PPSの高温電気伝導に与える電極の影響

正員 宮入圭一 (信州大学)

正員 渡辺宏聡 (東レ)

Influence of Electrode Materials on Electrical Conduction in Polyphenylene Sulfide Film in the High Temperature Region.

Keiichi Miyairi, Member(Shinshu University), Hiroaki Watanabe, Member(Toray Industries, Inc.)

Electrical conduction of PPS films has been investigated in the range of 100–160°C. The results obtained manifests three characteristics dependence on the electric field: low field (0–0.2 MV/cm), medium field (0.2–0.6 MV/cm) and high field (0.6–1.6 MV/cm). No dependence of electrical conduction on electrode materials was obtained in the low and medium electric field regions. The current increases with electric field superlinearly in the medium field region, and ionic hopping has been proposed as the dominant mechanism.

The explicit dependence on electrode materials has been obtained in the high field region, where Au electrode gives larger current than Al electrode. That is, as the current show the dependence on the positive electrode material, hole injection is taken into account for the discussion of the conduction mechanism.

キーワード: PPS、電気伝導、ショットキー電流、電流抑制現象

1. はじめに

従来PPSにおける研究では直流電気伝導、絶縁破壊そして空間電荷などに関する報告がなされている^{(1)–(4)}。直流電気伝導については吉野氏らによって報告されているが⁽¹⁾、高温下で温度領域が100°C以上の場合についての電気伝導を詳しく論じた報告は見当たらない。また、同報告ではシリコン油中で測定されており、周囲媒質のシリコン油がフィルムの電気伝導に影響を与える場合もあり、注意が必要である。PPSが耐熱性材料であることから、本研究では温度領域を100–160°Cとし、空气中における電気伝導を調べた。空間電荷の形成に関しては藤井氏らが陽極近傍でのホモ空間電荷の存在を報告しているが⁽²⁾、その報告は室温付近の温度においての検討であり、高温領域での電気伝導機構を理解するには不十分である。また、絶縁破壊においても梅村氏らおよび木谷氏らによる報告があり^{(3)–(4)}、両報告においてフィルム内部に形成される空間電荷と破壊の関係が論じられている。しかしながら、これらの報告には電極材質への依存性および試料周囲雰囲気の影響などの点が十分検討されておらず、電気伝導機構を理解するには、さらに検討が必要である。

本研究では、まず高温領域(100–160°C)での直流電気伝導における電極材質への依存性について調査した。その結果、高電界における直流電気伝導ではAlとAuの間で

電極材質への依存性が認められた。この理由として試料内部の空間電荷、試料周囲媒質である空気中の酸素、そしてAl電極の酸化等が考えられるので、それぞれについて検討を行った。

2. 実験方法

試料は、東レ製の二軸延伸PPSフィルム(商品名"Torulina")であり、公称膜厚25μmのものを使用した。PPSはガラス転移温度92°C、融点285°Cおよび連続使用温度160°C⁽⁵⁾の特性を有する。フィルムの片面に直径16mmの円形の主電極と、その外部にドーナツ形の外径25mmのガード電極を、もう一方の片面に直径25mmの対向電極を真空蒸着した。電極金属としてはAlおよびAuを使用した。また、実験結果の再現性の向上のため、試料の前処理として160°Cで12時間の熱処理を行った。

恒温槽内にて一定温度に保たれた試料に対し、最高4kVまでの電圧を30分印加して漏れ電流を測定した。測定と測定の間に、試料両端を15分間短絡し放電させた。また、電圧は低電圧から高電圧へとステップで印加し、電流値には30分値を採用した。

3. 実験結果

図1および図2にそれぞれAuおよびAl電極試料での電圧–電流特性を示す。いずれの試料においても、高温ほど

○:100°C, □:120°C, ◇:140°C, △:160°C

図4 Al-PPS-Al試料のショットキープロット
Fig.4. Schottky plots of current-voltage characteristics for Al-PPS-Al.

入に律速されると考えられる。よってそれを調査するため PPS の片面に Al、もう片面に Au を真空蒸着した試料を作成し、図1および図2に示したものと同様の実験を行った。ここで、Au電極を陽極にしたものを Au⁺試料、Al電極を陽極にしたものを Al⁺試料とする。測定された Au⁺電極試料、Al⁺電極試料の電圧-電流特性をショットキープロットしたものを図5および図6に示す。図3と図5を比較すると、Au電極試料と Au⁺電極試料でのショットキープロットの傾きは類似しており、また Al⁺電極試料と Al⁺電極試料においても同様のことがいえる。これらの結果より、高電界領域で PPS を流れる電流は陽極となる電極材質に強く依存しており、電気伝導特性が陽極からの電荷の注入に律速されていると考えられる。つまり、Auを陽極に用いた試料ではほぼショットキー型の伝導特性を示し、Alを陽極に用いた試料では Auを用いたものに比べて、電流の増加が制限されるような特性を示す。この原因については後で検討する。

4. 検討

〈4・1〉 中電界領域 中電界領域における電流値はわずかながら Al電極試料の方が Au電極試料より大きいようであるが、試料間のばらつきなど測定誤差を考えると、違いを強調できるほどではない。したがってこの領域では、電極に依存しないバルク支配形であるホッピング伝導として考察する。他の材料で評価されている結果では、イオンの跳躍距離は PET で 0.32nm⁽⁶⁾、PP で 20nm⁽⁶⁾、PPA で 2.6nm⁽⁷⁾ と報告されている。PPS においては、今回の報告では詳述を省略した。付録の図A-1の結果を直線近似すると、跳躍距離が 3.0~3.5nm となり、他の材料の値と比較

して妥当な値ではないかと思われる。吉野氏はガラス転移温度前後で活性化エネルギーが 0.3 から 2.0eV へ変化することから、0.1~0.3MV/cm においてガラス転移温度以上ではイオン伝導ではないかと報告しており⁽¹⁾、また東畑氏も PPS の伝導はイオンのものである⁽⁸⁾ と推定している。本報告での温度領域がガラス転移温度以上であることに加えて、一般的に温度増加に伴いバルク内部の自由体積が増加するにつれて、電子に比べて体積の大きいイオンは移動が容易

○:100°C, □:120°C, ◇:140°C, △:160°C

図5 Au⁺-PPS-Al⁻試料のショットキープロット
Fig.5. Schottky plots of current-voltage characteristics for Au⁺-PPS-Al⁻.

○:100°C, □:120°C, ◇:140°C, △:160°C

図6 Al⁺-PPS-Au⁻試料のショットキープロット
Fig.6. Schottky plots of current-voltage characteristics for Al⁺-PPS-Au⁻.

になることが考えられる。以上のことから、現段階でこの領域の伝導がイオン性なのか、電子性なのか断定できる直接的証拠は得ていないが、本研究の場合もイオン伝導の可能性が高いと考えている。

〈4・2〉高電界領域 高電界領域においては、Au電極試料とAu⁺電極試料の電圧-電流特性、およびAl電極試料とAl⁺電極試料の電圧-電流特性がそれぞれほぼ等しいことから、電流は陽極に用いた電極の材質に依存し、陰極に用いた電極材質にはあまり依存しないと考えることができる。電極金属の仕事関数は、AuおよびAlでそれぞれ4.58eV、3.74eV⁽⁹⁾であることからAuの方が0.84eVだけ大きく、バンド理論から原理的には陽極からのホールの注入はAu電極の方が容易である。このように考えると、高電界領域でAu電極試料での電流値の増加率が、Alのものに比べて大きくなるのが理解できる。また、吉野氏らは室温においてPPS内部でのホール移動度が 4×10^{-4} cm²/V・sec.であるのに対し、電子の移動度が非常に小さいと報告しており⁽¹⁰⁾、このことから高電界領域でのPPSの電気伝導ではホールが支配的になることが十分考えられる。

Au電極を陽極に用いた試料での電流値のショットキープロットを図3および図5に示したが、それらの傾きより(1)式を用いて求められた比誘電率を表1に示す。

表1 ショットキープロットより求められた比誘電率
Table 1 Relative dielectric constant calculated from schottky-plots.

試料\温度 [°C]	100	120	140	160
Au-PPS-Au 25μm	8.2	4.2	3.5	2.2
Au ⁺ -PPS-Al ⁻ 25μm	7.6	3.4	3.4	3.2

参考: PPSの比誘電率 3.0⁽⁵⁾

120°C、140°Cおよび160°CにおいてAu電極試料とAu⁺電極試料で求められた比誘電率はPPSの比誘電率と比較的に近く、ほぼショットキー型の電流ではないかと思われる。吉野氏らもPPSを流れる電流をショットキー電流、もしくはプーレンゲル電流⁽¹¹⁾ではないかと報告しているが、室温からガラス転移温度までの温度領域でのことであり、それ以上の温度領域ではイオンのではないかと述べている。陽極にAlを用いた場合のショットキープロットを図4および図6に示したが、それらの傾きよりAu電極試料と同様に比誘電率を求めたが、それらの値は4~160となり、PPSの比誘電率に比べて非常に大きな値となった。

高電界領域におけるAl電極試料での電流の抑制現象の原因として、(a)バルク内部の空間電荷の影響、(b)空気中の酸素の影響、(c)Al電極の酸化の3つが考えられるので、

それぞれについて検討を行う。

(a) バルク内部の空間電荷の影響 Al電極試料の高電界領域での電流の抑制の原因の1つとして、陽極前面でのホモ空間電荷の存在が考えられる。本実験の場合、仮にホモ空間電荷であるとする多少の差はあれ、Auでも電流抑制現象が観測されると思われるが、Au電極試料では電流の抑制が実験では認められていないので、この考えは否定的である。藤井氏らはレーザ誘起圧力パルス法

(LIPP法)の実験結果より、陽極近傍のホールトラップの存在およびそれによるホモの空間電荷の形成について報告している⁽¹²⁾。その報告ではホモ空間電荷は1.6MV/cmの電界を印加すると短時間で形成され、試料間を短絡しても消失しないという結果を得ている。しかしながら、藤井氏らの報告は室温中のものであり、本研究で対象としている温度領域との間にガラス転移温度(92°C)をはさんでおり、同様なホモ空間電荷が存在するとなると考えるにはやや飛躍がある。鈴置氏らの報告では、エチレン-ビニルアセテート重合体(EVA、ビニルアセテート含量:22wt%)において、同様な電流の増加が抑制されるような伝導現象⁽¹³⁾が観測されている。またEVAの報告では、電流の増加が抑制される原因を本研究と同様にホモの空間電荷を推定したものの、陽極面電界にひずみはなくその伝導については不明としている。本研究での電流抑制現象がオーミック以下の伝導であることから、この伝導は一般的な空間電荷制限電流(SCLC)理論で説明されるものとは異なる。

(b) 空気中の酸素の影響 本研究では電流を空気中で測定していることから、本実験で見られた電極依存性には空気中の酸素の影響が現れる可能性もある。高井氏らはシリコン油中でAuとAl電極における漏れ電流に電極依存性はない⁽¹⁴⁾と報告している。その電界領域は本研究での低、中電界領域であるため、高電界領域での電極依存性については明らかにされていない。そこで、Al電極試料での電流の抑制現象が、試料周囲の媒質である空気の影響であるならば、シリコン油中において空気中と同様に測定すると、その抑制現象は観測されないのではないかと予想されるので、確認のためシリコン油中で実験を行った。その結果、シリコン油中ではAuおよびAl電極試料の関係は空気中のものと同様、高電界領域において明らかに電極依存性が認められ、Al電極試料において電流の抑制現象が観測された。このことから電流抑制現象の原因として、周囲媒質である空気中に含まれる酸素の影響は考え難い。

(c) Al電極の酸化 電流抑制現象がAl電極試料でのみ観測されたことから、その原因としてAl電極の酸化が考えられる。例えばAlは酸化すると電気的に絶縁的なAl₂O₃となり、障壁となって電極からの電荷の注入を妨げることが考えられる。Alの表面は酸化されやすく空気中で容易に酸化されるが、抑制現象はPPSと電極の界面現象であると考えられるため、Alの酸化が影響しているとすれば界面付近での酸化が原因であると考えられる。

Al電極は真空蒸着されているが、AlとPPSの界面側での酸化の可能性としてはPPSに吸着していた酸素、およびPPS内部を透過して界面に到達した酸素による酸化が考えられる。また、シリコン油中においても抑制現象が観測されることから、もし仮にそのような酸化が起きたとすれば、それは実験中ではなく、試料作成中および試料保存中において進行したものと考えられる。Al電極の界面での酸化によって注入電荷が制限されているとすれば、空気中およびシリコン油中で抑制現象が観測されることが理解できる。

5. むすび

本研究の結果をまとめると次のようになる。

(1) 100~160℃の温度領域でPPSを流れる漏れ電流は、オーム則より外れる高電界側で、0.6MV/cmを境に電圧依存性が変化し、次のように2つの領域に分けられる。

A：中電界領域(0.2~0.6MV/cm)

B：高電界領域(0.6~1.6MV/cm)

(2) 中電界領域(0.2~0.6MV/cm)では電極依存性があまり見られないこと、および対象温度領域がガラス転移温度以上であることから、イオン性のホッピング伝導の可能性が高い。

(3) 高電界領域(0.6~1.6MV/cm)では電極金属材質に強く依存した電流が観測され、さらにその伝導は陽極からの電荷の注入が支配的であることが認められた。Auを陽極に用いた試料では、ほぼショットキー型の伝導特性を示す。またAlを陽極に用いた試料では、電流の増加が抑制されるような伝導特性を示す。この原因として、Al電極の界面側での酸化の影響が考えられる。すなわち、高電界領域で見られたAl電極試料での電流の抑制現象は、現時点でAl電極の界面側での酸化により、それが電極から放出する電荷に対し障壁となることによって、電流を制限しているのではないかと考えられる。

最後に、PPSフィルム試料を提供していただきました東レ(株)フィルム加工技術部畑田研司氏に感謝致します。
(平成6年2月24日受付、同6年8月25日再受付)

文献

- (1) K. Yoshino, M. S. Yun, M. Ozaki, S. H. Kim, Y. Inuishi and J. Kyokane: "Electrical Transport and Breakdown of Poly-p-Phenylenesulfide", Jpn. J. Appl. Phys., 22, 1510~1514(1983)
- (2) 藤井明広・服部恒司・鈴置保雄・水谷照吉・家田正之・鈴木建哉: 「高分子絶縁材料中の空間電荷と絶縁破壊—レーザ誘起パルス法による検討—」, 誘電・絶縁材料研究会資料, DEI-92-88, 9~17(1992)
- (3) 梅村明弘・匹田政幸・兼子一重・水谷照吉・家田正之: 「ポリフェニレンサルファイド(PPS)フィルムの絶縁破壊と空間電荷効果」, 電学論A, 111, 474~481(1991)

(4) 木谷勇・高橋剛・福井利幸・有井清益: 「ポリフェニレンサルファイド(PPS)フィルムの広い時間および温度領域での絶縁破壊」, 電学論A, 113, 390~397(1993)

(5) Toray Industries, Inc.: "PPS FILM Torelina TECHNICAL INFORMATION", (1989)

(6) 犬石嘉雄・中島達二・河辺和夫・家田正之: 「誘電体現象論」, 電気学会, 241, (1973)

(7) 宮入圭一: 「ポリパラバン酸フィルムの電気伝導と絶縁破壊」, 絶縁材料研究会試料, EIM-89-44, 83~90(1989)

(8) 東畑和也・宮本晃男: 「高分子フィルムの電気特性における補償効果」, 電学論A, 112, 805~809(1992)

(9) 井上敏・近角聡信・長崎誠三・田沼誠一 編: 「アグネ最新元素周期律表」, (株)アグネ

(10) K. Yoshino, M. S. Yun, M. Ozaki and Y. Inuishi: "Carrier Mobility in Poly-p-Phenylenesulfide", Jpn. J. Appl. Phys., 23, L55~56(1984)

(11) 鈴置保雄・横田康・水谷照吉・家田正之: 「高分子材料中の空間電荷の挙動」, 誘電・絶縁材料研究会資料, DEI-86-93, 1~10(1986)

(12) Y. Takai, M. Inoue, A. Shibata, T. Mizutani and M. Ieda: "Electrical Properties of High-Molecular-Weight Poly-p-Phenylene Sulfide Films. I. Photoconduction", Jpn. J. Appl. Phys., 23, 1614~1618(1984)

付録

○:100℃, □:120℃, ◇:140℃, △:160℃

図A-1 Au-PPS-Au試料の電圧—電流特性
Fig.A-1. Current-voltage characteristics for Au-PPS-Au.

宮入 圭一 (正員) 1943年5月22日生まれ。72年3月名

古屋大学大学院工学研究科博士課程終了。
工学博士。94年4月信州大学工学部教授、
現在に至る。固体誘電体の電気物性、特に
薄膜の高電界現象に関する研究に従事。70
年電気学会論文賞。応用物理学会、高分子
学会、電子情報通信学会。

渡辺 宏聡 (正員) 1969年8月6日生まれ。94年3月信州

大学大学院工学系研究科博士前期課程終了。
現在、東レ(株)に勤務。