

ポリエチレンテレフタレートの高電界伝導

前田 昭徳* 小嶋 憲三* 岡本 省三*

High Field Conduction in Polyethylene Terephthalate.

Akinori MAEDA, Kenzo KOJIMA, Shozo OKAMOTO.

ポリエチレンテレフタレートは分子構造を変えることなしに、熱処理することにより簡単に結晶化度を変化させることができる物質である。

これまで、結晶化度に対する物理的性質の依存性については多くの研究例がある。

本報では、高電界電気伝導と結晶化の関係について検討をした。その結果、ガラス転移温度以下の低温領域での伝導機構は、電子的なものと考えられ、結晶化度の変化によって試料中のトラップに影響がみとめられた。

まえがき

ポリエチレンテレフタレート（以下PET）の高電界電気伝導に関して多くの研究者により調べられている。たとえば Inuishi^{1),2)} と Amborski³⁾ によるイオン伝導説、Lengyel⁴⁾ は高電界伝導が Schottky プロットによく一致すること、Lilly⁵⁾ は $J=J_0 \sinh aV$ (J_0, a は定数) のイオン伝導の形に従わないことを述べ、少なくとも電流は Schottky 形か Poole-Frenkel 形であることを主張している。

本報告では電子的過程にもとづいてその伝導機構と結晶化度依存性について検討した。その結果、PET の転移温度 (80°C) 以上の高温領域と転移温度以下の低温領域での伝導のしかたが異なることを見出した。低温領域では Poole-Frenkel 効果で、高温領域ではイオンによる空間電荷層の影響が Poole-Frenkel 効果に加わっているものと解釈した。また、結晶化度の効果は低温領域で比較的顕著であることが判明した。

2. 実験方法

2・1 試料：25 μm 厚の市販 PET フィルムを用い、これを熱処理して実験用試料とした。熱処理方法としては、 200°C のシリコンオイル中で 1, 5, 8, 10時間それぞれ加熱したのち恒温槽内で約 2時間かけて除冷したものと、シリコンオイル中より取り出し、メチルエチルケトンに浸し急冷して結晶化度を変化させた試料を作成し

た。試料の洗浄はメチルエチルケトン中に2~3日浸したのち、ヘキサン、中性洗剤および水で洗った。

2・2 測定：電極の構成および測定回路を図1に示す。

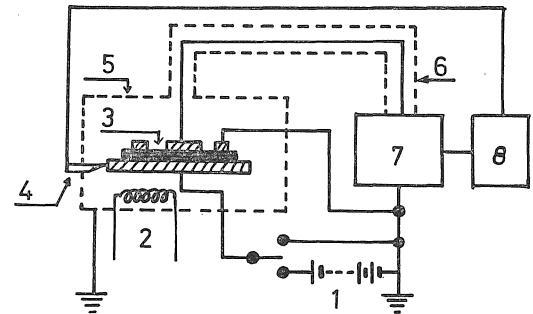


Fig 1 Schematic Diagram

- 1) D.C Stabilized Power Source
- 2) Heater
- 3) Sample
- 4) Thermocouple
- 5) Air Oven
- 6) Coaxial Cable
- 7) Amper Meter
- 8) X—Y Recorder

電極としては銀ペイントを塗ったものと、銀を蒸着して用いた。直流電圧 100V~1,000V の範囲で変化させ、その時流れる電流をレコーダーで記録し、電流安定後の値をデータとして用いた。また、相対的な結晶化度の測定には赤外線吸収スペクトルにより結晶性バンドと非結晶性バンドの比をとった。試料の結晶化度を表1に示す。

表1 PET の結晶化度

Sample Number	Crystallinity(%)
B	69.0
C - 1*	71.8
C - 10*	74.2
A - 1*	61.6

A : 急冷試料
 B : 未処理試料
 C : 除冷試料
 * : 急冷および除冷に要する時間を示す
 (時間)

3. 実験結果および考察

一般に、誘電体に直流電圧を印加すると、長時間にわたって電流は減少し、一定時間を経過したのちに安定する。この減衰電流は吸収電流と呼ばれ双極子の配向およびイオンの巨視的移動によるものである。安定後の電流値は、もれ電流と呼ばれている。本報告において測定範囲内でこの吸収電流は1時間以内で安定する温度領域について検討した。またこのもれ電流は電界を増加すると電界にともなって増加し、この増加のしかたによって伝導機構が特徴づけられる。

一般に、固体では ohmic な領域 (低電界領域) と非 ohmic な領域 (高電界領域) に分けられる。

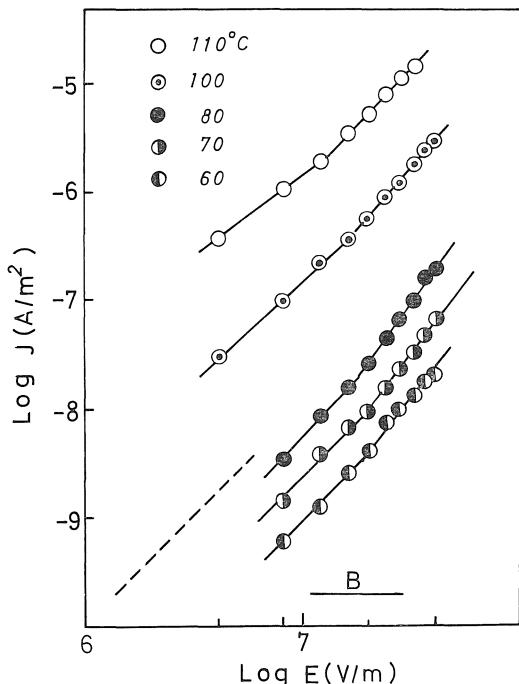


Fig 2 LogJ—LogE 特性

図2に未熱処理試料の logJ—logE プロットの高電界領域の特性を示してある。各温度にわたって、およそ 2×10^7 [V/m] までの電界領域では2乗に、それ以上の電界領域では、電流は電界に対してさらに高次に依存している。ガラス転移温度 (約80°C) 以下では、この傾向は顕著である。しかし転移温度以上の高温領域では高電界側で約2乗となり、この2領域を区別して取り扱う必要がある。以上にのべた特徴は熱処理試料についてもほぼ同一の結果が得られている。以下にこの高電界における伝導機構を検討する。ここでこれまでに述べられている理論はキャリア別にみると(1)イオン伝導、(2)電子伝導に区別される。イオン伝導の高電界特性は

$$J = J_0 \sinh aV$$

$$\approx \frac{1}{2} \cdot J_0 \exp (AE) \quad \dots\dots(1)$$

但し J_0, a, A は定数

となり、logJ—E プロットをすれば直線で近似される。PET について、Inuishi¹⁾ら、Amborski²⁾らにより高温領域で(1)式に従うことを報告している。図3は(1)式にしたがって未熱処理試料の logJ—E プロットを示したものである。明らかに測定値は(1)式を満足せず、測定温度領域内ではイオン性伝導は否定的であり、電子的機構を考慮しなければならない。

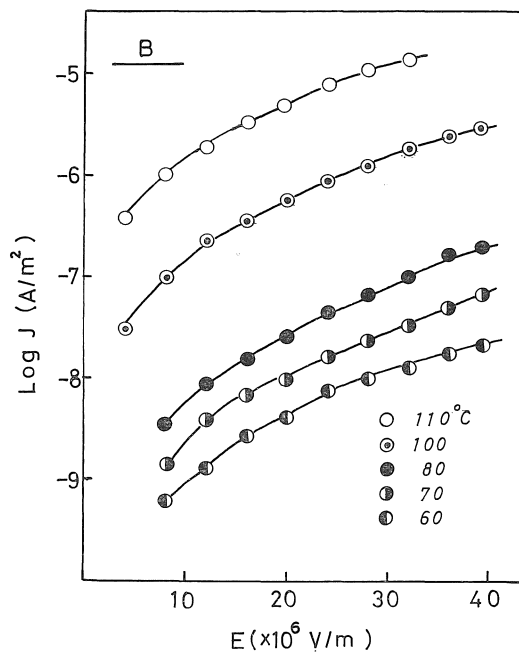


Fig 3 logJ—E 特性

さて、電子的な機構の内、(i)SCLC形、(ii)Schottky形 (iii)Poole-Frenkel 形の3つが本データを説明しうる可能性があるので以下検討する。

一般に、SCLC 形では低温領域において自由電子密度が電極よりの注入電荷に比べて少ないと高分子内に空間電荷が形成され、電極からの注入が空間電荷で制御された電流が流れる。

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^2} \quad (2)$$

ここで、 ϵ ：誘電率 ($\epsilon_0 \epsilon_r$)、 V ：印加電圧、 d ：試料厚

で示され、この電流は印加電圧の2乗に比例する Child 則を満たし、高分子内のトラップの存在状況により大きな影響をうける。高電界ではトラップがすべて埋められると電流は急増する現象が生じ、その後ふたたび Child 則に移行する。しかし低電界では熱励起された自由電子密度があるため電流はオーム則で示される。図2に示されるように、低温領域では電圧の2乗以上の特性を示しており、この理論の適用は困難であるが高温領域ではほぼ2乗則がみだされている。しかし、全測定領域での統一的な解釈がこの理論では不十分である。

次に Schottky 形と Poole-Frenkel 形の伝導機構は電界による電位障壁の低下にもとずいた理論であって電極の実効仕事関数を対象にしたのが Schottky 形であり、次式で示される。

$$J = AT^2 \exp\{(\beta_0 E^{1/2} - \phi) / kT\} \quad (3)$$

$$\beta_0 = (q^3 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{1/2} \quad (3')$$

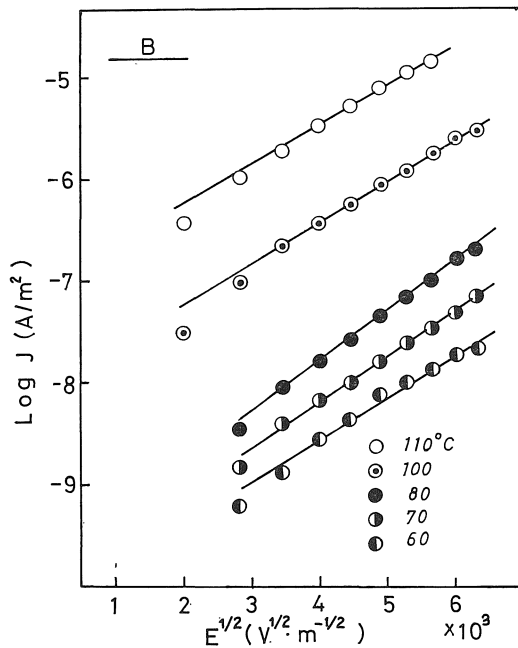


図4 ショットキー・プロット

ここで A：Dushman-Richardson 定数、 ϵ_0 ：真空の誘電率、 ϕ ：電極の仕事関数

試料内に適用したものが Poole-Frenkel 効果であり(4)式で示される。

$$\sigma_{PF} = \sigma_0 \exp\{(-U + \beta_{PF} E^{1/2}) / 2kT\} \quad (4)$$

$$\beta_{PF} = (q^3 / \pi\epsilon_0\epsilon_r)^{1/2} \quad (4')$$

ここで σ_0 ：低電界の導電率、 U ：トラップの深さ。これらは同一機構によるものである。

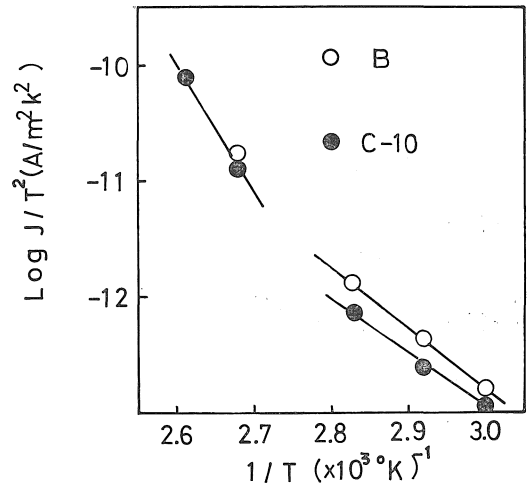


図5 $\log J/T^2 - 1/T$ 特性

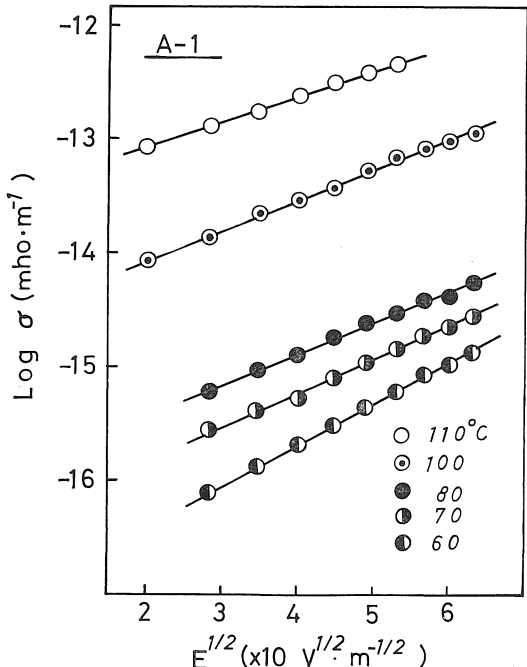


図6 急冷試料の $\log \sigma - \sqrt{E}$ 特性

Lengyel⁴⁾ は PET の高電界特性を Schottky 形であることを述べ、また、Lilly⁵⁾ は少なくとも電流が Schottky 形か Poole-Frenkel 形であることを主張している。この理論は(3)、(4)式から $\log J$, $\log \sigma$ の \sqrt{E} 特性をプロットすると直線で与えられる。Schottky プロットを図4に示す。高電界側では、ほぼ直線で近似できる。図には示していないが、Au, Al 電極による実験では、電極効果はみとめられなかった。また、(3)式の温度特性である $\log J/T^2 - 1/T$ プロットを図5に示す。一般的に、この特性は直線で示されるが測定値は曲線となり、この理論も本データを説明するにはいたらない。

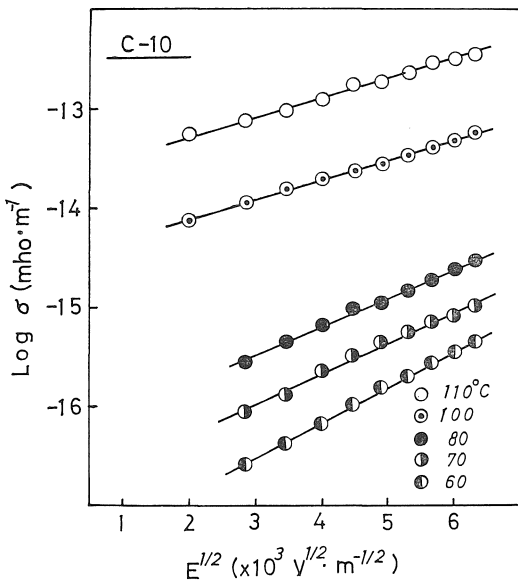


図7 除冷試料の $\log \sigma - \sqrt{E}$ 特性

つぎに、図6、図7に冷急と除冷試料の(4)式からの $\log \sigma - \sqrt{E}$ プロットを示す。両試料とも高温、低温領域を通して(4)式の関係が非常によく満たしている。この傾き β_{PF} は(4)式で与えられ、 $\epsilon_r = 3.2$ とすると $\beta_{PF} = 6.80 \times 10^{-24} [cv^{1/2} \cdot m^{1/2}]$ となりほぼ実測値と一致する。

Poole-Frenkel 式の傾きは一般に β_{PF}/kT で与えられるが田中⁶⁾は、ポリエチレン、ポリカーボネートについてバルク中に浅いトラップと深いドナーを考えた場合に、傾きは $\beta_{PF}/2kT$ になることを示した。

図8に(4)式の直線の傾き $\Delta \log \sigma / \Delta \sqrt{E}$ および $0.434 \beta_{PF}/2kT$ の $1/T$ 特性を示す。各試料に対する実測値は、ほぼ(4)式の理論値と一致し傾きもほぼ同様な温度特性を示す。したがって本試料の PET の高電界伝導でも結晶-非晶領域界面および結晶領域内のみだれなどのトラップ効果、ドナーとしての不純物等を考慮する必要が

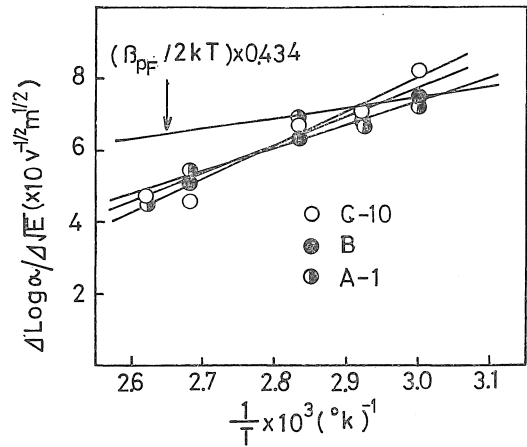


図8 $\log \sigma - \log \sqrt{E}$ 特性からの傾きの温度特性

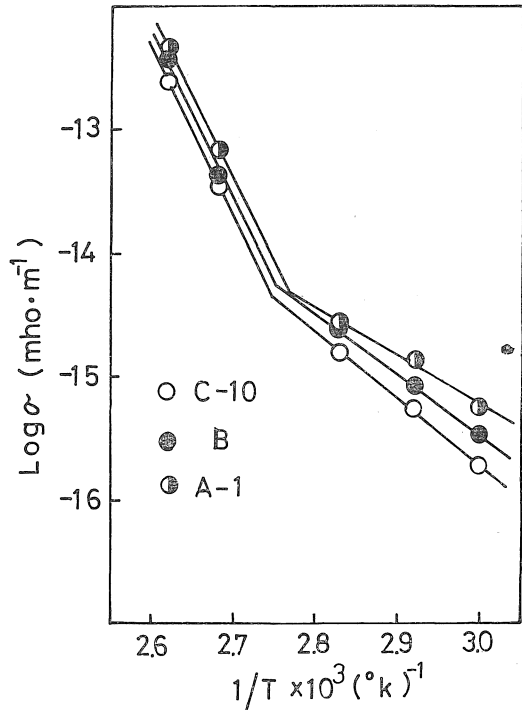


図9 結晶化度変化による $\log \sigma - 1/T$ 特性

ある。このことは図8が結晶化度とともに傾きが大きくなっていることと関係があると思われるが詳細については不明で、現在熱刺激電流 (TSC) の解析により検討をしている。図8の関係は(4)式の温度依存性をとることによってさらに明確に示される。これを図9に示す。直線の傾きは $\frac{1}{2k} (-U + \beta_{PF} \sqrt{E})$ で示され、低温領域のそれにくらべ高温領域では5倍ほど大きくなっている。したがって Poole-Frenkel 効果で伝導機構を説明してきたが、低温領域と高温領域での伝導過程がまったく同

一のものと考えることができない。

普通、有機固体ではガラス転移温度以上では分子運動が非常に容易となり特に PET では高温でイオン性のキャリアーが豊富となる。高温領域ではこれらのイオンがキャリアーとしてのふるまいと、空間電荷層の形成による影響がかさなってくるためと考えられる。

先にのべた³⁾Amborski らはイオン伝導の根拠として結晶化度の増加によって導電率と活性化エネルギーは低下することを述べている。しかし本実験の結果では導電率は結晶化度とともに低下しているが傾きは大きくなっている。このことは熱処理による結晶化の進行過程で結晶内の欠陥および結晶-非晶界面などの比較的深いレベルにトラップされた電子の熱放出がきいてくるためと考えられる。

最後に、この紙面をおかりして、IR 等の測定で御助力下さいました、応用化学科助教授稲垣慎二氏に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 犬石, D.A.Powers : 電学誌, **77**, 1072 (昭32)
- 2) Y.Inuishi & D.A.Powers : J.Appl.Phys., **28**, 1017 (1957)
- 3) L.E.Amborski : J.Polym.Sci., **62**,331 (1962)
- 4) G.Lengyel : J.Appl.Phys., **37**, 807 (1966)
- 5) A.C.Lilly, Jr. & J.R.McDowell : J.Appl. Phys, **39**, 141 (1968)
- 6) 田中, 犬石 : 電学誌 **89**, 75 (昭44)