熱可塑性ポリイミドの電気伝導

学生員 武井 精一 (早稲田大学)
 非会員 田邊 泰広 (早稲田大学)
 正員 大木 義路 (早稲田大学)

Electrical Conduction in Thermoplastic Polyimide
 Seichi Takei, Student-Member, Yasuhiro Tanabe, Non-Member, Yoshimichi Ohki, Member
 (Waseda University)

Conduction process of thermoplastic polyimide has been examined. The as-received sample shows a current with a peak at $\sim 230^{\circ}\text{C}$ even when any poling bias had not been applied. However, this spontaneous current disappears if the measurement is repeated. Conduction current decreases if the sample was heat-treated. It is considered that protons and/or ions resulting from impurities such as K and Na remaining in the sample are responsible for the current peak or the spontaneous current.

キーワード：熱可塑性ポリイミド、自発電流、空間電荷、残留電圧、イオン伝導

1. はじめに

絶縁材料が使用される環境が過酷なものとなるにつれて、耐熱性や耐薬品性などに優れたスーパーエンジニアリングプラスチックが多数使用されるようになってきた。ポリイミドは上記の条件に合致した絶縁材料として機器やデバイスの絶縁に広く利用されてきたが、熱硬化性であるために成型が困難であった。最近上市された熱可塑性ポリイミドフィルムは、ガラス転移温度 250°C 、融点 388°C 、1%熱分解温度 520°C など良好な耐熱性や耐薬品性、耐放射線性を有する上に成形可能なフィルムとして注目されている⁽¹⁾。我々は、この熱可塑性ポリイミドについて、その電気伝導を、熱刺激電流、自発電流、伝導電流、空間電荷、残留電圧などの種々の側面より調べた。

2. 実験方法

供試した熱可塑性ポリイミドフィルムは、図1に示す化学構造を有する三井東圧化学（現三井化学）（株）製 REGULUS であり⁽¹⁾、厚さは $50\sim 150\ \mu\text{m}$ である。両面に有効直径 $20\ \text{mm}$ の金を蒸着して電極とした。伝導電流の測定に際しては、乾燥窒素雰囲気中定温下において直流電圧を印加し約2時間測定した。熱刺激電流（TSC）の測定に際しては、乾燥窒素雰囲気中において所定のポーリング温度 T_p 、電圧 V_p 、時間 t_p の条件下で試料に直流電圧を印加、分極を形成した後、電圧印加のまま 0°C 付近まで急冷し、その後に回路を約10分間短絡し、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して電流を測定した。ただし、TSCは全て短絡TSCであり、脱分極方向

を正としている。自発電流は、事前に電圧が印加されていない試料に対して回路を短絡状態のまま乾燥窒素雰囲気中で室温から 240°C まで $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温しながら測定した。また残留電圧の測定に際しては、乾燥窒素雰囲気中において所定の条件下で試料に直流電圧を印加した後、上部電極に誘起される電圧（残留電圧）を測定した。さらに、空間電荷分布は、有効直径 $7\ \text{mm}$ の電極を用いPEA法により測定した⁽²⁾。すなわち試料に電圧 $100\ \text{V}$ 幅約 $5\ \text{ns}$ のパルス電圧を印加し、内部電荷によって発生する圧力波を圧電素子で電圧信号に変換し、その後に信号処理を施した。

(X, Y, R1, R2, R3, R4 : Unknown)

図1 熱可塑性ポリイミドの化学構造

Fig. 1 Chemical formula of thermoplastic polyimide.

3. 実験結果および考察

<3.1>自発電流 熱処理等をせず、また電圧も加えていない厚さ $125\ \mu\text{m}$ の未処理試料の両電極を電流計のみを通して

短絡し、試料温度を上昇していくと、図2に示す試料の向きによって方向の逆転する自発電流が流れる。図中、(front)、(rear)としたのは試料のやや光沢のある面（これを表(front)とよぶ）を電流計の(+)端子につないだ場合、(rear)は試料の表裏をひっくり返した場合を指す。この自発電流は(front)、(rear)のどちらの場合にも、1回目の測定（図中 1st run と記載）では、230°C付近にピークが得られた。しかし、1回目の測定の後冷却し再び測定すると、明らかに1回目の測定では流れていた自発電流が、2回目には流れなくなっている。また、図2より正電荷が試料の表より試料外へ出ていくような電流が流れていることがわかる。この試料には、電圧が印加されたことはないで、元々不均一な分布を持った電荷が試料内に残存していた可能性が高い。

〈3.2〉自発電流と空間電荷分布の対応 図3に厚さ 125 μm の未処理試料の空間電荷分布の測定結果を示す。前者は試料の表を上部電極側にして測定し、後者は試料の裏を上部電極側にして測定した。両者の結果から、試料の裏側に多量の正の電荷、および表側に若干の負の電荷が存在していることがわかる。ここで、バルク内部の電荷により誘起された影像である電極上の電荷の方が、バルク内部の電荷より大きい。クーロン力が音波に変換される効率が場所に依存し⁽³⁾、電極においてバルクより大きいことが、この原因の1つとして考えられる。図3に示された空間電荷は、自発電流が測られた後では完全に消滅した。このことと図2の電流の方向から判断して、試料の裏側と表側の、それぞれに存在する正と負の電荷が、試料内で互いに近づいていく過程で自発電流が生じていることが明らかになった。

図2 熱処理や電圧印加の施されていない試料の自発電流
Fig. 2 Spontaneous current in the as-received sample.

図2の自発電流の囲む面積より算出される電荷量は、 $1.1 \times 10^{-8} \text{C}$ であった。一方、図3の空間電荷が試料内で互いに近づき中和・消滅すると仮定したときの、外部回路に流れる電荷量を計算した処、 $1.2 \times 10^{-8} \text{C}$ となった。両実験系における電極面積の違いを考慮したとき、両者の比は1:0.86となり、殆ど一致する。なお上述のように、電極上の電荷とバルク内部の電荷では PEA 信号の大きさが違って現れている可能性があり、かつ、図3の縦軸の校正は直接的には電極上の電荷についてなされているので、電極上の電荷をもとに上記計算を行うこととし、バルク内電荷の移動による影像電荷の変化

図3 熱処理や電圧印加の施されていない試料における空間電荷分布、(a)試料の表が上部電極側、(b)試料の裏が上部電極側

Fig. 3 Space charge distribution in the as-received sample. The upper electrode was on the front surface of the sample (a) or on its rear surface (b).

量を外部回路の通過電荷量とした。

<3.3>伝導電流 図4に厚さ125 μm の未処理試料に対し160°Cで直流2 kV印加したときの伝導電流の測定結果を示す。2回目の測定では1回目の測定より小さな電流が流れる。これは、2回目の測定において動くことが出来るキャリアの数が1回目比べて少ないからであると考えられる。なお、図4を含め、以後の実験において電圧を印加するときには、試料の表側に正電圧を印加した。ただし、試料の表裏の向きと電圧の極性の関係は、実験結果には殆ど影響を与えなかった。自発電流の場合と違って、試料内のイオンは印加電圧によって動かされるからであろう。また、図5(a)に示すように各々別の未処理試料に対して、測定温度を変えて伝導電流を測定すると、温度が高くなると伝導電流は大きくなる。さらに、それぞれの試料における伝導電流の2回目の測定値も、図5(b)に示すように測定温度の低下と共に小さくなる。図6には伝導電流の電界強度依存性が示されている。ただし、装置の都合上、2 kVを超える電圧が印加できなかったため、異なる厚さの未処理試料を用いて測定した。電界が高くなると電流値は増大する。

ここまで述べた研究により、本試料には、試料内に元々不均一な分布を有した残存電荷が存在しており、この電荷が原因となって、例えば伝導電流の1回目の測定値が2回目の測定値より大きくなることが分かった。それでは、この電荷の原因は何であろうか？本試料に使用した熱可塑性ポリイミドではなく、全芳香族ポリイミド(Kapton[®])やスピン塗付ポリイミドについてであるが、Sacher⁽⁴⁾、Lewis⁽⁵⁾は、試料中にNa、K、Ca等のイオンが残留しており、これらが伝導の原因となっている可能性について指摘している。一方において、ポリイミドにおいて、未反応ポリアミド酸から生じた水素イオン(プロトン)が伝導を担っているとする報告も

図4 伝導電流の1回目の測定と2回目の測定

Fig. 4 Comparison of conduction currents between the 1st run and 2nd run.

多い⁽⁴⁻¹⁰⁾。本試料中にプロトンがどの位存在しているかについては不明である。しかし、不純物イオンについては、本実験に用いた試料は金属触媒を用いて重合されており、フィルム成形前の樹脂にはK、Naが2 ppm未満、Caが1 ppm未満、Mgが0.2 ppm程度含まれていることが原子吸光分析により明らかにされている⁽¹¹⁾。すべてのKやNaがイオン化したと仮定すると、<3.2>で試算した電荷量より 10^5 倍以上大きくなる。もし、不純物イオン以外にプロトンも伝導を担っているとすると、この比はさらに大きくなるはずである。すなわち、実際に伝導に与っている以上の十分なイオン源が存在していることは明らかであり、イオンが伝導を担っている

図5 測定毎に新しい試料を用いたときの伝導電流の温度依存性(a)測定の1回目、(b)2回目

Fig. 5 Conduction currents at various temperatures. Each curve was obtained with an individual new sample. (a) 1st run, (b) 2nd run.

可能性は高い。反面、これほど多くのイオン源があれば、図2、4、5に示したような2回目の測定を行っても、電流値は減らないはずであるという疑問も生じるかもしれない。これについては、イオンが実際に生成するには、フィルム成形時の溶融に近い状態や高温が必要である等の理由が考えられよう。この場合、フィルム両面でのローラの温度に差があることが、図3に示したようなイオンの分布および試料の表裏をもたらした可能性⁽¹²⁾も考えられる。結論として、本試料においてはイオンが伝導を担っていると考えられる。

ある物質において、イオンが伝導を担っていることを検証することは、電流の微小な絶縁物の場合には殆ど不可能に近い。ここでは、1つの可能性の高い方法として、電池の原理、すなわち異種金属電極間に挟まれた媒質がイオン伝

図6 伝導電流の電界依存性

Fig. 6 Dependence of conduction current on the electric field.

図7 自発電流の電極依存性

Fig. 7 Spontaneous currents observed with different electrode combinations.

図8 伝導電流に与える浸水の影響

Fig. 8 Effect of water immersion on the conduction current.

導性である場合には、両金属のイオン化傾向（あるいはフェルミエネルギー）の差に基づく電流が流れるという事実を利用した。事前に電圧が印加されておらず、熱処理もされていない厚さ $125\ \mu\text{m}$ の試料の表面と裏面に対して、Au (front) – Au (rear)、Al (front) – Au (rear)、Au (front) – Al (rear) となるよう直径 $20\ \text{mm}$ の電極を真空蒸着した。それぞれの試料に対して、回路を短絡状態のまま室温から 240°C まで $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温しながら、電流（自発電流）を測定した。

図7に、自発電流の電極依存性を示す。Al (front) – Au (rear)、Au (front) – Au (rear)、Au (front) – Al (rear) の順に電流のピーク値が大きくなっていることが分かる。また Au (front) – Au (rear) の試料において観察される電流は、図2に示した自発電流の 1st run (front) と本質的に同一である。一方、異種金属間では、この電流に電池の原理による電流が重なって流れる。Au (front) – Al (rear) では、両電流の方向が一致するため電流値が増大し、Al (front) – Au (rear) では両電流の方向が逆であるために電流値が低下している。すなわち、図7の結果は本試料においてはイオンが伝導を担っていることを示している。

一般に、イオン性伝導は、試料中の水の存在により強められる。そこで、厚さ $125\ \mu\text{m}$ の試料に対し、両面に金電極を蒸着したのち、室温下で蒸留水中に浸水し、吸水が直流伝導電流に与える影響を調べた。試料中に水が入っていることは、重量変化ならびに OH 基に基づく赤外吸収スペクトルの変化より確認できた。図8に浸水試料において測定した直流伝導電流を示す。図中の数字は浸水による重量増である。電流値は重量増加と共に大きくなっており、この結果も本試料においてイオン性伝導が生じているという仮定を支持している。

いままで見てきたように本試料には、プロトンあるいは触媒残渣に原因するのであろうイオンが残存し、これが自発電流等を引き起こすことがわかった。そこで、今後の研究には、残存電荷を消し去った試料を用いることとした。電荷除去の

図9 熱処理試料のTSCのポーリング温度依存性
Fig. 9 TSC spectra poled at various poling temperatures.

図10 TSCのポーリング電圧依存性
Fig. 10 TSC spectra poled at various poling voltages.

方法としては、自発電流の測定と完全に同一の過程、すなわち、両電極を短絡した状態で2°C/分で240°Cまで昇温し、すぐに約2時間かけて室温まで自然降温した。なお、この処理で電荷が除去されていることは、既に述べているように空間電荷分布測定より明らかであり、また図2に示したように、処理後の試料（以後、熱処理試料とよぶ）では自発電流は流れない。また、熱処理試料における伝導電流は、図4の2nd runや図5(b)に示す電流と本質的に同一であるが、この電流は、これ以上測定を繰り返しても殆ど減少することはなかった。

＜3.4＞TSCと残留電圧 次に、TSCを測定した。図9に種々のポーリング温度 T_p でポーリングして得たTSC曲線を示す。熱処理をした厚さ125 μm の試料に対してポーリング電圧

$V_p=3.0\text{kV}$ 、ポーリング時間 $t_p=30$ 分でポーリングをしたあとTSCを測定した。 T_p に依存せず常に225°C付近にピークが現れている。またTSCの強度は T_p の上昇につれて大きくなっている。図10に $T_p=160^\circ\text{C}$ 、 $t_p=30$ 分で得たTSCの V_p 依存性を示す。図10より、 $V_p=1\text{kV}$ （ポーリング電界80kV/cm）では殆どピークは観測されないが、 V_p の増大につれてTSCピーク電流値は急増している。

自発電流を測定すること、あるいは、熱処理を施すことにより、元々試料中に存在する空間電荷は消滅するが、ポーリングを行うことによって電荷が生じ、TSCが測定されている。図9、10で見られるTSCのピークは図2で見られる自発電流とほぼ同一の温度で観測されている。このことは熱処理試料においても、未処理試料と同じ種類のイオンが同一の

図11 残留電圧のポーリング温度依存性
Fig. 11 Residual voltages obtained at various poling temperatures.

図12 残留電圧のポーリング電圧依存性
Fig. 12 Residual voltages obtained at various poling voltages.

過程で移動していることを示唆している。原因がイオンであれば、TSCの大きさが T_p 、 V_p と正の相関を有することは当然である。

このTSCと似た特性が残留電圧測定でも観測される。すなわち、厚さ125 μm の未処理試料に $V_p=3\text{kV}$ 、 $t_p=30$ 分で、 T_p を変化させた場合の残留電圧を30分測定した。図11に結果を示す。 T_p の上昇につれて、残留電圧が大きくなっているのがわかる。次に、 $T_p=160^\circ\text{C}$ 、 $t_p=30$ 分で、 V_p を変化させた場合の残留電圧の結果を図12に示す。 V_p の上昇につれて、残留電圧が大きくなっている。TSCも残留電圧もポーリングにより移動した（あるいは誘起された）電荷が、その分布を変化させることにより生じる⁽¹³⁻¹⁵⁾。したがって、残留電圧の T_p 、 V_p への依存性がTSCの場合と類似していることは当然であり、やはり電荷がイオン性であることと矛盾していない。

未処理試料におけるピーク部分以外の伝導電流や熱処理試料における伝導電流も、その特性から判断してイオン性の電流と考えられる。高温下、高電界印加によりイオンの動きが容易になる為、電流値が大きくなったと考えられる。

4. 結論

自発電流の挙動、電池の原理で説明できる電流の存在、水の存在による伝導電流の増大、残留電圧と熱刺激電流がポーリング温度およびポーリング電圧と正の相関関係を有するという実験結果より、熱可塑性ポリイミドにおいては、イオン伝導が生じていると考えられる。イオンは、プロトンまたは試料生成時に触媒として使われたKやNaなどの一部がイオン化したものであると思われる。

最後に、実験に協力された洪遠齡君に謝意を表します。また、本研究は早稲田大学理工学総合研究センタープロジェクト研究の支援を受けた。

(平成11年6月30日受付、平成11年11月15日再受付)

文 献

- (1) 三井東圧化学技術資料 「REGULUS」 (1995)
- (2) 前野、福永：「ポリプロピレンラミネート紙の過渡的な電荷蓄積」電学論A、117、722-726(1997)
- (3) 大木：「空間電荷計測に関する2、3の注意事項」、電気学会誘電・絶縁材料研究会資料、DEI-99-44(1999)
- (4) E. Sacher: "Dielectric properties of polyimide film. II. DC properties", IEEE Trans. Electr. Insulation, EI-14, 85-93 (1979)
- (5) F. W. Smith, H. J. Neuhaus, S. D. Senturia, Z. Feit, D. R. Day, and T. J. Lewis: "Electrical Conduction in Polyimide between 20 and 350 $^\circ\text{C}$ ", Journal of Electronic Materials, 16, 93-106 (1987)
- (6) J. P. Crine, D. L. Piron, and A. Yelon: "Electrochemical effects in M_1 -PET- M_2 structures above 100 $^\circ\text{C}$ ", Conf. Electr. Insul. Dielec. Phenom., NAS-NRC, 226-231 (1977)
- (7) 依田、曾根原、宮入：「蒸着重合ポリイミド薄膜の低周波電圧応答による電気伝導特性—熱処理の影響—」、電学論A、117、1052-1057 (1997)
- (8) G. Sawa, S. Nakamura, K. Iida, and M. Ieda: "Electrical Conduction of Polypyromellitimide Films at Temperatures of

120-180 $^\circ\text{C}$ ", Jpn. J. Appl. Phys. 19, 453-458 (1980)

- (9) B. L. Sharma and P. K. C. Pillai: "Electrical conduction in Kapton polyimide film at high electrical fields", Polymer 23, 17-20 (1982)
- (10) H. K. Chang, W. M. Shen, and J. Yu: "High-Temperature Conductivity of PI Films", IEEE Conf. Electr. Insul. Dielec. Phenom., 108-113 (1982)
- (11) 三井東圧化学技術資料 「AURUM」 (1995)
- (12) 金、武田、大木：「パルス静電応力法による空間電荷分布の計測と熱刺激電流測定により考察したポリエーテルスルホンの自発電流」、電学論A、115、437-444 (1995)
- (13) K. Yoshino, J. Kyokane, M. Yun, K. Nojima, Y. Inuishi and N. Kashiwagi, "Residual Voltage in Polyethylene", Jpn. J. Appl. Phys., 21, 1333-1336 (1982)
- (14) S. T. Li, H. K. Xie and Y. Ohki: "Energy Distribution of Traps in Polyethersulfone Film Estimated through Surface Potential Measurements", Proc. 1996 Asian Intl. Conf. on Dielectrics and Electrical Insulation, 113-116 (1996)
- (15) E. J. Kim, G. Kato, T. Ohara, Y. Ohki, and S. T. Li: "Effect of Gamma-ray Irradiation on the TSC in Polyethersulfone", IEEE Trans. Dielectrics El. 4, 732-737 (1997)

武井 精一 (学生員) 1976年1月2日生まれ。98年早稲田大学理工学部電気電子情報工学科卒業。同年4月早稲田大学大学院理工学研究科修士課程入学、現在に至る。

田邊 泰広 (非会員) 1973年7月8日生まれ。96年早稲田大学理工学部電気工学科卒業。98年3月早稲田大学大学院理工学研究科修士課程終了。現在、(株)三和銀行勤務。

大木 義路 (正員) 1950年12月21日生まれ。78年3月早稲田大学大学院博士課程修了。76年4月同大学理工学部助手。現在、同教授。工学博士。無機および有機誘電体材料の電気物性と光物性の研究に従事。89年および97年電気学会論文賞、95年矢崎学術賞。IEEEフェロー。