ポリマ電解質型帯電防止樹脂中の 空間電荷分布の観測

正員 福 永 香 (通信総研)
正員 前 野 恭 (通信総研)

Space Charge Behavior in an Anti-Electrostatic Polymer Including Polymer Solid Electrolyte

Kaori Fukunaga, Member, Takashi Maeno, Member (Communications Research Laboratory)

A polymer dielectric material tends to be easily charged, and may cause an electrostatic discharge which becomes a serious problem because the consequent electromagnetic noise damages electronic circuits in various kinds of apparatus. In order to prevent an electrostatic discharge, the new materials have been developed. The anti-electrostatic polymer includes some kinds of polymer solid-electrolytes, so that space charge originally exists inside the materials. We investigate the mechanism of the anti-electrostatic discharge effect of the polymer by measuring the space charge distribution using the high resolution pulsed-electroacoustic method. The experimental results suggest that the internal space charge of the polymer accumulates at the surface, and forms the hetero charge distribution at the interface between the electrodes and the specimen. Thus, internal space charge compensates the applied electric field, resulting in preventing the increase of the surface potential. In addition, internal space charge behavior relates to the dispersion condition of the polymer solid-electrolyte that depends on the quantity of the electrolytes and the procedure of the specimen.

キーワード：空間電荷，パルス静電応力法，帯電防止，高分子固体電解質

1. 概 要

高分子材料は優れた絶縁体である反面，帯電しやすく，静電気放電の発生源となる場合が多い⁽¹⁾⁽²⁾。静電気放電は可燃性ガスの着火原因となるほか，最近では電子機器の誤動作の原因として大きな問題になっている⁽³⁾。高分子材料の帯電防止には，従来からカーボン，金属などの導電性物質を充填したり，界面活性剤を用いて表面を親水性にし，大気中の水分を利用して表面抵抗を下げるなど，電荷が漏洩しやすくする方法が用いられている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。更に約10年前より，高分子固体電解質⁽⁶⁾をポリマアロイ技術により高分子中に含有させた帯電防止樹脂（ポリマ型帯電防止樹脂）が開発されている^{(7)~(9)}。

ポリマ型帯電防止樹脂は，周囲の湿度などに影響されず半永久的に効果が持続する優れた工業材料であり，電子部品の製造ラインなどで静電気放電による欠陥発生を低減している。しかし，この樹脂は比較的抵抗が高く，表面抵抗が $10^{10} \sim 10^{12} \Omega$ 程度で，従来の導電性を高めた材料とは異なり，静電気放電抑制機構については不明な点が多い。

ポリマ型帯電防止樹脂は，イオン化した電解質を内部に

含んでいるため，内部の空間電荷の挙動が樹脂のもつ電気的性質に大きく関与するものと考えられる。そこで，高分解能パルス静電応力法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を用いて，直流課電時の空間電荷挙動を観測し，外部からの印加電界により樹脂内部の電荷が電極との界面近傍に移動，蓄積し，外部印加電界と逆極性の空間電荷電界を形成することを明らかにした⁽¹²⁾。従って，樹脂上に電荷が存在しても表面電位が上昇せず静電気放電を抑制しているものと考えられる。本研究では，ポリマ型帯電防止樹脂の射出成型時の条件および電解質含有量が空間電荷分布に与える影響について検討した。その結果，電解質含有量が少ない場合には，中央部が層状の構造をもち，課電履歴に依存した蓄積電荷が現われ，電解質含有量が多い場合には，樹脂内が均一な構造となり課電履歴に無関係の空間電荷分布となること，などが明らかになった。

2. 試料および実験方法

ポリマ型帯電防止樹脂には数種類の製品が上市されている。本研究ではポリスチレンをベース樹脂とし，ポリエチレングリコール系ポリアミド共重合体から成る高分子固体

電解質を含有した試料 2 種類 (A, B) を用いた。両試料とも射出成型で作製され (樹脂温度: 200~250°C, 射出圧力: 約 10 MPa), 高分子固体電解質の含有量のみ条件が異なる (B の含有量は A の約 1.5 倍)。両試料とも 1 枚の射出成型品 (150 mm×150 mm) から 9 個の試料 (約 50 mm×50 mm) について、各試料両面に A1 電極を蒸着し、図 1 に示す高分解能パルス静電応力法⁽¹⁾を用いて空間電荷分布を観測した。また試料断面を実体顕微鏡で観

図 1 高分解能 PEA 測定装置
Fig. 1. High resolution PEA measurement system.

察した。

3. 成型時の樹脂状態が電荷分布に及ぼす影響

試料 A に直流電圧 2, 4, 6 kV を印加した場合の空間電荷分布を図 2 に示す。(a) 図に示すように、印加電圧の増加に従い電荷量が増加し、この傾向は他の (b)~(i) 図についても同一であった。9 箇所の測定点について注入口からみて対称の位置である (a) と (g) 図, (b) と (h) 図, (c) と (i) 図は、ほぼ同一の分布が得られた。金型の樹脂注入口に最も近い (d) 図の分布は他の部分と異なり、中央付近の電荷分布がほとんど観測されなかった。そこで、試料 A (d) 図と試料 A (i) 図の断面を実体顕微鏡で観察した結果、図 3 に示すように両試料とも層構造をしている

図 3 試料 A の断面観察結果
Fig. 3. Microscopic observation of the specimen A.

図 2 試料 A の空間電荷分布 (9 箇所/1 成型品)
Fig. 2. Space charge distribution of specimen A (9 points/1 product).

図 4 試料 B の空間電荷分布 (9 箇所/1 成型品)

Fig. 4. Space charge distribution of specimen B (9 points/1 product).

図 5 試料 B の断面観察結果

Fig. 5. Microscopic observation of the specimen B.

が、中央部の層の幅が試料 A(d)図では約 300 μm , A(i)図では約 150 μm , と注入口に近い試料 A(d)図のほうが広いことが明らかになった。

電解質含有量の多い試料 B についての測定結果を図 4 に示す。試料 A と同様、(a)図に示すように、印加電圧の増加に従い電荷量が増加し、この傾向は他の (b)~(i) 図についても同一であった。また、注入口から見た位置が対称である (a) と (g) 図, (b) と (h) 図, (c) と (i) 図は同一の分布をしており、(d) 図では中央部の電荷分布が見られず、電極との界面付近では複雑な電荷分布が観測された。しかし、試料の断面観察を行うと、注入口からの位置による明確な差はなく、図 5 のように比較的一様な構造であった。

図 2 と図 4 からわかるように、樹脂の配合が異なる場合でも注入口付近では樹脂中央部の電荷が少ないなど、両試料に共通した傾向が見られることから、試料成型条件そのものが空間電荷分布の形成に影響を与えていると考えられる。その原因は、試料が射出成型品であり、注入口に近い

ほど射出速度が速く、硬化条件に差が生じたためと思われる。射出速度は、試料の表面抵抗値にも影響を与えており、注入口に近いほど表面抵抗値が他と比べて低いと報告されている⁽⁹⁾。実体顕微鏡による観察結果は、樹脂の内部構造を示唆するものであるが、試料の成型条件が空間電荷分布に与える影響に関しては今後更に検討が必要である。

4. 電解質含有量の空間電荷分布への影響

高分子固体電解質の含有量の違いによる空間電荷分布の変化を詳細に検討するため、試料 A(i)図, 試料 B(i)図 (以下、試料 A, 試料 B と略記) について、印加電圧を 0~6 kV の範囲で増加, 減少させた場合の空間電荷分布を観測した。図 6 に示すように、試料 A の場合には電圧増加時①と減少時②での電極界面の電荷分布はほぼ同一であるものの、中央部の電荷分布は著しく異なり、増加時に形成された蓄積電荷分布が減少時の分布に影響を与えている。一方、試料 B の場合は図 7 に示すように、増加時①と減少時②はほぼ同一の分布をしており、空間電荷分布に課電履歴の影響は見られない。図 6, 図 7 で差異の大きい中央部の分布について、正電荷を白色, 負電荷を黒色で印加電圧に対する変化として表示したものを図 8 に示す。この図から、試料 A の場合には、電圧増加時に蓄積した中央部の電荷が、電圧減少時にも蓄積され続けていることがわかる。

電解質含有量の少ない試料 A の樹脂中央部では、印加電圧の減少時にそれ以前の電圧増加時に蓄積された電荷が

図 6 試料 A の空間電荷分布の印加電圧特性
Fig. 6. Space charge distribution of the specimen A depending on the applied voltage.

図 7 試料 B の空間電荷分布の印加電圧特性
Fig. 7. Space charge distribution of the specimen B depending on the applied voltage.

残存する課電履歴が現われている。従って、外部印加電界の変化に対し、試料 A の樹脂中央部では電荷が移動しにくいものと考えられる。これは、電解質含有量が少ないことが本質的な原因であると思われるが、前述の顕微鏡観察結果 (図 3, 図 5) から、構造すなわち電解質の分散状態も試料 A, B に差があり、電解質含有量が構造に影響した結果として、空間電荷分布に差が出ている可能性もある。

ただし、帯電防止樹脂の性能として重要な点は、樹脂表面付近の電荷挙動である。今回の実験結果から、電解質含有量の異なる A, B 両試料とも外部電界を補償するような内部空間電荷分布を形成しており、試料の表面電位を著しく低減する機能を有していることが明らかになった。

図 8 試料 A, B 中央部における空間電荷分布の印加電圧特性
Fig. 8. Space charge distribution at the center part of the specimen A and B with the applied voltage.

5. 結 論

高分子固体電解質を含むポリマ型帯電防止樹脂の静電気放電抑制機構を検討するため、構成物質が同一で含有する電解質の量のみ異なる 2 種類の試料について、直流課電時の空間電荷分布をパルス静電応力法により測定した。その結果、ポリマ型帯電防止樹脂は外部から電界が印加されると、それを補償するように内部の電荷が移動し、空間電荷分布を形成すること、帯電防止樹脂内に含まれる高分子固体電解質の量は、成型時の分散形態、更に空間電荷分布を決定する要因となることが明らかになった。

最後に、本研究を行うにあたり、試料の御提供、有益な御討論をいただきました旭化成工業株式会社の皆様に心より感謝申し上げます。

(平成 7 年 4 月 25 日受付, 同 7 年 7 月 21 日再受付)

文 献

- (1) 静電気学会編：静電気ハンドブック (昭 56) オーム社
- (2) 村田：表面・高分子と静電気 (昭 63) 共立出版
- (3) 福田：「デジタル機器の間欠的な誤動作，静電気放電に伴う電磁波が隙を衝く」，日経エレクトロニクス，No. 627, 177 (平 7)
- (4) Owen J. McAtter: Electrostatic Control (1989) McGraw-Hill
- (5) 二澤：静電気対策マニュアル (平元) オーム社
- (6) 外郎：「ポリマーバッテリー」，信学誌，78, 255 (平 7-3)
- (7) 梅田・末澤：「永久帯電防止性材料の設計」，プラスチックエージ，40, No. 4, 104 (平 6)
- (8) 鈴木・福本・高井：「帯電防止材料—最近の展開」，工業材料，42, No. 12, 93 (平 6)
- (9) 千葉：「静電気対策材料の成型加工」，プラスチックエージ，40, No. 4, 117 (平 6)

- (10) Y. Li & T. Takada: "Progress in Space Charge Measurement of Solid Insulating Materials in Japan", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 10, No. 5, 16 (1994)
- (11) 前野・福永・田中・高田: 「高分解能 PEA 空間電荷測定装置における信号処理」, 電学論 A, 115, 101 (平 7-5)
- (12) K. Fukunaga & T. Maeno, "Measurement of the Internal Space Charge Distribution of an Anti-electrostatic Discharge Polymer", *IEEE Trans. Dielectrics & Electrical Insulation*, 2, No. 1, 36 (1995)

福 永 香

(正員) 1963 年 12 月 14 日生。1989 年東京電機大学大学院工学研究科修士課程修了。現在、郵政省通信総合研究所電磁波技術部電磁環境研究室勤務。固体誘電体表面および内部の電荷挙動に関する研究に従事。工学博士。静電気学会会員。

前 野 恭

(正員) 1957 年 8 月 28 日生。1989 年武蔵工業大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程修了。現在、郵政省通信総合研究所電磁波技術部光技術研究室勤務。誘電体中の空間電荷、電界分布の計測およびレーザ応用研究に従事。工学博士。1990 年電気学会論文賞受賞。