

## 論 文

## ポリ-4-メチルペンテンのエレクトレット的性質

高松俊昭\*, 高野透, 雀部博之\*

(1987年2月28日受理)

## Electret Properties of Poly-4-methyl Pentene

T. TAKAMATSU,\* T. TAKANO\* and H. SASABE\*

(Received February 28, 1987)

Poly-4-methyl pentene films with thickness of 40  $\mu\text{m}$  were polarized by corona discharge at room temperature or by applying various d.c. electric field ( $E_p$ ) at 190°C. Surface charge density was measured as a function of annealing temperature. The surface charges hardly decayed below 80°C. When  $E_p$  was below  $5 \times 10^7 \text{ V/m}$ , polarities of surface and volume charges are definitely due to heterocharges. On the other hand, they are chiefly due to homocharges when  $E_p$  was larger than  $5 \times 10^7 \text{ V/m}$ . Thermally stimulated depolarization current of the electrets showed a peak at the temperature range between 150°C and 175°C. The peak temperature seems to be independent of  $E_p$ . The trap depth of charges decreased with increasing  $E_p$  and reached a minimum and then increased when  $E_p$  was over  $5 \times 10^7 \text{ V/m}$ . Since the samples have a higher electrical resistivity, it can be used as a new electret material.

## 1. はじめに

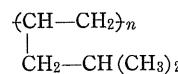
最近、マイクロフォンやカートリッジなどの音響素子をはじめエアフィルタとしてポリマエレクトレットの開発利用が盛んである<sup>1)</sup>。これまでポリマエレクトレット材料にはポリプロピレン(PP), FEP-テフロンなどの薄膜や解纖維が用いられている。しかしながら、PPエレクトレットの場合、その表面電荷が60°C以上で減衰するため<sup>2)</sup>、より熱安定性の優れたポリマエレクトレット材料の開発が要望されている。

われわれはポリ-4-メチルペンテン(TPX)の薄膜表面にコロナ荷電した後の表面電荷の熱安定性と、同種薄膜に190°Cで種々な直流電圧を印加して作製した熱エレクトレットの表面電荷の極性、大きさ、および熱刺激脱分極電流を測定した。さらに同種薄膜の熱刺激分極電流を測定した。これらの結果、TPXはエレクトレット材料として優れた特性を示すことを見いだしたので報告する。

## 2. 実験

## 2.1 試料

厚さ40  $\mu\text{m}$ のTPX薄膜は三井石油化学工業(株)より提供いただいたものである。TPXはその化学構造式



で示されるように非極性の結晶性ポリマである。その融点は240°C、誘電率は2.12、密度は0.83 g/cm<sup>3</sup>で誘電率と密度は熱可塑性樹脂のうち最小の値を示し、透明性と耐薬品性を示す<sup>3)</sup>。

## 2.2 分極方法

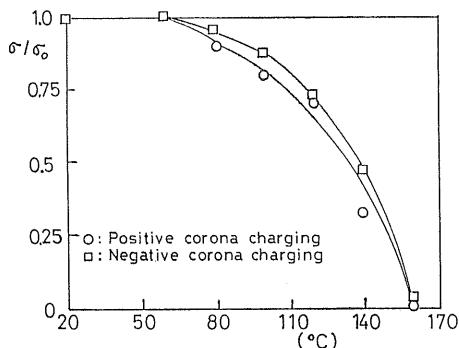
試料薄膜(3.5 cm × 3.5 cm)を接地した金属板上にのせ、その表面の垂直上方10 mmの位置に針状電極を固定し、金属板と針電極間に直流9 kVの電圧を室温で30秒間印加して薄膜表面をコロナ荷電した。その後、薄膜表面を短絡して不安定な表面電荷を除いた。次に、この薄膜を種々の温度で30分間熱処理を行なったあと室温で両面の表面電荷密度( $\sigma$ )を静電誘導法で測定した。

また、試料薄膜の両面にアルミニウム電極を接触させ、これらに190°Cで種々な直流電圧を10分間印加したあと、同じ電圧を印加しながら約3°C/分の降温速度で室温に冷やしたあと印加電圧を取り去り、両面の電極を剥離した。その後、ただちに分極処理した試料の残留表面電荷の極性、および大きさを測定した。

また試料の両面に金を真空蒸着して電極とし(電極面積3.14 cm<sup>2</sup>)、その両電極間に一定の直流電圧( $E_p=1.1 \times 10^5 \text{ V/m}$ )を印加したまま室温から190°Cまで一定昇温速度(=2.8°C/分)で加熱しながら分極電流(TSPC)

\* 理化学研究所(351-01 和光市広沢2-1)

The Institute of Physical and Chemical Research,  
2-1, Hirosawa, Wako, 351-01 Japan



$\sigma_0$ : the initial surface charge density,  $\sigma$ : the surface charge density after annealing at various temperatures.

図 1  $\sigma/\sigma_0$  と熱処理温度の関係

Fig. 1 Relationship between  $\sigma/\sigma_0$  and annealing temperature.

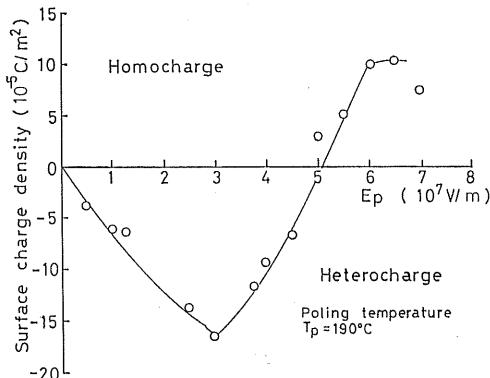


図 2  $\sigma_0$  と分極電界強度 ( $E_p$ ) の関係

Fig. 2 Relationship between  $\sigma_0$  and poling electric field ( $E_p$ ).

を測定した。さらに、190°Cに達した後、分極電流の測定を止め、前述のように190°Cで種々な直流電圧を10分間印加したあと同じ電圧下で室温に冷却した。その後、印加電圧を除き、両極をピコアンペーメータに接続し、一定の昇温速度( $=2.8^\circ\text{C}/\text{min}$ )で加熱したときの熱刺激脱分極電流(TSDC)を測定した。

### 3. 結 果

図1は試料表面に正または負のコロナ荷電したあとの表面電荷比( $\sigma/\sigma_0$ )と熱処理温度の関係を示す。ここで $\sigma_0$ は熱処理前の表面電荷密度( $=1.5 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ )を、 $\sigma$ は熱処理後の表面電荷密度を示す。80°C以下では、表面電荷密度は極性によらずほとんど減衰しないが、 $\sigma/\sigma_0$ は100°Cで0.8、140°Cで0.35から0.5の値を示した。

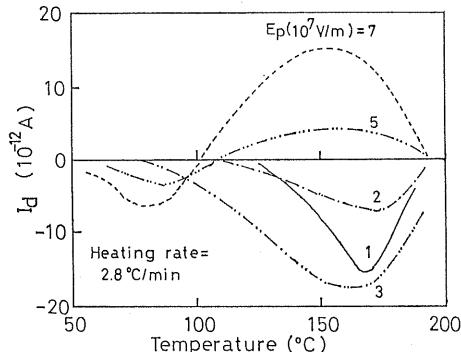


図3 190°Cで種々な  $E_p$  の下で分極した試料の熱刺激脱分極電流曲線(TSDC)

Fig. 3 Thermally stimulated depolarization current (TSDC) curves for the samples poled under various  $E_p$  at 190°C.

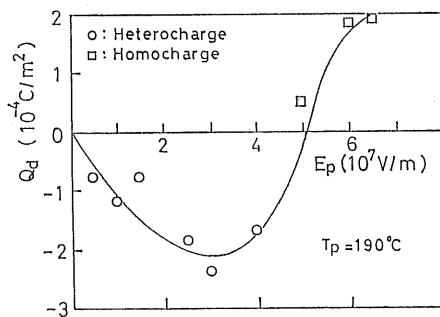


図4 脱分極電荷量( $Q_d$ )と  $E_p$  の関係

Fig. 4 Relationship between depolarization charge  $Q_d$  and  $E_p$ .

図2は試料表面にアルミニウム電極を接触させ、190°Cで分極処理したあとの初期残留表面電荷密度と印加電圧( $E_p$ )の関係を示す。 $E_p$ が $5 \times 10^7 \text{ V/m}$ 以下のとき残留表面電荷がヘテロ電荷であることを示し、 $E_p$ が $5 \times 10^7 \text{ V/m}$ 以上でホモ電荷であることを示している。ヘテロ電荷の電荷密度( $\sigma_{\text{hetero}}$ )は $E_p$ の増加につれて増加し、 $E_p$ が $3 \times 10^7 \text{ V/m}$ 付近でピークを示した。また、ホモ電荷密度( $\sigma_{\text{homo}}$ )も $E_p$ の増加とともに増加している。

図3は190°Cで種々な $E_p$ を印加して分極させた薄膜のTSDC曲線を示す。脱分極電流には $150^\circ\text{C}$ より $175^\circ\text{C}$ の温度域でピークが見られた。また、 $E_p > 5 \times 10^7 \text{ V/m}$ で脱分極電流の方向が逆転している。この図の横軸を $t = T/\beta$ ( $\beta$ :昇温速度)の関係を使って温度軸( $T$ )から時間軸( $t$ )になおし、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度域で放出される脱分極電荷量( $Q_d$ )を求め、 $E_p$ に対してプロットした結果が図4である。 $Q_d$ の値は $E_p$ の増加とともに増加し、 $E_p$ が $3 \times 10^7 \text{ V/m}$ 付近でピークを示し、

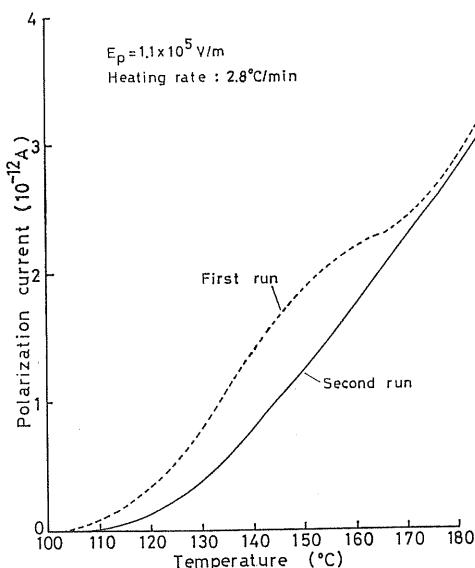


図 5 試料の熱刺激分極電流曲線

Fig. 5 Thermally stimulated polarization current curves for the samples.

それ以上の  $E_p$  で減少し、 $E_p \approx 5 \times 10^7 \text{ V/m}$  でゼロに、 $E_p > 5 \times 10^7 \text{ V/m}$  で、 $Q_d$  は極性を変えて増加した。

図 5 は TSPC 曲線を示す。試料の初期加熱時では TSPC 曲線には  $160^\circ\text{C}$  附近に肩が現われたが、繰返し測定では、その肩は消失し、分極電流は温度上昇とともに単調に増加した。

図 6 は図 3 には示されていない多くの TSDC の実験結果から脱分極電流 ( $i_d$ ) の対数と絶対温度の逆数 ( $1/T$ ) の直線関係より(1)式を用いて

$$\ln i_d = \ln i_{d0} - \Delta E/kT \quad (1)$$

電荷捕獲準位の深さ ( $\Delta E$ ) を求め、印加電圧 ( $E_p$ ) に対してプロットしたものである。 $\Delta E$  は  $E_p$  の増加にともない減少し、最小値を経て増加の傾向が見られた。

#### 4. 考 察

コロナ荷電した試料の表面電荷は  $80^\circ\text{C}$  以下ではほとんど減衰が認められない。これは前記の化学式からわかるように TPX の側鎖が非常に大きく、立体障害を受けて分子運動が束縛されることと、TPX が非極性であり、かつ疎水性を示し、 $80^\circ\text{C}$  以下では電気固有抵抗率が著しく高いため電気伝導による電荷の移動が抑制されるためであろう。

熱エレクトレットの生成でヘテロ電荷は、1) 双極子の配向、2) 微視的に変位して捕獲されたイオン、3) 巨視的に移動して異極性の電極周辺に集まり、捕獲されたイオンによって生ずる。ホモ電荷は、4) 電極と試料

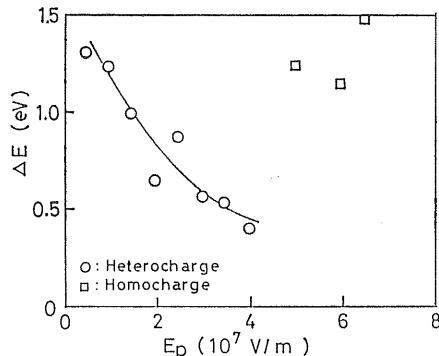
図 6 捕獲準位のエネルギー ( $\Delta E$ ) と  $E_p$  の関係

Fig. 6 Relationship between energy of trapping levels ( $\Delta E$ ) and  $E_p$ .

の接触界面の空隙で生じた放電により発生し、試料表面に捕獲された電荷と、5) 電極からエネルギー障壁を越えて直接試料表面に注入された電荷、または試料面より電極に電子が引き抜かれ残留した正孔により生ずる。TPX の場合、非極性であるため、1) の分極は無視されるので、ヘテロ電荷の生成には、2) および 3) が、ホモ電荷の生成には、4) および 5) の分極が関与するであろう。

熱エレクトレットの表面電荷の大きさと極性は一般に次式で与えられる。

$$\sigma_{obs} = \sigma_{hetero} + \sigma_{homo} \quad (2)$$

ここで  $\sigma_{obs}$  は観測される表面電荷密度、 $\sigma_{hetero}$  はエレクトレット形成時の電極の極性と異なる極性をもつ表面電荷の電荷密度（ヘテロ電荷密度）を、 $\sigma_{homo}$  は電極の極性と同じ極性の表面電荷の電荷密度（ホモ電荷密度）を意味する。

いま観測している表面電荷の大きさと極性は式(2)からヘテロ電荷とホモ電荷の符号を含めた大小関係によって決まる。したがって、 $E_p < 3 \times 10^7 \text{ V/m}$  のとき、ホモ電荷は生成せず、 $\sigma_{obs} = \sigma_{hetero}$  となり、ヘテロ電荷の値は  $E_p$  の増加にともない増加する。 $E_p \geq 3 \times 10^7 \text{ V/m}$  でホモ電荷が生成はじめ、 $E_p \approx 5 \times 10^7 \text{ V/m}$  でホモ電荷の大きさはヘテロ電荷の大きさに等しくなり観測される電荷の大きさはゼロとなる。 $E_p > 5 \times 10^7 \text{ V/m}$  でホモ電荷の電荷量はヘテロ電荷の電荷量より大きくなるためホモ電荷が観測されると考えられる。これらは図 2 および図 4 で示した表面電荷密度および脱分極電荷量 ( $Q_d$ ) の  $E_p$  依存性の結果によく対応している。

多くの TSDC の実験結果より図 6 に示すように電荷捕獲準位の深さ ( $\Delta E$ ) は  $E_p$  の増加にともないしだいに減少し、 $E_p \approx 5 \times 10^7 \text{ V/m}$  で極小値となり、それ以上の  $E_p$  で  $\Delta E$  は増加している。この傾向の原因は未だ明ら

かではない。

図5にTSPC曲線を示したが、初めの加熱時に分極電流( $i_p$ )は105°C付近から観測しうる大きさを示し、温度上昇とともに増加して160°C付近で肩が見られたが、あらかじめ電圧を印加することなく180°Cより室温に徐冷した試料についてのTSPC曲線には肩は見られず、 $i_p$ は温度とともに単調に増加した。初期加熱によるTSPC曲線の肩は、試料の加熱成膜時に発生し結晶と非結晶の界面に捕えられていた電荷や不純物イオンが160°C付近の温度域で捕獲準位より解放され電極方向に移動して生じたものと考えられる<sup>4,5)</sup>。これに対してあらかじめ180°Cで熱処理を行なった試料では、結晶-非結晶界面に捕えられていた電荷は遊離して中和され、TSPC曲線に肩が現われないのである。

$$\ln i_p = \ln i_{p0} - \Delta E / kT \quad (3)$$

式(3)を用いて分極電流( $i_p$ )の対数と絶対温度の逆数( $1/T$ )の直線関係より分極電流に関与している電荷の捕獲準位の深さとして1.1eVの値が得られた。表1にはTSDCおよびTSPC曲線より求めた電荷の捕獲準位の値を比較のため示した。

TPXは80°C以下では、電気固有抵抗率( $\rho$ )が著しく高く電気伝導によって消失する電荷は少ない。このことはヘテロ電荷、またはホモ電荷のいずれの極性を示すエレクトレットでも80°C以下では電荷減衰が起こりにくいことを意味しており、100°Cまでの高温でエレクトレットとしての機能を発揮できる新しい材料としてTPXが利用できるであろう。

## 5. 結び

これまでの結果をまとめると次のようになる。

- 1) コロナ荷電したTPX薄膜の表面電荷は80°C以下では減衰せず、TPXは熱安定性の優れたエレクトレット材料といえる。
- 2) TPXを190°Cに加熱し、種々の直流電圧( $E_p$ )を印加して分極処理した熱エレクトレットの表面電荷は $E_p < 5 \times 10^7$ V/mのとき、ヘテロ電荷を示し、 $E_p$ の増加

表1 TSDC(熱刺激脱分極電流)およびTSPC(熱刺激分極電流)曲線の初期勾配から計算した捕獲準位のエネルギー( $\Delta E$ )

Table 1 Energy of trapping levels ( $\Delta E$ ) calculated from the initial slope of the TSDC and TSPC curves.

Method	Poling condition		$\Delta E$ (eV)
	$E_p$ (V/m)	$T_p$ (°C)	
TSDC	$1.4 \times 10^7$	190	1.0
TSPC	$1.1 \times 10^5$		1.1

に伴いヘテロ電荷量は増加し、 $E_p \approx 3 \times 10^7$ V/mでピークを示し、 $E_p \approx 5 \times 10^7$ V/mで電荷量はゼロになった。さらに、 $E_p > 5 \times 10^7$ V/mで観測される電荷はホモ電荷に変わり、その電荷量は増加した。ヘテロ電荷またはホモ電荷により形成されたエレクトレットの表面電荷はいずれの場合も室温で減衰しない。

3) TPXエレクトレットのTSDC曲線には100°C以上で脱分極電流が観測され、150°Cより175°Cの温度域で電流にピークが現われた。電荷捕獲準位の深さは $E_p$ の増加とともに減少し、 $E_p$ が $5 \times 10^7$ V/m付近で極小値を示した。

4) TPXのTSPC測定によると、分極電流は105°C付近から観測され、温度とともに指数関数的に増加した。分極電流から求めた電荷捕獲準位の深さとして1.1eVの値が得られた。

## 参考文献

- 1) G.M. Sessler, ed.: *Electrets*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- 2) 高松俊昭, 深田栄一: 高分子化学, 29 (1972) 305
- 3) 高分子学会編: 高分子データ・ハンドブック, 応用編, pp. 91-96, 培風館 (1986)
- 4) E. Sacher: J. Macromol. Sci.-Phys. B, 6(1), (1972) 151, 365, 377
- 5) J. Hong and J.O. Brittain: J. Appl. Polym. Sci., 26 (1981) 2459