

## 論 文

## 帯電防止樹脂内と表面における電荷観測

福 永 香\*, 前 野 恒\*

(1995年4月28日受理)

Measurement of Internal and Surface Charge of  
an Anti-electrostatic Polymer

Kaori FUKUNAGA\* and Takashi MAENO\*

(Received April 28, 1995)

A polymer dielectric material tends to be easily charged, and may cause serious problems due to electrostatic discharges. In order to prevent an electrostatic discharge (ESD), the new anti-ESD materials have been developed. The anti-ESD polymer includes some kinds of polymer solid-electrolytes, so that space charge originally exists inside the materials. We investigate the mechanism of the anti-ESD effect of the polymer by measuring the space charge distribution using a high resolution pulsed-electroacoustic method. Additionally, surface charge behavior of the anti-ESD polymer is discussed by measuring the surface potential and charge with an electric field detector and an electrometer. Depending on these experimental results, the anti-ESD polymer has quite high resistance, but the internal space charge of the polymer compensates the applied electric field by producing the space charge electric field which has opposite polarity to the applied field. Thus the anti-ESD effect of these kinds of polymer is different from that of conventional materials which include conductive materials or surface active agents.

## 1. はじめに

静電気放電の発生源となる高分子材料の帶電を防止するには、従来カーボン、金属等の導電性物質を充填する、あるいは、界面活性剤を用いて表面を親水性とし大気中の水分を利用して表面抵抗を下げる等、電荷が漏洩しやすくする方法がとられてきた<sup>1,2)</sup>。

最近では高分子固体電解質をポリマーアロイ技術により高分子中に含有させた帯電防止樹脂が開発されている<sup>3-5)</sup>。このポリマー型帯電防止樹脂は湿度等、周囲の雰囲気に影響されずに静電気放電を抑制し、その効果が半永久的に持続すること、またベースとなる樹脂の強度や加工性を失わず、着色可能であること等優れた工業材料である。従来の帯電防止技術は表面抵抗を下げる目的で開発してきたが、ポリマー型帯電防止樹脂の表面抵抗は  $10^{10} \sim 10^{12} \Omega$  程度と比較的高い。しかし実

際には、半導体製造ライン等において帯電による不良の発生を抑制しており、その静電気放電抑制機構について不明な点が多い。

本研究では、表面抵抗を低くすることにより電荷を漏洩させ帶電を防止する材料と、ポリマー型帯電防止樹脂との違いに注目した。前者は表面に電荷が蓄積せず、放電発生に必要な電界を生じないことで静電気放電を抑制しているものと思われる。一方、後者の一例として、以前に高分解能パルス静電応力法<sup>6,7)</sup>を用いてポリエチレングリコールメタクリレート共重合体を含む試料の内部空間電荷分布を測定した結果、外部電界を補償するように蓄積していた<sup>8)</sup>。このことからポリマー型帯電防止樹脂では表面に電荷が存在しても内部の補償電界により表面電位が 0 に保持され、放電発生に必要な電界を生じないものと予想される。そこで、今回ポリマー型帯電防止樹脂の空間電荷分布の観測に加え、種々の試料表面に電荷を供給した場合の表面電位の変化と電荷の漏洩やすさを測定した。これらの実験結果に基づき、表面抵抗が比較的高く、表面電荷が漏洩しにくいと思われるポリマー型帯電防止樹脂の静電気放電抑制機構を検討した。

キーワード：空間電荷分布、表面電位、帯電防止樹脂、パルス静電応力法、傾斜法

\* 通信総合研究所電磁波技術部 (184 東京都小金井市貫井北町 4-2-1)

Electromagnetic Technology Division, Communications Research Laboratory, 4-2-1 Nukui-Kitamachi, Koganei, Tokyo, 184 Japan

## 2. 試料および実験方法

### 2.1 試 料

表1に今回の実験で用いた試料を示す。ポリマー型の帶電防止樹脂(ADION®, 旭化成工業製、厚さ1.3mm)は、内部空間電荷分布、表面における電荷挙動の観測を行った。この帶電防止樹脂は、ポリスチレンをベース樹脂とし、ポリエチレングリコール系ポリアミド共重合体を利用したものである。その他一般の樹脂(ポリプロピレン、ABS樹脂、硬質塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン)、および他の帶電防止樹脂(カーボン充填型、界面活性剤型)は、表面での電荷挙動のみ測定した。

### 2.2 実験方法

帶電防止樹脂内部の空間電荷挙動は、試料表面にAl電極を蒸着し、直流電圧(0~6kV)を印加した場合について観測した。

図1に高分解能パルス静電応力法による空間電荷分布測定装置を示す。印加パルス電圧のパルス幅を5ns、圧電素子の厚さを4μm(PVDFフィルム、吳羽化学製)とし、雑音対策を十分に施して高い周波数の信号まで検

表1 被測定試料

Table 1 Specimens.

試料名	厚さ (mm)
ポリマー型帶電防止樹脂*1	1.3
界面活性剤型帶電防止樹脂*2	0.5
カーボン充填型帶電防止樹脂*2	0.4
ポリプロピレン*2	1.0
ABS樹脂*2	1.0
硬質塩化ビニル*2	0.4
ポリカーボネート*2	0.5
ポリスチレン*1	2.0

\*1 旭化成工業(株)製

\*2 筒中プラスチック工業(株)製

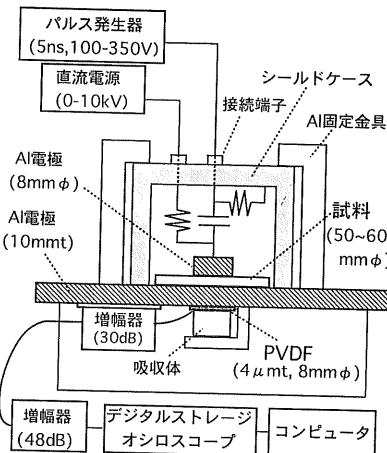


図1 空間電荷分布測定装置

Fig. 1 Space charge measurement system.

出することにより、分解能および測定感度を向上させている。出力波形の観測には、デジタルストレージオシロスコープ(LeCroy 9350)を用いた。この装置の分解能は測定系の周波数帯域幅に依存し約8μmとなった。ここで電極上の面電荷は、分解能に依存して厚さ方向に分布して観測されるため、界面に極めて近い(数μm以下)部分の電荷分布の厳密な測定は困難となる。また、観測波形から電荷分布を求めるためには、測定系全体の伝達関数を考慮しなければならず、デコンボリューション処理を行っているが、詳しくは文献を参照されたい<sup>1,2)</sup>。

表面電位変化の測定条件を図2に示す。気温20~25°C、湿度30~40%の大気中で、試料から2.5cm垂直上方に保持したイオンガン(Aldrich社製、ZEROSTAT 3)を正側、負側とも3秒間動作させ、5秒後に試料から2.5cm垂直上方に保持した簡易表面電位計(シムコ社製、MODEL: FM300)を用いて測定した。測定終了ごとに、有機導電材料を用いた除電紙を用いて除電することにより表面電位が初期状態に戻ることを確認し、各試料につき5回測定した。

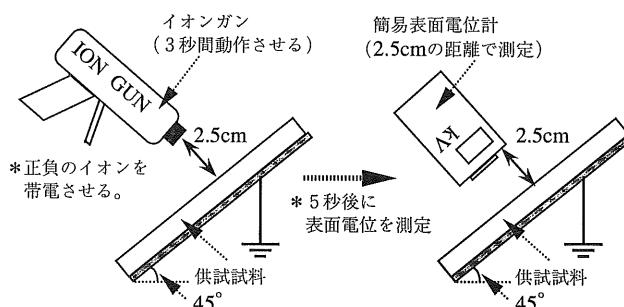


図2 表面電位測定方法

Fig. 2 Surface potential measuring method.

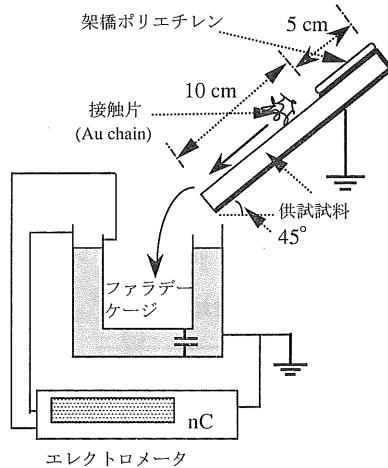


図 3 接触帶電量測定方法

Fig. 3 Surface charge measuring method.

次に傾斜法<sup>9)</sup>による接触帶電量の測定方法を図3に示す。気温 20~25°C 湿度 30~40% の大気中で接触片を金鎖とし、それを45°に傾けた試料上を滑らせ、試料下方に置いたファラデーケージで受け、エレクトロメーター（アドバンテスト社製、MODEL : TR8652）で電荷量を測定した。今回の実験では、帶電した金鎖が、各種の帶電防止樹脂との接触で失う電荷量を測定することにより、各帶電防止樹脂が除電できる電荷量を比較した。具体的には、まず試料を置かない状態で片面をAl蒸着し接地電極と密着させた架橋剤を含むポリエチレンと金鎖とを接触させ、この時の金の帶電量を測定し初期電荷量とした。同一条件で帶電させた金鎖を各種の帶電防止樹脂上を滑らせ、電荷量の変化を測定した。ただし、測定ごとに前述の除電紙を用いて接触面を除電し、測定の再現性を確認するため、各試料10回行った。

### 3. ポリマー型帶電防止樹脂内の空間電荷挙動

ポリマー型帶電防止樹脂に印加する直流電圧を、0~6 kV ( $\pm 0.5 \text{ kV/min}$ ) の範囲で変化させた場合の空間電荷分布を観測した結果を、電圧上昇時について図4(a)に、電圧下降時について図4(b)に示す。正負両電極との界面において電極上と逆極性の内部蓄積電荷が観測された。また、試料の中央部にも正負両極性の電荷分布が見られ、界面に蓄積した電荷とは逆極性になった。これは、電圧印加前に均一に分散していた正負両極性の電荷が外部電界により樹脂内部で移動し界面付近に蓄積するため、中央部で相対的に電荷の不足が起こることが原因と推測される。

ただし、静電気放電抑制機能という点からは、電極との界面付近（試料表面付近）の電荷挙動が重要である。

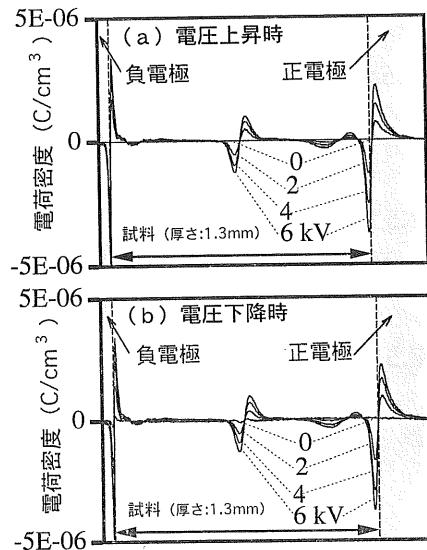


図 4 ポリマー型帶電防止樹脂内の空間電荷挙動

Fig. 4 Space charge behavior of an anti-ESD polymer.

両電極との界面付近における試料内部の電荷量は、印加電圧の増減に伴い、各電極上と逆極性の電荷が増減しており、今回用いたポリマー型帶電防止樹脂では、正負両極性の内部電荷が外部印加電界を補償するように空間電荷による電界を形成していることが明らかになった。

### 4. ポリマー型帶電防止樹脂の表面電位保持機構

内部空間電荷挙動の観測結果からポリマー型の帶電防止樹脂は、従来の帶電防止技術に見られる電荷を漏洩させる性質のみではなく、外部電界を補償するような内部空間電荷分布を形成し表面電位を0に保持する機能を持っていると推定される。それを検証するため、イオンガンを用いて帶電させた場合の表面電位の変化を簡易表面電位計を用いて測定し、一般の樹脂、他の帶電防止樹脂の場合と比較した。さらに帶電した金属を接触させ、金属から除電された電荷量を傾斜法を用いて測定し、同様の実験を他の帶電防止樹脂について行い比較した。

イオンガンを用いた表面電位の変化を図5（図中mmt：試料の厚さ）に示す。一般的な樹脂では、帶電させる前に製造時の蓄積電荷<sup>8,10)</sup>による初期電位を持つものが多い。イオンガンを動作させた場合、一般的な樹脂では $\pm 2 \text{ kV}$ 以上の値を示しているが、帶電防止樹脂、および導体（Al）では $\pm 0.5 \text{ kV}$ 以下となった。

次に、架橋剤を含むポリエチレンとの接触により帶電した金鎖を種々の帶電防止樹脂と接触させ、金鎖から除去できる電荷量を傾斜法を用いて測定した。金鎖は図6（mmt：試料の厚さ）中の左端に示すように、ポリエチ

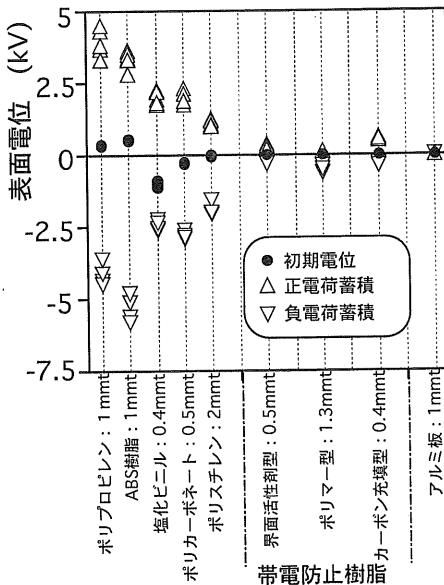


図 5 イオンガンによる電荷供給時の表面電位の変化  
Fig. 5 Surface potential of charged polymers using an ion gun.

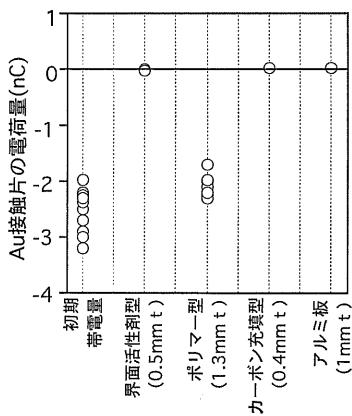


図 6 帯電防止樹脂の電荷除去特性  
Fig. 6 Residual charge quantity of Au after contracting with anti-ESD polymers.

レンのみとの接触で約  $-2.5 \text{ nC}$  の電荷を帯びる。その帶電した金鎖を各種の帶電防止剤と接触させると、界面活性剤およびカーボン充填型の場合には数  $\text{pC}$  以下となり、ほぼ 100% 電荷を除去していることから、電荷が両樹脂を通して漏洩していることがわかる。一方、ポリマー型の帶電防止樹脂の場合には約  $-2.0 \text{ nC}$  と約 20% の電荷が失われるのみで、電荷を漏洩させる性能は顕著ではない。

以上の結果にもとづき、界面活性剤型、カーボン充填型、ポリマー型の各帶電防止樹脂の静電気放電抑制機構

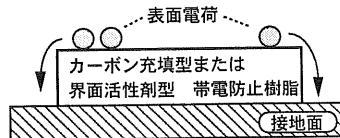


図 7 界面活性剤およびカーボン充填剤による表面電荷漏洩モデル  
Fig. 7 A model of surface charge leak by using a surface active agent or carbon filler.

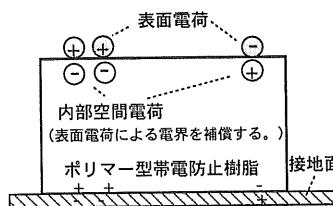


図 8 高分子固体電解質による表面電界補償モデル  
Fig. 8 A model of the surface electric field compensation by using a polymer solid electrolyte.

を、放電発生に必要な表面電界の形成という観点から検討した。界面活性剤型、カーボン充填型では図 7 に示すように電荷が漏洩し、材料単体では表面電界を生じない。一方、ポリマー型では図 8 に示すように電荷が漏洩しつく樹脂表面に存在しても、それによる電界を補償するような内部空間電荷分布が形成され、表面電位は 0 に保持されることが明らかになった。したがって、ポリマー型は他の帶電防止樹脂と異なり、表面に電荷が存在しても表面電界を生じないことで静電気放電の発生を抑制しているものと考えられる。

## 5. 結 論

高分子固体電解質を用いたポリマー型帶電防止樹脂について、直流電圧印加時の樹脂内部の電荷分布を観測した結果、正負両極性の内部電荷が界面付近に蓄積し、外部電界を補償するよう空間電荷による電界を形成することが明らかになった。さらに、表面電位、傾斜法による帶電量の測定結果から、ポリマー型帶電防止樹脂は表面に電荷が存在した場合その電荷を漏洩させにくいが、内部の空間電荷による補償電界により表面電位を 0 に保持し、放電発生に必要な電界を生じさせないことが明らかになった。したがって、ポリマー型帶電防止樹脂の静電気放電抑制能力を正しく評価するには、表面抵抗のみではなく、樹脂内部の空間電荷挙動を観測することが有益であると考えられる。今後、帶電防止樹脂の直流コロナ発生電界等の測定を行い、各種帶電防止樹脂の静電気放電抑制機構についてさらに検討を進める予定である。

最後に PVDF フィルムをご提供いただきました呉羽化学工業株式会社の皆様、ならびに試料をご提供いただきました旭化成工業株式会社、筒中プラスチック工業株式会社の皆様に心より感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) O.J. McAtee : *Electrostatic Control*, McGraw-Hill, New York (1989)
- 2) 二澤正行 : 静電気対策マニュアル, オーム社 (1989)
- 3) 梅田憲章, 末澤寛典 : プラスチックスエージ, 40 (1994) 104
- 4) 鈴木正保, 福本忠男, 高井好嗣 : 工業材料, 42 (1994) 93
- 5) 千葉一正 : プラスチックスエージ, 40 (1994) 117
- 6) Y. Li and T. Takada : IEEE Electrical Insulation Magazine, 10 (1994) 16
- 7) 前野 恒, 福永 香, 田中康寛, 高田達雄 : 電気学会論文誌A, 115 (1995) 101
- 8) 福永 香, 前野 恒 : 静電気学会誌, 19 (1995) 246
- 9) 小口寿彦 : 静電気学会誌, 15 (1991) 349
- 10) 村田雄司 : 表面・高分子と静電気, pp. 76-95, 共立出版 (1988)