

論 文 導電性粉体分散ポリイミドの熱刺激電流
による帶電性と熱劣化の検討

吉田福蔵*, 谷川靖雄**, 吉浦昌彦**,
太田司***, 前田成欣**

(2003年7月22日受付; 2004年6月18日受理)

Studies on Charging Property and Thermal Deterioration of Conducting Powder
Dispersed Polyimide using Thermally Stimulated Current

Fukuzo YOSHIDA,* Yasuo TANIGAWA,** Masahiko YOSHIURA,**

Tsukasa OHTA*** and Shigeyoshi MAETA**

(Received July 22, 2003 ; Accepted June 18, 2004)

Thermally stimulated current (TSC) of polyimide (PI), dispersed conducting powders such as carbon-black (CB), was measured and the electrical conduction mechanism and charging property were discussed from the remarkable changes of trapping sites created by CB. TSC curves were observed in a temperature range from 200 K to 430 K. From TSC curves separated exactly by a autoseparation procedure, it was found that the shallow traps of both (0.19 - 0.21 eV and 0.35 - 0.49 eV) were mainly formed at the boundary region between CB and PI while the deep traps of (0.60 - 0.72 eV) are located between polymer chains. From the experimental facts that the density of these shallow traps decreases and that of deep traps increases after the heat-treatment at 400 °C, it was confirmed that the shallow traps constructed by CB determine charging property and the deep traps do not give any influence.

1. 序論

導電性材料の微粉(例えばカーボンブラック:以下、CBと略記)を分散させた高分子は、導電率が大幅に変化することから、その機能が各種の電子・電気機器に広く利用されている。特にポリイミドは、耐熱性高分子であり、かつ優れた電気絶縁性を携えていることから、これをベースポリマーとしてCBを分散し、適度な導電性を附加させることで、複写機の中間転写ベルトの材料として使用されている。

これまで導電現象は、このような有用な技術への応用や、

導電防止対策といった目的で研究が行われてきた。しかし、CBを分散させることでベルトの耐久性が落ち、しかも導電性が熱劣化するという製品の寿命に関することが問題となつて浮上し、その対策が急務となっている。

現在、導電現象は、材料中のキャリヤトラップ準位に捕獲された電荷によっても起こると考えられ、故に、この問題を解明するためには、材料固有の物性に影響を与えるトラップ準位を調べ、それを正確に評価することが重要となる。そこで本研究では、トラップ準位の分離評価に対して有効な熱刺激電流法(以下TSC法^{1, 2)}と略記)を適用し、測定後のTSC曲線に漸近解法³⁻⁶⁾を応用了した自動分離手法⁷⁾により、トラップパラメータの正確な分離を行なった。このようなTSC法は、有機材料においてはアントラゼン単結晶の研究⁸⁻¹⁰⁾から、各種絶縁性高分子¹¹⁻¹⁷⁾にわたる広範な材料の評価法として発達してきた。特に、高分子のTSCはトラップパラメータの情報を得る測定法として有力であることは勿論、高分子の高次構造に関する分子運動の観測手段¹⁸⁻¹⁹⁾としても適している。

本論文では、熱劣化させたCB分散ポリイミドフィルム(以後、CB分散試料と略記)のTSC、表面電位を測定し、材料中のトラップ準位が導電性や電気伝導に与える影響を調べた。

キーワード: 熱刺激電流、導電特性、トラップ、電気伝導、ポリイミド

*大阪工業大学短期大学部電気工学科(535-8585 大阪市旭区大宮5丁目16番1号)

Department of Electrical Engineering, Osaka Institute of Technology Junior College, 5-16-1, Omiya, Asahi-ku, Osaka 535-8585, Japan

**大阪工業大学工学部電気電子システム工学科(535-8585 大阪市旭区大宮5丁目16番1号)

Department of Electrical and Electronic Systems Engineering, Osaka Institute of Technology, 5-16-1, Omiya, Asahi-ku, Osaka 535-8585, Japan

***日東電工(株)亀山事業所(519-0193 三重県亀山市布氣町919番地)

Nitto Denko Co. LTD, 919, Fuki-cho, Kameyama, Mie 519-0193, Japan

2. 実験方法

2.1 試料

実験試料は、CBを分散させた全芳香族ポリイミドフィルム(提供：日東电工(株))を用いた。図1は、ポリイミドの化学構造式を示す。試料の厚みは、 $90\text{ }\mu\text{m}$ である。CBは、ガス状あるいは霧滴状の炭化水素の熱分解によってつくれられる炭素材である。ベースポリマー中ではその微細な一次粒子が数珠状に連なったストラクチャー構造で特徴付けられている。CBの一次粒子径は15～数百nmまでの広範囲にわたり、粒子径が微細なものほどストラクチャー構造を形成しやすい。本研究に用いたCBの粒子径は約22nmであり、ストラクチャー構造を成していると考える。また、試料の熱処理は大気雰囲気中において、 400°C で1時間及び10時間保持して行い、劣化を促進させた。

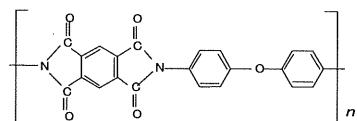


図1 ポリイミドの化学構造式

Fig.1 Structural formula of polyimide.

2.2 装置

図2は装置の電極部である。電極部の構成は、試料表面上部にTSC測定用電極、コロナ放電用電極(メイン電極 V_M 、グリッド電極 V_G から構成されている)そして表面電位(V_S)測定用プローブの三電極からなり、クライオスタット内に設置されている。これらの三電極は、直接触れることなくハンドルによる外部操作によって、測定手順に応じて一電極を選択できる。また、ハンドル操作により、各電極を上下可動でき、試料表面と電極間の距離(TSC電極： d_T 、放電用メイン電極： d_M 、表面電位プローブ： d_S)を任意に調節できる。従って、TSC電極を試料表面と接触させる($d_T=0$)ことで短絡TSCを、非接触($d_T>0$)にすることで開放TSCをそれぞれ測定できる。試料の昇温は、液体窒素と温度制御装置(TCU-4型、岩谷瓦斯(株))で行い、100Kから450Kの温度範囲で信号を測定できる。TSC測定には、エレクトロメータ(Keithley 610C)を、表面電位測定には、表面電位計

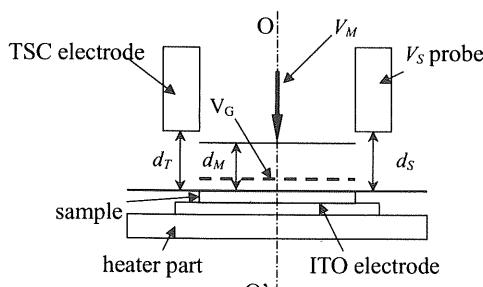


図2 電極部の構造

Fig.2 Electrode configuration.

(MODEL344、トレック・ジャパン(株))を使用した。

2.3 熱刺激電流測定

TSCの測定過程を図3に示す。高真空状態にした後、バイアス電界(E_b)印加温度(T_b)まで加熱もしくは冷却する(A領域)。試料温度が T_b まで到達したら、試料中のトラップに電荷を埋めるために、 E_b を時間(t_b)印加する(B領域)。次に、トラップに電荷が満たされた状態を凍結し保持するために、電界印加のまま昇温開始温度(T_0)まで冷却する(C領域)。 T_0 まで到達したら電極間を短絡し(D領域)、短絡時に流れる電流が一定になった後、昇温速度 β で試料を加熱する。その時トラップ準位からの脱トラップ電荷を外部回路の電流計でTSCとして測定する(E領域)。また、電界を印加する代わりに、B領域でコロナ放電を行なってもTSCを測定できる。今回、熱処理試料のコロナ放電によるTSCは、雑音成分が多く分離が困難であった。そのためTSCの荷電方法は、電界印加で行なった。

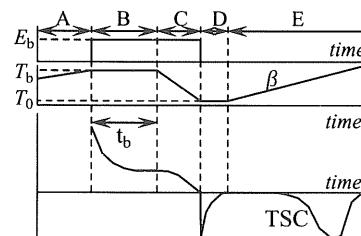


図3 TSC測定の動作図

Fig.3 Schematic procedure measuring TSC.

3. 実験結果

3.1 帯電特性

熱処理前後のCB分散試料を、室温でコロナ放電により帯電させた。図4はその結果である。熱処理時間は1時間である。表面電位 V_S は、初期値 V_0 で規格化している。熱処理前試料の V_0 は約580Vであった。熱処理後の減衰時定数 τ は、熱処理前に比べ約1.3倍速くなっている。即ち、熱処理すると帯電した電荷の漏洩が速くなっている、帯電

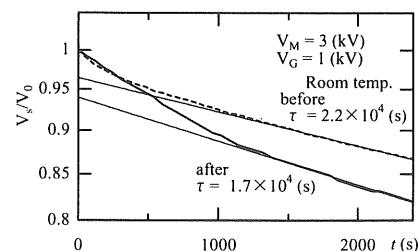


図4 表面電位の時間減衰特性

Fig.4 Discharge characteristics of surface potential without and with heat-treatment at 400°C for 1 h.

性が熱処理によって劣化していることがわかる。そこで、このことを試料中の離散準位から調べるために TSC を測定した。

3.2 TSC 特性

3.2.1 热処理前

図 5 は、図 3 の A 領域で E_b を印加する温度(T_b)を変えて測定した短絡 TSC である。この図から約 370K に TSC のメインピークがみられ、その低温側でかなりブロードな TSC が観測されている。そして、温度 T_b を高くすると、TSC が小さくなり高温域へ移行する傾向がみられる。

一方、CB を分散させていない試料(以下、未分散試料と略記)では、同じ E_b 電界であっても TSC が観測されていない。つまり、これらの TSC は、CB を分散することで観測されたことになる。この TSC を分離した一例を図 6 に示す。 E_t はキャリヤトラップ準位のエネルギー深さ、 ν はその離脱周波数因子である。

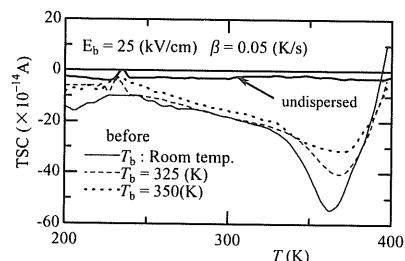


図 5 TSC 曲線の T_b 依存性

Fig.5 TSC curves observed in various bias temperatures (T_b) in without heat-treatment.

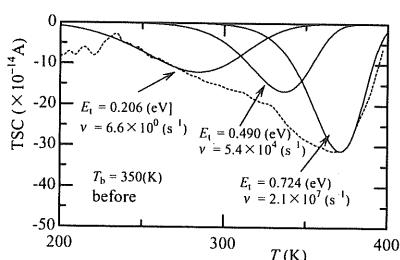


図 6 TSC 曲線の分離結果の一例

Fig.6 An example of exactly separated TSC curves.

3.2.2 热処理後

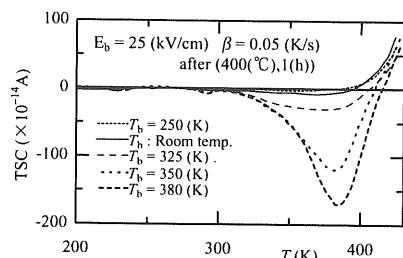


図 7 热処理後の TSC 曲線

Fig.7 TSC curves after heat-treatment at 400 °C for 1 h.

400°Cで 1 時間熱処理を行なった CB 分散試料の TSC を図 7 に、その分離結果を図 8 に示す。図 7 より温度 T_b の上昇と共に TSC が大きくなっていることがわかる。更に、図 8 と図 6 の分離結果を比べると、熱処理を行なうことによって室温付近の TSC が激減していることがわかる。

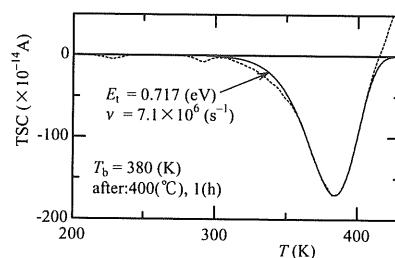


図 8 TSC 曲線の分離結果の一例

Fig.8 An example of exactly separated TSC curves.

3.3 表面状態

図 9 は、CB 分散試料と未分散試料の表面状態の熱処理による変化を走査型電子顕微鏡で観測した SEM 像の結果である。(a)は熱処理を行なう前、(b)は 400°Cで 1 時間熱処理、(c)は 400°Cで 10 時間熱処理した表面状態である。

未分散試料では、1 時間の熱処理で表面状態が粗くなり、逆に、10 時間の熱処理を行なうと表面が平坦になっている。これは、ポリイミドが熱によって変質し、長時間にわたりアニールされたものと考えられる。

CB 分散試料は、1 時間の熱処理で試料のいたる箇所で表面に盛り上がりが生じている。更に、10 時間熱処理を行なうと、ポリイミドがかなり変質しているような起伏がみら

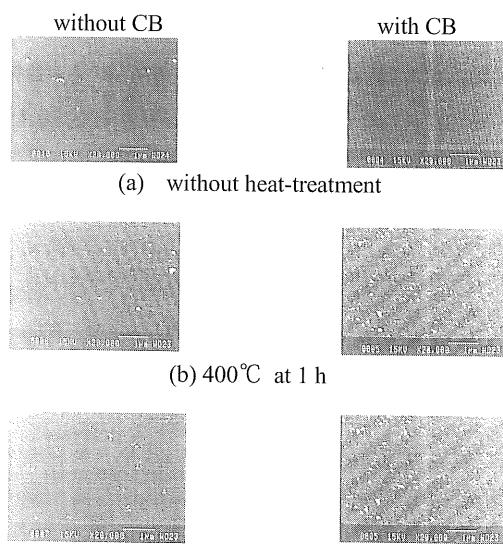


図 9 分散及び未分散試料の SEM 像の比較

Fig.9 SEM pictures of polyimide resin with and without carbon black.

れる。これは、CB の熱伝導率がポリイミドに比べて非常に大きいために、特に、CB の周辺の樹脂温度が他の箇所に比べて速く上昇し、結果として、局部的に樹脂が変質したためと考えられる。

4. 考 察

CB 分散試料の熱処理がトラップに及ぼす影響を TSC の分離結果と導電率及び走査型電子顕微鏡の観察結果から議論する。

4.1 トラップについて

TSC から分離評価したキャリヤトラップ準位のエネルギー深さ E_t 値を TSC のピーク温度 T_m で示した結果を図 10 に示す。図中に示す温度は T_b である。この結果から、トラップの分布は大別して三つの領域に離散していることがわかる。それを低温域から順次、I 領域、II 領域及びメインピーク III 領域とする。図中 ●, ○印は、各々熱処理前後の違いである。ここで、 E_t 値から III 領域のトラップ…0.60~0.72eV…を深いトラップ準位、I, II 領域のトラップ…0.19~0.21eV と 0.35~0.49eV…を浅いトラップ群とする。この分離結果からわかるように、I, II 領域の浅いトラップ群が熱処理後の TSC から評価されないこと、そして図 9(b) の SEM 像の結果から、これらの離散準位は、CB とポリイミドの界面に形成されていると考えられる。なぜならば、SEM 像からもわかるように、CB やポリイミドは熱に強いため、1 時間の熱処理では材料自体は変質しにくく、二材料界面の接触状態だけが変化していると考えられるからである。更に、帶電性はこれらの三領域のトラップが関与していると考えるが、図 4 の帶電特性の結果から、熱処理前で存在する浅いトラップ準位が主に帶電性の創出に寄与していると考えられる。

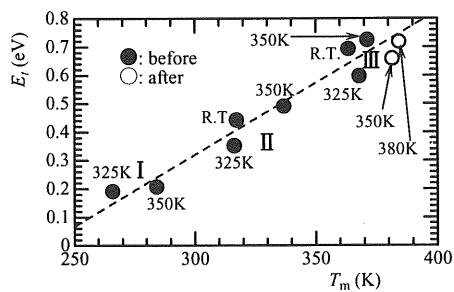


図 10 分離された TSC 曲線のトラップエネルギー深さ E_t と TSC ピーク温度 T_m の関係

Fig.10 Relation between trap energy depths E_t and peak temperatures T_m of separated TSC curves.

一方、III 領域のメインピークは熱処理前後で E_t 値がほとんど変わっていないことから、同じ起源のトラップといえよう。そこで、次にメインピークのトラップについて議論する。

図 11 は T_b が 350K の TSC を比較しており、メインピークの大きさは熱処理を 1 時間行なうことで増大している。この結果は、1 時間の熱処理によって深いトラップの密度が増加したことを表している。ポリイミドは熱に対して強く、今回の熱処理温度では余り変化しないと考えるが、熱処理の冷却過程で高分子の結晶化が進むことは考えられる。故に、図 10 に示した III 領域でのこの深いトラップは、ポリイミド自体、つまり、高分子主鎖間に形成されるトラップであり、これが熱処理の冷却過程中にポリイミドの結晶化が進展したことによって増えたと推測できる。するとポリイミドだけの未分散試料で TSC が観測されなかったことが矛盾することになる。しかし、このことは次のように考えられる。本来、未分散試料では図 5 や図 7 で示す温度域よりも高温で TSC が観測されると推測すると、CB を分散することで、観測温度域を低温域へシフトさせたものと考えられる。このことを裏付けるためにトラップの離脱周波数因子 ν ^{6,20} から検討してみる。

CB 分散試料での III 領域のトラップの ν 値を表 1 に示す。

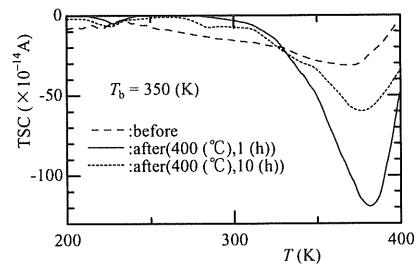


図 11 熱処理時間の違いによる TSC 曲線の比較

Fig.11 Comparison of TSC curves at different heat treatments ($T_b = 350$ K).

表 1 熱処理前後での III 領域の離脱周波数因子の比較

Table 1 Comparison of the estimated escape frequency factor of III region before and after heat-treatment.

Heat-treatment	T_m [K]	E_t [eV]	ν [1/s]
Before	371.36	0.724	2.1×10^7
After	381.58	0.659	1.3×10^6

熱処理後のトラップの ν 値はほぼ 1 術減少し、TSC の観測温度を約 10K 高温域に移行させている。これは同じベースポリマーを起源とするトラップでも高温域に伝導が移行していることを示している。つまり熱処理によって、ポリイミドの再結晶化を含め、より強くベースポリマーの性質を反映した結果、それを ν 値の減少として評価したものと考えられる。未分散試料では、今回 TSC が観測されていないので、 ν 値を直接比較する議論はできないが、この場合、ベースポリマーのみの未分散試料の ν 値は、CB 分散試料の ν 値($\sim 10^6$ 1/s)よりも低いと推定できる。このことは、次

節の図 12 に示している導電率の温度依存性においても説明できる。それは、未分散試料の熱的活性化領域が、熱処理後の CB 分散試料よりも高温域にあることであり、結果として ν 値からの推察と一致している。

一方、10 時間熱処理した試料の TSC は、熱処理前よりも大きく、1 時間熱処理したものより小さい。これは熱処理が長時間に及ぶことで、メインピークに寄与するトラップの密度が減少することを示し、1 時間処理とは異なる変化をしていることがわかる。これは図 9(c)の SEM 像からもわかるように、熱処理時間の増加に伴いポリイミド自体が変質した可能性を示していると考えられるが、現段階ではその詳細は不明である。

4.2 導電率

導電率 σ の温度依存性を図 12 に示す。導電率は電界印加後の一定電流値から計算した。熱処理前の CB 分散試料(○印)では、約 200K から 400K における導電率は、温度に依存せずほぼ一定値($3 \times 10^{-16} \text{ S/cm}$)を示している。この結果は、試料の体積抵抗率が安定していることを表し、実用品として不可欠な性能である安定した帶電性を裏付けている。

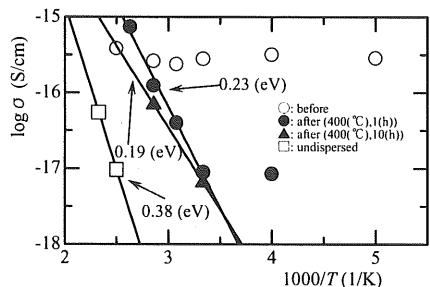


図 12 導電率 σ の温度依存性

Fig.12 Temperature dependence of conductivity (σ) before and after heat treatments of carbon black dispersed polyimide and undispersed films.

熱処理を行なうと 1 時間(●印)、10 時間(▲印)の処理時間に関係なく、約 340K より低温での導電率は、熱処理前に比べて低下し(室温で約 10^{-17} S/cm)、温度上昇と共に導電率が増加する温度依存性を示している。つまり、CB 充填系ポリマーの導電では、ストラクチャー構造の形成が破断すると導電率が低下することを表している。これらのアレニウスプロットから求められる熱的活性化エネルギー(E_a)は、平均して約 0.21eV となる。一方、未分散試料(□印)では、前節の ν 値の議論で述べたように、この熱活性領域($E_a=0.38 \text{ eV}$)が熱処理後の CB 分散試料よりも高温域に移行している。

更に、未分散試料で明白にみられる熱的活性化領域は、CB を分散することで消失している。これは、電気伝導機構が CB を分散することで変化していることをはっきりと示している。即ち、TSC の解析結果から、CB を分散する

ことで複数の深いトラップが形成されることがわかつてるので、CB 分散試料では、深いトラップ群が電気伝導に寄与し、加えて、その準位間でのランダムな伝導が行なわれていることを示している。しかし、CB 分散試料を熱処理することで、一度失われた熱的活性化エネルギーが再現し、試料の電気伝導機構が未分散試料と同様、熱活性形電気伝導機構に戻ったことを示している。言い換えれば、熱処理によって深いトラップが激減することで、深いトラップが寄与する電気伝導が行なわれなくなったことを示唆する。また、室温での熱処理後の導電率は、熱処理前に比べて約 1/3 低いが、図 4 に示した表面電位の時間減衰は、熱処理後の方が速い。これは導電率が電極の接触状態、表面電位が電極の非接触状態で各々測定していることから、熱処理後は表面状態の変化により、表面からの電荷のリークの影響が考えられる。

一般に E_a 値は TSC から評価される E_t 値と異なる。TSC では、各キャリヤトラップ準位から脱トラップ電荷を独立に観測できるのに対し、導電率の測定ではトラップ準位を介した電流以外の信号(電極からの注入キャリヤ他)を包括的に実測する。ゆえに、帶電性のような機構の詳細な議論には TSC 計測が欠かせない。

4.3 導電性微粉体の分散モデルとトラップ

TSC 測定、導電率の温度依存性及び表面電位測定から、熱処理前後の CB 分散試料には、トラップ、導電率などに歴然たる違いがみられた。これは SEM 像でも観察できたように、分散媒体であるベースポリマーの熱処理による熱的劣化が要因であることを示す。そこで、ベースポリマー中に分散している CB の挙動を、TSC からの解析結果と共にモデル化して推測した。

図 13 は、試料の内部状態を示したモデル(図中、直線は高分子鎖を表し、その密を結晶部、疎が非晶部、そして●は CB 微粒子を表す)と分離した E_t 値をもとに示したエネル

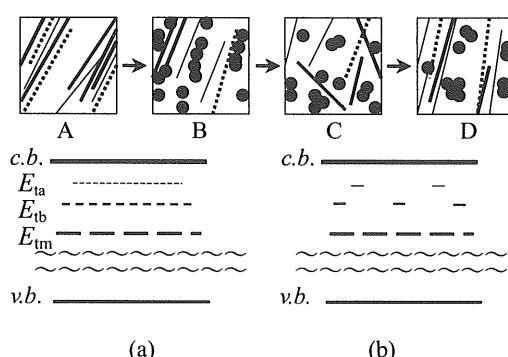


図 13 CB の分散とトラップ離散準位の関係を示すモデル模式図

Fig.13 Schematic figure of a model showing relation between dispersed carbon black and discrete trap levels.

ギー準位図である。内部状態 A は未分散試料、B は CB 分散試料をモデル化し、C は B の加熱過程を、D はその熱処理後をモデル化した。B は熱処理前の安定した体積抵抗率を有する実用品レベルの状態をモデル化している。この状態の導電率は、ベースポリマーだけの導電率よりも高いことから、CB 微粒子がポリマーに配合・分散した際、CB 微粒子がストラクチャー化し、ベースポリマー中に比較的均一に導電通路を形成しているものとして示している。そしてポリマー中には、結晶部と非晶質部があり、特に、非晶質部に CB ストラクチャーを形成していると考えられる。

一方、TSC の解析結果より、試料中に存在するトラップは概ね三領域のトラップであろうと考えられる(図 10 中の I 領域のトラップを E_{ta} 、II 領域のトラップを E_{tb} 、III 領域のトラップを E_{tm})。図 13(a), (b)の各エネルギー準位図は、熱処理前の B と熱処理後の D に対応する。トラップの起源としては、上述した議論より、CB ストラクチャーとポリマーとの界面(図 13 中 E_{ta} や E_{tb})とポリマー分子鎖間(図 13 中 E_{tm})で主に形成されていると考える。

ここで、熱処理後は次のように考える。熱処理温度 400°C は、ポリイミド樹脂の軟化点温度に近い。即ち、軟化点温度近傍では、ベースポリマーのミクロブラウン運動が活発化し、均一に形成されていた CB ストラクチャーがその影響を受け、CB ストラクチャーが部分的に分断・不均一化する(内部状態 C)。それが試料の冷却時にベースポリマーの結晶化度が増すことにより、非晶質部に偏在・凝集する(内部状態 D)。これにより CB ストラクチャーの働きが失われ、ベースポリマーの導電性が強くなる。導電率の温度依存性はそれを如実に検証していると考えて矛盾しない。同時に、界面の働きが減少し、TSC の解析結果からはっきりしたトラップ(図 13 中 E_{ta} や E_{tb})の激減は、それをはっきりと反映している。その結果、熱処理後はベースポリマーが形成する深いトラップ(図 13 中 E_{tm})だけが主に残留し伝導に寄与している。

5. 結 論

TSC 測定から、ポリイミドに CB を分散することで高分子主鎖間に形成される電子性の深いトラップが観測されることがわかった。その E_t 値は、0.60~0.72eV であり、360~380K で働くと評価された。同時に、CB とポリイミドの界面に複数の深いトラップが形成されることもわかった。それらは 270~280K で働く E_t 値が 0.19~0.21eV のトラップ準位と、320~340K で働く E_t 値が 0.35~0.49eV のトラップ準位であった。そして CB 分散試料を熱処理し、未分散試料と比較することで以下のことがわかった。

(1) 未分散試料は、高温域で熱活性形電気伝導機構を示

した。これに対して、CB 分散試料では導電率が約 2 枠上昇し、約 200~400K の温度範囲で導電率はほぼ一定となり、明白な熱活性形電気伝導機構を消失していることが確認できた。

- (2) 热処理を行なうことで浅いトラップからの TSC が激減した。これは浅いトラップが主に CB とポリイミドの界面に形成され、熱処理によって CB とポリイミドの接触状態が変化するため、浅いトラップが激減した結果であると確認した。
- (3) 热処理した CB 分散試料では、浅いトラップが激減すると同時に、CB の働きによる電気伝導が失われたため、高分子特有の熱活性領域がはっきりと確認された。このことは、活性化エネルギー値は違うが未添加試料と同じ熱活性形電気伝導機構に戻ったことを示す。
- (4) 一方、熱処理を行なっても深いトラップは残留する。即ち、このトラップは主に高分子主鎖間で形成される準位である。

以上、実用的観点から言えば、電気抵抗のばらつきが少ない安定した帶電性、そして製品の長寿命化を目指すには、材料中の比較的浅い複数の離散準位の存在が、材料設計上、重要な役割を果たす因子であることに着目する必要があることを突き止めた。

参考文献

- 1) R.Chen and Y. Kirsh: *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Pergamon Press, Oxford (1981)
- 2) P.Bräunlich: *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Springer-Verlag, Berlin (1979)
- 3) S.Maeta and K.Sakaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **19**(1980) 519
- 4) S.Maeta and F.Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989) 1712
- 5) 吉田福蔵, 田中光浩, 前田成欣: 電気学会論文誌,A **111**(平 3-2) 104
- 6) 吉田福蔵, 前田成欣: 電気学会論文誌,A **111**(平 3-4) 323
- 7) 前田成欣, 秋山利文: 電気学会論文誌,A **109**(平元-2) 83
- 8) 前田成欣, 阪口清和: 電気学会論文誌,A **98**(昭 53-5) 265
- 9) 前田成欣, 阪口清和: 電気学会論文誌,A **100**(昭 55-3) 162
- 10) 前田成欣, 阪口清和: 応用物理, **47**(昭 53-5) 417
- 11) 吉田福蔵, 上谷芳美, 前田成欣, 吉浦昌彦, 太田司: 電気学会論文誌,A **118**(平 10-9) 1035
- 12) 小野亮, 小田哲治: 静電気学会講演論文集'02, p.43, 静電気学会 (2002)
- 13) A.Baba and K. Ikezaki: J. Appl. Phys., **57**(2)(1985) 359
- 14) K. Oka and K. Ikezaki: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992) 1097
- 15) M. Asobe, C. Inaoka and K. Ikezaki: *The International Conference on Applied Electrostatics*, p.167, Beijing (1993)
- 16) N. Saito and K. Ikezaki: : Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989) 418
- 17) 池崎和男: 静電気学会誌, **24**(2000) 193
- 18) 池崎和男: 静電気学会誌, **18**(1994) 190
- 19) 有田洋介, 謝世明, 池崎和男: 静電気学会講演論文集'95, p.81, 静電気学会 (1995)
- 20) 吉田福蔵, 前田成欣: 電気学会論文誌,A **109**(平元-2) 76