UDC 621.315.616.9.014.6: 621.317.311

論文

49-A 64

電子線パルスによる高分子の移動度の測定

大阪大学 林 光 澤

大阪大学 吉 野 勝 美

東京芝浦電気 伊 藤 大 佐

大阪大学 犬 石 嘉 雄

1. ま え が き

ポリエチレンなどの高分子絶縁材料の応用は、各種回転機、変圧器から通信用ケーブル、超高压ケーブル用絶縁物に至るまで非常に多岐にわたっており、最近の絶縁材料の目覚ましい進歩によって機器の小形化、高信頼度化、超々高压送電への可能性などが実現されようとしているが、物性論的に絶縁材料を見た場合、それらの基礎的な伝導、破壊機構については不明な点が多い。一般に絶縁物のキャリア密度は非常に低いので暗電流は小さい。そのために電子性伝導の研究には、外部から強制的に紫外光、電子線、X線あるいは γ 線などによってキャリア励起する必要がある。Fowler氏⁽¹⁾およびMeyer氏ら⁽²⁾によるX線連続照射時の誘起電流の測定、Charlesby氏ら⁽³⁾の熱刺激発光の測定などにより、トラップの深さおよび密度などが求められているが、電気伝導の機構を知るのに、最も根本的な移動度の測定およびキャリア発生の機構については正確な実験が少ない。その理由として、キャリアの移動度が非常に小さいこと、寿命が短く、移動度が非常に小さいということがあげられる。移動度を求める方法としては、(i)表面電荷減衰法⁽⁴⁾、(ii)光Hall効果法⁽⁵⁾、(iii)電極反転法⁽⁶⁾、(iv)Time

of flight法⁽⁷⁾などがある。Davies氏⁽⁸⁾あるいは家田氏ら⁽⁹⁾は表面電荷減衰法を用いて、ポリエチレンのキャリア移動度を $10^{-7} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と求めており、Martin氏ら⁽¹⁰⁾は電子線パルスを用いてポリスチレンの正孔移動度を $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、ポリエチレンテレフタレート(PT)の電子移動度を $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、更にポリエチレンの正孔移動度を $4.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ とそれぞれ求めている。一方、田中氏⁽¹¹⁾は電圧パルスによる空間電荷制限電流から、ポリエチレンで $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という値を報告している。このように測定方法および測定者によって、移動度の値がずいぶん違っている。ここでは電子線パルスによるTime of flight法を用いて、ポリマー中のキャリア移動度、寿命、量子効率などを温度、電界の関数として求め、測定者間の移動度の違いについて考察する。また、量子効率と分子構造の間に密接な関係があることを述べる。

2. 実験方法

試料としては、市販の高分子フィルムすなわちポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)、ポリカーボネート(PC)、ポリフェニレンオキサイド(PPO)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)およびフルオロエチレンプロピレン(FEP)などを用いた。

エチルアルコールで洗浄した試料の両面に半透明の金電極を直径5mm ϕ に真空蒸着した。この試料を $8 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ の真空度に保たれたクライオスタットの中に置き、電子線パルスを照射し、誘起電流(電荷)を測定した。温度は250Kから350Kの間で変化さ

Measurements of Carrier Mobility in Polymers by Pulsed Electron Beams. By K. HAYASHI, Member, K. YOSHINO, Member (Faculty of Engineering, Osaka University), D. ITO, Member (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.) & Y. INUISHI, Member (Faculty of Engineering, Osaka University).

林 光澤: 正員, 大阪大学工学部

吉野勝美: 正員, 大阪大学工学部

伊藤大佐: 正員, 東京芝浦電気株式会社

犬石嘉雄: 正員, 大阪大学工学部

F: フィラメント, G: グリッド, Be: ベリリウム蒸着膜
S: 試料, PA: プリアンプ

第 1 図 電子線パルスによる測定回路

Fig. 1. Measuring circuit by pulsed electron beam.

せた。

第 1 図は電子線による Time of flight 法の測定系を示す。グリッド G に $0.1 \mu\text{s}$ の正トリガパルスを入れたとき発射される電子線パルスは、陰極-大地間の電圧 $8 \sim 15 \text{ kV}$ で加速され、試料に焦点を結ぶ。その結果、上部電極から $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 以内の厚さの侵入層に入射電子の衝突電離によって電子、正孔などのキャリアが発生する。フィラメントの光が試料に入射するのを防ぐために、コロジオン膜の上にベリリウムを約 $100 \text{ \AA}$ の厚さに蒸着し、フィラメントと試料の間に置いた。誘起電流または電荷測定用のプリアンプの入力抵抗 R は 50 Mn 、漂遊容量 C はほぼ 100 pF で回路時定数 CR は 5 ms である。一発の電子線パルス中の電子数はほぼ 10^6 個ぐらいであり、測定可能限度で小さく保ったので $40 \sim 50$ 回のビームを照射しても試料に損傷による変化は認められなかった。照射側近くで発生された電荷 e のキャリアが反対側 d の距離にある反対極性の電極へ印加電界 E によってドリフトするとき、外部回路に誘起される電荷量 $Q_{e,h}$ は t をキャリア発生後の時間、 $T_{e,h}$ を電極間走行時間、 $\tau_{e,h}$ をキャリアがトラップに捕獲されるまでの寿命、 $n_{e,h}$ は発生された電子、正孔の数とすると、捕獲された電荷が再び伝導に寄与しないとする場合次のようになる。

$$Q_{e,h}(t) = \begin{cases} \frac{n_{e,h} e \mu_{e,h} E \tau_{e,h}}{d} (1 - e^{-t/\tau_{e,h}}) : t < T_{e,h} \\ \frac{n_{e,h} e \mu_{e,h} E \tau_{e,h}}{d} (1 - e^{-T_{e,h}/\tau_{e,h}}) : t \geq T_{e,h} \end{cases} \quad (1)$$

第 2 図 種々の条件下における誘起電荷波形

Fig. 2. Induced charge waveforms under various conditions.

もし、キャリアの電極間走行時間 $T_{e,h}$ が寿命 $\tau_{e,h}$ と同じぐらいか、あるいは短くて $\mu_{e,h} E \tau_{e,h} \geq d$ が成立すると $Q(t)$ の波形は第 2 図 (a), (b) のように $t = T_{e,h}$ で明確な曲がりを示し、電子および正孔の移動度は次のように求まる。

$$\mu_{e,h} = d / T_{e,h} E \quad (2)$$

トラップされた電荷がデトラッピング時間、すなわち再放出時間 τ_r で再び解放され、電導に寄与するとすれば、曲がり点 $T_{e,h}$ 以後も徐々に電荷 $Q(t)$ が時定数 τ_r で増えることになる (第 2 図 (c))。このとき、 $T_{e,h}$ までの早い立上りを“速い成分”、 Q_r 、 $T_{e,h}$ 以後のゆるやかに解放された電荷 Q_s を“遅い成分”と第 2 図のように定義する。

$\mu_{e,h} E \tau_{e,h} \ll d$ のときは第 2 図 (d) のように再放出時間 τ_r で決まる、すなわち $Q_s = Q_{s0}(1 - e^{-t/\tau_r})$ で表わされるゆっくりした立上りを示し、明確な屈曲点は見いだされなくなる。なお、添字の e, h はそれぞれ電子および正孔に関する値であることを示している。

アルカリハライドでは 0.3 MV/cm (破壊電界 0.4 MV/cm 程度) まで μ および τ は電界強度にあまり依存しない⁽¹²⁾⁽¹³⁾が、高分子では著者らの実験結果からわかるように、 2 MV/cm 以上の高電界では移動度は増加する傾向にある。

3. 実験結果と考察

〈3・1〉 移動度の測定結果 第 3 図は電子ビームを高分子に照射した後、オシロスコープで観測される電荷波形の例で、PET の場合であるが、第 3 図 (a) で見られるように 0.2 MV/cm 程度の低電界ではなだらかな曲線で数百 μs 程度の時定数で立上る電荷波形となり、第 2 図 (d) の $\mu E \tau \ll d$ の場合に対応した

第3図 電子線パルスによって誘起される電荷波形の例

Fig. 3. Examples of the charge waveform induced by pulsed electron beams.

波形を示す。しかし、電界強度が 1.4 MV/cm 程度の高電界になると、第3図 (b) に見られるように時間 t_K ではっきりした肩が観測され、第2図の $\mu E \tau \geq d$ に対応した波形となる。

第3図 (c), (d) からわかるように、肩を示す時間 t_K は電界強度が増すとともに短くなっていく。更に時間 t_K の後も電荷は徐々に増加して、ある時間で完全に飽和する。ここで t_K 以前の電荷成分 Q_f を第2図で定義した“速い成分”、徐々に増加していく t_K 以後の成分を“遅い成分” Q_s と呼ぶことにする。まず“速い成分”について検討し、後にトラップからの放出と関係のあると思われる“遅い成分”について考察する。主として PET を中心として話を進める。

時間 t_K は第4図から明らかのように、1 MV/cm から 2 MV/cm の範囲では電界強度 E の逆数にはほぼ比例しており、キャリアの電極間の走行時間 $T_{e,h}$ と考えることができる。試料の厚さ d を用いれば第2式から移動度が評価できる。電子ビーム照射側の電極の極性の正負によって、それぞれ正孔および電子が電

第4図 電子および正孔のトランシットタイムの電圧依存性

Fig. 4. Dependence of the transit time T_e , T_h on the reciprocal of the applied field E .

極間を走行していることになるから、電子、正孔の移動度が評価できる。得られた移動度は PET の場合、電界強度 1 MV/cm から 2 MV/cm の範囲では電子、正孔それぞれ室温において $2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ および $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となった。

Martin 氏らは同様の実験を行ない、その結果を侵入距離以内で生成されたキャリアが対向電極へ走行するのではなく、生成された領域から照射側の電極のほうへ逆に侵入距離だけ走行してくるときの電荷が外部で観測されるとし、更に走行するキャリアは正孔または電子の一種のみであり、侵入層内で 2 分子形再結合 (Bimolecular recombination) で消滅していくと考えて移動度を評価し、PET の場合、走行しているキャリアは電子であり、移動度は $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と求めた。電子ビームによってキャリアは第1表のように照射側電極からあまり深くない侵入距離内に発生されるため⁽¹⁰⁾、観測される走行時間が我々の場合とあまり違わないのかかわらず、上述の仮定で求めた移動度は我々の結果より侵入距離と電極間距離の比程度、小さい値となっている。しかし以下に述べるように、著者らの実験はバイアス電圧の極性に依拠して正または負のキャリアが対向電極へ走行していくことを示した。

〈3・2〉 誘起電荷キャリアのドリフト方向 第5図は PET について 〈3・1〉 節で得られる t_K から求めたキャリアの走行時間の試料の厚さ依存性を示すが、厚さが増すに従ってキャリアの走行時間がほぼ比例して大きくなるのがわかる。また、第6図は走行

第1表 電子ビームの加速電圧と試料内部への侵入深さの関係

Table 1. Dependence of the penetration depth d_p on the accelerating voltage V_a .

加速電圧 V_a (kV)	6	8	10	12
侵入深さ d_p (µm)	0.8	1.6	2.4	3.2

第 5 図 電子および正孔のトランシットタイムの試料の厚さ依存性

Fig. 5. Dependence of the transit time T_e , T_h on the sample thickness d .

第 6 図 電子および正孔のトランシットタイムの電子ビームの加速電圧依存性

Fig. 6. Dependence of the transit time T_e , T_h on the accelerating voltage V_a of the electron beam.

時間の電子線加速電圧依存性を示すが、走行時間は加速電圧にほとんど依存していない（このときの試料厚さは $16\mu\text{m}$ である）。加速電圧 8 kV の電子ビームの侵入深さはほぼ $1.6\mu\text{m}$ で、 12 kV で $3.2\mu\text{m}$ である。

もし Martin 氏らが仮定しているように、キャリアが侵入深さを通して照射側の電極へ走行すると考えるならば、走行時間は侵入深さに依存し、試料の厚さに依存しないはずである。第 5 図および第 6 図からわかるように、我々の実験ははっきりと Martin 氏らの仮定を否定している。

〈3・3〉誘起電荷キャリアの飛程 第 7 図に示すように、第 3 図の電荷波形から得られる電極に集められた電子および正孔の数は、ほぼ 1.3 MV/cm 以上の電界強度で飽和する。すなわち、Schubweg 効果⁽¹⁴⁾が見られる。この図と理論的な Hecht curve すなわち (1) 式で与えられる $t \geq T_{e,h}$ の飽和電荷量と電界強度の関係式を合わせることにより、 $\mu\tau$ (移動度×寿命) 値を評価することができ、PET の電子および正

第 7 図 誘起電荷量の電圧依存性

Fig. 7. Dependence of induced charge Q on the applied field E .

孔の $\mu\tau$ 値はそれぞれ $9.2 \times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{V}$ および $1.2 \times 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{V}$ である。

〈3・1〉節で求めた移動度の値を用いて寿命 τ を評価すると、電子および正孔はそれぞれ $35\mu\text{s}$ および $10\mu\text{s}$ となった。Martin 氏らは、2 分子形再結合過程を仮定して電荷波形を解析することにより電子の寿命を求め、 $0.5\mu\text{s}$ を得た。そのときの再結合係数 γ は $1 \times 10^{-8}\text{ cm}^3/\text{s}$ としている。彼らの報告している寿命は、著者らが求めた寿命に比して一けた程度小さい。

これは彼らの実験で電子ビームにより発生される初期キャリア数が著者らのそれより非常に大きいため、2 分子形再結合の確率が大きくなっているのかも知れない。しかし、彼らの求めた γ 値は彼らの得た移動度の値を用いて、Langevin の式⁽¹⁵⁾から計算した値よりも数けたも大きくなり疑問がある。

〈3・4〉移動度の温度依存性 第 8 図は PET の電子および正孔の移動度 μ_e, μ_h の温度依存性を $\log \mu$ と $1/T$ の関係として示したものである。図の直線の傾きは移動度の活性化エネルギーを示し、電子および正孔の活性化エネルギーは電界強度 $E=1.5\text{ MV/cm}$ 、温度 $T=250\sim 350\text{ K}$ の範囲で、それぞれほぼ 0.3 eV となる。これらの移動度の値および活性化エネルギーをもつことから、伝導過程は次節で述べる熱活性化形トンネルホッピング過程による伝導⁽¹⁷⁾として説明される。活性化エネルギーは温度が減少するとともに小さくなる傾向にある。また、同図から電界強度が増加するとやや活性化エネルギーが減少することがわかる。同様の活性化エネルギーの電界による減少の傾向は、Gill 氏⁽¹⁶⁾によって TNF (trinitrofluorenone) をドーブした PVK (poly-N-vinylcarbazole) について報告

第 8 図 ドリフト移動度の温度依存性

Fig. 8. Dependence of the drift mobility μ on the inverse absolute temperature T .

されているが、その値はかなり大きく、Poole-Frenkel 効果に似た模型で説明されている。図の“ Δ ”の記号で示された値は Martin 氏らの実験結果であるが、著者らのそれよりほぼ一けた小さい移動度である。これは〈3.2〉節で述べたようにキャリア走行の方向の解釈の相違に基づいている。しかし、温度依存性はほぼ同じ傾向にあることがわかる。

〈3.5〉 実験方法による移動度の違い Davies 氏⁽⁸⁾、家田氏⁽⁹⁾は表面電荷減衰法を用いて PE の移動度を求めているが、一般にこのような方法で求めた値は、著者らの値より 3~6 けたぐらい小さい。この違いは次のように説明される。

ポリマーのような非晶質材料では、禁止帯中に多くの局在準位が存在しているために、電子ビームによって伝導帯や価電子帯に励起された高エネルギーの電子および正孔は非常に短い時間内にエネルギーを失ない、局在準位におちる。局在準位間の移動過程は準位を飛び石にするホッピング伝導が考えられるが、そのようなホッピング移動過程は、キャリアのエネルギーに強く依存する。実際の測定条件において、移動度は電界強度、温度、キャリア注入後の時間の関数となる。バンド端に近い局在準位を占めている電子（ある

いは正孔）が局在準位間をトンネルホッピングで伝導するときの移動度は次式で与えられる⁽¹⁷⁾。

$$\mu_1 = \frac{e}{kT} R^2 \nu e^{-2\alpha R} \quad (3)$$

ここで、 e 、 k 、 T 、 R 、 ν および α は、それぞれ電荷素量、ボルツマン定数、絶対温度、局在準位間の平均距離、フォノン振動数およびトンネル係数である。フェルミ準位に近い局在準位を占めている電子および正孔については、局在準位間の距離 R は大きくなり、さらにパウリの排他律のために局在準位間をホッピングする確率は極端に小さくなる。そのため、これらの電子は一度熱エネルギーによってバンド端近くの局在準位へ励起されて後、トンネルホッピングにより動くことになる。励起に必要なエネルギーを ΔE とすれば、熱励起トンネルホッピング移動度 μ_2 は上述の μ_1 を用いて次のように表わされる。

$$\mu_2 = \mu_1 e^{-\Delta E/kT} \quad (4)$$

ビームの衝突電離によって注入された電荷は、時間とともにエネルギーを失ない、最終的には印加電界 E によって決まる凝フェルミ準位付近へ達する。すなわち、次式で与えられるように、電子エネルギー ε の変化はホッピング電子〔(4)式参照〕に電界 E から得るエネルギー利得と格子フォノンとの衝突によりフォノン系へ失なうエネルギー損失⁽¹⁸⁾ のつり合いで決まる（付録参照）。

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = k \frac{dT_e}{dt} = \left\{ \nu e^{-\Delta E/kT_e} e^{-2\alpha R} (eER)^2 / kT_e \right\}_{\text{エネルギー利得}} - \left\{ \frac{h\nu}{\tau} (e^{h\nu/kT_e} - 1)^{-1} [e(h\nu/k)(1/T_0 - 1/T_e) - 1] \right\}_{\text{エネルギー損失}} \quad (5)$$

ここで、 T_e は電界 E に対応する電子温度、 T_0 は格子温度、 h はプランク定数、 ν はフォノン周波数、 τ は局在電子とフォノンの衝突時間である。上式から、平衡状態 $d\varepsilon/dt=0$ のときの電子の平均エネルギー kT_e は電界とともに増えることがわかる。従って、我々のような高電界のパルス測定に反して、Davies 氏のように低電界で長時間かけて測定される移動度は、フェルミ近傍 ($T_e \approx T_0$) の低いエネルギーをもつ電子、正孔で決定され、(4)式からわかるように小さな値となる。実際、Davies 氏のデータから得られる移動度の活性化エネルギーは、著者らのそれより数倍大きい値である。

〈3.6〉 誘起電荷キャリアの遅い成分の見かけの移動度および電界依存性 〈3.1〉 節で述べたように、電荷波形には“速い成分”に続いて“遅い成分”が観測

される。この“遅い成分”が飽和する値を Q_{∞} として $\log [Q_{\infty} - Q(t)]$ と時間 t の関係を求めると、ほぼ直線になることから $Q_t = Q_{\infty}(1 - e^{-t/\tau})$ とした場合の τ が決まり、数百 μs の程度となる。見かけの飽和時間 τ と印加電界の関係を見ると、電界上昇とともに飽和までの時間が短くなる。これが“遅いキャリア”の電極間走行時間を示していると考えて移動度を評価すると、電子および正孔はそれぞれ 7×10^{-7} , $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となる。この値は“速い成分”から求めた移動度の値より非常に小さく、低電界で直流的な方法で高分子について測定される移動度の値に近づいている。しかし我々の実験では、このような“遅い成分”から求めた τ は同じ電界下で試料の厚さに依存しないから、キャリア走行時間と考えるのは無理である。従って、この場合、第2章で述べたトラップ解放時間 τ_t と考えたほうが良いと思われる。

第9図に示すように“速い成分”の大きさ Q_f は、電界が高くなるにつれて大きくなり、十分高くなれば飽和をし始めるが、一方、“遅いキャリア”の大きさ Q_s は電界が高くなると減少し始める。このように電界増加により、“遅い成分”が減り“速い成分”が増える。すなわち、高電界になってキャリアの飛程が電極間距離程度、つまり $\mu(E)E\tau = d$ の程度になると、キャリアはトラップされずに電極間を走行するから、“遅い成分”は減ってくる。

この電界強度は PET ではほぼ 1.3 MV/cm である。これは高電界で暗電流の時間的減少が観測されなくなる⁽¹⁰⁾ ことと対応している。すなわち、低電界で $\mu E \tau$

第9図 誘起電荷量の“速い成分”と“遅い成分”の電圧依存性

Fig. 9. Dependence of the magnitude of the “fast” and “slow” components of the induced charge on the applied field E .

第10図 誘起電荷量の温度依存性

Fig. 10. Temperature dependence of the induced charge Q .

≪ d の場合は注入されたキャリアが電極前面に空間電荷を形成し、後続の注入が抑えられるため電流の減少が見られるが、高電界になるに従ってこのような効果が減ってくるわけである。

〈3.7〉 誘起電荷キャリアの温度依存性 第10図は同一の入射電子ビームによる誘起電荷量と温度の逆数の関係を示したものである。図に見られるように、 $E = 1.8 \text{ MV/cm}$ の電界強度で電荷量は温度にあまり依存しない。電子に対しては小さな活性化エネルギー 0.05 eV を示して温度とともにわずかに電荷量は増える。このことは、電子ビーム照射によって発生される自由なキャリア発生量子効率、ほとんど温度に依存しないことを示している。比較のため、水銀ランプ (1 kW) から紫外光を試料に照射して、電界強度 1.5 MV/cm のとき誘起される光電流の温度に対する依存性を第11図に示す。図の直線より光電導度の活性化エネルギーは 0.3 eV となり、光電流の活性化エネルギーと〈3.4〉節で求めたホッピング移動度のそれとはほぼ一致する。従って、光照射によってキャリアが作られる場合も量子効率は温度にあまり依存しないことになる。

〈3.8〉 種々のポリマーの移動度の評価 同じ実

第11図 水銀ランプによる光電流の温度依存性

Fig. 11. Temperature dependence of the photocurrent density J induced by mercury lamp.

第 12 図 種々のポリマーにおける量子効率 η の電圧依存性

Fig. 12. Field dependence of the quantum yield η in various polymers.

験方法を用いて、PS、PEN、FEPなどのキャリアの移動度も求め、PSの電子および正孔の移動度は常温で、それぞれ $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、PENではそれぞれ $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $6.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、FEPについてはそれぞれ $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ である。

〈3.9〉 種々のポリマーのキャリアの量子効率

各種のポリマーの電子ビームによるキャリア発生の量子効率（発生担体数/入射電子数）には、第12図に見られるような大きな差異がある。すなわち、PEN、PET、PSなどが大きく、FEP、PCと続きPEが最も小さくなっている。PPO、PTFEでは検知できなかった。したがって、試料の厚さが若干異なっているので定量的なことは言えないが、量子効率とポリマーの分子構造（第12図に示す）の間には、ある種の相関関係があることがわかる。すなわち、 π 電子をもつベンゼン核のあるポリマーのほうが、ベンゼン核のないポリマーより量子効率は大きい。ベンゼン核をもつポリマーの中では、ベンゼン核のすぐ隣りに酸素を含むPPOやPCの量子効率が小さい。ベンゼン核を含まないポリマーの間では、FEPのような非対称な分子構造をもつものは、PTFEやPEのように対称な分子構造をもつものに比べて量子効率が大きい。

量子効率はキャリアの励起過程と消滅過程で決まるので、以上のような分子構造の影響が励起過程に効いているのか、たとえば Geminate recombination など

のような消滅過程に効いているのか分離して見る必要があるが、そのいずれの過程がより大きく効いているのか、今のところ明らかでない。しかし、酸素のように電子親和力の大きなものは、多分に深いトラップとして働らくことを予想させる。また、これら市販のポリマーでは、各種の重合開始剤などの添加物があると考えられるので、その影響も考慮する必要があるので複雑である。しかし、ベンゼン核が量子効率を大きくし、酸素がそれを減少させることは結論できる。

4. むすび

以上、得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 電子線パルスによる Time of flight 法を用いて各種のポリマーの移動度が求まった。 $\mu E \tau \ll d$ の低電界では、誘起電荷はなだらかな立上りでトランシットタイムを求めることはできず、トラップからの解放がわかる。 $\mu E \tau \gg d$ の高電界では、誘起電荷波形に明らかな屈曲点が現われ、トランシットタイムがわかる。したがって、移動度の測定は $\mu E \tau \gg d$ の領域ですべきである。高電界すなわち 1 MV/cm 以上で PET の電子および正孔の移動度は、室温においてそれぞれ $2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、PS ではそれぞれ $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、PEN についてはそれぞれ $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $6.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、FEP ではそれぞれ $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となった。これらの移動度は熱活性化形トンネルホッピング移動度として説明される。

(2) PET の電子および正孔の移動度の活性化エネルギーはそれぞれほぼ 0.3 eV となり、温度が下がると活性化エネルギーが小さくなる傾向にあり、また電界強度が増加すると活性化エネルギーが若干減少する。

(3) PET について Schubweg 曲線から電子および正孔の寿命をそれぞれ 35 μs および 10 μs と求めた。

(4) 誘起電荷の“遅い成分”の立上りをトランシットタイムと解して移動度を評価すると、見かけ上 PET の場合電子および正孔についてそれぞれ $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となり、電荷減衰法などで求めた値に近づくが、厚さ効果がないことなどからトラップからの解放時間と見るほうが妥当である。“遅い成分”の大きさ Q_1 は電界とともに増えるが、“遅い成分”の大きさ Q_2 は高電界では逆に減少していく。

(5) 電子線による誘起電荷量すなわち電子線による量子効率（発生担体数/入射電子数）は温度にほとん

ど依存しない。

(6) 量子効率とポリマーの分子構造の間には密接な関係がある。すなわち、分子構造にベンゼン核を含むもの (PET, PEN など) と含まないものでは、含むもののほうがはるかに量子効率が大きい。ベンゼン核を含んでも、ベンゼン核のすぐ隣りに酸素があるもの (PPO, PC) では、信号が検出されないほど量子効率は低い。

終わりに、試料をご提供いただいた日東電気工業株式会社技術研究所、帝人株式会社プラスチック研究所、三菱樹脂株式会社、日立化成株式会社の方々に深く謝意を表します。

(昭和 49 年 1 月 26 日受付, 同 49 年 7 月 19 日再受付)

文 献

- (1) J. F. Fowler: Proc. Roy. Soc. (London) A **236**, 464 (1956)
- (2) R. A. Meyer, F. L. Bouquet & R. S. Alger: J. Appl. Phys. **27**, 1012 (1956)
- (3) A. Charlesby & R. M. Partridge: Proc. Roy. Soc. (London) A **318**, 459 (1970)
- (4) R. E. McCurry & R. M. Schaffert: IBM. J. **4**, 359 (1960)
- (5) 飯田編: 電気的測定 205 (昭 41) 朝倉書店
- (6) 木村・篠原: 電学誌 **79**, 71 (昭 34-1)
- (7) W. E. Spear: Proc. Phys. Soc. (London) **76**, 826 (1960)
- (8) D. K. Davies: J. Phys. D; Appl. Phys. **5**, 162 (1972)
- (9) 家田・沢・篠原: 電学誌 **83**, 1107 (昭 43-6)
- (10) E. H. Martin & J. Hirsh: J. Appl. Phys. **43**, 1001 (1972)
- (11) T. Tanaka: *ibid.* **44**, 2430 (1973)
- (12) F. C. Brown & N. Ingham: Phys. Rev. **121**, 1303 (1961)
- (13) 大石・成: 電学誌 **82**, 1909 (昭 37-12)
- (14) Mott & Gurney: Electronic Processes in Ionic Crystals Oxford England 109 (1940)
- (15) P. Langevin: Ann Chim. Phys. **28**, 287, 433 (1903)
- (16) W. D. Gill: J. Appl. Phys. **43**, 5033 (1972)
- (17) K. W. Boer: J. Non-Crys. Solids **4**, 583 (1970)
- (18) H. Fröhlich: Proc. Roy. Soc. A **188**, 532 (1947)
- (19) 大石・D. A. Powers: 電学誌 **77**, 1072 (昭 32-B)

付 録

いま、非晶質体中に注入されたキャリアは、まず図のように比較的高いホッピング準位に落ち、ホッピング電導を行なうとする。ホッピング移動度は良く知られているように次式で与えられる⁽¹⁷⁾。

$$\mu = (e\nu R^2/kT_e) \exp(-2\alpha R - \Delta E/kT_e) \quad \text{..... (付 1)}$$

ホッピング準位とフェルミ準位の差 ΔE が kT_e よりはるかに大きいときは、電子分布は T_e に対応するボルツマン分布で表わされ、 kT_e は電子の平均エネルギーを与える。さて、電界 E からホッピング電子に単位時間に与えられる平均エネルギーは、電子のドリ

付第 1 図 非晶質体のエネルギー準位図
app. Fig. 1. Energy levels in amorphous solids.

付第 2 図 非晶質体における熱平衡および不安定性

app. Fig. 2. Thermal balance and instability of electrons in amorphous solids.

フト速度を v_d として(付 1)式を用いて、

$$(d\varepsilon/dt)_E = eEv_d = e\mu E^2 = (eER)^2 \nu / kT_e \times \exp(-2\alpha R - \Delta E/kT_e) \quad \text{..... (付 2)}$$

一方、このようなホッピング電子は、局在ホッピング準位に止まっている間に、回りのフォノンと相互作用を行なうことによってエネルギーを失なう。局在電子とフォノンとの相互作用は Fröhlich 氏⁽¹⁸⁾ によって求められ、単位時間あたりの電子の平均エネルギー損失はフォノン系の温度(周囲温度)を T_0 とすると、

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_L = \frac{\hbar\nu}{\tau} \left[(e^{\hbar\nu/kT_0} - 1)^{-1} \times \left\{ e^{\hbar\nu/k(1/T_0 - 1/T_e)} - 1 \right\} \right] \quad \text{..... (付 3)}$$

従って、電子の全エネルギーの変化速度は

$$\begin{aligned} d\varepsilon/dt &= k(dT_e/dt) = (d\varepsilon/dt)_E - (d\varepsilon/dt)_L \\ &= (eER)^2 \nu / kT_e \exp(-2\alpha R - \Delta E/kT_e) \\ &\quad - \hbar\nu/\tau \left[(e^{\hbar\nu/kT_0} - 1)^{-1} \{ e^{\hbar\nu/k(1/T_0 - 1/T_e)} - 1 \} \right] \quad \text{..... (付 4)} \end{aligned}$$

この式を 0 とおくと、定常状態の電子温度が電界 E の関数として求まる。この関係は $(d\varepsilon/dt)_E$, $(d\varepsilon/dt)_L$ 曲線の安定な交点 (P_1 , P_2 , P_3) として図式的に T_e を与えるが、電界 E の増加とともに急激に大きくなり、ある電界 E_3 以上では T_e は発散し、ホッピング準位の電子がすべて、更に高い伝導帯に上がり、大きい移動度をもつようになり、ついには絶縁破壊にいたる。