研究報告

卓上形電子顕微鏡による高分子のエレクトレット化とその評価

小 田 哲 治, 落 合 淳

Electrification and Its Evaluation of Polymers by Using the Mini-Scanning Electron Microscope

by

Tetsuji ODA and Jun OCHIAI

The electron beam charging is the most suitable technique to inject the charge deeply into the dielectric material, such as polymers of high resistivity where the mean depth of the charge is easily estimated from the energy of the beam. The authors attempted to realize this electron beam injection by using the mini-scanning microscope (Akashi: Mini-SEM type S4). The beam energy values are 15, 25 and 35 keV with beam current of a few nA and the injection area is only about 1 cm². Very low surface potential of -9 kV was observed in the vacuum although the average potential profile measured in the air was only less than -1 kV and so on. FEP teflon sheets with thickness of 100 μ m and polypropylene sheets with thickness of 60 μ m were charged by that method and their charging characteristics were examined by the Thermally Stimulated Discharge Currents (TSDC). A homo-current peak is observed at low temperature (40-80°C) and a hetero-current peak is also recognized in most samples (teflon and polypropylene). Some new results for the polypropylene sheet were obtained that the annealed sample shows hetero-current at a little bit above 75°C where the nonannealed sample does homo-current peak at 95°C. Typical charging time was 10 minutes which was in good agreement of the estimation from the saturation of surface potential and its charging current, but longer charging caused the new hetero-current peak at less than 70°C. Metalization of one or two side of the sheet is found to be also effective to the TSDC characteristics.

Key Words : Electron Beam Charging, FEP Teflon, Polypropylene, TSDC

1. は じ め に

絶縁性の優れた誘電体に電荷を注入してエレクトレ

ット化するには既に様々な方法が確立されている。電界を印加したまま加熱冷却を行うことで分極や注入電荷などを凍結する熱エレクトレット法、コロナイオンを誘電体表面に照射するコロナ荷電法などが有名である。筆者等は、上記手法をもとにさらに強く荷電する目的で、高温コロナ荷電を行い、熱刺激電流観測などを行ってきた。しかしながら、実際に、どこまで電

平成元年 7月24日受付

東京大学工学部電気工学科, 〒113 文京区本郷7-3-1
Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo 113 Japan.

荷が注入されているのかは明らかには出来ていない。一定エネルギーの電子線を固体表面に照射するとそのエネルギーに応じた深さに電子が注入されることから、単一エネルギーの電子線照射はその注入位置が比較的判り易いとされている。そのため、筆者等は幸い入手できた卓上形の走査形電子顕微鏡を用いて真空中での電子注入を既に若干の報告例のある FEP テフロン薄膜と従来報告のなされていないポリプロピレン薄膜に対して行なったので、以下、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

荷電に使用した卓上形走査電子顕微鏡（通称ミニセム 明石ビームテクノロジー：MINI-SEM Type 4S）は、公称分解能100 Å、加速電圧2, 15, 25 kV の性能でオプションのXYZ-R ステージに絶縁された電極を載せている。但し、ミニセム内蔵の拡散ポンプでは到達真空度が悪くて荷電時に内部放電を生じることから、別途に一般的な排気装置（日本アルバック：YH 500）で排気するように変更し、荷電時の真空度は 10^{-5} Torr 台である。装置全体の写真を Fig. 1 に示す。手製のファラデーカップで調べた範囲では、加速電圧25 kV の時、電流は2 nA であった。また、照射荷電時は、試料の位置を通常の SEM 像観測場所よりできるだけ下げるとともに焦点調節もできるだけずらして電子線の太さを大きくして（太さ1 mm ϕ 弱）行なうがそれでも最大照射領域（走査領域：観測の倍率を最少の30倍にして行なう）はたかだか1 cm 四方であった。荷電時には、

Fig. 1 A photograph of the electron beam injection system comprising of a mini-SEM, and a vacuum pumping system.

試料に流れる電流を記録する。端以外では電流は比較的一定であった。更に注入の深さを大きくするため、試料に正電圧（10 kV）を印加して、実効的な加速電圧を最大35 kV まで高めて実験を行なった。

尚、ミニセムは通常の SEM より焦点深度が浅い欠点を有している。一方、電子線照射によるエレクトレット化では損傷を防ぐため電流密度を低くしたい。その為、できるだけ電子線の太さを大きくしたいので試料位置を SEM 像観測場所よりずっと下にする必要がある。ミニセムでは焦点深度が浅くビームの広がりが大きいので、照射室を新たに作ることなく、既存の大型ステージで簡便にエレクトレット化が実現できる利点がある。また、装置の自作では均一に照射するのが難しくミニセムが安価で最適な電子線照射法と思われる。但し、現在この方式の欠点は照射領域が狭いことである。

2.2 試料

試料としては厚さ100 μ m の FEP テフロン膜と厚さ60 μ m のポリプロピレン薄膜（本州製紙：アルファン）を3 cm 四方の正方形に切り出して荷電した。金属電極を付ける場合には、アルミニウムを真空蒸着し、その厚さは光の透過率で調整した。またポリプロピレンでは結晶化度を変えるためにアニール処理を行ない、その比重をイソプロピルアルコール（比重：0.7887）と水の混合液で調べることににより結晶化度を定めた。アニール条件は、80°C から150°C で2時間保った後、室温に冷えるまで徐冷した（降温速度1°C/min 以下）。通常は大気中で行なったが、酸素による酸化の影響を調べるため、窒素ガスを流したまま熱処理を行なったこともあるが、現在までのところ酸化による影響は観測されていない。

3. FEP テフロンでの実験結果

3.1 表面電位分布

筆者等の研究室では FEP テフロン の荷電実験の例が多いことから、電子線照射による荷電の違いを知るために、まずテフロンによる実験を行なった。この場合は、荷電の加速電圧は全て25 kV である。既述のように荷電は真空中で行なうが、その後、空気を導入して大気中に取り出した後の表面電位分布を非接触で自動測定¹⁾（空間分解能約2 mm）した結果を Fig. 2 に示す。もし理想的に荷電されるとすると表面電位は-25

Highest Voltage: -7V

Lowest Voltage: -781V

Average Voltage: -160V

Fig. 2 Surface potential profile of electron beam injected FEP teflon film (JB18-5: 2mm/div).

kV になるはずであるが、空気を入れて圧力を上げると、必ずパッシェンの法則により放電が生じて表面の電荷は緩和され、結果として表面電位は下がるはずである。Fig. 2 では絶対値が一番大きな帯電がほぼ -781 V で上記予想と一致する。また、試料がファラデーカップの実験から電子線の走査領域は 1 cm 四方であるが、電荷が注入されるにつれ試料の表面電位は大きくなり（負極性で）後からくる電子線は一部外側までクーロン反発力の結果はじかれ、また、空気導入時の放電の影響にもより電位の山が 20% ほど広がっていることが判る。尚、固体表面に電子線を照射した時の電子の注入深さ（これを range r_p 飛程という）については Katz-Penfold の式などがあり、低エネルギー側では次式の Gledhill の関係式²⁾

$$\log \rho r_p = -5.100 + 1.358 \log E_a + 0.215 \log E_a^2 - 0.431 \log E_a^3 \quad (1)$$

が比較的正しいとされている。 E_a は kV 単位、 ρr_p は mg cm^{-2} 単位である。この結果、テフロンでの飛程は 25 kV の電子では高々 $6 \mu\text{m}$ 程度である。

Fig. 3 Absorbing current of FEP teflon sample versus time where the beam energy is 25 kV.

3. 2 吸収電流観測

電子線照射時の試料（無電極試料：両面ともに金属を蒸着していない）での吸収電流を記録したものが Fig. 3 である。1 画面の走査が終了する度に吸収電流は一度零となり縦線として記録されている。これは、広い領域を走査するため一部で電子線が電極等につっかり試料面に届かないためである。最大吸収電流は 0.3 nA と電子線電流よりも大部小さい。通常の荷電は 10 分間

であり、その間にはほぼ80回の画面走査がある。

3.3 熱刺激開放電流 (TSDC) 観測

前述のように、無電極試料を10分間電子線を照射することにより荷電したFEPテフロンエレクトレットの熱刺激電流特性を自動測定³⁾した結果をFig. 4に示す。ほぼ50°Cと80°Cにホモ電流ピークが観測され、高温の190°Cにヘテロ電流ピークが観測される。比較的低い温度で現われるホモ電流ピークは、荷電の最後ごろに注入された電子によるものであろう。即ち、この電子はクーロン反発力のため相対的エネルギーが小さくなるため表面近傍に留まっており、温度が少し上がるだけで測定用電極に引っぱられるため流れる電流と、大気導入時に生じた放電によって表面に付着した正電荷イオンが熱で動けるようになり、内部に注入された電子と再結合する結果流れる電流によるものと予想される。高温コロナ荷電の場合にも同様なホモ電流が観測される。Sesslerらの結果とも⁴⁾ほぼ一致している。FEPテフロン相転移(72–105°C)によるものの寄与や電子線照射により形成された正孔による影響なども考えられているが⁵⁾高温コロナ荷電でも似たホモ電流が観測されることから、むしろ電子線照射による正孔の影響は少ないものと思われる。一方、比較的内部深くまで注入された電荷は、高温になって初めて動けるようになり、それまで周りの正電荷を引き寄せて形成していた双極子分極が消滅したり、あるいは更に内

部に電子が侵入する結果流れる電流であろうと思われる。また、試料の両面に金を蒸着しその両面を接地して荷電した試料のTSDC特性をFig. 5に示す。電流値は無電極時の僅か10分の1となり、また、低温側50°Cおよび80°Cのホモ電流ピークは観測されるが、高温でのヘテロ電流は全く観測されない。これは、試料内部への電荷注入が充分には行なえないことによるものと思われる。即ち、25 keVの電子は高々5–6 μm の深さにしか注入されないため、ほんの少しの電荷が注入されるだけで接地された表面電極との間の電界強度は高くなり、注入された電子はこのクーロン力によって表面電極に引戻されるためバルク内部に侵入できなかったものと思われる。また、この通常の伝導による緩和が充分に遅くても局所的な絶縁破壊が生じるため、内部電荷が減少する可能性もあろう。電子線注入で絶縁物が電子の注入領域のみ導電体となるともいわれている。2章で述べた様に、この装置では内蔵真空装置以外の排気装置を使用する必要があった。それは、真空度が悪い状態で荷電すると、そのエレクトレットの熱刺激電流特性が極めて再現性が悪くなるためであった。この例をFig. 6に示す。これは、真空度がほぼ 5×10^{-4} Torrで荷電したものである。この図では従来のホモ電流ピークよりやや高い90°Cにピークが観測されているがその再現性は極めて悪い。ピークが2つ見えることもあり、実用的荷電にはならない。この

Fig. 4 TSDC characteristics of electron beam injected FEP teflon sheet without any metalization. (25kV).

Fig. 5 TSDC characteristics of electron beam injected FEP teflon sheet where both surfaces are metalized and connected to the ground.

Fig. 6 TSDC characteristics of electron beam injected FEP teflon sheet where pressure was 5×10^{-4} Torr.

理由ははっきりとはしないが、おそらく、試料に電荷が注入されるにつれその表面での電界強度も極めて大きくなる。上記真空度は放電可能な大きさであり、そのため、荷電時にたびたび表面放電が生じ正電荷と電子との対が沢山できるものと想像される。その出来具合は、真空度や表面によって強く影響されるため、再現性の悪い結果となるのであろう。

4. ポリプロピレンでの荷電結果

4.1 表面電位分布

電子線照射により荷電したポリプロピレンの表面電位分布を大気中で測定したものを Fig. 7 に示す。テフロンの場合と同様に最大ではば -1100 V、平均では -170 V に過ぎない。但し、荷電装置内において試料に逆バイアス電圧を印加して表面の電界が零になるようにする（小形の電界センサを中に入れて測定した）こと

Measurement Size = 30mm x 30mm Measurement Pitches = <X: 2.0mm - Y: 2.0mm>
 Highest Voltage: 14V
 Lowest Voltage: -1106V
 Average Voltage: -171V

Fig. 7 Surface potential profile of electron injected polypropylene sheet JB27-1: 25kV).

Fig. 8 Absorbing current of the propylene film where 25 keV electron is injected and both surface of the film were metalized but in open condition.

で表面の電位を測定したところ、ほぼ -9 kV で飽和した。また、飽和時間はほぼ10分間であった。これは、試料吸収電流がほぼ 0.6 nA であり、その70%が平均電流とするとほぼ10分間でこの値となるはずで、予測値と一致する。一方、 9 kV で 0.6 nA 流れるとすると $1.7 \times 10^{13}\text{ }\Omega$ となり、この値は超絶縁抵抗計で実測した値と同じオーダーである。尚、両面に電極を蒸着した場合の吸収電流波形を Fig. 8 に示す。両側の蒸着電極は開放状態であるため、時々電荷の注入の結果両電極間の電位差が大きくなり、放電が生じる。この時、正電流が流れ、放電の発光がシンチレーションで観測される。

4. 2 熱処理効果と電子線加速電圧依存性

3種類の加速電圧で10分間荷電したポリプロピレン薄膜の熱刺激電流特性を Fig. 9 と Fig. 10 に示す。前者は、電子線照射前に、 120°C にてアニール処理を2時間行ったものであるのに対し、後者は入手したままのものである。おそらく、1軸ないし2軸延伸を受け、また、表面処理を受けているものと思われる、それらの影響が現われているものと考えられる。尚、結晶化度は、熱処理をした前者で40%、未処理の後者で32%であった。Fig. 9 においては加速電圧が 15 kV の時 60°C に、また、 25 kV と 35 kV ではほぼ 40°C に大きなホモ電流ピークが観測され、引き続いていずれの場合にも

75°C に大きなヘテロ電流ピークが観測される。また再び、 140°C 位までホモ電流が観測され、最後に、 165°C 付近に鋭いヘテロ電流ピークが観測される。 15 kV 加速時のホモ電流ピークを除くとピーク温度はほとんど一致しており、加速電圧の影響は、エネルギー的なものというよりはむしろ注入電荷量（むしろ加速電圧が大きい方が、多くなる）の違いが影響してピーク電流値が変化したものと思われる。この 75°C のピークは薄膜内部に注入された電荷が、更に内部に拡散していった結果と考えられる。また、ポリプロピレン薄膜では、 147°C での相転移が報告されており⁶⁾、 145°C 、 160°C 付近のピークと関連しているものと思われる。低温度側のピークは Fig. 9 の結果からも想像されるように不安定である。Fig. 11 は、加速電圧 25 kV で荷電した後、通常の室内大気や金属箱内に1週間開放状態で保存した試料であるが、この低温度でのホモ電流がほとんど観測されなくなっている。ポリプロピレンでは 50°C 付近でスメクティック構造からモノクリニック構造に相転移するとも言われており⁷⁾ 低温度での電流はこの構造変化による電流ピークと考えられる。一方、熱処理をしていない試料の測定結果では、 50°C 、 95°C 、 145°C 付近にそれぞれピークが観測され、合計3つのホモ電流ピークがある。Fig. 9 と異なり全てホモ電流のみとなったが、この場合にも、注入量と加速電圧との間に

Fig. 9 TSDC characteristics of electron beam injected PP films which were annealed before injection.

Fig. 10 TSDC characteristics of electron beam injected PP films which were not annealed (as grown).

Fig. 11 TSDC characteristics of electron beam injected PP film stored for one week in open condition after charging by 25 kV.

相関が見られる。尚、75°Cのヘテロ電流ピークが観測されないのは、非常に興味深い。即ち、アニール処理によって75°Cでヘテロ電流を生じるような帯電機構ができたと考えるのが簡単ではあるが、反対に、アニール処理をしていない試料では熱ストレスや延伸効果など製造上生じた95°Cのホモ電流ピークが大きくてこの

ヘテロ電流ピークをマスク（遮蔽）しているとも考えられる。アニール時の酸化の可能性もあるため、窒素ガスでアニールしたが空気中でアニール処理した試料と同じ結果であった。尚、この熱処理は、アニール温度が80°Cを越えると効果が現われ始め、120°C以上で典型的なヘテロ電流ピークとなる。また、急冷、徐冷

の差違は今のところ認められていない。

ちなみに, eq. (1)によるとポリプロピレンでの電子の飛程は15, 25, 35 keV に対し, それぞれ, 5, 14, 22 μm である。

4. 3 照射時間依存性

前述のように, 表面電位測定から予測される注入電荷量は荷電時間が10分程度では飽和してしまうが, 実際には荷電時間が長くなるとその熱刺激電流特性は大きな変化を示す。Fig. 12は荷電時間を5分から60分

Fig. 12 Charging time dependence of TSDC characteristics of electron injected PP films (25kV).

Fig. 13 TSDC characteristics of electron injected PP films whose back side were metalized before charging (25kV, 10min).

間に変化させた時のポリプロピレン薄膜の TSDC である。Fig. 12 (a) で分かるように、荷電時間ほぼ10分で低温度 (50°C) ピークは飽和していることがわかる。また、Fig. 9 で加速電圧35 kV のとき顕著であった95°C のピークが25 kV 加速の場合にも15分荷電では大きくなり始めているのがわかる。特に、20分を越えるとアニール試料で観測される75°C のヘテロ電流ピークが観測されだし、30分では、別な70°C のヘテロ電流ピークも観測される。特に、この電流ピークは荷電時間が60分になると極めて大きくなっているのが認められる。この理由は今のところ判明していないが、電子線照射により、表面で加熱される温度効果と高エネルギー粒子線照射損傷により分子間の結合が切れたりした結果ではないかと思われる。

4. 4 蒸着電極の影響

薄膜の片側にアルミニウムをほぼ1000 Å 蒸着した試料を蒸着面の反対側から電子線照射を10分間してエレクトレット化したものの熱刺激電流特性を Fig. 13 に示す。アルミニウムを蒸着後そのまま荷電した試料の TSDC と150°C で熱処理した試料の TSDC である。どちらの場合にも、低温度でのホモ電流が極めて大きくなっていることがわかる。この原因は、電子が注入されると共に背向電極から正電荷が注入されて表面に注入された電子が安定化され、大気導入時の放電状態が

変化して表面近傍にある電子が多く残っていたためと予想される。また、アニール処理をした無蒸着試料では極めて特徴的であった75°C のヘテロ電流ピークがまったく観測されなかったのは非常に興味深い。また、蒸着後アニール処理をしなかった試料では、無電極の場合と同じく100°C でのホモ電流ピークが依然大きいことも判明した。ちなみに、荷電時間を長くすると Fig. 12 と同様、70°C でのヘテロ電流ピークが特徴的に大きくなることが判明した。

5. お わ り に

以上のように、卓上形の簡易走査電子顕微鏡を用いて高分子薄膜 (FEP テフロンならびにポリプロピレン) に15 keV, 25 keV, 35 keV の電子を注入してエレクトレット化することに成功した。この方法は、照射領域はやや狭いが再現性も良く、安価、簡便な均一電子線照射法と思われる。注入後、真空中ではその表面電位は-9 kV にも達することがわかったが、大気中に出すと、空気導入時の自己放電の結果、その表面電位は加速電圧によらず高々1000 V 程度までに小さくなることが認められた。

熱刺激電流特性 (TSDC) においては、テフロンでは他の研究者の結果とほぼ一致するデータ、即ち、低温度側の50ないし80°C にホモ電流ピークがあり、高温

度側の190°Cにヘテロ電流ピークが観測された。一方、従来、報告例のないポリプロピレンの場合には、低温度側(40–60°C)と高温度側(145°C)にホモ電流ピークが観測される他に、95°Cのホモ電流ピークが加速電圧の増加と共に現われる。また、荷電時間を長くすると70°Cにヘテロ電流ピークが成長して来ることが明らかとなった。また、アニール処理を行った試料では、95°Cのホモ電流ピークが見えなくなる代わりに75°Cにヘテロ電流が成長してくることが明らかとなった。

金属電極を蒸着により形成した試料では、電子の付着がよくなるためか、ホモ電流の増加が観測された。尚、荷電面に蒸着した時には放電による影響にも十分な注意が必要である。TSDCでは低温度のみ観測されている。

References

- 1) Oda, T. J. Kim and H. K. Maini: *Proc. Ann. Conf. of IESJ '87*, 89 (1987).
- 2) Gross, G.: "Electrets" ed. by G. M. Sessler Springer-Verlag p231 (1987).
- 3) Oda, T.: *Proc. Inst. Electrostat. Jpn.*, 8 223 (1984).
- 4) Sessler, G. M. and J. E. West: *Phys. Rev.* **B10** 4488 (1974).
- 5) Sessler, G. M. and J. E. West: *J. Appl. Phys.* **50** 3328 (1979).
- 6) Yamada, K., M. Kamezawa and M. Takayanagi: *J. Appl. Polym. Sci.* **26** p.49 (1981).
- 7) Natta, G.: *Macromol. Chem.* **35** 931 (1961).