UDC 621.315.616.96.014.14; (535.215+537.228)

論 文

53-A 56

光励起によるポリエチレンテレフタレート の高電界電子電導

正 員 伊 藤 大 佐 (東 芝)

正 員 中 北 倫 男 (東 芝)

1. はじめに

高分子電気絶縁材料は広く電気機器に用いられており、その用途はますます広がる傾向にある。一方、その絶縁破壊現象については多くのデータの蓄積があるにもかかわらず、破壊機構についてはまだ不明な点が多い。これは高分子絶縁材料の絶縁破壊現象が、幾つかの基礎的過程の複雑な組合せにより成立しているためと考えられる。従って、高分子材料の絶縁破壊機構を解明し、機器の絶縁性能の向上を図るためには、現象を構成する諸基礎過程を明らかにしていく必要がある。中でも高電界において、電子性キャリアがどのような状態を、どのような機構で動いているかという電荷輸送過程に対する認識は必要不可欠である。

絶縁材料の漏れ電流の電界依存性を測定すると、破壊前に電流が急増する電界領域が存在する。これは、電荷密度が移動度または両者が増加しているためである。電荷密度の増加の原因には注入電子の増加やポール・フレンケル効果などの機構が考えられ検討されているが、電界が更に上昇すれば最終的に衝突電離に至る。衝突電離が起こるためには電離エネルギーを獲得するまで荷電粒子が加速されなければならないが、この加速過程が絶縁破壊現象の中で占める位置は特に重要であると考えられる。

最近、無定形セレン⁽¹⁾⁽²⁾や As_2Se_3 ⁽²⁾、ポリビニル・カルバゾル⁽²⁾⁽³⁾、液体エタン⁽⁴⁾、液体ブタン⁽¹³⁾などの無定形物質で、高電界において電子性キャリアの移動

度が増加する現象が報告されているが、この現象は荷電粒子の加速過程、更に絶縁破壊過程を律する法則を明らかにするうえで大変興味深い。

ここでは同様な無定形物質で、高分子絶縁材料として広く用いられているポリエチレン・テレフタレート(以下では PET と略記する)の電子ドリフト速度の高電界における電界依存性を光パルスを用いた time-of-flight 法により測定した。その結果、PET のドリフト速度は高電界で、電界に対して Super linear に増加していること、すなわち移動度が電界に依存し、電界と共に増加することを明らかにした。そこで、この機構について論じ、反応速度論的ホッピング電導で説明できることを指摘した。また PET のキャリアの生成機構について論じ、電界放出による注入電子が励起子を解離するという機構で説明できることを指摘した。

2. 実験方法

試料には厚さ d が $6\sim 12\mu\text{m}$ の PET に電極として金を薄く 1cm^2 の面積に蒸着したものを用いた。ほかにも高密度ポリエチレン (PE, $12\mu\text{m}$)、ポリプロピレン (PP, $18\mu\text{m}$)、ポリビニリデン・フロライド (PVDF, $9\mu\text{m}$)、エポキシ樹脂 (EPOXY, $20\mu\text{m}$) などにも同様に電極を蒸着し、試料として用いたが、以下では特に断わらない限り PET について記述する。

試料を真空中 (10^{-6}mmHg) に保持し、直流のバイアス電圧 V を印加しながらキセノンランプから発する半値幅 300ns の光パルスを照射した。照射直後に試料に直列に入った抵抗 R (第1図参照) の両端に、数 mV ~数百 mV の電圧信号が現われる。抵抗値を $1\text{M}\Omega$ にすると、PET の場合、第2図(a)のような電

Photoinduced Electronic Conduction in Polyethylene Terephthalate at High Field. By Daisuke Ito, Member & Tsuneo Nakakita, Member (R & D Center, Toshiba Co.).

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 測定回路

Fig. 1. Measuring circuit.

(a) 電荷波形

(b) 電流波形

第2図 観測波形

Fig. 2. Typical pulse shapes.

荷波形が、 $1\text{ k}\Omega$ にすると第2図(b)のような電流波形が現われる。試料の容量を含む漂遊容量は約 200 pF である。色ガラスフィルタおよび干渉フィルタを用いて測定した結果、 $2,500\text{ \AA}$ 以下の波長の光が、主にキャリア生成に寄与していることがわかった。なお、Xe光の利用可能な波長のうち、最短波長は約 $2,000\text{ \AA}$ である。

3. 実験結果と検討

〈3・1〉 キャリアの生成について 光照射側電極が負極性になるように PET の試料にバイアス電圧 V を印加して光を照射すると、第2図に示すような波形(負極性波形と呼ぶことにする)が観測される。光照射側電極を正極性になると(正極性波形)およそ二けた小さい逆極性の信号が現われるが、負極性波形の大きさと比べると無視できるほど小さいので、本報告の議論は負極性波形に限ることとする。

$2,500\text{ \AA}$ 以下の短波長の光がキャリア生成に主に効いており、PET はこの波長領域の光に対する吸収係数が大きいこと⁽⁵⁾および正極性波形がけた違いに小さいことから、キャリアは負極性の電荷であり、光照射面近傍に薄いキャリア層が生成されていることがわかる。すなわち、PET の $2,500\text{ \AA}$ 以下の波長に対する光吸収係数は $10^5\sim 10^6\text{ cm}^{-1}$ であるので⁽⁵⁾、キャリア

第3図 $Q_{\max}$ の電界依存性Fig. 3. Field dependence of $Q_{\max}$.

生成に寄与する波長の光は、光照射面近傍 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の領域でほとんど (10^5 cm^{-1} の場合でも 99% 以上) が吸収されていることになる。従って、キャリアは光照射側表面で厚さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の層状に形成されていると考えられる。また光によりキャリアが生成されることと、後述する移動度の大きさ ($10^{-4}\sim 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) から、この場合のキャリアは電子であることがわかる。第2図(a)により定義される $Q_{\max}$ の電界依存性を第3図に示す。飽和の傾向 (Schubweg 効果⁽⁶⁾) は見られない。無定形セレンなどの光キャリア生成の場合にも同様の非飽和の傾向が見られる⁽⁷⁾。

Schubweg 効果が見られないのは、正味のキャリア生成率が電界に依存するためである。無定形セレンの場合には高電界のキャリア生成が $\sqrt{E}$ に比例することから、励起子が電界により直接解離するためと説明されている⁽⁷⁾。PET の光により生成されるキャリアも、バンド間遷移によるものとは考えられない。PET の基礎吸収端は $2,000\text{ \AA}$ よりももっと短波長側にあると思われる⁽⁸⁾、バンド間遷移が起こるのに十分な 10 keV 程度のエネルギーの電子ビームで励起した場合には、電子と同程度の大きさの正孔波形が観測されている⁽⁶⁾。

従って、キャリア生成機構としては、励起子の生成と解離もしくはフェルミ準位の下禁制帯にある単位からの励起などの機構を導入しないと説明できない。励起子の解離機構には、上述の電界による直接の解離のほかに、phonon、衝突およびこれらの複合効果などによる解離が考えられる。しかし、 $Q_{\max}$ の $\sqrt{E}$ に対するプロットは直線にならないので、電界による直接解離では説明できない。正孔波形の信号に対応する正極性波形がけた違いに小さいことと、高電界で信号が得られることから、ここでは注入電子が励起子を解

離すると考えると、実験結果を説明できる。すなわち、始めに紫外光照射により表面近傍に多量の励起子が形成される。一方、高電界下では陰極から電界放出による電子の注入が起こるが、注入された電子は電界で加速されてエネルギーを獲得し、励起子と衝突してこれを解離する。

PET の場合に実際に励起子が存在するかどうかについては、高井氏ら⁽⁵⁾によっても指摘されているように、光のエネルギーがバンド間遷移に必要なと予想されるエネルギー⁽⁸⁾よりも小さい領域 (2,500~2,000 Å) で光電導現象が見られるので、励起子は実在すると考えられる。この場合の励起子は、局所的な強く結合した励起子 (Frenkel exciton) と推定される。

電界放出による注入電子がキャリア生成に寄与しているか否かを確認するために、 $Q_{\max}$ を Fowler-Nordheim プロットした結果を第 4 図に示す。また Fowler-Nordheim の式を次に示した。

$$j = A_F E^2 \exp(-B/E) \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} A_F &= e^3 / 8\pi h \phi \\ B &= 8\pi (2m)^{1/2} \phi^{3/2} / 3eh \end{aligned} \right\}$$

ここで、 ϕ : 仕事関数、 j : 電流密度、 h : プランクの定数、 m : 電子質量、 e : 電子電荷量である。第 4 図では、(1)式の電流密度 j の代りに $Q_{\max}$ を用いた。結果がほぼ直線になることから、電界放出による注入電子がキャリア生成に寄与していると考えことは妥当である。

一方、フェルミ準位より低いエネルギー準位を占めている電子が励起されるという機構でも、正孔波形が小さいという現象を説明できる。しかし、電界依存性については既に述べたように、 $Q_{\max}$ の $\sqrt{E}$ に対する

第 4 図 $Q_{\max}$ の Fowler-Nordheim プロット
Fig. 4. Fowler-Nordheim plot of $Q_{\max}$.

第 5 図 $Q_{\max}$ の温度依存性

Fig. 5. Temperature dependence of $Q_{\max}$.

プロットが直線にならないため、プール・フレンケル効果的な考え方で説明することはできない。

(1)式から明らかなように、電界放出による注入電荷量は温度に依存しないため、生成電荷量も温度に依存しないと考えられる。第 5 図に示すように $Q_{\max}$ の温度依存性は小さい。若干の依存性が見られるのは、励起子が熱的に解離しているためと考えられる。この熱解離には電界依存性が見られ、field aided thermal process の傾向を示している。

$Q_{\max}$ の温度依存性が小さいことから、生成電荷量の大部分が電極間を走行して対向電極に到達していることが改めて確認できる。つまり、一般に bulk の電導の活性化エネルギーは、第 5 図の値よりも大きく、飛程 (Schubweg) が電極間距離より短い場合には、例えば第 11 図のようなもっと大きな温度依存性が期待されるからである。

同じ PET でも電子ビーム (8~15 keV) を用いた場合には電荷波形に Schubweg 効果が見られ、負極性の電荷波形と同程度の大きさの正極性波形も現われる⁽⁶⁾。これは電子ビームのエネルギーが、光のエネルギーよりもけた違いに大きく、キャリア生成機構も異なるためと考えられる。

〈3.2〉 走行時間の決定法について 第 2 図に示したように、PET の場合には光パルスにより得られた電流、電荷波形に走行時間 t_i を示す不明りような「肩」が観測されない。これは PET が無定形物質のため、走行時間が分布しているためと推察される。このように走行時間が分布して、「肩」が明りような場合の走行時間の決定法については、これまで幾つかの方法が提案されている。ここでは、そのうち代表的なものと考えられる二つの方法を用いて走行時間を求

め、得られた結果を比較検討してみる。

Spear 氏ら⁽⁹⁾は深いトラップがある場合の CdS 結晶の「肩」のない電荷波形から走行時間を求めた。この方法の概略を説明する。

第2図(a)の電荷波形は、次の Hecht の式により時間 t の関数として記述される。

$$Q(t) = Ne\mu\tau E/d \cdot [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (2)$$

ここで、 Q : 誘起電荷量、 τ : 電子の寿命、 d : 電極間距離、 μ : 移動度、 N : 電子の数である。第2図(a)の $t=0$ における接線の方程式は(2)式から

$$Q'(t) = Ne\mu Et/d \quad (3)$$

となる。一方、 $t=t_i=d/\mu E$ においては電荷波形は飽和し、

$$Q(t_i) = Ne\mu E\tau/d \cdot [1 - \exp(-d/\mu E\tau)] \quad (4)$$

となるので、 $t=0$ の接線と飽和値の交点の時刻 t' は $Q'(t') = Q(t_i)$ の関係から求まり、

$$1/t' = (1/\tau) \cdot [1 - \exp(-d/\mu E\tau)]^{-1} \quad (5)$$

という関係が成立つ。 $1/t'$ を E/d に対してプロットしたグラフから $E=0$ のときの $1/t'$ の値を外そうにより求めて τ を決定すれば、(5)式から t' の値を用いて t_i を求めることができる。この方法を PET に適用して求めた t_i の電界依存性を第6図に×印で示した。

一方、Scher 氏ら⁽¹⁰⁾はホッピング時間の分布関数 $\psi(t)$ が $\psi(t) \propto t^{-(1+\alpha)}$, $0 < \alpha < 1$ になると仮定して第7図のような電流波形の $\log I - \log t$ プロットの折れ曲

第6図 異なる方法で求めた走行時間 t_i の比較

Fig. 6. $1/t_i - E/d$ plot for different methods.

第7図 Scher 氏ら⁽¹⁰⁾による $\log I - \log t$ プロットにおける α の定義

Fig. 7. Definition of α in a $\log I - \log t$ plot by Scher & Montroll⁽¹⁰⁾.

がり点から走行時間を求めた。彼らの理論によれば、 $\log I - \log t$ プロットの折れ曲がり点前後の傾きの和が -2 になる。また折れ曲がり点の電流値と、その時刻により規格化した電流値と時間の $\log I - \log t$ プロットが電界や厚さに依存せず、すべて重なる（彼らはこれを Universality と呼んでいる）という理論的帰結が得られている。また第7図のように α を定義すると、

$$t_i \propto (d/E)^{1/\alpha} \quad (6)$$

の関係が成立つことを導いた。ここで、 α は物質固有の定数である。 $\log I - \log t$ プロットの折れ曲がり点から求めた走行時間 t_i の電界依存性を第6図に○印で示した。

第6図から明らかなように、電荷波形から得られた結果と電流波形から得られた結果はほとんど一致しており、二つの方法が同等であることを示している。電流波形から t_i を求める方法は外そうなどの必要がなく、より直接的に t_i を求めることができるので、以下では電流波形の折れ曲がり点から走行時間 t_i を求める方法で議論を進める。

$\log I - \log t$ プロットの折れ曲がり点が多様な物理的意味をもつかを、どのような仮定も用いずに論証することは難しい。しかし、折れ曲がり点で何らかの現象の変化が起きていることは確実であり、本実験の範囲ではキャリア層が対向電極へと到達していると考えるのが自然である。そして、この考え方の妥当性を第6図の実験結果が示している。すなわち、 $\log I - \log t$ プロットの折れ曲がり時刻は、電荷波形から求めた走行時間に一致するので、走行時間とみなすことができる。従って、後述するように Scher 氏らの理論は PET の高電界の場合に必ずしも成立たないが、 $\log I - \log t$ プロットから走行時間を求める方法は有効

である。

前述の電子ビームの場合には、電荷波形に明りょうな肩が観測されている。この理由は良くわからないが、電子ビームの場合にはバンド間遷移が起こっているからかもしれない。

〈3・3〉 ドリフト速度の非線形電界依存性について

前述の走行時間 t_d から求まるドリフト速度 $v_d = d/t_d$ は第6図からわかるように、高電界では Super linear の非線形現象を示す。このような傾向は無定形セレンや液体エタンなどでも観測されている。Super linear な非線形現象が起こる機構としては、次の四つのモデルが考えられる。

(1) Eyring 氏⁽¹¹⁾の反応速度論の考え方を局在化した電子の輸送過程に応用したもので⁽¹²⁾、ポテンシャル障壁の高さ U が電界により $\lambda eE/2$ だけ変化するという考え方である。その結果、ドリフト速度は電界 E に対し、次式のような関数になる。

$$v_d = 2\lambda\nu \exp(-U/kT) \sinh(\lambda eE/2kT) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\mu = 2\lambda\nu/E \cdot \exp(-U/kT) \sinh(\lambda eE/2kT) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 λ : 局在準位間距離、 U : 障壁の高さ、 ν : ジャンプ回数、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度である。高電界の場合には近似的に次式ようになる。

$$v_d = \lambda\nu \exp(-U/kT) \exp(\lambda eE/2kT) \quad \dots\dots\dots (9)$$

液体エタンの電導機構がこのタイプの機構であると報告されている⁽⁴⁾。

(2) 電子が熱励起ホッピング機構で固体中を移動している場合、高電界下では活性化エネルギー U がプール・フレンケル効果と同様に $\beta\sqrt{E}$ だけ減少するという考え方である。この場合の移動度は次式のようになる⁽³⁾。

$$\mu = \mu_0 \exp[-(U - \beta\sqrt{E})/kT] \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\mu_0 = 1/6(e/kT)\lambda^2\nu \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\beta = \sqrt{e^3/\pi\epsilon} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ϵ は誘電率である。TNF+PVK がこのタイプの電導機構であると報告されている⁽³⁾。

(3) Scher-Montroll の理論では、前述の(6)式から次式のようなドリフト速度 v_d ($v_d \propto 1/t_d$) の電界依存性が導かれる。

$$1/t_d \propto (E/d)^{1/\alpha} \quad \dots\dots\dots (13)$$

As₂Se₃ がこのようなタイプの電界依存性を示すと報告されている⁽²⁾。

(4) 局在中心の電子を捕獲する確率が電界増加に

伴って電子温度が上昇するために小さくなり、実効的に電子の平均自由時間が長くなってドリフト速度が増加する⁽¹³⁾。平均自由時間の増加は、浅い局在準位が高電界により、非局在化する⁽¹⁴⁾ことによっても起こる。

PET の場合の非線形現象がどのモデルで説明できるかを検討してみる。(4)項のモデルについては、本報告の実験結果だけでは議論できないので、討論の対象から除外する。

電流波形の $\log I - \log t$ プロットの折れ曲がり点から走行時間 t_d を求め、 $\mu = d^2/t_d V$ の関係から移動度を算出し、 μ の対数を $\sqrt{E}$ に対してプロットした結果を第8図に示す。室温のデータの傾き β が、 $\beta = 1.1 \times 10^{-5} \text{ eV}(\text{V/m})^{-1/2}$ (ただし、 $\epsilon = 3.0$ とした) の直線となる。 β_{PF} を(12)式から求めると $\beta_{PF} = 4.4 \times 10^{-5} \text{ eV}(\text{V/m})^{-1/2}$ となり、オーダは一致する結果は得られたが、一方 85°C における傾きは $\beta = 0.42 \times 10^{-5}$ となり $\beta_{PF} = 4.1 \times 10^{-5}$ ($\epsilon = 3.4$ とした) と一けた違う結果になった。結局、(2)項の熱励起ホッピングモデルでは PET の移動度の電界依存性を説明できない。電子ビームで励起した場合にも移動度の値は近い値が得られており、電界に依存する傾向も見られる。この場合には熱励起トンネルホッピングで説明されているが、移動度の電界依存性については検討されていない。

Scher 氏らにより提案された(3)項のモデルについて検討するには、PET の α の値を求める必要がある。そこで電流波形の「universal curve」の確認をした結果を第9図に示した。一定の α が決まるような universality は成立っていないことがわかる。また折れ曲

第8図 移動度の電界依存性

Fig. 8. Field dependence of mobility.

第 9 図 電界に対する PET の「universal」プロット

Fig. 9. "Universal" plot of PET for different fields.

がり点前後の傾きの和も必ずしも -2 にならない。

結局, PET の電流波形は Scher 氏らの理論に従わないので, (3)項のモデルで説明することはできない。この理由としては, 彼らが仮定したホッピング時間の分布関数 $\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)}$ に問題があるためと考えられる。彼らの理論では, この関数の仮定が第一原理となっているわけであるが, どのような場合にも, この関数が成立つと考えるには無理があるように思われる。例えば高電界では, ポテンシャル障壁の低下などのため, 低電界の場合とはホッピング時間の分布に差異が生じると考える方が自然であろう。従って, 本実験の場合のような高電界では, この理論が成立たない方がむしろ当然であると言えよう。

最後に反応速度理論的な (1)項のホッピングモデルについて検討する。ドリフト速度の対数を電界に対してプロットした結果を第 10 図に示すが, 良い直線性を示している。傾きからホッピング距離 λ を求めると室温で $16\text{\AA}$, 85°C で見かけ上 $5\text{\AA}$ と求まる。 $16\text{\AA}$ は PET の単量体単位の長さに近い値であり, 電子はガラス転移温度 T_g (約 80°C) 以下では主に分子内の局在単位間をホッピングしていると考えられる。一方, ホッピング距離が見かけ上 $5\text{\AA}$ に減少する T_g 以上では, 電子は分子間の局在単位間をホッピングしていると考えられる。

結局, (1)項のモデルは PET の電子の高電界における挙動を定量的に説明できるので, 電導機構のモデルとしては最も適当なモデルであるということが出来る。

〈3・4〉 移動度の温度依存性について $\log I - \log t$ プロットの折れ曲がり点は, 温度が上昇するにつれて短時間側へとシフトする。移動度をアレニウスプロッ

第 10 図 ドリフト速度の電界依存性

Fig. 10. Field dependence of drift velocity.

第 11 図 移動度の温度依存性

Fig. 11. Temperature dependence of mobility for different fields.

トした結果を第 11 図に示した。見かけの活性化エネルギーは, 電界の増加と共に減少する傾向を示す。従って, 次式の関係が成立つと考えられる。

$$\mu \propto \exp[-(U - f(E))/kT] \dots\dots\dots (14)$$

$f(E)$ は電界の関数である。第 11 図において $f(E) = \lambda eE/2$ とし, $\lambda = 16\text{\AA}$ とした場合の傾きは実測の傾きと一致する。従って, (1)項のモデルは電界依存性だけでなく, 温度依存性も説明できる。温度特性からポテンシャル障壁の高さを求めると, $U = 0.24\text{eV}$ となる。

第 12 図 走行時間の厚さ依存性

Fig. 12. Thickness dependence of transit time.

液体エタンなどでは、ホッピング距離 λ は温度と共に増加する傾向を示す⁽⁴⁾。これに対し PET の場合にガラス転移温度 T_g 以上で λ が減少するのは、 T_g 以上では分子運動が活発になり、ホッピングサイト間の距離が接近する機会が増し、平均のホッピング距離が小さくなるためと考えられる。

〈3・5〉 走行時間の厚さ依存性 $\log I$ - $\log t$ プロットの折れ曲がり点は同一電界強度の場合、試料の厚さが薄くなるにつれて短時間側へとシフトする。第 12 図に t_t の厚さ依存性を示した。このように厚さ依存性が見られることから、キャリア層が光照射側電極から対向電極まで到達していることは明らかである。

〈3・6〉 PET 以外の材料の結果 PET 以外の材料に対し、同様の実験を行なった結果について述べる。

用いた材料は高密度ポリエチレン (PE) のほかに、ポリプロピレン (PP)、ポリビニリデン・フロライド (PVDF)、エポキシ樹脂 (EPOXY) などである。これらの材料の場合には、PET について得られたような結果は観測されなかった。

PE の場合には、得られた $Q_{\max}$ が 2MV/cm の電界で 1mV と小さく、本実験で用いた系では雑音の影響が大きく結果を検討できなかった。

PP の場合も得られた $Q_{\max}$ が 2MV/cm で約 7mV であり、PE と同様信号が小さく、詳細に解析することは困難であったが、電荷波形の立上り時間は短く、キャリアの移動度は PET の場合よりも大きい。電荷波形は PET と同様に負極性波形しか現われないのでキャリアはやはり電子であると考えられる。高電界領域での $Q_{\max}$ の電界依存性は PET より小さかった。

PVDF の場合には、光照射側電極に正の電圧が印加されている場合に負極性波形 (2MV/cm で $Q_{\max}$ が約 30mV) が現われ、また負の電圧を印加した場合には正極性波形が現われるという、PET の場合とは逆

の結果が得られた。またこれらの波形は、電界を取り去って電極間を抵抗 R を介して短絡した状態で光を照射しても現われる。このような結果は、PVDF を強誘電性ポリマーとみなすことができるので⁽¹⁵⁾、ここでは詳述しないが焦電効果で説明できる。結局、PVDF の場合は逆極性の信号が大きいため、キャリアの走行を示す信号は観測できない。

EPOXY の場合には、電圧を試料に印加しない状態で光を照射した場合でも信号 (0.5MV/cm で $Q_{\max}$ が約 10mV) が現われる。従って、詳述しないがこの場合は光起電力が起こっていると考えられる。EPOXY の場合もこの起電力が大きいため、キャリアの走行に対応する信号は観測できない。

以上に述べたように、PET 以外の材料では光パルス法で移動度を測定することはできなかった。PET の場合に測定が容易であったのは、 $Q_{\max}$ が大きい (第 3 図) ことによる。このように PET の場合に特に大きな信号が得られることは、光キャリア生成がベンゼン環で起こっていることを示している。高井氏ら⁽⁶⁾も、PET の光キャリア生成はベンゼン環で起こると報告している。

4. む す び

PET の高電界 (1~2MV/cm) における電子のドリフト速度の電界依存性を測定した結果、高電界でドリフト速度が電界に対して Super linear に増加していることが明らかになった。電子の移動機構について考察し、PET の電導機構は反応速度論的なホッピング導で測定できると指摘した。この場合、PET のホッピングサイト間の平均距離は、ガラス転移温度 T_g 以下では 16Å、 T_g 以上では見かけ上 5Å、またホッピング障壁の平均の高さは 0.24eV とそれぞれ求めた。また、このようにガラス転移温度以上の領域でホッピング距離が短くなることから、電子は T_g 以下では主に分子内を、 T_g 以上では分子間をホッピングしていると考察した。

キャリアの生成機構については、光によって生成された励起子が陰極から電界放出により電注入された電子により解離されるという機構であると指摘した。

なお、PET 以外の材料でも測定を試みたが、キャリア生成率が小さいため測定できなかった。そこで、PET の場合はベンゼン環がキャリア生成の核になっていると考察した。

今後、非弾性衝突などによる電子温度の冷却機構と絶縁破壊強度の関係などを明らかにするなかで、絶縁破壊強度を上昇させる方法を追求する必要がある。

最後に、実験結果の検討に際し、種々有益な助言を賜った大阪大学工学部 犬石嘉雄教授、吉野勝美助教授に深く感謝の意を表するものである。また、試料を提供されたダイアホイル(株)の方々に謝意を表する。
(昭和52年11月17日受付, 同53年3月30日再受付)

文 献

- (1) J. M. Marshall & G. R. Miller: *Phil. Mag.* **27**, 1151 (1973)
- (2) M. D. Tabak, et al.: *J. Non-Crystalline Solids* **6**, 357 (1971)
M. E. Scharfe: *Phys. Rev.* **B-2**, 5025 (1970)
- (3) W. D. Gill: *J. Appl. Phys.* **43**, 5033 (1972)
- (4) W. F. Schmidt, et al.: *J. Chem. Phys.* **61**, 5275 (1974)
- (5) 高井・大沢・水谷・冢田: 電学論A, **96**, 245 (昭51-6)
- (6) 林・伊藤・吉野・犬石: 同上A, **94**, 461 (昭49-11)
- (7) M. D. Tabak & P. J. Warter, Jr.: *Phys. Rev.* **173**, 899 (1968)
- (8) T. Tanaka: *J. Appl. Phys.* **44**, 2430 (1973)
- (9) W. E. Spear & J. Mort: *Proc. Phys. Soc.* **81**, 130 (1963)
- (10) H. Scher & E. W. Montroll: *Phys. Rev.* **B12**, 2455 (1975)
- (11) S. Glasstone, K. J. Laidler & H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*, (1941) McGraw-Hill
- (12) B. G. Bagley: *Solid State Commun.* **8**, 345 (1970)
- (13) 吉野, U. Sowada & W. F. Schmidt: 電学論A, **97**, 355 (昭52-7)
- (14) J. L. Hartke: *J. Appl. Phys.* **39**, 4871 (1968)
- (15) J. G. Bergman, et al.: *Appl. Phys. Letters* **18**, 203 (1971)