

小論文

高密度ポリエチレン・エレクトレットの
熱処理による電荷安定化石井孝明[†], 池崎和男^{*}

(1993年9月24日受理)

Charge Stabilization of High-Density Polyethylene
Electrets by Heat TreatmentsTakaaki ISHII[†] and Kazuo IKEZAKI^{*}

(Received September 24, 1993)

High density polyethylene film electrets were prepared by heat-treatment of the films (1) before, (2) during and (3) after poling of them. Effect of these three kinds of heat-treatment on the charge stability of these electrets was evaluated through the thermally stimulated surface potential decay of the electrets. Considering the initial surface potential of electrets, heat-treatment during poling, namely, corona-charging at high temperatures was most effective as a practical way of charge stabilization among these three kinds of heat-treatment. So far as charge stability alone, however, heat-treatment after poling was most effective, though this heat-treatment greatly reduced the initial surface potential of the electrets.

1. はじめに

高分子フィルム・エレクトレットは、マイクロフォンなど音響・電気変換素子をはじめ種々の分野で利用されている。これら実用的フィルム・エレクトレットの具備すべき性質として、温度、湿度などの環境変化や時間経過に対して、エレクトレットの性能変化が少ないこと、すなわち、エレクトレットの電荷安定性が高いことが要求される。とくに、エレクトレットを放射線線量計¹⁾のような測定器に利用する場合は、エレクトレットの電荷安定性が最も重要な因子である。

これまで、エレクトレットの電荷安定化のためには種々の方法²⁻¹⁴⁾が提案実施されてきたが、試料高分子の熱処理法も、この方法が単純でありしかも工業的に実施し易い方法であるため、種々の方法が報告されてきた。これら熱処理法を分類すると、次の3種類に分類できる。すなわち、試料高分子を、

- (1) 帯電前に熱処理する^{6,7)},
 - (2) 帯電中に熱処理する⁸⁻¹⁰⁾,
 - (3) 帯電後に熱処理する¹¹⁻¹⁴⁾,
- という3種類の熱処理法である。

これらのうち、(1)の方法は、熱処理により試料高分子中の電荷トラップ・サイトの種類や数を変えて電荷の安定化を図るものである。すなわち、熱処理により試料高分子の分子集合状態を変化させて、新たにエネルギー的に深いトラップ・サイトを作り出したり、あるいはエネルギー的に深いトラップ・サイトの数を増すことにより電荷の安定化を行う方法で、試料高分子の改質によるものである。

(2)は、浅いトラップ・サイトに捕獲された電荷を熱励起により脱トラップさせ、結果的に深いトラップ・サイトへの電荷捕獲確率を増すことによる電荷安定化法である。この種の電荷安定化法としては高温コロナ帯電法⁸⁻¹⁰⁾がよく知られている。また、熱エレクトレット化におけるヘテロ電荷の生成固定化も(2)の安定化法の一つと見ることができる。すなわち、試料高分子の温度を上げることにより、電荷の巨視的あるいは微視的な分離・移動を可能にし、冷却によりそれらを深いトラップ・サイトに選択的に閉じ込める。

(3)の方法は、上に分類した三つの電荷安定化法のうちでは最も単純なもので、熱的に不安定な浅いトラップ・

キーワード：ポリエチレン、電荷安定化、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

サイトに捕獲されている電荷を、エレクトレット化の直後に試料温度を上げてあらかじめ強制的に取り除いておくという電荷安定化法である。

これら試料高分子の熱処理による電荷安定化法は極めて簡単な安定化法であるため多くの研究者により種々の高分子エレクトレットに適用され、これらの方法の優れていることが未処理試料と比較することで議論されてきた。しかし、同一試料高分子に対して、これらの安定化法を適用し、その結果を比較検討することで、適用した電荷安定化法間の優劣を議論した報告は見当たらない。

そこで我々は、高密度ポリエチレンを、上記3種類の熱処理による電荷安定化法を適用してエレクトレット化し、得られたエレクトレットの電荷安定性を、熱刺激表面電位減衰を観測することにより比較検討をしたので報告する。

2. 実験方法

本実験に使用した高密度ポリエチレン (HDPE) フィルムは三井石油化学工業(株)製の Hizex-20 で、厚さは $20\ \mu\text{m}$ である。このフィルムをアセトンで洗浄した後十分乾燥させ、その片面に電極として金を真空蒸着した。電荷安定化のための熱処理は次のように行った。

(1) 帯電前熱処理:

我々は以前、HDPE に金属電極を真空蒸着するさい、HDPE 結晶相中に欠陥が導入され、この結晶欠陥が深い電荷トラップサイトとして機能することを報告した^{15,16)}。そこで、エレクトレット化の前の熱処理は、Au 電極を真空蒸着する前と後の二つの場合に対して行った。また、試料ポリエチレンを 110°C 以上の温度で熱処理すると、ラメラ晶の厚化が引き起こされるほどの大規模な分子運動が起きることがわかっている¹⁷⁾。したがって、試料高分子の分子集合状態を変化させ、電荷トラップ・サイトの種類や数に影響を与え得る熱処理条件として、 116°C 3時間という条件を設定した。

前熱処理された HDPE の、電極を付けていないもう一方の表面を、帯電後の試料表面電位がほぼ一定になるように試料フィルム上部に置かれたグリッド電極の電位を制御して、3分間室温でコロナ帯電してエレクトレット化した。

(2) 帯電中熱処理:

帯電中の熱処理として、高温コロナ帯電法を採用した。帯電温度は、 116°C 及び 100°C である。試料 HDPE フィルムをあらかじめ設定温度にまで昇温し、設定温度に到達後5分経過してから、3分間コロナ帯電した。帯電終了後直ちに試料エレクトレットを高温コロナ帯電装置より取り出し、室温まで急冷した。

(3) 帯電後熱処理:

室温で試料を3分間コロナ帯電し、エレクトレット化したあと表面電位を測定してから、 100°C で30分間保持して、熱的に不安定な電荷をあらかじめ取り除いた。

マイクロフォンなどに実際に使われている高分子フィルム・エレクトレットの表面電位は $200\ \text{V}$ 程度である。したがって、電荷安定化のための3種類の熱処理を行った試料の帯電直後の表面電位が、正・負いずれに帯電した場合も絶対値で $200\ \text{V}$ (HDPE の比誘電率を 2.2 として実効表面電荷密度に換算¹⁸⁾すると、 $2.0 \times 10^{-8}\ \text{C}/\text{cm}^2$ となる)程度になるように、表面電位制御用グリッド電極の電位を調節してエレクトレット化した。その結果、いずれの熱処理試料に対しても、それらの初期表面電位の絶対値を $205\sim 220\ \text{V}$ の範囲にすることができた。

このようにして作成した試料エレクトレットの電荷安定性を評価するために、1分間約 3°C の速さで昇温し、熱刺激表面電位減衰 (thermally stimulated surface potential decay) を観測した。なお、室温では試料エレクトレットの電荷減衰は小さく、エレクトレット化のあと、熱刺激表面電位減衰測定までに要した時間内 (最長5分程度)での減衰はまったくなかった。

3. 実験結果とその考察

3種類の熱処理をした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の結果を、正帯電試料に対しては図1に、また負帯電試料に対しては図2にそれぞれ示す。図1及び図2から明らかなように、3種類の熱処理法により作成した試料エレクトレットの電荷安定性は、熱処理法が同じであれば帯電極性に依存せず、ほぼ同じ傾向を示した。

3種類の熱処理法では、帯電直後の表面電位の値を考慮すると、帯電中の熱処理、すなわち高温コロナ帯電が最も効果的であることがわかった。また、 116°C と 100°C でのコロナ帯電では、当然のことではあるが、 116°C での帯電の方が電荷安定性の高いエレクトレットを作ることができた。

Au 電極蒸着前に熱処理した場合は、未処理試料よりもわずかに高い電荷安定性を示したが、電極蒸着後に熱処理をした試料の電荷安定性は、未処理試料よりもはるかに低いものであった。この蒸着後熱処理した試料にみられる電荷安定性の著しい低下は、前報¹⁶⁾で報告したように、電極金属蒸着時に高密度ポリエチレンの結晶相中に導入された熱的に安定な深い電荷トラップ・サイトが、蒸着後の熱処理により消滅してしまったためであろう。

また、帯電後熱処理試料では、帯電直後の表面電荷が

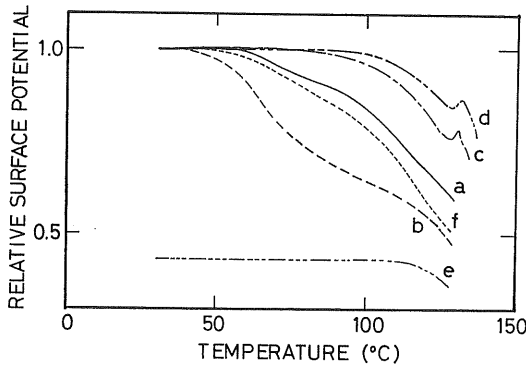


図1 正コロナ帯電高密度ポリエチレン・フィルムエレクトレットの規格化された熱誘起表面電位減衰曲線

(a): ポーリング及び金電極蒸着前に 116°C で 3 時間熱処理, (b): ポーリング前, 金電極蒸着後に 116°C で 3 時間熱処理, (c): ポーリング中に 100°C で熱処理, (d): ポーリング中に 116°C で熱処理, (e): ポーリング後に 100°C で 30 分間熱処理, (f): 未処理

Fig. 1 Normalized thermally stimulated surface potential decay curves of positively corona charged high density polyethylene film electrets with different heat-treatments.

(a): heat-treated at 116°C for 3 hours before poling and Au electrode deposition, (b): heat-treated at 116°C for 3 hours before poling but after Au electrode deposition, (c): heat-treated at 100°C during poling, (d): heat-treated at 116°C during poling, (e): heat-treated at 100°C for 30 min after poling, (f): untreated.

1/2~1/3 に激減するが、電荷安定性は極めて高く、高分子エレクトレットの計測器などへの応用のように、電荷の安定性が最も重視される場合には利用価値が高い安定化法といえる。この場合、熱処理後の表面電位が他の場合と同じ程度の 200 V ほどのエレクトレットを作るためには、帯電直後の表面電位が 600 V 程度になるように、帯電電位制御用のグリッド電極電位を高く設定する必要があった。

以上、同一の試料高分子に対して、3 種類の熱処理電荷安定化法を適用して製作したエレクトレットの電荷安定性を、熱刺激表面電位減衰という加速試験法により評価した結果は、電荷安定性だけをみれば帯電後熱処理が最も効果的であるが、初期表面電位の値も考慮すると、高温コロナ帯電という帯電中の熱処理が総合的には最も有効と考えられる。

参考文献

- 1) G.W. Fabel and H.K. Henish: Phys. Stat. Soli. (a), **6** (1971) 535
- 2) R. Nath and M.M. Perlman: IEEE Trans. Elect. Insul., **13** (1978) 69
- 3) S. Jerzyniak and B. Hilczer: Acta Phys. Polon.,

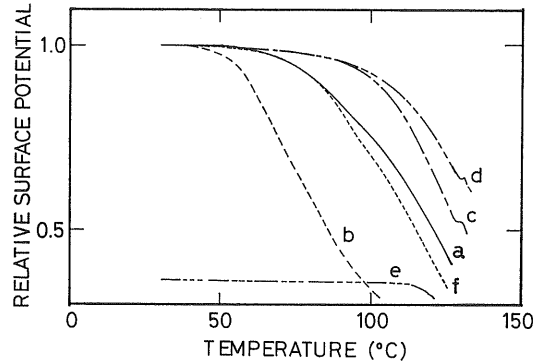


図2 負コロナ帯電高密度ポリエチレン・フィルムエレクトレットの規格化された熱誘起表面電位減衰曲線

(a): ポーリング及び金電極蒸着前に 116°C で 3 時間熱処理, (b): ポーリング前, 金電極蒸着後に 116°C で 3 時間熱処理, (c): ポーリング中に 100°C で熱処理, (d): ポーリング中に 116°C で熱処理, (e): ポーリング後に 100°C で 30 分間熱処理, (f): 未処理

Fig. 2 Normalized thermally stimulated surface potential decay curves of negatively corona charged high density polyethylene film electrets with different heat-treatments.

(a): heat-treated at 116°C for 3 hours before poling and Au electrode deposition, (b): heat-treated at 116°C for 3 hours before poling but after Au electrode deposition, (c): heat-treated at 100°C during poling, (d): heat-treated at 116°C during poling, (e): heat-treated at 100°C for 30 min after poling, (f): untreated.

A67 (1985) 957

- 4) J. van Turnhout: J. Electrostat., **1** (1975) 147
- 5) S. Haridoss and M.M. Perlman: J. Appl. Phys., **55** (1984) 1332
- 6) K. Ikezaki, M. Hattori and Y. Arimoto: Jpn. J. Appl. Phys., **16** (1977) 863
- 7) J. van Turnhout: *Electrets*, ed. G.M. Sessler, p. 178, Springer-Verlag, Berlin (1980)
- 8) S.S. Bamji, J.K. Kao and M.M. Perlman: J. Electrostat., **6** (1979) 373
- 9) S.S. Bamji: J. Phys. D, **15** (1982) 911
- 10) H. von Seggern and J.E. West: J. Appl. Phys., **55** (1984) 2754
- 11) P.W. Chudleigh, R.E. Collins and G.D. Hancock: Appl. Phys. Lett., **23** (1973) 211
- 12) Y. Kodera and T. Toyoda: *Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications*, ed. Y. Wada, M.M. Perlman and H. Kokado, p.113, Kodansha, Tokyo (1979)
- 13) J. van Turnhout: *Electrets*, ed. M.M. Perlman, p.230, Electrochem. Soc., Princeton (1973)
- 14) 高松俊昭, 深田栄一, 奥山哲生, 篠原 功: 高分子論文集, **36** (1979) 667
- 15) K. Ikezaki, T. Ishii and T. Miura: Phys. Stat. Soli. (a), **85** (1984) 615
- 16) 石井孝明, 池崎和男: 静電気学会誌, **16** (1992) 434
- 17) D.R. Rueda, J. Martinez-Salazar and F.J. Balta-Calleja: J. Mater. Sci., **20** (1985) 834
- 18) G.M. Sessler: *Electrets*, ed. G.M. Sessler, p.42, Springer-Verlag, Berlin (1980)