

【論文】

ポリエチレン LB 膜の TSC 電荷の測定 II

上原 貴文、中島 章*、高野 弘行*、今村 光良*、
間中 孝彰**、岩本 光正**、福澤 雅弘***

Measurement of TSC charge of polyethylene LB film

Takafumi UEHARA、Akira NAKASHIMA*、Hiroyuki TAKANO*、Teruyoshi IMAMURA*、
Takaaki MANAKA**、Mitsumasa IWAMOTO**、Masahiro FUKUZAWA ***

Abstract: Medium density polyethylene films with a one-layer thickness of about 3 nm have been successfully prepared by the Langmuir-Blodgett technique. The electrostatic property of the films were also examined by Thermally Stimulated Current (TSC) measurement. It was found that the TSC charge depended on the film thickness and electrode area.

Keywords: Thermally Stimulated Current(TSC), Polyethylene, Langmuir-Blodgett(LB), Space Charge

1. はじめに

現在では、他の分野の学問的および技術的進歩との融合もあり、高分子化学は量から質へと新しい方向に発展しつつあるように見える。その中でも、高分子絶縁材料はその総合的に優れた諸性能が注目され、電気機器絶縁に広く適用されている¹⁾。

高分子絶縁材料の中でも有機高分子絶縁材料は、有機分子特有の特徴を生かした分子レベルの機能性材料としての期待が高まっている^{1),2)}。

その中で直流高電圧を印加することにより有機高分子絶縁材料内で発生する絶縁破壊現象に、空間電荷が関与しているという報告がなされてから、多くの研究者が空間電荷の蓄積と絶縁破壊の現象の解明に携わってきた³⁾。

また近年、Langmuir-Blodgett(以下 LB と略記)法の登場により分子レベルで膜圧制御された有機

超薄膜を固体基板上に作製することができるようになってきた^{2),4)~8)}。分子レベルで構造制御が可能な LB 膜は、光集積回路、フォトクロミック素子、光電変換素子などの機能性有機超薄膜としての応用が期待されている。そして、LB 膜の基本構成単位である単分子膜の凝集構造を詳細に把握することも重要である^{1),9)}。

そこで本研究では高分子絶縁材料のうちポリエチレンに注目し、ベンゼンに溶解されたポリエチレンを水面上に展開し LB 法を用いて試料を作製した。また、熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current 以下 TSC と略記) 測定装置を用いて空間電荷電界について実験をすることで、ポリエチレン LB 膜の層数変化と電極面積における特性について明らかにしてきた。その結果、層数が多いほど破壊を起こしにくく、面積が大きくなるほど破壊が起こりやすいことが分かった。

今回は電極金属変化と電極面積変化についての TSC 実験を行うことで、空間電荷量の形成にどれだけ違いが出るのかなどを検討し、ポリエチレン LB 膜における絶縁機構について明らかにした。

工学研究科電気工学専攻

* 工学部電気工学科

** 東京工業大学電子物理工学専攻

*** 電気工学科

2. 実験方法

2.1 試料

実験に用いたポリエチレンの分子構造を Fig.1 に示す。ポリエチレンは高分子絶縁材料の中でも分子構造がもっとも簡単な分類のものである。また、現在行っている試料はベンゼンに溶解されたポリエチレンを LB 法を用いて作製した。試料は一層あたり約 3.0nm の膜厚の配向制御された積層膜として作製したものを使用した。また、表面圧力は 15mN/m としている。今回の実験で用いた試料はガラス基板上に Al や Ag,Sn を蒸着した電極上に 25 層の膜を作製して使用した。

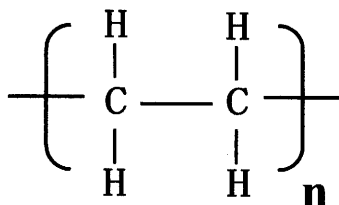


Fig.1 Molecule structure of polyethylene

2.2 実験回路

熱刺激電流測定装置を Fig.2 に示す。電流の測定には高感度電流計(KEITHLEY 6512)を使用している。また、温度の測定に熱電対を用いて測定して

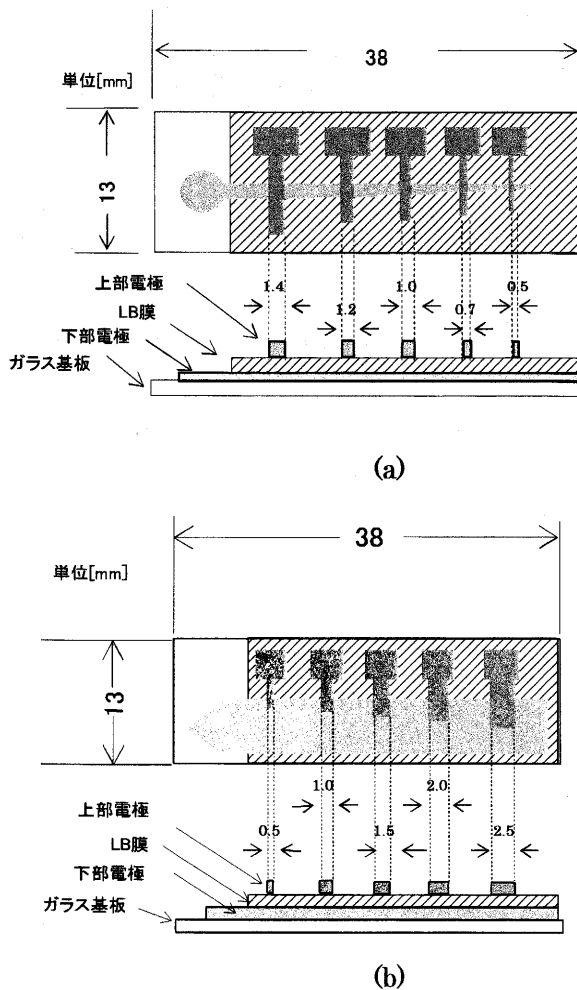


Fig.3 An electrode arrangement of polyethylene

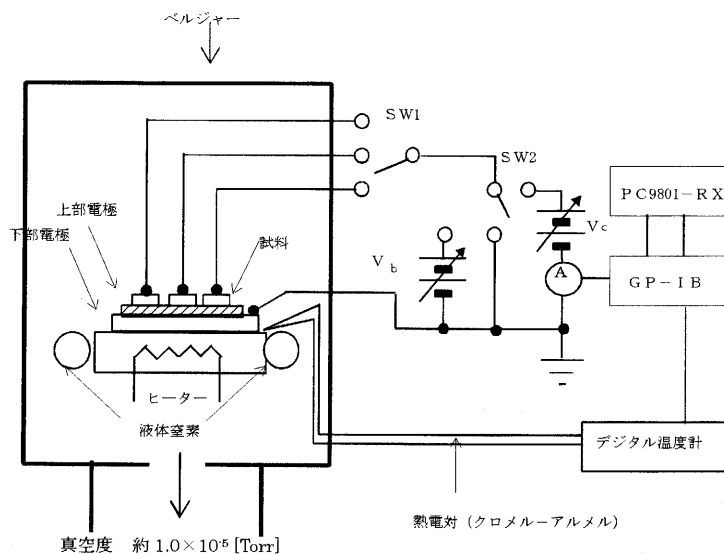


Fig.2 Thermally stimulated current measurement equipment

いる。これらの測定された値をパソコンに保存している。Fig.3 に試料の電極配置を示す。ガラス基板は $13 \times 38 \text{mm}^2$ で、上部電極と下部電極には、Al や Ag,Sn を膜厚約 3000Å 蒸着したものをを用いた。電極の大きさは、(a)では 2.0、1.5、1.0、0.5、0.25 mm^2 となっている。また(b)では 0.25、1、2.25、4、6.25 mm^2 で測定を行った。

2.3 実験方法

LB 膜累積装置で作製した試料をベルジャーの中に取り付けて、真空度を約 $1.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$ にして実験を開始する。まず、基板のバイアス温度(以下 T_b と略記)を 60°C にしてバイアス電圧(以下 V_b と略記)をバイアス時間 20 分間(以下 t_b と略記)印加する。その後、液体窒素を用いて -20°C 以下にまで冷却する。そして V_b 印加を止め、 -15°C で短絡しコレクティング電圧(以下 V_c と略記)を印加する。昇温速度(以下 β と略記) $8^\circ\text{C}/\text{min}$ で温度を -10°C から 80°C になるまで上昇させ、その時の電流は高感度電流計を用いて 1 回目の TSC 測定を行う。その後、また液体窒素を用いて -20°C まで冷却し、そして、再び $\beta = 8^\circ\text{C}/\text{min}$ で温度を -10°C から 80°C になるまで昇温させ、その時の 2 回目の電流零ラインの TSC 測定を行った。

3. 実験結果

3.1 容量測定

Fig.4 に電極面積変化による容量の測定値と計算値を示す。Fig.4 では電極面積を大きくすると、容量は大きくなる。電極面積を大きくすると実測値と計算値の幅が大きくなるのは、上部電極の蒸着時に膜が多少破損した為ではないかと考えられる。

3.2 熱刺激電流測定

Fig.5 に熱刺激電流測定の特徴を示す。(a) に正極印加の場合の特性図を示す。 $+V_b$ 印加時は $+V_c$ の方が電流値が大きくなった。また、(b) に負極印加の場合の特性図を示す。 $-V_b$ 印加時は $-V_c$ の方が電流値が大きくなった。これは V_b と V_c が同極の時

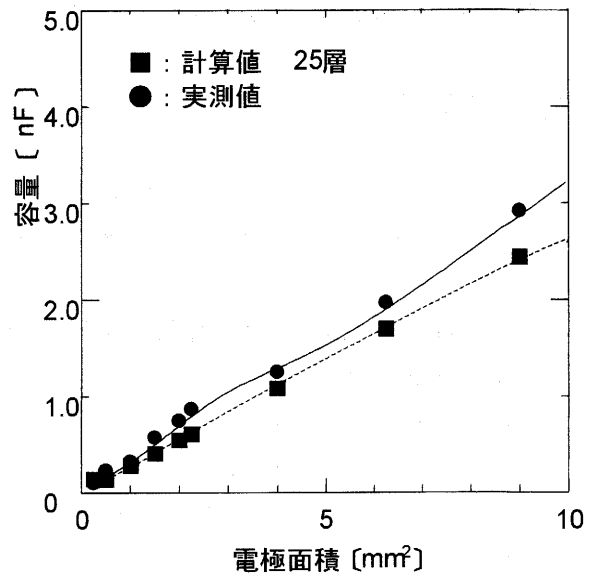
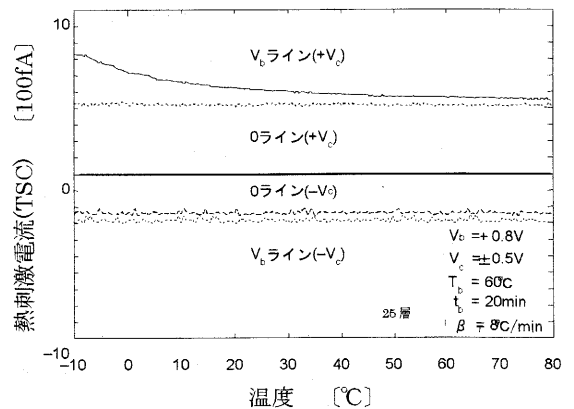
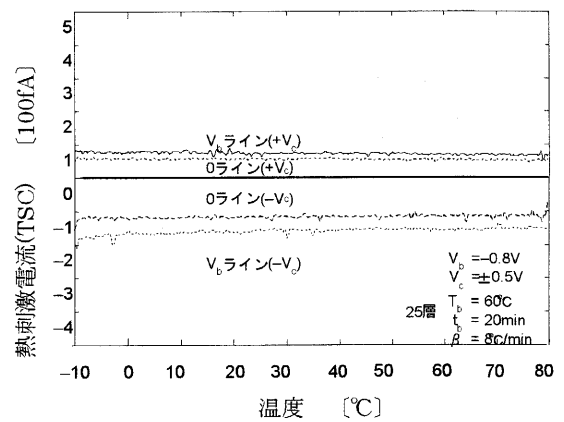


Fig.4 Measurement of capacitance Characteristic



(a) 正極印加の場合



(b) 負極印加の場合

Fig.5 Thermally stimulated current Characteristic

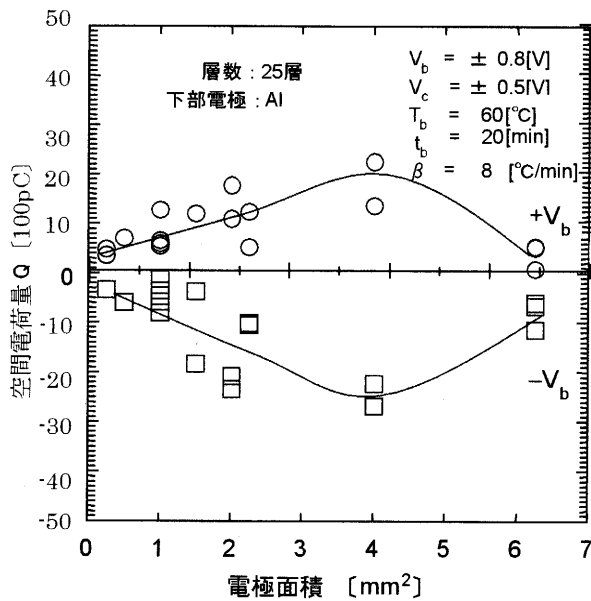
に電子の動きが活発になるためだと思われる。

4. 検討及び考察

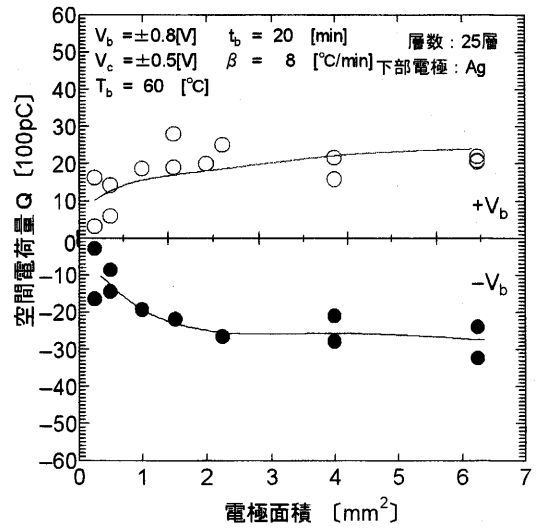
ここでは電極金属変化と電極面積変化についての TSC 実験をした結果より検討及び考察を行った。

4.1 熱刺激電流測定における電極金属と電極面積による依存性について

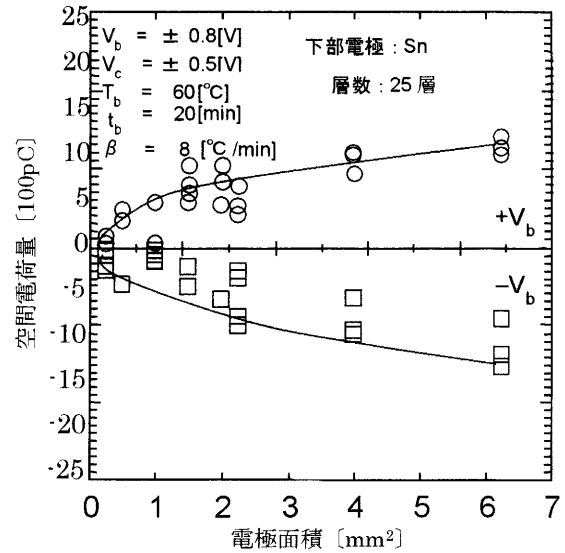
Fig.6(a), (b), (c)に熱刺激電流測定における電極金属変化と電極面積変化における空間電荷量によるグラフを示す。(a)のグラフでは電極金属が Al のときの特性を示す。このグラフから電極面積が大きくなると $0.25 \sim 4 \text{mm}^2$ の範囲では形成される空間電荷量が大きくなるのが分かる。これは平等電界下では電界が一定となるはずであるから電極面積を大きくすることで空間電荷量が大きくなるのは確かである。しかし、 6.25mm^2 より大きい範囲では形成される空間電荷量は減少する結果となった。これは、上部電極を蒸着するときに面積が大きいほど熱が伝わりやすくなったので膜が破損した為に空間電荷を形成することが出来なくなり、このような結果となったのではないかと考えられる。



(a)



(b)



(c)

Fig.6 The amount characteristic of electric charges

次に(b)のグラフでは電極金属が Ag のときの特性を示す。このグラフから電極面積が大きくなると形成される空間電荷量が大きくなるのが分かる。これは Al のときと同様に平等電界下では電界が一定となるはずであるから電極面積を大きくすることで空間電荷量が大きくなるのは確かである。(a)と(b)のグラフを比較すると(b)のグラフでは形成される空間電荷量は電極面積を変化しても減少しない。これは金属の沸点が関係していると考えられる。このときの Al の沸点が 2486°C 、Ag の沸点が

2184°C、Sn の沸点は 2270°Cである。このことから上部電極の蒸着時に Ag において膜の破損の仕方が Alより抑えられたためであると考えられる。

次に(c)のグラフでは電極金属が Sn のときの特性を示す。このグラフから電極面積が大きくなると形成される空間電荷量が大きくなることが分かる。これは Alや Ag のときと同様に平等電界下では電界が一定となるはずであるから電極面積を大きくすることで空間電荷量が大きくなるのは確かである。(a)や(b)のグラフと比較すると上部電極の蒸着時の影響を Alより受けにくいためにこのような結果となったと考えられる。

4.2 熱刺激電流測定による電界の緩和と電子注入深さ

Table.1 に電極金属が Alにおける電荷量、電界及び電子注入深さの特性、Table.2 に電極金属が Ag における電荷量、電界及び電子注入深さの特性 Table.3 に電極金属が Sn における電荷量、電界及び電子注入深さの特性について示す。それぞれの表において S は電極面積、Q は空間電荷量、Em が電界、 ΔZ が電子注入深さを表わしている。Table.1 では電極面積を大きくすると形成される空間電荷量は大きくなることが分かった。これは平等電界下では電極面積を変化させようと電界が一定である

という理論上から考えるとこのような結果となる。また、 $+V_b$ 印加時と $-V_b$ 印加時の空間電荷量を比べると $-V_b$ 印加時が若干大きくなる傾向が見られた。これは負バイアスの方が電子の動きが活発になったためであると考えられる。また、電子注入深さに関してはほぼ同じ結果になった。

Table.2 でも Table.1 と同様に電極面積を大きくすると形成される空間電荷量は大きくなることが分かった。これは平等電界下では電極面積を変化させようと電界が一定であるという理論上から考えるとこのような結果となる。また、 $+V_b$ 印加時と $-V_b$ 印加時の空間電荷量を比べると $-V_b$ 印加時が若干大きくなる傾向が見られた。これは負バイアスの方が電子の動きが活発になったためであると考えられる。電界や電子注入深さに関しても Table.1 と同様のことが言える。

Table.3 でも Table.1 や Table.2 と同様に電極面積を大きくすると形成される空間電荷量は大きくなることが分かった。これは平等電界下では電極面積を変化させようと電界が一定であるという理論上から考えるとこのような結果となる。また、 $+V_b$ 印加時と $-V_b$ 印加時の空間電荷量を比べると若干 $-V_b$ 印加時の方が大きくなる傾向が見られた。空間電荷が電子であるため $-V_b$ 印加時の方が動きが活発になったと考えられる。電界や電子注入深さに関

Table.1 Electric field and the pouring depth

S(mm ²)	V _b ,V _c	Q(nC)	Em(V/cm)	ΔZ (nm)
0.25	+	0.35	2.00 × 10 ⁵	34.4
	-	0.40	2.31 × 10 ⁵	35.4
0.5	+	0.64	1.62 × 10 ⁵	37.1
	-	0.66	1.66 × 10 ⁵	33.7
1.0	+	0.88	1.58 × 10 ⁵	30.7
	-	0.87	1.57 × 10 ⁵	38.3
1.5	+	1.14	1.15 × 10 ⁵	31.9
	-	1.90	1.92 × 10 ⁵	37.8
2.0	+	1.50	1.16 × 10 ⁵	32.5
	-	2.14	1.65 × 10 ⁵	39.9

実験条件 : V_b=0.8V、V_c=0.5V、T_b=60°C、t_b=20min、β=8°C/min

Table.2 Electric field and the pouring depth

S(mm ²)	V _b ,V _c	Q(nC)	Em(V/cm)	ΔZ (nm)
0.25	+	0.59	3.41 × 10 ⁵	33.6
	-	0.97	5.60 × 10 ⁵	37.8
0.5	+	1.86	4.70 × 10 ⁵	35.4
	-	1.45	3.65 × 10 ⁵	34.9
1.0	+	1.90	3.43 × 10 ⁵	29.9
	-	1.93	3.48 × 10 ⁵	37.4
1.5	+	2.00	2.02 × 10 ⁵	32.3
	-	5.70	5.75 × 10 ⁵	39.4
2.0	+	2.51	1.94 × 10 ⁵	33.2
	-	6.00	4.64 × 10 ⁵	38.9

実験条件 : V_b=0.8V、V_c=0.5V、T_b=60°C、t_b=20min、β=8°C/min

Table.3 Electric field and the pouring depth

S(mm ²)	V _b ,V _c	Q(nC)	Em(V/cm)	ΔZ(nm)
0.25	+	0.13	0.75 × 10 ⁵	29.4
	-	0.29	1.70 × 10 ⁵	39.4
0.5	+	0.40	1.01 × 10 ⁵	36.2
	-	0.50	1.25 × 10 ⁵	35.1
1.0	+	0.56	1.01 × 10 ⁵	31.8
	-	0.17	0.31 × 10 ⁵	35.9
1.5	+	0.68	0.68 × 10 ⁵	34.3
	-	0.50	0.50 × 10 ⁵	37.4
2.0	+	0.98	0.75 × 10 ⁵	34.1
	-	0.93	0.71 × 10 ⁵	36.7

実験条件：V_b=0.8V、V_c=0.5V、T_b=60°C、t_b=20min、β=8°C/min

しても Table.1 や Table.2 と同様のことが言える。また、形成される空間電荷量についてそれぞれの表において比較をしてみると Sn の空間電荷量が低くなっていることが分かる。これは電極金属の仕事関数の違いによってこのような結果となったと考えられる。このときの仕事関数は Al が 4.28eV、Ag が 4.26eV、Sn が 4.42eV である¹⁰⁾。仕事関数が大きいほど電子の動きが抑制される結果となった。この結果から今回の実験において形成された空間電荷は電子によって形成されていると考えられる。

また、真空中の電界が 1.07 × 10⁷ V/cm であることから Al で例をあげると 0.25 mm² では 2.00 × 10⁶ V/cm という値となり電界が緩和されていることが分かる。また、他の金属についても表を見ることで電界が緩和されていることが分かる。しかし、表において電界は一定でなければならないのに一定となっていない。これは膜を蒸着するときに、多少破損した為ではないかと考えられる。

5. 結論

今回の研究で得られた結論を下記に示す。

- (1) 金属の沸点温度により膜の形成に影響を与えるため、電極面積が小さいほうが測定に向いていることが分かった。

- (2) 電子によって空間電荷量が形成されるであることが分かった。
- (3) ポリエチレン LB 膜を使用することにより電界が緩和されることが分かった。
- (4) ポリエチレンは抵抗や容量として使用できることが分かった。

最後に実験についてたくさんの助言をいただきました東京工業大学電子物理工学科の岩本研究室の方々に感謝します。また、ともに実験を行ってきた本研究室のみなさんに感謝します。

<参考文献>

- 1) 荒井：「わかりやすい高分子化学」、三共出版 (1994)
- 2) 大塚：「ポリエチレンの熱刺激電流と注入電荷」、東京工業大学修士論文 (1975)
- 3) 田中 康寛：「絶縁破壊と空間電荷」電気学会全国大会 講演論文集 [2] 2-S-10(13) (2005)
- 4) 池堂：「不平等電界下による有機絶縁超薄膜の帯電現象と絶縁破壊に関する研究」、九州産業大学修士論文 (2003)
- 5) 福澤、岩本：「TSSP 法を用いた針-平板電極系における LDPE の注入電荷特性の解析」、電学論 A、110 巻、2 号 (1990)
- 6) 山下：「ポリイミド超薄膜の帯電現象と絶縁破壊に関する研究」、九州産業大学修士論文 (2001)
- 7) 福澤、岩本：「TSSP 法および TSC 法を用いた LDPE 中の交流トリ-発生に及ぼす空間電荷の検討」電学論 A、110 巻、11 号 (1990)
- 8) T. Manaka：「Electrostatic Properties of Polyethylene Langmuir-Blodgett films」Appl. Phys. Vol.42 (2003)
- 9) 高分子学会：「高分子集合体の生成と性質」、共立出版 (1993)
- 10) H.B Michaelson：J.Appl.Phys.,24,439(1977)