

ポリフッ化ビニリデンフィルムの表面状態と電気的特性

前田昭徳・小嶋憲三

Sutady on the Surface and Electrical Conduction of Polyvinylidene Fluoride Film

Akinori MAEDA, Kenzo KOZIMA

By using ESCA, We observed the chemical composition of both surfaces of polyvinylidene fluoride film produced by inflation method. Higher fluorine content was detected on the surface of the film which contacted with a steal winder at film making process. This means that the orientational polarization of C-F dipoles at the film surface has already occurred at manufacturing stage.

The electrical conduction properties such as short-circuit current and I-t chracteristics were measured. A large short-circuit current obaying thermal activation process was observed without applying voltage. On a I-t chracteristics under applying a dc voltage, current peak and/or shoulder were observed depending on the polarity of applied voltage. We discussed these conduction phenomena taking the C-F dipole orientation into consideration.

1. まえがき

高分子絶縁材料の電気特性を検討するとき、測定しようとする試料面での分子の配列は一様でなく、これが電気特性における測定のバラツキの一要因となることが考えられる。また、高分子絶縁材料中に電荷担体のトラップ中心が存在し、これらのトラップに捕らえられた電子または正孔による空間電荷は固体絶縁破壊に大きな影響を及ぼしていることが知られている。

ポリフッ化ビニリデンでも、作成条件¹⁾、結晶構造の違いによる電導度の差異²⁾、X線励起熱刺激電流によるキャリアトラップの解析³⁾などが数多く報告されているがいまだ不明な点が多い。

我々は、試料として α 型未延伸ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用い、試料作成時に生じる金属接触面(内面)と金属非接触面(外面)の表面解析を光電子分光で行った結果、試料の内面と

外面でフッ素量に差異のあることを見出し、⁴⁾この表面状態と電気特性との関係を一部検討してきた⁵⁾。

本論文は、その検討結果をまとめたもので双極子配向が試料内面に多く、この双極子配向の一部は電界や熱にはほとんど変化せず局所的な内部電界を形成し、電気特性に影響を及ぼしているという知見が得られたので報告する。

2. 試料および実験方法

実験に使用した試料は、射出成形により高温状態でロールにより巻き取られた市販の呉羽化学工業(株)社製の α 型未延伸ポリフッ化ビニリデンフィルム(以下P V D Fと略記する)で厚さ35 μ m、結晶化度47%であった。

電気特性測定用試料には、ロール巻き取り時に金属(ロール)と接触する面(以下内面)に金、金属非接触面(以下外面)にアルミニウムを真空蒸着し電極とした。また、両面に金蒸着をほどこした電極系も使用した。(30mm ϕ)

2・1 光電子分光(ESCA)による表面解析

表面解析には、(株)島津製ESCA 760を用いて試料の内面と外面について未蒸着試料で測定した。

装置の軟X線源としては、 $Mg K\alpha$ 線(光子エネルギー:1254.6 eV, 固有幅:680 meV)を使用し、照射面より10 \AA 程度の深さの情報を得た。

データ処理は、同社製のESCA PAC 760を用いて解析した。

測定用試料面積は4 mm ϕ で、試料取り出しによるバラツキをなくすために同一面で数ヶ所を取り出し測定した。

2・2 電流測定

試料を図1に示すように平行平板電極ではさみ測定は真空中(10^{-5} Torr.)で、次の手順にそって行った。

2・2・1 短絡昇温電流の測定

バルク内の情報を熱刺激電流法などで検討しようとするとき、特に有極性材料では電圧を印加しなくても試料内を比較的大きな電流が流れることがある。この電流には試料作成時に形成された分極などの情報が含まれているので以下に詳しく検討した。

図1に示す回路においてスイッチ(s)をまず接地側(1)に倒し電流計を通して試料間を短絡、室温から5 $^{\circ}$ C/minの昇温速度で140 $^{\circ}$ Cまで昇温して短絡昇温電流(I_s)を測定した。

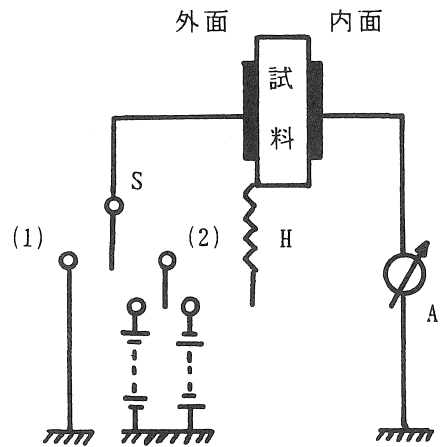


図1 電流測定回路構成図

A : 電流計 S : スイッチ
(1) : 接地側 (2) : 電源側
H : ヒーター

2・2・2 電流一時間特性

電圧印加後の電流の経時変化を印加電圧の極性を変えて測定した。

本実験では、フィルムの内面を電流計に接続しその反対面(外面)に電圧を印加している。以後の議論では、印加電圧の極性を内面の極性で表現している。

図2に実験のタイムチャートを示した。

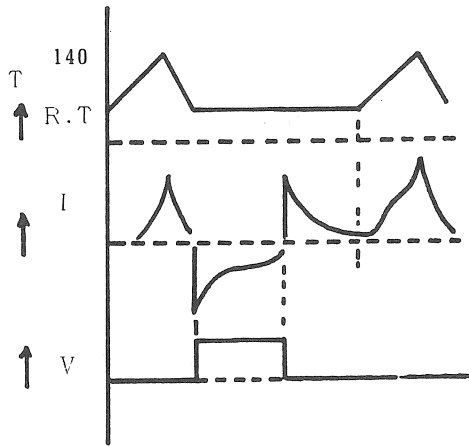


図2 タイムチャート

3. 結果および考察

3・1 光電子分光法による試料表面の観測

PVDF未処理試料の内面と外面についてESCAで観測したスペクトルの代表例を図3に、また図より得られたC-F結合のフッ素(F_{1s})と炭素(C_{1s})の面積比を表1に示す。

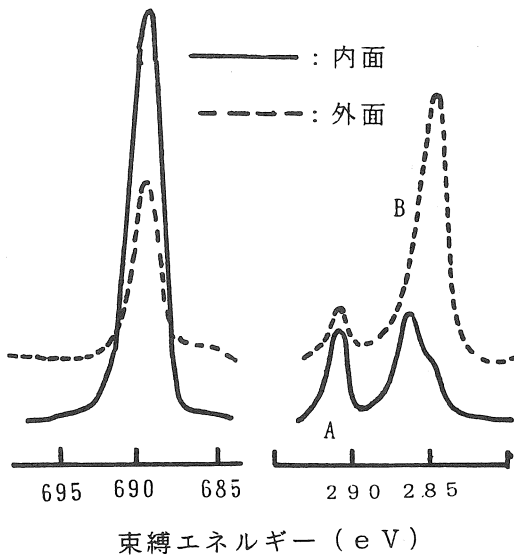


図3 ESCAによるPVDFの代表スペクトル

図中、実線は内面、破線は外面のスペクトルを示す。図より明らかなように3つのピークが観測され、そのピークの出現するエネルギー位置は、束縛エネルギーの高エネルギー側から 690、290 および 285 eV 付近であった。

一般にC-F結合の F_{1s} の束縛エネルギーは 686 eV であり、試料の内面および外面とも同一エネルギー位置に見られPVDFのC-F結合の F_{1s} のそれを示していると思われる、かつ表1の結果は試料の内面と外面でフッ素量に差があることを示唆していると思われる。

またC-F結合の C_{1s} の束縛エネルギーは 290.8 eV で試料の内面、外面ともに同一エネルギー位置に見られ、PVDFのそれを示していると考えられる。

ところで C-F結合の C_{1s} の束縛エネルギーはポリエチレン (PE) で 285 eV、PVDFのそれは1.3 eV 高エネルギー側にシフトする⁹⁾ことが知られている。そこで、図3における C_{1s} の面積を分離した代表的スペクトルを図4に示す。

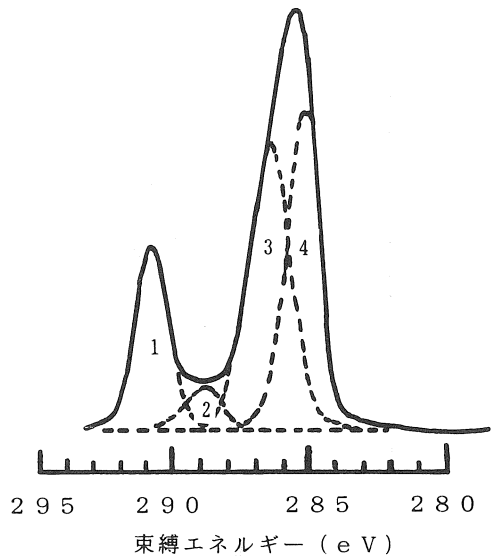


図4 C_{1s} の面積分離

図中 (1) は C-F 結合の C_{1s} 、(3)、(4) は C-H 結合の C_{1s} である。

本来 (3) は PVDF 構造を、(4) は PE 構造をとったときにそれぞれ見られる。両者がともに見られることは、PVDF に一部 PE 様の部分が混在していることを示しているものと思われる。このことは図 3 で C-F 結合の C_{1s} (290.8 eV) が多いときには PVDF { $(-CH_2 - CF_2 -)_n$ } の C-H 結合の C_{1s} (286.3 eV) が多い (図 3 カーブ A)。

C-F 結合の C_{1s} が少ないときには PE { $(-CH_2 - CH_2 -)_n$ } 様の C-H 結合の C_{1s} (285 eV) が多い (図 3 カーブ B)。という結果と矛盾しないことが判明した。

なおここで使用した試料は、ESCA 測定の際にハイドロカーボン系の汚れが影響を与えるために一週間キシレン処理したものをを用いた。

3・2 短絡昇温電流

図 5 に室温から 140°C まで昇温したときに得られる短絡昇温電流を示す。

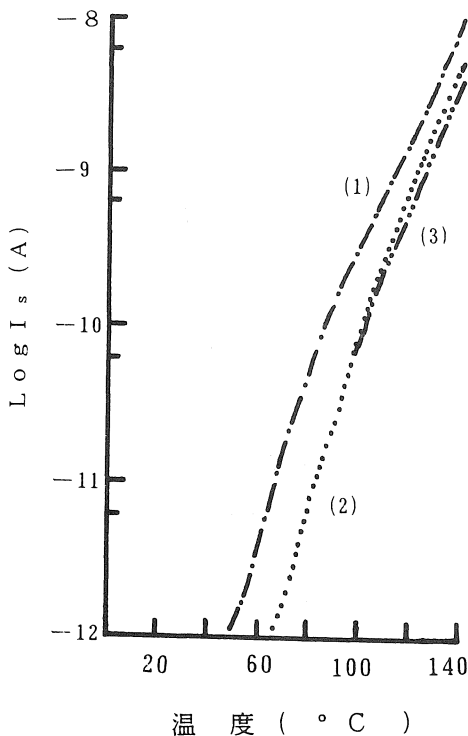


図 5 PVDF の短絡昇温電流

図中 (1) は熱的にも、電界的にも全く履歴のない試料 (Virgin)、(2) は (1) を再び測定 (2nd run) (3) は電界履歴後のそれぞれの電流を示す。

結果より、本実験に用いた試料の短絡昇温電流 (I_s) は常に一定方向に流れることがわかった。その向きは、図 1 において試料の外表面からバルク内を通り内面に流れ、電圧を印加しなくても昇温するだけで流れ、再現性が非常に良い。また、同種電極系 (Au-Au 系) においても同様な結果が得られたことから電極金属の仕事関数の違いによるガルバニ電池作用によるものでないことがわかる。

そこで I_s が流れる理由として次のようなモデルで考えた。

ESCA 測定によるフィルムを表・裏面において、フッ素量が異なるという結果から、我々は大きな極性基を有する PVDF の分子鎖が、フィルム形成時に高温状態からロールに巻き取られ、冷却される際に金属との接触面で分子配向を生ずるのではないかと考えた。このことは接着の 1 つのメカニズムとして極性媒体と接触した熔融状態の高分子物質内の極性基が接触面に配向するという平沢ら⁷⁾ の報告とも矛盾しない。

また、我々は Al 基板上で PVDF のキャスト膜を作成、その ESCA 測定から上述のことを確認している。

したがって、本試料ではフィルム作成時にすでに双極子配向が生じ、フィルムの巻き取り表面に局所的な配向分極が形成されていることが考えられる。昇温時に観測される短絡電流は、バルク内のイオンがこの配向分極によって生じた局所的な内部電界によって移動するものと考えられる。また、この双極子 ($-C-F$) の配向は極めて安定で、140°C で 10^5 V/cm 程度のポーリング電界で分極させても反転しないことが確認された。

3・3 電流-時間特性

I_s 測定後、図 1 示す回路の (s) を (2) の電源側に接続し試料の内面に正極性電圧を印加 (内面 ⊕) または負極性電圧を印加 (内面 ⊖) したときの $I-t$ 特性を図 6、および 図 7 にそれぞれ示す。

表1 C-F 結合のフッ素 (F_{1s}) と炭素 (C_{1s}) の面積比

面積比 試料番号	F _{1s} /C _{1s}	
	内 面	外 面
A	50/50	22/78
B	53/47	23/77

さきに述べた局所的な内部電界により、試料内のイオン分布に偏りを生じ、内面に正イオン、外面に負イオンの空間電荷分極が僅かながら生じていると考えられる。

内面 (+) の場合、内部空間電荷分極が外部電界によって対向電極へ向かって掃引される。そのために電極での電荷交換が遅く、内面 (-) では内部空間電荷分極が前面電極にあるため、電極での電荷交換が早行われる。そのために、経時変化にともなう電流値の減少割合に差が生じると考えた。

また、内面 (+) の時、内部空間電荷分極が対向電極にむかって移動するとき、イオン密度が最大となる時点で I-t 特性に肩 (またはピーク) が生じると考えられる。このことは、家田ら⁹⁾が可塑化PVCで極性反転法を用いてピーク現象を、内部実効イオン密度の増減に密接に関係していると述べていることと同様な現象であるといえる。

また、同種電極系 (A_u - A_u系) でも同様な結果が得られていることから、これらの現象は陰極からの電子注入によるものではないと思われる。

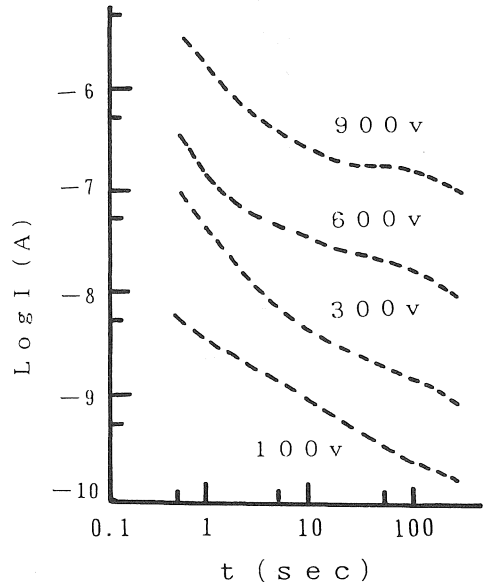


図6 内面に正極性電圧印加時の電流-時間特性

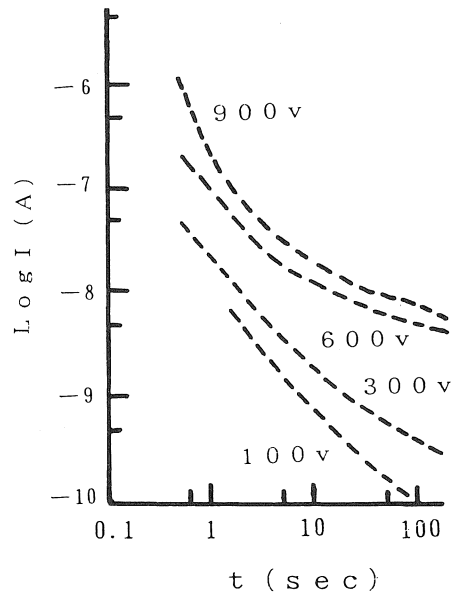


図7 内面に負極性電圧印加時の電流-時間特性

4. まとめ

α 型未延伸PVDFフィルムのESCA測定より金属接触面にフッ素が多く観測された。このことは電氣的に考えて双極子の配向、それともなう内部電界の存在、内部電界によるキャリアの偏りなどを考慮したモデルで考察してきた。しかし、一部このモデルでは不十分なところがあり、現在熱刺激電流法による検討を継続中である。

最後に、ESCA測定等で御協力下さいました本学応用化学科山田英介助教授および試料を提供下さった呉羽化学工業（株）に御礼申し上げる。

参考文献

- 1) J. H. Sharp and M. Larden, : J. Phys. Chem, 72, 3230 (1968)
- 2) S. E. Harrison and K. H. Ludewin, : J. Chem. Phys., 45, 343 (1966)
- 3) Y. Suzuoki, T. Mizutani, M. Shimozato, N. Sug-iura, and M. Ieda, : Japan. J. Appl. Phys. 19, 861 (1980)
- 4) 前田, 小嶋, 高井, 家田, : 電気学会東海支部連大, 170, (1983)
- 5) 前田, 小嶋, 高井, 家田, : 電気学会東海支部連大, 201, (1987)
- 6) Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals, B9, 303. Plenum, (1975)
- 7) 平沢, 石本, : 日本接着協会誌, 18, 247 (1982)
- 8) 家田, 篠原, : 電学誌, 79, 850 (1959)

(受理 平成2年3月20日)