酸素ガス混合ポリスチレン薄膜の誘電特性と熱刺激電流*

武 田 伸 一**

(昭和53年12月25日受理)

Thermally Stimulated Current and Dielectric Properties of Polystyrene Thin Films Prepared from Styrene Vapor Mixed with Oxygen

Shin-ichi TAKEDA

(College of Science & Engineering, Aoyama Gakuin University, Setagaya, Tokyo, 157)

(Received December 25, 1978)

1. はじめに

有機高分子物質はオゾン中に露出されることにより酸化され、カルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ を生ずる。グロー放電によるポリスチレン (PS) 薄膜においても重合過程において酸化され、カルボニル基が発生し $\tan \delta$ を増加させる^{1,2)}

本報告ではプラズマ重合法を用い、減圧蒸溜法によって精製されたスチレンおよびスチレンに酸素或は空気を混合した混合ガスを用い PS 薄膜を作成した。また、比較のために、スチレンのみから作成した PS 膜をオゾン浴処理した試料を作成し、各試料の容量および誘電正接を測定した。さらに赤外線吸収、熱刺激電流 (TSC) を測定し誘電特性を検討した。その結果、プラズマ重合法による高分子生成膜においても空気、酸素などを混合することにより膜中にカルボニル基が発生し、容量、誘電正接などの温度特性に変化を与えることが明らかになった。

2. 試料作成

薄膜作成装置の概略を Fig. 1 に示す。ベルジャ内はスチレンガス導入前 $\sim 10^{-6}$ Torr 程度に十分排気する。基板として Au 蒸着された 0.3 mm 厚のピアレックス板 (Fig. 1, 4) を銅製背電極板(2)に保持する。背電極板 (面積 $75 \times 75 \text{ mm}^2$) は膜厚の均一化、生成速度の増加のために有効であり、さらに極板間に D. C. 100 V を印加してある。薄膜は次の 4 種を用いた。

Au 基板上に作成された薄膜上に Al を真空蒸着し平

行平板コンデンサとした。容量の電極面積は 73.5 mm^2 をもつ。各試料は真空中で十分脱湿した後誘電特性、T

Fig. 1 Schematic diagram of electrodeless excitation system: 1; mica plate, 2; Cu back-plate, 3; Pyrex glass, 4; Au substrate, 5; rf coils (1 MHz), 6; Teflon support.

Fig. 2 Temperature dependence of capacitance for different samples.

* 第19回真空に関する連合講演会において講演 (15p-5)

** 青山学院大学理工学部 (世田谷区千歳台 6-16-1)

Table 1 Polymerization conditions of samples

Sample No.	Composition of plasma gas & treatment	Film thickness (Å)	Growth rate (Å/min)
No. 1	Pressure of styrene gas: 0.4 Torr	2080	260
No. 2	Pressure of styrene gas and mixed gas (O ₂): 0.3, 0.1 Torr	2250	225
No. 3	Pressure of styrene gas and mixed gas (air): 0.3, 0.1 Torr	2430	243
No. 4	Although composition is sample no. 1, the film is exposed to O ₃ for 30 min.	2190	219

SC を測定した。

3. 実験結果および検討

測定周波数1 kHz における容量温度特性を **Fig. 2** に示す。

全測定温度範囲において容量変化の温度係数は正を示し、試料 No. 1, 3, 2, 4 の順に係数は増大する。この様な正係数の生因についてつぎの様に考えられる。すなわち、スチレンモノマーは無極性であり、ほとんど永久双極子を持たない。したがって、プラズマ重合過程で双極子を発生し、その双極子の配向の温度特性として説明される。しかもその双極子のもつモーメント値は広く分布し、かつ単位体積当りの双極子数は正係数の大なるもの程多いと考えられる。さらに双極子配向の活性化エネルギーも分布していることになる。このような双極子を含む試料の温度係数は正を示す。このことは、すでに Geverse³⁾ によって述べられている。

Fig. 3 は誘電正接 $\tan \delta$ の温度変化を示す。薄膜の酸化程度は後述の赤外線吸収の測定 **Fig. 4** に示される様に試料 No. 1, 3, 2, 4 の順に増加している。特に O₃ 浴の試料 No. 4 では一般に無定形固体高分子の低温の局所モード緩和に帰因する γ 緩和とみられる顕著なピーク

Fig. 3 Temperature dependence of the dielectric loss tangent for different samples.

Fig. 4 Infra-red absorption spectra of each sample near the wavenumber 1720 cm⁻¹ of carbonyl groups.

Fig. 5 Thermally stimulated current (TSC) for different samples.

が現われる。さらに、 γ ピークより高温部に分子鎖の局所運動によるとみられる β ピークもかなり大きくなる。この両ピークについては沢ら⁴⁾ も報告している。この γ ピークは **Fig. 2** の $-80 \sim 0^\circ\text{C}$ の温度領域にみられる容量温度変化の湾曲部に対応しているものと考えられ、酸化程度の大なるものは $\tan \delta$ も増加している。

Fig. 4 は各試料の赤外線吸収を示す。カルボニル基に

よる吸収、波数 1720 cm^{-1} が現れる。特に、試料 No. 4 では、 O_3 露出時間 1 分程度でかなり酸化は進行するが、空気 0.1 Torr 程度の混合ガスによる試料 No. 3 では、その酸化程度は僅かであり、他方 O_2 混合の場合、その酸化は著しい。

上述の誘電特性は酸化によるカルボニル基の発生により変化することが示されたが、さらに誘電特性に寄与する分極機構を明らかにするために TSC を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。ここで分極電界、温度、温度上昇速度はそれぞれ $E_p=10^6\text{ V/cm}$, $T_p=95^\circ\text{C}$, $\beta=0.28^\circ\text{C/s}$ である。生成条件により TSC の振幅は変化する。特にスチレンガス圧に依存し、他の条件が一定であれば生成速度により振幅は変わる結果となる。一般に生成速度が増加するにつれて振幅は減少する傾向にある。このことは生成速度により誘電率、誘電正接の温度特性が影響を受ける結果となる⁴⁾。しかし、膜生成中ガス圧を一定に保持することは容易でないが、およそ生成速度一定 ($219\sim 260\text{ A/min}$) の試料を選び測定している。酸化程度が進むにつれて a, b ピーク共その TSC は増加を示す。特に O_3 浴した試料 No. 4 は著しい、a ピークについて E_p -TSC 特性の直線性、コレクティング電圧 V_c -TSC 特性などから双極子による TSC と考えられる⁵⁾。他方

b ピークは全試料共そのピークを示す温度は変わらず、ピーク値は酸化が進むにつれて増加する。この増加の程度は赤外線吸収によるカルボニル基による。吸収の程度と一致する。したがって b ピークは $>\text{C}=\text{O}$ 双極子の配向に帰因するピークと考えられる。しかし、ポリエチレンのオゾン酸化によるカルボニル基の発生は、また電子トラップの増加をもたらし、電子トラップの増加による TSC の増加とした報告^{6,7,8)} もあり、さらに検討する必要がある。

〔文 献〕

- 1) J. Goodman: J. Polm. Sci., **44** (1960) 551.
- 2) M. Stuart: Proc. IEE, **112** (1965) 1614.
- 3) M. Geverse: Philips Res. Rept, **1** (1946) 279, 298.
- 4) G. Sawa, K. Suzuki, S. Morita, and M. Ieda: J. Polm. Sci., Polm. Phys. Ed., **14** (1976) 173.
- 5) 武田伸一: 電気学会論文誌投稿中
- 6) 天川清士, 犬石嘉雄: 電気学会論文誌, **93-A** (1973) 38.
- 7) 中村修平, 沢 五郎, 水谷照吉, 家田正之: 電気学会論文誌, **94-A** (1974) 25.
- 8) S. Morita, G. Sawa and M. Ieda: J. appl. Phys., **44** 1973) 2435.