

## 論 文

## 高密度ポリエチレン・エレクトレットの超電荷安定化

石井 孝明\*, 池崎 和男\*

(1993年9月24日受理)

## Extreme Charge-Stabilization of High-Density Polyethylene Electrets

Takaaki ISHII\*† and Kazuo IKEZAKI\*

(Received September 24, 1993)

High-density polyethylene (HDPE) film electrets with extremely high charge stability were made successfully by introduction of deep traps into sample films and repeated corona-charging followed by heat-treatment of the samples. The obtainable surface potential and the charge stability of these electrets depended not only on the kind of electrode metal used but also on the charging polarity. Among the combinations of electrode-metal and charging polarity which were tried in this study, negatively charged electrets with an Al electrode had the largest value (-400 V) of the surface potential and the highest charge stability. Although the charge stability fell with increasing initial surface potential, when the electret with an initial surface potential of -200 volts was heated at a rate of 3°C/min, 98% of the initial surface potential was still remained at 133°C, which is very close to the melting point of HDPE.

## 1. はじめに

高分子フィルム・エレクトレットをマイクロフォン等の実用的な目的のために使用する場合、そのほとんどはエレクトレットが外部に作る電界を利用している。したがって、実用的フィルム・エレクトレットでは、少なくともその片面は金属で覆われることなく、またその表面はある値以上の電位を安定に保持することが要求される。とくに、エレクトレットが計測器等に利用される場合には<sup>1)</sup>、その表面電位の安定性は最も重要な因子となる。このため、高分子フィルム・エレクトレットの電荷安定化については、さまざまな方法が多くの研究者によって報告してきた。これらの電荷安定化法の中で最も簡便なもの一つは、試料高分子を熱処理することである。この試料高分子の熱処理には、帶電前、帶電中及び帶電後の三つの熱処理がある。我々は、これら三つの熱処理法を高密度ポリエチレン(HDPE)・エレクトレットに適用し、それら三つの熱処理法が HDPE エレクトレットの電荷安定化にどの程度の効果をもつか比較検討した<sup>2)</sup>。その結果、最も簡便な熱処理法は、エレクトレット化直後の熱処理であることがわかった。すなわち、試料高分子を帶電後適当な温度の下に置き、不安定な電荷を強制的に除去することにより、エレクトレットの電荷安定性を著しく向上させることができた。しかし、この熱処理により、試料エレクトレットの表面電位は減少した。したがって、必要な表面電位の値をもったエレクトレットを得るために、帶電後の熱処理による減少分を見込んで、予め高めの表面電位になるよう帶電しておくか、あるいは、帶電-熱処理という操作を同一試料に對して繰り返し与える<sup>3)</sup>方法が考えられる。

HDPE の、室温以上の TSC スペクトルには、50~60°C にピークをもつ低温 TSC バンド BL と 125°C 附近にピークをもつ高温 TSC バンド BH の二つの TSC バンドが存在する<sup>4)</sup>。したがって、100°C で熱処理すれば、低温バンドに捕獲されている、熱的に不安定な電荷を強制的に除去することができる。そこで、HDPE フィルムを一定の表面電位にまで帶電するという操作と、その操作に引き続いて 100°C で 30 分間加熱したあと室温に冷やすという一連の操作を繰り返した時の、繰り返し回数 N と表面電位の値の関係を調べた。さらに、N を十分大きくした場合の試料エレクトレットの電荷安定性を調べた。その結果、電極蒸着時の熱擾乱を利用した深い

キーワード：ポリエチレン、電荷安定化、コロナ荷電、熱処理、熱刺激表面電位減衰

\* 慶應義塾大学理工学部計測工学科 (223 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1)

Department of Instrumentation Engineering, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223 Japan

† 現在の所属：日本鋼管株式会社

電荷トラップの導入と帶電-熱処理の繰り返し操作を併用することにより、極めて高い電荷安定性をもつエレクトレットが得られたので報告する。

## 2. 実験方法

本実験で使用した HDPE フィルムは、三井石油化工业(株)製、厚さ 20 μm の Hizex-20 で、前報<sup>2)</sup>で使用したものと同じである。このフィルムを 40×40 cm<sup>2</sup> の大きさに切り取り、アセトンで洗浄した後、十分乾燥させて、その片面に Au あるいは Al を真空蒸着法で付着させて電極とした。電極を付着させていないもう一方の試料フィルム面に、空気中室温で 3 分間コロナ帶電をして、試料をエレクトレット化した。また、帶電電圧(帶電直後の試料表面電位)の値は、試料フィルム上部に置かれたグリッド電極への印加電圧  $V_g$  を調節して制御した。表面電位が所定の値になるよう上述の方法でコロナ帶電したエレクトレットを 100°C に保たれた恒温槽の中で 30 分保持した。その後、試料を恒温槽から取り出し、そのまま室温まで冷却し、試料表面の電位を非接触型の表面電位計で測定した。帶電-熱処理の一連の操作と測定した表面電位の関係を図 1 に示す。図 1 で、 $V_{N,C}$  は帶電-熱処理の一連の操作を  $N-1$  回行ったあと、 $N$  回目は帶電だけを行ったときの表面電位であり、 $V_{N,A}$  は帶電-熱処理の一連の操作を  $N$  回行ったあとの表面電位である。したがって、 $V_{1,C}$  は未処理試料を一度だけ帶電したときの表面電位である。 $V_{N,C}$  の値は、 $N$  によらず一定な設定値になるようにグリッド電位を調節したが、実際には一定にできなかった。しかし、本実験で行った、 $N=1$  から  $N=10$  または 13 までの帶電-熱処理操作の過程で、 $V_{N,C}$  の平均値  $V_0$  と  $V_{N,C}$  の差を調べると、それらは最も大きい場合でも  $V_0$  の ±3% 程度であり、たいていの場合は ±1~2% ほどであった。したがって、以後は  $V_0$  を帶電電圧と呼ぶことにする。

また、エレクトレット化した試料の熱的安定性を知るために、エレクトレットの温度  $T$  を室温  $T_R$  から 1 分間約 3°C の速度で上昇させながら表面電位を  $T$  の関数として観測し、 $V_{N,C}$  あるいは  $V_{N,A}$  に対する熱誘起表面電位減衰曲線を調べた。この場合、規格化定数の選び方により種々の減衰曲線が定義されるが、本研究では以下の式で定義される三つの減衰曲線を考えた。これらの減衰曲線のうち、(2)及び(3)は Au 電極付き試料の場合だけ調べた。

$$\theta_{N,AA}(T) = V_{N,A}(T) / V_{N,A}(T_R) \quad (1)$$

$$\theta_{N,CO}(T) = V_{N,C}(T) / V_{N,C}(T_R) \quad (2)$$

$$\theta_{N,AC}(T) = V_{N,A}(T) / V_{N,C}(T_R) \quad (3)$$

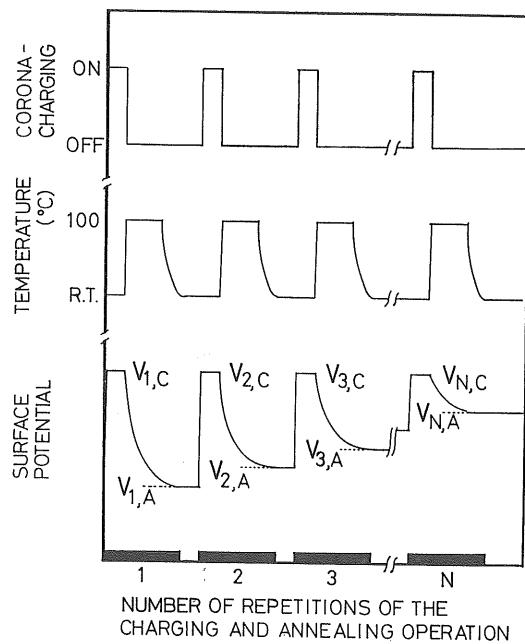


図 1 帯電-熱処理の操作ダイヤグラム

Fig. 1 Operation diagram of the charging and the successive heat treatment processes.

## 3. 結果とその考察

帶電-熱処理の一連の操作を何回か行ったあとその試料を再び帶電すると、低温バンド  $B_L$  に関する浅いトラップ・サイトにも電荷が捕獲されるから、再帶電した試料の電荷安定性は、帶電後熱処理しただけの試料の電荷安定性に比べ、必ず低くなる。この様子は図 2 に明瞭に示されている。図 2 は Au を電極とした HDPE フィルムを正コロナ帶電してエレクトレット化した試料の熱誘起表面電位減衰曲線  $\theta_{N,CO}(T)$  及び  $\theta_{N,AC}(T)$  を示したものである。図 2-a は未処理フィルムに帶電を一度だけしたあと熱処理はせずにそのまま観測した熱誘起表面電位減衰曲線  $\theta_{1,CO}(T)$  である。この熱誘起表面電位減衰曲線から、この試料では 55°C 附近から電荷減衰が始まっていることがわかる。また、図 2-b は帶電後 100°C で 30 分間熱処理した試料の表面電位を帶電直後の電圧で規格化したときの熱誘起表面電位減衰曲線  $\theta_{1,AC}(T)$  で、熱処理したことにより表面電位の値そのものは  $V_{1,C}$  の 1/2 以下に減少したが、表面電位の熱的安定性は著しく向上し、100°C 以上まで減衰が見られなかった。しかし、帶電-熱処理の操作を 1 回したあと再び帶電した試料の熱誘起表面電位減衰曲線  $\theta_{2,CO}(T)$  (図 2-c) は、表面電位の値自身は  $V_0$  程度まで、すなわちグリッド電位を調節して予め設定した帶電電圧の値程度まで回復する

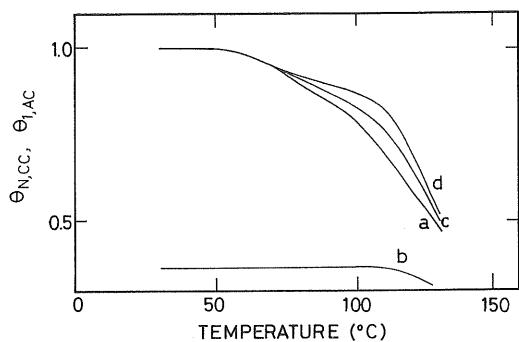


図 2 Au 電極付き正コロナ帶電 HDPE 試料の熱刺激表面電位減衰曲線

Fig. 2 Thermally stimulated surface potential decay curves for positively corona charged HDPE films with Au electrodes. a :  $\theta_{1,CC}(T)$ , b :  $\theta_{1,AC}(T)$ , c :  $\theta_{2,CC}(T)$ , d :  $\theta_{3,CC}(T)$ .

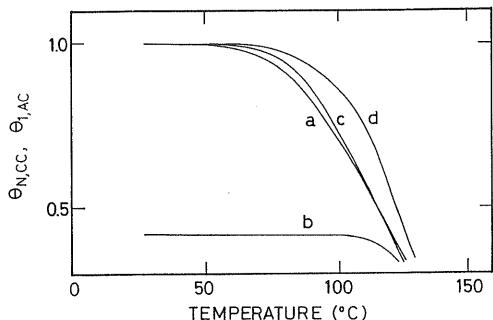


図 3 Au 電極付き負コロナ帶電 HDPE 試料の熱刺激表面電位減衰曲線

Fig. 3 Thermally stimulated surface potential decay curves for negatively corona charged HDPE films with Au electrodes. a :  $\theta_{1,CC}(T)$ , b :  $\theta_{1,AC}(T)$ , c :  $\theta_{2,CC}(T)$ , d :  $\theta_{3,CC}(T)$ .

が、図 2-c に示されているように、表面電位の減少が始まると温度は帯電操作を一度だけした試料のものと全く同じであった。ただ、その高温領域の安定性はわずかではあるが向上した。また、帯電-熱処理の一連の操作を 2 回繰り返してから、さらにもう一度帯電操作をした試料の熱安定性は、図 2-d の  $\theta_{3,CC}(T)$  に示すように、高温領域の安定性が少しだけ増加したが、表面電位の減衰が始まると温度は、帯電操作を一度だけした試料の場合と全く同じで、55°C であった。このことは、図 3 に示すように、負帯電の場合も同じであった。

以上のように、帯電-熱処理の操作を繰り返すことにより HDPE エレクトレットの電荷安定性の向上を図るために、Kapton-HF (polyimide [Kapton-H] と fluorooethylene propylene 共重合体 [Teflon-FEP] の積層物の商品名) の場合<sup>3)</sup> とは違って、試料に与える最後の操作は帯電ではなく、熱処理でなければならないことがわ

かる。したがって、以下の実験ではすべて、帯電とそれに続く熱処理の一連の操作を何回したかということだけを問題にして実験結果を整理した。

### 3.1 帯電-熱処理繰り返し回数と表面電位の関係

#### 3.1.1 Au 電極試料

Au 電極試料に、帯電-熱処理の操作を  $N$  回繰り返し行なった直後の相対残留表面電位  $\gamma_N (=V_{N,A}/V_{N,C})$  を、種々の帯電電圧  $V_C$  に対して調べた。それらの結果を図 4 及び図 5 に示す。図 4 は正帯電試料の場合であり、図 5 は負帯電の場合を示してある。

Au 電極付き正帯電試料の  $\gamma_N$  は、 $N$  とともにはじめ比較的急激に増加するが、 $N=5$  程度から増加率は緩やかになる。とくに、 $V_C$  が大きい場合にはこの増加率は小さくなり、 $V_C=400$  V 程度になると帯電-熱処理の回数  $N$  を増していくても  $\gamma_N$  はほとんど増加しない。しかし、 $N$  をさらに増していくと、 $\gamma_N$  の値は再び増加する傾向がみられた。そこで、Au 電極試料については、帯電-熱処理の繰り返し操作を 13 回まで行った(図 4 には  $N=10$  までの結果だけを示した)。その結果、 $\gamma_{13}/\gamma_{10}$  の値は、 $V_C$  が  $212.9 \pm 4.4$  V,  $296.8 \pm 4.2$  V,  $600.1 \pm 4.5$  V に対してそれぞれ 1.09, 1.12, 1.35 と  $V_C$  が大きいほど大きくなかった。

一方、Au 電極付き負帯電の  $\gamma_N$  の値は、 $N$  を増すにつれてはじめかなり増加するが、 $N=5$  程度で飽和した。また、正帯電の場合  $N$  が 10 ぐらいから  $\gamma_N$  が再び増加したのに対して、負帯電試料では  $\gamma_{13}/\gamma_{10}$  の値は  $V_C$  が  $610.3 \pm 2.3$  V のときが 1.05 で最大で、その他の場

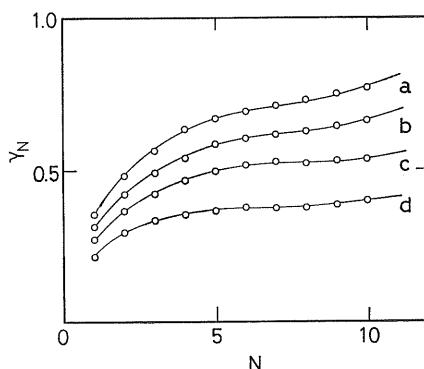


図 4 種々の帯電電圧  $V_C$  で正コロナ帶電された Au 電極付き HDPE 試料の相対残留表面電位  $\gamma_N$  と帯電-熱処理操作繰り返し回数  $N$  の関係

Fig. 4 Relative residual surface potential  $\gamma_N$  vs. repetition number of charging-heat treatment processes  $N$  for Au electrode-HDPE positively corona charged at different  $V_C$ .

a :  $V_C=212.9 \pm 4.4$  V, b :  $V_C=296.8 \pm 4.2$  V, c :  $V_C=398.8 \pm 2.0$  V, d :  $V_C=600.1 \pm 4.5$  V.

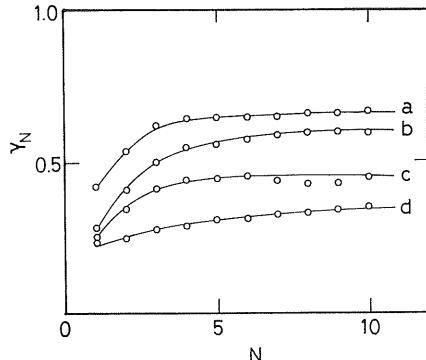


図5 種々の帯電電圧  $V_C$  で負コロナ帯電された Au 電極付き HDPE 試料の相対残留表面電位  $\gamma_N$  と帯電-熱処理操作繰り返し回数  $N$  の関係

Fig. 5 Relative residual surface potential  $\gamma_N$  vs. repetition number of charging-heat treatment processes  $N$  for Au electrode-HDPE negatively corona charged at different  $V_C$ .  
a :  $V_C = -214.6 \pm 6.0$  V, b :  $V_C = -286.0 \pm 7.3$  V,  
c :  $V_C = -426.6 \pm 10.3$  V, d :  $V_C = -610.3 \pm 2.3$  V.

合は 0.99~0.98 程度となり帯電-熱処理の操作を繰り返しても  $\gamma_N$  の値はほとんど変化しなくなつた。

また、 $\gamma_N$  の値自身は、帯電極性によらず、 $V_C$  が大きくなるほど小さくなつた。そして、 $N$  が大きい場合、 $V_C$  の値が同じであれば、負帯電の  $\gamma_N$  のほうが正帯電のものよりも小さいことがわかつた。

図6に、Au 電極付き試料の  $V_{N,A}$  と  $V_{N,C}$  の関係を、正帯電及び負帯電の場合についてまとめて示す。図6からわかるように、正負いずれの極性に帯電しても、 $N=1$  の場合の  $V_{N,A}$  と  $V_{N,C}$  の関係は、一つの曲線上に乗つて

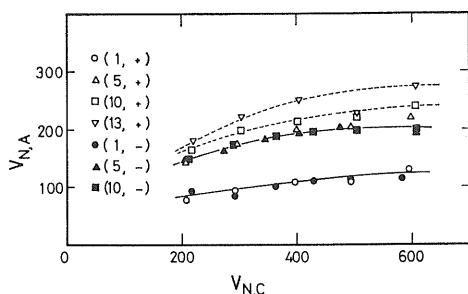


図6 Au 電極付き試料に対する、帯電-熱処理操作の繰り返し回数  $N$  及び帯電極性を変えた場合の  $V_{N,A}$  と  $V_{N,C}$  の関係

図中の数値及び+/-の記号は繰り返し回数  $N$  及び帯電極性を表す。

Fig. 6  $V_{N,A}$  vs.  $V_{N,C}$  for Au electrode-HDPE.

Repetition number  $N$  for charging-heat treatment processes and charging polarity are shown respectively in numerical figures and symbol + or -.

ていて、帯電極性によらないことがわかる。また、負帯電では、 $N=5$  及び 10 の場合の  $V_{N,A}$  と  $V_C$  の関係がほぼ同一曲線上に乗ることと  $V_{N,A}$  の値が 200 V 程度で飽和していることから、この方法では、帯電-熱処理を繰り返し行つても、また帯電電圧  $V_C$  を増しても、200 V 以上の表面電位をもつ負帯電 HDPE エレクトレットを作ることは不可能であることがわかる。一方、正帯電の場合、 $N=5$  から  $N=10$  までの  $V_{N,A}$  の増加に比べ、 $N=10$  から  $N=13$  までの間の増加のほうが多いので、正帯電の場合は帯電-熱処理繰り返し数を増すことはある程度有効であることがわかる。

以上、Au 電極付試料で観測された  $\gamma_N$  の特性は次の3点に要約できる。

- 1)  $\gamma_N$  は  $N$  の増加とともにはじめ急速に増加するが、 $N=5 \sim 6$  程度で飽和する。
- 2)  $\gamma_N$  は  $V_C$  が大きくなると減少する。
- 3) 正帯電の場合、 $\gamma_N$  は  $N=10$  以上で再び増加する傾向がある。

これらのうち、1)と2)は次のように説明することができる。

電極金属蒸着時に基板高分子中に導入される深い電荷トラップの数は、Al 蒸着の場合と比較して、Au 蒸着の場合は少ない<sup>5)</sup>。したがって、 $V_C$  が小さい場合でも深いトラップだけでは電荷を収容できず、浅いトラップにも相当量の電荷が捕獲される。この結果、帯電後の 100°C での熱処理で浅いトラップに捕獲されていた電荷が消失すると、試料表面電位は著しく減少する。深いトラップと浅いトラップに捕獲される電荷の量は、それらトラップで空の状態にある数  $n_d$  及び  $n_s$  にそれぞれ比例する。また、一定なグリッド電位のもとでコロナ帯電する場合は、これら 2 種類のトラップに捕獲された全電荷が作る表面電位がグリッド電位の値と一致すると、帯電が終了する。熱処理による脱トラップは浅いトラップからの方が多いから、 $n_d/n_s$  は帯電-熱処理の繰り返し数  $N$  とともに減少していく。その結果、熱処理後の再帯電時に深いトラップに捕獲される電荷量の比率は  $N$  の増加とともに減少し、 $\gamma_N$  の増加率も  $N$  とともに減少する。また、 $V_C$  が大きいときは帯電時に浅いトラップに収容される電荷の量が相対的に多くなるため、 $\gamma_N$  の値は小さくなる。

Au 電極付き正帯電試料が前記 3) の特性をもつ理由は現時点では不明である。

### 3.1.2 Al 電極試料

電極金属として Al を用いた場合の、 $N$  と相対残留表面電位  $\gamma_N$  の関係を、図7と図8に示す。図7は正帯電、図8は負帯電試料のものである。

Al 電極付き HDPE を正帯電した場合の  $\gamma_N$  は、図 7 に示されているように、 $V_C$  が大きい場合も小さい場合もともに  $N=5$  程度までは  $N$  の増加によりわずかに増加したが、以後は  $N$  にはほとんど依存しなかった。ただし、 $V_C$  が大きくなると  $\gamma_N$  の値は減少した。しかし、図 4 あるいは図 5 に示した Au 電極付き試料の場合と比較すると、Al 電極付き正帯電試料の  $\gamma_N$  の値はかなり大きいことがわかる。一方、負帯電の場合、 $V_C$  が小さいときは  $\gamma_N$  の値は極めて大きく、また  $N$  にはほとんど依存し

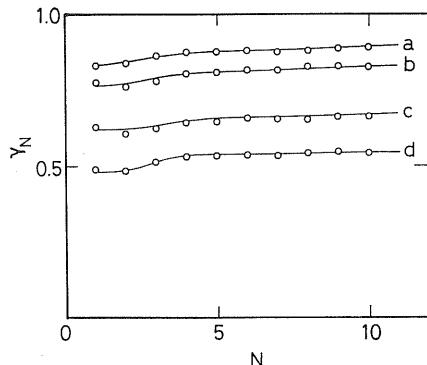


図 7 種々の帯電電圧  $V_C$  で正コロナ帶電された Al 電極付き HDPE 試料の相対残留表面電位  $\gamma_N$  と帯電-熱処理操作繰り返し回数  $N$  の関係

Fig. 7 Relative residual surface potential  $\gamma_N$  vs. repetition number of charging-heat treatment processes  $N$  for Al electrode-HDPE positively corona charged at different  $V_C$ .

a :  $V_C = 224.5 \pm 1.4$  V, b :  $V_C = 306.3 \pm 2.5$  V,  
c :  $V_C = 406.9 \pm 2.5$  V, d :  $V_C = 612.6 \pm 4.9$  V.

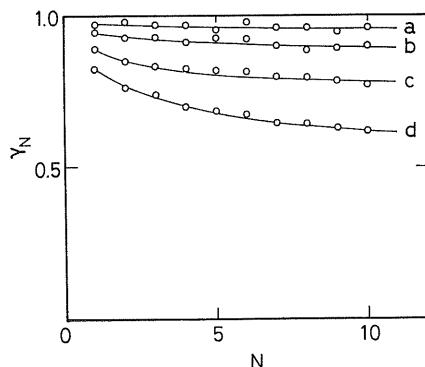


図 8 種々の帯電電圧  $V_C$  で負コロナ帶電された Al 電極付き HDPE 試料の相対残留表面電位  $\gamma_N$  と帯電-熱処理操作繰り返し回数  $N$  の関係

Fig. 8 Relative residual surface potential  $\gamma_N$  vs. repetition number of charging-heat treatment processes  $N$  for Al electrode-HDPE negatively corona charged at different  $V_C$ .  
a :  $V_C = -214.1 \pm 2.5$  V, b :  $V_C = -298.5 \pm 2.2$  V,  
c :  $V_C = -400.1 \pm 3.2$  V, d :  $V_C = -601.5 \pm 2.7$  V.

なかつた。例えば、 $V_C$  が  $-215$  V のときは、帶電後  $100^\circ\text{C}$  で 30 分熱処理しても熱処理前の表面電位  $V_{N,C}$  のおよそ 96~97% 程度は残り、熱処理による減衰は非常に小さかった。また、 $V_C$  が大きいときは、 $\gamma_N$  の値が  $N$  の増加とともに減少するという特異な振舞を示した。 $V_C = -600$  V のときを例にとれば、 $\gamma_1$  は 0.82 であったのに対して、 $\gamma_{10}$  は 0.62 にまで減少し、 $\gamma_N$  の値は  $N$  の増加によりかなり小さくなつたことがわかる。しかし、図 7 の正帯電の場合と比較すると、 $V_C = 610$  V の  $\gamma_{10}$  の値が 0.54 であるから、負帯電の  $\gamma_N$  は、 $N$  が大きいとき小さくなるとはいえ、まだかなり大きい値をもつてゐる。また、 $V_C$  が大きくなると  $\gamma_N$  の値が減少するのは、正帯電の場合と全く同じであった。

以上のように、正帯電、負帯電いずれの場合も、Al 電極試料の  $\gamma_N$  は、Au 電極試料の場合と比べ、全体的に高い値を示した。

Al 電極付き試料の  $V_{N,A}$  と  $V_C$  ( $\sim V_{N,C}$ ) の関係を図 9 にまとめて示す。正帯電では、 $V_{N,A}$  の値は  $V_C$  の増加により緩やかに増加する。一方、負帯電試料の場合には、帶電-熱処理の操作を一回だけに限れば、 $V_{N,A}$  の値は  $V_C$  の増加とともにほぼ直線的に増加している。つまり、グリッドに印加する電圧を高くして帶電すれば、かなり高い表面電位を持った HDPE エレクトレットを作ることができることがわかる。また、高い表面電位を持った負帯電 HDPE エレクトレットを作るには、帶電-熱処理の操作を繰り返し行わない方がよいことを図 9 は示

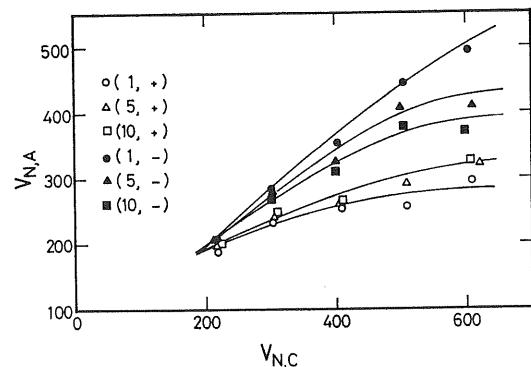


図 9 Al 電極付き試料に対する、帯電-熱処理操作の繰り返し回数  $N$  及び帯電極性を変えた場合の  $V_{N,A}$  と  $V_{N,C}$  の関係

図中の数値及び+の記号は繰り返し回数  $N$  及び帯電極性を表す。

Fig. 9  $V_{N,A}$  vs.  $V_{N,C}$  for Al electrode-HDPE.

Repetition number  $N$  for charging-heat treatment processes and charging polarity are shown respectively in numerical figures and symbol + or -.

している。このような、Al 電極付き試料の  $\gamma_N$  特性は、次のように説明することができる。すなわち、電極用金属を蒸着する際、試料 HDPE フィルムに与える熱擾乱の程度は Au より Al の方が大きくなり、電極金属蒸着時に試料結晶相中に導入される欠陥の量も Al の方が多い。したがって、ポリエチレンやポリプロピレンのような結晶性高分子の結晶欠陥の一部は深い電荷トラップとして機能するという考えに立てば、Al 電極付き試料の方が Au 電極試料よりも、エネルギー的に深い電荷トラップを多数もつことになり、深いトラップに捕獲されている電荷量の比率が高い。その結果、Al 電極試料では、帶電後 100°C での熱処理では脱トラップする電荷の量が相対的に少なく、 $\gamma_N$  の値は大きくなる。また、 $\gamma_N$  が帶電極性に依存するのは、正電荷に対してトラップとなる結晶欠陥と負電荷に対してトラップとなる結晶欠陥は異なり、またそれらの数も異なることから当然である。図 9 で、負極性の場合の方が大きな  $V_{N,A}$  の値を示すのは、Al 蒸着時に導入される深い電荷トラップは負電荷に対するものの方が多いということを意味している。

また、Al 蒸着時に導入された深い電荷トラップの数に対して  $V_C$  が充分小さい場合は、深い方のトラップでほとんどの電荷を収容することができるので、100°C での熱処理により脱トラップする電荷がほとんどなくなり  $\gamma_N$  の値は非常に大きくなる。また、正・負電荷に対するトラップ数が異なっていても、それらの絶対数に対して  $V_C$  が充分小さいときには、正・負電荷に対するトラップ数の差は熱処理後に残存する電荷量には反映せず、図 9 に示されているように、 $V_{N,A}$  の値は  $N$  や帶電極性にはほとんど依存しなくなる。

一方、Al 蒸着時に導入された結晶欠陥は 100°C での熱処理を繰り返すことにより少しずつ修復され<sup>6)</sup>、深いトラップは  $N$  の増加とともに減少する。したがって、深い電荷トラップ数に対して  $V_C$  が大きくなると、熱処理による深いトラップの減少は無視できなくなり、図 8 に示されているように、 $\gamma_N$  は  $N$  とともに減少する。しかし、熱処理により修復される結晶欠陥の数は処理温度が一定であれば、処理時間には対数的にしか依存しないので<sup>7,8)</sup>、100°C での熱処理により深いトラップの減少する数は熱処理の回数  $N$  の増加とともに初めは急速に増加するが、 $N$  が大きくなると以後の増加率は小さくなり、 $\gamma_N$  の減少率も小さくなっていく。

以上のように、帶電-熱処理を繰り返した場合、電荷の再配置による電荷の安定化という長所と、熱処理による深い電荷トラップの減少という短所を総合的に考慮しなければならない。Al 負帯電試料のように、Al 蒸着時に導入された、負電荷に対する深いトラップが多い場合

には、熱処理による深い電荷トラップの減少ということが顕在化したが、深い電荷トラップが少ない Au 電極付き試料の場合には、帶電-熱処理の繰り返し効果としては、電荷の浅いトラップより深いトラップへの再配置による電荷安定化の方がより顕著に現れた。なお、Au 電極付き試料では、深い電荷トラップが少ないと、 $\gamma_1$  の値が Al 電極付き試料のものと比較して著しく小さいことからもわかる。また、正及び負の電荷に対する深いトラップの数の差が小さいことは図 4 及び図 5 に示されている  $\gamma_1$  の値がほとんど同じであることから明らかである。したがって、Au 電極付き試料の  $\gamma_N$  や  $V_{N,C}$  の挙動が、 $N$  が大きなとき帶電極性に依存する理由は、前にも述べたように、現時点では不明である。Teflon-FEP (fluoroethylene と propylene の共重合体) に異なる金属電極を付けた負帯電エレクトレットで、その熱誘起電流スペクトル測定後の残留表面電位が使用した電極金属の種類に依存した現象を、電極からのホール注入の電極金属依存性から説明した報告<sup>9)</sup>もある。しかし、我々の実験では、帶電-熱処理の繰り返し回数が少ないと  $\gamma_N$  や  $V_{N,C}$  の挙動には帶電極性による差異はほとんどなかった。したがって、ホール注入の電極金属依存性では我々の場合を説明することはできない。

### 3.2 帯電-熱処理繰り返し回数とエレクトレットの電荷安定性

#### 3.2.1 Au 電極付き試料

帶電後熱処理すれば、電荷の安定性は改善されるが、熱処理を行ったエレクトレットの表面電位は減少した。とくに、Au を電極として使用したときにこの減少が顕著であった。しかし、試料に帶電-熱処理の操作を繰り返すと、図 4 及び図 5 から明らかなように、帶電極性や帶電圧  $V_C$  よらず、熱処理後の表面電位の値  $V_{N,A}$  は繰り返し回数  $N$  を増すと増加した。すなわち、 $V_C = \pm 215$  V での帶電では、 $\gamma_{10}/\gamma_1$  の値は、正帯電の場合 2.2、負帯電の場合は 1.6 となり、帶電後の熱処理による表面電位の減少分を、帶電-熱処理の操作を繰り返すことで、ある程度回復できることがわかった。そこで、帶電-熱処理操作を多数回繰り返すことで、エレクトレットの電荷の熱的安定性がどのように変わるか、熱刺激表面電位減衰を観測してみた。

Au 電極付き HDPE に対してそれぞれ  $V_C = +215$ 、300 及び 600 V での正帯電と熱処理の操作を 13 回繰り返した試料の、(1)式で定義される熱刺激表面電位減衰曲線  $\theta_{13,AA}(T)$  を図 10 に示す。また、図 11 は、同じく、 $V_C = -215$ 、-290 及び -610 V での負帯電と熱処理の操作を 13 回繰り返した試料の熱刺激表面電位減衰曲線である。また、これらの図には参考のため、 $V_C = \pm 215$  V

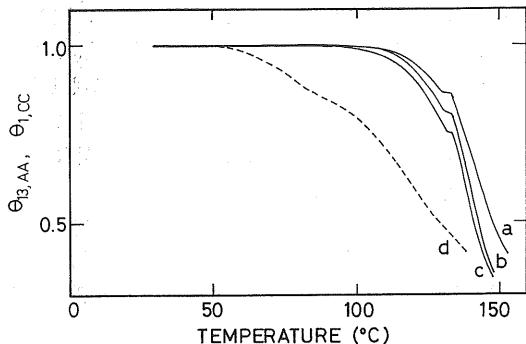


図 10 種々の帶電電圧  $V_c$  で正コロナ帶電された Au 電極付き HDPE 試料の熱刺激表面電位減衰曲線

Fig. 10 Thermally stimulated surface potential decay curves for Au electrode-HDPE positively charged at different  $V_c$ .

a :  $\theta_{13,AA}(T)$  for  $V_c=+215$  V, b :  $\theta_{13,AA}(T)$  for  $V_c=+300$  V, c :  $\theta_{13,AA}(T)$  for  $V_c=+600$  V, d :  $\theta_{1,CC}(T)$  for  $V_c=+208$  V.

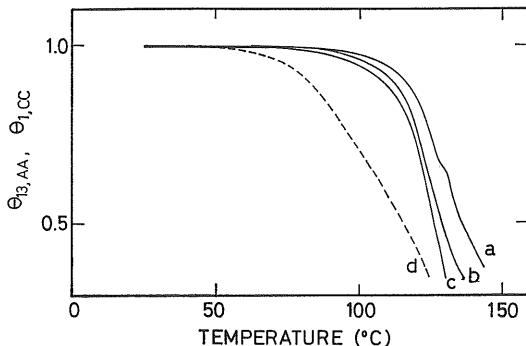


図 11 種々の帶電電圧  $V_c$  で負コロナ帶電された Au 電極付き HDPE 試料の熱刺激表面電位減衰曲線

Fig. 11 Thermally stimulated surface potential decay curves for Au electrode-HDPE negatively charged at different  $V_c$ .

a :  $\theta_{13,AA}(T)$  for  $V_c=-215$  V, b :  $\theta_{13,AA}(T)$  for  $V_c=-290$  V, c :  $\theta_{13,AA}(T)$  for  $V_c=-610$  V, d :  $\theta_{1,CC}(T)$  for  $V_c=-223$  V.

で一度だけ帯電した試料に対する熱刺激表面電位減衰曲線  $\theta_{1,CC}(T)$  も示してある。

正帯電の場合、 $V_c=+215$  V で、帯電-熱処理の操作を 13 回繰り返すと、最終回熱処理直後の表面電位  $V_{13,A}$  は 180 V となった。この値は、繰り返し回数  $N=1$  の場合の 2.4 倍ほどである。言い換えれば、 $N=1$  の場合は帯電後 100°C で 30 分間の熱処理により 65% ほどの電荷が失われたのに対し、13 回帯電-熱処理を繰り返すと、同じ熱処理により失われた電荷は 16% 程度に激減したことになる。また、この試料の熱刺激表面電位減衰曲線(図 10-a)と同じ  $V_c$  で一度だけ帯電した試料のもの(図 10-d)との比較からも、帯電-熱処理の操作を多數

繰り返し行う方法は、電荷安定性のよい正帯電高密度ポリエチレンエレクトレットを作成する優れた方法であることがわかる。このことは、図 6 からも明らかである。

負帯電の場合も、図 11 に示されているように、帯電-熱処理を繰り返し行うことにより電荷安定性は著しく向上した。しかし、同じ条件のもとでエレクトレット化した場合、負帯電の電荷安定性は正帯電のものより低いことが、図 10 と図 11 の比較からわかる。

### 3.2.2 Al 電極付き試料

帯電-熱処理を 10 回繰り返した Al 電極付き高密度ポリエチレン・エレクトレットの熱刺激表面電位減衰曲線を図 12 及び図 13 に示す。図 12 は正帯電試料に対する熱刺激表面電位減衰曲線であり、図 13 は負帯電試料に対するものである。これらの図にも、帯電を一度だけして熱処理はしていない試料の熱刺激表面電位減衰曲線  $\theta_{1,CC}(T)$  を比較のために示してある。

図 13-e は Al 電極付き HDPE を一度だけ負に帯電して、帯電後は熱処理していない試料の熱刺激表面電位減衰曲線である。なお、この試料の帯電直後の表面電位は -213 V であった。一方、図 11-c は  $V_c=-600$  V で 13 回の帯電-熱処理を繰り返し行い、その表面電位が -219 V になった Au 電極付き負帯電試料の熱刺激表面電位減衰曲線である。図 13-e と図 11-c を比較すると、図 13-e の方が安定性が高い。これらの比較からも、Al を蒸着するというだけで、電荷安定性が著しく向上することがわかる。

Al 電極付き試料を低い帯電電圧  $V_c$  で負帯電すると、さらに電荷安定性が向上した。また、この場合は帯電-熱処理を繰り返しても熱処理による表面電位の減少はほと

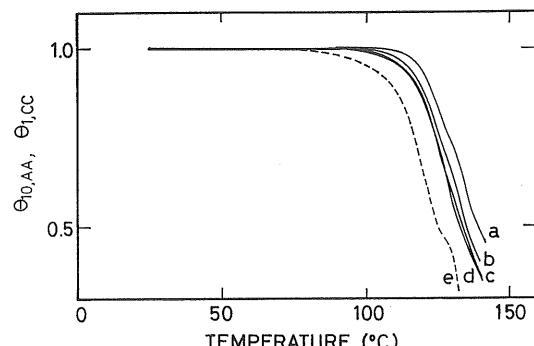


図 12 種々の帶電電圧  $V_c$  で正コロナ帶電された Al 電極付き HDPE 試料の熱刺激表面電位減衰曲線

Fig. 12 Thermally stimulated surface potential decay curves for Al electrode-HDPE positively charged at different  $V_c$ .

a :  $\theta_{10,AA}(T)$  for  $V_c=+225$  V, b :  $\theta_{10,AA}(T)$  for  $V_c=+305$  V, c :  $\theta_{10,AA}(T)$  for  $V_c=+610$  V, d :  $\theta_{1,CC}(T)$  for  $V_c=+215$  V.

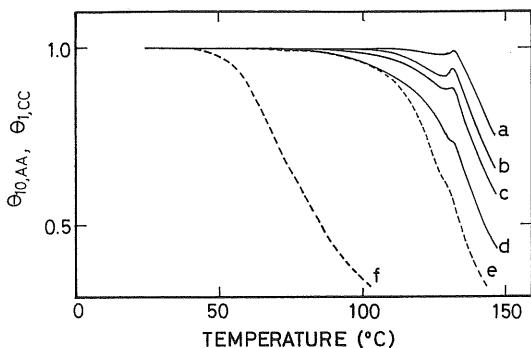


図 13 種々の帶電電圧  $V_c$  で負コロナ帶電された Al 電極付き HDPE 試料の熱刺激表面電位減衰曲線

Fig. 13 Thermally stimulated surface potential decay curves for Al electrode-HDPE negatively charged at different  $V_c$ .

a :  $\theta_{10,AA}(T)$  for  $V_c = -215$  V, b :  $\theta_{10,AA}(T)$  for  $V_c = -300$  V, c :  $\theta_{10,AA}(T)$  for  $V_c = -400$  V, d :  $\theta_{10,AA}(T)$  for  $V_c = -600$  V, e :  $\theta_{1,cc}(T)$  for  $V_c = -213$  V, f :  $\theta_{1,cc}(T)$  for  $-211$  V charged HDPE which was heat-treated at  $116^\circ\text{C}$  for 3 hours after Au electrode deposition but prior to corona charging.

などなかった。例えば、図 13-a の熱刺激表面電位減衰曲線を示した試料の場合、 $V_c = -215$  V で帶電-熱処理を繰り返し、10回目の熱処理直後の表面電位は  $-205$  V であったから、最後の熱処理により失われた電荷は 5% 以下で、ほとんどの電荷が残ったことになる。またこの試料を 1 分間に  $3^\circ\text{C}$  の割合で加熱した場合、試料温度が  $130^\circ\text{C}$  に達してもまだ 98% の電荷が残っていた。この電荷安定性が如何に高いものであるかは、図 13-f と比較するとよくわかる。図 13-f は、本実験に用いたものと同じ HDPE フィルムの片面に Au 電極を蒸着したあと  $116^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理して結晶欠陥を充分修復したあと、 $-211$  V で一度だけ帶電した試料の熱刺激表面電位減衰曲線<sup>2)</sup>を比較のために同じスケールに書き直したものである。Al 蒸着により多数の深い電荷トラップを導入し、さらに帶電-熱処理の操作を多数繰り返して電荷の再配置を行えば、極めて電荷安定性の高い HDPE エレクトレットの作成が可能であることがわかる。

図 10 や図 13 の熱誘起表面電位減衰曲線のいくつかには、それらの高温部に小さなピークが現れた。この小さいピークの出現温度は帶電極性には依存せず、すべて同じ温度  $133.5^\circ\text{C}$  であった。また、この小ピークが明瞭な場合はすべてこの温度になってもまだかなりの大きさの表面電位を持っている場合に限られていた。そして、この小ピークが出現したあと表面電位は急激に減少した。この小ピークの現れる理由は不明であるが、HDPE の

融点が  $120 \sim 140^\circ\text{C}$ <sup>10)</sup> であることを考慮すると、図 10 や図 13 にみられた小ピークの出現温度は本実験に用いたポリエチレンの結晶融点に対応しているのかもしれない。いずれにしても、 $133^\circ\text{C}$  になってしまっても残存表面電位の値が極めて高いということは、電荷トラップが極めて深いことを意味している。

#### 4. まとめ

(1) 高密度ポリエチレンに帶電-熱処理の一連の操作を多数繰り返し行うことにより、電荷安定性の極めて高いエレクトレットを作成できた。この場合、最終操作が熱処理でなければ、帶電-熱処理を繰り返しても電荷安定性に与える効果は小さい。

(2) 最も高い電荷安定性をもつ、Al 電極付き負極性エレクトレットの場合、1 分間に  $3^\circ\text{C}$  の昇温による加速試験では  $110^\circ\text{C}$  まで表面電位は全く変化せず、 $133^\circ\text{C}$  でもその相対残留表面電位は 98% であった。この安定性は、試料高分子の融点を考慮すると、極限に近いものである。

(3) 本実験で使用した高密度ポリエチレン・エレクトレットの電荷安定性は、結晶欠陥に基づく深い電荷トラップに捕獲されている電荷量  $Q_d$  と、エレクトレットの全電荷量  $Q$  との比  $Q_d/Q$  によってきまる。したがって、帶電-熱処理を繰り返し行った結果として、浅いトラップから深いトラップへと電荷の再配置が促進され  $Q_d/Q$  が増せば、電荷安定性は高くなる。一方、繰り返し熱処理により、結晶欠陥が修復されて深いトラップの数  $N_d$  が減少すると、深いトラップに収容できる電荷の量  $Q_d$  が減少するので、電荷安定性は低下する。

(4) 他の条件が同じであれば、表面電位の高い、すなわち、保持する電荷量の多いエレクトレットは相対的に  $Q_d/Q$  が小さくなるのでその電荷安定性は低い。

(5) 帯電-熱処理の繰り返し回数や帶電電圧を増しても帶電-熱処理後に残留する表面電位はある値以下にしかならなかった。この上限値は使用した電極金属の種類及び帶電極性に依存し、その値は、Al 負帯電、Al 正帯電、Au 正帯電、Au 負帯電に対して、それぞれ、 $-400$ ,  $330$ ,  $280$ ,  $-200$  V 程度であった。HDPE の比誘電率を 2.2 として、これらの値を実効表面電荷密度に換算<sup>11)</sup>すると、それぞれ、 $4.0$ ,  $3.3$ ,  $2.8$ ,  $2.0$  [ $10^{-8} \text{ C/cm}^2$ ] であり、いわゆる Roos の最大電荷密度<sup>12)</sup>以下の値である。したがって、観測された表面電荷の上限値は試料中に存在する電荷トラップの数によるものと考えられる。

また、表面電位が同じ程度であれば、Al 電荷安定性は、負帯電の場合が最も高く、次いで Al 正帯電と Au 正帯電の場合がほぼ同じで、最も低かったのは Au 負帯電の場合であった。

## 参考文献

- 1) H. Grinter and C. Bowlt : J. Phys. D, Appl. Phys., 8 (1975) L159
- 2) 石井孝明, 池崎和男: 静電気学会誌, 18 (1994) 144
- 3) J. van Turnhout : J. Electrostat., 1 (1975) 147
- 4) K. Ikezaki : Phys. Stat. Sol. (a), 90 (1985) 383
- 5) A. Baba and K. Ikezaki : J. Appl. Phys., 57 (1985) 359
- 6) E.W. Fischer, H. Goddar and G.F. Schmidt : J. Polym. Sci. A2, 7 (1969) 37
- 7) F.J. Balta-Calleja and A. Peterlin : Makromol. Chem., 141 (1971) 91
- 8) S. Babajko and J.M. Schultz : J. Poly. Sci. Polym. Phys. Ed., 20 (1982) 497
- 9) G.F. Leal Ferreira and M.T. Figueiredo : IEEE Trans., Elect. Insul., 27 (1992) 719
- 10) 高分子学会編: 高分子データハンドブック (応用編), p.2, 培風館 (1986)
- 11) G.M. Sessler : *Electrets*, ed. G.M. Sessler, p. 42, Springer-Verlag, Berlin (1980)
- 12) J. Roos : J. Appl. Phys., 40 (1969) 3135