

## 論 文

# 熱刺激電流による多孔体ポリプロピレンの トラップ評価と帶電特性

吉田 福 蔵<sup>\*1</sup>, 吉浦 昌彦<sup>\*</sup>

(2009年9月28日受付; 2010年2月5日受理)

## Charge Trap Parameters Studied by Thermally Stimulated Current and Charging Property in Porous Polypropylene Film

Fukuzo YOSHIDA<sup>\*1</sup> and Masahiko YOSHIURA<sup>\*</sup>

(Received September 28, 2009; Accepted February 5, 2010)

It is well known that the charge storage of a polymer is influenced by the charge carrier traps. Charge trap parameters and charging property of porous and solid polypropylene (PP) films were studied using thermally stimulated current (TSC). We proposed already the Asymptotic Estimation Method (AEM) to evaluate trap parameters such as the energy depth of the trap  $E_t$  and the escape frequency factor  $\nu$  from TSC spectrum caused by multiple carrier traps, separately. To describe the  $\nu - E_t$  correlation, the trap sites caused by the porous structure were evaluated in the range of 1.0–1.1 eV. In addition, the  $\nu$  values for those trap sites were found to be in the range  $10^{11}$ – $10^{12}$  s<sup>-1</sup>. A comparison of surface potential decay revealed that drawing treatment caused discharge property by heating and the porous structure in the PP film induced charge storage stability.

### 1. はじめに

高分子材料には、優れた機械的特性、軽量、成型が容易、鋳びない等、天然有機材料にない特質があり、いまや現代社会の維持にはなくてはならない存在になっている。その中で多孔体高分子<sup>1-3)</sup>は、多様な機能性を携えたエレクトロニクスデバイス材料の一つとして、その特質が発現できる種々のメカニズムを解明することが重要になっている。その一つに、母材ポリマーと孔が形成する帶電機構を調べることが必要となる。帶電現象には、トラップの存在が大きな役割を果たしているが、多孔体ポリマーに関する帶電機構には、不明な点が多く、鋭意研究が進められている。そこで従来からトラップを調べる計測法としては、熱刺激電流(Thermally Stimulated Current; 以下TSCと略記)法<sup>4-7)</sup>が有効であり、特にトラップのエネルギー分布の評価に優れている。

本研究では耐熱温度が熱可塑性プラスチック中では高いポリプロピレンの多孔体ポリマーフィルムを用いた。実験はTSC計測の他に、帶電電荷量そして帶電電荷の温度特性が直接調べられる熱刺激電荷減衰(Thermally Stimulated Charge Decay; 以下TSCDと略記)測定<sup>8)</sup>を行った。TSCスペクトルの分離には、漸近解法<sup>9)</sup>トラップ分離システム(以下、AEM分離法)を導入、昇降温による試料への熱履歴の影響を極力

低減させたTSC全体図を適用した。その結果、本研究ではトラップのエネルギー準位 $E_t$ だけでなく、離脱周波数因子 $\nu$ からの解析にも言及でき、無孔体ポリマーとの比較から、多孔体ポリマーが形成するトラップと帶電性との関係を調べた。

### 2. 試料及び実験方法

実験試料は、フィルム状態の異なる三種類のポリプロピレン(PP)である。二種類の無孔体(無延伸フィルム(厚み50 μm)と二軸延伸フィルム(厚み50 μm), 各々、フタムラ化学(株))と多孔体二軸延伸フィルム(厚み75 μm)であり、それぞれPP1, PP2, そしてPP3と呼ぶ。PP3の孔の大きさは数μm程度である。

図1には各種実験の電極部を示す。表面電位 $V_s$ のグリッド電圧 $V_g$ 依存性実験は、ニードル電極の電圧 $V_N$ を±3 kVとし、グリッド電圧 $V_g$ を±2 kV程度以内で実施した。TSC測定はコロナ荷電による実電荷注入で行った。コロナ荷電後、図1に示

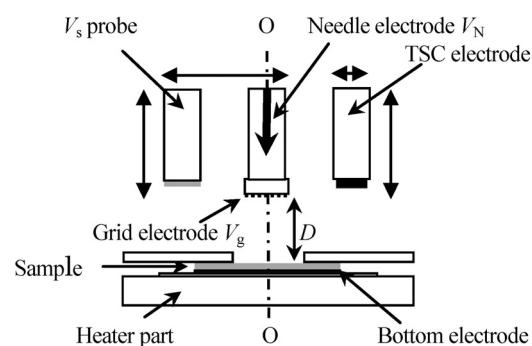


図1 実験装置の電極部構造

Fig. 1 Schematic diagram of electrode configuration.

**キーワード:** 热刺激電流, 多孔体, トラップ準位, 離脱周波数因子, ポリプロピレン

\* 大阪工業大学(535-8585 大阪市旭区大宮5丁目16番1号)

Osaka Institute of Technology, 5-16-1, Omiya, Asahi-ku,  
Osaka 535-8585, Japan

<sup>1</sup> yoshida@rsh.oit.ac.jp

す中心軸(O-O)にTSC 上部電極を移動させ、コンタクトレス回路 ( $D = 1$  mm) で昇温速度  $\beta$  として  $3\text{ K}/\text{min}$  とし、 $250\text{ K}$  から  $430\text{ K}$  の温度域でTSCスペクトルを測定した。無孔体フィルムの片面には真空蒸着により銅電極を、そして多孔体は機械的に下部電極を圧着した構成で用いた。また、TSCD測定はコロナ荷電後、上部電極を表面電位プローブ(図1中の  $V_s$  プローブ)に変えるだけで、基本的にTSCと同じ操作である。

### 3. 実験結果

#### 3.1 表面電位のグリッド電圧依存性

ニードル電圧  $V_N$  を  $\pm 3\text{ kV}$  とし、グリッド電圧  $V_g$  を変化させたときの三種類のPPフィルムの表面電位  $V_s$  を図2に示す。コロナ放電条件は  $1\text{ atm}$ 、室温下で放電時間( $t_d$ )として  $60\text{ s}$  で実施した。

どのPPフィルムにおいてもプラス荷電での帶電電位が高いのがわかる。プラス荷電においては、 $V_g$  の約  $1\text{ kV}$  まで  $V_s$  が比例して増加し、その後  $V_s$  は飽和傾向を示す。一方マイナス荷電では、各PPフィルムで最大帶電電位に明確な差がみられ、PP3で最も高い。そしてPP1の  $V_s$  は最も低く、 $t_d$  を  $600\text{ s}$  まで長くしても顕著な  $V_s$  の増加は確認されなかった。

#### 3.2 表面電位等温減衰

図3には、 $1\text{ atm}$  下の室温条件での正・負コロナ荷電による表面電位の等温度減衰特性を示す。縦軸は測定開始時の表面電位  $V_{so}$  で規格化し、各PPフィルムで上方にシフト(1目盛り  $0.01$ )させて表示している。マイナス荷電の場合、3 h 経過時でもほとんど電位の減衰がなく、PP1(▲)とPP3(●)で約1-2%の上昇がみられる。一方、プラス荷電ではPP1(△)とPP2(□)で電位の低下があり、3 h 経過時、初期値の約4%の減衰がある。各特性から、長時間側の緩やかな減衰からの時定数  $\tau$  を求めると、両無孔体はオーダー的には同じ( $10^5\text{ s}$ )であるが、多孔体では一桁長い。アワーオーダーではPP1( $\tau_1$ )が  $121\text{ h}$ 、PP2( $\tau_2$ )が  $161\text{ h}$ 、そしてPP3( $\tau_3$ )が  $806\text{ h}$  となった。つまり多孔体(PP3)の時定数は、PP1の約5日に対して、6.7倍の約34日と長くなっている。

#### 3.3 TSCD特性

一般に電気電子材料の帶電性を調べる上で、温度条件は重

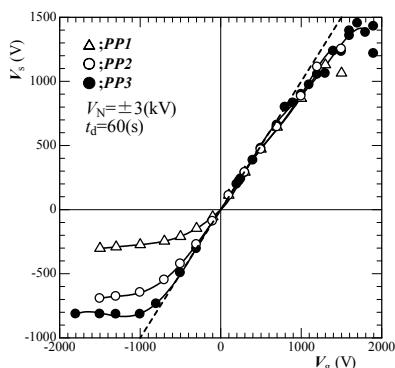


図2 表面電位  $V_s$  のグリッド電圧  $V_g$  依存性

Fig. 2  $V_g$  dependence of polypropylene films on  $V_s$

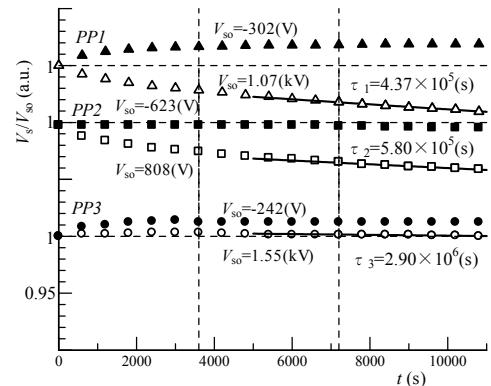


図3 多孔体PP及び無孔体PPの室温における表面電位等温減衰特性(▲, ■, ●:マイナス荷電, △, □, ○:プラス荷電)

Fig. 3 Isothermal surface potential decay curves for porous and solid PP films at room temperature (▲, ■, ●: - charged, △, □, ○: + charged).

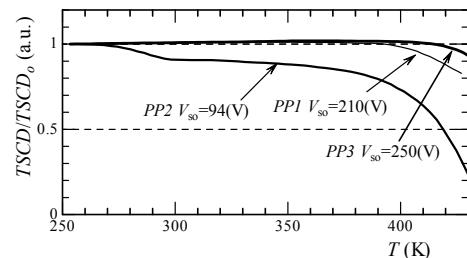


図4 プラス荷電によるPPフィルムのTSCD特性

Fig. 4 TSCD characteristics from positively corona-charged PP films.

要なファクターとなる。そこで正・負コロナ荷電させた三種類のPPフィルムの熱刺激電荷減衰(TSCD)実験を行った。図4にはプラス荷電での各フィルムのTSCD特性を示す。TSCD特性は昇温開始時( $250\text{ K}$ )の初期値( $TSCD_0$ )で規格化している。

無延伸フィルム(PP1)で約  $390\text{ K}$  以上、また二軸延伸フィルム(PP2)では約  $280\text{ K}$  から電荷の減衰が現れ、約  $385\text{ K}$  以上からの減衰が顕著であるのがわかる。一方、多孔体フィルム(PP3)は、約  $410\text{ K}$  以上の温度から電荷の減衰がみられる。 $430\text{ K}$  の温度において、PP1は初期帶電電荷の約  $20\%$ 、PP2では約  $78\%$  の減衰となるが、PP3では約  $7\%$  と僅かの減衰である。この傾向は、表面電位等温減衰から求めた  $\tau$  の長さと一致している。

#### 3.4 TSC特性

図5(a)から図5(c)にはPP1、PP2そしてPP3の各フィルムのTSC特性を示す。TSCは  $3\text{ K}/\text{min}$  の昇温速度で、観測温度  $250\text{ K}$  から  $430\text{ K}$  までにシールド遮蔽した外部回路に流れるコンタクトレス電流である。図中において、太線がプラス荷電、細線がマイナス荷電であり、帶電後1回目の昇温は実線、1回目測定後急冷し、そのまま加熱し、2回目に行った測定を破線で示している。

PP1フィルムのTSCスペクトル(図5(a))において、プラス荷電TSCはマイナス荷電TSCに比べ、非常に大きな信号として観測されている。そして2回目の昇温ではトラップ電荷がほとんどクリーニングされているが、約  $370\text{ K}$  付近に信号がみられる。挿入図

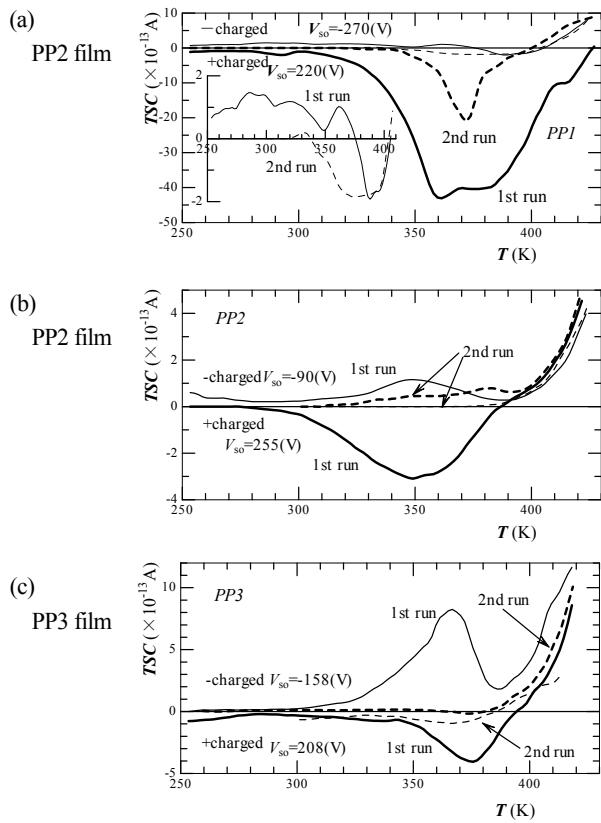


図 5 無孔体 PP 及び多孔体 PP の TSC 特性

Fig. 5 TSC characteristics for porous PP and solid PP.

はマイナス荷電 TSC の拡大図である。約 250 K から約 375 K において複数個の TSC ピークが温度的に重複して観測され、約 375 K から約 405 K 付近に反転 TSC がみられる。2 回目の昇温では反転 TSC の温度域が拡大している。しかし同一試料でも、2 回目の昇温でみられるこのような信号は、観測されないこともあるため、その原因は不明である。現段階では、一度デトラップした電荷が、残留電荷として残り、再トラップしたことによる影響と考えている。

次に PP2 フィルムでは(図 5(b)), プラス・マイナス両荷電で約 350 K 付近に TSC スペクトルの最大値が観測されている。そして両荷電で 1 回目・2 回目昇温において、約 390 K 付近から温度上昇と共にプラス方向に増大する電流が流れている。

一方、PP3 フィルムでは(図 5(c)), マイナス荷電で約 370 K 附近、プラス荷電で約 375 K 附近に TSC スペクトルの最大値が観測されている。2 回目昇温では約 390 K 付近から温度上昇と共にプラス方向に増大する電流が流れている。特に、マイナス荷電の 1 回目昇温 TSC スペクトルにおいては、上記の増大電流に重複して約 410 K 付近にショルダーが観測されている。

図 6 は試料をセットせずに上部・下部金属電極だけの構成で開回路に流れる電流  $I_n$  を測定した結果である。電流  $I_n$  は、昇温操作によって発生する熱雑音(測定する試料や電極構成によって変わる)、回路系に発生する不規則な雑音など除去できない電流成分だけであるのがわかる。つまり、図 5 に示した TSC の約 390 K 以上の高温域で観測された電流とランク試験の結果を比

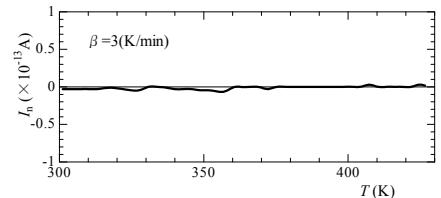


図 6 試料を挿入しない場合の測定系の電流

Fig. 6 TSC recorded with no sample material.

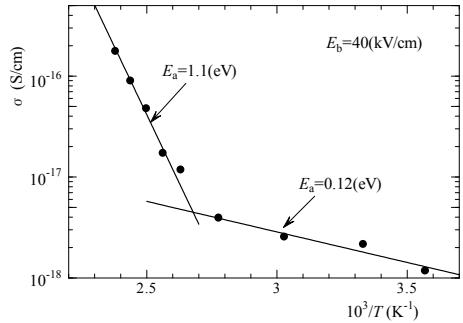


図 7 無孔体無延伸 PP の導電率の温度依存性

Fig. 7 Temperature dependence of conductivity in solid PP film.

較すると、増大する電流は、試料フィルム中の現象であると考えられる。

### 3.5 導電率の温度依存性

一般に高分子の高温域での伝導は、イオン伝導による電流の増加が考えられている<sup>10)</sup>。今回、どの PP フィルムでも観測された高温域の増大電流は、PP フィルムのイオン伝導が支配的になる温度域である<sup>10)</sup>。そこで、このことを導電率  $\sigma$  の温度依存性から調べた。図 7 は PP1 フィルムを例に、導電率の温度依存性を調べた結果である。導電率は図 1 において、上部電極を下げ( $D=0$ )、閉回路とし、電界( $E_b=40$  kV/cm)を印加後の直流電流の一定値から計算した。特に約 380 K 以上で、導電率の増大が顕著であるのがわかる。この温度域は、TSC が温度上昇と共に増大する温度域と一致している。そして、高温域の導電率が温度に対してアレニウス型を示していることから、導電率の増大は、イオンが伝導を担っていると考えられる。つまり、温度上昇と共に増大する電流は、フィルムの加熱によって熱解離するイオン濃度、及び自由体積が増大することによって流れたものと考えている。

傾きから計算した見かけ上の活性化エネルギー  $E_a$  は、約 1.1 eV, 0.12 eV となった。これらの活性化エネルギー値は、実電荷の脱トラップを介した電流以外の信号を含むため、TSC からの分離結果と直接比較することはできないが、高温側の  $E_a$  は、イオンを束縛している何かのエネルギーを評価したものと考えられる。

### 4. TSC スペクトルの分離

一般に観測される TSC スペクトルは、単一トラップ寄与は希であり、ほとんどの実測 TSC スペクトルは、複数個の TSC スペクトルが温度的に重複寄与している。このような場合、試料に昇温・冷

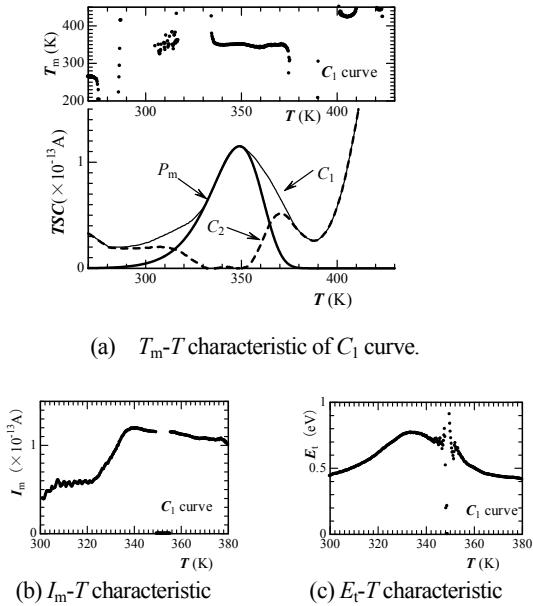


図8 AEM 分離過程の一例

Fig. 8 An example of AEM separation method.

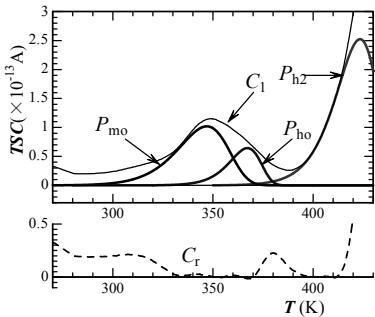


図9 AEMによる分離結果

Fig. 9 An exactly separated TSC spectra by AEM.

却の繰り返し温度サイクルを必要回数与えることで、信号の分離を実施するが、逆に、この熱サイクルが原因で、TSCスペクトルからトラップパラメータを評価する際に与える影響は無視できない。これを解決するには、熱履歴が試料に与える影響を極力低減できる一度きりの測定データから、独立したTSCスペクトルへの寄与の分離ができるAEM評価が不可欠である。

図8(a)から(c)は、図5(b)のマイナス荷電TSCスペクトル(図8(a))のC<sub>1</sub>曲線にAEM分離法を適用した結果である。図8(a)の上図はC<sub>1</sub>曲線全体にν法<sup>9)</sup>を適用し、そのT<sub>m</sub>-T特性を示す。そして順次、C<sub>1</sub>曲線にAEM(I(図8(b):I<sub>m</sub>-T特性), AEMLH(図8(c):E<sub>t</sub>-T特性)を適用後、三特性のフラット域の単純平均から計算したTSCスペクトルを図8(a)のP<sub>m</sub>ピークとして示す。次にC<sub>1</sub>曲線からP<sub>m</sub>ピークを除去した結果(C<sub>2</sub>曲線)にも同様にAEMを適用していく、このような過程を必要回数繰り返す。最終的に分離した結果を図9に示す。三つのTSCスペクトルに分離でき、下図には拡大表示したC<sub>1</sub>曲線から分離したTSCスペクトルを除去した残留電流(C<sub>r</sub>)を示す。

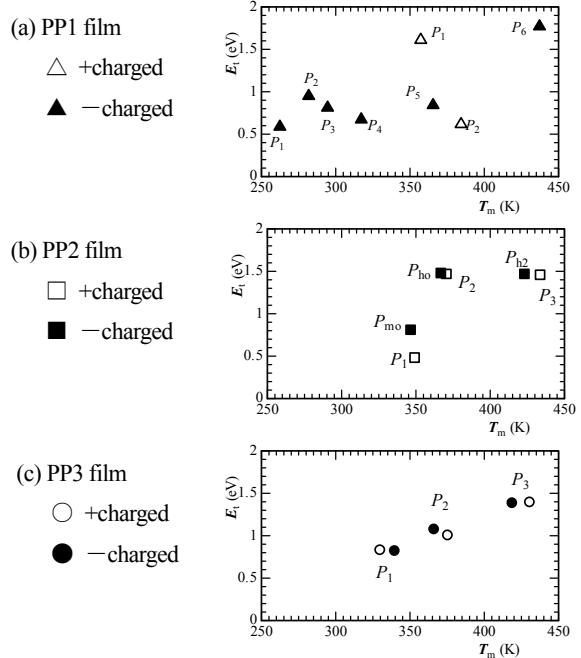
## 5. 検討

実測したTSCスペクトルからトラップの情報を正確に評価するには、独立した單一トラップに信号を分離しなければならない。本章ではAEM分離法を適用し、その情報であるE<sub>t</sub>と離脱周波数因子から比較・検討する。

### 5.1 トラップ準位と観測温度

図10(a)から図10(c)は、分離評価したトラップ準位E<sub>t</sub>をTSCスペクトルのピーク温度T<sub>m</sub>で示した結果である。図中に示す各ピーク(P)の添え字は、番号が大きいほど高温域で分離したトラップを表している。一般に観測温度域が高温になる程、トラップ準位はより深くなる。しかし、分離した結果は、一概にそのような結果とならず、これにはいろいろなトラップの起因が考えられる。

図10(a)に示す無孔体無延伸フィルム(PP1)は、マイナス荷電で350 K以下にE<sub>t</sub>として約0.59–0.95 eVの4つのトラップ(P<sub>1</sub>ピークからP<sub>4</sub>ピーク)が存在している。350 K以上の温度域にはマイナス荷電は(P<sub>5</sub>ピークの0.841 eV, P<sub>6</sub>ピークの1.77 eV)のトラップ、プラス荷電は(P<sub>1</sub>ピークの1.61 eV, P<sub>2</sub>ピークの0.617 eV)のトラップが存在している。同じ無孔体でも二軸延伸フィルム(PP2)のトラップ準位は、図10(b)に示す。両荷電極性ともに三つのトラップがほとんど同温度域に存在し、すべて約350 K以上に観測されている。P<sub>ho</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>h2</sub>そしてP<sub>3</sub>ピークの4つのピークは、荷電極性に依存せずE<sub>t</sub>として約1.5 eVが評価されている。また、PP1とPP2のマイナス荷電どうして比較すると、二軸延伸させることでトラップ数が減少しているのがわかる。

図10 トラップ準位E<sub>t</sub>の比較Fig. 10 Comparison of separated E<sub>t</sub> values.

次に多孔体二軸延伸フィルムの分離結果を図 10(c)に示す。分離した TSC スペクトルの温度域は、荷電極性に依存せず、350 K 以下に両  $P_1$  ピーク、350–400 K の温度域に両  $P_2$  ピーク、そして 400 K 以上に両  $P_3$  ピークが観測されている。 $E_t$  は低温域のトラップから順次、平均して 0.821 eV, 1.04 eV, そして 1.39 eV と評価され、荷電極性に依存していないのがわかる。

## 5.2 離脱周波数因子との相関

高分子の帶電機構を調べるには、 $E_t$  からのエネルギー分布を求めるだけでは不十分である。特に、帶電性能の耐熱性を追求するためには、トラップの離脱周波数因子  $\nu$  (1/s) の評価が重要な情報となり得る。 $\nu$  は、TSC 基本式の最大値を与える条件から導出でき<sup>11)</sup>、次式となる。

$$\nu = \frac{\beta E_t}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right) \quad (1)$$

但し、 $k$  はボルツマン定数である。 $\nu$  値を評価するには、TSC スペクトルの  $T_m$  と  $E_t$  が必要で、AEM 分離法では分離した各 TSC スペクトルから両方の値が得られる。そこで、図 11 は 5.1 で述べたトラップ準位  $E_t$  を、離脱周波数因子  $\nu$  との関係として調べた結果である。いま多孔体フィルムで分離した  $P_1$  ピークから  $P_3$  ピークにおける  $\nu$  と  $E_t$  の関係から、それらを領域 I, II, III とする。

すると無孔体二軸延伸フィルムで形成されたトラップ( $P_{mo}$ ,  $P_{h2}$ ,  $P_3$ )は、多孔体フィルムの領域 I と領域 III に存在し、無孔体無延伸フィルムは領域 I にある  $P_5$  ピーク以外は、広く分布しているのがわかる。そこで、多孔体フィルムの  $P_1$  ピーク(領域 I)と類似のトラップの物性( $E_t$  と  $\nu$ )を示すのは、無延伸の  $P_5$  ピーク(▲)のトラップと二軸延伸の  $P_{mo}$  ピーク(■)のトラップであるのがわかる。次に領域 III に存在する多孔体の両  $P_3$  ピーク(●と○)のトラップは、二軸延伸の  $P_{h2}$  ピーク(■)及び  $P_3$  ピーク(□)の各トラップと類似している。これらのトラップは、400 K 以上にピークを持ちイオン伝導に関与したものと考えられるが、現段階において、詳細は不明である。多孔体の  $P_1$  ピークのトラップは、無孔体無延伸状態でも形成されているトラップである。高分子物質の延伸構造は複雑であるが、延伸により結晶化度が増す。すると無延伸状態では、それによるトラップが領域 I を含め、その近傍に多く分布

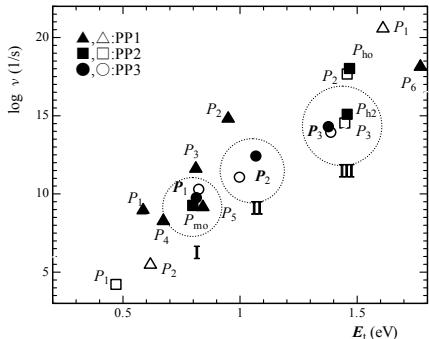


図 11 トラップの  $\nu$  と  $E_t$  の関係

Fig. 11 Correlation of escape frequency factors  $\nu$  with  $E_t$  values.

( $P_1$ (▲)- $P_4$ (▲))していることから、領域 I のトラップは主に非晶質部分、一方、領域 III の近傍に存在する  $PP2$  のトラップ( $P_{ho}$ (■)と  $P_2$ (□))は二軸延伸したものであるので、結晶化度が高いことから、結晶質部分で形成されているものと考えられる。これらの結果、領域 II に存在する多孔体の  $P_2$  ピークのトラップは、ポリプロピレンフィルムを多孔体構造にすることによって形成されたものと考えられる。

また、二軸延伸した PP でも  $PP2$  の TSCD 特性は、 $PP3$  に比べ荷電減衰が顕著であった。このことを  $\nu$  と  $E_t$  の関係から検討してみる。領域 I と領域 III には  $PP2$  のトラップが存在し、これらのトラップは類似の性質であることを考慮すると、両フィルムの TSCD 特性の違いを反映しているトラップは、図 11 での  $PP3$  の両  $P_2$  ピーク(●と○)と、 $PP2$  の  $P_{ho}$  ピーク(■)と  $P_2$  ピーク(□)であると考えられる。そこで  $PP2$  と  $PP3$  の各トラップの違いをプラス荷電のトラップの  $\nu$  と  $E_t$  の関係から次のように考えてみる。 $PP2$  の  $P_2$  ピーク(□)と  $PP3$  の  $P_2$  ピーク(○)の  $E_t$  値は、それぞれ 1.46 eV, 1.00 eV であるが、 $T_m$  は  $PP3$  の方が約 5 K 高温域にある。この結果  $PP3$  の  $\nu$  は、 $PP2$  に比べ約 6 衍( $PP2; 10^{17} 1/s$ ,  $PP3; 10^{11} 1/s$ )の大幅な減少となり、 $PP3$  の伝導を高温域へ移行させている。つまり、 $PP3$  の  $P_2$  ピークは多孔構造由来のトラップと考えられるので、無孔体二軸延伸フィルムを多孔体にすることで、高温での電荷保持性能の向上に働くトラップであることを  $\nu$  と  $E_t$  の関係から検証している。

## 5.3 帯電電位の減衰量

TSC 測定において昇温開始温度時の帯電電位( $V_{so}$ )と測定後の室温における残留帯電電位( $V_{se}$ )を測定し、その減衰量を計算した。表 1 はその結果である。帯電電位の減衰量( $\Delta V_{s,TSC}$ )は、 $V_{so}$  値に対する TSC 測定後の減衰量を表す。また ave.  $\Delta V_{s,TSC}$  値は、両荷電極性での  $\Delta V_{s,TSC}$  の平均を計算している。 $V_{sm}$  値は、図 2 での最大帯電電位である。無孔体二軸延伸( $PP2$ )フィルムの場合、両荷電極性ともに減衰量は約 95%以上と非常に多い。この内、プラス荷電した  $PP2$  フィルムは、延伸によりトラップ数が減少したこと、トラップの  $\nu$  が高い( $10^{17} 1/s$ )ことで、TSC 測定後の帯電電荷量が激減したと考える。

これに対し、多孔体二軸延伸( $PP3$ )フィルムになると、両無

表 1 TSC 測定後の帯電電位の減衰量の比較

Table 1 Comparison of charge decay after TSC measurement.

実験試料	極性	$V_{sm}$ (V)	帯電電位の減衰量	
			$\Delta V_{s,TSC}$ (%)	ave. $\Delta V_{s,TSC}$ (%)
PP1	—	-297	-29.7	-33.4
	+	1097	-37.0	
PP2	—	-685	-97.8	-96.6
	+	1253	-95.4	
PP3	—	-816	-16.5	-12.1
	+	1470	-7.69	

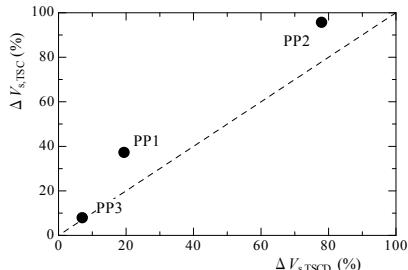


図 12 TSC 及び TSCD 測定後の電荷減衰量の比較

Fig. 12 Comparison of charge decay after TSC and TSCD measurements from positively corona-charged PP films.

孔体フィルムに比べ、両荷電極性ともに  $\Delta V_{s,TSC}$  が少ない。これを ave.  $\Delta V_{s,TSC}$  値でみると、上述した無孔体無延伸で約 33% の減衰、無孔体二軸延伸で約 97% の減衰、そして多孔体二軸延伸で約 12% の減衰となっている。つまり多孔体状態にすることで、二軸延伸であっても無孔体無延伸状態よりも、逆に ave.  $\Delta V_{s,TSC}$  値が約 1/3 低減している。このことは、多孔構造が形成したトラップの働きと考えられ、帶電電位の減衰量からも温度上昇に対して高い電荷の保持性能を有することを示している。

図 12 は TSC 及び TSCD 測定後の帶電電位の減衰量を比較した結果である。横軸の値は TSCD 測定において  $V_{so}$  に対する 430 K での電位の減衰量( $\Delta V_{s,TSCD}$ )、縦軸の値は表 1 中のプラス荷電による  $\Delta V_{s,TSC}(\%)$  を示す。両減衰量は絶対値で表している。図中の破線による直線は TSC 及び TSCD 測定による両減衰量が比例関係にあることを示し、TSC 現象がそのまま TSCD を反映していることを意味する。直線上の変化は理想的なケースであるが、同一温度範囲で TSC 及び TSCD 測定を行ったとき、例えば最高温測定温度での  $\Delta V_{s,TSCD}$  が 100% となった場合、同様に  $\Delta V_{s,TSC}$  も 100% となる。これはトラップに捕獲され、帶電に寄与していた電荷が、すべて昇温により開放され TSC として測定されたことを表す。また減衰量が 50% とすると、残りの 50% は帶電電位の残留量となり、測定温度範囲を超える高温域に帶電に寄与するトラップ現象等があることを推定している。

三種類の PP による  $\Delta V_{s,TSC}$  は、 $\Delta V_{s,TSCD}$  に対し比例関係にあるのがわかる。PP3 はほとんど直線上にあるものの PP1 と PP2 に関しては、直線より上に位置している。このことは  $\Delta V_{s,TSC}$  が  $\Delta V_{s,TSCD}$  よりも多いことを表しているが、定性的には直線変化と一致している。

一方、帶電電位の残留量は PP3 が最も多く、次いで PP1 そして PP2 となる。まず無孔体の PP1 と PP2 で  $\Delta V_{s,TSC}$  から残留量を比較すると、PP2 ではほとんどないものの、PP1 で約 60% の帶電に寄与する電荷が残り、これは多くの非晶質部分で形成されるトラップの存在を示唆している。これに対し、PP3 は 430 K の加熱後も約 90% の帶電電位が残っている。

一般に多孔構造の孔の部分は、コロナ荷電することで疑似

双極子を形成するといわれている。この巨大双極子と実電荷トラップ間でどのような相互作用が働き、またそのメカニズムがどうであるかは、今後更に検討する必要がある。しかし、今回、TSC スペクトルを分離解析した結果を踏まえれば、 $\nu$  値の減少が伝導をより高温度域に移行させていること、更には高温域においても疑似双極子の何らかの働きとしてトラップ電荷を束縛する等考えると、このことも一因として帶電電位の高い耐熱性に繋げていると思われる。

## 6. 結 論

PP 無延伸、二軸延伸フィルム及び多孔体二軸延伸 PP フィルムを用いて、コロナ荷電による帶電特性、そして TSC 測定を行い、次のことを明らかにした。

- (1) 無孔体、多孔体に關係なく、高分子ポリプロピレンはプラス荷電の方がマイナス荷電よりも最大帶電電位が高かった。最大帶電電位は、多孔体フィルムが最も高く、無孔体二軸延伸そして無孔体無延伸フィルムの順であった。
- (2) 複合 TSC スペクトルを AEM 分離法で分離評価し、トラップ準位  $E_t$  だけでなく離脱周波数因子  $\nu$  も求めた。その結果、
  - (a) 多孔体フィルムのトラップは、 $\nu$  と  $E_t$  の関係から三領域に分布することがわかった。
    - 領域 I  $E_t$ : 0.80–0.84 eV,  $\nu$ :  $10^9$ – $10^{10}$  1/s
    - 領域 II  $E_t$ : 1.0–1.1 eV,  $\nu$ :  $10^{11}$ – $10^{12}$  1/s
    - 領域 III  $E_t$ : 1.4–1.5 eV,  $\nu$ :  $10^{14}$ – $10^{15}$  1/s
  - (b) 無孔体フィルムとの比較から、領域 I のトラップは、主に非晶質部分、領域 II のトラップは多孔体構造によるもの、そして領域 III のトラップはイオンの振る舞いに關係しているものと考えられる。
- (3) 離脱周波数因子の減少、TSCD 及び帶電電位の減衰量から、多孔体の温度上昇に対する電荷保持性能の向上を確認した。

## 参考文献

- 1) Z. Xia, S. Ma and X. Qiu: J. Electrostat., **58** (2003) 265
- 2) 石井啓介、永田邦裕、大澤裕、難波典之: 電気学会論文誌A, **129** (2009) 373
- 3) Y. Cao, Z. Xia, Q. Li, J. Shen, L. Chen and B. Zhou: IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul., **5**, 1 (1998) 58
- 4) 池崎和男: 静電気学会誌, **24** (2000) 193
- 5) 石本和之、田中祀捷、大木義路、関口洋逸、村田義直: 電気学会論文誌A, **129** (2009) 97
- 6) 池崎和男、村田雄司: 静電気学会誌, **30** (2006) 14
- 7) R. Chen and Y. Kirsh: *Analysis of Thermally Stimulated Processes*. Pergamon Press, Oxford (1981)
- 8) 鈴木暁大、竹内学: 静電気学会講演論文集'06, p. 59, 静電気学会(2006)
- 9) 吉田福蔵、前田成欣: 電気学会論文誌A, **111** (1991) 323
- 10) 大木義路: 「誘電体物性」, 培風館 (2002)
- 11) 前田成欣、阪口清和: 応用物理, **48** (1979) 955