説

解

# 熱刺激電流測定の基礎とその応用

細井 宜伸, 平山 泰生

株式会社リガク 熱分析機器事業部

(受取日:2018年7月9日,受理日:2018年9月5日)

# Fundamentals and Applications of Thermally Stimulated Current Measurement

#### Yoshinobu Hosoi and Taisei Hirayama

## Thermal Analysis Division, Rigaku Corporation

(Received July 9, 2018; Accepted Sep.5, 2018)

Thermally stimulated current (TSC) is a short-circuit current which flows due to the displacement of charges in samples during heating. TSC measurement mainly evaluates two thermal relaxation processes: one is dipoles and the other is trapped charges. It is used in a variety of research fields, i.e., electronic devices such as diodes, transistors, and solar cells as well as dielectric, insulator, semiconductor, and ferroelectric materials. In this paper, we describe the fundamental of TSC measurement and the typical three applications. TSC enables us to observe the relaxation processes of molecular motions of plasticized and blended polymers. TSC also plays a crucial role in the evaluation of amount of charges and its stability in polymer electrets. Recently, defects of organic light emitting diodes (OLEDs) have been studied by TSC.

Keywords: thermally stimulated current, dipole, trapped-charge, electret, organic light emitting diode

#### 1. はじめに

熱刺激電流(Thermally Stimulated Current, TSC)測定は昇 温過程で短絡した試料を流れる電流を観測する手法である。 誘電体,絶縁体,半導体,強誘電体をはじめとする様々な 材料,また半導体 PN 接合素子,MIS 構造素子,トランジ スタ,EL,太陽電池などの電気電子デバイスが,TSC 測定 対象となる。<sup>1-6)</sup>

TSC 測定で評価できる現象には、大きく分けると双極子 分極とトラップ電荷の二つに分けられる。前者は、高分子 材料のガラス転移現象をはじめとする様々な緩和現象を高 精度に評価する方法として JIS 化されている。<sup>3)</sup>後者は帯 電・誘電・絶縁などの電気的特性との相関、また半導体材 料におけるトラップ準位の深さやトラップによる空間電荷 量の評価に応用されている。<sup>1)</sup>

本稿でははじめに TSC 測定の原理とその装置構成を紹介し、次に TSC 測定を応用した材料評価を三例紹介する。

#### TSC 測定原理と装置構成

#### 2.1 装置構成

TSC 測定の装置構成を Fig.1 に示す。試料の温度をコン トロールするための温調装置付の試料室,試料を分極する ための直流電源,TSC を測定するための直流微少電流計で 構成される。一般的には測定対象試料を2枚の平行平板電 極で挟み,コンデンサ構造を形成する。装置構成は非常に 単純であるが,計測する電流がfA(10<sup>-15</sup>A)レベルに及ぶ こともあるため,様々なノイズ対策が必要となる。また通 常,試料室は水分の影響を抑えるために,真空または不活 性雰囲気で測定する。その他にも紫外から赤外領域までの 光照射システムを付加することで、光励起により電荷をト ラップし、その脱トラップ電流を測定することが可能とな る。<sup>2)</sup>



Fig.1 Schematic diagram of TSC system.

#### 2.2 測定原理及び手順

Fig.2 に双極子分極を測定する際の原理及びその手順の 模式図を示す。<sup>1,3)</sup>分極過程では試料に電界を加えること によって試料内部に分極を生じさせ,昇温時に分極が緩和



Fig.2 Time chart of TSC measurement.

する際の電流(脱分極電流)を観測する。トラップに関し ても同様の手順で測定が行われ,電界もしくは光照射によ りトラップを発生させ,昇温時の脱トラップ現象を電流と して観測する。

双極子分極の分極及び脱分極は,(1)式で示されるアレニ ウス型の緩和時間τ[s]で指数関数的に進む。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \tag{1}$$

ここで $\tau_0$ [s]は時間因子, H[J]は活性化エネルギー, k[J K<sup>-1</sup>] はボルツマン定数, T[K]は絶対温度である。分極過程にお いて, 温度  $T_p$ において十分長い時間の分極電界  $E_p$ の印加 によって(2)式によって表される双極子分極の飽和分極量  $P_0$ [C m<sup>-2</sup>]が形成される。

$$P_0 = \frac{N\mu^2 E_p}{3kT_p} \tag{2}$$

ここでN[m<sup>-3</sup>]は双極子密度, $\mu$ [Cm]は双極子モーメント,  $E_p$ [Vm<sup>-1</sup>]は分極電界, $T_p$ [K]は分極時の温度である。電圧印 加時間  $t_p$  [s]が, $T_p$ における双極子分極の緩和時間 $\tau$ と比較 して十分長くない場合には、双極子分極 $P_i$ は(3)式で表され る。

$$P_{\rm i} = P_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_p}{\tau}\right) \right] \tag{3}$$

一般的に TSC 測定では  $P_i=P_0$ となるように、印加時間  $t_p$ を長く、また温度  $T_p$ を比較的高く設定する。

双極子分極  $P_i$ が形成された状態で急速に冷却し,双極子 分極を凍結すれば,電界を取り除いても  $P_i$ は保持されたま まである。この状態から電流計に接続し,閉回路にて一定 の昇温速度 $\beta$ [K s<sup>-1</sup>]で加熱すれば,昇温中に双極子脱分極が 生じ,電流 I(T) [Am<sup>-2</sup>]が温度 Tの関数として観測される。 この電流が TSC もしくは熱刺激脱分極電流 (Thermally Stimulated Depolarization Current, TSDC) と呼ばれ, (4)式に て求められる。

$$I(T) = \left(\frac{P_i}{\tau_0}\right) \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \cdot \exp\left\{-\frac{1}{\beta\tau_0}\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)dT\right\}$$
(4)

ここで T<sub>0</sub>[K]は昇温開始温度である。詳細は省略するが, (4) 式は脱トラップ現象についても成り立つ。



Fig.3 Typical TSC curve.

#### 2.3 解析の基礎

Fig.3 の TSC 波形の温度軸に対する全面積は総脱分極量 に相当し、

$$P_i = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{\infty} I(T) dT \tag{5}$$

となる。これは初期双極子分極量  $P_i$ に対応する。さらに温度 Tにおいて試料内に残っている分極量(残留分極電荷量, P(T)[Cm<sup>-2</sup>]) は,温度 T以上での脱分極する電荷量であり,式(6)で表される。

$$P(T) = \frac{1}{R} \int_{T}^{\infty} I(T) dT$$
(6)

以上のように TSC 測定で得られる波形から, 双極子分極 量の評価が可能である。

TSC 測定及び解析の目的の一つに活性化エネルギーの算 出が挙げられる。ここでは活性化エネルギーを求める代表 的な三つの方法を紹介する。一つ目は Initial rise 法で,TSC の初期温度領域の急激な立ち上がりを利用する方法であ る。<sup> $\eta$ </sup>この温度領域では残留分極量が多く, $P(T) = P_i$ と近 似できることに注目し,その結果,(4)式は(7)式のように近 似される。

$$I(T) = \left(\frac{P_i}{\tau_0}\right) \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \tag{7}$$

従って, **Fig.4(a)**のように  $\ln I(T) \propto 1/T$ の関係をプロットすれば, その傾きから活性化エネルギー*H* が求められる。



**Fig.4** Determination of activation energy from TSC. (a) Initial rise method, (b) Bucci plot, and (c) Relationship between peak temperature and heating rate.

材料によっては分極の緩和過程が複数存在し、分布して いる場合がある。このような場合は昇降温を繰り返しなが ら緩和時間の短いものから徐々に脱分極をする部分昇温法

(Partial heating 法)を利用する。このようにして得た一連の TSC について Initial rise 法を使って活性化エネルギーを 求めれば、その分布を議論することができる。

次に紹介するのは Whole-curve 法(Bucci plot または積分 法)と呼ばれる手法で,残留分極量を使って解析する。<sup>8)</sup> (4)式及び(5)式より,緩和時間  $\alpha(T)$ は(8)式のように表すこと ができる。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{H}{kT}\right) = \frac{P(T)}{I(T)} = \frac{1}{\beta} \frac{\int_T^{\infty} I(T)dT}{I(T)}$$
(8)

従って一回の TSC 測定後に温度 *T* における TSC の値と 残留分極量 *P*(*T*)の比をとり,両対数をとれば式(9)の関係が 得られる。その傾きから活性化エネルギーが求められる。

$$\ln\left(\frac{1}{\beta} \frac{\int_{T}^{\infty} I(T) dT}{I(T)}\right) \propto \frac{1}{T}$$
(9)

最後にピーク温度と昇温速度の関係から活性化エネルギーを求める方法を示す。<sup>9)</sup> (4)式を微分し、TSC が最大となる温度を  $T_{\rm m}$ とすれば、(10)式が成立する。

$$\frac{T_m^2}{\beta} = \left(\frac{H\tau_0}{k}\right) \exp\left(\frac{H}{kT_m}\right) \tag{10}$$

昇温速度 $\beta$ を変えて TSC を測定すれば、 $\beta$ によって  $T_{\rm m}$ が変化する。そこで Fig.4(c)のように、 $\ln (T_{\rm m}^2/\beta) \propto 1/T_{\rm m}$ の関係をプロットすれば、その傾きから活性化エネルギーが求められる。

#### 応用例その1 高分子緩和現象の評価

TSC は高分子の分子運動と密接な関係があり,高分子緩 和現象の評価に広く応用されている。<sup>10,11</sup> Fig.5 にポリ塩 化ビニル (PVC) 及び可塑剤としてフタル酸ジ-2-エチルへ キシル (DEHP) を添加した試料の TSC を示す。60 °C (可 塑剤添加は 30°C) で 30 min, 1 MV m<sup>-1</sup>の条件で分極し, これを-150°Cまで冷却後に 10 °C min<sup>-1</sup>で昇温して TSC を 観測した。可塑剤添加により 74 °Cに観測されている主鎖 のミクロブラウン運動に起因する  $\alpha$ 緩和過程由来のピーク が 29 °Cまで低温側にシフトする。部分昇温法を用いて



Fig.5 TSC of plasticized and non-plasticized PVC with DEHP.

 $\alpha$ 緩和過程由来のピーク付近の温度範囲の TSC を取り出 し, initial rise 法から活性化エネルギーを計算すると DEHP 0%が 274 kJ mol<sup>-1</sup>, DEHP 30%が 188 kJ mol<sup>-1</sup> となり, 可塑 化効果よる  $\alpha$ 緩和の活性化エネルギーの低下が見られた。

一方, -100~-50 ℃の局所的な運動に起因している β 緩 和過程由来のピークは可塑剤添加により消失している。可 塑剤の双極子相互作用によって PVC 鎖に 2 次的に結合し, PVC 鎖の局所的分子運動を抑制すると考えられる。<sup>13)</sup>

このように TSC は高分子緩和現象に対して敏感に応答 できるため、高分子ブレンドフィルムの相溶性の解析にも 応用できる。用いた試料はポリメチルメタクリレート

(PMMA) とアクリロニトリルースチレン共重合体 (AS) のブレントで,下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature: LCST) を持つブレンド試料として知られてい る。<sup>14,15)</sup> PMMA/AS の重量比を 100/0~0/100 となるように 成膜し,TSC 測定を実施した結果を Fig.6 に示す。110 °C で 30 min, 100 kV m<sup>-1</sup>の条件で分極し,これを-130 °Cまで 冷却後に 7 °C min<sup>-1</sup> で昇温して TSC を観測した。PMMA の C-C 結合周りにおけるエステル基の束縛運動による緩和 過程である低温側の  $\beta$  緩和過程 (Fig.6(a)) は,AS ブレン ド比の増加によりそのピーク温度が低温側にシフトしてい る。これは AS が増加して PMMA/AS の分子鎖間の相互作 用が増し,その束縛運動を促進していることを示唆してい る。また高温側の  $\alpha$  緩和過程 (Fig.6(b)) については,運動 性を促進する効果は特異点を持ち,その値は AS が 10 wt% 程度であることが示された。<sup>10</sup>



**Fig.6** TSC of PMMA/AS blends for Various blend compositions in the region of (a)  $\beta$  and (b)  $\alpha$  relaxations.

#### 4. 応用例その2 帯電特性の評価

高分子フィルム及び繊維に電圧印加等で表面を帯電させ たエレクトレットは様々な分野で有効活用されている。エ レクトレットコンデンサマイクロフォンは構造が簡便かつ 小型化が可能なため,携帯電話,IC レコーダーなどで利用 されており,またエレクトレットフィルタは低圧力損失か つ高捕集効率であることから,防塵マスク等で利用されて いる。TSC では高分子エレクトレット材料の帯電量やその 安定性を評価できる。<sup>17,18)</sup>



**Fig.7** Schematic diagram of (a) Corona charging and (b) TSC measurement with a contactless (air-gap) electrode.

Fig.7 にコロナ荷電による材料の荷電方法及び荷電した 材料の TSC 評価の模式図を示した。ニードル電極に高電圧 を印加してコロナ荷電を実施し、表面電位計で荷電直後の 表面電位を確認し、その後 TSC 装置にて電荷トラップを評 価する。TSC 測定は上下の電極が一定距離(本測定では 2 mm)の air-gap を設けたオープン TSC にて行う。このよ うな手順でマイナスに荷電した各高分子フィルムを昇温速 度5 ℃ min<sup>-1</sup>にて測定した TSC を Fig.8 に示す。高分子の 種類により脱トラップする温度が異なる。脱トラップ温度 は高分子の分子運動との相関があり、Fig.8(a)に示したポリ プロピレン (PP) も結晶緩和が観測される温度域 (70 ℃ 及び 130 ℃付近) での脱トラップによる TSC の増加が認 められる。18) また荷電されたことによって内部電界が発生 し、それにより双極子分極が誘起される場合がある。例え ば Fig.8(b)の PVC では 70 ℃付近に双極子脱分極由来, 80 ℃付近に脱トラップ由来のピークがそれぞれ確認され る。<sup>4)</sup> Fig.8(c)のパーフルオロアルコキシ樹脂(PFA)のよ うなフッ素樹脂は比較的高温で脱トラップされる。脱トラ ップ温度が高温であるほどエレクトレットが安定なため, フッ素樹脂はエレクトレットコンデンサマイクロフォンに 広く利用されている。

#### 5. 応用例その3 有機半導体の劣化評価

有機 EL 素子をはじめとする近年の有機半導体デバイス の発展は目覚ましいものがあるが,性能については従来の 無機半導体に匹敵するようなものが登場しているものの, 耐久性の部分では未だに問題となる場合が多い。実用化を 促進するためにはデバイスの劣化メカニズムを解明する必 要がある。



Fig.8 TSC of corona-charged (a)PP,(b)PVC, and (c)PFA.

有機 EL 素子の劣化としては、一つに材料に混入した不 純物や不十分な封止のための水、酸素の侵入などの外因的 な劣化が考えられる。これについては材料の精製や作製プ ロセスの見直しで解決できることが多い。一方で, 有機半 導体の電気化学的、光化学的劣化、材料の相互拡散、キャ リアの蓄積といった内因的な劣化については劣化メカニズ ムを解明しない限り根本的な解決は難しい。また有機薄膜 作製中に混入した水が電気化学的・光化学的劣化を促進す るという報告もあり、有機 EL 素子の劣化が複合的要因に よって生じる場合もある。連続駆動により有機薄膜のバン ドギャップ中に新たな準位が形成されると、このバンド内 準位はキャリアや励起子のトラップサイトとして振る舞う ためにデバイス劣化が促進される。有機半導体デバイス中 のトラップを解析することは劣化メカニズムを解明するた めに有効であり、TSC はそのトラップを直接的に観察でき る手法の一つである。19-21)

測定に用いた有機 EL 素子の構造を Fig.9 に示した。ホール輸送材料のトリフェニルアミン誘導体 (α-NPD) と電子 輸送材料のアルミ錯体 (Alq3)の2層構造を有する素子で 有機 EL 構造はガラス基板/ITO 陽極/α-NPD/Alq3/LiF 電子注 入層/Al 陰極である。この素子に電圧を印加すると ITO 陽 極からホールが、Al 陰極から電子がそれぞれ注入され、

Alq3 分子上で再結合し,励起状態が形成され,基底状態へ 遷移する際に緑色の発光を伴う。今回,駆動前の未劣化試 料と 50 mA cm<sup>-2</sup>の定電流で 1000 時間連続駆動させた劣化 試料にて TSC の比較を行った。

測定試料を 90 K に冷却保持した状態で 15.5 V の電圧を 印加し、トラップ電荷を形成した。昇温速度は 10 K min<sup>-1</sup> として、トラップ電荷形成時と逆方向に 5mV のコレクティ ング電圧を印加しながら TSC を測定した。



**Fig.9** Schematic diagram of organic light-emitting diode (OLED) composed of  $ITO/\alpha$ -NPD/Alq3/LiF/Al.



**Fig.10** TSC of (a) the pristine and (b) the degraded OLED with Gaussian fitting curves.

Fig.10(a)に未劣化試料の TSC を示す。ガウス関数を用い てピーク分離を行うと 120, 150, 200 K 付近を頂点とする 3 つのピークが含まれていることがわかった。本来の TSC 理論式から得られるピークは非対称であるが,これらの 3 つのピークの積算 TSC と実験値はよく一致していること から,妥当なピーク分離であると考えられる。それぞれの ピーク温度からトラップ深さを(11)式により計算した。<sup>22)</sup>

$$E_t = kT_m \cdot \ln\left(\frac{T_m}{\beta}\right) \tag{11}$$

ここで  $E_t$ [eV]はトラップ深さ,  $T_m$ [K]は TSC におけるピー ク温度である。先ほどのピーク温度 120, 150, 200 K から トラップ深さが 0.17, 0.23, 0.33 eV となった。これは $\alpha$  -NPD もしくは Alq3 の最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)の上もしくは最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)の下のバンドギャッ プ中に3種類の深さの異なるトラップが存在していること を示している。一方,劣化品を測定した結果を Fig.10(b)に 示すが,トラップ深さが 0.33 eV に対応する 200K のピーク が顕著に増加していた。

各ピークの帰属を確認するために Alq3 及びα-NPD 単独 膜にて素子を作製して TSC 測定を行ったところ, 0.17, 0.23, 0.33 eV の深さのキャリアトラップはそれぞれα-NPD の電 子トラップ, Alq3 の電子トラップ, Alq3 のホールトラップ と帰属された。この帰属を踏まえて先ほどの未劣化及び劣 化試料の TSC 測定結果を考察すると, 劣化が進行するにつ れて, α-NPD と Alq3 の界面近傍の非常に狭い範囲で Alq3 のホールトラップ密度が増加していると考えられる。以上 のように TSC を用いることで有機 EL 素子の劣化機構に関 する知見を得ることができる。<sup>21)</sup>

### 6. まとめ

TSC は 50 年以上前から高分子材料や半導体材料の物性 評価手法として利用されており,本稿にて紹介した三例は その一部に過ぎず,他にも幅広い応用が提案されている。 原理的には既に確立された手法であるが,電流計測技術や 温度制御技術の向上により,これまで測定対象とならなか った材料にも応用できるようになってきた。これからも TSC が新規材料開発の基礎物性評価手法の一つとしてその 役割を担っていくことを期待している。

#### 謝 辞

本稿の執筆にあたり, 試料を提供して頂きました山形大 学杉本准教授, 西岡教授に感謝いたします。また九州大学 安達千波矢教授, 小山田崇人博士(現パイオニア株式会社) には研究成果を提供して頂くと共に,本稿へのご意見をご 教示頂きました。感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 岩本光正,田口大,「熱刺激電流による電気電子材料 評価 基礎と応用」,コロナ社 (2014).
- 岩本光正,「熱刺激電流を用いた材料・デバイス開発 の最前線」、シーエムシー出版 (2016).
- 3) JIS K7131 「プラスチックフィルムの熱刺激電流試験 方法」(1994).
- J. van Turnhout, "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets", Elsevier (1975).
- 5) 日野太郎, 電気学会雑誌 95, 109-116 (1975).
- 6) 絶縁材料の熱刺激電流と空間電荷調査専門委員会, 「絶縁材料の熱刺激電流」,電気学会技術報告(II部), 電気学会 (1986).
- 7) M. M. Perlmanm, J. Appl. Phys. 42, 2645-2652 (1971).
- 8) C. Bucci, R. Fieschi, and G. Guidi, *Phys. Rev.* 148, 816-823 (1996).
- 9) 日野太郎, 電気学会論文誌 A 93, 99-106 (1973).
- 10) 橋本寿正, 酒井哲也, 繊維学会誌 38, 466-470 (1982).
- 11) 橋本寿正, 応用物理 58, 375-382 (1989).

- 12) 太田善規,家田正之,電気学会論文誌 A 104, 269 (1984).
- 13) 金城徳幸, 中川鶴太郎, 材料 22, 462-465 (1973).
- 14) M. E. Fowler, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer* 28, 1177-1188 (1987).
- 15) T. Takahashi, J. Takimoto, and K. Koyama, J. Appl. Polym. Sci., 73, 757-766 (1999).
- 16) 平山泰生,渡辺潤,高橋辰宏,小山清人, 繊維学会誌,
   59, 379-384 (2003).
- 17) 安野功修, 利光平大, 電子情報通信学会論文誌 89-A, 183-189 (2006).
- 18) 安藤勝敏, 近藤五郎, 高分子論文集 51, 795-800 (1994).
- H. Kokado and W.G. Schneider, J. Chem. Phys. 40, 2937 (1964).
- 20) T. Mori, S. Miyake, and T. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, 4120-4121 (1995).
- M. Nakahara, M. Minagawa, T. Oyamada, T. Tadokoro, H. Sasabe, and C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, L636-L639 (2007).
- 22) Z. Fang, L.Shan, T. Schlesinger, and A. Milnes, *Mater. Sci. Eng.*, 397-407 (1990).



細井 宜伸 Yoshinobu Hosoi E-mail: hosoi@rigaku.co.jp



平山 泰生 Taisei Hirayama E-mail: hirayama@rigaku.co.jp