

論 文

電荷の微視的および巨視的移動による脱分極電流

—PET エレクトレットの場合—

真道 公雄*

(1992年12月11日受理)

Depolarization Current by Microscopic and Macroscopic

Displacement of Charge

—An Example of PET Electret—

Kimio SHINDO*

(Received December 11, 1992)

We measured depolarization current of PET (polyethylene terephthalate) electrets, by heating with constant speed from room temperature to temperature near melting point and keeping that temperature thereafter. We observed a sharp peak in a short time interval and a broad one in a long time interval. To explain this phenomena simply, we postulated a kind of stable equilibrium position with a small potential barrier and a kind of unstable one for free charge in the polymer. We investigated depolarization in two steps, the one with microscopic displacement of charge and the other with macroscopic transfer of it. We derived formulas for current associated with either of these steps. We tried to apply them to each of the two peaks observed by PET. After some calculation, we could estimate the height of small potential barrier in a stable equilibrium position and the depth of that position below the unstable one.

1. 緒 言

ポリマー エレクトレット の 分極 機構を調べるために熱刺激電流 (TSC) 法が広く用いられている。分極した有極性ポリマーの TSC は低温より融点までの種々の温度域でピークを示し、低温より δ , γ , β , α および ρ ピークが知られている。 δ より α までのピークはポリマーの粘弾性や誘電測定より得られる種々な分子運動の緩和温度に良く対応している¹⁻¹⁰。融点近くに現れる空間電荷の移動による ρ ピークについてはトラップ電荷の微視的または巨視的変位によって生ずるものと考えられるが、それらの機構は十分には明らかになっていないようである。

著者はポリエチレンテレフタレート (PET) 熱エレクトレットを室温より一定の昇温速度で加熱し融点近くの

温度に達したあと、昇温を止め、その温度で脱分極電流の時間変化を測定した。短時間内に鋭いピークが、比較的長時間内に幅広いゆるやかなピークが観測された。本報告は高温域で放出される電荷の機構を明らかにするため、トラップイオンが遊離しポリマー内部を微視的または巨視的に移動する過程を適当なポテンシャルモデルを使って解析したものである。

2. 実 験

2.1 試料および分極

試料は東レ株式会社より提供して頂いた厚さ 25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) である。このフィルムの両面に円板状 (直径 2 cm) にアルミニウムを真空蒸着して電極とした。この試料を窒素ガスの雰囲気で 198°C に加熱し電極間に 435 V の直流電圧を 40 分間印加したあと電圧を印加したまま室温まで急冷して熱エレクトレットを作成した。

2.2 热刺激電流の測定

東洋精機製作所製の熱刺激電流測定装置を用いた。並行平板電極間にエレクトレットフィルムを挿入し電極と密着させたあと 2°C/分の昇温速度で試料を加熱しなが

キーワード：微視的移動、巨視的移動、脱分極電流、ポリエチレンテレフタレート

* 滋賀医科大学医学部物理学科 (520-21 大津市瀬田月輪町)
Department of Physics, Faculty of Medical Science, Shiga University of Medical Science, Tsukinowa-cho, Seta, Otsu-shi, Shiga-ken, 520-21 Japan

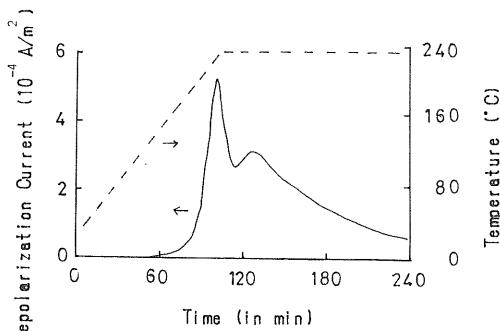


図1 PET エレクトレットの脱分極電流の時間変化(実線)および温度の時間変化(点線)を示す。

Fig. 1 Time dependence of depolarization current and temperature for PET thermoelectrets. A sharp and a broad peak currents appeared in the figure.

ら脱分極電流を測定し、温度が228°Cに達した時、昇温を止め一定温度に保ったまま脱分極電流を測定した。

3. 結 果

図1は融点近くで一定温度に保った時の脱分極電流の時間変化を示す¹¹⁻¹⁵。電流は昇温を始めてから103分経過した時に鋭いピークが現れ、次いで126分経過した時に幅広いゆるやかなピークが現れている。この二つのピークをそれぞれ時間積分すると電荷密度が得られ、前者で、 $Q_1=4.5 \times 10^{-5} \text{ C/cm}^2$ 、後者で $Q_2=1.9 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ の値が得られた。

4. 考 察

PETは有極性ポリマーで、分極処理によって(1)永久双極子の配向、(2)不純物イオンのトラップを含む微視的変位、(3)不純物イオンのトラップを含む巨視的変位、および(4)電極から試料面に注入されたホモ電荷による分極が考えられる。

一般に固体ポリマーではガラス転移温度(T_g)以上では主鎖セグメントのミクロプラウン運動が盛んになるから前述の(2)、(3)および(4)の分極による電荷はトラップを離れて移動するであろう。PETの場合 T_g は約87°Cであるため本実験での融点近くの温度域では配向双極子の緩和は完了しており、むしろ深いトラップに捕らえられていた電荷の微視的または巨視的移動が関与しているものと考え数式的解析を行った。

4.1 電荷の微視的変位

図2に示すように荷電粒子がポテンシャル障壁によって隔てられた二つの安定平衡位置のいずれかに存在していると仮定した。温度上昇によって熱エネルギー kT が

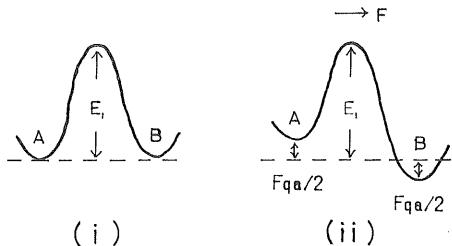


図2 安定平衡位置にある荷電粒子がポテンシャル障壁ではだてられたモデル。(i)印加電場が無いとき。(ii)印加電場があるとき。

Fig. 2 A potential barrier model. A stable equilibrium position for trapped charges is divided into two positions. (i) Without electric field. (ii) With an applied electric field.

ポテンシャル障壁の高さ E_1 と比較できるほどに大きくなると、荷電粒子はポテンシャル障壁を乗り越えるようになる。いまポテンシャル極小点をそれぞれA、Bとする。これに電場 F が加わるとポテンシャルの形が変化しAおよびBに粒子が占める確率 p_A と p_B の比は¹⁶

$$p_A/p_B = \exp(-Fqa \cos \theta/kT) \quad (1)$$

となる。その和は明らかに、

$$p_A + p_B = 1 \quad (2)$$

である。ここで q は荷電素子、 a はAB間の距離、 θ はAB方向と電場 F の方向の間の角である。この荷電配置よりAB方向に生ずる双極子モーメントは、

$$\mu_0 = qa(p_B - p_A)/2 \quad (3)$$

となる。一般に $Fqa \ll kT$ であるから、

$$\mu_0 = F(qa)^2 \cos \theta / 4kT \quad (4)$$

と近似される。その F 方向への成分は、 $\mu_0 \cos \theta$ となるが、 $0 < \theta < \pi$ で一様分布すると仮定すると、 F 方向への配向成分の平均値は次のようになる。

$$\langle \mu_0 \cos \theta \rangle = F(qa)^2 / 12kT \quad (5)$$

このような体系の密度を n とすると、電荷の微視的変位による分極は $n\langle \mu_0 \cos \theta \rangle$ と表現される。 n の平均値を $\langle n \rangle$ とすると全分極は、

$$P = \langle n \rangle F(qa)^2 / 12kT \quad (6)$$

となる。電場印加のまま冷却すると、この分極は保存される。

4.2 脱分極過程

前述のモデルで確率 p_A の時間変化は次式で与えられる。

$$\frac{dp_A}{dt} = -2\omega \exp(-E_1/kT) p_A + \omega \exp(-E_1/kT) \quad (7)$$

ここで ω は粒子がAまたはBから脱出する頻度を示す。初期条件を $t=0$ で $p_A=p_{A0}$ とすると、その解は

$$p_A(t) = 1/2 + (p_{A0} - 1/2) \exp(-2\omega t/kT)$$

$$\times \exp \left\{ -2 \omega \int_0^t \exp(-E_1/kT') dt' \right\} \quad (8)$$

そして $p_B(t)$ は $1-p_A(t)$ として求められる。また双極子モーメントは次式で近似される。

$$\langle \mu \cos \theta \rangle = \{F(qa)^2/12 kT\} \times \exp \left\{ -2 \omega \int_0^t \exp(-E_1/kT') dt' \right\} \quad (9)$$

このような体系の密度平均を $\langle n \rangle$ とすると、電荷の微小移動に依る分極は次のようになる。

$$P(t) = \{\langle n \rangle F(qa)^2/12 kT\} \times \exp \left\{ -2 \omega \int_0^t \exp(-E_1/kT') dt' \right\} \quad (10)$$

前式の積分項は時間と共に増大するので分極 $P(t)$ は減少し、その時間微分は変位電流密度 J を与える。

$$J(t) = -\omega \langle n \rangle F(qa)^2/6 kT \times \exp \left\{ -E_1/kT - 2 \omega \int_0^t \exp(-E_1/kT') dt' \right\} \quad (11)$$

上式が高温域でのイオン分極による TSC を表す。負号は脱分極電流が分極時の電流方向と逆であることを示す。そこで(11)式の右辺の符号を逆にし更に三つのパラメータ λ , μ , ν を用いて簡素化すると次のようになる。

$$J(t) = \nu \exp \left\{ -\lambda/T - \mu \int_0^t \exp(-\lambda/T') dt' \right\} \quad (12)$$

ただしパラメータ λ , μ , ν は次式で定義される。

$$\lambda = E_1/k \quad (13)$$

$$\mu = 2 \omega \quad (14)$$

$$\nu = \omega \langle n \rangle F(qa)^2/6 kT \quad (15)$$

PET エレクトレットの一定温度での脱分極電流の時間依存性をこの解析法に適用してみると λ , μ , ν の値を適当に選び、計算で求めた電流密度 $J_{cal}(t)$ と鋭いピークの実測電流密度 $J_{obs}(t)$ との差の自乗積分、

$$G = \int \{J_{cal}(t) - J_{obs}(t)\}^2 dt$$

を作り、これが最小になるように λ , μ , ν の値を決める。その結果

$$\lambda = 3.43 \times 10^3 \text{ K}$$

$$\mu = 5.44 \times 10^5 / \text{s}$$

$$\nu = 2.55 \times 10^5 \text{ A/m}^2$$

が得られた。これらの値を(12)に代入して計算した電流密度曲線を図3に示す。 λ の値より A, B 間のポテンシャル障壁の値 $E_1 = 2.95 \times 10^{-1} \text{ eV}$ が、 μ の値より $\omega = 2.72 \times 10^5 / \text{s}$ が得られる。また(15)式の左辺に ν の値を代入し右辺に分極形成時の分極電場 $F = 1.74 \times 10^7 \text{ V/m}$ 、および温度 $T_p = 471 \text{ K}$ を代入すれば、 $\langle n \rangle (qa)^2 = 1.52$

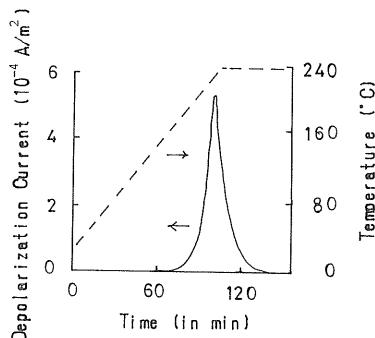


図3 最適パラメータで公式(12)に依り算出した鋭いピーク
Fig. 3 Results of the calculation for the sharp peak current spectrum using the formula (12) with optimum parameters.

$\times 10^{-27} \text{ C}^2/\text{m}$ となる。ここで $\langle n \rangle$ が PET の単位鎖の密度 $4.78 \times 10^{27}/\text{m}^3$ に等しいと仮定すると、 $qa = 5.64 \times 10^{-28} \text{ cm}$ となる。いま q を素電荷 $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ に等しいと考えると $a = 3.52 \times 10^{-9} \text{ m}$ を得る。

4.3 電荷の巨視的変位

安定平衡位置にトラップされた電荷は昇温に伴いトラップから遊離し不安定な位置に長距離移動する。いま粒子がポテンシャル極小点 T に存在する確率を p_T 、また不安定な位置に存在する確率を p_C と記し、ポテンシャル極小点 T から脱出して不安定平衡位置 C に移る過程を考えると、次式が導かれる^{7,17)}。

$$\frac{dp_T}{dt} = -\omega \exp(-E_2/kT) p_T + \omega_1 \exp(-E_3/kT) p_C \quad (16)$$

$$\frac{dp_C}{dt} = \omega \exp(-E_2/kT) p_T - \{\omega_1 \exp(-E_3/kT) + 1/\tau\} p_C \quad (17)$$

ただし E_2 , E_3 はそれぞれポテンシャル極小点、不安定平衡位置のエネルギーの深さ、 ω_1 は不安定平衡位置からポテンシャル極小点に移行する頻度、 τ は不安定平衡位置における平均寿命を示す。

不安定位置に移った荷電粒子は近接した不安定位置に移動して行くので、それに起因する項を式(17)の右辺に追加せねばならない^{18,19)}。そうすると解を求めるのは極めて困難になり解析的に解くことは勿論、数値計算すら容易ではない。ここでは実行可能な範囲で一応の見通しを行うためその項は無視する。

さて温度 T が時間とともに変化する場合は、連立微分方程式(16), (17)を解析的に解くのは困難でほとんど不可能であるが、温度が一定の時は上式の各項の係数は定数となり両式より p_T を消去すると次の関係を得る。

$$\begin{aligned} \frac{d^2 p_C}{dt^2} + & \{\omega \exp(-E_2/kT) \\ & + \omega_1 \exp(-E_3/kT) + 1/\tau\} \frac{dp_C}{dt} \\ & + (\omega/\tau) \exp(-E_2/kT) p_C = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

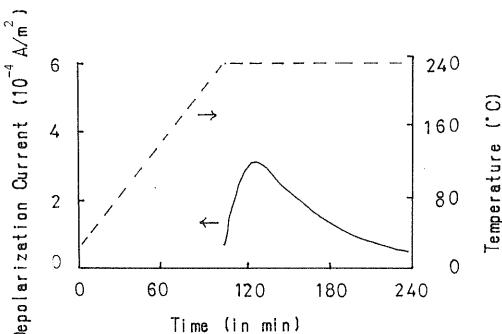


図4 高定温領域において最適パラメータで公式(21)に依り算出した幅広いピーク

Fig. 4 Results of the calculation for the broad peak current spectrum using the formula (21) with optimum parameters.

この p_0 , その一次微分, 二次微分の各項の係数はすべて定数である。そんな場合この解は次の形となる。

$$p_0(t) = C_1 \exp\{-\alpha(t-t_1)\} + C_2 \exp\{-\beta(t-t_1)\} \quad (19)$$

ここで t_1 は温度が一定になる時刻, α , β は方程式(18)の左辺の各係数で決定される正の定数である。また未定数 C_1 , C_2 は時刻 t_1 における条件で決まるものであり、詳細は省略するが C_1 は負, C_2 は正となる。

安定平衡位置の密度を n とすると、不安定位置に移行する荷電粒子数は $n p_0$ となる。 n は場所によって異なるので拡散による粒子移動が生ずる。仮に密度勾配を一定とみなし、それと拡散係数の積を D とすると、電流密度は次式で表される。

$$J(t) = D \langle n \rangle p_0(t) \quad (20)$$

この $p_0(t)$ は温度一定になった後は式(19)の形になることが分かっている。ここでも脱分極電流の向きは分極時の電圧の向きと逆になるので、式(20)の右辺の符号を逆にし、更にパラメータ κ , ρ を用いて簡素化すれば次のようになる。

$$J(t) = \kappa \exp\{-\alpha(t-t_1)\} - \rho \exp\{-\beta(t-t_1)\} \quad (21)$$

ただし κ , ρ の定義は次のようにいはずれも正となる。

$$\kappa = -D \langle n \rangle C_1 \quad (22)$$

$$\rho = D \langle n \rangle C_2 \quad (23)$$

である。温度一定にした時刻 t_1 以後の脱分極電流の幅広いピークについて計算で求めた電流密度 $J_{cal}(t)$ と実測電流密度 $J_{obs}(t)$ との差の自乗積分、

$$G = \int \{J_{cal}(t) - J_{obs}(t)\}^2 dt$$

を作り、これが最小になるように各パラメータ α , β , κ , ρ の値を決める。結果は次のようになる。

$$\alpha = 2.30 \times 10^{-4} / s$$

$$\beta = 1.30 \times 10^{-3} / s$$

$$\kappa = 4.96 \times 10^{-4} A/m^2$$

$$\rho = 3.96 \times 10^{-4} A/m^2$$

これらの値を式(21)に代入して算出した TSC 曲線を図4に示す。 α , β は式(18)の左辺の各係数で決定されるが、 $\omega \exp(-E_2/kT)$ に比べて $\omega_1 \exp(-E_3/kT)$ および $1/\tau$ が無視できるほど小さいと仮定すると近似的に次のようになる。

$$\alpha = 1/\tau \quad (24)$$

$$\beta = \omega \exp(-E_2/kT) \quad (25)$$

式(24)の α に上記の値を代入すると、 $\tau = 4.35 \times 10^3$ s となる。また(25)の左辺に上記 β の値を、右辺の ω に前出の 2.72×10^5 /s, および温度 T に 501 K を代入すると $E_2 = 8.27 \times 10^{-1}$ eV となる。この値は前出の E_1 の値の約 3 倍であるので、前述のポテンシャル模型には矛盾しない。

5. 結び

分極処理した固体ポリマーを加熱し融点近くの温度になると分極電荷が種々のトラップを離れて微視的および巨視的に移動して電流を生ずる。この電流は時間経過に伴い鋭いピークおよび幅広いゆるやかなピークを示している。そこでトラップ電荷がポテンシャル障壁によって隔てられた安定位置にあり、昇温に伴い隣接の不安定位置に移動するモデルを用いて数式的に脱分極電流の解析を行った。これらの表現式に含まれるパラメータの値を適当に選び計算による電流曲線を実測電流曲線に良く一致させた。これらのパラメータの値より次に述べる数個の物理量を推定した。

融点近くに現れる PET エレクトレットの脱分極電流の時間依存性で鋭いピークの原因と思われる電荷の微視的移動の際のポテンシャル障壁の値は 0.295 eV、相隣する安定平衡位置の間隔は 3.52×10^{-9} m と推定される。更に幅広いゆるやかなピークの解析より安定平衡位置のエネルギーの深さ 0.827 eV、また不安定状態における荷電粒子の平均寿命は 4.35×10^3 s と推定される。本研究で用いたポテンシャル模型は比較的簡単であるが、実際にはポテンシャル極小安定点の構造、深さおよび分布に多様性があり、それらを考慮に入れると数学的解析は極めて困難になる。今後の研究の推進が期待される。

謝辞

この研究の遂行に関して多くの御助言を賜り、また御激励を頂いた東京理科大学の高松俊昭博士に厚く感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) T. Takamatsu and E. Fukada : *Polymer J.*, **1** (1970) 101
- 2) 深田栄一, 高松俊昭 : 物性, **9** (1971) 513
- 3) J. van Turnhout : *Polymer J.*, **2** (1971) 173
- 4) Y. Asano and T. Suzuki : *Jap. J. Appl. Physics*, **11** (1972) 1139
- 5) J. Vanderschueren : *Electrets*, p. 155, M.M. Perlman, ed., Dielectric and Insulation Division, Electrochemical Soc., Inc., Princeton, N.J. (1973)
- 6) J. van Turnhout : Thermally Stimulated Discharge of Electrets, in *Electrets*, p. 90, G.M. Sessler, ed., *Topics in Applied Physics* 33, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- 7) R.A. Creswell and M.M. Perlman : *J. Appl. Phys.*, **41** (1970) 2365
- 8) J. van Turnhout : *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, p. 97, Elsevier (1975)
- 9) 日野太郎 : 応用物理, **48** (1979) 1186
- 10) 家田正之, 高井吉明 : 静電気学会誌, **4** (1980) 262
- 11) K. Shindo : *Polymer Preprints Japan*, **39**, No. 4 (1990) 1155
- 12) K. Shindo : *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, **33** (1990) 421
- 13) K. Shindo : *Polymer Preprints Japan*, **40**, No. 4 (1991) 1221
- 14) K. Shindo : *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, **34** (1991) 299
- 15) K. Shindo : *Proceedings of 7th International Symposium on Electrets*, R.G. Multihaupt, ed., p. 594, Berlin (1991)
- 16) H. Froehlich : *Theory of Dielectrics*, p. 18, Clarendon Press, Oxford (1949)
- 17) R.R. Haering and E.N. Adams : *Phys. Rev.*, **117** (1960) 451
- 18) I. Chen : *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 2988
- 19) J. Plans, M. Zielinski and M. Kryszewski : *Phys. Rev.*, **B23** (1981) 6557