UDC 537.226.82:535.215.2
621.315.616.96:678.746.22

論 文

56-A 50

PET のトラップ電子による TSC の照射光波長依存性

正 員 伊 藤 大 佐 (東 芝)

正 員 中 北 倫 男 (東 芝)

1. ま え が き

最近、熱刺激電流 (TSC) によるポリマーの電気特性の研究が広く行なわれており、誘電特性や電子トラップの研究に利用されている。この方法をポリマーの電子トラップの研究に適用するには、ポリマー中のトラップ電子がどのような TSC を生じるかを十分知っておく必要がある。しかし、単一のトラップレベルを持つポリマーの TSC の研究のような基礎的なデータがほとんどないため、無機結晶からのアナロジーでトラップの深さなどが議論されているのが現状である⁽¹⁾⁽²⁾。また、双極子やイオンによる TSC からトラップ電子の TSC を分離しなければならないという問題もあり、この手法により得られた電子トラップに関する情報が確実なものになるまでには、まだ多くの研究の積み重ねが必要であるように思われる。

高分子電気絶縁材料のなかでは、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムが TSC の基礎的な研究対象として比較的良く用いられているが、PET の TSC のうち双極子による TSC が日野氏らにより⁽³⁾、またトラップ電子による TSC は Creswell 氏⁽²⁾や高井氏ら⁽⁴⁾により研究されてきた。これらの結果で興味深い点は、液体窒素温度から 50°C 付近までの温度領域では双極子の配向の活性化エネルギー⁽³⁾とトラップ電子のデトラッピングの活性化エネルギーの値⁽⁴⁾とはなぜか良く一致する結果となっていることである。分子運動と電子のデトラッピングの間に密接な関係があることは以前から指摘されているが⁽⁵⁾、上述の双極子

による TSC とトラップ電子による TSC の活性化エネルギーの一致も、このような観点から議論されている⁽⁴⁾。一方、光学的に評価した活性化エネルギーの値も、Photostimulated Detrapping Current (PSDC) の手法により測定されているが、熱的に測定した活性化エネルギーの値よりも一けた大きい結果が得られている⁽⁴⁾。

本研究は PET の TSC がどのような電子トラップにより生じるのかを明らかにする目的で行なわれた。本論文では PET 中のトラップ電子の一部を、特定の波長の可視光を照射することによりデトラッピングさせた試料の TSC を測定した。そして、この結果をデトラッピングをさせない場合の TSC と比較検討することにより、PET の TSC とトラップの深さの関係について論じた。すなわち、TSC の現われる温度とトラップの深さの分布の対応関係を明らかにしようというものである。

2. 実 験

〈2・1〉 実験原理 TSC の測定でトラップ電子のデトラッピング現象を研究する場合に、昇温過程でコレクティング電圧を印加する方法がある⁽⁶⁾。このコレクティング電圧により、デトラッピング電子を一方へのみドリフトさせようというものである。この方法を極性基を含む物質に適用する場合には、極性基の配向に対する注意が必要である。すなわち、例えば有極性物質にコレクティング電圧を印加しながら昇温を行なうと、極性基の配向が自由になる温度で分極が始まるため、分極電流 (TSPC と呼ぶ) が流れる。この分極電流の極性はコレクティング電界により方向が決められるデトラッピング電流の極性と同一であるため、このままでは両者を区別することは難しい。そこで、McKeever 氏らは次のような分離方法を考えた⁽⁷⁾。

Light Irradiation Effects on TSC due to Trapped Electrons for PET. By Daisuke Ito, Member & Tsunoo Nakakita, Member (Research and Development Center, Toshiba Corp.).
伊藤大佐: 正員, 東京芝浦電気(株)総合研究所
中北倫男: 正員, 東京芝浦電気(株)総合研究所

第1図 実験装置

Fig. 1. Experimental apparatus.

トラップ電子をトラップに蓄積させる前に、コレクティング電圧を印加し、試料を十分高い温度まで昇温させて分極をあらかじめ完了させておく。その後、コレクティング電圧を印加したままで試料を冷却し、紫外光照射などの方法でトラップに電荷を蓄積させる。引き続きコレクティング電圧を印加して行なわれる昇温過程で現われる TSC には TSPC は含まれない。本論文で用いた実験方法は、基本的にはこの McKeever 氏の方法と同一である。ただし、トラップ電子の光によるデトラッピング効果を利用するため、紫外光照射により蓄積させた電子を、引き続き可視光照射により一部デトラッピングさせる実験も行なった。

〈2・2〉実験装置 厚さ $9\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (ダイアホイル: 結晶化度 $\sim 60\%$) に半透明の金電極 (直径 20mm) を真空蒸着したものを試料として用いた。試料を第1図に示す容器内にセットし、高真空 ($\sim 10^{-6}\text{Torr}$) に排気後実験を行なった。同図中に試料部拡大図も示した。TSC は -190°C から 150°C の温度領域で測定した。キャリア生成のための紫外光照射およびデトラッピングを目的とした可視光照射のための光源には、 1kW の水銀ランプを用い陽極側から照射した。キャリアを生成し、トラップに蓄積させる場合には、水銀ランプの紫外光成分のみをフィルタを通して照射した。

トラップされたキャリアを光によりデトラッピングさせるときには、種々の透過波長領域の色ガラスフィルタを用い、主として水銀ランプの可視光成分を選択して照射した。また、この場合、赤外波長の光の成分を取除く必要のあるときには、可視光照射時に赤外カ

PC の大きさは TSC などより約一けた大きい

第2図 実験順序

Fig. 2. Experimental procedure.

ットフィルタ IRQ 80 を併用した。このフィルタは $7,000\text{\AA}$ 以上の波長の光をカットする。TSC 測定時の昇温速度は、 $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であり、電流の測定には振動容量形微小電流計 (Carry 31 型) を用いた。

〈2・3〉実験方法 実験方法の一例を第2図に示す。まず、コレクティング電圧を室温の試料に印加する [(a)図]。印加時に充電電流が流れる [(b)図]。そのまま試料温度を 150°C まで昇温する [(c)図]。その過程で TSPC が観測される [(b)図]。試料温度が 150°C になったら第1図に示すように容器の液体窒素ために液体窒素を注入し、コレクティング電圧を印加したままで試料温度を -190°C に下げる [(c)図]。

試料の温度が安定したところで、キャリア生成のため 10 分間紫外光照射を行なう〔(d)図〕。照射中に一定の光電流(PC)が流れる〔(b)図〕。トラップキャリアを可視光でデトラッピングさせる場合には、引き続き 30 分間可視光を照射する〔(e)図〕。この場合には時間と共に減衰する光電流(DC)が流れる〔(b)図〕。その後、7°C/min で試料温度を上昇させると〔(c)図〕、昇温過程でトラップキャリアによる TSC が観測される〔(b)図〕。TSC の極性はコレクティング電界と同一方向を正極性にするにすることにする。

3. 結果と検討

〈3・1〉 **PET の TSPC** PET の TSPC を測定した結果を第 3 図①に示す。これは 0.09 MV/cm の電界を -190°C で印加した後の昇温過程で得られた TSC である。 -170°C と -130°C 付近にコレクティング電界に対して逆方向と正方向の低温部ピークが現われる。この低温部ピークは 0.1 MV/cm 付近の電界強度で現われ始める。また、 70°C 付近から立上るすそ野をもつ複数の高温部ピークが 120°C 付近に現われる。同図②は、①の測定を行なった後、①と同じ電界 (0.09 MV/cm) を印加したまま 150°C から -190°C まで冷却した試料を再び昇温する過程で得られる TSC 曲線である。低温部ピークも高温部ピークも (すなわち、TSPC ピークが) 消失していることがわかる。既に述べたように、以下の TSC の測定はすべてこのように TSPC を消失させた状態で行なっているので、②が以下のすべての TSC 測定のバックグラウンドになる。

低温部の正逆両極性ピークは 0.1 MV/cm 付近の電界強度で現われ始めるので、電極からの注入電荷によるものと考えられるが、本論文の主題は別の点にあるので、ここでは立入った検討は行なわない。

〈3・2〉 **紫外光照射によるキャリアの生成とトラップへの蓄積** PET に電界下で紫外光を照射すると PET 中に電子が生成され、光電流が流れることを既に報告した⁽⁶⁾。 -190°C でも室温の場合と同様に、 $3,000\text{Å}$ 以下の波長の光を照射すると大きな光電流が流れた。そこで、電子を生成したい場合には約 0.1~0.5 MV/cm の電界下で $2,500\sim 3,800\text{Å}$ の光を透過するフィルタ (UVD 25) あるいは $2,800\sim 3,200\text{Å}$ を透過するフィルタ (KL 30) を用いて、水銀ランプからの紫外光照射を行なった。この場合の印加電界はそのまま昇温時のコレクティング電界になる。

-190°C で 0.09 MV/cm の電界下で $2,500\sim 3,800\text{Å}$ の紫外光を照射し、電子をトラップに蓄積させた場

第 3 図 PET の TSPC

Fig. 3. Thermally stimulated polarization current of PET.

光照射条件: -190°C , 0.09 MV/cm

第 4 図 トラップ電子による TSC とその可視光照射による変化

Fig. 4. TSC curve due to trapped electrons and visible light irradiation effects on the TSC.

合の TSC の測定結果を第 4 図中 ①に示す。

TSC の大きさは -190°C で紫外光照射を行なった場合のほうが、室温近くで照射した場合よりも 10 倍近く大きい。室温では生成キャリアのかかなりの部分がデトラッピングされて試料中から出てしまうものと考えられる。一方、 -190°C で電子を生成した場合には生成電子の大部分がトラップ中に蓄積されて試料中に残ることになる。

-190°C で紫外光を照射し、電子をトラップに蓄積させた試料のトラップ電子を部分加熱の方法で次々にデトラッピングさせ、それぞれの過程で測定した TSC の初期立上り部分の電流値のアレニウスプロットの結果を第 5 図に示した。この場合のコレクティング電界は (紫外光照射時も) 0.19 MV/cm であった。それぞれの直線の傾きから得られた活性化エネルギーの値を

第 5 図 部分加熱の方法により求めたトラップ電子の活性化エネルギー

Fig. 5. Activation energies of trapped electrons obtained from partial heating method.

図中に示した。

〈3・3〉 可視光照射による電子のデトラッピング

紫外光照射により生成されたトラップ電子を、可視光照射によりデトラッピングさせることができるかどうかを確かめるために以下の実験を行なった。紫外光照射試料 (-190°C で $2,800\sim 3,200\text{ \AA}$ の波長の光を照射、電界強度は 0.51 MV/cm) と非照射試料 (あらかじめ電極を短絡して 150°C まで昇温させた試料) に電界を印加しながら可視光を照射し、光電流を測定した。 0.51 MV/cm の電界下で可視光を照射した場合の光電流のトラップ電子の有無による違いを第 6 図に示した。これは $5,200\sim 7,000\text{ \AA}$ の波長の光を照射した場合の光電流で、紫外光照射試料の光電流のほうが大きく、時間と共に減衰していく様子が見られ、紫外光を照射していない場合の光電流値に近づいていく。

この結果はトラップ電子の影響が時間と共に減少していくことを示しており、トラップ電子が除去されていくことを反映していると考えられるので、この電流をデトラッピング電流 (DC) と呼ぶことにする。後述するように、TSC の大きさも電界下の光照射で減少することから、電界下の光照射によりトラップ電子を追い出すことが可能であることがわかる。第 6 図からわかるように、照射を始めて約 30 分までの減衰が大きく、その後の減衰は少ないので、デトラッピングのための可視光照射時間は 30 分とした。

電界を印加しない状態で光照射を行なっても、ほとんど電流が流れず TSC の減少も少ないことから、高分子絶縁材料中のトラップ電子を数十分の時間内に光により除去させるには、光強度にもよるが 10^5 V/cm 程度の電界印加が有効であることがわかった。これは電界印加により電子の飛程 ω ($\omega = \mu\tau E$, μ : 電子移動

第 6 図 光電流のトラップ電子による変化

Fig. 6. Trapped electron effect on photocurrent.

度, τ : 寿命, E : 電界強度) が長くなり⁽⁹⁾, 再トラッピングが起りにくくなったためと考えることができる。

〈3・4〉 TSC の照射光波長依存性 $2,500\sim 3,800\text{ \AA}$ の紫外光を -190°C , 0.09 MV/cm の電界下で照射し、トラップに電子を蓄積した試料の TSC を第 4 図①に示した。また、このようにしてトラップに電子を蓄積した試料に同じ -190°C , 0.09 MV/cm の電界下で $5,000\sim 7,000\text{ \AA}$ の波長の可視光を照射した後測定した TSC を同図②に、 $4,200\sim 7,000\text{ \AA}$ の波長を照射した場合を③に、 $3,900\sim 7,000\text{ \AA}$ の場合を④に、 $3,500\sim 7,000\text{ \AA}$ の場合を⑤に示した。TSC が低温部も高温部も一様に減少することがわかる。④と⑤の差がほとんどないことから、 $3,900\text{ \AA}$ と $4,200\text{ \AA}$ の間にこれ以上波長を短くしても、これ以上デトラッピングの起こらない波長 (以下、臨界波長と呼ぶ) が存在することになる。デトラッピングに有効な波長は $3,900\sim 7,000\text{ \AA}$ である。

この場合の TSC の減少には波長の効果と光量の増加の効果の両方が効いていると考えられるので、波長の効果を調べるために第 7 図に TSC の各照射による減少分とその割合を示した。非照射の場合の TSC を同図①に、 $5,000\sim 7,000\text{ \AA}$ の波長の可視光照射による TSC の減少分を②に、 $4,200\sim 5,000\text{ \AA}$ の波長による減少分を③に、 $3,900\sim 4,200\text{ \AA}$ の波長による減少分を④に示した。①を 100 とした場合の TSC の減少割合を、 -48°C と 75°C の温度を代表にとって図中に示したが、TSC の低温部も高温部も照射波長の違いにかかわらず、ほとんど同じ割合で減少していることがわかる。この結果から、低温部の TSC を生じる電子トラップも高温部の TSC を生じるトラップも、 -190°C では光学的なトラップの深さは同等であると考えられる。

第 7 図 可視光照射による TSC 減少量の照射光波長依存性

Fig. 7. Wavelength dependence of TSC decreasing due to visible light irradiation.

一方、熱発光などのグロー曲線のピーク温度 T_m と電子のデトラッピングの活性化エネルギー U の間には、(1)式の関係が成立すると言われている⁽¹⁰⁾。

$$U = kT_m \log(B_0 T_m / \beta) \quad (1)$$

ここで、 B_0 : $10^{10} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 程度の定数、

β : 昇温速度、 k : ボルツマン定数

つまり、(1)式が適用できる場合には低温で現われる TSC が浅いトラップによるもので、高温で現われる TSC が深いトラップによるものということになる。

もし、(1)式のようなモデルが PET に適用できるならば、低温部の TSC が長波長の光照射により消失して、波長を短くするにつれて高温部の TSC が消失していくような結果が期待される。しかし、上述の PET の実験結果は -190°C で分子運動が凍結された状態では、低温の TSC を生じるトラップの光学的な深さと高温の TSC を生じるトラップの深さとは同じであることを示している。

〈3.5〉 TSC の分布とトラップの深さ TSC の高温部も低温部も、光学的なトラップの深さが変わらない理由について考察する。結晶性高分子である PET の分子鎖の状態は基本的に結晶領域と無定形領域に分けることができるが、結晶状態と完全無定形状態の間、両者の比率が異なる様々な中間状態も存在するものと考えられる。このような空間的な構造の違いは分子運動の自由度の空間的な違いをもたらす。すなわち、ある温度である部分の分子運動は活発であるが、

他の部分では周囲との相互作用が強く、あまり活発ではないというような空間的不均一性が生じる。別の表現をすれば、緩和時間が分布している。運動の自由度の大きい部分と自由度の小さい部分に存在する、ある同種のトラップ中心に捕えられている電子について考える。〈3.7〉節で詳述するように、分子運動が電子のデトラッピングを助長すると考えると、自由度の大きい部分に捕獲されている電子は、自由度の小さい部分に比べ昇温過程のより低温領域でデトラッピングされるであろう。

TSC の高温に現われるピークと、低温に現われるピークの違いはこのように考えることができる。自由度の大きい部分の分子運動を解放するのに必要な活性化エネルギーは自由度の小さい部分に比べて小さい。緩和時間 τ と活性化エネルギー U の関係は次式で表わされる⁽¹¹⁾。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{A} \exp - \frac{U}{RT} \quad (2)$$

ここで、 A : 周波数因子、 R : 気体定数、 T : 絶対温度

一方、自由度の大きい部分も小さい部分もトラップの中心は同じであるので、両者の運動が凍結されている状態ではトラップの深さは光学的に同等であり、光照射によりデトラッピングされる部分は自由度の大きい部分も小さい部分も同等になる。光照射による TSC の減少割合が、高温部でも低温部でも大体同じである理由はこのように考えることができる。

第 5 図のような部分加熱の方法で評価した活性化エネルギーは、電子のデトラッピングの場合、一般にトラップの熱的な深さに相当すると考えられている。しかし、PET の局所モード緩和の活性化エネルギーは 0.40 eV ⁽¹²⁾、 0.54 eV ⁽¹¹⁾あるいは 0.57 eV ⁽¹³⁾と評価されており、部分加熱の方法で得られた値 $0.47 \sim 0.61 \text{ eV}$ と良く一致している。しかも部分加熱の方法により求めた活性化エネルギーの値が、低温から高温になるに従い徐々に大きくなっており、緩和時間が分布している場合の分子運動の活性化エネルギーの分布の仕方に一致している⁽³⁾。更に光学的にトラップの深さを検討した場合にも、〈3.4〉節で明らかにしたように光照射により TSC が低温部も高温部も一様に減少することから、TSC の低温部の深さが浅いという結果は得られなかった。

以上の理由から、本実験の場合、部分加熱の方法すなわち TSC ピークの低温側立上りから得られた活性化エネルギーの値は、トラップの深さと言うよりは、分子運動の活性化エネルギーを評価している可能性が

大きいように思われる。結局、低温で小さな活性化エネルギーでデトラッピングされる部分は、トラップの深さが浅いのではなく、分子運動をしやすい部分であるということになる。

〈3・6〉 臨界波長の電界依存性 -190°C , 0.51 MV/cm の電界で紫外光照射のみを行なった結果を第8図中①に、また紫外光照射後同じ 0.51 MV/cm の電界下で種々の波長領域の可視光を照射した結果を長波長側から②, ③, ④, ⑤に示した。この場合も第4図と同様に、TSCは低温側も高温側も照射光波長が短くなるにつれて減少する。また④と⑤の差はほとんどなく、これ以上照射波長を短くしてもTSCの大きさは変わらない。臨界波長は $5,300\sim 5,400\text{ \AA}$ の間にあると考えられ、第6図の場合よりも長い。結局、 $5,300\sim 7,000\text{ \AA}$ の波長でトラップ電子が主にデトラッピングされることがわかった。

この場合の紫外および可視光照射電界は 0.51 MV/cm であり、コレクティング電界 (0.09 MV/cm) よりも高かった (すなわち、昇温前に電圧を下げた) ため主に脱分極電流から成ると考えられる逆極性の電流が $-190\sim -70^{\circ}\text{C}$ の領域に現われている。紫外光照射の際に〈3・4〉節の場合と異なり、 $2,800\sim 3,200\text{ \AA}$ の波長の光を照射したのは、第4図中①と大体同一レベルにTSCの大きさがそろったようにしたためである。

同様のTSC曲線を任意の可視光照射時印加電界に対して測定した。臨界波長をエネルギーに換算した値

第8図 トラップ電子によるTSCとその可視光照射による変化

Fig. 8. TSC curve due to trapped electrons and visible light irradiation effects on the TSC.

の電界依存性を第9図に示した。

結局、電子をデトラッピングするのに効果のある光波長が電界強度により異なり、高電界では相対的に長い波長の光で電子をデトラッピングさせることができることになる。従って、トラップの深さは電界強度に依存し、高電界では浅くなることがわかる。この傾向を臨界波長を基準に検討してみる。

電子をデトラッピングさせるために照射する光波長を短くしても、電子をデトラッピングできないということは、残った成分がその波長相当のエネルギー以上の深いトラップであると考えられる。そして、更に波長を短くしてもデトラッピングできないということは、この深いトラップとデトラッピングされたトラップのエネルギー準位との間に、ある程度のエネルギーギャップがあることを示しているものと考えられる。臨界波長が電界の増加に伴い増加するということは、デトラッピングされる成分のうち一番深いトラップの深さ ϕ_0 が電界の増加に伴い浅くなっていることを示している。第9図の臨界波長の電界依存性を示す直線を電界 $E=0$ に外そうとすると、このデトラッピングされる成分のうち最も深いトラップの深さ ϕ_0 は、 $\phi_0 = 3.25\text{ eV}$ と求まる。

電界による ϕ_0 の減少分 $\Delta\phi$ の電界依存性を調べてみる。第10図に示すように、 $\Delta\phi$ の $\sqrt{E}$ に対するプロットが直線に乗らないことから、このトラップは、クーロンポテンシャルの形をしていないことになる。一方、第11図に示したように $\Delta\phi$ は電界に比例している。従って、例えば底の長さが a の井戸形ポテンシャルの形を仮定すると、 a の長さは $180\text{ \AA}$ と評価される。

〈3・7〉 電子のデトラッピングの温度による変化

-190°C で紫外光を照射し、電子をトラップさせた

第9図 臨界波長の電界依存性

Fig. 9. Field dependence of the critical wavelength.

第 10 図 $\Delta\phi$ の $\sqrt{E}$ プロットFig. 10. $\Delta\phi$ versus $\sqrt{E}$. 第 11 図 $\Delta\phi$ の電界依存性Fig. 11. Field dependence of $\Delta\phi$.

試料を 0°C に昇温し、 0°C で可視光照射を行なった結果を第 12 図に示す(このときの電界強度は 0.19MV/cm)。 0°C で紫外光を照射しなかったのは、 0°C での照射では TSC の測定に十分な量のトラップ電子を蓄積させることが困難なためである。

-190°C で紫外光照射を行なうと、TSC の大きさは 0°C で照射した場合の 10 倍近い大きな値が得られるが、まだ十分ではなかった。そこで、コレクティング電圧を大きくし (0.19MV/cm) TSC を測定した。コレクティング電圧を大きくすると温度変化時に電流が流れる。第 12 図で負極性電流が現われているのは、この温度変化に伴う電流である。この場合も -190°C の場合と同様、TSC の高さは一様に減少する。しかし、山の高さがそれ以上に低下しない(臨界波長)の傾向は見いだされなかった。

第 7 図と同様に、波長の効果と光量の効果とを分離するために TSC の減少分を第 13 図に示した。やは

第 12 図 トラップ電子による TSC と 0°C で可視光照射した場合の変化Fig. 12. TSC curve due to trapped electrons and visible light irradiation effects on the TSC at 0°C . 第 13 図 0°C での可視光照射による TSC 減少量の照射光波長依存性Fig. 13. Wavelength dependence of TSC decreasing due to visible light irradiation at 0°C .

り低温側の TSC の山が光学的に浅いトラップであるというような結果は得られていない。第 7 図の 75°C での割合を第 13 図と比較すると、 -190°C では $4,200\sim 7,000\text{Å}$ の波長の可視光照射で照射前の約 36% のトラップ電子がデトラッピングされるのに対し、 0°C では同じ波長の可視光照射で 87% がデトラ

第 14 図 熱発光 (TL) と $\tan \delta$ の同時測定結果
Fig. 14. Typical glow curves obtained from simultaneous measurement of thermoluminescence (TL) and $\tan \delta$.

ッピングされることがわかる。

このように、試料温度が高いと電子のデトラッピングが助長されることがわかる。同様の傾向は、可視光と同時に赤外光を照射した場合にも見られる。すなわち、赤外光をカットせずに可視光照射を行なうと、赤外光をカットした場合より長い波長の光でデトラッピングさせることができ、臨界波長も例えば 3,900～4,200 Å から 5,200～5,400 Å に長くなる。

〈3・8〉電子トラップの起源 次に電子トラップの起源について検討する。PET の電子トラップの起源については、高井氏ら⁽⁴⁾により COO 基と推定されている。

著者らはこれまで、熱発光 (TL) と $\tan \delta$ の同時測定を行うことにより、発光中心が PET の分子鎖端にあることを指摘してきた⁽¹²⁾。PET の TL と 1kHz の $\tan \delta$ の同時測定の結果を第 14 図に示す。詳細は別の機会に述べるが⁽¹²⁾、 -140°C (β_3)、 -110°C (β_2) および -50°C (β_1) にピークが現われ、最近の研究では β_3 は分子鎖端、 β_2 は分子鎖端と隣接するセグメント、 β_1 はカルボニル基の局所的な運動によるものと考えられている⁽¹⁴⁾。

第 8 図、第 9 図から明らかなように、トラップ電子による TSC ピークは -50°C 付近に現われており、 β_1 ピークの現われる温度と良く一致している。また β_1 ピークの活性化エネルギーは $0.54\sim 0.6\text{eV}$ と評価されており^{(11)~(14)}、第 5 図に示した熱的活性化エネルギーの値 $0.47\sim 0.61\text{eV}$ と良く一致している。従って、第 4 図および第 8 図の -50°C をピークとする TSC の電子トラップの起源は (すなわち、TSC の大部分は) COO 基と考えて良い。

4. む す び

以上の実験と検討の結果をまとめると次のようになる。

(1) 光照射によりトラップ電子の一部をデトラッピングさせた場合の PET の TSC は、低温部も高温部も一様に減少する。

(2) この結果に基づいて、トラップ電子による TSC の機構を考察し、トラップ電子のデトラッピングが低温から高温まで広い温度領域で起こるのは、PET の分子鎖の分子運動の緩和時間が分布していることによるものであると指摘した。また、TSC の低温側立上りから評価される活性化エネルギーは、PET の場合、分子運動の活性化エネルギーを求めている可能性が大きいことを指摘した。

(3) 試料温度が高くなると、トラップ電子をデトラッピングさせるのに必要な光学的活性化エネルギーが小さくなることを明らかにした。

(4) トラップ電子をデトラッピングさせるのに必要な光学的活性化エネルギーは、電界強度の増加に伴って直線的に減少することが明らかになった。

(5) 電子性 TSC ピークと $\tan \delta$ の温度特性の対比により、PET の電子トラップの起源が COO 基にあることを指摘した。

最後に、貴重な御助言をいただいた大阪大学工学部 犬石嘉雄教授および吉野勝美助教授に深く感謝の意を表する。

(昭和 54 年 6 月 27 日受付, 同 55 年 8 月 6 日再受付)

文 献

- (1) R. R. Haering & E. N. Adams: *Phys. Rev.*, **117**, 451 (1960)
- (2) R. A. Creswell & M. M. Perlman: *J. Appl. Phys.*, **41**, 2365 (1970)
- (3) 日野・鈴木: 電学論 A, **93**, 449 (昭 48-10)
- (4) Y. Takai, et al.: *Japan J. Appl. Phys.*, **16**, 1937 (1977)
- (5) I. Boustead & A. Charlesby: *Proc. Roy. Soc. A* **316**, 291 (1970)
- (6) 日野: 電学誌, **95**, 109 (昭 50-2)
- (7) S. W. S. McKeever & D. H. Hughes: *J. Phys. D*, **8**, 1520 (1975)
- (8) 伊藤・中北: 電学論 A, **98**, 451 (昭 53-9)
- (9) N. F. Mott & R. W. Gurney: *Electronic Processes in Ionic Crystals*, p. 121 (1964) Dover Publications, Inc. New York
- (10) 久保・永宮: 固体物理, p. 315 (昭 47) 岩波書店
- (11) W. Reddish: *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 459 (1950)
- (12) D. Ito, et al.: *J. Appl. Phys.*, **51**, 3273 (1980)
- (13) Y. Ishida, et al.: *Kolloid-z. u. z. Polymere*, **184**, 98 (1962)
- (14) S. Yamazaki & K. Tanaka: *Rep. on Progress in Polym. Phys. in Jpn.* **XVIII**, 465 (1975)