UDC 537.226: 537.11: 536: 621.3.014

論文

60-A41

二層誘電体に見られる熱刺激電流現象

正員 日野 太郎 (東工大)

非会員 楊 嘉祥 (東工大)

1. ま え が き

誘電体単層試料の熱刺激電流 (TSC) については多数の報告があり、双極子分極、イオン空間電荷分極、電子性トラップはよく調べられ多くの知見が得られているが、二層試料についてはまだ実験も少なく⁽¹⁾、界面にかかわる現象は今後の研究課題でもあろう。この場合、単に従来の界面分極の理論で説明できない現象も生じることも予測される。また二層となったために、単層の場合には顕著に現われなかったイオン空間電荷分極と界面トラップ電子との相互作用も見られてくる可能性もある。恐らく二層問題は単層よりかなり複雑になるであろうが、機器絶縁には重要な課題でもあると考えられる。

このような意味で、著者らは二、三の高分子フィルムの単層および二層試料を用いて、キャリアの相互作用や界面によると思われる特異な TSC 特性を得たので、これについて検討を行なった。

2. 実験方法

実験試料はエチレンビニルアセテート(EVA)、ポリビニルデンフロライド(PVDF)、ポリエチレンテレフタレート(PET) およびポリエチレン(PE)の各フィルムである。それらの厚さは25~100 μm で、電極面積は1.7 cm^2 とした。電極はAlの蒸着と銅板の接触を用いた。

TSC測定では昇温速度 β は一定で $\beta=0.26\text{K/s}$ としたが、バイアス電圧 V_b 、バイアス温度 T_b 、バイアス時間 t_b あるいはコレクティング電圧 V などの他のパラメータは変えている。

3. 実験結果

〈3・1〉 PET, PVDF 単層試料およびその二層試料に関する結果

(1) TSCの比較 図1にPET, PVDFの単層試料ならびにPET-PVDFの二層試料のTSCを示す。試料の厚さは、PETが25 μm でPVDFは35 μm である。単層試料では両面にAl蒸着電極があるが、二層試料では外側の両面にのみ蒸着電極が付けられ、界面にはAl蒸着はない。

図のPETのTSCピークのうち、AとBは双極子分極によるとわかっている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。各試料に見られる

図1 各試料のTSC

Fig. 1. TSC of each sample.

Thermally Stimulated Current Phenomena on Double Layer Dielectric Films. By Taro Hino, Member & Jia Xiang Yang, Non-member (Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology).
日野太郎: 正員, 東京工業大学工学部電気電子工学科
楊 嘉祥: 非会員, 東京工業大学工学部電気電子工学科

図 2 PET-PVDF 二層試料のバイアス電圧極性による TSC

Fig. 2. TSC due to bias voltage on PET-PVDF sample.

TSC のピーク温度から比較すると, PET-PVDF 二層試料の P_0, P_1, P_2, P_3 の各ピークは, 次のように PET, PVDF のピークと対応していると考えられる。

- $P_0 \rightarrow A$ (PET) $P_1 \rightarrow A'$ (PVDF)
 $P_2 \rightarrow B$ (PET) または B' (PVDF)
 $P_3 \rightarrow C'$ (PVDF)

なお, PVDF の A', B' はともに双極子分極によるものと考えられる実験結果であった。

このように各ピークはほとんど単純に理解できるような TSC 特性を示したが, PET-PVDF 二層試料のうちの高温 P_3 ピークだけが複雑な特性を示した。次に P_3 ピークの特性を挙げる。

(2) PET-PVDF 二層試料の高温 TSC ピーク

図 2 は更に大きなバイアス電圧 V_b を用いて二層試料の高温の P_3 ピークを調べたもので, PET を負としてバイアス電圧 V_b を印加した場合は P_3 ピークが減少していて, しかも新たな P_4 ピークが発生している。このような現象は今まで測定例が見られない。そこで, P_3 を生じるキャリアを検討してみた。

図 3 は, 比較的小さい V_b を印加して測定した TSC 電荷 (TSC 曲線と温度軸との間の面積から計算される) Q_{TSC} とバイアス電圧 V_b との関係である。 P_2 ピークは原点を通る直線となり, このピークが双極子分極であることを示している⁽⁴⁾。つまり, 飽和分極を P とすると

$$P = Q_{TSC} = \frac{N \mu^2 (V_b/d)}{3kT_b} \propto V_b \dots\dots\dots (1)$$

ここで, N : 双極子濃度で μ はその能率, d : 試料の厚さ

図 3 PET-PVDF 二層試料の $Q_{TSC} \sim V_b$ の関係

Fig. 3. Relation between Q_{TSC} and V_b on PET-PVDF sample.

図 4 PET-PVDF 二層試料の $I_m \sim V_c/V_b$ 特性

Fig. 4. I_m vs. V_c/V_b characteristics on PET-PVDF sample.

のように $Q_{TSC} \sim V_b$ の直線関係が生じるはずである。一方, P_3 は原点を通るが V_b による Q_{TSC} は飽和特性を示していて, これは可動イオンの空間電荷分極によるものと考えてよい。更に, 図 4 は TSC の最大値 I_m とコレクティング電圧 V_c との関係を示したもので, P_2 では $V_c/V_b=1$ で I_m が 0, つまり TSC が見られなくなり, $I_m \sim V_c/V_b$ は直線である。この特性も, P_2 が双極子分極によるものであることを示しているが, この関係は後の (5) 式で説明される⁽⁵⁾。しかし, P_3 では $V_c/V_b=1$ で $I_m=0$ となるが, 特性は直線とならず下に凸の曲線である。 $V_c/V_b=1$ で $I_m=0$ になることはともかく分極現象によることを意味しているが, $I_m \sim V_c/V_b$ がこのような曲線となることは,

P_3 の原因が可動イオンの空間電荷分極であると言える⁽⁶⁾。

以上の実験事実からみて、 P_3 ピークは可動イオンの空間電荷分極によるとされるが、図2に挙げた高いバイアス電圧で現われる P_3 の減少と P_4 ピークの発生はなおこれだけの実験では理解できない。この特性は二層試料とキャリアの相互作用を考慮して解釈されるが、この議論は次節の検討の項で行なう。

〈3.2〉 EVA 単層試料および PE-EVA 二層試料に関する結果

(1) EVA の TSC EVA 試料の厚さは 100 μ m であり、図5はその TSC である。 P_1 と P_2 のピークは V_b の極性を変えても大きさがほぼ等しく図のように対称となる。また図6は、 P_2 ピークの TSC の最大値 I_m とバイアス電圧 V_b との関係が原点を通る直線となることを示し、この特性は双極子分極の特徴で

図5 EVA 単層試料(両面 Al 蒸着電極)の TSC
Fig. 5. TSC peaks of EVA sample (both electrodes are Al evaporated).

図6 EVA の P_2 ピークの $I_m \sim V_b$ 特性
Fig. 6. I_m vs. V_b characteristics of P_2 peak on EVA sample.

ある⁽⁷⁾。すなわち、双極子分極の TSC を $I(T)$ とすれば

$$I(T) = \frac{N\mu^2(V_b/d)}{3kT_b} \frac{1}{\tau_0} e^{-H/kT} \times \exp\left(-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T e^{-H/kT'} dT'\right) \quad (2)$$

で示される。ここで、 $\tau = \tau_0 e^{H/kT}$ は双極子の緩和時間、 T_0 は昇温開始温度である。TSC が最大となる温度 T_m は上式を温度で微分して得られ、

$$\tau_0 e^{H/kT_m} = kT_m^2 / \beta H \quad (3)$$

温度 T_m は緩和時間とその活性化エネルギー H によって決定され、バイアス電圧 V_b にはよらない。(3) 式を(2)式に用いて

$$I_m(T_m) = \frac{N\mu^2(V_b/d)}{3kT_b} \frac{1}{\tau_0} e^{-H/kT_m} \times \exp\left(-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^{T_m} e^{-H/kT'} dT'\right) \propto \frac{N\mu^2(V_b/d)}{3kT_b} = Q_{TSC} \quad (4)$$

最後の関係には(1)式を用いた。すなわち、(1)式で $Q_{TSC} \sim V_b$ の比例関係があると同時に、双極子分極では $I_m \sim V_b$ との比例関係が見られることになる。

図7に示す $I_m \sim V_c/V_b$ の直線関係も双極子分極の特徴である⁽⁷⁾。すなわち、コレクティング電圧 V_c を用いたときの Q_{TSC} は、(1)式より

$$Q_{TSC} = \frac{N\mu^2(V_b - V_c)}{3kT_b d} = \frac{N\mu^2}{3kT_b d V_b} \left(1 - \frac{V_c}{V_b}\right)$$

Q_{TSC} と I_m の比例関係を考慮すれば

$$I_m \propto (1 - V_c/V_b) \quad (5)$$

上式は $V_c/V_b = 1$ で $I_m = 0$ となる $I_m \sim V_c/V_b$ の直線関係であり、図7の結果を説明している。

以上のことは P_1 ピークについても得られ、 P_1 , P_2 は双極子分極によるピークであると考えられる。しか

図7 EVA の P_2 ピークの $I_m \sim V_c/V_b$ 特性
Fig. 7. I_m vs. V_c/V_b characteristics of P_2 peak on EVA sample.

図 8 EVA の P_3 ピークの V_b 依存性Fig. 8. V_b dependence of P_3 peak on EVA sample. 図 9 EVA の P_3 ピークの $I_m \sim V_b$ 特性Fig. 9. I_m vs. V_b characteristics of P_3 peak on EVA sample.

し、 P_3 ピークは大変複雑であって、図 8 のように V_b の増大と共に減少する傾向があり、TSC の反転と P'_3 、 P_3 、 P''_3 にピークが分離するようにも見える。TSC の脱分極方向（正方向）に現われるピークの最大値 I_m と V_b との特性は図 9 のようになった。これは V_b の正負で対称の形となっているが、ピークの変化の複雑性がうかがえる。

双極子分極、イオン分極あるいは電子性トラップにしても、単独では V_b の増大と共に TSC も増すのが普通であって、図 8、図 9 のような特性は複数の現象が相互に作用し合っていると予想される。例えば、図 10 は EVA の片面に Al 蒸着電極を付け、他面は銅板接触電極とした場合の TSC であって、正負の V_b を印加している。いずれの TSC でも主のピークに小

図 10 EVA の Al 蒸着と銅板電極の TSC

Fig. 10. TSC peak of EVA sample sandwiched between Al evaporated and Cu plate electrodes.

さなピークの肩が見られるが、蒸着電極側からはキャリアの注入が比較的容易に行なわれるのに対し、銅板接触電極側からはこれの注入が困難であるとみれば、電子と正孔の注入トラップがあり、しかもその TSC ピーク温度はかなり近づいているとみられる。すなわち、蒸着電極を正極にした V_b 印加では、主として蒸着電極から正孔注入があると考えられるので、正の TSC に見られる 335 K 近辺の主ピーク P'_3 はトラップ正孔によるとみられる。そして、その肩にある小ピーク P''_3 は銅板電極側から注入されたトラップ電子によるものであろう。負の TSC は上と逆の極性の V_b を印加した場合のもので、正の TSC の P'_3 とはほぼ同じ温度に現われる主ピークの P_3 は注入トラップ電子によるもので、その肩の小ピーク P''_3 はトラップ正孔によるものであろう。この結果から、EVA には電子注入のほうが多いが、電子正孔の両者の注入があるとみられ、この分離は TSC の温度が近いので困難と思われる。しかし、この両種のトラップキャリアによって図 8、図 9 の特性が現われる理由は明確にされていない。

(2) PE-EVA 二層試料の結果 PE と EVA を二層にした試料 2 種について測定を行った。図 11 は両フィルムの片面のみに Al 電極を蒸着し、両フィルムの接触面には Al 蒸着のないものの TSC である。EVA 側に正のバイアス電圧 V_b を印加したときも、逆の極性の V_b のときも、EVA 単層の図 10 に見られる P'_3 (トラップ電子)、 P''_3 (トラップ正孔) の温度にピークが現われる。PE の厚さは 40 μm であり、この実験の V_b 程度では注入トラップされにくいことが

図 11 PE-EVA 二層試料の TSC
(界面に電極なし)

Fig. 11. TSC peaks of PE-EVA sample
(without electrodes at the interface).

わかっている⁽⁸⁾。従って、図の P_3' , P_3'' は EVA 中に生じたトラップの電子と正孔によると考えられる。

図 12 は EVA, PE とも両面に蒸着層を付けたのち二層にした試料の実験結果で、実線が TSC, 破線が熱刺激表面電位 (TSSP) である。TSC と TSSP は異なった温度に一つのピークとなって現われていて、前図とは大変様子が違う結果である。この場合、界面に存在する Al 蒸着層による特性と考えられ、EVA, PE の両者中を注入輸送されたキャリアは一応この界面電極で再結合をし、また蓄積されと考えられる。通常は TSC の積分の形で TSSP が観測されるが⁽³⁾、本実験の場合、TSC よりある程度遅れて高温に TSSP が現われる。

4. 検 討

〈4・1〉 PET-PVDF 二層試料の P_3 ピークの非対称性 図 1 に示したように、PET-PVDF 二層試料に見られる P_3 ピークは PVDF 単層試料の C' ピークに対応していると考えられ、 C' ピークは図 3, 図 4 に示すようにイオンキャリアによる空間電荷分極のものと考えた。

図 13 は、PVDF 単層試料の C' ピークのバイアス電圧 V_b とその極性に関する結果であるが、かなりの大きな V_b を印加しても TSC の大きさは V_b と共に増加し、そのうえ V_b の極性に対してほぼ対称となっていて、通常の TSC 特性を示している。従って、図 2 に挙げたような P_3 ピークの非対称性は試料が二層

図 12 PE-EVA 二層試料の TSC と TSSP
(界面に蒸着電極あり)

Fig. 12. Typical example of TSC and TSSP
on PE-EVA sample (with evaporated electrodes at the interface).

図 13 PVDF の C' ピークのバイアス電圧
 V_b 依存性

Fig. 13. Biasing voltage V_b dependence
of C' peak on PVDF sample.

になったための結果であろう。

図 14 に PVDF 単層のときと、これが二層になった場合の分極と電位を、両電極を短絡してモデル的に示した。電界印加などによって PVDF 内に発生した単一極性のイオンキャリアが存在するとして考える。(a) 図の単層の場合はキャリア分布が両電極側に対称に片寄り ρ_0 となっている。そして、このときの試料内の電位 V は左右対称となっている。ところが (b) 図の二層試料では、キャリアは ρ のように電極 1 のほうに片寄り、電位 V も左右非対称となって、界面

図 14 PVDF 単層と PVDF-PET 二層の場合のイオンキャリアの平衡

Fig. 14. Equilibrium distribution of ionic carriers in mono layer and double layer PET-PVDF samples.

にはキャリアの極性と同極の P 点で示す電位が発生することになる。つまり、二層の場合はキャリアが ρ で示す非対称の平衡分布となることになる。そして、キャリアの極性にかかわらず、電極 1 に片寄ったキャリアの平衡分布が実現する。

イオン空間電荷分極は非直線的であって、 V_b による飽和特性が見られる。すなわち、図の ρ のような片寄った平衡にあれば、更にキャリアを電極 1 に片寄せさせるようなバイアス電圧 V_b を印加した場合は飽和現象のためにそれほど分極は発生しないが、逆方向に V_b を印加すれば比較的大きな分極を発生するであろう。従って、 ρ なるキャリアが負であれば電極 1、つまり PVDF 側に正のバイアス電圧 V_b を印加した場合のほうが、負の V_b のときより分極は小さく TSC は小さい。すなわち、図 2 はちょうど負のイオンキャリアの場合にあたる。イオンキャリアが正であれば、TSC の大小関係は反対になるであろう。図 2 に示すように P_3 のほかに P_4 のピークも発生するが、これについては次節で述べる。

〈4・2〉 PET-PVDF 二層試料におけるキャリアの相互作用 標記二層試料について PET 側を負バイアスにして、図 2 の場合より更に大きくした実験結果を図 15 に示す。新たに発生した P_4 ピークは V_b と共に増加するのが見られるが、 P_3 はかえって減少してゆく。両ピークのバイアス電圧 V_b 依存性を TSC の最大値 I_m をとって示したものが図 16 である。最初 $V_b=0\sim 500$ V では TSC ピークは単一の P_3 であるが、それ以上の V_b では新たに P_4 が発生すると同時に、 P_3 ピークは減少しやがて極性も変わるようになる。

前節で示したように、 P_3 ピークが PVDF 中の負イ

図 15 PET-PVDF の P_3 , P_4 ピーク

Fig. 15. Relation between P_3 and P_4 peaks on PET-PVDF sample.

図 16 PET-PVDF の P_3 と P_4 ピーク

Fig. 16. I_m vs. V_b characteristics of P_3 and P_4 peaks on PET-PVDF sample.

図 17 空間電荷分極と界面分極との相互作用

Fig. 17. Interaction between space charge polarization and interface polarization.

オンキャリアによる空間電荷分極とみて、更に P_4 ピークを界面に蓄積された正孔による界面分極に起因するとみると、図 15、図 16 に示した TSC の複雑な特性も理解できる。すなわち、図 17 に電荷のモデル図を挙げたが、まず PVDF 内の実線で示す空間電荷分布 ρ は図 14 で説明した負イオンキャリアの平衡分布 ρ である。界面に蓄積された正電荷は、電極 1 から注入された正孔による界面分極である。この界面分極がみられない $V_b=500$ V くらいまでは、負イオンキャリア ρ による空間電荷分極 P_3 は V_b と共に増加して ρ_1, ρ_2 と分布が変化するが、界面に正電荷が蓄積

されてくると、負イオンキャリアはこの正電荷に引かれてかえって分極は減少するであろう。別な言い方をすれば、負のイオンキャリアによって生じた界面の負電位(図14 P点の電位を参照)は正電荷の蓄積によってその大きさが減少する。そのため、 V_0 が増してもかえってPVDF内の電界の大きさは減少することになるであろう。このように界面の正電荷の効果が大きくなると、負イオンの分布は ρ' で示すように、平衡分布 ρ よりも小さくなる。そうすると、この分極 ρ' が平衡分布に戻る脱分極によって生じるTSCは図16に示すように逆転することになる。

P_1 ピークは図に見られるように $V_0=500$ Vくらいから発生するので、分極によるものでなく、この程度のしきい値をもつ注入によるとみるのが妥当であろう。

V_0 の極性を逆転した場合には、図2に示したように P_1 の発生や P_3 の減少特性は見られない。このことはPETへの注入が少ないことあるいはPVDFへの電子注入が少なく、界面分極がそれほど発生しないことを予想させる。

〈4・3〉 PE-EVA 二層試料の界面に Al 蒸着層のある場合 PE-EVA 二層試料で界面に Al 蒸着がないときは、図11に示したようにEVA中にトラップされた電子と正孔のTSCと考えられる2種のピークが見られた。しかし、標記のような界面に Al 蒸着層のある二層試料では、図12に示すようにTSCのピークは一つで、バイアス電圧 V_0 の極性によってもあまり変化がなく、図11と比べてかなり単純なピークである。Alの界面蒸着層は、エネルギー的にみるとPE、EVAの伝導帯よりかなり低いレベルにあって、電極から注入されてくるキャリアのトラップとして作用すると考えられる。

著者らの行なっているL-B (Langmuir-Blodgett) 膜の実験では単分子層の膜の積層過程で、中間に Al 蒸着層を挟んだときに、この層に注入キャリアが相当トラップされるという結果も得られている。本研究のPE-EVAの試料で図11と図12を比較すると、後者のTSCのほうが2倍以上も大きい。このことは、やはり界面蒸着層に相当量のキャリアがトラップされているものと考えられる。

このように、Al蒸着層にキャリアが落ち込んでトラップされているとすれば、電子と正孔は当然再結合で消滅してしまうので、トラップされていでのキャリアはここに落ち込んだ量の多いほうの1種類となってしまう、この熱励起によるTSCは一つの単純なピークになることも予想される。

前にも述べたように、PEには図12で使用した程度のバイアス電圧 V_0 では、電子や正孔が注入トラップされにくいというTSCの実験結果はあるが、これはPEにこの程度でキャリアが注入されないということではなく、注入されたとしてもトラップされないという実験事実である。従って、注入はあるかも知れずEVAにも注入はあると考えられるので、図12の V_0 の極性を変えたときのTSCピークが電子によるものか、正孔によるものかはまだ不明である。また同図に見られるように、TSSPの出現する温度がTSCより高温にずれる理由もはっきりしない。

5. ま と め

PET-PVDF, PE-EVAの二層誘電体試料についてTSC測定を行ない複雑な特性を得た。これらのTSC特性は単層試料における双極子、イオンキャリア、トラップ電子など個々の振舞としては理解しにくいもので、二層試料になったためのイオンキャリアの平衡分布のずれ、イオンキャリアによる空間電荷分極と電子性キャリアによる界面分極との相互作用として、その定性的説明が与えられた。更に、電子と正孔のトラップのTSCの重なりと相互作用によると思われる現象も見られた。本論文では十分説明しにくいデータもあるが、誘電体界面に関する特異な電荷現象はまだ検討する必要があると思われる。

(昭和59年8月1日受付, 同59年12月17日再受付)

文 献

- (1) 日野:「双極子または電子トラップからみた絶縁体の熱刺激電流の考察」, 電学論A, 93, 465 (昭48-11)
- (2) 金子・日野:「ポリエチレンテレフタレート中のイオン空間電荷分極」, 同上A, 98, 101 (昭53-2)
- (3) 金子・山下・日野:「ポリエチレンテレフタレート中の可動イオンの電極界面における中性化と再イオン化」, 同上A, 100, 197 (昭55-4)
- (4) T. Hino: "Thermally stimulated characteristics in solid dielectrics", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-15, 301 (1980)
- (5) 日野:「高分子の熱刺激電流(TSC)」, 応用物理, 148, 1186 (昭54)
- (6) 日野・王:「TSCによる Ta_2O_5 膜内のキャリアとその導電特性の検討」, 電学論A, 102, 465 (昭57-8)
- (7) 日野:「絶縁膜中の荷電粒子の挙動」, 応用物理, 143, 720 (昭49)
- (8) 日野・山下:「熱刺激電流による絶縁膜への注入電荷と注入距離の測定」, 電学論A, 95, 79 (昭50-2)
- (9) M. A. Lampert & P. Mark: *Current injection in Solids* (1970) Academic Press
- (10) 落合・伊藤・水谷・家田:「シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁系のTSCと油高分子相互作用」, 電学論A, 103, 695 (昭58-12)