から、Au、Alに対するホール注入障壁高さが求まり、それぞれ3.17eV、3.65eVである。同図には照射面のAu電極からホール注入するときの光電流もプロットしてある。Au電極からのホール注入障壁高さは、注入面の場所に関わらず、大きさがほぼ一致する。

大気中UPSを用いて実測したAuとAlの仕事関数はそれぞれ、4.78eV、3.59eVであった。AuとAlのホール注入障壁の差(0.48eV)はAuとAlの仕事関数差(1.19eV)と一致しない。これはエポキシと電極金属の界面が理想的な状態ではなく、少なからず表面準位が存在していることを示す。これまでに高分子の表面準位に関する研究はほとんどなく、唯一、光電子注入するPETの表面準位に関する報告が行われ [12]、表面準位密度  $N_s$  として  $1.7 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$  の値が得られている。光ホール注入における表面準位密度  $N_s$  は次式で与えられる。

$$N_s = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 [(\phi_{mAu} - \phi_{mAl}) - (\phi_{hAu} - \phi_{hAl})]}{q^2 d (\phi_{hAu} - \phi_{hAl})}$$

ここで、 $d$  は金属・絶縁体間距離、 $\epsilon_r, \epsilon_0$  は誘電率である。 $\epsilon_r = 1$ 、 $d = 0.5 \text{nm}$ 、仕事関数として  $\phi_{mAu} = 4.78 \text{eV}$ 、 $\phi_{mAl} = 3.59 \text{eV}$ 、ホール注入障壁として  $\phi_{hAl} = 3.57 \text{eV}$ 、 $\phi_{hAu} = 3.16 \text{eV}$  の各値を代入すると、 $N_s$  として  $2.1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$  の値が得られる。十分な密度の表面準位が存在する場合には、注入障壁高さは金属の仕事関数に依存しなくなるが、エポキシの表面準位密度はPETの12%程度である。この表面準位はエポキシ固有のもので、実体の詳細は不明であるが、原因の一つとして機械的ストレスによって導入される分子鎖の切断やマイクロボイドなどの欠陥が考えられる [8]。実効的なホール注入障壁とは電極金属の仕事関数とホール注入障壁の和で求まる。Au、Alからのホール伝導レベルはそれぞれ  $-8.04 \text{eV}$ 、 $-7.16 \text{eV}$  になる。また、アルミナの場合Alからのホール伝導レベルは  $-8.22 \text{eV}$  と評価される。

アルミナにおいては、光電流スペクトル (3章Fig. 3-2) から評価したAuからアルミナへのホール注入障壁として  $3.44 \text{eV}$  の値が得られた。大気中での光電子放出測定 (理研計器AC-1) によって評価したエポキシとアルミナの仕事関数はそれぞれ、 $4.01 \text{eV}$ 、 $4.32 \text{eV}$  である。ただし、

これらは指数関数で状態密度分布を近似したときの値である。

以上の結果より、エポキシ表面には多少の表面準位 ( $2.1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ ) が存在する。エポキシの実効的なホール伝導レベルは  $-8.04 \text{eV} \sim -7.16 \text{eV}$  にあると考えられる。実効的なホール伝導レベルの幅が  $1.1 \text{eV}$  程度あるが、これは低温で機械的ストレスが加わったエポキシに導入される欠陥準位のエネルギー幅約  $1.1 \text{eV}$  と対応している [6]。一方、アルミナの実効的なホール伝導レベルは  $-8.22 \text{eV}$  付近にあると考えられる。この実効的なホール伝導レベルの詳細については第7章で取り上げる。

#### 4.3.4 キャリア輸送に対する界面効果

##### 4.3.4.1 光電導に対する界面効果

###### (1) 非対称性光電導

Table 4.1. はエポキシ/アルミナ複合系のキャリア伝導に及ぼす界面効果の違いをキャリアの移動方向、温度、キャリア種別に分類したものである。低温で、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ表面で生成されたホールがアルミナ側に輸送される場合、その大部分はアルミナ/エポキシ界面を通過してアルミナ層に達し、その導電率を増大させる。こうした現象は単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できない。しかしながら、室温では、アルミナ/エポキシ界面にホールが蓄積されて界面分極が形成され、その結果、各層の電圧分担が変化してアルミナ層の電界が高くなり、エポキシ層からのホール輸送と界面での電荷交換が平衡に達する。このように室温での光電導はマックスウェル・ワグナー型となる。

一方、アルミナ層からホールが輸送される場合、低温、低電界では、アルミナ層で生成されたホールがアルミナ/エポキシ界面を通過し、エポキシ層の電導度を増大させる。しかし、電界が高くなるにつれ、アルミナ層から輸送されるホールの増大に界面での電荷交換が追従できなくなり、界面に電荷が蓄積して各層の電圧分担が変わる。その結果、アルミナ層からのホール輸送と界面での電荷交換が平衡する。このようにアルミナ層からホールが輸送される場合、電界の増大につれ、非マックスウェル・ワグナー型からマックスウェル・ワグナー型の電導に移行する。一方、室温では、アルミナ層から輸送されるホールは界面領域でブロックされるため、光電導は非マックスウェル・ワグナー型となる。

これらの結果より、おおざっぱな言い方をすれば、エポキシ層から輸送されるホールは、アルミナ層から輸送されるホールより界面を通過し易いと言える。

一方、低温で、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ層から電子が輸送される場合、電子はエポキシ/アルミナ界面を通過してアルミナ層に達し、その導電率を増大させるため、非マックスウェル・ワグナー型の電導となる。室温での光電導に対する界面効果は、光励起した電子の光電導への寄与が小さいため、評価できなかった。また、エポキシ/アルミナ複合系のアルミナ層から輸送する電子に対する界面効果も同様の理由で評価できなかった。

Table 4. 3. は複合系のエポキシ層あるいはアルミナ層から輸送されるホールによる光電流値を温度域、電界の大きさ毎に分類したものである。エポキシ/アルミナ複合系において、アルミナの光吸収端はエポキシより短波長よりであるために、エポキシとアルミナでは、ホールを生成するために励起波長が異なる。それぞれの励起光に対するエポキシ (278nm) とアルミナ (230nm) の光吸収係数が異なるために、光電流の絶対値比較はできない。しかし、エポキシとアルミナの試料厚さがほぼ一致するので、電界依存性の比較はできると考えられる。

低温で、エポキシ側からホールを輸送するとき、印加電界を100kV/cmから500kV/cmに増大すると光電流値は約4.5倍になり、アルミナ側からホールを輸送したときの3.4倍より大きい。室温では、前者が約22倍、後者が約2.7倍となる。低温、室温ともにエポキシ側からホールを輸送したときの方が、光電流の電界依存性は大きい。一般に、界面での電荷交換率は電界の増大につれて増えると考えられる。これらの結果はエポキシ側からホールを輸送したときの方が、界面で電荷交換率の電界依存性が高いことを示唆している。

エポキシ/アルミナ複合試料は、アルミナ基板上にエポキシ樹脂を423Kで硬化させて作製する。エポキシ樹脂の熱膨張係数 ( $5.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) の方がアルミナ ( $7.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) に比べ、約1桁大きい。そのため、低温になるほどエポキシ側に湾曲する。しかし、試料を湾曲しないように固定しているために、エポキシ薄膜の表面に近いほど機械的ストレスが加わる。エポキシ層に加わる機械的ストレスは低温下(100K)で、約81.2MPa、室温下で約14.2MPaである。低温で、このような機械的ストレスがエポキシに加わるとホッピングサイトが形成され、ホール伝導が促進される。これがエポキシ/アルミナ複合系においても、低温での光電流が室温より大きくなる原因と考えられる[6,7]。

以上、界面での電荷交換の非対称性、非対称光電導などエポキシ/アルミナ複合系の光電導に及ぼす界面効果は、界面における電荷交換率、エポキシ層とアルミナ層におけるキャリア移動度の温度依存性、更にエポキシ樹脂とアルミナの熱膨張係数の差から生じる機械的ストレスのなどの複合効果によると考えられるが、特に、機械的ストレスとその温度緩和に大きく依存することが明らかとなった。

## (2) 電子レベルから見た非対称性光電導

エポキシ層から輸送されるホールは、アルミナ層から輸送されるホールより界面を通過し易い。本節では、キャリアの移動方向によって伝導のし易さが変化する原因を分子イオンモデルに基づいて検討する。

分子イオンモデルでは、局在分子イオン準位 (局在準位) が金属のフェルミ準位付近にくる。この準位は緩和エネルギーのゆらぎのために一定の幅を持つ。電極と絶縁性高分子との電荷交換は占有されたドナー準位や空のアクセプタ準位と金属との間で行われ、実効的な電荷移動 (トン

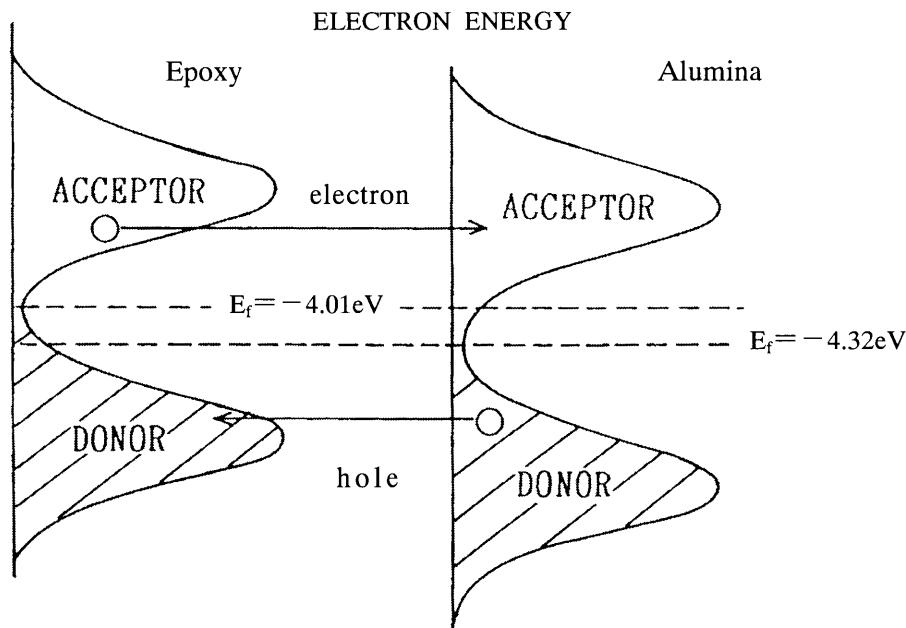


Fig.4-14 Schematic illustration of the energetic governing an in epoxy-alumina contact.

ネル)は金属のフェルミ準位付近の狭いウィンドウのみで起こるとしている。分子イオンモデルによれば、高分子の電子状態はFig. 4-14に示すように分布する局在準位で表される。

従来、複合絶縁系の電子性伝導過程において、絶縁体/絶縁体界面での電荷注入、電荷交換過程について分子イオンモデルを用いて検討した例はないが、本節では、金属と高分子との電荷交換過程の説明に有効なこのモデルを適用して考察する。図中の二つの山はそれぞれ電子ドナー状態と電子アクセプタ状態に対応しており、それらはあるエネルギーにピークを持つガウス分布をしている仮定されている。図中の  $E_f$  はフェルミ準位であり、これより下は電子で占められ、これより上は空である。この図よりドナー準位からの光電子放出測定で求められるしきい値がフェルミ準位と一致することが分かる。ただし、このモデルではエネルギーギャップは存在しない。

前述したように、光電子放出測定で求めたエポキシとアルミナのフェルミ準位は、それぞれ  $-4.01\text{eV}$ 、 $-4.32\text{eV}$  でエポキシの方が高い。また、エポキシとアルミナのホールに対する実効的な伝導レベル  $-8.04\text{eV} \sim -7.16\text{eV}$ 、 $-8.22\text{eV}$  はそれぞれ二つの山の位置に対応すると考えられ、山のピークレベルはエポキシの方が高いといえる。分子イオンモデルでは、金属から高分子への電荷移動は金属のフェルミ準位付近の狭いウィンドウのみで起こるとしている。この考え方を絶縁体/絶縁体界面での電荷交換過程に適用すると、ホールを供給する層の実効的なホール伝導レベルが、ホールを受け取る側の実効的なホール伝導レベルに重なったときに、最もホールの移動(トンネル)確率が高くなると考えられる。ホールを受け取る側の実効的なホール伝導レベルは印加電界に増大に伴って上昇するが、重なりが少なくなるにつれて、ホールの移動確率は低下す

る。

Fig. 4-14に示すエポキシとアルミナのフェルミ準位、実効的なホール伝導レベルの位置からすると、いずれもエポキシの方が高く、アルミナ側から郵送されるホールの方がエポキシ側から郵送されるホールに比べて、界面を通過し易いことが分かる。しかし、実際は、逆である。このように電子レベルの位置関係からは、エポキシ/アルミナ複合系の界面での電子性キャリアの非対称な電荷交換過程が説明できないことが分かる。

#### 4.3.4.2 暗電導に対する界面効果

Table4.3. はエポキシ/アルミナ複合系の暗電導に及ぼす界面効果の違いをキャリアの移動方向、温度、キャリア種毎に分類したものである。低温で、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ側に正バイアスを印加したとき、エポキシ層から輸送される正極性キャリアはエポキシ/アルミナ界面を通過してアルミナ層に達し、その導電率を増大させる。このように低温での暗電導はマックスウェル・ワグナー型とはならない。室温では、アルミナ層内の負極性キャリアが界面に蓄積されて電圧分担が変化し、エポキシ層の電界が高くなる。これより室温での暗電導はマックスウェル・ワグナー型となる。

低温で、エポキシ/アルミナ複合系のアルミナ側に正バイアスを印加したとき、エポキシ層から輸送された負極性キャリアはエポキシ/アルミナ界面を通過してアルミナ層に達し、その導電率を増大させる。このように低温での暗電導はマックスウェル・ワグナー型とはならない。室温では、アルミナ層内の正極性キャリアが界面付近でブロックされるために、暗電導はマックスウェル・ワグナー型とはならない。

エポキシ側に正バイアスを加えたときの優勢なキャリアは、低温では、エポキシ層内の正キャリア、室温ではアルミナ層内の負キャリアである。一方、アルミナ側に正バイアスを加えたときの優勢なキャリアは、低温では、エポキシ層内の負キャリア、室温ではアルミナ層内の正キャリアである。このように低温では、電界の向きとは無関係にエポキシ層、室温ではアルミナ層からキャリアが供給されており、何れも、単体で導電率の大きな材料中のキャリアが複合系の暗電導の優勢キャリアとなっている。

以上のように、エポキシ/アルミナ複合系の暗電導に対しても光電導と同様の界面効果が発生し、それは温度、電界の向き、キャリア種によって大きく変化する。

#### 4.3.4.3 光電導、暗電導それぞれの界面効果の対応関係

Table4.1. とTable4.2. に示すように低温では、エポキシ側から輸送されるホールによる光電導と正極性キャリアによる暗電導は共にマックスウェル・ワグナー型とならない。室温では、アルミナ側から輸送されたホール（光電導）と正極性キャリア（暗電導）は共に界面でブロックさ



れ、いずれの電導もマックスウェル・ワグナー型とならない。また、低温下で、エポキシ側から輸送された電子による光電導とエポキシ側から輸送された負極性キャリアによる暗電導も共にマックスウェル・ワグナー型の電導を示さない。このように光電導に及ぼす界面効果と暗電導に及ぼす界面効果が対応することが明らかとなった。ただし、室温でエポキシ側に正バイアスを印加したときの負極性キャリア（暗電導）に対する界面効果については、電子を生成する光キャリアの生成効率が低く、実験データが得られなかったために、暗電導と光電導との対応関係を明らかにできなかった。

Table 4.1. Type of photoconduction in epoxy / alumina composite

Carrier transported	Low Temperature	Room Temperature
(1) From the epoxy layer Hole	Not M · W Type	M · W Type
(2) From the alumina layer Hole	Not M · W Type (Low Field)	M · W Type (High field)
(3) From the epoxy layer Electron	Not M · W Type	Not estimation

M-W Type: Maxwell-Wagner Type

Table 4.2. Type of dark conduction in epoxy / alumina composite

	Low Temperature	Room Temperature
(1) Positive bias to the epoxy side Dominant carrier	Not M · W Type Positive carrier in epoxy layer	M · W Type Negative carrier in alumina layer
(2) Positive bias to the alumina side Dominant carrier	Not M · W Type Negative carrier in epoxy layer	Not M · W Type (block) Positive carrier in alumina layer

Table 4.3. Photocurrent and dark current in epoxy / alumina composite

Electrical Field (kV/cm)	Low Temperature (100K)		Room Temperature (300K)	
	100	500	100	500
(1) From the epoxy layer Hole (A/cm <sup>2</sup> )	$6.2 \times 10^{-12}$	$2.8 \times 10^{-11}$	$8.6 \times 10^{-13}$	$1.9 \times 10^{-11}$
(2) From the alumina layer Hole (A/cm <sup>2</sup> )	$1.8 \times 10^{-12}$	$6.2 \times 10^{-12}$	$1.1 \times 10^{-12}$	$4.8 \times 10^{-12}$

暗電導に及ぼす界面効果と光電導に及ぼす界面効果との対応関係から、低温でのエポキシ層内の正負キャリアはそれぞれホール、電子である可能性が高い。また、使用したアルミナは金属アルミニウムの微粒子を出発原料にした高純度アルミナであるが、微量の不純物が含まれており、室温でのアルミナ層内の正負キャリアはイオンの可能性がある [13, 14]。また、エポキシ表面で生成されたホールが室温で、イオンとなって移動している可能性も考えられ、今後の検討を要する。一般に光電導は電子性伝導が支配的な高電界における暗電導あるいは低温下における暗電導に対応しており、本研究で示した光電導法は実際の複合絶縁システムの界面での電子性キャリアの電荷交換過程を調べる手段として有効であることが示唆された。

#### 4.3.4.4 エポキシ／アルミナ界面における電荷交換の非対称性

低温、高電界で、エポキシ側からホールを輸送したときには、ホールは界面を通過してのアルミナ層の電導度を増大させる。しかし、アルミナ側からホールを輸送したときには、ホールの増大に界面での電荷交換が追従できず、電荷が蓄積して各層の電圧分担が変化し、マックスウェル・ワグナー型の電導を示すようになる。一方、室温で、エポキシ側から輸送されるホールは、界面で蓄積し、マックスウェル・ワグナー型の電導を示すようになるが、アルミナ側から輸送されるホールは界面付近でホールがブロックされる。

これらの結果から、エポキシ層から輸送されたホールはアルミナ層から輸送されたホールより容易に界面を通過すると言える。しかしながら、こうした現象を実効的なホール伝導レベルの大小関係から説明できない。ここでは、エポキシ／アルミナ複合系の界面における電荷交換の非対称性を機械的ストレスとの関連から考察する。

第2章で、エポキシ樹脂に機械的ストレスが加わると、欠陥準位が導入されて、低温では、比較的レベルの浅いものはホールに対するホッピングサイト、比較的レベルの深いものはホールに対するトラッピングサイトとして作用する。室温ではホールや電子に対するトラップサイトが形成されることを示した。前節で指摘したように、エポキシの熱膨張係数はアルミナより約1桁大きいことから、光照射側のエポキシ表面に近いほど欠陥準位の密度が高くなる。また、第3章で、アルミナの光電導は機械的ストレスの影響を受けないこと、エポキシ／アルミナ複合系のエポキシ側から輸送されるホールは界面あるいは界面付近のアルミナ側にトラップされ、昇温過程で脱分極方向に流れることを示した。さらに、第4章で、室温下で、アルミナ側から輸送されたホールはエポキシ層の全域に蓄積され、その一部は昇温過程で脱分極方向に流れ、大部分は対向電極側に流れることを明らかにした。

低温では、アルミナ側から輸送されるホールによる光電流とエポキシ側からアルミナ層に輸送される負極性キャリアによる暗電流が重なる。しかし、暗電流の大きさは光電流の1割程度であるので光電導について議論する場合、暗電導成分を無視して考えても影響は少ないと考えられる。

また、低温では、エポキシとアルミナの熱膨張係数の違いによって生じる機械的ストレスが複合系のエポキシ層に加わるために、第2章の結果から分かるようにエポキシ樹脂中にはトラッピングサイトとホッピングサイトが形成される。その結果、アルミナのホール伝導レベルにエポキシのホール伝導レベルが接近すると考えられる。さらに、トラッピングサイトの形成により界面からエポキシ層に注入されたホールの伝導は促進される。一方、室温では、機械的ストレスが緩和されるために、エポキシ中のホッピングサイトは消滅するが、ホールや電子に対するトラッピングサイトは残る。

以上の結果より、エポキシ複合系の界面での電子性キャリアの非対称な電荷交換機構として、次のようなモデルが考えられる。

低温、低電界で、アルミナ側から輸送されたホールは、機械的ストレスによって導入されたホールに対するホッピングサイトによりアルミナ層のホール伝導レベルに、エポキシ層のホール伝導レベルが接近するため、アルミナ／エポキシ界面での電荷交換率が大きくなり、エポキシ層に注入されやすくなってその導度率を増大させる。一方、エポキシ側から輸送されたホールは、同様の理由によりエポキシ側から界面を通過して層に注入され、その導度率を増大させる。従って、低温、低電界では双方向性のホール伝導が生じる。しかしながら、電界が高くなると、界面での電荷交換率の電界による増大はアルミナ層からのホール輸送の場合、その増大に追従できなくなる。その結果、界面にホールが蓄積してアルミナ層とエポキシ層の電圧分担が変わり、アルミナ層からのホール輸送とアルミナ／エポキシ界面での電荷交換率が平衡に達する。つまり、低温、高電界では、アルミナ側から輸送されたホールはマックスウェル・ワグナー型の電導になる。一方、室温では、温度によるストレス緩和によりホッピングサイトが消滅するため、室温での光電導は低温での光電導より低下する。すなわちアルミナ側から輸送されたホールは、温度によるストレス緩和により低下した界面での電荷交換率のため、界面でブロックされる。しかし、エポキシ側から輸送されたホールはアルミナ側から輸送されたホールに比べ、界面での電荷交換率の電界・温度依存性が高く、界面での蓄積電荷によるアルミナ層とエポキシ層の電圧分担の変化を伴うマックスウェル・ワグナー型の電導になる。

## 4.4 結 言

エポキシ/アルミナ複合系の光電導と暗電導に及ぼす界面効果、特に、キャリアの移動方向、キャリア種の効果について検討した結果、次のことが明らかになった。

- (1) アルミナ層からホールが輸送される場合、低温、低電界では、アルミナ層で生成されたホールがアルミナ/エポキシ界面を通過し、エポキシ層の電導度を増大させる。しかし、電界が高くなるにつれ、アルミナ層から輸送されるホールの増大に界面での電荷交換が追従できなくなり、界面に電荷が蓄積して各層の電圧分担が変わることにより、アルミナ層からのホール輸送と界面での電荷交換が平衡する。このようにアルミナ層からホールが輸送される場合、電界の増大につれ、非マックスウェル・ワグナー型からマックスウェル・ワグナー型の電導に移行する。室温では、アルミナ層から輸送されるホールは界面領域でブロックされるため、非マックスウェル・ワグナー型の電導となる。また、界面に起因すると考えられる新たなTSCピークを生じた。室温での光電導は低温での光電導より低下する。これは機械的ストレスの温度緩和によるエポキシ中のホールに対するホッピングサイトの消滅によると考えられる。低温で、エポキシ層から輸送される電子はエポキシ/アルミナ界面を通過してアルミナ層に達し、その電導度を増大させる。このような現象はマックスウェル・ワグナーモデルで説明できない。
- (2) 低温で、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ側に正バイアスを印加したとき、エポキシ層から輸送される正極性キャリアはエポキシ/アルミナ界面を通過してアルミナ層に達し、その電導度を増大させる。このように低温での暗電導は非マックスウェル・ワグナー型の電導となる。室温では、アルミナ層から輸送される正極性キャリアが界面付近でブロックされるために、暗電導は非マックスウェル・ワグナー型の電導となる。単体で導電率の大きな材料が、複合系の暗電導のキャリア供給源となる傾向がある。低温と室温で、暗電導の優勢キャリアを供給するのはそれぞれエポキシ層、アルミナ層である。
- (3) 低温で、エポキシ側から輸送されるホールによる光電導とエポキシ側から輸送される正極性キャリアによる暗電導は共に非マックスウェル・ワグナー型となる。室温で、アルミナ側から輸送されるホール(光電導)とアルミナ側から輸送される正極性キャリア(暗電導)は共に界面でブロックされ、いずれも非マックスウェル・ワグナー型の電導となる。一方、低温で、エポキシ側から輸送された電子による光電導とエポキシ側から輸送された負極性キャリアによる暗電導は共に非マックスウェル・ワグナー型となる。このように光電導に及ぼす界面効果と暗電導に及ぼす界面効果が対応している。
- (4) エポキシ層から輸送されたホールはアルミナ層から輸送されたホールより容易に界面を通過する。このような界面での電荷交換の非対称性は、エポキシ層での機械的ストレスによ

るホール伝導の促進（ホールに対するホッピングサイトの導入）と界面での電荷交換率の電界・温度依存性の違い（エポキシ側から輸送されたホールの方が、界面で電荷交換率の電界・温度依存性が高い）により説明できる。

以上、エポキシ/アルミナ複合系界面の電気的特性は、キャリアの移動方向、温度、電界、キャリア種に大きく影響されることが明らかとなった。また、エポキシ複合絶縁系の界面での非対称電荷交換過程がエポキシ層における電荷蓄積モデルで説明された。更に、光電導に及ぼす界面効果と暗電導に及ぼす界面効果が対応することが明らかとなり、光電導法が複合系の界面現象を解析する有力な手段であることが示された。

## 参考文献

- (1) 北村, 平林: 電学論A, **106**, 505 (1986)
- (2) L.E. Nielsen, 小野木訳: 「化学同人」、276 (1976)
- (3) 福土, 渡辺, 竹内, 堤: 第10回絶縁材料シンポジウム, P-8, 135 (1977)
- (4) 福土, 磯貝, 石川: 電学論A, **97**, 465 (1977)
- (5) 吉村, 藤田, 能登, 田村: 電学論A, **102**, 673 (1982)
- (6) A. Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: IEEE Trans. Elect. Insulation, EI-23, 201 (1988)
- (7) A. Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: Trans. I.E.E. of Japan, Vol.108, No. 11/12, 187 (1988)
- (8) 川本, 鈴置, 池尻, 水谷, 家田: 電学論A, **110**, 881-887 (1990)
- (9) 川本: 高分子・無機材料界面の電子的性質の解明と高電界用複合材料の開発, 平成3,4年度科学研究費補助金(一般研究C)研究成果報告書 (1992)
- (10) 川本, 木村, 鈴置, 池尻, 水谷, 家田: 昭和62年電気学会北陸支部連合大会3 (1987)
- (11) Y. Takai, K. Ishii, T. Mizutani and M. Ieda: J. Phys. D: Appl. Phys. **12**, 601 (1979)
- (12) T. Mizutani, Y. Taki, T. Ozawa and M. Ieda: J. Phys. D: Appl. Phys. **9**, 2253 (1976).
- (13) 山口, 柳田: 「エレクトロセラミック」, 技法堂出版 (1986)
- (14) 宮崎: 「表面科学の基礎と応用」, N T S (1991)

## 第5章 エポキシ/シリカ複合系の電導に及ぼす界面の効果

### 5.1 緒言

シリカを充填剤としたエポキシ樹脂は機械的、電気的特性が優れていることから、高電圧機器などに広く用いられている。平等電界でのエポキシ樹脂の電圧-寿命 ( $V-t$ ) 特性の破壊電界値はシリカを充填したものより無充填のものが高い[1]。しかし、不平等電界においては、逆の傾向を示す[2]。針-平板電極系における交流短時間破壊電圧は[3]、針端曲率半径が $10\mu\text{m}$ より大きい領域では、針先端から注入される電荷が形成する空間電荷によって針端電界が緩和されるため、無充填エポキシ樹脂の方がシリカ充填エポキシ樹脂よりも高い。しかし、針端曲率半径が $10\mu\text{m}$ より小さい領域では、トリーの進展が抑制されるため、シリカ充填エポキシ樹脂の方が無充填エポキシ樹脂に比べて破壊電圧は高くなる。このように平等電界においては、無充填エポキシ樹脂の方がシリカ充填エポキシ樹脂に比べて、短時間破壊電圧が高く、 $V-t$ 特性も向上する。しかし、不平等電界においては、シリカ充填エポキシ樹脂の方が、短時間破壊電圧が高く、 $V-t$ 特性も向上する。

シリカ充填エポキシ樹脂の $V-t$ 特性における破壊電界値は、シリカの粒径が粗くなるにつれて低下する傾向があるが、粒径が小さくなくてもトリーの進展は抑制されない。一方、シリカの添加量が増えると破壊電界値は低下する傾向がある[1]。また、シリカをシラン処理すると樹脂と充填剤界面との密着性が向上し、耐トラッキング性が向上する[4]。しかし、トリーの進展はさほど抑制されない[5]。

以上のようにエポキシ/シリカ複合系の絶縁破壊特性は、電界の種類、充填シリカの粒径や充填量により大きく変化する。これらの原因として、界面の増加や微小欠陥の増加などバルク中に多数存在するエポキシ樹脂とシリカとの界面の影響が指摘されているが、詳細は不明である。また、エポキシ/シリカ複合系の電導特性に及ぼす界面効果に関する検討はこれまでほとんどない。

第2章で、機械的ストレスがエポキシの電子性伝導に及ぼす効果について検討した。その結果、機械的ストレスによってエポキシ樹脂に欠陥準位が導入されて、比較的レベルの浅いものはホールに対するホッピングサイトとして作用し、ホール伝導が促進され、レベルの深いものはトラッピングサイトになることなどを明らかにした[6, 7]。

充填剤を分散した試料で、単一の界面の特性を明らかにすることは困難である。そこで、単一の界面を取り出したエポキシ/アルミナ二層試料を作製して、エポキシ/アルミナ複合系の電子性伝導に及ぼす界面効果について光電導法とTSC法を用いて調べた。その結果を第2、3章で検討し、エポキシ/アルミナ界面での電気的性質が、温度、電界、機械的ストレス、キャリアの移動方向に大きく影響されること、光電導法やTSC法が複合絶縁系の界面特性の評価法として有効であることなどを明らかにした[8, 9, 10, 11]。

エポキシ樹脂の熱膨張係数はアルミナの約10倍あり、シリカより約2桁大きいいため、シリカ基板に積層するエポキシ層に加わる機械的ストレスはアルミナとの複合系に比べて大きくなる。第2章で、エポキシ/アルミナ複合系の低温下で顕著な界面現象の原因として、機械的ストレスの効果が示唆された[12]。そこで、本章では、それを確認するために、エポキシ層により大きなストレスが加えられるシリカを基板としたエポキシ/シリカ二層試料を作製し、機械的ストレスが低温より緩和される室温で、エポキシ側から輸送されるホールあるいは電子の伝導に及ぼす界面効果について検討する。また、シリカ表面のシラン処理と界面効果との関係について考察する。さらに、これらの結果を踏まえてエポキシ/無機複合系の界面でのキャリア注入についてまとめる。

## 5.2 試料の作製及び実験方法

### 5.2.1 試料

実験に用いたエポキシ樹脂はシェル化学社製エピコート828で、硬化剤の無水ヘキサヒドロフタル酸（HHPA）80部と硬化触媒のトリスフェノール（DMP-30）2部を配合した後、353 Kで2時間硬化し、更に423 Kで16.5時間後硬化させて試料を作製した。Fig. 5-1 に実験に使用した試料の形状を示す。試料Aはあらかじめ金電極を真空蒸着したシリカ基板（石英ガラス）上に作製した約15 $\mu\text{m}$ のエポキシフィルム、試料Bは約28 $\mu\text{m}$ のシリカ単層フィルム、試料Cは界面を形成するためエポキシとシリカ（約31 $\mu\text{m}$ ）を二層にした複合系である。試料Aおよび試料Cのエポキシ側は光が十分に透過するように半透明の金電極をつけた。また、エポキシ、シリカなどのイオン化ポテンシャルは低エネルギー電子分光装置（理研計器AC-1）で測定した。

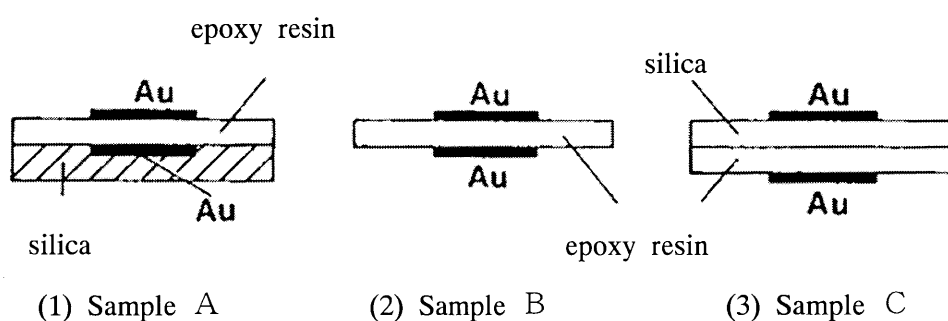


Fig.5-1 The four configuration of samples used.

### 5.2.2 実験方法

光電流スペクトルは、エポキシ/シリカ二層試料の照射面電極のエポキシ側に250kV/cmの電界を印加して暗電流が定常値に達した後、モノクロメータ（ニコンG-250）で単色化したXeランプ光を長波長側から照射して測定した。光電流の定常値として、278 nmの単色光を照射したと

きの10分値を採用した。この278 nmの単色光に対するエポキシ樹脂の吸収係数は、 $2.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と大きいため、電子・ホール対がエポキシ樹脂の表面層に生成される。エポキシ樹脂側に正(負)バイアスを印加して光照射するとホール(電子)が対向電極に向かってドリフトする。測定温度は100Kと293Kである。

TSC測定は以下のように行った。各試料に200 KV/cmの電界を10分間印加した後、電界を印加したまま278 nmの単色光を10分間照射して光エレクトレットを形成する。その後、試料を短絡して6 K/min の速度で昇温して、TSCを測定する。ここで、電流の正方向は、電流が試料内を照射面電極から対向電極に向かって流れる方向とする。また、各測定の前に試料作製時や測定以前にトラップされたキャリアを解放するため、473 Kで5分間熱処理した。尚、全ての測定と熱処理は約 $10^{-3}$  Pa の真空下で行った。

## 5.3 実験結果及び考察

### 5.3.1 エポキシ/シリカ複合系の光電流

Fig. 5-2 にエポキシ/シリカ複合系の(試料C)の光電流スペクトルを示す。実線は正バイアスを照射面電極に印加したときの光電流で、破線は負バイアスを加えたときの光電流である。以後、それぞれを正バイアス下、負バイアス下と呼ぶことにする。これはエポキシ樹脂の光電流スペクトルとほぼ一致している[14]。実線で示される正バイアス下のホールによる光電流は、破線で示される負バイアス下の電子による光電流より約1桁大きい。300nmより短波長の照射光はエポキシ表面で吸収され、シリカに達しない。従って、これらの結果はエポキシ/シリカ複合系のホールも低温、高電界では、電子より動きやすいことを示唆している。ここで、300nmより長波長域の光電流は4章(Fig. 4-12)で述べたように金電極からの光注入電流である。エポキシ樹脂と石英(シリカ)基板の熱膨張係数はそれぞれ $5.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $5.8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ で、シリカの熱膨張係数はエポキシより約2桁小さい。熱膨張係数の差により、エポキシ層に加わる機械的ストレスを算定すると、100 Kにおいて約93.3MPaとなる。機械的ストレスはホール伝導を促進することから、エポキシ/シリカ複合系においても低温、高電界でのホールの動きやすさは機械的ストレスによると考えられる。このように低温、高電界下ではホール伝導がエポキシ/シリカ複合系の光電導を支配していることが明らかになった。

### 5.3.2 エポキシ側から輸送されたホール

#### 5.3.2.1 室温での光電流および暗電流

エポキシ樹脂は熱膨張係数の異なるシリカ、アルミナなどとの複合系として用いられると、機械的ストレス下に置かれる。このストレスはエポキシ樹脂に欠陥準位を導入してエポキシの電子



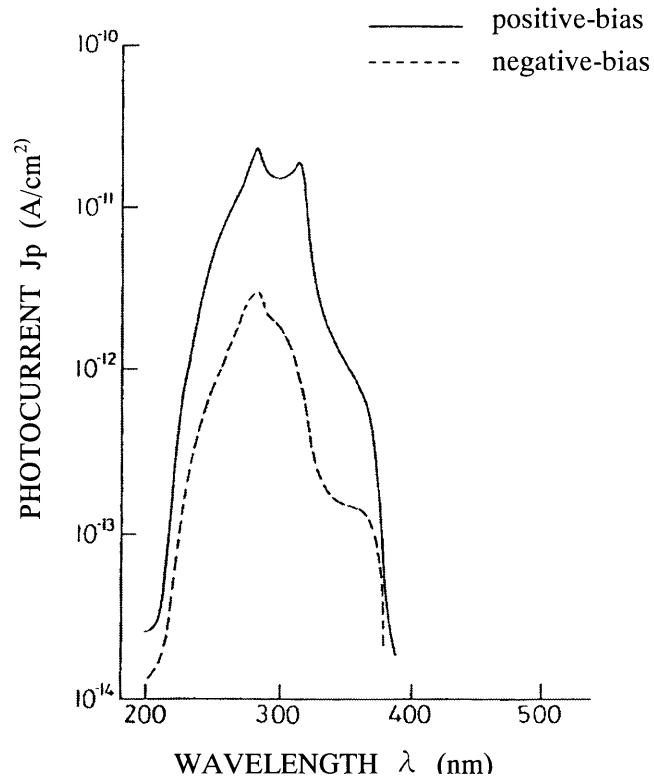


Fig.5-2 Photocurrent of epoxy/silica composite (sample C, 100 K).

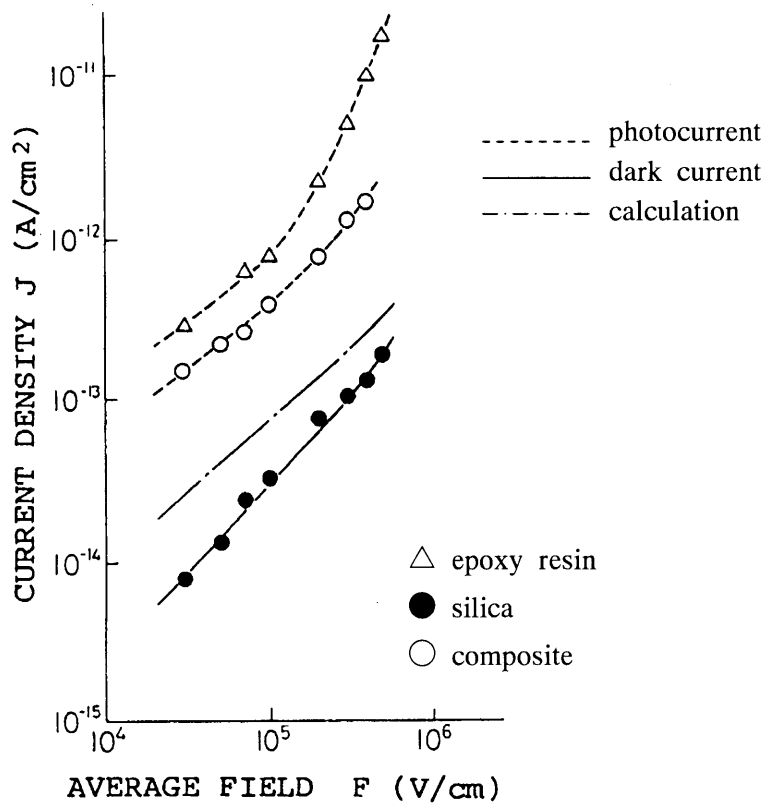


Fig.5-3 Field dependence of photocurrents in epoxy resin and composite and dark currents in silica (293 K).

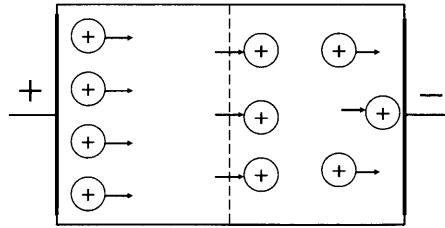


Fig.5-4 Model for photoconduction in composite.

性伝導に大きな影響を及ぼす [13,14]。従って、エポキシ複合系の界面現象を論じる場合、この機械的ストレスの効果を無視できない。エポキシ樹脂、エポキシ/シリカ複合系において支配的なキャリアはホールである。そこで、本章では、界面を横切る方向のホール伝導に及ぼす界面効果について主に検討する。

Fig. 5-3は室温でのエポキシ樹脂（試料A）、エポキシ/シリカ複合系（試料C）の光電流とシリカ（試料B）の暗電流の電界依存性を示している。ここで、図の電界強度は印加電圧を試料全体の厚みで割った平均電界を意味する。エポキシ樹脂の吸収係数は大きいので278 nmの単色光はシリカ層には達しない。図より複合系の光電流はエポキシ樹脂単体の約半分の大きさで、暗電流よりは1桁以上大きい。従来、複合系の電導はマックスウェル・ワグナーモデルで説明されることが多かった。このモデルによれば、複合系の電導は電導度の低い層に律速されることになるが、実際の複合系の光電導は電導度の低いシリカの暗電導に律速されていない。このようにエポキシ-シリカ複合系には、マックスウェル・ワグナーモデルが単純には適用できない。

このことを定量的に確かめるために、このモデルを用いてエポキシの光電流とシリカの暗電流より、複合系の光電流を数値計算で求め、図に一点鎖線で示した。なお、計算に必要な高電界でのシリカの暗電流の測定はできなかったため、60kV/cm以上の値は実測できた電流-電界特性から外挿して求めて計算を行った。図のように計算値と実験値は一致せず、エポキシ/シリカ複合系のエポキシ側から輸送されたホールによる伝導が単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できないことが確認された。

これらの結果は複合系の各構成要素の電導度が互いに独立でないことを示している。このような現象を説明するモデルとして次のようなものが考えられる (Fig. 5-4)。室温でエポキシ側から輸送されたホールは界面を通過してシリカ層に達してその電導度を1桁以上増大させる。同様な現象はエポキシ/アルミナ複合系の界面でも見られ、これと同様なモデルで説明された。このように複合系を形成することにより、絶縁材料の性質が変化することもあり、充填剤を使用する際には注意を要する。

Fig. 5-5はエポキシ樹脂、エポキシ/シリカ複合系及びシリカの暗電流の電界依存性を示す。複合系の暗電流はシリカの暗電流より大きく、エポキシ樹脂の暗電流と同レベルにある。このように複合系の暗電流も電導度の低いシリカ層に律速されない。また、マックスウェル・ワグナー-

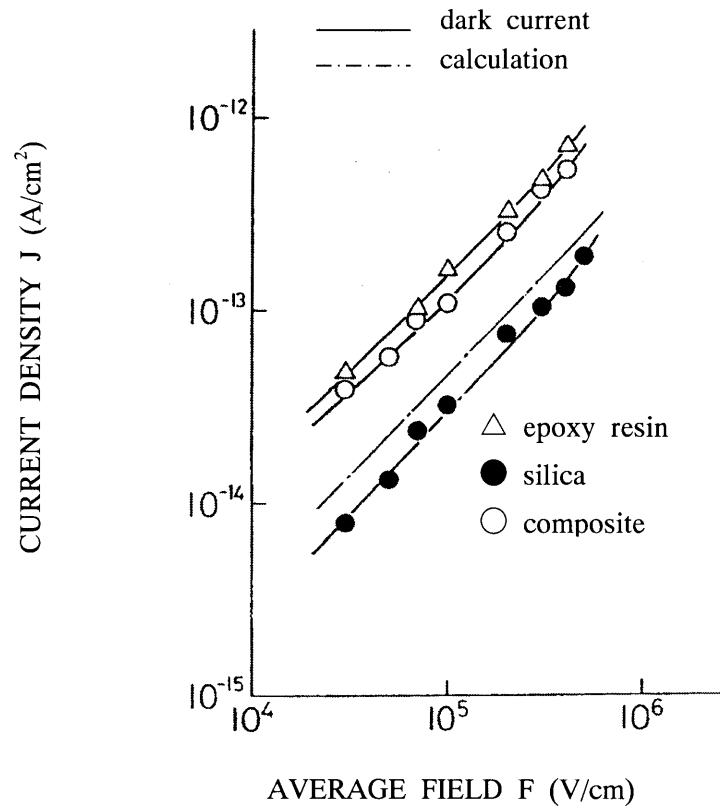


Fig.5-5 Field dependence of dark currents in epoxy resin, silica and composite (293 K).

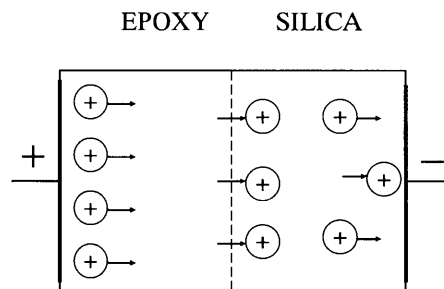


Fig.5-6 Model for dark conduction in composite.

モデルを用いた数値計算により、求めた計算値（一点鎖線）とも一致しない。このように室温での複合系の暗電導も単純なマックスウェル・ワグナーモデルでは説明できない。光電導の場合同様エポキシ層から輸送されてきた正キャリアが界面を自由に通過してシリカ層の電導度を増大させていると考えられる（Fig.5-6）。

### 5.3.2.2 光エレクトレットからのTSC（室温）

エポキシ層から輸送されてきたホールが界面あるいはシリカバルクでトラップされる様子を明らかにするため、複合系の光エレクトレットTSCを測定した。Fig.5-7は複合系とエポキシ樹脂の光エレクトレットTSC並びにシリカのエレクトレットTSCを示す。複合系のTSCピ

一クはエポキシ樹脂単体にも見られるものである。このことは界面に起因したキャリアトラップによる電荷蓄積が生じていないことを示唆しており、エポキシ側からの正キャリアが界面をほぼ自由に通過することに対応している。

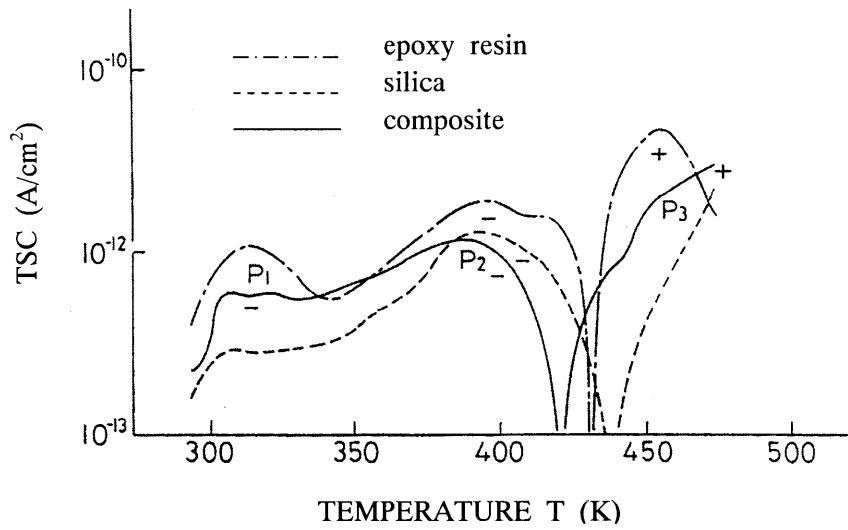


Fig.5-7 TSC of epoxy resin, silica and Composite (293 K, 200 kV/cm).

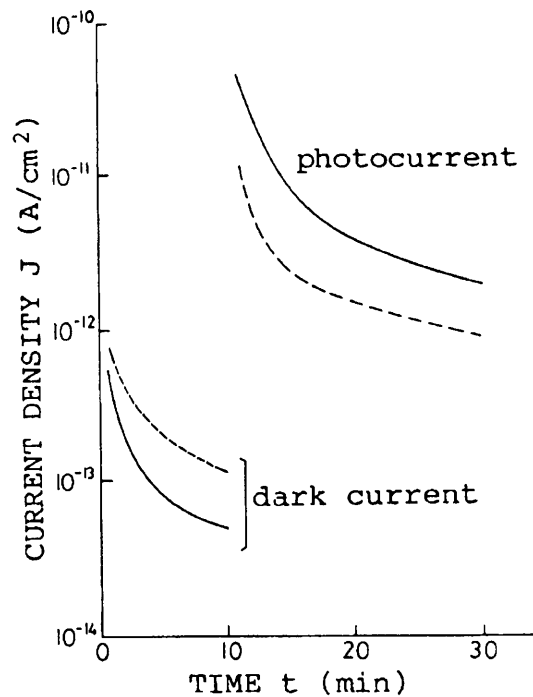


Fig.5-8 Time dependence of the photocurrents and dark currents in epoxy resin and composite (100 K, 150 kV/cm).

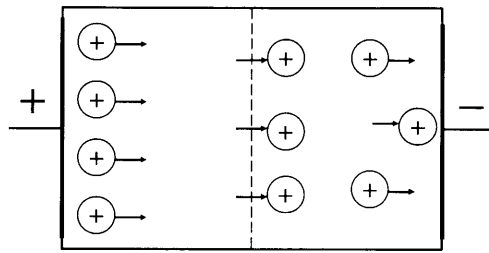


Fig.5-9 Model for photoconduction in composite.

### 5.3.2.3 低温での光電流および暗電流

Fig. 5-8はエポキシ樹脂、エポキシ/シリカ複合系の光電流と暗電流の時間特性を示す。シリカの暗電流は極めて小さく、計測限界以下であったため図には示していない。複合系の光電流はエポキシ単体の光電流よりやや大きく、278 nmの単色光が通過しないシリカの暗電流より3桁以上大きい。このことから、エポキシ表面に生成されたホールの大部分は界面を通過してシリカ層度を3桁以上増大させるため、複合系の光電導がシリカ層に律速されず、それらの解析にマックスウェル・ワグナーモデルが適用できないことが示唆される。Fig. 5-9は低温での光電導モデルを表す。

## 5.3.3 エポキシ側から輸送された電子

### 5.3.3.1 室温での光電流および暗電流

エポキシ/シリカ複合系においては、低温、室温ともに、エポキシ側から輸送されたホールは界面を自由に通過してシリカ層の電導を増大させるため、複合系の光電導は電導度の低いシリカ層に律速されず、マックスウェル・ワグナーモデルで単純には説明できない。同様な界面現象は低温でのエポキシ/アルミナ複合系にも生じる。エポキシ/アルミナ複合系の光電導は、室温では、電導度の低いアルミナ層に律速され、上記のモデルで説明できる。これらはいずれも界面を横切る正キャリアに対する界面の効果調べたものである。ここでは、複合系のエポキシ側から輸送された電子伝導に対する界面効果について検討する。

Fig. 5.10はエポキシ樹脂、エポキシ/シリカ複合系の光電流及びシリカの暗電流の電界依存性を示す。図より複合系の光電流はエポキシ樹脂単体の光電流とほぼ同レベルで、暗電流よりは1桁近く大きい。従来、複合系の電導はマックスウェル・ワグナーモデルで説明されることが多かった。このモデルによれば、複合系の電導は電導度の低い層に律速されることになるが、実際の複合系の光電導は電導度の低いシリカの暗電導に律速されていない。このようにエポキシ/シリカ複合系には、マックスウェル・ワグナーモデルが単純には適用できない。このことを定量的に確かめるために、このモデルを用いてエポキシの光電流とシリカの暗電流より、複合系の光電流を数値計算で求め、図に一点鎖線で示した。図のように計算値と実験値は一致せず、エポキシ/

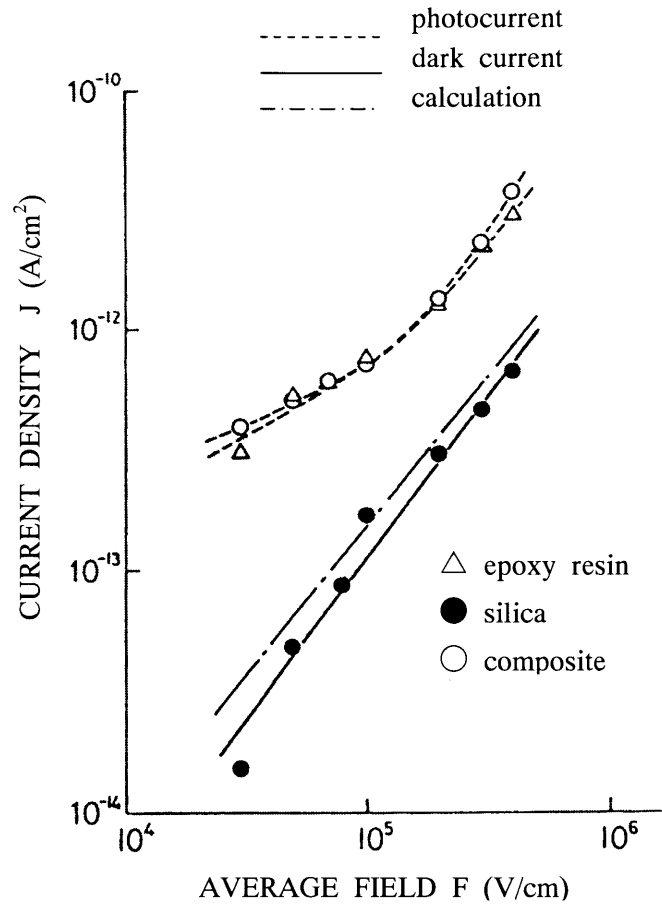


Fig.5-10 Field dependence of photocurrents in epoxy resin and composite and dark currents in silica (293 K).

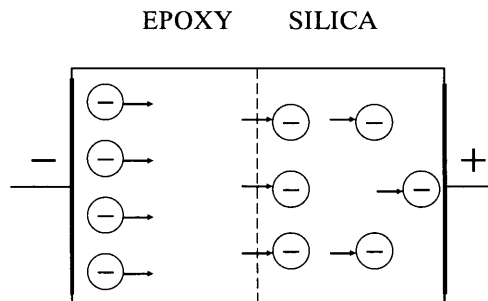


Fig.5-11 Model for dark conduction in composite.

シリカ複合系のエポキシ側から輸送された電子による伝導が単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できないことが確認された。これらの結果は複合系の各構成要素の電導度が互いに独立でないことを示している。このような現象を説明するモデルとして次のようなものが考えられる。エポキシ層の極めて薄い表面領域に生成され、エポキシ層内を移動した大部分の電子はエポキシ/シリカ界面を通過してシリカ層に達し、シリカの電導度を増大させる (Fig. 5-11)。こ

のような電子伝導に対しても、エポキシ/シリカ複合系の低温、室温におけるホール伝導やエポキシ/アルミナ複合系に低温下におけるホール伝導と同様な界面の効果が、生じることが明らかとなった。

#### 5.3.4 電導に及ぼすシリカ表面のシラン処理効果

前節で、低温、室温ともに、エポキシ側から供給された正キャリアはエポキシ/シリカ界面を自由に通過してシリカ層の電導度を増大させるため、複合系の電導は電導度の低いシリカ層に律速されないことを述べた。ここでは、こうした界面現象がシリカ表面をシラン処理した場合、どうなるかを明らかにするため、シラン処理の有無による光電導と暗電導の変化について調べた。

Fig.12は150 kV/cmにおける光電流と暗電流の大きさを比較したものである。シラン処理しても光電流、暗電流の大きさに顕著な変化が見られない。これはシリカ表面をシランで処理しても、複合系の界面の状態が界面を横切る方向の電導に大きな変化をもたらすほどには変わらないことを示唆している。次にこのことを確認するため、エポキシ樹脂、シラン処理したシリカ、無処理の光電子収率を示す。図のように収率、仕事関数(4.95eV)ともにシラン処理により殆んど変化しない。このことは複合系の界面状態がシラン処理により大きく変化しないことを示唆しており、上記の電導への影響と対応していると考えられる。

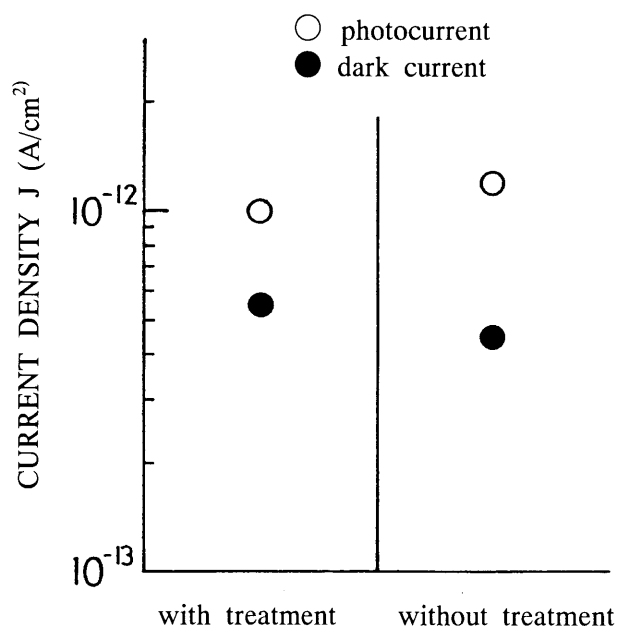


Fig.5-12 Effect of silane treatment on photocurrents and dark currents in epoxy-silica composite (293 K).

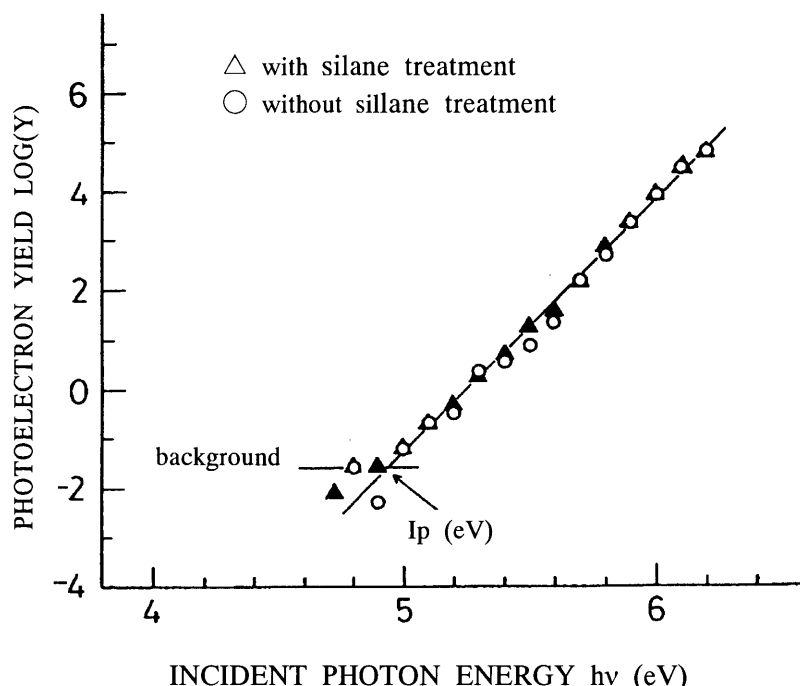


Fig.5-13 Effect of silane treatment of silica on photoelectron emission.

### 5.3.4 キャリア輸送に対する界面効果

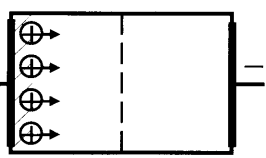
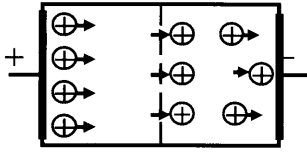
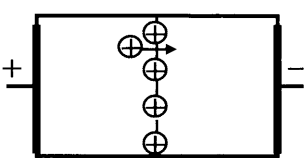
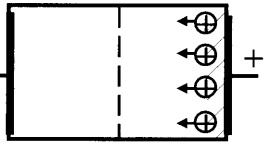
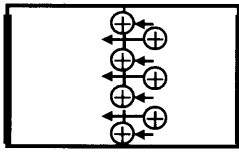
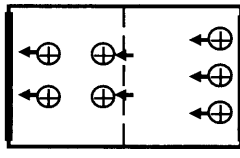
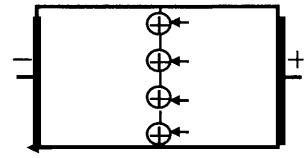
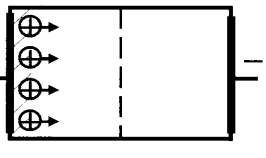
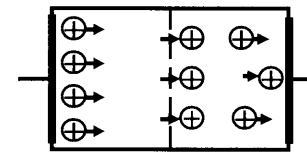
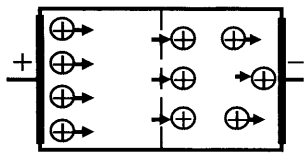
Table 5.1. はエポキシ/アルミナ複合系とエポキシ/シリカ複合系それぞれの光電導に及ぼす界面効果をキャリアの移動方向、温度、充填剤の種類別に分類したものである。すでに3章で述べた通り、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ層からホールが輸送される場合、低温での光電導は電導度の低いアルミナ層に律速されず、単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できない。しかしながら、室温での光電導はこのモデルで説明できるようになる。

次に、アルミナ層からホールが輸送される場合、低温、低電界での光電導はマックスウェル・ワグナーモデルで説明できるが高電界では説明できなくなる。界面での電荷交換率と各層の電導は、一般的には印加電界によって増大すると考えられる。従って、電界が高くなるにつれ、界面での電荷交換率の増大はアルミナ層からの輸送キャリアの増大に追従できなくなる。その結果、界面に電荷が蓄積して各層の電圧分担が変わり、界面での電荷交換率とアルミナ層からのキャリア輸送が平衡するようになると考えられる。一方、室温ではアルミナ層から輸送されるホールは界面付近でブロックされるため、光電導が単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できなくなる。以上の結果より、エポキシ層から輸送されるホールはアルミナ層から輸送されるホールより容易に界面を通過すると言える。

低温では、エポキシ/シリカ複合系、エポキシ/アルミナ複合系ともにエポキシ層から輸送されるホールは界面を容易に通過する。しかし、室温では、前者の場合、ホールは界面を容易に通過してシリカ層の電導を増大させるのに対し、後者の場合、アルミナ層の暗電導の影響を受けず、



Table 5.1. Electronic conduction in epoxy-alumina and epoxy-silica composite.

	Low Temperature	Room Temperature
<p>(1) Epoxy Alumina</p> 	<p>Not M-W Type</p> 	<p>M-W Type</p> 
<p>(2) Epoxy Alumina</p> 	<p>Not M-W Type High Field</p>  <p>Not M-W Type Low Field</p> 	<p>Not M-W Type</p> 
<p>(3) Epoxy Silica</p> 	<p>Not M-W Type</p> 	<p>Not M-W Type</p> 

- (1) Carriers transported from the epoxy layer in epoxy-alumina composites  
 (2) Carriers transported from the alumina layer in epoxy-alumina composites.  
 (3) Carriers transported from the epoxy layer in epoxy-silica composites.

M-W Type: Maxwell-Wagner Type

光電流はアルミナ層に律速される。また、エポキシ/シリカ複合系では界面にほとんどキャリアが蓄積されないが、エポキシ/アルミナ複合系では界面あるいは界面付近にキャリアが蓄積されて界面分極が形成される。従って、エポキシ/シリカ複合系の方がエポキシ/アルミナ複合系に比べ、エポキシ側からのホールの通過が容易であることがわかる。このように樹脂と充填剤の組み合わせやキャリアの移動の向きにより、界面でのキャリアの通過のし易さに顕著な差がでることが明らかとなった。

ここで、エポキシ複合系において、材料の組み合わせによって界面でのキャリアの通過のし易さに差を生じる原因について考察する。4章において、フェルミ準位並びに実効的なホール伝導レベルの低い方から高い方にホールは移動し易いことを指摘した。大気中での光電子放出測定によって評価したシリカの仕事関数は4.95eVである。エポキシとアルミナの仕事関数はそれぞれ、4.01eV、4.32eVである。シリカのフェルミ準位はアルミナに比べ、さらに0.63eV低くなることか

ら、エポキシ側からシリカ側に向かって、ホールが界面を通過する確率はアルミナ側に向かうより低下するはずであるが、結果は逆である。従って、エポキシ、アルミナ、シリカの電子レベルの差から、界面でのキャリアの通過のし易さに差を生じる原因を説明できないことが分かった。

次に、複合の界面での電荷交換に及ぼす機械的ストレスの効果という観点から考察する。室温下（300K）で、エポキシ／アルミナ複合系、エポキシ／シリカ複合系それぞれのエポキシ層に加わる機械的ストレスを、エポキシ（ $5.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ）、シリカ（ $5.8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ）、アルミナ（ $7.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）の熱膨張係数から算定すると、それぞれ16.5MPa、14.2Mpaとなる。同じ熱膨張係数を使って低温（100K）における各複合系のエポキシ層に加わる機械的ストレスを算定すると、エポキシ／シリカ複合系が93.3Mpaであるのに対し、エポキシ／アルミナ複合系の場合81.2MPaとなる。100Kにおける熱膨張係数は、低温ではもっと小さくなるので、実際にはこれらの値より低い。以上のように室温でもエポキシ／シリカ複合系のエポキシ層には、エポキシ／アルミナ複合系より大きな機械的ストレスが加わっている。エポキシ／シリカ複合系では、室温でも機械的ストレスによるホール伝導の促進効果によって、エポキシ／アルミナ複合系のエポキシ層より見かけの電導度が増大し、シリカ層により高い電界が加わることになる。その結果、エポキシ／シリカ界面でのホール注入が促進され、見かけ上界面での電荷交換率が増大すると考えられる。こうした界面でのキャリア注入に対する機械的ストレス効果は、エポキシ／シリカ複合系の方がエポキシ／アルミナ複合系に比べ、エポキシ側からのホールの通過が容易であることの要因の一つであると考えられる。

一方、アルミナとシリカとの大きな違いは室温での単体の電導度の差である。室温でのシリカの暗電導度はアルミナに比べて1桁以上小さい。そのためにエポキシ単体の光電流密度とシリカ単体の暗電流密度には大きな差を生じる。エポキシ／シリカ複合系の暗電導においては、電導度の大きなエポキシ側から正キャリアが供給されて、非マックスウェル・ワグナー型の光電導と同様な界面現象が生じる。エポキシ／アルミナ複合系においても電導度に差を生じる系に同様な界面現象が生じる。従って、電導度に大きな差があることも複合系の構成要素の電導が独立でなくなる要因の一つと考えられる。

光エレクトレットからのTSC測定の結果から、エポキシ／アルミナ複合系には界面トラップが存在するが、エポキシ／シリカ複合系には顕著な界面トラップが存在しないことが明らかになった。SiO<sub>2</sub>膜のTSCスペクトル測定から、SiO<sub>2</sub>にはホールトラップが存在していないことが報告されており〔13〕、これがエポキシ／シリカ複合系の界面に顕著な電荷蓄積を生じない理由であると考えられる。

## 5.4 結 言

エポキシ/シリカ複合系の光電導と暗電導に及ぼす界面効果について調べた。また、エポキシ/アルミナ複合系の結果と合わせて比較検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) エポキシ/シリカ複合系の光電導に関しては、低温、室温ともに、エポキシ側から輸送されるホールの大部分はエポキシ/シリカ界面を通過してシリカ層に達し、その電導度を増大させる。また、界面には顕著な電荷蓄積を生じない。このような現象は単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できない。一方、エポキシ側から供給される電子については、室温では、その大部分はエポキシ/シリカ界面を通過してシリカ層に達し、その電導度を増大させ、非マックスウェル・ワグナー型となる。
- (2) エポキシ/シリカ複合系の室温での暗電導は、エポキシ側から輸送される正極性キャリアが界面を通過してシリカ層の電導度を増大させ、非マックスウェル・ワグナー型となる。
- (3) エポキシ/シリカ複合系の界面を横切る光電導と暗電導はともにシリカ表面のシラン処理により、大きな影響を受けない。
- (4) 室温で、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ側から輸送されるホールは、界面に蓄積してマックスウェル・ワグナー型の電導を示す。同条件で、エポキシ/シリカ複合系の場合には非マックスウェル・ワグナー型の電導を示す。この要因として、機械的ストレスによるホール伝導の促進効果及び複合系を構成する材料固有の電導度に大きな差があることが考えられる。

以上のようにエポキシ/シリカ複合系界面の電気的特性は、温度、電界、キャリア種、機械的ストレスに大きく影響されることが明らかとなった。また、充填剤入りエポキシ樹脂のエポキシ/充填剤界面で、熱膨張係数の違いによって発生する機械的ストレスにより、電子性キャリアの注入が促進され、複合系全体の絶縁性能が低下する可能性が示唆された。

## 参 考 文 献

- (1) 福土, 渡辺, 竹内, 堤: 第10回電気絶縁材料シンポジウム, P-8, 135 (1977)
- (2) 固体絶縁材料の添加剤・充てん剤効果調査専門委員会: 「固体絶縁材料の添加剤・充てん剤効果」電気学会技術報告(Ⅱ部) 第342号
- (3) 藤井, 平沢: 電学論A, 107, 531 (1987)
- (4) CIBA-GEIGY: catalog (高純度シラン処理石英充填剤, DT1077JP)

- (5) 北村, 平林 : 電学論A, 104, 561 (1984)
- (6) A. Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: IEEE Trans. Elect. Insulation, EI-23, 201 (1988)
- (7) A. Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: Trans.I.E.E. of Japan, 108, No. 11/12, 187 (1988)
- (8) 川本, 鈴置, 池尻, 水谷, 家田 : 第23回電気絶縁材料シンポジウム, IV-7, 261 (1992)
- (9) 川本, 鈴置, 池尻, 水谷, 家田 : 誘電・絶縁材料研究会, DEI-92-5, 32 (1992)
- (10) 川本, 鈴置, 池尻, 水谷, 家田 : 電学論A, 110, 881 (1990)
- (11) A Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: Pro. the 3rd Int. Conf. Prop. Appl. Diel. 619 (1991)
- (12) 川本 : 高分子・無機材料界面の電子的性質の解明と高電界用複合材料の開発、平成3年度科学研究費補助金(一般研究C)研究成果報告書 (1992)
- (13) T. Hino, K. Suzuki, and K. Yamashita: Japan J. Appl. Phys. 12, 651 (1973)

## 第6章 PS/PMMA複合系の電導に及ぼす界面効果

### 6.1 緒言

複合絶縁系には高分子/セラミックス、高分子/高分子、金属/高分子など多種類の絶縁体/絶縁体界面が存在する。絶縁体は、固有の電荷キャリアの密度が低いため、界面での電子性キャリアの注入・蓄積・移動過程が電導特性や絶縁破壊特性に大きな影響を及ぼす。複合絶縁系をより高電界で使用するためには、界面現象を解明する必要がある。第3章から5章まで、エポキシ/充填剤複合系の電子性伝導に及ぼす界面効果について光電導法とTSC法を用いて検討した。エポキシ/アルミナ複合系の低温・低電界では、機械的ストレスによってホールに対するホッピングサイトがエポキシ層に導入されるため、双方向性のホール電導が生じるが、電界が高くなると界面での電荷交換率はアルミナ層からのホール輸送の増大に対しては追従できなくなることを示した。一方、室温では、温度によるストレス緩和によりホッピングサイトが消滅するために室温での光電導は低温での光伝導より低下することを明らかにした。

第4章において、エポキシ/シリカ複合系の方がエポキシ/アルミナ複合系に比べ、エポキシ側からのホールの通過が容易であることが明らかとなった。これは、熱膨張係数差の大きなエポキシ/シリカ複合系の方が、エポキシ層に加わる機械的ストレスとそれに伴って導入される欠陥密度が大きく、また、導電率の差も大きいという2つの効果によると考えられた。

以上のように複合系の界面での電荷交換はキャリアの移動方向、複合材料の組み合わせによって変化する[3]。PE（ポリエチレン）とEVA（エチレンビニルアセテート共重合体）においては、アノードである金電極からEVAに注入される正キャリアはPE/EVA界面を容易に通過してPE層に達し、その電導度を増大させる[3]。こうした電導の非対称性、界面での電荷交換の非対称性は複合絶縁系によく見られる現象であるが、原因については、十分に理解されていない。

Dukeらは高分子材料の電気特性を記述するのに従来の伝統的なバンドモデルでは不適切であることを指摘し、金属と高分子の摩擦帯電、高分子同士の接触に伴う絶縁体/絶縁体界面での電荷のやりとりに関して、材料に固有な局在分子イオン準位に基づいた分子イオンの考え方を用いて説明を試みた[4,5]。しかしながら、こうした分子イオンモデルが電導過程、特に、界面でのキャリアの注入、輸送過程を説明するのに妥当かどうかは、確認されていない。

彼らは接触帯電の結果を用いてPS（ポリスチレン）、PMMA（ポリメチルメタクリレート）内のドナー、アクセプタ準位の分布及びフェルミ準位の位置を推定した。それによるとPSとPMMAのフェルミ準位はそれぞれ $-4.6\text{eV}$ 、 $-4.1\text{eV}$ である[4]。また、ドナー状態密度とアクセプタ状態密度が最大になる電子レベルはともに、PMMAの方が大きい。分子イオンモデルが界

面でのキャリア輸送に対しても適用できると仮定すれば、P SとPMMAを接合した系では、電子はPMMA側からP Sのアクセプタ準位に移動しやすく、逆に、ホールはP S側からPMMAのドナー準位に移動しやすいと考えられる。P SとPMMAを積層した二層試料を用いて、電子レベルから予想される界面での電荷交換過程を明らかにして、界面での電荷交換の非対称性を解明することは、エポキシ／充填剤複合系の界面現象を理解する上でも重要である。

本章では、P S／PMMA複合系の界面での電子、ホールの輸送のしやすさについて光電導法を用いて明らかにする[6, 7]。また、電導と接触帯電との関連について調べ、分子イオンモデルが界面でのキャリア注入・輸送過程に対して適用できるかどうか検討する。さらに、光キャリア注入法によるP S、PMMAの電子、ホールの実効的な伝導レベルの評価、大気中UPSによるフェルミ準位の評価を行い、P S／PMMA界面での電子性キャリアの注入、電荷交換、輸送過程について電子レベルに基づいた検討を行う。

## 6.2 試料の作製及び実験方法

### 6.2.1 試料

#### (1) P S／PMMA複合系の光電導測定および帯電測定に用いた試料

試料の作製手順は、次の通りである。まず、クリーンボックスの中でP SとPMMAのモノマーをクロロフォルムに溶解させ、洗浄した(30 mm×30mm)のガラス基板の上にフィルムをキャスト法により形成する。次に、純水中でフィルムとガラス基板を剥離させ、55℃で24時間真空乾燥した。Fig. 6-1にP SとPMMAの化学構造を示す。ガラス基板の上に付着したP Sフィルムの大気側を飽和蒸気圧下のクロロホルムに曝した後、PMMAフィルムを乗せて圧着し、二層ラミネイト試料を作製した。Fig. 6-2にP S／PMMA複合系の光電導測定に使用した3種類の試料の形状を示す。P S単層フィルム、PMMA単層フィルムそれぞれの厚みは約34μm、33μmで、二層フィルムの場合、約30μmである。何れの試料も両面に蒸着Au電極(1cm<sup>2</sup>)を有し、片側は光が十分に透過するように25nm厚さの半透明電極とした。尚、全ての試料は空間

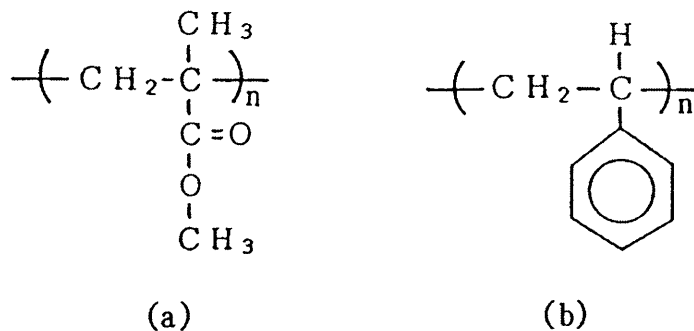


Fig.6-1 Chemical structures (a) PMMA , (b) PS.

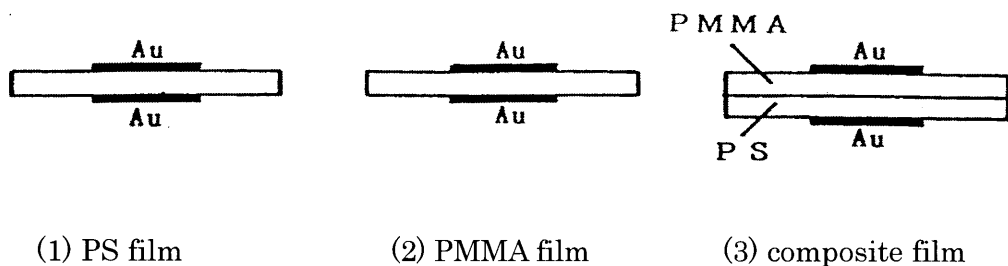


Fig.6-2 Three kinds of samples used.

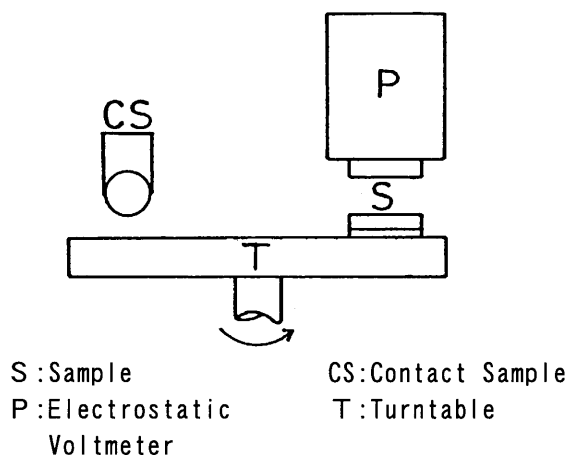


Fig.6-3 Schematic diagram of experimental set up to measure the electrification.

電荷を解放するため 120℃で 6 時間、真空中で熱処理した。

## (2) 光注入電流測定に用いた試料

光注入測定に用いた試料はキャスト法で作製した PS、PMMA 単層フィルムで、厚さはいずれも約 12 μm である。PS、PMMA ともに光照射面電極として半透明の Au を、対向電極として PS には Au あるいは Al を、PMMA には Au、In、Al を蒸着した。

## 6.2.2 実験方法

### (1) 定常光電流の測定

定常時の光電流測定は次のように行った。試料の照射面側にバイアス (150 kV/cm) を印加し、暗電流が十分に小さくなった後、電子性キャリア (電子、ホール) を PS 層から PS/PMMA 界面まで輸送する場合には、260 nm の単色光で PS 側を照射した。一方、電子性キャリアを PMMA 層から界面まで輸送する場合には、240 nm の単色光を PMMA 側に照射した。これら単色光

に対する各フィルムの光吸収係数は大きく、電子性キャリアは各照射面の表面層にのみ生成される。照射面電極に負バイアスを加えて照射すると電子のドリフトによる光電流が流れ、正バイアスを加えるとホールドリフトによる光電流が観測される。このようにバイアス電界の極性を変えることにより電子あるいはホールの界面での通過の様子が調べられる。尚、対抗電極は振動容量型エレクトロメータを通して接地している。測定はすべて室温、真空下（約  $10^{-3}$  Pa）で行った。

## (2) 帯電実験

キャスト法で作製したPSとPMMAのフィルム同士あるいはAu、Alフィルムとの接触や摩擦によって帯電する正、負の極性に基づいて帯電列を作成する。Fig. 6-3は表面電位計、支持台に支えられた接触試料、試料がしっかりと固定された回転テーブルによって構成される測定システムを示す。回転テーブルを一定速度で回転するとき、試料が接触試料と断続的に触れ、試料の表面電位の極性が表面電位計でモニターされる。測定システムを校正するために金属同士の接触電位差をケルビン法で評価し、前述のシステムを使って得られた結果と比較した。尚、試料に帯電している電荷は真空中での熱処理（120℃で6時間加熱）やエタノールにより測定前に除去した。測定は大気中で行った。

## (3) 光注入電流測定

試料の光照射面側に300 kV/cmのバイアス電界を印加し、対向電極は振動容量型エレクトロメータを通して接地した。光電流測定の際、暗電流が定常値に達した後、Xeランプ光をモノクロメータで単色化して半透明のAu極に照射し、光波長は長波長側から15nm/minの速度で掃引した。尚、高次光をカットするためにシャープカットフィルタを用いた。測定はすべて室温、真空下（約  $10^{-3}$  Pa）で行った。

## 6.3 実験結果及び考察

### 6.3.1 PS/PMMA複合系の光電導

分子イオンモデルによれば、高分子のフェルミ準位と真空準位の差が仕事関数で、それがドナー準位からの光電子放出のしきい値（イオン化ポテンシャル）と一致すると考えられている。そこで、大気中で光電子放出測定を行う低エネルギー電子分光装置（UPS）を用いてPMMA、PSの仕事関数を測定したところ、それぞれ、4.3eV、4.8eVであった。接触帯電法によるDukeの求めた値（PMMA:4.1eV、PS:4.8eV）と同じ値は示さなかったものの同様な大小関係を示した。また、表面電位計を用いてPMMAとPSの接触による帯電電荷の極性を調べた結果、PMMAが正に帯電することが確認できた。これはフェルミ準位はPMMAの方がPSより高いことを示しており、大気中UPSの結果と対応する。

絶縁体/絶縁体界面での電子性キャリアの交換過程を明らかにするために、PS/PMMA複



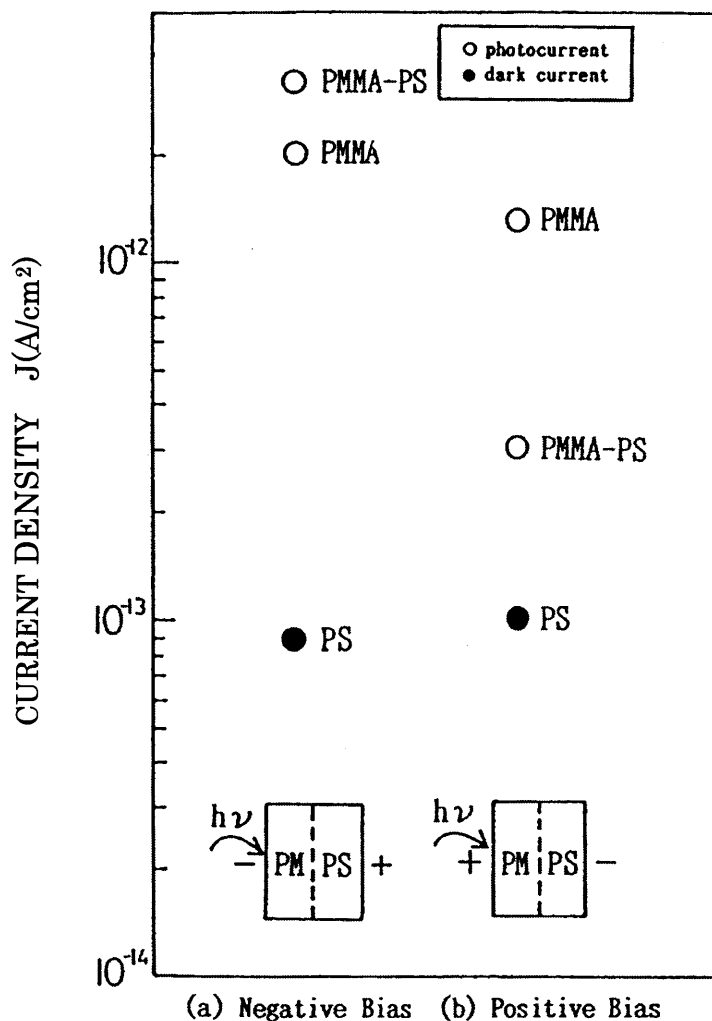


Fig.6-4 Photocurrent measured by illuminating the PMMA layer (293 K, 150 kV/cm)

合系の光電流を測定した。Fig.6-4(a)はP S / P M M A複合系のP M M A側に 150 kV/cm の負バイアスを印加した後、P M M A層を照射して測定された光電流を示す。P M M A単層膜の光電流とP S単層膜の暗電流もまた同図に示す。この場合、P M M A表面付近で生成されてバルク中に輸送された光キャリアは電子である。複合系とP M M A単層膜の光電流は大きく同レベルの大きさである。P S単層膜の暗電流は複合系の光電流より1桁以上小さい。従来、複合絶縁系の電導は単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明されることが多かった。このモデルによれば、複合系の電導は電導度の低い層に律速されることになるが、実際の複合系の光電導は電導度の低いP S層の暗電導に律速されていない。このように複合系のP M M A側から電子を輸送する場合、マックスウェル・ワグナーモデルが単純には適用できない。これらの結果は複合系の各構成要素の電導度が互いに独立でないことを示している。このような現象は、P M M A層から輸送された電子の大部分はP S / P M M A界面を通過してP S層に達し、その電導度を1桁以上増大させるというモデルで説明できる (Fig.6-5 (a))。

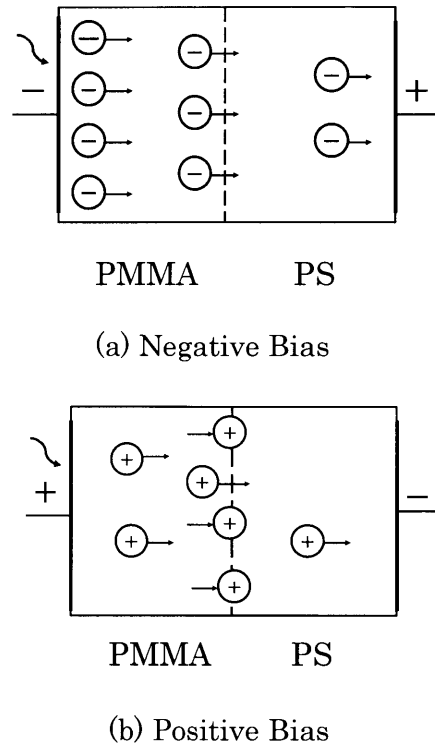


Fig.6-5 Model for photoconduction in the case of illuminating the PMMA layer.

Fig.6-4 (b)はP S – P MMA複合系のP MMA側に正バイアスを印加した後、P MMA層を照射して測定された複合系の光電流、P MMA単層膜の光電流とP S単層膜の暗電流を示す。この場合、P MMAの表面付近からバルク中に輸送される光キャリアはホールである。複合系の光電流はP MMA単層膜の光電流より小さく、P Sの暗電流より大きい。これは複合系の光電導がP S層の低い暗電導に大きく支配されていることを示すとともP MMA層から輸送されたホールがP S/P MMA界面で蓄積されることを示唆している(Fig.6-5 (b))。この電荷蓄積により各層の電圧分担が変化し、印加電圧の大部分はP S層にかかるようになる。やがてP S/P MMA界面での電荷交換と複合系の各層でのキャリア輸送が平衡に達する。

同様な測定を複合系のP S層を光照射することによって行った。Fig.6-6 (a)は複合系のP S側に負バイアスを印加した後、P S層を照射して測定された複合系の光電流、P S単層膜の光電流とP MMA単層膜の暗電流を示す。複合系の光電流はP MMAの暗電流よりも小さい。これはP S層にかかる電圧がほとんど零で、P S層から輸送された電子は Fig.6-7 (a)に見られるように界面障壁にブロックされていると考えられる。

Fig.6-6 (b)は複合系のP S側に正バイアスを印加したときの光電流と暗電流を示す。複合系とP S単層膜の光電流は同レベルの大きさである。P MMA単層膜の暗電流は複合系の光電流より小さい。このことはP S層から輸送されたホールは界面を容易に通過してP MMA層に移動することを示唆している。

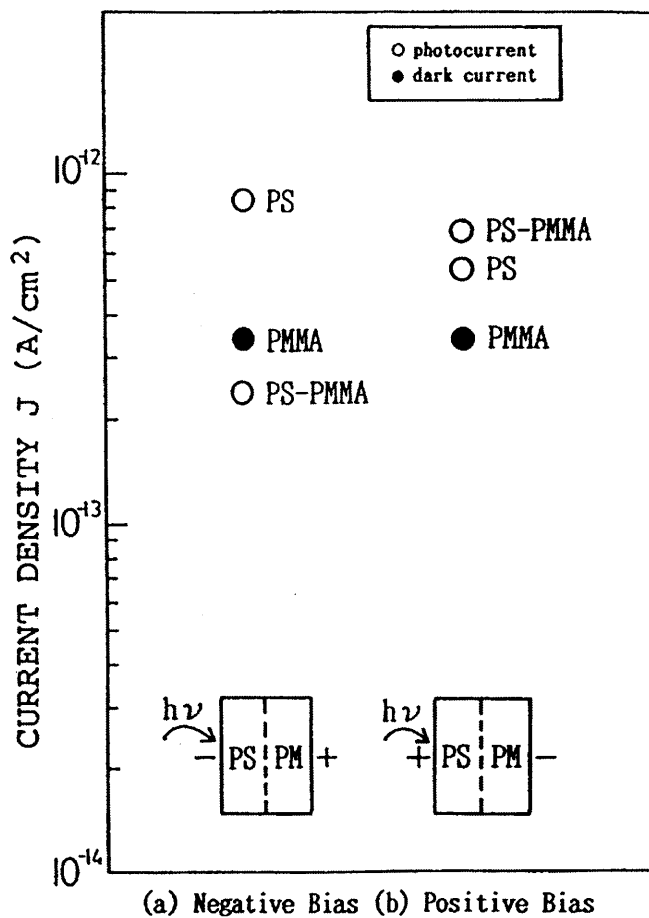
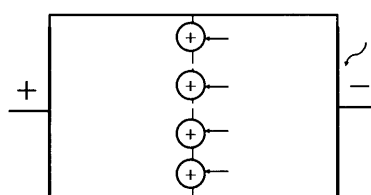
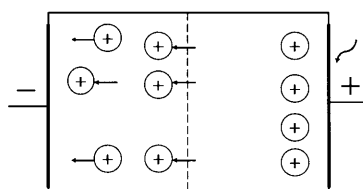


Fig.6-6 photocurrent measured by illuminating the PS layer (293 k, 150 kV/cm)



PMMA PS  
(a) Negative Bias



PMMA PS  
(b) Positive Bias

Fig.6-7 Model for photoconduction in the case of illuminating the PS layer.

以上の結果よりP S / P M M A複合系のP M M A層から輸送された電子はP S層から輸送された電子より界面を通過し易く、P S層から輸送されたホールはP M M A層から輸送されたホールより界面を通過し易いことが明らかとなった。この結果は分子イオンモデルで与えられたそれぞれのドナー、アクセプタ準位の位置から予想される結果と一致し、こうした界面での電荷交換過程を分子イオンモデルで説明できる可能性が示唆された。

### 6.3.2 帯電列と光電導の非対称性

P S / P M M A複合系の非対称光電導と界面での電荷交換の傾向との関係を明らかにするため、P S、P M M A、A u、A lそれぞれの帯電列を調べた。まず、接触帯電測定装置の動作確

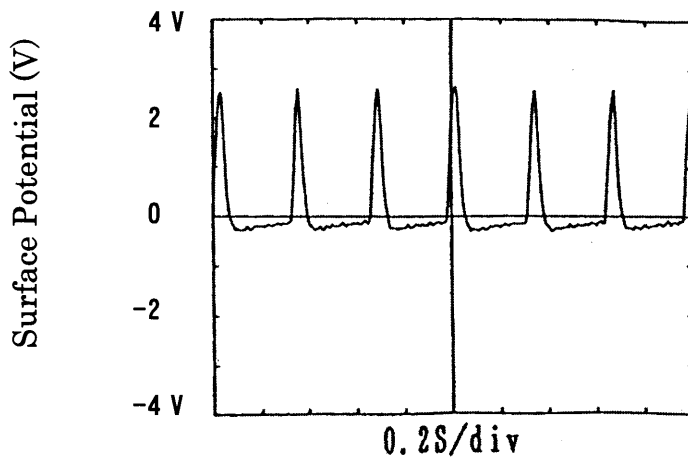


Fig.6-8 Contact electrification of PMMA sheet on the turntable.

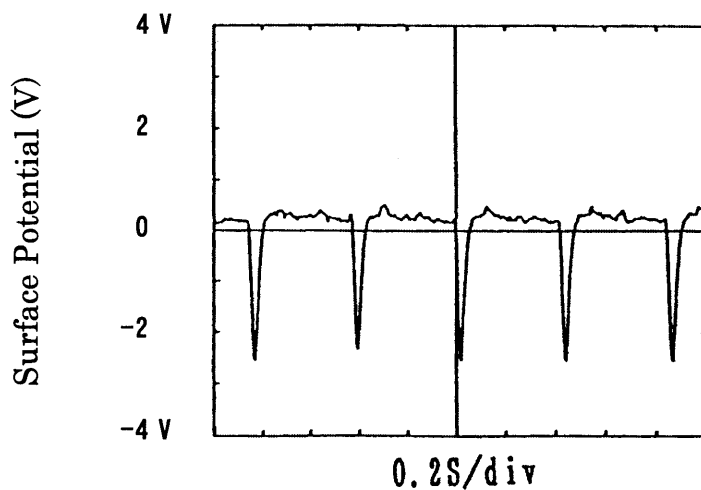


Fig.6-9 Contact electrification of PS sheet on the turntable.

Table 6.1 Triboelectric series of PMMA , PS, Al and Au.

+	PMMA > Al > Au > PS	-
---	---------------------	---

認のため、フェルミ準位が異なる Al と Au を接触させて接触電位差を測定したところ、基準電位の Au 基板の上に蒸着した Al は正極性を、逆に Al 基板の上に蒸着した Au は負極性を示した。しかも仕事関数差に相当する電位が観測された。Fig.6-8 と Fig.6-9 は大気中で PS と PMMA を互いに接触させたときの帯電列の結果を示す。ターンテーブル上に固定した PS のフィルムが、テーブル上に固定した PMMA フィルムに接触する度に、PMMA に電位が発生する。その時間変化を表面電位計で測定したのが Fig.6-8 である。Fig.6-9 は、PS と PMMA の配置を変えたときの PS 表面の電位の時間変化を測定したものである。PS と接触した PMMA の表面電位 (Fig.6-8) は正であるが、PMMA と接触した PS の表面電位は負になる (Fig.6-9)。Au、Al も含め同様な実験を行って求めた帯電列を Table6.1 に示す。これは PMMA、Al、Au、PS の順に正に帯電することを示している。大気中 UPS を用いて大気中に置かれた Al ホイルと Au ホイルの仕事関数を評価したところ、それぞれ 4.09eV、4.78eV であった。これと帯電列の結果より PMMA は Al より仕事関数が小さいため正に帯電し、PS は Au より仕事関数が大きいため負に帯電したと考えられる。このことは Duke らが金属と高分子の接触帯電実験から、仕事関数は PMMA (4.1 eV) より PS (4.8 eV) の方が大きいと指摘したことと対応する。

PS と PMMA の接触帯電実験の結果は、Duke らによって提案された分子イオンモデルから予想される電子性電荷の移動が PS / PMMA 界面で生じていることを示している。これより PS / PMMA 界面での接触に伴う電荷交換に対して、このモデルの有効性が認められる。一方、PS / PMMA 複合系の非対称光電導は PS / PMMA 界面での PS、PMMA それぞれの分子イオン準位分布と仕事関数の位置とで定性的に説明できる。以上、接触帯電に寄与するのと同じ分子イオンドナー準位とアクセプタ準位が界面での電子性電荷の移動に寄与していることが示唆された。

### 6.3.3 PS の光注入電流と電子レベル

6.3.1 節と 6.3.2 節で、絶縁体 / 絶縁体界面での電荷交換が電子性キャリアの種類や移動方向により変化すること、PS と PMMA の接触帯電や界面での電子性キャリアの輸送過程が同じドナー・アクセプタ準位で説明できることなどについて述べた。PS 単体の電子的性質と界面での電荷交換過程との関連をより詳細に明らかにするため PS の表面状態、ドナー準位、アクセプタ準位、キャリア注入、バリア高さについて光キャリア注入法を用いて検討する。

Fig.6-10 に PS の UV 光吸収スペクトル (ABS) と照射面電極に負バイアスを印加したとき

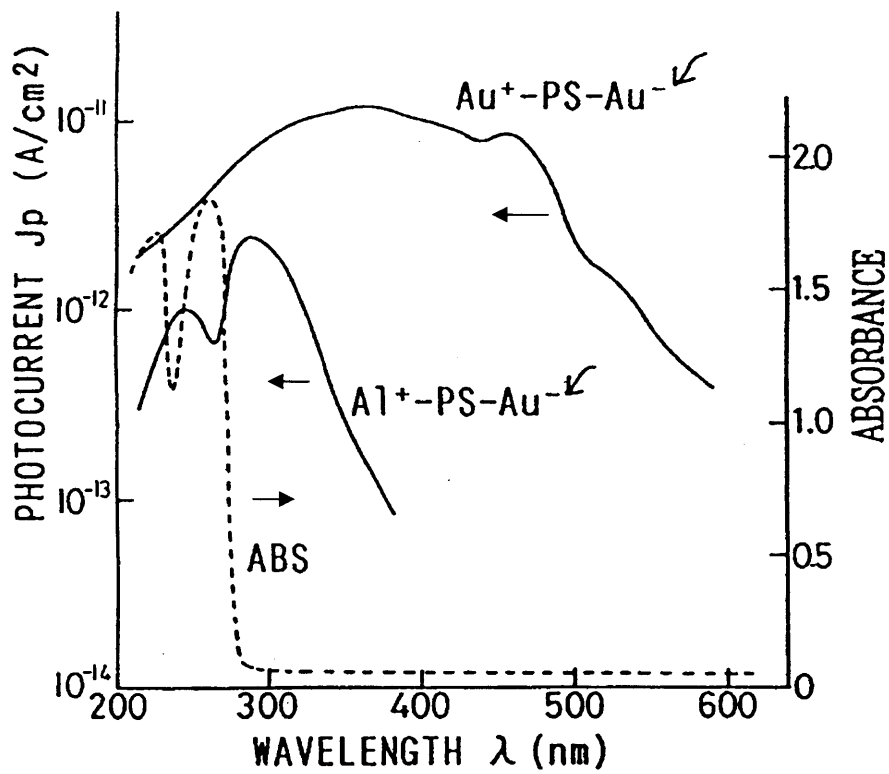


Fig.6-10 Electrode effect on the photocurrent in PS at 300 kV/cm, uncorrected for light Intensity. The dotted line is the absorption coefficient (in arbitrary units).

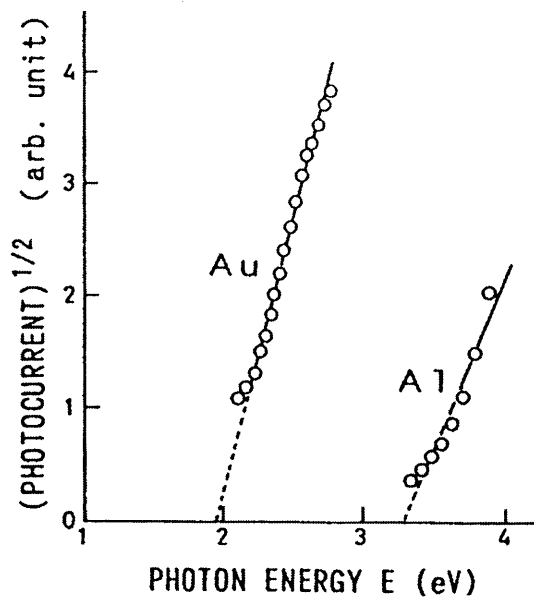


Fig.6-10 Fowler plot of photoinjection current into PS from Au and Al shown in Fig.6-10.

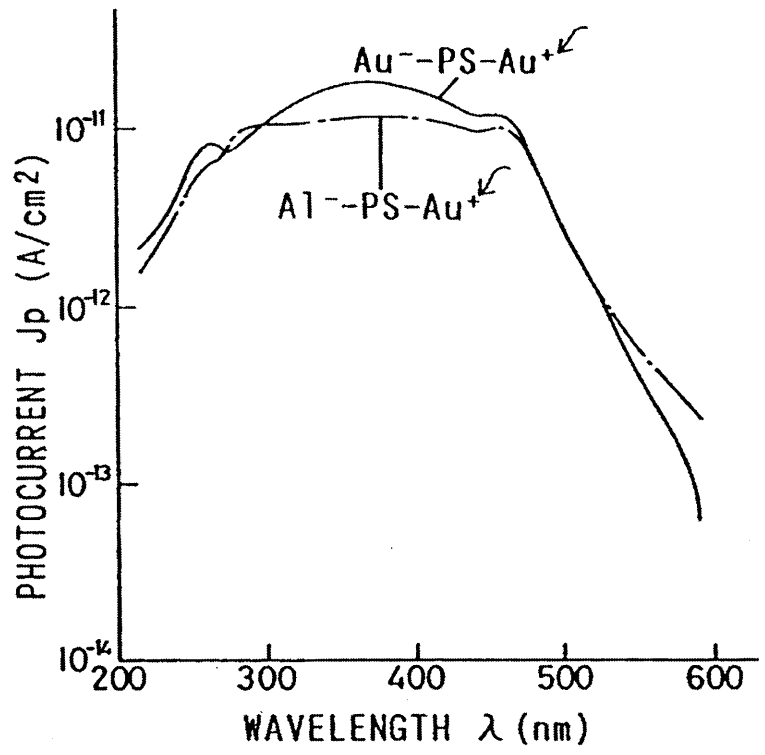


Fig.6-12 Photocurrent spectra in PS at 300 kV/cm , uncorrected for light intensity.

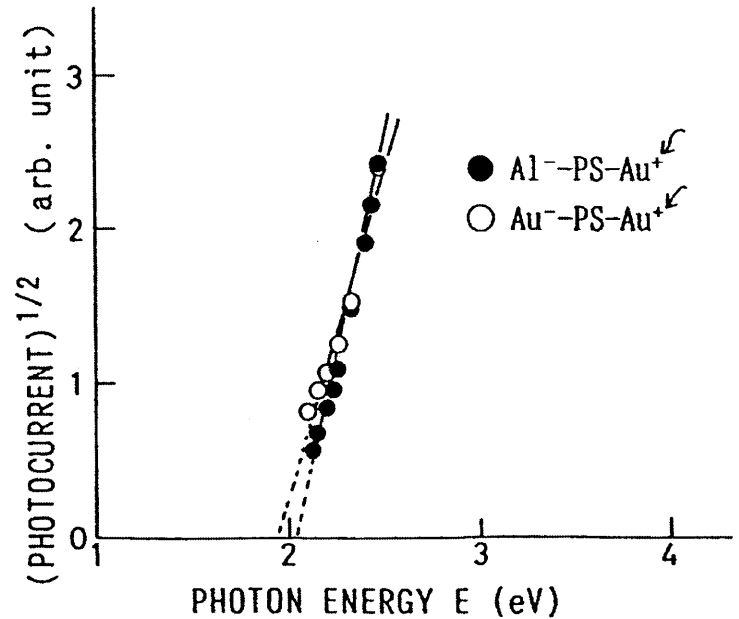


Fig.6-13 Fowler plot of photoinjection current into PS from Au shown in Fig.12 .

の光電流スペクトルを示す。破線の光吸収スペクトルはPSの光吸収係数に対応し、280 nm より短波長域では、吸光度が大きくバルク内でのキャリア生成による光電流が流れる。一方、長波長域ではPSはほとんど光を吸収せず、透明であるにも関わらず光電流が流れる。これは電極から光キャリア注入あるいは電極とは無関係な不純物の励起等によって生じていると考えられる。しかしながら、仕事関数の大きなAuを対向電極にしたときの光電流の方が仕事関数の小さなAlを対向電極にしたときより2桁以上大きい。このような電極金属依存性は対向電極からホール注入が起きていることを示唆している。

Fig. 6-11 は照射面電極のAuあるいはAlを陰極としたときの光電流を示す。この場合、対向電極の種類に関わらず大きな光電流が流れる。このことは陽極のAu電極からホール注入が生じていることを示している。光電流スペクトルの差はAuとAlのホール注入効率の差によるものと考えられる。こうして光電流はAu電極からのホール注入に支配されていることがわかった。

Fig. 6-11、Fig. 6-13 はこれらの光電流スペクトルのFowlerプロットを示す。ホール注入に対するバリアの高さは  $J_p = A(h\nu - \phi_h)^2$  で与えられる。ここで、 $J_p$  は光電流密度、 $A$  は定数、 $h\nu$  は入射光子エネルギーである。注入バリア高さ  $\phi_h$  は 300kV/cm の電界下でAu、Alに対しそれぞれ 1.98 eV、3.25 eVとなる。ホール注入に対するバリアの高さ  $\phi_h$  と金属の

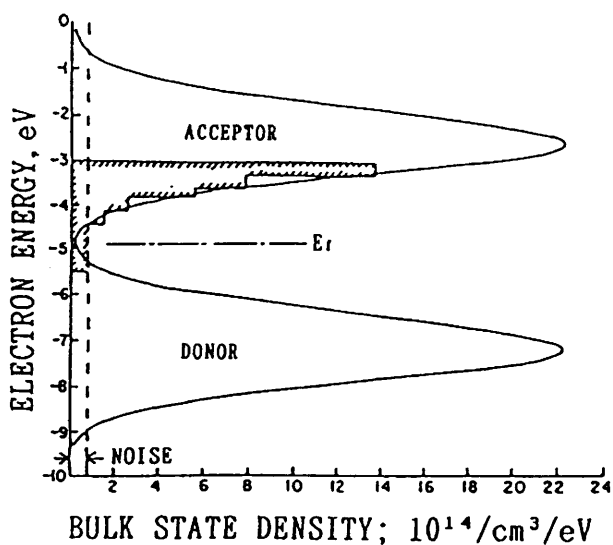


Fig.6-14 Gaussian representation of the solid-state acceptor and donor levels. Densities of molecular ion states for PS [4].

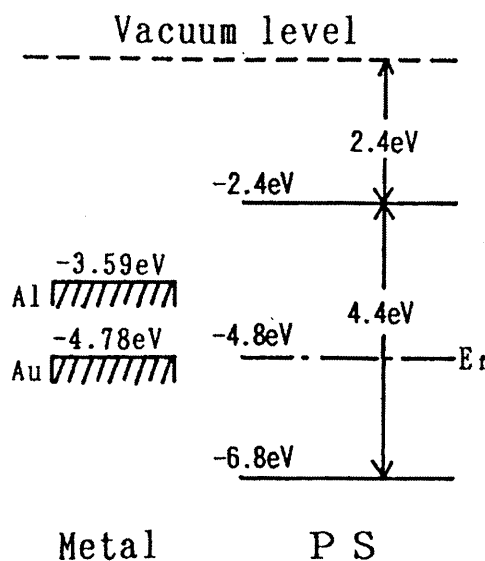


Fig.6-15 Electronic levels for carrier transport in PS.  $E_a$  is the acceptor level for electron transport.  $E_d$  is the donor level for hole transport.



仕事関数  $\phi_m$  の和は、実効的に電導に寄与するレベルの深さを表すと考えられる。ここで、大気中UPSより評価したAuとAlそれぞれの仕事関数 4.78 eV、3.59 eV を用いれば、 $\phi_h + \phi_m$  はそれぞれ 6.76 eV と 6.84 eV になり、ほぼ一致する。したがって、これらの結果は、6.8 eV 付近に実効的にホール伝導に寄与する電子レベルが存在することを示している。Fig. 6-14はDukeらが接触帯電測定で求めたPSのドナー、アクセプタ準位のガウス分布を示す〔4〕。これによれば、PSは真空準位から7.1eV付近に電子ドナー状態密度分布のピーク値があり、ここでの結果を支持している。更に $\phi_h + \phi_m$ の値が金属によらないことはPSの表面に固有の表面準位がほとんど存在しないことを示している。また、PSの見かけの光吸収端は4.43 eVであるため、電子親和力 $\chi$ に相当するレベルは2.37 eVとなる。このことは2.37 eV付近に実効的なアクセプタ準位が存在する可能性を示唆している。これはFig. 6-14のアクセプタ準位2.50eVと対応している。以上の結果に基づいてエネルギー準位図をまとめるとFig. 6-15で示される。

### 6.3.4 PMMAの光注入電流と電子レベル

本節では、光キャリア注入法を用いてPMMAの表面状態と実効的な電子性キャリアの伝導レベルを評価する。Fig. 6-16は照射面電極を陽極にし、300 kV/cmのバイアス電界を加えたときのPMMAの光電流スペクトルを示す。波線はPMMAのUV吸収スペクトル、吸光度ABSを示す。256 nmより短い波長域では、吸光度が大きくバルク内でのキャリア生成による光電流が流

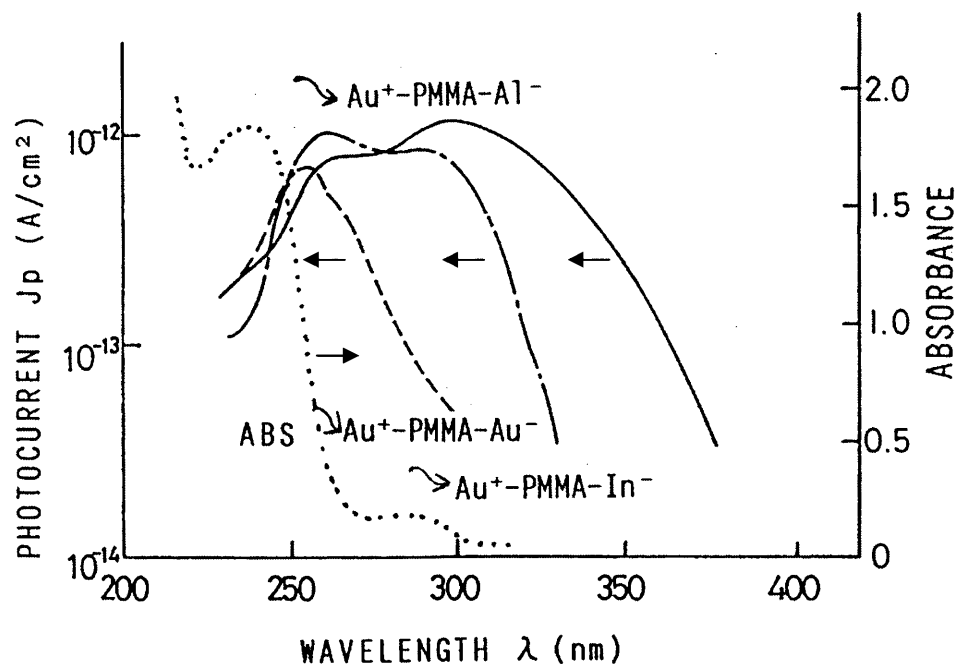


Fig-16 Electrode effect on the photocurrent in PS at 300kV/cm, uncorrected for light intensity. The dotted line is the absorption coefficient (in arbitrary units).

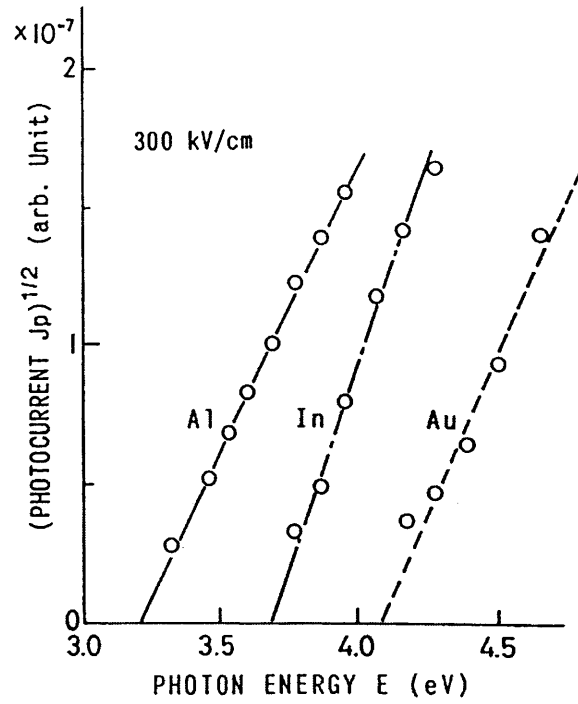


Fig.6-17 Fowler plot of the photoinjection current into PS from Au and Al shown in Fig.6-16.

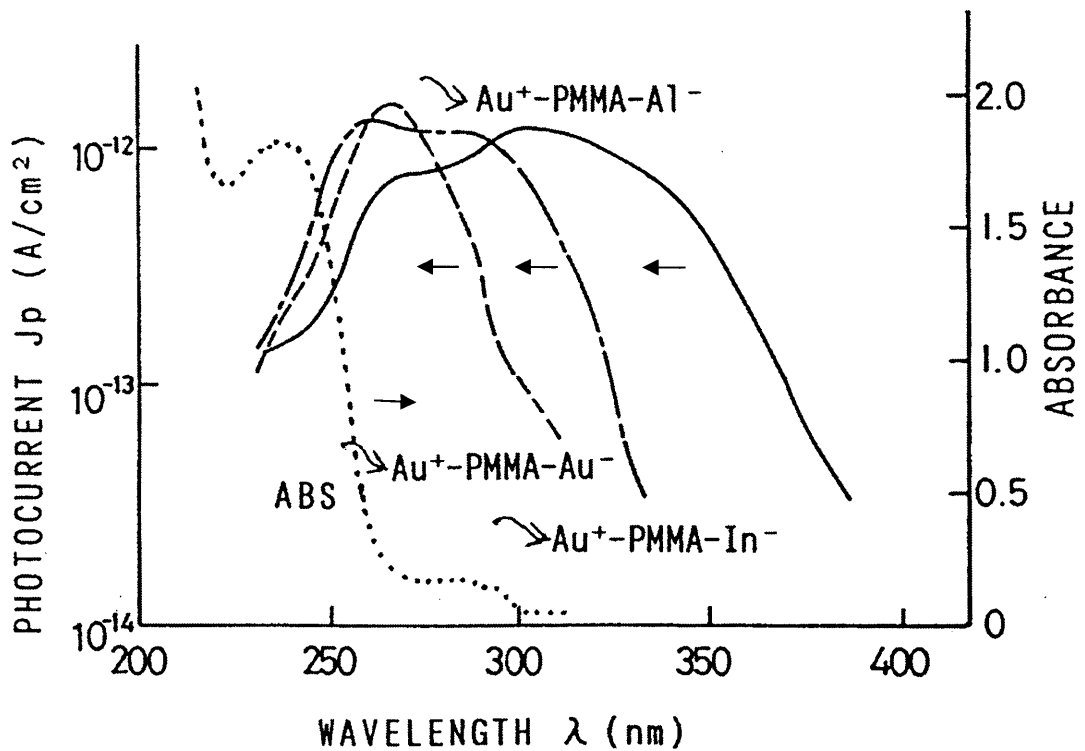


Fig.6-18 Electrode effect on the photocurrent in PS at 500 kV/cm, uncorrected for light intensity. The dotted line is the absorption coefficient (in arbitrary units).

れる。一方、長波長域では、PMMAはほとんど光を吸収しないにも拘らず、光電流が流れる。これは電子性キャリアの注入あるいは不純物の励起による電流と考えられる。仕事関数の小さいAlを陰極にしたときの光電流は、仕事関数のより大きいIn、Auを陰極にしたときの光電流より大きく、長波長域まで流れる。このような電極金属依存性は陰極から電子注入が起きていることを示している。

Fig. 17は電子注入に対するバリア高さ $\phi_e$ を評価するための光電流のFowlerプロットを示す。光注入のしきい値エネルギーより電子注入に対するバリア高さが評価でき、300 kV/cmの電界下でのバリア高さはAl、In、Auに対し、それぞれ、3.20eV、3.70eV、4.08eVとなる。500 kV/cmの電界下で光電流スペクトルとそのFowlerプロットをそれぞれFig. 18、Fig. 19に示す。バリア高さはAl、In、Auに対し、それぞれ、3.16eV、3.66eV、3.94eVと何れも減少する。そこで、電界に対するバリア高さをSchottkyプロットしたところFig. 20となった。PMMAの比誘電率は2.80であるのでSchottky係数の理論値は $3.63 \times 10^{-24} \text{ CV}^{1/2} \text{ m}^{1/2}$ 、実験値は $3.08 \times 10^{-24} \text{ CV}^{1/2} \text{ m}^{1/2}$ となり、よい一致をみた。これより注入のバリア高さの電界依存性はSchottky効果によることがわかった。図より電界零のときのバリア高さはAl、Inそれぞれに対して3.83eV、3.39eVとなる。バリア高さの0.53eVは、Inの仕事関数4.09eVとAlの仕事関数3.59eVとの差0.50eVにほぼ一致する。このことはPMMA表面に固有の表面準位がほとんど存在しないことを示している。

ここで、金属の仕事関数 $\phi_m$ とバリア高さ $\phi_e$ との差は、電子伝導に実効的に寄与するレベル

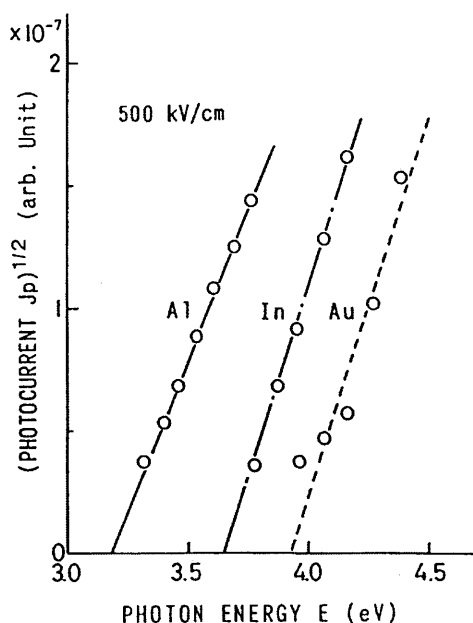


Fig.6-19 Fowler plot of the photoinjection current into PS from Al, In and Au shown in Fig.6-18

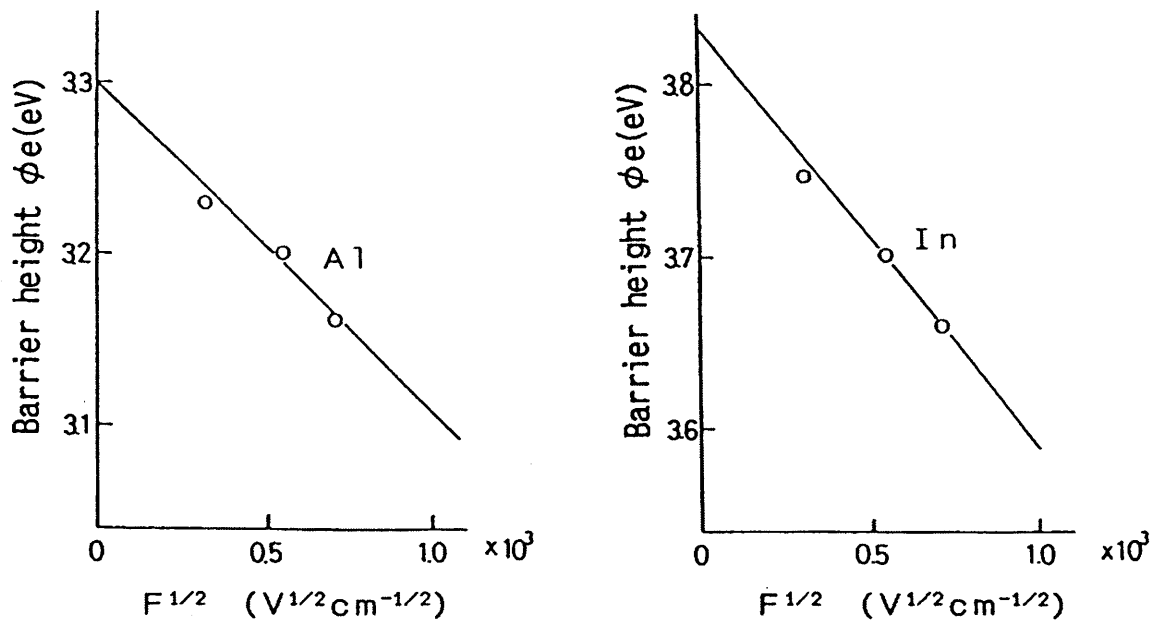


Fig.6-20 Schottky plot of barrier height for photoinjection of electrons from Al and in into PMMA against the square root the applied field.

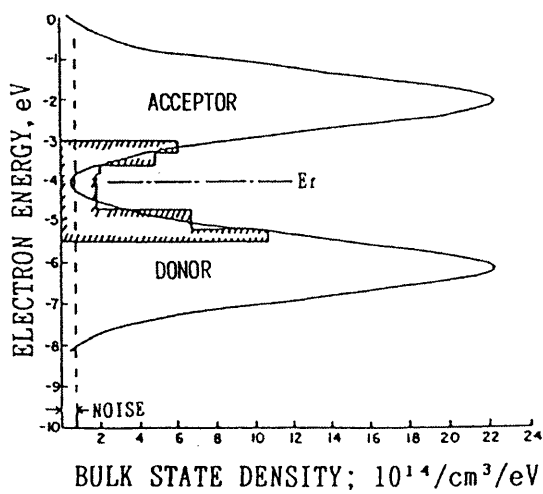


Fig.6-21 Gaussian representation of the solid-state acceptor and donor levels. Densities of molecular ion states for PMMA [4].

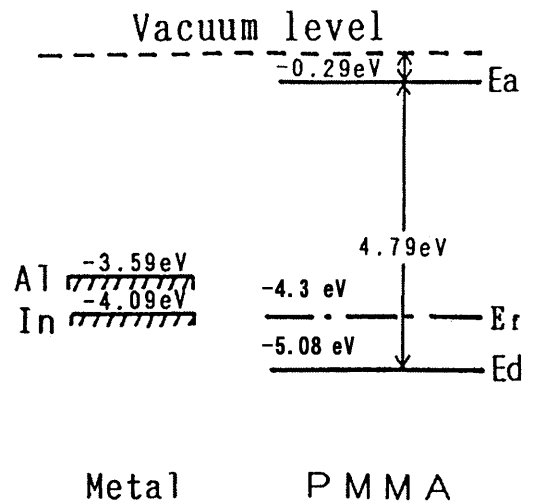


Fig.6-22 Electronic levels for carrier transport in PMMA.  $E_a$  is the acceptor level for electron transport.  $E_d$  is the donor level for hole transport.

の深さを表すと考えられ、真空準位から  $0.29\text{eV}$  付近に電子伝導に寄与する実効的なレベルが存在することがわかる。ここで、PMMAの見かけの光吸収端は  $4.79\text{eV}$  であるので、真空準位から  $5.08\text{eV}$  付近にホールの伝導に寄与すると考えられる実効的なドナー準位の存在が示唆される。

Fig. 6-21 は Duke らが接触帯電測定から求めたPMMAのドナー準位とアクセプタ準位のガウス分布である。PMMAのエネルギー準位は Fig. 6-22 で示される。実効的な電子の伝導レベルは真空準位から  $0.29\text{eV}$ 、ホール伝導レベルは  $5.08\text{eV}$  であることがわかる。アクセプタ準位とドナー準位の状態密度のピーク値を与えるアクセプタピークとドナーピークはそれぞれ、 $-2.5\text{eV}$ 、 $-7.1\text{eV}$  で、フェルミ準位は $-4.1\text{eV}$  であると報告されている [4]。このようにPMMAの場合、光キャリア注入法で求めた実効的な電子ホールの伝導レベルの結果と分子イオンモデルにおけるアクセプタピーク、ドナーピークの値とが一致しなかった。本実験ではPMMAの薄膜を作成するときに、原料のPMMAの粒子を精製していないことから、この不一致の原因の一つとしてPMMAの中の不純物が考えられる。使用したPMMAの薄膜のフェルミ準位は $-4.30\text{eV}$ 、PMMAの基礎吸収端は  $4.79\text{eV}$  より大きい  $8.8\text{eV}$  [8] であることから、PMMAの実効的なホール伝導レベルはドナー状態密度の裾野近くにあることが分かる。

### 6.3.5 電子性キャリア輸送に対する界面効果と電子レベル

ここで、この帯電列とPS/PMMA界面での非対称電導との関連について考察する [6,7]。前節でPMMA層から輸送されたホールはPS層から輸送されたホールより界面を通過し易いことを指摘した。これについて分子イオンモデルを使って考察する(Fig.6-23)。前節で述べたように使用したPSのフェルミ準位は Duke らの測定結果 ( $-4.80\text{eV}$ ) と一致する。また、PSの場合、実効的なホール伝導レベルと実効的な電子伝導レベルが、それぞれPSのアクセプタピーク、ドナーピークとほぼ一致することから、使用したPSについては、電子ドナー状態と電子アクセプタ状態の分布は Duke ら示したガウス分布 (Fig.6-14) にしたがっていると推察される。しかしながら、使用したPMMAのフェルミ準位は Duke らが用いたPMMAの値 ( $-4.1\text{eV}$ ) より低く ( $-4.3\text{eV}$ )、実効的なホール、電子伝導レベルはともにアクセプタピーク、ドナーピークより高かった。従って、使用したPMMAの状態密度の準位分布は Duke らの結果と異なる可能性がある。

Table6-1 の帯電列や大気中UPSでの測定結果が示すように、フェルミ準位はPMMAの方がPSよりも高い。また、PSは無極性で緩和エネルギー小さいため、ドナー準位とアクセプタ準位それぞれの状態密度のピーク値を与える電子エネルギー差は広い(Fig.6-14)一方、PMMAは有極性であるために緩和エネルギーが大きく、を与える電子エネルギーの差は小さい(Fig.6-21)と考えられるが、実際には広い。そのためにPSの実効的なホール伝導レベル( $-5.08\text{eV}$ )とPMMAのドナー準位との重なりは、PMMAの実効的なホール伝導レベル( $-6.80\text{eV}$ )とPSのドナー

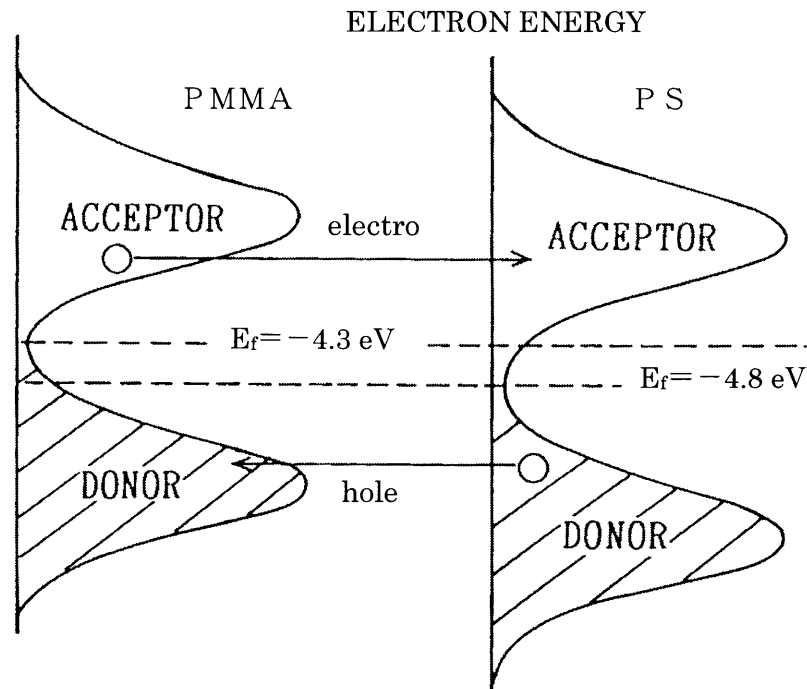


Fig.6-23 Schematic illustration of the energetic governing in a PS-PMMA contact.

一準位の重なりに比べて大きいと考えられる。これらのことよりPS層から輸送されたホールはPMMA層から輸送されたホールより界面を通過し易いといえる。

次に、PMMA層から輸送された電子はPS層から輸送された電子より界面を通過し易いことについて検討する。前述したように実際に使用したPMMAは精製していないため、フェルミ準位がDukeらの結果より高く、実効的な電子伝導レベルは高かった。PSの実効的な電子伝導レベル(-2.37eV)とPMMAのアクセプタ準位との重なりは、PMMAの実効的な電子伝導レベル(-0.29eV)とPSのアクセプタ準位との重なりに比べて大きいと考えられる。6.3.1節に示す光電導測定の結果から、PS側から輸送された電子はPS/PMMA界面でブロックされることが明らかになっている。界面付近で電子がブロックされ、蓄積すると、PMMA層の見かけのフェルミ準位は高くなり、見かけの状態密度の準位分布が変化するため、ドナーとの重ね合わせが減って、界面での電子の輸送確率が低下すると考えられる。このように分子イオンモデルを界面でのキャリアの注入、蓄積・輸送過程の説明に用いる場合、フェルミ準位の変化、アクセプタ・ドナー準位のシフトを考慮する必要がある。さらに、輸送されてきたキャリアが界面で電荷交換され、隣接する層を伝導していくとき、隣接層の電子レベルとしては基本的には実効的なキャリア伝導レベルを考えることになる。

以上のように、絶縁体/絶縁体界面での接触帯電と界面でのキャリア輸送との間に相関性が見

られる。これらはPSとPMMAの接触帯電や界面での電子性キャリアの輸送過程が同じドナー・アクセプタ準位で説明できることを示している。また、PSの場合、電子、ホールに対する実効的な伝導レベルとアクセプタピークとドナーピークが一致したが、PMMAの場合、明確にできなかった。

Fig. 6-15、Fig. 6-22 に示すPSとPMMAのエネルギー準位図より、PSとPMMAの電子に対する実効的な伝導レベルの差は2.01 eVで、これがPS層からPMMA層に輸送される電子に対する注入バリアの高さとなる。一方、ホールに対する実効的な伝導レベルの差は1.62 eVで、これがPMMA層からPS層に輸送されるホールに対する注入バリア高さとなる。6.3.1節で述べたPS/PMMA複合系の光電導において、PMMA層から輸送されたホールが界面を自由に通過できないのは1.62 eVのホールに対する注入バリアが存在するためと考えられる。

一方、PS層から輸送され電子がPS/PMMA界面でブロックされるのは2.01 eVの注入バリアによると考えられる。ここで、Dukeらが接触帯電測定から求めたPSとPMMAのドナー、アクセプタ準位の分布から[4]、ホール伝導に関係するPSとPMMAのドナーピーク間のエネルギー差は1.00 eV、電子伝導に関係するアクセプタピーク間のエネルギー差は0.50 eVと算定できる。このようにPS層から輸送される電子に対するバリア高さの方がPMMAから輸送されるホールに対するバリア高さより低くなっていると考えられる。

## 6.4 結 言

PS/PMMA複合系の界面での電子、ホールの輸送のしやすさ、電導と接触帯電との関連、更に、光キャリア注入法によるPS、PMMAの電子性キャリアに対する実効的な伝導レベルの評価を行うために、ドナー・アクセプタ準位の分布やフェルミ準位の位置が異なるPSやPMMAの二層試料をモデルに電子性伝導に及ぼす界面効果について光電導法を用いて検討した。実験結果より次のことが明らかになった。

- (1) PMMA層から輸送された電子はPS層から輸送された電子に比べ、界面を容易に通過し、PS層に注入され易い。同様にPS側から輸送されたホールはPMMA層から輸送されたホールより容易に界面を通過する。
- (2) 帯電列の実験から分子イオンモデルで予想された通りに、電子性電荷の移動が生じた。また、PS、PMMAや金属の帯電列とPS/PMMA複合絶縁系の界面でのキャリア輸送の非対称性が対応する。
- (3) PSの光電流は、280 nmより長波長域では、電極からのホール注入に支配される。その注入に対するバリア高さはAuでは1.92 eV、Alでは3.14 eVである。また、PSの電子あるいはホールの伝導に実効的に寄与するレベルが、それぞれPSのアクセプタピークと

ドナーピークに一致した。PMMAの265nmより長波長域の光電流は電極からの電子注入に支配される。PMMAの電子あるいはホールの伝導に実効的に寄与するレベルがそれぞれ真空準位から0.29 eV、5.08 eV付近に存在する。PMMA、PSそれぞれの表面には固有の表面準位がほとんど存在しないことが分かった。

これらの結果から得られた結論は次の通りである。

- (1) PS/PMMA複合系の界面での非対称な電子性電荷交換過程は、拡張した分子イオンモデルによって説明できる。
- (2) PS、PMMAや金属の帯電列とPS/PMMA複合絶縁系の界面でのキャリア輸送の非対称性と対応していることは非対称な電子性電荷交換過程に関与している準位が、接触帯電に同じレベルが関わっていることを示している。

## 参考文献

- (1) 川本, 鈴置, 池尻, 水谷, 家田: 電学論A, **110**, 881 (1990)
- (2) A Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: Proc. the 3rd Int. Conf. Prop. Appl. Diel. Materials 619 (1991)
- (3) Y. Suzuoki, G. Cai, T. Mizutani and M. Ieda: J. Phys. D: Appl. Phys. **17**, 141 (1984)
- (4) T. J. Fabish and C.B. Duke: J. Appl. Phys. **48**, 4256 (1977)
- (5) C. Be, and T. J. Fabish: J. Appl. Phys. **49**, 315 (1978)
- (6) A Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: Proc. the 4th Int. Conf. Prop. Appl. Diel. Materials 309 (1994)
- (7) 川本: 高分子複合絶縁系の界面準位の解明とその制御法の確立、平成6年度科学研究費補助金(一般研究C)研究成果報告書 (1995)
- (8) J. Guastavino, H. Carchanorta. but: Thin Solid Films, **27**, 225 (1975)



## 第7章 高分子の電子レベル評価

### 7.1 緒言

前章までにエポキシ/アルミナ、エポキシ/シリカ複合系、PS/PMMA複合系の電子性伝導に及ぼす界面の効果について検討した。その結果、絶縁体/絶縁体界面での電荷交換が電子性キャリアの移動方向、キャリア種、温度、機械的ストレスなどに依存すること、また、PSとPMMAの接触帯電と界面での電子性キャリアの輸送過程が同じドナー・アクセプタ準位で説明できるという知見を得た。絶縁体/絶縁体界面でのキャリア注入・蓄積・輸送過程、いわゆる電荷交換過程を電子レベルに基づいて理解するためには、絶縁体/絶縁体界面のエネルギー準位(界面準位)の実体を明らかにする必要がある。

界面準位を評価する手法として、仕事関数の異なる金属を順次接触させることにより、PS、PMMAなどの絶縁性高分子中の局在イオン準位分布を知る接触帯電スペクトロスコピー法 [1, 2]、ポリイミドLB膜と仕事関数の異なる各種電極界面の電子授受により発生する電位を測定する表面電位法 [3, 4]、UPSやXPSを用いる方法 [5-8] が知られているが、それぞれを適用した例は十分に確立していない。それは、接触帯電スペクトロスコピー法を適用する場合の絶縁性高分子中の不純物の影響、LB膜を使用する場合の水などの吸着分子が表面電位測定に及ぼす影響、UPSやXPSを用いる場合の帯電の影響に対し、解決策が十分に確立していないからである。

本章では、各種高分子に対して、ケルビン法による接触電位差測定とフェルミ準位の算定、XPS (X線光電子分光法) による価電子帯 (電子ドナー状態) の状態密度分布の測定とイオン化ポテンシャルの評価、大気中UPS (紫外線光電子分光法) による状態密度分布および仕事関数、イオン化ポテンシャルの評価、光キャリア注入電流測定による電子・ホールの実効的な伝導レベルの評価などを通じて、界面準位の評価法の確立に向けた検討を行う。使用した高分子は、ポリビニルピリジン (PVP : poly (2-vinyl pyridine-co-styrene; styrene content 30%)、ポリビニルカルバゾール (PVK)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリスチレン (PS) である。これらを選定した理由は、前章の結果と対応がとれること (PMMA、PS)、また Dukeらの実験結果と対応できること (PVP、PMMA、PS)、さらに実用的な観点より興味深いこと (PVK) である。

### 7.2 試料の作製及び測定方法

#### 7.2.1 試料

使用した高分子はポリビニルピリジン (PVP : poly (2-vinyl pyridine-co-styrene; styrene content 30%)、ポリビニルカルバゾール (PVK)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、

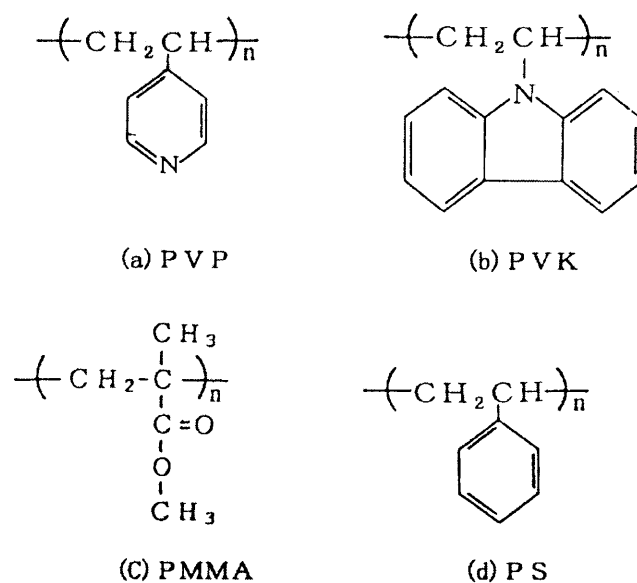
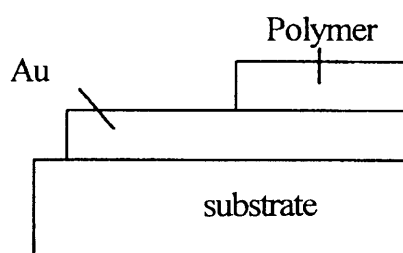
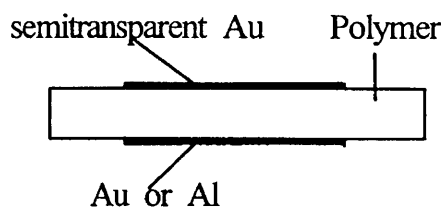


Fig.7-1 Chemical structure of samples used.



(a) Sample for contact potential measurements



(b) Sample for photoinjection current measurements.

Fig.7-2 Configurations of samples used.

ポリスチレン (PS) の4種類でいずれも1,2-ジクロロエタンに溶解して製膜した。Fig. 7-1に各材料の化学構造を示す。接触電位差とUPS測定用の試料はガラス基板上にあらかじめ蒸着したAuあるいはITO (インジウムスズ酸化物) 上に約50nmの厚さにディップコーティングして作製した。XPS測定用試料はキャストイングによりガラス基板上に厚さ約1 μmの薄膜を形

成した。光キャリア注入電流測定用試料は、前もってAuあるいはAl電極（1 cm<sup>2</sup>）を真空蒸着したガラス基板上にキャストリングで作製した厚さ約12 μmの薄膜で、光照射面には半透明のAu電極を蒸着したサンドイッチ構造になっている。光電子放出測定用試料はAuを真空蒸着したステンレス基板ないしITO基板上にキャストリングにより薄膜を形成した。光吸収スペクトル測定用試料は石英ガラス上にキャストリングにより作製した。これらの試料はいずれも残留溶剤を除去するために55℃で24時間真空乾燥処理を行った。Fig. 7-1に各試料の素子構成を示す。

## 7.2.2 実験方法

ケルビン法によるAuあるいはITOと高分子との接触電位差は、まず試料を低真空下（約1 Pa）において基準となるAu面を零電位に定め、その後サンプル台を移動して表面電位測定センサの下に試料を置いて発生した高分子表面の電位を測定して求めた。電位測定にACフィードバック表面電位計（Trek 320B）を用いた。なお、試料の膜厚はエリプソメーターを用いて測定した。

高分子の電子状態に対するUV光照射効果は、低圧水銀ランプ（400 W）を用いて大気中で試料にUV光を照射した後、ケルビン法と大気中UPS法により評価した。ケルビン法による接触電位差測定は低真空下（約1 Pa）で行い、UPSによる光電子放出測定は、紫外線光電子分析装置（理研計器製 AC-1）を用いて大気中で行った。なお、低圧水銀ランプに含まれる赤外線による温度上昇は無視できる程度であった。

光キャリア注入電流は約10<sup>-3</sup> Paの高真空下で、各高分子の単層フィルム（厚さ約12 μm）に300 kV/cmの電界を加え、暗電流が十分に低下した後に、長波長側から15 nm/minの速度でXeランプ光を単色化した光を照射しながら測定した。モノクロメーターの波長掃引速度は0.75 nm/sで、800 nmから200 nmまで掃引した。照射面電極である半透明なAu電極側から単色光を照射し、電極から光注入される電子あるいはホールによる電流を振動容量型エレクトロメーターで測定した。なお、キャリアに対する注入障壁や実効的な伝導レベルは光注入電流をFowlerプロットして求めた。XPSによる高分子の価電子帯スペクトル測定はESCA（日本電子 JPS-900SXF）を用いて行った。

## 7.3 実験結果及び考察

### 7.3.1 ケルビン法によって求めた高分子の仕事関数

絶縁性高分子の仕事関数の絶対値を直接測定する方法として、光電子放出法がある。一方、相対測定法として接触電位差法が知られている。その代表的な手法であるケルビン法（振動容量法）を適用する場合、あらかじめ基準となる金属の仕事関数を調べておく必要がある。また、ケルビン法を絶縁性高分子の仕事関数の評価に用いる場合、接触電位差（CPD）と膜厚との関係を明らかにしておく必要がある。

金属と高分子が接触する場合、移動するキャリアは電子で、その移動は瞬間的に終了して平衡

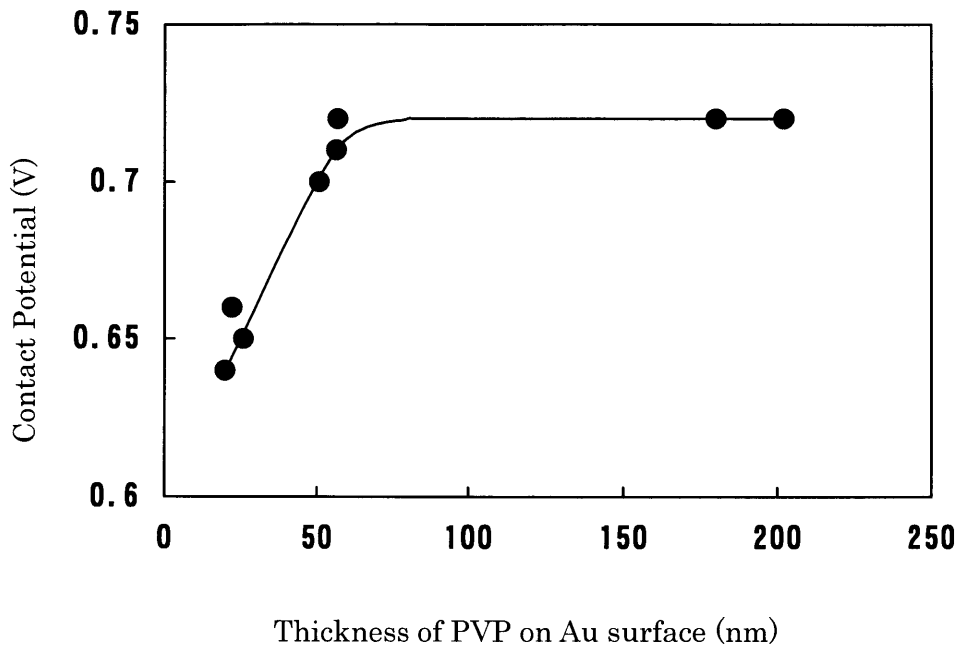


Fig.7-3 Thickness dependence of contact potential for PVP .

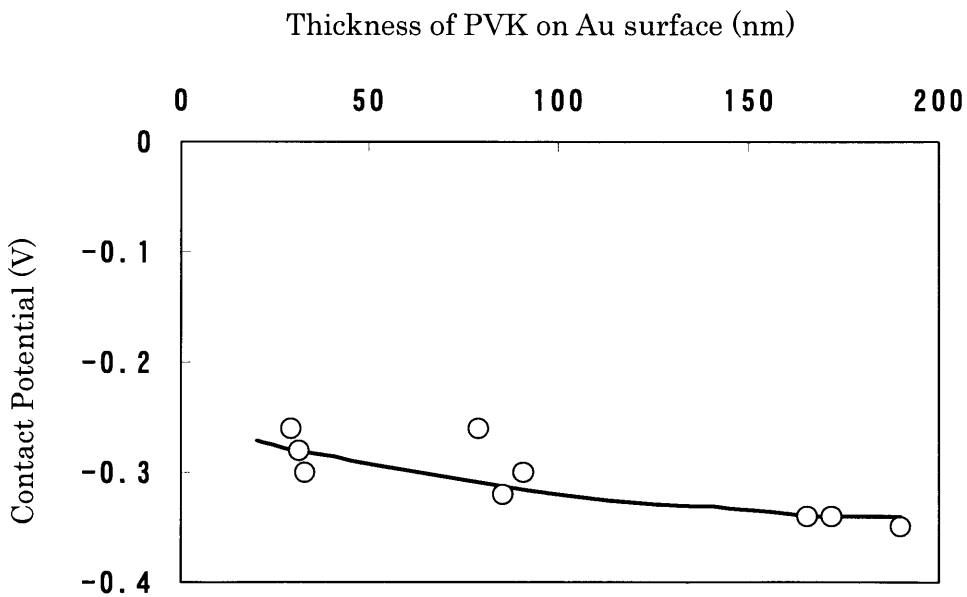


Fig.7-4 Thickness dependence of contact potential difference of PVK.

に達するとされている [9]。ケルビン法を高分子の電子状態の評価に適用するには場合、金属と高分子が接触するときの高分子の厚さ方向における電子の移動距離、いわゆる電子の授受領域を知っておく必要がある。そこで、PVPあるいはPVKとAuとの界面で電子移動が起こる距離を調べるために、PVPやPVKの膜厚を変えて接触電位差の変化を調べることにした。Fig. 7-3に示すように膜厚の増大に伴ってPVPのAuに対する接触電位差は正に増大し、55 nm 付近よ

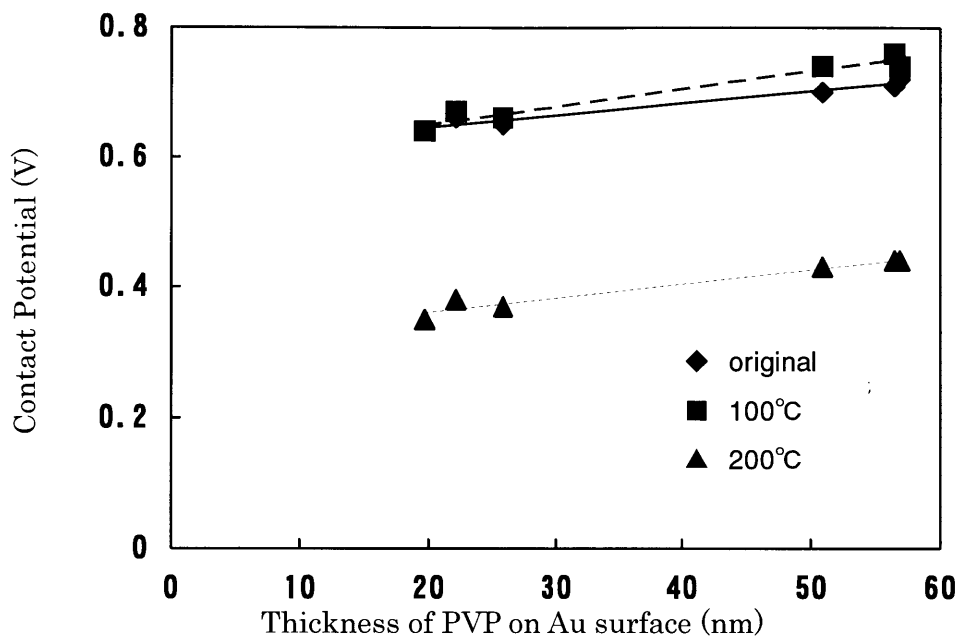


Fig.7-5 Change in contact potential of PVP after heat treatment.

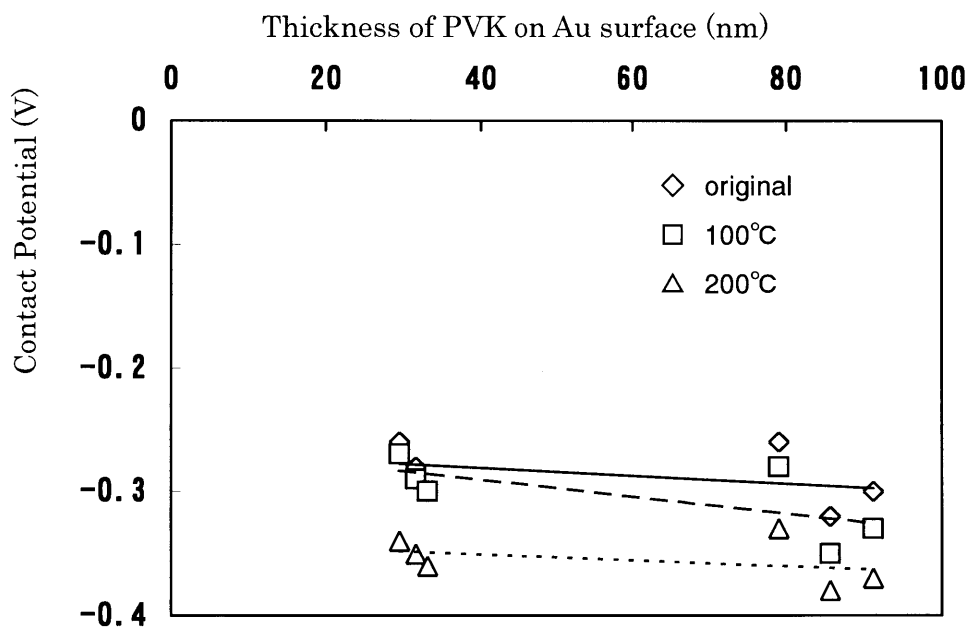


Fig.7-6 Change in contact potential of PVK after heat treatment.

り一定になった。この場合、PVPの界面フェルミ準位とAuのフェルミ準位が一致するようにPVPからAuに電子が移動して、正電位が発生したものと推定される。一方、PVKのAuに対する接触電位差はFig.7-4に示すように膜厚の増大に伴い負方向に増大し、約160nmで一定となった。このように接触電位が負になるのはPVKがAuから電子を受け取ったことを意味してい

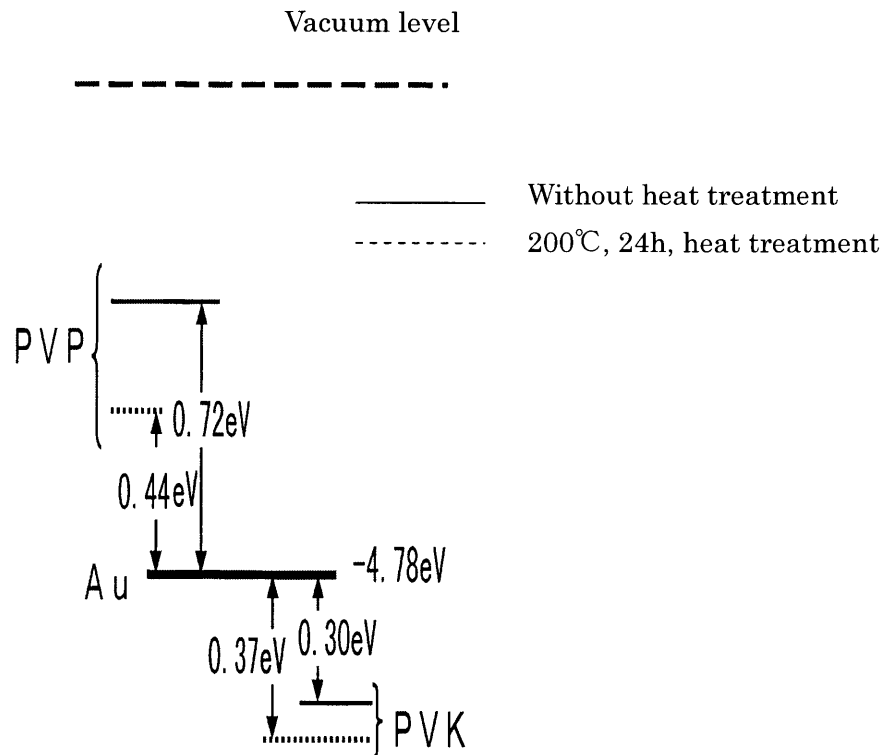


Fig. 7-7 Fermi levels of PVK and PVP after heat treatment.

る。これらの結果は界面の数十 nm の領域での電子の授受によって電位が発生していることを示している。また、電子の授受領域は材料の種類によって異なることが分かった。複合絶縁系を構成する高分子を高温条件下で使用すると分子鎖の切断、熱酸化等の化学変化が生じる。従って、温度がキャリの注入・移動・蓄積過程に及ぼす効果を理解する上で、絶縁性高分子の表面状態の温度変化を評価することは重要である。ここでは、高分子表面の電子状態に対する熱の効果を調べるために、PVP と PVK の Au に対する接触電位差に関しては、熱処理を施した試料についても測定を行った。熱処理は真空中で 100°C あるいは 200°C で 24 時間保つことにより行った。

Fig. 7-5 に示すように、PVP の Au に対する接触電位は正である。熱処理なしの PVP の Au に対する接触電位差は 100°C で熱処理したときとほとんど等しいが、200°C で熱処理すると約 0.28 eV 小さくなる。一方、Fig. 7-6 に示すように PVK の Au に対する接触電位は負で、100 °C で 24 時間熱処理しても接触電位差はほとんど変化しない。しかし、200 °C、24 時間の熱処理によって接触電位差は約 0.07 eV 大きくなる。このように真空中で 200°C、24 時間の熱処理を行なうと、PVK、PVP ともに仕事関数は大きくなり、フェルミ準位が低下する (Fig. 7-7)。

ここで、PVK のフェルミ準位の低下について考察する。PVK を真空中 (1 Pa) で 200°C、24 時間の熱処理を行なう前後の UV 可視吸収スペクトルを測定したところ、Fig. 7-7 に示すように変化しなかった。しかしながら、大気中で 200°C、24 時間の熱処理を行なったところ、Fig. 7-8 に示すように 200nm~300nm の範囲の UV 可視吸収ピークが増大した。これらの結果は、200nm~300nm の UV

吸収ピークの増大はP V Kの酸化による可能性があることを示している。従って、真空中での残存酸素によるP V Kの酸化は考えにくいといえる。さらに、それを確かめるために、赤外線（I R）吸収スペクトルを測定したが、分子鎖の切断に伴って生成される酸化物の  $>C=O$  基や  $-OH$  基によると考えられる吸収ピークは観測されなかった。従って、P V Kの熱処理によるフェルミ準位の低下の

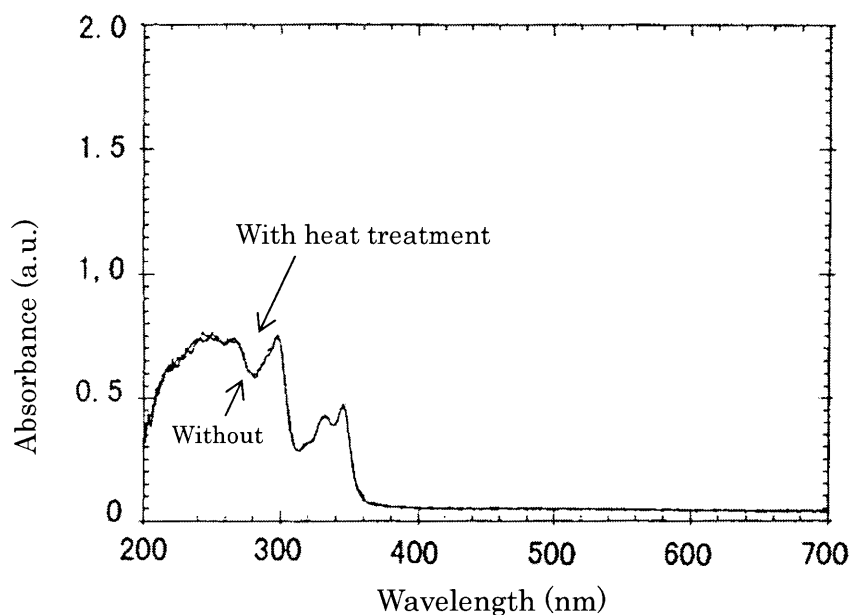


Fig.7-8 Dependence of UV visible absorption spectra of PVK on heat treatment (heat treatment : vacuum, 200°C, 24 hours).

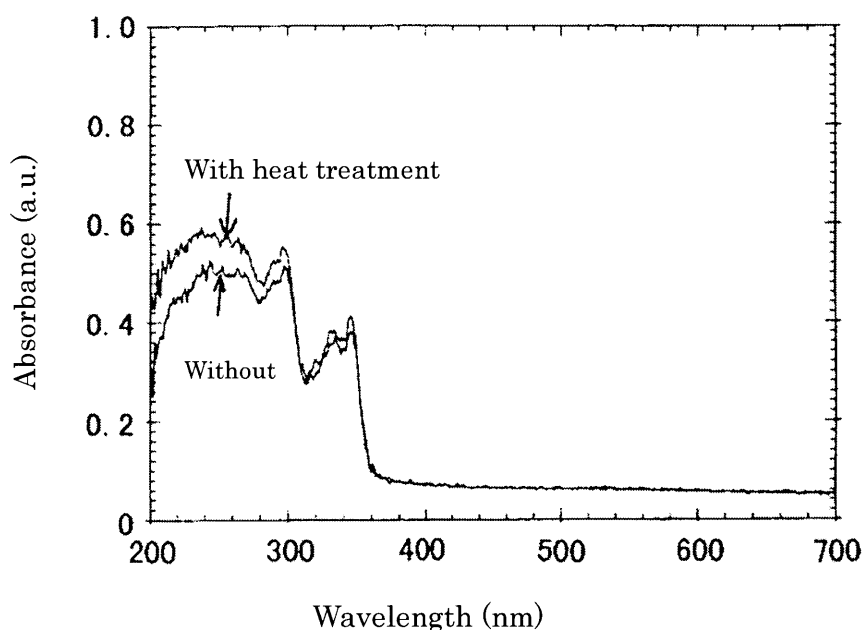


Fig.7-9 Dependence of UV visible absorption spectra of PVK on heat treatment (heat treatment : air, 200°C, 24 hours).

Table 7.1 Work function of polymers. Unit: [eV]

	Substrate Au		Substrate ITO	
	Before	After anneal	Before	After anneal
PVP	4.0	4.6	4.1	4.4
PVK	5.1	5.0	5.3	5.4
PMMA	5.0	5.1	5.1	5.4
PS	5.1	5.2	5.0	5.1

原因として酸化に伴う電子準位の形成の可能性は低いと考えられる。また、IR吸収スペクトルから熱処理によってPVKの芳香族環およびC-Cバンド、C-Nバンドともに変化しないことが明らかとなり、フェルミ準位の低下の原因として分子構造変化は考えられないことがわかった。PVKの結晶性の温度変化についてはALIMIらによってすでに調べられ、真空下、370, 470, 570 Kで24時間熱処理することにより、温度上昇に連れて結晶性の質が向上することが報告されている[10]。従って、結晶構造の質の変化がフェルミ準位の低下をもたらしている可能性がある。

PVPにおけるフェルミ準位の低下の原因については、今のところ不明である。

以上、PVK、PVPなどを熱処理することで生じた表面の電子状態の変化がケルビン法により観察できた。

ケルビン法でPVP、PVK、PMMA、PSの仕事関数 $\phi_m$ を求めた結果をTable 7.1に示す。仕事関数は参照材料のAuやITOの仕事関数にAuあるいはITOと高分子との接触電位差を加えて求めた。Auの光電の仕事関数は大気中UPSによって測定したもので4.78 eVである。Auとの接触電位差から求めたITOの仕事関数は5.04 eVである。表より各高分子の仕事関数は参照材料の種類に依存しないことがわかる。次に、各試料を真空下、100℃で24時間熱処理した。前述したPVK、PVPの例に見られるように、100℃の熱処理では接触電位差は大きな変化しないが、わずかに増大する傾向を示す。これは、高分子表面の電子状態が水分や気体分子の吸着や固体構造の変化などで容易に変化することを示している。

### 7.3.2 光注入電流法によって求めたドナーレベル

Fig. 7-10はPSの300 kV/cmでの吸光度と光注入電流のスペクトルを示す(6章)。280 nmより長波長域ではPSはほとんど光を吸収せず、この領域での光伝導は不純物励起か電極からの光注入によると考えられている。背面電極にAuとAlを用いて光伝導に対する電極材料の効果を調べることにした。照射面電極の半透明Au電極に負バイアス、背面電極に正バイアスを印加したとき、 $Au^-PS-Au^+$ 系の光電流が $Au^-PS-Al^+$ 系の光電流より2桁程度大きくなった。このような



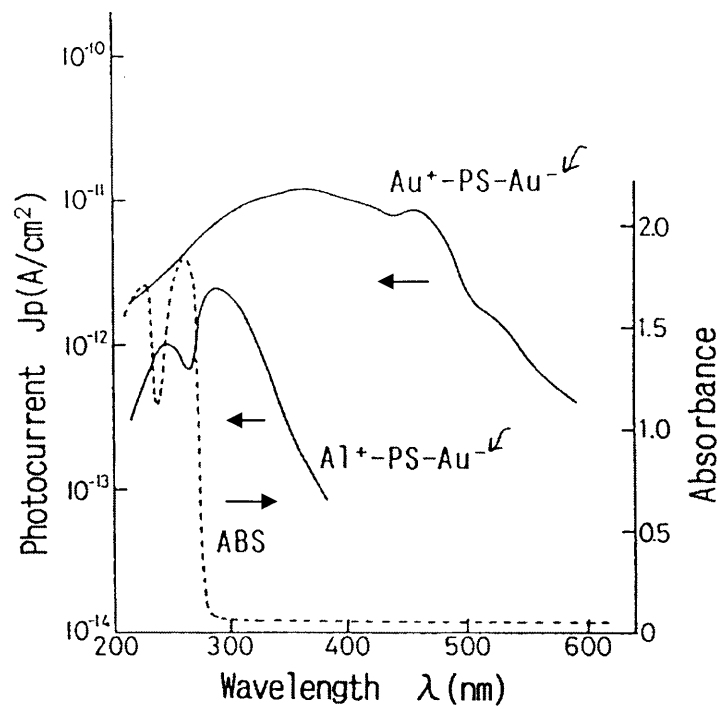


Fig.7-10 Electrode effect on photocurrent in PS at 300 kV/cm, uncorrected for light Intensity. The dotted line is the absorption coefficient (in arbitrary units).

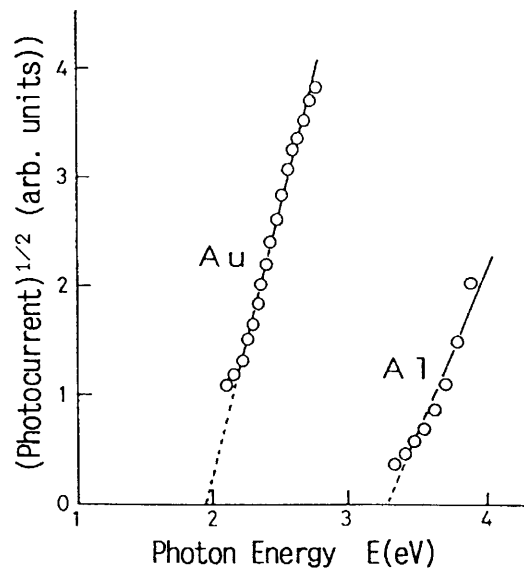


Fig.7-11 Fowler plot of photoinjection current into PS from Au and Al shown in Fig.7-9.

光電流の電極金属依存性は背面電極のAuからホール注入が生じていることを示唆している。Fig. 7-11 に照射光エネルギー $h\nu$ に対する光注入電流の関係をファウラープロットプロットした。この照射光エネルギーのしきい値エネルギーはAuあるいはAlから注入するホールに対する障壁の高さに対応している。図よりAu、Alからのホール注入障壁はそれぞれ1.98eV、3.25 eVと算定された。ここで、金属から真空中への外部光電子放出測定により測定したAuとAlの仕事関数はそれぞれ4.78 eV、3.59 eVであった。このAuとAlの仕事関数差1.19 eVがPS-Au<sup>+</sup>とPS-Al<sup>+</sup>のホール注入障壁の差1.27 eVとほとんど等しいことがわかる。このことはPS表面に固有の表面準位がほとんど存在しないことを示している。一般に、ホール注入に対する障壁高さ $\phi_h$ と金属の仕事関数 $\phi_m$ との和はホール伝導に寄与する実効的なドナーレベルを表すと考えられる。PSのホール伝導に対する実効的なドナーレベルは-6.80 eVである。PVKの場合、365 nmより長波長域では金属電極からのホール注入が光電導を支配している。PVKのホール伝導に寄与する実効的なドナーレベルは、同様な方法で光電導解析から6.80eVであることがわかった。一方、金属電極から光注入する電子が光電導を支配しているPMMAの電子伝導に対する実効的なアクセプタレベルは、真空レベルから-0.29 eVに位置する(6章)。また、PMMAの見かけの光学的エネルギーギャップが光吸収スペクトルから4.79 eVと算定され、そのホール伝導に寄与する実効的なドナーレベルは-5.08 eVであることがわかった。スチレンとの共重合体であるPVPは電子輸送性に優れた材料であるが、金属電極からの光キャリア注入が顕著でないため、電子伝導に対する実効的なアクセプタレベルを評価できなかった。

### 7.3.3 大気中UPSにおける光電子放出のしきい値

UPSによるフェルミ準位の求め方は金属や無機・有機の半導体では、確立され、量子効率のベキ乗が入射光のエネルギーに比例することが知られている [11]。Fig. 7-12 に大気中UPS測定によ

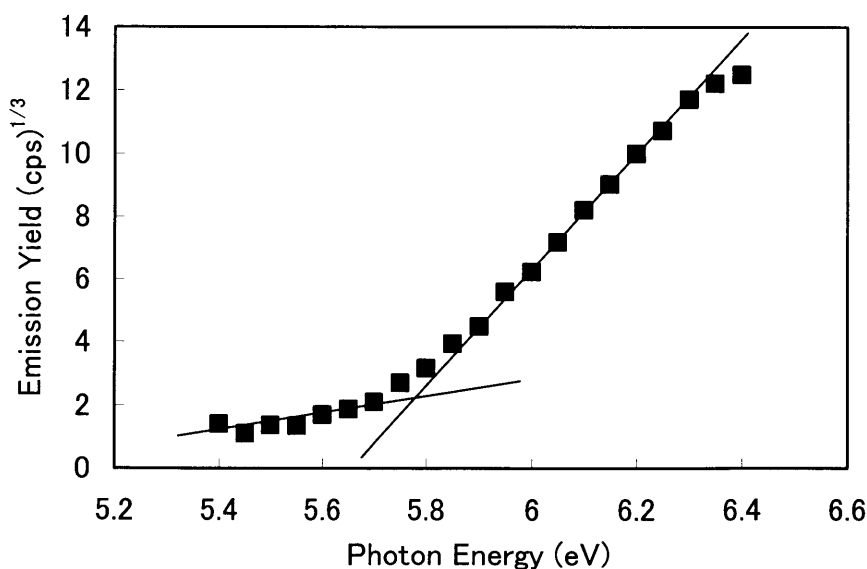


Fig.7-12 Photoelectron emission characteristics of PVK (10 nW).

て得られたP V Kの光電子放出スペクトルの Fowler プロットを示す。大気中UPSを測定するとき、P V Kに対する照射光強度はそれぞれ 10 nW であった。一般に、光電子放出のしきい値エネルギーは、仕事関数あるいはイオン化ポテンシャルに対応する。光電子放出の結果をベキ乗プロットした結果、しきい値エネルギーとして 5.78 eV が得られた。P S、PMMA、P V P の場合、一般的に用いられる 10 nW の照射光強度では光電子放出を観測できなかつた。照射光強度を 10nW から 5000 nW に上げることで光電子放出を観測できた。そ

の結果をベキ乗プロットすると Fig. 7-13 に示すように二つの直線で表されるためしきい値エネルギーが評価できない。そのため、光電子放出のカーブがどのような関数に当てはまるか見つける必要がある。分子イオンモデルに基づいて、光電子放出を表す関数を求め、光電子放出のしきい値を求めることにした [11]。Duke らの研究によれば、高分子のドナー状態の状態密度は、あるエネルギーレベルにピークを持つ次のようなガウス分布で表せるとされている [12, 13]。

$$D(E)_{th} = A_0 \exp(-\beta (E - E_p)^2)$$

ここで、 $D(E)$  はドナー状態の状態密度、 $E$  はエネルギー、 $E_p$  はガウス分布のピークエネルギー、 $A_0$ 、 $\beta$  は比例定数である。UPS で測定される電子数は励起光のエネルギー以下の準位にある全ての電子状態から放出される電子の総和であるため、量子効率  $Y$  と状態密度の関係は、次式で表せる。

$$Y = A \int D(E) dE$$

状態密度の裾を  $\exp$  で近似すると

$$D(E) = a_0 \exp(b(E - I_0))$$

$$Y = A a_0 \int \exp(b(E - I_0)) dE \\ = A a_0 / b \exp(b(E - I_0))$$

ここで、 $I_0$  は光電子放出のしきい値である。

$$\ln Y = C(E - I_0)$$

これは量子効率の対数が入射光のエネルギーに比例することになる。

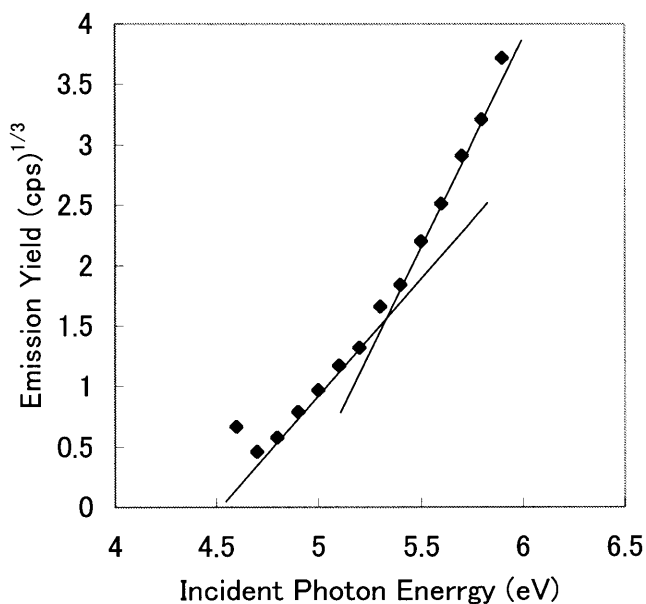


Fig.7-13 Fowler plot of photoemission yield of PS.

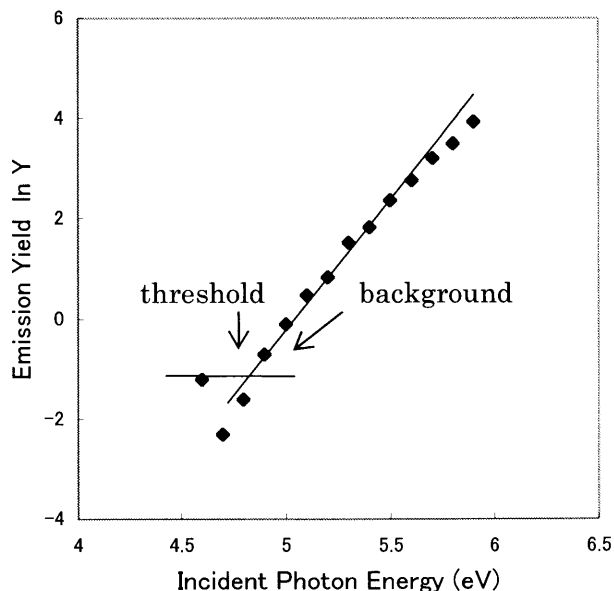


Fig.7-14 Logarithmic plot of photoemission yield of PS.

Fig. 7-13 のデータを入射光のエネルギーに対して量子効率の対数をプロットすると Fig. 7-14 のようになる。直線によく近似できる。これより P S の光電子放出のしきい値は 4.81 eV であることがわかる。同様に P V P、P M M A に対する光電子放出のしきい値は、照射光強度 5000 nW に対し、それぞれ 4.33 eV、(Fig. 7-15)、5.22 eV (Fig. 7-16) であった。

以上、照射光強度が 10 nW のとき P M M A、P S、P V P の光電子放出は観測されなかったが、照射光強度を 5000 nW に強めることにより、光電子放出のしきい値を求めることができた。また、P M M A、P S、P V P におけるドナー状態の状態密度の裾が指数関数で近似できた。更に、大気中 U P S で求められた電子レベルは、ケルビン法で求めた仕事関数値に近かった。このように大気中 U P S 測定で照射光強度を強めることにより本来深くて測れないフェルミレベル付近の接触帯電に関する電子レベルの裾が観測可能になる。これは金属と高分子が実際に電荷のやり

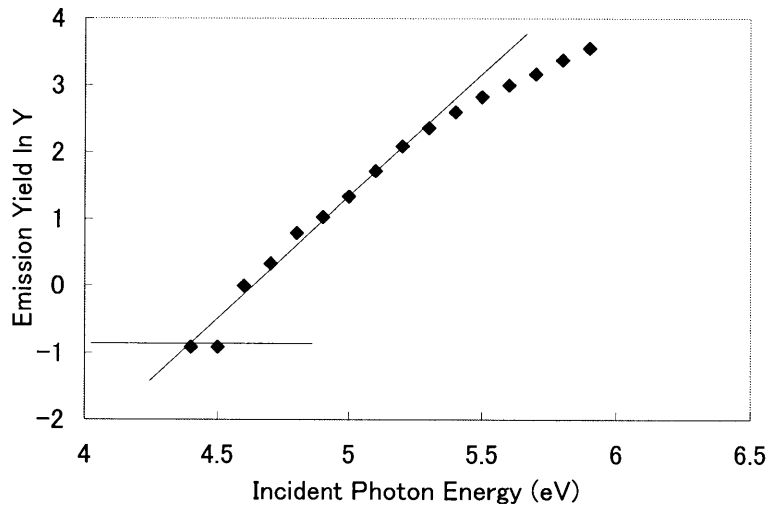


Fig.7-15 Logarithmic plot of photoemission yield of PVP.

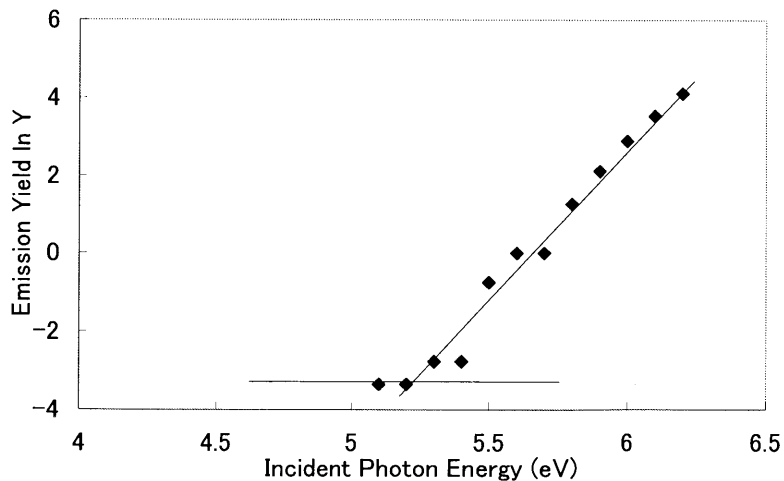


Fig.7-16 Logarithmic plot of photoemission yield of PMMA.

とりをする電子レベルの評価、ひいては複合系の界面現象の解析に大気中UPSが有効であることを示唆している。

### 7.3.4 ケルビン法とXPS法により算定された高分子のイオン化ポテンシャル

高分子のイオン化ポテンシャルは高分子から電子を引き抜く、すなわち酸化するのに必要な最低限のエネルギー値で、一般的には価電子帯の上端のエネルギー値と考えられている。分子イオンモデルでは電子ドナー状態分布上端のフェルミ準位と一致する。Fig. 7-17 にPMMAの価電子帯スペクトルを示す。高分子のイオン化ポテンシャルは、価電子帯スペクトル第1ピークの立ちイオン化ポテンシャル、ケルビン法で求めた仕事関数、光キャリア注入電流法で求めた実効的な

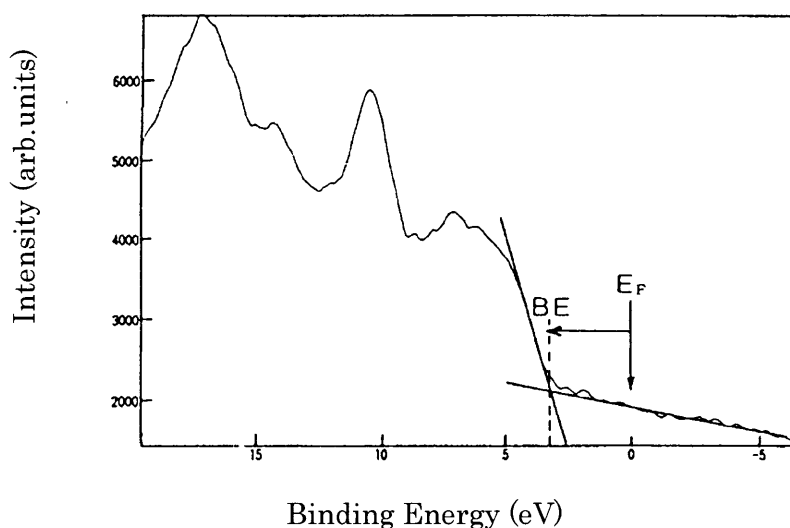


Fig.7-17 Valence band spectrum in PMMA.

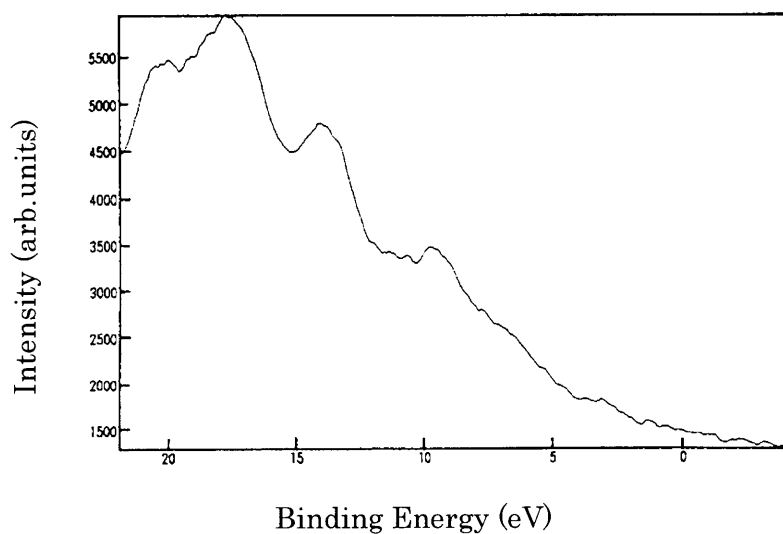


Fig.7-18 Valence band spectrum in PVK.

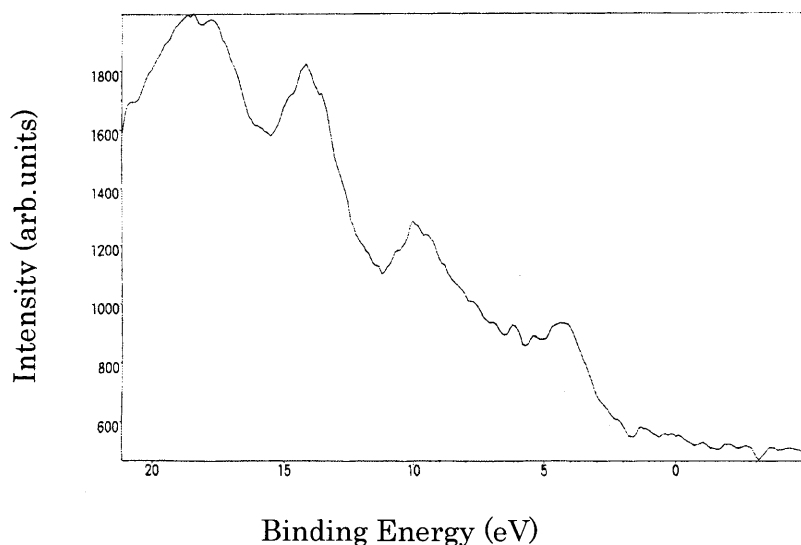


Fig.7-19 Valence band spectrum in PVP.

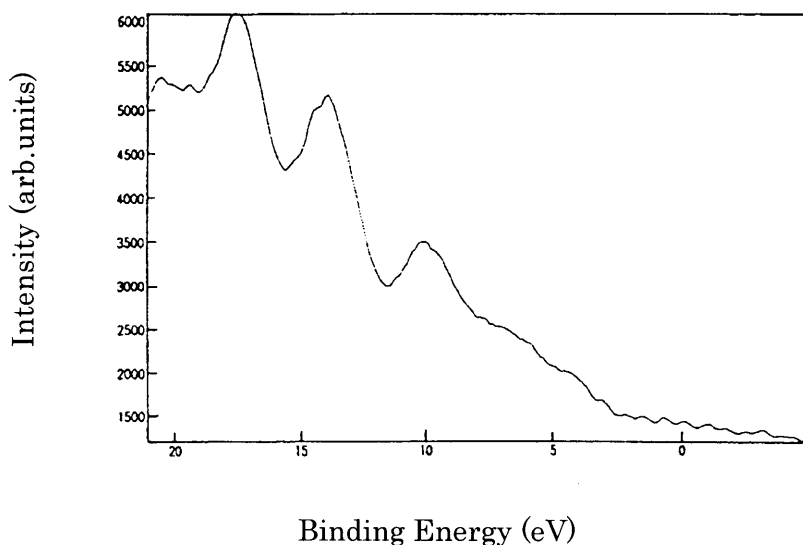


Fig.7-20 Valence band spectrum of PS.

ホール伝導レベル、XPSの価電子帯スペクトルから求めた結合エネルギーを Table 7.2 に示す。上がりの接線とベースラインとの交点から得られた電子の結合エネルギー  $E_b$  にケルビン法で求めた仕事関数 ( $A_u$  を基準) を加えて算定する。

この  $E_b$  はフェルミ準位  $E_F$  からのエネルギー値を示す。価電子帯スペクトルは分子イオンモデルでは電子ドナー状態の状態密度分布に相当する。PMMAのイオン化ポテンシャル 8.1eV は結合エネルギー  $E_b=3.1$  eV にケルビン法による接触電位差測定で求めた仕事関数 5.0 eV を加えて求めた。Fig. 7-18、Fig. 7-19、Fig. 7-20 にそれぞれPVK、PVP、PSの価電子帯スペク

Table 7.2 Ionization potential polymers [eV] .

	Ionization potential ( $BE + \phi_m$ )	Photoelectric emission (Threshold)	Level by photoinjection ( $\phi_h + \phi_m$ )	Binding energy ( $E_b$ )
PVP	6.5	4.3	6.6	2.5
PVK	6.7	5.8	6.6	1.6
PMMA	8.1	5.2	5.1	3.1
PS	8.1	5.4	6.8	3.0

$\Phi_p$ : work function of polymer       $\Phi_m$ : work function  
 $\Phi_h$ : contact barrier height for hole injection

トルを示す。PVK、PVP、PSのイオン化ポテンシャルも同様にして求めた。PVP、PVKともに、光キャリア注入電流の解析から推定した実効的なホール伝導レベルとイオン化ポテンシャルはほぼ一致する。PVKのイオン化ポテンシャルは文献値  $6.1 \pm 0.4$  eV [14]、 $6.4$  eV [15]、実効的なホール伝導レベル  $6.6$  eV とほぼ一致する。表には示していないが、PET（ポリエチレンテレフタレート）の価電子帯スペクトルから求めた結合エネルギーは  $2.8$  eV であった。PETの仕事関数は  $4.25$  eV であることが知られている [16]。これに結合エネルギー  $2.8$  eV を加えることにより、イオン化ポテンシャルは  $7.1$  eV となった。これは一般に知られているPETのイオン化ポテンシャル  $7$  eV とほぼ等しい [17]。また、PSのイオン化ポテンシャル  $8.1$  eV は Ofra らが真空紫外域において直接励起によると考えられる光電流から算定した  $8.8$  eV に近いものとなった [18]。従って、求めたPVK、PET、PSのイオン化ポテンシャルとこれまでの報告値との対応から、今回示したイオン化ポテンシャルの算定法は妥当と考えられる。

以上のように何れの高分子の仕事関数も実効的なホール伝導レベルとは一致しない。また、PVKやPVPのイオン化ポテンシャルは実効的なホール伝導レベルと一致するが、PMMA、PSにおいては一致しない。なお、PMMAとPSのイオン化ポテンシャルはともに実効的なホール伝導レベルより大きい。

Table 7.2 に示されたPSの電子ドナーピークに相当するイオン化ポテンシャル  $8.1$  eV と Duke らが接触帯電スペクトロスコピー法で示した  $7.1$  eV とのずれは、彼らが局在準位（電子アクセプタ準位、電子ドナー準位）の分布をガウス分布と仮定して求めた推定値であることによると [12] 考えられる。しかし、基本的にはイオン化ポテンシャルは分子イオンモデルにおける電子ドナーピークに対応し、実効的なホール伝導レベルはHOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)準位に対応していると考えられる。

以上の結果より、励起エネルギーを強めた大気中UPSで評価する電子レベルは仕事関数であって、イオン化ポテンシャルでないことが明らかとなった。また、PMMAやPSのような絶縁性高分子の実効的なホール伝導レベルはフェルミ準位とイオン化ポテンシャルの間に位置することがわかった。

### 7.3.5 PVKの電子状態

前章において、高分子の帯電モデルとして成功を納めた分子イオンモデルを拡張したモデルを、PS/PMMA複合系の界面での非対称電導（電荷交換の非対称性）に適用し、説明した。分子イオンモデルでは、高分子の4eV 付近の低エネルギー側にある電子レベルが、バルク内の欠陥や不純物、表面の不純物等の外的要因によるものではなく、高分子の構成原子や構造に由来したものであるとしている。

Dukeらは接触帯電スペクトロスコピー実験において、PVP、PMMA、PSが用いた金属に対して、それぞれ電子ドナー、電子ドナーと電子アクセプタ、電子アクセプタとして振舞うことを実験的に確かめ、それらの分子イオン状態密度の準位分布を推定した [12]。XPSによる価電子帯スペクトルは分子イオンモデルにおけるドナーステイトの状態密度の分布（準位分布）を示している。また、大気中UPSによる光電子放出スペクトルも同様に準位分布に対応している。

PVKは低い照射エネルギーで光電子放出が観測できる。また、状態密度の裾はPVP、PMMA、PSが指数関数で近似されるのに対し、ベキ乗 (1/3) で近似される。さらに、PVKの

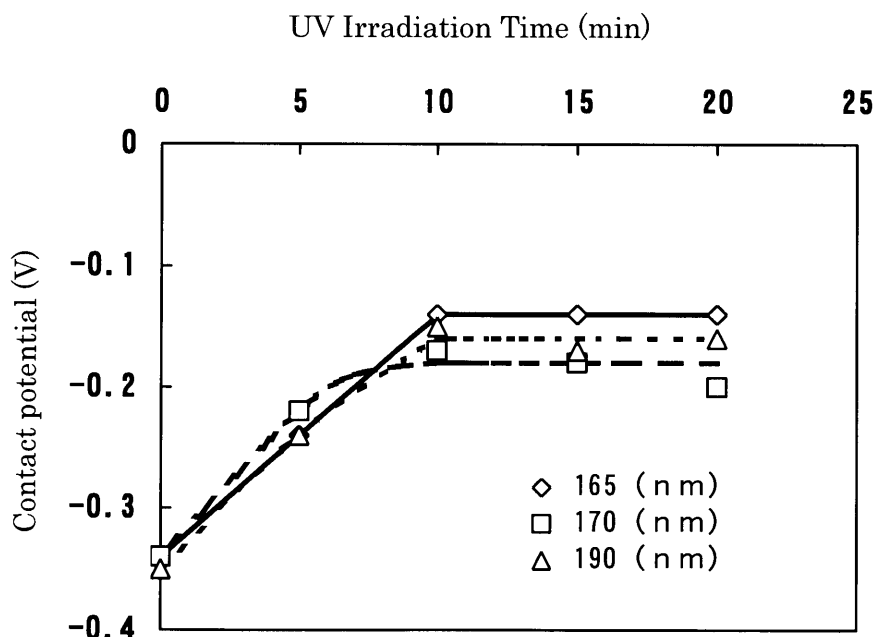


Fig.7-21 Dependence of contact potential difference of PVK on accumulated time UV irradiation.



み光電子放出のしきい値がイオン化ポテンシャルと実効的ホール伝導レベルの両方に近い値になった。ここで、このような特異な性質の原因について、PVKに紫外線を照射して導入した欠陥がその状態密度やフェルミ準位に及ぼす効果を調べることによって検討する。

ガラス基板上に蒸着したAu上に厚さ165~190nmの範囲で、ディップコーティングした3種類の試料を用意し、大気中でUV光の照射と接触電位差の測定を繰り返し行った。各試料はAu/PVK界面での電子の授受領域160nmよりやや厚くした。Fig.7-21はAuに対するPVKの接触電位差のUV光の照射時間に対する変化を示している。なお、UV光の照射時間は、繰り返し測定の度に照射するUV光の照射時間を累積したものである。PVKのAuに対する接触電位差は負で、UV光の照射時間の増加につれて小さくなり、約10分後にほぼ一定となる。このときPVKのフェルミ準位は照射前より約0.2 eV上昇する。

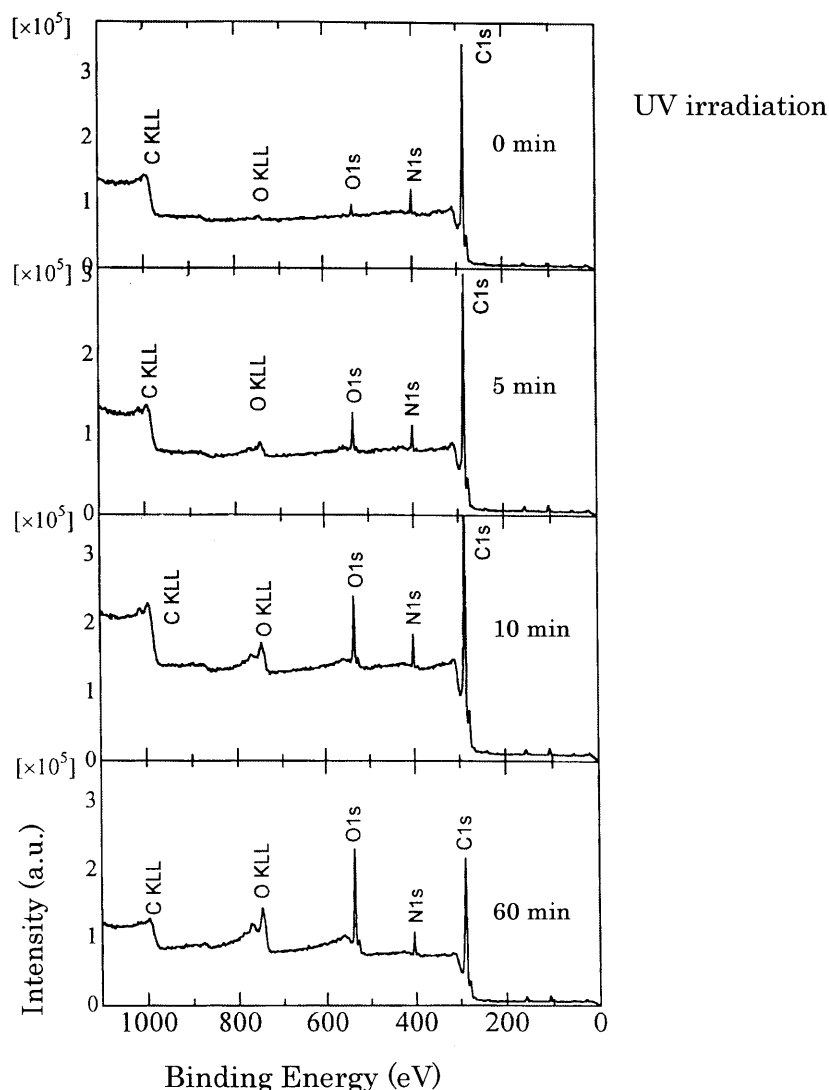


Fig.7-22 XPS spectra of PVK

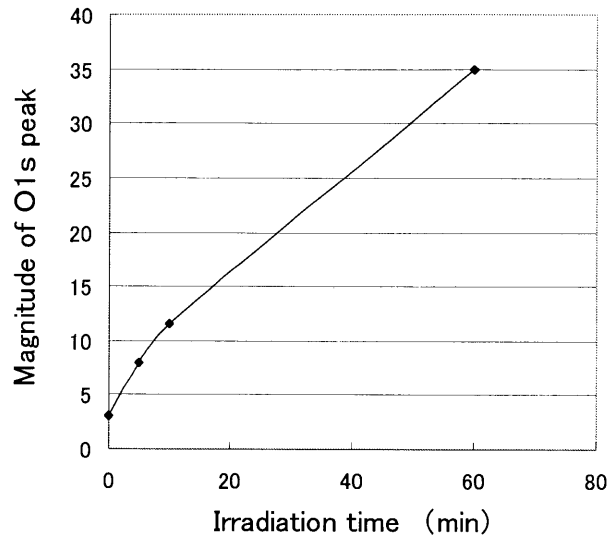


Fig.7-23 Dependence O1s peak on irradiation time.

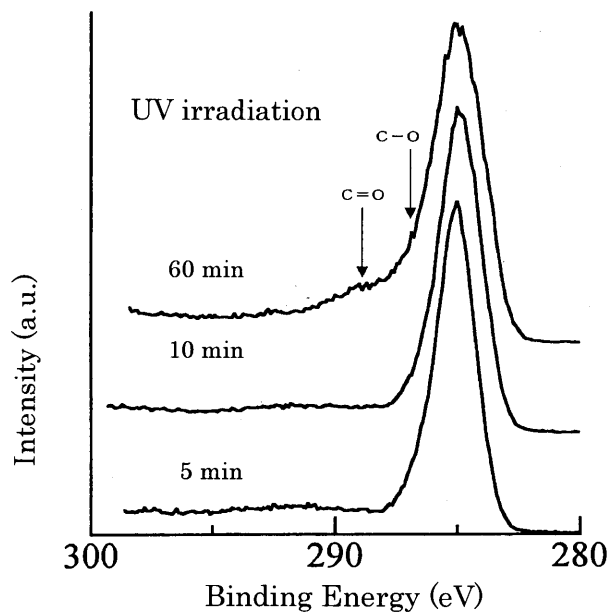


Fig.7-24 XPS spectra of C1s (PVK).

Fig.7-22 に PVK の XPS スペクトルを示す。横軸は電子の結合エネルギーであり、縦軸は電子のカウント数（任意目盛）である。酸素原子 O-1 s 準位の XPS スペクトルは UV 光の照射時間の増大につれて大きくなる (Fig.7-23)。また、750 eV 付近のオージェピーク (OKLL) も同様に増大していく。これらは PVK の分子鎖が UV 光によって切断され、酸化が進行したことを示す。なお、非照射試料にも O-1 s 準位スペクトルピークが出現しており、PVK の一部は自

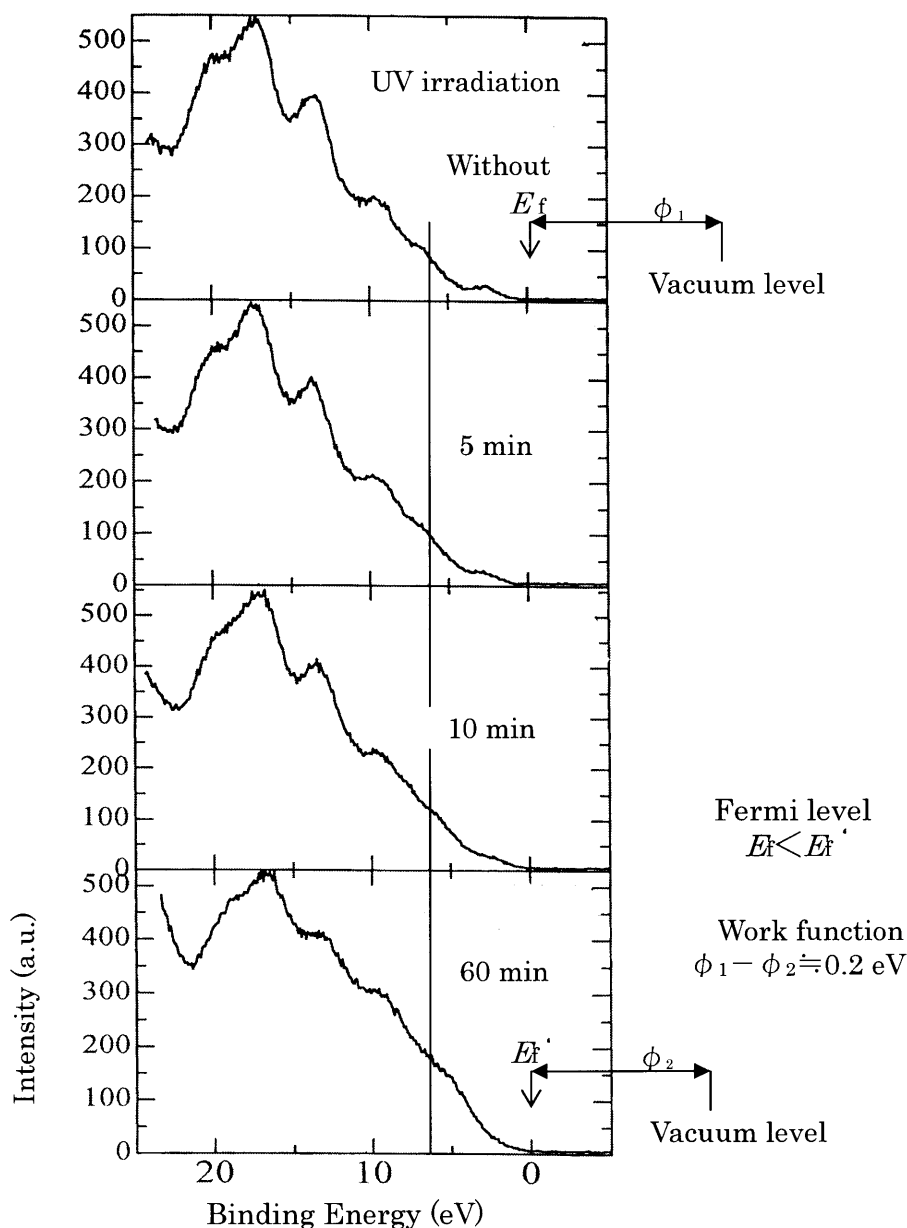


Fig.7-25 Valence band spectra of PVK.

然酸化されていることがわかる。O-1 s 準位の価電子帯スペクトルピークの増大率は照射時間の増大につれて低下していく。これはPVKの酸化が表面層に限定されていることを示唆しており、Fig.7-21 に示すAuに対するPVKの接触電位差の飽和と対応していると考えられる。

Fig.7-24 にPVKのC-1 s 準位のスペクトルを示す。C-1 s 準位のXPSスペクトルにカルボニル基C=O (288 eV) とC-O基 (286.5 eV) の存在を示すピークが照射時間の増大に伴って出現してきた。これらの結果よりO-1 s 準位に対応するピークの起源として少なくともC=O基、C-O基が示唆される。従って、電気陰性度の大きい酸素原子による電子トラップ準位が形成されてフェルミ準位が上昇した可能性が大きい。

Fig.7-25 にPVKの価電子帯スペクトルを示す。Fig.7-21 と Fig.7-25 の比較により、非照射

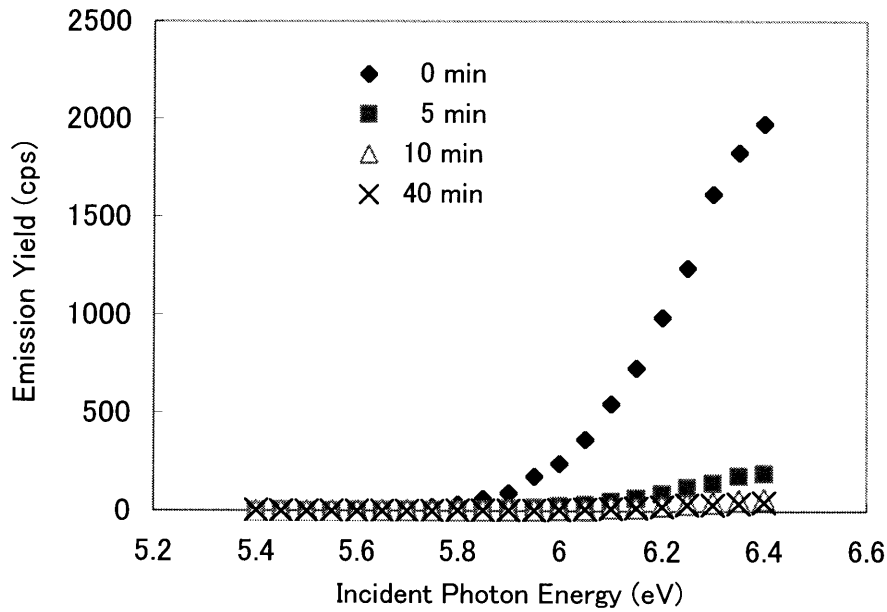


Fig.7-26 Dependence of photoelectron emission of PVK on incident photon energy.

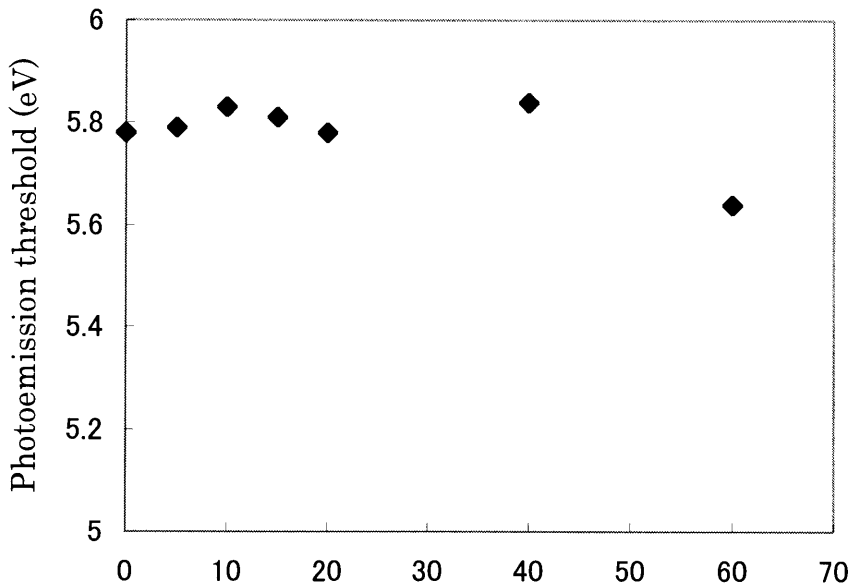


Fig.7-27 Relation between photoemission threshold of PVK and irradiation time.

試料より照射時間5分のXPSスペクトルは約0.1 eV、また、照射時間10分と60分のXPSスペクトルはいずれも約0.2 eVフェルミ準位が高いことがわかる。状態密度の絶対値比較をする場合、このずれを考慮する必要がある。横軸のスケールからずれが無視できるが、UV光照射なしの時の仕事関数 $\phi_1$ は10分以上照射したときの仕事関数 $\phi_2$ より約0.2 eV大きい。また、照射なしの時のフェルミ準位 $E_f$ は照射したときのフェルミ準位 $E_f$ より小さい。図より照射時間の

増大に伴って低エネルギー側 10 eV 前後の価電子帯スペクトルのピークはブロードになるとともに光電子の強度が増大していることがわかる。これはUV光の照射時間の増大につれてPVKの分子鎖の切断、酸化が進み、価電子帯（電子ドナー状態）の状態密度が増大していくことを示唆している。しかしながら、フェルミ準位付近の状態密度の実体が不鮮明であるため、大気中UPSを使ってフェルミ準位付近の状態密度の変化を調べることにした。

Fig.7-26 にPVKのフェルミ準位付近の光電子放出特性を示す。図は試料表面に入射する励起エネルギーの増大につれて光電子の収率が増大する様子を示している。UV光の照射時間の増大につれて光電子の収率が減少し、やがて変化しなくなる。これはバルクから放出される光電子の数が減ること、またUV光照射によって分子鎖の切断とそれに伴って形成される表面酸化層が照射時間の経過とともに厚くなり、やがて一定の厚さに達することを示唆している。

Fig.7-27 は光電子放出のしきい値とUV光の照射時間との関係を示す。光電子放出は、照射時間が40分以内であれば、ほとんど変化しない。

以上、PVKが酸化されると、分子鎖が切断されてC=O基、C-O基などが生成するとともに、フェルミ準位が約0.2 eV増大する。このことから、PVKのフェルミ準位付近の電子レベルは、酸化生成物に起因する可能性が示唆された。自然酸化されているPVKには通常でも、フェルミ準位付近に電子レベルが形成されているものと考えられる。フェルミ準位付近に組成に関連したドナー準位分布を有するPVPは、UV光照射による酸化劣化によってフェルミ準位が低下する[7]。PVKやPVPの例から他の絶縁性高分子でも、表面状態がUV光や酸化によって容易に変わりうる事が推測できる。

### 7.3 結 言

各種高分子の電子レベルをケルビン法、XPS法、大気中UPS法、光キャリア注入電流法などによって評価した。また、評価した電子レベル相互の関係について検討し、以下に示す結果を得た。

- (1) PVPあるいはPVKの膜厚が厚くなると金属との接触電位差が飽和することよりAuとPVPあるいはPVKとの間の電子の授受距離がそれぞれ約55 nm、160 nmであることが分かった。
- (2) PVPのAuに対する接触電位差は正で、真空中での熱処理（200℃、24時間）により低下するが、PVKのAuに対する接触電位差は負で、熱処理により大きくなる。つまり、熱処理によりPVK、PVPともに仕事関数は大きくなり、フェルミ準位は低下する。PVKの場合、結晶性の変化がフェルミ準位の低下をもたらしている可能性が示された。
- (3) PVKにUV光を照射したところ、フェルミ準位が照射前より上昇した。これはUV光の

照射によって分子鎖が切断されて酸化が進み、電気陰性度の大きい酸素原子による電子トラップ準位の形成が原因である可能性が示された。

- (4) 光キャリア電流注入法で求めたPVPやPVKの実効的なホール伝導レベルはイオン化ポテンシャルと一致する。しかしながら、PMMAやPSの実効的なホール伝導レベルはフェルミ準位とイオン化ポテンシャルの間に位置する。このことは、実効的なホール伝導レベルは、イオン化ポテンシャルと必ずしも一致しないことを示している。
- (5) イオン化ポテンシャルの比較的小さなPVPやPVKの光電子放出のしきい値エネルギーは、大気中UPSにより照射光強度が弱くても評価できる。PMMA、PSのようにイオン化ポテンシャルの大きな材料においても照射光強度を強めることにより、光電子放出のしきい値エネルギーを求めることができることが明らかになった。
- (6) 大気中UPSによって求めたPVP、PMMA、PSの光電子放出のしきい値エネルギーは、ケルビン法で求めた仕事関数とほぼ一致する。このことは光電子放出のしきい値エネルギーから高分子材料のフェルミ準位が評価できることを示している。
- (7) 前章で明らかになったPS側から輸送されたホールはPMMA層から輸送されたホールより容易に界面を通過するというPS/PMMA複合絶縁系の界面でのキャリア輸送の非対称性は、実効的なホール伝導レベルの差によると考えられる。

以上、ケルビン法、XPS法、大気中UPS法、光キャリア注入電流法の組み合わせにより、複合絶縁系を構成する高分子材料の界面準位が評価できることが示唆された。接触帯電に寄与する電子レベルの評価は大気中UPSで可能である。

## 参考文献

- (1) T. J. Fabish and C.B. Duke: J. Appl. Phys. **48**, 4256 (1977)
- (2) C. Be and T. J. Fabish: J. Appl. Phys. **49**, 315 (1978)
- (3) M. Iwamoto, A. Fukuda and E. Itoh: J. Appl. Phys. **75**, 1607 (1994)
- (4) E. Itoh and M. Iwamoto: J. Appl. Phys. **81**, 1790 (1997)
- (5) A Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: Proc. 1995 Int. Sympo. on EIM, 169 (1995)
- (6) A Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: IEEE Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics. 221 (1998)
- (7) A Kawamoto, Y. Suzuoki and T. Mizutani: Pro. the 6th Int. Conf. Prop. Appl. Diel. 591 (2000)

- (8) 川本：複合絶縁系の接触界面を横切るキャリア輸送機構の研究、平成 8,9 年度科学研究費補助金(一般研究 C)研究成果報告書 (1998)
- (9) R. Elsdon and F.R.G. Mitchell: J. Phys. D Appl. Phys. **9**,1445 (1976)
- (10) K. Alimi, g. Safoula, J.C. Bernede and C. Rabillerl: J. Polym. Sci. Part B. **34**, 845 (1996)
- (11) 柳田, 岡田, 岡 : Japan Hardcopy 89 論文集、1(1989)
- (12) T. J. Fabish and C.B. Duke: J. Appl. Phys. **48**, 4256 (1977)
- (13) C. Be, and T. J. Fabish: J.Appl.Phys.**49**, 315 (1978)
- (14) P. J. Reucroft and S. K. Ghosh: Phys. Rev. **8**, 803 (1973)
- (15) L. A. Lakatos and J. Mort: Phys. Rev. Lett. **21**,1444 (1968)
- (16) D. K. Davies : J. Phys. D Appl. Phys.**2** 1533 (1969)
- (17) K. Kojima: Ph.D. dissertation (Nagoya University 1983)

# 第8章 有機色素ドープ高分子を用いた負性抵抗素子の界面現象

## 8.1 緒言

P S、PMMAのドナー、アクセプタ準位が電子性キャリアの輸送に寄与していることが6章で明らかとなった。その結果、P S / PMMA複合系の界面での非対称な電子性電荷交換過程が分子イオンモデルによって説明された。このモデルによれば、界面での電荷交換（トンネル）は実効的な電子伝導レベル間あるいは実効的なホール伝導レベル間で行われる。また、電極から有機高分子への電荷移動（トンネル）は、電極のフェルミ準位付近の狭いウィンドウで起こることになる。従って、絶縁性高分子に有機色素をドープし、そのLUMOまたはHOMOレベルの位置を電界で制御できれば、負性抵抗デバイスを実現できる可能性がある。そこで、本研究では、有機色素をドープした絶縁性高分子の単層膜をディッピングにより作製した。この単層膜は室温での電流-電圧特性に著しい負性抵抗を示した [1-5]。この高分子負性抵抗素子の界面現象について調べる。

トンネルダイオードは負性抵抗素子としてよく知られている [6]。しかしながら、ピーク電圧とバレー電圧の差が小さいため、発振器に応用した場合、発振振幅が大きくとれない。一方、共鳴トンネル現象に基づいた新しい静的負性抵抗素子が二重障壁ヘテロ構造を利用して実現されている [7, 8]。しかしその多くは低温で動作し、ピーク電流に対するバレー電流の比は小さい。また、周期ヘテロ構造は、超高真空下で厳密な制御を伴う分子線エピタキシー（MBE）法を用い、交互に積層された薄膜によって作製されるので、製造プロセスが複雑で高価である。これに対し、ここで提案する素子は、絶縁性ポリマー中に有機色素をドープした薄膜を電極で挟むという簡単な構造を持っている。

本章では、この素子の持つ負性抵抗特性の起源についてホールあるいは電子のトンネル伝導に基づいた考察を行う。

## 8.2 試料の作製及び実験方法

Fig. 8-1 に本研究で用いた有機色素ドープ高分子単層素子の構成を示す。用いた高分子マトリクスはポリビニルカルバゾール（PVK）、ポリスチレン（PS）である。使用した色素はトリフェニルジアミン誘導体（TPD）と8-キノリノール金属錯体（Alq<sub>3</sub>）である。これらがそれぞれ絶縁性高分子マトリクス中にドープされると、そのホール輸送性あるいは電子輸送性が高まる。Fig. 8-2 に各材料の化学構造を示す。高分子に対するTPDとAlq<sub>3</sub>のドーピング濃度は特別の場合を除いて22.5 wt %である。まず、高分子とTPDあるいはAlq<sub>3</sub>の混合物



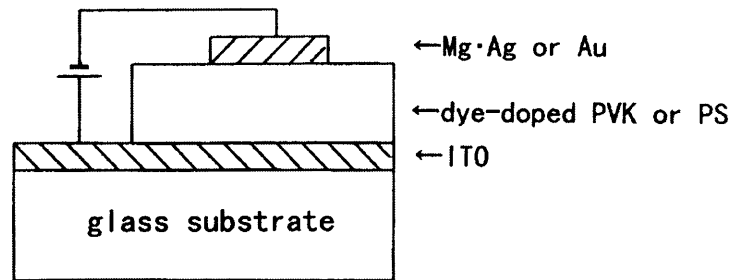


Fig.8-1 Structure of dye-doped polymer device.

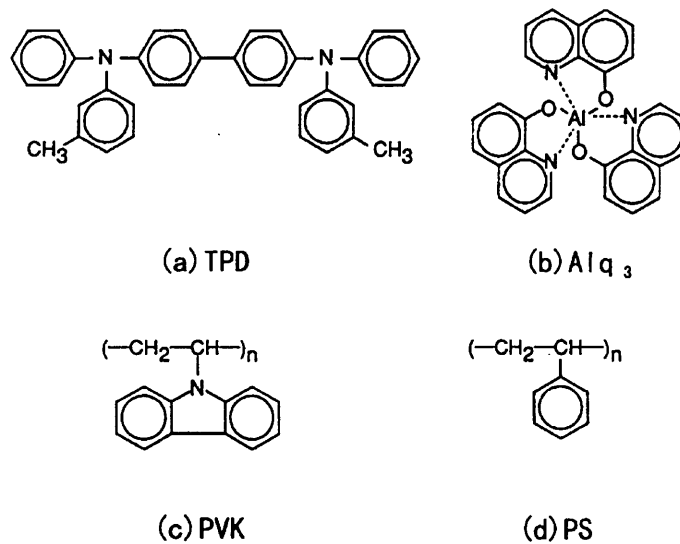


Fig.8-2 Chemical structures of TPD, Alq<sub>3</sub>, PVK and PS.

を1, 2ジクロロエタンに溶解させ、ガラス基板上のシート抵抗が $10\text{--}13 \Omega/\square$ のITO電極上にディップコーティングした。色素ドーパ高分子層の厚みは約 $50\text{nm}$ である。次に、この色素ドーパ高分子層の上にMgあるいはAuを $50\text{nm}$ 真空蒸着した。Mgの上にはさらに $200\text{nm}$ のAgを真空蒸着した。試料の有効電極面積は $2 \times 2 \text{mm}^2$ である。電流-電圧測定は全て $10^{-1} \text{Pa}$ の真空下で行った。

## 8.3 実験結果及び考察

### 8.3.1 J-V特性

Fig. 8-3 は室温でITO電極に正電圧を印加したTPDドーパPVK素子の電流密度-電圧(J-V)特性を示す。電流は電圧が上昇するに連れて増大し、約 $3.5\text{V}$ でピークを示し、減少し

た。電流は約 8 V で再び増大した。電流ピークは真空蒸着によって作製した TPD 単層膜にもまた PVK 単層膜にも観測されなかった。このことは TPD ドープ PVK 単層素子の J-V 特性に負性抵抗が生じることを示唆している。ピーク電流に対するバレー電流の比 (P V 比) は 23 で、トンネルダイオードの約 6 倍であった。ピーク電圧とバレー電圧の差は約 2 V で、トンネルダイオードの 7 倍以上あった。ピーク電流密度は  $150 \text{ mA/cm}^2$  で、この系の色素分子間性に負性抵抗が生じることを示唆している。ピーク電流に対するバレー電流の比 (P V 比) は 23 で、トン

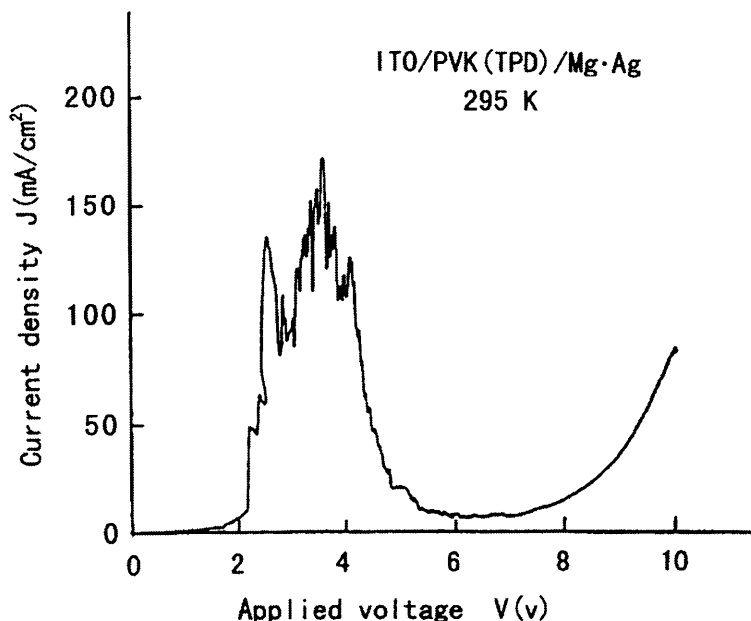


Fig.8-3 Current density-voltage characteristics of TPD-doped PVK.

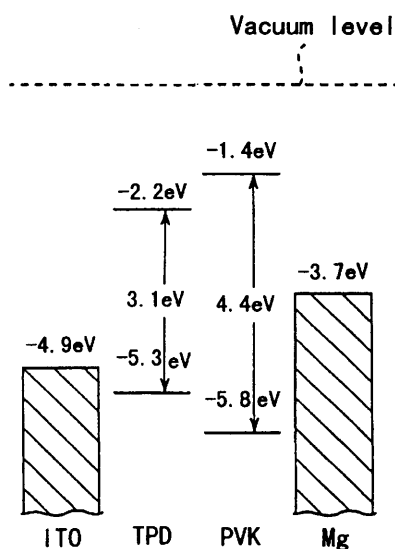


Fig.8-4 Energy levels of ITO, Mg, PVK and TPD.

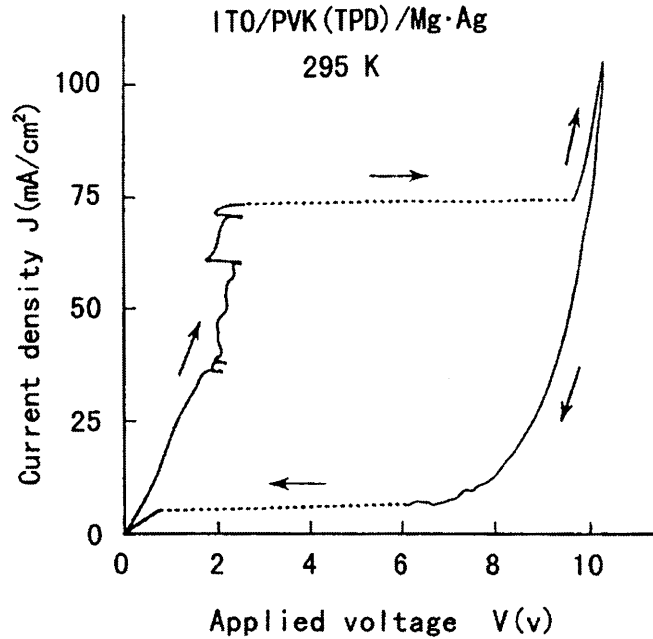


Fig.8-5 Hysteresis characteristics of TPD-doped PVK.

ネルダイオードの約6倍であった。ピーク電圧とバレー電圧の差は約2 Vで、トンネルダイオードの7倍以上あった。ピーク電流密度は $150 \text{ mA/cm}^2$ で、この系の色素分子間の平均距離は個々の分子が均一に分散すれば1.5 nmであった。実際には、色素がクラスタを形成するため、これより大きいと考えられる。尚、この分子間距離はPVK中に含まれるTPDのモル濃度 ( $3.17 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) から算定したもので、均一に分散していると仮定したときのTPD分子 (最大分子長約1.8 nm) 相互の中心間距離である。J-V特性における負性抵抗は大気中で測定しても観測され、電流はTPDドーピングPVK素子のITO電極に正電圧を印加したときのみ流れた。ここで、TPDドーピングPVK素子の支配的キャリアを明らかにするためITO、PVK、TPD、Mgの電子レベルを紫外線照射光電子放出測定と光吸収スペクトル測定により評価した (Fig. 8-4)。これらの結果よりTPDに対するITOのホール注入障壁は0.4 eVでMgからTPDへの電子注入障壁 (1.5 eV) より低いことがわかった。一方、TPDのホール移動度は約 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で電子の移動度より大きいことが知られている。更に、ITOからTPDへのホール注入はTPDの電導を支配していると報告されている [9]。これらはTPDドーピングPVK素子の支配的キャリアがホールであることを示唆している。

Fig. 8-5 はITO電極に正の電流源が接続されたときのTPDドーピングPVK素子のスイッチング特性を示す。色素ドーピング高分子素子はヒステリシスを示した。駆動電流を $75 \text{ mA/cm}^2$ にしたとき2 Vの電圧が発生し、注入電流が $75 \text{ mA/cm}^2$ を超えたときに9 Vに増えた。その後、駆動電流を減少させても電圧はさほど減少しなかった。しかし、電流が $5 \text{ mA/cm}^2$ より小さくなったとき、電圧は急に減少し、ほとんど零になった。

### 8.3.2 高分子マトリクスの効果

Fig. 8-6 はTPDドーブPS素子のJ-V特性を示す。ITO電極に正電圧を印加したときもTPDドーブPVK素子の場合同様に、J-V特性に負性抵抗を生じた。ピーク電流密度は225 mA/cm<sup>2</sup>、PV比は30であった。また、色素分子間の平均距離は1.6 nmであった。尚、この素子の場合、Mg・Ag電極の代わりに真空蒸着したAu電極を用いている。ITOに正電圧を加えたときのピーク電流は負電圧を加えたときのピーク電流より大きかった。これはAuからTPDへのホール注入障壁(0.5eV)がITOからTPDへのホール注入障壁より0.1 eV大きいということに対応している。以上のように電流ピークがTPDドーブPSにも観測されたということは電流ピークの出現が本質的には高分子マトリクスの材料に依存しないことを示唆している。

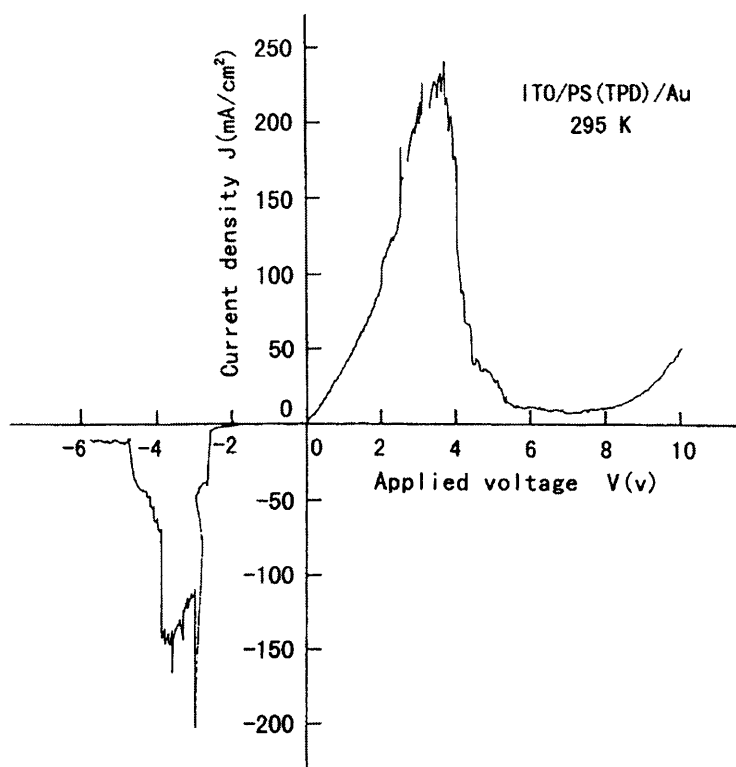


Fig.8-6 Current density-voltage characteristics of TPD-doped PS.

### 8.3.3 色素ドーパントの効果

Fig. 8-7 はAlq<sub>3</sub>ドーブPVK素子のITO電極に正電圧を加えたときのJ-V特性を示す。Alq<sub>3</sub>の電子移動度は約10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/Vsである。電流ピークはAlq<sub>3</sub>をドーブしてPVKの電子輸送性を増大させた素子にも観測されることがわかった。このことは電流ピークの出現が色素ドーパントにさほど依存しないことを示唆している。この場合の平均分子間距離は1.4 nmであった。Al/Alq<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si/Al素子の変位電流測定の結果とAlq<sub>3</sub>を用いた有機EL素子の電子伝導特性に対する電極材料の効果より、電子が陰極からAlq<sub>3</sub>単層フィルムに注入されることが

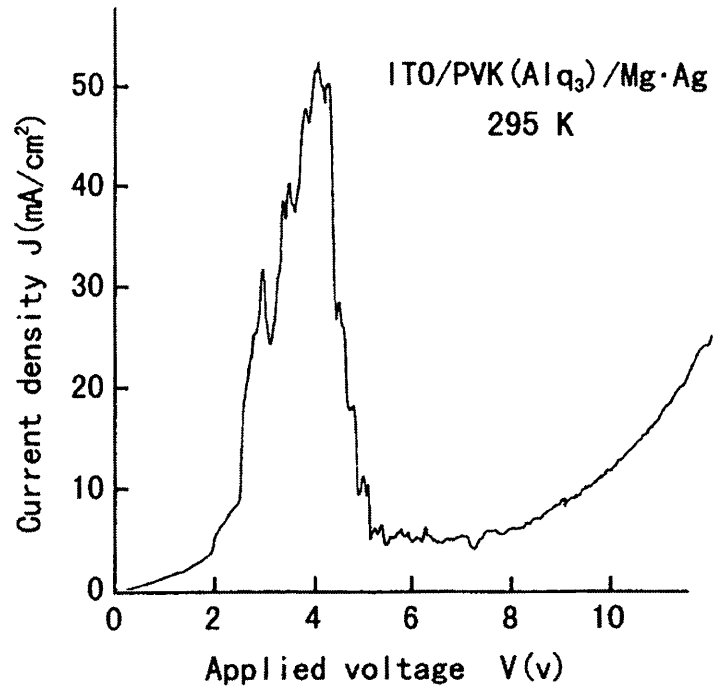


Fig.8-7 Current density-voltage characteristics of Alq<sub>3</sub> -doped PVK.

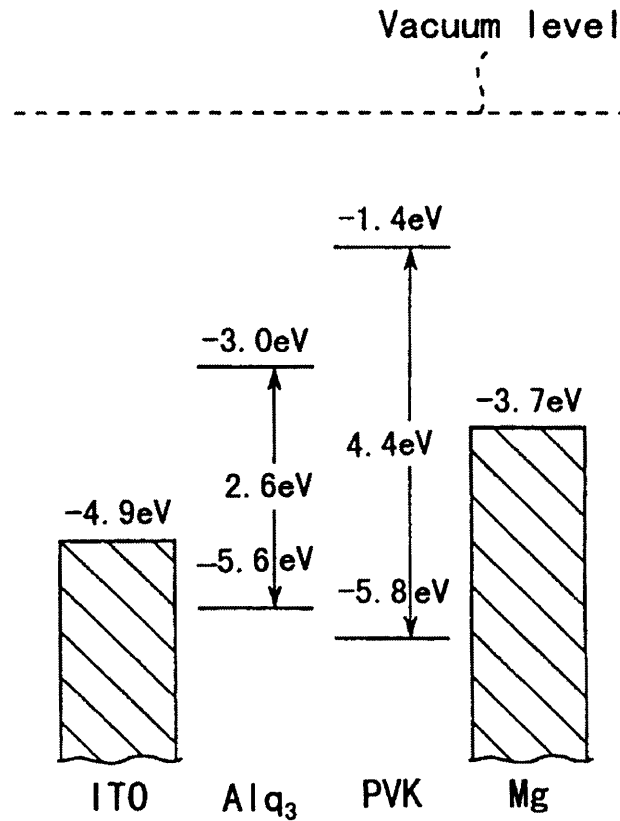


Fig.8-8 Energy diagram of ITO/ Alq<sub>3</sub>/PVK/Mg device.

報告されている [9,10]。Alq<sub>3</sub>ドープPVK素子の支配的キャリアを明らかにするために、Alq<sub>3</sub>の電子レベルを紫外線照射光電子放出測定と光吸収スペクトル測定により評価した (Fig.8-8)。このエネルギー準位図より、MgからAlq<sub>3</sub>への電子注入障壁は0.7 eVで、ITOからAlq<sub>3</sub>へのホール注入障壁0.9 eVより低いことがわかった。ここで、PVKとMgあるいはITOとのキャリア注入障壁は大きく、それらの影響は無視できる。従って、この場合の負性抵抗は陰極 (Mg) から注入された電子の輸送によってもたらされたものと考えられる。

### 8.3.4 温度の効果

Fig.8-9 はTPDドープPVK素子のITO電極に正電圧を加えたときのJ-V特性の温度依存性を示す。電流ピークの位置、大きさは温度にほとんど依存しなかった。このことは色素ドープ高分子の電気伝導がホールあるいは電子のトンネリングに輸送によることを示唆している。8 Vより高い電圧領域では、温度依存性が顕著で、温度上昇に伴って電流密度が増大する。高電界領域における電極界面や金属/ドープ層界面では、ショットキー注入とNordheim型トンネル注入の何れかが電流制限要因になると考えられている [11,12]。従って、温度依存性から高電界領域におけるキャリア輸送は、ショットキー注入もしくはトンネル注入・ホッピング伝導に制限されていると考えられる。

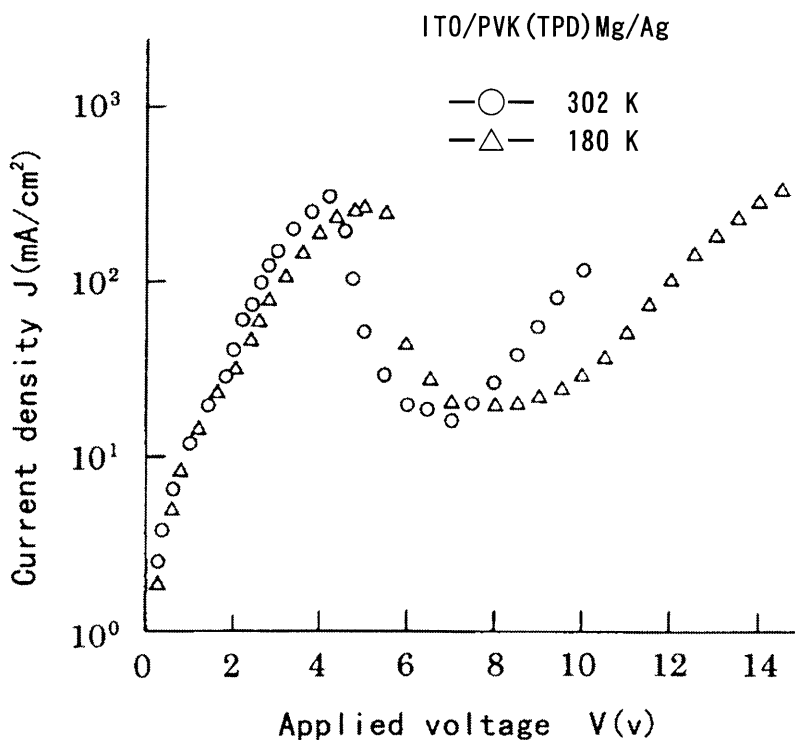


Fig.8-9 Temperature dependence of current density-voltage characteristics of TPD-doped PVK.

### 8.3.5 負性抵抗モデル

負性抵抗特性は陽極から注入されたホール、陰極から注入された電子いずれの輸送過程においても発生する。ここでは、ホールの輸送過程で生じる負性抵抗の起源として考えられる二つのモデルについて検討する。なお、電子の輸送過程で生じる負性抵抗に対しても同様な議論ができる。

一つ目のモデルはバルクでのトンネル律速モデルである。ホール輸送性色素をドーピングした高分子の場合、負性抵抗は次のように説明される。Fig. 8-10に示すように陽極から注入されたホールが色素分子のHOMOレベルにトラップされると周囲を分極して占有準位のエネルギーを上昇させる。電界が印加されると、隣接するHOMOレベルのエネルギーが上昇して、占有HOMOレベルにエネルギー的に近づき、トンネル電流が増す同図 (a)。電界がより高くなると隣接するHOMOレベルのエネルギーがさらに上昇し、占有HOMOレベルとエネルギー的に離れるためトンネル電流が減少する同図 (b)。なお、分極によるHOMOレベルの緩和に対する温度効果の有無については今後調べる必要がある。

二つ目のモデルは電極と色素分子界面でのホールの電極からのトンネル注入律速モデルである。最近、PSのフェニル基やPVKのカルボニル基がITO上で配向することが報告されている [13,14]。これはITO電極が薄いポリマー層に覆われる可能性を示している。Fig. 8-11に示すように電界の大部分はこのポリマー層に加わり、電極から色素分子へのホールのトンネリン

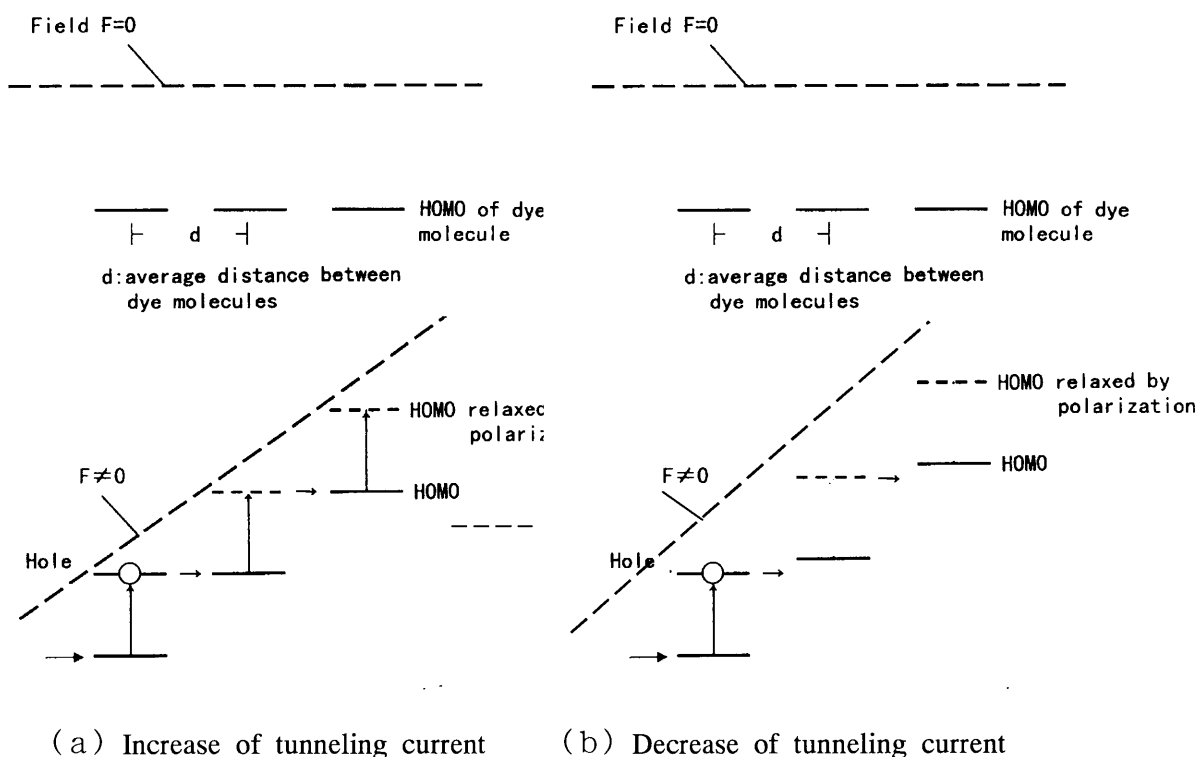
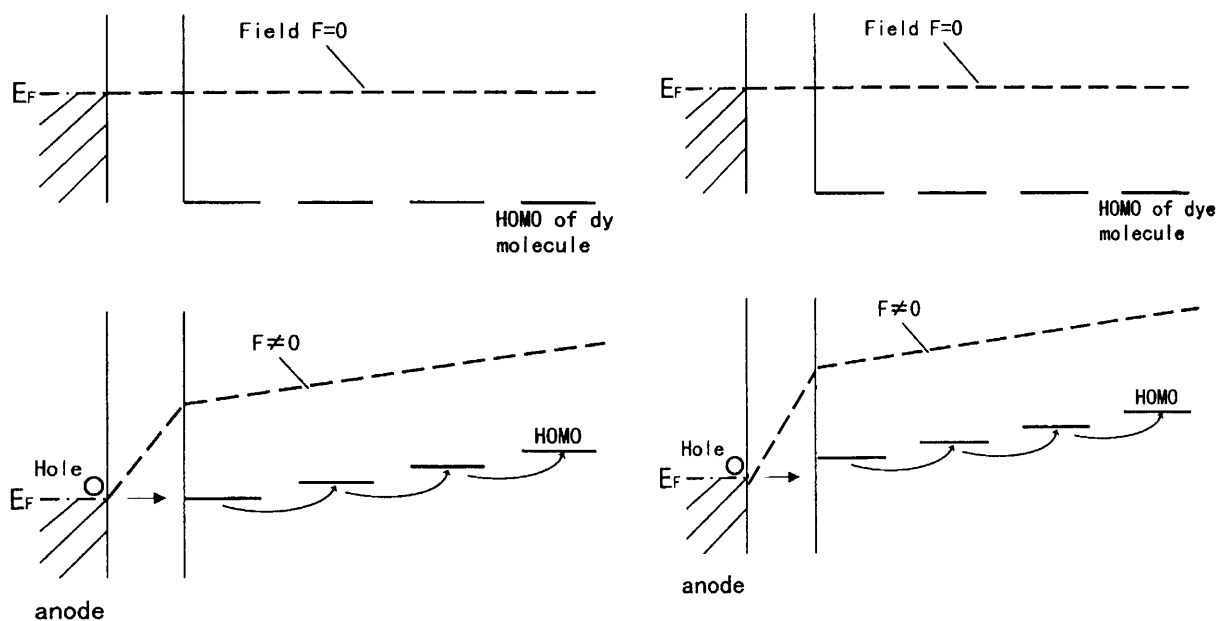


Fig.8-10 Dominant tunneling process in bulk model.



(a) Increase of tunneling current

(b) Decrease of tunneling current

Fig.8-11 Dominant tunneling injection from anode model.

グが生じる。電界が増大するにつれて色素のHOMOレベルが電極金属のフェルミレベルにエネルギー的に近づくときに電流が増す同図 (a)。さらに、電界が増大すると色素のHOMOレベルのエネルギーが上昇し、エネルギー差が大きくなるためトンネル電流が減少する同図 (b)。

負性抵抗の機構を解明するために色素ドーパント濃度依性について検討する。用いた素子の構成はITO/TPD doped PS/Mg・AgでPS中のTPD濃度を変えたときのJ-V特性の変化について調べた。結果をFig. 8-12に示す。低電圧領域でのピーク電流はTPDの濃度に依存せずに、高電圧領域では濃度に依存することがわかる。

バルクのトンネル律速モデルでは、トンネリングが分極エネルギーと色素の分子間距離に依存するため、色素の濃度に影響されると考えられる。一方、電極からのトンネル注入律速モデルでは、トンネリングはITO電極表面の絶縁層に影響されるため、ドーパントの濃度にさほど影響されないと考えられる。

電極からのトンネル注入律速モデルでは、負性抵抗特性は電極表面の絶縁層の厚さに依存すると考えられる。そこで、この絶縁層の厚みを変えることによってピーク電流及びピーク電圧がどのように変化するのかを調べた。その結果をFig. 8-13に示す。素子構成はITO/PS/TPD/Mg・Agである。試料は前もってITO電極表面にPSを所定の厚さにディップコートした後、その薄膜上にTPDを約700 nm真空蒸着して作製した。この素子でもTPD分散素子同様にピーク電流が観測された。これは陽極であるITOから注入されたホールによるピークと考え



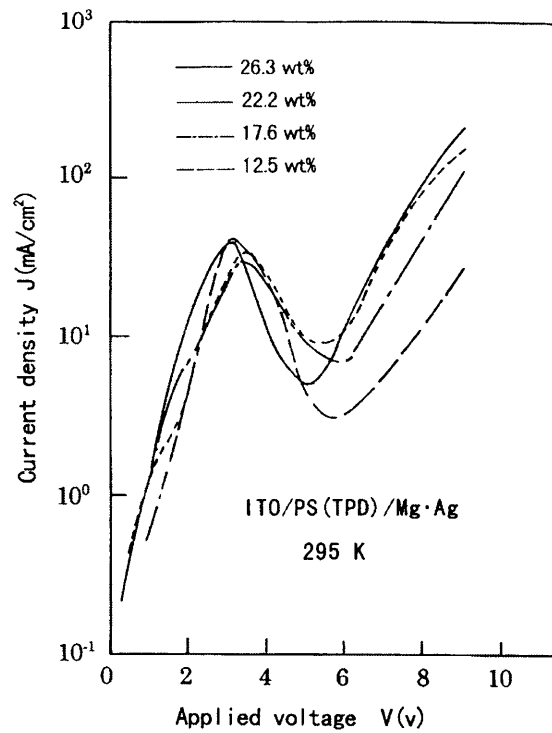


Fig.8-12 Current density-voltage characteristics for films with different TPD concentration in PS.

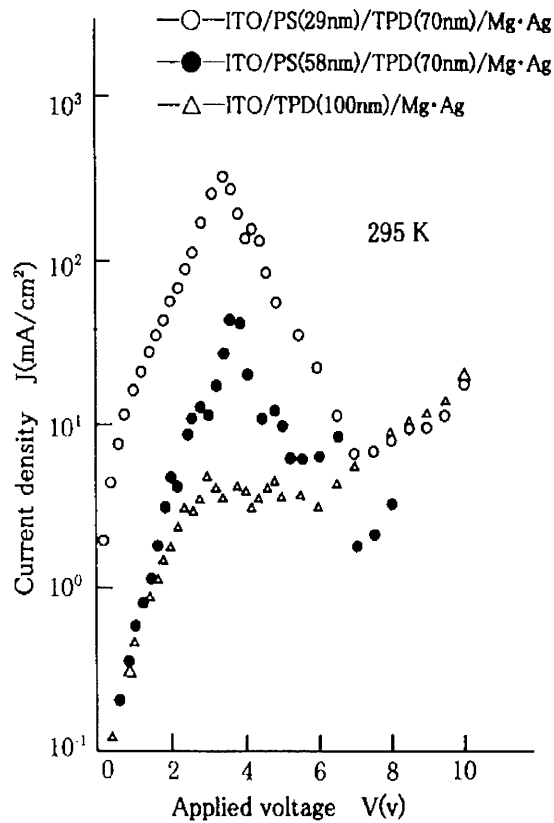


Fig.8-13 Dependence of current density on thickness of insulating layer at the anode interface

られる。ここで、P S層の厚さを29 nmから58nmに増やしたところ電流のピーク値が減少するとともにピーク電圧が大きくなる傾向を示した。P S層を更に厚く104 nmにするとピーク電流が消失した。P Sの代わりにP VKを用いた素子(I T O/P V K/T P D/M g・A g)の場合も同様の結果が得られた。これらの結果は、ディップコーティング法による界面絶縁層の10 nmオーダーの厚さ制御が難しいため、データとして満足のいくものではないが、負性抵抗特性に電極界面の絶縁層が影響していることを示唆している。

電極/絶縁層界面を横切る方向の色素分子の分散状態を調べれば、電極界面での絶縁性ポリマーの存在の有無が直接確認でき、電極からのトンネル注入律速モデルが評価できることから電極界面に垂直な厚み方向から元素マッピングを行った。この観察を通じて高分子中での色素の分散の実態を知ることは、バルク中でのキャリアの伝導に影響を及ぼす色素分子間の障壁幅の評価につながり、負性抵抗モデルを考える上で重要な意味をもつ。

T P DとP S、P V KとA l q<sub>3</sub>を組み合わせた試料をF E T E M (エネルギー分散型電子顕微鏡)の観察に使用した。ホール輸送性の負性抵抗素子に使用するT P D分散P S薄膜の場合、観察対象はT P Dの組成に含まれ、P Sに含まれない窒素である。P S中に分散する窒素元素のマッピングの結果をFig. 8-14に示す。P Sに対するT P Dの分散濃度は22.5wt%で、写真の白い斑点状のものが窒素の分散状態を示し、斑点は窒素原子の密度に対応させて色分けしてある。試料厚さは約100nmで、斑点は厚み方向全体の分散状態を示しているため、界面に平行な面上での分散状態は識別できない。さらに800倍に拡大した画像から斑点相互の距離を評価した。その結果、T P Dに含まれる窒素原子の集団が2~25 nm間隔で分散していることが分かった。T P Dのモル濃度から算定したT P Dの平均分子間距離(中心間距離)は約1.6 nmである。実際、写真からT P Dが凝集して見えることからP Sに分散したT P Dがクラスタを形成していることが示唆された。

一方、電子輸送性の負性抵抗素子に使用するA l q<sub>3</sub>分散P V K薄膜の場合、A l q<sub>3</sub>に含まれ、P V K中に存在しない酸素を観察対象とした。Fig.8-15 は酸素の元素マッピング図である。A l q<sub>3</sub>の分散濃度もT P D同様、22.5wt%で、斑点が酸素の分散状態を示している。A l q<sub>3</sub>に含まれる酸素原子の集団も2~25 nm間隔で分散していることが分かった。モル濃度から算定したA l q<sub>3</sub>の平均分子間距離は約1.4 nm である。実際、A l q<sub>3</sub>も写真から凝集して見えることからクラスタの形成が示唆される。このようにT P D、A l q<sub>3</sub>はともに分子レベルで均一分散せずに、クラスタを形成しながら2~25 nmの範囲に分散していることが分かった(Fig.8-16)。これはクラスタ間のトンネリングが可能な距離で、クラスタどうし伝導パスを作らず存在していることが示唆される。

次に、分散色素の分子間距離や界面での絶縁層とピーク電圧との関係について検討する。8.3.1節でT P D分散P V K中の色素分子間の平均距離は個々の分子が均一に分散すれば約1.5 nmになることを述べた。これはP V K中に含まれるT P Dのモル濃度( $3.17 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ )から算定したもので、均一分散していると仮定したときのT P D分子(最大分子長約1.8 nm)相互の中心間

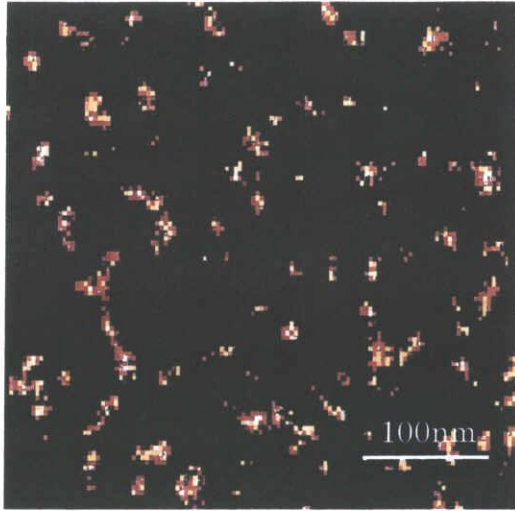


Fig.8-14 Condition of dispersion of TPD (N<sub>2</sub>) in PS.

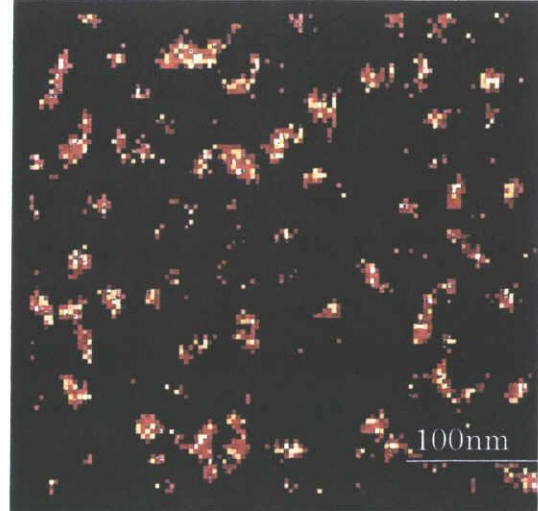


Fig.8-15 Condition of dispersion of Alq<sub>3</sub> (O<sub>2</sub>) in PVK.

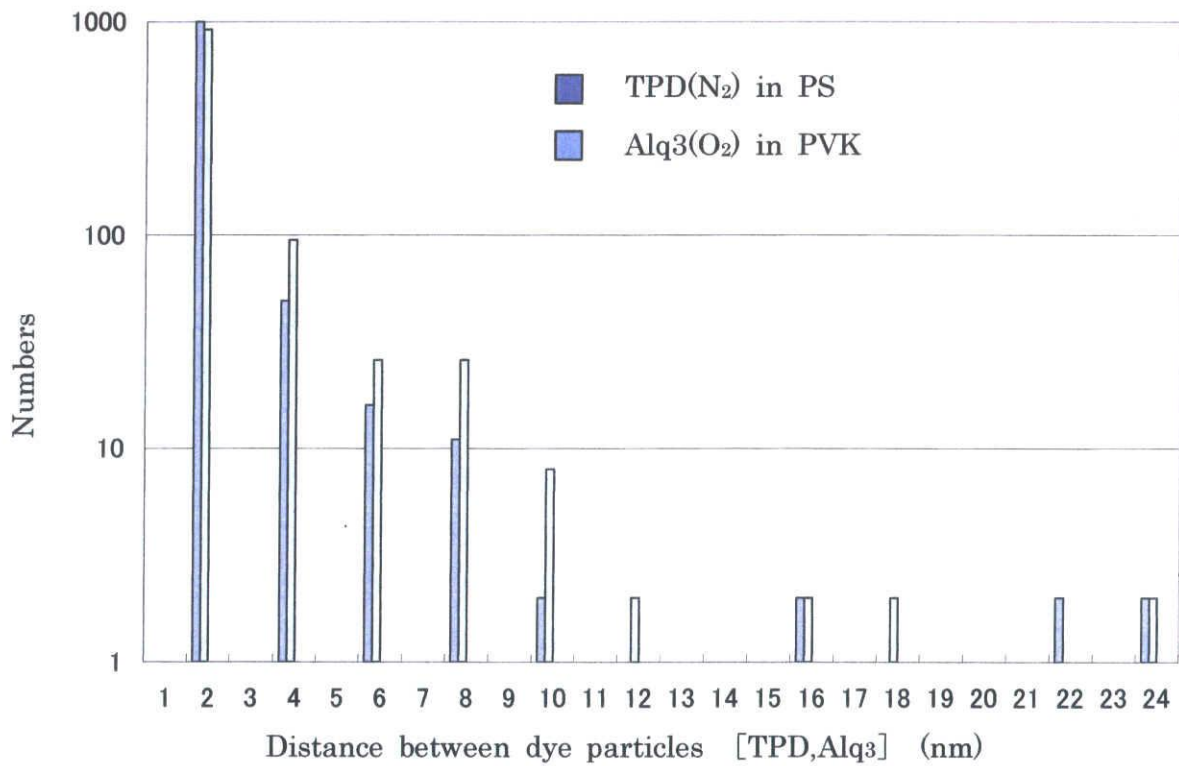


Fig 8-16 Histogram of distance between dye particles [TPD, Alq<sub>3</sub>].

距離である。TPD分散PVKの膜厚50 nmの中に分子間距離1.5 nmのTPDが最大32分子配列しているとすれば、ピーク電圧が3.5Vであるので、各分子間に加わる電圧は約0.11 (3.5/32) Vとなる。前述したようにFETEMによる観測結果から、TPDやAlq<sub>3</sub>によるクラスタが形成されており、その距離は2~25 nmの範囲にある。クラスタ間距離を2 nmで等間隔とすると厚さ

50nmの試料中に25個クラスタが配列することになり、ピーク電圧は0.14 (3.5/25)Vになる。25nmの場合、1.75 (3.5/2)Vになる。従って、本素子の電導がバルクでのトンネル注入律速ならば、ピーク電圧は0.14~1.75Vになる。実際、大部分のクラスタ間距離は10 nm (0.7V)以下であり、これは二重障壁共鳴トンネルダイオードにおいて障壁幅10 nm、井戸幅5 nmでピーク電圧0.12Vが生じるといった事例があることから不自然な値ではない [15]。

一方、電極からのトンネル注入律速モデルを仮定した場合、陽極からドープ層への見かけホール注入障壁は0.4eV (Fig. 8-4)であるが、素子全体としてのピーク電圧は3.5Vである。これはバルクに電圧 (3.1V)がかかっていることを意味する。このようにピーク電圧の大きさという観点から考えると、電極からのトンネル注入律速モデル、バルクのトンネル律速モデルいずれのモデルが負性抵抗モデルとして有力であるか明らかでない。

以上のように、負性抵抗特性が色素濃度に依存しないこと及び界面の絶縁層の厚さに依存することは電極からのトンネル注入律速モデルが有力であることを示唆している。しかしながら、積層系と分散系のピーク電流が同じ機構で生じているのか、また、その定量的な検証、温度依存性の詳細、広範囲な濃度依存性、薄膜の表面状態の解析などモデルの確定にはいくつか課題が残されており、負性抵抗の機構を明らかにするためには更なる検討が必要である。

## 8.4 結 言

有機色素を高分子材料のPSやPVKにドープした高分子薄膜の電流—電圧特性について検討した。それらの結果は次のように要約される。

- (1) 室温での電流—電圧特性が負性抵抗とスイッチング特性を示した。
- (2) 負性抵抗の出現は高分子マトリクスと色素の組み合わせ、温度、色素の濃度にさほど依存しない。
- (3) 負性抵抗はホールあるいは電子のトンネリング輸送によると考えられる。
- (4) 負性抵抗特性に電極界面の絶縁層が影響を及ぼしている。
- (5) TPD、Alq<sub>3</sub>ともに高分子中でクラスタを形成している。
- (6) 大部分のクラスタは互いに2~10 nm離れて存在している。これはクラスタ間に伝導パスができていないこと、またトンネル可能な距離であることを示唆している。

負性抵抗の発現機構としては電極からのトンネル注入律速モデルが有力であると考えられるが、その詳細については更に検討を要する。

## 参考文献

- (1) A Kawamoto, Y. Suzuoki and T. Mizutani: Pro. the 4th Int. Conf. Prop. Appl. Diel. 530 (1997)
- (2) A Kawamoto, Y. Suzuoki, and T. Mizutani: The 8th Int. Conf. on Organized Molecular Films, 98 (1997)
- (3) A. Kawamoto, Y. Suzuoki and T. Mizutani: Thin Solid Films, 327, 545(1998)
- (4) 川本：低分子色素をドーピングした多重障壁型高分子負性抵抗素子の開発，平成11～13年度科学研究費補助金(基盤研究 (C) (2))研究成果報告書 (2002)
- (5) A Kawamoto, Y. Suzuoki and T. Mizutani: Pro. the 7th Int. Conf. Prop. Appl. Diel.100 (2003)
- (6) L. Esaki, Phys. Rev., 101 (1953) 603.
- (7) R. Tsu and L. Esaki, Appl. Phys.Lett.,22 (1973)562.
- (8) L.L.Chang, Tsu and L. Esaki, and R. Tsu: Appl. Phys. Lett., 24(1974) 59.
- (9) 江草，佐々木：第55回応用物理学術講演会予稿集，19a-H-10 (1994).
- (10) 宮入，富山，中村，前原：電気学会論文誌A，116-A (1996) 18.
- (11) 小谷，牛木：「有機EL材料・デバイス研究の基礎から最前線まで」，応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 (1993)
- (12) 竹内，御子柴：「トンネル現象の物理と応用」，培風館 (1992)
- (13) 筒井，奥平，青木，宮前，山本，上野，原田：第57回応用物理学術講演会予稿集，9a-ZP-2 (1996).
- (14) 玉田，越川，諏訪：第57回応用物理学術講演会予集，9a-ZP-3 (1996)
- (15) 下村，篠原，岡本，佐野，冷水：第56回応用物理学術講演会予集，29a-ZM-4 (1995)

## 第9章 多層構造有機電界発光素子の界面現象

### 9.1 緒言

最近、界面を積極的に制御することにより機能を発現させるデバイスの基礎研究が活発に行われている。界面は、機能性の発現、劣化要因として重要な役割を演じている。一般に有機デバイスにおいては、薄膜あるいは超薄膜として用いられるために、使用電界は極めて高く、高電界下での界面現象の詳細な解明が求められている。

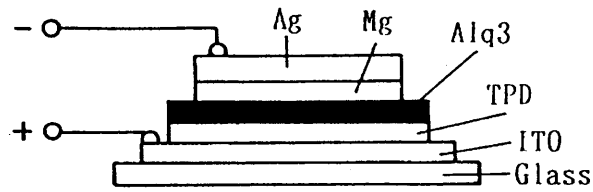
テレビの大画面化や情報処理機器の発展に対応するため、薄型、発光型、高操作性という特徴を有するIC駆動可能な平板型表示装置の実用化が強く望まれている。1987年コダック社のC.W.Tangらによって報告された有機電界発光(EL)素子は、高輝度、低電圧駆動を実現した積層型素子で、表示素子として注目を集め[1, 2, 3]、現在、自動車用表示素子として、一部実用化している。

有機EL素子の耐劣化特性の向上は、実用上重要である。有機EL素子の劣化要因として陰極界面での電極金属の酸化や剥離による非発光領域(ダークスポット)の発生がある。原因として大気中の酸素や水分による酸化・電気化学的反応の関与が考えられ、素子封止、バッファ層の挿入による多層化などにより劣化特性の改善が図られてきた。また、劣化を支配する要因として有機薄膜の結晶化(凝集)がある。通常、有機EL素子に用いられる多くの材料は非晶質で、これが熱的、経時的に結晶化して均一なモルフォロジを維持できないことが多い。こうした膜の結晶化の進行を防ぐために有機材料の混合、結晶粒径の小さな微結晶集合体の形成、結晶化しにくい分子構造の探索などが検討されてきた[4-8]。

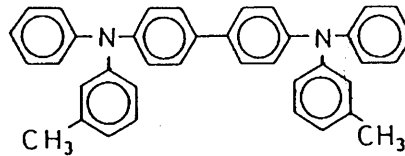
一方、陽極界面、ホール輸送層と発光層との界面も劣化要因と考えられるが、十分に調べられていない。ホール輸送材料としてよく用いられているトリフェニルジアミン誘導体(TPD)を蒸着する際に、基板を高温に保ちながら蒸着すると膜が結晶化する。本章では、このことを利用し、アモルファスTPD薄膜の結晶化が陽極界面、発光層である8-キノリノールアルミニウム錯体( $Alq_3$ )との界面での電荷交換、ホール注入、発光に及ぼす影響について検討する。

### 9.1 試料の作製及び実験方法

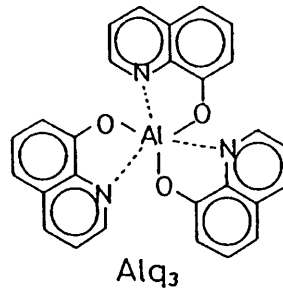
Fig. 9-1に素子構造、各層に用いられる材料の分子構造を示す。発光層に用いた厚さ50 nmの $Alq_3$ の発光面積を $0.04 \text{ cm}^2$ とした。ランプ加熱による蒸着源をもつ真空蒸着装置により、ITO基板上に50 nmのアモルファスTPDまたは結晶化TPDを蒸着した後、 $Alq_3$ を蒸着した、さらに、陰極としてMg(50 nm)とAg(200 nm)を順に蒸着した。尚、結晶化TPDの作製は、基板温度を $100 \text{ }^\circ\text{C}$ に保ちながらTPDを蒸着して行った。製膜中はオイルフリーのターボ



MULTILAYER ORGANIC EL DEVICE



TPD



Alq<sub>3</sub>

Fig.9-1 Configuration of multilayer organic EL device and molecular structures of TPD and Alq<sub>3</sub>.

分子ポンプにより $10^{-3}$  Pa 位の真空度を維持した。スパッタ法で作製したITO導電膜の厚みは約150nmで、シート抵抗は $10\sim 13\Omega/\square$ である。蒸着時の基板温度は $23^{\circ}\text{C}$ で、TPDとAlq<sub>3</sub>それぞれの蒸着速度は $0.3\sim 0.36\text{nm/s}$ 、 $0.13\sim 0.18\text{nm/s}$ 、AgとMgの蒸着速度は $1\text{nm/s}$ とした。素子の駆動電源にはアドバンテスト製TR6143を使用した。EL強度は輝度計(TOPCON製BM-8)により測定した。偏光型微分干渉顕微鏡はニコン製(OPTIPHOTO 104)で、走査型プローブ顕微鏡システムはセイコー電子工業製(SPI 3700)を用いた。フォトルミネセンス(PL)スペクトルの測定には浜松フォトニクス製分光器一体型簡易マルチチャンネル測光システム(PMA10)を使用した。何れの測定も約 $10^{-1}\text{Pa}$ の真空、室温下で行った。

## 9.2 実験結果及び考察

有機EL素子表面の走査プローブ顕微鏡観察により、TPDの結晶化に伴い膜が凝集して結晶

粒間に隙間ができること、更に結晶化が進行すると部分的に基板が露出することが指摘されている [7]。また、TPD蒸着膜の結晶化はEL素子の連続駆動による発熱現象や湿度により加速されることが知られている [9]。Fig.9-2にITO表面、ITO上のアモルファスTPD表面、ITO上の結晶化TPD表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。図 (a) よりITO表面に最大30 nmの凹凸のあることがわかる。ITO表面の凹凸は図 (b) に示すようにアモルファスTPDの蒸着によっておおわれ、なだらかになる。しかしながら、図 (c) のようにTPDを結晶化させると、TPD膜の凝集により凹凸が激しくなり、ついには基板が露出することもある。このように人為的に結晶化させたTPD膜は大気中で自然に結晶化したTPD膜と構造が類似している [7]。従って、これを使えば有機EL素子の劣化について明らかになる。尚、TPDの結晶化は基板温度が高くなると活発になる。

Fig.9-3にアモルファスTPD、基板露出にまで至らない結晶化TPDを用いたEL素子の発

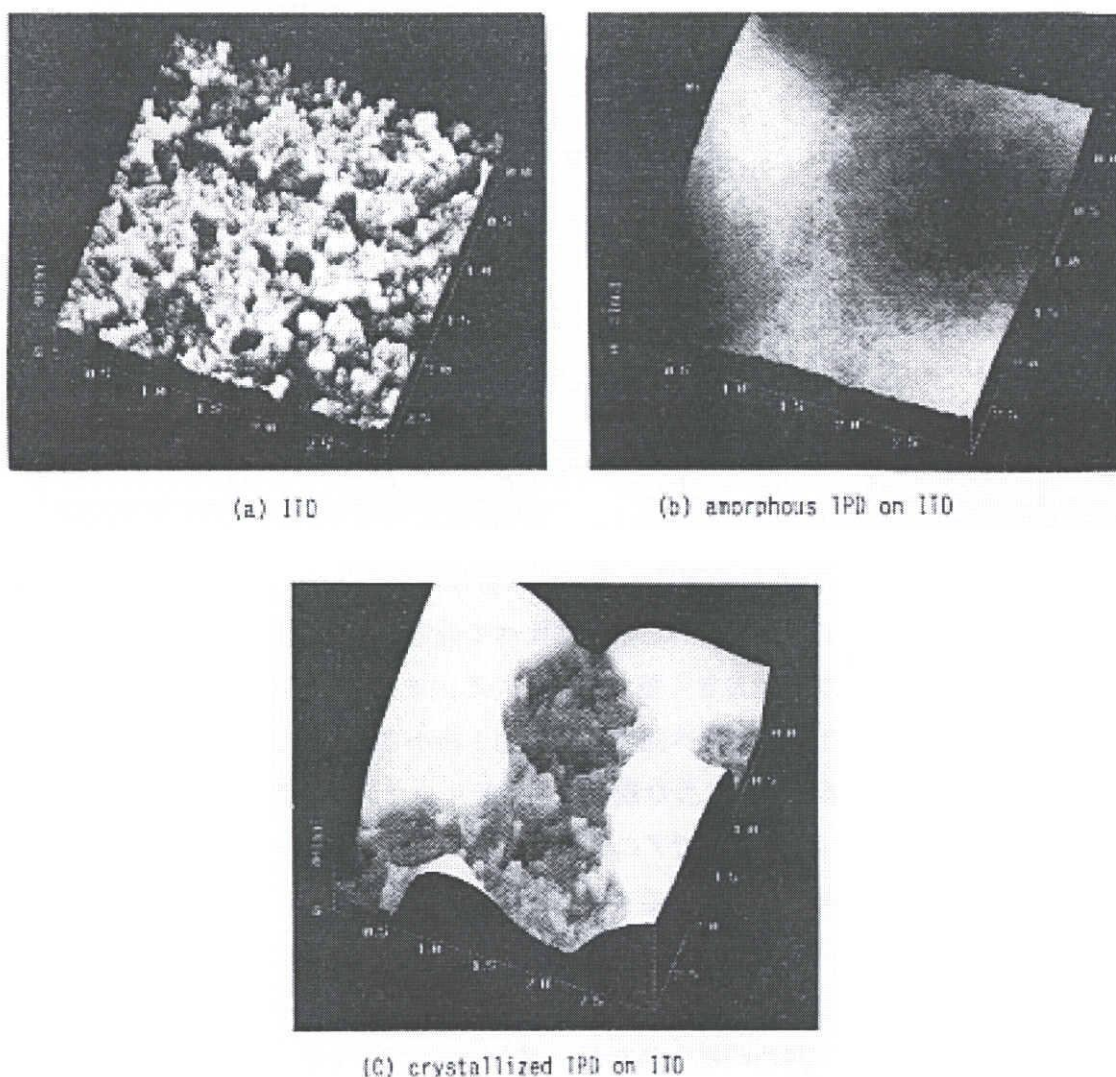


Fig.9-2 Surface of ITO or TPD observed by AFM.



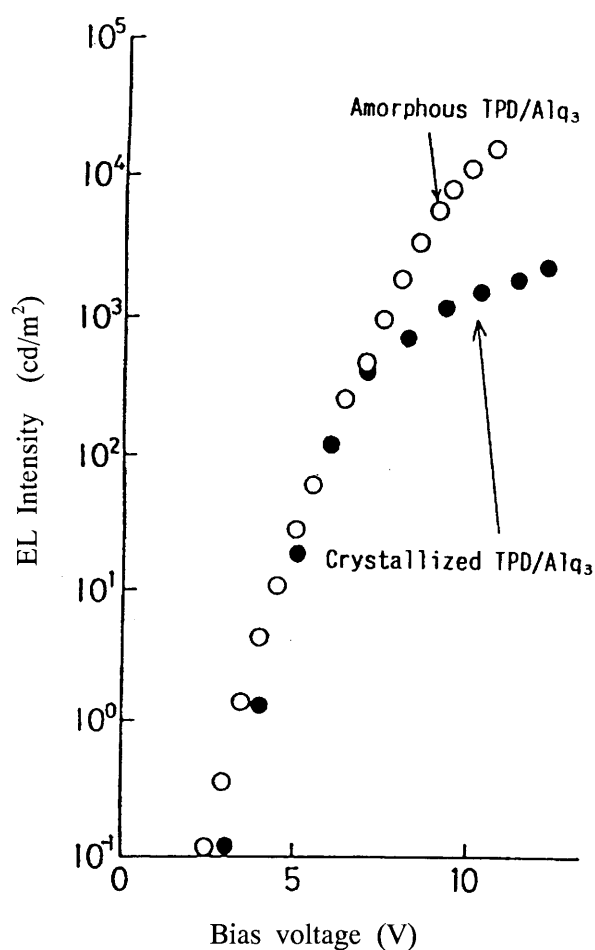


Fig.9-3 EL intensity-voltage characteristics of EL device.

光特性を示す。Fig. 9-4はそれぞれの輝度—電流密度特性を示している。結晶化TPDを用いた素子の輝度はアモルファスTPDを用いた素子に比べて低電界域では低いが、700kV/cm付近で一致し、それより高電界域では再び大きく差が開いてくる。また、結晶化TPDを用いた素子は、アモルファスTPDを用いた素子に比べ発光効率が約1桁小さく、同じ輝度の発光を得るのに約1桁大きな電流を必要とする。このような現象は、アモルファスTPDを用いた有機EL素子をTPDのガラス転移温度(71℃)以上でアニールしたときにも観測されており、アニール前と同じ輝度を得るのに1桁近く大きな電流を要することが報告されている[4]。この原因を検討するため、結晶化TPDを用いたEL素子を偏光型微分干渉顕微鏡で観察した。

Fig. 9-5(a)はアモルファスTPDを用いたEL素子のITO側からアモルファスTPD/ITO界面を観測した写真で、凹凸が見られない。図(b)は同じTPDにバイアスを印加して発光させたときの写真で、全面が発光していることが分かる。一方、図(c)は結晶化TPDを用いたEL素子の結晶化TPD/ITO界面を見たもので、TPDの結晶粒が観測される。図(d)

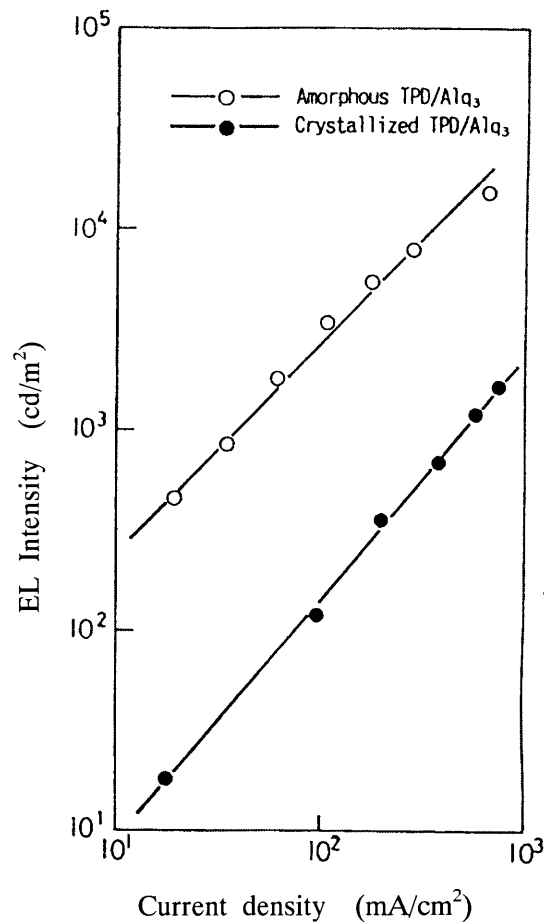
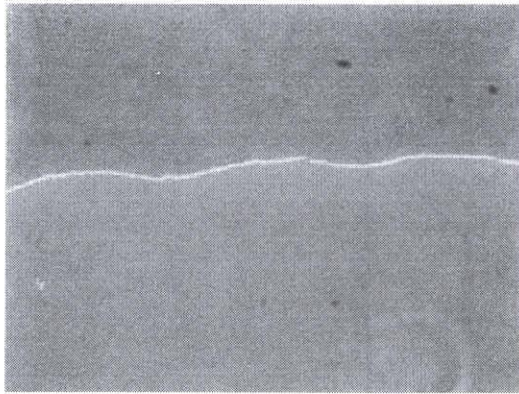


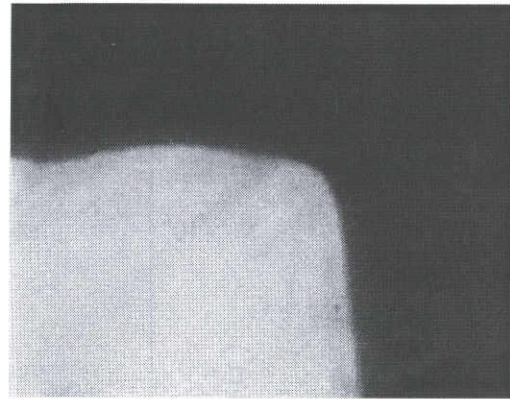
Fig.9-4 J-EL characteristics of EL device.

は図(c)と同一領域の発光の様子をとらえた写真で、TPDが凝集して粒子状に盛り上がった黒っぽい結晶領域が光らずに、少し窪んだ白っぽいアモルファス部分が光っているのが分かる。このように結晶化パターンと発光パターンがよく対応している。従って、結晶化TPDを用いたEL素子の発光強度が低下する原因として、TPDの結晶化に対応して素子が局所的にしか光らないことが考えられる。結晶化TPD単層膜(I TO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Mg·Ag)の見かけの電導度はアモルファスTPD単層膜のそれに比べ、700kV/cmの電界で約30倍、900kV/cmで約75倍である。こうしてTPD単体は結晶化するとアモルファスTPDよりかなり大きな電流が流れるようになるが、TPD単体のEL発光は極端に弱くなる。Fig. 9-6はTPDのPLスペクトルを示す。TPDの結晶化に伴い蛍光効率が約1.5倍増大した。このようにアモルファスTPDより高い蛍光効率をもつ結晶化TPDが混在する単層膜がほとんど光らなくなるのは、前述のように結晶化TPDの厚みにむらができ、結晶部分にキャリアが十分に注入されなくなるためと考えられる。このことも結晶化TPDでは、結晶部分より結晶粒界のアモルファス部分に電流が集中して流れることを示唆している。

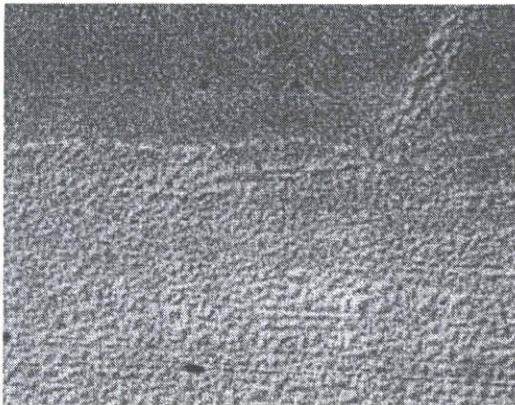
以上の結果より結晶化TPDを用いたEL素子では、注入されたホールが薄くなったアモル



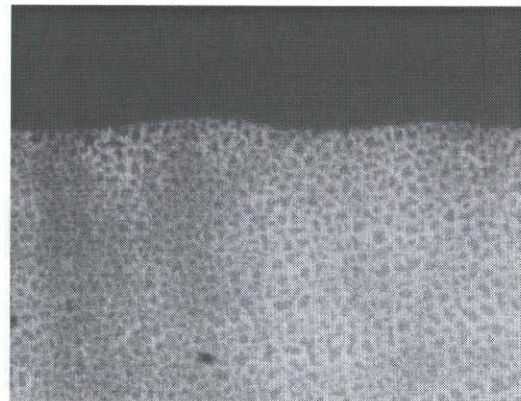
(a) Amorphous TPD



(b) Electroluminescence from amorphous-TPD-based EL device.



(c) Crystallized TPD



(d) Electroluminescence from crystallized-TPD-based EL device (observed region: the same as (c)).

Fig.9-5 TPD/ITO interface in EL device observed by a polarization microscope.

アモルファス部分に集中して流れる。Fig. 9-4のようにアモルファスTPDを用いたEL素子の発光強度は結晶の有無に関係なく電流に比例して増大する。従って、結晶化TPDを用いたEL素子では、アモルファスTPDを用いた素子より大きな電流がアモルファスTPDの部分を通流するので、発光量も増大するはずであるが、実際には低下する。このようにTPDの結晶化に伴い、発光が局所化することは発光効率低下の要因の一つと考えられる。

次に、電流の局所化に伴い、電流集中領域の温度上昇がかなりの程度に昇っていることが考えられ、このことから以下の可能性も考えられる。(1) 温度上昇に伴い、非放射遷移が増え、発光効率が低下する。これに関しては実際にAlq<sub>3</sub>の蛍光効率が温度とともに低下することが報告されている [10]。(2) 加熱による材料の非可逆的な変化、あるいはAlq<sub>3</sub>の拡散等による素子構造の非可逆的な変化などにより発光効率が低下する。前者に関しては加熱によるAlq<sub>3</sub>

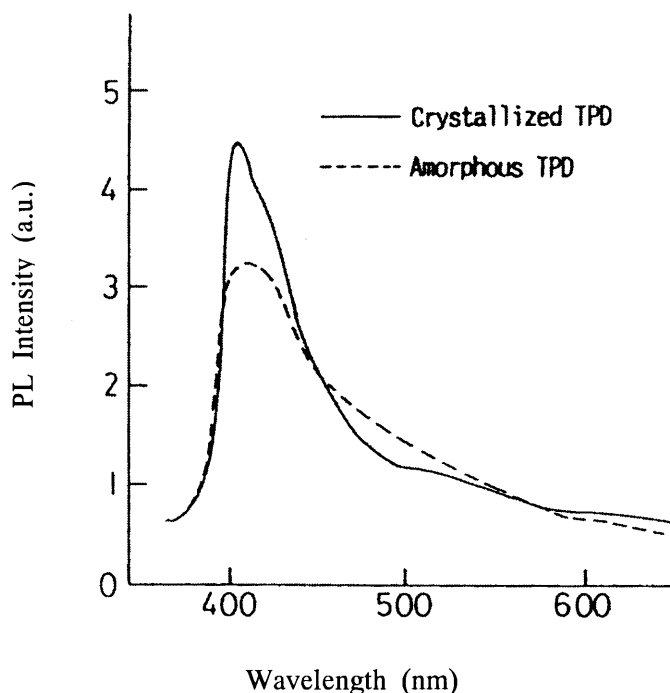


Fig.9-6 PL spectra of crystalline and amorphous TPD.

側にある発光中心の消失の可能性が指摘されている [5]。また、後者に関してはSIMSによるAlの拡散の観測結果がある [6]。これらのことから電流の局所化が発光効率低下の原因として重要な役割を演じていると考えられる。

次に、発光効率低下の原因を電極界面とTPD/Alq<sub>3</sub>界面でのキャリア注入という観点から検討する。一般に、有機デバイスの電導特性は注入とバルク内輸送の二つの因子に支配される。しかし、有機EL素子の動作時には100nm程度の薄い膜に10<sup>6</sup>V/cmもの高い電界がかかっており、バルク内輸送は大きな制限にならないことが知られている [11]。従って、本素子においてもバルク内輸送は電流特性に対して大きな制限にならないと考えられる。Fig. 9-7にアモルファスTPD、結晶化TPDそれぞれをホール輸送層としたEL素子の発光のエネルギー効率を示す。これは素子に入力した電気エネルギーに対する取り出された発光のエネルギーの比で与えられる。このように結晶化TPDをホール輸送層としたEL素子においては、Alq<sub>3</sub>層にホール注入が増えてもエネルギー効率は1桁低下する。

Fig. 9-8はホール輸送層にアモルファスTPDを用いたEL素子と結晶化TPDを用いたEL素子の発光スペクトルを示す。発光スペクトルにほとんど差がないのは、TPDが結晶化しても発光領域が、TPD層にまで拡大していないことを意味している。

ここで、TPDの結晶化に伴い、注入電流が増えても発光領域は変わらず、発光のエネルギー効率が1桁低下することについて考察する。まず、結晶化したTPDとAlq<sub>3</sub>との界面における電子に対するブロッキング性について考察する。アモルファスTPD/Alq<sub>3</sub>界面には、8

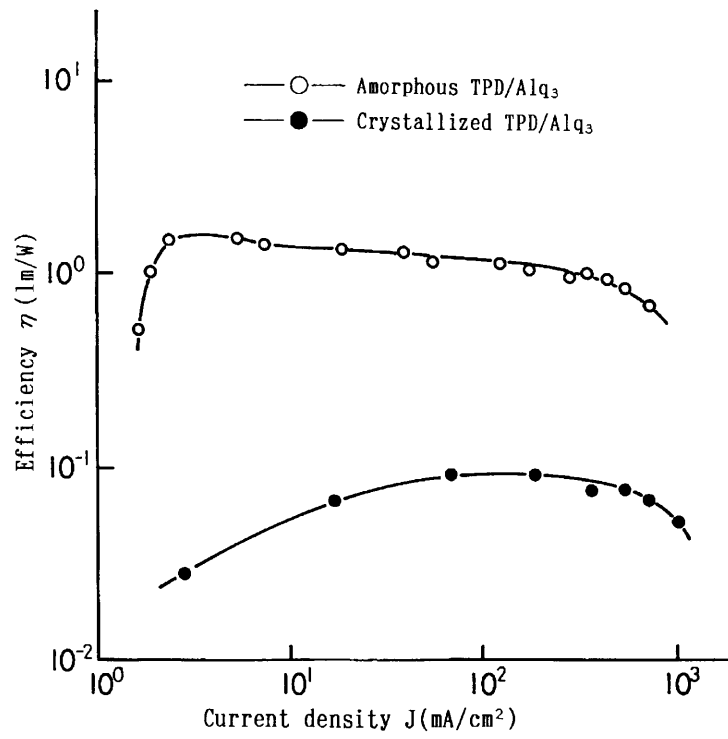


Fig.9-7 Efficiency-current density characteristics.

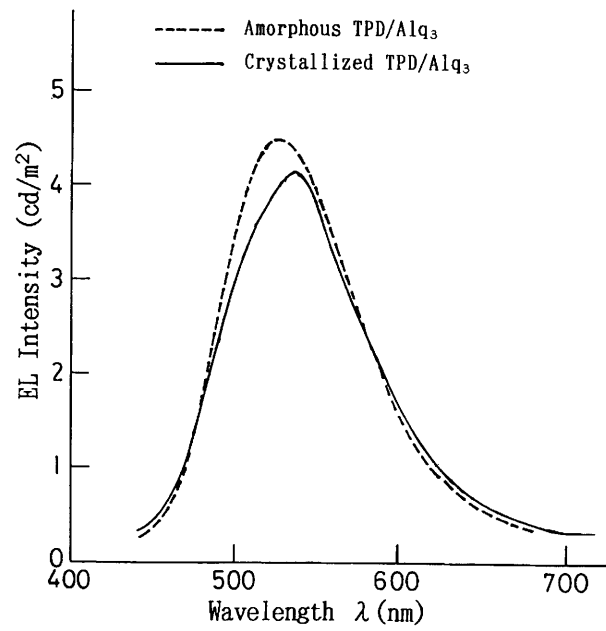


Fig.9.8 EL spectra: (1)Amorphous TPD/Alq $_3$  (2)Crystallized TPD/Alq $_3$ .

章Fig. 8-8のA1q3のエネルギー準位図に示すように、約0.8 eVの電子注入障壁が存在している。通常、アモルファスTPDを用いたEL素子においては、陰極からA1q3層に注入された電子はA1q3/TPD界面でブロックされ、発光に寄与する。

Fig. 9-5 (c)の偏光顕微鏡像に見られるようにTPDの結晶化に伴う凝集により、A1q3/TPD界面の凹凸が大きくなるため、電界が集中して電子注入が促進される可能性がある。そのため、A1q3層からTPD層への電子注入が促進されるが、注入電子は陽極界面でブロックされずに陽極に排出される。それとTPDの蛍光効率がA1q3より低い[12]ことから、TPD層内でたとえEL発光(ピーク波長は約410 nm)してもA1q3層内での発光に比べ、無視できるほど少ないと考えられる。この再結合を伴わないホールの排出は発光効率低下の原因となる(Fig. 9-7)。

次に、ITO/TPD界面でのホール注入について考察する。TPDの結晶化に伴ってITO/TPD界面の接触状態が変化するため、局所電界の集中によりITOから結晶化TPDへのホール注入が促進されると可能性がある注入されたホールの大部分は、結晶化したTPDの欠陥部を輸送され、見かけの発光効率が落ちている可能性がある。これらの現象は、通電加熱による温度上昇に伴ってアモルファス領域の結晶化が進み、さらに進行するものと考えられる。

以上のように、TPDの結晶化に伴う表面状態の変化や表面の凹凸による局所電界の集中により、ITOから結晶化TPDの欠陥部へのホール注入の促進、A1q3層から局所電界の集中によりTPD層への電子注入の促進により発光効率が大幅に低下するものと考えられる。なお、TPDの結晶化に伴うTPD/A1q3界面の注入障壁が変化する可能性もあり、今後この点についても検討を加える必要がある。

## 9.4 結 言

TPDの結晶化に伴い、注入電流が増えても発光領域は変わらず、発光のエネルギー効率が1桁低下する。EL素子を構成するTPDがジュール熱により結晶化していくとTPDの層に厚みにむらができるために、結晶粒界のアモルファス部分に電流が集中する。電流の集中に伴う素子温度の上昇による各構成材料の変質や素子の表面状態の変化、非放射性再結合の増加や実効的接触面積の減少等も発光効率低下の原因と考えられる。

TPDの結晶化に伴う表面状態の変化は、ITO電極界面やA1q3/TPD界面での局所電界を高め、ITO電極界面からTPD層へのホール注入、A1q3/TPD界面からA1q3層への電子注入を促進する。ITO電極からTPD層に注入したホールの大部分が結晶化したTPDの欠陥部を流れ、A1q3/TPD界面からTPD層に注入された電子は陽極に排出するために発光効率が大幅に低下すると考えられる。

## 参考文献

- (1) C.W. Tang and S.A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987)
- (2) C.W. Tang, S.A. Vanslyke and C.H.Chen, J. Appl. Phys, **65**, 3610(1989)
- (3) C.Adach, S.Tokito, T.Tutsui and S.Saito, Jpn. J .Appl. Phys. **27**,L713(1988)
- (4) 川本, 高橋, 鈴置, 水谷 : 信学技法, OME92-41(1992)
- (5) 川本, 高橋, 鈴置, 水谷 : 平成 5 年度電気関係学会北陸支部連大、D-17, 220(1993)
- (6) 浅井, 光電相互変換 第125委員会EL分科会1(1994)
- (7) 藤平, 韓, 都 : 光電相互変換 第125EL分科会、19(1994)
- (8) 川本, 鈴置, 水谷 : 電気化学協会論文誌、Vol.3, 153 (1994)
- (9) 南部, 鈴木, 村上, 稲葉 : 92年応物春、28a-Q-10(1992)
- (10) 中野, 土居, 大西 : 第38回応用物理学術講演会予集, 10P-S-8(1991)
- (11) 宮田清蔵 : 「有機EL素子とその工業化最前線」、エヌ・ティー・エス (1998)
- (12) 中野, 土居, 大西 : 第53回応用物理学術講演会予集, 10p-S-8(1992)

## 第 10 章 総 括

電気エネルギー機器の高電圧化や電子部品の超薄膜化は省資源、省エネルギーの観点からも極めて重要である。こうした機器・部品の高電圧化、コンパクト化の傾向は絶縁構成の高電界化を促している。一方、電子デバイスの保護膜、コイル絶縁、層間絶縁膜のような絶縁膜の多くは材料特性の補完、長寿命化、機能性のために高分子と無機物、半導体、導体などとの複合系として用いられており、これら複合系には幾種類もの界面が存在する。従って、複合絶縁系の絶縁構成の高電界化に対処し、よりよい絶縁設計を行うには、界面現象について十分に理解する必要がある。しかし、高電界下での高分子／無機複合系の界面電気物性に関しては、微視的観点に立った解明はほとんどなされておらず、複合絶縁系の合理的な性能向上には、これらの解明が不可欠である。また、最近ナノスケールでの複合系であるナノコンポジットを絶縁材料として適用する試みがなされつつある。このような材料では特性に対する界面の寄与が大きいと考えられ、その面でも絶縁材料界面の特性解明は重要となっている。一般に、複合絶縁系では高分子と無機材料や導体との熱膨張係数の違いなどから機械的ストレスが加わっている場合が多く、高分子と無機物との界面の性質について電子的側面と機械的側面から詳細に調べ、それが高電界下での電子性伝導あるいは電気絶縁破壊に及ぼす影響を解明する必要がある。また、界面の性質の解明に重要な絶縁性固体表面の電子状態、電子レベルなど複合絶縁系の界面準位の解明とその制御法の確立が必要とされている。

本論文は、複合絶縁系の界面電気物性を解明する新しい手法として、複合系の一方の絶縁層内に人為的に導入した電子性キャリアが界面を通過するときの挙動を解析する光電導法を開発し、絶縁体／絶縁体界面における電子あるいはホール注入・電荷交換・移動過程、それと界面の電子状態との関連、電子性伝導に及ぼす界面効果および機械的ストレスの効果について検討したものである。光電導法の導入は、様々な材料の組み合わせによる複合絶縁系の電子あるいはホールの伝導に及ぼす界面効果の検討を可能とし、複合絶縁系の設計を容易にするものである。

また、電導に及ぼす界面の間接効果として、構成材料の熱膨張係数の違いによる機械的ストレスが複合絶縁系の電子性伝導に及ぼす影響についても検討した。また、界面の直接効果として、エポキシ／充填剤、PS／PMMA複合絶縁系の絶縁体／絶縁体界面でのキャリア注入が温度、印加電界、キャリア種（電子、ホール、イオン）、キャリアの移動方向によって複雑に変化する現象についても検討し、これらの界面現象の原因について機械的ストレス効果、空間電荷効果および界面の電子状態との関連から考察した。

さらに、複合系を構成する絶縁材料表面の電子状態、電子レベルの評価法として、光キャリア注入電流法、ケルビン法、大気中UPS、XPS法を取り上げ、それぞれの得失と相互の関連性を検討するとともに、電極界面あるいは高分子ドープ有機分子界面でのトンネル現象を応用した



新規の色素ドーパ型高分子負性抵抗素子の電気伝導機構、有機電界発光素子の通電加熱に伴う結晶化が界面でのキャリア注入現象に及ぼす効果についても論じた。

以下に本研究から得られた主な知見を総括し、本研究の工学的意義について述べる。

## 10.1 本研究から得られた主な知見

第1章は序論であり、本研究を進めていく上で必要な複合絶縁系の電導と絶縁破壊に及ぼす界面効果、特に界面でのキャリア注入、電荷交換に関する国内外の研究状況の概要をまとめ、本研究の目的および本論文の構成について述べている。

第2章では複合絶縁材料として広く用いられているエポキシ樹脂の電子性キャリアの輸送と蓄積に及ぼす機械的ストレスの効果について、光電流法とTSC法を用いて検討した。

エポキシ薄膜にガラス基板とエポキシ樹脂との熱膨張係数の違いから生じる機械的ストレスを加えながら、光電流を測定した。それが低温、高電界で顕著な極性効果を示したことから、低温、高電界では電子よりもホールが動きやすくなることが明らかとなった。また、光エレクトレットを形成したエポキシ薄膜の熱刺激電流も極性効果を示した。機械的ストレスによって生成するマイクロボイド、分子鎖の切断、低密度領域などによって導入される欠陥準位のうち、比較的浅い準位はホールに対するホッピングサイトとしてふるまうために、ホール伝導が促進され、電子よりもホールが動きやすくなる。比較的深い準位はホールに対するトラッピングサイトとして働くために、極性差のある熱刺激電流を生じる。しかしながら、昇温によって機械的ストレスが緩和するにつれて、欠陥準位の密度が減少し、ホール伝導と電子伝導に差がなくなるが、室温での機械的ストレス効果としてホールと電子に対するトラップが形成される。また、室温での機械的ストレスは、エポキシ樹脂中のイオン性キャリアの自由体積を減少させ、その移動度を低下させるため、イオンによる電導電流が減少することも示した。

以上のように電子性伝導に及ぼす機械的ストレスの効果は、エポキシ樹脂の絶縁性能を変化させる大きな要因となることが分かった。これらの結果は、エポキシ複合絶縁システムを高性能化するための絶縁設計だけでなく、機械的なストレスの寄与が大きいと考えられるナノメータオーダーでの無機材料と有機材料の複合系の絶縁設計でも有用な情報を提供すると考えられる。

第3章では、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ側から輸送されたホールが界面を横切るときの伝導に及ぼす効果について光電導法とTSC法を用いて検討した。

エポキシ/アルミナ複合系においても、低温、高電界では電子よりもホールの方が動きやすいことを光電流の極性効果より示した。低温での光電導では、エポキシ/アルミナ複合系のエポキシ側に正バイアスを印加したとき、エポキシ層から輸送されるホールがエポキシ/アルミナ界面を通過してアルミナ層に達し、その電導度を増大させ、非マックスウェル・ワグナー型の電導となることを明らか

にした。また、エポキシ／アルミナ界面にはホールトラップが形成されることが分かった。暗電導の支配的キャリアはエポキシ層から輸送された正極性キャリアで、これも非マックスウェル・ワグナー型の電導を示した。一方、室温、高電界では、エポキシ側から輸送されるホールは、界面に蓄積してマックスウェル・ワグナー型の電導を示すことが分かった。暗電導も導電率の低い層に律速されるとする単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できることを示した。このときの支配的キャリアはアルミナ層から輸送された負極性キャリアであった。これらの結果より、エポキシ／アルミナ界面の電気的特性は温度、キャリア種、機械的ストレスに大きく影響されることが明らかとなった。

本研究のように光電導法は、二層試料に適用することにより、キャリア種（電子、ホール）やキャリアの移動方向を自由に選択して複合系の単一の界面について電荷交換過程を評価することができ、複合系の界面現象を解析する手法として有効であることが判明した。

第4章では、3章とは逆にエポキシ／アルミナ複合系のアルミナ側から輸送されたホール及びエポキシ側から輸送された電子のエポキシ／アルミナ界面での輸送過程を調べた。さらに、暗電導に及ぼす界面効果を調べ、複合系の光電導に及ぼす界面効果との対応関係についても検討を行った。

アルミナ層からホールが輸送される場合、低温、低電界では、非マックスウェル・ワグナー型光電導を示すが、電界の増大につれ、マックスウェル・ワグナー型の光電導に移行する。室温では、アルミナ層から輸送されるホールは界面領域でブロックされ、非マックスウェル・ワグナー型の電導となる。3章で示したようにエポキシ層からホールが輸送される場合、低温から温度の上昇につれ、光電導は非マックスウェル・ワグナー型からマックスウェル・ワグナー型に移行する。以上のことから、エポキシ層から輸送されたホールはアルミナ層から輸送されたホールより容易に界面を通過することが分かる。このような界面での電荷交換の非対称性は、エポキシ層での機械的ストレスによるホール伝導性、ホッピングサイトの導入、エポキシ側から輸送されたホールの方が、界面で電荷交換率の電界・温度依存性が高いことにより説明できる。また、エポキシ／アルミナ界面に起因すると考えられるホールトラップが形成されることが分かった。さらに、室温でのホールによる光電導がその移動方向に無関係に、低温での光電導より低下することを明らかにし、原因が機械的ストレスの温度緩和によるエポキシ中のホールに対するホッピングサイトの消滅にあることを示した。

エポキシ側に正バイアスを印加したとき、低温で、エポキシ層から輸送される正極性キャリアによる暗電導はアルミナ層の電導度を増大させ、非マックスウェル・ワグナー型電導となる。室温では、アルミナ層から輸送される負極性キャリアによる暗電導はマックスウェル・ワグナー型の電導となる。一方、アルミナ側に正バイアスを印加したとき、低温では、エポキシ層から輸送される負極性キャリアによる暗電導はアルミナ層の電導度を増大させ、非マックスウェル・ワグナー型電導となる。室温では、アルミナ層から輸送される正極性キャリアが界面付近

でブロックされることによる非マックスウェル・ワグナー型の電導となる。これらの結果より、単体で導電率の大きな材料が、複合系の暗電導のキャリア供給源となる傾向があること、低温と室温で、暗電導の優勢キャリアを供給するのはそれぞれエポキシ層とアルミナ層であることを示した。さらに、低温で、エポキシ側から輸送されるホールによる光電導と正極性キャリアによる暗電導における対応関係（非マックスウェル・ワグナー型）、室温で、アルミナ側から輸送されるホール（光電導）とアルミナ側から輸送される正極性キャリア（暗電導）との関係（非マックスウェル・ワグナー型）を明らかにした。また、低温で、エポキシ側から輸送された電子による光電導とエポキシ側から輸送された負極性キャリアによる暗電導は共に非マックスウェル・ワグナー型となる。以上のように、エポキシ／アルミナ複合系界面の電気的特性は、キャリアの移動方向、温度、電界、キャリア種に大きく影響されることが明らかとなった。

第5章では、エポキシ層に、より大きなストレスが加わるシリカを基板としたエポキシ／シリカ二層試料を作製し、低温及び室温で、エポキシ側から輸送されるホールあるいは電子の伝導に及ぼす界面効果について検討した。

エポキシ／シリカ複合系のエポキシ側から輸送されるホールによる光電導は、低温、室温ともに単純なマックスウェル・ワグナーモデルで説明できない。また、室温で、エポキシ側から輸送される電子、さらに、室温で、エポキシ側から輸送される正極性キャリアによる暗電導も非マックスウェル・ワグナー型となる。また、エポキシ／シリカ複合系の場合、エポキシ／アルミナ複合系と異なり、界面には顕著な電荷蓄積を生じないことが分かった。以上のように、エポキシ／シリカ複合系の場合、室温でも、複合系の各構成要素の電導度が互い依存する非マックスウェル・ワグナー型電導を示すことが明らかになった。室温で、エポキシ／アルミナ複合系のエポキシ側から輸送されるホールは、界面に蓄積してマックスウェル・ワグナー型の電導を示すが、エポキシ／シリカ複合系の場合には非マックスウェル・ワグナー型の電導を示す。この要因として、機械的ストレスによるホール伝導の促進効果及び複合系を構成する材料固有の電導度に大きな差があることの可能性を示した。また、実用上重要な充填剤入りエポキシ樹脂のうち、エポキシ／シリカ複合系の場合、室温でも熱膨張係数の違いによって発生する大きな機械的ストレスにより、電子性キャリアの注入が促進され、複合系全体の絶縁性能が低下することが示唆された。これらは複合絶縁系の設計には、材料の熱膨張係数、界面での電荷交換、組み合わせる材料間の導電率の差を考慮して行う必要があることを意味している。

第6章では、PS／PMMA複合系の界面での電子、ホールの輸送のしやすさ、電導と接触帯電との関連、さらに、分子イオンモデルが界面でのキャリア注入・輸送過程に適用できるかどうかを光電導法を用いて検討した。

PMMA層から輸送された電子はPS層から輸送された電子に比べ、界面を容易に通過し、PS層に注入され易い。同様にPS側から輸送されたホールはPMMA層から輸送されたホールよ

り容易に界面を通過する。こうしたPS/PMMA複合系の界面での非対称な電子性電荷交換過程は、拡張した分子イオンモデルによって説明できることを示した。また、帯電列の実験から電子性電荷の移動は分子イオンモデルで予想された通りに生じること、PS、PMMAや金属の帯電列とPS/PMMA複合絶縁系の界面でのキャリア輸送の非対称性が対応することを明らかにした。このようにPS、PMMAや金属の帯電列とPS/PMMA複合絶縁系の界面でのキャリア輸送の非対称性が対応していることは、非対称な電子性電荷交換過程に関与している準位が、接触帯電にも関わっていることを意味している。

280 nm より長波長域では、PSの光電流が電極からのホール注入に支配されることから、その注入に対するバリア高さを求めた。それにより、PSの電子あるいはホールの伝導に実効的に寄与するレベルが、それぞれPSのアクセプタピークとドナーピークに一致することを明らかにした。265nm より長波長域では、PMMAの光電流が電極からの電子注入に支配されることから、PMMAの電子あるいはホールの伝導に実効的に寄与するレベルを求めた。なお、PMMA、PSそれぞれの表面には固有の表面準位がほとんど存在しないことが分かった。

7章では、各種高分子の電子レベルをケルビン法、XPS法、大気中UPS法、光キャリア注電流入法などによって評価した。また、評価した電子レベル相互の関係について検討した。

PVPあるいはPVKの膜厚が厚くなると金属との接触電位差が飽和することから、AuとPVP、PVKとの間の電子の授受距離を評価し、それぞれ約55 nm、160 nmであること明らかにした。また、真空中での熱処理(200°C、24時間)により、PVK、PVPともに仕事関数が大きくなり、フェルミ準位が低下することが分かった。PVKの場合、結晶性の変化がフェルミ準位の低下をもたらしている可能性が示唆された。PVKにUV光を照射したところ、フェルミ準位が照射前より上昇することが分かった。原因としてUV光の照射によって分子鎖が切断されて酸化が進み、電気陰性度の大きい酸素原子による電子トラップ準位の形成が示唆された。

光キャリア電流注入法で求めたPVPやPVKの実効的なホール伝導レベルはイオン化ポテンシャルと一致するが、PMMAやPSの実効的なホール伝導レベルはフェルミ準位とイオン化ポテンシャルの間に位置することから実効的なホール伝導レベルは、イオン化ポテンシャルと必ずしも一致しないことが明らかとなった。イオン化ポテンシャルの大きな材料においても照射光強度を強めることにより、大気中UPSによる光電子放出のしきい値エネルギーを求めることができることが明らかになった。さらに、ケルビン法で求めた仕事関数と光電子放出のしきい値エネルギーとの対応関係から大気中UPSによって高分子材料のフェルミ準位が評価できることを示した。

以上の結果から、PS側から輸送されたホールはPMMA層から輸送されたホールより容易に界面を通過するというPS/PMMA複合絶縁系の界面でのキャリア輸送の非対称性が実効的なホール伝導レベルの差で説明できることを明らかにした。ケルビン法、XPS法、大気中UPS法、

光キャリア注入電流法の組み合わせにより、複合絶縁系を構成する材料の表面準位の評価が可能となり、複合系界面での非対称な電子性電荷交換に対する電子レベルの寄与が評価できるようになった。これは複合絶縁系の電導、絶縁破壊、絶縁劣化などについて電子レベルに基づいた議論が可能となることを示している。

第8章では、絶縁性高分子中に有機色素をドーピングした薄膜の電流－電圧特性が室温で、顕著な負性抵抗特性を持つことを明らかにするとともに、負性抵抗特性の起源についてホールあるいは電子のトンネル伝導に基づいた検討を行った。

I T O電極に正の電流源を接続したとき、色素ドーピング高分子素子は電流を往復するとヒステリシスを示した。ドーピングした色素はクラスターを形成し、その大部分がトンネル可能な2～10 nm離れて存在していることがF E T E M分析により分かった。負性抵抗の発現機構を説明するモデルとして、電極界面の絶縁層を介した電極からのトンネル注入律速モデル及びバルク中の色素間トンネル律速モデルを検討した。負性抵抗特性が色素濃度に依存しないこと及び界面の絶縁層の厚さに依存することから電極からのトンネル注入律速モデルが有力であることが示唆された。

第9章では、有機E L素子を構成するホール輸送層のジュール熱による結晶化が電極／色素界面、色素／色素界面でのキャリア注入や発光に及ぼす影響について検討した。有機E L素子のホール輸送層材料であるアモルファスT P Dを加熱により結晶化させると注入電流が増えるが、発光のエネルギー効率は1桁低下することが分かった。その要因として、電流の集中に伴う素子温度の上昇による各構成材料の変質や素子の表面状態の変化、非放射性再結合の増加、実効的接触面積の減少の可能性があることを示した。T P Dが結晶化するときに凝集するために、試料全体に生じる厚みむらによって表面状態が変化するため、T P D層界面に局所電界が集中し、陽極I T O電極からT P D層へのホール注入、発光層からT P D層への電子注入が促進される。I T O電極からT P D層に注入されたホールの大部分は結晶化したT P Dの欠陥部を流れ、発光層／T P D界面からT P D層に注入された電子は陽極に排出する。以上のことから注入電流が増大し、発光効率が大幅に低下する可能性があることを明らかにした。

第10章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめ、その工学的意義について述べた。

## 10.2 本研究の工学的意義

界面が高電界下で使用する複合絶縁システムの絶縁性能に与える効果を基本的に明らかにするためには、電子性伝導に及ぼす界面効果を理解しておく必要がある。特に、絶縁体／絶縁体界面でのキャリア注入と電荷交換過程の解明、それを可能にする手法の開発が求められている。また、デバイス応用を考える上でも界面準位の解明およびその評価・制御法の確立が重要である。本節では、得られた研究成果の工学的意義について述べる。

(1) 複合絶縁系における界面絶縁現象はC I G R Eにおいても注目されている現象である。特に、エポキシ複合系の界面は最も重要な絶縁界面として認識されている。実用上、多く用いられるビスフェノール系エポキシ樹脂は358K前後で硬化した後、420~470Kで後硬化し、室温で使用するため、通常、充填剤との熱膨張係数の違いから発生する機械的ストレス下に置かれた状態で、電界が加わっている。本研究では、89Kから360Kまで昇温しながら機械的ストレスの大きさを変えて、高電界下でのエポキシ樹脂の電子性伝導に及ぼす機械的ストレスの効果を調べた。その結果、機械的ストレスがエポキシ樹脂に加わるとホール伝導が促進されたり、キャリアトラップが形成されたりすることが明らかとなった。機械的ストレスはエポキシ樹脂の絶縁性能を変化させる大きな要因である。これらの結果は、エポキシ複合絶縁システムを高性能化するための絶縁設計に重要な基礎情報を提供する。特に最近、これからの絶縁材料としてのナノコンポジットが注目を集めている。ナノメータオーダーでの無機材料と有機材料の複合系では、機械的なストレスの寄与は大きいと考えられ、この面でも、本研究で得られた情報は有用であると考えられる。

(2) 導電率の異なる材料で構成された有機/無機複合絶縁系の電子性伝導は、分子運動の存在に無関係に非マクスウェル・ワグナー型の電導を示すことが多い。複合絶縁系が機械的ストレス下に置かれると、導入された欠陥がホッピング電導や界面での電荷交換率に影響を及ぼすため、非マクスウェル・ワグナー型電導は顕著になる。また、複合絶縁系の暗電導においても、導電率の高い材料から低い材料に界面を通してキャリアが注入されることが多い。このことは複合絶縁系の設計には界面での電荷交換を考慮して行う必要があることを意味しており、高電界用複合絶縁材料の実現、絶縁材料の高性能化の際には重要である。また、複合系の電導及び絶縁破壊特性を理解する上で重要な基礎情報を与える。

(3) 従来、絶縁体/絶縁体界面でのキャリア注入、電荷交換過程を評価する手法は電気伝導特性とT S C法を組み合わせる方法であった。本研究では、絶縁体/絶縁体界面における電荷交換過程を評価する新規な手法として、キャリア種(電子、ホール)、キャリアの移動方向が自由に選択できるという特長を有する光電導法を提案し、絶縁破壊や劣化に関与すると考えられる高エネルギーの電子性キャリアの振る舞いに対する界面効果およびそれらと暗電導に及ぼす界面効果との対応関係などについて明らかにした。この光電導法は複合絶縁系に限らず、有機電子デバイスも含めて界面現象を解析する実験的手法として期待できる。

(4) 界面準位の評価法を確立するために、各種高分子の仕事関数、イオン化ポテンシャル、実効的なキャリア伝導レベル、状態密度分布などをケルビン法、光キャリア注入電流法、大気中UPS法およびXPS法によって評価し、各手法の得失を示した。こうした手法の使い分け、組み合わせにより、複合絶縁系を構成する材料の表面準位の評価が可能となり、複合系界面での非対称な電子性電荷交換に対する電子レベルの寄与が評価できるようになった。これは複合絶縁系の電導、絶縁破壊、絶縁劣化などについて電子レベルに基づいた議論が可能となることを示してお

り、材料設計、絶縁設計にも大きく資すると考えられる。

(5) 有機材料を用いて負性抵抗特性を持つ素子、EL素子を作製し、その特性、劣化特性を界面でのトンネル、注入等に基づいて検討した。得られた知見は、これらの素子のみならず、多様な有機エレクトロニクス素子の今後の開発・実用化に資すると考えられる。

以上のように、本研究から得られた諸知見はエポキシ複合絶縁系の界面電気物性にとどまらず、有機エレクトロニクス素子を含めた一般の複合系の界面現象に関する多くの重要な情報と方法論を提供している。これらの知見が、複合絶縁系の高電界絶縁設計、絶縁性能向上、電子デバイスの開発などに活用されることを期待する。

## 謝 辞

本研究の遂行、並びに本論文の作成に当たって終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜った名古屋大学大学院教授 工学博士 鈴置保雄先生に心からお礼申し上げます。

本論文をまとめるに当たっての数々の有益なるご教示およびご激励をいただいた名古屋大学大学院教授 工学博士 水谷照吉先生及び同 高井吉明先生、信州大学教授 工学博士 宮入圭一先生に深く感謝申し上げます。

本研究は名古屋大学名誉教授 工学博士 故家田正之先生、名古屋大学大学院教授 工学博士 水谷照吉先生及び同鈴置保雄先生のご指導により完成したものであり、深く感謝いたします。特に、鈴置保雄先生には研究指導、論文の構成から細部にわたるまで惜しみないご指導とご鞭撻を賜りました。改めて心からお礼申し上げます。また、研究を進めるに当たり終始変わらぬご配慮をいただいた福井大学名誉教授 工学博士 池尻忠夫教授、京都大学名誉教授、福井高専前校長 工学博士 生越久靖先生をはじめ電気工学科の諸先生に感謝いたします。

本研究での光電子放出測定には理研計器株式会社のご協力をいただきました。また、本研究に用いたアルミナ試料は三菱鉱業セメント（現三菱マテリアル）株式会社より提供していただきました。さらに、シプロ化成工業株式会社、福井工業技術センターには共同研究を通じてご支援をいただきました。関係各位に心より感謝いたします。

最後に、本学電気工学科有機デバイス研究室において卒業研究を行い、手助けをいただいた卒業生諸君に、本論文をまとめるに当たり、改めてお礼申し上げます。

なお、本研究は延べ10年に渡り、旧文部省、現文部科学省の科学研究補助金、奨励研究 A、一般研究 C、基盤研究（C）の助成を受けて行われたことを報告するとともに、関係機関、関係諸氏に感謝いたします。



## 本研究に関する業績

### 1. 発表論文

No	論文題目	発表機関	著者
1	Photocurrents and Thermally Stimulated Currents in Epoxy Resin Effects of Mechanical Stress	IEEE Trans. Electr. Insul., <b>23</b> , 2, 201-208 (1988)	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Ikejiri T. Mizutani M. Ieda
2	Photocurrents and Thermally Stimulated Currents in Epoxy Resin Effect of Mechanical Stress on Electrical Conduction at Room Temperature	Trans. IEE of Japan, <b>108</b> , 11/12, 187-192 (1988)	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Ikejiri T. Mizutani M. Ieda
3	エポキシ樹脂複合絶縁系の光電流とTSC —電導に及ぼす界面の効果—	電気学会論文誌 <b>110-A.12</b> , 881-886 (1990)	川本, 鈴置 池尻, 水谷 家田
4	有機電荷発光素子の劣化特性 —発光に及ぼすTPDの凝集効果—	電気化学協会論文誌 <b>3,2</b> , 49-54 (1994)	川本, 鈴置 水谷
5	Negative-resistance device using organic-dye-doped polymer films	Thin Solid Films <b>327</b> , 545-549 (1998)	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Mizutani

### 2. 国際会議発表

No	論文題目	発表機関	著者
1	Photocurrents and Thermally Stimulated Currents in Epoxy Resin Effects of Mechanical Stress	Conf. On Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. pp.215-221 Gaithersburg,U.S.A,1987	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Ikejiri T. Mizutani M. Ieda
2	Photocurrents and Thermally Stimulated Currents in Epoxy-Alumina Composites I	The 21st Symposium on Electrical Insulating Materials pp.135-138 Tokyo, Japan,1988	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Ikejiri T. Mizutani M. Ieda

## 2. 国際会議発表

No	論文題目	発表機関	著者
3	Photocurrent and Thermally Stimulated Currents in Epoxy Resin Composites	The 3rd Int. Conf. on Conduction and Breakdown in solid Dielectrics pp.25-29 Trondheim, Norway,1989	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Ikejiri T. Mizutani M. Ieda
4	Effects of Interface on Electrical Conduction in Epoxy Resin Composites	The 3rd Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials pp.619-622 Tokyo, Japan ,1991	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Ikejiri T. Mizutani M. Ieda
5	Electronic Charge Exchange at Insulator-Insulator Interface in Insulating composite	The 4th Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp.309-402 Brisbane, Australia,1994	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Ikejiri T. Mizutani M. Ieda
6	Photoinjection Currents in Polymers and Electronic Charge-Exchange at the Interface in Insulating Composites	95 Int. Sympo. on Electrical Insulating Materials pp.169-172 Tokyo, Japan,1995	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Ikejiri T. Mizutani M. Ieda
7	Negative-Resistance Characteristics of Organic-Dye-Doped Thin-Polymer-films Device	The 4th Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials pp.530-533 Seoul, Korea,1997	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Mizutani
8	Negative-Resistance Device using Organic-Dye-doped Polymer Film	The 8th Int. Conf. on Organized Molecular Films, pp.98 Asilomar, U.S.A.,1997	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Mizutani
9	Electronic Levels in Insulating Polymers Estimated by XPS and UPS	The 6th Int. Conf. on Conduction and Breakdown in solid Dielectrics pp.221-224 Vasteras, Sweden,1998	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Ikejiri T. Mizutani M. Ieda
10	Measurement of Electronic States in polymer by Kelvin method Effects of UV Irradiation	The 6th Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials pp.591-594 Xi'an, China,2000	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Mizutani
11	Negative-Resistance Device Using Organic Thin Films	The 7th Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials pp.100-103 Nagoya, Japan,2003	A. Kawamoto Y. Suzuoki T. Mizutani