

【論文】

ポリエチレン LB 膜の TSC 電荷の測定

福澤 雅弘、上原 貴文*、岩田 健蔵**、加藤 良太**、藤嶋 隆衡**、岩本 光正***

Measurement of TSC charge of polyethylene LB film

Masahiro FUKUZAWA, Takafumi UEHARA*, Kenzou IWATA**, Ryouta KATOU**,
Takahiro FUJISIMA**, Mitsumasa IWAMOTO***

Abstract: Medium density polyethylene films with one-layer thickness of about 3 nm have been successfully prepared by the Langmuir-Blodgett technique. The electrostatic property of the deposited films with the number of deposited layers up to 25 was also examined by the Thermally Stimulated Current (TSC) technique. It was found that the TSC charge increases in proportional to the layer thickness and an 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⁾。

有機材料には電気伝導という一側面からみても絶縁体はもちろん、半導体など導電性を示すもの、さらには超伝導体まで幅広く知られている。こうした性質は分子そのものの性質に支配されることが多く、ナノスケールの薄膜化での今後の研究動向に期待が寄せられる。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、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^{3)~7)}。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),8)}。

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 膜の層数変化における絶縁材料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いことが分かった。今回は層数と電極面積変化についての TSC 実験を行うことで、ポリエチレン LB 膜の電極面積変化における絶縁破壊機構について明らかにした。

電気工学科

* 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

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。今回の実験で用いた試料はガラス基板上に Al を蒸着した電極上に 10、15、20、25 層の膜を作製して使用した。

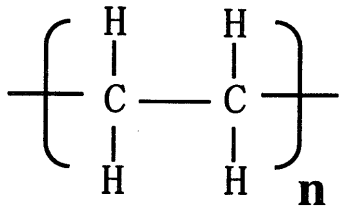


Fig.1 Molecule structure of polyethylene

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

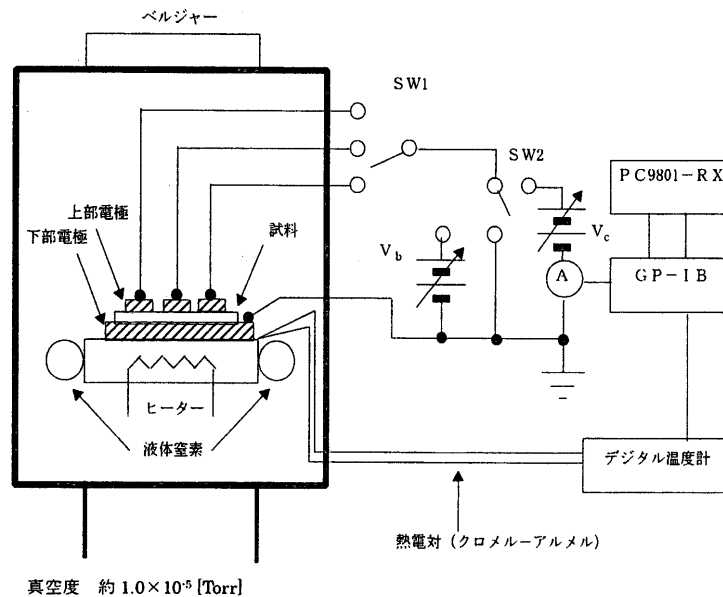


Fig.2 Thermally stimulated current measurement equipment

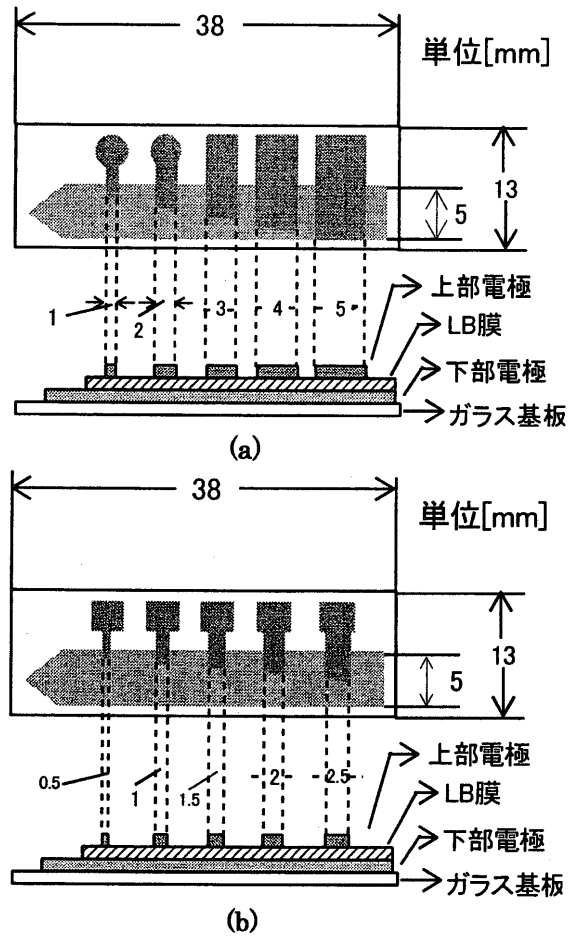


Fig.3 An electrode arrangement of polyethylene

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 1mm^2 、 4mm^2 、 9mm^2 、 16mm^2 、 25mm^2 となっている。また(b)では 0.25mm^2 、 1mm^2 、 2.25mm^2 、 4mm^2 、 6.25mm^2 、である。

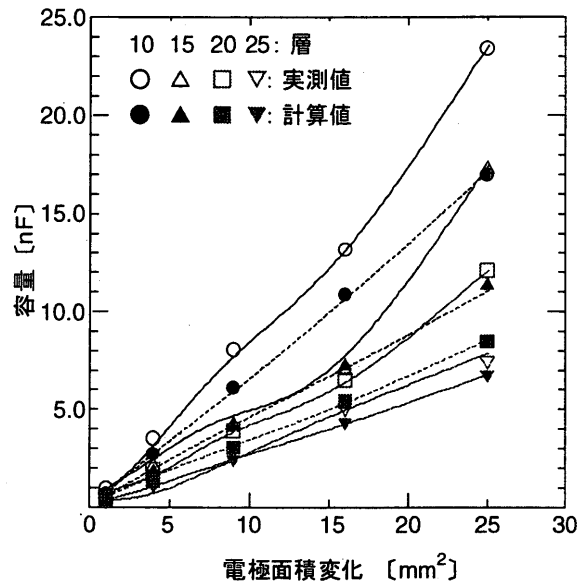
2.3 実験方法

LB膜累積装置で作製した試料をペルジヤ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 になるまで上昇させ、その時の2回目の電流零ラインのTSC測定を行った。

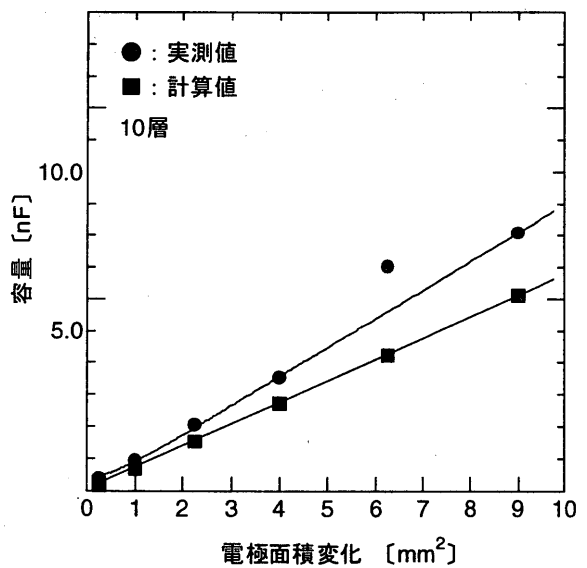
3. 実験結果

3.1 容量測定

Fig.4(a)とFig.4(b)に電極面積変化による容量の測定値と計算値を示す。(a)では電極面積を大きくすると、容量は大きくなる。また、層数を増やすと容量は小さくなる。これらは容量を求める際の理論式からこのような結果となるのが分かる。また、(b)においても先ほどと同様に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。



(a)



(b)

Fig.4 Measurement of capacitance Characteristic

3.2 熱刺激電流測定

Fig.5に熱刺激電流測定の場合の電流特性を示す。(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

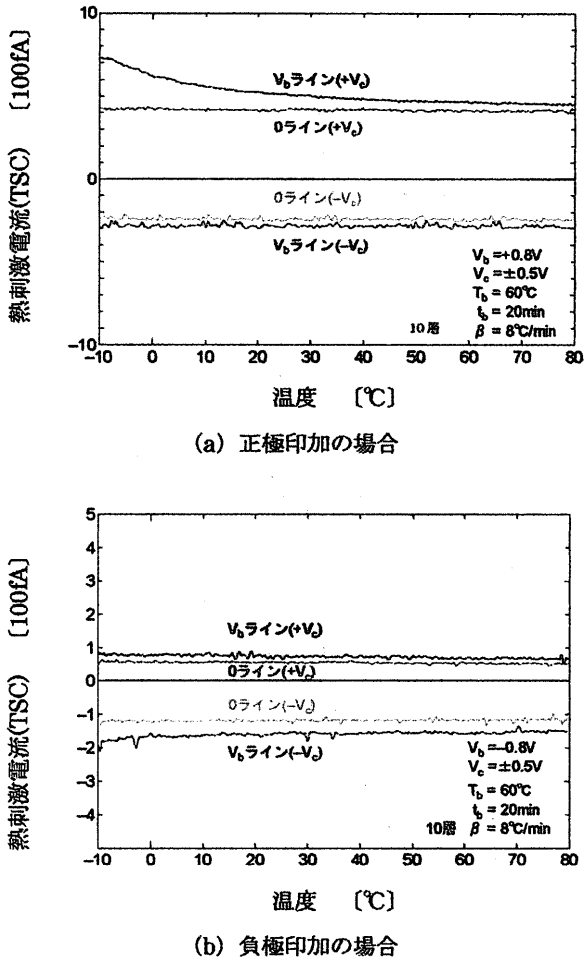


Fig.5 Thermally stimulated current Characteristic

の時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

ここでは層数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層数と電極面積による依存性について

Fig.6(a), (b)に熱刺激電流測定における電極面積変化における空間電荷量によるグラフを示す。このグラフから電極面積が大きくなると 0.25~6.25mm² の範囲では形成される空間電荷量が大きくなる事が分かる。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

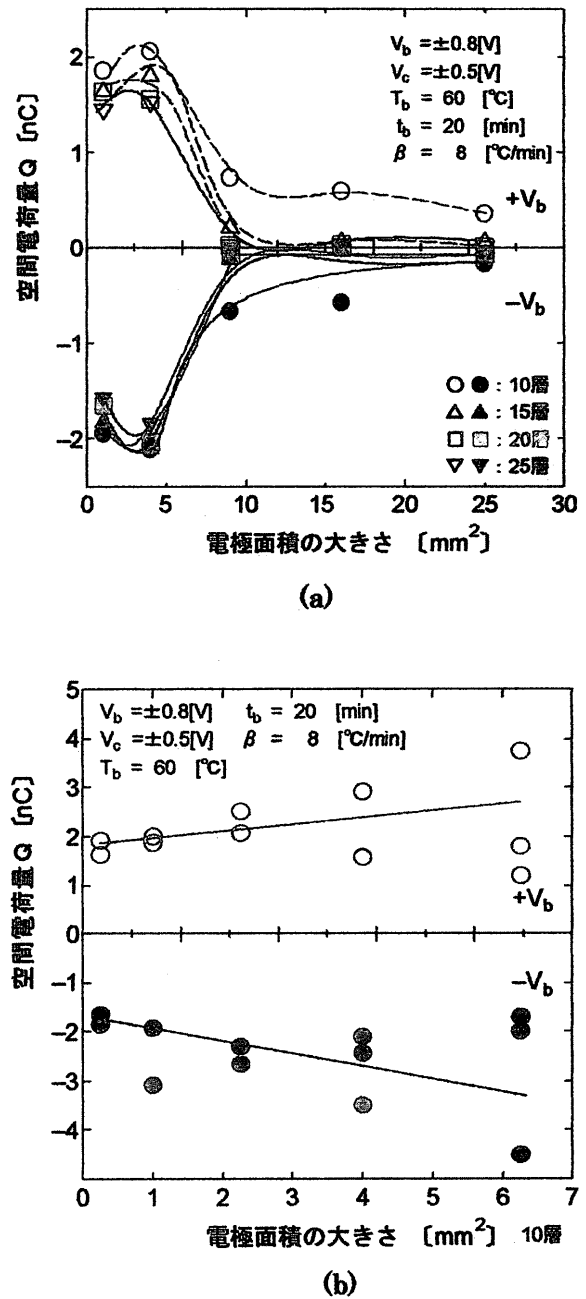


Fig.6 The amount characteristic of electric charges

ことで空間電荷量が大きくなるのは確かである。しかし、9~25mm²の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。

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、Table.2 に電極面積が 1~25mm² における電荷量、電界及び電子注入深さの特性、Table.3、Table.4 に電極面積が 0.25~6.25mm² 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、Table.2 では 1~4mm² の範囲では

電極面積が大きくなることによって形成される空間電荷量は大きくなるということが分かった。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、9~25mm² の範囲では形成される空間電荷量は小さくなっている。これは上部電極を蒸着したときに、電極面積が大きい方が熱が伝わりやすくなり、膜が破損しやすくなった為ではないかと考えられる。また、+Vb 印加時と -Vb 印加

Table.1 Electric field and the pouring depth

S(mm ²)	Vb	Vc	Q(nC)	Em(V/cm)	ΔZ(nm)
0.25	+	+	1.90	15.0 × 10 ⁶	14.8
		-	1.84		
1.00		+	2.00	6.78 × 10 ⁶	14.7
		-	1.93		
2.25		+	2.25	3.37 × 10 ⁶	15.2
		-	2.30		
4.00		+	2.60	2.71 × 10 ⁶	14.9
		-	2.57		
6.25		+	2.80	1.41 × 10 ⁶	14.9
		-	2.78		

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)	Vb	Vc	Q(nC)	Em(V/cm)	ΔZ(nm)
1	+	+	9.90	6.62 × 10 ⁵	15.9
		-	8.70		
4		+	8.50	1.24 × 10 ⁵	16.3
		-	7.10		
9		+	3.93	2.75 × 10 ⁴	15.8
		-	3.53		
16		+	3.27	1.25 × 10 ⁴	16.4
		-	2.74		
25		+	1.89	4.82 × 10 ³	15.6
		-	1.74		

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)	Vb	Vc	Q(nC)	Em(V/cm)	ΔZ(nm)
0.25	-	+	-1.76	15.0 × 10 ⁶	15.4
		-	-1.85		
1.00		+	-2.24	8.81 × 10 ⁶	15.8
		-	-2.50		
2.25		+	-2.10	3.37 × 10 ⁶	16.0
		-	-2.40		
4.00		+	-2.60	2.54 × 10 ⁶	15.4
		-	-2.74		
6.25		+	-2.80	1.37 × 10 ⁶	15.3
		-	-2.90		

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

Table.4 Electric field and the pouring

S(mm ²)	Vb	Vc	Q(nC)	Em(V/cm)	ΔZ(nm)
1	-	+	-8.30	6.94 × 10 ⁵	17.1
		-	-11.0		
4		+	-10.5	1.3 × 10 ⁵	16.4
		-	-11.5		
9		+	-3.00	3.02 × 10 ⁴	16.3
		-	-3.55		
16		+	-3.33	1.23 × 10 ⁴	17.0
		-	-4.35		
25		+	-0.78	4.75 × 10 ³	15.5
		-	-0.85		

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

時の空間電荷量を比べるとほぼ同じくらいになる傾向が見られた。これは平等電界下であるため、ほとんど極性効果が表れなかったと考えられる。また、電子注入深さに関してはほぼ同じ結果になった。

Table.3、Table.4 では電極面積が大きくなることによって形成される空間電荷量は大きくなるということが分かった。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から考えるとこのような結果となる。しかし、電界を見てみると一定となっていないことが分かる。これは上部電極を蒸着したときに膜が多少破損した為にこのような結果となったのではないかと考えられる。また、 $+V_b$ 印加時と $-V_b$ 印加時の空間電荷量を比べるとほぼ同じくらいになる傾向が見られた。これは平等電界下であるため、ほとんど極性効果が表れなかったと考えられる。また、電子注入深さに関してはほぼ同じ結果になった。また、10 層における真空中の電界が $26.7 \times 10^6 \text{V/cm}$ であることから例をあげると 0.25mm^2 では $15.0 \times 10^6 \text{V/cm}$ という値となり電界が緩和されていることが分かる。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果を以下にまとめる。

- (1) 薄膜の層数を増やすことで、電子が流れにくくなり、発生する電界が小さくなるため、絶縁破壊が起こりにくくなる。
- (2) 膜を増やすことで発生する電界が弱くなることにより、空間電荷量は減少する。
- (3) 電極面積を大きくすることで、空間電荷量は増加するが、 9mm^2 あたりから減少することが分かった。
- (4) 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。

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) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) T. Manaka：「Electrostatic Properties of Polyethylene Langmuir-Blodgett films」Appl. Phys. Vol.42 (2003)
- 8) 高分子学会：「高分子集合体の生成と性質」、共立出版 (1993)